

DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2021031501

水合物生成导致沉积物孔隙结构和渗透率变化的低场核磁共振观测

张永超^{1,2}, 刘昌岭^{1,2}, 刘乐乐^{1,2}, 陈鹏飞³, 张准³, 孟庆国^{1,2}

1. 自然资源部天然气水合物重点实验室, 中国地质调查局青岛海洋地质研究所, 青岛 266071
2. 青岛海洋科学与技术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
3. 中国地质大学(武汉)工程学院, 武汉 430074

摘要:含水合物储层的宏观物性表现是由储层沉积物的微观孔隙特征所控制的。理解沉积物在水合物生成过程中微观孔隙结构特征变化对于其物性特征的预测和分析有重要意义。本文利用低场核磁共振(LFNMR)技术监测了不同砂样中氙气水合物的生成过程,利用横向弛豫时间(T_2)谱对生成过程中的微观孔隙结构及水相渗透率演化规律进行了分析。研究表明,水合物优先生成于沉积物较大孔隙中,在半径较小的孔隙中水合物很难生成;生成前期水合物的生长速率较快,后期逐渐减缓;水合物的生成导致沉积物孔隙尺寸和分布的变化,表现为随着水合物的生成,沉积物水相孔隙空间的最大孔隙半径和平均孔隙半径逐渐减小,孔隙空间的分形系数逐渐增大;沉积物水相渗透率随水合物生成过程中水合物饱和度的增加,先迅速减小后缓慢减小;具有不同孔隙结构特征的样品水相渗透率变化规律存在差异;相较于 SDR 模型和 Kozeny-Carman 模型,分形方法能够更好地体现孔隙结构变化对渗透率的影响。

关键词:水合物;低场核磁共振;生成过程;孔隙结构;渗透率;物性分析

中图分类号:P736.21

文献标识码:A

Sediment pore-structure and permeability variation induced by hydrate formation: Evidence from low field nuclear magnetic resonance observation

ZHANG Yongchao^{1,2}, LIU Changling^{1,2}, LIU Lele^{1,2}, CHEN Pengfei³, ZHANG Zhun³, MENG Qingguo^{1,2}

1. The Key Laboratory of Gas Hydrate, Ministry of Natural Resources, Qingdao Institute of Marine Geology, Qingdao 266071, China
2. Laboratory for Marine Mineral Resources, Pilot National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266071, China
3. Faculty of Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

Abstract: The macro-scale physical properties of hydrate-bearing sediments is in fact controlled by their micro-scale pore-structures. Understanding the changes in pore-structure characteristics of the sediments during the process of hydrate formation is essential to the analyzing and predicting of the sediment properties. In this paper, the formation processes of Xenon hydrate in different sandy samples are measured with the low-field nuclear magnetic resonance (LFNMR) method. The obtained transverse relaxation time (T_2) spectra are interpreted for study of the changes in pore-structure and physical properties of the sediments during the hydrate formation. The results show that Xenon hydrates preferentially form in larger pores and only little amount of hydrates formed in smaller pores; the forming rate of hydrate is higher at the early stage of formation but decrease slowly at the later stage; the hydrate formation process also leads to the changes in pore size and pore-size distribution patterns, for examples, the maximum radius and mean radius of the water-phase pores decrease with increasing hydrate saturation, while the fractal dimension of the effective water-phase pores increases with the increasing hydrate saturation; the water-phase permeability decreases rapidly in the early stage of hydrate formation, but slowly decrease since then; the changes of water-phase permeability during hydrate formation are affected by the pore-structures of the sediment; compared to the SDR model and the Kozeny-Carman model, the fractal model of permeability performs better in showing the influences of pore-structure characteristics on the changes of water-phase permeability during the hydrate formation.

Key words: hydrate; low-field nuclear magnetic resonance; formation process; pore structure; permeability; physical property analysis

资助项目:国家自然科学基金项目“南海沉积物中水合物降压分解动力学行为及控制机理研究”(41876051),“南海含有孔虫沉积物双重孔隙特征对水合物分解过程中渗透率演化的影响机理”(42006181),“水合物降压开采粉砂质储层孔隙结构演化及渗透性响应机理研究”(41872136);国家重点研发计划“天然气水合物开采过程中井周储层动态响应行为与控制”(2018YFE0126400)

作者简介:张永超(1989—),男,博士后,从事天然气水合物模拟实验和数值模拟研究, E-mail: yongchao.zhang@hotmail.com

通讯作者:刘昌岭(1966—),男,研究员,从事天然气水合物实验与测试研究, E-mail: qdliuchangling@163.com

收稿日期:2021-03-15; **改回日期:**2021-03-29. 蔡秋蓉编辑

天然气水合物是水和甲烷在低温高压环境下形成的类冰状物质,具有分布范围广、资源量大等特点^[1-5]。由于水合物主要赋存于沉积物的孔隙空间中,深刻理解其微观孔隙结构特征对于水合物的勘探和开发十分重要^[6-7]。由于天然样品获取和保存困难,多数针对含水合物沉积物物性的研究是通过实验室人工合成样品完成的^[8]。大量实验结果表明,天然气水合物在沉积物孔隙中呈现非均质分布,且会由于沉积物物性和制样条件的影响呈现不同的赋存特征^[9]。天然气水合物生成过程中水合物饱和度的增加,会导致水合物的赋存特征(例如赋存位置、赋存形态和赋存量)发生变化,同时使得样品孔隙尺寸、孔隙分布规律、有效孔隙度、渗透率等宏微观物性特征发生明显改变^[10-14]。

核磁共振(nuclear magnetic resonance, NMR)技术是含水合物沉积物微观探测的有效手段,具有响应快、分辨率高、无损伤的特点;其基本测量原理是:不同种类和相态物质中目标质子的含量、晶格状态不同,因而发生核磁共振作用的弛豫响应有所差异^[12, 15]。Kleinberg等^[16]较早地将NMR方法用于气体水合物生成过程的研究中,发现气体水合物更倾向于在尺寸较大的孔隙内生成,气体水合物的生成会导致沉积物渗透率的减小。陈合龙等^[17]通过¹H谱NMR监测了二氧化碳水合物在石英砂中的生成和分解过程,并依据水合物的弛豫特征推断二氧化碳水合物在孔隙中的赋存形态主要为悬浮型或胶结型^[18]。低场核磁共振(low-field nuclear magnetic resonance, LFNMR)技术和NMR技术的测量原理相同,但其灵活度更高、成本更低、测量也更为迅速。Ge等^[19]利用LFNMR的横向弛豫时间(T_2)特征谱分析了甲烷水合物的生成和分解过程,发现水合物生成过程中 T_2 在大于10 ms的区间内信号下降明显;水合物的饱和度和分解速率与样品孔隙度的相关性较强。Ji等^[20]利用相似的方法研究了甲烷水合物分布状态对有效渗透率的影响,发现水相渗透率与水合物饱和度之间的关系受水合物非均质分布情况影响很大。需要指出的是,¹H谱NMR和LFNMR在进行甲烷水合物体系的监测时会受到甲烷气中¹H信号干扰,尤其是在甲烷压力较高的情况下影响更为严重^[21],这会导致其测量结果不能完全体现水相含量的变化。此外,现有基于NMR或LFNMR的水合物物性研究尚存在两个方面的不足:一是缺少含水合物沉积物微观孔隙结构特征的定量分析和表征,这些特征包括孔隙尺寸、孔隙尺寸分布等;二是诸多渗透率预测模型(包括SDR

模型^[16, 22]、Kozeny-Carman模型^[23]、分形模型^[24])均是基于含水合物沉积物的基础物性对储层的渗透率特征进行预测,哪种模型能够更好地体现沉积物孔隙结构与渗透率间的关系尚不明确。

利用氙气进行水合物测试能够有效避免¹H信号干扰问题,同时生成速度更快、更易操作。本研究选取氙气水合物为研究对象,分析了3组人造砂样在水合物生成过程中的孔隙结构特征演化规律,具体特征参数包括相饱和度、孔隙尺寸、孔隙尺寸分布等;以实验获得的孔隙结构参数为基础,进一步对比了3种渗透率预测模型(SDR模型、Kozeny-Carman模型、分形模型)在水相渗透率预测方面的表现。所得研究结果能够为含天然气水合物储层评价和开发方案制定提供理论支持。

1 实验材料与方法

本文实验采用自主研发的水合物专用LFNMR测试系统(图1)完成。反应釜腔室由铝合金材料制成的环腔和PEEK材料构成的可拆卸样品塞组成,工作压力上限为15 MPa。反应釜控温仪的控温范围为-10~30℃,控温精度为0.1℃。实验中使用FC-40型电子氟化液(美国3M公司提供)控制反应釜的温度和环腔压力。实验采用3组由不规则石英砂制成的人造砂样完成(编号为样品1、样品2、样品3)。每种石英砂首先压实填充入热缩管中,两端用PEEK样品塞封堵后,利用热缩管的加热变形性质进行样品密封。3种样品的基础物性参数如表1所示。样品长度的差异对测量结果没有影响。实验采用去离子水和纯度为99.9%的氙气进行水合物样品生成。

在水合物生成实验前,先通过真空饱和法对样品进行水饱和,然后进行初次LFNMR扫描。通过称重法测得的每组样品的初始含水饱和度分别为44.8%、37.5%、42.1%。该状态下的初始饱和度可认为是沉积物的绝对孔隙度。初次扫描后,使用氙气驱替饱和样品,使样品的含水饱和度达到50%~60%。采用过量气法^[9]进行氙气水合物生成模拟,模拟的温度和初始压力分别设定为278 K和2.0 MPa。实验过程中实时监测反应釜压力变化,待反应釜压力基本不变时结束实验。LFNMR测量采用CPMG(Car-Purcell-Meiboom-Gill)脉冲序列完成,测量的谱仪频率为21 MHz,磁场强度为0.5 T。脉冲重复间隔时间和回波间隔时间为5 000 ms和0.4 ms。为保证成像质量,测量的扫描次数和回波数设定为8和

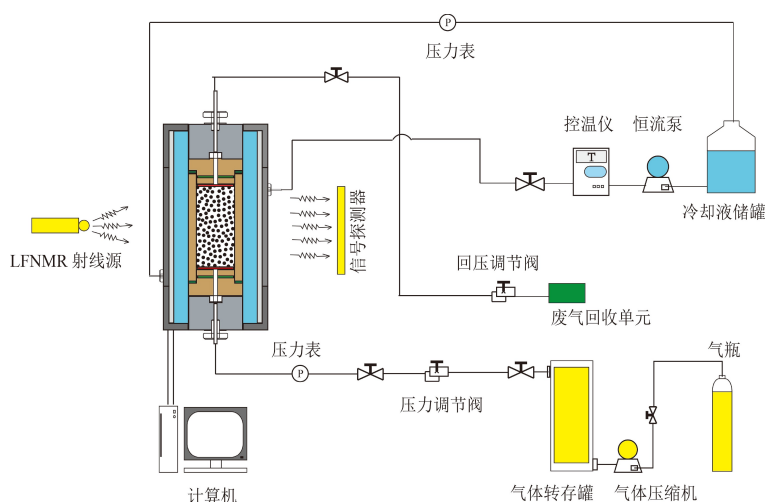


图 1 水合物用 LFNMR 测试系统设备示意图

Fig.1 Schematic diagram of the LFNMR experimental system used for hydrate testing

表 1 测量沉积物样品基础性参数

Table 1 Physical properties of sedimentary samples for testing

样品编号	样品组成	样品粒径分布/ μm	样品尺寸/ cm^2
样品1	不规则石英砂颗粒	150~250	$\phi 2.5 \times 4.2$
样品2	不规则石英砂颗粒	100~150	$\phi 2.5 \times 4.9$
样品3	不规则石英砂颗粒	75~250	$\phi 2.5 \times 4.6$

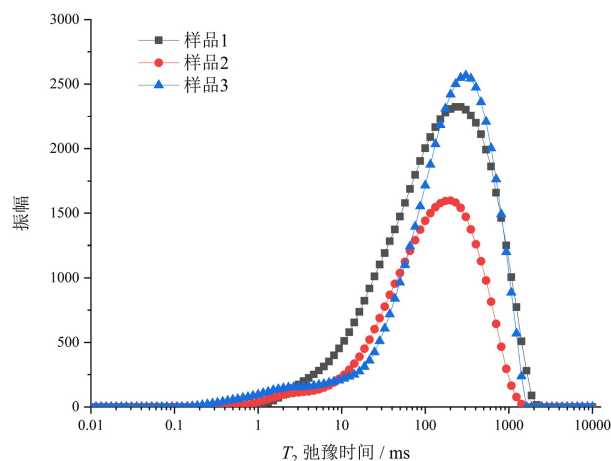
10 000。单次 LFNMR 扫描的总耗时约为 58 s, 实验中每间隔 30 min 进行一次扫描。实验设定下, 所得 T_2 弛豫时间对应的孔隙尺寸分辨率约为 10 nm。

2 实验结果

图 2 展示了 3 组样品在饱和水状态下的 LFNMR 测量结果, 图中纵坐标为水中 ^1H 信号振幅, 横坐标为 T_2 弛豫时间, 该结果反映了样品中所有孔隙空间的弛豫响应。依据 LFNMR 测量原理, 孔隙中流体的弛豫表现受 3 个方面因素的影响, 即自由弛豫、表面弛豫和扩散弛豫。在沉积物孔隙较小、气水共存的情况下, 自由弛豫和扩散弛豫的作用可以忽略, 介质表面 T_2 弛豫时间可以表征为^[15, 17]

$$T_2 = \frac{1}{\rho_2} \frac{V_p}{S_p} \quad (1)$$

式中, V_p/S_p 为孔隙体积与表面积的值; 在应用中, 可以将孔隙视作球形, $V_p/S_p = r/3$, r 为孔隙半径; ρ_2 为矿物横向表面弛豫率。由公式 1 可知, 在沉积物表面弛豫率不变的条件下, T_2 弛豫时间与孔隙半径满足正比例关系, 即测得的 T_2 弛豫时间越长, 对应孔隙的等效半径越大。因而由图 2 可知, 样品 1 和样品 3 的最大孔隙半径大于样品 2, 同时样品

图 2 饱和水状态下的样品 T_2 特征谱Fig.2 T_2 spectrum of the tested samples in the water-saturated state

2 和样品 3 的最小孔隙半径略小于样品 1。图 3 展示了氙气水合物生成过程中反应釜内压力的变化。由图可知, 随着孔隙中水合物的生成, 反应釜内压力逐渐下降; 样品 3 的压力下降速度变化不大, 样品 1、样品 2 在水合物生成前期下降速率较

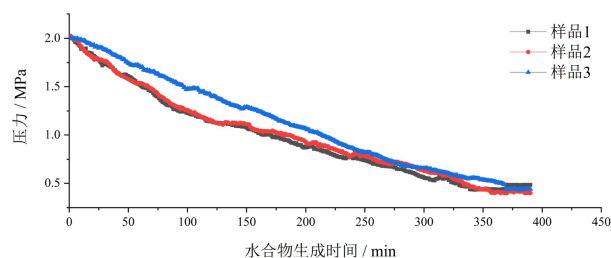


图 3 水合物生成过程中反应釜内的压力变化

Fig.3 The changes of pressure in the reactor during the formation of hydrate

快,在生成后期压降速率逐渐变慢,表明样品1和样品2在水合物生成前期的生长速率较快;3组样品的压力均最终稳定在0.4 MPa左右,表明该条件下样品内水合物的生成基本达到稳定。

图4展示了氙气水合物生成0~390 min时间段内3组样品的 T_2 特征谱连续变化,这些 T_2 特征谱反映了沉积物孔隙水中 ^1H 的弛豫信号分布。图中纵坐标为 ^1H 的信号强度,下横坐标为 T_2 弛豫时间,上横坐标为根据公式1计算得到的孔隙(被水所占据的孔隙)半径。在孔隙半径的换算中,3组样品的 ρ_2 为 $30\text{ }\mu\text{m/s}^{[25]}$ 。由图4可知,样品1、样品2和样品3中被水占据孔隙的半径分别分布于 $0.1\sim 96.5$ 、 $0.06\sim 48.5$ 、 $0.03\sim 127.6\text{ }\mu\text{m}$;水合物生成所引起的水相体积变化主要发生在孔隙大于 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的孔隙空间中,而小于 $1\text{ }\mu\text{m}$ 孔隙中的水很难生成水合物。造成该现象的原因可能是小孔隙中的水多为束缚水状态,水的活度更低,不利于液态水向固态水合物的转变;或是小孔隙中的水与氙气之间的接触关系较差,缺少生成水合物的条件^[26]。需要说明的是, T_2 特征谱仅能反映样品中被水占据孔隙体积的整体分布情况;在水合物生成过程中,样品孔隙的体积会由于水合物的生成而发生改变,因而通过图4无法求取某特定孔径范围内孔隙中水含量的变化。同时,上文提及的孔径值均是在球形孔隙假设条件下得到的, V_p/S_p 取值不同时上述估算的孔径值可能有所差别。

3 讨论与分析

3.1 相体积特征变化

在沉积物颗粒空间形态保持不变的条件下,样品中的含水饱和度(S_w)可根据特定时刻的 T_2 与初始水饱和状态下的 T_2 之间的关系^[19]得到(公式2),

$$S_w = \frac{A_i}{A_{\text{ini}}} \times 100\%, i = 1, 2, \dots \quad (2)$$

式中, A_i 和 A_{ini} 分别表示水合物不同生成时间和初始水饱和状态下的 T_2 曲线与X轴包裹的区域面积。在氙气水合物的生成过程中,部分氙气和水会转化为固态的水合物。根据质量守恒原则,参与水合物生成的水在水合物生成前后的质量保持不变,可以得到如下公式:

$$\frac{M_{\text{Xe}} + D_{\text{hi}} \cdot M_w}{\rho_{\text{h}}} = \frac{D_{\text{hi}} \cdot M_w}{\rho_w} V_r \quad (3)$$

式中,氙气的分子质量 M_{Xe} 为131.3,水的分子质量

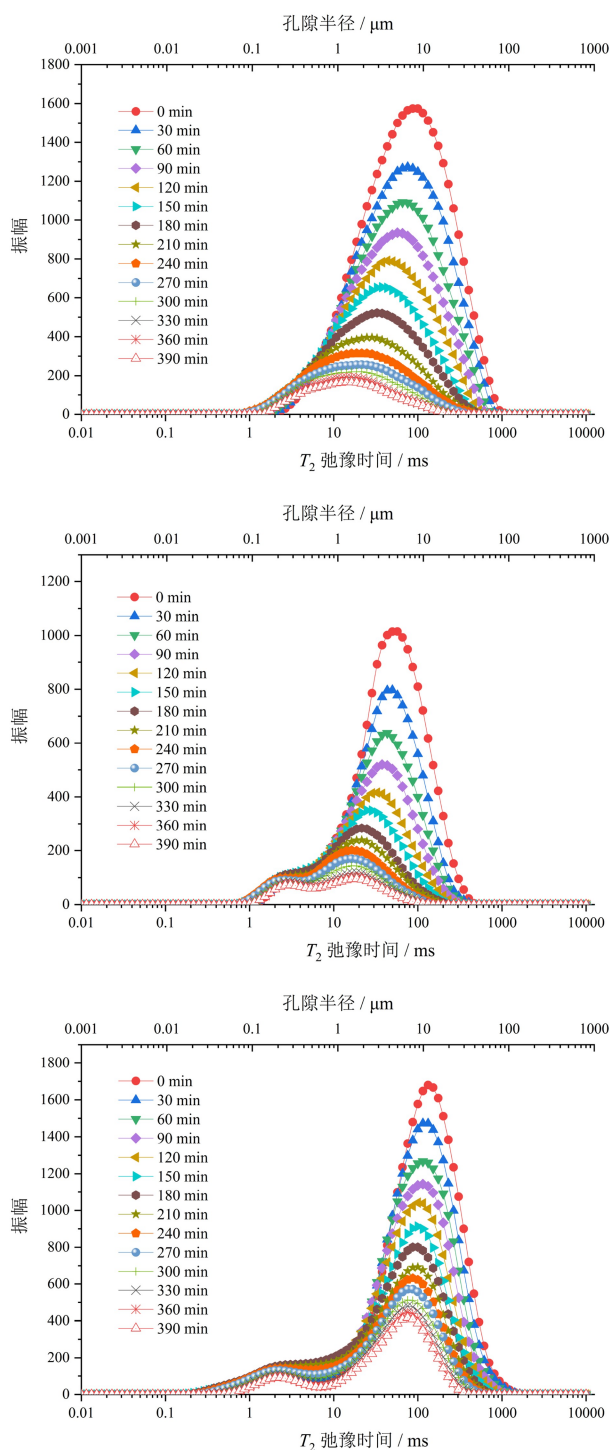


图4 水合物生成过程中 T_2 特征谱变化

Fig.4 The changes of T_2 spectra during the formation of hydrate in the tested samples

M_w 为18.0,水的密度(ρ_w)为 1.0 g/m^3 ;氙气水合物在278 K的温度下的密度(ρ_h)和平均水合物指数(D_{hi})采用Takeya等^[27]的实验测量结果,分别为 1.8 g/m^3 和5.94。在不同的实验条件下得到的氙气水合物密度和水合指数与所用数值可能有所差别。将上述参数代入公式3,计算得到1体积的水生成氙气水

合物后的体积 V_f 约为 1.24 体积。据此, 水合物饱和度 (S_h) 和含气饱和度 (S_g) 的计算公式为:

$$S_h = V_f \cdot \frac{A_{ini} - A_f}{A_{ini}} \times 100\%, S_g = 1 - S_h - S_w \quad (4)$$

由上述公式计算得到的氙气水合物生成过程中三相饱和度的结果如图 5 所示。由图可知, 在氙气水合物生成的过程中, 水合物饱和度快速上升, 含水饱和度快速下降, 氙气饱和度也有下降但幅度较小。样品 1 和样品 2 在水合物生成的前期水合物饱和度上升较快, 后期逐渐放缓; 而样品 3 的水合物饱和度整体上升速率较为均一, 后期略有放缓; 该结果与图 3 中的压力变化结果具有较好的一致性。样品 1、样品 2 和样品 3 在 390 min 时达到的最大水合物饱和度分别为 65.4%、52.1% 和 49.1%。理论上, 水合物的生成速率受诸多因素的影响^[28]。在本研究中供气充足、初始相平衡压力差一致的条件, 水合物的生成还会受到初始含水分布、介质连通状态的影响, 如样品 3 中相饱和度的变化特征可能是由样品孔隙的连通性较差所致。

依据压力变化数据和水合物饱和度数据, 可计算得到水合物生成速率与相平衡压差之间的关系 (图 6)。该处水合物生成速率计算为水合物体积增长量与相邻测量时间间隔 (30 min) 的比值; 相平衡压差为实际压力与氙气水合物在测量温度下的相平衡压力 (约为 0.4 MPa^[27]) 间的差值。由图 6 可知, 随着水合物生成, 样品体系的相平衡压差逐渐减小, 水合物的生成速率也逐渐降低; 水合物生成速率与相平衡压差之间为正相关关系。Kim 等^[29-30]提出的 Kim-Bishnoi 分解动力学模型认为, 水合物的分解速率与相平衡压差、分解比表面积成正比。从图 6 来看, 相平衡压差确为水合物生成的主要驱动力之一。水合物的生成速率同时可能受到水合物比表面积的影响, 但从 T_2 图谱中无法获取水合物与流体相之间的接触关系, 故无法进一步判定水合物生成速率与比表面积间的定量响应。

3.2 孔隙结构特征变化

由于水合物在沉积物孔隙中以固相形式存在, 水合物生成过程中产生的水合物会占据流体相空间, 引起沉积物孔隙结构的变化。¹H 谱 LFNMR 测量能够反映水相孔隙空间信息, 但无法区分气体和水合物。因而, 下文所进行的孔隙特征分析均是针对被水占据的水相孔隙空间, 所得结果并不能完全反映所有流体相空间的结构变化。图 7 展示了水合物生成过程中水相孔隙空间的最大/小孔隙半径、平均孔隙半径的变化。由图可知, 水合物生成过程中水相孔隙空间的最大孔隙半径和平均孔隙半径逐渐减小; 最小孔隙半径有先减小后增大的趋势, 但整体的振幅小于 0.1 μm ; 水合物生成的整个过程中, 3 组样品最大孔隙半径的降幅均为 75% 左右, 平均孔隙半径的降幅分别为 77.8%、74.2%、58.1%; 最大孔隙半径与水合物生成时间之间呈近似对数关系, 生成前期最大孔隙半径下降速率较快, 后期逐渐变慢。这些孔隙尺寸的变化规律, 可以为其他物性预测提供重要的基础参数^[31-32]。

为定量阐释水合物生成过程中水相孔隙尺寸分布特征的变化, 本文引入分形系数对其进行分形分析。分形系数是分形理论中最重要的参数, 可用于描述不规则、高度复杂体系的形态分布特征^[33-35]。本研究从分形系数的基本定义出发, 推导了基于 NMR T_2 时间确定分形系数的方法, 具体展示如下:

根据分形理论, 多孔介质的累计孔隙分布服从^[34]

$$N(>r) = \left(\frac{r_{\max}}{r}\right)^{D_f} \quad (5)$$

$N(>r)$ 为半径大于 r 的孔隙的数目, $r_{\max}$ 为最大孔隙半径。对公式 5 取微分, 得到孔隙分布函数 $f(r)$ ^[35]。

$$f(r) = \frac{dN}{dr} = -D_f \cdot r_{\max}^{D_f} \cdot r^{-D_f-1} \quad (6)$$

将沉积物孔隙视作球状, 样品孔隙空间的体积

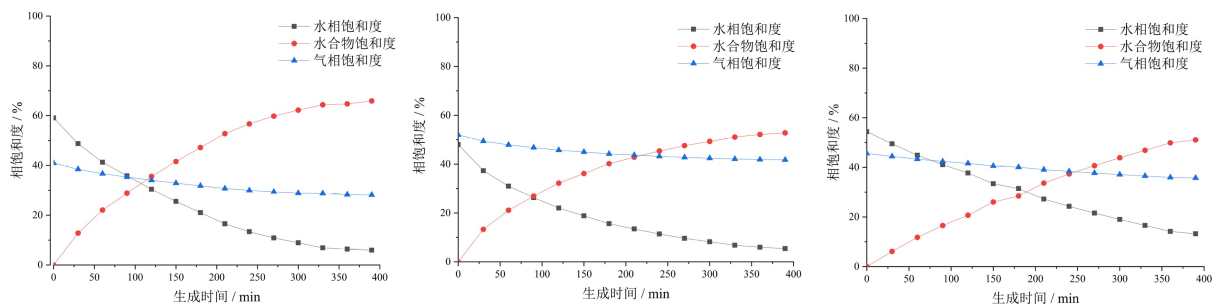


图 5 水合物生成过程中相饱和度的变化

Fig.5 The changes of phase saturation during the formation of hydrate in the tested samples

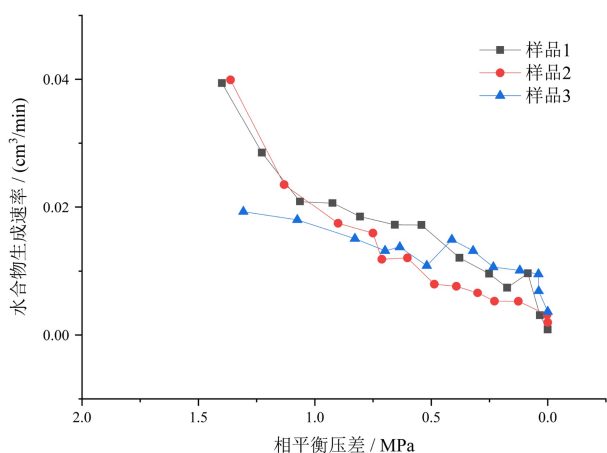


图6 水合物生成速率与相平衡压差之间的关系曲线

Fig.6 Relationship between the hydrate formation rate and the phase equilibrium pressure difference

可以计算为

$$V_t = \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} \frac{4}{3} \pi r^3 \cdot f(r) \cdot dr \quad (7)$$

由于 T_2 时间反映了水相体积信号的强度, 因而半径为 r_0 的孔隙体积 (V_{r_0}) 可以表示为

$$V_{r_0} = \frac{A_{r_0}}{A_{\text{sum}}} \cdot V_t \quad (8)$$

式中, A_{r_0} 和 A_{sum} 分别代表半径为 r_0 和所有孔隙 T_2 的信号面积。由此, 半径为 r_0 的孔隙的数目为

$$N_{r_0} = \frac{V_{r_0}}{\frac{4}{3} \pi r_0^3} \quad (9)$$

将公式 5 两端取对数, 得到

$$\lg N(> r) = -D_f \cdot \lg r + D_f \cdot \lg r_{\max} \quad (10)$$

将公式 1、9 代入公式 10, 得到

$$\lg(W') + C = -D_f \cdot \lg T_2 + D_f \cdot \lg T_{2\max} \quad (11)$$

式中, C 为常数, W' 为 T_2 曲线中对应半径 $> r_0$ 的孔隙所占的体积分数, T_2 为半径为 r_0 的孔隙所对应的 T_2 振幅。拟合 W' 与 T_2 在双对数坐标系中曲线的斜率, 可确定该状态下孔隙的分形系数。

图 8 展示了氙气水合物生成过程中水相孔隙分形系数变化。为了更好地展现不同生成时间孔隙分形系数的差别, 图 8 中删减了测得曲线的数量, 相邻曲线的时间间隔为 60 min。由图可知, 在水合物生成的过程中, 3 组样品中被水所占据孔隙的分形系数呈现逐渐增大的趋势; 样品 1、样品 2 和样品 3 的分形系数变化范围分别为 2.197~2.694、2.174~2.808、2.046~2.532。分形系数的变化是由水合物生长的非均质性造成的: 水合物主要在沉积物中的较大孔隙中生成, 造成这些大孔隙的有效孔隙空间减小; 而原有较小孔隙空间体积保持不变, 其体积相对比例升高。这种变化反映在图 8 中表现为: 随

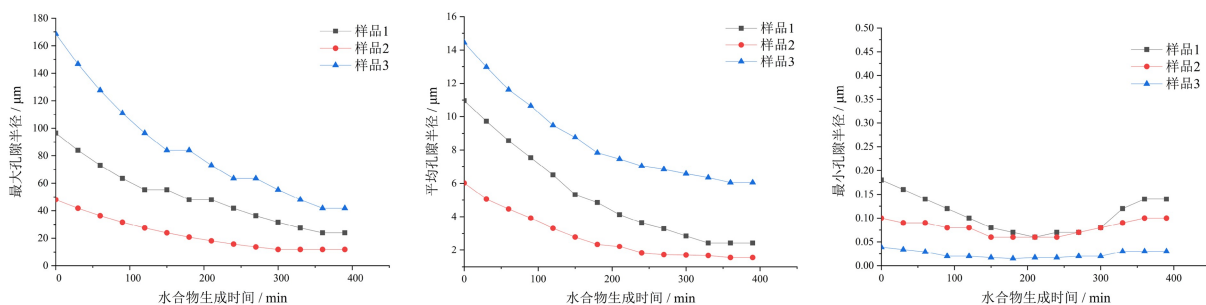


图7 水合物生成过程中水相孔隙尺寸参数变化

Fig.7 The changes of pore-size parameters in the water-phase pores during the formation of hydrate

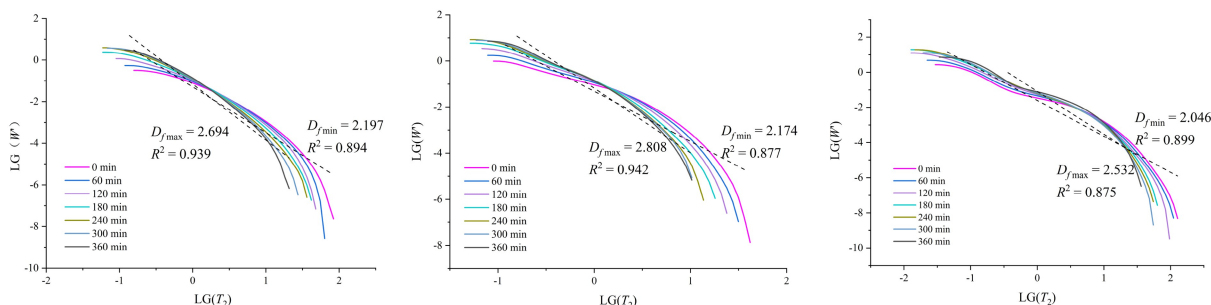


图8 水合物生长过程中水相孔隙分形系数的变化

Fig.8 The changes of fractal dimension in the water-phase pores during the formation of hydrate

水合物生成时间的增加,横坐标右侧曲线值减小,而横坐标左侧区域曲线值增大,最终导致整体曲线斜率增加。

3.3 水相渗透率变化

渗透率是水合物开发研究中的关键参数,控制着孔隙空间中的流体流动,会影响水合物开采过程中的压力和产气效率^[36]。受限于探测手段和实验方法,现有针对含水合物沉积物渗透率的研究多是针对单相的水相渗透率^[35, 37]。准确预测含水合物沉积物渗透率的关键是提取能够体现沉积物微观孔隙结构特征的有效参数并建立这些参数与渗透率之间的定量关系。常用的含水合物储层渗透率预测方法包括 Schlumberger-Doll Research (SDR) 模型^[16, 22]和 Kozeny-Carman (KC) 模型^[23]。分形方法也可用于含水合物储层的渗透率预测^[38-40]。笔者在之前的研究中,推导了含水合物储层的水相渗透率预测分形模型^[24],该模型考虑了水合物饱和度和微观孔隙结构对水相渗透率的影响。本研究将基于前文 LFNMR 物性分析结果,对比上述 3 种渗透率模型在水合物

生成过程中水相渗透率预测上的表现,所用公式和参数含义见表 2。需要说明,由于无法通过 LFNMR 方法获取气相孔隙空间的分布数据,本部分计算中气体所占据的孔隙体积假设为死体积,在水合物的生成过程中保持不变(图 5)且不参与流动;SDR 模型中 ρ_2 的取值为 30 $\mu\text{m/s}$; KC 模型中的有效孔隙度和分形模型中的分形系数的取值参见章节 3.2;为方便对比,对 3 种模型的水相渗透率结果进行了归一化处理。

依据不同预测模型得到的水相渗透率计算结果如图 9 所示。由图可知,3 种方法预测的水相渗透率随水合物饱和度的变化趋势基本一致:随着水合物饱和度的增加,水相渗透率逐渐减小;水合物生成初期,水相渗透率迅速下降,水合物生成后期,水相渗透率减小逐渐变缓。不同之处在于,基于 SDR 模型和分形模型的水相渗透率预测结果在水合物生成前期的下降速率明显小于 KC 模型;KC 模型在水合物饱和度 0~20% 范围内下降更为明显,随后基本保持不变。3 组样品的计算结果在 SDR 模型和 KC 模型中区别不大,而在分形模型中,样

表 2 不同渗透率计算模型的计算公式和参数含义
Table 2 Formulas and parameters employed in different permeability prediction models

模型	模型计算公式	参数含义
SDR模型	$K_{rw}^* = (\rho_2^*)^2 (1 - S_h)^4 \left[\frac{T_{2LM}(S_h)}{T_{2LM}(S_h = 0)} \right]^2$	ρ_2^* 为横向表面弛豫率, T_{2LM} 为 T_2 特征谱的对数平均值。
KC模型	$K_{rw}^* = \frac{\phi(S_h)}{\phi(S_h = 0)} \left(\frac{\phi(S_h)}{1 - \phi(S_h)} \right)^{7.78} \cdot \left(\frac{\phi(S_h = 0)}{1 - \phi(S_h = 0)} \right)^{-7.78}$	ϕ 为样品有效孔隙度
分形模型	$K_{rw}^* = \frac{r_{max}^{3+D_r(S_h)} \cdot 2^{4-D_r(S_h=0)} L_0^{D_r(S_h=0)-1} [3 - D_f(S_h = 0) + D_r(S_h = 0)]}{r_{max}^{3+D_r(S_h=0)} L_0^{D_r(S_h=0)-1} [3 - D_f(S_h) + D_r(S_h)]}$ $D_r = 1 + \frac{\ln \tau'}{\ln(L_0/2r_{av})}$ $\tau' = 0.5 \cdot \left[1 + 0.5 \sqrt{1 - \phi} + \sqrt{1 - \phi} \cdot (1 - \sqrt{1 - \phi})^{-1} \cdot \sqrt{((1 - \phi)^{-1/2} - 1)^2 + 0.25} \right]$	D_r 为迂曲度系数, τ' 为平均迂曲度, r_{av} 为平均孔隙半径, L_0 为样品的长度

注: SDR模型公式据文献^[16,22], KC模型公式据文献^[36], 分形模型公式据文献^[24,41-42]。

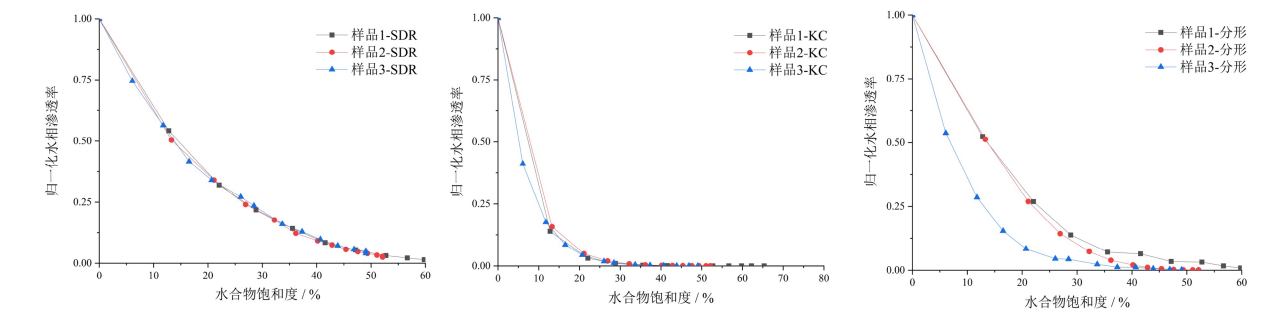


图 9 基于不同渗透率预测模型得到的水合物生成过程中水相渗透率计算结果
Fig.9 Calculation results of water-phase permeability during the formation of hydrate obtained from different permeability prediction models

品3的水相渗透率在水合物生成前期下降速率更快,样品1的水相渗透率在水合物生成后期下降速率更慢,3组样品的归一化水相渗透率具有明显差别。从模型对比角度来看,分形模型更能体现不同样品中孔隙结构演化的差别。而在SDR模型和KC模型中,水合物生成过程中的孔隙结构变化主要通过 T_2 特征谱的对数平均值和平均有效孔隙度来体现,这种处理不可避免地会引起孔隙结构因素对渗透率的影响被过度简化。因而,通过LFNMR手段获取含水合物沉积物的孔隙结构特征,并利用分形方法进行相渗透率计算,在水合物储层的渗透率预测中可能具有更好的适用性。

3.4 存在的问题及建议

本研究利用LFNMR方法对氦气水合物的生成过程进行了连续监测,并分析了该过程中沉积物的孔隙结构和水相渗透率的演化规律。但由于LFNMR方法无法区分沉积物体系中的气体相和水合物相,研究仅能得到被水占据孔隙空间的具体结构参数,并推测气相和水合物相的整体含量变化。从这个意义上来说,本文的研究尚不完整。基于现有认识,笔者提出以下建议,以期为领域内其他学者的研究提供参考和帮助。

(1)采用LFNMR和计算机断层扫描(CT)联合测量的方法,能够实现含水合物沉积物中各相的区分,并可对水合物的赋存形态特征进行描述,弥补单一测量方法的不足。

(2)在考虑沉积物有效孔隙的结构特征变化的基础上,建立能够体现沉积物中气相、水相的流动表现的两相渗透率模型,对水合物资源的高效开发有更直接的指导意义。

(3)本研究中发现在实验室条件下小孔隙中的水很难参与水合物的生成,并通过公式(1)估算得到该水合物生成孔隙下限约为 $1\text{ }\mu\text{m}$;但在天然地质条件下具有更小孔隙半径的泥质粉砂储层也可以作为水合物赋存的重要介质^[43-44]。这两者之间的矛盾可能与小孔隙对孔隙水的束缚作用以及水合物形成的时间尺度有关,相关研究还有待进一步开展。

(4)此外,本研究在基于 T_2 谱进行物性特征反演时,沉积物固体界面的表面弛豫率设定为均一值,而在真实情况下水合物-水界面的表面弛豫率与砂-水界面的表面弛豫率可能并不相同^[25]。但纯水合物-水界面的表面弛豫率很难直接通过实验方法测得。在未来的工作中,基于更准确的含水合物沉积物界面表面弛豫率表征能够得到更好的物性分

析结果。

4 结论

(1)水合物不同生成阶段的水合物生成速率具有明显差别:生成前期水合物生成速率较快,后期逐渐减慢。粒度分布不同的样品中的水合物生成速率变化有所差别。水合物生成过程中,水合物饱和度和含水饱和度变化明显,气相饱和度变化不大。水合物的生成位置主要为沉积物中较大孔隙,半径较小的孔隙中很难生成水合物。

(2)水合物在孔隙中的非均质生长行为,造成沉积物最大孔隙半径和平均孔隙半径随水合物含量增加而减小,同时引起孔隙尺寸分布规律的变化。依据 T_2 谱确定的沉积物孔隙分形系数结果表明,分形系数随水合物含量的增加而增大。

(3)沉积物孔隙尺寸和分布的变化进一步导致沉积物渗透率的变化,水相渗透率随水合物饱和度的增加呈现先迅速下降后缓慢下降。相较于SDR模型和KC模型,分形模型在含水合物沉积物的渗透率预测方面更能体现孔隙结构变化对水相渗透率的影响。

参考文献 (References)

- [1] Boswell R, Collett T S. Current perspectives on gas hydrate resources [J]. *Energy Environmental Science*, 2011, 4 (4): 1206-1215.
- [2] Ruppel C D, Kessler J D. The interaction of climate change and methane hydrates [J]. *Reviews of Geophysics*, 2017, 55 (1): 126-168.
- [3] 吴能友, 黄丽, 胡高伟, 等. 海域天然气水合物开采的地质控制因素和科学挑战[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2017, 37 (5): 1-11. [WU Nengyou, HUANG Li, HU Gaowei, et al. Geological controlling factors and scientific challenges for offshore gas hydrate exploitation [J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2017, 37 (5): 1-11.]
- [4] 吴能友. 天然气水合物运聚体系: 理论、方法与实践[M]. 合肥: 安徽科学技术出版社, 2020: 2-17. [WU Nengyou. *Gas Hydrate Migration and Accumulation System Theory, Method and Practice* [M]. Hefei: Anhui Science and Technology Press, 2020: 2-17.]
- [5] 叶建良, 秦绪文, 谢文卫, 等. 中国南海天然气水合物第二次试采主要进展[J]. 中国地质, 2020, 47 (3): 557-568. [YE Jianliang, QIN Xuwen, XIE Wenwei, et al. Main progress of the second gas hydrate trial production in the South China Sea [J]. *Geology in China*, 2020, 47 (3): 557-568.]
- [6] 杨胜雄, 梁金强, 陆敬安, 等. 南海北部神狐海域天然气水合物成藏特征及主控因素新认识[J]. 地学前缘, 2017, 24 (4): 1-14. [YANG Shengxiong, LIANG Jinqiang, LU Jing'an, et al. New understandings on the characteristics and controlling factors of gas hydrate reservoirs

- in the Shenhu area on the northern slope of the South China Sea [J]. *Earth Science Frontiers*, 2017, 24 (4): 1-14.]
- [7] 吴能友, 李彦龙, 万义钊, 等. 海域天然气水合物开采增产理论与技术体系展望[J]. *天然气工业*, 2020, 40 (8): 100-115. [WU Nengyou, LI Yanlong, WAN Yizhao, et al. Prospect of marine natural gas hydrate stimulation theory and technology system [J]. *Natural Gas Industry*, 2020, 40 (8): 100-115.]
- [8] 刘乐乐, 刘昌岭, 吴能友, 等. 天然气水合物储层岩心保压转移与测试进展[J]. *地质通报*, 2021, 40 (2-3): 408-422. [LIU Lele, LIU Changling, WU Nengyou, et al. Advances in pressure core transfer and testing technology of offshore hydrate-bearing sediments [J]. *Geological Bulletin of China*, 2021, 40 (2-3): 408-422.]
- [9] Kneafsey T J, Tomutsa L, Moridis G J, et al. Methane hydrate formation and dissociation in a partially saturated core-scale sand sample [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2007, 56 (1-3): 108-126.
- [10] Lei L, Liu Z C, Seol Y, et al. An investigation of hydrate formation in unsaturated sediments using X-ray computed tomography [J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2019, 124 (4): 3335-3349.
- [11] 王代刚, 魏伟, 孙静静, 等. 水合物降压分解过程中沉积物孔隙结构动态演化规律[J]. *科学通报*, 2020, 65 (21): 2292-2302. [WANG Daigang, WEI Wei, SUN Jingjing, et al. Dynamic evolution of pore structures of hydrate-bearing sediments induced by step-wise depressurization [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2020, 65 (21): 2292-2302.]
- [12] 张永超, 刘昌岭, 吴能友, 等. 含水合物沉积物孔隙结构特征与微观渗流模拟研究[J]. *海洋地质前沿*, 2020, 36 (9): 23-33. [ZHANG Yongchao, LIU Changling, WU Nengyou, et al. Advances in the pore-structure characteristics and microscopic seepage numerical simulation of the hydrate-bearing sediments [J]. *Marine Geology Frontiers*, 2020, 36 (9): 23-33.]
- [13] 刘昌岭, 郝锡萃, 孟庆国, 等. 气体水合物基础特性研究进展[J]. *海洋地质前沿*, 2020, 36 (9): 1-10. [LIU Changling, HAO Xiluo, MENG Qingguo, et al. Research progress in basic characteristics of gas hydrate [J]. *Marine Geology Frontiers*, 2020, 36 (9): 1-10.]
- [14] 李承峰, 刘乐乐, 孙建业, 等. 基于数字岩心的含水合物石英砂微观渗流有限元分析[J]. *海洋地质前沿*, 2020, 36 (9): 68-72. [LI Chengfeng, LIU Lele, SUN Jianye, et al. Finite element analysis of micro-seepage in hydrate-bearing quartz sands based on digital cores [J]. *Marine Geology Frontiers*, 2020, 36 (9): 68-72.]
- [15] Kleinberg R L. Nuclear magnetic resonance [J]. *Experimental Methods in the Physical Sciences*, 1999, 35: 337-385.
- [16] Kleinberg R L, Flaum C, Griffin D D, et al. Deep sea NMR: Methane hydrate growth habit in porous media and its relationship to hydraulic permeability, deposit accumulation, and submarine slope stability [J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2003, 108 (B10): 2508.
- [17] 陈合龙, 韦昌富, 田慧会, 等. CO₂水合物在砂中生成和分解的核磁共振弛豫响应[J]. *物理化学学报*, 2017, 33 (8): 1599-1604. [CHEN Helong, WEI Changfu, TIAN Huihui, et al. NMR relaxation response of CO₂ hydrate formation and dissociation in sand [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2017, 33 (8): 1599-1604.]
- [18] Waite W F, Santamarina J C, Cortes D D, et al. Physical properties of hydrate-bearing sediments [J]. *Reviews of Geophysics*, 2009, 47 (4): RG4003.
- [19] Ge X M, Liu J Y, Fan Y R, et al. Laboratory investigation into the formation and dissociation process of gas hydrate by low-field NMR technique [J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2018, 123 (5): 3339-3346.
- [20] Ji Y K, Hou J, Zhao E M, et al. Study on the effects of heterogeneous distribution of methane hydrate on permeability of porous media using low-field NMR technique [J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2020, 125 (2): e2019JB018572.
- [21] Tinni A, Odusina E, Sulucarnain I, et al. Nuclear-magnetic-resonance response of brine, oil, and methane in organic-rich shales [J]. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 2015, 18 (3): 400-406.
- [22] Kenyon W E. Nuclear magnetic resonance as a petrophysical measurement [J]. *Nuclear Geophysics*, 1992, 6 (2): 153-171.
- [23] Civan F. Predictability of porosity and permeability alterations by geochemical and geomechanical rock and fluid interactions[C]// *Proceedings at the SPE International Symposium on Formation Damage Control*. Lafayette, Louisiana, USA: Society of Petroleum Engineers, 2000.
- [24] Zhang Y C, Liu L L, Wang D G, et al. Application of low-field nuclear magnetic resonance (LFNMR) in characterizing the dissociation of gas hydrate in a porous media [J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35 (3): 2174-2182.
- [25] Liu L L, Zhang Z, Liu C L, et al. Nuclear magnetic resonance transverse surface relaxivity in quartzitic sands containing gas hydrate [J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35 (7): 6144-6152.
- [26] 陈光进, 孙长宇, 马庆兰. 气体水合物科学与技术[M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 2020: 80-90. [CHEN Guangjin, SUN Changyu, MA Qinglan. *Gas Hydrate Science and Technology*[M]. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2020: 80-90.]
- [27] Takeya S, Hachikubo A. Structure and density comparison of noble gas hydrates encapsulating Xenon, Krypton and Argon [J]. *ChemPhysChem*, 2019, 20 (19): 2518-2524.
- [28] Linga P, Clarke M A. A review of reactor designs and materials employed for increasing the rate of gas hydrate formation [J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31 (1): 1-13.
- [29] Kim H C, Bishnoi P R, Heidemann R A, et al. Kinetics of methane hydrate decomposition [J]. *Chemical Engineering Science*, 1987, 42 (7): 1645-1653.
- [30] Yin Z Y, Chong Z R, Tan H K, et al. Review of gas hydrate dissociation kinetic models for energy recovery [J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2016, 35: 1362-1387.
- [31] 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. [LI Yanlong, SUN Hailiang, MENG Qingguo, et al. 2-D electrical resistivity tomography assessment of hydrate formation in sandy sediments [J]. *Natural Gas Industry*, 2019, 39 (10): 132-138.]
- [32] 魏纳, 周守为, 崔振军, 等. 南海北部天然气水合物物性参数评价与分类体系构建[J]. *天然气工业*, 2020, 40 (8): 59-67. [WEI Na, ZHOU Shouwei, CUI Zhenjun, et al. Evaluation of physical parameters and construction of a parameter classification system for natural gas

- hydrate in the northern South China Sea [J]. [Natural Gas Industry](#), 2020, 40 (8): 59-67.]
- [33] Yu B M, Li J H. Some fractal characters of porous media [J]. [Fractals](#), 2001, 9 (3): 365-372.
- [34] 蔡建超, 胡祥云. 多孔介质分形理论与应用[M]. 北京: 科学出版社, 2015: 2-22. [CAI Jianchao, HU Xiangyun. Fractal Theory in Porous Media and its Applications[M]. Beijing: Science Press, 2015: 2-22.]
- [35] Liu L L, Zhang Z, Li C F, et al. Hydrate growth in quartzitic sands and implication of pore fractal characteristics to hydraulic, mechanical, and electrical properties of hydrate-bearing sediments [J]. [Journal of Natural Gas Science and Engineering](#), 2020, 75: 103-109.
- [36] Cai J C, Xia Y, X Lu C, et al. Creeping microstructure and fractal permeability model of natural gas hydrate reservoir [J]. [Marine and Petroleum Geology](#), 2020, 115: 104282.
- [37] 蔡建超, 夏宇轩, 徐赛, 等. 含水合物沉积物多相渗流特性研究进展[J]. [力学学报](#), 2020, 52 (1): 208-223. [CAI Jianchao, XIA Yuxuan, XU Sai, et al. Advances in multiphase seepage characteristics of natural gas hydrate sediments [J]. [Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics](#), 2020, 52 (1): 208-223.]
- [38] Zhang Z, Li C F, Ning F L, et al. Pore fractal characteristics of hydrate-bearing sands and implications to the saturated water permeability. [Journal of Geophysical Research: Solid Earth](#), 2020, 125(3): e2019JB018721.
- [39] Lei G, Liao Q Z, Lin Q L, et al. Stress dependent gas-water relative permeability in gas hydrates: a theoretical model [J]. [Advances in Geo-Energy Research](#), 2020, 4 (3): 326-338.
- [40] 刘乐乐, 刘昌岭, 孟庆国, 等. 分形理论在天然气水合物研究领域的应用[J]. [海洋地质前沿](#), 2020, 36 (9): 11-22. [LIU Lele, LIU Changling, MENG Qingguo, et al. Application of fractal theory to natural gas hydrate researches [J]. [Marine Geology Frontiers](#), 2020, 36 (9): 11-22.]
- [41] Ghanbarian B, Hunt A G, Ewing R P, et al. Tortuosity in porous media: a critical review [J]. [Soil Science Society of America Journal](#), 2013, 77 (5): 1461-1477.
- [42] Cai J C, Yu B M. Prediction of maximum pore size of porous media based on fractal geometry [J]. [Fractals](#), 2010, 18 (4): 417-423.
- [43] 李彦龙, 刘昌岭, 廖华林, 等. 泥质粉砂沉积物: 天然气水合物混合体系的力学特性[J]. [天然气工业](#), 2020, 40 (8): 159-168. [LI Yanlong, LIU Changling, LIAO Hualin, et al. Mechanical properties of the mixed system of clayey-silt sediments and natural gas hydrates [J]. [Natural Gas Industry](#), 2020, 40 (8): 159-168.]
- [44] 张辉, 卢海龙, 梁金强, 等. 南海北部神狐海域沉积物颗粒对天然气水合物聚集的主要影响[J]. [科学通报](#), 2016, 61 (3): 388-397. [ZHANG Hui, LU Hailong, LIANG Jinqiang, et al. The methane hydrate accumulation controlled compellingly by sediment grain at Shenhu, northern South China Sea [J]. [Chinese Science Bulletin](#), 2016, 61 (3): 388-397.]