

专论与评述

天然气水合物能源的勘探与开发

李小森

(中国科学院广州能源研究所, 中国科学院可再生能源与天然气水合物重点实验室,
天然气水合物研究中心, 广东 广州 510640)

摘要:天然气水合物(NGH)被认为是 21 世纪理想的潜在的新能源, 它正受到各国政府和科学家的高度重视。介绍了天然气水合物的基本特征和全球资源分布的状况, 阐述了气体水合物研究发展的历史, 并对近几十年来国内外天然气水合物勘探开发的研究发展现状做出了综合评述。

关键词:天然气水合物; 勘探; 开发

中图分类号: TQ-9

文献标识码: C

文章编号: 0253-4320(2008)06-0001-13

Progress in researches on exploration and exploitation for natural gas hydrate

LI Xiao-sen

(Key Laboratory of Renewable Energy and Gas Hydrate, Center for Gas Hydrate Research, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Natural gas hydrate (NGH) is considered as an ideal and potential new energy of the 21st century, which greatly attracts the attention of the governments and scientists all over the world. In this paper the characteristics and the global distributions of natural gas hydrate resources are introduced, and the history of the research on gas hydrate is described. The progress in the researches on the exploration and exploitation for NGH in the world in the past few decades is also reviewed.

Key words: natural gas hydrate; exploration; exploitation

天然气水合物(natural gas hydrate, NGH)是一种笼形结晶化合物,是在一定条件下(合适的温度、压力、气体饱和度、水的盐度、pH 等)由天然气和水作用生成的类冰的、非化学计量的笼形结晶化合物^[1]。其外形如冰雪状,通常呈白色,遇火即可燃烧,俗称“可燃冰”。其密度为 0.905 ~ 0.91 g/cm³。自然界中存在的 NGH 中天然气的主要成分为甲烷(> 90%),所以又常称为甲烷水合物(methane hydrates)。

NGH 已经被广泛的发现存在于陆地的永冻区和大陆边缘的海底深层砂砾中^[2]。据估计,以水合物形式存在的碳含量大于目前所有化石燃料中碳含量的总和,被认为是最有应用前景的新能源之一^[3-5]。据最新资料,迄今已至少在全球 116 个地区发现了 NGH。但是由于气体水合物分布在永冻区和深水区,艰苦的地理环境和复杂的地质条件首先给这种资源的开发蒙上了一层困难的阴影。天然气水合物的勘探开采技术是多学科、多门类技术于一身的综合性的气体水合物工业,它也是当今地质

界的前沿课题之一。

20 世纪 90 年代以来,随着世界各国发现的天然气水合物矿田的增多和人们对天然气水合物认识的进一步加深,天然气水合物的研究在世界范围内迅速扩大,除俄罗斯、美国、德国、加拿大、荷兰等国外,日本、英国、挪威、韩国、印度和巴基斯坦等国也纷纷加入该项研究的行列,目的在于探明本国的天然气水合物资源和进行开采准备。

鉴于天然气水合物资源对我国能源战略的极其重要性,我国于 20 世纪 90 年代开始了天然气水合物研究,国内主要科研机构有:中国科学院兰州冰川冻土研究所、中国科学院广州能源研究所、中国科学院地球化学研究所、中国科学院南海海洋研究所、中国地质科学院、国土资源部、石油大学(北京)、华南理工大学和中国地质大学等。与此同时,国土资源部投资 8 亿元由广州海洋地质调查局执行的南海天然气水合物资源调查专项工作进展顺利,已经发现了富含碳酸盐的冷泉,这标志着我国南海确实存在大量天然气水合物。中国科学院于 2004 年初在广

州成立了天然气水合物研究中心,并设立重大专项,专门就我国南海天然气水合物资源的基础物性、成藏机理、勘探方法、开采技术和环境评估及控制等进行了研究,取得了显著的成绩。2006 年,国家“863”计划启动重大专项全面展开了“天然气水合物勘探开发关键技术研究”。2007 年我国正式启动南海北部陆坡海域 NGH 钻探工作,同年 5 月国土资源部在南海北部神狐海域成功钻探取样获得 NGH 实物样品。

NGH 的大规模开采和开发,对海洋地质灾害和全球气候有着十分密切的关系。因此,世界各国对 NGH 的研究开发持以非常慎重的态度,在研究它的资源前景的同时研究 NGH 开发利用造成的环境影响和地质灾害以及控制技术。

1 概述

1.1 存在类型

天然气水合物的形成与分布主要受烃类气体来源和一定的温压条件控制。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。从目前来看,天然气水合物主要分布在地球上 2 类地区:一类地区是水深为 300~4 000 m 的海洋,在这里,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 0~1 500 m 的松散沉积层中;另一类地区是高纬度大陆地区永冻土带及水深 100~250 m 以下极地陆架海。

R. D. Malone(1985)等进行多年研究指出水合物存在于以下 4 种类型^[1](图 1):

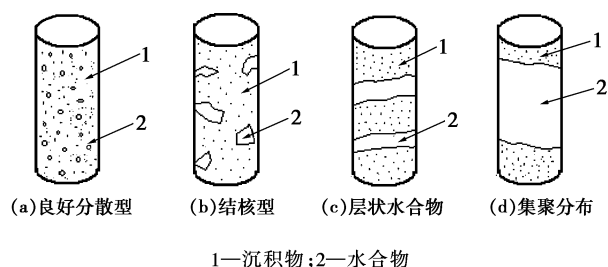


图 1 天然气水合物的存在类型

第 1 种类型是良好分散型水合物,在诸如墨西哥湾的密西西比峡谷和 Orca 地区中发现了该种样品。

第 2 种是结核状水合物,其直径为 5 cm,可存在于诸如墨西哥湾的绿色峡谷中。该水合物气体为从深处迁移的热成因气体。

第 3 种是层状水合物,分散于沉积物的各薄层

中,例如:在布莱克-白哈马山脉发现的晶核,该水合物存在于所有的近海区域和永久冻土中。

第 4 种是块状水合物,厚度为 3~4 m,水合物的含量为 95%,沉积物含量少于 5%,例如在远离中美洲海沟的 DSDP84 航次 570 井位发现的水合物样品。现在还不清楚该样品是来自于生物起源还是来自于热成因。当该水合物增长时,大部分气体可转移到水合物处,或者形成于断层中,或当块状水合物增加时气体挤压沉积物。

1.2 形成条件

形成 NGH 的基本条件包括:①低温。一般温度低于 10℃;②高压。一般压力大于 10 MPa;③天然气来源;④有利的储集空间。NGH 的气体来源主要有 4 个方面:①大气中的气体溶解于海水,然后进入沉积物;②沉积物中的有机质在细菌的降解作用下产生的气体;③深部有机物在热裂解作用下产生并向上发散的气体;④由火山作用或热过程产生的气体。由于 NGH 存在于较浅的沉积中,因而大多是生物成因气体,特别是形成于大陆外缘的 NGH。

目前科学家提出了多种 NGH 成因机制,概括起来可分为 2 类^[6-7]。一是静态形成体系:即先存的天然气田因温度或孔隙压力或天然气浓度的变化而转变为 NGH[图 2(a)]。在此过程中,无外来物质的加入,天然气储层若受到冷却作用引起地温降低,压缩作用导致天然气压力增加,或者由于储层成岩作用使天然气浓度增加均可形成 NGH。二是动态形成体系:即天然气从下部运移至 NGH 稳定带而生成 NGH[图 2(b)]。在此过程中有外来物质进入 NGH 形成带中,储层中天然气和饱和水的渗滤作用、分子

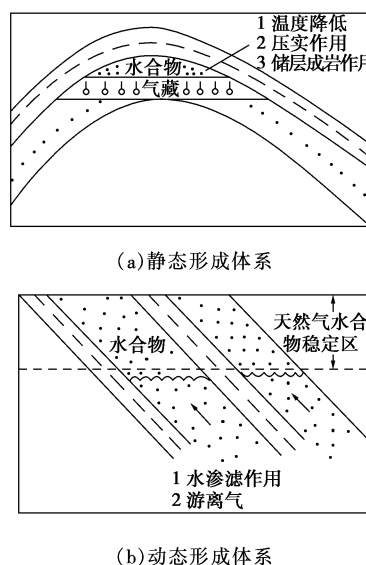


图 2 NGH 形成的地质模式

扩散作用或者含气重力流的迁移运动可以形成 NGH。

NGH 层常可与常规气藏相伴而生,对常规气藏起到较好的封盖作用。根据 NGH 与气藏的相对位置关系,NGH 对油气的封盖作用可分为垂向和侧向 2 种;根据其接触关系可分为披覆型和接触型;根据其形成的时间先后可分为同生和后生 2 种;根据其分布的地质构造特征可分为穹隆遮挡型、底辟构造型和地层内部型 3 种。

NGH 的披覆型遮挡指的是 NGH 的分布受海(湖)底地形(如基底上拱)等因素的影响,造成沉积地层高差,从而可以从垂向和侧向遮挡油气,见图 3(a)、图 3(c)。图 3(b)表示与底辟构造有关的 NGH 气藏,其成藏机制是底辟构造使 NGH 层内等温线上拱,从而在 NGH 层内部形成与底辟构造顶面平行的气藏。接触型遮挡指 NGH 层与含气岩层的产状不同,从而形成局部接触,造成对气藏对侧向遮挡作用,见图 3(d)。

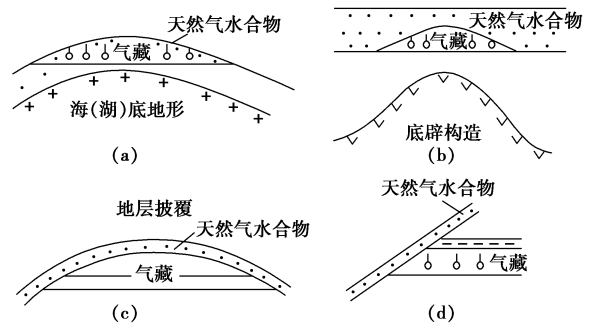


图 3 NGH 封盖油气藏示意图

2 研究发展历史和资源分布

2.1 研究发展历史

从 1810 年英国 Davy^[8]在实验室首次发现气体水合物和 1888 年 Villard^[9]人工合成天然气(甲烷)水合物后,人们就不断地展开对气体水合物的研究和探索。在将近 200 年的时间内,对天然气水合物的研究历程大致经历了 3 个阶段^[10](表 1)。

表 1 世界天然气水合物研究开发年系表

重大事件	
1810 年	英国学者 Humphery Davy 在伦敦皇家研究院实验室首次合成氯气体水合物
1811 年	Davy 著书正式提出气体水合物一词
1888 年	Villard 在实验室合成了 CH_4 、 C_2H_6 、 C_2H_4 、 C_2H_2 等的水合物
1934 年	美国 Hammerschmidt 发表了水合物造成输气管道堵塞的有关数据
1946 年	俄罗斯学者 N. H. 斯特里若夫从理论上做出结论:自然界可能存在气体水合物藏
1960—1970 年	俄罗斯科学家 A. A. 特罗费姆克等发现天然气的这样一个特性,即它可以以固态形式存在于地壳中并形成气体水合物藏
1968 年	俄罗斯在西西伯利亚发现包含天然气水合物藏的麦索雅哈气田
1969 年	以美国为首的深海钻探计划(DSDP,大洋钻探计划前身之一)开始实施
1971 年	俄罗斯从麦索雅哈气田含气体水合物层中开采天然气
1972 年	美国在阿拉斯加北部利用加压桶首次从永冻层中取出包含气体水合物的岩心
1973—1975 年	特罗费姆克等预测了世界海洋气体水合物的资源量并提出了评价方法
1974 年	R. Stoll 等许多科学家在分析海底地震反射剖面图时发现了似海底反射层(BSR)
1975 年	国际大洋钻探项目(大洋钻探计划前身之一)开始实施
1980 年	“戈洛马挑战者号”在布莱克外海岭发现了白色天然气水合物碎块
1982—1986 年	DSDP66 航次、84 航次、96 航次在太平洋大陆边缘、南墨西哥滨海带、中美洲海槽、危地马拉滨海带等地发现数处气体水合物
1983 年	美国地质调查局和美国能源部实施了阿拉斯加北部斜坡气体水合物研究项目;荷兰科学家 E. Berez 和 M. Balla-Achs 出版《Gas Hydrate》一书;大洋钻探计划(ODP)正式实施
1985 年	俄罗斯出版《1983—1988 年天然气水合物文献索引》一书
1988 年	第 28 届国际地质大会会议论文集收录气体水合物文献
1989 年	联合国召开的“石油地质与地球化学,发展中国家的的问题与前景”国际讨论会,气体水合物被列为一个讨论专题
1990 年 1 月	中国科学院兰州冰川冻土研究所在实验室合成气体水合物;ODP 在太平洋西岸活动陆缘、美国西海岸、日本滨海、南海海沟等地发现气体水合物

续表

重大事件	
1991—1993 年	中国科学院兰州文献情报中心出版了《国外天然气水合物研究进展》,系统介绍了国内外有关研究工作情况
1992 年	加拿大地质调查局在马更些三角洲发现冰胶结永冻层的气体水合物
1993 年 3—4 月	美国使用海底取样器在墨西哥湾发现 H 型结构气体水合物
1993 年 6 月	日本成立甲烷水合物开发促进委员会,开始实施气体水合物研究与开发的五年计划
1995 年	ODPI64 航次在大西洋西部的布莱克海岭组织了专门的天然气水合物调查;印度实施气体水合物勘探计划;我国正式以六分之一成员国加入大洋钻探计划
1998 年	在开展“青藏高原永久冻土层的天然气水合物”的研究中讨论海洋水合物问题
1998 年 4 月	中国科学院科技政策局组织召开以“中国天然气水合物的研究开发前景”为主题的 21 世纪能源科学发展战略研讨会;中国科学院兰州冰川冻土研究所提出开展“青藏高原永久冻土层的天然气水合物”的研究工作
1998 年 6 月	中国海洋石油天然气总公司召开海洋能源研讨会讨论了海洋气水合物问题
2002 年	中国启动天然气水合物资源调查项目,即“118”专项;启动“863”计划关于水合物资源调查关键技术研究项目
2005 年	中德联合考察发现香港九龙甲烷礁
2006 年	中国启动“863”计划“天然气水合物勘探开发关键技术研究”重大专项
2007 年	我国正式启动南海北部陆坡海域 NGH 钻探工作;5 月国土资源部在南海神狐海域成功钻探取样获得 NGH 实物样品;中国科学院重大科研装备研制项目“NGH 开采综合模拟实验系统”启动

第 1 阶段是从 1810 年 Davy 合成氯气水合物和次年对气体水合物正式命名并著书立说^[9]到 20 世纪 30 年代初。在这 120 年中,对气体水合物的研究仅停留在实验室,且对水合物的化学组分和物质结构等争议颇多。然而,在此期间,人们对气体水合物在自然界的存在却知之甚少。

自美国 Hammerschmidt^[8]1934 年发表了关于水合物造成输气管道堵塞的有关数据后,人们开始注意到气体水合物的工业重要性,从负面加深了对气体水合物及其性质的研究。这就是气体水合物研究史上的第 2 个阶段。在这个阶段,研究主题是工业条件下水合物的预报和消除、水合物生成抑制剂的研究和应用。

20 世纪 60 年代特罗费姆克等^[8]发现了天然气的—个特性,它可以以固态形式存在于地壳中。特罗费姆克等的研究作为世界上第一座天然气水合物矿田——麦索雅哈气田的发现、勘探与开发前期的准备工作提供了重要的理论依据,大大拓宽了天然气地质学的研究领域。1971 年前后,美国学者开始重视气体水合物研究。1972 年在阿拉斯加获得世界上首次确认的冰胶结永冻层中的气体水合物实物^[11]。对气体水合物藏成功的理论预测、气体水合物形成带内样品的成功检出和测试,被认为是 20 世纪最重大发现之一。可以说,从 20 世纪 60 年代至今,全球气体水合物研究跨入了一个崭新的阶

段——第 3 个阶段(把气体水合物作为一种能源进行全面研究和实践开发的阶段)。世界各地科学家对气体水合物的类型及物化性质、自然赋存和成藏条件、资源评价、勘探开发手段以及气体水合物与全球变化和海洋地质灾害的关系等进行了广泛而卓有成效的研究。

20 世纪 60 年代中期,俄罗斯在开发北极圈内克拉斯雅尔地区的麦索雅哈气田时,在实践中第 1 次发现了天然气水合物藏,并于 1968 年开始了试采,利用降压和注入抑制剂的方法生产,到目前已经生产了 20 余年^[12]。其后相继在美国阿拉斯加及加拿大的马更些三角洲等地区也发现了天然气水合物藏。与此同时,俄罗斯科学家特罗费姆克通过理论计算首次做出了大洋底沉积物中可能存在天然气水合物藏的论断,并认为 90% 的世界大洋中都具备有利于天然气水合物生成的压力和温度。在此期间,俄罗斯、美国、德国、加拿大、荷兰等相继开展了天然气水合物结构和热动力学的研究。

20 世纪 70 年代中期,人们认识到天然气水合物不仅存在于极地大陆的永冻层中,而且还分布于外部大陆架边缘深水沉积物的上部。海洋中天然气水合物的研究与海洋表层沉积物研究计划、深海钻探计划和后续的大洋钻探计划是分不开的。1974 年俄罗斯科学家 Yefremov 和 Zhizhchenk 在黑海 1 950 m 深处取得的样品中,在泥岩微孔隙中发现了

似冰状甲烷水合物。1979年在墨西哥湾进行深海钻探调查时,也发现了天然气水合物胶结的沉积物(Moore, Watins等,1979),并在大洋沉积物中分离出冰状固态天然气水合物,测定了解生成成的天然气体积。测定结果表明,由固态天然气水合物释放出的天然气体积是饱和状态下同体积水中溶解天然气体积的5倍多,由此证明天然气水合物中聚集着大量的天然气,并且是以气体水合物的形式存在的。70年代末,在中美洲海槽执行深海钻探计划时,从该海域钻探的20个海底钻孔中发现9个含有天然气水合物。由此,人们对气体水合物的研究兴趣倍增,拉开了大规模研究天然气水合物的序幕。

20世纪80年代开始^[13],随着深海钻探计划(DSDP)和后来的大洋钻探计划(ODP)的相继实施,天然气水合物研究进入全面发展阶段。俄罗斯通过地下取样和地震调查相继在黑海、里海、贝加尔湖、鄂霍次克海等水域发现了天然气水合物并进行了区域评价。以美国为首的深海钻探计划及后续的大洋钻探计划也相继在中美洲海沟陆坡、太平洋秘鲁海沟陆坡、大西洋布莱克洋脊、墨西哥湾、加利福尼亚北部海域、北海、日本近海、北大西洋的斯瓦尔巴特陆坡、尼日利亚近海等数10处地点发现了天然气水合物。80年代初期,全球发现的天然气水合物矿田已达20余处,实际采集到水合物样品的有15处,其中有14处分布于海洋中。同时,还开始运用除地震地球物理方法以外的多种测井方法(井径、伽玛、声速、电阻率及中子孔隙度等)对天然气水合物进行研究,开创了该领域研究的新阶段。80年代中期美国能源部和Morgentown能源及技术中心授权国际地质勘探者协会(Geo-explorers International Inc)对全球24个地区的浅海天然气水合物赋存控制因素和开采储量进行研究(J. Krason, P. Finley, M. Ciesnik, 1988)。80年代中期以来,随着大洋钻探计划和海底沉积物取水合物和含水合物沉积物样品的增多,人们开始引入流体地球化学和同位素地球化学的方法开展天然气水合物的形成标志、赋存特征及成矿气体来源等方面的研究,这使得天然气水合物研究开始进入多学科、多方法的综合发展阶段。这一阶段的主要成果是:①通过同位素地球化学和流体地球化学的研究,查明天然气水合物的成矿气体主要是微生物成因,明确其结构特征取决于气体组成;②指出了天然气水合物的稳定性对大气甲烷含量影响的问题;③开发出了3种开采天然气水合物的方法(热激化法、减压法和注入抑制剂法),并确证热激

化法和减压法二者的结合使用较为经济实用。

20世纪90年代以来,随着世界各国发现的天然气水合物矿田的增多和人们对天然气水合物认识的进一步加深,天然气水合物的研究在世界范围内迅速扩大,除俄罗斯、美国、德国、加拿大、荷兰等国外,日本、英国、挪威、印度和巴基斯坦等国也纷纷加入该项研究的行列,研究重点也转向了实用开发阶段。这一阶段,天然气水合物研究无论是方法还是深度都前进了一大步。研究方法上,传统的天然气水合物研究主要借助于地震反射剖面上的异常反射特征,即BSR、空白反射带及反射极性反转的识别来进行。90年代以后,在理论研究和找矿研究方面运用了一些新方法和新技术,包括固态水合物相的热力学测量,水合物的计算表征,地球物理方法、地球化学方法和自生沉积矿物学法。研究内容上,对天然气水合物的研究仍然集中在资源、环境和全球气候3个方面,但研究深度大大增加,其中水合物的成因、储存、分布,水合物的海上勘探、开发、资源量估算,水合物的环境效应、地质灾害等是目前主要的研究内容。

20世纪90年代以来,一些发达国家成立了专门的机构,投入巨资,目的在于探明本国的天然气水合物资源和进行开采准备。1995年美国在国际大洋钻探(ODP)第164航次中,率先在布莱克海脊布设了3口勘探井,首次有计划地取得了天然气水合物样品^[14]。日本由于能源缺乏,对勘探和开发海底天然气水合物资源格外重视,成立了天然气水合物研究促进会,制定1995—1999年5年计划,基本完成了南海海槽天然气水合物的海上地球物理调查,3000m的揭穿增生楔的天然气水合物沉积,并于1999年首次在日本近海试采成功。加拿大于1998年组织有日本、美国等国的25位科学家参加陆地天然气水合物钻探和开发技术研究。1998年5月,美国参议院资源委员会一致通过“海底天然气水合物研究与资源开发计划”。美国能源部最近宣称将在10~15年内解决天然气水合物的开采问题。2000年美国专门就天然气水合物的研究与开发立法,并决定在其后的5年内投资4750万美元用于有关天然气水合物的研究。21世纪的大洋钻探计划(ODP21)也将天然气水合物的形成机理确定为主要的学术目标之一。印度针对本国能源不足的现状,在1996—2000年间设立了寻找海底天然气水合物资源的专项研究,计划投资5600万美元在孟加拉湾和阿拉伯海开展调查研究工作。2001年美国能

源部(DOE)支持 4 个国家重点实验室(Brookhaven, Lawrence Berkeley, Lawrence Livermore 和 Oak Ridge)开展水合物研究,力图形成相关技术。2001 年 2 月,中国召开了主题为“天然气水合物研究现状及对策”讨论会。

2002 年,中国启动了天然气水合物资源调查项目,即“118”专项。同年,启动“863”计划关于水合物资源调查关键技术研究项目。2002 年 3 月,日本在加拿大西北部用加热法开采天然气水合物实验获得成功。2005 年 6 月,中德联合考察发现了香港九龙甲烷礁。2006 年 12 月,启动了“863”计划“天然气水合物勘探开发关键技术研究”重大专项。2007 年 5 月,我国在南海北部神狐海域成功钻探取样获得 NGH 实物样品。同年,印度和韩国也在它们邻近海域获得了天然气水合物样品。

2.2 资源分布

地球上的 NGH 蕴藏量十分丰富,大约 27% 的陆地(大部分分布在冻结岩层)和 90% 的海域都含有 NGH,陆地上的 NGH 存在于 200 ~ 2 000 m 深处^[15]。

根据 NGH 的形成条件分析:最可能形成 NGH 的 2 个区域是:①高纬度陆地(冻土带)和大陆架,这里温度很低(小于 0℃);②陆地附近沿海海底(深度 2 000 m 以内),这里温度接近 0℃ 而压力很高(大于 3 MPa)^[16-18]。

据最新资料,迄今已至少在全球 116 个地区发现了 NGH。其中陆地 38 处(永久冻土带),海洋 78 处,其中美国 12 处,日本 12 处,俄罗斯 8 处,加拿大 5 处,挪威、中国、墨西哥各 3 处,秘鲁、智利、巴拿马、阿根廷、印度、澳大利亚、新西兰、哥伦比亚各 2 处,巴西、巴巴多斯、尼加拉瓜、危地马拉、委内瑞拉、哥斯达黎加、乌克兰、巴基斯坦、阿曼、南非、韩国各 1 处,南极永冻带 5 处。这些发现大多数是通过对地球物理资料的解释——如获得地震 BSR 标志确定的,又主要是由 ODP(国际大洋钻探)和 DSDP(国际深海钻探)钻探的成果予以证实的。其中 15 处通过钻井取样确认,8 处通过钻井测井发现,8 处应用活塞取芯和重力取芯器发现。

我国广阔的海域有着巨大的天然气水合物资源前景。从 20 世纪 90 年代末,国土资源部中国地质调查局等展开了大量的调查研究工作,在我国东海陆坡、冲绳海槽、南海东北部俯冲带、南海北部陆坡和南沙海槽沉积物中似海底反射层(BSR)、碳酸盐结壳、海底冷泉和伴生的瓣鳃类生物等许多重要的证据,并在海上成功钻探取芯。初步估算表明仅南

海北部陆坡水合物天然气资源量约相当于 100 亿 t 油当量。

NGH 中天然气量的大小主要取决于以下 5 个条件:①NGH 的分布面积;②储层厚度;③孔隙度;④NGH 饱和度;⑤水合指数。因此,NGH 层段内天然气的体积 = NGH 的分布面积(m²) × NGH 层的厚度(m) × NGH 储层孔隙度(%) × NGH 饱和度(%) × NGH 产气因子(水合指数为 6.325 时为 164,水合指数为 7.474 时为 139)。目前各国科学家对全球 NGH 的资源量较为一致的评价为 2×10^{16} m³,如果将此储量折算为地球上的有机碳资源,其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%,即 NGH 蕴藏量约为现有地球化石燃料(石油、天然气和煤)总碳量的 2 倍^[3-5,19]。因此,NGH 作为潜在能源,对于面临能源危机的人类来说,无疑具有极大的吸引力。

3 国内外勘探进展及开采方法

由于气体水合物分布在永冻区和深水区,艰苦的地理环境和复杂的地质条件首先给这种资源的开发蒙上了一层困难的阴影。天然气水合物的勘探开采技术是多学科、多门类技术于一身的综合性的气体水合物工业,它也是当今地质界的前沿课题之一。

大陆斜坡、陆隆和世界洋底下有没有那么多气体水合物,能不能开发出来,都是人们十分关心的问题。几十年来全球对气体水合物的普查、勘探和试验性开发一刻也未停顿过。美国、法国、日本和德国已着手安排了实际上是整个世界海洋沉积物上部的研究计划。

DSDP 和 ODP 钻探计划有目标和持续性的工作为调查世界洋气体水合物的分布取得举世瞩目的成就,为今后开发气体水合物资源打下了基础,为能源与环境问题困扰的人类社会带来了新的希望。深海钻探的气体水合物目标是 DSDP66 航次(太平洋大陆边缘、南墨西哥滨海带、中美洲海槽)、DSDP67 航次(太平洋大陆边缘、危地马拉滨海带、中美洲海槽)、DSDP76 航次(大西洋大陆边缘、布莱克外海岭、美国东南滨海带)、DSDP84 航次和 DSDP96 航次(墨西哥湾等)。

1995 年制订的大洋钻探计划第 164 期的钻探区是布莱克海岭-卡罗琳隆起含气体水合物带,其研究水合物的目标包括:①进一步查明含水合物沉积层中气体的量;②了解气体水合物发育范围内的侧向变异性;③查清沉积物内气体水合物的分布与

结构;④确认大陆边缘沉积物中气体水合物形成与分解过程中所伴随的物理性质变化情况;⑤确认气体水合物中捕获的气体是原地产生的还是从其他地方运移来的;⑥弄清气体水合物胶结沉积物的孔隙度(和渗透率)变化情况;⑦确定气体水合物在激发或调节流体循环中的作用;⑧确认卡罗琳隆起底辟对气体水合物的影响,以及底辟自身的成因。

俄罗斯巴尔坎等^[8]认为:“在开采技术发生根本变化后,开发水合物资源不仅完全可能,而且指日可待”。Sloan^[1]指出,大规模开采气体水合物中的甲烷在下个世纪的某些时候将成为现实。

近年来,许多国家成立了专门的机构,投入巨资,旨在探明本国的气体水合物资源和进行开采准备。美国成立了天然气水合物研究中心,日本成立了甲烷水合物开发促进委员会,加拿大于1998年组织有美国和日本等国25位科学家参加的陆地气体水合物钻探和开发的技术研究,印度和韩国也制订了自己的气体水合物开发计划。

随着人们对天然气水合物研究的不断深入,水合物勘探技术日臻完善,常用的方法有:地震勘探法(BSR)、测井方法、地球化学方法、钻孔取芯法、标型矿物法等。但作为天然气水合物开发的关键,水合物开采技术至今还不是很成熟,很多开采方案只是概念模式,开采技术和工艺还只停留在理论和实验阶段。另外,天然气水合物的不合理开采可能导致全球温室效应和海底滑坡等灾害。所以,解决开采的安全性、有效性和经济性问题是人们面临的巨大挑战。开采的基本原理是通过改变天然气水合物的稳定存在的温压条件,促使水合物分解,从而达到开采的目的。在目前国内外常见几种NGH开采技术主要包括:注热开采法、降压开采法、化学剂开采法、CO₂置换开采法以及几种开采方式相结合的开采方法。

(1)注热开采法

注热开采法简称注热法,是将蒸汽、热水或其他热流体从地面强制注入到NGH地层,使温度上升,水合物分解而形成天然气的开采方法。也可以采用开采重油时使用的火驱法或利用钻柱加热器,使温度升高到开NGH的相平衡温度以上,而使NGH发生分解。我国学者唐良广等^[20-21]通过建立一维注热分解模型,实验研究了注热盐水分解甲烷水合物过程中的温度分布、甲烷气和水的生产速率,并且通过分析水合物分解过程的能量效率,对热力分解方法进行了评价。

注热法的主要不足之处在于热损失大、效率低。近年来为了提高注热法的效率,人们尝试直接在井下加热,如采用井下电磁加热方法可使采收率高达70%,显示较其他方法更为有效。另外,也有采用微波加热开采NGH气藏的方法。将微波发生器置于井下对储层直接加热或将微波沿勘探井向下传到多连通器中的功分器,并与开窗侧钻的多分支井内的天线相连,微波就能由天线向地层辐射,使储层中的NGH分解成天然气和水^[22]。Cranganu^[23]提出了一种新的开采方法,即条件性注热法,该方法无需从地表注入其他热流体,而是将气体燃料混合物由解吸气体排出的同一井筒中注入,燃料燃烧所放出的热量足以满足水合物分解所需的能量,达到节约能源的目的。

(2)降压开采法

降压法是指通过钻探等方法降低NGH层下面的游离气聚集层位的平衡压力或形成一个天然气“囊”(由注热法或化学剂法作用人为形成),与天然气接触的水合物变得不稳定并且分解为天然气和水。减压法最大的特点是不需要昂贵的连续激发,因而可能成为今后大规模开采NGH的有效方法之一。当水合物层下面存在自由气藏时,降压开采是最有效的方法^[24]。前苏联麦索雅哈气田的开采实践证明了一点^[8]。

Yousif等^[25-26]进行了在Berea岩芯中水合物的降压分解实验,并提出移动边界模型来描述水合物分解过程。Kono等^[27]进行了沉积物中的NGH降压分解实验,并得出了水合物分解的表观动力学参数。

(3)化学剂开采法

化学开采法是以某些化学试剂(如甲醇、乙醇、乙二醇、盐水、氯化钙等)改变水合物形成的相平衡条件,降低水合物的稳定温度,促进水合物分解。近年来人们又发现了另外2种新型抑制化学技术,即以表面活性剂为基础的反聚结技术和阻止晶核生成的动力学技术。该方法最大的缺点是速度慢、费用高,且由于海洋中水合物的压力较高,回采气体较困难。

Sira等^[28]对分别注入甲醇和乙二醇溶液条件下水合物的分解特性进行了研究,发现水合物分解速率是化学剂浓度、注入速度、压力、温度以及水合物-化学剂接触面积的函数。Kawamura等^[29]将不同温度和浓度的甲醇溶液注入水合物岩芯,得出丙烷水合物的分解动力学参数。Fan等^[30]在EG存在的情况下进行了NGH分解实验,结果表明EG降低了

水合物的分解热,导致水合物分解速率加快,且分解速率与 EG 的浓度和注入速度有关。李刚等^[31]通过以不同速率注入不同浓度的乙二醇溶液,研究了化学法分解水合物过程中甲烷气体和水生产规律。实验结果表明,水合物分解产出甲烷气体的过程主要分为 4 个阶段:初始注入段、化学剂稀释段、水合物分解段和残余气体产出段,并得出在恒定注入速率条件下,分解效率在质量浓度为 60% 时达到最大值。

(4) CO₂ 置换开采法

CO₂ 置换法的原理是:甲烷水合物所需的稳定压力较 CO₂ 高,在某一压力条件下,甲烷水合物不稳定,而 CO₂ 水合物却是稳定的,这时 CO₂ 进入到天然气中,与水形成水合物,同时所释放的热量可用于分解 NGH。用 CO₂ 水合物来置换 NGH 的研究已经开展起来,并已在实验室获得成功。

4 国内外水合物开采措施

4.1 前苏联麦索雅哈冻土带天然气水合物藏商业开采

俄罗斯自 20 世纪 60 年代开始,紧跟深海钻探发展形势,先后在白令海、鄂霍茨克海、千岛海沟、黑海、里海等地独立开展水合物调查,并发现有工业意义的矿体。

西伯利亚麦索雅哈(Messoyakha)是目前世界上唯一一个水合物商业化开采井。整个范围为 12.5 × 19 km,在上面钻了大约 70 口井。到 1990 年止,位于西伯利亚东北部的 Messoyakha 水合物矿田已成功生产了 17 年^[1]。

整个水合物层基本物性参数为:水合物层厚度为 84 m;孔隙度 16% ~ 38%,平均为 25%;绝对渗透率 10 ~ 1 000 md,平均绝对渗透率为 125 md;初始压力为 7.8 MPa;岩石孔隙水盐度为 1.5%;气体组成为 $\varphi(\text{CH}_4) = 98.6\%$, $\varphi(\text{C}_2\text{H}_6) = 0.1\%$, $\varphi(\text{C}_3\text{H}_8^+) = 0.1\%$, $\varphi(\text{CO}_2) = 0.5\%$, $\varphi(\text{N}_2) = 0.7\%$ 。

在 Messoyakha 现场开采水合物试验地,主要开采方法是注入化学剂开采。表 2 表明,注入甲醇到 5 个开采井中,增加了平均产气率 4 倍之多。

整个 Messoyakha 气藏总共产气 $16.4 \times 10^9 \text{ m}^3$, 30% 的气来源于水合物。产气率(ABCDEFGF)与时间的关系,由产气率计算的气藏压力(HIKLM)和考虑水合物生产后气藏压力(HINOPQ)变化与时间的关系如图 4 所示。整个开采过程可以分为 5 个阶段,即自由气生产(HI)、自由气与水合物共同生产(IN)、只有水合物生产(NO)、停产(OP)以及小规模生产

(PQ)。

表 2 Messoyakha 开采现场注入化学剂测试结果

开采井	化学剂种类	化学剂	注入化学剂	注入化学剂
		体积/ m ³	前气体流量/ 1 000 m ³ ·d ⁻¹	后气体流量/ 1 000 m ³ ·d ⁻¹
129	质量分数 96% 甲醇	3.5	30	150
131	质量分数 96% 甲醇	3.0	175	275
133	甲醇	未知	25	50
			50	50
			100	150
138	体积分数为 10% MgOH + 90% CaCl ₂	4.8	200	300

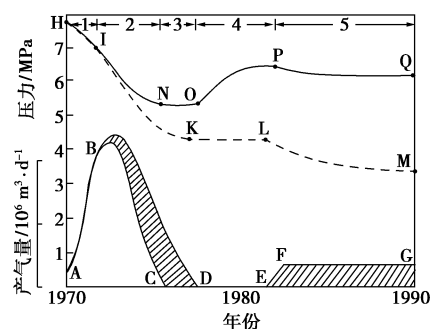


图 4 西伯利亚 Messoyakha 气藏压力以及产气过程

4.2 加拿大 Mallik 天然气水合物藏试开采

4.2.1 第 1 次陆上开采试验

Mallik 有着悠久的水合物调查史,位于加拿大西北域,早在 1972 年冬帝国石油有限公司在钻探 Mallik L-38 井时就钻探到水合物。

20 世纪 90 年代初期,加拿大地质调查局(GSC)从能源和环境考虑对 Mallik 地区的水合物进行了区域评价。通过编制地温梯度图和地质因素图初步圈定了天然气水合物的分布范围。1998 年 Mallik 水合物研究在日本水合物研究计划(1995—2000 年)的推动下重新启动。JNOC 和 GSC 联合日本石油勘探公司、JAPEX 加拿大有限公司、USGS 和其他几家研究机构在 1998 年完成了天然气水合物研究井 Mallik 2L-38 的钻探。这口井的钻探有许多新的发现,但未进行天然气水合物开发测试工作。

从 2001 年 12 月 25 日到 2003 年 3 月 14 日,先后完成钻探 Mallik 3L-38, Mallik 4L-38 和 Mallik 5L-38 井,3 口井位于一条直线上,井间距为 40 m,其中位于两侧的 3L-38 井和 4L-38 井为观察井,3L-38 井未钻及水合物层,井深为 1 147 m,4L-38 井穿过

水合物层,井深 1 162.7 m,位于 2 口观察井中间的 5L-38 井为生产测试井,井深 1 113.7 m。

2002 年 2 月 27 日至 3 月 10 日,在 Mallik 5L-38 井进行了国际合作研究井上开采试验,目的是掌握在控制条件下的一系列相关开采参数,为以后的海洋开采做准备,也为数值模拟提供试验数据。

此次 Mallik 5L-38 井开发试验采用最新的斯仑贝谢模块动力测井仪(MDT)进行测试,该仪器不仅能测试出瞬时压力的变化,而且还能测试出游离气、游离水以及不同岩性和饱和度的水合物。MDT 长 24.4 m,重 1 180 kg,最大直径 128.6 mm,探测厚度 1 488 mm。Mallik 5L-38 井开发试验计划包括:开发游离气、压力下降中射开整个水合物层段、加入化学试剂、水平井、多井试验、注入蒸气或热水进行增产。此次试验的目的是收集现场数据确定自然状态下水合物的动力学和热力学特征,同时考虑开发试验的时间和经费。

降压开采共进行约 10 h,测定了地层压力以及地层渗透特性。

采用循环注热水法进行了注热开采试验,注入 70~80℃ 的热水。试验总共进行了 5 天,产出约 500 m³ 气。第 1 次从技术上证明热力法开采天然气水合物的可行性。

2003 年 12 月 8—10 日在日本千叶新大谷宾馆召开了“从 Mallik 到未来”天然气水合物国际研讨会,此次会议成员单位有日本石油公团(JNOC)、加拿大地质调查局(GSC)、美国地质调查局(USGS)、美国能源部(USDOE)、印度石油天然气部(GAIL/ONGC)、德国 GFZ 和 BP-Chevron-Burlington 公司,协办单位为国际大陆科学钻探计划委员会(ICDP)。

此次会议首次公布了在加拿大马更些三角洲 Mallik 冻土带上进行天然气水合物开发试验的成果,总结并交流了 2002 年钻探的 Mallik 5L-38 开发井的情况,为 2004 年日本在南海海槽钻探 16 个水合物钻孔提供技术支持,并最终为 2017 年日本进行海域天然气水合物商业开发提供技术储备。会上日方宣布了海域天然气水合物开发的 3 个阶段及各阶段的任务,其最终目的是满足日本对能源的需求。

4.2.2 第 2 次陆上开采试验

在第 1 次开采试验的基础上,加拿大地质调查局正在筹划进行第 2 次陆上开采试验。其目的及主要课题包括:①验证经济的气体采收方法;②获得用于开采模拟的长期试验数据和对水合物层的监测;③试验在第 1 次 Mallik 试验中没有实施的开采方

法;④弄清海洋试验开采的可能性及开采方法研究的方向性和课题;⑤继续研究第 1 次开采试验采用方法的生产能力。

试验内容:①分析已有数据;②收集分析新的取样和开采数据;③使用 MTD、DST 进行小规模的可采试验;④挖掘开采试验井;⑤进行长期多样的可采试验:复数坑井、水平坑井及多边坑井等复杂坑井的多种开采方法。

由于一些研究工作并没有发表,有的也正在进行之中,至今为止还没有得到关于第 1 阶段计划中应进行的第 2 次陆上开采试验的更详细信息。但从现有资料可以看出,今后几年水合物开发技术主要集中于井网布置技术上,包括水平井和竖直井。

4.3 日本天然气水合物资源开发^[32]

由于日本国内缺乏常规油气资源,因此对海洋天然气水合物的开发寄予厚望。日本基于其雄厚的经济实力投入巨资设立国家计划,组织石油公司、国立研究所、大学的研究与技术人员开展海洋天然气水合物的研究、勘探工作,并积极开展国际合作(包括加拿大、美国等),充分结合深海钻探 DSDP/大洋钻探 ODP 的工作,取得了世人瞩目的成就。日本在世界天然气水合物的勘探与研究中占非常重要的地位。

日本周围海域有大量水合物矿藏存在的可能,为保证日本未来能源的长期稳定供应,日本在钻井经济性及相关技术研究进行了推进,并制定出天然气水合物开发计划目标。日本共制定 2 项计划:JNOC(甲烷水合物研究及开发推进初步计划)和 MH21(21 世纪甲烷水合物勘探计划)。

日本 21 世纪甲烷水合物(MH21)财团成立于 2002 年 3 月,由 30 个研究单位共计 250 人组成。2001 年在南海海槽进行了水合物 2D 地震调查,完成地震测线 2 802 km;2002 年 1—3 月进行了 Mallik 水合物开发试验;2002 年在南海海槽进行了水合物 3D 地震调查,完成地震测线 1 960 km;2003 年 1—5 月在南海海槽进行水合物多井钻探,钻孔 16 口;2004—2005 年进行陆上水合物第 2 次开发试验;2006 年进行海上水合物开发试验。

日本对开发本国近海的气体水合物资源制定出中期计划,主要分以下几步走:①在日本周围海域圈定出天然气水合物的分布海区和赋存特性;②粗略评估有望存在水合物矿藏的天然气赋存量;③从有望存在水合物资源的海域寻找水合物矿藏,并研究其开采经济性;④选择水合物矿藏气田实行试开采

(2011 年前);⑤为实现商业开采进行技术准备(2016 年前);⑥确定能保证环境保护的开采系统。

2001 年以前已经完成的计划包括:①1996 年完成对气体水合物的地球物理勘探;②1997 年完成示范井(阿拉斯加);③1999 年打勘探井(南海道海沟和鄂霍茨克海);④2000 年开始开采天然气。

从 2001 年开始,日本针对天然气水合物开发制订了详细的时间表,各阶段目标设想如下。

第 1 阶段[2001—2006 年(6 年时间)]:主要任务是确定南海海槽甲烷水合物富集区,准确评价其资源量,为第 2 阶段选择合适的生产开发井做前期准备;研究深水软层中测试井钻探和完井技术,例如,水合物开发造成气体泄漏、海底变形以及地层中冰的形成,降低水合物分解率及其处理方法。另外,怎样提高水合物开发井的产量和采收率也需要研究;研究甲烷气开发对环境的影响,这需要调查海底滑坡的特征和深水油气井的安全性。

目标:进一步基础研究(勘探技术、基础物性、分解生成技术等);实现水合物矿藏勘探技术的最优化;圈定水合物赋存海域,粗略评估资源量;第 2 阶段海洋水合物气田试验开采对象的选定。通过陆上开采试验,进一步确认水合物分解产出天然气的技术。

(1)水合物矿藏赋存海域的圈定。

2001 年以后,赋存海域调查;2003 年,在多处水合物赋存海域实行基础试验(取岩心、岩层物理特性等)。

(2)开采试验。

2001 年,第 1 次陆上开采试验(国际合作研究);2004 年,第 2 次陆上开采试验(国际合作研究)。

(3)评估。

2003 年,中期评估;2006 年,第 1 阶段最终评估。

第 2 阶段[2007—2011 年(5 年时间)]:主要任务是进行海上开发试验工作,进行技术和经济评估。

目标:进一步进行基础研究(开采技术,对环境影响评估等);已选定矿藏的资源量估计;在日本海域实行开采试验,确定开采技术等;2008 年以后海洋开采试验(第 1 次)井上开采能力评估;2011 年第 2 阶段最终评估。

第 3 阶段[2012—2016 年(5 年时间)]:主要任务是完成商业开发的评估与确认,经济评价及最终的环境影响评价(EIA)。

目标:为实现商业开采准备技术,确定开采经济性及对环境影响;2012 年以后准备实行商业开采;

2016 年第 3 阶段最终报告;2016 年总体最终评价。

4.4 印度天然气水合物的资源开发^[33]

印度在 1995 年全国地质地球物理年会上认为天然气水合物已成为现今地质工作的主题。制定了“全国天然气水合物研究计划”,投资 5 600 万美元。1997—1998 年每年投资 750 亿卢比(约 4.2 亿美元)用于勘探气体水合物,计划分 2 个阶段:①打一口 600 m 以上的深水探井;②打 2 口或更多的勘探井。另外,印度已在其东、西部地区发现了多处地球物理异常,显示出良好的找矿前景。同时,印度于 2006 年 5 月取得海上水合物岩心。

4.5 韩国天然气水合物的资源开发

2005 年,韩国政府启动了“天然气水合物开发十年计划”,采取了多部门联合、国内外合作的技术路线,计划通过 10 年时间,最终在 2015 年实现天然气水合物的商业性试开发。

2007 年 6 月韩国从距其东南部工业城市浦项东北方向 85 英里(1 英里 = 1.6 km)远的水域首次提取到天然气水合物的实物样品。韩国能源部 2008 年将投资 434 亿韩元(4 678 万美元)对该地区进行全面研究和开发,并计划在 2008 年 9 月开始钻井作业。

4.6 我国天然气水合物的资源开发

我国对天然气水合物的研究尚处于起步阶段,但是近年来发展迅速。1990 年中国科学院兰州冰川冻土研究所冻土工程国家重点实验室人工合成了甲烷水合物并对其性质进行了分析^[8]。1992 年以后,我国陆续出现了系统介绍天然气水合物方面的文献^[8,34-37]。在此期间,中国科学院兰州冰川冻土研究所、中国科学院兰州地质研究所对我国陆上和海洋是否存在天然气水合物的问题进行过深入的理论探讨。1997 年末,中国科学院兰州冰川冻土研究所申请开展“青藏高原永久冻土层天然气水合物”的研究工作。到 1998 年,中国完成了“中国海域气体水合物勘测研究调研”课题,首次对中国海域的天然气水合物成矿条件及找矿远景做了总结。同年 4 月,我国以 1/6 成员国身份加入大洋钻探计划。1998 年 6 月,中国科学院科技政策局组织召开了“我国 21 世纪能源科学发展战略思考研讨会”。国家能源部已经被授权组织有关政府部门、国家实验室、国家自然科学基金、石油天然气公司和大学进行攻关,将“天然气水合物的研究”列为国家研究开发计划,进行资源勘察、开采和运输的研究。主要科研机构有:中国科学院兰州冰川冻土研究所、中国科学院广州能源研究所、中国地质科学院、国土资源部、

石油大学(北京)、华南理工大学和中国地质大学^[13]。

2001年2月,在金翔龙和戴金星院士的倡议和推动下,召开了主题为“天然气水合物研究现状及我国的对策”的香山科学会议第160次学术讨论会。初步勘查表明,我国是世界冻土第三大国,尤其是青藏高原是多年生冻土带,可能埋藏着丰富的天然气水合物。同时,我国的许多海区具有天然气水合物形成的条件,鉴于天然气水合物资源对我国能源战略的极端重要性,最近,国土资源部投资8亿元,由广州海洋地质调查局执行的南海天然气水合物资源调查专项进展顺利,采集了2万多km高分辨率多道地震调查等资料,发现了南海北部陆缘深水区发育有水合物存在的地质、地球物理和地球化学异常标志,证实我国海域存在天然气水合物。并通过与德国和国内高校、研究单位的合作,在东沙海区发现了与水合物伴生的、目前国际上分布面积最大的(400 km²)冷泉碳酸岩发育区,确定了东沙重点水合物研究区。另外,中国科学院于2004年初在广州成立了天然气水合物研究中心,并设立重大专项,专门就我国南海天然气水合物资源展开研究。重点以天然气水合物基础理论和开采过程中的关键技术为切入点,集中优势力量进行了南海北部天然气水合物的成藏机理、天然气水合物基础物性、高效开采关键技术、水合物环境影响评估和控制以及衍生技术的研究,为天然气水合物资源的最终开采利用以及水合物技术应用提供理论与技术支撑。同时基于我国已采集到天然气水合物实物样品的现实,研究天然气水合物开采关键技术的模拟和对生态环境影响的评估和控制,并已取得了卓有成效的成绩。

2007年5月1日,国土资源部中国地质调查局在中国南海北部成功钻获 NGH 实物样品。在南海发现 NGH 的神狐海域,成为世界上第24个采到 NGH 实物样品的地区,是第22个在海底采到 NGH 实物样品的地区,是第12个通过钻探工程在海底采到水合物实物样品的地区。中国也因此成为继美国、日本、印度之后第4个通过国家级研发计划采到水合物实物样品的国家,是在南海海域首次获取 NGH 实物样品的国家。此次采样的成功,验证了中国有关基础地质工作的可靠性,证实了中国南海北部蕴藏有丰富的 NGH 资源,也标志着中国 NGH 调查研究水平一举步入世界先进行列。

我国 NGH 的发现,主要采用了地球物理方法与地球化学方法相结合的勘探方法。1997年,500 km

的地震路线解释出150 km的 NGH 的反射波特征,也就是 BSR。同时通过采样标本的化验,证明有水合物存在的可能性。在获取海底多段沉积物岩芯之后,现场对岩芯进行 X 射线影像、红外扫描等18项测试分析,确认多个层段含有均匀分布状和分散浸染状 NGH。迅速剖开岩芯,因释压、升温影响,样品大部分迅速分解气化,但在沉积物新鲜切面仍清晰可见细小斑点状 NGH 的白色晶体,利用高压低温采样装置进行采样,样品封存在高温高压的液氮罐中。此次 NGH 样品在第1、第4个站位获得。第1个井位获取的样品取自海底以下183~201 m,水深1245 m,水合物丰度约20%,含水合物沉积层厚度18 m,气体中甲烷含量99.7%;第4个井位取自海底以下191~225 m,水深1230 m,水合物丰度20%~43%,含水合物沉积层厚度达34 m,气体中甲烷含量99.8%。

在南海海区发现天然气水合物实物样品之后,目前人们还关心的问题是在我国的陆上有没有气水合物藏。过去,国内对可能存在天然气水合物地区的地质研究程度很低,如缺乏青藏高原多年冻土层的厚度和地温梯度,缺乏对南海等海区的地热及水温资料。这些都影响着对天然气水合物稳定存在条件的预测研究。所以,只有确定研究区,立项开展工作,才能有所发现,才能得出结论。

陆上以青藏高原羌塘盆地为研究区,徐学祖等^[38]指出:“青藏高原是中纬度最年轻、最高大的冻土区,石炭、二叠和第三、第四系沉积深厚,河湖海相有机质含量高,第四系伴随高原强烈隆升,遭受广泛的冰川-冰缘作用,冰盖压下使下伏沉积物中天然气水合物的稳定性增强,尤其是羌塘盆地和甜水海盆地,完全有可能具备天然气水合物稳定存在的条件”。

目前我国还没有进入到水合物的开发层面,此次样品的获取证明了在我国南海领域确实存在 NGH,在一定程度上改变了我国的能源格局。我国在水合物勘探技术方面需要进一步完善,在采样装置及样品保存装置方面还有很多工作要做;值得指出的是,钻井技术的发展与将来水合物的开采有着紧密联系。

5 环境效应

NGH 的开采和分解对海洋地质灾害和全球气候有着十分密切的关系,因此世界各国对 NGH 的研究开发持以非常谨慎的态度,在研究它的资源前景

的同时,研究它的地质灾害,防止并尽可能减少 NGH 开发利用造成的环境影响。NGH 仅仅在低温和高压状态下才能稳定存在,同自然环境条件处于十分敏感的平衡之中。当赋存条件因种种原因(如气候变化、构造活动、地震、火山甚至人为开采等)发生变化时往往能够导致气体水合物的失稳和释放,从而有可能造成海洋地质灾害或影响全球气候变化,引发强烈的环境效应。

NGH 对全球气候变化有影响^[39-40]。甲烷是大气中重要的微量组分之一,目前大气中的甲烷含量大约是 4.9×10^{15} g,而且,NGH 因失稳发生分解释气,逸散甲烷气以每年 0.9% 的速率进入大气。与二氧化碳相同,甲烷也是一种“温室”气体,而且其温室效应是等质量二氧化碳气体的 20 倍。圈闭在大陆和海洋 NGH 中的甲烷量大约是大气中甲烷量的 3 000 倍,所以 NGH 中甲烷的释放将对大气圈的组分造成巨大的影响^[41],进而影响全球气候的变化。随着地球温度受温室效应的影响而不断上升,一旦地层中的甲烷水合物分解,将会造成恶性循环,严重影响全球的气候条件。但从另一角度,气体水合物也可对改善环境做出贡献。美国和日本均在研究将工业废气中的 CO_2 富集后使之在海底(温度 $2 \sim 4^\circ\text{C}$)形成水合物,从而将 CO_2 弃置于海底。关于 NGH 对全球气候环境的影响,目前已有学者提出了几个假设^[42]。一般认为,在全球冰川期和间冰期,极地区和海洋区的 NGH 的稳定性及其气候效应是不同的。20 世纪 90 年代,Nisbet^[43]认为 13 500 年前末次冰期的结束与水合物分解大量 CH_4 进入大气圈有关。Paull 等^[44]认为水合物的形成与分解对全球气候变化具有调节作用。

Kvenvolden^[45]依据 1990—1995 年在阿拉斯加 Beaufort 的观测研究,指出水合物分解在全球气候变化中的作用被夸大。但遗憾的是,迄今为止,极地区和海洋区 NGH 中天然气的释放量和 NGH 分解与释放的动力学过程仍然没有了解清楚,以至于难以确定 NGH 究竟是气候和环境变化的缓冲剂还是加速剂,或者在何种程度上影响了全球的气候和环境。因此目前 NGH 与全球气候变化关系的研究已成为全球变化中一个活跃的前沿课题。

NGH 也是造成海洋灾害的原因。NGH 使气体以固态形式固定在地层的空隙中,它们抑制了矿石间的黏结,当形成更多水合物时,沉积层对气体和液体的渗透性下降,最后使它们形成稳定的水合物层。水合物层连续不断的沉积使自身越埋越深,当水合

物层底部的温度高到自身不稳定时,固态气体水合物则变为液态的气水混合物,导致气体水合物层底部可能因重量负荷或地震等出现剪切强度降低的薄弱区域,而发生大片水合物层的滑坡,并带动岩层流动或崩塌等现象^[46]。在西南非洲、美国和挪威等国的浅海滩已发现上述岩层崩塌下滑等现象。对于世界上最大的海底滑坡——挪威海岸的 Storegga 滑坡,Bouriak 等^[47]认为至少该处发生的第 2 次滑坡是由 NGH 的分解所触发的。而百慕大死亡三角区很可能就是因该处海底蕴藏的储量巨大的 NGH 的分解而形成的^[48]。

6 结语

随着世界油气资源的消耗日益加大,人类在 21 世纪中后期将面临油气资源的枯竭,寻求洁净高效的新能源成为科学界追求的目标。为此,近 30 年来世界各国相继投入大量的物力、人力开展新能源的研究。目前,NGH 作为一种优质、洁净能源,已经成为当代地球科学和能源工业发展的一大热点。同时由于水合物是亚稳态的物质,海底条件的微小变化都可能引起水合物的分解/形成,对环境产生深刻影响。基于 NGH 的重大资源前景和环境效应,全球科学家和许多国家政府(如美国、日本、印度、韩国、俄罗斯、加拿大、德国、墨西哥等)都予以高度关注,深入开展 NGH 研究的热潮已经在全世界兴起,并在其勘探、开采技术及环境效应等方面取得快速的发展。

我国拥有绵长的海岸和滨海大陆架斜坡带、海岭、海沟、海槽和分布广泛的永久冻土带,具有形成 NGH 的有利物化条件和地质构造环境^[49]。资源调查显示,我国南海、东海陆坡-冲绳海、青藏高原冻土带都蕴藏着 NGH,特别是 2007 年 5 月,广州地质调查局在我国南海神狐海域成功取得高纯度 NGH 实物样品,我国从而成为继美国、日本、印度之后第 4 个通过国家级研发计划采到海洋天然气水合物实物样品的国家,这对加快我国天然气水合物的研究开发具有重要的意义和促进作用。

另外,我国能源供需出现了很大的缺口,现有的能源形式无法满足需要。因此开展并加强 NGH 的勘探、开采及其对环境的影响的研究,对我国开发和利用 NGH 防治地质灾害、改善生态环境等具有重大的经济意义和战略意义。中国科学院广州 NGH 研究中心正努力通过科学研究,建立我国 NGH 的成藏理论,提出寻找 NGH 的有效方法,形成我国 NGH 开采方法和技术体系,确立水合物环境影响评估和控制

体系,以期为 NGH 资源的最终能源利用提供全面的理论指导和技术支持,为我国及国际天然气资源开发利用提供科学依据及客观建议。

参考文献

- [1] Sloan E D. Clathrate Hydrates of Natural Gases [M]. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 1998.
- [2] Lee S Y, Holder G D. Methane hydrates potential as a future energy source [J]. Fuel Processing Technology, 2001, 71(1/2/3): 181 - 186.
- [3] Collett T S. Energy resource potential of natural gas hydrates [J]. American Association of Petroleum Geologists Bulletin, 2002, 86(11): 1971 - 1992.
- [4] Kerr R A. Gas hydrate resource: Smaller but sooner [J]. Science, 2004, 303(5660): 946 - 947.
- [5] Haq B U. Methane in the deep blue sea [J]. Science, 1999, 285(5427): 543 - 544.
- [6] 朱岳年, 史卜庆. 天然气水合物对油气藏聚集与保存的控制作用 [J]. 天然气工业, 2000, 20(3): 38 - 40.
- [7] 史斗, 郑军卫. 世界天然气水合物研究开发现状和前景 [J]. 地球科学进展, 1999, 14(4): 330 - 338.
- [8] 史斗. 国外天然气水合物研究进展 [M]. 兰州: 兰州大学出版社, 1992: 164 - 167.
- [9] Berez E, Balla-Achs M. Gas Hydrate (Studies in Inorganic Chemistry 4) [M]. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1983: 343.
- [10] Sloan E D. Natural gas hydrate phase equilibria and kinetics: Understanding the state-of-the-art [J]. Revue de L'institut Francais Dv petrole, 1990, 45(2): 245 - 266.
- [11] Collett T S. Natural gas hydrates of the Prudhoe Bay and Kuparuk River area, North Slope, Alaska [J]. AAPG Bulletin, 1993, 77(5): 793 - 812.
- [12] 赵省民. 天然气水合物研究的新进展 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 1999, 19(4): 39 - 46.
- [13] 陈作义, 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 - 84.
- [14] 栾锡武, 赵一阳, 秦蕴珊. 海洋沉积中的天然气水合物及其在我国边缘海域的研究进展 [J]. 海洋科学, 2001, 25(6): 23 - 25.
- [15] 胡奥林. 天然气水合物资源勘探开发现状 [J]. 石油与天然气化工, 1995, 24(2): 101 - 106.
- [16] Kvenvolden K. Natural gas hydrate: Introduction and history of discovery [M]//Natural Gas Hydrate in Oceanic and Permafrost Environments. in Max M D ed. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2000.
- [17] Song H B, Geng J H, Wang H K. A preliminary study of gas hydrates in Dongsha region north of South China Sea [J]. Chinese J Geophys (in Chinese), 2001, 44(5): 687 - 695.
- [18] Chen D F, Wang M C, Xia B. Formation condition and distribution prediction of gas hydrate in Qinghai-Tibet Plateau permafrost [J]. Chinese J Geophys (in Chinese), 2005, 48(1): 165 - 172.
- [19] Max M D, Lowrie A. Oceanic methane hydrates: A "frontier" gas resource [J]. J Petro Geo, 1996, 19(1): 41 - 56.
- [20] Tang L, et al. Experimental investigation of production behavior of gas hydrate under thermal stimulation in unconsolidated sediment [J]. Energy & Fuels, 2005, 19(6): 2402 - 2407.
- [21] 唐良广, 等. 热力法开采天然气水合物的模拟实验研究 [J]. 过程工程学报, 2006, 6(4): 548 - 553.
- [22] 李栋梁, 樊栓狮. 微波作用下天然气水合物分解的研究及应用 [J]. 化工进展, 2003, 22(3): 281 - 282.
- [23] Cranganu C. A method for producing natural gas from gas hydrate deposits [C/CD-ROM]//AAPG 2005 Annual Convention, Calgary, Alberta, Canada, 2005: 1 - 6.
- [24] Pooladi-Darvish M. Gas production from natural gas hydrate reservoirs and its modeling [J]. Journal of Petroleum Technology, 2004, 56(6): 65 - 71.
- [25] Yousif M H, et al. Depressurization of natural gas hydrates in Berea sandstone cores [J]. J Inclusion Phenom & Mol Recognition Chem, 1990, 8: 71 - 88.
- [26] Yousif M H, et al. Experimental and theoretical investigation of methane-gas-hydrate dissociation in porous media [J]. SPE Reservoir Engineering, 1991, 6(4): 69 - 76.
- [27] Kono H O, et al. Synthesis of methane gas hydrate in porous sediments and its dissociation by depressurizing [J]. Powder Technology, 2002, 122(2/3): 239 - 246.
- [28] Sira J H, Patil S L, Kamath V A. Study of hydrate dissociation by methanol and glycol injection [C]//Proceedings-SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Richardson, TX: Soc of Petroleum Engineers of AIME, 1999.
- [29] Kawamura T, et al. Experimental study on dissociation of hydrate core sample accelerated by thermodynamic inhibitors for gas recovery from natural gas hydrate [C]//The 5th International Conference on Gas Hydrate. Trondheim, Norway, 2005.
- [30] Fan S S, et al. Natural gas hydrate dissociation by presence of ethylene glycol [J]. Energy & Fuels, 2006, 20(1): 324 - 326.
- [31] 李刚, 李小森, 唐良广, 等. 注乙二醇溶液分解甲烷水合物的实验研究 [J]. 化工学报, 2007, 58(8): 2067 - 2074.
- [32] Yamazaki A. MITI's plan of R&D for technology of methane hydrate development as domestic gas resources [C/CD-ROM]//20th World Gas Conference, 1997.
- [33] Anon. Gas hydrates to boost India's gas resource [J]. Oil & Gas Journal, 1997, 95(37): 28.
- [34] Kvenvolden K A. Gas hydrate-geological perspective and global change [J]. Reviews of Geophysics, 1993, 31(2): 173 - 187.
- [35] 孙成权, 朱岳年. 21世纪能源与环境的前沿问题: 天然气水合物 [J]. 地球科学进展, 1994, 9(6): 49 - 51.
- [36] 徐学祖, 程国栋. 21世纪新能源: 天然气水合物 [N]. 中国科学报, 1998 - 04 - 03.
- [37] 陈汉宗, 周蒂. 天然气水合物与全球变化研究 [J]. 地球科学进展, 1997, 12(1): 37 - 42.
- [38] 徐学祖, 程国栋, 俞祁浩. 青藏高原多年冻土区天然气水合物的研究前景和建议 [J]. 地球科学进展, 1999, 14(2): 201 - 204.
- [39] Sassen R, Sweet S T, Milkov A V. Stability of thermogenic gas hydrate in the Gulf of Mexico: Constraints on models of climate change [M]//In Natural Gas Hydrate: Occurrence, Distribution and Detection. Washington D C, 2001.

化学物质对人类及生态环境的危害性制定化学物质目录,凡是生产周期内涉及目录中化学物质的企事业单位,都要掌握并算出本单位向环境(包括大气、水体、土壤)排出的对人体健康和生活环境有害的化学物质的种类和排放量,以及随固体废弃物转移的上述物质质量,并定期向指定的行政管理部门报告。行政管理部门将报来的数据进行汇总,且推算出本区域内其他污染源(非定点污染源,如汽车尾气、房屋装修、农业生产活动等)的排放量,建立 PRTR 数据库,并将这些信息加以公布,使公众知情,促进公众参与化学品环境管理,政府通过掌握这些数据,了解地区或区域的化学物质污染状况,从而制定相关环境政策,同时在社会监督下,促进企业节能减排,促进清洁生产^[1-2]。

1.3 其他国家的 PRTR 制度进展

1.3.1 美国的有毒物质排放名录制度

1986年,美国通过的《应急计划与公众知情法案》(the Emergency Planning and Community Right-to-Know Act, EPCRA)中建立了有毒物质排放名录(The Toxics Release Inventory, TRI),即建立了美国的 PRTR 制度,法案规定凡生产、使用或产生清单中物质并从业人数在 10 人以上的企业必须申报向环境排放转移的有毒物质信息,基本内容包括单位基本信息、特殊物质信息,污染物排放的环境介质和排放数量,污染物转移的数量和形式,企业对污染的防治及处理措施等。同时,公众可以在 TRI 的网站上查询到经过分析整理的以上信息。发展到目前名录已经包括了 600 多种化学物质,1988 年至 1995 年期间,由于实施 PRTR 制度,美国有害化学物质的排放量减少了 45.6%^[3]。

1.3.2 日本的 PRTR 制度^[4]

1999年7月,日本颁布了《促进掌握特定化学

物质环境排放量及改善其管理法》,该法确定了 354 种“第一类特定化学物质”和 81 种“第二类特定化学物质”,以及苯、石棉等 12 种(此 12 种属于第一类特定化学物质)具有致癌危险性的特定物质,并建立了针对这些化学物质的环境排放量报告制度。要求 23 个工业行业中,从业人员在 21 人以上,第一类化学物质年生产量在 1 t 以上(12 种特定致癌物质年生产量 0.5 t 以上)的单位向地方政府申报物质排放转移信息。环境省和经产省对各年度从家庭、农田以及机动车等其他源头释放的第一类特定化学物质的排放、转移量进行了评估,并与单位申报的排放、转移数据合并、汇总后公布汇总结果。目前日本主管当局已公布了 2001、2002、2003、2004 年度 PRTR 汇总数据。2001 年日本的有害物质的排放总量为 85.1 万 t,通过 PRTR 制度的实施,2004 年已削减到 56.2 万 t,削减了 34%^[5]。

1.3.3 欧盟的 PRTR 制度

1996年9月欧盟出台了欧盟污染物排放登记制度(The European Pollutant Emission Register),简称 EPER 制度,要求各成员国以统一的标准上报化学污染物向环境介质年度排放的数据,EPER 制度涉及的是对空气和水的排放数据。为完善该制度并扩大公众获取信息的范围,促进公众参与化学品环境管理和政策制定过程,2006年1月欧盟又通过了第 166/2006 号法令[Regulation (EC) No.166/2006],建立了欧盟的污染物排放与转移的登记制度(the European Pollutant Release and Transfer Register),简称 E-PRTR 制度,取代原有的 EPER 制度。E-PRTR 制度增加了污染物排放以及与废弃物回收或处置有关的运输登记制度,E-PRTR 制度规定了 91 种化学物质(涵盖了 EPER 中原有的 50 种化学物质),要求在涉及以上化学物质的欧盟工业、非工业单位均需发布其排放

(上接第 13 页)

- [40] Dickens G R. The phanerozoic carbon cycle with a gas hydrate capacitor [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2002, 66: A183.
- [41] MacDonald G. Role of methane clathrates in past and future climate [J]. *Climatic Change*, 1990, 16(2): 247 - 281.
- [42] 张俊霞,任建业. 天然气水合物研究中的几个重要问题[J]. *地质科技情报*, 2001, 20(1): 44 - 48.
- [43] Nisbet E G. The end of the ice age[J]. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 1990, 27(1): 148 - 157.
- [44] Paull C K, Ussler I W, Dillon W P. Is the extent of glaciation limited by marine gas hydrates? [J]. *Geophysics Research Letter*, 1991, 18(4): 432 - 434.
- [45] Kvenvolden K A. Potential effects of gas hydrate on human welfare[J]. *Pro-*

ceeding of National Academy of Sciences, 1999, 96(7): 3420 - 3426.

- [46] Paull C K, Ussler W, Dillon W P. Potential role of gas hydrate decomposition in generating submarine slope failures [M]//*Natural Gas Hydrate in Oceanic and Permafrost Environments*. Norwell, Mass: Kluwer Academic Publishers, 2000.
- [47] Bouriak S, Vanneste M, Saoutkine A. Inferred gas hydrates and clay diapers near the Storegga slide on the southern edge of the Voring Plateau, offshore Norway [J]. *Marine Geology*, 2000, 163(1/2/3/4): 125 - 148.
- [48] McIver R D, Richard D. Role of naturally occurring gas hydrates in sediment transport [J]. *American Association of Petroleum Geologists, Bulletin*, 1982, 66(6): 789 - 792.
- [49] 戴金星,宋岩,张厚福. 中国天然气的聚集区带[M]. 北京: 科学出版社, 1997: 84 - 87. ■