

# 南海北部陆坡区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

## Geochemical characteristic of sediment pore waters from north margin of the South China Sea and their implications for Gas Hydrate occurrence

蒋少涌<sup>1,2</sup>、杨竞红<sup>1,2</sup>、凌洪飞<sup>1,2</sup>、杨涛<sup>1,2</sup>、葛璐<sup>1,2</sup>、吴能友<sup>3</sup>、黄永样<sup>3</sup>  
Shao-Yong Jiang<sup>1,2</sup>、Jing-Hong Yang<sup>1,2</sup>、Hong-Fei Ling<sup>1,2</sup>、Tao Yang<sup>1,2</sup>、Lu Ge<sup>1,2</sup>、Neng-You Wu<sup>3</sup>、Yongyang Huang<sup>3</sup>

1. 南京大学地球科学系成矿作用国家重点实验室，南京 210093
2. 南京大学海洋地球化学研究中心，南京 210093
3. 广州海洋地质调查局，广州 510075

**关键词：**天然气水合物、地球化学勘查、元素和同位素异常、沉积物孔隙水、南海

**Keywords:** Gas hydrate, Geochemical exploration, Element and isotope anomaly, sediment pore water, South China Sea

天然气水合物是水和天然气（主要为甲烷  $\text{CH}_4$ ，也有少量的乙烷  $\text{C}_2\text{H}_6$ 、二氧化碳  $\text{CO}_2$  等）组成的一种冰状结晶化合物。天然气水合物多赋存在低温、高压环境下的海洋沉积物中。目前，世界海域内已有 60 余处直接或间接发现了天然气水合物。我国广大海域是否赋存有天然气水合物，是一个正在探索和研究的课题。

“似海底反射层”（BSR），是国际上勘查和指示海底天然气水合物存在的最有效指标之一。迄今，对我国南海和东海均开展了天然气水合物地震探测，并发现了多处 BSR 的存在。天然气水合物赋存的地质环境主要有二类：（1）活动大陆边缘俯冲带增生楔区；（2）非活动大陆边缘的陆隆区和海槽区。并且，天然气水合物常产出在一些特定的地质构造体内，如增生楔、海底滑塌体、泥火山底辟构造等。天然气水合物产出区，经常发育有海底流体的剧烈活动（冷喷泉）。在台湾西南近海、笔架南盆地东缘，以及南海东部边缘、南沙海槽东南部等地发育有典型的增生楔构造，并存在 BSR 显示。在南海北部陆坡及西部边缘第四纪巨厚沉积层中发育滑塌体构造，并发现 BSR 直接覆盖其上。泥底辟构造在南海海域也十分发育，如南海北部陆坡、西部边缘和南沙海域，它们与 BSR 关系密切。此外，南海的断裂构造发育，海底沉积物中多处发现了

各种流体异常发育的痕迹。南海存在几千米厚的中、新生代沉积物，沉积速率高，富含有机质，为该区天然气水合物的产出提供了充足的物质基础。同时，从该海域浅水区已发现的一大批大、中型油气田（如莺歌海盆地），表明该区深部沉积物中确实具有充足的烃气来源。从 ODP184 航次揭示的地温梯度看，在南海北部陆坡存在快速堆积的低温地质环境，是形成天然气水合物的有利地区。

天然气水合物是在低温（0~10℃）、高压（>10MPa）条件下形成的烃类气体与水的固态混合物，是一种亚稳定态的结晶体。在周围环境，特别是在压力、地温梯度或海水温度变化的情况下，赋存在海底的天然气水合物不稳定而发生分解，析出烃类气体，它们的运移、扩散或渗透，会造成沉积物、孔隙流体以及上覆水体的化学组成、烃类气体含量及同位素组成特征的变化。这些地球化学异常可能与以下三个因素有关：(1) pH 值的改变：导致沉积物-孔隙水间元素重新分配及吸附与解吸作用、使 B, Li, H, O 等同位素发生分馏；(2) 氧化还原环境（Eh 值）的改变：导致  $\text{SO}_4^{2-}$  含量变化、自生矿物（硫化物、硫酸盐和碳酸盐等）的形成、硫和碳同位素的分馏；(3) 孔隙流体的化学成分的改变：如阴、阳离子、某些特征微量元素含量与比值和同位素组成的变化。国际上的研究已证明，应用孔隙水的地球化学异常可以指示海洋中天然气水合物的存在。

国际上通常是通过分析由大洋钻探采上来的柱状沉积物和孔隙水样品来判断是否有天然气水合物的地球化学异常存在。而在没有钻井岩心的情况下，如何通过浅表层（<20m）沉积物和孔隙水及底层海水的地球化学分析来识别海底可能存在的天然气水合物，是国际国内天然气水合物勘查中面临的一道难题。近年来，我们开展了对我国南海天然气水合物赋存远景区的地球化学勘查研究工作。研究对象主要集中于浅表层沉积物、孔隙水和底层海水。我们的初步工作并结合大量前人的各项研究成果表明，下列各项地球化学异常的综合显示，有可能指示天然气水合物的潜在存在：

1) 有机地球化学，如酸解烃和顶空气烃类气体（ $\text{C}_1\text{-C}_5$ ）浓度异常和碳同位素组成。初步研究结果显示，在南海西沙海槽根据沉积物中甲烷和乙烷含量圈出的高值异常区与该区探明的最大的 BSR 显示区完全重叠。从海底向下的柱状剖面上看，无论是西沙海槽重力活塞管柱状样品(<10m) 还是东沙群岛附近 ODP184 航次柱状样品(>500m)，均显示随深度加大，沉积物中甲烷浓度增高的趋势。ODP184 航次采集的沉积物中甲烷的碳同位素  $\delta^{13}\text{C}(\text{PDB})$  值为 -24.0‰ ~ -

37.8‰，而在莺歌海采集的油气苗中甲烷的 $\delta^{13}\text{C}(\text{PDB})$ 值为-33.9‰ ~ -38.3‰， $\delta\text{D}$  值为-131‰ ~ -162‰。这些特征表明南海沉积物中烃类气体可能主要是深部有机质经热解作用生成的烃气向上迁移的结果。

2)无机地球化学，如海底沉积物主量、微量和稀土元素含量，孔隙水阴离子 ( $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ ) 浓度、阳离子( $\text{Ca}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Na}$ )和微量金属元素(如  $\text{Li}$ 、 $\text{Rb}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Cs}$ 、 $\text{U}$  等)浓度。天然气水合物的分解，会释放出淡水，从而造成赋存天然气水合物的沉积物中孔隙水氯度的急剧降低，这一标志性地球化学指标已在世界各个海域的天然气水合物产地得以反复证实。然而，在天然气水合物的形成过程中，由于只有淡水固定在水合物中，排出的盐份会使周围环境中孔隙流体的盐度急剧增高。这种高盐流体通过断裂或裂隙向上运移，有可能在天然气水合物层的上方及周边浅表层沉积物中形成高氯流体晕圈。并且，高盐流体中的  $\text{Ca}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Sr}$  等离子，有可能在浅部沉积岩中遇到  $\text{SO}_4^{2-}$ 和  $\text{CO}_3^{2-}$ 时而形成石膏、重晶石和方解石、白云石等自生矿物。在有天然气水合物赋存的布莱克海台 ODP997 钻孔中，虽然在深部水合物赋存带孔隙水的氯度下降，但在浅表层，孔隙水的氯度却是增高的。我们对南海西沙海槽沉积物中孔隙水氯度的分析也表明，高氯异常区与该海区最大的 BSR 显示区吻合。

3)同位素地球化学，如  $\text{C}$ 、 $\text{O}$ 、 $\text{H}$ 、 $\text{S}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{Cl}$  等同位素组成。在产有天然气水合物的大洋沉积物钻孔剖面中，随深度增加，孔隙水的氯度降低， $\delta^{18}\text{O}$  值增高。在这些地区，由于孔隙水中烃类气体含量高，则在浅表层氧化环境下烃类气体被氧化生成的  $\text{CO}_2$  的碳同位素也会具有不同于一般的特点。例如在布莱克海台 ODP994、995 和 997 站位，浅表层 (0-40m) 孔隙水中溶解无机碳 (DIC) 的 $\delta^{13}\text{C}$  值表现为低负值，可低至-37.7‰。而几乎所有的天然气水合物产地均发现有自生碳酸盐矿物的存在，它们具有十分低的 $\delta^{13}\text{C}$  值。南海已发现的自生碳酸盐烟囱体的 $\delta^{13}\text{C}$  值也十分低(-0.4‰ ~ -52.9‰)。对南海若干沉积柱中孔隙水 DIC 的碳同位素测试也发现有极低的 $\delta^{13}\text{C}$  负值(-4.9‰ ~ -28.8‰)存在。

4)对海底沉积物的热释光特征和紫外/可见/近红外反射光谱特征开展的探索性研究表明，它们是指示天然气水合物存在的潜在有效指标。热释光是以烃类气体形成或分解后产生的标志性矿物为探测对象。沉积物的紫外/可见/近红外反射光谱则与烃类气体渗漏造成的还原环境有关。在南海西沙海槽区，这两个参数的异常区域不但与 BSR 区吻合，而且与烃气异常区吻合。

总之，在我国南海存在一系列地可能与天然气水合物赋存有关的地球化学异常，这些异常与地球物理异常（如 BSR）相吻合。因此，各项不同的地球化学异常与地球物理异常均互相重叠的区域应是我们今后进一步重点研究与勘查直至打钻的天然气水合物赋存靶区。可以预言，在今后几年内，我们一定可以实现我国海域天然气水合物发现“零”的突破。