

南海北部东沙海域浅层沉积物孔隙水地球化学 示踪深部水合物发育特征

丛晓荣¹, 曹运诚^{2*}, 苏正¹, 陈多福^{1,2}

(1. 中国科学院 广州能源研究所 天然气水合物重点实验室, 广东 广州 510640; 2. 上海海洋大学 海洋科学学院 上海深渊科学工程技术研究中心, 上海 201306)

摘要: 天然气水合物是一种具有广阔前景的清洁能源资源, 但目前对海洋天然气水合物预测方法有多种, 利用浅层沉积物孔隙水地球化学示踪沉积层深部天然气水合物的方法, 可以为海域天然气水合物前期普查提供一个廉价有效的途径。利用南海北部东沙海域 D-5、D-8 和 D-F 站位沉积物孔隙水硫酸根离子、溶解无机碳、钙离子和镁离子在剖面上的分布特征, 模拟了 3 个站位甲烷供给通量及天然气水合物可能的发育特征。计算结果表明, D-5、D-8 和 D-F 站位到达甲烷-硫酸根氧化界面的甲烷通量分别为 $11.97 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ 、 $5.98 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ 和 $26.45 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$, 天然气水合物形成的最大温度梯度分别为 $0.058 \text{ }^\circ\text{C}/\text{m}$ 、 $0.020 \text{ }^\circ\text{C}/\text{m}$ 和 $0.149 \text{ }^\circ\text{C}/\text{m}$, 计算的天然气水合物顶界深度分别为海底之下 170~197 m、378~386 m 和 79~98 m, 甲烷通量对天然气水合物顶界影响大, 温度对天然气水合物发育顶界影响较小。结合研究区似海底反射层发育特征判断, D-5 和 D-F 站位深部沉积层中可能有天然气水合物, D-8 站位应该没有天然气水合物发育。

关键词: 孔隙水地球化学; 天然气水合物模拟; 南海北部

中图分类号: P597 **文献标识码:** A **文章编号:** 0379-1726(2017)03-0292-09

Gas hydrate occurrence in subsurface near the Dongsha area at northern South China Sea inferred from the pore water geochemistry of shallow sediments

CONG Xiao-rong¹, CAO Yun-cheng^{2*}, SU Zheng¹ and CHEN Duo-fu^{1,2}

1. Key Laboratory of Gas Hydrate, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;
2. Shanghai Engineering Research Centre of Hadal Science and Technology, College of Marine Sciences, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China

Abstract: Gas hydrate is a potential clean energy resource, but no economic and efficient predication method for marine gas hydrate has been set up yet. The pore water geochemistry data of shallow sediments can be used to trace gas hydrate occurrence in subsurface and might provide a low-cost and efficient way for the preliminary stage of marine gas hydrate investigation. The methane flux has reached the sulfate-methane transition zone and possible occurrences of gas hydrates are simulated using the profiles of sulfate, dissolved inorganic carbon, and calcium and magnesium ions in pore water from cored sediments at sites D-5, D-8 and D-F in the Dongsha area, northeastern South China Sea in this study. The calculations show that methane fluxes towards the seafloor at D-5, D-8 and D-F are $11.97 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$, $5.98 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ and $26.45 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$, respectively. And only when the geothermal gradients are less than $0.058 \text{ }^\circ\text{C}/\text{m}$, $0.020 \text{ }^\circ\text{C}/\text{m}$ and $0.149 \text{ }^\circ\text{C}/\text{m}$ for sites D-5, D-8 and D-F, the gas hydrate will occur and the top occurring depths of gas hydrate are calculated to be 170–197 mbsf, 378–386 mbsf and 79–98 mbsf, respectively. Our study also shows that the influence of methane flux on the top occurrence of gas hydrate is significant, but the impact of temperature is slight. By considering the depth of bottom simulation

收稿日期(Received): 2016-11-02; 改回日期(Revised): 2017-01-15; 接受日期(Accepted): 2017-01-23

基金项目: 中国科学院边缘海地质重点实验室开放基金(MSGL15-11); 国家自然科学基金(41306044); 中国地调局南海水合物勘查项目(DD20160211)

作者简介: 丛晓荣(1983-), 女, 助理研究员, 主要从事海洋天然气水合物研究。E-mail: congxr@ms.giec.ac.cn

* 通讯作者(Corresponding author): CAO Yun-cheng, E-mail: yccao@shou.edu.cn; Tel: +86-21-61900544

reflector occurring on seismic profiles in the study area, the gas hydrate might only occur at sites D-5 and D-F.

Key words: pore water geochemistry; gas hydrate simulation; northern South China Sea

0 引言

天然气水合物是以甲烷为主的天然气与水在低温高压条件下生成的冰态物, 广泛分布于全球大陆边缘和永久冻土区沉积物中^[1]。天然气水合物是一种重要的潜在能源^[2], 同时是全球环境变化的重要影响因素^[3-4]。因此, 天然气水合物一直是近几十年国际研究热点之一。

地震探测技术是前期识别海洋天然气水合物最常见和应用最广的手段, 主要通过地震异常识别天然气水合物的发育, 如似海底反射层(BSR)、空白带、速度倒转和极性反转等异常特征^[5-6]。但沉积物的孔隙度、弹性系数、胶结类型和程度及声波速度模型等都有可能影响预测水合物饱和度等特征的准确性^[6-8], 因此, 地震技术识别水合物的发育特征与实际钻探所发现的特征存在差异, 如 Blake Ridge 的 994 站位钻探证明有天然气水合物发育, 但是在地震剖面上并没有 BSR 发育^[9]。

目前, 天然气水合物勘查最为直接的方法是对水合物潜在发育区进行钻探, 开展电阻率测定、岩芯红外热扫描、孔隙水的氯离子浓度和氧同位素等分析, 判别沉积层水合物的发育特征^[10]。但在海洋非钻探区或天然气水合物调查早期往往无法适用。

通过采集的海底浅层柱状沉积物孔隙水地球化学特征来反演沉积层深部天然气水合物的发育越来越受到关注^[11-18]。基本原理主要为溶解甲烷由天然气水合物顶界向海底运移, 与海底向下扩散的硫酸根通过微生物作用发生缺氧氧化, 形成甲烷-硫酸根消耗界面(SMI)^[19-20], 海底浅层硫酸根氧化甲烷的速率代表了天然气水合物顶界(THZ)向海底供给甲烷的速率(通量)^[14]。同时天然气水合物顶界处的甲烷浓度与水合物形成的热力学平衡溶解度相等^[21], 从而计算获得天然气水合物的埋藏深度^[17]。因此, 可以依海底浅层柱状沉积物孔隙水离子浓度特征来评估沉积层深部天然气水合物的发育特征。

Ye *et al.*^[18]考虑了硫酸根氧化有机质等影响, 利用南海东北部天然气水合物钻探区的 2 个站位浅

表层重力柱沉积物孔隙水离子浓度变化计算了甲烷通量, 结果表明甲烷通量非常高, 可能在沉积层深部发育有天然气水合物。Bhatnagar *et al.*^[13]利用硫酸根向下扩散的量等于甲烷向海底供给的量, 计算了 ODP889、IODP1325、IODP1326、IODP1329 站位天然气水合物发育顶界, 由于没有考虑硫酸根氧化有机质等的影响, 计算结果比钻探确定的实际值略偏浅。曹运诚等^[17]同时考虑了硫酸根氧化有机质和原位甲烷生成的影响, 建立硫酸根浓度计算甲烷通量及水合物发育顶界的方法, 并利用 ODP1245 及 IODP1327 站位观测数据进行模拟计算, 获得的水合物模拟计算结果与钻探确定的测定值吻合。

但在海洋天然气水合物调查中, 在没有进行钻探的海区计算所需的温度数据相对较少, 往往参考区域值, 可能会影响天然气水合物发育顶界预测的准确性。受到海底底流等环境影响海底浅表层温度本身可能存在较大波动^[22-23]。在海洋地质调查中, 由于海底浅表层温度波动会影响海底探针等热流测量值, 将导致深层真实值的偏差, 同时水合物调查前期缺少深层沉积物样品, 无法准确确定深部沉积层的热导率, 利用海底热流和热导率计算的温度梯度与原位值存在偏差。因此, 需要考虑海底温度的波动和温度梯度的变化或测定温度的偏差对天然气水合物发育顶界的影响。

本次工作拟根据南海东北部海域采集的 3 个站位浅表层柱状沉积物孔隙水的硫酸根、钙离子和镁离子等地球化学参数, 计算 3 个站位硫酸根氧化甲烷的速率, 确定沉积物孔隙水溶解甲烷的供给通量, 评估海底温度和地温梯度变化对天然气水合物顶界和底界发育的影响, 分析 3 个站位沉积层深部天然气水合物可能的发育特征, 探讨温度和甲烷供给通量变化对天然气水合物发育的影响。

1 数值模型

1.1 天然气水合物体系地质概念模型

天然气水合物生成需要合适的温度和压力条件及充足的甲烷供给^[24]。海洋天然气水合物仅在天然气水合物稳定带(BHSZ)发育, 其底界受到体系的温

度、压力和盐度等热力学条件控制,可以利用水合物-水二相平衡溶解度曲线(图1中水合物稳定带内的虚线, $X_{\text{CH}_4}^{\text{L-H}}$ (mol/kg), 其下部与孔隙水溶解甲烷浓度实线 X_{CH_4} 重叠)与游离气-水二相平衡溶解度曲线(图1中游离气带实线, $X_{\text{CH}_4}^{\text{L-G}}$ (mol/kg), 其向上为外推的点划线)相交点计算(图1)^[21,25]。海洋天然气水合物发育区通过沉积物孔隙水溶解甲烷的对流和扩散作用向水合物稳定带供给甲烷,同时原位有机质转化生成甲烷提供部分物源。由于水合物带内是一个水-水合物二相热力学平衡体系^[24,26-29],当稳定带内孔隙水溶解甲烷浓度 X_{CH_4} 大于水合物-水二相平衡溶解度 $X_{\text{CH}_4}^{\text{L-H}}$, 高于 $X_{\text{CH}_4}^{\text{L-H}}$ 部分的溶解甲烷将生成天然气水合物,并使水合物带内 X_{CH_4} 保持为 $X_{\text{CH}_4}^{\text{L-H}}$ 。随沉积物孔隙水溶解甲烷向海底运移,由于天然气水合物生成, X_{CH_4} 随深度变浅而逐步降低,当深度变浅到一定值时,孔隙水的 X_{CH_4} 等于 $X_{\text{CH}_4}^{\text{L-H}}$,

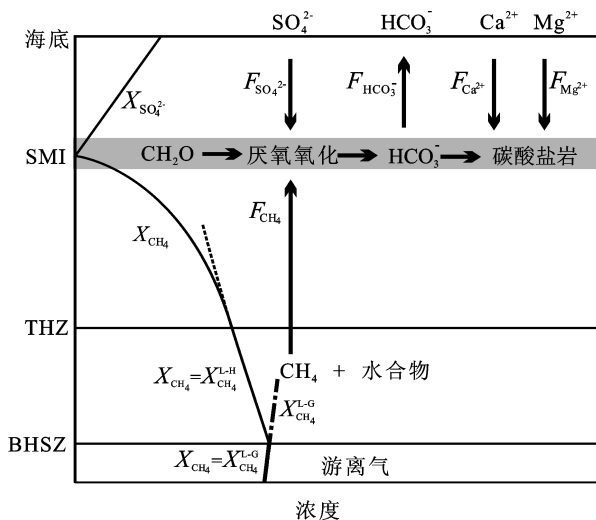


图1 海洋溶解甲烷生成天然气水合物体系的硫酸根、甲烷浓度分布及在 SMI 界面附近的甲烷、硫酸根、 HCO_3^- 、钙离子和镁离子地球化学过程示意图

Fig.1 Schematic representation of the marine gas hydrate system showing the methane and sulfate profiles, Also shown is the transportation of methane, sulfate, calcium and magnesium at SMI SMI 界面和 BHSZ 之间的实线为孔隙水溶解甲烷浓度 (X_{CH_4}) 线, 在 THZ 与 BHSZ 之间(水合物发育区) $X_{\text{CH}_4} = X_{\text{CH}_4}^{\text{L-H}}$, 在 BHSZ 之下游离气带内的 $X_{\text{CH}_4} = X_{\text{CH}_4}^{\text{L-G}}$, 在稳定带底界满足 $X_{\text{CH}_4}^{\text{L-G}} = X_{\text{CH}_4}^{\text{L-H}}$ 。在海底和 SMI 界面之间硫酸根浓度 $X_{\text{SO}_4^{2-}}$ 由于与甲烷和有机质反应而被消耗生成 DIC, 至 SMI 界面 $X_{\text{SO}_4^{2-}}$ 为零, 生成的 DIC 部分与海底向下扩散的钙离子和镁离子在 SMI 界面附近生成碳酸盐岩, 余下部分向上运移进入上覆水体

将没有水合物形成, 此深度为天然气水合物发育顶界^[17]。在 THZ 之上溶解甲烷通过孔隙水对流和扩散作用继续向海底运移, 在 SMI 界面通过微生物作用被氧化, 最终几乎完全消耗, 同时海底向下扩散的硫酸根 $X_{\text{SO}_4^{2-}}$ 被消耗^[27,30]。

1.2 天然气水合物埋藏深度计算模型

曹运诚等^[17]建立的孔隙水通量和水合物发育顶界计算模型为:

$$\frac{\partial X_{\text{CH}_4}^{\text{L-H}}}{\partial z} \Big|_{z=H} = \left(\frac{\eta F_{\text{SO}_4^{2-}}}{\phi^2 D_m \rho_w} + \frac{B_m}{Q_w} \right) \exp \left(-\frac{Q_w}{\phi^2 D_m \rho_w} (H - z_{\text{SMI}}) \right) - \frac{B_m}{Q_w} \quad (1)$$

$$X_{\text{CH}_4}^{\text{L-H}} \Big|_{z=H} = \left(\frac{\eta F_{\text{SO}_4^{2-}}}{Q_w} - \frac{B_m \phi^2 D_m \rho_w}{Q_w^2} \right) \exp \left(\frac{Q_w}{\phi^2 D_m \rho_w} (H - z_{\text{SMI}}) \right) - \frac{B_m}{Q_w} H + \frac{B_m z_{\text{SMI}}}{Q_w} - \frac{\eta F_{\text{SO}_4^{2-}}}{Q_w} + \frac{B_m \phi^2 D_m \rho_w}{Q_w^2} \quad (2)$$

式(1)和式(2)中 $\frac{\partial X_{\text{CH}_4}^{\text{L-H}}}{\partial z} \Big|_{z=H}$ 和 $X_{\text{CH}_4}^{\text{L-H}} \Big|_{z=H}$ 分别是水合物发育顶界的甲烷浓度梯度和甲烷浓度, 是温度和压力的函数, 可以利用天然气水合物带顶界埋深 H 计算^[17]。 z_{SMI} 为 SMI 深度, 根据实测 $X_{\text{SO}_4^{2-}}$ 确定, 原位甲烷生成速率 B_m 可通过实验测算^[31]或参考相似地质条件其他地区的值。沉积物孔隙度 ϕ 依沉积特征进行估计。 $D_m = 0.032 \text{ m}^2/\text{a}$ 为溶解甲烷扩散系数, $\rho_w = 1030 \text{ kg/m}^3$ 为孔隙水密度^[17]。 $F_{\text{SO}_4^{2-}}$ 为硫酸根向下扩散的通量, η 为硫酸根氧化甲烷的比例, 两者可以利用下文的式(3)和式(4)结合实测 $X_{\text{SO}_4^{2-}}$ 、 $X_{\text{HCO}_3^-}$ 、 $X_{\text{Ca}^{2+}}$ 和 $X_{\text{Mg}^{2+}}$ 剖面求解。因而式(1)和式(2)中只有水合物发育顶界深度 H 和孔隙水通量 Q_w 两个未知数, 利用牛顿迭代法求解非线性方程组求得唯一解。

海底向下扩散的硫酸根可以氧化沉积物中的有机物, 并在 SMI 界面氧化向上供给的溶解甲烷(图1)。基本原理是有机质和甲烷被氧化后都生成的 DIC(海底正常 pH 值范围内主要以 HCO_3^- 形式存在, 本文以 HCO_3^- 代表 DIC), 其中 1 mol 硫酸根氧化有机质生成 2 mol 的 HCO_3^- , 氧化甲烷生成 1 mol 的 HCO_3^- 。生成的 HCO_3^- 部分向海底扩散进入水体, 部分与海底向下扩散到 SMI 界面的钙和镁离子反应生成碳酸

盐岩沉淀, 因而根据碳的质量守恒:

$$F_{\text{SO}_4^{2-}}\eta + 2F_{\text{SO}_4^{2-}}(1-\eta) = F_{\text{Ca}^{2+}} + F_{\text{Mg}^{2+}} - F_{\text{HCO}_3^-} \quad (3)$$

方程左边为硫酸根氧化有机质和甲烷生成 HCO_3^- 的速率, 方程右边代表钙和镁离子向 SMI 扩散生成碳酸盐岩(消耗 HCO_3^-)的速率及 HCO_3^- 向海底扩散的速率。其中 $F_{\text{HCO}_3^-}$ 、 $F_{\text{Ca}^{2+}}$ 和 $F_{\text{Mg}^{2+}}$ ($\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{a})$) 分别为 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 由海底向 SMI 界面扩散的通量。其中通量的方向取向向下为正:

$$F_i = -\frac{\phi}{\Theta^2} D_i \rho_w \frac{\partial X_i}{\partial z} \quad (z = z_{\text{SMI}}, i = \text{SO}_4^{2-}, \text{HCO}_3^-, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}) \quad (4)$$

其中 X_i (mol/kg) 为孔隙水中 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的浓度, 下标 i 为离子类型。 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的扩散系数为 $D_{\text{SO}_4^{2-}} = 0.0182 \text{ m}^2/\text{a}$ 、 $D_{\text{HCO}_3^-} = 0.0195 \text{ m}^2/\text{a}$ 、 $D_{\text{Ca}^{2+}} = 0.0136 \text{ m}^2/\text{a}$ 、 $D_{\text{Mg}^{2+}} = 0.0126 \text{ m}^2/\text{a}$ [17]。 $\frac{\partial X_i}{\partial z}$ ($i = \text{SO}_4^{2-}, \text{HCO}_3^-, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$) 为 SMI 界面之上的相应实测离子浓度拟合线的斜率。

2 研究区地质

南海东北部海域陆坡具有水深变化大、沉积厚度大和有机质丰富等特点, 同时该海域断裂构造发育, 天然气运输条件好[32]。多年调查研究已在南海东北部海域获得了天然气水合物存在的多种证据[33-37]。中德合作实施 SO-177 航次对该海域进行的天然气水合物调查研究揭示该区具有丰富的天然气水合物资源[36]。

2013 年对南海北部东沙东北部海域进行了水合物钻探, 在钻探区地震剖面上具有明显的 BSR, 分布深度为 160~220 mbsf (meter below seafloor, 海底之下的深度), 钻探发现天然气水合物主要产于深度 220 mbsf 之上的粉砂质和富含孔虫的泥质沉积物中, 水合物为肉眼不可见的分散状, 横向分布宽, 在部分站位浅层有发育块状、瘤状、脉状的水合物, 横向分布较窄[38]。

2013 年 10 月广州海洋地质调查局在钻探区附近采集了重力柱状沉积物样, 其中 D-5、D-7、D-8 和 D-F 站位的水深分别为 1176 m, 766 m, 814 m, 1485 m (图 2), 采集的沉积物柱样长度大多在 3~4.5 m,

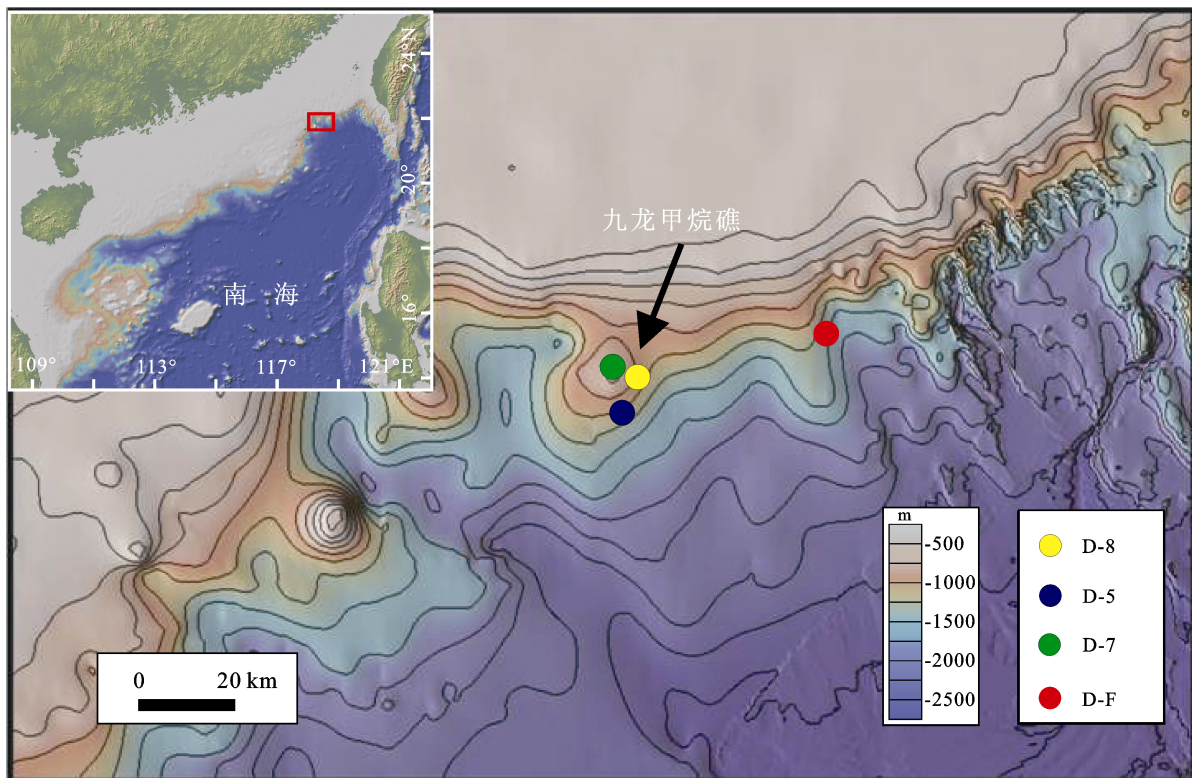


图 2 研究区各站位位置示意图[39]

Fig.2 The map showing the study area and sampling locations[39]

进行了4个重力柱样沉积物孔隙水地球化学组成测定^[39]。由于D-7和D-8站位距离较近,地质情况较类似,本文选取D-5、D-8和D-F3个站位用孔隙水地球化学示踪方法预测深部沉积层天然气水合物可能的发育特征。

根据水深与海底温度间存在的经验关系 $\ln(H_{st}/1000) = -1.336 \ln T_0 + 2.0339$ (其中 $H_{st}(m)$ 和 $T_0(^\circ C)$ 分别为海底水深及海底温度)^[40],对D-5、D-8和D-F站位计算了各自的海底温度,分别约为4.06、5.35和3.41(表1)。2013年南海东北部海域水合物钻探区的热流为0.06~0.09 W/m²^[41],沉积物的热导率为(1.26±0.12) W/(m·°C)^[42],计算的温度梯度为0.047~0.072 °C/m。美国俄勒冈外海水合物脊通过测

表1 计算的D-5、D-8和D-F站位的硫酸根、DIC、钙离子和镁离子通量及硫酸根氧化甲烷速率

Table 1 The calculated fluxes of sulfate, calcium and magnesium at SMI and the anaerobic methane oxidation rates

参数	D-5	D-8	D-F
实测的水深	1176	814	1485
海底温度	4.06	5.35	3.41
海底向下SO ₄ ²⁻ 通量 $F_{SO_4^{2-}}$	13.48	7.46	27.36
SMI向上HCO ₃ ⁻ 通量 $F_{HCO_3^-}$	-9.75	-7.03	17.55
海底向下Ca ²⁺ 通量 $F_{Ca^{2+}}$	2.95	1.91	5.56
海底向下Mg ²⁺ 通量 $F_{Mg^{2+}}$	2.30	0.00	5.15
SMI界面向上HCO ₃ ⁻ 通量 $F_{HCO_3^-}$	9.75	7.03	17.55
硫酸根被甲烷氧化比例	88.8%	80.1%	96.7%
硫酸根氧化甲烷速率	11.97	5.95	26.45
SMI深度	13.4	23.1	7.1

注: 通量和速率单位为 10⁻³ mol/(m²·a); SMI 深度和水深单位为 m; 温度单位为 °C

量沉积物产甲烷微生物的丰度,计算其有机质原位生成甲烷速率约为10⁻⁶ mol/(m²·a)^[31]。水合物脊水深约800~1000 m,温度梯度为0.053 °C/m^[43],与本研究的南海北部东沙钻探区海底温度和水深非常相似,因此我们参考水合物脊测算的甲烷生成速率10⁻⁶ mol/(m²·a)^[44]作为本研究的原位甲烷生成速率。

3 结果

3.1 SMI 界面甲烷的消耗量

3个站位D-5、D-8和D-F孔隙水硫酸根、DIC、钙离子和镁离子浓度剖面均表现为线性特征,利用线性拟合计算了3个站位各离子浓度与深度关系(图3)。

D-5站位硫酸根浓度拟合曲线指示该站位的SMI深度为13.4 mbsf。利用拟合的硫酸根、DIC、钙离子和镁离子浓度曲线斜率计算的硫酸根、DIC、钙离子和镁离子通量为 $F_{SO_4^{2-}} = 13.48 \times 10^{-3}$ mol/(m²·a), $F_{HCO_3^-} = -9.75 \times 10^{-3}$ mol/(m²·a), $F_{Ca^{2+}} = 2.95 \times 10^{-3}$ mol/(m²·a)和 $F_{Mg^{2+}} = 2.30 \times 10^{-3}$ mol/(m²·a)。根据式(1)计算表明D-5站位氧化甲烷的硫酸根比例为87%,硫酸根氧化甲烷的速率为 11.97×10^{-3} mol/(m²·a)。

D-8站位硫酸根浓度拟合曲线指示该站位的SMI深度为23.1 mbsf。拟合的离子浓度曲线斜率计算的硫酸根、DIC、钙离子和镁离子通量为 $F_{SO_4^{2-}} = 7.46 \times 10^{-3}$ mol/(m²·a), $F_{HCO_3^-} = -7.03 \times 10^{-3}$ mol/(m²·a), $F_{Ca^{2+}} = 1.91 \times 10^{-3}$ mol/(m²·a)和 $F_{Mg^{2+}} = 0.00$ mol/(m²·a)。

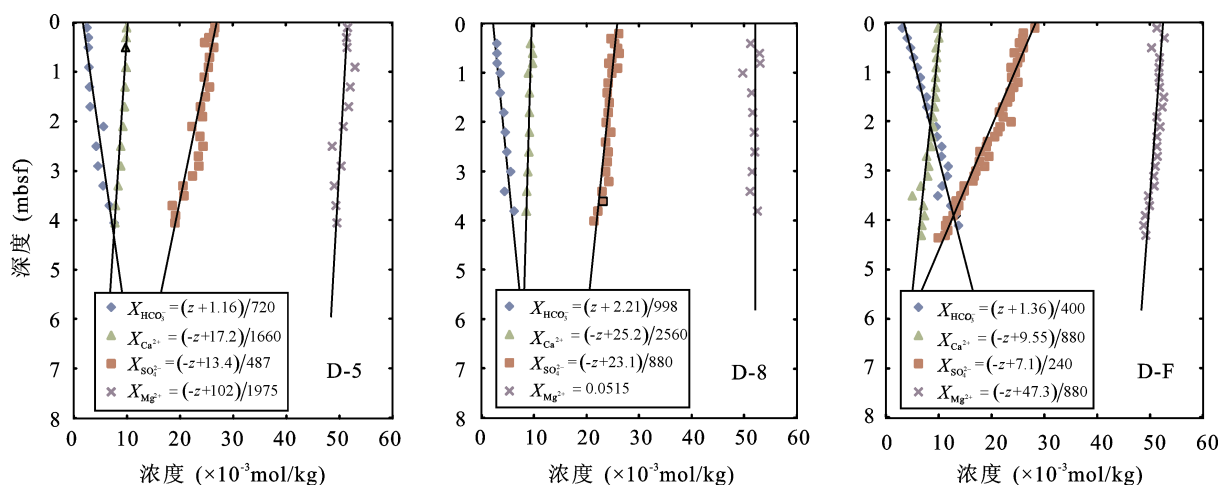


图3 3个站位硫酸根、DIC、钙离子和镁离子深度剖面及其线性拟合曲线

Fig.3 Measured DIC, sulfate, calcium and magnesium contents and their linear fitting line

D-8 站位氧化甲烷的硫酸根比例为 80.1%，硫酸根氧化甲烷的速率为 $5.98 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ 。

D-F 站位硫酸根浓度拟合曲线指示该站位的 SMI 深度为 7.1 mbsf。利用相应拟合浓度曲线斜率，计算的硫酸根、DIC、钙离子和镁离子通量为 $F_{\text{SO}_4^{2-}} = 27.36 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ ， $F_{\text{HCO}_3^-} = -17.55 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ ， $F_{\text{Ca}^{2+}} = 5.56 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ 和 $F_{\text{Mg}^{2+}} = 5.15 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ 。

D-F 站位氧化甲烷的硫酸根比例为 96.7%，硫酸根氧化甲烷的速率为 $26.45 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ 。

3.2 天然气水合物顶界

据不同温度梯度计算的水合物顶底深度变化情况见图 4。温度梯度在 0.015~0.058 $^{\circ}\text{C}/\text{m}$ 之间计算的 D-5 站位相应天然气水合物发育顶界深度为 197~170 mbsf，水合物发育稳定带底界深度为 892~171 mbsf。在温度梯度为 0.058 $^{\circ}\text{C}/\text{m}$ 时水合物顶界和底界交汇，表明如果温度梯度大于 0.058 $^{\circ}\text{C}/\text{m}$ ，该站位没有天然气水合物的发育(图 4a)。D-8 站位温度梯度取 0.015~0.020 $^{\circ}\text{C}/\text{m}$ 时，天然气水合物发

育的顶界为 386~378 mbsf，底界为 600~378 mbsf。温度梯度大于 0.2 $^{\circ}\text{C}/\text{m}$ 时没有天然气水合物发育(图 4b)。D-F 站位温度梯度取 0.015~0.149 $^{\circ}\text{C}/\text{m}$ 时，相应的天然气水合物顶界为 98~79 mbsf，底界为 724~79 mbsf。如果温度梯度高于 0.149 $^{\circ}\text{C}/\text{m}$ 水合物不发育(图 4c)。

图 4d 为 D-F 站位海底温度设定为 2.41 $^{\circ}\text{C}$ 、3.41 $^{\circ}\text{C}$ 和 4.41 $^{\circ}\text{C}$ 时，温度梯度变化对水合物发育顶底界的控制。模拟结果表明海底温度升高 1 $^{\circ}\text{C}$ ，计算的水合物带顶界约变深 5 m。此外，在温度梯度为 0.02 $^{\circ}\text{C}/\text{m}$ 和 0.05 $^{\circ}\text{C}/\text{m}$ 时，海底温度升高 1 $^{\circ}\text{C}$ ，计算的水合物稳定带底界上升约 60 mbsf 和 30 mbsf。海底温度升高 1 $^{\circ}\text{C}$ ，天然气水合物发育的最高温度梯度也升高了 0.02 $^{\circ}\text{C}/\text{m}$ 。因此，海底温度变化对天然气水合物发育顶界影响较小，对天然气水合物的底界影响相对较大。

4 讨论

本研究计算了 3 个站位温度变化对水合物发育

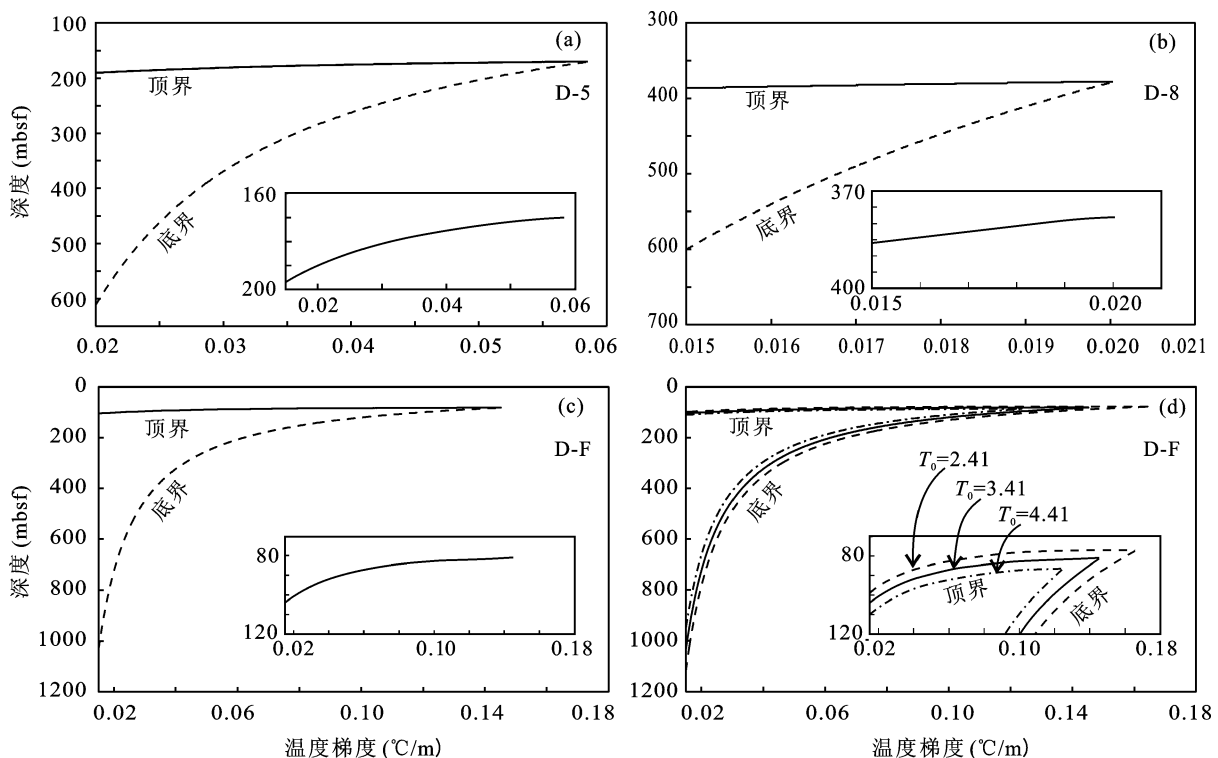


图 4 D-5、D-8 和 D-F 站位温度梯度对水合物发育顶界(实线)和底界(虚线)的影响

Fig.4 The calculated depth of the top occurrence of gas hydrate (solid line) and the BHSZ (dash line) for site D-5 (Fig.4a), D-8 (Fig.4b) and D-F (Fig.4c) at the varied temperature gradient, by using seafloor temperatures of 4.06 $^{\circ}\text{C}$, 5.35 $^{\circ}\text{C}$ and 3.41 $^{\circ}\text{C}$, respectively, that are calculated from water depth. Fig.4d shows the calculated depth of the top occurrence of gas hydrate and the BHSZ for site D-F at the varied temperature gradient at seafloor temperatures of 2.41 $^{\circ}\text{C}$, 3.41 $^{\circ}\text{C}$ and 4.41 $^{\circ}\text{C}$. The inserts show the details of the top occurrence of gas hydrate

依水深计算的 D5、D8 和 D-F 站位海底温度分别为 4.06 $^{\circ}\text{C}$ 、5.35 $^{\circ}\text{C}$ 和 3.41 $^{\circ}\text{C}$ 。图 4d 为海底温度 $T_0=2.41$ $^{\circ}\text{C}$ (虚线)、3.41 $^{\circ}\text{C}$ (实线)和 4.41 $^{\circ}\text{C}$ (点划线)时 D-F 站位水合物顶界及底界随温度梯度的变化。各图中的小图是放大后的水合物顶界变化

顶界和底界埋深的影响(图4)。3个站位温度梯度变大时,计算的水合物发育顶界稍有变化,但稳定带底界显著变浅。温度梯度大于一定值时,计算的水合物稳定底界将浅于水合物发育顶界,此时没有水合物发育。研究区海底直接测定的温度梯度为 $0.047\sim 0.072$ /m^[41-42]。模拟计算的D-5、D-8和D-F 3个站位天然气水合物发育的最大温度梯度分别为 0.058 /m、 0.02 /m和 0.149 /m(图4)。D-8站位水合物发育的最大温度梯度显著小于该区的温度梯度,D-5站位在该温度梯度范围内,D-F站位显著大于此温度梯度,表明在D-5和D-F站位可能有天然气水合物发育,而在D-8站位没有天然气水合物发育。

研究区地震剖面显示天然气水合物发育底界BSR深度介于220~160 mbsf^[38],而计算的D-8站位天然气水合物发育顶界深度为316~325 mbsf,大于BSR深度范围,表明该站位没有水合物发育。D-5和D-F站位稳定带底界小于220 mbsf,相应的天然气水合物发育顶界分别为170 mbsf和79 mbsf(图4),其中D-5站位稍浅于BSR深度,可能发育有水合物,但是水合物带厚度小于50 mbsf,D-F站位显著浅于研究区的BSR深度,可能发育有水合物,水合物带厚度可能为80~140 m。

根据硫酸根氧化甲烷速率计算的D-5、D-8和D-F 3个站位甲烷向海底供给速率分别为 11.97×10^{-3} mol/(m²·a)、 5.98×10^{-3} mol/(m²·a)和 26.45×10^{-3} mol/(m²·a)。D-5和D-F站位的天然气水合物发育顶界分别为170 mbsf和79 mbsf,D-8没有水合物发育。显示甲烷通量大的站位,计算的水合物发育顶界越浅,甲烷通量非常小的站位甚至没有水合物。Black Ridge ODP164航次钻探结果显示SMI界面深度越浅,水合物发育顶界越浅^[11]。因而甲烷供给通量变化对顶界深度影响较大。

研究区钻探显示在0~91 mbsf之间的沉积层中发育有块状、瘤状和脉状天然气水合物,在91~220 mbsf发育分散状天然气水合物^[38]。本研究应用沉积物孔隙水扩散和对流输运溶解甲烷生成天然气水合物模型,计算出的D-5和D-F 2个站位天然气水合物发育顶界深度分别为170 mbsf和79 mbsf,与钻探确定的91~220 mbsf发育分散状天然气水合物相一致。对于浅部发育的块状、瘤状和脉状天然气水合物,属于渗漏作用形成的天然气水合物^[45],本研究的孔隙水溶解甲烷对流和扩散作用形成水合物的模型不适用,

该类渗漏型天然气水合物模拟研究将在今后据Cao *et al.*^[46]渗漏型天然气水合物模型进行深入探讨。

5 结 论

(1) 对南海东北部海域D-5、D-8和D-F 3个站位依海底浅层沉积物孔隙水地球化学进行了模拟,计算获得了向水合物稳定带供给甲烷的通量分别为 11.97×10^{-3} mol/(m²·a)、 5.98×10^{-3} mol/(m²·a)和 26.45×10^{-3} mol/(m²·a),天然气水合物可能的发育顶界埋深分别为170~197 mbsf、386~378 mbsf和79~98 mbsf。

(2) 海底温度和地温梯度变化对天然气水合物发育顶界影响较小,对底界影响较大。甲烷供给通量是天然气水合物发育顶界埋深的主控因素,甲烷通量越大顶界越浅。

(3) 结合研究区BSR发育和区域热流特征,模拟计算表明D-8站位沉积层深部可能没有天然气水合物发育,D-5和D-F站位可能发育分散状天然气水合物,D-5站位水合物带厚度小于50 m,D-F站位水合物带厚度较厚,可能为80~140 m。

参考文献(References):

- [1] Sloan D E, Koh C A. Clathrate Hydrates of Natural Gases[M]. 3rd ed. New York: CRC Press, 2008: 537-628.
- [2] Johnson A H. Global resource potential of gas hydrate - A new calculation[J]. Fire in the ice, 2011, 11(2): 1-4.
- [3] Maslin M, Owen M, Betts R, Day S J, Dunkley J T, Ridgwell A. Gas hydrate: Past and future geohazard?[J]. Phil Trans Math Phys Eng Sci, 2010, 368: 2369-2393.
- [4] Ruppel C D. Methane hydrates and contemporary climate change[J]. Nat Educ Knowl, 2011, 3(10): 1-10.
- [5] 张光学, 张明, 杨胜雄, 雷新华, 徐华宁, 刘学伟, 梁金强, 沙志彬. 海洋天然气水合物地震检测技术及其应用[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2011, 31(4): 51-58.
Zhang Guang-xue, Zhang Ming, Yang Sheng-xiong, Lei Xin-hua, Xu Hua-ning, Liu Xue-wei, Liang Jin-qiang, Sha Zhi-bin. Application of seismic detecting technique to marine gas hydrate survey[J]. Mar Geol Quatern Geol, 2011, 31(4): 51-58 (in Chinese with English abstract).
- [6] Ecker C, Dvorkin J, Nur A M. Estimating the amount of gas hydrate and free gas from marine seismic data[J]. Geophysics, 2000, 65(2): 565-573.
- [7] 王秀娟, 吴时国, 郭璇, 徐宁. 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.
Wang Xiu-juan, Wu Shi-guo, Guo Xuan, Xu Ning. Estimation of gas hydrate saturation in the continental slope, the South China Sea[J]. Mar Geol Quatern Geol, 2005, 25(3): 89-95 (in Chinese with English abstract).
- [8] 王秀娟, 吴时国, 刘学伟. 天然气水合物和游离气饱和度

- 估算的影响因素[J]. 地球物理学报, 2006, 49(2): 504–511.
Wang Xiu-juan, Wu Shi-guo, Liu Xue-wei. Factors affecting the estimation of gas hydrate and free gas saturation[J]. Chinese J Geophys, 2006, 49(2): 504–511 (in Chinese with English abstract).
- [9] Paull C K, Matsumoto R, Wallace P J. Proceedings of the Ocean Drilling Program[R]. Initial Reports, 1996, 164: 99–104.
- [10] Trehu A M, Long P E, Torres M E, Bohrmann G, Rack F R, Collett T S, Goldberg D S, Milkovg A V, Riedel M, Schultheiss P, Bangsj N L, Barrk S R, Borowskil W S, Claypoolm G E, Delwichen M E, Dickenso G R, Graciap E, Guerinf G, Hollandq M, Johnsona J E, Leer Y J, Lius C S, Sut X, Teichertu B, Tomaruv H, Vannestew M, Watanabex M, Weinbergery J L. Three-dimensional distribution of gas hydrate beneath southern Hydrate Ridge: Constraints from ODP Leg 204[J]. Earth Planet Sci Lett, 2004, 222: 845–862.
- [11] 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.
- [12] Bhatnagar G, Chapman W G, Dickens G R, Dugan B, Hirasaki G J. Sulfate-methane transition as a proxy for average methane hydrate saturation in marine sediments[J]. Geophys Res Lett, 2008, 35(3): 154–175.
- [13] Bhatnagar G, Chatterjee S, Chapman W G, Dugan B, Dickens G R, Hirasaki G J. Analytical theory relating the depth of the sulfate-methane transition to gas hydrate distribution and saturation[J]. Geochem Geophys Geosyst, 2011, 12(3): 104–114.
- [14] Wu D D, Wu N Y, Yang R. Relationship of sulfate-methane interface (SMI), methane flux and the underlying gas hydrate in the Dongsha Area, northern South China Sea[C]//Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2011). 2011.
- [15] Su Z, Cao Y, Wu N, Chen D, Yang S, Wang H. Numerical investigation on methane hydrate accumulation in Shenhu Area, northern continental slope of South China Sea[J]. Mar Pet Geol, 2012, 38(1): 158–165.
- [16] Wu L, Yang S, Liang J, Su X, Fu S, Sha Z, Yang T. Variations of pore water sulfate gradients in sediments as indicator for underlying gas hydrate in Shenhu Area, the South China Sea[J]. Sci China Earth Sci, 2013, 56(4): 530–540.
- [17] 曹运诚, 陈多福. 海洋天然气水合物发育顶界的模拟计算[J]. 地球物理学报, 2014, 57(2): 618–627.
Cao Yun-cheng, Chen Duo-fu. Modeling calculation of top occurrence of marine gas hydrate[J]. Chinese J Geophys, 2014, 57(2): 618–627 (in Chinese with English abstract).
- [18] Ye H, Yang T, Zhu G, Jiang S, Wu L. Pore water geochemistry in shallow sediments from the northeastern continental slope of the South China sea[J]. Mar Pet Geol, 2016, 75: 68–82.
- [19] Reeburgh W S. Methane consumption in Cariaco trench waters and sediments[J]. Earth Planet Sci Lett, 1976, 28: 337–344.
- [20] Malinverno A, Pohlman J. Modeling sulfate reduction in methane hydrate-bearing continental margin sediments: Does a sulfate-methane transition require anaerobic oxidation of methane?[J]. Geochem Geophys Geosyst, 2011, 12(7): 4080–4093.
- [21] Chen D F, Su Z, Cathles L M. Types of gas hydrates in marine environments and their thermodynamic characteristics[J]. Terr Atmos Ocean Sci, 2006, 17: 723–737.
- [22] Carslaw H S, Jaeger J C. Conduction of Heat in Solids[M]. 2nd ed. New York: Oxford University Press, 1959: 68–81.
- [23] 曾信, 杨小秋, 杨军, 于传海, 施小斌, 丘学林. 海底热流长期观测系统中低功耗测温单元的设计与实现[J]. 海洋技术学报, 2016, 35(2): 1–8.
Zeng Xin, Yang Xiao-qiu, Yang Jun, Yu Chuan-hai, Shi Xiao-bin, Qiu Xue-lin. Design and implementation of the low-power temperature measuring circuit for long-term heat flow observation[J]. J Ocean Technol, 2016, 35(2): 1–8 (in Chinese with English abstract).
- [24] Davie M K, Buffett B A. Sources of methane for marine gas hydrate: Inferences from a comparison of observations and numerical models[J]. Earth Planet Sci Lett, 2003, 206: 51–63.
- [25] 苏正, 陈多福. 海洋环境甲烷水合物溶解度及其对水合物发育特征的控制[J]. 地球物理学报, 2007, 50(5): 1518–1526.
Su Zheng, Chen Duo-fu. Calculation of methane hydrate solubility in marine environment and its constraints on gas hydrate occurrence[J]. Chinese J Geophys, 2007, 50(5): 1518–1526 (in Chinese with English abstract).
- [26] Xu W. Modeling dynamic marine gas hydrate systems[J]. Am Mineral, 2004, 89: 1271–1279.
- [27] Davie M K, Buffett B A. A steady state model for marine hydrate formation: Constraints on methane supply from pore water sulfate profiles[J]. J Geophys Res, 2003, 108(B10): 2495.
- [28] 苏正, 陈多福. 海洋天然气水合物的类型及特征[J]. 大地构造与成矿学, 2006, 30(2): 256–264.
Su Zheng, Chen Duo-fu. Types and characteristics of marine gas hydrate[J]. Geotecton Metallogen, 2006, 30(2): 256–264 (in Chinese with English abstract).
- [29] Liu X, Flemings P B. Dynamic multiphase flow model of hydrate formation in marine sediments[J]. J Geophys Res, 2007, 112: B03101.
- [30] Chatterjee S, Dickens G, Bhatnagar G, Chapman W G, Dugan B, Snyder G T, Hirasaki G J. Pore water sulfate, alkalinity, and carbon isotope profiles in shallow sediment above marine gas hydrate systems: A numerical modeling perspective[J]. J Geophys Res, 2011, 116(B9): 5247–5268.
- [31] Colwell F S, Boyd S, Delwiche M E, Reed D W, Phelps T J, Newby D T. Estimates of biogenic methane production rates in deep marine sediments at Hydrate Ridge, Cascadia Margin[J]. Appl Environ Microbiol, 2008, 74(11): 3444–3452.
- [32] 龚跃华, 吴时国, 张光学, 王宏斌, 梁金强, 郭依群, 沙志彬. 南海东沙海域天然气水合物与地质构造的关系[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2008, 28(1): 99–104.
Gong Yue-hua, Wu Shi-guo, Zhang Guang-xue, Wang Hong-bin,

- Liang Jin-qiang, Guo Yi-qun, Sha Zhi-bin. Relation between gas hydrate and geologic structures in Dongsha Inlands sea area of South China[J]. *Mar Geol Quatern Geol*, 2008, 28(1): 99–104 (in Chinese with English abstract).
- [33] 宋海斌, 耿建华, Wang H K. 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. Song Hai-bin, Geng Jian-hua, Wang H K. A preliminary study of gas hydrates in Dongsha region north of South China Sea[J]. *Chinese J Geophys*, 2001, 44(5): 687–695 (in Chinese with English abstract).
- [34] 吴时国, 张光学, 郭常升, 黄永祥, 钟少军. 东沙海区天然气水合物形成及分布的地质因素[J]. *石油学报*, 2004, 25(4): 7–12. Wu Shi-guo, Zhang Guang-xue, Guo Chang-sheng, Huang Yong-yang, Zhong Shao-jun. Geological constraint on the distribution of gas hydrate in the Dongsha continental slope of South China Sea[J]. *Acta Pet Sinica*, 2004, 25(4): 7–12 (in Chinese with English abstract).
- [35] 吴能友, 邬黛黛, 叶瑛, 刘坚, 张平萍, 陈雪刚, 郑凯清, 陈芳, 陆红锋. 南海东北部东沙海域沉积物烃类有机地球化学研究及其意义[J]. *南海地质研究*, 2007 (1): 1–14. Wu Neng-you, Wu Dai-dai, Ye Ying, Liu Jian, Zhang Ping-ping, Chen Xue-gang, Zheng Kai-qing, Chen Fang, Lu Hong-feng. Hydrocarbon geochemical study of sediments from Dongsha area northeast South China Sea and their significances[J]. *Geol South China Sea*, 2007 (1): 1–14 (in Chinese with English abstract).
- [36] 黄永祥, Suess E, 吴能友. 南海北部陆坡甲烷和天然气水合物地质——中德合作 SO-177 航次成果专报[M]. 北京: 地质出版社, 2008: 1–196. Hang Yong-yang, Suess E, Wu Neng-you. Methane and Gas Hydrate Geology of the Northern South China Sea: Sino-German Cooperative SO-177 Cruise Report[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2008: 1–196 (in Chinese).
- [37] Zhang G X, Yang S X, Zhang M, Liang J Q, Lu J, Holland M, Schultheiss P. GMGS2 expedition investigates rich and complex gas hydrate environment in the South China Sea[J]. *Fire in the Ice*, 2014, 14(1): 1–5.
- [38] 张光学, 梁金强, 陆敬安, 杨胜雄, 张明, 苏新, 徐华宁, 付少英, 匡增桂. 南海东北部陆坡天然气水合物藏特征[J]. *天然气工业*, 2014, 34(11): 1–10. Zhang Guang-xue, Liang Jin-qiang, Lu Jing-an, Yang Sheng-xiong, Zhang Ming, Su Xin, Xu Hua-ning, Fu Shao-ying, Kuang Zeng-gui. Characteristics of natural gas hydrate reservoirs on the northeastern slope of the South China Sea[J]. *Nat Gas Ind*, 2014, 34(11): 1–10 (in Chinese with English abstract).
- [39] Hu Y, Dong F, Liang Q. 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 Res II*, 2015, 122: 84–94.
- [40] Li L, Liu H, Zhang X, Lei X, Sha Z. BSRs, estimated heat flow, hydrate-related gas volume and their implications for methane seepage and gas hydrate in the Dongsha region, northern South China Sea[J]. *Mar Pet Geol*, 2005, 67: 785–794.
- [41] 沙志彬, 梁金强, 苏丕波, 张光学, 陆敬安, 王静丽. 珠江口盆地东部海域天然气水合物钻探结果及其成藏要素研究[J]. *地学前沿*, 2015, 22(6): 125–135. Sha Zhi-bin, Liang Jin-qiang, Su Pi-bo, Zhang Guang-xue, Lu Jing-an, Wang Jing-li. Natural gas hydrate accumulation elements and drilling results analysis in the eastern part of the Pearl River Mouth Basin[J]. *Earth Sci Front*, 2015, 22(6): 125–135 (in Chinese with English abstract).
- [42] 王力峰, 尚久靖, 梁金强, 徐行, 沙志彬, 陆敬安, 王静丽. 南海东北部陆坡水合物钻探区海底表层热导率分布特征[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2016, 36(2): 29–37. Wang Li-feng, Shang Jiu-jing, Liang Jin-qiang, Xu Xing, Sha Zhi-bin, Lu Jing-an, Wang Jing-li. Distribution pattern of seafloor thermal conductivities at the drilling area for gas hydrate on the northeastern of South China Sea[J]. *Mar Geol Quatern Geol*, 2016, 36(2): 29–37 (in Chinese with English abstract).
- [43] Tréhu A M, Bohrmann G, Rack F R, Torres M E. Leg 204 summary[C]//Proceedings of the Ocean Drilling Program (Init Repts), 2003, 204: 1–75.
- [44] Colwell F S, Boyd S, Delwiche M E, Reed D W, Phelps T J, Newby D T. Estimates of biogenic methane production rates in deep marine sediments at Hydrate Ridge, Cascadia margin[J]. *Appl Environ Microbiol*, 2008, 74(11): 3444–3452.
- [45] Sha Z, Liang J, Zhang G, Yang S, Lu J, Zhang Z, McConnell D R, Humphrey G. A seepage gas hydrate system in northern South China Sea: Seismic and well log interpretations[J]. *Mar Geol*, 2015, 366: 69–78.
- [46] Cao Y, Chen D, Cathles L M. A kinetic model for the methane hydrate precipitated from venting gas at cold seep sites at Hydrate Ridge, Cascadia margin, Oregon[J]. *J Geophys Res Solid Earth*, 2013, 118(9): 4669–4681.