

## **ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ГЛИНИСТЫХ ГИДРАТСОДЕРЖАЩИХ ОБРАЗЦОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЯЖЕЛОЙ ВОДЫ ПО ДАННЫМ МЕТОДА ЯМР-РЕЛАКСОМЕТРИИ**

*Мария Йоновна Шумскайте*

Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А. А. Трофимука СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 3, кандидат технических наук, старший научный сотрудник, тел. (913)482-41-37, e-mail: ShumskaiteMI@ipgg.sbras.ru

*Вячеслав Николаевич Глинских*

Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А. А. Трофимука СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 3, доктор физико-математических наук, доцент, зав. лабораторией; Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, 630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2, доцент кафедры геологии месторождений нефти и газа; Новосибирский государственный технический университет, 630073, Россия, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20, профессор кафедры геофизических систем, тел. (383)330-45-05, e-mail: GlinskikhVN@ipgg.sbras.ru

*Альберт Дмитриевич Дучков*

Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А. А. Трофимука СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 3, доктор геолого-минералогических наук, профессор, главный научный сотрудник, тел. (383)330-25-91, e-mail: DuchkovAD@ipgg.sbras.ru

*Андрей Юрьевич Манаков*

Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3, доктор химических наук, зав. лабораторией; Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, 630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2, доцент кафедры неорганической химии, тел. (383)316-53-46, e-mail: manakov@niic.nsc.ru

Рассматривается модель синтетических гидратов в смеси кварцевых гранул с каолиновой глиной с использованием раствора тетрагидрофурана на основе дистиллированной и тяжелой воды. Исследуется диссоциация гидрата тетрагидрофурана при атмосферном давлении. Выполнен анализ ЯМР-характеристик гидрата тетрагидрофурана в модели глинистого песчаника. Установлены этапы диссоциации гидрата без учета вклада воды и показано, что метод ЯМР-релаксометрии чувствителен к содержанию глинистой компоненты. Полученные результаты позволяют моделировать процессы гидратообразования в реальных горных породах и изучать их физические характеристики.

**Ключевые слова:** газовые гидраты, каолин, релаксационные характеристики, фазовые переходы, ядерный магнитный резонанс.

## **STUDYING OF THE PROPERTIES OF CLAYED HYDRATE-CONTAINING SAMPLES USING HEAVY WATER BY THE DATA OF NMR RELAXOMETRY METHOD**

*Mariya Y. Shumskayte*

Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, 3, Prospect Akademik Koptuyug St., Novosibirsk, 630090, Russia, Ph. D., Senior Researcher, phone: (913)482-41-37, e-mail: ShumskaiteMI@ipgg.sbras.ru

***Vyacheslav N. Glinskikh***

Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, 3, Prospect Akademik Koptyug St., Novosibirsk, 630090, Russia, D. Sc., Associate Professor, Head of Laboratory; Novosibirsk National Research State University, 2, Pirogova St., Novosibirsk, 630073, Russia, Associate Professor of the Department of Geology of Oil and Gas Field; Novosibirsk State Technical University, 20, Prospect K. Marx St., Novosibirsk, 630073, Russia, Professor of the Department of Geophysical Systems, phone: (383)330-45-05, e-mail: GlinskikhVN@ipgg.sbras.ru

***Al'bert D. Duchkov***

Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, 3, Prospect Akademik Koptyug St., Novosibirsk, 630090, Russia, D. Sc., professor, chief research scientist, phone: (383)330-25-91, e-mail: DuchkovAD@ipgg.sbras.ru

***Andrey Yu. Manakov***

Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, 3, Prospect Akademik Lavrentiev St., Novosibirsk, 630090, Russia, D. Sc., Head of Laboratory; Novosibirsk State University, Associate Professor of the Department of Inorganic Chemistry, phone: (383)316-53-46, e-mail: manakov@niic.nsc.ru

A model of synthetic hydrates in a mixture of quartz pellets with kaolin clay is considered using tetrahydrofuran solution based on distilled water and heavy water. The dissociation of tetrahydrofuran is investigated under atmospheric pressure. The analysis of the NMR-characteristics of tetrahydrofuran hydrate in a clayed sand is performed. The stages of hydrate dissociation excluding water contribution are established and it is shown that the NMR-relaxometry method is sensitive to the clay content. The obtained results allow us to simulate the processes of hydrate formation in real rocks and study their physical characteristics.

**Key words:** gas hydrates, kaolin, relaxation characteristics, phase change, nuclear magnetic resonance.

Сегодня большой интерес исследователей привлекает использование методов, основанных на явлении ядерного магнитного резонанса (ЯМР), для изучения нетрадиционных источников углеводородов – тяжелой нефти и битума, газовых гидратов и насыщенного метаном угля [2, 5-8, 10, 12]. В мире предпринимаются значительные усилия, направленные на поиски и разведку скоплений и месторождений природных газовых гидратов как на суше, так и в акваториях. Знание физических свойств имеет и важное познавательное значение, так как способствует выяснению закономерностей образования и разложения газогидратов в земной коре, построению более реалистических моделей газогидратонакопления в различных геологических условиях и созданию предпосылок для разработки технологий освоения газогидратных залежей. Для изучения физических свойств создаются специальные лабораторные установки, которые позволяют сначала формировать гидратосодержащие образцы (ГСО), а затем измерять их характеристики. Наиболее сложной из перечисленных задач является формирование искусственных ГСО, соответствующих реальным геологическим объектам. Научными коллективами предложено значительное число методик получения искусственных ГСО, однако единого подхода здесь к настоящему времени не выработано. В первую очередь, это связано с многообразием природных объектов (разные по составу, строению и текстуре горные породы).

Для развития геофизических методов исследований залежей газовых гидратов в первую очередь необходимо понять, какие процессы происходят на границе взаимодействия гидрат-порода, какими свойствами обладают подобные образцы. Это возможно сделать только в лабораторных условиях на простых искусственных образцах, характеризующих основные особенности поведения газовых гидратов. При этом, прежде чем начинать изучение сложностроенных горных пород, содержащих газы гидраты, необходимо провести эксперименты с более простыми образцами, как например, кварцевые гранулы и их смесь с глиной, которые бы моделировали реальную горную породу. В ИНГГ СО РАН модельные ГСО изучают разными геофизическими методами на предмет определения их акустических, электрофизических и тепловых свойств. Наиболее полное описание результатов исследований, методов и аппаратуры приведено в работах [1, 3].

Для формирования ГСО используется кварцевый песок с фракцией 70-110 мкм, насыщенный гомогенным водным раствором тетрагидрофурана (ТГФ). В природе гидрата ТГФ не существует, но благодаря возможности получить его при охлаждении раствора ТГФ и близости его физических свойств к свойствам гидратов углеводородных газов, он широко используется при лабораторном моделировании образцов, содержащих гидраты. Преимущество использования гидрата ТГФ состоит в возможности проводить исследования при атмосферном давлении, что значительно упрощает исследования.

Результаты ЯМР-исследований гидратсодержащих образцов позволяют проследить основные этапы диссоциации гидрата при повышении температуры. Это объясняется тем, что метод ЯМР чувствителен к количеству подвижного водорода в поровом пространстве образца. ЯМР-измерения проводятся на релаксметре «МСТ-05» с рабочей частотой 2,2 МГц и магнитной индукцией 55 мТл, объемом ампулы 20 см<sup>3</sup>, длительностью импульса 0,2 мс, временем восстановления датчика 90 мкс [4]. Начальная амплитуда регистрируемого ЯМР-сигнала пропорциональна числу поляризованных ядер водорода и затем пересчитывается в общее водородосодержание (Н). Погрешность оценки Н определяется временем намагничивания (поляризации) и временем между импульсами и не превышает 3% [9].

На начальном этапе изучения свойств ГСО используется смесь кварцевых гранул с каолиновой глиной (4 и 8% по массе), как упрощенная модель образца горной породы. Наличие глины, ввиду ее поверхностных свойств, влияет на свойства гидрата и количество связанной воды. При изготовлении водного раствора ТГФ используется как обычная дистиллированная вода, так и тяжелая (D<sub>2</sub>O), чтобы при проведении ЯМР-исследований в последнем случае регистрировать сигнал только от ТГФ.

Раствор ТГФ смешивали с кварцевыми гранулами, замораживали в жидком азоте, что необходимо для наработки гидратов, и затем проводили поэтапные ЯМР-измерения при оттаивании образца с измерением его температуры термопарой на установке, показанной на рис. 1.

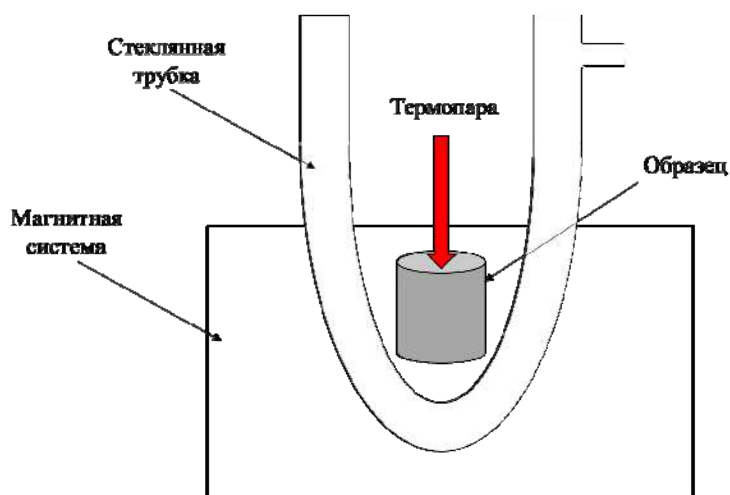


Рис. 1. Принципиальная схема измерительной ячейки

Состав гидрата ТГФ×17Н<sub>2</sub>О соответствует 19,1 мас% ТГФ, при такой концентрации весь раствор переходит в гидрат. В работе использовался 20 мас% раствор ТГФ. Небольшой избыток ТГФ брался, чтобы скомпенсировать его потери на испарение при приготовлении образца. Образец готовился всыпанием кварцевых гранул в раствор ТГФ таким образом, чтобы существенного захвата газовой фазы не происходило. Поскольку образование гидрата ТГФ из растворов замедленно, особенно в богатой водой области [11], подготовленные образцы хранились в течении длительного времени (месяц и более) в герметически закрытых контейнерах для перекристаллизации образцов и максимально полного образования гидрата. Содержание гидрата ТГФ в исследуемых образцах составляло около 20 мас% (таблица).

#### Физические характеристики исследуемых образцов

| № образца | Состав образца  | Массовое содержание гидрата, % | Объемное содержание гидрата, % |
|-----------|---|--------------------------------|--------------------------------|
| 1         | Кварцевые гранулы диаметром 70-110 мкм, водный раствор ТГФ                                    | 22,2                           | 39                             |
| 2         | Кварцевые гранулы диаметром 70-110 мкм, 4% каолина, водный раствор ТГФ                        | 20,7                           | 37                             |
| 3         | Кварцевые гранулы диаметром 70-110 мкм, 8% каолина, водный раствор ТГФ                        | 19,8                           | 36                             |
| 4         | Кварцевые гранулы диаметром 70-110 мкм, раствор ТГФ на основе тяжелой воды (D <sub>2</sub> O) | 21,88                          | 39                             |

Для всех образцов вид получаемых спектров по временам поперечной релаксации и их изменения с температурой не имели принципиальных качественных отличий, менялись лишь амплитуда и положение основных пиков. На рис. 2 приведены спектры для образца 1 без добавления глины.

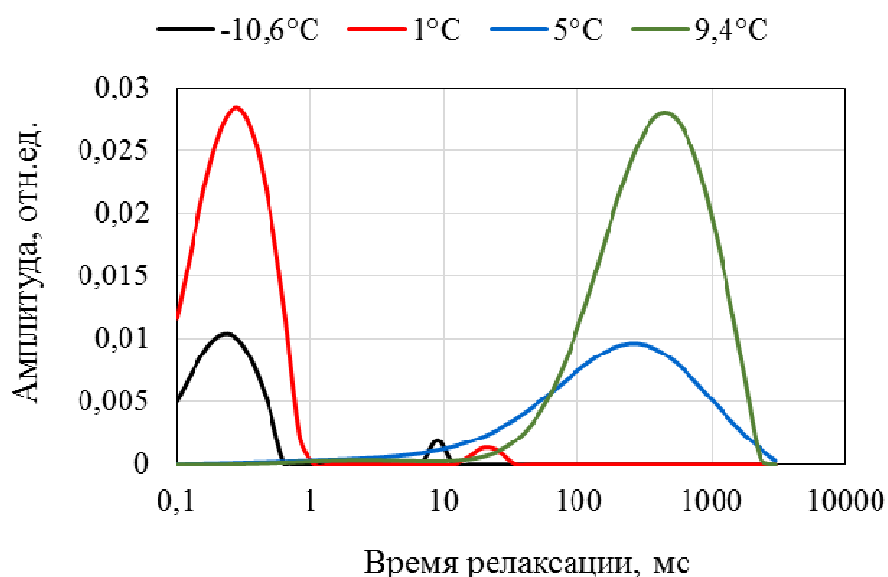


Рис. 2. Спектры по временам поперечной релаксации образца 1, при разных температурах

Как видно из рис. 2, при отрицательных температурах наблюдается слабый сигнал на временах  $< 1$  мс, что соответствует твердотельной компоненте. Это указывает на остаточную подвижность молекул даже при низких температурах, которая может быть связана с образованием водородных связей между ТГФ и водой. С увеличением температуры (на границе  $0^\circ\text{C}$ ) твердотельная компонента становится больше, что проявляется в значительном возрастании амплитуды спектра. При этом появляется слабый отклик на временах  $\sim 10$  мс, то есть подвижность молекул увеличивается, начинает проявляться пик, связанный с поверхностной жидкостью на границе гидрат-лед. При температуре фазового перехода гидрата ТГФ ( $\sim 5^\circ\text{C}$ ) выделяется одна компонента с временем релаксации порядка 300 мс, т.е. лед плавится, гидрат начинает распадаться на воду и раствор ТГФ. При температурах  $> 10^\circ\text{C}$  наблюдается один пик – сигнал от водного раствора ТГФ с временами порядка 500 мс.

Для остальных образцов поведение спектров аналогичное с некоторыми изменениями. Рассмотрим (рис. 3), как ведут себя спектры по временам поперечной релаксации для образцов с содержанием каолиновой глины (4 и 8% по массе – образцы 2 и 3) и насыщенных тяжелой водой (образец 4) по сравнению с чистыми кварцевыми гранулами, содержащими гидрат ТГФ на основе дистиллированной воды (образец 1).

Видно, что амплитуды спектров всех образцов примерно одинаковые, кроме образца с тяжелой водой – для него амплитуда для всех температур меньше в 2,5-3 раза, что объясняется меньшим количеством молекул водорода, то есть сигнал регистрируется только от ТГФ. При отрицательных температурах на всех спектрах присутствует твердотельная компонента с временами релаксации порядка 1 мс. Дальнейшее нагревание образцов до  $0^\circ\text{C}$  приводит к появлению

дополнительного пика на временах 10 мс для образца, содержащего 8% каолина. Возможно, это связано с дополнительной энергией на границе каолин-гидрат, где подвижные молекулы появляются раньше по сравнению с другими образцами. При температуре фазового перехода гидрата ТГФ для всех образцов характерно наличие одного пика на временах 300 мс для образца 1, 50 мс для образца 2 и 70 мс для образца 3. При температуре 10°C пики находятся на временах 500, 100 и 70 мс, соответственно. Значения времен релаксации при этом определяются размером поровых каналов в исследуемом образце, а также площадью удельной поверхности минеральной компоненты.

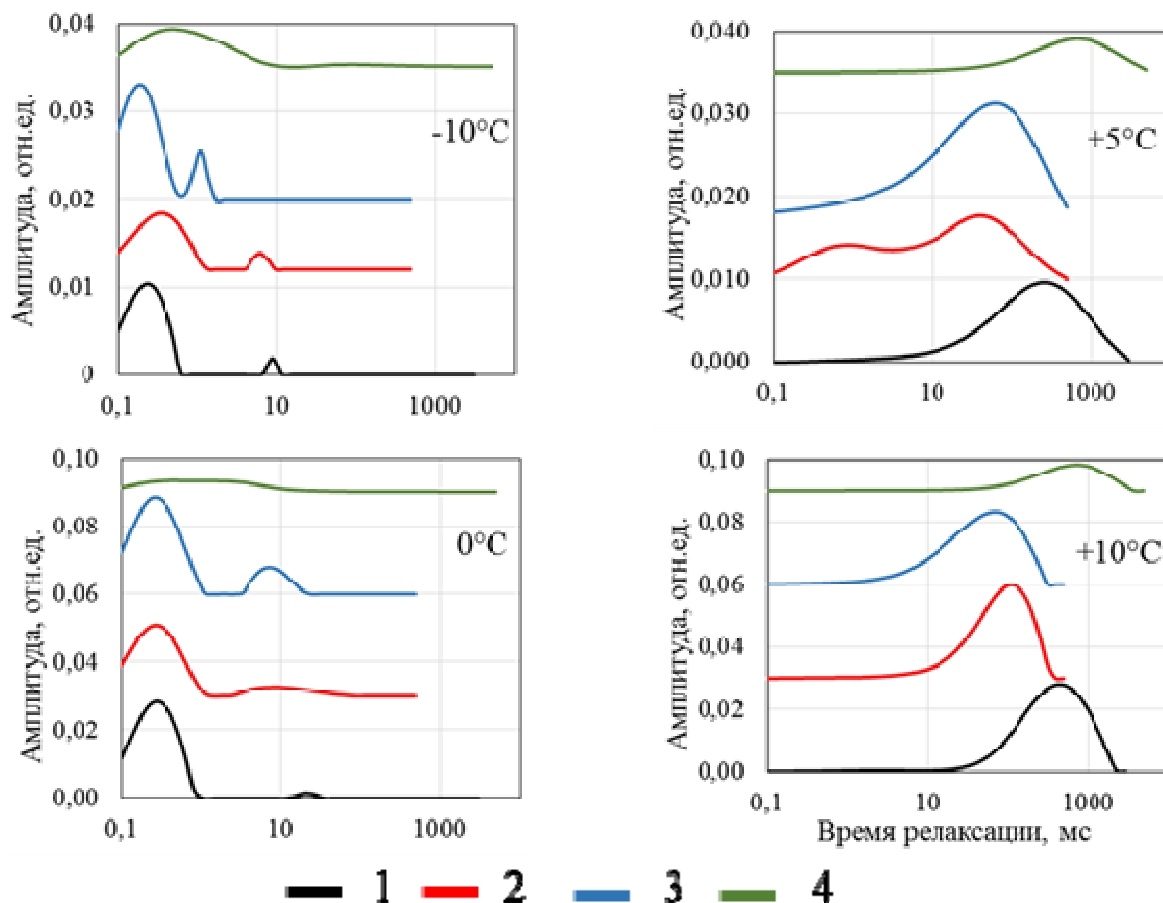


Рис. 3. Спектры по временам поперечной релаксации исследуемых образцов при разных температурах

Таким образом, мы видим, что метод ЯМР оказывается чувствителен даже к незначительному количеству глины в образце (4%). Наличие каолина приводит к уменьшению времен релаксации за счет появления большего количества связанной воды, амплитуда спектров при этом практически не изменяется. Образец с тяжелой водой описывается теми же значениями времен релаксации, что и образец на основе дистиллированной воды, но с меньшей амплитудой, поскольку вклад от подвижных протонов воды значительно больше, чем от протонов ТГФ.

*Работа выполнена по проекту №18 «Изучение физико-химических свойств гидратосодержащих пород для развития дистанционных методов обнаружения и характеристики природных скоплений газовых гидратов» в рамках Комплексной программы фундаментальных исследований СО РАН «Междисциплинарные интеграционные исследования» на 2018-2020 гг.*

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Лабораторные исследования скорости и поглощения ультразвуковых волн в песчаных образцах, содержащих воду/лед, гидраты метана и тетрагидрофурана / А.Д. Дучков, Г.А. Дугаров, А.А. Дучков, А.Н. Дробчик // Геология и геофизика. – 2019. – Т. 60. – № 2. – С. 230-242.
2. Лабораторное изучение жидкостей, выносимых из скважины, методом ЯМР-релаксометрии / М.Й. Шумскайте, В.Н. Глинских, С.Б. Бортникова, А.Н. Харитонов, В.С. Пермяков // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2017. – Т. 328. – № 2. – С. 59-66.
3. Манаков А.Ю., Дучков А.Д. Лабораторное моделирование гидратообразования в горных породах (обзор) // Геология и геофизика. – 2017. – Т. 58. – №2. – С. 290-307.
4. Муравьев Л.А., Долманский Ю.К. Программное обеспечение ЯМР-релаксометра // Уральский геофизический вестник. – 2010. – № 1 (16). – С. 33-39.
5. Шумскайте М.Й., Глинских В.Н. Анализ влияния объемного содержания и типа глинистых минералов на релаксационные характеристики песчано-алевритовых образцов // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. – 2015. – № 7. – С. 35-38.
6. Шумскайте М.Й., Глинских В.Н. Изучение удельной поверхности водонасыщенных песчано-алевритовых пород по данным ЯМР-релаксометрии // 4-я междунар. науч.-практ. конф. «Тюмень-2015: Глубокие горизонты науки и недр», Тюмень, 23-27 марта, 2015. – Тюмень, 2015. – НН02.
7. Шумскайте М.Й., Глинских В.Н. Экспериментальное исследование зависимости ЯМР-характеристик от удельной поверхности и удельного электрического сопротивления песчано-алевритоглинистых образцов // Геология и геофизика. – 2016. – Т. 57. – № 10. – С. 1911-1918.
8. Экспресс-исследование реологических свойств и группового состава углеводородов методом ЯМР-релаксометрии / А.Х. Тураханов, В.Н. Глинских, В.А. Каширцев, Е.А. Фурсенко, М.Й. Шумскайте // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2017. – Т. 12. – № 3. – 15 с.
9. Coates G.R., Xiao L.H., Prammer M.G. NMR logging. Principles and applications. – Houston: Halliburton Energy Services, 1999. – 342 p.
10. Nuclear magnetic resonance analysis of methane hydrate formation in water-in-oil emulsions / С.Р. Aichele, W.G. Chapman, L.D. Rhyne, H.J. Subramani, A. Montesi, J.L. Creek, W. House // Energy Fuels. – 2009. – Vol. 23. – №2. – P. 835–841.
11. The difference between aspired and acquired hydrate volumes – a laboratory study of THF hydrate formation in dependence on initial THF:H<sub>2</sub>O Ratios / B. Strauch [Beeskow-Strauch], J. Schicks, M. Luzzi-Helbing, R. Naumann, M. Herbst // Journal of Chemical Thermodynamics. – 2018. – Vol. 117. – P. 193-204.
12. Yao Y., Liu D., Xie S. Quantitative characterization of methane adsorption on coal using a low-field NMR relaxation method // International Journal of Coal Geology. – 2014. – Vol. 131. – P. 32-40.

© М. Й. Шумскайте, В. Н. Глинских, А. Д. Дучков, А. Ю. Манаков, 2019