

DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2017.05.005

南海北部陆坡天然气水合物的沉积物 孔隙水地球化学研究进展

杨涛^{1,2}, 叶鸿^{1,2}, 赖亦君^{1,2}

(1. 南京大学地球科学与工程学院, 南京 210046; 2. 南京大学南海协同创新中心, 南京 210046)

摘要: 孔隙水地球化学异常是天然气水合物勘探的重要工具之一, 南海北部陆坡地区拥有良好的天然气水合物成藏潜力, 孔隙水地球化学异常在南海的天然气水合物勘探中发挥了重要作用。其中与水合物直接相关的氯离子含量异常被用于识别神狐及东沙海域钻探区的水合物层和计算水合物饱和度。除直接指标外, 浅表层沉积物中的硫酸盐含量及其他与早期成岩作用有关的地球化学异常作为间接指标可用于水合物的找矿预测, 研究者们通过对硫酸盐还原过程的判别、硫酸盐甲烷接触界面的计算等方面对南海北部陆坡不同海域的沉积物甲烷通量进行了评估, 预测出水合物可能的成藏区域。其他如碘含量、氧化还原敏感元素、氯同位素、地球化学模型等新的地球化学指标和计算机手段也被应用于南海北部陆坡区水合物成藏研究并取得了不错的成效。

关键词: 天然气水合物; 孔隙水; 地球化学; 南海北部陆坡

中图分类号: P595

文献标识码: A

文章编号: 0256-1492(2017)05-0048-11

天然气水合物是在一定温度、压力条件下由水和天然气形成的笼形结晶化合物^[1, 2]。在自然界中天然气水合物主要赋存于极地冻土带以及海底沉积物中, 所包含气体主要为甲烷^[1]。自 20 世纪 60 年代 A A 特罗费姆克等发现天然气可以固态形式存在于地壳中并形成天然气水合物矿藏以来, 天然气水合物作为一种潜在的能源资源, 引起了科学界的重视, 并从各个方面得到研究^[3-5]。在一系列国家专项计划及国际组织的科学研究计划的支持下, 各国先后在各海域陆缘海沉积物中发现并采集到天然气水合物样品, 对海底天然气水合物的研究提供了一个快速发展的机遇, 并取得了较大的研究进展^[5-7]。

孔隙水研究作为海洋沉积研究最主要的手段之一在天然气水合物的研究当中发挥了非常重要的作用, 在天然气水合物异常识别、成藏流体来源、流体运移过程以及流体组分在浅表层的微生物地球化学过程响应等方面取得了大量研究成果^[8-19]。

南海是西太平洋最大的边缘海之一, 其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 10 000 m, 展示出

了良好的天然气水合物勘探前景^[20-22]。20 世纪末中国政府启动了我国海域天然气水合物调查计划, 在该地区开展了大量的研究和基础勘察工作。通过十多年的努力, 国内学者在地球物理、地球化学、沉积学、构造地质、微生物学等领域取得了极为突出的成绩, 为南海北部地区沉积环境以及成岩过程研究提供了研究基础^[23-31]。在国内相关研究单位的共同努力下, 2004 年, 中德合作航次在东沙海域附近发现全球最大的自生碳酸盐区域“九龙甲烷礁”, 2007 年, 在南海北部神狐海域通过钻孔取得水合物样品^[32]。随后在东沙、神狐南以及琼东南等海域均取得水合物实物样品^[33, 34]。2017 年, 神狐海域天然气水合物试采的成功实施为中国天然气水合物勘探开发开启了新的篇章。

孔隙水地球化学特征作为天然气水合物研究的主要组成部分, 在南海天然气水合物研究中扮演了重要角色。本文就孔隙水地球化学异常机理及南海北部陆坡天然气水合物成藏区沉积物孔隙水地球化学研究进展进行概述。

1 孔隙水地球化学异常与天然气水合物

孔隙水地球化学异常是天然气水合物勘探的重要手段。通过孔隙水地球化学异常指标的研究, 可以解译某一区域沉积物成岩反应特征, 从而勘察和

基金项目: 中国地质调查局南海天然气水合物资源勘查项目 (DD20160211)

作者简介: 杨涛(1981—), 男, 博士, 副教授, 海洋地球化学专业, E-mail: yangtao@nju.edu.cn

收稿日期: 2017-07-31; **改回日期:** 2017-08-07. 蔡秋蓉编辑

预测水合物的赋存可能性、赋存区域及储量^[17]。国际上相关研究主要集中在 3 个方面:天然气水合物形成和分解对水合物层的影响、天然气水合物区域烃渗漏环境对浅表层沉积物孔隙水的影响以及天然气水合物区流体运移模型的研究和探讨。

与正常结冰过程相似,水合物在形成过程中盐分会被排斥在其晶格之外,使残余的孔隙水中盐度富集,同时也会产生同位素分馏,较重的同位素(如 D、¹⁸O)优先进入固体(水合物),残留的孔隙水同位素组成相对较轻。相反,在水合物分解时,其中的淡水释放引起周围孔隙水盐度降低,而重同位素释放引起孔隙水氢、氧同位素值的升高。在钻探取样时,温度和压力的改变引起水合物分解,从而在大多数情况下无法直接观察到水合物实物样品,此时最有力的水合物存在证据是与氯度降低耦合的氧同位素值升高^[8]。另外,通过与孔隙水正常氯度对比得到的水合物带氯度降低值可以用来估算天然气水合物的饱和度^[32]。

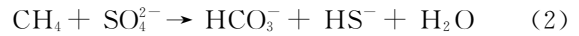
天然气水合物形成和分解对孔隙水的直接影响(例如盐度异常及同位素组成异常)往往出现于水合物带附近,对其研究往往集中于水合物埋藏较浅的区域(西非、墨西哥湾、水合物岭、日本南海海槽等)或者实施过深海钻探的地区^[8, 13, 15, 35-37]。水合物的埋深在不同地质背景下差异较大,而深海钻探成本高昂,因此,在大多数情况下普通地质取样无法达到水合物层,此时就需要一些指标来间接指示水合物的存在。与水合物有关的孔隙水间接指标有硫酸盐、溶解无机碳、钙、镁、钡、碘等。这些离子或元素含量以及同位素组成都与早期成岩过程中有机质降解、甲烷氧化反应相关^[17]。水合物层含有高浓度的天然气,因此,在整个水合物成藏区浅表层都会出现烃渗漏的现象,烃的渗漏会对早期成岩作用产生影响,进而改变上述离子或者元素在孔隙水中的含量及同位素组成。

硫酸盐还原是早期成岩中最重要的反应过程之一,尤其是在水合物相关的化探领域。在海底沉积物中,随着氧化还原分带的迁移,硫酸盐逐渐取代自由氧和铁锰氧化物成为主要氧化剂。硫酸盐在微生物氧化分解有机质以获取能量的过程中被消耗,同时产生溶解无机碳和硫化氢:



在有机质产量较低、沉积速率较小的区域,有机质氧化过程为主要消耗硫酸盐的反应。但在一些高生产率、高沉积速率区域,如天然气水合物赋存区,未被耗尽的有机质在硫酸盐还原带下方发酵生成甲

烷;产生的甲烷上涌进入上方的硫酸盐还原带中,在甲烷厌氧氧化古菌和硫酸盐还原菌的共同作用下,取代了部分有机质去消耗硫酸盐^[17]:



这个过程称为甲烷的厌氧氧化(anaerobic oxidation of methane),简称为 AOM。硫酸盐与甲烷反应消耗的区域带称为硫酸盐-甲烷过渡带(sulfate-methane transition, SMT),而过渡带中硫酸盐与甲烷共同消耗殆尽的界面称为硫酸盐-甲烷分界面(sulfate-methane interface, SMI)。

因此,可以通过硫酸盐消耗的情况来判断沉积物中甲烷的通量,进而间接指示水合物的存在。为了实现上述目的,AOM 过程的识别和硫酸盐消耗程度的大小是所有研究者关注的重点。溶解无机碳同位素组成、硫酸盐溶解无机碳比例关系等被用来判别 AOM 过程,硫酸根梯度或者 SMI 深度用来评估硫酸盐消耗程度^[8, 9, 11, 13, 38-41]。除硫酸根还原过程外,自生矿物生成、有机质降解等早期成岩作用反应所引起的孔隙水元素含量及同位素组成的变化也被用到水合物的研究当中^[36, 42-44]。

孔隙水作为流体其化学组成会随着时间和空间发生变化,无论是流体源区化学特征还是硫酸盐还原带的反应引起的流体组成变化均是一个动态过程,流体的对流扩散会对其组分进行改变,因此,很多情况下仅仅从静态的地球化学特征出发很难解决实际问题。孔隙水地球化学模型是对传统地球化学特征研究和化学反应计算的有益补充,体现孔隙水的相对开放性^[45]。基于孔隙水溶质运移规律建立的数学模型通常具有反应运移模型(reactive transport model)的形式特征,有助于解释孔隙水中各化学组分的空间分布及历时迁移过程,如 Chatterjee 等通过对孔隙水中硫酸根、钙离子、溶解无机碳浓度、总碱度进行数值模型研究,发现硫酸盐还原带中的溶解无机碳除了甲烷氧化之外,还原带以下碳同位素组成偏重的溶解无机碳是另外一个重要的源区,通过流体向上运移在还原带与甲烷氧化形成的无机碳混合使得无机碳的碳同位素偏正,从而解决了一直困惑大家的问题^[46]。Luff 和 Wallmann 则用流体运移反应模型定量研究了水合物岭海底沉积物表面的微生物地球化学过程,证实其冷泉系统的高通量上涌甲烷反应转化率相当高^[47, 48]。

2 南海北部陆坡孔隙水地球化学研究进展

南海的孔隙水地球化学异常特征研究是我国在

南海北部陆坡区开展的一系列水合物调查计划主要组成部分,研究主要集中于南海北部4个潜在的水合物成藏区(神狐海域、东沙海域、西沙海槽以及琼东南盆地)。在政府的大力投入下,经过近二十年的发展,国内相关研究单位的孔隙水采样、样品测试、数据分析解释等方法和技术逐步完善,在水合物层识别和饱和度估计、早期成岩作用影响、数值模型反演方面取得了一系列重要进展。

2.1 盐度异常与水合物层识别

盐度作为天然气水合物异常识别指标在南海水合物计划启动即被应用到实际勘探之中。蒋少涌等利用区域上不同沉积深度的孔隙水氯离子含量分布特征对南海北部陆坡西沙海槽以及东沙海域的水合物分布做出了初步预测^[49, 50]。杨涛等对琼东南盆地HQ-1PC站位的孔隙水研究发现该站位在3 m深度附近出现明显的盐度高异常,并且该高异常与碘含量、硫酸根含量异常一致,可能与该站位附近水合物的形成有关^[51],由于上述区域目前还没有获取到水合物实物样品,其氯离子异常原因还待进一步证实。

神狐以及东沙海域GMGS-1、GMGS-2等钻探计划的实施,使得氯离子异常指标得到了实际的验证和应用。GMGS-1航次通过盐度异常在3个钻孔(SH2、SH3、SH7)识别出水合物,利用盐度的稀释程度计算上述钻孔的水合物饱和度26%~48%^[32](图1);与神狐海域不同,GMGS-2航次水合物取心钻孔在多个层位发现盐度异常,与该地区多层水合物成藏现象一致,通过计算该海域水合物在孔隙中的饱和度与神狐海域接近(22%~55%)^[33]。

2.2 水合物成藏与早期成岩作用

在水合物钻探计划实施之前,主要的研究对象是来自于浅表层的重力活塞柱状样,因此,浅表层早期成岩作用相关异常研究是南海北部陆坡沉积物孔隙水研究的重点。

早期成岩作用研究主要关注硫酸盐梯度的变化。在早期发表的文献中,研究者主要关注硫酸根本身的变化趋势(如硫酸盐梯度和SMI深度),通过SMI深浅来指示水合物。西沙、神狐、东沙以及琼东南盆地均有硫酸盐梯度及SMI深度的报道。西沙海槽是国内相关研究工作开展最早的区域,该海域所报道的SMI深度普遍高于15 m^[40, 49, 52],Luo等对该海区麻坑区域的C14站位的硫酸盐梯度进行拟合得到SMI深度为14.3 m^[40],是目前西沙海槽报道的最低值。神狐海域是目前南海北部陆坡区研究程度最高的区域,Wu等统计该海域多个站位的SMI值发现该海域SMI深度呈现北浅南深的特征(图2),北区有该海域最浅的SMI深度,最低值在HS-312PC的7.7 m^[53],该结果与Yang等在北区研究HS-A以及HS-B站位结果吻合(SMI值分别为10 m与11.1 m)^[54],在北区实行的GMGS-1钻探对上述结果进行了验证,5个钻孔SMI深度范围为17~27 m^[32],说明该区域的浅SMI值与该海域天然气水合物成藏有关。从硫酸盐变化特征来看,东沙海域的硫酸盐异常最为明显,相对于西沙和神狐,东沙海域整体上具有硫酸盐还原速度快,SMI深度浅的特点,不同研究团队均在该海域报道过7 m左右的SMI值^[39, 50],在其东部九龙甲烷礁及海洋四号沉积体SMI值甚至可以低至4.0 m^[55, 56]。但是,

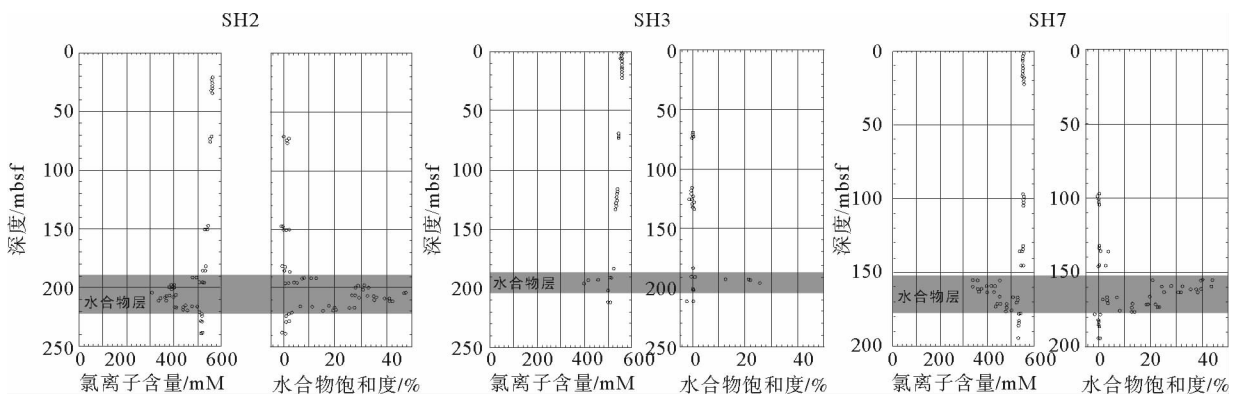


图1 神狐海域SH2、SH3、SH7站位孔隙水氯离子含量及水合物饱和度随深度变化^[32]

Fig. 1 Chlorinity versus depth in pore waters and gas hydrate concentration versus depth at Site SH2,

SH3 and SH7 in Shenhu Area

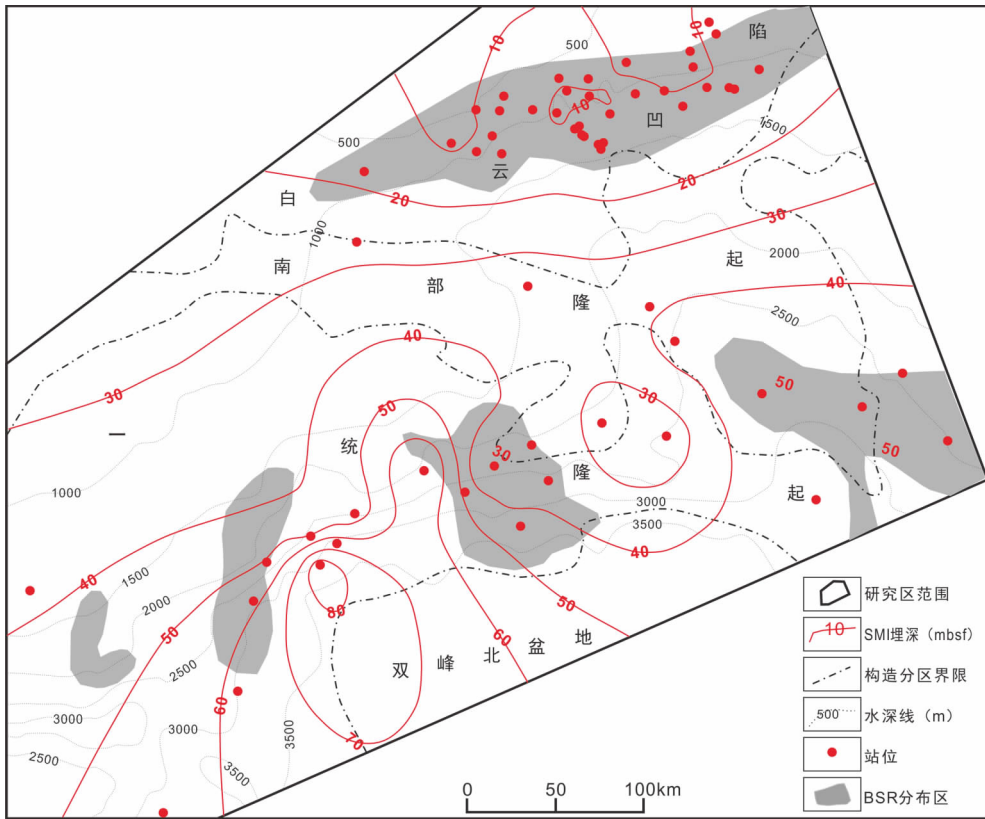
图 2 神狐海域 SMI 区域分布^[53]

Fig. 2 Iso-bathymetric map and BSR distribution in SMI of Shenhu Area

由于该区域构造复杂,相邻站位硫酸根的变化差异明显, Ye 等对该区域相邻 10 km 的 Site A 和 Site B 站位的孔隙水进行了对比研究发现两站位的硫酸盐变化特征截然不同, SMI 值分别为 20 m 和 9 m^[38], Hu 等对九龙甲烷礁相关站位的研究也有类似发现^[39]。琼东南盆地相关报道较少,从已有研究来看,该海域也表现出了相对较浅的 SMI 值特征^[57],如 HQ-48PC 的 6.05 m、HQ-1PC 的 7 m 等^[51, 58]。总体而言,低的 SMI 值被解释为 AOM 过程的贡献, SMI 值越低说明研究区沉积物中甲烷含量越高,相应的水合物成藏潜力越大。因此,仅仅从目前报道的 SMI 值而言,东沙以及琼东南盆地具有优于神狐海域的水合物成藏潜力,并且有浅表层成藏的可能,两个海域浅表层水合物的发现也验证了上述猜测^[33, 34]。

除硫酸根自身的特征外,孔隙水溶解无机碳含量及碳同位素组成对硫酸盐还原过程的研究也至关重要。国外相关研究表明,在天然气水合物埋藏深的区域由于甲烷上涌量较少,硫酸盐梯度也有可能小于某些有机质含量高的区域^[59]。因此,浅的 SMI 深度可能原地有机质还原,而不是 AOM 过程所致。有机质与甲烷碳同位素组成有较大差异,通过成岩

过程生产的溶解无机碳同位素继承了两者的同位素组成特征,通过溶解无机碳同位素的值可以有效识别 AOM 过程的存在。前文所述的大部分硫酸盐还原的研究工作都同步进行了溶解无机碳含量及同位素的分析工作^[40, 60, 61],如东沙海域 Site A 与 Site B 站位有截然不同的碳同位素特征。与 SMI 深度相对应, Site A 站位有较高的碳同位素组成与较深的 SMI 值, Site B 站位则表现出明显的甲烷碳同位素特征(-40‰)及较浅的 SMI 值,说明 Site B 站位有明显的 AOM 过程,该过程使得硫酸盐被快速消耗^[38](图 3)。九龙甲烷礁的 D-5 站位的碳同位素也明确指示出甲烷的活动迹象^[39]。由于取样深度的限制,碳同位素组成最低的样品无法获取,此时可以通过消耗的硫酸根和生成的溶解无机碳含量的比例来判断 AOM 过程。西沙 C-14 站位、九龙甲烷礁的 D-F 站位、神狐的 HS-A 以及 HS-B 站位均通过该手段识别出 AOM 过程的存在^[39, 40, 60](图 4)。

此外,硫酸盐硫同位素组成($\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$)也可以用于硫酸盐还原过程的判别^[40, 62]。高的硫酸盐还原速率会引起相对较小的硫同位素分馏,一般而言在 AOM 过程显著的区域硫酸盐还原速率相对较高,通过计算不同站位的硫同位素分馏因子可以判别硫

同位素还原速率的高低,进而判断 AOM 过程,该方法已应用于西沙及东沙海域相关站点的研究中(图 5)。AOM 过程判别对现有 SMI 或者硫酸盐梯度指示水合物成藏方法是一个很好的补充,在硫酸盐还原机理明确的基础上可以通过硫酸盐还原梯度计算各研究站位的甲烷通量,由于硫酸盐还原梯度与 SMI 深度所代表的含义基本一致,因此,本文就不再就硫酸盐还原梯度及甲烷通量进行阐述。

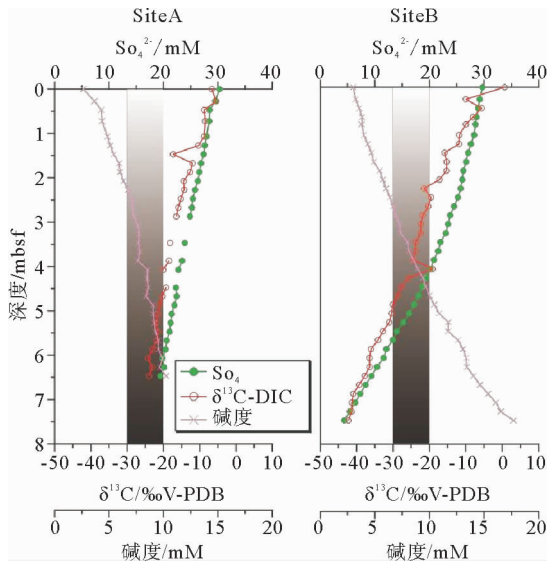


图 3 东沙海域 SiteA 与 SiteB 站点硫酸盐、碱度以及溶解无机碳碳同位素随深度变化^[38]

Fig. 3 Sulfate, alkalinity and carbon isotope of DIC versus depth in pore waters at Site A and Site B in Dongsha Area

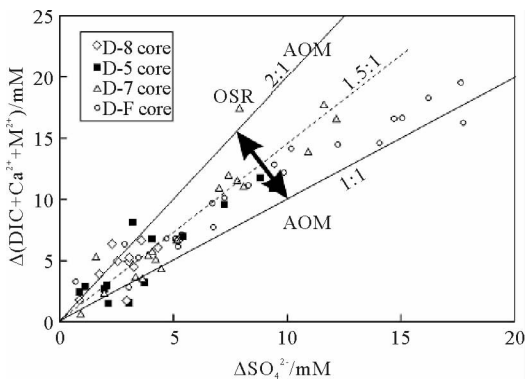


图 4 硫酸盐消耗量与溶解无机碳生成量相关关系图解^[39]
(钙与镁含量用于校正由碳酸盐沉淀引起的溶解无机碳含量的损失)

Fig. 4 Plot of sulfate consumed versus DIC produced (corrected already for Ca^{2+} and Mg^{2+} loss due to authigenic carbonate precipitation)

如前文所述,早期成岩作用是一系列生物、物理以及化学过程的集合,硫酸盐还原过程的产物溶解无机碳、硫化氢与孔隙水中的其他元素如钙、镁、铁等反应生产一系列自生矿物(碳酸盐、硫化物),在烃渗漏强烈的区域则会形成碳酸盐结核、烟囱等。有学者通过对孔隙水的钙镁镓金属含量进行分析判断西沙海域麻坑区域以及九龙甲烷礁区所生成的自生碳酸盐以高镁方解石为主^[39, 40]。Lin 通过硫酸盐曲线与自生黄铁矿及石膏的含量及硫同位素关系揭示:由于甲烷渗流强度的降低,环境趋于氧化,黄铁矿被氧化从而形成石膏,该发现对于反演甲烷通量在地质历史上的变化有重要意义^[43]。

在产甲烷带,有机质的降解除了释放甲烷之外,还会释放出磷、氮以及碘。在甲烷浓度高的区域,营养盐及碘也有相对较高的浓度,其中碘作为微量元素,可以有效指示有机质的降解程度。神狐海域、东沙海域、琼东南均有相关研究的报道^[38, 51, 54, 63],在孔隙水地球化学异常明显的站点碘的变化也比较显著,碘含量的变化与硫酸盐的变化趋势呈极好的负相关关系(图 6),其通量变化与甲烷通量的变化吻合程度较高,可以通过碘通量代替甲烷通量来示踪水合物的成藏,目前碘异常业已成为南海北部陆坡区水合物找矿的重要指标之一。

近几年来,也有相关研究引入了在古海洋学上应用广泛的氧化还原敏感元素来指示沉积物的氧化还原环境,如 Hu 通过对钼、铀元素在垂向上的变化分析铁氧化物还原带与硫酸盐还原带对钼、铀含量的控制,进而分析 AOM 过程对两个元素的影响^[39]。

非传统同位素是目前国际地球化学研究的热点,在南海北部陆坡的孔隙水地球化学研究中也有氯同位素的报道, Li 等分析了东沙海域部分站点孔隙水中的氯同位素,结合 Br/Cl , I/Cl 讨论了孔隙流体的来源以及与水合物之间的关系^[64]。

2.3 数值模型

孔隙水地球化学模型可以用来动态地、定量地解释孔隙水组分之间的反应和运移关系。南海北部陆坡区关于水合物的地球化学模型开始主要用于水合物成藏模型的研究,正如苏正对神狐海域钻探区水合物成藏影响因素的探讨^[65]。两者的区别在于:成藏模型需要显式考虑天然气水合物的形成演化过程,而孔隙水地球化学模型则更侧重于溶解组分之间的各种生物地球化学反应,并借用运移模型令组分得以在孔隙水中“运动”。

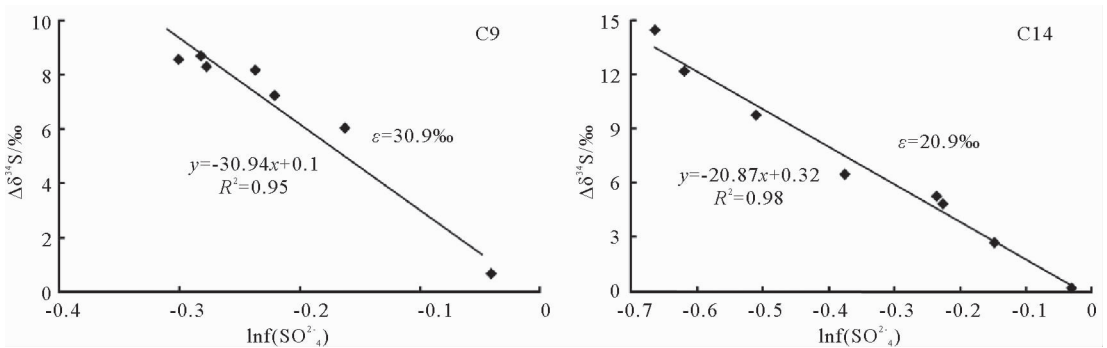


图 5 西沙海槽 C9 与 C14 站位孔隙水硫酸盐硫同位素与硫酸盐浓度相关关系^[40]

(图中斜率代表硫同位素富集因子)

Fig. 5 plot of sulfur isotope departures from marine sulfate value versus the residual sulfate fraction in the pore water of C9 and C14 in Xisha Trough(The slopes of the fitted lines represent the enrichment(fractionation) factors of the sulfur isotope)

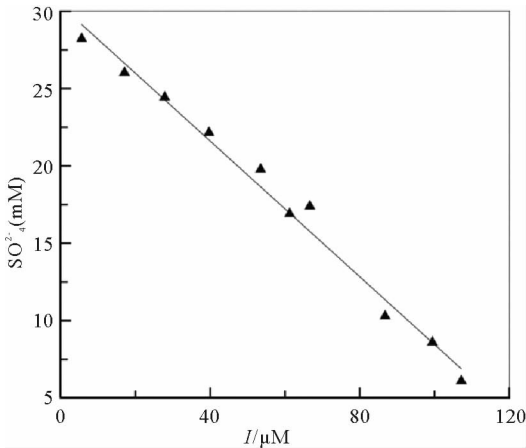


图 6 琼东南盆地 HQ-01 站位孔隙水硫酸盐含量与碘含量相关关系^[51]

Fig. 6 Plot of the Sulfate versus iodine concentration of pore water at HQ-01 in the Qiongdongnan Basin

随着南海北部陆坡水合物勘探工作的深入,模型所需相关参数慢慢完善,孔隙水地球化学模型工作也逐步开展起来。曹运诚在国内最早建立了利用孔隙水地球化学数据计算水合物稳定区顶界深度的模型^[66]。该模型利用硫酸盐通量与水-甲烷二相平衡时的甲烷溶解度曲线,辅以碳酸氢根和镁钙离子的在 SMI 附近的通量变化,以对流扩散理论推导了顶界深度方程。其优点是基于浅表层孔隙水地球化学数据作出估算,具有一定的实用价值。模型显然适用于南海北部陆坡区地质背景,丛晓荣将此模型应用到东沙海域 3 个站位之上,推测了水合物赋存的可能性^[67]。

Luo 等用非稳态反应运移模型研究西沙海域的麻坑演化^[68]。作者采用了耦合的固相(微粒有机碳及代表有机物初始年龄的虚设变量)和液相(各主要

溶解组分)控制方程,考虑有机质降解、AOM、产甲烷、自生碳酸盐沉淀等反应。非稳态设定主要体现在可变输入的有机碳通量或有机质反应活性,以此可解释硫酸盐等实测浓度曲线上的“拐点”。通过类比活跃冷泉,作者用该模型估算了麻坑流体停止活动的时限(图 7)。文中对碳输入通量变化的地质时间控制可与东亚季风活动相互印证,这使得非稳态模型恰如其分地发挥了作用。

为了讨论深部甲烷通量对南海东北陆坡区浅表层孔隙水地球化学特征的影响,Ye 等使用了一维非稳态反应运移模型,考虑了有机质降解、AOM、产甲烷和自生碳酸盐沉淀等反应,以各溶解组分作为主变量运行模型^[38, 69]。由于作者意在对比同一海脊不同站位浅表层孔隙水地球化学对深部甲烷通量的响应,其中一个位于海脊顶部的站位被设定为无平流通量的参考站位。在此基础上,维持其他模型参数不变,仅增加平流通量(甲烷溶解于其中)就可以拟合另一个位于海脊坡脚的站位实测孔隙水数据,说明改变深部甲烷通量确实能有效影响 SMT 深度变化。模型同时检验了研究站位 SMT 内的 AOM 反应速率,该数值间于布莱克海台和水合物海岭所报道的文献值,具有从被动陆缘到主动陆缘过渡的特征。

3 结论

孔隙水地球化学异常作为天然气水合物勘探的重要指标在南海天然气水合物的勘验研究工作中发挥了重要作用,取得了一些比较显著的成果,主要表现为以下方面:

(1) 利用盐度及硫酸根异常对调查区水合物分

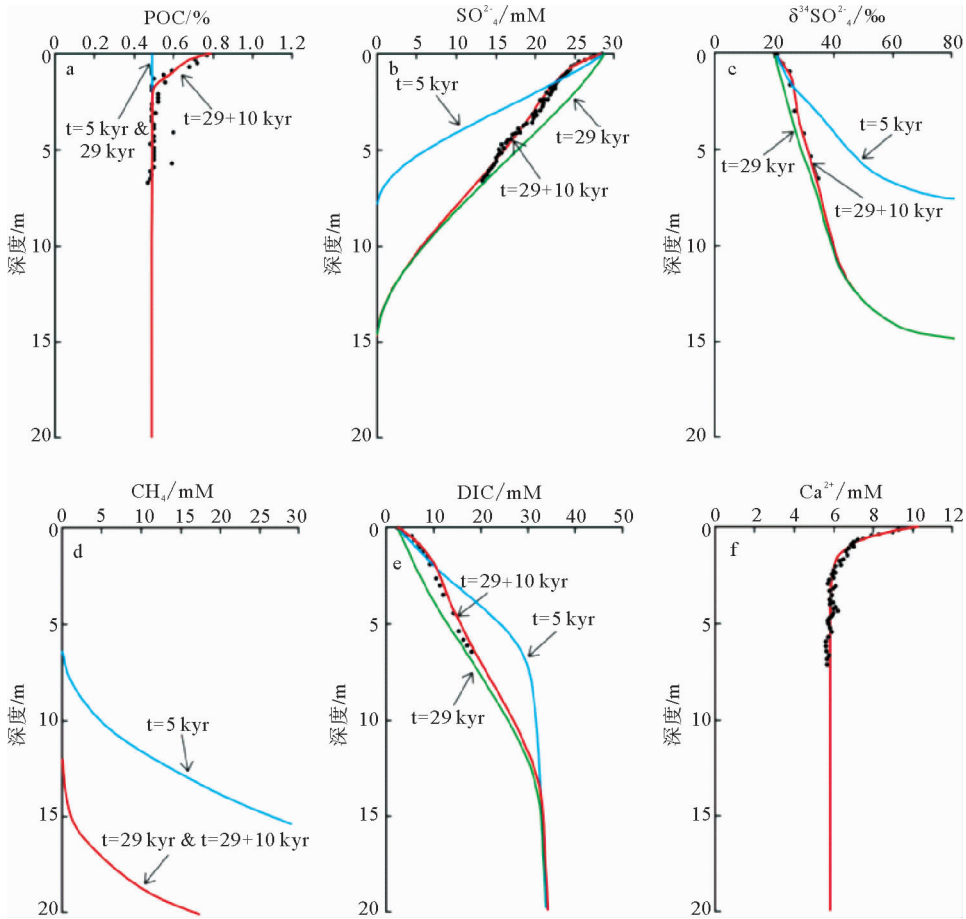


图7 西沙海槽 C14 站位 POC、硫酸盐、硫酸盐硫同位素、甲烷以及溶解无机碳模拟结果^[68]

Fig. 7 Transient state model results showing the evolution of POC, sulfate, $\delta^{34}\text{S}$, methane, and DIC of pore water from core C14 in Xisha Trough

布进行了预测,神狐海域的钻探结果与硫酸根预测结果相符。通过氯离子异常进行了钻探区水合物层的识别和饱和度计算,为水合物储量计算提供了依据;

(2) 从 AOM 过程识别、甲烷通量计算、自生矿物类型、甲烷通量在历史上的变化等方面对南海北部陆坡区浅表层沉积物早期成岩作用进行了精细研究,为水合物成藏区沉积物以及孔隙水的地球化学过程研究提供了理论基础;

(3) 开展了基于水化学的数值模型研究,发展出水合物稳定域顶界计算方法,对南海相关研究区的地球化学过程进行了量化计算。

由于取样技术的限制和研究区基础资料的缺乏,目前国内相关研究与国际上还有一定差距,现有研究主要集中于浅表层沉积物早期成岩作用,而流体源区及迁移过程地球化学识别还比较薄弱,对 4 个海区的孔隙水特征没有从构造与沉积特征上进行区分;流体数值模型方面的研究工作较少,目前仅仅

以端元信息识别为主,只能对一些极为典型的指标做一些分析和解释,涉及复杂的多信息叠加过程区分,诸如硫酸根还原速率与流体速率之间的关系、AOM 过程在硫酸盐还原过程中占据的比重大小、天然气水合物赋存的影响等问题仍处于起步阶段。

随着技术的进步和发展,更加先进的采样装备和分析手段的加入,新的地球化学指标和数值模型研究将得到更大程度的利用,孔隙水的研究范围也将从浅表层研究扩展到更大的深度,对浅表层孔隙水地球化学反应过程的精细剖析和量化研究以及孔隙水源区信息的识别也会逐步实现,孔隙水地球化学研究必将在未来中国天然气水合物研究中发挥更重要的作用。

参考文献 (References)

- [1] Kvenvolden K A. GAS hydrates-geological perspective and global change[J]. Reviews of Geophysics, 1993, 31(2): 173-187.

- [2] Lu H L, Seo Y T, Lee J W, et al. Complex gas hydrate from the Cascadia margin[J]. *Nature*, 2007, 445(7125): 303-306.
- [3] Cragg B A, Parkes R J, Fry J C, et al. Bacterial populations and processes in sediments containing gas hydrates (ODP Leg 146: Cascadia Margin)[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1996, 139(3-4): 497-507.
- [4] Borowski W S, Paull C K, Ussler III 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 [J]. *Marine Chemistry*, 1997, 57(3-4): 299-311.
- [5] Chong Z R, Yang S H B, Babu P, et al. Review of natural gas hydrates as an energy resource; Prospects and challenges[J]. *Applied Energy*, 2016, 162: 1633-1652.
- [6] Boswell R, Collett T S. Current perspectives on gas hydrate resources[J]. *Energy and Environmental Science*, 2011, 4(4): 1206-1215.
- [7] Choi J, Kim J, Torres M E, et al. Gas origin and migration in the Ulleung Basin, East Sea: results from the Second Ulleung Basin Gas Hydrate Drilling Expedition (UBGH2)[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2013, 47: 113-124.
- [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? [J]. *Earth-Science Reviews*, 2003, 61(1-2): 149-179.
- [9] Borowski W S, Paull C K, Ussler III W. Global and local variations of interstitial sulfate gradients in deep-water, continental margin sediments; sensitivity to underlying methane and gas hydrates[J]. *Marine Geology*, 1999, 159(1-4): 131-154.
- [10] Aharon P, Fu B S. Sulfur and oxygen isotopes of coeval sulfate-sulfide in pore fluids of cold seep sediments with sharp redox gradients[J]. *Chemical Geology*, 2003, 195(1-4): 201-218.
- [11] Torres M E, Wallmann 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(1-2): 225-241.
- [12] Tomaru H, Torres M E, Matsumoto R, et al. Effect of massive gas hydrate formation on the water isotopic fractionation of the gas hydrate system at Hydrate Ridge, Cascadia margin, offshore Oregon[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2006, 7(10): Q10001.
- [13] Kastner M, Claypool G, Robertson G. Geochemical constraints on the origin of the pore fluids and gas hydrate distribution at Atwater Valley and Keathley Canyon, northern Gulf of Mexico[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2008, 25(9): 860-872.
- [14] 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.
- [15] Torres M E, Tréhu A M, Cespedes N, et al. Methane hydrate formation in turbidite sediments of northern Cascadia, IODP Expedition 311[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 271(1-4): 170-180.
- [16] Ussler III W, Paull C K. Rates of anaerobic oxidation of methane and authigenic carbonate mineralization in methane-rich deep-sea sediments inferred from models and geochemical profiles[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 266(3-4): 271-287.
- [17] Hesse R, Schacht U. Early diagenesis of deep-sea sediments [J]. *Developments in Sedimentology*, 2011, 63: 557-713.
- [18] Torres M E, Collett T S, Rose K K, et al. Pore fluid geochemistry from the Mount Elbert Gas Hydrate Stratigraphic Test Well, Alaska North Slope[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2011, 28(2): 332-342.
- [19] 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.
- [20] 姚伯初. 南海天然气水合物的形成和分布[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2005, 25(2): 81-90. [YAO Bochu. The forming condition and distribution characteristics of the gas hydrate in the South China Sea[J]. *Marine Geology and Quaternary Geology*, 2005, 25(2): 81-90.]
- [21] 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[J]. *地球物理学报*, 2004, 47(3): 483-489. [CHEN Duofu, LI Xuxuan, XIA Bin. Distribution of gas hydrate stable zones and resource prediction in the Qiongdongnan Basin of the South China Sea [J]. *Chinese Journal of Geophysics*, 2004, 47(3): 483-489.]
- [22] 姚伯初. 南海天然气水合物的形成条件和分布特征[J]. *海洋石油*, 2007, 27(1): 1-10. [YAO Bochu. The forming condition and distribution characteristics of the gas hydrate in the South China Sea[J]. *Offshore Oil*, 2007, 27(1): 1-10.]
- [23] 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[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2003, 23(1): 81-86. [WANG Hongbin, ZHANG Guangxue, YANG Muzhuang, et al. Structural circumstance of gas hydrate deposition in the continent margin, the South China Sea[J]. *Marine Geology and Quaternary Geology*, 2003, 23(1): 81-86.]
- [24] 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[J]. *现代地质*, 2005, 19(1): 39-44. [ZHU Youhai, RAO Zhu, LIU Jian, et al. Geochemical anomalies and their implication from site 14, the Xisha Trough, the South China Sea[J]. *Geoscience*, 2005, 19(1): 39-44.]
- [25] 徐行, 李亚敏, 罗贤虎, 等. 南海北部陆坡水合物勘探区典型站位不同类型热流对比[J]. *地球物理学报*, 2012, 55(3): 998-1006. [XU Xing, LI Yamin, LUO Xianhu, et al. Comparison of different-type heat flows at typical sites in natural gas hydrate exploration area on the northern slope of the South China Sea[J]. *Chinese Journal of Geophysics*, 2012,

- 55(3): 998-1006.]
- [26] 吴能友, 张光学, 梁金强, 等. 南海北部陆坡天然气水合物研究进展[J]. 新能源进展, 2013, 1(1): 80-94. [WU Nengyou, ZHANG Guangxue, LIANG Jinqiang, et al. Progress of gas hydrate research in northern South China Sea[J]. Advances in New and Renewable Energy, 2013, 1(1): 80-94.]
- [27] 苏新, 陈芳, 于兴河, 等. 南海陆坡中新世以来沉积物特性与气体水合物分布初探[J]. 现代地质, 2005, 19(1): 1-13. [SU Xin, CHEN Fang, YU Xinghe, et al. A pilot study on Miocene through Holocene sediments from the continental slope of the South China Sea in correlation with possible distribution of gas hydrates[J]. Geoscience, 2005, 19(1): 1-13.]
- [28] 张光学, 张明, 杨胜雄, 等. 海洋天然气水合物地震检测技术及其应用[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2011, 31(4): 51-58. [ZHANG Guangxue, ZHANG Ming, YANG Shengxiong, et al. Application of seismic detecting technique to marine gas hydrate survey[J]. Marine Geology and Quaternary Geology, 2011, 31(4): 51-58.]
- [29] 于晓果, 韩喜球, 李宏亮, 等. 南海东沙东北部甲烷缺氧氧化作用的生物标志化合物及其碳同位素组成[J]. 海洋学报, 2008, 30(3): 77-84. [YU Xiaoguo, HAN Xiqiu, LI Hongliang, et al. Biomarkers and carbon isotope composition of anaerobic oxidation of methane in sediments and carbonates of northeastern part of Dongsha, South China Sea[J]. Acta Oceanologica Sinica, 2008, 30(3): 77-84.]
- [30] 业渝光, 刘昌岭. 天然气水合物实验技术及应用[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2011, 31(1): 164. [YE Yuguang, LIU Changling. Application of experimental techniques for gas hydrate[J]. Marine Geology and Quaternary Geology, 2011, 31(1): 164.]
- [31] 吴能友, 杨胜雄, 王宏斌, 等. 南海北部陆坡神狐海域天然气水合物成藏的流体运移体系[J]. 地球物理学报, 2009, 52(6): 1641-1650. [WU Nengyou, YANG Shengxiong, WANG Hongbin, et al. Gas-bearing fluid influx sub-system for gas hydrate geological system in Shenhu Area, Northern South China Sea[J]. Chinese Journal of Geophysics, 2009, 52(6): 1641-1650.]
- [32] Wu N Y, Zhang H Q, Yang S X, et al. Gas hydrate system of Shenhu Area, Northern South China Sea; geochemical results[J]. Journal of Geological Research, 2011, 2011: 370298.
- [33] Zhang G X, Liang J Q, Lu J A, et al. Geological features, controlling factors and potential prospects of the gas hydrate occurrence in the east part of the Pearl River Mouth Basin, South China Sea[J]. Marine and Petroleum Geology, 2015, 67: 356-367.
- [34] Liang Q Y, Hu Y, Feng D, et al. Authigenic carbonates from newly discovered active cold seeps on the northwestern slope of the South China Sea; constraints on fluid sources, formation environments, and seepage dynamics[J]. Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers, 2017, 124: 31-41.
- [35] Kim J H, Torres M E, Choi J, et al. Inferences on gas transport based on molecular and isotopic signatures of gases at acoustic chimneys and background sites in the Ullung Basin[J]. Organic Geochemistry, 2012, 43: 26-38.
- [36] Tomaru H, Lu Z L, Fehn U, et al. Age variation of pore water iodine in the eastern Nankai Trough, Japan; evidence for different methane sources in a large gas hydrate field[J]. Geology, 2007, 35(11): 1015-1018.
- [37] Uchida T, Lu H L, Tomaru H. Subsurface occurrence of natural gas hydrate in the Nankai Trough Area; implication for gas hydrate concentration[J]. Resource Geology, 2004, 54(1): 35-44.
- [38] Ye H, Yang T, Zhu G R, et al. Pore water geochemistry in shallow sediments from the northeastern continental slope of the South China sea[J]. Marine and Petroleum Geology, 2016, 75: 68-82.
- [39] Hu Y, Feng D, Liang Q Y, et al. Impact of anaerobic oxidation of methane on the geochemical cycle of redox-sensitive elements at cold-seep sites of the northern South China Sea[J]. Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography, 2015, 122(SD): 84-94.
- [40] Luo M, Chen L Y, Wang S H, et al. Pockmark activity inferred from pore water geochemistry in shallow sediments of the pockmark field in southwestern Xisha Uplift, northwestern South China Sea[J]. Marine and Petroleum Geology, 2013, 48: 247-259.
- [41] Lapham L L, Alperin M, Chanton J, et al. Upward advection rates and methane fluxes, oxidation, and sources at two Gulf of Mexico brine seeps[J]. Marine Chemistry, 2008, 112(1-2): 65-71.
- [42] Feng D, Cheng M, Kiel S, et al. Using *Bathymodiolus* tissue stable carbon, nitrogen and sulfur isotopes to infer biogeochemical process at a cold seep in the South China Sea[J]. Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers, 2015, 104: 52-59.
- [43] Lin Z Y, Sun X M, Lu Y, et al. Stable isotope patterns of coexisting pyrite and gypsum indicating variable methane flow at a seep site of the Shenhu area, South China Sea[J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2016, 123: 213-223.
- [44] Borowski W S, Rodriguez N M, Paull C K, et al. Are ³⁴S-enriched authigenic sulfide minerals a proxy for elevated methane flux and gas hydrates in the geologic record? [J]. Marine and Petroleum Geology, 2013, 43: 381-395.
- [45] 叶鸿, 杨涛, 朱国荣, 等. 海底天然气水合物生长的数值模拟研究及进展[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2013, 33(2): 143-152. [YE Hong, YANG Tao, ZHU Guorong, et al. Advances in numerical modeling of gas hydrate formation in marine sediments[J]. Marine Geology and Quaternary Geology, 2013, 33(2): 143-152.]
- [46] Chatterjee S, Dickens G R, Bhatnagar G, et al. Pore water sulfate, alkalinity, and carbon isotope profiles in shallow sediment above marine gas hydrate systems; a numerical model-

- ing perspective[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2011, 116(B9): B09103.
- [47] Luff R, Wallmann K. Fluid flow, methane fluxes, carbonate precipitation and biogeochemical turnover in gas hydrate-bearing sediments at Hydrate Ridge, Cascadia Margin: numerical modeling and mass balances[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(18): 3403-3421.
- [48] Luff R, Wallmann K, Aloisi G. Numerical modeling of carbonate crust formation at cold vent sites: significance for fluid and methane budgets and chemosynthetic biological communities[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, 221(1-4): 337-353.
- [49] Jiang S Y, Yang T, Ge L, et al. Geochemistry of pore waters from the Xisha Trough, northern South China Sea and their implications for gas hydrates[J]. *Journal of Oceanography*, 2008, 64(3): 459-470.
- [50] 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 SO₄²⁻ 浓度异常特征及其对天然气水合物的指示意义[J]. *现代地质*, 2005, 19(1): 45-54. [JIANG Shaoyong, YANG Tao, XUE Zichen, et al. Chlorine and sulfate concentrations in pore waters from marine sediments in the north margin of the South China Sea and their implications for gas hydrate exploration[J]. *Geoscience*, 2005, 19(1): 45-54.]
- [51] Yang T, Jiang S Y, Ge L, et al. 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*, 2013, 56(4): 521-529.
- [52] 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 SO₄²⁻ 浓度异常特征及其对天然气水合物的指示意义[J]. *现代地质*, 2005, 19(1): 45-54. [JIANG Shaoyong, YANG Tao, XUE Zichen, et al. Chlorine and sulfate concentrations in pore waters from marine sediments in the north margin of the South China Sea and their implications for gas hydrate exploration[J]. *Geoscience*, 2005, 19(1): 45-54.]
- [53] Wu L S, Yang S X, Liang J Q, et al. Variations of pore water sulfate gradients in sediments as indicator for underlying gas hydrate in Shenhu Area, the South China Sea[J]. *Science China Earth Sciences*, 2013, 56(4): 530-540.
- [54] 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[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2010, 55(8): 752-760.
- [55] 邹黛黛, 吴能友, 张美, 等. 东沙海域 SMI 与甲烷通量的关系及对水合物的指示[J]. *地球科学-中国地质大学学报*, 2013, 38(6): 1309-1320. [WU Daidai, WU Nengyou, ZHANG Mei, et al. Relationship of sulfate-methane interface (SMI), methane flux and the underlying gas hydrate in Dongsha Area, Northern South China Sea[J]. *Earth Science-Journal of China University of Geosciences*, 2013, 38(6): 1309-1320.]
- [56] 孟宪伟, 张俊, 夏鹏, 等. 南海北部陆坡沉积物硫酸盐-甲烷反应界面深度的空间变化及其对甲烷水合物赋存状态差异性的指示意义[J]. *海洋学报*, 2013, 35(6): 190-194. [MENG Xianwei, ZHANG Jun, XIA Peng, et al. Spatial variation in depth of sulfate-methane interface in sediments of the northern slope of the South China Sea and its implication for occurring status of methane hydrate[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2013, 35(6): 190-194.]
- [57] 邹黛黛, 叶瑛, 吴能友, 等. 琼东南盆地与甲烷渗漏有关的早期成岩作用和孔隙水化学组分异常[J]. *海洋学报*, 2009, 31(2): 86-96. [WU Daidai, YE Ying, WU Nengyou, et al. Early diagenesis records and chemical composition abnormalities in pore water for methane-seep in sediments from the southern Qiongdong Basin[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2009, 31(2): 86-96.]
- [58] 吴庐山, 杨胜雄, 梁金强, 等. 南海北部琼东南海域 HQ-48PC 站位地球化学特征及对天然气水合物的指示意义[J]. *现代地质*, 2010, 24(3): 534-544. [WU Lushan, YANG Shengxiong, LIANG Jinqiang, et al. Geochemical characteristics of sediments at site HQ-48PC in Qiongdongnan Area, the North of the South China Sea, and their implication for gas hydrates[J]. *Geoscience*, 2010, 24(3): 534-544.]
- [59] 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[C]//Tréhu A M, Bohrmann G, Torres M E, et al. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*. College Station, TX: Ocean Drilling Program, 2006: 1-13.
- [60] 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]. *Journal of Oceanography*, 2008, 64(2): 303-310.
- [61] Cao C, Lei H Y. Geochemical characteristics of pore water in shallow sediments from north continental slope of South China Sea and their significance for natural gas hydrate occurrence[J]. *Procedia Environmental Sciences*, 2012, 12: 1017-1023.
- [62] 林安均. 南海北部西沙和东沙海区浅表层沉积物孔隙水地球化学特征及对天然气水合物成矿的指示意义[D]. 南京大学硕士学位论文, 2014. [LIN Anjun. *Geochemical characteristics of pore waters from the shallow sediments in the Xisha and Dongsha areas of the northern south China Sea: implication for gas hydrate occurrences*[D]. Master's Thesis of Nanjing University, 2014.]
- [63] 傅飘儿, 曹珺, 刘纪勇, 等. 南海北部孔隙水碘与天然气水合物成藏关系研究[J]. *地质论评*, 2016, 62(5): 1344-1351. [FU Piaoer, CAO Jun, LIU Jiyong, et al. Tracing the gas hydrate reservoirs in the northern south China Sea by iodine concentrations in pore waters from marine sediments[J]. *Geological Review*, 2016, 62(5): 1344-1351.]
- [64] Li Y P, Jiang S Y, Yang T. Br/Cl, I/Cl and chlorine isotopic compositions of pore water in shallow sediments; implications

- for the fluid sources in the Dongsha area, northern South China Sea[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2017, 36(4): 31-36.
- [65] Su Z, Cao Y C, Yang R, et al. Analytical research on evolution of methane hydrate deposits at Shenhu Area, northern South China Sea[J]. *Chinese Journal of Geophysics*, 2012, 55(5): 1764-1774.
- [66] 曹运诚, 陈多福. 海洋天然气水合物发育顶界的模拟计算[J]. *地球物理学报*, 2014, 57(2): 618-627. [CAO Yuncheng, CHEN Duofu. Modeling calculation of top occurrence of marine gas hydrates[J]. *Chinese Journal of Geophysics*, 2014, 57(2): 618-627.]
- [67] 丛晓荣, 曹运诚, 苏正, 等. 南海北部东沙海域浅层沉积物孔隙水地球化学示踪深部水合物发育特征[J]. *地球化学*, 2017, 46(3): 292-300. [CONG Xiaorong, CAO Yuncheng, SU Zheng, et al. Gas hydrate occurrence in subsurface near the Dongsha area at northern South China Sea inferred from the pore water geochemistry of shallow sediments [J]. *Geochimica*, 2017, 46(3): 292-300.]
- [68] Luo M, Dale A W, Wallmann K, et al. Estimating the time of pockmark formation in the SW Xisha Uplift (South China Sea) using reaction-transport modeling[J]. *Marine Geology*, 2015, 364: 21-31.
- [69] Ye H, Yang T, Zhu G R, et al. An object-oriented diagnostic model for the quantification of porewater geochemistry in marine sediments[J]. *Journal of Earth Science*, 2015, 26(5): 648-660.

PORE WATER GEOCHEMISTRY OF THE GAS HYDRATE BEARING ZONE ON NORTHERN SLOPE OF THE SOUTH CHINA SEA

YANG Tao^{1,2}, YE Hong^{1,2}, LAI Yijun^{1,2}

(1. School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210046, China;

2. Collaborative Innovation Center of South China Sea Studies, Nanjing University, Nanjing 210046, China)

Abstract: Geochemical anomalies of pore water may serve as important tracers in gas hydrate (GH) exploration. Anomaly in pore water salinity is a direct proxy for GH occurrence and can be further used for calculation of saturation for GH in sediments. Meanwhile, sulfate contents in shallow sediments, as well as other early-diagenesis-related chemical anomalies are widely employed to prospect for GH. In the investigation of the northern slope of the South China Sea, a land of great potential in GH accumulation, geochemical anomalies of pore water have played an important role. Recognition of GH zone, as well as calculation of GH saturation in sediments of the Shenhu and Dongsha areas were performed based on Cl⁻ abundances. identification of reduction process, calculation of sulfate-methane interface are integrated to estimate the methane flux in this region and further delineated areas with high GH potential. Besides, iodine abundance, redox-sensitive elements, Cl isotopes, geochemical modeling also work as promising tools in gas hydrate prospecting.

Key words: pore water; gas hydrate; geochemistry; northern slope of the South China Sea