

НАУКИ О ЗЕМЛЕ

Геология и полезные ископаемые

УДК 622.279.72;622.691.4;631.442.4
<https://doi.org/10.31242/2618-9712-2025-30-2-177-185>



Оригинальная статья

Равновесные условия и кинетика гидратообразования природного газа в глинистых грунтах Мархинского месторождения

И. К. Иванова^{✉,1}, Л. П. Калачева¹, А. С. Портнягин¹, А. Р. Бубнова¹,
В. К. Иванов¹, Ю. В. Лукина², А. Р. Александров¹

¹Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск, Российская Федерация

²Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, г. Якутск, Российская Федерация

[✉]iva-izabella@yandex.ru

Аннотация

Подмерзлотные водоносные горизонты характеризуются низкими пластовыми температурами и давлениями, близкими к условным гидростатистическим, что позволяет их рассматривать в качестве геологических формаций для организации подземных хранилищ газа в гидратном состоянии. Для проектирования таких подземных хранилищ газа требуется проведение экспериментальных исследований гидратообразования в пористых средах. В настоящей работе рассматриваются подмерзлотные водоносные горизонты Вилюйской синеклизы, где зона стабильности гидратов охватывает меловые и юрские отложения, которые представляют собой терригенно-глинистые толщи. На условия гидратообразования влияют свойства пористой среды: минералогический и гранулометрический состав, плотность, пористость и влажность, наличие органических и неорганических примесей, в особенности глин. Следовательно, исследование гидратообразования в глинистых грунтах – это важная составляющая, которая будет основой для создания подземных хранилищ газа. Для изучения термобарических условий гидратообразования использовался метод дифференциального термического анализа. Образцы пористых сред представляли собой глинистые грунты с различной влажностью в диапазоне от 15 до 40 %. Обнаружено, что в грунтах с влажностью 20 % и более формируется механическая смесь гидратов практически чистого метана и газа с более высокой молекулярной массой. Установлено, что при повышении влажности глинистых грунтов кинетические характеристики гидратообразования снижаются. На основе проведенного исследования можно заключить, что для организации подземных хранилищ газа в гидратном состоянии подходят пористые среды, в которых глинистые прослои обладают минимальной влажностью.

Ключевые слова: природный газ, гидрат, глины, $P-T$ -условия образования гидратов, термический анализ, кинетические характеристики гидратообразования

Финансирование. Исследование проведено в рамках выполнения государственного задания Министерства науки и образования РФ (№ 122011100157-5) на научном оборудовании центра коллективного пользования ФИЦ ЯНЦ СО РАН.

Благодарности. Авторы благодарят рецензента за тщательный анализ нашей статьи и полезные рекомендации.

Для цитирования: Иванова И.К., Калачева Л.П., Портнягин А.С., Бубнова А.Р., Иванов В.К., Лукина Ю.В., Александров А.Р. Равновесные условия и кинетика гидратообразования природного газа в глинистых грунтах Мархинского месторождения. *Природные ресурсы Арктики и Субарктики*. 2025;30(2):177–185. <https://doi.org/10.31242/2618-9712-2025-30-2-177-185>

Equilibrium conditions and kinetics of natural gas hydrate formation in the clay soils of the Markhinskiy deposit

Izabella K. Ivanova^{✉,1}, Liudmila P. Kalacheva¹, Albert S. Portnyagin¹, Alla R. Bubnova¹, Viktor K. Ivanov¹, Yulia V. Lukina², Alexander R. Alexandrov¹

¹Institute of Oil and Gas Problems, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Yakutsk, Russian Federation

²Ammosov North-Eastern Federal University, Yakutsk, Russian Federation

[✉]e-mail@mail.ru

Abstract

Subpermafrost aquifers are distinguished by their low stratum temperatures and pressures that approximate conventional hydrostatic pressures, rendering them suitable geological formations for the organization of underground gas storage facilities in a hydrate state. The design of such facilities requires the execution of experimental studies focused on hydrate formation within porous media. This paper examines the subpermafrost aquifers located in the Vilyui synclise, where the hydrate stability zone covers Cretaceous and Jurassic deposits, specifically terrigenous-clayey strata. The mineralogical and granulometric composition, density, porosity, and moisture content, along with the presence of clays in the porous medium, influence the conditions conducive to hydrate formation. Therefore, the investigation of hydrate formation in clayey soils is a critical component that will support the development of underground gas storage facilities. To analyze the thermobaric conditions associated with hydrate formation, the method of differential thermal analysis was employed. The samples of porous media comprised clayey soils with varying moisture content, ranging from 15% to 40%. The results indicate that in soils with a moisture content of 20% or greater, a mechanical mixture of hydrates consisting of nearly pure methane and gases with higher molecular weights is produced. Additionally, it was observed that an increase in the moisture content of clay soils correlates with a decrease in the kinetic characteristics of hydrate formation. Based on the conducted research, it can be concluded that porous media characterized by clay layers with minimal moisture content are optimal for the establishment of underground gas storage facilities in a hydrated state.

Keywords: natural gas, hydrate, clays, $P-T$ -conditions of the hydrate formation, thermal analysis, kinetic characteristics of the hydrate formation

Funding. This study was conducted within the framework of the state assignment of the Ministry of Science and Education of the Russian Federation (No. 122011100157-5) using the scientific equipment of the Core Shared Research Facilities of the Federal Research Centre “The Yakut Scientific Centre of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences”.

Acknowledgements. The authors express their gratitude to the reviewer for the comprehensive analysis of our article and for the valuable recommendations provided.

For citation: Ivanova I.K., Kalacheva L.P., Portnyagin A.S., Bubnova A.R., Ivanov V.K., Lukina Yu.V., Alexandrov A.R. Equilibrium conditions and kinetics of natural gas hydrate formation in the clay soils of the Markhinskiy deposit. *Arctic and Subarctic Natural Resources*. 2025;30(2):177–185. (In Russ.); <https://doi.org/10.31242/2618-9712-2025-30-2-177-185>

Введение

Климатические условия Якутии, характеризующиеся среднегодовыми температурными показателями в диапазоне $-12\ldots-16^{\circ}\text{C}$, обусловливают продолжительность отопительного периода, превышающую 9 месяцев в год. В контексте энергоснабжения Центральной Якутии, где доминирующим энергоресурсом выступает природный газ, актуальна задача разработки стратегий

его резервирования через закачку в низкотемпературные водоносные коллекторы с последующей конверсией в гидратную форму. Высокая газоемкость гидратов (до $180 \text{ м}^3 \text{ газа}/\text{м}^3 \text{ гидрата}$) делает их перспективными для технологий транспортировки и хранения углеводородов. Выбор геологических формаций для хранения газа зависит от состава и свойств вмещающих пород. Как было показано в работе [1], оптимальными

для подземных гидратных хранилищ являются песчаные формации, обеспечивающие экономически более эффективную регазификацию в сравнении с глинистыми.

Перспективными зонами для гидратного акумулирования газа в Якутии выступают подмерзлотные водоносные горизонты Вилуйской синеклизы, где, согласно [2], зона стабильности гидратов охватывает отложения мела и юры. По литолого-стратиграфическому анализу:

1. Нижняя юра: терригенно-глинистая толща с преобладанием песчаников, перемежающихся алевролитами и глинами, перекрытая сунтарской свитой глинистого состава.

2. Средняя и верхняя юра: песчано-алевритовые отложения с марыкчанской глинисто-песчаной покрышкой.

3. Мел: континентальные угленосные формации [3, 4].

Таким образом, наличие глинистых толщ в прослоях между терригенными отложениями диктует необходимость экспериментального изучения гидратообразования в глинистых грунтах для проектирования подземных хранилищ газа.

Экспериментальные исследования гидратообразования в глинистых грунтах проведены, например, в работах [5–15], которые показали, что термодинамические условия и кинетические характеристики гидратообразования зависят от состава глин, размера зерен, начальной влажности и т. п.

В работе [5] было исследовано гидратообразование метана в кварцевых песках с разным размером зерен, в бентонитовой глине, а также в их смесях в присутствии чистой и синтетической морской воды (3,55 %). Результаты экспериментов гидратообразования метана во влажных чистых песке и глине показали, что бентонитовая глина термодинамически способствует образованию гидратов, так, гидрат метана начинает образовываться при 284,85 К, что на 12,58 К выше, чем в песке.

Процессы образования и диссоциации гидрата метана в монтмориллоните были исследованы в работе [6]. Установлено, что гидрат метана структуры sI образуется как в порах монтмориллонита, так и на поверхности глины. При этом не вся вода переходит в гидрат. Съемки методом рентгеновской дифракции показали, что образование и диссоциация гидрата метана практически не влияют на кристаллическую структуру монтмориллонита.

Исследование образования гидрата метана в поровом пространстве мелкодисперсного песка, в смесях песка с монтмориллонитовой глиной и суглинке при отрицательных температурах показало, что степень гидратонасыщенности максимальна в песке и постепенно снижается с увеличением содержания глины в смесях [7].

Авторами [8] было исследовано разложение гидратов метана, полученных в каолините, иллите и монтмориллоните, при этом они наблюдали снижение газопроницаемости глин в этом же ряду, связанное с набуханием глин. Снижение газопроницаемости происходит также при насыщении гидратами дисперсных пород [9]. Результаты эксперимента показали, что минимальной газопроницаемостью будут характеризоваться низкопористые пылевато-глинистые образцы.

Экспериментальные исследования термодинамических условий гидратообразования газов показали, что дисперсные породы смещают условия образования гидратов в сторону более высоких давлений и низких температур по сравнению с системой вода–газ [11]. ΔT увеличивается при переходе от кварцевого песка к монтмориллонитовой глине, так как увеличивается энергия связи поровой влаги с минеральной поверхностью. В работе [10] показано ингибиование гидратообразования углекислого газа с увеличением дисперсности частиц и начальной влажности. Также ингибирующее действие глин на образование гидрата метана, связанное с понижением активности поровой воды, показано в работе [15]. Так, сдвиг температуры фазового равновесия (ΔT) влево по сравнению с гидратообразованием метана в воде составляет практически 4 К при давлении 10,40 МПа для монтмориллонита, а для каолинита и иллита ΔT составило 0,4 К.

Также на гидратообразование метана влияют различные поверхностные катионы на поверхности монтмориллонитовой глины. Авторами работы [12] показано, что расположение молекул воды в присутствии ионов K^+ имеет более оптимальную тетраэдрическую структуру, чем при наличии катионов Na^+ и Ca^{2+} на поверхности монтмориллонита, для роста гидрата CH_4 в растворе.

На скорость диссоциации гидрата метана значительное влияние может оказывать содержание глин. Так, по сравнению с кварцевым песком в отложениях с иллитом скорость разложения гидратов выше, однако в смеси песок–иллит

в соотношении 1:1 скорость диссоциации снижается до 38 % [13]. Также скорость разложения гидратов возрастает с уменьшением гидратонасыщенности этих отложений.

Нуклеация и рост гидрата метана зависят от содержания монтмориллонита [14]. Было показано, что увеличение массовой доли монтмориллонита (>5,0 мас.%) приводит к снижению значений кинетических параметров гидратообразования. Таким образом, в отложениях в зависимости от содержания глин гидратообразование может быть как ингибирировано, так и промотировано, что требует оптимальной стратегии разработки месторождений гидратов в богатых глиной отложениях.

Несмотря на обширные данные по метану, исследования с многокомпонентным природным газом остаются малочисленными. Цель настоящей работы – экспериментальный анализ формирования и диссоциации гидратов природного газа в глинистых грунтах с переменной влажностью для оптимизации технологий подземного хранения.

Материалы и методы

Исследуемые образцы гидратов получали из природного газа Средневилюйского газоконденсатного месторождения. В составе газа (в мольных процентах), определенном на хроматографе GC-2010 Plus (Shimadzu), содержатся следующие компоненты: метан – 92,32; этан – 5,43; пропан – 1,37; изобутан – 0,144; н-бутан – 0,134; диоксид углерода – 0,032; азот – 0,57.

Глинистые грунты, использованные в данной работе, были отобраны на Мархинском месторождении. Глины относятся к гидрослюдисто-монтмориллонитовому типу: SiO_2 – 61,56–71,78; Al_2O_3 – 13,96–16,73; Fe_2O_3 – 0,97–4,23; FeO – 0,48–5,35; п.п.п. – 1,42–9,29; TiO_2 – 0,43–0,92; H_2O – 0,92–2,41 % [16].

Гранулометрический состав глин, %: частицы >1 мм – отсутствуют; 1,0–0,05 мм – 10,0–70,0; 0,05–0,002 мм – 11,9–73,3; <0,002 мм – 9,1–27,7.

По размеру частиц преобладает пылеватая фракция, что указывает на принадлежность глин к грубодисперсным. Значение числа пластичности варьирует от 5,3 до 14,9, что соответствует категории умеренно-пластичных глин [16].

Плотность и пористость глинистых грунтов, определенные по методике [17], для рыхлого и плотного сложений составили соответственно

1,00 и 1,21 г/см³, в то время как пористость – 47,44 и 45,62 %.

Для оценки влияния растворимых солей в составах глинистых грунтов на равновесные условия гидратообразования природного газа была проведена оценка содержания и состава водорастворимых солей. Качественный анализ показал наличие анионов первой аналитической группы. Водные вытяжки имеют слабощелочную реакцию, содержание гидрокарбонат-ионов, наличие которых дает такую реакцию среды, составляет 0,052 мг·экв/100 г грунта. Такое количество солей в поровом растворе не вызывает значимого смещения равновесных условий и изменения кинетических характеристик процесса гидратообразования.

Для проведения экспериментов использовался непромытый глинистый грунт, начальная влажность варьировалась от 15 до 40 %. Температуры фазовых переходов в процессе гидратообразования природного газа во влажных глинистых грунтах были зарегистрированы с помощью кривых охлаждения-нагревания на установке дифференциального термического анализа. Подробное описание установки и методики проведения экспериментов приведены в работе [18].

Основные кинетические параметры: Δn_g – количество поглощенного газа, моль; N – количество газа на 1 моль воды, моль/моль; $\frac{dN}{dt}$ – скорость гидратообразования, моль/с, W_h – степень превращения воды в гидрат, %, были рассчитаны по формулам, приведенным в [19]. Для расчета W_h гидратное число n для природного газа Средневилюйского ГКМ было принято равным 5,67, так как этот природный газ образует гидраты структуры КС-II [20].

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены температурная кривая исследуемого образца и дифференциальная кривая охлаждения-нагревания, отражающие фазовые переходы в процессе гидратообразования природного газа в глинистых грунтах. Температурная кривая исследуемого образца включает три основные линии:

Линия АБВГД соответствует процессу охлаждения системы: при постепенном снижении температуры образование гидратов фиксируется как излом на линии в виде отчетливого пика за счет выделения теплоты кристаллизации. При избыт-

ке воды, если не вся вода превратилась в гидрат, наблюдается дополнительный фазовый переход вода – лед.

Линия ДЕ. Изотермическая выдержка – при постоянной температуре в течение установленного временного интервала в системе происходит накопление гидратов.

Линия ЕКЛМ. Нагревание – при постепенном повышении температуры в системе протекают процессы плавления льда (если он образовался при избытке воды) и диссоциации гидрата, которые сопровождаются поглощением теплоты. Тогда на кривой исследуемого образца наблюдаются изломы, причем излом, соответствующий диссоциации гидрата, сопровождается повышением давления при $T = \text{const}$. Температура, соответствующая началу диссоциации гидратов на термической кривой, принимается как равновесная температура гидратообразования.

Дифференциальная кривая показывает разность температур между температурными кривыми образца сравнения и исследуемого образца. В случае фазовых переходов кривая имеет резкие скачки. Как видно из рис. 1, образование гидрата природного газа при охлаждении системы сопровождается выделением теплоты – дифференциальная кривая отклоняется вверх, а при плавлении льда или разложении гидрата теплота поглощается – кривая отклоняется вниз.

Сравнение экспериментальных данных разложения гидратов природного газа Средневилюйского ГКМ, полученных в глинистых грунтах при начальной влажности 15 и 20 %, с расчетными $P-T$ -условиями (использовалось программное обеспечение CSMHyd) проводилось путем построения термобарических профилей (рис. 2).

Анализ термобарических профилей демонстрирует, что разложение гидратов в глинистых грунтах при низком значении начальной влажности происходит в одну ступень (см. рис. 2, а), тогда как в условиях повышенной влажности наблюдается двухступенчатый процесс (см. рис. 2, б). Разложению гидрата на первой ступени соответствует первый перегиб (линия АБ), который начинается в точке А и заканчивается в точке Б (см. рис. 2, б), второй ступени разложения соответствует второй перегиб (линия ВГ), начало в точке В, а конец в точке Г. Точки Б и Г показывают равновесные условия образования гидратов. Такой характер кривой разложения гидратов свидетельствует об образовании смеси гидратов в глинистых грунтах при высокой начальной влажности. Так как точка Б практически располагается

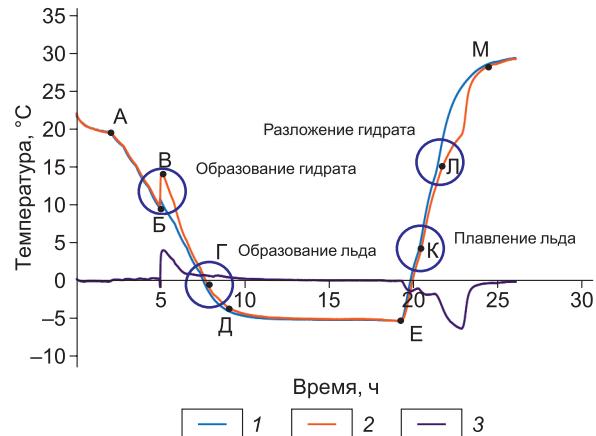


Рис. 1. Термические кривые в системе природный газ – глинистый грунт – вода: температурные кривые образца сравнения (1) и исследуемого образца (2), дифференциальная кривая (3). На кривой охлаждения АД точка Б – начало образования гидрата, точка В – интенсивный рост гидрата, точка Г – образование льда. Сегмент ДЕ соответствует изотермической выдержке при -5°C . На кривой нагрева ЕМ точка К – плавление льда, Л – начало разложения гидрата и точка М – конец разложения гидрата. На термических кривых кругом выделены области фазовых переходов

Fig. 1. Thermal curves in the system “natural gas – clay soil – water”: the temperature curve of the comparison sample (1), the temperature curve of sample (2), and differential curve (3). On the cooling curve АД, point B marks the beginning of hydrate formation, point В indicates intensive hydrate growth, and point Г signifies ice formation. Segment ДЕ corresponds to isothermal holding at -5°C . On the heating curve ЕМ, point К represents ice melting, point Л denotes the beginning of hydrate decomposition. The regions of phase transitions are highlighted by a circle on the thermal curves

на расчетной равновесной кривой гидрата метана, а точка Г располагается правее относительно $P-T$ -условий образования гидрата природного газа Средневилюйского ГКМ в воде, то можно заключить, что смесь гидратов состоит из гидрата метана и гидрата газа, более тяжелого по молекулярной массе по сравнению с исходным природным газом (рис. 3).

Ранее процессы образования смеси гидратов были зарегистрированы в кварцевом песке [21–24]. В частности, в работе [21] показано формирование смеси гидратов природного газа Средневилюйского газоконденсатного месторождения в кварцевом песке в изохорических условиях и при избытке газа. Интересно отметить, что в кварцевом песке этот же природный газ при избытке воды (недостатке газа) также образует смесь гидратов метана и природного газа [22]. Аналогичные результаты получены в работе [23] при образовании гидратов природного

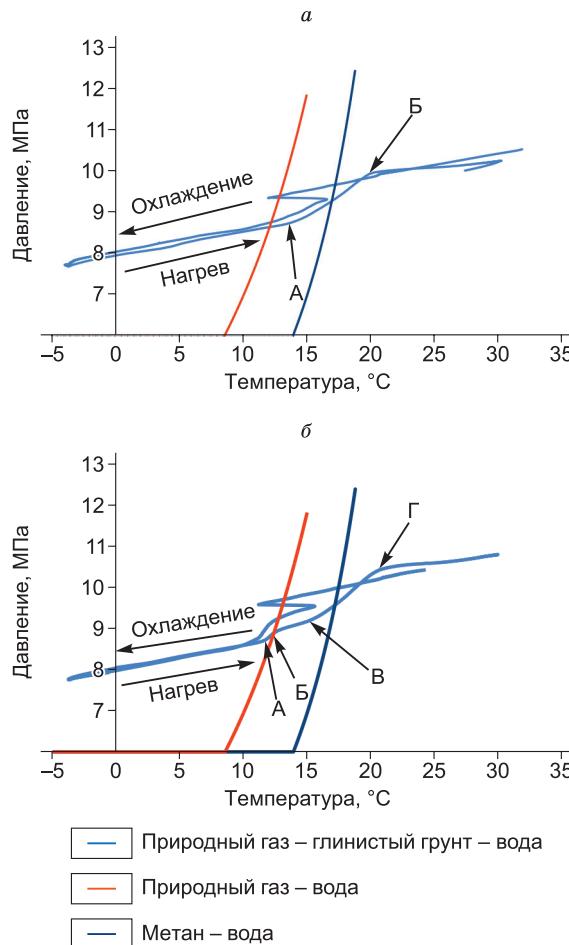


Рис. 2. Сопоставление равновесных условий образования гидратов природного газа в глинистых грунтах с равновесными условиями гидратообразования природного газа и метана в воде: *а* – начальная влажность 15 %; *б* – начальная влажность 20 %; точки А и В – начало, точки Б и Г – конец разложения гидратов

Fig. 2. *P-T*-profiles of the natural gas hydrate formation in clay soils at initial moisture contents of 15 % (*a*) and 20 % (*b*) in comparison with equilibrium conditions of natural gas and methane hydrate formation in water: points A and B – the beginning, points B and Г – the end of hydrate decomposition

газа Чаяндинского нефтегазоконденсатного месторождения во влажном кварцевом песке. Исследование состава газа в гидратной фазе показало, что в мезо- и макропористых силикагелях происходит концентрирование этана, пропана и бутанов, тогда как метан остается в газовой фазе и образует гидрат на завершающих стадиях процесса [24].

На основании проведенных в настоящей работе исследований можно заключить, что образование смеси гидратов метана и газа, обогащенного углеводородами C_2-C_4 , в глинистых грунтах

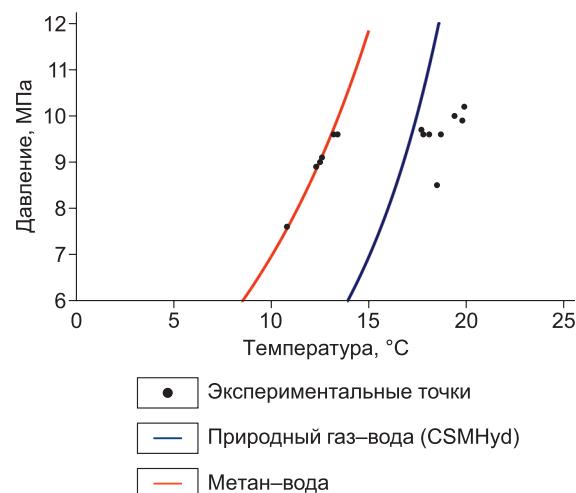


Рис. 3. Равновесные условия образования гидратов в системе природный газ – глинистый грунт – вода

Fig. 3. Equilibrium conditions of the hydrates formation in the system "natural gas – clay soil – water"

с начальной влажностью более 15 % в отличие от образования только гидрата газа с более высокой молекулярной массой по сравнению с исходным природным газом (см. рис. 3), вероятно, связано с дефицитом воды, что приводит к переходу в гидратную фазу преимущественно более тяжелых углеводородов, в то время как метан остается в газовой фазе над гидратом. Тем не менее, для подтверждения данной гипотезы необходимо провести дополнительные газохроматографические анализы состава газа в гидратах, что является перспективным направлением будущих исследований.

Для рассматриваемых систем по методике, приведенной в работе [25], была рассчитана степень заполнения пор водой (*WS*) и определены параметры процесса гидратообразования в зависимости от начальной влажности (см. таблицу).

Анализ таблицы свидетельствует о том, что с увеличением влажности глинистых грунтов и степени заполнения пор водой все кинетические параметры гидратообразования снижаются по сравнению с аналогичными процессами в кварцевом песке [21]. В частности, скорость образования гидратов уменьшается на один порядок: при влажности 15 % она составляет $1,7 \times 10^{-5}$ моль/с, тогда как при 40 % – $3,9 \times 10^{-6}$ моль/с.

Полученные результаты согласуются с выводами ряда других исследований [7, 10, 14, 15], в которых подчеркивается ингибирующее влияние

**Влияние начальной влажности грунтов на степень заполнения пор водой
и характеристики гидратообразования в глинах**

**The influence of the initial soil moisture on the degree of filling pores with water
and the characteristics of hydrate formation in clays**

Начальная влажность, %	<i>WS</i>	Δn_g , моль	<i>N</i> , моль/моль	<i>W_h</i> , %	$\frac{dN}{dt}$, моль/с
15	0,38	0,078	0,113	64,1	$1,7 \times 10^{-5}$
20	0,56	0,102	0,099	56,9	$1,5 \times 10^{-5}$
30	0,83	0,055	0,034	19,3	$8,2 \times 10^{-6}$
40	1,79	0,090	0,028	15,0	$3,9 \times 10^{-6}$

глины на кинетику гидратообразования. Более того, увеличение начальной влажности глинистых грунтов приводит к росту степени заполнения пор водой (см. таблицу), что влечет уменьшение площади контакта между газовой и водной фазами и, следовательно, замедление кинетики образования гидратов.

Таким образом, для организации подземных хранилищ газа в гидратной форме оптимальным вариантом являются пористые отложения, содержащие прослои глинистых грунтов с минимальной влажностью.

Заключение

В работе изучены процессы образования и разложения гидратов природного газа Средневилюйского газоконденсатного месторождения в системах глинистый грунт – вода – природный газ – гидрат в зависимости от начальной влажности, установлены равновесные условия гидратообразования природного газа в них и определены их кинетические параметры. Установлено, что влажность грунтов способствует пространственному разделению гидратов различных по составу газов, так в системах с начальной влажностью, превышающей 15 %, образуется механическая смесь гидратов метана и газа, богатого углеводородами C_2-C_4 .

Протекание процесса гидратообразования зависит от начальной влажности глинистых грунтов, и с ее увеличением кинетические характеристики гидратообразования природного газа Средневилюйского ГКМ гидрат уменьшаются.

Полученные результаты могут быть использованы для выбора оптимальных пористых коллекторов с учетом их влажности в рамках разработки научных основ подземного хранения природного газа в гидратном состоянии.

Перспективными направлениями для дальнейших исследований являются анализ состава

газа в гидратах природного газа, образующихся в глинистых грунтах с различной влажностью, а также уточнение фильтрационно-емкостных характеристик пористых сред, пригодных для создания хранилищ газа в гидратной форме.

Список литературы / References

1. Malagar B.R.C., Lijith K.P., Singh D.N. Formation & dissociation of methane gas hydrates in sediments: A critical review. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 2019;65:168–184. <http://doi.org/10.1016/j.jngse.2019.03.005>
2. Kalacheva L.P., Ivanova I.K., Portnyagin A.S., et al. Determination of the lower boundaries of the natural gas hydrates stability zone in the subpermafrost horizons of the Yakut arch of the Vilyui syncline, saturated with bicarbonate-sodium type waters. *SOCAR Proceedings, Special*. 2021;(2):1–11. <http://doi.org/10.5510/OPGP2021SI200549>
3. Сафронов А.Ф. *Геология нефти и газа*. Якутск: ЯФ Издательства СО РАН; 2000. 166 с.
4. Safronov A.F. *Geology of Oil and Gas*. Yakutsk: Yakut Branch of the Publishing House SB RAS; 2000. 166 p. (In Russ.)
5. Железняк М.Н., Семенов В.П. *Геотемпературное поле и криолитозона Вилюйской синеклизы*. Новосибирск: Издательство СО РАН; 2020. 123 с.
6. Zheleznyak M.N., Semenov V.P. *Geotemperature Field and Cryolithozone of the Vilyui Syneclyse*. Novosibirsk: Publishing House SB RAS; 2020. 123 p. (In Russ.)
7. Saw V.K., Udayabhanu G., Mandal A., Laik S. Methane hydrate formation and dissociation in the presence of silica sand and bentonite clay. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP Energies nouvelles*. 2015; 70(6):1087–1099. <http://doi.org/10.2516/ogst/2013200>
8. Yan K., Li X., Chen Z., et al. Methane hydrate formation and dissociation behaviors in montmorillonite. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2019;27(5):1212–1218. <http://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.11.025>
9. Давлетшина Д.А., Чувилин Е.М. Экспериментальная оценка возможности газогидратообразования в тонкодисперсных грунтах при отрицательных температурах. *Криосфера Земли*. 2020;24(4):25–33. [http://doi.org/10.21782/KZ1560-7496-2020-4\(25-33](http://doi.org/10.21782/KZ1560-7496-2020-4(25-33)

Davletshina D.A., Chuvilin E.M. Estimation of potential gas hydrate formation in finely dispersed soils at negative temperatures: Experimental modeling. *Earth's Cryosphere*. 2020;24(4):25–33. [http://doi.org/10.21782/KZ1560-7496-2020-4\(25-33](http://doi.org/10.21782/KZ1560-7496-2020-4(25-33) (In Russ.)

8. Wu Z., Li Y., Sun X., et al. Experimental study on the effect of methane hydrate decomposition on gas phase permeability of clayey sediments. *Applied Energy*. 2018;230:1304–1310. <http://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.09.053>

9. Гурьева О.М. Процессы гидратообразования при захоронении CO₂ в криолитозоне: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. М.; 2011. 173 с.

Gur'eva O.M. Hydrate formation processes during CO₂ burial in the cryolithozone: Abstr. ... Diss. Cand. Sci., Moscow; 2011. 173 p. (In Russ.)

10. Чувилин Е.М., Гурьева О.М. Экспериментальное исследование образования гидрата газа CO₂ в пористых средах из замороженных и замерзающих отложений. *Криосфера Земли*. 2009;13(3):70–79.

Chuvilin E.M., Gur'eva O.M. Experimental investigation of CO₂ gas hydrate formation in porous media of frozen and freezing sediments. *Earth's Cryosphere*. 2009;13(3):70–79. (In Russ.)

11. Yu C., Sun B., Hasan M., et al. Experimental investigation and modeling on the dissociation kinetics of methane hydrate in clayey silt cores in depressurization. *Chemical Engineering Journal*. 2024;486(4):150325. <http://doi.org/10.1016/j.cej.2024.150325>

12. Li Y., Chen M., Song H., et al. Effect of cations (Na⁺, K⁺, and Ca²⁺) on methane hydrate formation on the external surface of montmorillonite: insights from molecular dynamics simulation. *ACS Earth and Space Chemistry*. 2020;4(4):572–582. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.9b00323>

13. Chen C., Zhang Y., Li X., et al. Experimental investigation into gas production from methane hydrate in sediments with different contents of illite clay by depressurization. *Energy*. 2024;296:131181. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2024.131181>

14. Ren J., Liu X., Niu M., Yin Z. Effect of sodium montmorillonite clay on the kinetics of CH₄ hydrate-implication for energy recovery. *Chemical Engineering Journal*. 2022;437:135368. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135368>

15. Ren J., Yin Z., Chen G., et al. Effect of marine clay minerals on the thermodynamics of CH₄ hydrate: Evidence for the inhibition effect with implications. *Chemical Engineering Journal*. 2024;488:151148. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.151148>

16. Объяснительная записка к обзорной карте месторождений строительных материалов Якутской АССР масштаба 1:2 500 000. В двух томах. Министерство геологии СССР, объединение «Союзгеолфонд», 1 том. М.; 1988. 422 с.

Explanatory note to the overview map of the deposits of building materials of the Yakut ASSR on a scale of 1:2,500 000. In two volumes. Ministry of Geology of the USSR, Soyuzgeofond association, 1 volume. Moscow; 1988. 422 p. (In Russ.)

17. ГОСТ 25584-2016 Грунты. Методы лабораторного определения коэффициента фильтрации. Взамен ГОСТ 25584-90; введ. 01.05.2017. М.: Стандартинформ; 2019. 25 с.

GOST 25584-2016 Soils. Methods of laboratory determination of the filtration coefficient. Instead of GOST 25584-90; introduced. 01.05.2017. Moscow: Standartinform; 2019. 25 p. (In Russ.)

18. Kalacheva L.P., Ivanova I.K., Portnyagin A.S., et al. Determination of the lower boundaries of the natural gas hydrates stability zone in the subpermafrost horizons of the Yakut arch of the Vilyui syneclyse, saturated with bicarbonate-sodium type waters. *SOCAR Proceedings, Special*. 2021;(2):1–11. <http://doi.org/10.5510/OGP2021SI200549>

19. Linga P., Daraboina N., Ripmeester J.A., Englezos P. Enhanced rate of gas hydrate formation in a fixed bed column filled with sand compared to a stirred vessel. *Chemical Engineering Science*. 2012;68(1):617–623. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.10.030>

20. Истомин В.А., Якушев В.С. *Газовые гидраты в природных условиях*. М.: Недра; 1992. 236 с.

Istomin V.A., Yakushev V.S. *Gas Hydrates in Natural Conditions*. Moscow: Nedra; 1992. 236 p. (In Russ.)

21. Ivanova I.K., Kalacheva L.P., Portnyagin A.S., et al. Experimental study of natural gas hydrate formation in a porous medium in the presence of aqueous solutions of sodium chloride and sodium bicarbonate. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 2023;59(4):679–685. <http://doi.org/10.1007/s10553-023-01570-0>

22. Макогон Ю.Ф. *Гидраты природных газов*. М.: Недра; 1974. 208 с.

Makogon Y.U.F. *Natural Gas Hydrates*. Moscow: Nedra; 1974. 208 p. (In Russ.)

23. Булейко В.М., Вовчук Г.А., Григорьев Б.А. и др. Фазовое поведение углеводородных систем в водонасыщенном песчаном коллекторе при условиях гидратообразования. *Вестник газовой науки*. 2014;20(4):156–163.

Bulejko V.M., Vovchuk G.A., Grigor'ev B.A., et al. Phase behavior of hydrocarbon systems in a water-saturated sand reservoir under hydrate formation conditions. *Vestn Gazovoy Nauki*. 2014;20(4):156–163. (In Russ.)

24. Kang S.P., Lee J.W. Formation characteristics of synthesized natural gas hydrates in meso-and macroporous silica gels. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2010;114(20):6973–6978. <http://doi.org/10.1021/jp100812p>

25. Zaripova Y., Yarkovoi V., Varfolomeev M., et al. Influence of water saturation, grain size of quartz sand and hydrate-former on the gas hydrate formation. *Energies*. 2021;14(5):1272. <https://doi.org/10.3390/en14051272>

Об авторах

ИВАНОВА Изабелла Карловна, доктор химических наук, доцент, главный научный сотрудник, <https://orcid.org/0000-0002-4839-1384>, ResearcherID: K-7120-2017, Scopus Author ID: 55867199100, SPIN: 9238-8901, e-mail: iva-izabella@yandex.ru

КАЛАЧЕВА Людмила Петровна, кандидат химических наук, исполняющий обязанности заведующего лабораторией техногенных газовых гидратов, ведущий научный сотрудник, <https://orcid.org/0000-0002-6346-0456>, ResearcherID: I-8374-2018, Scopus Author ID: 15839298100, SPIN: 9740-3569, e-mail: lpko@mail.ru

ПОРТНЯГИН Альберт Серафимович, научный сотрудник, <https://orcid.org/0000-0001-5257-0142>, ResearcherID: I-8448-2018, Scopus Author ID: 51562176000, SPIN: 2976-2560, e-mail: al220282@mail.ru

БУБНОВА Алла Родионовна, младший научный сотрудник, <https://orcid.org/0009-0009-1445-4787>, ResearcherID: JWP-9863-2024, Scopus Author ID: 58627018000, SPIN: 9371-7051, e-mail: bubnova03121999@gmail.com

ИВАНОВ Виктор Климентьевич, младший научный сотрудник, <https://orcid.org/0000-0003-4253-1400>, ResearcherID: HKN-9909-2023, Scopus Author ID: 58455764300, SPIN: 5147-5675, e-mail: viktorklimentievich@gmail.com

ЛУКИНА Юлия Вячеславовна, студент, e-mail: yulechka-lukina-2000@mail.ru

АЛЕКСАНДРОВ Александр Романович, научный сотрудник, <https://orcid.org/0000-0001-6459-8951>, ResearcherID: AAD-8376-2021, SPIN: 5062-9473, e-mail: sutuka56@mail.ru

Вклад авторов

Иванова И.К. – разработка концепции, методология, верификация данных, проведение исследования, ресурсное обеспечение исследования, создание черновика рукописи, визуализация, руководство исследованием; **Калачева Л.П.** – разработка концепции, методология, верификация данных, проведение исследования, ресурсное обеспечение исследования, создание черновика рукописи, визуализация, руководство исследованием; **Портнягин А.С.** – методология, верификация данных, проведение исследования, ресурсное обеспечение исследования; **Бубнова А.Р.** – проведение исследования; **Иванов В.К.** – проведение исследования; **Лукина Ю.В.** – проведение исследования; **Александров А.Р.** – проведение исследования, ресурсное обеспечение исследования

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

About the authors

IVANOVA, Izabella Karlovna, Dr. Sci. (Chem.), Associate Professor, Chief Researcher, <https://orcid.org/0000-0002-4839-1384>, ResearcherID: K-7120-2017, Scopus Author ID: 55867199100, SPIN: 9238-8901, e-mail: iva-izabella@yandex.ru

KALACHEVA, Liudmila Petrovna, Cand. Sci. (Chem.), Acting Head of the Laboratory of Technogenic Gas Hydrates, Leading Researcher, <https://orcid.org/0000-0002-6346-0456>, ResearcherID: I-8374-2018, Scopus Author ID: 15839298100, SPIN: 9740-3569, e-mail: lpko@mail.ru

PORTNYAGIN, Albert Serafimovich, Researcher, <https://orcid.org/0000-0001-5257-0142>, ResearcherID: I-8448-2018, Scopus Author ID: 51562176000, SPIN: 2976-2560, e-mail: al220282@mail.ru

Bubnova, Alla Rodionovna, Junior Researcher, <https://orcid.org/0009-0009-1445-4787>, Researcher ID: JWP-9863-2024, Scopus Author ID: 58627018000, registry number: 9371-7051, e-mail: bubnova03121999@gmail.com

IVANOV, Viktor Klimentyevich, Junior Researcher, <https://orcid.org/0000-0003-4253-1400>, ResearcherID: HKN-9909-2023, Scopus Author ID: 58455764300, SPIN: 5147-5675, e-mail: viktorklimentievich@gmail.com

LUKINA, Yulia Vyacheslavovna, student, e-mail: yulechka-lukina-2000@mail.ru

ALEXANDROV, Alexander Romanovich, Researcher, <https://orcid.org/0000-0001-6459-8951>, ResearcherID: AAD-8376-2021, SPIN: 5062-9473, e-mail: sutuka56@mail.ru

Authors' contribution

Ivanova I.K. – conceptualization, methodology, validation, investigation, resources, writing – original draft, visualization, supervision; **Kalacheva L.P.** – conceptualization, methodology, validation, investigation, resources, writing – original draft, visualization, supervision; **Portnyagin A.S.** – methodology, validation, investigation, resources; **Bubnova A.R.** – investigation; **Ivanov V.K.** – investigation; **Lukina Yu.V.** – investigation, visualization; **Alexandrov A.R.** – investigation, resources

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

Поступила в редакцию / Submitted 27.08.2024

Поступила после рецензирования / Revised 18.04.2025

Принята к публикации / Accepted 24.05.2025