

天然气水合物

海底天然气水合物地球化学方法勘探进展

刘小平^{1,2}, 杨晓兰³

(1. 中国石油大学(北京)石油天然气成藏机理教育部重点实验室, 北京 102249;

2. 中国石油大学(北京)盆地与油藏研究中心, 北京 102249; 3. 中国地质大学(北京), 北京 100083)

摘要:除地球物理方法外,地球化学方法在天然气水合物的勘探和开发中也发挥着越来越重要的作用。综合国内外研究成果,指出识别天然气水合物的地球化学方法主要有气体浓度异常检测法、流体地球化学方法、稳定同位素化学法和酸解烃方法等。详细介绍了这些地球化学方法的机理和优缺点,期望对我国海底天然气水合物勘探和开发有所裨益。

关键词:天然气水合物;地球化学法;勘探;进展

中图分类号: TE132.2

文献标识码: A

文章编号: 1672-1926(2007)02-0312-05

0 前言

天然气水合物俗称“可燃冰”,是在一定条件下由水和天然气组成的类冰结晶化合物。低温(0~10℃)高压(>10 MPa)环境是天然气水合物形成和保持稳定的关键。全球发现的天然气水合物主要位于各个大陆向海延伸的大陆边缘水深超过300~500 m地带和高纬度永久冻土带地区以及向海延伸的永冻层带^[1-3]。由于90%以上的天然气水合物分布于海洋中,因此主要依靠地球物理方法(即似海底反射层BSR来推断天然气水合物的存在)进行探测,但ODP 164次资料证实,出现BSR的地方不一定存在天然气水合物,而有些采到天然气水合物的地方也并没有出现BSR^[4]。由于天然气水合物极易随温度压力的变化而分解,海底浅部沉积物中常常形成天然气地球化学异常。这些异常不仅可指示天然气水合物可能存在的位置,而且可利用其烃类组分比值(如C₁/C₂)及碳同位素成分等指标判断其天然气的成因。因而,地球化学方法成为识别海底天然气水合物赋存的有效方法^[5-9]。目前,国内外运用地球化学方法进行天然气水合物的勘探取得很多进展,该方法在天然气水合物的勘探和开发中发挥着越来越重要的作用。本文通过广泛调研,介绍了几种通过主要的地球化学指标识别天然气水合物

的方法,以期对我国海底天然气水合物的勘探与开发有所裨益。

1 气体异常检测法

在海底已发现的天然气水合物中,气体分子以甲烷为主(约占其总量的99%),此外还有少量的乙烷、丙烷、异丁烷、正丁烷、氮、二氧化碳和硫化氢等,因此在存在天然气水合物的地区,在海底沉积物、海水及海面大气中甲烷等烃类气体和H₂S、CO₂等非烃类气体的含量必然会出现异常^[10-11]。

(1) 甲烷异常:常用顶空法探查海底天然气水合物的分布。当渗漏的甲烷气体以游离态存在于沉积物颗粒之间时,即可采用顶空所法测定游离态甲烷气体。在DSDP和ODP发现天然气水合物的航次中,均存在顶空气甲烷的高值异常(图1)^[12]。在海水中,甲烷浓度通常只有几ng/L到几万ng/L,然而天然气水合物分解产生的甲烷微渗漏可使这一浓度增加几千倍。在Hydrate Ridge洋底喷溢的甲烷气体羽中甲烷的含量可高达74 000 nL/L(用甲烷密度可换算成ng),然而正常底层海水的甲烷含量小于20 nL/L。同时,在底层海水柱状剖面中,甲烷的浓度普遍有向海底增高的趋势。通常用动态式抽取、真空脱气收集和甲烷传感器探头等现场测定方法来测量底层海水中甲烷的含量异常。前2种方法具有灵敏度高

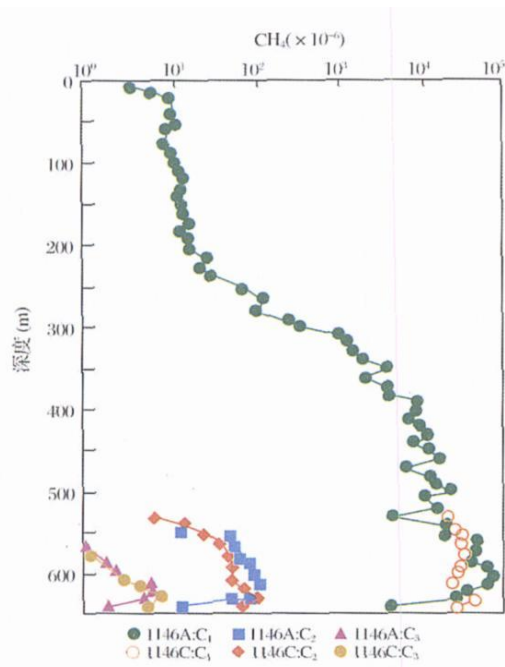


图1 ODP Leg184-1146 站位顶空气甲烷含量异常
(据 Kvenvolden K A, 1990)

的优点,但操作过程复杂,结果易产生偏差。甲烷传感器探头因可以实时探测,具有广阔的发展前景,但是在现阶段还受到灵敏度低的限制^[13]。

(2) H₂S 异常: 在赋存天然气水合物的岩芯中均发现含硫化氢,这是由于上渗的甲烷与海水中的SO₄²⁻在近海底附近发生化学反应生成H₂S,所以H₂S气体含量可能偏高。在Cascadia大陆边缘存在水合物的地区发现含H₂S的喷溢甲烷气体^[9]。北加利福尼亚滨海区的Eel River盆地的含水合物样品和ODP164航次在Blake海脊也发现表层沉积物中含有H₂S气体。这些证据都说明存在天然气水合物的海区,可能出现H₂S含量的高值异常^[14]。

(3) 底层海水中CO₂的喷溢和大气中CO₂含量异常: 海底除了存在甲烷气体羽外,科学家们还发现了CO₂气体的喷溢。1989年Sakai等人在冲绳海槽底发现CO₂气泡从海底冒出,并与海水接触(海底温度3.8℃)立刻析出CO₂水合物,喷气口处叠成高达10 cm的细管。侯增谦等^[15]发现冲绳海槽中段有CO₂气泡(含量达89.66%)从海底冒出,并立即与海水反应生成CO₂水合物。赵洪伟等^[16]在对东海陆坡和冲绳海槽地区近100个底层大气资料研究中也发现CO₂含量普遍为区域背景值的3倍。

2 流体地球化学方法

③主要用于研究海底底层水和沉积物孔隙水中的CH₄和CO₂浓度。在PR地区,研究了水合物出现与硫酸盐浓度梯度的

分子及离子浓度异常,因为天然气水合物的笼状结构不允许离子进入,它的形成将使周围的海水盐度增高,反之其分解将会使周围的孔隙水变淡,氯度(盐度)降低,这2种情况都可形成水化学异常,因此可以通过其异常值的变化来判定天然气水合物的存在与否^[7-8]。

孔隙水中Cl⁻浓度异常: 通常在水合物分布地区孔隙水Cl⁻离子浓度随深度急剧减小。天然气水合物在形成过程中产生排盐作用,使得周围孔隙水中Cl⁻浓度增高;随着沉积物被压实,固体和液体发生分离,流体向上排升,使得原来的高氯度流体运移到沉积物顶部,从而造成浅层沉积物中孔隙水Cl⁻浓度增高,水合物附近孔隙水Cl⁻浓度反而降低^[12]。ODP164航次在Blake海脊就发现Cl⁻浓度从表层到水合物稳定带随深度的增加而急剧减少的现象(图2)^[17]。在世界各地许多含水合物钻孔中测得的孔隙水氯度(0.51‰~8.2‰)都远低于海水(约19.8‰)。因此,孔隙水Cl⁻浓度可以作为指示天然气水合物的一个重要指标。

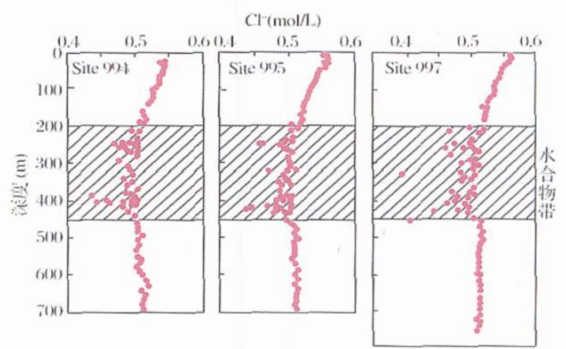


图2 ODP164航次994、995、997 站位Cl⁻浓度
随深度的变化(据 Charles K, 2000)

孔隙水中SO₄²⁻浓度异常: 在天然气水合物赋存的地区,普遍出现孔隙水SO₄²⁻离子浓度随深度增加而降低的趋势。这是由于甲烷气体在微生物作用下还原了海底沉积物中的SO₄²⁻离子,将之消耗殆尽的原因。其反应式如下:



据Torres M E等^[18]对水合物脊孔隙流体的研究,SO₄²⁻离子浓度随深度的增加急剧降低(图3)。在Blake海脊ODP 997站位钻孔取到的含水合物的沉积物孔隙水中,SO₄²⁻离子浓度大幅下降,并在海底以下23 m处降为0。Borowski等^[19]从全球尺度(用DSDP和ODP的孔隙水资料)和局部尺度上(CR-

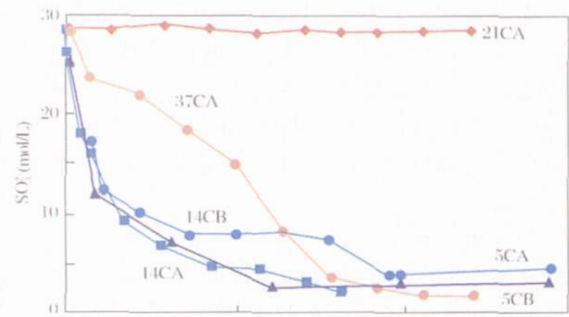


图3 水合物脊细菌席孔隙流体 SO_4^{2-} 浓度

关系。对全球孔隙硫酸盐梯度的研究显示,陡峭的硫酸盐梯度和相应的浅SMI(sulfate-methane interface, 硫-甲烷界面)与世界范围内的水合物产地有着密切关系,线性的、陡的硫酸盐梯度和浅的SMI是天然气水合物可能存在的标志。

孔隙水中其他离子浓度异常:随着天然气水合物研究的发展,人们将越来越多的孔隙水离子用来找寻一种更加灵敏的水合物示踪方法^[20]。近年来人们所关注的示踪离子有 Br^- , I^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Li^+ , Na^+ , K^+ 等。

3 稳定同位素化学方法

稳定同位素化学是研究天然气水合物成矿气体来源的最有效手段。通常是运用天然气水合物中甲烷气体的 ^{13}C 、D值和硫化氢的 ^{34}S 值来判定其成矿原因^[21]。Kastner等^[8]又提出用天然气水合物样品孔隙水中溶解Sr的浓度和 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的比值确定成

矿流体的来源,以沉积物控制水中溶解非有机碳酸盐的C值作为甲烷气体运移至海底硫酸盐还原带的证据。而且在天然气水合物形成时, H_2^{18}O 和 H_2^{16}O 发生分馏,使 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 值增高至与冰相同,形成水的同位素异常。目前随着研究的深入,不断发现天然气水合物新的地球化学标志,如水中氦的富集,天然气中He的增高等,这些都可能天然水合物的地球化学勘查应用中具有良好的前景。

目前较多地使用稳定同位素地球化学方法,包括 $^3\text{He}/^4\text{He}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$, δD , $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^6\text{Li}$, $\delta^{37}\text{Cl}$, $\delta^{81}\text{Br}$, $\delta^{11}\text{B}$ 等。氦是不活泼的惰性气体。地幔脱气产生 ^3He ,而放射成因 ^4He 一般来源于沉积物的放射性衰变。一般认为在海底存在着2种不同的喷溢流体,热泉(Hot Vent)和冷泉(Cold Vent),其中热泉常见于大洋中脊,有大量富含 ^3He 的深部流体加入。而冷泉形成的沉积物以碳酸盐岩和天然气水合物为主,还有少量的硫化物和硫酸盐。研究显示, ^4He 同位素在海底冷泉附近出现高值异常,而冷泉又与水合物的存在有密切的关系,所以高 ^4He 含量成为判别水合物存在的一个重要标志^[11]。

在天然气水合物形成过程中,天然气水合物的结晶会引起同位素的分馏。在2相分馏过程中,重同位素(D, ^{18}O , ^{13}C)浓集于固相,导致孔隙水中 $\delta^{18}\text{O}$ 值、 δD 值和 $\delta^{13}\text{C}$ 值降低,随着孔隙水的上渗,孔隙水中的 $\delta^{18}\text{O}$ 值、 δD 值和 $\delta^{13}\text{C}$ 值会随着深度的增大而增大(图4)^[21]。其中O同位素分馏系数A为1.00268。

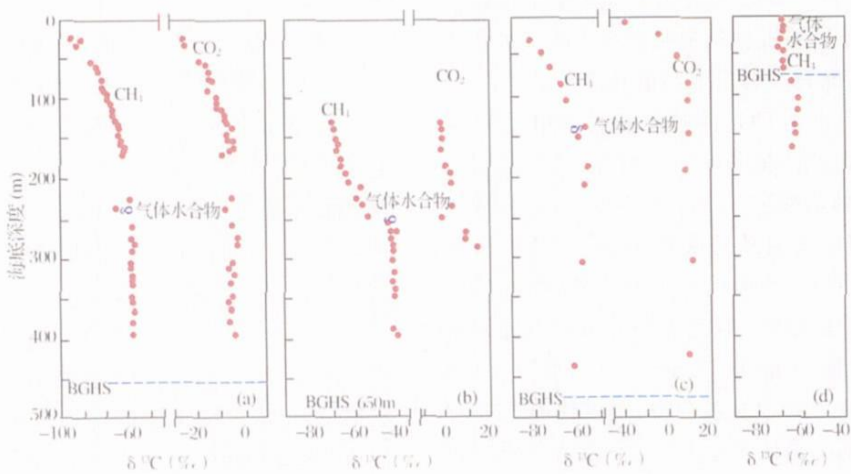


图4 产出固体天然气水合物的沉积物中 $\delta^{13}\text{C}$ 值随深度的变化(据Gerald R D, 1997)

BGHS: 气体水合物稳定带界面 (a) 布莱克海脊, Leg 76, Site 533; (b) 危地马拉外海, Leg 84, Site 570; (c) 秘鲁外海, Leg 112, Site 688; (d) 俄勒冈外海, Leg 146, Site 892

而天然气水合物的分解会释放出富¹⁸O、¹³C 和 D 的流体。据王家生等在东北太平洋Oregon 州海岸的研究^[22-24], 由于甲烷的缺氧氧化程度随深度的增加增强, 造成沉积物的全岩 $\delta^{13}\text{C}$ 随深度的增加而增加, 而逐渐靠近下伏甲烷水合物层引起氧同位素分馏作用增强, 造成全岩 $\delta^{18}\text{O}$ 随深度增加而减少。

对孔隙水中B 同位素的研究表明, 海水的B 含量为4.2 mg/L, $\delta^1\text{B}$ 为 41.5×10^{-3} , pH 值为7.82; 而天然气水合物分解产生的水的B 含量为0.38 mg/L, $\delta^1\text{B}$ 为 30.6×10^{-3} ; B 同位素异常也反映了水合物的存在。以上各种同位素的异常都可作为用来识别天然气水合物的标志。

4 酸解烃方法

卢振权等^[25]选择西沙海槽天然气水合物潜在富集区作为已知区, 利用陆上油气地球化学勘查方法(酸解烃、热释烃、蚀变碳酸盐方法)开展了试验性研究, 通过对海底浅层沉积物各项测试指标的分析, 发现酸解烃方法效果比较好。同时还对海底浅表层沉积物酸解烃重新进行了释义, 并认为酸解烃方法适合于海底水合物的勘查。

牛滨华等^[26-27]在ODP204 航次1250 站位钻井中, 利用44 个岩心样品经酸解烃方法脱气后, 用气相色谱仪测试酸解烃的体积含量, 样品的酸解烃组分和204 航次1250 站位的顶空气的组分完全一致, 测量结果参见图5。测量曲线上所显示的指标含量

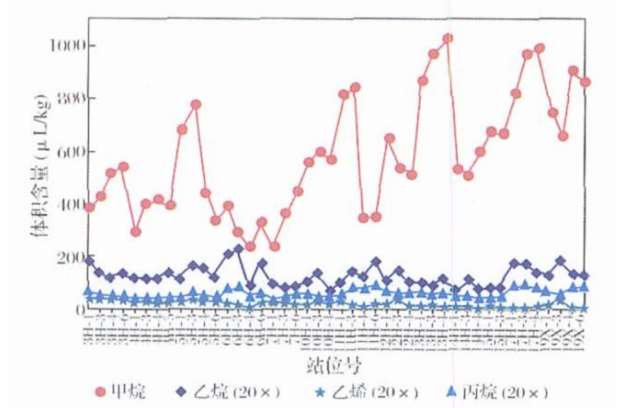


图5 ODP204 航次1250 站位钻井岩心样品酸解烃指标浓度测量结果(据牛滨华等, 2005)

为甲烷体积含量的实测结果和乙烷、乙烯、丙烷的体积含量的实测值扩大20 倍后的结果, 这是一个在11H-1 和11H-3 井段实际见到水合物、在海底和11H-1 井(1.2 m 处, 甲烷浓度= $12\,019 \times 10^{-3}$)见到稳定

的顶空气甲烷高值分布的实测结果。酸解烃指标含量曲线的起始点3H-1(15 m)的曲线特征如下: 酸解烃甲烷体积含量的均值为577.5 $\mu\text{L}/\text{kg}$, 乙烷体积含量的均值为6.1 $\mu\text{L}/\text{kg}$, 丙烷体积含量的均值为2.6 $\mu\text{L}/\text{kg}$; 酸解烃甲烷体积含量的均值是乙烷的94.7 倍和丙烷的222.1 倍; 酸解烃甲烷体积含量由深处至近地表都远远高于乙烷和丙烷之含量; 酸解烃甲烷体积含量的指标峰为1 019.7 $\mu\text{L}/\text{kg}$ (13H-4), 对应着甲烷浓度最高区段, 其最小值为233.4 $\mu\text{L}/\text{kg}$ (6H-4); 虽然酸解烃甲烷、乙烷、丙烷的体积含量相差极大, 但各自的衬度和变化趋势基本相同。

1250 站位酸解烃和顶空气甲烷的体积含量的特征说明: ①水合物矿藏中高浓度的甲烷物质能够通过微渗漏在上覆地表沉积物中形成高浓度甲烷指标的地球化学异常, 从另一个角度讲就是地表沉积物的这种高浓度甲烷指标异常可以指示其下方存在水合物矿藏; ②从水合物的稳定成藏聚集带的地下深处至近地表, 这种浓度异常呈阶梯状递减, 通过地球化学气态烃测量能够发现这种烃类异常。

对于地球化学勘探而言, 垂直钻井岩心和表层海底沉积物样品中气态烃的量级存在较大差异应属异常, 而这种异常可以确切地认定是烃类微渗漏的反映, 故酸解烃方法是适合于海底水合物的勘查的一种有效手段。

5 结语

随着研究的深入, 地球化学方法将越来越多的应用于天然气水合物的勘探开发中, 但是每种方法的应用都具有一定的局限性, 还处于摸索阶段。只有通过大量的探索性研究, 综合应用运用多种方法和多种识别标志相互验证, 才能在实际的天然气水合物勘探中减少不确定性, 为我国的海底天然气水合物勘探开发作出实质性贡献。

参考文献:

[1] 樊栓狮, 刘锋, 陈多福. 海洋天然气水合物的形成机理探讨[J]. 天然气地球科学, 2004, 15(5): 524-530.

[2] 陈作义, 杨晓西, 叶国文, 等. 天然气水合物概况及最新研究进展[J]. 海洋通报, 2002, 21(3): 78-85.

[3] 郑军卫, 史斗. 从文献计量角度看国际天然气水合物研发态势[J]. 天然气地球科学, 2005, 16(6): 825-829.

[4] Pall C K, Matsumoto R. Leg 164 Overview[C]//Proceeding ODP Scientific Results 164: College Station, T X (Ocean Drilling Program), 2000, 164: 3-12.

[5] 杨木壮, 梁金强, 郭衣群. 天然气水合物调查方法与技术[J]. 海洋地质动态, 2001, 17(7): 14-19.

- [6] Emais K M, Kvenvolden K A. Shipboard organic geochemistry on JOIDES resolution[J]. ODP Tech Note, 1986, 7: 129.
- [7] Kastner M, Sample J C, Whiticar M J, *et al.* Geochemical evidence for fluid flow and diagenesis at the cascadia convergent margin[J]. Proc ODP Sci Results, 1995, 146: 375–384.
- [8] Egeberg P K, Dickens G R. Thermodynamic and pore water halogen constraints on gas hydrate distribution at ODP Site 997 (Blake Ridge)[J]. Chem Geol, 1999, 153: 53–79.
- [9] Kastner M, Kvenvolden K A, Lorenson T D. Chemistry, Isotopic composition, and origin of a methane hydrogen sulfide hydrate at the Cascadia subduction zone[J]. Earth and Planetary Science Letters, 1998, 156(324): 173–183.
- [10] Gerald R Dickens. 大型天然气水合物储层中甲烷的实地直接测量[J]. 张延敏译. 天然气地球科学, 1998, 9(3/4): 77–79.
- [11] 陈敏, 曹志敏, 龚建明, 等. 海底天然气水合物地球化学勘探新技术[J]. 矿物岩石, 2004, 4(24): 102–107.
- [12] Kvenvolden K A, Kastner M. Gas hydrate of the Peruvian outer continental margin [J]. Proceeding ODP Scientific Results, 1990, 112: 517–526.
- [13] 程思海, 陈道华, 张欣, 等. 海底天然气水合物地球化学探测技术[J]. 海洋地质动态, 2003, 19(10): 30–34.
- [14] 蒋少涌, 凌洪飞, 杨竞红, 等. 海洋浅表层沉积物和孔隙水的天然气水合物地球化学异常识别标志[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2003, 23(1): 87–92.
- [15] 侯增谦, 张绮玲. 冲绳海槽现代活动热水区 CO₂– 烃类流体: 流体包裹体证据[J]. 中国科学: D 辑, 1998, 28(2): 142–148.
- [16] 赵洪伟, 龚建明, 陈建文, 等. 冲绳海槽天然气水合物综合异常特征及成藏地质条件[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2004, 24(1): 93–96.
- [17] Charles K Paull, Ryo Matsumoto. Leg164 overview[J]. Proceedings of the Ocean Drilling Program. Scientific Results, 2000, 164: 3–10.
- [18] Torres M E, Mcmanus J. Fluid and chemical fluxes in and out of sediments hosting methane hydrate deposits on Hydrate Ridge, OR, I: Hydrological provinces [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2002, 201: 525–540.
- [19] Borowski W S, Paull C K, Ussler W. Global and local variations of interstitial sulfate gradients in deep-water, continental margin sediments: sensitivity to underlying Methane and gas hydrates[J]. Marine Geology, 1999, 159: 131–154.
- [20] 金翔龙. 天然气水合物的研究现状和未来展望[J]. 天然气地球科学, 2001, 12(1/2): 1–2.
- [21] 杨竞红, 蒋少涌, 凌洪飞. 天然气水合物的成因及其碳同位素判别标志[J]. 海洋地质动态, 2001, 17(8): 124.
- [22] 王家生, Suess E. 天然气水合物伴生的沉积物碳、氧稳定同位素示踪[J]. 科学通报, 2002, 47(15): 1172–1176.
- [23] Charlou J L, Donval J P. Evidence of methane venting and geochemistry of brines on mud volcanoes of the eastern Mediterranean Sea[J]. Deep Sea Research, 2003, 941–958.
- [24] Charlou J L, Donval J P, Zitter T. Evidence of methane venting and geochemistry of brines on mud volcanoes of the eastern mediterranean sea[J]. Deep Sea Research, 2003, 50: 41–948.
- [25] 卢振权, 吴必豪. 海底水合物地球化学探测方法的试验研究[J]. 现代地质, 2002, 16(3): 299–304.
- [26] 牛滨华, 孙春岩, 苏新, 等. 勘查地球化学方法适用于勘查天然气水合物的依据[J]. 现代地质, 2005, 19(1): 61–66.
- [27] 王宏语, 孙春岩, 黄永祥, 等. 海上气态烃快速测试与西沙海槽天然气水合物资源勘查[J]. 现代地质, 2002, 16(2): 186–189.

PROGRESS OF GEOCHEMICAL PROSPECTING METHODS OF MARINE GAS HYDRATE

LIU Xiao-ping^{1,2}, YANG Xiao-lan³

(1. Basin & Reservoir Research Center, China University of Petroleum, Beijing 102249, China; 2. Key Laboratory for Hydrocarbon Accumulation Mechanism, Ministry of Education, China University of Petroleum, Beijing 102249, China; 3. China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: Gas hydrate deposited in marine sediment with low temperature and high pressure is a very important marine energy in the future. The exploration and exploitation of gas hydrate is a hotspot in many countries. Besides geophysical methods, geochemical methods are becoming more and more important. Based on domestic and overseas research results, the following methods are summarized in recognizing marine gas hydrate: gas anomalies detection method, liquid geochemical method, stable isotope geochemical method, acid-degassing method, etc.

Key words: Gas hydrate; Geochemical method; Prospecting; Progress.