



海底冷泉区沉积物-水界面甲烷通量原位观测研究进展

吕泰衡, 孙治雷, 耿威, 曹红, 张喜林, 张现荣, 徐翠玲, 徐昊, 翟滨, 张栋, 周渝程, 曹又文, 李鑫海

Progress in in-situ observation of methane flux at sediment-water interface in cold seep

LV Taiheng, SUN Zhilei, GENG Wei, CAO Hong, ZHANG Xilin, ZHANG Xianrong, XU Cuiling, XU Hao, ZHAI Bin, ZHANG Dong, ZHOU Yucheng, CAO Youwen, and LI Xinhai

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16562/j.cnki.0256-1492.2022081901>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于原位观测的黄河水下三角洲悬浮物浓度叠加锯齿模型

The superposed sawtooth model of suspended sediment concentration in the Yellow River subaqueous delta based on in-situ observation

海洋地质与第四纪地质. 2018, 38(1): 195

海洋沉积物中金属依赖型甲烷厌氧氧化作用研究进展及展望

Research progress and prospects of metal-dependent anaerobic methane oxidation in marine sediments

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 58

南海东沙海域冷泉渗漏区沉积物稀土元素地球化学特征

RARE EARTH ELEMENTAL GEOCHEMISTRY OF THE SEDIMENTS IN COLD-SEEP AREA IN DONGSHA AREA OF SOUTH CHINA SEA

海洋地质与第四纪地质. 2017, 37(5): 59

南海神狐海域水合物发育区浅表层沉积物甲烷周转定量模拟

Quantitative assessment of methane turnover in shallow surface sediments of hydrate-bearing areas in Shenhu area of South China Sea

海洋地质与第四纪地质. 2020, 40(3): 99

冷泉羽状流多波束水体声学探测技术与应用

Acoustic detecting technology based on multibeam water column imaging and its application to cold seep plume

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(4): 222

海底有机质早期成岩和甲烷缺氧氧化数值模型研究进展

PROGRESS OF NUMERICAL MODELING OF EARLY DIAGENESIS AND METHANE ANAEROBIC OXIDATION

海洋地质与第四纪地质. 2017, 37(5): 109



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

吕泰衡, 孙治雷, 耿威, 等. 海底冷泉区沉积物-水界面甲烷通量原位观测研究进展 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 2023, 43(4): 167-180.
LV Taiheng, SUN Zhilei, GENG Wei, et al. Progress in in-situ observation of methane flux at sediment-water interface in cold seep[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2023, 43(4): 167-180.

海底冷泉区沉积物-水界面甲烷通量原位观测研究进展

吕泰衡^{1,2,3}, 孙治雷^{2,3}, 耿威^{2,3}, 曹红^{2,3}, 张喜林^{2,3}, 张现荣^{2,3}, 徐翠玲^{2,3}, 徐昊⁴, 翟滨^{2,3}, 张栋^{2,3}, 周渝程^{2,3}, 曹又文^{2,3}, 李鑫海^{2,3}

1. 中国地质大学(武汉)海洋学院, 武汉 430074
2. 自然资源部天然气水合物重点实验室, 中国地质调查局青岛海洋地质研究所, 青岛 266237
3. 崂山实验室海洋矿产资源评价与探测技术功能实验室, 青岛 266237
4. 青岛海检集团有限公司技术中心, 青岛 266237

摘要:海底沉积物-水界面作为冷泉跨圈层活动最关键的界面,近年来已成为冷泉区碳循环研究调查的重点目标。为准确获取海洋沉积物-水界面的流体通量,客观重建界面环境过程,评估环境效应,必须发展一整套精确、高效、科学的水下原位甲烷通量测量技术。综述了当前海洋冷泉区沉积物-水界面甲烷通量研究的意义与价值,详细介绍了多种较为成熟的海洋沉积物-水界面甲烷原位通量测试技术工作原理、使用方法和优缺点等,如测试游离气泡态甲烷通量的渗漏帐篷、声学反射、时序影像等技术方法,原位溶解态甲烷膜脱气技术的甲烷传感器、激光拉曼光谱测量方法等,同时对全球该领域已经调查的地区、研究现状和进展进行了详细的介绍。最后从技术层面对这一研究领域未来的发展方向和趋势进行展望,以期对未来国内海洋冷泉区沉积物-水界面甲烷通量原位观测研究提供思路与方向借鉴。

关键词:冷泉;沉积物-水界面;甲烷通量;原位观测技术;发展趋势

中图分类号:P736 文献标识码:A DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2022081901

Progress in in-situ observation of methane flux at sediment-water interface in cold seep

LV Taiheng^{1,2,3}, SUN Zhilei^{2,3}, GENG Wei^{2,3}, CAO Hong^{2,3}, ZHANG Xilin^{2,3}, ZHANG Xianrong^{2,3}, XU Cuiling^{2,3}, XU Hao⁴, ZHAI Bin^{2,3}, ZHANG Dong^{2,3}, ZHOU Yucheng^{2,3}, CAO Youwen^{2,3}, LI Xinhai^{2,3}

1. College of Marine Science and Technology, China University of Geosciences(Wuhan), Wuhan 430074, China
2. Key Laboratory of Gas Hydrate of Ministry of Natural Resources, Qingdao Institute of Marine Geology, China Geological Survey, Qingdao 266237, China
3. Laboratory for Marine Mineral Resources, Laoshan Laboratory, Qingdao 266237, China
4. Qingdao Marine Equipment Inspection&Testing Group Co.Ltd., Qingdao 266237, China

Abstract: As the most critical interface, the seabed sediment-water interface has become the key target of carbon cycle research in cold seep in recent years. To obtain accurately the fluid flux at marine sediment-water interface, reconstruct objectively the interface environmental processes, and evaluate the environmental effects, a complete set of accurate, efficient, and scientific underwater in-situ measurement techniques of methane flux shall be developed. The significance and value of methane flux at sediment-water interface in cold seep are reviewed in the topics including working principle, methods, advantages and disadvantages of free bubble methane flux seep tent, acoustic reflection, timing imaging, in situ dissolved methane membrane methane sensor, and laser Raman spectral measurement methods. The investigated regions, research status, and progress in the field are presented. Finally, the future direction and trend of development in this field are expected in technical aspect, to provide a reference for the in situ observation of methane flux in marine cold seep.

Key words: cold seep; sediment-water interface; methane flux; in-situ measurement; trend of development

资助项目:崂山实验室科技创新项目“适于海底水合物资源探测的爬行车作业平台研制”(LSKJ202203504);国家自然科学基金“海洋甲烷拦截带对冷泉流体的消耗研究:来自南海东沙海域的观测与研究”(42176057);青岛海洋科学与技术试点国家实验室山东省专项经费(2021QNLMD020002);山东省自然科学基金“冲绳海槽冷泉-热液流体溶解碳源/汇效应及对深海碳循环的影响”(ZR2021MD049);中国地质调查局海洋地质调查二级项目(DD20221707)

作者简介:吕泰衡(1998—),男,硕士研究生,主要从事海洋地质研究, E-mail: LVTaiheng@cug.edu.cn

通讯作者:孙治雷(1975—),男,博士,研究员,主要从事深海矿产资源调查评价和成矿机理研究, E-mail: zhileisun@yeah.net

收稿日期:2022-08-19; **改回日期:**2022-12-06. 张现荣编辑

碳作为生物地球化学过程中最重要的生源要素之一,以多种形式存在于地球各圈层中^[1]。而水作为碳运移转化的重要载体,也是紧密联系地球各圈层的重要纽带。一系列调查表明,在天然气水合物富集区、海洋常规油气藏发育区、洋中脊热液系统以及富含有机质的海底沉积物中均富含大量不同形态的碳。这些碳以溶解无机碳(DIC)和溶解有机碳(DOC)等形式通过沉积物-水界面进行物质交换,其中一部分还通过海-气界面进入大气圈,从而将地球各圈层的碳库联系起来。

海洋冷泉作为岩石圈和生物圈、水圈甚至大气圈等外部圈层之间的物质和能量交换通道,在地球碳化学循环中起着重要的作用^[2-3]。海底冷泉系统是一种富甲烷流体快速渗漏到海底,并产生一系列生物地球化学反应的环境^[4]。在这类环境中发生的与碳相关的生物地球化学反应主要包括硫酸盐还原驱动的有机质矿化(OSR)、产甲烷作用、甲烷厌氧氧化作用、自生碳酸盐岩沉淀。这些生物地球化学过程对于全球不同圈层中的碳平衡、营养元素循环、气候变化和生命演变影响重大^[5]。

现代海底的冷泉泄漏活动作为全球碳循环重要的环节之一,其中最核心的问题是与甲烷有关的收支平衡、生化反应及其在全球气候变化中的作用^[6]。冷泉深部的甲烷主要通过对流和扩散两种方式向海底输送,除了逃逸到大气中的那部分外,甲烷与从海水向下扩散的硫酸根(SO_4^{2-})发生甲烷厌氧氧

化作用(AOM),转化为DIC(主要以 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 CO_2 和 H_2CO_3 等形式存在)^[4]。其中一部分DIC通过自生碳酸盐矿物沉淀被消耗(图1),剩余部分继续向海底运移进入水体^[7]。此外,海底浅层沉积物中的有机质硫酸盐还原作用(OSR)也对DIC通量有重要的贡献。因此,海底沉积物-水界面的甲烷通量对于海水 CO_2 乃至海水-大气 CO_2 体系的影响有重要意义。

海底冷泉系统中的渗流流体研究对于研究海洋碳循环、监测海洋环境、研究海底水合物成矿机理都具有重要意义。将冷泉系统中获得的沉积物、岩石、流体或生物样品带回实验室,再开展分析研究是目前常用的研究方法。就地球化学分析而言,在样品采集过程中,由于关键环境因素例如温度、压力、酸碱度、氧化还原电位的改变,一些敏感的化学成分或指标往往也随之改变。因此,陆地实验室间接分析的结果往往不能真实地反映冷泉系统的实际状态,这一点已由前人通过将常规取样方法和气密性取样方法收集冷泉流体中所溶解的甲烷进行对比研究所证明^[8]。而海底原位探测技术则可以最低限度地减少采样因素对冷泉流体相关参数的影响,更真实地反映冷泉环境。

目前,对于海底冷泉区沉积物-水界面甲烷通量的原位测试研究方法已取得明显进展,但受限于样本采集方法、估值模型的不同、测量精确度等因素,对甲烷渗漏通量的原位观测还存在一定的局限

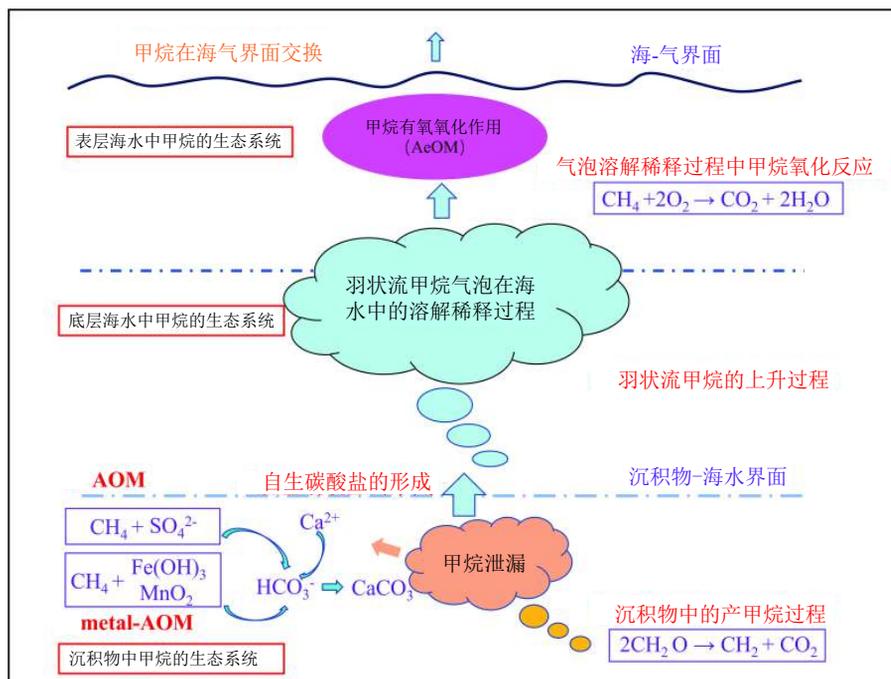


图1 海洋甲烷泄漏过程示意图^[9]

Fig.1 Schematic diagram of marine methane processes^[9]

性, 估算结果差异较大, 主要原因在于: ① 采用的测量方法多样, 未形成统一的方法标准及技术体系, 使对不同海域不同研究者获得的界面流体渗漏通量的对比研究和整合评估存在困难; ② 目前研发的各种原位观测仪器通常需要搭载水下移动平台协同使用, 但实际上还相对缺乏能自由开展海底界面调查的水下移动平台, 同时观测仪器与水下移动平台发展程度的不匹配也会给海底界面的甲烷通量观测带来新的挑战。

本文综述了近年来原位观测技术在冷泉区沉积物-水界面甲烷通量研究中的应用及发展, 系统介绍了基于电化学、声学、光学等技术的原位观测设备的基本结构与原理、优缺点和发展趋势, 以及采用原位观测方法在不同研究区所取得的研究成果, 最后对原位观测技术在海洋关键界面研究中的应用前景进行了展望。

1 甲烷原位观测方法进展

甲烷作为海洋埋藏有机物降解的最后一步的产物形成于厌氧的沉积环境中^[10]。由于具有很强的活性, 甲烷生成后既可以发生各种生化反应, 深刻改变周围环境, 又可以聚集成藏或向上逃逸到水体、大气中, 对地球外部圈层产生显著影响。例如溶解态甲烷渗漏在海底天然气水合物富集区、海洋常规油气藏、洋中脊热液系统和大陆架的弧后盆地等地质构造区广泛发育, 这种普遍的渗漏通量和广阔的分布日益引起人们的关注^[11-13]。现代海底甲烷泄漏频繁, 但局部甲烷收支模型仍很难建立, 一方面流体活动在时间、空间上具有显著的非均一性^[14]; 另一方面, 对海底沉积物甲烷开展定量研究仍具备挑战性, 主要技术难点在于: ① 海洋沉积物无外界扰动取样技术的研发; ② 用于模拟原位环境

的高精度培养系统研发; ③ 用于获取高质量数据的专业测量仪器研发。

海洋甲烷气体的原位探测技术是近年来发展的一种高精度、实时观测方法, 可以与其他仪器设备集成于一体, 实现长时、持续的海底观测, 为深入理解海底复杂环境内的流体渗漏特征以及碳循环机制提供有效的技术支撑。当前已知, 海底渗漏甲烷主要以 3 种运动方式进入沉积物中: 分子扩散、孔隙水对流(二者主要以溶解态)与游离态气泡上升^[10, 15]。因此, 关于甲烷通量的原位观测研究可分为两个基本方向, 一是溶解态甲烷渗漏通量的观测, 二是气泡态甲烷通量的观测^[16]。

当前, 国际上已发展了多种较为成熟的沉积物-水界面甲烷通量原位测试方法。如针对气泡态甲烷通量可以通过涡轮渗漏帐篷(Turbine seep-tent)^[17-18]、声学反射、时序影像等手段进行测定; 针对溶解态甲烷通量, 现阶段通常依托于膜脱气技术的甲烷传感器、激光拉曼光谱等技术手段进行测定(表 1)。下面对这些典型的技术方法分别进行简述。

1.1 基于膜脱气技术的溶解态甲烷传感器

甲烷膜脱气检测技术是指采用高分子渗透膜利用海水的分压作用将海水中的气体先分离至检测室, 然后再通过传感器对气体进行检测^[19]。基于膜脱气技术的甲烷原位检测传感器主要分为: 基于半导体气敏器件的甲烷传感器、基于红外吸收检测技术的甲烷传感器和水下质谱仪。

半导体气敏技术是基于氧化物半导体气敏材料电导率的变化来检测甲烷气体含量, 常用的半导体材料是 SnO₂^[20]。1999 年, 德国 Capsum 公司生产了世界上第一台以固体 SnO₂ 为原材料的甲烷原位传感器(METS)^[21], 最大工作水深为 3 500 m, 检测范围为 4~10 μmol/L, 其检测响应时间与检测腔的结

表 1 溶解态甲烷检测仪器比较

Table 1 Comparison of instruments for soluble methane detection

| 仪器名称 | 工作原理 | 测量范围 | 工作区间/m | 响应时间 | 检出限 | 参考文献 |
|--|------------------|-----------|---------|----------|-------------------|---------|
| METS-CAPSUM | 膜脱气技术 半导体气敏技术 | 10~150 mM | 0~3 500 | 1~30 min | 10 nM | [20-21] |
| Hydro C TM /CH ₄ | 膜脱气技术 红外吸收光谱 | 30~500 μM | 0~6 000 | 17~30 s | <6 nM | [22] |
| TETHYS | 膜脱气技术 质谱仪 | - | 0~5 000 | 5 s | <1 nM | [24] |
| NEREUS | 膜脱气技术 质谱仪 | - | 0~300 | 15 s | <1 nM | [25] |
| DORISS | LRS | - | 0~4 000 | 5~20 s | 4×10 ⁶ | [27] |
| RiP | LRS | - | 0~6 000 | - | 10 ⁶ | [37] |

构及薄膜厚度有关,达到90%浓度测量的响应时间通常为1~30 min。

甲烷的光学红外吸收光谱技术是基于分子化合物的原子对光谱的吸收特性来检测甲烷浓度。在所有以红外吸收光谱原理为基础的甲烷传感器中,最具有代表性的商业化产品是德国CONTROS公司生产的Hydro C™/CH₄,其测量范围为30~500 μmol/L,响应时间约15~30 s^[22]。

基于质谱技术的甲烷传感器是通过膜进样系统首先将样品中的气体和挥发性有机小分子进行分离,然后通过质谱仪进行电离与检测^[23]。该技术具有响应时间短、灵敏度高、特异性强等显著优点,但由于质谱仪工作时要处于高度真空状态,因此对滤膜的性能有较高的要求。到目前为止,美国已先后开发了多种水下质谱分析仪,其中,伍兹霍尔海洋研究所开发了最大工作水深为5 000 m的质谱仪(TETHYS)和搭载于自治式水下潜航器(AUV)的质谱仪(NEREUS),以用于对海洋甲烷与二氧化

碳的原位检测,其精度均可达到1 nmol/L^[24-25]。

Bell等^[26]于2012年将潜水式膜进样质谱、取样探针、遥感系统进行了集成化设计,对佐治亚大陆架沉积物-水界面处的溶解甲烷浓度进行了原位测量,绘制了沉积物-水界面附近的溶解甲烷随时间变化剖面(图2),并评价了海底对流因素对沉积物孔隙水的控制作用。但由于孔隙水样品的泵送效率与沉积物中流体的替换速率存在差异,能提供的垂直分辨率还比较有限。同时,由于孔隙水中存在产甲烷古菌活动,甲烷浓度很容易就可达到仪器的检测限,这也意味着该测量装置主要适用于以对流为主的环境中的甲烷通量监测。

1.2 激光原位探测方法

受温度、pH值及浊度等因素影响,常规传感器往往难以应用于深海环境下气体通量的原位探测。而由于原位激光光谱具备无需与样本接触、无需实验室预处理等优点,已成为可同时检测多参数

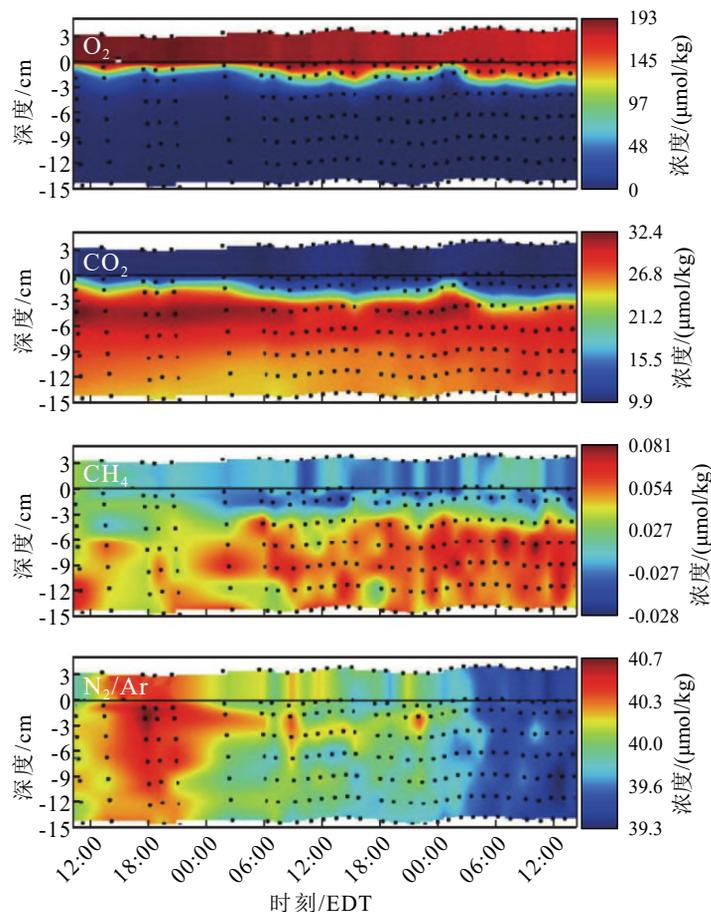


图2 沉积物孔隙水中溶解气体浓度随时间变化剖面^[26]

黑色圆点表示随时间、深度变化的取样位置。

Fig.2 Profiles of dissolved gas concentration in sediment pore over time^[26]

Black dots indicate the sampling location.

的理想方法。如通过将激光拉曼光谱(Laser Raman Spectroscopy, LRS)和激光诱导击穿光谱(Laser Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS)两种技术应用于潜水器上实现深海原位测试;同时,深海激光原位探测方法也得以发展^[27-30]。目前,LRS已广泛应用于实验室和深海等多种环境的定性和定量检测;而LIBS由于受限于技术成熟度,在实验室和深海的定性和定量检测方面刚刚起步,现多应用于获取渗漏点处的金属离子(K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Li^+ 等)浓度以及浅海地区的文物考古鉴定。总体而言,原位激光光谱的发展从整体上为深海环境的地球化学过程研究提供了新的技术手段。

拉曼光谱是一种散射光谱。当光照射到物质上就会发生弹性散射和非弹性散射,其中,弹性散射的散射光是与激发光波长相同的成分,而非弹性散射的散射光有比激发光波长长的和短的成分,它们被统称为拉曼效应。通过对与入射光频率不同的散射光谱进行分析,可以得到分子振动、转动方面信息^[31-34]。

将激光作为光源的LRS方法的应用进一步加速了基于拉曼光谱的研究进程。目前,实验室条件下的LRS分析方法已经比较成熟,通常是将LRS与内标法相结合进行定量分析^[35],以减少仪器本身存在的不稳定性因素和其他外部因素的干扰。过去LRS技术往往用于深海定性分析,但通过在实验室模拟深海极端温压条件,对拉曼光谱的特性也有了更深刻的理解。例如,目前已经建立了甲烷C-H对称伸缩带的拉曼位移与压力之间的函数关系,这可用于确定 CH_4 - CO_2 混合物中各自的比例^[36]。

世界上第一台深海拉曼原位光谱仪(Deep Ocean Raman In Situ Spectrometer, DORISS)是由美国蒙特利湾海洋研究所(Monterey Bay Aquarium Research Institute, MBARI)在Kaiser Optical公司的激光拉曼光谱仪的基础上所研制而成,并在水深3600 m(36 MPa、1.6 °C)处成功获取了气体、液体、固体矿物的拉曼光谱^[27]。为研究海底浅层沉积物中能够反映古菌生化反应的沉积物孔隙水,中国科学院海洋所张鑫等在DORISS的基础上开发了一种拉曼插入探针(Raman insertion probes, RiP)进行现场检测(图3)^[37-38]。实际应用中,由遥控无人潜航器(ROV)携带的液压系统从表层沉积物过滤固体颗粒物获取孔隙水后,再通过LRS测试获取孔隙水化学组分浓度。经研究对比,采用这种方法原位测得的甲烷浓度可高达30 mM,而对同一位置通过钻取岩芯进行甲板测试获得的甲烷浓度仅为1 mM^[39]。因此,通过拉曼探针原位测试可能最大程度地减少沉积物、底层海水等因素的影响,从而获得更接近现场真实情况的地球化学参数。

1.3 基于声学的气泡捕获测量装置

声学体积散射强度(S_v),即单位体积内体积散射系数的分贝当量,以前曾被用来估计油气通量^[41-43]。这种方法的缺点之一是,如果不事先了解渗漏流体的性质,如气泡大小、分布、水柱中气泡的相对数量以及渗漏流体中油气的物理性质,就很难进行完整的声学反演来估计油气通量^[44]。在过去,宽频声学方法已经被用来帮助克服这个问题^[45-46],并且可以依靠直接采样来帮助校准声学结果^[43, 47-50]。

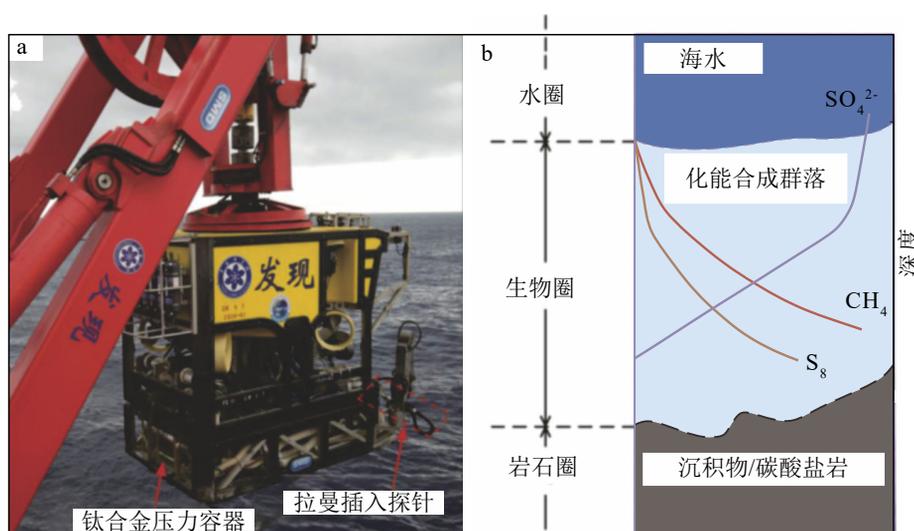


图3 “发现”号ROV上所搭载的激光拉曼探针(a)与不同界面上的化学参数变化特征(b)^[40]

Fig.3 Laser Raman probe mounted on the “Discovery” ROV (a) and the changes of chemical parameters at different interfaces (b)^[40]

Padilla 等在对圣塔芭芭拉海峡 Coal Oil Point (COP) 渗漏区甲烷通量的研究中^[51-53], 使用人工羽流转换为体积气体通量的方法开展声学散射测量。其中, 人工羽流是通过在水柱中利用人为来源的气体产生的, 并假设人工羽流和自然羽流具有相同的气泡大小分布。但由于人工羽流和自然羽流之间气泡大小分布具有未知差异, 这种方法其本身就存在着测试误差。例如, 在 50~250 kHz 的频率范围内, 通过机器自动识别, 会将 25 个半径为 1 mm 的气泡的 S_v 等同于一个半径为 5 mm 的气泡的 S_v ; 然而实际上, 一个半径为 5 mm 的气泡的体积是 25 个半径为 1 mm 的气泡体积的 5 倍。在此前提之下, Padilla 等采用渗漏区的自然羽流而非人工羽流来将 S_v 转化为体积气体通量, 并研制了一种 Bubble Catch Device (BCD) 以校正声学体积散射强度数据^[53]。

这种 BCD 装置与传统的涡轮渗流帐篷结构相似(图 4), 主要由数据记录仪、气泡破碎网、漏斗状

圆锥帐篷等部分所构成^[17]。传统涡轮测速装置只能测量流速数值介于 $5 \sim 23\ 600\ \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 之间的流体, 相比之下 BCD 装置的测量范围则大得多。

另外, Di 等^[54]也设计了一种原位在线测量装置 Gas Flux Measuring (GFM), 以定量测量中国南海莺歌海盆地海底渗漏甲烷通量。GFM 装置主体部分是一个直径 1.0 m、高 0.9 m 的倒置锥形罩, 用以与海底形成密封状态, 另外还有电磁阀、液位传感器和气体收集室等组件(图 5)。该装置配备有气泡破碎网, 针对区域实际气体气泡大小情况采用了 $0.5\ \text{cm} \times 0.5\ \text{cm}$ 规格的网孔, 使气泡在通过破碎网后能获得相对均匀的气泡, 并且不会产生明显的滞留效应。

在实验室条件下, 利用 GFM 装置测得的气体流量最小值接近 $0\ \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$, 相比于流速驱动原理的涡轮渗流帐篷有着更低的可测量下限值。但受限于气体收集室电磁阀开闭所需时间, 加之气泡进入收集室时对液位传感器的扰动等因素, 该装置同样也存在着 $34.5\ \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 的理论测量上限值。在实际测量时, 通常认为 GFM 装置的测量范围为 $0 \sim 15\ \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$, 测量误差 $\pm 1.0\%$ ^[55]。另外, 该实验装置还能与甲烷传感器、CTD 传感器集成在一起, 以便于引导将该装置精准投放至海底渗漏点。

1.4 基于时序影像的原位通量测量

Johansen 等^[56]在 2017 年对墨西哥湾两个天然渗漏点 (GC600、MC118) 的油气释放过程研究采用了一种全新的技术方法。实际操作中, 他们利用自动摄像机对气体渗漏释放气泡过程进行捕捉, 然后通过观察和相应的图像处理技术确定了气泡类型、大小分布、释放速率以及时间变化(观察间隔为 3 h~26 d)。同时, 研究人员还开发了一种半自动气泡计

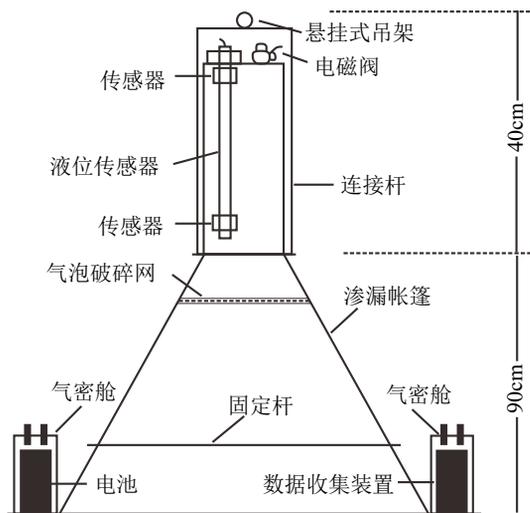


图 4 GFM 装置结构示意图^[54]

Fig.4 Schematic diagram of GFM (gas flux measuring)^[54]

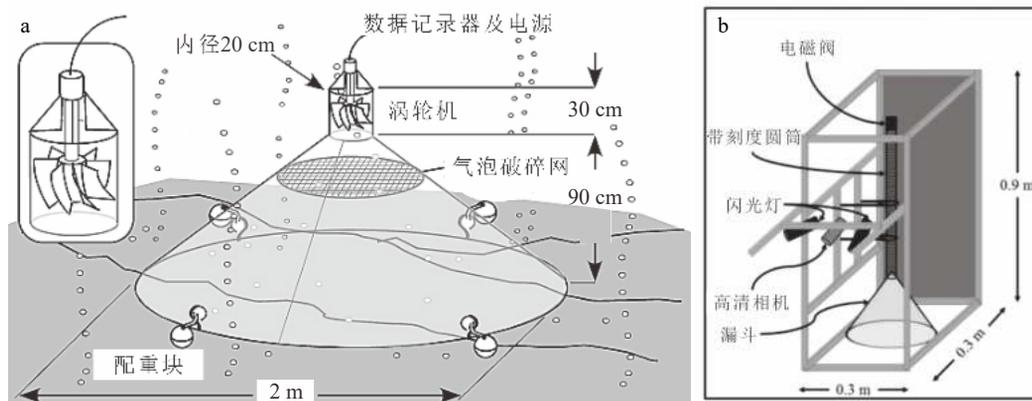


图 5 涡轮渗流帐篷 (a) 及 BCD (b) 装置结构示意图^[17, 53]

Fig.5 Schematic diagram of turbine seep tent (a) and BCD (bubble catch device) (b)^[17, 53]

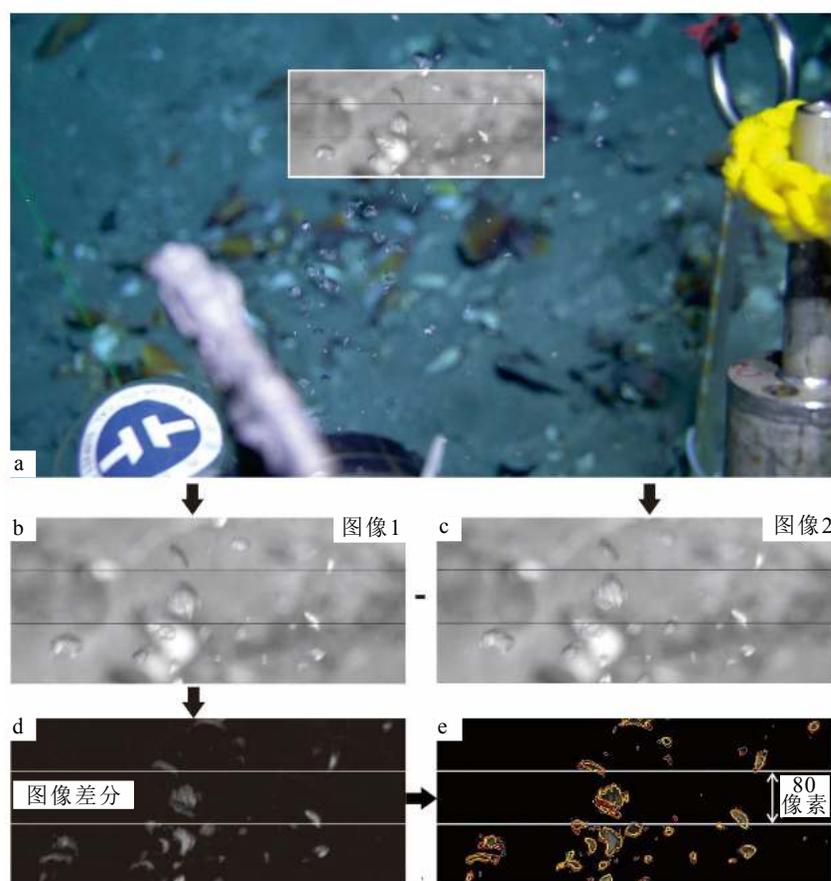


图 6 半自动气泡计数法处理流程示意图^[57]

a: 从原始图像中选定气泡计数区域并转换灰度; b-c: 消除气泡计数区域的背景图像并将气泡转化为 (d) 中的亮斑; e: 对每一帧图像的每根像素线上的气泡数进行计数求和、取平均值。

Fig.6 Schematic diagram depicting the image - processing method using semi-automatic bubble counting

a: Bubbles shown in the original image are cropped and counted and the image is converted to grayscale; b-c: the background image of bubble counting area is removed, and bubbles are converted into bright spots as shown in (d); e: the number of bubbles on each pixel line of each frame of image are counted, summed, and averaged.

数法, 可以从视频数据中分析计算渗漏气泡数量和释放速率(图 6)。该方法适用于渗漏区内生成小气泡较多的渗漏点, 并且适用于多种原位观测设备。

这种方法的基本原理是通过高清摄像机对渗漏点的气体行为进行捕捉, 并将气泡的像素大小转化为气泡的实际大小, 采用气泡的长、短轴来计算气泡半径, 以获得每个气泡的体积参数。

2020 年, 邸鹏飞等也采用了上述方法对中国南海冷泉区甲烷通量进行了测量^[57]。实测发现, 每个渗漏点的测量结果都符合对数正态分布, 平均气泡直径为 2.54~6.17 mm。但受限于相机系统的电池寿命, 在较短的原位观测时间内还无法描述气泡释放速率长时间变化趋势。同时, 由于海底光照较差及视距等因素的影响, 将像素大小与实际大小进行匹配校对时往往也存在着误差。

2 海底冷泉区甲烷通量研究进展

目前, 海底碳氢化合物(包括甲烷)渗漏通量的典型研究主要集中于斯塔芭芭拉海峡 COP 渗漏区、墨西哥湾、中国南海、巴伦支海及北极陆架等区域。这些区域褶皱、断层等地质构造通常较为发育且伴随有强水文地质活动, 造成了海底流体渗漏活动非常活跃。首先, 这些区域复杂的地质构造是海底甲烷渗漏活动的重要控制因素, 例如, 褶皱-逆冲断层带是深层流体通过断层和裂缝运移的重要场所, 天然气水合物的成矿流体与海水、孔隙水和沉积物相互作用所形成的自生碳酸盐岩及某些低渗透率沉积物也控制着海底甲烷渗漏通量; 此外, 这些区域的潮汐作用、海水浓度差产生的对流等因素也控制着海底渗漏通量^[18]。因此, 可将海底甲烷

渗漏活动看作是一种动态的、复杂的地质过程的基本标志或其本身,且这种流体活动具有高度的时空易变性和空间非均质性^[16]。目前,在上述大部分研究区,都部署了渗漏通量较长时间和较大区域的原位测量工作。

2.1 圣塔芭芭拉海峡 COP 渗漏区

圣塔芭芭拉海峡 COP 渗漏区是世界上规模最大、研究最多的水下天然油气渗漏区之一。在过去的五十年里,此处的碳氢化合物的形成与运移一直是关注的热点,以更好地了解油气从海底释放出来是如何影响海洋与大气。

在 1994—1995 年, Hornafius 等率先对 COP 渗漏区进行了一项大范围的声学调查,绘制了海底碳氢化合物渗流活动的分布图,并估算了该区域内沉积物-水界面的气体流量,认为在 COP 海底约 18 km² 的范围内,渗漏气体体积流量约为 1.48×10⁵ m³·d⁻¹^[51]。然而遗憾的是,继该项研究之后,再也没有人采用过此项技术。

2016 年, Padilla 等^[53] 结合大尺度的声波测量和原位观测,绘制出海底渗漏流速分布图,估算获得研究区域的总气体流量值。该海底调查区域面积为 4.1 km²,总气流量约为 23 800 m³·d⁻¹。将该结果与以往估算数据进行比较后,发现在 COP 渗漏区某些站位,1999 年的气体流量比 2016 年流量高 2~7 倍。但因为用于估计该地区气体流量的方法存在差异,迄今很难确定这种气体流量的变化是由自然变化引起的,还是由于不同研究方法之间的差异造成的。

在 Padilla 等^[53] 的研究中着重对 COP 区域内如下 5 个渗漏点进行了测量: Platform Holly、Seep Tent、La Goleta、Patch 以及 Trilogy。2016 年 8 月 31 日至 9 月 14 日期间,使用 Simrad ES200-7C 分波束回声器收集声学散射数据,以获得水体中声速的垂直剖面。在获得研究区的声速垂直剖面后,利用 BCD 对所研究的站位气体通量测量值对所获得的声学散射数据进行比对,从而建立 S_V 和气体通量之间的函数关系。在所有 5 个重点渗漏点中,前 4 个点位都采用 10 m 测量间距对 500 m×500 m 的区域进行声学扫描测量,对 Trilogy 点位采用 20 m 测量间距对 1 000 m×600 m 区域进行测量。测量结果显示,在 5 个重点渗漏点中,Trilogy 渗漏点处的界面气体通量最高,为 2.6 m³·m⁻²·d⁻¹,而 Patch 渗漏点处的界面气体通量最低,仅为 0.13 m³·m⁻²·d⁻¹(表 2)。

通过对这些渗漏点的海底沉积物-水界面通量

表 2 圣塔芭芭拉海峡 COP 重要渗漏点沉积物-水界面气体通量^[53]

Table 2 Gas fluxes at water-sediment interface from Santa Barbara marine seeps^[53]

| 渗漏点 | 调查区域面积/km ² | 渗漏活跃区面积/km ² | Q_{\max} /(m ³ ·m ⁻² ·d ⁻¹) | Q_{total} /(m ³ ·d ⁻¹) |
|----------------|------------------------|-------------------------|--|---|
| Platform Holly | 0.367 | 0.034 | 0.75 | 1 490 |
| Seep Tent | 0.338 | 0.051 | 0.19 | 990 |
| La Goleta | 0.375 | 0.215 | 0.57 | 5 350 |
| Patch | 0.366 | 0.203 | 0.13 | 4 220 |
| Trilogy | 0.747 | 0.187 | 2.6 | 8 980 |

表 3 墨西哥湾 AC601 站位海底盐池的主要化学组分^[59]

Table 3 Main chemical components of submarine salt pools at the AC601 Station in the Gulf of Mexico^[59]

| 深度/cm | pH值 | 盐度/‰ | 溶解氧/ μM | 浓度/ μM | | | | |
|-------|------|------|--------------------|-------------------|------------------|-------------------------------|-----------------|-----------------|
| | | | | DIC | H ₂ S | SO ₄ ²⁻ | Cl ⁻ | CH ₄ |
| 5 | - | - | - | - | - | - | - | 14.35 |
| 20 | 6.29 | 82 | <2 | 11.2 | 0.00 | 20 | 1366 | 20.29 |
| 80 | - | - | - | - | - | - | - | 33.29 |
| 100 | 6.25 | 92 | <2 | 12.8 | 0.25 | 16 | 1533 | 38.40 |

进行对比, La Goleta 和 Platform Holly 渗漏点的气体通量较高,表明这些区域渗漏活动较为活跃。然而在一些区域所得通量值与 Hornafius 等所测数值有明显不同。考虑到不同测量方法之间的差异性,及渗漏过程的复杂性与高度易变性,想要对 COP 渗漏区界面气体通量特征及其变化进行准确评估是非常困难的。因此,未来需要开发新的测试仪器设备,并建立起一套统一且准确的测试方法体系,这将有助于理解 COP 渗漏区气体通量在长时间序列下的演化规律。

2.2 墨西哥湾

墨西哥湾(GOM)海底烃源岩发育,是一个高产的常规油气盆地,也是当前海底碳氢化合物流体(包括甲烷)渗漏活动重点研究的区域,具有重要的经济效益和科学意义。

由于上覆沉积物的压缩和脱水,海底之下的蒸发岩发生塑性变形,导致了 GOM 盐底辟驱动的构造活动^[58],由此产生的断裂和断层系统为碳氢化合物向海底排放提供了通道。盐层在海底压力和温度的变化下也发生流动变形,并通过断层缝隙上涌至海底形成盐池。为量化不同生物地球化学因素

对底栖环境的影响, Wankel 等^[59]于 2010 年开发了一种深海原位质谱仪 (ISMS), 以实现墨西哥湾海底盐池高分辨率的原位测量。采用这种 ISMS 装置, Wankel 等对 GOM 海底盐池 (AC601 站位) 进行了测量, 并获得了相应的化学参数 (表 3)。在其研究中, 原位质谱仪可以直接测量海底盐池中的甲烷浓度, 且由于本区海底盐池在水平方向上几乎没有流动, 又可以通过菲克第一定律计算出甲烷通量值, 约为 $1.1 \pm 0.2 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$, 再通过对基于梯度的空间分辨率进行修正后, 最后得到的甲烷渗漏通量约为 $1.8 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ 。此数值与 2008 年 Solomon 等所测甲烷通量范围 $0.89 \sim 29 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ 、Lapham 等所测的 $2 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ 差别不大^[60-61]。

为了解天然气水合物形成和分解过程以及底栖生物对于水合物分解释放的长期响应特征, Martens 等^[62]于 2016 年对 GOM 北部的 Mississippi Canyon Lease Block (MC118) 界面通量进行了原位观测研究。研究者以 ROVARD 作为运载平台, 由阵列式烟囱取样器 (Chimney Sampler Array, CSA) 对海底界面以上 1 m 处水体中的甲烷等溶解气体及物理参数进行了测量。该 CSA 装置采用了顶部开口式的圆柱状设计, 避免了在特定温压条件下由于气体浓度过饱和和所导致的水合物的形成, 以保证对底层海水中溶解气体浓度测量的准确性。该研究最终获得了 MC118 区域内海底界面处甲烷通量随时间的变化关系。

另外, Johansen 等^[63]也对 GOM 海域内 GC600 与 MC118 地区的气体通量开展了相关的调查。实际工作中, 研究者首先将已预设程序的高清摄像设备送至研究点处, 以获取渗漏点处的气泡影像资料, 然后通过半自动气泡计数法对所获取的影像资料进行分析。Johansen 等所测得的平均气体速率与前人数据基本相符。如在 MC118 处, 本研究测得的数值为 $188 \text{ m}^3 \cdot \text{a}^{-1}$, 相比与 Wang 等 2016 年在 MC118 处的测量值 $105 \sim 158 \text{ m}^3 \cdot \text{a}^{-1}$, 要稍高一些; 在 GC600 处, 本研究测得的数值为 $62 \sim 101 \text{ m}^3 \cdot \text{a}^{-1}$, 相比 Wang 等在 GC600 处的测量值 $79 \sim 121 \text{ m}^3 \cdot \text{a}^{-1}$, 显得稍低一些, 但基本在同一范围^[50]。

通过将 GC600 站位渗漏点内多学科不同规模 and 不同分辨率的数据相结合, Johansen 等率先对 GOM 区域内沉积物-水界面甲烷通量特征进行了系统的描述^[63], 以解释该界面还原性流体活动对冷泉系统地貌和生物群落的控制作用 (图 7)。利用地球物理 (地震、海底反射、多波束) 与视频成像 (基于 ROV 获得的视频) 对甲烷运移路径与强度进行约束, 再通过对沉积物内微生物群落、碳酸盐岩和水合物露头等指标的空间分布特征的分析, 来量化区域内潜在甲烷含量。数据显示, 在 Birthday Candles 与 Mega Plume 两个站位, 沉积物-水界面上的甲烷总输入量及总输出量之间存在着明显差异。研究者估计这部分的差异可能是由于对实际生物消耗甲烷量的不正确估算所造成的。

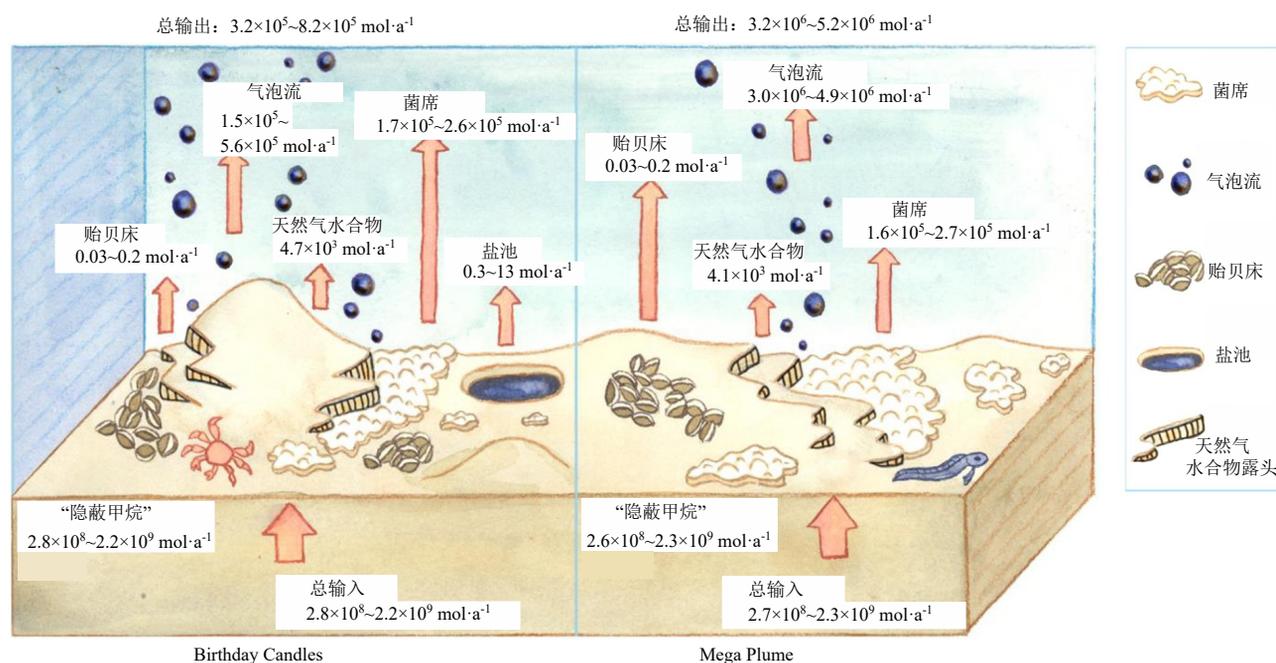


图 7 Birthday Candles 与 Mega Plume 处的甲烷输入与输出模式图^[63]

Fig.7 Methane input and output patterns at Birthday Candles and Mega Plume^[63]

总而言之,在GOM开展的这项研究,率先将多学科领域内不同规模与分辨率的数据结合起来,并对各部分数据之间的联系做出解释,以系统地描述区域内甲烷的循环模式,最后产生了良好的效果,成为区域海底甲烷通量估算的典范。这启示我们,以系统化的方式将特定渗漏区各部分数据有机地结合起来,开展数据融合和综合分析,应该成为未来海底甲烷通量原位观测工作的重要发展方向。

2.3 卡斯卡迪亚陆缘

沿着英属哥伦比亚海岸外的陆坡中部,在Barkly Canyon和ODP899站位,天然气水合物埋藏深度较浅或近乎裸露。为了解天然气水合物的分布、结构和甲烷排放的变化,地震、滑坡和板块运动的响应关系,研究人员借助NEPTUNE Canada观测网对卡斯卡迪亚(Cascadia)古陆北缘的ODP899钻孔Bullseye节点以及Barkly Canyon的甲烷浓度进行了原位观测。NEPTUNE Canada观测网主要利用海底光缆构建的具备观测和数据采集、供能和数据传输、交互式远程控制、数据管理和分析等功能的软硬件集成系统,以实现针对不同深度的海水、海

底以及海洋生物群落进行长时、连续、实时的观测。这种新型重大海洋科研设施不仅为科研人员提供了更广阔的技术平台,也在资源开发、海洋气候观测等经济社会需求方面发挥着重要作用。

Lapham等^[64]于2013年在ODP899钻孔附近观测区海底以上25 m处、海水-沉积物界面处和海底以下7 cm处,对甲烷、乙烷、丙烷、硫酸盐和氯离子浓度变化进行了时长约9个月的原位观测研究,获取了时空尺度上高分辨率的浓度变化特征(图8),结果显示沉积物-水界面附近的孔隙水中甲烷处于饱和或过饱和状态,并且海底甲烷通量随时间推移而发生变化。

将观测到的甲烷浓度随时间变化数据与该区域的地质活动进行对比后,发现在Cascadia北部陆缘构造区中,原位甲烷浓度及其他化学参数的时间变化受生物活动及其他物理因素所控制。其中,局部地震活动、风暴气候等可能是甲烷及其他参数变化的重要影响因素^[65]。自2009年以来,利用NEPTUNE Canada观测网对Cascadia陆缘天然气水合物进行了前所未有的全面观测,诸多研究都证明了海底观测网的科学性、必要性与有效性。

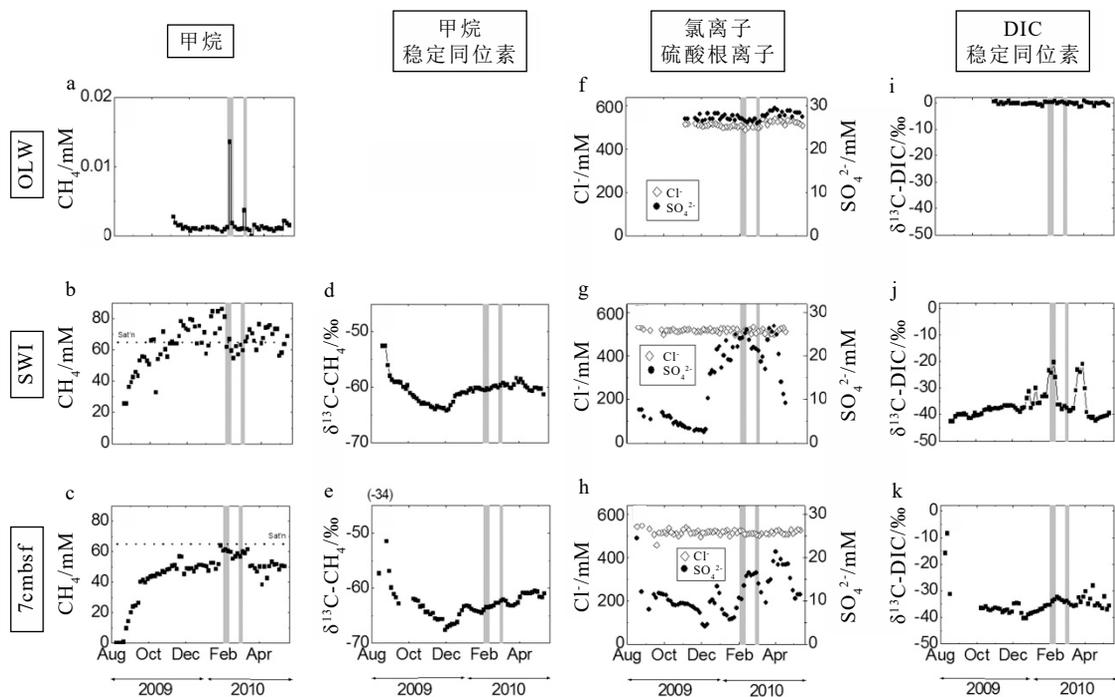


图8 甲烷及其他化学参数随时间变化特征^[64]

a-c: 甲烷浓度, d-e: 甲烷中稳定碳同位素, f-h: 氯离子浓度及硫酸根浓度, i-k: 溶解无机碳同位素; OLW为海底以上25 cm处, SWI为沉积物水界面处, 7 cmbsf为海底以下7 cm处。

Fig.8 Characteristics of methane and other chemical parameters over time^[64]

a-c: Methane concentrations; d-e: stable carbon isotopes of methane; f-h: chloride and sulfate concentrations; i-k: stable carbon isotopes of DIC (dissolved inorganic carbon). OLW: overlying water from 25 cm above seafloor. SWI: sediment-water interface. cmbsf: centimeter below seafloor

如 Marcon 等^[66]对 Clayoquot 陆坡 (ODP889) 海底界面的甲烷气泡通量进行了连续、长时的声纳监测, 总时长为 4 年 (2017—2021 年), 是迄今为止对海底甲烷气体释放进行的最长时间的高分辨率原位观测。其研究表明, ODP889 研究区内潮汐对甲烷气体的排放速率有着明显的控制作用, 但研究区内甲烷排放的活跃时间占总时长的 84% 以上, 这也证明在该区域内, 潮汐作用实际并不能完全控制着海底甲烷气泡排放的开始与结束。

3 结论与展望

现代海底冷泉区甲烷渗漏是一个动态且复杂的过程, 受多种因素所控制。例如盐底辟所驱动的构造活动将改变区域内裂缝的大小与分布情况, 进而控制气体渗漏通量变化; 潮汐作用则通过改变当前区域内的静水压力来控制气体渗漏的速率。对于冷泉区沉积物-水界面甲烷通量进行观测时, 不仅可以通过直接统计甲烷气泡的产生速率进行定量地描述, 也可以通过对与沉积物-水界面甲烷排放相关的自生矿物、生物群落进行比对, 以定性地描述沉积物-水界面甲烷的排放速率。

目前, 国内外关于海底沉积物-水界面甲烷渗漏通量的各种原位观测方法已日趋成熟, 不同的观测方法根据其原理的不同, 造就了各自相应的优势, 但不同的原位测试方法也存在着自身的局限性。例如电磁驱动的 GFM 装置虽然相较于涡轮渗漏帐篷有着更宽泛的检测限, 但自身也存在电磁阀滞后等缺点。随着原位测试技术的发展, 研发体积更小、操作更简便、精度更高的测试仪器是未来甲烷通量观测的需求与趋势, 以实现长时、原位、持续、广域的通量测量。在未来海洋关键界面甲烷原位观测工作中, 预测将有如下 3 方面趋势。

(1) 集成化、一体化甚至智能化的原位测试仪器的开发与研究

目前一些甲烷原位测试方法还仅限于实验室条件下进行, 其主要原因是仪器本身体积较大、对测试条件要求苛刻, 难以直接应用于深海条件下的原位观测; 同时, 部分仪器由于耗能较高, 难以做到深海条件下长时、持续测量; 其次, 随着不同领域内光学、声学等技术的发展, 将水下移动平台与观测仪器开展一体化设计, 将有利于实现对沉积物-水界面甲烷通量长时、持续观测。此外, 智能化是一切海洋仪器和技术的必然发展趋势, 在界面原位观测领域也概莫能外。可以预测, 未来自动捕捉锁定、

追踪识别海底甲烷通量的装置和更加智能化的算法将有效提高对海洋界面过程的把握能力。

(2) 海洋物联网观测技术的普遍应用

为克服现有传感器和其他仪器设备在能源供给、数据采集或传输以及多手段同时观测的技术难点, 海洋物联网技术是甲烷界面观测的一个理想的选择。在过去传统的海底观测网的建设中, 实际上已经在特定地质场景中设定了甲烷传感器的节点, 如加拿大的海王星海底观测网 (NEPTUNE Canada) 与金星海底实验网络 (VENUS)。随着对甲烷通量原位工作的重视程度, 今后还需在海洋的各个区域和位置部署基于物联网技术的更多通量测试站点。如在海洋牧场、海上油气田开发区、重要海洋工程核心区、天然气水合物开采区、重要河口海岸带等多个区域, 均可独立或借助已有的观测平台设置界面通量观测装置, 以获取海洋甲烷循环更加全面、系统的数据。

(3) 原位通量测试方法的系统化、标准化以及数据的融合分析

尽管当前已有部分甲烷原位探测技术能做到高精度地获取沉积物-水界面的生物地球化学参数, 但尚没有一种原位测试方法能在保证高精度、高灵敏度、低功耗等前提下, 在较大时间跨度下完成对某一区域内甲烷通量的监测。而由于同一或不同研究区域内应用方法存在的差异化, 将不同时间节点下用不同方法获得的甲烷通量参数进行对比, 以描述大时间跨度下甲烷通量的变化特征可行性不高。所以, 今后亟需通过国际大科学计划在全球范围内建立起一套统一的、标准的原位测试方法体系和测试技术流程, 以便于对不同海域界面处甲烷通量进行监测, 并对尽可能多的数据进行融合处理与分析, 以获取更大范围上甲烷通量在空间上、时间上的变化特征, 最终估算岩石圈通过沉积物-水界面向地球外部圈层释放的真实甲烷通量, 从而更好地解决海洋碳循环对地球宜居性影响等重大科学问题。

参考文献 (References)

- [1] 王亚, 周卫健, 程鹏. 碳同位素方法在水体溶解有机碳来源解析中的应用 [J]. 地球环境学报, 2020, 11 (4): 435-446. [WANG Ya, ZHOU Weijian, CHENG Peng. Sources analysis of dissolved organic carbon in water using carbon isotope method [J]. Journal of Earth Environment, 2020, 11 (4): 435-446.]
- [2] Levin L. A. Ecology of cold seep sediments: interactions of fauna with

- flow, chemistry and microbes[M]//Gibson R N, Atkinson R J A, Gordon J D M. *Oceanography and Marine Biology: An Annual Review*. Boca Raton: CRC Press, 2005, 43: 1-46.
- [3] Levin L A, Baco A R, Bowden D A, et al. Hydrothermal vents and methane seeps: rethinking the sphere of influence [J]. *Frontiers in Marine Science*, 2016, 3: 72.
- [4] 陈多福, 陈先沛, 陈光谦. 冷泉流体沉积碳酸盐岩的地质地球化学特征[J]. *沉积学报*, 2002, 20(1): 34-40. [CHEN Duofu, CHEN Xianpei, CHEN Guangqian. Geology and geochemistry of cold seepage and venting-related carbonates [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2002, 20(1): 34-40.]
- [5] 张艳平. 南海几个典型冷泉区浅层沉积物中有机质、甲烷和溶解无机碳循环估算及甲烷渗漏模式[D]. 中国科学院大学(中国科学院广州地球化学研究所)博士学位论文, 2020. [ZHANG Yanping. An assessment of seafloor organic matter, methane, and dissolved inorganic carbon cycling in several typical cold seeps, South China Sea and methane seepage pattern[D]. Doctor Dissertation of Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2020.]
- [6] 孙治雷, 魏合龙, 王利波, 等. 海底冷泉系统的碳循环问题及探测[J]. *应用海洋学报*, 2016, 35(3): 442-450. [SUN Zhilei, WEI Helong, WANG Libo, et al. Focus issues of carbon cycle and detecting technologies in seafloor cold seepages [J]. *Journal of Applied Oceanography*, 2016, 35(3): 442-450.]
- [7] 李学刚, 宋金明. 海洋沉积物中碳的来源、迁移和转化[J]. *海洋科学集刊*, 2004(46): 106-117. [LI Xuegang, SONG Jinming. Sources, removal and transformation of carbon in marine sediments[J]. *Studia Marina Sinica*, 2004(46): 106-117.]
- [8] Paull C K, Ussler Iii W. History and Significance of Gas Sampling During DSDP and ODP Drilling Associated with Gas Hydrates[M]. 2001, 53-65.
- [9] Xu S N, Sun Z L, Geng W, et al. Advance in numerical simulation research of marine methane processes [J]. *Frontiers in Earth Science*, 2022, 10: 891393.
- [10] Reeburgh W S. Oceanic methane biogeochemistry [J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107(2): 486-513.
- [11] Tryon M, Brown K, Dorman L, et al. A new benthic aqueous flux meter for very low to moderate discharge rates [J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2001, 48(9): 2121-2146.
- [12] Sommer S, Türk M, Kriwanek S, et al. Gas exchange system for extended in situ benthic chamber flux measurements under controlled oxygen conditions: first application - Sea bed methane emission measurements at Captain Arutyunov mud volcano [J]. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2008, 6(1): 23-33.
- [13] Linke P, Sommer S, Rovelli L, et al. Physical limitations of dissolved methane fluxes: the role of bottom-boundary layer processes [J]. *Marine Geology*, 2010, 272(1-4): 209-222.
- [14] Boetius A, Wenzhöfer F. Seafloor oxygen consumption fuelled by methane from cold seeps [J]. *Nature Geoscience*, 2013, 6(9): 725-734.
- [15] Alperin M, Hoehler T. The ongoing mystery of sea-floor methane [J]. *Science*, 2010, 329(5989): 288-289.
- [16] 赵广涛, 徐翠玲, 张晓东, 等. 海底沉积物-水界面溶解甲烷渗漏通量原位观测研究进展[J]. *中国海洋大学学报*, 2014, 44(12): 73-81. [ZHAO Guangtao, XU Cuiling, ZHANG Xiaodong, et al. Research progress in in-situ observations of dissolved methane seepage fluxed across the water-sediment interface [J]. *Periodical of Ocean University of China*, 2014, 44(12): 73-81.]
- [17] Leifer I, Boles J. Turbine tent measurements of marine hydrocarbon seeps on subhourly timescales [J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 2005, 110(C1): C01006.
- [18] 邸鹏飞, 冯东, 高立宝, 等. 海底冷泉流体渗漏的原位观测技术及冷泉活动特征[J]. *地球物理学进展*, 2008, 23(5): 1592-1602. [DI Pengfei, FENG Dong, GAO Libao, et al. In situ measurement of fluid flow and signatures of seep activity at marine seep sites [J]. *Progress in Geophysics*, 2008, 23(5): 1592-1602.]
- [19] 于新生, 李丽娜, 胡亚丽, 等. 海洋中溶解甲烷的原位检测技术研究进展[J]. *地球科学进展*, 2011, 26(10): 1030-1037. [YU Xinsheng, LI Lina, HU Yali, et al. The development of in situ sensors for dissolved methane measurement in the sea [J]. *Advances in Earth Science*, 2011, 26(10): 1030-1037.]
- [20] Aleksanyan M S. Methane sensor based on SnO₂/In₂O₃/TiO₂ nanostructure [J]. *Journal of Contemporary Physics (Armenian Academy of Sciences)*, 2010, 45(2): 77-80.
- [21] Garcia M L, Masson M. Environmental and geologic application of solid-state methane sensors [J]. *Environmental Geology*, 2004, 46(8): 1059-1063.
- [22] Boulart C, Connelly D P, Mowlem M C. Sensors and technologies for in situ dissolved methane measurements and their evaluation using Technology Readiness Levels [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2010, 29(2): 186-195.
- [23] Camilli R, Duryea A N. Characterizing spatial and temporal variability of dissolved gases in aquatic environments with in situ mass spectrometry [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(13): 5014-5021.
- [24] Camilli R, Duryea A. Characterizing marine hydrocarbons with in-situ mass spectrometry[C]//Proceedings of the OCEANS 2007. Vancouver, Canada: IEEE, 2007: 1-7.
- [25] Camilli R, Hemond H F. NEREUS/Kemonaut, a mobile autonomous underwater mass spectrometer [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2004, 23(4): 307-313.
- [26] Bell R J, Savidge W B, Toler S K, et al. In situ determination of pore-water gases by underwater flow-through membrane inlet mass spectrometry [J]. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2012, 10(3): 117-128.
- [27] Brewer P G, Malby G, Pasteris J D, et al. Development of a laser Raman spectrometer for deep-ocean science [J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2004, 51(5): 739-753.
- [28] Du Z F, Li Y, Chen J, et al. Feasibility investigation on deep ocean compact autonomous Raman spectrometer developed for in-situ detection of acid radical ions [J]. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, 2015, 33(2): 545-550.
- [29] Thornton B, Takahashi T, Sato T, et al. Development of a deep-sea laser-induced breakdown spectrometer for in situ multi-element chem-

- ical analysis [J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2015, 95: 20-36.
- [30] Zhang X, Du Z F, Luan Z D, et al. In situ Raman detection of gas hydrates exposed on the seafloor of the South China Sea [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2017, 18(10): 3700-3713.
- [31] Chou I M, Wang A L. Application of laser Raman micro-analyses to Earth and planetary materials [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2017, 145: 309-333.
- [32] Long D A. *Raman Spectroscopy*[M]. Maidenhead: McGraw-Hill, 1977.
- [33] McMillan P F, Hofmeister A M. Chapter 4. Infrared and Raman spectroscopy[M]//Hawthorne F C. *Spectroscopic Methods in Mineralogy and Geology*. Washington: Mineralogical Society of America, 1988: 99-160.
- [34] Rull F. The Raman effect and the vibrational dynamics of molecules and crystalline solids[M]//Dubessy J, Caumon M C, Rull F. *Raman Spectroscopy Applied to Earth Sciences and Cultural Heritage*. EMU, 2012, 12: 1-60.
- [35] Schmidt C, Seward T M. Raman spectroscopic quantification of sulfur species in aqueous fluids: ratios of relative molar scattering factors of Raman bands of H₂S, HS⁻, SO₂, HSO₄⁻, SO₄²⁻, S₂O₃²⁻, S₃⁻ and H₂O at ambient conditions and information on changes with pressure and temperature [J]. *Chemical Geology*, 2017, 467: 64-75.
- [36] Qiu Y, Wang X L, Liu X, et al. In situ Raman spectroscopic quantification of CH₄-CO₂ mixture: application to fluid inclusions hosted in quartz veins from the Longmaxi Formation shales in Sichuan Basin, southwestern China [J]. *Petroleum Science*, 2020, 17(1): 23-35.
- [37] Zhang X, Walz P M, Kirkwood W J, et al. Development and deployment of a deep-sea Raman probe for measurement of pore water geochemistry [J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2010, 57(2): 297-306.
- [38] Zhang X, Du Z F, Zheng R E, et al. Development of a new deep-sea hybrid Raman insertion probe and its application to the geochemistry of hydrothermal vent and cold seep fluids [J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2017, 123: 1-12.
- [39] Zhang X, Hester K C, Ussler W, et al. In situ Raman-based measurements of high dissolved methane concentrations in hydrate-rich ocean sediments [J]. *Geophysical Research Letters*, 2011, 38(8): L08605.
- [40] Du Z F, Zhang X, Luan Z D, et al. In situ Raman quantitative detection of the cold seep vents and fluids in the chemosynthetic communities in the South China Sea [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2018, 19(7): 2049-2061.
- [41] Nikolovska A, Sahling H, Bohrmann G. Hydroacoustic methodology for detection, localization, and quantification of gas bubbles rising from the seafloor at gas seeps from the eastern Black Sea [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2008, 9(10): Q10010.
- [42] Weber T C, De Robertis A, Greenaway S F, et al. Estimating oil concentration and flow rate with calibrated vessel-mounted acoustic echo sounders [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2012, 109(50): 20240-20245.
- [43] Weber T C, Mayer L, Jerram K, et al. Acoustic estimates of methane gas flux from the seabed in a 6000 km² region in the Northern Gulf of Mexico [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2014, 15(5): 1911-1925.
- [44] Loranger S, Bassett C, Cole J P, et al. Acoustically relevant properties of four crude oils at oceanographic temperatures and pressures [J]. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 2018, 144(5): 2926-2936.
- [45] Medwin H, Breitz N D. Ambient and transient bubble spectral densities in quiescent seas and under spilling breakers [J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 1989, 94(C9): 12751-12759.
- [46] Vagle S, Farmer D M. The measurement of bubble-size distributions by acoustical backscatter [J]. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 1992, 9(5): 630-644.
- [47] Greinert J, McGinnis D F, Naudts L, et al. Atmospheric methane flux from bubbling seeps: spatially extrapolated quantification from a Black Sea shelf area [J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 2010, 115(C1): C01002.
- [48] Römer M, Sahling H, Pape T, et al. Geological control and magnitude of methane ebullition from a high-flux seep area in the Black Sea-the Kerch seep area [J]. *Marine Geology*, 2012, 319-322: 57-74.
- [49] Römer M, Sahling H, Pape T, et al. Quantification of gas bubble emissions from submarine hydrocarbon seeps at the Makran continental margin (offshore Pakistan) [J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 2012, 117(C10): C10015.
- [50] Wang B B, Socolofsky S A, Breier J A, et al. Observations of bubbles in natural seep flares at MC 118 and GC 600 using in situ quantitative imaging [J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 2016, 121(4): 2203-2230.
- [51] Hornafius J S, Quigley D, Luyendyk B P. The world's most spectacular marine hydrocarbon seeps (Coal Oil Point, Santa Barbara Channel, California): quantification of emissions [J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 1999, 104(C9): 20703-20711.
- [52] Quigley D C, Hornafius J S, Luyendyk B P, et al. Decrease in natural marine hydrocarbon seepage near Coal Oil Point, California, associated with offshore oil production [J]. *Geology*, 1999, 27(11): 1047-1050.
- [53] Padilla A M, Loranger S, Kinnaman F S, et al. Modern assessment of natural hydrocarbon gas flux at the coal oil point seep field, Santa Barbara, California [J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 2019, 124(4): 2472-2484.
- [54] Di P F, Chen Q H, Chen D F. Quantification of methane fluxes from hydrocarbon seeps to the ocean and atmosphere: development of an *in situ* and online gas flux measuring system [J]. *Journal of Ocean University of China*, 2017, 16(3): 447-454.
- [55] Di P F, Feng D, Chen D F. In-situ and on-line measurement of gas flux at a hydrocarbon seep from the northern South China Sea [J]. *Continental Shelf Research*, 2014, 81: 80-87.
- [56] Johansen C, Todd A C, MacDonald I R. Time series video analysis of bubble release processes at natural hydrocarbon seeps in the Northern Gulf of Mexico [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2017, 82: 21-34.
- [57] Di P F, Feng D, Tao J, et al. Using time-series videos to quantify methane bubbles flux from natural cold seeps in the South China Sea [J]. *Minerals*, 2020, 10(3): 216.

- [58] Kennicutt II M C, Brooks J M, Bidigare R R, et al. Gulf of Mexico hydrocarbon seep communities-I. Regional distribution of hydrocarbon seepage and associated fauna [J]. [Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers](#), 1988, 35 (9): 1639-1651.
- [59] Wankel S D, Joye S B, Samarkin V A, et al. New constraints on methane fluxes and rates of anaerobic methane oxidation in a Gulf of Mexico brine pool via *in situ* mass spectrometry [J]. [Deep Sea Research Part II:Topical Studies in Oceanography](#), 2010, 57 (21-23): 2022-2029.
- [60] Lapham L L, Alperin M, Chanton J, et al. Upward advection rates and methane fluxes, oxidation, and sources at two Gulf of Mexico brine seeps [J]. [Marine Chemistry](#), 2008, 112 (1-2): 65-71.
- [61] Solomon E A, Kastner M, Jannasch H, et al. Dynamic fluid flow and chemical fluxes associated with a seafloor gas hydrate deposit on the northern Gulf of Mexico slope [J]. [Earth and Planetary Science Letters](#), 2008, 270 (1-2): 95-105.
- [62] Martens C S, Mendlovitz H P, Seim H, et al. Sustained *in situ* measurements of dissolved oxygen, methane and water transport processes in the benthic boundary layer at MC118, northern Gulf of Mexico [J]. [Deep Sea Research Part II:Topical Studies in Oceanography](#), 2016, 129: 41-52.
- [63] Johansen C, Macelloni L, Natter M, et al. Hydrocarbon migration pathway and methane budget for a Gulf of Mexico natural seep site: green Canyon 600 [J]. [Earth and Planetary Science Letters](#), 2020, 545: 116411.
- [64] Lapham L, Wilson R, Riedel M, et al. Temporal variability of *in situ* methane concentrations in gas hydrate-bearing sediments near Bulls-eye Vent, Northern Cascadia Margin [J]. [Geochemistry, Geophysics, Geosystems](#), 2013, 14 (7): 2445-2459.
- [65] Thomsen L, Barnes C, Best M, et al. Ocean circulation promotes methane release from gas hydrate outcrops at the NEPTUNE Canada Barkley Canyon node [J]. [Geophysical Research Letters](#), 2012, 39 (16): L16605.
- [66] Marcon Y, Römer M, Scherwath M, et al. Variability of marine methane bubble emissions on the Clayoquot slope, offshore Vancouver Island, between 2017 and 2021 [J]. [Frontiers in Earth Science](#), 2022, 10: 864809.