

海洋天然气水合物成藏系统研究进展

吴能友^{1,2}, 梁金强², 王宏斌², 苏 新³, 宋海斌⁴, 蒋少涌⁵, 祝有海⁶, 卢振权⁶

(1. 中国科学院广州能源研究所 可再生能源与天然气水合物重点实验室, 广东 广州 510640; 2. 广州海洋地质调查局, 广东 广州 510075; 3. 中国地质大学 海洋学院, 北京 100083; 4. 中国科学院 地质与地球物理研究所, 北京 100029; 5. 南京大学 成矿作用国家重点实验室, 江苏 南京 210093; 6. 中国地质科学院 矿产资源研究所, 北京 100037)

摘要: 在系统总结海洋天然气水合物形成的物质来源及成因机理、物理化学响应、形成环境及成藏模式、分布规律和资源评价进展的基础上, 提出了我国开展天然气水合物成藏机理研究的方向和科学问题。2007 年 4—6 月通过钻探获得了测井、原位测量、沉积物岩心及其顶空气、孔隙水、微生物、水合物等样品和资料。南海北部陆坡神狐海域是研究天然气水合物成藏机理和分布规律的理想区域。采用重点分析天然气水合物成藏的物质基础、形成环境、成藏过程、响应机理和成藏系统等研究思路, 针对天然气水合物成藏系统中气—水—沉积物—水合物体系的相互作用机理、天然气水合物成藏过程中的物理化学响应机理、天然气水合物成藏要素的耦合控矿机理等 3 个关键科学问题, 开展天然气水合物成藏物源、地质与温压场等成藏条件、成藏演化热动力学机理、成藏响应机理和天然气水合物成藏系统等 5 个方面研究。

关键词: 天然气水合物成藏系统; 成因机理; 物理化学响应; 成藏模式

中图分类号: P744.4

文献标识码: A

文章编号: 1000-8527(2008)03-0356-07

Marine Gas Hydrate System: State of the Art

WU Neng-you^{1,2}, LIANG Jin-qiang², WANG Hong-bin², SU Xin³, SONG Hai-bin⁴,
JIANG Shao-yong⁵, ZHU You-hai⁶, LU Zhen-quan⁶

(1. Key Laboratory of Renewable Energy and Gas Hydrate, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, Guangdong 510640, China; 2. Guangzhou Marine Geological Survey, Guangzhou, Guangdong 510075, China; 3. School of Marine Geosciences, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 4. Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China; 5. State Key Laboratory for Mineral Deposits Research, Nanjing University, Nanjing, Jiangsu 210093, China; 6. Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

Abstract: Based on the summary of research progress on gas sources and formation mechanisms, geophysical and geochemical proxies, formation environments and geological models, distribution of marine gas hydrate, this paper points out and discusses the direction and scientific issues for formation mechanism research of marine gas hydrate in China. Many scientific data and samples such as the wire-line logging, in-situ temperature, properties, geochemical data and sediment cores, pore water, head space and void gas, microbiology samples, etc, were obtained through the gas hydrate drilling expedition in Shenhu area of the north slope of South China Sea in April-June 2007. So, Shenhu area is an ideal area for the research on formation mechanism and distribution pattern of marine gas hydrate. Focusing on the material basis, formation environment and process, responding index and formation system of gas hydrate, a series of research in the light of the interaction between gas, water, sediment and gas hydrate, geophysical and geochemical responding mechanism, coupling control of different conditions for gas hydrate formation should be carried out on the north slope of South China Sea.

Key words: gas hydrate system; formation mechanism; geophysical and geochemical proxy; accumulation model

收稿日期: 2008-01-05; 改回日期: 2008-03-25; 责任编辑: 孙义梅。

基金项目: 中国科学院百人计划项目; 国土资源部公益性行业科研专项经费项目 (2008334014)。

作者简介: 吴能友, 男, 研究员, 博士, 1965 年出生, 海洋地质学专业, 主要从事海洋地质、油气、天然气水合物调查研究工作。Email: nengyouwu@tom.com。

0 引言

天然气水合物是在高压低温环境下由甲烷、乙烷和二氧化碳等低分子量气体与水分子结合形成的固态物质，主要存在于陆地永久冻土带和水深 $>300\text{ m}$ 的海洋沉积物中。海洋天然气水合物系统研究对经济社会和环境保护具有重要意义。天然气水合物可聚集成为经济可观的化石能源，而且也能通过大规模地质滑坡^[1]和甲烷气体释放而造成地质灾害^[2-3]，天然气水合物及其赋存的沉积物已经成为深部生物圈生物地球化学研究的重点领域^[4]。

我国南海北部陆坡是天然气水合物发育的理想场所。通过近年的调查研究，系统发现了南海北部陆坡深层—浅层—表层的地球物理、地球化学、地质和生物等多层次、多信息天然气水合物存在的证据，但天然气水合物成藏机理还有待深入研究。为了更好地开展我国天然气水合物基础研究，本文通过系统总结目前国际上海洋天然气水合物形成的物质来源及成因机理、物理化学响应、形成环境及成藏模式、分布规律和资源评价的进展，提出了我国开展南海北部陆坡天然气水合物成藏机理研究的方向和科学问题。

1 天然气水合物形成的物质来源及成因机理

在天然气水合物成藏气体方面，围绕“水合物源控论”的思路，目前主要研究工作和进展如下：

(1)成藏气体的成因类型，许多学者通过测定气体组分及其同位素，来判定成藏气体成因^[5-9]。经研究发现天然气水合物均为有机成因气，无机成因还没有发现，世界上大多数天然气水合物均由微生物气组成，只有少数如墨西哥湾、加拿大 Mallik 等地区的水合物气源为热解气^[5]。(2)产甲烷的微生物菌生物地球化学作用与微生物成气机理研究表明，产甲烷的微生物菌主要通过厌氧发酵作用和辅酶系统的 CO_2 还原作用等生物地球化学作用将沉积物中的有机质转化成甲烷。最近许多学者将这一研究引入到天然气水合物领域，详细研究水合物产区附近产甲烷的微生物菌的分布特征及其生物地球化学作用，探讨微生物气的成气机理和成气过程^[6]。(3)热解气及其生成运聚过程，随着气源岩研究的深入，人们发现除“油型

气”外，还有“煤型气”等其他类型的热解气，同时还发现不仅在过成熟阶段能形成热解气，在成熟阶段甚至在未成熟阶段也能形成烃类气体。近些年，科学家还注意到天然气水合物与其下部的游离气藏或气体储集体或油气储集体等之间的可能联系^[7-9]，这可能为天然气水合物研究提供一种新的思路。(4)在对天然气水合物形成过程的研究中，国内外目前利用计算机模拟技术和实验合成开展了一些相平衡热力学机理的初步研究，其分析的技术方法和研究内容有了较为实质性的进展^[10-15]，并在计算机模拟和实验模拟基础上分别建立起了许多天然气水合物模型。一类模型为理论模型，基本上是基于 Van der Waals-Platteeuw 模型及其改进的模型，另一类为实验模型，还有一类是在它们基础上的经验模型。其中 Sultan 等^[16]的天然气水合物模型充分考虑到天然气水合物形成过程中有关地质因素的影响。这些模型与实际观测结果具有较好的一致性，显示出天然气水合物形成和分布与热通量、流体通量、下部供应的甲烷通量及持续时间的长短间的密切相关^[17]。但是这些模型难以对每一个天然气水合物分布区具有普适性、定量化的描述功能。

目前的研究主要涉及水合物成藏气体理论及水合物形成机理的理论问题，不足之处主要表现在以下几个方面：(1)气源的判识和成藏过程的有效性研究较少，存在的问题表现在气体成因类型及其运移机理不明，有机质组分对生气成藏的贡献不清；(2)多源混合气判识和成藏过程示踪的地球化学指标系统尚不健全。相关研究主要是从天然气组分差异入手，研究天然气形成和运聚过程中的地球化学响应信息，建立相关的响应体系。

2 天然气水合物的地球物理和地球化学响应

众所周知，地球物理资料拥有的信息十分丰富，国内外研究者^[18-20]利用这些信息开展了研究，发现 BSR (似海底反射) 等标志与水合物存在着一定的关系，并对 BSR 反射系数、波形特征和 BZ (振幅空白带) 的反射强度及地震速度结构进行了深入分析。近年来，人们借助油气储层预测的思路，利用振幅随炮检距变化 (AVO) 信息技术和地震的非线性全波形走时反演方法，用 BSR 反射系数、反射波形模拟来约束 BSR 上下地层的地震纵波速度变化，达到综合预测含水合物沉积层的

目的^[21-22], 这些技术方法对于特定条件下天然气水合物矿藏的发现是有一定效果的。但是, 经钻探后发现目前许多识别标志如 BSR、BZ与天然气水合物矿藏之间并非是完全对应的, 两者之间的内在联系及其响应机理尚不清楚, 许多解释的合理性尚存质疑。虽然 BSR是目前指示天然气水合物产出的最好间接标志^[23], 但地震 BSR并非总是与天然气水合物一一相对应, 如有时在有天然气水合物产出处并没有出现 BSR显示^[24]。

各种矿物、岩石、地球化学和微生物异常也是指示天然气水合物非常重要的识别标志^[25-32]。国际上非常重视天然气水合物的地球化学响应研究, 主要集中于沉积物、孔隙水、烃类气体 ($C_1 - C_6$) 浓度异常, Rb、Cs、Sr、Ba、Li、B、 NH_4 等含量, C、O、Sr、B、Li等同位素组成以及孔隙水中 Cl^- 、 Br^- 、 SO_4^{2-} 等离子含量的变化及其与天然气水合物的关系等。烃类气体浓度异常可直接识别可能存在的天然气水合物, CH_4/C_2H_6 或 $C_1/(C_2 + C_3)$ 的比值和 CH_4 中 ^{13}C 可用于判别天然气水合物的来源和成因; 海底沉积物孔隙水中 Cl^- 含量和 ^{18}O 值随深度的变化也可作为天然气水合物是否存在的重要标志。除常规同位素地球化学方法外, 近年来国际上还十分注重将一些最新的同位素新技术方法应用到天然气水合物探测中, 并已初见成效。但对引起这些地球化学异常响应的原因也存在着许多或然性。例如, 沉积物孔隙水中氯离子浓度降低常常指示着天然气水合物的存在, 但有时并不这样, 甚至出现孔隙水氯离子浓度升高的现象^[33-34]。造成这种真假难辨的主要原因还是对沉积物中烃类气体组分、关键示踪元素及同位素与天然气水合物的响应关系, 以及沉积物中岩石、矿物与天然气水合物的响应关系认识不足。

3 天然气水合物的形成环境及成藏模式

天然气水合物成藏关键取决于温度、压力、气体组分、饱和度及孔隙水组成, 其结晶和生长速度还取决于沉积物颗粒大小、形状和组成^[35]。控制天然气水合物形成和赋存的因素受到海洋中一系列构造和沉积作用的影响, 在不同的时间尺度上导致多种可能的动力学反映^[2, 36-38]。

目前, 国内外对天然气水合物赋存及分布的主控因素的研究仍局限于对影响水合物成藏的个

别因素探讨上, 如全球气候暖冷事件的交替变化、新构造活动、沉积作用效应、地温梯度和冰川性海平面相对移位等^[37,39], 这些因素均可改变天然气水合物形成所需要的温压条件与沉积物的物性特征, 从而影响天然气水合物系统的稳定性。或许正因为如此, 在世界范围内已知的或由 BSR 等间接指标所指示的天然气水合物在垂直方向和水平方向上的分布十分不连续且不均匀^[23,33,40], 虽然一些科学家认为这种分布的不均匀性可能受流体来源和沉积物属性的控制^[23], 或受到气体及流体来源与流量变化、岩石学属性和特征、地质构造和古海洋环境、微生物活动等因素及营力的控制与影响^[40]。但是, 具体什么因素控制着天然气水合物成藏并不十分清楚。正如 Dickens 等^[41]指出一样, 甲烷是如何产生, 如何传输, 又是如何在沉积层中形成天然气水合物的过程, 目前还知之不多。在不同地质因素控制下可形成不同的成藏地质模式, 国外学者分别从成藏机理、成藏气源和成藏动力学角度, 建立了相应的成藏地质模式: (1) 基于气体来源的模式, 包括原地细菌生成模式和孔隙流体扩散模式; (2) 基于胶结形式的低温冷冻模式、海侵加压模式和成岩作用模式; (3) 基于流体驱动方式的常压周期渗流模式和超压周期流动模式。但这些模式仅仅强调了某一方面因素对成藏的影响, 缺乏考虑多种地质作用及物理、化学因素对成藏作用的综合影响。我国学者也提出了扩散型和渗漏型两类概念型天然气水合物成藏模式^[42-43], 并认为南海北部陆坡神狐海域赋存扩散型天然气水合物成藏系统^[44]。但这些模式仍需要得到天然气水合物具体产出特征的检验, 有待于进一步系统研究。

现在的趋势是大力运用系统论来开展天然气水合物的气体供应、气体运移、天然气水合物形成之间的内在联系, 即天然气水合物成藏系统研究 (Gas Hydrate Reservoir System)^[23,45-46]。虽然它与石油地质学中“含油气系统”(Petroleum System) 概念有些类似, 但“天然气水合物成藏系统”是建立在天然气水合物形成过程的自身特点基础上, 与含油气系统有一定区别。油气地质上“含油气系统”最初是用来解释成熟烃源岩和油气藏之间的关系, 是指一个动态的在一定地质空间和时间范围内起作用的石油生成和聚集的物理化学系统, 包括油气生成、运移、聚集、再分配及散失过程, 由成熟烃源岩、油气运移通道体系及相关的油气

藏(油气圈闭)组成。而天然气水合物在自然界中产出则直接受到温压条件控制。前人^[23, 45-46]已在文献中使用过“天然气水合物系统”(Gas Hydrate System)或“甲烷水合物系统”(Methane Hydrate System)或“天然气水合物油气系统”(Gas Hydrate Petroleum System)等表述,但除 Xu 等^[45]指出“天然气水合物系统”是指由天然气水合物、游离甲烷气体、水+溶解甲烷组成的一个三相两组分动态系统外,大多数研究者均未对其给出一个明确的定义或说明,而主要指游离气体和水都存在的相平衡系统,或指深海环境甲烷氧化和硫酸盐还原等有机生态系统^[47],或指天然气水合物在温度和压力平衡条件下地质因素(主要是地层和流体发育体系)对其形成过程的约束^[23],或指对与“天然气水合物油气系统”有关的地质控制系统,或指流体运移构造系统等单一体系或过程。虽然他们在研究中也注意到烃类气体供应问题、断裂通道问题及烃类运移问题、岩层和构造对天然气水合物产状与分布的影响与控制问题的重要性,并就其中的某一或某些方面单独开展过不少研究,但将三者作为一个有机整体在时空尺度上开展有关天然气水合物成藏系统研究,尚未见报道。

4 天然气水合物的分布及资源潜力评价

天然气水合物广泛分布于世界海域的陆坡、陆隆或海台地区,特别是活动陆缘俯冲带增生楔和非活动陆缘的陆隆海台断褶区是其赋存的主要场所。从全球范围来看,已在多处发现水合物的分布带^[48-51],大致沿麦索雅哈河—普拉德霍湾—马更些三角洲—青藏高原和北冰洋—大西洋—太平洋—印度洋形成两个水合物分布带。在环西太平洋地区,俄罗斯—朝鲜—日本有较多发现,澳大利亚—新西兰也有发现。

但在微观方面,天然气水合物主要受断裂构造、孔隙水盐度等外部因素的控制。断裂构造一方面可为饱含烃类流体提供一种运移通道,成为传热传质的良好媒介,从而直接影响到天然气水合物的形成与分布^[52]。例如,在布莱克海底高原天然气水合物分布区一个盐底辟上方存在着不同微断裂系,含有烃类气体的高盐孔隙水沿着这些微断裂系不断向上运移,导致盐底辟区天然气水合物稳定底界上移,而与其周围天然气水合物分布具有明显不一致性^[53]。在“水合物海岭”(Hy-

drate Ridge)区,冒气现象异常活跃的地区指示着微断裂较为发育区,其断裂系可直达海底,此处天然气水合物含量往往明显偏高,可达到孔隙空间的 30%~40%或沉积物体积的 20%~26%;在没有冒气现象出现的地区可能暗示着微断裂不太发育,因此天然气水合物含量明显偏低,其含量平均小于孔隙空间的 2%,即使在偶尔出现补丁状天然气水合物较高含量的地区(含量达到孔隙空间的 20%),它的分布也明显受到构造和地层的控制^[54]。另一方面断裂构造还可直接为天然气水合物提供容矿空间^[55],特别是一些张性断裂系。精细断裂构造的识别及其对天然气水合物成藏控制作用的研究应是未来天然气水合物构造控矿规律研究的一个重要方面。

孔隙水盐度也明显影响着天然气水合物的微观分布。在“水合物海岭”(Hydrate Ridge)区,1249 站位测井和岩心资料显示从海底至其下 50 m 区间孔隙水盐度显著升高,以至于水、天然气水合物、游离气共存,由于烃类气体与水结合形成天然气水合物后使得孔隙水中盐度升高或水出现相对亏损,阻碍了天然气水合物进一步形成,并使气体可以通过天然气水合物稳定带逸出至海底,从而可观察到天然气水合物区的海底冒气现象^[56]。Torres 等^[34]也认为该区甲烷以游离气体从 BSR 深处运移至海底的现象,能与海底以下数十米沉积物范围内孔隙水中氯离子高异常浓度相互吻合,其与地球物理和测井资料,以及估算出的 BSR 下部气体压力特征、海底出现气泡现象等一致,而如果甲烷是以溶解状态运移至海底,那么,按孔隙中氯离子的浓度是难以形成天然气水合物的。流体运移作用在微观上改变了孔隙水的盐度结构,从而直接影响到天然气水合物的微观分布。

在天然气水合物资源潜力评价方面,许多学者^[57-62]从不同途径提出了不同的预测评价方法。仅就地震方法而言,目前国际上对天然气水合物资源量的计算主要有以下几种算法:(1)根据地震资料,将含水合物沉积所具有地震空白反射效应量化并成图,但该法不能计算 BSR 下的游离气;(2)用波形反演建立速度模型,计算水合物带及其下游游离气的含量,但该法不适用于在气体饱和度大于 2%的情况;(3)用地震反射系数或 AVO 计算水合物及与 BSR 有关的游离气。也有学者^[63]据地球化学资料进行资源评价。如何根据实际调查资料在区域、盆地、区带、目标多个层次上进行资

源量计算和资源远景评价,尚存许多问题。利用计算机模拟计算天然气水合物的资源量是一重要的发展趋势^[64]。天然气水合物的赋存条件与油气的最大区别就在于前者必须具有严格的温度和压力条件,通常认为稳定带的边界是水合物的相平衡曲线和地热梯度的交点,并用这个交点的位置来预测稳定带的厚度。而实际上,实测的资料表明稳定带的边界比预测的边界要高,产生这种现象的主要原因是没有针对沉积物进行相平衡曲线模拟^[65]。

5 南海北部陆坡天然气水合物成藏机理的研究方向和科学问题

南海北部陆坡同时具有被动大陆边缘和活动大陆边缘的特点,深部流体活动异常活跃,局部地区热流较高,沉积速率较大,形成了有别于世界典型构造环境的天然气水合物成藏系统,是一个研究天然气水合物成藏机理和分布规律的理想天然实验室,不仅是深化对天然气水合物成藏机理认识的关键所在,也是深化对我国海域天然气水合物资源分布规律认识的重要区域。

南海北部陆坡天然气水合物调查评价发现了一系列天然气水合物存在的地质、地球物理、地球化学和生物方面的证据。但是,天然气水合物是在特定温、压条件下由微生物、气、水、沉积物相互作用形成的产物,仅仅凭天然气水合物存在的证据,要科学地认识南海北部陆坡天然气水合物成藏机理和分布规律,尚有许多需要解决的科学问题。关键科学问题有:天然气水合物成藏系统中气、水、沉积物和水合物间的相互作用,包括成藏气体的来源、形成的物化条件和过程及机理等;天然气水合物的物理、化学响应机理,包括天然气水合物的规模、内部构造、赋存介质的特征等;构造运动和沉积作用对天然气水合物的控矿机理,即构造/沉积/热动力学条件与天然气水合物成藏之间的内在联系等。这些问题的解决首先有赖于对南海北部陆坡天然气水合物成藏系统的深入理解及相关基础科学理论的突破。这些科学问题如得不到解决,将直接影响对天然气水合物的客观科学认识,影响对水合物资源的科学评价。

2007年4—6月,在南海北部陆坡神狐海域实施了天然气水合物钻探,取得了天然气水合物实物样品^[66]。实际完成钻探站位8个,取心孔5个,

其中在3个站位取得天然气水合物实物样品,含天然气水合物沉积层位于海底之下153~225 m,厚度为10~25 m,最高天然气水合物饱和度分别为25%、44%和48%。钻探获得了神狐海域天然气水合物区的地球物理测井、原位温度测量、沉积物岩心及其顶空气、孔隙水、微生物等样品和现场物性、地球化学测试等第一手资料,为分析天然气水合物成因、烃类气体来源及BSR下伏游离气及其性质,分析探讨微生物活动和深部裂解气供给及其对天然气水合物形成和分解的影响,为南海北部陆坡天然气水合物成藏机理及分布规律研究奠定了基础。

根据国际上天然气水合物成藏系统研究进展,我们应围绕天然气水合物成藏的物质基础、形成环境、成藏过程、响应机理和成藏系统等基本思路,采用天然气水合物实验合成与数字模拟,地球物理、地质、地球化学识别和多信息综合处理与集成等研究方法,开展天然气水合物成藏物源、地质与温压场等成藏条件、天然气水合物成藏演化热动力学机理、天然气水合物成藏响应机理和南海北部陆坡天然气水合物成藏系统等5个方面研究。

参考文献:

- [1] Maslin M, Owen M, Day S, et al Linking continental slope failures and climate change: testing the clathrate gun hypothesis [J]. *Geology*, 2004, 32: 53 - 56
- [2] Dickens G R, O Neil J R, Rea D C, et al Dissociation of oceanic methane hydrate as a cause of the carbon isotope excursion at the end of the Paleocene [J]. *Paleoceanography*, 1995, 10: 965 - 971.
- [3] Hessebo S P, Grocke D R, Jenkyns H C, et al Massive dissociation of gas hydrate during a Jurassic oceanic anoxic event [J]. *Nature*, 2000, 406: 392 - 395.
- [4] Wellsbury P, Goodman K, Cragg B A, et al The geomicrobiology of deep marine sediments from Blake Ridge containing methane hydrate (Sites 994, 995 and 997) [M] // Paull C K, Matsumoto R, Wallace P J, et al Proceedings of the Ocean Drilling Program, Leg 164, Scientific Results College Station, Texas: Texas A & M University (Ocean Drilling Program), 2000: 379 - 391.
- [5] Kastner M. Gas hydrate in convergent margins: formation, occurrence, geochemistry and global significance [M] // Paull C K, Dillon W P. Natural Gas Hydrates: Occurrence, Distribution, and Detection Washington D C: American Geophysics Union, 2001: 67 - 86.
- [6] Boetius A, Ravensschlag K, Schubert C J, et al Microscopic identification of a microbial consortium apparently mediating anaer-

- robic methane oxidation above marine gas hydrate [J]. Nature, 2000, 407: 623 - 626.
- [7] Davie M K, Buffett B A. Sources of methane for marine gas hydrate: inferences from a comparison of observations and numerical models [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2003, 206: 51 - 63.
- [8] Sassen R, Sweet S T, DeFreitas D A, et al. Gas hydrate and crude oil from the Mississippi Fan Fold-belt, down-dip Gulf of Mexico salt basin: significance to petroleum system [J]. Organic Geochemistry, 2001, 32: 999 - 1008.
- [9] Mienert J, Bunz S, Guidard S, et al. Ocean bottom seismometer investigations in the Omen Lange area offshore mid-Norway provide evidence for shallow gas layers in subsurface sediments [J]. Marine and Petroleum Geology, 2005, 22 (1 - 2): 287 - 297.
- [10] Buffett B A, Zatsepina O Y. Formation of gas hydrate from dissolved gas in natural porous media [J]. Marine Geology, 2000, 164: 69 - 77.
- [11] Kashchiev D, Firoozabadi A. Driving force for crystallization of gas hydrates [J]. Journal of Crystal Growth, 2002, 241: 220 - 230.
- [12] Holder G D, Mokka R P, Warzinski R P. Formation of gas hydrates from single-phase aqueous solutions [J]. Chemical Engineering Science, 2001, 56: 6897 - 6903.
- [13] Klauda J B, Sandler S I. Phase behavior of clathrate hydrate: a model for single and multiple gas component hydrates [J]. Chemical Engineering Science, 2003, 58: 27 - 41.
- [14] Clarke M A, Bishnoi P R. Measuring and modeling the rate of decomposition of gas hydrates formed from mixtures of methane and ethane [J]. Chemical Engineering Science, 2001, 56: 4715 - 4724.
- [15] Koh C A, Westacott R E, Zhang W, et al. Mechanisms of gas hydrate formation and inhibition [J]. Fluid Phase Equilibrium, 2002, 194: 143 - 151.
- [16] Sultan N, Cochonat P, Foucher J P, et al. Effect of gas hydrates melting on seafloor slope instability [J]. Marine Geology, 2004, 213: 379 - 401.
- [17] He L, Matsubayashi O, Lei X. Methane hydrate accumulation model for the central Nankai accretionary prism [J]. Marine Geology, 2006, 227: 201 - 214.
- [18] Dillon W P, Max M D. Seismic reflections identify finite differences in gas hydrate resources [J]. Offshore, 1999, 11: 115 - 116.
- [19] Pecher I A, Kukowski N, Huebscher C, et al. The link between bottom-simulating reflections and methane flux into the gas hydrate stability zone: new evidence from Lima Basin, Peru Margin [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2001, 185: 343 - 354.
- [20] Hombach M J. Direct seismic detection of methane hydrate on the Blake Ridge [J]. Geophysics, 2003, 68 (1): 92 - 100.
- [21] Hyndman R D, Spence G D. A seismic study of methane hydrate marine bottom simulating reflectors [J]. Journal of Geophysical Research, 1992, 97 (B5): 6683 - 6698.
- [22] Ecker C. Sediments with gas hydrates: internal structure from seismic AVO [J]. Geophysics, 1998, 63 (5): 1659 - 1669.
- [23] Bunz S, Mienert J, Berndt C. Geological controls on the storage gas-hydrate system of the mid-Norwegian continental margin [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2003, 209: 291 - 307.
- [24] Holbrook W S. Seismic studies of the Blake Ridge: implications for gas hydrate distribution, methane expulsion, and free gas dynamics [M] // Paull C K, Dillon W P. Natural Gas Hydrates: Occurrence, Distribution, and Detection. Washington D C: American Geophys Union, 2001: 235 - 256.
- [25] Suess E, Bohrmann G, von Huene R, et al. Fluid venting in the eastern Aleutian subduction zone [J]. Journal of Geophysical Research, 1998, 103: 2597 - 2614.
- [26] Bohrmann G, Greinert J, Suess E, et al. Authigenic carbonates from the Cascadia subduction zone and their relation to gas hydrate stability [J]. Geology, 1998, 26: 647 - 650.
- [27] Han X, Suess E, Sahling H, et al. Fluid venting activity on the Costa Rica margin: new results from authigenic carbonates [J]. International Journal of Earth Sciences, 2004, 93: 596 - 611.
- [28] 王家生, Suess E. 气水合物伴生的沉积物碳、氧稳定同位素示踪 [J]. 科学通报, 2002, 47 (15): 1172 - 1176.
- [29] 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): 45 - 52.
- [30] 蒋少涌, 凌洪飞, 杨竞红, 等. 海洋浅表层沉积物和孔隙水的天然气水合物地球化学异常识别标志 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 2003, 23 (1): 87 - 94.
- [31] Wu Nengyou, Dong Hailiang, Suess Erwin, et al. Mineralogical features and C-O isotope composition of methane-derived carbonate build-up found in the northeastern South China Sea (2006 Western Pacific Geophysics Meeting) [J]. EOS, 2006, 87: OS41F - 01.
- [32] Wu Nengyou, Fu Shaoying, Suess Erwin, et al. Pore-water geochemistry of surface sediments from Haiyang 4 Area of the northeastern South China Sea (2006 Western Pacific Geophysics Meeting) [J]. EOS, 2006, 87: OS31A - 0098.
- [33] Tréhu A M, Bohrmann G, Rack F R, et al. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Initial Reports, Leg 204 [M]. College Station, Texas: Texas A & M University (Ocean Drilling Program), 2003: 55 - 125.
- [34] Torres M E, Walmann K, Tréhu A M, et al. Gas hydrate growth, methane transport, and chloride enrichment at the southern summit of Hydrate Ridge, Cascadia margin off Oregon [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2004, 226: 225 - 241.
- [35] Clennell M B, Hovland M, Booth J S, et al. Formation of natural gas hydrates in marine sediments: 1. conceptual model of gas hydrate growth conditioned by host sediment properties [J]. Journal of Geophysical Research, 1999, 104: 22985 - 23003.
- [36] Kvenvolden K A. Methane hydrates and climate change [J]. Global Biogeochemical Cycles, 1988, 2 (3): 221 - 229.
- [37] Paull C K, Matsumoto R. Leg 164 overview [M] // Paull C K, Matsumoto R, Wallace P J, et al. Proceedings of the Ocean

- Drilling Program, Leg 164, Scientific Results College Station, Texas: Texas A & M University (Ocean Drilling Program), 2000: 3 - 10.
- [38] Buffett B, Archer D. Global inventory of methane clathrate: sensitivity to changes in the deep ocean [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2004, 227: 185 - 199.
- [39] Grevenmeyer I, Villinger H. Gas hydrate stability and the assessment of heat flow through continental margins [J]. International Journal of Geophysics, 2001, 145 (4): 647 - 660.
- [40] 苏新. 海洋天然气水合物分布与“气-水-沉积物”动态体系——大洋钻探 204航次调查初步结果的启示 [J]. 中国科学 (D辑), 2004, 34 (12): 1091 - 1099.
- [41] Dickens G R. Rethinking the global carbon cycle with a large, dynamic and microbially mediated gas hydrate capacitor [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2003, 213: 169 - 183.
- [42] 樊栓狮, 刘锋, 陈多福. 海洋天然气水合物的形成机理探讨 [J]. 天然气地球科学, 2004, 15 (5): 524 - 530.
- [43] 陈多福, 苏正, 冯东, 等. 海底天然气渗漏系统水合物成藏过程及控制因素 [J]. 热带海洋学报, 2005, 24 (3): 38 - 46.
- [44] 吴能友, 张海敏, 杨胜雄, 等. 南海神狐海域天然气水合物成藏系统初探 [J]. 天然气工业, 2007, 27 (9): 1 - 6.
- [45] Xu W, Ruppel C. Predicting the occurrence, distribution, and evolution of methane gas hydrate in porous marine sediments [J]. Journal of Geophysical Research, 1999, 104 (B3): 5081 - 5095.
- [46] Milkov A V, Claypool G, Lee Y J, et al. Gas hydrate systems at Hydrate Ridge offshore Oregon inferred from molecular and isotopic properties of hydrate-bound and void gases [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2005, 69 (4): 1007 - 1026.
- [47] 吴能友, 王宏斌, 陆红锋, 等. 地质—生物系统中的甲烷研究 [J]. 海洋地质动态, 2006, 22 (5): 1 - 7.
- [48] Majorowicz J A, Osadetz K G. Gas hydrate distribution and volume in Canada [J]. AAPG Bulletin, 2001, 85 (7): 1211 - 1230.
- [49] Kvenvolden K A, Lorenson T D. The global occurrence of natural gas hydrate [M] // Paull C K, Dillon W P. Natural Gas Hydrates: Occurrence, Distribution, and Detection Washington D C: American Geophys Union, 2001: 3 - 18.
- [50] Collett T S. Energy resource potential of natural gas hydrates [J]. AAPG Bulletin, 2002, 86: 1971 - 1992.
- [51] Milkov A V, Sassen R. Economic geology of offshore gas hydrate accumulations and provinces [J]. Marine and Petroleum Geology, 2002, 19: 1 - 11.
- [52] Teichert B M A, Torres M E, Bohmann G, et al. Fluid sources, fluid pathways and diagenetic reactions across an accretionary prism revealed by Sr and B geochemistry [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2005, 239: 106 - 121.
- [53] Taylor M H, Dillon W P, Pecher I A. Trapping and migration of methane associated with the gas hydrate stability zone at the Blake Ridge Diapir: new insights from seismic data [J]. Marine Geology, 2000, 164: 79 - 89.
- [54] Tréhu A M, Long P E, Torres M E, et al. Three-dimensional distribution of gas hydrate beneath southern Hydrate Ridge: constraints from ODP Leg 204 [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2004, 222: 845 - 862.
- [55] Weinberger J L, Brown K M. Fracture networks and hydrate distribution at Hydrate Ridge, Oregon [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2006, 245: 123 - 136.
- [56] Liu X, Flemings P B. Passing gas through the hydrate stability zone at southern Hydrate Ridge, offshore Oregon [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2006, 241: 211 - 226.
- [57] Ginsburg G D, Soloviev V A. Submarine gas hydrate estimation: theoretical and empirical approaches [J]. Offshore Technology Conference, 1995, 1: 513 - 518.
- [58] Satoh M, Maekawa T, Okuda Y. Estimation of amount of methane and resources of natural gas hydrates in the world and around Japan [J]. Jour Geol Soc Japan, 1996, 102 (11): 959 - 971.
- [59] Holbrook W S, Hoskins H, Wood W T. Methane hydrate and free gas on the Blake Ridge from vertical seismic profiling [J]. Science, 1996, 273: 1840 - 1843.
- [60] Dickens G R, Paull C K, Wallace P J, et al. Direct measurement of in situ methane quantities in a large gas hydrate reservoir [J]. Nature, 1997, 385: 426 - 428.
- [61] Collett T S, Ladd J. Detection of gas hydrate with downhole logs and assessment of gas hydrate concentrations (saturation) and gas volumes on the Blake Ridge with electrical resistivity log data [M] // Paull C K, Matsumoto R, Wallace P J, et al. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Leg 164, Scientific Results College Station, Texas: Texas A & M University (Ocean Drilling Program), 2000: 179 - 191.
- [62] Milkov A V, Sassen R. Preliminary assessment of resources and economic potential of individual gas hydrate accumulations in the Gulf of Mexico continental slope [J]. Marine and Petroleum Geology, 2003, 20 (2): 111 - 128.
- [63] Kastner M, Kvenvolden K A, Whiticar M J, et al. Relation between pore fluid chemistry and gas hydrate associated with bottom-simulating reflectors at Cascadia margin, sites 889 and 892 [M] // Carson B, Westbrook R J, Musgrave R J, et al. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Leg 146, Scientific Results College Station, Texas: Texas A & M University (Ocean Drilling Program), 1995: 175 - 187.
- [64] Milkov A V, Sassen R. Estimate of gas hydrate resources, northwestern Gulf of Mexico continental slope [J]. Marine Geology, 2001, 179: 75 - 83.
- [65] Milkov A V, Sassen R. Two-dimensional modeling of gas hydrate decomposition in the northwestern Gulf of Mexico: significance to global change assessment [J]. Global and Planetary Change, 2003, 36: 31 - 46.
- [66] Wu N Y, Zhang H Q, Su X, et al. High concentrations of hydrate in disseminated forms found in very fine-grained sediments of Shenhu area, South China Sea [J]. Terra Nostra, 2007, 1 - 2: 236 - 237.