

УДК 550.8.05+544.4

## ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ СОРБИРОВАННОЙ ВОДЫ ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ ГАЗОВОГО ГИДРАТА В ЧАСТИЧНО НАСЫЩЕННОМ ПЕСЧАНИКЕ НА ОСНОВЕ АНАЛИЗА СПЕКТРОВ ВРЕМЕН ЯДЕРНОЙ РЕЛАКСАЦИИ

М.И. Шумская<sup>1</sup>, Т.А. Янушенко<sup>1</sup>, В.Г. Смирнов<sup>2</sup>, Н.А. Голиков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия

<sup>2</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 3, Россия

Исследование посвящено оценке доли сорбированной воды, превратившейся в лед и гидрат, при взаимодействии влажных песчаных образцов с метаном методом ЯМР релаксометрии. Показано, что в мелких порах на границе порода-флюид имеется тонкая пленка прочносвязанной воды. Эта вода не замерзает при отрицательных температурах, достигнутых в ходе эксперимента, ее количество остается постоянным, независимо от содержания воды в образце. Для всех образцов рассчитано количество прочносвязанной воды, а также воды, превратившейся в лед и гидрат. Исходя из известной стехиометрии гидрата рассчитано количество метана, перешедшего в гидрат. На основании полученных данных определено оптимальное содержание воды в образце, при котором образуется наибольшее количество гидрата.

*Газовый гидрат, сорбированная вода, ядерный магнитный резонанс, времена продольной и поперечной релаксации*

## ESTIMATE OF THE SORBED WATER CONTENT DURING THE GAS HYDRATE DECOMPOSITION IN PARTIALLY SATURATED SANDSTONE BASED ON THE ANALYSIS OF NUCLEAR RELAXATION TIME SPECTRA

M.Y. Shumskayte<sup>1</sup>, T.A. Yanushenko<sup>1</sup>, V.G. Smirnov<sup>2</sup>, N.A. Golikov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Trofimuk Institute of petroleum geology and geophysics SB RAS, 630090, Novosibirsk, Koptug ave., 3, Russia

<sup>2</sup>Nikolaev Institute of inorganic chemistry SB RAS, 630090, Novosibirsk, Lavrentiev ave., 3, Russia

This study is developed to estimate the proportion of sorbed water converted to ice and hydrate during the interaction of wet sand samples with methane by NMR relaxometry method. It was demonstrated that a thin film of tightly bound water exists in small pores at the rock-fluid interface. This water does not freeze at the subzero temperatures achieved during the experiment; its quantity remains constant, regardless of the sample's water content. The amount of tightly bound water, as well as the amount of water converted to ice and hydrate, was calculated for all samples. Based on the known hydrate stoichiometry, the amount of methane converted to hydrate was calculated. Based on the obtained data, the optimal water content in the sample was determined, which would result in the greatest amount of hydrate formation.

*Gas hydrate, sorbed water, nuclear magnetic resonance, longitude and transverse relaxation times*

### ВВЕДЕНИЕ

© М.И. Шумская, Т.А. Янушенко, В.Г. Смирнов, Н.А. Голиков, 2025

@ E-mail: Shumskaitemi@ipgg.sbras.ru

Газовые гидраты представляют собой льдоподобные соединения с кристаллическим каркасом из молекул воды, соединенных водородными связями. Гидратные каркасы содержат полости молекулярного размера, занятые молекулами газов или летучих жидкостей [Манаков, Стопорев, 2021; Sloun, Koh, 2007]. В скоплениях гидратов содержатся огромные запасы природного газа [Chong et al., 2016], и на сегодняшний день успешные эксперименты по добыче газа из гидратов проведены в Канаде, Японии и Китае [Liu et al. 2019]. Большой интерес представляет изучение образования и разложения гидратов в естественных пористых средах [Манаков, Дучков, 2017] и искусственных мезопористых средах [Majid, Koh, 2021; Nguyen, Galib, Nguyen, 2020]. Условия равновесия гидрата в пористой среде зависят от компонентного состава пористой среды, состава внутриводной воды и размера частиц гидрата [Chuvilin, Istomin, Safronov, 2011; Istomin et al., 2017], который, в свою очередь, определяется размерами пор, в которых этот гидрат находится.

Исследования процессов образования гидрата в искусственных пористых средах позволяют изучать влияние какого-либо одного фактора (например, размера пор или степени насыщенности) на свойства получаемого гидрата. При этом нужно учитывать, что реальные горные породы представляют собой сложные геологические объекты, и существует огромное количество факторов, влияющих на стабильность гидратов в поровом пространстве этих пород (размер пор, соленость воды, минеральный состав и т.д.). Кроме этого, подобные исследования представляют интерес с точки зрения создания материалов, обеспечивающих высокую степень превращения воды в гидрат за счет поддержания высокой дисперсности воды, образующей этот гидрат [Majid, Koh, 2021; Kuang et al. 2022]. Предполагается, что частицы гидрата будут размещаться в тех же мезопорах, где находилась адсорбированная вода, участвовавшая в образовании гидрата, а перемещение воды внутри мезопор отсутствует [Uchida et al., 2001; Kim, Lee, 2016; Wang et al., 2022; Smirnov, Manakov, Ismagilov, 2023; Liu et al., 2025]. При этом в ряде работ последних лет [Smirnov et al., 2020; 2021] сделано предположение, что, например, в природных углях может происходить перераспределение воды внутри пор при образовании гидрата. В связи с этим представляет интерес изучение особенностей физико-химического поведения газовых гидратов в поровом пространстве при разной степени водонасыщенности. Сделать это можно с использованием низкочастотной ЯМР-релаксометрии, позволяющей в режиме реального времени отслеживать состояние воды, нефти и природного газа внутри пористой среды [Elsayed et al., 2022; Li et al., 2022, 2024; Wang et al., 2024].

Метод низкочастотной ЯМР-релаксометрии широко используется при исследованиях газовых гидратов [Yang et al., 2017; Ge et al., 2018; Kuang et al., 2022; Liu, 2022]. Известно огромное количество экспериментальных и теоретических работ в модельных пористых средах, а также работы, в которых связывают особенности гидратообразования в поровом пространстве с количеством и состоянием воды в порах [Chuvilin et al., 2011, 2022; Turakhanov et al., 2020; Wang et al., 2022; Smirnov, Manakov, Ismagilov, 2023]. Одним из направлений исследований является изучение процессов образования гидратов в частично насыщенных водой пористых образцах [Kuang et al., 2022, Zhan et al., 2021]. В нашей работе акцент сделан на оценку содержания сорбированной воды при разложении гидрата с учетом того, что вода в порах может находиться в прочно- и рыхлосвязанном состоянии, а также быть свободной. Прочно- и рыхлосвязанная вода отличаются плотностью и температурой замерзания, которая для прочносвязанной воды достигает  $-20^{\circ}\text{C}$  и ниже в зависимости от удельной поверхности пор.

## **МЕТОДЫ И ПОДХОДЫ**

Для проведения ЯМР исследований в условиях стабильности газового гидрата была разработана и изготовлена ячейка из пластика ПEEK, позволяющая проводить эксперименты при давлениях до 7 МПа. Ячейка через газовый капилляр подключалась к блоку манометров, находящемуся вне прибора ЯМР при комнатной температуре. В рабочую камеру ячейки объемом 20.2 мл загружался образец,

частично насыщенный водой, а оставшийся объем внутри образца заполнял метан, давление которого менялось в ходе эксперимента в диапазоне 3.5-6.3 МПа.

Объектом исследования выбраны искусственно созданные пористые образцы, которые создавались следующими образом. В емкость объемом 30 мл насыпали сухой песок с размером частиц от 0.1 до 0.4 мм известной массы (~50 г). После этого в емкость добавляли примерно 10 мл воды, несколько раз перемешивали и утрамбовывали влажный песок. Объем воды, необходимый для полного насыщения образца, рассчитывался через массу песка, его объем, насыпную и истинную плотности. Затем образец помещался в сушильный шкаф и из него выпаривали нужное для текущего насыщения (25, 50 и 80%) количество воды. Величина насыщения соответствует доли объема пор, занятого водой, оставшийся объем пор занимает газ. Такой процесс достижения нужной степени водонасыщенности соответствует методу аспирационной термомассометрии (АТММ), который применяется с целью детального исследования форм и видов связи воды и углеводов в горных породах [Самохвалов, 2017]. Сущность метода заключается в одновременной записи кривой сушки и термограммы образца. Согласно теории метода АТММ, на первом этапе происходит испарение свободной воды в порах образца с практически неизменной скоростью, что свидетельствует о том, что площадь контакта «вода-газ» увеличивается незначительно. В дальнейшем начинается испарение неподвижной рыхлосвязанной воды и площадь контакты начинает увеличиваться за счет перехода менисков воды внутрь пор, при этом скорость испарения уменьшается до достижения точки прочносвязанной воды, когда испарение почти прекращается. После достижения нужной степени насыщения образец перемешивался до однородного состояния и помещался в измерительную ячейку объемом 20.2 мл. На этом этапе проводили ЯМР-измерения образца, насыщенного водой. После этого ячейку закрывали и подсоединяли газовым капилляром к блоку манометров с газовым краном. Систему 3 раза промывали метаном до давления 1 МПа для удаления воздуха. После этого в системе поднимали давление метана до ~7 МПа и закрывали газовый кран. На этом этапе проводили ЯМР-измерения образца, насыщенного водой и газом, после чего всю систему манометр-образец (измерительную ячейку) помещали в морозильную камеру при температуре  $-20^{\circ}\text{C}$  на несколько суток. Для изучения процесса разложения газового гидрата ЯМР спектры снимали при температуре от  $-20^{\circ}\text{C}$  до  $+15^{\circ}\text{C}$  с шагом  $5^{\circ}\text{C}$ , выдерживая перед каждым спектром ячейку с образцом в термостате при соответствующей температуре не менее получаса.

ЯМР-исследования выполнялись на анализаторе Niumag Micro12-040V, резонансная частота 12 МГц, индукция магнитного поля 0.28 Тл, температура магнитной системы  $32^{\circ}\text{C}$ , минимальное время эха TE – 0.1 мс. Измерения выполнялись с использованием CPMG последовательности импульсов со следующими параметрами: время эха 0.15 мс, количество эхо-импульсов 18000, время восстановления 10 с. Значения насыщенности, массы песка и воды, а также рассчитанный объем метана для каждого образца приведены в табл. 1.

**Таблица 1.** Содержание песка, воды и метана для каждого исследуемого образца

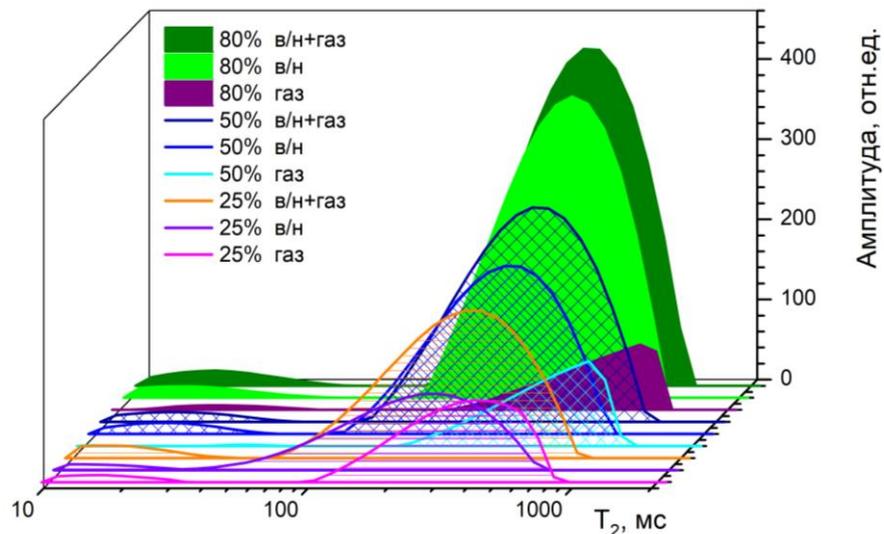
Насыщенность, %	Объем песка, мл	Объем воды, мл	Объем метана, мл
25	10.199	1.331	8.670
50	9.865	2.569	7.766
80	9.897	4.235	6.068

Измерение истинной плотности песка ( $2.47 \text{ г/см}^3$ ) выполнено при помощи пикнометрического метода согласно ГОСТу 8735-88 «Песок для строительных работ. Методы испытаний».

На первом этапе исследования сняты спектры пустой ячейки, ячейки с образцами с разным содержанием воды и с образцами, донасыщенными метаном при давлении 7 МПа (рис. 1). Измерения пустой ячейки и ячейки с образцами позволили установить, что пластик ячейки РЕЕК создает ЯМР сигнал в диапазоне от 0.01 до 3.0 мс, этот диапазон не пересекается с диапазонами воды и метана и далее рассматриваться не будет. Диапазон 3-60 мс (немного варьируется в зависимости от насыщенности) – сигнал от прочносвязанной воды в виде тонкой пленки в мелких порах; 60-2000 мс

– сигнал от воды и метана в порах, а также небольшого количества метана в свободном пространстве ячейки. Сигналом от метана считали разницу спектров образца с газом и без него.

Суммарная амплитуда ЯМР-спектра водонасыщенного образца пропорциональна содержанию воды в этом образце, поэтому можно посчитать, сколько единиц амплитуды приходится на 1 мл воды. Для этого поделим суммарную амплитуду спектра (в полезном диапазоне 3-2000 мс) на объем содержащейся в образце воды и получим, что для используемого ЯМР-анализатора это значение составляет в среднем 849.5 условных единиц амплитуды на 1 мл воды. В дальнейших расчетах используется это значение.



**Рис. 1.** Спектры времен поперечной релаксации водонасыщенных образцов и образцов, донасыщенных метаном при давлении 7 МПа и комнатной температуре. Условные обозначения: числа – величина водонасыщенности образца 25, 50 и 80%; в/н – водонасыщенный образец; в/н+газ – водонасыщенный образец с газом; газ – вклад газа, рассчитанный по разности спектров.

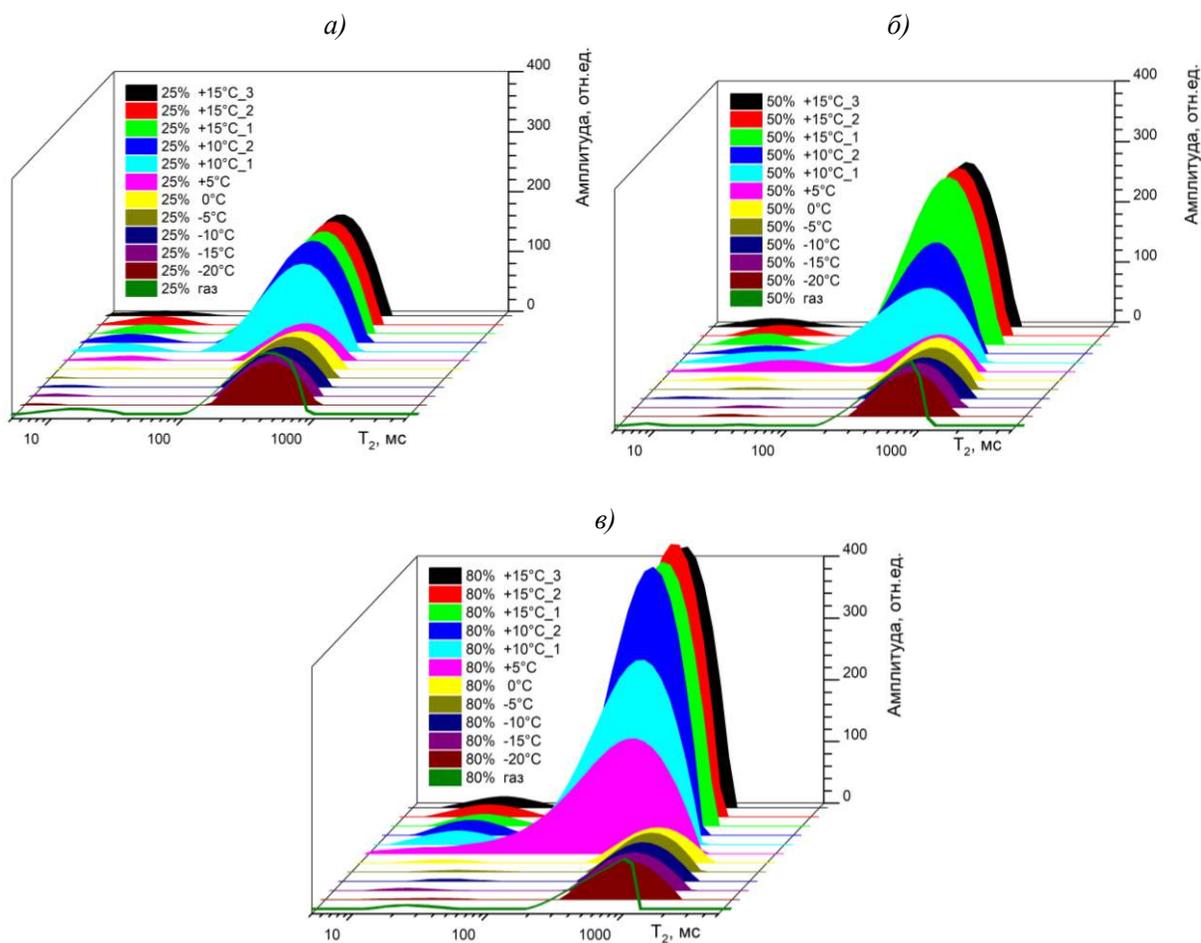
Для всех образцов была выполнена серия экспериментов при пошаговом изменении температуры (-20, -15, -10, -5, 0, +5, +10, +15°C). До начала исследований ячейку с образцом двое суток выдерживали в термостате при температуре -20°C; за это время вся свободная вода превращалась в гидрат или лед. Затем ячейку на короткое время (2-3 минуты) переносили из термостата в ЯМР-анализатор, снимали спектр времен релаксации и возвращали ячейку в термостат. Изменение температуры внутри ячейки за время измерения не превышало 1°C. Затем ячейку выдерживали при следующем значении температуры до стабилизации давления газа, для чего, как правило, требовалось менее получаса. На этапе разложения газового гидрата равновесие в ячейке достигалось медленнее. При температуре +10°C до достижения равновесия требовалось два получасовых интервала, и измерено два спектра. При +15°C измерено три спектра с интервалом в полчаса. Такие спектры на рис. 2 обозначены дополнительными символами 1, 2, 3. Стабильное давление газа было индикатором того, что в ячейке установились все виды равновесия. При дальнейшем анализе ЯМР-спектров предполагалось, что:

- в мелких порах (первый пик) находится только прочносвязанная вода, весь метан находится в крупных порах либо в свободном пространстве ячейки;
- сигнал при температуре -20°C – незамерзшая (прочносвязанная) вода и свободный метан, не превратившийся в гидрат; при температуре +5°C – незамерзшая вода, вода, выделившаяся при таянии льда и свободный метан; при температуре +15°C ко всему предыдущему добавляется вода и метан, выделившиеся в процессе разложения гидрата.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для оценки содержания воды необходимо определить коэффициент пропорциональности между объемом подвижной воды и амплитудой ЯМР-сигнала. Как сказано выше, для используемого ЯМР-анализатора на 1 мл воды приходится 849.5 условных единиц амплитуды ЯМР-спектра.

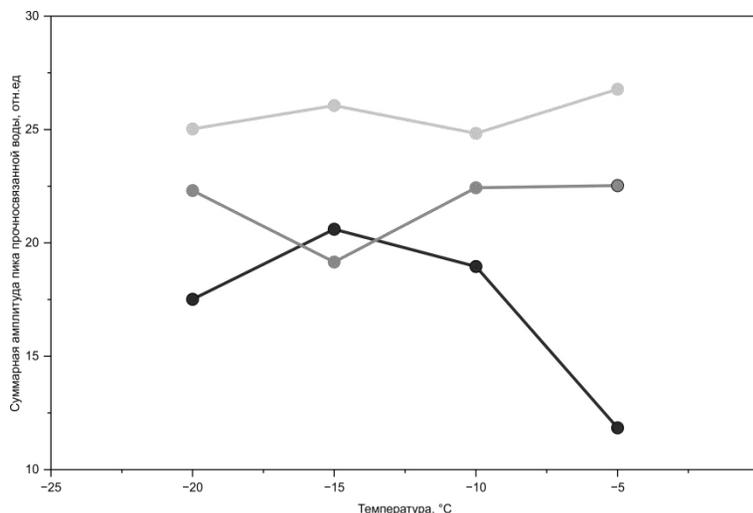
Рассмотрим поведение исследуемых образцов, насыщенных водой и метаном, при пошаговом увеличении температуры от  $-20^{\circ}\text{C}$  до  $+15^{\circ}\text{C}$  (рис. 2).



**Рис. 2.** Спектры времен поперечной релаксации при пошаговом увеличении температуры для образцов, насыщенных до: а – 25%, б – 50%, в – 80%.

При отрицательных температурах ЯМР-сигнал формируется только от свободного метана и прочносвязанной воды, на спектрах четко выделяется два пика с максимумами на временах 15-20 и 350-800 мс. Первый пик соответствует прочносвязанной воде. При отрицательных температурах первый пик имеет практически постоянную амплитуду, отражающую количество воды, которая не кристаллизуется в лед и не превращается в гидрат (рис. 3). В экспериментах с пошаговым повышением температуры при достижении температуры  $0^{\circ}\text{C}$  и переходе к  $+5$  и  $+10^{\circ}\text{C}$  давление метана в ячейке составляло 4.5–5.5 МПа. При таком давлении газовый гидрат разлагается в диапазоне температур от  $+5.3$  до  $+7.4^{\circ}\text{C}$ . С учетом дискретности по температуре при измерении спектров предполагается, что плавление льда отражается на спектрах при 0 и при  $+5^{\circ}\text{C}$ , а разложение газового гидрата – при  $+10^{\circ}\text{C}$  и выше. При плавлении льда и разложении гидрата появляется дополнительное количество свободной воды и метана, увеличивается амплитуда ЯМР-спектров. Именно это

наблюдается на рис. 2. Первый пик с вершиной 15-20 мс, т.е. пик связанной воды, увеличивается при 0, +5 и +10°C. Второй пик с вершиной 350-800 мс соответствует диапазону, где сигналы от свободной воды и метана накладываются. В сериях измерений с тремя значениями водонасыщенности амплитуда второго пика увеличивается в разной степени при температуре плавления льда и температуре разложения гидрата.



**Рис. 3.** Изменение амплитуды пика прочносвязанной воды при отрицательных температурах. Черный цвет – насыщенность 25%, серый – 50%, светло-серый – 80%.

Равновесие газового гидрата в песке близко к равновесию объемного газового гидрата, которое определяется зависимостью температуры образования от давления газа [Sloan, Koh, 2007; Sun et al., 2014]. В условиях наших экспериментов гидрат образуется при охлаждении до +5°C при наличии контакта воды и метана. При температуре ниже 0°C одновременно с формированием гидрата начинается образование льда и, соответственно, уменьшается объем жидкой воды. Именно это и наблюдается для всех образцов с разным содержанием воды в диапазоне спектров от -20 до 0°C, при самой низкой температуре пик связанной воды имеет наименьшую амплитуду, затем при повышении температуры его амплитуда увеличивается, а положение по оси времен релаксации незначительно смещается вправо. Второй пик на спектрах при отрицательных температурах соответствует сигналу от метана, при этом положение, амплитуда и форма этих пиков соответствуют пику метана, полученному как разница спектров водонасыщенного образца с газом и без него.

Повторные измерения при температуре +15°C и проведенные через 30 и 60 минут показывают, что значительных изменений амплитуды или формы спектров не происходит, то есть практически весь лед растаял, а гидрат разложился. Незначительные изменения формы и амплитуды спектров соответствуют перераспределению воды и метана в поровом пространстве образца под воздействием высокого давления газа.

## ОБСУЖДЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Как говорилось выше, на 1 мл воды приходится 849.5 единиц амплитуды спектра ЯМР. Соответственно, зная амплитуду каждого пика при соответствующей температуре, можно оценить количество прочносвязанной воды (-15°C), воды, высвободившейся при таянии льда (+5°C) и в процессе распада гидрата (+15°C после 60-минутной выдержки в термостате). Поскольку в исследованном диапазоне температур и давлений состав гидрата практически не изменяется, то,

рассчитав количество воды в гидрате, можно оценить и количество метана, учитывая, что количество моль метана в гидрате в 6 раз меньше количества моль воды (например, 1 мл воды = 1/18 моль воды; такое количество воды при формировании гидрата связывает 1/108 моль метана, что при давлении 5 МПа и температуре -20°C соответствует 3.3 мл метана). В качестве примера в табл. 2 приведены расчеты количества воды и метана для насыщенности 25%, общий объем воды в образце 1.331 мл, метана – 8.670 мл (табл. 1). Для насыщенностей 50 и 80% расчеты выполнены аналогичным образом. В табл. 3 приведены сводные данные о содержании воды и метана для всех насыщенностей.

После двух суток выдержки в морозилке вся свободная вода превратилась в лед или в гидрат, поэтому при отрицательных температурах вклад во второй пик дает только метан. Амплитуда этого пика пропорциональна количеству метана, т.е. давлению газа, поэтому было выполнено сопоставление амплитуды второго пика с расчетным сигналом от метана (разница амплитуд водонасыщенного образца с газом и без) с учетом падения текущего давления метана и температуры в ячейке. Для расчета количества свободной воды при положительных температурах мы отнимали из суммарной амплитуды второго пика амплитуду сигнала метана, рассчитанную с учетом текущего давления газа и температуры. По данным из табл. 2 видно, что амплитуда первого пика при отрицательных температурах (количество прочносвязанной воды) остается практически неизменной, небольшие колебания, вероятно, вызваны перераспределением связанной воды под воздействием высокого давления. Второй пик сформирован сигналами от воды и метана в порах. Для расчета количества воды из фактической амплитуды вычитается амплитуда пика метана (с учетом текущего давления и температуры), таким образом, получается амплитуда, соответствующая только сигналу от воды, по которой рассчитывается ее количество. В области отрицательных температур количество свободной воды, дающей вклад во второй пик, фактически равно нулю. Соответственно разница рассчитанного количества воды при +5 и 0°C – количество воды, высвободившейся при таянии льда, а разница при +15 и +5°C – воды, появившаяся в результате-разложения гидрата.

**Таблица 2.** Количество воды в форме льда и гидрата для образца с насыщенностью 25%

Температура, °C	Амплитуда первого пика, отн. ед.	Объем связанной воды, мл	Амплитуда второго пика, отн. ед.	Объем воды в порах, мл	Объем воды изо льда, мл	Объем воды из гидрата, мл/моль	Объем метана из гидрата, мл/моль
-20	17.51	0.021	619.15	0			
-15	20.6	0.024	595.9	0			
-10	18.96	0.022	594.35	0			
-5	11.84	0.014	586.46	0			
0	14.63	0.017	573.89	0			
5	64.349	0.076	562.05	0	0.052		
10	120.24	0.142	1611.15	0.764			
10 через 30 мин	125.16	0.147	1833.75	1.026			
15	114.76	0.135	1789.92	0.975			
15 через 30 мин	114.14	0.134	1727.75	0.901			
15 через 60 мин	137.57	0.162	1965.35	1.181		1.236/0.069	4.079/0.011
водонасыщ.	75.21	0.089	1067.74	1.257			

Результаты расчетов для насыщенности 25% показывают, что количество прочносвязанной воды составляет 1.82%, в лед перешло 3.87%, в гидрат – 95.19%, количество метана, превратившегося в гидрат – 47.04%.

Отметим, что спектры при загрузке образца и насыщении газом были выполнены при давлении 7 МПа, а спектры при пошаговом повышении температуры сняты при давлениях 3.5-6.3 МПа. Это обстоятельство, а также тот факт, что метан в ячейке мог перемещаться из подводящих трубок и из блока манометров, может привести к погрешностям в оценках количества метана.

**Таблица 3.** Количество воды и метана в образцах, рассчитанное по ЯМР-данным

Насыщенность, %	Объем прочносвязанной воды, % (мл)	Объем воды изо льда, % (мл)	Объем воды из гидрата, % (мл)	Объем метана из гидрата, % (мл)
25	1.82 (0.024)	3.87 (0.051)	95.19 (1.236)	47.04 (4.079)
50	0.88 (0.023)	8.45 (0.217)	84.53 (2.171)	92.27 (7.166)
80	0.72 (0.031)	62.23 (2.636)	35.48 (1.503)	81.72 (4.958)

Таким образом, результаты показывают, что большая доля воды переходит в гидрат при водонасыщенности 25% (95.19%), а абсолютный объем метана больше всего связывается в гидрат при насыщенности 50%. (более 92.27%). Причиной этого является увеличение площади контакта «свободная вода-метан» при уменьшении водонасыщенности. При этом общее количество свободной воды уменьшается, что приводит к уменьшению возможности образования гидрата. Эти два процесса (увеличение площади контакта и уменьшение количества свободной воды при уменьшении водонасыщенности) действуют разнонаправлено, что обуславливает большее количество гидрата при водонасыщенности 50%, чем при 25% и 80%. [Wang et al., 2022; Smirnov, Manakov, Ismagilov, 2023; Liu et al., 2025].

## БЛАГОДАРНОСТИ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при финансовой поддержке проекта ФНИ № FWZZ-2022-0026 «Инновационные аспекты электродинамики в задачах разведочной и промысловой геофизики».

## ЛИТЕРАТУРА

- Манаков А.Ю., Дучков А.Д. (2017).** Лабораторное моделирование гидратообразования в горных породах (обзор) // Геология и геофизика, т. 586, №2, с. 290-307, DOI: [10.15372/GiG20170208](https://doi.org/10.15372/GiG20170208).
- Манаков А.Ю., Стопорев А.С. (2021).** Актуальные аспекты физической химии газовых гидратов и их технологического применения // Успехи химии, т. 90(5), с. 566-600, DOI: [10.1070/RCR4986](https://doi.org/10.1070/RCR4986).
- Самохвалов Н.И, Большаков М.Н., Марутян О.О., Халиуллина А.Ф. (2017).** Виды и формы связи жидких углеводородов в нефтенасыщенных породах по данным аспирационной термомассметрии // Актуальные проблемы нефти и газа, вып. 3(18), 13 с, DOI [10.29222/ipng.2078-5712.2017-18.art7](https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2017-18.art7).
- Chong Z.R., Yang S.H.B., Babu P., Linga P., Li X.-S. (2016).** Review of natural gas hydrates as an energy resource: Prospects and challenges // Applied Energy, v. 162, p. 1633-1652. DOI: [10.1016/j.apenergy.2014.12.061](https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.12.061).
- Chuvilin E.M., Istomin V.A., Safonov S.S. (2011).** Residual nonclathrated water in sediments in equilibrium with gas hydrate comparison with unfrozen water // Cold Regions Science and Technology, v. 68(1-2), p. 68-73, DOI: [10.1016/j.coldregions.2011.05.006](https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2011.05.006).
- Chuvilin E.M., Bukhanov B.A., Mukhametdinova A.Z., Grechishcheva E.S., Sokolova N.S., Alekseev A.G., Istomin V.A. (2022).** Freezing point and unfrozen water contents of permafrost soils: Estimation

- by the water potential method // *Cold Regions Science and Technology*, v. 196, p. 103488, DOI: [10.1016/j.coldregions.2022.103488](https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2022.103488).
- Elsayed M., Isah A., Hiba M., Hassan A., Al-Garadi K., Mahmoud M., El-Husseiny A., Radwan A.E. (2022).** A review on the applications of nuclear magnetic resonance (NMR) in the oil and gas industry: laboratory and field-scale measurements // *J. of Petroleum Exploration and Production Technology*, v. 12, p. 2747-2484, DOI: [10.1007/s13202-022-01476-3](https://doi.org/10.1007/s13202-022-01476-3).
- Ge X., Liu J., Fan Y., Xing D., Deng S., Cai J. (2018).** Laboratory investigation into the formation and dissociation process of gas hydrate by low-field NMR technique // *JGR: Solid Earth*, v. 123(5), p. 3339-3346, DOI: [10.1029/2017JB014705](https://doi.org/10.1029/2017JB014705).
- Istomin V., Chuvilin E., Bukhanov B., Uchida T. (2017).** Pore water content in equilibrium with ice or gas hydrate in sediments // *Cold Regions Science and Technology*, v. 137, p. 60-67, DOI: [10.1016/j.coldregions.2017.02.005](https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2017.02.005).
- Kim D., Lee H. (2016).** Phase behavior of gas hydrates in nanoporous materials: Review // *Korean J. of Chemical Engineering*, v. 33, p. 1977-1988, DOI: [10.1007/s11814-016-0064-z](https://doi.org/10.1007/s11814-016-0064-z).
- Kuang Ya., Zhang L., Zheng Ya. (2022).** Enhanced CO<sub>2</sub> sequestration based on hydrate technology with pressure oscillation in porous medium using NMR // *Energy*, v. 252, p. 124082, DOI: [10.1016/j.energy.2022.124082](https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.124082).
- Liu J., Lan J., Wang B., Liang Y.-Y., Liang D.-Q. (2025).** Research on the gas storage properties of ice and water conversion into methane hydrates in silica gel with various pore sizes // *Energy*, v. 320, p. 135426, DOI: [10.1016/j.energy.2025.135426](https://doi.org/10.1016/j.energy.2025.135426).
- Li X., Ma W., Zhang Z., Chu J., Song Y. (2024).** Low-field MRI study of the <sup>1</sup>H distribution and migration in porous sediments during natural gas conversion from methane hydrate // *Geoenergy Science and Engineering*, v. 243, p. 213397, DOI: [10.1016/j.geoen.2024.213397](https://doi.org/10.1016/j.geoen.2024.213397).
- Liu L.P., Sun Z.L., Zhang L., Wu N.Y., Qin Y.C., Jiang Z.Z., Geng W., Cao H., Zhang X.L., Zhai B., Xu C.L., Shen Z.C., Jia J.G. (2019).** Progress in global gas hydrate development and production as a new energy resource // *Acta Geologica Sinica-English Edition*, v. 93(3), p. 731-755, DOI: [10.1111/1755-6724.13876](https://doi.org/10.1111/1755-6724.13876).
- Li Y., Wang Z., Tang S., Elsworth D. (2022).** Re-evaluating adsorbed and free methane content in coal and its ad- and desorption processes analysis // *Chemical Engineering J.*, v. 428, p. 131946, DOI: [10.1016/j.cej.2021.131946](https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131946).
- Liu B., Zhan L., Lu H., Zhang J. (2022).** Advances in Characterizing Gas Hydrate Formation in Sediments with NMR Transverse Relaxation Time // *Water*, v. 14(3), p. 330, DOI: [10.3390/w14030330](https://doi.org/10.3390/w14030330).
- Majid A.A.A, Koh C.A. (2021).** Phase behavior and kinetics properties of gas hydrates in confinement and its application // *AIChE Journal*, v. 67(3), p. e17176, DOI: [10.1002/aic.17176](https://doi.org/10.1002/aic.17176).
- Nguyen N.N., Galib M., Nguyen A.V. (2020).** Critical review on gas hydrate formation at solid surfaces and in confined spaces – why and how does interfacial regime matter? // *Energy&Fuels*, v. 34(6), p. 6751–6760, DOI: [10.1021/acs.energyfuels.0c01291](https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c01291).
- Sloan E.D., Koh C.A. (2007).** *Clathrate Hydrates of Natural Gases* (3rd ed.). Boca Raton, CRC Press., 752 p, DOI: [10.1201/9781420008494](https://doi.org/10.1201/9781420008494).
- Smirnov V.G., Dyrdin V.V., Manakov A.Yu., Ismagilov Z.R. (2020).** Decomposition of carbon dioxide hydrate in the samples of natural coal with different degrees of metamorphism // *Chinese J. of Chemical Engineering*, v. 28, p. 492–501, DOI: [10.1016/j.cjche.2019.06.002](https://doi.org/10.1016/j.cjche.2019.06.002).
- Smirnov V.G., Manakov A.Y., Ismagilov Z.R. (2023).** Hydrate formation in mesoporous materials: Thermodynamic modeling and experimental investigations // *Fuel*, v. 331, p. 125722, DOI: [10.1016/j.fuel.2022.125722](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125722).
- Smirnov V.G., Manakov A.Y., Lyrshchikov S.Y., Rodionova T.V., Dyrdin V.V., Ismagilov Z.R. (2021).** Formation and decomposition of methane hydrate in pores of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: The dependence of

- water to hydrate transformation degree on pressure and temperature // J. of Molecular Liquids, v. 328, p. 115486, DOI: [10.1016/j.molliq.2021.115486](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115486).
- Sun S.C., Liu C.L., Ye Y.G., Liu Y.F. (2014).** Phase behavior of methane hydrate in silica sand // J. Chem. Thermodynamics, v. 69, p. 118–124, DOI: [10.1016/j.jct.2013.09.045](https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.09.045).
- Turakhanov A.H., Shumskayte M.Y., Ildyakov A.V., Manakov A.Y., Smirnov V.G., Glinskikh V.N., Duchkov A.D. (2020).** Formation of methane hydrate from water sorbed by anthracite: An investigation by low-field NMR relaxation // Fuel, v. 262, art.116656, DOI: [10.1016/j.fuel.2019.116656](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116656).
- Uchida T., Ebinuma T., Takeya S., Nagao J., Narita H. (2001).** Effects of pore sizes on dissociation temperatures and pressures of methane, carbon dioxide, and propane hydrates in porous media // J. of Physical Chemistry B, v. 106 (4), p. 820-826, DOI: [10.1021/jp012823w](https://doi.org/10.1021/jp012823w).
- Wang L., Dou M., Wang Y., Xu Y., Li Y., Chen Y., Li L. (2022).** Review of the effect of porous media on gas hydrate formation // ACS Omega, v. 7 (38), p. 33666-33679, DOI: [10.1021/acsomega.2c03048](https://doi.org/10.1021/acsomega.2c03048).
- Wang J., Ji Y., Liu C., Meng Q., Zhao Y., Zhang Z., Sun J., Liu L., Ning F. (2024).** Pore water conversion characteristics during methane hydrate formation: insights from low-field nuclear magnetic resonance (NMR) measurements // J. of Marine Science and Engineering, v. 12 (4), p. 619, DOI: [10.3390/jmse12040619](https://doi.org/10.3390/jmse12040619).
- Yang M., Chong Z.R., Zheng J., Song Y., Linga P. (2017).** Advances in nuclear magnetic resonance (NMR) techniques for the investigation of clathrate hydrates // Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 74, p. 1346-1360. DOI: [10.1016/j.rser.2016.11.161](https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.161).
- Zhan J., Zhang P., Wang Y., Wua Q. (2021).** Experimental research on methane hydrate formation in porous media based on the low-field NMR technique // Chemical Engineering Science, v. 244, p. 116804, DOI: [10.1016/j.ces.2021.116804](https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.116804).