

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

杨涛 薛紫晨 杨竞红 蒋少涌 P73 A

(南京大学地球科学系成矿作用国家重点实验室, 南京大学海洋地球化学研究中心, 江苏 南京, 210093)

摘要 海洋沉积物中孔隙水的 H、O 同位素地球化学研究可以有效示踪天然气水合物的存在, 中国南海地区由于地处三大板块交会处, 地质构造特殊, 沉积地层厚, 沉积速率高, 有机质丰富, 并有指示天然气水合物存在的地球物理证据 BSR 存在, 符合天然气水合物的赋存条件。本文对南海北部地区部分海域浅层沉积物中孔隙水样品进行了 H、O 同位素分析, 试图探讨与天然气水合物赋存有关的地球化学异常。通过研究认为, ①南海处于三大板块的交界处, 具有特殊的地球物理场和构造沉积特征以及较适合天然气水合物赋存的温压条件, 特别是南海北部地区有利于天然气水合物的生成; ②南海北部地区部分海域的浅表层沉积物的 H、O 同位素测试中可以看出, 总体上与海水的正常值一致, 可能来自海水, 但是在其中 A14 站位 8 个样品表现出了与天然气水合物有关的重同位素随深度增加的趋势。也许指示该区有天然气水合物存在的可能性。

关键词 天然气水合物 H、O 同位素 孔隙水 海洋沉积物

Oxygen and Hydrogen Isotopic Compositions of Pore Water from Marine Sediments in the Northern South China Sea

YANG Tao XUE Zichen YANG Jinghong JIANG Shaoyong

(State Key Laboratory for Mineral Deposits Research and Center for Marine Geochemistry,
Department of Earth Sciences, Nanjing University, Nanjing, Jiangsu, 210093)

Abstract Oxygen and hydrogen isotopic compositions of pore water from marine sediments are good indicators for gas hydrates. The South China Sea is located among three major plates. Its geological and tectonic settings, thick sediment columns, high sedimentation rates and high contents of organic matters, together with geophysical evidence for the existence of BSR, all point to the great potential of gas hydrates in this region. This paper reports oxygen and hydrogen isotopic compositions of pore water from marine sediments in the northern South China Sea, in an attempt to study the isotope anomaly that may be related to gas hydrates.

Key words gas hydrates oxygen and hydrogen isotopes pore water marine sediments

天然气水合物是一种由水分子搭成笼状的多面体格架, 再以各种气体分子充填其中的笼型固态物质, 气体分子以甲烷为主。形成于低温高压环境下, 主要分布在洋底和冻土带中, 因其储量大, 分布广, 作为一种新型替代能源, 目前已受到世界各国的重视。

在天然气水合物的勘查过程中, 地球化学异常识别作为一种有效手段现在已经广泛运用于天然气水合物研究领域。其中同位素地球化学方法发挥了重要作用, 并已成功应用于示踪天然气水合物的存在, 研究天然气水合物的成矿机理等各个方面(蒋少

涌等, 2001, 2003; 凌洪飞等, 2001)。

中国南海地区是一个天然气水合物存在的潜在远景区, 已发现多处指示有天然气水合物存在的地球物理证据 BSR(图 1)。本文对南海北部地区某有 BSR 显示的海域内浅表层沉积物中孔隙水样品的 H、O 同位素组成进行了分析。

1 H、O 同位素组成变化对天然气水合物的指示

在天然气水合物形成过程中, 天然气水合物的结晶, 会引起同位素分馏, 其中 O 同位素分馏系数

本文为国家高技术研究发展计划(“863”计划)“天然气水合物探测技术”课题(2001AA611020/02)的成果。

责任编辑: 宫月萱。

第一作者: 杨涛, 男, 1981 年生, 博士研究生, 从事海洋地球化学研究。

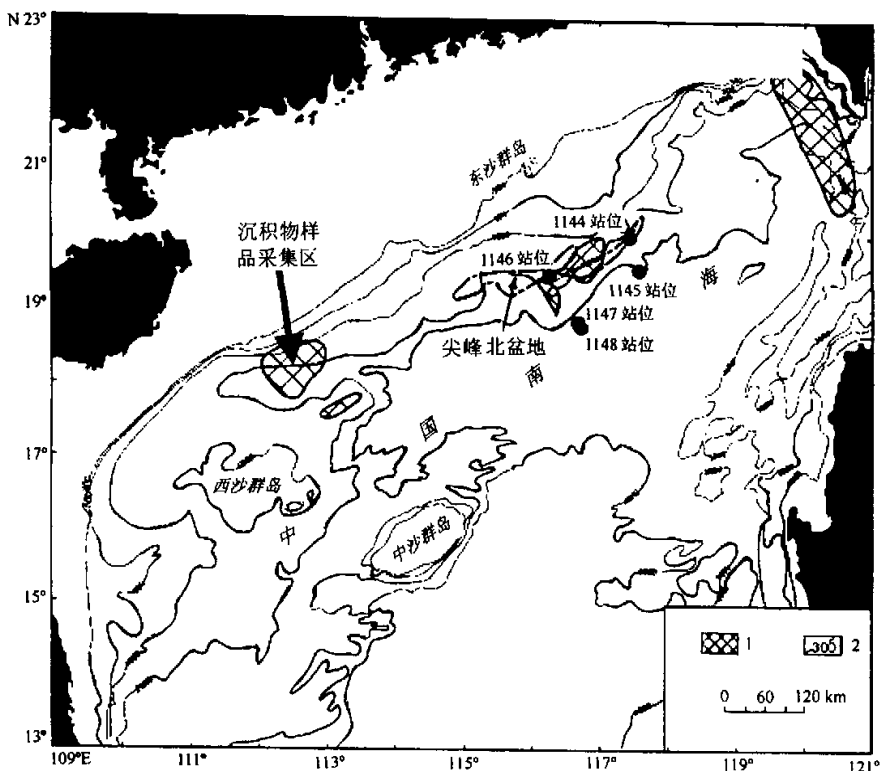


图1 南海北部海域沉积物采样位置图(图中标注的站点为大洋钻探 ODP184 站点;据 Zhu 等, 2003)

Fig. 1 Sampling location in the northern South China Sea (ODP-184 sites are also shown; after Zhu et al., 2003)

1-BSR 显示区域;2-海水等深度线

1-BSR distribution areas;2-bathymetry in meters

α 为 1.00268 (Davidson, 1983), 在两相分馏中, 重同位素(D , ^{18}O)浓集于固相。但是随着沉积深度的增加, 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, 所以从含天然气水合物层排升上来的空隙流体应该富集轻同位素。只要渗透存在, 随着进一步压缩, 固-液分离过程将继续进行, 因此在钻孔上部轻同位素最富集。

相反, 在钻探取样过程中, 由于环境条件的扰动, 有可能使天然气水合物发生分解, 释放出的流体具有低盐度和富 ^{18}O 和 D 的特征, 它们与孔隙水发生混合, 并稀释周围的孔隙水, 产生富含重同位素的孔隙流体 (Hesse 等, 1981)。故在有天然气水合物存在地区浅层沉积物孔隙水中会表现出 δD 和 $\delta^{18}O$ 随深度增加的特征 (图 2)。

因此对沉积物孔隙水中氯离子浓度和 H_2O 同位素组成的研究可以有效追踪天然气水合物的存在 (凌洪飞等, 2001)。

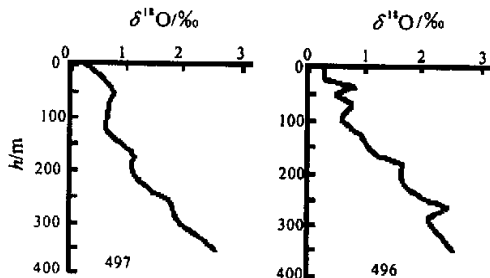


图2 DSDP-67 航次的 497、496 站位的孔隙水 $\delta^{18}O$ 随深度变化图 (据 Hesse 等, 1981)

Fig. 2 Variation of $\delta^{18}O$ with depths in pore water from DSDP-67 sites 497 and 496 (after Hesse et al., 1981)

2 南海北部地区存在有利于天然气水合物形成的地质条件

南海位于欧亚、太平洋和印度洋三大板块的交汇处, 是西太平洋最大的一个边缘海。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。南海平均水深 1 000 m 以上,海底温度 0~4 ℃,满足天然气水合物生成的温压条件。

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、断裂带成为深部热裂解气和热流体的形成并向浅部运移产生天然气水合物有利的热力学环境,在西沙海槽和东沙海域均发育有底辟构造,很多断层切穿至第四纪沉积层延伸至天然气水合物稳定带内部,为下部天然气向浅部地层运移开辟了有利通道(张光学等,2002)。

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(张光学等,2002)。并发育许多大中型沉积盆地,最大沉积厚度超过 10 000 m(王宏斌等,2003)。沉积物有机质含量高,孔隙度大,造就了形成天然气水合物的良好的赋存条件和物质条件。

3 南海北部地区浅表层沉积物的 H、O 同位素分析

分析样品主要来自南海北部地区的浅表层沉积物孔隙水样,共对两个航次 7 个站位 27 个样品进行了 H、O 同位素测试。其中 A 海区有 A6 和 A14 站位, B 海区为 B12, B17, B19, B21 以及 B25 站位。

沉积物中孔隙水提取采用真空负压抽提法。岩心取上船后,对欲取孔隙水的一段 10~40 cm 长的岩心,仔细刮去岩心表面可能受到的污染,将干净的沉积物放入负压真空抽提装置中,一般可以获得 10 mL 以上的孔隙水样品,放入干净的聚丙烯塑料瓶中,并在低温下冷藏。水样的 H 同位素分析采用金属锌法,测量精度为 $\pm 2\text{‰}$; O 同位素分析采用 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 平衡法,测量精度为 $\pm 0.2\text{‰}$ 。全部分析在国土资源部同位素地质开放实验室进行,分析质谱仪为 Finnigan 公司 MAT 251 EM。分析结果见表 1。

A 航次 10 个样品的 H、O 同位素测试结果表明,其中 δD 值在 $-16\text{‰} \sim -5\text{‰}$ (SMOW 标准,下同),平均值为 -11.6‰ 。 $\delta^{18}\text{O}$ 值在 $0.0\text{‰} \sim 0.6\text{‰}$,平均值为 0.31‰ 。 B 航次 17 个样品的 H、O 同位素结果稍有不同,其中 δD 值稍偏低,为 $-39\text{‰} \sim -32\text{‰}$,平均值为 -36‰ ; $\delta^{18}\text{O}$ 值偏高,为 $0\text{‰} \sim 5\text{‰}$,平均值为 1.7‰ 。从总体上来看, H、O 同位素值与海水基本一致,说明孔隙水主要来自于海水。

表 1 南海北部沉积物中孔隙水的 H、O 同位素分析
Table 1 Oxygen and hydrogen isotopic compositions of pore waters from marine sediments in the northern South China Sea

South China Sea			‰		
样号	δD	$\delta^{18}\text{O}$	样号	δD	$\delta^{18}\text{O}$
A6-1	-12	0.1	B21-1	-39	0.7
A6-2	-5	0.2	B21-3	-38	—
A14-1	-16	0.1	B21-7	-33	1.2
A14-2	-15	0.0	B19-1	-39	—
A14-2	-13	0.4	B19-3	-39	—
A14-04	-11	0.3	B19-6	-37	2.9
A14-05	-11	0.6	B19-9	-37	2.2
A14-06	-14	0.3	B17-1	-32	1.9
A14-09	-6	0.6	B17-3	-37	—
A14-11	-13	0.5	B17-6	-35	1.4
B25-1	-38	2.0	B17-8	-36	0.8
B25-3	-32	0.0	B12-1	-35	—
B25-6	-39	1.2	B12-6	-32	5.0
B25-8	-34	1.0	—	—	—

随深度的增加, A14 站位的 8 个样品有逐渐增高的趋势。在对已发现天然气水合物的 DSDP67 航次的 497, 496 站位的孔隙水研究中, 均发现了 $\delta^{18}\text{O}$ 向底部升高的现象(Hesse 等, 1981), 这与 A14 站位相类似(图 3)。

Zhu 等(2003) 曾对南海北部大洋钻探 ODP184 航次的 1146 站位(图 1)进行了孔隙水的 H、O 同位素研究, 发现孔隙水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值为 $0.2\text{‰} \sim -1.3\text{‰}$, 但在 27.35 mbsf 处一个样品的 $\delta^{18}\text{O}$ 值为 -3.7‰ ; 显示出比本文数据偏低的 $\delta^{18}\text{O}$ 值。孔隙水 δD 值在钻孔上部(8.35~361.7 mbsf)较恒定, 为 $-1\text{‰} \sim$

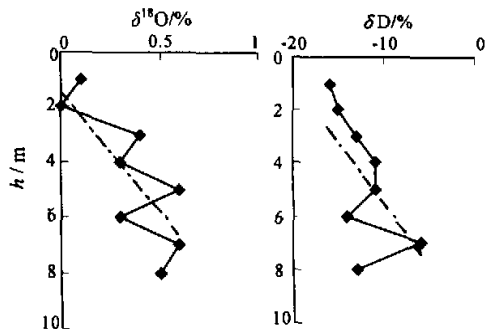


图 3 A14 站位的 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 随深度变化图
Fig. 3 Variations of δD and $\delta^{18}\text{O}$ in pore water in sediments from A14 site

3‰;而在深部(大于 406.4 mbsf) δD 值降低,达 -14‰;这些 δD 值均明显高于本文报道值。造成这一差异的原因目前还不很清楚,一种可能是 ODP 钻孔代表的较深部孔隙水样品,由于在温度梯度增高的条件下发生了水-岩交换作用而使孔隙水的 H、O 同位素组成发生改变。

4 结 论

(1) 南海处于三大板块的交界处,具有特殊的地球物理场和构造沉积特征以及较适合天然气水合物赋存的温压条件,特别是南海北部地区有利于天然气水合物的生成。

(2) 南海北部地区部分海域的浅表层沉积物的 H、O 同位素测试中可以看出,总体上与海水的正常值一致,可能来自海水,但是在 A14 站位 8 个样品表现出了与天然气水合物有关的重同位素随深度增加的趋势。可能指示该区有天然气水合物的存在。

参 考 文 献

- 蒋少涌,凌洪飞,杨竟红等. 2001. 同位素新技术方法及其在天然气水合物研究中的应用. 海洋地质动态, 7:24~29.
- 蒋少涌,凌洪飞,杨竟红等. 2003. 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. 海洋地质与第四纪地质, 23:87~94.
- 凌洪飞,蒋少涌,倪培等. 2001. 沉积物孔隙水地球化学异常:天然气水合物存在的指标. 海洋地质动态, 7:34~37.
- 王宏斌,张光学,杨木壮等. 2003. 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, 23(1):81~86.
- 张光学,黄永祥,祝有海等. 2002. 南海天然气水合物的成矿远景. 海洋地质与第四纪地质, 22(1):75~81.

References

- Davidson D W. 1983. Oxygen-18 enrichment in the water of a clathrate hydrate. *Geochim Cosmochim. Acta*, 47:2293~2295.
- Hesse R, Harrison W. 1981. Gas hydrate (Clathrates) causing pore-water freshening and oxygen isotope fractionation in deep-water sedimentary sections of terrigenous continental margins. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 55:453~462.
- Jiang Shaoyong, Ling Hongfei, Yang Jinghong et al. 2001. New isotope methods and their application in the study of gas hydrates. *Marine Geology Letters*, 7: 24~29 (in Chinese with English abstract).
- Jiang Shaoyong, Ling Hongfei, Yang Jinghong et al. 2003. Geochemical anomaly of marine gas hydrates from shallow sediments and pore waters. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 23(1): 87~94 (in Chinese with English abstract).
- Ling Hongfei, Jiang Shaoyong, Ni Pei. 2001. Geochemical anomaly in pore waters: indicators for gas hydrate occurrence. *Marine Geology Letters*, 7:34~37 (in Chinese with English abstract).
- Wang Hongbin, Zhang Guangxue, Yang Muzhuang et al. 2003. Structural circumstance of gas hydrate deposition in the continent margin, the South China Sea. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 23(1):81~86 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Guangxue, Huang Yongyang, Zhu Youhai et al. 2002. Prospect of gas hydrate resources in the South China Sea. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 22(1): 75~81 (in Chinese with English abstract).
- Zhu Y, Huang Y, Matsumoto R, Wu R. 2003. Geochemical and stable isotopic compositions of pore fluids and authigenic siderite concretions from site 1146, ODP leg 184: Implications for gas hydrate. In: Prell W L, Wang P, Blum P, Rea D K, and Clemens S C, eds. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 184:1~15.