南海北部孔隙水碘与天然气水合物成藏关系研究

傅飘儿,曹珺,刘纪勇,王彦美,张欣,程思海
国土资源部海底矿产资源重点实验室,中国地质调查局广州海洋地质调查局,广州,510075

内容提要: 天然气水合物是一种重要的新型能源。然而,深海水合物具有埋藏深、作业难度大等特点,水合物难以被高效准确地识别,这已成为制约南海水合物地质调查的瓶颈之一。针对这一问题,本文结合近年来国际上新兴的碘及碘同位素方法,对南海北部台西南盆地两个站位的柱状沉积物(HD-86V 和 HD-109)开展了水合物成藏识别的研究。该沉积物孔隙水中碘离子含量分别介于 8.3 ~ 132.0 μmol/L 和 7.4 ~ 118.1 μmol/L 之间,远高于正常海水值(0.44 μmol/L)。结合区域水合物勘查结果及甲烷含量特征,发现孔隙水碘离子含量与甲烷含量表现为显著的正相关关系。对比琼东南盆地及神狐工区等区域数据,均表明沉积物孔隙水碘离子含量在南海水合物成藏示踪方面具有良好的应用前景和推广价值。

关键词: 碘;孔隙水;海洋沉积物;天然气水合物;南海

南海(南中国海)位于欧亚板块、菲律宾板块及印度洋板块三大板块交汇处,是西太平洋最大的边缘海,独特的地理位置和复杂的构造环境形成了南海鲜明的区域性沉积特征。多年的调查研究指出,南海,特别是南海北部陆坡区具有适合天然气水合物形成和成藏的良好构造、物源和温压条件,是我国天然气水合物未来开发的重要战略选区。

天然气水合物是在一定温度、压力条件下由水和天然气(主要为甲烷)形成的笼形结晶固体化合物,主要赋存于海底沉积物和极地冻土带中。作为一种新型的绿色能源,天然气水合物主要由气体分子(主要是甲烷)与水组成,完全燃烧时只生成几乎无任何污染的二氧化碳和水。海洋天然气水合物通常赋存于水深超过 300 m 的海底松散沉积层中,沉积深度介于 200 ~ 1500 m 之间(Fehn et al., 2000),这使得水合物的精确识别技术成为实现海洋天然气水合物大规模开发利用的重点突破方向之一。天然气水合物识别技术主要包括高分辨率多道反射地震、海底热流、海底摄像、地球化学异常探测、地质取样和钻探等。似海底反射层(BSR)是目前推断和识别海洋天然气水合物最主要的勘查手段,但越来越多的研究和勘查结果显示 BSR 不能作为天然气水合物识别的唯一标志,对天然气水合物气藏的识别和探测方法亟待进一步开发与丰富。地球化学异常探测是天然气水合物勘查和研究中不可缺少的重要技术识别手段,已经越来越多地被重视和运用(Egeberg and Dickens, 1999; Muramatsu et al., 2007; Hiruta et al., 2009; Kim et al., 2013; Mazumdar et al., 2014)。碘及碘同位素是国际新兴的一种水合物识别方法,碘的亲生物地球化学特性和碘同位素年代学研究可以很好的认识 CH_4 的成因、物源、运移及成藏过程(Martin et al., 1993; Fehn et al., 2000, 2007; Tomaru et al., 2007; Lu Zunli et al., 2008, 2011; 杨涛等, 2009; 刘广山和纪丽红, 2010; Frederick and Buffett, 2013; Yang Tao et al., 2013; 马行陟等, 2013)。

通过对我国南海北部多个柱状沉积物的孔隙水进行碘离子含量分析和比对,了解南海北部水合物沉积区孔隙水的 I^- 特征。结合区域水合物勘查结果以及沉积物中游离气甲烷含量,进一步评估该技术方法在南海北部进行天然气水合物勘测和研究中的应用前景及推广价值。同时详细介绍和总结碘及碘同位素在天然气水合物成藏识别及物源成因方面的基本原理和国际研究实例,以期能推进这一国际新兴方法在南海水合物成藏识别研究中的应用。

注:本文为国家自然科学基金(编号:41606076)和国土资源部海底矿产资源重点实验室开放基金项目(编号:KLMMR-2013-A-33)资助的成果。
收稿日期:2016-01-17;改回日期:2016-06-14;责任编辑:刘志强。Doi:10.16509/j.georeview.2016.05.017
作者简介:傅飘儿,女,1984 年生。工程师。主要从事海洋地质及矿产研究。Email:fupe@hotmail.com。

1　研究区地质背景

南中国海(南海)是我国管辖海域中主要的深海区,也是我国深海资源勘探和科学研究积累最为丰富的海域。该海域位于欧亚板块、菲律宾板块及印度洋板块三大板块交汇处,是西太平洋最大的边缘海,面积约为 350 × 10^4 km^2,海底近似长轴为北东—南西向的菱形海盆,海底地势自边缘向中心呈阶梯状下降,平均水深为 1212m,最大水深为 5377m。

南海北部由于经历了多期扩张与俯冲挤压交替过程,具有较为复杂的构造属性。受中央海盆扩张的影响,其主体在中中新世以后表现为被动大陆边缘,但北部陆缘仍保留有较多的陆区构造特色,具有基底构造复杂、断裂发育、新构造作用活跃等不同于典型被动大陆边缘的地质特点(何将启等, 2002)。16 Ma 以后洋壳沿马尼拉海沟向东发生消减俯冲,促使南海东缘转化为活动大陆边缘(王霄飞等, 2014),即南海北部陆缘自西向东由被动陆缘、准被动陆缘过渡至东部活动碰撞边缘,并相伴发育一系列沉积盆地,如莺歌海盆地、琼东南盆地、珠江口盆地、台西盆地、台西南盆地等(张光学等, 2014)。盆地沿北东南西向展布,具有沉积速率快、沉积厚度大、有机质含量高(0.46% ~ 1.90%, Yang Tao et al., 2008)等特点,展示出了非常良好的天然气水合物勘探前景(王宏斌等, 2003)。

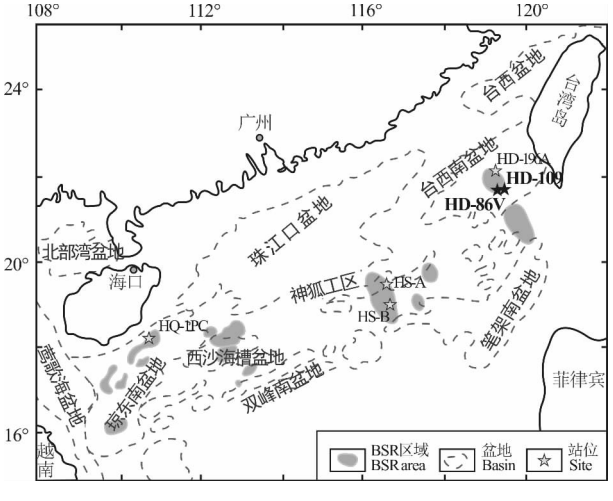


图 1 南海北部海域 BSR 分布简图
(据 Yang Tao et al., 2008, 2013 修改)
Fig. 1 Distribution of BSR at the northern South China Sea (modfied from Yang Tao et al., 2008, 2013)

2　样品与分析方法

南海北部陆缘具有适合水合物成藏的物源、温压、地质构造等条件,目前已在台西南盆地、神狐暗沙、西沙海槽和琼东南盆地等区域发现多个特征清晰的似海底反射界面(BSR)。其中台西南盆地由大量断裂发育的水下阶地和大中型沉积盆地组成,最大沉积厚度超过 11000 m,沉积物中富含有机质和甲烷等烃类气体,局部海域还发育有大量甲烷成因的碳酸盐岩,具有良好的天然气水合物成藏潜力(Li Lun et al., 2013)。本文样品来自广州海洋地质调查局对台西南盆地进行科学考察时所获取的 2 个柱状沉积物 HD-109 和 HD-86V,样品长度分别为 771 cm 和 706 cm。采样位置如图 1 所示,水深范为 1500 ~ 3500 m。

柱状沉积物从海底获取后,迅速按照 20 cm 间隔由顶到底分取样品。通过现场真空压榨抽提装置获取沉积物中的孔隙水(程思海等, 2012),并用聚四氟乙烯瓶于 4℃下密封恒温保存。孔隙水碘离子含量测定由南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室完成。样品经 1% $NH_3 \cdot H_2O$ 溶液稀释 50 倍,加入 Rh 内标后,由德国 Finnigan 公司制造的 Element II HR-ICP-MS 进行检测,分析精度 <2% (杨涛等, 2009)。

3　结果

南海北部台西南盆地 HD-86V 和 HD-109 两个站位的柱状沉积物表现为相似的孔隙水 I^- 含量,分别介于 8.3 ~ 132.0 μmol/L 和 7.4 ~ 118.1 μmol/L 之间,其中 HD-86V 站位的孔隙水中 I^- 最高含量略大于 HD-109 站位(表 1)。同一个站位中不同深度的沉积物孔隙水 I^- 含量表现出较大差异,表层沉积物孔隙水 I^- 含量相对较低(<30 μmol/L),但仍高于海水的碘含量(0.44 μmol/L),是海水碘的几十倍。随沉积深度增加,孔隙水中 I^- 含量呈波动性迅速增高(图 2)。沉积深度超过 600 cm,部分样品的 I^- 含量可高达 100 μmol/L 以上,明显高于顶部孔隙水的 I^- 含量,是表层孔隙水的 10 倍。

4　讨论

4.1　碘的地球化学性质

碘在自然界主要以分散状态存在,分布极为不均匀(图 3)。由于具有较大的离子半径,碘通常很少进入矿物相,主要保存于海水、海洋有机质及海洋

表 1 HD-86V 和 HD-109 柱状沉积物中孔隙水的 I^- 含量

Table 1 Iodine concentrations in pore waters from marine sediments at sites HD-86V and HD-109

样品编号	深度 (cm)	I^- (μmol/L)	样品编号	深度 (cm)	I^- (μmol/L)	样品编号	深度 (cm)	I^- (μmol/L)
HD-86V								
HD-86V-1	25	17.2	HD-86V-13	260	9.8	HD-86V-25	500	38.8
HD-86V-2	45	25.1	HD-86V-14	280	10.8	HD-86V-26	520	46.1
HD-86V-3	65	15.5	HD-86V-15	300	11.3	HD-86V-27	540	40.5
HD-86V-4	85	25.8	HD-86V-16	320	10.8	HD-86V-28	560	40.3
HD-86V-5	103	24.2	HD-86V-17	340	13.1	HD-86V-29	580	34.4
HD-86V-6	120	39.5	HD-86V-18	360	14.0	HD-86V-30	600	40.3
HD-86V-7	140	8.3	HD-86V-19	380	18.4	HD-86V-31	620	132.0
HD-86V-8	160	9.1	HD-86V-20	403	17.2	HD-86V-32	640	65.5
HD-86V-9	180	11.0	HD-86V-21	420	67.4	HD-86V-33	660	68.2
HD-86V-10	200	10.1	HD-86V-22	440	26.1	HD-86V-34	686	57.7
HD-86V-11	220	14.7	HD-86V-23	460	23.6	HD-86V-35	706	95.3
HD-86V-12	240	9.5	HD-86V-24	480	31.2			
HD-109								
HD-109-1	20	20.2	HD-109-14	280	16.2	HD-109-27	540	69.6
HD-109-2	40	17.1	HD-109-15	300	22.6	HD-109-28	560	63.8
HD-109-3	60	7.4	HD-109-16	320	34.6	HD-109-29	580	70.5
HD-109-4	80	23.6	HD-109-17	340	36.6	HD-109-30	600	78.2
HD-109-5	100	7.9	HD-109-18	360	28.0	HD-109-31	620	97.4
HD-109-6	125	18.0	HD-109-19	380	25.7	HD-109-32	640	91.8
HD-109-7	140	10.8	HD-109-20	400	39.7	HD-109-33	660	90.1
HD-109-8	160	20.4	HD-109-21	420	67.4	HD-109-34	680	108.4
HD-109-9	180	13.3	HD-109-22	440	43.7	HD-109-35	700	94.2
HD-109-10	200	23.3	HD-109-23	460	47.5	HD-109-36	725	92.5
HD-109-11	220	14.2	HD-109-24	480	49.6	HD-109-37	751	118.1
HD-109-12	240	14.6	HD-109-25	500	56.9	HD-109-38	771	108.0
HD-109-13	260	16.7	HD-109-26	520	94.5			

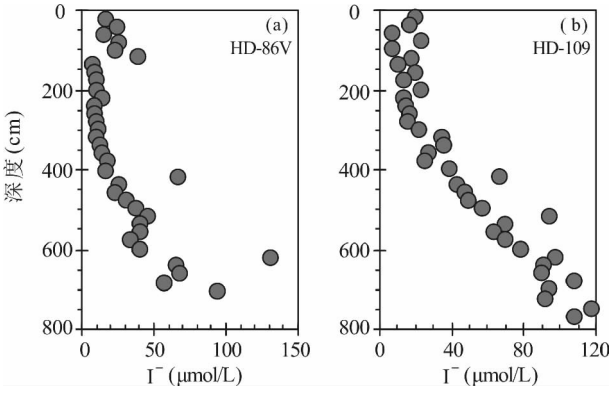


图 2 HD-86V 和 HD-109 柱状沉积物中孔隙水的 I^- 含量变化特征

Fig. 2 Variation of iodine concentrations in pore waters from marine sediments at sites HD-86V and HD-109

沉积物中。其中,海洋沉积物是地表最大的碘储库(约 5.90×10^{12} t),占地表总碘含量的 68.2%(Muramatsu and Wedepohl, 1998)。海水中碘的丰度约为 0.44 μmol/L(0.05 μg/g, GERM, 2015)。碘具有较强的亲生物性,在海洋环境中易富集于有机生物体,如海洋浮游植物和褐藻等。当富碘有机生物死亡沉降后,伴随微生物降解,有机生物中的碘随碳氢化合物(如甲烷)一起被释放出来,其中部分物质将进入孔隙水中(Fehn et al., 2007; 杨涛等, 2009)。常温下碘在含水流体中的扩散系数为 2.0×10^{-5} cm^2/s,与甲烷相似(25°C 下为 2.17×10^{-5} cm^2/s; Fehn et al., 2007),因此二者在含水流体中通常同步运移。

碘主要有一个稳定同位素 ^{127}I 和一个长寿命放射性同位素 ^{129}I,后者主要由两种天然方式产生:大气中的氙和氩在宇宙射线照射下发生散裂反应,以及地壳中 ^{238}U 和 ^{235}U 的裂变。^{129}I 的半衰期为 15.7 Ma,适用于古近纪以来的定年。与天然气水合物相关的沉积物孔隙水通常具有高的 I^- 和 ^{129}I 含量,是进行 ^{129}I 定年的理想对象(Moran et al., 1998; Fehn et al., 2000; Lu Zunli et al., 2008)。根据衰变方

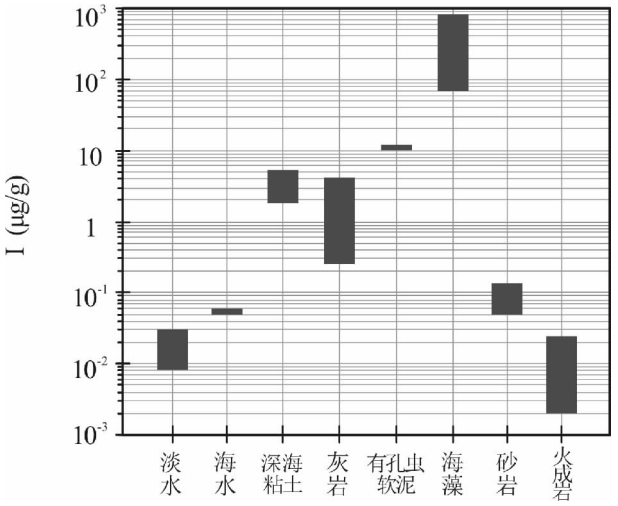


图 3 碘在主要地质体中的丰度
(据 Lu Zunli et al., 2011 修改)
Fig. 3 Iodine distribution ranges
(modified from Lu Zunli et al., 2011)

程$\left\{\left[\frac{n(^{129}\mathrm{I})}{n(\mathrm{I})}\right]_{测量值}=\left[\frac{n(^{129}\mathrm{I})}{n(\mathrm{I})}\right]_{初始值}\mathrm{e}^{-\lambda t}\right\}$,计算可得孔隙水中^{129}I 从海洋体系分离到衰变至今所经历的时间,其中 λ 为^{129}I 的衰变常数(4.41×10^{-8}/a),$\left[\frac{n(^{129}\mathrm{I})}{n(\mathrm{I})}\right]_{初始值}=1500\times10^{-15}$(Moran et al., 1998)。

4.2　碘在天然气水合物勘探和研究中的指示意义

高的有机质含量和分解速率是水合物生成的必要条件,而沉积物孔隙水中高的碘含量通常对应于沉积物中高的有机质含量和有机质分解速率(杨涛等, 2009)。加之碘的强亲生物性和碘在含水流体中具有与甲烷相似的扩散系数及地球化学行为,使得二者通常在生成和运移过程中较少分馏。因此,沉积物孔隙水中高的碘含量不仅可作为有机质含量的有效替代指标,也被用作天然气水合物成藏的初步识别标志。

Martin 等(1993)首次报道了秘鲁近海天然气水合物沉积区孔隙水碘强烈富集的现象。在天然气水合物站位,表层沉积物孔隙水的 I^- 含量与邻近的陆架区站位相近(<10 μmol/L),然而随着采样深度的增加,I^- 表现为急剧增加(图 4),明显高于陆架区。当沉积深度超过 100 m 时,孔隙水中 I^- 含量可高达到 1000 μmol/L,是海水中碘含量的 2500 倍(Fehn et al., 2007)。布莱克海台(Egeberg and Dickens, 1999)、水合物海脊(Lu Zunli et al., 2008)和日本 Nankai 海槽(Muramatsu et al., 2007; Tomaru and Fehn, 2015)等国际著名水合物沉积区都表现出了类似的现象,即孔隙水中碘极度富集,在水合物赋存带每升孔隙水中 I^- 甚至可高达数百微摩尔,是海水碘含量的数百倍(图 5)。如此高的碘通常指示大量富碘有机质的存在,而这些有机质同时也可能是天然气水合物中甲烷形成的主要来源。这一认识奠定了通过沉积物孔隙水中的碘含量分析进而识别天然气赋存的重要理论基础。

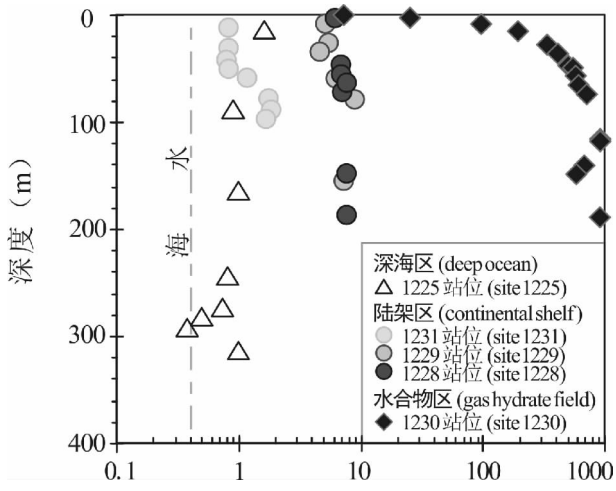


图 4 秘鲁海域不同区域沉积物孔隙水中的 I^- 含量特征
(据 Fehn et al., 2007 修改)
Fig. 4 Iodine concentrations in pore waters from marin sediments at the Peru margin (from Fehn et al., 2007)

另外,通过^{129}I 的测定可以对孔隙水的碘进行定年,由于碘的强亲生物性和相似于甲烷的地球化学行为,水合物沉积区孔隙水的^{129}I年龄可间接代表甲烷的起源年龄,从而能够进一步认识天然气水合物中 CH_4 的来源(Fehn et al., 2000, 2007; Tomaru et al., 2007, 2015; Lu Zunli et al., 2011)。秘鲁近海天然气水合物沉积区位于东太平洋纳斯卡俯冲带,该区沉积物孔隙水中高含量的碘只有 4 种可能来源:寄主沉积物、俯冲板片、俯冲沉积物和俯冲带的上覆板片。调查显示该孔隙水^{129}I 年龄 >54 Ma,明显早于原地寄主沉积物(第四纪)、俯冲板片及俯冲沉积物(<45 Ma),指示碘和水合物中的甲烷可能来自地幔楔上覆的古老富有机质地层(Fehn et al., 2007)。

4.3　南海天然气水合物碘特征及应用前景

不同于布莱克海台等被动陆缘以及水合物脊和 Nankai 海槽等典型主动陆缘环境,我国南海海域经历了多期扩展与俯冲挤压复合交替过程,具有更为

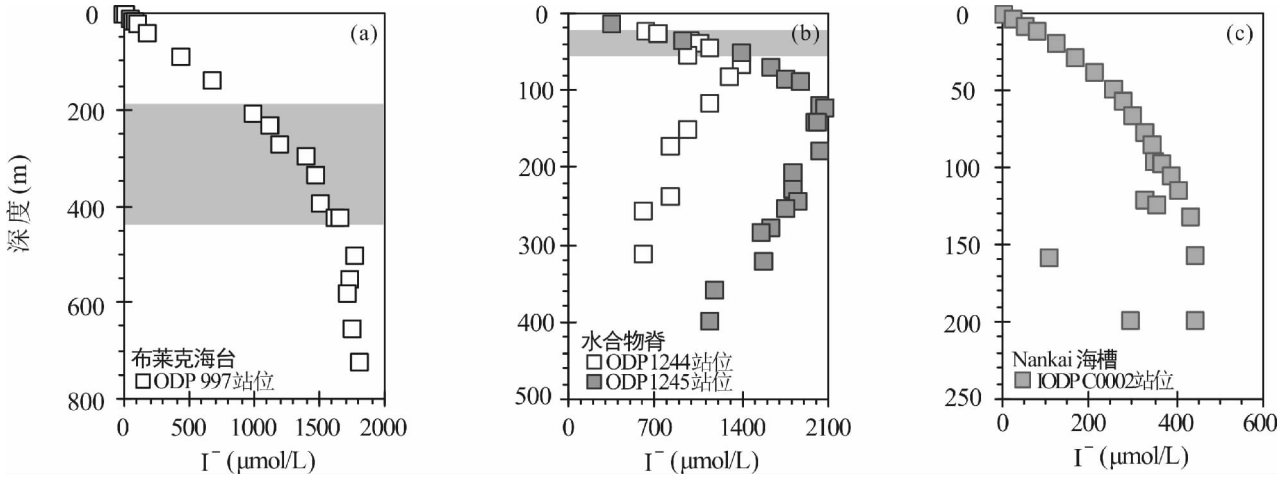


图 5 海洋天然气水合物区域中沉积物孔隙水的 I^- 含量特征(数据引自 Egeberg and Dickens, 1999; Lu Zunli et al., 2008; Tomaru and Fehn, 2015)。图灰色区域为实际钻探获得的水合物层

Fig. 5 Iodine concentrations in pore waters from marin sediments at the gas hydrate fields. The shaded area shows the zone of gas hydrate occurrence(data from Egeberg and Dickens, 1999; Lu Zunli et al., 2008; Tomaru and Fehn, 2015)

复杂的构造属性。因此,碘元素及同位素方法能否同样适用于南海天然气水合物的勘查和研究还有待进一步调查、验证。

南海北部台西南盆地 HD-86V 和 HD-109 两个柱状沉积物的孔隙水中 I^- 含量分别为 8.3 ~ 132.0 μmol/L 和 7.4 ~ 118.1 μmol/L,均明显高于海水平均碘含量(0.44 μmol/L)。随沉积深度增加,I^- 含量呈波动性增高(图 2),在沉积深度 600cm 以下,I^- 含量可高达 100 μmol/L 以上。台西南盆地另一个站位 HD-196A 沉积物孔隙水也具有相似的 I^- 组成(图 6a),均表明该区存在大量富碘有机质。南海北部其它具有明显 BSR 特征的区域,如琼东南盆地和神狐工区等,其海底沉积物孔隙水也表现出相似的 I^- 含量及变化特征(图 6b, c),即表层沉积物孔隙水 I^- 含量普遍较低(通常小于 30 μmol/L),但随沉积深度增加,I^- 含量均有不同程度增长,通常沉积深度在 600 cm 至 900 cm 的区间内,孔隙水 I^- 含量介于 60 ~ 150 μmol/L 之间,最高可达到海水碘浓度的 200 倍以上。尽管相比上文提到的世界其它海洋天然气水合物沉积区中高达数百微摩尔每升的 I^-

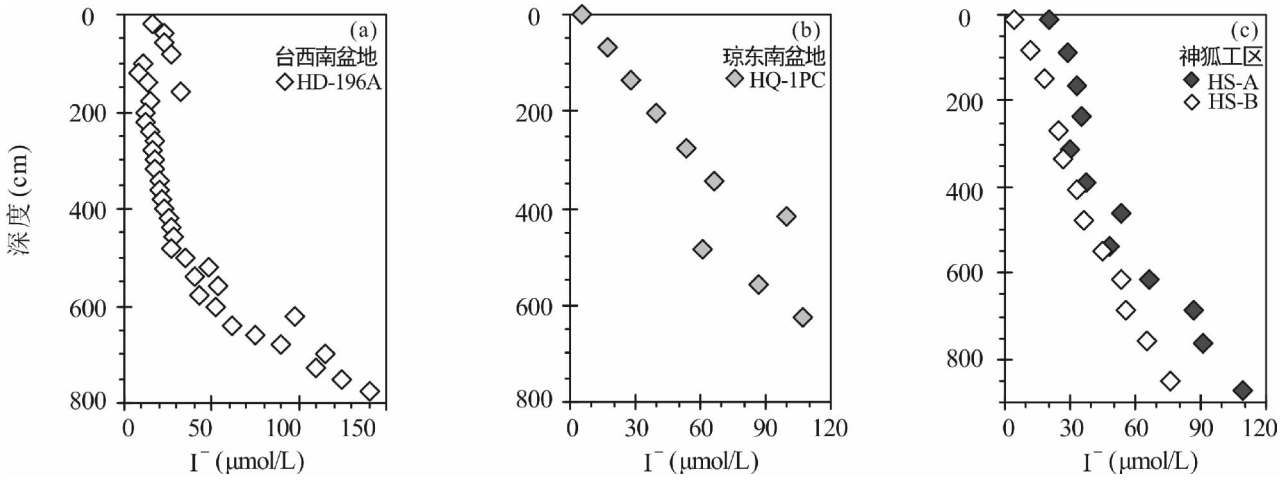


图 6 南海北部主要 BSR 分布区海底沉积物孔隙水 I^- 含量变化特征

(数据引自杨涛等, 2009; 邓希光等, 2006; 乌黛黛等, 2010; Yang Tao et al., 2013)

Fig. 6 Depth profiles of I^- concentrations in pore warer from marine sediments at the northern South China Sea (data from Yang Tao et al., 2009&; Deng Xiguang et al., 2006&; Wu Daidai et al., 2010&; Yang Tao et al., 2013)

含量(图 5),南海北部海底沉积物中孔隙水的 I^- 含量仍然较低,这可能与采样深度较浅,未能到达天然气水合物赋存层位有关。此外,南海北部沉积物在沉积深度大于 600 cm 后其孔隙水 I^- 含量急剧升高,具有与布莱克海台、水合物脊、Naikai 海槽等水合物沉积区相似的变化趋势(图 5),而且明显高于非水合物沉积区的孔隙水 I^- 含量,例如秘鲁近海陆架区沉积物孔隙水 I^- 含量低于 10 μmol/L,深海沉积物孔隙水 I^- 含量最高仅达 2 μmol/L(图 4)。南海北部具有明显 BSR 特征的沉积物区孔隙水都表现为较高的 I^- 含量,暗示其下方沉积层中极有可能发育有天然气水合物气藏。

对台西南盆地另一柱状沉积物 HD-196A 的分析结果的深入解析发现,该沉积物中孔隙水的 I^- 含量与顶空气中 CH_4 含量表现为明显的正相关关系(图 7),进一步揭示孔隙水 I^- 含量与顶空气 CH_4 之间具有一定的成因联系。在天然气水合物分布的沉积区,水合物分解释放出的甲烷等气体向上微渗漏过程中,可被保留在由烃类氧化而产生的自生碳酸盐或次生蚀变的矿物中,从而导致沉积物中游离气的甲烷等气体异常,即较高的 CH_4 含量可能是水合物分解引起的。因此,HD-196A 柱状沉积物较高的

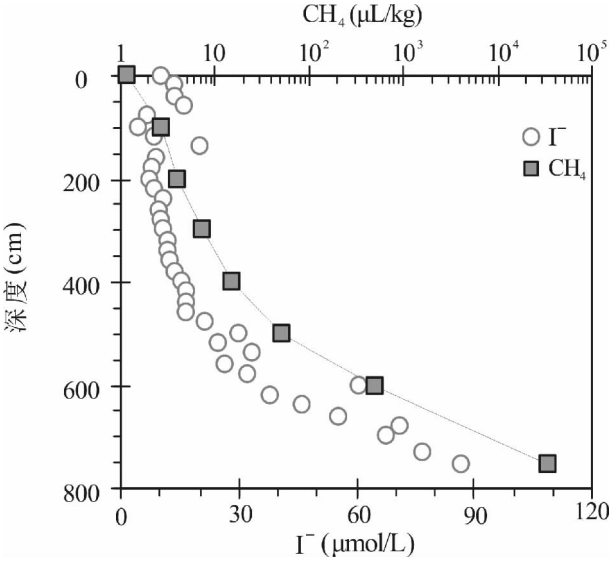


图 7 台西南盆地 HD-196A 站位沉积物孔隙水 I^- 和相关沉积物中顶空气 CH_4 的变化特征(数据引自邓希光等, 2006;乌黛黛等, 2010)

Fig. 7 The relationship between I^- concentrations in pore warer and CH_4 content of headspace gas from marine sediments at site HD-196A in Southwest Taiwan basin (data from Deng Xiguang et al., 2006&; Wu Daidai et al., 2010&)

游离气 CH_4 含量,以及孔隙水中的 I^- 含量与顶空气 CH_4 含量的正相关关系,都预示了台西南盆地下部沉积物层中应发育水合物气藏。而最近在台西南盆地中部的钻探结果充分证实该区存在水合物层(张光学等, 2014)。综上,南海北部海域沉积物孔隙水的 I^- 含量异常与水合物成藏具有潜在联系。因此,通过孔隙水的 I^- 含量异常特征进行南海北部水合物气藏的勘探与圈定,具有重要的科学价值和现实意义。

目前仅国际上少数实验室开展了沉积物孔隙水的 ^{129}I 的分析研究工作,国内尚未见相关报道。因此,南海北部沉积物孔隙水中 ^{129}I 特征还不清楚。但是根据已有的国际研究来看,^{129}I 年龄可代表相关碳氢化合物(甲烷)的起源年龄(Fehn et al., 2000),这对了解和认识天然气水合物中 CH_4 的成因和来源具有重要意义。而且南海北部陆坡复杂多样的构造条件、差异较大的热流现象以及复杂的气源条件(何家雄等, 2008; 卢振权等, 2013),导致南海不同沉积区的水合物可能具有不同的气体来源,对其多样性的成因还有众多争论。未来通过测定孔隙水中碘同位素年龄,间接判别 CH_4 的起源年代和来源也为这一问题的解决提供了一种理想的途径。因此,碘及碘同位素体系在南海天然气水合物勘测和成因研究中具有重要的实用价值和科学意义,应该得到进一步的推广和应用。

5　结论

(1)碘是一种具有强亲生物性的元素,海洋沉积物中碘与甲烷在形成、运移和成藏过程中具有极为相似的地球化学性质,因此天然气水合物沉积区孔隙水中碘离子含量可以用于水合物气藏的圈定识别。

(2)南海北部台西南盆地柱状沉积物的孔隙水表现为较高的 I^- 含量,并随沉积深度的增加迅速升高,可高达 100 μmol/L 以上,表明该区存在大量富碘有机质,而这些富碘有机质极有可能是天然气水合物中甲烷的主要来源。区域钻探在台西南盆地下部沉积层发现水合物气藏,进一步证实通过沉积物孔隙水 I^- 含量异常识别南海北部水合物赋藏具有现实意义。

(3)南海北部台西南盆地、琼东南盆地和神狐工区等多个站位的柱状沉积物均表现为高的孔隙水 I^- 组成,揭示南海北部可能具有极好的天然气水合物资源前景。沉积物孔隙水的 I^- 及 ^{129}I 在未来南海

天然气水合物的勘探圈定和成因研究等方面都具有重要的科学意义和应用前景。

致谢:感谢两位匿名审稿人的认真审阅和有益的建议。感谢广州海洋地质调查局"海洋四号"调查船队员和同事在南海样品采集和现场测试工作上的帮助!

参 考 文 献 / References

(The literature whose publishing year followed by a "&" is in Chinese with English abstract; the literature whose publishing year followed by a "#" is in Chinese without English abstract)

程思海, 张志刚, 刘坚, 陈道华. 2012. 新型海洋沉积物孔隙水提取装置的研制与应用. 海洋地质前沿, 28(8): 61 ~ 63.

邓希光, 付少英, 黄永样, 张光学, 吴能友, 吴庐山. 2006. 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. 现代地质, 20(1): 92 ~ 102.

何家雄, 姚永坚, 刘海龄, 万志峰. 2008. 南海北部边缘盆地天然气成因类型及气源构成特点. 中国地质, 35(5): 997 ~ 1006.

何将启, 周祖翼, 李家彪, 高抒. 2002. 南海北部大陆边缘构造研究: 现状及展望. 见:高抒, 李家彪主编. 中国边缘海的形成演化. 北京: 海洋出版社, 65 ~74.

刘广山, 纪丽红. 2010. ^{129}I 的海洋放射年代学及其他应用研究进展. 台湾海峡, 29(1): 140 ~ 147.

卢振权, 何家雄, 金春爽, 刘晖, 祝有海, 杨胜雄, 张光学, 黄霞, 王平康. 2013. 南海北部陆坡气源条件对水合物成藏影响的模拟研究. 地球物理学报, 56(1): 188 ~ 194.

马行陟, 宋岩, 柳少波, 姜林, 洪峰. 2013. 煤储层中水的成因、年龄及演化: 卤素离子、稳定同位素和^{129}I 的证据. 中国科学: 地球科学, 43(10): 1699 ~ 1707.

王宏斌, 张光学, 杨木壮, 梁金强, 梁劲, 钟广见. 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.

王霄飞, 李三忠, 龚跃华, 刘鑫, 索艳慧, 戴黎明, 马云, 张丙坤. 2014. 南海北部活动构造及其对天然气水合物的影响. 吉林大学学报(地球科学版), 44(2), 419 ~ 431.

邬黛黛, 吴能友, 付少英, 梁金强, 管红香. 2010. 南海北部东沙海域水合物区浅表层沉积物的地球化学特征. 海洋地质与第四纪地质, 30(5): 41 ~ 51.

杨涛, 蒋少涌, 葛璐, 杨兢红, 吴能友, 张光学, 刘坚. 2009. 南海北部神狐海域浅表层沉积物中孔隙水的地球化学特征及其对天然气水合物的指示意义. 科学通报, 54(20): 3231 ~ 3240.

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. 2014. 南海东北部陆坡天然气水合物藏特征. 天然气工业, 34(11):1 ~ 10.

Cheng Sihai, Zhang Zhigang, Liu Jian, Chen Daohua. 2012&. A new pore-water sampler for marine sediments. Marine Geology Frpmtiers, 28(8): 61 ~ 63.

Deng Xiguang, Fu Shaoying, Huang Yongxiang, Zhang Guangxue, Wu Nengyou, Wu Lushan. 2006&. Geochemical characteristics of sediments at site HD196 in Dongsha islands, the north of the South China Sea, and their implication for gas hydrates. Geoscience, 20(1): 92 ~102.

Egeberg P K, Dickens G R. 1999. Thermodynamic and pore water halogen constrains on gas hydrate distribution at ODP Site 997 (Blake Ridge). Chemical Geology, 153(1): 53 ~ 79.

Fehn U, Snyder G, Egeberg P K. 2000. Dating of pore waters with ^{129}I: relevance for the origin of marine gas hydrates. Science, 289(5488): 2332 ~ 2335.

Fehn U, Snyder G T, Muramatsu Y. 2007. Iodine as a tracer of organic material: ^{129}I results from gas hydrate systems and fore are fluids. Journal of Geochemical Exploration, 95(1): 66 ~ 80.

Frederick J M, Buffett B A. 2013. Use of cosmogenic ^{129}I to constrain numerical models of fluid flow in marine sediments: Application to the Blake Ridge Hydrate Province. Geochemistry Geophysics Geosystems, 14(5), 1343 ~ 1357.

GERM, 2015. Geochemical Earth Reference Model: www. earthref. org/GERM .

He Jiaxiong, Yao Yongjian, Liu Hailing, Wan Zhifeng. 2008&. Genetic types of natural gas and characteristic of the gas source composition in marginal basins of the northern South China Sea. Geology in China, 35(5): 997 ~ 1006.

He Jiangqi, Zhou Zhuji, Li Jiabiao, Gao Shu. 2002 #. Continental margin tectonics in the northern South China Sea: current situation and Prospect. Editor: Gao Shu, Li Jiaobiao. Evolution of marginal seas in China. Beijing: Ocean Press, 65 ~74.

Hiruta A, Snyder G T, Tomaru H, Matsumoto R. 2009. Geochemical constraints for the formation and dissociation of gas hydrate in an area of high methane flux, eastern margin of the Japan Sea. Earth and Planetary Science Letters, 279(3): 326 ~ 339.

Kim J H, Torres M E, Hong W L, Choi J, Riedel M, Bahk J J, Kim S H. 2013. Pore fluid chemistry from the Second Gas Hydrate Drilling Expedition in the Ulleung Basin (UBGH2): Source, mechanisms and consequences of fluid freshening in the central part of the Ulleung Basin, East Sea. Marine and Petroleum Geology, 47: 99 ~ 112.

Li Lun, Lei Xinhua, Zhang Xin, Sha Zhibin. 2013. Gas hydrate and associated free gas in the Dongsha area of northern South China Sea. Marine and Petroleum Geology, 39(1): 92 ~ 101.

Liu Guangshan, Ji Lihong. 2010&. Application process of ^{129}I in marine radochronology. Journal of oceancgraphy in Taiwan strait, 29(1): 140 ~ 147.

Lu Zunli, Tomaru H, Fehn U. 2008. Iodine ages of pore waters at Hydrate Ridge (ODP Leg 204), Cascadia Margin: Implications for sources of methane in gas hydrates. Earth and Planetary Science Letters, 267(3): 654 ~ 665.

Lu Zunli, Tomaru H, Fehn U. 2011. Comparison of iodine dates from mud volcanoes and gas hydrate occurrences: Relevance for the movement of fluids and methane in active margins. American Journal of Science, 311(7): 632 ~ 650.

Lu Zhenquan, He Jiaxiong, Jin Chunshuang, Liu Hui, Zhu Youhai, Yang Shengxiong, Zhang Guangxue, Huang Xia, Wang PingKang. 2013&. A study of modeling the effects of gas sources on gas hydrate formation in the northern slope of South China Sea. Chinese journal of geophysics, 56(1): 188 ~ 194.

Martin J B, Gieskes J M, Torres M, Kastner M. 1993. Bromine and iodine in Peru Margin sediments and pore fluids: implications for fluid origins. Geochimica et Cosmochimica Acta, 57(18): 4377 ~ 4389.

Mazumdar A, Peketi A, Joao H M, Dewangan P, Ramprasad T. 2014. Pore-water chemistry of sediment cores off Mahanadi Basin, Bay of Bengal: Possible link to deep seated methane hydrate deposit. Marine and Petroleum Geology, 49: 162 ~ 175.

Ma Xinzhi, Song Yan, Liu Shaobo, Jiang Lin, Hong Feng. 2013&.

Origin and evolution of waters in the Hancheng coal seams, the Ordos Basin, as revealed from water chemistry and isotope (H, O, ^{129}I) analyses. Science China: Earth Sciences, 43(10): 1699 ~ 1707.

Moran J E, Fehn U, Teng R T D. 1998. Variations in ^{129}I/^{127}I ratios in recent marine sediments: evidence for a fossil organic component. Chemical Geology, 152(1):193 ~ 203.

Muramatsu Y, Wedepohl K H. 1998. The distribution of iodine in the earth's crust. Chemical Geology, 147(3): 201 ~ 216.

Muramatsu Y, Doi T, Tomaru H, Fehn U, Takeuchi R, Matsumoto R. 2007. Halogen concentrations in pore waters and sediments of the Nankai Trough, Japan: Implications for the origin of gas hydrates. Applied Geochemistry, 22(3) : 534 ~ 556.

Tomaru H, Lu Zunli, Fehn U, Muramatsu Y, Matsumoto R. 2007. Age variation of pore water iodine in the eastern Nankai Trough, Japan: Evidence for different methane sources in a large gas hydrate field. Geology, 35(11): 1015 ~ 1018.

Tomaru H, Fehn U. 2015. Movement of fluids in the Nankai Trough area: Insights from ^{129}I and halogen distributions along the IODP NanTroSEIZE transect. Geochimica et Cosmochimica Acta, 149: 64 ~ 78.

Wang Hongbin, Zhang Guangxue, Yang Muzhuang, Liang Jinqiang, Liang Jin, Zhong Guangjian. 2003&. Structural circumstance of gas hydrate deposition in the continent margin, the South China Sea. Marine geology & Quaternary geology, 23(1):81 ~ 86.

Wang Xiaofei, Li Sanzhong, Gong Yuehua, Liu Xin, Suo Yanhui, Dai Liming, Ma Yun, Zhang Bingkun. 2014&. Active tectonics and its effection on Gas-Hydrates in northern South China Sea. Journal of Jilin University: Earth Science Edition, 44(2), 419 ~ 431.

Wu Daidai, Wu Nengyou, Fu Shaoying, Liang Jinqiang, Guan Hongxiang. 2010&. Geochemical characteristics of shallow sediments in the gas hydrate distribution area of Dongsha, the northern South China Sea. Marine geology & Quaternary geology, 30(5): 41 ~ 51.

Yang Tao, Jiang Shaoyong, Yang Jinhong, Ge Lu, Wu Nengyou, Liu jan, Chen Daohua. 2008. Dissolved inorganic carbon (DIC) and its carbon isotopic composition in sediment pore waters from the Shenhu area, northern South China Sea. Journal of oceanography, 64(2): 303 ~ 310.

Yang Tao, Jiang Shaoyong, Ge Lu, Yang Jinhong, Wu Nengyou, Zhang Guangxue, Liu Jian. 2009&. Geochemical characteristics of pore water in shallow sediments from Shenhu area of South China Sea and their significance for gas hydrate occurrence. Chinese Science Bulletin, 54 (20): 3231 ~ 3240.

Yang Tao, Jiang Shaoyong, Ge Lu, Yang Jinhong, Wu Nengyou, Zhang Guangxue, Liu Jian, Chen Daohua. 2013. Geochemistry of pore waters from HQ-1PC of the Qiongdongnan Basin, northern South China Sea, and its implications for gas hydrate exploration. Science China Earth Sciences, 56(4): 521 ~ 529.

Zhang Guangxue, Liang Jinqiang, Lu jinan, Yang Shengxiong, Zhang Ming, Su Xin, Xu Huaning, Fu Shaoying, Kuang Zenggui. 2014&. Characteristics of natrual gas hydrate reservoirs on the northeastern slope of the South China Sea. Natural Gas Industry, 34(11):1 ~ 10.

Tracing the Gas Hydrate Reservoirs in the Northern South China Sea by Iodine Concentrations in Pore Waters from Marine Sediments

FU Piaoer, CAO Jun, LIU Jiyong, WANG Yanmei, ZHANG Xin, CHENG Sihai

Key Laboratory of Marine Mineral Resources, Ministry of Land and Resources, Guangzhou Marine Geological Survey, China Geological survey, Guangzhou, 510075

Objectives: As a new energy source, gas hydrate in marine has shown important economic significance. However, it is difficult to effectively and accurately identify the gas hydrate reservoirs, which has severely limited the geological survey for gas hydrate in the South China Sea. Previous studies indicated the iodine concentration in pore waters from marine sediments is a good tracer for gas hydrate. This study aims to identify relationship between the iodine concentration in pore water and the occurrence of gas hydrate reservoirs in the northern South China Sea.

Methods: The pore water samples collected from sites HD-86V and HD-109 in the Southwest Taiwan Basin, which is one of the target areas for marine gas hydrate exploration in the northern South China Sea. The iodine concentration of samples was measured by ICP-MS at Stake Key Laboratory for Mineral Deposits Research, Nanjing University.

Results: The iodine concentrations in pore waters at sites HD-86V and HD-109 are 8.3 ~ 132 μmol/L and 7.4 ~ 118 μmol/L, respectively. Similar high iodine concentrations are also found in pore water at the Southeast Hainan Basin and Shenhu area, the northern South China Sea. Compared with the famous marine gas hydrate fields of the world, the iodine concentrations of pore water from the northern South China Sea are slightly low, which may result from the shallow sampling depth in this study. In addition, the positive correlation between iodine concentrations of pore water and CH_4 contents of headspace gas is found in marine sediments at Site HD-196A in the Southwest Taiwan Basin.

Conclusions: As a strongly biophilic element, iodine commonly associated with marine organic matter and also has similar diffusion coefficients with CH_4. So I^- is commonly transported together with CH_4 in aqueous fluids. The iodine concentrations in pore water are obviously higher than that of seawater at the northern South China Sea, which imply there have abundant organic matter or the gas hydrate. Moreover, the gas hydrate has been drilled in the area with high iodine concentrations. All these demonstrate that it is an effective way to trace the gas hydrate reservoirs in the South China Sea by identifying the abnormal high iodine concentration in pore water from marine sediments.

Keywords: Iodine; pore water; marine sediments; gas hydrate; the South China sea.

Acknowledgements: This study was supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 41606076), and the grant from Key Laboratory of Marine Mineral Resources, Ministry of Land and Resources (No. KLMMR-2013-A-33).

First author: FU Piaoer, female, born in 1984, engineer. Mainly engaged in oceanic geology and resource. Email: fupe@ hotmail. com

Manuscript received on: 2016-01-17; Accepted on: 2016-06-14; Edited by: LIU Zhiqiang.

Doi: 10. 16509/j. georeview. 2016. 05. 017

GEOLOGICAL REVIEW

Vol. 62 No. 5 2016

CONTENTS

Scholarly Discussion

Study on Stratigraphical Division and Correlation of the Neoproterozoic "Xiajiang Group" in Hunan, Guizhou and Guangxi Province: Discuss on the Reboot of Xiajiang System ..... CHEN Jianshu, DAI Chuangu, PENG Chenglong, LU Dingbiao, WANG Xuehua, WANG Min, BAO Lixin, ZHANG Deming, LUO Shan (1113)

A Discussion on the Sedimentary Characteristics and Structural Properties of the Sibao Group in the West Segment of Jiangnan Orogenic Belt ..... LI Liyang, ZHANG Chuanheng, JIA Longlong (1124)

Evolution of Paleo-uplifts in the Western Upper Yangtze Craton and Its Reflection on Yunan Orogeny ..... ZHOU Kenken, XU Xiaosong (1132)

Sedimentary Environment and Microfacies Analysis of the Lower Carboniferous Microbial Carbonates in the Dujie Village, Long'an County, Guangxi ..... MIAO Zhuowei, ZHANG Yongli, GONG Enpu, GUAN Changqing, RUANSHI Meixiang, HUANG Wentao, WANG Deng (1148)

LA-ICP-MS Zircon U-Pb Dating, Geochemistry and Tectonic Implications of the Gelegear Gabrro at the Sourthern Edge of Qiangtang Terrance, Gaize, Xizang (Tibet) ..... TAO Gang, LI Zhiwu, ZHU Lidong, ZHANG Yuxiu, YANG Wenguang, CHEN Shun, XIE Long, YANG Zhen, HE Yuan, LIU He, LI Chao (1164)

LA-ICP-MS Zircon U-Pb Ages of the Volcanic Complex in the Huaining Basin, Middle—Lower Yangtze Region, and Geological Significance ..... XUE Huaimin, WANG Yipeng, JI Zeyang (1183)

Recognition and Significance of Neoproterozoic (ca. 800 Ma) High-Mg Andesites in the NE Jiangxi Ophiolite Belt ..... WANG Cunzhi, YU Minggang, HUANG Zhizhong, HONG Wentao, ZHAO Xilin, JIANG Yang, ZHOU Xiaohua, DUAN Zheng, XING Guangfu (1200)

A Preliminary Study on the Medium Pressure Facies Series Progressive Metamorphic Zone in Nanshan Area, Qinghai Province ..... DAI Xiong, YANG Liu, HE Guangxing, LI Jiaqi, YI Jian, DENG Huabo (1210)