

气体水合物的晶体结构和成因动力学*

祝有海

(中国地质科学院矿床地质研究所, 北京)

提 要: 气体水合物是一种新近发现的新型能源矿产, 因其巨大的潜在价值正日益受到各国政府和学者们的重视。基于理论分析、实验研究和计算机模拟的成果, 学者们对其晶体结构和成因动力学已有较深入的认识。本文着重探讨 I 型结构和 II 型结构的气体水合物及其成因动力学问题, 并分析了它们的形成过程和形成速率。

关键词: 气体水合物 结构类型 成因动力学 亚稳定集群 配位数

气体水合物是由碳氢气体与水分子组成的白色结晶状物质, 外形如冰雪状, 故也被称作“气冰”。它们的产出方式有 3 种: ① 产于海底沉积物中; ② 产于极地冻土带; ③ 产于高寒地区的油气管道中, 作为管道内的阻塞物而影响油气运输。气体水合物是一种新近发现的能源矿产类型, 据估算仅海底的气体水合物资源量就相当于全球已知煤、石油和天然气储量的两倍 (Kvenvolden, 1988)。鉴于它们的潜在价值极大, 西方各发达国家和部分发展中国家均高度重视对其的勘查和开发利用研究。

气体水合物具有特定的晶体结构。自 50 年代初, Von Stackelberg 及其同事就已着手这方面的研究工作, 并先后发现了 I 型结构和 II 型结构 (Von Stackelberg 和 Muller, 1951)。随着 H 型结构 (Ripmeester 等, 1987) 和其他结构类型的发现, 最近形成了一个研究水合物结构的小热潮。

成因上, 气体水合物是由水和气体分子结合而成。对其热力学特征和相图的研究已比较深入, 但动力学特征仍在不断探索之中。本文试图介绍这方面的最新研究成果, 探讨气体水合物的成核作用和增生过程。

1 水合物的结构

气体水合物是一种特殊的“矿物”类型, 其晶格是由多面体组成的有序集合体。多面体中心是空的, 往往被气体分子所充填, 而其周边则由 20 个或更多的水分子所环绕, 因此从广义上来说, 气体水合物也是一种包裹体。气体水合物中的多面体由规则的五角十二面体 (5^{12}) 加上其他多面体所组成, 如十二面体 ($4^3 5^6 6^3$)、十四面体 ($5^{12} 6^2$)、十六面体 ($5^{12} 6^4$)、十五面体 ($5^{12} 6^3$)、二十面体 ($5^{12} 6^8$) 等。

不同的多面体组合构成了不同的水合物结构类型, 图 1 显示了 I 型结构和 II 型结构的多面体堆积方式, 这两种结构均为等轴晶系。多面体的堆积方式是由较大的十四面体和十六面体通过共享其六边形面组成基本格架, 而较小的五角十二面体充填于其间。H 型结构属于六方晶系, 其单位晶胞由二个十二面体、三个五角十二面体和一个二十面体所组成。表 1 列出了 I 型、II 型和 H 型水合物结构的主要特征。

绝大部分气体水合物属于 I 型结构或 II 型结构, 部分为新近发现的 H 型结构, 此外还有 RS 型等。Jeffrey (1984) 从理论上推导出有 7 种晶格类型, 其中包括已发现的 I 型结构和 II 型结构, 但还有一些仍未在自然界中发现。Sloan (1994) 指出水合物结构和碳家族 (包括最近研究得较多的 C^{60}) 的多面体结构有许多相似之处, 为水合物结构的研究开辟了新思路。

由于这些多面体内部空洞的大小是相对固定的, 如规则的五角十二面体为 0.503 nm, 十四面体为

* 本文系国家 126 专项的部分成果

祝有海, 男, 1963 年出生, 助研, 长期从事于盐类矿床、沉积学和海洋地质研究工作。邮政编码: 100037

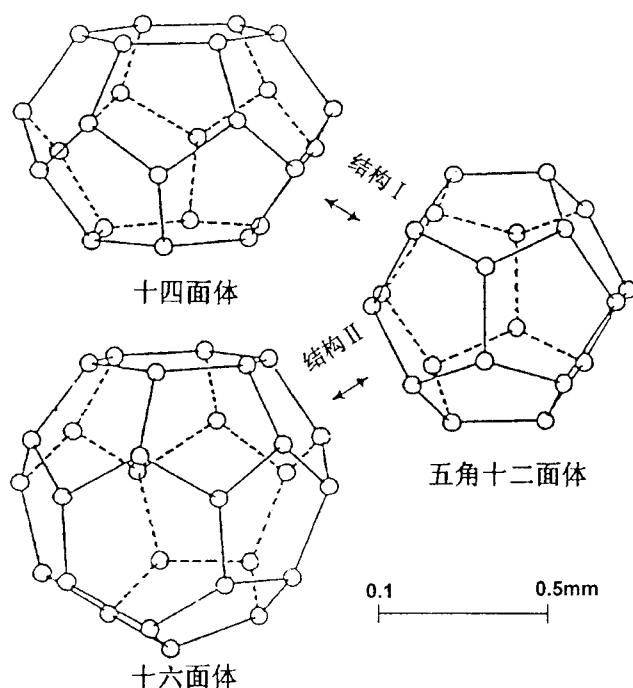


图1 I型和结构和II型结构中多面体的堆积方式
(引自 Fleyfel 等, 1994)

多面体顶点的圆圈代表氧原子, 棱代表水中的氢键,
多面体中心由气体分子所充填

化学式, 而用通式 $M \cdot nH_2O$ 来表示。

绝大多数天然产出的气体水合物是甲烷水合物, 小部分为乙烷的二氧化碳水合物, 它们均属于 I 型结构。

0.586 nm, 十六面体为 0.657 nm。只有当客体分子的大小与空洞大小大致相当时, 它们才能充填于这些空洞中。也就是说, 若客体分子太小时, 它们难以维持多面体结构的稳定, 而若它们太大时, 多面体则不能容纳客体分子。研究结果表明, 当客体分子与空洞大小之比在 0.75~1 之间时, 是形成气体水合物的合适区间。迄今为止, 已发现 120 多种气体分子可形成水合物, 它们的直径在 0.35~0.86 nm 之间 (Ripmeester 等, 1994; Christiansen 和 Sloan, 1994)。

一般说来, 直径较小的气体分子形成 I 型结构, 较大的则形成 II 型结构或 H 型结构。但最新研究结果证实, 直径最小的客体分子, 如 Ar、Kr、 N_2 和 O_2 分子, 形成 II 型结构而不是 I 型结构, 这可能与 II 型结构中存在较多的五角十二面体空洞 (空洞相对较小) 有关。

表 1 中的理想化学式是指所有的多面体都被气体分子所充填时的理想状况, 但实际上有许多面体的内部是空的, 尤其是其中的五角十二面体常常是空的。因此正象矿物包裹体一样, 气体水合物常不具备严格的理想

表 1 常见的气体水合物结构类型

结构类型	空间群	格子参数	格子类型	理想化学式
I 型结构	$Pm\bar{3}n$	$a = 1.20 \text{ nm}$	2 个 5^{12} (d) + 6 个 $5^{12}6^2$ (t)	$2Md \cdot 6Mt \cdot 46H_2O$
II 型结构	$Fd\bar{3}m$	$a = 1.70 \text{ nm}$	16 个 5^{12} (d) + 8 个 $5^{12}6^4$ (h)	$16Md \cdot 8Mh \cdot 136H_2O$
H 型结构	$P6/mmm$	$a = 1.22 \text{ nm}$ $c = 1.00 \text{ nm}$	2 个 $4^35^66^3$ (d') + 3 个 5^{12} (d) + 1 个 $5^{12}6^8$ (e)	$2Md' \cdot 3Md \cdot Me \cdot 34H_2O$

注: 理想化学式中的 Md、Mt、Mh、Md' 和 Me 分别为五角十二面体、十四面体、十六面体、十二面体和二十面体中的气体分子。据 Ripmeester 等 (1994), Christiansen 和 Sloan (1994) 资料编制

2 成因动力学

结晶学理包括成核作用及其后的增生作用。迄今已提出多种气体水合物成核作用的假说, 归纳起来有从冰面成核和从水体中成核两种。Sloan (1990)、Sloan 和 Fleyfel (1991) 讨论了从冰面成核的过程。他们认为在冰面上的游离水分子, 将被吸附在气体分子周围重新排列, 形成不稳定的五角十二面体等多面体。继而这些多面体通过共享某一顶点, 相互聚集成 I 型结构的晶胞, 或通过共享某个面形成 II 型结构的晶胞。

从水体中成核的假说相对较多。Christiansen 和 Sloan (1994) 认为气体水合物的先驱是水体中的亚稳定集群，它们相互间的对接、聚集形成水合物晶核，图 2 形象化地显示了这一形成过程。当一个无极性的气体分子溶解于水时，在其周围的水分子将立即进行有序排列，形成亚稳定集群。这种集群仍保持液体状态，其水分子还可能与周围的水分子发生交换，因此是不稳定的。为了降低溶液的熵值，这些集群倾向于与另外的集群共享某些六边形面；同时，集群内部的气体分子，因存在“恐水性键”效应，倾向于相互吸引。这两方面作用促使这些集群相互聚集、加积，形成更大的集合体。这一阶段仍未达到形成晶核的临界值，它们可以继续增生或分解。但当它们加积到临界半径时，就形成晶核。在晶核的基础上，继续加积，就可形成水合物晶体。

Rodger 认为碳氢化合物可作为水合物的先驱，因其与水分子间的相互反应而被吸附在水溶液或冰的表面，之后在这一先驱周围的水分子将相互聚集、重新排列，形成多面体结构。这种多面体也是不稳定的，它们可以再次分解，当然也有部分多面体得以幸存下来，并经加积直至最终形成水合物晶核。而 Bishnoi 等 (1994) 则强调溶液浓度的作用，认为水合物类似于其他晶体水合物，当溶液达到过饱和时，将开始析出晶核。

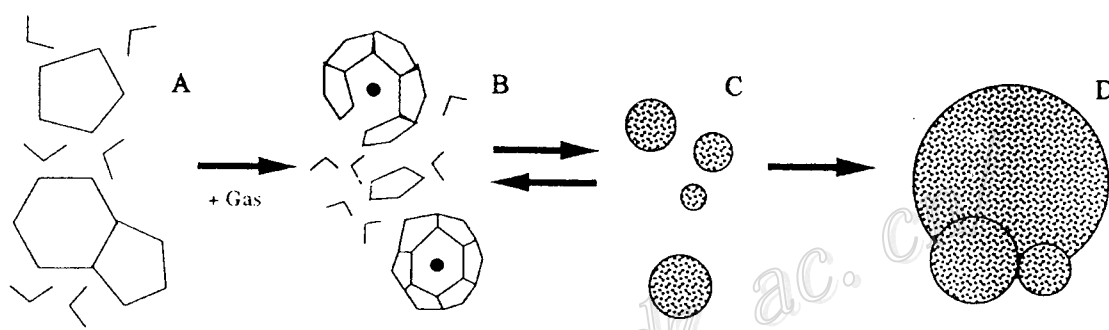


图 2 气体水合物成核过程示意图

(引自 Christiansen 和 Sloan, 1994)

A—最初阶段：形成水合物温压条件下的水体；B—亚稳定集群阶段：当气体分子溶解于水后立即形成亚稳定集群；

C—加积阶段：亚稳定集群间相互聚集、加积；D—成核阶段：亚稳定集群加积到临界值时，形成水合物晶核

3 不同结构类型水合物的形成过程

水合物的形成过程取决于在水体中最初的亚稳定集群，而集群的配位数也是一个重要参数。不同的气体分子其配位数是不同的 (表 2)，甲烷、乙烷和丁烷的配位数分别为 20、24 和 28。多面体也有其相应的配位数，如五角十二面体为 20，十四面体和十六面体分别为 24 和 28 (表 2)。若水体中同时存在某种结构所需的两种配位数的亚稳定集群，则气体水合物将会比较容易形成。但若水体中仅有一种配位数的亚稳定集群，则其中的一部分集群需先进行活化，转化成另一种配位数的集群。这一过程需要额外的能量，来打破原来的结构并构筑成新的结构，同时这一过程也势必将减慢水合物的形成速度。例如，甲烷溶解于水体后，形成的是只是配位数为 20 的亚稳定集群，若要形成 I 型结构的水合物，则其中 3/4 的集群需转化为配位数为 24 的集群，这一过程将是非常缓慢的。若要转化成配位数为 28 的集群，所需的额外能量将更高，转化过程更加不易。因此，相对来说甲烷形成的 I 型结构，而不是 II 型结构。对于乙烷来说，因其配位数是 24，要形成 I 型结构的水合物，则只需将其中的 1/4 集群转化成配位数为 20 的集群，这一过程要相对容易得多。

在水合物形成过程中，是否存在竞争性的结构类型也是一个重要的因素。I 型结构中只有两个六边形，

且相互对称, 无论对接的六边形怎样旋转都不会影响最终结果。Ⅱ型结构中共有四个六边形, 相互间也不完全对称, 这样存在两种对接方式 (旋转相应 60°), 相应地有两种结构亚型: ① Ⅱ型结构水合物; ② 不稳定水合物。因为存在着竞争性的结构亚型, Ⅱ型结构水合物的成因动力学将更加复杂, 形成速率也更为缓慢。

表 2 多面体结构和亚稳定集群中的配位数

多面体空洞的配位数			亚稳定集群的配位数	
结构类型	多面体类型	配位数	配位数	代表性客体分子
I 型结构	五角十二面体	20	20	Ar, Kr, CH ₄ , Xe, H ₂ S, CO ₂ , C ₂ H ₆
	十四面体	24	24	
Ⅱ型结构	五角十二面体	20	28	C ₃ H ₈ , i-C ₄ H ₁₀
	十六面体	28		

注: 据 Christiansen 和 Sloan (1994)

4 结 论

(1) 形成气体水合物的多面体主要有规则五角十二面体、十四面体、十六面体和二十面体, 此外还有十二面体和其他多面体。

(2) 气体水合物的主要结构类型有 I 型结构、Ⅱ型结构和新近发现的 H 型结构, 也有一些其他结构类型, 如 RS 型结构等。I 型结构由两个五角十二面体和六个十四面体构成, Ⅱ型结构由十六个五角十二面体和八个十六面体构成, 而 H 型结构是由三个五角十二面体、两个十二面体和一个二十面体构成。

(3) 当气体分子溶解于水后, 在其周围的水分子将聚集成亚稳定集群, 它们进一步聚集、堆积将形成晶核, 并最终形成气体水合物晶体。

(4) 若有必要, 气体分子亚稳定集群的配位数可以发生转化, 但这一过程将减缓水合物的形成过程。

(5) 十四面体中六边形对接方式的改变将不影响 I 型结构的最终结果, 但十六面体中六边形对接方式的改变, 将形成两种结构亚型。由于Ⅱ型结构存在着竞争性的结构亚型, 这将减缓水合物的形成过程。