

地下气体运移机理及清水流量井水变蓝现象的解释^①

苏鹤军^{1,2}, 张 慧^{1,2}, 史 杰²

(1. 中国地震局地震预测研究所兰州基地, 甘肃 兰州 730000;

2. 中国地震局兰州地震研究所, 甘肃 兰州 730000)

摘要:甘肃省清水县07#流量井先后多次出现过水变蓝的现象。该井位于地热异常区, 地下深部流体活动异常。本文通过清水流量井地质环境调查, 从物理化学两个方面分析了地下气体的成因、储存及运移机理, 并利用地下流体“气-液二相对流模式”快速运移机理, 结合异常期间水质分析的结果, 探讨了清水流量井水变蓝现象的原因, 对今后地震地下流体前兆分析提供重要的理论依据。

关键词: 清水流量井; 地下气体; 运移; 宏观异常; 水变蓝

中图分类号: P315.72⁺3; P641 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0844(2009)03-0237-05

Transport Mechanism of Underground Gas and Explain to Phenomenon of Blue-water at Qingshui well in Gansu

SU He-jun^{1,2}, ZHANG Hui^{1,2}, SHI Jie¹

(1. Lanzhou Base of Institute of Earthquake Science, CEA, Lanzhou 730000, China;

2. Lanzhou Institute of Seismology, CEA, Lanzhou 730000, China)

Abstract: There were many times the water in 7# well in Qingshui county of Gansu province, changed to blue colour. The well is located in the anomalous hot area, where deep fluid have abnormal activities. In this paper, the geological environment of the well is surveyed, the causes, storage and transport mechanism of underground gas are analyzed using physical and chemical methods. Meanwhile the causes of blue water phenomenon is explained by "The bubble migration mechanism", it would provide an important theoretical basis for analysing the earthquake precursor in future.

Key words: Qingshui 7# well; Underground gas; Transport; Macroscopic anomaly; Water change to blue

0 引言

地下水宏观异常现象十分普遍, 不仅数量大、分布广, 且异常形式多样, 形态各异^[1-2], 但这些地下水宏观异常是不是前兆异常, 是地震地下流体学亟待解决的问题。地下气体主要包括的活跃成分 H₂O、CO₂、CH₄、H₂S、NH₃、H₂ 和不活跃成分及稀有气体 Rn、He、Ar, 地壳中气体的大量释放与井泉水的流量、水位及温度颜色等宏观异常存在共生或伴生现象。在地震的孕育、发生和发展过程中, 地下流体介质和岩石介质一起承受着地壳构造应力的作用,

并通过水、气流量及成分变化表现出来。然而, 在不同地质结构、不同水文地球化学背景条件下, 地下流体的成分赋存、分布及其运移特征不尽相同^[3], 因此判断某一地区出现的地下流体地球化学异常现象是否为地震前兆比较困难。

甘肃清水流量井曾多次出现井水变蓝现象。本文通过现场调查资料, 结合异常期间水化学分析资料, 着重从气体的来源、赋存和运移机理方面入手, 探讨异常形成物理化学机制及其与区域地震活动之

^① 收稿日期: 2008-10-13

基金项目: 中国地震局地震预测研究所基本科研业务项目(07699); 中国地震局兰州地震研究所论著编号: LC2009009

作者简介: 苏鹤军(1973-), 男(汉族), 甘肃通渭人, 助理研究员, 硕士, 主要从事地震地下流体和地震预报研究。

间的关系,初步认为异常的主要原因是深部气体在震后向上运移的结果,这一认识与前人研究结果有所不同。

1 清水流量井概况和几次典型井水变蓝异常现象

甘肃省清水 07# 流量井位于秦岭北缘断裂带北侧,离清水县城约 6 km。该地区主要出露地层为古生界变质岩,火成岩和新生界碎屑岩。下古生界变质岩的上部主要为黑云母片麻岩,下部以流纹斑岩为主,并夹有变凝灰岩;第三系泥岩、砂质泥岩、砂岩、泥灰岩沉积在沟洼中,与下伏老基岩呈不整合接触;第四系中上更新统黄土广布,覆盖于基岩之上,河谷内沉积有冲洪积砂砾石和亚砂土。井深 165.01 m,为第三系层间承压水,含水层透水性差,流量较小。长期以来该井流量比较稳定,并且与气压有一定的相关性,说明其对地壳应力、应变有一定的反应能力^①。

清水流量井曾多次出现过水变蓝现象。比较典型的是 1992 年 7 月 30 日,流量增加,井水颜色变成浅蓝色;2000 年 6 月 23 日下午 5 时,井水颜色变

蓝,流量增加,并闻到明显的刺激性气味,直至月底流量及颜色均恢复正常;7 月 5—7 日再次出现类似的变化现象(据清水台记录)^[4]。

关于 2000 年 6 月 23 日出现的水变蓝现象前人已经进行过研究^[6],认为这次异常现象主要是由浅层腐质物产生的气体(CH₄, H₂S 等)与井壁三价铁反应而形成的,从而解释了其化学形成机理,但对异常形成过程与地震活动之间关系没有给出具体的物理机制解释。

2 清水流量井宏观异常现象的化学反理解释

2.1 水化学分析

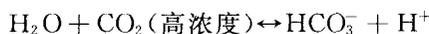
表 1 是 2006 年 6 月 23 日异常期间 07# 井水化学分析结果,可以看出在整个宏观异常期间 Cl⁻、SO₄²⁻、F⁻ 浓度以及导电率均未发生明显变化,说明在异常过程中没有相应物质从深部混入井水中。而在异常过后几天内 Ca²⁺、Mg²⁺ 有轻微变化,Fe³⁺ 浓度出现较大变化,综合异常过程中有气味等现象,初步判断为可能有 CO₂、H₂S、CH₄、NH₃ 等气体逸出。各离子浓度演化的化学反应机理解释如下:

表 1 宏观异常期间水化学分析结果(单位:mg/L)(据文献^[6])

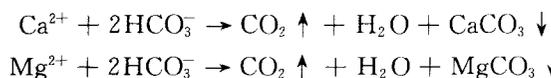
时间	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	CO ₃	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	F ⁻	NO ₂ ⁻	SiO ₂	pH	电导率	Fe ³⁺
06-23 21:00	19.64	15.31	3.3	13.26	128.11	184.91	466.90	1.83	0.014	7.4	8.10	2.05	0.745
06-24 01:00	18.84	15.07	3.2	13.26	114.63	165.30	469.28	1.83	0.009	7.3	8.51	2.05	1.28
06-24 09:00	19.24	14.58	3.2	13.26	121.32	166.45	477.63	1.83	0.014	7.3	8.91	2.05	1.40
06-25 05:00	18.44	16.04	3.2	13.26	128.11	165.68	476.43	1.83	0.012	7.4	8.50	2.05	—
07-06 09:00	17.64	15.56	3.4	6.63	131.48	163.43	459.33	1.80	0	6.6	8.35	2.01	0.08

(1) 钙、镁及碳酸氢根离子^[7-8]

如前所述,在 6 月 23 至 7 月 7 日之间该井先后出现两次异常现象。在这两次异常过程之初 HCO₃⁻ 浓度均相对较高,这可能与二氧化碳气体有关:



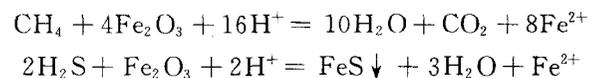
而在宏观异常过后的几天(24—25 日),Ca²⁺、Mg²⁺ 和 HCO₃⁻ 浓度出现了轻微变小的(量级未变化)现象,这是由于异常引起的 HCO₃⁻ 浓度增加,有利用下列反应发生:



(2) 三价铁离子

三价铁离子经过气体异常过程后,其浓度下降了三个数量级,说明异常期间有物质与三价铁离子

发生了反应,结合宏观现象过程中水的颜色与气味,可推断其发生的化学反应可能为



3 清水流量井水变蓝现象的物理运移机理解释

(1) 深部地下气体的来源

根据地热学的研究结果,清水 07# 流量井所在地区为地热异常区^[5],在牛谷河支流汤浴河有广泛温泉发育,表明该地区热液活动强烈。这种沉积构造的热异常区非常有利于 CH₄、H₂S、CO₂ 等地下气体的生成^[7-10]。

① 兰州地震研究所.地下水动态资料清理成果汇集[G].1985.

CH₄ 是地热区重要的微量气体组分,其释放源可以分为生物源和非生物源。生物源 CH₄ 是沉积盆地中的有机质通过微生物降解或热裂解而形成的;非生物源 CH₄ 包括非生物合成 CH₄ 和地幔脱气 CH₄;非生物合成 CH₄ 主要通过 Fischer-Tropsch 反应而成,即: CO₂ + 4H₂ = CH₄ + 2H₂O 或 CH₃COOH → CH₄ + CO₂。

H₂S 的来源与硬石膏(无水)有关。一般地, H₂S 的生成通常是通过三个过程:一是微生物脱硫作用(BSR);二是硫化物热裂解作用;三是热化学还原反应作用(TSR)。其中由细菌(微生物)脱硫作用的硫化物热分解作用产生的 H₂S 相对较低(小于 3%~5%),大部分 H₂S 是由热化学还原反应作用形成的。当石灰石沉积层温度大于 150 ℃ 的条件下,该化学反应就能够进行: CH₄ + SO₄²⁻ → 2HCO₃⁻ + HS⁻ + H₂O(甲烷厌氧氧化作用);典型反应式为 CaSO₄ + CH₄ → CaCO₃ + H₂S ↑ + H₂O。另一方面,沉积母岩及腐泥岩中硫化物的高温分解产生 H₂S 的过程不能忽略,尤其是在碳酸盐地区,由于铁元素的缺失使得 H₂S 以高出铁的 12 倍含量而富集。图 1 为沉积层中 H₂S 生成反应演示图^[11-12],从图可以看出,随着深度减小(通常以 100~600 m 为界),HS⁻ 离子浓度增加。

CO₂ 气体的主要来源是碳酸钙:在有水参与的情况下,碳酸钙在较低的温度下就可以分解生成 CO₂,其发生的反应:

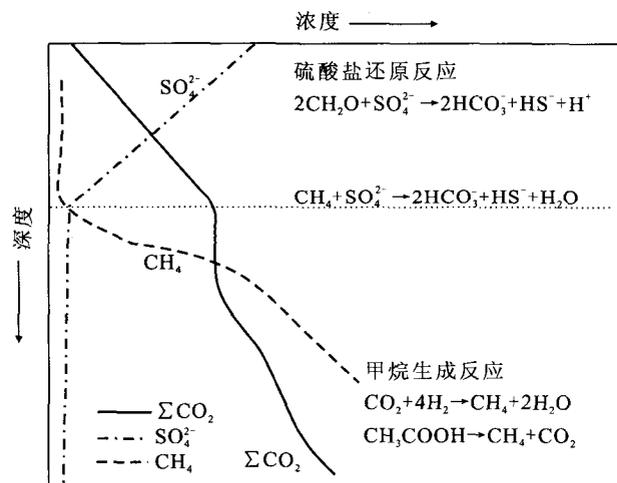
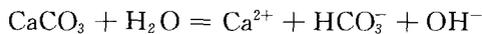
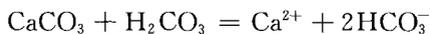


图 1 沉积物中硫化氢气体生成反应^[12]

Fig. 1 The formation reaction of H₂S gas in sediment.

(2) 深部地壳气体快速运移机理

研究表明,地下气体在有裂隙水参与的情况下能以较快的速度向地表运移。意大利 G. Etiope 等人在研究地下微量元素气体时提出了“载体传输模型”^[13],该模型认为:深部地壳气体是一种由微量元素气体和载体气体组成的混合气体,地壳中微量元素气体(Hg、Rn 等)是“搭乘”快速运移的载体气体(CO₂, H₂S, CH₄)而快速运移的。“载体传输模型”核心理论是“气泡对流”理论:地下气体以微气泡链的形式形成对流现象,并以较快速度进行传输运移。1993 年 G. Ciotoli 等人在意大利中部城市锡耶纳 Arbia 断裂上进行了地下注气试验^[12],模拟了这一现象的整个形成过程(图 2(a)),并对不同裂隙宽度的气体运移速度进行了理论计算。结果认为:气泡对流运移速度为 10⁰~10³ m/d,如果在裂隙为 cm 级的断裂高渗透性带,运移速度可达 10⁴ m/d^[14](图 2(b))。这一研究结论对我们解释清水 07# 井出现的宏观异常与区域地震活动之间的关系提供了重要的理论依据。

(3) 气体运移速度与区域地震活动资料的对比研究

根据温泉水二元混合模式计算的结果,清水流量井附近温泉的热储温度为 190 ℃,深约为 4.5 km。如果采用“气泡对流”理论的气体运移速度 0.1~10 cm/s^[14],我们就可以得到该地区深部气体运移到地表的时间范围为 1~50 天之间,这一结果与我们分析时间与空间上最近的地震资料相一致(图 3):1992 年 6 月 21 日祁连 5.0 级地震 40 天后出现水变蓝现象;2000 年 6 月 6 日景泰 5.9 级地震后 18 天(23 日)开始出现水变蓝现象,到 30 日恢复正常;7 月 4 日通渭又发生了一次 3.1 级地震,2 天后(6 日)又出现一次水变蓝现象。因此我们有理由推断水变蓝现象是震后效应,而不是前兆异常。地下气体演化过程与区域地震活动之间的关系可分析为:

(1) 压力的变化:地震后区域应力释放,岩石孔隙压力减小,气体溶解度变小,溶解于水中的气体由于过饱和而从水中分离,气体自由相增加,形成了微气泡,微气泡在上升过程中压力继续减小,体积膨胀,浮力增大,速度增加。

(2) 温度的变化:对于低溶解度的气体,其在水中的溶解度可以用亨利定律来描述:

$$f_g = H_i c_i$$

这里 f_g 为 i 组分的自由气相份数; H_i 为亨利系数, c_i 为 i 组分在水溶液中的摩尔分数,有

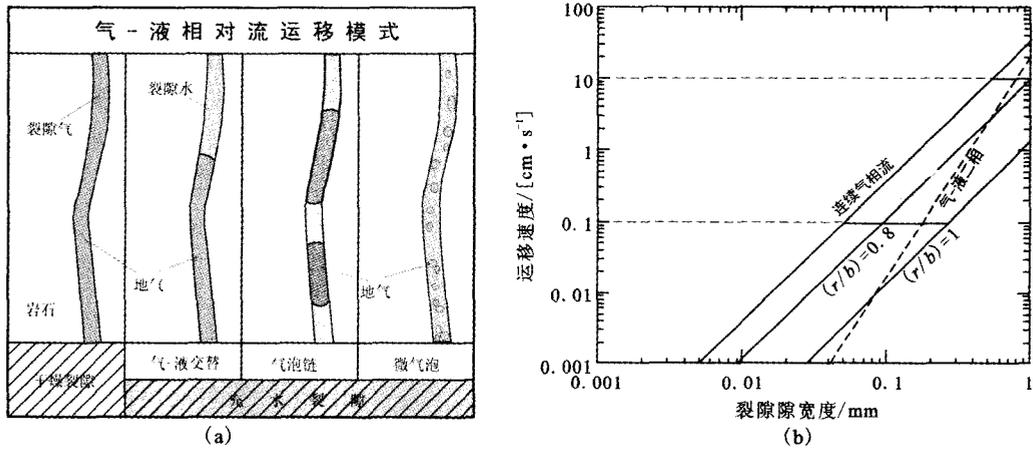


图2 地下气体运移模式及其速度与裂隙关系图^[13]

Fig.2 Underground gas migration model and the relationship between speed of migration and width of crack.

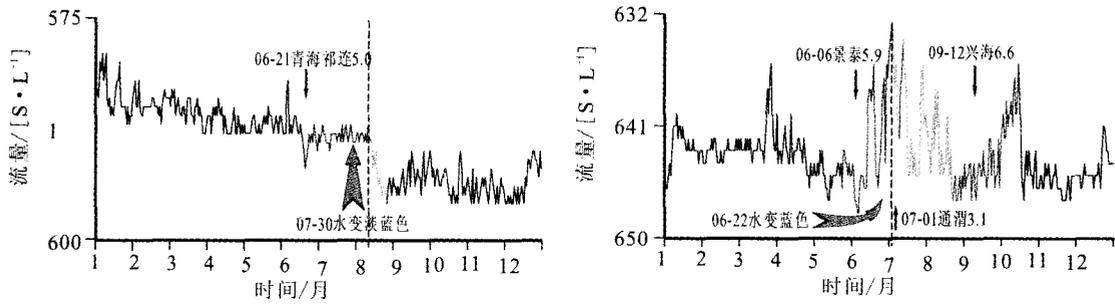


图3 1992年与2000年清水7#井流量日均值变化图

Fig.3 Changes of water flux in 1992 and 2000 in Qingshui 7# well.

$$p_i = y_i p = H_i c_i$$

温度变化对溶解度的影响在不同阶段是不同的(图4)。气体的溶解度存在一个临界温度(约100℃),当T大于100℃时,溶解度随着温度升高而降低,当温度小于100℃时,溶解度随着温度升高而升高。

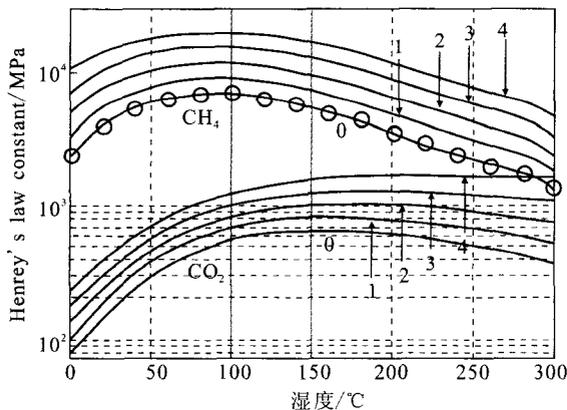


图4 温度、盐度与气体溶解度的关系

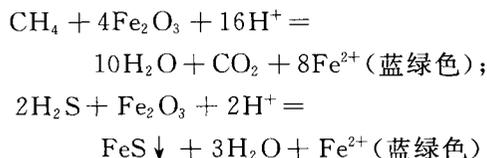
Fig.4 the relationship between gas solubility and Temperature or salinity of groundwater.

力减小,原有微裂隙张开,深循环水上升过程中温度下降,亨利系数(气体溶解系数)减小,气体溶解度下降,大量气体逸出。对于浅部潜水,当深部热水混入后温度突然上升,亨利系数减小,气体溶解度下降,大量所体逸出。

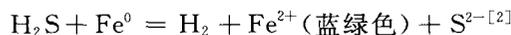
4 水变蓝现象的综合讨论

从水质分析结果与异常期间淡蓝色井水放置几小时后逐渐变为无色、最后有暗色物质沉淀、能闻到明显的刺激性气味等特征,初步判断可能有地下气体逸出现象。并通过物理化学方法,在对地下气体的成因与气体运移机理解释的基础上,结合异常现象与地震活动之间时空关系的对比研究,进一步判断异常可能为地震震后效应,而不是前兆异常(2005年刘耀炜等曾在研究区进行过爆破加载试验,结果在爆破后出现了水变蓝类似现象,更加证实了这一推断)。地震引起区域地壳应力与循环水不同部位的温度变化,使得微气泡对流形成,大量地下气体快速向上运移,在井水中一方面是硫化氢与甲烷气体与套管管壁的铁锈(主要成分为Fe₂O₃)发生还原反应:

因此对于深循环热水而言,地震后深部地壳应



另一方面高含量的硫化氢与甲烷气体是强还原剂,与井管中的铁反应产生呈蓝色的二价铁离子:



5 结论与认识

(1) 除地下气体逸出外,没有其它离子从深部上来与井水参与反应;水变蓝现象不仅与三价铁离子有关,还与零价铁离子有关。

(2) 研究区地下气体来源于深部地壳,是一种混合气体。根据井水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 浓度的变化分析,地下混合气除含 H_2S 等气体外,还可能有 CH_4 、 CO_2 等气体。

(3) 区域地震活动是该地区气体宏观异常形成的主要原因。清水 07# 流量井水变蓝异常现象可能是区域地震活动的后效反应,而不是地震前兆异常。地震后由于区域应力释放,裂隙或孔隙度变大,造成了深部流体新的温度与压力耦合平衡过程,有利于深部流体形成“气泡对流”现象。

[参考文献]

[1] 国家地震局预测预防司. 地震宏观异常预报方法[M]. 北京:

地震出版社, 1997:8-11

- [2] 朱自强,陈华静,郑大林,等. 地下流体宏观异常变化中气体作用初探[J]. 地震,2002,22(4):67-73.
- [3] 蔡仲琼,高德缓,紫丽曼,等. 震前地下水中硫化氢气体的短临前兆特征[J]. 西北地震学报,1982,4(3):25-30.
- [4] 刘耀炜,张天中,等. 强地震短期预测中数字化观测资料应用与前兆物理机理研究[M]. 北京:地震出版社,2007.
- [5] 张守训,李百祥. 天水及其南北地区温泉分布的地质—地球物理特征[J]. 西北地震学报,2006,28(3):252-257.
- [6] 陈兰庆,钟心,吴永信. 甘肃清水 07# 井井水变色的水文地球化学机理分析[J]. 西北地震学报,2005,27(3):278-281.
- [7] Giuseppe Etiope. Methane and hydrogen sulfide seepage in the northwest Peloponnesus petroliferous basin (Greece): Origin and geohazard[J]. AAPG Bulletin,2005,90(5):701-703.
- [8] 高岗,刚文哲,等. 碳酸盐烃源岩加水热模拟实验中二氧化碳成因讨论[J]. 石油实验地质,1995,17(3):210-214.
- [9] 杨晓勇,刘德良,等. 无机成因二氧化碳气成藏研究[J]. 石油实验地质,2007,29(2):154-161.
- [10] 朱光有,张水昌,梁英波,等. 四川盆地威远气田硫化氢的成因及其证据[J]. 科学通报,2006,51(23):2780-2788.
- [11] 许浩,汤达祯,魏国齐,等. 川西北地区三叠系硫化氢分布及运移特征研究[J]. 石油实验地质,2007,29(1):78-81.
- [12] 方银霞,初凤友. 硫酸盐—甲烷界面与甲烷通量及下伏天然气水合物赋存的关系[J]. 海洋学研究,2007,25(11):1-9.
- [13] G Etiope. Migration of carrier and trace gases in the geosphere: an overview[J]. Physics of the Earth and Planetary Interiors,2002,129:185-204.
- [14] G Ciotoli, G Etiope. Migration of gas injected into a fault in low-permeability Ground[J]. Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology,2005,38:305-320.