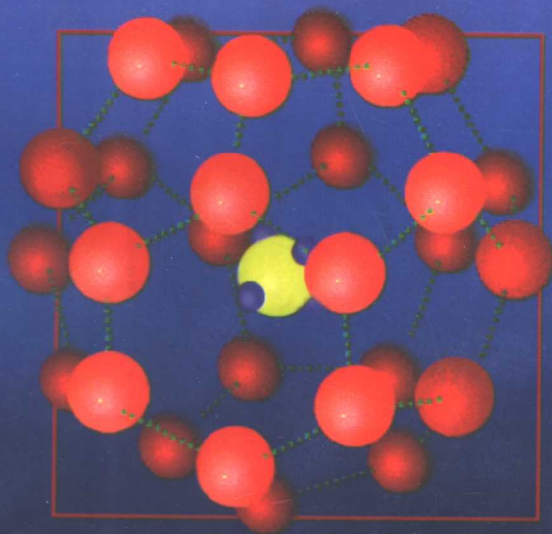


天然气水合物

GAS HYDRATES

周怀阳 彭小彤 叶 瑛 编著



海洋出版社

天然气水合物

GAS HYDRATES

周怀阳

彭晓彤 编著

叶 璞

海洋出版社

2000年·北京

内 容 简 介

天然气水合物是一种由甲烷等碳氢气体和水分子组成的结晶状固态化合物,它有可能成为继石油、天然气之后的新一代可燃性矿产。本书分九章,比较通俗地介绍了与天然气水合物有关的知识及相关领域的研究动态:第一章阐述天然气水合物的基本概念、晶体结构及其他各种主要物理性质;第二章介绍了目前已知的天然气水合物在地球表面的分布状况和产状;第三章详细论述天然气水合物形成的地质模式以及影响天然气水合物形成的物理化学因素;第四章为甲烷天然气水合物资源量;第五章为天然气水合物的勘查、开发技术;第六章介绍了非常有趣的与天然气水合物相关的生命活动;第七章强调了天然气水合物对全球温室效应和地质灾害的重要影响;第八章回顾了有关国家对天然气水合物的研究历史、现状、计划以及我国在这一领域的前期工作;第九章简单介绍了东海与台湾海域的地质概况,强调指出这些地区应该是我国天然气水合物资源重要的前景分布区。

本书适合海洋、地质、油气等领域的科研人员、教师和大专院校学生及对天然气水合物感兴趣的人士阅读,并可供政府有关管理部门决策参考。

图书在版编目(CIP)数据

天然气水合物/周怀阳等编. —北京:海洋出版社,
2000

ISBN 7-5027-4967-5

I. 天… II. 周… III. 天然气-水合物-研究
IV. P618.130.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 18047 号

海洋出版社 出版发行

(100081 北京市海淀区大慧寺路 8 号)

北京海洋印刷厂印刷 新华书店发行所经销

2000 年 4 月第 1 版 2000 年 4 月北京第 1 次印刷

开本: 850×1168 1/32 印张: 3.125

字数: 80 千字 印数: 1~2000 册

定价: 7.00 元

海洋版图书印、装错误可随时退换

前 言

当有人告诉你,在蔚蓝色的海水之下的海底有一种可以燃烧的白色或彩色的冰,你也许不免有所惊讶;当你被进一步告知,这种主要由有机气体和水分子构成的被称为天然气水合物(gas hydrates)的冰的能源总量相当于全世界目前已知煤炭、石油和天然气等能源总储量的两倍,有可能成为 21 世纪替代煤和油气的新型能源矿产时,你也许要抱着将信将疑的心情去探查个究竟了。

可以用火柴点燃、像蜡烛一样燃烧的天然气水合物是 20 世纪能源领域的重大发现。1983 年,在墨西哥湾深海中的天然冒油点采取岩芯样品时首次发现天然海底天然气水合物,之后,从水深 425 m 到 2000 m 的海底钻孔岩芯中均获取过海底天然气水合物。已有的但为数不多的勘查表明,天然气水合物在世界洋底分布很广,特别是在大陆边缘(如在美国东海岸大陆斜坡的东南部)或大洋湾(如墨西哥湾)等区域。据国外专家估计,世界各大洋中天然气水合物的总量相当于全世界已知煤炭、石油和天然气等能源总储量的两倍,由于它分布广、规模大、勘查费用低,正日益显示出巨大的商业价值。科学家们认为,天然气水合物不仅具有潜在的战略意义,而且具有巨大的经济效益,它将成为 21 世纪替代煤、石油、天然气的新型能源矿产。

由于天然气水合物具有潜在的战略意义和可观的经济效益,从 20 世纪 80 年代初起,美、英、德、加、日等科技发达国家便相继开展了本土和国际海底的调查研究与评价。现在全世界范围内正在兴起一种从海底开发天然气水合物新能源的热潮。许多国家

(如日本、印度、美国、新西兰和英国等)已经制定了勘查和开发天然气水合物的国家计划。尽管至今为止还没有研制出高效的开发天然气水合物的技术,这些国家大多数都已经制定了获取浅层天然气水合物的钻井目标。特别是日本和印度,在开发天然气水合物的能力方面处于领先地位。

作为一种具有强烈温室效应和导致严重海洋灾害的物质,天然气水合物对人类不仅意味着是一种重要的潜在能源,同时也具有至关重要的环境意义。如何解决好在天然气水合物勘查、开发过程中所面临的能源和环境之间的矛盾是关系到人类生存和社会可持续发展的重大问题。

近 20 年来,西方各国对天然气水合物的产出条件、分布规律、形成机理、勘查技术、开发工艺、经济评价、环境效应与环境保护等方面进行了较为详尽的研究。相对而言,我国目前在天然气水合物方面的研究还处于刚刚起步的阶段,这与我国作为一个海洋大国和能源消耗大国的地位极不相称。随着我国国民经济的飞速发展,能源保障程度日趋紧张。20 世纪 90 年代以来,我国的油气产储比一直严重失调。在 21 世纪,我国将不可避免地面临能源短缺问题。同时,天然气水合物作为一种新型能源,它的开发与利用必将带来一次新的能源产业革命。这对于我国既是不可多得的大好机遇,也是一次严峻的挑战。

面对国际上天然气水合物研究开发的严峻事实,我们应该紧紧抓住稍纵即逝的机遇,迎头赶上,积极开展对天然气水合物的研究和开发,帮助解决好我国能源供需紧张的矛盾,为我国国民经济的健康、持续发展做出贡献。

基于上述多方面因素的考虑,我们编著了本书。希望通过这本册子向国内关心天然气水合物这一新型能源的有识之士和感兴趣的读者简要地但比较系统地介绍天然气水合物的基本概念及有关方面的国际前沿研究动态,为尽量缩小我国与国外在这一领域

内的明显差距,推动我国对天然气水合物的研究、开发尽微薄之力。

本书的出版得到了国家海洋局海底科学重点实验室基金的资助。

金翔龙院士、汪新教授和王春生、潘建明、倪建宇副研究员审阅了原稿或部分稿件,提出了宝贵的修改意见,在此表示衷心地感谢。本书中存在的错误或疏漏之处由编著者负责,并恳请批评指正。

周怀阳

1999年12月于杭州

目 录

第一章 什么叫天然气水合物	(1)
一、天然气水合物的概念和性质	(1)
二、天然气水合物的类型和性质	(5)
第二章 哪里有天然气水合物	(10)
一、布莱克海底高原和墨西哥湾	(13)
二、中美洲海槽	(14)
三、波弗特海	(16)
四、俄勒冈地区	(17)
五、秘鲁海槽	(17)
第三章 天然气水合物的形成	(19)
一、形成天然气水合物的碳氢气体来源	(19)
二、碳氢气体的捕获类型	(20)
三、天然气水合物形成的地质模式	(21)
四、天然气水合物热力学模型	(24)
五、天然气水合物动力学模型	(36)
六、天然气水合物平衡模型的应用	(46)
第四章 天然气水合物的资源量	(53)
第五章 天然气水合物的勘查和开发技术	(57)
一、天然气水合物勘查的常用技术	(57)
二、天然气水合物采样设备——保压取芯筒	(61)
三、天然气水合物的开发技术	(66)
第六章 与天然气水合物相关的生命活动	(70)

第七章 天然气水合物的环境意义	(73)
第八章 天然气水合物研究历史和现状	(78)
第九章 东海和台湾海域地质概况和天然气水合物远景分析	(82)
一、东海和冲绳海槽地质概况	(82)
1. 地质背景	(82)
2. 天然气水合物形成的物质来源	(84)
3. 流体迁移条件	(84)
4. 天然气水合物形成的温压条件	(86)
二、台湾海域地质概况	(87)
参考文献	(89)

第一章 什么叫天然气水合物

一、天然气水合物的概念和性质

天然气水合物是一种由水分子和碳氢气体分子组成的结晶状固态简单化合物。其外形如冰雪状,通常呈白色。结晶体以紧凑的格子构架排列,与冰的结构非常相似(见图 1-1)。在这种冰状的结晶体中,作为“客”气体分子的碳氢气体充填在水分子结晶格架的空穴中,两者在低温和一定压力下通过范德华作用力稳定地相互结合在一起。在自然界中,甲烷是最常见的“客”气体分子

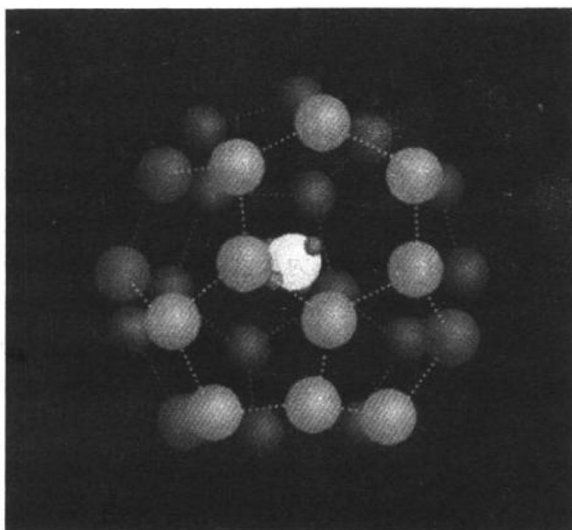


图 1-1 天然气水合物晶体结构模型

(Sloan, 1990)。由于天然气水合物中通常含有大量的甲烷或其他碳氢气体分子,因此极易燃烧,也有人称之为“可燃的冰”(见图 1-2),而且在燃烧以后几乎不产生任何残渣或废弃物。

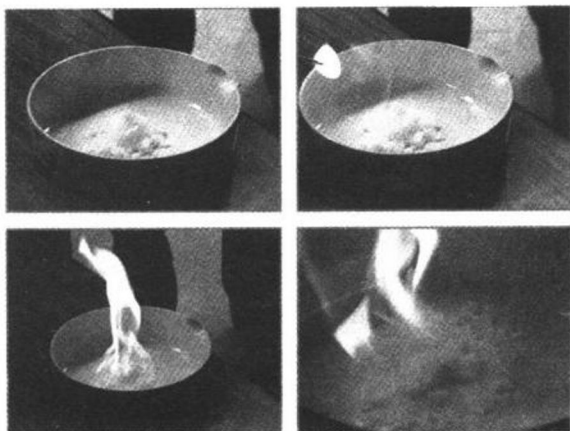


图 1-2 燃烧着的天然气水合物

尽管天然气水合物是由无色的碳氢分子和水分子组成,但它并非全都呈现为白色,而是可以有多种其他的色彩。一些从墨西哥湾海底获取的天然气水合物就具有黄色、橙色,甚至于红色等多种很鲜艳的颜色(见图 1-3),而从大西洋海底布莱克-巴哈马高原取得的天然气水合物则呈现为灰色或蓝色。科学家们对天然气水合物为什么会产生出这些颜色的原因作出了种种解释,但至今还没有达成共识。其中可以肯定的一种原因是,赋存于天然气水合物中的其他一些物质(如油类、细菌和矿物等)都可能对这些色彩的产生起关键作用。

天然气水合物具有多孔性,硬度和剪切模量小于冰,密度与冰的密度大致相等,热传导率和电阻率远小于冰的热传导率和电阻率。天然气水合物的物理性质见表 1-2 和表 1-2。

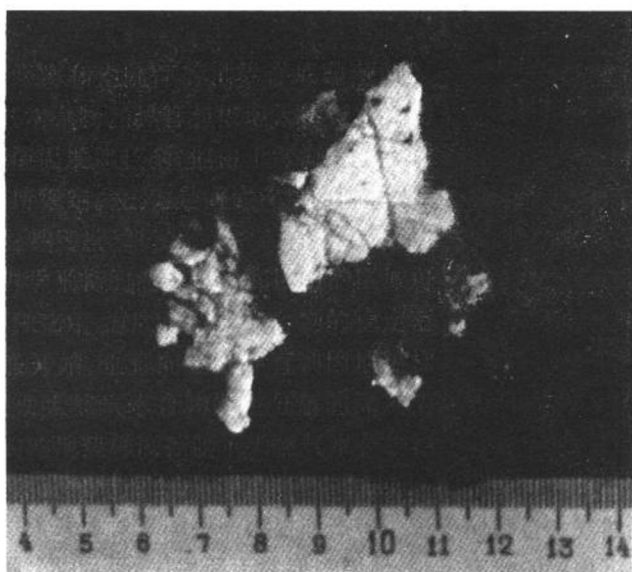


图 1-3 含天然气水合物(淡黄)的钻孔岩芯

表 1-1 天然气水合物的声学性质
(引自 Anderson, 1992)

参 数	饱和水的天 然气水合物	含天然气水合 物的沉积物	纯天然气 水合物	含气体的 沉积物
纵波波速(km/s)	1.6~2.5	2.05~4.5	3.25~3.6	0.16~1.45
纵波传输时间(s/ft)	190~122	149~68	94~85	1910~210
横波波速(km/s)	0.38~0.39	0.14~1.56	1.65	
横波传输时间(s/ft)	800~780	2180~195	185	
密度(g/cm ³)	1.26~2.42	1.15~2.4		

注: 1ft = 0.3048m

表 1-2 甲烷天然气水合物和冰的性质

(引自 Sloan 和 Makagon, 1997)

性 质	甲烷 天然气水合物	沙质沉积物中的海底 甲烷天然气水合物	冰
硬度(Mohs)	2-4	7	4
剪切强度(MPa)		12.2	7
剪切模量	2.4		3.9
密度(g/cm ³)	0.91	>1	0.917
声学速率(m/s)	3300	3800	3500
热容量(kJ/cm ³) - 273K	2.3	≈2	2.3
热传导率(W/m·K)	0.5	0.5	2.23
电阻率(kΩ·m)	5	100	500

天然气水合物属于沉积矿产。根据一些国家对埋藏天然气水合物的沉积层的研究,这些地层主要属于新生代,而且以上新世的沉积层居多。除此之外,始新世、中新世、渐新世以及第四纪沉积层中也发现有天然气水合物的分布。例如,大西洋滨外的天然气水合物主要赋存于上新世地层中,西太平洋滨外和东太平洋滨外的天然气水合物赋存的地层也以上新世为主,而在东太平洋滨外的部分天然气水合物矿体则蕴藏于第四纪沉积层中。

含天然气水合物的沉积层具有独特的构造特征(见图 1-4)。根据现有资料,含天然气水合物的沉积层构造可分为块状构造、脉状构造、透镜状-层状构造、斑状构造和角砾状构造。

块状构造和脉状构造是天然气水合物形成时其液流分别渗透到沉积物颗粒间隙和裂隙中形成的。前者表现为沉积物被天然气水合物均匀胶结,后者则是天然气水合物呈网状、细脉状充填于沉积物或沉积岩的裂隙中。

透镜状-层状构造是从围岩分离出来的含有气体的水溶液沿沉积层层面发生迁移并在其迁移前锋产生挥发作用形成的。这种



图 1-4 沉积物中的天然气水合物(白色)

构造类型的天然气水合物在形态上表现为天然气水合物呈薄层或透镜体出现于沉积物或沉积岩基质中,相互之间成大致平行排列并交替出现;

如果沉积物基质中大致均匀分布有近圆形或等轴型的天然气水合物浸染体,则将之称为斑状构造。具斑状构造的天然气水合物常与透镜状—层状构造的含天然气水合物的沉积物相伴出现;而具角砾状构造的天然气水合物则与构造破碎带有密切联系,显示这类天然气水合物曾遭到过构造破坏。

二、天然气水合物的类型和性质

天然气水合物可以有两种分类方法。一种是按产出环境或温度压力机制分类,另一种是按其结构类型进行分类。

按产出环境,天然气水合物可以分为海底天然气水合物和极地天然气水合物两种类型。这两种产出环境也代表着两种截然不

同的温度压力机制。

通常把在海洋过渡带、边缘海和内陆海等世界洋底蕴藏的天然气水合物都称为海底天然气水合物。尽管与极地天然气水合物相比,海底天然气水合物的环境温度比较高,但由于深海较高的压力,海底天然气水合物仍可保持稳定。压力是海底深度的函数,它是控制天然气水合物形成的主要变量。

达到天然气水合物热力学平衡的海底或海底以下的区域可称为天然气水合物稳定区域(HSZ)。海底天然气水合物的稳定范围可从水深大于 300 m 的海底开始,垂直向下延伸直到因地热梯度影响环境温度不断升高,促使天然气水合物发生分解的深度为止。海底的温度和地壳(洋壳)的地热梯度控制了天然气水合物稳定区域的厚度。

在海洋中,甲烷天然气水合物是储量最丰富的一种类型,常出现在深海中或极地大陆上。甲烷天然气水合物是一种类似冰的甲烷与水的结晶物,它的晶体结构能在所有甲烷格子点还没有被占据时就被确定。 1 m^3 完全饱和的甲烷天然气水合物包含 164 m^3 的甲烷和 0.87 m^3 的水。这说明甲烷天然气水合物的能源密度大,其能源密度是煤和黑色页岩的 10 倍,是天然气的 2~5 倍。甲烷分子仅仅包含了一个碳原子和四个氢原子。这是一种微小分子,它自生成一种简单类型的天然气水合物。在一些地区,自由的甲烷出现在天然气水合物下面,被没有渗透性的天然气水合物层覆盖。

极地天然气水合物是在较低的压力和温度下形成的,蕴藏的深度相对比较浅。极地天然气水合物可作为水—冰混合物出现在陆地的永久冻土带或大陆架上的永久冻土带,在永久冻土带之下的油气田中也可出现。在大陆架上,这种含有天然气水合物的混合永久冻土带是在末次冰期海平面较低时在露天环境下形成的,在随后的海进时得以下沉并蕴藏。极地大陆架上的其他天然气水

合物是在古永久冻土带上独立形成的。由于极地天然气水合物的分布在很大程度上受地域的限制,因而其总量少于海底天然气水合物。

按结构类型,天然气水合物通常可分为Ⅰ型和Ⅱ型两种结构。在自然界中,Ⅰ型结构和Ⅱ型结构天然气水合物是两种互相联系的结构类型。它们是五角十二面体、十四面体和十六面体(图 1-5)三种晶格(空穴)类型的不同组合。Ⅰ型结构天然气水合物由五

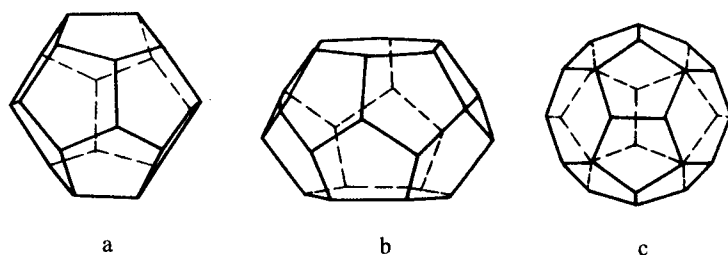


图 1-5 三种天然气水合物空穴类型

a. 五角十二面体; b. 十四面体; c. 十六面体

角十二面体和十四面体组成,而Ⅱ型结构天然气水合物则由五角十二面体和十六面体组成(两种天然气水合物的几何特征见表 1-3 和表 1-4)。

表 1-3 天然气水合物结构对比表(1)

天然气水合物晶体结构	Ⅰ型	Ⅰ型	Ⅱ型	Ⅱ型
空穴	小	大	小	大
晶格	5^{12}	$5^{12}6^2$	5^{12}	$5^{12}6^4$
空穴数目	2	6	16	8
平均空穴半径 ($\times 10^{-10}\text{m}$)	3.91	4.33	3.902	4.683
半径变化	3.4	14.4	5.5	1.73

表 1-4 天然气水合物结构对比表(2)

水合物晶体结构	I 型	I 型	II 型	II 型
晶格	5^{12}	$5^{12}6^2$	5^{12}	$5^{12}6^4$
N ₂	0.883	0.712	0.836	0.634
O ₂	0.853	0.729	0.856	0.649
CO ₂	1.041	0.889	1.044	0.792
CH ₄	0.886	0.757	0.889	0.675
H ₂ S	0.931	0.795	0.934	0.708
C ₂ H ₆	1.118	0.955	1.122	0.851
c-C ₃ H ₆	1.178	1.007	1.182	0.897
(CH ₂) ₃ O	1.240	1.059	1.244	0.949
C ₃ H ₈	1.276	1.090	1.280	0.971

天然气水合物不同于一般的晶体化合物,不具有严格的理论化学式,其化学通式可表示为 $M \cdot nH_2O$, 其中 M 表示水分子中的气体分子,例如甲烷等。用水分子的平均空穴半径(见表 1-3 和表 1-4)减去水分子范德华半径($1.45 \times 10^{-10}m$),可以计算出“客”气体分子在每个空穴中可以利用的最大空间半径。如果“客”气体分子的半径与水分子空穴半径的比率大于 1,那么“客”气体分子在没有变形的情况下是不可能充填到空穴中去的。如果该比率小于约 0.77,那么分子间的吸引力就不足以支撑空穴结构(Sloan, 1990)。表 1-4 列举了各种“客”气体分子所对应的目前一些已知的天然气水合物形成体的空穴大小比率。这些数据成立的必要条件是假设所形成的都是单一成分的天然气水合物,即不存在其他气体的混合。在这种假设下,处于较小空穴中的“客”气体分子同样也可以进入较大的空穴(“分子笼”)。如果有少量其他类型的气体分子也作为“客”气体分子混入其间,那么天然气水合

物的结构就可能发生改变。Sloan(1990)预测,在甲烷中混入0.5%的丙烷就足以导致天然气水合物从Ⅰ型结构向Ⅱ型结构的转变。

压力在维持天然气水合物的稳定性方面被认为比在保持冰的稳定性时所起的作用要大得多。图1-6表示了纯甲烷天然气水

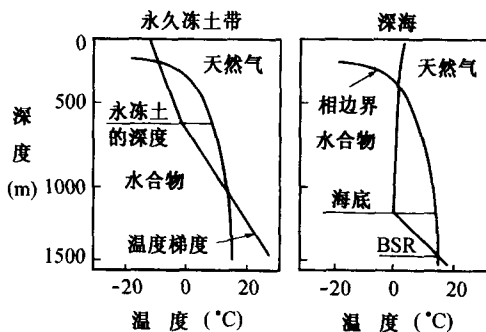


图1-6 永久冻土带和深海的天然气水合物平衡相图

合物在深海沉积环境和极地永久冻土带环境下稳定时的相图。图中压力已根据流体动力学孔隙压力公式转换为深度。从图中可以发现,如加入少量其他类型的气体或离子将导致相边界的移动,也就是说,当加入分子量大的碳氢气体时,相边界向高温方向移动;反之,加入分子量小的碳氢气体则导致相边界向低温方向移动。例如,加入少量能导致天然气水合物从Ⅰ型结构向Ⅱ型结构转变的丙烷,天然气水合物的稳定相边界就向高温方向发生了明显的移动。在同样的温度条件下,Ⅱ型结构天然气水合物稳定时所需的压力还不到Ⅰ型结构天然气水合物稳定时所需压力的一半(Sloan, 1990)。这意味着在等温条件下,具有五角十二面体和十六面体组合的Ⅱ型结构天然气水合物的埋藏深度比Ⅰ型结构天然气水合物小得多。