

DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2017.01.013

海底沉积物中天然气水合物形成过程数值模拟： 以深部流体向上供给甲烷为背景

张辉^{1,2}, 杨睿^{1,2}, 匡增桂^{1,3}, 黄丽⁴, 阎贫⁵

(1. 国土资源部海底矿产资源重点实验室, 广州 510075; 2. 中国科学院天然气水合物重点实验室, 中国科学院广州能源研究所, 广州 510640;
3. 广州海洋地质调查局, 广州 510075; 4. 国土资源部天然气水合物重点实验室, 青岛海洋地质研究所, 青岛 266071;
5. 中国科学院边缘海地质重点实验室, 中国科学院南海海洋研究所, 广州 510301)

摘要:为深入了解深部上升流体供应甲烷的海底沉积环境中天然气水合物的形成和聚集过程,综合沉积作用、深部上升甲烷流体的对流和扩散作用、甲烷溶解度控制水合物形成等物理过程,建立了天然气水合物形成过程的数学模型,研究水合物在空间和时间尺度上的形成过程。模型通过 3 个无量纲参数(沉积压实引起的孔隙流体对流与扩散的比率 Pe_1 、深部流体向上对流传输与扩散的比率 Pe_2 、深部上升流体的甲烷含量 $\tilde{C}_{m,ext}$),形象地描述了天然气水合物在海底沉积中的聚集过程。数值模拟研究表明,天然气水合物首先在稳定带内上部某一位置形成,随后由于沉积作用向下延伸而在稳定带底部形成水合物;水合物演化时间与 Pe_1 、 Pe_2 及 $\tilde{C}_{m,ext}$ 呈负相关;水合物含量与 Pe_1 、 $\tilde{C}_{m,ext}$ 负相关,而与 Pe_2 正相关。甲烷溶解度曲线对水合物形成和分布有重要影响,但深部上升流体的甲烷含量、上升流体的通量决定了整个水合物系统甲烷量的输入和输出,是海底天然气水合物形成的主要控制因素。

关键词:天然气水合物;海底上升流体;数值模拟

中图分类号:P618.13 文献标识码:A 文章编号:0256-1492(2017)01-0107-10

大洋钻探计划(Ocean Drilling Program, ODP) 164 航次研究指出,海底天然气水合物是一种动态的甲烷储库,建立其时间和空间尺度上的演化过程,了解其形成快慢和分布是未来研究的挑战^[1]。目前国内外对天然气水合物赋存及分布的主控因素尚缺乏全面而系统的认识^[2]。海底水合物藏是甲烷动态输入和输出的复杂系统^[3-4],甲烷是如何产生,如何传输,又是如何在沉积层中形成天然气水合物的过程,目前还知之不多^[4]。水合物的资源量和分布可通过一些间接技术来量化^[3,5],如保压取样、孔隙流体地球化学、测井和地震属性等。但这些方法只能给出一些静态参量,并不能描述水合物是如何形成的,或者控制水合物聚集的过程。以系统的思想、综合的方法开展天然气水合物演化过程中物理化学响

应、成藏要素的耦合作用等已成为水合物系统研究的趋势^[2],其中数值模拟研究愈来愈受到重视。

20 世纪 90 年代初,深部含有甲烷的上升流体进入水合物稳定带而形成水合物的思想已经形成^[6]。在取得丰富的地球物理、地球化学间接指标和钻探获取水合物样品基础上,近十余年来欧美国国家数值模拟研究在水合物的形成速率、海底上升流体通量大小的影响、甲烷含量的影响、沉积环境的影响等方面都提高了人们对天然气水合物形成过程的认识。Rempel 和 Buffett^[7]通过物质和能量平衡方程,计算了上升流体传送甲烷形成水合物的速率。Rempel 和 Buffett^[8], Xu 和 Ruppel^[9]又考虑了溶解甲烷在孔隙流体中的扩散作用和原位生物甲烷的产生,给出了水合物的空间分布。Zatsepina 和 Buffett^[10]研究指出甲烷于海底沉积中溶解度随深度指数增大, Davie 和 Buffett^[11]在此基础上构建了水合物、自由气体和溶解甲烷的质量平衡方程式,计算表明了沉积速率、甲烷供应率的关键影响。Bhatnagar 等^[12]通过甲烷在热力学平衡条件下的溶解度和物质守恒方程模拟了水合物在海底沉积中的分布规律,以无量纲变量形式给出了描述。Haacke 等^[13,14]仅关注自由气体带(忽略可移动气相)的形成,通过含甲烷上升流体的对流扩散方程的有限差分运算,得出自由气体带的稳定与甲烷溶解度在稳

基金项目:国家高技术研究发展计划(863计划)项目(2013AA0925010202);国土资源部海底矿产资源重点实验室开放基金(KLMMR-2014-B-01);中国石油天然气集团公司与中国科学院高端战略联盟计划“天然气水合物资源评价、开采方法及安全保障技术研究”(2015A-4813)

作者简介:张辉(1980—),男,博士,助理研究员,从事天然气水合物数值模拟研究,E-mail:zhanghui@ms.giec.ac.cn

通讯作者:杨睿(1980—),男,博士,助理研究员,主要从事天然气水合物地球物理方面的研究,E-mail: yangrui@ms.giec.ac.cn

收稿日期:2016-10-20;改回日期:2016-11-30. 蔡秋蓉编辑

定带以下的特性有关,并据此提出了水合物形成的甲烷溶解度曲线变化机制。

数值模拟研究中,以往的研究主要针对某一具体环境或大洋钻探站位作为数值模拟的对象,具有普适性的无量纲化模拟研究还较少^[12];且聚焦于模拟的终态与实际水合物分布的吻合,而水合物形成过程的特点还少有涉及。水合物的甲烷来源有热成降解和生物成因两种,而一般认为微生物作用降解产生的甲烷不足以形成大量水合物^[11,12,15]。本文建立模型研究海底沉积深部上升流体供应甲烷的环境中天然气水合物的形成过程。模型综合沉积作用、深部上升甲烷流体的对流和扩散作用、甲烷三相平衡溶解度控制水合物形成等物理过程。最后对模型中的参数进行无量纲化,以求用具有普适性的模型和最简单的参数来研究水合物在空间和时间尺度上的形成过程,量化水合物在海底沉积中的垂直分布,深化水合物的成藏机制。

1 数学模型

天然气水合物在其热力学稳定带中当甲烷供应充足的时候才会形成。甲烷在海底沉积孔隙水中气液固之间的相平衡非常重要,它决定了水合物存在需要的最小的甲烷浓度。在稳定域内只有当溶解于沉积孔隙水中的甲烷气体浓度超过其饱和度时,水合物才会从孔隙流体中析出形成。本文应用 Davie 等^[16]提出的简单实用的拟合公式来计算海底沉积中甲烷的溶解度。沉积压实及其引起的孔隙流体运动引用 Bhatnagar 等^[12]的研究结果。在上述基础上以连续方程为基础,综合深部流体以对流和扩散方式向稳定带内传输甲烷的过程以及海底沉积层环境(沉积速率、孔隙度、甲烷溶解度等)建立甲烷的三相物质平衡方程,在一维方向上表示为:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\phi(1-S_h-S_g)\rho_l C_m^l + \phi S_h \rho_h C_m^h + \phi S_g \rho_g C_m^g) + \\ \nabla \cdot (\phi(1-S_h-S_g)(V_{l,ext} + V_{l,sed})\rho_l C_m^l + \phi S_h V_s \rho_h C_m^h + \phi S_g V_s \rho_g C_m^g) = \\ \nabla \cdot \left(\phi(1-S_h-S_g)D_m \rho_l \frac{\partial C_m^l}{\partial z} \right) \end{aligned} \quad (1)$$

式中, ϕ 表示孔隙度; S_h 、 S_g 代表水合物、气相甲烷在沉积孔隙中的体积分数; ρ_l 、 ρ_h 、 ρ_g 为孔隙流体、水合物、气相甲烷的质量体积浓度(g/L); $V_{l,sed}$ 、 $V_{l,ext}$ 分别为沉积引起的孔隙流体速度和深部上升流体速度(mm/a); C_m^l 、 C_m^h 、 C_m^g 分别表示甲烷在孔隙流体、水合物、自由气体中的质量体积浓度(g/L); D_m 为

甲烷在孔隙流体中的扩散系数(m²/s); V_s 为沉积速率(cm/ka)。

偏微分方程(1)即为求解水合物形成过程中其体积变化的控制方程。式中等式左边对时间求偏导的第一项表达式为甲烷在沉积孔隙中气液固三相积累的总量随时间的变化,第二项代表甲烷由于孔隙流体对流传输及沉积携带水合物或游离气体总的甲烷通量。等式右边最后一项为甲烷在孔隙流体中的扩散。为使模型具有普适性并以最少的参数给出描述,对方程(1)进行无量纲化。方程无量纲化过程中,深度 z 以BSR深度(L_z)进行归一化;甲烷质量浓度 C_m^l 、 C_m^h 、 C_m^g 以BSR处的甲烷溶解度 $C_{m,eq}^l$ 为参考归一化;时间 t 以 $t_0 = L_z^2/D_m$ 归一化;密度 ρ_l 、 ρ_h 、 ρ_g 以 ρ_l 为参考进行归一化;沉积通量 U_s 以沉积压实引起的孔隙流体通量 $U_{l,sed}$ 无量纲化,具体如下:

$$\begin{aligned} \tilde{z} = \frac{z}{L_z}, \tilde{t} = \frac{t}{\frac{L_z^2}{D_m}}, \tilde{U}_s = \frac{U_s}{U_{l,sed}} \\ \tilde{\rho}_l = \frac{\rho_l}{\rho_l} = 1, \tilde{\rho}_h = \frac{\rho_h}{\rho_l}, \tilde{\rho}_g = \frac{\rho_g}{\rho_l} \end{aligned} \quad (2)$$

$$\tilde{C}_m^l = \frac{C_m^l}{C_{m,eq}^l}, \tilde{C}_m^h = \frac{C_m^h}{C_{m,eq}^l},$$

$$\tilde{C}_m^g = \frac{C_m^g}{C_{m,eq}^l}, \tilde{C}_{m,ext}^l = \frac{C_{m,ext}^l}{C_{m,eq}^l}$$

方程(1)经上述简化,无量纲形式为:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \tilde{t}} \left(\frac{1+r\tilde{\phi}}{r} ((1-S_h-S_g)\tilde{C}_m^l + S_h\tilde{\rho}_h\tilde{C}_m^h + S_g\tilde{\rho}_g\tilde{C}_m^g) \right) + \\ \frac{1+r}{r} \frac{\partial}{\partial \tilde{z}} [(Pe_2 + Pe_1)(1-S_h)\tilde{C}_m^l + \\ Pe_1\tilde{U}_s \frac{1+r\tilde{\phi}}{r(1-\tilde{\phi})} (S_h\tilde{\rho}_h\tilde{C}_m^h + S_g\tilde{\rho}_g\tilde{C}_m^g)] = \\ \frac{\partial}{\partial \tilde{z}} \left(\frac{1+r\tilde{\phi}}{r} (1-S_h-S_g) \frac{\partial \tilde{C}_m^l}{\partial \tilde{z}} \right) \end{aligned} \quad (3)$$

其中 $r = (1-\phi_\infty)/\phi_\infty$, $\tilde{\phi} = (\phi - \phi_\infty)/(1-\phi_\infty)$ (ϕ 为海底沉积孔隙度, ϕ_∞ 为最小孔隙度)。 U_s 、 $U_{l,sed}$ 、 $U_{l,ext}$ ($U_s = V_s \cdot (1-\phi)$, $U_{l,sed} = V_{l,sed} \cdot \phi$, $U_{l,ext} = V_{l,ext} \cdot \phi$)为沉积颗粒、沉积压实引起的孔隙流体、深部上升流体的通量(m/s)。佩克莱数(Peclet number) $Pe_1 = U_{l,sed} L_z / D_m$, $Pe_2 = U_{l,ext} L_z / D_m$ (其中 L_z 为水合物稳定带的厚度), Pe_1 为沉积压实引起的孔隙流体对流与扩散的比率, Pe_2 为深部流体向上对流传输与扩散的比率。随着佩克莱数的增大,扩散所占比例减少,对流运输的比例增大。

甲烷由深部上升流体以对流扩散方式向稳定带内传输,因此孔隙流体通量是一个非常重要的参数,其决定了甲烷的传输速度。孔隙流体通量为 $U_f =$

$U_{f, sed} + U_{f, ext}$, Bhatnagar 等^[12]分析推导后得出了 $U_f = U_{f, sed} + U_{f, ext} - U_s S_h C_{u, h} \tilde{\varphi} / (1 - \varphi)$, 然后又以 $U_{f, sed} + |U_{f, ext}|$ 为参考值对孔隙流体进行无量纲化, 使得方程极为复杂。直接应用 $U_f = U_{f, sed} + U_{f, ext}$ 代表孔隙流体的通量修正并简化了 Bhatnagar 等^[12] 的无量纲化方法。经过上述无量纲化后, 方程(3)以参数 $Pe_1, Pe_2, \tilde{C}_{m, ext}^1$ 来考察沉积孔隙中溶解甲烷和固体水合物含量 ($\tilde{C}_m, \tilde{C}_m^h$) 的时空变化。初始条件: $\tilde{C}_m(\tilde{z}, 0) = 0$, 边界条件: $\tilde{C}_m(0, \tilde{t}) = 0, \tilde{C}_{m, ext}^1(\tilde{D}, \tilde{t}) = \tilde{C}_{m, ext}^1$ 。

采用 Crank-Nicolson 加权隐式差分格式对方程(3)进行离散化, 最后编程求解。水合物稳定带的厚度 L_z 标记为无量纲参考单位 1, 在单位空间尺度上划分 100 份, 即以 0.01 单位长度 \tilde{z} 为空间步长; 单位时间尺度上划分 10^4 份, 即以 10^{-4} 单位时间长度 \tilde{t} 为时间步长。由于水合物稳定带的厚度一般在百米级别, 因此空间步长在 1 m 左右。水合物演化的时间尺度单位以 $t_0 = L_z^2 / D_m$ 为参考, 在百万年 (Ma) 级别^[12], 因此时间步长约 100 a。由于主动大陆边缘较高的深部上升流体速度为 $1 \sim 2 \text{ mm/a}^{[6-17]}$, 在时间步长内, 流体传输距离为厘米级别, 比空间步长小一个数量级, 因此在满足计算精度的前提下, 网格比较合理, 若选择更小的网格比将使模拟的时间成倍增长。

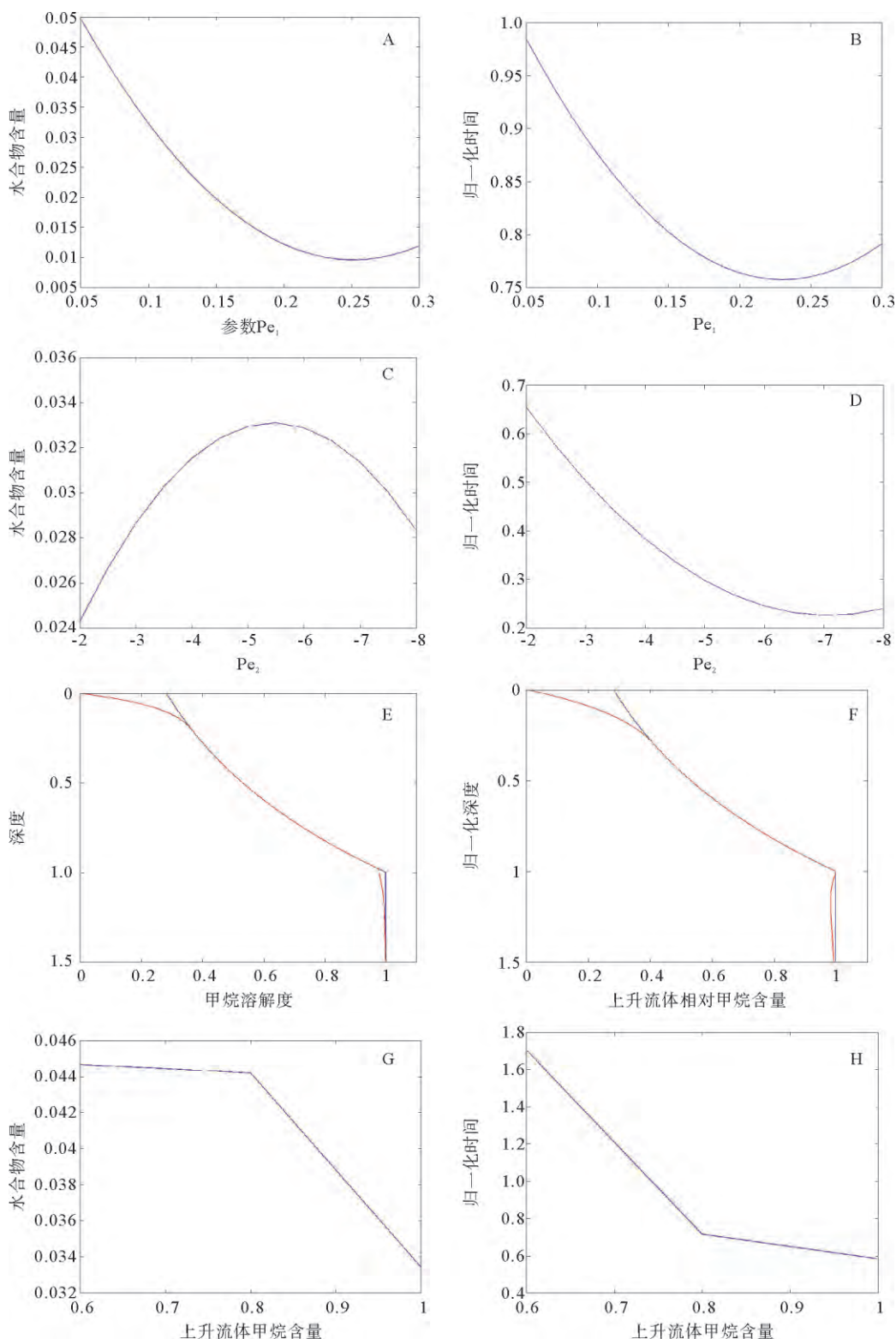
2 参数敏感度分析

模型以 $Pe_1, Pe_2, \tilde{C}_{m, ext}^1$ 3 个参量来考察沉积孔隙中溶解甲烷和固体水合物含量的时空变化。不同的参数及其组合会产生不同的模拟结果, 因此, 下面将量化各参数对模型的影响。

参数 Pe_1 为沉积压实引起的孔隙流体对流与扩散的比率, 代表了海底沉积的快慢。由图 1-A 可见水合物的体积随着 Pe_1 增大而减小, 仅在 0.25 到 0.3 之间稍有增加。即海底沉积速度越慢, 沉积引起的水合物层向深部迁移的速度越慢, 更多的甲烷以固态的水合物形式留在了稳定带内, 因而水合物的体积愈大。当沉积速率在最高的范围内, 形成的水合物通过沉积压实与沉积颗粒一同向深部迁移, 使得沉积带来的水合物高于孔隙流体对流和扩散输出的甲烷量, 因此, 水合物体积稍有增加。水合物形成并在沉积孔隙中保持一定的体积是深部甲烷的对流扩散输入与沉积引起的向下输出双重作用导致的。由图 1-B 可见, 佩克莱数 Pe_1 对稳定带内水合物形成时间的影响与对水合物生长的影响相似。

由前述无量纲化过程中 $\tilde{t} = t / (L_z^2 / D_m)$, 得出单位时间 $\tilde{t}_0 \approx 6.4 \text{ Ma}$ 。随着 Pe_1 的减小, 水合物在整个稳定带内形成的时间跨度变得愈来愈大, 当 Pe_1 取值约 0.23 时, 形成时间最小, 而当 Pe_1 再增大时, 模拟时间稍有增加约 3% 单位时间 \tilde{t}_0 。即海底的沉积速度越小, 由沉积引起的水合物向下的迁移就减小, 因此稳定带底部形成水合物的时间跨度则变大, 相比最小需要时间, 可增加约 20%。而当沉积速率较大时, 即沉积压实引起的孔隙流体的通量 $U_{f, sed}$ 较大, Pe_1 为正值达到最大, 而 Pe_2 向上为负值, 致使孔隙流体的向上传输通量变小, 也就是甲烷的输入量变小, 因此, 时间跨度稍微变大。

参数 Pe_2 为深部流体向上对流传输与扩散的比率, 代表了海底沉积深部上升流体的快慢。主动大陆边缘由于板块运动活跃, 使得深部上升流体速度较高, 如在温哥华外海卡斯卡迪区域, 孔隙流体上升速度可达 $1 \text{ mm/a}^{[17]}$ 。被动大陆边缘构造活动相对平缓, 深部上升流体速度较慢, 如在布莱克海台深部流体上升速度仅有 $0.2 \text{ mm/a}^{[15]}$ 。换算为佩克莱数 Pe_2 为 $-2 \sim -8$ 。由图 1-C 可见佩克莱数 Pe_2 增大即为深部含甲烷流体上升速度变大, 传输至稳定带的甲烷量变大, 因此, 引起水合物体积的变大。当上升流体速度较大时, 如 $Pe_2 = -8$ 时, 由于甲烷在孔隙流体中的高含量以及孔隙流体的高速度, 当稳定带底部形成水合物时, 此时才仅用约 1/4 的单位时间 \tilde{t}_0 (图 1-D), 如此短的时间内, 甲烷含量为 $\tilde{C}_{m, ext}^1 = 1$ 的深部上升流体还未到达稳定带底部 (图 1-E), 整个稳定带内的水合物形成需要的甲烷均为以溶解形式存在的甲烷的扩散提供的, 因此, 形成的水合物的体积有所减小, 但可预见这一情形下的水合物还会在后期的演化中继续增长。而当取 $Pe_2 = -0.1$ 时, 超过单位时间 \tilde{t}_0 仍没有水合物开始形成, 这也同 Xu 和 Ruppel^[9] 提出的水合物形成需要某一最小甲烷通量相吻合。由图 1-D 可见, 佩克莱数 Pe_2 对稳定带内水合物演化时间的影响, 随着 Pe_2 的减小, 水合物在整个稳定带内形成的时间跨度变得愈来愈大, 当 Pe_2 取值约 -7 时, 形成时间最小, 速度再增大, 则由于对流作用大于沉积作用使得时间跨度稍微增大。当 Pe_2 再减小时, 模拟时间增加明显, 从 $Pe_2 = -6$ 到 $Pe_2 = -2$, 时间跨度由 0.2 单位时间 \tilde{t}_0 增加到 1.1 单位时间 \tilde{t}_0 。即海底沉积深部上升流体速度越小, 稳定带底部形成水合物的时间跨度则越大, 相比最小需要时间, 变化明显。而当上升流体速度较大的时候, 即来自底部的对流扩散运移来的甲



A. 水合物含量 S_h 与 Pe_1 (表征海底沉积的快慢) 的关系 ($Pe_2 = -2.6, \tilde{C}_{m,ext}^1 = 1$, 以最小/最大沉积速率为 10/100 cm/ka 得出 Pe_1 介于 0.05 和 0.3 之间); B. 水合物演化时间 t 与 Pe_1 的关系 ($Pe_2 = -2.6, \tilde{C}_{m,ext}^1 = 1$); C. 水合物含量 S_h 与 Pe_2 的关系 ($Pe_1 = 0.1, \tilde{C}_{m,ext}^1 = 1$); D. 水合物演化时间 t 与 Pe_2 的关系 ($Pe_1 = 1.0, \tilde{C}_{m,ext}^1 = 1$); E. 稳定带底部形成水合物时海底沉积中的溶解甲烷量 (红色线) 与溶解度 (蓝色线) 的比较 ($Pe_1 = 1.0, Pe_2 = -8, \tilde{C}_{m,ext}^1 = 1.0$); F. 稳定带底部形成水合物时海底沉积中的溶解甲烷量 (红色线) 与溶解度 (蓝色线) 的比较 ($Pe_1 = 1.0, Pe_2 = -2.6, \tilde{C}_{m,ext}^1 = 1.0$); G. 水合物含量 S_h 与 $\tilde{C}_{m,ext}^1$ 的关系 ($\tilde{C}_{m,ext}^1$ 代表深部上升流体的甲烷含量, $Pe_1 = 1.0, Pe_2 = -2.6$); H. 水合物演化时间 t 与 $\tilde{C}_{m,ext}^1$ 的关系 ($Pe_1 = 1.0, Pe_2 = -2.6$)

图1 模型参数敏感性分析

Fig. 1 Model sensitivity to parameters

烷量较大,任一深度处水合物形成的时间都缩小,因此,稳定带底部形成水合物的时间跨度亦减小。

由图 1-H 可见参数 $\tilde{C}_{m,ext}^1$ 越小,稳定带底部形成水合物所需要的时间越长,当上升流体的甲烷含量 $\tilde{C}_{m,ext}^1$ 达到最大 1.0 时,整个稳定带都充满水合物的时间跨度最小。这显然很容易理解,来自深部的上升流体中携带更多的甲烷,也就是甲烷的输入增大,很大程度上由于甲烷含量较大,扩散的作用明显,甲烷主要靠扩散向上传递,在其他条件不改变的情况下,水合物形成的时间当然缩小。由图 1-G 可见上升流体甲烷含量参数 $C_{m,ext}^1$ 越小,形成的水合物体积越大,水合物的体积随着 $\tilde{C}_{m,ext}^1$ 增大而减小,在 $\tilde{C}_{m,ext}^1$ 取值 0.6 到 0.8 之间时变化不大,当 $\tilde{C}_{m,ext}^1$ 由 0.8 增大到 1.0 时,模拟稳定带底部生成的水合物体积却减小。即当深部上升流体甲烷含量增大时生成的水合物体积却变小,这并不矛盾。因为底部上升流体携带的甲烷含量增大,稳定带内形成水合物的时间跨度必然减小(图 1-H),而且很大程度上,由于甲烷含量较大,扩散的作用明显,甲烷主要靠扩散向上传递,在很短的时间便会使得水合物层快速从稳定带上部延伸至稳定带的底部。即携带高含量甲烷的对流的作用还未起到作用,水合物已经在稳定带底部形成了,正如这时的溶解甲烷量与溶解度曲线的比较所示(图 1-F),所以水合物的体积有所减小。当 $\tilde{C}_{m,ext}^1 = 0.5$ 时,模拟时间超过单位时间 $\tilde{t}_0 \approx 6.4 \text{ Ma}$,仍没有水合物开始形成。即此时甲烷通量太小,无法形成水合物。

3 模型应用

水合物脊(Hydrate Ridge)为美国俄勒冈外海主动大陆边缘的增生楔。ODP146 航次、ODP204 航次、IODP(综合大洋钻探计划)311 航次在该区开展了大量天然气水合物钻探研究。布莱克海台(Blake Ridge)位于北美东南部的被动大陆边缘,是天然气水合物调查研究程度最高的地区之一。研究表明两地均存在大量水合物^[3,5,18,19],且两地均被认为除了部分微生物成因的甲烷,主要源自深部的流体提供了甲烷^[6,17,20,21]。许多有关海底沉积中水合物聚集方面的数值模拟工作均对这两处典型的水合物区域进行了研究对比^[9,11,12,19,22,23]。本文亦选择布莱克海台和水合物脊进行模拟比较,以检验模型的合理性与普适性。

图 2 显示了以水合物脊 ODP889 站位和布莱克海台 ODP997 站位为背景的模拟结果,所用参数见

表 1。

表 1 布莱克海台与水合物脊水合物形成过程数值模拟参数
Table 1 Parameters for simulation from Blake Platform and Hydrate Ridge

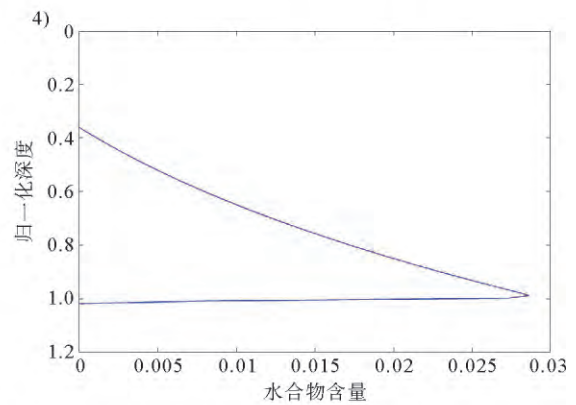
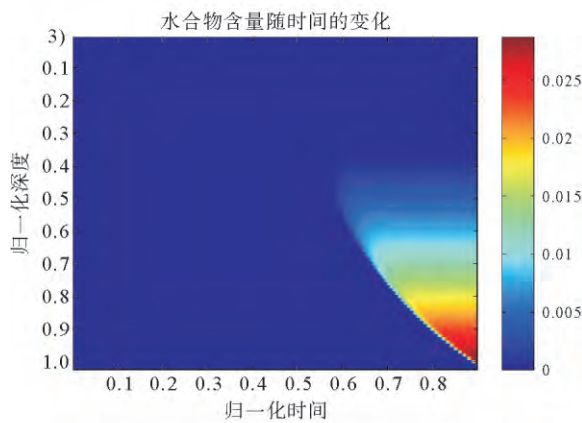
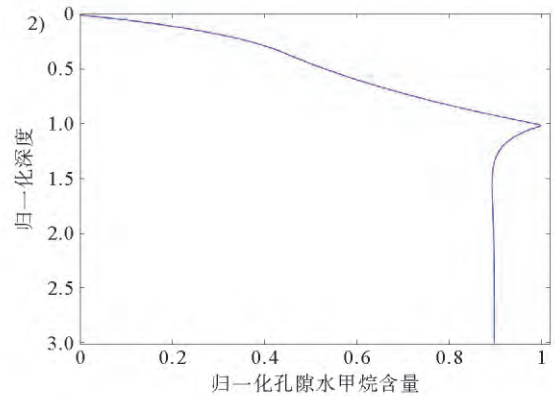
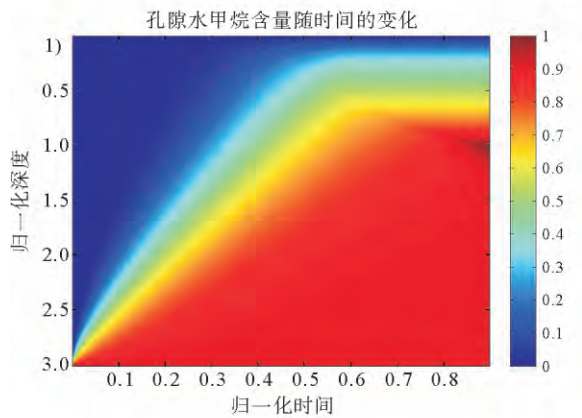
模型参数	布莱克海台	水合物脊
海底深度 z/m	2781 ^[1]	1311 ^[20]
海底温度 $T/^\circ\text{C}$	3.4 ^[1]	2.7 ^[20]
地温梯度 $G/^\circ\text{C} \cdot \text{m}^{-1}$	0.04 ^[1]	0.054 ^[20]
稳定带厚度 L_z/m	450 ^[3]	225 ^[20]
沉积速度 $V_s/\text{cm} \cdot \text{ka}^{-1}$	22 ^[24]	25 ^[20]
甲烷扩散系数 $D_m/\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	10^{-9} ^[11]	10^{-9} ^[11]
深部上升流体速度 $V_{l,ext}/\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$	-0.26 ^[20]	-1 ^[17]
沉积引起的孔隙流体 通量 $U_{l, sed}/\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	2.32×10^{-13}	2.64×10^{-13}
孔隙流体净通量 $U_l/\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	-5.82×10^{-12}	-2.22×10^{-11}
Pe_1	0.1	0.06
Pe_2	-2.57	-5.16
$\tilde{C}_{m,ext}^1$	0.9	0.9

本文模拟了主动大陆边缘水合物脊和被动大陆边缘布莱克海台两个不同构造环境水合物形成的过程。稳定带底部最大水合物含量在水合物脊可达到沉积孔隙体积的 5% (图 2-B),与 Davie 和 Buffett^[24] 在同样参数条件下模拟的结果一致,与测量孔隙水氯离子浓度得出的水合物垂直分布趋势一致,岩心温度测量估计的最大水合物饱和度 3% 也在这一范围^[25]。在布莱克海台最大水合物的饱和度约 3% (图 2-A),这一结果与前人的模拟结果^[11-12] 相吻合,并与孔隙水离子浓度计算结果^[1] 一致。这也说明了本文模型的合理性。另一方面也说明了生物成因的甲烷源一般量比较少。

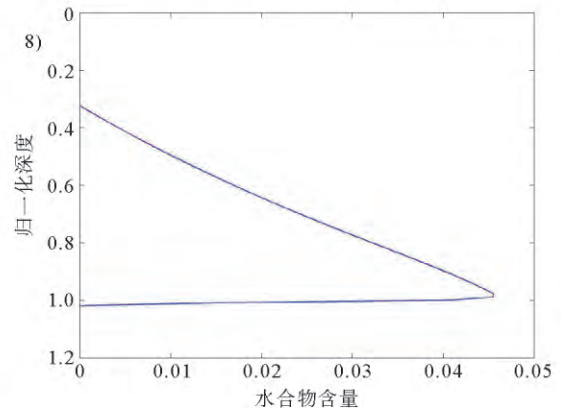
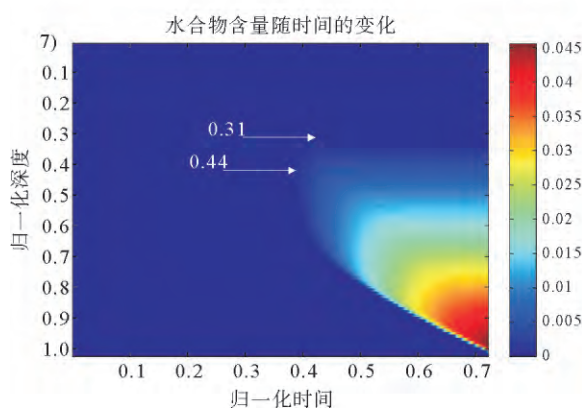
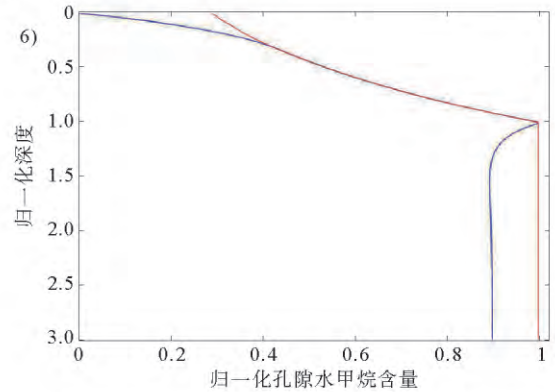
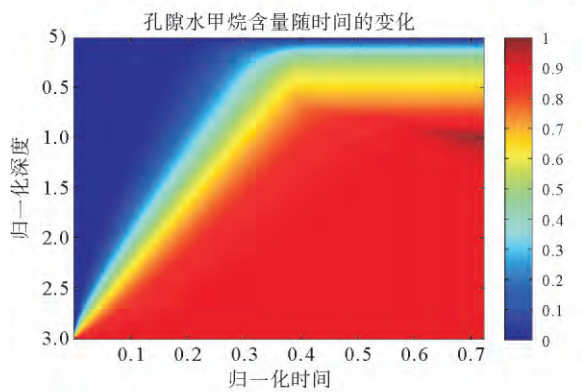
4 水合物形成和聚集过程

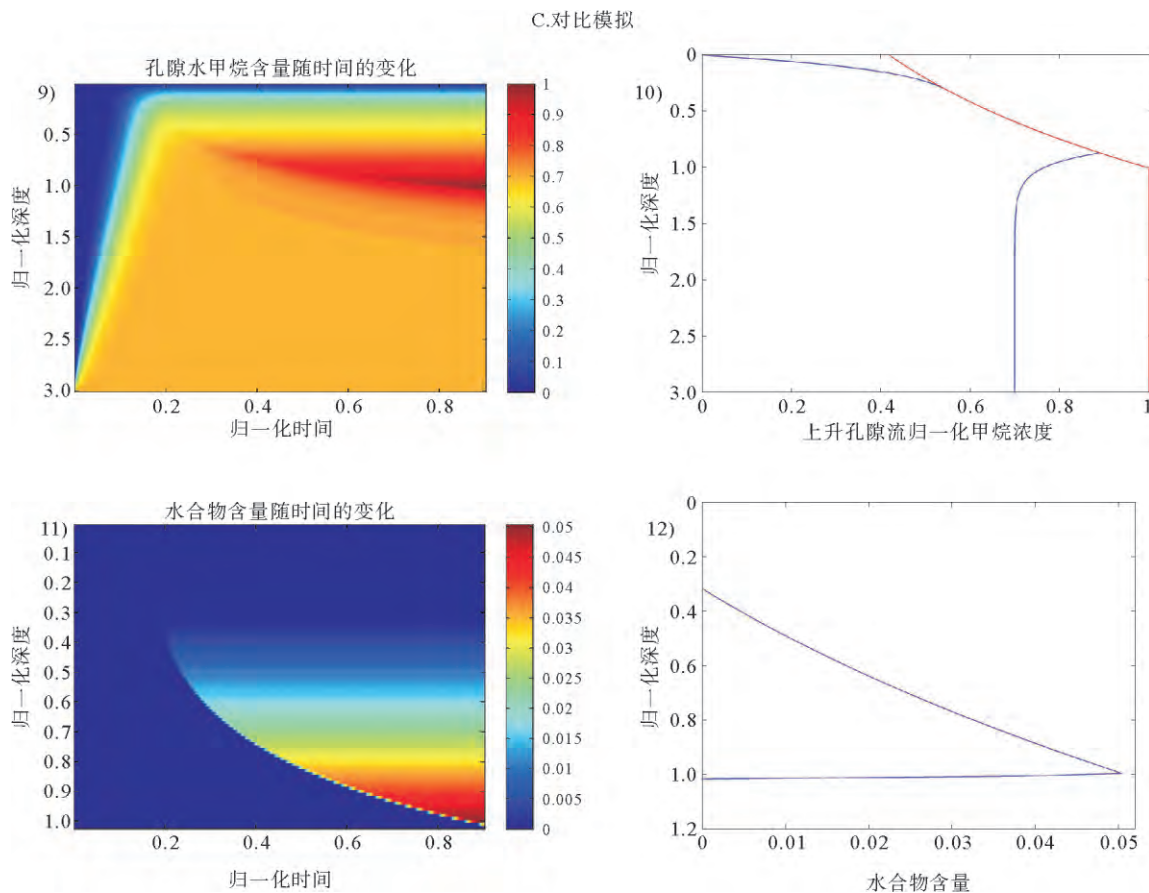
已有模拟^[11-12] 只是对水合物形成达到最后稳定状态的情形给出描述,本文的模拟形象地给出水合物形成过程的描述。下面给出一般模拟和具体的分析,其中以海底水深 2 700 m,海底温度 3.4 °C 和地温梯度 0.04 °C/m^[1] 作为基本的海底沉积环境参数。

A. 布莱克海台



B. 水合物脊





A. 布莱克海台; B. 水合物脊; C. 对比模拟(所用参数 $\tilde{C}_{m,ext}^i=0.7, Pe_1=0.06, Pe_2=-5$)。1)、5)、9), 孔隙流体溶解甲烷含量随时间变化情况。2)、6)、10), 稳定带底部形成水合物时孔隙水甲烷含量与溶解度的对比。3)、7)、11), 水合物含量随时间变化情况。4)、8)、12), 稳定带底部形成水合物时水合物体积垂直分布

图 2 海底沉积物中孔隙水溶解甲烷及水合物形成聚集过程模拟

Fig. 2 Simulation on accumulation of dissolved methane and GH evolution in pore water of submarine sediment

水合物首先在稳定带内上部某一位置出现,之后由于沉积的作用水合物层不断增厚,向下延伸直至稳定带的底部形成水合物。从开始形成水合物至其体积不再变化的时间跨度每一个点位都不同,从水合物稳定带顶端到底部需要的时间逐渐增大(图 2)。这主要是由于甲烷溶解度从水合物稳定带底部到海底逐渐减小的缘故。深度越大甲烷的溶解度越大,则沉积作用需要更长的时间才能从上面带来足够的水合物可以使得甲烷的量超过局部溶解度形成水合物。水合物初始形成时其体积比其上部的水合物体积要小的多,此后在孔隙流体对流扩散向上输入溶解甲烷以及沉积从上部输入水合物形式的甲烷的双重作用下,水合物体积增长,直到孔隙流体以对流扩散方式向上输入的甲烷(溶解形式)与沉积作用输出的甲烷(水合物形式)作用抵消,而水合物的体积保持不变。

如图 2-7 所示,水合物首先在 0.44 单位深度 \tilde{z} 开始析出,而模拟稳定时水合物上限位置向上迁移

了 0.13 单位深度 \tilde{z} 至 0.31 单位深度 \tilde{z} ,即水合物层向上延伸了约 58 m(以水合物稳定带厚度 450 m 计算)。这是由于水合物形成初期在接近海底的区域,甲烷以扩散的作用向上传输,使得这里的甲烷量最先达到局部的溶解度。随着时间的推移,对流作用传输甲烷逐渐成为主导方式,使得达到溶解度的区域向上迁移,水合物出现区域也就相应地向海底有限地扩张。

当上升孔隙流体速度较大时,如 $Pe_2 = -8$ 时,由于甲烷在孔隙流体中的高含量以及孔隙流体的高速度,此时才仅用约 1/4 的单位时间 \tilde{t}_0 (图 1-D)稳定带底部便形成了水合物。如此短的时间内,甲烷含量为 $\tilde{C}_{m,ext}^i=1$ 的深部上升流体还未到达稳定带底部(图 1-E)。整个稳定带内形成水合物需要的甲烷均以溶解甲烷的扩散方式提供,因此形成水合物的体积有所减小。当底部上升流体携带的甲烷含量较大时,稳定带内形成水合物的时间跨度必然减小(图 1-H),而且很大程度上,由于甲烷含量较大,扩

散的作用明显,甲烷主要靠扩散向上传递,在很短的时间便会使得水合物层快速从稳定带上部延伸至稳定带的底部。即携带高含量甲烷的对流的作用还未起作用,水合物已经在稳定带底部形成了,正如这时的溶解度曲线所示(图 1-F),因此水合物的体积有所减小。其他参数相同, $\bar{C}_{m,ext}^1$ 由 0.9 减小至 0.7,稳定带底部形成水合物的时间跨度却由 0.723 2 单位时间 \bar{t} 增加至 2.257 5 倍单位时间 \bar{t} (图 2-B、C, $\bar{t}_0 = 1.605 3 \text{ Ma}$)。可见深部上升流体甲烷含量对水合物演化时间尺度的重要影响。

水合物在甲烷含量大于局部孔隙水溶解度时开始形成,之后溶解于孔隙水中的甲烷浓度保持不变。在整个沉积剖面中甲烷随着时间的推移有着几个不同的相带。模拟初始阶段,整个稳定带内水合物还没有形成,甲烷溶解于孔隙水中。首先在稳定带内的上部某一位置最先开始出现甲烷的量超越其局部溶解度,自此之后,这一位置以上至海底,甲烷基本都是以溶解形式存在。而这一位置以下,甲烷则以溶解形式和固态水合物形式共存于沉积孔隙中。除了稳定带顶部甲烷的浓度小于溶解度以液相的形式存在,大部分稳定带内甲烷小部分以溶解的形式存在于孔隙水中,大部分都转变为了固态水合物形式存在。

甲烷溶解度随深度的变化也控制了甲烷的对流和扩散通量,对水合物系统甲烷的供给和排出具有重要的影响。在水合物形成初期,正是由于甲烷溶解度自水合物稳定带底部向海底逐渐减小,因此在海底剖面每一空间点,来自深部以对流和扩散方式供给的甲烷大于这一点向上对流和扩散方式输出的甲烷量。而由于沉积的作用,从这一点向下输出水合物形式的甲烷又大于来自上部供应的水合物形式的甲烷。因此对流扩散方式和连续沉积双重作用引起了水合物的生长。当对流和扩散方式向上输入的甲烷量与沉积作用输出的甲烷量达到平衡时,水合物的体积就不再改变(图 2)。总之,海底深部甲烷向上的传输,少部分以对流扩散的形式从海底进入大海,大部分以固态水合物的形式留在了水合物稳定带内。其中甲烷在海底沉积孔隙流体中的溶解度的变化趋势(水合物稳定带底部甲烷溶解度最大,而向海底逐渐减小)使得来自深部的甲烷在向海底的传输过程中,大部分的甲烷就像固体颗粒经过筛子一样被过滤了。而这一甲烷溶解度变化曲线恰与水合物稳定域重合,在这双重作用下便形成了水合物,只有少部分溶解甲烷以对流和扩散的方式穿过海底进入水体中。

而有关水合物的成藏机理方面,水合物再循环机制(hydrate recycling mechanism)^[26-29]可能只是发生在沉积速率较大和构造活动较强的地区。最近提出的甲烷溶解度变化机制(solubility-curvature mechanism)^[11]更代表了较普遍的海底水合物及其下伏游离甲烷气形成情况。本文模拟表明了甲烷溶解度曲线对水合物形成、体积和分布^[11]的重要影响(图 2),但溶解度只是水合物形成的一个背景,深部上升流体甲烷含量、上升流体的通量决定了整个水合物系统甲烷量的输入和输出。因此,建议深部上升流体甲烷含量、上升流体的通量以及水深、地热梯度为海底天然气水合物形成和聚集的主要控制因素。

而当深部上升流体供给的甲烷量比较充足时,水合物形成过程显示不稳定的特点(图 3)。

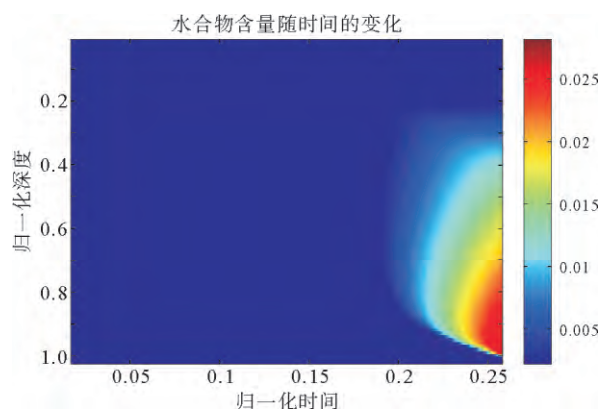


图 3 甲烷供给量比较充足时水合物形成过程中的不稳定特征
Fig. 3 Characteristics of instability in gas hydrate formation process, when methane supply is sufficient

5 结论

本文建立的模型预测了深部甲烷流体向上传输的情况下水合物在时间和空间尺度上的形成和聚集过程。通过 3 个无量纲参数即 Pe_1 、 Pe_2 及 $\bar{C}_{m,ext}^1$ (分别代表沉积压实引起的孔隙流体对流与扩散的比率、深部流体向上对流传输与扩散的比率、深部上升流体的甲烷含量)形象地给出了水合物形成过程的描述。水合物首先在稳定带内上部某一位置形成,随后由于沉积作用向下延伸而在稳定带的底部形成水合物。水合物演化时间随着参数 Pe_1 、 Pe_2 及 $\bar{C}_{m,ext}^1$ 的增大而减小;水合物含量随着参数 Pe_1 、 $\bar{C}_{m,ext}^1$ 的增大而减小,而随着 Pe_2 的增大而增大。甲烷溶解度曲线对水合物形成、体积和分布有重要的

影响,但深部上升流体甲烷含量、上升流体的通量决定了整个水合物系统的甲烷量输入和输出。因此,水深、地温梯度、深部上升流体甲烷含量、上升流体通量 4 个参数是海底天然气水合物形成的主要控制因素。

参考文献 (References)

- [1] Paull C K, Matsumoto R, Wallace P J. Proceedings of the ocean drilling program, initial reports[R]. College Station, TX (Ocean Drilling Program), 1996, 164.
- [2] 吴能友, 梁金强, 王宏斌, 等. 海洋天然气水合物成藏系统研究进展 [J]. 现代地质, 2008, 22(3): 356-362. [WU Nengyou, LIANG Jinqiang, WANG Hongbin, et al. Marine gas hydrate system: state of the art (in Chinese) [J]. Geoscience, 2008, 22(13): 356-362.]
- [3] Paull C K, Matsumoto R. Proceedings of the ocean drilling program, scientific results [R]. College Station, TX (Ocean Drilling Program), 2000, 164: 3-10.
- [4] Dickens G R. Rethinking the global carbon cycle with a large, dynamic and microbially mediated gas hydrate capacitor [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2003, 213: 169-183.
- [5] 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 [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2004, 222: 845-862.
- [6] Hyndman R D, Davis E E. A mechanism for the formation of methane hydrate and seafloor bottom-simulating reflectors by vertical fluid expulsion [J]. Journal of Geophysical Research, 1992, 97(B5): 7025-7041.
- [7] Rempel A W, Buffett B A. Formation and accumulation of gas hydrate in porous media [J]. Journal of Geophysical Research, 1997, 102(B5): 10151-10164.
- [8] Rempel A W, Buffett B A. Mathematical models of gas hydrate accumulation [J]. Geological Society, London, Special Publications, 1998, 137(1): 63-74.
- [9] Xu W Y, Ruppel C. Predicting the occurrence, distribution, and evolution of methane gas hydrate in porous marine sediments [J]. Journal of Geophysical Research-Solid Earth, 1999, 104(B3): 5081-5095.
- [10] Zatsepina O Y, Buffett B A. Thermodynamic conditions for the study of gas hydrates in the seafloor [J]. Journal of Geophysical Research, 1998, 103(B10): 24127-24139.
- [11] Davie M K, Buffett B A. A numerical model for the formation of gas hydrate below the seafloor [J]. Journal of Geophysical Research-Solid Earth, 2001, 106(B1): 497-514.
- [12] Bhatnagar G, Chapman W G., Dickens G R, et al. Generalization of gas hydrate distribution and saturation in marine sediments by scaling of thermodynamic and transport processes [J]. American Journal of Science, 2007, 307: 861-900.
- [13] Haacke R R, Westbrook G K, Riley M S. Controls on the formation and stability of gas hydrate-related bottom-simulating reflectors (BSRs): A case study from the west Svalbard continental slope [J]. Journal of Geophysical Research, 2008, 113: B05104.
- [14] Haacke R R, Westbrook G K, Hyndman R D. Gas hydrate, fluid flow and free gas: Formation of the bottom-simulating reflector [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2007, 261(3-4): 407-420.
- [15] Egeberg P K, Dickens G R. Thermodynamic and pore water halogen constraints on hydrate distribution at ODP Site 997 (Blake Ridge) [J]. Chemical Geology, 1999, 153: 53-79.
- [16] Davie M K, Zatsepina O Y, Buffett B A. Methane solubility in marine hydrate environments [J]. Marine Geology, 2004, 203(1-2): 177-184.
- [17] Wang K, Hyndman R D, Davis E E. Thermal effects of sediment thickening and fluid expulsion in accretionary prism-model and parameter analysis [J]. Journal of Geophysical Research, 1993, 98(6): 9975-9984.
- [18] Dickens G R, Paull C K, Wallace P. Direct measurement of in situ methane quantities in a large gas-hydrate reservoir [J]. Nature, 1997, 385(6615): 426-428.
- [19] Torres M E, Wallman, 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 [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2004, 226: 225-241.
- [20] Haeckel M, Suess E, Wallman K, et al. Rising methane gas bubbles form massive hydrate layers at the seafloor [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2004, 68: 4335-4345.
- [21] Wallmann K, Aloisi G, Obzhairov A, et al. Kinetics of organic matter degradation, microbial methane generation, and gas hydrate formation in anoxic marine sediments [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006, 70(15): 3905-3927.
- [22] Westbrook G K, Carson B, Musgrave R J, et al. Proceedings of the ocean drilling program, initial reports [R]. College Station, TX (Ocean Drilling Program), 1994, 146.
- [23] Borowski W S, Paull C K, Ussler III W. Marine pore-water sulfate profiles indicate in situ methane flux from underlying gas hydrate [J]. Geology, 1996, 24(7): 655-658.
- [24] Davie M K, Buffett B A. A steady state model for marine hydrate formation: Constraints on methane supply from pore water sulfate profiles [J]. Journal of Geophysical Research-Solid Earth, 2003, 108(B10): 2495.
- [25] Kastner M, Kvenvolden K A, Whiticar M J, et al. Relation Between Pore Fluid Chemistry and Gas Hydrates Associated with Bottom-Simulating Reflectors at the Cascadia Margin, Sites 889 and 892 [C]// In: Carson B, Westbrook G K, Musgrave R J, Suess E, Eds. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 1995, 146: 175-187.
- [26] Kvenvolden K A. Gas hydrates-geological perspective and global change [J]. Reviews of Geophysics, 1993, 31(2): 173-187.
- [27] Paull C K, Ussler W I, Borowski W S. Natural gas hydrates, chapter sources of biogenic methane to form marine

- gas hydrates [J]. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1994, 715: 392-409.
- [28] Pecher I A, Minshull T A, Singh S C, et al. Velocity structure of a bottom simulating reflector offshore Peru: Results from full waveform inversion [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1996, 139(3-4): 459-469.
- [29] Huene R V, Pecher I A. Vertical tectonics and the origins of BSRs along the Peru margin [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1999, 166(1-2): 47-55.

MATHEMATICAL SIMULATION FOR SUBMARINE GAS HYDRATE FORMATION: UPON THE ASSUMPTION OF UPWARD ADVECTION OF METHANE-BEARING POREWATER

ZHANG Hui^{1,2}, YANG Rui^{1,2}, KUANG Zenggui^{1,3}, HUANG Li⁴, YAN Pin⁵

- (1. Key Laboratory of Marine Mineral Resources, Ministry of Land and Resources, Guangzhou 510075;
2. CAS Key Laboratory of Gas Hydrate, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640;
3. Guangzhou Marine Geological Survey, Guangzhou 510075; 4. Key Laboratory of Gas Hydrate, Ministry of Land and Resources, Qingdao Institute of Marine Geology, Qingdao 266071; 5. CAS Key Laboratory of Marginal Sea Geology, South China Sea Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510301)

Abstract: Sea bottom gas hydrate (GH) may be formed by porewater advecting upward from deep. In order to understand this process, we developed a non-dimensional mathematical model, combining together the sedimentary process, methane transporting by convection and diffusion of fluid upward, and methane solubility, for study of GH formation and accumulation in a temporal and spatial framework. The model describes the process of GH formation and accumulation with 3 dimensionless parameters, Pe_1 , Pe_2 , $\tilde{C}_{m,ext}^1$, which represents respectively the sedimentary process, porewater advection upward from deep and methane content in the fluid. GH emerges in the upper gas hydrate stability zone (GHSZ) first, then grows downward within the continuous sedimentary deposits, and extends eventually to the base of GHSZ. There is a negative correlation between GH evolution time and the three parameters of Pe_1 , Pe_2 , $\tilde{C}_{m,ext}^1$, and between GH concentration and Pe_1 , $\tilde{C}_{m,ext}^1$, but a positive correlation between GH concentration, evolution time and upward methane flux (Pe_2 and $\tilde{C}_{m,ext}^1$). The methane solubility influences greatly on the GH formation and distribution. But the simulation results suggest that both the methane concentration of fluid flow from deep and its flux control the methane inputs and outputs of the hydrate system. They are not included in the solubility-curve. So we propose the methane concentration of porewater upward and its flux as controlling factors.

Key words: gas hydrate; submarine porewater advection upward; mathematical simulation