

DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2018060702

南海北部神狐海域水合物赋存层位古环境和古生产率

谢瑞^{1,2,3}, 鄢黛黛^{1,2,4}, 孙甜甜^{1,2}, 杨飞¹, 杨睿^{1,4}, 刘丽华¹, 吴能友^{4,5}

1.中国科学院天然气水合物重点实验室,中国科学院广州能源研究所,广州 510640

2.中国科学院南海生态环境工程创新研究院,广州 510301

3.中国科学院大学,北京 100049

4.青岛海洋科学与技术国家实验室海洋矿产资源评价与探测技术功能实验室,青岛 266071

5.自然资源部天然气水合物重点实验室,中国地质调查局青岛海洋地质研究所,青岛 266071

摘要:天然气水合物作为一种新型的清洁能源,其形成需要稳定的有机质供应。南海北部神狐海域为天然气水合物成藏的有利区域,2017年中国地质调查局在神狐海域水合物试采获得突破性成功。为了进一步了解古环境和古生产率对形成水合物有机质供应的影响,对南海北部神狐海域水合物钻探区 SH3 站位 180~215mbsf(meters below the sea floor)层位,尤其是水合物主要赋存层位 190~200mbsf 的古环境、古生产率以及陆源碎屑物质的地球化学指标进行分析研究。研究表明水合物主要赋存层位陆源碎屑物质(TDM)输入增加,较高的陆源碎屑物质输入和次氧化的沉积环境共同造就了比较好的有机质的外部保存条件;同时较强的水动力条件,有利于藻类生物的繁殖,因此,生物成因有机质比较丰富,再加上神狐海域有比较好的热解气的形成条件,这3个层面共同保证了神狐海域具有比较充足的有机质供应。

关键词:古环境;古生产率;神狐海域;天然气水合物

中图分类号:P736.22 **文献标识码:**A

Paleo-environment and paleo-productivity of the hydrate reservoirs in the Shenhu area of northern South China Sea

XIE Rui^{1,2,3}, WU Daidai^{1,2,4}, SUN Tiantian^{1,2}, YANG Fei¹, YANG Rui^{1,4}, LIU Lihua¹, WU Nengyou^{4,5}

1. Key Laboratory of Gas Hydrate, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

2. Institution of South China Sea Ecology and Environmental Engineering, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510301, China

3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

4. Evaluation and Detection Technology Laboratory of Marine Mineral Resources, Qingdao National Laboratory for Marine Sciences and Technology, Qingdao 266071, China

5. Key laboratory of Gas Hydrate, Ministry of Natural Resources, Qingdao Institute of Marine Geology, Qingdao 266071, China

Abstract: The accumulation of natural gas hydrate requires a stable supply of organic gas. The Shenhu area of the northern part of the South China Sea has been proved a favorable area for natural gas hydrates generation. In the year of 2017, the trial case of hydrate production made a breakthrough there. To further understand the influence of the paleo-environment and paleo-productivity onto organic preservation, this paper is specially devoted to the interval of 180-215 meters below the sea floor at the station of SH3, especially the horizon of 190-200mbsf of the main hydrate storage in the Shenhu area. Studies on the Paleo-environment, redox environment and terrigenous detrital material input suggests that the input of terrigenous detrital material (TDM) increase in the hydrate-bearing horizons and the suboxic depositional environments. The two factors jointly created a favorable external condition for storage and preservation of organic matters. At the same time, the stronger hydrodynamic conditions are conducive to the production of algae, and the biogenic organic gas is relatively abundant. Together with the better conditions for the formation of thermogenic gas, there are enough gas sources for the formation of gas

资助项目:中国科学院南海生态环境工程创新研究院创新发展基金“南海水合物成藏条件对比和甲烷渗漏预警研究”(ISEE2018YB03);广东省促进经济发展专项资金(海洋经济发展用途)“南海天然气水合物高效开采与控制技术研究”(GDME-2018D002);青岛海洋科学与技术国家实验室海洋矿产资源评价与探测技术功能实验室开放基金“南海北部陆坡天然气水合物生成实验模拟与原位表征”(KC201703);中国科学院青年创新促进会(2014321)

作者简介:谢瑞(1994—),男,硕士研究生,主要从事海洋地质、地球化学研究,E-mail: xieruedu@163.com

通讯作者:鄢黛黛(1981—),女,博士,研究员,主要从事海洋地质、地球化学研究,E-mail: wudd@ms.giec.ac.cn

收稿日期:2018-06-07; **改回日期:**2018-07-05. 蔡秋蓉编辑

hydrate deposits in the Shenhu area.

Key words: paleo-productivity; paleo-environments; Shenhu area; gas hydrate

天然气水合物是由水和有机气体(如甲烷、乙烷等)在低温高压的环境中形成的似冰状结合体,因此,稳定的有机质来源对于天然气水合物的形成具有重要的意义^[1,2]。2007年由 中国地质调查局广州海洋地质调查局组织的 GMGS-1 天然气水合物钻探航次中,我国在南海首次获取了水合物实物样品^[3-5],其中 SH3 站位的含水合物层主要分布于海底以下 170~220m,主要类型为离散型,低通量的水合物,肉眼不可见,但是在水中可见气泡,其饱和度为 20%~48%^[6-8]。对 SH2、SH3 以及 SH7 站位顶层气的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 的研究表明神狐海域的有机气体主要是由生物有机气体以及深部热解气组成(表 1)^[8-11],其中生物成因气在神狐海域水合物形成的层中占主要成分^[10]。目前海洋中 90% 以上的有机质主要埋藏在大陆边缘和大陆坡附近^[12]。有机质的埋藏主要取决于以下 3 个因素:(1)有机质的输入(基本生产力);(2)有机质的保存(氧化还原环境以及沉积速率);(3)有机质的稀释溶解(陆源碎屑物质的输入)^[13-17]。在这些因素中,古生产力及保存环境被认为是最重要的,然而不同的学者对于两者的重要性有不同的看法,一些学者认为海底有机质主要是在海底缺氧环境中保存形成,而古生产率对于有机质的形成并没有重要的影响^[18];另一些学者则认为海底有机质主要是由有机质的生产率决定,而不是海底的氧化还原环境决定^[19]。还有一些学者研究发现大陆边缘陆源碎屑物(TDM)对于有机质的形成也有重要的影响^[20]。虽然不同的学者对于有

机埋藏的主导因素有不同的看法,但是古生产力、古环境以及陆源碎屑物质等都会对有机质产生一定的影响。本文将综合以上所有因素来研究其对形成水合物有机质供应的影响。

前人对南海的古生产力和古环境做了许多细致的研究。董军社^[21]认为南海北部早中新世的表层水生产力较低,中一晚中新世和早上新世为高生产力时期,其中以中中新世带和早上新世带的表层水生产力为最高。其他学者进一步的研究表明,南海表层生产力具有明显的冰期和间冰期循环的特征^[21-24],冰期时海平面下降和冬季风的加强,导致表层生产力的提高,而夏季风的增强难以为该站带来较多的营养物质,使得表层生产力比较低。吴聪等^[25]利用硅藻丰度值发现末次冰期(MIS2-4)和 MIS6 期硅藻高丰度反映了高生产力,其原因是一方面低海平面导致陆地受剥蚀面积加大,河流输入的陆源营养物质增加,另一方面该海域可能存在季风驱动的上升流,营养物质进一步补充促使了硅藻的繁盛。间冰期(MIS5 和 MIS1 期)硅藻丰度低,与高海平面时期河流输入的营养物质相对减少,对表层生产力的影响减弱有关。虽然前人对于南海北部的古环境、古生产率已经做了深入细致的研究,但是对于天然气水合物有机质供应与古环境、古生产率之间的关系研究还比较少。因此,本文通过分析南海北部神狐海域水合物钻探区 SH3 站位水合物赋存层位的主、微量元素以及碳硫数据,尝试建立古生产率、古环境等与水合物形成之间的关系。

表 1 神狐海域钻探区水合物油气体系(SH2、SH3 和 SH7 站位的地球化学数据据文献[3,25])

Table 1 Characteristics of the gas-hydrate petroleum system in the Shenhu drilling area highlighting the distinct differences between the three sites

| 站位 | 水合物稳定条件 | 气体组成以及气体来源 | 气体运移体系 |
|-----|---|---|-----------------|
| SH2 | 海底温度:4.84℃ 海底压力:12.46MPa 水深:1245m | CH_4 :99.89%; $\delta^{13}\text{C}_1$:-56.7%,生物气为主导的混合气 | 气烟囱伴有微小断层;低甲烷通量 |
| SH3 | 海底温度:5.53℃ 海底压力:12.61MPa 地热梯度:49.34℃/km | $\delta^{13}\text{C}_1$:-61.6%,生物气为主导的混合气 | 气烟囱伴有微小断层;低甲烷通量 |
| SH7 | 海底温度:6.44℃ 海底压力:11.20MPa 地热梯度:43.65℃/km | 生物气为主导的混合气 | 微小断层;低甲烷通量 |

1 地质背景

南海位于欧亚板块,印澳板块和太平洋板块的交汇处,属于发育洋壳的边缘海^[26]。本地区的地质特征非常复杂,包括北部的裂谷,西部的剪切带,东部的俯冲增生楔和南部的平台^[27-29]。

自新生代以来,珠Ⅱ凹陷经历了3个演化阶段,即早期裂谷,断陷和拗陷^[30]。沉积环境为陆相演化为浅海,大陆坡向深水环境演化。在裂谷期,发育很多的河流和湖泊沉积环境。断陷期发育大型湖相。在拗陷阶段,沉积环境演化特征为从大陆架上的浅水到大陆坡以及到深海平原的深水环境。深水沉积地层具有较高的沉积速率,深水区最大地层厚度约12km^[31,32]。

神狐海域天然气水合物钻井区位于神狐浅滩与东沙群岛之间。这个区域的海底地形复杂。总体趋势是从北向南倾斜,水深从1000m逐渐加深到1700多m。海底峡谷在该地区发育良好^[33,34]。有许多不同的地貌,包括海墩、海底峡谷、侵蚀沟和底部沟

槽(图1)。峡谷脊和沟之间的深度差约为300m。

2 材料和方法

2.1 样品来源

本次研究采用的样品 SH3 钻孔沉积物是由广州海洋地质调查局于2007年在南海北部陆坡神狐海域实施“中国海域天然气水合物钻探”(GMGS1)航次获得的,由于水合物饱和度较高、含水合物层较厚,尤为被关注。沉积物颗粒主要以泥质、粉砂为主,以黏土或砂为次要组分。本次研究总共在SH3钻孔180~215mbsf层位取样11个,分别对其主微量元素进行了测量。

2.2 实验方法

神狐海域水合物钻探区获得的SH3站位样品,在科考船上现场分割岩心,压榨孔隙水,压榨完孔隙水的样品,带回实验室,冷冻干燥后,将部分样品研磨至小于200目备用。

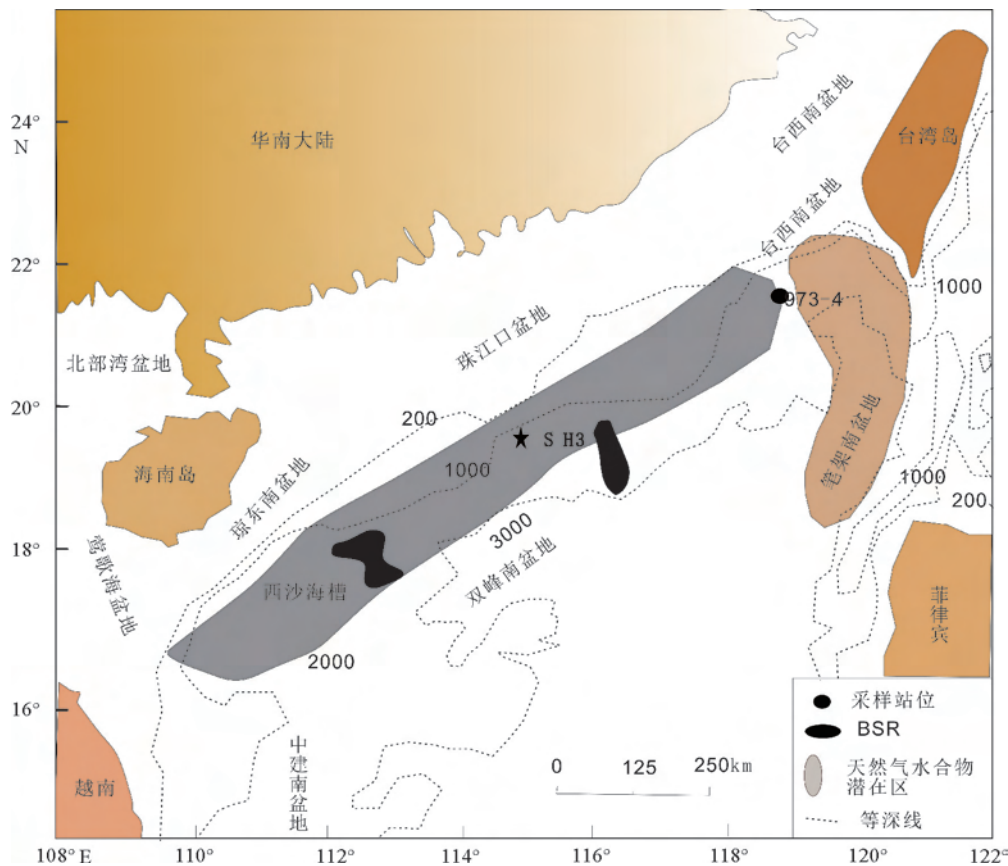


图1 神狐海域钻探区分布图及SH3站位分布位置地形地质图(改编自文献[15])
Fig.1 Tectonic map of subareas of the Shenhu drilling area. Note the location of SH3

2.2.1 主微量元素分析

沉积物主量元素测试在中国科学院广州能源研究所分析测试中心完成,主要利用型号为 Thermo ARL ADVANTa IntelliPower™ 2000 X 射线衍射光谱法(XRF)测定粉末样中主量元素含量。测得的 XRF 光谱数据通过半定量分析软件 UniQuant 转化为元素及氧化物含量。全岩微量元素含量在武汉上谱分析科技有限责任公司分析测试中心利用电感耦合等离子质谱仪 Agilent 7700e ICP-MS 分析完成。用于 ICP-MS 分析的样品处理如下:(1)将 200 目样品置于 105℃ 烘箱中烘干 12h;(2)准确称取粉末样品 50mg 置于 Teflon 溶样弹中;(3)先后依次缓慢加入 1mL 高纯硝酸和 1mL 高纯氢氟酸;(4)将 Teflon 溶样弹放入钢套,拧紧后置于 190℃ 烘箱中加热 24h 以上;(5)待溶样弹冷却,开盖后置于 140℃ 电热板上蒸干,然后加入 1mL HNO₃ 并再次蒸干(确保溶样弹壁无液体);(6)加入 1mL 高纯硝酸、1mLMQ 水和 1mL 内标 In(浓度为 1×10⁻⁶),再次将 Teflon 溶样弹放入钢套,拧紧后置于 190℃ 烘箱中加热 12h 以上;(7)将溶液转入聚乙烯瓶中,并用 2% HNO₃ 稀释至 100g 以备 ICP-MS 测试。

2.2.2 沉积物中总硫、总碳、总有机碳的测定

沉积物中的总有机碳(TOC)测试采用德国 Heraeus CHN-O Rapid 元素分析仪进行,测试前选取适量粉末样品,加入过量 10% 的 HCl 去除碳酸钙,用蒸馏水稀释多次,待样品为中性后在 50℃ 烘

箱中干燥。TOC 测试仪器的精度和准确度优于 1%。以上实验过程在中国科学院广州地球化学研究所进行。总硫(TS)、总碳(TC)测试在精度为 0.1% 的 Vario EL cube 元素分析仪完成。岩石粉末样品在高温下的氧气环境中经催化氧化使其燃烧分解并产生含 C、S 气体的混合物。这些混合气体依次与氧化钨和铜接触转化为 CO₂ 和 SO₂ 气体,并通过色谱柱分离。热导检测仪通过将测试样品与标准样品对比出计算 C 和 S 组分含量。以上预处理和实验过程在中科院广州能源研究所分析测试中心完成。

3 结果与讨论

3.1 初级生产力和陆源碎屑物质(TDM)对水合物赋存的影响

营养元素氮和磷被广泛用于评估古生产力^[4,35,36]。Tyrrel^[35]认为磷的输入控制了海洋的初级生产力;当 NO₃⁻/PO₄³⁻ 比值较低时,一些有机体可以从空气中获得氮气,但一旦磷酸盐消耗,就没有可以替代的来源。因此,磷决定了初级生产力。考虑到 Ti 和 Al 主要来源于 TDM(Terrestrial debris material),它可以对绝对含磷量有稀释效应,所以本文用 P/Ti 或 P/Al 而不是绝对含磷量来表示古生产力以消除这种影响^[37-40](图 2)。

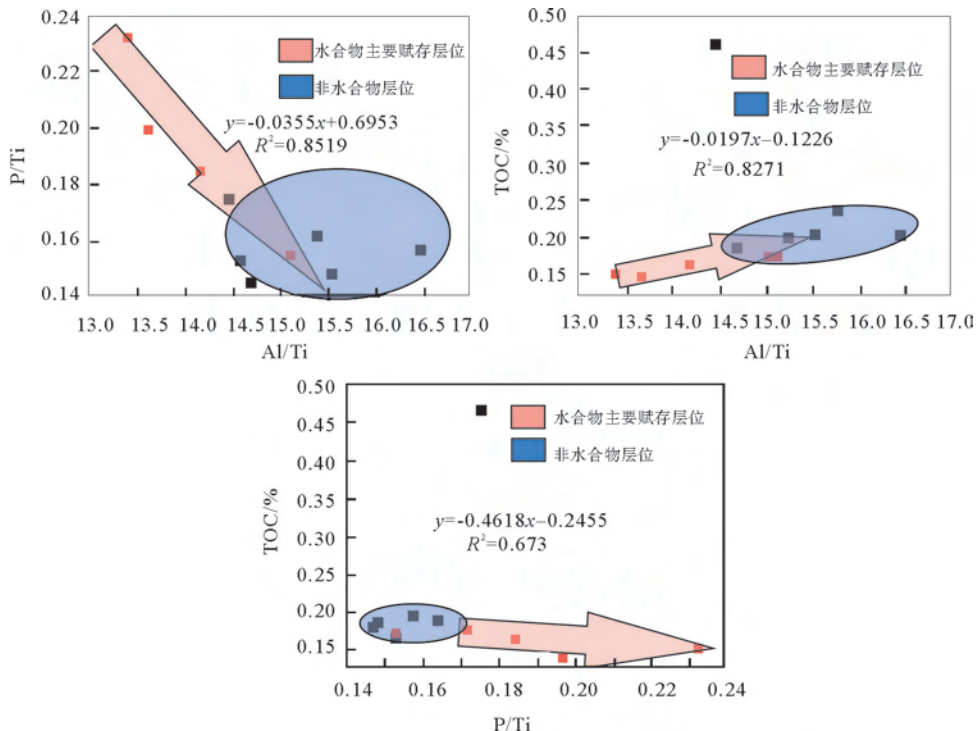


图 2 P/Ti 和 Al/Ti 的相关性及其与 TOC 的相关性
Fig.2 Correlation of P/Ti and Al/Ti and their correlation with TOC

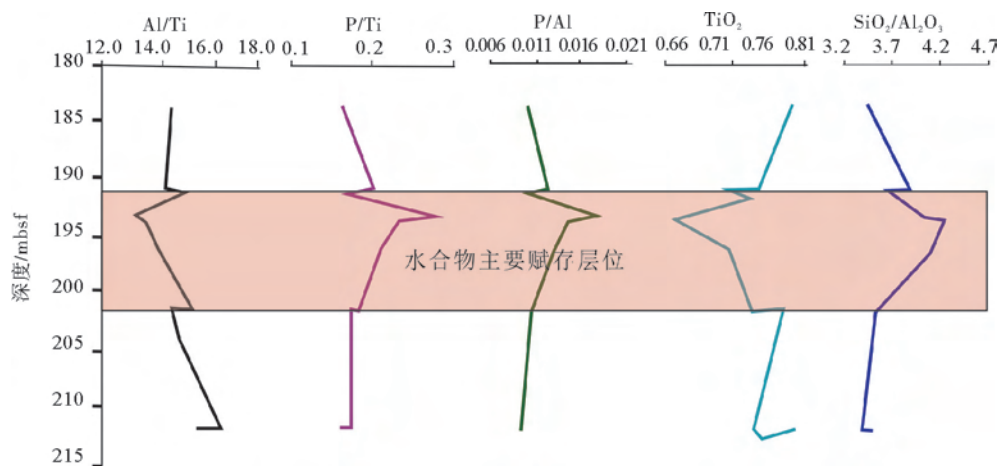


图3 陆源碎屑物质以及古生产力地球化学指标相关性及其深度变化趋势图

Fig.3 Correlation of terrigenous clastic matter and paleoclimate indicators and their relation with depth changes

神狐海域水合物赋存层位 P/Ti 与 Al/Ti 之间存在较强的相关性(图 2a),非水合物层位相关性则比较低,表明在水合物赋存层位 P/Ti 和 Al/Ti 比值可以作为初级生产力的指标。同时 P/Ti 和 Al/Ti 与 TOC 的含量相关性较高(图 2b、c),指示了古生产力对于水合物的形成作用具有重要的影响,其中水合物赋存层位的 P/Ti 和 Al/Ti 比值分别为 0.153~0.232 和 13.423~15.106(图 3),平均值分别为 0.188 和 14.298,明显的高于非水合物赋存的层位,略高于太平洋平均页岩(PAAS)的 P/Ti 比值 0.12^[41],但远低于太平洋赤道地区 P/Ti 比值 2~8 和 Al/Ti 比值 35~41.3^[42],指示了中等的初级生产力。

由于海洋中碳酸盐的稀释作用,我们用富集因素(EF)来评价单个元素相对于碎屑背景的富集程度^[42]。EF 的计算公式为:

$$X-EF = [(X/Al)_{\text{样品}} / (X/Al)_{\text{地壳}}]$$

公式中 X 和 Al 分别代表样品中元素 X 和 Al 的富集程度。在本文中使用 McLennan 的上地壳的元素数据,对数据进行标准化^[43]。一般认为 EF>1 指示了元素相对于上地壳元素的富集;EF>3 代表了元素相对于上地壳明显的富集^[44]。在水合物主要赋存层位,元素 P、Fe、Cu、Zn、Th、Co、Ni 相对于上地壳富集(图 4),其中营养元素 P、Cu、Zn 则明显的富集(图 4),也指示了比较高的初级生产力。同时氧化还原敏感元素 V、Cr、U、Mo 则相对比较亏损,其中 Mo 强烈亏损而 U 相对亏损的程度比较微弱,U-Mo 共变体系指示了次氧化的沉积环境。但是对于非水合物赋存层位元素 P、Fe、Cu、Zn、Th、Co、Ni 相对于上地壳轻微富集,指示了比较低的初级生产力。

Al/Ti 和 P/Ti 比值以及 EF 值表明,水合物赋存层位相比非水合物赋存层位的古生产力相对较高(图 3,图 4)。

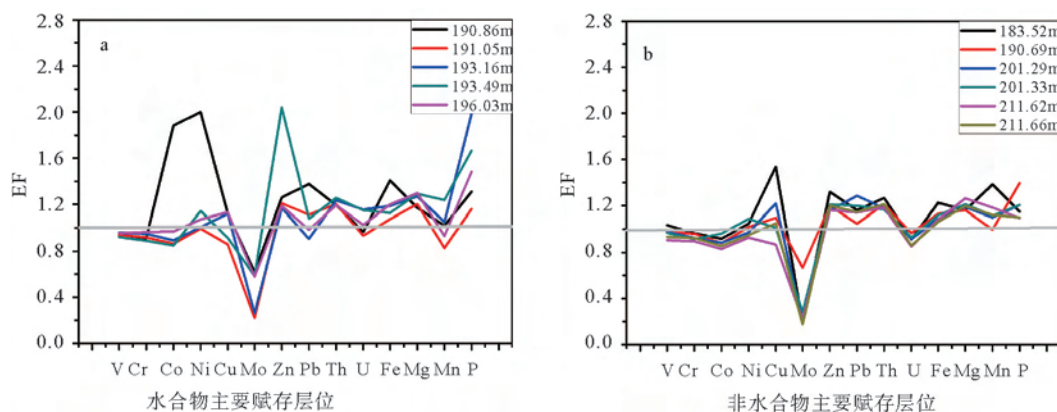


图4 水合物层和非水合物层中元素的 EF 值分布图

Fig.4 EF distribution of elements in hydrate and non-hydrate layers

水合物赋存层位 Al、Ti 以及 TiO_2 和 SiO_2/Al_2O_3 都具有较强的相关性(图 5a、b),指示了其可以作为陆源碎屑物质的指标^[41],其中 Al 和 Ti 的含量分别为 $(54900\sim 68130)\times 10^{-6}$ 和 $(4030\sim 4510)\times 10^{-6}$,平均值分别为 61160×10^{-6} 和 4270×10^{-6} (表 2);非水合物赋存层位的 Al 和 Ti 的含量分别为 $(65840\sim 74570)\times 10^{-6}$ 和 $(4510\sim 4770)\times 10^{-6}$,平均值分别为 70350×10^{-6} 和 4640×10^{-6} (表 2)。可以看出水合物赋存层位的 Al 和 Ti 的含量明显低于非水合物赋存的层位(图 6),高 Al 和 Ti 的值一般指示着陆源碎屑物质的输入的增加。同时水合物赋存层位具有较低的 TiO_2 (0.672%~0.752%,平均值 0.712%)和较高的 SiO_2/Al_2O_3 比值(3.619~4.225,平均值 3.926)(表 2),也表明 TDM 的输入量相对较低,沉降速度较慢。而非水合物层位中 TiO_2 相对较高(0.752%~0.795%,平均值 0.773%)和较低的 SiO_2/Al_2O_3 比率(3.399~3.880,平均值为 3.544)(表 2),表明在非水合物赋存层位 TDM 输入量稍大,但是 Murray 和 Leinen

的梯度浸出实验表明,矿物相残留物中有超过 95% 的 Ti 和大约 50% 的 Al 与生物合成相关^[44,45],水合物赋存层位比较高的 $CaCO_3$ 含量(图 6)进一步说明了其可能受到生物扰动的影响,因此,单纯的依靠 Al、Ti 含量可能导致错误的结论。特别值得注意的是在 SH3 站位的 180~215mbsf 层位的 Rb/Cs 比值明显的低于上地壳的 Rb/Cs=24 的比值^[43],这可能是因为在 180~215mbsf 层位内,细粒的黏土质矿物明显的增加^[46],因为相比较元素 Rb,元素 Cs 更容易分布在黏土质的矿物中^[43]。虽然本层位整体的 Rb/Cs 比值低于上地壳的比值,但是水合物赋存层位的 Rb/Cs 比值明显的增加(图 6),指示了在水合物赋存层位陆源碎屑物质的输入略有增加。考虑到不同的物质来源也可能对有机气产生影响^[41],我们对比了水合物赋存层位以及非水合物层位 $\Sigma REE/UCC$ 的稀土元素分布图(图 7),可以发现两者的配分模式基本一致,指示了比较一致的物质来源,说明了在研究区域物质来源对于有机质的影响有限。

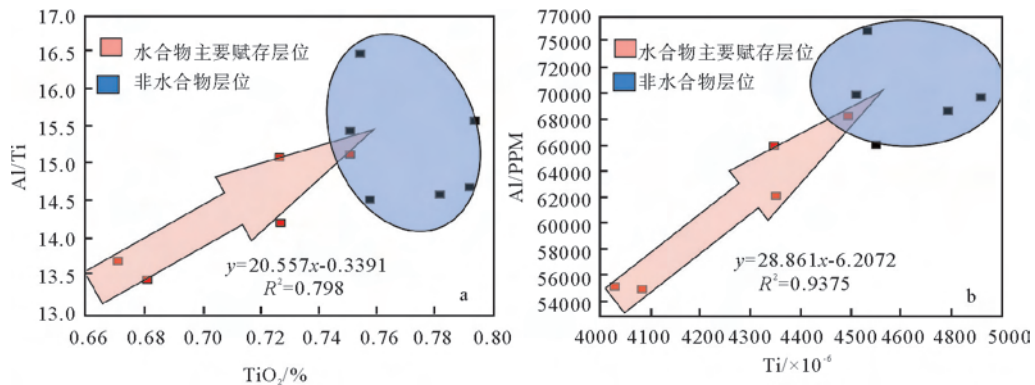


图 5 Al/Ti 和 TiO_2 的相关性以及 Al、Ti 之间的相关性

Fig. 5 Correlation of Al/Ti and TiO_2 and correlation between Al and Ti

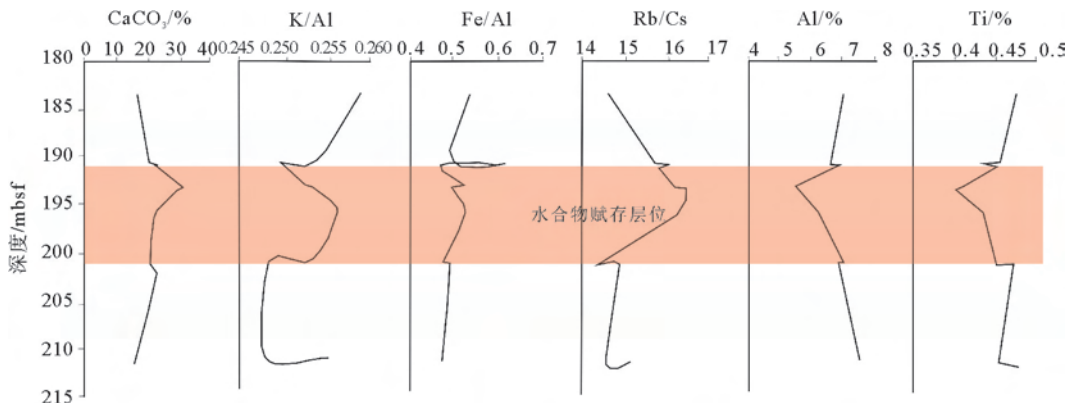


图 6 各元素含量、元素比值随深度的变化图

Fig.6 Changes in the content or elemental ratio of each element with depth

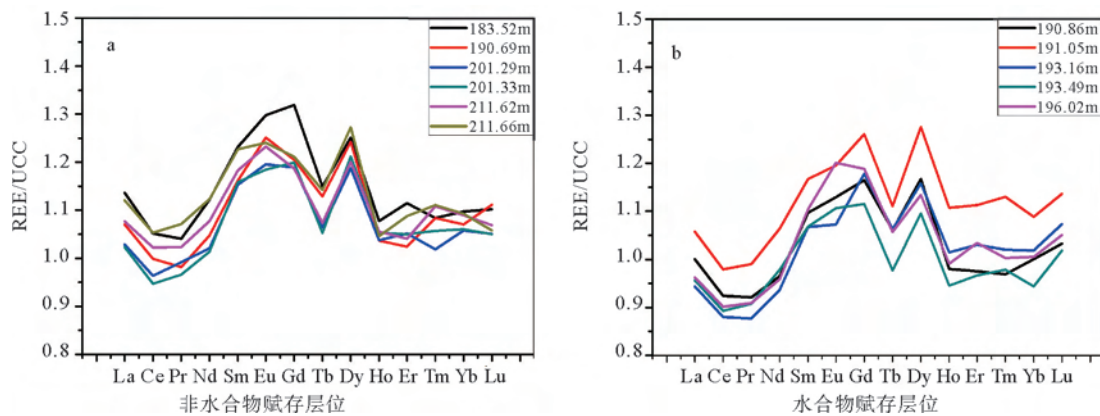


图7 水合物赋存层位和非水水合物赋存层位稀土元素 UCC 标准化分布图

Fig.7 Rare earth elements UCC (Upper continental crust) normalized distribution map of hydrated and non-hydrated horizons

表2 主、微量元素随深度的分布

Table 2 Distribution of major and trace elements with depth

| 深度/mbsf | Al/% | Si/% | Ti/% | P/% | TOC/% | V/ $\times 10^{-6}$ | Cr/ $\times 10^{-6}$ | Ni/ $\times 10^{-6}$ | Th/ $\times 10^{-6}$ | U/ $\times 10^{-6}$ | Mo/ $\times 10^{-6}$ | Co/ $\times 10^{-6}$ |
|---------|-------|--------|-------|-------|-------|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|---------------------|----------------------|----------------------|
| 183.52 | 6.977 | 21.285 | 0.476 | 0.070 | 0.181 | 95.959 | 69.624 | 39.928 | 11.778 | 2.213 | 0.242 | 13.5 |
| 190.69 | 6.584 | 22.489 | 0.455 | 0.080 | 0.464 | 85.453 | 65.464 | 36.708 | 10.628 | 2.246 | 0.819 | 12.3 |
| 190.86 | 6.572 | 21.073 | 0.436 | 0.075 | 0.171 | 81.188 | 61.827 | 71.951 | 10.444 | 2.142 | 0.759 | 26.2 |
| 191.05 | 6.813 | 21.706 | 0.451 | 0.069 | 0.175 | 85.115 | 64.530 | 37.070 | 10.908 | 2.163 | 0.278 | 12.5 |
| 193.16 | 5.490 | 19.593 | 0.409 | 0.095 | 0.145 | 70.181 | 53.829 | 30.255 | 9.022 | 2.304 | 0.268 | 10.4 |
| 193.49 | 5.513 | 20.501 | 0.403 | 0.080 | 0.137 | 67.611 | 50.653 | 34.531 | 9.225 | 2.125 | 0.603 | 9.9 |
| 196.02 | 6.194 | 22.299 | 0.436 | 0.080 | 0.166 | 78.922 | 61.643 | 36.370 | 9.842 | 2.058 | 0.668 | 12.7 |
| 201.29 | 6.943 | 21.585 | 0.451 | 0.073 | 0.193 | 90.242 | 66.371 | 36.960 | 10.909 | 2.134 | 0.270 | 13.0 |
| 201.33 | 6.845 | 20.971 | 0.470 | 0.072 | 0.170 | 88.183 | 64.591 | 40.737 | 10.650 | 2.130 | 0.356 | 13.9 |
| 211.62 | 7.457 | 22.312 | 0.453 | 0.071 | 0.197 | 89.906 | 68.959 | 37.797 | 11.755 | 2.217 | 0.300 | 13.1 |
| 211.66 | 7.405 | 22.836 | 0.477 | 0.071 | 0.198 | 91.907 | 70.742 | 38.436 | 11.959 | 2.200 | 0.245 | 13.4 |
| 最小值 | 5.490 | 19.593 | 0.403 | 0.069 | 0.137 | 67.611 | 50.653 | 30.255 | 9.022 | 2.058 | 0.242 | 9.880 |
| 最大值 | 7.457 | 22.836 | 0.477 | 0.095 | 0.464 | 95.959 | 70.742 | 71.951 | 11.959 | 2.304 | 0.819 | 26.179 |
| 平均值 | 6.618 | 21.514 | 0.447 | 0.076 | 0.200 | 84.061 | 63.476 | 40.068 | 10.647 | 2.176 | 0.437 | 13.702 |

水合物赋存层位陆源碎屑物质的输入增加以及比较高的初级生产力带来一定量的陆源有机质。同时合适的沉积速率会形成一个相对开放的沉积环境,有利于大量生物比如藻类的繁殖,也就是有利于产生更多的生物成因气。因此,水合物赋存层位相对较高的陆源碎屑物质的输入以及较慢的沉积速率对于有机质的保存较为有利。

3.2 古水动力条件对水合物赋存的影响

前人研究认为海底天然气水合物的甲烷主要来自海底浅层沉积物中生物化学作用所形成的生物甲烷^[11],而全球海域中形成水合物的最佳地质条件中,多数发育有新生代晚更新世沉积的富含微化石、

有孔虫以及硅藻或者钙质软泥的沉积物^[11],韩国 Ullenug 盆地水合物的形成也与沉积物中富含多孔微结构的硅藻密切相关^[47],施和生^[48,49]通过对珠江口盆地的主要的烃源岩地层的有机质分析发现,珠江口盆地主要的有机质主要是以藻类贡献为主,而水动力条件作为一项重要的古环境因素对有机质的赋存也产生重要的影响,因为这些藻类生物主要生存在有氧且动荡的海域环境中,其中 Zr/Rb 的比值经常被用来指示水动力条件^[50-52]。前人研究认为弱的水动力条件有利于有机质的赋存,强水动力条件对于有机质的赋存不利^[53]。在水合物赋存层位 TOC 的含量与 Zr/Rb 的比值具有明显的负相关(图 8),指示了水动力条件对于水合物的形成具有一定的影

响;在非水合物赋存层位 TOC 与 Zr/Rb 没有任何的相关性,其 Zr/Rb 的比值基本保持不变,指示了水动力条件对于非水合物层位有机质的来源基本上不产生影响(图 8)。但是在水合物赋存的层位 Zr/Rb 的比值迅速的增加,指示了比较强的水动力环境。水合物赋存层位相对比较强的水动力条件虽然不利于有机质的赋存,但是有利于藻类等生物的生存。而神狐海域 SH3 站位较强的水动力条件为生物化学作用带的形成提供了良好的外部条件,因为较强的水动力条件有利于藻类的大量繁殖,他们的存在为生物成因有机质提供了源源不断的来源,有利于水合物的形成。

3.3 沉积环境对水合物赋存的影响

在不同的氧化还原环境中,元素 V 和元素 Cr

会以不同的形式存在^[49-52,54]。基于 V 和 Cr 的行为, Jones 和 Manning 提出 V/Cr 比值 > 4.25 指示了封闭缺氧环境, 2~4.25 意味着低氧条件, < 2 表示有氧条件。U/Th 和 V/Ni 比值也被认为是研究氧化还原条件的有效参数^[51,52,54]。同时 U、Mo 共变体系也被认为是区分缺氧环境和封闭环境的最佳指标^[54],但是分析发现在水合物层和非水合物层 V/Ni 和 V/Cr 相关性很低, TOC 与 V/Cr 的相关性也很低,因此,在此处主要用 Ni/Co 和 U/Th 以及 U、Mo 共变体系指示水合物的沉积环境,主要是因为对比发现 U、Mo、U/Th、以及 Ni/Co 与 TOC 在水合物赋存层位都有一定的相关性(图 9a, b), 指示了氧化还原沉积环境对于有机质的保存具有重要的影响^[41]。在水合物赋存层位 190~200mbsf, Ni/Co 和 U/Th 明显增加(图 10), 其比值范围分

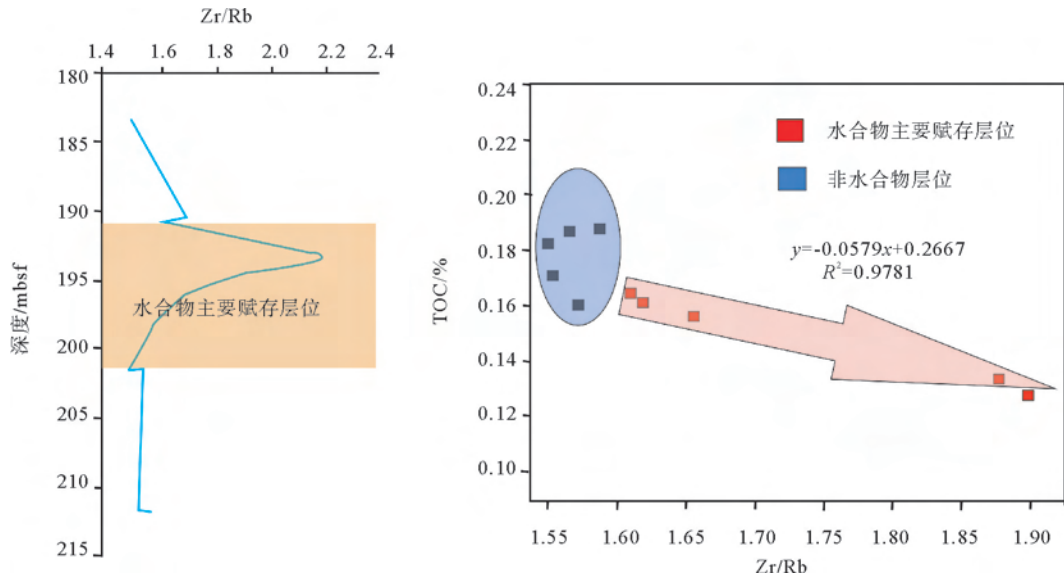


图 8 Zr/Rb 随深度变化趋势图以及与 TOC 的相关性

Fig.8 Zr/Rb trend with depth and their correlation with TOC

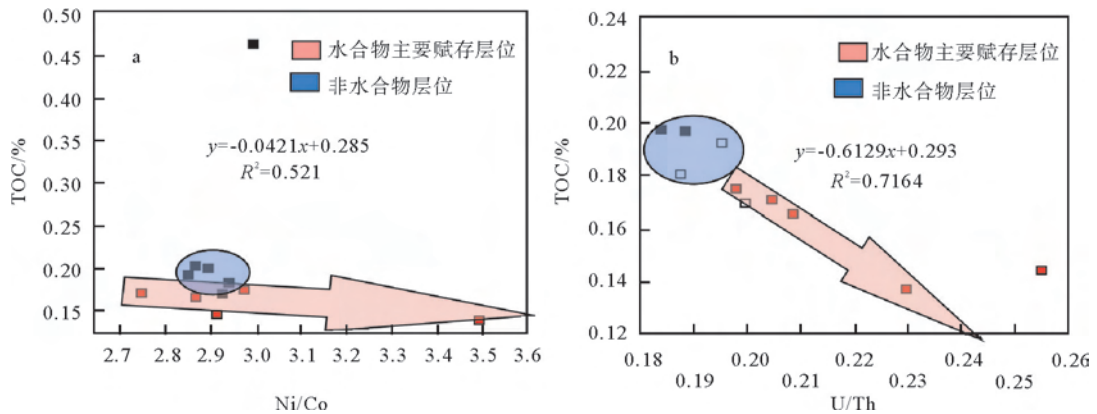


图 9 U/Th、V/Cr、Ni/Co 与 TOC 的相关性

Fig.9 U / Th, V / Cr, Ni / Co and TOC correlation

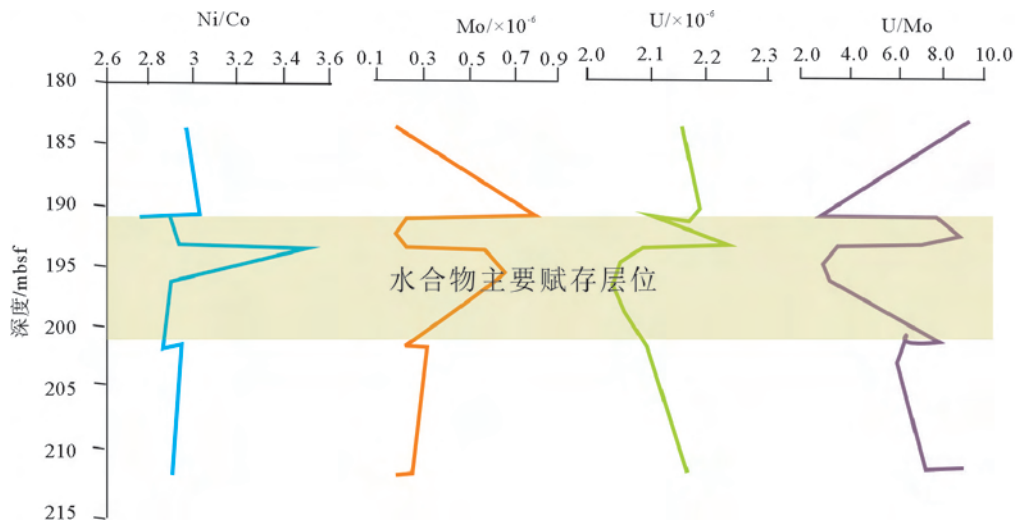


图 10 氧化还原指标随深度变化趋势图
Fig.10 Relation of redox trends with depth

别是 2.748~3.495 和 0.198~0.255, 平均值分别是 3.001 和 0.220(表 3), 指示了有氧的沉积环境(表 2); 非水合物层 Ni/Co 和 U/Th 的比值范围分别是 2.851~2.995 和 0.184~0.211, 平均值分别是 2.913 和 0.195(表 3)。而 U-Mo 共变体系在水合物层位的 190~200mbsf 显示出明显的 U 增加、Mo 减少, U/Mo 的比值轻微增加(图 10)以及水合物赋存层位 EF 值显示出 U 轻微的亏损而 Mo 强烈的亏损(图 3), 一般认为元素 U 和元素 Mo 在氧化环境中的富集浓度相对较低, 元素 U 比元素 Mo 更容易在次氧化的环境中富集^[43], 因此, 在 190~200mbsf

水合物赋存层位处于一种次氧化的沉积环境。

氧化还原环境对于有机质的赋存具有重要的影响。在氧化环境中, 有机物质因其部分降解通过水柱落下。另外一部分碳被海底的底栖动物所消耗。之后, 蠕虫或其他穴居生物在沉积物中进行处理。由这些生物引起的生物扰动将氧气引入到沉积物中, 导致惰性较低的碳的高度破坏^[41]。相反, 缺氧环境常常在海底以上的水柱中含有硫化氢, 有效地杀死所有的底栖生物, 从而不会发生有机碳的氧化, 但是在过度还原的环境中也会抑制还原菌的产生,

表 3 氧化物指标及各元素比值
Table 3 Oxide indexes and ratios of elements

| 深度/mbsf | Al ₂ O ₃ /% | TiO ₂ /% | SiO ₂ /% | Al/Ti | P/Al | p/Ti | SiO ₂ /Al ₂ O ₃ | V/Cr | V/Ni | U/Th | U/Mo | Ni/Co |
|---------|-----------------------------------|---------------------|---------------------|--------|-------|-------|--|-------|-------|-------|-------|-------|
| 183.52 | 13.179 | 0.793 | 45.676 | 14.658 | 0.010 | 0.147 | 3.466 | 1.378 | 2.403 | 0.188 | 9.152 | 2.947 |
| 190.69 | 12.437 | 0.758 | 48.260 | 14.470 | 0.012 | 0.176 | 3.880 | 1.305 | 2.328 | 0.211 | 2.742 | 2.995 |
| 190.86 | 12.414 | 0.727 | 45.221 | 15.073 | 0.011 | 0.172 | 3.643 | 1.313 | 1.128 | 0.205 | 2.822 | 2.748 |
| 191.05 | 12.869 | 0.752 | 46.579 | 15.106 | 0.010 | 0.153 | 3.619 | 1.319 | 2.296 | 0.198 | 7.789 | 2.976 |
| 193.16 | 10.370 | 0.682 | 42.045 | 13.423 | 0.017 | 0.232 | 4.054 | 1.304 | 2.320 | 0.255 | 8.596 | 2.914 |
| 193.49 | 10.414 | 0.672 | 43.994 | 13.680 | 0.015 | 0.199 | 4.225 | 1.335 | 1.958 | 0.230 | 3.526 | 3.494 |
| 196.02 | 11.700 | 0.727 | 47.852 | 14.206 | 0.013 | 0.183 | 4.090 | 1.280 | 2.170 | 0.209 | 3.082 | 2.870 |
| 201.29 | 13.115 | 0.752 | 46.320 | 15.395 | 0.011 | 0.162 | 3.532 | 1.360 | 2.442 | 0.196 | 7.907 | 2.850 |
| 201.33 | 12.930 | 0.783 | 45.002 | 14.564 | 0.011 | 0.153 | 3.481 | 1.365 | 2.165 | 0.200 | 5.985 | 2.925 |
| 211.62 | 14.086 | 0.755 | 47.880 | 16.461 | 0.010 | 0.157 | 3.399 | 1.304 | 2.379 | 0.189 | 7.392 | 2.890 |
| 211.66 | 13.988 | 0.795 | 49.004 | 15.524 | 0.010 | 0.149 | 3.503 | 1.299 | 2.391 | 0.184 | 8.980 | 2.868 |
| min | 10.370 | 0.672 | 42.045 | 13.423 | 0.010 | 0.147 | 3.399 | 1.280 | 1.128 | 0.184 | 2.742 | 2.748 |
| max | 14.086 | 0.795 | 49.004 | 16.461 | 0.017 | 0.232 | 4.225 | 1.378 | 2.442 | 0.255 | 9.152 | 3.495 |
| ave | 12.500 | 0.745 | 46.167 | 14.778 | 0.012 | 0.171 | 3.717 | 1.324 | 2.180 | 0.206 | 6.179 | 2.953 |

而细菌的硫酸盐还原通常导致形成更多的类烃生物质,是天然气水合物重要的有机质来源^[41-43]。因此,水合物赋存层位次氧化的沉积环境就显得恰到好处,因为次氧化的沉积环境既不会因为过度氧化导致大量的惰性有机碳的破坏,也不会因为过度封闭缺氧导致大量的底栖动植物以及微生物的死亡,少量植物以及还原型细菌的存在会提供更多的生物成因的有机质。

4 结论

(1) 水合物主要赋存层位(190~200mbsf)陆源碎屑物质(TDM)的输入相对增加同时具有比较高的初级生产力,相对较高的陆源碎屑物质和较高的初级生产力可以带来更多的陆源有机质积累;

(2) 神狐海域 SH3 站位水合物赋存层位主要是次氧化还原的沉积环境,次氧化的沉积环境既不会因为过度氧化导致有机质的分解,也不会因为过度还原抑制生物成因气的产生;

(3) SH3 站位水合物赋存层位较强的水动力条件,有利于藻类等生物的繁殖,生物成因有机质比较丰富,再加上比较良好的热解气的形成条件,保证了神狐海域有比较充足的有机质供应。

致谢:本次研究样品由广州海洋地质调查局于2007年在南海北部陆坡神狐海域实施“中国海域天然气水合物钻探”(GMGS1)航次获得,感谢该航次科学家们为研究样品的获得付出的辛勤劳动;感谢中国科学院广州能源研究所分析测试中心、武汉上谱分析科技有限责任公司和中国科学院广州地球化学研究所为本文研究提供的测试。

参考文献(References)

- [1] Collett T S. Natural gas hydrate of the Prudhoe bay and Kuparuk River area, north slope Alaska [J]. AAPG Bulletin, 1993, 77(5):793-812.
- [2] Collett T S, Dallimore S R. Detailed analysis of gas hydrate re-induced drilling and production hazards [R]. Proceedings of the 4th International Conference on Gas Hydrates, 2002, 73: 47-52.
- [3] 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, 27: 1-10.
- [4] Wu J F, Sunda W, Boyle E A, et al. Phosphate depletion in the western North Atlantic Ocean [J]. Science, 2000, 289: 759-762.
- [5] Miao Q, Thunell R C. Late Pleistocene-Holocene distribution of deep-sea benthic foraminifera in the South China Sea [R]: Paleooceanography implications [J]. Journal of Foraminifera Research, 1996, 26(1): 9-23.
- [6] Zhang S L, Chen D F, Huang J Q. Conditions of accumulation of gas hydrate in Baiyun Sag [J]. Natural Gas Industry, 2007, 27: 7-10.
- [7] 吴能友, 邬黛黛, 陈雪刚, 等. 南海东北部东沙海域沉积物烃类有机地球化学研究及其意义 [J]. 南海地质研究, 2007, 23: 1-14. [WU Nengyou, WU Daidai, CHEN Xuegang, et al. Hydrocarbon organic geochemistry of sediments in the Dongsha area of the northeastern South China Sea and its significance [J]. South China Sea Geological Research, 2007, 23: 1-14.]
- [8] 陈多福, 姚伯初, 赵振华, 等. 珠江口和琼东南盆地天然气水合物形成和稳定分布的地球化学边界条件及其分布区 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 2001, 21(4): 73-78. [CHEN Duofu, YAO Bochu, ZHAO Zhenghua, et al. Geochemical boundary conditions and distribution of natural gas hydrate formation in the Pearl River Estuary and Qiongdongnan basin [J]. Marine Geology and Quaternary Geology, 2001, 21(4): 73-78.]
- [9] 邬黛黛, 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 between SMI and methane fluxes in the Dongsha sea and their indications for hydrates [J]. Earth Science-Journal of China University of Geosciences, 2013, 38(6): 1309-1320.]
- [10] 刘昌玲, 孟庆国, 李承峰, 等. 南海北部陆坡天然气水合物及其赋存沉积物特征 [J]. 地学前缘, 2017, 24(4): 41-50. [LIU Changling, MENG Qingguo, LI Chengfeng, et al. Characteristics of gas hydrates and sedimentary sediments in the northern slopes of the South China Sea [J]. Earth Science Frontier, 2017, 24(4): 41-50.]
- [11] 苏丕波, 梁金强, 付少英, 等. 南海北部天然气水合物成藏地质条件及成因模式探讨 [J]. 中国地质, 2017, 44(3): 415-427. [SU Pibo, LIANG Jingqiang, FU Shaoying, et al. Geological conditions and genetic models of gas hydrate accumulation in the northern South China Sea [J]. Chinese Geology, 2017, 44(3): 415-427.]
- [12] Archer D, Buffett B, Brovkin V. Ocean methane hydrates as a slow tipping point in the global carbon cycle [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America-Physical Sciences, 2009, 106: 20596-20601.
- [13] Tyson R V. Sedimentation rate, dilution, preservation and total organic carbon: some results of a modelling study [J]. Organic Geochemistry, 2001, 32: 333-339.
- [14] Wan Z X, Xu X, Wang B, et al. Geothermal analysis of boreholes in the Shenhu gas hydrate drilling area, northern South China Sea: Influence of mud diapirs on hydrate occurrence [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2017, 158: 424-432.
- [15] Ding X J, Liu G D, Lu X J, et al. The impact on organic matter preservation by the degree of oxidation and reduction

- and sedimentation rates of Erlian Basin [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2014, 25: 810-817.
- [16] Li W H, Zhang Z H, Li Y C. Some aspects of excellent marine source rock formation: implications on enrichment regularity of organic matter in continental margin basins [J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, 2015, 34: 47-54.
- [17] Tyson R V, Pearson T H. Modern and ancient continental shelf anoxia: An overview [J]. *Geological Society of London Special Publication*, 1991, 58: 1-24.
- [18] 董军社, 陈平富. 南海北部陆架晚第三纪 $\delta^{13}\text{C}$ 记录与古生产力[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 1997, 17(1): 40-44. [DONG Junshe, CHEN Pingfu. Neogene carbon isotope records from the northern south china sea and their bearing on paleoproductivity. [J]. *Marine Geology and Quaternary Geology*, 1997, 17(1): 40-44.]
- [19] 黄宝琦. 南海东北部晚第四纪古生产力变化[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2000, 20(2): 65-68. [HUANG Baoqi. Changes of Late Quaternary productivity in the northeastern South China Sea [J]. *Marine Geology and Quaternary Geology*, 2000, 20(2): 65-68.]
- [20] 李建, 王汝建. 南海北部一百万年以来的表层古生产力变化: 来自 ODP1144 站的蛋白石记录[J]. *地质学报*, 2004, 78(2): 228-233. [LI Jian, WANG Rujian. Changes in surface productivity in the northern South China Sea over 1 million years: Opal records from ODP 1144 station [J]. *Geological Journal*, 2004, 78(2): 228-233.]
- [21] 李鹤, 黄宝琦, 王娜. 南海北部 MD12-3429 站位海水古生产力和溶解氧含量特征 [J]. *古生物学报*, 2017, 56(2): 238-248. [LI He, HUANG Baoqi, WANG Na. Paleo-Productivity and dissolved oxygen contents in the seawater of MD12-3429 station in the northern South China Sea [J]. *Acta Palaeontologica Sinica*, 2017, 56(2): 238-248.]
- [22] 吴聪, 陈焱新, 陈芳, 等. 南海北部陆坡 SH1B 孔 MIS6 期以来的古生产力和古环境变化的硅藻记录[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2015, 35(5): 95-102. [WU Cong, CHENG Zhixing, CHENG Fang, et al. The paleo-productivity and paleo-environmental change of diatom records since the MIS6 period of the SH1B hole in the northern slope of the South China Sea [J]. *Marine Geology and Quaternary Geology*, 2015, 35(5): 95-102.]
- [23] Zhu Y H, Su P B. Gas sources of natural gas hydrates in the Shenhu drilling area, South China Sea: geochemical evidence and geological analysis [J]. *Journal of the Geological Society of China*, 2013, 87(3): 767-776.
- [24] Li S J, Chu F Y, Fang Y X, et al. Associated interpretation of sub-bottom and single-channel seismic profiles from slope of Shenhu Area in the northern South China Sea: Characteristics of gas hydrate sediment [J]. *Journal of Tropical Oceanography*, 2010, 29(4): 56-62.
- [25] Su M, Yang R, Wu N Y, et al. Structural characteristics in the Shenhu area, northern continental slope of South China Sea, and their influence on gas hydrate [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2014, 88(3): 318-326.
- [26] Liang J Q, Wang H B, Su X, et al. Natural gas hydrate formation conditions and the associated controlling factors in the northern slope of the South China Sea [J]. *Natural Gas Industry*, 2014, 34(7): 128-135.
- [27] Zhong Z H, Shi H S, Zhu M, et al. A discussion on the tectonic-stratigraphic framework and its origin mechanism in Pearl River Mouth Basin [J]. *China Offshore Oil and Gas*, 2014, 26(5): 20-29.
- [28] Zhu W L, Huang B J, Mi L J, et al. Geochemistry, origin, and deep-water exploration potential of natural gases in the Pearl River Mouth and Qiongdongnan basins, South China Sea [J]. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 2009, 93: 741-761.
- [29] Lin C C, Lin A S, Liu C S, et al. Canyon-infilling and gas hydrate occurrences in the frontal fold of the offshore accretionary wedge off southern Taiwan [J]. *Marine Geophysical Research*, 2013, 12: 11-18.
- [30] Liu C S, Huang I L, Teng L S. Structural features off southwestern Taiwan [J]. *Marine Geology*, 1997, 137: 305-319.
- [31] Suess E, Huang Y Y, Wu N Y, et al. Cruise report SO-177, Sino-German cooperative project, South China Sea, in: distribution, formation and effect of methane & gas hydrate on the environment [R], 2004.
- [32] Han X, Suess E, Huang Y, et al. Jiulong methane reef: microbial mediation of seep-carbonates in the South China Sea [J]. *Marine Geology*, 2008, 248(3-4): 243-256.
- [33] Tyrrell T. The relative influences of nitrogen and phosphorus on oceanic primary production [J]. *Nature*, 1999, 400: 525-531.
- [34] Falkowski P G. Evolution of the nitrogen cycle and its influence on the biological sequestration of CO_2 in the ocean [J]. *Nature*, 1997, 387: 272-275.
- [35] Luo Q Y, Zhong N N, Zhu L, et al. Correlation of burial organic carbon and paleoproductivity in the Mesoproterozoic Hongshuizhuang Formation, northern North China [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2013, 58: 1299-1309.
- [36] Li W, Zhang Z. Paleoenvironment and its control of the formation of oligocene marine source rocks in the deep-water area of the northern South China Sea [J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(10): 10598-10611.
- [37] Murray R W, Knowlton C, Leinen M, et al. Export production and carbonate dissolution in the central equatorial Pacific Ocean over the past 1 Myr [J]. *Paleoceanography*, 2000, 15: 570-592.
- [38] Algeo T J, Kuwahara K, Sano H, et al. Spatial variation in sediment fluxes, redox conditions, and productivity in the Permian-Triassic Panthalassic Ocean [J]. *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology*, 2011, 308: 65-83.
- [39] Li Y T, Zhang G S, Ellis, et al. Depositional environment and organic matter accumulation of Upper Ordovician - Lower Silurian marine shale in the Upper Yangtze Platform, South China [J]. *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology*, 2017, 466: 252-264.

- [40] Li D, Li R, Zhu Z, et al. Origin of organic matter and paleo-sedimentary environment reconstruction of the Triassic oil shale in Tongchuan City, southern Ordos Basin (China) [J]. *Fuel*, 2017, 208: 223-235.
- [41] McLennan. relationship between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystem*, 2011, 73: 181-187.
- [42] Li N, Feng D, Chen L, et al. Compositions of foraminifera-rich turbidite sediments from the Shenhu area on the northern slope of the South China Sea: Implication for the presence of deep water bottom currents [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2017, 138: 148-160.
- [43] Murray R W, Leinen M. Scavenged excess aluminum and its relationship to bulk titanium in biogenic sediment from the central equatorial Pacific Ocean [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60: 3869-3878.
- [44] 张辉, 卢海龙, 梁金强, 等. 南海北部神狐海域沉积物颗粒对于天然气水合物聚集的主要影响[J]. *科学通报*, 2016, 61(3): 388-397. [ZHANG Hui, LU Jinghai, LIANG Jingqiang, et al. The main influence of sediment particles in the Shenhu area of the northern South China Sea on gas hydrate accumulation [J]. *Science Bulletin*, 2016, 61(3): 388-397.]
- [45] Qin J Z, Tenger, Fu X D. Study of formation condition on marine excellent source rocks and its evaluation [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2009, 31(4): 366-372.
- [46] Bahk J J, Umik, Holland M. Core lithologies and their constraints on gas-hydrate occurrence in the East Sea, offshore Korea: results from the site UBGH1-9 [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2011, 28(10): 1943-1952.
- [47] 何家雄, 马文宏, 祝有海, 等. 南海北部边缘盆地天然气成因类型及成藏时间综合判识与确定[J]. *中国地质*, 2011, 38(1): 145-160. [HE Jiangxiong, MA Wenhong, ZHU Youhai, et al. Comprehensive identification and determination of genetic types and formation time of natural gas in the northern marginal basin of the South China Sea [J]. *Chinese Geology*, 2011, 38(1): 145-160.]
- [48] 苏丕波, 梁金强, 沙志彬, 等. 南海北部神狐海域天然气水合物成藏动力学模拟[J]. *石油学报*, 2011, 32(2): 226-232. [SU Pibo, LIANG Jingqiang, SHA Zhibing, et al. Dynamics simulation of gas hydrate formation in Shenhu area, northern South China Sea [J]. *Acta Petroleum Sinica*, 2011, 32(2): 226-232.]
- [49] 苏丕波, 梁金强, 沙志彬, 等. 神狐深水海域天然气水合物成藏的起源条件[J]. *西南石油大学学报: 自然科学版*, 2014, 36(2): 1-8. [SU Pibo, LIANG Jingqiang, SHA Zhibing, et al. Gas sources condition of gas hydrate formation in Shenhu deep water sea zone [J]. *Journal of Southwest Petroleum University: Natural Science Edition*, 2014, 36(2): 1-8.]
- [50] Sadiq M. Thermodynamic solubility relationships of inorganic vanadium in the marine-environment [J]. *Marine Chemistry*, 1988, 23: 87-96.
- [51] Achterberg E P, Boussemart M, Davison W. Speciation and cycling of trace metals in Esthwaite Water: A productive English lake with seasonal deep-water anoxia [J]. *Geochemistry & Geophysics*, 1997, 61: 5233-5253.
- [52] Jones B, Manning D A. Comparison of geochemical indexes used for the interpretation of paleoredox conditions in ancient mudstones [J]. *Chemical Geology*. 1994, 111(1-4): 111-129.
- [53] Bahk J J, Kim D H, Chun J H, et al. Gas hydrate occurrences and their relation to host sediment properties: results from second Ulleung Basin gas hydrate drilling expedition, East Sea [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2013, 47(11): 21-29.
- [54] Meyer E E, Burgreen B N, Lackey H, et al. Evidence for basin restriction during syn-collisional basin formation in the Silurian Arisaig Group, Nova Scotia [J]. *Chemical Geology*, 2008, 256(1-2): 1-11.