

天然气水合物在地质作用过程中变化的探讨

陈萍^{1,2}, 方念乔¹

(1. 中国地质大学海洋中心, 北京 100083; 2. 安徽理工大学资源与环境系, 安徽淮南 232001)

摘要: 天然气水合物是一种准稳定态的物质, 对引起温—压条件变化的各种地质作用是非常敏感的. 沉积与剥蚀、海平面升降、冰期与间冰期等地质过程改变着海底环境温—压状况, 控制了沉积物中水合物的形成、保存与分解. 快速沉积(尤其是海底滑坡和泥火山喷发等带来的瞬间堆积)、海平面上升、高纬地区冰期等使海底环境朝着增压、降温的方向变化, 有利于气体水合物形成与保存; 而迅速剥蚀、海平面下降、上覆冰体移除引起水合物分解. 水合物的分解可以是渐渐的气体溢出, 也可以是猛烈的的气体喷发, 这取决于温度上升及压力降低的速度. 气体水合物的“爆炸式”分解在海底表面可留下“圆坑状”地貌特征. 地质过程中同一地区频繁的温—压波动可引起水合物中乙烷成分相对增加.

关键词: 气体水合物; 温—压变化; 赋存; 分解.

中图分类号: P618.130

文献标识码: A

文章编号: 1000-2383(2002)04-0441-05

作者简介: 陈萍(1958—), 女, 副教授, 1982年本科毕业于淮南工业学院, 1986年获南京大学硕士学位, 现为中国地质大学博士生, 主要从事能源与基础地质研究. E-mail: pchen87@263.net

天然气水合物是天然气和水分子组成的固体结晶物质, 是水和以甲烷等为主的有机气体构成的可燃性物质. 它存在于低温高压环境中, 主要出现在大于 300~500 m 水深的海底沉积物中和寒冷的高纬区域. 当源于生物成因的浅成气和热成因的深成气充满了沉积物孔隙时, 水合物就可以形成并聚集在沉积物中, 即天然气水合物形成需要 3 个条件: (1) 足够低的温度; (2) 较高的压力; (3) 原始物质——气和水的足够富集. 资料表明全球天然气水合物的资源量是全球已利用的和已探明的所有化石燃料总量的 2 倍^[1]. 不仅作为一种巨大潜力的新型能源矿产, 同时天然气水合物对全球环境变化也有着重要的作用, 意义深远, 其研究已日益受到重视^[1~3].

与传统的有机沉积矿产相比, 天然气水合物的赋存有许多特殊性: (1) 水合物的形成严格受温度和压力的控制, 且受气体化学成分的影响, 气水合物的形成对温度和压力条件要求不同, 纯甲烷水合物比纯乙烷水合物或甲烷与乙烷混合的水合物的形成需要更高的压力和更低的温度^[4](图 1); (2) 天然

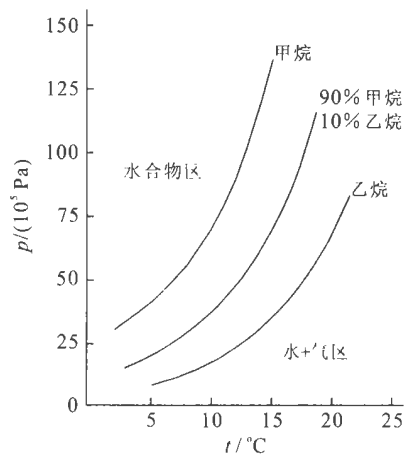


图 1 气体水合物温—压相图

Fig. 1 Temperature-pressure stability fields for hydrate of different compositions

气水合物的形成与保存的温压条件完全一致; (3) 水合物成藏带不随沉积地层迁移, 而随温压环境带迁移. 显然, 天然气水合物是当前环境下的准稳定态的物质, 对引起环境温压变化的各种地质作用是非常敏感的. 海底深而冷的水下高压低温的环境或极地寒冷的气候是适宜天然气水合物形成与保存的理想场所. 本文主要探讨并以简单的图示来反映在各种地质作用过程中, 由于地质条件, 尤其海洋地质

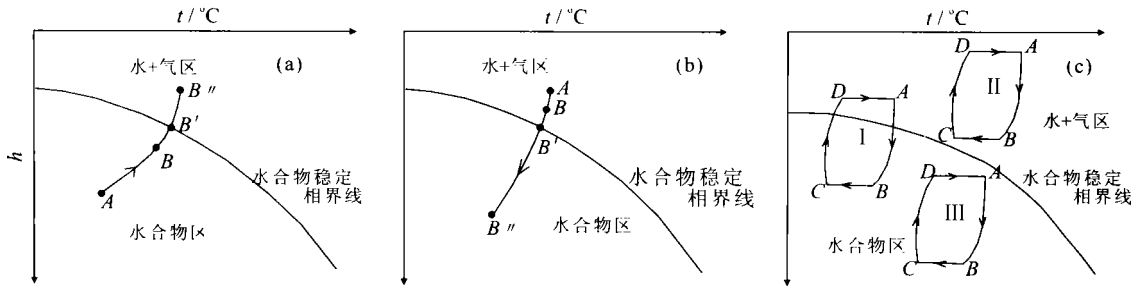


图 2 海平面变化过程中水合物温-压状态变化轨迹

Fig. 2 Evolutionary tracks of temperature-pressure under sea-level changes

条件的变化而引起的水合物状态变化的几种情况。

2 沉积和剥蚀作用对水合物的影响

1 海平面的升降对水合物的影响

海平面升降带来的水深变化直接引起海底静水压力的变化,且不同水深的海底温度亦有差异。图 2a 显示了开始处于 A 点的水合物,经历了海平面下降后,温-压状况变化的轨迹,其结束点究竟处于 B, B' 还是 B'' 点则取决于海平面下降的幅度。如果下降幅度小,下降后的压力仍大于水合物稳定压力,则结束于 B 点;如下降幅度大,引起轨迹线与水合物稳定温压相界线相交则结束于 B' 点;若下降幅度很大则结束于 B'' 点,此时水合物分解。相反,图 2b 示意了海平面上升的过程,最初 A 点处于气-水分离的温压状态,如果上升幅度小,则结束于 B 点,无水合物形成;若上升幅度大,由 A 点经与水合物稳定温压相界线相交的 B' 点,演化至 B'' 点,则形成气体水合物。

一次海平面升降的循环,根据最初起始点的位置不同可以产生图 2c 示意的 I, II 和 III 3 种可能的温-压状况演化轨迹。由于沉积物的热传导造成海底沉积物的温度调节滞后于海底温度的变化,而压力的传导几乎没有滞后。因而,任何一个始于某点的轨迹变化都可能是反时针的一个回路曲线,这就是对沉积物温度滞后降低的一种反应。图 2c 曲线 I 中,海平面的一个升降循环引起的温压变化幅度穿过了水合物稳定相界的曲线,故从水-气分离状态转至水合物形成,而后再回到水-气分离状态;最初海平面上升,海底压力升高(点 A 至点 B)——海底沉积物温度下降(点 B 至点 C)——海平面下降,海底压力降低(点 C 至点 D)——最终沉积物温度回升(点 D 回到点 A)。曲线 II 和 III 示意了始终是水合物状态(II)或始终是气水分离状态(III)。

一定成分的气体水合物在海底沉积物中可能保存的深度,取决于水深、沉积物厚度和地温梯度所控制的温-压条件。当沉积物沉积到海底时,在海底附近的气体水合物因被埋的更深而增大了上覆的压力,但同时,由于地温梯度的原因,温度也升高。如果沉积作用很缓慢,增加的沉积物就有足够的时间稳定在一定的地温梯度下,随着深度的增加而温度增加。此时沉积物中水合物温-压状况的变化可以用图 3 表示,这里点 A 对应的是最初海底附近水合物的温压状况,随着沉积作用的持续,在高地温梯度的区域可由 A 点经 A' 点演化至 B 点;在低地温梯度的区域,则可由 A 点经 A'' 演化至 C 点。其中 A' 和 A'' 是两个关键点, A'—B 点和 A''—C 点的过程中水合物很快分解。A' 对应的深度小于 A'' 对应的深度,表示低地温梯度区的水合物保存最大深度大于高地温梯度区的水合物保存最大深度。如果沉积速率高,沉积下来的沉积物将很长一段时间保持沉积时候的较低的温度,而只能慢慢地被来自深部的热量加热。若沉积速率比加热速率高得多,导致浅部出

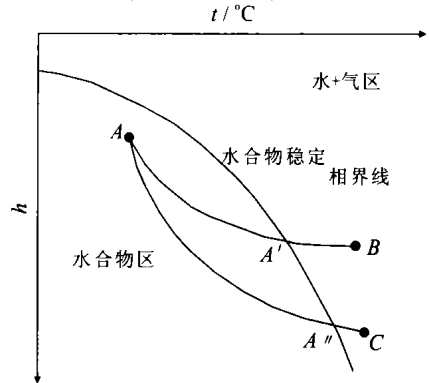


图 3 沉积时温-压状态变化轨迹

Fig. 3 Evolutionary tracks under deposition

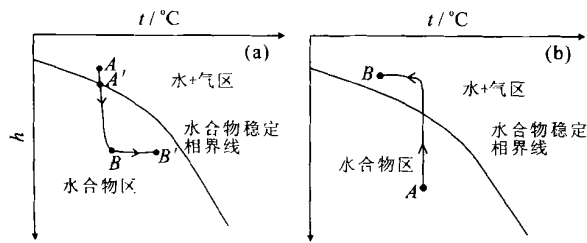


图4 瞬间堆积与剥蚀过程中水合物的温-压状态变化轨迹

Fig. 4 Evolutionary tracks of temperature-pressure under sudden accumulation and erosion

现地温梯度降低的“地温空白”状况^[5],有利于水合物的保存.

海底滑坡是浅海尤其是大陆斜坡处经常发生的,由地震或过量沉积物的输入等多因素触发的地质现象.滑坡的发生,一方面在大陆坡角附近由滑坡带来的大量沉积物造成迅速堆积的作用效应;另一方面,在斜坡上由于表层沉积物的移去引起了迅速剥蚀的作用效应.图4a给出了大陆坡角附近在经历了瞬间上覆巨厚沉积物堆积过程中水合物的温压变化轨迹.这一过程中,最初A点在几乎恒定的温度下,压力迅速增大,很快穿越水合物稳定温压相界线(交于A'),水合物形成并处于较稳定状态,而后又在几乎恒定但较高的压力下,温度缓缓升高,但由于此时沉积物的堆积速度极快造成“地温空白”状况,B点演化至B'点,一直处于水合物稳定温压相界线以内,水合物仍处于保存良好的状态(图4a).除海底滑坡外,海底泥火山的喷发,大规模的浊流等地质作用同样带来快速堆积的作用效应,为其下部创造了高压低温的环境条件,成为天然气水合物成藏的有利地带.如南美的亚马逊河入海扇^[6]、挪威海大陆边缘^[5]、南里海盆地^[7]的天然气水合物形成均与高沉积速率有直接的联系.

发生海底滑坡时,大陆斜坡上处于表层沉积物之下的水合物突然被剥除盖层,最初压力骤然降低而温度几乎恒定(图4b),很快温度会降至海底温度.如此快的压力降低使水合物迅速进入不稳定状态,此时,很容易发生水合物的“爆炸式”分解.尤其在水合物含量高的地区,由于气体瞬时性的喷出常常在海底表面形成“圆坑状”凸凹不平的地貌特征.如北加利福尼亚滨岸海域伊尔河盆地的陆坡上,分布有近4000个直径10~20m的“圆坑”,是沉积物中天然气水合物迅速分解喷出海底的地貌标志^[8,9].

3 冰期与间冰期循环对水合物的影响

冰期与间冰期在极地和 high 纬地区以及中低纬地区对沉积物中天然气水合物造成的影响有较大的差异.

中低纬地区的海域,冰期带来的效应是海平面下降的同时海底温度降低,而间冰期带来的效应是海平面上升的同时水温升高.水合物的形成与分解主要取决于海平面升降的幅度.如果冰期海平面迅速大幅度地下降,大陆斜坡地带的气体水合物很快会因上覆水压的突然降低而发生分解,因为天然气水合物常作为沉积物的胶结物,它的不稳定分解会影响沉积物的强度,进而诱发海底滑坡的发生.一旦滑坡发生会促进大陆坡上埋藏较深的水合物的突发性分解(见本文前面叙述).Mark等^[6]对第四纪冰期南美亚马逊海底扇的研究表明,两次大的冰期分别出现在35ka和42~45ka,海平面下降速率约为15~25m/ka.由此导致的气体水合物分解而诱发的海底滑坡,是这两个时期海底扇大量沉积物堆积的主要原因.

极地和 high 纬地区冰期的到来,带来3方面的影响:(1)冰层加厚增大了冰体下覆沉积物的压力,因此增加了水合物稳定性;(2)冰体下的温度大约0~2℃,降低了沉积物的温度,也增加了水合物稳定性;(3)冰的渗透性相当低,将沉积物中逸出的气体捕获在冰体之下,使得更多的烃类气体富集,有利于水合物的形成.相反,随着间冰期的到来气温转暖,冰体消融移除,则上覆压力降低,温度上升.如果冰体移除速度快,压力降低、温度升高迅速的话,水合物将快速或“爆炸式”分解.如在靠近北极的巴伦支海海底表面分布有大量的“凹坑”,很可能是由表层约3km厚的冰体消失后,造成海底水合物的“爆炸式”分解而留下的地貌特征^[10].

图5给出了从无冰盖层到最大冰盖层,再到无冰盖层的循环过程中,水合物温-压状况的变化轨迹.点A表示近表层沉积物中的气体(可以是游离的气体,也可以是孔隙水中的气体).当冰期渐渐形成至整体冰盖,压力增大时,由于一定的导热率,使得沉积物温度降低有一个时间的滞后.随着冰盖层持续增加,沉积物温度开始降低,终于温度-压力条件进入了水合物稳定温-压相界的A'点,故气体与孔隙水结合形成了气体水合物.若冰盖层厚度进一步增大沉积物温度降得更低,则水合物温压状况移

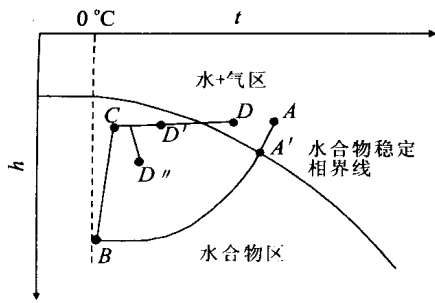


图 5 冰期一间冰期温-压变化轨迹

Fig. 5 Evolutionary tracks under glacial-interglacial

到 B 点. 此点代表了最大冰盖时期的最大压力和最低温度的状况. 一旦气温转暖冰体消除, 压力骤减, 水合物从 B 点移动到 C 点. C 点开始会处于水合物稳定温-压相界的下方(温度较低), 冰体除去之后, 沉积物的温度会慢慢上升, 气体水合物温-压变化将从 C 点移至 D 点. 其中, 如果上覆充填的水温度不太高的话, 沉积物升温慢, 水合物变化至 D' 点; 如果上覆冰融后充填的水深度大, 压力增加, 水底温度升至大约 $4\sim 5^\circ\text{C}$ (海底正常温度), 这时水合物变化至 D'' 点.

4 地质作用中水合物微细成分的变化

实验研究表明受气体化学成分的影响, 气体水合物的形成对温度和压力条件要求不同^[4]. 图 1 分别给出了纯甲烷水合物、甲烷 90% 和乙烷 10% 的气体水合物以及纯乙烷水合物的温-压稳定相界曲线, 可以看出, 水合物中乙烷含量仅增加 10%. 则相对于纯甲烷水合物来说, 温度和压力的稳定性就增大了许多. 显然已保存在沉积物中的不同成分的水合物对地质作用中温-压变化的敏感程度就不同: 当温度开始升高或压力最初降低时, 首先发生分解的应该是甲烷水合物; 只有当温度继续升高或压力继续降低时, 含一定乙烷成分的气体水合物才会发生分解.

天然气水合物中的气体成分通常是以甲烷为主, 而乙烷一般不到 10%. 那么如果压力或温度频繁变化, 且变化幅度处于水合物形成的临界值附近, 很可能会引起水合物中乙烷的逐渐富集. 设想一下最初以甲烷为主只含少量乙烷的水合物(通常的水合物)的变化情况: 降低压力(水深减小)一般会引起水合物分解, 但乙烷相对富集的水合物与纯甲烷水

合物相比更易幸免分解. 这时若压力回升(水深增大)且只要有一定的气源供给, 又可继续在此基础上形成水合物. 因此, 通过水合物的选择性分解, 将使甲烷水合物更多的分解, 而有利于相对高乙烷含量的水合物的富集. 这一过程唯一的要求是把每次水合物成分的变化作为进一步演化的基础. 对南里海盆地发现的富乙烷水合物(乙烷量的比率为 10%~20% 甚至更多)的研究表明^[7], 很可能是由于压力和温度的频繁变化逐渐演化而成的.

5 结论

天然气水合物是具有巨大潜力的新型能源矿产, 海底深而冷的水下高压低温的环境或极地寒冷的气候是适宜其形成与保存的理想场所. 从气体水合物的赋存状况来说, 它是当前环境下的一种准稳态的物质, 其形成、保存与分解严格受到环境温-压条件的控制. 沉积与剥蚀、海平面升降、冰期与间冰期等地质作用改变着海底环境温-压状况, 直接影响了沉积物中水合物的形成、保存与分解. 快速沉积(尤其是海底滑坡和泥火山喷发等带来的瞬间堆积)、海平面上升、高纬地区冰期等使海底环境朝着增压、降温的方向变化, 有利于气体水合物形成与保存; 而迅速剥蚀、海平面下降、上覆冰体消融和移除则引起水合物分解. 水合物的分解可以是渐渐的气体溢出, 也可以是猛烈的气体喷发, 取决于温度上升及压力降低的速度. 一些突发性的地质事件, 造成压力的骤然降低或温度的急速升高, 引起气体水合物的“爆炸式”分解, 气体猛烈喷出在海底表面留下大量的“圆坑状”地貌特征, 可作为判断下覆水合物藏的标志之一.

受气体化学成分的影响, 气水合物的形成与分解对温度和压力的敏感程度不同, 同一地区的地质过程中若频繁的温-压波动, 可通过选择性分解使天然气水合物中乙烷含量相对增加.

现代稳定的水合物赋存条件过去可能并非如此, 将来也还会发生变化. 各种地质作用和构造运动很容易改变这些条件, 而使天然气水合物的赋存状态发生变化.

参考文献:

- [1] Kvenvolden K A. Methane hydrate — a major reservoir of carbon in the geosphere [J]. Chemical Geology, 1988,

- 71: 41-51.
- [2] 方银霞, 金翔龙, 杨树锋. 海底天然气水合物的研究进展 [J]. 海洋科学, 2000, 24(4): 18-21.
- FANG Y X, JIN X L, YANG S F. Progression on marine gas hydrate study [J]. Marine Science, 2000, 24(4): 18-21.
- [3] Macdonald G J. The future of methane as an energy resource [J]. Annual Review of Energy, 1990, 15: 53-83.
- [4] Baker P E. Natural gases in marine sediments [M]. New York: Plenum Press, 1972.
- [5] Bugge T, Befring S, Belderson R H. A giant three-stage submarine slide off Norway [J]. Geo-marine Letters, 1987, 7: 191-198.
- [6] Mark M, Naja M, Claudia V, et al. Sea-level and gas-hydrate-controlled catastrophic sediment failures of the Amazon fan [J]. Geology, 1998, 26(12): 1107-1110.
- [7] Lerche I, Bagirov E. Guide to gas hydrate stability in various geological settings [J]. Marine and Petroleum Geology, 1998, 16: 427-437.
- [8] Janet W Y, Daniel L O, Michael E F. Subsurface gas of northern California and its link to submarine geomorphology [J]. Marine Geology, 1999, 154: 357-368.
- [9] Brooks J M. Observation of gas hydrates in marine sediments, offshore northern California [J]. Marine Geology, 1991, 96: 103-109.
- [10] Solheim A, Elverhi A. Gas-related seafloor craters in the Barents sea [J]. Geo-marine Letters, 1993, 21: 12-19.

Study on Changes of Gas-Hydrate under Various Geological Processes

CHEN Ping^{1,2}, FANG Nian-qiao¹

(1. Marine Institute, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. Department of Resource and Environment Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China)

Abstract: Gas-hydrates are quasi-stable and sensitive for the changes of pt conditions under various geological processes. Deposition or erosion, sea level fluctuation and the exchange of glacier-interglacier alter the pt conditions on sea floor, so that affect the formation or dissociation of gas-hydrates. Sudden depositing (especially accumulating by submarine sliding and mud-volcano erupting), sea level rising and glacier occurring in high-latitude usually make the pressure higher and the temperature lower. These are propitious for the formation and existence of gas-hydrate; on the contrary, quickly eroding, sea level dropping and removing of ice cover usually cause the dissociation of gas-hydrates. The dissociation can take place gradually or explosively, depending on how fast the pressure drops or the temperature increases. The "explosive dissociation" brings a lots of "pockmarks" on the sea floor. A consequence of frequently varying pt conditions in an area enriches ethane in gas-hydrates.

Key words: gas-hydrates; pt condition change; existence; dissociation.