

南海北部神狐海域沉积物颗粒对天然气水合物聚集的主要影响

张辉^{①*}, 卢海龙^②, 梁金强^③, 吴能友^{①*}

① 中国科学院广州能源研究所, 中国科学院天然气水合物重点实验室, 广州 510640;

② 北京大学工学院能源与资源工程系, 北京 100871;

③ 广州海洋地质调查局, 广州 510075

* 联系人, E-mail: zhanghui@ms.giec.ac.cn; wuny@ms.giec.ac.cn

2015-04-01 收稿, 2015-06-08 修回, 2015-06-09 接受, 2016-01-05 网络版发表

中国科学院重点部署项目(KGZD-EW-301)、中国地质调查局地质调查项目(GHZ2012006003)、中国科学院国家外国专家局创新团队国际合作伙伴计划、广东省博士启动项目(S2013040013738)和中国科学院广州能源研究所所长基金(y007r51001)资助

摘要 天然气水合物在海底沉积物中的饱和度是对其资源评价的重要参数。掌握水合物饱和度的影响因素对其能源和气候环境效应的评估有重要的意义。沉积物粒度属性与水合物饱和度的关系,几十年来仍停留在简单统计和定性认识层面。本研究以南海神狐SH3站位样品为研究对象进行粒度、比表面积的测量,以此为基础建立模型表征沉积孔隙大小、水合物相平衡改变量,探讨沉积物颗粒对天然气水合物饱和度的影响及其影响机理。实验结果显示,水合物产出于极细粉砂层(粉砂含量>60%)。赋存水合物的地层含有极细砂以上的粗粒组分(<10%),而其上覆和下伏不含水合物的地层不含有这一粗粒组分。天然气水合物饱和度并非简单依赖于砂(>63 μm)的含量,而与较粗的部分砂(>125 μm)含量统计上存在更好的相关性。沉积颗粒的比表面积呈现较为平滑的走势,水合物产出层位的沉积物具有较小的比表面积(8~14 m²/g),而不含水合物的层位其比表面积>16 m²/g。孔隙度一定的前提下,沉积孔隙的大小主要由沉积颗粒的比表面积决定,且两者呈反比关系。沉积物颗粒的比表面积比其粒度更有优势,与水合物饱和度呈现良好的相关性,可用以定量分析沉积孔隙大小、天然气水合物相平衡条件的改变,是研究沉积物颗粒影响天然气水合物分布有效且经济的参数指标,同时也还需要大量实验的验证或改进。

关键词 天然气水合物饱和度, 沉积物粒度, 比表面积, 南海

自然界中天然气水合物是以甲烷为主要成分的客体分子与水在高压低温环境形成的非化学计量的笼形化合物。天然气水合物广泛发育于全球大陆边缘的海底沉积以及永久冻土带。由于在可替代能源、气候变化、海底滑坡、海底厌氧生态系统等方面潜在的巨大影响^[1-7],天然气水合物成为科学研究的前沿。对天然气水合物各方面影响的正确评估有赖于对其成藏控制因素的理解和量化描述。

沉积地层作为水合物存在的孔隙介质,其不同的矿物成分对水合物相平衡影响较小^[8]。而沉积物的粒度决定了沉积层分类、孔隙大小、孔隙水的性质,改变了天然气水合物相平衡条件,是影响水合物饱和度的重要因素。因此受沉积层粒度的影响,天然气水合物在地温梯度和压力限定的热力学稳定带内并非均匀分布,而表现出高度的非均质性。具有经济价值的天然气水合物主要产出于相对粗粒的沉积层中。

引用格式: 张辉, 卢海龙, 梁金强, 等. 南海北部神狐海域沉积物颗粒对天然气水合物聚集的主要影响. 科学通报, 2016, 61: 388-397

Zhang H, Lu H L, Liang J Q, et al. The methane hydrate accumulation controlled compellingly by sediment grain at Shenhu, northern South China Sea (in Chinese). Chin Sci Bull, 2016, 61: 388-397, doi: 10.1360/N972014-01395

天然气水合物的饱和度与沉积物颗粒的粒径紧密相关^[8-12]。高饱和度的水合物通常聚集于浊流沉积、砂层等层位。这些地层沉积颗粒较粗,孔隙空间大,具有高孔隙度、高渗流特性。如布莱克海台(Blake Ridge)水合物产出于180~260 m(指海底以下的深度,下同)和380~450 m两个区间,正是碳酸盐岩减少而微化石含量增加的地层,这使得孔隙空间增大,水合物的分布显然受沉积岩性和孔隙影响^[13]。俄勒冈州外海Cascadia边缘的水合物分布不连续,大洋钻探(ocean drilling project, ODP)204航次9个钻探站位中仅有2个站位(1247和1251)显示水合物以充填型产出于稳定带底部附近,而大量的水合物赋存于稳定带内粗粒的地层中^[14]。综合大洋钻探(integrate ocean drilling project, IODP)311航次也表明,厘米级的砂层中水合物饱和度达到60%~80%,主要是沉积物中砂(>63 μm)含量的不同引起的^[15]。另外,阿拉斯加北部陆坡^[16]、加拿大Mallik^[17]、日本Nankai Trough^[8]、韩国Ulleung Basin^[18,19]以及墨西哥湾^[20]等地的水合物赋存形态均具有类似的特征。我国南海神狐水合物钻探中SH2, SH3和SH7三个站位获得水合物样品,平均饱和度超过20%,最大达到47.3%^[21]。岩芯分析表明含水合物地层最大的砂含量为2%,粉砂含量70%~80%^[22]。水合物产出层位粉砂或黏土含量较大,其中有孔虫、硅藻、放射虫等微化石颗粒丰富^[22,23],这些微化石壳体提供了较大的孔隙空间。南海神狐水合物被认为是细粒沉积中具有较大饱和度的天然气水合物发现^[21,24-26]。

除了上述野外钻探获取样品进行最直接的沉积物粒度影响水合物分布的研究,以人工样品为主的实验研究也表明,不同大小的孔隙对天然气水合物的稳定温压条件存在不同程度的影响^[27,28]。如在富含微化石的沉积中水合物稳定的温度下降了0.5℃^[8,29]。而这一温度下降与孔隙大小有关^[8]。理论方面以热动力学和Gibbs-Thomson方程为方法研究了孔隙大小对水合物相平衡条件或甲烷溶解度的改变^[30,31]。

因此,基于水合物饱和度与沉积物粒度对比的工作均显示了水合物通常存在于相对粗粒的沉积层中^[8,10],且沉积物粒度与水合物饱和度呈正相关。但沉积物颗粒的粒度分布一般跨度比较大,多以砂含量的有无或多少统计其与水合物饱和度的关系。沉积层粒度属性与水合物饱和度的关系,近年来的研

究并没有显著的相关性提高或更深入的认识,几十年来仍停留在简单统计和定性认识层面上,与定量的实验和理论研究没有联系起来。

南海神狐海域获得水合物样品的SH2, SH3, SH7三个站位中,SH2和SH7站位由于水合物饱和度较高、含水合物的地层较厚,因此被关注和讨论最多^[32,33]。SH3站位由于水合物层较薄,其饱和度较低,目前还没有详细讨论过。即使讨论神狐区域性的水合物分布及影响因素时,也主要以SH2和SH7站位为参考。南海神狐水合物是否赋存于细粒沉积层中,还是遵循沉积粒度对水合物饱和度的影响?能否给出更好的指标表征沉积物粒度对水合物饱和度的控制?

本文以神狐SH3站位钻探样品为研究对象进行传统的粒度测试,并进一步做了沉积物比表面积的测量,建立了沉积物比表面积-孔隙-水合物相平衡温度改变模型,揭示沉积物粒度影响水合物饱和度这一现象的机理。

1 地质背景

南海(South China Sea, SCS)是位于西太平洋的边缘海,由于其存在3种构造板块边界(北部被动大陆边界、西部转换边界、东部汇聚边界)、丰富的能源、各种海洋资源以及对东亚显著的气候影响,成为地球科学理想的研究海域,受到广泛关注。珠江口盆地位于南海北部陆坡,是一个新生代张裂盆地,其构造演化可分为始新世-渐新世张裂期和更新世-全新世后张裂热沉降期^[34,35]两个阶段。盆地在张裂期形成了河流相湿地沉积和湖相砂岩页岩和薄煤层^[34],是盆地中的主要烃源岩。烃源岩厚度1000~7000 m有机质含量0.46%~1.9%^[35]。

神狐海域区域构造上位于珠江口盆地的珠II凹陷。地热梯度根据现场测量为45~67.7℃/km^[24]。2007年我国首个水合物钻探GMGS-1航次于神狐海域共钻探8个站位,SH2, SH3, SH7站位获得含水合物样品,SH1和SH5站位没有发现水合物,SH4, SH6, SH8三个站位测井显示异常但没有取得含水合物样品(图1)。SH2和SH7站位,地震、测井、地球化学资料均显示水合物的存在。SH2站位含水合物地层厚度43 m,最大水合物饱和度47.3%;SH7站位含水合物地层厚度22 m,最大水合物饱和度43.8%;SH3站位含水合物地层厚度10 m,最大水合物饱和度25.5%(图2)。SH7站位比SH2, SH3站位含水合物的沉积层颗粒

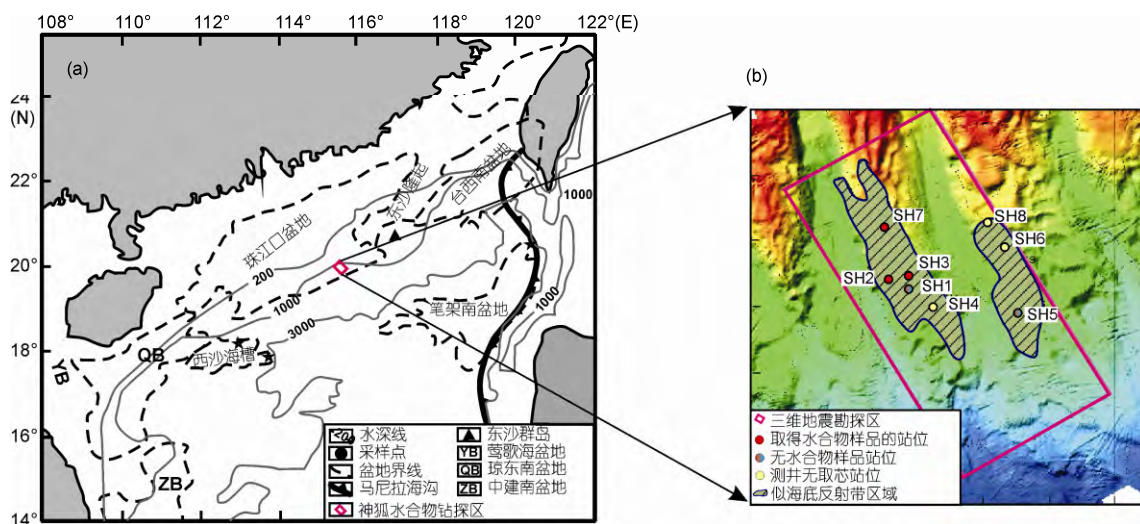


图1 南海神狐水合物钻探位置(a)及钻探站位详细分布(b)图
 Figure 1 Geological location of gas hydrate-drilling sites (a) and the detailed map of drilling sites (b) at Shenhu, SCS

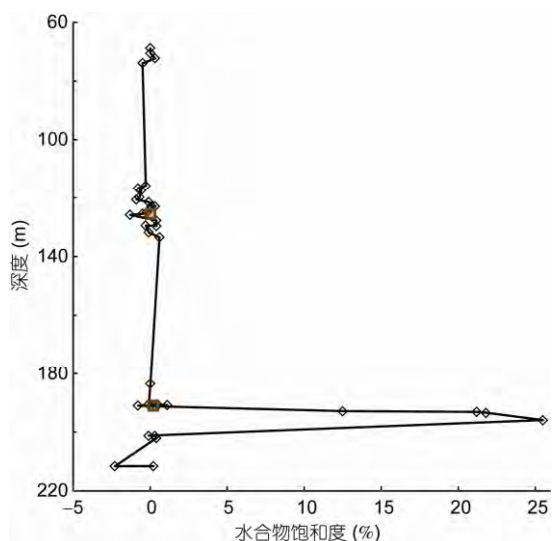


图2 南海神狐海域SH3 站位由孔隙水氯度资料计算的水合物饱和度(修改自文献[24]). 红色方形为 1 m长岩芯样品的甲烷含量测量结果计算的水合物饱和度

Figure 2 The hydrate saturation (% of pore space) derived from the sulfate-corrected chlorinity data of pore water at site SH3, Shenhu, SCS (modified after Ref. [24]). The two red rectangles represent results of methane mass balance analyses from 1 m long subsamples

粗^[22]. 神狐水合物系统最初认为是高通量型水合物成藏, 其甲烷源被认为是来自深部的热成因气体. 而当2007年GMGS-1航次之后, 这一成藏模式修正为生物成因甲烷为主的低通量水合物成藏系统^[24].

2 样品与方法

本研究实验所用样品为神狐海域GMGS-1航次

于SH3站位获得的钻探岩芯. 为了清晰对比含水合物的层位与不含水合物层位的沉积物粒度属性是否存在差别, 我们选择了深度183.50~211.64 m的沉积物岩芯. 这一深度区间包含水合物产出层位190~200 m, 共9个深度点位22个样品.

应用激光粒度仪测量沉积物的颗粒粒径大小分布. 首先, 进行样品预处理, 将其浸润于纯净水中, 置于超声波浴约10 min使得所有沉积物颗粒尽可能悬浮于无离子水中. 含有悬浮颗粒的样品经激光粒度测量仪(Malvern仪器公司的Mastersizer 2000E, 灵敏度0.1 μm, 测量范围0.1~2000 μm)给出沉积物颗粒大小的分布. 标准误差<1%, 每一样品的结果均为连续6次测量的平均值.

作为沉积物粒度分布的补充和比较, 接下来, 测量与粒度有关的另一重要参数——比表面积, 用来刻画水合物饱和度与比表面积之间的关系. 测量仪器为美国Quantachrome公司出产的自动表面积与孔隙测量仪Quadrasorb SI-MP-10. 仪器设有4个独立的分析站位, 根据吸附和脱附能力、BET方法给出表面积以及详细的孔隙大小的分布. 表面积测量范围≥0.01 m²/g.

沉积物颗粒粒度和比表面积的测试主要在中国科学院广州能源研究所研究测试中心完成, 部分样品在华南理工大学化学与化工工程学院进行测试作了对比.

3 结果与讨论

整个钻探岩芯显示地层为松散未固结沉积物.

尽管GMGS-1航次钻探取芯不连续, γ 射线测井表明沉积物岩性并没有显著的变化^[36]. 含水合物地层与不含水合物地层在粒度、颜色等岩性方面不存在明显的区别, 肉眼无法识别其界线. 南海神狐SH3站位沉积物样品的粒度分布结果如图3所示, 沉积物为泥质粉砂, 颗粒整体较细, 主要成分为粉砂(4~63 μm , 65%~78.6%), 黏土(<3.9 μm , 12.8%~24.2%)或砂(>63 μm , 4.6%~21.3%)为次要组分. 根据样品粒度测量, 很显然地层可分为3部分(图3): 上层(L1), 183.50~190.69 m, 不含水合物地层; 中层(L2), 190.86~201.29 m, 含水合物层; 下层(L3), 201.29~211.64 m, 不含水合物地层.

不含水合物的L1和L3地层沉积物颗粒, 粒径范围介于0.4~125 μm , 粒径分类上包括黏土(<4 μm), 粉砂(4~63 μm)和极细砂(63~125 μm). 粒径分布概率上几乎全部落在较细的组分(约<100 μm), 主要组分——粉砂(4~63 μm)含量约占80%, 黏土(<4 μm)约占20%, 极细砂以上较粗的组分可以忽略. 含有水合物的L2地层沉积物, 其颗粒大小有2个分布区间, 除了与不含水合物地层类似的主要较细的组分, 极细

砂以上的粗粒组分显然增多. 更为具体地, 极细砂组分(63~125 μm)含量约3.6%~14.3%, 比其粗的其他砂组分(包括细砂、中砂、粗砂)仅发现于L2水合物产出层位. 细砂组分(125~250 μm)含量<4.5%, 中粒和粗粒砂(250~1000 μm)含量为3%~6.6%. 可见, 含水合物层位L2与不含水合物层位L1和L3的沉积物颗粒在粒度分布上有明显差别. 含水合物的地层L2除了细粒成分还含细砂、中砂、粗砂, 而上覆L1和下伏L3层位没有这些组分. 中层L2比其上层L1和下层L3的沉积物粒度分布更广, 含有更多粗粒组分.

样品分析显示, 含水合物的地层L2除了有孔虫等钙质微化石含量丰富, 还含有硅藻、放射虫等硅质微化石^[22]. 根据扫描电子显微镜的观察^[22]沉积物中的砂、粉砂和黏土颗粒随机分布, 砂主要由有孔虫和条状黄铁矿组成, 粉砂主要由不规则的石英和长石组成, 而黏土主要充填于砂与粉砂颗粒间. 粗粒组分的砂形成粒间孔隙, 而有孔虫不仅提供了粒间孔隙, 有孔虫房室还提供了粒中孔隙. 因此, 沉积物孔隙由粒间孔隙和粒中孔隙两种类型构成, 含量丰富的有孔虫为水合物形成和聚集提供了孔隙空间.

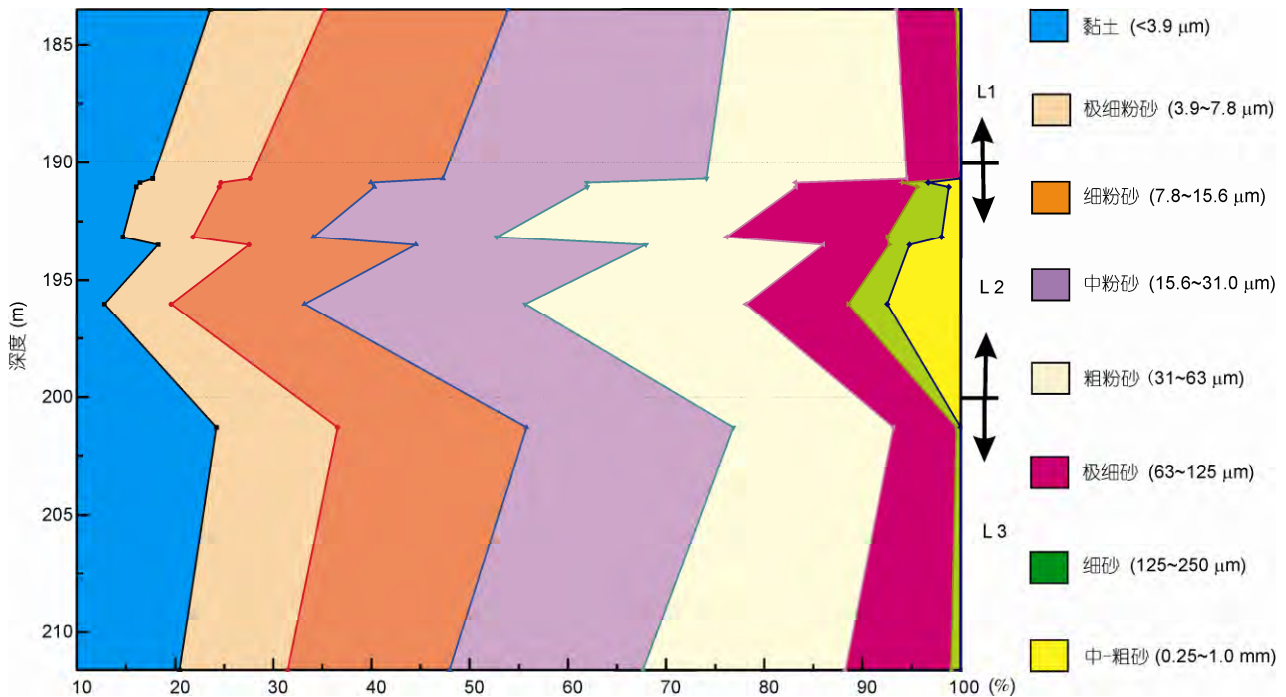


图3 SH3 站位岩芯样品沉积物颗粒组分分布. 每一曲线为样品中的相应组分 6 次测试分析的平均结果. 每个样品长 4 cm, 标示深度(mbsf, meters below seafloor, 海底以下深度)为其顶部

Figure 3 The grain size distribution of sediment samples from site SH3, Shenhu, SCS. Each curve represents data collected over 6 repeated analyses of each sample. The depth of sample's location (meters below seafloor) is its top, and they are generally 4 cm long

无论从沉积颗粒的整体粗细还是详细的粒度分布,南海神狐富含水合物的地层特征类似于韩国 Ulleung Basin 赋存水合物的地层^[18], 而比 Blake Ridge 的沉积物粒度^[13]要粗得多. 综合 SH3 和 SH2, SH7 站位近似的地层岩性特征, 南海神狐含水合物地层 L2 的沉积物粒径分布较宽, 涵盖黏土、粉砂和砂组分, 而不含水合物的地层 L1 和 L3 不含有极细砂以上的较粗组分.

样品的颗粒粒径中值剖面以及体积权重平均值剖面见图 4(a). 样品的中值粒径介于 10~30 μm 之间, 含水合物的 L2 层位沉积物中值粒径较大. 样品粒径的体积加权平均值比中值粒径更显著地显示含水合物层的沉积物粒径大于 35 μm, 最大可至 60 μm, 明显不同于上下不含水合物层位 L1 和 L3 的粒径 20~25 μm. 可见粗粒成分虽然比重较少, 但对水合物的形成和聚集有着重要影响.

水合物常发现于粗粒的砂层中, 而与其紧邻的细粒沉积物中则含有很少甚至没有水合物, 如 Cascadia 边缘^[15], 俄勒冈州外海 Hydrate Ridge^[14,37]. 对水合物饱和度与其赋存层位沉积物粒度的分析显示, 这两者间统计上存在简单的线性关系^[15,18]. 水合物饱和度与沉积物平均粒度或砂组分含量的关系一直没有新的进展. 而本次研究显示, 水合物的饱和度并非简单依赖于砂(>63 μm)的含量^[15,18]. 水合物饱和度与沉积物中粒径最粗的部分砂(包括细砂(125~250 μm)、中砂(250~500 μm)和粗砂(500~1000 μm))含量统计上存在更好的相关性; 而当把极细砂(63~125 μm)也考虑进来时, 两者的相关性变弱(图 5).

对我国南海神狐地区水合物的研究集中在 SH2

和 SH7 两个站位, SH3 站位由于含水合物地层的厚度和饱和度相对 SH2 和 SH7 站位均要小而未探讨过. 本次实验结果显示, 神狐 SH3 站位水合物存在于粉砂地层中, 这一地层与其上覆和下伏不含水合物的地层相比, 含有少量黏土、极细粉砂、细粉砂, 但含有更多的细砂、中砂和粗砂. 整体地层沉积物颗粒较细, 但含水合物地层沉积物粒度相对较粗. 本研究提供了与水合物饱和度紧密相关的更精细的沉积物粒度属性, 水合物饱和度与最粗的部分砂(>125 μm)含量的相关性比其与全部砂(>63 μm)含量要好. 水合物赋存于极细粉砂层, 粉砂含量>60%, 极细砂以上(>125 μm)的砂含量<10%, 这是沉积物粒度属性与水合物饱和度关系更精细的报道.

比表面积是多孔材料的重要物理性质, 对吸附、多相催化、表面化学反应等都有重要影响. 一般样品粒度越小, 比表面积相应地越大; 而样品粒径越大, 比表面积相应地就越小. 沉积颗粒的粒径分布决定了其比表面积的大小, 但粒度与比表面积并没有严格的数学关系. 为进一步了解沉积颗粒大小如何影响水合物的饱和度, 我们对沉积样品(水合物层的顶部、水合物饱和度最大处、水合物层的底部)进行了比表面积的测量. 样品的比表面积数据(图 4(b))显示了较为平滑的走势, 较小的 8~14 m²/g 区间对应沉积物颗粒较粗, 也正是水合物产出的层位, 且水合物的饱和度与沉积物的比表面积呈现很好的负相关: 比表面积越大, 水合物饱和度越小; 反之, 比表面积越小, 水合物饱和度越大. 而没有水合物的层位, 比表面积>16 m²/g.

海洋沉积环境中, 浅层海底沉积物的孔隙度一

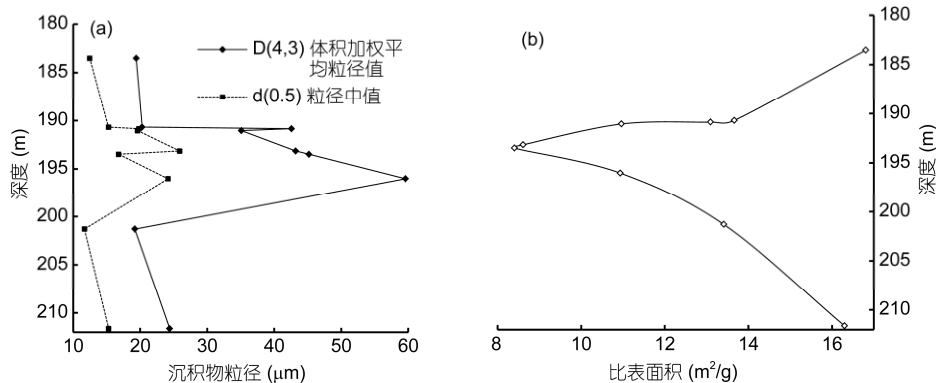


图 4 SH3 站位样品的中值粒径和体积加权平均粒径(a)以及比表面积(b)

Figure 4 The median value and the volume-weighted average grain size (a) and the measured specific surface area (b) of marine drilling core sediment from site SH3, Shenhu area, SCS

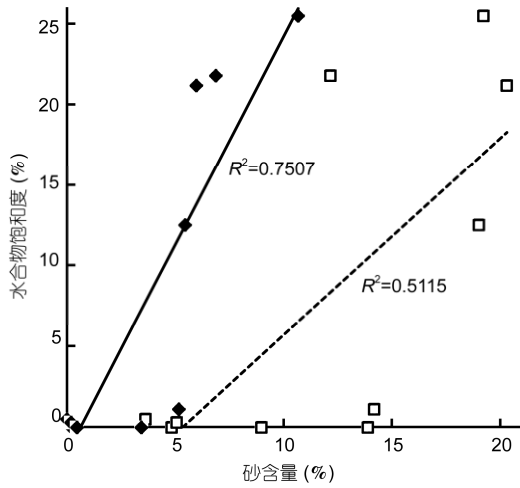


图5 水合物饱和度与砂含量(虚线), 与部分砂(除却极细砂)含量(实线)的统计关系

Figure 5 Plots of gas hydrate saturations vs. the contents of sand / sand except the very fine sand for site SH3, Shenhu area, SCS

般变化不大. 神狐海域SH3站位125, 190.5 m测量表明, 沉积孔隙度42%, 沉积压实作用基本忽略. 本站位孔隙水地球化学资料表明水合物产出层位局限于很窄的深度范围内190~200 m. 在研究沉积孔隙大小对天然气水合物形成和分解的影响时, 沉积孔隙常被抽象为圆柱体模型^[38,39]. 本文亦采用这一模型, 以简化的圆柱体模型代替复杂的沉积孔隙, 将沉积物颗粒的比表面积与孔隙大小联系起来. 将海底沉积物形成的孔隙简化为具有某一平均孔隙半径 r , 总长度为 L 的圆柱体模型. 那么, 单位质量沉积物的孔隙体积 V_ϕ (m^3/kg)

$$V_\phi = \pi r^2 L = \phi \cdot 1 / \rho_s, \quad (1)$$

其中, ϕ 为孔隙度, 无量纲, r 为孔隙半径(m), L 为单

位质量沉积物含有总的孔隙长度(m/kg), ρ_s 为海洋沉积物在海底原位的堆积密度(kg/m^3), 其大小由沉积物颗粒的(实际)密度 ρ_{sg} 和孔隙度 ϕ 决定

$$\rho_s = \rho_{sg} \cdot (1 - \phi), \quad (2)$$

ρ_{sg} 为沉积颗粒的(实际)密度 $\rho_{sg} = 2750 \text{ kg/m}^3$. 单位质量沉积物含有的孔隙表面积可以沉积物颗粒的比表面积(m^2/kg)来代表

$$S = 2\pi r L. \quad (3)$$

综合(1)~(3)式, 沉积孔隙的半径

$$r = 2V_\phi / S = 2\phi / [S \cdot \rho_{sg} \cdot (1 - \phi)]. \quad (4)$$

由于沉积颗粒(实际)密度 ρ_{sg} 为一常数, 由上述公式可见, 沉积孔隙的大小 r 由孔隙度 ϕ 和比表面积 S 决定.

已有的钻探显示, 水合物不是均匀地分散于地层中, 而是集中产于某一地层中, 其范围一般比较小, 孔隙度变化不大, 可视为常值. 本文研究对象——神狐海域SH3站位原位测量显示沉积孔隙度为42%. 因此, 在SH3站位天然气水合物聚集的地层中, 沉积孔隙的大小主要由沉积物颗粒的比表面积决定, 且两者呈反比关系. 根据文中前述实验测量比表面积的值, SH3站位含水合物地层的孔隙大小如图6所示.

实际上沉积孔隙大小的分布非常复杂, 显然上述模型是对沉积孔隙有效的简化和平均化. 尽管应用核磁共振(nuclear magnetic resonance, NMR)^[10,28,40]等方法可以直接测试孔隙大小, 甚至更精确, 却仍未将沉积物的粒度与孔隙大小联系起来, 无法给出描述沉积孔隙大小的有效指标. 而采用比表面积这一参数, (1) 摒弃了沉积物粒度描述的繁杂及其对水合物分布影响的定性描述; (2) 比表面积的大小反映了

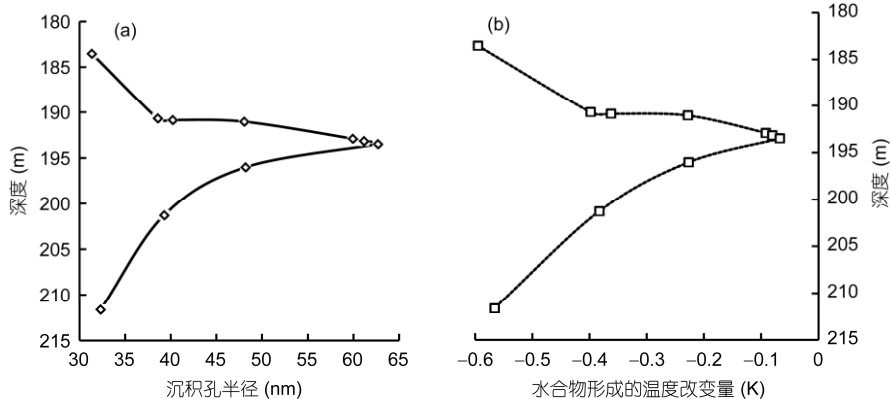


图6 神狐SH3 站位沉积孔隙大小剖面(a)及其引起的水合物形成的温度改变量(b)

Figure 6 The profile of sediment pore size (a) and the changed temperature for hydrate formation (b) at site SH3, Shenhu area, SCS

沉积物粒度的粗细,又可以量化地得到沉积孔隙大小,以进一步分析天然气水合物分布受沉积物颗粒的影响;(3)与其他直接测试孔隙的方法相比,更为简单有效且经济.本次研究所用样品由于已非原位结构,孔隙度、孔径等已变化,无法直接测试孔径对比,比表面积这一指标还需大量实验的验证或改进.

由上述沉积孔隙((4)式),结合Gibbs-Thomas定律,孔隙中天然气水合物相平衡温度的改变可表示为

$$\Delta T_f = -T_{fb} \frac{F\sigma_{sl}}{r\rho_{sg}\Delta H_{sl}} = -T_{fb} \frac{F\sigma_{sl}(1-\phi)S}{2\phi \cdot \Delta H_{sl}}, \quad (5)$$

其中, T_{fb} 为水合物在非孔隙状态下的凝固温度, F 为界面曲率系数, $F=2^{[39]}$, σ_{sl} 为固液界面的表面能, $\sigma_{sl}=31.7 \text{ mL/m}^{2[41]}$, ΔH_{sl} 为水合物的相变潜热, $\Delta H_{sl}=17.47\pm 0.10 \text{ kJ/mol}^{[42]}$.

与上述理论研究类似,实验结果也表明水合物形成的温度变化与孔隙的大小存在一定的统计关系^[8,15]

$$\begin{aligned} \Delta T_f &= -[0.0016 - 0.115/r]T_{fb} \\ &= -\left[0.0016 - \frac{0.115S\rho_{sg}(1-\phi)}{2\phi}\right] \cdot T_{fb}. \end{aligned} \quad (6)$$

当孔隙很小(即比表面积较大)时,由上述公式显然得出天然气水合物形成所需温度更为苛刻,即降低温度量较大.虽然理论和统计两个公式给出的孔隙大小影响水合物相平衡温度的改变量有差别,但具有一致的趋势,均揭示了水合物优先在孔隙空间较大(比表面积小)的地层中形成和聚集(图6(b)).显然水合物的分布与沉积样品的比表面积具有很好的相关性.沉积物的粒度对水合物分布的影响停留在定性分析,而沉积物颗粒的比表面积比粒径更有优势,与水合物饱和度呈现强烈的相关,在沉积物颗粒大小和孔隙大小间建立了量化的联系,进一步可以量化分析孔隙大小对天然气水合物相平衡的改变.因此,比表面积可作为沉积物颗粒影响水合物分布的更理想的指标参数.

沉积颗粒的大小以其不同的比表面积而具有不同的孔隙大小.天然气水合物在狭小的孔隙空间形成时,固相的水合物具有大的比表/体积比,因此固相/液相间的表面能提高系统总的吉布斯自由能^[28,30].由于孔隙水与沉积颗粒表面、天然气水合物

表面的分子相互吸引而化学活度降低.吉布斯自由能的增加和孔隙水活度的降低^[10]综合的效应引起了天然气水合物相平衡条件的改变(更低的温度或更高的压力).沉积颗粒的比表面积越大,孔隙越小,相应的天然气水合物相平衡就需要更低的温度或更高的压力,而超出了实际海底沉积所处的温度和压力.因而天然气水合物在越小的沉积孔隙中就愈加难以形成,而主要形成和聚集在粗粒的沉积层中.

天然气水合物常聚集于粗粒的砂层中,如加拿大西部Cascadia边缘^[15],水合物饱和度达到60%~80%,但含有水合物的地层仅为厘米级厚度的砂层,而其相邻的黏土粉砂层内几乎不含水合物.南海神狐含水合物地层厚度在SH3站位最薄达到了~10 m;在SH7站位水合物产出层位厚达22 m;SH2站位含水合物层47 m.神狐海域天然气水合物的饱和度与沉积颗粒的比表面积相关,呈现一种连续变化的趋势,其饱和度随着比表面积的变化而变化.这也提供了一个探究水合物动态聚集过程的窗口.

4 结论

粒径分析显示,南海神狐SH3站位样品沉积物粒径比较细,主要为极细-细粒粉砂与中粗粒粉砂,砂的含量最少,平均20~60 μm .水合物产出于极细粉砂层(粉砂含量>60%),赋存水合物的地层含有极细砂以上的粗粒组分(<10%).水合物的饱和度并非简单依赖于砂(>63 μm)的含量,水合物饱和度与除了极细砂的部分砂含量统计上存在更好的相关性.

沉积颗粒的比表面积呈现较为平滑的走势,较小的8~14 m^2/g 区间对应沉积物颗粒较粗,也正是水合物产出的层位,而没有水合物的层位,比表面积>16 m^2/g .水合物饱和度与沉积物的比表面积呈现很好的负相关.

沉积孔隙的大小主要由沉积颗粒的比表面积决定,且两者呈反比关系.沉积物颗粒的比表面积比其粒度更有优势,与水合物饱和度呈现强烈的相关,可用以量化分析沉积孔隙大小、天然气水合物相平衡条件的改变.在研究沉积物颗粒影响天然气水合物分布方面,比表面积是一简单有效且经济的参数指标,但还需大量实验的验证或改进.

参考文献

- 1 Maslin M, Owen M, Betts R, et al. Gas hydrates: Past and future geohazard? *Philos Trans R Soc London, Ser A: Math Phys Eng Sci*, 2010, 368: 2369–2393
- 2 Boswell R. Is gas hydrate energy within reach? *Science*, 2009, 325: 957–958
- 3 Maslin M, Owen M, Day S, et al. Linking continental-slope failures and climate change: Testing the clathrate gun hypothesis. *Geology*, 2004, 32: 53–56
- 4 Talling P J, Clare M, Urlaub M, et al. Large submarine landslides on continental slopes geohazards, methane release, and climate change. *Oceanography*, 2014, 27: 32–45
- 5 O'Hara K D. A model for late quaternary methane ice core signals: Wetlands versus a shallow marine source. *Geophys Res Lett*, 2008, 35: L02712
- 6 Gu G, Dickens G R, Bhatnagar G, et al. Abundant early Palaeogene marine gas hydrates despite warm deep-ocean temperatures. *Nat Geosci*, 2011, 4: 848–851
- 7 Campbell K A. Hydrocarbon seep and hydrothermal vent paleoenvironments and paleontology: Past developments and future research directions. *Paleogeogr Paleoclimatol Paleoecol*, 2006, 232: 362–407
- 8 Uchida T, Takeya S, Chuvilin E M, et al. Decomposition of methane hydrates in sand, sandstone, clays, and glass beads. *J Geophys Res*, 2004, 109: B05206
- 9 Ginsburg G D, Soloviev V A. Methane migration within the submarine gas-hydrate stability zone under deep-water conditions. *Mar Geol*, 1997, 137: 49–57
- 10 Wang J S, Gao Y Y, Li Q, et al. Grain size constraint on gas hydrate occurrence: Evidence from sediment size during IODP 311 (in Chinese). *Adv Earth Sci*, 2007, 22: 659–665 [王家生, 高钰涯, 李清, 等. 沉积物粒度对水合物形成的制约: 来自 IODP 311 航次证据. *地球科学进展*, 2007, 22: 659–665]
- 11 Su X, Song C B, Fang N Q. Relationship between sediment granulometry and the presence of gas hydrate on hydrate ridge. In: Tréhu A M, Bohrmann G, Torres M E, et al., eds. *Proc ODP, Sci Results*. TX, USA: Ocean Drilling Program, College Station, 2006, 204: 1–30
- 12 Lu H, Kawasaki T, Ukita T, et al. Particle size effect on the saturation of methane hydrate in sediments—Constrained from experimental results. *Mar Petrol Geol*, 2011, 28: 1801–1805
- 13 Ginsburg G, Soloviev V, Matveeva T, et al. Sediment grain-size control on gas hydrate presence, sites 994, 995, and 997. In: Paull C K, Matsumoto R, Wallace P J, et al., eds. *Proc ODP, Sci Results*. TX, USA: Ocean Drilling Program, College Station, 2000. 237–245
- 14 Tréhu A M, Long P E, Torres M E, et al. Three-dimensional distribution of gas hydrate beneath southern hydrate ridge: Constraints from ODP leg 204. *Earth Planet Sci Lett*, 2004, 222: 845–862
- 15 Torres M E, Tréhu A M, Cespedes N, et al. Methane hydrate formation in turbidite sediments of northern Cascadia, IODP expedition 311. *Earth Planet Sci Lett*, 2008, 271: 170–180
- 16 Behresht J, Bryant S L. Sedimentological control on saturation distribution in arctic gas-hydrate-bearing sands. *Earth Planet Sci Lett*, 2012, 341–344: 114–127
- 17 Dallimore S R, Collett T S. Intrapermafrost gas hydrates from a deep core-hole in the Mackenzie delta, northwest-territories, Canada. *Geology*, 1995, 23: 527–530
- 18 Bahk J J, Kim D H, Chun J H, et al. Gas hydrate occurrences and their relation to host sediment properties: Results from second Ulleung Basin gas hydrate drilling expedition, East Sea. *Mar Petrol Geol*, 2013, 47: 21–29
- 19 Lee J Y, Kim G Y, Kang N K, et al. Physical properties of sediments from the Ulleung Basin, East Sea: Results from second Ulleung Basin gas hydrate drilling expedition, East Sea (Korea). *Mar Petrol Geol*, 2013, 47: 43–55
- 20 Boswell R, Collett T S, Frye M, et al. Subsurface gas hydrates in the northern gulf of Mexico. *Mar Petrol Geol*, 2012, 34: 4–30
- 21 Yang S X, Zhang H Q, Wu N Y, et al. High concentration hydrate in disseminated forms obtained in Shenhu area, north slope of south China sea. In: *Proc 6th ICGH*. Vancouver, British Columbia, Canada: 2008. 10
- 22 Chen F, Zhou Y, Su X, et al. Gas hydrate saturation and its relation with grain size of the hydrate-bearing sediments in the Shenhu area of Northern South China Sea (in Chinese). *Mar Geol Quat Geol*, 2011, 31: 95–100 [陈芳, 周洋, 苏新, 等. 南海神狐海域含水合物层粒度变化及与水合物饱和度的关系. *海洋地质与第四纪地质*, 2011, 31: 95–100]
- 23 Chen F, Zhou Y, Su X, et al. Benthic foraminifera and stable isotopic composition of gas hydrate-bearing sediments from Shenhu area in the Northern South China Sea (in Chinese). *Mar Geol Quat Geol*, 2010, 30: 1–8 [陈芳, 周洋, 苏新, 等. 南海神狐海域含水合物层底栖有孔虫群落机构与同位素组成. *海洋地质与第四纪地质*, 2010, 30: 1–8]
- 24 Wu N, Zhang H, Yang S, et al. Gas hydrate system of Shenhu area, Northern South China Sea: Geochemical results. *J Geol Res*, 2011, 1, doi:10.1155/2011/370298

- 25 Zhang H Q, Yang S X, Wu N Y, et al. Successful and surprising results for China's first gas hydrate drilling expedition. *Fire Ice, Meth Hydr Newsl (Nat'l Energy Technol Lab, US Dep of Energy, Washington DC)*, 2007, 7: 6–9
- 26 Liu C, Ye Y, Meng Q, et al. The characteristics of gas hydrates recovered from Shenhu area in the South China Sea. *Mar Geol*, 2012, 307-310: 22–27
- 27 Anderson R, Llamedo M, Tohidi B, et al. Characteristics of clathrate hydrate equilibria in mesopores and interpretation of experimental data. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 3500–3506
- 28 Handa Y P, Stupin D Y. Thermodynamic properties and dissociation characteristics of methane and propane hydrates in 70-Å-radius silica gel pores. *J Phys Chem*, 1992, 96: 8599–8603
- 29 Lu H, Matsumoto R. Preliminary experimental results of the stable *P-T* conditions of methane hydrate in a nanofossil-rich claystone column. *Geochem J*, 2002, 36: 21–30
- 30 Clennell M B, Hovland 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-Solid Earth*, 1999, 104: 22985–23003
- 31 Henry P, Michel T, Ben Clennell M. Formation of natural gas hydrates in marine sediments 2: Thermodynamic calculations of stability conditions in porous sediments. *J Geophys Res-Solid Earth*, 1999, 104: 23005–23022
- 32 Su Z, Cao Y, Wu N, et al. Numerical investigation on methane hydrate accumulation in Shenhu area, northern continental slope of South China Sea. *Mar Petrol Geol*, 2012, 38: 158–165
- 33 Wang X, Hutchinson D R, Wu S, et al. Elevated gas hydrate saturation within silt and silty clay sediments in the Shenhu area, South China Sea. *J Geophys Res-Solid Earth*, 2011, 116, doi: 10.1029/2010JB007944
- 34 Zhu W L, Huang B J, Mi L J, et al. Geochemistry, origin, and deep-water exploration potential of natural gases in the Pearl River Mouth and Qiongdongnan basins, South China Sea. *AAPG Bull*, 2009, 93: 741–761
- 35 Wang P, Prell W L, Blum P. Ocean drilling program leg 184 scientific prospectus south china sea, site 1144. In: Wang P, Prell W L, Blum P, eds. *Proc ODP, Init Rep. TX, USA: Ocean Drilling Program, College Station*, 2000. 1–97
- 36 Wang X, Wu S, Lee M, et al. Gas hydrate saturation from acoustic impedance and resistivity logs in the Shenhu area, South China Sea. *Mar Petrol Geol*, 2011, 28: 1625–1633
- 37 Trehu A M, Flemings P B, Bangs N L, et al. Feeding methane vents and gas hydrate deposits at south hydrate ridge. *Geophys Res Lett*, 2004, 31: L23310
- 38 Sun R, Duan Z. An accurate model to predict the thermodynamic stability of methane hydrate and methane solubility in marine environments. *Chem Geol*, 2007, 244: 248–262
- 39 Anderson R, Tohidi B, Webber J B W. Gas hydrate growth and dissociation in narrow pore networks: Capillary inhibition and hysteresis phenomena. *Geol Soc, London, Spec Publ*, 2009, 319: 145–159
- 40 Anderson R, Llamedo M, Tohidi B, et al. Experimental measurement of methane and carbon dioxide clathrate hydrate equilibria in mesoporous silica. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 3507–3514
- 41 Hillig W B. Measurement of interfacial free energy for ice/water system. *J Cryst Growth*, 1998, 183: 463–468
- 42 Anderson G K. Enthalpy of dissociation and hydration number of methane hydrate from the clapeyron equation. *J Chem Thermodyn*, 2004, 36: 1119–1127

《科学通报》拟领取新闻记者证人员名单公示

根据国家新闻出版广电总局《关于开展新闻记者证2015年度核验工作的通知》(新广出发[2015]140号)以及《新闻记者证管理办法》要求,我单位(《中国科学》杂志社)已对申领记者证人员的资格进行严格审核,现将我单位拟领取新闻记者证人员名单进行公示. 国家新闻出版广电总局举报电话为010-83138953.

拟领取新闻记者证人员名单: 闫蓓、王元火、安瑞

The methane hydrate accumulation controlled compellingly by sediment grain at Shenhu, northern South China Sea

ZHANG Hui¹, LU HaiLong², LIANG JinQiang³ & WU NengYou¹

¹ Guangzhou Institute of Energy Conversion (GIEC), Key Laboratory for Gas Hydrate Research, Chinese Academy of Sciences (CAS), Guangzhou 510640, China;

² Department of Energy and Resources Engineering, College of Engineering, Peking University, Beijing 100871, China;

³ Guangzhou Marine Geological Survey, Guangzhou 510075, China

An important parameter is the saturation of gas hydrate within the sediment pore for evaluating its impact on energy, climate and environment. So it is significant of understanding which factors affecting the saturation of gas hydrates. There is a good relationship between the gas hydrate saturation and the sediment granulometric characteristics by previous investigations. Gas hydrates with high saturation are retrieved usually from the turbidite, sand layers, which formations are of coarse particles and relatively larger pore space. But the knowledge up to today is still on the level of simple statistic and qualitative. In this paper, the samples from site SH3, Shenhu, South China Sea, are undergone the grain size & specific surface area (SSA) measurements. Then a mathematical model is built to depict that the SSA characterizing the pore size and the change of gas hydrates phase equilibrium condition. Thus, the scientific question, how the sediment grains affecting the gas hydrates saturation, can be analysed and discussed quantitatively. The experiment results show that, the sediment layers which are not bearing gas hydrates, consist of clay (<4 μm), silt (4–63 μm) and the very fine sand (63–125 μm). The major components of silt (4–63 μm) contribute to 80%, while the content of clay is almost 20%. The gas hydrate occurrence zone (GHOZ) is constrained by the fine silt layers (silt content >60%). The sediment layer of GHOZ contains the most coarsest grains (>125 μm, content <10%) of sand except for the very fine sand (63–125 μm), while the layers up & below GHOZ do not contain the coarsest parts. The gas hydrate saturation does not depend simply on the sand (>63 μm) content. There is a more better correlation between hydrate saturation and the sand content except for the very fine sand (>125 μm). This is by now the most elaborate report of the relationship between gas hydrates saturation and sediment grain size characterization. The SSA of sediment grains appears to be a smooth trend with small values of 8–14 m²/g at the interval of the GHOZ and more than 16 m²/g out of the GHOZ, respectively. The sediment pore space is inversely proportional to the parameter of SSA. The proxy of SSA has advantages over the sediment grain size distribution when comparing the correlation of which and gas hydrates saturation. If the proxy of SSA is employed, (1) it is discarded that the complex depictions of sediment granulometric contributions affect the distribution of gas hydrates; (2) the SSA reflects the coarseness of sediment grain, and can be used for quantifying the sediment pore scale and the condition change of hydrate phase transition. It is subsequently easy to research how the sediment lithologies influence the hydrate saturation in microscale and its distribution in macroscale. (3) The parameter of SSA is measured easily and economically compared to other methods. The results and conclusions in this paper call for more investigations to validate or improvement.

gas hydrate saturation, sediment grain size (sediment granulometric distribution), specific surface area (SSA), South China Sea

doi: 10.1360/N972014-01395