水合物降压分解过程中沉积物孔隙结构动态演化规律

王代刚^{1,2}, 魏伟³, 孙静静³, 彭晖³, 李承峰⁴, 贾春霞⁵, 刘昌岭⁴, 卢海龙^{1*}

1. 北京大学北京天然气水合物国际研究中心, 北京 100871;
2. 中国石油大学(华东)非常规油气开发教育部重点实验室, 青岛 266580;
3. 中国石油勘探开发研究院, 北京 100083;
4. 中国地质调查局青岛海洋地质研究所, 自然资源部天然气水合物重点实验室, 青岛 266071;
5. 上海师范大学数理学院, 上海 200234

* 联系人, E-mail: hlu@pku.edu.cn

2020-01-04 收稿, 2020-03-08 修回, 2020-03-11 接受, 2020-03-12 网络版发表

国家自然科学基金(41806070, 41876051)、中国地质调查局项目(DD20190234)、中国石油科技创新基金(2018D-5007-0201)、中国博士后科学基金(2018M641069, 2019T120022)和非常规油气教育部重点实验室开放研究基金(19CX05005A-4)资助

摘要 选取两种不同粒径分布的天然海砂样品, 在相同实验温度及压力条件下合成甲烷水合物. 开展水合物降压分解X-CT微观实验, 获取不同时刻的沉积物内部构成图像. 对X-CT扫描图像进行阈值分割、三维重建及拓扑等效等处理, 建立不同粒径含水合物沉积介质不同分解阶段的三维孔隙网络模型, 研究水合物降压分解过程中沉积物孔隙结构动态演化规律及其控制机理. 研究表明, 甲烷水合物微观分布非均质特征显著, 分解过程开始于气-水合物接触的位置, 分解初期水合物具有孔隙填充、颗粒胶结等多种赋存模式, 而分解后期孔隙中主要赋存颗粒胶结型水合物. 随着水合物饱和度的减小, 不同粒径含水合物沉积物的平均孔喉半径、孔隙度、绝对渗透率以及两相共渗区宽度均不断增大, 配位数、形状因子及束缚水饱和度逐渐减小. 受水合物分解动力学行为影响, 分解前期沉积物平均孔隙半径缓慢降低, 水合物饱和度下降至某一临界值(小于0.1)后, 平均孔隙半径和绝对渗透率急剧增大. 粒径分布越窄, 相同水合物饱和度下沉积物平均孔隙及孔喉半径、孔隙度和绝对渗透率越高, 但不同粒径沉积介质配位数和形状因子的变化存在交叉点, 表明含水合物沉积物微观孔隙结构特征受粒径分布、水合物微观赋存状态及空间分布的协同影响.

关键词 甲烷水合物, 降压分解, X-CT扫描, 孔隙结构, 颗粒粒径, 网络模型

天然气水合物是一种由水分子和气体分子在低温、高压条件下形成的笼型类冰状固体物质. 它广泛分布于陆地冻土区和海底大陆边缘, 具有能量密度高、资源量大、埋藏浅、分布广等特点, 被视为极具潜力的替代能源^[1]. 除了是诱发温室效应、钻井事故、海底滑坡或塌陷的重要原因之外, 它还是全球碳循环的关键环节, 受到各国政府的高度关注^[2]. 据保守估计, 海洋天然气水合物资源量要高于冻土的100倍,

其中99%以上为甲烷水合物; 但较之冻土天然气水合物, 海洋天然气水合物的开采面临更加严峻的技术与环境问题, 机遇与挑战并存^[3]. 目前已有30多个国家和地区启动了天然气水合物地质调查与研究, 其中加拿大、美国、日本、中国陆续开展了天然气水合物资源的开采试验, 发现降压法是最行之有效的开采方式, 地层出砂和井筒稳定性是影响水合物试采效果好坏的关键问题^[4-8].

引用格式: 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. 科学通报, 2020, 65: 2292–2302

Wang D G, Wei W, Sun J J, et al. Dynamic evolution of pore structures of hydrate-bearing sediments induced by step-wise depressurization (in Chinese). Chin Sci Bull, 2020, 65: 2292–2302, doi: [10.1360/TB-2020-0010](https://doi.org/10.1360/TB-2020-0010)

我国分别于2007、2013、2015、2016和2018年在南海北部陆坡进行了天然气水合物调查研究,圈定多个水合物藏富集区,并钻取了大量实物样品。研究表明^[9~14],南海神狐海域广泛发育粉砂质水合物储层,沉积物粒径小于20 μm 、渗透性差,但水合物饱和度高达30%~50%。2017年5月,利用地层流体抽取法,在南海神狐海域成功实施了我国海洋天然气水合物的首次试采,获得了累积产气量最高、持续时间最长、环境安全等重大突破性成果^[15]。这是全球首次在粉砂质储层开采水合物,其产气、产水规律与粗粒砂质储层的试采特征有很大差异,总体表现为单井产能偏低、产水及出砂较少。调研发现^[16~25],前人主要从宏观上研究了储层岩性、物性、水合物饱和度、初始温度及压力等因素对水合物试采产能的影响,对水合物分解引起沉积物微观孔隙结构变化的研究较少^[26~29]。关于颗粒粒径对含水合物沉积介质孔隙结构演变的控制机理也缺乏系统认识。实际上,两个初始饱和度相近的天然气水合物藏,其微观孔隙结构也会有显著差异;水合物分解过程中,随水合物饱和度的减小,沉积物孔隙结构将发生动态变化,影响气体在孔隙空间中的输运能力,从而导致不一样的水合物试采效果^[30]。因此,研究水合物降压分解过程中沉积物孔隙结构的动态演化规律,对于解释南海水合物试采生产特征、完善水合物“三相控制开采理论”具有重要意义。

本研究基于两种不同粒径分布的天然海砂样品,在相同温度及压力条件下合成甲烷水合物,进而在X-CT观测装置上开展水合物降压分解微观实验,以实时获取不同分解阶段的沉积物内部构成图像。通过阈值分割、三维重建和拓扑等效等操作对CT图像进行分析,提取水合物分解不同阶段的三维孔隙网络模型,阐明颗粒粒径、水合物饱和度对含水合物沉积物孔隙结构的影响规律。

1 水合物降压分解X-CT实验

1.1 实验装置和材料

水合物降压分解CT实验是在GE Phoenix生产的v|tome|x型微焦点CT装置内完成的,如图1所示,可实现不同分解阶段含水合物沉积物内部构成图像的在线探测,监测并记录实验过程的温度和压力数据。除X-CT层析扫描仪之外,水合物分解探测装置还包括压力控制系统、半导体控温系统、高压反应釜等。

图1 (网络版彩色) 甲烷水合物原位分解CT实验装置。1, 甲烷气瓶; 2, 阀门; 3, 压缩机; 4, 压力传感器; 5, 数据采集器; 6, X射线源; 7, 温度控制设备; 8, O型圈; 9, 甲烷气; 10, 沉积物试样; 11, 温度传感器; 12, 半导体制冷系统; 13, 散热片; 14, 电风扇; 15, 高压反应釜; 16, 真空隔热层; 17, 高分辨率平板探测器

Figure 1 (Color online) The X-ray CT experimental apparatus for methane hydrate dissociation. 1, gas cylinder; 2, valve; 3, gas compressor; 4, pressure transducer; 5, data collector; 6, X-ray source; 7, temperature control device; 8, O ring; 9, methane gas; 10, test specimen; 11, temperature sensor; 12, semi-conductive cooling system; 13, heat sink; 14, electric fan; 15, reaction vessel; 16, vacuum insulation layer; 17, high-resolution flat panel detector

高压反应釜和X-CT扫描仪是上述水合物分解探测装置的核心部件。高压反应釜内径为10 mm, 样品腔高度为60 mm, 由特殊铝合金材料制成, 最大承受压力为15.0 MPa, 它能够被X射线穿透并探测内部样品的结构。反应釜外围还有一个真空隔热层, 用于保证实验温度是稳定的。X-CT层析扫描仪由1个微米级/纳米级可切换式X射线源(电压分别为240和180 kV)、1个椭圆形载物台和1个16位平板探测器组成, 最大空间分辨率可达500 nm。本研究中所采用的纳米级X射线源的工作电流和电压分别为100 mA和110 kV、曝光时间为333 ms、图像分辨率约为16 μm 。半导体控温系统用于监测反应釜内温度变化, 精度为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。压力控制系统用于监测高压反应釜内的压力大小, 精度为 ± 0.1 MPa。

分别选取粒径分布范围200~600和100~800 μm 的天然海砂作为合成甲烷水合物的沉积介质, 颗粒密度为2.73 g/cm^3 , 颗粒粒径分布如图2所示。实验用甲烷气的纯度为99.9%。由于去离子水和甲烷水合物的密度接近, 为进一步扩大这两种物质对X射线吸收系数(去离子水1.0 g/cm^2 、甲烷水合物0.92 g/cm^2)的差异性, 实验过程中利用浓度为3.5%的NaCl溶液代替去离子水, 与

图2 (网络版彩色)实验用天然海砂的颗粒粒径分布
Figure 2 (Color online) Particle size distributions of natural sea sands used for experiment

甲烷气体在温度 2.0°C 、压力 8.5 MPa 条件下合成甲烷水合物。水合物合成之前,两种不同粒径沉积介质的初始盐水饱和度均为50%。

1.2 实验流程

通过梯度降压的方式实现甲烷水合物分解,这与南海神狐海域天然气水合物的试采工作制度基本一致。水合物生成与分解CT实验具体步骤如下。

(1) 对两种不同粒径分布的沉积物进行清洗、干燥,利用浓度为3.5%的NaCl溶液进行预饱和至初始盐水饱和度50%,将未饱和沉积物颗粒称重、手工装入高压反应釜,高度约为15 mm。

(2) 利用纯度99.9%的甲烷气对反应釜进行清洗,排除釜内空气;洗气结束之后向反应釜缓慢充入甲烷气,使压力达到 8.5 MPa ;将反应釜内温度控制在 2.0°C 诱使甲烷水合物成核与生长,直至釜内温度及压力趋于稳定。

(3) 将反应釜保压转移至载物台,选择纳米射线源,开启数据采集软件,调整电压、电流、曝光时间等扫描参数,开始X-CT扫描,获取水合物分解之前的沉积物内部构成图像。

(4) 保持釜内温度不变的条件下,通过减压阀缓慢排气的方式逐步降低反应釜内压力,当釜内压力接近相平衡压力(3.2 MPa)时,将压力下降梯度调整在 0.1 MPa ;每次降压后至少稳定5 h,使反应釜内的多相体系重新达到平衡状态,并实时监测釜内压力的变化。

(5) 当反应釜内压力升高且重新趋于稳定后进行CT扫描,获取水合物分解过程中的内部构成图像;重

复上述降压过程,直至水合物分解完毕。

(6) 对CT图像进行阈值分割、三维重构和网络模型提取等操作,统计分析各分解阶段含水合物沉积物孔隙结构以及孔隙空间中赋存的水合物、水和游离气的含量多少以及空间分布规律。

2 X-CT数字化图像分析

利用AVIZO软件对各分解阶段含水合物沉积物内部构成图像进行分析,主要包括阈值分割、数字岩心建模、网络模型提取和孔隙结构表征等。为了最大限度地消除边界效应影响,需要确定一个合理尺寸的表征单元体(representative element volume, REV)。理论上,REV尺寸越大,对沉积物的微观孔隙结构特征的描述越准确,但REV尺寸越大,对计算机存储和运算能力要求也越高。研究发现,当矩形REV沿X方向的像素数大于150时,孔隙度标准差小于5.0%。本研究中,从X-CT灰度图像上统一截取 $150\times 150\times 150$ 体素的立方体区域作为表征单元体,单个体素的空间分辨率为 $16.6\text{ }\mu\text{m}$ 。

X-CT灰度图像阈值分割是准确描述水合物降压分解过程中沉积物孔隙结构特征的关键步骤。目前最常用的阈值分割方法包括Kriging阈值算法、多阈值Otsu算法和分水岭算法等^[31~33],本研究所采用的是多阈值Otsu算法。由于甲烷水合物的密度(0.92 g/cm^3)与去离子水(1.0 g/cm^3)的密度很接近,导致这两种物质对X射线的吸收衰减系数也基本一致,在CT扫描图像中仅依靠灰度进行区分有一定难度。如前所述,我们选择浓度为3.5%的NaCl溶液(1.03 g/cm^3)替代去离子水在温度 2.0°C 、压力 8.5 MPa 下与纯度99.9%甲烷气反应合成甲烷水合物。这在一定程度扩大了甲烷水合物与液态水之间的灰度差,且随着水合物赋存量的增加,沉积介质中NaCl溶液的质量浓度也会逐渐增大。另外,附着在反应釜壁面上或沉积物大孔隙中的块状水合物块也可作为标定物质来确定甲烷水合物的合理灰度值范围,如图3(a), (b)所示,进而利用多阈值Otsu算法^[34]分割得到沉积物颗粒、水、水合物及游离气这4种组分的分布信息,如图3(c)所示。

为了佐证阈值分割结果的可靠性,参考Li等人^[35,36]提出的实验方法,对水合物降压分解后的沉积介质进行了孔隙度和渗透率测定。粒径分布范围200~600和100~800 μm 沉积介质的孔隙度测量值分别为0.365和0.342,渗透率测量值分别为 81.43 和 $42.96\text{ }\mu\text{m}^2$,孔隙度测量及预测结果相对误差小于3.0%,渗透率测量及预

图3 (网络版彩色)含水合物沉积物CT扫描图像的阈值分割及重构流程. (a) X-CT灰度扫描图像; (b) 各物质组分的灰度分布; (c) 二维阈值分割结果; (d) 水合物三维空间分布

Figure 3 (Color online) Workflow for segmentation and reconstruction of CT images in sediment with hydrate. (a) X-CT gray image; (b) grey distribution of grain and different phases; (c) 2-D segmentation result; (d) 3-D spatial distribution of methane hydrate in pore space

测结果相对误差小于8.0%，均在误差允许范围内，表明了多阈值Otsu算法阈值分割的稳定性。由图3(c)所述的阈值分割结果可知，水合物分解初期在孔隙空间中有孔隙填充、颗粒胶结等多种赋存模式，对于未饱和盐水的沉积介质，水合物的微观赋存分布具有显著的非均质特征。图4反映了降压分解过程中甲烷水合物微观分布的动态演化过程，可以看出，甲烷水合物的分解开始于气-水合物接触的位置，随着水合物饱和度的不断降低，孔隙填充模式的甲烷水合物被优先分解，分解后期孔隙空间中赋存的甲烷水合物以颗粒胶结模式为主。

阈值分割后，就可获得分解不同阶段各扫描截面中沉积物颗粒和水、水合物及游离气的分布信息，利用移动立方体算法^[37]将所有这些二维分割图像沿固定方向进行叠加就构成了三维数字岩心。粒径为200~600 μm含水合物沉积物分解之前的水合物微观分布状况如图3(d)所示。为了量化描述不同降压分解阶段含水合物沉积物的微观孔隙结构特征，需要在数字岩心建模的基础上，进一步分析含水合物孔隙空间的几何学性质和拓扑结构，如孔隙度、孔隙大小分布、连通关系等，进而建立拓扑等效的三维孔隙网络模

型^[38]。研究中，将固态水合物视为沉积物骨架的一部分^[27,28,32,33]，首先采用Lee-Kashyap-Chu算法^[39]提取含水合物沉积物孔隙空间的居中轴线体系，并定位各孔隙中心位置。通过最大球体膨胀方法^[40~42]对局部孔隙空间进行分割，标记各个孔隙、喉道所在区域，统计每个孔隙、喉道的几何参数，包括长度、体积、内切圆半径等，最终建立反映含水合物沉积物真实拓扑结构及几何性质的孔隙网络模型。图5和6分别给出了颗粒粒径200~600和100~800 μm含水合物沉积物不同分解阶段提取得到的三维孔隙网络模型。不难发现，相比于含水合物实验阶段，两种沉积物在水合物分解结束时刻的孔隙及喉道数量均大幅减少，这表明孔隙结构的拓扑复杂度降低。

3 含水合物沉积物孔隙结构演化规律

3.1 孔喉拓扑性质分析

图7(a)~(d)反映了水合物降压分解过程中不同粒径含水合物沉积介质孔喉拓扑性质的动态变化规律。可以看出，随着水合物的不断分解，不同粒径含水合物沉

图 4 (网络版彩色)水合物分解不同阶段粒径200–600 μm 沉积物孔隙中的甲烷水合物空间分布. (a) $S_h=37.6\%$; (b) $S_h=28.4\%$; (c) $S_h=12.3\%$; (d) $S_h=6.7\%$; (e) $S_h=0.0\%$

Figure 4 (Color online) 2-D spatial distribution of phases segmented from CT images of the host sediment with particle size of 200–600 μm over the course of hydrate dissociation. (a) $S_h=37.6\%$; (b) $S_h=28.4\%$; (c) $S_h=12.3\%$; (d) $S_h=6.7\%$; (e) $S_h=0.0\%$

图 5 (网络版彩色)粒径为200–600 μm 含水合物沉积物不同分解阶段的三维孔隙网络模型. (a) $S_h=37.4\%$; (b) $S_h=28.6\%$; (c) $S_h=12.3\%$; (d) $S_h=6.7\%$; (e) $S_h=0.0\%$; (f) 孔隙及喉道数

Figure 5 (Color online) 3-D pore network models extracted from CT images of hydrate-bearing sediment with particle size of 200–600 μm as hydrate saturation decreases. (a) $S_h=37.4\%$; (b) $S_h=28.6\%$; (c) $S_h=12.3\%$; (d) $S_h=6.7\%$; (e) $S_h=0.0\%$; (f) variation of pore and pore throat number

图6 (网络版彩色)粒径100~800 μm 含水合物沉积物不同分解阶段的三维孔隙网络模型. (a) $S_h=34.1\%$; (b) $S_h=23.5\%$; (c) $S_h=16.4\%$; (d) $S_h=8.9\%$; (e) $S_h=0.0\%$; (f) 孔隙及喉道数

Figure 6 (Color online) 3-D pore network models extracted from CT images of hydrate-bearing sediment with particle size of 100–800 μm as hydrate saturation decreases. (a) $S_h=34.1\%$; (b) $S_h=23.5\%$; (c) $S_h=16.4\%$; (d) $S_h=8.9\%$; (e) $S_h=0.0\%$; (f) variation of pore and pore throat number

积物的平均孔喉半径逐渐增大, 配位数及形状因子则不断减小. 受分解动力学行为的影响, 水合物分解前期, 含水合物沉积物的平均孔隙半径随水合物饱和度的减小而降低, 当水合物饱和度下降至某一临界值(小于10%)后, 沉积物平均孔隙半径急剧增大. 对于不同粒径分布的含水合物沉积物介质, 配位数及形状因子的变化存在交叉点, 水合物饱和度大于25%时, 粒径分布范围愈宽, 形状因子愈大. 水合物饱和度小于25%时, 颗粒粒径分布范围愈宽, 形状因子愈小, 分析认为这是由于不同分解实验阶段下甲烷水合物的孔隙赋存状态及空间分布规律具有显著差异导致的.

3.2 孔隙度及渗透率变化

孔隙度和绝对渗透率是沉积物孔隙结构及拓扑关系的宏观表征参数. 通过拟静态孔隙网络模拟, 定量描述了不同粒径含水合物沉积物降压分解过程中孔隙度及绝对渗透率的变化规律. 假设网络模型中的流体流动由毛细管压力主导, 忽略黏滞力对压力降的影响. 根据侵入-逾渗理论, 流体从一个孔隙流入另一个孔隙是瞬时完成的, 不考虑孔喉中的流动. 当孔隙网络模型仅

饱和单相流体时, 绝对渗透率由达西定律进行计算:

$$K = \frac{\mu QL}{A(P_1 - P_0)}, \quad (1)$$

式中, K 为绝对渗透率, μm^2 ; μ 为流体黏度, mPa s ; Q 为网络模型两端固定驱动压差($P_1 - P_0$)下的体积流量, cm^3/s ; A 为沿流动方向的截面积, cm^2 .

对模型中的任一个孔隙, 满足质量守恒定律, 即由入口孔喉进入的流量应该等于由出口孔喉流出的量, 其表达式为

$$\sum_{j=1}^{z_i} q_{ij} = 0, \quad (2)$$

$$q_{ij} = \frac{g_{ij}}{L_{ij}}(P_i - P_j), \quad (3)$$

式中, z_i 为孔隙 i 的配位数; L_{ij} 为孔隙 i 和孔隙 j 的间距, m ; g_{ij} 为相邻孔隙之间的流体传导率, $\text{cm}^4/(\text{MPa s})$. 将上述方程应用至所有孔隙, 在给定入口、出口压力 P_1 和 P_0 条件下, 联立求解每一个孔隙的压力, 从而计算相邻孔隙之间的体积流量 q_{ij} , 最终确定驱动压差($P_1 - P_0$)下的总体积流量 Q .

图7 (网络版彩色)水合物分解过程中不同粒径沉积物孔喉结构参数的变化。(a) 孔隙半径; (b) 喉道半径; (c) 配位数; (d) 形状因子; (e) 孔隙度; (f) 渗透率

Figure 7 (Color online) Variations of pore-structure characteristics in hydrate-bearing sediments with particle size distribution as hydrate saturation decreases. (a) Pore body radius; (b) pore throat radius; (c) coordination number; (d) shape factor; (e) porosity; (f) absolute permeability

图7(e), (f)分别给出了不同粒径含水合物沉积物降压分解过程中孔隙度及绝对渗透率的变化曲线。分析发现,随着甲烷水合物的逐渐分解,不同粒径沉积物孔隙度和绝对渗透率的变化趋势基本保持一致。含水合物沉积物的孔隙度及绝对渗透率随水合物饱和度的减小而不断增大;当水合物饱和度小于10%时,粒径为200~600 μm 沉积物的绝对渗透率变化更剧烈。另外,沉积物颗粒粒径分布范围越宽,相同水合物饱和度下的

孔隙度和绝对渗透率越小。

3.3 毛细管压力变化

毛细管压力对认识含水合物沉积物孔隙中的气-水两相渗流特征具有重要意义。毛细管压力的大小与界面张力、润湿性、孔喉半径、孔喉形状等相关。对于圆形的孔喉,可由Young-Laplace方程计算毛细管压力,其表达式为

$$P_c = \frac{2\sigma\cos\theta}{r}, \quad (4)$$

式中, P_c 为毛细管压力, Pa; σ 为两相流体之间的界面张力, mN/m; θ 为两相流体接触角; r 为孔喉半径, m.

对于含水合物沉积物, 孔隙空间中赋存的固相水合物对沉积物颗粒具有一定的胶结作用, 导致沉积物孔隙及喉道细小, 孔隙度和绝对渗透率均大幅降低. 甲烷水合物降压分解实质上是一个由固相水合物向液态水和游离气转化的过程. 当体系压力小于相平衡压力后, 水合物开始分解, 水合物饱和度减小会导致沉积物孔隙结构及拓朴性质发生显著变化, 反映毛细管弯液面处非湿相流体与湿相流体压力差的毛细管压力也随之改变. 本研究利用模拟压汞实验, 研究水合物降压分解过程中不同粒径沉积介质的毛细管压力曲线变化规律. 界面张力 σ 设定为485.5 mN/m, 接触角 θ 等于0, 最大进汞压力设定为56725 Pa.

不同粒径含水合物沉积物降压分解过程中毛细管

压力曲线的模拟结果如图8(a), (b)所示. 分析发现, 随着水合物饱和度的减小, 毛细管压力与含水饱和度的关系曲线整体向左偏移, 这意味着水合物分解过程中束缚水饱和度减小, 气-水两相共渗区宽度不断增大, 如图8(c), (d)所示. 另外, 颗粒粒径分布范围越窄, 水合物分解之前沉积物孔隙空间中赋存的水合物越多, 水合物分解导致的气-水两相渗流性质的变化幅度越大.

4 结论

本研究选取不同粒径分布的天然海砂样品进行甲烷水合物降压分解CT实验, 通过CT图像处理及孔隙网络模拟等手段, 揭示了甲烷水合物降压分解过程中含水合物沉积物孔隙结构的动态演化规律, 研究结论如下:

(1) 通过甲烷水合物降压分解X-CT实验, 获取不同分解阶段的含水合物沉积物内部构成图像; 对X-CT灰

图8 (网络版彩色)不同粒径含水合物沉积物毛细管压力曲线及流体渗流性质的变化. (a) 100~800 μm; (b) 200~600 μm; (c) 束缚水饱和度; (d) 共渗区宽度

Figure 8 (Color online) Variations of capillary pressure curves and flow properties in hydrate-bearing sediments with different particle size distribution as hydrate saturation decreases. (a) 100~800 μm; (b) 200~600 μm; (c) irreducible water saturation; (d) two-phase percolation zone

度图像进行阈值分割、三维重构与拓扑等效,建立了反映含水合物沉积物真实拓扑结构及几何性质的三维孔隙网络模型。

(2) X-CT图像分析表明,部分饱和沉积物孔隙中赋存的甲烷水合物有孔隙填充、颗粒胶结等多种模式,其空间分布具有显著的非均质特征;水合物的分解开始于气-水合物接触面上,孔隙填充型水合物被优先分解,分解后期孔隙空间中赋存的甲烷水合物以颗粒胶结模式为主。

(3) 水合物降压分解过程中,沉积物平均孔喉半径、孔隙度、绝对渗透率及两相共渗区宽度逐渐增大,

而配位数、形状因子及束缚水饱和度则不断减小。受复杂水合物分解动力学的影响,沉积物平均孔隙半径在分解实验前期呈现为缓慢降低的变化趋势,当水合物饱和度下降至某一临界值(小于10%)时,沉积物平均孔隙半径急剧增大,绝对渗透率也大幅升高。

(4) 对于部分饱和的含水合物沉积介质,颗粒粒径分布范围越窄,相同水合物饱和度下沉积物平均孔隙半径、孔喉半径、孔隙度及绝对渗透率愈高,不同粒径沉积介质的配位数和形状因子存在交叉点,这表明含水合物沉积物微观孔隙结构特征受粒径分布、水合物微观赋存状态及空间分布的协同影响。

参考文献

- Dai J X, Ni Y Y, Huang S P, et al. Genetic types of gas hydrates in China (in Chinese). *Petroleum Explor Dev*, 2017, 44: 837–848 [戴金星, 倪云燕, 黄仕鹏, 等. 中国天然气水合物气的成因类型. *石油勘探与开发*, 2017, 44: 837–848]
- Talling P, Clare M, Urlaub M, et al. Large submarine landslides on continental slopes: Geohazards, methane release, and climate change. *Oceanography*, 2014, 27: 32–45
- Boswell R. Is gas hydrate energy within reach? *Science*, 2009, 325: 957–958
- Chen J, Wang Y H, Lang X M, et al. Energy-efficient methods for production methane from natural gas hydrates. *J Energy Chem*, 2015, 24: 552–558
- Uddin M, Wright F, Dallimore S, et al. Gas hydrate dissociations in Mallik hydrate bearing zones A, B, and C by depressurization: Effect of salinity and hydration number in hydrate dissociation. *J Nat Gas Sci Eng*, 2014, 21: 40–63
- Heeschen K U, Abendroth S, Priegnitz M, et al. Gas production from methane hydrate: A laboratory simulation of the multistage depressurization test in Mallik, northwest territories, Canada. *Energy Fuels*, 2016, 30: 6210–6219
- Zhang Y, Sunarso J, Liu S, et al. Current status and development of membranes for CO₂/CH₄ separation: A review. *Int J Greenh Gas Control*, 2013, 12: 84–107
- Jin Y, Konno Y, Yoneda J, et al. *In situ* methane hydrate morphology investigation: Natural gas hydrate-bearing sediment recovered from the Eastern Nankai Trough Area. *Energy Fuels*, 2016, 30: 5547–5554
- Zhang H, Lu H L, Liang J Q, et al. The methane hydrate accumulation controlled compellingly by sediment grain at Shenhu, northern South China Sea (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2016, 61: 388–397 [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. *科学通报*, 2016, 61: 388–397]
- Yang S X, Liang J Q, Lu J A, 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 (in Chinese). *Front Earth Sci*, 2017, 24: 1–14 [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. *地学前缘*, 2017, 24: 1–14]
- Zhang W, Liang J Q, Lu J A, et al. Accumulation features and mechanisms of high saturation gas hydrate in Shenhu Area, northern South China Sea (in Chinese). *Pet Explor Dev*, 2017, 44: 670–680 [张伟, 梁金强, 陆敬安, 等. 中国南海北部神狐海域高饱和度天然气水合物成藏特征及机制. *石油勘探与开发*, 2017, 44: 670–680]
- Wei J, Fang Y, Lu H, et al. Distribution and characteristics of natural gas hydrates in the Shenhu Sea Area, South China Sea. *Mar Pet Geol*, 2018, 98: 622–628
- Wei J, Liang J, Lu J, et al. Characteristics and dynamics of gas hydrate systems in the northwestern South China Sea—Results of the fifth gas hydrate drilling expedition. *Mar Pet Geol*, 2019, 110: 287–298
- Zhang W, Liang J, Wei J, et al. Geological and geophysical features of and controls on occurrence and accumulation of gas hydrates in the first offshore gas-hydrate production test region in the Shenhu area, Northern South China Sea. *Mar Pet Geol*, 2020, 114: 104191
- Li J, Ye J, Qin X, et al. The first offshore natural gas hydrate production test in South China Sea. *China Geol*, 2018, 1: 5–16
- Li G, Moridis G J, Zhang K, et al. Evaluation of gas production potential from marine gas hydrate deposits in Shenhu Area of South China Sea. *Energy Fuels*, 2010, 24: 6018–6033
- Huang L, Su Z, Wu N Y. Evaluation on the gas production potential of different lithological hydrate accumulations in marine environment. *Energy*, 2015, 91: 782–798

- 18 Sun J, Zhang L, Ning F, et al. Production potential and stability of hydrate-bearing sediments at the site GMGS3-W19 in the South China Sea: A preliminary feasibility study. *Mar Pet Geol*, 2017, 86: 447–473
- 19 Merey S, Sinayuc C. Investigation of gas hydrate potential of the Black Sea and modelling of gas production from a hypothetical Class 1 methane hydrate reservoir in the Black Sea conditions. *J Nat Gas Sci Eng*, 2016, 29: 66–79
- 20 Merey S, Sinayuc C. Numerical simulations for short-term depressurization production test of two gas hydrate sections in the Black Sea. *J Nat Gas Sci Eng*, 2017, 44: 77–95
- 21 Konno Y, Fujii T, Sato A, et al. Key findings of the world's first offshore methane hydrate production test off the coast of Japan: Toward future commercial production. *Energy Fuels*, 2017, 31: 2607–2616
- 22 Merey S, Longinos S N. Numerical simulations of gas production from Class 1 hydrate and Class 3 hydrate in the Nile Delta of the Mediterranean Sea. *J Nat Gas Sci Eng*, 2018, 52: 248–266
- 23 Jin G, Xu T, Xin X, et al. Numerical evaluation of the methane production from unconfined gas hydrate-bearing sediment by thermal stimulation and depressurization in Shenhu area, South China Sea. *J Nat Gas Sci Eng*, 2016, 33: 497–508
- 24 Chen L, Feng Y C, Okajima J, et al. Production behavior and numerical analysis for 2017 methane hydrate extraction test of Shenhu, South China Sea. *J Nat Gas Sci Eng*, 2018, 53: 55–66
- 25 Sun Y H, Ma X L, Guo W, et al. Numerical simulation of the short- and long-term production behavior of the first offshore gas hydrate production test in the South China Sea. *J Pet Sci Eng*, 2019, 181: 106196
- 26 Jang J, Santamarina J C. Recoverable gas from hydrate-bearing sediments: Pore network model simulation and macroscale analyses. *J Geophys Res-Solid Earth*, 2011, 116: B08202
- 27 Dai S, Santamarina J C. Water retention curve for hydrate-bearing sediments. *Geophys Res Lett*, 2013, 40: 5637–5641
- 28 Dai S, Seol Y. Water permeability in hydrate-bearing sediments: A pore-scale study. *Geophys Res Lett*, 2014, 41: 4176–4184
- 29 Mahabadi N, Dai S, Seol Y, et al. The water retention curve and relative permeability for gas production from hydrate-bearing sediments: Pore-network model simulation. *Geochem Geophys Geosyst*, 2016, 17: 3099–3110
- 30 Cai J C, Xia Y X, Xu S, et al. Advances in multiphase seepage characteristics of natural gas hydrate sediments (in Chinese). *Chin J Theor Appl Mech*, 2020, 52: 208–223 [蔡建超, 夏雨轩, 徐赛, 等. 含水合物沉积物多相渗流特性研究进展. *力学学报*, 2020, 52: 208–223]
- 31 Li C, Liu C, Hu G, et al. Investigation on the multiparameter of hydrate-bearing sands using nano-focus X-ray computed tomography. *J Geophys Res Solid Earth*, 2019, 124: 2286–2296
- 32 Wang D, Wang C, Li C, et al. Effect of gas hydrate formation and decomposition on flow properties of fine-grained quartz sand sediments using X-ray CT based pore network model simulation. *Fuel*, 2018, 226: 516–526
- 33 Wang D, Li Y, Liu C, et al. Study of hydrate occupancy, morphology and microstructure evolution with hydrate dissociation in sediment matrices using X-ray micro-CT. *Mar Pet Geol*, 2020, 113: 104138
- 34 Zaretskiy Y, Geiger S, Sorbie K, et al. Efficient flow and transport simulations in reconstructed 3D pore geometries. *Adv Water Resour*, 2010, 33: 1508–1516
- 35 Li G, Wu D M, Li X S, et al. Experimental measurement and mathematical model of permeability with methane hydrate in quartz sands. *Appl Energy*, 2017, 202: 282–292
- 36 Li G, Li X S, Lv Q N, et al. Permeability measurements of quartz sands with methane hydrate. *Chem Eng Sci*, 2019, 193: 1–5
- 37 Wang D G, Hu Y L, Sun J J. X-ray MCT based numerical analysis of residual oil pore-scale characteristics under various displacing systems. *J Pet Sci Eng*, 2015, 135: 168–176
- 38 Golparvar A, Zhou Y, Wu K, et al. A comprehensive review of pore scale modeling methodologies for multiphase flow in porous media. *Adv Geo-Energ Res*, 2018, 2: 418–440
- 39 Lindquist W B, Venkatarangan A, Dunsmuir J, et al. Pore and throat size distributions measured from synchrotron X-ray tomographic images of Fontainebleau sandstones. *J Geophys Res*, 2000, 105: 21509–21527
- 40 Silin D B, Jin G D, Patzek T W. Robust determination of the pore-space morphology in sedimentary rocks. *J Pet Technol*, 2004, 56: 69–70
- 41 Yang Y, Wang K, Zhang L, et al. Pore-scale simulation of shale oil flow based on pore network model. *Fuel*, 2019, 251: 683–692
- 42 Yang Y, Tao L, Yang H, et al. Stress sensitivity of fractured and vuggy carbonate: An X-ray computed tomography analysis. *J Geophys Res-Solid Earth*, 2020, 125: e2019JB018759

Summary for “水合物降压分解过程中沉积物孔隙结构动态演化规律”

Dynamic evolution of pore structures of hydrate-bearing sediments induced by step-wise depressurization

Daigang Wang^{1,2}, Wei Wei³, Jingjing Sun³, Hui Peng³, Chengfeng Li⁴, Chunxia Jia⁵, Changling Liu⁴ & Hailong Lu^{1*}¹ Beijing International Center for Gas Hydrate, Peking University, Beijing 100871, China;² Key Laboratory of Unconventional Oil & Gas Development, Ministry of Education, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China;³ Research Institute of Petroleum Exploitation & Development, PetroChina, Beijing 100083, China;⁴ Key Laboratory of Gas Hydrate, Ministry of Natural Resources, Qingdao Institute of Marine Geology, China Geology Survey, Qingdao 266071, China;⁵ Mathematics & Science College, Shanghai Normal University, Shanghai 200234, China* Corresponding author, E-mail: hlu@pku.edu.cn

Pore structures are of great importance to study gas production from natural gas hydrate reservoir. The dynamic evolution of pore structures over the course of methane hydrate dissociation and their association with particle size distribution of hydrate-bearing sediments remain poorly understood. In this study, a combination of X-ray computed tomography (CT) observation and pore network modeling was applied to exploring the dynamic evolution of pore structures with hydrate dissociation induced by depressurization in two initially brine-unsaturated sediments with different particle size distributions. Methane hydrates were synthesized in two silica sands, each of which is with different particle size distributions, at 2.0°C and 8.5 MPa. The reaction process continued nearly three weeks until the pore pressure and temperature inside the reaction vessel did not have significant changes for at least 7 d, to provide sufficient time for methane hydrate in sediment pores to reach steady spatial distribution. The X-ray micro-focus CT observation of methane hydrate dissociation, which was induced by step-wise depressurization, was further performed, to obtain a series of high-resolution CT images of hydrate-bearing sediments at different degrees of hydrate saturation. The corresponding pore structures of the two sediments with different hydrate saturation are studied by the digital image processing methods, including image filter, 2-D threshold segmentation of binarized CT images, 3-D digital core reconstruction, and topological extraction of actual pore structure. To overcome the obstacle caused by the similar X-ray attenuation coefficients of methane hydrate and deionized water, the phase-contrast between methane hydrate and pore water was enhanced by the addition of NaCl into pore water. To have a better configuration about the distributions of materials in sediments, the bulky patchy-like hydrate adhering to the inner wall of the reaction vessel or occupying macroscopic pores was used to calibrate the CT values of sand, water, gas, and methane hydrate in pore space. Based on the above results, the dynamic evolution of sediment pore structures with hydrate dissociation, which was induced by step-wise depressurization, and their association with particle size distribution were investigated. The results indicate that the morphology of gas hydrate in sediments is largely heterogeneous, and the dissociation of methane hydrate generally starts from the contacting place between gas and hydrate. In the early stage of hydrate dissociation, several types of hydrate morphology appear, including pore-filling and grain-cementing, while in the late stage of hydrate dissociation, grain-cementing hydrate is dominant. As methane hydrate dissociates, the average pore throat radius, porosity, absolute permeability and two-phase percolation zone in the sediments will gradually increase, but the coordination number, shape factor, and irreducible water saturation will change in an opposite trend. Due to the complex kinetic behavior of hydrate dissociation, the average pore radius usually gradually decreases in the early stage of hydrate dissociation, followed by a sharp increase when the hydrate saturation is below a critical value of <10%. However, for the sediment with a narrower grain size distribution, the average pore radius, average pore throat radius, porosity, and absolute permeability become higher at the same hydrate saturation. As revealed by the evolution of coordination number and shape factor in the two sediments studied, the original particle size distribution, hydrate morphology, and pore-scale spatial distribution have a synergetic effect on the pore structure of hydrate-bearing sediments.

methane hydrate, depressurization-induced dissociation, X-CT imaging, pore structure, grain size distribution, pore network model

doi: [10.1360/TB-2020-0010](https://doi.org/10.1360/TB-2020-0010)