

ВЛИЯНИЕ ДИФФУЗИИ СОЛИ НА СТАБИЛЬНОСТЬ МЕТАНГИДРАТОВ АРКТИЧЕСКОГО ШЕЛЬФА

Валентина Владимировна Малахова

Институт вычислительной математики и математической геофизики, 630090, Россия, г. Новосибирск, Проспект Лаврентьева, 6, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, тел. (383)330-64-50, e-mail: malax@sscc.ru

В донных отложениях мелководных шельфов Арктики при наличии многолетнемерзлых пород имеются условия, благоприятные для образования гидратов метана. Процессы засоления гидратонасыщенных донных отложений могут способствовать ускорению деградации гидратов. На основе математического моделирования проведен анализ влияния засоленности донных отложений арктического шельфа на мощность зоны стабильности гидрата метана. Оценки толщины зоны стабильности получены в численных экспериментах с различной параметризацией зависимости температуры диссоциации гидрата от солености поровой воды.

Ключевые слова: Арктический шельф, подводная мерзлота, гидраты, зона стабильности метангидратов, диффузия соли.

INFLUENCE OF SALT DIFFUSION ON THE STABILITY OF METHANE GAS HYDRATE IN THE ARCTIC SHELF

Valentina V. Malakhova

Institute of Computational Mathematics and Mathematical Geophysics of SB RAS, 6, Pr. Acad. Lavrentieva, Novosibirsk, 630090, Russia, Dr., Senior Scientist, tel. (383)330-64-50, e-mail: malax@sscc.ru

Suitable conditions for the formation of methane hydrates exist in the bottom sediments of shallow Arctic shelves in the presence of permafrost. Salt diffusion into hydrated bottom sediments can help accelerate hydrate degradation. An analysis of the influence of salinity of the bottom sediments of the Arctic shelf on the thickness of the methane hydrate stability zone was based on mathematical modeling. Estimates of the thickness of the stability zone were obtained in experiments with various correlations which relate the hydrate dissociation temperature in the presence of aqueous solutions containing salts.

Key words: Arctic Shelf, submarine permafrost, gas hydrate, methane hydrate stability zone, salt diffusion.

Введение

Газовые гидраты представляют собой кристаллические соединения из воды и газа (обычно метана), которые подобны льду [1]. Гидраты метана широко распространены в донных отложениях морей и океанов, и существуют при определенных условиях стабильности, к которым относятся: наличие достаточного количества метана и воды, а также необходимый диапазон температур и давлений (термобарические условия) [1-3]. На стабильность гидратов также оказывает влияние присутствие в поровых водах ингибиторов, таких как растворенные соли [4, 5].

В донных отложениях мелководных шельфов Арктики при наличии многолетнемерзлых пород имеются условия, благоприятные для образования гидратов метана [6, 7]. Дегградация подводной мерзлоты и увеличение температуры в осадочном слое может привести к разрушению гидратных залежей [8-10]. Процессы засоления гидратонасыщенных донных отложений также могут способствовать ускорению дегградации гидратов метана [11, 12]. Увеличение концентрации соли в порах сдвигает границу термодинамической устойчивости гидратов метана в сторону более высокого давления и более низкой температуры [13]. Усиление процессов разрушения метангидратов в мерзлых отложениях арктического шельфа в результате миграции солей может представлять интерес при оценке потоков метана в атмосферу этого региона [14, 15].

Основная цель данной работы - исследовать влияние солей на стабильность газогидратов метана. На основе численного моделирования был проведен анализ различных параметризаций зависимости температуры диссоциации гидрата от солености поровой воды в уравнении для расчета зоны стабильности метангидрата (ЗСМГ). Получены оценки положения границ ЗСМГ в случаях с пресной и соленой водой для областей шельфа при наличии подводной мерзлоты.

Методы и материалы

Для исследования процессов формирования подводной мерзлоты и связанных с ней гидратов метана разработана модель динамики многолетнемерзлых пород в геологическом разрезе 1500 м для последних 400 тысяч лет для шельфа арктических морей. Модель дополнена палеогеографическими сценариями изменения атмосферного воздействия и уровня океана [8]. В используемой версии модели учитывается диффузия солености в донные отложения как следствие затопления шельфа морской водой [16]. В модели используется также зависимость температуры замерзания воды от концентрации соли и давления в донных отложениях [17].

Одновременно с вычислением термического состояния донных отложений и солепереноса вычисляются термодинамические границы зоны стабильности газогидратов метана. Равновесное давление (P_H), при котором метан, вода или лед и гидрат могут теоретически существовать в фазовом и химическом равновесии при данной температуре определяется из соотношения [18]:

$$\ln(P_H) = \sum_{n=0}^5 a_n (T + T_D)^n, \quad (1)$$

где равновесное давления гидрата P_H в МПа и температура грунта T в К, также учитывается сдвиг в равновесной температуре T_D . Коэффициенты a_n задаются в зависимости от температуры грунта и представлены в [18].

Растворенные соли, такие как хлорид натрия, могут оказывать значительное влияние на термодинамическую стабильность гидратов метана. При этом

температура термодинамической устойчивости гидратов уменьшается относительно температуры чистой воды [19]. Также происходит соответствующее изменение давления термодинамической устойчивости гидратов.

Сдвиг в равновесной температуре рассчитывается с использованием выражения, предложенного в [18]:

$$T_D = T_{D,ref} \cdot \log(1 - x_s) / \log(1 - x_{s,ref}), \quad (2)$$

где $T_{D,ref}$ – реперное значение температуры диссоциации гидрата при соответствующем реперном значении содержания соли $x_{s,ref}$ и x_s – мольная доля соли в поровой воде.

В работе [13] предложен метод для прогнозирования сдвига температуры равновесия гидрата на основе информации о снижении температуры замерзания водных растворов, содержащих различные концентрации соли по отношению к температуре замерзания пресной воды (ΔT_F):

$$T_D = 0.6825 \cdot \Delta T_F \quad (3)$$

Для сравнения существующих параметризаций влияния соли на температуру устойчивости гидрата метана и рассчитываемую мощность ЗСМГ были проведены четыре численных эксперимента.

- HSZ_T0: модель включает солеперенос в донных отложениях, однако в соотношениях (1) не учитывается влияние солёности, $T_D = 0$.

- HSZ_T1: проведен с учетом солёности грунта в соотношениях для расчета условий устойчивости метангидратов (1). В выражении для сдвига равновесной температуры (2) используются эталонные значения: $T_{D,ref} = 2^\circ\text{C}$ и $x_{s,ref} = 0.0134$, следуя работам [12, 20, 21].

- HSZ_T2: проведен с учетом солёности грунта в соотношениях для расчета условий устойчивости метангидратов (1). В выражении для сдвига равновесной температуры (2) используются эталонные значения: $T_{D,ref} = 1.5^\circ\text{C}$ и $x_{s,ref} = 0.005$, следуя работе [4].

- HSZ_TF: проведен с учетом солёности грунта в соотношениях для расчета условий устойчивости метангидратов (1). Используется выражение для сдвига равновесной температуры (3).

Обсуждение результатов

Все численные эксперименты были выполнены для трех значений современных изобат шельфа: 20 м, 50 м и 100 м. В соответствии с рассматриваемой

глубиной мы принимаем названия: для изобаты 20 м – внутренний шельф, 50 м – средний и для 100 м – внешний шельф.

В экспериментах глубина верхней и нижней границ зоны устойчивого существования гидратов метана определяется пересечением профиля давления в донных отложениях шельфа и граничной кривой термодинамической устойчивости гидратов в соответствии с (1). При расчете давления в донных отложениях учитывается давление водного столба, талого и мерзлого слоя донных осадков в соответствии с [7, 22].

Оценки глубины залегания верхней и нижней границ ЗСМГ, полученные в численных экспериментах для современного периода, представлены на рисунке 1. Верхняя граница ЗСМГ расположена на глубине 100-145 м ниже дна моря, заглубляясь в направлении берега, что определяется дополнительным барическим фактором из-за веса водного слоя на внешнем шельфе. Мощность ЗСМГ увеличивается с уменьшением глубины моря, что объясняется более низкими температурами в донных отложениях мелкого шельфа и большей мощностью многолетнемерзлого слоя. Современное значение толщины зоны стабильности по результатам моделирования составляет примерно 1130 м для внутреннего шельфа и 700 м для внешнего.

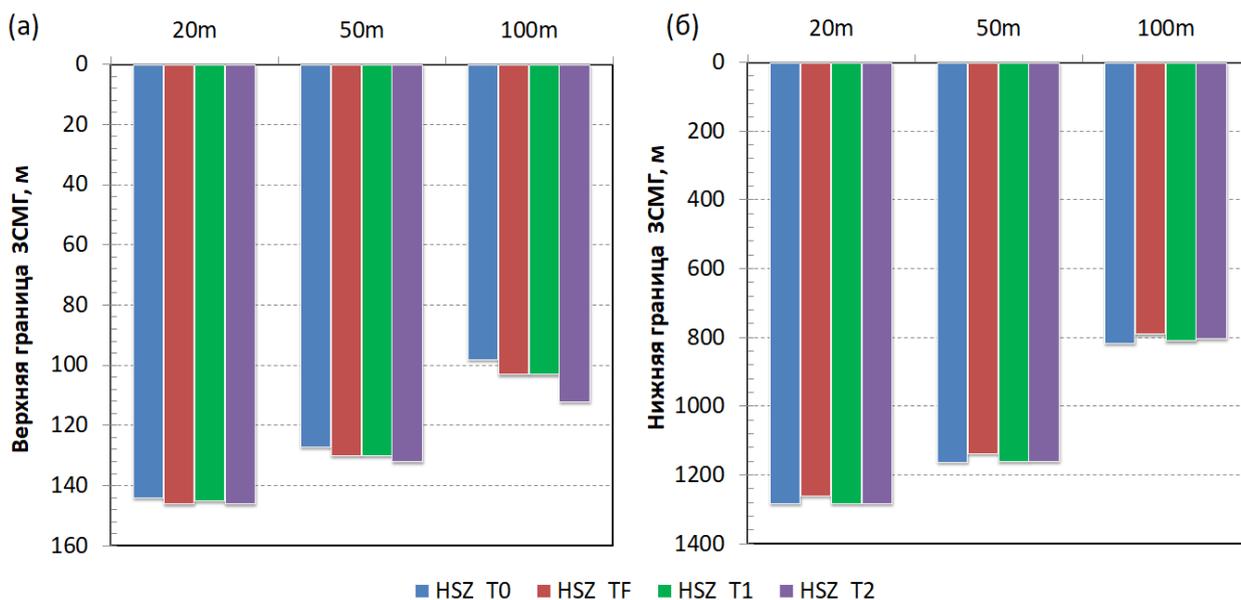


Рис. 1. Глубина залегания верхней (а) и нижней (б) границ зоны стабильности метангидратов, полученная для шельфа с глубиной моря 20, 50 и 100 м в численных экспериментах: HSZ_T0, HSZ_TF, HSZ_T1 и HSZ_T2 .

Оценку эффекта засоления при расчете зоны устойчивости метангидратов можно получить, сравнивая положение верхней границы этой зоны между расчетом HSZ_T0 и результатами экспериментов HSZ_T1, HSZ_T2 и HSZ_TF (рис. 1). Верхняя граница современной ЗСМГ расположена на глубине 98-144 м под дном

моря в зависимости от области шельфа (HSZ_T0). Наиболее сильное засоление на такой глубине характерно для внешнего шельфа и составляет примерно 20%. В расчете HSZ_T1 дополнительное смещение вниз верхней границы ЗСМГ составило 5 м на внешнем шельфе и 1 м на внутреннем. Оценки глубины залегания верхней границы ЗСМГ, полученные в HSZ_TF хорошо согласуются с результатами HSZ_T1. В расчете HSZ_T2 смещение верхней границы ЗСМГ вниз более выраженное и составило 15 м на внешнем шельфе и 2 м на внутреннем.

Изменения в положении нижней границы ЗСМГ, глубина залегания которой соответствует мало засоленным (внешний шельф) или незасоленным грунтам (внутренний шельф), слабо выражены (рис.1б). Влияние засоления при расчете термобарических условий устойчивости метангидрата приводит к сокращению ЗСМГ, однако из-за большой глубины залегания в донных отложениях это влияние - не более нескольких процентов. Оценки мощности ЗСМГ, полученные в экспериментах с различной параметризацией зависимости сдвига температуры от солености, различаются незначительно.

Полученная в численных расчетах зона стабильности газогидрата существует, начиная с глубин 100 м под морским дном. Однако в интервале криолитозоны распространено два термодинамических типа газогидратов: стабильные – в интервале ЗСМГ и метастабильные или реликтовые – выше верхней границы ЗСМГ [11]. Метастабильные газовые гидраты, расположенные над современной зоной стабильности, могут диссоциировать в случае разложения мерзлого слоя, как следствие повышения температуры пород и их засоления. Высокая концентрация соли в верхнем слое донных отложений будет оказывать более сильное влияние на метастабильные газовые гидраты.

С другой стороны, увеличение засоленности пород способствует снижению растворимости метана, что в свою очередь приведет к увеличению количества свободного газа в порах [23]. Засоленность мерзлых пород и переход их из твердомерзлого в охлажденное состояние может также стать причиной формирования скоплений свободного газа как следствие увеличения их газопроницаемости.

Заключение

Разрушение метангидратов в подводной мерзлоте мелководного арктического шельфа является одной из возможных причин повышенных потоков метана в этом регионе. Процессы засоления гидратонасыщенных донных отложений способствуют ускорению деградации гидратов. Используя соотношения для определения зоны стабильности гидрата метана с учетом солености, получены оценки влияния диффузии соли на состояние этой зоны.

Численные результаты показали, что толщина зоны стабильности гидратов для засоленных пород становится меньше, чем в случае пресной воды. При этом дополнительное смещение вниз верхней границы зоны стабильности составило 5-15 м для внешнего шельфа и 1-3 м для внутреннего. Оценки мощности ЗСМГ, полученные в экспериментах с различной параметризацией зависимости температуры диссоциации гидрата от солености, различаются незначительно. Учет солености при расчете термобарических условий устойчивости гидрата метана

приводит к сокращению ЗСМГ, но из-за большой глубины ее залегания под морским дном это влияние - не более нескольких процентов.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20-05-00241а.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ruppel C. D., Kessler J. D. The interaction of climate change and methane hydrates // *Reviews of Geophysics*. – 2017. – V.55. – № 1. – P.126-168. <https://doi.org/10.1002/2016RG000534>.
2. You K., Flemings P. B., Malinverno A., Collett T. S., Darnell K. Mechanisms of methane hydrate formation in geological systems // *Reviews of Geophysics*. – 2019. – V.57. – № 4. – P. 1146–1196. <https://doi.org/10.1029/2018RG000638>
3. Щербаков А.В., Малахова В.В. Моделирование пространственного распределения метангидратов мирового океана и потока метана в атмосферу // *Оптика атмосферы и океана*. – 2006. – Т. 19. – № 6. – С. 530-535.
4. Елисеев А.В., Малахова В.В., Аржанов М.М., Голубева Е.Н., Денисов С., Мохов И.И. Изменение границ многолетнемёрзлого слоя и зоны стабильности гидратов метана на арктическом шельфе Евразии в 1950-2100 гг. // *Доклады Академии наук*. – 2015. – Т. 465. – № 5. – С. 598–603.
5. Wright J.F., Dallimore S., Nixon F.M. Influences of grain size and salinity on pressure-temperature thresholds for methane hydrate stability in JAPEX/JNOC/GSC Mallik 21-38 gas hydrate research-well sediments. *Bulletin*. – 2003. – V. 544. – P. 229-240.
6. Koh C., Sloan E., Sum A. *Natural Gas Hydrates in Flow Assurance* // Elsevier. – 2011. 10.1016/C2009-0-62311-4.
7. Tinivella U., Giustiniani M., Marin Moreno H. A quick-look method for initial evaluation of gas hydrate stability below subaqueous permafrost // *Geosciences*. – 2019. – V.9. – № 8. – P.329. <https://doi.org/10.3390/geosciences9080329>.
8. Малахова В.В., Елисеев А.В. Влияние рифтовых зон и термокарстовых озер на формирование субаквальной мерзлоты и зоны стабильности метаногидратов шельфа моря Лаптевых в плейстоцене // *Лед и снег*. – 2018. – Т. 58. – № 2. – С. 231-242.
9. Голубева Е.Н., Малахова В.В., Платов Г.А., Крайнева М.В., Якшина Д.Ф. Динамика и тенденции изменения состояния вод и криолитозоны моря Лаптевых в XX-XXI в. // *Оптика атмосферы и океана*. – 2017. – Т. 30. – № 6. – С. 529-535.
10. Аржанов М.М., Малахова В.В., Мохов И.И. Условия формирования и диссоциации метангидратов в течение последних 130 тысяч лет по модельным расчётам // *Доклады Академии наук*. – 2018. – Т. 480. – № 6. – С. 725-729
11. Chuvilin E., Bukhanov B., Davletshina D., Grebenkin S., Istomin V. Dissociation and Self-Preservation of Gas Hydrates in Permafrost // *Geosciences*. – 2018. – V.8. – №12. – P. 431. <https://doi.org/10.3390/geosciences8120431>.
12. Moridis, G. J. TOUGH+ HYDRATE v1. 2 User's manual: a code for the simulation of system behavior in hydrate-bearing geologic media. – 2012. 10.2172/927149
13. Najibi H., Mohammadi A. H., Tohidi B. Estimating the hydrate safety margin in the presence of salt and/or organic inhibitor using freezing point depression data of aqueous solutions // *Industrial & engineering chemistry research*. – 2006. – V.45. – № 12. – P.4441–4446.
14. Thornton B. F., Prytherch J., Andersson K., Brooks I. M., Salisbury D., Tjernström M., Crill P. M. Shipborne eddy covariance observations of methane fluxes constrain Arctic sea emissions // *Sci. Adv*. – 2020. – V. 6. – №5. eaay7934. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aay7934>.
15. Малахова В.В., Голубева Е.Н. Роль сибирских рек в увеличении концентрации растворенного метана в водах Восточно-Сибирского шельфа // *Оптика атмосферы и океана*. – 2012. – Т. 25. – № 6. – С. 534-538.

16. Malakhova V.V. Estimation of the subsea permafrost thickness in the arctic shelf // Proceedings of SPIE. – 2018. – V. 10833. – P. 108337T.
17. Галушкин Ю.И., Ситар К.А., Фролов С.В. Формирование и деградация криогенных толщ на Уренгойской и Куюмбинской площадях Сибири. Часть 1. Применение системы моделирования осадочных бассейнов ГАЛО // Криосфера Земли. – 2012. – Т. XVI. – № 1. – С. 3-11.
18. Moridis G.J. Numerical studies of gas production from methane hydrates // Society of Petroleum Engineers Journal. – 2003. – V. 32. – №. 8. – P. 359-370.
19. Husebø J., Ersland G., Graue A., Kvamme B. Effects of salinity on hydrate stability and implications for storage of CO₂ in natural gas hydrate reservoirs // Energy Procedia. – 2009. – V. 1(1). – P. 3731-3738.
20. Marin-Moreno H., Minshull T. A., Westbrook G. K., Sinha B., Sarkar S. The response of methane hydrate beneath the seabed offshore Svalbard to ocean warming during the next three centuries // Geophysical Research Letters. – 2013. – V. 40. – № 19. – P. 5159-5163.
21. Reagan, M. T., Moridis, G. J., Elliott, S. M., & Maltrud, M. Contribution of oceanic gas hydrate dissociation to the formation of Arctic Ocean methane plumes // Journal of Geophysical Research: Oceans. – 2011. – V. 116. – P. C09014. doi:10.1029/2011JC007189.
22. Liu S., Jiang Z., Liu H. et al. The natural-gas hydrate exploration prospects of the Nayixiong Formation in the Kaixinling-Wuli Permafrost, Qinghai-Tibet Plateau // Marine and Petroleum Geology. – 2016. – V.72. – P.179-192.
23. Davie M K, Zatsepina O Y, Buffett B A. Methane solubility in marine hydrate environments // Mar Geol. – 2004. – V. 203. – P. 177—184.

© В. В. Малахова, 2020