

УДК 532.546

Д.С. Голдобин^{1,2}, А.В. Пименова¹¹Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермь, Россия²Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

РАСЧЕТ ГИДРАТОНАСЫЩЕННОСТИ ПО ДАННЫМ ИЗМЕРЕНИЙ ХЛОРИДНОСТИ В МОРСКИХ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ

Местные измерения солености воды в глубоководных отложениях (которая может быть непосредственно определена из удельной электропроводности) являются основным практическим источником информации о мощности морских депозитов гидрата метана. В работе демонстрируется, что соотношение между профилем солености и объемом гидрата в порах существенно зависит от нефиковских вкладов в диффузионный поток – термодиффузии и гравитационной сегрегации, – которые в литературе по данной проблеме и в анализе данных широкомасштабных программ разведки донных отложений не отражены.

Ключевые слова: нефиковская диффузия, морские донные отложения, депозиты гидрата, соленость.

D.S. Goldobin^{1,2}, A.V. Pimenova¹¹ Institute of Continuous Media Mechanics, UB RAS, Perm, Russian Federation² Perm State National Research University, Perm, Russian federation

EVALUATION OF HYDRATE SATURATION FROM THE DATA ON LOCAL CHLORINITY IN SEABED SEDIMENTS

On-site measurements of water salinity (which can be directly evaluated from the electrical conductivity) in deepsea sediments is technically the primary source of indirect information on the capacity of the marine deposits of methane hydrates. We show the relation between the salinity (chlorinity) profile and the hydrate volume in pores to be significantly affected by non-Fickian contributions to the diffusion flux – the thermal diffusion and the gravitational segregation – which have been previously ignored in the literature on the subject and the analysis of surveys data. We provide amended relations and utilize them for an analysis of field measurements for a real hydrate deposit.

Keywords: non-Fickian diffusion, hydrate deposits, brine salinity.

Введение

С момента открытия гидраты метана привлекают к себе большое внимание. Первоначальные оценки их количества на Земле, особенно в морских донных отложениях, и их важность были значительно завышены. В настоящее время объем запасов гидратов метана и их роль оцениваются гораздо умереннее; эти оценки подтверждаются данными полевых исследований и результатами численного моделирования, в связи с чем могут считаться достоверными. Даже при этих «умеренных» оценках исследования природных гидратов в донных отложениях продолжают считаться достаточно важными.

В частности, гидраты метана представляют потенциальную опасность при антропогенном изменении климата. Чувствительность гидратов к изменению температуры и давления и их существование на относительно небольших глубинах означают, что подводные гидраты уязвимы, поскольку восприимчивы к изменениям придонных условий (например, к потеплению). Возможные климатические последствия выделения метана вследствие диссоциации гидратов в прошлом были сопоставлены с климатическими обратными связями в биосфере суши [1–6]; на основании результатов этих сопоставлений диссоциация гидратов может быть идентифицирована как возможный триггер резкого изменения климата. Также изучена возможная роль диссоциации гидратов в возникновении подводных оползней [1, 7–11]: имеются данные о корреляции между присутствием гидрата в отложениях и типичностью подводных оползней этих отложений [9–11]. В свете вышеперечисленного становится очевидной потребность в уточнении представлений о запасах метана, связанного в виде гидратов. Работы [12–14] демонстрируют, что для этого требуется определенный пересмотр физических и математических моделей процессов формирования морских депозитов гидрата метана [15–20].

Получение образцов гидратов метана из глубоководных отложений является дорогостоящей процедурой и поэтому практически не используется для крупномасштабных исследований [21]. Вместо этого выводы о наличии гидратов делаются исходя из сейсмических данных (например, [22]) или из местных измерений солености в скважинах (например, [15]). Сейсмические данные фиксируют, во-первых, наличие отражающего сейсмического горизонта, эмитирующего дно (ОСГ),

который появляется, когда отложения гидрата касаются нижней границы зоны термодинамической устойчивости гидрата (ЗУГ) и под ними находится газовый горизонт [15–21] (рис. 1), и, во-вторых, увеличение скорости звука в отложениях, содержащих гидраты, связанное с цементированием породы гидратом [22]. Оба этих сейсмических способа разведки имеют значительные ограничения. Так, отражающий сейсмический горизонт появляется только тогда, когда залежи гидратов достигают нижней границы зоны устойчивости, а увеличение скорости звука вследствие цементирования отложений не позволяет точно оценить количество гидрата. Таким образом, местное измерение солёности становится важным источником информации.

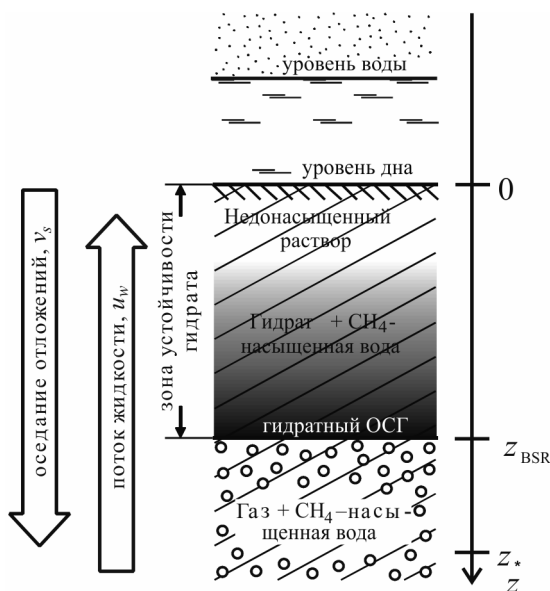


Рис. 1. Донные отложения с зоной газового метана («пузырьковой зоной») и зоной термодинамической стабильности гидрата метана

На сегодняшний день математические модели, восстанавливающие параметры залежей гидратов по измеренному профилю солёности, не учитывают нефиковские вклады в диффузионный поток соли в донных отложениях. В представленной работе, во-первых, находится соотношение между профилем объёмной доли гидрата в порах («гидратонасыщенность») и измеренной солёностью, и, во-вторых, демонстрируется чрезвычайная роль нефиковских вкладов.

1. Транспортные процессы в системе

Реальные геологические системы гораздо более однородны в двух направлениях (положим, горизонтальных), чем в третьем направлении (положим, вертикальном). Таким образом, можно считать задачу одномерной с пространственной вертикальной координатой z (см. рис. 1). На полевых масштабах для таких систем существен рост температуры с глубиной:

$$T = T_{sf} + Gz, \quad (1)$$

где T_{sf} – температура на поверхности донных отложений (или морского дна), а G – геотермальный градиент.

Метан образуется в донных отложениях при участии анаэробных бактерий. Если температура достаточно низка, а давление достаточно высоко, метан образует гидрат. Однако критическое давление для термодинамической устойчивости гидрата зависит от температуры приблизительно экспоненциально, и гидростатическое давление, которое растет с глубиной линейно, не может компенсировать линейный рост температуры $T = T_{sf} + Gz$ ниже определенной глубины z_{BSR} . Эта глубина z_{BSR} является нижней границей депозита гидрата метана: ниже этой границы гидрат диссоциирует с образованием воды и пузырьков газообразного метана (см. рис. 1).

Большая часть природных гидратов углеводородов на Земле представлена клатратом метана структуры I (> 99%). Элементарная ячейка «идеальной» структуры I состоит из 8 молекул CH_4 и 46 молекул H_2O , то есть массовая доля воды в клатрате $K_{\text{H}_2\text{O}} = 23 \cdot 18 / (23 \cdot 18 + 4 \cdot 16) \approx 0,866$. Для реальных гидратов насыщенность структуры молекулами метана немного меньше, чем 100 %, – некоторые ячейки клатрата не заполнены молекулами метана. В геологических системах заселенность ячеек не обязательно соответствует термодинамическому равновесию, так как гидрат первоначально формируется в термодинамических условиях того места, откуда перемещается в связи с разнообразными геологическими процессами. Скорость установления термодинамически равновесной заселенности определяется диффузией молекул метана в гидратном клатрате (твердое вещество) и соизмерима с характерными скоростями геологических транспортных процессов (100–1000 тыс. лет). С одной стороны, фактическая местная заселенность ячеек не

может быть точно вычислена из термодинамических принципов и условий равновесия, но, с другой стороны, она всегда выше 95 % [23], то есть очень близка к идеальному значению, 100 %. Таким образом, будем обоснованно полагать «идеальную» структуру гидрата $K_{H_2O} \approx 0,866$.

Гидраты, образующиеся в порках, поглощают молекулы воды из соленого раствора морской воды, в то время как ионы солей в ней остаются. Поэтому концентрация солей увеличивается и диффузия вызывает перераспределение их массы. Этот процесс определяет формирование профиля солености (содержания ионов хлора).

Кроме того, следует различать местную соленость ω_s и измеренную соленость $\tilde{\omega}_s$, так как процесс бурения приводит к диссоциации гидратов в местах измерения и освобождению гидратной воды в «соленой раствор» морской воды [21]. Обозначим объемную долю гидрата в порках $h(z)$, тогда масса NaCl в единице объема пор до распада гидрата, $\omega_s \rho_w (1-h)$, равна массе после распада, $\tilde{\omega}_s (\rho_w (1-h) + K_{H_2O} \rho_h)$, где $\rho_w = 100 \text{ кг/м}^3$ – плотность воды; $\rho_h = 930 \text{ кг/м}^3$ – плотность гидрата. Таким образом,

$$\begin{aligned} \tilde{\omega}_s &= \omega_s \left(1 - \frac{K_{H_2O} \rho_h}{\rho_w} h + O \left(\left(1 - \frac{K_{H_2O} \rho_h}{\rho_w} h \right)^2 h^2 \right) \right) \approx \\ &\approx \omega_s \left(1 - \frac{K_{H_2O} \rho_h}{\rho_w} h \right) \equiv w_s (1 - kh), \end{aligned} \quad (2)$$

где

$$k \equiv \frac{K_{H_2O} \rho_h}{\rho_w} \approx 0,805.$$

Поправка $O((1-k)^2 h^2)$ имеет порядок величины $[(0,03h)h]$ и для реальных систем, где h редко превышает 7 % [15–20], оказывается меньше, чем $0,002h$; ей можно пренебречь на фоне h .

Поскольку соль переносится с морской водой, содержащейся в порках, необходимо описать механизм переноса массы воды в системе. Масса воды переносится с частью метана, донными отложениями и потоком внутривыводной жидкости. На нисходящий перенос отложений в значительной мере влияет уплотнение отложений с глубиной [15,

21]. Пористость φ значительно уменьшается с глубиной по эмпирическому закону:

$$\varphi(z) = \varphi_0 \exp(-z / L), \quad (3)$$

где L – глубина уменьшения пористости отложение в e раз. Используя закон сохранения массы для отложений, имеем

$$v_s(z) = \frac{1 - \varphi_0}{1 - \varphi(z)} v_{s0}, \quad (4)$$

где $v_s(z)$ – скорость оседания отложений. На это соотношение практически не влияет превращение части отложений в метан. Действительно, уменьшение объема твердого скелета отложений вследствие образования метана составляет приблизительно $\Delta V_s = \Delta m_{\text{CH}_4} / \rho_s$ ($\rho_s \approx 2650 \text{ кг/м}^3$ – плотность отложений [15]), тогда как объем гидрата, образованного из этой массы метана, составляет $\Delta m_{\text{CH}_4} / K_{\text{H}_2\text{O}} \rho_h$. Отношение $\Delta V_s / \Delta V_h = K_{\text{H}_2\text{O}} \rho_h / \rho_s \approx 0,04$ достаточно мало, и поэтому объемом ΔV_s , связанным с образованием гидрата, можно пренебречь.

Для воды закон сохранения массы выглядит так:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varphi(1 - h - b) \rho_w + \varphi h K_{\text{H}_2\text{O}} \rho_h) = - \frac{\partial}{\partial z} (\rho_w u_w) - \frac{\partial}{\partial z} (\varphi h K_{\text{H}_2\text{O}} \rho_h v_s), \quad (5)$$

где b – объемная доля пузырьков в объеме пор ($h = 0$ за пределами зоны устойчивости гидрата, $b = 0$ – внутри нее); u_w – скорость фильтрации соленой воды. Следуя Дэви (Davie) и Баффету (Buffett) [15, 16], мы рассматриваем стационарную ситуацию и полагаем производную по времени, равной нулю. Таким образом,

$$\rho_w u_w(z) + \varphi(z) h(z) K_{\text{H}_2\text{O}} \rho_h v_s(z) = \rho_w u_w(0)$$

(гидрат не существует вблизи границы отложений, $h(0) = 0$). Подставляя $v_s(z)$ из выражения (4), находим

$$u_w = u_{w0} - kh\varphi \frac{1 - \varphi_0}{1 - \varphi} v_{s0}. \quad (6)$$

Считая скорость фильтрации соленой воды известной (6), можно вычислить перенос соли из закона сохранения энергии:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varphi(1-h-b)\rho_w\omega_s) = -\frac{\partial}{\partial z} (\rho_w\omega_s u_w) - \frac{\partial}{\partial z} (J_{s,diff}). \quad (7)$$

Диффузионный поток массы вещества соли $J_{s,diff}$ обусловлен фиковской диффузией и нефиковскими диффузионными потоками – термодиффузией и гравитационной сегрегацией (важность которых для транспорта газа в рассматриваемых геологических системах была показана ранее [12, 13]). Выражение для диффузионного потока имеет вид [24, 12, 13]

$$J_{s,diff} = -\chi\varphi(1-h-b)D_s\rho_w\omega_s \left(\frac{\partial}{\partial z} \ln w_s + \alpha_s \frac{\partial}{\partial z} \ln T - \frac{\tilde{\mu}_s g}{RT} \right). \quad (8)$$

Здесь χ – геометрический фактор, который характеризует влияние морфологии пор на эффективный коэффициент диффузии частиц в жидкости в порах (для системы, рассматриваемой в данной работе, $\chi=0,75$ [25]); D_s – коэффициент молекулярной диффузии в морской воде; α_s – константа термодиффузии; g – ускорение свободного падения; R – универсальная газовая постоянная; $\tilde{\mu}_s = \mu_{NaCl} - N\mu_{H_2O}$ – эффективная молярная масса пары ионов Na^+ и Cl^- в водном растворе; N – число молекул воды в объеме, занимаемом этой парой в растворителе, которое может быть найдено из зависимости плотности раствора от его концентрации (см., например, приложение А в [12]).

$$\tilde{\mu}_s = \frac{\mu_{NaCl}}{\rho_w} \left. \frac{\partial \rho_{\text{раствора}}}{\partial \omega_s} \right|_{\omega_s=0} \approx 42 \text{ г/моль.}$$

В работах [26, 27] константа термодиффузии α_s и коэффициент молекулярной диффузии D_s были измерены для полунормального водного раствора NaCl. Для константы термодиффузии смена знака наблюдалась при температуре $T_i = 12^\circ\text{C}$. В температурном диапазоне, характерном для нашей системы, $T \in (275 \text{ K}, 305 \text{ K})$, α_s и D_s сильно зависят от температуры и хорошо аппроксимируются выражениями

$$\alpha_s \approx 0,0246 \text{ K}^{-1}(T - T_i) \text{ и} \\ D_s \approx 6,1 \cdot 10^{-10} \exp[0,0371 \text{ K}^{-1}(T - 273,15 \text{ K})] \text{ м}^2/\text{с.}$$

Гидростатическое давление в морских отложениях, которое достигает нескольких сотен атмосфер, не является достаточно сильным, чтобы повлиять на коэффициент диффузии химических веществ в воде.

Для стационарного состояния из выражений (7) и (8) следует

$$\omega_s u_w - \chi \varphi (1 - h - b) D_s \omega_s \left(\frac{\partial}{\partial z} \ln \omega_s + \alpha_s \frac{\partial}{\partial z} \ln T - \frac{\tilde{\mu}_s g}{RT} \right) = \omega_{s*} u_{w*} + J_{s,diff*}, \quad (9)$$

где $\omega_{s*} \equiv \omega_s(z_*)$, $u_{w*} \equiv u_w(z_*) = u_{w0}$, $J_{s,diff*} \equiv J_{s,diff}(z_*)$ и z_* – некоторая глубина ниже зоны устойчивости гидрата (см. рис. 1). Знак * служит индикатором значений на глубине z_* .

Так как $h \ll 1$, мы ограничимся рассмотрением линейной по h (и b) аппроксимации. Подставляя выражения (2) и (6) в выражение (9), получаем

$$\frac{\partial h}{\partial z} + \gamma(z)h = f(z), \quad (10)$$

где

$$\gamma(z) = \frac{1}{\chi D_s} \left(\frac{1 - \varphi_0}{1 - \varphi} v_{s0} - \frac{u_{w0}}{\varphi} \right),$$

$$f(z) = -\frac{1}{k} \left(\frac{1}{\tilde{\omega}_s} \frac{\partial \tilde{\omega}_s}{\partial z} + \beta \frac{G}{T} \right) + \frac{\varphi_* D_{s*}}{k \varphi D_s} \left(\frac{1}{\tilde{\omega}_{s*}} \frac{\partial \tilde{\omega}_{s*}}{\partial z} + \beta_* \frac{G_*}{T_*} \right) + \frac{u_{w0}}{k \chi \varphi D_s} \left(1 - \frac{\tilde{\omega}_{s*}}{\tilde{\omega}_s} \right),$$

и параметр

$$\beta \equiv \alpha_s(T) - \frac{\tilde{\mu}_s g}{RG}$$

характеризует силу нефиковского потока.

С помощью уравнения (10) можно восстановить профиль гидрата $h(z)$ из измеренного профиля солёности $\tilde{\omega}_s(z)$. Хотя возможно записать аналитическое решение задачи (10) как

$$h(z) = \int_0^z f(z_1) e^{-\int_1^z \gamma(z_2) dz_2} dz_1,$$

на практике для анализа данных гораздо удобнее численное интегрирование уравнения (10). Примечательно, что связь между $h(z)$ и $\tilde{\omega}_s(z)$ не требует количественных данных о процессе и истории формирования гидратных депозитов, а также о процессе образования метана из донных отложений.

2. Анализ профиля солености и восстановление профиля гидрата

В настоящем параграфе демонстрируется применение полученных результатов для анализа одного из наиболее важных морских месторождений гидрата – хребта Блейка (Blake Ridge). В ходе кампании по бурению океанического дна (Ocean Drilling Program) был получен большой объем разносторонних данных, включая образцы гидрата и результаты местных измерений солености [21] (рис. 2, *a*). Полученные данные для скважин в месте бурения № 997 (ODP site 997) представлены в таблице. Кроме того, имеются два параметра, которые не были получены прямым измерением: скорость оседания отложений v_{s0} и скорость фильтрации u_{w0} .

Геофизические свойства, характерные для места № 997
(Программа бурения морского дна (Ocean Drilling Program site 997))

Температура на дне T_{sf} , формула (1)	2°C	см. [21, 15]
Геотермальный градиент G , формула (2)	35°C/км	см. [21, 15]
Глубина L уменьшения пористости отложений в e раз	2000 м	см. [15]
Пористость дна ϕ_0	0,69	см. [15]

В естественных природных системах залежи гидрата не могут соприкоснуться с границей раздела вода–дно, потому что концентрация метана, находящегося в воде выше донных отложений, равна нулю и гидрат должен распадаться. Более того, в морях метан окисляется сульфатами, которые присутствуют в морской воде, и его концентрация равна нулю внутри зоны сульфатной редукции метана, которая обычно занимает примерно верхние 20 м донных отложений [16]. Таким образом, гидрат не может находиться в достаточно широкой верхней части зоны устойчивости гидрата. Из выражения (10) следует, что для отсутствия гидрата ($h=0$) необходимо, чтобы $f(z)=0$ вблизи $z=0$. Функция $f(z)$ не зависит от v_{s0} , и можно добиться равенства ее нулю для малых z , изменяя u_{w0} . Для профиля солености, построенного на рис. 2, *a*, эта процедура дает в результате $u_{w0} = -(8 \pm 0,5)$ см/1000 лет (поток отрицательный, т.е. восходящий). Можно видеть, что для

$u_{w0} = -8$ см/1000 лет $h=0$ до глубины чуть более 100 м, тогда как для других скоростей фильтрации объемная доля гидрата отклоняется от нуля уже вблизи $z=0$ м. Далее, при фиксированном значении u_{w0} восстанавливаемое значение количества гидрата ниже зоны устойчивости (для $z > 450$ м на рис. 2) зависит от v_{s0} монотонно; это значение обращается в ноль при $v_{s0} = (9 \pm 0,5)$ см/1000 лет (рис. 2, б). Окончательный результат процедуры восстановления профиля количества гидрата из профиля измеренной солености (см. рис. 2, а) показан на рис. 2, б сплошной красной линией.

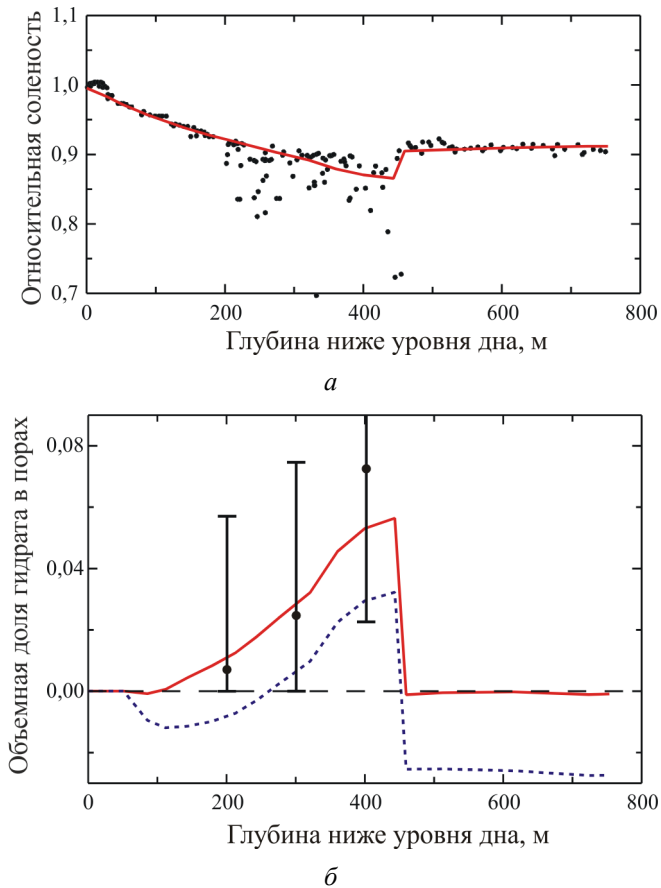


Рис. 2. Измеренный профиль солености (точки) и сглаженный профиль солености (красная кривая), используемые для вычисления профиля гидратонасыщенности для Ocean Drilling Program site 997 [21] (а); профиль гидрата, восстановленный из профиля солености (красная жирная линия) (б)

Для сравнения на рис. 2, б построен формальный профиль гидрата, учитывающий только диффузионный поток Фика такой же силы (синяя пунктирная линия). Этот профиль существенно отличается от предыдущего и имеет физически недопустимые особенности: отрицательные значения объемной доли гидрата и ненулевое (отрицательное) значение гидрата ниже зоны стабильности.

Количество гидрата может быть совершенно независимо получено из данных сейсмической разведки [28]. На рис. 2, б черными точками с доверительными интервалами показан результат вычисления количества гидрата методами работы [28] с усреднением по интервалам 100 м. Оценки количества гидрата по акустическим данным обычно характеризуются большой неточностью (обратите внимание на широкий доверительный интервал); вычисленный же в настоящей работе профиль гидрата (см. рис. 2, б) согласуется с этими оценками в пределах их точности.

Примечательно, что наша процедура восстановления не содержит неизмеримых или плохо измеримых параметров: все параметры, за исключением двух, получены путем прямых измерений, а значения двух неизмеренных параметров строго навязываются выполнением двух обязательных условий для профиля гидрата.

Заключение

В настоящей работе рассмотрен транспорт воды и соли в морских донных отложениях, содержащих природные гидраты. В математическом описании были учтены: нефиковская диффузия NaCl и зависимость коэффициента молекулярной диффузии от температуры.

Показана важность роли этих факторов, в то время как в современной литературе по моделированию морских отложений гидратов (например, [15–20]) они не принимаются во внимание. В рамках исследования было получено соотношение между измеряемой соленостью и профилем гидрата. Применение этого соотношения было показано на примере реального месторождения гидратов (см. рис. 2).

Решение, найденное для задачи восстановления профиля количества гидрата по измеряемому профилю солености, не использует количественные данные о процессе и истории формирования гидратного депозита и процессе образования метана из донных отложений. Это важная особенность представляемых результатов, так как похожие мо-

дели структуры отложений гидрата, описанные в литературе до этого, использовали некоторые допущения об этих процессах (например, [15, 16]). В упоминаемых исследованиях полная модель проверялась сопоставлением расчетного и измеряемого профилей солености, хотя можно видеть, что только текущий профиль гидрата определяет профиль солености. Более того, скорость оседания однозначно определяется особенностями этого профиля, раньше ее получали косвенно, из геологических данных.

Важно, что представляемая процедура восстановления не содержит неточных параметров: все параметры, за исключением скорости оседания v_{s0} и скорости фильтрации u_{w0} , можно получить прямыми измерениями. Эти два параметра строго выводятся из двух обязательных особенностей профиля гидрата: во-первых, отсутствие гидрата вблизи поверхности дна, и, во-вторых, расположение его ниже зоны устойчивости гидратов.

Работа выполнена при финансовой поддержке УрО РАН (грант № 14-1-ип15).

Библиографический список

1. Gas hydrates: past and future geohazard? / M. Maslin [et al.] // *Phil. Trans. Roy. Soc. A.* – 2010. – Vol. 368. – P. 2369–2393.
2. Maclennan J., Jones S.M. Regional uplift, gas hydrate dissociation and the origins of the Paleocene-Eocene Thermal Maximum // *Earth and Planetary Science Letters.* – 2006. – Vol. 245. – P. 65–80.
3. A Palaeogene perspective on climate sensitivity and methane hydrate instability / T. Dunkley Jones [et al.] // *Phil. Trans. Roy. Soc. A.* – 2010. – Vol. 368. – P. 2395–2415.
4. Methane Hydrates in Quaternary Climate Change: The Clathrate Gun Hypothesis / J.P. Kennett [et al.]. – AGU, Washington D.C., 2003.
5. Nisbet E.G. The end of the ice age // *Canadian Journal of Earth Sciences.* – 1990. – Vol. 27. – P. 148–157.
6. Paull C.K., Ussler W., Dillon W.P. Is the extent of glaciation limited by marine gas hydrates? // *Geophys. Res. Lett.* – 1991. – Vol. 18. – P. 432–434.
7. Kvenvolden K.A. Potential effects of gas hydrate on human welfare // *PNAS.* – 1999. – Vol. 96. – P. 3420–3426.

8. McIver R.D. Role of naturally occurring gas hydrates in sediment transport // American Association of Petroleum Geologist Bulletin. – 1982. – Vol. 66. – P. 789–792.

9. Henriot J.-P., Mienert J. Gas Hydrates: Relevance to world margin stability and climate change // Special Publication of the Geological Society of London. – 1998. – Vol. 137.

10. Bugge T., Befring S., Belderson R.H. A giant three-stage submarine slide off Norway // Geo-Marine Letters. – 1987. – Vol. 7. – P. 191–198.

11. Kayen R.E., Lee H.J. Pleistocene slope instability of gas hydrate-laden sediment on the Beaufort sea margin // Marine Geotechnology. – 1991. – Vol. 10. – P. 125–141.

12. Goldobin D.S., Brilliantov N.V. Diffusive counter dispersion of mass in bubbly media // Phys. Rev. E. – 2011. – Vol. 84. – 056328. – ISSN 1539-3755 (print), 1550-2376 (online).

13. Non-Fickian Diffusion and the Accumulation of Methane Bubbles in Deep-Water Sediments / D.S. Goldobin [et al.] // E-print arXiv:1011.6345.

14. Goldobin D.S. Scaling of transport coefficients of porous media under compaction // Europhys. Lett. – 2011. – Vol. 95. – 64004. – ISSN 0295-5075 (print), 1286-4854 (online).

15. Davie M.K., Buffett B.A. A numerical model for the formation of gas hydrate below the seafloor // J. Geophys. Res. – 2001. – Vol. 106. – P. 497–514.

16. Davie M.K., Buffett B.A. A steady state model for marine hydrate formation: Constraints on methane supply from pore water sulfate profiles // J. Geophys. Res. – 2003. – Vol. 108. – P. 2495.

17. Davie M.K., Buffett B.A. Sources of methane for marine gas hydrate: inferences from a comparison of observations and numerical models // Earth and Planetary Science Letters. – 2003. – Vol. 206. – P. 51–63.

18. Archer D. Methane hydrate stability and anthropogenic climate change // Biogeosciences. – 2007. – Vol. 4. – P. 521–544.

19. A mathematical model for the formation and dissociation of methane hydrates in the marine environment / S.K. Garg [et al.] // J. Geophys. Res. – 2008. – Vol. 113. – B01201.

20. Haacke R.R., Westbrook G.K., Riley M.S. Controls on the formation and stability of gas hydrate-related bottom-simulating reflectors (BSRs): A case study from the west Svalbard continental slope // J. Geophys. Res. – 2008. – Vol. 113. – B05104.

21. Proceedings of the Ocean Drilling Program / C.K. Paull, R. Matsumoto, P.J. Wallace, W.P. Dillon (Eds.) // Scientific Results, Ocean Drilling Program, College Station, TX. – 2000. – Vol. 164.

22. Ecker C., Dvorkin J., Nur A. Estimating the amount of hydrate and free gas from surface seismic // SEG Technical Program Expanded Abstracts. – 1998. – Vol. 17. – P. 566–569.

23. Circone S., Kirby S.H., Stern L.A. Direct Measurement of Methane Hydrate Composition along the Hydrate Equilibrium Boundary // J. Phys. Chem. B. – 2005. – Vol. 109. – P. 9468–9475.

24. Bird R.B., Stewart W.E., Lightfoot E.N. Transport Phenomena 2nd ed. – Wiley, 2007.

25. Deciphering Late Cenozoic development of the western Svalbard margin from ODP 986 results / F.A. Butt, A. Elverhoi, A. Solheim, C.F. Forsberg // Marine Geology. – 2000. – Vol. 169. – P. 373–390.

26. Caldwell D.R. Thermal and Fickian diffusion of sodium chloride in a solution of oceanic concentration // Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts. – 1973. – Vol. 20. – P. 1029–1039.

27. Caldwell D.R. Measurements of negative thermal diffusion coefficients observing onset of thermohaline convection // J. Phys. Chem. – 1973. – Vol. 77. – P. 2004.

28. Gas hydrates amount estimated from acoustic logs at the Blake Ridge, Sites 994, 995, and 997 / M.W. Lee, C.K. Paul, R. Matsumoto, P.J. Wallace, W.P. Dillon (Eds.) Proceedings of the Ocean Drilling Program // Scientific Results. – College Station, TX, 2000. – Vol. 164.

References

1. Maslin M. [et al.] Gas hydrates: past and future geohazard? *Phil. Trans. Roy. Soc. A.*, 2010, vol. 368, pp. 2369-2393.

2. Maclennan J., Jones S.M. Regional uplift, gas hydrate dissociation and the origins of the Paleocene-Eocene Thermal Maximum. *Earth and Planetary Science Letters*, 2006, vol. 245, pp. 65-80.

3. Dunkley Jones T. [et al.] A Palaeogene perspective on climate sensitivity and methane hydrate instability. *Phil. Trans. Roy. Soc. A*, 2010, vol. 368, pp. 2395-2415.

4. Kennett J.P. [et al.] Methane Hydrates in Quaternary Climate Change: The Clathrate Gun Hypothesis. AGU, Washington D.C., 2003.

5. Nisbet E.G. The end of the ice age. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 1990, vol. 27, pp. 148-157.

6. Paull C.K., Ussler W., Dillon W.P. Is the extent of glaciation limited by marine gas hydrates? *Geophys. Res. Lett.*, 1991, vol. 18, pp. 432-434.

7. Kvenvolden K.A. Potential effects of gas hydrate on human welfare. *PNAS*, 1999, vol. 96, pp. 3420-3426.

8. McIver R.D. Role of naturally occurring gas hydrates in sediment transport. *American Association of Petroleum Geologist Bulletin*, 1982, vol. 66, pp. 789-792.

9. Henriot J.-P., Mienert J. Gas Hydrates: Relevance to world margin stability and climate change. *Special Publication of the Geological Society of London*, 1998, vol. 137.

10. Bugge T., Befring S., Belderson R.H. A giant three-stage submarine slide off Norway. *Geo-Marine Letters*, 1987, vol. 7, pp. 191-198.

11. Kayen R.E., Lee H.J. Pleistocene slope instability of gas hydrate-laden sediment on the Beaufort sea margin. *Marine Geotechnology*, 1991, vol. 10, pp. 125-141.

12. Goldobin D.S., Brilliantov N.V. Diffusive counter dispersion of mass in bubbly media. *Phys. Rev. E*, 2011, vol. 84, 056328. ISSN 1539-3755 (print), 1550-2376 (online).

13. Goldobin, D.S. [et al.] Non-Fickian Diffusion and the Accumulation of Methane Bubbles in Deep-Water Sediments. E-print arXiv:1011.6345.

14. Goldobin D.S. Scaling of transport coefficients of porous media under compaction. *Europhys. Lett.*, 2011, vol. 95, 64004. ISSN 0295-5075 (print), 1286-4854 (online).

15. Davie M.K., Buffett B.A. A numerical model for the formation of gas hydrate below the seafloor. *J. Geophys. Res.*, 2001, vol. 106, pp. 497-514.

16. Davie M.K., Buffett B.A. A steady state model for marine hydrate formation: Constraints on methane supply from pore water sulfate profiles. *J. Geophys. Res.*, 2003, vol. 108, p. 2495.

17. Davie M.K., Buffett B.A. Sources of methane for marine gas hydrate: inferences from a comparison of observations and numerical models. *Earth and Planetary Science Letters*, 2003, vol. 206, pp. 51-63.

18. Archer D. Methane hydrate stability and anthropogenic climate change. *Biogeosciences*, 2007, vol. 4, pp. 521-544.

19. Garg S.K. [et al.] A mathematical model for the formation and dissociation of methane hydrates in the marine environment. *J. Geophys. Res.*, 2008, vol. 113, B01201.

20. Haacke R.R., Westbrook G.K., Riley M.S., Controls on the formation and stability of gas hydrate-related bottom-simulating reflectors

(BSRs): A case study from the west Svalbard continental slope. *J. Geophys. Res.*, 2008, vol. 113, B05104.

21. Paull C.K., Matsumoto R., Wallace P.J., Dillon W.P. (Eds.) Proceedings of the Ocean Drilling Program. *Scientific Results, Ocean Drilling Program, College Station, TX*, 2000, vol. 164.

22. Ecker C., Dvorkin J., Nur A. Estimating the amount of hydrate and free gas from surface seismic. *SEG Technical Program Expanded Abstracts*, 1998, vol. 17, pp. 566-569.

23. Circone S., Kirby S.H., Stern L.A. Direct Measurement of Methane Hydrate Composition along the Hydrate Equilibrium Boundary. *J. Phys. Chem. B*, 2005, vol. 109, pp. 9468-9475.

24. Bird R.B., Stewart W.E., Lightfoot E.N. *Transport Phenomena* 2nd ed. Wiley, 2007.

25. Butt F.A., Elverhoi A., Solheim A., Forsberg C.F. Deciphering Late Cenozoic development of the western Svalbard margin from ODP 986 results. *Marine Geology*, 2000, vol. 169, pp. 373-390.

26. Caldwell D.R. Thermal and Fickian diffusion of sodium chloride in a solution of oceanic concentration. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts*, 1973, vol. 20, pp. 1029-1039.

27. Caldwell D.R. Measurements of negative thermal diffusion coefficients observing onset of thermohaline convection. *J. Phys. Chem.*, 1973, vol. 77, pp. 2004.

28. Lee M.W., Paul C.K., Matsumoto R., Wallace P.J., Dillon W.P. Gas hydrates amount estimated from acoustic logs at the Blake Ridge, Sites 994, 995, and 997. (Eds.) Proceedings of the Ocean Drilling Program. *Scientific Results. College Station, TX*, 2000, vol. 164.

Об авторах

Голдобин Денис Сергеевич (Пермь, Россия) – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник группы «Динамика геологических систем» Института механики сплошных сред УрО РАН (614013, Пермь, ул. Академика Королева, 1, e-mail: goldobin@icmm.ru), ст. преп. кафедры теоретической физики Пермского государственного национального исследовательского университета (614990, Пермь, ул. Букирева, 15).

Пименова Анастасия Владимировна (Пермь, Россия) – аспирант Института механики сплошных сред УрО РАН (614013, Пермь, ул. Академика Королева, 1, e-mail: spkv@list.ru)

About the authors

Goldobin Denis Sergeevich (Perm, Russian Federation) – Ph.D. in Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher «Dynamics of Geological Systems» of the Institute of Continuous Media Mechanics, Ural Branch of Russian Academy of Sciences (1, Academic Korolev st., 614013, Perm, Russian Federation, e-mail: goldobin@icmm.ru), Senior Lecturer at the Department of Theoretical Physics of Perm State National Research University (15, Bukireva st., 614990, Perm, Russian Federation).

Pimenova Anastasiya Vladimirovna (Perm, Russian Federation) – Ph.D. student in the Institute of Continuous Media Mechanics, Ural Branch of Russian Academy of Sciences (1, Academic Korolev st., 614013, Perm, Russian Federation, e-mail: spkv@list.ru).

Получено 17.03.2013