

УДК 532.546 : 536.421

© 1999 г. А.В. ЕГОРОВ, Г.Г. ЦЫПКИН

О ДИФфуЗИОННОМ РАССЕИВАНИИ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ В ОСАДКАХ ДНА МИРОВОГО ОКЕАНА

Предлагается математическая модель процесса растворения и рассеивания природных гидратов метана, находящихся в осадках дна Мирового океана. Выведено условие на границе растворения гидратов в области их устойчивого термодинамического состояния. Рассчитанные скорости растворения составляют сантиметры в год. Показано, что возмущения температуры, вызванные переходом газа из гидратного состояния в растворенное, невелики и процесс может рассматриваться как изотермический.

Газовые гидраты – кристаллические соединения газов с водой – термодинамически устойчивы в условиях высоких давлений и низких температур, которые типичны для глубоководных осадков Мирового океана. Впервые газовые гидраты океанического дна были обнаружены сравнительно недавно [1] и их распространенность оказалась меньше, чем первоначально предполагалось [2]. Причина относительной редкости природных газогидратов заключается в недостатке одного из гидратообразующих компонентов – газа (метана), содержание которого в морской воде на несколько порядков меньше концентрации растворенного метана при термодинамическом равновесии с гидратом [3]. При контакте гидратов с морской водой осуществляется переход газа в растворенное состояние с последующим диффузионным рассеиванием. Натурные исследования показывают, что газогидратные отложения бывают представлены в виде разнообразных структур: жильные скопления, заполняющие трещины; массивные отложения, когда гидрат заполняет поровое пространство гранулированного коллектора; линзовидные структуры; структуры, образованные небольшими по размеру агрегатами гидратов, равномерно распределенных в осадочных породах, и т.д. [4]. Были также обнаружены обширные поля газовых гидратов, лежащих непосредственно на морском дне [5]. Существование гидратов в непосредственной близости от поверхности раздела вода – осадочные породы свидетельствует об интенсивном поступлении метана из недр, превышающем его рассеяние [6, 7]. Сокращение восходящего потока метана, наоборот, может привести к уменьшению газогидратного прослоя вплоть до полного исчезновения.

В данной работе предлагается математическая модель растворения слоя газовых гидратов, содержащегося в донных осадках. Рассматривается случай отсутствия поставки гидратообразующего газа в гидратсодержащий прослой из недр при диффузионном оттоке растворенного в поровых водах газа в наддонную воду, где его нулевая концентрация поддерживается интенсивным перемешиванием.

Пусть в полупространстве $z > 0$ распределены включения газового гидрата, характерные размеры которых таковы, что для рассматриваемой задачи выполняется гипотеза сплошности. Например, это толщина тонкозернистых отложений песка, поровое пространство которых полностью или частично заполнено гидратом.

Рассмотрим процесс разложения гидратов, когда гидратсодержащее полупространство омывается ненасыщенным раствором газа. В этом случае образуется фронт

растворения гидрата, распространяющийся от поверхности дна $z = 0$ со скоростью $V = \dot{Z}(t)$. При этом область $0 < z < Z(t)$ заполнена осадками, в поровом пространстве которых растворен газ, диффундирующий от границы растворения к неподвижной поверхности, соответствующей дну. Для простоты предполагаем, что процесс осадко-накопления отсутствует, а структура порового пространства не меняется после разложения гидрата.

Для определения скорости движения поверхности растворения гидрата требуется решить задачу с неизвестной подвижной границей растворения. Рассмотрим процесс растворения в равновесной постановке, когда существует граница раздела, на которой гидрат контактирует с раствором газа, находящимся в состоянии насыщения. Это означает, что концентрация газа c в растворе на границе с гидратом равна значению растворимости газа и однозначно определяется локальными значениями давления P и температуры T : $c_* = c_s(T_*, P_*)$, где индекс звездочки соответствует значениям на границе раздела. Зависимости растворимости метана от температуры и давления в термодинамической области существования гидрата получена в [3]. Поскольку зависимость от давления мала, а вблизи дна изменения температуры невелики, то можно воспользоваться линейной аппроксимацией в виде

$$c_s = c_s^\circ + A(T - 273,15) \quad (1)$$

где $c_s^\circ = 9,6 \cdot 10^{-4}$ кг/кг, $A = 9,6 \cdot 10^{-5}$ кг/кг · К.

Закон сохранения массы газа на фронте растворения имеет вид

$$[\rho c(V - u) - Q]^\pm = 0$$

Здесь ρ – плотность, u – скорость среды, Q – диффузионный поток газа, индексы плюс и минус соответствуют значениям перед и за поверхностью раздела. Предполагая, что раствор газа и гидрат неподвижны и справедлив закон диффузии Фика, получаем

$$mS_h c_{h+} \rho_h V + m(1 - S_h) c_{w+} \rho_w V = m \rho_w c_{w-} V + mD(\text{grad } c)_n - \rho_w$$

где S – насыщенность, m – пористость, D – коэффициент диффузии с учетом извилистости [8]; индексы: h – гидрат, w – раствор, n – нормаль.

После тождественных преобразований получаем, считая $\rho_h \approx \rho_w$

$$VS_h(c_{h+} - c_{w-}) = D(\text{grad } c)_n \quad (2)$$

Предположение о неподвижности раствора означает, что давление не является искомой функцией, а фактически может быть задано как гидростатическое давление, соответствующее глубине дна. Значение концентрации газа в растворе $c_* = c_{w-}$, определяемое из соотношения (1), много меньше концентрации газа c_0 в объеме, заполненном гидратом. Последняя величина задается в качестве начальных условий. Скорость границы растворения, таким образом, определяется скоростью диффузионного переноса примеси в растворе.

Изменения температуры при отсутствии внешних источников тепла могут быть вызваны процессом поглощения тепла при переходе газа из гидратного в растворенное состояние. В силу того что коэффициенты диффузии газа и температуропроводности различаются на три порядка, было бы естественно предположить, что процесс является квазистационарным, проходящим на фоне некоторого первоначально заданного распределения температуры. Для проверки этого предположения оценим скорость движения фронта растворения.

В области существования раствора $0 < z < Z(t)$ справедливо уравнение диффузии газа, которое в одномерном случае имеет вид

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}$$

Когда $c(z=0) = c^\circ = \text{const}$, задача имеет автомодельное решение.

Распределение концентрации газа в области раствора в этом случае определяется соотношением γ

$$c = c^\circ + (c_* - c^\circ) \frac{\text{erf } \zeta}{\text{erf } \gamma}, \quad \zeta = \frac{z}{2\sqrt{Dt}}, \quad Z(t) = 2\gamma\sqrt{Dt} \quad (3)$$

Подставляя (3) в (2), получаем трансцендентное уравнение для определения скорости границы

$$\gamma S_h (c_{h+} - c_*(T)) - \frac{c_*(T) - c^\circ}{\sqrt{\pi}} \frac{\exp(-\gamma^2)}{\text{erf}(\gamma)} = 0 \quad (4)$$

Как показывают оценки, теплота диссоциации газового гидрата, заполняющего единичный объем порового пространства, такова, что его температура может понизиться на несколько градусов при полном разложении гидрата. В этом случае из (1) следует, что температурные изменения растворимости невелики и в первом приближении для оценки скорости растворения ими можно пренебречь, полагая $c_*(T) \approx c_*(T_0)$.

Расчеты, проведенные при следующих значениях параметров: $T_0 = 275 \text{ K}$, $D = 0,5 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, $c_{h+} = 0,116$, $S_h = 1$, $c^\circ = 0$, показали, что скорость движения границы растворения составляет сантиметры в год ($\gamma = 0,07$). Уменьшение гидратонасыщенности осадочных пород или содержания газа в гидрате увеличивает скорость движения границы растворения.

Оценим теперь величину изменения однородного поля температур при растворении гидрата метана. Примем во внимание, что в реальных условиях морского дна диапазон изменения температур составляет всего несколько градусов (если нет внешних воздействий) и влияние этого изменения на значение растворимости, а следовательно, и на вычисленную из (4) скорость движения границы невелико. В областях за и перед фронтом растворения распределения температуры удовлетворяют уравнению теплопроводности и для автомодельной задачи могут быть выражены через интегралы вероятности. Подставим эти решения в тепловое условие Стефана

$$s_h m q \rho_h \sqrt{D} \gamma = -\lambda_+ \frac{T_0 - T_* \exp(-\gamma^2 D/a_+)}{\sqrt{\pi a_+} \text{erfc}(\gamma \sqrt{D/a_+})} - \lambda_- \frac{T_* - T_0 \exp(-\gamma^2 D/a_-)}{\sqrt{\pi a_-} \text{erf}(\gamma \sqrt{D/a_-})}$$

Разлагаем правую часть уравнения по малому параметру $\gamma \sqrt{D/a}$ и, оставляя главные члены разложения, получаем

$$2m S_h q \rho_h D \gamma^2 \approx \lambda_-(T_0 - T_*)$$

Отсюда легко оценить характерное изменение температуры на фронте растворения ($m = 0,2$; $q = 5 \cdot 10^5 \text{ Дж/кг}$): $T_* - T_0 \approx 3 \cdot 10^{-4} \text{ K}$.

Очевидно, что изменениями в тысячные доли градуса можно пренебречь и рассматривать процессы образования и разложения гидрата, контактирующего с водным раствором газа, как изотермические.

Заключение. Сделанные оценки показывают, что для определения скорости растворения гидрата достаточно рассматривать уравнение сохранения массы газа на поверхности раздела вода – гидрат в изотермическом приближении. Полученные результаты не зависят от структурных особенностей гидратных включений при условии их равномерного распределения в донных осадках. Высокие значения скоростей (в геологическом масштабе времени), полученные для разложения газовых гидратов, выходящих непосредственно к поверхности морского дна, подтверждают гипотезу о невозможности существования таких образований без постоянного подтока газа из недр. Наличие гидратов на морском дне, таким образом, маркирует зону длительного и про-

долгающегося в настоящее время процесса интенсивной разгрузки метана из глибинного источника.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-01-00521).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kvenvolden K.A., Barnard L.A.* Gas hydrate of the Blake outer ridge, Site 533, Deep Sea Drilling Project Leg 76 // Initial Reports Deep Sea Drilling Project, Ed. F. Sheridan et al. Washington: U.S. Gov. Print. Off., (1983). P. 353–365.
2. *Черский Н.В., Царев В.П.* Оценка ресурсов и вопросы поисков и извлечения природных газов из осадков дна Мирового океана // Геол. и геофиз. 1977. № 5. С. 21–31.
3. *Handa Y.P.* Effect of hydrostatic pressure and salinity on the stability of gas hydrates // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. № 6. P. 2652–2657.
4. *Гинсбург Г.Д., Соловьев В.А.* Субмаринные газовые гидраты. СПб.: ВНИИОкеангеология, 1994. 199 с.
5. *Egorov A.V., Ginsburg G.D., Vogt P.R., Rozhkov A.N.* Gas hydrates on the immediate Seafloor // EOS Trans. Amer. Geophys. Union. 1997. V. 78. № 17. P. 187–188.
6. *Егоров А.В., Троцюк В.Я.* Анализ гидратообразования под дном в случае микробиального генезиса метана // Ресурсы нетрадиционного газового сырья и проблемы его освоения. Л.: ВНИГРИ, 1990. С. 201–211.
7. *Егоров А.В., Троцюк В.Я.* Генетический контроль образования гидратов микробиального метана в акваториях // Докл. АН СССР. 1986. Т. 287. № 4. С. 974–977.
8. *Егоров А.В., Большаков А.М.* Определение коэффициентов диффузии метана и других газов в морских осадках // Химический анализ морских осадков. М.: Наука, 1988. С. 252–262.

Москва

Поступила в редакцию
17.VII.1997