



海洋沉积物微量元素地球化学特征对天然气水合物勘探的指示意义

于哲, 邓义楠, 陈晨, 曹 , 方允鑫, 蒋雪筱, 黄毅

Trace elements geochemistry of marine sediments and its implications for gas hydrate exploration

YU Zhe, DENG Yinan, CHEN Chen, CAO Jun, FANG Yunxin, JIANG Xuexiao, and HUANG Yi

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16562/j.cnki.0256-1492.2021040101>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

海洋天然气水合物储层特性及其资源量评价方法

Characteristics of marine gas hydrate reservoir and its resource evaluation methods

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 44

海洋天然气水合物储层蠕变行为的主控因素与研究展望

Controlling factors and research prospect on creeping behaviors of marine natural gas hydrate-bearing strata

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 3

南海南部浅表层柱状沉积物孔隙水地球化学特征对甲烷渗漏活动的指示

Pore water geochemistry of shallow surface sediments in the southern South China Sea and its implications for methane seepage activities

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 112

基于ERT技术的含水合物沉积物可视化探测模拟实验

An experimental study on visual detection of hydrate-bearing sediments based on ERT

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(6): 206

东海陆坡—冲绳海槽水体剖面地球化学特征与指示意义

Geochemistry of the water profiles at the slope of East China Sea and Okinawa Trough and its implications

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(6): 102

海洋沉积物中金属依赖型甲烷厌氧氧化作用研究进展及展望

Research progress and prospects of metal-dependent anaerobic methane oxidation in marine sediments

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 58



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

于哲, 邓义楠, 陈晨, 等. 海洋沉积物微量元素地球化学特征对天然气水合物勘探的指示意义 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 2022, 42(1): 111-122.
YU Zhe, DENG Yinan, CHEN Chen, et al. Trace elements geochemistry of marine sediments and its implications for gas hydrate exploration [J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2022, 42(1): 111-122.

海洋沉积物微量元素地球化学特征对天然气水合物勘探的指示意义

于哲^{1,2}, 邓义楠^{1,2}, 陈晨², 曹珺^{1,2}, 方允鑫², 蒋雪筱², 黄毅²

1. 南方海洋科学与工程广东省实验室(广州), 广州 511458

2. 自然资源部海底矿产资源重点实验室, 中国地质调查局广州海洋地质调查局, 广州 510075

摘要: 天然气水合物与资源和全球环境变化等重大科学问题密切相关。前期关于甲烷渗漏区地球化学特征的研究主要集中于浅表层沉积物 (<20 m), 而浅层沉积物 (>20 m) 地球化学特征知之甚少。为探讨海洋浅层沉积物微量元素特征与天然气水合物勘探的相关关系, 对南海神狐海域沉积物进行了 4 个站位的钻探取样, 分析了样品主、微量元素和有机碳地球化学特征, 并采用氧化还原状态以及 Mo 与 TOC 相关关系的分析方法进行探讨。结果显示, 沉积物主量元素特征主要受到陆源碎屑物质输入的主导, 与天然气水合物富集无明显关系。水合物赋存段及附近沉积物中 Ba 和 Mo 元素高度富集, 存在明显的“Ba 峰”和“Mo 峰”, 主要是由于天然气水合物分解释放大量甲烷产生的硫化环境所导致。因此, 沉积物中的 Ba 和 Mo 富集特征可作为识别可能存在天然气水合物分布的重要地球化学指标。

关键词: 微量元素; 天然气水合物钻探; 海洋沉积物; 中国南海

中图分类号: P736.4

文献标识码: A

DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2021040101

Trace elements geochemistry of marine sediments and its implications for gas hydrate exploration

YU Zhe^{1,2}, DENG Yinan^{1,2}, CHEN Chen², CAO Jun^{1,2}, FANG Yunxin², JIANG Xuexiao², HUANG Yi²

1. Southern Marine Science and Engineering Guangdong Laboratory (Guangzhou), Guangzhou 511458, China

2. MNR Key Laboratory of Marine Mineral Resources, Guangzhou Marine Geological Survey, Guangzhou 510075, China

Abstract: Gas hydrate is closely related to some major scientific issues such as energy supply and global environmental changes, and has become one of the hotspots of the world. Previous studies of the geochemical characteristics of methane seepage areas were mainly focused on shallow sediments, while the geochemical characteristics of deep sediments are ignored to certain extent. In order to explore the relationship between gas hydrate and the characteristics of trace elements in deeper sediments, 4 holes have been drilled and sampled at the Shenhu area of the South China Sea. Main, trace elements and organic carbon geochemical characteristics of the samples are analyzed and the oxidation-reduction state and their correlation with Mo and TOC discussed. The results suggest that the major elements in the sediments mainly come from terrigenous clastic material input, without obvious relationship with the process of gas hydrate enrichment. In the area rich in natural gas hydrate, Ba and Mo elements are always highly enriched showing obvious "Ba peaks" and "Mo peaks" owing to the sulfidation environment caused by the decomposition of natural gas hydrates. Therefore, the enrichment of Ba and Mo in the sediments can be used as important geochemical indicators to possible presence of gas hydrate accumulation.

Key words: trace elements; gas hydrate drilling; marine sediments; the South China Sea

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, 是一种新型绿色低碳的高效能源, 已被国际社会广泛认为是未来解决能源枯竭和生态

资助项目: 自然资源部海底矿产资源重点实验室项目“南海北部神狐海域水合物试采前后甲烷通量对比及其对环境的指示研究”(KLMMR-2017-A-12), “珠江口黄茅海河湾表层沉积物特征与环境研究”(KLMMR-2015-B-04); 国家自然科学基金项目“西太平洋深海盆地孔隙水稀土元素特征及其对沉积物稀土富集机制初探”(41803026); 南方海洋科学与工程广东省实验室(广州)人才团队引进重大专项“移动式甲烷渗漏区海水-沉积物界面原位探测技术研究”(GML2019ZD0506); 国家地质调查项目(DD20190217, DD20190230)

作者简介: 于哲(1987—), 女, 硕士, 工程师, 环境工程专业, E-mail: yuzhechn@163.com

通讯作者: 邓义楠(1987—), 男, 博士, 高级工程师, 从事沉积地球化学研究, E-mail: dengyinan@126.com

收稿日期: 2021-04-01; **改回日期:** 2021-05-24. 蔡秋蓉编辑

恶化等问题的重要战略资源之一。另外由水合物分解所诱发的海底滑坡和温室效应等,使得海洋天然气水合物在能源潜力、海洋工程安全和全球气候变化等方面都受到更多关注^[1-4]。因此,天然气水合物及其赋存的沉积物已经成为海洋地质学研究的重点领域^[5-9]。

天然气水合物失稳释放常导致大量的甲烷渗漏至孔隙水甚至海水当中,对海洋微量元素分布特征造成重大影响^[10]。因此,海洋沉积物微量元素地球化学特征亦常用于天然气水合物勘探的研究^[11-12]。例如,早期将沉积物中的“钼锋”作为过去和现在甲烷渗漏的指示^[13-14]。近年来, Sato 等^[15]、Chen 等^[11]和 Deng 等^[10]发现天然气水合物富集区沉积物中钼(Mo)元素的极大富集,可作为下部可能存在天然气水合物的有效判别指标。Feng 和 Chen^[16]和 Ge 等^[17]发现在天然气水合物分解强度较弱的情况下,形成于厌氧条件下的沉积物相对富集部分氧化还原敏感元素,如: Mo、V、Ni、U、Co 和 Cd。海马冷泉和墨西哥湾的沉积物还发现 As 和 Sb 元素的富集, Fe 的氢氧化物扮演了重要的赋存介质^[18-19]。

然而,前期关于天然气水合物富集区沉积物微量元素地球化学的研究主要集中于浅表层的沉积物^[12],浅层沉积物地球化学特征至今鲜有报道^[11]。天然气水合物在沉积物中赋存是多层段的,各部分的微量元素特征对于深入了解甲烷渗漏对海洋微量元素循环的影响及其对指导天然气水合物的勘探具有重要意义。本文对中国南海神狐海域开展天然气水合物钻探,对取得的浅层沉积物样品进行主、微量元素和总有机碳(TOC)地球化学分析,旨在探讨:①受甲烷渗漏影响的钻孔沉积物微量元素地球化学变化特征;②氧化还原状态的变化情况;③沉积物微量元素特征对天然气水合物勘探的指导意义。

1 地质背景

我国在南海北部神狐海域开展过多个航次的天然气水合物调查研究。前期的天然气水合物调查结果表明,南海北部神狐及其邻近海域是重要的水合物富集区,存有丰富的天然气水合物资源,早期研究已经发现地层深部的多处似海底反射层(BSR)^[20],深度在海底以下 160~220 m。研究区海底广泛存在断层和褶皱,可充分用于海底甲烷的迁移^[20]。南海多数冷泉分布于该海域^[21]。

2015年,广州海洋地质调查局 GMGS-3 航次在

南海北部神狐海域进行了 23 个站位随钻测井(图 1),测井资料表明在每个站位都发现了水合物,局部水合物饱和度高达 64%,初步分析认为储层可能为富含孔虫的黏土质粉砂。在其中的 W19、W18、W17 和 W11 站位进行了原位测量和取心并获得不可视的高饱和度水合物实物样品(图 1b),钻探水深 1 249~1 310 m,实际钻探深度为 222~315 mbsf(海底以下深度, m),高饱和度水合物产出站位位于钻探区东南角海底海脊下段位置(图 1c)。

2 样品与分析

对采集的柱状样沉积物中的常量、微量元素进行了分析,分析方法如下:

海洋沉积物样品经(110±2)℃烘干后细碎至 0.074 mm,然后进行各测试项目化学分析。有机碳分析试样在低于 80℃温度下烘干,磨碎至 0.149 mm 进行分析。

常量元素分析: SiO₂ 及 Al₂O₃、Fe₂O₃、CaO、MgO、K₂O、Na₂O、MnO、P₂O₅、TiO₂ 等氧化物采用无水四硼酸锂-无水偏硼酸锂-氟化锂为熔剂,将样品熔融成为玻璃片,采用荷兰 PANalytical 公司 AXIOSX 型 X 射线荧光光谱仪进行测试。烧失量(灼失量)采用重量法分析,即试样在 1 000℃灼烧至恒重,以灼烧减少的量为烧失量。

微量元素分析: 试样以氢氟酸、硝酸、高氯酸分解,以稀盐酸溶解盐类,制成酸度 10% 的试液,采用美国 PE 公司 Optima 4300DV(ICP-OES)全谱直读等离子体原子发射光谱仪进行测试。部分微量元素(U、Mo、V、Cu、Ni、Cr、Sc)试样经硝酸、氢氟酸、高氯酸分解,蒸发除去氢氟酸,以盐酸加热溶解盐类,转化为硝酸介质,以铊作内标溶液,采用美国 Thermo 公司 X2 型等离子体质谱仪(ICP-MS)进行测试。

有机碳分析: 在浓硫酸介质中,加入一定量的标准重铬酸钾,在加热条件下将样品中有机碳氧化成二氧化碳,剩余的重铬酸钾用硫酸亚铁标准溶液回滴,按照重铬酸钾的消耗量,计算样品中有机碳的含量。沉积物半定量矿物分析参照 Deng 等^[10],矿物组成使用 X 射线衍射(XRD)方法在 Rigaku DXR 3000 上测定,样品通过分段扫描的方式,借助 40 mA 电流和 40 kV 的加速电压,在 5~60°(2θ)区间以 0.02°/s 的速度进行扫描,半定量分析通过程序 SIROQUANT 完成。以上实验均在广州海洋地质调查局完成,分析误差符合标准,分析结果真实可靠。

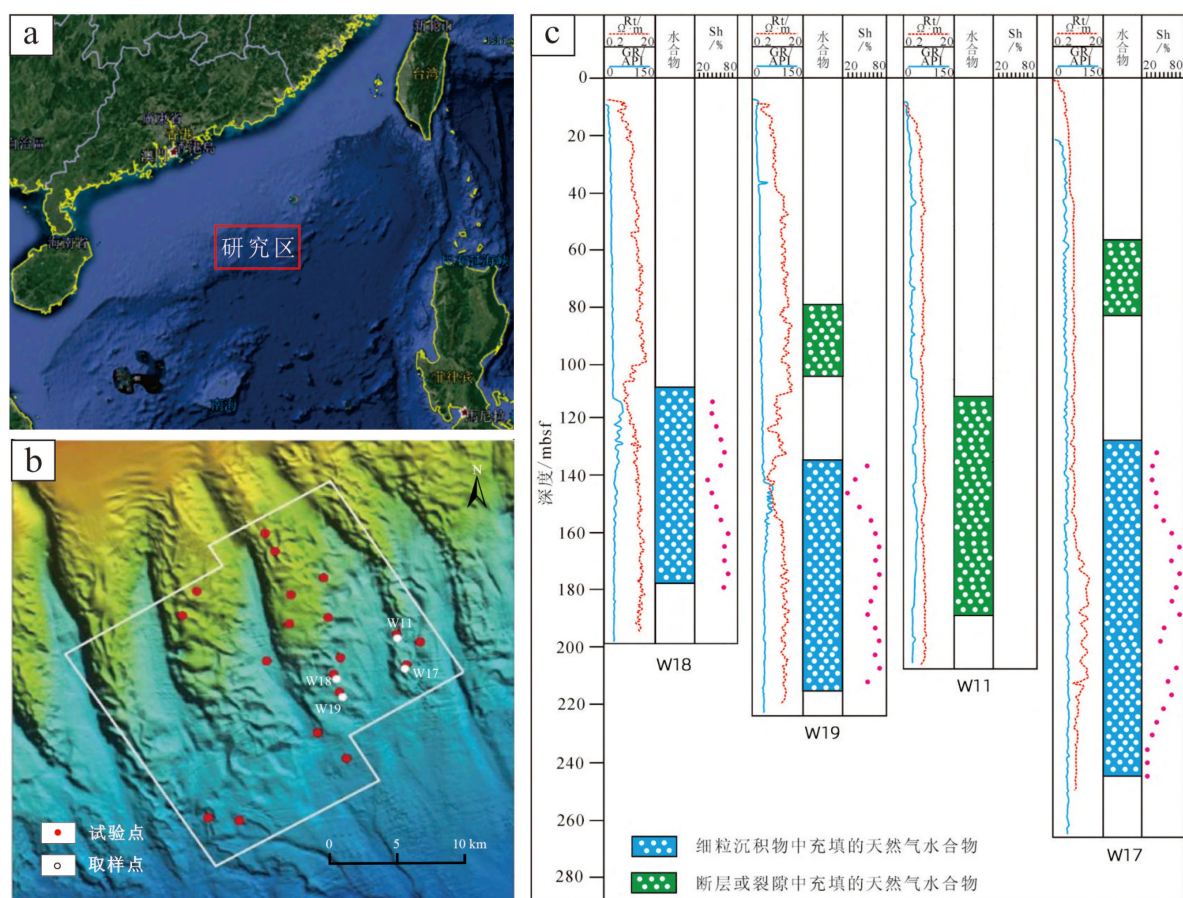


图 1 南海北部神狐海域 GMGS-3 航次钻探取样孔位置图及测井曲线图

a. 神狐海域研究区位置, b. GMGS-3 钻探区井位分布, c. GMGS-3 钻探区水合物随钻测井曲线^[22]。

Fig.1 Location and well log of Shenhu area in the South China Sea

a. research area in Shenhu area, b. location site in GMGS-3, c. logging curves of GMGS-3^[22].

3 分析结果

本次分析的 4 个钻孔站位的结果如下:

W19 样品主量元素以 SiO_2 、 Al_2O_3 和 CaO 的含量最高, SiO_2 含量为 30.04%~53.65%, Al_2O_3 的含量为 5.85%~15.26%, CaO 含量为 8.04%~28.64%。在站点顶部出现 SiO_2 和 Al_2O_3 的高值, 随深度向下含量逐渐下降, 而 CaO 则出现相反的变化趋势。自下而上主量元素含量均呈规律性变化(图 2)。

上段: 52~111 m 层段陆源物质含量高, 生源物质含量低。 SiO_2 等主要与粗粒陆源碎屑有关的元素含量高且较稳定, 大部分含量均大于 45%。 Al_2O_3 主要代表了细粒陆源物质沉积, 在该段其变化特征与硅质组分类似。生源物质 CaO 的含量相对低且变化不大, 变化范围为 8.04~15.15%; 下段: 111 m 至剖面底部(167.7 m), SiO_2 和 Al_2O_3 含量经历了急剧下降再上升的过程, 自生源物质的 CaO 含量表现为上升再下降, 表明该站点沉积物表层主要为陆源

碎屑来源, 中段可能具有碳酸盐岩夹层或者富含生物壳体, 向下陆源物质开始增多, 自生沉积作用减弱。 Fe_2O_3 和 MnO 在底层出现极高值, K_2O 和 TiO_2 变化特征与 SiO_2 和 Al_2O_3 类似, 同样受到了陆源碎屑物质的干扰。沉积物中矿物含量钙质占绝大多数, 在 125 m 处含有少量重晶石。未含水合物层段, 含有少量硅质组分, 黄铁矿含量极少。在钻孔底部水合物赋存区, 黄铁矿含量显著升高, 最高可达 55%。

U、V、Ni、Zn、Co、Cu 和 Sc 等微量元素的变化特征与 SiO_2 和 Al_2O_3 有着相似的变化趋势(图 3), 均表现为上段的高值和下段逐渐下降再上升的过程, 说明这些元素的来源可能部分为陆源碎屑物质, 且富集在细粒和粗粒沉积物中。Mo、Ni、Zn、Co 和 Cu 含量分别为 0.24~46.2、19.3~135、54.0~231、7.60~36.3 和 $(10.4\sim60.4)\times 10^{-6}$, 这些元素含量在上部相对较低, 但在下部 140~141.4 和 166.5~167.7 mbsf 层段具极高值, 与 Fe_2O_3 和 MnO 的变化特征一致, 意味着部分层段沉积物自生物质的富集作用。

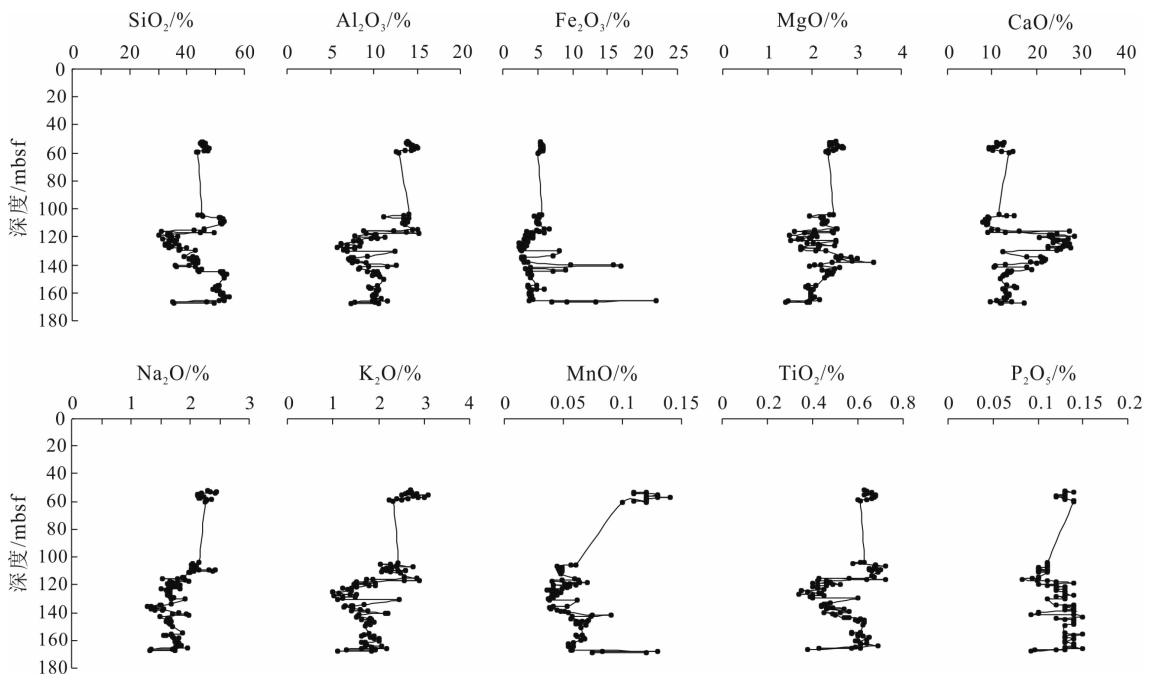


图2 W19 站位主要元素含量垂向变化图
Fig.2 Variation of major elements geochemistry at Site W19

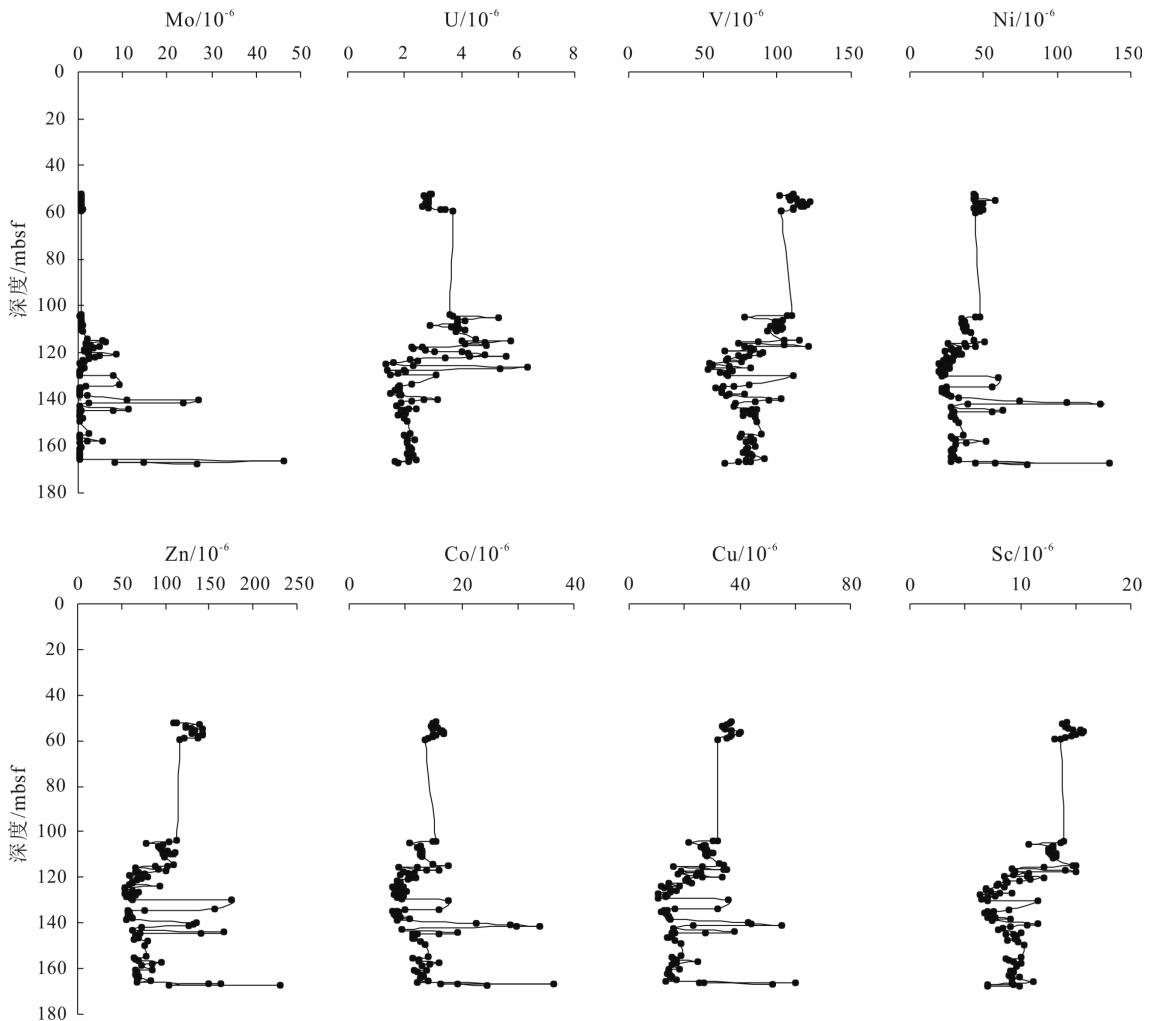


图3 W19 站位微量元素含量垂向变化图
Fig.3 Variation of trace elements geochemistry at Site W19

W18 站位特征与 W19 站位相似, 可分为两段: 第一段: 50~140 m, 该段 SiO_2 和 Al_2O_3 含量在表层较高, 之后开始逐渐下降至 140 m 处达最低值, CaO 浓度则出现明显的上升(图 4), 表明该段表层主要以陆源碎屑沉积为主, 之后碎屑物质减少, 与陆源物质相关的 TiO_2 浓度的下降也验证了这一点, 与此相反, 自生物质的 CaO 含量自上而下逐渐升高; 第二段: 140 m 至站位底部(173.7 m), SiO_2 和 Al_2O_3 含量开始急剧上升, 相反的 CaO 浓度下降(图 4), 表明该段与上段特征相反, 陆源物质开始增多。矿物特征方面, 本站位与 W19 较为相似, 主要以钙质矿物为主, 黄铁矿含量次之, 且多集中于下部的水合物赋存区, 个别样品(159.5 m)出现重晶石, 部分样品有少量石英的分布, 含量为 1%~2%。

该站位的微量元素特征与 W19 站位类似, 微量元素 U、V、Ni、Co、Cu 和 Sc 等组分与 SiO_2 和 Al_2O_3 变化趋势相同(图 5), 低值均出现在剖面中段, 可能意味着上述元素的来源与碎屑物质关系密切。但是, U、Mo、Ni、Co 和 Cu 的浓度范围分别为 $(1.54\sim 5.67)\times 10^{-6}$ 、 $(0.25\sim 33.3)\times 10^{-6}$ 、 $(19.4\sim 102)\times 10^{-6}$ 、 $(6.3\sim 23.6)\times 10^{-6}$ 和 $(16.8\sim 63.5)\times 10^{-6}$ 。这些元素在站位浅层含量较低, 在下半部分逐渐升高, 最高值基本位于 146~159.7 mbsf 层段, 均与 Fe_2O_3 和 MnO 的高值对应, 表明了沉积物中微量元素的富集还与沉积环境有关(图 5)。

W17 站位样品 SiO_2 和 Al_2O_3 含量从剖面自上而

下呈逐渐上升的趋势, 与 TiO_2 和 K_2O 相似(图 6), 表明站位沉积物碎屑物质来源逐渐升高的过程。而 CaO 、 MgO 和 P_2O_5 含量逐渐下降, 海洋自生物质组分所占比重减少。本站位矿物特征相对复杂, 除了以钙质成分为主以外, 在 52.5~65.95 m 层段有较多的石膏富集, 平均含量为 9%。石英在 125.1~131.5 和 198~266.05 m 层段出现显著富集, 最高可达 85%。在剖面底部的水合物富集区, 同样出现了黄铁矿的显著富集。

V、Ni、Zn、Co、Cu 和 Sc 等微量元素随剖面深度逐渐上升(图 7), 表示上述元素来源可能多为陆源碎屑物质, 而 U 与 CaO 变化类似, 其来源主要为海洋自生物质。 Fe_2O_3 在底层出现极高值, Mo、Ni、Co 和 Cu 含量变化区间分别为 $(0.23\sim 119)\times 10^{-6}$ 、 $(24.4\sim 44.2)\times 10^{-6}$ 、 $(8.80\sim 18.2)\times 10^{-6}$ 和 $(12.7\sim 49.0)\times 10^{-6}$, 这些元素在剖面浅表层含量较低, 随后逐渐升高, 在 206~241.9 mbsf 层段均出现极度富集。

W11 站位样品 SiO_2 的平均含量为研究区之最, 平均值为 57.50%, 且 Al_2O_3 浓度也较高, 表明该站位的陆源碎屑物质含量最高。纵向上碎屑物质含量随剖面的下降呈逐渐上升的趋势; 与海洋自生物质相关的 CaO 和 P_2O_5 含量在表层出现高值, 之后开始急剧降低, 33.5 m 之后趋于稳定。 Fe_2O_3 和 MnO 同样在站位底部出现极大值(图 8), 与之对应的 Mo、Ni、Zn、Co 和 Cu 含量变化范围分别为 $(0.24\sim 141)\times 10^{-6}$ 、 $(21.44\sim 93.9)\times 10^{-6}$ 、 $(53.3\sim 285)$

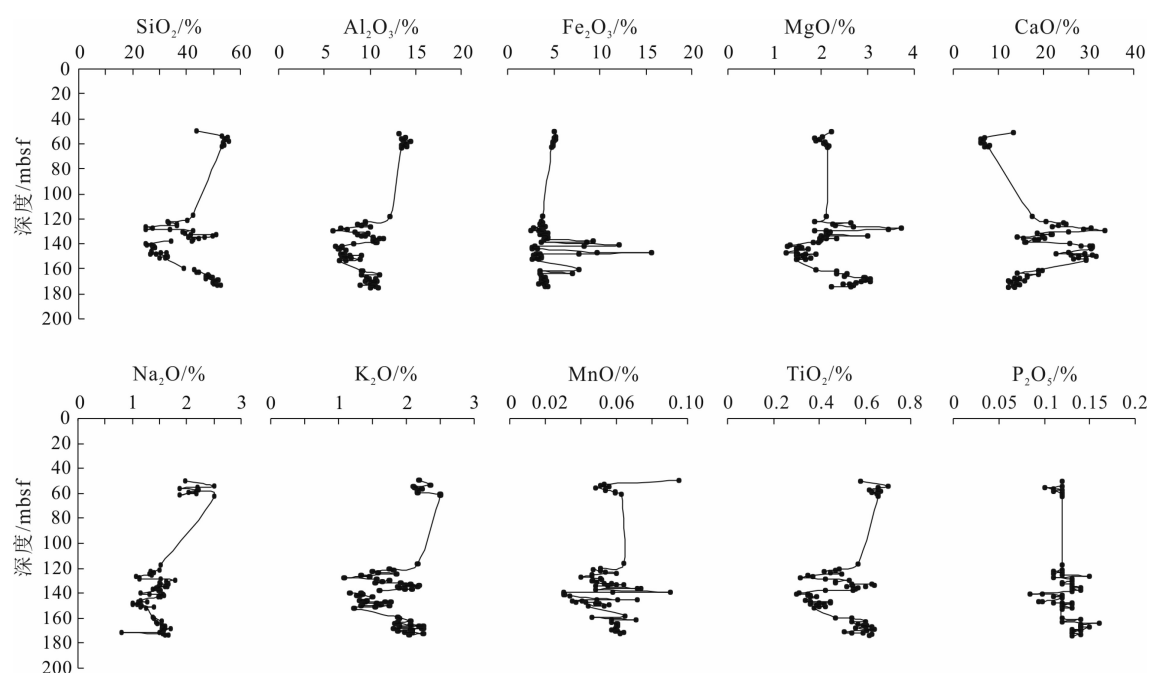


图 4 W18 站位主要元素含量垂向变化图

Fig.4 Variation of major elements geochemistry at Site W18

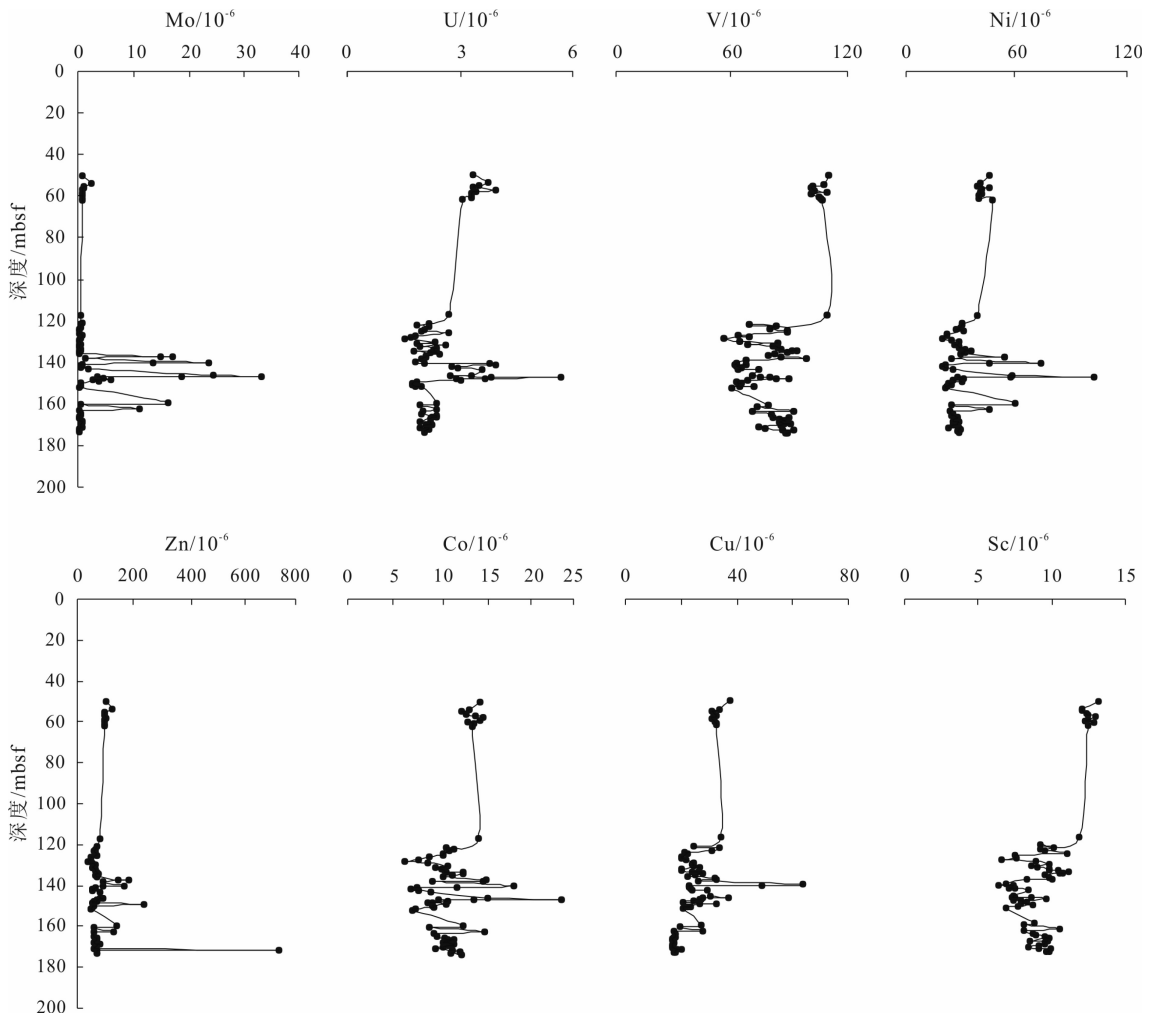


图5 W18 站位微量元素含量垂向变化图

Fig.5 Variation of trace elements geochemistry at Site W18

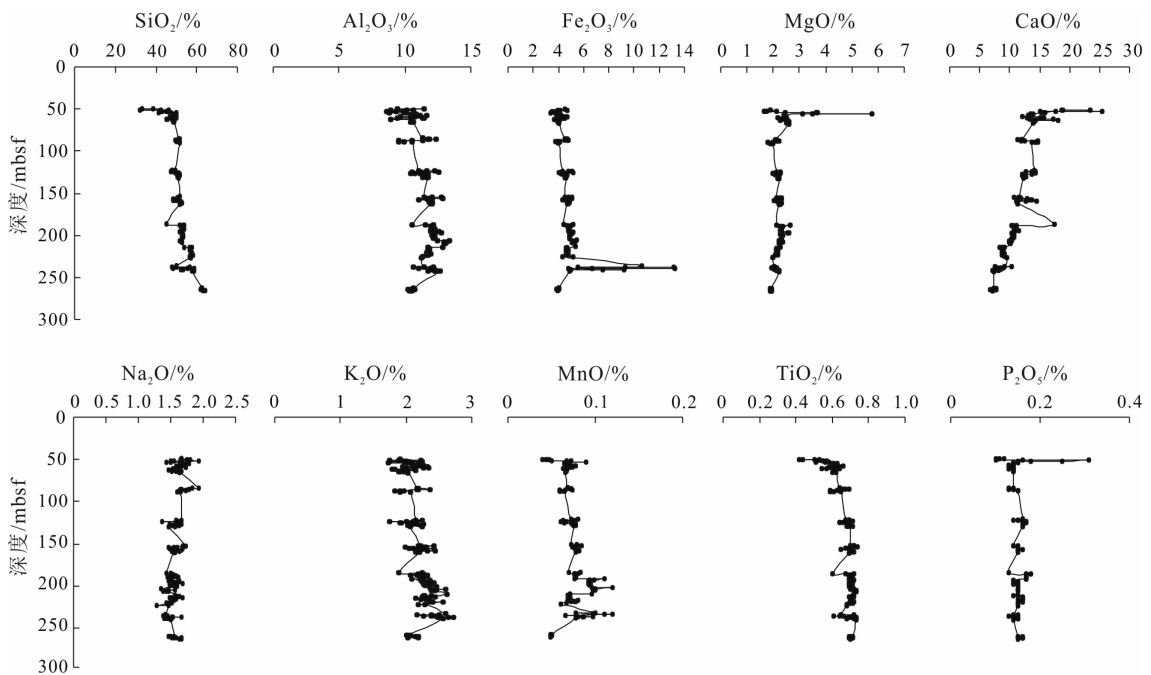


图6 W17 站位主量元素含量垂向变化图

Fig.6 Variation of major elements geochemistry at Site W17

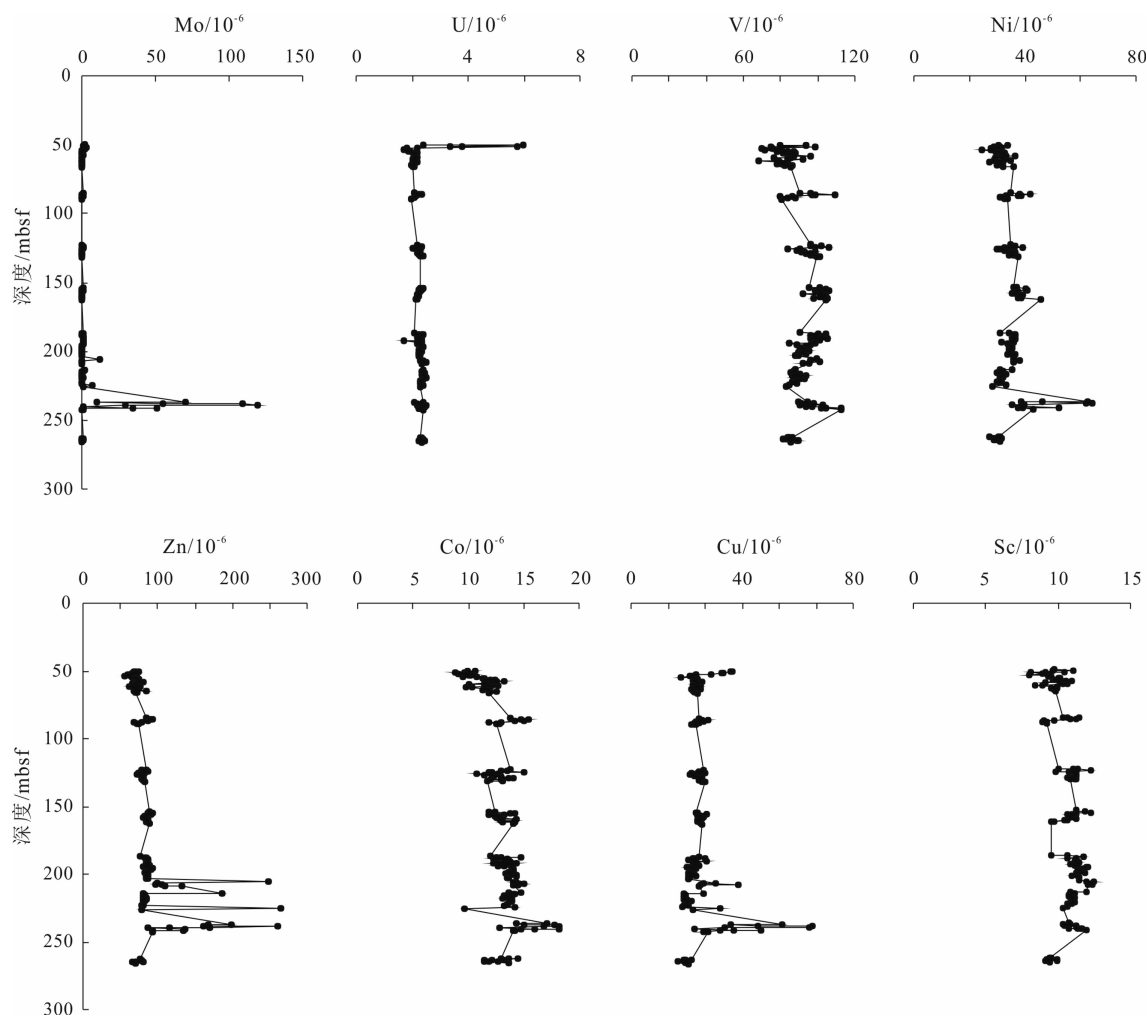


图 7 W17 站位微量元素含量垂向变化图

Fig.7 Variation of trace elements geochemistry at Site W17

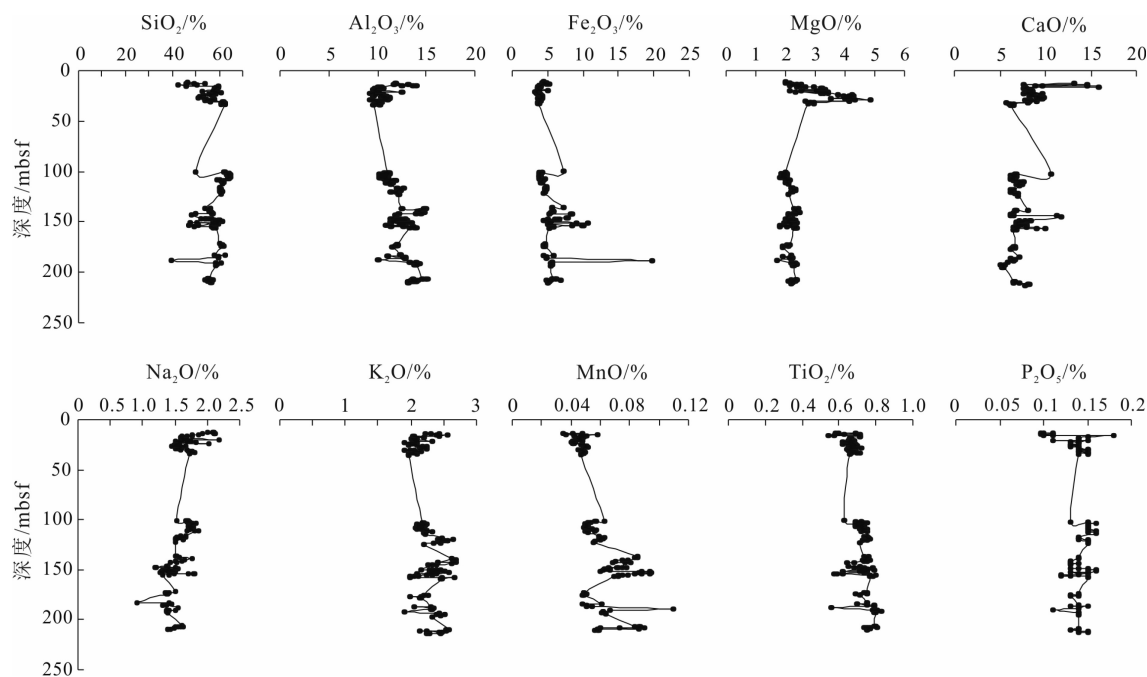


图 8 W11 站位主要元素含量垂向变化图

Fig.8 Variation of major elements geochemistry at Site W11

$\times 10^{-6}$ 、 $(8.52 \sim 28.7) \times 10^{-6}$ 和 $(10.1 \sim 56.4) \times 10^{-6}$, 这些微量元素均在浅表层含量较低, 而在 146.5~188.1 mbsf 层段出现极大值(图 9)。该站位矿物特征较为不同, 50~53 m 深度, 以钙质为主。53.5~123.53 m 层段, 出现特征的石膏矿物为主, 最高可达 94%, 黄铁矿含量次之。随后至剖面底部, 黄铁矿含量骤增。

4 讨论

4.1 钡元素变化特征

海底沉积物中钡循环与向上渗漏的甲烷之间存在很好的地球化学耦合关系^[13, 23]。海洋“Ba 循环”受沉积物孔隙水中 SO_4^{2-} 的浓度梯度制约^[24], 如果 BaSO_4 的溶解扩散强于其沉积埋藏, 就会在 SO_4^{2-} 亏损深度附近的沉积物中形成一个范围较窄的、不稳定的 Ba 浓度异常, 称之为“Ba 峰”^[25-26]。在

天然气水合物分布区, 沉积物中的 CH_4 厌氧氧化普遍存在, 它在海底缺氧带内以硫酸盐为氧化剂, 通过微生物氧化以甲烷为主的碳氢化合物, 并在海底浅表层形成硫酸盐-碳氢化合物转化带(SHT)^[25], SHT 之上亏损碳氢化合物, 之下亏损硫酸盐。富含 Ba^{2+} 的冷泉渗漏流体向上扩散与孔隙水硫酸盐反应, 在 SHT 之上沉淀重晶石^[27]。随着沉积物的埋藏, 先前沉积的重晶石向下埋藏至硫酸盐亏损带, 随之发生溶解转化为溶解钡并和冷泉流体一起向上扩散^[28]。 CH_4 释放通量的变化制约着 SO_4^{2-} 亏损带的迁移, 进而影响着“Ba 峰”深度的变化。因而, 沉积物中的“古 Ba 峰”的发育深度和强度往往与历史时期天然气水合物分解 CH_4 释放的通量有关, 进而成为海底天然气水合物勘查的新指标^[29]。孕育一个“Ba 峰”至少需要 1 万年到 100 万年的时间。因此, “Ba 峰”代表了在过去至少 1 万年的时间里该区海底一直进行着相对稳定的天然气渗漏活动^[13]。如果“Ba 峰”在现今亏损硫酸盐的深度(SHT)以上

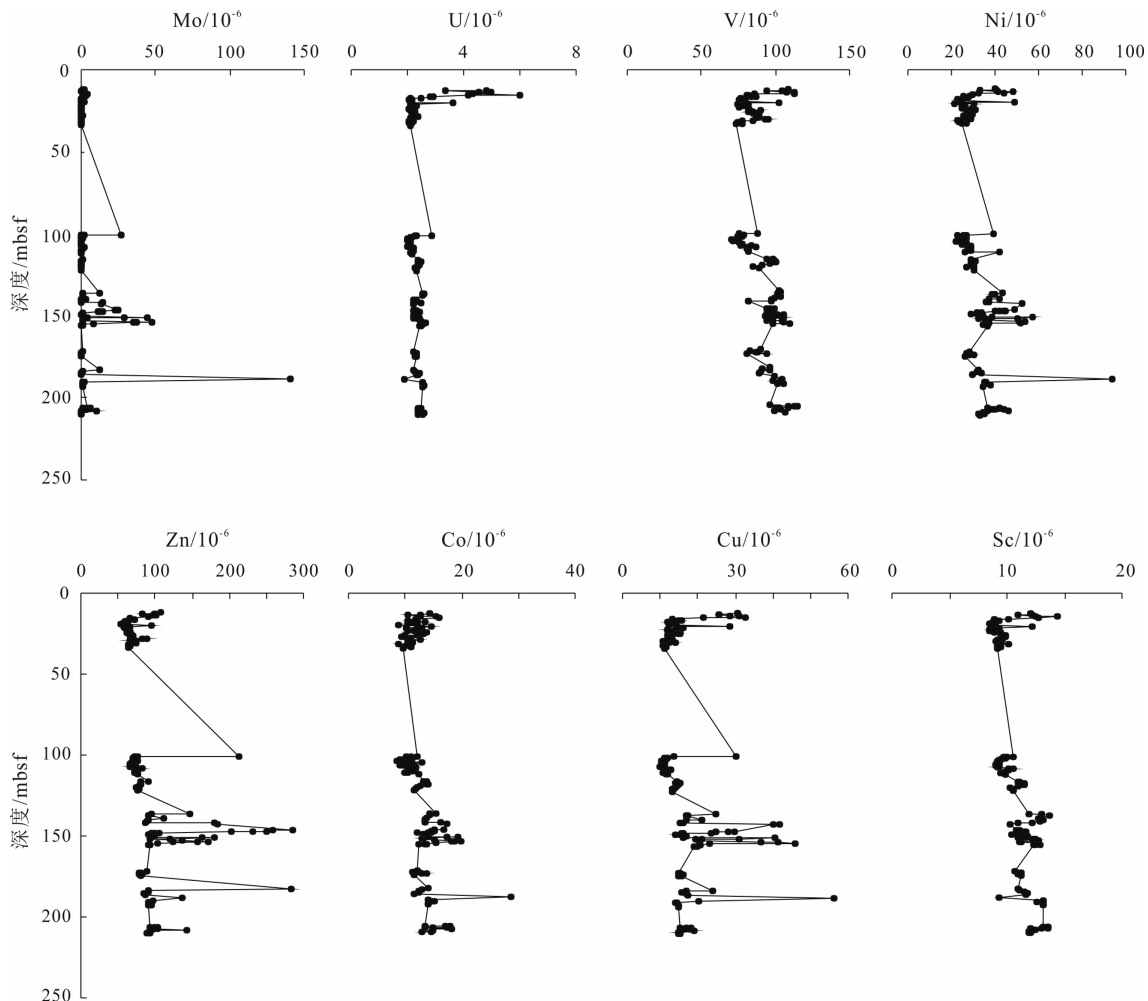


图 9 W11 站位微量元素含量垂向变化图

Fig.9 Variation of trace elements geochemistry at Site W11

位置出现,可能是“古 Ba 峰”的存在,它所在的位置代表过去硫酸盐浓度为零的深度,表明了天然气渗漏活动在时间上的动态变化。

在甲烷渗漏区域,在沉积物中发生甲烷厌氧氧化反应(the anaerobic oxidation of methane, AOM),消耗孔隙水中大量的硫酸盐^[16,19]。在孔隙水亏损硫酸盐时,深部孔隙水中 Ba 离子会大量富集,富 Ba 孔隙水沿裂隙迁移至海水-沉积物界面附近,与富硫酸盐孔隙水或海水相互作用而形成重晶石: $Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4$ ^[13,26]。在 W19、W18、W17 和 W11 站位天然气水合物赋存区域,部分层位出现重晶石矿物,是 Ba 元素富集的主要载体,意味着研究区天然气水合物可能存在分解的现象,渗漏的甲烷引起了沉积物矿物成分的改变。

调查区各站位的 Ba 元素变化特征如图 10 所示,4 个钻孔的底部沉积物均出现不同程度的“Ba 峰”,分别位于 W19、W18、W17 和 W11 柱状样的 144.15、159.5、237 和 183 m 处,该区域层段与发现的水合物层段较好对应,进一步表明了研究区域沉积物中有大规模甲烷的泄露。孔隙水中 SO_4^{2-} 的亏损受 CH_4 释放通量变化的制约,在较长的时间内,如果 CH_4 释放过程是连续的、且释放通量没有发生显著变化,那么就会在 SMI 内发育明显的、且宽度较大的“Ba 峰”^[25]。如果 CH_4 的释放通量发生过脉冲式的剧烈变化,那么就会在多个深度上发育多个离散式的“Ba 峰”。调查区呈现的“Ba 峰”宽度较窄,部分钻孔(如 W19)呈现出较离散型的 Ba 富集,表明神狐海域天然气水合物的泄露是阶段

性且不连续的。

4.2 钼元素变化特征

微量元素钼具有多种价态,包括 Mo^{2+} 到 Mo^{6+} , Mo^{6+} 是钼的最常见的氧化态形式,在溶液中以 MoO_4^{2-} 的形式迁移,在还原条件下,多以 Mo^{4+} 和 Mo^{5+} 的形式存在^[30-33], Mo 是一种对环境的氧化-还原状态变化非常敏感的一种元素^[10,34]。在海洋的表层,钼主要以钼酸盐(MoO_4^{2-})的形式存在于海水中,它不会因为氧化环境中存在大量浮游生物而富集,与碳酸钙等亲和力非常弱。但是,钼对含 Mn 的氧化物和氢氧化物非常敏感,在氧化环境中大量的 Mo 因被 Mn 的氧化物和氢氧化物吸附在表面而富集^[32-33]。硫化氢的含量对沉积物富集 Mo 起关键作用。比如海水在次氧化环境中富集的 Mo 含量低于硫化环境中的 Mo 含量^[10]。

研究海域中,各站位含天然气水合物的层段 Mo 的含量在站位底部出现明显的峰值(图 11),与“Ba 峰”重合,其原因可能与水合物分解产生的硫化氢有关^[10]。天然气水合物分解后,释放出大量的甲烷气体,通过扩散或沿断裂向海底表层迁移^[35]。在海底浅表层沉积物中,甲烷被氧化,硫酸根被还原,反应将按照下式进行^[36]:



Mo 在氧化的环境中,主要吸附于 Mn 的氧化物中^[12]。在沉积环境变为硫化环境时,出现自由状态的 H_2S , Mo 的形态由钼酸盐(MoO_4^{2-})变为硫代钼酸根($MoS_{4-x}O_x^{2-}$),并大量富集于 Fe 的硫化物相中^[18]。

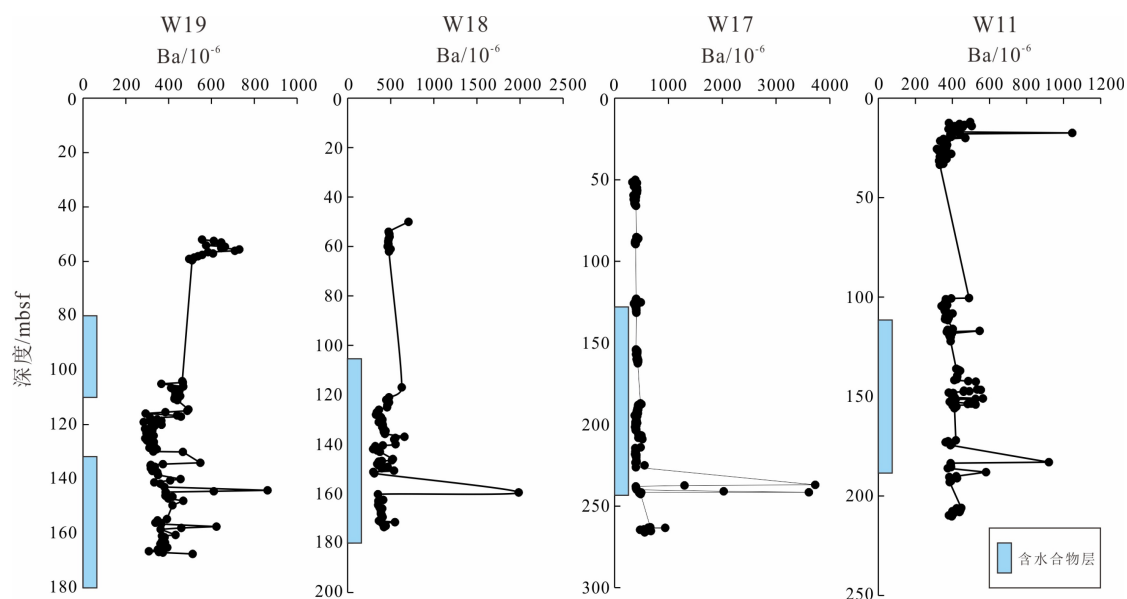


图 10 调查区各站位 Ba 元素含量变化特征

Fig.10 Variation of Ba concentration at W11, W17, W18, W19 in the research area

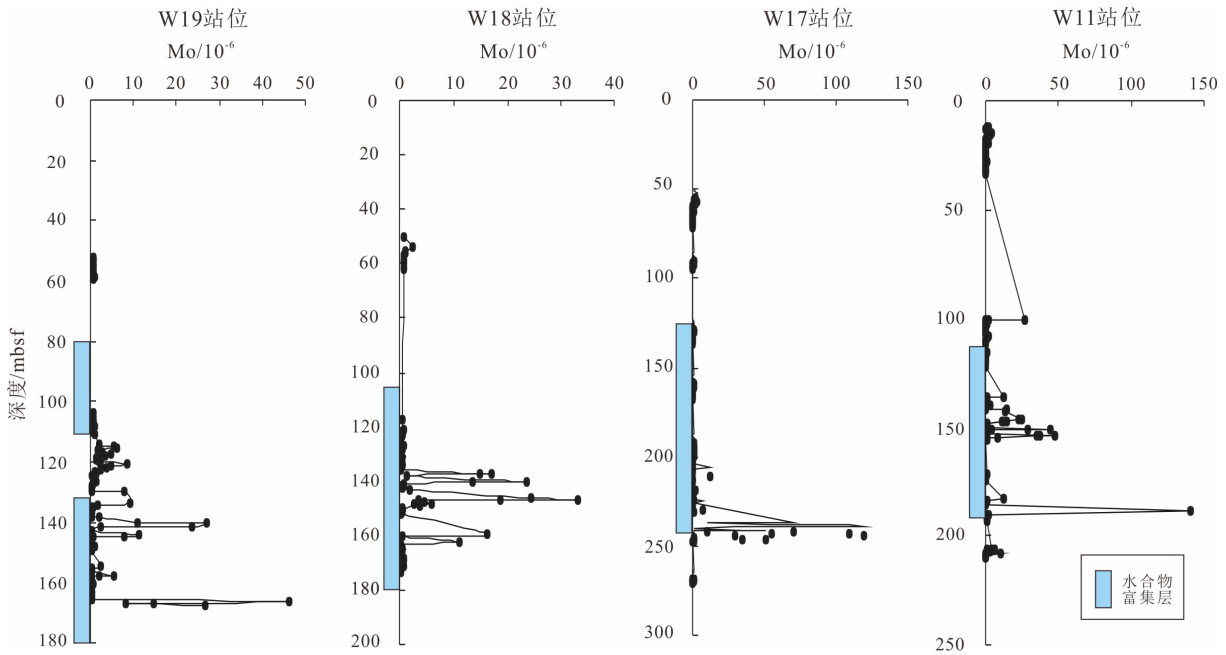


图 11 调查区各站位 Mo 元素含量变化特征

Fig.11 Variation of Mo concentration at W11, W17, W18, W19 in the research area

W19、W18、W17 和 W11 柱状样水合物赋存区域内分别在 141.2~167.7、168.5~173.7、190.5~266.6、150~210.36 mbsf 层段出现 Mo 元素富集 (图 11) 的同时均显现出黄铁矿的显著增加, 意味着研究区底部可能为硫化环境, 黄铁矿为 Mo 元素的主要赋载体。

还原性水体, 可以还原吸收水体中的 Mo 等变价元素^[11]。在同一地区的沉积物中, Mo 含量与沉积物中有机碳的含量往往呈正相关关系, 但是如果环境中存在 HS⁻, Mo 就会大量富集而与 TOC 含量无关^[33]。在有机碳对 Mo 含量的图解中, 不同环

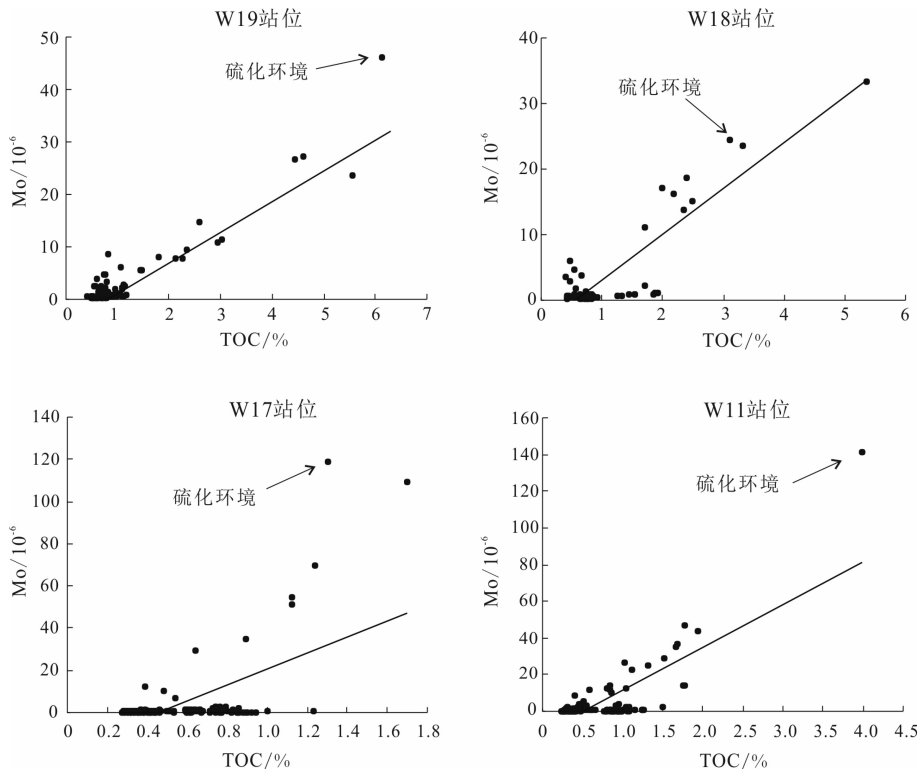


图 12 调查区沉积物总有机碳与 Mo 相关关系图

Fig.12 The correlation of Mo and TOC concentrations in the sediments

境下形成的沉积物有不同的斜率^[18, 37]。如图 12 所示, 研究海域样品的 TOC 大多与 Mo 的含量存在一定的关系, 总体上样品的 TOC 与 Mo 的含量呈一定的相关关系, 指示着样品的沉积环境大部分可能处于厌氧环境^[33]。部分样品出现 Mo 的高度富集且与 TOC 相关性较差(图 12), 表明此时的沉积环境可能出现硫化环境, 这些硫化环境的样品均分布于各站位底部发现天然气水合物的层段(图 1)。

富含天然气水合物的区域, 甲烷与硫酸根离子反应产生了 HS⁻, 形成硫化氢气体^[38]。故该区域虽然可能并非封闭或静水环境, TOC 含量也相对不高, 但是水合物的分解或许能产生一定量的 HS⁻或 H₂S, 形成局部的硫化环境从而促进 Mo 等金属离子的富集^[10]。海底天然气水合物一般较多存在于有机碳含量较高(>1%)、相对还原的沉积环境中^[11]。研究海域的总有机碳(TOC)含量平均值为 0.78%, 有机碳含量相对较低。但是, 部分站位底部(如 W19)富含天然气水合物的站位 TOC 的值可高达 6.13%。研究区沉积物 TOC 和还原环境的特征均较好的符合海底天然气水合物的形成条件。

5 结论

(1) 分析了南海神狐海域钻探获取的沉积物主、微量元素和 TOC 地球化学特征, 认为其浅表层沉积物处于相对还原的沉积状态, 而浅层沉积物因为天然气水合物释放的甲烷气体产生硫化环境。

(2) 浅层沉积物的硫化环境可以导致微量元素 Ba 和 Mo 出现明显富集的特征。

(3) 海洋沉积物 Ba 和 Mo 的异常富集可作为可能存在天然气水合物的地球化学标志。

致谢: 样品分析和测试过程中得到了中国地质调查局广州海洋地质调查局王彦美和傅飘儿高级工程师的热心帮助。钻探船上工作人员协同完成了样品的采集和制备工作, 在此表示最诚挚的谢意。

参考文献 (References)

- [1] Dickens G R, O'Neil J R, Rea D K, 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(6): 965-971.
- [2] Hesselbo S P, Gröcke D R, Jenkyns H C, et al. Massive dissociation of gas hydrate during a Jurassic oceanic anoxic event [J]. *Nature*, 2000, 406(6794): 392-395.
- [3] 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.
- [4] Maslin M, Owen M, Day S, et al. Linking continental-slope failures and climate change: Testing the clathrate gun hypothesis [J]. *Geology*, 2004, 32(1): 53-56.
- [5] 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, et al. Proceedings of the Ocean Drilling Program Scientific Results. College Station, TX: Ocean Drilling Program, 2000, 164: 379-391.
- [6] 邓希光, 吴庐山, 付少英, 等. 南海北部天然气水合物研究进展[J]. *海洋学研究*, 2008, 26(2): 67-74. [DENG Xiguang, WU Lushan, FU Shaoying, et al. The research advances of natural gas hydrates in northern South China Sea [J]. *Journal of Marine Science*, 2008, 26(2): 67-74.]
- [7] 吴能友, 梁金强, 王宏斌, 等. 海洋天然气水合物成藏系统研究进展[J]. *现代地质*, 2008, 22(3): 356-362. [WU Nengyou, LIANG Jinqiang, WANG Hongbin, et al. Marine gas hydrate system: state of the art [J]. *Geoscience*, 2008, 22(3): 356-362.]
- [8] 姚伯初, 杨木壮, 吴时国, 等. 中国海域的天然气水合物资源[J]. *现代地质*, 2008, 22(3): 333-341. [YAO Bochu, YANG Muzhuang, WU Shiguo, et al. The gas hydrate resources in the China seas [J]. *Geoscience*, 2008, 22(3): 333-341.]
- [9] 何家雄, 卢振权, 张伟, 等. 南海北部珠江口盆地深水天然气水合物成因类型及成矿成藏模式[J]. *现代地质*, 2015, 29(5): 1024-1034. [HE Jiaxiong, LU Zhengquan, ZHANG Wei, et al. Biogenetic and Sub-biogenetic gas resource and genetic types of natural gas hydrates in Pearl River Mouth Basin, Northern Area of South China Sea [J]. *Geoscience*, 2015, 29(5): 1024-1034.]
- [10] Deng Y N, Chen F, Hu Y, et al. Methane seepage patterns during the middle Pleistocene inferred from molybdenum enrichments of seep carbonates in the South China Sea [J]. *Ore Geology Reviews*, 2020, 125: 103701.
- [11] Chen F, Hu Y, Feng D, et al. Evidence of intense methane seepages from molybdenum enrichments in gas hydrate-bearing sediments of the northern South China Sea [J]. *Chemical Geology*, 2016, 443: 173-181.
- [12] 邓义楠, 方允鑫, 张欣, 等. 南海琼东南海域沉积物的微量元素地球化学特征及其对天然气水合物的指示意义[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2017, 37(5): 70-81. [DENG Yi'nan, FANG Yunxin, ZHANG Xin, et al. Trace element geochemistry of sediments in Qiongdongnan area, the South China Sea, and its implications for gas hydrates [J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2017, 37(5): 70-81.]
- [13] 冯东, 陈多福. 海底沉积物孔隙水钡循环对天然气渗漏的指示[J]. *地球科学进展*, 2007, 22(1): 49-57. [FENG Dong, CHEN Duofu. Barium Cycling in pore water of seafloor sediment: indicator of methane fluxes [J]. *Advances in Earth Science*, 2007, 22(1): 49-57.]
- [14] 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.]
- [15] Sato H, Hayashi K I, Ogawa Y, et al. Geochemistry of deep sea sediments at cold seep sites in the Nankai Trough: insights into the effect of anaerobic oxidation of methane [J]. *Marine Geology*, 2012, 323-325: 47-55.
- [16] Feng D, Chen D F. Authigenic carbonates from an active cold seep of the northern South China Sea: New insights into fluid sources and past seepage activity [J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2015, 122: 74-83.
- [17] Ge L, Jiang S Y, Swennen R, et al. Chemical environments of cold seep carbonate formation on the northern continental slope of South China Sea: evidence from trace and rare earth element geochemistry [J]. *Marine Geology*, 2010, 277(1-4): 21-30.
- [18] Hu Y, Feng D, Peckmann J, et al. New insights into cerium anomalies and mechanisms of trace metal enrichment in authigenic carbonate from hydrocarbon seeps [J]. *Chemical Geology*, 2014, 381: 55-66.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] Feng D, Qiu J W, Hu Y, et al. Cold seep systems in the South China Sea: an overview [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2018, 168: 3-16.
- [22] 张伟, 梁金强, 苏丕波, 等. 南海北部陆坡高饱和度天然气水合物气源运聚通道控藏作用[J]. *中国地质*, 2018, 45(1): 1-14. [ZHANG Wei, LIANG Jinqiang, SU Pibo, et al. Migrating pathways of hydrocarbons and their controlling effects associated with high saturation gas hydrate in Shenhu area, northern South China Sea [J]. *Geology in China*, 2018, 45(1): 1-14.]
- [23] 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(3-4): 169-183.
- [24] 冯东, 陈多福, 苏正, 等. 海底甲烷缺氧氧化与冷泉碳酸盐岩沉淀动力学研究进展[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2006, 26(3): 125-131. [FENG Dong, CHEN Duofu, SU Zheng, et al. Anaerobic oxidation of methane and seep carbonate precipitation kinetics at seafloor [J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2006, 26(3): 125-131.]
- [25] 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 [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65(4): 529-543.
- [26] Riedinger N, Kasten S, Gröger J, et al. Active and buried authigenic barite fronts in sediments from the Eastern Cape basin [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2006, 241(3-4): 876-887.
- [27] Aloisi G, Wallmann K, Bollwerk S M, et al. The effect of dissolved barium on biogeochemical processes at cold seeps [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(8): 1735-1748.
- [28] Torres M E, Bohrmann G, Dubé T E, et al. Formation of modern and Paleozoic stratiform barite at cold methane seeps on continental margins [J]. *Geology*, 2003, 31(10): 897-900.
- [29] Berner R A. Diagenetic models of dissolved species in the interstitial waters of compacting sediments [J]. *American Journal of Science*, 1975, 275(1): 88-96.
- [30] Helz G R, Miller C V, Charnock J M, et al. Mechanism of molybdenum removal from the sea and its concentration in black shales: EXAFS evidence [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(19): 3631-3642.
- [31] Helz G R, Bura-Nakić E, Mikac N, et al. New model for molybdenum behavior in euxinic waters [J]. *Chemical Geology*, 2011, 284(3-4): 323-332.
- [32] Zheng Y, Anderson R F, Van Geen A, et al. Authigenic molybdenum formation in marine sediments: a link to pore water sulfide in the Santa Barbara Basin [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(24): 4165-4178.
- [33] Tribouillard N, Algeo T J, Lyons T, et al. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: an update [J]. *Chemical Geology*, 2006, 232(1-2): 12-32.
- [34] Algeo T J, Maynard J B. Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems [J]. *Chemical Geology*, 2004, 206(3-4): 289-318.
- [35] Boetius A, Ravenschlag K, Schubert C J, et al. A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane [J]. *Nature*, 2000, 407(6804): 623-626.
- [36] Algeo T J, Tribouillard N. Environmental analysis of paleoceanographic systems based on molybdenum-uranium covariation [J]. *Chemical Geology*, 2009, 268(3-4): 211-225.
- [37] Ferré B, Jansson P G, Moser M, et al. Reduced methane seepage from Arctic sediments during cold bottom-water conditions [J]. *Nature Geoscience*, 2020, 13(2): 144-148.
- [38] Crémière A, Lepland A, Chand S, et al. Timescales of methane seepage on the Norwegian margin following collapse of the Scandinavian Ice Sheet [J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 11509.