

海底天然气水合物稳定带厚度的影响因素

何 勇^{1,2,3}, 苏 正^{1,2}, 吴能友^{1,2}

(1 中国科学院可再生能源与天然气水合物重点实验室, 广州能源研究所, 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:天然气水合物在未来能源、环境及海洋地质灾害等方面有重要意义, 是当前研究的热点。海底沉积物中含有大量的天然气水合物资源。天然气水合物稳定带厚度可用于水合物资源量的预测, 在水合物资源评估中有重要意义。研究了不同因素对海底天然气水合物稳定带厚度的影响, 结果表明: 海水深度、地温梯度、孔隙水盐度及组成和气体组分对水合物稳定带厚度的影响不同。水合物稳定带厚度随着海水深度的增加而增大, 与地温梯度呈指数递减关系; 随着孔隙水盐度的增加水合物稳定带厚度减小并呈良好的线性关系, 不同盐类对水合物稳定带厚度的影响程度不同; 混合气体中的 C_2H_6 、 CO_2 及 H_2S 会使水合物稳定带厚度增加, 而 N_2 使水合物稳定带厚度减小, 并且含量越大对稳定带厚度的影响越明显。

关键词:天然气水合物; 稳定带厚度; 海水深度; 地温梯度; 盐度; 气体组分

中图分类号: TE132.2

文献标识码: A

天然气水合物是一种由天然气分子与水分子在一定条件下(合适的温度、压力及气体饱和度等)组成的类冰的、非化学计量的、笼型结晶固态化合物^[1]。天然气水合物具有埋藏浅、分布广泛、能量密度高、无污染等特点。其主要分布于具备水合物生成的温压、气源等条件下的海洋沉积层和永久冻土中。在资源、环境及灾害等方面都具有重要的作用^[3]。

目前, 冻土带已经开展了天然气水合物的相

关实验及开采^[4], 如前苏联西西伯利亚西北部的麦索亚哈气田、加拿大西北部的麦肯齐三角洲地区, 此外在我国祁连山冻土带也获得天然气水合物样品^[5]。与冻土带所蕴藏的天然气水合物相比, 海底沉积层中发育的水合物资源量可能更为巨大。目前所圈定有天然气水合物的海域主要分布在西太平洋海域的鄂霍茨克海、千岛海沟、冲绳海槽、南海海槽等; 东太平洋海域的中美海槽、秘鲁海槽等; 大西洋海域的布莱克海台、墨西哥湾等; 印度洋的阿曼海湾等海域。在这些海域内, 累计已发现超过 220 个天然气水合物矿点^[3,6,7]。因此, 合理开采海底天然气水合物将是解决全球能源危机的有效途径。而在对海底天然气水合物开采前, 必须要对天然气水合物进行准确勘探和资源量预测。

收稿日期: 2012-02-08

基金项目: NSFC-广东联合基金项目(U0933004); 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KGCX2-YW-805)

作者简介: 何 勇(1984—), 男, 在读硕士, 主要从事天然气水合物成藏机制研究工作。E-mail: heyong@ms.giec.ac.cn

通讯作者: 吴能友(1965—), 博士, 研究员, 主要从事海洋地质、石油天然气、天然气水合物和增强型地热系统研究。E-mail: wunyu@ms.giec.ac.cn

1 海底天然气水合物稳定带

海底天然气水合物主要发育在合适温度和压力条件下的稳定带中。天然气水合物稳定带(GHSZ)是指温度和压力处于天然气水合物形成和稳定存在的热力学范围内的特定区域。水合物稳定带控制着水合物的分布范围,甚至影响到水合物矿藏资源的潜力,因而,水合物稳定带厚度在水合物资源评估中有重要意义^[8]。

海底天然气水合物稳定带一般采用水合物相平衡温度结合地温梯度计算得到,如图 1 所示。该图为海洋天然气水合物的稳定带的温度压力图^[9],实线为水合物的相边界曲线,虚线为温度曲线。2 条曲线相交所形成的区域为水合物热力学稳定存在区域,但是在海水中水合物会发生溶解,因此,通常所指的水合物稳定带只是海底以下的沉积体,而地温曲线与水合物相边界曲线的交点指示了水合物稳定带的最大深度。

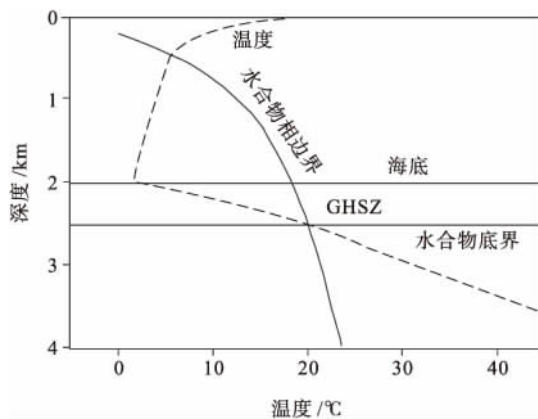


图 1 海底温度和压力控制的水合物稳定带
(据文献[9]修改)

Fig. 1 Marine hydrate stability zone controlled by temperature and pressure below seafloor
(modified from reference [9])

2 海底天然气水合物稳定带厚度的影响因素

在大洋钻探计划(ODP)中,已经证实全球多数海域均有水合物存在^[10]。目前天然气水合物稳定带厚度的研究表明^[11-15],外界条件对天然气

水合物稳定带厚度影响较大,除了温压条件外,海水深度、地热梯度、孔隙水盐度及离子组分和气体组分等都会有不同程度的影响,从而影响水合物的赋存范围和资源量。本文将采用 CSMHYD 计算程序,研究以上各因素对水合物稳定带厚度的影响。

2.1 海水深度

适当的温度和压力是天然气水合物发育和稳定存在的首要条件,而海水深度和海底温度、压力有一定的线性关系^[16,17]。目前用于实际计算海底温度与水深关系的方程较多,通过对比,本文采用曾维平等^[16]估算南海南部天然气水合物资源时使用的海底温度与水深关系方程:

$$T_w = \alpha_2 + (\alpha_1 - \alpha_2) / (1 + e^{(h - \alpha_0)/\alpha_3})$$

式中: T_w 为海底温度, °C;

h 为水深, m;

$\alpha_0 = -130.13719$;

$\alpha_1 = 39.39839$;

$\alpha_2 = 2.30713$;

$\alpha_3 = 402.73177$ 。

海底沉积物中的压力与海水深度也有一定关系, Kaul 等^[18]认为在松散的海底沉积物内,孔隙水相互连通并于底层水相连,沉积物中孔隙水的压力即为静水压力,可采用如下经验方程计算^[19]:

$$P_{hyd} = P_{atm} + \rho_{sw} g (h + z) \times 10^{-6}$$

式中: P_{hyd} 为静水压力, MPa;

P_{atm} 为大气压力, Mpa;

ρ_{sw} 为海水的密度, kg/m³;

g 为重力加速度, m/s²;

h 为海水深度, m;

z 为海底沉积物距海底的深度, m。

假定地温梯度为 40 °C/km, 孔隙水为 3.5% 的 NaCl 溶液, 形成水合物的气体为纯 CH₄, 根据 ODP 钻探数据, 水深从 300 m 变化到 6 000 m。

从图 2 中可以看出, 海水深度对水合物稳定带厚度有一定影响。在其他条件相同的情况下, 海底天然气水合物稳定带厚度随着海水深度的增加而增加; 当水深从 600 m 增加到 2 000 m 时, 水合物稳定带厚度从 0 增加到 425.45 m, 水合物稳定带厚度随着水深的增加而快速增加; 当水深大

于 2 000 m 时,水合物稳定带厚度随水深增加趋于平缓。

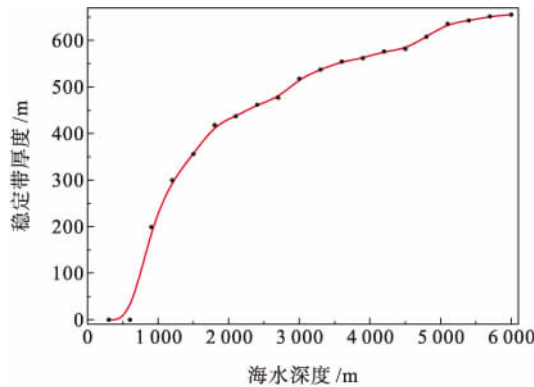


图 2 水深对天然气水合物稳定带厚度的影响

Fig. 2 Effect of water depth on the thickness of GHSZ

2.2 地温梯度

地温梯度是影响天然气水合物稳定带厚度的重要因素之一^[20]。不同地区的地温梯度通常不同,ODP 各航次钻探区的地温梯度主要分布在 30 ~ 60 °C/km 之间。我们假设海底水深为 2 000 m,孔隙水为 3.5% 的 NaCl 溶液,形成水合物的气体为纯 CH₄,选取不同的地温梯度计算水合物稳定带厚度。图 3 为计算得到的水合物稳定带厚度和地温梯度的关系。当地温梯度为 20 °C/km 时,天然气水合物稳定带厚度为 931 m;当地温梯度为 50 °C/km 时,天然气水合物稳定带厚度降低到 335 m;地温梯度为 80 °C/km 时,稳定带厚度为 201 m。

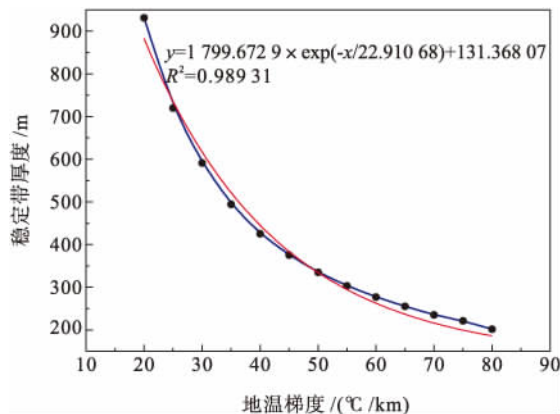


图 3 地温梯度对天然气水合物稳定带厚度的影响

Fig. 3 Effect of geothermal temperature on the thickness of GHSZ

从图 3 可以看出,在海底水深、孔隙水盐度及离子组成、气体组分等参数相同的条件下,地温梯度对水合物稳定带厚度的影响较大。天然气水合物稳定带厚度随着地温梯度的增加而减小,地温梯度与水合物稳定带厚度之间有很好的指数相关关系。

2.3 孔隙水盐度及离子组分

杨顶辉等^[21]在盐类体系下的水合物相平衡实验研究表明,盐类体系溶液对水合物相平衡有一定影响,而这种改变必然影响水合物稳定带厚度。假定海水深度为 2 000 m,地温梯度为 40 °C/km,形成水合物的气体为纯 CH₄,孔隙水的离子组成为 NaCl 溶液,其盐度分别为 0、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0 wt%,计算得到的孔隙水盐度对水合物稳定带厚度影响如图 4 所示。

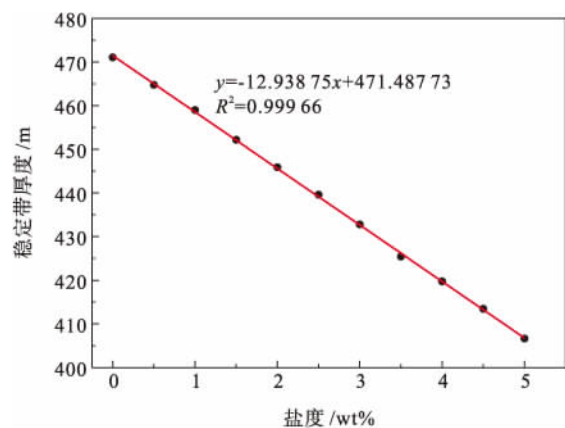


图 4 孔隙水盐度对天然气水合物稳定带厚度的影响

Fig. 4 Effect of pore water salinity on the thickness of GHSZ

从图 4 中可以看出,在水深、地温梯度、气体组分等相同的条件下,孔隙水盐度和水合物稳定带厚度具有一定的线性关系。水合物稳定带厚度随着孔隙水盐度的增大而减小。当孔隙水盐度从 0 增加到 5% 时,水合物稳定带厚度由 471 m 减少到 406 m。可见孔隙水盐度对水合物稳定带厚度的影响并不是特别明显。

天然气水合物在形成过程中,由于孔隙水中的盐溶液的离子会影响水的活度,从而会影响天然气水合物的相平衡条件^[21],天然气水合物相平

衡条件改变必然会影响所形成的水合物稳定带厚度。由于不同离子组分溶液的活度不同,故不同离子对水合物稳定带厚度的影响也不同。

假定海水深度为 2 000 m,地温梯度为 40 °C/km,形成水合物的气体为纯 CH₄,孔隙水的离子浓度相同,均为 3.5 wt%,分别计算孔隙水中离子为 NaCl、KCl、CaCl₂、MgCl₂ 和 Na₂SO₄ 所形成的水合物稳定带厚度,其结果列入表 1。

表 1 不同离子组分下所形成的水合物稳定带厚度

Table1 The thicknesses of GHSZ under different ion composition

孔隙水离子组分	纯水	NaCl	KCl	CaCl ₂	MgCl ₂	Na ₂ SO ₄
稳定带厚度/m	471.05	425.45	437.28	437.69	437.93	452.06

从表 1 中可以看出,与纯水相比,孔隙水中的 NaCl、KCl、CaCl₂、MgCl₂ 和 Na₂SO₄ 均使水合物稳定带厚度减小。孔隙水中的盐类对水合物的生成和稳定存在有抑制作用,其抑制作用由大到小分别为 NaCl > KCl > CaCl₂ > MgCl₂ > Na₂SO₄。

2.4 气体组分

气体是天然气水合物成藏的物质基础,目前认为自然界中形成水合物的气体有 2 种来源,一是生物成因气,另一种是热解成因气。生物成因气基本上以 CH₄ 构成,而热解成因气中除 CH₄ 外,还可能含有少量其他气体,如 C₂H₆、CO₂、N₂ 和 H₂S 等。Sloan 和 Tréhu 等研究表明^[22,23],不同气体组分对天然气水合物的相平衡曲线有一定影响,并因此影响天然气水合物稳定带厚度。

假定海水深度为 2 000 m,地温梯度为 40 °C/km,孔隙水为 3.5 wt% 的 NaCl,气体组成中除含有 CH₄ 外,还含有 1%、2%、5%、10% 的 C₂H₆、CO₂、N₂ 和 H₂S,计算不同组分气体所形成的天然气水合物稳定带厚度见表 2。

在 2 000 m 水深,地温梯度为 40 °C/km,孔隙水为 3.5 wt% 的 NaCl 时,纯 CH₄ 所形成的水合物稳定带厚度为 425.45 m。从表 2 中可以看出,不同气体组分对水合物稳定带厚度也会产生影响,混合气体中的 C₂H₆、CO₂ 和 H₂S 使水合物稳定带厚度增加,并且随着含量的增加而增加。

表 2 不同气体组分所形成的水合物稳定带厚度

Table 2 The thickness of GHSZ under different gas compositions /m

所含气体	气体含量			
	1%	2%	5%	10%
C ₂ H ₆	433.59	439.64	456.31	478.67
CO ₂	427.09	427.36	427.92	428.06
N ₂	422.65	420.43	411.15	394.93
H ₂ S	451.89	475.04	528.04	588.61

H₂S 对水合物稳定带厚度的影响最为明显,当 H₂S 含量增加到 10% 时,水合物稳定带厚度增加了 163 m。N₂ 使水合物稳定带厚度减小,当混合气中的 N₂ 含量每增加 1% 时,所形成的天然气水合物稳定带厚度将减少约 3 m。

3 结论与建议

通过研究,得出以下结论:

(1) 天然气水合物稳定带厚度随水深的增加而增加。当水深小于 2 000 m 时,水合物稳定带厚度随着水深的增加而快速增加;当水深 > 2 000 m 时,水合物稳定带厚度随水深增加趋于平缓。

(2) 天然气水合物稳定带厚度与海底地温梯度呈指数递减关系。当地温梯度由 20 °C/km 增加到 80 °C/km 时,天然气水合物稳定带厚度由 931 m 减少到 201 m。

(3) 孔隙水中的盐类抑制天然气水合物的生成和稳定存在,其使天然气水合物稳定带厚度减小。盐类与天然气水合物稳定带厚度之间具有较好的线性关系,随着盐类浓度的增加,天然气水合物稳定带厚度逐渐减小。不同盐类对天然气水合物稳定带厚度的影响程度不同,文中所提到的 5 种盐类中,NaCl 使天然气水合物稳定带厚度减小的最为明显,而 Na₂SO₄ 对水合物稳定带厚度的影响最小。

(4) 不同气体组分的加入均会影响到天然气水合物稳定带厚度。其中 H₂S、C₂H₆ 和 CO₂ 的加入会使天然气水合物稳定带厚度增加,并随着所加入气体的浓度增加而增加;而 N₂ 的加入使天然气水合物稳定带厚度减小。

通过研究,我们认为影响天然气水合物稳定带厚度的因素颇多,各要素对水合物稳定带厚度的影响不同。在本文的研究中,受实验设备及软件等条件的限制,尚未考虑气体溶解度及沉积环境中沉积体的粒径对天然气水合物稳定带厚度的影响。在今后的研究中,应该密切关注以下 2 点:一是通过实验模拟或数值模拟确定并综合各个因素对天然气水合物稳定带厚度影响的程度及机理分析;二是结合研究区域的实际地质情况,选择合适的参数来确定水合物稳定带厚度,从而更准确的预测水合物的赋存区及资源量。

参考文献:

- [1] Sloan E D, Koh C A. Clathrate Hydrates of Natural Gases [M]. 3rd ed. Florida: CRC Press, 2008.
- [2] Kvenvolden K A. Methane hydrate in the global organic carbon cycle [J]. TERRA NOVA, 2002, 14(5): 302-306.
- [3] 王秀娟. 南海北部陆坡天然气水合物储层特征研究[D]. 青岛:中国科学院海洋研究所, 2006.
- [4] 吴传芝,赵克斌,孙长青,等. 天然气水合物开采研究现状[J]. 地质科技情报, 2008(1): 47-52.
- [5] 祝有海,张永勤,文怀军,等. 祁连山冻土区天然气水合物及其基本特征[J]. 地球学报, 2010(1): 7-16.
- [6] Makogon Y F, Holditch S A, Makogon T Y. Natural gas-hydrates - A potential energy source for the 21st Century [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2007, 56(1/3): 14-31.
- [7] 宋 岩,柳少波,洪 峰,等. 天然气水合物的研究进展及分布[J]. 当代石油石化, 2006, 14(10): 17-20.
- [8] 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): 5 081-5 095.
- [9] Max M D. Gas Hydrate and Acoustically Laminated Sediments: Potential Environmental Cause of Anomalous Low Acoustic Bottom Loss in Deep-Ocean Sediments[R]. Naval Research Lab Washington D C, 1990.
- [10] Ocean Drilling Program Legs 100-210[Z]. <http://www-odp.tamu.edu/sched.html>.
- [11] 王淑红,宋海斌,颜 文. 外界条件变化对天然气水合物相平衡曲线及稳定带厚度的影响[J]. 地球物理学进展, 2005, 20(03): 761-768.
- [12] Bishnoi P R, Dholabhai P D. Equilibrium conditions for hydrate formation for a ternary mixture of methane, propane and carbon dioxide, and a natural gas mixture in the presence of electrolytes and methanol [J]. Fluid Phase Equilibria, 1999, 158: 821-827.
- [13] Dickens G R, Quinbyhunt M S. Methane hydrate stability in pore water: A simple theoretical approach for geophysical applications [J]. Journal of Geophysical Research-Solid Earth, 1997, 102(B1): 773-783.
- [14] Zatsepina O Y, Buffett B A. Phase equilibrium of gas hydrate: Implications for the formation of hydrate in the deep sea floor [J]. Geophysical Research Letters, 1997, 24 (13): 1 567-1 570.
- [15] Handa Y P. Effect of Hydrostatic-Pressure and Salinity on the Stability of Gas Hydrates [J]. Journal of Physical Chemistry, 1990, 94(6): 2 652-2 657.
- [16] 曾维平,周 蒂. GIS辅助估算南海南部天然气水合物资源量[J]. 热带海洋学报, 2003(6): 35-45.
- [17] Milkov A V, Sassen R. Estimate of gas hydrate resource, northwestern Gulf of Mexico continental slope [J]. Marine Geology, 2001, 179(1/2): 71-83.
- [18] Kaul N, Rosenberger A, Villinger H. Comparison of measured and BSR-derived heat flow values, Makran accretionary prism, Pakistan [J]. Marine Geology, 2000, 164(1/2): 37-51.
- [19] 王宏斌,张光学,梁 劲,等. 南海北部陆坡构造坡折带中的天然气水合物[J]. 沉积学报, 2008, 26(2): 283-293.
- [20] Gorman A R, Senger K. Defining the updip extent of the gas hydrate stability zone on continental margins with low geothermal gradients [J]. Journal of Geophysical Research-Solid Earth, 2010, 115(B07105): 1-8.
- [21] 孙志高. 海底天然气水合物成因影响因素探讨[J]. 可再生能源, 2007, 25(1): 56-58.
- [22] Sloan E D, Koh C A, Sum A K. Gas hydrate stability and sampling: the future as related to the phase diagram [J]. Energies, 2010, 3(12): 1 991-2 000.
- [23] Tréhu A M, Ruppel C, Holland M, et al. Gas Hydrates in Marine Sediments: Lessons from Scientific Ocean Drilling [J]. Oceanography, 2006, 19(4): 124-142.

(下转第 58 页)

- [2] 李相然. 滨海城市地区地质环境是特色及与地质灾害的成
生联系[J]. 地质与勘探, 2000, 36(1): 65-67.
- [3] 夏东兴, 武桂秋, 杨 鸣. 山东省海洋灾害研究[M]. 北京: 海
洋出版社, 1999: 1-135.
- [4] 李绍全. 海岸带地质灾害的属性及分类 [J]. 海洋地质动
态, 1996, 12(3): 1-3.
- [5] 刘桂仪. 莱州湾南岸海咸水入侵的原因分析及防治对策
[J]. 中国地质灾害与防治学报, 2000, 11(2): 1-4.
- [6] 青岛地质工程勘察院. 青岛地区生态环境地质调查报告
[R]. 2003.

RESEARCH ON ORIGIN AND CURRENT STATUS OF SEA (SALT) WATER INTRUSION IN COASTAL ZONE OF QINGDAO

XIAO Fei^{1,2}, ZHOU Yonghua³, CHEN Xiaoying^{1,2}

(1 The Key Laboratory of Marine Hydrocarbon Resources and Environmental Geology,
Ministry of Land and Resources, Qingdao 266071, China; 2 Qingdao Institute of Marine Geology,
Qingdao 266071, China; 3 Beihai Marine Engineering Prospecting Institute, Qingdao 266033, China)

Abstract: Sea (salt) water intrusion is one of main geologic hazards in coastal Qingdao. It mostly occurs around main estuaries into the Jiaozhou Bay. Sea water and ancient seawater or high mineralized underground salt water intrude to the land along the aquifer due to over exploitation of groundwater around the intrusion zones. As the result, groundwater resources are contaminated. Based on the study of the formation mechanism of the disaster, prevention measures are proposed in this paper.

Key words: sea (salt) water intrusion; underground water; coastal area

~~~~~  
(上接第 47 页)

## FACTORS INFLUENCING THE THICKNESS OF GAS HYDRATE STABILITY ZONE IN MARINE SEDIMENTS

HE Yong<sup>1,2,3</sup>, SU Zheng<sup>1,2</sup>, WU Nengyou<sup>1,2</sup>

(1 Key Laboratory of Renewable Energy and Gas Hydrate, Guangzhou Institute of Energy Conversion,  
Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;  
2 Guangzhou Center for Gas Hydrate Research, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;  
3 Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 10049, China)

**Abstract:** Natural Gas Hydrate (NGH) will play an important role as a new energy source in the near future due to its great potential and advantages. There is a great amount of gas hydrate resource occurred in submarine sediments. The thickness of gas hydrate stability zone (GHSZ) could be used as a mean to predict the resource potential of NGH, and therefore, is critical for resource evaluation. This paper studied the factors which may affect the thickness of GHSZ. Our results show that water depth, geothermal gradient, salinity and gas composition may obviously affect the thickness of GHSZ in different ways. The thickness of GHSZ increases with the water depth, and exponentially decreases with geothermal gradient. The thickness decreases linearly while the pore water salinity increases. However, different kinds of salt affect the thickness of GHSZ with different functions. The composition of vent gas controls the thickness as well.  $C_2H_6$ ,  $CO_2$  and  $H_2S$  lead the increasing in thickness of GHSZ, whereas  $N_2$  reduces the thickness of GHSZ, and the effect will be getting greater with the increase in content.

**Key words:** nature gas hydrate; thickness of GHSZ; water depth; geothermal gradient; salinity; gas composition