中国科学: 地球科学 2013 年 第 43 卷 第 3 期: 379 ~ 390
www.scichina.com earth.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

论 文

孔隙水渗流通量对渗漏型天然气水合物影响的数值模拟

曹运诚[①③], 苏正[②], 陈多福[①*]

① 中国科学院边缘海地质重点实验室, 广州 510640;
② 中国科学院可再生能源与天然气水合物重点实验室, 广州 510640;
③ 中国科学院研究生院, 北京 100049
* 联系人, E-mail: cdf@gig.ac.cn

收稿日期: 2012-07-18; 接受日期: 2012-11-20
国家重点基础研究发展计划(编号: 2009CB219508)、中国科学院知识创新工程重要方向(国际合作)项目(编号: KZCX2-YW-GJ03)、国家自然科学基金(批准号: 91228206, 40725011)、中国科学院广州地球化学研究所 135 项目(编号: Y234021001)和广东省重大科技专项(编号: 2011A080403021)资助

摘要 海底冷泉活动区不仅有天然气向海底的渗漏, 同时还存在孔隙水的对流, 并可能改变天然气水合物体系的温度和盐度, 进而影响天然气水合物的成藏. 利用建立的天然气水合物生成动力学模型和水合物脊南部高地实测的温度和盐度等条件, 模拟了三种典型流体活动区(生物蛤区、细菌席区和冒气区)不同的流体通量条件下天然气水合物的成藏过程. 其中生物蛤区孔隙水通量<20 kg m^{-2} a^{-1}, 模拟表明孔隙水对流作用对体系的温度和盐度无影响或影响很小, 由于天然气水合物生成作用, 体系盐度升高显著(最高>0.8 mol kg^{-1}), 温度发生一定的升高, 天然气水合物稳定带底界逐步升高到约 70 mbsf, 水合物饱和度高. 细菌席区孔隙水通量 100~2500 kg m^{-2} a^{-1}, 孔隙水对流作用抑制了盐度升高, 同时使体系温度升高显著, 模拟的盐度为海水值或略高于海水值(<0.65 mol kg^{-1}), 同时天然气水合物稳定带底界显著上升到浅层 50 mbsf 以上, 甚至可达浅层 3 mbsf, 天然气水合物饱和度较低. 而在冒气区, 孔隙水通量可达 10^{10} kg m^{-2} a^{-1}, 经历 9 min 渗漏, 通道温度达到流体源区值, 通道内无天然气水合物生成. 因而, 模拟结果表明孔隙水通量越高, 孔隙水盐度越低, 温度上升越显著, 天然气水合物稳定带底界上移越显著, 单位面积天然气水合物生成速率也越低, 天然气水合物饱和度越小, 天然气水合物资源量越小.

关键词
海底冷泉
流体渗漏
温度
盐度
天然气水合物
数值模拟

在全球海洋环境中广泛发育海底冷泉流体的渗漏活动[1~3]. 海底冷泉流体渗漏是指从深部地层(油气藏或储层)以游离态天然气和水为主的流体沿断层等通道向海底运移喷溢出海底, 并进入上覆水体的活动, 渗漏天然气在海底附近部分与孔隙水生成天然气水合物, 部分被微生物氧化成 CO_2 形成冷泉碳酸盐岩, 而剩余部分则进入上覆水体[4~7]. 海底观测和钻探表明, 海底冷泉体系发育的渗漏型天然气水合物具有含量高, 埋藏浅的特征, 如布来克海台、墨西哥湾、水合物脊、鄂霍次克海、地中海、黑海、Cadiz

中文引用格式: 曹运诚, 苏正, 陈多福. 孔隙水渗流通量对渗漏型天然气水合物影响的数值模拟研究. 中国科学: 地球科学, 2013, 43: 379–390
英文引用格式: Cao Y C, Su Z, Chen D F. Influence of water flow on gas hydrate accumulation at cold vents. Science China: Earth Sciences, 2013, 56: 568–578
doi: 10.1007/s11430-012-4553-6

湾和 Hikurang 陆缘等[1,8~15]. 鄂霍次克海的海底沉积层中天然气水合物呈斑状和透镜状发育, 其中天然气水合物占沉积物体积的 30%~40%[12]. 墨西哥湾北部陆坡海底沉积物中天然气水合物占沉积物体积的20%~30%, 甚至完全由块状天然气水合物组成[16]. 水合物脊南部冷泉渗漏区海底钻获的天然气水合物达沉积物孔隙体积的 30%~40%[17].

此外, 海底观测表明, 在冷泉活动区除了发育游离天然气渗漏, 同时还存在孔隙水的对流[3,18~20], 如在墨西哥湾布什山冷泉发育区孔隙水的渗漏速率为 −5~7000 kg m^{-2} a^{-1} (负号代表向下流入沉积物, 下同)[21], 在水合物脊冷泉活动区孔隙水渗漏速率为 −100~4000 kg m^{-2} a^{-1}[19]. 冷泉渗漏流体从深部高温区向浅层低温区的运移过程中, 渗漏流体将携带深部的热量, 并不断与浅层低温介质发生能量交换, 使浅层温度升高, 从而抑制或减少天然气水合物的生成[22,23]. 同时渗漏流体也将体系中天然气水合物生成过程中排出的盐带走, 降低盐度, 从而有利于天然气水合物的沉淀[24,25]. 此外, 天然气水合物生成时释放出热量和排出盐, 影响天然气水合物的成藏.

然而, 冷泉活动区的流体活动如何影响天然气水合物发育的研究还不多. Chen 和 Cathles[22]对墨西哥湾布什山进行数值模拟研究表明, 游离气和孔隙水向海底渗漏过程, 会显著地升高体系的温度, 并导致天然气水合物稳定带底界(BHSZ)显著上升, 使早期生成的天然气水合物发生分解. 但是 Chen 和 Cathles[22]没有考虑渗漏流体对盐度的影响. Torres 等[26]对水合物脊南部高地冷泉活动区发育的天然气水合物研究发现, 孔隙水对流作用对天然气水合物成藏过程中盐度有显著影响, 其中孔隙水通量比较大时, 体系的盐度会显著降低, 只有在孔隙水通量比较小时, 天然气水合物体系才可能发育高盐度, 同时孔隙水的高盐度可能抑制天然气水合物进一步生成. 但是 Torres 等[26]并没有考虑孔隙水对流作用对体系温度的影响. 因此, 本文运用建立的渗漏型甲烷水合物生成动力学模型, 根据水合物脊南部高地实测冷泉渗漏流体的通量, 模拟在不同流体渗漏通量条件下, 渗漏通道中天然气水合物饱和度、沉积物孔隙水盐度和渗漏体系温度的变化, 分析冷泉渗漏区孔隙水通量对天然气水合物成藏的影响, 获得孔隙水通量大小与天然气水合物分布的特征关系.

1 水合物脊冷泉区基本地质特征

水合物脊位于美国俄勒冈州大陆边缘, 是全球冷泉活动和天然气水合物研究热点区域之一, 其中水合物脊南部高地水深约 800 m, 发育了正在活动的天然气渗漏, 天然气的平均渗漏通量为~1.9 kg m^{-2} a^{-1}[11,27,28]. 同时海底有天然气水合物、自生碳酸盐岩和冷泉生物群发育[11]. 依据海底冷泉群落特征及实测孔隙水通量, Torres 等[19]把水合物脊海底冷泉活动区划分为冒气区、细菌席区和生物蛤区(图 1(a), 2). 其中冒气区主要是一些离散的渗漏点, 渗漏点的平均直径约 1 cm, 甲烷气和孔隙水快速渗漏出海底表面, 甲烷通量约 5800 kg m^{-2} a^{-1}(1 kg m^{-2} a^{-1}=171 mmol m^{-2} day^{-1}), 孔隙水通量可达 10^{10} kg m^{-2} a^{-1}(1 kg m^{-2} a^{-1}=0.1 cm a^{-1}); 细菌席区海底为大量细菌席覆盖, 流体活动显著小于冒气区, 孔隙水通量达 100~2500 kg m^{-2} a^{-1}, 甲烷渗漏通量为 0.18~0.53 kg m^{-2} a^{-1}; 生物蛤区覆盖有大量蛤等, 流体活动相对最弱, 甲烷通量 <0.006 kg m^{-2} a^{-1}, 其中孔隙水甚至可能发生间歇性向海底以下沉积层注入, 该区孔隙水渗漏通量为−100~20 kg m^{-2} a^{-1}[18,19].

ODP204 航次在水合物脊南高地进行了钻探, 其中 ODP 1248, 1249 和 1250 站位位于水合物脊南高地的天然气渗漏活动区, 钻探均发现浅层沉积物发育有高饱和度的天然气水合物, 并有孔隙水的盐度异常[11], 其中 ODP 1249 站位浅层的保压取芯样品证明海底浅层是一个天然气水合物-水-游离气的三相共存体系[29].

研究表明水合物脊南部高地海底渗漏流体均来自海底以下 150 m 的 A 层位(图 1(b))[24,29,30]. 渗漏流体沿 Pinnacle(碳酸盐岩丘)以下的运移通道(地震剖面上的空白带)向上渗漏, 在海底浅层由于 Pinnacle 发育的碳酸盐岩封闭作用而发生侧向运移, 并在南部高地顶部渗漏溢出海底[24,29,30].

2 数学模型

根据水合物脊南部高地的地质特征和观测资料, 将水合物脊南部高地渗漏系统简化为流体从源区(层位 A)垂直向上渗漏并从海底渗漏出的一维模型. 模型考虑天然气水合物生成或分解对体系温度、盐度及甲烷和孔隙水通量的影响, 同时体系温度和盐度还受到流体对流作用及扩散(或传导)作用的影响. 对甲

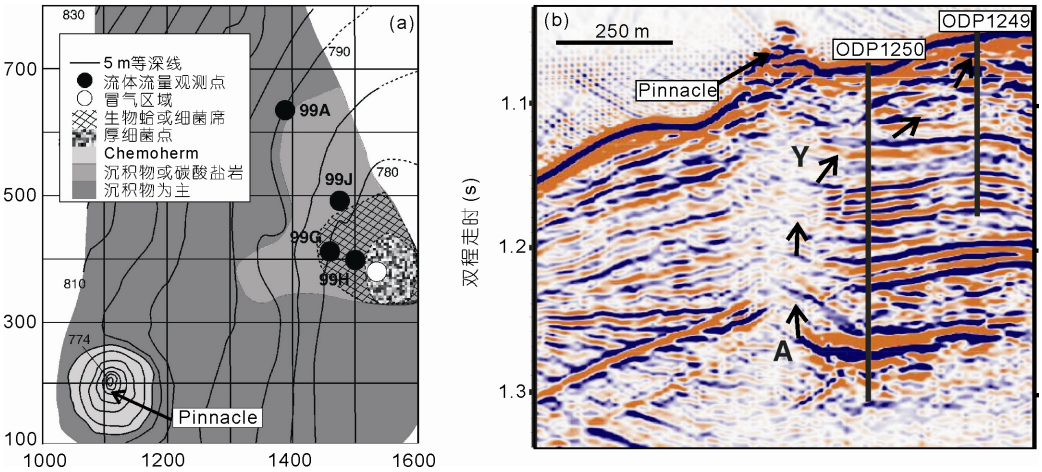


图 1　水合物脊南部高地海底地质示意图[18](a)和水合物脊南部高地地震剖面[11](b)

(a) 显示海底发育了冒气区、细菌席区和生物蛤区三种流体活动区; (b) Pinnacle 以下空白带指示了源于 A 层位的流体向上的渗漏路径(箭头示意), 在近海底由于冷泉碳酸盐岩的封闭作用, 流体渗流路径发生了改变[24,29,30]

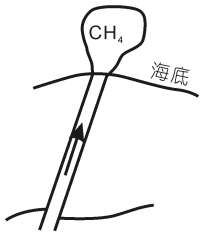
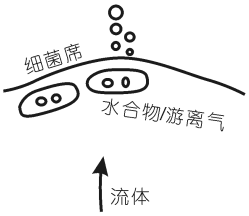
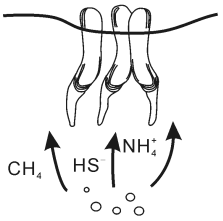
流体特征区	冒气区	细菌席区	生物蛤区
流体活动示意图			
孔隙水通量 (kg m^{-2} a^{-1})	10^{10}	100~2500	−100~20
甲烷通量 (kg m^{-2} a^{-1})	5800	0.18~0.53	<0.006

图 2　水合物脊冒气区、细菌席区和生物蛤区的孔隙水和甲烷通量[19]

烷只考虑以游离气形式向海底渗漏, 渗漏过程中部分甲烷与孔隙水生成天然气水合物, 并改变甲烷通量, 剩余甲烷气渗漏出海底. 不考虑生物作用对甲烷通量的影响, 同时也不考虑甲烷气充填在沉积物孔隙中引起的甲烷通量变化.

参考 Chen 和 Cathles[31]建立的渗漏天然气形成天然气水合物的动力学模型, 天然气水合物、水和游离气三相体系甲烷水合物的生成速率为

$$R_g = k\cdot\Delta X\cdot\exp\left(\frac{E}{R}\cdot\left(\frac{1}{T^*}-\frac{1}{T}\right)\right)\cdot(1-S_h)\cdot\phi,$$

$$\Delta X > 0, \tag{1}$$

其中 R_g (kg m^{-3} a^{-1})为每年每立方米的沉积介质中生成天然气水合物的甲烷质量, k(kg^2 m^{-3} a^{-1} mol^{-1})为天然气水合物生成的动力学速率常数(k=3 kg^2 m^{-3} a^{-1} mol^{-1}), ΔX(mol kg^{-1})为天然气水合物生成反应的驱动力, E 是反应活化能, R 为气体常数(E/R=10000 K)[31], T^*是参考温度(T^*=273.15 K), T(K)为温度(为了表达方便, 以下温度单位用℃), ϕ为沉积物孔隙度, S_h为沉积物孔隙中的天然气水合物饱和度(占孔隙体积的比率). 由于渗漏体系天然气水合物生成是一个动力学

过程[7], 并且海底存在甲烷气渗漏[27,28], 表明甲烷供给充足, 因而单位体积沉积介质中孔隙度越大, 意味着越多的天然气与孔隙水参与天然气水合物生成反应. 因此, 相比 Chen 和 Cathles[31]描述的天然气水合物的生成速率, 本次研究中天然气水合物生成速率考虑了孔隙体积变化的影响 $((1-S_h)\phi)$.

在海底天然气渗漏通道中的天然气水合物稳定带内不仅有天然气水合物生成, 同时也有游离气发育, 是一个天然气水合物, 水和游离气三相共存的热力学非平衡体系, 天然气水合物生成反应的驱动力:

$$\Delta X = X_m^{L-V} - X_m^{L-H-V}, \tag{2}$$

其中 X_m^{L-V} (mol kg^{-1})为游离气-水二相的甲烷溶解度, 该值可依 Sun 和 Duan[32]方法计算, X_m^{L-H-V} (mol kg^{-1})是天然气水合物-水-游离气三相平衡甲烷溶解度, 可依 Chen 等[7]的方法计算. 在天然气水合物稳定带内, $\Delta X>0$, 天然气水合物生成, 而在天然气水合物稳定带以下, $\Delta X<0$ 天然气水合物不稳定发生分解. 由于天然气水合物分解速率非常快[33], 计算时, 如果 $\Delta X<0$, BHSZ 以下的天然气水合物完全分解(处于 BHSZ 以下的天然气水合物在一个时间步长内完全分解), 因此模型计算中, 天然气水合物分解速率为

$$R_g = -\left(\rho_h \cdot \phi \cdot S_h \cdot M_g\right) \Big/ \left(M_h \cdot \Delta t\right), \ \Delta X < 0, \tag{3}$$

其中, Δt (a)为时间步长, 在本次模拟中取为 0.1 a. ρ_h(kg m^{-3})是天然气水合物的密度取为 900 kg m^{-3}[26], M_h 和 M_g (kg mol^{-1})分别是天然气水合物和甲烷的分子量, M_h=0.1223 kg mol^{-1}[26]和 M_g =0.016 kg mol^{-1}. 沉积物的孔隙度参照经验公式:

$$\phi = \phi_f + \left(\phi_0 - \phi_f\right) \cdot \exp(-\alpha \cdot z), \tag{4}$$

其中 z(mbsf)为海底以下深度. ϕ_0=0.687, ϕ_f =0.542, α = 1.4×10^{-6} m^{-1}[26]. 天然气水合物体系的沉积介质的孔隙充填有天然气水合物, 水和游离气. 因而

$$S_w + S_g + S_h = 1, \tag{5}$$

其中 S_g 和 S_w 分别为游离气和孔隙水饱和度. 根据实际测算值, 取游离气的饱和度 S_g=0.1[29].

依据方程(1)和(3)天然气水合物饱和度的控制方程为

$$\frac{\partial S_h}{\partial t} = \frac{M_h}{\rho_h \cdot \phi \cdot M_g} \cdot R_g. \tag{6}$$

甲烷气向海底渗漏时, 部分沉淀为天然气水合物, 部分充填孔隙内, 剩余部分从海底渗漏进入海水. 对于天然气水合物成藏过程而言, 甲烷气主要沉淀生成天然气水合物或者渗漏出海底, 只有少量的甲烷气充填在孔隙中. 例如水合物脊南部高地 ODP1249 站位的天然气水合物饱和度约为 0.4, 甲烷气饱和度约 0.1[29], 天然气水合物中的甲烷远远大于孔隙中的游离气态的甲烷. 因此, 对于研究整个天然气水合物成藏过程而言, 可以忽略由于部分甲烷气充填在孔隙内引起的甲烷气通量在空间上的改变, 甲烷气通量在空间上的改变只考虑部分天然气沉淀为天然气水合物的影响. 所以甲烷气通量控制方程为

$$\frac{\partial q^g}{\partial z} = R_g, \tag{7}$$

其中 q^g (kg m^{-2} a^{-1})为甲烷气的渗漏通量, 取向海底流动为正.

孔隙水受到对流作用和天然气水合物生成作用控制, 因而孔隙水的质量守恒方程为

$$\rho_w \cdot \phi \cdot \frac{\partial S_w}{\partial t} = \frac{\partial q^w}{\partial z} - (M_h - M_g) \cdot R_g / M_g, \tag{8}$$

其中 q^w(kg m^{-2} a^{-1})为孔隙水的通量, ρ_w=1030 kg m^{-3} 为孔隙水的密度, $(M_h - M_g) \cdot R_g / M_g$ 代表单位体积沉积介质中天然气水合物生成作用消耗的孔隙水速率.

天然气水合物生成过程中水分子进入天然气水合物格架, 而盐分则残留在孔隙水中. 同时, 盐度(X_{Cl}(mol kg^{-1}), 以氯离子浓度表示) 还受到离子扩散和孔隙水对流作用的影响, 渗漏通道内盐度控制方程为

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_w \cdot S_w \cdot \phi \cdot X_{\mathrm{Cl}}) = \frac{\partial}{\partial z}\left(S_w \cdot \phi \cdot \frac{D_{\mathrm{Cl}}}{\theta^2} \cdot \frac{\partial(\rho_w \cdot X_{\mathrm{Cl}})}{\partial z}\right) + \frac{\partial}{\partial z}(q^w \cdot X_{\mathrm{Cl}}), \tag{9}$$

其中 D_{Cl} 为氯离子扩散系数, 取 0.03 m^2 a^{-1}[34], θ是孔隙路径的弯曲修正, $\theta^2=(S_w \cdot \phi)^{-1}$[26].

流体从深部高温区向浅层低温区运移过程中不断发生能量的交换, 同时天然气水合物生成是一个放热反应. 因此, 渗漏体系温度主要受流体对流和热传导及天然气水合物生成热的影响, 温度变化可表征为

$$\rho_m c_m \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}\left(\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial z}\right)$$

$$+(c_g\cdot q^g+c_w\cdot q^w)\cdot\frac{\partial T}{\partial z}+\frac{M_h}{M_g}\cdot R_g\cdot H, \qquad (10)$$

其中 $\rho_m c_m\approx\rho_s\cdot c_s\cdot(1-\phi)+\rho_w\cdot c_w\cdot\phi\cdot S_w+\rho_h\cdot c_h\cdot\phi\cdot S_h$, ρ_s=2650 kg m^{-3} 为沉积物的密度[34], H=416000 J kg^{-1} 为生成单位质量天然气水合物释放的热量[35], c_s=2200 J kg^{-1} ℃$^{-1}$, c_w=4200 J kg^{-1} ℃$^{-1}$, c_g= 3000 J kg^{-1} ℃$^{-1}$, c_h= 2080 J kg^{-1} ℃$^{-1}$, 分别为沉积物、孔隙水、甲烷气和天然气水合物的比热容[22,35,36].

根据水合物脊南部高地相关地质特征, 选取海底表面为体系上边界(z=0), 海底之下 150 m 处的 A 层位为体系下边界(L=150 mbsf)[24,29]. 天然气水合物饱和度(方程(6))求解需要一个初始条件, 假定初始状态体系没有天然气水合物 S_h(t=0, z)=0. 天然气和孔隙水流量的求解(方程(7), (8))分别需要一个边界条件(海底表面的流体通量). 根据 Torres 等[19]总结的水合物脊的流体通量(图 2), 生物蛤区取海底孔隙水通量 q_o^w=0 和 20 kg m^{-2} a^{-1}, 细菌席区海底孔隙水通量取 100, 500 和 2500 kg m^{-2} a^{-1}. 由于细菌席区和生物蛤区海底发育有大量氧化甲烷的生物群落, 并氧化甲烷, 显著降低了进入水体的甲烷通量[19]. 在水合物脊南部高地海底微生物氧化甲烷速率可达(0.6±0.6) kg m^{-2} a^{-1} [37], 与水合物脊南高地平均甲烷渗漏通量 1.9 kg m^{-2} a^{-1}[28]类似. 因此细菌席区和生物蛤区海底甲烷通量取水合物脊南高地的平均甲烷渗漏通量 q_o^g=1.9 kg m^{-2} a^{-1}[28]. 冒气区海底表面的孔隙水通量为 q_o^w=10^{10} kg m^{-2} a^{-1}, 甲烷通量 q_o^g=5800 kg m^{-2} a^{-1}.

温度方程(方程(10))求解需要初始条件和上下两个边界条件. 由于水合物脊南部高地发育有较强的流体活动和大量的高饱和度天然气水合物[17], 目前测定的温度和盐度受到了流体活动和天然气水合物生成作用的影响. 因而选取与水合物脊南部高地邻近的 ODP1247 站位(无冷泉活动, 天然气水合物饱和度低 <0.02 盐度与海水值 0.558 mol kg^{-1} 一致)的温度梯度(0.053℃ m^{-1})和盐度作为初始值[11]. 体系的上边界温度取现今海底的实测值(T_0=4.31℃)[11], 并依据该值和初始温度梯度(G_i=0.053℃ m^{-1})求解下边界温度, 因此体系温度的初边界条件为

$$T(z,t=0)=4.31+0.053\cdot z, \qquad (11)$$

$$T(z=0,t)=4.31,\ T(z=L,t)=12.26. \qquad (12)$$

与温度条件类似, 盐度方程(方程(9))求解所需的初边界条件为

$$X_{\mathrm{Cl}}(z,t=0)=0.558, \qquad (13)$$

$$X_{\mathrm{Cl}}(z=0,t)=0.558,\ X_{\mathrm{Cl}}(z=L,t)=0.558. \qquad (14)$$

本次研究利用差分法对方程进行离散化, 并编写程序计算, 其中时间步长和空间步长分别取 0.1 a 和 0.1 m. 并且利用当前时间步长的温度、盐度、水合物和水的饱和度, 求得下一时间步长的温度、盐度和水合物饱和度等, 得具体的计算步骤如下:

(1) 根据当前的温度 T^j, 盐度 X_{Cl}^j, 水合物饱和度 S_h^j, 压力(静水压力)求得当前时间步长的天然气水合物生成速率 R_g^j (方程(1), (3)).

(2) 利用求得的 R_g^j, 通过方程(5)和(6)计算下一时间步长的天然气水合物和孔隙水饱和度 S_h^{j+1}, S_w^{j+1}.

(3) 利用求得的 R_g^j, S_w^{j+1}, 通过解方程(7), (8)分别求得下一时间步长时的甲烷气和孔隙水通量 $q^{w,j+1}$, $q^{g,j+1}$.

(4) 利用已经求得的 R_g^j, S_h^{j+1}, S_w^{j+1}, $q^{w,j+1}$, $q^{g,j+1}$, 并通过解方程(9)和(10)求得下一时间步长时的温度和盐度 T^{j+1}, X_{Cl}^{j+1}.

其中上标“j”为当前时间步长, “j+1”为下一时间步长. 其中以“j+1”时刻的温度、盐度和水合物饱和度等值作为当前值, 利用以上 4 个步骤进行计算, 可以求得“j+2”时间步长时的值. 如此循环最终获得结果. 模型求解所需的具体相关的参数如表 1.

表 1　模拟选取的水合物脊南部高地的参数和条件[10,19,29,35]

符号	参数	值
Dep(m)	海底水深	778
ϕ_0	海底表面孔隙度	0.687
ϕ_f	极限深度孔隙度	0.542
α (m)	消减因子	1.4×10^{-6}
S_g	气体饱和度	0.1
q_0^g (kg m^{-2} a^{-1})	海底天然气通量	1.9
q_0^w (kg m^{-2} a^{-1})	海底孔隙水通量	0, 20, 100, 250, 500, 2500, 10^{10}
G_i (℃ m^{-1})	初始温度梯度	0.053
L (mbsf)	流体源区深度	150
T (z=0, t)(℃)	上边界海底温度	4.31
T (z=L, t)(℃)	下边界 L 处的温度	12.26
X_{Cl} (z, t=0)(mol kg^{-1})	初始盐度	0.558
X_{Cl} (z=0, t)(mol kg^{-1})	上边界盐度	0.558
X_{Cl} (z=L, t)(mol kg^{-1})	下边界盐度	0.558

3 结果

3.1 生物蛤区

图 3 为生物蛤区模拟的天然气水合物饱和度, 盐度和温度随时间的演化, 其中海底孔隙水通量 q_0^w=0 和 20 kg m^{-2} a^{-1}. 结果显示 q_0^w=0 和 20 kg m^{-2} a^{-1} 时, 天然气水合物饱和度, 盐度和温度变化基本一致. 甲烷气与孔隙水快速生成天然气水合物, 天然气水合物饱和度迅速升高, 经历约 800 a, 浅层天然气水合物饱和度可达到水合物脊南部高地 ODP1249 站位浅层约 0.4 的实测值[17]. 随着天然气水合物快速生成, 孔隙水中的盐度保持快速升高, 经历 800 a 时, 浅层盐度>0.8 mol kg^{-1}. 体系温度前 100 年快速升高, 在约 400 a 后, 温度变化缓慢. 随着温度和盐度的升高, BHSZ 向上升, 并在 400 a 后基本不变, 此时 BHSZ 分别上升到 75 mbsf(q_0^w=0 kg m^{-2} a^{-1}, 图 3(a))和 70 mbsf(q_0^w=20 kg m^{-2} a^{-1}, 图 3(d)), 并导致 BHSZ 以下早期生成的天然气水合物发生分解.

生物蛤区模拟的盐度非常高, 反映孔隙水对流作用对体系的盐度影响非常小, 天然气水合物生成过程中排出的盐分主要保持在原地, 并使体系盐度升高. 同时计算的贝克莱数($q_o^w \cdot c_w \cdot L/\lambda$)分别为 0($q_0^w$=0 kg m^{-2} a^{-1})和 0.4(q_0^w=20 kg m^{-2} a^{-1}), 表明孔隙水对流作用对体系温度影响比较小. 因此, 生物蛤区代表孔隙水对流作用微弱的天然气水合物成藏特征, 其天然气水合物成藏特征为温度升高不显著, 但盐度高, 天然气水合物饱和度高.

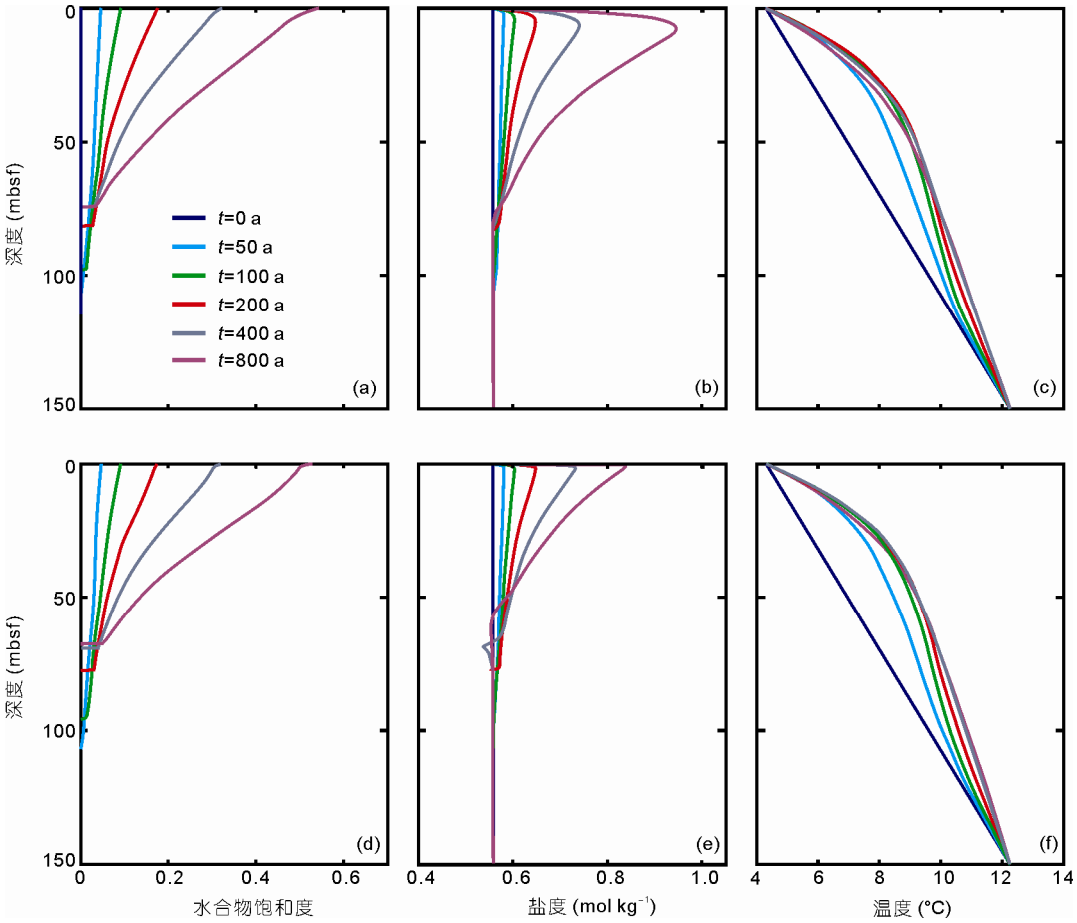


图 3 海底孔隙水通量 q_0^w =0 kg m^{-2} a^{-1}((a)~(c))和 20 kg m^{-2} a^{-1}((d)~(f))时模拟的渗漏通道中天然气水合物饱和度、孔隙水盐度和地层温度的演化

3.2　细菌席区

图 4 为海底孔隙水流量 q_0^w=100, 500 和 2500 kg m^{-2} a^{-1} 时模拟的细菌席区天然气水合物饱和度, 盐度和温度随时间的变化. 当 q_0^w=100 kg m^{-2} a^{-1} 时(图 4(a)~(c)), 甲烷气与孔隙水快速生成天然气水合物. 孔隙水盐度初始阶段逐渐升高, 并在 200 a 时达到最大值(最高约 0.65 mol kg^{-1}), 随后变化缓慢. 温度在前 200 a 上升显著, 400 a 后变化不显著. 随着温度升高, BHSZ 从初始的~115 mbsf 上升至 400 a 时的~50 mbsf. 随着 BHSZ 上升, BHSZ 以下前期生成的天然气水合物发生分解, 并稀释盐度(如图 4(b)中 t=200 和 400 a 的盐度线).

海底孔隙水通量 q_0^w=500 kg m^{-2} a^{-1} 时(图 4(d)~(f)), 尽管浅层天然气水合物快速生成, 排出盐, 但是盐度只有非常微弱的升高. 体系的温度快速上升, 400 a 后, 体系温度变化不显著. 随着温度上升,

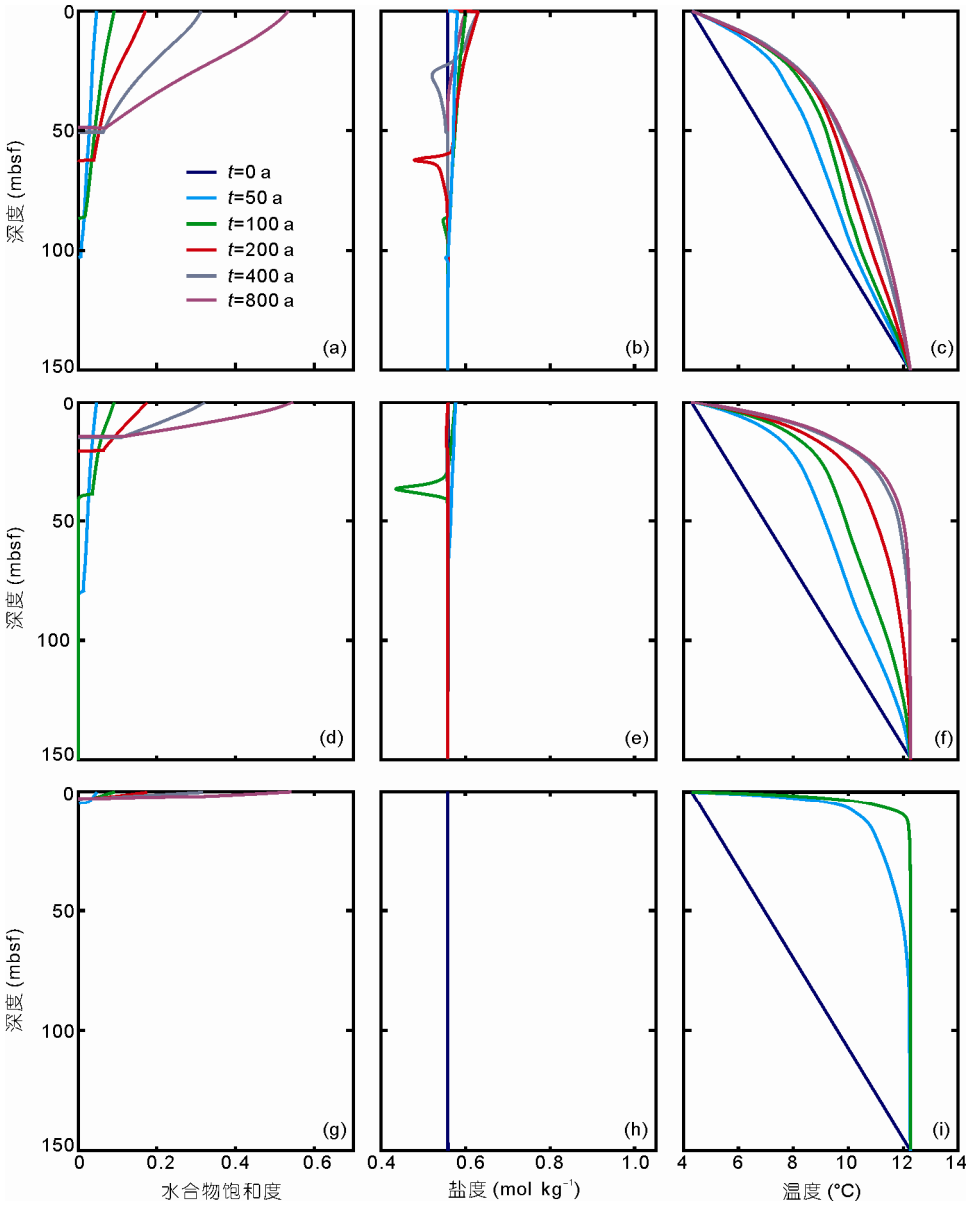


图 4　海底孔隙水流量 q_0^w =100((a)~(c)), 500((d)~(f)), 2500 ((g)~(i)) kg m^{-2} a^{-1} 时渗漏通道中天然气水合物饱和度、孔隙水盐度和地层温度演化

BHSZ 上升显著, 在 400 a 时 BHSZ 上升至 15 mbsf, 并保持稳定. BHSZ 上升时, BHSZ 以下前期生成的天然气水合物发生分解并稀释孔隙水盐度(图 4(e)中 t=100 a 的盐度线).

海底孔隙水通量 q_0^w=2500 kg m^{-2} a^{-1} 时(图 4(g)~(i)), 模拟结果显示体系盐度没有变化, 而温度上升非常剧烈. 经历约 100 a, 体系温度达到稳定. 体系温度的剧烈升高使得体系的 BHSZ 在 50 a 内上升至~3 mbsf, 并保持稳定. 因此, 天然气水合物仅在 0~3 mbsf 的沉积层中发育.

模拟表明细菌席区的盐度为海水盐度或者略高于海水盐度(<0.65 mol kg^{-1}), 远小于生物蛤区盐度. 反映孔隙水对流作用显著抑制了盐度升高. 同时细菌席区温度上升非常显著, 远远高于生物蛤区温度, 其中贝克莱数分别计算为 2(q_0^w=100 kg m^{-2} a^{-1}), 10(q_0^w=500 kg m^{-2} a^{-1})和 50(q_0^w=2500 kg m^{-2} a^{-1}), 表明孔隙水对流作用对温度影响非常显著. 因而细菌席区孔隙水对流作用比较强, 盐度为海水值或略高于海水值, 温度上升非常显著, 天然气水合物饱和度较低.

3.3 冒气区

冒气区的孔隙流体渗漏速率非常大, 其中海底孔隙水通量 q_0^w=10^{10} kg m^{-2} a^{-1}, 游离气渗漏通量 q_0^g=5800 kg m^{-2} a^{-1}. 冒气区模拟结果表明渗漏通道内温度上升迅速, 仅经历约 9 min 通道内具有与源区相同的温度, 显著高于天然气水合物稳定的平衡温度, 因此没有天然气水合物生成(图 5).

3.4 孔隙水渗漏量与天然气水合物成藏

图 6 显示了不同孔隙水通量条件下 BHSZ 深度, 单位面积天然气水合物生成速率($\int_0^L R_g \mathrm{d}z$)和单位面积天然气水合物资源量($\int_0^L \left(\rho_h \cdot S_h \cdot \phi \cdot M_g / M_h\right)\mathrm{d}z$)的变化. 不同孔隙水通量模拟结果均表现出类似的演化特征. BHSZ 逐步上升, 然后趋向稳定, 单位面积天然气水合物生成速率逐渐降低, 并趋向稳定. 其中孔隙水通量较大时(q_0^w=500 和 2500 kg m^{-2} a^{-1})单位面积天然气水合物生成速率先快速降低到负值, 然后

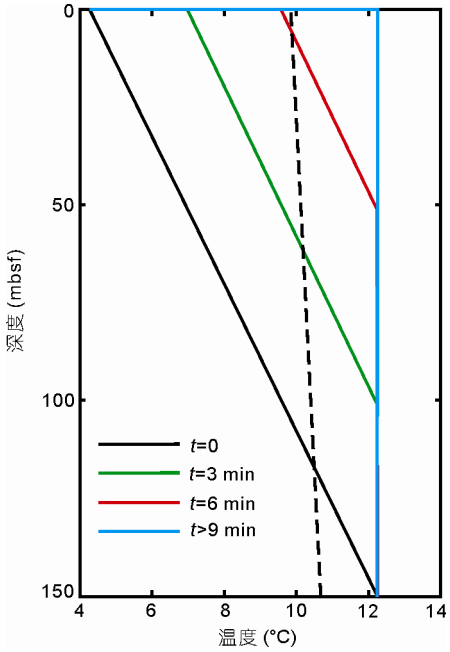


图 5 冒气区渗漏通道内温度变化

海底甲烷气通量 q_0^g=5800 kg m^{-2} a^{-1}, 海底孔隙水通量 q_0^w=10^{10} kg m^{-2} a^{-1}. 图中虚线为天然气水合物-水-游离气三相平衡温度. 模拟时间步长为 0.1 min, 空间步长为 0.01 m

增长, 最后趋向稳定. 反映了初期低温条件下生成的天然气水合物, 随着体系温度快速升高而发生分解, 降低了天然气水合物生成速率. 对比不同孔隙水通量模拟结果表明, 模拟的 BHSZ 深度, 单位面积天然气水合物生成速率, 单位面积天然气水合物资源量受到孔隙水通量大小的控制. 孔隙水通量越大, BHSZ 上升越显著, 同时单位面积天然气水合物生成速率越小, 因而单位面积天然气水合物资源量越小. 当孔隙水通量特别大时(冒气区), 甚至没有天然气水合物生成.

4 讨论

模拟表明在生物蛤区孔隙水对流作用微弱, 表现为盐度高, 温度升高不显著, 天然气水合物饱和度高. 而细菌席区流体对流作用较强, 表现为海水盐度或略高于海水盐度, 温度升高剧烈, 天然气水合物含量较低. 因此, 孔隙水通量越大, 体系盐度越小, 体系的温度升高越显著. 盐度降低有利于天然气水合物生成, 温度升高不利于天然气水合物生成, 但是总

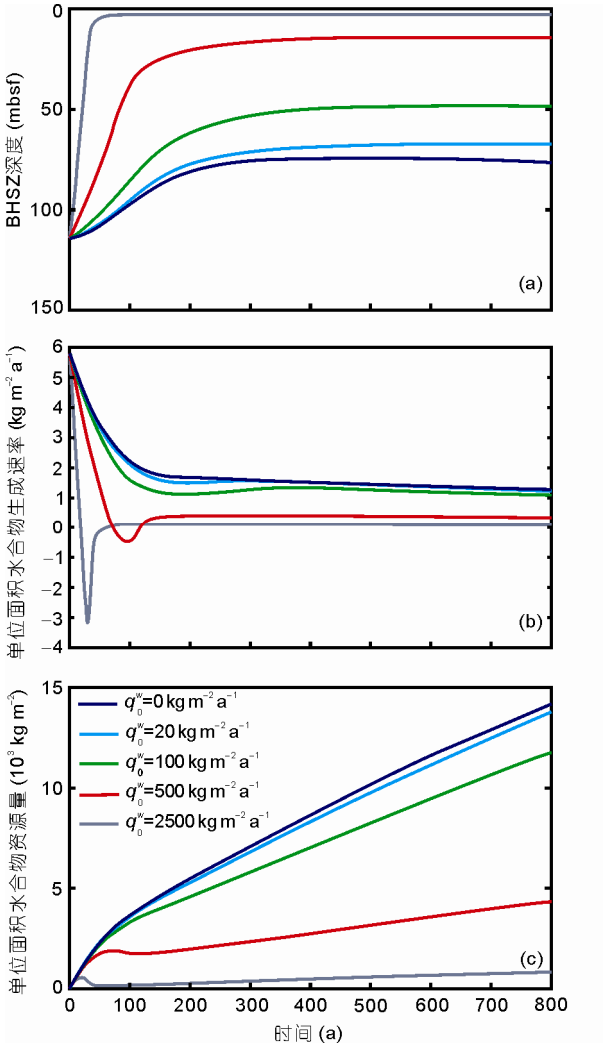


图 6　不同孔隙水通量时 BHSZ 深度(a)、单位面积天然气水合物生成速率(b)和单位面积天然气水合物资源量(c)随时间的演化

(b)中负值表示体系分解的天然气水合物多于生成的天然气水合物

体而言, 升高体系温度作用更显著, 即孔隙水通量越大, BHSZ 越浅, 天然气水合物饱和度越小, 单位面积天然气水合物资源量越小.

ODP1248 和 1249 站位位于水合物脊南部高地的冷泉渗漏活动区, 并且这两站位浅层都具有渗漏体系的天然气水合物发育特征[11]. 图 7 显示了两站位浅层的孔隙水盐度和天然气水合物饱和度特征. 其中 ODP1249 站位浅层盐度非常高, 最高可达 1 mol kg^{-1}, 同时在 8 和 14 mbsf 的保压取芯样品分析表明天然气水合物饱和度约 0.45[11,17](图 7). ODP1248 站位浅层孔隙水盐度为海水值或低于海水值, 部分盐度低于海水值主要是由于天然气水合物分解导致盐度降低. Trehu 等[11]利用天然气水合物分解稀释后的盐度, 计算了 ODP1248 站位的天然气水合物饱和度(图7). 两个站位盐度和天然气水合物饱和度对比显示, ODP1249 站位浅层渗漏体系具有高盐度特征, 与生物蛤区的模拟盐度相同, 而 ODP1248 站位具有接近海水值盐度, 与细菌席区的盐度特征相同. ODP1249 站位浅层天然气水合物饱和度显著高于 ODP1248 站位. 同时, ODP1248 站位和 ODP1249 站位浅层 30 mbsf 以内的岩芯样品红外扫描测算的天然气水合物饱和度分别为 0.18(ODP1248)和 0.24(ODP1249)[17], 也表明高盐度(低孔隙水通量)的 ODP1249 站位比低盐度(高孔隙水通量)的 ODP1248 站位天然气水合物饱和度更高. ODP1248 站位和 ODP1249 站位孔隙水盐度和天然气水合物饱和度对比表明, 孔隙水通量越大(表现为孔隙水盐度越小), 天然气水合物饱和度越小, 天然气水合物资源量越小.

在冷泉活动区, 天然气水合物生成速率受到多种因素的控制, 如驱动力, 孔隙介质特征, 气体成分等[36]. 在不同冷泉渗漏区, 温度、压力以及多孔介质等地质条件可能不一致, 导致天然气水合物生成速率不同. 本次模拟参考的 Chen 和 Cathles[31]天然气水合物生成速率模型, 以游离气-水二相甲烷溶解度与游离气-天然气水合物-水三相平衡溶解度之差为天然气水合物生成速率驱动力. 选取速率常数 k=3 kg^2 m^{-3} a^{-1} mol^{-1}, 模拟结果表明天然气水合物体系经历约 800 a 演化, 生物蛤区(q_0^w=0 kg m^{-2} a^{-1})的天然气水合物饱和度和孔隙水盐度达到 ODP1249 站位浅层实测的高饱和度和高盐度(图 7 蓝色实线), 细菌席天然气水合物饱和度(q_0^w=500 kg m^{-2} a^{-1})达到ODP1248站位的实测天然气水合物饱和度(图 7 绿色实线).

然而 Torres 等[26]根据水合物脊南部高地 ODP 1249 站位的高饱和度和高盐度天然气水合物特征, 研究认为天然气水合物的生成速率非常快, 海底浅层高饱和度天然气水合物经历了<1500 a 生成过程, 并且水合物脊南部高地甲烷气的渗漏通量可以使得天然气水合物体系经历 500 a 达到实测天然气水合物饱和度. 本文分别取速率常数为 k=1.5 和 5.0 kg^2 m^{-3} a^{-1} mol^{-1} 模拟生物蛤区(q_0^w=0 kg m^{-2} a^{-1})和细菌席区(q_0^w=500 kg m^{-2} a^{-1})的盐度和天然气水合物饱和度.

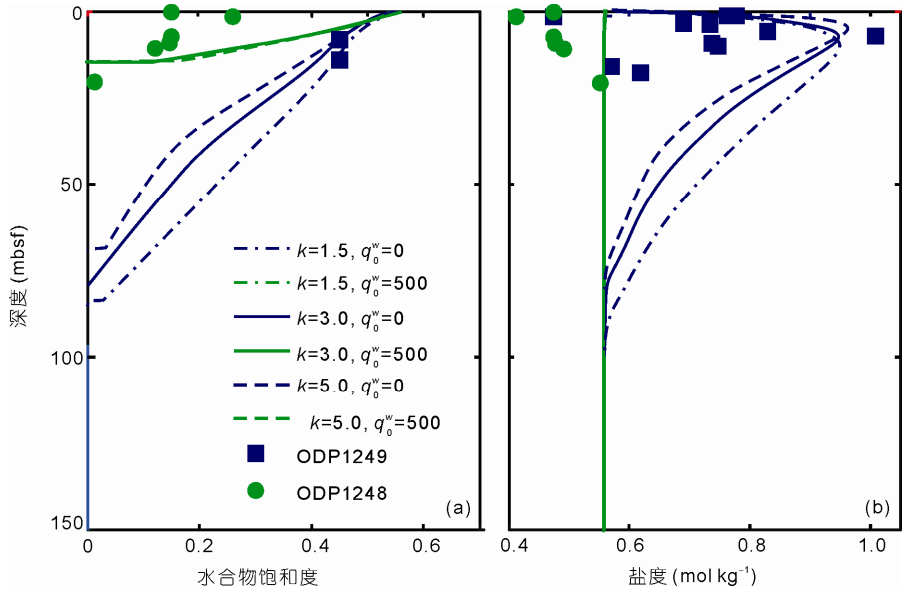


图 7　通过不同的天然气水合物生成速率常数 *k* 值模拟获得天然气水合物饱和度和孔隙水盐度线

天然气水合物生成速率常数 k=1.5, 3, 5.0 kg^2 m^{-3} a^{-1} mol^{-1}, 孔隙水通量 q_0^w =0, 500 kg m^{-2} a^{-1}, 计算时间 t=500 a(k=5.0 kg^2 m^{-3} a^{-1} mol^{-1}), 800 a (k=5.0 kg^2 m^{-3} a^{-1} mol^{-1}), 1600 a(k=1.5 kg^2 m^{-3} a^{-1} mol^{-1}). 当 q_0^w =500 kg m^{-2} a^{-1}, 不同的天然气水合物生成速率常数 k 值模拟获得的天然气水合物饱和度和孔隙水盐度线重合. 图中绿色圆点和蓝色方点分别为 ODP1248, 1249 站位浅层测算的天然气水合物饱和度和孔隙水盐度[11,17]

结果表明生物蛤区分别经历约 1600 和 500 a 达到 ODP1249 站位的高饱和度和高盐度(图 7 蓝色点线和虚线). 因此 k=1.5 kg^2 m^{-3} a^{-1} mol^{-1} 和 5.0 kg^2 m^{-3} a^{-1} mol^{-1} 分别代表了水合物脊南部高地天然气水合物生成速率的最小值和最大值. 细菌席区(取 q_0^w =500 kg m^{-2} a^{-1})模拟结果表明, 分别经历约 1600 和 500 a 演化, 孔隙水盐度保持为海水值, 天然气水合物饱和度与 ODP1248 站位实测天然气水合物饱和度相近, 小于 ODP1249 站位实测天然气水合物饱和度(图 7 绿色点线和虚线). 因此, 不同的天然气水合物生成速率常数对天然气水合物饱和度及盐度的分布特征影响不大, 但不同的孔隙水通量对天然气水合物饱和度及盐度分布影响很大. 因而天然气水合物的成藏主要受孔隙水通量的影响.

5　结论

水合物脊南部高地发育三种流体活动区, 利用渗漏型天然气水合物成藏动力学模拟了三种流体活动区的天然气水合物成藏过程. 其中生物蛤区孔隙水通量较小, 孔隙水对流作用对天然气水合物体系盐度和温度影响微弱, 体系的温度和盐度主要受到天然气水合物生成作用影响, 随着天然气水合物生成, 体系的盐度升高非常显著(最高>0.8 mol kg^{-1}). 并且天然气水合物生成过程中释放的热量导致体系温度一定的升高, 使得 BHSZ 上升到约 70 mbsf. 天然气水合物饱和度和单位面积天然气水合物资源量高. 细菌席区孔隙水通量较大, 对流作用显著抑制体系盐度升高, 体系盐度为海水盐度或略高于海水盐度, 同时孔隙水对流作用显著升高体系温度, 并导致 BHSZ 显著上升, 甚至达到海底浅层 3 mbsf. 细菌席区的天然气水合物饱和度和资源量显著低于生物蛤区. 冒气区流体活动非常强, 渗漏通道内快速达到流体源区温度, 渗漏通道内没有天然气水合物生成.

通过对水合物脊南部高地不同流体活动区研究表明, 在冷泉活动区, 孔隙水向海底渗漏过程中, 一方面可以带走天然气水合物生成过程中排出的盐, 抑制天然气水合物体系的盐度升高, 有利于天然气水合物生成, 另一方面可以带来底部高温区的热量, 使体系温度升高, 不利于天然气水合物生成. 但是以体系温度升高并抑制天然气水合物生成为主. 孔隙水通量越大, 体系的盐度越小, 天然气水合物饱和度

越小, 单位面积天然气水合物生成速率和资源量越小. 这种规律与水合物脊南部高地 ODP1248 和 1249 站位实测孔隙水盐度和天然气水合物饱和度分布特征吻合.

致谢 感谢各位审稿人在本文修改过程中提出的建议及提供的帮助.

参考文献

1 Dimitrov I, Woodside J. Mud volcanoes—The most important pathway for degassing deeply buried sediments. Earth-Sci Rev, 2002, 59: 49–76
2 Mazurenko L L, Soloviev V A. Worldwide distribution of deep-water fluid venting and potential occurrences of gas hydrate accumulations. Geol-Mar Lett, 2003, 23: 162–176
3 Judd A, Hovland M. Seabed Fluid Flow: The Impact on Geology, Biology and the Marine Environment. Cambridge: Cambridge University Press, 2007
4 MacDonald I R, Guinasso N L, Sassen J R, et al. Gas hydrate that breaches the seafloor on the continental slope of the gulf of Mexico. Geology, 1994, 22: 699–702
5 陈多福, 陈先沛, 陈光谦. 冷泉流体沉积碳酸盐岩的地质地球化学特征. 沉积学报, 2002, 20: 34–40
6 Chen D F, Cathles L M, Roberts H H. The chemical signatures of variable gas venting at hydrate sites. Mar Pet Geol, 2004, 21: 317–326
7 Chen D F, Su Z, Cathles L M. Types of gas hydrates in marine environments and their thermodynamic characteristics. Terr Atmos Ocean Sci, 2006, 17: 723–737
8 Paull C K, Borowski W S, Spiess F N. Methane-rich plumes on the Carolina continental rise: Associations with gas hydrates. Geology, 1995, 23: 89–92
9 Sassen R, Losh S L, Cathles L. Massive vein-filling gas hydrate: Relation to ongoing gas migration from the deep subsurface in the gulf of Mexico. Mar Pet Geol, 2001, 18: 551–560
10 MacDonald I R, Sager W W, Peccini M B. Gas hydrate and chemosynthetic biota in mounded bathymetry at mid-slope hydrocarbon seeps: Northern gulf of Mexico. Mar Geol, 2003, 198: 133–158
11 Trehu A M, Bohrmann G, Rack F R, et al. Proceedings of the Ocean Drilling Program. Initial Report, Vol. 204. 2003
12 Ginsburg G D, Soloviev V A, Cranston R E. Gas Hydrates from the continental slope offshore Sakhalin Island, Okhotsk Sea. Geol-Mar Lett, 1993, 13: 41–48
13 Pinheiro L M, Ivnov M K, Sautkin A, et al. Mud volcanism in the gulf of Cadiz: Results from the TTR-10 Cruise. Mar Geol, 2003, 195: 131–151
14 Naudts L, Greinert J, Poort J, et al. Active venting sites on the gas-hydrate-bearing Hikurangi Margin, off New Zealand: Diffusive-versus bubble-released methane. Mar Geol, 2010, 272: 233–250
15 Milkov A V. Worldwide distribution of submarine mud volcanoes and associated gas hydrates. Mar Geol, 2000, 167: 29–42
16 Milkov A V, Sassen R. Preliminary assessment of resources and economic potential of individual gas hydrate accumulations in the gulf of Mexico continental slope. Mar Pet Geol, 2003, 20: 111–128
17 Trehu 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
18 Tryon M D, Brown K M, Torres M E. Fluid and chemical flux in and out of sediments hosting methane hydrate deposits on Hydrate Ridge, OR, II: Hydrological processes. Earth Planet Sci Lett, 2002, 201: 541–557
19 Torres M E, McManus J, Hammond D E, et al. Fluid and chemical fluxes in and out of sediments hosting methane hydrate deposits on Hydrate Ridge, OR:, I: Hydrological provinces. Earth Planet Sci Lett, 2002, 201: 525–540
20 Buerk D, Klaucke I, Sahling H, et al. Morpho-acoustic variability of cold seeps on the continental slope offshore Nicaragua: Result of fluid flow interaction with sedimentary processes. Mar Geol, 2010, 275: 53–65
21 Tryon M D, Brown K M. Fluid and chemical cycling at Bush Hill: Implications for gas- and hydrate-rich environments. Geochem Geophys Geosyst, 2004, 5: Q12004
22 Chen D F, Cathles L M. On the thermal impact of gas venting and hydrate crystallization. J Geophys Res, 2005, 110: B11204
23 Cathles L M, Chen D F, Nicholson B A. A dimensionless vent number characterizing the thermal impact of fluid discharge through planar and cylindrical vents with particular application to seafloor gas vents crystallizing hydrate. J Geophys Res, 2006, 111: B10205
24 Liu X, Flemings P B. Passing gas through the hydrate stability zone at southern Hydrate Ridge, offshore Oregon. Earth Planet Sci Lett, 2006,

241: 211–226
25 杨顶辉, Xu W. 盐度对甲烷气水合物系统的影响. 中国科学 D 辑: 地球科学, 2007, 37: 1370–1381
26 Torres M E, Wallmann K, Trehu A M, et al. Gas hydrate growth, methane transport, and chloride enrichment at the southern summit of Hydrate Ridge, Cascadia margin off Oregon. Earth Planet Sci Lett, 2004, 226: 225–241
27 Heeschen K U, Trehu A M, Collier R W, et al. Distribution and height of methane bubble plumes on the Cascadia Margin characterized by acoustic imaging. Geophys Res Lett, 2003, 30: 1643
28 Heeschen K U, Collier R W, Angelis M A, et al. Methane sources, distributions, and fluxes from cold vent sites at Hydrate Ridge, Cascadial Margin. Global Biogeochem Cycle, 2005, 19: GB2016
29 Milkov A V, Lee Y J, Borowski W S, et al. Co-existence of gas hydrate, free gas, and brine within the regional gas hydrate stability zone at Hydrate Ridge (Oregon margin): Evidence from prolonged degassing of a pressurized core. Earth Planet Sci Lett, 2004, 222: 829–843
30 Milkov A V, Xu W. Comment on “Gas hydrate growth, methane transport, and chloride enrichment at the southern summit of Hydrate Ridge, Cascadia margin off Oregon” by Torres et al. Earth Planet Sci Lett, 2005, 239: 162–167
31 Chen D F, Cathles L M. A kinetic model for the pattern and amounts of hydrate precipitated from a gas steam: Application to the Bush Hill vent site, Green Canyon Block 185, Gulf of Mexico. J Geophys Res, 2003, 108: 2058
32 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
33 Cathles L M, Chen D F. A compositional kinetic model of hydrate crystallization and dissolution, J Geophys Res, 2004, 109: B08102
34 Davie M K, Buffett B A. A numerical model for the formation of gas hydrate below the seafloor. J Geophys Res, 2001, 106: 497–514
35 Rueff R M, Sloan E D, Yesavage V F. Heat capacity and heat of dissociation of methane hydrates. Am Inst Chem Eng, 1988, 34: 1468–1476
36 Sloan D E, Koh C A. Clathrate Hydrates of Natural Gases. 3rd ed. New York: CRC Press, 2008
37 Treude T, Boetius A, Knittel K, et al. Anaerobic oxidation of methane above gas hydrates at Hydrate Ridge, NE Pacific Ocean. Mar Ecol Prog Ser, 2003, 264: 1–14