



海洋浅表层天然气水合物成藏体系研究进展

李世兴, 孙运宝, 曹红, 耿威, 陈唯, 张喜林, 张栋, 徐翠玲, 陈焜, 周渝程, 吕泰衡, 孙治雷

Research progress on natural gas hydrate accumulation in shallow marine layers

LI Shixing, SUN Yunbao, CAO Hong, GENG Wei, CHEN Wei, ZHANG Xilin, ZHANG Dong, XU Cuiling, CHEN Ye, ZHOU Yucheng, Lyu Taiheng, and SUN Zhilei

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16562/j.cnki.0256-1492.2024111502>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

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): 99-108

北极波弗特—马更些三角洲盆地天然气水合物成藏模式

Accumulation model of natural gas hydrate in the Beaufort-Mackenzie Delta Basin, the Arctic

海洋地质与第四纪地质. 2020, 40(6): 146-158

现代海洋甲烷循环过程观测及研究进展

Observation and research progress of modern oceanic methane cycle

海洋地质与第四纪地质. 2022, 42(6): 67-81

琼东南盆地渗漏型天然气水合物识别与差异成藏特征

Identification and the differential accumulation of leakage-typed gas hydrate in the Qiongdongnan Basin, northern South China Sea

海洋地质与第四纪地质. 2024, 44(6): 1-11

矿物类型对天然气水合物生成过程影响

Effect of mineral type on the formation of natural gas hydrate

海洋地质与第四纪地质. 2025, 45(2): 215-224

海洋天然气水合物储层蠕变行为的主控因素与研究展望

Controlling factors and research prospect on creeping behaviors of marine natural gas hydrate-bearing-strata

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 3-11



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

李世兴, 孙运宝, 曹红, 等. 海洋浅表层天然气水合物成藏体系研究进展[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2025, 45(3): 120-131.

LI Shixing, SUN Yunbao, CAO Hong, et al. Research progress on natural gas hydrate accumulation in shallow marine layers[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2025, 45(3): 120-131.

海洋浅表层天然气水合物成藏体系研究进展

李世兴^{1,2,3,4}, 孙运宝^{3,4}, 曹红^{3,4}, 耿威^{3,4}, 陈唯¹, 张喜林^{3,4}, 张栋^{3,4}, 徐翠玲^{3,4},
陈焯^{3,4}, 周渝程^{2,3,4}, 吕泰衡^{1,2,3,4}, 孙治雷^{3,4}

1. 中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室, 武汉 430074
2. 中国地质科学院, 北京 100037
3. 中国地质调查局青岛海洋地质研究所, 青岛 266237
4. 青岛海洋科技中心海洋矿产资源评价与探测技术功能实验室, 青岛 266237

摘要: 在全球能源结构迅速向低碳甚至无碳转型的背景下, 天然气水合物作为一种清洁能源, 凭借其巨大的能源潜力, 已成为能源领域内重要的关注对象和研究热点, 而其中的海洋浅表层天然气水合物由于埋藏浅、易开采、环境敏感等诸多特点备受关注。本文概述了当前浅表层天然气水合物的成藏体系方面的最新研究成果, 剖析了其成藏过程中的地质作用、气体来源、运移通道、储层特征等关键控制因素, 阐明了全球典型浅表层天然气水合物藏的分布和特征, 探讨了浅表层天然气水合物在海洋碳循环和深海生境塑造过程中的重要作用, 以及其在水合物产业化中的重要前景, 最后展望了海洋浅表层天然气水合物系统未来的研究思路 and 方向, 希望能引起公众和学界对这种特殊类型能源的重视, 从而加强全社会对天然气水合物产业化的关注与兴趣。

关键词: 浅表层天然气水合物; 成藏条件; 环境效应; 冷泉系统; 碳循环

中图分类号: P736

文献标识码: A

DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2024111502

Research progress on natural gas hydrate accumulation in shallow marine layers

LI Shixing^{1,2,3,4}, SUN Yunbao^{3,4}, CAO Hong^{3,4}, GENG Wei^{3,4}, CHEN Wei¹, ZHANG Xilin^{3,4}, ZHANG Dong^{3,4}, XU Cuiling^{3,4}, CHEN Ye^{3,4},
ZHOU Yucheng^{2,3,4}, Lyu Taiheng^{1,2,3,4}, SUN Zhilei^{3,4}

1. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China
2. Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China
3. Qingdao Institute of Marine Geology, China Geological Survey, Qingdao 266237, China
4. Laboratory for Marine Mineral Resources, Qingdao Marine Science and Technology Center, Qingdao 266237, China

Abstract: In the process of accelerating the global transition towards a low-carbon energy framework, natural gas hydrates, as a clean energy source with enormous energy potential, have become a core research area in the energy field. In the accelerated global move towards a low-carbon energy framework, natural gas hydrates, as a clean energy source with enormous energy potential, have become a core research area in the energy field. In particular, shallow marine natural gas hydrates have garnered significant interest due to their shallow depth, easy mining, sensitive to environmental conditions, and other attributes. In this study, we reviewed the latest research findings on the characteristics of shallow marine natural gas hydrate systems and examined the critical factors that influence their formation, including geological processes, gas sources, migration pathways, and reservoir properties. We also clarified the distribution characteristics of typical shallow natural gas hydrate deposits in the world and explored their critical roles of play in the oceanic carbon cycling and the shaping of deep-sea ecosystems. Furthermore, we discussed the promising prospects for the commercial development of shallow natural gas hydrates, and looked ahead the future research ideas and plans, to highlight this special potential energy resource and enhance the societal awareness and interest in the industrial exploitation of natural gas hydrates.

资助项目: 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), 国家自然科学基金集成项目“西太平洋流固界面物质循环及其演变集成研究”(92358301), 国家自然科学基金“冲绳海槽冷泉、热液共生区流体过程追溯与碳循环机理研究”(42476082); 国家地质调查专项“CSHC中北部海洋区域地质调查”(DD20230402)

作者简介: 李世兴(1994—), 男, 博士生, 主要从事海洋地球化学方面的研究工作, E-mail: lisx3211686@163.com

通讯作者: 孙治雷(1975—), 男, 博士, 研究员, 主要从事深海极寒环境成岩成矿机理研究工作, E-mail: zhileisun@yeah.net

收稿日期: 2024-11-15; **改回日期:** 2025-01-09. 张现荣编辑

Key words: shallow natural gas hydrate; formation conditions; environmental effects; cold seep system; carbon cycle

天然气水合物(以下简称“水合物”)是在一定的温度、压力条件下形成的由水和天然气中小分子气体(如甲烷、乙烷等)组成的笼形结构冰状晶体,主要赋存于永久冻土和大陆坡沉积物中^[1-3]。作为一种潜在的清洁能源和全球碳循环的重要组成部分,水合物因其绿色环保和储量巨大等特性,近年来得到了世界各国的高度重视和广泛研究,预计在不久的将来就可进入产业化开发阶段^[4-5]。

根据在海底或沉积物内的赋存位置和实际状态,海洋水合物被划分为两大类:主要埋藏于中、深层海底沉积物的类型和出露于海底或浅层沉积物内的类型,前者一般被称为“中深层水合物”,后者被称为“浅表层水合物”。其中,浅表层水合物形成于低温、高压、高甲烷通量条件,通常分布于海底之上或海底之下 100 m 以浅(可出露海底),主要受地下疏导系统控制,一般发育于构造活跃区域的沉积物-水界面的位置及其附近,其上缘通常处于稳定至不稳定过渡状态,受构造活动、海平面变化甚至潮汐胁迫影响都十分敏感,因此该类型不仅是海底潜在地质灾害来源因素之一,而且对全球海洋环境甚至气候变化具有潜在的重要影响。

目前,相较于研究较为成熟的中深层天然气水合物,浅表层水合物在勘查、评价、开采及科学研究等领域仍面临诸多挑战。首先,浅表层水合物的成藏机理、全球分布及基础物性等方面的研究尚不充分,缺乏系统性的理论支持和实证数据。其次,现有的勘查技术体系主要针对中深层水合物开发,导致在浅表层水合物的识别、矿体刻画及资源评估方面存在显著不足,亟需开发专门的技术体系。此外,浅表层水合物的开采技术尚处于初级阶段,面临技术实施难度大和安全性问题,同时对海洋环境和生态系统的潜在影响评估不足。伴生的海底冷泉系统增加了生态保护的复杂性,并对勘查与开采设备的适应性提出了更高要求。在综合性研究方面,跨学科协作不足、数据获取与监测技术欠缺、经济成本高、政策法规不完善以及国际合作与知识共享有限,进一步制约了浅表层水合物的可持续开发与利用。为解决上述问题,亟需加强基础研究、开发专用技术、完善政策法规、促进国际合作并提升环境保护措施,以推动浅表层天然气水合物资源的有效利用。本文系统介绍了海洋浅表层水合物成藏体系的特点,讨论了其作为海洋碳循环重要单元的关键作用,和该类型水合物在水合物产业

化进程中的重要地位,希望借此引起社会的关注和兴趣。

1 成藏系统组成及特征

1.1 地质作用

海洋中,相对中深层水合物,浅表层水合物并不常见,目前发现仅赋存于海底甲烷渗漏活动强烈的地点^[6-7]。其原因可能是浅层沉积物内甲烷浓度不足,部分浅表层水合物也被认为是由下方解离的水合物引发了较高的甲烷通量;同时,游离态甲烷在缺乏稳定的地质封盖和物理隔离层的条件下,通常难以保持在海底之下,最终就会迁移至浅表层沉积物内甚至逃逸出海底,形成气体羽流^[8]。因此海洋浅表层水合物形成的地质条件要远远高于海洋中深层水合物的形成条件。

通常而言,浅表层水合物受构造作用和流体超压作用下形成的断层或断裂等运移通道控制^[9],断裂构造一方面可为富含烃类的流体提供运移通道,另一方面也可以为浅表层水合物提供容纳空间^[10]。因此,浅表层水合物往往形成于脉状通道、断裂裂缝中,而不是均匀地形成于孔隙中,其在海底的聚集堆积则会形成完全由水合物组成的矿体或含水合物成分的丘体,水合物集合体更易形成大面积的块体并裸露于海底表层。如马尼拉海沟地区由于板块挤压导致的流体向上运移,为浅表层水合物的形成创造了条件,深部游离气体通过叠瓦状逆冲断层迁移至海洋浅层后结晶形成了水合物(图 1a)。但是北部地区有限的似海底反射层(BSR, bottom simulating reflector)的分布表明该区甲烷气源供应不足,易形成气烟囱等地质构造^[11];而南部地区的正断层为流体运移的主要通道,BSR 分布较为连续(图 1b)。总体上讲,马尼拉海沟南部和北部浅表层水合物成藏过程均受海洋深部地质作用的影响,但是正断层和逆冲断层驱动深部流体运移至浅表层形成水合物的方式存在差异,可能会影响并改变浅表层水合物的富集过程,这也是未来研究浅表层水合物成藏地质作用的一个重要方向。

另一方面,一些地质过程会抑制表层水合物的分解,有助于浅表层水合物的成藏。首先,在海底及浅层沉积物内形成的冷泉碳酸盐岩可作为封存伴生气(游离气)的有效盖层,从而在其下方的天然

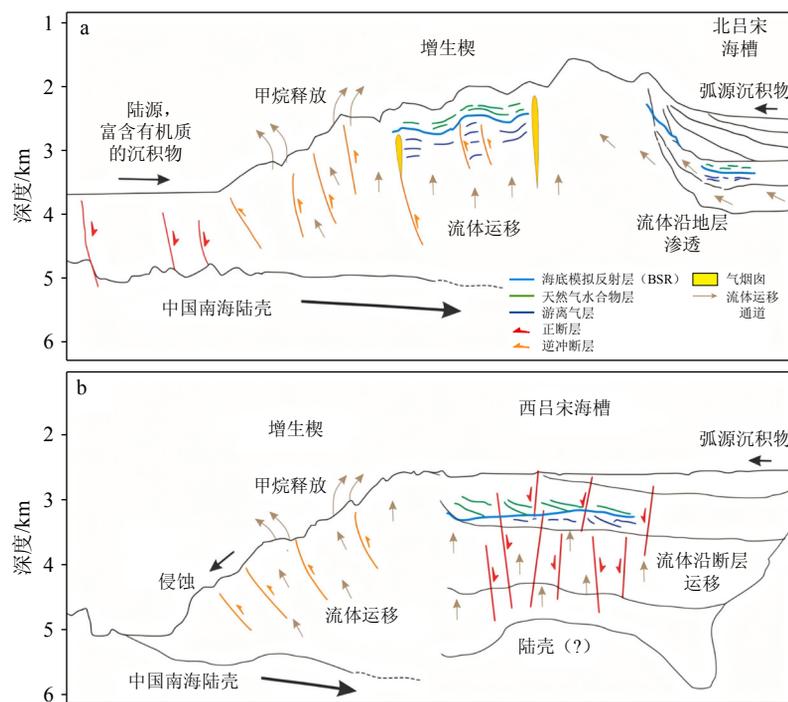


图1 马尼拉海沟地区已证实的浅表层水合物成藏机制及流体运移途径^[11]

a: 马尼拉海沟北部增生楔内浅表层水合物成藏地质作用, b: 马尼拉海沟南部海槽浅表层水合物成藏地质作用。

Fig.1 The proven shallow hydrate formation mechanisms and fluid migration pathways in the Manila Trench region^[11]

a: Geologic process of shallow hydrate formation of the accretionary wedge in the northern part of the Manila Trench, b: geologic process of shallow hydrate formation of the southern trough of the Manila Trench.

气水合物稳定带(GHSZ, gas hydrate stability zone)内形成浅表层水合物;同时,固态水合物层形成之后又可加强对气体的封闭作用。例如,在墨西哥湾,冷泉碳酸盐岩薄层下面赋存着大量的水合物,正是因为冷泉碳酸盐的封堵作用,深部来源的甲烷流体才在此成核并聚集^[12];而在东地中海尼罗河深海扇,由于碳酸盐岩结壳的阻隔,来自深部的甲烷气泡羽流只能从结壳裂缝处逃逸,更多的甲烷在结壳下成核聚集为水合物^[13]。如果没有这些结壳的阻挡,甲烷流体可以在温压合适的底水处自由生成水合物,由于其密度小于海水,这些水合物形成后就会向上自由运移到上部水体中,发生再次解离,难以成藏。原位观测也发现从海底逃逸的甲烷气泡均带有水合物结壳,这证实了上述观点^[13]。因此,碳酸盐岩结壳对浅表层水合物的成藏可以起到促进作用,也是勘探浅表层水合物的一种重要标志^[14]。

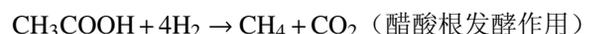
1.2 气体来源

浅表层水合物的形成高度依赖于烃类气体,尤其是甲烷等轻烃的聚集。根据当前全球研究进展,水合物的形成机制主要包括甲烷的溶解、维持其过饱和状态以及水合物核的生成与增长。在浅表层

水合物的成核与增长过程中,水合物下方必须具备高通量的气体供应,以确保持续的甲烷输入,从而维持其过饱和状态。仅当溶解甲烷浓度达到过饱和,并且其流动速率超过扩散传输速率的临界阈值时,水合物才能在适宜的温度和压力条件下稳定形成^[15]。尤其是高通量气体的存在不仅促进了甲烷的持续供应,还增强了水合物核的形成速率和稳定性,从而在动态环境中维持水合物储层的持续生成。这些研究进展不仅深化了对水合物形成过程的理解,还为水合物资源的开发及其潜在环境影响的评估提供了科学依据。因此,充足且高通量的甲烷等烃类气体供应,以及对其聚集机制的全面理解,是浅表层水合物形成的关键前提。

按照当前的研究进展,形成不同类型水合物藏的3种基本类型的气源特征简述如下:

(1)原位微生物成因:微生物甲烷气主要由二氧化碳还原和醋酸根发酵作用形成:



前者产生的甲烷量依赖于溶解的 H_2 供应量,后者产生的甲烷量受醋酸根量的限制。由于甲烷

气是沉积物中的有机质在微生物发生原位降解下产生的, 因此产气量的大小取决于沉积物中有机质的含量。大西洋西部的布莱克海台的水合物是典型的原位微生物成因, 其他典型实例还有韩国郁陵盆地、北加利福尼亚海域、俄勒冈海域、日本南海海槽、鄂霍次克海和黑海等^[16-17]。

(2) 深部热裂解成因: 该类型的甲烷是由于酪根在温度超过 120℃ 时经热解作用形成, 此过程中的碳同位素分馏较少。因此, 其碳同位素组成与沉积物有机质碳同位素组成比较接近。由于生产温度的限制, 热解成因甲烷均来源于地层深部。已有调查表明, 墨西哥湾, 里海, 加拿大马利克 (Mallik) 地区、日本上越盆地以及北极巴伦支海地区的水合物多以热裂解成因甲烷为主^[16]。

(3) 地幔来源无机成因: 火山岩浆喷发是甲烷的主要无机来源。在海底火山附近, 通常甲烷水合物含量很高, 且以冰状或更多地与火山灰和细砂胶结产出, 因此, 可与火山灰或火山砂共存^[18]。在北极新生的超慢速扩张洋盆中, 当超镁铁质基岩发生高温 (> 200℃) 蛇纹石化时, 就会产生地幔来源的无机成因甲烷^[19]。目前调查发现的典型地幔来源无机成因甲烷水合物多处于大洋区, 例如俯冲带马里亚纳海沟弧前、超慢速扩张脊北大西洋弗拉姆 (Fram) 海峡和慢速扩张脊的失落之城 (Lost City) 热液场^[20-22]。

事实上, 通过现代高精度同位素调查发现, 绝大多数海洋水合物 (包括浅表层水合物) 并非单一气源, 而是多种基本类型气源的混合结果。如墨西哥湾水合物中兼具热裂解和微生物成因甲烷来源, 随着研究的更加深入, 我国南海神狐海域的水合物气源也由最初的微生物成因更正为混合成因气源^[23]。

总而言之, 形成海洋水合物的甲烷等烃类气体来源可以归结为 3 类, 自然界中已发现水合物形成的气体来源仍以前两者为主, 尤其是这两者的混合通常是浅表层水合物的气体来源特征。此外, 底部高通量的甲烷气体的持续供应对于水合物的成藏至关重要, 这一特性进一步强调了多源气体供应在浅表层水合物系统中的重要作用。

1.3 运移通道

海洋浅表层天然气水合物的成藏过程既受到温度、压力条件、沉积速率、有机质含量等静态因素的影响, 动态因素的影响如流体运移也起着重要作用。而在这个动态运移过程中, 断层、裂缝、底辟等大尺度构造对浅表层天然气水合物成藏具有

决定性的影响。

通常情况下, 地表深部的甲烷气体在沉积物的压实或构造挤压作用下形成超压流体, 并通过断层和裂缝等大尺度构造通道向上运移。这些构造通道不仅为甲烷气体的垂向迁移提供了高效路径, 而且决定了气体在浅表层的富集位置, 最终在 GHSZ 内形成富集的水合物藏。

深部烃源岩的含气流体通过底辟、古隆起、断裂以及裂缝等进行垂向运移, 沿着不整合界面侧向运移, 然后在局部构造圈闭中聚集, 形成常规油气藏^[24]。在此基础上, 深部热裂解成因气继续通过深部管道进行垂向运移, 与浅层原位生物成因气混合, 形成中深层水合物。但深部流体渗流和热流值异常往往会导致 GHSZ 局部不平衡, 促使中深层水合物分解。随着这些水合物分解释放大量的甲烷的累积, 孔隙流体压力不断增大, 最后突破上覆岩层或先成水合物盖层的封闭, 进入浅层构造管道系统垂向运移, 最终可能在较浅的沉积物中或海底表面形成浅表层水合物, 同时支持了海底的冷泉系统发育。

由于浅表层水合物广泛存在于主动大陆边缘增生楔及被动大陆边缘沉积盆地内^[25], 这些地区强烈的构造活动为浅表层水合物成藏提供了得天独厚的容纳空间及条件^[10], 如可以驱动深部游离气体通过断层和裂缝向海底迁移, 并充填至这些地质作用活跃的构造单元内形成水合物聚集体。具体来说, 主动大陆边缘俯冲带或增生楔构造活跃区的沉积体孔隙度较大, 渗透性好, 是浅表层水合物较为有利的储集空间, 因此浅表层水合物多充填于这些孔隙度较大且与断层或裂缝伴生的增生楔沉积体附近; 而在被动大陆边缘, 受巨厚沉积层内塑性物质及超压流体、火山活动等共同作用, 高通量游离气体能快速迁移至浅表层沉积盆地内^[25], 因此被动大陆边缘的浅表层水合物的聚集受有机质含量、产气速率、地温梯度及沉积速率等多因素的综合影响。同时, 被动大陆边缘的甲烷气体运移同样受断层、裂缝等构造体的控制, 并最终在沉积盆地内的泥火山或底辟等构造单元聚集成藏 (图 2)。总体来说, 不管是主动大陆边缘还是被动大陆边缘, 断层、裂缝或粗粒沉积物等孔隙度较大的容纳空间是浅表层水合物形成的必要因素。

目前, 在一些甲烷通量较高的地区, 成藏气体在扩散和渗漏两种机制的共同作用下, 能够在空间上形成浅表层和中深层水合物的叠置结构^[26], 我们将此称为“复合型成藏模式”^[27]。这种复合型水合

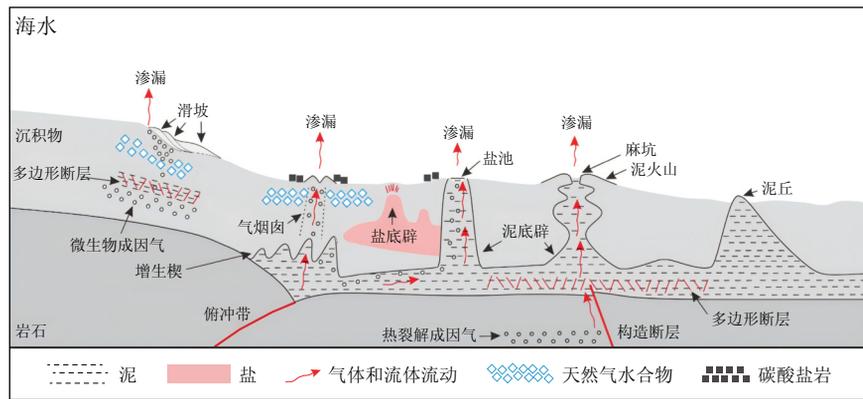


图2 海洋浅表层水合物及浅层构造关系综合示意图^[31]

Fig.2 Synthesis of the relationship between oceanic shallow hydrates and shallow tectonics^[31]

物藏为海洋水合物的开发提供了新的目标和技术挑战,但因其系统的运行规律尚不清晰,特别是断层、裂缝、底辟等构造在其中的疏导作用仍未有深入的研究,因此揭示其扩散系统与渗漏系统之间的相互影响机制将成为当前一个具有重要创新价值的研究方向。

1.4 储层特征

除了烃类流体的产生和运移对浅表层水合物成藏产生巨大影响外,GHSZ的岩性特征和地质构造条件也会在浅表层水合物成藏富集过程中起到重要作用。

上文提到,浅表层水合物的形成需要足够的容矿空间。在砂质沉积物中,水合物的饱和度可达79%~100%,粉砂质沉积物中可达15%~40%,而黏土沉积物中只有2%~6%^[28-29]。通常,水合物主要充填于砂质颗粒沉积物孔隙中,而泥质沉积物如淤泥和黏土中一般不含水合物或含量较低。不难理解,这是由于粗粒沉积物不但可以增加水合物富集的孔隙空间,更重要的是在未固结的状态下,粗粒沉积物的渗透性更好,更有利于气体的扩散和运移,因此浅表层水合物易在孔隙度较大的松散粗粒沉积物处成藏。

在近海底或表层沉积物内的储层具备独有的特征:一方面,水合物主要倾向于分布在陆坡深水环境中,沉积物的粒度整体偏细,但也恰在这些位置,海底浅表层通常发育浊积扇、斜坡扇、等深流、水道等,由于这些地质单元或沉积体本身具备沉积速率高、沉积物偏粗、有机碳含量较高的特点,反倒更有利于浅表层水合物聚集^[30];另一方面,这些环境中的沉积物组构也对浅表层水合物成藏产生积极作用,这是因为,海底浅表层沉积环境存在大量的有孔虫,这不但可以增加沉积物中的粒间

孔隙空间,还可以为浅表层水合物提供粒内孔隙,甚至比粒间孔隙还要大,从而为水合物富集成藏提供更多的空间。因此,相对于中深层,浅表层沉积物具备更有利的储集条件。

同时,构造格局对浅表层水合物储层的控制作用也不可忽略。断层几何特征和封闭程度共同影响着浅表层水合物的成藏作用。雷裕红等^[30]认为,断裂或断层、泥火山或泥底辟、海底滑塌体等地质构造作用与水合物关系极为密切,在流体势能的作用下,气体通过沉积物孔隙及微裂缝体系运移,在GHSZ底部聚集形成水合物藏。前人根据储层特征和形成机制将与浅表层水合物成藏相关的构造分为3类^[31]:①与气体和流体聚集、运移和释放相关的孔隙压力变化所引起的超压伴生构造,如渗漏、麻坑和气烟囱;②由岩层塑性变化差异所引起的底辟构造,如泥底辟和盐底辟;③由重力、构造应力等引起的沉积物破裂构造,如滑坡、多边形断层和构造断层(图2)。相应地,这些不同类型的地质构造体能在较小尺度上对水合物成藏产生重要的控制作用。例如,气烟囱作为超压流体泄压的通道,将大量气体运移到浅部GHSZ中形成水合物藏,部分气体逸出导致在近海底形成冷泉喷口、麻坑、丘状体、碳酸盐岩丘等,并引起海底微地貌的变化,在其周围支撑了冷泉生物群落的发育^[32]。这些浅表层的生物生态及地质构造特征共同影响着浅表层水合物储集,反过来又受到水合物储集体变化的影响,共同组成了一种达到相对动态平衡的浅表层水合物体系。

1.5 全球分布

尽管几乎在全球各大海域都发现了水合物,但90%以上的属于中深层水合物,浅表层水合物的占比有限。目前,已发现的浅表层水合物主要分布于

墨西哥湾、日本海(上越盆地和郁陵盆地)、巴伦支海、鄂霍次克海、南海北部(包括台西南盆地、东沙海域和琼东南海域)和印度克里希纳-戈达瓦里盆地等海域。已有调查表明,这些不同的海域的浅表层水合物的具体成因机制又有所不同。

例如,在墨西哥湾,断裂、盐底辟及微渗漏是形成浅表层水合物的重要因素。该区域出露了大量的水合物丘,水合物以块状、脉状以及结节状充填于海洋浅表层孔隙裂缝中,底层水温相对其他浅表层水合物区域较高,水合物气源类型是以热解成因气为主,浅表层微生物成因气为辅的混合成因气^[12,33-34]。而在日本海的上越盆地,海底丘体、麻坑与水合物关系密切,发育了成熟的水合物丘体,浅表层水合物以块状、结节状以及透镜状充填于丘体的孔隙裂缝中,水合物气源为典型的热裂解成因气^[35-37];与上越盆地不同,郁陵盆地发现的浅表层水合物以块状、弥散状充填于孔隙裂缝中,而水合物气源为原位微生物成因气^[28,38-40]。北极巴伦支海也发育了典型的海底丘体,浅表层水合物以块状、脉状以及分散晶体状赋存于细粒沉积物中,气源以热裂解成因气为主^[41-44]。值得一提的是,巴伦支海的 Håkon Mosby 泥火山是目前已经发现的最为典型的泥火山型浅表层水合物实例,气体运移通道以泥火山为主,浅表层水合物在近海底以白色—灰白的脉状和近圆团块的形式充填于裂隙中^[46],水合物气源是以热解成因和原位微生物成因的混合气^[45-46]。

近年来,在中国南海的东沙海域钻探发现了世界上几乎已识别出来的所有浅表层水合物的全部赋存类型^[26];琼东南海马冷泉则具有浅表层水合物勘探所需要的重要标志,包括麻坑、气烟囱、甲烷羽状流以及冷泉碳酸盐岩等^[47]。虽然在整个南海,已发现的浅表层水合物一般表现出独特的地质特征和成藏环境,但其仍受气源组成、运移通道、储层条件等与中深层水合物甚至含油气系统内均存在的基本地质、环境因素的影响,且不同区域的浅表层水合物可能会存在相似的构造环境和沉积作用等特征。因此,对中国南海浅表层水合物成藏开展多学科、多领域、系统性的研究有助于进一步深入掌握该类型水合物的一般成藏规律。

2 讨论

2.1 浅表层水合物作为快速周转的海洋碳循环单元

由于浅表层水合物位于海底浅层或表层区域,

地层深部的游离气持续向上运移,也会继续补充到该位置,因此能维持一个“固-液-气”三相动态平衡的系统。据估算,海底发育有浅表层水合物的单个泥火山甲烷气体的排放量每年可达到数千吨碳,这些气体甚至可到达大气^[48]。而处于海底浅表层发生的甲烷厌氧氧化作用(AOM, anaerobic oxidation of methane)更是海洋甲烷收支的主要汇。据研究,海洋中每年能消耗高达 300 Tg 的甲烷,直接为深海的冷泉化能自养群落提供能量,其通量相当于地下储层释放甲烷的 88%^[49]。事实上,烃类化合物在地球内部运移并发生烃类活动的循环,其时间尺度约为 10^7 a,但是海底浅表层的甲烷气体或水合物所参与的碳循环却可以在 $10^2 \sim 10^6$ a 内完成^[50-51],一些构造活动强烈的区域所需要的时间甚至会更短,甚至在小时尺度上都会出现休眠和活跃的交替循环,使甲烷直接进入海洋中^[52]。这表明,海底水合物系统(或者说冷泉)为海洋碳循环的快速周转提供了动力和空间。

因此,与中深层水合物、含油气藏系统甚至岩矿堆积体这类大型稳定碳库不同的是,浅表层水合物成藏系统的动态平衡导致了海洋碳循环的快速周转,成为深海碳循环的催化剂。与漫长的地质过程相比,水合物可以在极短的时间内成核并生长^[53](图 3a),甚至在接近海底表层出现块状水合物露头,生长于此处的水合物易成藏也易解离,这些位置的温压条件往往处于 GHSZ 的稳定与非稳定边界,因此,海底的冷泉总是呈线状或串珠状分布在陆坡区^[54]。在自然条件下,一方面,海水对冷泉甲烷的无限稀释导致进入海水中的甲烷溶解度远低于水合物中的甲烷溶解度,因此,水合物露头周围的海水相对于水合物体系而言通常是欠饱和的,露头或浅表层的水合物会相应地解离;另一方面,如果底水温度超过了 GHSZ 的极限阈值,水合物也会解离。这些持续解离的甲烷一部分汇入海水甚至大气中,直接参与水圈与大气圈的碳循环,一部分经过 AOM 固定于海底碳酸盐沉积体,还有一部分为冷泉生态系统提供养分,直接参与化能自养生物群落的有机体碳循环^[55](图 3b)。

总而言之,浅表层水合物成藏系统是一种在“固-液-气”三相之间快速周转的海洋碳循环过程,由于其所处的环境是浅表层沉积物甚至海底环境,致使该体系对环境具有天然的敏感性,因此成为海洋碳循环过程中周转速度最快的单元之一。反过来,若要形成体量稳定的浅表层水合物就需海底甲烷的持续供给,与已有水合物藏达到解离和聚集之

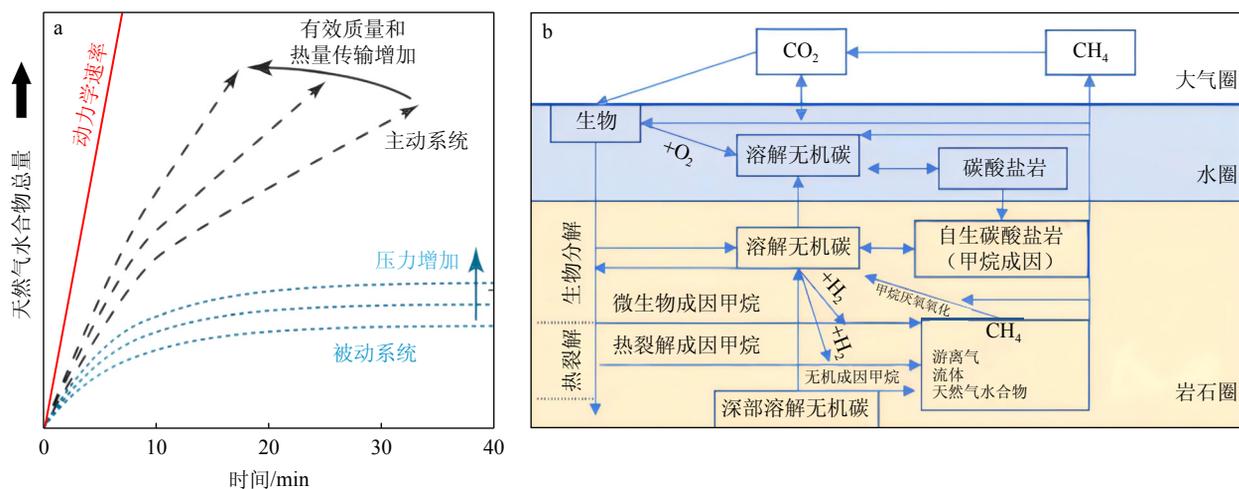


图3 浅表层水合物作为海洋碳循环单元的时空变化过程

a: 动力学、主动系统和被动系统中水合物随时间形成的示意图^[53], b: 甲烷作为海洋碳循环介质的示意图^[55]。

Fig.3 Spatial and temporal variability of shallow marine natural gas hydrates as the units of the ocean carbon cycle

a: Hydrate formation over time in kinetic, active, and passive systems^[53], b: methane acting as a medium of the ocean carbon cycle^[55].

间相对平衡,即在GHSZ的顶部持续不断发生水合物解离的同时,保持其底部游离气体的持续补充,一旦这个平衡被打破,水合物就可能加速分解,甲烷的释放就会以一种剧烈的方式更加迅速地进入到水圈甚至大气圈。这实际上也是浅表层水合物作为海洋碳循环一种特殊组成单元的存在方式。

2.2 浅表层水合物系统作为深海生态环境的塑造因素

海洋中的浅表层水合物通常与海底冷泉系统伴生^[25],穿梭其中的甲烷等还原流体直接供养了繁盛的化能自养合成生物群落^[56],在海底形成丰富的化学自养合成系统,包括微生物菌席、管虫和其他依赖于厌氧氧化作用而出现的大型物种,成为所谓的“生命绿洲”。可以说,海底的浅表层水合物系统深刻塑造了海洋的生物生态、生物地理学特征。例如,中国南海北部的海马冷泉包括两个相距约7 km的活动渗漏区,多波束调查确认该冷泉流体泄漏活跃,海底存在4个高度超过750 m的气泡羽流^[57],同时,在多道地震上还识别出麻坑、流体运移通道、气烟囱等流体渗漏相关的构造。在此环境中,活跃着大量以甲烷和硫化氢为能量来源的化能自养型冷泉生物,包括贻贝、蛤类(图4)和管状蠕虫等,以及丰富的古菌^[58],促进了该区生物的多样性,同时对局部海底碳循环起到了重要调控作用。

在最近的研究中,Zhang等^[59]将与冷泉伴生的浅表层水合物比作“电容器”(图5),它直接维持化能生态系统的动态平衡。简单地说,当甲烷通量增



图4 “海马”冷泉区生物

下方黄色生物为贻贝,上方白色生物为蛤类。照片由“深海勇士号”载人潜器相机拍摄于2023年。

Fig.4 Organisms in the Haima cold seep

The lower orange organisms are mussels and the upper white organisms are clams. Photo was taken in 2023 with camera on China's deep-sea manned submersible *Shenhai Yongshi* (*Deep Sea Warrior* in Chinese).

加时,浅表层水合物的形成速率高于其分解速率,大量甲烷向上运移并在浅表层形成水合物(图5a),作为“电容器”将甲烷流体的化学能储备起来;但当甲烷通量减少或无甲烷流体输送时,浅表层水合物的分解速率高于形成速率,释放出的甲烷在冷泉区向上扩散,像电流一样直接为冷泉区化能生态系统群落体提供能量(图5b)。动态的甲烷流体流量变化使浅表层水合物作为冷泉生物群落的“电容器”实现了“充放电”过程。也正是因为浅表层水合物

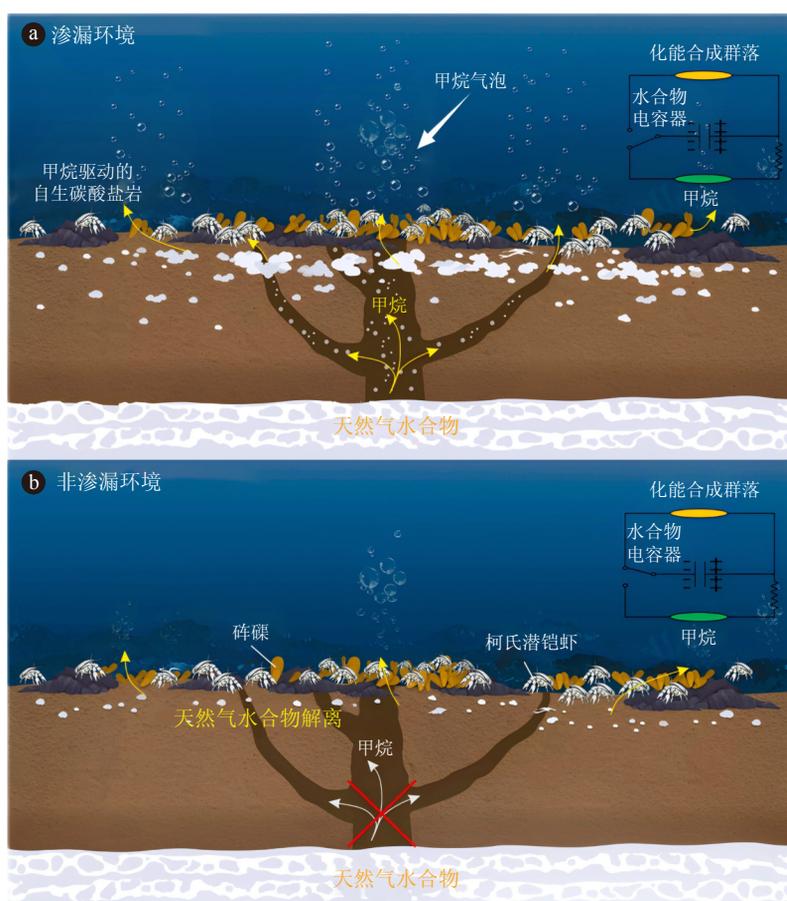


图 5 冷泉化学合成生态系统中天然气水合物“电容器”的形成和分解示意图^[59]

a: 冷泉释放出的甲烷直接供给化能合成群落, 构成浅表层水合物的储气库; b: 浅表层水合物直接作为“电容器”释放甲烷供给化能群落, 维持化能生态系统的动态平衡。

Fig.5 Schematic of the formation and decomposition of gas hydrate “capacitors” in a cold seep chemosynthetic ecosystem^[59]

a: Methane released from cold seep is directly supplied to chemosynthetic communities, constituting a reservoir for shallow hydrates; b: shallow hydrates directly act as ‘capacitors’ to release methane for supply to chemosynthetic communities, maintaining the dynamic balance of chemosynthetic ecosystems.

这一单元的稳定存在, 既缓冲了甲烷从下方的瞬时流入对系统的冲击, 又确保甲烷流体能稳定扩散到上方的孔隙水中, 从而长期维持冷泉生态系统的相对稳定性^[60]。

虽然我们已经知道, 大部分深海化能自养生态群落的发育通常与浅表层水合物系统中的一系列生化过程有关, 但是对于该系统中微生物的变化, 生物作用如何产生甲烷以及在何处产生甲烷, 目前还没有很好的结论。已有实验结果表明, 微生物甲烷产生的峰值温度为 30~45℃, 通常远低于天然气水合物的 GHSZ 底部^[61]。同时, 微生物甲烷的生产速率预计会在硫酸盐还原带下方, 也就是 GHSZ 顶部附近, 达到最高, 因为此处有机物最易发生反应^[62]。但目前这仍是一种猜测, 未来这一矛盾的解决, 将为甲烷的来源及其传输方式提供更准确的答案。近期一些新兴的研究方法, 例如对微生物活动、气

体形成温度(如团簇同位素^[63-64])、溶解甲烷浓度和有机碳的原位测量可能会揭示这一过程。

2.3 浅表层水合物作为水合物产业化的重要目标

海洋中的浅表层水合物埋藏深度较浅, 且在有限范围内可实现高度富集。然而, 其在开采难度和经济性方面相比中深层水合物缺乏成熟的技术方法和更深入的研究。因此, 尽管被视为一种潜在的清洁能源, 海洋浅表层天然气水合物仍需进一步研究和评估, 才能引起各国的广泛关注。目前, 日本、加拿大、俄罗斯及中国等多个国家都针对浅表层水合物开展了不同程度的调查^[65], 中国和日本还专门设置了国家级项目来专门研究该种类型水合物的基础理论、勘探技术和环境评价。但由于种种条件的限制, 目前还未真正将其纳入产业化开发的目标。

首先, 当前针对浅表层水合物的开采技术方法

较少。一个重要的原因是迄今已发现的浅表层水合物资源量仍相对较少,且开采难度与成本难以预测。据估计,安哥拉近海有可观的浅表层水合物资源量^[66],但在其他地方很少有这方面的报道。不过,一些国家已经开始探索浅表层水合物矿藏的生产测试技术^[67]。例如,日本科学家针对表层型水合物开发手段制定出了多种技术方法,包括采掘技术、分离技术、回收技术以及通用基础技术^[68]。而中国科学家基于中深层水合物开采方法进一步衍生出多套浅表层水合物开采方法,例如固态流化技术^[69]和海底原位种植技术^[70](图6)。但这些技术方法的适用性、可靠性和经济性仍未经过实践检验。

其次,关于环境方面的考量也是导致浅表层水合物勘探开发进展缓慢的原因。浅表层水合物的储集环境距海底较近或者直接出露于海底之上,对海洋的影响更直接,开采的环境风险更大,其大规模开发易引起海床沉陷、滑坡、泥石流、生物死亡等地质和生态灾害,对与渗漏有关的化合物产生的影响仍不可预估^[48]。同时,一旦开发过程中管理不善,导致海底高通量烃类气体的释放,就可能会导致海洋酸化、缺氧,甚至加剧温室效应,对地球环境造成不可逆的影响^[71]。因此,如何制定一套充分考虑环境安全的经济、环保的开发技术方案,成为利用好海底浅表层水合物这一潜在绿色能源的首要问题,但当前仍只有中国和日本有这方面的少量研究,未引起足够重视。

3 结论与展望

海洋中,虽然浅表层水合物与中深层水合物成藏体系组成相似,但两者具体的成藏过程存在显著差异。首先,浅表层水合物藏存在的一个重要先决条件是在水合物稳定区有足够的甲烷气体供应,使水合物的形成速率大于分解速率,但这也更易在海洋浅表层处发生AOM并导致自生碳酸盐的沉淀,连同先成的水合物,形成致密盖层,保护更多的水合物在近海底聚集成藏;同时,受构造活动的影响,海底浅层形成的一系列地质体,包括泥火山、气烟囱和麻坑等均是浅表层水合物聚集成藏的天然场所,相对于中深层水合物而言,浅表层水合物的空间分布又具有显著的随机性和不连续性。除此之外,浅表层水合物往往与冷泉系统相伴生,具有很快的周转速率,也支撑了更为繁盛的生态群落,深刻塑造了深海地质环境。总之,相对于中深层水合物,浅表层水合物是海洋中一个脆弱、敏感又重要的系统,从宏观构造地质体到微观气体分子组分等多尺度、多要素的变化,都可能对其产生影响。因此,浅表层水合物系统也是当前生物、环境和地质过程交叉研究的前沿热点对象,具有重要的科研意义。

地球上,无论人为划分的何种类型的水合物均是多种因素耦合的结果,每种水合物成藏模式都会因其气源、构造、地层以及流体运移方式等差异而

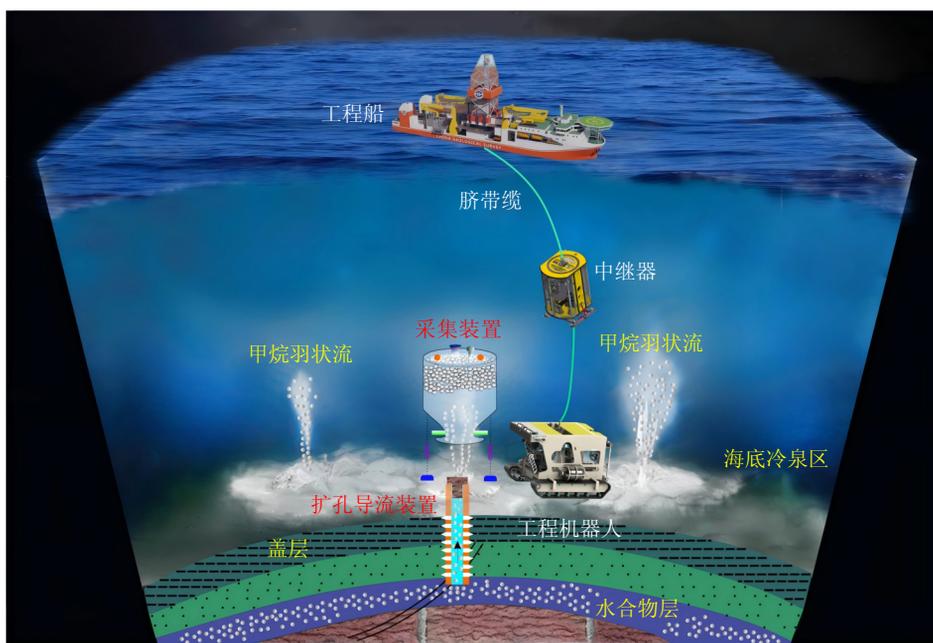


图6 海底冷泉区原位种植水合物技术模型^[70]

Fig.6 Technical model of in-situ hydrate cultivation in the cold seep^[70]

显著不同,没有两处水合物藏的特征完全相同。其根本原因在于我们对这种系统的本质规律仍缺乏理解,尤其是具有环境敏感性、时空非均一性的浅表层水合物成藏体系。鉴于此,系统化的综合研究仍是各个领域处理问题、解决问题的有效手段,未来应针对浅表层水合物。开展地球物理、地球化学、构造学、沉积学以及生物学等多学科的交叉研究,建立起“多位一体”的综合性成藏体系,逐步攻克海洋水合物在环境影响、经济效应、生态保护以及资源开发等方面的重大问题,实现基础理论创新。

具体来说,建议未来研究可以从以下几个方面展开:一是加强海洋地质和沉积作用对水合物成藏影响的研究,揭示不同地质背景下水合物的成藏规律和控制因素;二是深入探究水合物聚集与分解的动力学过程,建立更为精确的数值模型和预测方法;三是加强多学科交叉研究,将地球物理学、化学、生物学等学科的理论和方法融合应用于水合物成藏机理的研究中;四是开展浅表层水合物开采过程中的环境变化机理和风险评估研究,为其绿色环保经济的开发提供科学支持。

参考文献 (References)

- [1] Buffett B, Archer D. Global inventory of methane clathrate: sensitivity to changes in the deep ocean[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, 227(3-4): 185-199.
- [2] Giavarini C, Hester K. Environmental issues with gas hydrates[M]//Giavarini C, Hester K. Gas Hydrates: Immense Energy Potential and Environmental Challenges. London: Springer, 2011: 159-172.
- [3] Schulz H D. Conceptual models and computer models[M]//Schulz H D, Zabel M. Marine Geochemistry. Berlin Heidelberg: Springer, 2006: 513-547.
- [4] Collett T S, Boswell R, Waite W F, et al. India National Gas Hydrate Program Expedition 02 Summary of Scientific Results: gas hydrate systems along the eastern continental margin of India[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2019, 108: 39-142.
- [5] Ye J L, Wei J G, Liang J Q, et al. Complex gas hydrate system in a gas chimney, South China Sea[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2019, 104: 29-39.
- [6] Bahr A, Pape T, Abegg F, et al. Authigenic carbonates from the eastern Black Sea as an archive for shallow gas hydrate dynamics—Results from the combination of CT imaging with mineralogical and stable isotope analyses[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2010, 27(9): 1819-1829.
- [7] Wei J G, Pape T, Sultan N, et al. Gas hydrate distributions in sediments of pockmarks from the Nigerian margin—Results and interpretation from shallow drilling[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2015, 59: 359-370.
- [8] Hsu S K, Lin S S, Wang S Y, et al. Seabed gas emissions and submarine landslides off SW Taiwan[J]. *Terrestrial, Atmospheric and Oceanic Sciences*, 2018, 29(1): 7-15.
- [9] Liu L P, Chu F Y, Wu N Y, et al. Gas sources, migration, and accumulation systems: the shallow subsurface and near-seafloor gas hydrate deposits[J]. *Energies*, 2022, 15(19): 6921.
- [10] Weinberger J L, Brown K M. Fracture networks and hydrate distribution at Hydrate Ridge, Oregon[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2006, 245(1-2): 123-136.
- [11] Maglalang E J M, Armada L T, Santos M C, et al. Bottom simulating reflectors in the Manila Trench forearc and its implications on the occurrence of gas hydrates in the region[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2023, 158: 106538.
- [12] 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.
- [13] Römer M, Torres M, Kasten S, et al. First evidence of widespread active methane seepage in the Southern Ocean, off the sub-Antarctic island of South Georgia[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2014, 403: 166-177.
- [14] Sun Z L, Wei H L, Zhang X H, et al. A unique Fe-rich carbonate chimney associated with cold seeps in the Northern Okinawa Trough, East China Sea[J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2015, 95: 37-53.
- [15] 杨竞红, 蒋少涌, 凌洪飞. 天然气水合物的成因及其碳同位素判别标志 [J]. 海洋地质动态, 2001, 17(8): 1-4. [YANG Jinghong, JIANG Shaoyong, LING Hongfei. The genesis of natural gas hydrates and their carbon isotope discrimination signatures[J]. *Marine Geology Frontiers*, 2001, 17(8): 1-4.]
- [16] Collett T S, Johnson A H, Knapp C C, et al. Natural gas hydrates: a review[C]//Collett T, Johnson A, Knapp C, et al. Natural Gas Hydrates—Energy Resource Potential and Associated Geologic Hazards. AAPG, 2009: 146-219.
- [17] Brooks J M, Field M E, Kennicutt II M C. Observations of gas hydrates in marine sediments, offshore northern California[J]. *Marine Geology*, 1991, 96(1-2): 103-109.
- [18] 狄永军, 郭正府, 李凯明, 等. 天然气水合物成因探讨 [J]. 地球科学进展, 2003, 18(1): 138-143. [DI Yongjun, GUO Zhengfu, LI Kaiping, et al. Discussion of the origin of gas hydrates[J]. *Advances in Earth Science*, 2003, 18(1): 138-143.]
- [19] Johnson J E, Mienert J, Plaza-Faverola A, et al. Abiotic methane from ultraslow-spreading ridges can charge Arctic gas hydrates[J]. *Geology*, 2015, 43(5): 371-374.
- [20] Mottl M J, Wheat C G, Fryer P, et al. Chemistry of springs across the Mariana forearc shows progressive devolatilization of the subducting plate[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(23): 4915-4933.
- [21] Ludwig K A, Kelley D S, Butterfield D A, et al. Formation and evolution of carbonate chimneys at the Lost City Hydrothermal Field[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(14): 3625-3645.

- [22] Kelley D S, Karson J A, Blackman D K, et al. An off-axis hydrothermal vent field near the Mid-Atlantic Ridge at 30° N[J]. *Nature*, 2001, 412(6843): 145-149.
- [23] Lai H F, Qiu H J, Kuang Z G, et al. Integrated signatures of secondary microbial gas within gas hydrate reservoirs: a case study in the Shenhu area, northern South China Sea[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2022, 136: 105486.
- [24] Huang W, Meng M M, Zhang W, et al. Geological, geophysical, and geochemical characteristics of deep-routed fluid seepage and its indication of gas hydrate occurrence in the Beikang Basin, Southern South China Sea[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2022, 139: 105610.
- [25] Suess E. Marine cold seeps and their manifestations: geological control, biogeochemical criteria and environmental conditions[J]. *International Journal of Earth Sciences*, 2014, 103(7): 1889-1916.
- [26] 张光学, 梁金强, 陆敬安, 等. 南海东北部陆坡天然气水合物藏特征[J]. *天然气工业*, 2014, 34(11): 1-10. [ZHANG Guangxue, LIANG Jinqiang, LU Jing'an, et al. Characteristics of natural gas hydrate reservoirs on the northeastern slope of the South China Sea[J]. *Natural Gas Industry*, 2014, 34(11): 1-10.]
- [27] 孙治雷, 李清, 吴能友, 等. 海洋浅层天然气水合物成矿特征及探测技术[M]. 北京: 海洋出版社, 2023: 1-295. [SUN Zhilei, LI Qing, WU Nengyou, et al. Study on Water Resources Management and Water Supply Security Measures for the Hilly Areas Between the Huaihe and the Yangtze River, Anhui Province[M]. Beijing: China Ocean Press, 2023: 1-295.]
- [28] Bahk J J, Kim D H, Chun J H, et al. Gas hydrate occurrences and their relation to host sediment properties: results from second Ulleung Basin gas hydrate drilling expedition, East Sea[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2013, 47: 21-29.
- [29] Winters W J, Wilcox-Cline R W, Long P, et al. Comparison of the physical and geotechnical properties of gas-hydrate-bearing sediments from offshore India and other gas-hydrate-reservoir systems[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2014, 58: 139-167.
- [30] 雷裕红, 宋颖睿, 张立宽, 等. 海洋天然气水合物成藏系统研究进展及发展方向[J]. *石油学报*, 2021, 42(6): 801-820. [LEI Yuhong, SONG Yingrui, ZHANG Likuan, et al. Research progress and development direction of reservoir-forming system of marine gas hydrates[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2021, 42(6): 801-820.]
- [31] Ma G Z, Zhan L S, Lu H L, et al. Structures in shallow marine sediments associated with gas and fluid migration[J]. *Journal of Marine Science and Engineering*, 2021, 9(4): 396.
- [32] Liu L P, Sun Z L, Zhang L, et al. Progress in global gas hydrate development and production as a new energy resource[J]. *Acta Geologica Sinica: English Edition*, 2019, 93(3): 731-755.
- [33] Vardaro M F, MacDonald I R, Bender L C, et al. Dynamic processes observed at a gas hydrate outcropping on the continental slope of the Gulf of Mexico[J]. *Geo-Marine Letters*, 2006, 26(1): 6-15.
- [34] Chen D F, Cathles III L M. A kinetic model for the pattern and amounts of hydrate precipitated from a gas steam: application to the Bush Hill vent site, Green Canyon Block 185, Gulf of Mexico[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2003, 108(B1): 2058.
- [35] Matsumoto R, Tanahashi M, Kakuwa Y, et al. Recovery of thick deposits of massive gas hydrates from gas chimney structures, eastern margin of Japan Sea: Japan Sea Shallow Gas Hydrate Project[J]. *Fire in the Ice*, 2017, 17(1): 1-6.
- [36] Snyder G T, Sano Y, Takahata N, et al. Magmatic fluids play a role in the development of active gas chimneys and massive gas hydrates in the Japan Sea[J]. *Chemical Geology*, 2020, 535: 119462.
- [37] Freire A F M, Matsumoto R, Santos L A. Structural-stratigraphic control on the Umitaka Spur gas hydrates of Joetsu Basin in the eastern margin of Japan Sea[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2011, 28(10): 1967-1978.
- [38] Ryu B J, Riedel M. Gas hydrates in the Ulleung Basin, east sea of Korea[J]. *Terrestrial, Atmospheric and Oceanic Sciences*, 2017, 28(6): 943-963.
- [39] Bahk J J, Kim J H, Kong G S, et al. Occurrence of near-seafloor gas hydrates and associated cold vents in the Ulleung Basin, East Sea[J]. *Geosciences Journal*, 2009, 13(4): 371-385.
- [40] Kim J H, Torres M E, Hong W L, et al. Pore fluid chemistry from the Second Gas Hydrate Drilling Expedition in the Ulleung Basin (UBGH2): source, mechanisms and consequences of fluid freshening in the central part of the Ulleung Basin, East Sea[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2013, 47: 99-112.
- [41] Waage M, Portnov A, Serov P, et al. Geological controls on fluid flow and gas hydrate pingo development on the Barents Sea margin[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2019, 20(2): 630-650.
- [42] Waage M, Serov P, Andreassen K, et al. Geological controls of giant crater development on the Arctic seafloor[J]. *Scientific Reports*, 2020, 10(1): 8450.
- [43] Nixon F C, Chand S, Thorsnes T, et al. A modified gas hydrate-geomorphological model for a new discovery of enigmatic craters and seabed mounds in the Central Barents Sea, Norway[J]. *Geo-Marine Letters*, 2019, 39(3): 191-203.
- [44] Andreassen K, Hubbard A, Winsborrow M, et al. Massive blow-out craters formed by hydrate-controlled methane expulsion from the Arctic seafloor[J]. *Science*, 2017, 356(6341): 948-953.
- [45] Mazzini A, Etiope G. Mud volcanism: an updated review[J]. *Earth-Science Reviews*, 2017, 168: 81-112.
- [46] Milkov A V, Vogt P R, Crane K, et al. Geological, geochemical, and microbial processes at the hydrate-bearing Håkon Mosby mud volcano: a review[J]. *Chemical Geology*, 2004, 205(3-4): 347-366.
- [47] Ren J F, Cheng C, Xiong P F, et al. Sand-rich gas hydrate and shallow gas systems in the Qiongdongnan Basin, northern South China Sea[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2022, 215: 110630.
- [48] Milkov A V, Sassen R, Apanasovich T V, et al. Global gas flux from mud volcanoes: a significant source of fossil methane in the atmosphere and the ocean[J]. *Geophysical Research Letters*, 2003, 30(2): 1037.
- [49] Reeburgh W S. Oceanic methane biogeochemistry[J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107(2): 486-513.
- [50] Jahren A H, Conrad C P, Arens N C, et al. A plate tectonic mechanism for methane hydrate release along subduction zones[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2005, 236(3-4): 691-704.
- [51] Sundquist E T, Visser K. The geologic history of the carbon cycle[J].

- Treatise on Geochemistry, 2003, 8: 425-472.
- [52] Hsu S K, Wang S Y, Liao Y C, et al. Tide-modulated gas emissions and tremors off SW Taiwan[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2013, 369-370: 98-107.
- [53] Ruppel C D, Waite W F. Timescales and processes of methane hydrate formation and breakdown, with application to geologic systems[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2020, 125(8): e2018JB016459.
- [54] Sibuet M, Roy K O L. Cold seep communities on continental margins: structure and quantitative distribution relative to geological and fluid venting patterns[M]//Wefer G, Billett D, Hebbeln D, et al. *Ocean Margin Systems*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2002: 235-251.
- [55] Akam S A, Swanner E D, Yao H M, et al. Methane-derived authigenic carbonates—A case for a globally relevant marine carbonate factory[J]. *Earth-Science Reviews*, 2023, 243: 104487.
- [56] Boetius A, Wenzhöfer F. Seafloor oxygen consumption fuelled by methane from cold seeps[J]. *Nature Geoscience*, 2013, 6(9): 725-734.
- [57] 杨力, 刘斌, 徐梦婕, 等. 南海北部琼东南海域活动冷泉特征及形成模式 [J]. *地球物理学报*, 2018, 61(7): 2905-2914. [YANG Li, LIU Bin, XU Mengjie, et al. Characteristics of active cold seepages in Qiongdongnan Sea Area of the northern South China Sea[J]. *Chinese Journal of Geophysics*, 2018, 61(7): 2905-2914.]
- [58] 赵静, 梁前勇, 尉建功, 等. 南海北部陆坡西部海域“海马”冷泉甲烷渗漏及其海底表征 [J]. *地球化学*, 2020, 49(1): 108-118. [ZHAO Jing, LIANG Qianyong, WEI Jianguo, et al. Seafloor geology and geochemistry characteristic of methane seepage of the “Haima” cold seep, northwestern slope of the South China Sea[J]. *Geochimica*, 2020, 49(1): 108-118.]
- [59] Zhang X, Luan Z D, Du Z F, et al. Gas hydrates in shallow sediments as capacitors for cold seep ecosystems: insights from *in-situ* experiments[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2023, 624: 118469.
- [60] Ferré B, Jansson P G, Moser M, et al. Reduced methane seepage from Arctic sediments during cold bottom-water conditions[J]. *Nature Geoscience*, 2020, 13(2): 144-148.
- [61] Hong W L, Torres M E, Kim J H, et al. Carbon cycling within the sulfate-methane-transition-zone in marine sediments from the Ulleung Basin[J]. *Biogeochemistry*, 2013, 115(1): 129-148.
- [62] Wallmann K, Pinero E, Burwicz E, et al. The global inventory of methane hydrate in marine sediments: a theoretical approach[J]. *Energies*, 2012, 5(7): 2449-2498.
- [63] Stolper D A, Lawson M, Davis C L, et al. Formation temperatures of thermogenic and biogenic methane[J]. *Science*, 2014, 344(6191): 1500-1503.
- [64] Stolper D A, Sessions A L, Ferreira A A, et al. Combined ^{13}C -D and D-D clumping in methane: methods and preliminary results[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 126: 169-191.
- [65] 刘玉山, 祝有海, 吴必豪. 更具开发前景的浅成天然气水合物 [J]. *海洋地质前沿*, 2016, 32(4): 24-30. [LIU Yushan, ZHU Youhai, WU Bihao. Shallow gas hydrates, a type of hydrate deposits more suitable for production[J]. *Marine Geology Frontiers*, 2016, 32(4): 24-30.]
- [66] Serié C, Huuse M, Schødt N H. Gas hydrate pingoes: deep seafloor evidence of focused fluid flow on continental margins[J]. *Geology*, 2012, 40(3): 207-210.
- [67] Liu L P, Ryu B, Sun Z L, et al. Monitoring and research on environmental impacts related to marine natural gas hydrates: review and future perspective[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2019, 65: 82-107.
- [68] 张炜, 邵明娟, 王海华, 等. 日本浅表层水合物勘查试采进展 [J]. *中国地质调查*, 2024, 11(3): 117-126. [ZHANG Wei, SHAO Mingjuan, WANG Haihua, et al. Progress of shallow hydrate exploration and production test in Japan[J]. *Geological Survey of China*, 2024, 11(3): 117-126.]
- [69] 周守为, 陈伟, 李清平, 等. 深水浅层非成岩天然气水合物固态流化试采技术研究及进展 [J]. *中国海上油气*, 2017, 29(4): 1-8. [ZHOU Shouwei, CHEN Wei, LI Qingping, et al. Research on the solid fluidization well testing and production for shallow non-diagenetic natural gas hydrate in deep water area[J]. *China Offshore Oil and Gas*, 2017, 29(4): 1-8.]
- [70] 孙治雷, 张喜林, 郭金家, 等. 深海极端环境探测技术与应用 [M]. 北京: 科学出版社, 2023: 1-278. [SUN Zhilei, ZHANG Xilin, GUO Jinjia, et al. *Deep-Sea Extreme Environment Exploration Technology and Application*[M]. Beijing: Science Press, 2023: 1-278.]
- [71] 魏合龙, 孙治雷, 王利波, 等. 天然气水合物系统的环境效应 [J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2016, 36(1): 1-13. [WEI Helong, SUN Zhilei, WANG Libo, et al. Perspective of the environmental effect of natural gas hydrate system[J]. *Marine Geology and Quaternary Geology*, 2016, 36(1): 1-13.]