论文

南海北部琼东南盆地 HQ-1PC 沉积物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^{①②}, 蒋少涌^{①②*}, 葛璐^{①②}, 杨竞红^{①②}, 吴能友^③, 张光学^④, 刘坚^④, 陈道华^④

① 南京大学地球科学系内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 南京 210093;

② 南京大学海洋地球化学研究中心, 南京 210093;

③ 中国科学院广州能源研究所, 广州 510070;

④ 国土资源部广州海洋地质调查局, 广州 510760

* 联系人, E-mail: shyjiang@nju.edu.cn

收稿日期: 2012-04-05; 接受日期: 2012-11-09

国家重点基础研究发展计划(编号: 2009CB219506)、国家自然科学基金(批准号: 40773029, 40903002, 40772073)和教育部博士点基金(批准号: 20090091120046)资助

摘要 HQ-1PC 站位位于琼东南盆地中部, 对该站位沉积物孔隙水的地球化学分析发现其 3~4 m 处有明显的盐度异常, 说明该站位在沉积物浅表层有明显的高盐度流体加入. 其他地球化学特征也显示在该深度有一亏损硫酸盐、富含碘的流体加入, 这种流体特征与水合物形成时排放的高盐流体相似. 在 4 m 以下, HQ-1PC 站位则表现出了明显的甲烷厌氧氧化特征, 主要表现为浅的硫酸盐还原界限、高硫酸盐通量、高自生碳酸盐沉积等特征, 同时在该深度以下碘也表现出了异常高的通量, 暗示 HQ-1PC 站位所在区域具有高的有机质含量, 微生物活动强烈, 可为水合物的形成提供充足的气源. 再结合明显的盐度异常特征, 推测在该站位浅表层附近很有可能天然气水合物生成, 水合物在形成过程中排出的高盐流体及散逸出的甲烷气引起了一系列的地球化学异常现象.

关键词孔隙水
地球化学
天然气水合物
琼东南

孔隙水是指充填于岩石或者沉积物孔隙中的流体. 在地质学研究中孔隙水的化学组成能有效指示流体来源, 并能记录所充填的母体(岩石、沉积物或者有机质)的地球化学信息^[1].

孔隙水地球化学在海洋地质的应用最早要追溯到 1879 年, 英国 RSS 挑战者号在大洋调查中首次发现沉积物中孔隙水的化学组成会在沉积物沉积后发生改变. 孔隙水地球化学方法已被广泛应用到海洋

地质研究, 在早期成岩作用、氧化还原环境变化、矿物溶解结晶等领域取得了许多重要研究成果^[2~4].

孔隙水地球化学研究同样是天然气水合物研究的重要组成部分, 到目前为止对它的研究主要集中于天然气水合物形成和分解对水合物层的影响以及天然气水合物区域沉积物烃渗漏环境对浅表层沉积物孔隙水的影响等方面. 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以及同位素组成

中文引用格式: 杨涛, 蒋少涌, 葛璐, 等. 南海北部琼东南盆地 HQ-1PC 沉积物孔隙水的地球化学特征及其对天然气水合物的指示意义. 中国科学: 地球科学, 2013, 43: 329–338

英文引用格式: 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. Science China: Earth Sciences, 2013, 56: 521–529, doi: 10.1007/s11430-012-4560-7

异常, 这种异常往往出现于水合物带附近, 对其的研究往往集中于水合物埋藏较浅的海域(如西非、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(布莱克海台、水合物岭、卡斯卡迪亚大陆边缘)^[5-9]。在水合物埋藏较浅的区域, 浅表层沉积物都会出现强烈的烃渗漏现象, 并引起一系列地球化学异常, 包括硫酸根、钙、镁、锶、钡含量以及溶解无机碳同位素等都会出现异常, 这些异常已成为水合物勘探的重要手段之一^[5,10,11]。最近的研究还发现这种烃渗漏所释放的烃类流体的通量在时空上是变化的^[12-14]。不仅如此, 烃类流体渗漏通量的变化不仅控制冷泉系统氧化还原沉积环境^[12-14], 而且对天然气水合物尤其是浅埋藏渗漏型水合物的形成和聚集也有明显的制约作用^[15,16]。

我国在 20 世纪末开始了我国海域的天然气水合

物调查研究, 并于 2007 年 4 月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水合物实物样品, 实现了中国天然气水合物取样零的突破^[17]。孔隙水地球化学研究作为天然气水合物研究的主要组成部分在中国的天然气水合物研究中也扮演了重要角色, 在西沙海槽、神狐海域以及东沙海域均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还原界面(Sulfate Methane Interface, SMI)以及低的溶解无机碳(Dissolved Inorganic Carbon, DIC)碳同位素组成等^[18-22]。

琼东南海域是继西沙、东沙、神狐之后南海北部海域的一个新的水合物勘探区域, 近几年来在该区域做了大量的研究工作并取得了一系列成果。本文选取琼东南海域 HQ-1PC 站位(图 1), 从孔隙水地球化学的角度来探讨该海域天然气水合物的赋存可能,

图 1 南海北部地区水合物远景区分布图

BSR 区域是水合物探测的重点区域, HQ-1PC 位于琼东南盆地最大的 BSR 附近

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

南海是西太平洋最大的边缘海之一, 位于 $107^{\circ}\sim 118^{\circ}\text{E}$, $5^{\circ}\sim 22^{\circ}\text{N}$ 之间, 总体上为一北东向展布的菱形盆地, 面积约 $3.5\text{ km}\times 106\text{ km}$, 平均水深 1000 m 以上, 其中南海北部陆坡的水深为 $200\sim 3400\text{ m}$, 陆隆区水深为 $3400\sim 4200\text{ m}$ ^[23]. 南海水深约 1000 m 时, 水温在 4°C 左右, 到水深 $2500\sim 3000\text{ m}$ 时, 水温在 $2\sim 3^{\circ}\text{C}$ 之间为最低水温, 再往深处水温略微回升, 总体在 $2\sim 5^{\circ}\text{C}$ 之间^[24]. 结合南海北部陆坡的水深, 南海北部陆坡完全具有形成水合物的温压条件.

在南海北部陆坡区发育有巨厚的中、新生代沉积物, 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, 最大沉积厚度甚至逾万米, 为水合物的生成提供了良好的气源条件^[25]. 目前区内已发现多处 BSR 发育区^[24]. 区内底辟构造以及张性断层很发育, 为下部甲烷气向浅部地层运移开辟了有利通道, 促使气体向上运移到水合物温压稳定带上.

根据南海北部陆坡地质特点, 沿着陆坡可划分出台西南盆地、东沙海域、神狐海域、西沙海槽、琼东南盆地等水合物远景区. 南海北部陆坡琼东南海域是中国天然气水合物勘探最具潜力的区域之一, 位于海南岛东南海域, 以琼东南盆地为主体. 从构造背景来看琼东南盆地位于华南大陆边缘, 是在加里东、燕山期褶皱基底上形成的新生代含油气盆地. 新生代南海北部陆缘为拉张离散的大陆边缘, 受到区域构造背景控制, 盆地内断裂非常发育^[24,26]. 琼东南盆地第四纪沉积巨厚, 新生界最大沉积厚度约为 12 km , 是我国海上重要的常规油气富集区. 盆地内发育有很好的天然气资源远景. 在地震剖面上显示盆地沉积中发育有高压泥底辟和气烟囱、沟通泥底辟和气烟囱与海底的断裂构造, 海底可能发育有正在活动的天然气冷泉, 具备了天然气水合物形成的气源和构造条件^[27~29].

2 样品采集与分析方法

HQ-1PC 站位位于琼东南盆地西北陆坡区, 水深

为 797 m , 取样由广州海洋地质调查局“海洋四号”船在 2007 年水合物航次大型重力活塞取样器完成, 共取得柱状样品 6.64 m .

柱状样品取到甲板后, 首先在样品底端测量温度, 测试底层温度为 5.2°C . 将重力活塞管样底部 $5\sim 10\text{ cm}$ 样品去除, 剩余样品从顶到底每间隔 50 cm 截取 $15\sim 20\text{ cm}$ 用于抽取孔隙水, 孔隙水抽提使用船上自制的真空抽提装置抽取, 共计取得 10 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°C . 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.

Cl^{-} , SO_4^{2-} 和 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, Ba, 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-Ba 和 I 分别使用不同的介质进入仪器分析: Sr-Ba 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 $<2\%$.

硫酸盐甲烷分界面界限(SMI)计算利用孔隙水中硫酸盐梯度采用线性拟合办法计算. 硫酸根以及碘的通量计算采用菲克斯第一定律:

$$F = \phi^3 D \cdot \frac{\partial C}{\partial x}, \quad (1)$$

其中 ϕ 为沉积物孔隙度, D 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. 硫酸根以及碘使用的扩散系数分别为 5.72×10^{-10} 和 $1.13\times 10^{-9}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$ ^[30], 孔隙度使用 75% ^[31].

3 结果与讨论

孔隙水分析结果见表 1, 本文讨论将分为盐度特征、微生物作用相关元素特征及碘离子特征三个方面.

3.1 盐度特征

盐度异常是天然气水合物勘探最主要的地球化

表 1 HQ-1PC 站位沉积物孔隙水元素含量表

深度 (m)	Cl (mmol L ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ (mmol L ⁻¹)	Br (mmol L ⁻¹)	Na (mmol L ⁻¹)	K (mmol L ⁻¹)	Ca (mmol L ⁻¹)	Mg (mmol L ⁻¹)	Sr (μmol L ⁻¹)	Ba (μmol L ⁻¹)	I (μmol L ⁻¹)
0	553	28.2	0.85	496	12.3	10.6	53.1	93.4	0.6	5.6
0.66	550	26.0	0.83	497	11.5	8.5	49.0	89.7	0.6	17.1
1.36	559	24.4	0.83	480	12.4	8.9	50.7	82.2	0.8	27.8
2.06	560	22.2	0.84	492	11.5	6.9	51.3	87.1	0.9	39.7
2.76	634	19.8	1.00	555	14.6	6.7	55.9	98.5	1.5	53.5
3.46	651	17.4	1.02	573	13.5	6.6	56.1	159.7	1.9	66.6
4.16	656	8.6	1.02	577	14.6	4.6	52.1	296.1	3.1	99.4
4.86	558	16.9	0.85	482	10.7	6.2	49.5	78.6	1.0	61.3
5.56	546	10.3	0.83	489	11.3	3.9	46.6	65.5	2.4	86.8
6.26	545	6.1	0.85	474	11.3	2.9	44.2	63.0	6.8	107.2

学识别标志之一。在海水以及孔隙水中, 氯、钠、钾等元素作为保守元素在海水中稳定存在, 其特征基本上能代表样品的盐度特征。HQ-1PC 站位氯、钠、钾元素随深度变化曲线见图 2, 从图中可以看出, 无论是氯还是钾、钠等在 3~4 m 处均出现有一个明显的高异常值, 在高异常区上下部分离子含量正常(图 2)。

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。例如 ODP112 航次 688 和 685 站位, Barbados Accretionary Prism 南部的大型重力活塞站位, ODP164 航次 994, 997 钻孔, ODP204 航次 1245 和 1246 站位以及南海北部神狐钻探井位等发现水合物的区域都表现出了盐度在水合物生成区域急剧下降的趋势^[17,32-34]。而在 ODP204 航次的浅表层出现水合物的 1249 和 1250 站位则出现了氯离子浓度急剧升高的特征^[35]。大量研究表明天然气水合物区盐度的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^[6,9,35]。

沉积物中孔隙水盐度与海水接近, 在温度降低时由淡水形成的冰先从盐水中析出。冰析出之后液体中盐度增大, 冰点继续降低, 到温度降低到一个极限值之后结冰过程中止。因此理论上, 在水合物存在范围内会引起局域性的孔隙水离子浓度的浓缩, 而天然气水合物晶格之中则是以淡水为主。在 ODP204 航次 1249 和 1250 站位浅表层水合物区均发现了高盐度的样品, 氯离子含量可高达 1200 mmol L⁻¹ 以上^[35]。同时钠、钾离子也出现了相似的变化, 这种特征就是水合物排盐效应的最好证明。

在大多数天然气水合物分布区我们看到的都是由于采集沉积物中水合物分解而引起的盐度低异常, 而由天然气水合物排盐所引起的高浓度却极少出现,

图 2 HQ-1PC 站位沉积物孔隙水氯、钠、钾元素含量随深度变化图

阴影部分代表高异常

如 ODP164 航次 994, 995 和 997 站位^[34], ODP112 航次^[36], ODP204 航次 1244 和 1245 站位等^[35]。此外, 盐度低异常也可能与海底沉积物的成岩压实作用和天然气水合物在底部分解有关。海洋沉积物浅表层由于压力较小孔隙度较大(一般平均 80%左右), 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, 高盐度逐渐扩散降低。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见到的盐度的负异常^[6]。大多数情况下, 盐度低异常一般都是样品采集到船上后降压增温引起水合物分解引起。

大多数站位并没有出现高盐度也与天然气水合物的含量有关, 布莱克海台天然气水合物相对于沉积物来说含量仅 3%左右, 在形成时所释放的高盐流体数量有限随着时间的推移极易被周围原始流体同

化. 在 ODP204 航次 1249 和 1250 站位浅表层的水合物样品以块状为主, 并且形成深度浅, 未经过沉积物的成岩压实作用, 形成时释放的高盐流体充满了整个水合物生成区才被观测到^[35].

HQ-1PC 站位出现高盐度的层位深度与 ODP204 航次 1249 和 1250 站位相似, 都出现在浅表层, 没有经过成岩压实作用, 因此其盐度异常有可能与水合物引起的盐度效应有关(图 2). 由于在取样过程中 HQ-1PC 并没有发现水合物存在的迹象, 且其盐度也没有出现任何低异常, 因此推测在站位附近存在高异常盐区, 其高盐流体运移进入到 HQ-1PC 中使得孔隙水化学组成产生明显变化.

3.2 微生物地球化学作用相关元素特征

经研究发现, 在天然气水合物区微生物活动较为强烈并对沉积物孔隙水的一些元素含量以及同位素组成产生重要影响^[11,21,22,37-42]. 这些地球化学过程的判别对天然气水合物赋存有指示意义. 这些影响体现在孔隙水中主要表现在硫酸根, Ba, Ca, Mg 和 Sr 等离子含量的异常及一些特殊生物标记化合物的指示.

从 HQ-1PC 孔隙水中各相关指标随深度变化曲线来看, 总体上 SO_4^{2-} , Ca, Mg 和 Sr 均表现出了随深度下降的趋势, Ba 含量随深度增加. 但与 Cl, Na, K 相

似, 几乎所有指标在 3~4 m 处出现了明显的浓度异常特征, 其中 Sr 和 Mg 含量高异常尤其显著(图 3).

3.2.1 硫酸根

由于孔隙水主要来源于海水, 因此沉积物形成时, 海水中的硫酸根随沉积物一起进入到孔隙水中, 是孔隙水重要的化学组成之一. 大量研究显示, 海底沉积物中孔隙水硫酸根含量的大幅度变化亦可以间接指示天然气水合物的存在^[37].

由于大量甲烷气的扩散和运移, 甲烷厌氧氧化反应(Anaerobic Oxidation of Methane, AOM)是天然气水合物赋存区域浅表层沉积物中最重要的微生物地球化学过程. 其主要反应方式如下:

在这个反应中硫酸根作为氧化剂在微生物作用下将甲烷氧化, 生成溶解无机碳(具体存在形式与孔隙水中 pH 值有关). 随沉积物深度增加, 由于该反应的进行会使孔隙水中硫酸根离子逐渐亏损, 直至在 SMI 消耗殆尽. 在 SMI 界线之下甲烷浓度逐渐增加.

Borowski 等^[37]系统研究了水合物出现与硫酸盐浓度梯度的关系, 研究结果显示, 有天然气水合物的站位与浅 SMI 和大硫酸盐梯度之间存在很强的相关性. 所以, SMI 浅和硫酸盐梯度大, 可以作为易形成天然气水合物环境的指示.

图 3 HQ-1PC 站位沉积物孔隙水与微生物地球化学相关元素含量随深度变化图

阴影部分代表高异常

HQ-1PC 站位硫酸根离子浓度值在 4 m 处表现出明显的负异常, 可能与该处附近混入的流体化学组成相关。我们推测存在两种可能: 一种可能是混入的流体中含大量甲烷, 甲烷将该处硫酸根大量消耗引起硫酸根低异常; 另外一种可能是侧向流体中硫酸根离子含量极低从而将原位流体稀释引起硫酸根负异常。由于水合物生成区域孔隙水必然具有高甲烷低硫酸根的特征, 因此无论哪种可能都有可能与水合物有关(图 4)。4 m 以下区域硫酸根受到流体的混入影响不大, 说明流体加入时间较短并没有及时向深部扩散, 因此深部 SMI 计算可以使用简单的线性拟合计算得出 SMI 值为 7.0 m, 该值稍低于神狐海域报道过的 10~11 m^[21]、布莱克海台的 20.5~22.7 m^[10], 以及神狐海域钻探井位的 17~27 m^[17]。由于 HQ-1PC 站位浅表层孔隙水化学组成受到混入的流体干扰, 其 SMI 界限不能完全反应该站位原始的甲烷通量大小和 AOM 过程强度。从 AOM 反应来看甲烷与硫酸根的消耗一致, 在 AOM 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, 因此采用硫酸根通量来衡量该过程更加准确。通过计算, HQ-1PC 站位下部硫酸盐通量为 $59.5 \times 10^{-4} \text{ mmol cm}^{-2} \text{ a}^{-1}$ (图 4), 高于神狐海域的 26.1×10^{-4} 和 $20.1 \times 10^{-4} \text{ mmol cm}^{-2} \text{ a}^{-1}$ ^[21], 也远远高于布莱克海台各站位的 $8.2 \times 10^{-4} \sim 18 \times 10^{-4} \text{ mmol cm}^{-2} \text{ a}^{-1}$ ^[10], 说明在 HQ-1PC 站位区域有大量甲烷气从深部向浅部运移, 而这些甲烷气可以为天然气水合物的形成提供充足的气源。

图 4 HQ-1PC 沉积物孔隙水硫酸根离子含量随深度变化图
阴影部分代表高异常, 箭头代表甲烷气的加入

3.2.2 钙、镁和锶

孔隙水中 Ca、Mg 和 Sr 含量的变化是碳酸盐成岩过程的有效示踪剂^[43]。在天然气水合物产出地区, 浅表层沉积物孔隙水都会出现 Ca、Mg、Sr 等离子的负异常, 比如 ODP164 航次 995、997 站位以及 IODP311 航次 1325 和 1326 站位等^[44,45]。这一系列异常与 AOM 过程紧密相连, 在前文曾提及 AOM 反应中硫酸根作为氧化剂在微生物作用下将甲烷氧化, 生成溶解无机碳。上述离子与 AOM 过程产生的溶解无机碳相结合生成自生碳酸盐矿物, 如方解石、白云石、文石等等。因此在硫酸盐还原带, 大量溶解无机碳随着 AOM 过程被释放, 参与到碳酸盐形成过程中, 使得 Ca 和 Mg 的亏损趋势与硫酸盐亏损几乎完全一致^[43]。

从 HQ-1PC 孔隙水 Mg、Ca 和 Sr 曲线来看, 三个元素的浓度梯度变化大, 总体上呈从浅到深含量逐渐降低, 碳酸盐沉淀作用比较明显。但在 3~4 m 处 Ca 与硫酸盐表现相同, 出现明显的负漂移, Mg 与 Sr 含量则出现了正异常, 在 4 m 以下三个元素与硫酸盐表现一致(图 3)。

Rodriguez 等^[44]在对布莱克海台沉积物中自生矿物与孔隙水地球化学研究中发现, 浅表层沉积物孔隙水中 Ca 的亏损远远大于 Mg, 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 消耗加大。HQ-1PC 站位 Mg 和 Ca 很好地反映了这种特征, 在硫酸盐亏损的地方 Ca 均出现负异常, 说明该区有大量方解石形成, 4 m 处 Mg 正异常与盐度表现一致, 随着深度增加 Mg 逐渐被消耗出现降低的趋势。Sr 的高异常可能与流体源区的化学组成相关。

3.2.3 钡

在远洋沉积中 Ba 主要以铝硅酸盐的形式存在, 夹杂少量重晶石矿物^[46,47]。铝硅酸盐中 Ba 存在较为稳定, 只有重晶石中的 Ba 会随着硫酸根含量的变化产生波动。由于重晶石的溶解度极低, 因此在海水以及沉积物孔隙水中 Ba 含量较低。但是在硫酸盐亏损区域由于硫酸根离子浓度的降低, 重晶石溶解度增加, 孔隙水中 Ba 的含量明显上升^[48]。

与 Ca、Mg 和 Sr 离子一样, 在天然气水合物区域, Ba 也受到 AOM 过程的影响, AOM 反应消耗大量的硫酸根, 致使重晶石溶解度增加, 尤其是由于重晶石的溶解结晶相互作用会在 SMI 附近产生一个典型的 Ba 高异常区, 这个高异常区一般出现在 SMI 之上不

远, 因此可以用来判断 SMI 界线的位置^[47,49,50].

HQ-1PC 站位在两处硫酸根最低值处都出现了 Ba 的异常高值(图 3), 这也与浅层的微生物地球化学作用密切相关.

3.3 溴和碘

已有研究表明, 卤素元素中的 Br 和 I 也可以作为天然气水合物地化学探测的指标之一. 在典型的天然气水合物产区, 如布莱克海台, 水合物海脊, 日本南海海槽, 以及卡斯卡迪亚大陆边缘以及南海北部神狐海域等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^[8,22,51-53].

碘是一个非常活跃的亲生物元素, 主要富集于海洋浮游植物和藻类中, 它随着海洋植物和藻类的沉降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^[8,54]. 当沉积物中的有机质降解时, I 随之被释放出来, 致使孔隙流体中的 I 含量出现正异常. Br 与 I 同属卤素元素, 化学性质接近, 在沉积物中也会有微许富集, 但总体而言 Br 相对于 I 来说变化较小^[54]. 除了被生物吸附之外, I 的化学性质比较稳定, 不容易受到成岩作用影响, 因此浅表层沉积物孔隙水中的 I 可以直接反应下伏沉积物有机质的赋存情况及其降解程度^[22].

HQ-1PC 站位由于受到侧向高盐流体加入的影响, 孔隙水 Br 在深度曲线上表现出了与 Cl 一致的特征, 在 3~4 m 出现高异常, 其他数据与海水值大体相当. I 的特征显示出 3~4 m 处流体具有极高的 I 含量. 与硫酸根类似在 3~4 m 以下 I 未受到该流体的影响, 但也表现出了极为明显的高 I 流体上涌的特征(图 5).

由于在 HQ-1PC 站位 4 m 以上的部分 I 也表现出了良好的线性关系, 因此 HQ-1PC 站位分为两部分分别计算碘通量, 浅表层碘通量为 $70.4 \times 10^{-3} \mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1}$, 深部碘通量为 $49.3 \times 10^{-3} \mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1}$ (图 6).

与硫酸盐通量一致, 碘通量也远远高于已报道的神狐海域以及布莱克海台^[22]. 暗示该站位下伏沉积物中具有极高的有机质含量, 并且伴随着大量有机质被分解, I 与甲烷一道被释放出来, 甲烷在运移过程中遇到合适的温压条件形成天然气水合物, 而 I 则从源区一直运移到海底, 形成我们所见的高 I 梯度特征.

由于孔隙水中的 I 与甲烷几乎同源, 碘通量在某种程度上来说可以代替甲烷气源区的甲烷通量, 因

图 5 HQ-1PC 沉积物孔隙水卤素元素含量随深度变化图
阴影部分代表高异常

图 6 HQ-1PC 沉积物孔隙水碘元素含量随深度变化图
阴影部分代表高异常, 箭头代表碘离子通量的大小

此其应该与硫酸根有较好的相关性, 从图 7 中可以看到, I 离子含量与硫酸根含量呈负相关, 显示出了极好的相关性, 这也验证了我们之前的推断, I 的含量在某种程度上可以代表源区的天然气含量, 因此其可以有效示踪天然气水合物的赋存.

从前文分析来看, HQ-1PC 站位 3~4 m 的地球化学异常是一个普遍现象, 几乎在所有指标上都得到了很好的体现, 总体来看该处孔隙水具有高盐、低硫酸根或富甲烷、I 和 Sr 含量高异常的特征. 上述所有异常均有可能与水合物相关, 水合物在形成过程中排盐致使盐度在局部出现高异常, 而水合物周围流体本身就具有高甲烷特征, 所以在该处硫酸盐出现亏损. 前文表述过, I 与甲烷具有高的相关性, 在水合物形成时甲烷被消耗, I 由于排盐作用被浓缩, 致使该处出现异常高的碘通量.

图7 HQ-1PC 沉积物孔隙水碘元素含量与硫酸根离子含量相关关系图

由于元素在孔隙水中的扩散效应, 在大的空间或者时间尺度上, 各溶质在深度变化曲线上应表现为平缓的曲线。但在 HQ-1PC 站位 4 m 处存在一个突变点, 尤其是碘与硫酸根, 曲线并不是渐变, 因此, 该处的各项指标异常并不是正常扩散的结果, 说明引起该处异常的源就在附近, 与 ODP204 航次 1249、1250 站位相似, 推测在该层位附近有水合物生成。

致谢 感谢审稿专家提出的宝贵意见。

参考文献

- 1 Paul C, Brian J S. Pore-water chemistry. The Oxford Companion to the Earth. <http://www.encyclopedia.com/doc/1O112pore-waterchemistry.html>, 2000
- 2 Aller R. Experimental studies of changes produced by deposit feeders on pore water, sediment, and overlying water chemistry. *Am J Sci*, 1978, 278: 1185–1234
- 3 McCaffrey R J, Myers A C, Davey E, et al. The relation between pore water chemistry and benthic fluxes of nutrients and manganese in Narragansett Bay, Rhode Island. *Limnol Oceanogr*, 1980, 25: 31–44
- 4 Budd D A. Aragonite-to-calcite transformation during fresh-water diagenesis of carbonates: Insights from pore-water chemistry. *Bull Geol Soc Am*, 1988, 100: 1260–1270
- 5 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. *Mar Petrol Geol*, 2008, 25: 860–872
- 6 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
- 7 Pierre C, Fouquet Y. Authigenic carbonates from methane seeps of the Congo deep-sea fan. *Geo-Mar Lett*, 2007, 27: 249–257
- 8 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
- 9 Malinverno A, Kastner M, Torres M, et al. Gas hydrate occurrence from pore water chlorinity and downhole logs in a transect across the northern Cascadia margin (Integrated Ocean Drilling Program Expedition 311). *J Geophys Res*, 2008, 113: B08103

4 结论

通过对南海北部琼东南海域 HQ-1PC 站位沉积物孔隙水元素含量的地球化学特征的分析, 我们可得出以下结论:

(1) HQ-1PC 站位浅表层沉积物中微生物活动强烈, 高通量的甲烷流体上涌致使该站位出现了极高的硫酸盐通量和浅的 SMI 界限。

(2) 在对碘元素的分析发现无论是浅部还是深部流体都具有极高的碘通量, 由于碘与甲烷同样来源于深部有机质降解, 其通量也可以间接代表甲烷通量, 因而进一步印证了 HQ-1PC 站位所在区域深部是一个潜在的天然气源区。

(3) HQ-1PC 站位岩心中部盐度表现出了明显的高异常, 暗示有高盐流体加入。而该高盐流体存在低硫酸根、高碘的特征, 这个特征与水合物形成所排放的流体相似, 说明在该站位附近可能赋存有天然气水合物。

综上所述, 在 HQ-1PC 站位所在区域可能有水合物生成, 沉积物孔隙流体富含天然气和碘, 在浅表发生了强烈的微生物地球化学作用, 而部分流体流经水合物区域时携带了水合物生成所排放的高盐卤水引起了我们所观测到的一系列地球化学异常变化。

- 10 Borowski W S, Paull C K, Ussler III W. Marine pore-water sulfate profiles indicate in situ methane flux from underlying gas hydrate. *Geology*, 1996, 24: 655–658
- 11 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. *Mar Chem*, 1997, 57: 299–311
- 12 Feng D, Chen D F, Peckmann J. Rare earth elements in seep carbonates as tracers of variable redox conditions at ancient hydrocarbon seeps. *Terra Nova*, 2009, 21: 49–56
- 13 Feng D, Chen D F, Roberts H H. Petrographic and geochemical characterization of seep carbonate from Bush Hill (GC 185) gas vent and hydrate site of the Gulf of Mexico. *Mar Petrol Geol*, 2009, 26: 1190–1198
- 14 Feng D, Chen D F, Peckmann J, et al. Authigenic carbonates from methane seeps of the northern Congo fan: Microbial formation mechanism. *Mar Petrol Geol*, 2010, 27: 748–756
- 15 Chen D F, Cathles L M. A kinetic model for the pattern and amounts of hydrate precipitated from a gas steam: Application to the Bush Hill vent site, Green Canyon Block 185, Gulf of Mexico. *J Geophys Res*, 2003, 108: 2058
- 16 Chen D F, Cathles L M, Roberts H H. The geochemical signatures of variable gas venting at gas hydrate sites. *Mar Petrol Geol*, 2004, 21: 317–326
- 17 吴能友, 张海放, 杨胜雄. 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: 1–6
- 18 吴能友, 邹黛黛, 叶瑛, 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. *南海地质研究*, 2007, (1): 1–14
- 19 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
- 20 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 Oceanogr*, 2008, 64: 459–470
- 21 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 Shenhua area, northern South China Sea. *J Oceanogr*, 2008, 64: 303–310
- 22 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, 20: 3231–3240
- 23 姚伯初. 南海的天然气水合物矿藏. *热带海洋学报*, 2001, 20: 20–28
- 24 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
- 25 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
- 26 王宏斌, 梁劲, 龚跃华, 等. 基于天然气水合物地震数据计算南海北部陆坡海底热流. *现代地质*, 2005, 19: 67–73
- 27 张岭, 宋海斌. 天然气水合物体系动态演化研究(III): 水合物的产生、聚集和分解. *地球物理学进展*, 2003, 18: 592–597
- 28 陈多福, 赵振华, 解启来, 等. 琼东南盆地崖 13 气田天然气形成水合物的温压条件和厚度计算. *地球化学*, 2001, 30: 585–591
- 29 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
- 30 Li Y H, Gregory S. Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. *Geochim Cosmochim Acta*, 1974, 38: 703–714
- 31 Wang P, Prell W L, Blum P. Proceedings of the Ocean Drilling Program. Initial Reports, 184. Ocean Drilling Program, College Station, TX, 2000
- 32 Kvenvolden K A, Kastner M. Gas hydrate of the Peruvian outer continental margin. In: Suess E R, von Huene R, Emeis K, eds. Proceedings of Ocean Drilling Program. Scientific Results, Volume 112. College Station, Texas, Ocean Drilling Program, 1990. 517–526
- 33 Aloisi G, Pierre C, Rouchy J M, et al. Methane-related authigenic carbonates of eastern Mediterranean Sea mud volcanoes and their possible relation to gas hydrate destabilisation. *Earth Planet Sci Lett*, 2000, 184: 321–338
- 34 Paull C K, Matsumoto R, Wallace P, et al. Gas hydrate sampling on the Blake Ridge and Carolina Rise. Proceedings of the Ocean Drilling Program. Initial Report, 164. Ocean Drilling Program, College Station, TX, 1996
- 35 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
- 36 Hesse R, Harrison W E. Gas hydrates (clathrates) causing pore-water freshening and oxygen isotope fractionation in deep-water sedimentary sections of terrigenous continental margins. *Earth Planet Sci Lett*, 1981, 55: 453–462
- 37 Borowski W S, Paull C K, Ussler W. 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
- 38 Suess E, Torres M E, Bohrmann G, et al. Gas hydrate destabilization: enhanced dewatering, benthic material turnover and large methane plumes at the Cascadia convergent margin. *Earth Planet Sci Lett*, 1999, 170: 1–15
- 39 Tryon M D, Brown K M, Torres M E. Fluid and chemical flux in and out of sediments hosting methane hydrate deposits on Hydrate Ridge,

- OR, II: Hydrological processes. *Earth Planet Sci Lett*, 2002, 201: 541–557
- 40 Torres M E, McManus J, Hammond D E, et al. Fluid and chemical fluxes in and out of sediments hosting methane hydrate deposits on Hydrate Ridge, OR, I: Hydrological provinces. *Earth Planet Sci Lett*, 2002, 201: 525–540
- 41 Birgel D, Feng D, Roberts H H, et al. Changing redox conditions at cold seeps as revealed by authigenic carbonates from Alaminos Canyon, northern Gulf of Mexico. *Chem Geol*, 2011, 285: 82–96
- 42 Feng D, Roberts H H. Geochemical characteristics of the barite deposits at cold seeps from the northern Gulf of Mexico continental slope. *Earth Planet Sci Lett*, 2011, 309: 89–99
- 43 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 R, von Huene R, Emeis K, eds. *Proceedings of the Ocean Drilling Program Scientific Results, Volume 112*. College Station, Texas, Ocean Drilling Program, 1990. 413–440
- 44 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. *Proceedings of the Ocean Drilling Program Scientific Results, Volume 164*. College Station, Texas, Ocean Drilling Program, 2000. 301–312
- 45 Riedel M, Collett T S, Malone M J, et al. *Proceedings of the integrated ocean drilling program. Expedition Reports 311*. Integrated Ocean Drilling Program, College Station, TX. 2005
- 46 Dymond J, Suess E, Lyle M. Barium in deep-sea sediment: A geochemical proxy for paleoproductivity. *Paleoceanog*, 1992, 7: 163–181
- 47 Ginge F, Dahmke A. Discrete barite particles and barium as tracers of paleoproductivity in South Atlantic sediments. *Paleoceanography*, 1994, 9: 151–168
- 48 Brumsack H J, Gieskes J M. Interstitial water trace metal chemistry of laminated sediments from the Gulf of California, Mexico. *Mar Chem*, 1983, 14: 89–106
- 49 Torres M E, Brumsack H J, Bohrmann G, et al. Barite fronts in continental margin sediments: A new look at barium mobilization in the zone of sulfate reduction and formation of heavy barites in diagenetic fronts. *Chem Geol*, 1996, 127: 125–139
- 50 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
- 51 Lu Z, Hensen C, Fehn U, et al. Halogen and I-129 systematics in gas hydrate fields at the northern Cascadia margin (IODP Expedition 311): Insights from numerical modeling. *Geochem Geophys Geosys*, 2008, 9: Q10006
- 52 Lu Z, Tomaru H, Fehn U. Iodine ages of pore waters at Hydrate Ridge (ODP Leg 204), Cascadia Margin: Implications for sources of methane in gas hydrates. *Earth Planet Sci Lett*, 2008, 267: 654–665
- 53 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
- 54 Matsumoto R, Borowski W S. Gas hydrate estimates from newly determined oxygen isotope fractionation ($a_{\text{GH-IW}}$) and $\delta^{18}\text{O}$ anomalies of the interstitial waters: Leg 164, Blake Ridge. In: Paull C K, Matsumoto R, Wallace P J, et al, eds. *Proceedings of the Ocean Drilling Program Scientific results. Volume 164*. College Station, Texas, Ocean Drilling Program, 2000. 59–66