

郭洋, 胡高伟, 李彦龙, 等. 含水合物沉积物电阻率演化规律实验研究进展[J]. 海洋地质前沿, 2021, 37(5): 1-13.

含水合物沉积物电阻率演化规律实验研究进展

郭洋^{1,2}, 胡高伟^{1,2,3*}, 李彦龙^{2,3}, 陈强^{2,3}, 卜庆涛^{2,3}, 万义钊^{2,3}, 毛佩筱², 陈杰², 王自豪²

(1 中国石油大学(华东), 青岛 266580; 2 自然资源部天然气水合物重点实验室, 青岛 266071;

3 青岛海洋科学与技术试点国家实验室海洋矿产资源评价与探测技术功能实验室, 青岛 266071)

摘要: 电阻率对沉积物组成和微观结构具有极高敏感性, 是反映水合物生成分解过程物性演化的重要参数。然而由于影响因素复杂, 人们对电阻率随 CH₄ 水合物生成分解的演化规律仍不清楚。对含 CH₄ 水合物沉积物的电阻率实验研究进展进行了梳理, 分析了电阻率的主要影响因素, 总结了纯水、盐水、非饱和水等不同体系中水合物生成分解过程电阻率演化规律。研究认为, 在纯水沉积物中, 电阻率随着水合物的生成不断增大; 在盐水沉积物中, 成核阶段的排盐效应以及生长阶段的重结晶或 Ostwald 熟化现象都会导致沉积物电阻率的降低; 对非饱和水沉积物, 气体和水在重力、毛细管力作用下、孔隙溶液离子在渗透和扩散作用下, 都对沉积物电阻率造成影响。基于上述分析, 提出了水合物生成过程模型, 探讨了电学特性实验研究未来发展方向, 对水合物电学研究具有一定的参考意义。

关键词: 天然气水合物; 电阻率; 实验模拟; 生成模型

中图分类号: P736.2; TE122.2

文献标识码: A

DOI: 10.16028/j.1009-2722.2020.138

0 引言

天然气水合物是以水的笼形结构为主体骨架, 包裹着如 CH₄、C₂H₆ 和 CO₂ 等客体分子的类冰状物质^[1-2]。其形成条件通常需要低温、高压以及足量的水和自由相或溶解相的气体, 因此水合物广泛分布在永久冻土区和大陆架边缘的海底沉积物中^[3-5]。最近研究表明, 天然气水合物所束缚的碳量高于大气层和常规能源的总和^[6-7], 作为一种潜在能源, 受到人们的广泛关注^[6, 8-10]。

由于天然气水合物仅在高压和低温下稳定, 现场获得水合物样品成本极高, 因此室内实验模拟是研究天然气水合物在储层中生成分解过程及其物性演化规律的重要方法, 也可以为野外实际水合物勘探和开发过程中储层监控提供重要基础认

识^[11-12]。电阻率对沉积物的组成和微观结构具有极高敏感性, 是指示储层中水合物存在的重要参数之一^[13]。国内外学者针对水合物生成和分解过程中电阻率演化开展大量实验研究, 生成水合物的客体分子主要包括 THF(四氢呋喃)、CO₂ 和 CH₄, 研究体系包括水合物-水(盐水)体系或水合物-水(盐水)-多孔介质(玻璃珠、石英砂)体系^[14-17]。THF 水合物和 CO₂ 水合物只是 CH₄ 水合物的类似物, 全球超过 90% 的 CH₄ 水合物资源存在于含盐水环境的海洋沉积物中^[18], CH₄ 水合物-盐水-多孔介质体系是水合物电学性质实验研究的重点。但由于冻土区和淡水湖水合物的存在, 纯水(低盐度)CH₄ 水合物的实验研究依然存在意义^[14]。目前, 对 CH₄ 水合物生成分解实验电阻率演化分析众说纷纭, 饱和水或含游离气情况下水合物生成模型认识不清。本文总结了 CH₄ 水合物电学实验研究进展, 分析了含水合物沉积物电阻率的主要影响因素, 解释了饱和和纯水、盐水和含游离气情况下 CH₄ 水合物成核和生长阶段的电阻率演化规律, 提出了水合物生成过程模型, 为水合物生成分解演化过程模拟实验提供参考。

1 含水合物沉积物的电学性质

目前主要有 2 个电学参数应用于沉积物研究

收稿日期: 2020-09-22

资助项目: 国家重点研发计划课题“水合物试采、环境监测与综合评价应用”(2017YFC0307602); 中国地质调查局项目(DD20190231)

作者简介: 郭洋(1996—), 男, 在读硕士, 主要从事海洋地质学与天然气水合物方面的研究工作。E-mail: guoyang-96@foxmail.com

* 通讯作者: 胡高伟(1982—), 男, 博士, 研究员, 主要从事海洋地质学与天然气水合物方面的研究工作。E-mail: hgw-623@163.com

中,分别为电导率和介电常数。电导率表示恒定电场下稳态电荷的迁移,介电常数表示在外加电场作用下产生感应电荷而削弱电场^[19]。其中,电导率(电阻率的倒数)为含水合物沉积物研究中应用最广的电学参数。电阻率即为单位长度、单位截面积导体的电阻。

沉积物的电导率是由孔隙流体电导率所决定。孔隙流体电导率 σ_w 与离子浓度 c 和离子迁移率 ζ 成正比^[20-21],即:

$$\sigma_w = c \cdot \zeta \quad (1)$$

离子迁移率 ζ 是溶液中带电离子在电场 E 作用下向着相异电荷的电极移动,其移动速度 V 是电场 E 和离子有效迁移率 ζ 的乘积,即:

$$V = \zeta \cdot E \quad (2)$$

当沉积物中含有黏土矿物时,沉积物的导电性会变得更加复杂,除孔隙流体导电外,黏土矿物界面传导和双电子层极化也发挥了重要的作用^[15, 19, 22]。

当沉积物中含有水合物时,水合物的形成会改变沉积物中孔隙流体的离子浓度、分布以及迁移率,从而影响沉积物电导率,即含水合物时沉积物电导率将降低^[22]。

2 影响因素

多项研究表明,沉积物的电阻率主要与环境温度、沉积物组织结构、孔隙含水量和孔隙水的盐度有关^[23-24]。当沉积物中含有水合物时,水合物的饱和度以及水合物在孔隙中的分布状态也会明显影响沉积物电阻率。

2.1 温度、压力

温度对沉积物的电学性质有重要影响。一方面温度可以影响带电离子的溶解度,使孔隙溶液中的离子浓度发生改变,另一方面温度也可以影响离子的迁移速率^[25]。在饱和溶质的孔隙溶液中,降低温度使溶质析出,带电离子浓度降低,并且离子的迁移速率下降,导致电阻增加(图1)。

在低盐度的含水合物沉积物中,电导率与温度呈对数线性关系,符合阿伦尼乌斯(Arrhenius)表达式^[20, 26]:

$$\sigma(T) = \sigma_0 e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (3)$$

式中: σ_0 为预指数常数, S/m;

E_a 为活化能, kJ/mol;

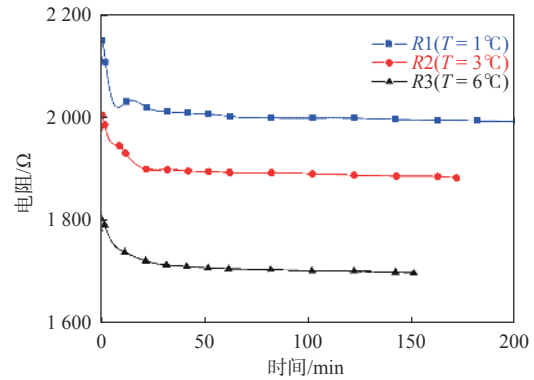


图1 温度分别为1、3和6 °C情况下水合物生成和分解过程的电阻演化特征^[25]

Fig.1 Resistance evolution characteristics in hydrate formation and decomposition processes at temperatures of 1, 3 and 6 °C^[25]

R 为气体常数, 8.314 J/(mol·K);

T 为温度, K。

但是,在孔隙溶液盐度较高的情况下,温度和电导率在整个温度范围内将不再具有对数线性关系^[20]。

此外,在固结沉积物中,压力对孔隙结构影响不明显,因此,压力对电阻率影响较小(图2)^[26-27]。而在非固结多孔介质中,压力主要影响多孔介质的孔隙度,由于孔隙中总含水量不变,含水饱和度会因此发生变化。随着压力的增大,电阻率会略有增加^[21]。

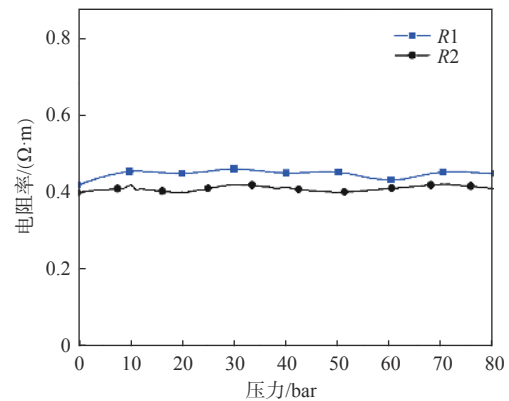


图2 固结饱和水沉积物中压力对电阻率的影响^[27-28]

Fig.2 Influence of pressure on resistivity in consolidated sediments with saturated water^[27-28]

2.2 多孔介质组织结构

沉积物中多孔介质对电阻率的影响主要为多孔介质的体积含量和多孔介质骨架自身性质。当向CH₄水合物或冰的混合物中添加石英砂(玻璃珠)等多孔介质时,混合物的电阻率会降低,但随着多

孔介质增多,沉积物体积含量越高,孔隙度越低,进而影响孔隙之间的连通性,导致电阻率升高。多孔介质自身性质也会影响沉积物的电阻率。粒径相同的石英砂与玻璃珠相比,玻璃珠对电阻率的影响远远低于石英砂。这是由于石英砂表面会携带杂质(K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 、 Cl^- 以及 SO_4^{2-} 等离子构成物质),这些杂质可能具有较低的迁移率,会被具有相对较高迁移率的质子缺陷所补偿。当不存在杂质时,质子缺陷很可能在水合物结构中受热诱发,这将使电导率受温度控制。如果沉积物中含有杂质,则可能会引起大量的质子缺陷来保持电荷平衡,而这些电荷对温度相对不敏感。杂质的存在会导致电导率随电荷的增加而大大增加,从而产生了具有较小温度影响的电导率。在自然界中,杂质可能来自沉积物、有机物质或孔隙水本身。实验大多采用石英砂或玻璃珠作为多孔介质,与大多数多孔介质相比,它们纯度更高,有助于研究单个传导机制对总传导率的基本贡献^[26]。相比之下,在实际储层沉积物中可能含有数量和种类较多的杂质。

不同的多孔介质结构会影响水合物的分布情况,进而影响含水合物沉积物的电学性质。 CH_4 水合物在粒径较大的多孔介质中以“孔隙填充”的形式存在,而在细粒的多孔介质中多以裂缝的形式存在^[29]。

2.3 孔隙含水饱和度、孔隙溶液成分

孔隙含水饱和度会影响沉积物的电阻率。孔隙中水饱和度低时,一方面带电离子的数量少;另一方面,气体所占据的孔隙空间会增多,孔隙连通性变差,沉积物的电阻率增高。因此,电阻率随着孔隙中初始水饱和度的降低而增加(图 3)^[30]。

当孔隙流体为盐溶液时,盐离子的存在会大大降低沉积物的电阻率值,并且随着盐浓度的增加,沉积物电阻的差值会逐渐增大(图 4)^[25]。由于实验条件的不同,文献中关于饱和水沉积物的电阻率数据之间存在一些差异。对于纯水沉积物电阻率会高于几百 $\Omega \cdot m$ 。当盐水质量浓度为 2% 时,电阻率为 $5 \sim 10 \Omega \cdot m$ 。对于模拟海水沉积物,质量浓度为 3.5% 时,电阻率为 $1 \sim 4 \Omega \cdot m$ 。这些结果也证实孔隙中盐水浓度是影响沉积物电阻率值的主要因素^[30]。

3 实验室模拟研究进展

由于深海保压取心和测井成本高且数量有限,

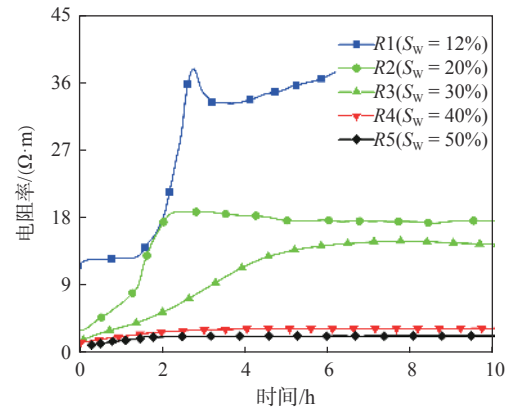


图 3 不同初始含水饱和度情况下水合物生成过程电阻率演化特征^[30]

Fig.3 Resistivity evolution characteristics in hydrate formation process with the different initial water saturation^[30]

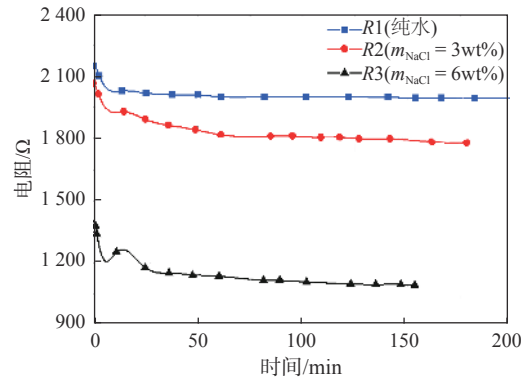


图 4 不同孔隙水盐度情况下水合物生成和分解过程的电阻演化特征^[25]

Fig.4 Resistance evolution characteristics in hydrate formation and decomposition processes with the different salinity of pore water^[25]

目前只针对部分水合物赋存区域进行了测井及保压取心工作,获得其基本储层特征(表 1),因此对沉积物样品进行水合物生成分解室内模拟实验研究是了解含水合物沉积物电阻率物性的基本手段^[31]。水合物生成过程中电阻率的演化规律可以得出,电阻率能清楚地反映水合物生成过程中的成核和生长阶段^[32],并且由于含水合物沉积物的物理性质对水合物生长模式非常敏感^[33],因此可以指示生成过程不同阶段的特征^[34-35]。

3.1 纯水水合物沉积物生成实验

纯水水合物生成的初始阶段,在沉积物饱和水的情况下,所有测量位置的电阻率值相近,此时为沉积物电阻率最低值^[44]。当沉积物中水未饱和时,反应釜不同位置的电阻率会出现明显的差异。由

表1 全球主要水合物赋存区储层特征

Table 1 Reservoir characteristics of major hydrate storage areas in the world

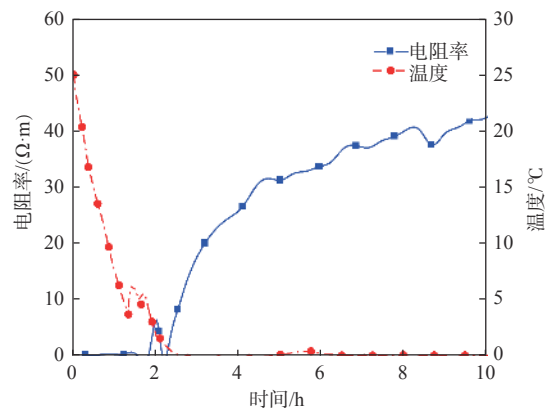
位置	岩石类型	孔隙度/%	温度/℃	水合物饱和度/%	电阻率值/($\Omega \cdot m$)
中国祁连山冻土区 ^[36]	粉砂岩、泥岩	7~27	0~5	30~80	50~240
美国Alaska北部坡 ^[37]	粗砂、砂岩	20~60	3~8	20~80	10~100
加拿大Mallik三角洲 ^[38]	砂岩	35~40	6~14	20~95	2~10
印度Krishna-Godavari盆地 ^[39-40]	砂岩	30~55	5~8	10~38	1.0~1.4
韩国Ulleung盆地 ^[41]	泥岩、粉砂质泥岩	65~71	10~20	12~79	1~5
中国神狐海域 ^[42]	泥质粉砂岩	35~50	13~15	10~40	2.5~4
日本Nankai海槽 ^[43]	砂质泥岩	30~60	10~15	15~74	2~20

于水为润湿相,沿着颗粒壁存在,在毛细管力作用下,水占据较小的孔隙,游离气体分布在了较大孔隙中。气体的存在阻碍了孔隙溶液带电离子的迁移,从而导致较高的电阻率^[45]。

在饱和水沉积物中水合物成核阶段,溶解在水中的 CH_4 分子和水分子会在沉积物颗粒表面形成微小晶核,导致溶液中带电离子减少,电阻率值升高^[46]。在未饱和水沉积物中,水合物在反应釜中不同区域成核位置不同。由于受重力作用,气体主要分布在反应釜上层,水分子向下迁移导致下层水饱和度较高,气-水接触面较小,水合物较难生成,因此电阻率向下逐渐减小(图5)。上层水合物主要在气-水两相界面上成核,孔隙中的大气泡逐渐减小,气体的阻碍效果减弱,电阻率值会降低。因此,对未饱和水的沉积物,其水合物成核阶段电阻率降低程度不同是由含水饱和度不同所导致^[44]。

在水合物生长阶段,初始水合物饱和度较低,电阻率的增长较慢,水合物晶核主要形成在沉积物颗粒表面,以接触模式为主。随着水合物饱和度的

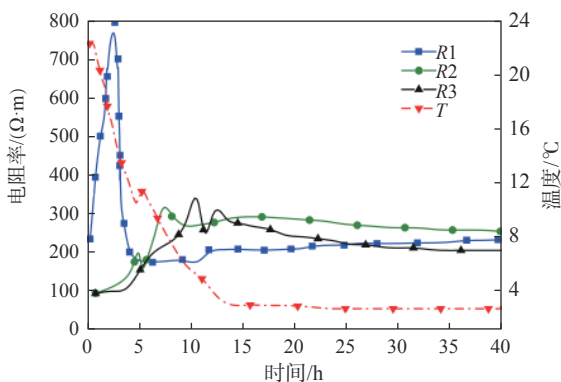
进一步增加,水合物形成初期疏松晶体逐渐致密,此时水合物主要以接触-悬浮模式分布在沉积物孔隙中^[46-47]。随着水合物饱和度不断提高,堵塞了离子的迁移通道,降低了孔隙的连通性,因此电阻率迅速上升,此时水合物主要以胶结模式为主^[44, 48]。随后的电阻率变化逐渐趋缓,随着水合物的生成电阻率缓慢增长。非饱和水沉积物中,上层水合物生成消耗孔隙中的水分子,在毛细管力作用下下层孔隙中的水分子向上迁移进行补充^[46, 49-50],沉积物电阻率逐渐增大(图6)。

图6 非饱和纯水水合物生成过程电阻率演化特征^[51]Fig.6 Characteristics of resistivity evolution during the formation of unsaturated pure water hydrate^[51]

纯水水合物电阻率实验测得的电阻率值相差较大,主要受沉积物性质影响(表2)。祁连山冻土区岩心的岩性多为粉砂岩、泥岩等致密岩石类型,孔隙度低,与石英砂沉积物相比电阻率值偏高。并且冻土区岩心之间也存在较大渗透率差异,造成电阻率的差异。

3.2 纯水水合物沉积物分解实验

在降压分解实验的初始阶段,反应釜会首先释



R1、R2和R3分别代表反应釜上、中、下3层电阻率值

图5 非饱和纯水沉积物水合物成核阶段电阻率演化特征^[46]Fig.5 Characteristics of resistivity evolution during the nucleation stage of hydrate in unsaturated pure water sediments^[46]

表 2 纯水水合物生成过程实验模拟特征

Table 2 Experimental simulation characteristics in pure water hydrate formation process

实验序号	粒径	孔隙度/%	含水饱和度/%	初始温度/℃	初始电阻(电阻率)	饱和度/%	生成后温度/℃	生成后电阻(电阻率)
He ^[44]	100~120/目	48.24	77.3	8	$5 \times 10^7 \Omega$	24	8	$6 \times 10^5 \Omega$
周锡堂 ^[52]	20~40/目		50~80(含SDS水溶液)	0	$2.5 \times 10^6 \Omega$			$4 \times 10^7 \Omega$
李栋梁 ^[53]	祁连山岩心	4.3	100	2	$1.8 \times 10^5 \Omega \cdot m$		2	$3 \times 10^5 \Omega \cdot m$
唐叶叶 ^[54]	祁连山岩心	4	100(0.5%NaCl)	2	$773.13 \Omega \cdot m$	27.31		$1769.03 \Omega \cdot m$
王英梅 ^[46]	1~2 mm	38	60	4	$220 \Omega \cdot m$			$250 \Omega \cdot m$

放游离气,当气体流经测点时电阻率值会增加。到游离气释放阶段的后期,由于产水会导致中下层电阻率的升高^[44,49]。在水合物分解阶段出现电阻率相对缓慢下降及明显增加的现象。这是由于水合物分解导致电阻率缓缓下降,但是并未降低至上文中提到的可以明显影响电阻率的水合物饱和度值,所以下降并不明显^[49];水合物分解产生的大量气体对孔隙水有隔离作用,同时水合物分解吸热导致温度降低,局部位置的电阻率快速增加。因此,电阻率升高最大的点往往也是水合物饱和度最高、分解产气最多的位置^[44]。

对于注热开采实验,在开采初期由于水合物大量分解导致气体和水的流动性较大,所以反应釜中电阻率变化具有一定的随机性。但随着注热的进行,水合物逐渐分解完,电阻率总体呈下降趋势^[46,49]。

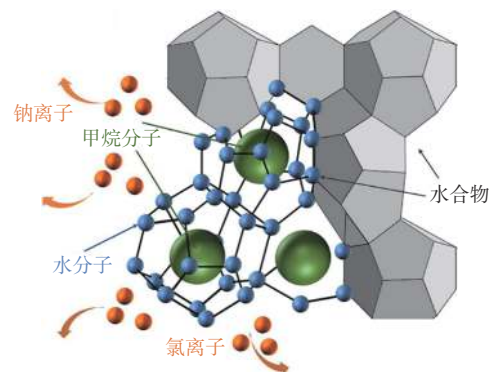
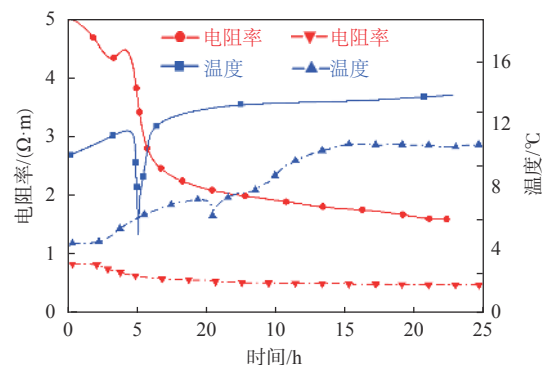
在水合物开采过程中,电阻率不仅受水合物分解影响,还与开采过程中的流体流动有着较大的关系,所以利用电阻率作为水合物开采过程中储层监控指标时需要排除流体流动的干扰^[49]。

3.3 含盐水水合物沉积物生成实验

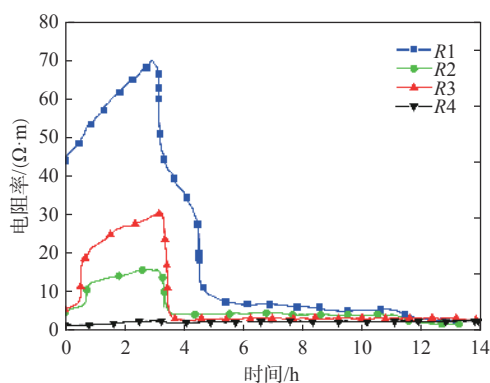
在水合物生成初期,饱和盐水沉积物中,电阻率随沉积物温度的降低而升高,压力对电阻率影响相对较小。而在非饱和盐水沉积物中,沉积物颗粒被盐水部分饱和。吸附盐水层覆盖在沉积物颗粒表面并在孔隙空间中相连接,孔隙溶液中的离子可以自由迁移。由于游离气的存在,温度降低导致气体收缩,孔隙中流体连通性变好,电阻率会有多种变化可能^[55]。随温度的降低,当游离气体饱和度高时,气体占据孔隙主要空间,这时孔隙连通性是影响电阻率的主要因素,电阻率随温度呈下降趋势;当游离气体饱和度低时,离子的迁移速率是影响电阻率的主要因素,电阻率呈上升趋势。

诱导阶段的压力持续降低,电阻率变化较为稳定。当电阻率出现下降时,对应着水合物开始成核。

水合物成核消耗孔隙溶液中电离度很小的 CH_4 分子和水分子,盐离子被水合物晶格排斥在外(图 7)^[56],导致成核位置离子浓度增大^[49,57]。并且水合物成核阶段为放热反应^[58],离子迁移率加快,在这两者共同作用下,沉积物电阻率降低(图 8)。在非饱和和盐水沉积物中,除放热反应和排盐效应外,游离气体被消耗,但水合物的生成量较少,孔隙的连通性变好,电阻率降低^[32]。相比之下,温度起主要作用^[30]。但是当孔隙溶液初始盐度较高的情况下,电阻率下降现象并不明显^[45]。

图 7 水合物形成过程中排盐效应示意图^[59]Fig.7 Schematic diagram for hydrate formation in brine water^[59]图 8 水合物形成过程排盐效应电阻率演化特征^[22,60]Fig.8 Characteristics of electrical resistivity evolution in salt drainage stage during hydrate formation^[22,60]

与纯水水合物形成过程相似,反应釜中不同位置会出现不同的电阻率变化趋势。在饱和盐水沉积物中,水合物易在颗粒表面成核。含游离气时,受重力作用影响,气体主要分布在反应釜上部,水分子向下部迁移(图9)。水合物主要成核位置为气体和水的接触面。成核位置的电阻率会先降低,随后其周围位置电阻率开始下降,自身下降速率减慢。这是由于初始成核位置盐浓度高于周边位置,由于化学势差会产生渗透和扩散作用,既从周围吸水同时高浓度离子也向低浓度区域转移,周围位置盐度增加,电阻率下降,而初始成核位置的浓度增加速率逐渐减缓^[34-35]。



R1、R2、R3 和 R4 分别代表反应釜从上到下电阻率值

图9 非饱和盐水沉积物水合物成核阶段电阻率演化特征^[35]

Fig.9 Characteristics of resistivity evolution during the nucleation stage of hydrate in unsaturated brine sediments^[35]

在饱和盐水沉积物中,随着水合物晶核不断生长聚集在颗粒表面,会部分阻塞孔隙,造成电阻率增大^[27,30]。但随着时间的推移,电阻率存在降低的现象(图10)。一种解释认为,先生成的水合物晶体会随着渗透作用的水分子迁移到大晶体孔隙中,随着晶体不断聚集尺寸不断增大,接近孔隙尺寸时,会堵塞流体的运移通道,此时水合物为接触-胶结模式。聚集的水合物晶体相对疏松,重结晶过程水合物逐渐致密,从而产生新的孔隙溶液迁移通道^[61-62],水合物分布模式也从接触-胶结转向悬浮。另一种解释认为是 Ostwald 熟化现象。水合物 Ostwald 熟化现象是指由于受不同尺寸水合物晶体中 CH_4 浓度的差异所驱动,小晶体的水合物会逐渐消融,大晶体水合物持续增大,不断增大的水合物晶体会从沉积物颗粒表面转移到孔隙中^[49],水合物分布由接触-胶结模式转变为悬浮模式。Ostwald 熟化现象能改善孔隙联通性,已在盐

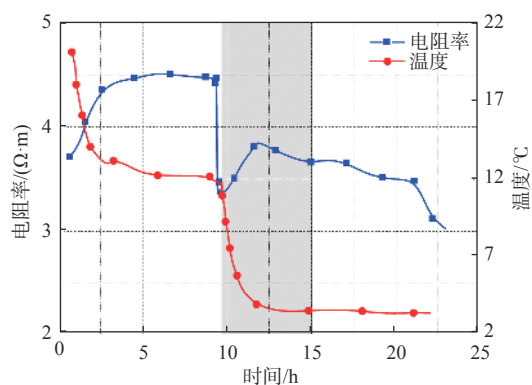


图10 饱和盐水沉积物水合物生长阶段电阻率演化特征^[31]

Fig.10 Characteristics of resistivity evolution during hydrate growth stage in saturated brine sediments^[31]

水实验得到了证实^[63]。

在非饱和盐水沉积物中,水合物成核主要在气-水两相接触位置形成水合物膜,逐渐阻塞孔隙空间,导致电阻率升高。由于水合物形成存在排盐作用,水合物膜表面会具有高盐度^[29]。通过渗透作用,周围低盐度水分子会吸附到水合物膜周围。水合物膜是由多个水合物晶体构成,晶体之间存在孔隙^[64],水可以通过水合物膜与另一侧的气体接触,产生新的气-水界面,形成新的水合物膜^[65]。水合物膜不断重复生成变厚,不断消耗水分子的同时水合物外壳向内塌陷^[66],导致电阻率降低(图11)^[35]。

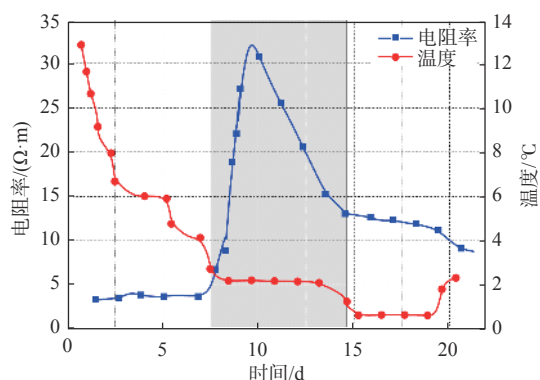


图11 非饱和盐水沉积物水合物生长阶段电阻率演化特征^[49]

Fig.11 Characteristics of resistivity evolution during the growth stage of hydrate in unsaturated brine sediments^[49]

含盐水沉积物中水合物的形成导致孔隙水盐浓度升高,同时也会阻塞沉积物孔隙,降低孔隙流体的离子迁移率。盐浓度升高沉积物的电阻率降低,而离子迁移率低导致沉积物的电阻率增加。因此实际电阻率变化即为盐分富集与孔隙率降低之间相互竞争的结果^[35,62]。水合物排盐作用导致水

吸附的特性对于海洋沉积物中水合物的生长至关重要。由于沉积物中各部位水合物含量以及孔隙连通

性的差异, 上述电阻率演化过程可以部分或全部出现在反应釜不同部位, 进而影响其电阻率值(表 3)。

表 3 盐水水合物生成过程实验模拟特征
Table 3 Experimental simulation characteristics of brine hydrate formation process

实验序号	粒径	孔隙度/%	初始含水饱和度/%	初始盐度/%	初始温度/℃	初始电阻率/(Ω·m)	饱和度/%	生成后电阻率/(Ω·m)
陈玉凤 ^[31]	60~100目	40.5	100	3.5	3	3.173	82.17	6.763
陈玉凤 ^[23]	60~100目	43	100	3.5	5.6	1.667	45	2.661
Li ^[62]	40~80目	38	100	3.5	2.5	1.14	89	41.5
Li ^[55]	200~400 μm	32.8	100	2	2	5.5		12
李彦龙 ^[67]	50~85 μm	41	100	2.5	1	1.9	32	2.4
陈玉凤 ^[60]	60~100目	43	100	3.5	2	1.92	39.8	2.878
You ^[49]	110 μm	35	51	3.5	2	5.8		20
Li ^[30]	200~300 μm	41.68	40	3.35	2.6	1.17	33	3.14
Chen ^[35]	20~40目	38	75	3.35	2.15	12		60
Lim ^[27]	100 μm(玻璃珠)	39	54	3.35	1	0.4	17.4	31.34

3.4 含盐水水合物沉积物分解实验

采用降压法开采水合物, 在游离气释放阶段, 由于沉积物中释放出的游离气体存在 Joule-Thomson 效应, 会导致整体温度降低, 电阻率迅速升高^[25]。此后, 随着压力的降低, 水合物开始分解, 水合物饱和度下降, 各测点的电阻率值总体下降。这是由于沉积物中原被水合物占据的孔隙空间随着水合物的分解而增大, 离子的连通性增强, 迁移速率增快。与此同时, 水合物分解为吸热反应, 当环境温度不能及时提供热量时, 沉积物中水合物分解位置会出现温度小幅度降低而导致电阻率局部升高的现象。当与环境进行热量交换温度恢复后, 电阻率会再次降低^[32]。由于水合物分解产生气体, 气体流动过程中会改变溶液中离子的分布, 导致不同位置电阻率值出现波动。当水合物完全分解后, 电阻率基本稳定, 但由于分解产生的水稀释了原孔隙中的溶液, 且产出水携带了盐溶质, 因此整体电阻率值较分解前偏高^[55]。

采用热激法分解水合物。升高环境温度, 但温度未超过相平衡温度前, 孔隙中导电离子数量不变, 电阻率随温度的升高而逐渐降低^[68]。当温度超过相平衡温度, 水合物迅速分解。在水合物高饱和度区域, 分解产生的水会稀释原溶液, 导致离子浓度降低, 并且释放出来的气体会占据孔隙空间阻碍离子运移, 导致电阻率的激增^[49], 随着气体释放, 孔隙

连通性变好, 沉积物电阻率快速下降^[31]。最终阶段系统电阻率比初始阶段电阻率高, 这是由于经过水合物生成及分解过程, 沉积物的带电离子被重新分配, 并随着产水流出, 导致系统电阻率较高。通过注入热盐水开采水合物, 刚注入热盐水时, 由于温度较高, 沉积物电阻率迅速下降。此后随着水合物的分解, 产生大量气体会降低孔隙的连通性, 电阻率逐渐升高, 并且随着水合物含量越高, 分解产生的气体越多, 电阻率也越高。随着分解气体从沉积物逐渐释放, 电阻率下降。由于热盐水温度的影响, 分解完全阶段的电阻率较初始阶段电阻率低^[69]。

选择注醇类化学抑制剂开采水合物时, 高电导率的盐水会从抑制剂注入入口向出口流动, 电阻率也随之降低。由于水合物分解产生大量水, 高电阻率的抑制剂会被水稀释而导致电阻率相对变化不明显。随着醇类抑制剂的不断注入, 水合物分解完全, 原孔隙中的盐溶液被醇类代替, 导致最终电阻率值比初始值高^[70]。

采用 CO₂ 置换水合物中的 CH₄ 时, 随着 CO₂ 注入, 储层压力逐渐升高, 注入的 CO₂ 气体与水合物表面接触, 水合物笼形结构发生客体分子之间的置换而引起界面瞬间分解, 导致电阻率的瞬间下降^[28]。但置换过程只发生在水合物表面, 内部水合物仍然保持原始状态^[71]。采用 N₂/CO₂ 混合气(80%: 20%)置换 CH₄ 水合物, 反应过程与 CO₂ 置换相似, 但由

于较小的 N_2 分子可以代替小笼子中的 CH_4 , 置换率较纯 CO_2 高(图 12)。

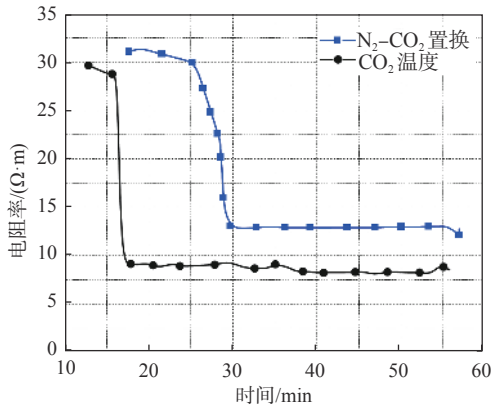


图 12 水合物置换过程电阻率演化特征^[27-28]

Fig.12 Characteristics of resistivity evolution in hydrate replacement process^[27-28]

4 水合物生成模式

4.1 纯水-饱和水模型

在饱和纯水多孔介质中, 水合物在部分沉积物

颗粒周围成核(图 13a), 以接触模式分布, 沉积物电阻率变化明显。随着水合物晶核进一步生长, 水合物晶体由疏松转向致密, 分布模式由接触转变为接触-悬浮(图 13b)。当水合物大量形成时, 水合物与大部分沉积物骨架胶结, 呈胶结模式(图 13c), 电阻率迅速增加, 随后沉积物电阻率趋于稳定。

4.2 纯水-非饱和水模型

在含有游离气体的纯水多孔介质中, 气体主要分布在沉积物的上部大孔隙中(图 14a), 水合物成核位置主要位于气体与水两相接触面上。水合物的生成会使气体体积减少, 导致孔隙连通性变好, 电阻率降低, 水合物以悬浮模式为主(图 14b)。随着水合物的进一步生长, 消耗上层区域的孔隙水, 下层的水分子受毛细管力会向上迁移, 沉积物整体电阻率增大, 水合物从悬浮模式转向悬浮-胶结模式(图 14c)。

4.3 盐水-饱和水模型

在饱和盐水的多孔介质中, 水合物成核位置与

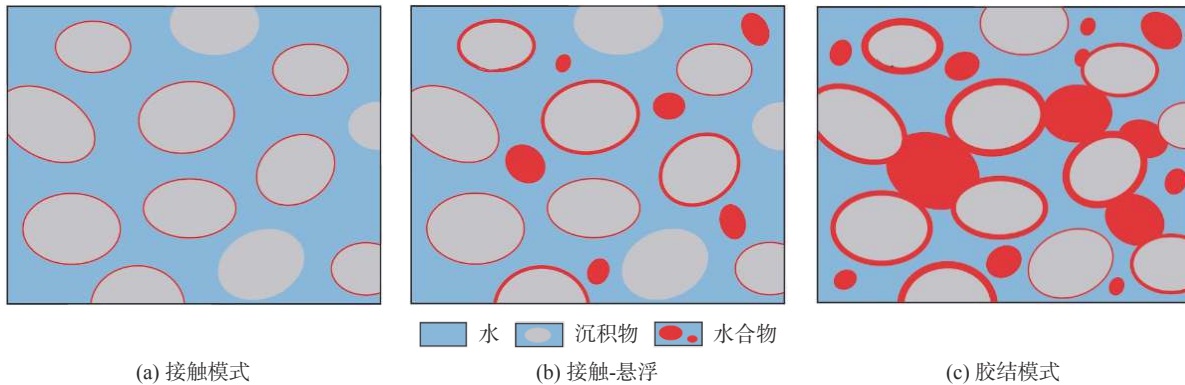


图 13 饱和纯水水合物生成阶段模型

Fig.13 Model for the formation stage of saturated pure water hydrate

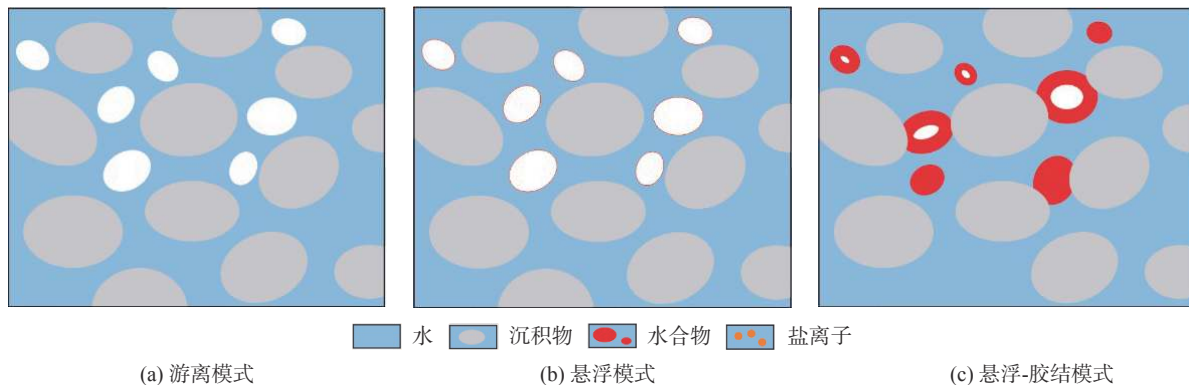


图 14 非饱和纯水水合物生成阶段模型

Fig.14 Model for the formation stage of unsaturated pure water hydrate

纯水体系相同,但由于存在排盐效应,成核位置的电阻率降低,水合物以接触分布模式为主(图 15a)。随着水合物晶核不断生长,由于 Ostwald 熟化现象,大水合物晶体向孔隙转移,并且由于局部盐度较高,周围水分子会向高盐度区域迁移,电阻率存在降低

的现象,水合物由接触向悬浮模式发展(图 15b)。后期生成的水合物会胶结沉积物骨架,电阻率激增,呈胶结模式(图 15c)。最终大部分的孔隙已经被水合物所堵塞,后续生成的水合物对沉积物的导电性影响很小,电阻率趋于平缓。

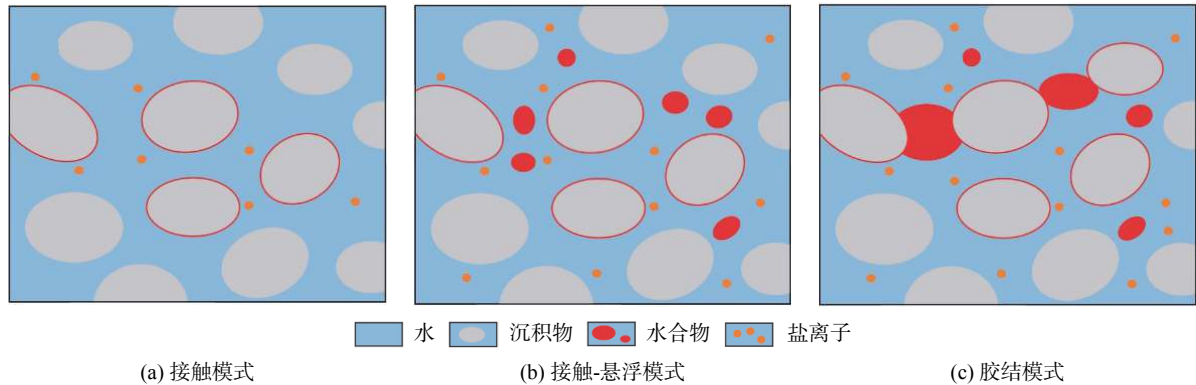


图 15 饱和盐水水合物生成阶段模型

Fig.15 Model for formation stage of saturated brine hydrate

4.4 盐水-非饱和水模型

在非饱和盐水体系中,受重力因素影响,游离气集中于沉积物的上部(图 16a),水合物的成核位置主要在气体与水接触界面,形成水合物膜阻塞孔隙,电阻率增大。排盐作用增加了上部的盐度,电

阻率降低,水合物以悬浮模式为主(图 16b)。随着盐度向下部扩散,水受渗透作用向上迁移。水合物膜之间存在孔隙,水通过孔隙进入水合物膜内部与气体接触产生新的水合物膜,导致水合物膜不断变厚,同时也不断消耗水分子,导致电阻率进一步降低(图 16c)。

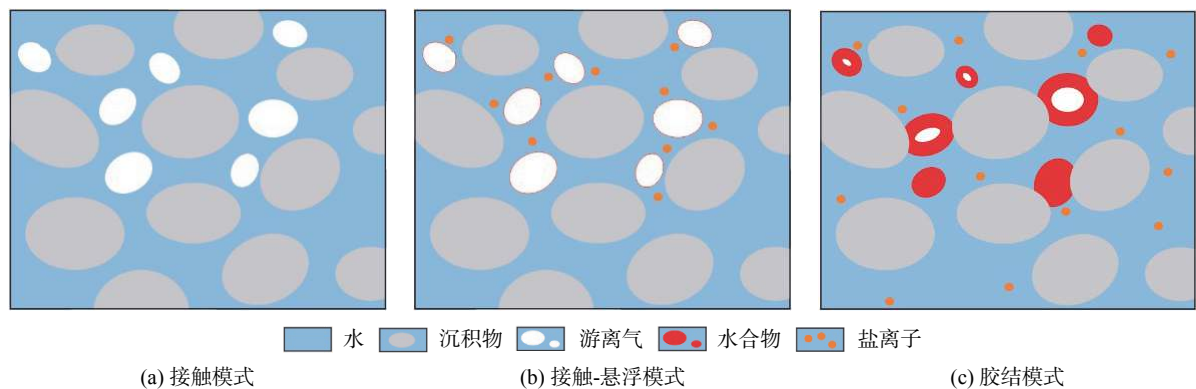


图 16 非饱和盐水水合物生成阶段模型

Fig.16 Model for formation stage of unsaturated brine hydrate

5 未来发展趋势

目前,含水合物沉积物的电学性质已经进行了大量的实验研究,尤其针对模拟海洋环境的盐水沉积物,并已初步获得关于沉积物中水合物生成分解过程电阻率演化的规律,但依然存在尚未明确的地方需要进一步研究。

(1)在沉积物渗透性较低的情况下,多孔介质自身性质会对沉积物的电学特征产生较大的影响,例如,多孔介质颗粒棱角性和晶粒取向等因素的具体影响还需要实验的进一步研究。实际海洋或冻土区沉积物与实验沉积物相比含有大量杂质,对沉积物的电学性质具有较大的影响,需要对实际海底沉积物中水合物生成分解过程电学性质进行实验研究。

(2)水合物在沉积物中的赋存状态与多种因素有关,包括沉积物多孔介质的性质、原始孔隙结构以及压实情况等。通常 CH_4 水合物在粗粒沉积物中以孔隙填充为主,在细粒沉积物中以裂缝形式发育^[29, 72]。目前水合物电学性质实验研究主要以孔隙充填型水合物为主,对于裂缝形式的水合物实验研究还需进一步加强。

(3)含盐水沉积物中,盐度的改变对沉积物的电阻率影响十分明显,并且高盐度会抑制水合物的生成。水合物生成过程排盐效应所导致局部盐度的不均匀是如何影响沉积物的电学性质还需要通过CT等微观手段进一步研究。

(4)在生长阶段,不论是否含有游离气,水合物从小晶体到大晶体的生长过程尚不清楚,水合物晶体在沉积物孔隙中的运移机理尚不了解,需要通过微观实验进一步研究。

(5)含水合物沉积物的电学性质除了在水合物勘探及微观分布起重要作用外,还可以用于开采过程中的储层监控。因此水合物分解实验电学性质研究也是重要的一部分,目前对于开采过程研究主要集中在降压法,对于热激法、置换法尤其是联合开采法研究较少。开采过程中多种流体流动对电阻率的影响较大,对流体干扰需要大量实验工作进行进一步排除。

6 结论

电阻率随沉积物的组成和微观结构具有极高敏感性,是水合物生成分解过程即物性演化的重要参数。本文总结了含水合物沉积物电阻率实验研究进展,分析了水合物生成过程电阻率演化规律,提出了水合物生成过程模型,并浅谈未来实验研究发展趋势,得出了以下结论和建议:

(1)含水合物沉积物的电阻率是由孔隙流体电阻率所决定,与孔隙溶液的离子浓度和离子迁移率有关,受环境温度、沉积物组织结构、孔隙含水量和孔隙水的盐度影响。水合物的形成会改变沉积物中孔隙流体的离子浓度、分布以及迁移率,因此水合物的饱和度以及水合物在孔隙中的分布也会影响沉积物电阻率。

(2)饱和水沉积物水合物成核主要在沉积物颗粒表面,以接触模式分布,随水合物饱和度增大电阻率逐渐增大。由于Ostwald熟化现象,大晶体水合物迁移至孔隙中,以悬浮模式分布,电阻率降低。

随水合物不断生长,以胶结模式阻塞孔隙,电阻率迅速增大,此后逐渐稳定。当孔隙溶液为盐溶液时,水合物生成会出现明显的排盐效应,成核位置电阻率会降低。

(3)含游离气水合物成核主要位于气-水两相界面,以悬浮模式为主。随着水合物生成,水分子在毛细管力作用下向上层迁移,沉积物电阻率逐渐增大,水合物从悬浮模式向胶结模式转变。当孔隙溶液为盐溶液时,水合物生成位置高盐浓度会向下进行扩散,使沉积物电阻率降低。

(4)为模拟实际储层环境,需要进一步对实际海底沉积物、裂隙性水合物的电学性质研究进行实验。排盐过程中盐度不均一情况以及水合物分解过程中多种流体流动干扰都需要进一步实验研究。

参考文献:

- [1] SLOAN E D. Gas hydrates: review of physical/chemical properties[J]. *Energy & fuels*, 1998, 12(2): 191-196.
- [2] SLOAN E D, KOH C A. Clathrate hydrates of natural gases[M]. New York: CRC Press, 2007.
- [3] KVENVOLDEN K A. Gas hydrate and humans[J]. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 2006, 912(1): 17-22.
- [4] MASLIN M, OWEN M J, BETTS R, et al. Gas hydrates: past and future geohazard?[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 2010, 368(1919): 2369-2393.
- [5] KVENVOLDEN K A, LORENSON T D. The global occurrence of natural gas hydrate[M]//Natural Gas Hydrates: Occurrence, Distribution and Detection. American Geophysical Union (AGU), 2001.
- [6] BOSWELL R, COLLETT T S. Current perspectives on gas hydrate resources[J]. *Energy and Environmental Science*, 2011, 4(4): 1206-1215.
- [7] WALLMANN K, PINERO E, BURWICZ E, et al. The global inventory of methane hydrate in marine sediments: a theoretical approach[J]. *Energies*, 2012, 5(7): 1-50.
- [8] ARCHER D. Methane hydrate stability and anthropogenic climate change[J]. *Biogeosciences*, 2007, 4(4): 521-544.
- [9] RUPPEL C D, KESSLER J D. The interaction of climate change and methane hydrates[J]. *Reviews of Geophysics*, 2017, 55(1): 126-168.
- [10] DICKENS G R. Rethinking the global carbon cycle with a large, dynamic and microbially mediated gas hydrate capacitor[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2003, 213(3): 169-183.
- [11] LIU T, LIU X W, ZHU T Y. Joint analysis of P-wave velocity and resistivity for morphology identification and quantification of gas hydrate[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2020, 112: 104036.
- [12] KUANG Y M, YANG L, LI Q P, et al. Physical characteristic

- analysis of unconsolidated sediments containing gas hydrate recovered from the Shenhu Area of the South China Sea[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2019, 181: 106173.
- [13] EDWARDS R N. On the resource evaluation of marine gas hydrate deposits using sea-floor transient electric dipole-dipole methods[J]. *Geophysics*, 1997, 62(1): 63-74.
- [14] PERMYAKOV M E, MANCHENKO N A, DUCHKOV A D, et al. Laboratory modeling and measurement of the electrical resistivity of hydrate-bearing sand samples[J]. *Russian Geology and Geophysics*, 2017, 58(5): 642-649.
- [15] BÖRNER J H, HERDEGEN V, REPKE J U, et al. The impact of CO₂ on the electrical properties of water bearing porous media-laboratory experiments with respect to carbon capture and storage[J]. *Geophysical Prospecting*, 2013, 61: 446-460.
- [16] 陈强, 业渝光, 孟庆国, 等. 多孔介质中CO₂水合物饱和度与阻抗关系模拟实验研究[J]. *天然气地球科学*, 2009, 20(2): 249-253.
- [17] SPANGENBERG E, KULENKAMPFF J. Influence of methane hydrate content on electrical sediment properties[J]. *Geophysical Research Letters*, 2006, 33(24): 1-5.
- [18] CHONG Z R, KOH J W, LINGA P. Effect of KCl and MgCl₂ on the kinetics of methane hydrate formation and dissociation in sandy sediments[J]. *Energy*, 2017, 137: 518-529.
- [19] WAITE W F, SANTAMARINA J C, CORTES D D, et al. Physical properties of hydrate-bearing sediments[J]. *Reviews of Geophysics*, 2009, 47(4): 1-38.
- [20] LU R, STERN L A, DU FRANE W L, et al. The effect of brine on the electrical properties of methane hydrate[J]. *Journal of Geophysical Research:Solid Earth*, 2019, 124(11): 10877-10892.
- [21] LEE J Y, SANTAMARINA J C, RUPPEL C. Parametric study of the physical properties of hydrate-bearing sand, silt, and clay sediments:electromagnetic properties[J]. *Journal of Geophysical Research:Solid Earth*, 2010, 115(B11): B11105.
- [22] REN S R, LIU Y, LIU Y, et al. Acoustic velocity and electrical resistance of hydrate bearing sediments[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2010, 70(1-2): 52-56.
- [23] 陈玉凤, 李栋梁, 梁德青, 等. 南海沉积物天然气水合物饱和度与电阻率的关系[J]. *石油学报*, 2013, 34(3): 507-512.
- [24] 陈玉凤, 吴能友, 梁德青, 等. 基于分形孔隙模型的含天然气水合物沉积物电阻率数值模拟[J]. *天然气工业*, 2018, 38(11): 128-134.
- [25] LIU H, GUO P, ZHAN S Y, et al. Experimental investigation into formation/dissociation characteristics of methane hydrate in consolidated sediments with resistance measurement[J]. *Fuel*, 2018, 234: 985-995.
- [26] DU FRANE W L, STERN L A, CONSTABLE S, et al. Electrical properties of methane hydrate+sediment mixtures[J]. *Journal of Geophysical Research:Solid Earth*, 2015, 120(7): 4773-4783.
- [27] LIM D, RO H, SEO Y, et al. Electrical Resistivity Measurements of Methane Hydrate during N₂/CO₂ Gas Exchange[J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(1): 708-713.
- [28] JUNG J, RYOU J E, AL-RAOUSH R I, et al. Effects of CH₄-CO₂ replacement in hydrate-bearing sediments on S-wave velocity and electrical resistivity[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2020, 82: 103506.
- [29] CHEN X, ESPINOZA D N, LUO J S, et al. Pore-scale evidence of ion exclusion during methane hydrate growth and evolution of hydrate pore-habit in sandy sediments[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2020, 117: 104340.
- [30] LI F G, SUN C Y, LI S L, et al. Experimental studies on the evolvement of electrical resistivity during methane hydrate formation in sediments[J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26(10): 6210-6217.
- [31] 陈玉凤, 周雪冰, 梁德青, 等. 沉积物中天然气水合物生成与分解过程的电阻率变化[J]. *天然气地球科学*, 2018, 29(11): 1672-1678.
- [32] 李淑霞, 夏唏冉, 郝永卯, 等. 电阻率测试技术在沉积物-盐水-甲烷水合物体系中的应用[J]. *实验力学*, 2010, 25(1): 95-99.
- [33] HELGERUD M B. Wave speeds in gas hydrate and sediments containing gas hydrate: a laboratory and modeling study[D]. Stanford: Stanford University, 2001.
- [34] 陈强, 刘昌岭, 邢兰昌, 等. 孔隙水垂向不均匀分布体系中水合物生成过程的电阻率变化[J]. *石油学报*, 2016, 37(2): 222-229.
- [35] CHEN L T, LI N, SUN C Y, et al. Hydrate formation in sediments from free gas using a one-dimensional visual simulator[J]. *Fuel*, 2017, 197: 298-309.
- [36] ZHU Y H, ZHANG Y Q, WEN H J, et al. Gas hydrates in the Qilian Mountain permafrost, Qinghai, Northwest China[J]. *Acta Geologica Sinica-English Edition*, 2010, 84(1): 1-10.
- [37] WINTERS W, WALKER M, HUNTER R, et al. Physical properties of sediment from the Mount Elbert gas hydrate stratigraphic test well, Alaska North Slope[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2011, 28(2): 361-380.
- [38] SUN Y F, GOLDBERG D. Dielectric method of high-resolution gas hydrate estimation[J]. *Geophysical Research Letters*, 2005, 32(4): L04313.
- [39] SHANKAR U, RIEDEL M. Gas hydrate saturation in the Krishna-Godavari Basin from P-wave velocity and electrical resistivity logs[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2011, 28(10): 1768-1778.
- [40] OSHIMA M, SUZUKI K, YONEDA J, et al. Lithological properties of natural gas hydrate-bearing sediments in pressure-cores recovered from the Krishna-Godavari Basin[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2019, 108: 439-470.
- [41] RYU B J, COLLETT T S, RIEDEL M, et al. Scientific results of the second gas hydrate drilling expedition in the Ulleung Basin (UBGH2)[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2013, 47: 1-20.
- [42] 王秀娟, 吴时国, 刘学伟, 等. 基于测井和地震资料的神狐海域天然气水合物资源量估算[J]. *地球物理学进展*, 2010, 25(4): 1288-1297.
- [43] FUJII T, SAEKI T, KOBAYASHI T, et al. Resource assess-

- ment of methane hydrate in the eastern Nankai Trough, Japan[C]//6th International Conference on Gas Hydrates, Vancouver (Canada), 2008.
- [44] HE J, LI X S, CHEN Z Y, et al. Study on methane hydrate distributions in laboratory samples by electrical resistance characteristics during hydrate formation[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2020: 103385.
- [45] BIRKEDAL K A, ERSLAND G, HAUGE L P Ø, et al. Electrical resistivity measurements of CH₄ hydrate-bearing sandstone during formation[C]//7th International Conference on Gas Hydrates, Edinburgh (United Kingdom), 2011.
- [46] 王英梅, 吴青柏, 蒲毅彬, 等. 温度梯度对粗砂中甲烷水合物形成和分解过程的影响及电阻率响应[J]. *天然气地球科学*, 2012, 23(1): 19-25.
- [47] STERN L A, KIRBY S H, Circone S, et al. Scanning electron microscopy investigations of laboratory-grown gas clathrate hydrates formed from melting ice, and comparison to natural hydrates[J]. *American Mineralogist*, 2004, 89(8/9): 1162-1175.
- [48] 胡高伟, 李承峰, 业渝光, 等. 沉积物孔隙空间天然气水合物微观分布观测[J]. *地球物理学报*, 2014, 57(5): 1675-1682.
- [49] YOU K, KNEAFSEY T J, FLEMINGS P B, et al. Salinity-buffered methane hydrate formation and dissociation in gas-rich systems[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2015, 120(2): 643-661.
- [50] 李小森, 冯景春, 李刚, 等. 电阻率在天然气水合物三维生成及开采过程中的变化特性模拟实验[J]. *天然气工业*, 2013, 33(7): 18-23.
- [51] 周锡堂, 樊栓狮, 梁德青, 等. 石英砂中甲烷水合物注热水分解实验[J]. *天然气工业*, 2007, 27(9): 11-14.
- [52] ZHOU X T, FAN S S, LIANG D Q, et al. Use of electrical resistance to detect the formation and decomposition of methane hydrate[J]. *Journal of natural gas chemistry*, 2007, 16(4): 399-403.
- [53] 李栋梁, 卢静生, 梁德青. 祁连山冻土区天然气水合物形成对岩心电阻率及介电常数的影响[J]. *新能源进展*, 2016, 4(3): 179-183.
- [54] 唐叶叶. 祁连山冻土区孔隙型水合物储层岩石电性实验研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2018.
- [55] LI S X, XIA X R, X J, et al. Resistivity in formation and decomposition of natural gas hydrate in porous medium[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2010, 18(1): 39-42.
- [56] LU R, STERN L A, DU FRANE W L, et al. Electrical conductivity of methane hydrate with pore fluids: new results from the lab[J]. *Methane Hydrate News*, 2018, 18: 7-11.
- [57] SAW V K, AHMAD I, MANDAL A, et al. Methane hydrate formation and dissociation in synthetic seawater[J]. *Journal of natural gas chemistry*, 2012, 21(6): 625-632.
- [58] GAO J. Calorimetric determination of enthalpy of formation of natural gas hydrates[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2003, 11(3): 276-279.
- [59] WANG Q L, HAN D Y, WANG Z M, et al. Lattice Boltzmann modeling for hydrate formation in brine[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 366: 133-140.
- [60] 陈玉凤, 李栋梁, 梁德青, 等. 含天然气水合物的海底沉积物的电学特性实验[J]. *地球物理学进展*, 2013(2): 1041-1047.
- [61] SPANGENBERG E, PRIEGNITZ M, HEESCHEN K, et al. Are laboratory-formed hydrate-bearing systems analogous to those in nature?[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2015, 60(2): 258-268.
- [62] LI N, SUN Z F, SUN C Y, et al. Simulating natural hydrate formation and accumulation in sediments from dissolved methane using a large three-dimensional simulator[J]. *Fuel*, 2018, 216: 612-620.
- [63] CHEN X, ESPINOZA D N. Ostwald ripening changes the pore habit and spatial variability of clathrate hydrate[J]. *Fuel*, 2018, 214: 614-622.
- [64] HABER A, AKHFASH M, LOH C K, et al. Hydrate shell growth measured using NMR[J]. *Langmuir*, 2015, 31(32): 8786-8794.
- [65] JIN Y R, LI S X, YANG D Y. Experimental and theoretical quantification of the relationship between electrical resistivity and hydrate saturation in porous media[J]. *Fuel*, 2020, 269: 117378.
- [66] TOHIDI B, ANDERSON R, CLENNELL M B, et al. Visual observation of gas-hydrate formation and dissociation in synthetic porous media by means of glass micromodels[J]. *Geology*, 2001, 29(9): 867-870.
- [67] 李彦龙, 孙海亮, 孟庆国, 等. 沉积物中天然气水合物生成过程的二维电阻层析成像观测[J]. *天然气工业*, 2019, 39(10): 132-138.
- [68] 栗科华, 孙长宇, 李楠, 等. 天然气水合物人工矿体高温分解模拟实验[J]. *天然气工业*, 2015, 35(1): 137-143.
- [69] 李淑霞, 张孟琴, 李杰. 不同水合物饱和度下注热水开采实验研究[J]. *实验力学*, 2012, 27(4): 448-453.
- [70] SUNG W, KANG H C. Experimental investigation of production behaviors of methane hydrate saturated in porous rock[J]. *Energy Sources*, 2003, 25(8): 845-856.
- [71] JUNG J W, SANTAMARINA J C. CH₄-CO₂ replacement in hydrate-bearing sediments: a pore-scale study[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2010, 11(12): 1-8.
- [72] LEI L, SANTAMARINA J C. Physical properties of fine-grained sediments with segregated hydrate lenses[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2019, 109: 899-911.

PROGRESS IN EXPERIMENTAL RESEARCH ON RESISTIVITY EVOLUTION OF HYDRATE BEARING SEDIMENTS

GUO Yang^{1,2}, HU Gaowei^{1,2,3*}, LI Yanlong^{2,3}, CHEN Qiang^{2,3}, BU Qingtao^{2,3},
WAN Yizhao^{2,3}, MAO Peixiao², CHEN Jie², WANG Zihao²

(1 China University of Petroleum(East China), Qingdao 266071, China;

2 Laboratory of Gas Hydrate of Ministry of Land and Resources, Qingdao 266071, China;

3 Laboratory for Marine Mineral Resources, Pilot National Laboratory for Marine Science and Technology(Qingdao), Qingdao 266071, China)

Abstract: Electrical resistivity is extremely sensitive to the composition and microstructure of hydrate-bearing sediments, and is often applied as a key parameter reflecting the evolution of physical properties during the formation and decomposition of hydrates. However, due to the complexity of influencing factors, the variation of resistivity with the formation and decomposition of CH₄ hydrate is still unclear. Based on the research progress of resistivity experiment of hydrate-bearing sediments, the evolution of resistivity in the hydrate forming process in different systems, such as pure water, saline water and unsaturated water, is studied in this paper. The results show that in the sediments saturated by pure water, the hydrate develops gradually from contact mode to cementation mode; in the systems filled by saturated brine, hydrate occurs in a suspension mode and Ostwald maturation occurs; in the sediments with unsaturated water, hydrate occurrence changes from suspension mode to cementation mode. Based on the above analysis, a model of hydrate formation process is proposed by the authors, and the future development trend of experimental research on electrical characteristics is discussed. It is confident that the results have certain reference significance for hydrate electrical research.

Key words: nature gas hydrate; electrical resistivity; experimental simulation; growth model