

盐度对甲烷气水合物系统的影响

杨顶辉^{①*} XU Wenyue^②

(① 清华大学数学科学系, 北京 100084; ② School of Earth & Atmospheric Sciences, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA 30332, USA)

摘要 从描述天然气水合物系统的动力学模型出发, 利用拟解析方法将纯甲烷气水合物系统的稳态模型推广到包含盐度的情况. 基于包含盐度的这种新稳态模型, 通过数值方法来确定甲烷气水合物稳定带(MHSZ)和甲烷气水合物实际存在区(MHZ)的顶界和底界、以及游离气存在区的顶界. 数值结果表明, 甲烷气水合物实际存在区的厚度随盐度的增大而变薄; 盐的存在降低了气体水合物的稳定性, 引起 MHSZ 的底界上移, 进而导致水合物稳定带的厚度比纯水情况下的厚度变薄. 另一方面, 由于降低溶解度会减少形成水合物所需气体的数量, 所以海水中盐的存在可能会促进更多天然气水合物在稳定带的形成. 数值模拟结果也表明, 对于盐水情况, 在天然气水合物稳定区甲烷气的存在并不能充分保证气体水合物的生成, 只有当溶解于盐溶液中的甲烷气浓度大于盐水中的甲烷气溶解度, 并且甲烷气通量大于相应的甲烷气扩散传输率的临界值时, 甲烷气水合物才会生成. 为了保持海洋沉积物中气水合物的存在或形成甲烷气水合物, 甲烷气源源不断的供给是必需的, 只有这样, 才能补偿因甲烷气扩散和对流所引起的损失, 这些源源不断的甲烷气可能是源于微生物或者地热过程.

关键词 甲烷气水合物 溶解度 水合物稳定性 盐度 相平衡

甲烷气水合物(MGH)是一种象冰一样的由水和甲烷气分子所组成的晶状体混合物^[1,2], 只有在低温、高压、并且溶解于溶液中的甲烷气浓度局部地大于溶解度时才会形成^[2]. 甲烷气水合物的形成会吸取孔隙中的水和甲烷, 孔隙中被吸取的液体水和溶解甲烷在一定的条件下会转化为固态水合物. 固态水合物的形成会增大沉积物的强度, 并使孔隙度和渗透率降低^[3]. 相反, 当天然气水合物不稳定时, 又会分解成水和天然气. 甲烷气水合物在高压或相对高压和低温条件下是稳定的, 比如它稳定地存在于大陆边缘海底和冻土带沉积物中^[4,5]. 水合物的稳定性依赖于水深(压力)和温度. 海平面降低引起的压力降低或海水温度的升高均可导致水合物分解. 水合物的分解

会导致海底滑坡等地质灾害^[6], 也会导致水合物中所含温室气体(主要是甲烷)的释放, 从而引起全球气候的变化^[7]. 总之, 温压的变化导致甲烷气水合物与甲烷气的相互转化, 从而表现为甲烷气水合物-甲烷气的动态演化过程.

目前对海洋沉积物中天然气水合物的研究主要集中在这样一些问题, 如: 未来潜在的能源、对全球气候变化的影响、以及甲烷气水合物形成和溶化对海底斜坡的稳定性和其他地质灾害可能的影响^[8], 等等. 所有这些问题都是全球性的重要科学问题, 因此有关天然气水合物的理论和实验研究以及在自然环境条件下的许多研究方面都取得了重要进展^[9-17]. 近年来, 自然环境条件下有关气体水合物的观测数据量

也迅速增大^[12,18]. 基于自然环境条件下的许多研究结果使得我们对原场孔隙度^[12]、对流通量率^[11,19]、天然气水合物浓度^[9,10,20,21]、动力学过程和温度变化对水合物性的影响^[22,23]、以及水合物分布形式^[11,24]等方面有了更深入的认识. Xu和Ruppel^[25], Davie和Buffett^[26]基于稳态模型对天然气水合物在海洋沉积物中形成和维持稳定的若干基本问题的研究, 使得我们对水合物系统的认识更加清晰. 然而, Xu和Ruppel^[25]的研究并没有考虑盐度对水合物系统的影响. 事实上, 盐度对水合物系统的影响是预测海底甲烷气水合物存在、分布和演变的一个重要因素. 为此, 这篇文章的目的就是将Xu和Ruppel^[25]所提出的稳态模型推广到包含盐的情况, 并给出溶解盐对水合物系统影响的数值结果.

已有的研究表明, 简单地向水中加入盐会降低天然气水合物的稳定性, 与纯水系统相比, 在一定压力范围内气水合物的溶解温度会以一个常数降低^[27,28]. 对于 2.75~10.0 MPa范围内的任何一个压力, 甲烷气水合物的溶解温度与纯甲烷气纯水系统相比会降低大约-1.1°C^[29]. 对应于海洋环境条件下的三相(水合物、游离气和海水)相平衡问题也被研究^[29-31]. Zatsepina和Buffett^[20]研究了水合物和盐水间的两相平衡条件. 这些条件对于判定海洋沉积物中气体水合物实际存在区的底边界是重要的, 这个底边界的位置通常被认为与似海底反射层(BSR)所指示的位置相一致^[9,32]. 然而, 事实上, 在某些环境下BSR要比水合物实际存在区的底界、稳定带的底界更深一些^[25]. 所以, 研究水合物、游离气和盐水之间的三相平衡条件对于认识海底沉积物中甲烷水合物的稳定性和存在性是非常重要的.

平衡态甲烷气的浓度或溶解度也是影响气水合物的重要因素, 因为它决定了水合物稳定所需的最小甲烷气浓度. 溶液中的气体含量受溶解度的制约, 换句话说, 溶解度定义了形成水合物所需要的最小甲烷气浓度, 或表明了平衡条件下能够溶解在盐水中的气体的最大浓度, 以便多余的气体在一定条件下能够形成水合物. 在甲烷气水合物稳定带内, 甲烷气的溶解度随温度和压力的增大而增大, 随盐度的增大而降低^[20,33,34]. 在甲烷水合物稳定带下方, 甲烷气的溶解度随温度的降低而增大^[20,34]. 在给定海水深度、海底温度和地热梯度的条件下, Davie等^[21]

最近提出了一种计算海洋沉积物中甲烷水合物稳定带(MHSZ)溶解度的实用方法. 但是这种方法是基于Zatsepina和Buffett^[35]的相平衡计算, 即将单参数模型推广到甲烷气水合物稳定带的计算^[21]. 这种推广可能会在计算交叉点处(水合物稳定带和存在区边界)产生大的误差. 而我们现在用于计算溶解度的模型是Xu和Ruppel^[25]所提出解析模型的推广, 考虑了多种因素对溶解度的影响, 即在本文模型中, 我们将溶解度看作是压力、温度和液体溶液盐度的一个多参数函数.

综上所述, 本文的主要目的是研究甲烷气水合物系统中盐的作用. 为此, 我们将盐度引入到海洋水合物形成的稳态模型中, 通过拟解析模型来确定甲烷气水合物稳定带和甲烷气水合物存在区的分布、研究盐度对甲烷气水合物稳定带和存在区的影响. 并通过数值计算比较纯甲烷气纯水系统和纯甲烷气盐水系统两种情况下天然气水合物稳定带和实际存在区的底界、以及游离气区的顶界位置之变化. 结果表明, 考虑盐度对水合物系统的影响是非常重要的.

1 基本理论

1.1 依赖于时间的理论模型

在这一节, 我们将改进Xu和Ruppel^[25]的稳态模型, 即考虑了盐度对甲烷气水合物形成和稳定性的影响. 为此, 我们考虑的系统包含四种成分: 甲烷气、盐、水(下标记为w)、以及孔隙率为 ϕ 、渗透率为 k 的固体孔隙沉积物和五相物质: 液体溶液、游离气、固体气水合物、固体盐、以及固体沉积物(下标记为s, 密度= ρ_s)的这样一种甲烷气水合物(MGH)系统. 假定甲烷和盐的扩散只发生在液体溶液中, 那么对于我们所考虑的这种水合物系统, 其控制方程可从Xu^[22]提出的热力学模型推导而得. 这种热力学模型是基于质量守恒和热能守恒, 并且可以简单地写为^[22]:

$$\frac{\partial(\phi\rho C)}{\partial t} + \nabla \cdot [\bar{q}_l C_l + \bar{q}_g C_g + \bar{q}_h C_h - \phi S_l D_c \nabla(\rho_l C_l)] = Q_c, \quad (1)$$

$$\frac{\partial(\phi\rho X)}{\partial t} + \nabla \cdot [\bar{q}_l X_l + \bar{q}_h C_h - \phi S_l D_x \nabla(\rho_l X_l)] = 0, \quad (2)$$

$$\frac{\partial(\phi\rho)}{\partial t} + \nabla \cdot \{\bar{q}_l + \bar{q}_g + \bar{q}_h + \phi S_l [D_w \nabla \rho_l + (D_c - D_w) \nabla(\rho_l C_l) + (D_x - D_w) \nabla(\rho_l X_l)]\} = Q_c, \quad (3)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} [\phi \rho H + (1-\phi) \rho_s H_s] + \nabla \cdot (\bar{q}_l H_l + \bar{q}_g H_g + \bar{q}_h H_h + \bar{q}_x H_x + \bar{q}_s H_s - \lambda \nabla T) = 0, \quad (4)$$

其中, (1)~(3)式分别给出了甲烷气质量守恒、盐质量守恒、以及总质量守恒的关系, 而(4)式给出了热能守恒关系. D_c , D_x 和 D_w 分别代表甲烷气、盐和水在液体溶液中的扩散率. Q_c 表示甲烷气的生成速率, λ 是有效热传导率, S_l 是液相饱和度, C , ρ , X 和 H 分别表示混合物的浓度、密度、盐度和焓. 带有下脚标为 l, g, h, x 和 s 的向量 q 分别表示液体、气体、水合物、以及固体沉积物的流量. 下脚标分别为 l (液体)、 g (气体)、 h (水合物)、 x (盐)和 s (沉积物)的变量 C (浓度)、 ρ (密度)、 X (盐度)、和 H (焓)表征了个体相(液体溶液、游离气、水合物、盐和固体沉积物)的特性. 例如, H_l, H_g, H_s, H_x 和 H_h 分别表示液体、气体、固体沉积物、固体盐、以及水合物的焓, 带有下标的其他变量也有类式的含义. 这些量不是常数, 就是关于压力 P 、温度 T 和盐度的函数.

使用与 Xu^[22]文中一样的记号, 并且假定达西(Darcy)定律描述了多相流流经以速率 u_s 向下移动的海洋沉积物的动量守恒, 那么(1)~(4)式中的液体(下标 l)、气体(下标 g)、水合物(下标 h)、以及固体沉积物的质量流量 q 可由下列式子给出

$$\bar{q}_l = -\frac{kk_l \rho_l}{\mu_l} (\nabla P + \rho_l \bar{g}) + \phi S_l \rho_l \bar{u}_s,$$

$$\bar{q}_g = -\frac{kk_g \rho_g}{\mu_g} (\nabla P + \rho_g \bar{g}) + \phi S_g \rho_g \bar{u}_s,$$

和

$$\bar{q}_h = \phi S_h \rho_h \bar{u}_s, \quad \bar{q}_s = (1-\phi) \rho_s \bar{u}_s,$$

其中, 向量 g 是重力加速度, P 代表压力, μ_l 和 μ_g 分别是液体和气体粘度, k_l 和 k_g 分别表示液相和气相的相对渗透率. 液体、气体、盐(下标为 x)和水合物的饱和度满足:

$$S_l + S_g + S_x + S_h = 1,$$

它们可根据相平衡计算^[22]来决定.

1.2 一种近似的稳态模型

上述依赖于时间的方程表明水合物和气体物质大约在数百万年后会演化成稳定状态. 对于一维情形, 稳态解可以通过对依赖于时间的(1)~(4)式进行从 $t=0$ 到充分长时间的积分而得到. 但此方法的计算效

率很低. 如果这个问题能被重新表述以便直接对稳态问题求解的话, 那么从本质上改进其计算方法是可能的. 一种是在某些适当的假设条件下给出近似解析解的方法; 另一种是使用像有限差分 and 有限元那样的离散化方法, 即先离散化(1)~(4)式, 然后求解所得到的有限差分方程. 我们应该注意的是, 这篇文章的目的是想通过利用一种简单的模型来获得自然环境条件下盐度对天然气水合物系统影响规律的基本认识. 为此, 本研究的假设与 Xu 和 Ruppel^[25]一文中的假设条件一样, 即: 假定在一定边界条件下, 水合物系统是稳态的, 且盐完全溶解于液体中. 同时, 假设孔隙空间中水合物和盐的含量是足够的小以至于液相几乎占据了整个可达到的孔隙空间, 且可忽略水合物的对流和扩散作用. 在这样的假设条件下, 类似于 Xu 和 Ruppel^[25]的推导, 一维系统的控制方程可由方程(1)~(4)式近似地简化得

$$q_f = -\frac{k \rho_l}{\mu_l} \left(\frac{dP}{dz} + \rho_l g \right) = \text{constant}, \quad (5)$$

$$q_e = q_f C_{l0} T - \lambda \frac{dT}{dz} = \text{constant}, \quad (6)$$

$$q_m = q_f C_l - \phi D_c \rho_l S_l \frac{dC_l}{dz}, \quad (7)$$

其中, C_{l0} 是液体水的热容量, C_l 是甲烷气的浓度. q_f 和 q_e 分别是海底下流体的总质量和能量的常数流量. 在前述假设条件下, 液体饱和度 S_l 等于 1; q_m 是依赖于深度的甲烷气流量, 是一个分段函数. 换言之, 在甲烷气水合物存在区(MHZ)底界以下, q_m 是一个由相应边界条件来确定的常数; 在 MHZ 的顶界以上区域, q_m 变化为一个常数并且等于甲烷气水合物存在区顶界的流量 q_{mT} ; 而在 MHZ 区域内, q_m 不是一常数.

1.3 水合物稳定性和水合物实际存在区

(1) 甲烷气水合物稳定带(MHSZ)的边界位置

在纯水^[21]和盐水^[29]情况下甲烷气水合物的相边界已通过实验得到确定. 在理论上, 气体水合物区域的底界可由局部地热线和气体水合物稳定性约束曲线的交点来定义. 但是, 在动力学系统中, 甲烷气水合物稳定带的边界位置则由系统的各种成分的流量来确定, 并且看作是质量和能量传输的函数^[25]. 换句话说, 我们只能通过 1.2 节中的近似模型首先确定实际的地热线, 然后再求解水合物稳定性约束与地热线的交点来确定甲烷气水合物稳定带的底界位

置. 对于稳态系统, 对(5), (6)式积分, 我们可以得到如下的表达式^[25]:

$$\begin{cases} z = -\frac{\lambda}{q_f C_{l0}} \ln \left(\frac{q_e - q_f C_{l0} T_0}{q_e - q_f C_{l0} T} \right), & q_f \neq 0 \\ z = -\frac{\lambda}{q_e} (T - T_0), & q_f = 0 \end{cases} \quad (8)$$

以及压力和温度的关系:

$$\begin{cases} P = P_0 + \left(\frac{q_f \mu_l}{k \rho_l} + \rho_l g \right) \frac{\lambda}{q_f C_{l0}} \ln \left(\frac{q_e - q_f C_{l0} T_0}{q_e - q_f C_{l0} T} \right), & q_f \neq 0 \\ P = P_0 + \frac{\rho_l g \lambda}{q_e} (T - T_0), & q_f = 0 \end{cases} \quad (9)$$

其中 P_0 和 T_0 分别表示海底的压力和温度.

将等式(9)与作为压力和盐度函数的甲烷气稳定性曲线相联合, 同时根据已知数据, 并使用 CSMHYD 软件进行回归计算^[2] (见附录), 以确定甲烷气水合物稳定带的顶界和底界压力 P_T , P_B 和温度 T_T , T_B . 再将 T_T 和 T_B 的值分别代入(8)式就可以确定甲烷气水合物稳定带的位置.

(2) 甲烷气水合物实际存在区的顶界和底界

甲烷气水合物实际存在区的边界位置可以通过求稳态系统的溶解度曲线和浓度曲线的交点来确定. 在甲烷气水合物实际存在区, 溶解度或者说被溶解的甲烷气质量部分可以被看作是压力和温度的函数^[35]. 在甲烷气水合实际存在区的顶界以上, 当海底边界条件为 $C_l(z=0)=C_0$ 时, 从甲烷气水合物实际存在区的顶界到海底对(7)式进行积分, 即可确定甲烷气水合物实际存在区的顶界

$$\begin{cases} z_T = -\frac{\phi D_c \rho_l}{q_f} \ln \left(\frac{q_{mT} - q_f C_0}{q_{mT} - q_f C_{sl}(z_T)} \right), & q_f \neq 0 \\ z_T = -\frac{\phi D_c \rho_l}{q_{mT}} [C_{sl}(z_T) - C_0], & q_f = 0 \end{cases} \quad (10)$$

其中, C_0 是海底边界的甲烷浓度, 而 $C_{sl}(z_T)$ 是水合物实际存在区顶界 (z_T) 处的甲烷气浓度. 由上式可见, 确定水合物实际存在区的顶界位置的计算(10)式在形式上与纯甲烷纯水系统的计算式一样^[25], 但在本文中我们将(10)式中的溶解度 ($C_{sl}(z_T)$) 看作是压力、温度和盐度的函数. 且溶解度和甲烷气浓度曲线的上方交点(即甲烷气水合物实际存在区的顶界) (z_T) 满足如下关系^[25]:

$$C_l(z_T) = C_{sl}(z_T), \quad \frac{dC_l(z_T)}{dz} = \frac{dC_{sl}(z_T)}{dz}, \quad (11)$$

因此从(7)式我们可得:

$$q_{mT} = q_f C_{sl}(z_T) - \phi D_c \rho_l S_l \frac{dC_{sl}(z_T)}{dz}. \quad (12)$$

对于稳态系统, 已知甲烷气的溶解度 C_{sl} 及其在 $z=z_T$ 处的导数, 就可以应用(10)式计算甲烷气水合实际存在区顶界. 在实际计算中, 我们可以使用方程(10)和(12)通过迭代计算得到 z_T .

甲烷气水合物实际存在区的底界 (z_B) 常常比甲烷气水合物稳定带的底界要浅, 这是由于甲烷气水合物实际存在区的底界依赖于甲烷气的供给率^[25]. 在甲烷气水合物实际存在区的底界满足如下关系:

$$\begin{aligned} C_l(z_B) = C_{sl}(z_B), \quad \frac{dC_l(z_B)}{dz} = \frac{dC_{sl}(z_B)}{dz}, \\ q_m = q_{mB}, \end{aligned} \quad (13)$$

因此我们有

$$q_m = q_{mB} = q_f C_{sl}(z_B) - \phi D_c \rho_l S_l \frac{dC_{sl}(z_B)}{dz}. \quad (14)$$

由此在给定甲烷气通量 q_m 的边界条件后, 可应用(14)式并通过迭代计算以获得甲烷气水合物实际存在区的底界. 进而由(12)式和(14)式可以确定甲烷气水合物实际存在区的厚度. 显然, 这个厚度依赖于流体通量率 q_f 、能通量率 q_e 、甲烷气通量率 q_m 、盐度以及海水深度. 对于纯甲烷纯水系统, 当给定流体的通量率, 甲烷气水合物实际存在区的厚度随着甲烷气通量 q_m 的增大而不断增大, 直到甲烷气水合物实际存在区的底界临界位置与甲烷气水合物稳定带的底界重合时为止^[25]. 对于纯甲烷盐水系统, 我们将在后面的 2.4 节中进一步给出临界通量的结果.

2 数值结果

根据上述基本理论, 我们可以获得甲烷气水合物稳定带(MHSZ)、甲烷气水合物实际存在区(MHZ)与流体通量 q_f 、能量通量 q_e 、甲烷气通量 q_m 、盐度以及海水深度等参数之间的关系. 在这一节, 我们将通过数值计算结果进一步说明盐度、水深、能通量和甲烷气通量等不同参数对含盐甲烷气水合物系统的影响. 与 Xu 和 Ruppel^[25] 的处理方法一样, 我们使用观测数据来约束在第 1 节中给出的物理参数. 表 1 给出了本文计算中所使用的水合物系统的物理参数. 这些参数与标准甲烷气水合物系统的参数基本一致,

并且大部分参数的取值与 Blake Ridge 实际海水系统的参数值大体一样 [25].

表 1 计算中所用的物理参数

符号	参数	大小
g	重力加速度/ $\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$	9.81
T_0	海底温度/ $^{\circ}\text{C}$	3
u_s	沉积率/ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	0
ϕ	孔隙度	0.5
D_m	海水中甲烷气的扩散率/ $\text{kg}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	1.3×10^{-9}
C_0	海底甲烷气浓度/ kg^{-1}	1×10^{-8}
q_f	流体的总质量通量/ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$	1×10^{-8}
q_e	总能通量/ $\text{mW}\cdot\text{m}^{-2}$	30~60
q_h	总水合物通量/ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$	0
Q_c	甲烷气生成速率/ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$	0
K	渗透率/ m^2	1×10^{-14}
λ	热传导率/ $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	1.0
ρ_l	流体密度/ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	1024
C_{10}	流体的热容量/ $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	4.18
μ_i	黏滞度/ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	8.87×10^{-4}
X	盐度/ $\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.035

2.1 盐度对水合物稳定性的影响

基于前述第 1 节中所给出的近似稳态模型, 以前的研究 [25] 只给出了各种参数(包括: 能通量 q_e 、甲烷气通量 q_m 、以及海水深度)对水合物稳定性的影响, 并没有考虑盐度对甲烷气水合物稳定带的作用. 为此, 本文将研究盐度对甲烷气水合物系统的影响. 考虑了盐的因素之后, 描述甲烷气水合物稳定性的关系就可以看作是压力和盐度的一个函数, 这个函数可以根据 Sloan 文章中所提供的数据 [2] 并应用回归方法而得到(参见附录).

图 1 给出了盐对甲烷气水合物稳定带(MHSZ)的影响与不含盐系统情况下的数值结果比较. 计算中我们所选取的盐度值与海水的盐度大致相当的常数 $S = 0.035 \text{ kg/kg}$. 图 1 表明, 纯甲烷气盐水情况(Stability-1)下甲烷水合物稳定带的底界(MHSZB-1)比纯甲烷气纯水情况(Stability-2)下的底界(MHSZB-2)要浅, 这与其他人的研究结果是一致的 [20,30,36,37]. 换句话说, 海洋气水合物系统中的水包含了溶解盐时, 这些溶解盐将会降低水合物的稳定性. 从而导致盐水情况下甲烷水合物实际存在区的底界(MHZB-1)比纯甲烷纯水情况下的水合物存在区底界(MHZB-2)更浅(见图 2).

图 2 给出了盐度对甲烷气水合物稳定带和甲烷水合物实际存在区底界以及游离气区顶界的影响. 图 2 中纯甲烷气盐水情况和纯甲烷气纯水情况下的

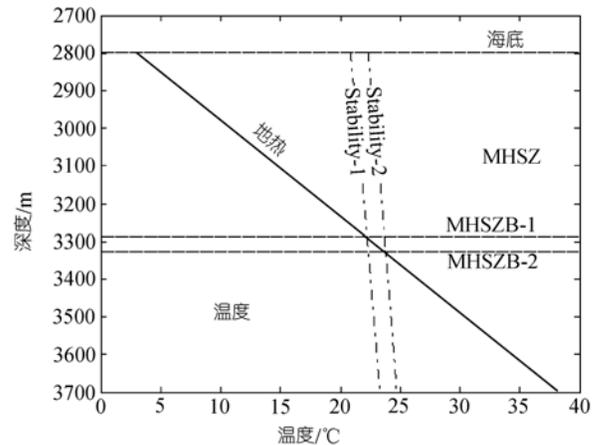


图 1 在给定相当于 2800 m 水深的海底压力时, 含盐甲烷气水合物系统中盐度对甲烷气水合物稳定带(MHSZ)的影响与不含盐系统情况下的数值结果比较

曲线 Stability-1 和 Stability-2 分别表示含盐和不含盐水合物系统的稳定温度线, 曲线 MHSZB-1 和 MHSZB-2 分别表示盐水和纯水系统中 MHSZ 的底界

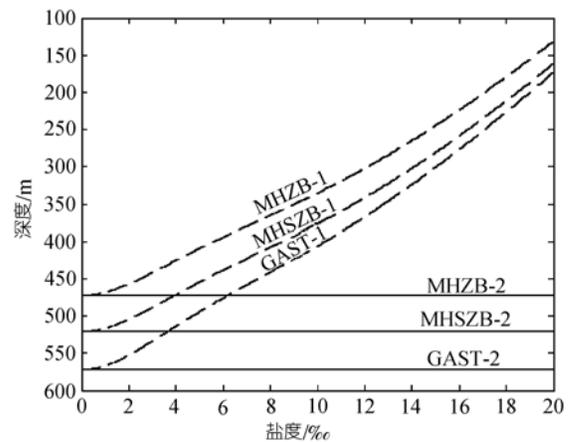


图 2 纯甲烷气盐水和纯甲烷气纯水系统两种情况下, 甲烷气水合物存在区底界 (MHZB) 及其稳定带底界 (MHSZB)

以及游离气区顶界位置随盐度变化的比较

其中的底界和顶界深度看作是盐度 X 的一个函数来计算, 并且选取甲烷气通量为常量 $q_m = 2.7\times 10^{-11} \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$, 能量通量为 $40 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$, 水深为 2700 m. 图中虚线 MHZB-1, MHSZB-1 和 GAST-1 分别表示盐水中甲烷水合物存在区和稳定带底界、以及游离气区顶界的位置; 实线 MHZB-2, MHSZB-2 和 GAST-2 分别表示纯水系统中甲烷水合物存在区和稳定带的底界、以及游离气区顶界的位置

计算结果比较表明, 除了盐度为零的情况之外, 盐水甲烷气水合物系统的稳定带底界通常要比纯甲烷纯水情况下的浅, 并且甲烷水合物稳定带底界位置向下移动的幅度随着盐度的减少而增大. 从图 2 中给出的海底下深度(mbsf)与盐度的关系曲线也能观察到这种趋势, 其中含盐情况下甲烷水合物实际存在区的

底界和游离气区的顶界比纯甲烷纯水系统情况下的要浅, 并且随盐度增加而变浅。

2.2 盐度对水合物存在区的影响

为了解盐度对水合物实际存在区底界和顶界的影响, 我们同样地选取表 1 所示的模型参数. 事实上, 从图 2 我们已经看到了盐度对水合物实际存在区的影响. 在下文中, 我们将给出更多的数值结果以进一步阐述盐度对气水合物系统的影响.

图 3 表明, 对于纯甲烷气盐水合物系统, 水合物实际存在区的厚度依赖于能通量率 q_e 、甲烷气通量率 q_m 、盐度以及海水深度. 对于给定的流体通量率, 甲烷气通量的增大会导致甲烷气水合物实际存在区厚度的不断增加直达其临界位置, 即图 3 中所示的甲烷气水合物实际存在区厚度达到一个常数的位置. 换言之, 甲烷气水合物实际存在区的底界与甲烷气

水合物稳定带的底界和游离气区的顶界重合的位置即为临界位置. 达到临界位置后, 甲烷气通量率的进一步增加不会再引起甲烷气水合物实际存在区厚度的增加(见图 3). 这与纯甲烷气纯水系统情况下所得出的结论是一致的^[25]. 图 3 也表明, 当流体和甲烷气通量率一定时, 甲烷气水合物实际存在区的厚度随热通量率的增大而减小.

图 4 给出了甲烷气水合物系统含盐(线 1 和 3)与不含盐(线 2 和 4)情况下甲烷气水合物实际存在区厚度的比较. 图 4 表明, 含盐情况下甲烷气水合物实际存在区的底界(线 1 和 3)比不含盐情况下的底界(线 2 和 4)浅一些. 这说明盐的存在将导致甲烷气水合物实际存在区的厚度减小. 图 2 中的曲线也表明了这一点, 并且与前人的结果^[20,29]是一致的.

为了进一步阐明盐度对甲烷气水合物实际存在区厚度的影响, 图 5 给出了甲烷气水合物实际存在区

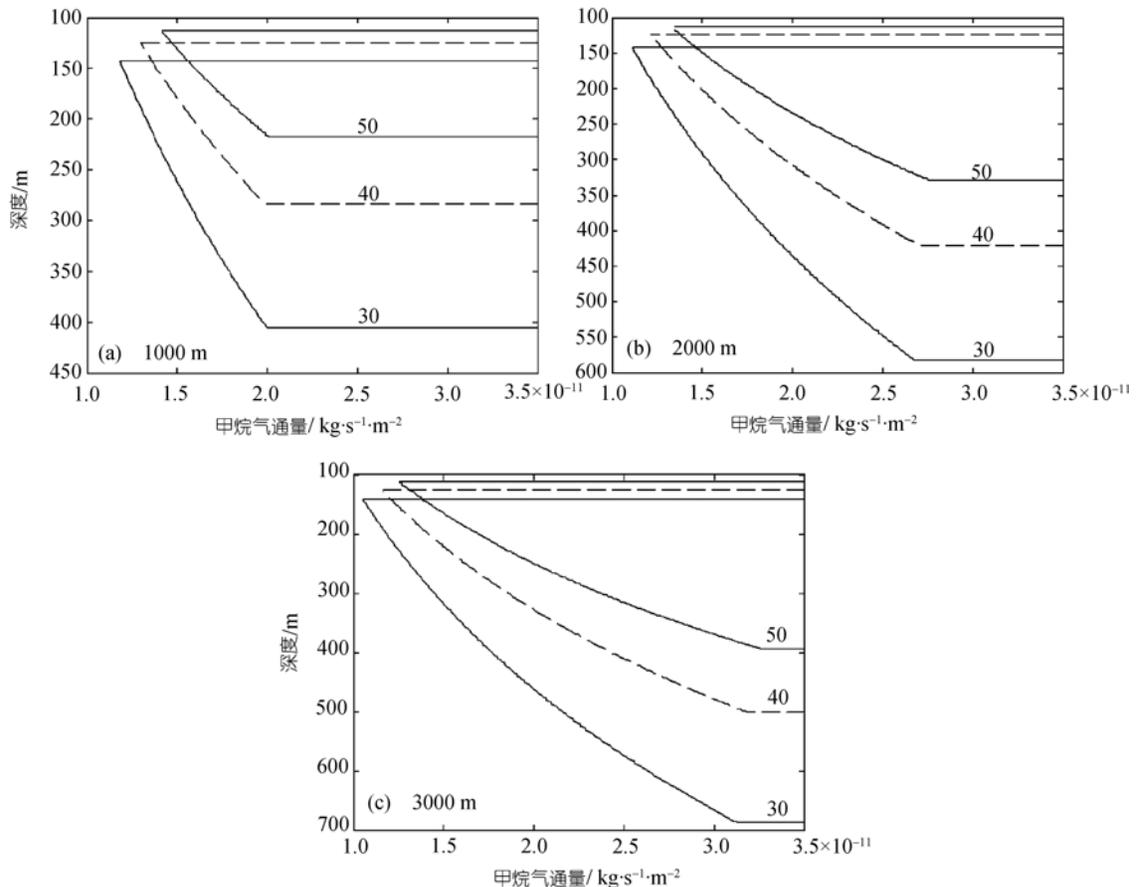


图 3

在海水深分别为(a) 1000 m, (b) 2000 m 和(c) 3000 m, 且假定流体通量率为常量 $10^{-8} \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ (约 $0.3 \text{ mm}\cdot\text{a}^{-1}$) 情况下, 气水合物实际存在区(MHZ)的顶界和底界深度随甲烷气通量率变化的数值结果. 其中图(a), (b)和(c)中位于上方的 3 条曲线表示 MHZ 的顶界位置, 而位于其下方的 3 条曲线表示 MHZ 的底界, 3 条曲线分别对应于热通量率为 50, 40 和 $30 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$ 的 3 种情况

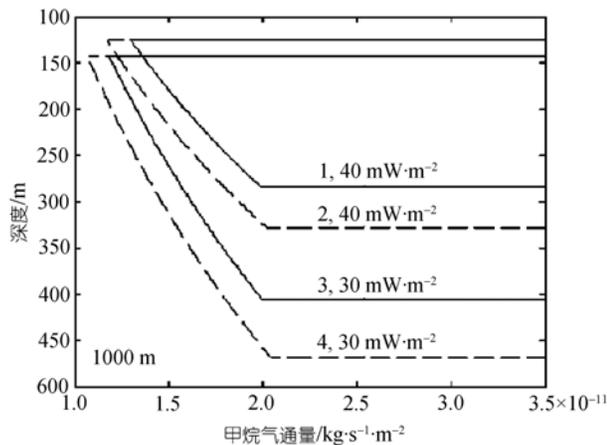


图 4 水合物实际存在区(MHZ)的厚度在甲烷气水合物系统中含盐(1和3)与不含盐(2和4)情况下的计算结果比较 其中厚度被作为甲烷气通量 q_m 的函数来计算, 选取能通量分别为 40 和 $30 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$, 水深为 1000 m

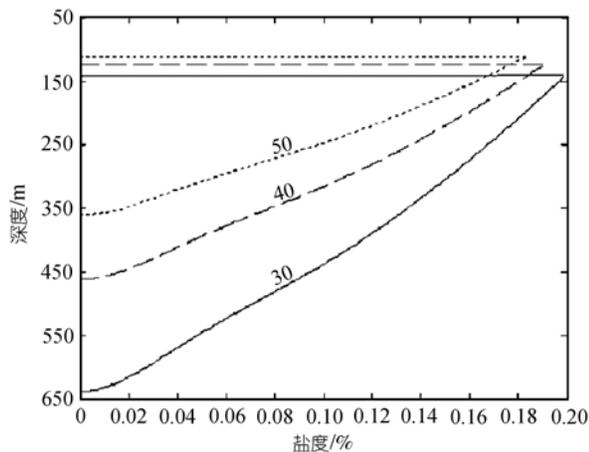


图 5 盐度对气水合物实际存在区(MHZ)的顶界和底界的影响

总甲烷气通量为 $q_m = 1 \times 10^{-10} \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ 、能通量分别取为常量 50, 40, 和 $30 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$ 、水深为 2000 m

厚度随盐度变化的关系曲线. 从图 5 可知, 在给定流体通量率和甲烷气通量率的情况下, 盐度的不断增加会导致甲烷气水合物实际存在区不断变薄, 直到甲烷气水合物实际存在区的顶界和底界相重合(如图 5 所示). 导致甲烷气水合物稳定带内不能形成水合物的临界盐度随能通量的增大而降低. 图 5 也表明, 对于给定的盐度, 水合物实际存在区的顶界随能通量的增加而略有变浅, 但盐度的变化不会影响甲烷气水合物实际存在区的顶界位置.

2.3 盐度对游离气区顶界的影响

海底下更深的沉积物中存在游离气, 当气体浓

度超过溶解度时, 在较浅的地方会形成水合物 [20,25]. 当甲烷气通量率小于临界值时, 游离气区的顶界与甲烷水合物实际存在区或稳定带的底界并不重合, 并且会被既不含水合物也不含游离气的沉积层将甲烷水合物实际存在区与游离气区分开 [25]. 图 2 已给出了游离气区顶界与甲烷气水合物实际存在区或稳定带区底界之间的关系. 从图 2 我们可以看到游离气存在于比甲烷水合物实际存在区和稳定带更深的地方, 并且游离气区的顶界随盐度的增大而变浅. 我们也可以看到, 除盐度等于 0 的极限情况之外, 纯甲烷盐水情况下游离气区的顶界比纯甲烷纯水情况下的要浅. 在本小节后面所给出的例子中, 我们同样地采用前述方法来考察不同能通量情况下盐度对游离气区顶界的影响.

在数值计算中, 我们同样选取了表 1 中所给的物理参数. 图 6 给出了含盐和不含盐两种气体水合物系统情况下游离气区顶界的预测结果. 图 6 中线 1, 3 和 5(实线)对应于能通量分别为 50, 40 和 $30 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$ 条件下含盐水合物系统中游离气区顶界位置随甲烷气通量率变化的曲线, 而线 2, 4 和 6(虚线)为纯甲烷纯水系统中相应 3 种情况下游离气区顶界的变化曲线. 图 6 表明, 对于不同的能通量, 含盐情况与不含盐情况相比较, 游离气区的顶界向上移动. 这说明在海洋沉积物中如果有充足的气体, 那么盐的存在将会导致游离气区厚度的增大. 从图 2 我们也可以得到同样的结论.

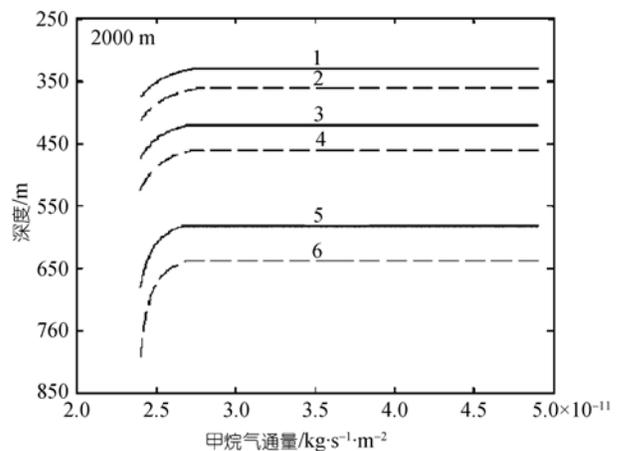


图 6 在气水合物中含盐(1, 3 和 5)和不含盐(2, 4 和 6)两种情况下, 游离气区的顶界随甲烷气通量变化的计算结果比较 其中游离气区顶界位置被看作是甲烷气通量 q_m 的函数来计算, 选取能通量分别为常量 50, 40 和 $30 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$ 、水深为 2000 m

2.4 甲烷气供给的临界速率

在纯甲烷气纯水系统中, 甲烷气水合物实际存在区的底界与稳定带的底界并不一致^[25]. 对于含盐情况下的水合物系统也有同样的结论. 事实上, 只有在甲烷气通量 q_m 大于临界值, 从而使甲烷气在整个水合物稳定带中的浓度大于其在盐水中的溶解度时, 甲烷气水合物实际存在区的底界才会与其稳定带的底界一致. 图 7 给出了在给定能通量为 $40\text{mW}\cdot\text{m}^{-2}$ 、流体通量 q_f 取不同值情况下, 将甲烷气通量临界值看作是海水深度的函数时的计算结果. 图 7 所示的结果说明, 使得甲烷气水合物实际存在区的底界与其稳定带的底界相重合所需的甲烷气临界通量率是强烈依赖于总体的流体通量. 甲烷气临界通量率随海水深度(或压力)的增加而增大, 甲烷气临界通量率曲线的斜率也会随流体通量率的增大而逐渐增大. 图 7 也表明, 如果要使水合物实际存在区的底界达到其稳定带的底界位置的话, 那么具有高对流率的海洋沉积物需要高甲烷气的供给率. 这个结果对于评估存在于海洋沉积物中且可作为一种潜在能源的甲烷水合物资源有重要的实际意义.

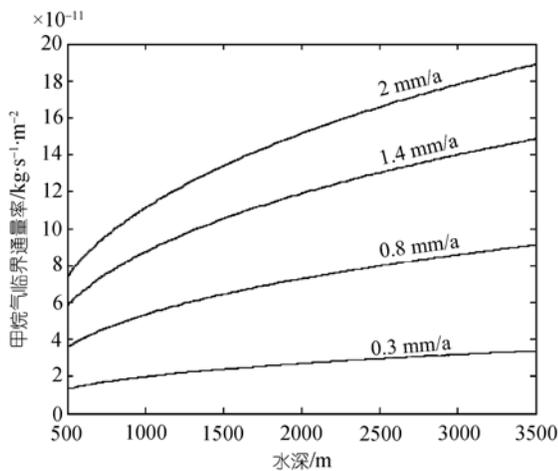


图 7

甲烷气水合物存在区(MHZ)的底界与稳定带(MHSZ)底界重合时的临界甲烷气通量 q_m , 它被作为海底水深(或压力)的函数来计算, 4 条曲线相对应的流体通量率分别为 2, 1.4, 0.8 和 0.3 mm/a

2.5 盐度对溶解度和盐水系统的影响

正如图 1 所示, 孔隙水中盐的存在使得甲烷气水合物稳定带的底界变得更浅, 并且会导致甲烷气溶解度的降低^[33]. Zatsepina 和 Buffett^[20]选用了 0.6 mol 即近似等于 0.035 kg/kg 的氯化钠溶液来考查甲烷气

溶解度的变化. 他们的计算结果表明, 甲烷气溶解度的变化线性地依赖于盐度 X . 最近, Davie 等^[21]提出了一个计算溶解度的公式

$$C_{sl}(T, P, X) = (1 - \beta X)C_{sl}^{\text{pure}}(T, P) \quad (15)$$

其中, $C_{sl}^{\text{pure}}(T, P)$ 表示纯水条件下甲烷气水合物稳定带底界的溶解度, 可以通过两步来计算. 在三相平衡条件下, 首先用一个关于温度和压力的线性函数来近似这种溶解度, 然后再用一个简单的参数方程^[21]将此溶解度延拓到甲烷气水合物稳定带. 对于这种计算溶解度 $C_{sl}^{\text{pure}}(T, P)$ 的方法, 在关键的交叉点处, 可能会产生大的误差. 为此, 在本文中, 我们对任何深度处溶解度的计算是基于 1.2 节中所给出的稳态模型, 即将溶解度作为压力、温度和液体溶液中盐度的一个函数来进行计算. 其计算步骤如下:

首先计算甲烷气水合物稳定带底界到海底之间任何深度处的溶解度:

$$C_{sl}(T, P) = d \exp(a + b \ln P + c \ln^2 P) \times \exp[\alpha(T - T_s)], \quad (16)$$

其中, T_s 是盐水情况下的稳定温度, 系数 $a = -26.7534$, $b = 1.9848$, $c = -0.0448$, $d = 0.8904$, 和 $\alpha = 0.07$ 均由实验数据来确定^[34,38-40]. 然后再通过下面的修正公式来计算溶解度:

$$C_{sl}(T, P, X) = \begin{cases} (1 - \tilde{\beta}X)C_{sl}(T, P), & X < X_0 \\ (1 - 0.0058\tilde{\beta})C_{sl}(T, P) \approx 0.9C_{sl}(T, P), & X \geq X_0 \end{cases} \quad (17)$$

其中, $T_s = 17.094$ 是由 Zatsepina 和 Buffett^[20]的结果来确定的, $X_0 = 0.0058$ kg/kg 近似地等于 0.1 mol.

图 8 给出了盐度($X=0.025$ kg/kg)对稳定性和溶解度同时影响情况(情形 1)和盐度 $X=0$ (情形 2)两种情况下甲烷气水合物实际存在区(MHZ)、稳定带和游离气区之间的关系比较. 图 8 中的标号 1 和 2 分别对应于情形 1 和 2 的计算结果. 为了方便比较, 表 2 列出了在两种情形下甲烷气水合物实际存在区及其稳定带顶界和底界位置以及游离气区的顶界位置. 从表 2 和图 8(a), 我们可以清楚地看到, 情形 1 下甲烷气水合物实际存在区的底界(MHQB-1)比情形 2(MHQB-2)的要深. 这说明: 与纯水情况(情形 2)相比, 同时考虑盐度对溶解度和稳定性两者(情形 1)的影响将导致甲烷气水合物实际存在区厚度的增大, 而游离气区的顶

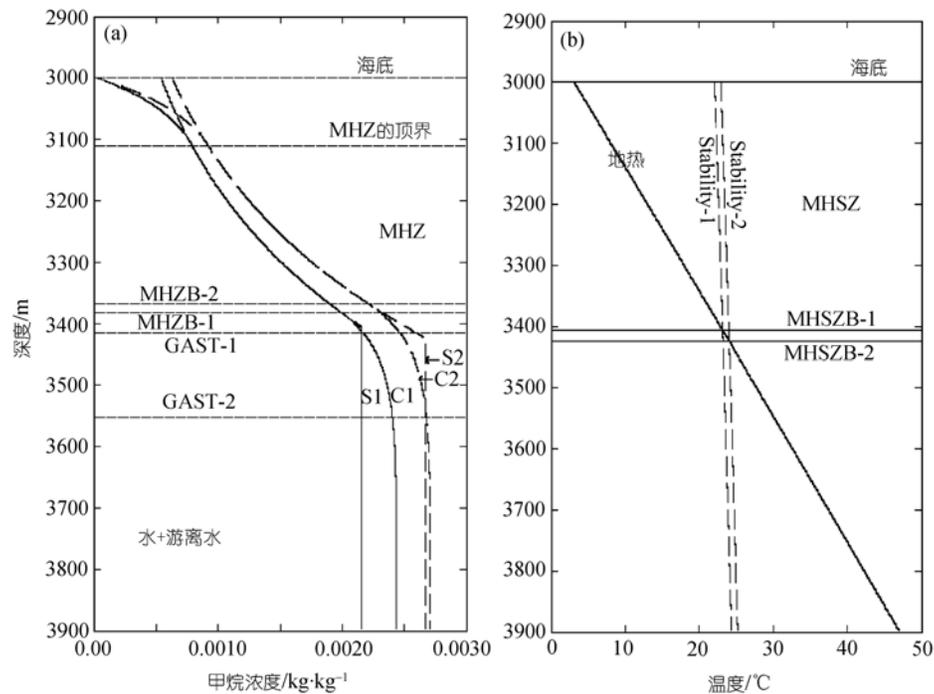


图 8 在盐度为 2.5wt% 的盐水甲烷气水合物系统和不含盐系统两种情况下, 盐度对气水合物实际存在区(MHZ)、甲烷气水合物稳定带(MHSZ)以及游离气区的影响比较

计算中选取甲烷气通量率为 $q_m=2.71 \times 10^{-11} \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$, 海底压力对应的水深为 3000 m. 图中 C1 和 S1 分别表示海洋环境条件下、并同时考虑了盐度对稳定性和溶解度影响时甲烷气的浓度和溶解度曲线, 而曲线 C2 和 S2 分别表示在不含盐甲烷气水合物系统中的甲烷气浓度和溶解度. 在 MHSZ 以下, 溶解度被近似地认为等于 MHSZ 底界位置的溶解度. 曲线 MHZB-1 和 MHZB-2 分别表示含盐和不含盐两种情况下 MHZ 的底界, 而 GAST-1 和 GAST-2 则分别表示这两种情形下游离气区的顶界. Stability-1 和 MHSZB-1, Stability-2 和 MHSZB-2 分别表示水合物系统中含盐与不含盐两种情况下的稳定性曲线和 MHSZ 的底界位置

表 2 MHZ 的底界和顶界、MHSZ 的底界和游离气区顶界在盐水(情形 1)和纯水(情形 2)情况下的深度比较(单位: m)

	MHZ 的顶界	MHZ 的底界	MHSZ 的底界	游离气区 的顶界
情形 1	112.30	382.92	407.77	415.74
情形 2	112.31	369.07	425.78	554.23

界(GAST-1)会变得更浅. 从图 8 也可看出, 对于这种盐水系统, 由于甲烷气向上传输的通量(q_m)没有超过其临界值, 故甲烷气水合物稳定带(MHSZ)及其实际存在区的底界并不重合, 游离气仅存在于甲烷气水合物稳定带底界以下, 且存在于甲烷气浓度 C_l 大于甲烷气溶解度 C_{sl} 的地方(见图 8). 图 8 不仅说明游离气区位于甲烷气水合物稳定带的底界下面, 而且也说明在甲烷气水合物稳定带与游离气区之间存在一个既无气水合物、也无游离气的中间沉积层. 同时说明含盐系统情况(情形 1)下甲烷气水合物稳定带底界和游离气区顶界之间的中间夹层比纯甲烷纯水系统情况(情形 2)下的更薄(见图 8). 因为在自然界海洋环

境条件下盐度对稳定性和溶解度均有影响, 因此这个结果也许对于解释为什么在许多情形下甲烷气水合物稳定带的底界与游离气区顶界相重合起到重要的启示作用.

对于含盐水合物系统(情形 1), 一方面, 从图 8(b)或图 1 中所示的稳定性曲线向低温方向移动说明, 在海洋沉积物中盐的存在降低了形成甲烷气水合物的温度. 其物理含义是盐的存在降低了气体水合物的稳定性. 因此, 当我们只考虑盐度对纯甲烷气盐水系统稳定性的影响时, 甲烷气水合物实际存在区的底界位置比纯水系统情况下的要浅(见图 4). 另一方面, 从理论(15)和(17)式可知盐度降低了溶解度, 从而进一步导致了形成水合物所需要的最小甲烷气浓度的降低. 所以, 当我们同时考虑盐对水合物稳定性和甲烷气溶解度的影响时, 我们的数值结果(图 8(a)和图 9)表明, 尽管盐水系统情况下甲烷气水合物稳定带的底界相对于纯水情况下的要浅一些(见图 8(b)), 但是在气水合物稳定带内, 盐使得甲烷气水合物存在区

的实际厚度增大了。

为了进一步研究在同时考虑盐度对水合物稳定性和溶解度影响情况下盐度对纯甲烷盐水系统的影响, 在最后的这个例子中, 我们选取模型参数为: 总能通量 $q_{ee}=60 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$ 、总甲烷气通量 $q_m=2.71 \times 10^{-11} \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ 、海底温度 $T_0=2 \text{ (}^\circ\text{C)}$ 、海底深度 3050 m、以及盐度从 0.6wt%~20 wt%¹⁾的变化范围, 其他参数见表 1。图 9 给出了其数值实验结果, 其中实线和虚线分别表示纯水系统和盐水系统情况下甲烷气水合物实际存在区及其稳定带的底界位置、以及游离气区的顶界位置随盐度的变化。

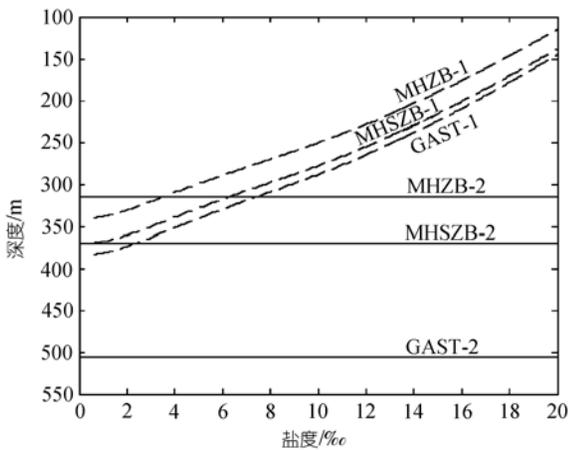


图 9 同时考虑了盐度对水合物稳定性和溶解度影响时, 纯甲烷气盐水系统和纯甲烷气纯水系统两种情况下, 甲烷气水合物存在区(MHZ)的底界(MHZB)、稳定带(MHSZ)的底界(MHSZB)以及游离气区的顶界位置随盐度的变化。边界深度被作为盐度 X 的函数来计算, 并且选取甲烷气通量为常量 $q_m=2.71 \times 10^{-11} \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ 、能通量为 $60 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$ 、海底温度为 $T_0=20^\circ\text{C}$ 、水深为 3050 m。其中实线 MHZB-1, MHSZB-1 和 GAST-1 分别表示盐水系统中甲烷气水合物存在区和稳定带的底界、以及游离气区的顶界。实线 MHZB-2, MHSZB-2 和 GAST-2 分别表示纯水系统中甲烷气水合物存在区和稳定带的底界以及游离气区的顶界。

图 9 表明, 在所选取的盐度范围内, 盐水系统情况下甲烷气水合物稳定带的底界和游离气区的顶界均比纯水系统情况下的要浅, 并且其深度随盐度的增大而变浅; 在不同的盐度范围内, 盐水情况和纯水情况下甲烷气水合物实际存在区底界的关系是不同的。换句话说, 当盐度在小于 3.5wt%的范围内取值时, 纯甲烷气盐水系统的甲烷气水合物实际存在区底界比纯甲烷纯水系统情况下的要深, 而当盐度在

大于 3.5wt%的范围内取值时又比纯水情形的要浅。这个数值试验也说明: 对于海洋盐水沉积物系统, 当盐度大于 6.3wt%时, 甲烷气水合物稳定带的底界可能要比纯水模型所预测的甲烷气水合物实际存在区底界更浅, 而当盐度超过 7.3wt%时, 游离气的顶界也许会浅于纯水系统情况下甲烷气水合物实际存在区底界。同时, 与纯水系统相比, 从图 9 我们还可以观察到盐水系统的水合物稳定带底界更接近于游离气区的顶界。

3 讨论和结论

温度、压力、盐、沉积速率、以及甲烷气供给源等因素对海洋沉积层中气水合物的形成和溶解均产生重要的影响。许多研究表明, 温度、压力和盐度是影响天然气水合物形成和稳定的最重要因素^[20,21,29,33,34,41]。当盐度降低, 甲烷气水合物(MGH)可能会被溶解到海水中, 而盐度增加会导致溶解度降低, 进而会有更多甲烷气水合物的形成^[20,21]。盐度对稳定性的影响也会导致对天然气水合物形成的影响, 因为海洋水合物系统中盐的存在会降低水合物的稳定性^[20,29,36,37]。尽管对海洋气水合物系统中有关盐的作用研究已经取得了很大进展, 并获得了许多研究成果, 但是在基于 Xu 和 Ruppel^[25]稳态模型并考虑了盐的作用研究方面, 仍未看到有关水合物和盐度之间的定量关系。

本文将盐的影响统一到 1.2 节中所叙述的稳态模型中, 从而建立了天然气水合物系统和盐度之间的联系, 进一步研究了盐对海洋沉积物中甲烷气水合物稳定性和气水合物实际存在区的影响。将盐度包含到统一模型中, 甲烷气水合物的稳定性温度就变成了压力和盐度的一个函数, 这个函数由 Sloan^[2]所获得的数据、并使用回归方法来给出(见附录)。而甲烷气溶解度则由(16)和(17)式来确定, 其中(16)和(17)式中的温度和压力则由 1.2 节中所给出的稳态模型来计算。

我们通过数值计算来确定纯甲烷气盐水系统中甲烷水合物实际存在区及其稳定带底界、以及游离气区顶界的位置。数值结果表明, 纯甲烷气盐水情况下甲烷水合物稳定带的底界要比纯甲烷气纯水情况下的浅, 而甲烷气水合物实际存在区的顶界位置则不

1) wt%为质量分数, 下同

依赖于盐度的变化(见图 5 和 8), 但依赖于能通量, 并随能通量的增加而变浅(见图 3~6). 当我们仅考虑盐度对稳定性的影响时, 含盐水合物系统中甲烷气水合物稳定带的底界位置变浅会导致水合物实际存在区的底界上移. 如图 2 和 4 中所示盐的存在直接减小了水合物实际存在区的厚度. 盐度的变化会强烈影响实际水合物的形成, 甲烷气水合物实际存在区的厚度随盐度的增大而变薄; 如果海洋沉积物中能供给足够的气体, 那么游离气区的厚度将不断增大(见图 2 和 9). 本文的研究也表明, 使用于确定甲烷气水合物实际存在区及其稳定带深度的盐度信息, 对于预测沉积物中水合物和游离气的数量和分布提供了一个重要的约束.

与纯甲烷气纯水情况相比, 一方面盐度降低了水合物系统的稳定性(见图 1 和 8), 进一步导致了甲烷气水合物实际存在区的底界变浅(图 2 和 4). 另一方面, 从(17)式可知, 盐度降低了甲烷气的溶解度, 进而导致了形成水合物所需气体量的减少. 因此, 在自然环境条件下, 盐的存在可能会促进甲烷气水合物稳定带内水合物的形成. 具体地说, 就是当盐度小于 3.5wt% 时, 纯甲烷气盐水系统中甲烷气水合物实际存在区的底界比纯甲烷气纯水情况下的深, 而当盐度大于 3.5wt% 时, 又比纯水情况的浅(图 9). 这说明我们可以根据纯水模型和海洋沉积物中盐度的预测结果来估计气水合物实际存在区的位置. 甲烷气水合物稳定带的底界和游离气区的顶界随盐度的变化曲线(图 9)表明, 当盐度大于 6.3wt% 时, 盐水系统的甲烷气水合物稳定带底界会比纯水模型所预测的甲烷气水合物实际存在区的底界要浅, 而盐度超过 7.3wt% 时, 游离气区的顶界会浅于纯水系统情况下水合物实际存在区的底界. 此外, 与纯水系统情况相比, 盐水系统情况下水合物稳定带的底界更接近于游离气区的顶界(图 8 和 9). 这就是为什么在许多实际海洋沉积物中游离气区的顶界与水合物实际存在区的底界相近或相等的原因, 因为在实际海洋沉积物中存在盐, 并且在甲烷气水合物稳定带内盐的存在使得水合物实际存在区的底界相对地变得更深, 而游离气区的顶界相对地变得更浅.

图 8 和 9 中所显示的数值结果也对水合物稳定带及其水合物实际存在区的底界、以及游离气区的顶界位置之差别给出了明显的解释. 像 Xu 和 Ruppel^[25]的

结论一样, 当甲烷气溶解度被作为独立于盐度的函数而近似地处理时, 对于一定的甲烷气通量率, 游离气区位于甲烷气水合物稳定带底界下面较远的地方, 并且被既不包含游离气、也不包含水合物的海洋沉积带将水合物稳定带与游离气区相分开. 然而, 在计算溶解度时, 若考虑了盐度对甲烷气溶解度的影响, 那么甲烷气水合物稳定带的底界和游离气顶界之间的分离区厚度将会变薄(见图 8 和 9).

参 考 文 献

- 1 Makogon Y F. Hydrates of hydrocarbons. Penn Well, Tulsa, Oklahoma, USA, 1997. 1—21
- 2 Sloan E D. Clathrate Hydrates of Natural Gases. 2nd ed. Revised and Expanded, Marcel Dekker, New York, 1990
- 3 宋海斌. 天然气水合物的地球物理研究. 北京: 海洋出版社, 2003. 224—229
- 4 Kvenvolden K A. Potential effects of gas hydrate on human welfare. Proceedings of National Academy of Science, USA, 1999, 96: 3420—3426[DOI]
- 5 陈多福, 王茂春, 夏斌. 青藏高原冻土带天然气水合物的形成条件与分布预测. 地球物理学报, 2005, 48(1): 165—172
- 6 Nisbet E G, Piper D J W. Giant submarine landslides. Nature, 1998, 392: 329—330[DOI]
- 7 Bain S, Corfield R M, Norris R D. Mechanisms of climate warming at the end of the Paleocene. Science, 1999, 285: 724—727 [DOI]
- 8 宋海斌, 耿建华, Wong How-Kin, 等. 南海北部东沙海域天然气水合物的初步研究. 地球物理学报, 2001, 44(5): 687—695
- 9 Holbrook W S, Hoskins H, Wood W T, et al. Methane hydrate and free gas on the Blake Ridge from vertical seismic profiling. Science, 1996, 273: 1840—1843[DOI]
- 10 Dickens G R, Quinby-Hunt M S. Methane hydrate stability in pore water: A simple theoretical approach for geophysical applications. J Geophys Res, 1997, 102: 773—783[DOI]
- 11 Egeberg P K, Dickens G R. Thermodynamic and pore water halogen constraints on hydrate distribution at ODP Site 997 (Blake Ridge). Chem Geol, 1999, 153: 53—79[DOI]
- 12 Paull C K, Matsumoto R, Wallace P J, et al. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Reports, College Station, Texas (Ocean Drilling Program), 2000, 164: 1—459
- 13 Xu W, Lowell R P, Peltzer E T. Effect of seafloor temperature and pressure variations on methane flux from a gas hydrate layer: Comparison between current and Late Paleocene climate conditions. J Geophys Res, 2001, 106: 26413—26423[DOI]
- 14 于晓果, 李家彪, 龚建明, 等. Cascadia 边缘与天然气水合物共生沉积物中有机质碳、氮同位素组成及意义. 中国科学 D 辑: 地球科学, 2006, 36(5): 421—429
- 15 蒋干清, 史晓颖, 张世红. 甲烷渗漏构造、水合物分解释放与新元古代冰后期盖帽碳酸盐岩. 科学通报, 2006, 51(10): 1121—1138
- 16 牛滨华, 文鹏飞, 温宁, 等. 基于 BSR 的 AVO 正演估算水合物

- 含量方法的研究. 地球物学报, 2006, 49(1): 142—152
- 17 阮爱国, 李家彪, 初凤友, 等. 海底天然气水合物层界面反射 AVO 数值模拟. 地球物学报, 2006, 49(6), 1826—1835
 - 18 Trehu A M, Bohrmann G, Rack F R, et al. Proceedings of the Ocean Drilling Program. Initial Reports, College Station TX, 204, 2003
 - 19 Ruppel C. Anomalously cold temperatures observed at the base of the gas hydrate stability zone on the US Atlantic passive margin. *Geology*, 1997, 25: 699—702[DOI]
 - 20 Zatsepina O Y, Buffett B A. Thermodynamic conditions for the stability of gas hydrate in the seafloor. *J Geophys Res*, 1998, 103: 24127—24139[DOI]
 - 21 Davie M K, Zatsepina O Y, Buffett B A. Methane Solubility in Marine Hydrate Environments. *Mar Geol*, 2004, 203: 177—184 [DOI]
 - 22 Xu W. Modeling Dynamic Marine Gas Hydrate Systems. *Am Mineral*, 2004, 89: 1271—1279
 - 23 Chen D F, Cathles L M. On the thermal impact of gas venting and hydrate crystallization. *J Geophys Res*, 2005, 110, B11204, doi:10.1029/2004JB003533
 - 24 Collett T S. Well log evaluation of gas hydrate saturations. *Trans SPWLA Annu Logging Symp*, 39th, 1998, 1—14
 - 25 Xu W, Ruppel C. Predicting the occurrence, distribution, and evolution of methane gashydrate in porous marine sediments. *J Geophys Res*, 1999, 104: 5081—5095[DOI]
 - 26 Davie M K, Buffett B A. A steady state model for marine hydrate formation: Constraints on methane supply from pore water sulfate profiles. *J Geophys Res*, 2003, 108(B10), 2495, doi:10.1029/2002JB002300
 - 27 Menton P D, Parrish W R, Sloan, E D. Effect of inhibitors on hydrate formation. *Ind Eng Chem Proc Des Dev*, 1981, 20: 399—401 [DOI]
 - 28 Dholabhai P D, Englezos P, Kalogerakis N, et al. Bishnoi. Equilibrium conditions for methane hydrate formation in aqueous mixed electrolyte solutions. *Can J Chem Eng*, 1991, 69: 800—805
 - 29 Dickens G R, Quinby-Hunt M S. Methane hydrate stability in seawater. *Geophys Res Lett*, 1994, 21: 2115—2118[DOI]
 - 30 Englezos P, Hall S. Phase equilibrium data on carbon dioxide hydrate in the presence of electrolytes, water soluble polymers and montmorillonite. *Can J Chem Eng*, 1994, 72: 887—893
 - 31 Dickens G R, Castillo M M, Wlaker J C. A blast of gas in the latest paleocene: simulating first order effect of massive dissociation of oceanic methane hydrate. *Geology*, 1997, 25(3): 259—262 [DOI]
 - 32 Hyndman R D, Spence G D. A seismic study of methane hydrate marine bottom simulating reflectors. *J Geophys Res*, 1992, 97: 6683—6698
 - 33 Handa Y P. Effect of hydrostatic pressure and salinity on the stability of gas hydrates. *J Phys Chem*, 1990, 94: 2652—2657[DOI]
 - 34 Servio P, Englezos P. Measurement of dissolved methane in water in equilibrium with its hydrate. *J Chem Eng Data*, 2002, 47: 87—90[DOI]
 - 35 Zatsepina O Y, Buffett B A. Phase equilibrium of gas hydrate: Implications for the formation of hydrate in the deep seafloor. *Geophys Res Lett*, 1997, 24: 1567—1570[DOI]
 - 36 Englezos P, Bishnoi P R. Prediction of gas hydrate formation conditions in aqueous electrolyte solutions. *AIChE J*, 1988, 34: 1718—1721[DOI]
 - 37 Jager M D, Sloan E D. The effect of pressure on methane hydration in pure water and sodium chloride solutions. *Fluid Phase Equilibria*, 2001, 185: 89—99[DOI]
 - 38 Lekvam K, Bishnoi P R. Dissolution of methane in water at low temperature and intermediate pressure. *Fluid Phase Equilibria*, 1997, 131: 297—309[DOI]
 - 39 Yang S O, Cho S H, Lee H, et al. Measurement and prediction of phase equilibria for water + methane in hydrate forming conditions. *Fluid Phase Equilibria*, 2001, 185: 53—63[DOI]
 - 40 Sorensen H, Pedersen K S, Christensen P L. Modeling of gas solubility in brine. *Org Geochem*, 2002, 33: 635—642[DOI]
 - 41 Henry P, Thomas M, Clennell B M. Formation of natural gas hydrates in marine sediments 2: Thermodynamic calculations of stability conditions in porous sediments. *J Geophys Res*, 1999, 104:23005—23022[DOI]

附录 稳定性函数

当我们考虑盐度对甲烷气水合物系统的影响时, 甲烷气水合物稳定性被看成是压力和盐度的函数, 这个函数可以根据 Sloan^[2]所提供的数据、并使用 CSMHYD 软件进行回归计算而获得如下:

$$T_{\text{stability}} = A(X)\ln P + B(X)\ln^2 P + C(X)\ln^3 P, \quad (\text{A1})$$

其中,

$$\begin{aligned} A(X) &= 12.6223 - 60.66X + 1078.90X^2 - 11080.07X^3 \\ &\quad + 61534.87X^4 - 185885.18X^5 + 231861.14X^6, \\ B(X) &= -2.0780 + 32.43X - 740.52X^2 + 8506.69X^3 \\ &\quad - 53994.43X^4 + 175167.33X^5 - 216507.56X^6, \\ C(X) &= 0.3418 - 5.51X + 154.32 X^2 - 1985.04 X^3 \\ &\quad + 13855.28 X^4 - 46685.56 X^5 + 58554.43 X^6, \end{aligned}$$

其中, X 代表盐度、 P 代表压力. 如果 $X=0$, 那么 $T_{\text{stability}}$ 则表式纯水情况下的稳定温度(T_{pw}).