科学通报 2009 年 第 54 卷 第 20 期: 32 31 ~ 3240
论 文 www.scichina.com csb.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE IN CHINA PRESS

南海北部神狐海域浅表层沉积物中孔隙水的地球化学特征及其对天然气水合物的指示意义

杨涛[①], 蒋少涌[①*], 葛璐[①], 杨竞红[①], 吴能友[②], 张光学[②], 刘坚[②]

① 南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 海洋地球化学研究中心, 南京 210093;
② 广州海洋地质调查局, 广州 510760
* 联系人, E-mail: shyjiang@nju.edu.cn

2008-11-06 收稿, 2009-03-25 接受
国家自然科学基金(批准号: 40773029)、国家重点基础研究发展计划(编号: 2009CB219506)和天然气水合物资源综合评价及勘探开发战略研究项目(编号: GZHZ200200203-04-02)资助

摘要 南海北部陆坡神狐海域是中国天然气水合物勘探的重点区域之一. 对神狐海域 HS-A 和 HS-B 两个重力活塞取样站位(深度分别为 8.75 和 8.52 m)沉积物中孔隙水进行了阴、阳离子主量组分和微量元素地球化学分析. 结果显示: Cl^-浓度在两个站位随深度均没有出现明显的变化, 其值与正常海水值大体一致. HS-A 站位硫酸根含量在 0~3 m 处变化趋势较小, 而在 3 m 以下表现出明显的梯度下降变化; 与此同时阳离子 Ca^{2+}, Mg^{2+}和 Sr^{2+} 在 0~3 m 处变化趋势较小, 而 3 m 以下表现出与硫酸根类似的下降趋势. HS-B 站位在 0~3 m 处和 3 m 以下都出现了明显的下降趋势, 但变化幅度不一致. 计算表明, 该区域沉积物孔隙水具有高硫酸盐通量与高碘通量的特征, 与国际上已发现有天然气水合物地区的地球化学特征相类似, 推测可能与神狐海域的天然气水合物有关. 通过对这些地球化学异常特征的解释和讨论总结了一系列使用浅表层孔隙水数据示踪深部天然气水合物赋存的异常指标和识别办法.

关键词
天然气水合物
孔隙水
硫酸根通量
碘通量
南海神狐海域

天然气水合物(gas hydrate)是在一定温度、压力条件下由水和天然气(主要为甲烷)形成的笼形结晶化合物, 主要赋存于极地冻土带及海底沉积物中[1,2]. 20 世纪 60 年代中叶, 前苏联在北极冻土带中首次发现了自然存在的天然气水合物[3]. 1970 年, 美国在布莱克海台实施了深海钻探(DSDP), 并在沉积物取芯过程中取到了含天然气水合物的沉积物样品[4]. 从此天然气水合物作为一种潜在的新型能源资源引起了科学界的重视, 目前世界范围内超过 220 处地区直接或间接发现了天然气水合物, 其中 40 余处岩芯见到天然气水合物, 多数区域见到有指示天然气水合物存在的地震标志——似海底反射(Bottom Simulating Reflector, BSR)[5].

目前, 天然气水合物的勘查方法主要有地质、地球物理、地球化学以及海底摄像与深海钻探等手段. 在地球化学方面, 国际上已对从 DSDP 和 ODP 钻孔中采出的天然气水合物及海底沉积物和孔隙水进行了较多的地球化学分析与研究, 对于天然气水合物的成分、成因、物化性质、形成条件等进行了探讨, 总结出了一些用于指示和判别天然气水合物及其来源的地球化学识别标志, 同时发展和完善了相应的分析测试技术, 并在理论上对这些识别标志进行了一些初步研究和解释[6~11].

国际上对天然气水合物地球化学异常的研究主要集中于沉积物、孔隙水和底层海水的烃类气体(C_1-C_6)浓度异常, C, O 等元素的同位素组成以及孔隙

引用格式: 杨涛, 蒋少涌, 葛璐, 等. 南海北部神狐海域浅表层沉积物中孔隙水的地球化学特征及其对天然气水合物的指示意义. 科学通报, 2009, 54: 3231~3240
Yang T, Jiang S Y, Ge L, et al. Geochemical characteristics of pore water in shallow sediments from Shenhu area of South China Sea and their significance for gas hydrate occurrence. Chinese Sci Bull, 2009, 54, doi: 10.1007/s11434-009-0312-2

水中 Cl^-, SO_4^{2-}等的含量变化及其与天然气水合物的关系等方面. 烃类气体(C_1-C_6)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$\delta^{13}C$ 可用于判别天然气水合物的来源和成因[12]. 海底沉积物中的孔隙水 Cl^-含量和$\delta^{18}O$ 值随深度的变化可作为天然气水合物是否存在的重要标志[8,13]. 孔隙水 SO_4^{2-}含量的大幅度变化也可以指示天然气水合物的存在[7,14]. 自生碳酸盐也是天然气水合物赋存的标志之一, 在其形成过程中引起的孔隙水中阳离子及微量元素含量的变化也开始用来作为天然气水合物赋存的间接指标[15,16].

我国政府在 20 世纪末开始组织我国海域的天然气水合物调查研究工作. 经过近 10 年的努力, 2007 年 4 月, 我国首次在南海北部地区神狐海域进行了天然气水合物钻探实验并成功取得天然气水合物实物样品, 实现了中国天然气水合物取样零的突破. 在这 10 年的研究当中, 国内学者开展了 BSR 识别、振幅空白、含水合物沉积层物性参数研究、AVO 正演模拟及饱和度估算等地球物理方面的研究[17~22]; 也开展了沉积物烃类含量及同位素异常、冷泉碳酸盐矿物及稳定同位素组成特征和热流等方面的研究[23~27]. 孔隙水地球化学研究作为天然气水合物研究的一个主要组成部分在中国的天然气水合物研究中扮演了重要角色, 前人在西沙海槽、神狐海域以及东沙海域均已发现了可能与水合物有关的孔隙水地球化学异常, 主要表现为浅的硫酸盐-甲烷反应界面(sulfate-methane interface, SMI)以及低的溶解无机碳(dissolved inorganic carbon, DIC)碳同位素组成等[28~30]. 这些研究总体来说还十分初步, 部分指标能否正确指示天然气水合物的存在也需进一步得到验证, 2007 年神狐海域钻探的实施并成功获得水合物样品使得我们对该区域的孔隙水数据可以开展进一步的解读.

本文选取神狐海域 HS-A 及 HS-B 两个站位, 对沉积物孔隙水地球化学特征进行了分析和解读, 讨论了各异常与该区天然气水合物的关系, 并试图寻找使用浅表层孔隙水数据示踪深部天然气水合物赋存的异常指标和识别办法.

1 地质背景

南海北部陆坡地区水深为 200~3400 m, 陆坡东窄西宽并以 1100 m 水深为界上缓下陡[31]. 南海及其围区处于三大板块的交汇处, 三大板块的相互作用, 使该区地壳受到多方面的构造应力作用, 形成了独特的地球物理场和边界构造特征. 南海北部陆缘为“过渡型大陆边缘”, 由于中央海盆扩张时间较短, 使北部陆缘仍保留着较多的陆区构造特色, 基底构造复杂, 断裂发育, 新构造作用活跃, 所以具有不同于典型被动大陆边缘的特殊形成历史及地质特点[32]. 陆坡上发育有深海海槽、海底高原、陆坡台地、海底陡坡、海底谷、海底滑塌及海底扇等各种构造地貌或地质体, 存在有利于天然气水合物形成的地质构造环境及构造部位[33,34].

南海北部陆坡区地形复杂, 许多大中型新生代沉积盆地(台西南盆地、珠江口盆地、琼东南盆地和莺歌海盆地等)跨越了陆坡区, 最大沉积厚度超过 10 km, 展示出了良好的天然气水合物勘探前景[20].

地震剖面中的似海底反射层(BSR)是寻找天然气水合物最常用的地球物理标志[35,36]. 自 1999 年以来, 我国采用高分辨率多道地震勘探技术在南海北部深水陆坡区开展了天然气水合物资源调查工作, 先后在西沙海槽、台西南、神狐和东沙群岛南部等海域发现了特征清晰的 BSR, 说明南海北部海域很可能存在潜力巨大的天然气水合物资源[19,31,36].

根据南海北部陆坡地质特点沿着陆坡划分出台西南盆地、东沙海域、神狐海域、西沙海槽、琼东南盆地等水合物远景区. 神狐海域远景区位于南海北部陆坡中段神狐暗沙东南海域附近, 即西沙海槽与东沙群岛之间(图 1). 区内水深 1000~3000 m, 是南海北部陆坡和中央海盆的过渡带. 该区域自中中新世以来处于构造沉降阶段, 形成了良好的天然气水合物成藏地质条件. 该区域流体相对活跃, 断层发育, 地温梯度较低(45~67.7℃/km), 有利于天然气水合物的发育[37,38]. 2007 年 4 月在该区域钻探已成功取得天然气水合物样品.

2 样品采集及分析方法

2.1 样品采集

样品主要来源于 2006 年南海水合物调查航次神狐海域 HS-A 和 HS-B 站位, 两个站位均为重力活塞取样, 取样长度分别为 8.75 和 8.52 m.

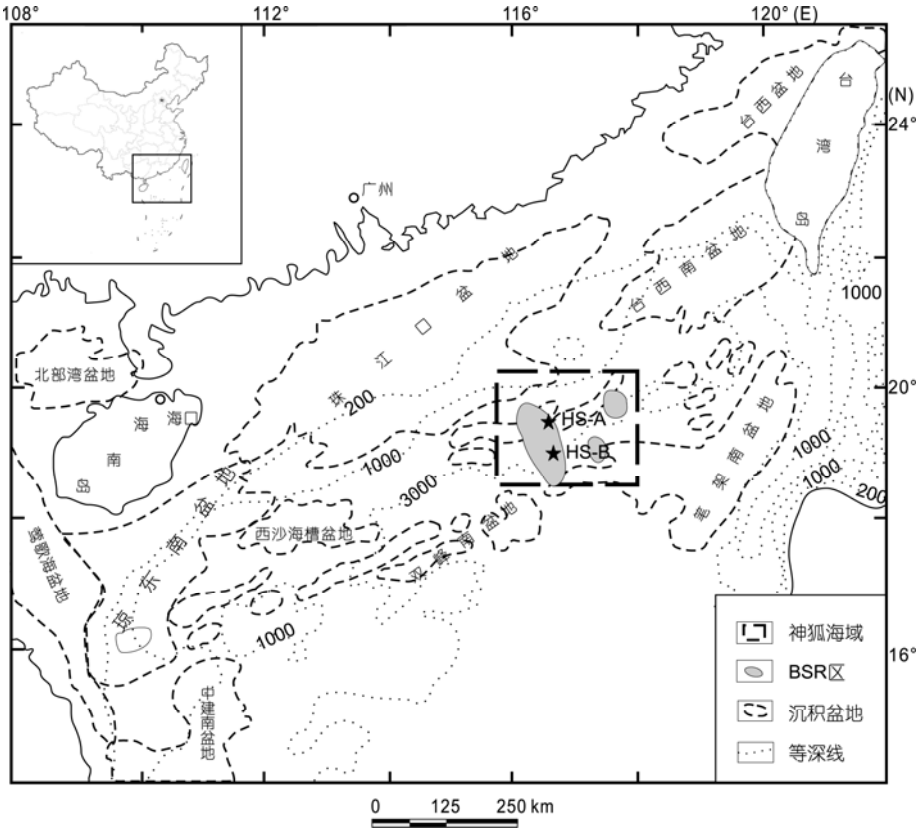

图 1　南海北部地区天然气水合物远景区分布图

BSR 区域是天然气水合物探测的重点区域, HS-A 与 HS-B 均位于神狐海域最大的 BSR 区域内

孔隙水样品在船上现场抽取. 将重力活塞管样底部 5~10 cm 样品去除, 剩余样品从顶到底每间隔 60 cm 截取 15~20 cm, 然后使用船上配备的真空抽提装置进行孔隙水的提取, 两个站位共计取得 24 份孔隙水样品. 孔隙水用聚四氟乙烯瓶密封保存, 保存温度 4℃.

2.2　地球化学分析方法

样品运输到实验室后即开展详细的地球化学分析测试, 测试项目包括阴阳离子、微量元素等, 所有分析都在南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室完成.

阴离子 Cl^-, SO_4^{2-}和阳离子 Ca^{2+}, Mg^{2+}含量分析采用离子色谱法. 使用仪器为瑞士万通公司 Metrohm 790IC, 对标准海水的重复测量表明所有的阴离子和阳离子的标准偏差都小于 2%.

孔隙水 Sr, I 含量使用 ICP-MS 进行测定, 使用仪器为德国 Finnigan 公司的 Element II HR-ICP-MS. Sr 和 I 分别使用不同的介质进入仪器分析: Sr 使用酸性介质在测定前先用稀 HNO_3 将孔隙水稀释适当倍数, 加 Rh 作为内标后上机测试, 分析精度<5%; I 使用碱性介质用氨水将孔隙水稀释 50 倍加 Rh 作内标上机测试, 分析精度<2%.

2.3　SMI 以及通量的计算方法

硫酸盐甲烷分界面界限计算利用孔隙水中硫酸盐梯度采用线性拟合办法计算.

通量计算采用菲克斯第一定律:

$$F = -\phi D \cdot \frac{\partial C}{\partial x}, \tag{1}$$

海底沉积物中有:

$$D_{\text{sed}} = \frac{D_{\text{SW}}}{1-\ln(\phi^2)}, \tag{2}$$

其中 ϕ 为沉积物孔隙度, D_{sed} 为各离子沉积物中扩散系数, D_{SW} 为海水中各离子自由扩散系数, C 为离子浓度, x 为沉积物深度. 神狐海域海底温度接近 5℃[30,39], 硫酸根以及碘使用的扩散系数分别为 $5.72\times10^{-10}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$

和 $1.13\times10^{-9}m^2\cdot s^{-1}$[40], 孔隙度采用 75%[30,39].

3 测试结果

孔隙水测试结果见表 1. 从数据随深度变化图(图 2)中可以看出 Cl^-浓度在 HS-A 及 HS-B 站位随深度均没有出现明显的变化, 其值与正常海水值大体一致.

除 Cl^-之外两个站位其他元素均表现出了明显的分层特征, 从变化趋势来看可以分为 0~3 和 3 m 以下两个部分, 0~3 m 处各离子含量的变化与 3 m 以下变化截然不同(图 2).

HS-A 站位硫酸根含量在 0~3 m 处变化较小, 而在 3 m 以下表现出了明显的梯度变化, 从顶部的 22.9 mmol/L 下降到底部的 5.5 mmol/L, 与此同时阳离子 Ca^{2+}, Mg^{2+} 和 Sr^{2+} 在 0~3 m 处变化趋势较小而下部表现出与硫酸根类似的下降趋势. HS-B 站位在 0~3 m 处和 3 m 以下都出现了明显的下降趋势, 但两个趋势变化幅度大不相同.

与其他元素不同的是, HS-A 与 HS-B 站位孔隙水中碘都表现出了强烈的随深度增加趋势. 与其他离子相同的是其变化也可以分为两部分: HS-A 站位在 0~3 m 变化较小而 3 m 以下变化更为明显(图 2), HS-B 站位上下两者变化趋势相似.

4 讨论

浅表层海洋沉积物往往受到生物扰动的影响使得其与相对较深的沉积物地球化学特征不一致, 但受生物扰动影响的区域在各个站位厚度并不一致且一般来说深度较浅[41,42]. 我们研究的两个站位孔隙水均在 3 m 处出现分层, 与传统的生物扰动特征不一致, 尤其是 HS-B 站位, 上下两个部分均有明显异常, 仅仅在 3 m 处出现了间断, 因此我们推测该海域在 3 m 处可能存在一个明显分层, 上部数据可能受

表 1 神狐海域 HS-A 与 HS-B 站位阴阳离子及微量元素测试结果

站位	深度/m	Cl^-/mmol·L^{-1}	SO_4^{2-}/mmol·L^{-1}	I/μmol·L^{-1}	Ca^{2+}/mmol·L^{-1}	Mg^{2+}/mmol·L^{-1}	Sr^{2+}/μmol·L^{-1}	Mg^{2+}/Ca^{2+}	$(Sr^{2+}/Ca^{2+})\times1000$
HS-A	0.13	548	22.9	20	9.6	57.6	86	6.0	8.9
	0.88	543	21.7	29	8.6	55.2	90	6.4	10.4
	1.63	544	20.9	33	8.7	57.3	101	6.6	11.7
	2.38	550	21.2	35	8.2	57.9	89	7.1	10.8
	3.13	553	23.3	30	8.7	57.9	102	6.6	11.6
	3.88	537	20.9	38	8.4	57.8	95	6.9	11.3
	4.63	545	16.7	54	6.8	57.1	83	8.4	12.2
	5.38	543	18.6	48	7.7	57.1	85	7.4	10.9
	6.13	563	14.5	66	6.7	56.0	92	8.4	13.8
	6.88	564	10.6	87	5.3	56.1	79	10.6	15.0
	7.63	542	7.5	91	4.9	53.8	71	11.0	14.4
	8.75	547	5.5	109	5.0	53.5	72	10.8	14.5
HS-B	0.10	557	28.4	4	10.0	50.9	94	5.1	9.4
	0.80	541	23.9	12	6.9	39.6	90	5.8	13.1
	1.50	544	22.1	18	7.8	45.7	85	5.9	10.9
	2.67	550	18.5	25	5.8	40.9	87	7.0	14.9
	3.37	544	20.1	27	7.4	49.8	82	6.7	11.1
	4.07	546	18.5	33	4.6	32.4	81	7.0	17.4
	4.77	547	16.7	36	6.4	49.5	79	7.7	12.4
	5.47	546	14.5	45	5.7	46.6	78	8.1	13.6
	6.17	528	12.2	54	5.0	47.5	73	9.4	14.5
	6.87	555	11.8	56	3.7	35.3	76	9.6	20.7
	7.57	560	9.6	65	4.0	44.7	72	11.2	18.1
	8.52	545	6.4	76	3.2	44.2	74	13.9	23.1

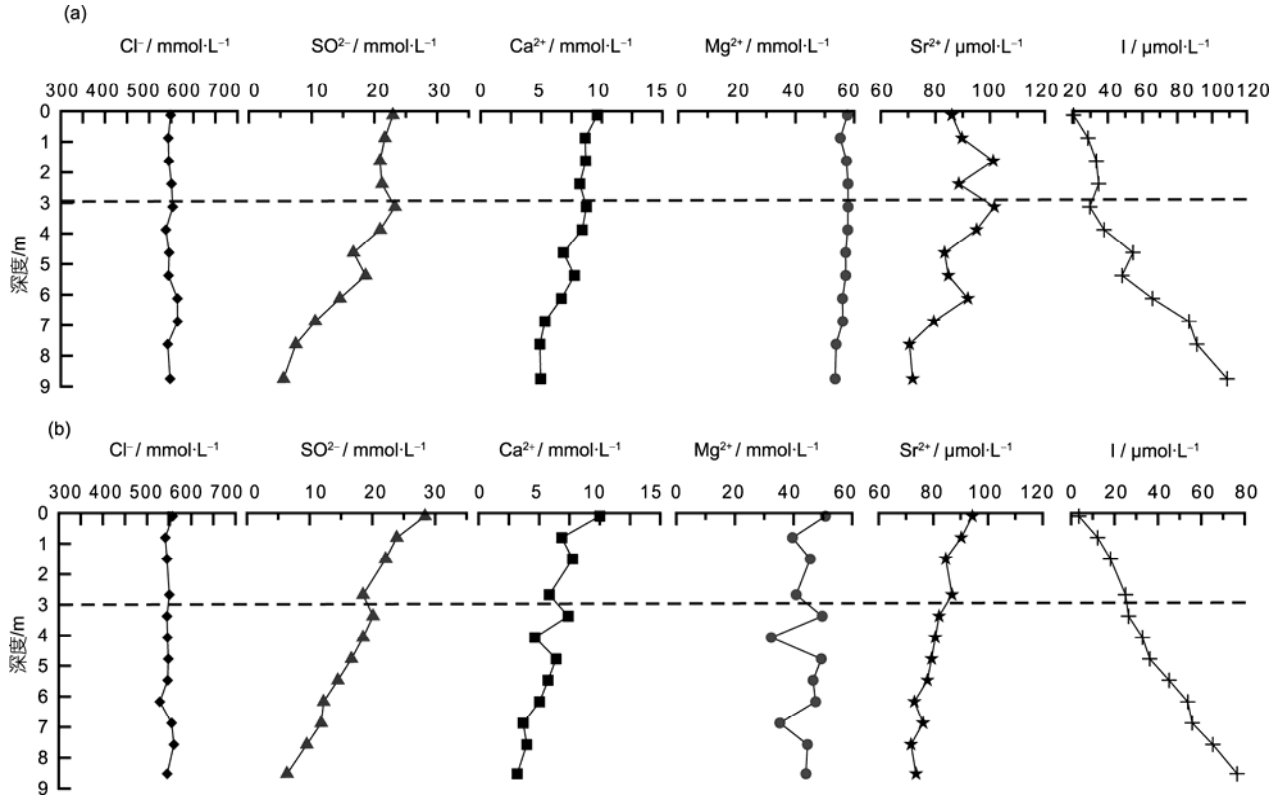

图 2　HS-A (a)和 HS-B (b)站位各元素含量随深度变化图

HS-A 与 HS-B 站位均表现出了明显的分层特征，都在 3 m 处发生改变但两者变化幅度不同; HS-A 站位 0~3 m 数据较为稳定, HS-B 站位 0~3 m 变化趋势与 3~9 m 相同

到浅表部某些因素的较大影响，如海水的对流下渗、生物的影响等，但具体原因有待进一步研究来查明. 为了有效示踪深部可能存在的天然气水合物及其对浅部孔隙水的影响，本文仅对 3 m 以下深度的数据进行讨论，通量以及 SMI 等计算也仅选择 3 m 以下深度样品的数据.

4.1　盐度变化特征

盐度异常是天然气水合物勘探最主要的地球化学识别标志之一. 大量资料显示水合物赋存区域都会出现孔隙水的盐度异常，主要表现为氯离子的含量降低，这种异常与水合物形成时的排盐效应以及水合物分解释放淡水有关[8,43,44]. 在水合物形成过程中，由于其结构排斥盐离子进入晶体，且要吸收大量淡水，从而导致流体盐度增加，随着沉积物埋藏深度的增加，沉积物被压缩，空隙减少，包括天然气水合物在内的固体与初始流体发生分离，流体向上排升，高氯值逐渐扩散降低，同时底层水合物分解释放出淡水将剩余流体稀释就会出现我们所见的氯含量的负异常[8]. 另外在取样过程中由于温压条件的变化，天然气水合物发生分解并释放出淡水，导致孔隙水氯离子含量的大幅降低. 在神狐海域钻探样品中含水合物的岩芯均发现了类似异常，但由于这些含水合物岩芯都采自海底沉积物 153~225 m 之间，浅表层并没有水合物存在的显示[37]，HS-A 与 HS-B 站位孔隙水 Cl^-均没有表现出明显的异常特征说明在该区域浅表层没有水合物的赋存，水合物埋深较大，深部的盐度变化还没有影响到浅表层的孔隙水组成.

4.2　硫酸盐变化特征

孔隙水中硫酸盐的浓度变化也是天然气水合物勘探的重要地球化学指标之一. 海洋中存在大量的硫酸根离子(SO_4^{2-}). 在海洋沉积物形成的早期阶段，底水中的 SO_4^{2-}随沉积物一起进入到沉积物的孔隙中，是孔隙水重要的化学组成之一. 在厌氧的海洋沉积物中，硫酸盐还原作用是最重要的再矿化过程. 在微生物的作用下，硫酸盐作为氧化剂与沉积物中有

机质发生反应将其氧化，硫酸根本身随着反应的进行被消耗[45,46]:

$$2(CH_2O)+ SO_4^{2-} \rightarrow 2HCO_3^- + H_2S \quad (3)$$

一般来说在大部分沉积物中，有机质氧化是引起硫酸盐浓度梯度变化的主要原因. 但是在天然气水合物赋存区往往伴随着另外一个反应即甲烷缺氧氧化反应(anaerobic methane oxidation, AMO)，该反应由甲烷代替有机质作为还原剂与硫酸盐发生反应[47]:

$$CH_4 + SO_4^{2-} \rightarrow HCO_3^- + HS^- + H_2O \quad (4)$$

反应(4)比反应(3)消耗能量更少，在天然气水合物区AMO过程占据主要地位[48,49].

硫酸盐甲烷分界面是指从海底到该界限处孔隙水中硫酸盐浓度逐渐亏损到最低值，并在该界限之下甲烷浓度逐渐增加[48]. 下伏沉积物的甲烷含量决定了向上的甲烷通量，同时也间接地控制了AMO的速率以及SMI的深浅和硫酸盐通量. 换句话说在甲烷富集的区域SMI深度和硫酸盐通量由下伏区域甲烷气上涌的通量决定，甲烷通量高则SMI浅、硫酸盐通量高，甲烷通量低则SMI深、硫酸盐通量低，而甲烷通量的大小直接反映了下伏沉积物中甲烷含量的高低[48,49].

Yang 等人[30]在对该区域的孔隙水溶解无机碳(DIC)的碳同位素组成的研究中发现HS-A站位与HS-B站位所在区域以AMO过程为主，通过计算得出该区域的SMI界限深度分别为10和11 m，稍低于布莱克海台的SMI界限深度(20.5~22.7 m)[48]，也稍低于神狐海域钻探井位的SMI界限深度(17~27 m)[37]. SMI受取样位置影响较大，神狐海域3个水合物钻探井位之间相差即达到10 m，而HS-A和HS-B与钻探区域地理位置上有一定差距，因此这种差别当属正常变化范围. 另外从计算来看，由于排除了0~3 m部分可疑数据的干扰，两个站位3~9 m处硫酸盐含量与深度的相关性R^2分别达到0.95与0.99，计算可信度较高.

从公式(4)可得出甲烷与硫酸根的消耗一致，因此在AMO发生的区域硫酸根的通量大小与上涌甲烷通量成正比，可以用硫酸根通量近似代表甲烷通量(图3). 通过计算两个站位硫酸根通量大小为26.1×10^{-4}和20.1×10^{-4} mmol·cm^{-2}·a^{-1}，略高于布莱克海台各站位的8.2×10^{-4}~18×10^{-4} mmol·cm^{-2}·a^{-1}[48]，说明当地有大量甲烷气从深部向浅部运移，而这些甲烷气有可能来源于深部天然气水合物分解释放，这与通过钻探发现该区域有天然气水合物埋藏一致.

4.3 自生碳酸盐形成

孔隙水中Ca^{2+}, Mg^{2+}和Sr^{2+}含量的变化是碳酸盐成岩过程的有效示踪剂[50]. 自生碳酸盐形成所需要的物质来源主要有生物碎屑碳酸盐(Ca^{2+}, Mg^{2+}, HCO_3^-)、海水(Ca^{2+}, Mg^{2+}, HCO_3^-)、黏土矿物(Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+})、硫化物(Fe^{2+})以及有机质的降解(HCO_3^-)[51]. 孔隙水的化学环境控制着碳酸盐的形成过程，这一系列过程包括方解石、白云石、菱镁矿以

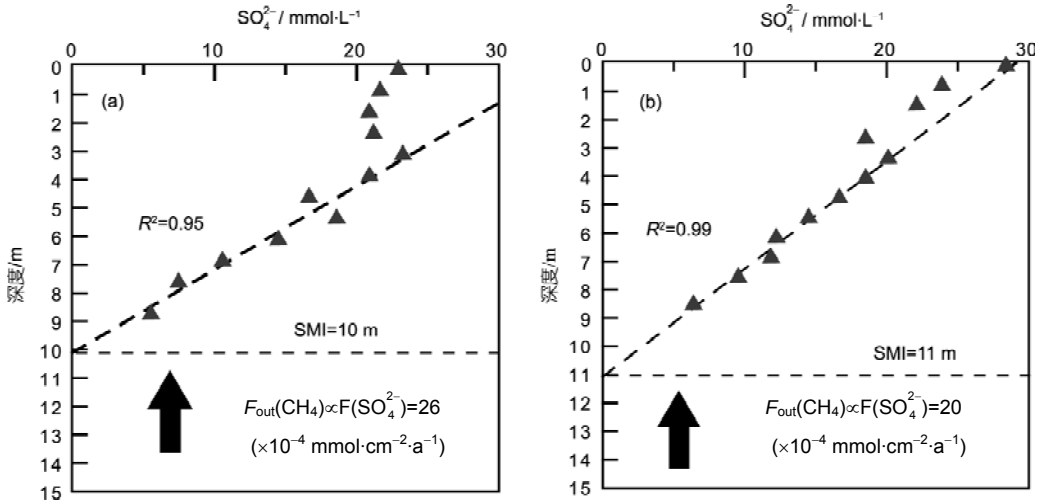

图 3 HS-A (a)与HS-B (b)站位SMI深度以及甲烷通量图

甲烷通量使用硫酸盐通量值代替. 计算方法使用线性回归，均舍去了上层0~3 m数据，两个站位相关系数R^2分别为95%与99%

及菱铁矿的结晶或者分解，这些过程都会影响到孔隙水中的 Ca^{2+}, Mg^{2+}, Sr^{2+}含量.

在天然气水合物区浅表层沉积物中，孔隙水都会出现 Ca^{2+}，Mg^{2+}，Sr^{2+}等离子的负异常，比如 ODP164 航次 995, 997 站位以及 IODP311 航次 1325, 1326 站位等[52,53]. 研究表明，这 3 个离子的负异常是受到碳酸盐矿物形成的影响. 上述离子与孔隙流体中的溶解无机碳相结合生成自生碳酸盐矿物，如白云石和方解石等. 在硫酸盐还原带，大量溶解无机碳随着 AMO 过程被释放参与到碳酸盐形成过程中使得 Ca^{2+}, Mg^{2+}的亏损趋势与硫酸盐亏损几乎完全一致.

在布莱克海台各站位浅表层孔隙水的 Mg^{2+}/Ca^{2+} 和 Sr^{2+}/Ca^{2+}随深度表现出上升的趋势，尤其是在 SMI 界限以上表现极为明显，说明在浅部 Ca^{2+}的亏损远远大于 Mg^{2+}，碳酸盐形成过程以方解石为主，在 SMI 以下，白云石结晶开始，Mg^{2+}消耗加大 Mg^{2+}/Ca^{2+}比也相应降低[53].

HS-A 站位与 HS-B 站位的 Ca^{2+}, Mg^{2+}, Sr^{2+}都出现了随深度降低的趋势，尤其是 Ca^{2+}表现尤为明显，说明该区有自生碳酸盐矿物沉淀的发生，Mg^{2+}/Ca^{2+}, Sr^{2+}/Ca^{2+}则都出现了明显的增加趋势说明浅表层依然以方解石结晶为主，这与其他一些天然气水合物赋存区域的自生碳酸盐沉淀相似[52,53](图 4).

4.4 卤素元素 I 的变化特征

前人研究表明，卤素元素 Br 和 I 在天然气水合物产区也会出现异常，如布莱克海台 997 站位，水合物海脊，日本南海海槽等，这些区域所取得孔隙水样品的 Br 和 I 的含量都高于正常海水值，尤其是 I 变化极为明显[10,54~56].

虽然与 Cl 同为卤素，但是 I 与 Cl 的生物地球化学性质截然不同，I 是一个非常活跃的生物元素，而 Cl 则比较稳定[56]. 在海洋浮游植物和藻类中富集 I，随着海洋植物和藻类的沉降 I 也一起进入海洋沉积物中，因此海洋沉积物是 I 最大的储库[57]. 随着沉积物中有机质的分解，I 被释放使得孔隙水中 I 含量增高. 而 Br 相对于 I 来说变化较小，因为 Br 无论是在生物地球化学作用还是成岩作用都比较稳定，但是总体趋势与 I 相同[58].

I 的高含量直接与沉积物中的有机质含量和有机质分解速率有关，高的 I 含量往往与沉积物中高的有机质含量和高的有机质分解速率相对应，而高有机质含量和分解速率是水合物生成的必要条件.

两个站位 I 含量出现了明显的高异常，说明深部上涌流体中具有极高的 I 含量. 我们可以利用通量来定量描述该区域流体中 I 含量的高低(图 5)，通过计算两个站位的 I 通量分别为 21.1×10^{-3} 与 14×10^{-3} $\mu mol\cdot cm^{-2}\cdot a^{-1}$，同时我们根据布莱克海台 997 站位的 I 含量也计算出其通量大小为 7.2×10^{-3} $\mu mol^{-2}\cdot cm\cdot a^{-1}$[54]，其值低于我们的研究区域(图 6)，说明本次研究的两个站位所在区域具有异常高的有机质含量以及深部

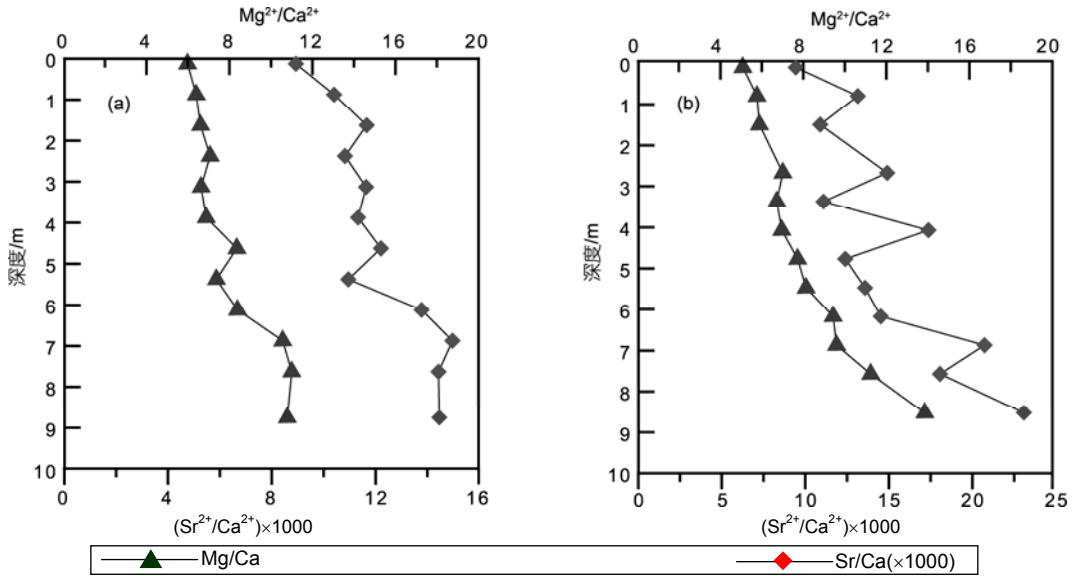

图 4 HS-A(a)与 HS-B(b)站位沉积物孔隙水 Mg^{2+}/Ca^{2+}和 Sr^{2+}/Ca^{2+}随深度变化图

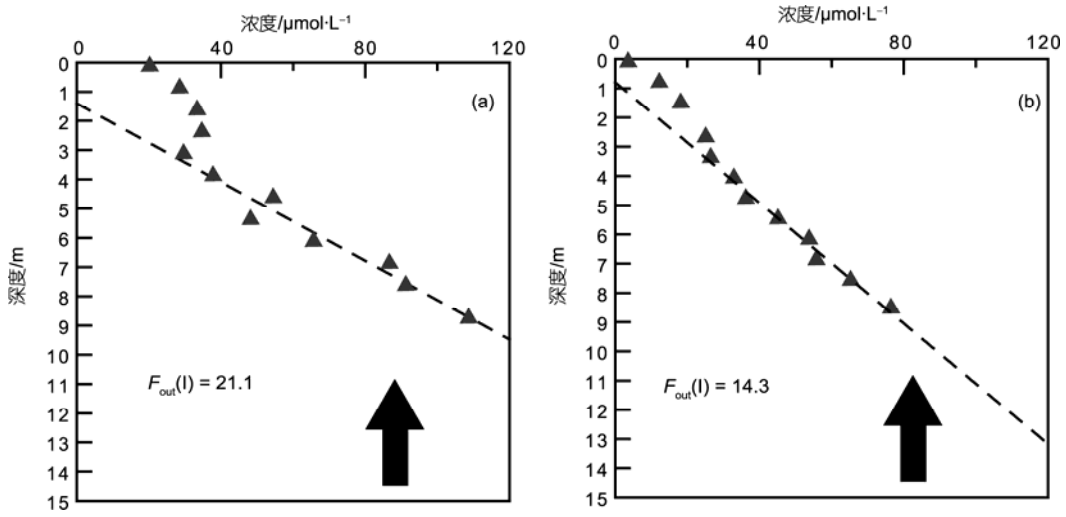

图 5 HS-A(a)与 HS-B(b)站位 I 含量随深度变化图

计算使用线性回归, 去除掉 0~3 m 数据

有大量 I 随着有机质的分解被释放而进入孔隙流体中, 这些有机质的降解为该区域天然气水合物的形成提供了充足的气源.

5 结论

神狐海域 HS-A 站位与 HS-B 站位孔隙水在浅表层没有表现出明显的盐度变化, 这与该海域天然气水合物埋藏深度较大有关. 但作为已经证实的天然气水合物赋存区域, 神狐海域浅表层沉积物微生物活动以及深部流体向上的渗透比较强烈, 具体表现为该区域较浅的 SMI 深度, 相对较高的硫酸盐通量以及 I 通量等, 这些指标暗示当地有大量的有机质被分解生成甲烷并释放出 I 等, 这些甲烷为天然气水合物的生成提供了充足的气源, 同时在浅表层还可能出现了明显的自生碳酸盐沉淀.

总之, 浅的 SMI 界线, 明显的自生碳酸盐矿物形成、高的硫酸盐以及碘通量可以反应深部上涌流体组分并有效示踪天然气水合物的存在.

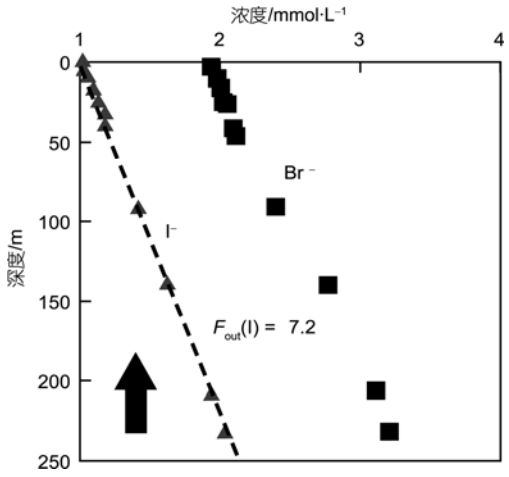

图 6 ODP164 航次 997 站位 Br 和 I 含量随深度变化图

修改自文献[54], I 通量计算假定环境参数与神狐海域一致. 孔隙度 75%, 海底温度 5℃

参考文献

1. Kvenvolden K A. Gas hydrates: Geological perspective and global change. Rev Geophys, 1993, 31: 173—187[doi]
2. Lu H L, Seo Y T, Lee W, et al. Complex gas hydrate from the Cascadia margin. Nature, 2007, 445: 303—306[doi]
3. Makogon Y F. Hydrate formation in the gas-braring layers in permafrost conditions. Gas Indust, 1965, 5: 14—15[doi]
4. Lancelot Y, Ewing J I. Correlation of natural gas zonation and carbonate diagenesis in Tertiary sediments from the north-west Atlantic. In: Hollister C D, Ewing J I, Daniel Habib, et al, eds. Initial Reports DSDP, 11. Washington: US Govt. Printing Office, 1972. 791—799
5. Makogon Y F, Holditch S A, Makogon T Y. Natural gas-hydrates——A potential energy source for the 21st Century. J Pet Sci Eng, 2007, 56: 14—31
6. Kastner M, Kvenvolden K A, Whiticar M J, et al. Relation between pore fluid chemistry and gas hydrates associated with bottom-simulating reflectors at Cascadia Margin, Site 889 and 892. In: Carson B, Westbrook G K, Musgrave R J, et al, eds. Proceedings ODP Scientific Results, 146 (Part 1). College Station: TX (Ocean Drilling Program), 1995. 175—187

7. Borowski W S, Paull C K, Ussler W. Carbon cycling within the upper methanogenic zone of continental rise sediments: An example from the methane-rich sediments overlying the Blake Ridge gas hydrate deposits. Mar Chem, 1997, 57: 299—311[doi]
8. Hesse R. Pore water anomalies of submarine gas-hydrate zones as tool to assess hydrate abundance and distribution in the subsurface——What have we learned in the past decade? Earth Sci Rev, 2003, 61: 149—179[doi]
9. Waseda A, Uchida T. The geochemical context of gas hydrate in the eastern Nankai Trough. Resour Geol, 2004, 54: 69—78 [doi]
10. Tomaru H, Matsumoto R, Lu H L, et al. Geochemical process of gas hydrate formation in the Nankai Trough based on chloride and isotopic anomalies in interstitial water. Resour Geol, 2004, 54: 45—51[doi]
11. Trehu 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. Earth Planet Sci Lett, 2004, 222: 845—862[doi]
12. Kvenvolden K A. A review of the geochemistry of methane in natural gas hydrate. Org Geochem, 1995, 23: 997—1008[doi]
13. Kvenvolden K A, Kastner M. Gas hydrate of the Peruvian outer continental margin. In: Suess E, Huene R V, Emeis K C, et al, eds. Peru Continental Margin. Proceedings ODP Scientific Results, 112. College Station: TX (Ocean Drilling Program), 1990. 517—526
14. Borowski W S, Paull C K, Ussler W Ⅲ, et al. Global and local variations of interstitial sulfate gradients in deep-water, continental margin sediments: Sensitivity to underlying methane and gas hydrates. Mar Geol, 1999, 159: 131—154[doi]
15. Borowski W S, Hoehler T M, Alperin M J, et al. Significance of anaerobic methane oxidation in methane-rich sediments overlying the Blake Ridge gas hydrates. In: Paull C K, Matsumoto R, Wallace P J, et al, eds. Gas Hydrate Sampling on the Blake Ridge and Carolina Rise. Proceedings ODP Scientific Results, 164. College Station: TX (Ocean Drilling Program), 2000. 87—99
16. Borowski W S. Data report: Dissolved sulfide concentration and sulfur isotopic composition of sulfide and sulfate in pore waters, ODP Leg 204, Hydrate Ridge and vicinity, Cascadia Margin, offshore Oregon. In: Bohrmann G, Tréhu A M, Torres M E, et al, eds. Proceedings ODP Scientific Results, 204. College Station: TX (Ocean Drilling Program), 2006. 1—13
17. 马在田, 宋海斌, 孙建国. 海洋天然气水合物的地球物理探测高新技术. 地球物理学进展, 2000, 15: 1—6
18. 宋海斌, Matsubayashi Osamu, 杨胜雄, 等. 含天然气水合物沉积物的岩石物性模型与似海底反射层的 AVA 特征. 地球物理学报, 2002, 45: 545—556
19. 姚伯初. 南海天然气水合物的形成条件和分布特征. 海洋石油, 2007, 27: 1—10
20. 王宏斌, 张光学, 杨木壮, 等. 南海陆坡天然气水合物成藏的构造环境. 海洋地质与第四纪地质, 2003, 23: 81—86
21. 孙春岩, 牛滨华, 文鹏飞, 等. 海上 E 区天然气水合物地质、地震、地球化学特征综合研究与成藏远景预测. 地球物理学报, 2004, 47: 1076—1085
22. 王秀娟, 吴时国, 徐宁. 南海陆坡天然气水合物饱和度估计. 海洋地质与第四纪, 2005, 25: 89—95.
23. 祝有海, 饶竹, 刘坚, 等. 南海西沙海槽 S14 站位的地球化学异常特征及其意义. 现代地质, 2005, 19: 39—44
24. 陆红锋, 刘坚, 陈芳, 等. 南海台西南区碳酸盐岩矿物学和稳定同位素组成特征——天然气水合物存在的主要证据之一. 地学前缘, 2005, 12: 268—276
25. 陈多福, 李绪宣, 夏斌. 南海琼东南盆地天然气水合物稳定域分布特征及资源预测. 地球物理学报, 2004, 47: 483—489
26. 苏新, 陈芳, 陆红锋, 等. 南海北部深海甲烷冷泉自生碳酸盐岩显微结构特征与流体活动关系初探. 现代地质, 2008, 22: 376—381
27. 栾锡武, 秦蕴珊, 张训华, 等. 东海陆坡及相临槽底天然气水合物的稳定域分析. 地球物理学报, 2003, 46: 467—475
28. 蒋少涌, 杨涛, 薛紫晨, 等. 南海北部海区海底沉积物中孔隙水的 Cl^-和 SO_4^{2-}浓度异常特征及其对天然气水合物的指示意义. 现代地质, 2005, 19: 45—54
29. 付少英. 东沙群岛海域沉积物游离烃和孔隙水特征及其地球化学意义. 南海地质研究, 2005, 1: 29—37
30. Yang T, Jiang S Y, Yang J H, et al. Dissolved inorganic carbon (DIC) and its carbon isotopic composition in sediment pore waters from the Shenhu area, northern South China Sea. J Oceanogr, 2008, 64: 303—310
31. 姚伯初. 南海天然气水合物矿藏. 热带海洋学报, 2001, 20: 20—28
32. 何将启, 周祖翼, 李家彪, 等. 南海北部大陆边缘构造研究: 现状及展望. 见: 高抒, 李家彪, 主编. 中国边缘海的形成演化. 北京: 海洋出版社, 2002. 65—74
33. 吴时国, 张光学, 郭常升, 等. 东沙海区天然气水合物形成及分布的地质因素. 石油学报, 2004, 25: 7—12
34. Ludmann T, Wong H K, Wang P X. Plio-Quaternary sedimentation processes and neotectonics of the northern continental margin of the South China Sea. Mar Geol, 2001, 172: 331—358[doi]
35. 张光学, 陈邦彦. 南海甲烷水合物资源研究与找矿前景. 海洋地质, 2000, 3: 1—9
36. 姚伯初. 南海天然气水合物的形成和分布. 海洋地质与第四纪地质, 2005, 25: 81—90
37. 吴能友, 张海啟, 杨胜雄, 等. 南海神狐海域天然气水合物成藏系统初探. 天然气工业, 2007, 27: 1—7
38. 蒋少涌, 杨竞红, 凌洪飞, 等. 用地球化学方法勘查中国南海的天然气水合物. 海洋地质与第四纪地质, 2004, 24: 103—109
39. Wang P X, Prell W L, Blum P. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Initial Reports, 184, College Station, TX (Ocean Drilling Program). 2000
40. Li Y H, Gregory S. Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. Geochim Cosmochim Acta, 1974, 38: 703[doi]

41. 杨群慧, 周怀阳. 中国多金属结核合同区近表层沉积物生物扰动作用的过剩 ^{210}Pb 证据. 科学通报, 2004, 49: 2198—2203
42. Boudreau B P. Mean mixed depth of sediments: The wherefore and the why. Limnol Oceanogr, 1998, 43: 524—526
43. Trehu 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. Earth Planet Sci Lett, 2004, 222: 845—862[doi]
44. Torres M E, Wallmann K, Trehu A M, et al. Gas hydrate growth, methane transport, and chloride enrichment at the southern summit of Hydrate Ridge, Cascadia margin off Oregon. Earth Planet Sci Lett, 2004, 226: 225—241[doi]
45. Westrich J T, Berner R A. The role of sedimentary organic matter in bacterial sulfate reduction: The G model tested. Limnol Oceanogr, 1984, 29: 236—249
46. Canfield D E. Sulfate reduction in deep-sea sediments. Am J Sci, 1991, 291: 177—188
47. Reeburgh W S. Methane consumption in Cariaco Trench waters and sediments. Earth Planet Sci Lett, 1976, 28: 337—344[doi]
48. Borowski W S, Paull C K, Ussler W. Marine pore-water sulfate profiles indicate in situ methane flux from underlying gas hydrate. Geology, 1996, 24: 655—658[doi]
49. Dickens G R. Sulfate profiles and barium fronts in sediment on the Blake Ridge: Present and past methane fluxes through a large gas hydrate reservoir. Geochim Cosmochim Acta, 2001, 65: 529—543[doi]
50. Kastner M, Elderfield H, Martin J B, et al. Diagenesis and interstitial water chemistry at the Peruvian continental margin—Major constituents and strontium isotopes. In: Suess E, Huene R V, Emeis K C, et al, eds. Peru Continental Margin. Proceedings ODP Scientific Results, 112. College Station: TX (Ocean Drilling Program), 1990. 413—440
51. Curtis C D, Coleman M L. Controls on the precipitation of early diagenetic calcite, dolomite, and siderite concretions in complex depositional sequences. In: Gautier D L, ed. Roles of Organic Matter in Sediment Diagenesis. Econ Paleontol Mineral, 1986. 23—33
52. Collett T S, Riedel M, Malone M J, et al. Cascadia margin gas hydrates. IODP Scientific Prospects, 311, 2005
53. Rodriguez N M, Paull C K, Borowski W S. Zonation of authigenic carbonates within gas hydrate-bearing sedimentary sections on the Blake Ridge: Offshore southeastern north America. In: Paull C K, Matsumoto R, Wallace P J, et al, eds. Gas Hydrate Sampling on the Blake Ridge and Carolina Rise. Proceedings ODP Scientific Results, 164. College Station: TX (Ocean Drilling Program), 2000. 301—312
54. Egeberg P K, Dickens G R. Thermodynamic and pore water halogen constraints on gas hydrate distribution at ODP Site 997 (Blake Ridge). Chem Geol, 1999, 153: 53—79[doi]
55. Fehn U, Lu Z, Tomaru H. Data report: ^{129}I/I ratios and halogen concentrations in pore water of Hydrate Ridge and their relevance for the origin of gas hydrates: A progress report. In: Bohrmann G, Tréhu A M, Torres M E, et al, eds. Proceedings ODP Scientific Results, 204. College Station, TX (Ocean Drilling Program), 2006. 1—25
56. Tomaru H, Lu Z L, Snyder G T, et al. Origin and age of pore waters in an actively venting gas hydrate field near Sado Island, Japan Sea: Interpretation of halogen and I-129 distributions. Chem Geol, 2007, 236: 350—366[doi]
57. Muramatsu Y, Wedepohl K H. The distribution of iodine in the Earth's crust. Chem Geol, 1998, 147: 201—216[doi]
58. Price N B, Calvert S E. The contrasting geochemical behaviors of iodine and bromine in recent sediments from the Namibian shelf. Geochim Cosmochim Acta, 1977, 41: 1769—1775[doi]