

应用地质

# 天然气水合物保真取样系统设计的理论基础

窦 斌<sup>1</sup>, 朱云丽<sup>2</sup>, 蒋国盛<sup>1</sup>, 汤凤林<sup>1</sup>

(1. 中国地质大学工程学院, 武汉 430074; 2. 河南省固始县建筑勘测设计室, 固始 465200)

[摘 要] 分析了设计天然气水合物保真取样系统的理论基础, 即天然气水合物的化学性质、天然气水合物的形成及稳定条件。在此基础上对保真取样系统的压力、温度及自动控制系统必须具有的功能提出了构想。

[关键词] 天然气水合物 保真取样系统 形成条件 理论基础

[中图分类号] P618.13 [文献标识码] A [文章编号] 0495-5331(2004)01-0086-03

为了掌握天然气水合物的分布情况, 进行资源及灾害评价, 需要从天然气水合物层及其上下层采取大量的原状样品。钻探取样是识别水合物最直接的方法, 虽然已在世界许多地方获得了水合物的岩心, 例如, 布莱克海岭、中美洲海沟、秘鲁大陆边缘、里海等地。但是, 要获得保持原位压力和温度的保真岩心样品, 必须采用保真取样器、原状水合物岩室内实验分析装置。天然气水合物保真取样是天然气水合物勘查评价的一项关键技术, 而天然气水合物的形成条件是设计保真取样器的理论基础。

## 1 天然气水合物形成的条件

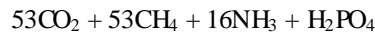
天然气水合物是一种受环境约束非常强的物质, 它的形成和稳定需要非常特殊的环境。只要把它从这种特殊的环境中移开, 它将迅速地分离成为水和甲烷气体。水合物研究的关键领域是对这些条件的明确描述, 以便能正确地理解不同区域水合物的存在及储量。当前对水合物的研究表明, 水合物形成及稳定性控制的基本条件有以下 3 个方面。

### 1.1 适量的水和甲烷

在合适的温度和压力条件下, 水合物只形成于适量供给水和有充足的甲烷的条件下, 这样在水合物结构空穴格子中, 甲烷必须填充空穴一个最低的百分数(大约 70 %或更大)。水的存在一般不成问题, 由于水浸透着地球表面大多数的沉淀物。然而, 甲烷的供应(包括甲烷产生的量和迁移的速度)是不

确定的。甲烷的形成有两种方法。

第一, 生物所产生的甲烷是细菌摄取有机物质的副产品(如下面公式描述)。



在浅层地表环境下, 甲烷是通过有机物质生物化学的变化产生的。与在沼泽、垃圾、稻谷和哺乳动物的消化道产生甲烷的过程一样, 甲烷的产生不断发生在全球范围内地质环境下的沉淀物内部。源于有机物的作用产生的大量甲烷, 被认为是在浅的海底沉淀物内水合物层中甲烷的主要来源。

第二, 被掩埋的有机物质在热、压力和时间推移的作用下产生甲烷。在过去的地质运动作用下, 条件周期性的发生变化。这样, 大量的有机物质埋藏在浅薄的沉淀物、内陆海中。随着时间的推移和埋深的增加, 这些海底的有机质逐渐被加压变成了石油和天然气。和石油一样, 由于天然气(大量的甲烷, 但同样有乙烷和其它大分子)的密度比水小, 天然气不断的向上迁移。如果有足够量甲烷到达水合物的稳定区域, 甲烷将会和局部的水结合形成水合物。

### 1.2 温度和压力

假设适当地供给水和甲烷, 温度和压力相位边界图(图 1)表明, 从共同存在的自由甲烷气体和水/冰系统向固体天然气水合物转变。当条件到达交叉的边界线的左边, 水合物会产生。当条件到达交叉

[收稿日期] 2002-09-23; [修订日期] 2002-11-18; [责任编辑] 曲丽莉。

[基金项目] 国家自然科学基金项目(编号: 50174049)和中国地质调查局地质调查项目(编号: 200020160128)联合资助。

[第一作者简介] 窦 斌(1973 年 - ), 男, 2003 年毕业于中国地质大学, 获博士学位, 讲师, 现主要从事勘察技术与基础工程等方面的教学和科研工作。

边界线的右边,水合物会分解释放出自由的水和甲烷,相当于融化。一般地,低的温度和高的压力同时存在是水合物形成的必须条件。

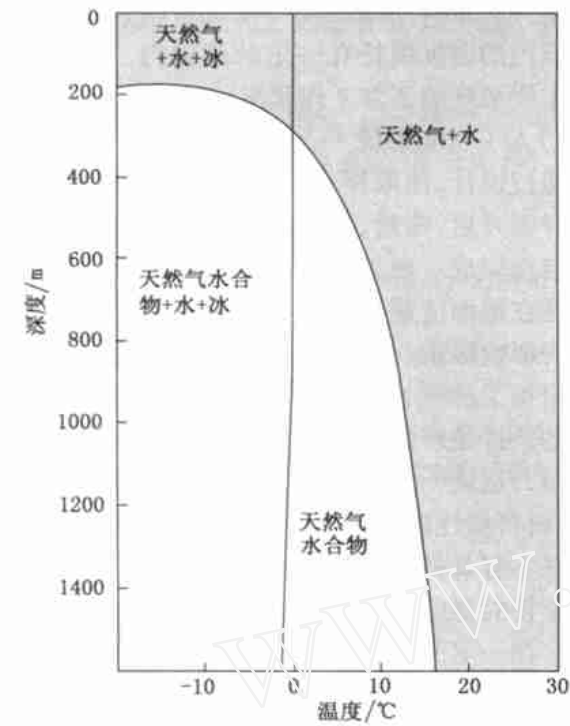


图 1 天然气水合物相位图

1.3 地球化学条件

不仅是温度和压力,当对气体水合物的稳定性在特定的装置中做微微调整时,对水合物的影响非常大。迄今收集到的实验数据已经包括淡水和海水。然而,自然的地下环境表明了形成水合物方面的重要变化,这些转换改变了温度/压力相位边境(高的盐分限制水合物的形成引起相位边境向左转移)。同样的,少量的其它气体的存在,如像 CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S 和大分子的碳氢化合物,例如 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>,将增加水合物的稳定性,曲线将向右移动。

2 在自然状态下观察到水合物稳定的典型曲线

一般地,在地质观察中发现,天然气水合物的相位曲线随着深度压力的改变而改变。另外,自然地热梯度表明随着深度的增加温度和压力也逐渐增加。在温度梯度曲线左边的深度范围,相位边界表明了天然气水合物的稳定区域(GHSZ)。这一区域只是描绘了如果水合物形成则是稳定的。局部条件,尤其是甲烷的供给量将决定了水合物在这一稳定区域内是否出现。

相位图 2 说明了在北极永冻层(假设永冻层的深度为 600 m)的典型情形。相位边界和温度梯度的交界表明 GHSZ 应该从大约 200 m 深延伸到 1000 m。

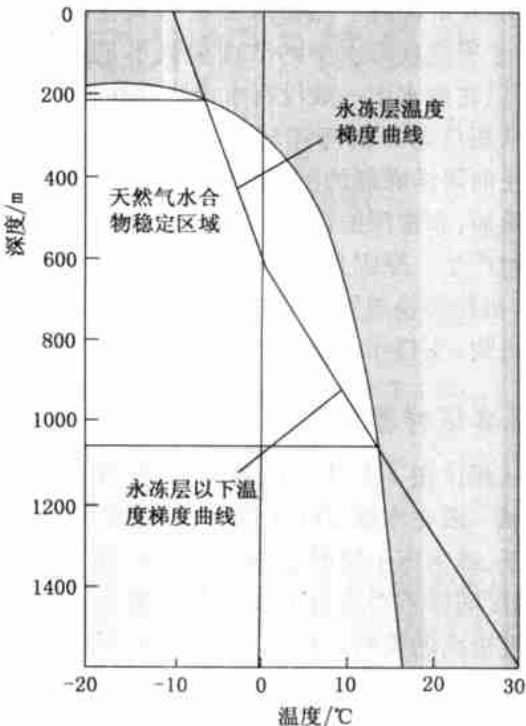


图 2 北极永冻层水合物温度相位图

相位图 3 说明了在深大陆架水合物的典型情形。

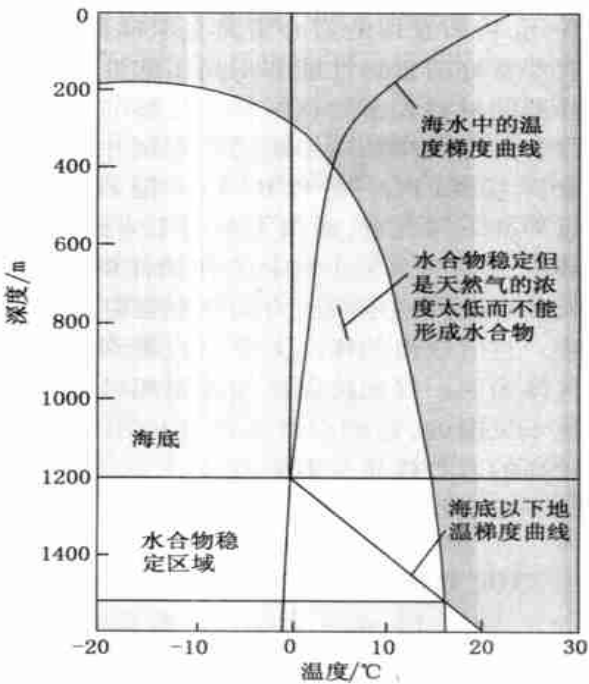


图 3 海洋深水典型的水合物稳定区域

形。假定海底深度为 1200 m。温度稳定的随着水深在递减,在海洋底部,温度达到最小值,大约为

0。在海水下部,温度稳定递增。在这个条件下,GHSZ的上部发生在海水400 m的深度,GHSZ的底部在1500 m深处。然而水合物将只在沉积层中积聚,由于甲烷在海水中的浓度很低不足以形成水合物,所以在海水中一般没有水合物存在。

从相位图3的海洋环境表明,在深度超过400 m的任何海洋底部的沉积物中将会产生水合物的积聚。然而,非常深的沉积物中一般认为没有大量的水合物产生。原因是在深海中缺乏高生物的生产力(将有机物转换成甲烷)和快速沉积速度(埋藏一定的有机物)支持水合物在大陆架的形成。

#### 4 保真取样器需要解决的问题

从相位图1、2、3可以看出,天然气水合物的稳定区域一般在水深200 m以下、且温度小于15的条件下,或永冻土层厚度超过200 m、随着深度的增加,温度同样不得超过15。所以要通过钻进获得保真度极高的天然气样品,保真取样系统的设计必须解决以下几个问题:

##### 1) 具有耐高压而且可以自动密封的取样系统

这种系统要求在正常钻进的过程中,取样器能够自动打开,使天然气水合物的岩心进入到取样器内。当钻具提升时,取样系统能够通过一定的阀门自动关闭,将所获得的岩心密封在取样器内,而且要求具有非常好的密封性能和耐高压的性能。这就要求取样器的材料和密封材料具有足够的强度和气密性。尽管国际大洋钻探组织已经研制并使用了保压岩心取样系统(PCS或PCB)和恒温岩心取样器。但是效果并不尽人意,而很大程度上受到地层条件、成藏环境、钻进(井)过程中各种动作的操作水平、技术人员对孔内稳定和压力的掌握程度等多种因素的影响。且所获得的样品大都以收集到的分解后的甲烷气体为主。目前将保压与调温相结合设计的取样系统未见报道,它的设计生产和应用将对获得保真度较高的岩心样品有重要意义。

##### 2) 具有自动温度识别和降温系统

当取样器在孔内提升,取样器内的温度升高接近或达到天然气水合物分解的临界值(在取样器所能承受的最大压力下,天然气水合物趋于分解的临界温度)时,取样系统的制冷系统自动开始工作,使取样器内的温度维持在一定的范围内,从而不至于破坏取样系统的正常工作状况。

##### 3) 人工智能系统

通过设计,使取样系统具有自动识别功能。包括取样器开启、密封、温度控制以及样品的自动转移都能自动完成。而且可以通过一定的装置,使操作人员能在地面清楚地知道取样系统的工作状况,减少人为影响因素。

根据天然气水合物的形成条件知道,其形成且稳定的条件是压力较大、温度较低。当设计的取样器的压力达到一定程度后,如果再要增加一个大气压,其材料的性能和密封性能将需要做很大的改变,而且并不容易做到。所以在通常情况下,只要能维持水合物的稳定,降低温度相对来说是比较容易做到的。在一定的条件下,温度降低1,可以是水合物的分解压力升高很大。所以将温度和压力相结合设计保真取样系统,将一定获得保真较高的岩心样品。

##### [参考文献]

- [1] I Friedman J R O Neil. Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest [M]. Data of Geochemistry, 6th edition, Geological Survey Professional Paper 440 - KK, 1977, 61.
- [2] B Fry, E B Sherr.  $^{13}\text{C}$  measurements as indicators of carbon flow in marine and freshwater ecosystems [M]. Stable Isotopes in Ecological Research (P W Rundel, J R Ehleringer and K A Nagy, eds.) [C]. Springer - Verlag, New York, NY. 1984, 196 ~ 229.
- [3] L D Kulm, E Suess. Relationship between carbonate deposits and fluid venting: Oregon accretionary prism [J]. Journal of Geophysical Research, 1990, 95: 8899 ~ 8915.
- [4] D Orange, H G Greene, C McHugh, et al. Fluid expulsion along fault zones and mud volcanoes in Monterey Bay [J]. EOS (Transactions, American Geophysical Union), 1993, 74: 242.
- [5] 蒋国盛. 天然气水合物的钻进过程控制和取样技术 [J]. 探矿工程, 2001 (3).

## THE THEORY ON DESIGNING A IN- SITU SAMPLING SYSTEM OF GAS HYDRATE

DOU - Bin<sup>1</sup>, ZHU Yun - li<sup>2</sup>, JIANG Guo - sheng<sup>1</sup>, TANG Feng - lin<sup>1</sup>

(1. Engineering Faculty, China University of Geosciences, Wuhan 430074;

2. Reconnaissance and Survey Division, Gushi county, Henan province, Gushi 465200)

**Abstract:** The basic theory about how to design a in - situ sampling system has been discussed firstly based on chemistry properties and conditions of gas hydrate formation. The designed sampling system can automatically control pressure and temperature when it takes the samples in borehole.

**Key words:** gas hydrate, in - situ sampling system, forming condition, basic theory