

天然气水合物

# 海底天然气渗漏区热传递 对天然气水合物形成的影响

曹运诚<sup>1,2</sup>, 陈多福<sup>1,3</sup>, 徐文跃<sup>1</sup>

(1. 中国科学院边缘海地质重点实验室, 广州地球化学研究所, 广东 广州 510640;  
2. 中国科学院研究生院, 北京 100049; 3. 中国科学院广州天然气水合物研究中心, 广东 广州 510640)

**摘要:**天然气水合物的沉淀/分解作用是一种放热/吸热反应, 海底天然气渗漏是从高温区向低温区运移而且携带热量, 这 2 种热量(水合物生成热和渗漏天然气热容热)会导致海底温度场的变化并影响水合物的形成。以美国墨西哥湾布什山水合物丘为例, 应用渗漏天然气形成水合物的动力学模型, 探讨了水合物生成热和渗漏天然气热容热对水合物稳定性的影响: 在布什山, 水合物天然气渗漏量为  $1.8 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$  和 10% 的渗漏天然气沉淀为水合物条件下, 10 ka 内水合物生成热和渗漏天然气热容热使海底表层的地温梯度增加了  $3^\circ\text{C}/\text{km}$ , 在 1 km 深处的沉积层地温梯度则降低了  $1.4^\circ\text{C}/\text{km}$  左右, 温度最大的扰动发生于 400 m 左右深的沉积层里(增加了  $0.4^\circ\text{C}$ ), 这样的温度场变化使水合物稳定带厚度减少了 12 m, 使  $0.06 \text{ kg}/\text{m}^2$  的水合物分解。

**关键词:**水合物生成热; 天然气热容热; 动力模型; 天然气渗漏; 天然气水合物; 温度变化; 天然气水合物形成与分解

中图分类号: TE121

文献标识码: A

文章编号: 1672-1926(2007)06-0827-05

## 0 引言

天然气水合物是由水和烃类或非烃类气体分子组成的冰态固体物, 主要分布于地球大陆架、大陆坡和极地冻土地区<sup>[1]</sup>。据估计全球天然气水合物约含有  $10^{19} \text{ g}$  的碳<sup>[2]</sup>。同时天然气水合物在地质灾害和全球气候变化中扮演着重要的角色<sup>[3]</sup>。因此, 天然气水合物研究是近几十年地球科学界非常活跃的一个研究领域。

自然界存在着扩散型和渗漏型 2 种类型天然气水合物<sup>[4-7]</sup>。

扩散型水合物分布广泛, 在地震剖面上常发育有指示水合物底界的似海底反射层(BSR)。游离气仅发育于水合物带之下, 水合物产出带没有游离气存在, 是水—水合物的二相热力学平衡体系。水合物的沉淀主要与沉积物孔隙流体中溶解的甲烷量有关, 受原地生物成因甲烷与深部甲烷向上的扩散作

用控制<sup>[7-10]</sup>。

渗漏型水合物与海底天然气渗漏活动有关, 是深部烃类气体沿通道向海底渗漏, 在合适条件下形成天然气水合物并沉淀于海底。由于渗漏作用具有异常高的天然气渗漏量, 天然气以游离气方式迁移, 在海底有时可观测到渗漏入水体的气泡。该类水合物发育于整个气水合物稳定带, 是水—水合物—游离气的三相非平衡热力学体系。该类水合物产出集中、埋藏浅、含量高, 在海底可观测到出露的块状天然气水合物。但该类水合物不具有明显的似海底反射层标志<sup>[4-7]</sup>。

布什山水合物丘是一个典型的渗漏型水合物发育地, 位于墨西哥湾北部陆坡的 GC 块区的 185 地区, 是深部的 Jolliet 油气藏被断裂破坏后, 天然气等烃类物质向海底渗漏, 并在近海底的水合物稳定带形成水合物并沉淀下来。渗漏天然气形成水合物

收稿日期: 2007-08-31; 修回日期: 2007-10-31.

基金项目: 中国科学院边缘海地质重点实验室和广州地球化学研究所项目(编号: MSGL07-15); 中国科学院知识创新工程重要方向项目(编号: KZCX2-YW-108); 国家自然科学基金项目(编号: 40572071)联合资助.

作者简介: 曹运诚(1983-), 男, 江西赣州人, 硕士研究生, 从事天然气水合物数值模拟研究. 通信作者: 陈多福. E-mail: cdf@gig.ac.cn.

的动力学模拟表明,在天然气向海底渗漏过程中,约9%的渗漏天然气形成水合物并沉淀于海底,而海底水体温发生变化又导致水合物分解,使天然气渗漏的速度增加<sup>[11-13]</sup>。在这种动力学模拟分析中,假定了海底之下的温度场是不变的,没有考虑天然气水合物形成和分解的相变热和流体从深部高温区向海底低温区渗漏所携带热量的影响。事实上,海底天然气从深部高温区向海底低温区渗漏、水合物形成和分解的反应热将影响海底温度场的变化,从而改变水合物的稳定性。

美国墨西哥湾布什山水合物丘直径约800 m,其中可能分布着40个渗漏通道,测定的单个通道的渗漏量为21 t/a,整个地区海底天然气渗漏速度为800 t/a,海底平均渗漏量为1.6 kg/(m<sup>2</sup>·a)。如果从深部油气藏向海底渗漏过程中约10%的渗漏天然气沉淀为水合物<sup>[11,14-15]</sup>,则深部的渗漏通量约为1.8 kg/(m<sup>2</sup>·a)。布什山水合物丘海底温度平均约7℃,油气钻探测定的平均地温梯度约20℃/km<sup>[11]</sup>。如果从1000 m深处向海底渗漏天然气,显然存在20℃温度差,渗漏过程将从深部向海底携带热量。同时,生成水合物释放出的热约16 mW/m<sup>2</sup>(水合物生成热为421 J/g),在渗漏过程中约10%的渗漏天然气形成水合物,10 ka由此而产生的热量也是相当可观的。

因此,流体从高温区向低温区的渗漏和天然气水合沉淀的反应热,使水合物发育区海底温度场受到扰动,进而影响水合物的稳定性。本文将应用水合物形成和分解动力学模型,研究天然气渗漏的热传递和水合物的生成热对天然气渗漏区海底温度场的扰动及对水合物稳定性的影响。

## 1 动力学模型

深部天然气向海底渗漏过程中形成天然气水合物的速率方程为<sup>[11]</sup>:

$$\Delta m = -k \Delta X^g \exp\left(\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T}\right)\right) t \quad (1)$$

式中: $\Delta m$ 是在深度 $L_e$ 的单元长度内,经过时间 $\Delta t$ 的渗漏天然气形成水合物的质量,kg/(m<sup>3</sup>·a); $k$ 是反应速率常数,kg/(m<sup>3</sup>·a),在布什山水合物丘, $k = 2.5 \times 10^{-4} q$ , $q$ 是天然气的渗漏通量,kg/m<sup>2</sup>;  $\Delta X^g = X^g - X_j^{g-H}$ 是在海底一个单元 $L_e$ 内的温度条件下,渗漏天然气的C<sub>3</sub>+C<sub>4</sub>质量分数( $X^g$ )与水合物体系平衡时天然气的C<sub>3</sub>+C<sub>4</sub>质量分数( $X_j^{g-H}$ )之间的差值; $E$ 是水合物的沉淀反应的活化能; $R$ 是

气体常数; $T$ 是温度,K; $T^*$ 是参考温度,为273.15 K; $E^*/R$ 取10 000 K; $X_j^{g-H}$ 是压力和温度的多项式<sup>[11]</sup>。

Cathles和Chen<sup>[13]</sup>从动力学上描述了在时间 $t$ 内天然气水合物的分解量为:

$$\Delta M_j^{dn} = kS \Delta X_j^g \exp\left(\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T}\right)\right) L_e \Delta t \quad (2)$$

式中: $\Delta M_j^{dn}$ 是水合物在深度 $L_e$ 的单元长度内,经过时间 $\Delta t$ 的分解量,kg/m<sup>2</sup>;  $S$ 是无量纲常数,表征与方程(1)中的水合物沉淀过程中的反应速度常数的差异<sup>[13]</sup>;  $\Delta X_j^g = X^g - X_j^{g-H}$ ,  $X_j^{g-H}$ 是在海底的一个单元 $L_e$ 内的温度条件下,与水合物平衡时天然气的C<sub>3</sub>+C<sub>4</sub>质量分数;其他的参数与方程(1)一致;  $X_j^{g-H}$ 是温度和压力的多项式<sup>[11,16]</sup>。

当 $X^g < X_j^{g-H}$ 时水合物分解;当 $X^g > X_j^{g-H}$ 时,水合物生成,但水合物的生成应由方程(1)计算。

海底温度场的变化运用一维传热方程,有限元方法计算方程为<sup>[17]</sup>:

$$\rho_m c_m \frac{DT}{Dt} = \frac{\partial}{\partial z} K \frac{\partial T}{\partial z} + LH \quad (3)$$

式中: $\rho_m c_m$ 是单位体积沉积物的热容[令其为常数2.30 J/(cm<sup>3</sup>·℃)]; $K$ 是沉积物的热导率; $LH$ 是水合物生成和分解热,mW/m<sup>2</sup>。

天然气从高温区到低温区渗漏的热效应可以表示为:

$$LH = q_g \times F \times L_h - q_g \times C_g \times \Delta T \quad (4)$$

式中: $F$ 是由于水合物沉淀或分解而减少或增加天然气的质量分数; $L_h$ 是水合物相变热,kJ/kg,约为421 J/g<sup>[18]</sup>,分解时为负,结晶时为正; $C_g$ 为天然气的平均热容,3 J/(g·℃); $\Delta T$ 是 $L_e$ 单元的底和顶的温度差。

## 2 布什山水合物丘的模拟结果

图1显示了布什山水合物丘由水合物生成热和天然气从高温区到低温区渗漏的热容热对海底温度场的影响结果。布什山海底温度约7℃,地温梯度约20℃/km<sup>[11]</sup>,海底天然气渗漏速度约 $q_g = 1.8$  kg/(m<sup>3</sup>·a),10 ka时由水合物的生成热和天然气渗漏热容热使得海底表层地温梯度增加约3℃/km,而在海底底部(1 km深的沉积层中)的地温梯度降低约1.4℃/km左右(图2a)。水合物体系的温度绝对值变化不大,变化最大的中部(400 m左右深的沉积层)温度增加了约0.4℃(图2b)。

图2为布什山水合物丘沉淀水合物的量随时间

的变化。在没有考虑水合物生成热和天然气从深部高温到海底低温渗漏所携带的热容热时,10 ka内沉淀的水合物总量约为 1 291 kg/m<sup>2</sup>。由于水合物

生成热和天然气渗漏携带热量的影响,在 10 ka内生成的水合物量约为 1 254 kg/m<sup>2</sup>,使水合物少沉淀了 37 kg/m<sup>2</sup>。

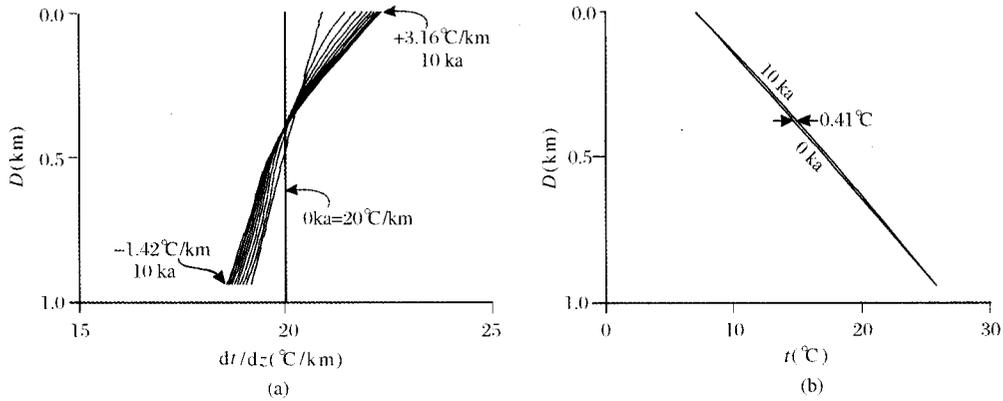


图1 水合物生成热和天然气渗漏热容热对海底温度场的影响

(a)显示了布什山水合物丘海底地温梯度变化,初始为  $20^{\circ}\text{C}/\text{km}$ ,在 10 ka 时在海底表层为  $23^{\circ}\text{C}/\text{km}$  左右,而深部(1 000 m 附近)则降低到  $18.6^{\circ}\text{C}/\text{km}$  左右。(b)显示了温度变化,在水合物稳定带中部约 400 m 深处温度增高了  $0.4^{\circ}\text{C}$ 。在计算中 1 000 m 深处的天然气渗漏速度为  $q_k=1.8 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ ,水合物形成速率常数  $k=2.5 \times 10^{-4} q$ ,气源天然气中的  $\text{C}_3+\text{C}_4$  的质量分数初始值  $X_g=0.047$ 。地温梯度显示了 1 ka 时间单元线,温度显示了 0~10 ka 的变化线。水合物稳定带厚度为  $\sim 584 \text{ m}$ 。

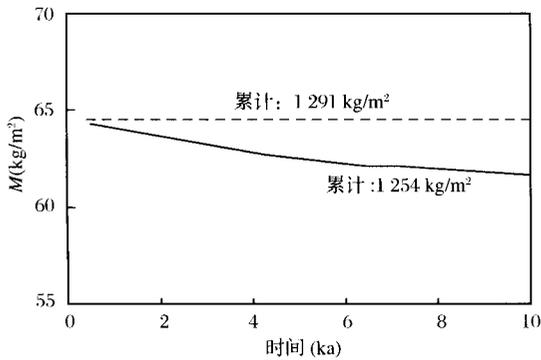


图2 水合物生成热和渗漏天然气热容热对水合物生成的影响

虚线是不考虑水合物生成热和天然气渗漏热容热时水合物沉淀的量,总计约为  $1 291 \text{ kg}/\text{m}^2$ 。实线是考虑水合物生成热和天然气渗漏携带热量时水合物沉淀的量,总计约为  $1 254 \text{ kg}/\text{m}^2$ 。显然由于水合物生成和天然气渗漏携带热量的影响,使生成的水合物量减少了  $37 \text{ kg}/\text{m}^2$ 。

图3显示了在 10 ka 的时间内水合物稳定带的变化。在不考虑水合物生成热及渗漏天然气所携带的热量时水合物稳定带底界为 586.5 m(图中虚线),且恒定不变。在考虑了水合物生成热及渗漏天然气的热容热时,水合物稳定带随时间而变浅,至 10 ka 时为 574.5 m,减少了 12 m。图中的小插图显示了在 100 ka 时水合物稳定带为 247 m,影响十分明显。因此,水合物生成热和渗漏天然气携带的热容热将导致水合物稳定带变浅。

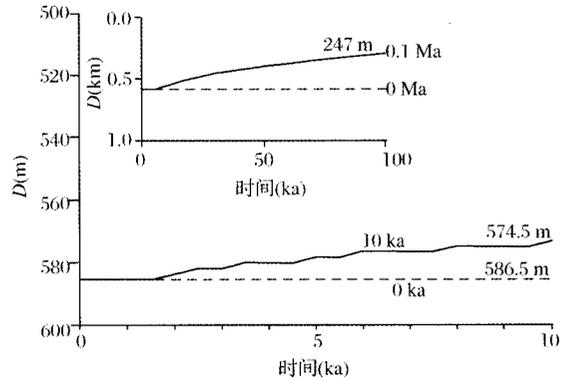


图3 水合物生成热及渗漏天然气热容热对水合物稳定带的影响

虚线为不考虑水合物生成热及渗漏天然气所携带的热量时水合物的稳定带底界深度。实线为水合物生成热及渗漏天然气热容热时的水合物的稳定带底界深度。小图显示了 100 ka 时的影响。

图4显示了水合物生成热和渗漏天然气热容热影响下水合物产生的分解情况。水合物的分解主要

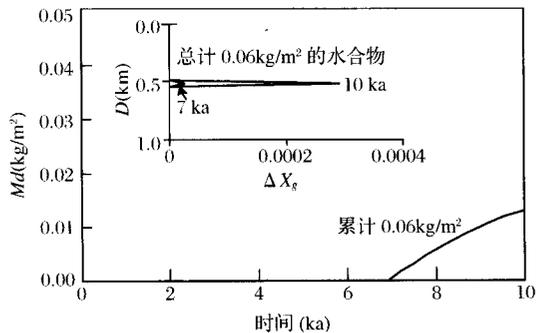


图4 水合物生成热及渗漏天然气热容热引起的水合物分解

$M_d$  为分解产生的水合物天然气量。在 7 ka 开始出现水合物分解,在 7~10 ka 期间每  $1 \text{ m}^2$  共分解出了  $0.06 \text{ kg}$  的水合物气。插图显示了 7~10 ka 水合物分解使渗漏天然气  $X_g$  组成增加的量。

发生在 500 m 左右的深度,首先产生分解的时间是 7 ka,在 7~10 ka 之间总计分解了约 0.06 kg/m<sup>2</sup> 的天然气水合物,使得渗漏天然气的重烃气体 C<sub>3</sub>+C<sub>4</sub> (X<sub>g</sub>) 的组成增加。图 4 中的插图显示了渗漏天然

气的 X<sub>g</sub> 含量随分解而增加的量。同时这种变化可使到达海底的残余渗漏天然气的 X<sub>g</sub> 值(从 0.027 2 变为 0.028 3,图 5a)和渗透量 q<sub>g</sub> 增大(从 1.67 变为 1.68,图 5b)。

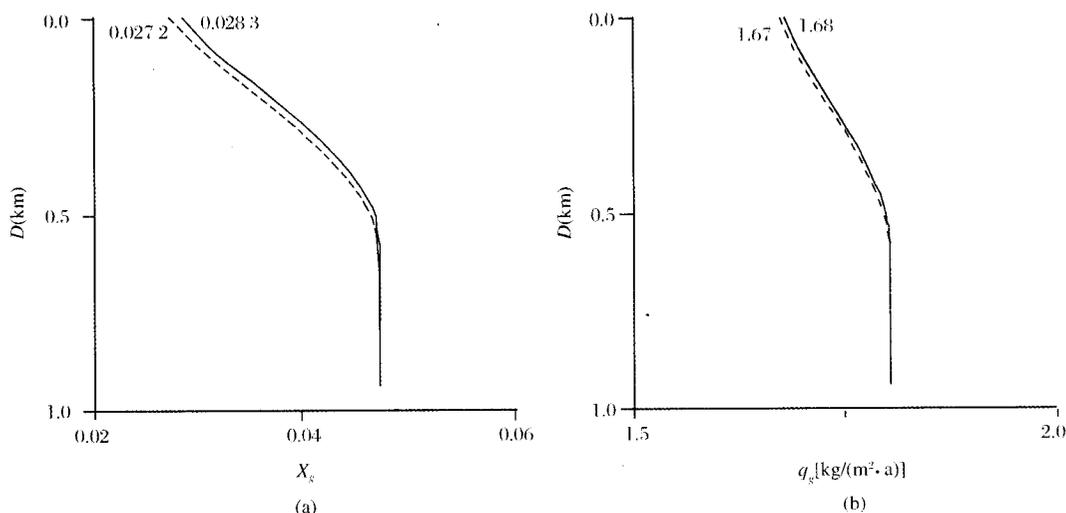


图 5 海底渗漏天然气的成分及渗透量的模拟计算值

虚线和实线分别是不考虑和考虑水合物生成热和渗漏天然气热容热时的计算结果,可以看到水合物生成热和渗漏天然气热容热使到达海底的渗漏天然气的重烃组成和渗透量增大。q<sub>g</sub> 为渗漏天然气的流量, X<sub>g</sub> 为渗漏天然气中的 C<sub>3</sub>+C<sub>4</sub> 的质量分数。

### 3 讨论和结论

水合物沉淀或分解时的相变热、天然气从高温区到低温区的渗漏可使海底之下温度场受到扰动,使水合物的稳定带厚度减少,并导致水合物的分解,也使水合物沉淀的量减少。

文中对布什山水合物丘分析中所取的天然气渗透速度是该区的平均值 1.8 kg/(m<sup>2</sup>·a),应该是该区的最低渗透通量。事实上测定的单个通道的天然气渗透量为 21 t/a<sup>[19]</sup>。Leifer 和 MacDonald<sup>[20]</sup>测定了一个间歇性的天然气渗漏口的流量为 26 t/a,相隔几米的一个渗漏稳定的喷口流量为 3.8 t/a。海底调查发现布什山水合物丘的冷泉渗漏活动区主要集中分布于 100m×200m 的南北向分布区内,渗漏区内可能存在 10 个相似的喷口,渗漏区的平均渗透量约为 10~15 kg/(m<sup>2</sup>·a)。因此,实际渗漏区的渗透量可能远大于整个水合物丘的平均值 1.8 kg/(m<sup>2</sup>·a)。而且,渗漏通道常是局限在很小的范围内,单个通道中的渗透量可能更大。

同时,文中没有考虑伴随天然气渗漏存在的向海底的渗漏。对布什山水合物丘 7 个地点测定了流体的流量,结果表明流量约 0~2.7 m/a [0~684 kg/(m<sup>2</sup>·a)]<sup>[21]</sup>。显然水从 1 000 m 深处、温度达

27℃ 的沉积层向海底运移,同样存在水的热容热对海底温度场的扰动,也会影响水合物的沉淀与分解。因此,本文的结果应该是流体热容热和水合物生成热对水合物形成影响的最低限度,实际的影响可能要远大于本文获得的结果。更详细的分析将在进一步的研究中加以讨论。

#### 参考文献:

- [1] Sloan E D. Clathrate Hydrates of Natural Gases[M]. 2nd. New York: Marcel Dekker, 1998: 1-628.
- [2] Kvenvolden K A, Lorenson T D. The global occurrence of natural gas hydrates[M]// Paull C L, Dillon W P, Washington D C. Natural Gas Hydrates: Occurrence, Distribution, and Detection. AGU, 2001: 3-18.
- [3] Kvenvolden K A. Potential effects of gas hydrate on human welfare[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 1999, 96 (7): 3420-3426.
- [4] 苏正, 陈多福. 海洋天然气水合物的类型及特征[J]. 大地构造与成矿学, 2006, 30(2): 256-264.
- [5] 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[J]. 地球物理学报, 2007, 50(5): 待刊.
- [6] 樊栓狮, 刘锋, 陈多福. 海洋天然气水合物的形成机理探讨[J]. 天然气地球科学, 2004, 15(5): 524-530.
- [7] Chen D F, Su Z, Cathles L M. Types of gas hydrates in marine environments and their thermodynamic characteristics[J]. Terrestrial, Atmospheric and Oceanic Sciences, 2006, 17(4): 723-737.

- [8] Davie M K, Buffett B A. A steady state model for marine hydrate formation: Constraints on methane supply from pore water sulfate profiles[J]. *J Geophys Res*, 2003, 108 (B10): 2495. doi:10. 1029/2002JB002300.
- [9] Davie M K, Zatsepina O Y, Buffett B A. Methane solubility in marine hydrate environments[J]. *Mar Geol*, 2004, 203: 177-184.
- [10] Xu W, Ruppel C. Predicting the occurrence, distribution, and evolution of methane gas hydrate in porous marine sediments [J]. *J. Geophys. Res.*, 1999, 104: 5081-5096.
- [11] 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[J]. *J Geophys Res*, 2003, 108 (B1): 2058, doi: 10. 1029/ 2001JB001597.
- [12] 陈多福, 冯东, L M Cathles. 海底天然气渗漏系统水合物成藏动力学及其资源评价方法[J]. *大地构造与成矿学*, 2005, 292 (2): 278-284.
- [13] Cathles L M, Chen D F. A compositional kinetic model of hydrate crystallization and dissolution[J]. *J. Geophys. Res.*, 2004, 109(B08102), doi:10. 1029/ 2003JB002910.
- [14] 陈多福, 冯东, 陈光谦, 等. 海底天然气渗漏系统演化特征及对形成水合物的影响[J]. *沉积学报*, 2005, 23(2): 323-328.
- [15] 陈多福, 苏正, 冯东, 等. 海底天然气渗漏系统水合物成藏过程及控制因素[J]. *热带海洋学报*, 2005, 24(3): 1-9.
- [16] 李莉, 陈多福, Cathles L M. 海底天然气渗漏形成水合物的线性动力学模型[J]. *地球化学*, 2002, 31(4): 395-401.
- [17] Baker A S. *Pepper Finite Elements 1-2-3* [M]. New York: McGraw-Hill. 1991: 341.
- [18] Rueff R M, E D Sloan, Yesavage V F. Heat capacity and heat of dissociation of methane hydrates [J]. *Am Inst Chemical Eng*, 1988, 34: 1468-1476.
- [19] Sassen R, Losh S L, Cathles L III, *et al.* Massive vein-filling gas hydrate: Relation to ongoing gas migration from the deep subsurface in the Gulf of Mexico[J]. *Mar Pe Geol*, 2001, 18: 551-560.
- [20] Leifer I, MacDonald I R. Dynamics of the gas flux from shallow gas hydrate deposits: interaction between oily hydrate bubbles and the oceanic environment[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2003, 21: 411-424.
- [21] Tryon M D, Brown K M. Fluid and chemical cycling at Bush Hill: Implications for gas- and hydrate-rich environments[J]. *Geochem Geophys Geosyst*, 2004, 5 (12): Q12004, doi: 10. 1029/2004GC000778.

## EFFECTS OF HEAT TRANSITION ON HYDRATE ACCUMULATION IN GAS VENT SITES

CAO Yun-cheng<sup>1,2</sup>, CHEN Duo-fu<sup>1,3</sup>, XU Wen-yue<sup>1</sup>

(1. *Key Laboratory of Marginal Sea Geology, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China*; 2. *Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*;  
3. *Guangzhou Center for Gas Hydrate Research, CAS, Guangzhou 541640, China*)

**Abstract:** Gas hydrate crystallization/dissolution are exothermic/endergonic reactions, and gas venting from higher temperatures to the lower produces capacity heat, which results in the change bottom water temperature and consequently affects gas hydrate accumulation. We use the compositional kinetic model to analyze how hydrate latent heat and water capacity heat affect the gas hydrate stability in the Bush Hill. We take filter loss of venting gas as  $1.8 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$  and there is 10% vent gas deposited as gas hydrate in the subsurface. Modeling shows that gas hydrate latent heat and water capacity heat within 10ka can perturb the temperature field in the subsurface of the Bush Hill, and thermal gradient increases  $3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{km}$  at the surface of the seafloor and decreases  $\sim 1.4 \text{ }^\circ\text{C}/\text{km}$  at 1km deep. The most obvious temperature variation, which is about  $0.4 \text{ }^\circ\text{C}$ , occurs in the middle part of the gas hydrate stability zone (400 mbsf deep), resulting in the reduction of hydrate stability zone by 12m and the dissolution of  $0.06 \text{ kg}/\text{m}^2$  of gas hydrate.

**Key words:** Gas hydrate latent heat; Gas capacity heat; Kinetic model; Gas venting; Gas hydrate; Temperature variation; Crystallization and dissolution of gas hydrate.