



深海天然气水合物 开采概论

..... 蒋宇静 公彬 王刚 编著

Introduction of Methane Hydrate
Production in Deep Sea

 科学出版社

国家自然科学基金面上项目 (51379117)

山东省博士后基金项目 (201402014)

山东科技大学研究生科技创新基金项目 (YC150303)

深海天然气水合物开采概论

Introduction of Methane Hydrate Production in Deep Sea

蒋宇静 公彬 王刚 编著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书系统地收集并综合阐述国内外有关深海天然气水合物的调查和研究成果。介绍了天然气水合物的研究现状、基本性质,系统论述了水合物气藏的形成和勘探技术、钻井与取样、力学特性、开采方法、灾害预测,以及天然气水合物的开发前景。

本书可供从事天然气水合物矿藏勘探开发,矿产、自然资源等专业的科技及管理人员阅读,也可供高校相关专业教学参考。

图书在版编目(CIP)数据

深海天然气水合物开采概论=Introduction of Methane Hydrate Production in Deep Sea / 蒋宇静, 公彬, 王刚编著. —北京: 科学出版社, 2017.6
ISBN 978-7-03-053574-0

I. ①深… II. ①蒋…②公…③王… III. ①深海-天然气水合物-采气-概论 IV. ①TE37

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 131968 号

责任编辑: 李 雪 刘翠娜 / 责任校对: 桂伟利

责任印制: 张 倩 / 封面设计: 无极书装

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>

北京通州皇家印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017 年 6 月第 一 版 开本: 720×1000 1/16

2017 年 6 月第一次印刷 印张: 11 1/4

字数: 250 000

定价: 128.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

序 言

能源是人类生存发展的基础，能源保障体系的成功建设是国民经济高速健康发展的保证。最近得讯我国已领先世界在相当于已探明现有化石能源含碳量总和 2 倍的天然气水合物（“可燃冰”）开采研究方面取得重大突破性成果，深感自豪。看到蒋宇静教授在参与相关研究的基础上出版的《深海天然气水合物开采概论》一书，书中对天然气水合物特征、形成条件、赋存机制及储量估算、勘测方法和相应技术，以及建立在充分估计相应开采地质灾害风险基础上提出的开采理论和技术的系统性论述深受教益。

作者在采用自主研发的试验装备和数值模拟方法进行相关研究的基础上，阐明了天然气水合物的基本力学性质，深入揭示了热激发法和减压法水合物开采对海底地层环境的影响机制，进而阐明了海底地质灾害发生机理等重要科学问题，为实现深海天然气水合物的安全高效开采提供了安全保障。

蒋宇静教授旅日执教多年，参与天然气水合物的开发研究，心怀对祖国发展的殷切希望，广泛搜集国内外有关天然气水合物开采的先进技术资料，结合自身研究成果，凝结成书。书中旁征博引，较为系统全面地介绍了天然气水合物的开采理论和研究现状，同时，着眼于天然气水合物开采后沉积地层的稳定性，开展了有关含天然气水合物地层稳定性分析方法研究，提出了具有实用意义的天然气水合物开采后地层控制方法，思路新颖，具有较高的学术价值。该书作为作者在天然气水合物领域研究工作的阶段总结，结构组织合理，语言深入浅出，既具有对天然气水合物的科普意义，又不乏科学研究参考价值。

天然气水合物作为绿色新型能源的代表，其研究工作方兴未艾，还有许多科学问题需要我们广大的科研工作者们进一步探索，特别是青年科研工作者们。该书总结和开展的前期研究工作，对有志于从事天然气水合物研究的科研工作者能起到较有益的作用，为实现天然气水合物商业化开采奠定了前期基础。希望各位有志之士共同努力，早日实现天然气水合物的商业化开采。

中国科学院院士



2017年5月20日于青岛

前 言

能源是人类赖以生存和发展的基础，随着煤炭、石油等传统化石燃料逐渐枯竭，世界能源资源竞争日益激烈，寻求替代能源资源已是全世界面临的当务之急。过去的几十年，人类在新能源开发方面做了大量的探索和努力，风能、水能、潮汐能、地热能和太阳能发展迅速，在世界能源消费结构中所占的比例越来越大，天然气水合物、煤层气、页岩气等非常规天然气作为清洁能源，储量巨大，并具有良好的利用前景，特别是天然气水合物因其具有极高的热值，作为理想的传统化石燃料替代品，引起了世界范围内相关领域的专家学者和各国政府的高度关注。

现已勘查探明的天然气水合物中的含碳量相当于已探明现有化石能源（石油、天然气和煤）含碳量总和的 2 倍，大多储藏在近海大陆架的沉积层，少量储存在高原冻土区，可满足人类未来 1000 年的能源需求。在能源稀缺和环境问题更加严峻的今天，如果能够掌握天然气水合物的开采技术，实现天然气水合物的大规模开采，将对缓解人类当前的能源危机具有重要的战略意义。近年来，美国、日本、德国、加拿大、印度、韩国和比利时等多国政府相继投入了大量人力与财力，对天然气水合物进行了系统且深入的研究，以期实现天然气水合物的大规模安全开采。

我国对天然气水合物的研究起步较晚，但发展迅速。1999 年，我国率先在南海北部陆坡西沙海槽开展天然气水合物调查工作，获取了天然气水合物重要的地球物理证据。在国家中长期（2006—2020 年）科技发展规划中，列入了水合物开发的重大专项“大型油气田和煤层气开发”。在此基础上，各机构通过国家高技术研究发展计划（863 计划）、国家重点基础研究发展计划（973 计划）项目等方式的支持，开展了我国在天然气水合物的资源勘查开发关键技术以及天然气水合物的赋存规模、赋存条件、富集规律、内部构造等方面的基础研究。中国科学院广州天然气水合物研究中心自 2004 年 5 月成立以来，开展了卓有成效的工作，于 2007 年 5 月和 2009 年分别成功在南海北部神狐海域内和青藏高原冻土带钻取了含天然气水合物的岩心样，从而使中国成为世界上较少的在海洋和陆地上都发现了天然气水合物资源的国家。2012 年，“海洋六号”对南海区域的天然气水合物进行了包括储量、分布、厚度、开采对环境的影响等 10 余个项目的详细调查。探测表明，仅南海北部的天然气水合物储量，就已达我国陆上石油总量的 1/2 左右，具有很高的开采潜力与资源价值。尽管如此，我国在天然气水合物成藏机制、力学特性分析、开采方法以及开采后对海底底层环境影响方面的研究与国际上先进水平尚存在一定的差

距, 在激烈的科研竞争背景下, 新的科研成果如雨后春笋不断被报道, 紧跟国际天然气水合物研究动向, 总结各国天然气水合物研究成果, 对加快我国天然气水合物研究进程, 缩短与国际先进水平之间的差距具有重要的意义。

全书共分 8 章。第 1 章综述了国内外在天然气水合物研究上的进展情况, 并介绍了天然气水合物结构分类和分布范围及储量。第 2 章主要讨论了天然气水合物成藏的条件及天然气水合物成因, 总结了海底天然气水合物的类型以及天然气水合物气藏的产状。第 3 章阐述了天然气水合物勘探技术资源评价技术及钻探取样技术。第 4 章阐释了天然气水合物基本力学特性, 总结了天然气水合物开采所涉及的数学模型。第 5 章主要研究了天然气水合物相关的室内试验及模拟开采后海底地层的沉降情况与位移。第 6 章主要研究了热激发法、减压法、化学抑制剂法等开采方法及施工思想。第 7 章研究了天然气水合物开发过程中对海底地层环境的影响以及天然气水合物分解引起海底滑坡的理论模型。第 8 章综述了世界范围内天然气水合物试开采研究进展, 诸如加拿大、俄罗斯、日本以及中国。

本书出版得到了山东科技大学矿山灾害预防控制国家重点实验室的资助。本书第一作者曾作为日本产业技术综合研究所 (AIST) 客座研究员有幸从 2003 年起参与了该所天然气水合物生产方法开发研究组的合作研发工作, 包括天然气水合物层的基本物性、生产模拟系统, 以及开采诱发海底地层环境灾害可能性预测与控制。十余年来指导十余名学生比较系统探究了从基础物性 (实验设备研发、人工试件制作方法、多阶段三轴压缩试验技术等) 到开采技术的全过程。在本书编写过程中, 得到了日本产业技术综合研究所及作者课题组中各位老师和学生的无私帮助, 部分研究成果是由研究生参与完成的。在此表示诚挚的谢意。

为了全面了解深海天然气水合物开采过程中的相关岩石力学问题, 本书编写过程中参考了大量的国内外公开发表的研究成果, 相关引用在各章做了标注。

由于编著者水平能力有限, 书中如有不妥之处敬请批评指正。

作者

2017 年 5 月于青岛

目 录

序言 前言

第 1 章 天然气水合物概述	1
1.1 天然气水合物简介	1
1.1.1 天然气水合物的特点	1
1.1.2 天然气水合物结构	4
1.1.3 天然气水合物的分类	5
1.2 我国天然气水合物资源	7
1.2.1 我国海域的天然气水合物资源	7
1.2.2 我国冻土带的天然气水合物资源	9
1.3 国际上天然气水合物研究进展	11
1.3.1 20 世纪 70 年代以前的研究进展	14
1.3.2 20 世纪 80 年代的研究进展	15
1.3.3 20 世纪 90 年代以来的研究进展	15
1.4 我国天然气水合物研究现状	17
参考文献	19
第 2 章 天然气水合物成藏机制	21
2.1 天然气水合物的形成条件	22
2.1.1 温度和压力	22
2.1.2 地热梯度	23
2.1.3 气体成分	24
2.1.4 同生水的盐度	25
2.2 天然气水合物的成藏机理	25
2.2.1 天然气水合物的物质来源	25
2.2.2 碳氢气体的捕获方式	29
2.2.3 天然气水合物形成的地质模型	30
2.2.4 天然气水合物圈闭成藏类型	31
2.3 海底天然气水合物的类型及特征	33
2.4 天然气水合物的产状及特征	36

参考文献	36
第3章 天然气水合物的勘探技术	38
3.1 天然气水合物矿藏的勘察手段	38
3.1.1 地球物理地震法	38
3.1.2 地球物理测井法	40
3.1.3 钻井取心	42
3.1.4 地球化学法	43
3.1.5 标志矿物法	44
3.1.6 地热学法	45
3.1.7 海底可视化技术	46
3.1.8 地质勘探方法	47
3.1.9 地球观测信息技术	48
3.2 天然气水合物资源评价技术	48
3.2.1 天然气水合物中甲烷量的计算	49
3.2.2 天然气水合物资源量计算	51
3.3 天然气水合物的钻探	52
3.3.1 天然气水合物钻探概况	52
3.3.2 天然气水合物钻探技术	54
3.3.3 天然气水合物钻井过程中的分解抑制与井喷控制	56
3.3.4 天然气水合物取样技术	60
参考文献	61
第4章 天然气水合物开采理论	63
4.1 天然气水合物沉积层力学特性	63
4.1.1 含水合物沉积物的岩性特征	63
4.1.2 水合物沉积物力学性质研究现状	64
4.1.3 水合物沉积物本构模型	66
4.1.4 水合物地层渗透率	69
4.2 天然气水合物开采数学模型	75
4.2.1 基本假设	75
4.2.2 渗流方程	76
4.2.3 能量守恒方程	77
4.2.4 多孔介质变形场方程	79
4.2.5 相平衡判别式	83
4.2.6 分解动力学方程	83

4.2.7 其他辅助方程	85
参考文献	85
第5章 天然气水合物力学特性	89
5.1 水合物力学性质的实验研究	89
5.1.1 实验设备	89
5.1.2 试件制作	91
5.1.3 实验方法与步骤	92
5.1.4 实验结果	94
5.2 天然气水合物开采中海底地层稳定性预测	96
5.2.1 开采模型的构建	96
5.2.2 海底沉降的分析	98
5.3 CO ₂ 水合物人工顶板控制天然气水合物开采海底变形研究	101
5.3.1 CO ₂ 水合物力学性质室内实验	101
5.3.2 CO ₂ 水合物人工顶板控制海底变形数值模拟	102
参考文献	109
第6章 天然气水合物的开采方法	111
6.1 注热法	111
6.1.1 注热开采模型	112
6.1.2 热盐水注入法	113
6.1.3 电磁加热法	113
6.1.4 分解矿浆法	115
6.2 减压法	116
6.2.1 通过下伏游离气层产气的降压方法	117
6.2.2 通过抽取裂隙流体的直接降压方法	117
6.3 二氧化碳置换法	118
6.3.1 置换原理	119
6.3.2 置换影响因素	120
6.3.3 二氧化碳置换开采天然气水合物模式	120
6.4 化学抑制剂法	122
6.5 其他开采方法	126
6.5.1 固态水合物开采法	126
6.5.2 降解法	127
参考文献	127

第 7 章 天然气水合物开采诱发的海底地质灾害与地层环境变化	130
7.1 水合物开采引发海底地层环境变化研究进展	130
7.2 天然气水合物赋存的地层特性	132
7.2.1 天然气水合物在沉积地层中的分布模式	132
7.2.2 天然气水合物赋存地层的力学特性	133
7.2.3 天然气水合物赋存地层的孔隙度和水合物饱和度	134
7.3 开采诱发海底地质灾害发生机理	134
7.3.1 自然界海底滑坡的过程和机理	134
7.3.2 水合物分解导致的海底滑坡机理	138
7.4 水合物分解引起海底滑坡的理论模型	141
参考文献	143
第 8 章 天然气水合物研究进展	146
8.1 国外天然气水合物勘探现状	146
8.2 俄罗斯天然气水合物研究进展	148
8.2.1 基础研究	149
8.2.2 资源评估	150
8.2.3 开采利用	151
8.3 日本天然气水合物研究进展	152
8.3.1 基础研究和钻探先导试验	152
8.3.2 天然气水合物的中长期研究计划	153
8.3.3 日本对天然气水合物研究的期望与挑战	157
8.4 我国南海天然气水合物研究进展	158
8.4.1 南海天然气水合物发育的地质条件	158
8.4.2 南海水合物分布和发育特征与成藏	161
8.4.3 存在问题及研究展望	164
参考文献	166

第 1 章 天然气水合物概述

1.1 天然气水合物简介

1.1.1 天然气水合物的特点

天然气水合物 (natural gas hydrate), 又称笼形包合物, 是在一定条件 (合适的温度、压力、气体饱和度、水的盐度、pH 等) 下由水和甲烷组成的笼形结晶化合物。它可用 $M \cdot nH_2O$ 来表示, M 代表水合物中的气体分子, n 为水合指数 (也就是水分子数)。组成天然气的成分如 CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 、 C_4H_{10} 等同系物, 以及 CO_2 、 N_2 、 H_2S 等可形成单种或多种天然气水合物。形成天然气水合物的主要气体为甲烷。对甲烷分子含量超过 99% 的天然气水合物通常称为甲烷水合物 (methane hydrate)。天然气水合物多呈白色或浅灰色晶体, 可以像酒精块一样被点燃, 故也有人称之为“可燃冰”“气冰”或“固体瓦斯”。

天然气水合物在自然界广泛分布在大陆、岛屿的斜坡地带, 活动和被动大陆边缘的隆起处, 极地大陆架及海洋和一些内陆湖的深水环境。在标准状况下, 1 单位体积的甲烷水合物最多可分解产生 164 单位体积的甲烷。因此, 天然气水合物是一种重要的潜在资源。天然气水合物作为未来潜在能源, 是地球上尚未开发的最大未知能源库。具有分布广泛、资源量大、埋藏浅、能量密度高、洁净等特点^[1]。

1. 分布广泛

虽然最早的天然气水合物实物样品取自永久冻土层, 但大量的天然气水合物还是存在于海洋。据推算 (按温度小于 $10^\circ C$, 压力大于 $10MPa$ 条件计算), 世界上约 27% 的陆地和 90% 以上的海域都具有天然气水合物形成的温度压力条件; 据调查, 世界上天然气水合物矿藏的面积可达全部海洋面积的 30% 以上。目前, 已发现的天然气水合物矿藏主要分布在地球上两类地区: 一类是水深为 $300 \sim 4000m$ 的大陆架、洋中脊、海沟和海岭等的海底沉积物中, 约占地球上储量的 90%, 矿体多呈层状和透镜状, 单个矿体厚度为 $n \times 10cm \sim n \times (1 \sim 10^2)m$, 有的甚至达到 $1000m$, 面积可达 $n \times (10^4 \sim 10^5)km^2$, 单个海域的天然气资源量可达数万甚至数百万亿立方米; 另一类是高纬度大陆地区永久冻土带及水深 $100m$ 以

下的极地陆架海。除西伯利亚和北美北部的极地冻土带有天然气水合物产出外,世界上已知的天然气水合物绝大多数分布在大洋边缘,主要是大西洋海域的墨西哥湾、加勒比海、南美东部陆缘、非洲西部陆缘和美国东岸外的布莱克海台等,西太平洋海域的白令海、鄂霍茨克海、千岛海沟、日本海、四国海槽、日本南海海槽、冲绳海槽、南中国海、苏拉威西海和新西兰北部海域等,东太平洋海域的中美海槽、加州滨外、秘鲁海槽等,印度洋的阿曼海湾,南极的罗斯海和威德尔海,北极的巴伦支海和波弗特海,以及大陆内的黑海与里海等。中国东海陆坡和南海陆坡及盆地具备天然气水合物的成矿条件和找矿前景,其中南海西沙海槽、台湾东南陆坡已发现天然气水合物存在的地球物理标志^[2]。海底天然气水合物主要产于新生代地层中,又以新近系的上新统和第四系为主。水合物储集层为粉砂质泥岩、泥质粉砂岩、粉砂岩、砂岩及砂砾岩,集层中的水合物含量最高可达95%;水合物广泛分布于内陆海和边缘海的大陆架(限于高纬度海域)、大陆坡、岛坡、水下高原,尤其是那些与泥火山、盐(泥)底辟及大型构造断裂有关的海盆中^[3]。另有研究认为,大西洋的85%、太平洋的95%、印度洋的96%的地区中含有天然气水合物,且主要分布于洋底之下200~600m的深度范围。据不完全统计,迄今在世界各地发现的天然气水合物产地有86处^[4,5],其中,地震探明50处,取到水合物样10处,在有似海底反射层(bottom simulating reflector, BSR)的井段测井测得水合物异常8处。已查明和正在研究的天然气水合物矿藏中最具世界级规模的矿区约14个,分别是北加利福尼亚近海、阿留申海槽、白令海、波弗特海、巴尔的摩海槽、布莱克海台、墨西哥湾、中美洲海槽、巴拿马盆地、北美纽芬兰湾、哥伦比亚盆地、日本南海海槽、帝汶海槽、里海^[6]。

2. 资源量大

全球天然气水合物中的有机碳约占全球有机碳的53.3%,而煤、石油和天然气三者之和才占到26.6%,有很多学者对国外的几个典型区域的天然气水合物中天然气资源量进行了估算。Collett和Ladd^[7]根据Mallik 2L-38井资料获取加拿大Machenzie地区沉积物孔隙度为31%,稳定带平均厚度约为212.3m,天然气水合物饱和度44%,容积倍率164,通过共识计算得到的天然气水合物资源密度为 $4.75 \times 10^9 \text{ m}^3/\text{km}^2$ 。由于Beaufort-Machenize地区能够存在天然气水合物的面积大约为 50000 km^2 ^[8],通过这些参数我们可以计算得到该区域天然气水合物中天然气资源量为 $2.37 \times 10^{14} \text{ m}^3$ 。Satoh于2003年在有关南海海槽等海域天然气水合物资源量评价一文中,假设水合物分布面积为 51600 km^2 ,孔隙度为50%,富含水合物层的厚度为2~10m,水合物饱和度为50%,容积倍率为160;低含水合物沉积层的厚度为400~600m,水合物饱和度为1%~5%,其他参数与富含水合

物沉积层的相同, 计算得到的南海海槽等海域水合物中的甲烷资源量为 $(20.56 \sim 142.3) \times 10^{12} \text{m}^3$ 。Collett 和 Ladd^[7]根据布莱克海台 994、995、997 和 889 站位资料指出这几个站位的孔隙度为 52%~58%, 稳定带厚度是 101~265m, 饱和度为 3.3%~5.8%, 水合物容积倍率为 130~160, 天然气水合物资源量为 $4.67 \times 10^8 \sim 14.50 \times 10^8 \text{m}^3/\text{km}^2$, 由于布莱克海台水合物分布面积为 26000km^2 , 根据上面这些数据可以计算得到布莱克海台天然气资源量为 $1.21 \times 10^{13} \sim 3.7 \times 10^{13} \text{m}^3$ 。史斗^[9]计算黑海的甲烷资源量时假设水合物分布面积为 $25600 \sim 30000 \text{km}^2$, 水合物稳定带厚度为 454m, 计算得到的含水合物沉积层的体积近似为 $1 \times 10^{13} \text{m}^3$, 同时认为纯天然气水合物约占海底沉积物的 3%~3.5%, 容积倍率为 140。通过计算得到甲烷的资源量为 $42 \times 10^{12} \sim 49 \times 10^{12} \text{m}^3$ 。另外, 据潜在气体联合会 PGC 于 1981 年估计, 永久冻土区天然气水合物资源量为 $1.4 \times 10^{13} \sim 3.4 \times 10^{16} \text{m}^3$, 包括海洋天然气水合物在内资源总量为 $7.6 \times 10^{18} \text{m}^3$ 。而日本学者 Akira 在第 20 届世界天然气大会所著的文章中对世界气水合物的储量预计为陆上约 $n \times 10^{12} \text{m}^3$ 、海洋为 $n \times 10^{15} \text{m}^3$ 。二者之和是世界常规探明天然气储量 ($119 \times 10^{12} \text{m}^3$) 的几十倍。但是, 大多数人认为储存在气水合物中的碳至少有 $1 \times 10^{13} \text{t}$, 约是当前已探明的所有化石燃料 (包括煤、石油和天然气) 中碳含量总和的 2 倍。我国南海陆坡和陆隆区也有丰富的天然气水合物矿藏, 估算其总资源量达 $643.5 \times 10^8 \sim 772.2 \times 10^8 \text{t}$ 油当量, 大约相当于我国陆上和近海石油天然气总资源量的 1/2。

3. 埋藏浅

控制天然气水合物的形成必须有充足的天然气来源, 必须有低温或高压条件, 这决定了它的特殊分布。水深为 300~4000m 的海洋中的天然气水合物基本是在高压条件下形成的。主要分布于泥质海底, 赋存于海底以下 1~1500m 的松散沉积层中; 而高纬度大陆地区永冻土带及水深 100m 以下的极地陆架海中的天然气水合物主要是在低海面时期低温条件下形成的。与常规石油和天然气比较, 天然气水合物矿藏埋藏较浅, 有利于商业开发。

4. 能量密度大

天然气水合物是一种能量密度高的矿产资源。在标准状况下, 它所含甲烷与水的体积比为 164:1, 即 1m^3 的水合物可以释放出 164m^3 的甲烷气体。因而单体积的水合物燃烧所能释放出的热量远远大于煤、石油和天然气, 是煤和黑色页岩的 10 倍, 传统天然气的 2~5 倍。

5. 洁净

天然气水合物分解释放后的天然气主要是甲烷，它比常规天然气含有更少的杂质。燃烧后几乎不产生环境污染物质，因而可以说是未来理想的洁净能源。

1.1.2 天然气水合物结构

水合物的结构类型主要取决于气体分子填充晶穴的大小。当气体分子填充空腔时，气体分子与空腔的直径比不能小于 0.76，也不能大于 1。如果小于 0.76，分子之间的吸引力太小，不能稳定空腔；如果大于 1，客体分子进入了空腔，则空腔必发生扭曲，导致结构不稳定。3 种结构晶体中共有 5 种不同的空腔结构，5 种空腔结构中的一种或几种堆积则构成了 I 型、II 型、H 型三种结构的天然气水合物。

I 型结构和 II 型结构天然气水合物是由 Claussen 等分别于 1951 年和 1952 年确定的，H 型结构天然气水合物是由 Ripmeester 等于 1987 年确定。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（图 1-1）。H 型结构天然气水合物与 I 型结构和 II 型结构天然气水合物不同，它是一种二元水合物，即在稳定的 H 型结构天然气水合物晶体结构胞腔的三种大小不同的空穴中必须包含两种客体分子，气体小分子（如甲烷）占据晶体胞腔中的两个较小的空穴，而烃类大分子（如环辛烷）则占据晶体胞腔中较大的空穴。H 型结构天然气水合物单元晶体胞腔由 34 个水分子构成，每个单元晶体胞腔包含 3 种大小不同的空穴，其中两种较小的空穴分别由 12 个正五边形构成的十二面体（ 5^{12} ）和由 3 个正方形、6 个正五边形、3 个正六边形构成的十二面体（ $4^3 5^6 6^3$ ），较大的一个空穴是由 12 个正五边形和 8 个正六边形构成的二十面体（ $5^{12} 6^8$ ）。从整体上看 H 型结构天然气水合物晶体结构的空腔构型为菱形体。

表 1-1 为 I 型结构和 II 型结构天然气水合物的结构对比。H 型结构天然气水合物的晶体结构参数见表 1-2。

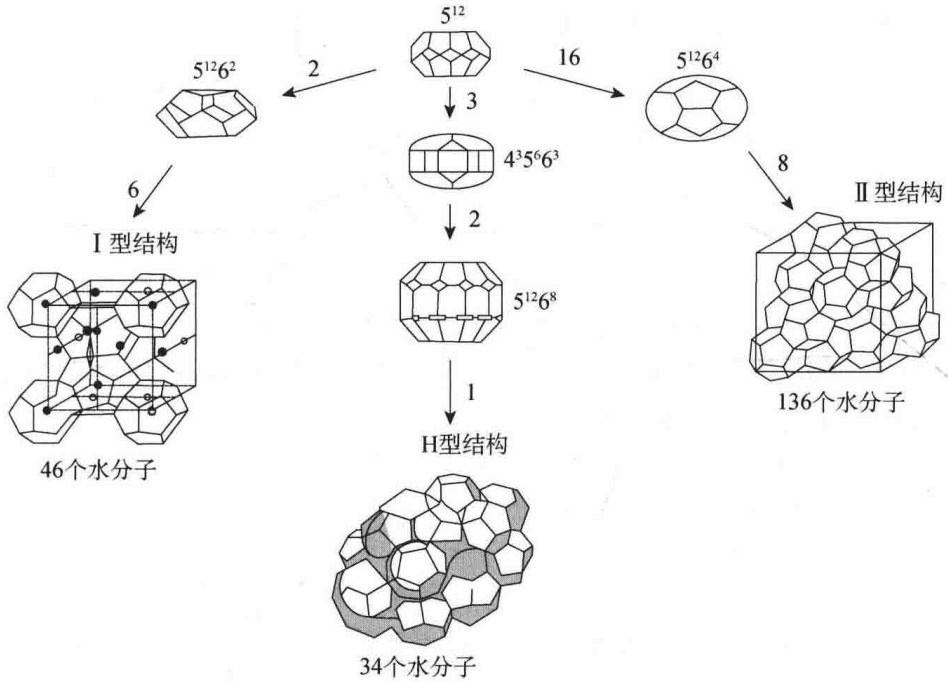


图 1-1 天然气水合物结构单元和立方笼型结构图

表 1-1 I 型、II 型天然气水合物的结构对比^[10]

天然气水合物晶体结构	I 型		II 型	
	小空穴	大空穴	小空穴	大空穴
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/ 10^{-10}m	3.91	4.33	3.902	4.683
半径变化	3.4	14.4	5.5	1.73

表 1-2 H 型结构天然气水合物晶体结构参数表^[10]

晶格	空穴数目	空穴半径/ 10^{-10}m	空穴配位数
5^{12}	3	3.9	20
$4^35^66^3$	2	4.1	20
$5^{12}6^8$	1	5.7	36

1.1.3 天然气水合物的分类

自然界中天然气水合物可以有三种分类方法。第一种是按产出环境或温度压力机制分类；第二种是按其结构类型分类；第三种是按成因分类^[11, 12]。

1. 按产出环境或温度压力机制分类

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。这两种产出环境也代表着两种截然不同的压力温度机制。

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然可以保持稳定。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成为天然气水合物稳定区域(hydrate stability zone)。海底天然气水合物的稳定范围可以从水深大于300m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上升,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。

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的永久冻土带,在永久冻土带之下的油气田中也可能出现。在大陆架下,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下独立形成的。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,因此其总量少于海底天然气水合物。

2. 按结构类型分类

如上所述,天然气水合物按结构类型可分为I型、II型和H型三种。天然气水合物结构与性能是一个研究比较成熟的领域。石油天然气工业中的天然气水合物结构一般为I型和II型。结构I型天然气水合物为立方晶体结构,在自然界分布最为广泛。仅能容纳甲烷、乙烷这两种小分子的烃以及氮气、二氧化碳、硫化氢等非烃分子,这种水合物中甲烷普遍存在的形式是构成 $\text{CH}_4 \cdot 5.75\text{H}_2\text{O}$ 的几何格架;结构II型天然气水合物为菱形晶体结构,除包容 C_1 、 C_2 等小分子外,较大的“笼子”(水合物晶体中水分子间的空穴)还可容纳丙烷(C_3)及异丁烷(C_4)等烃类;结构H型天然气水合物为六方晶体结构,其大的“笼子”甚至可以容纳直径超过异丁烷的分子,如*i*- C_5 和其他直径在 $7.5 \sim 8.6\text{\AA}$ ^①的分子;结构H型天然气水合物早期仅存在于实验室,1993年才在墨西哥湾大陆斜坡发现其天然产物II型和H型水合物比I型水合物更稳定。

① $1\text{\AA}=10^{-10}\text{m}$ 。

3. 按成因分类

Claypool 和 Volden 于 1983 年根据世界 10 个地区的气体水合物产状特征, 形成水合物的气体同位素组成、气体成分及气体迁移距离等因素对水合物进行了成因分类。

规定 $\delta^{13}\text{C}$ 表示甲烷的同位素值, 碳氢化合物气体成分比值 [$R=C_1/(C_2+C_3)$], 当气体的 $(\delta^{13}\text{C}-C_1) < -60 \times 10^{-3}$ 、 $R > 1000$, 指示气体水合物为生物成因, 是沉积物中有机质在细菌的降解作用下产生的气体经渗滤扩散形成的, 产地有墨西哥湾、北加利福尼亚滨外、俄勒冈滨外、鄂霍次克海、里海和黑海等; $(\delta^{13}\text{C}-C_1) > -60 \times 10^{-3}$, $R < 50$, 指示气体水合物为热解成因, 可能是由深部热解生成的气体渗滤形成的, 其产地有中美洲海槽、秘鲁海槽、南海海槽和日本海等。生物成因水合物主要由结构 I 型水合物组成, 热解成因水合物主要由结构 II 型和 H 型水合物组成。

1.2 我国天然气水合物资源

1.2.1 我国海域的天然气水合物资源

我国海洋面积广阔, 海岸线延绵数千公里, 根据已有资料显示, 我国海域不仅具备天然气水合物形成的条件, 而且储量丰富、分布广泛。东海、台湾海域和南海海域是天然气水合物的主要赋存区域。

1. 南海海域

南海是东亚大陆边缘最大的边缘海之一。北靠华南大陆, 南至加里曼丹岛, 东临中国台湾、菲律宾群岛, 西界中南半岛, 面积约 $350 \times 10^4 \text{km}^2$, 为渤海、黄海、东海总面积的 3 倍^[13]。南海与其东邻的中国台湾、菲律宾岛弧-海沟构成东亚大陆边缘最完整的沟-弧-盆构造体系, 既具有东亚大陆边缘沟-弧-盆构造体系的共性, 又具有其本身的独特性。在构造格局上, 南海位于欧亚大陆、太平洋和印度洋三大板块的交接处, 属大洋型地壳构造域与大陆型地壳构造域之间的过渡型地壳构造域。在这个面积广阔的过渡型地壳构造域中, 构造运动复杂, 大规模的水平运动伴随着大规模的垂直运动, 强烈的陆缘扩张伴随着强烈的陆缘挤压; 陆壳在北缘离散解体, 又在南缘拼贴增生; 洋壳在中央海盆新生, 又在其东邻的马尼拉海沟消减; 陆缘地槽系在陆缘扩张过程中形成, 岛弧-海沟断褶系在挤压过程中发育。在这里, 几乎一切类型的构造运动、沉积作用、岩浆活动、变质作用和成矿作用都有发生、发展和演化的过程。受盆地群空间展布样式和水合物稳定域发育特征的双重控制, 南海北部水合物空间上明显呈现为两个成矿带(图 1-2)。