



海洋天然气水合物发育顶界模拟

曹运诚, 周海玲, 郑子涵, 陈多福

引用本文:

曹运诚, 周海玲, 郑子涵, 陈多福. 海洋天然气水合物发育顶界模拟[J]. 沉积学报, 2024, 42(4): 1229-1238.

CAO YunCheng, ZHOU HaiLing, ZHENG ZiHan, et al. Modeling of Sedimentary Pore Capillary Effect on the Top Occurrence of Marine Gas Hydrates[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2024, 42(4): 1229-1238.

相似文献推荐 (请使用火狐或IE浏览器查看文章)

Similar articles recommended (Please use Firefox or IE to view the article)

南海神狐海域Site 4B沉积物地球化学特征及其对甲烷渗漏的指示意义

Geochemical Characteristics of Site-4B Sediments from the Shenhu Area of the South China Sea: Implications for methane seepage

沉积学报. 2019, 37(3): 648-660 <https://doi.org/10.14027/j.issn.1000-0550.2018.144>

富含微生物体系内温压条件对自生碳酸盐岩和铁硫化物形成的影响

Effect of the Temperature and Pressure Conditions on the Formation of Authigenic Carbonate Minerals and Iron Sulfide in a Microorganisms System

沉积学报. 2018, 36(4): 664-673 <https://doi.org/10.14027/j.issn.1000-0550.2018.053>

南海东北部岩芯沉积物磁性特征及对甲烷事件的指示

Characteristics of Magnetic Susceptibility of Cored Sediments and Their Implications for the Potential Methane Events in Northern South China Sea

沉积学报. 2017, 35(2): 290-298 <https://doi.org/10.14027/j.cnki.cjxb.2017.02.008>

琼东南盆地莺歌海组重力流沉积演化过程

Sedimentary Evolution of Gravity Flow Disposition of Yinggehai Formation in Qiongdongnan Basin

沉积学报. 2017, 35(3): 552-560 <https://doi.org/10.14027/j.cnki.cjxb.2017.03.013>

米仓山前缘早志留世软沉积物变形构造及其触发机制

A Discussion on Deformation Structures of Early Silurian Soft Sediment and Its Trigger Mechanism in the front of Micangshan Mountain

沉积学报. 2017, 35(2): 253-263 <https://doi.org/10.14027/j.cnki.cjxb.2017.02.005>

文章编号: 1000-0550(2024)04-1229-10

DOI: 10.14027/j.issn.1000-0550.2022.108

海洋天然气水合物发育顶界模拟 ——沉积物毛细管作用影响

曹运诚, 周海玲, 郑子涵, 陈多福

上海海洋大学海洋科学与生态环境学院, 上海 201306

摘要 【目的】海洋沉积物孔隙内部的毛细管作用可以升高水合物—水二相甲烷的溶解度, 影响天然气水合物的分布。确定毛细管作用对水合物发育顶界的影响, 可以为水合物的成藏演化研究及水合物勘察提供理论支撑。【方法】考虑毛细管作用, 根据甲烷的质量守恒, 建立了基于海底沉积物孔隙水硫酸根浓度计算水合物发育顶界深度的模型, 利用数值模拟方法研究布莱克海台 ODP994 站位沉积物孔隙毛细管作用影响下的甲烷浓度分布和水合物发育顶界。【结果与结论】模拟计算显示考虑实际孔径计算的 ODP994 站位水合物发育顶界为 194 m, 与实际的水合物发育顶界深度一致。毛细管作用可以增大水合物—水二相甲烷溶解度, 使生成水合物所需甲烷浓度升高。毛细管作用升高流体溶解的甲烷浓度, 有利于甲烷运移到更浅的深度, 可以使水合物发育顶界更浅。水合物顶界附近的局部的最大孔径沉积层具有更小的水合物-水二相甲烷溶解度, 是水合物发育顶界优先发育位置。因此, 确定水合物稳定带内的沉积物孔隙特征, 是评估天然气水合物顶界的重要基础。

关键词 毛细管作用; 硫酸根甲烷界面; 甲烷通量; 水合物发育顶界; 数值模拟

第一作者简介 曹运诚, 男, 1983 年出生, 博士, 副研究员, 海洋天然气水合物模拟, E-mail: yccao@shou.edu.cn

通信作者 陈多福, 男, 博士, 教授, 天然气水合物和冷泉, E-mail: dfchen@shou.edu.cn

中图分类号 P618.13 **文献标志码** A

0 引言

天然气水合物(以下简称为水合物)是烷烃等分子与水在低温高压条件下生成的冰态结晶物, 因其蕴含大量的甲烷等天然气, 是一种重要的潜在能源^[1-3]。同时水合物发生分解将释放强温室气体甲烷, 可能是全球气候变暖的重要影响因素^[4-5]。此外, 水合物分解还可能诱发海底滑坡^[6]。因此, 水合物是近几十年的国际研究热点。

评估水合物资源量、环境及灾害效应, 需要准确确定水合物的顶底界和饱和度等参数特征。沉积物孔隙毛细管作用可以降低水合物的平衡温度, 升高水合物—水二相系统的甲烷溶解度, 是影响水合物发育的重要因素^[7-11]。实验研究表明, 在恒定的压力条件下, 毛细管作用使水合物在多孔介质内形成所需的温度显著降低, 且温度的下降与孔径的大小呈反比^[12], 影响气—水—水合物三相平衡稳定性。布莱克海台 ODP997 站位的细粒层的毛细管作用可以使

水合物稳定带底界变浅约 30 m^[8]。利用压汞法测试了 IODP314 航次的 C0002 站位的沉积物孔径介于 0.15~0.31 μm, 毛细管作用使稳定带底界上升了 18 m^[3]。水合物脊和布莱克海台的稳定带底界的水合物和游离气分布研究显示, 由于水合物和游离气在不同孔径孔隙内的稳定性不同, 二者在沉积物中可以占据不同孔径的孔隙而同时稳定存在, 使水合物脊 ODP1248 站位和布莱克海台 997 站位水合物底界附近分别发育厚度分别为 20.4 m 和 27.7 m 的三相共存区^[11,14-15]。三相共存区的顶界在地震剖面上显示为平行海底的似海底反射层(BSR), 与水合物的发育底界并不一致^[11,14-15]。

毛细管作用除了降低水合物稳定存在的温度, 还可以升高水合物生成所需的溶解甲烷浓度, 即升高水合物—水二相甲烷溶解度^[10-11,14]。由于沉积物的岩性分布常常并不均匀, 因此毛细管作用使水合物—水二相体系的甲烷溶解度在不同的沉积层中升高程度有所不同。粗颗粒沉积物相对细粒沉积物而

收稿日期: 2022-05-07; 修回日期: 2022-09-07; 录用日期: 2022-09-22; 网络出版日期: 2022-09-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(41730528, 41776050); 国家重点研发计划(2018YFC0310001) [Foundation: National Natural Science Foundation of China, No. 41730528, 41776050; National Key Research and Development Project, No. 2018YFC0310001]

言,往往具有更大的孔隙空间,受毛细管影响更小,水合物—水二相体系的甲烷溶解度更低,并使水合物优先在粗颗粒层中生成^[7],从而在粗粒层中的水合物饱和度往往较高。水合物脊、布莱克海台、墨西哥湾、韩国 Ulleung 盆地,日本 Nankai,孟加拉湾,中国南海均有报道砂层或者粗颗粒层优先富集水合物的现象^[16-26]。

毛细管作用改变水合物体系的平衡温压条件和水合物—水二相体系的甲烷溶解度,从而影响水合物的顶界分布。水合物顶界可以结合海底浅层孔隙水硫酸根进行模拟计算^[27-32]。但在计算水合物发育顶界时,没有考虑毛细管作用的影响,计算结果与实际发育的深度往往存在一定偏差,如计算的 ODP889, IODP1325 和 IODP1326 站点的水合物发育顶界比实际的偏浅^[27], ODP1327 站点计算的水合物顶界比保压岩心确定的埋深偏大约 5 m^[30]。此外,岩性不均一时,不同深度的毛细管作用是不同的,使水合物—水二相体系的甲烷溶解度等水合物生成条件也不同,最终可能影响甲烷的浓度分布和甲烷供给,从而影响水合物顶界的发育。

因此,本文考虑毛细管作用对水合物生成条件影响,利用甲烷和硫酸根质量守恒,建立基于硫酸根浓度计算毛细管作用影响水合物发育顶界的模型,并选取布莱克海台的 ODP994 站位,模拟研究毛细管作用对水合物—水二相体系甲烷溶解度及水合物发育顶界的影响。

1 概念模型

甲烷以溶解态通过孔隙水对流和分子扩散作用向海底运移,在甲烷—硫酸根界面(Sulfate Methane Interface, SMI)被从海底向下扩散的硫酸根通过微生物作用所氧化。在 SMI 界面之上甲烷浓度被硫酸根完全消耗,可以视为 0。在 SMI 界面之下溶解甲烷浓度受到孔隙水对流和扩散作用的控制,溶解甲烷浓度向下逐渐增大,并在水合物发育顶界达到水合物—水二相体系的甲烷溶解度值。水合物—水二相体系甲烷溶解度是生成水合物所需的最低溶解甲烷浓度。当水沉积物孔隙孔径非常大时,毛细管作用很小,水合物—水二相体系甲烷溶解度不受毛细管作用影响,水合物—水二相体系甲烷溶解度如图 1 黑色虚线;当沉积物孔隙中存在毛细管作用时,因为沉积物孔隙往往并不均匀,水合物—水二相体系甲烷溶

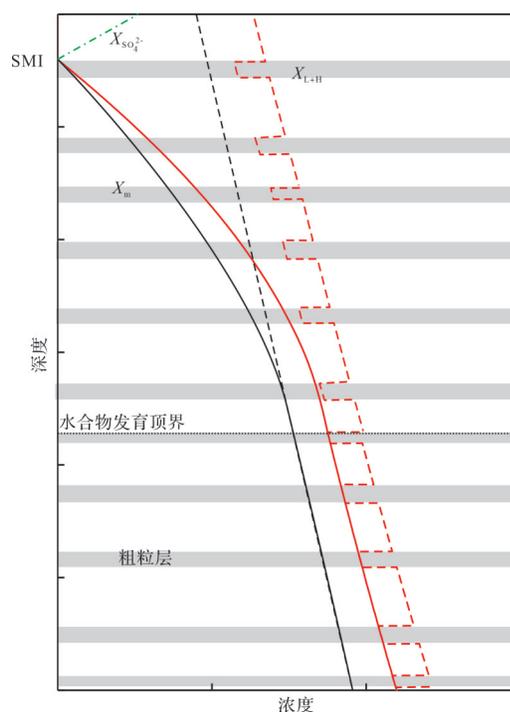


图 1 沉积物孔隙内没有毛细管作用(黑色)和存在毛细管作用(红色)的水合物体系的硫酸根浓度(绿色点划线 $X_{\text{SO}_4^{2-}}$)、甲烷浓度(实线 X_m)和水合物—水二相甲烷溶解度(虚线 X_{L+H})分布模式图。图中灰色代表了粗粒沉积层,毛细管作用较小,往往具有更低的水合物—水二相甲烷溶解度

Fig.1 Schematic representation of gas hydrate showing sulfate concentration (green dot-dash line), dissolved methane concentration (solid line) and methane solubility in equilibrium (dash line) with gas hydrate with capillary effect (red) and without capillary effect (black). Grey areas represent gas hydrate occurrence zones

度非均匀增大,如图 1 红色虚线。其中粗颗粒层位的毛细管作用更小(灰色阴影),水合物—水二相体系甲烷溶解度更低,甲烷浓度更容易达到水合物—水二相体系的甲烷溶解度,是水合物发育的有利层位。较细粒沉积层因为水合物—水二相体系甲烷溶解度更大,甲烷浓度常常无法达到生成水合物所需的浓度,因此没有水合物的发育。

2 数值模型

2.1 甲烷和硫酸根控制方程

在海洋水合物发育层位,孔隙水溶解甲烷浓度($X_m, \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)大于水合物—水二相体系甲烷溶解度($X_{L+H}, \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)时将生成水合物,并使得溶解甲烷浓度保持为水合物—水二相体系的溶解度。在溶解甲

烷浓度低于水合物—水二相体系甲烷溶解度的层位没有水合物生成。溶解甲烷运移到海底浅层将在SMI界面被微生物作用所消耗,浓度近似为0。

水合物体系甲烷以溶解态的形式,通过孔隙水对流和扩散作用向海底运移,溶解甲烷的通量 F_m 计算公式,单位为 $\text{mol}\cdot\text{m}^2\cdot\text{a}^{-1}$:

$$F_m = -\frac{D_m}{\theta^2} \Phi \frac{\partial \rho_w X_m}{\partial z} + Q_w X_m \quad (1)$$

式中: z 为深度(向下为正),单位为 m , ρ_w 为孔隙水密度(取 $1\ 030\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$), Φ 为孔隙度, θ 为孔隙路径的迂曲度(是实际弯曲孔隙路径长度与孔隙路径直线距离的比值), D_m 为甲烷扩散系数, Q_w 为孔隙水通量,单位为 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ 。

海底的硫酸根主要受孔隙水对流和扩散作用控制,硫酸根向下扩散通量(向下为正)为:

$$F_{\text{SO}_4^{2-}} = -\frac{1}{\theta^2} D_{\text{SO}_4^{2-}} \Phi \frac{\partial \rho_w X_{\text{SO}_4^{2-}}}{\partial z} + Q_w X_{\text{SO}_4^{2-}} \quad (2)$$

式中: $X_{\text{SO}_4^{2-}}$ 为海底与SMI界面之间测定的硫酸根浓度,单位为 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, z_{SMI} 为SMI深度,单位为 m , $D_{\text{SO}_4^{2-}}$ 为硫酸根扩散系数。

溶解甲烷和硫酸根在SMI界面反应消耗的比例约为1:1,两者通量相等,方向相反,因而:

$$F_m + F_{\text{SO}_4^{2-}} = 0 (z=z_{\text{SMI}}) \quad (3)$$

方程(2)两边对深度求导数,得到海底与SMI界面之间硫酸根浓度控制方程:

$$\frac{1}{\theta^2} D_{\text{SO}_4^{2-}} \Phi \frac{\partial^2 \rho_w X_{\text{SO}_4^{2-}}}{\partial z^2} - Q_w \frac{\partial X_{\text{SO}_4^{2-}}}{\partial z} = 0 \quad (4)$$

在水合物顶界之上的沉积层内没有水合物发育,溶解甲烷运移过程中,孔隙水对流和扩散作用本身不改变溶解甲烷通量,溶解甲烷通量为常数,即方程(1)对深度求偏导整理得:

$$\frac{D_m}{\theta^2} \Phi \frac{\partial^2 \rho_w X_m}{\partial z^2} - Q_w \frac{\partial X_m}{\partial z} = 0, (X_m < X_{L+H}) \quad (5)$$

其中方程(5)为溶解甲烷的控制方程,适用于甲烷浓度小于水合物—水二相体系甲烷溶解度,即水合物顶界之上地层。因为水合物发育顶界深度未知,方程(5)无法直接应用于求解甲烷浓度的分布。

在水合物发育的层位,水合物带内存在水合物生成,方程(5)并不适用,甲烷浓度等于水合物—水二相体系的溶解度,此时方程(5)左边各项之和大于0。因此SMI界面和水合物稳定带底界之间溶解甲烷浓度控制方程可以修正为:

$$\begin{cases} \frac{D_m}{\theta^2} \Phi \frac{\partial^2 \rho_w X_m}{\partial z^2} - Q_w \frac{\partial X_m}{\partial z} = 0 & (X_m < X_{L+H}) \\ \frac{D_m}{\theta^2} \Phi \frac{\partial^2 \rho_w X_m}{\partial z^2} - Q_w \frac{\partial X_m}{\partial z} > 0 & (X_m = X_{L+H}) \end{cases} \quad (6)$$

通过以上方程可以确定水合物稳定带内的硫酸根浓度和甲烷浓度分布。其中水合物发育顶界通过对比甲烷浓度与水合物—水二相甲烷溶解度确定。因为水合物顶界甲烷浓度等于水合物—水二相甲烷溶解度,但是顶界之上甲烷浓度低于水合物—水二相甲烷溶解度,因此,水合物的发育顶界 z_{TOHZ} (单位为 m)位置的甲烷浓度满足:

$$\begin{cases} X_m < X_{L+H} & (z < z_{\text{TOHZ}}) \\ X_m = X_{L+H} & (z = z_{\text{TOHZ}}) \end{cases} \quad (7)$$

2.2 孔隙的迂曲度

孔隙渗流路径的不规则分布可以显著影响分子扩散作用,多种经验的参考方程用以描述孔隙渗流路径的迂曲度^[33],迂曲度可以利用孔隙度确定^[34]:

$$\theta = (\Phi \cdot K)^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

式中: K 可以根据 Archie 公式求解^[35]:

$$K = a \cdot \Phi^{-m} \quad (9)$$

式中: m 为 Archie 指数, a 为系数,两者均与实际研究区的沉积物岩性有关,方程(9)代入方程(10)获得迂曲度:

$$\theta = (a \cdot \Phi^{1-m})^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

2.3 毛细管作用对水合物—水二相体系甲烷溶解度的影响

毛细管作用导致生成水合物所需的甲烷浓度升高,即水合物—水二相体系甲烷溶解度升高,升高的程度为^[7,11]:

$$\frac{\Delta X_{L+H}}{X_{L+H,r=\infty}} = -\frac{2\sigma_{hw} \cos \theta_{hw} n_h V_\beta}{rRT} \quad (11)$$

式中: $\Delta X_{L+H,r}$ 为孔径为 r 时毛细管作用使水合物—水二相体系平衡时甲烷溶解度增量。 $X_{L+H,r=\infty}$ 为孔径 $r=\infty$,即未考虑毛细管作用计算的水合物二相体系中甲烷溶解度,可以利用温度、压力和盐度计算^[36]。 r 为孔径, $\sigma_{hw}=0.027\ \text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ 为水合物—水之间的表面张力, $\theta_{hw}=180^\circ$ 为水合物—水之间接触角, R 为气体常数($8.314\ 5\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), T 为绝对温度(单位为 K), $n_h=5.75$ 为水合物晶体中水的计量数, V_β 为水合物相中水的摩尔体积($2.26\times 10^{-5}\ \text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)^[11,14]。因此毛细管作用下的水合物—水二相体系甲烷溶解度为:

$$X_{L+H} = X_{L+H,r=\infty} \left(1 - \frac{2\sigma_{hw} \cos \theta_{hw} n_h V_\beta}{rRT} \right) \quad (12)$$

2.4 沉积物的平均孔径

评估沉积物的孔径常假定沉积物孔隙为圆柱形的孔隙^[9,25]。但是沉积物孔隙通道并非顺直,通道的迂曲效应影响这种评估。我们假定沉积物孔隙由截面半径为 r 圆形的管路组成,单位面积圆形管的数量为 n ,长度 dL 的单位面积的微小体积沉积物的孔隙体积为:

$$dV_\Phi = \Phi \cdot dL = n \cdot \pi \cdot r^2 \cdot dL \quad (13)$$

如果考虑圆形管迂曲,微小体积沉积物孔隙的表面积为:

$$dA = n \cdot 2\pi r \cdot \theta \cdot dL = S \cdot \rho_s \cdot (1 - \Phi) \cdot 1 \cdot dL \quad (14)$$

式中: S 为沉积物颗粒比表面积, ρ_s 为沉积物颗粒的密度。两者只受沉积物颗粒本身影响,与压实程度没有关系,本文中可以视为常数。把方程(13)后面两项中的 dL 约去后,除以方程(14),整理得到孔隙半径:

$$r = \frac{2}{S\rho_s} \frac{\theta \cdot \Phi}{1 - \Phi} \quad (15)$$

沉积物孔隙的孔径可以通过比表面积和孔隙度确定。其中迂曲度可以通过孔隙度确定(方程10)。尽管海洋沉积物常常因为压实程度不同,孔隙度和孔径发生改变,但是沉积物的比表面积和颗粒密度本身并不发生显著改变,只受沉积物颗粒本身物理性质控制。

2.5 溶解甲烷浓度和水合物发育顶界计算

在海底水合物系统中SMI界面之上甲烷浓度为0,SMI界面深度可以根据实测的硫酸根浓度确定,水合物稳定带底界甲烷浓度为水合物—水二相体系甲烷溶解度。硫酸根浓度在海底表面取海水值,SMI界面之下的硫酸根浓度为0。因此,通过方程(3)、(4)和(6)求解甲烷浓度、硫酸根浓度和孔隙水通量三个未知数,求解步骤如下。

(1) 设定一个合适的流体通量,利用方程(4)和(6)可以分别求解相应的硫酸根浓度剖面 and 溶解甲烷浓度剖面。

(2) 通过上述步骤(1)确定的甲烷浓度和硫酸根浓度,根据方程(1)和方程(2)分别计算SMI界面处的甲烷和硫酸根通量,如果两者通量在SMI界面不满足方程(3),则改变孔隙水通量继续通过步骤(1)

计算硫酸根浓度和甲烷浓度,直至SMI界面处甲烷和硫酸根通量满足方程(3)。此时得到吻合实际SMI深度的甲烷浓度和硫酸根浓度剖面。

(3) 对比甲烷浓度与水合物—水二相体系溶解度,满足方程(7)的深度为水合物的发育顶界。

3 结果与讨论

3.1 布莱克海台 ODP994 站位地质条件

布莱克海台位于大西洋北美被动大陆边缘,是由墨西哥湾暖流与北冰洋寒流作用在此沉积堆积形成的陆隆。中新世以来海底沉积了约2900 m巨厚的沉积物,是天然气水合物的有利发育区。ODP164航次在此进行了水合物的钻探,并在多个站位获取了水合物,其中ODP994、ODP995和ODP997三个站位位于布莱克海台的顶部,具有非常相似的地质条件^[37-38]。三个站位水合物发育带底界深度约为450 m,钻探确定的水合物层厚度均在200 m以上,其中ODP994站位水合物的顶界约为194.95 m^[38-39]。该站位的水合物主要分布在粗颗粒层位^[40-41]。其中大量发育的硅质微体化石可能是孔隙特性控制因素,反应硅质微体化石含量的蛋白石含量与孔隙度变化趋势相似^[41]。大量发育的硅质微体化石可以充当粗粒级组分,增大颗粒间孔隙,同时硅质微体化石本身具有较大孔隙空间。鉴于硅质化石和孔隙度以及水合物含量的相关特征,我们建立了基于孔隙度计算孔径的方法(方程15)。由于ODP994站位没有进行孔隙测定,参考压汞法测试的ODP995站位350 m的沉积物平均孔径约75 nm^[11,13],我们计算了ODP994站位的孔径计算孔径分布(图2)。孔径总体随深降低,但是分布不均匀,往往在局部随深度波动,呈锯齿状分布。120~180 m沉积物孔径总体随深度变深而变大,在约177~180 m深度的孔径达到极大值约为105~107 nm。水合物发育顶界194.95 m处的孔径约为100 nm。在水合物顶界之下的孔径总体随深度变深而变小。

如图3,布莱克海台ODP994站位孔隙水硫酸根浓度剖面显示的SMI界面深度约21 m。因为硫酸根氧化甲烷和有机质均能消耗硫酸根,两者在消耗1 mol硫酸根生成的溶解无机碳(Dissolved Inorganic Carbon, DIC)量分别为1 mol和2 mol,并且这种生成DIC差异常用以评估硫酸根氧化有机质比例。在SMI界面附近,孔隙水的硫酸根、钙离子和碱度,均在

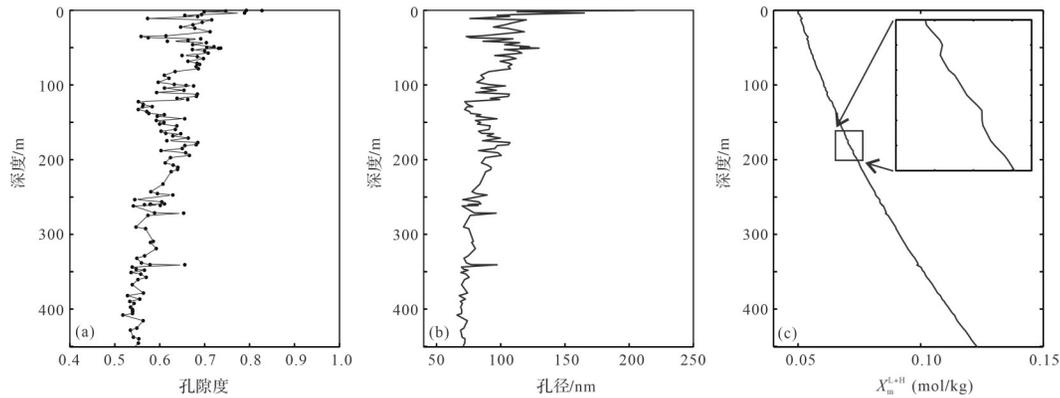


图2 布莱克海台 ODP994 站位孔隙度、平均孔径和水合物-水二相甲烷溶解度

Fig.2 Porosity, calculated average pore radius and methane solubility in equilibrium with gas hydrate

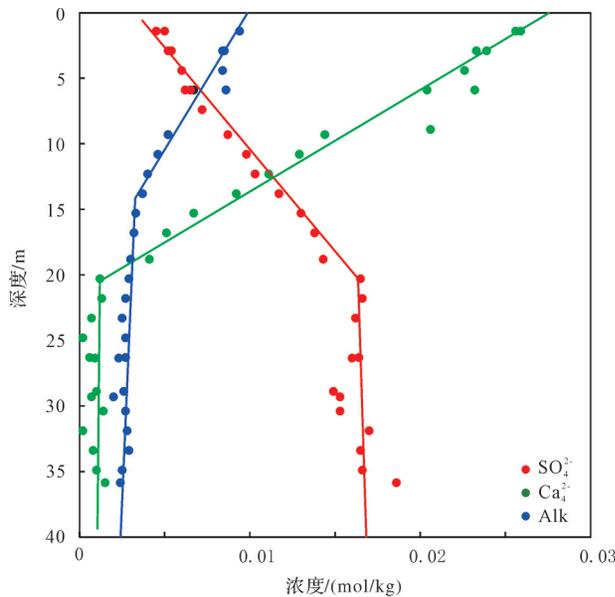


图3 布莱克海台 ODP994 站位的孔隙水硫酸根(绿色)、钙离子(蓝色)和碱度(红色)(图中所示浓度梯度单位为 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)

Fig.3 Pore water sulfate, calcium and alkalinity profiles at site ODP997 in Blake Ridge

SMI界面附近变化明显,显然是受到硫酸有关的生物地球化学反应影响。由于海底孔隙水中碱度主要是受到 HCO_3^- 控制和 CO_3^{2-} 控制,因此利用碱度近似 DIC 浓度。根据拟合的 SMI 界面之上硫酸根、钙离子和碱度浓度梯度,浅表层孔隙度约为 0.75,分别计算了相应组分的通量为: $F_{\text{SO}_4^{2-}} = 0.0134 \text{ mol} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{a}^{-1}$ 、 $F_{\text{Ca}^{2+}} = 0.0033 \text{ mol} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{a}^{-1}$ 和 $F_{\text{DIC}} = -0.007 \text{ mol} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{a}^{-1}$ 。SMI 界面之下各组分含量保持稳定,可以忽略 SMI 界面之下的组分通量。如果 SMI 界面附近生成 DIC 主要生成方解石(CaCO_3),则生成方解石消耗 DIC 速率与钙离子通量相同,约为 $0.0033 \text{ mol} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{a}^{-1}$,DIC 运移到海底的通量约 $-0.007 \text{ mol} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{a}^{-1}$,因此硫酸根氧化甲

烷或有机质生成 DIC 的速率约为 $0.0103 \text{ mol} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{a}^{-1}$, 小于硫酸根消耗速率,显然这是因为忽略了镁离子影响,从而低估碳酸盐岩消耗 DIC 的速率。但是镁离子浓度高,又常常受到吸附作用影响,很难根据离子剖面准确评估镁离子通量变化。如果生成的碳酸盐岩是白云石,此时生成碳酸盐岩消耗 DIC 的速率约为 $0.0066 \text{ mol} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{a}^{-1}$,因而生成 DIC 的速率约为 $0.0136 \text{ mol} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{a}^{-1}$,与硫酸根消耗速率非常接近,氧化有机质比例约为 1.5%。这与布莱克海台 ODP997 站位模拟确定的硫酸根主要通过甲烷的厌氧氧化作用消耗^[32,42]结果相似。因此,可以忽略硫酸根氧化有机质的影响。

此外,原位有机质也可以通过微生物作用降解并生成甲烷。有机质产甲烷的速率可以表示为^[32,42]:

$$B_m = 0.8 \frac{K_{\text{SO}_4^{2-}}}{X_{\text{SO}_4^{2-}} + K_{\text{SO}_4^{2-}}} \cdot \frac{K_c}{X_{\text{DIC}} + X_m + K_c} \cdot \frac{\rho_s(1 - \Phi)}{M_c} \cdot \left(a_0 + \frac{z}{u_s} \right)^{-0.95} \cdot w_{\text{poc}} \quad (16)$$

式中: $K_{\text{SO}_4^{2-}} = 0.001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, $K_c = 0.035 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, $\rho_s = 2700 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $M_c = 0.012 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, X_{DIC} 为 DIC 浓度,参考水合物顶界之上实测碱度取为约 $0.08 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。ODP994 站位顶界之上沉积物的有机碳含量 w_{poc} 约为 7%^[38],最近 1 Ma 以来的沉积速率为 $u_s = 50 \text{ m} \cdot \text{Ma}^{-1}$ 。取孔隙度约为 0.7,初步评估约 100 m 的产甲烷速率约为 $6 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$,190 m 约为 $3 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 。如果平均产甲烷速率约为 $5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$,计算 SMI 界面和水合物顶界之间产甲烷总速率约为 $8.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$,是硫酸根通量的约 6%,远远小于硫酸根消耗的速率。因此,为了简化计算,本文忽略了硫酸根氧化甲烷和产甲烷作用影响。

根据 ODP994 站位地质条件,取模型上边界为海底,下边界为该站位的布莱克海台的水合物层发育底界约为 450 m。海底表面硫酸根浓度取为 $0.028 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$,甲烷浓度为 0。SMI 界面处硫酸根浓度为 0,下边界甲烷浓度依据温度和氯离子和静水压计算的水合物—水二相甲烷溶解度。相关参数如表 1。

3.2 毛细管作用、甲烷通量和水合物发育顶界

利用布莱克海台 ODP994 站位的 SMI 界面深度约 21 m,计算了该站位水合物发育的顶界埋深,计算所需的相关参数如表 1。在水合物顶界甲烷浓度与水合物—水二相体系甲烷溶解度相等,该溶解度值受水合物顶界位置的温压条件和毛细管作用控制。ODP994 站位水合物顶界处(约 194.5 m)沉积孔隙孔径约为 100 nm。我们分别取孔径 $r=\infty$ 和 100 nm,计算 ODP994 站位 SMI 界面达到实测值 21 m 时,相应的水合物—水二相体系甲烷溶解度(虚线)、甲烷浓度(实线)、硫酸根浓度(黑色点虚线)(图 4)。 $r=\infty$ 代表没有毛细管作用, $r=100 \text{ nm}$ 为现今水合物顶界位置沉积孔隙的孔径值。沉积物孔径 $r=\infty$ 和 100 nm 计算的水合物发育顶界深度分别为 190 m 和 207 m,相应的孔隙水通量分别为 $0.094 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ 和 $0.086 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ (本文孔隙水通量方向均是向上)。尽管 $r=\infty$ 时计算的水合物发育顶界 190 m,仅略浅于实际深度 194.95 m,但是没有考虑毛细管作用,计算的水合物—水二相体系甲烷溶解度偏小,并不能代表实际的水合物生成条件。孔径 $r=100 \text{ nm}$ 时,尽管 194 m 处的孔径与实际值吻合,但是计算的水合物发育顶界 207 m,明显比实际顶界深约 13 m。因此,仅仅毛细

表 1 布莱克海台 ODP994 站位地质参数(%)

Table 1 Geological parameters at site ODP994

参数	值
水深/m	2 810 ^[38]
海底表面温度/°C	3.7 ^[38]
地温梯度/°C·m ⁻¹	0.033 ^[38]
盐度/mol·kg ⁻¹	0.52 ^[38]
SMI 深度/m	21 ^[38]
水合物带底界/m	450 ^[38]
archie 公式指数	2.56 ^[39]
archie 公式系数	1.05 ^[39]
海底表面甲烷浓度/mol·kg ⁻¹	0
底界甲烷浓度/mol·kg ⁻¹	温度、压力、孔径和盐度计算
海底表面硫酸根浓度/mol·kg ⁻¹	0.028 ^[38]
底界硫酸根浓度/mol·kg ⁻¹	0

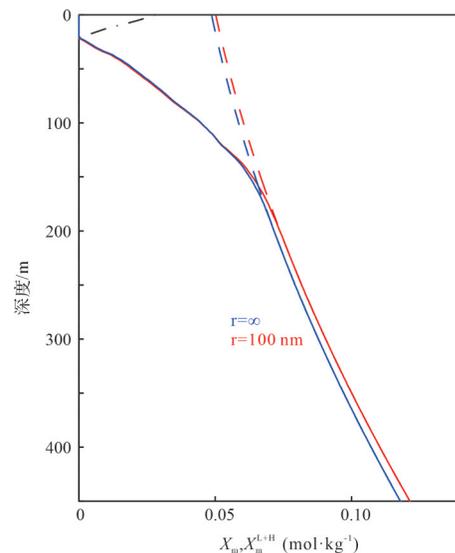


图 4 布莱克海台 ODP994 站位沉积物孔径 $r=\infty$ (蓝色) 和 $r=100 \text{ nm}$ (蓝色) 水合物—水二相体系甲烷溶解度(虚线)和溶解甲烷浓度(实线)。 $r=\infty$ 计算的水合物带顶界深度为 190 m, $r=100 \text{ nm}$ 计算的顶界为 207 m

Fig.4 Simulated methane concentration, methane solubility and sulfate profiles at site ODP994, using homogeneous radius $r=\infty$ (blue) and $r=100 \text{ nm}$ (red) at site ODP994

管作用增大水合物—水二相体系甲烷溶解度并不能完全解释对水合物发育顶界的影响。

3.3 水合物层内甲烷浓度和水合物发育顶界

利用图 2b 中计算获得的 ODP994 站位孔径,设定 SMI 界面达为 20 m、21 m 和 22 m,计算的水合物顶界分别为 194 m、194 m 和 212 m(图 5),相应的孔隙水通量分别为 $0.094 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ 、 $0.086 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ 和 $0.078 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$,其中 SMI 界面为 20 m 和 21 m 计算的水合物发育顶界与实际的水合物产出顶界深度 194.95 m 非常接近,相应的孔隙水的通量接近于布莱克海台 ODP997 站位利用 Br/I 剖面计算确定的孔隙水通量 $0.1\sim 0.12 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ ^[43]。如图 5b,SMI=20 m 和 21 m 的甲烷浓度在 194 m 之上均小于水合物—水二相体系甲烷溶解度,并且 SMI=21 m 的水合物—水二相体系甲烷浓度小于 SMI=20 m 的值。但是 194 m 之下两者甲烷浓度几乎相同。因为 194 m 和 212 m 之间的孔径均相对较小,水合物—水二相体系甲烷溶解度变大,使两者甲烷浓度小于水合物—水二相体系甲烷溶解度。SMI=22 m 的水合物—水二相体系甲烷浓度在 212 m 之上小于 SMI=20 m 和 21 m 的值。

三个 SMI 深度值计算的甲烷浓度在 212 m 达到水合物—水二相甲烷溶解度,并且在 212 m 之下,三者的甲烷浓度几乎一致,均只有部分层位的甲烷浓

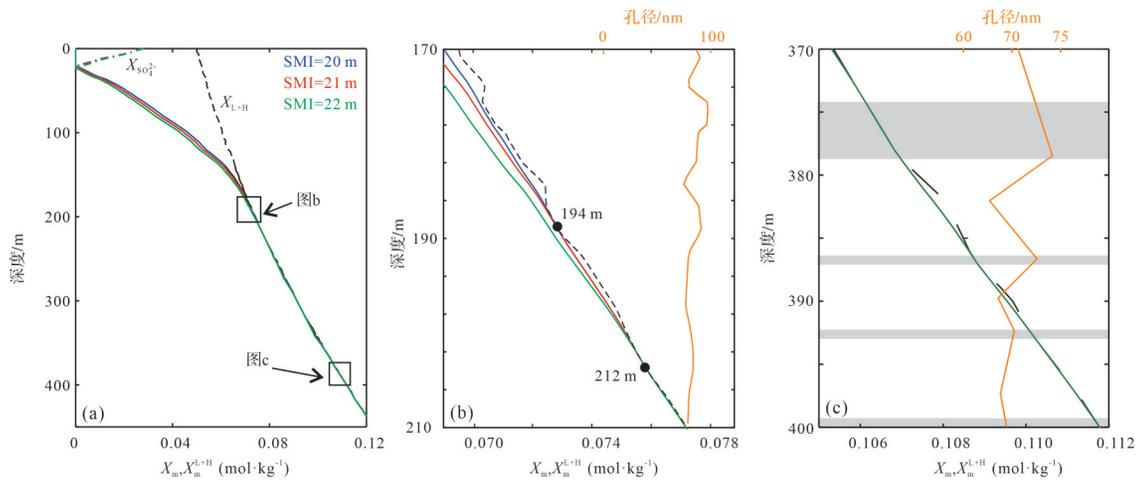


图5 利用实际的平均孔径计算SMI=20 m、21 m和22 m的水合物—水二相甲烷溶解度(黑色虚线)、甲烷浓度(蓝色、红色和绿色实线)和硫酸根浓度(黑色点虚线)。图b和图c分别为图a的局部放大,棕色实线为孔径

Fig.5 Simulated methane concentration, methane solubility and sulfate profiles at SMI=20 m, 21 m and 22 m

度可以达到水合物—水二相体系甲烷溶解度,代表了水合物可能发育位置。这些水合物发育层位往往比相邻层位的孔径更大,较大孔径的毛细管作用并不显著,有利于孔隙水溶解甲烷浓度达到水合物—水二相体系的甲烷溶解度,从而使水合物优先在较粗孔径的沉积层发育,如图5c。

3.4 水合物层内甲烷浓度和水合物发育顶界

忽略毛细管作用和均匀孔径 $r=100\text{ nm}$ 时,计算的水合物发育顶界分别为190 m和207 m,如图2。显示毛细管作用升高了水合物—水二相甲烷溶解度,并使计算的水合物发育顶界更深。但是基于SMI深度21 m和评估的沉积层的孔径计算获得的水合物发育顶界为194 m。实际孔径($r=65\sim 100\text{ nm}$)和均匀

孔径 $r=100\text{ nm}$ 两种方法计算的水合物—水二相甲烷溶解度如图6。两者在约194 m附近孔径尽管孔径均约为100 nm,水合物—水二相甲烷溶解度相同。但是194 m之下,ODP994站位水合物层实际评估的孔径为小于100 nm。因此,相对于设置均匀的孔径 $r=100\text{ nm}$,利用实际孔径计算的水合物—水二相甲烷溶解度在194 m之下更高,生成水合物所需甲烷浓度更高,如图6红色和蓝色虚线。因为在水合物发育层位内,高于水合物—水二相甲烷溶解度的甲烷将生成水合物,因此水合物—水二相甲烷溶解度也控制溶解甲烷的最高浓度。利用实际孔径确定的水合物—水二相甲烷溶解度比设置均匀孔径 $r=100\text{ nm}$ 的溶解度更高,相应流体的甲烷浓度也更高,如图6红色

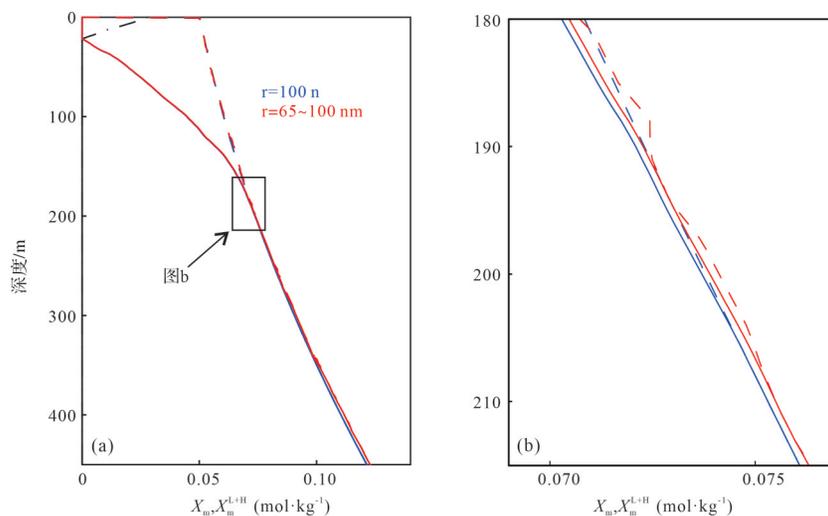


图6 实际非均匀孔径 $r=65\sim 100\text{ nm}$ (红色)和均匀孔径 $r=100\text{ nm}$ (蓝色)计算的SMI界面达到21 m时的甲烷浓度(实线)、硫酸根浓度(点线)和水合物—水二相甲烷溶解度(虚线)

Fig.6 Comparison of homogeneous radius $r=100$ (blue) and actual pore radius $r=65\sim 100$ (red)

和蓝色实线,因而计算的水合物发育顶界更浅。因此,水合物层内的沉积物孔径更小,意味着向上运移的流体的甲烷浓度更高,可以导致水合物发育顶界更浅。

4 结论

考虑地层沉积物孔隙内的毛细管作用,基于孔隙水硫酸根,建立了水合物发育顶界计算模型,并应用于ODP994站位。根据实际评估的孔径,计算的水合物发育顶界约为194 m,与实际的深度一致。毛细管作用增加水合物层的水合物—水二相甲烷溶解度,升高水合物层的甲烷浓度,有利于甲烷向上运移到浅层的粗颗粒层发育水合物,可以使水合物发育顶界更浅。其次,因为岩性不均匀导致的非均匀毛细管作用,可以使局部的大孔径层位优先生成水合物,在局部控制了水合物发育顶界的位置。因此,进行水合物发育顶界识别时,在准确评估甲烷运移通量基础上,需要准确确定局部较大孔径的位置。

致谢 审稿专家的建议使得论文更加完善,在此衷心感谢。

参考文献(References)

- [1] Sloan E D, Koh C A. Clathrate hydrates of natural gases[M]. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2008: 1-701.
- [2] Wallmann K, Pinero E, Burwicz E, et al. The global inventory of methane hydrate in marine sediments: A theoretical approach[J]. *Energies*, 2012, 5(7): 2449-2498.
- [3] Johnson A H. Global resource potential of gas hydrate—a new calculation[J]. *Fire in the Ice*, 2011, 11(2): 1-24.
- [4] Kennett J P, Cannariato K G, Hendy I L, et al. Methane hydrates in Quaternary climate change: The clathrate gun hypothesis[M]. Washington: American Geophysical Union, 2003: 1-217.
- [5] Ruppel C D. Methane hydrates and contemporary climate change [J]. *Nature Education Knowledge*, 2011, 3(10): 29.
- [6] Maslin M, Owen M, Betts R, et al. Gas hydrates: Past and future geohazard? [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2010, 368 (1919): 2369-2393.
- [7] Clennell M B, Hovland M, Booth J S, et al. Formation of natural gas hydrates in marine sediments: 1. Conceptual model of gas hydrate growth conditioned by host sediment properties[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1999, 104(B10): 22985-23003.
- [8] Uchida T, Takeya S, Chuvilil E M, et al. Decomposition of methane hydrates in sand, sandstone, clays, and glass beads[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2004, 109(B5): B05206.
- [9] Anderson R, Tohidi B, Webber J B W. Gas hydrate growth and dissociation in narrow pore networks: Capillary inhibition and hysteresis phenomena[J]. *Geological Society, London, Special Publications*, 2009, 319(1): 145-159.
- [10] Sun R, Duan Z H. An accurate model to predict the thermodynamic stability of methane hydrate and methane solubility in marine environments[J]. *Chemical Geology*, 2007, 244(1/2): 248-262.
- [11] Liu X L, Flemings P B. Capillary effects on hydrate stability in marine sediments[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2011, 116(B7): B07102.
- [12] Uchida T, Ebinuma T, Ishizaki T. Dissociation condition measurements of methane hydrate in confined small pores of porous glass[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1999, 103(18): 3659-3662.
- [13] Daigle H, Dugan B. Pore size controls on the base of the methane hydrate stability zone in the Kumano Basin, offshore Japan [J]. *Geophysical Research Letters*, 2014, 41(22): 8021-8028.
- [14] Henry P, Thomas M, Clennell M B. Formation of natural gas hydrates in marine sediments: 2. Thermodynamic calculations of stability conditions in porous sediments[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1999, 104(B10): 23005-23022.
- [15] Xu W Y. Modeling dynamic marine gas hydrate systems[J]. *American Mineralogist*, 2004, 89(8/9): 1271-1279.
- [16] Weinberger J L, Brown K M, Long P E. Painting a picture of gas hydrate distribution with thermal images[J]. *Geophysical Research Letters*, 2005, 32(4): L04609.
- [17] Torres M E, Tréhu A M, Cespedes N, et al. Methane hydrate formation in turbidite sediments of northern Cascadia, IODP Expedition 311[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 271(1/2/3/4): 170-180.
- [18] Cook A E, Malinverno A. Short migration of methane into a gas hydrate-bearing sand layer at Walker Ridge, gulf of Mexico[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2013, 14(2): 283-291.
- [19] Bahk J J, Kim D H, Chun J H, et al. Gas hydrate occurrences and their relation to host sediment properties: Results from Second Ulleung Basin gas hydrate drilling expedition, East Sea [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2013, 47: 21-29.
- [20] Ito T, Komatsu Y, Fujii T, et al. Lithological features of hydrate-bearing sediments and their relationship with gas hydrate saturation in the eastern Nankai Trough, Japan[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2015, 66: 368-378.
- [21] Collett T S, Boswell R, Waite W F, et al. India national gas hydrate program expedition 02 summary of scientific results: Gas hydrate systems along the eastern continental margin of India [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2019, 108: 39-142.
- [22] Su M, Luo K W, Fang Y X, et al. Grain-size characteristics of fine-grained sediments and association with gas hydrate saturation in Shenhu area, northern South China Sea[J]. *Ore Geology Reviews*, 2021, 129: 103889.

- [23] Wang X J, Collett T S, Lee M W, et al. Geological controls on the occurrence of gas hydrate from core, downhole log, and seismic data in the Shenhu area, South China Sea[J]. *Marine Geology*, 2014, 357: 272-292.
- [24] Holland M E, Schultheiss P J, Roberts J A. Gas hydrate saturation and morphology from analysis of pressure cores acquired in the bay of Bengal during expedition NGHP-02, offshore India [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2019, 108: 407-423.
- [25] 陈芳,周洋,苏新,等.南海神狐海域含水合物层粒度变化及与水合物饱和度的关系[J].*海洋地质与第四纪地质*,2011,31(5):95-100. [Chen Fang, Zhou Yang, Su Xin, et al. Gas hydrate saturation and its relation with grain size of the hydrate-bearing sediments in the Shenhu area of northern South China Sea[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2011, 31(5): 95-100.]
- [26] 张辉,卢海龙,梁金强,等.南海北部神狐海域沉积物颗粒对天然气水合物聚集的主要影响[J].*科学通报*,2016,61(3):388-397. [Zhang Hui, Lu Hailong, Liang Jinqiang, et al. The methane hydrate accumulation controlled compellingly by sediment grain at Shenhu, northern South China Sea[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2016, 61(3): 388-397.]
- [27] Bhatnagar G, Chatterjee S, Chapman W G, et al. Analytical theory relating the depth of the sulfate-methane transition to gas hydrate distribution and saturation[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2011, 12(3): Q03003.
- [28] Bhatnagar G, Chapman W G, Dickens G R, et al. Sulfate-methane transition as a proxy for average methane hydrate saturation in marine sediments[J]. *Geophysical Research Letters*, 2008, 35(3): L03611.
- [29] 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*, 2003, 108 (B10): 2495.
- [30] 曹运诚,陈多福.海洋天然气水合物发育顶界的模拟计算[J].*地球物理学报*,2014,57(2):618-627. [Cao Yuncheng, Chen Duofu. Modeling calculation of top occurrence of marine gas hydrates[J]. *Chinese Journal of Geophysics*, 2014, 57(2): 618-627.]
- [31] Su Z, Cao Y C, Wu N Y, et al. Numerical investigation on methane hydrate accumulation in Shenhu area, northern continental slope of South China Sea[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2012, 38(1): 158-165.
- [32] Zheng Z H, Cao Y C, Xu W Y, et al. A numerical model to estimate the effects of variable sedimentation rates on methane hydrate formation: Application to the ODP Site 997 on Blake Ridge, southeastern North American continental margin[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2020, 125(6): e2019JB018851.
- [33] Matyka M, Khalili A, Koza Z. Tortuosity-porosity relation in porous media flow[J]. *Physical Review E*, 2008, 78(2): 026306.
- [34] Suman R, Ruth D. Formation factor and tortuosity of homogeneous porous media[J]. *Transport in Porous Media*, 1993, 12(2): 185-206.
- [35] Archie G E. The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics[J]. *Transactions of the AIME*, 1942, 146(1): 54-62.
- [36] Tishchenko P, Hensen C, Wallmann K, et al. Calculation of the stability and solubility of methane hydrate in seawater[J]. *Chemical Geology*, 2005, 219(1/2/3/4): 37-52.
- [37] Dillon W P, Hutchinson D R, Drury R M. Seismic reflection profiles on the Blake Ridge near sites 994, 995, and 997[C]//Paul C K, Matsumoto R, Wallace P J, et al. Proceedings of the ocean drilling program. College Station: Ocean Drilling Program, 1996.
- [38] Paul C K, Matsumoto R, Wallace P J, et al. Proceedings of the ocean drilling program initial reports, vol164[C]. College Station: Ocean Drilling Program, 1996.
- [39] Collett 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[C]//Paul C K, Matsumoto R, Wallace P J, et al. Proceedings of the ocean drilling program. College Station: Ocean Drilling Program, 1996.
- [40] Ginsburg G, Soloviev V, Matveeva T, et al. Sediment grain-size control on gas hydrate presence, sites 994, 995, and 997[C]// Paul C K, Matsumoto R, Wallace P J, et al. Proceedings of the ocean drilling program. College Station: Ocean Drilling Program, 1996.
- [41] Kraemer L M, Owen R M, Dickens G R. Lithology of the upper gas hydrate zone, Blake Outer Ridge: A link between diatoms, porosity, and gas hydrate[C]//Paul C K, Matsumoto R, Wallace P J, et al. Proceedings of the ocean drilling program. College Station: Ocean Drilling Program, 1996.
- [42] Wallmann K, Aloisi G, Haeckel M, 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.
- [43] Egeberg P K, Barth T. Contribution of dissolved organic species to the carbon and energy budgets of hydrate bearing deep sea sediments (Ocean Drilling Program Site 997 Blake Ridge)[J]. *Chemical Geology*, 1998, 149(1/2): 25-35.

Modeling of Sedimentary Pore Capillary Effect on the Top Occurrence of Marine Gas Hydrates

CAO YunCheng, ZHOU HaiLing, ZHENG ZiHan, CHEN DuoFu

College of Oceanography and Ecological Science, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China

Abstract: [Objective] Capillary effects increase the solubility of methane in fluids in equilibrium with hydrate, which affects the gas-hydrate distribution. Revealing the influence of capillary effects on the distribution of hydrates can provide theoretical support for the study of hydrate accumulation and hydrate exploration. [Methods] A numerical model was developed to investigate and predict the influence of capillary effects on the top occurrence of gas hydrate, and applied at site ODP994. [Results and Conclusions] The predicted top occurrence was calculated to be about 194 m, consistent with the depth determined from chloride anomalies. The top occurrence of gas hydrate tends to be located at depths where the pore radius is locally larger compared to adjacent layers. The methane concentration in hydrate zone could be increased by capillary effects by increasing solubility of methane in fluids in equilibrium with hydrate. And dissolved methane would be more readily transported upward from hydrate zone, resulting in a shallower top hydrate occurrence. Therefore, capillary effects in gas hydrate stability zones plays a important role in determining the upper boundary of gas hydrates.

Key words: capillary effect; sulfate-methane interface; methane flux; top occurrence of gas hydrate; numerical simulation