文章编号:1001-4888(2018)02-0245-08

含水合物黏土的力学性质试验研究^{*}

王淑云¹,罗大双¹,张旭辉¹,鲁晓兵¹,石要红²

(1. 中国科学院力学研究所,中国科学院流固耦合系统力学重点实验室,北京 100190; 2. 广州海洋地质调查局,广州 510075)

摘要:基于含四氢呋喃水合物黏土样品在不同水合物饱和度、围压及水合物分解前后的高压三 轴剪切试验和超声波测量数据,分析了含水合物黏土的应力一应变关系和强度特性。试验结果 表明:(1)含水合物黏土的应力一应变曲线展现出弹性、塑性变形以及应变硬化三个阶段(在应 变低于 1.5%时近似为弹性,在应变 2%~6%范围内表现为塑性,在大于 6%后呈现明显的应变 硬化特性),与不含水合物黏土的应力一应变关系有明显不同;(2)含水合物黏土在水合物分解 前后的应力一应变关系存在明显的不同,水合物分解后比水合物分解前的不排水强度值降低程 度最大为 50%;(3)含水合物黏土的不排水抗剪强度随水合物饱和度和围压的增加而增大,并 比不含水合物黏土的强度提高 1~6 倍。上述结果表明水合物的存在增强了黏土颗粒之间的连 结或胶结作用。

关键词:四氢呋喃水合物;黏土;含水合物黏土;应力一应变;强度 中图分类号:TU43 文献标识码:A DOI:10.7520/1001-4888-16-220

0 引言

天然气水合物俗称可燃冰,在自然界中一般蕴藏在低温和高压条件下的深水海洋、湖泊以及大陆永 冻土带的砂、黏土等沉积物孔隙中,而这些含水合物沉积物在水合物分解前后的强度参数,一直是水合 物开发可行性论证和水合物分解灾害评估所需的重要和基础性数据。

含水合物沉积物的力学性质研究一直是水合物开采相关的热点研究问题之一。Winters^[1-3]和 Waite^[4]等人,基于 Malik 钻井所取原状含水合物砂样以及室内合成含水合物渥太华砂样的试验结果, 发现含水合物砂土的强度与水合物含量、分布、沉积物的性质、试验条件、孔隙总量以及充满的物质有 关,室内合成的含水合物砂样因为过量给气普遍存在胶结现象,并与充足含水条件下生成的含水合物砂 样的物性和力学性质存在着不同。Hyodo等^[5,6]得到含水合物砂土的力学性质与温度、反压、有效围压 以及水合物饱和度相关的结论,并发现含水合物砂土的强度随水合物饱和度增大会发生明显的剪胀,水 合物分解后含水合物砂土的强度低于不含水合物的砂土的强度。Clayton等^[7]发现含水合物砂土的剪 切模量、体积模量和阻尼比与水合物饱和度和水合物胶结程度均相关。Masui等^[8,9]发现含水合物砂土 的原状样和合成样即使在强度相同时,其应力一应变、体变一应变关系也会明显不同,含水合物砂土的 变形特性与水合物初始孔隙比和沉积物颗粒级配存在密切相关性。Miyazaki等^[10,11]得到含水合物砂 土的强度随围压增加和剪切速率的增加而增大的结论。Priest^[12]和 Hyodo^[6]等人发现气体饱和方法比

 ^{*} 收稿日期: 2016-10-24; 修回日期: 2017-03-30
 基金项目:国家自然科学基金(No. 11072245, 51239010, 41376078),中国地质调查局 DD20160217-1 和中石油-中科院高端战略
 联盟计划(2015A-4813)资助。
 通讯作者: 王淑云(1965-),女,学士,高级工程师,主要从事与水合物开采相关的沉积物力学性质试验和基础稳定性数值分析。
 Email: sywang@imech.ac.cn

水饱和方法生成的含水合物砂土会产生更大的体积应变,并具有更明显的应变软化特性,不同气、水饱 和度的孔隙介质中生成的含水合物砂土在结构形态和力学性质方面均有所不同。Kneafsey 等^[13]研究 了水合物分解对水合物沉积物力学性质的影响,并由此推断用降压和升温的方法开采砂或岩中的水合 物更为可行。国内方面,含水合物沉积物的力学性质研究工作文献报道则是从 2010 年开始的,如:张旭 辉等^[14]关于不同水合物以及粉细砂的力学性质研究及影响因素的分析;颜荣涛^[15]关于不同合成方法对 含水合物砂土强度的影响研究;李洋辉等^[16]研究了含冰的水合物高岭土在水合物完全或不完全分解后 的强度和模量;李实^[17]、孙中明^[18]、张磊^[19]等人对含水合物砂土的三轴试验研究等等。

然而,目前国内外对含水合物黏土力学性质的研究文献尚很少见。Yun 等^[20]认为含水合物黏土的 力学性质在水合物含量小于 40% 时与应力相关(在水合物含量大于 50% 时与应力无关),水合物胶结 对强度的提高作用随着土矿物表面面积的增加而减少,含水合物高岭土的应力一应变关系更接近于双 曲线模型。宋永臣等^[21]分析了含水合物高岭土在降压和升温条件下经过不同分解时间后的力学性质, 认为含水合物高岭土的强度和模量与温度和围压相关,并随水合物分解时间增长而降低。

在我国南海蕴含水合物地区钻探的沉积物主要以黏土为主,因此,本文开展对含水合物黏土力学性 质的试验研究,不仅可以满足南海水合物勘探和开采预研项目的工程需要,而且也具有一定的学术探讨 意义。

1 试验方法

1.1 黏土样品的基本性质

试验所采用的黏土由取自我国南海某海域海底多个原状土样的土重塑而成,重塑黏土的基本物性 参数为:比重 2.70,液限 71%,塑限 24%,塑性指数 47,干密度 1. $3g/cm^3$,最优含水量 30%,孔隙度 0.52,渗透系数 1×10^{-9} m/s,颗粒级配曲线如图 1 所示。



1.2 含水合物黏土样品的制样原理和过程

因为黏土的低渗透性,很难实现在高压三轴 仪上原位通过底部管路注入甲烷气来合成含水合 物黏土样品(即使合成了水合物,水合物也基本分 布在样品的底部或土样与橡皮膜间的空隙,样品 的均匀性很差,并将严重影响含水合物黏土的三 轴试验数据的重复性和对其力学性质的评价质 量)。四氢呋喃的化学式为(CH₂)₄O,可以与水混 溶,在1个大气压和温度低于摄氏4℃条件下即 可形成 II 型水合物 8C₄H₈O・136H₂O,尤其适合 于含水合物黏土的室内制样和成样,样品的均匀 和重复性好。此外,四氢呋喃与甲烷水合物在热 传导系数、比热、容重和分解热等物理性质方面几

乎相同或类似,在一定程度上也能反映甲烷水合物的力学性质[22]。

当水和四氢呋喃形成水合物时,四氢呋喃的质量分数为 19%。考虑到四氢呋喃的易挥发性和试验 过程中的损失,在试验中配制四氢呋喃溶液时按照质量分数 21%进行(即按照水 1600ml 和四氢呋喃 500ml比例)。黏土样品的制备在干密度 1.3g/cm³控制条件下采用最优含水量 30%,并根据试验中不 同的水合物饱和度设计要求,分别计算样品需要的黏土和四氢呋喃溶液的重量,并按此比例将两者充分 搅拌,放入保湿罐 24 小时,使四氢呋喃溶液均匀渗透到黏土孔隙中。然后将含有四氢呋喃溶液的黏土 在对开模具中分 5 层称重击实成样,样品的尺寸为:直径 $\phi=3.91$ cm,高 h=8cm,样品制成后称重,并装 入密封的盒子放入控制温度在-8℃的冰柜中进行冷冻,等待 24 小时后即可形成含水合物黏土样品。

2 三轴试验设备和操作过程

图 2 所示为水合物沉积物高压低温三轴试验设备,是中国科学院力学所在原有岩土高压三轴仪器 设备的基础上,通过配套低温制冷和加热升温设备以及甲烷高压进气和气体收集系统而成。三轴压力 室可承受的最大围压为 14MPa,温度可控范围为一20℃~20℃。



图 2 高压低温三轴试验装置示意图和实物照片

Fig. 2 Schematic diagram and photos of tri-axial device with high pressure and low temperature

在三轴剪切试验前,开启温控设备,确保低温环境条件(控温系统制冷至 2℃以下),然后将已制备 好的含水合物黏土样品(此时样品处于固态)安装就位在压力室内。随后向压力室内注入防冻液至满, 并施加一定的围压值至稳定。选取 0.9mm/min 的轴向变形速率完成三轴不固结不排水剪切(UU)试 验,并在样品应变达到 15%时停止剪切试验。在进行水合物分解后的 UU 试验时,先让样品在三轴压 力室内的环境温度升至 25℃条件下保持 24 小时,待水合物原位分解后(此时样品处于固-液-气三相混 合态),再进行 UU 试验。

在试验中,含水合物黏土样品的水合物饱和度分别设计为0%、25%、45%、90%,共计4组UU试验,试验的围压分别为2.5MPa、5MPa和7.5MPa。每组UU试验包含4个样品的试验,其中3个样品用于水合物分解前的UU试验,1个样品用于水合物分解后的UU试验。

3 试验结果及分析

3.1 含水合物黏土的力学性质

图 3 为围压 $\sigma_3 = 2.5 MPa_{5} MPa$ 和 7.5 MPa 条件下不含水合物黏土(水合物饱和度=0%时) 的应力一应变关系曲线。由图可以看出:不含水 合物黏土沉积物的应力一应变关系呈现为塑性破 坏,在应变达到 2%时,不排水抗剪强度达到峰 值,在应变大于 2%以后,应力基本不再增加或有 稍微的降低。不含水合物黏土的平均抗剪强度指 标为:粘聚力 C=0.04 MPa,内摩擦角 $\phi=0.5^{\circ}$ 。

图 4 为围压 $\sigma_3 = 2.5 MPa_{5} MPa$ 和 7.5 MPa 条件下含水合物黏土(水合物饱和度=45%时)的 应力一应变曲线。与图 3 相比,在应变 $0 \sim 15\%$



图 3 不含水合物黏土的应力一应变曲线 Fig. 3 Stress-strain curves of clay without hydrate

范围内,含水合物黏土的应力一应变关系呈现弹性、塑性变形以及应变硬化三段明显不同的特征。含水 合物黏土在应变低于 1.5%时,近似为弹性行为;在应变 2%~6%范围内,表现为明显的塑性变形,即随 应变增加,应力基本不变的平台期;在应变大于 6%后则表现为明显的应变硬化趋势,应力随应变增大 而显著增加。水合物含量 40%的黏土的平均抗剪强度指标为:粘聚力 C = 0.15 MPa,内摩擦角 $\Phi = 1.1^{\circ}$ 。

通过图 3 和图 4 的比较来看,尤其是当含水合物黏土在应变达到 4.5%时,主应力差突然出现一个 台阶型增长。这是因为,随着应变的增加,含水合物黏土的颗粒逐渐被压密,内部孔隙不断减小,在样品 中水合物含量不变的情况下,水合物在黏土颗粒间的填充程度越来越大,不断累积超过一定临界值时, 水合物对整个土骨架的支撑作用至最明显,因而出现应变变化较小但应力跳跃式增长的情况,并在此后 呈现稍缓的应变硬化行为。



图 4 含水合物黏土(水合物饱和度 =45%)的应力一应变曲线

Fig. 4 Stress-strain curves of hydrate clay(hydrate saturation is 45%)







含水合物黏土在不同水合物饱和度条件下,其应力一应变关系和不排水抗剪强度也不同,如图 5、 图 6 和图 7 所示。含水合物黏土在水合物饱和度低于 45%时,应力具有峰值;但在水合物饱和度等于 90%时,应力在应变 15%时仍然没有出现峰值,一直表现为显著的应变硬化行为。而且,随着水合物饱 和度的增加,含水合物黏土在应变超过 4%~7%后的台阶型应力增长愈加明显,主应力差值随着水合 物饱和度的增加而增大。



图 8 给出了含水合物黏土在不同水合物饱和度下的粘聚力、内摩擦角和总强度值。由图可以看到,

含水合物黏土比不含水合物黏土的强度值高 1~6 倍,其提高程度跟水合物含量密切相关。含水合物黏 土的粘聚力和内摩擦角也都随着水合物饱和度的增加而增加,但两个参数增加幅度有所不同。当水合 物饱和度为 25%时,粘聚力增加程度尚不明显;但当水合物饱和度达到 90%时,粘聚力增加约 10 倍,内 摩擦角增加约 4.5 倍。这是因为:当水合物饱和度较低时,水合物作为孔隙流体的一部分,对粘聚力贡 献较小;而当水合物饱和度较高时,水合物逐渐与骨架粘结,使得固体颗粒之间的胶结性增强,但水合物 的存在并没有明显增加颗粒间的摩擦。







3.2 含水合物黏土在水合物分解后的力学性质

图 9 为含水合物黏土在水合物分解后的应力一应变曲线,其应力一应变基本呈现应变硬化行为。 在水合物含量低于 45%情况下则基本没有塑性变形的平台期,但在水合物含量达到 90%时会出现明显 的两段平台期,即随应变增大应力基本不变。超过这个阶段,应力就会出现一个阶跃型增长,并随着应 变增加应力显著增长。而且,比较图 9 和图 3 后可以看到:含水合物黏土在水合物分解后的破坏行为与 不含水合物黏土沉积物的弹塑性破坏有很大的不同。水合物分解后含水合物黏土的不排水强度降低程 度范围约为水合物未分解前强度值的 0~50%,参见图 10。



总之,含水合物黏土与不含水合物以及水合物分解后的含水合物黏土的应力一应变关系具有明显 的不同,并且当水合物含量不同时,其呈现的力学性质也不同,粘聚力、内摩擦角以及不排水抗剪强度的 变化也有所不同。

3.3 含水合物黏土的超声波性质

图 11 和图 12 给出了含水合物黏土在两种不同水合物饱和度时以及在水合物分解前后的超声 P 波 (压缩波)测量结果,其中纵坐标代表 P 波的电压幅值,横坐标为时间。由图可以看到,水合物的出现和 增加使得含水合物黏土的超声波测量有明显的回波,而当水合物分解后含水合物黏土的超声波则测不 到回波。通过计算得到两个样品对应水合物饱和度为 30 %和 50 %时的压缩波波速分别为 2010m/s 和 2210m/s。由此也可以推断:随着水合物的出现和水合物含量的增加,使得含水合物黏土中各项物质的 连结或胶结作用增强,黏土沉积物有从非连续的散体结构逐步变成连续的固体结构的趋势,因此所测量 的超声波速增大,杨氏模量增强。从另一侧面证实了上述含水合物黏土的应力一应变行为和强度变化 的分析和解释的合理性。



图 11 含水合物黏土(水合物含量=30%时)在水合物分解前后的超声波测试结果

Fig. 11 Ultrasonic test results of hydrate clay(hydrate saturation=30%) before and after hydrate decomposition



图 12 含水合物黏土(水合物含量=50%时)在水合物分解前后的超声波测试结果

Fig. 12 Ultrasonic test results of hydrate clay(hydrate saturation=50%) before and after hydrate decomposition

4 结论

通过对含水合物黏土在不同水合物饱和度、不同围压以及水合物分解后的一系列三轴试验数据和 超声波测量结果的分析,可以得到如下几点结论:

(1)含水合物黏土的应力一应变曲线包括弹性、塑性变形以及应变硬化三个阶段(在应变低于 1.5%时近似为弹性,在应变2%~6%范围内呈现为塑性,在大于6%后呈现明显的应变硬化特性),与 不含水合物黏土的应力一应变关系相比具有明显的不同。

(2)含水合物黏土在水合物分解前后的应力一应变关系表现出明显的不同,其在水合物分解后的 不排水抗剪强度值比水合物分解前最大降低程度约为 50%。

(3)含水合物黏土的不排水抗剪强度随水合物饱和度和围压的增加而增大,并比不含水合物黏土的强度提高1~6倍,正是因为水合物饱和度的增加使含水合物黏土的胶结和连结作用增强,超声波波速和杨氏模量也随之增大。

参考文献:

- [1] Winters W J, Dallimore S R, Collett T S, et al. Relation between gas hydrate and physical properties at the Mallik 2L-38 research well in the Mackenzie Delta[J]. Annals New York Academy of Sciences, 2000, 912:94-100.
- [2] Winters W J, Pecher I A, Waite W F, et al. Physical properties and rock physica models of sediment containing natural and laboratory-formed methane gas hydrate[J]. American Mineralogist, 2004, 89:1221-1227.
- [3] Winters W J, Waite W F, Mason D H, et al. Methane gas hydrate effect on sediment acoustic and strength properties[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2007, 56:127-135.
- [4] Waite W F, Winters W J, Mason D H. Methane hydrate formation in partially water-saturated Ottawa sand[J]. American Mineralogist, 2004, 89(8):1202-1207.
- [5] Hyodo M, Yoneda J, Yoshimoto N, et al. Mechanical and dissociation properties of methane hydrate-bearing sand in deep seabed[J]. Soils and Foundations, 2013, 53(2):299-314.
- [6] Hyodo M, Li Y H, Yoneda J, et al. Mechanical properties of sandy sediment containing methane hydrate[J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 2013, 118(10):5185-5194.
- [7] Clayton C R I, Priest J A, Best A I. The effects of disseminated methane hydrate on the dynamic stiffness and damping of a sand[J]. Geotechnique, 2005, 55(6):423-434.
- [8] Masui A, Haneda H, Ogata Y, et al. Mechanical properties of sandy sediment containing marine gas hydrates in deep sea offshore Japan[C]. Proceedings of 17th International Offshore and Polar Engineering Conference, Ocean Mining Symposium, Lisben, Portugal, 2007;53-56.
- [9] Masui A, Haneda H, Ogata Y, et al. Effect of methane hydrate formation on shear strength of synthetic methane hydrate sediment [C]. Proceedings of 15th International Offshore and Polar Engineering Conference, Seoul, Korea, 2005:364-369.
- [10] Miyazaki K, Masui A, Yamaguchi T, et al. Strain-rate dependency of peak and residual strength of sediment containing synthetic methane hydrate in triaxial compression test[C]. Proceedings of 19th International Offshore and Polar Engineering Conference, Osaka, Japan, 2009:364-369.
- [11] Miyazaki K, Masui A, Sakamoto Y. Effect of confining pressure on triaxial compressive properties of artificial methane hydrate bearing sediments [C]. Offshore Technology Conference, 2010, Houston, USA. OTC2010, 2010:1823-1831.
- [12] Priest J A, Rees E V L, Clayton C R I. Influence of gas hydrate morphology on the seismic velocities of sands[J]. Journal of Geophysical Research, 2009, 114(B11): B11205.
- [13] Kneafsey T J, Morids G J. X-Ray computed tomography examination and comparison of gas hydrate dissociation in NGHP-01 expedition (India) and Mount Elbert (Alaska) sediment cores: Experimental observations and numerical modeling[J]. Marine and Petroleum Geology, 2014, 58(A): 526-536.
- [14] 张旭辉,王淑云,李清平,等.天然气含水合物沉积物力学性质的试验研究[J]. 岩土力学,2010,31(10):3069
 3074 (ZHANG Xuhui, WANG Shuyun, LI Qingping, et al. Experimental study of mechanical properties of gas

hydrate deposits[J]. Rock and Soil Mechanics, 2010, 31(10): 3069-3074 (in Chinese))

- [15] 颜荣涛,韦昌富,魏厚振,等.水合物形成对含水合物砂土强度影响[J].岩土工程学报,2012,34(7):1234-1240 (YAN Rongtao, WEI Changfu, WEI Houzhen, et al. Effect of hydrate formation on mechanical strength of hydrate-bearing sand[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2012, 34(7):1234-1240 (in Chinese))
- [16] Li Y H, Song Y C, Liu W G, et al. Analysis of mechanical properties and strength criteria of methane hydratebearing sediments[J]. International Journal of Offshore Polar Engineering, 2012, 22:290-296.
- [17] 李实,宁伏龙,余义兵. 含水合物沉积物力学性质:方法、特性与定量关系[J]. 地质科技情报,2014,33(1):9-18 (LI Shi, NING Fulong, YU Yibing, et al. Mechanical properties of natural gas-hydrate-bearing sediments: a review[J]. Geological Science and Technology Information, 2014, 33(1):9-18 (in Chinese))
- [18] 孙中明,张剑,刘昌岭,等. 沉积物中甲烷水合物饱和度测定及其力学特性研究[J]. 实验力学, 2013, 28(6): 747-754 (SUN Zhongming, ZHANG Jian, LIU Changlin, et al. On the determination of methane hydrate saturation and mechanical properties of sediments containing methane hydrate[J]. Journal of Experimental Mechanics, 2013, 28(6):747-754(in Chinese))
- [19] 张磊,刘昌岭,李淑霞,等. 含水合物沉积物力学性质及影响因素[J]. 海洋地质前沿, 2011, 6:24-28
 (ZHANG Lei, LIU Changling, LI Shuxia, et al. The progress of the study of mechanical properties and influence factors on hydrate bearing sediments[J]. Marine Geology Frontiers, 2011, 6:24-28 (in Chinese))
- [20] Yun T S, Santamarina J C, Ruppel C. Mechanical properties of sand, silt, and clay containing tetrahydrofuran hydrate[J]. Journal of Geophysical Research, 2007, 112:B04106.
- [21] Song Y C, Zhu Y M, Liu W G, et al. Experiment research on the mechanical properties of methane hydratebearing sediments during hydrate dissociation[J]. Marine and Petroleum Geology, 2014, 51:70-78.
- [22] Cameron I, Handa Y P. Compressive strength and creep behavior of hydrate-consolidated sand[J]. Canadian Geotechnical Journal, 1990, 27:255-258.

Experimental study of mechanical properties of hydrate clay

WANG Shu-yun¹, LUO Da-shuang¹, ZHANG Xu-hui¹, LU Xiao-bing¹, SHI Yao-hong²

(1. Key Laboratory for Mechanics in Fluid Solid Coupling Systems, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 2. Guangzhou Marine Geological Survey, Guangzhou 510075, China)

Abstract: Based on a series of high compression static tri-axial shear experiment and ultrasonic wave measurement data of tetrahydrofuran hydrate clay samples under the condition of different hydrate saturation, confining pressure and before and after hydrate decomposition, the stress-strain relation and strength characteristics of hydrate clay were analyzed. Experimental results show that (1) the stress-strain curve of hydrate clay presents three stages, i. e. approximately elastic stage (when strain is less than 1.5%), plastic deformation stage (when strain is in a range of 2% and 6%) and obvious strain hardening stage (when strain is greater than 6%), which indicate obvious difference of stress-strain relation compared with that of clay without hydrate; (2) there is a distinct difference in stress strain relationship of hydrate clay before and after hydrate decomposition, compared with the clay before hydrate decomposition is 50%; (3) the undrained shear strength of hydrate clay increases with the increase of hydrate saturation and confining pressure, and the strength of hydrate clay is $1\sim 6$ times higher than that of clay without hydrate. Above results demonstrate that the presence of hydrate enhances the bonding or cementation among clay particles.

Keywords: tetrahydrofuran hydrate; clay; hydrate clay; stress-strain; strength