

# 南海北部神狐东南海域沉积物 孔隙水地球化学特征及其 对天然气水合物的指示

冯俊熙<sup>1,2</sup>, 杨胜雄<sup>1</sup>, 梁金强<sup>1</sup>, 方允鑫<sup>1</sup>

(1 国土资源部海底矿产资源重点实验室, 广州海洋地质调查局, 广州 510075;

2 中山大学海洋学院, 广州 510006)

**摘要:** SH-CL13、SH-CL16 与 SH-CL17 站位位于南海北部神狐东南海域 BSR 发育区内。地球化学分析结果显示, SH-CL16 与 SH-CL17 柱状样孔隙水中的氯离子( $\text{Cl}^-$ )浓度及氢同位素( $\delta\text{D}$ )值分别随深度明显降低和升高, 指示下伏沉积物可能发育水合物。3 个站位的浅表层沉积物甲烷通量很低, 甲烷通量的大小控制了 SMI 的深浅和硫酸盐通量。孔隙水  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度变化趋势及  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值表明, 在浅表层沉积物中硫酸盐消耗均由有机质硫酸盐还原作用(OSR)所控制, 甲烷缺氧氧化作用(AOM)发生在较深的层位。综合地球化学和地球物理研究成果, 3 个站位位于水合物有利发育区内, 由此推测神狐东南海域可能发育扩散型水合物, 具有良好的水合物勘探前景。

**关键词:** 孔隙水; 地球化学; 天然气水合物; 神狐东南海域; 南海北部

中图分类号: P618.18

文献标识码: A

DOI: 10.16028/j.1009-2722.2017.07004

海洋环境中组成水合物的天然气主要来自有机碳的原地转化和深部天然气的供给, 大多为生物成因甲烷, 少数来源于热成因和混合成因天然气<sup>[1-5]</sup>。由于地质条件的差异, 海洋环境发育的水合物可分为 2 类: 扩散型和渗漏型水合物。扩散型水合物分布广泛, 分布区内天然气渗漏通量非常低, 游离气带与水合物稳定带之间发育有指示水合物底界的似海底反射层(BSR), 水合物埋藏较深且含量较低, 硫酸盐—甲烷界面(SMI)深度一般  $< 50\text{ m}$ <sup>[6-8]</sup>。渗漏型水合物发育于孔隙流体沿断层或底辟等通道运移至海底的地区, 甲烷渗

漏通量大, 水合物含量高, 埋藏浅, 而且在海底沉积物和上覆水体中形成了一系列特殊的地质地球化学异常, 包括海底泥火山或麻坑地形、水体中的天然气羽状体、海底沉积层的地球物理模糊带、海底自养生物群与冷泉碳酸盐岩及沉积物孔隙水地球化学异常等<sup>[9,10]</sup>。

目前, 我国已在神狐北部海域和珠江口盆地东部海域发现了多类型天然气水合物, 包括扩散型、渗漏型和复合型水合物<sup>[11-13]</sup>。扩散型水合物呈层状分布在稳定域底部, 其底界与 BSR 分布吻合<sup>[12,13]</sup>。渗漏型水合物则呈块状、脉状等形式充填在沉积物裂隙或裂缝中, 在稳定域不同部位形成多个矿体<sup>[13,14]</sup>。

神狐南部海域是继神狐北部海域和珠江口盆地东部海域之后的水合物勘探重点区域。在该海域, 特别是西南部海域已发现了 BSR 和较高的孔

收稿日期: 2017-05-15

基金项目: 国家天然气水合物专项(GZH201100301, GZH201100305, GZH200200203)

作者简介: 冯俊熙(1988—), 男, 在站博士后, 主要从事海底冷泉和水合物调查与研究。E-mail: 910113049@qq.com

隙水硫酸盐通量,存在适合水合物成藏的构造、沉积及气源条件,指示其下方可能赋存有水合物<sup>[15,16]</sup>。笔者选取神狐东南海域 SH-CL13、SH-CL16 与 SH-CL17 站位沉积物中的孔隙水为研究对象,旨在揭示该站位浅表层的流体地球化学特征,并探讨天然气水合物的赋存可能性。

## 1 地质背景

神狐海域的地理位置位于南海北部陆坡中段的神狐暗沙东南海域附近;构造上位于珠江口盆地珠二坳陷的白云凹陷和南部隆起、一统隆起和双峰北盆地,其西部和南部分别与西沙海槽和双峰南盆地相接(图 1)。珠江口新生代沉积盆地的形成和演化经历了断陷发育(古新世—早渐新世)、断坳—坳陷发育(晚渐新世—中中新世)和块断升降—披覆沉积(晚中新世—第四纪)3 个阶段<sup>[17]</sup>。神狐海域从新近纪以来发育了大量的深水扇沉积体<sup>[18]</sup>,而且沉积速率相对较高,有机质含量较高,更新统、上新统和中新统平均沉积速率分别为 110、38 和 27 m/Ma<sup>[19]</sup>。新近纪断层发育可分为 NW(NNW)向、NE(NNE)向和 NEE 向 3 组断裂系统。其中 NW(NNW)向断层主要发育于晚中新世,大部分切穿晚中新世—上新世的各

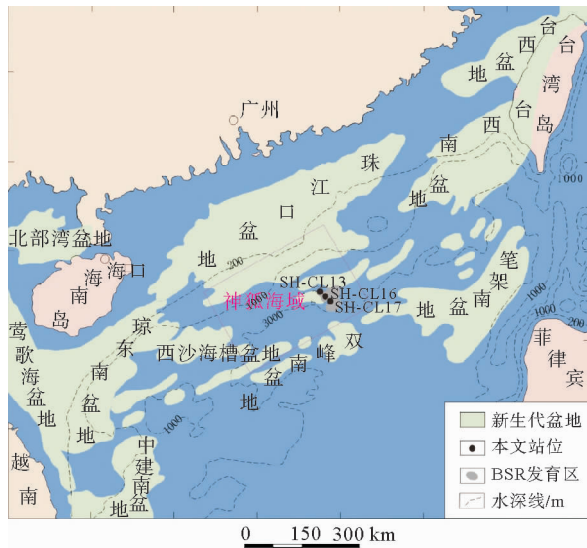


图 1 南海北部神狐东南海域 SH-CL13、SH-CL16 与 SH-CL17 站位位置

Fig. 1 Locations of site SH-CL13, SH-CL16 and SH-CL17 in Shenhu area, northern South China Sea

套沉积层,并与深部断裂相连;NE 向断层活动强度小但规模大,从下至上切穿上新世以来沉积层,形成高角度断裂和垂向裂隙系统<sup>[20]</sup>。NEE 向断层主要分布于一统隆起区<sup>[21]</sup>。

在神狐海域还发现和识别出中央底辟带,底辟构造包括龟背上拱、弱刺穿、气烟囱、底辟断层(或裂缝)、海底麻坑等类型,分别代表了由塑性上拱—弱刺穿—强刺穿—塌陷等不同演化阶段和不同幅度的底辟作用结果<sup>[22]</sup>。此外,由于受等深流和海底滑塌双重作用,在神狐海域的坡折带或陡峭的陆坡上还大量发育与 BSR 相伴生的海底滑塌构造<sup>[21-23]</sup>。由此可见,神狐海域具备良好的天然气水合物成藏地质条件。我国在该海域通过钻探成功获得分散状天然气水合物实物样品,进一步证明了神狐海域有着巨大的天然气水合物资源前景<sup>[24,25]</sup>。

研究区位于神狐东南海域下陆坡区,大地构造位置位于双峰北盆地及周缘,水深约 2 000~3 000 m。该海域晚中新世以来发育 A、B、C 二级层序,主要发育半深海—深海相地层,其中发育有泥流、等深流、滑塌、海底滑坡、海底峡谷、浊积水道和浊积扇等沉积相,以浊流和泥流为主<sup>[26]</sup>,为水合物成藏提供了良好的储集条件。发育 NW(NNW)向和 NE(NNE)向 2 组断裂系统,为富烃类流体的运移提供重要通道<sup>[20]</sup>。该海域存在 BSR 发育区,区内孔隙水硫酸盐深度较小,硫酸盐通量较大,具备良好的水合物成藏地质条件<sup>[16]</sup>。

## 2 样品采集与分析方法

SH-CL13、SH-CL16 与 SH-CL17 站位位于神狐东南海域,水深分别为 2 716、2 738 和 2 771 m,取样由广州海洋地质调查局“海洋四号”船在 2016 年水合物调查航次利用大型重力活塞取样器完成,分别取得柱状样品 6.50、8.65 和 8.30 m。柱状样主要由粉砂质黏土组成。柱状样取到甲板后,首先在样品底端测量温度。将该重力活塞管样底部 5~10 cm 样品去除,剩余样品从 50 cm 深度处到底分别每间隔 60 cm 截取 10 cm 用于抽取孔隙水,游离态烃类气体样品的制取采用顶空气法,孔隙水抽提采用针筒负压方式把过滤

针管插入沉积物样品中抽取。3个站位分别取得11、14和13份孔隙水样品。游离态 $\text{CH}_4$ 含量、磷酸根( $\text{PO}_4^{3-}$ )和铵根( $\text{NH}_4^+$ )浓度由航次现场测试获得。 $\text{CH}_4$ 含量分析采用气相色谱法,使用的仪器为美国Agilent Technologies公司的7890N型气相色谱仪,相对误差为 $\pm 2.5\%$ ;  $\text{PO}_4^{3-}$ 浓度分析采用抗坏血酸还原磷钼蓝比色法,使用仪器为日立U-5100型紫外可见分光光度计,相对误差为 $\pm 3.0\%$ ;  $\text{NH}_4^+$ 浓度分析采用靛酚蓝比色法,使用仪器为日立U-5100型紫外可见分光光度计,相对误差为 $\pm 4.0\%$ 。

孔隙水样品用聚乙烯瓶密封保存,在 $4^\circ\text{C}$ 下保存。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、微量元素和溶解无机碳(DIC)碳同位素组成等,所有分析都在核工业北京地质研究院完成。阴离子 $\text{Cl}^-$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 含量分析采用离子色谱法。使用仪器为瑞士万通公司Metrohm 790IC,测试精度 $<2\%$ 。阳离子 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ 含量分析采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES),测试精度 $<5\%$ 。微量元素Sr与Mo含量测试采用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS),使用仪器为NexION 300D型ICP-MS。其中,Sr、Mo在测定前先用 $1\%$ 硝酸溶液将 $1\text{ mL}$ 孔隙水样品稀释适当倍数,加 $10\ \mu\text{g/L}$ 的Rh溶液作为内标后上机测试,分析精度 $<5\%$ 。孔隙水中 $\delta^{18}\text{O}$ 利用同位素质谱(IRMS)在线 $\text{CO}_2$ 水平衡法连续流测定,测试精度 $<0.2\%$ 。水中 $\delta\text{D}$ 利用IRMS在线 $\text{H}_2$ 水平衡法连续流测定,测试精度 $<1\%$ 。DIC的浓度和碳同位素值采用GasBench II制样装置与IRMS联用的在线连续分析法测定,其中DIC测试精度 $<2\%$ , $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 测试精度 $<0.2\%$ 。使用仪器均为MAT 253同位素质谱仪。

沉积物孔隙水的硫酸盐和钼通量采用菲克第一定律来计算<sup>[27]</sup>,其计算公式为

$$J = -\phi D_s \frac{dc}{dx}, \quad (1)$$

式中: $J$ 为硫酸盐和钼通量, $\text{mmol}/(\text{m}^2/\text{a})$ ;

$\phi$ 为沉积物孔隙度;

$D_s$ 为硫酸盐和钼在沉积物中的扩散系数;

$c$ 为硫酸盐和钼的浓度, $\text{mmol L}^{-1}$ ;

$x$ 为沉积物深度, $\text{m}$ 。

硫酸盐和钼在沉积物中的扩散系数 $D_s$ 可以根据如下公式算出<sup>[28]</sup>:

$$D_s = \frac{D_0}{1+n(1-\phi)}, \quad (2)$$

式中,硫酸盐的 $D_0$ 在海水中的扩散系数取值为 $0.018\ \text{m}^2/\text{a}$ <sup>[29]</sup>。根据 $25^\circ\text{C}$ 时的扩散系数以及温度相关的方程<sup>[30]</sup>,海水中钼在 $5^\circ\text{C}$ 时 $D_0$ 的估算值为 $5.61 \times 10^{-10}\ \text{m}^2/\text{s}$ 。由于研究区沉积物主要为粉砂质黏土,因此取 $n=3$ <sup>[28]</sup>。根据研究区内水合物钻探SH5C钻孔浅表层 $24\ \text{m}$ 的沉积物孔隙度平均值<sup>[16]</sup>,本文中的 $\phi$ 取值为 $68.39\%$ 。

### 3 结果

#### 3.1 孔隙水氯、钠和钾浓度及氢氧同位素组成

在柱状样SH-CL13中,孔隙水中 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Na}^+$ 和 $\text{K}^+$ 浓度随深度变化的剖面见图2, $\text{Cl}^-$ 浓度随深度几乎没有变化( $521 \sim 553\ \text{mmol/L}$ ), $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta\text{D}$ 也没有明显变化(表1)。在柱状样SH-CL16中, $\text{Cl}^-$ 浓度在 $0 \sim 3\ \text{m}$ 范围内也几

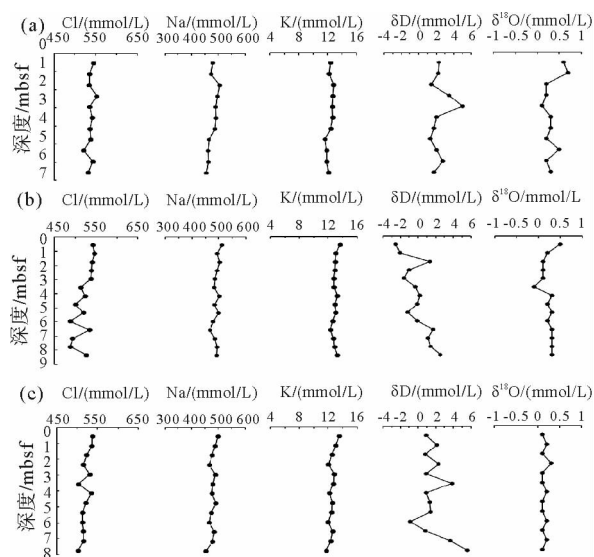


图2 SH-CL13(a)、SH-CL16(b)与SH-CL17(c) 站位沉积物孔隙水 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 浓度及 $\delta\text{D}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值随深度的变化

Fig. 2  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  concentrations and  $\delta\text{D}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  values in pore water samples from SH-CL13(a), SH-CL16(b) and SH-CL17(c) and their changes with depths

表 1

续表 1

乎不变(平均值 540 mmol/L),而在 3 m 以下波动下降,最低值低至 488 mmol/L;Na<sup>+</sup>和 K<sup>+</sup>浓度随深度变化不大;而 δD 值整体上随深度的增加而增大,最大达 2.5‰;δ<sup>18</sup>O 值随深度没有明显变化(表 1,图 2)。在柱状样 SH-CL17 中,Cl<sup>-</sup>浓度在 4 m 以上变化不大(平均值 524 mmol/L),在 4 m 以下整体降低,最低值低至 502 mmol/L;Na<sup>+</sup>和 K<sup>+</sup>浓度在 4 m 以下有略微降低,最低分别达 453 和 11.7 mmol/L;而 δD 值在 5.9 m 以下随深度的增加而增大,最大达 5.6‰;δ<sup>18</sup>O 值随深度没有明显变化(图 2)。

### 3.2 孔隙水中硫酸根及钙、镁、锶、钼元素浓度

在柱状样 SH-CL13、SH-CL16 与 SH-CL17 中,孔隙水中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Sr<sup>2+</sup> 和 Mo 的浓度总体上随深度呈下降趋势(图 3)。根据公式(1)和(2)估算出的硫酸盐通量分别为 5.9、3.6 和 4.4 mmol·m<sup>-2</sup>·a<sup>-1</sup>,硫酸盐梯度分别为 0.94、0.57 和 0.70 mmol·L<sup>-1</sup>·m<sup>-1</sup>。此外,碱土金属元素 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Sr<sup>2+</sup> 和微量元素 Mo 均出现降低趋势,其中 Mo 的下降幅度最大。而 Mg/Ca 与 Sr/Ca 则随深度呈升高趋势(图 4)。

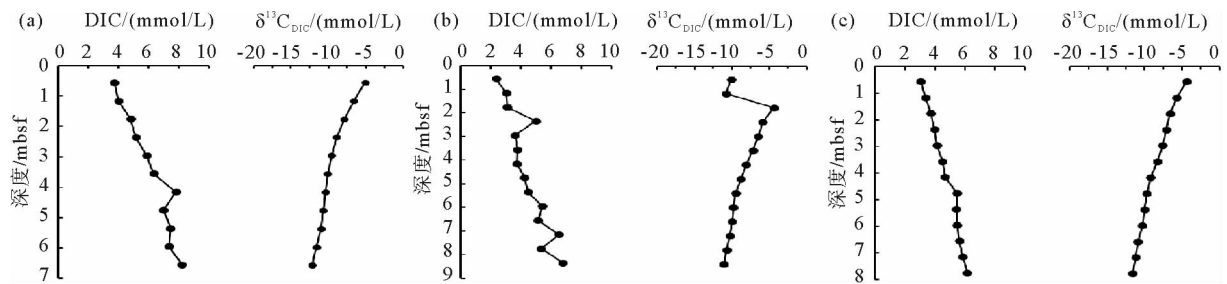


图 3 SH-CL13(a)、SH-CL16(b)与 SH-CL17(c) 站位孔隙水 DIC 含量和 δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub> 随深度的变化

Fig. 3 Variations in DIC concentration and δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub> values in pore water from SH-CL13(a), SH-CL16(b) and SH-CL17(c) and their changes with depths

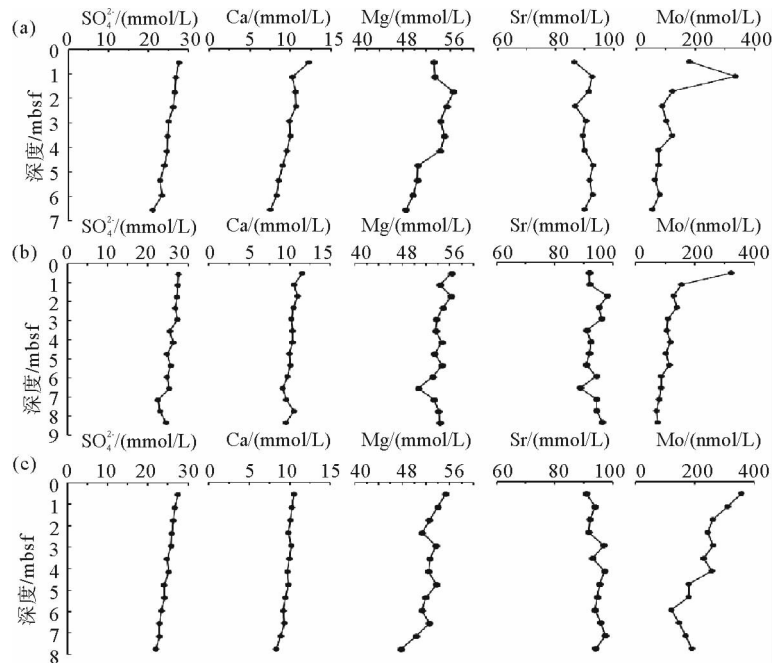


图 4 SH-CL13(a)、SH-CL16(b)与 SH-CL17(c) 站位沉积物孔隙水 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Sr<sup>2+</sup>、Mo 浓度随深度的变化

Fig. 4 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Mo concentrations in pore water samples from SH-CL13(a), SH-CL16(b) and SH-CL17(c) and their changes with depths

### 3.3 孔隙水中 DIC 含量及 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值

在柱状样 SH-CL13、SH-CL16 与 SH-CL17 中,孔隙水中的 DIC 含量随深度逐渐增加,同时  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值则显示逐渐减小的趋势(图 5)。其中, DIC 含量随深度增加分别从 3.7 增至 8.2 mmol/L、从 2.3 增至 6.8 mmol/L、从 3.1 增至 6.2 mmol/L;  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值随深度增加分别从  $-5.1\%$  降至  $-12.2\%$ 、从  $-4.4\%$  降至  $-11.1\%$ 、从  $-4.4\%$  降至  $-11.6\%$ (表 1,图 5)。

### 3.4 孔隙水中磷酸根和铵根浓度

在柱状样 SH-CL13、SH-CL16 与 SH-CL17 中,孔隙水磷酸根( $\text{PO}_4^{3-}$ )浓度随深度增加分别从 16.80 增至 34.95  $\mu\text{mol/L}$ 、从 14.3 增至 32.2  $\mu\text{mol/L}$ 、从 19.5 增至 40.2  $\mu\text{mol/L}$ ;铵根( $\text{NH}_4^+$ )

浓度随深度增加分别从 81.6 增至 467.7  $\mu\text{mol/L}$ 、从 67.7 增至 406.0  $\mu\text{mol/L}$ 、从 157.2 增至 405.0  $\mu\text{mol/L}$ (表 1,图 6)。

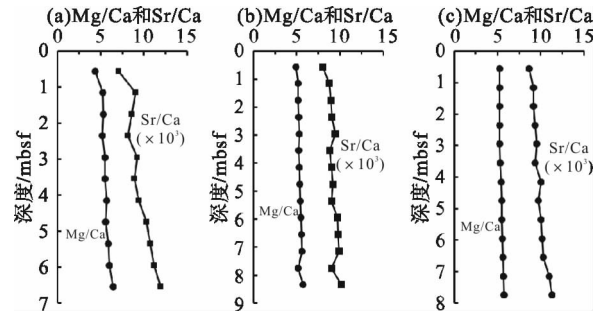


图 5 SH-CL13(a)、SH-CL16(b)与 SH-CL17(c) 站位孔隙水 Mg/Ca 和 Sr/Ca 随深度的变化

Fig. 5 Mg/Ca and Sr/Ca ratios in pore water samples from SH-CL13(a), SH-CL16(b) and SH-CL17(c) and their changes with depths

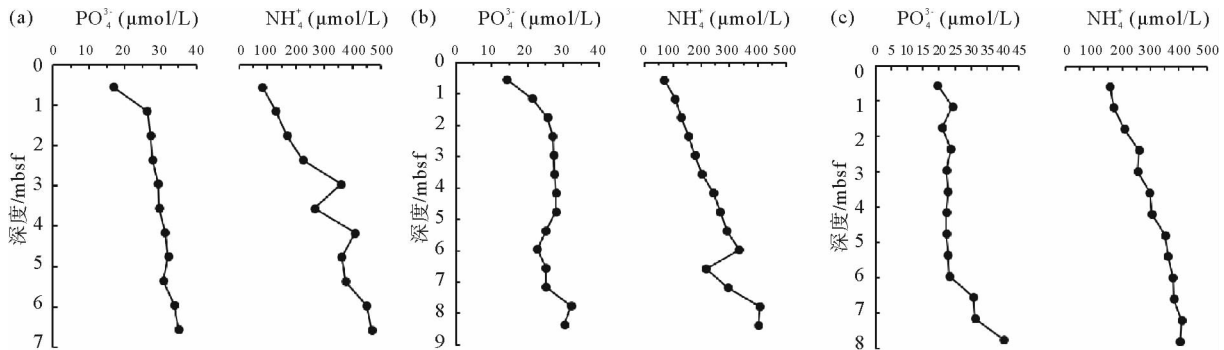


图 6 SH-CL13(a)、SH-CL16(b)与 SH-CL17(c) 站位孔隙水  $\text{PO}_4^{3-}$  和  $\text{NH}_4^+$  浓度随深度的变化

Fig. 6  $\text{PO}_4^{3-}$  and  $\text{NH}_4^+$  concentrations in pore water samples from SH-CL13(a), SH-CL16(b) and SH-CL17(c) and their changes with depths

## 4 讨论

### 4.1 盐度和氢氧同位素特征与水合物的关系

由于天然气水合物形成时的排盐效应以及重同位素(D、 $^{18}\text{O}$ )优先进入晶格中,当采样过程中温压变化使水合物发生分解时,释放出的纯水必然使周围孔隙水的盐度降低和  $\delta\text{D}$  或  $\delta^{18}\text{O}$  值升高<sup>[31,32]</sup>。因此,孔隙水  $\text{Cl}^-$  浓度的降低同时伴随  $\delta^{18}\text{O}$  或  $\delta\text{D}$  值增大是天然气水合物发育的有效标志之一<sup>[33]</sup>,并且已应用于南海北部水合物资源勘

查工作中,在神狐北部海域、东沙海域、西沙海槽及西沙群岛西南海域麻坑区等地都发现有孔隙水  $\text{Cl}^-$  浓度明显降低的现象<sup>[34-38]</sup>。一般来说,孔隙水  $\delta^{18}\text{O}$  值增大比较常见<sup>[33]</sup>,而  $\delta\text{D}$  值增大则鲜有报道,如布莱克海台 ODP164 航次 997 钻孔<sup>[39]</sup>。但黏土矿物脱水,如蒙脱石向伊利石转化,也会导致孔隙水  $\text{Cl}^-$  浓度降低和  $\delta^{18}\text{O}$  值升高<sup>[40,41]</sup>,但同时会释放  $\text{Na}^+$  并结合  $\text{K}^+$ ,造成孔隙水中  $\text{Na}^+$  的富集和  $\text{K}^+$  的亏损<sup>[42-44]</sup>。

在柱状样 SH-CL13 中,孔隙水  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  的浓度随深度基本上没有发生显著变化(图 2),并没有观测到明显的盐度异常现象。基本已

排除浅表层存在水合物的可能。2007 年神狐海域的钻探结果显示神狐海域水合物赋存深度深 ( $>150\text{ m}$ )<sup>[37]</sup>,深部水合物的成藏对浅表层沉积物的盐度可能没有影响。因此,虽然 SH-CL13 站位的氯离子浓度在浅表层没有变化,但是深部仍可能存在水合物的赋存。

SH-CL16 与 SH-CL17 柱状样沉积物孔隙水  $\text{Cl}^-$  浓度分别在 3 m 和 4 m 以下有不同程度的降低, $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  浓度没有明显变化或稍微降低,排除了蒙脱石向伊利石转化导致孔隙水稀释。此外,地震剖面显示神狐南部海域地层中构造断裂等流体渗漏通道发育,能为烃类流体横向和纵向运移至水合物稳定带进而形成天然气水合物提供先决条件<sup>[21]</sup>。因此,上述的  $\text{Cl}^-$  浓度降低并伴随  $\delta\text{D}$  值升高,可能是由天然气水合物分解释放淡水和富 D 流体引起的。然而,在深海一半深海泥质沉积物中,孔隙空间对水合物的生长会有所限制。在甲烷通量较小的情况下,水合物通常呈细小分散状充填沉积物孔隙空间而不形成致密的块状水合物,而且细小分散状水合物分解速度较块状水合物快的多,因此,在采样过程中肉眼并未观察到水合物。西沙群岛西南海域麻坑区 C14 站位的孔隙水地球化学研究中也存在类似的情况<sup>[38]</sup>。

#### 4.2 早期成岩作用特征

在缺氧的海洋沉积物表层,孔隙水中硫酸盐的消耗主要通过下面 2 个微生物反应过程:①有机质硫酸盐还原作用(OSR: $(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_6(\text{H}_3\text{PO}_4) + 53\text{SO}_4^{2-} \rightarrow 106\text{CO}_2 + 53\text{S}^{2-} + \text{H}_3\text{PO}_4 + 106\text{H}_2\text{O}$ ;简化式为: $2\text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow 2\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{S}$ );②甲烷缺氧氧化作用(AOM)<sup>[27,45,46]</sup>。AOM 应只发生在硫酸盐—甲烷转换带(SMTZ)这个局部层位。由于第 2 种反应比第 1 种反应消耗能量更少,所以在烃类富集区 AOM 占主导<sup>[7,47,48]</sup>。在 SMI 之下是甲烷生成带,甲烷浓度开始随深度增加。在海洋沉积物中以微生物为介质一般通过  $\text{CO}_2$  还原( $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ )和乙酸发酵( $\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$ )2 种途径产生甲烷<sup>[45]</sup>。海洋沉积物孔隙水中硫酸根没有降低到零时,SMI 界面深度一般是根据硫酸根浓度数据用线性回归方法拟合

和使硫酸根降为零的外推方法来进行估算的。根据上述方法,柱状样 SH-CL13、SH-CL16 与 SH-CL17 中 SMI 深度分别为 28.5、39.5 和 38.5 m。东沙海域九龙甲烷礁和“海洋四号”沉积体的 SMI 深度普遍  $<10\text{ m}$ <sup>[49,50]</sup>。神狐海域北部白云凹陷的 SMI 深度绝大多数  $<30\text{ m}$ 。而神狐海域南部隆起的 SMI 深度则相对较深,主要在 30~50 m<sup>[16]</sup>。本文中的 3 个站位的 SMI 深度也在该范围内,其硫酸根浓度随深度变化梯度不大,分别为 0.94、0.57 和 0.70  $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ,暗示海底浅表层的早期成岩过程以 OSR 为主。

孔隙水中  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值也可用来评估 OSR 与 AOM 作用在硫酸盐还原过程中的影响<sup>[48,51]</sup>。海洋沉积物孔隙水中 DIC 主要有 3 个来源:①从海水中扩散进入沉积物中的 DIC 或者海水中 DIC 随着沉积物埋藏过程而进入到沉积物中, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值接近 0;②沉积有机质降解过程产生的 DIC,来自南海的有机质的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值约为  $-20\%$ <sup>[52]</sup>;③由 AOM 作用产生的 DIC,柱状样 SH-CL13、SH-CL16 与 SH-CL17 的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  随深度逐渐降低,底部  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  分别为  $-12.2\%$ 、 $-11.1\%$  和  $-11.6\%$  (表 1,图 3),表明 DIC 基本上来自于 OSR 过程。总之,孔隙水  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度变化趋势及  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值显示,3 个站位的浅表层沉积物中硫酸盐消耗均由有机质硫酸盐还原作用(OSR)所控制,甲烷缺氧氧化作用(AOM)发生在较深的层位。

早期成岩过程中,海洋沉积物孔隙流体产生的自生碳酸盐在古代和现代海洋的碳循环方面扮演了重要的角色<sup>[53,54]</sup>。在沉积物埋藏后的早期成岩作用过程中,OSR 和 AOM 过程会产生溶解的碳酸氢根,增加孔隙水的碱度,从而促进自生碳酸盐的形成<sup>[27]</sup>。本文研究的柱状样品中碱土金属( $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Sr}^{2+}$ )离子浓度随深度均出现递减,而  $\text{Mg}/\text{Ca}$  和  $\text{Sr}/\text{Ca}$  总体上随深度增加(图 4),表明沉积物中可能发生了自生碳酸盐的沉淀<sup>[55,56]</sup>。

此外,孔隙水中的 Mo 浓度随深度的变化趋势也能指示硫酸盐还原过程。在氧化性海水中,Mo 主要被吸附于 Mn 的氧化物中<sup>[57]</sup>。随着沉积物环境变得更加还原并出现硫化氢( $\text{H}_2\text{S}$ )时,溶解的钼酸盐( $\text{MoO}_4^{2-}$ )会转变成不可溶的硫代钼酸盐( $\text{MoS}_{4-x}\text{O}_x^{2-}$ )而从水溶液中移出,从溶液中



移出的含钼不溶物会被吸附于有机物质或者铁硫化物中<sup>[57,58]</sup>。H<sub>2</sub>S浓度约达0.1 μmol/L及以上时,Mo从孔隙水中移出,形成Mo—Fe—S沉淀物;当H<sub>2</sub>S浓度达到临界浓度~100 μmol/L时,Mo可以形成不含Fe的沉淀物,很可能以Mo—S或颗粒吸附Mo的形式存在<sup>[59]</sup>。海洋沉积物中H<sub>2</sub>S的产生主要是通过OSR和AOM作用实现的<sup>[27,46]</sup>。因此,早期成岩过程中H<sub>2</sub>S倾向于从孔隙水中清除Mo从而形成含Mo的不溶物质。本文研究的柱状样孔隙水中Mo浓度随深度大幅降低(图4),反映了硫酸盐还原过程的发生。根据公式(1)和(2)估算出Mo通量分别为0.18、0.12和0.08 μmol·m<sup>-2</sup>·a<sup>-1</sup>,与东沙海域九龙甲烷礁附近OSR占主导的D-8站位的孔隙水Mo通量(0.16 μmol·m<sup>-2</sup>·a<sup>-1</sup>)相当<sup>[60]</sup>。这表明Mo浓度随深度大幅降低与OSR导致的硫化条件有关。

另一方面,孔隙水中的PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>和NH<sub>4</sub><sup>+</sup>浓度异常可以作为烃类渗漏的地球化学示踪剂<sup>[61]</sup>。孔隙水中的PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>和NH<sub>4</sub><sup>+</sup>浓度往往随深度增加,由反应式(1)可知,其增加是由OSR反应引起的,在很大程度上受沉积物中沉积有机质的质量和数量所控制。而有机质输入量大的地区,生物成因甲烷的生成潜力也比较大。因此,两者的浓度变化可以指示当地有机质富集程度、生烃潜力和微生物活动强度<sup>[61,62]</sup>。本文中的3个站位孔隙水中的PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>和NH<sub>4</sub><sup>+</sup>浓度随深度显著增加,表现出较高的通量,指示3个站位所在区域沉积物具有较高的有机质含量,深部是潜在的天然气源区。

### 4.3 SMI深度和硫酸盐通量与水合物的关系

海洋沉积物中对SMI界面深度的确认将有助于推测出区域上甲烷通量的相对大小,并能够较准确地预测下伏地层中是否存在天然气水合物及其产出状况<sup>[7,63]</sup>。在大陆边缘海底沉积物中,较高的甲烷通量在AOM作用下通常会产比较陡峭的硫酸盐递减梯度(很多呈直线递减)和比较浅的SMI深度(<50 m)<sup>[47]</sup>。柱状样SH-CL13、SH-CL16与SH-CL17中SMI深度分别为28.5、39.5和38.5 m,与世界上水合物发育区较浅的SMI深度(<50 m)一致,也与神狐北部海域水合物赋存站位的SMI值(17.1~26.2 m)相近<sup>[16]</sup>,

指示3个站位深部具存在水合物的可能性。硫酸盐梯度分别为0.94、0.57和0.70 mmol·L<sup>-1</sup>·m<sup>-1</sup>,在神狐海域53个站位计算得出的硫酸盐梯度范围内(0.33~4.43 mmol·L<sup>-1</sup>·m<sup>-1</sup>)<sup>[64]</sup>。

由于被甲烷厌氧氧化作用消耗的硫酸盐和甲烷的化学计量比为1:1,所以两者的通量在SMI处大致是相等的。因此,在AOM发生的区域硫酸盐的通量大小与上涌的甲烷通量成正比,可以用硫酸盐的通量来近似地表示甲烷的通量<sup>[7,65]</sup>。柱状样SH-CL13、SH-CL16与SH-CL17估算出的硫酸盐(或甲烷)通量分别为5.9、3.6和4.4 mmol·m<sup>-2</sup>·a<sup>-1</sup>,基本上在已知的南部隆起带的硫酸盐通量范围内(4~10 mmol·m<sup>-2</sup>·a<sup>-1</sup>)<sup>[64]</sup>。由此可见,甲烷通量大则SMI深度浅和硫酸盐梯度大,这表明SMI深度是由甲烷渗漏通量决定的,甲烷通量的大小控制了AOM速率以及SMI深度和硫酸盐通量。3个站位较大的SMI深度反映出浅表层柱状样中甲烷通量相当小。前人研究显示,神狐海域浅表层沉积物以及钻探采获的含或不含天然气水合物的沉积物的顶空气甲烷含量为2.49~77.23 μL/kg,平均值为15.22 μL/kg,普遍不高<sup>[66]</sup>。3个柱状样中的顶空气甲烷含量在10.0~37.7 μL/kg之间,平均值为18.2 μL/kg,在神狐海域已知的顶空气甲烷含量范围内并且比平均值稍高,表明3个站位存在较弱的甲烷渗漏活动。

神狐海域甲烷渗漏活动较弱与该海域独特的扩散型水合物成藏模式有关。数值模拟研究表明,神狐海域水合物形成演化具有典型的二元模式。第1阶段水合物形成发生在距今1.5 Ma之前构造活动形成的断裂体系中,高达50 m/ka的孔隙水流动携带了大量的甲烷进入水合物稳定带,导致了水合物的快速生成,在40 ka内形成了饱和度达20%的水合物;第2阶段发生在1.5 Ma以来,泥质粉砂沉积使沉积体渗透率骤减,0.7 m/ka的低速率水流使甲烷通量大幅降低,在海底浅层新沉积体中无法生成水合物,仅在水合物稳定带底部有缓慢的水合物继承增长<sup>[67,68]</sup>。因此,神狐海域的SMI深度和硫酸盐通量与BSR有着密切的联系。BSR基本上分布于SMI深度<50 mbsf和硫酸盐通量>3.5 mmol·m<sup>-2</sup>·a<sup>-1</sup>的地区,这些区域主要位于白云凹陷、南部隆

起和双峰北盆地<sup>[16]</sup>。SH-CL13、SH-CL16 与 SH-CL17 站位的 SMI 深度和硫酸盐通量及 BSR 分布也符合这一规律,进一步指示双峰北盆地及周缘是水合物的有利发育区。根据神狐北部海域水合物的成藏特征和神狐东南海域海底的 BSR 分布、SMI 深度和硫酸盐通量等地质和地球化学特征,推测该海域可能发育扩散型水合物。

## 5 结论

通过对神狐东南海域 SH-CL13、SH-CL16 与 SH-CL17 站位沉积物孔隙水的地球化学研究,可以得到以下认识:

(1)SH-CL13 柱状样孔隙水的  $\text{Cl}^-$  浓度及  $\delta\text{D}$  值等指标都未显示出异常特征,基本排除了浅表层水合物存在的可能。SH-CL16 与 SH-CL17 柱状样孔隙水中的  $\text{Cl}^-$  浓度及  $\delta\text{D}$  值分别随深度明显降低和升高,指示下伏沉积物可能发育水合物。

(2)3 个站位沉积物的顶空气甲烷含量在  $10.0\sim 37.7\ \mu\text{L}/\text{kg}$  之间,表明 3 个站位浅表层存在微弱的甲烷渗漏。其 SMI 深度在  $28.5\sim 39.5\ \text{m}$  之间,硫酸盐通量在  $3.6\sim 5.9\ \text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$  之间。孔隙水  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度变化趋势及  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值表明,在 3 个站位的浅表层沉积物中硫酸盐消耗均由 OSR 作用所控制,AOM 作用发生在较深层位。

(3)孔隙水中的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Sr}^{2+}$  浓度随深度逐渐降低,与浅表层的自生碳酸盐形成有关。钼浓度随深度大幅降低,与 OSR 导致的硫化条件有关。此外,孔隙水中的磷酸根和铵根也表现出了较高的通量,指示 2 个站位所在区域具有较高的有机质含量,深部生烃潜力较大。

(4)3 个站位位于 BSR 发育区内,SMI 深度较浅 ( $< 50\ \text{mbsf}$ ) 且硫酸盐通量较大 ( $> 3.5\ \text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ ),为水合物的有利发育区,因此神狐东南海域具有良好的水合物勘探前景,可能发育扩散型水合物。

### 参考文献:

- [1] Zatsepina O Y, Buffett B A. Phase equilibrium of gas hydrate: implications for the formation of hydrate in the deep sea floor[J]. *Geophysical Research Letters*, 1997, 24(13): 1567-1570.
- [2] Buffett B A, Zatsepina O Y. Formation of gas hydrate from dissolved gas in natural porous media[J]. *Marine Geology*, 2000, 164(1): 69-77.
- [3] Kvenvolden K A. A review of the geochemistry of methane in natural gas hydrate[J]. *Organic Geochemistry*, 1995, 23(11): 997-1008.
- [4] Makogon Y F, Holditch S A, Makogon T Y. Natural gas-hydrates: A potential energy source for the 21st Century [J]. *J Pet Sci Eng*, 2007, 56: 14-31.
- [5] 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.
- [6] Hyndman R D, Davis E E. A mechanism for the formation of methane hydrate and seafloor bottom-simulating reflectors by vertical fluid expulsion[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 1992, 97(B5): 7025-7041.
- [7] Borowski W S, Paull C K, Ussler III W. Marine pore-water sulfate profiles indicate in situ methane flux from underlying gas hydrate[J]. *Geology*, 1996, 24: 655-658.
- [8] Davie M K, Buffett B A. A numerical model for the formation of gas hydrate below the seafloor[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2001, 106(B1): 497-514.
- [9] Charlou J L, Donval J P, Zitter T. Evidence of methane venting and geochemistry of brines on mud volcanoes of the eastern Mediterranean Sea[J]. *Deep-Sea Research I*, 2003, 50: 941-958.
- [10] Chen D F, Su Z, Cathles L M. Types of gas hydrates in marine environments and their thermodynamic characteristics [J]. *Terrestrial Atmospheric and Oceanic Sciences*, 2006, 17(4): 723.
- [11] Zhang G, Liang J, Lu J, et al. Geological features, controlling factors and potential prospects of the gas hydrate occurrence in the east part of the Pearl River Mouth Basin, South China Sea [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2015, 67: 356-367.
- [12] 梁金强,王宏斌,苏新,等.南海北部陆坡天然气水合物成藏条件及其控制因素[J]. *天然气工业*, 2014, 34(7): 128-135.
- [13] 梁金强,张光学,陆敬安,等.南海东北部陆坡天然气水合物富集特征及成因模式[J]. *天然气工业*, 2016, 36(10): 157-162.
- [14] Sha Z B, Liang J Q, Zhang G X, et al. A seepage gas hydrate system in northern South China Sea: Seismic and well log interpretations[J]. *Marine Geology*, 2015, 366: 69-78.
- [15] 龚跃华,张光学,郭依群,等.南海北部神狐西南海域天然气水合物成矿远景[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2013, 33(2): 97-104.
- [16] 吴庐山,杨胜雄,梁金强,等.南海北部神狐海域沉积物中孔隙水硫酸盐梯度变化特征及其对天然气水合物的指示

- 意义[J]. 中国科学:地球科学,2013,43(3):339-350.
- [17] 李家彪. 中国边缘海形成演化与资源效应[M]. 北京:地质出版社,2008:377-384.
- [18] 王存武,陈红汉,陈长民,等. 珠江口盆地白云深水扇特征及油气成藏主控因素[J]. 地球科学:中国地质大学学报,2007,32(2):247-252.
- [19] Shipboard Scientific Party. Site 1146[R]//Wang P X,Prell W L,Blum P, et al. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Initial Reports Volume 184. College Station, Texas: Texas A & M University (Ocean Drilling Program), 2000:1-101.
- [20] 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.
- [21] 龚跃华,杨胜雄,王宏斌,等. 南海北部神狐海域天然气水合物成藏特征[J]. 现代地质,2009,23(2):210-216.
- [22] 王家豪,庞雄,王存武,等. 珠江口盆地白云凹陷中央底辟带的发现及识别[J]. 地球科学:中国地质大学学报,2006,31(2):209-213.
- [23] 匡增桂,郭依群. 南海北部神狐海域新近系以来沉积相及水合物成藏模式[J]. 地球科学:中国地质大学学报,2011,36(5):914-920.
- [24] Zhang H Q, Yang S X, Wu N Y, et al. Successful and surprising results for China's first gas hydrate drilling expedition[J]. Fire in the Ice. Methane Hydrate Newsletter, National Energy Technology Laboratory, US Department of Energy, Fall Issue 1, 2007, 7(3):6-9.
- [25] 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, National Energy Technology Laboratory, US Department of Energy, 2015, 15(2):1-5.
- [26] 马俊明,薛林福,付少英,等. 南海神狐海域地震—沉积相分析与沉积环境演化[J]. 世界地质,2013,32(2):359-365.
- [27] Berner R A. Early diagenesis: A theoretical approach[M]. Princeton: Princeton University Press, 1980.
- [28] Iversen N, Jørgensen B B. Diffusion coefficients of sulfate and methane in marine sediments: Influence of porosity [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1993, 57(3):571-578.
- [29] Schulz H D. Quantification of early diagenesis: Dissolved constituents in pore water and signals in the solid phase [M]//Schulz H D, Zabel M. Marine Geochemistry. Berlin: Springer, 2006:73-124.
- [30] Li Y H, Gregory S. Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1974, 38:703-714.
- [31] 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[J]. Earth and Planetary Science Letters, 1981, 55(3):453-462.
- [32] Ussler 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(1):37-44.
- [33] 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? [J]. Earth-Science Reviews, 2003, 61(1):149-179.
- [34] Zhu Y H, Huang Y Y, Matsumoto R, et al. Geochemical and stable isotopic compositions of pore fluids and authigenic siderite concretions from site 1146, ODP Leg 184: implication for gas hydrate[C]//Prell W L, Wang P, Reed D K, et al. Proceedings of the ODP, Scientific Results, 2002, 184:1-15.
- [35] 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.
- [36] 杨涛,蒋少涌,葛璐,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.
- [37] 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. 天然气工业, 2007, 27(9):1-6.
- [38] Luo M, Chen L, Tong H, et al. Gas Hydrate Occurrence Inferred from Dissolved Cl<sup>-</sup> Concentrations and δ<sup>18</sup>O Values of Pore Water and Dissolved Sulfate in the Shallow Sediments of the Pockmark Field in Southwestern Xisha Uplift, Northern South China Sea [J]. Energies, 2014, 7(6):3886-3899.
- [39] Hesse R, Frapce S, Egeberg P K, et al. Stable isotope studies (Cl, O, and H) of interstitial waters from Site 997, Blake Ridge gas hydrate field, West Atlantic[C]//Paull C K, Matsumoto R, Wallace P J, et al. Gas Hydrate Sampling on the Blake Ridge and Carolina Rise. Proc. Ocean Drill. Program Sci. Results. 2000, 164:129-137.
- [40] Dählmann A, De Lange G J. Fluid-sediment interactions at Eastern Mediterranean mud volcanoes: A stable isotope study from ODP Leg 160[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2003, 212(3):377-391.
- [41] Gilg H A, Sheppard S M F. Hydrogen isotope fractionation between kaolinite and water revisited[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1996, 60(3):529-533.
- [42] Aloisi G, Drews M, Wallmann K, et al. Fluid expulsion from the Dvurechenskii mud volcano (Black Sea): Part I. Fluid sources and relevance to Li, B, Sr, I and dissolved inorganic nitrogen cycles[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2004, 225(3):347-363.

- [43] Godon A, Jendrzewski N, Castrec-Rouelle M, et al. Origin and evolution of fluids from mud volcanoes in the Barbados accretionary complex[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(9): 2153-2165.
- [44] Martin J B, Kastner M, Henry P, et al. Chemical and isotopic evidence for sources of fluids in a mud volcano field seaward of the Barbados accretionary wedge[J]. *Journal of Geophysical Research; Solid Earth*, 1996, 101(B9): 20325-20345.
- [45] Claypool G, Kaplan I R. The Origin and Distribution of Methane in Marine Sediments[M]//Kaplan I. *Natural Gases in Marine Sediments*. New York: Plenum Press, 1974: 99-139.
- [46] Boetius A, Ravenschlag K, Schubert C J, et al. A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane[J]. *Nature*, 2000, 407(6804): 623-626.
- [47] 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[J]. *Marine Geology*, 1999, 159(1): 131-154.
- [48] Borowski W S, Hoehler T M, Alperin M J, et al. Significance of anaerobic methane oxidation in methane-rich sediments overlying the Blake Ridge gas hydrates[C]// *Proceedings of the ocean drilling program, scientific results*, 2000, 164: 87-99.
- [49] 陆红锋, 刘 坚, 陈 芳, 等. 南海东北部硫酸盐还原—甲烷厌氧氧化界面[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2012, 32(1): 93-98.
- [50] 邬黛黛, 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.
- [51] Chen Y, Ussler W, Haflidason H, et al. Sources of methane inferred from pore-water  $\delta^{13}\text{C}$  of dissolved inorganic carbon in Pockmark G11, offshore Mid-Norway[J]. *Chemical Geology*, 2010, 275(3): 127-138.
- [52] 陈法锦, 陈建芳, 金海燕, 等. 南海表层沉积物与沉降颗粒物中有机碳的  $\delta^{13}\text{C}$  对比研究及其古环境再造意义[J]. *沉积学报*, 2012, 30(2): 340-345.
- [53] Schrag D P, Higgins J A, Macdonald F A, et al. Authigenic carbonate and the history of the global carbon cycle[J]. *Science*, 2013, 339(6119): 540-543.
- [54] Sun X, Turchyn A V. Significant contribution of authigenic carbonate to marine carbon burial[J]. *Nature Geoscience*, 2014, 7(3): 201-204.
- [55] 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]. *Journal of Oceanography*, 2008, 64(3): 459-470.
- [56] Yang T, Jiang S Y, Ge L, et al. Geochemical characteristics of pore water in shallow sediments from Shenhu area of South China Sea and their significance for gas hydrate occurrence[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2010, 55(8): 752-760.
- [57] Tribouillard N, Algeo T J, Lyons T, et al. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: an update[J]. *Chemical Geology*, 2006, 232(1): 12-32.
- [58] Helz G R, Bura-Nakic E, Mikac N, et al. New model for molybdenum behavior in euxinic waters[J]. *Chemical Geology*, 2011, 284(3): 323-332.
- [59] Zheng Y, Anderson R F, van Geen A, et al. Authigenic molybdenum formation in marine sediments: a link to pore water sulfide in the Santa Barbara Basin[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(24): 4165-4178.
- [60] Hu Y, Feng D, Liang Q, et al. Impact of anaerobic oxidation of methane on the geochemical cycle of redox-sensitive elements at cold-seep sites of the northern South China Sea[J]. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2015, 122: 84-94.
- [61] 杨 涛, 蒋少涌, 杨竞红, 等. 孔隙水中  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{HPO}_4^{2-}$  浓度异常: 一种潜在的天然气水合物地球化学勘查新指标[J]. *现代地质*, 2005, 19(1): 55-60.
- [62] 吴庐山, 杨胜雄, 梁金强, 等. 南海北部琼东南海域 HQ-48PC 站位地球化学特征及对天然气水合物的指示意义[J]. *现代地质*, 2010, 24(3): 534-544.
- [63] Malinverno A, Pohlman J W. Modeling sulfate reduction in methane hydrate-bearing continental margin sediments: Does a sulfate-methane transition require anaerobic oxidation of methane? [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2011, 12(7).
- [64] Wu L S, Yang S X, Liang J Q, et al. Variations of pore water sulfate gradients in sediments as indicator for underlying gas hydrate in Shenhu Area, the South China Sea[J]. *Science China: Earth Sciences*, 2013, 56: 530-540.
- [65] Coffin R, Hamdan L, Plummer R, et al. Analysis of methane and sulfate flux in methane-charged sediments from the Mississippi Canyon, Gulf of Mexico[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2008, 25(9): 977-987.
- [66] 吴庐山, 杨胜雄, 梁金强, 等. 南海北部神狐海域沉积物中烃类气体的地球化学特征[J]. *海洋地质前沿*, 2011, 27(6): 1-10.
- [67] 苏 正, 曹运诚, 杨 睿, 等. 南海北部神狐海域天然气水合物成藏演化分析研究[J]. *地球物理学报*, 2012(5): 1764-1774.
- [68] 苏 正, 曹运诚, 杨 睿, 等. 南海北部神狐海域天然气水合物成藏模式研究[J]. *地球物理学报*, 2014, 57(5): 1664-1674.

## PORE WATER GEOCHEMISTRY IN SHALLOW SEDIMENTS FROM SOUTHEASTERN SHENHU AREA OF NORTHERN SOUTH CHINA SEA AND THEIR IMPLICATIONS FOR GAS HYDRATE OCCURRENCE

FENG Junxi<sup>1,2</sup>, YANG Shengxiong<sup>1</sup>, LIANG Jinqiang<sup>1</sup>, FANG Yunxin<sup>1</sup>

(1 MLR Key Laboratory of Marine Mineral Resources, Guangzhou Marine Geological Survey, Guangzhou 510075, China;

2 School of Marine Sciences, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510006, China)

**Abstract:** Proper conditions occur in the southeastern Shenhu area of northern South China Sea for gas hydrate accumulation. The geophysical signature of gas hydrate, i. e. the bottom simulating reflector (BSR), has been discovered. Site SH-CL13, SH-CL16 and SH-CL17 are within the area of BSR.  $\text{Cl}^-$  concentrations and  $\delta\text{D}$  values of pore water samples from gravity-piston cores of SH-CL16 and SH-CL17 significantly decrease and increase with depth, respectively, which suggests gas hydrate accumulation underneath. The contents of methane in headspace gas samples from the three sites vary between 10.0 and 37.7  $\mu\text{L}/\text{kg}$ , indicating very low methane fluxes in shallow sediments. The depths of sulfate-methane interface (SMI) are between 28.5 and 39.5 m, and sulfate (or methane) fluxes change between 3.6 and 5.9  $\text{mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ . As we know, the depth of SMI and sulfate fluxes are constrained by methane fluxes. The trend of  $\text{SO}_4^{2-}$  variations and  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  values of pore water indicates that consumption of sulfate is dominated by organoclastic sulfate reduction (OSR) in shallow sediments and anaerobic oxidation of methane (AOM) occurs in relatively deep layers. In summary, the three sites are within the potential areas of gas hydrate occurrence.

**Key words:** pore water; geochemistry; gas hydrate; southeastern Shenhu area; northern South China Sea

### 关于作者著作权及稿酬的声明

本刊已许可中国学术期刊(光盘版)电子杂志社在中国知网及其系列数据库产品中以数字化方式复制、汇编、发行、信息网络传播本刊全文。该社著作权使用费与本刊稿酬一并支付。作者向本刊提交文章发表的行为即视为同意上述声明。

《海洋地质前沿》编辑部

2013年1月10日

表1 SH-CL13、SH-CL16与SH-CL17 站位孔隙水阴阳离子、微量元素浓度及碳、氢、氧同位素值分布特征

Table 1 Anion and cation concentrations, trace elements and  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ,  $\delta\text{D}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  values of pore water from site SH-CL13, SH-CL16 and SH-CL17

深度 /mbsf	$\text{Cl}^-$ /(mmol/L)	$\text{SO}_4^{2-}$ /(mmol/L)	$\text{Na}^+$ /(mmol/L)	$\text{K}^+$ /(mmol/L)	$\text{Ca}^{2+}$ /(mmol/L)	$\text{Mg}^{2+}$ /(mmol/L)	$\text{Sr}^{2+}$ /( $\mu\text{mol/L}$ )	Mo /(nmol/L)	$\text{PO}_4^{3-}$ /( $\mu\text{mol/L}$ )	$\text{NH}_4^+$ /( $\mu\text{mol/L}$ )	DIC /(mmol/L)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ /‰	$\delta\text{D}$ /‰	$\delta^{18}\text{O}$ /‰	$\text{CH}_4$ /( $\mu\text{L/kg}$ )
SH-CL13															
0.55	545	27.5	479	12.4	12.2	53.2	86.4	179.2	16.8	81.6	3.7	-5.1	2.3	0.6	10.2
1.15	535	26.8	473	12.3	10.2	53.4	92.6	333.3	26.2	129.4	4.0	-6.6	2.2	0.7	17.5
1.75	534	26.5	506	12.9	10.6	56.5	91.5	122.9	27.2	169.2	4.8	-7.9	1.4	0.2	18.0
2.35	553	26.1	497	12.8	10.7	55.3	86.8	87.1	27.6	224.9	5.1	-8.9	3.5	0.2	19.1
2.95	535	25.0	491	12.7	9.8	54.3	90.5	101.5	29.3	359.2	5.9	-9.6	5	0.1	18.4
3.55	541	24.8	492	12.7	10.0	55.0	89.3	122.9	29.5	265.7	6.3	-10.1	2	0.3	19.1
4.15	536	24.6	488	12.5	9.5	54.3	89.9	75.6	31.2	408.9	7.8	-10.4	1.7	0.3	18.7
4.75	538	24.0	465	11.6	9.0	50.5	92.9	75.1	32.1	361.2	7.0	-10.7	1.3	0.2	17.8
5.35	521	22.9	461	11.9	8.6	50.4	91.7	64.2	30.7	375.1	7.5	-11.0	2	0.5	20.2
5.95	543	23.3	462	11.9	8.3	49.7	92.6	78.8	33.8	449.7	7.3	-11.6	2.8	0.2	18.2
6.55	532	21.1	454	12.2	7.6	48.5	89.9	55.4	35.0	467.7	8.2	-12.2	1.7	0.3	20.8
SH-CL16															
0.55	541	27.7	512	13.7	11.5	56.3	91.9	322.9	14.3	67.7	2.3	-10.1	-2.6	0.5	13.4
1.15	546	27.5	495	13.1	10.5	54.3	92.1	155.2	21.3	106.5	3.0	-10.8	-2.1	0.2	20.2
1.75	540	27.2	504	13.0	11.0	56.3	98.2	129.2	25.6	128.4	3.1	-4.4	1.3	0.1	15.5
2.35	538	26.9	495	12.9	10.5	54.9	95.3	140.6	27.0	154.2	5.0	-5.9	-1	0.1	18.3
2.95	537	27.4	486	12.8	10.2	53.8	96.2	109.4	27.3	177.1	3.6	-6.5	-1.6	0.1	22.4
3.55	513	25.5	483	12.8	10.3	53.7	91.0	105.2	27.5	202.0	3.8	-7.2	-0.3	-0.1	34.2
4.15	523	26.3	502	13.3	10.3	54.7	92.5	117.7	27.9	242.8	3.7	-8.1	0.2	0.3	16.0
4.75	500	24.8	485	12.9	10.0	53.5	91.9	102.9	27.9	266.7	4.2	-8.8	-0.1	0.2	30.5
5.35	519	25.8	500	13.1	10.1	54.8	91.0	114.6	25.1	289.6	4.5	-9.5	-1.2	0.3	27.8

续表

深度 /mbsf	Cl <sup>-</sup> /(mmol/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /(mmol/L)	Na <sup>+</sup> /(mmol/L)	K <sup>+</sup> /(mmol/L)	Ca <sup>2+</sup> /(mmol/L)	Mg <sup>2+</sup> /(mmol/L)	Sr <sup>2+</sup> /(μmol/L)	Mo /(nmol/L)	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /(μmol/L)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /(μmol/L)	DIC /(mmol/L)	δ <sup>13</sup> C <sub>DIC</sub> /‰	δD /‰	δ <sup>18</sup> O /‰	CH <sub>4</sub> /(μL/kg)
5.95	488	24.9	479	12.7	9.7	53.2	94.3	86.6	22.8	333.3	5.4	-9.8	-0.1	0.2	13.8
6.55	533	25.3	467	12.4	9.1	50.8	88.7	87.1	25.1	216.9	5.1	-10.0	1.7	0.3	13.7
7.15	494	22.6	486	12.8	9.6	53.4	94.4	80.6	25.1	293.5	6.5	-10.3	1.1	0.3	18.3
7.75	488	23.0	494	12.9	10.5	54.1	94.4	71.4	32.2	406.0	5.3	-10.7	1.4	0.3	13.2
8.35	526	24.6	493	13.3	9.5	54.4	96.4	74.7	30.3	401.0	6.8	-11.1	2.5	0.3	37.7
SH-CL17															
0.55	536	27.5	500	13.5	10.5	55.3	90.9	179.2	19.5	157.2	3.1	-4.4	0.9	0.1	13.6
1.15	535	26.7	489	13.1	10.3	54.0	94.0	155.2	24.2	170.2	3.4	-5.7	2.1	0.2	21.0
1.75	522	26.3	476	12.6	10.1	52.6	92.1	130.2	20.9	208.0	3.8	-6.6	0.8	0.1	14.1
2.35	515	25.9	467	12.1	9.8	51.4	91.8	121.9	23.7	259.7	4.0	-7.1	2.3	0.3	17.8
2.95	530	25.9	490	12.9	10.2	53.7	97.0	131.3	22.3	255.7	4.2	-7.6	0.9	0.1	10.0
3.55	503	24.8	480	12.8	9.9	52.7	93.0	114.6	22.8	297.5	4.5	-8.3	3.9	0.1	18.2
4.15	534	25.2	476	12.2	9.7	52.5	97.2	129.2	22.3	304.5	4.7	-9.2	0.9	0.2	11.0
4.75	521	24.1	492	12.6	9.8	53.8	95.6	89.6	22.3	352.2	5.5	-9.7	1.3	0.1	15.0
5.35	512	24.2	474	12.5	9.4	52.0	94.8	89.7	22.8	362.2	5.4	-10.0	1.4	0.1	13.5
5.95	512	23.4	466	12.0	9.2	51.3	93.9	60.6	23.2	379.1	5.5	-10.3	-0.9	0.2	14.9
6.55	515	23.0	485	12.7	9.3	52.6	95.9	73.4	30.8	382.1	5.6	-10.9	0.8	0.1	23.1
7.15	515	22.8	478	12.4	8.9	50.3	97.5	84.6	31.2	410.9	5.9	-11.2	3.7	0.2	10.8
7.75	502	22.0	453	11.7	8.3	47.8	94.1	94.9	40.2	405.0	6.2	-11.6	5.6	0.1	14.0