

沉积物间隙水中硫酸盐与甲烷相互关系的研究进展*

PORE-WATER SULFATE GRADIENTS IN SEDIMENTS: IMPLICATION FOR UPWARD METHANE FLUX AND UNDERLYING GAS HYDRATE

赵祖斌 梁 劲 程思海 王宏斌 杨木壮

(广州海洋地质调查局海洋矿产地质调查所 510760)

天然气水合物是在低温、高压以及有足够气体供应条件下形成的一种天然气(主要为甲烷)与水组成的似冰状固态化合物,广泛分布于海底沉积物和大陆高纬度地区寒冷的冻土带中。由于其巨大的资源储量(估计为石油、煤、天然气等所有化石燃料矿产总储量的两倍)、潜在的地质灾害(海底天然气水合物分解可能引起大规模海底滑坡等灾害)以及对全球环境变化的影响而备受关注^[1]。

现在,识别天然气水合物主要依靠地震剖面上似海底反射界面(BSR)的出现。BSR曾被认为是由水合物稳定带中致密厚层水合物所导致,然而,现有证据表明,BSR代表的是天然气水合物稳定带与其下出现的游离气之间的界面。即使是沉积物孔隙中充填少量气体,也会产生强烈的地震反射,因此,BSR并非天然气水合物存在的直接指示^[2]。而且从现有的资料来看,许多采集到天然气水合物的地方并没有出现BSR,而出现BSR的地方也不一定存在水合物^[3]。

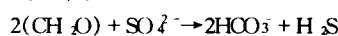
天然气水合物的地球化学勘探目前还没有太好的方法。虽然沉积物中烃类气体含量升高、孔隙水的Cl⁻离子含量降低以及δ_{18O}、δ_{13C}同位素出现正异常等是天然气水合物存在的较好指示^[4,5],但在上

覆的浅表层沉积物中却没有明显的地球化学异常。而且在硫酸盐-甲烷界面(其深度一般大于50m)之上,沉积物甲烷含量很低^[2],同时在普通的取样过程中,沉积物中烃类气体绝大部分(最高达99.8%)会逃逸^[6],因此,很难依据浅表层沉积物中烃类气体含量以及孔隙水地球化学性质来判断下伏沉积物中是否存在天然气水合物。

1995年11~12月,ODP 164航次在大西洋西部的布莱克海台组织了专门的天然气水合物调查,在994、997钻孔均发现天然气水合物样品。Borowski等学者通过对布莱克海台天然气水合物区的详细地球化学研究,认为可以利用沉积物孔隙水硫酸盐含量变化来指示甲烷通量以及下伏天然气水合物的存在^[2,6-8]。

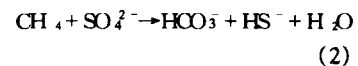
1 硫酸盐还原过程

硫酸盐还原是指以微生物为介质的成岩过程,导致沉积物孔隙水中硫酸盐的亏损。在厌氧的海洋沉积物中,硫酸盐还原作用是最重要的再矿化过程^[6],典型的硫酸盐还原作用是微生物用孔隙水硫酸盐氧化沉积物有机质(SOM),结果造成孔隙水硫酸盐含量的下降,其反应式如下:



(1)

在接近硫酸盐还原带的底界,即硫酸盐-甲烷界面(SMI),厌氧甲烷氧化作用(AMO)也会造成硫酸盐含量的下降,反应式为:



在多数情况下,微生物氧化沉积物有机质(反应式1)作用控制孔隙水硫酸盐的含量及变化梯度。然而,在沉积物含有大量甲烷的情况下,甲烷氧化作用(反应式2)可能成为影响孔隙水硫酸盐含量及变化的重要过程^[2,7,9]。

2 甲烷氧化作用

图1为含天然气水合物上覆浅表层沉积物孔隙水中甲烷含量、SO₄²⁻以及溶解二氧化碳(ΣCO₂)含量变化示意图。从图中可以看出,在硫酸盐还原带中甲烷含量很低,在硫酸盐-甲烷界面以下,甲烷含量迅速升高,说明在接近硫酸盐-甲烷界面时,甲烷被大量消耗,参与了甲烷氧化作用。ΣCO₂含量在硫酸盐还原带中逐渐增高,表

* 广州海洋地质调查局院士基金资助课题 2001-YJSG/H-03 号。

收稿日期:2001-05-28;

修回日期:2001-07-12

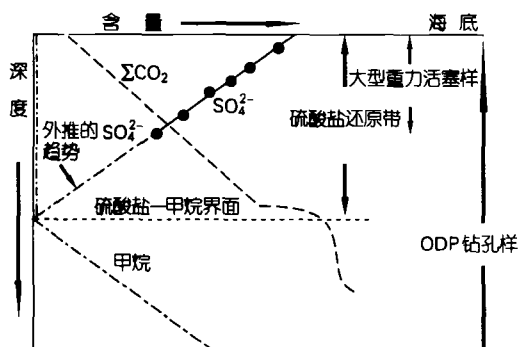


图1 天然气水合物区孔隙水甲烷、 SO_4^{2-} 以及 ΣCO_2 含量变化
(据 Borowski 等, 1999 年)

明 ΣCO_2 的持续生成。 ΣCO_2 的碳同位素组成表明, 上覆海水 $\delta_{13\text{C}\Sigma\text{CO}_2}$ 约为 0 (PDB 标准), 在硫酸盐还原带中 $\delta_{13\text{C}\Sigma\text{CO}_2}$ 迅速降低, 在硫酸盐-甲烷界面, $\delta_{13\text{C}\Sigma\text{CO}_2}$ 出现最低值^[7]: $< -30\text{‰}$ 。由于沉积物中有机质 $\delta_{13\text{C}}$ 同位素组成通常 $> -30\text{‰}$, 因此 CO_2 可能来源于沉积物有机质的氧化。Kvenvolden 在 1995 年的研究表明, 甲烷的 $\delta_{13\text{C}}$ 值较小, 当甲烷为生物成因时, $\delta_{13\text{C}_{\text{CH}_4}}$ 范围为: $-57\text{‰} \sim -73\text{‰}$, 甲烷为热成因时, $\delta_{13\text{C}_{\text{CH}_4}}$ 范围为: $-29\text{‰} \sim -57\text{‰}$ 。因此, CO_2 可能来源于甲烷的氧化作用, Sassen 等的研究也有类似结果^[8]。

通过混合模式计算以及成岩模型研究表明^[6], 布莱克海台天然气水合物区 ΣCO_2 中约有 35% 来源于甲烷的氧化作用。

以上研究表明, 在天然气水合物的上覆沉积物中甲烷氧化作用对硫酸盐的还原过程有重要影响。

3 甲烷通量及天然气水合物指示

硫酸盐含量主要由沉积物有机质的数量所控制, 而沉积物中有机质含量与沉积速率有关。Borowski 等的研究表明^[9], 布莱克海台区沉积速率变化不大, 表明沉积物

中有机质含量相差很小, 但孔隙水硫酸盐含量变化梯度却很大, 最大相差达 16 倍, 说明硫酸盐含量还受到其他过程, 即甲烷氧化作用的影响。

从硫酸盐含量变化曲线(图 2)看, 在 SOM 环境下, 沉积物孔隙水硫酸盐典型剖面显示一弯曲的上凸曲线^[6], 如图 2 中①所示。但在布莱克海台, 随深度增加, 孔隙水硫酸盐含量显示急剧地线性降低, 如图 2 中②和③所示, 也说明孔隙水硫酸盐含量受到甲烷氧化作用的影响。

影响。对硫酸盐含量变化剖面的研究还表明^[2], 在深水沉积物中, 硫酸盐-甲烷界面通常大于 50 m, 而在天然气水合物出现的地区, 由于甲烷氧化作用的强烈影响, 导致孔隙水硫酸盐含量的迅速下降, 从而使得沉积物中硫酸盐-甲烷界面较浅($< 50\text{ m}$)。

因此, 甲烷氧化作用会导致沉积物中出现较浅的硫酸盐-甲烷界面以及急剧地硫酸盐含量降低, 而甲烷通量的大小则直接影响硫酸盐-甲烷界面的深浅以及孔隙水中硫酸盐含量的变化梯度。如图 2 所示, 大量甲烷的向上扩散将会使甲烷氧化作用加强, 从而导致较浅的硫酸盐-甲烷界面和孔隙水硫酸盐含量的急剧线性变化(如图 2 中②和③所示)。

由于天然气水合物的形成是在低温、高压以及有充足甲烷供应的条件下形成。因此, 硫酸盐含量的急剧线性变化以及较浅的硫酸盐-甲烷界面也指示其下部很可能有天然气水合物的存在, 只要满足天然气水合物形成所需的温、压条
(下转封3)

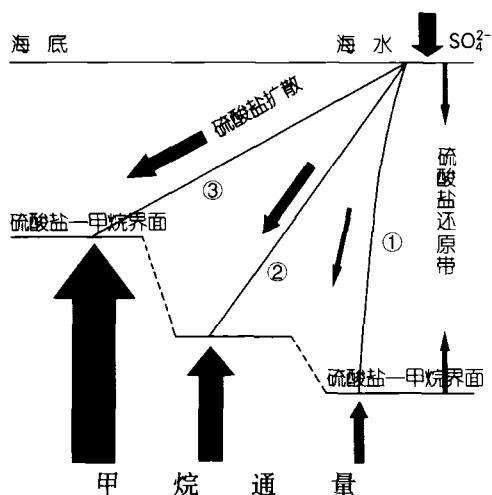


图2 甲烷通量影响硫酸盐量示意(据 Borowski 等, 1996 年)

(上接 25 页)

件。

对全球 DSDP-ODP 钻孔资料的统计也表明^[2], 位于天然气水合物区的钻孔 95% 具有较浅的硫酸盐-甲烷界面 (< 50 m) 和硫酸盐含量的急剧线性降低, 从另一方面也证实, 孔隙水硫酸盐变化梯度可以指示下覆的天然气水合物, 因而是一个较好的天然气水合物地球化学识别标志。

4 结语

4.1 天然气水合物的浅表层沉积物中甲烷氧化作用对沉积物孔隙水硫酸盐含量变化有重要影响, 孔隙水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{SO}_2}$ 同位素数据证实了这一点。4.2 沉积物中向

上扩散甲烷通量控制沉积物孔隙水硫酸盐的变化梯度以及硫酸盐-甲烷界面的深浅。

4.3 浅表层沉积物孔隙水硫酸盐含量变化梯度可以用于判别甲烷向上扩散量的大小, 是一个较好的天然气水合物地球化学识别标志。

主要参考文献

- 1 金庆焕. 海底矿产. 北京: 清华大学出版社, 2001. 73~107
- 2 Borowski W.S., Paull C.K. and Ussler W. III. . *Mar. Geol.*, 1999, **159** (1~4): 131~154
- 3 Paull C.K. and Matsumoto R. . *Proc. ODP, Sci. Results*, 2000, 164: 3~12
- 4 Lorenson T.D. and Collett T.S. .

Proc. ODP, Sci. Results, 2000, 164: 37~46

- 5 Matsumoto T.U. and Borowski W.S., *Proc. ODP, Sci. Results*, 2000, 164: 59~66
- 6 Borowski W.S., Hoehler T.M. and Alperin M.J. *et al.* . *Proc. ODP, Sci. Results*, 2000, 164: 87~99
- 7 Dickens G.R. . *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2001, 65: 529~543
- 8 Hoehler T.M., Borowski W.S. and Alperin M.J. *et al.* . *Proc. ODP, Sci. Results*, 2000, 164: 79~85
- 9 Sassen R., MacDonald I.R., Guinasso N.L. Jr. *et al.* . *Geology*, 1998, **26** (9): 851~854

(本文编辑: 李本川)