天然气水合物成藏动力学研究进展

鲁晓兵^{1,2}, 张旭辉^{1,2*}, 王平康³, 梁前勇⁴

1. 中国科学院力学研究所, 北京 100190;

2. 中国科学院大学工程科学学院, 北京 100049;

3. 中国地质调查局油气资源调查中心, 北京 100083;

4. 中国地质调查局广州海洋地质调查局, 广州 510075

*联系人, Email: zhangxuhui@imech.ac.cn

收稿日期: 2018-10-30; 接受日期: 2018-12-19; 网络出版日期: 2019-01-24

国家自然科学基金(编号: 11872365, 51639008, 11272314)、中石油-中科院高端战略联盟研究计划(编号: 2015A-4813)和中国科学院青年创新促进会(编号: 2017027)资助项目

摘要 天然气水合物的成藏研究对于评估地层中的资源量、分布、可开采性等非常重要. 天然气水合物在地层中的成藏不仅需要合适的温压条件, 还需要合适的气源类型、气体运移路径. 同时地层性质和孔隙水中氯离子和硫酸根离子等的存在对其成藏的影响也很大. 因此要分析某地区的天然气水合物成藏情况, 就需要对这些因素及历史演化过程有详细的了解, 获得准确的参数, 然后建立合适的数学模型进行预测. 本文首先对有较充分地质调查和分析的几处天然气水合物分布区情况进行了总结, 分析了天然气水合物成藏的共性因素及不同地区的特殊之处; 然后对前人建立的天然气水合物成藏数学模型进行了总结和分析, 对其中的不足之处进行了说明; 最后对将来的数学模型的发展及成藏相关的研究提出了建议.

关键词 天然气水合物, 成藏动力学, 数学模型, 气源类型, 气体运移

PACS: 47.27.-i, 47.27.Eq, 47.27.Nz, 47.40.Ki, 47.85.Gj

1 引言

天然气水合物(以下简称水合物)是气体分子与水分子在满足相平衡的低温和高压条件下形成的固态类冰物质^[1]. 水合物的生成与成藏受到地层表层温度和地温梯度、气体组分、孔隙水盐度、氯离子浓度、硫酸盐浓度等多种因素的影响, 同时地层的物理和表面化学性质也影响水合物的热动力学状态、生长动力

学、空间分布和在地层中的生长形式, 例如, 在亲水矿物表面附近, 孔隙水活动性的减弱和小孔隙中小晶体的过剩内能的共同作用, 在细颗粒地层中水合物的生长将受到抑制^[1]. 全球已发现的水合物气体来源主要有生物成因气、热成因气以及生物成因-热成因混合气, 其中以生物成因气和混合气为主.

甲烷气体通常以扩散、溶解于水以及独立气泡的形式在沉积物中发生运移. 浅层生物成因气一般以水

引用格式: 鲁晓兵, 张旭辉, 王平康, 等. 天然气水合物成藏动力学研究进展. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2019, 49: 034605

Lu X B, Zhang X H, Wang P K, et al. Advances of formation dynamics of natural gas hydrate (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2019, 49: 034605, doi: [10.1360/SSPMA2018-00362](https://doi.org/10.1360/SSPMA2018-00362)

平侧移方式扩散至水合物稳定区. 由于水合物层和下覆地层基质的渗透性很低, 从地层深处运移到水合物稳定带需要通过断层、底辟、气烟囱等构造为气体及含气体的流体运移提供高渗透性通道, 否则渗透时间将非常长且到达水合物稳定带的气体浓度将低于水合物形成的临界值而使水合物不能形成^[2].

本文首先以几处研究较充分的天然气水合物地区为例说明成藏的地质特点和条件; 然后对目前的天然气水合物成藏数学模型及效果进行总结和分析; 最后提出今后的改进方向.

1.1 地质条件

水合物成藏的地质条件一般是指地层温度和压力条件、岩性、沉积速率、有机碳含量、沉积环境、断层和气烟囱等大渗透通道情况等.

(1) 南海神狐地区

南海神狐海域水合物区位于南海北部陆缘的陆坡区中段的神狐暗沙东南海域, 在地质构造上位于珠江口盆地珠二坳陷的白云凹陷, 水深200–2000 m, 面积约为 $2 \times 10^4 \text{ km}^2$, 新生代最大沉积厚度约为 $1.2 \times 10^4 \text{ m}$, 在多次地壳运动和多阶段的构造演化作用下, 断裂-褶皱体系非常发育, 为甲烷气体向水合物稳定带运移提供了通道, 同时褶皱构造也有利于捕获天然气从而形成水合物.

自晚中新世以来, 该区域发育大量的厚度较大、沉积速率较高的滑塌沉积体, 并且含有大量的有机质, 为气源产生提供了很好的条件^[3]. 在纵向上形成了“下断上坳”的双层结构和“先陆后海”的沉积组合.

通过实地钻探发现, 神狐地区的水合物层厚度多数为11–30 m, 远小于理论水合物稳定区厚度, 而且该区水合物空间分布不均匀. 这些特点不仅与该地区的温压条件有关, 还与其他地质条件如垂向甲烷通量、黏土含量较多等因素有关. 该区内实测地温在 8.6°C – 16.8°C 之间, 地温梯度主要在 $4.37^\circ\text{C}/100 \text{ m}$ – $4.93^\circ\text{C}/100 \text{ m}$ 之间变化^[4]. 浅部有机质含量高(TOC平均值为0.22%–0.49%), 故生物成因气潜力大, 同时深部烃源岩厚度大(2000–6000 m)、有机质类型好(TOC含量平均值大于2%), 具有良好的生烃能力. 这为深部形成油气藏及上部形成水合物藏提供了条件^[5].

神狐海域存在4种地质构造类型: 气烟囱(流体底辟)、区域大尺度断层、深水扇中的正断层和滑移体

中的滑脱断层. 该区内东西部构造特征不同, 因而流体运移体系也不同, 从而导致水合物分布在空间上不均匀. 该区海底地势自西北向东南倾斜, 平均坡降可达到3%, 且海底发育大量的深水峡谷.

(2) 青藏高原冻土区

在祁连山地区最早发现我国陆地冻土区天然气水合物. 该区天然气水合物储集层段以致密型岩石类型, 如油页岩、泥岩和细砂岩等为主. 该区经过大陆裂谷、洋底扩张、造山运动等多期地质构造运动, 岩石裂缝较为发育, 以断裂为主、褶皱为辅. 因此该区以“裂隙型天然气水合物”为主要的赋存类型, 在空间上分布极不均匀. 该地区多年冻土发育, 面积约 $10 \times 10^4 \text{ km}^2$, 冻土厚度为60–95 m, 冻土下界大致与年平均气温 -2°C – -2.5°C 等温线相当^[6–8]. 该区地层从凹陷到强烈隆起抬升而产生一系列断裂构造. 在中侏罗世晚期至早白垩世早期, 该区形成了NW-SE向逆冲断层主控断层. 这些断层间相互切割. 在此基础上, 喜山期构造运动对这些断层进一步强化, 产生强烈的扭动、逆推和挤压, 对气体有良好封堵效果, 有利于天然气水合物形成. 水合物的储存不仅受冻土层厚度控制, 还可能与冻土层岩性有很大关系, 有利的“盖层”(低孔隙度、低渗透率)可能更利于水合物的赋存^[9].

西藏羌塘盆地南北长约300 km, 东西长约640 km, 位于青藏高原中北部, 介于昆仑山、冈底斯山、唐古拉山之间, 平均海拔超过4500 m, 是青藏高原年地表温度最低和冻土最发育的地区. 人们在该区内鸭湖地区开展了较多的天然气水合物地质调查工作. 该区地层多数由冻融层、含冰沉积物冻土层、含冰基岩冻土层、非含冰基岩冻土层所组成的冻土结构构成. 非含冰基岩冻土层的微孔和微裂隙特征对下伏的非冻土层的孔隙流体压力影响明显, 有利于浅层烃类气体封存和水合物成藏. 气体渗透率随着地层中冰体积分含量的增加而降低, 当冰体积分含量达到80%时, 甲烷气体运移受到显著抑制. 在气候变暖时, 冻土层的温压条件改变既控制水合物矿藏的空间范围, 同时也限制部分水合物分解所产生的烃类气体向浅部的运移^[10]. 羌塘鸭湖地区冻土层分布广泛、局部具有较好的地温、气源、储集条件, 具备一定的水合物成藏潜力. 当甲烷为85%、乙烷为9%、丙烷为6%时, 预测的天然气水合物潜在赋存的稳定带厚度与冻土厚度分布

变化基本一致. 该区冻土层厚度为55–90 m, 预测稳定带厚度400–630 m, 底界深度400–680 m. 断层和水系分布显著影响冻土发育. 存在丘状隆起的冻胀丘, 其底部最大直径可达20 m, 高2 m, 表面裂缝纵横交错, 最大缝宽达20 cm^[11]. 该区受构造作用影响显著, 断裂发育, 既是气体运移通道, 又是有效的储集空间. 该区的地温梯度在冻土层内为1.24°C/100 m, 冻土层以下则介于2.15°C/100 m–3.66°C/100 m.

(3) 日本近海

位于环太平洋构造带西部边缘岛屿内侧的东海冲绳海槽, 处于欧亚板块和太平洋板块的汇聚板块边缘. 海槽内地热流值高, 地震活动频繁, 年轻的拉张裂隙断裂很发育. 冲绳海槽及其邻区海底地形复杂, 地貌类型繁多, 陆坡上发育了一系列特殊的地质构造, 如海底峡谷、滑塌体、断块隆脊、泥火山等类型. 冲绳海槽赤尾屿附近区域的平均热流值为695 mW/m², 为世界弧后盆地热流值之最^[12,13]. 受到断层的影响, 日本南海海槽天然气水合物均产于背斜的冠部或断裂状翼部.

南海海槽活动断层大量发育, 不同区域沉积物差异较大, 如有些区域黏土含量大于30%, 有些区域则主要为粉砂, 且后者分布面积更大^[14]. 在水深800–2000 m的内陆坡上, 分布有多个弧前沉积盆地, 其外侧有增生楔发育. 与天然气水合物有关的BSR主要分布于南海海槽北侧的弧前盆地内. 该地区地温梯度为4°C/100 m, 海底的温度为3°C–4°C.

(4) 印度洋

马克兰增生楔是世界上俯冲角度最低的活动大陆边缘, 几乎不存在海沟. 该地区的水合物藏分布在平面上呈现多种类型: (1)在下陆坡和增生楔前缘, 由叠瓦状逆冲断层控制而形成“阶梯式增生楔型”水合物藏; (2)中陆坡和上陆坡由沉积厚度和北部拉张控制而形成“底辟型”和“泥火山型”水合物藏; (3)沿纵向具有“二层楼结构”的成藏模式, 即深部为逆冲断层, 浅部为正断层. 断层使原本不渗透的黏土层能容许深部气体上升通过形成天然气水合物^[15]. 而平面上成藏模式类型多样: 南部的“阶梯式增生楔型”, 中部和北部的“底辟”和“泥火山型”. 水合物主要分布在水深大于800–3000 m的深海. 该地区的构造活动西强东弱, 逆冲断层主要于晚中新世一早上新世形成, 活动时间早, 活动性强, 而浅部的正断层则相反. 地温梯度2.5°C/100 m–4.3°C/100 m^[16].

(5) 加拿大马更些地区

马更些地区的冻土层作为水合物藏的“封盖”, 有利于天然气水合物富集成藏. 同时, 深部超压流体和浅层重力流场也是影响该地区天然气运移和水合物成藏的重要因素^[17]. 马更些盆地内有四条对水合物的控制性断裂, 即NE-SW走向的Eskimo Lakes断层带、与Eskimo Lakes近乎平行的Taglu断裂带、呈E-W向延伸的Tarsiut-Amauligak断裂带、平行于海岸线的西波弗特冲断前缘. 该地区既毗邻生烃凹陷, 又有发达的断裂体系, 故充足的气源条件和良好的运移通道十分便于天然气水合物成藏. 同时该地区天然气水合物稳定层自下向上为3个岩相段: ①黏土粉砂层, 夹粉砂层; ②砾到中砾砂和细砂互层; ③细到中粒砂岩与砾岩互层, 细砂层. 这些砂质地层也非常便于天然气水合物成藏. 中细粒砂岩中天然气水合物饱和度可达80%以上; 黏土粉砂岩和泥岩中则极少发现天然气水合物. 广泛分布的永久冻层称为气体的天然盖子, 也有助于天然气水合物成藏^[18].

(6) 布莱克海台

布莱克海台在晚中新世至全新世沉积速率为40–340 cm/Ma, 沉积速率较高, 布莱克海台中生代和新生代沉积物厚度超过10 km有利于水合物的形成. 该区由于等深流沉积而具有颗粒较粗、储集物性好、气源充足和流体运移条件优越等有利于水合物形成的特点^[19].

布莱克海台是由上新世和中新世大西洋西部的边缘潜流沉积物形成的, 地层富含微型浮游生物化石的黏土和泥岩以及不同数量的蛋白石. 地层中富含黏土、泥质黏土、泥岩等, 地层中有机碳含量平均值是0.5%–1.5%. 地层气体中甲烷约占99%, 二氧化碳含量次之, 另外还含有微量的乙烷和其它烃类气体.

(7) 小结

总的来说, 天然气水合物分布区首先必须具备合适的温压条件及地温梯度, 因此水合物一般分布于深海、深湖或冻土带. 同时, 岩性、组分、孔隙和裂隙分布等对水合物成藏也具有重要的影响^[20]. 断层、气烟囱(流体底辟)等流体通道发育, 一般具有较厚的沉积层, 地层中生物物质含量丰富.

1.2 气源条件

水合物在海底有两种分布方式: 一种是扩散型成

藏机制, 分布于地层中一直延伸到水合物稳定带基线; 一种是渗漏型成藏机制, 集中堆积形式(常与泥火山等集中气流相关联).

常用烃类气体成分中 C_1 与 (C_2+C_3) 的比值 R 和甲烷碳同位素 $\delta^{13}C_1$ 值来判别甲烷成因类型, 其中 C_1 , C_2 , C_3 分别代表甲烷、乙烷和丙烷. 如果 $R>1000$, 且 $\delta^{13}C_1$ 值在 $-90\text{‰} - -55\text{‰}$ 之间, 则为生物成因; 如果 $R<100$, 且 $\delta^{13}C_1>-55\text{‰}$, 则属热成因; R 值和 $\delta^{13}C_1$ 值介于上述二者之间, 则为混合成因. 目前还没有发现无机成因气的天然气水合物矿藏. 因此对天然气水合物成因的讨论多是针对生物成因气和热成因气. 生物成因气是由微生物群降解产生的, 二氧化碳还原和发酵是两个主要的途径. 热成因气是有机质经过热化学变化产生的. 在早期热演化过程中, 甲烷同其他烃类气体一起产生, 常伴随原油的产生. 目前发现的海底水合物大部分是生物成因气形成的. 在墨西哥湾、加勒比海、黑海, 以及马更些三角洲和北阿拉斯加的一些地区存在热成因气源的水合物^[2,21,22].

(1) 南海神狐地区

勘探表明, 深部的烃源岩产生大量的热解气, 并通过断层或上部渗透率高的岩层运移至水合物稳定带, 为水合物成藏提供一定的热解气, 但是有部分气体通过连通海床面的断层逸散至海面, 不能为水合物成藏提供气源. 浅部生物成因气主要以侧向运移的方式运移至水合物稳定带区域^[23].

在神狐地区, 组成天然气水合物的气体组分以甲烷为主(含量最高达99.5%), 同时含有乙烷、丙烷、丁烷等, 气体来源以微生物成因气或混合成因气为主. 该地区的生物气及亚生物气产出位置均在500–2300 m深度范围之内, 而热成因气产出分布深度大多分布在2300–4000 m深度范围. 生物气及亚生物气烃源岩分布广泛, 沿纵向从上渐新统珠海组/陵水组到上中新统黄流组/粤海组泥岩至第四系沉积物, 均为生物气/亚生物气的烃源岩. 何家雄等人^[24]认为该地区的气源属于微生物作用成烃、具有自生自储原地“自源扩散型”特点. 天然气水合物气源主要来源于海底浅层未成岩/成岩沉积物中的有机质在生化作用下形成的生物成因气为主的混合气, 通过扩散方式进入天然气水合物稳定区. 同时也存在深部热解成熟天然气通过断裂及底辟等通道向上运移并与浅部的生物成因气混合成以热成因气为主的混合气, 进而异地成藏的“他源渗漏型”天

然气水合物^[25–27].

(2) 青藏高原冻土区

青海木里冻土区天然气水合物气源以油型热解成因气为主, 主要为原油裂解气、原油伴生气及凝析油伴生气, 只有少部分在浅部混有部分微生物成因气及少量煤型气, 这些油型热解成因气源主要由下部或更深部上三叠统或二叠系提供. 由于气源类型与供应条件、运移与聚集条件、水合物稳定带范围的不同, 它们之间的匹配关系在不同位置具有很大的差异性, 从而影响该区水合物在横向平面上和纵向剖面上分布与产出的不均匀性^[28].

木里地区煤系地层烃源岩有较高的有机质丰度, TOC(总有机碳含量)大于1%的样品占78.9%, 处于生烃高峰期的生油阶段或凝析油阶段, 为水合物主力生烃层系^[19]. 该地区天然气水合物以甲烷为主, C_1 – C_5 轻烃含量丰富, 同时还有 C_6 以上重烃及 CO_2 ^[29].

木里坳陷自上而下发育4套烃源岩: 侏罗系暗色泥页岩及煤层、晚三叠世杂勒得寺组暗色泥岩、早二叠世草地沟组暗色灰岩、石炭系暗色泥(灰)岩. 由于烃源岩成熟度与埋深呈正相关关系, 早二叠世草地沟组烃源岩和石炭系臭牛沟组烃源岩进入高成熟或过成熟阶段, 野外露头样品的实测成熟度表明气热演化进入高成熟阶段^[30].

西藏鸭湖地区已发现煤成气成因的烃类气体, 同时也不排除存在油型气的可能. 研究表明, 该区的位于深部的烃源岩经过生排烃产生烃类气体, 然后沿断裂系统向上运移至浅部, 最后被含冰冻土层或致密泥岩层封盖^[31].

(3) 日本近海

冲绳海槽还处于扩张初期, 地热流值高, 有利于有机质转化为烃类, 从而为天然气水合物的形成提供充足的气源^[32]. 冲绳海槽长期以来一直是中国大陆风化剥蚀产物经搬运入海后的一个主要汇聚盆地, 海槽的沉积物分布显示海槽西北侧主要是陆源和生物源成分, 有机物丰富的沉积物快速堆积下来, 大量的有机物得以保存下来, 经细菌作用转变为大量的甲烷, 同时较快的沉积速率容易形成沉积物欠压实区, 构筑了良好的流体输导体系, 十分有利于天然气水合物的形成. 气体形成原因可能为: 1)生物成因, 即细菌分解有机物; 2)热成因气, 深部地层中热解成因的天然气向上迁移被现代沉积物捕获; 3)海平面变化引起温度、压力

的改变从而导致水合物的分解; 4) 深部的热液系统散发的甲烷、二氧化碳和氢气^[33].

通过对南海海槽2口钻井“Sagara”与“Omaezaki-oki”的数据分析, 发现在这个地区分布有储集岩与成熟的烃源岩, 含总有机碳(TOC)0.5%–1%. 成熟的烃源岩($R_0 \geq 0.5$)地层在3000 m以下^[34].

(4) 印度洋

印度洋马兰克地区沉积厚度大, 沉积速率高, 有利于大量有机质的沉积和保存, 为水合物成藏提供了充足的气源^[35–37]. 该地区是世界上生物产率最高和沉积速率很高的地区. 在阿拉伯海北部150–1100 m的水深范围有一个最低含氧带. 同时由于构造快速抬升、陆架狭窄和侵蚀强烈使沉积速率高达 $0.2 \sim 1 \text{ mm/a}$, 有利于大量有机质的沉积和保存^[38].

(5) 加拿大马更些地区

加拿大马更些冻土区的水合物主要由热成因气形成, 沿空间分布不均匀, 与传统油气共生成藏.

在马更些三角洲地区, 冻土层的年平均地温范围在 $-15 \sim -20^\circ\text{C}$, 其底面温度仅为 -1°C . 而生物气的主产气带, 埋藏深度位于550–2000 m, 温度为 $25^\circ\text{C} \sim 65^\circ\text{C}$. 也就是说, 马更些三角洲冻土区的地温场并不利于生物甲烷的大量生成. 因此该地区的水合物是以热成因气及热成因气为主的混合气形成. 热成因气来自5000 m以下的深部, 通过正断层向上运移至水合物稳定带内形成水合物^[17]. 该地区的天然气水合物与油气藏同生, 天然气水合物藏位于上部, 对油气藏起着封盖作用^[39].

(6) 布莱克海台

布莱克海台地区的沉积物中甲烷含量98.4%–99.9%, 二氧化碳0.0–1.6%, 另外还含有微量的乙烷等其他烃类气体, R 值($R = C_1/(C_2 + C_3)$)远大于1000, 故此认为该处为典型的生物成因气源, 同时还存在少量的生物成因气与热成因气的混合气源^[40,41].

(7) 小结

气源是否充足直接影响地层中能否形成天然气水合物, 以及形成的体积百分含量. 目前主要有生物成因气及生物成因–热解成因气混合气. 不同的成因气源取决于地层的沉积速率、组分等因素. 在地质调查时应该对地层历史上的沉积速率、沉积物组分及变化、温压等参数有详细的分析, 才可能获得较准确的甲烷气体生成速率和总量.

2 运移通道

除温压、岩性和构造等地质条件及气源条件外, 充足的气体供应是水合物形成的另一个重要控制因素. 也就是说, 对于非原位水合物成藏的首要控制因素是具有为深部气源提供渗漏通道的区域主断层, 同时还具有小断层和破碎带作为天然气水合物的部分气体来源及储存空间. 天然气水合物存在扩散型(自源)和渗漏型(他源)两种主要供气运聚成矿模式. 因此, 其成矿成藏气体的气源构成特点及运聚富集方式的差异决定了天然气水合物成因类型^[21].

地层中的断裂系统、底辟构造、气烟囱等构成深部气体的运移通道. 气体迁移方式主要有扩散、气体溶解在迁移水中、以迁移水中气泡或连续的气相的形式迁移等三种形式. 一般地, 当气体含量低于当地的溶解度, 则气体溶解在孔隙水中与其一起运移; 如果气体超过溶解度且量不大时, 会有少量的气泡以离散的形式随孔隙流体运移. 随着气体量的增加, 气泡会连成线或面、体的形式运移. 扩散一般发生在运移路径较短的情况下, 因为其速度很慢. 后两者由于对流速度相对较快, 可以发生在较长的运移路径情况下^[41].

海底的强渗漏系统生产天然气水合物是指由地壳构造活动产生的挤压或拉伸、以及海洋沉积物的侧向挤压而出现断层, 许多原来圈闭的烃类气体由此向上大量漏出, 形成较稳定的水合物形成所需的气源. 这类系统形成的天然气水合物具有分布集中, 储量密度大的特点, 具有实际开采价值; 弱渗漏系统生成天然气水合物是指散布于较为松散的多孔沉积物中的烃类气体, 在合适的温压条件下形成天然气水合物, 这类水合物分布分散, 不利于开采^[42].

(1) 南海神狐地区

在神狐海域沉积体中并未探测到明显的游离气, 钻井取心证明在天然气水合物带之下的气体含量很小, 而且沉积体中未见游离气渗流产生的碳酸盐岩结核. 因此, 可以断定神狐海域沉积体中的甲烷气体以溶解气方式运移. 由于神狐海域浅层沉积中有机质含量偏低, 因而原位甲烷生成的可能性较低, 如果深源流体中甲烷浓度固定, 则甲烷的供给速率决定于水流速率, 在沉积埋藏速率一定的情况下, 流体速率决定水合物的生长发育, 而流体速率依赖于岩性特征和构造发育情况.

该区历史上发生的多次超压旋回为深部流体向上运移提供了动力. 断层、滑塌和流体底辟作用导致深部烃类流体向浅部运移. 到达浅部后与浅层生物气混合, 并沿断层和滑塌体向四周运移, 在水合物稳定区中形成水合物^[43].

神狐海域运移体系类型主要有“断层”型和“气烟囱”型2种, 并以“断层”型为主; “断层”型运移体系主要分布在神狐海域北部和中东部, 断层性质为正断层, 组合样式包括鹿角状、反“Y”字型和阶梯型^[44].

水合物在地层孔隙里的生成由许多不同的参数共同作用, 除了温度、压力、孔隙率、孔隙水盐度等外, 气体的运移也是个很重要的因素. Wu和Ruppel^[45]认为水合物在海底地层中形成时, 甲烷气的运移加快了其在海水里的溶解和扩散, 运移速度的大小关系到水合物在多孔介质里的形成. 同时, 水合物在孔隙中的形成是一种典型的多相流动现象, 游离气、水、水合物及盐处于热力学平衡状态. 随着水合物的不断形成, 孔隙中的盐度增加, 气相和液相之间产生压力差, 这些都导致水合物-水-气-盐的相平衡条件发生改变. 在水合物生成和分解的共同作用下, 水合物在微观尺度上的生长速度与分解速度决定着宏观上的水合物藏的增厚或变薄. 生长速度大于分解速度时, 水合物总量仍在不停地增加. 相反, 水合物总量不断减少^[46].

神狐海域形成水合物的甲烷气体的垂向通量较小. 该区具有稳定的构造背景, 沉积物相对均匀细粒, 以有孔虫黏土或有孔虫粉沙质黏土为主, 渗透率相对较低, 以分散型水合物成藏系统为主^[47,48].

(2) 青藏高原冻土区

祁连山地区断层裂隙发育, 具有良好的储集层和断裂系统构成的运移通道. 裂隙内被方解石脉充填, 易风化崩解, 向上烃类含量呈减少趋势, 调查显示出断层或破碎带为烃类气体向上运移的通道.

构造对垂向热成因气进入水合物稳定带具有控制作用, 断层和裂缝是深层热成因气迁移进入气体水合物稳定带的优势路径^[49].

在西藏鸭湖地区, 大逆冲断层及次生断裂系统正好作为深部烃类气体向上运移的良好通道, 同时也是良好的储集空间.

(3) 日本近海

冲绳海槽地区存在顺海槽走向的具有NNE断裂系统和海槽南段E-W向的两组张性断裂系统, 海槽两坡

处的断裂切割深度大, 槽底中央部位的切割深度小^[50]; 以及横切海槽走向的NW向走滑断裂系统. 这些断层构造既是含天然气流体良好的运移通道, 又是天然气水合物的有利成藏场所.

(4) 印度洋

印度洋马克兰增生楔是阿拉伯板块低角度俯冲到欧亚大陆之下形成的, 沉积巨厚、广泛分布泥火山和羽状流; 逆冲断层、紧闭背斜、泥火山、泥底辟等为天然气及含天然气流体的运移和聚集提供了场所, 有利于天然气水合物的成藏. 在主动大陆边缘, 海底沉积物在增生楔不断堆积而形成系列的叠瓦状逆冲断层. 当增生楔之下富含天然气的流体运移到水合物稳定带中就形成增生楔型水合物.

(5) 加拿大马更些地区

在马更些地区, 有四条断裂对本区水合物的分布影响较大. 断裂体系十分发达. 断裂系统在水合物成藏中不仅起着流体运移通道的作用, 同时还起着储集空间的作用, 使水合物稳定带以下的气体运移至稳定带并储集成藏.

区域主断层是深部气源运移到水合物稳定层的主要通道. 马更些地区的断裂系统十分发育, 对深部流体向上运移起着重要的作用, 同时还起着储集空间的作用. 该地区的水合物主要成藏于第三系地层内, 大部分位于冻土层之下. 天然气水合物稳定带底界深度由西南的不到200 m向东北加深到700 m以上. 埋深890–1106 m砂岩层中富含水合物, 最高孔隙度达33%, 以分散状、瘤状、脉状、块状存在于地层中, 孔隙体积百分含量平均为25%–50%, 而粉砂岩和黏土中水合物含量非常低. 水合物产状包括含水合物地层的单层厚度在0.1–1.5 m, 某些地层的厚度超过30 m^[51]. 水合物层的下方为新生代油气藏, 烃源岩主要为上白垩统页岩和古近系三角洲前缘页岩. 天然气水合物层的厚度与下覆油气藏的储量等参数密切相关, 且构造背景对天然气水合物出现和天然气的产量有较大的影响^[52,53].

(6) 布莱克海台

布莱克海台深部中生代裂陷沉积中发育有多处底辟^[54], 这些底辟形成烃类运移通道系统, 同时该区还存在着大量断裂作为重要的流体运移通道^[55,56].

分析表明该区气体在上部沉积层(约<150 m)以扩散方式为主, 在下部沉积层则以游离甲烷对流方式为

主, 这两种运移方式均与低速孔隙流体运移叠加^[57].

(7) 小结

对于气源在天然气水合物稳定区同一层位的情况, 天然气水合物是由气体扩散后形成的, 也称为自源型天然气水合物成藏; 对于气源在天然气水合物稳定区下方深部的情况, 气体是通过渗漏到稳定区后形成的, 又称为他源型天然气水合物成藏. 对于他源型天然气水合物成藏, 深部的气体必须通过断层、气烟囱等大渗透通道运移到天然气水合物稳定区. 故在地质调查时应该重点关注地层中的断层、气烟囱、泥火山等.

3 地层中水合物的形成

水合物的成藏是有规律性的, 不同的控制因素会导致不同的成藏地质模式. 由于沉积物骨架的存在, 孔隙尺度、沉积物颗粒表面的物理化学性质、颗粒级配、形状、渗透性等因素对水合物的相平衡条件产生较大的影响, 与纯水合物的生成存在较大的区别^[58].

蒙脱石黏土可促进天然气水合物的形成, 而高岭土和砂土则不会. 黏土呈悬浮状态时可加快天然气水合物的形成速率^[59,60]. 蒙脱石是膨胀黏土, 水一旦进入可引起显著的体积膨胀, 引起颗粒间间隙增加, 双电层间作用减弱和表面积及对气体吸附作用的增加, 有些情况下如孔隙水中存在多糖-脂类物质, 单个黏土颗粒可以成为天然气水合物的成核点, 有利于天然气水合物的形成.

在细颗粒地层中, 水合物的增长会受到抑制, 这是由于在亲水矿物表面附近孔隙水活性的减小和限制于小孔隙中的小水合物晶体需要更多的内能的缘故. 有人将这种更多的内能称为“水合物的毛细压力”^[61]. 这种毛细效应导致水合物在细颗粒地层中以结节状、棱状体的形式增长, 以分离的形式生长, 类似于细颗粒冻土层中冰透镜体的生长. 如果是通过细颗粒层, 如泥层, 气体上升将沿几条被气体挤开的通道流动, 水合物将形成于这几条通道的边壁上和几处局部凹陷处. 在细颗粒层, 水合物还可能以一种韵律的形式成藏. 在粗颗粒沉积层中, 水合物在孔隙中生长且将颗粒胶结. 在粗颗粒沉积层中, 气体从下到上渗流过程中将较均匀地分布在孔隙中, 水合物的分布也较均匀.

深海沉积层中地温梯度一般为 $0.02^{\circ}\text{C}/\text{m}$ – $0.08^{\circ}\text{C}/\text{m}$,

因此, 需要过量甲烷或过冷条件(低于正常相平衡温度)引起的甲烷过饱和条件形成集中堆积的水合物. 沉积层的孔隙尺寸和颗粒表面性质改变水合物相平衡条件, 一般地, 将需要更大的压力和更低的温度(相比于大体积纯水合物).

由于在孔隙壁处的分子间作用(亲水矿物分子吸引孔隙流体分子)和保持毛管力平衡需要的能量, 孔隙中的化学组分的热力学势将发生变化. 部分有序的水分子与矿物颗粒表面的亲水矿物的结合将降低水的活性, 对于含黏土的沉积层来说, 这个效应更显著, 因为黏土颗粒的大的比表面积和显著的双电层的存在.

毛管力效应将降低沉积层中水合物的相平衡条件, 即相对于纯大体积水合物形成, 地层中水合物的形成需要更低的温度或更高的压力或水中甲烷含量过饱和. 更低的温度, 意味着地层中水合物基线上移, 其下方将含有气体. 更高的压力条件常常在孔隙流体超压情况下发生. 甲烷过饱和情况一般发生在毛管压力抑制气泡的形成情况下.

孔隙介质, 尤其是含黏土时, 存在显著的毛细力和表面吸附效应, 这是由于孔隙水活动性变化引起的, 这种效应对于水合物的形成有重要的影响. 在水-甲烷-氯化钠的体系中, 在水合物稳定区, 气体是不能以自由相存在的, 除非出现高含盐情况. 凡是进入该区域的气体将迅速地与水结合形成水合物. 随着黏土含量的增加, 地层中水合物将逐渐由相对均匀的分散型到离散的团块状到更加分散的奶油冻状变化^[62].

Uchida等人^[63]通过实验发现在 4 nm 直径的孔隙中的甲烷水合物在定压下分解温度的偏移达 12.3 K , 100 nm 时只有 0.5°C . 天然气水合物在孔隙中经过形成、成核和渐进增长, 将首先占据地层中的大孔隙和裂隙, 在有过冷条件或不断增加的甲烷供应条件时, 水合物将继续进入小孔隙. 在某一尺度孔隙或裂隙被水合物充满后, 水合物将挤开周围地层骨架或以间隔分层的形式增长, 而不是进入更小的孔隙, 这种情况发生在水合物相压力超过地层的有效围压和抗拉强度时会发生.

当有足量的甲烷供应使其超过孔隙水的溶解度时, 地层中会存在液体-甲烷气体-水合物稳定体系. 在这个区域内, 水合物含量随深度增加而降低. 水合物的内压大于其周围孔隙水的, 而同尺度的气泡与水间的毛管力最大, 因此气泡占据的空间最大, 三相将根据减小总表面能的原则构成形态.

部分封闭系统中(孔隙水传输缓慢、气体能大量进入)集中的天然气水合物的形成将导致水的消耗而干燥, 这种冻结-干燥现象可以引起沉积物物理性质的改变(低含水量和超固结)、水化学特性异常等.

Nagashima等人^[64]进行的四氢呋喃水合物实验表明, 可以形成一种周期分层的水合物形式, 每层的厚度和间距是水合物增长速率的函数. 从取样也发现, 水合物生成模式的尺度呈自组织特性, 其周期与增长率、温度梯度、溶液成分重量比等有关.

应该注意到, 如果水合物形成晶体时间长于孔隙流体渗流通过水合物稳定区的时间, 则地层中将不能存在水合物层, 而是成核或刚形成的水合物晶体随孔隙流体通过水合物稳定区后由于温度和压力条件变化而分解.

4 成藏的特征与数学模型

4.1 成藏的特征

通常形成水合物的甲烷要么来自海底沉积物浅部的生物降解气, 要么来自深部迁移上来的热解气, 这两种不同类型水合物的聚集和产状有很大差异. 根据水合物在地层中的生长消退情况, 水合物赋存状态主要有3种类型: 成长型(渗透型、扩散型)、成熟型和消退型. 我国南海北部陆坡区的西沙海槽、东沙群岛东南坡、台西南盆地、笔架南盆地等区域有可能存在处于成长阶段的水合物层, 而青藏高原羌塘盆地则是属于消退型水合物.

如前所述, 水合物的气源供应有3种可能性. (1)浅层的生物成因气, 生物成因气可能位于水合物稳定区上方, 同深度或者下方. 如果位于水合物稳定区上方, 则气体随着地层沉积下降至水合物稳定区成藏, 如果位于下方, 则会在下方的高压作用下向上渗流至水合物稳定区成藏, 由于海底地层的渗透性一般非常低, 气体需要通过断层等通道运移. 目前针对这种情况的讨论较多, 数学模型包括地层沉积方程、流体运移方程等. (2)深部的热成因气, 热成因气形成后, 沿着气烟囱、断层等通道向上运移到水合物稳定区, 生成水合物藏, 否则, 运移的气体量少, 水中气体溶解量在水合物稳定区低于最大溶解度, 则不会有水合物形成. (3)在有些地区, 原地生物成因气含量少, 必须有深部运移上来的气体共同供应, 形成的水合物才能达到地层

中的实测值, 如卡斯卡迪亚边缘(Cascadia Margin)^[65].

Xu等人^[45]提出了海底沉积物中水合物的演化和积聚的包含耦合动量、质量和能量方程的控制方程, 并进行了分析, 得到了海底水合物稳定区的界限、海底地层中水合物形成和聚集的时间尺度和速率. 分析认为水合物在地层中的实际底部边界比理论的水合物稳定区的浅一些; 在水合物压力-温度稳定地带并不意味着水合物一定形成, 只有当甲烷在孔隙流体中的溶解量超过其溶解度且甲烷气体的流量超过其扩散速度时才会形成.

生物气型水合物储层通常比较分散而且饱和度很低, 而热解气水合物储层通常较集中且丰度较高, Davie等人^[66]的模型表明仅仅由原位生物降解形成的天然气水合物储层, 其饱和度通常不会超过当地孔隙的7%, 而目前世界上的高丰度海底水合物储层通常都发现含有自海洋地壳深部往上迁移的热解气成分.

勘探研究表明, 神狐区域的绝大部分甲烷为生物来源气, 夹杂着少量的深部热解甲烷, 这种气源构成和其高丰度的天然气水合物含量与世界上其他区域的天然气水合物系统有明显差别. 根据已发表的研究成果, 绝大部分研究人员都指出在神狐区域存在着足够的沉积层深部流体往上迁移进入天然气水合物赋存区域这一地质现象.

对于气源位于天然气水合物稳定区下方深部的情况, 气体向上运移需要通过气烟囱、断层等通道. 这时携带气体的孔隙流体在这些通道中的运动过程需要根据N-S方程计算, 如果断层较规则, 也可以假设为平板流进行计算.

一种情况是甲烷全部通过溶解于孔隙水中输运到水合物稳定区, 且在稳定区内也没有自由气相存在. 在上升过程中, 由于甲烷溶解度将逐渐减小, 水中析出的甲烷将形成水合物. 另一种情况是甲烷由含饱和甲烷的流体和自由气共同提供. 这种情况下水合物的形成有充足的甲烷供应, 生成量主要由水合物生成速率常数决定^[65]. 天然气水合物生成后, 孔隙空间将减小, 引起渗透性和其中流体流动速率减小.

海底冷泉流体渗漏是指从深部地层(油气藏或储层)以游离态天然气和水为主的流体沿断层等通道向海底运移喷溢海底, 并进入上覆水体的活动, 渗漏天然气在海底附近部分与孔隙水生成天然气水合物, 部分被微生物氧化成 CO_2 形成冷泉碳酸盐岩, 而剩余部

分则进入上覆水体. 海底冷泉活动区不仅有天然气向海底的渗漏, 同时还存在孔隙水的对流, 并可能改变天然气水合物体系的温度和盐度, 进而影响水合物的成藏.

在墨西哥湾布什山冷泉发育区孔隙水的渗漏速率为 $-5-7000 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ (负号代表向下流入沉积物, 下同), 在水合物脊冷泉活动区孔隙水渗漏速率为 $-100-4000 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$. 冷泉渗漏流体从深部高温区向浅层低温区的运移过程中, 渗漏流体将携带深部的热量, 并不断与浅层低温介质发生能量交换, 使浅层温度升高, 从而抑制或减少天然气水合物的生成. 同时渗漏流体也将体系中天然气水合物生成过程中排出的盐带走, 降低盐度, 从而有利于天然气水合物的沉淀. 此外, 天然气水合物生成时释放出热量和排出盐, 影响天然气水合物的成藏^[67].

由于渗漏体系天然气水合物生成是一个动力学过程, 并且海底存在甲烷气渗漏, 表明甲烷供给充足. 流体从深部高温区向浅层低温区运移过程中不断发生能量的交换, 同时天然气水合物生成一个放热反应. 因此, 渗漏体系温度主要受流体对流和热传导及天然气水合物生成热的影响.

来自深部的甲烷热解气在向上运移过程中以垂向运动为主, 且局限在某一狭窄的范围内, 故在地震剖面上显示为气烟囱及顶部BSR. 只有当其越过天然气水合物稳定带底界, 才能形成天然气水合物, 此时BSR等于天然气水合物稳定带底界. 而一旦天然气水合物形成, 该地层即成为封堵层, 从而阻止甲烷继续向上运移. 因此, 天然气水合物仅仅在水合物稳定带底界上方很薄的一层, 饱和度却可以很高. 此后如果深部气源停止供气, 那么气烟囱会逐渐消失, 只留下水合物存在. 因此, 气烟囱的存在并不一定对应着水合物存在. 另外, 模拟结果还显示, 断裂流体活动(泥底辟)对水合物形成并不十分有利. 来自深部的甲烷流量与流体流量之间的匹配很重要, 在甲烷流量一定的情况下, 流体流量越大, 越不容易形成水合物^[68].

4.2 数学模型

水合物形成模型包括甲烷溶解度和甲烷质量守恒方程. 甲烷溶解度曲线界定了水合物稳定带厚度, 并给出了水合物稳定带内甲烷结晶成为水合物所需的最低浓度, 控制着甲烷水合物的成藏聚集过程, 而质量和能

量守恒原理解释了甲烷在不同相态之间的转化和温度状态, 自由气的存在对于地层中水合物的形成速度有加快作用.

海洋天然气水合物成藏包含气体运移、水合物生成两个过程, 因此数学模型包含孔隙流体运移方程和地层变形方程、水合物生成模型、能量守恒方程^[44,45].

(a) 孔隙流体运移

孔隙流体运移包含对流和扩散两个过程, 成分一般含有孔隙水和自由甲烷气, 有些情况下只包含溶解甲烷气的孔隙水需要满足质量守恒方程^[69-72]. 由于两种介质的运动都很缓慢, 因此可忽略惯性, 假设水合物与骨架颗粒一起运动, 即

$$-\frac{\partial \phi}{\partial t} + \nabla \cdot [V_s(1-\phi)] = 0, \quad (1)$$

$$\frac{\partial \phi_s f}{\partial t} + \nabla \cdot V_f \phi_s f = \phi_f, \quad (2)$$

$$\frac{\partial \phi_s h}{\partial t} + \nabla \cdot V_s \phi_s h = \phi_h, \quad (3)$$

$$\frac{\partial \phi_s g}{\partial t} + \nabla \cdot V_g \phi_s g = \phi_g, \quad (4)$$

其中 ϕ 是体积变化率; 下标h, f, g和s分别表示水合物、水合物分解产生的孔隙水、水合物分解产生的孔隙气和土骨架; V_s 是骨架运动速度; ϕ 是孔隙度. 如果假定孔隙率只与深度(里海床面的距离)有关, 则第一式中的时间项等于零, 即

$$\nabla \cdot [V_s(1-\phi)] = 0. \quad (5)$$

从上式可以看出, 这种假设下地层中的固相通量为常数, 故任意深度的沉积速度可以表示为

$$V_s(z) = \frac{1-\phi(0)}{1-\phi(z)} V_s(0). \quad (6)$$

在孔隙率不随时间变化的条件下, 由式(2)–(4)可以得到

$$\nabla \cdot [V_f \phi_s f] + \nabla \cdot [V_s \phi_s s] + \nabla \cdot [V_g \phi_s g] = 0. \quad (7)$$

在一维情况下, 由式(7)积分可以得到一个首次积分, 即

$$V_f \phi_s f + V_s \phi_s h + V_g \phi_s g = \text{const}. \quad (8)$$

应该注意到, 如果有些情况下, 孔隙流体的流动不

是由于骨架的固结沉降引起的, 而是压差引起的. 这时应该用流体力学公式来计算流体运动速度, 如对于较大孔隙流动可采用达西公式计算, 对于小孔隙中的流动, 则需要考虑毛细流动等.

(b) 孔隙流体和沉积物骨架热效应^[73,74]

$$\begin{aligned} & \varepsilon_g \rho_g \frac{\partial C_g T}{\partial t} + (\varepsilon_w \rho_w C_w + \varepsilon_h \rho_h C_h + \varepsilon_m \rho_m C_m) \frac{\partial T}{\partial t} \\ & + \varepsilon_g \rho_g \mathbf{u}_g \cdot \nabla C_g T + \varepsilon_w \rho_w \mathbf{u}_w \cdot \nabla T \\ & = [\Delta H + \chi C_g T + (1 - \chi) C_w T] \rho_h \frac{\partial \varepsilon_h}{\partial t} + K \nabla^2 T. \end{aligned} \quad (9)$$

(c) 水合物生成动力学效应^[74]

$$\frac{\partial \varepsilon_h}{\partial t} = -k_d M_g A_s (f_c - f), \quad (10)$$

$$\varphi_h = K(C_m - C_{eq}), \quad (11)$$

C_m 是当地甲烷浓度, C_{eq} 是甲烷溶解度.

水合物的生成与孔隙流体中的甲烷浓度有关, 同时因为水合物中不包含盐, 所以水合物的生成会导致流体中甲烷浓度 C_m 降低和盐粒子浓度 C_m (以实践中经常测量的氯离子为代表) 的增加. 如果孔隙中含有自由甲烷气, 则表明孔隙水中的甲烷浓度超过了当地的甲烷溶解度.

溶解于水中的甲烷浓度的变化与水合物的分解/形成量 φ_h 、生物质生成量 φ_m 、扩散、对流等有关, 如果浓度低于溶解度, 水合物的体积量 S_h 则为^[69]

$$\begin{aligned} & -\frac{\partial \phi(1 - S_h) C_m}{\partial t} + \nabla \cdot [V_f \phi(1 - S_h) C_m] \\ & = \nabla \cdot [D_m \phi(1 - S_h) \nabla C_m] + \varphi_m - \frac{\rho_h}{\rho_f} C_h \varphi_m. \end{aligned} \quad (12)$$

当甲烷浓度高于溶解度时等于当地的溶解度, 多出的部分为自由气的一部分.

在实际取样时, 甲烷容易挥发, 使得测量值偏低甚至测不到, 而硫酸盐和氯离子则不会出现这种情况. 同时这两种成分与甲烷的分布密切相关. 一般认为硫酸盐从海床向下运移过程中, 甲烷应该被完全消耗, 即存在硫酸盐的地方, 就没有甲烷, 因此也不会有天然气水合物生成, 有他们之间的反应间下式; 水合物形成时, 氯离子被从水中排出, 因此, 水合物存在的位置, 氯离子浓度应该偏高. 因此, 人们常用硫酸盐及氯离子浓度来间接分析甲烷分布^[69].

氯离子浓度变化符合如下公式:

$$\begin{aligned} & -\frac{\partial \phi(1 - h) C_c}{\partial t} + \nabla \cdot [V_f \phi(1 - h) C_c] \\ & = \nabla \cdot [D_c \phi(1 - h) \nabla C_c] + \phi(1 - h) R_{cl}, \end{aligned} \quad (14)$$

其中

$$R_{cl} = \frac{dC_c}{dt} = \frac{C_c \rho_h}{\rho_f \phi(1 - h)} \varphi_m. \quad (15)$$

甲烷的生成量可以假设与地层中有机碳总量 α 成正比, 即:

$$\varphi_m = \frac{16 \rho_s (1 - \phi) \lambda \alpha}{30 \rho_f}. \quad (16)$$

设有机碳总量 α 只有部分转化为了甲烷, 则一部分随着地层沉积而带走, 则 α 的变化满足:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = -V_s \cdot \nabla \alpha - \lambda \alpha. \quad (17)$$

在海底浅层沉积物中, 当上升的甲烷气体与向下扩散的硫酸盐相遇时便发生甲烷的缺氧氧化作用, 导致硫酸盐和甲烷含量急剧下降, 甲烷缺氧氧化作用主要发生在硫酸盐-甲烷界面. 在硫酸盐-甲烷界面处甲烷浓度接近零, 即在持续的硫酸盐氧化作用下, 向上运移的甲烷几乎被完全消耗, 在硫酸盐-甲烷界面深度甲烷和硫酸盐达到了反应平衡. 甲烷溶解气以对流和扩散形式向上运移, 而硫酸盐主要以扩散形式向下传输, 反应方程为:

$$V_w \rho_f C_m^l - D_m^l \nabla \cdot C_m^l - D_m^{sl} \nabla \cdot C_m^s = 0. \quad (18)$$

方程(18)说明由深部向上运移的甲烷量等于从海水向下扩散的硫酸根量, V_w 表示水流速率, ρ_f 为孔隙流体密度, C_m^l 和 C_m^s 表示液相中甲烷和硫酸盐的浓度, D_m 和 D_s 分别表示液相中甲烷和硫酸盐的扩散系数.

在天然气水合物区的甲烷浓度等于甲烷溶解度, 因而甲烷浓度梯度很小, 可以忽略甲烷的扩散作用, 则水流速率可以简化表示为

$$V_w \approx \frac{D_s}{\rho_f C_m^h} \frac{\partial C_s^l}{\partial z}, \quad (19)$$

其中 C_m^h 表示水合物区中的甲烷浓度, 等于甲烷溶解度.

通常情况下, 由于地层的空间非均匀性, 应该针对二维或三维情况分析, 以获得水合物成藏的分布、范围等数据. 但是为了简化分析, 从定性上探讨水合物

成藏的深度等特点, 人们在多数分析中将该题假设为垂向一维情况进行研究.

孔隙度可表示为深度的单一函数, 有人采用

$$\phi = \phi_0 e^{-z/\lambda}, \quad (20)$$

其中, ϕ 为孔隙度, z 为深度, ϕ_0 为海底界面沉积物孔隙度, λ 为压实强度. 也有人采用如下的形式:

$$\phi = \phi_f + (\phi_0 - \phi_f) e^{-\alpha z}, \quad (21)$$

其中 ϕ_f 是无限深度的孔隙率, ϕ_0 是海床面处的孔隙率, α 是孔隙衰减系数.

这两种表示方式均指出孔隙率沿深度呈指数式衰减.

如果水合物晶体在存在剩余液体的孔隙中形成, 则随着温度的降低, 晶体会进入越来越小的孔隙中. 但是, 如果孔隙小到一定程度, 则在温度降低到足够水合物进入以前, 孔隙中的流体将受到较强的驱动力流向晶体. 这将产生孔压梯度及类似于蒸发干燥的力, 从而在地层中产生裂纹^[75].

各种数学模型的数学描述不完全相同, 控制方程是共性的, 涉及扩散、渗流、沉积、传热等效应; 而不同水合物分布区成藏的环境影响、几何特征和物性特征各自具有特殊性, 导致了成藏的类型和特征不同(图1).

5 预测

我们分析水合物成藏机制的目的是为了预测预报某地区的水合物储量和分布等数据, 为水合物开发提供依据. 水合物成藏涉及到地质因素, 包括地层沉积过程、地质构造活动等导致的地层的断层分布、地层层序等、地层中的生物物质含量和分布等. 因此, 需要先根据地质勘探数据, 进行反分析, 获得地层的温压分布、断层参数(长宽厚、分布)、盐粒子浓度分布等, 然后通过水合物成藏模型分析, 与已探明的水合物层的数据对比, 修正模型, 然后进行同区域的预测预报.

神狐海域SH2站位水深1235 m, 海水盐度为33.4‰, 根据原位测试的温度数据拟合而成的温度-深度关系式为 $T=0.047 \times Z+4.93$, 天然气水合物集中分布于186–229 mbsf, 天然气水合物最高饱和度为48%, 当

图1 (网络版彩图)水合物成藏动力学及其控制因素

Figure 1 (Color online) The dynamics and controlling factors of natural gas hydrate formation.

前的海底沉积速率为20 cm/ka. Guan等人^[72]通过一维数学模型模拟. 他们在模型中考虑了地层的压实方程、水-水合物-甲烷三相平衡条件下的甲烷溶解度方程、质量和能量守恒方程等, 假定渗流满足达西定律且渗透系数随天然气水合物饱和度的变化而变化, 孔隙度沿深度呈指数衰减且与时间无关. 模拟结果表明采用的模型虽然可以模拟出水合物聚集增长的过程, 但是模拟出的天然气水合物饱和度和孔隙水盐度在数值上与实测值差距还是比较大的, 说明目前的模型还需要改进. 同时由于计算参数缺乏, 有些是假设的, 有些只是目前的测量值, 在历史时期的值是怎样的, 并不确定, 这些因素也导致较大的计算误差. 比如他们的分析表明, 孔隙水流速度和沉积速率对天然气水合物饱和度影响很大, 但是计算中采用的这两个参数值只是目前的测量值, 在计算中, 是固定值, 但实际上, 在各历史时期这两参数值应该是变化的.

针对Black Ridge地区(主要的数据来源于大洋钻探计划ODP Leg 164)的天然气水合物成藏机制, 人们也开展了比较多的数值模拟和分析^[69,76]. 分析结果表明, 对于是否能成藏是可以模拟的, 但是模拟的水合物层厚度及底界位置是不准确的.

Davie^[69]在数学模型中考虑了孔隙流体中甲烷的溶解度、以及生物生成甲烷的数学方程, 既该模型主要模拟原地生物成因的天然气水合物成藏. 模拟结果

表明, 总有机质含量、沉积速率和甲烷生成速率是主控因素. 在只有原地甲烷生成的情况下, 地层中的天然气水合物含量是很低的. 过高的沉积速率下, 生物质会在没有来得及转化为甲烷并形成水合物前, 就下沉到天然气水合物稳定区下方; 相反, 沉积速率太低, 则生物质供应又会不足.

在采用根据现场数据拟合的氯含量随深度变化的关系, 通过调节一些参数, 他们的模型能较好地模拟 ODP Leg 164 地区的水合物分布和含量.

目前关于 Black Ridge 地区水合物成藏的分析进行了很多探索, 针对气体来源和成藏过程的结论并没有完全统一.

6 结语

水合物成藏的研究为预测水合物储量、分布及水合物开发提供基本地质与力学等数据. 本文对天然气水合物的成藏特性和数学模型进行了调研和总结, 得到如下结论:

(1) 人们已开展了相当长时间的大面积的水合物地质调查工作, 对其成藏地质特点如地质构造特性、气体来源、运移通道、成藏区的岩性等积累了较为详细的数据. 在此基础上也进行了成藏的机制分析.

(2) 目前的天然气水合物成藏的数学模型分析多数是建立在甲烷气体沿垂向一维向上运移的基础上, 没有考虑到地质条件引起的非均匀的运移及侧向运移情况, 有些情况下气体先运移到上部, 然后侧向运移到水合物成藏区.

(3) 目前的数学模型是基于平均化的参数和地质条件, 很少考虑孔隙尺度的参数影响, 如毛管力、孔隙非均匀性等因素对水合物分布和在地层中的形态的影响.

(4) 在今后的研究中, 应该更加关注毛管力与天然气水合物分布孔隙间的关系, 以及毛管力、地层局部强度、水合物和甲烷气相压力与水合物形态、气泡形成等的关系. 同时还应该考虑孔隙的非均匀分布特征及孔隙流体逾渗特点, 在三维情况下来分析天然气水合物在孔隙中的非均匀分布特点.

参考文献

- 1 Sloan E D. Clathrate Hydrates of Natural Gas. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 1998
- 2 Bo Q T, Hu G W, Ye Y G, et al. Research progress in natural gas hydrate accumulation system (in Chinese). *Adv New Renew Energy*, 2015, 3: 435–443 [卜庆涛, 胡高伟, 业渝光, 等. 天然气水合物成藏体系研究进展. *新能源进展*, 2015, 3: 435–443]
- 3 Wu S G, Yao G S, Dong D D, et al. Geological structures for forming gas hydrate reservoir in the huge deepwater gas field of the northern South China Sea (in Chinese). *Acta Petrol Sin*, 2008, 29: 324–329 [吴时国, 姚根顺, 董冬冬, 等. 南海北部陆坡大型气田区天然气水合物的成藏地质构造特征. *石油学报*, 2008, 29: 324–329]
- 4 Liang Y X, Zeng J H, Guo Y Q, et al. Analysis of natural gas hydrate accumulation conditions of Shenhu Prospect (in Chinese). *Geoscience*, 2013, 27: 425–434 [梁永兴, 曾溅辉, 郭依群, 等. 神狐钻探区天然气水合物成藏地质条件分析. *现代地质*, 2013, 27: 425–434]
- 5 Su M, Yang R, Wu N Y, et al. Structural characteristics in the Shenhu Area, Northern continental slope of South China Sea, and their influences on gas hydrate (in Chinese). *Acta Geol Sin*, 2014, 88: 318–326 [苏明, 杨睿, 吴能友, 等. 南海北部陆坡区神狐海域构造特征及对水合物的控制. *地质学报*, 2014, 88: 318–326]
- 6 Zhang P H, Fang H, Bai D W, et al. Reservoir characteristics of gas hydrate in the Muli permafrost region (in Chinese). *J Northeast Petrol Univ*, 2018, 42: 24–31 [张鹏辉, 方慧, 白大为, 等. 木里冻土区天然气水合物成藏特征. *东北石油大学学报*, 2018, 42: 24–31]
- 7 Li J, Lei D Y, Dou X Q, et al. Accumulation model of natural gas hydrate in Muli area (in Chinese). *J Liaoning Tech Univ (Nat Sci Ed)*, 2012, 31: 484–488 [李靖, 蕾代勇, 豆旭谦, 等. 木里地区天然气水合物成藏模式. *辽宁工程技术大学学报: 自然科学版*, 2012, 31: 484–488]
- 8 Wang P K, Zhu Y H, Lu Z Q, et al. Gas hydrate in the Qilian Mountain permafrost and its distribution characteristics. *Geol Bull Chin (in Chinese)*, 2011, 30: 1839–1850 [王平康, 祝有海, 卢振权, 等. 祁连山冻土区天然气水合物岩性和分布特征. *地质通报*, 2011, 30: 1839–1850]
- 9 Pang S J, Su X, He H, et al. Geological controlling factors of gas hydrate occurrence in Qilian Mountain permafrost, China (in Chinese). *Earth Sci Frontiers*, 2013, 20: 223–239 [庞守吉, 苏新, 何浩, 等. 祁连山冻土区天然气水合物地质控制因素分析. *地学前沿*, 2013, 20: 223–239]
- 10 Wang P K, Zhu Y H, Zhang X H, et al. Permafrost structures and their effects on the accumulation of the natural gas hydrates in the Qiangtang Basin, northern Xizang (in Chinese). *Sediment Geol Tethyan Geol*, 2015, 35: 57–67 [王平康, 祝有海, 张旭辉, 等. 羌塘盆地冻土结构特征及其

对天然气水合物成藏的影响. 沉积与特提斯地质, 2015, 35: 57–67]

- 11 Wang P K, Zhu Y H, Lu Z Q, et al. Research progress of gas hydrates in the Qilian Mountain permafrost, Qinghai, Northwest China: Review (in Chinese). *Sci Sin-Phys Mech Astron*, 2019, 49: 034606 [王平康, 祝有海, 卢振权, 等. 青海祁连山冻土区天然气水合物研究进展综述. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2019, 49: 034606]
- 12 Fang D J, Yang Z S. Development and distribution of natural gas hydrate in the Okinawa trough (in Chinese). *Acta Petrol Sin*, 2004, 25: 11–17 [范德江, 杨作升. 冲绳海槽天然气水合物的发育与分布. 石油学报, 2004, 25: 11–17]
- 13 Xu N. Seismic Characteristics of Gas Hydrates in East China Sea and Study of Full Waveform Inversion (in Chinese). Dissertation for Doctoral Degree. Qingdao: Institue of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, 2007 [徐宁. 东海天然气水合物地球物理特征及全波形反演方法研究. 博士学位论文, 北京: 中国科学院研究生院, 2007]
- 14 Komatsu Y, Suzuki K, Fujii T. Sedimentary facies and paleoenvironments of a gas-hydrate-bearing sediment core in the eastern Nankai Trough, Japan. *Mar Petrol Geol*, 2015, 66: 358–367
- 15 Gong J M, Liao J, Yin W H, et al. Gas hydrate accumulation models of Makran accretionary wedge, north Indian Ocean (in Chinese). *Mar Geol Quat Geol*, 2018, 38: 148–155 [龚建明, 廖晶, 尹维翰, 等. 北印度洋马克兰增生楔天然气水合物的成藏模式. 海洋地质与第四纪地质, 2018, 38: 148–155]
- 16 Liu Y S, Zhu Y H, Wu B H. Natural gas hydrates in the Indian Ocean (in Chinese). *Mar Geol*, 2011, 4: 1–15 [刘玉山, 祝有海, 吴必豪. 印度洋海底的天然气水合物. 海洋地质, 2011, 4: 1–15]
- 17 Liu J, Sun M J, Yang R, et al. Geologic controls on Permafrost-Associated gas hydrate occurrence in the Mackenzie Delta (in Chinese). *Adv New Renew Energy*, 2018, 6: 48–54 [刘杰, 孙美静, 杨睿, 等. 马更些三角洲冻土区天然气水合物成藏的地质控制因素. 新能源进展, 2018, 6: 48–54]
- 18 Dai S, Lee C, Carlos Santamarina J. Formation history and physical properties of sediments from the Mount Elbert gas hydrate stratigraphic test well, Alaska north slope. *Mar Petrol Geol*, 2011, 28: 427–438
- 19 Guan B C, Lei H Y, Guo Z R, et al. The research survey of hydrate and resource estimate on Blake Ridge (in Chinese). *Nat Gas Geosci*, 2003, 14: 514–518 [官宝聪, 雷怀彦, 郭占荣, 等. 布莱克海台水合物气资源评价. 天然气地球科学, 2003, 14: 514–518]
- 20 Collett T S. The gas hydrate petroleum system. In: *Proceedings of the 8th International Conference on Gas Hydrates (ICGH8-2014)*. Beijing, 2014
- 21 Fan S S, Liu F, Chen D F. The research of the origin mechanism of marine gas hydrate (in Chinese). *Nat Gas Geosci*, 2004, 15: 524–530 [樊栓狮, 刘锋, 陈多福. 海洋天然气水合物的形成机理探讨. 天然气地球科学, 2004, 15: 524–530]
- 22 Wang P K, Zhu Y H, Zhang S, et al. An analysis of gas hydrate accumulation condition in the Duck Lake area, Qiangtang Basin, northern Tibet (in Chinese). *Geol Bull China*, 2017, 36: 601–615 [王平康, 祝有海, 张帅, 等. 西藏羌塘盆地鸭湖地区天然气水合物成藏条件. 地质通报, 2017, 36: 601–615]
- 23 He J X, Su Y B, Lu Z Q, et al. Prediction of gas sources of natural gas hydrate in the Qiongdongnan Basin, northern South China Sea, and its migration, accumulation and reservoir formation pattern (in Chinese). *Nat Gas Ind*, 2015, 35: 19–29 [何家雄, 苏玉波, 卢振权, 等. 南海北部琼东南盆地天然气水合物气源及运聚成藏模式预测. 天然气工业, 2015, 35: 19–29]
- 24 He J X, Yan W, Zhu Y H, et al. Bio-genetic and sub-biogenetic gas resource potential and types of natural gas hydrate in the northern marginal basins of South China Sea (in Chinese). *Nat Gas Ind*, 2013, 33: 121–134 [何家雄, 颜文, 祝有海, 等. 南海北部边缘盆地生物气/亚生物气资源与天然气水合物成矿成藏. 天然气工业, 2013, 33: 121–134]
- 25 Su P B, Liang J Q, Sha Z B, et al. Bio-genetic and sub-biogenetic gas resource potential and types of natural gas hydrate in the northern marginal basins of South China Sea (in Chinese). *J Southwest Pet Univ (Sci & Technol Ed)*, 2014, 36: 1–8 [苏丕波, 梁金强, 沙志彬, 等. 深水海域天然气水合物成藏的气源条件. 西南石油大学学报(自然科学版), 2014, 36: 1–8]
- 26 He J X, Xia B, Zhang Q M, et al. Resources and exploration potential of biogenic and sub-biogenic gas in marginal basin of the northern south China Sea (in Chinese). *Nat Gas Geosci*, 2005, 16: 167–180 [何家雄, 夏斌, 张启明, 等. 南海北部边缘盆地生物气和亚生物气资源潜力与勘探前景分析. 天然气地球科学, 2005, 16: 167–180]
- 27 He J X, Lu Z Q, Zhang W, et al. Biogenetic and sub-biogenetic gas resource and genetic types of natural gas hydrates in Pearl River Mouth Basin, Northern Area of South China Sea (in Chinese). *Geoscience*, 2015, 29: 1024–1034 [何家雄, 卢振权, 张伟, 等. 南海北部珠江口盆地深水区天然气水合物成因类型及成矿成藏模式. 现代地质, 2015, 29: 1024–1034]
- 28 Wang P K, Zhu Y H, Lu Z Q, et al. Gas hydrate in the Qilian Mountain permafrost and its distribution characteristics (in Chinese). *Geol Bull*

- China, 2011, 30: 1839–1850 [王平康, 祝有海, 卢振权, 等. 祁连山冻土区天然气水合物岩性及分布特征. 地质通报, 2011, 30: 1839–1850]
- 29 Lu Z Q, Li Y H, Wang W C, et al. Study on the accumulation pattern for permafrost-associated gas hydrate in Sanlutian of Muli, Qinghai (in Chinese). *Geoscience*, 2015, 29: 1014–1023 [卢振权, 李永红, 王伟超, 等. 青海木里三露天冻土天然气水合物成藏模式研究. 现代地质, 2015, 29: 1014–1023]
- 30 Xie Q F, Zhou L F, Ma G F, et al. Organic geochemistry of Triassic Source Rocks in the Southern Qilian Basin (in Chinese). *Acta Sci Nat Univ Pekin*, 2011, 47: 1034–1040 [谢其锋, 周立发, 马国福, 等. 南祁连盆地三叠系烃源岩有机地球化学特征. 北京大学学报: 自然科学版, 2011, 47: 1034–1040]
- 31 Xiao R. The Study of Gas Hydrate's Gas Sources in the Qiangtang Basin, Northern Tibet (in Chinese). Dissertation for Master Degree. Beijing: Chinese Academy of Geological Sciences, 2015 [肖睿. 西藏羌塘盆地天然气水合物气源研究. 硕士学位论文. 北京: 中国地质科学院, 2015]
- 32 Guo J H, Wu S G, Xu N, et al. Structural characteristics of gas hydrate deposition in the west slope of the Okinawa Trough and its adjacent area (in Chinese). *Oceanol Limnol Sin*, 2007, 38: 432–437 [郭军华, 吴时国, 徐宁, 等. 冲绳海槽西侧陆坡及其邻区天然气水合物成藏构造特征. 海洋与沼泽, 2007, 38: 432–437]
- 33 Yin P, Berné S, Vagner P, et al. Mud volcanoes at the shelf margin of the East China Sea. *Mar Geol*, 2003, 194: 135–149
- 34 Song H B, Song L X. Geological survey of gas hydrate in Japan (in Chinese). *Nat Gas Geosci*, 2001, 12: 46–53 [宋海斌, 松林修. 日本的天然气水合物地质调查工作. 天然气地球科学, 2001, 12: 46–53]
- 35 Lorenson T D. Gas composition and isotopic geochemistry of cuttings, core, and gas hydrate from the JAPEX/JNOC/GSC Mallik 2L-38 gas hydrate research well. *Bull Geol Surv Can*, 1999, 544: 143–163
- 36 Gon J M, Liao J, Sun J. Factors controlling gas hydrate accumulation in Makran accretionary wedge off Pakistan (in Chinese). *Mar Geol Front*, 2016, 32: 10–15 [龚建明, 廖晶, 孙晶. 巴基斯坦马克兰增生楔天然气水合物的主控因素. 海洋地质前沿, 2016, 32: 10–15]
- 37 von Rad U, Berner U, Delisle G, et al. Gas and fluid venting at the Makran accretionary wedge off Pakistan. *Geo-Mar Lett*, 2000, 20: 10–19
- 38 Wyrski K. Oceanographic atlas of the international Indian Ocean expedition. Washington D. C.: National Science Foundation, 1971. 8–11
- 39 Zhang J H, Wei W, Wei X, et al. The gas hydrate petroleum system in the Blake Ridge (in Chinese). *Sino-Global Energy*, 2015, 20: 28–34 [张金华, 魏伟, 魏兴, 等. 布莱克海台天然气水合物油气系统. 中外能源, 2015, 20: 28–34]
- 40 Dearman J L. Gas hydrate Formation in Gulf of Mexico Sediments. Dissertation for Doctoral Degree. Starkville: Mississippi State University, 2007
- 41 Liang Y X, Zeng J H, Yang Z F, et al. Characteristic of passway systems and their influence on gas hydrate accumulation in Shenhu Area of northern south China Sea (in Chinese). *J Earth Sci Environ*, 2013, 35: 30–38 [梁永兴, 曾溅辉, 杨智峰, 等. 南海北部神狐海域输导体系特征及其对天然气水合物成藏的影响. 地球科学与环境学报, 2013, 35: 30–38]
- 42 Fan S S, Guan J A, Liang D Q, et al. A dynamic theory on natural gas hydrate reservoir formation (in Chinese). *Nat Gas Geosci*, 2007, 18: 819–826 [樊栓狮, 关进安, 梁德青, 等. 天然气水合物动态成藏理论. 天然气地球科学, 2007, 18: 819–826]
- 43 Su P B, Liang J Q, Sha Z B, et al. Dynamic simulation of gas hydrate reservoirs in the Shenhu Area, the northern South China Sea (in Chinese). *Acta Petrol Sin*, 2011, 32: 226–233 [苏丕波, 梁金强, 沙志彬, 等. 南海北部神狐海域天然气水合物成藏动力学模拟. 石油学报, 2011, 32: 226–233]
- 44 Wu N Y, Yang S X, Wang H B, et al. Gas-bearing fluid influx sub-system for gas hydrate geological system in Shenhu Area, Northern South China Sea (in Chinese). *Chin J Geophys*, 2009, 52: 1641–1650 [吴能友, 杨胜雄, 王宏斌, 等. 南海北部陆坡神狐海域天然气水合物成藏的流体运移体系. 地球物理学报, 2009, 52: 1641–1650]
- 45 Xu W, Ruppel C. Predicting the occurrence, distribution, and evolution of methane gas hydrate in porous marine sediments. *J Geophys Res*, 1999, 104: 5081–5095
- 46 He J X, Yan W, Zhu Y H, et al. Genetic types of gas hydrate in the world their main controlling factors (in Chinese). *Mar Geol Quat Geol*, 2013, 33: 121–128 [何家雄, 颜文, 祝有海, 等. 全球天然气水合物成矿气体成因类型及气源构成与主控因素. 海洋地质与第四季地质, 2013, 33: 121–128]
- 47 Wu N Y, Zhang H Q, Yang S X, et al. Preliminary discussion on natural gas hydrate (NGH) reservoir of Shenhu Area, North slope of south China Sea (in Chinese). *Nat Gas Ind*, 2007, 27: 1–7 [吴能友, 张海敏, 杨胜雄, 等. 南海神狐海域天然气水合物成藏系统初探. 天然气工业, 2007, 27: 1–7]
- 48 Guan J A, Liang D Q, Wan L H, et al. Analyses on dynamic methane hydrate accumulation simulation in Shenhu Area of the Northern South China Sea (in Chinese). *J Eng Geol*, 2014, 22: 997–1002 [关进安, 梁德青, 万丽华, 等. 南海北部神狐区域SH2站位甲烷水合物成藏动力学模

拟研究. 工程地质学报, 2014, 22: 997–1002]

- 49 Zhang J Z, Zhu Y H, Huang X, et al. Characterization and evaluation on the source rock of gas hydrate in Muli permafrost area, Nanqilian Basin (in Chinese). *Geol Bull China*, 2017, 36: 634–643 [张家政, 祝有海, 黄霞, 等. 南祁连盆地木里冻土区天然气水合物烃源岩特征及评价. 地质通报, 2017, 36: 634–643]
- 50 Jin X L, Yu P Z. Structural characteristics and evolution of Okinawa trough (in Chinese). *Sci Sin Ser B*, 1987, 2: 196–203 [金翔龙, 喻普之. 冲绳海槽的构造特征与演化. 中国科学B辑, 1987, 2: 196–203]
- 51 Saint-Ange F, Kuus P, Blasco S, et al. Multiple failure styles related to shallow gas and fluid venting, upper slope Canadian Beaufort Sea, northern Canada. *Mar Geol*, 2014, 355: 136–149
- 52 Chen Z, Issler D R, Osadetz K G, et al. Pore pressure patterns in Tertiary successions and hydrodynamic implications, Beaufort-Mackenzie Basin, Canada. *Bull Can Pet Geol*, 2010, 58: 3–16
- 53 Osadetz K G, Chen Z. A re-evaluation of Beaufort Sea-Mackenzie Delta basin gas hydrate resource potential: Petroleum system approaches to non-conventional gas resource appraisal and geologically-sourced methane flux. *Bull Can Pet Geol*, 2010, 58: 56–71
- 54 Guan B C, Lei H Y, Guo Z R, et al. The research survey of hydrate and resource estimate on the Blake Ridge (in Chinese). *Nat Gas Geosci*, 2003, 14: 515–520 [管宝聪, 雷怀彦, 郭占荣, 等. 布莱克海台水合物气资源评价. 天然气地球科学, 2003, 14: 515–520]
- 55 Rowe M M, Gettrust J F. Faulted structure of the bottom simulating reflector on the Blake Ridge, Western North Atlantic. *Geology*, 1993, 21: 833–836
- 56 Paull C K, Lorenson T D, Borowski W S, et al. Isotopic composition of CH_4 , CO_2 species, and sedimentary organic matter within samples from the Blake Ridge: Gas source implications. *Proc Ocean Drill Program: Sci Results*, 2000, 164: 67–78
- 57 Davie M K, Buffett B A. Sources of methane for marine gas hydrate: Inferences from a comparison of observations and numerical models. *Earth Planet Sci Lett*, 2003, 206: 51–63
- 58 Li Q P, Zhang X H, Lu X B. Advances in formation mechanism and dissociation kinetics of gas hydrate in sediments (in Chinese). *Adv Mech*, 2011, 41: 1–14 [李清平, 张旭辉, 鲁晓兵. 沉积物中水合物形成机理及分解动力学研究进展. 力学进展, 2011, 41: 1–14]
- 59 Woods C E. Examination of The Effects of Biosurfactant Concentration on Natural Gas Hydrate Formation in Seafloor Porous Media. Dissertation for Master Degree. Starkville: Mississippi State University, 2004
- 60 Cha S B, Oaur H, Wildman T R, et al. A third-surface effect on hydrate formation. *J Phys Chem*, 1988, 92: 6492–6494
- 61 Clennell M B, Hoveland M, Booth J S, et al. Formation of natural gas hydrates in marine sediments 1. Conceptual model of gas hydrate growth conditioned by host sediment properties. *J Geophys Res*, 1999, 104: 22985–23003
- 62 Ruffine L. Exploring methane-hydrate formation and dissociation in geologic materials through laboratory experiments: Kinetic behavior and morphology. *Fuel*, 2015, 141: 173–184
- 63 Uchida T, Ebinuma T, Takeya S, et al. Effects of pore sizes on dissociation temperatures and pressures of methane, carbon dioxide, and propane hydrates in porous media. *J Phys Chem B*, 2002, 106: 820–826
- 64 Nagashima K, Suzuki T, Nagamoto M, et al. Formation of periodic layered pattern of tetrahydrofuran clathrate hydrates in porous media. *J Phys Chem B*, 2008, 112: 9876–9882
- 65 Torres M E, Wallmann K, Tréhu A M, et al. Gas hydrate growth, methane transport, and chloride enrichment at the southern summit of Hydrate Ridge, Cascadia margin off Oregon. *Earth Planet Sci Lett*, 2004, 226: 225–241
- 66 Davie M K, Buffett B A. A numerical model for the formation of gas hydrate below the seafloor. *J Geophys Res*, 2001, 106: 497–514
- 67 Cao Y C, Su Z, Chen D F. Influence of water flow on gas hydrate accumulation at cold vents (in Chinese). *Sci China Earth Sci*, 2013, 43: 379–390 [曹运诚, 苏正, 陈多福. 孔隙水渗流量对渗漏型天然气水合物影响的数值模拟. 中国科学: 地球科学, 2013, 43: 379–390]
- 68 He L J, Lei X L, Zhang Y. Numerical modeling of gas hydrate accumulation in the marine sediments of Shenhu Area, Northern South China Sea (in Chinese). *Chin J Geophys*, 2011, 54: 1285–1292 [何丽娟, 雷兴林, 张毅. 南海北部神狐海域天然气水合物形成聚集的数值模拟研究. 地球物理学报, 2011, 54: 1285–1292]
- 69 Davie M K. A steady state model for marine hydrate formation: Constraints on methane supply from pore water sulfate profiles. *J Geophys Res*, 2003, 108: 2495
- 70 Bhatnagar G, Chapman W G, Dickens G R, et al. Generalization of gas hydrate distribution and saturation in marine sediment by scaling of thermodynamic and transport processes. *Am J Sci*, 2007, 307, 861–900
- 71 Liu L H, Shao H B, Fu S Y, et al. Theoretical simulation of the evolution of methane hydrates in the case of Northern South China Sea since the

- last glacial maximum. *Environ Earth Sci*, 2016, 75: 596
- 72 Guan J, Liang D. Discussion on the rapid formation mechanism and evolution process of methane hydrate-bearing sediments in Shenhu Area of northern South China Sea. *Mar Pet Geol*, 2018, 91: 225–235
- 73 Lu X B, Wang S Y, Li Q P, et al. A mathematical model for dissociation of gas hydrate. In: 19th Proceedings of International Ocean and Polar Engineering Conference. Osaka: ISOPE, 2009. TPC-191
- 74 Sun C Y, Huang Q, Chen G J. Progress of thermodynamics and kinetics of gas hydrate formation (in Chinese). *CIESC J*, 2006, 57: 1031–1039 [孙长宇, 黄强, 陈光进. 气体水合物形成的热力学与动力学研究进展. *化工学报*, 2006, 57: 1031–1039]
- 75 Su Z, Cao Y C, Yang R, et al. Research on the formation model of gas hydrate deposits in the Shenhu Area, Northern South China Sea (in Chinese). *Chin J Geophys*, 2014, 57: 1664–1674 [苏正, 曹运诚, 杨睿, 等. 南海北部神狐海域天然气水合物成藏模式研究. *地球物理学报*, 2014, 57: 1664–1674]
- 76 Garg S K, Pritchett J W, Katoh A, et al. A mathematical model for the formation and dissociation of methane hydrates in the marine environment. *J Geophys Res*, 2008, 113: B01201

Advances of formation dynamics of natural gas hydrate

LU XiaoBing^{1,2}, ZHANG XuHui^{1,2*}, WANG PingKang³ & LIANG QianYong⁴

¹ *Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;*

² *College of Engineering Science, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;*

³ *Centre for Oil and Gas Survey, China Geology Survey, Beijing 100083, China;*

⁴ *Guangzhou Marine Geology Survey, China Geology Survey, Guangzhou 510075, China*

It is of great importance for the estimation of reserve, distribution and feasibility of exploitation to study the formation dynamics of natural gas hydrate. Appropriate low temperature and high pressure are the two key parameters for the formation of natural gas hydrate besides gas supply and migration pathway. Meanwhile, the characteristics of the sediment and the existence of the Chloridion and Sulfate ions are also important for the formation of natural gas hydrate. To analyze correctly the formation of natural gas hydrate in some area, we should first obtain detailed historical data of geology, physics and mechanics by geological survey and then build the proper mathematical model. In this paper, summary on several areas has been first processed based on the enough relative data. Next the general and special characteristics of the formation in these areas have been discussed. Then the previous mathematical models for the formation dynamics of natural gas hydrate have been reviewed. The suggestions about the development of the mathematical model for the formation and the main parameter should be focused in the future exploration have been presented.

natural gas hydrate, formation dynamics, mathematical model, gas source, gas migration

PACS: 47.27.-i, 47.27.Eq, 47.27.Nz, 47.40.Ki, 47.85.Gj

doi: [10.1360/SSPMA2018-00362](https://doi.org/10.1360/SSPMA2018-00362)