DOI: 10.16788/j.hddz.32-1865/P.2024.34.005
引文格式: 李佳玥, 李文镖, 张鹏飞, 陈国辉, 王峻, 刘灵奇. 2024. 天然气水合物形成/分解过程中的同位素分馏效应及其能源-环境意义[J]. 华东地质, 45(4): 387-401.(LI J Y, LI W B, ZHANG P F, CHEN G H, WANG J, LIU L Q. 2024. Isotope fractionation during the formation-decomposition of natural gas hydrate and its energy-environmental implications[J]. East China Geology, 45(4): 387-401.)

天然气水合物形成/分解过程中的同位素分馏效应及其能源-环境意义

李佳玥[1], 李文镖[1,2,3], 张鹏飞[1,2,3], 陈国辉[1,2,3], 王 峻[4], 刘灵奇[1,2,3]

(1. 东北石油大学三亚海洋油气研究院, 海南 三亚 572025; 2. 东北石油大学“多资源协同陆相页岩油绿色开采”全国重点实验室, 黑龙江 大庆 163318; 3. 东北石油大学“陆相页岩油气成藏及高效开发”教育部重点实验室, 黑龙江 大庆 163318; 4. 中国石油大学(华东)地球科学与技术学院, 山东 青岛 266580)

摘要: 文章从研究方法、同位素分馏效应及其能源-环境意义 3 个方面, 综述了天然气水合物形成/分解过程中同位素分馏的研究进展。天然气水合物形成/分解过程中同位素分馏效应的研究方法主要为实验模拟和天然观测。以往研究表明, 天然气水合物系统内不同埋深的流体存在显著的同位素组成差异, 这与天然气水合物形成/分解过程中的同位素分馏效应密切相关。天然气水合物的形成/分解涉及溶解/脱溶、相变、多孔介质内流体传质以及氧化消耗等多个物理化学过程的叠加。相变过程受温度控制, 属于热力学平衡同位素分馏效应; 而溶解/脱溶、传质和氧化消耗过程主要受多孔介质孔隙结构、温度、压力和氧气含量等环境因素控制, 并与时间相关, 属于动力学非平衡同位素分馏效应。目前, 天然气水合物形成/分解过程中的同位素分馏效应已初步应用于天然气水合物勘探标志、气源判识、成藏机制研究和资源量评估, 并为解释现今大气中甲烷浓度上升和同位素反转变轻、地质历史时期全球升温与同位素快速负偏提供了新的视角。然而, 目前关于天然气水合物形成/分解过程中同位素分馏效应的研究方法仍较为匮乏, 现有手段主要聚焦于同位素分馏的现象观测和定性分析。未来, 应采用数值模拟、分子动力学模拟等方法对天然气水合物同位素分馏效应的研究方法加以补充, 并系统开展天然气水合物形成/分解过程中同位素分馏特征、影响因素、机理及定量表征的研究。

关键词: 天然气水合物; 形成/分解过程; 同位素分馏; 水合物勘探; 甲烷温室效应

中图分类号: P618.13;P744.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 2096-1871(2024)04-387-15

天然气水合物是低温、高压条件下由水在客体分子(主要为甲烷)周围形成的笼状结晶化合物 (Sloan, 1991), 其广泛分布于永久冻土带和海洋沉积物中 (Makogon, 2010), 资源总量约为全球所有化石燃料的两倍。在标准大气压下, 1 m^3 饱和天然气水合物可释放 160～180 m^3 的甲烷气体 (Chong et al., 2016), 具有极为丰富的资源储量和巨大的能源利用价值。此外, 天然气水合物也是自然界中广泛存在的、不稳定的碳库, 其分解释放的甲烷(CH_4)是仅次于二氧化碳(CO_2)的第二

* **收稿日期:** 2024-04-17 **修订日期:** 2024-07-19 **责任编辑:** 袁静

基金项目: 全国博士后创新人才支持计划“多尺度孔-裂隙系统内甲烷运移过程中的同位素分馏机理及定量表征研究(编号: BX20220062)”和三亚市崖州湾菁英人才科技专项“甲烷水合物形成-分解过程同位素分馏效应及其勘探开发应用(编号: SCKJ-JYRC-2023-01)”项目联合资助。

第一作者简介: 李佳玥, 2004 年生, 男, 本科, 主要从事天然气水合物勘探开发研究工作。Email: lijiayue@stu.nepu.edu.cn。

通信作者简介: 李文镖, 1996 年生, 男, 教授, 博士, 主要从事非常规油气地质学与油气地球化学研究工作。Email: liwenbiao@nepu.edu.cn。

大温室气体。不仅对现今的气候有重要影响，还在古气候环境、生态及生物的演变研究中发挥关键作用（Tinivella et al., 2019; 胡杨等, 2012; 彭晓东等, 2022）。

与常规油气藏中的天然气相比，天然气水合物资源 98% 分布在海洋，且多为生物成因的干气，重烃气和轻烃气含量较低，增大了气源对比的难度（戴金星等, 2017; 刘桃等, 2023）。当前，气源对比主要依赖于天然气水合物系统中甲烷和孔隙水的同位素组成信息，同时这些同位素信息还为勘探、成藏机制研究和资源量评价提供了有力支持。因此，研究天然气水合物形成/分解过程中甲烷与水的同位素分馏效应具有重要的能源意义。已有研究表明，天然气水合物的同位素分馏效应不仅对现今天然气水合物系统的同位素异常有着重要影响，也在地质历史时期的多次显著同位素负偏事件中发挥了重要作用（Beerling 和 Berner, 2002; Dickens et al., 1995; Ruhl et al., 2011; 杨竞红等, 2001）。然而，现存的天然气水合物藏是经历漫长地质历史时期和特殊地质背景下的产物，其成藏过程难以直接观测。目前，天然气水合物的同位素分馏效应研究主要集中在其形成和分解前后、在热力学平衡条件下发生的同位素分馏效应（Hesse 和 Harrison,1981; Maekawa, 2004; 陈敏等, 2005; 陆尊礼等,2003; 杨涛等, 2003），并已将其成功应用于天然气水合物的勘探评价与气源判识中（Matsumoto 和 Borowski, 2000; 赖洪飞等, 2024; 杨竞红等, 2001）。但是，由于不同同位素间反应速率和转移速率的差异，在天然气水合物形成与分解过程中不可避免地会出现动力学非平衡条件下的同位素分馏效应。相比热力学平衡条件下的研究，动力学非平衡分馏效应的研究仍较为薄弱，值得进一步探索。

本文基于前人的研究成果，从热力学和动力学同位素分馏效应角度对天然气水合物形成/分解过程的同位素分馏机理进行了初步解释，并从研究方法、分馏机理及其能源-环境意义 3 个方面对天然气水合物形成/分解过程中甲烷和水的同位素分馏效应进行了总结与归纳。最后，对该领域未来的研究方向进行了展望，以期为后续有关天然气水合物形成/分解过程中同位素分馏效应的研究提供参考。

1 天然气水合物形成/分解过程同位素分馏的研究方法

目前，有关天然气水合物形成/分解过程的研究方法主要包括实验模拟、天然观测、数值模拟和分子动力学模拟。这些方法可以相互补充，其中，同位素分馏效应的研究方法主要集中在实验模拟和天然观测方法，而数值模拟和分子动力学模拟对此领域的研究则近于空白。

1.1 实验模拟

实验模拟是一种直接研究天然气水合物同位素分馏效应的方法。该方法通过高压低温实验装置，在预先设置的实验条件下模拟自然界中天然气水合物形成和分解的过程，从而研究其同位素分馏现象。这种方法的优势在于能通过设置初始实验条件，模拟出不同地质条件下天然气水合物的生成环境，并完整地观察记录实验过程，收集实验数据。目前，该方法在天然气水合物的同位素分馏效应研究中得到了广泛地应用，取得了丰富的研究成果。然而，实验模拟装置和实验条件作为实验模拟方法的核心要素，仍有改进的空间。

1.1.1 实验模拟装置

天然气水合物形成/分解过程的实验模拟装置主要由高压反应系统、循环控温系统、仪表测试系统和数据采集系统 4 个部分组成（宁伏龙等, 2008）。通过在数据采集系统上安装不同的监测装置，可以收集实验过程中产生的各类数据。目前，关于天然气水合物同位素分馏效应实验常用的监测装置主要有 3 种（见表 1）。

下一步，为探究天然气水合物形成/分解过程中的同位素分馏效应对其微观结构的影响，应考虑将扫描电子显微镜（SEM）、核磁共振（NMR）和计算机断层扫描（CT）等技术应用于天然气水合物同位素分馏效应的监测中。

1.1.2 实验模拟条件

天然气水合物的形成/分解过程是水合物-溶液-气体三相平衡变化的过程（Thakre 和 Jana, 2021）。在满足气、水供应的实验模拟条件下，天然气水合物形成/分解过程主要受直接因素（温度和压力）和间接因素（气体组分、盐离子和多孔介质等）的影响。直接因素直接控制天然气水合物

表1　天然气水合物同位素分馏实验常用的监测装置

Table 1　Common monitoring devices used in isotopic fractionation experiments of natural gas hydrates

监测工具	研究对象	方法原理	装置功能	文献出处
可视窗	天然气水合物形成/分解时空演化规律	通过高清摄影机观测记录天然气水合物形成/分解的位置、速率和实验进程	反应釜上安装了石英材质可视窗，可详细地观察记录天然气水合物的生成/分解情况，确认水合物形成/分解的各阶段	（Carvajal-Ortiz和Pratt, 2013）
气体采集与分析装置	同位素比值变化规律	通过加装在取气口和玻璃顶空瓶的真空泵收集原样气体样品，之后将样品送入稳定同位素质谱仪中进行分析	用于开展天然气水合物离子和同位素的测试实验，其可以在反应过程中保持体系封闭的情况下进行取样	（陈敏等, 2018）
色谱分析装置	天然气水合物形成/分解过程中气体的成分变化	通过反应釜上的阀门和导管，随时将反应釜内部的气体送入外部色谱仪进行分析	可原位监测各气体组分与水反应形成天然气水合物的能力，以及天然气水合物形成/分解过程中各气体组分的相对含量变化	（刘昌岭和孟庆国, 2016）

的反应方向和反应速率, 决定其在相平衡曲线的位置(图 1); 而间接因素则通过改变相平衡曲线边界, 使得原有温压条件下的稳定状态发生改变, 进而导致天然气水合物自发地形成或分解。

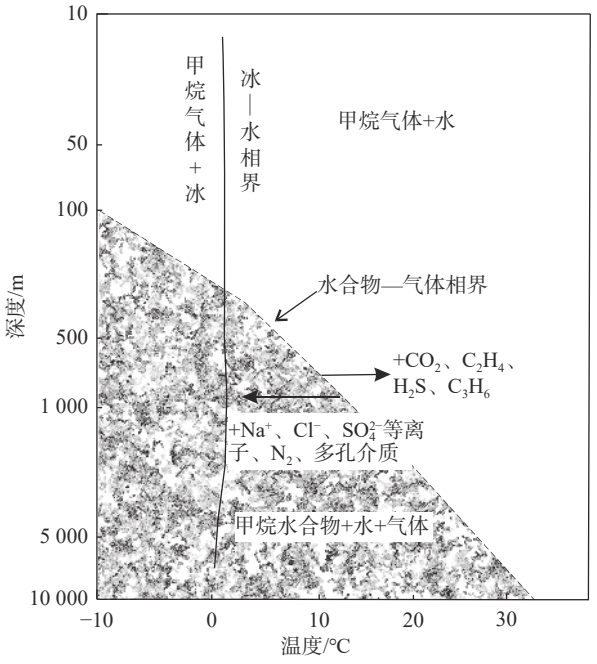

图1　天然气水合物平衡相图(Liu et al., 2013; 郭平等, 2006; 李明川等, 2007)

Fig. 1　Equilibrium phase diagram of natural gas hydrates (Liu et al., 2013; Guo et al., 2006; Li et al., 2007)

上述影响因素的变化对天然气水合物的形成/分解过程有着重要影响。因此, 当前有关天然气水合物同位素分馏效应的实验多是通过模拟天然气水合物赋存的天然海底环境(如低温高压、孔隙水盐度和沉积物介质等条件)以提高实验的真实性与准确性。例如, 陈敏等(2018)通过向添加了天然海水和海砂的反应釜中注入甲烷气体加压和水浴控温的方式, 模拟出较为真实的天然气水合物地质赋存条件, 进而探究天然气水合物形成过程中碳同位素的变化规律。

然而, 这种方法在模拟天然气水合物赋存的天然海底环境的高压条件时, 存在一定的缺点。在天然环境中, 天然气水合物储层的内部压力来源包括孔隙水的水压、上覆地层的围压和储层内甲烷游离气体的压力。相比之下, 实验室模拟高压条件时, 通常是通过向反应釜内注入大量甲烷气体以达到所需的压力条件, 而未能模拟出天然气水合物储层内部复杂的压力场。这种差异可能对实验中发生的天然气水合物同位素分馏效应产生影响。因此, 建议未来有关天然气水合物的同位素分馏模拟实验应考虑到天然气水合物储层内部复杂的压力条件, 进一步提高实验的真实性和准确性。同时, 通过分析各因素对同位素分馏效应的影响程度, 揭示天然气水合物形成和分解过程中的同位素分馏效应机理。

1.2　天然观测

天然观测是指在天然气水合物的潜在分布区域进行直接测量和采样活动, 通常采用钻探取样的方式获取孔隙水以及天然气水合物岩心样品, 然后对这些样品进行同位素分馏效应研究。然而, 在实际的钻探取样工作中, 样品的可靠性会受到多方面因素的影响。例如, 钻探过程中, 钻头可能会破坏天然气水合物储层的稳定性, 导致天然气

水合物分解，使样品的同位素值发生变化。此外，钻探作业可能会扰动沉积物和影响海底生物的活动，这些环境变化可能也在一定程度上影响到天然气水合物岩心样品的同位素特征。

为解决上述问题，可使用深海原位保真取样设备在保温保压的条件下采集样品，从而保证样品的稳定性和准确性（梁健臻等，2024）。例如，2020 年，青岛科技大学研究团队研制出一套高保真取样、回收及转移的一体化取样器。该设备可搭载于潜水器且可作业于 5 000 m 水深，实现了样品的保温、保压及动态监测（王洪浩，2020）。

2 天然气水合物形成/分解过程同位素分馏效应

2.1 同位素分馏特征

2.1.1 天然分布特征

在天然环境下，由于海水环境和天然气水合物成藏等因素的影响，海水中的某些稳定同位素的同位素比值会随深度不同而发生变化。例如，陆尊礼等（2003）分析布莱克海台 ODP164 航次 994、995 和 997 站位的孔隙水样品数据时，发现在天然气水合物带顶部（埋深 0～20 m）硫酸盐还原带中，甲烷碳同位素比值（$\delta^{13}C_1$）较低，最低为 −101‰；在硫酸盐还原带以下（埋深 20～300 m），$\delta^{13}C_1$ 值随埋深增加而逐渐变重，从−100‰变重至 −64‰；在埋深 300 m以下，$\delta^{13}C_1$ 值基本保持在 −64‰。$\delta^{13}C_1$ 值整体表现出“先迅速降低，再逐渐增加，后稳定不变”的变化趋势，推测这是天然气水合物形成时的相变以及孔隙水中甲烷参与厌氧氧化反应造成同位素分馏效应的结果。类似地，Hesse 和 Harrison（1981）对危地马拉太平洋陆坡的 DSDP-67 航次 497 和 496 站位孔隙水的 $\delta^{18}O$ 值进行分析，结果表明，天然气水合物赋存区域沉积物孔隙水样品中的氧同位素比值（$\delta^{18}O$）具有随深度增加而变重的同位素分馏特征（图 2）。

2.1.2 形成/分解过程同位素分馏特征

大部分天然气水合物样品受其周围特定环境的影响，获得的地球化学数据很难具有普适性（陈敏等，2005）。因此，开展针对天然气水合物岩心的现场降压观测及其形成/分解过程的模拟实验，并分析这一过程中甲烷和孔隙水的同位素组

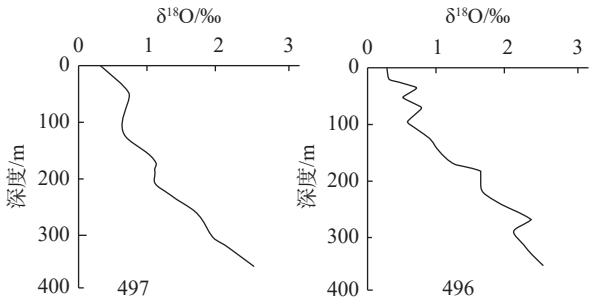

图2 DSDP-67 航次的 497、496 站位的孔隙水 $\delta^{18}O$ 值随深度变化图（Hesse 和 Harrison, 1981）

Fig. 2 Pore water $\delta^{18}O$ variation with depth at Station 497 and 496 of DSDP-67 voyage (Hesse and Harrison, 1981)

成特征，对于全面、系统地理解天然气水合物系统内同位素组成差异的影响因素及其控制机理具有重要意义。

以往对天然气水合物同位素分馏特征的模拟实验研究主要集中在天然气水合物形成前后甲烷和水的热力学平衡同位素分馏。例如，Maekawa（2004）对比了甲烷水合物（Ⅰ型结构水合物）和氮水合物（Ⅱ型结构水合物）在形成过程中氢、氧同位素的分馏特征，测得纯水和 NaCl 溶液中甲烷水合物与液态水之间的氢同位素分馏系数分别为 1.014～1.019 和 1.017～1.024，氧同位素分馏系数分别为 1.002 3～1.003 2 和 1.002 4～1.003 4；在纯水中氮水合物与液态水的氢、氧同位素分馏系数分别为 1.017～1.022 和 1.002 5～1.003 2。陈敏等（2005）采用天然海水生成水合物，测得天然气水合物与海水之间的氢、氧同位素分馏系数分别为 1.018～1.036 和 1.018～1.036，认为自然环境下天然气水合物层段孔隙水氢、氧同位素值的异常主要是由天然气水合物的形成引起的。之后，陈敏等（2018）分别使用甲烷和二氧化碳在气体-海水-沉积物环境中进行了多轮动态聚散模拟实验。在第一轮实验中，发现海水中溶解无机碳的同位素值（$\delta^{13}C_{DIC}$）会因为天然气水合物的生成而变小。随着实验轮次的增加，$\delta^{13}C_{DIC}$ 值趋于不变。

比较而言，天然气水合物形成/分解过程中的动力学非平衡同位素分馏效应研究相对较少且起步较晚。Lai et al.（2021）对南海神狐海域一块 2.2 m 长的天然气水合物岩心进行降压实验，通过逐级改变分解实验中的降压增量并收集天然气水合物分解排出的气体（表 2），研究了天然气水合物

表2　不同降压增量下的压力变化及排气体积 (Lai et al., 2021)

Table 2　Pressure variation and volume of expelled gas in different depressurized increment (Lai et al., 2021)

降压增量	初始压力/Mpa	结束压力/Mpa	排出气体/mL
9	4.42	3.69	105
10	4.24	3.56	465
11	4.27	3.63	670
12	4.26	3.61	733
13	4.18	3.52	760
14	4.10	3.49	713
15	3.90	3.31	745
16	3.64	3.05	785
17	3.47	2.95	730
18	3.34	2.74	895
20	2.48	1.83	1 025
21	1.96	1.56	865
22	1.64	1.23	850
23	1.28	0.94	702
24	0.97	0.60	868
25	0.63	0.26	900
26	0.30	0.00	865

降压分解过程中排出甲烷气体的动力学非平衡碳同位素分馏特征。将水合物分解排气过程分成了分解早期、分解中期和分解晚期 3 个阶段(图 3), 发现在不同分解阶段排出气体的碳同位素值有较小的波动。其中, 分解中期的同位素值特征与束缚在天然气水合物晶格的原位烃类气体最相似。

2.2　同位素分馏机理

天然气水合物形成/分解过程涉及多个物理化学过程的叠加, 包括溶解/脱溶过程、相变过程、多孔介质内流体传质过程和氧化消耗过程等, 所引起的同位素分馏效应理论上等于上述各单一过程同位素分馏效应的叠加。其中, 相变过程受温度控制, 属于热力学平衡同位素分馏效应; 而溶解/脱溶、传质过程和氧化消耗过程与时间相关, 属于动力学非平衡同位素分馏效应。要厘清天然气水合物形成/分解过程的同位素分馏机理及其能源-环境意义, 首先应明确其中各单一过程的同位素分馏机理以及不同过程的耦合方式。

2.2.1　相变过程中的同位素分馏

由于同位素之间存在微小的物理和化学性质

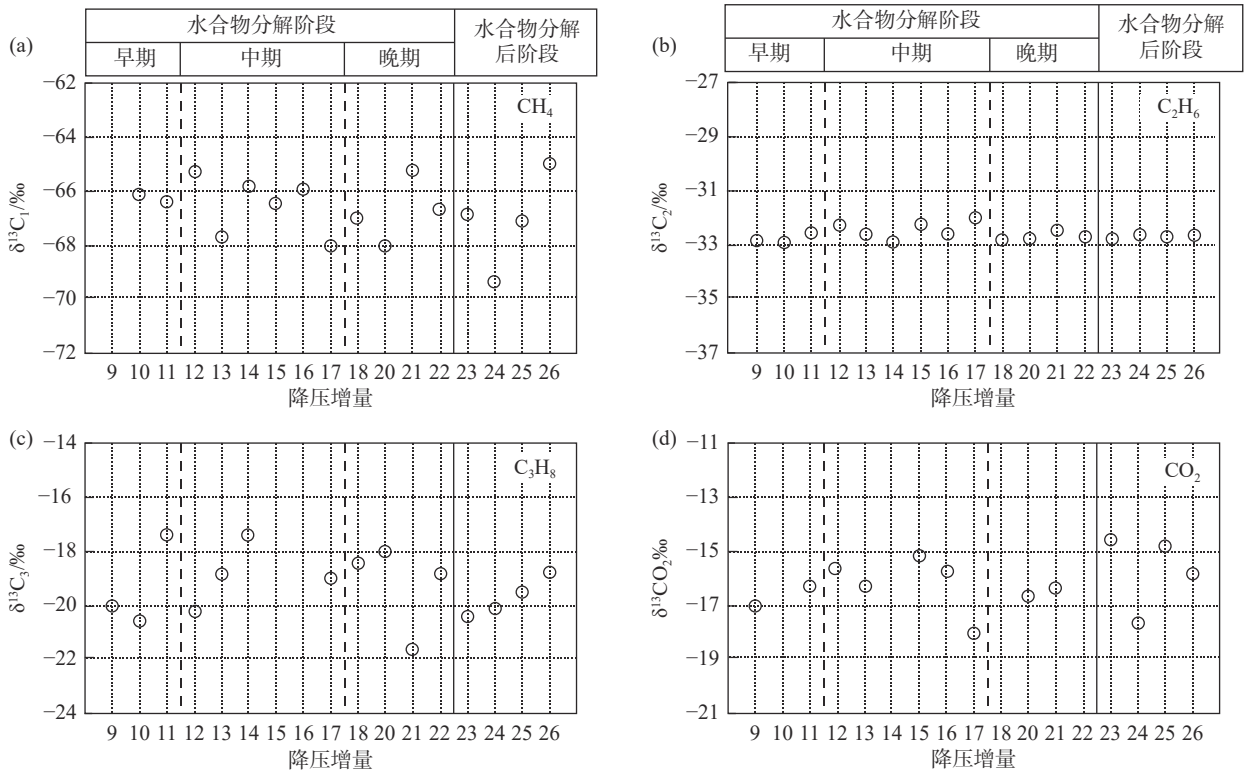

图3　在不同降压增量条件下, 排放气体中甲烷(a)、乙烷(b)、丙烷(c)和二氧化碳(d)的稳定碳同位素组成 (Lai et al., 2021)

Fig. 3　Stable carbon isotopic compositions of methane, ethane, propane, and carbon dioxide of expelled gas in different depressurization increments (Lai et al., 2021)

差异，它们在不同相态或不同化合物中的分布并不均匀。相态变化过程在自然界中普遍存在，其引起的热力学同位素效应也较早地得到了系统、全面地研究。例如，在水的蒸发/凝结过程中，轻同位素水（如 H_2O）比重同位素水（如 D_2O）更容易蒸发。因此，随着水分蒸发的进行，大气中的气态水富集轻同位素，而剩余的液态水则富集重同位素（Craig et al., 1963），这种现象在湖泊、河流和海洋表面的水体循环中尤为明显。此外，在水的冻融（即水结冰或冰融化成水）过程中，重同位素倾向于留在固相中，而轻同位素则更倾向于进入液相中（Davidson et al., 1983）。相变前后两相物质之间的同位素分馏主要受温度控制，根据热力学平衡分馏理论（Urey, 1947）可以准确地计算出处于热力学平衡状态的两相物质的同位素组成差异，根据瑞利分馏理论（Gat, 1996）可以定量评估相变过程中的动力学同位素分馏规律。

2.2.2 传质过程中的同位素分馏

天然气水合物的气体来源包括生物气、热成因气和无机成因气。其中，热成因气和无机成因气在深部形成后，沿运移通道在浅部聚集成藏或发生散失。气体运移经过浅部沉积物时，会在适宜的位置和合适的温压条件下与水结合形成天然气水合物。形成的天然气水合物进一步降低了沉积物的孔隙度和渗透性，以及内部气体流动速度，促使其进一步发育，直至形成致密低渗的天然气水合物层和下方的游离气藏系统。天然气水合物的分解过程原理相似，在温压条件改变后，天然气水合物分解形成的气体通过多种传输机制进入海水或大气中。由此可以看出，气体传质过程在天然气水合物的形成/分解过程中扮演着重要角色。

天然气水合物储层会发生孔隙度和渗透率的动态演变，且具有低温和高吸附能力的特点（Qi et al., 2022），因而气体在天然气水合物层中的传输机制较为复杂，涉及多尺度（如裂缝、宏孔、介孔和微孔）、多机理（如渗流、扩散和吸附/解吸）的复杂耦合。不同尺度的孔隙空间和不同赋存状态的气体具有不同的运移机制。裂缝和大孔内的气体主要以游离态赋存，游离态气体在压差驱动下以体相渗流形式运移，是油气系统中最有效的气体运移机制。介孔和微孔内游离态和吸附态气体共存，游离态气体在压力/浓度梯度下以扩散形式运移，吸附态气体通过吸附/解吸作用反馈孔隙内游离态气体运移后的压力/浓度变化（李文镖等, 2020, 2022）。

现有研究普遍认为，气体传质过程中的同位素分馏主要由扩散分馏和吸附/解吸分馏贡献，而裂缝内游离态气体的压差渗流基本不引起同位素分馏（Li et al., 2020, 2022a 2022b; Xia 和 Tang, 2012）。以甲烷气体为例，由于 $^{12}CH_4$ 的扩散速度大于 $^{13}CH_4$，导致扩散过程中前缘气体富集较轻的 $^{12}CH_4$，而残余气体中则富集 $^{13}CH_4$（Li et al., 2022b）。扩散过程引起的同位素分馏幅度主要受控于 $^{13}CH_4$ 和 $^{12}CH_4$ 的扩散系数比值 D^*/D，而 D^*/D 值主要受控于多孔介质的孔径大小（Li et al., 2020）。因此，岩石平均孔径越小，D^*/D 值越小（即轻、重同位素扩散速度差距越大），扩散过程中的同位素分馏越显著。同时，由于吸附能力差异，甲烷吸附过程中优先吸附 $^{13}CH_4$，而解吸过程中优先解吸 $^{12}CH_4$，因此在吸附/解吸过程同样能够造成较为显著的同位素分馏效应（李文镖等, 2020）。

前期，关于传质过程中同位素分馏效应的研究主要集中在页岩和煤岩等致密储层内气体运移过程中显著的碳、氢同位素分馏。目前，已有研究初步揭示气体在页岩中的同位素分馏机理，并构建了多尺度、多机理耦合的同位素分馏模型（Li et al., 2020）。然而，针对天然气水合物系统内流体传质过程的同位素分馏研究仍较为稀缺。由于天然气水合物储层在孔隙结构、气体赋存状态和流动方式等方面与页岩存在一定差异，现有的机理认识和数学模型在天然气水合物系统气体传质过程的同位素分馏研究中是否适用，还有待验证。

2.2.3 溶解/脱溶过程中的同位素分馏

在天然气水合物系统内，孔隙水始终伴随在天然气水合物形成和分解的全过程中。实际上，在天然气勘探开发工作中，普遍面临着天然气在地下水中的溶解/脱溶问题（付晓泰等, 2000; 彭晓东等, 2022）。类似于扩散和吸附/解吸过程，溶解/脱溶过程同样伴随着显著的同位素分馏效应。由于分子极性不同，$^{13}CH_4$ 相较于 $^{12}CH_4$ 具有更高的溶解度，因此更容易被地下水溶解（蔡磊等,2023; 秦胜飞等, 2006）。有学者在吐哈盆地（张晓宝等, 2002）和鄂尔多斯盆地（秦胜飞等, 2006）的常规天然气井中发现了游离态甲烷 $\delta^{13}C_1$ 值比水溶态甲烷 $\delta^{13}C_1$ 值普遍偏小这一现象。目前，气体溶解/脱溶过程中的同位素分馏研究多集中在具体地质案

例的定性分析, 尽管已有研究指出, 气体在水/盐溶液中的溶解机理包括间隙填充和水合作用, 并给出了稳态条件下(即特定温度、压力条件下溶解/脱溶过程达到平衡时)气体在水/盐溶液中的溶解度方程(付晓泰等, 1996, 2000), 但用于表征非稳态条件下气体溶解/脱溶过程同位素分馏的动力学模型尚未见报道, 亟需开展系统的实验模拟、机理剖析和定量表征研究, 以填补这一研究方向的空白。

2.2.4　氧化消耗过程中的同位素分馏

天然气水合物分解释放的甲烷气体会被环境中的甲烷氧化菌所利用, 发生甲烷的微生物氧化作用。根据氧气是否参与, 可以分为厌氧氧化作用和好氧氧化作用。这两种氧化作用不仅是天然气水合物储库释放甲烷进入大气前的有效屏障, 也是大气甲烷的巨大碳汇。在深海等氧气含量几乎为零的环境中, 微生物的氧化方式主要是甲烷厌氧氧化(AOM), 根据电子受体的不同, 又可分为硫酸盐还原型厌氧氧化(S-AOM)和反硝化型甲烷厌氧氧化(D-AOM)。而在水稻田、湖泊、沼泽和浅海等氧气含量较高的环境中, 甲烷好氧氧化菌的新陈代谢较为活跃, 在甲烷单加氧酶和甲醇脱氢酶的催化作用下, 将甲烷转化为甲醇和甲醛, 随后, 经过一系列的脱氢反应最终转化为二氧化碳和水(Kinnaman et al., 2007)。

尽管所需条件不同, 但甲烷好氧氧化和厌氧氧化过程都能引起显著的动力学非平衡同位素分馏效应。由于同位素之间的质量差异所引起的化学反应速率和化学性质的不同, 甲烷氧化菌对$^{12}CH_4$和$^{13}CH_4$的选择具有很强的差异性, 表现为优先氧化消耗分子量较小的$^{12}CH_4$, 导致孔隙水中生成的 CO_2 或 HCO_3^-中富集^{12}C, 而残余气体中持续富集$^{13}CH_4$和$^{12}CH_3D$。这一现象在不同培养条件和不同培养方式下的甲烷微生物氧化实验中被充分证实, 甲烷的 $\delta^{13}C_1$ 和 δD 值变重幅度分别可达 35‰和 160‰(Coleman et al., 1981; 陈宇峰, 2018)(图 4)。前人在许多缺氧海洋沉积物中也观察到了厌氧甲烷氧化过程中甲烷和孔隙水的同位素分馏现象。例如, 海底冷泉区的碳酸盐结核/结壳的 $\delta^{13}C$ 值显著低于正常海水或淡水环境下形成的碳酸盐岩(Brey 和 Mackensen, 1997); 此外, 沉积物中甲烷的 $\delta^{13}C$ 值随深度的突然变化(Oremland 和 Des, 1983; Shaw et al., 1984)也表现出显著的同位素分馏特征。

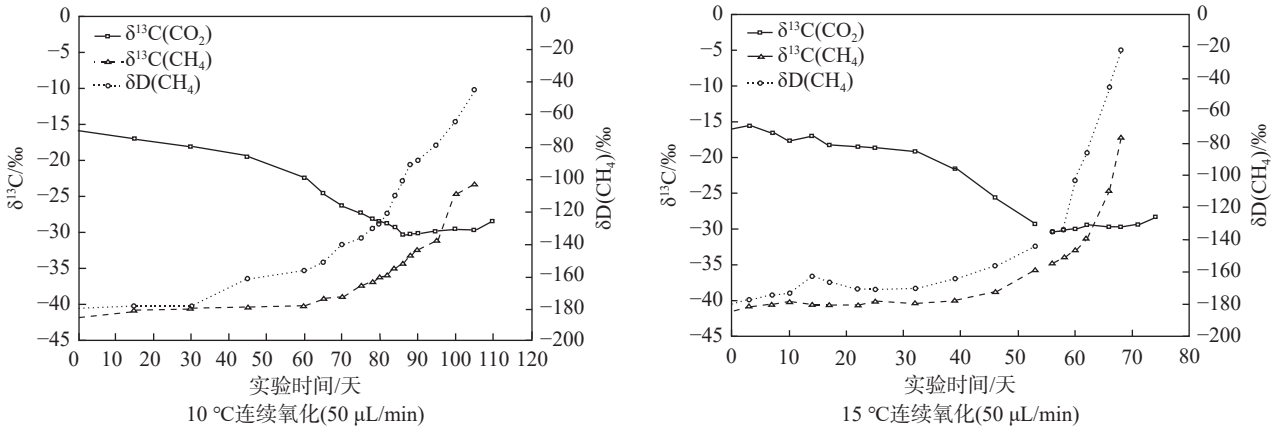

图4　不同实验条件下 CH_4 和 CO_2 的碳、氢同位素分馏特征(陈宇峰, 2018)

Fig. 4　Characteristics of isotope fractionation of CH_4 and CO_2 in different experimental conditions (Chen, 2018)

3　天然气水合物形成/分解过程同位素分馏的能源-环境意义

3.1　能源意义

3.1.1　天然气水合物勘探的同位素识别标志

在天然气水合物赋存的区域, 甲烷气体和孔隙水通常伴随着不同程度的同位素分馏现象。例如, 孔隙水中的氢、氧同位素比值以及甲烷气体的碳同位素比值会随着深度的增加而变重(杨竞红等, 2001; 杨涛等, 2003)。这是因为天然气水合物形成时, 重同位素优先参与笼形结构的成键过程, 而含轻同位素的流体随着压实作用向上排出, 导致含天然气水合物的沉积物顶部的流体富集轻同位素。此外, 由于受钻探取样的影响, 深部固相

天然气水合物分解释放的富重同位素流体与周围的孔隙水混合(杨涛等, 2013),导致孔隙水同位素组成偏重。杨涛等(2003)通过对南海北部孔隙水中的氢、氧同位素值进行分析,发现 A14 站位孔隙水样品的氢、氧同位素值随深度增加而变大,推测该地区存在天然气水合物。

3.1.2 气体来源/成因判识

与常规天然气和致密气、页岩气、煤层气等非常规天然气相比,天然气水合物资源绝大部分分布在海洋中,且多数为生物成因的干气(气体组分以甲烷为主),往往缺失重烃气和轻烃气等科学信息,致使气源对比和鉴定难度增大(戴金星等, 2017)。在这种情况下,碳、氢同位素比值可以作为气体成因/来源判识的重要依据。天然气水合物的甲烷气体成因可分为微生物成因、热成因和混合成因。其中,微生物成因甲烷主要由二氧化碳还原($CO_2+4H_2\rightarrow CH_4+2H_2O$)以及醋酸根发酵($CH_3COOH\rightarrow CH_4+CO_2$)形成(李玉梅, 1998);热成因甲烷为深部有机质热降解形成,通过海水向上运移(Claypool 和 Kvenvolden, 1983);混合成因甲烷则由前两种成因气体混合而成。由于不同成因甲烷气体的同位素比值分布范围不同,通过对比分析天然气水合物样品中甲烷的碳、氢同位素组成,可以判断其成因来源。一般将 $\delta^{13}C$ 值>−50‰的甲烷定义为热成因气,将 $\delta^{13}C$ 值<−55‰的甲烷定义为生物成因气,将 $\delta^{13}C$ 值介于二者之间的甲烷定义为混合成因气(Dai, 1992)。赖洪飞等(2024)对南海神狐海域 W11-17 区和 W18-19 区天然气水合物样品中甲烷的碳同位素值进行了分析,发现它们的 $\delta^{13}C$ 值分别为−66.5‰～−56.7‰和−50.2‰～−45.8‰,结合其他有机地球化学特征,判断神狐海域 W11-17 矿藏天然气水合物气体以生物成因气为主,同时具有低成熟油型气的特征;W18-19 矿藏的气体以热解成因煤型气为主,并具有次生型微生物气的特征。

3.1.3 成藏机制研究

前已述及,天然气水合物在形成过程中,会发生各种物理化学转化(相变、氧化、传质和溶解等),导致甲烷和孔隙水之间产生同位素分馏,故可通过分析甲烷及孔隙水样品的同位素比值来推断天然气水合物成藏过程。例如,通过分析孔隙水中无机碳的碳同位素组成,可以揭示甲烷厌氧氧化过程(AOM)在成藏中的作用,这是因为孔隙水中的部分无机碳是甲烷厌氧氧化过程中的产物,继承了甲烷的碳同位素组成特征。Yang et al.(2008)使用此方法对神狐海域 SH-A 和 SH-B 两个钻孔无机碳的碳同位素值进行了分析,识别出了该地区 AOM 过程的存在。此外,Paull 和 Dillon(2001)提出用天然气水合物样品中孔隙水溶解 Sr 的浓度和 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 值确定成矿流体的来源,并以沉积物孔隙水中溶解碳酸盐的 $\delta^{13}C$ 值作为甲烷气体运移至海底硫酸盐还原带的证据。

3.1.4 资源量评估

根据孔隙水 $\delta^{18}O$ 值的分布特征,可以估算出天然气水合物藏的资源量。具体方法流程为:首先,利用孔隙水的氧同位素值来估算天然气水合物在沉积物空间的饱和度;其次,利用其他指标(如 Cl^-浓度异常和硫酸盐浓度梯度等)估算天然气水合物藏的边界范围;最后,根据饱和度和边界范围进一步评估天然气水合物的资源量。例如,Matsumoto 和 Borowski(2000)应用此方法对布莱克海域 994 站位和 997 站位的天然气水合物进行了资源量估算,结果显示 994 站位的天然气水合物藏边界深度为 200 ～420 m,平均饱和度为 6.2%;997 站位的天然气水合物藏边界深度为200 ～430 m,平均饱和度为 12%。

3.2 环境意义

3.2.1 现今大气甲烷浓度上升与天然气水合物分解释放的潜在联系

甲烷(CH_4)是大气中仅次于二氧化碳(CO_2)的第二大温室气体(McCarthy et al., 2001)。CH_4 排放后在 20 年和 100 年尺度上的增温潜势分别是 CO_2 的 28 倍和 84 倍(Rice et al., 2016),贡献了 16% 的全球温室效应(Butler 和 Montzka, 2016)。同时,由于 CH_4 在大气中的平均寿命为 8~11 年(Feng et al., 2022; Saunois et al., 2019),相比生命周期在 100 年以上的 CO_2, CH_4 等非 CO_2 温室气体的减排成为现阶段全球各国为应对气候变化而提出的共同目标(姚波等, 2016)。为实现这一目标,首要任务是加强对甲烷排放的监测和核算,明确大气中甲烷的来源以及浓度上升的主要贡献者,制定甲烷减排的优先对象和策略。

不同来源的 CH_4 具有不同的同位素组成特征,这为利用同位素组成解析大气甲烷来源及其变化

规律提供了有利工具。大气甲烷浓度和同位素比值的全球监测结果(图 5)显示: 1999 年以前, 大气甲烷浓度快速增加, $\delta^{13}C_1$ 值和 δD 值持续变重, 这被认为是化石燃料工业的热成因甲烷排放导致的(Schaefer et al., 2016); 1999—2007 年, 大气甲烷浓度增加趋势变缓, $\delta^{13}C_1$ 值和 δD 值保持稳定; 2007 年以后, 大气甲烷浓度再次快速增加, $\delta^{13}C_1$ 值和 δD 值开始反转变轻。这引起了社会各界对全球变暖正在形成一种“正反馈机制”的普遍担忧, 但目前对于大气甲烷浓度加速上升和 $\delta^{13}C_1$ 值、δD 值反转变轻的原因还没有令人信服的解释(Schaefer et al., 2016)。

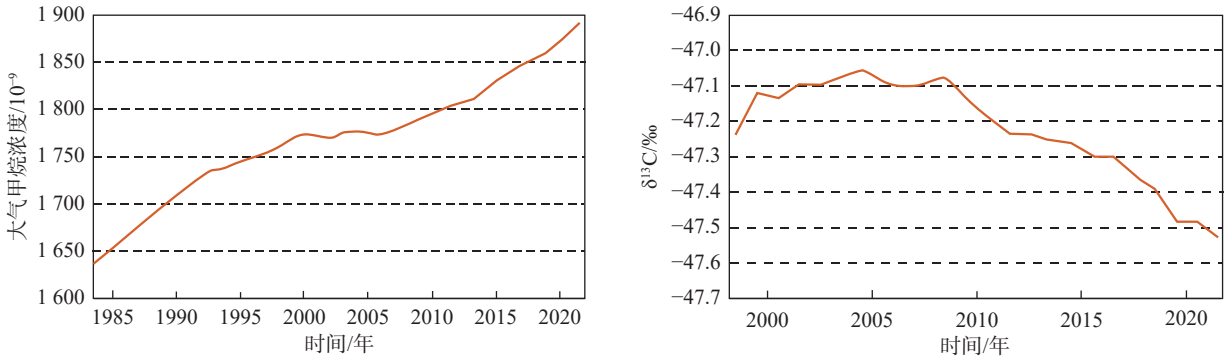

图5　大气中甲烷碳同位素比值变化规律(Schaefer et al., 2016)

Fig. 5　Variation of carbon isotope ratio of methane in atmosphere(Schaefer et al., 2016)

自然界中天然气水合物的资源量巨大且对温度变化敏感。在全球温室效应影响下, 天然气水合物可能大量分解并向大气中释放甲烷。由于天然气水合物甲烷气源的同位素组成偏轻, 结合其在形成/分解过程中的动力学非平衡分馏效应, 导致分解释放的甲烷同位素值整体较轻, 这种同位素分馏现象可能为大气中甲烷浓度的上升和同位素组成变轻提供合理的解释。例如, Froitzheim et al. (2021) 利用卫星光谱技术监测了西伯利亚泰米尔半岛极端热浪期间的大气甲烷浓度, 发现在夏季出现了两个显著的条带状甲烷释放增强区域, 与热浪增强的冻土带内部天然气水合物和下方游离气的散失密切相关。因此, 为探明天然气水合物分解释放是否为大气中甲烷浓度上升及其碳同位素值反转变轻的真实原因, 未来应加强对天然气水合物形成-分解过程甲烷释放量和同位素分馏的实验模拟、现场监测和大尺度数值模拟研究, 评估全球变暖背景下天然气水合物系统释放甲烷对大气甲烷浓度上升的贡献比例。

3.2.2　地质历史时期生物灭绝事件与天然气水合物分解释放的关联

CH_4 作为重要的温室气体, 不仅对现今的气候有重要影响, 对古气候环境、生态及生物的演变也有重要作用。地质历史时期曾经发生过多次重大的生物灭绝事件, 如二叠纪末生物大灭绝事件、三叠纪末生物灭绝(ETE)事件、古新世—始新世之交“极热”(PETM)事件。这些事件在时间上均与大火成岩省的喷发时间高度吻合, 被认为与火山活动导致的 CO_2 和 CH_4 等温室气体的大量释放有关(Blackburn et al., 2013; Burgess 和 Bowring, 2015; Courtillot 和 Renne, 2003)。这些温室气体的释放引起了全球气温升高, 又进一步导致了海底和永久冻土带天然气水合物的分解以及微生物产甲烷作用的增强, 加剧了温室效应。天然气水合物分解释放甲烷和升温效应的正反馈机制叠加, 最终可能成为生物圈崩溃乃至毁灭的可能原因(Dickens et al., 1995; Jiang et al., 2003; Svense, 2012)。

不同成因/储库来源的 CO_2 和 CH_4 气体在碳同位素组成上存在显著差异, 并通过全球碳循环反映在当时的植物、碳酸盐和有机碳($\delta^{13}C_{org}$)的碳同位素组成信息中。因此, 生物灭绝事件期间沉积物碳同位素组成的显著偏移, 反映了全球碳循环、气候变化和生物灭绝事件之间的联系, 可以帮助研究人员更好地理解重大地质事件期间温室气体的来源和触发机制。

ETE 事件是显生宙以来的“五次生物大灭绝”之一, 以陆地生态系统的更替和高达 50% 的海洋

生物多样性损失为标志(Ruhl et al., 2011),伴随着约4倍的大气CO_2浓度的增加和3.5‰～8.5‰的$\delta^{13}C_{org}$值负偏(McElwain et al., 1999; Ruhl et al., 2011)。有学者通过模拟发现,约5 000 Gt和12 000 Gt天然气水合物分解释放甲烷($\delta^{13}C_1$为−60‰)能够较好地解释如此巨大的碳同位素负偏,认为全球升温后导致的天然气水合物分解而释放的CH_4被氧化后形成的CO_2可能是引发ETE事件的重要碳源和正反馈机制(Beerling和Berner, 2002; Ruhl et al., 2011)。

PETM事件是地质记录中最接近现今气候变暖现象的类似事件(刘志飞和胡修棉, 2003),其特征是在较短的时间间隔内全球升温5～10 ℃。北极处于亚热带气候条件,同时伴随着至少3‰的显著碳同位素负偏(Svense, 2012; 刘志飞和胡修棉, 2003)。部分学者认为,全球升温导致的海洋天然气水合物的分解和CH_4的释放可能是该时期更为重要的正反馈机制(Dickens et al., 1995; Kender et al., 2021),这一观点得到了南大西洋深海沉积物剖面中方解石补偿深度随水深增加而变浅(指示海底先开始酸化)的观测结果的支持(Zachos et al., 2005)。然而,目前对于地质历史时期天然气水合物储库的规模、分解触发机制和释放贡献量仍不清楚。通过对天然气水合物同位素分馏效应开展研究,能帮助识别和量化天然气水合物储库的规模和动态变化,区分甲烷来源并评估其对环境和气候的影响。未来还需进一步开展天然气水合物形成/分解过程的同位素分馏特征、影响因素、机理及定量表征的系统研究工作。

4 结论和展望

目前,关于天然气水合物形成/分解过程中同位素分馏效应的研究具有重要的能源和环境意义,已取得如下主要进展:①通过天然观测和实验模拟等手段,获得了天然气水合物系统内流体同位素组成的空间分布特征,以及天然气水合物形成/分解过程中的同位素分馏特征和平衡分馏系数;②初步揭示了同位素分馏为溶解/脱溶、相变、传质和氧化消耗等各单一过程同位素分馏效应的耦合叠加;③初步建立了基于同位素分馏的天然气水合物勘探、气源判识、成藏机制研究和资源量评估的方法,为解释古、今气候变暖与轻碳甲烷释放等地质事件提供了新的视角。

下一步研究应重点关注以下几个方向:①联合室内模拟和天然样品分解过程连续观测等手段,明确天然气水合物同位素分馏特征及影响因素;②构建热-流-力-化多物理场耦合的天然气水合物同位素分馏模型,定量解耦同位素分馏机理;③建立基于同位素分馏模型的天然气水合物资源量评价、赋存状态、分解流动特征及其环境影响研究的技术方法,并通过实验模拟数据对模型的准确性进行实践检验,同时与其他方法的评价结果进行对比分析。

References

BEERLING D J, BERNER R A. 2002. Biogeochemical constraints on the Triassic-Jurassic boundary carbon cycle event[J]. Global Biogeochemical Cycles, 16(3): 1036.

BLACKBURN T J, OLSEN P E, BOWRING S A, MCLEAN N M, KENT D V, PUFFER J, MCHONE G, RASBURY E T, ET-TOUHAMI M. 2013. Zircon U-Pb geochronology links the end-Triassic extinction with the central Atlantic magmatic province[J]. Science, 340(6135): 941-945.

BREY T, MACKENSEN A. 1997. Stable isotopes prove shell growth bands in the Antarctic bivalve Laternula elliptica to be formed annually[J]. Polar Biology, 17(5): 465-468.

BURGESS S D, BOWRING S A. 2015. High-precision geochronology confirms voluminous magmatism before, during, and after Earth's most severe extinction[J]. Science Advances, 1(7): e1500470.

HOFMAN D, BUTLER J, CONWAY T,DLUGOKENCKY E, Elkins J, Masarie K. 2008. The NOAA annual greenhouse gas index (AGGI)[J]. Earth System Research Laboratory.

CAI L, SU J W, LI Z, SHI H F, WANG R, YANG Y, DING Y. 2023. Study on the chemical characteristics and hydrogeochemistry process of groundwater in the upper reaches of Xin'an River Basin[J]. East China Geology, 44(3): 262-272 (in Chinese with English abstract).

CARVAJAL-ORTIZ H, PRATT L M. 2013. Influences of salinity and temperature on the stable isotopic composition of methane and hydrogen sulfide trapped in pressure-vessel hydrates[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 118: 72-84.

CHEN Y F. 2018. Study on methane oxidation rate and carbon isotope fractionation in Bohai Sea sediments[D]. Qingdao: Qingdao University (in Chinese with English abstract).

CHEN M, CAO Z M, YE Y G, LIU C L. 2005. Hydrogen and oxygen isotopic fractionation of gas hydrate formation: experimental study[J]. Geochimica, 34(6): 605-611 (in Chinese with English abstract).

CHEN M, DENG X B, LIU C L, REN H B, YIN X J, LI J X, QI H S, ZHANG A M. 2018. Experimental study on carbon isotopic composition changes during the formation of gas hydrates[J]. Geoscience, 32(1): 205-212 (in Chinese with English abstract).

CHONG Z R, YANG S H B, BABU P, LINGA P, LI X S. 2016. Review of natural gas hydrates as an energy resource: prospects and challenges[J]. Applied Energy, 162: 1633-1652.

CLAYPOOL G E, KVENVOLDEN K A. 1983. Methane and other hydrocarbon gases in marine sediment[J]. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 11: 299-327.

COLEMAN D D, RISATTI J B, SCHOELL M. 1981. Fractionation of carbon and hydrogen isotopes by methane-oxidizing bacteria[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 45(7): 1033-1037.

COURTILLOT V E, RENNE P R. 2003. On the ages of flood basalt events[J]. Comptes Rendus. Géoscience, 335(1): 113-140.

CRAIG H, GORDON L I, HORIBE Y. 1963. Isotopic exchange effects in the evaporation of water: 1. Low - temperature experimental results[J]. Journal of Geophysical Research, 68(17): 5079-5087.

DAI J X. 1992. Identification of various alkane gases[J]. Science in China Series B-Chemistry, Life Sciences & Earth Sciences, 35(10): 1246-1257.

DAI J X, NI Y Y, HUANG S P, PENG W L, HAN W X, GONG D Y, WEI W. 2017. Genetic types of gas hydrates in China[J]. Petroleum Exploration and Development, 44(6): 837-848 (in Chinese with English abstract)

DAVIDSON D W, LEAIST D G, HESSE R. 1983. Oxygen-18 enrichment in the water of a clathrate hydrate[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 47(12): 2293-2295.

DICKENS G R, O'NEIL J R, REA D K, OWEN R M. 1995. Dissociation of oceanic methane hydrate as a cause of the carbon isotope excursion at the end of the Paleocene[J]. Paleoceanography, 10(6): 965-971.

FENG L, PALMER P I, ZHU S H, PARKER R J, LIU Y. 2022. Tropical methane emissions explain large fraction of recent changes in global atmospheric methane growth rate[J]. Nature Communications, 2022,13(1): 1378.

FROITZHEIM N, MAJKA J, ZASTROZHNOV D. 2021. Methane release from carbonate rock formations in the Siberian permafrost area during and after the 2020 heat wave[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 118(32): e2107632118.

FU X T, WANG Z P, LU S F. 1996. Mechanisms and solubility equations of gas dissolving in water[J]. Science in China (Series B), 39(5): 500-508.

FU X T, WANG Z P, LU S F, ZHU X H. 2000. Mechanism of natural gas dissolving in brines and the dissolving equation[J]. Acta Petrolei Sinica, 21(3): 89-94 (in Chinese with English abstract).

GAT J R. 1996. Oxygen and hydrogen isotopes in the hydrologic cycle[J]. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 24: 225-262.

GUO P, LIU S X, DU J F. 2006. Development of natural gas hydrate reservoirs[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 38-39 (in Chinese).

HESSE R, HARRISON W E. 1981. Gas hydrates (clathrates) causing pore-water freshening and oxygen isotope fractionation in deep-water sedimentary sections of terrigenous continental margins[J]. Earth and Planetary Science Letters, 55(3): 453-462.

HU Y, XIA B, ZHANG X L, GUO F, SHI Q H. 2012. Geological and geochemical features and exploration progress of gas hydrate[J]. Marine Geology Frontiers, 28(6): 27-34 (in Chinese with English abstract).

JIANG G Q, KENNEDY M J, CHRISTIE-BLICK N. 2003. Stable isotopic evidence for methane seeps in Neoproterozoic postglacial cap carbonates[J]. Nature, 426(6968): 822-826.

KENDER S, BOGUS K, PEDERSEN G K, DYBKJÆR K, MATHER T A, MARIANI E, RIDGWELL A, RIDING J B, WAGNER T, HESSELBO S P, LENG M J. 2021. Paleocene/Eocene carbon feedbacks triggered by volcanic activity[J]. Nature Communications, 12(1): 5186.

KINNAMAN F S, VALENTINE D L, TYLER S C. 2007. Carbon and hydrogen isotope fractionation associated with the aerobic microbial oxidation of methane, ethane, propane and butane[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 71(2): 271-283.

LAI H F, FANG Y X, KUANG Z G, XING D H, LI X, KANG D J, REN J F, LIANG J Q, LU J. 2021. Molecular and carbon isotopic characteristics during natural gas hydrate decomposition: insights from a stepwise depressurization experiment on a pressure core[J]. Energy & Fuels, 35(19): 15579-15588.

LAI H F, KUANG Z G, FANG Y X, XU C L, REN J F,

LIANG J Q, LU J A. 2024. Origin and genetic mechanisms of hydrocarbon gas sources of the highly saturated gas hydrate deposits in the northern South China Sea[J]. Geoscience Frontiers, 1-26, doi: 10.13745/j.esf.sf.2024.6.53 (in Chinese with English abstract).

LI M C, FAN S S, ZHAO J Z. 2007. Impact of porous medium on gas hydrate[J]. Geophysical Prospecting for Petroleum, 46(1): 13-15 (in Chinese with English abstract).

LI W B, LI J Q, LU S F, CHEN G H, PANG X T, ZHANG P F, HE T H. 2022a. Evaluation of gas-in-place content and gas-adsorbed ratio using carbon isotope fractionation model: a case study from Longmaxi shales in Sichuan Basin, China[J]. International Journal of Coal Geology, 249: 103881.

LI W B, LU S F, LI J Q, FENG W J, ZHANG P F, WANG J, WANG Z Y, LI X. 2022b. Concentration loss and diffusive fractionation of methane during storage: implications for gas sampling and isotopic analysis[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 101: 104562.

LI W B, LU S F, LI J Q, WEI Y B, ZHAO S X, ZHANG P F, WANG Z Y, LI X, WANG J. 2022. Research progress on isotopic fractionation in the process of shale gas/coalbed methane migration[J]. Petroleum Exploration and Development, 49(5): 929-942 (in Chinese with English abstract).

LI W B, LU S F, LI J Q, ZHANG P F, WANG S Y, FENG W J, WEI Y B. 2020. Carbon isotope fractionation during shale gas transport: mechanism, characterization and significance[J]. Science in China: Earth Sciences, 50(4): 553-569 (in Chinese with English abstract).

LI W B, LU S F, LI J Q, ZHANG P F, WANG S Y, FENG W J, WEI Y B. 2020. Carbon isotope fractionation during shale gas transport: mechanism, characterization and significance[J]. Science China Earth Sciences, 63(5): 674-689.

LIANG J Z, FENG J C, ZHANG H, ZHANG S. 2024. Advances in deep-sea scientific experiment equipment[J]. Strategic Study of CAE, 26(2): 23-37 (in Chinese with English abstract).

LI Y M. 1998. Geochemical study of methane in natural gas hydrate [J]. Natural Gas Geoscience, 9(3-4): 9-18. (in Chinese)

LIU Z F, HU X M. 2003. Extreme climates events in the cretaceous and paleogene[J]. Advance in Earth Sciences, 18(5): 681-690 (in Chinese with English abstract).

LIU C L, MENG Q G. 2016. Gas hydrates experiment and testing technologies[M]. Beijing: Science Press (in Chinese).

LIU C L, YE Y G, SUN S C, CHEN Q, MENG Q G, HU G W. 2013. Experimental studies on the P-T stability conditions and influencing factors of gas hydrate in different systems[J]. Science China Earth Sciences, 56(4): 594-600

LIU T, WU T, FANG C G, ZHANG C C, SHAO W, LIAO S B. 2023. Overpressure characteristics and genesis of the Triassic gas reservoirs in Wuwei Depression of Lower Yangtze Region[J]. East China Geology, 44(4): 415-423 (in Chinese with English abstract).

LU Z L, LING H F, JIANG S Y, YANG J H, NI P. 2003. Application of stable isotopes to the geochemical explorations for gas hydrate in the Blake Ridge sea area[J]. Marine Geology Letters, 19(2): 28-32 (in Chinese with English abstract).

MAEKAWA T. 2004. Experimental study on isotopic fractionation in water during gas hydrate formation[J]. Geochemical Journal, 38(2): 129-138.

MAKOGON Y F. 2010. Natural gas hydrates - A promising source of energy[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2(1): 49-59.

MATSUMOTO R, BOROWSKI W S. 2000. Gas hydrate estimates from newly determined oxygen isotopic fractionation ($\alpha_{GH\text{-}IW}$) and $\delta^{18}O$ anomalies of the interstitial waters: leg 164, Blake Ridge[C]//Proceedings of the Ocean Drilling Program: Scientific Results. College Station, 59-66. http://www-odp.tamu.edu/publications/164_SR/VOLUME/CHAPTERS/SR164_06.

MCCARTHY J J, CANZIANI O F, LEARY N A, DOKKEN D J, WHITE K S. 2001. Climate change 2001: impacts, adaptation, and vulnerability: contribution of Working Group II to the third assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 191-205

MCELWAIN J C, BEERLING D J, WOODWARD F I. 1999. Fossil plants and global warming at the Triassic-Jurassic boundary[J]. Science, 285(5432): 1386-1390.

NING F L, JIANG G S, ZHANG L, WU X, DOU B, ZHANG J M. 2008. Development of experimental equipments for gas hydrate research[J]. Offshore Oil, 28(2): 68-72 (in Chinese with English abstract).

OREMLAND R S, DES MARAIS D J. 1983. Distribution, abundance and carbon isotopic composition of gaseous hydrocarbons in Big Soda Lake, Nevada: an alkaline, meromictic lake[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 47(12): 2107-2114.

PAULL C K, DILLON W P. 2001. Natural gas hydrates: occurrence, distribution, and detection: occurrence, distribution, and detection[M]. Washington: American Geophysical Union.

PENG X D, XU J L, FANG C G, SHEN S H, ZHANG C C. 2022. Sequence stratigraphic characteristics and shale gas exploration prospect of Middle Permian Qixia Formation in the Xuancheng-Guangde Basin[J]. East China Geology, 43(2): 154-166 (in Chinese with English abstract).

QI R R, QIN X W, LU C, MA C, MAO W J, ZHANG W T. 2022. Experimental study on the isothermal adsorption of methane gas in natural gas hydrate argillaceous silt reservoir[J]. Advances in Geo-Energy Research, 6(2): 143-156.

QIN S F, TANG X Y, SONG Y, WANG H Y. 2006. Distribution and fractionation mechanism of stable carbon isotope of coalbed methane[J]. Science in China Series D: Earth Sciences, 49(12): 1252-1258.

RICE A L, BUTENHOFF C L, TEAMA D G, RÖGER F H, KHALIL M A K, RASMUSSEN R A. 2016. Atmospheric methane isotopic record favors fossil sources flat in 1980s and 1990s with recent increase[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 113(39): 10791-10796.

RUHL M, BONIS N R, REICHART G J, DAMSTÉ J S S, KÜRSCHNER W M. 2011. Atmospheric carbon injection linked to end-Triassic mass extinction[J]. Science, 333(6041): 430-434.

SAUNOIS M, STAVERT A R, POULTER B, BOUSQUET P, CANADELL J G, JACKSON R B, RAYMOND P A, DLUGOKENCKY E J, HOUWELING S, PATRA P K, CIAIS P, ARORA V K, BASTVIKEN D, BERGAMASCHI P, BLAKE D R, BRAILSFORD G, BRUHWILER L, CARLSON K M, CARROL M, CASTALDI S, CHANDRA N, CREVOISIER C, CRILL P M, COVEY K, CURRY C L, ETIOPE G, FRANKENBERG C, GEDNEY N, HEGGLIN M I, HÖGLUND-ISAKSSON L, HUGELIUS G, ISHIZAWA M, ITO A, JANSSENS-MAENHOUT G, JENSEN K M, JOOS F, KLEINEN T, KRUMMEL P B, LANGENFELDS R L, LARUELLE G G, LIU L, MACHIDA T, MAKSYUTOV S, MCDONALD K C, MCNORTON J, MILLER P A, MELTON J R, MORINO I, MÜLLER J, MURGUIA-FLORES F, NAIK V, NIWA Y, NOCE S, O'DOHERTY S, PARKER R J, PENG C H, PENG S S, PETERS G P, PRIGENT C, PRINN R, RAMONET M, REGNIER P, RILEY W J, ROSENTRETER J A, SEGERS A, SIMPSON I J, H SHI, SMITH S J, STEELE L P, THORNTON B F, TIAN H Q, TOHJIMA Y, TUBIELLO F N, TSURUTA A, VIOVY N, VOULGARAKIS A, WEBER T S, VAN WEELE M, VAN DER WERF G R, WEISS R F, WORTHY D, WUNCH D, YIN Y, YOSHIDA Y, ZHANG W X, ZHANG Z, ZHAO Y H, ZHENG B, ZHU Q, ZHU Q, ZHUANG Q L. 2019. The global methane budget 2000-2017[J]. Earth System Science Data Discussions, 1-136, doi: 10.5194/essd-2019-128.

SCHAEFER H, FLETCHER S E M, VEIDT C, LASSEY K R, BRAILSFORD G W, BROMLEY T M, WHITE J W. 2016. A 21st-century shift from fossil-fuel to biogenic methane emissions indicated by $^{13}CH_4$[J]. Science, 352(6281): 80-84.

SHAW D G, ALPERIN M J, REEBURGH W S, MCINTOSH D J. 1984. Biogeochemistry of acetate in anoxic sediments of Skan Bay, Alaska[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 48(9): 1819-1825.

SLOAN JR E D. 1991. Natural gas hydrates[J]. Journal of Petroleum Technology, 43(12): 1414-1417.

SVENSEN H. 2012. Bubbles from the deep[J]. Nature, 483(7390): 413-415.

THAKRE N, JANA K A. 2021. Physical and molecular insights to Clathrate hydrate thermodynamics[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 135: 110150.

TINIVELLA U, GIUSTINIANI M, DE LA CRUZ VARGAS CORDERO I, VASILEV A. 2019. Gas hydrate: environmental and climate impacts[J]. Geosciences, 9(10): 443.

TOLLEFSON J. 2022. Scientists raise alarm over 'dangerously fast' growth in atmospheric methane[J]. Nature, doi: 10.1038/d41586-022-00312-2.

UREY H C. 1947. The thermodynamic properties of isotopic substances[J]. Journal of the Chemical Society (Resumed), 562-581.

WANG H H. 2020. Study on the structural design and optimization of deep-sea cold spring thermal insulation and pressure retaining sampler[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology (in Chinese with English abstract).

XIA X Y, TANG Y C. 2012. Isotope fractionation of methane during natural gas flow with coupled diffusion and adsorption/desorption[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 77: 489-503.

YANG T, JIANG S Y, GE L, YANG J H, WU N Y, ZHANG G X, LIU J, CHEN D H. 2013. Geochemistry of pore waters from HQ-1PC of the Qiongdongnan Basin, northern South China Sea, and its implications for gas hydrate exploration[J]. Science China Earth Sciences, 56(4): 521-529.

YANG J H, JIANG S Y, LING H F. 2001. Origin of natural gas hydrate and its carbon isotope identification mark[J]. Marine Geology Letters, 17(8): 1-4 (in Chinese).

YANG T, JIANG S Y, YANG J H, LU G, WU N Y, LIU J,

CHEN D H. 2008. Dissolved inorganic carbon (DIC) and its carbon isotopic composition in sediment pore waters from the Shenhu area, northern South China Sea[J]. Journal of Oceanography, 64(2): 303-310.

YANG T, XUE Z C, YANG J H, JIANG S Y. 2003. Oxygen and hydrogen isotopic compositions of pore water from marine sediments in the northern South China Sea[J]. Acta Geoscientia Sinica, 24(6): 511-514 (in Chinese with English abstract).

YANG T, YE H, LAI Y J. 2017. Pore water geochemistry of the gas hydrate bearing zone on northern slope of the South China Sea[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 37(5): 48-58 (in Chinese with English abstract).

YAO B, ROSS K, ZHU J J, IGUSKY K, SONG R P, DAMASSA T. 2016. Opportunities to enhance non-carbon dioxide greenhouse gas mitigation in China[R]. Washington: World Resources Institute (in Chinese).

ZACHOS J C, RÖHL U, SCHELLENBERG S A, SLUIJS A, HODELL D A, KELLY D C, THOMAS E, NICOLO M, RAFFI I, LOURENS L J, MCCARREN H, KROON D. 2005. Rapid acidification of the ocean during the Paleocene-Eocene thermal maximum[J]. Science, 308(5728): 1611-1615.

ZHANG X B, XU Y C, LIU W H, SHEN P, JI L M, MA L Y. 2002. A discussion of formation mechanism and its significance of characteristics of chemical composition and isotope of water-dissolved gas in Turpan-Hami Basin[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 20(4): 705-709 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

蔡磊, 苏晶文, 李状, 史洪峰, 王睿, 杨洋, 丁勇. 2023. 新安江流域上游地区地下水化学特征及水文地球化学作用研究[J]. 华东地质, 44(3): 262-272.

陈敏, 曹志敏, 业渝光, 刘昌岭. 2005. 海洋天然气水合物氢氧同位素分馏初探[J]. 地球化学, 34(6): 605-611.

陈敏, 邓兴波, 刘昌岭, 任宏波, 尹希杰, 李佳宣, 戚洪帅, 张爱梅. 2018. 水合物生成过程中碳同位素组成变化的实验研究[J]. 现代地质, 32(1): 205-212.

陈宇峰. 2018. 渤海沉积物中甲烷氧化速率及碳氢同位素分馏规律研究[D]. 青岛: 青岛大学.

戴金星, 倪云燕, 黄士鹏, 彭威龙, 韩文学, 龚德瑜, 魏伟. 2017. 中国天然气水合物气的成因类型[J]. 石油勘探与开发, 44(6): 837-848

付晓泰, 王振平, 卢双舫. 1996. 气体在水中的溶解机理及溶解度方程[J]. 中国科学 (B 辑 化学), 26(2): 124-130.

付晓泰, 王振平, 卢双舫, 祝孝华. 2000. 天然气在盐溶液中的溶解机理及溶解度方程[J]. 石油学报, 21(3): 89-94.

郭平, 刘士鑫, 杜建芬. 2006. 天然气水合物气藏开发[M]. 北京: 石油工业出版社, 38-39.

胡杨, 夏斌, 张晓磊, 郭峰, 施秋华. 2012. 天然气水合物地质地球化学特征及其勘查[J]. 海洋地质前沿, 28(6): 27-34.

赖洪飞, 匡增桂, 方允鑫, 许辰璐, 任金锋, 梁金强, 陆敬安. 2024. 南海北部高饱和度水合物矿藏的烃类气体来源与成因机制[J]. 地学前缘, 1-26, doi: 10.13745/j.esf.sf.2024.6.53.

李明川, 樊栓狮, 赵金洲. 2007. 多孔介质对天然气水合物形成的影响[J]. 石油物探, 46(1): 13-15.

李文镖, 卢双舫, 李俊乾, 魏永波, 赵圣贤, 张鹏飞, 王子轶, 李霄, 王峻. 2022. 页岩气/煤层气运移过程中的同位素分馏研究进展[J]. 石油勘探与开发, 49(5): 929-942.

李文镖, 卢双舫, 李俊乾, 张鹏飞, 王思远, 冯文俊, 魏永波. 2020. 页岩气运移过程中的碳同位素分馏: 机理, 表征及意义[J]. 中国科学: 地球科学, 50(4): 553-569.

李玉梅. 1998. 天然气水合物中甲烷的地球化学研究[J]. 天然气地球科学, 9(3-4): 9-18

梁健臻, 冯景春, 张卉, 张偲. 2024. 深海科学实验装备发展研究[J]. 中国工程科学, 26(2): 23-37.

刘志飞, 胡修棉. 2003. 白垩纪至早第三纪的极端气候事件[J]. 地球科学进展, 18(5): 681-690.

刘昌岭, 孟庆国. 2016. 天然气水合物实验测试技术[M]. 北京: 科学出版社.

刘桃, 吴通, 方朝刚, 章诚诚, 邵威, 廖圣兵. 2023. 下扬子地区无为凹陷三叠系气藏超压特征及其成因分析[J]. 华东地质, 44(4): 415-423.

陆尊礼, 凌洪飞, 蒋少涌, 杨竞红, 倪培. 2003. 稳定同位素在天然气水合物地球化学勘查中的应用简介——以“布莱克海隆”海区为例[J]. 海洋地质动态, 19(2): 28-32.

宁伏龙, 蒋国盛, 张凌, 吴翔, 窦斌, 张家铭. 2008. 天然气水合物实验装置及其发展趋势[J]. 海洋石油, 28(2): 68-72.

彭晓东, 徐锦龙, 方朝刚, 沈仕豪, 章诚诚. 2022. 宣广盆地中二叠世栖霞组层序地层特征及页岩气勘探前景[J]. 华东地质, 43(2): 154-166.

秦胜飞, 唐修义, 宋岩, 王红岩. 2006. 煤层甲烷碳同位素分布特征及分馏机理[J]. 中国科学 D 辑 地球科学, 36(12): 1092-1097.

王洪浩. 2020. 深海冷泉保温保压取样器结构设计及优化研究[D]. 青岛: 青岛科技大学.

杨涛, 蒋少涌, 葛璐, 杨竞红, 吴能友, 张光学, 刘坚, 陈道华. 2013. 南海北部琼东南盆地 HQ-1PC 沉积物孔隙水的地球化学特征及其对天然气水合物的指示意义[J]. 中国科学: 地球科学, 43(3): 329-338.

杨竞红, 蒋少涌, 凌洪飞. 2001. 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, 17(8): 1-4.
杨涛, 薛紫晨, 杨竞红, 蒋少涌. 2003. 南海北部地区海洋沉积物中孔隙水的氢、氧同位素组成特征[J]. 地球学报, 24(6): 511-514.
姚波, ROSS K, 朱晶晶, IGUSKY K, 宋然平, DAMASSA T. 2016. 全面减排 迈向净零排放目标——中国非二氧化碳温室气体减排潜力研究[R]. 华盛顿: 世界资源研究所.
张晓宝, 徐永昌, 刘文汇, 沈平, 吉利明, 马立元. 2002. 吐哈盆地水溶气组分与同位素特征形成机理及意义探讨[J]. 沉积学报, 20(4): 705-709.

Isotope fractionation during the formation-decomposition of natural gas hydrate and its energy-environmental implications

LI Jiayue[1], LI Wenbiao[1,2,3], ZHANG Pengfei[1,2,3], CHEN Guohui[1,2,3], WANG Jun[4], LIU Lingqi[1,2,3]

(1. *Sanya Offshore Oil & Gas Research Institute*, *Northeast Petroleum University*, *Sanya* 572025, *Hainan*, *China*; 2. *National Key Laboratory of Continental Shale Oil*, *Northeast Petroleum University*, *Daqing* 163318, *Heilongjiang* , *China*; 3. *Key Laboratory of Continental Shale Hydrocarbon Accumulation and Efficient Development*, *Ministry of Education*, *Northeast Petroleum University*, *Daqing* 163318, *Heilongjiang*, *China*; 4. *School of Geosciences*, *China University of Petroleum* (*East China*), *Qingdao* 266580, *Shandong*, *China*)

Abstract: This review provides a comprehensive analysis of the research progress concerning isotopic fractionation during the formation and decomposition of natural gas hydrates, focusing on three aspects: research methodologies, isotopic fractionation effects, and their energy-environmental significance. The study posits that the primary research methods for isotope fractionation effect in the formation/decomposition process of natural gas hydrates were mainly experimental simulation and natural observation. These methods reveal significant isotopic compositional differences in fluids at various depths within the hydrate system, which are closely associated with the isotopic fractionation effects occurring during hydrate formation/decomposition. The formation/decomposition process of hydrates involves the superposition of several physicochemical processes, including dissolution/desorption, phase transition, fluid transport within porous media, and oxidative consumption. The phase transition process is temperature-controlled and represents a thermodynamic fractionation effect, while the dissolution/desorption, fluid transport, and oxidative consumption processes are primarily governed by environmental factors such as the pore structure of the porous media, temperature, pressure, oxygen content, and are time-dependent, representing a kinetic fractionation effect. Currently, the isotopic fractionation effects during hydrate formation/decomposition have been preliminarily applied to hydrate exploration signs, gas source identification, hydrocarbon accumulation mechanism studies, and resource assessment. They also provide new perspectives for explaining the rise in atmospheric methane concentrations and the isotopic shifts towards lighter values, as well as the rapid negative isotopic excursions during global warming periods in geological history. However, existing research has mainly focused on the phenomenological observation and qualitative analysis of isotopic fractionation during hydrate formation/decomposition. In the future, numerical simulation and molecular dynamics simulation should be used to supplement the research methods of isotope fractionation effect of hydrate, and the characteristics, influencing factors, mechanism and quantitative characterization of isotope fractionation in the formation/decomposition process of gas hydrate should be systematically studied.

Key words: natural gas hydrates; formation/decomposition; isotope fractionation; hydrate exploration; methane greenhouse effect