

祁连山冻土区天然气水合物形成对 岩芯电阻率及介电常数的影响*

李栋梁^{1,2,3,4}, 卢静生^{1,2,3,4†}, 梁德青^{1,2,3,4}

(1. 中国科学院广州能源研究所, 广州 510640; 2. 中国科学院天然气水合物重点实验室, 广州 510640;
3. 广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室, 广州 510640; 4. 中国科学院广州天然气水合物研究中心, 广州 510640)

摘要: 选取祁连山天然气水合物钻探区 DK-8 井岩心样品中的砂岩, 利用模拟气合成含天然气水合物砂岩样品, 并进行电阻率及介电常数研究。砂岩样品在天然气水合物形成后电阻率明显增大。在温度震荡过程中, 电阻率测量能检测到水合物或冰的二次形成。在天然气水合物形成过程中, 体系的介电常数变化规律复杂, 在 1 kHz ~ 100 kHz 频段内, 含水合物岩石的介电常数存在频散特性, 频率高于 100 kHz, 频散特性变弱。从介电常数的实验结果来看, 基于介电常数的电法勘探技术可用于定性分析含水合物储层, 但很难定量研究储层的水合物饱和度。

关键词: 天然气水合物; 电阻率; 介电常数; 冻土区; 岩芯

中图分类号: TK01; TE1

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.2095-560X.2016.03.003

Resistivity and Dielectric Constant Characteristics of Natural Gas Hydrate-Bearing Sandstone from Permafrost Regions of Qilian Mountains

LI Dong-liang^{1,2,3,4}, LU Jing-sheng^{1,2,3,4}, LIANG De-qing^{1,2,3,4}

(1. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. Key Laboratory of Natural Gas Hydrate, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

3. Guangdong Provincial Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, Guangzhou 510640, China;

4. Guangzhou Center for Gas Hydrate Research, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The electrical resistivity and dielectric constant of the sandstone, which came from the DK-8 well in the Qilian hydrate drilling areas, were measured during the natural gas hydrate formation process. After the hydrate generated, the electrical resistivity of sandstone samples increased dramatically. During the temperature shock, the second formation of hydrate or ice could be detected by electrical resistivity measuring. During the hydrate formation process, the dielectric constant change law of the system is complex. In the frequency range of 1 kHz ~ 100 kHz, the hydrate-bearing rock samples show disperse characteristics. The dispersion grows weaker when the frequency is over 100 kHz. The dielectric constant of electrical exploration could be applied to qualitatively analyze the hydrate bearing reservoir, but it is difficult to quantitatively analyze the saturation of hydrate in the reservoir.

Key words: gas hydrate; electrical resistivity; dielectric constant; permafrost regions; cores

0 引言

天然气水合物, 又称笼形包合物, 是在一定条件(合适的温度、压力、气体饱和度等)下由水和天然气组成的类冰的、非化学计量的、笼形结晶化合物, 其遇火即可燃烧, 俗称“可燃冰”。研究表明, 在自然界中存在大量的水合物资源, 其总量比地球上化石燃料贮量多一倍, 是一种重要的未来替代能

源^[1]。2009年, 中国在祁连山冻土区成功钻获天然气水合物实物样品, 实现了中国陆域天然气水合物找矿的重大突破, 成为第一个在中纬度高山冻土区发现天然气水合物的国家^[2]。在冻土区天然气水合物研究过程中, 钻探取样仍是识别和推断天然气水合物是否存在的最直接有效的方法。但是, 大范围的水合物资源勘探及资源量评估则必须借助于地球物理方法。天然气水合物可引起储层的电阻率、声

* 收稿日期: 2016-04-18

修订日期: 2016-05-10

基金项目: 国家自然科学基金(41276043, 51474197); 国家海洋地质专项项目(GHZ2012006003); 863计划专题(2012AA061403-03)

† 通信作者: 卢静生, E-mail: lujs@ms.giec.ac.cn

波时差和密度等物理参数发生异常,为地球物理勘探提供了可能^[3]。

电阻率法是根据含天然气水合物的沉积物的高电阻率异常程度估算水合物的饱和度。与同等条件下含水沉积物相比,水合物的赋存会导致沉积物储层电阻率增加。TZIRITA^[4]曾采用四电极法测量了含四氢呋喃水合物沉积物的电阻率,实验发现,在水合物的生成过程中,含水合物沉积物的电阻率会急剧增大,加入盐溶液会减少含水合物沉积物的电阻率和增强沉积物的电阻率频散效应。周锡堂等^[5]实验研究了甲烷水合物形成和分解过程中的电导性变化,并证明了电导性作为这一过程监测指标的可靠性。陈玉凤等^[6]以天然气水合物-南海沉积物-3.5%的盐水为研究体系,测量了沉积物中天然气水合物形成过程中的温度、压力、电阻率变化,样品中水合物的饱和度达到 39.8%时,样品的电阻率增加了 1.4 倍。因此,电阻率法可以有效地识别海洋中含水合物的沉积物,但不同于海洋沉积物的是,祁连山冻土区钻获的天然气水合物均位于冻土层之下,冻土层内未见天然气水合物及其异常标志^[7]。

另一方面,探地雷达以高频电磁波传播为基础,通过电磁波在介质中反射和折射等现象来实现对地下介质探测,而决定电磁波波速的主要因素是介电常数。电磁波传播测井(亦称介电测井)是 20 世纪 80 年代发展起来的新测井方法,主要用于测量地层的介电常数,较常用的有多频介电扫描成像测井^[8]。此技术目前已运用于储层孔隙流体分析、骨架分析以及地质构造分析。天然气水合物的介电常数 ϵ_r 大约为 58,但是含天然气水合物储层的介电常数及其影响因素目前尚不清楚。孙中明等^[9]利用时域反射技术测量了不同摩尔比的四氢呋喃水溶液生成水合物前后的介电常数,并建立了该体系含水量的经验计算公式。胡高伟等^[10]则将此理论运用到海洋沉积物含水量的测量实验中,并初步建立了沉积物的介电常数与含水量间的经验关系式,为海洋沉积物含水量和水合物饱和度测量等方面的应用提供新的方法与思路。ZAIN 等^[11]研究了不同频率下天然气水合物形成时介电常数的变化情况,并利用介电常数手段监测油气生产中水合物生成过程水结构的改变,从而对水合物生成进行快速预警。因此,介电常数手段可提供另一种冻土区天然气水合物的识别手段。

1 实验装置和材料

1.1 实验装置

系统装置如图 1 所示,包括水合物合成系统和电阻率或介电常数测量系统两部分。水合物合成系统包括甲烷高压气瓶,恒温试验箱,抽真空系统和温度、压力、电性质参数测量采集系统。

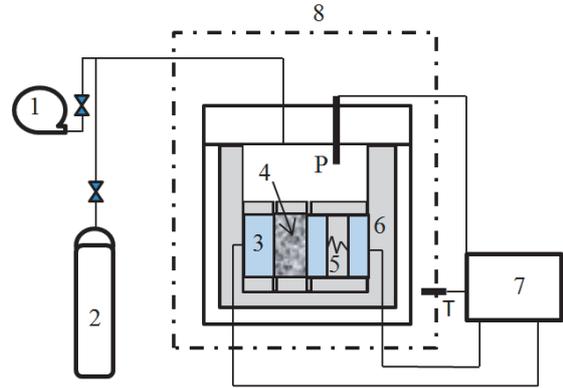


图 1 天然气水合物电阻率及介电常数测量系统

(1 真空泵; 2 高压气瓶; 3 固定电极; 4 样品; 5 可伸缩电极; 6 聚四氟乙烯内胆; 7 数据采集系统; 8 空气浴)

Fig. 1 The resistivity and dielectric constant test system of gas hydrate

(1 vacuum pump; 2 gas cylinder; 3 fixed electrode; 4 sample; 5 retractable electrode; 6 PTFE tank; 7 data acquisition system; 8 air bath)

测试装置内置有被测样品的水合反应釜。反应釜由不锈钢制成,内有聚四氟乙烯制成的绝缘内胆以保证不受不锈钢反应釜壁导电影响。同理,用聚四氟乙烯制成样品装载片和内嵌可伸缩铜极片的聚四氟乙烯可取式电容测试室。电极外接反应釜底部回路接头的绝缘屏蔽线。样品的电阻和电容采用 LCR 数字电桥,型号为常州中策仪器有限公司的 ZC2816B,可提供 0.05 kHz ~ 200 kHz 间共 37 个典型测试频率,精度为 0.1%。数据采集系统为 Agilent 34901A 型数据采集仪,主要采集系统温度和压力,其中 Pt100 铂电阻精度为 0.1 K。

1.2 实验材料

在祁连山冻土区,先后钻探 DK-1 等多口水合物井,其中,钻到水合物样品的 DK-1、DK-2、DK-3、DK-7、DK-8 等井彼此相距最大不到 30 m,而与它们相距相对较远的几百米至约一千米的 DK-4、DK-5、DK-6 等井并未钻遇水合物,只观察到与水合物相关的异常现象^[7]。钻探表明,祁连山冻土区储集层岩性多以粉砂岩、油页岩、泥岩和细砂岩为主,含少量中砂岩,多属致密型岩石类型。本文选

取 DK-8 井的岩心样品中的砂岩进行研究。用电钻钻取圆柱状样品然后切片,再打磨成直径为 25 mm、厚度约为 3 mm 的圆薄片,其孔隙度约为 0.043。DK-8 孔岩芯顶空气样品中大多数均检测到甲烷、乙烷、丙烷、异丁烷、正丁烷、异戊烷、正戊烷等^[12], 本文根据其平均值配置了模拟气, 具体的气体组成如表 1 所示。

表 1 DK-8 孔岩芯顶空气模拟气成分

Table 1 The simulated gas components of DK-8 well head-place

成分	含量
甲烷	0.849
乙烷	0.075
丙烷	0.035
异丁烷	0.006
正丁烷	0.023
异戊烷	0.006
正戊烷	0.006

利用相平衡预测软件预测了该模拟气的天然气水合物生成条件, 如图 2 所示。从图中可以看出, 祁连山含水合物冻土区的气源相对于甲烷更容易生成。结合地温梯度, 假设冻土层厚度为 100 m, 推算出天然气水合物的稳定区为 100 ~ 750 m 之间, 与钻探结果相符。

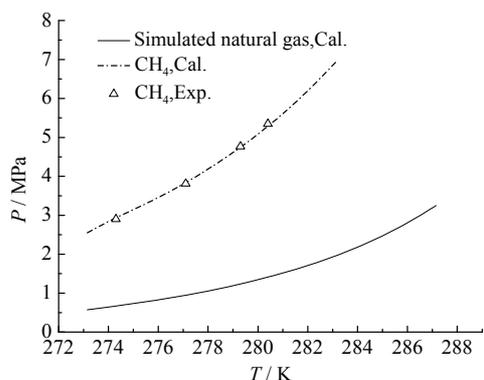


图 2 DK-8 井顶空气模拟天然气的天然气水合物生成条件

Fig. 2 The hydrate formation conditions of the simulated gas from DK-8 well head-place

2 结果与讨论

2.1 水合物形成过程中的电阻率变化特征

对于含有水合物的沉积物, 其电阻率与孔隙水的盐度、水合物的饱和度、水合物在孔隙的分布状

态、温度等因素有关。实验在定容下生成水合物, 天然气采用 DK-8 井顶空气模拟天然气。图 3 为实验过程中砂岩电阻率随温度的变化曲线。在开始降温阶段 (0→1), 随着温度从 298.15 K 下降到 275.15 K, 电阻率由 0.012 MΩ·m 急剧升到 0.18 MΩ·m 左右, 电阻率随温度呈线性变化表明, 电阻率的变化仅由温度变化引起, 降温过程并没有水合物生成。在温度从 275.15 K 降到 273.15 K 时 (2→3), 电阻率变化不大, 说明有天然气水合物形成, 但量不大。在随后的温度从 273.15 K 降到 263.15 K 的过程 (3→4) 中观察到电阻率迅速升高, 表明体系中的水并没有大量生成水合物, 而是部分转化为冰。随后的升温过程 (4→5), 电阻率又迅速降低, 表明冰融化成水, 进一步说明降温过程中有冰生成。再次进行降温 (5→6) 和升温 (7→8) 的温度振荡, 发现当温度大于冰点时, 同一温度点的电阻率高于上一温度循环; 而当温度小于冰点时, 同一温度点的电阻率低于上一温度循环。实验表明第二次温度振荡过程中样品的水合物饱和度大于第一次温度振荡时样品的水合物饱和度, 而生成的冰少于上一次温度循环。

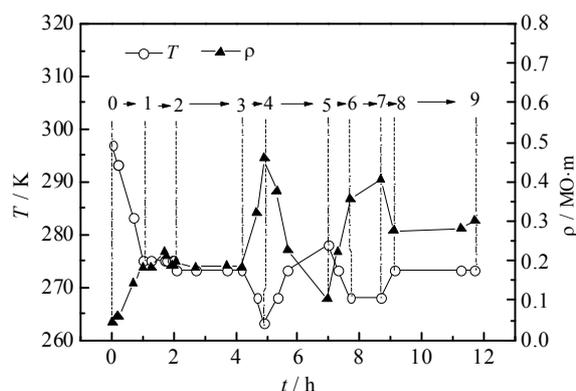


图 3 砂岩电阻率 (ρ) 和温度 (T) 随时间 (t) 的变化曲线 (频率: 1 kHz)

Fig. 3 Sandstone electrical resistivity (ρ) and temperature (T) change with time (t) (frequency: 1 kHz)

温度扰动会对气体水合物的生成有积极影响。黄隽子等^[13]研究了温度骤降对甲烷水合反应的影响, 系统温度在 263.15 ~ 277.15 K 之间周期振荡, 可使已停滞的水合反应在水的相变温度附近继续反应。李刚等^[14]指出在相同的初始条件下, 降温模式对水合物生成的热力学平衡影响较小, 但对水合物生成动力学有显著改变。孙建业^[15]在南海沉积物样品中进行水合物生成和降压开采实验时也指出采用温

度震荡法可增大气体与沉积物接触表面积, 促进南海沉积物样品中水合物生成。陈玉凤等^[16]测量了在温度周期变化下的含天然气水合物沉积物的电阻率。在温度震荡过程中, 电阻率测量能检测到水合物或冰的二次形成, 而温度震荡能促进分散型水合物在沉积物孔隙中的形成。经过多次温度震荡后, 孔隙水大部分能转为水合物。因此, 对于祁连山冻土区储集层致密岩石岩芯进行实验, 可采用温度震荡方法获得水合物饱和度较高的样品。

2.2 水合物形成过程中的介电常数变化特征

岩石是由固体、液体、气体组成的多相体系, 其介电常数大小取决于组成岩石的各种物质的性质、含量以及分布状态, 还与电场频率、温度、压力等外界因素有关^[17]。同样, 实验在定容下生成水合物, 气体采用 DK-8 井顶空气模拟天然气。图 4 为实验过程中砂岩介电常数随温度的变化曲线。在开始降温阶段 (298.15 K→275.15 K), 随着温度下降, 相对介电常数从 101.5 下降到 73.0 左右, 表明含水砂岩样品的介电常数随温度的降低而降低。在温度恒定在 275.15 K 和下降到 273.15 K 的过程中, 介电常数迅速升高, 表明样品发生了变化, 最大的可能是样品中的水转化成水合物。通常情况下, 天然气水合物的介电常数小于水, 含水合物岩样的介电常数应该小于同样含量的含水岩样, 但是实验却得到了相反的结果, 可能原因是样品在吸水过程中样品孔隙中的气体无法排出, 导致表观介电常数偏小, 而在天然气水合物生成过程中消耗了部分水, 内外通道导通, 水进一步往孔隙迁移并且可能转化成水合物。由于水合物的密度小于水, 水转化成水合物后体积增大, 水合物将挤占原来的气体空间, 整体表现为介电常数迅速增大。另一个原因可能是, 孔隙水部分转化为天然气水合物后, 剩余水的矿化度增大, 矿化度增大也会使岩样的介电常数增大。在随后的温度降到 263.15 K 的过程中观察到介电常数迅速降低, 含水砂岩样品的介电常数同样遵循随温度降低而降低的规律, 但是基于同样的原因, 介电常数的最小值高于没有形成天然气水合物时 (275.15 K) 的介电常数。随后的升温过程 (263.15 K→278.15 K) 介电常数又迅速升高, 同样遵循岩芯介电常数随温度的变化规律。再次进行降温-升温的温度震荡, 发现震荡后 273.15 K 下的介电常数低于上一循环该温度下的介电常数, 表明了第二次温度震荡过程中样

品的水合物饱和度大于第一次温度震荡时样品的水合物饱和度。

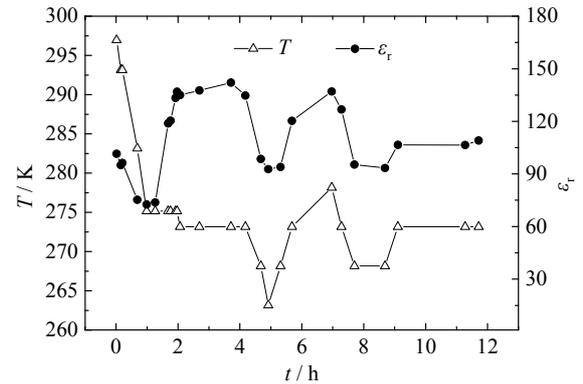


图 4 砂岩介电常数 (ϵ_r) 和温度 (T) 随时间 (t) 的变化曲线 (1 kHz)

Fig. 4 Sandstone dielectric constant (ϵ_r) and temperature (T) change with time (t) (frequency: 1 kHz)

介电常数与外加电场的频率相关, 岩石介电常数总体趋势是随频率增高而减小, 依岩性不同而异, 而且在低频段出现高值。图 5 为含水合物砂岩介电常数随频率的变化关系。在 1 kHz ~ 100 kHz 频段内, 含水合物岩石的介电常数存在频散特性, 频率高于 100 kHz, 频散特性变弱。

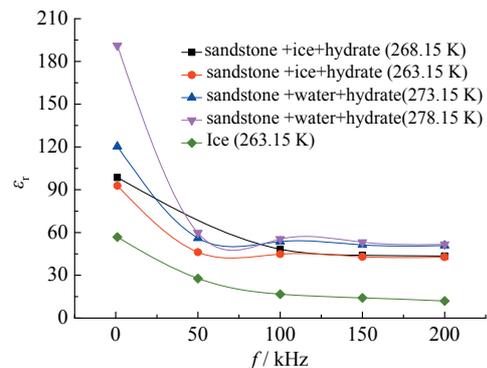


图 5 含水合物砂岩介电常数 (ϵ_r) 随频率 (f) 的变化关系
Fig. 5 Dielectric constant (ϵ_r) of hydrate-bearing sandstone with frequency (f)

冯启宁等^[18]发现岩石的介电常数随饱和水矿化度的增大而增大, 当矿化度高过某一特定值后, 介电常数反而下降, 这是由于岩石的极化机理所致。苏庆新^[19]则发现在低频下应用常规导电模型由阻抗或导纳测量值计算出的岩石电导率和介电常数, 可出现异常值。唐炼等^[20]研究了岩石介电常数随频率的变化规律发现, 当岩样处于湿状态或 100% 水饱和时, 水的转向极化占主导作用, 因此, 湿岩样的介

电常数比干岩样大。当岩石含水饱和度增加时, 在孔隙度相同的条件下, 岩石含水体积增大, 一定频率下水的转向极化相对贡献增加, 所以频散程度也增加。频率越低, 转向极化越明显, 频散现象也越明显。含水合物沉积物的介电常数相对于单一的岩石更复杂, 但是在相同频率下会明显大于含冰沉积物和小于含水沉积物, 因此利用介电常数的电法勘探技术可用来定性分析含水合物储层, 但很难定量研究储层的水合物饱和度。

3 结论

祁连山含水合物冻土区的气源相对于甲烷更容易生成, 而天然气水合物的稳定区为 100 m ~ 750 m。砂岩样品在天然气水合物形成后电阻率明显增大。在温度震荡过程中, 电阻率测量能检测到水合物或冰的二次形成。在天然气水合物形成过程中, 体系的介电常数变化规律复杂, 在 1 kHz ~ 100 kHz 频段内, 含水合物岩石的介电常数存在频散特性, 频率高于 100 kHz 时, 频散特性变弱。

参考文献:

- [1] SLOAN JR E D. Clathrate hydrates of natural gases[M]. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, Inc., 1998.
- [2] 祝有海, 张永勤, 文怀军, 等. 青海祁连山冻土区发现天然气水合物[J]. 地质学报, 2009, 83(11): 1762-1771. DOI: 10.3321/j.issn:0001-5717.2009.11.018.
- [3] 郭星旺. 祁连山冻土区天然气水合物测井响应特征及评价[D]. 北京: 中国地质科学院, 2011.
- [4] TZIRITA A. A study of electrical and thermal properties and their use to detect natural gas hydrates in ocean sediments[D]. Texas: Texas A&M University, 1992.
- [5] 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. DOI: 10.1016/S1003-9953(08)60011-0.
- [6] 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, 28(2): 1041-1047. DOI: 10.6038/pg20130258.
- [7] 祝有海, 张永勤, 文怀军, 等. 祁连山冻土区天然气水合物及其基本特征[J]. 地球学报, 2010, 31(1): 7-16. DOI: 10.3975/cagsb.2010.01.02
- [8] 王欣明, 黎荣龙. 电磁波传播测井方法的理论研究[C]//勘探地球物理北京(89)国际讨论会论文摘要集. 北京: 地球物理学会, 1989.
- [9] 孙中明, 刘昌岭, 赵仕俊, 等. 时域反射技术测量 THF 水合物体系含水量的实验研究[J]. 海洋地质前沿, 2012, 28(5): 64-70.
- [10] 胡高伟, 业渝光, 刁少波, 等. 时域反射技术测量海洋沉积物含水量的研究[J]. 现代地质, 2010, 24(3): 622-626. DOI: 10.3969/j.issn.1000-8527.2010.03.029.
- [11] ZAIN Z M, YANG J H, TOHIDI B, et al. Hydrate monitoring and warning system: a new approach for reducing gas hydrate risks[C]//SPE Europec/EAGE Annual Conference. Madrid, Spain: Society of Petroleum Engineers, 2005.
- [12] 卢振权, 饶竹, 祝有海, 等. 祁连山冻土区天然气水合物 DK-8 孔岩芯顶空气地球化学特征及其运移指示意义[J]. 地质学报, 2013, 87(8): 1167-1178. DOI: 10.3969/j.issn.0001-5717.2013.08.011.
- [13] 黄犊子, 樊栓狮. 甲烷水合物在静态体系中生成反应的促进[J]. 化学通报, 2005, 68(5): 379-384. DOI: 10.3969/j.issn.0441-3776.2005.05.015.
- [14] 李刚, 李小森, 唐良广, 等. 降温模式对甲烷水合物形成的影响[J]. 过程工程学报, 2007, 7(4): 723-727. DOI: 10.3321/j.issn:1009-606x.2007.04.017.
- [15] 孙建业. 海洋沉积物中天然气水合物开采实验研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2011.
- [16] 陈玉凤, 徐宗财, 李栋梁, 等. 温度周期变化下分散型天然气水合物的沉积物电阻率测量[J]. 海洋地质前沿, 2013, 29(7): 18-24.
- [17] 赵淑芳. 岩石介电常数与各种影响因素的关系[J]. 测井技术, 1982(4): 36-47.
- [18] 冯启宁, 李晓明, 郑和华. 1kHz-15MHz 岩石介电常数的实验研究[J]. 地球物理学报, 1995, 38(S1): 331-336.
- [19] 苏庆新. 低频下岩石的电学模型和介电频散的关系[J]. 测井技术, 1999, 23(2): 127-132. DOI: 10.3969/j.issn.1004-1338.1999.02.011.
- [20] 唐炼, 韩有信, 张守谦, 等. 高频段岩石介电频散现象的实验研究[J]. 石油物探, 1995, 34(3): 109-113.

作者简介:

李栋梁 (1976-), 男, 博士, 副研究员, 硕士生导师, 主要从事天然气水合物研究。

卢静生 (1988-), 男, 博士, 助理研究员, 主要从事天然气水合物研究。

梁德青 (1970-), 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要从事天然气水合物研究。