

郑子涵, 曹运诚, 陈多福. 2017. 水合物脊 ODP1247 站位天然气水合物藏的甲烷来源和成藏过程模拟. 地球物理学报, 60(8):3167-3176, doi:10. 6038/cjg20170823.

Zheng Z H, Cao Y C, Chen D F. 2017. Prediction of the methane supply and formation process of gas hydrate reservoir at ODP 1247, Hydrate Ridge. *Chinese J. Geophys.* (in Chinese), 60(8):3167-3176, doi:10. 6038/cjg20170823.

水合物脊 ODP1247 站位天然气水合物藏的 甲烷来源和成藏过程模拟

郑子涵^{1,3}, 曹运诚^{2,4*}, 陈多福^{1,2,4,5}

1 中国科学院广州地球化学研究所边缘海地质重点实验室, 广州 510640

2 上海深渊科学工程技术研究中心, 上海海洋大学海洋科学学院, 上海 201306

3 中国科学院大学, 北京 100049

4 国家海洋局第二海洋研究所, 杭州 310012

5 青岛海洋科学与技术国家实验室海洋矿产资源评价与探测技术功能实验室, 山东青岛 266071

摘要 海洋天然气水合物体系天然气水合物成藏受甲烷供给及埋藏的控制。根据海洋天然气水合物体系甲烷的质量守恒,建立了海洋环境沉积物孔隙水溶解甲烷对流和扩散作用及微生物原位产甲烷作用供给甲烷形成天然气水合物的数值模型,对水合物脊 ODP1247 站位天然气水合物成藏过程进行了模拟研究,结果表明该站位孔隙水溶解甲烷的对流和扩散作用是天然气水合物成藏过程中最主要的甲烷供给方式,微生物原位生成甲烷供给的比例很小,并且在 1.67 Ma 以来天然气水合物藏受沉积速率变化而动态变化,但幅度不大,至今形成的水合物饱和度约 0~3%,与钻探确定的饱和度接近。

关键词 数值模拟; 水合物成藏; 甲烷供给; 生成速率; 饱和度; ODP 1247

doi:10. 6038/cjg20170823

中图分类号 P631

收稿日期 2016-11-03, 2017-06-07 收修定稿

Prediction of the methane supply and formation process of gas hydrate reservoir at ODP 1247, Hydrate Ridge

ZHENG Zi-Han^{1,3}, CAO Yun-Cheng^{2,4*}, CHEN Duo-Fu^{1,2,4,5}

1 CAS Key Laboratory of Marginal Sea Geology, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

2 Shanghai Engineering Research Center of Hadal Science and Technology, College of Marine Sciences, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China

3 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

4 Second Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, Hangzhou 310012, China

5 Evaluation and Detection Technology Laboratory of Marine mineral Resources, Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Shandong Qingdao 266071, China

Abstract The formation of gas hydrate reservoir in marine sediments is mainly controlled by methane supply and sedimentary burial. Based on mass balance in marine gas hydrate system, a numerical prediction model of gas hydrate formation was established considering the methane

基金项目 国家自然科学基金(41306044), 全球变化与海气相互作用专项—东亚大陆边缘现代地质过程与致灾机理(GASI-GEOGE-05), 中国地质调查局南海水合物勘查项目(DD20160211), 海洋矿产资源评价与探测技术功能实验室开放基金(KC201704)资助。

第一作者简介 郑子涵, 女, 1992 年生, 硕士研究生, 主要从事海洋天然气水合物模拟研究. E-mail: 757375014@qq.com

*** 通讯作者** 曹运诚, 男, 1983 年生, 副研究员, 从事海洋天然气水合物模拟研究. E-mail: yccao@sohu.edu.cn

supplied by dissolved methane diffusion and porewater advection and in-situ methanogenesis. A case study of ODP sites 1247 shows that dissolved methane transported by molecular diffusion and porewater advection is the major supply of methane for gas hydrate formation, while in-situ methanogenesis contributes little to the gas hydrate reservoir. The gas hydrate reservoir was slightly changed by the variation of sedimentary rate since 1.67 Ma B. P. The model-derived hydrate saturation is $\sim 0\sim 3\%$ up to date, which is consistent with that determined through ODP drilling.

Keywords Numerical modeling; Hydrate reservoir; Methane supply; Formation rate; Hydrate saturation; ODP 1247

1 引言

天然气水合物是水分子和天然气分子组成的固体结晶化合物,广泛分布于全球多年冻土区和大陆边缘海底沉积层中,是一种重要的潜在能源和环境影响因子(Sloan and Koh, 2008; Maslin et al., 2010; Ruppel, 2011; Collett and Boswell, 2012),是近 30 年来地球科学界最关注的研究热点之一。

全球水深大于 500 m 的海底温度和压力均满足天然气水合物发育的热力学条件,但天然气水合物仅在部分海底沉积层中发育,这主要是由于天然气水合物的生成还需要有充足的甲烷供给(Davie and Buffett, 2003a; Wallmann et al., 2012). 当甲烷供给速率较低时,孔隙水中溶解甲烷浓度达不到水-天然气水合物二相平衡溶解度,不能生成天然气水合物;当甲烷供给充分时,孔隙水中溶解甲烷浓度超过水-天然气水合物二相平衡溶解度,高于水-天然气水合物二相平衡溶解度部分的甲烷将结晶形成天然气水合物(苏正和陈多福, 2007; Chen et al., 2006),使得天然气水合物带内的甲烷浓度保持为水-天然气水合物二相平衡溶解度(Xu, 2004; Liu and Flemings, 2007; Bhatnagar et al., 2007, 2011).

海洋环境海底之下水-天然气水合物体系的甲烷供给主要有三种:1)孔隙水对流作用携带溶解甲烷向上运移;2)溶解甲烷浓度差引起的扩散作用使得溶解甲烷向上扩散运移;3)天然气水合物稳定带内沉积有机质通过微生物作用原位生成甲烷(Davie and Buffett, 2003a; Wallmann et al., 2006; Briggs et al., 2013). 此外,在天然气水合物成藏过程中,随沉积作用底部的天然气水合物将向下进入天然气水合物稳定带以下,使其发生分解(Su et al., 2012; 苏正等, 2012; Haacke et al., 2007). 分解生成的游离气与天然气水合物带之间的阻抗差,使得地震剖

面中常发育有似海底反射层(BSR)(宋海斌, 2003). BSR 发育深度往往与天然气水合物稳定带底界(BHSZ)一致,并且作为天然气水合物的识别标志(Haacke et al., 2007; 宋海斌等, 2007; 刘伯然等, 2015).

BSR 发育的水-天然气水合物二相体系天然气水合物生成速率不受动力学影响,主要取决于甲烷供给速率(Davie and Buffett, 2003b; Chen et al., 2006; Xu, 2004). 考虑孔隙水对流作用、溶解甲烷扩散作用、微生物原位产甲烷作用和沉积作用对天然气水合物体系的影响,利用甲烷、盐的质量守恒以及能量守恒,可以对海底天然气水合物成藏过程进行模拟研究. Davie and Buffett(2003b)建立了溶解甲烷生成天然气水合物成藏模型,并基于氯离子及硫酸根反演了 ODP997 站位孔隙水通量和天然气水合物饱和度,结果与实际值吻合. Wallmann 等(2006)建立了有机质降解产甲烷和甲烷运移生成天然气水合物模型,模拟研究表明 Blake Ridge 天然气水合物中的甲烷主要来自游离气泡向上运移供给,不是有机质降解产甲烷和孔隙水溶解甲烷对流供给. Bhatnagar 等(2007, 2011)建立了无量纲化天然气水合物生成模型,模拟了甲烷有机质产甲烷和 BSR 之下的甲烷向上供给时,在不同供给速率天然气水合物体系的发育状态. Su 等(2012)建立溶解甲烷生成天然气水合物生成模型,对南海神狐钻探区模拟研究表明,神狐海域天然气水合物可能经历过一个降低的过程,神狐 SH2 站位现今的高含量天然气水合物可能是有前期生成大量高含量天然气水合物,其后随沉积埋藏而消亡,目前保存的天然气水合物是残余物. 此外,Wallmann 等(2012)模拟研究了全球各种典型环境的有机质沉积、产甲烷、甲烷运移、天然气水合物生成的过程,进而估算了全球海域的天然气水合物中的碳 > 455 Gt.

尽管已有的甲烷生成天然气水合物模型可以用于天然气水合物成藏研究,但是对于溶解甲烷生成

天然气水合物速率和演化过程却很少涉及,尤其缺少定量研究孔隙水溶解甲烷的对流作用、扩散作用、沉积有机质微生物原位生成甲烷这三种供给方式在天然气水合物成藏过程中的贡献以及天然气水合物藏随时间的演化过程。

因此,本文利用海洋环境水-天然气水合物二相体系中甲烷供给生成天然气水合物和沉积埋藏分解天然气水合物过程中的质量守恒,建立了不同方式供给甲烷生成天然气水合物模型,并对美国俄勒冈州外海的水合物脊 ODP1247 站位天然气水合物成藏系统进行了模拟研究,结果表明孔隙水对流作用和溶解甲烷的扩散作用是天然气水合物成藏过程中甲烷的主要供给方式,微生物原位产甲烷作用贡献非常小,并且在最近 1 Ma 基本稳定的沉积速率条件下,天然气水合物藏的饱和度已经达到稳定状态,与 ODP 钻探确定的天然气水合物分布特征基本吻合。

2 数值模型

2.1 水-天然气水合物二相体系中的甲烷

天然气水合物稳定带底界(BHSZ)之下孔隙水溶解甲烷通过对流和扩散作用,运移到天然气水合物稳定带内,同时天然气水合物稳定带内的部分有机质通过微生物作用转化为甲烷.在天然气水合物稳定带内高于水-天然气水合物二相平衡溶解度的溶解甲烷将生成天然气水合物,天然气水合物层之上剩余溶解甲烷通过孔隙水溶解甲烷对流和扩散作用继续向海底运移(曹运诚和陈多福,2014),在甲烷-硫酸根界面(SMI)处通过微生物作用而被氧化(图1)(Davie and Buffett, 2003b).

由于高于水-天然气水合物二相平衡溶解度的溶解甲烷将生成天然气水合物,因而天然气水合物带内甲烷浓度保持为水-天然气水合物二相平衡溶解度.溶解甲烷在SMI界面处被微生物完全氧化,在SMI界面以上甲烷浓度为0,在BHSZ以下为游离气区,甲烷浓度为水-游离气二相平衡溶解度(图1).因此,在水-天然气水合物二相体系中甲烷浓度可以表示为:

$$X_m^w = \begin{cases} 0 & (z \leq z_{SMI}) \\ X_m^w & (z_{SMI} < z < H) \\ X_m^{L-H} & (H \leq z \leq BHSZ) \\ X_m^{L-G} & (z > BHSZ) \end{cases} \quad (1)$$

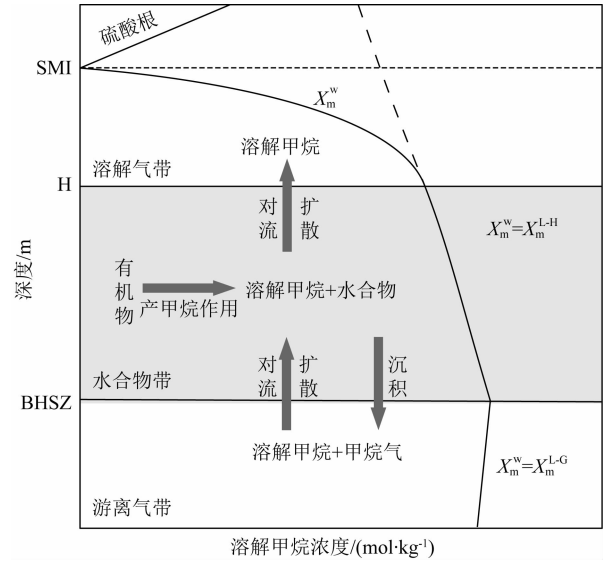


图1 海底水-天然气水合物二相体系甲烷循环模式图在BHSZ之下的游离气带溶解甲烷浓度(X_m^w)为游离气-水二相平衡溶解度(X_m^{L-H}).在天然气水合物带超过水-天然气水合物二相平衡溶解度的溶解甲烷(X_m^{L-G})将快速形成天然气水合物,使得其甲烷浓度接近水-天然气水合物二相平衡溶解度.位于天然气水合物顶界(H)和SMI界面之间的溶解甲烷带,溶解甲烷浓度(X_m^w)小于水-天然气水合物二相溶解度,溶解甲烷被运移到SMI界面与硫酸根发生微生物缺氧氧化。

Fig. 1 Schematic illustration of methane cycling in water-gas hydrate system

Below BHSZ, the dissolved methane concentration equals the equilibrium solubility between free methane gas and water. The excessive dissolved methane over the equilibrium solubility between water and gas hydrate would rapidly crystallize as gas hydrate, resulting the methane concentration within GHSZ approximate to the equilibrium solubility between water and gas hydrate. Methane concentration above the top of gas hydrate zone is lower than the equilibrium solubility between water and gas hydrate due to its upward transportation and anaerobic oxidation of methane.

其中 z [mbsf]为海底以下的深度. X_m^w [mol · kg⁻¹]为孔隙水溶解甲烷浓度, X_m^{L-H} [mol · kg⁻¹]为水-天然气水合物二相平衡溶解度, X_m^{L-G} [mol · kg⁻¹]为甲烷气-水二相平衡溶解度,在 $z = BHSZ$ 处 $X_m^{L-H} = X_m^{L-G}$, z_{SMI} [mbsf]为SMI界面深度, H [mbsf]为天然气水合物带顶界深度。

天然气水合物带内($H < z \leq BHSZ$)甲烷浓度等于水-天然气水合物二相平衡溶解度,依Davie等(2004)计算方程为:

$$X_m^w = X_m^{L-H} = X_{m,BHSZ} \exp\left(\frac{T - T_{BHSZ}}{\alpha}\right), \quad (2)$$

其中 T [°C]为温度, $T = T_0 + Gz$, G [°C · m⁻¹]为地

温梯度. $\alpha = 14.5 \text{ } ^\circ\text{C}$ (Davie et al., 2004), $T_{\text{BHSZ}} [^\circ\text{C}]$ 和 $X_{\text{m,BHSZ}} [\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}]$ 分别为稳定带底界温度和甲烷浓度, $X_{\text{m,BHSZ}}$ 可以通过 T_{BHSZ} 计算 (Chen et al., 2006).

利用方程(2)可得天然气水合物带内甲烷浓度梯度:

$$\begin{aligned} \frac{\partial X_{\text{m}}^{\text{w}}}{\partial z} &= \frac{\partial X_{\text{m}}^{\text{w}}}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{G}{\alpha} X_{\text{m,BHSZ}} \exp\left(\frac{T - T_{\text{BHSZ}}}{\alpha}\right) \\ &= \frac{G}{\alpha} X_{\text{m}}^{\text{L-H}}, \end{aligned} \quad (3)$$

对方程(3)两边求导数得天然气水合物带内甲烷浓度对深度的二次导数:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 X_{\text{m}}^{\text{w}}}{\partial z^2} &= \left(\frac{G}{\alpha}\right)^2 X_{\text{m,BHSZ}} \exp\left(\frac{T - T_{\text{BHSZ}}}{\alpha}\right) \\ &= \left(\frac{G}{\alpha}\right)^2 X_{\text{m}}^{\text{L-H}}. \end{aligned} \quad (4)$$

2.2 天然气水合物生成速率

依水-天然气水合物二相体系的质量守恒原则, 天然气水合物和孔隙水中甲烷总含量变化受到微生物原地生成甲烷、扩散来源甲烷、孔隙水对流来源甲烷和沉积埋藏分解天然气水合物的控制:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho_{\text{w}}\phi S_{\text{w}}X_{\text{m}}^{\text{w}})}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_{\text{h}}\phi S_{\text{h}}X_{\text{m}}^{\text{h}})}{\partial t} &= D_{\text{m}}\phi \frac{\partial^2 \rho_{\text{w}}X_{\text{m}}^{\text{w}}}{\partial z^2} \\ - Q_{\text{w}} \frac{\partial X_{\text{m}}^{\text{w}}}{\partial z} - \frac{\partial(u_{\text{s}}\rho_{\text{h}}\phi S_{\text{h}}X_{\text{m}}^{\text{h}})}{\partial z} &+ B_{\text{m}}, \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\phi S_{\text{h}})}{\partial t} &= \frac{1}{(\rho_{\text{h}}X_{\text{m}}^{\text{h}} - \rho_{\text{w}}X_{\text{m}}^{\text{w}})} \left(\rho_{\text{w}}\phi D_{\text{m}} \frac{\partial^2 X_{\text{m}}^{\text{w}}}{\partial z^2} - Q_{\text{w}} \frac{\partial X_{\text{m}}^{\text{w}}}{\partial z} + B_{\text{m}} - \frac{\partial(u_{\text{s}}\phi S_{\text{h}}X_{\text{m}}^{\text{h}})}{\partial z} \right) \\ &\approx \frac{\rho_{\text{w}}\phi D_{\text{m}}}{\rho_{\text{h}}X_{\text{m}}^{\text{h}}} \frac{\partial^2 X_{\text{m}}^{\text{w}}}{\partial z^2} - \frac{Q_{\text{w}}}{\rho_{\text{h}}X_{\text{m}}^{\text{h}}} \frac{\partial X_{\text{m}}^{\text{w}}}{\partial z} + \frac{B_{\text{m}}}{\rho_{\text{h}}X_{\text{m}}^{\text{h}}} - \frac{\partial(u_{\text{s}}\phi S_{\text{h}})}{\partial z}, \end{aligned} \quad (6)$$

其中 $\frac{\partial(\phi S_{\text{h}})}{\partial t} [\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{a}^{-1}]$ 为在单位体积沉积介质中, 在单位时间内生成天然气水合物的体积, 天然气水合物中甲烷浓度 X_{m}^{h} 显著大于孔隙水中溶解甲烷浓度, $X_{\text{m}}^{\text{h}} \gg X_{\text{m}}^{\text{w}}$, 即 $\rho_{\text{h}}X_{\text{m}}^{\text{h}} - \rho_{\text{w}}X_{\text{m}}^{\text{w}} \approx \rho_{\text{h}}X_{\text{m}}^{\text{h}}$. 假定孔隙水通量 Q_{w} 、微生物原位产甲烷速率 B_{m} 和沉积速率 u_{s} 均为 0, 结合方程(4)溶解甲烷扩散作用生成天然气水合物的速率为

$$\frac{\partial \phi S_{\text{h}}}{\partial t} = \frac{\rho_{\text{w}}\phi D}{\rho_{\text{h}}X_{\text{m}}^{\text{h}}} \frac{\partial^2 X_{\text{m}}^{\text{w}}}{\partial z^2} = \frac{\rho_{\text{w}}\phi DG^2 X_{\text{m}}^{\text{L-H}}}{\rho_{\text{h}}X_{\text{m}}^{\text{h}}\alpha^2}. \quad (7)$$

同样, 孔隙水对流作用(方程(8))、微生物原位产甲烷作用(方程(9))以及沉积作用(方程(10))对天然

其中 S_{h} 和 S_{w} 分别为天然气水合物和孔隙水的饱和度, $\rho_{\text{h}} = 920 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $\rho_{\text{w}} = 1030 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 分别为天然气水合物和孔隙水密度 (Torres et al., 2004). $X_{\text{m}}^{\text{h}} = 8.2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 为 I 型天然气水合物中甲烷浓度 (Sloan and Koh, 2008, $Q_{\text{w}} [\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}]$ 为孔隙水海底质量通量(向下为正), u_{s} 为 $[\text{m}/\text{a}]$ 沉积速率, ϕ 为沉积物孔隙度, $D_{\text{m}} = 0.028 \text{ m}^2 \cdot \text{a}^{-1}$ 为甲烷在孔隙水中的扩散系数 (Davie and Buffett, 2003a), $B_{\text{m}} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{a}^{-1}]$ 为单位体积沉积介质中原位甲烷生成速率. $t [\text{a}]$ 为时间, 由于取现今时刻为 0, 因此在模型中 t 为负值, 其绝对值为距现今的时间.

在天然气水合物带内甲烷浓度 X_{m}^{w} 为水-天然气水合物二相平衡溶解度(方程(1)), 只受温度、压力和盐度的控制. 在水-天然气水合物二相体系内确定的深度上, 其温度、压力和盐度变化很小, 往往可以忽略温度变化对天然气水合物体系的影响 (Liu and Flemings, 2007; Davie and Buffett, 2003b; Bhatnagar et al., 2011, Su et al., 2012). 因此可以忽略 X_{m}^{w} 随时间的变化. 对于水-天然气水合物二相体系, 孔隙中只充填有天然气水合物和孔隙水, 即 $S_{\text{w}} = 1 - S_{\text{h}}$, 代入方程(5). 方程(5)可以整理为

气水合物生成速率的影响分别为:

$$\frac{\partial \phi S_{\text{h}}}{\partial t} = - \frac{Q_{\text{w}}}{\rho_{\text{h}}X_{\text{m}}^{\text{h}}} \frac{\partial X_{\text{m}}^{\text{w}}}{\partial z} = - \frac{Q_{\text{w}}GX_{\text{m}}^{\text{L-H}}}{\rho_{\text{h}}X_{\text{m}}^{\text{h}}\alpha}, \quad (8)$$

$$\frac{\partial \phi S_{\text{h}}}{\partial t} = \frac{B_{\text{m}}}{\rho_{\text{h}}X_{\text{m}}^{\text{h}}}, \quad (9)$$

$$\frac{\partial \phi S_{\text{h}}}{\partial t} = - \frac{\partial(u_{\text{s}}\phi S_{\text{h}})}{\partial z}. \quad (10)$$

由方程(7)、(8)、(9)可知, 溶解甲烷扩散作用和对流作用及微生物原位产甲烷作用生成天然气水合物速率与时间无关, 而与孔隙水通量、温度及原位甲烷生成速率有关, 因此这三种作用供给甲烷生成天然气水合物的总速率, $A_{\text{h}} [\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{a}^{-1}]$, 也与时间无关:

$$A_{\text{h}} = \begin{cases} \frac{\rho_{\text{w}}DG^2 X_{\text{m}}^{\text{L-H}}}{\rho_{\text{h}}X_{\text{m}}^{\text{h}}\alpha^2} - \frac{Q_{\text{w}}GX_{\text{m}}^{\text{L-H}}}{\rho_{\text{h}}X_{\text{m}}^{\text{h}}\alpha} + \frac{B_{\text{m}}}{\rho_{\text{h}}X_{\text{m}}^{\text{h}}} & (H < z < \text{BHSZ}) \\ 0 & (z < H) \end{cases} \quad (11)$$

2.3 孔隙水通量

在天然气水合物顶界之上没有生成天然气水合物的孔隙水溶解甲烷继续向海底运移,在海底附近 SMI 界面与硫酸根发生微生物缺氧氧化,氧化甲烷的量与海底向下扩散的硫酸根相等 (Bhatnagaret al., 2011; Su et al., 2012):

$$Q_w X_m^w - \phi D_m \frac{\partial(\rho_w X_m^w)}{\partial z} + F_{SO_4^{2-}} = 0 \quad (z_{SMI} < z \leq H) \quad (12)$$

$$F_{SO_4^{2-}} = -\phi D_s \frac{\partial(\rho_w X_s)}{\partial z}, \quad (13)$$

其中 $F_{SO_4^{2-}}$ [mol · m⁻² · a⁻¹] 为硫酸根扩散进入 SMI 界面的通量, X_s [mol · kg⁻¹] 为硫酸根浓度, $D_s = 0.018$ m² · a⁻¹ 为硫酸扩散系数 (Davie and Buffett, 2003b). 方程(12)中 X_m^w 为在天然气水合物带顶界与 SMI 之间的甲烷浓度,将天然气水合物带顶界的甲烷浓度方程(2)及其浓度梯度方程(3)代入方程(12),整理可以得到孔隙水的通量:

$$Q_w = \rho_w \phi D_m \frac{G}{\alpha} - \frac{F_{SO_4^{2-}}}{X_m^w} \quad (z = H). \quad (14)$$

2.4 天然气水合物饱和度

天然气水合物生成速率方程(11)代入方程(6),可以获得天然气水合物饱和度控制方程:

$$\frac{\partial \phi S_h}{\partial t} + \frac{\partial(u_s \phi S_h)}{\partial z} = \frac{d(\phi S_h)}{dt} = A_h, \quad (15)$$

其中 $\frac{d(\phi S_h)}{dt}$ 代表任意特定沉积层向下埋藏过程中,孔隙内天然气水合物体积的增加速率与该沉积层当时所在深度的 A_h 值相等,方程(15)右边两项对时间进行积分为:

$$\begin{aligned} \phi S_h &= \int_{t_0}^0 A_h dt + \phi S_{h,t=0,z=z_0} \\ &= \int_{z_0}^z \frac{A_h}{u_s} dz + \phi S_{h,t=t_0,z=z_0} \quad (z \leq \text{BHSZ}) \end{aligned} \quad (16)$$

$\phi S_{h,t=t_0,z=z_0}$ 特定沉积层在初始 t_0 时刻在初始 z_0 位置的天然气水合物体积. 方程(16)表征某个特定沉积层从 t_0 时刻的 z_0 [mbsf] 位置沉积到 0 时刻 (现今)的 z 位置期间,该沉积层中生成天然气水合物的体积 $\int_{t_0}^0 A_h dt$. 在沉积过程中沉积层由初始 t_0 时刻的 z_0 沉积至 t 时刻的 z 位置满足 $z - z_0 = \int_{t_0}^t u_s dt$, 其中 $\frac{dz}{dt} = u_s$. 方程(16)表明天然气水合物体积为初始天然气水合物体积 $\phi S_{h,t=t_0,z=z_0}$ 与 z_0 沉积至现今 z 位置期间生成的天然气水合物体积 $\int_{z_0}^z \frac{A_h}{u_s} dz$ 之

和. 如果现今天然气水合物带内沉积层 ($H \leq z \leq \text{BHSZ}$) 在初始 t_0 时刻的位置均满足 $z_0 \leq H$ 时,即现今天然气水合物带内沉积层在初始时刻都位于天然气水合物发育顶界以上,则初始的天然气水合物体积将满足 $\phi S_{h,t=0,z=z_0} = 0$, 此时 t_0 须满足 $\int_{z_0}^z \frac{1}{u_s} dz =$

$-t_0 \geq \int_H^z \frac{1}{u_s} dz$. 由于方程(16)中 $z \leq \text{BHSZ}$, 因而 $\int_H^z \frac{1}{u_s} dz$ 的最大值 $\max\left(\int_H^z \frac{1}{u_s} dz\right) = \int_H^{\text{BHSZ}} \frac{1}{u_s} dz$, 从而在 $-t_0 \geq \int_H^{\text{BHSZ}} \frac{1}{u_s} dz$ 时方程(16)可转变为:

$$\phi S_h = \int_H^z \frac{A_h}{u_s} dz + \int_{z_0}^H \frac{A_h}{u_s} dz = \int_H^z \frac{A_h}{u_s} dz \quad (z \leq \text{BHSZ}). \quad (17)$$

因此,现今 BHSZ 所在地层在早期沉积到天然气水合物带顶界 H 位置时,天然气水合物体系已经开始生成天然气水合物,则可以利用方程(17)计算天然气水合物饱和度及在剖面上的分布.

3 水合物脊 ODP1247 站位天然气水合物成藏模拟

水合物脊位于美国俄勒冈州外海 Juan de Fuca 板块向北美板块俯冲而形成的增生楔 (Trehu et al., 2003). 在水合物脊南部高地顶部的局限区内发现有大量游离气渗漏出海底,浅层发育有高饱和度天然气水合物 (Trehu et al., 2003; Heeschen et al., 2005). 而在其他区域内指示天然气水合物的 BSR 广泛发育,海底没有游离气渗漏,具有典型的水-天然气水合物二相体系特征 (Trehu et al., 2003, 2004; Chen et al., 2006). ODP204 航次在南部水合物脊进行了天然气水合物钻探,其中 ODP1247 站位位于水-天然气水合物二相体系的发育区,地震剖面上显示在 124 mbsf 发育有非常明显的 BSR (图 2a) (Trehu et al., 2003). ODP1247 站位水深为 890 m,海底温度为 3.9 °C,温度梯度为 0.053 °C · m⁻¹,钻探采集的沉积物孔隙水盐度异常指示天然气水合物分布在 50~124 mbsf,并且天然气水合物饱和度分布不均一,平均天然气水合物饱和度为 1%~2% (Trehu et al., 2003, 2004). 钻探岩芯样品显示在 ODP1247 站位沉积速率保持相对稳定,其中 0~0.46 Ma 前沉积速率为 130 m · Ma⁻¹ (为方便论述,以下论述中所有的时间为正值,代表距今的时间),0.46~1.02 Ma 沉积速率为 90 m · Ma⁻¹,

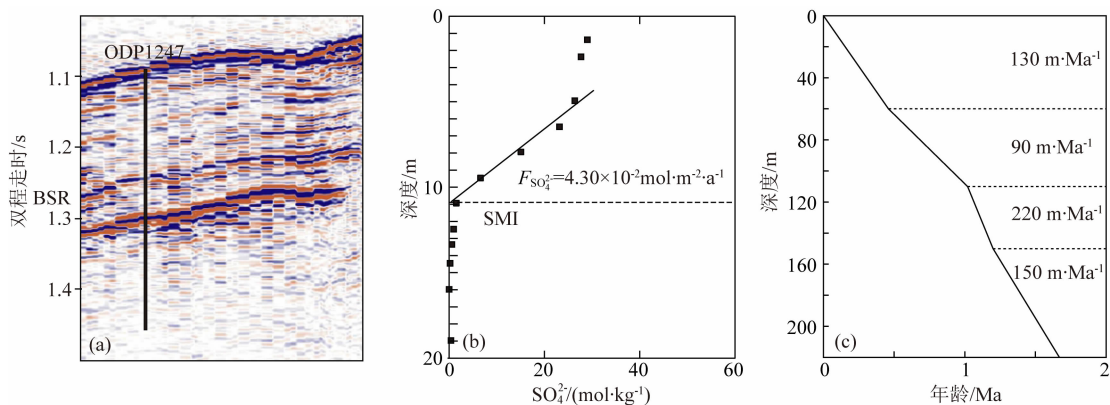


图2 水合物脊 ODP1247 站位地震剖面、沉积物孔隙水硫酸根离子浓度和沉积速率变化(Trehu et al., 2003)

(a) ODP1247 站位海底地震剖面显示 124 mbsf 发育有非常明显的 BSR; (b) 依硫酸根浓度剖面计算的 SMI 深度约 11 mbsf, 到达 SMI 界面的硫酸根通量为 $4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$; (c) 220 mbsf 沉积剖面中可以分为 4 个不同的沉积速率阶段(数据参考 Trehu et al., 2003).
 Fig. 2 (a) A seismic profile across ODP site 1247. BSR is clearly observed at 124 mbsf (Trehu et al., 2003); (b) Pore water sulfate concentration profile at ODP site 1247(Trehu et al., 2003). The depth of estimated SMI is ~ 11 mbsf, and the sulfate flux into SMI is calculated to be $4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$; (c) Age-depth plot based on diatom and calcareous nanofossil bioevents for at ODP site 1247(Trehu et al., 2003).

1.02~1.20 Ma 沉积速率为 $220 \text{ m} \cdot \text{Ma}^{-1}$, (Trehu et al., 2003). 由于该站位 220 mbsf 处的年龄小于 1.67 Ma(Trehu et al., 2003), 1.20~1.67 Ma 沉积速率取 $150 \text{ m} \cdot \text{Ma}^{-1}$. 该站位平均沉积速率为 $100 \text{ m} \cdot \text{Ma}^{-1}$. 模拟计算应用的参数见表 1.

表 1 水合物脊 ODP1247 站位模拟计算参数

Table 1 Parameters used for the simulation of gas hydrate formation at ODP site 1247, Hydrate Ridge

| 参数 | | ODP1247 | 参考文献 |
|--|------------|--------------------|----------------------|
| Dep/m | 水深 | 890 m | Trehu et al., 2003 |
| $T_0/^\circ\text{C}$ | 海底表面温度 | 3.9 | Trehu et al., 2003 |
| $G/(^\circ\text{C} \cdot \text{m}^{-1})$ | 温度梯度 | 0.053 | Trehu et al., 2003 |
| H/mbsf | 天然气水合物顶界深度 | 50 | Trehu et al., 2003 |
| BSR/mbsf | 似海底反射层 | 124 | Trehu et al., 2003 |
| ϕ | 孔隙度 | 0.65 | Trehu et al., 2003 |
| $B_m/(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{a}^{-1})$ | 原位甲烷生成速率 | 4×10^{-6} | Colwell et al., 2008 |

ODP1247 站位孔隙水硫酸根浓度剖面显示 SMI 界面深度约 11 mbsf, 计算进入 SMI 界面的硫酸根通量为 $4.4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ (图 3b), 结合钻探实测的天然气水合物带顶界深度 50 mbsf (Trehu et al., 2003), 该站位计算的孔隙水通量为 $0.48 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$, 与 ODP1247 站位邻近的 ODP1245 站位计算的流体通量 $0.52 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ 相似(曹运诚和陈多福, 2014).

如果假定计算的孔隙水通量 $0.48 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$

在历史演化过程中保持不变, 根据实测的原位甲烷生成速率 $4 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{a}^{-1}$ (Colwell et al., 2008) 和在剖面上的实测温度分布, 模拟计算的 ODP1247 站位天然气水合物体系的溶解甲烷扩散作用、孔隙水对流作用、原位微生物产甲烷作用供给甲烷生成天然气水合物的速率及相应比例显示于图 3a 和 3b, 表明孔隙水对流来源的甲烷生成天然气水合物的速率在天然气水合物带顶界为 $2.0 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{a}^{-1}$, 在底界为 $2.5 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{a}^{-1}$. 溶解甲烷扩散供给甲烷生成天然气水合物速率在天然气水合物带顶界为 $2.9 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{a}^{-1}$, 在底界为 $3.6 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{a}^{-1}$. 微生物原位产甲烷作用生成天然气水合物的速率非常小, 均为 $5.3 \times 10^{-10} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{a}^{-1}$. 沉积层中甲烷生成天然气水合物总速率在天然气水合物带顶界为 $2.3 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{a}^{-1}$, 在底界处为 $2.8 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{a}^{-1}$. 孔隙水对流作用、溶解甲烷扩散作用和微生物原位产甲烷作用对天然气水合物体系的贡献分别约为 86%、12% 和 2%. 因此, ODP1247 站位天然气水合物的生成主要是受到孔隙水溶解甲烷对流的控制, 其次是扩散作用, 原位产甲烷作用对天然气水合物成藏贡献非常小.

根据计算的 ODP1247 站位天然气水合物带内不同深度天然气水合物生成速率, 并根据钻探确定的沉积速率变化(Trehu et al., 2003), 并假定依目前孔隙水通量在历史演化过程中保持不变, 计算天然气水合物饱和度表现为深度越深饱和度越大(图 3c). 由于沉积速率在不同的时间内存在一些差异,

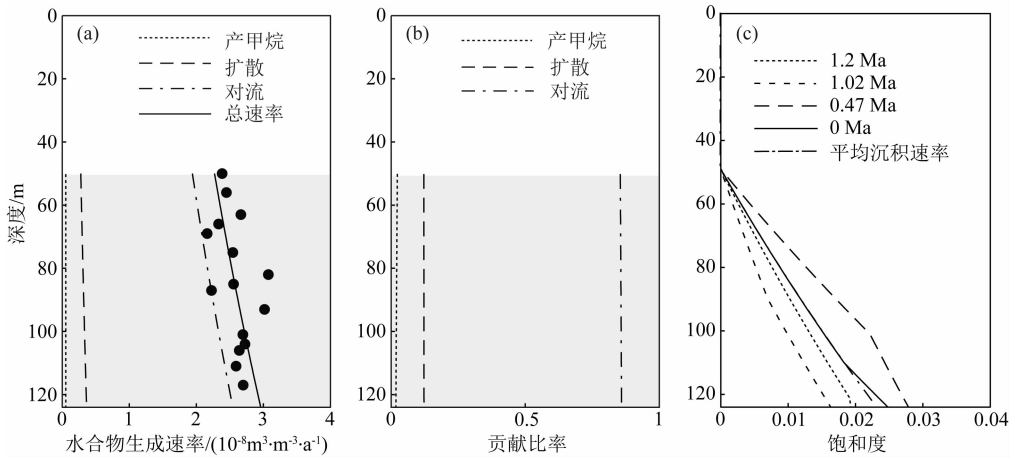


图3 (a) 水合物脊 ODP1247 站位孔隙水溶解甲烷对流作用和扩散作用及原位产甲烷作用贡献的天然气水合物生成速率及天然气水合物总生成速率在剖面上的分布. 散点为根据实测热导率计算的天然气水合物生成总速率; (b) 孔隙水对流作用和溶解甲烷扩散作用及原位产甲烷作用等作用对天然气水合物生成速率的贡献; (c) 在 4 阶段不同的沉积速率和平均沉积速率计算的 ODP1247 站位天然气水合物饱和度. 不同沉积速率演化到现今的天然气水合物饱和度与平均沉积速率计算的饱和度相似, 与钻探确定的天然气水合物饱和度平均值 1%~2% 及 124 mbsf 处保压取芯估算的天然气水合物饱和度 < 3% 吻合

Fig. 3 (a) Modeled gas hydrate formation rates by solely incorporating in-situ methanogenesis (dotted line), molecular diffusion (dashed line), and porewater advection (dash dot line). The solid line represents the overall rate of gas hydrate formation at ODP site 1247, Hydrate Ridge. The solid circles is the calculated hydrate formation rates using measured thermal conductivity; (b) The relative contributions of molecular diffusion (dashed line), porewater advection (dash dot line) and in-situ methanogenesis (dotted line) to gas hydrates formation; (c) Modeled hydrate saturation profiles using variable sedimentation rates and a constant average sedimentation rate at ODP site 1247, Hydrate Ridge

在 1.67~1.2 Ma 第一阶段, 从 1.67 Ma 开始生成天然气水合物, 依沉积速率为 $150 \text{ m} \cdot \text{Ma}^{-1}$ 计算, 在 1.2 Ma 时天然气水合物饱和度为 0~2%。在 1.2~1.02 Ma 的第二阶段, 沉积速率为 $220 \text{ m} \cdot \text{Ma}^{-1}$, 计算的天然气水合物饱和度在 1.02 Ma 时为 0~1.6%。在 0.46~1.02 Ma 的第三个阶段, 沉积速率为 $90 \text{ m} \cdot \text{Ma}^{-1}$, 计算的天然气水合物饱和度在 0.46 Ma 时为 0~2.8%。在最近的 0~0.46 Ma 的第四阶段, 沉积速率为 $130 \text{ m} \cdot \text{Ma}^{-1}$, 计算的天然气水合物的饱和度在现今为 0~2.5% (图 3c)。

ODP1247 钻探确定的天然气水合物平均饱和度为 1%~2% (Trehu et al., 2003, 2004), 在 123.8 mbsf 处的保压取芯样品估算的天然气水合物饱和度 < 3% (Trehu et al., 2003)。依实际沉积速率与平均沉积速率计算的天然气水合物饱和度分布基本相同, 与通过 ODP 钻探保压取芯确定的底部天然气水合物饱和度相一致 (图 3c)。

由于受到沉积速率变化影响, 天然气水合物的饱和度在不同沉积阶段不一致, 相应的天然气水合物资源量也不同, 1.2 Ma, 1.02 Ma, 0.46 Ma 和 0 Ma 时单位面积天然气水合物的体积为 $471.5 \times$

$10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2}$, $351.9 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2}$, $745.1 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2}$, $553.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2}$ (图 4), 表现为沉积速率快时天然气水合物资源量降低的特征。

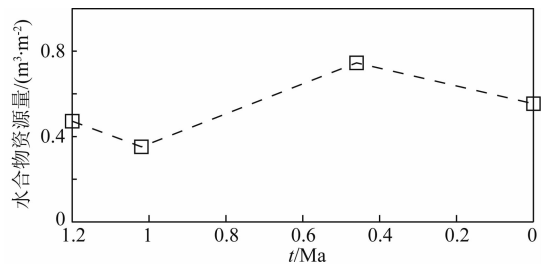


图4 水合物脊 ODP1247 站位 4 个不同沉积速率阶段形成的天然气水合物资源量
Fig. 4 Gas hydrate reservoir evolution, resulted from 4 varied sedimentation rate stages at ODP site 1247, Hydrate Ridge

4 讨论

在本文研究中假定天然气水合物体系的盐度和温度随时间保持稳定, 因而天然气水合物带内的水-天然气水合物二相平衡溶解度 (甲烷浓度) 在天然气

水合物成藏过程中保持不变.但在实际海洋环境中沉积物孔隙水对流作用、天然气水合物生成过程的排盐作用和放热效应均可能影响体系的盐度和温度(Chen and Cathles, 2005; Cao et al., 2013),进而改变水-天然气水合物二相平衡溶解度,并影响孔隙水对流作用和扩散作用贡献的天然气水合物生成速率.但在盐度大于 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$,水-天然气水合物二相平衡溶解度不随盐度而改变(Davie et al., 2004),海底沉积物中孔隙水盐度往往远大于 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$,如水合物脊 ODP1247 站位孔隙水盐度为 $0.50 \sim 0.56 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Trehu et al., 2003),布莱克脊 ODP997 站位为 $0.38 \sim 0.57 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Paull et al., 1996),中国南海神狐海域为 $0.30 \sim 0.57 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Wu et al., 2011)、南海东北部海域为 $0.55 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ (张光学, 2014).因此,海底沉积物孔隙水盐度变化对水-天然气水合物二相平衡溶解度(孔隙水甲烷浓度)没有影响,从而也不影响水-天然气水合物二相体系天然气水合物的生成速率.

海底表面和 BHSZ 之间孔隙水对流作用对温度的影响可以用贝克来数(Pe)估算(Liu and Flemings, 2006):

$$Pe = \frac{c_w \cdot Q_w \cdot BHSZ}{\lambda}, \quad (18)$$

其中 c_w 为孔隙水的比热容,取 $c_w = 4200 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{C}^{-1}$ (Liu and Flemings, 2007), λ 沉积层的热导率,取为 $3.15 \times 10^7 \text{ J} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{C}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$ ($1.0 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{C}^{-1}$)(Trehu et al., 2003).计算的 ODP1247 站位 Pe 为 0.01,表明孔隙水对流对天然气水合物稳定带内的温度影响很小.

天然气水合物生成将释放热量,影响天然气水合物体系的温度,其热量释放速率为

$$\int_H^{BHSZ} \rho_h \cdot L \cdot \frac{\partial \phi S_h}{\partial t} dz, \quad (19)$$

$\frac{\partial \phi S_h}{\partial t}$ 为天然气水合物生成速率(图 3a), $L = 4.16 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$ 为生成单位质量天然气水合物释放的热(Rueff et al., 1988). ODP1247 站位温度梯度为 $0.053 \text{ C} \cdot \text{m}^{-1}$,热导率为 $3.15 \times 10^7 \text{ J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{C}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$ ($1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{C}^{-1}$)(Trehu et al., 2003),计算的海底热流为 $1.67 \times 10^6 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ ($53 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$).图 3a 显示单位体积沉积层甲烷生成天然气水合物总速率在天然气水合物带顶界为 $2.9 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{a}^{-1}$,在底界处为 $3.8 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{a}^{-1}$,取最大的天然气水合物生成速率取 $4 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{a}^{-1}$,计

算的天然气水合物生成释放热为 $1132 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ ($0.036 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$),远小于正常海底热流值 $1.67 \times 10^6 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$.因此,在水合物脊 ODP1247 站位沉积物孔隙水对流携带的热量和天然气水合物生成热对于天然气水合物体系的温度影响非常小,对体系天然气水合物生成速率影响也很小.

在 ODP1247 站位水-天然气水合物二相体系中,孔隙水对流作用和溶解甲烷扩散作用是甲烷供给的主要方式.水合物脊 ODP1244、1245、1246、1247 钻探结果显示,在水合物带内和稳定带之下的碳同位素相似(Trehu et al., 2003),说明水合物带内甲烷很可能来自天然气水合物稳定带之下,并通过扩散作用和孔隙水对流作用运移到天然气水合物带内.

方程(13)和(14)显示孔隙水溶解甲烷对流和扩散作用对天然气水合物生成速率的贡献主要与温度呈正相关.在天然气水合物带内的深度越深温度越大,相应的水-天然气水合物二相体系平衡溶解度(甲烷浓度)越高,天然气水合物生成速率也越大(图 3a).此外,不同层位由于沉积物热导率不一致,可能导致温度梯度在局部有差异,并引起天然气水合物生成速率的不同.在 ODP1247 站位天然气水合物带内实测热导率为 $0.83 \sim 1.12 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{C}^{-1}$,该站位平均热导率为 $1.0 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{C}^{-1}$,热流为 $0.053 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (Trehu et al., 2003).图 3a 中实心点显示 ODP1247 站位各深度实测的热导率计算的天然气水合物生成速率,与同层位计算的平均值(实线)的偏差约在 $-14\% \sim +20\%$ 之间.这种局部层位间热导率的差异可能导致不同层位天然气水合物含量的不同,这与 ODP1247 站位钻探确定的天然气水合物饱和度锯齿状变化特征相吻合(Trehu et al., 2003, 2004).

5 结论

根据海洋环境天然气水合物体系的甲烷质量守恒,建立了海底 BSR 发育的水-天然气水合物二相体系中孔隙水溶解甲烷对流和扩散作用及微生物原位产甲烷作用供给甲烷生成天然气水合物的模型,对 ODP1247 站位的模拟研究表明,孔隙水溶解甲烷的对流作用是天然气水合物成藏的主要甲烷供给方式,其次是扩散作用,但是沉积作用是控制天然气水合物保存的重要因素,沉积速率越快,形成的天然气水合物资源量越小,不利于天然气水合物的成藏.对 ODP1247 站位模拟计算表明,相对稳定的沉积速

率形成的天然气水合物藏变化较小,计算生成的天然气水合物饱和度平均为 1%~2%,与 ODP 钻探确定的天然气水合物饱和度相吻合。

References

- Bhatnagar G, Chatterjee S, Chapman W G, et al. 2011. Analytical theory relating the depth of the sulfate-methane transition to gas hydrate distribution and saturation. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 12(3): Q03003.
- Bhatnagar G, W G Chapman, Dickens G R, et al. 2007. Generalization of gas hydrate distribution and saturation in marine sediments by scaling of thermodynamic and transport processes. *American Journal of Science*, 307(6): 861-900.
- Briggs B R, Grawc M, Brodie E L, et al. 2013. Microbial distributions detected by an oligonucleotide microarray across geochemical zones associated with methane in marine sediments from the Ulleung Basin. *Marine and Petroleum Geology*, 47: 147-154.
- Cao Y C, Su Z, Chen D F. 2013. Influence of water flow on gas hydrate accumulation at cold vents. *Science China Earth Sciences*, 56(4): 568-578.
- Cao Y C, Chen D F. 2014. Modeling calculation of top occurrence of marine gas hydrates. *Chinese J. Geophys.* (in Chinese), 57(2): 618-627, doi: 10.6038/cjg20140225.
- Chen D F, Cathles L M. 2005. On the thermal impact of gas venting and hydrate crystallization. *Journal of Geophysical Research*, 110(B11): B11204.
- Chen D F, Su Z, Cathles L M. 2006. Types of gas hydrates in marine environments and their thermodynamic characteristics. *Terrestrial Atmospheric Oceanic Sciences*, 17(4): 723-737.
- Collett T S, Boswell R. 2012. Resource and hazard implications of gas hydrates in the Northern Gulf of Mexico: Results of the 2009 Joint Industry Project Leg II Drilling Expedition. *Marine and Petroleum Geology*, 34(1): 1-3.
- Colwell F S, Boyd S, Delwiche B S, et al. 2008. Estimates of biogenic methane production rates in deep marine sediments at hydrate ridge, Cascadia Margin. *Applied and Environmental Microbiology*, 74(11): 3444-3452.
- Davie M K, Buffett B A. 2003a. Sources of methane for marine gas hydrate; inferences from a comparison of observations and numerical models. *Earth and Planetary Science Letters*, 206(1-2): 51-63.
- Davie M K, Buffett B A. 2003b. A steady state model for marine hydrate formation; Constraints on methane supply from pore water sulfate profiles. *Journal of Geophysical Research*, 108(B10): 2495.
- Davie M K, Zatsepin O Y, Buffett B A. 2004. Methane solubility in marine hydrate environments. *Marine Geology*, 203(1-2): 177-184.
- Haacke R R, Westbrook G K, Hyndman R D. 2007. Gas hydrate, fluid flow and free gas; Formation of the bottom-simulating reflector. *Earth and Planetary Science Letters*, 261(3-4): 407-420.
- Heeschen K U, Collier R W, De Angelis M A, et al. 2005. Methane sources, distributions, and fluxes from cold vent sites at Hydrate Ridge, Cascadia Margin. *Global Biogeochemical Cycles*, 19(2): GB2016.
- Liu X L, Flemings P B. 2006. Passing gas through the hydrate stability zone at southern Hydrate Ridge, offshore Oregon. *Earth and Planetary Science Letters*, 241(1-2): 211-226.
- Liu X L, Flemings P B. 2007. Dynamic multiphase flow model of hydrate formation in marine sediments. *Journal of Geophysical Research*, 112(B3): B03101.
- Liu B R, Song H B, Guan Y X, et al. 2015. Submarine slide and mud volcanism activities in gas hydrate bearing area on the north-eastern slope, South China Sea. *Haiyang Xuebao* (in Chinese), 37(9): 59-70.
- Maslin M, Owen M, Betts R, et al. 2010. Gas hydrates; past and future geohazard?. *Philosophical Transactions of The Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 368(1919): 2369-2393.
- Paull C K, Matsumoto R, Wallace P J, et al. 1996. Proceedings of the Ocean Drilling Program. Initial Reports, 164.
- Rueff R M, Sloan D E, Yesavage V F. 1988. Heat capacity and heat of dissociation of methane hydrates. *American Institute of Chemical Engineers*, 34(9): 1468-1476.
- Ruppel C D. 2011. Methane hydrates and contemporary climate change. *Nature Education Knowledge*, 3(10): 29.
- Sloan D E Jr, Koh C. 2008. Clathrate Hydrates of Natural Gases. 3rd ed. New York: CRC Press.
- Song H B, Wu S G, Jiang W W. 2007. The characteristics of BSRs and their derived heat flow on the profile 973 in the northeastern South China Sea. *Chinese J. Geophys.* (in Chinese), 50(5): 1508-1517, doi: 10.3321/j.issn:0001-5733.2007.05.027.
- Song H B, Zhang L, Jiang W W, et al. 2003. Geophysical researches on marine gas hydrates (III): bottom simulating reflections. *Progress in Geophysics* (in Chinese), 18(2): 182-187.
- Su Z, Cao Y C, Wu N Y, et al. 2012. Numerical investigation on methane hydrate accumulation in Shenhu Area, northern continental slope of South China Sea. *Marine and Petroleum Geology*, 38(1): 158-165.
- Su Z, Cao Y C, Yang R, et al. 2012. Analytical research on evolution of methane hydrate deposits at Shenhu Area, northern South China Sea. *Chinese J. Geophys.* (in Chinese), 55(5): 1764-1774, doi: 10.6038/j.issn.0001-5733.2012.05.034.
- Su Z, Chen D F. 2007. Calculation of methane hydrate solubility in marine environment and its constraints on gas hydrate occurrence. *Chinese J. Geophys.* (in Chinese), 50(5): 1518-1526, doi: 10.3321/j.issn:0001-5733.2007.05.028.
- Torres M E, Wallmann K, Tréhu A M, et al. 2004. Gas hydrate growth, methane transport, and chloride enrichment at the southern summit of Hydrate Ridge, Cascadia margin off Oregon. *Earth and Planetary Science Letters*, 226(1-2): 225-241.

- Trehu A M, Long P E, Torres M E, et al. 2004. Three-dimensional distribution of gas hydrate beneath southern Hydrate Ridge: constraints from ODP Leg 204. *Earth and Planetary Science Letters*, 222(3-4): 845-862.
- Trehu A M, Bohrmann G, Rack F R, et al. 2003. Proceedings of the Ocean Drilling Program. Initial Reports, 204.
- Wallmann K, Aloisi G, Haeckel M, et al. 2006. Kinetics of organic matter degradation, microbial methane generation, and gas hydrate formation in anoxic marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(15): 3905-3927.
- Wallmann K, Pinero E, Burwicz E, et al. 2012. The global inventory of methane hydrate in marine sediments: a theoretical approach. *Energies*, 5(7): 2449-2498.
- Wu N Y, Zhang H Q, Yang H, X et al. 2011. Gas Hydrate system of Shenhu area, northern South China Sea: geochemical results. *Journal of Geological Research*, 2011: 370298.
- Xu W Y. 2004. Modeling dynamic marine gas hydrate systems. *American Mineralogist*, 89(8-9): 1271-1279.
- Zhang G X, Liang J Q, Lu J A, et al. 2014. Characteristics of natural gas hydrate reservoirs on the northeastern slope of the South China Sea. *Natural Gas Industry* (in Chinese), 31(11): 1-10.

附中文参考文献

- 曹运诚, 陈多福. 2014. 海洋天然气水合物发育顶界的模拟计算. *地球物理学报*, 57(2): 618-627, doi: 10.6038/cjg20140225.
- 刘伯然, 宋海斌, 关永贤等. 2015. 南海东北部陆坡天然气水合物区的滑塌和泥火山活动. *海洋学报*, 37(9): 59-70.
- 宋海斌, 张岭, 江为为等. 2003. 海洋天然气水合物的地球物理研究(III): 似海底反射. *地球物理学进展*, 18(2): 182-187.
- 宋海斌, 吴时国, 江为为. 2007. 南海东北部 973 剖面 BSR 及其热流特征. *地球物理学报*, 50(5): 1508-1517, doi: 10.3321/j.issn:0001-5733.2007.05.027.
- 苏正, 陈多福. 2007. 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. *地球物理学报*, 50(5): 1518-1526, doi: 10.3321/j.issn:0001-5733.2007.05.028.
- 苏正, 曹运诚, 杨睿等. 2012. 南海北部神狐海域天然气水合物成藏演化分析研究. *地球物理学报*, 55(5): 1764-1774, doi: 10.6038/j.issn.0001-5733.2012.05.034.
- 张光学, 梁金强, 陆敬安等. 2014. 南海东北部陆坡天然气水合物藏特征. *天然气工业*, 34(11): 1-10.

(本文编辑 汪海英)