

## 天然气水合物地球化学特征

## A review of geochemistry of gas hydrate of marine

蒲晓强<sup>1,2</sup>, 钟少军<sup>1</sup>

(1. 中国科学院 海洋研究所, 山东 青岛 266071; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

中图分类号: P7

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2006)03-0073-06

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。天然气水合物中包含的甲烷碳是全球甲烷资源的重要组成部分,是一种数量巨大的潜在能源<sup>[1]</sup>。而且由于甲烷的温室效应,天然气水合物分解释放的甲烷进入大气中会严重地影响全球大气环境<sup>[2]</sup>。另外,天然气水合物的分解也会导致海底滑坡,造成海底工程的毁坏和地质灾害<sup>[3]</sup>。因此勘探和研究天然气水合物,对于未来新能源开发、灾害防治和保护人类生存环境具有重要的意义。

现在识别天然气水合物主要依靠地层剖面上似海底反射界面(BSR)的出现。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,也会产生强烈的地层反射<sup>[4]</sup>,因此,BSR 并非天然气水合物存在的直接指示。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<sup>[5]</sup>。而地球化学技术为我们提供了许多行之有效的识别指标,可以与地球物理方法互为补充。因此地球化学技术在寻找水合物以及研究水合物相关特征等方面可以发挥巨大的不可替代的作用。作者总结了近年来中外文献所涉及的与海洋天然气水合物相关的地球化学特征。

## 1 与天然气水合物相关气体特征的研究

### 1.1 天然气水合物中甲烷的成因及来源

天然气水合物的甲烷气体主要为微生物成因、热成因及混合成因。微生物成因甲烷主要由二氧化碳还原( $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ )及醋酸根发酵( $\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$ )形成<sup>[5]</sup>。热成因甲烷是由在盆地深处有机质热降解形成,并通过盆地卤水向上迁

移至浅部<sup>[6]</sup>。一般来说天然气水合物烃类气体的  $\text{C}_1 / (\text{C}_2 + \text{C}_3) > 1000$ 、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ (PDB 标准)  $< -60\%$  指示气体为微生物成因;  $\text{C}_1 / (\text{C}_2 + \text{C}_3) < 1000$ 、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} > -50\%$  指示热成因;介于两者之间则表明为混合成因<sup>[7,8]</sup>。应用天然气水合物中甲烷的  $\delta\text{D}$  同位素组成可以初步判别微生物成因的方式。通过  $\text{CO}_2$  还原形成的甲烷  $\delta\text{D}$  值一般大于  $-250\%$ (SMOW 标准),典型值为  $(-191 \pm 19)\%$ ,由醋酸根发酵形成的甲烷其  $\delta\text{D}$  值通常小于  $-250\%$ ,一般为  $-355\% \sim -290\%$ <sup>[8]</sup>。

Kvenvolden<sup>[7]</sup>统计了世界各地的天然气水合物样品,其烃类气体成分和甲烷碳同位素组成表明,甲烷主要由微生物还原沉积有机质的  $\text{CO}_2$  而产生。少数地区天然气水合物中的甲烷为热成因或混合成因。如墨西哥湾 Green Canyon 区和 Mississippi Canyon 区天然气水合物中甲烷主要由热成因甲烷形成<sup>[9]</sup>。ODP204 航次采用顶空气技术采集的气体以及岩心孔隙中采集的气体分析显示,甲烷与乙烷的比值( $\text{C}_1/\text{C}_2$ )在 BSR 处呈阶梯状减小,指示  $\text{C}_1/\text{C}_2$  与甲烷水合物的存在有明显的相关性,原因推测是由于有深部热成因烃类气体向上运移,导致水合物稳定带以下乙烷的含量增加。这一解释由水合物稳定带之下地层孔隙水中观测到的锂离子含量异常获得支持<sup>[10]</sup>。

### 1.2 天然气水合物冷泉附近底层海水中气体的特征

在水合物分布区域,受水合物释放出的甲烷气

收稿日期: 2004-03-25; 修回日期: 2004-10-20

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX3-SW-219)

作者简介: 蒲晓强(1974-),男,山东淄博人,博士,研究方向为海洋地球化学, E-mail: ppppx@sohu.com

的影响, 底层海水中甲烷、二氧化碳及氦等气体的含量和同位素等特征会发生变化。大气中平衡的甲烷含量为 57 nL/L, 底层海水中正常的甲烷含量一般小于 20 nL/L。而在水合物海岭(Hydrate Ridge)洋底喷溢的流体含甲烷的量可高达 74 000 nL/L。并在底层海水柱状剖面中, 甲烷的含量有向洋底增高的趋势<sup>[11-12]</sup>。由于溢逸的甲烷在底水中的局部氧化, 会使水中总溶解二氧化碳(CO<sub>2</sub>)的浓度增高。由于甲烷氧化释放出富<sup>12</sup>C的CO<sub>2</sub>, 因此海水中总溶解二氧化碳的<sup>13</sup>C值会降低<sup>[11-12]</sup>。

在水合物脊中与水合物存在有关的冷泉(cold vent)喷溢口附近的海水显示明显的<sup>4</sup>He同位素异常, 底水中高<sup>4</sup>He含量与高溶解CO<sub>2</sub>含量相对应, 可作为一个判别水合物存在的地球化学指标<sup>[11-12]</sup>。氦是不活泼的惰性气体, 放射成因<sup>4</sup>He一般来源于沉积物的放射性衰变。冷泉将深部地层中高<sup>4</sup>He含量的地层水带到底层海水, 从而造成<sup>4</sup>He含量异常。

上述底层海水中气体由于水合物的存在而产生异常, 通常仅限于冷泉附近。随着离冷泉距离的增加, 喷溢出流体及甲烷被迅速地稀释和氧化, 从而异常也亦趋微弱。而在水深较大的水合物分布区, 对冷泉的探测和寻找通常是比较困难的。

## 2 天然气水合物地层孔隙水地球化学特征研究

### 2.1 沉积物孔隙水中硫酸盐、CO<sub>2</sub>和碱度变化特征

在海底沉积物硫酸盐还原带, 硫酸盐作为氧化剂与微生物一起分解沉积有机质:  $\text{SO}_4^{2-} + 2\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 2\text{HCO}_3^-$ <sup>[13]</sup>。在硫酸盐-甲烷交接带(Sulfate-methane interface, SMI), 硫酸盐和甲烷在硫酸盐还原带以下发生甲烷厌氧氧化反应:  $\text{CH}_4 + \text{HSO}_4^- \rightarrow \text{CO}_2 + \text{HS}^- + 2\text{H}_2\text{O}$ 。这一反应将孔隙水硫酸盐与甲烷池联系起来<sup>[14]</sup>。紧接在硫酸盐还原带和SMI之下, 是甲烷形成带。甲烷厌氧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, 因此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<sup>[15]</sup>。另一方面, 天然气水合物的形成要求有充足的甲烷供应, 并且溶解于孔隙水的甲烷与水合物处于平衡状态。从而大陆坡沉积物中高的甲烷上升通量应该是与水合物相关联的。因此硫酸盐亏损的形式与水合

物存在与否有关<sup>[16]</sup>。

全球 DSDP 和 ODP 孔隙水化学资料的统计也表明, 有天然气水合物的陆坡站位与浅 SMI 和大的硫酸盐消耗梯度之间, 存在很强的相关性。所以, SMI 浅和硫酸盐梯度大, 可以作为易成天然气水合物环境的指示<sup>[16]</sup>。Borowski<sup>[17]</sup>分析了 Blake Ridge 地层沉积物中硫酸盐硫同位素的组成。随着孔隙水中硫酸盐的逐渐消耗, 硫酸盐中硫同位素也随深度的增加而逐渐富集<sup>34</sup>S, <sup>34</sup>S 值由浅表层的+20‰(现代海水硫酸盐中硫同位素值)随深度增加而变大, 直到 SMI 界面处达到最高值(最高可达+51.6‰)。

Borowski<sup>[17]</sup>测量了 Blake Ridge 地层沉积物孔隙水二氧化碳的含量。结果显示随深度增加二氧化碳含量上升, 在 SMI 界面处显示上凸状, 界面以下变化较小, 趋于稳定。碱度值变化与二氧化碳相似, 随深度增加而增加, 但在界面处变形, 偏离趋势线变大。界面以下 10 m 内变化不大, 但是在 30 m 以下又开始变大。二氧化碳 $\delta^{13}\text{C}$ 由海水与沉积物界面处的接近零(海水的 $\delta^{13}\text{C}$ 值)向下在硫酸盐还原带内快速减小, 在 SMI 界面处达到最小值。界面以下 $\delta^{13}\text{C}$ 逐渐增大。

上述地球化学异常的产生都与水合物分解所释放的甲烷有关。因此, 只有在下伏水合物分解所释放的甲烷能够运移和扩散到底层才会产生上述异常, 从而指示水合物的存在。而在水合物埋藏较深的地区, 在浅表层甲烷难以扩散到, 并且不存在作为气体向上逸失通道的断层的话, 则不易观测到上述地化特征。

### 2.2 沉积物孔隙水中氯度和氢、氧、硼、锂等同位素特征

含有天然气水合物的海底沉积物中的孔隙水氯度随着深度的增加而减小, 而 $\delta^{18}\text{O}$ 值却随着深度增加而增大, 这是指示天然气水合物存在的重要标志之一<sup>[18]</sup>。天然气水合物的结晶引起同位素分馏, 其中氧的分馏系数 $\alpha=1.00268$ , 重同位素(D、<sup>18</sup>O)浓集于固相<sup>[19]</sup>。另一方面, 由于天然气水合物结构排斥盐离子进入晶体, 将导致盐度增加。但随着沉积埋深的增加, 沉积物孔隙被压缩减少, 富轻同位素和具有高氯度的孔隙流体向上排升, 导致钻孔上部氯度增大。在取样过程中天然气水合物融化, 释放出的淡水稀释周围的孔隙水, 从而产生了低氯度、高 D 和<sup>18</sup>O(大于海水)的孔隙流体<sup>[20]</sup>。

大洋沉积物孔隙水中 B 的  $\delta^{10}\text{B}$  及 Li 的  $^6\text{Li}$  优先被沉积物吸附,从而使与沉积物平衡的孔隙水中富集  $^{11}\text{B}$  与  $^7\text{Li}$ 。因此,随深度增加,大洋沉积物孔隙水中 B 与 Li 含量降低,  $\delta^{11}\text{B}$  与  $\delta^7\text{Li}$  值增高<sup>[21]</sup>。但是在墨西哥湾沉积海盆中,随深度增加,地层建造水的硼含量由  $20 \times 10^{-6}$  左右升高至约  $300 \times 10^{-6}$ ,而  $\delta^{11}\text{B}$  值由 +40‰ 降至 +12‰。ODP 1037 孔(Escanaba 海槽, 169 航次)中孔隙水的 Li 含量相对海水增高,且贫  $^7\text{Li}$ 。研究表明,这一特征异常与有机质的影响和天然气的形成过程相关<sup>[22-24]</sup>。而水合物通常与高的有机质含量及天然气的存在都是相关联的。

### 3 天然气水合物伴生的沉积物全岩地球化学特征

#### 3.1 沉积物全岩酸解烃分析

天然气水合物在其形成和演化的过程中,分解的烃类气体可以垂向运移至近地表,并发生一些相应的物理化学变化<sup>[25]</sup>。这样,天然气水合物分解出的甲烷等气体微渗透至地表,可被保留在由烃类氧化而产生的次生碳酸盐或被次生蚀变的矿物中。因此,可通过对沉积物中烃类气体的检测,从中发现是否有高含量异常区,来进行间接找矿。酸解烃方法就是用酸处理沉积物样品后测量其释放出烃类气体的一种地球化学方法。

祝有海等<sup>[26]</sup>对南海北部海域 70 个浅层沉积物开展了酸解烃分析,发现在西沙海槽西缘、台西南盆地与笔架南盆地存在明显的高甲烷含量异常,尤其是台西南盆地和笔架南盆地,甲烷含量常常大于  $200 \mu\text{L}/\text{kg}$ 。且这类高甲烷含量异常区往往与 BSR 分布区相吻合。

卢振权等<sup>[27]</sup>选择西沙海槽水合物潜在富集区为研究对象,所用方法包括酸解烃、热释烃、蚀变碳酸盐  $\Delta\text{C}$  等方法。研究结果显示酸解烃的效果最好,方法技术可行,而且在实践中易于实现。

#### 3.2 沉积物全岩热释光分析

沉积物全岩热释光测量是以烃类形成或分解后产生的标志性矿物为探测对象。标志性矿物是在某种特定的成岩成矿作用下的产物,具有反映特定形成条件的特征,是成矿流体的踪迹。不同成因形成的矿物,它们的热释光峰的数目、形状和吸收剂量是不同的<sup>[28-29]</sup>。

天然气水合物在形成和分解时,伴随产生的标型

矿物如碳酸盐、硫酸盐沉淀下来,这些标型矿物就是很好的找矿标志。此外,有些软体动物与天然气水合物的存在有关,通过测量这些软体动物化石的热释光,可帮助判断天然气水合物的存在。祝有海<sup>[26]</sup>对中国南海天然气水合物的成矿条件和找矿前景研究后发现,在台西南盆地、笔架南盆地和西沙海槽等地存在明显的热释光异常。海底浅表层沉积物的热释光异常与 BSR 的位置和酸解烃异常相对应。

热释光的测量效率高于酸解烃。热释光携带的信号稳定,并且在常温下不易衰退。测量时所需样品的量很少,测量流程简单,可在现场及时得出结果,因而具有极高的推广价值<sup>[30]</sup>。

#### 3.3 水合物伴生的沉积物碳、氧稳定同位素示踪

王家生<sup>[31]</sup>对取自东北太平洋 Oregon 州海岸俯冲增生楔、天然气(甲烷)水合物脊上南北两端的两组钻孔沉积物样品的全岩碳和氧稳定同位素分析,测得  $\delta^{13}\text{C}$  和  $\delta^{18}\text{O}$  值大多在  $-29.81\text{‰} \sim -48.28\text{‰}$ (PDB)和  $2.56\text{‰} \sim 4.28\text{‰}$ (PDB)之间,数值落在“冷喷气孔附近典型的受甲烷气影响的碳酸盐矿物”区内。显示这类沉积物的全岩碳、氧稳定同位素特征已明显不同于一般海相碳酸盐类矿物,它们已受到了沉积物中甲烷水合物的形成和演化的影响。

此外,两处钻孔均显示出  $\delta^{13}\text{C}$  随深度增加而增加,  $\delta^{18}\text{O}$  随深度增加而减少的趋势。这种变化趋势认为主要是由于钻孔不同深度位置甲烷的缺氧氧化作用(AOM)强度和水合物形成过程中氧同位素的分馏作用而造成的。沉积物的这种碳、氧稳定同位素特殊性,认为可作为一个识别标志应用于其他海区,以确定或探索海底沉积物中是否存在天然气水合物<sup>[31]</sup>。

### 4 水合物伴生的沉积物中自生矿物的地球化学特征

#### 4.1 沉积物中重晶石含量变化特征

Gerald<sup>[32]</sup>在研究了布莱克海脊沉积物中重晶石含量剖面后指出:沉积物中 Ba 含量的显著增加可用于指示过去时间中  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度为零的深度,并由此深度值估算过去的甲烷通量。Ba 峰可明显存在于现代  $\text{SO}_4^{2-}$  耗尽的深度之上。通常单一明显的 Ba 峰指示了甲烷通量在一段长时间 ( $>10^4\text{a}$ ) 内保持稳定,而不同深度上多个 Ba 峰的存在则指示了甲烷通量减小的变化。

Ba 峰形成的原因是由于重晶石在含有  $\text{SO}_4^{2-}$  的水

中的溶解度很小,而当水中的  $\text{SO}_4^{2-}$  被耗尽时,它的溶解度则会大幅上升几个数量级。在  $\text{SO}_4^{2-}$  被耗尽的深度以下的孔隙水中溶解的  $\text{Ba}^{2+}$  不断向上扩散,在上升到溶有  $\text{SO}_4^{2-}$  的孔隙水中发生沉淀,最终导致在  $\text{SO}_4^{2-}$  耗尽的界面之上形成一 Ba 沉积异常高的峰值<sup>[33]</sup>。如  $\text{SO}_4^{2-}$  耗尽的深度上移至过去所形成 Ba 峰以浅,则 Ba 峰溶解,虽无法以其来指示甲烷通量的变化,但可知现代甲烷通量应大于过去的甲烷通量。

#### 4.2 沉积物中自生碳酸盐地球化学特征

几乎所有的天然气水合物产地均发现有自生碳酸盐矿物的存在,说明这些自生碳酸盐矿物的形成受天然气水合物形成或分解过程所控制。它们在海底呈碳酸盐岩隆、结壳、结核、烟囱或与沉积物和水合物呈互层等形式产出,与之相伴随的往往有贻贝类、蚌类、管状蠕虫类、菌席和甲烷气泡等。由于过渡带中甲烷(生物成因甲烷气为主)厌氧氧化产生的  $\text{CO}_2$  具有特别低的  $\delta^{13}\text{C}$ ,从而导致此带中自生的碳酸岩相对于正常的海相碳酸盐岩具有特别低的  $\delta^{13}\text{C}$ 。在水合物稳定带中由于水合物形成时对孔隙水的分馏作用以及水合物的分解作用,最终导致孔隙水的  $\delta^{18}\text{O}$  值的升高,因此,相对于海水中沉淀的正常海相碳酸盐来说,在此环境中形成的碳酸盐岩具有高的  $\delta^{18}\text{O}$  值<sup>[12,34]</sup>。

Pall 等人<sup>[35]</sup>在布莱克海岭发现,海底沉积物中存在白云岩与菱铁矿的分带现象,白云岩与菱铁矿的界面在富水合物层之上 60 m 左右,在这个深度盐度与碱度梯度都急剧增加。而它们的  $\delta^{18}\text{O}$  值由最上部的高值向下急剧变低,直到界面处的最低值(-2.68‰);向下菱铁矿的  $\delta^{18}\text{O}$  增加并在水合物层内保持稳定(2.05‰~3.47‰);在深处 BSR 之下又增加为正值(1.8‰~5.0‰)。

Rodruges 等<sup>[36]</sup>在布莱克海岭 994, 995, 997 站位发现,在现在的水合物稳定带以下层位中的自生菱铁矿,质量分数约 3%~30%,其  $\delta^{13}\text{C}$  值变化于 5‰~10‰。这些自生菱铁矿在结构和同位素特征上(高  $\delta^{13}\text{C}$  值)与水合物稳定带内的菱铁矿相似,表明它们是由孔隙水中直接沉积而成,而不是由白云石交代而来,看起来属于被埋藏的早期气水合物分解作用的残余物质。因此,具高  $\delta^{13}\text{C}$  值的自生菱铁矿的出现可作为指示古含气水合物层位的指标。

#### 4.3 沉积物中自生石膏地球化学特征

王家生等<sup>[37]</sup>对东北太平洋水合物脊海区的两个沉积物钻孔中发现了自生微球粒状石膏集合体和颗

粒状石膏集合体。石膏的形成是因为孔隙水中含有较高的  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  离子积微地球化学沉积环境,导致  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  离子过饱和而沉淀形成。其中的  $\text{Ca}^{2+}$  离子主要来自下伏甲烷水合物的形成与演化。与石膏伴生的自生碳酸盐矿物的稳定同位素研究表明,其碳源来自下伏的甲烷水合物<sup>[31]</sup>。因此有理由相信,研究区沉积物中出现的自生石膏相也与水合物产出背景密切相关,它可能形成于下伏在形成过程中排出钙离子的甲烷水合物与上覆富含  $\text{SO}_4^{2-}$  离子的海水之间的交互地带。这就意味着,在天然气水合物层上覆的沉积物中会常常出现特征性的自生石膏矿物相。反过来,沉积物中的这些特征性的自生石膏矿物相也可视作一种识别标志,预示着下伏沉积物中可能隐伏天然气水合物。

## 5 总结

由以上所述可知,天然气水合物地球化学的异常的原因,一是由于水合物的分解所释放的甲烷在向上扩散的过程中,引起沉积物或水体中甲烷气含量的异常。或是甲烷在沉积物及水体扩散过程中,被其他物质所氧化,从而可引起一系列的地球化学异常。再是水合物的形成是由气液相转为固相,并排斥盐离子的进入;而水合物的分解是由固相转为液相,并向上排升。由水合物的这一物理变化可引起一系列的地球化学特征异常。目前对天然气水合物地球化学特征方面的研究主要集中在如下几个方面:天然气水合物中甲烷的地球化学特征;含天然气水合物地层孔隙水地球化学特征;沉积物全岩地球化学特征;沉积物中自生矿物地球化学特征。

#### 参考文献:

- [1] Kvenvolden K A, Lorenson T D. The global occurrence of natural gas hydrates[A]. Paull C K, Dillon W P. Natural Gas Hydrates: Occurrence, Distribution, and Detection[C]. Washington D C: American Geophysical Union, 2001. 3-18.
- [2] DeLong E F. Microbiology: resolving a methane mystery[J]. *Nature*, 2000, 407: 577-579.
- [3] Kvenvolden K A. Methane hydrate a major reservoir of carbon in the shallow geosphere[J]. *Chem Geol*, 1988, 71(1): 41-51.
- [4] Holbrook W S, Hoskins H, Wood W T, et al. Leg 164

- Science Party. Methane hydrate and free gas on the Blake Ridge from vertical seismic profiling[J]. **Science**, 1996, 273: 1 840 – 1 843.
- [5] Paull C K , Matsumoto R. Leg 164 Overview[A]. Paull C K, Matsumoto R, Wallace P J. *et al.* Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results [C]. College Station, Texas: Texas A & M University (Ocean Drilling Program), 2000. 164:3 – 12.
- [6] Claypool G, Kvenvolden K. Methane and other hydrocarbon gases in marine sediment[J]. **Annual Review of Earth and Planetary Sciences**, 1983, 11: 299 – 327.
- [7] Kvenvolden K A. A review of the geochemistry of methane in natural gas hydrate[J]. **Organic Geochemistry**, 1995, 23: 997 – 1 008.
- [8] Matsumoto T U, Waseda A. Occurrence, structure, and composition of nature gas hydrate from the Black Ridge, Northwest Atlantic[A]. Paull C K, Matsumoto R, Wallace P J, *et al.* Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results [C]. College Station, Texas: Texas A & M University (Ocean Drilling Program), 2000. 164:15 – 28.
- [9] Sassen R, MacDonald I R. Evidence of structure H hydrate, Gulf of Mexico continental slope[J]. **Organic Geochemistry**, 1992, 22: 1 029 – 1 032.
- [10] Borowski W S, Bohrmann G, Claypool G E, *et al.* Shipboard Scientific Party, Leg 204 summary[A]. Gerhard B, Anne M T, Frank R R, *et al.* Ocean Drilling Program, Drilling Gas Hydrates on Hydrate Ridge, Leg 204 Preliminary Report[C]. College Station, Texas: Texas A & M University (Ocean Drilling Program), 2002. 204: 23 – 24.
- [11] Suess E, Torres M E, Bohrmann G, *et al.* Gas hydrate destabilization: enhanced dewatering, benthic material turnover, and large methane plumes at the Cascadia convergent margin[J]. **Earth Planet Sci Lett**, 1999, 170: 1 – 15.
- [12] 蒋少涌, 凌洪飞, 杨竟红, 等. 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[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2003, 23(1): 87 – 94.
- [13] Berner R A. Early diagenesis: A theoretical approach[M]. Princeton, NJ: Princeton University Press, 1980. 241.
- [14] Reeburgh W S. A major sink and flux control for methane in marine sediments: anaerobic consumption[A]. Fanning K A, Manheim F T. The Dynamic Environment of the Ocean Floor[C], Lexington Heath: Lexington Books D C, 1982. 203 – 217.
- [15] Borowski W S, Paull C K, Ussler W III. Marine pore water sulfate profiles indicate in situ methane flux from underlying gas hydrate[J]. **Geology**, 1996, 24(7): 655 – 658.
- [16] Borowski W S, Walter S, Paull C K, *et al.* 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: 131 – 154.
- [17] 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[A]. Paull C K, Matsumoto R, Wallace P J, *et al.* Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results [C]. College Station, Texas: Texas A & M University (Ocean Drilling Program), 2000. 164: 87 – 99.
- [18] Kvenvolden K A, Kastner M. Gas hydrates of the Peruvian outer continental margin[A]. Suess E, Von Huene R. Proceedings, Ocean Drilling Program, Scientific Results[C]. College Station, Texas: Texas A & M University (Ocean Drilling Program), 1990. 112: 517 – 526.
- [19] Davidson DW , Leaist D G, Hesse R. Oxygen-18 enrichment in water of a clathrate hydrate[J]. **Geochim Cosmochim Acta**, 1983, 47: 2 293 – 2 295.
- [20] Ussler III W, Paull C K. Effects of ion exclusion and isotopic fractionation on pore water geochemistry during gas hydrate formation and decomposition[J]. **Geo-Mar Lett**, 1995, 15: 37 – 44.
- [21] Brumsank H J, Zulegar E. Boron isotopes in pore waters from ODP Leg 127, Sea of Japan[J]. **Earth Planet Sci Lett**, 1992, 113: 427-433.
- [22] Williamms L B, Hervig R L, Wieser M E, *et al.* The influence of organic matter on the boron isotopic geochemistry of the gulf coast sedimentary basin, USA[J]. **Chemical Geology**, 2001, 174: 445 – 461.
- [23] 蒋少涌, 凌洪飞, 杨竟红, 等. 同位素新技术方法及其在天然气水合物研究中的应用[J]. 海洋地质动态, 2001, 7(7): 24 – 29.
- [24] James R H, Paler M R. Marine geochemical cycles of the alkali elements and boron: the role of sediments[J]. **Geochim Cosmochim Acta**, 2000, 64: 3 111 – 3 122.

- [25] 王锡福, 杨晓元 孙六一, 等. 鄂尔多斯盆地油气化探基本理论和方法[M]. 北京: 地质出版社, 1992. 11-26.
- [26] 祝有海, 张光学. 南海天然气水合物成矿条件与找矿前景[J]. 石油学报, 2001, 22(5): 6-10.
- [27] 卢振权, 吴必豪. 海底水合物地球化学探测方法的试验研究[J]. 现代地质, 2002, 16(3):299-304.
- [28] Yanaki N E, Ashery D, Kronfeld J. Gamma-ray analysis of the sediments overlying the Helez and Kochav oil fields, Israel[J]. **Journal of Geochemical Exploration**, 1999, 66: 249-254.
- [29] 刘海生, 程业勋, 王南萍, 等. 沉积物天然热释光在海洋油气勘查中的应用[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2001, 21(1): 107-112.
- [30] 刘海生, 王南萍. 海洋沉积物热释光-潜在天然气水合物找矿方法[J]. 物探与化探. 2002, 26(4): 264-267,278.
- [31] 王家生, Suess E. 天然气水合物伴生的沉积物碳、氧稳定同位素示踪[J]. 科学通报, 2002, 47(15): 1 172-1 176.
- [32] Gerald R D. Sulfate profiles and barium fronts in sediment on the Blake Ridge: Present and past methane fluxes through a large gas hydrate reservoir[J]. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 2001, 65(4): 529-543.
- [33] Gingele F, Dahmke A. Discrete barite particles and barium as tracers of paleoproductivity in South Atlantic sediments[J]. **Paleoceanog**, 1994, 9: 151-168.
- [34] Jorgensen N O. Methane-derived carbonate cementation of marine sediments from the Kattegate, Denmark: geochemical and geological evidence[J]. **Marine Geology**, 1992, 103: 1-13.
- [35] Paull C K, Matsumoto R, Wallace P J, *et al.* Diagenesis in the gas hydrate sediments of the Blake Ridge: mineralogy and stable isotope compositions of the carbonate and sulfide minerals[A]. Paull C K, Matsumoto R, Wallace P J, *et al.* Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results [C]. College Station, Texas: Texas A & M University (Ocean Drilling Program), 2000. 164: 139-146.
- [36] Rodrigues N M, Paull C K, Borowski W S. Zonation of Authigenic Carbonates within gas hydrate-bearing sedimentary section on the Black Ridge: Offshore Southeastern America[A]. Paull C K, Matsumoto R, Wallace P J, *et al.* Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results [C]. College Station, Texas: Texas A & M University (Ocean Drilling Program), 2000. 164: 301-312.
- [37] 王家生, Suess E, Rickert D. 东北太平洋天然气水合物伴生沉积物中自生石膏矿物[J]. 中国科学, 2003, 33(5): 433-441.

(本文编辑:张培新)