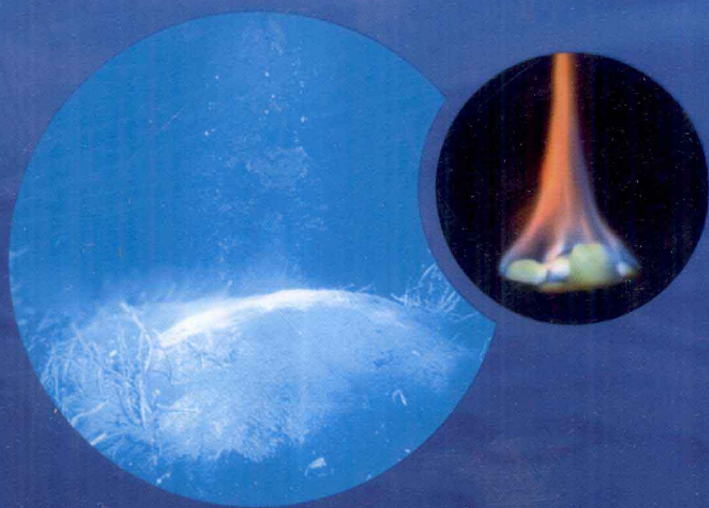


南海天然气水合物 沉积物矿物学和地球化学

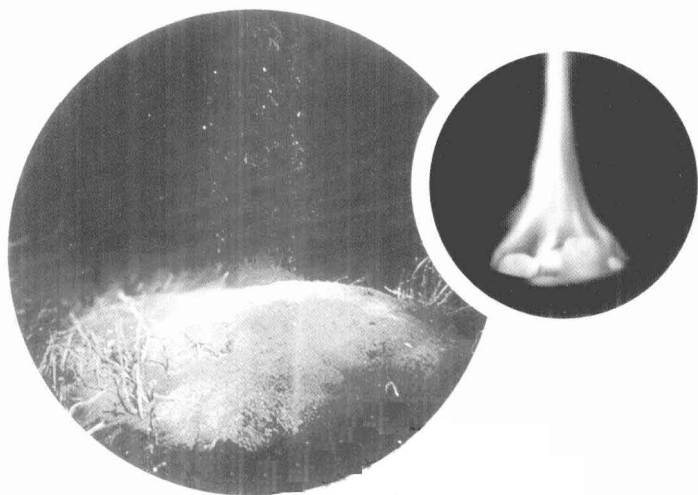
陆红锋 孙晓明 张美 著



科学出版社

南海天然气水合物 沉积物矿物学和地球化学

陆红锋 孙晓明 张 美 著



科学出版社

北京

内 容 简 介

本书立足于南海最重要的天然气水合物成矿远景区——台西南海域的第一手原始沉积物样品,全面研究其泥质沉积物、沉积物顶空气、自生碳酸盐岩、自生黄铁矿等矿物学和地球化学特征,总结了南海台西南海域沉积速率、有机碳分布、烃类气体特征、自生碳酸盐岩和自生黄铁矿等与天然气水合物成藏相关的信息,揭示了南海台西南海域天然气水合物成藏的地质学证据和潜在的地球化学过程。

本书可供从事海洋地质、海洋矿产资源开发和天然气水合物研究的科技人员和高等院校相关专业师生参考,也可供对天然气水合物感兴趣的人士阅读。

图书在版编目(CIP)数据

南海天然气水合物沉积物矿物学和地球化学 / 陆红锋, 孙晓明, 张美著.
—北京: 科学出版社, 2011

ISBN 978-7-03-031940-1

I. 南… II. ①陆…②孙…③张… III. 南海-天然气水合物-研究
IV. P618.13

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 152217 号

责任编辑: 李 敏 李娅婷 / 责任校对: 包志虹

责任印制: 钱玉芬 / 封面设计: 耕者设计室

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

双青印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2011 年 8 月第 一 版 开本: B5 (720 × 1000)

2011 年 8 月第一次印刷 印张: 15 3/4 插页: 2

印数: 1—1 000 字数: 320 000

定价: 78.00 元

如有印装质量问题, 我社负责调换

前 言

能源，是人类社会赖以发展和进步的重要基础。在石油能源日渐枯竭的时代，寻找新的替代能源已成为各国政府日益迫切的需要。人类科技文明进步的副产物之一——环境日益恶化，已成为威胁人类生活的主要因素。因而，能源、发展和环境，成为人类社会进步要协调的重要对象。因此，寻找一种新型洁净能源，就成为当前处理上述三者关系的重要途径之一。天然气水合物（gas hydrate）作为一种全新的清洁能源，以分布广泛、资源量巨大、埋藏浅、规模大、能量密度高和洁净等特点成为地球上未来最大的能源库，其资源量大约相当于全世界已知煤、石油和天然气总量的两倍，据估算可以满足人类社会1000年的能量需求，故被誉为“未来能源、洁净能源和二十一世纪能源”。

天然气水合物的形成与分布主要受烃类气体来源和温度压力条件控制：充足的烃类气体来源、低温和高压条件。目前的调查显示，天然气水合物主要分布在两类地区，一类是水深为300~4000 m的海洋，主要分布在泥质海底，赋存于海底以下0~1500 m的松散沉积层中；另一类为高纬度大陆地区永冻土带和极地陆架海。

目前，海洋天然气水合物识别技术包括高分辨率多道反射地震、海底热流、海底摄像、地球化学异常探测、地质取样和钻探等。地震标志似海底反射（BSR）是目前识别海底天然气水合物常用的地球物理手段，但并不是所有的天然气水合物都存在BSR。在平缓的海底，即使有天然气水合物，也不易识别出BSR。此外，也不是所有的BSR都对应有天然气水合物，沉积物岩性变化（如硅质成岩作用和碳酸盐岩成岩作用等）也可能导致BSR。同时，深海钻探已证明，尽管绝大部分天然气水合物都成藏于BSR之上，但并不是所有的都如此。因此，BSR不能作为天然气水合物的唯一标志。除了地震手段之外，测

井也是地球物理学中识别天然气水合物的重要手段。天然气水合物研究的测井内容包括井径测量、自然伽马、自然电位、侧向测井、声速测井以及中子孔隙度等方面。

地球化学异常探测也是天然气水合物勘探的一种重要手段。天然气水合物矿区的烃类气体排溢往往引起烃类异常或其他异常效应。通过分析底质沉积物顶空气体烃类气体含量、孔隙水及海底水样的甲烷浓度、 Cl^- 含量、 $\delta^{18}\text{O}$ 、pH等地球化学指标，可以识别与天然气水合物有关的地球化学异常。另外，通过对海底热流、海底温度、海底地温梯度等参数的研究也可以分析天然气水合物成藏条件，反演天然气水合物稳定层厚度范围。

近年来，海洋天然气水合物调查研究发现，天然气水合物矿床往往与特定的海底地质地貌存在密切联系。自生碳酸盐岩、泥火山和冷泉生物群落等均被大量发现于天然气水合物成藏海域。例如，著名的东太平洋的美国俄勒冈外海水合物脊等地冷泉系统中相继发现了甲烷成因自生碳酸盐岩，它们以烟囱状、结壳状、结核状以及厚板状堆积体等各种形态出现，主要在天然气水合物伴生沉积物中形成。这类岩石的典型特点为 ΣCaCO_3 含量高、 $\delta^{13}\text{C}$ 极度负值。自生碳酸盐岩是天然气水合物矿区的独特岩类，记录了天然气水合物稳定性、冷泉活动以及甲烷收支等信息。

海洋天然气水合物伴生沉积物中常出现的矿物还包括自生黄铁矿。天然气水合物沉积环境中的甲烷厌氧氧化和细菌硫酸盐还原过程往往产生大量硫化物，最后保留在沉积物中，主要为可溶性硫化物和黄铁矿。黄铁矿作为甲烷厌氧氧化和细菌硫酸盐还原过程共同作用的产物，广泛发育于天然气水合物释放背景下的沉积物中。以往的研究显示，天然气水合物系统中的自生黄铁矿具有各种形态，常见的有长管状（柱状）和草莓状集合体，并具有异常的硫同位素特征。硫同位素偏正的特点可能与较强的甲烷厌氧氧化和更高的甲烷含量密切相关。黄铁矿作为大陆边缘海常见的一种矿物，已为大家所认识，但是作为天然气水合物系统中一种特征矿物，人们还存在不同的看法。有人认为自生黄铁矿是海洋中常见矿物，不能作为一种典型矿物用于天然气水合物探测。但是作为一种自生矿物，黄铁矿确实经常在天然气水合物

系统中出现，无疑可以作为一种参数来进行研究，揭示它在天然气水合物系统中的存在意义，以指导找矿。

当前，天然气水合物是国际地学的研究热点，已探明全球有超过 80 处存在天然气水合物，并在超过 19 个地区获得了天然气水合物样品。自 20 世纪 90 年代以来，世界各国对潜力巨大的新型能源——天然气水合物的研究作了大量投入，已经取得了重大进展。1995 年，美国在海上钻井平台（ODP）第 164 航次中，率先在布莱克海台取得了天然气水合物样品。美国参议院委员会在 1998 年 5 月一致通过 1418 号议案“天然气水合物研究与资源开发计划”，把天然气水合物资源作为国家发展的战略能源列入长远计划。1995 年日本专门成立了甲烷水合物开发促进委员会，制定了研究开发的“五年计划”。此外，印度、韩国、俄罗斯、加拿大、德国、墨西哥等国也对天然气水合物进行了调查和研究，并取得了许多成果。天然气水合物在各国能源战略发展中的重要地位可见一斑。我国自 20 世纪 80 年代末开始关注天然气水合物，研究上一直紧跟国际步伐。1999 年，我国开始了天然气水合物资源调查，在南海北部的西沙海槽、东沙群岛南部、台西南海域等地开展了地质、地球物理和地球化学调查，初步圈定了南海 BSR 分布情况，发现了与天然气水合物有关的各种地质和地球化学异常。2002 ~ 2003 年，广州海洋地质调查局“海洋四号”调查船在南海北部东沙群岛—台西南海域发现甲烷成因自生碳酸盐岩结壳和冷泉生物群落。2004 年，中德合作的 SO-177 航次在台西南海域也发现了大量的自生碳酸盐岩结壳和大面积的菌席、双壳类。在南海开展的一系列调查工作也都显示了南海北部存在明显的天然气水合物成矿的各种地质特征。更令人振奋的是，2007 年我国在南海神狐海域首次成功获得天然气水合物实物，南海存在天然气水合物的各种科学判断得到了证实。而南海天然气水合物赋存最有利的台西南海域，虽然仍未能进行实地钻探，但已经成为南海当前的研究热点。

南海台西南海域是中国南海最重要的天然气水合物赋存远景区之一，以往的地球物理调查显示，该海域发育有良好的似海底反射特征。本书主要对南海台西南海域表层沉积特征进行研究，运用先进的测试手段，从沉积物的化学组分、沉积速率、有机碳含量、全岩碳氧同位



素、顶空气组成、硫酸盐还原-甲烷厌氧氧化界面、自生碳酸盐岩和自生黄铁矿等方面着手,研究其中蕴涵的各种矿物学、地质地球化学特征,总结和提炼研究区天然气水合物赋存的直接证据,着重揭示南海台西南海域天然气水合物成藏的各种地球化学过程和地质征兆,期望能为我国南海天然气水合物研究提供参考,同时也期望能对普及天然气水合物知识起到抛砖引玉的作用。

本书研究工作由国家自然科学基金重点项目(编号:40730844)、“天然气水合物资源勘查与试采工程”(“127工程”)国家专项(编号:GZH201100305-06-06)、国家自然科学基金委员会“南海深海过程演变”重大研究计划、中国地质调查局“我国海域天然气水合物资源综合评价及勘探开发战略研究”项目(编号:GZH200200203)、国家重点基础研究发展计划(“973”计划)项目(编号:2009CB219502)、国际海底区域研究开发“十一五”项目(编号:DYXM-115-02-1-11)、高等学校博士学科点专项科研基金(20090171120019)、中央高校基本科研业务费专项资金(编号:09lgpy09)和中国科学院边缘海地质重点实验室开放研究基金课题(编号:MSGL08-01,MSGLCAS03-4)联合资助。本书研究工作是在广州海洋地质调查局于南海取获样品的基础上开展的,感谢广州海洋地质调查局金庆焕院士、黄永祥和杨胜雄总工程师、张光学教授级高级工程师等对本书研究工作的关心和支持,感谢本书研究样品的航次取样工作人员;感谢广州海洋地质调查局实验测试所的刘坚所长、陈道华副所长和陈芳教授级高级工程师对本书研究工作的支持。此外,广州海洋地质调查局实验测试所的程思海、张欣、郑凯清、廖志良、黄雪华、蒋慧英等相关测试人员帮助完成了本书沉积物样品的化学分析工作,中山大学吴仲玮博士协助完成了黄铁矿的形貌观察,在此一并致谢!

受作者水平所限,书中不足之处在所难免,恳请读者批评指正!

作者

2011年3月于广州

目 录

前言

第1章 天然气水合物	1
1.1 天然气水合物概况	1
1.2 天然气水合物的识别标志	6
1.2.1 地质标志	7
1.2.2 地球化学标志	9
1.2.3 地球物理标志	10
1.3 全球天然气水合物分布	12
第2章 南海地质特征和研究区概况	18
2.1 南海地质概况与天然气水合物成矿条件	18
2.2 南海天然气水合物研究	22
2.3 南海地质特点和天然气水合物成矿背景	27
第3章 南海天然气水合物沉积物化学特征	31
3.1 概述	31
3.2 样品分析方法	32
3.3 海底浅表层沉积物化学组成	34
3.3.1 主量元素	34
3.3.2 微量元素	45
3.3.3 有机碳	51
3.4 柱状岩心化学组成	53
3.4.1 碳酸钙地层学特点	53
3.4.2 主量元素及微量元素特征	60
3.4.3 有机碳特点	81
3.4.4 稳定同位素特点	84
3.5 南海沉积物的地球化学异常	89
3.5.1 有机质含量	89



3.5.2	钡变化特征	90
3.5.3	南海沉积物异常和潜在的生烃区域	93
第4章	沉积物顶空气特征	95
4.1	概述	95
4.2	样品分析方法	96
4.3	沉积物中游离甲烷含量变化	97
4.4	甲烷异常分布及成因	101
4.5	南海甲烷厌氧氧化过程和硫酸盐还原 - 甲烷厌氧氧化界面深度	102
第5章	自生碳酸盐岩	106
5.1	概述	106
5.2	样品与分析方法	107
5.3	岩石矿物学特点	110
5.3.1	碳酸盐岩类型	110
5.3.2	碳酸盐岩成分特征	111
5.4	稳定同位素特点	118
5.4.1	分析结果	118
5.4.2	碳、氧同位素来源	122
5.5	甲烷厌氧氧化过程与碳酸盐岩形成	125
第6章	自生黄铁矿	129
6.1	概述	129
6.2	样品与分析方法	131
6.2.1	含量及物相分析	131
6.2.2	形貌与结构分析	132
6.2.3	硫、铁同位素分析	132
6.3	自生黄铁矿矿物学特征	135
6.3.1	外形及含量特征	135
6.3.2	矿物形貌特征	139
6.3.3	成分特征	151
6.4	自生黄铁矿中的石墨	157
6.4.1	纳米石墨碳高分辨率透射电镜特征	159
6.4.2	石墨形成条件	162
6.4.3	地质意义	164
6.5	同位素特征	166
6.5.1	硫、铁同位素分馏机理	166



6.5.2 硫同位素特征	170
6.5.3 铁同位素特征	173
6.5.4 硫、铁同位素的地质意义	176
6.6 自生黄铁矿成因意义	180
6.6.1 自生黄铁矿成因	180
6.6.2 海底甲烷排气与自生黄铁矿异常	185
第7章 南海天然气水合物成藏征兆	187
7.1 沉积速率	187
7.2 有机质和甲烷含量	188
7.3 硫酸盐还原-甲烷厌氧氧化界面证据	189
7.4 自生矿物	193
第8章 主要结论和研究展望	197
8.1 主要结论	197
8.2 研究展望	200
参考文献	202
彩图	227

第1章 天然气水合物

1.1 天然气水合物概况

早在19世纪初,天然气水合物(gas hydrate)就在实验室被人工合成。英国科学家Davy于1810年在伦敦皇家研究院首次合成了氯气水合物。在这一成功的实验之后,各种天然气水合物也相继被合成出来。1965年,真正自然状态下形成的天然气水合物首次被发现于西伯利亚的梅索亚哈气田,之后在阿拉斯加和北美洲等高寒地区也相继被发现。苏联科学家Trofimuk等(1979)研究认为,海洋是天然气水合物形成的最佳场所。1979年,国际深海钻探计划(DSDP)在美国东海岸的大西洋海域和东太平洋的中美洲海槽钻探中首次发现了海底天然气水合物的存在。迄今为止,人们在全球范围内已经发现了超过80处的天然气水合物矿点。

天然气水合物是一种由天然气和水分子组成的固体物质,具有独特的笼型结构,通常呈现白色冰状的外貌,故又称为可燃冰。天然气水合物的笼型结构是水分子在低温高压下形成的一种刚性多面体结构,其内部可以捕获客体烃类气体(主要为甲烷),外部是水分子构成的五角十二面体、十六面体和二十面体,是包笼甲烷、乙烷等烃类气体的主要结构。天然气水合物不同于一般的晶体化合物,它只是简单的分子物理组合,主体、客体分子之间没有连接的化学键,因此不具有严格的理论化学式,通常以 $M \cdot nH_2O$ 表示, M 代表气体分子。研究表明,天然气水合物中的烃类分子主要为甲烷,还可以存在乙烷、丙烷、异丁烷和异戊烷等烃类分子,非烃类分子含量很少,主要有 N_2 、 CO_2 、 H_2S 等。根据天然气水合物晶格空位和形态的变化,其结构类型主要有三种:I型、II型和H型(图1-1)。I型结构天然气水合物为立方结构,仅能容纳甲烷、乙烷烃类小分子以及 N_2 、 CO_2 、 H_2S 等非烃类分子,其中以甲烷为主,其他气体分子的含量很低。该结构每个晶胞含有46个水分子,并包含最多8个直径小于0.58nm的甲烷、乙烷及其他非烃类气体。I型天然气水合物的理想化学式为 $CH_4 \cdot 5.75H_2O$ 。II型结构天然气水合物为菱形晶体结构,除了容纳甲烷、乙烷外,还能容纳丙烷和异丁



烷等较大的气体分子。II型结构的每个晶胞含有136个水分子，最多可含24个直径为0.59~0.69nm的气体分子，其理想的化学式为 $M \cdot 5.67H_2O$ 。H型结构天然气水合物为六方晶体结构，除了能容纳II型结构天然气水合物所能容纳的烃类分子外，还能容纳异戊烷和其他直径为0.75~0.86nm的较大的烃类分子。研究表明，II型和H型结构的天然气水合物比I型的要稳定得多，但自然界的天然气水合物以I型为主（Ripmeester et al., 1987）。I型天然气水合物主要含甲烷气体，因此又被称为甲烷水合物或甲烷冰，同时也是人们研究的焦点。

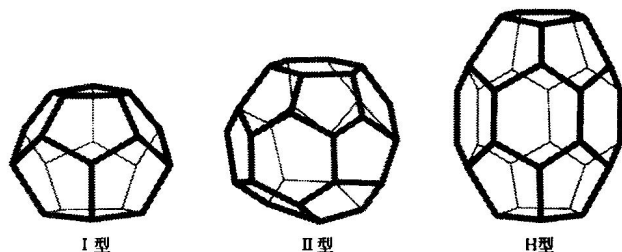


图1-1 天然气水合物I型、II型和H型结构模型 (Sassen, 1997)

I型结构天然气水合物的笼型结构，主要由具氢键的水分子组成，46个水分子组成2个小的十二面体笼架和6个较大的四面体笼架（图1-2），使得其中可以包含8个甲烷气体分子。根据I型结构天然气水合物的理论分子式，Kvenvolden (1993)认为，在标准温度压力的条件下， $1m^3$ 体积的甲烷水合物大约可以分解出 $164m^3$ 的甲烷气体和 $0.8m^3$ 水体（图1-3），这是相当可观的甲烷储存数量。II型和H型天然气水合物晶体结构中含有更多的其他气体分子，可以推断相同体积的天然气水合物中，II型和H型释放的甲烷体积要比I型少。

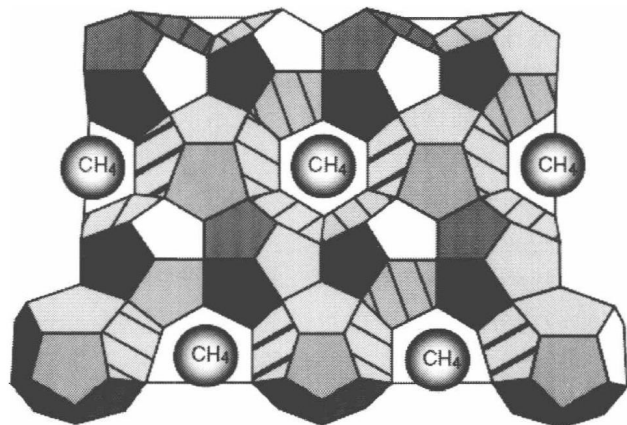


图1-2 I型结构天然气水合物 (Lorenson and Collett, 2000)

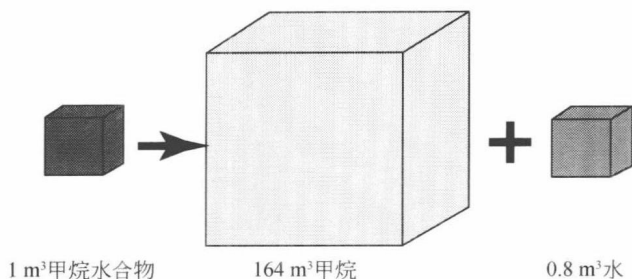
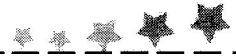


图 1-3 标准温压下天然气水合物分解示意图 (Kvenvolden, 1993)

在自然界产出的天然气水合物中, 主要以 I 型结构为主, 甲烷占了烃类气体总量的 99% 以上, 常见的非烃类气体为少量的 CO_2 和 H_2S , 不过在美国俄勒冈外海的卡斯卡迪亚大陆边缘发现存在 H_2S 含量高达 10% 的 I 型天然气水合物 (Kastner et al., 1998)。在墨西哥湾 (Brooks et al., 1984)、里海 (Yefremova and Gritchina, 1981; Ginsburg et al., 1992) 和加拿大西北地区麦肯齐三角洲发现的天然气水合物中, 除了甲烷外, 还含有大量的乙烷和丙烷, 属于 II 型结构的天然气水合物。而 H 型结构的天然气水合物仅仅在墨西哥湾被发现 (Sassen and MacDonald, 1994)。根据烃类气体的组合以及甲烷的碳同位素特点, 可以识别天然气水合物中烃类气体的来源。研究表明, I 型结构天然气水合物的气源为生物成因, II 型和 H 型则为热解成因气源的天然气水合物。生物成因的天然气水合物中甲烷比例大于 99%, 碳同位素比值 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 常常低于 -60‰ , 甲烷主要来自生物诱发的产甲烷作用, 在这个过程中有机质来源的 CO_2 被还原成甲烷。生物成因气源的天然气水合物的主要产地为美国东南远海的布莱克海台 (Blake Ridge)、俄勒冈外海东北太平洋的水合物脊 (Hydrate Ridge)、西北太平洋边缘海鄂霍次克海 (Okhotsk)、黑海 (Black Sea)、秘鲁边缘海等。而 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值大于 -60‰ 的甲烷与相对分子质量较大的乙烷、丙烷以及大分子烃类气体组成的水合物, 主要来自热解成因气源, 典型的产地有墨西哥湾、里海等。表 1-1 总结了世界各个主要产地的天然气水合物的甲烷含量和碳同位素组成。由表可知, 生物成因天然气水合物占了绝大多数。

表 1-1 世界各地天然气水合物甲烷含量与碳同位素组成

位置	$\text{CH}_4/\%$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}/\text{‰}$	资料来源
美国东南外海布莱克海台			
DSDP 76 航次	>99	-68.0	Brooks et al., 1983
ODP 164 航次	>99	-65.8 ~ -70.7	Lorenson and Collett, 1999



续表

位置	CH ₄ /%	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}/\text{‰}$	资料来源
秘鲁外海, 秘鲁-智利海沟			
ODP 112 航次	>99	-65.0, -59.6	Kvenvolden and Kastner, 1990
加利福尼亚北部外海			
埃尔河盆地	>99	-69.1 ~ -57.6	Brooks et al., 1991
俄勒冈外海			
ODP 146 航次	>99	-64.5 ~ -67.5	Kastner et al., 1998
水合物脊	>99	-62.4 ~ -71.5	Suess et al., 1999
黑海	>99	-63.3, -61.8	Ginsburg et al., 1990
鄂霍次克海	>99	-64.3	Ginsburg et al., 1993
贝加尔湖	>99	-57.6 ~ -68.2	Kuz'min et al., 1998
挪威外海			
哈康-莫斯比 (Haakon-Mosaby) 泥火山	>99	-56 ~ -61.9	Ginsburg et al., 1999; Lein et al., 1999
墨西哥湾			
DSDP 96 航次	>99	-71.3	Pflaum et al., 1986
Garden Banks	>99	-70.4	Brooks et al., 1986
Green 峡谷	>99	-69.2, -66.5	Brooks et al., 1986
Green 峡谷	62, 74, 78	-44.6, -56.5, -43.2	Brooks et al., 1986
密西西比峡谷	97	-48.2	Brooks et al., 1986
里海	59 ~ 96	-44.8 ~ -55.7	Ginsburg et al., 1992
危地马拉外中美洲海沟			
DSDP 84 航次	>99	-43.6 ~ -36.1	Kvenvolden et al., 1984
DSDP 84 航次	>99	-46.2 ~ -40.7	Brooks et al., 1985
加拿大麦肯齐三角洲	>99	-39.8 ~ -45.5	Lorenson et al., 1999

目前, 天然气水合物中甲烷的含量都是通过估算的方式得出的, 虽然具有一定的误差, 但是这些估算均表明甲烷的含量是十分巨大的 (Kvenvolden, 1999)。20 世纪 80 年代末期, Kvenvolden (1988) 和 MacDonal (1990) 两人独立估算的全球天然气水合物中甲烷碳含量分别为 11 000Gt 和 12 000Gt (1Gt = 10¹⁵g), 估算结果非常接近。1990 年之后, 出现了更新的天然气水合物甲烷碳含量结果, 估算过程中考虑了更多的因素, 如压力、温度、热梯度和沉积物孔隙度等限制天然气水合物形成的条件。Gornitz 和 Fung (1994) 认为, 全球天然气水合物中隐含的碳含量为 14 000G ~ 75 000Gt。Harvey 和 Huang (1995) 计算的全球海洋中

天然气水合物的甲烷碳含量高达 24 000 Gt。其他的估算结果还有 Holbrook 等 (1996) 的 3000Gt、Dickens 等 (1997) 的 1000G ~ 10 000Gt、Makogon (1997) 的 8000Gt 等。最佳估算范围为 1000G ~ 24 000Gt, 多数估算值在 10 000Gt 左右, 超过全球碳循环总量的两倍, 这个资源量是十分巨大的。

天然气水合物赋存的理想温度为 0 ~ 10℃, 压力在 10MPa 以上。海洋环境中, 天然气水合物一般出现在底层水温接近 0℃、水深 300 ~ 3000m 的海洋环境。根据地热梯度计算, 天然气水合物形成的最低底界为陆地表面和海底表面以下 2000m 的深度位置。目前发现的天然气水合物均在 1000m 深度以内。天然气水合物形成所需的甲烷主要有两种来源, 一种是生物成因气, 是有机质来源的 CO₂ 被细菌还原而成; 另一种为热解成因气, 是在较高温度 (100℃) 和较大深度下的有机质热降解和裂解而成。自然界中天然气水合物主要由生物成因气形成。目前认为甲烷主要通过三种机制在沉积物中运移: 溶解于孔隙水运移、强烈气体流形式运移和扩散模式运移 (Ginsburg, 1998)。当甲烷运移到沉积物中有利于天然气水合物形成的地球化学区域时形成天然气水合物, 而天然气水合物形成的数量则取决于甲烷的饱和度。

天然气水合物的稳定性常常受温度、压力、地温梯度、气体组成、孔隙水盐度等条件的控制 (图 1-4 和图 1-5)。在地表温度低于 0℃ 的两极大陆永冻土

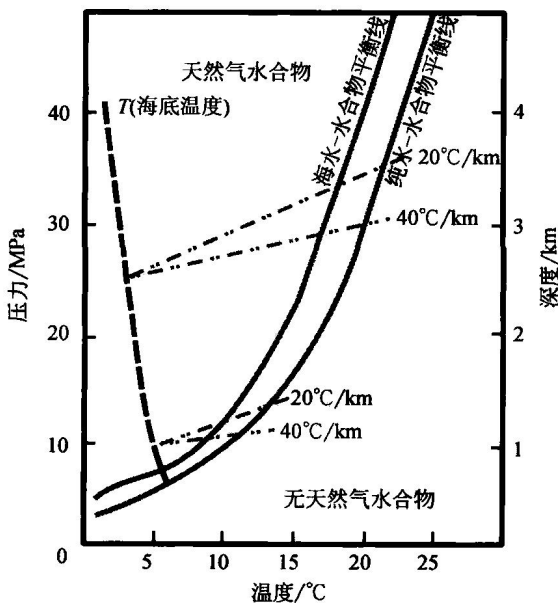


图 1-4 天然气水合物稳定条件示意图 (Ginsburg and Soloviev, 1997)

带地区，甲烷水合物的赋存深度上限约为 150m；海洋环境中，天然气水合物出现在底层水温接近 0℃、水深超过 300m 的沉积环境中（图 1-5）。Max 和 Lowrie（1996）的研究表明，在甲烷-纯水体系中，加入少量其他气体（乙烷、二氧化碳或硫化氢）时，水合物-气体相界向右漂移（图 1-5），适应的温度范围增大，使得天然气水合物稳定性增强，天然气水合物的稳定带宽度也随之增加。同时，沉积环境的温度增加或压力的下降将会导致天然气水合物稳定域（gas hydrate stable zone, GHSZ）底界上移、厚度减小，如构造运动、海平面下降都会引起天然气水合物稳定性被破坏而分解。

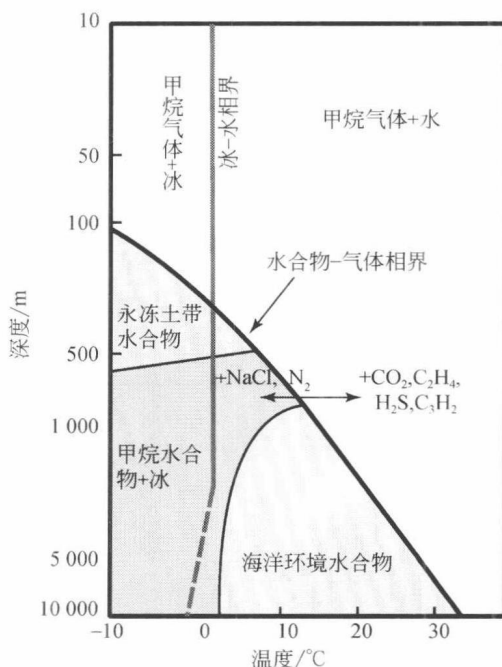


图 1-5 天然气水合物相图 (Max and Lowrie, 1996; McDonnell et al., 2000)

1.2 天然气水合物的识别标志

目前，常常利用三种证据来识别天然气水合物的存在，分别是地质学、地球化学和地球物理特征。地质学特点包括沉积物特征、地层学、气体运移途径等；地球化学方面的手段主要是研究孔隙水化学组成和烃类气体组成（成分及同位素）；地球物理识别主要通过地震反射剖面和各种测井（well logs）特征来进行。



1.2.1 地质标志

天然气水合物的存在会改变其周围沉积物的孔隙度和渗透性，海底表面通常存在一些明显的麻坑 (pock mark)、泥质丘甚至泥火山 (mud volcano)。这是因为赋存天然气水合物的沉积物中富含烃类的流体活动非常活跃 (由天然气水合物稳定性周期变化引起)，富含烃类的流体持续向海底排溢形成了特殊的海底泄气地貌 (图 1-6) (赵省民等, 2000)。大量富含甲烷的流体在海底排溢的现象，在天然气水合物产出地水合物脊、布莱克海台和墨西哥湾、地中海等地均有发现，大量双壳类、管状蠕虫和菌席伴生在排溢口，形成典型的冷泉 (cold seeps) 生态系统。冷泉是一种水气 (以烃类气体为主) 混合的海底排泄现象，流体温度与海水相近，并广泛发育于活动和被动大陆边缘，尤其是天然气水合物赋存的地区。冷泉按其排溢速度可分为喷溢型快速冷泉 (venting) 和渗漏型慢速冷泉 (seepage)。快速冷泉由于携带大量的沉积物，形成独特的泥火山地貌。泥火山是以泥、水和气向海底喷溢的快速冷泉的主要表现形式。慢速冷泉由于排溢速度相对缓和，在海底常形成麻坑等泄气地貌。冷泉和泥火山两者在天然气水合物区出现的频率不一，但都是识别天然气水合物是否存在的一种重要标志。

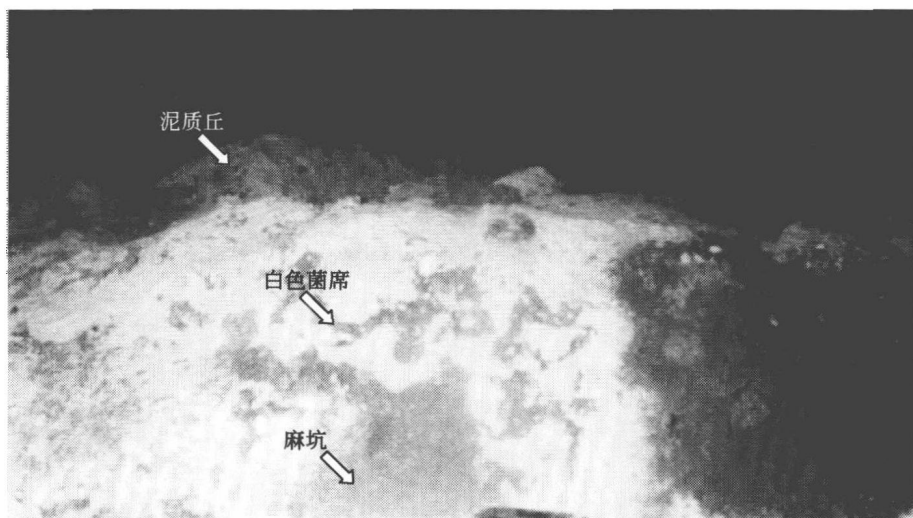


图 1-6 天然气水合物赋存区海底泄气地貌 (Torres et al., 1999)

在获取的沉积岩心中，由于天然气水合物的快速分解，产生的甲烷气体和水导致岩心常发育气体膨胀裂隙、卷层状结构，甚至出现流体化粥状沉积物 (图 1-7)，