

DOI: 10. 16562/j. cnki. 0256-1492. 2017. 06. 011

南海北部神狐海域水合物钻探区沉积物地球化学特征

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

(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. 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;

3. 中国科学院大学, 北京 100049; 4. 国土资源部天然气水合物重点实验室, 青岛海洋地质研究所, 青岛 266071)

摘要:海底水合物形成分解/甲烷渗漏的甲烷以及相关的生物地球化学过程可能对海底的沉积环境产生影响, 因此识别水合物的形成分解/甲烷渗漏对海洋沉积环境改造有助于了解水合物成藏特征及其形成分解过程。选取南海北部神狐海域 2007 年水合物钻探区的 SH3 钻孔沉积物为研究对象, 对 SH3 钻孔岩心的碳硫数据、主微量元素, 尤其是氧化还原敏感元素(U、Mo、U/Mo、V/Sr)进行分析测试, 同时结合 SH3 钻孔孔隙水数据和前人对神狐水合物钻探区的研究成果等进行对比研究。结果表明南海北部神狐海域沉积物来源除河流沉积物以外, 同时还有少量中国黄土以及大陆岛弧的长英质岩浆岩沉积物; 通过对 U、Mo、U/Mo 以及碳硫数据分析, 发现 SH3 钻孔在 10~25 mbsf (meter below the seafloor) 层位为硫酸盐驱动的甲烷厌氧氧化作用 (Anaerobic oxidation of methane, AOM) 造成的还原沉积环境, AOM 作用导致了在这一层位发生了 LREE/HREE、MREE/HREE 的分馏; SH3 钻孔沉积物在约 180~215 mbsf 的含水合物层位出现了浊流沉积的次氧化的沉积环境, 同时其赋存的细粒沉积环境也导致了轻重稀土元素的分馏, 与水合物饱和度存在一定的相关性。

关键词:水合物钻探区; 天然气水合物; 沉积环境; 神狐海域

中图分类号: P736.4

文献标识码: A

文章编号: 0256-1492(2017)06-0100-10

南海北部陆坡是我国天然气水合物勘探和开采研究的热点区域, 地质、地球物理和地球化学识别标志显示我国南海北部陆坡具有丰富的天然气水合物资源^[1-2]。广州海洋地质调查局 (GMGS) 组织的 4 次水合物钻探证实我国南海北部陆坡为水合物有利区域, 其中神狐海域具有良好的水合物开采潜力。这 4 次水合物钻探活动分别是 2007 年的 GMGS1 航次、2013 年的 GMGS2 航次、2015 年的 GMGS3 航次和 2016 年的 GMGS4 航次^[3-6]。最终确定我国南海北部水合物的试采区域为珠江口盆地 (神狐海域)。前人对神狐海域水合物钻探区做了大量的地质、测井和地震等调查研究, 其中包括原位测量 (压力和温度), 船上孔隙水地球化学测试和地球物理测量等^[7], 但是对神狐海域水合物钻探区的地球化学元素, 特别是氧化还原性敏感元素与水合物的研究

报道还较少。

前人研究认为在不同的氧化还原海洋沉积环境中, 现在或古海洋的沉积物中氧化还原敏感性元素如 Mo、U、V、Cd 等会发生富集或者亏损, 这就为恢复氧化还原沉积环境提供了方法^[8]。V/Sc、U/Th、U/Mo 等比值也经常用来指示水体的氧化环境^[9], 因此, 可以用这些氧化还原的敏感性元素来恢复古沉积环境。与其他的氧化还原敏感的元素相比, 元素 U 和 Mo 在陆地环境中富集浓度相对比较低。另外, 元素 U 比 Mo 更容易富集在次氧化的沉积环境中^[10]。因此, U-Mo 元素在海底沉积物中的共变模式对于海底沉积物中的氧化还原环境具有很好的指示意义。已有研究表明 U、Mo 主要富集在黏土和泥沙质的沉积物中, 但是在砂质沉积物中比较亏损, 这主要是因为 U、Mo 这些元素会被石英和碳酸盐矿物等稀释、溶解。

稀土元素 (REE) 因其在地球表面变化过程中的稳定性, 一直被认为是可靠的物质来源指示^[9-11]。海洋环境中沉积物的 REE 组成通常由源岩和风化环境控制, 因此稀土元素可以作为来源示踪剂。不同沉积物来源一般有不同的轻稀土元素/重稀土元素 (LREE/HREE)、中稀土元素/重稀土元素 (MREE/HREE) 的比值以及 Ce 和 Eu 的异常值。但是 REE 的组成同样也会受到沉积后作用的影响,

基金项目: 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 (KC201703); 中国石油-中科院科技合作项目 (2015A-4813); 中国科学院青年创新促进会项目 (2014321); 国家自然科学基金项目 (41273022)

作者简介: 邬黛黛 (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

通讯作者: 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: 291970381@qq.com

收稿日期: 2017-11-06; **改回日期:** 2017-11-27. 文凤英编辑

比如氧化还原环境的改变、自生碳酸盐矿物以及铁(Fe)的氧化物等的影响^[10,12-14]。

本文主要对神狐海域 2007 年水合物钻探区含水合物 SH3 钻孔中 49 个样品的主微量元素、稀土元素、氧化还原敏感性元素、碳硫数据以及相关元素的比值进行分析。由于 SH3 钻孔沉积物取样的不连续性,我们将 SH3 钻孔分为 3 个层位来研究,分别是 SH3-1(0~25 mbsf)、SH3-2(25~180 mbsf)、SH3-3(180~215 mbsf)。通过本文分析研究希望进一步明确珠江口盆地神狐海域的沉积物质来源;利用氧化还原敏感性元素以及碳硫数据探讨水合物赋存区域的氧化还原环境动态变化过程;进一步探讨水合物形成分解过程对沉积环境变化的具体作用。

1 地质背景

SH3 钻孔沉积物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)航次采集(图 1),神狐海域位于南海北部陆坡珠江口盆地珠 II 坳陷区内的白云凹陷,东北部加深,由西北向东南倾斜^[15]。前人研究发现神狐海域具有从湖泊相到深海相的转变,在中中新世时期,神狐海域主要是开放的沉积环境,发育有广泛的海底峡谷,地形起伏较大,为甲烷渗漏环境^[16]。神狐海域新生代沉积厚度达 1 000~7 000 m,沉积速率大,有机碳含量高,具有形成天然气水合物的良好地质成藏条件,中国地质调查局自 2003 年开始在神狐海域开展天然气水合物地震、地质和地球化学调查研究,2007 年 4—6 月实施我国

的第一次水合物钻探 GMGS1,并取得天然气水合物实物样品^[12,15-17]。

2 样品采集与方法

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)航次钻探获得的,由于水合物饱和度较高、含水合物层较厚,尤为被关注^[15]。沉积物颗粒主要是泥质、以粉砂为主,以黏土和砂为次要组分。本次研究总共在 SH3 钻孔取样 49 个,其中 SH3-1 取样 21 个,SH3-2 取样 17 个,SH3-3 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。

2.3 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 ADVANTaIntelliPower™ 2000X 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 12 h;(2)准确称取粉末样品 50 mg 置于 Teflon 溶样弹中;(3)先后依次缓慢加入 1 mL 高纯硝酸和 1 mL 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 24 h 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 1 mL 的 HNO₃ 并再次蒸干(确保溶样弹壁无液体);(6)加入 1 mL 高纯硝酸、1 mL MQ 水和 1 mL 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 12 h 以上;(7)将溶液转入聚乙烯料瓶中,并用 2% 的 HNO₃ 稀释至 100 g 以备 ICP-MS 测试。

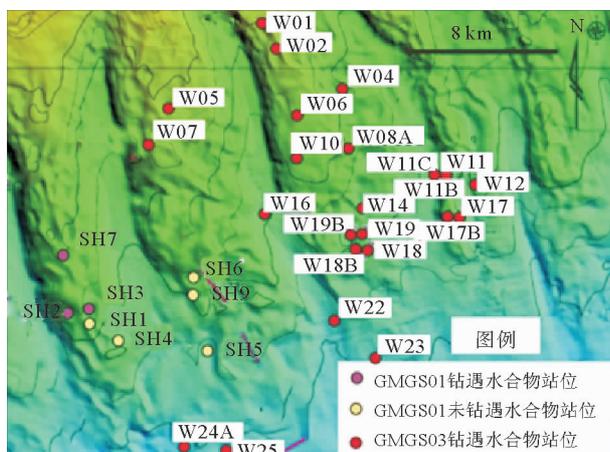


图 1 南海北部神狐海域水合物钻孔分布图

本文研究的站位为 SH3 钻孔^[4]

Fig. 1 Map showing the locations of the sediment core in this study^[4]

2.4 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 °C 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 元素分析仪上完成。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

3.1 TC、TS、TN、TOC/TN、TOC/TS

如图 2 所示,SH3-1 层位沉积物中 TN 的含量为 0.045%~0.139%,平均值为 0.083%,在 0~15 mbsf 层位 TN 整体含量随着深度的增加而减少,在大约 15 mbsf 达到最小值 0.045%(图 2)。TC 的含量变化范围为 2.170%~4.950%,平均值为 3.469%,大约在 7 mbsf 层位达到了其最大值 4.95%,在 11 mbsf 之下发生了多次较小的波动,其整体值随着深度的增加变化不大。TS 的含量为

0.246%~0.931%,平均值为 3.576%,TS 的含量随着深度的增加而缓慢地上升,但是其在 4 mbsf 和 12 mbsf 层位出现了明显的峰值,分别达到了 0.608% 和 0.824%。TOC 的含量为 0.309%~1.110%,平均值为 0.534%,在 4 mbsf 左右达到了其峰值 1.110%,然后整体含量随着深度的增加而减少。TOC/TN 的含量为 4.956~9.011,平均值为 6.349,随着深度的增加总共出现了两个峰值,在 4 mbsf 和 15 mbsf 处分别达到了 8.01 和 9.01。TOC/TS 的比值为 0.421~3.073,平均值为 1.20。

SH3-2 层位沉积物中 TN 含量为 0.0415%~0.051%,平均值为 0.046%,明显低于 SH3-1 层位沉积物中 TN 的含量。TC 的含量为 2.237%~3.158%,平均值为 2.615%,明显低于 SH3-1 层位沉积物中 TC 的含量。TOC 的变化范围是 0.150%~0.251%,平均值为 0.212%,明显低于 SH3-1 层位沉积物中 TOC 的含量。TOC/TN 的比值变化范围为 3.571~5.605,平均值为 4.598。TOC/TS 比值的范围变化为 0.230~1.644,平均值为 1.201,但是随着深度的增加 TOC/TS 比值具有多次的起伏,在 118~121 mbsf、128~133 mbsf 层位 TOC/TS 的比值均有明显的增大,其峰值分别为 1.64、1.62(图 2)。

SH3-3 层位沉积物中 TN 含量变化范围为 0.036%~0.053%,平均值为 0.044%。TC 的变化范围为 2.445%~3.950%,平均值为 3.130%,随着深度的增加,在 193 mbsf 层位 TC 的含量出现了明显的增加。TS 的变化范围为 0.109%~0.743%,平均值为 0.356%。TS 随着深度的增加其含量明

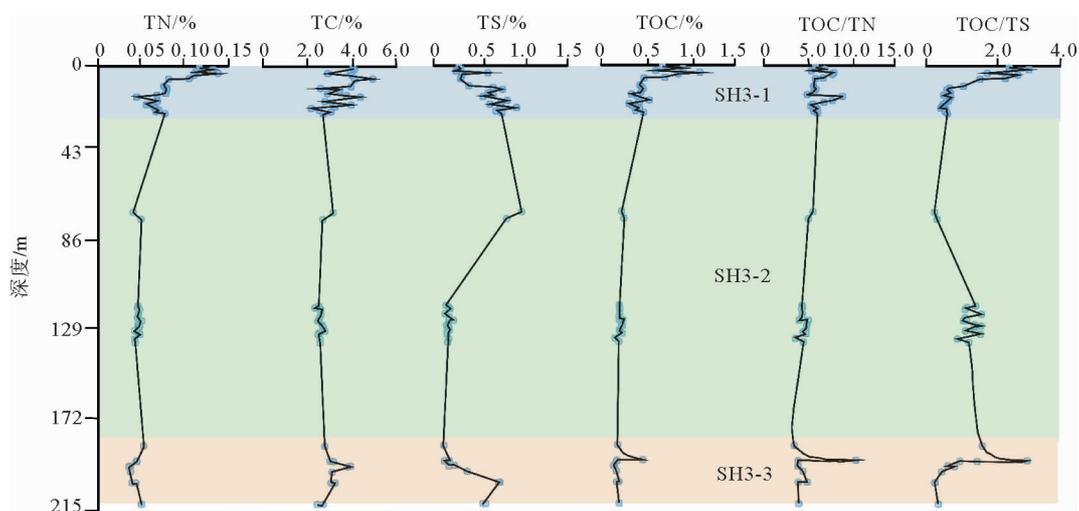


图 2 SH3 钻孔沉积物中 TN、TC、TS、TOC 含量以及 TOC/TN 和 TOC/TS 的比值随深度变化曲线

Fig. 2 The contents of TN, TC, TS, TOC, TOC / TN and TOC / TS with depth of the sediment in the SH3 core

显地增加,并在 200 mbsf 的层位达到了最大值 0.743%。TOC 的变化范围为 0.137%~0.464%,平均值为 0.20%,TOC 随着深度的增加呈现单峰模式,并在 190 mbsf 层位出现了最大值 0.464%;TOC/TN 的比值变化范围为 3.448~10.55,平均值为 4.61。与 TOC 的变化趋势一样,TOC/TN 比值在 190 mbsf 层位出现了最大值 10.55。TOC/TS 的比值变化范围为 0.234~3.023,平均值为 0.938,随深度的变化在 190 mbsf 层位出现了最大值 3.023(图 2)。

3.2 氧化还原敏感性元素

如图 3 所示,SH3-1 层位沉积物中元素 U 含量变化范围是 2.60~6.37 $\mu\text{g/g}$,平均值为 4.03 $\mu\text{g/g}$ 。随着深度的增加在 6~12 mbsf 和 14~17 mbsf 出现了两个波峰,同时达到了最大值 6.37 $\mu\text{g/g}$ 。元素 Mo 的含量变化范围为 0.27~5.15 $\mu\text{g/g}$,平均值为 0.89 $\mu\text{g/g}$,在 10 mbsf 处,其值迅速地增大到 5.15 $\mu\text{g/g}$,之后随着深度的增加逐渐地减小。V/Sc 比值范围为 7.49~8.20,平均值为 7.92。U/Th 比值的变化范围为 0.24~0.59,平均值为 0.35,U/Th 比值随着深度的增加其值并没有明显的变化。U/Mo 比值变化范围为 0.94~13.70,平均值为 7.21,随着深度的增加 U/Mo 比值具有较大的变化,在 11 mbsf 层位达到最小值 0.94(图 3)。

SH3-2 层位沉积物中元素 U 含量变化范围为 2.03~2.30 $\mu\text{g/g}$,平均值为 2.20 $\mu\text{g/g}$,随着深度的增加其值有多次的起伏,在 120~131 mbsf 层位之

间维持在一个明显比较高的变化范围内。元素 Mo 含量变化范围为 0.19~0.87 $\mu\text{g/g}$,平均值为 0.35 $\mu\text{g/g}$,SH3-2 层位沉积物中元素 Mo 含量明显低于 SH3-1 层位。V/Sc 变化范围为 7.59~8.49,平均值为 7.96,随着深度的增加呈缓慢增加的趋势。U/Th 比值的变化范围为 0.20~0.22,平均值为 0.21,在 123 mbsf 之上,随着深度的增加并没有多大的变化,在 123~130 mbsf 区间则保持着一个比较高的比值变化范围。U/Mo 比值的变化范围为 2.62~11.47,平均值为 7.29,随着深度增加,其比值没有什么特别明显的变化,但是在 123~130 mbsf 层位出现两次轻微的减少(图 3)。

SH3-3 层位沉积物中元素 U 含量变化范围为 2.06~2.30 $\mu\text{g/g}$,平均值为 2.18 $\mu\text{g/g}$;元素 Mo 含量变化范围为 0.24~0.82 $\mu\text{g/g}$,平均值为 0.44 $\mu\text{g/g}$ 。V/Sc 变化范围为 7.70~8.32,平均值为 7.95。U/Th 比值变化范围为 0.18~0.26,平均值为 0.21。U/Mo 比值的变化范围为 2.74~9.15,平均值为 6.18(图 3)。

3.3 稀土元素

SH3 钻孔沉积物中 Al/Ti, Zr/Y 和 La/Sm 比值在整个 SH3 钻孔柱样中虽然有轻微的变化,但是均在很小的范围内变化(图 4),指示了 SH3 钻孔沉积物相对稳定的沉积物质来源。SH3 钻孔沉积物中 LREE/HREE 以及 MREE/HREN 随着深度的增加保持在一个微弱的变化范围之内,但是在 SH3-1

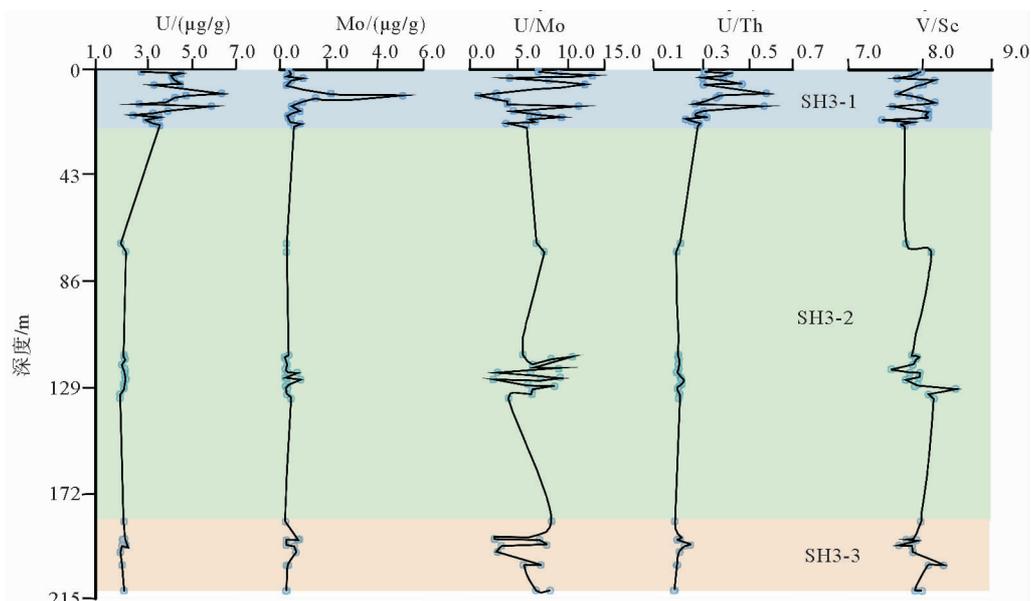


图 3 SH3 钻孔沉积物中元素 U、Mo 的含量、U/Mo、U/Th 和 V/Sr 随深度变化曲线

Fig. 3 The changes in U, Mo, U / Mo, the ratios of U/Th and V/Sr with depth in the SH3 core sediments

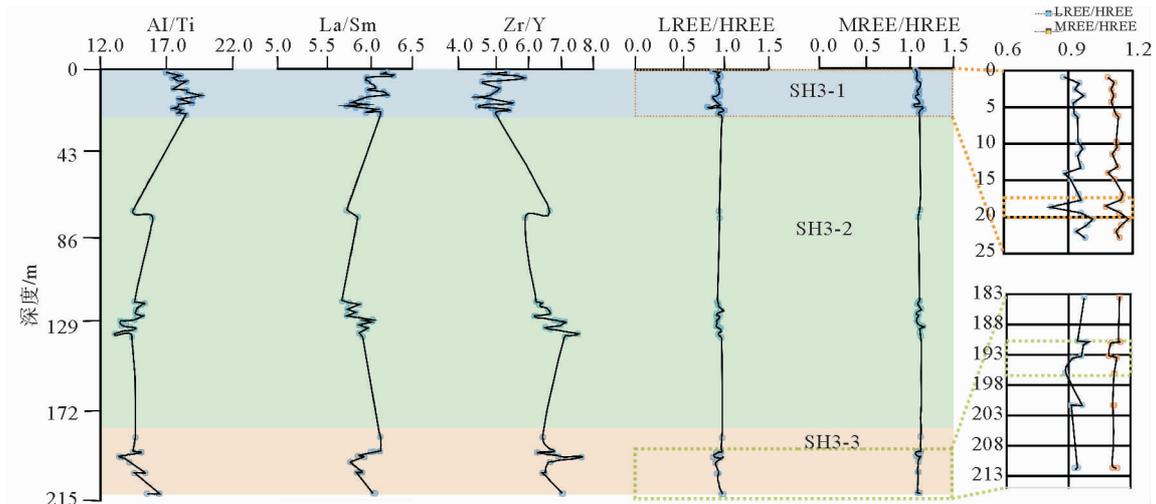


图4 SH3 钻孔沉积物 Al/Ti、La/Sm、Zr/Y、LREE/HREE、MREE/HREE 比值随深度变化的曲线

Fig. 4 The curve of Al/Ti, La/Sm, Zr/Y, and LREE/HREE, MREE/HREE ratios with depth in SH3 core

层位大约 20 mbsf 的位置以及 SH3-3 层位 190 mbsf 的位置出现了一个明显的分馏,深度位置分别接近 SH3 钻孔 SMI 深度位置和含水合物层的位置。

4 讨论

4.1 SH3 站位浅表层沉积物地球化学特征

一般大洋有机物的 TOC/TN 的原子比位于 6 到 8 之间,而陆源有机物 TOC/TN 原子比不小于 20^[18,19]。SH3-1 层位的 TOC/TN 比值约为 4~9,平均值约为 6,因此,这一层位 TOC/TN 的比值整体上指示了大洋有机质来源^[18-20]。前人研究认为在氧化和次氧化的海洋沉积环境下,有机碳和还原硫的 TOC/TS 比值具有大约 0.36 的相关性^[21]。我们分析发现 SH3-1 层位在 0~10 mbsf 位置 TOC 和 TS 相关性达到了 0.3,但是在 10~25 mbsf 位置 TOC 和 TS 相关性只有 0.1。因此,认为在 0~10 mbsf 层位处于一个次氧化的沉积环境,而 10~25 mbsf 层位处于一个相对还原的环境。造成这一现象的原因有两种情况:(1)海底浊流引起局部短暂的还原沉积环境;(2)甲烷的厌氧氧化作用。在 6~15 mbsf 层位之间,其元素 U、Mo 含量都有明显的增加,其中 U 含量在 10 mbsf 和 15 mbsf 层位都达到了最大值,而元素 Mo 含量在 11 mbsf 迅速达到最高值(图 3)。与其他的氧化还原敏感性元素相比,U 和 Mo 的含量在陆源沉积物中富集浓度很低^[10],由于浊流沉积往往会带来大量的陆源沉积物质来源,

因此 SH3-1 层位 10~25 mbsf 位置的还原环境是甲烷厌氧氧化作用而不是浊流沉积造成的。甲烷厌氧氧化作用造成了 10~25 mbsf 层位底部水体的还原沉积环境^[9]。这一结论也得到了 TS 随着深度而增加的数据的支持,这是因为向上的甲烷通量增加了氧气消耗的同时也增加了 SO_4^{2-} 的还原,从而促进了底部水体还原沉积环境以及大量的硫酸盐矿物沉淀^[22]。南海北部陆坡神狐海域水合物钻探区钻孔岩心资料显示,沉积物中硫酸盐-甲烷界面(SMI)深度为 17.0~27.0 mbsf,其中 SH3 站位钻孔垂向上孔隙水中的 SO_4^{2-} 含量迅速变小,海底以下 27.0 m 降低到 0 左右,据此推测 SH3 站位的 SMI 深度为 27.0 mbsf 左右(图 5)^[15,23]。同时来自阿根廷盆地和南开海沟的沉积物显示出 AOM 作用导致的 TOC/TS 为 0.5~2.5,明显比正常海域的比值偏低^[9,13]。这是因为在 AOM 过程中,生成的硫化氢被定义为还原硫,导致 TOC/TS 比值明显地减少。这与 SH3-1 层位中的 10~25 mbsf 位置的 TS/TOC 比值(平均为 1.2)比较相似,进一步肯定了甲烷厌氧氧化作用造成的还原沉积环境。但是值得指出的是 LREE/HREE 和 MREE/HREE 在 SH3-1 层位大约 18~20 mbsf 位置出现了明显的分馏(图 4)。前人研究发现海底沉积物稀土元素的组成也会受到沉积环境的影响,比如氧化还原环境的改变、自生矿物的形成、铁的氧化物以及沉积物颗粒等^[9,13,17]。SH3 钻孔 20 mbsf 层位与本地区的 SMI 界面深度比较接近^[15,24],在 SMI 界面附近 AOM 作用反应强烈,AOM 作用发生会形成一个还原的沉积环境从而影响到轻重稀土元素的分馏。

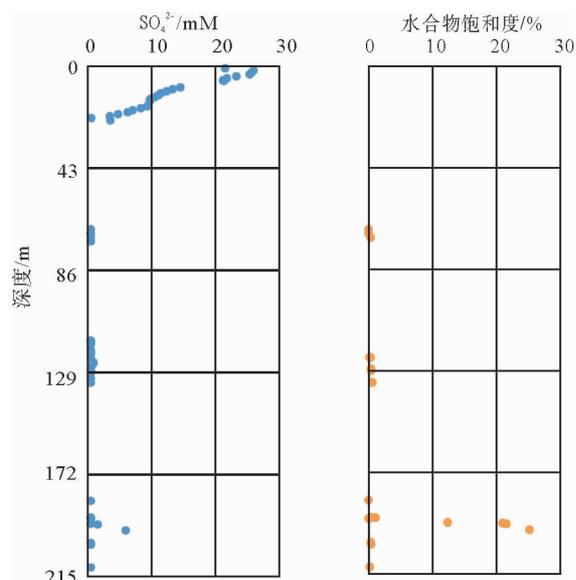


图 5 SH3 钻孔孔隙水中 SO_4^{2-} 离子浓度随深度的变化图(a)及 SH3 钻孔水合物饱和度随深度的分布(b)
(数据来自:GMGS1: Measuring the Concentration, Nature, and Distribution of Gas Hydrate, Geotek Field Report, 12 June, 2007)

Fig. 5 Variation in SO_4^{2-} concentration with depth in SH3 pore water (a), and hydrate saturation with depth distribution in the SH3 Drilling core (b)

(Data from GMGS1: Measuring the Concentration, Nature, and Distribution of Gas Hydrate, Geotek Field Report, 12 June, 2007)

4.2 SH3 站位含水合物层沉积物地球化学特征

SH3-2 层位的地球化学指标基本上处于正常海相的变化范围内,但值得注意的是在震测井过程中,发现在 125 mbsf 层位有明显的电阻率异常,同时 U、Mo 以及 U/Th 的值在 120~130 mbsf 层位之间也均有明显的增加(图 3),指示了一个相对封闭和还原的沉积环境。前人研究认为 TOC 的含量比较小($<1\%$),并且 TOC/TN 比值保持在比较小的变化范围,说明有陆源有机质的物质来源,同时如果这些陆源物质是低阻抗率的,就可以降低 TOC/TS 的比值^[21]。SH3-2 的 TOC 的含量只有 0.2%左右,远小于 1%。TOC/TN 比值为 3.6~5.6,平均值为 4.6,保持在较小的变化范围内。TOC/TS 比值为 0.23~1.64,平均值为 1.20,这一数据也明显地小于正常海洋的 TOC/TS 比值(正常海洋平均值为 2.5 ± 0.5) (图 2)^[9]。本文研究与 Meyers 的研究成果比较一致,因此,本文认为在 SH3-2 层位的 120~130 mbsf 时段接受了低阻抗率的陆源有机质的物质来源。

SH3-3 层位的 TOC/TN 比值为 3.48~10.55,平均值为 4.61(图 2),但是在 190~195 mbsf 的范围内 TOC/TN 比值出现一个峰值,达到了 10.55(图 2),指示了其他来源的有机质物质来源。2007 年,神狐海域 GMGS01 站位钻探结果显示:含水合物层位于海底之下 170~220 m 的范围之内,水合物为离散型、低通量水合物,虽然难以用肉眼分辨,但放入水中可见气泡的产生^[15]。SH3 钻孔的孔隙水数据表明水合物主要分布在 180~215 mbsf 的层位(图 5),其中在 196 mbsf 的位置水合物饱和度达到最大值 25.5%,与 TOC/TN 的异常值变化处于同一层位,因此,本文认为 TOC/TN 的比值在 190~195 mbsf 层位的异常表现主要是水合物的赋存造成的。同时在 190~195 mbsf 层段内,元素 U 明显地富集,而元素 Mo 却显示亏损,U/Mo 的比值相对增加。一般情况下,元素 U、Mo 含量在封闭环境中相对富集,但是 U 比 Mo 更加地敏感,在次氧化的环境就会富集^[7],因此,在 SH3-3 层位 190~195 mbsf 层段元素 U 富集而元素 Mo 亏损指示了一个次氧化的沉积环境。推测造成这一现象的可能原因是高饱和度水合物的成藏就位造成的,具体还需要进一步的研究。值得注意的是在 SH3-3 层位的 190 mbsf 处也出现了明显的轻重稀土元素分馏。研究发现水合物一般赋存于细粒的沉积物中,比如砂、粉砂等^[10]。张辉等研究发现在这 190 mbsf 的层位中极细的粉砂的含量达到了 60%,远远地高于其他层位^[25],而稀土元素更容易富集在细粒的沉积物中^[11,26],因此,推测 190~195 mbsf 层位的稀土元素分馏主要是由沉积物颗粒的变化或者高饱和度的水合物藏引起的。

4.3 SH3 钻孔沉积物物源分析

通常认为 Al 元素在沉积过程中相对比较稳定,Ti 元素溶解度较低,常富集于陆源碎屑沉积物中,因此,Ti 的标准化比值经常可以用来说明海洋自生组分的变化。La、Sm、Zr 和 Y 都有相似的物理化学性质,在其传递和运输过程中相对比较稳定,因此,Al/Ti、Zr/Y 和 La/Sm 经常被用于指示沉积物来源^[26]。我们对 SH3 钻孔中 3 个层位的 Al/Ti、Zr/Y 和 La/Sm 做了详细的对比研究,发现这三组的比值在 SH3 钻孔只表现出微弱的变化,指示了珠江口盆地自更新世以来比较稳定的沉积物质来源(图 4)。前人研究发现神狐海域所属的珠江口盆地沉积物主要来自北部的珠江水系,以河流沉积物为

主,同时还有古老的中酸性的火山岩、花岗岩沉积物^[27-29]。但是本文通过 SH3 所有样品 Cr/V-Y/Ni 和 Co/Th-La/Sc 相图(图 6)分布发现,样品基本分布于长英质的岩浆岩的范围内。同时通过本地区主要稀土元素指标和主要构造背景的稀土元素指标对比,发现长英质火山岩主要来自于大陆岛弧的构造环境(表 1)。值得注意的是神狐海域的 UCC 标准化的稀土元素配分曲线与中国河流沉积物以及中国黄土的配分模式比较一致,相对富集轻稀土元素和重稀土元素,同时我们把研究区的 UCC 标准化的稀土元素分配曲线与日本海东海域的配分模式对比,发现两个沉积区域中的稀土元素和重稀土元素的分布高度一致(图 7)。前人研究认为日本海东部

海域的沉积物稀土元素配分曲线不仅有中国河流沉积物、中国黄土沉积物、韩国河流沉积物,还有火山岛弧的沉积物质来源^[13]。因此,本文推测珠江口盆地神狐海域的沉积物除了中国河流沉积物,长英质的火山岩沉积物以及其他沉积物质来源之外,还有中国黄土的沉积物质,为了进一步地确定中国黄土沉积物质来源,我们分析了 LREE/HREE 和 MREE/HREE 的二维混合相图(图 8),分析发现 UCC 标准化的轻重稀土元素和中国黄土沉积物分布基本一致,因此认为神狐海域也有中国黄土沉积物质来源。而这一作用可能是通过我国北方长期的沙暴天气影响,使得一些细粒的沉积物可以长距离迁移所致。

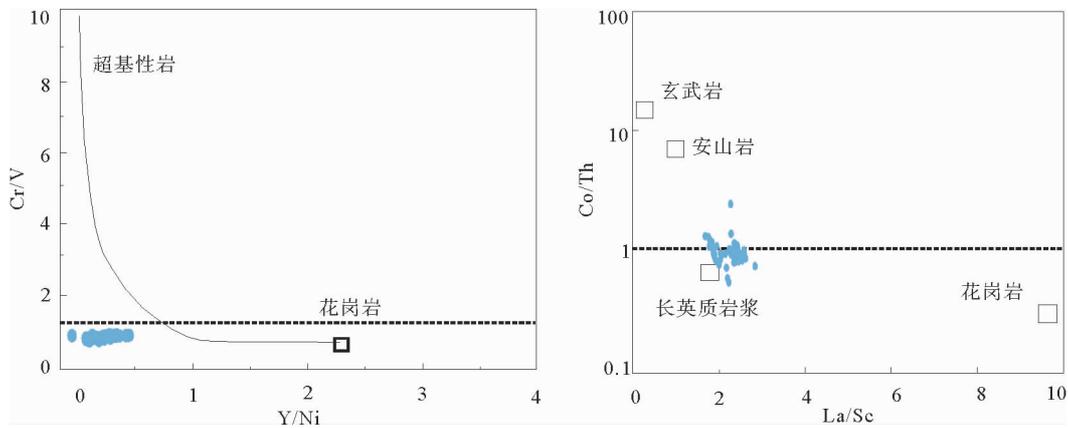


图 6 SH3 钻孔所有样品在 Cr/V-Y/Ni 和 Co/Th-La-Sc 相图的分布

Fig. 6 Distribution of Cr/V-Y/Ni and Co/Th-La/Sc phase diagrams for all samples in SH3 core

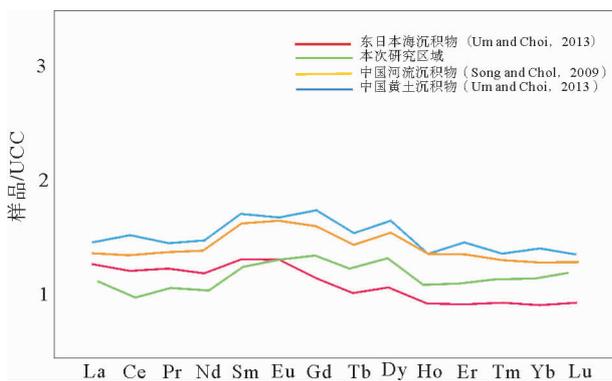


图 7 SH3 钻孔沉积物稀土元素 UCC (Upper Continent Crust) 标准化配分曲线

Fig. 7 Comparison of the UCC (Upper Continent Crust) normalized distribution curve of the rare earth elements in the SH3 core sediments

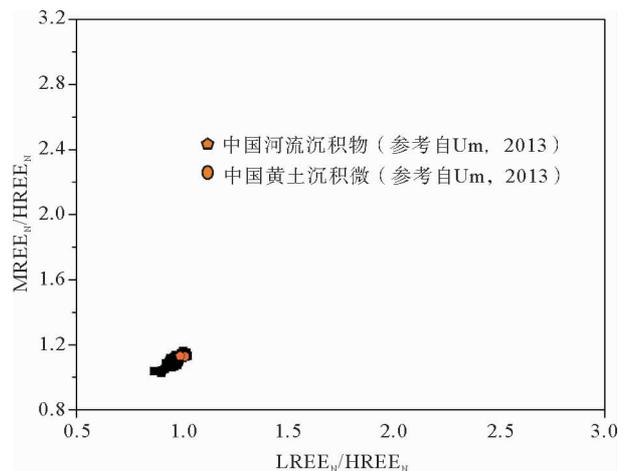


图 8 SH3 钻孔中 LREE_N/HREE_N 和 MREE_N/HREE_N 混合模式图 (LREE_N: La_N + Pr_N + Nd_N; MREE_N: Sm_N + Eu_N + Tb_N; HREE_N: Ho_N + Yb_N + Lu_N)

Fig. 8 Mixed diagram of LREE_N/HREE_N and MREE_N/HREE_N (LREE_N: La_N + Pr_N + Nd_N; MREE_N: Sm_N + Eu_N + Tb_N; HREE_N: Ho_N + Yb_N + Lu_N)

表 1 SH3 钻孔主要稀土元素特征与主要构造环境对比

Table 1 Major provenance types and corresponding elemental characteristics used to define the tectonic setting of the SH3

构造背景	La	Ce	Σ REE	(La/Yb)	LREE/HREE	δ Eu	文献来源
海洋岛弧	8 \pm 1.7	19 \pm 3.7	58 \pm 10	2.8 \pm 0.9	4.2 \pm 1.3	1.04 \pm 0.11	文献 [30]
大陆岛弧	27 \pm 4.5	59 \pm 8.2	146 \pm 20	7.5 \pm 2.5	11.0 \pm 3.6	0.79 \pm 0.13	文献[30]
安迪斯型陆缘	37	78	186	8.5	12.5	0.6	文献[30]
被动型陆缘	39	85	210	10.8	15.9	0.56	文献[30]
本文研究区	31	64	147	8.4	13.4	0.7	

5 结论

(1) 通过对神狐海域水合物钻探区 SH3 钻孔沉积物稀土元素分析显示:神狐海域所在的珠江口盆地的沉积物源自更新世以来保持稳定,除了中国河流沉积物以及其他自生矿物、生物碎屑以外,还有黄土沉积物以及大陆岛弧来源的长英质的岩浆岩。

(2) SH3 钻孔 0~25 mbsf 层位受到甲烷渗漏导致的硫酸盐还原-甲烷厌氧氧化作用的影响,发生了稀土元素 LREE/HREE、MREE/HREE 的分馏。TOC/TN、TOC/TS 以及氧化还原敏感性元素 U、Mo、U/Mo 等数据分析认为,SH3 在 0~10 mbsf 位置处于次氧化的沉积环境,10~25 mbsf 位置处于受甲烷厌氧氧化作用导致的相对封闭的还原沉积环境。

(3) SH3 钻孔 180~215 mbsf 含水合物层段,受水合物饱和度、沉积物粒度等因素的影响,在 190~195 mbsf 之间,元素 U 富集而元素 Mo 亏损,指示了次氧化沉积环境;在 190 mbsf 处发生了稀土元素 LREE/HREE、MREE/HREE 的分馏是受到水合物赋存的细粒沉积物的影响。

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)航次钻探获取,感谢该航次科学家们为研究样品的采集付出的辛勤劳动;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;感谢两位评审专家提出的宝贵意见。

参考文献 (References)

- [1] Wu S, Zhang G, Huang Y, et al. Gas hydrate occurrence on the continental slope of the northern South China Sea[J]. *Ma-*

rine and Petroleum Geology, 2005, 22(3): 403-412.

- [2] 吴能友,张光学,梁金强,等.南海北部陆坡天然气水合物研究进展(英文)[J].*新能源进展*, 2013, 1(1): 80-94. [WU Nengyou, ZHANG Guangxue, LIANG Jingqiang, et al. Progress of gas hydrate research in northern South China Sea[J]. *Progress of Gas Hydrate Research in Northern South China Sea*, 2013, 1(1): 80-94.]
- [3] Zhang H Q, Yang S X, Wu N Y, et al. Successful and surprising results for China's first gas hydrate drilling expedition [C]//*Fire in the Ice: Methane Hydrate Newsletter*. Washington D C: Natl. Energy Technol. Lab., U. S. Dep. of Energy, 2007.
- [4] Zhang G X, Yang S X, Zhang M, et al. Melanie Holland, Peter Schultheiss, and the GMGS2 Science Team, GMGS2 expedition investigates rich and complex gas hydrate environment in the South China Sea[J]. *Fire in the Ice, Methane Hydrate Newsletter*, 2014, 14(1): 1-5.
- [5] Yang S X, Zhang M, Liang J Q, et al. Preliminary results of China's third gas hydrate drilling expedition: A critical step from discovery to development in the South China Sea[J]. *Fire in the Ice, Methane Hydrate Newsletter*, 2015, 15(12): 1-5.
- [6] Yang S X, Liang J Q, Lei Y, et al. GMGS4 gas hydrate drilling expedition in the South China Sea[J]. *Fire in the Ice, Methane Hydrate Newsletter*, 2017, 17(1): 7-11.
- [7] Zhong G F, Liang J, Guo Y, et al. Integrated core-log facies analysis and depositional model of the gas hydrate-bearing sediments in the northeastern continental slope, South China Sea [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2017, 86: 1159-1172.
- [8] Li D L, Li R X, Zhu Z W, 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.
- [8] Böning P, Brumsack H J, Böttcher M E, et al. Geochemistry of Peruvian near-surface sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(21): 4429-4451.
- [9] Chen H T, Wang M C, Chang K M, et al. Phase transformation and morphology of calcium phosphate prepared by electrochemical deposition process through alkali treatment and calcination[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2014, 45(4): 2260-2269.
- [10] Li N, Feng D, Chen L Y, 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.
- [11] Song H B, Osamu M, Yang S X, et al. Physical property models of gas hydrate-bearing sediments and AVA character of bottom simulating reflector[J]. *Chinese Journal Of Geophysics*, 2002, 45(4): 569-579.
- [12] Lu Z Q, Zhu Y H, Zhang Y Q, et al. Estimation method of gas hydrate resources in the Qilian Mountain permafrost area, Qinghai, China-A case of the drilling area[J]. *Geological Bulletin of China*, 2010, 29(9): 1310-1318.
- [13] Um I K, Choi M S, Bahk J J, et al. Discrimination of sediment provenance using rare earth elements in the Ulleung Basin, East/Japan Sea[J]. *Marine Geology*, 2002, 346: 208-219.
- [14] Zhu L Q, Liu D, Hu J, et al. "GSK-3 β Inhibits presynaptic vesicle exocytosis by phosphorylating P/Q-type calcium channel and interrupting SNARE complex formation[J] *Journal of Neuroscience*, 2010, 30(10): 3624-3633.
- [15] 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. [WU Nengyou, ZHANG Haiqi, YANG Shengxiong, et al. Preliminary discussion on natural gas hydrate (ngH) reservoir system of shenhu area, north slope of South China sea[J]. *Natural Gas Industry*, 2007, 27(9): 1-6.]
- [16] Chen H, Savage P S, Teng F Z, et al. Zinc isotope fractionation during magmatic differentiation and the isotopic composition of the bulk Earth[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2013, 369-370: 34-42.
- [17] 吴能友, 杨胜雄, 王宏斌, 等. 南海北部陆坡神狐海域天然气水合物成藏的流体运移体系[J]. *地球物理学报*, 2009, 52(6): 1641-1650. [WU Nengyou, YANG Shengxiong, WANG Hongbing, et al. Gas-bearing fluid influx sub-system for gas hydrate geological system in Shenhu Area, Northern South China Sea[J] *Chinese Journal of Geophysics*, 2009, 52(6): 1641-1650.]
- [18] Bordovskiy O K. Accumulation of organic matter in bottom sediments[J]. *Marine Geology*, 1965, 3(1-2): 33-82.
- [19] Bordovskiy O K. Sources of organic matter in marine basins [J]. *Marine Geology*, 1965, 3(1-2): 5-31.
- [20] 吴自军. 沉积物甲烷厌氧氧化—从珠江河口至南海[D]. 广州: 中国科学院研究生院(广州地球化学研究所), 2006. [WU Zijun. Anaerobic oxidation of methane in sediments from the Pearl River estuary to South China sea [D]. Guangzhou: Graduate School of the Chinese Academy of Sciences (Guangzhou Institute of Geochemistry), 2006.]
- [21] Berner R A. Burial of organic carbon and pyrite sulfur in the modern ocean; its geochemical and environmental significance [J]. *American Journal of Science*, 1982, 282(4): 451-473.
- [22] Chen F, Feng D, Zhang X, 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.
- [23] 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气源条件[J]. *西南石油大学学报: 自然科学版*, 2014, 36(2): 1-8. [SU Peibo, 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.]
- [24] 邹黛黛, 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 of sulfate-methane interface (SMI), methane flux and the underlying gas hydrate in Dongsha area, northern South China Sea[J]. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 2013, 38(6): 1309-1320.]
- [25] 张辉, 卢海龙, 梁金强, 等. 南海北部神狐海域沉积物颗粒对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 Hailong, LIANG Jingqiang, et al. The methane hydrate accumulation controlled compellingly by sediment grain at Shenhu, Northern South China Sea[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2016, 61(3): 388-397.]
- [26] Shao L, Meng A H, Li Q Y, et al. Detrital zircon ages and elemental characteristics of the Eocene sequence in IODP Hole U1435A: Implications for rifting and environmental changes before the opening of the South China Sea[J]. *Marine Geology*, 2017, doi: 10.1016/j. margeo. 2017. 08. 002. In Press.
- [27] 苏明, 杨睿, 吴能友, 等. 南海北部陆坡区神狐海域构造特征及对水合物的控制[J]. *地质学报*, 2014, 88(3): 318-326. [SU Ming, YANG Rui, WU Nengyou, et al. Structural characteristics in the Shenhu area, northern continental slope of South China Sea, and their influences on gas hydrate[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2014, 88(3): 318-326.]
- [28] 苏明, 沙志彬, 乔少华, 等. 南海北部神狐海域天然气水合物钻探区第四纪以来的沉积演化特征[J]. *地球物理学报*, 2005, 58(8): 2975-2985. [SU Ming, SHA Zhibing, QIAO Shaohua, et al. Sedimentary evolution since Quaternary in the Shenhu hydrate drilling area, northern South China Sea [J]. *Chinese Journal of Geophysics*, 2005, 58(8): 2975-2985.]
- [29] 李云, 郑荣才, 杨宝泉, 等. 珠江口盆地白云凹陷中新统珠江组物源及其研究意义[J]. *地质评论*, 2013, 59(1): 41-51. [LI Yun, ZHENG Rongcai, YANG Baoquan, et al. Source of the miocene Zhujiang formation in baiyun depression, pearl river mouth basin and its significance[J]. *Geological Review*, 2013, 59(1): 41-51.]
- [30] Bhatia M R, Crook K A W. Trace element characteristics of graywackes and tectonic setting discrimination of sedimentary basins[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1986, 92(2): 181-193.

GEOCHEMISTRY OF THE SEDIMENTS IN SHENHU HYDRATE DRILLING AREA, NORTHERN SOUTH CHINA SEA

WU Daidai^{1,2}, XIE Rui^{1,3}, YANG Rui¹, SUN Tiantian¹,
YANG Fei^{1,3}, LIU Lihua¹, WU Nengyou^{2,4}

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

2. Evaluation and Detection Technology Laboratory of Marine Mineral Resources,

Qingdao National Laboratory for Marine Sciences and Technology, Qingdao 266071, China;

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

4. Key Laboratory of Gas Hydrate, Ministry of Land and Resources, Qingdao Institute of Marine Geology, Qingdao 266071, China)

Abstract: The formation and decomposition of gas hydrate as well as the methane leakage caused by associated biogeochemical processes may change the depositional environment of the seabed. To identify the decomposition of hydrate as well as the change in marine environment caused by the seeping methane will contribute to the understanding of the processes of hydrate formation and decomposition. In this paper, we selected the Core SH3 as a case from the Shenhu hydrate drilling area in the northern part of South China Sea to study the formation and deterioration of hydrate. Carbon and sulfur contents, main and trace elements, especially redox sensitive elements are measured. Data from pore water and previous researches are also studied. The study suggests that the sediments of the Shenhu area are mainly sourced from a fluvial origin with a little of loess and felsic igneous materials. From the data of U, Mo contents and U/Mo ratio, as well as carbon and sulfur contents, it is inferred that the layers at 10~25 mbsf in the core of SH3 is mainly formed in a reduced depositional environment, resulted from sulfate reduction by the anaerobic oxidation of methane. The change in redox condition of depositional environment may lead to the fractionation of LREE/HREE and MREE/HREE in the layers. In the SH3 core sediment, there is a sub-oxidized depositional environment at the level of about 180~215 mbsf. It is supposed to be caused by the deposition of turbidites. The depositional environment of fine-grained sediments, at the same time, also leads to the fractionation of light and heavy rare earth elements. To sum up, we have succeeded in revealing material source, environment change in the Shenhu area and the specific role of hydrate-sedimentary environment in this paper and the results are very useful for understanding of the origin of gas hydrate.

Key words: the Shenhu area; hydrate drilling area; gas hydrate; sedimentary environment