

天然气水合物

南海北部陆坡天然气水合物存在的地球物理和地球化学特征

蒲晓强^{1,2}, 陶小晚³, 张会领¹

(1. 广东海洋大学, 广东 湛江 524088;

2. 中国科学院边缘海地质重点实验室, 广州地球化学研究所, 广东 广州 510640;

3. 中国石油勘探开发研究院, 北京 100083.)

摘要:南海北部陆坡海域具有十分有利的水合物生成和赋存的构造、沉积等条件,从地球物理勘探和地球化学勘探2个方面对近期南海北部陆坡的水合物勘探工作和成果进行了综述。南海北部陆坡水合物存在的地球物理证据主要包括:地震剖面出现BSR、阻抗空白带、速度及振幅结构(VAMP)异常等;地球化学证据有:沉积物孔隙水氢氧同位素、孔隙水离子浓度、酸解烃、自生矿物及碳硫同位素等地球化学指标的异常。这些证据显示南海北部陆坡的西沙、东沙和台西南等海域具有较好的水合物勘探前景。

关键词:南海北部陆坡;天然气水合物;地球物理;地球化学

中图分类号:TE132.1

文献标识码:A

文章编号:1672-1926(2009)04-0620-07

0 引言

天然气水合物在能源、环境及地质灾害等方面具有重要的意义^[1-4],国内外对水合物的研究日趋重视,我国对水合物的勘探研究主要集中在南海海域。南海平均水深1 000 m以上,海底温度为1~5℃,新生代期间,由于构造运动和板块活动,在南海形成了不同类型的大陆边缘和沉积盆地^[5]。满足天然气水合物生成的温压条件,估计水合物主要分布在水深300~3 500 m的海域^[6]。其中,南海北部陆坡具有十分有利的水合物生成和赋存的构造、沉积等条件^[5-10],成为我国水合物研究的重点区域。

在南海北部陆坡区,东部为聚合边缘,沿俯冲带发育有叠瓦状逆掩推覆构造和洋壳增生楔、俯冲带及断裂带,成为深部热裂解气和热流体形成并向浅部运移产生天然气水合物的有利热力学环境^[5, 7]。南海北部地区在渐新世以来,沉积速率快,沉积厚度大,特别是早中新世以来青藏高原的快速隆升,在区

域上给南海带来了大量的陆源碎屑物^[7]。并发育许多大中型沉积盆地,最大沉积厚度超过10 000 m^[8]。在此区域发现了5个新生界含烃盆地和丰富的油气藏,例如珠江口盆地、莺歌海盆地和琼东南盆地等,沉积物沉积速率高,有机质含量高,孔隙度大,等深流沉积和重力流沉积发育,造就了良好的天然气水合物的赋存条件和物质条件^[6, 8-10]。姚伯初^[11-12]认为南海北部陆坡是南海天然气水合物最丰富的地区。卢振权等^[13]估算南海北部陆坡天然气水合物资源量约相当于标准条件下 $6.3 \times 10^{13} \text{ m}^3$ 的天然气。中国地质调查局于2007年4—6月在南海神狐海域采到了水合物样品^[14-15],证实我国南海北部陆坡确实存在水合物。

因此深入研究南海北部陆坡天然气水合物的分布状况,对预测我国海域天然气水合物资源分布,提升海洋天然气水合物理论研究水平,具有重要的战略意义^[16]。本文总结了近年来中外文献所涉及的南海北部陆坡天然气水合物勘探的研究成果。

收稿日期:2009-03-17;修回日期:2009-06-12

基金项目:中国科学院边缘海地质重点实验室开放基金项目(编号:MSGL06-14);广东海洋大学引进人才科研启动基金资助项目(编号:E07017);国家自然科学基金项目“新一代综合性古海洋环境代用指标研究”(编号:40376038)联合资助。

第一作者 E-mail: puxq2005@yahoo.com.cn.

1 南海北部陆坡天然气水合物存在的地球物理证据

海洋天然气水合物由于温压条件的限制,一般存在于海底表层沉积物中,并且它的底界面与其下部游离气层之间的声波传播速度存在较大差异,当地震波通过这一界面时,可形成一强烈的反射层,这一反射层大致平行于海底,与沉积层面斜交,具负极

性,被称为似海底反射界面^[17-18] (Bottom Simulating Reflector, 简称 BSR, 图 1)。

另外,地层中水合物的存在还会造成地震剖面出现阻抗空白带(Blanking Zone, 图 1)、速度及振幅结构(VAMP)等异常标记的出现^[19]。根据地震资料还可以识别出与水合物存在密切相关的各种地质体,以及预测水合物的厚度、资源量,建立水合物成藏模式等。

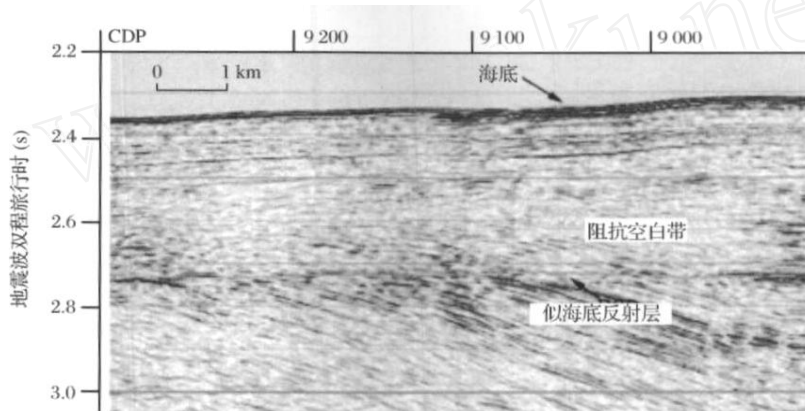


图 1 地震剖面上的海底反射界面(BSR)及阻抗空白带^[20]

在南海北部陆坡多处海域发现了指示水合物存在的地球物理证据,如:姚伯初^[7]在南海北纬 10° 以北的海域,利用多道地震剖面及地震声纳浮标资料,发现在东沙群岛南部、西沙海槽北部、西沙群岛南部、中沙群岛西部等多处海域存在 BSR,并认为有可能存在水合物。张光学等^[21]在西沙海槽、东沙群岛东南坡、南沙断陷盆地均发现 BSR 或阻抗空白带,在笔架南盆地发现双 BSR。台西南海域也发现了丰富的 BSR^[22-23]。东沙海域地震剖面具有 BSR、弱振幅带,声波测井曲线具有高速、速度倒转等天然气水合物存在的特征^[24]。王秀娟等^[25]根据 ODP184 航次的测井及地质资料,初步推断南海北部陆坡存在天然气水合物。南海复杂构造背景条件下形成的多种构造地质体,及第四纪地层较高的沉积速率有利于水合物的形成,并发现了滑塌体、增生楔、泥底辟及特殊构造带等多种与水合物密切相关的地质体的存在^[8]。苏新等^[26]认为南海有利于天然气水合物成藏的沉积为全新世和更新世沉积,并划出了多个水合物潜在分布区。南海北部陆坡区的等深流、滑塌块体及扇体前缘是最有利于天然气水合物聚集成矿的相带^[27]。尚继宏等^[28]在南海东北部陆坡及恒春海脊发现 BSR 及适合水合物存在的多种构造地质体。因此,南海北部陆坡水合物存在的地球物理证据包括:BSR、阻抗空白带、声波测井

速度倒转、有利的构造地质体等,指示了西沙海槽、西沙群岛、东沙群岛、台西南等多个海域良好的水合物勘探前景。

南海北部陆坡水合物资源量的理论预测以及建立成藏模式等工作近年来逐渐展开,如陈多福等^[29-30]利用地震资料对琼东南盆地沉积物中的水合物稳定带厚度(约为 314 ~ 450 m)、水合物总量(约为 $10 \times 10^9 \text{ m}^3$)及水合物中所蕴含的天然气体积(约为 $1.6 \times 10^{12} \text{ m}^3$)进行了理论预测。Wu 等^[20]根据南海北部海域地震和地质资料识别出了 BSR,并估计水合物资源量为 $1.5 \times 10^{13} \text{ m}^3$ 。徐华宁等^[31]利用地震成像和叠后反演技术,发现南海北部某海域具有含天然气水合物的典型地震反射特征及地层声波速度异常,并预测水合物厚度在 25 ~ 80 m 之间。王宏斌等^[32]根据高分辨率地震数据分析了南海北部构造坡折带对天然气水合物的控制作用,并提出了南海北部陆坡构造坡折带中天然气水合物的成藏模式。吴时国等^[33]对南海北部神狐海域天然气水合物成藏地质特征进行了分析,提出了以深部热解气为主的构造渗漏型和以浅层生物气为主的地层扩散型 2 种水合物成藏模式。

高分辨率地震数据的引入,十分有利于地震成像和叠后反演等技术的应用,从而可以进行水合物厚度、资源量等的预测,以及结合地质资料建立水合

物成藏模式等工作,进一步促进了水合物勘探工作。但是目前,在南海北部陆坡区水合物地球物理勘探程度总体仍较低,资料较少。尤其是测井数据比较缺乏,今后可考虑引入放射性、电法及核磁共振等测井技术,以获得更多的信息。并且由于BSR和水合物间并非一一对应的关系^[34],因此应加强地球化学勘探对地球物理勘探的补充。

2 南海北部陆坡天然气水合物存在的地球化学证据

2.1 沉积物孔隙水异常

海底沉积物中天然气水合物的结晶会引起孔隙水氢氧同位素分馏,使得重同位素(D、¹⁸O)浓集于固相^[35],天然气水合物结构排斥盐离子进入晶体,使得孔隙水盐度增加。随着沉积埋深的增加,沉积物孔隙被压缩减少,富轻同位素和高氯度的孔隙流体向上排升,导致钻孔上部氯浓度增大。在取样过程中天然气水合物融化,释放出的淡水使周围孔隙水具有低氯度、富D和¹⁸O的特征^[36]。因此,海洋沉积物钻孔中孔隙水氯度随着深度的增加而减小,D值、¹⁸O值随深度增加而增大^[37],是指示天然气水合物存在的重要标志之一。在海底沉积物硫酸盐—甲烷交接带(Sulfate-methane interface,简称SMI),甲烷缺氧反应(Anaerobic methane oxidation,简称AMO; $\text{CH}_4 + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$)将孔隙水硫酸盐与甲烷池联系起来^[38]。AMO会导致沉积物中出现较浅的SMI以及急剧地硫酸盐含量降低,甲烷通量的大小直接影响SMI的深浅以及孔隙水硫酸盐浓度梯度^[39],硫酸盐亏损的形式与水合物存在与否有关^[34]。

在南海北部多处海域发现了孔隙水地球化学异常,如杨涛等^[40]发现南海北部A14站位沉积物表现出与水合物相关的孔隙水D值、¹⁸O值随深度增加的趋势。南海ODP184航次东沙群岛附近1146站位500m深处发现孔隙水 Cl^- 浓度下降3.6%,被认为是由于水合物的存在所引起^[19]。南海北部陆坡沉积物孔隙水中发现了指示水合物存在的 Cl^- 和 SO_4^{2-} 离子浓度异常以及深度较浅的SMI^[41]。邓希光等^[42]在东沙群岛HD196站位对沉积物孔隙水的离子及甲烷浓度、常量元素含量等进行了分析,杨涛等^[43]对西沙海槽沉积物孔隙水阴阳离子浓度进行了分析,发现了指示水合物赋存的地球化学异常。吴能友等^[14]在南海北部陆坡神狐海域根据海底温

度压力条件、沉积物气体组分、孔隙水地球化学特征等参数,对水合物成藏系统进行了探讨。

南海北部陆坡所采集的样品主要以深度小于10m浅表层样品为主,大深度的钻井取样较少。浅层孔隙水地球化学特征的变化主要受到下伏水合物分解释放甲烷的影响,受水合物本身形成或分解的影响较小。因此,在这种情况下,孔隙水D值、¹⁸O值和 Cl^- 浓度的变化并不明显,而 SO_4^{2-} 由于能够与甲烷反应,导致水合物赋存区浅表层沉积物中孔隙水中 SO_4^{2-} 浓度变化较为显著。上述文献^[19,35-43]根据孔隙水中 SO_4^{2-} 浓度变化得到的MSI深度在7~18m的范围内,指示了较好的水合物赋存前景。

2.2 酸解烃、顶空气等烃类气体及有机质分析

在水合物分布区域,受水合物释放出的甲烷气的影响,底层海水、浅表层沉积物中甲烷、二氧化碳等气体的特征会发生变化^[44]。天然气水合物分解释放出的甲烷等气体向上微渗漏过程中,可被保留在由烃类氧化而产生的自生碳酸盐或被次生蚀变的矿物中。因此,可通过对海水上空、海水以及海底沉积物中烃类气体的检测,寻找高含量异常区,来进行间接找矿。

酸解烃方法是用酸处理沉积物样品后测量其释放出烃类气体的一种地球化学方法。卢振权等^[44]选择西沙海槽水合物潜在富集区为研究对象,通过对酸解烃、热释烃、蚀变碳酸盐C等方法的对比研究,发现酸解烃的效果最好,方法技术可行,而且在实践中易于实现。祝有海等^[19]对南海北部海域70个浅层沉积物开展了酸解烃分析,发现在西沙海槽西缘、台西南盆地与笔架南盆地存在明显的高甲烷含量异常,且异常区往往与BSR分布区相吻合。南海多个海域沉积物的酸解烃分析显示,南海北部陆坡的烃类主要源于深部裂解气,可能还有浅部生物气的混合^[45]。王宏语等^[46]在西沙海槽水合物远景区多个沉积物和底层水样品进行了酸解烃和顶空气分析,发现西沙海槽北部陆坡具有较高的甲烷异常显示。东沙群岛南部ODP1146站位的高酸解烃异常可能与天然气水合物有关^[47]。孙春岩等^[48]在琼东南盆地西北部沉积物中发现酸解烃分布和甲烷碳同位素特征异常,并对水合物成藏远景进行了预测。邬黛黛等^[49]对南海台西南盆地HD196A孔沉积物有机质进行了分析,发现指示过去生物甲烷生成作用的生物标志化合物角鲨烯的存在,以及有机质中硫浓度向底部急剧增加的现象,指示了此处水合物

存在的潜力。

2.3 沉积物中自生矿物特征

几乎所有的天然气水合物产地,均发现呈岩隆、结壳、结核、烟囱或与沉积物和水合物互层等形式产出的自生碳酸盐矿物的存在。由于甲烷(生物成因甲烷气为主)缺氧氧化产生的 CO_2 具有特别低的 ^{13}C 值,从而导致自生碳酸盐岩相对于正常的海相碳酸盐岩具有特别低的 ^{13}C 值。在水合物稳定带中由于孔隙水的 ^{18}O 值偏高,因此,相对于正常海相碳酸盐岩,此环境中形成的自生碳酸盐岩具有高的 ^{18}O 值^[50-51]。陈多福等^[52-53]在南海东北陆坡发现了具有负偏碳同位素组成的自生冷泉碳酸盐岩以及甲烷氧化菌化石和硫酸盐还原菌化石。刘坚、陆红峰等^[54]在台西南海域沉积物中发现大量自生碳酸盐岩,具有较轻的碳同位素($-56.878\text{‰} \sim -32.829\text{‰}$)及较重的氧同位素($2.187\text{‰} \sim 5.045\text{‰}$)。陈忠等^[55]在南海北部陆坡明珠甲烷礁海域,Han^[56]等在南海北部九龙甲烷礁海域,均采集到了具有低碳同位素和高氧同位素的自生冷泉碳酸盐岩结核。上述所发现的自生碳酸盐岩指示了南海北部陆坡水合物存在的可能性较大。

硫酸盐还原菌具有较强的硫同位素分馏能力,产生的硫同位素分馏值可达 $4\text{‰} \sim 46\text{‰}$ ^[57]。在开放体系中,硫同位素被细菌还原所产生分馏的程度与硫酸盐的还原速率成反比^[58-60]。因此,在具有较高甲烷通量的沉积物中,固相硫类的同位素组成是受初始的硫酸盐的同位素组成、甲烷厌氧氧化(AMO)的净分馏因子和硫酸盐还原速率的影响^[61-62]。由于甲烷的硫酸盐还原速率与甲烷通量是密切相关的,因此硫化物硫同位素组成含有甲烷通量的相关信息。硫同位素反映了硫的生物地球化学循环特征,可提供沉积环境和成岩演化信息,为下伏水合物的赋存提供地球化学示踪。刘坚等^[54]在东沙海域具有高顶空气甲烷含量的沉积物中发现硫化物的含量较高。Chen 等^[63]报道了东沙群岛冷泉沉积物中自生碳酸盐岩所包含自生黄铁矿颗粒的镜下特征和宏观外貌特征。蒲晓强等^[64]对南海北部陆坡 NH-1 孔柱状沉积物的 AVS(酸可溶硫化物)、黄铁矿含量及部分样品的黄铁矿 ^{34}S 进行了研究,发现黄铁矿 ^{34}S 具有显著的正异常(最大 15‰ ,图 2)。上述自生硫化物矿物的地球化学特征均指示了南海北部陆坡不同海域赋存水合物的可能。

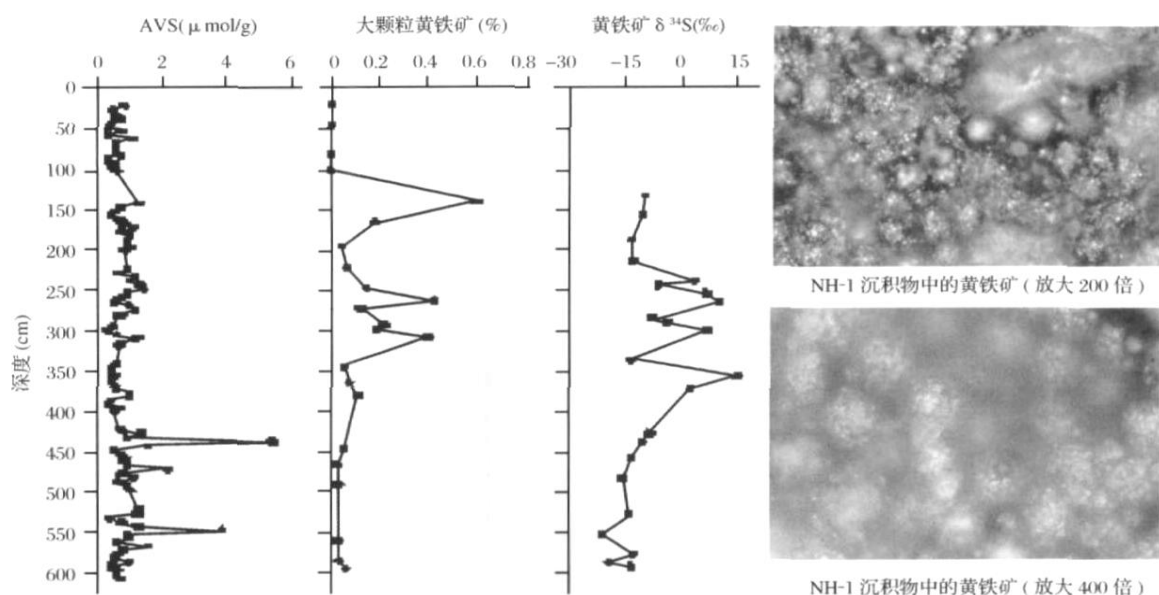


图2 南海北部陆坡 NH-1 孔沉积物中硫化物含量、黄铁矿 ^{34}S 、黄铁矿颗粒表面特征

3 结语

上述地球物理及地球化学证据均显示南海北部陆坡西沙、东沙、台西南等广大海域具有较好的水合物勘探前景。目前水合物勘探的主要手段是寻找 BSR,这也是目前比较有效的方法。但是现有证据

表明,BSR 代表的是天然气水合物稳定带与其下出现的游离气之间的界面。即使是沉积物孔隙中充填少量气体,也会产生强烈的地层反射^[65],BSR 并非天然气水合物存在的直接指示。许多采集到天然气水合物的地方并没有出现 BSR,而出现 BSR 的地方也不一定存在水合物^[34]。地球化学技术提供了许

多行之有效的水合物存在识别指标,与地球物理方法互为补充,在寻找水合物以及研究水合物相关特征等方面发挥巨大的不可替代的作用。天然气水合物勘查过程中,岩心在采集、保存和分样过程中,沉积物孔隙水比较容易发生串层混合或受到海水污染,孔隙水 Cl^- 和 SO_4^{2-} 浓度等地球化学指标对岩心的采样要求较高,并且岩心采样成本较高。而沉积物中碳酸盐岩及硫化物等自生矿物的分析对样品采集及保存条件要求较低,密封后在冷冻或冷藏条件下保存即可。对于样品库中的老样品,也可进行自生矿物学及相关元素同位素分析,寻找水合物存在的证据,从而有效的利用现有的样品,降低勘探成本。因此今后在进行常规的地球物理和地球化学勘探的同时,应大力研究自生矿物地球化学特征对水合物赋存的指示意义,推进南海北部陆坡水合物勘探的进程。

参考文献:

- [1] Kvenvolden K A, Lorenson T D. The global occurrence of natural gas hydrate[J]. *Geophysical Monograph*, 2001, 124: 3-18.
- [2] DeLong E F. Resolving a methane mystery [J]. *Nature*, 2000, 407: 577-579.
- [3] Kvenvolden K A. Methane hydrate a major reservoir of carbon in the shallow geosphere[J]. *Chemical Geology*, 1988, 71(1): 41-51.
- [4] 徐文世, 于兴河, 刘妮娜, 等. 天然气水合物开发前景和环境问题[J]. *天然气地球科学*, 2005, 16(5): 680-683.
- [5] 姚伯初, 杨木壮. 南海晚新生代构造运动与天然气水合物资源[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2008, 28(4): 93-100.
- [6] 于兴河, 张志杰, 苏新, 等. 中国南海天然气水合物沉积成藏条件初探及其分布[J]. *地学前缘*, 2004, 11(1): 311-315.
- [7] 张光学, 黄永祥, 祝有海, 等. 南海天然气水合物的成矿远景[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2002, 22(1): 75-81.
- [8] 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.
- [9] McDonnell S L, Max M D, Cherkis N Z, *et al.* Tectono-sedimentary controls on the likelihood of gas hydrate occurrence near Taiwan[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2000, 17(8): 929-936.
- [10] 张志杰, 于兴河, 刘博. 我国台西南附近构造沉降与沉积作用对气水合物成藏的可能控制[J]. *天然气地球科学*, 2004, 15(6): 655-659.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 卢振权, 吴必豪, 金春爽. 天然气水合物资源量的一种估算方法[J]. *石油实验地质*, 2007, 29(3): 319-323, 328.
- [14] 吴能友, 张海敏, 杨胜雄, 等. 南海神狐海域天然气水合物成藏系统初探[J]. *天然气工业*, 2007, 27(9): 1-6.
- [15] 姚永坚, 黄永祥, 吴能友, 等. 天然气水合物的形成条件及勘探现状[J]. *新疆石油地质*, 2007, 28(6): 668-672.
- [16] 吴能友, 苏新, 宋海斌, 等. 南海北部陆坡天然气水合物成藏机理研究: 意义、现状与问题[J]. *海洋地质*, 2007, (3): 1-11.
- [17] 姚伯初. 南海北部陆缘天然气水合物初探[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 1998, 18(4): 11-18.
- [18] 陈建阳, 张志杰, 于兴河. AVO 技术在水合物研究中的应用及应注意的问题[J]. *天然气地球科学*, 2005, 16(1): 123-126.
- [19] 祝有海, 张光学, 卢振权, 等. 南海天然气水合物成矿条件与找矿前景[J]. *石油学报*, 2001, 22(5): 6-10.
- [20] Wu S, Zhnag G, Huang Y, *et al.* Gas hydrate occurrence on the continental slope of the northern South China Sea [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2005, 22: 403-412.
- [21] 张光学, 陈邦彦. 南海甲烷水合物资源研究与找矿前景[J]. *海洋地质*, 2000, 12(3): 1-9.
- [22] Chi W C, Reed D L, Liu C S, *et al.* Distribution of the Bottom Simulating Reflector in the Offshore Taiwan Collision Zone [J]. *Terrestrial, Atmospheric and Oceanic Sciences*, 1998, 9(4): 779-794.
- [23] Chow J, Lee J S, Sun R, *et al.* Characteristics of the bottom simulating reflectors near mud diapirs: offshore southwestern Taiwan [J]. *Geo-Marine Letters*, 2000, 20: 3-9.
- [24] 宋海斌, 耿建华, Wang H K, 等. 南海北部东沙海域天然气水合物的初步研究[J]. *地球物理学报*, 2001, 44(5): 687-695.
- [25] 王秀娟, 吴时国, 郭璇, 等. 南海陆坡天然气水合物饱和度估计[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2005, 25(3): 89-95.
- [26] 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.
- [27] 于兴河, 张志杰. 南海北部陆坡区新近系沉积体系特征与天然气水合物分布的关系[J]. *中国地质*, 2005, 32(3): 470-476.
- [28] 尚继宏, 李家彪. 南海东北部陆坡与恒春海脊天然气水合物分布的地震反射特征对比[J]. *海洋学研究*, 2006, 24(4): 12-20.
- [29] Chen D F, Li X X, Xia B. Distribution features of gas hydrate stable zones and resource prediction of the Qiongdongnan Basin in the South China Sea [J]. *Chinese Journal of Geophysics*, 2004, 47(3): 548-555.
- [30] 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.
- [31] 王宏斌, 张光学, 梁劲, 等. 南海北部陆坡构造坡折带中的天然气水合物[J]. *沉积学报*, 2008, 26(2): 283-293.
- [32] 徐华宁, 梁蓓雯, 张光学, 等. 南海北部陆坡天然气水合物地震识别研究[J]. *天然气工业*, 2006, 26(9): 49-51.
- [33] 吴时国, 姚根顺, 董冬冬, 等. 南海北部陆坡大型气田区天然气水合物的成藏地质构造特征[J]. *石油学报*, 2008, 29

- (3): 324-328.
- [34] 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.
- [35] Davidson D W, Leaist D G, Hesse R. Oxygen-18 enrichment in water of a clathrate hydrate[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1983, 47: 2293-2295.
- [36] Ussler III W, Paull C K. Effects of ion exclusion and isotopic fractionation on pore water geochemistry during gas hydrate formation and decomposition[J]. *Geo-Marine Letters*, 1995, 15: 37-44.
- [37] 刘小平, 杨晓兰. 海底天然气水合物地球化学方法勘探进展[J]. *天然气地球科学*, 2007, 18(2): 312-316.
- [38] Reeburgh W S, A major sink and flux control for methane in marine sediments: anaerobic consumption [C]// Fanning K A, Manheim F T. *The Dynamic Environment of the Ocean Floor*. Lexington: Heath D C, 1982: 203-217.
- [39] Borowski W S, Paull C K, Ussler W. Marine pore-water sulfate profiles indicate in situ methane flux from underlying gas hydrate[J]. *Geology*, 1996, 24(7): 655-658.
- [40] 杨涛薛, 杨竞红, 蒋少涌. 南海北部地区海洋沉积物中孔隙水的氢、氧同位素组成特征[J]. *地球学报*, 2003, 24(6): 511-514.
- [41] 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[J]. *现代地质*, 2005, 19(1): 45-54.
- [42] 邓希光, 付少英, 黄永祥, 等. 南海北部东沙群岛 HD196 站位地球化学特征及其对水合物的指示[J]. *现代地质*, 2006, 20(1): 92-102.
- [43] 杨涛蒋, 葛璐, 杨竞红, 等. 南海北部陆坡西沙海槽 XS-01 站位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[J]. *第四纪研究*, 2006, 26(3): 442-448.
- [44] 卢振权, 吴必豪. 海底水合物地球化学探测方法的试验研究[J]. *现代地质*, 2002, 16(3): 299-304.
- [45] 卢振权, 吴必豪, 祝有海. 南海潜在天然气水合物藏的成因及形成模式初探[J]. *矿床地质*, 2002, 21(3): 232-239.
- [46] 王宏语, 孙春岩, 黄永祥, 等. 海上气态烃快速测试与西沙海槽天然气水合物资源勘查[J]. *现代地质*, 2002, 16(2): 186-190.
- [47] 王建桥, 祝有海, 吴必豪, 等. 南海 ODP1146 站位烃类气体地球化学特征及其意义[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2005, 25(3): 53-60.
- [48] 孙春岩, 吴能友, 朱滨华, 等. 南海琼东南盆地气态烃地球化学特征及天然气水合物资源远景预测[J]. *现代地质*, 2007, 21(1): 95-100.
- [49] 邬黛黛, 吴能友, 叶瑛, 等. 南海东部沉积物中烃类化合物的地球化学特征[J]. *石油学报*, 2008, 29(4): 516-521.
- [50] 蒋少涌, 凌洪飞, 杨竞红, 等. 海洋浅表层沉积物和孔隙水的天然气水合物地球化学异常识别标志[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2003, 23(1): 87-94.
- [51] Jørgensen N O. Methane-derived carbonate cementation of marine sediments from the Kattegat, Denmark: Geochemical and geological evidence[J]. *Marine Geology*, 1992, 103: 1-13.
- [52] Chen D F, Huang Y Y, Yuan X L, et al. Seep carbonates and preserved methane oxidizing archaea and sulfate reducing bacteria fossils suggest recent gas venting on the seafloor in the northeastern South China Sea[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2005, 22(5): 613-621.
- [53] 陈多福, 黄永祥, 冯东, 等. 南海北部冷泉碳酸盐岩和石化微生物细菌及地质意义[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2005, 24(3): 185-189.
- [54] 刘坚, 陆红峰, 廖志良, 等. 东沙海域浅层沉积物硫化物分布特征及其与天然气水合物的关系[J]. *地学前缘*, 2005, 12(3): 258-262.
- [55] 陈忠, 颜文, 陈木宏, 等. 南海北部大陆坡冷泉碳酸盐结核的发现: 海底天然气渗漏活动的新证据[J]. *科学通报*, 2006, 51(9): 1065-1072.
- [56] Han X Q, Suess E, Huang Y Y, et al. Jiulong methane reef: Microbial mediation of seep carbonates in the South China Sea[J]. *Marine Geology*, 2008, 249(3-4): 243-256.
- [57] Böttcher M E, Sievert S M, Kuever J. Fractionation of sulfur isotopes during dissimilatory reduction of sulfate by a thermophilic gram-negative bacterium at 60 °C [J]. *Archives of Microbiology*, 1999, 172(2): 125-128.
- [58] Kemp A L W, Thode H G. The mechanism of the bacterial reduction of sulphate and of sulphite from isotope fractionation studies[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1968, 32(1): 71-91.
- [59] Habicht K S, Canfield D E. Sulphur isotope fractionation in modern microbial mats and the evolution of the sulphur cycle[J]. *Nature*, 1996, 382(6589): 342-343.
- [60] Habicht K S, Canfield D E. Sulfur isotope fractionation during bacterial sulfate reduction in organic-rich sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(24): 5351-5361.
- [61] Aharon P, Fu B. Microbial sulfate reduction rates and sulfur and oxygen isotope fractionations at oil and gas seeps in deep-water Gulf of Mexico[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(2): 233-246.
- [62] Böttcher M E, Smock A M, Cypionka H. Sulfur isotope fractionation during experimental precipitation of iron (II) and manganese (II) sulfide at room temperature[J]. *Chemical Geology*, 1998, 146(3-4): 127-134.
- [63] Chen D F, Feng D, Su Z, et al. Pyrite crystallization in seep carbonates at gas vent and hydrate site [J]. *Materials Science and Engineering: Serial C*, 2006, 26(4): 602-605.
- [64] 蒲晓强, 钟少军, 于雯泉, 等. 南海北部陆坡 NH-1 孔沉积物中自生硫化物及其硫同位素对深部甲烷和水合物存在的指示[J]. *科学通报*, 2006, 51(24): 2874-2880.
- [65] Holbrook W S, Hoskins H, Wood W T, et al. Methane gas hydrate and free gas on the Blake Ridge from vertical seismic profiling[J]. *Science*, 1996, 273: 1840-1843.

Geophysical and Geochemical Characters of Natural Gas Hydrate Occurrence in Northern Continental Slope of South China Sea

PU Xiao-qiang^{1,2}, TAO Xiao-wan³, ZHANG Hui-ling¹

(1. Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China;

2. Key Laboratory of Marginal Sea Geology, Guangzhou Institute of Geochemistry, CAS, Guangzhou 510640, China;

3. Research Institute of Petroleum Exploration and Development, PetroChina, Beijing 100083, China)

Abstract : Since there are very favorable geological structure and sediment conditions for formation and conservation of natural gas hydrates in northern continental slope of South China Sea, it is important for research of energy source and environment to explore natural gas hydrates in this sea area. Recent works of gas hydrate exploration on the northern continental slope were summarized from aspects of geophysical and geochemical characters in this paper. In this sea area, geophysical evidences include BSR, Blank Zone, and VAMP, etc, in seismic data profiles, and geochemical abnormality evidences include ion concentration in pore water, isotope of hydrogen and oxygen of pore water, adsorbed hydrocarbon, top gas, authigenic minerals and their carbon or sulfur isotope, etc. These geophysical and geochemical characters indicate a bright prospect of gas hydrate exploration. It is advised that different methods should be combined to enhance the progress of gas hydrate exploration in the area.

Key words: Northern continental slope; South China Sea; Natural gas hydrate; Geophysics; Geochemistry.

(上接第 619 页)

- [16] Tatsuji Kawasaki, Yoshihiro Tsuchiya, Masaru Nakamizu. Observation of methane hydrate dissociation behavior in methane hydrate bearing sediments by X-ray CT scanner[C]// Proceedings of the Fifth International Conference on Gas Hydrates, Trondheim, Norway, 2005, June 12-16.
- [17] 吴青柏, 蒲毅彬, 蒋观利, 等. 冻结粗砂土中甲烷水合物 CT 试验研究[J]. 天然气地球科学, 2006, 17(2): 239-244.
- [18] Anon. Geo-precision Environment Technology[Z]. User Guide of pF-meter, 2006.
- [19] Sloan E.D. Clathrate Hydrates of Natural Gases[M]. 2nd ed. New York: J. Marcel Dekker Inc., 1998: 111.
- [20] 张一平. 土壤水分热力学[M]. 北京: 科学出版社, 2006: 78.

Water Characteristics Inside Loess During Formation and Dissociation Processes of Methane Hydrate

ZHANG Peng, WU Qing-bai, WANG Ying-mei

(State Key Laboratory of Frozen Soil Engineering, Cold and Arid Regions Environmental and Engineering Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, 730000, China)

Abstract : Water changes inside loess during the formation and dissociation processes of methane hydrate were studied with a pF-meter sensor which could detect water changes inside soil. It was proved that the new research method with pF-meter sensor could instantly detect the water changes inside loess in the experiment, effectively. It was experimentally shown that hydrate formation could cause a kind of suction which could pump the water inside loess toward hydrate and the water release from hydrate dissociation could increase water content of loess and the water existing in the capillaries of loess could flow down following temperature rise. Additionally, the scope of secondary methane hydrate formation in loess was larger than that of the initial hydrate formation.

Key words: Methane hydrate; Formation and dissociation; Loess; Water.