文章编号: 0254-5357(2013)02-0278-06

甲烷水合物生成过程中海水常量离子浓度的变化规律

任宏波^{1,2}, 刘昌岭^{1,2}, 陈 敏³, 林学辉², 张媛媛², 邓兴波⁴

(1. 国土资源部海洋油气资源与环境地质重点实验室,青岛海洋地质研究所,山东青岛 266071;

2. 青岛海洋地质研究所,山东青岛 266071; 3. 国家海洋局第三海洋研究所,福建 厦门 361005;

4. 中国地质大学(武汉)资源学院,湖北武汉 430074)

摘要:本文自行研制了一套甲烷水合物合成装置,模拟海洋环境甲烷水合物的生成过程,对该过程水合物生成位置、形态、反应时间、环境温压条件进行观测,同时连续测试体系海水中常量离子 K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Cl⁻、SO₄²⁻的浓度及海水盐度,探讨水合物生成过程的温压变化及离子浓度变化之间的关系和离子浓度的变化规律。结果表明,海水中甲烷水合物生成具有很大的随机性,在相同的初始条件下可能有不同的水合物成核、聚集过程;甲烷水合物在生成过程中,耗气量不断增加,孔隙水的盐度和海水中常量阴阳离子的浓度也在不断增加,这种变化具有较高的线性相关性(相关系数为0.9848~0.9950),且不受甲烷水合物生成位置及状态的影响; 在水合物生成过程的微环境下耗气量相同时,离子浓度存在细微的差异。这些特征为通过测定海底水合物周围孔隙水中常量离子的浓度初步推算水合物的甲烷耗气量提供了依据。

天然气水合物主要由甲烷水合物构成,是一种 重要的潜在能源^[1-2]。水合物晶格结构排斥盐离子 进入,在形成过程中会产生强烈的排盐效应,使其周 围孔隙水的离子浓度不断提高^[3-4]。在天然气水合 物富集区内水合物会随着环境温压条件的变化而分 解,产生的淡水使海洋沉积物孔隙水中阴离子 Cl⁻、 SO²⁻的浓度随沉积物深度的变化而变化,具体表现 为从沉积物表层到天然气水合物稳定带急剧降低的 现象^[5-8],同时孔隙水中阳离子 Ca²⁺、Sr²⁺、Mg²⁺以 及 Mg²⁺/Ca²⁺、Sr²⁺/Ca²⁺、Sr²⁺、Cl⁻的比值也存在 异常现象^[9]。这些明显的地球化学特征已成为有 效识别天然气水合物的重要标志,对于天然气水合 物的勘探、开发利用等具有重要的意义。

目前,有关天然气水合物地球化学异常的模拟 实验大多集中于研究水合物生成压力与其纯度、排 盐效应等关系^[10]。宋永臣等^[11]研究了相同压力条 件下,甲烷水合物的平衡温度随着体系离子浓度的 增加而不断降低,这些研究忽略了生成过程中离子 浓度的连续变化及其与耗气量之间的关系。耗气量 是自然界中甲烷水合物生成过程中所消耗的甲烷气 体的量,耗气量大的水合物矿藏开采价值高,因此如 果找到水合物周边海水离子浓度与水合物耗气量之 间的关系,即可通过海水离子浓度对水合物的耗气 量进行判断。本文利用自行研制的水合物模拟合成 装置合成甲烷水合物,并对该过程中海水离子的浓 度进行连续测定,初步探讨离子浓度在甲烷水合物 生成过程中的变化规律。

1 水合物合成实验装置

通过为甲烷气与海水体系提供类似海底环境的 低温、高压条件,在一定的时间内,封闭体系内则会 生成甲烷水合物,本文采用自行研制的甲烷水合物 模拟装置进行实验,该装置由高压视窗反应釜、恒温 控制系统和温压探测系统等组成(图1)。高压视窗 反应釜由不锈钢制作,采用快开式设计,有效容积为 530 mL,可承受最大压力为 25 MPa,两侧设有可视



收稿日期: 2012-05-22; 接受日期: 2012-07-08

基金项目:国土资源部公益性行业科研专项(201111026);山东省科技发展计划项目(2011GHY11527)

作者简介:任宏波,高级工程师,主要从事分析测试及水合物实验模拟方面的研究工作。E-mail: renhongbol111@126.com。



图 1 甲烷水合物合成装置示意图

Fig. 1 The sketch map of the apparatus for methane hydrate formation

窗口,可清晰观察水合物生成情况,底部设有采水 口,方便在水合物合成过程中采集水样,内置调速搅 拌器。恒温控制系统采用双视窗可调恒温液浴槽, 控温溶液为乙二醇 – 蒸馏水的混合溶液(体积比为 1:3),控温精度±0.02 K。温压探测系统由温度传 感器(精度为±0.1 K)、压力传感器(精度为 ±0.25%)组成,温度传感器探针可伸入釜内海水 液面下20 mm 处,以便及时探测水合物反应的温度 变化。该装置可模拟海洋环境进行水合物合成分解 实验,操作方便,数据准确,是本文实验研究的基础。

2 实验材料与方法

实验所用原海水采集于青岛市周边海域,其盐 度约为31.0‰。

实验用气体为高纯甲烷气,纯度 99.999%(青岛瑞丰气体有限公司)。

实验过程:首先向清洁的反应釜内加入 200 mL 海水,关闭釜盖,将反应釜移至 2.0℃的恒温液浴槽 中,并连接温度、压力传感器及气体导管,用高纯甲 烷气体反复清洗反应釜数次后,加入甲烷气体至釜 内气体压力约8.0 MPa,关闭反应釜进气口,使反应 釜处于封闭状态。当反应釜内温度与液浴槽温度一 致时启动搅拌子,调整转速为150 r/min,并开始进 行实时记录。

本实验的特点是通过在反应过程中连续采集釜 内海水样品,测试其中离子浓度,并探讨其变化规 律。实验现象可通过反应釜视窗进行观察。随着甲 烷气体与海水在低温和高压下不断生成水合物,甲 烷的耗气量逐渐增加,同时不断消耗海水中的纯水, 海水中的离子浓度也随着水合物的生成而不断变 化。待水合物生成反应结束后釜内气体压力保持恒 定,表明气体水合物生成完毕。整个反应期间,反应 釜压力每下降约0.5 MPa,采集一次反应釜内海水 样品进行分析,并详细记录水样体积、反应时间、压 力、温度等数据。本文按照上述的操作条件重复实 验两次,分别记为第一组实验和第二组实验。

2.1 分析测试与计算方法

本文海水中 K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺常量阳离子浓度

采用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP - AES)^[12]测 定,Cl⁻、SO²⁻常量阴离子浓度的测定采用离子色谱 法^[13]测定,而盐度采用 MASTER - S28a 型精密盐度计 进行测量。文中涉及的甲烷耗气量以消耗甲烷气体物 质的量表示,单位为 mol,用字母 n₁、n₂表示实验反应过 程中两次记录间的甲烷总气量,则甲烷耗气量可用公 式 $n = n_1 - n_2$ 表示,甲烷总气量可由气体状态方程计算 所得,即 PV = nZRT,则 n = PV/(ZRT)。其中 P 为反应 釜内气体压力(Pa),V为反应釜内气体体积(m³),R为 常数8.314,T为反应釜内气体温度(K),Z为气体压缩 因子。理想气体的压缩因子 Z=1, 而实际气体的压缩 因子 Z 通常不等于1,其大小与实际气体的种类、压力、 温度及气体的状态有关。对于本实验,可通过 Peng -Robinson 状态方程^[14]进行计算得到。

3 结果与讨论

3.1 甲烷水合物生成过程中海水离子浓度的变化

两组实验过程中产生的数据见表1,其中温度、 压力、体积、离子浓度等变量可直接通过检测或测量 得到。由表1可知,两组实验随着反应时间的延长, 反应釜内的压力、盐度、各离子浓度等数据均出现了 不同程度的变化。其中第一组实验反应时间为 65 h,反应釜压力由 7.9 MPa 降低为 5.2 MPa,盐度 由 30.5‰增加至 43.0‰;第二组实验反应时间为 24 h,反应釜压力由 8.1 MPa 降低为 5.3 MPa,盐度 由30.5‰增加至50.5‰,各离子浓度也相应增加, 说明在水合物不断生成的过程中,甲烷与水不断结 合,使得海水的盐度及离子浓度不断升高。

3.2 海水溶液中甲烷水合物的生成现象

两组实验的初始条件基本相同,其中所用海水

量、搅拌子转速、外部恒温水浴的温度均相同,仅反 应釜内初始压力及反应结束后压力存在微小差异, 同时反应结束后的压力也基本相同。然而由表1可 知,两组实验中水合物生成所用时间存在较大差异, 相差2.7倍左右。

由反应釜视窗可对整个水合物生成过程进行观 察,如图2所示,两组水合物最终形成的位置和状 态均有一定差异,第一组实验生成的水合物主要集 中在反应釜的中下部,呈雪状,分布较为集中并且比 较致密;第二组实验水合物则分布在整个反应釜中, 呈冰晶状,较为松散并且存在许多空隙。水合物的 生成可分为成核 - 微晶 - 结晶 - 聚集 4 个阶段^[15], 其中成核过程是指在气体过饱和溶液中生成临界气 体水合物晶核的过程,当溶液处于过冷状态或气体 过饱和状态时则有可能生成^[16]。在本研究中,虽然 两组实验的初始条件基本相同,但是水合物形成的 状态及位置却存在巨大的差异,说明水合物的成核 存在一定的随机性。另外,由两组水合物生成的位 置和状态可知,第一组实验水合物在气液两相间形 成的阻碍作用较第二组实验更显著一些,而甲烷气 体从气相主体到液相主体的传质速度对水合物的生 成速度起到关键了作用[17],因此出现了第一组实验 时间较长而第二组实验时间较短的现象。

3.3 甲烷耗气量与海水中常量离子浓度及海水 盐度之间的关系

将两组实验中海水的盐度与其对应的耗气量进 行线性拟合,结果如图3所示,实验中反应釜内的海 水盐度随着耗气量的增加而不断升高,并具有良好 的正相关性,其相关系数为0.9930。

另外将两组实验中各阴阳离子浓度与其对应的

表 1 甲烷水合物生成过程中离子浓度的变化

反应时间	可 气体压力	水合物温度	所采水样	气体体积	甲烷耗气量	扑座/%。——	离
$\rightarrow 110 \rightarrow 300$						Trit 1 2 / 100	

Table 1 The changes of ion concentrations in the process of methane hydrate formation

人士立心	反应时间	气体压力	水合物温度	所采水样	气体体积	甲烷耗气量	北府/0/	离子浓度 $\rho_{\rm B}/({ m mg}\cdot{ m L}^{-1})$					
口瓜头꾚	t∕h	p∕MPa	<i>θ</i> ∕°C	体积 V/mL	V∕mL	n∕ mol	益 授/700-	Ca ²⁺	K ⁺	Mg^{2} +	Na ⁺	Cl -	SO_4^2 -
	0	7.9	2.0	0.0	330.0	0.0000	30.5	393	382	1233	10173	18542	2586
	11	7.5	2.0	2.5	332.5	0.0713	31.5	408	391	1266	10460	18987	2593
∽ 加	17	7.0	2.2	2.5	335.0	0.1644	34.5	436	415	1345	10980	20118	2752
第一 组	23	6.5	2.0	2.5	337.5	0.2536	36.0	454	437	1420	11570	21113	2897
	35	5.5	2.0	2.5	340.0	0.4413	40.5	514	490	1601	13120	24137	3276
	65	5.2	1.9	2.5	342.5	0.4915	43.0	537	505	1680	13630	25122	3466
	0	8.1	2.0	0.0	330.0	0.0000	30.5	393	382	1233	10173	18542	2586
	2.5	7.6	1.9	2.5	332.5	0.0914	32.0	402	395	1269	10347	19300	2717
第二组	4.5	7.4	2.0	2.5	335.0	0.1641	33.0	422	404	1302	10667	19913	2801
	15	5.7	2.5	2.5	337.5	0.4947	42.5	531	510	1651	13527	25499	3565
	24	5.3	2.0	2.5	340.0	0.5810	46.0	561	534	1729	14107	26823	3730



第一组水合物合成状况

第二组水合物合成状况

图 2 甲烷水合物生成后的位置及形态

Fig. 2 Generation locations and morphology of methane hydrate in the experiment



图 3 甲烷耗气量与海水盐度变化关系

Fig. 3 The relationship between the methane gas consumption and the salinity of seawater

甲烷耗气量进行比较,其线性方程及相关系数见 表2,相关性系数范围在0.9848~0.9950之间,说 明各阴阳常量离子同样与耗气量具有较高的线性相 关性。甲烷水合物在生成过程中不断消耗海水中纯 水的部分,使得剩余海水中阴阳离子不断升高,从而 导致海水盐度也不断升高,通过本实验可以得出这 种变化的趋势是呈线性相关的。虽然水合物生成速 度、状态以及位置不同,但是海水盐度的变化却始终 与耗气量存在较好的线性关系。此结论不但证明了 自然环境中,天然气水合物所依存沉积层中的孔隙 水存在离子浓度变化异常的现象^[15],同时亦证明了 天然气水合物生成过程中耗气量的大小对孔隙水的 盐度以及阴阳常量离子浓度的变化起到了重要作 用,即水合物生成过程中耗气量不断增加,孔隙水的 盐度和阴阳常量离子的浓度不断增加,而且这种变 化具有较高的线性相关性。

自然条件下的地质环境较为复杂,从大多数水 合物层的地化勘查资料数据可知,水合物沉积层孔 隙水 Cl⁻浓度明显低于海水,这种"稀释作用"是经 过漫长的地质年代、长期的孔隙水交换,以及水合物 的不断分解造成的。在另一些天然体系中,则会出 现孔隙水 Cl⁻浓度比海水高的现象。这是由天然气 水合物形成时间较晚,而沉积层较为紧密,产生的过 多离子没有足够时间扩散所造成的^[18]。

表 2 海水中常量离子浓度与甲烷耗气量之间的线性关系

Table 2 The linear relationship between the major ion concentrations of seawater and the methane gas consumption

常量离子	线性方程	相关系数
Ca ² +	$\rho = 303.37n + 382.26$	0.9950
K *	$\rho = 273.62n + 371.28$	0.9947
Mg ² +	$\rho = 926.56n + 1194.7$	0.9933
Na ⁺	$\rho = 7416.4n + 9816$	0.9921
Cl -	$\rho = 14774n + 17888$	0.9931
SO ₄ ²⁻	$\rho = 2025.6n + 2480.6$	0.9848

注: ρ 代表各常量离子的浓度,单位为 mg/L; n 代表甲烷的耗气量, 单位为 mol。

3.4 甲烷耗气量相同时海水中离子浓度的变化情况

为了更好地分析甲烷水合物生成过程中离子浓 度在耗气量相同时的变化情况,首先定义离子浓度

变化率
$$\partial = \frac{\rho_n - \rho_0}{\rho_0}$$
,其中 ∂ 为离子浓度变化率(%),

2013 年

 ρ_0 为初始离子浓度(mg/L), ρ_n 为反应过程中离子浓度(mg/L),将两组实验在耗气量均为 0.16 mol 时 各离子浓度变化率进行对比,如图 4 所示。

由图 4 可知,当甲烷耗气量为 0.16 mol 时,两 组实验反应釜中海水常量阳离子变化率相差 4% 左 右,并且均为第一组大于第二组,两釜内 Cl⁻的变化 率基本一致,而 SO₄²⁻ 变化率则为第二组大于第一 组。说明在水合物反应的微环境下,虽然耗气量一 致,但是其常量离子浓度出现细微的变化,这可能是 由于两反应釜反应的时间、水合物形态以及离子间 相互作用的结果引起的,需要进一步通过精确的实 验进行验证。



图 4 甲烷耗气量相同时两组实验离子浓度的变化率

Fig. 4 The change of ion concentration in the two groups of experiments with a same methane gas consumption

4 结语

通过本实验,针对类似于封闭体系的水合物生 成自然环境,由孔隙水的盐度或常量离子浓度,可以 通过相关的线性方程推算甲烷耗气量,进而推导水 合物生成量,这将对水合物地化方法勘查具有重要 的意义。然而,复杂的海洋环境对实验室模拟技术 揭示天然气水合物理论提出了更高的要求,今后的 研究将在海洋沉积物中进行相关实验,并逐步开发 原位测试技术,不断完善水合物生成以及分解过程 中的地球化学方面的理论和技术。

应用天然气水合物地球化学特征可综合判断天 然气水合物的位置、储量等信息,其中水合物依存孔 隙水中的离子变化是重要的异常标志。本文在实验 室内利用自行研制的实验装置模拟海洋环境,系统 研究了在水合物生成过程中海水常量阴阳离子的变 化情况。实验结果表明,海水中甲烷水合物的生成 过程较为复杂,随机性较大,同样的初始条件反应, 例如反应时间的长短,水合物生成的位置、状态等, 可能会发生不同的水合物成核、聚集过程以及不同 实验现象。水合物生成过程中的甲烷耗气量同海水 中的常量阴阳离子 K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Cl⁻、SO₄²⁻ 存在良好的正相关性,耗气量越大,海水中离子的变 化率越大,相同初始条件的水合物生成反应可以通 过甲烷耗气量的大小推算常量离子浓度的变化规 律,同时在类似单一封闭体系的天然气水合物生成 自然环境中,已知孔隙水常量离子的浓度,即可推算 甲烷耗气量的大小,这一结论对通过地化手段探测 天然气水合物甲烷储量起到至关重要的作用。

5 参考文献

- Kvenvolden K A. Worldwide distribution of subaquatic gas hydrates [J]. Geo-marine Letters, 1993,13(1): 32-40.
- [2] Kvenvolden K A, Lorenson T D. The Global Occurrence of Natural Gas Hydrates [C] // Paull C K, Dillon W P, eds. Natural Gas Hydrates: Occurrence, Distribution, and Detection. Washington D C: American Geophysical Union, 2001: 3 - 18.
- [3] Ussler III W, Paull C K. Effects of ion exclusion and isotopic fractionation on pore water geochemistry during gas hydrate formation and decomposition [J]. Geo-Marine Letters, 1995, 15: 37 - 44.
- [4] Kastner M, Sample J C, Whiticar M J, Hovland M, Cragg B A, Parkes R J. Geochemical Evidence for Fluid Flow and Diagenesis at the Cascadia Convergent Margin
 [C] // Carson B, Westbrook G K, Musgrave R J, Suess E, eds. Proceedings of the Ocean Drilling Program Scientific Results, 1995, 146: 375 - 384.
- [5] Egeberg P K, Dickens G R. Thermodynamic and pore water halogen constraints on gas hydrate distribution at ODP Site 997 (Blake Ridge) [J]. Chemical Geology, 1999, 153: 53 - 79.
- [6] Torres M E, Mcmanus J. Fluid and chemical fluxes in and out of sediments hosting methane hydrate deposition Hydrate Ridge, OR. I: Hydro logical provinces[J]. *Earth* and Planetary Science Letters, 2002,201: 525 – 540.
- [7] Borowski W S, Bohrmann G, Claypool G E. Shipboard Scientific Party, Leg 204 Summary [C] // Gerhard B, Anne M T, Frank R R, eds. Ocean Drilling Program, Drilling Gas Hydrates on Hydrate Ridge, Leg 204 Preliminary Report. Texas: Texas A & M University, 2002,204: 23 - 24.

- [8] 蒋少勇,杨涛,薛紫晨,杨竞红,凌洪飞,吴能友,黄永 样,刘坚,陈道华.南海北部海区海底沉积物中孔隙水 的 Cl⁻和 SO₄² 浓度异常特征及其对天然气水合物的 指示意义[J].现代地质,2005,19(1):45-54.
- [9] 蒋少勇,凌洪飞,杨竞红,陆尊礼,陈道华,倪培.海洋 浅表层沉积物和孔隙水的天然气水合物地球化学异 常识别标志[J].海洋地质与第四纪地质,2003, 23(1):88-94.
- [10] 刘昌岭,陈敏,业渝光.海洋天然气水合物元素地球 化学异常的实验研究[J].现代地质,2005,19(1): 96-100.
- [11] 宋永臣,杨明军,刘瑜,李清平.离子对甲烷水合物相 平衡的影响[J].化工学报,2009,60(6):1363-1366.
- [12] 李艳苹,潘献辉,刘小骐. ICP AES 法测定海水中 钾、钠、钙、镁、锂、锶、锰[J]. 中国给水排水,2010, 26(4): 86-88.

- [13] 李国兴,施青红,郭莹莹,周瑾,朱岩.离子色谱 抑制电导法分别测定海水中阴离子和阳离子[J]. 分析科学学报,2006,22(2):153-156.
- [14] 石东坡. 状态方程法计算气体 PVT 性质的准确性 研究[J]. 广东化工,2009(10): 161-162.
- [15] Zatsepine O Y, Buffett B A. Nulcleation of CO₂-hydratie in a porous medium [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2002, 200(2): 263-275.
- [16] 刘昌岭,业渝光.海洋天然气水合物生成机制的实验研究[J].海洋地质与第四纪地质,2003,23(2): 89-96.
- Skovborg P, Rasmussen P. A mass transport limited model for the growth of methane and ethane gas hydrates [J].
 Chemical Engineering Science, 1994, 49(8): 1131 – 1143.
- [18] 刘小平,杨晓兰.海底天然气水合物地球化学方法勘查进展[J].天然气地球科学,2007,18(2):312-316.

The Concentration Changes of Major Ions in Seawater During the Methane Hydrate Formation Process

REN Hong-bo^{1,2}, *LIU Chang-ling^{1,2}*, *CHEN Min³*, *LIN Xue-hui²*, *ZHANG Yuan-yuan²*, *DENG Xing-bo⁴* (1. Key Laboratory of Marine Hydrocarbon and Environmental Geology, Ministry of Land and Resources,

- Qingdao Institute of Marine Geology, Qingdao 266071, China;
- 2. Qingdao Institute of Marine Geology, Qingdao 266071, China;
- 3. The Third Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, Xiamen 361005, China;
- 4. Faculty of Earth Resources, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China)

Abstract: A description of the synthetic experiment of methane hydrate is given in this paper, along with a preliminary study of ion concentration changes during the process, whilst providing important technical support for the gas hydrate geochemical exploration. In this article, the development of a set of experimental devices, which simulate the formation process of methane hydrate, is also discussed in this paper. The position and shape of hydrate, the reaction time, the temperature and pressure of the experiments were observed during methane hydrate formation. The concentrations of major ions including K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ were continuously detected during the process to investigate the relationship among the major ion concentrations, temperature and pressure. The results show that methane hydrate forms randomly in seawater. It may have a different nucleation and agglomeration process of hydrate under the same initial conditions. There was a good positive linear relationship between the ions variation and methane gas consumption in the system with the correlation coefficients between 0.9848 to 0.9950, which was not affected by the formation position and morphology of the hydrate. The ion content had small differences under the same gas consumption in the microenvironment of the methane hydrate formation process. These important features provide the basis to make a preliminary estimate of gas consumption by using the major ion content in pore water around the methane hydrate.

Key words: methane hydrates; formation process; gas consumption; concentration of ion in seawater