

苏 正,陈多福. 海洋环境甲烷水合物溶解度及其对水合物发育特征的控制. 地球物理学报, 2007, 50(5):1518~1526
Su Z, Chen D F. Calculation of methane hydrate solubility in marine environment and its constraints on gas hydrate occurrence. *Chinese J. Geophys.* (in Chinese), 2007, 50(5):1518~1526

海洋环境甲烷水合物溶解度及其 对水合物发育特征的控制

苏 正^{1,3}, 陈多福^{1,2*}

- 1 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640
- 2 中国科学院广州天然气水合物研究中心, 广州 510640
- 3 中国科学院研究生院, 北京 100049

摘 要 除合适的温度和压力条件外, 甲烷水合物的形成还需要有充足的甲烷供给, 沉积物孔隙水中的甲烷浓度必须大于甲烷水合物的溶解度. 本文建立了水合物-水-游离气三相体系、水合物-水二相体系、气-水二相体系的甲烷溶解度计算优选方法, 计算确定了水合物系统的甲烷溶解度-深度相图, 依此划分出游离气、溶解气、水-水合物、水-水合物-游离气四个甲烷不同相态分布区. 对水合物脊 ODP1249 和 1250 钻位、布莱克海台 ODP997 钻位稳定带甲烷水合物含量和稳定带之下游离气含量进行了计算. ODP1249 浅部 13.5~72.4 mbsf (mbsf 表示海底以下深度) 的甲烷水合物是沉积物孔隙体积的 10%~61%, ODP1250 钻位 35~106.5 mbsf 的甲烷水合物约为孔隙体积的 0.7%~1.9%, 水合物层之下游离气层厚约 22 m, 游离气含量约占孔隙的 4%. 布莱克海台 ODP997 钻位的浅部 146.9 mbsf 处无水合物发育, 202.4~433.3 mbsf 之间水合物占孔隙体积的约 5%~7%, 水合物层之下游离气层厚约 80 m, 游离甲烷含量为孔隙的 0.2%~28%.

关键词 甲烷水合物体系, 甲烷溶解度, 甲烷相态, 稳定带计算, 水合物和游离气含量, 水合物脊, 布莱克海台
文章编号 0001-5733(2007)05-1518-09 **中图分类号** P714 **收稿日期** 2006-11-17, 2007-05-14 **收修定稿**

Calculation of methane hydrate solubility in marine environment and its constraints on gas hydrate occurrence

SU Zheng^{1,3}, CHEN Duo-Fu^{1,2*}

- 1 Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China
- 2 Guangzhou Center for Gas Hydrate Research, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China
- 3 Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract Besides appropriate temperature and pressure, sufficient gas supply is necessary for gas hydrate crystallization within gas hydrate stable zone (GHSZ) of marine environment. In this article we construct the calculation of methane solubilities in the equilibrium system of hydrate-water-free gas, hydrate-water, and water-free gas. The phase diagram of methane solubility versus depth is figured out, by which four phase fields of methane occurrence, namely free gas field, dissolved gas field, hydrate-water field and hydrate-water-free gas field. The contents of hydrate and free gas at sites 1249, 1250, 997 are computed. At site 1249 and 1250, hydrate content is 10%~61% (13.5~72.4 mbsf) and 0.7%~1.9% (35~106.5 mbsf) in sediment pores,

基金项目 中国科学院知识创新工程重要方向项目 (KZCX2-YW-108, KZCX3-SW-224), 国家自然科学基金项目 (40572071) 和中国科学院知识创新工程前沿领域项目 (GICX-04-03) 资助.

作者简介 苏 正, 男, 1980 年生, 沉积学与地球化学专业博士研究生, 从事天然气水合物研究.

***通讯作者** 陈多福, E-mail: cdf@gig.ac.cn

respectively. The layer of free gas immediately below the base of GHSZ at these two sites is about 22 m thick, and its free gas content is about 4 % in sediment pores. At site 997, there is no hydrate in the sediment above 146.9 mbsf, hydrate occurs from 202.4 to 433.3 mbsf occupying about 5 % ~ 7 % of porosity. The free gas layer is about 80 m thick below the hydrate layer, and concentration of methane free gas is about 0.2 % ~ 28 % in the pore.

Keywords Methane hydrate system, Methane solubility, Methane phase, GHSZ calculation, Hydrate and free gas concentration, Hydrate Ridge, Blake Ridge

1 引言

全球海洋环境存在大量的天然气水合物,成为全球碳循环的一个重要环节,既作为一种潜在能源,又是一种强温室气体影响全球气候变化,因而受到广泛关注^[1].全球大多海域均满足天然气水合物生成的温压条件,但是天然气水合物主要集中发育于大陆边缘局部地区,这是由于天然气水合物的生成除了合适的温度和压力条件外,还需要充足的气源^[2].当沉积孔隙中溶解的甲烷浓度超过甲烷水合物生成所需最低甲烷浓度,甲烷才能结晶成为甲烷水合物^[1].

天然气水合物的底界埋深对于海洋水合物的资源评价非常重要.目前主要是依相平衡计算天然气水合物稳定带及地震剖面上发育的似海底反射层(BSR)来确定.从理论上来说,二者获得的深度应该一致,但相平衡计算获得的天然气水合物稳定带底界常是大于地震剖面上BSR产出深度.Xu和Ruppel(1999)研究了Black Ridge的水合物系统中的甲烷溶解度,结果显示水合物稳定带顶界和底界均与实际水合物的产出并不一致,水合物往往产于稳定带的中间层段.而事实上,BSR发育的扩散型水合物系统浅层硫酸盐还原带(SRZ)内甲烷被大量氧化消耗,一般低于甲烷水合物生成所需的临界浓度,不能结晶形成甲烷水合物^[3,4],即便是在SRZ之下的稳定区内,局部甲烷浓度并不一定高于二相平衡体系的甲烷水合物溶解度^[5,6],在水合物稳定带底部如果没有充足的甲烷气体供给,也将导致实际水合物产出带底界上移^[3,7].同时,天然气水合物的含量一般由测定与水合物相关的特性参数(如孔隙水盐度和岩芯温度异常等)间接确定.如在ODP1244C站位岩芯孔隙水氯离子浓度估算天然气水合物平均约占孔隙的2.2%,而利用温度异常幅度计算的水合物平均含量为孔隙的3.2%,在ODP1245C压力取芯测定甲烷释放量计算的水合物占孔隙的4.0%^[8].此外,

Buffet及同事对布莱克海台ODP997钻位的水合物模拟计算确定该区水合物平均含量不超过孔隙的7%^[9,10].

事实上,海洋水合物除上述的水(溶解甲烷)-水合物二相(以下简称二相)热力学接近平衡的扩散型水合物外,还存在水-水合物-游离气三相(以下简称三相)热力学非平衡的渗漏型水合物^[11,12].目前对于这两类水合物体系甲烷溶解度已有一些计算方法,计算所揭示的甲烷水合物溶解度随温度、压力变化的趋势与已有的实验测定的变化趋势一致^[13~18].然而,完整的甲烷水合物溶解度热力学计算过程非常复杂,不利于地质研究的广泛应用.而且,目前的计算中很少考虑沉积孔隙的影响^[17,19~22].因此,本文在分析海底水合物系统中甲烷的不同相态的基础上,给出了一组海底二相和三相体系甲烷溶解度的优选计算方法,并计算确定了几个水合物典型发育区甲烷溶解度-海底深度相图,结合大洋钻探(ODP)的保压取芯技术确定的孔隙水甲烷浓度(简称为PCS甲烷浓度),计算确定了甲烷在海底之下的存在相态及水合物和游离气的产出特征.

2 海洋水合物系统甲烷相态发育特征及稳定带计算

按照水合物的产出特征和热力学性质,海洋水合物可以划分为扩散和渗漏二种类型^[11,12].在低甲烷通量的扩散型水合物稳定带底界,水合物、水和游离气三相平衡共存.在稳定带内合适的温度和压力条件使进入稳定带的甲烷转化为甲烷水合物.在稳定带之下不具备甲烷水合物形成的温度和压力条件,甲烷水合物不能生成^[9,10,23].在高甲烷通量的渗漏型水合物稳定带内,水合物-水-游离气三相共存,形成三相共存的非平衡体系^[12,24,25].

充足的甲烷供应是甲烷水合物生成和保存的物质基础,孔隙流体甲烷浓度和甲烷水合物溶解度是决定海底甲烷不同相态发育区的关键^[12].依照天然

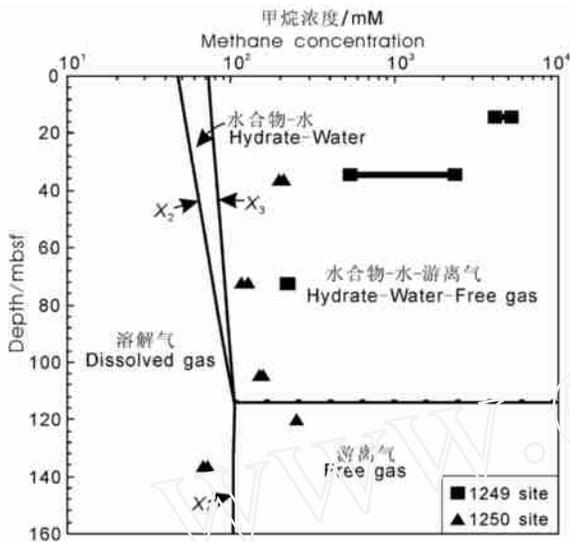


图1 水合物脊 ODP1249 和 1250 钻位海底不同相态甲烷发育区与实测甲烷浓度

X_1 表示水-气二相甲烷饱和和溶解度,根据 Duan 等(1992)方法^[27]计算. X_2 和 X_3 分别为水-水合物二相、水-水合物-气三相平衡甲烷溶解度. 二相甲烷溶解度 (X_2)、三相甲烷溶解度 (X_3) 与甲烷饱和和溶解度 (X_1) 在海底沉积剖面中的交点为甲烷水合物产出的底界^[12]. 计算的 ODP1249 和 1250 钻位甲烷水合物稳定带底界深度分别为 115 mbsf 和 114.5 mbsf. 图中浓度单位用体积毫摩尔分数 [mM].

Fig. 1 Occurrences of hydrate, free gas and dissolved-methane and in situ methane concentration at site 1249 and 1250

X_1 shows methane saturation solubility^[27], and X_2 and X_3 represent methane solubilities in two- and three-phase equilibrium system, respectively. The depth of the base of GHSZ indicated by the intersection of the curves of X_1 , X_2 , and X_3 ^[12] is 115 mbsf at site 1249 and 114.5 mbsf at site 1250.

气水合物相平衡理论,二相平衡的甲烷溶解度为生成甲烷水合物所需的最低甲烷浓度. 在有机质含量

很低的生物成因甲烷区,甲烷浓度往往低于甲烷水合物生成所需的极限浓度,稳定带内不能生成甲烷水合物,甲烷仅以溶解态形式存在. 当溶解于孔隙水中的甲烷浓度超过二相平衡甲烷水合物溶解度时水合物才能生成,并且在甲烷供给速率低于甲烷水合物的生成速率时,不会出现游离态甲烷,而是以甲烷水合物和溶解气形式存在^[7]. 在甲烷通量很高的渗漏区,不仅有固相水合物生成,还存在不能及时转变成水合物的游离甲烷气,该区域内甲烷以水合物、游离气和溶解态三种形式存在^[24-26]. 因此,利用甲烷溶解度可以将海底水合物系统划分为四个不同相态甲烷发育区,即水合物-水的二相区、水合物-水-游离气的三相区、溶解气区和游离气区(图1).

天然气水合物在海底之下的发育特征主要依 BSR 和 ODP 钻探确定,也可根据温度和压力条件计算限定天然气水合物的稳定带,理论上稳定带内均能形成水合物^[1]. 在已知孔隙水盐度、底水温度、地温梯度和压力梯度的海底沉积剖面上,水合物稳定带可以由实际地层温度与水合物三相平衡的温度圈定,但其确定的深度常大于 BSR 或 ODP 确定的天然气水合物产出深度(表1). 此外,甲烷溶解度也可计算甲烷水合物稳定带厚度(图1中 X_1 、 X_2 和 X_3 交点为甲烷水合物稳定带底界). 表1为利用甲烷饱和和溶解度、二相和三相甲烷水合物溶解度计算的水合物脊 ODP1249 和 1250 钻位、布莱克海台 ODP997 钻位的水合物稳定厚度,结果表明甲烷溶解度计算的稳定带深度与 BSR 确定的天然气水合物底界非常接近,而依天然气水合物相平衡理论和海底温-压条件计算的稳定带深度则有较大的误差.

表1 甲烷溶解度计算的海底天然气水合物稳定带厚度及计算参数

Table 1 The thickness of HSZ calculated by methane solubility and parameters

区域范围	钻位	H/m	$T_0/(^{\circ}\text{C})$	$G/(\text{mK}\cdot\text{m}^{-1})$	$S/(\text{wt}\%)$	$D_{\text{BSR}}/(\text{mbsf})$	$D_{\text{TP}}/(\text{mbsf})$	$D_{\text{X}}/(\text{mbsf})$
水合物脊	ODP1249	778	4.31	54	3.6	115	125	115
水合物脊	ODP1250	792	3.99	58	3.6	114	124	114.5
布莱克海台	ODP997	2770	3.4	37	3.6*	464	506	476

注: H 表示海水深度, T_0 为海底温度, G 为地温梯度, S 为孔隙水盐度, D_{BSR} 表示 BSR 确定的天然气水合物层底界, D_{TP} 表示通过天然气水合物相平衡温度计算的水合物稳定带底界,相平衡温度和压力由 CSMHYD 程序计算^[1], D_{X} 表示通过甲烷溶解度计算的水合物稳定带底界. 上标 * 为由于 ODP997 钻位无孔隙水盐度数据, 3.6wt% 为当地海水盐度^[28], 其余数据均引自相应的 ODP 钻井报告^[6,7].

3 海洋水合物系统甲烷溶解度计算

在海洋环境中对天然气水合物稳定性研究重点考察温度、压力、气体组成、盐度和毛细管力的影响,有关天然气水合物形成所需气体溶解度的研究较

少. Handa 在计算甲烷水合物-水二相平衡时,研究了压力和盐度对水溶液中甲烷溶解度的影响^[29],但实验证明水合物系统中甲烷溶解度受温度的影响比压力更为显著. Zatsepina 和 Buffett^[19,20] 利用模拟退火法计算了温度和盐度对甲烷水合物-水二相平衡体系甲烷溶解度的影响. Anderson^[17] 在实验基础上,基

于 K-K 方程构建了针对纯水体系的甲烷水合物 - 水 - 游离甲烷三相平衡体系的甲烷溶解度计算模型. Tishchenko 等^[22] 建立了一个预测海洋水合物体系中甲烷水合物 - 水 - 游离甲烷三相平衡体系和甲烷水合物 - 水二相平衡体系的甲烷溶解度模型, 并给出了三相平衡和二相平衡甲烷水合物溶解度计算的经验公式. 虽然天然气水合物相平衡和甲烷溶解度理论计算正趋于完善, 但由于热力学计算的复杂性, 在地质研究中难以广泛应用.

甲烷水合物三相平衡体系中有三个相(气、液、固)和两个组分(甲烷、水). 根据相律, 体系自由度为 1, 体系的温度和压力相互依赖. 因此, 在一定盐度下三相平衡甲烷水合物溶解度可视为温度或压力的单一函数. 而且, 温度的贡献更为突出. 纯水环境三相平衡体系甲烷水合物溶解度可用 Anderson^[17] 发表的数据拟合为一个温度的二次函数:

$$X_3^0 = 0.0025 T^2 + 0.0628 T + 1.083 \quad (1)$$

$(R^2 = 0.9999)$,

式中, X_3^0 是纯水体系三相平衡甲烷溶解度(毫摩尔分数), T 为实际地层温度():

$$T = T_0 + Gz, \quad (2)$$

式中 T_0 为海底温度(), G 为地温梯度($^{\circ}\text{C} \cdot \text{m}^{-1}$), z 为海底以下深度(m).

盐降低了沉积孔隙水的化学势, 使富水相中甲烷溶解度降低, 对三相平衡体系甲烷溶解度的影响可用 Davie 等^[30] 经验关系式校正:

$$X_3 = X_3^0 (1 - 0.1S), \quad (3)$$

其中, X_3 为水 - 水合物 - 游离甲烷的三相平衡甲烷水合物溶解度(毫摩尔分数), S 为孔隙水盐度(质量摩尔分数).

水 - 水合物的二相平衡体系甲烷溶解度可用 Davie 等(2004) 经验方程计算:

$$X_2 = X_3 \cdot \exp[(T - T^*)/14.5], \quad (4)$$

其中, X_2 为水 - 水合物二相平衡体系甲烷水合物溶解度(毫摩尔分数), T^* 为水合物稳定带底界温度().

4 水合物脊和布莱克台天然气水合物发育特征

4.1 水合物脊(ODP204 航次 1249 和 1250 钻位)

美国俄勒冈州大陆边缘水合物脊是一个研究程度最高的两类水合物均有发育的地区之一^[11]. 大洋

钻探(ODP)204 航次中对该地区南部进行了 9 个钻位的钻孔研究, 1249 和 1250 位于水合物脊南部高地. 附近海底见大量水合物出露和正在活动的冷泉流体^[31, 32]. 1249 钻位虽然仅钻取了 90 m 的岩芯, 但三维地震图像显示 BSR 位于 115 mbsf, 顶段 30 m 的沉积孔隙中水合物的含量占 30% ~ 40%. ODP1250 钻位分布于碳酸盐岩发育区, 三维地震剖面显示在 150 mbsf 处存在流体运移通道, 并且向上与距海底 114 m 的 BSR 相交进入水合物稳定带, 上升通达海底^[6, 8].

由于特殊的地质条件, 水合物脊同时发育有扩散和渗漏两种水合物类型^[11]. ODP1249 和 1250 钻位临近渗漏通道, 且顶段直接发育在渗漏区内^[8], 由水合物样品分解的天然气组成(甲烷 > 99%) 显示为甲烷水合物^[6, 33]. 利用海底实测参数(表 1) 计算的 ODP1249 和 1250 钻位海底水合物系统甲烷溶解度随深度的变化见图 1. 图中 X_1 表示甲烷饱和溶解度^[27], X_2 是二相平衡甲烷溶解度, X_3 为三相平衡甲烷溶解度. X_1 、 X_2 和 X_3 三线交点指示了 ODP1249 和 1250 钻位海底甲烷水合物稳定带底界, 深度分别为 115 mbsf 和 114.5 mbsf(表 1), 与地震记录 BSR 指示的天然水合物稳定带底界深度相吻合.

当孔隙流体中溶解的甲烷浓度大于甲烷水合物溶解度时, 水合物稳定带内甲烷水合物将生成. 大洋钻探中利用保压取芯器(Pressure Core Sampler), 在维持原位压力条件下获取海底沉积物岩芯样品, 冷冻条件下释放取芯器内的气体, 直到取芯器内压力为大气压力, 然后升温约 15 $^{\circ}\text{C}$, 收集释放气体. 测定收集器中甲烷的量, 并计算出孔隙流体中的甲烷浓度(简称 PCS 甲烷浓度). 在 ODP1249 和 1250 钻探中利用保压取芯技术进行了取样研究, 测定的甲烷浓度列于表 2 中. 在稳定带内的 PCS 甲烷浓度值均高于二相平衡甲烷溶解度, 位于水合物 - 水 - 游离气三相区内(图 1). 1249 钻位的三个岩芯段 PCS 甲烷浓度计算的甲烷水合物含量占孔隙体积的 10% ~ 61%(表 2). 岩芯段 1250F-4P 来源于水合物稳定带下 5 m 处, 测定的甲烷浓度为 244.9 ~ 278.3 mM, 大于甲烷饱和溶解度(X_1), 显示了甲烷以游离气形式存在, 游离气含量占孔隙体积的 4%(表 2). 1250D-18P 位于 135.2 ~ 136.2 m, PCS 甲烷浓度为 65.7 ~ 70.7 mM, 小于甲烷饱和溶解度(X_1), 没有游离气的发育(表 2). 因此, ODP1249 和 1250 钻位甲烷水合物稳定带内均有甲烷水合物生成, 在水合物稳定带之

表 2 保压取芯测定的甲烷浓度^[6,34]及计算的水合物或游离气含量
 Table 2 In-situ methane concentration determined by PCS^[6,34] and predicted contents of methane hydrate or free gas in sediment pore

取芯段编号	深度(mbsf)	甲烷浓度(mM)	水合物或游离气含量(%)
水合物脊 1249 钻位			
1249F-4P	13.5 ~ 14.5	4027.2 ~ 5033.9	61
1249C-6P	33.5 ~ 34.5	524.0 ~ 2278.4	18
1249F-14P	71.4 ~ 72.4	215.7 ~ 217.9	10
水合物脊 1250 钻位			
1250D-5P	35 ~ 36	189.5 ~ 206.0	1.9
1250C-9P	71 ~ 72	112.4 ~ 124.9	0.6
1250D-13P	103.5 ~ 106.5	146.2 ~ 153.9	0.7
1250F-4P	119 ~ 120	244.9 ~ 278.3	4 *
1250D-18P	135.2 ~ 136.2	65.7 ~ 70.7	0
布莱克台 997 钻位			
997A-18P	146.9	30	0
997A-25P	202.4	410	5
997A-49P	394.9	580	6
997A-55P	433.3	660	7
997B-10P	462.2	1890	24(13 *)
997B-15P	501.8	540	28 *
997B-21P	549.9	200	0.2 *

注:含量为沉积孔隙中甲烷水合物或游离气的体积分数.上标 *为游离气含量.24(13 *)中的 24 为依甲烷水合物计算的孔隙中甲烷水合物含量,24(13 *)中的 13 为依游离甲烷计算的孔隙中甲烷游离气含量.水合物含量 = (PCS 甲烷浓度 - 甲烷溶解度) × 气体摩尔体积 / R, 游离气含量 = (PCS 甲烷浓度 - 甲烷溶解度) × 气体常数 × 温度 / 压力.计算时甲烷浓度和溶解度转化为 mol L⁻¹, 气体摩尔体积取标准状况下 22.4 L mol⁻¹, R 为水合物系数,取 I 型水合物值 164, 气体常数值为 8.314 × 10³ Pa L · K⁻¹ mol⁻¹, 温度和压力单位分别为 K 和 Pa.水合物脊 1249 钻位和布莱克台 997 钻位的天然气水合物均以甲烷为主^[6,34].因此,计算中天然气水合物气体依纯甲烷计算.

下的游离气带厚度约 20 m.

4.2 布莱克台 (ODP164 航次 997 钻位)

ODP164 航次旨在进一步认识布莱克台海底沉积物中天然气水合物的含量和特征^[7].布莱克台是天然气水合物典型发育区,其中 997 站位处于布莱克台顶部,测井、垂直地震剖面、孔隙水氯度反映在海底以下 186 ~ 450 m 的沉积层中均有天然气水合物发育^[7],电阻率测井数据表明水合物含量占沉积体的 4% ~ 7%^[35].

PCS 取芯证明水合物天然气中甲烷含量在 99% 以上^[7,36].根据 997 站位测定的海底温度等参数计算了甲烷浓度 - 深度图 (图 2), 确定的水合物稳定带底界深度为 476 mbsf (表 1), 与地震剖面显示的 BSR 所指示的水合物底界深度 (464 ± 8 mbsf) 相当^[37].在图 2 中 997 钻位最浅的 146.9 m 处岩芯段 997A-18P 的 PCS 甲烷浓度值低于相应深度水合物

生成的甲烷水合物溶解度,不能生成甲烷水合物.其下介于 202.4 ~ 433.3 mbsf 之间的 997A-25P、997A-49P 和 997A-55P 岩芯段的 PCS 甲烷浓度值均大于相应深度的甲烷水合物溶解度,计算的天然气水合物含量占孔隙的 5% ~ 7%.在水合物底界附近的 997B-10P (462.2 mbsf) 岩芯段的 PCS 甲烷浓度值高达 1890 mM, 计算甲烷水合物含量达孔隙的 24% (表 2). 997B-15P 岩芯位于 501.8 m, 已在稳定带底界之下, PCS 甲烷浓度 (540 mM) 远大于甲烷饱和溶解度 (X_i), 表明水合物稳定带之下存在甲烷游离气区, 计算的游离气占孔隙体积的 28% (表 2). 稳定带之下 997B-21P 岩芯 (549.9 m) 的甲烷浓度接近甲烷饱和溶解度.因此, ODP997 所在的布莱克台顶部地区天然气水合物稳定带之下游离气带厚度约 80 m (图 2).

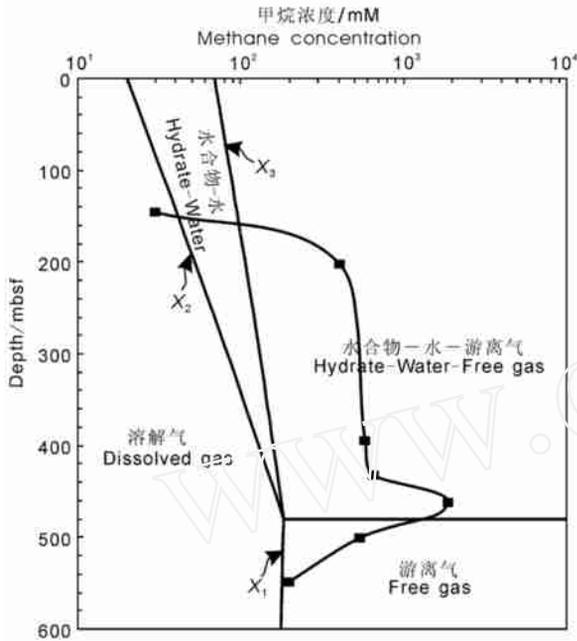


图2 ODP997 钻位海底水合物系统甲烷溶解度-深度相图及实地甲烷浓度分布

X_1 表示甲烷饱和溶解度, X_2 和 X_3 分别为二相和三相平衡甲烷溶解度, 三线的交点指示甲烷水合物稳定带底界, 深度为海底以下 476 m. 黑色方块为 PCS 甲烷浓度值.

Fig. 2 Phase of methane occurrence and in situ methane concentration in marine hydrate system at site 997

X_1 shows methane saturation solubility, and X_2 and X_3 represent methane solubilities in two- and three-phase equilibrium system, respectively. The depth of the base of GHSZ is 476 mbsf revealed by the intersection of the three curves of X_1 , X_2 , and X_3 . The black squares are values of methane concentration deduced from pressure core sampler (PCS) at site 997.

5 讨 论

5.1 天然气水合物稳定带

天然气水合物稳定带是指海底沉积层中天然气水合物能够稳定存在的特定区域, 底界深度一般通过求天然气水合物相平衡的温度和压力曲线与沉积层温度深度曲线的交点来确定, 主要受水深(压力)、海底温度、地温梯度、孔隙流体盐度和天然气组分等因素控制^[1], 而一些参数值的具体选取将影响计算的结果^[38, 39]. 但是, 海洋天然气水合物主要赋存在碎屑沉积物的孔隙之中, 海底沉积物对天然气水合物的相平衡条件必然存在影响^[40]. 大量实验表明沉积物孔隙半径较小的多孔介质中天然气水合物的热力学稳定性由于毛细管力的作用而降低^[41~46]. 因此, 一般根据温压等相平衡模型预测的细粒沉积物中天然气水合物稳定带底界比实际水合物稳定带底界深

(表 1).

在水合物脊的 1249 和 1250 站位利用甲烷水合物溶解度计算的稳定带底界深度分别为 115 mbsf 和 114.5 mbsf, 与似海底反射 (BSR) 确定的天然气水合物底界深度相符, 比相平衡温度 (CSMHYD 程序) 确定的水合物稳定带底界更精确 (表 1). 在布莱克海台 997 站位计算的水合物稳定带深度为 476 mbsf, 尽管比利用温压等相平衡计算的水合物稳定带底界深度 506 mbsf 更接近于 BSR 确定的水合物底界深度 (464 mbsf)^[37], 但仍有较多的差别, 其原因可能与大多热力学理论计算一样, 在溶解度计算中未考虑复杂地质因素的影响^[17, 29, 30, 47~50].

5.2 甲烷浓度与相态

在大洋钻探中利用保压取芯器 (PCS) 在维持原位压力条件下获取海底沉积岩芯样品, 进行压力释放、收集并测定甲烷的量, 最终计算获得岩芯孔隙流体中的甲烷浓度 (称 PCS 甲烷浓度, PCS 甲烷浓度 = 岩芯段中总甲烷量/孔隙水量)^[51]. PCS 收集的甲烷量可能是溶解甲烷 (溶解于孔隙水中的甲烷), 也可能是溶解甲烷和水合物甲烷之和 (水合物-水溶液二相体系), 还可能包含了游离甲烷 (水合物-水-游离气三相体系). 这种方法比利用地震波的衰减计算水合物和游离气的方法更为直观和准确^[52]. 因此, PCS 甲烷浓度的含义取决于取芯段原位体系特征, 例如一个水-水合物二相体系的岩芯, 若其含有足够量的甲烷水合物, 测定的 PCS 甲烷浓度很可能分布于水合物-水-游离气三相区.

ODP 1249 钻位在天然气水合物稳定带的三个保压岩芯段样品的 PCS 甲烷浓度较高, 分布于水-水合物-游离气三相区. 该钻位附近海底有天然气冷泉渗漏活动及水合物发育^[6, 53], 沉积物孔隙中不仅有天然气水合物, 而且还存在游离气^[26]. 因此, 1249 钻位是一个水-水合物-游离气的三相渗漏体系^[12]. 在最浅部 13.5~14.5 mbsf 的保压岩芯段甲烷浓度最大, 如果甲烷均是水合物甲烷, 计算的甲烷水合物含量占孔隙体积的 61% (表 2), 如果有 10% 是游离气甲烷^[26], 则计算的甲烷水合物含量是孔隙的 56%. 同时, 该样品孔隙流体盐度也特别的高, 反映了高含量水合物形成时的排盐效应^[6]. 位于 33.5~34.5 m 的 1249C-6P 样品计算的水合物含量为孔隙的 18%, 71.4~72.4 mbsf 的 1249F-14P 样品为 10% (表 2), 显示了水-水合物-游离气三相体系的天然气水合物高含量特征^[11, 12]. 1250 钻位稳定带内在 35~106.5 mbsf 之间的三个岩芯段 PCS 甲烷浓

度计算的水合物含量较低,占孔隙体积的 0.6% ~ 1.9% (表 2),可能属于低含量的、无游离气的水-水合物二相体系^[12]。

在 997 钻位浅层位于 146.9 mbsf 处的 PCS 甲烷浓度 (30 mM) 低于二相平衡甲烷水合物溶解度,不能生成甲烷水合物,与扩散型水合物特征一致^[12],可能是海底沉积层中向上迁移的甲烷通量低,及海底浅层硫酸盐还原带部分甲烷被缺氧氧化^[4,54],使海底浅层沉积物孔隙水中的甲烷浓度低于形成甲烷水合物的溶解度,从而在海底浅层形成了一个水合物空白带。在 202.4 ~ 433.3 mbsf 之间甲烷水合物约占孔隙体积的 5% ~ 7% (表 2),与文献报道的其他方法确定的甲烷水合物含量 (4% ~ 12%) 基本一致^[35,36,55~58]。而在水合物稳定带底部 (462.2 mbsf) 水合物浓度高达孔隙的 24%,与常见扩散型水合物含量低于 7% 的特征不合^[4,9~11]。这可能是由于该样品取自接近于水合物层底部 (464 mbsf),水合物层之下的游离甲烷向上运移,接近水合物层底部的区域可能是一个水-水合物-游离气的三相体系^[9,58],三相区内通常水合物含量较高^[11,12]。此外,Dickens 等 (1997) 和 Paull 等 (1996) 发现该样品在压力释放后取芯器内孔隙水并没有淡化,认为该样品代表的深度并没有水合物发育,天然气水合物底界可能在 450 mbsf,高甲烷浓度由原位孔隙中游离气甲烷造成。如果 462.2 mbsf 的样品位于游离气带,计算的游离气占孔隙的 13% (表 1),与 Dickens 等计算的结果为 12%^[51] 一致。水合物带以下 (501.8 ~ 549.9 mbsf) 赋存着大量的游离甲烷,约占孔隙的 28% ~ 0.2%,与氯度异常 (> 2.5%)^[35] 和电阻率 (4.83%) 计算结果^[55] 相当。

6 结 论

海洋水合物系统甲烷溶解度经验模型可以更精确计算甲烷水合物稳定带底界。海底水合物系统甲烷溶解度-深度相图划分出甲烷的四个可能相区,即水合物-水二相区、水合物-水-游离气三相区、溶解气区和游离气区。根据保压取芯技术获取孔隙流体甲烷浓度及甲烷溶解度-深度相图,可判断沉积物中甲烷的赋存状态,并计算孔隙中甲烷水合物或游离甲烷的含量。

参考文献 (References)

[1] Sloan E D. Clathrate Hydrates of Natural Gases. 2nd Edition. New

York:Marcel Dekker,1998

- [2] Milkov A V. Global estimates of hydrate-bound gas in marine sediments:how much is really out there? *Earth Science Review*,2004, **66**:183 ~ 197
- [3] Xu W, Ruppel C. Predicting the occurrence, distribution, and evolution of methane gas hydrate in porous marine sediments. *Journal of Geophysical Research*,1999,**104**:5081 ~ 5095
- [4] Davie M K, Buffett B A. A steady state model for marine hydrate formation: constraints on methane supply from pore water sulfate profiles. *Journal of Geophysical Research*,2003,**108** (B10):2495, doi:10.1029/2002JB002300
- [5] Dickens G R, Quinby-Hunt M S. Methane hydrate stability in pore water: a simple theoretical approach for geophysical applications. *Journal of Geophysical Research*,1997,**102**:773 ~ 783
- [6] Tréhu A M, Bohrmann G, Rack F R, et al. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Initial Reports Volume 204, 2003, College Station, TX (Ocean Drilling Program)
- [7] Paull C K, Matsumoto R, Wallace P J, et al. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Initial Reports Volume 164, 1996, College Station, TX (Ocean Drilling Program)
- [8] 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. *Earth and Planetary Science Letters*,2004,**222**:845 ~ 862
- [9] Davie M K, Buffett B A. A numerical model for the formation of gas hydrate below the seafloor. *Journal of Geophysical Research*,2001, **106**:497 ~ 514
- [10] Davie M K, Buffett B A. Sources of methane for marine gas hydrate: inferences from a comparison of observations and numerical models. *Earth and Planetary Science Letters*,2003,**206**:51 ~ 63
- [11] 苏正, 陈多福. 海洋天然气水合物的类型及特征. 大地构造与成矿学,2006,**30**(2):256 ~ 264
- Su Z, Chen D F. The types of gas hydrates and their characteristics in marine environment. *Geotectonica et Metallogenia* (in Chinese), 2006,**30**(2):256 ~ 264
- [12] Chen D F, Su Z, Cathles L M. Types of gas hydrates in marine environments and their thermodynamic characteristics. *Terrestrial, Atmospheric and Oceanic Sciences*,2006,**17**(4):723 ~ 737
- [13] 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
- [14] Seo Y, Lee H, Ryu B-J. Hydration number and two-phase equilibria of CH₄ hydrate in the deep ocean sediments. *Geophysical Research Letters*,2002,**29**(8),No. 1244,doi 10.1029/2001GL014226
- [15] Servio P, Englezos P. Measurement of dissolved methane in equilibrium with its hydrate. *J. Chem. Eng. Data*,2002,**47**:87 ~ 90
- [16] Kim Y S, Ryu S K, Yang S O, et al. liquid water-hydrate equilibrium measurements and unified predictions of hydrate-containing phase equilibrium for methane, ethane, propane and their mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.*,2003,**42**:2409 ~ 2414
- [17] Anderson G K. Enthalpy of dissociation and hydration number of

- methane hydrate from the Clapeyron equation. *J. Chem. Thermodynamics*, 2004, **36**:1119 ~ 1127
- [18] 吕万军, Chou F M, Burruss R C 等. 拉曼光谱原位观测水合物形成后的饱和甲烷浓度. *地球化学*, 2005, **34**(2): 187 ~ 192
L ÜW J, Chou F M, Burruss R C, et al. In situ observation of variation of methane concentration in water during the growth of hydrate using Raman spectroscopy. *Geochimica* (in Chinese), 2005, **34**(2): 187 ~ 192
- [19] Zatsepina O Y, Buffett B A. Phase equilibrium of gas hydrate: implications for the formation of hydrate in the deep sea floor. *Geophysical Research Letters*, 1997, **24**:1567 ~ 1570
- [20] Zatsepina O Y, Buffett B A. Thermodynamic conditions for the stability of gas hydrate in the seafloor. *Geophysical Research Letters*, 1998, **103**:24127 ~ 24139
- [21] Henry P, Thomas M, Clennell M B. Formation of natural gas hydrates in marine sediments 2. Thermodynamic calculations of stability conditions in porous sediments. *Journal of Geophysical Research*, 1999, **104**(B10): 23005 ~ 23022
- [22] Tishchenko P, Hensen C, Wallmann K, et al. Calculation of the stability and solubility of methane hydrate in seawater. *Chemical Geology*, 2005, **219**:37 ~ 52
- [23] Buffett B A, Zatsepina O Y. Formation of gas hydrate from dissolved gas in nature porous media. *Marine Geology*, 2000, **164**:69 ~ 77
- [24] 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. *Journal of Geophysical Research*, 2003, **108**(B1): EPM 7-1 ~ EPM 7-14
- [25] Cathles L M, Chen D F. A compositional kinetic model of hydrate crystallization and dissolution. *Journal of Geophysical Research*, 2004, **109**:doi:10.1029/2003JB002910
- [26] Milkov A V, Dickens G R, Claypool G E, 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 and Planetary Science Letters*, 2004, **222**:829 ~ 843
- [27] Duan Z, Miller N, Greenberg J, et al. The prediction of methane solubility in natural waters to high ionic strengths from 0 to 250 °C and from 0 to 1600 bar. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1992, **56**:1451 ~ 1460
- [28] Hesse R, Frapé S K, Egeberg P K, et al. Stable isotope studies (C, O, and H) of interstitial waters from Site 997, Blake Ridge gas hydrate field, West Atlantic. In: Paull C K, Matsumoto R, Wallace P J, et al. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 2000, Vol. 164
- [29] Handa Y P. Effect of hydrostatic pressure and salinity on the stability of gas hydrates. *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**:2652 ~ 2657
- [30] Davie M K, Zatsepina O Y, Buffett B A. Methane solubility in marine hydrate environments. *Marine Geology*, 2004, **203**:177 ~ 184
- [31] Heeschen K U, Tréhu A, 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**:doi:10.1029/2003GL016974
- [32] Suess E, Torres M E, Bohrmann G, et al. Sea floor methane hydrates at Hydrate Ridge, Cascadia margin. In: Paull C K, Dillon W P eds. Natural Gas Hydrates: Occurrence, Distribution, and Detection. *Am. Geophysical Union, Geophys. Monogr. Ser.*, 2001, **124**:87 ~ 98
- [33] Milkov A V. Molecular and stable isotope compositions of natural gas hydrates: a revised global dataset and basic interpretations in the context of geological settings. *Organic Geochemistry*, 2005, **36**:681 ~ 702
- [34] Dickens G R, Wallace P J, Paull C K, et al. Detection of methane gas hydrate in the pressure core sampler (PCS): volume-pressure-time relations during controlled degassing experiments. In: Paull C K, Matsumoto R, Wallace P J, et al. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 2000, Vol. 164
- [35] Egeberg P K, Dickens G R. Thermodynamic and pore water halogen constraints on gas hydrate distribution at ODP Site 997 Blake Ridge. *Chemical Geology*, 1999, **153**:53 ~ 79
- [36] Matsumoto R, Uchida T, Waseda A, et al. Occurrence, structure, and composition of natural gas hydrate recovered from the Blake Ridge, northwest Atlantic. In: Paull C K, Matsumoto R, Wallace P J, et al. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 2000, Vol. 164
- [37] Wood W T, Ruppel C. Seismic and thermal investigations of the Blake Ridge gas hydrate area: a synthesis. In: Paull C K, Matsumoto R, Wallace P J, et al. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 2000, Vol. 164
- [38] 王淑红, 宋海斌, 颜文. 天然气水合物稳定带的计算方法与参数选择探讨. *现代地质*, 2005, **19**(1): 101 ~ 107
Wang S H, Song H B, Yan W. Discussion of the calculation methods and selection of parameters of the gas hydrate stability zone. *Geoscience* (in Chinese), 2005, **19**(1): 101 ~ 107
- [39] 陈祖安, 白武明, 徐文跃. 多组分天然气水合物在海底沉积层中稳定区及存在区的预测. *地球物理学报*, 2005, **48**(4): 870 ~ 875
Chen Z A, Bai W M, Xu W Y. Prediction of stability zones and occurrence zones gas hydrate of multiple-composition natural in seafloor sediments. *Chinese J. Geophys.* (in Chinese), 2005, **48**(4): 870 ~ 875
- [40] Clennell M B, Hovland M, Booth J S, et al. Formation of natural gas hydrate in marine sediments 1. Conceptual model of gas hydrate growth conditioned by host sediment properties. *Journal of Geophysical Research*, 1999, **104**(B10): 22985 ~ 23003
- [41] Seshadri K, Wilder J W, Smith D H. Measurements of equilibrium pressures and temperatures for propane hydrate in silica gels with different pore-size distributions. *J. Phys. Chem.*, 2001, **B105**: 2627 ~ 2631
- [42] Smith D H, Wilder J W, Seshadri K. Methane hydrate equilibria in silica gels with broad pore-size distributions. *AICHE J.*, 2002, **48**: 393 ~ 400
- [43] Smith D H, Wilder J W, Seshadri K. Thermodynamics of carbon dioxide hydrate formation in media with broad pore-size distributions. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, **36**:5192 ~ 5198
- [44] Zhang W, Wilder J W, Smith D H. Interpretation of ethane hydrate

- equilibrium data for porous media involving hydrate-ice equilibria. *AIChE J.*, 2002, **48**:2324 ~ 2331
- [45] Seo Y, Lee H. hydrate phase equilibria of the ternary $\text{CH}_4 + \text{NaCl} + \text{water}$, $\text{CO}_2 + \text{NaCl} + \text{water}$ and $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{water}$ mixtures in silica gel pores. *J. Phys. Chem.*, 2003, **B107**:889 ~ 894
- [46] Aladko E Y, Dyadin Y A, Fenelonov V B, et al. Dissociation conditions of methane hydrate in mesoporous silica gels in wide ranges of pressure and water content. *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**:16540 ~ 16547
- [47] Dickens G R, Quinby-Hunt M S. Methane hydrate stability in pore water: a simple theoretical approach for geophysical applications. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, 1997, **102**(B1):773 ~ 784
- [48] Peltzer E T, Brewer P C. Practical Chemistry and Empirical Predictions of Methane Hydrate Stability. Max M D. Natural Gas Hydrate in Ocean and Permafrost Environments. Dordrecht: Kluwer Acad, 2000. 17 ~ 18
- [49] Brown K M, Bangs N L, Froelich P N, et al. The nature, distribution, and origin of gas hydrate in the Chile Triple Junction region. *Earth and Planetary Science Letters*, 1996, **139**:471 ~ 483
- [50] Miles P R. Potential distribution of methane hydrate beneath the European continental margins. *Geophysical Research Letters*, 1995, **22**:3179 ~ 3182
- [51] Dickens G R, Paull C K, Wallace P, et al. Direct measurement of in situ methane quantities in a large gas hydrate reservoir. *Nature*, 1997, **385**:427 ~ 428
- [52] 王秀娟, 吴时国, 刘学伟. 天然气水合物和游离气饱和度估算的影响因素. *地球物理学报*, 2006, **49**(2):504 ~ 511
- Wang X J, Wu S G, Liu X W. Factors affecting the estimation of gas hydrate and free gas saturation. *Chinese J. Geophys.* (in Chinese), 2006, **49**(2):504 ~ 511
- [53] Suess E, Torres M E, Bohmann G, et al. Gas hydrate destabilization: enhanced dewatering, benthic material turnover and large methane plumes at the Cascadia convergent margin. *Earth. Planet. Sci. Lett.*, 1999, **170**:1 ~ 15
- [54] 冯东, 陈多福, 苏正等. 海底甲烷缺氧氧化与冷泉碳酸盐岩沉淀动力学研究进展. *海洋地质与第四纪地质*, 2006, **26**(3):125 ~ 131
- Feng D, Chen D F, Su Z, et al. Anaerobic oxidation of methane and seep carbonate precipitation kinetics at seafloor. *Marine Geology & Quaternary Geology* (in Chinese), 2006, **26**(3):125 ~ 131
- [55] Collet T S, Ladd J. Detection of gas hydrate with downhole logs and assessment of gas hydrate concentrations (saturations) and gas volumes on the Blake Ridge with electrical resistivity log data. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 2000, Vol. 164
- [56] Lee M W. Gas hydrates amount estimated from acoustic logs at the Blake Ridge, Sites 994, 995, and 997. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 2000, Vol. 164
- [57] Matsumoto R, Borowski W S. Gas hydrate estimates from newly determined oxygen isotopic fractionation ($\delta^{18}\text{O}$) and ^{18}O anomalies of the interstitial waters: Leg 164, Blake Ridge. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 2000, Vol. 164
- [58] Xu W. Modeling dynamic marine gas hydrate systems. *American Mineralogist*, 2004, **89**:1271 ~ 1279

(本文编辑 何燕)