

# 与火山- 热液作用有关的海洋天然气水合物

赵洪伟<sup>1,2</sup>, 龚建明<sup>3,4</sup>, 陈建文<sup>3,4</sup>, 李荣柱<sup>5</sup>

(1. 吉林大学, 长春 130026; 2. 中国地质调查局, 北京 100035; 3. 青岛海洋地质研究所, 山东 青岛 266071; 4. 中国海洋大学, 山东 青岛 266003; 5. 韩国资源研究院, 韩国 大田 305350)

摘要: 天然气水合物中烃类主要有生物成因和热解成因, 然而随着水合物勘探开发的不断深入, 分布于洋底、洋陆过渡带或张裂裂谷区与火山- 热液作用有关的天然气水合物的发现则表明, 海洋天然气水合物很可能存在第三种类型: 无机成因天然气水合物。实验模拟表明, 洋底岩石蛇纹石化可生成无机成因的天然气水合物, 实际中我们在缺少沉积物的洋底和沉积物有机碳含量低 (< 0.5% ~ 1.0%) 的大陆边缘发现了与火山- 热液有关的天然气水合物。因此, 今后天然气水合物勘探开发中应特别重视寻找与火山- 热液有关的天然气水合物。

关键词: 蛇纹石化; 火山- 热液; 无机合成; 天然气水合物

中图分类号: TE122.1

文献标识码: A

人们普遍认为, 天然气水合物中的天然气以生物成因为主, 热解成因为辅<sup>[1]</sup>。但是随着世界海域天然气水合物的勘探, 人们逐渐发现, 生物成因天然气不足以形成如此大规模的天然气水合物矿藏, 例如日本南海海槽、美国水合物脊等海域有机质含量并不丰富, 总有机碳含量在 0.5% ~ 1.0% 之间<sup>[2]</sup>。据 ODP184 航次在中国东沙群岛的钻孔揭示, 沉积物中有机质平均丰度仅有 0.3%; 另外, 在上述地区的水合物矿藏中未发现大量甲烷生成菌, 因此, 人们认为构成天然气水合物的气源应有相当一部分为热解成因气或无机成因天然气<sup>[2-6]</sup>。在中南海槽 DS-DP492 站位, 岩心中水合物呈纹层状水平分布于火山灰沉积物中<sup>[7]</sup>。2002 年 ODP204 航次在水合物脊上钻探获取的水合物岩心表明, 有相当一部分水合物以胶结物的形式分布在火山灰或凝灰质泥中<sup>[8]</sup>。这表明火山作用与水合物形成也许具有某种联系。另外, 从全球范围火山岩与海域天然气水合物分布关系来看, 两者具有一致性的现象也说明<sup>[4]</sup>, 海底火山作用在水合物形成过程中起着一定作用。另据俄罗斯科学家近年来的调查研究<sup>[9]</sup>, 洋壳蛇纹岩化可以生成非生物成因的甲烷; 同时, 目前已在具有海底扩张性质的冲绳海槽盆地<sup>[10,11]</sup> 见到了无机成因的二氧化碳水合物<sup>[12,13]</sup>, 因此, 作者推测天然气水合物中的天然气有相当一部分为无机成因。

## 1 洋底、洋陆过渡带或张裂系统蛇纹岩化形成的无机成因天然气

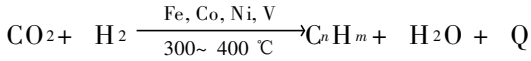
据俄罗斯科学院石油和天然气问题研究所<sup>ИГГГ</sup>和俄罗斯海洋研究所<sup>ИОГ</sup>等人的报导<sup>[9]</sup>, 洋底强烈的热液活动与全球大洋裂谷带内最活跃的水下火山带的作用有关, 而且用含二氧化碳的海水对大洋岩心进行水解可以生成非生物成因的甲烷。烃类热催化合成过程需要在变价金属(如  $Fe^{2+}$  向  $Fe^{3+}$  转化)的参与下, 由二氧化碳、水、氢相互作用而生成。在天然海水中存在高浓度的甲烷是热液场的特征之一, 这种热液场与蛇纹岩化有着空间和成因上的联系。铁元素参与这一催化过程使二氧化碳还原成甲烷, 因此, 热液沉积物中不产生磁铁矿而生成赤铁矿。据 1990 年 8 月俄罗斯“穆斯齐斯拉夫凯尔德什院士”号科考船对皮帕水下火山顶部热液调查的结果, 皮帕火山的天然气与幌廷岛海域天然气水合物中的天然气在成分上是相似的。这说明, 该火山的天然气是由热液作用形成的。另外, 近年来的调查研究发现, 黑、白“烟窗”热液活动的产物, 一方面可以向洋底生物提供食物, 另一方面又可形成洋底天然气水合物<sup>[10]</sup>。

收稿日期: 2004- 02- 27; 修订日期: 2005- 06- 09。

作者简介: 赵洪伟(1969-), 男(汉族), 辽宁人, 博士、高级工程师, 主要从事海洋地质研究和管理工作。

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目(G20000467)。

根据 ODP103, 149, 173 航次资料, 洋陆过渡带中广泛出现蛇纹岩化地幔橄辉岩。根据俄罗斯科学家无机成因气理论, 地幔脱气生成的 CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub> 沿玄武岩破裂带上升到超基性蛇纹岩带, 会发生著名的费-托合成反应生成无机烃类<sup>[10,11]</sup>, 其反应式如下:



周祖翼等认为, 冲绳海槽为大陆张裂的最高阶段和弧后海底扩张的过渡阶段<sup>[10]</sup>, 因此, 作者推测该区的高热流、强火山和张性断裂作用为无机成因天然气的形成提供了条件, 该区很可能形成无机成因的天然气水合物。

由上可见, 洋底、洋陆过渡带或张裂系统在火山和热液作用下, 其岩石经铁元素催化发生蛇纹岩化可以产生无机成因的烃类气体, 这些烃类气体在适宜的温压条件下可形成天然气水合物。

## 2 冲绳海槽火山-热液活动与天然气水合物

据目前掌握的资料, 冲绳海槽海底热液活动区类似于大洋中脊热液活动区, 同时又具有特殊性<sup>[14]</sup>, 例如它是迄今所发现的惟一具有热液成因碳酸盐沉积的现代海底热液活动区。JADE 热液活动

区位于冲绳海槽中部, 伊是名海洼的东北坡。热液区由硫化物和硫酸盐烟囱与小丘组成, 水深 1 300~1 550 m。热液流体同位素组成见表 1。Sakai 等人<sup>[15]</sup>于 1989 年利用深潜器在该海域黑烟囱附近(约 200~600 m 距离内)发现流体气泡从海底冒出。所采气样含 CO<sub>2</sub> (86%), CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub> (11%) 和 H<sub>2</sub>S (3%), 气体组成详见表 2。当气体溢出与海水接触时(温度 3.8 °C)立刻析出气体水合物, 并在喷气口处叠合成细管状, 高达 10 cm(图 1)。这类水合物富含 CO<sub>2</sub>, 在海洋中很少见到。冲绳海槽热液沉积物中氧化物主要有赤铁矿、针铁矿、褐铁矿。

据表 1 和表 2, JADE 黑烟囱及其附近海底溢出气体具如下地球化学特征:

- 1) 富含 CO<sub>2</sub>;
- 2) 相对更低的 δ<sup>13</sup>C<sub>CH<sub>4</sub></sub>; 相对更高的 δ<sup>13</sup>C<sub>CO<sub>2</sub></sub>;
- 3) 相对较高的锶同位素比值;
- 4) 相对更高的 K(72 mM), Li(2 480 μM), NH<sub>4</sub>(5 mM)。

侯增谦等<sup>[16]</sup>根据流体 CO<sub>2</sub> 与 CH<sub>4</sub> 呈反比例关系, 认为 CO<sub>2</sub> 来自岩浆流体, 而 CH<sub>4</sub> 有相当数量来自有机物。另据侯增谦对冲绳海槽 JADE 区海底下部流体包裹体成分的研究, JADE 热液区流体成分以 H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-烃类组合为主<sup>[16]</sup>。CO<sub>2</sub> 浓度约 4 000 mmol/L, 远远大于其它岛弧环境流体中 CO<sub>2</sub> 的浓度变化(15~200 mmol/L)。据此推断 JADE 区的热液流体可能是由大量气体(CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) 和盐水流体构成的混合热液体系, 流体中含有大量 CO<sub>2</sub>,

表 1 冲绳海槽热液区流体同位素特征<sup>[14]</sup>

Table 1 Isotope features of fluid in Okinawa hydrothermal areas

气体含量及同位素组成	冲绳海槽			其他地区		海水
	伊是名 JADE	伊平屋 CLAM	南奄西海丘	东太平洋海隆 EPR21N	加利福尼亚湾 GUAYMAS	
CO <sub>2</sub> /(mM·kg <sup>-1</sup> )	209		63.9~95.7	8.0	16~24	2.3
CH <sub>4</sub> /(mM·kg <sup>-1</sup> )	4~11		2.63~7.00	0.05~0.07	12.0~16.5	
<sup>3</sup> He/ <sup>4</sup> He (R/Ra)	6.1~6.9	3.9~4.1	6.97~7.51	7.8	7.0	
δ <sup>13</sup> C <sub>CO<sub>2</sub></sub> , 10 <sup>-3</sup>	-5.0~-4.8	-4.4	-5.3~-4.0	-7.0	-10.5~-3.4	
δ <sup>13</sup> C <sub>CH<sub>4</sub></sub> , 10 <sup>-3</sup>	-40.7~-36.1	-41.2		-15.0~-17.6	-43.2~-50.8	
<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr	0.7089	0.7088	0.7100	0.7030	0.7052~0.7058	0.7091

表 2 冲绳海槽 JADE 热液区气体组成<sup>[15]</sup>

Table 2 Gas composition in Okinawa hydrothermal areas

样品	CO <sub>2</sub> , %	H <sub>2</sub> S, %	CH <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> , %	δ <sup>13</sup> C <sub>CO<sub>2</sub></sub> , 10 <sup>-3</sup>	δ <sup>13</sup> C <sub>CH<sub>4</sub></sub> , 10 <sup>-3</sup>	δ <sup>34</sup> S, 10 <sup>-3</sup>	<sup>3</sup> He/ <sup>4</sup> He (R/Ra)
424-M	86.0±5	3.0	11.0±1	-5.0	-36	8.0	6.6
424-RV4	92.0±1	4.4	4.0±1	-4.8		7.2	5.8
黑烟囱	91.1±1	5.5	3.5	-4.8	-40	7.3	6.5

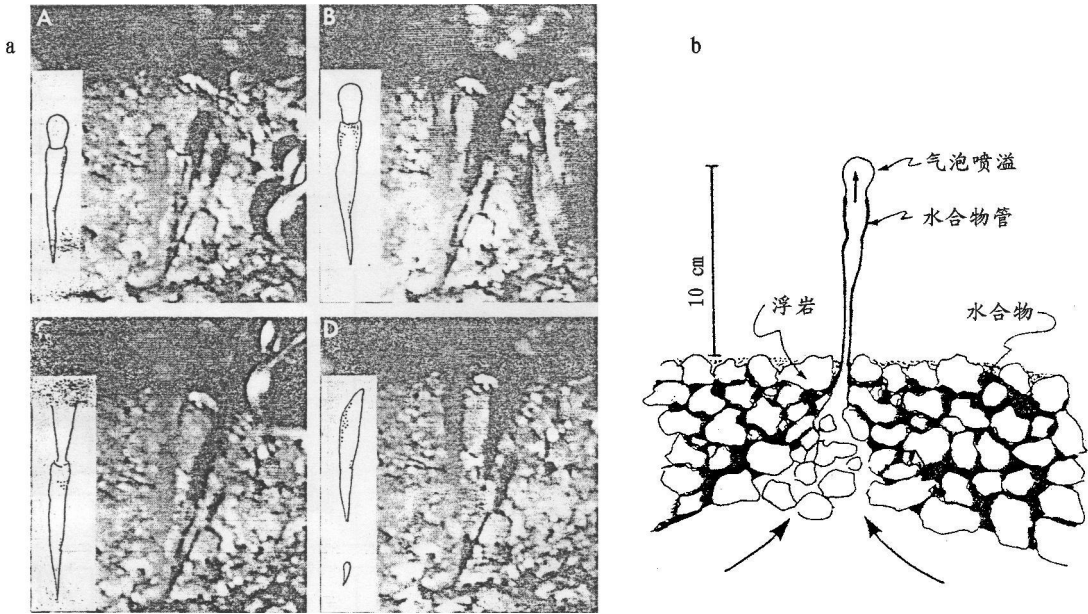


图1 冲绳海槽JADE热液区气体水合物图<sup>[5]</sup>

a. JADE热液区,水深1333 m,海底管状气体水合物的生长和流体喷溢照片; b. 气体喷溢和水合物形成分布断面示意图

Fig. 1 Gas hydrate of Okinawa JADE hydrothermal area

CH<sub>4</sub>等气体成分说明,冲绳海槽特别是JADE区具有形成天然气水合物的潜力。

### 3 DSDP, ODP火山灰与天然气水合物

2002年ODP204航次在俄勒冈近海“水合物脊”进行了以寻找水合物为目的的钻探<sup>[5]</sup>。工区水深780~1200 m,海底地形为一水下高地。钻探结果发现,全部9个站位的岩性组合都很相似,即:浊积层、碎屑流和火山灰层。水合物岩心分析发现,水合物主要以胶结物的形式集中分布在粗粒层和富含火山灰的浊积层中。据对1245站位B孔采集到的水合物岩心的测试分析,地层中以胶结物形式分布的水合物占75%,而块状分布的水合物仅占25%。通过对该站位55~129 m地层段(位于稳定带中)的氯离子异常的分析,水合物饱和度低于3%。而在对1244C和1246A孔同一层段进行的伽马密度、电阻率和磁化率测井中,水合物饱和度较高的火山灰层表现为高密度、高电阻率和高磁化率的三高特征。

另外,在中东海槽DSDP490,492和570站位,水合物以胶结物形式水平分布于火山灰沉积物中<sup>[7]</sup>。特别是DSDP492站位,岩心中水合物呈纹层状水平分布,水合物岩心埋深140.96~141.12 m,孔隙度46%,水合物饱和度推测<10%~20%。其中,岩心中所见的水平纹层是由浅色火山灰和深色凝灰质泥交替而成,地层真倾角为0°。这种主要出

现在火山灰、凝灰质泥和浊积层中的水合物通常饱和度和较低。

由上所见,富含火山灰的浊积层和凝灰质泥是水合物分布的有利场所,这表明洋底火山作用与水合物的形成有一定的联系。

### 4 全球火山分布与天然气水合物

深海钻探(DSDP和ODP)发现,天然气水合物更多是以胶结物的形式出现在火山灰和细砂中,其时代为晚中新世—晚上新世<sup>[17]</sup>。天然气水合物存在于火山灰或凝灰质泥或浊积层中的现象暗示其形成与海底火山作用有某种联系。狄永军等<sup>[4]</sup>将海域天然气水合物分布范围<sup>[18]</sup>与全球近代火山空间分布范围<sup>[19]</sup>相对比发现,除了纽芬兰近海、美国东南部和加拿大北部近海,天然气水合物的分布范围与近代火山空间分布范围基本一致。由此提出天然气水合物中甲烷的成因模型<sup>[4]</sup>:洋底玄武岩岩浆及热液体系带来大量CO<sub>2</sub>,而且形成适合高温产甲烷菌生长的环境,在此环境中会产生大量甲烷;这些CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>在纵向或侧向迁移中遇上合适的温压环境而形成天然气水合物。

### 5 结论与讨论

早在1983年,Claypool和Volden就根据世界

上 10 个地区的水合物产状、同位素组成、气体成分以及气体迁移距离等因素将水合物划分为 2 种成因类型<sup>[7]</sup>。一种是水合物中的天然气由浅部有机质在细菌降解作用下产生的气体经渗滤扩散形成,在原地合适的温压条件下形成天然气水合物,其同位素特征为  $\delta^{13}C_1 < -60 \times 10^{-3}$ ,  $C_1 / (C_2 + C_3) > 1000$ , 产地有墨西哥湾、北加利福尼亚滨外、俄勒冈滨外、鄂霍茨克海、里海和黑海等;另外一种是水合物中的天然气由深部有机质热解生成,其同位素特征为  $\delta^{13}C_1 > -50 \times 10^{-3}$ ,  $C_1 / (C_2 + C_3) < 50$ , 产地有中美海槽、秘鲁海槽、南海海槽和日本海等。第一种成因的天然气水合物在整个水合物稳定带中都有分布,BSR 之下的游离气体可有可无。第二种成因的天然气水合物往往只分布在水合物稳定带底部,BSR 之下往往分布有游离气体。

然而,随着天然气水合物调查研究的深入,第三种成因的天然气水合物——无机成因天然气水合物正越来越为人们所认同。这种类型的水合物不仅有它形成的理论依据——洋壳、洋陆过渡带或拉张裂谷区岩石的蛇纹石化会产生无机天然气,而且在天然气水合物的实际勘探中发现了很可能是无机成因的天然气水合物,如火山作用和热液活动相伴生的冲绳海槽中央裂谷区的二氧化碳水合物; DSDP, ODP 多个航次获得的水合物岩心中,水合物以胶结物形式分布于火山灰或凝灰质泥中;全球海域范围内火山活动区与水合物分布区一致。不仅如此,在已发现水合物样品的地区,如日本南海海槽,从计算出的水合物资源量来看,该区如此巨大的资源量在有机质含量较低的情况下是难以形成的。同时值得注意的是,Horita 等的实验表明:在热液作用下费-托反应不仅可以生成无机成因的甲烷,而且甲烷的  $\delta^{13}C$  可以很轻,200 °C 形成的甲烷接近于生物成因甲烷,而 300 °C 形成的甲烷则接近热成因甲烷<sup>[10]</sup>。因此,在今后水合物的勘探开发中应特别重视与火山-热液作用有关的无机成因的天然气水合物。

参考文献:

1 石 森,白 治. 气体水合物的基本特征、形成条件及成因初探 [J]. 矿物岩石, 1999, 19(3): 100~ 104  
 2 张景廉,于均民,崔永强等. 天然气水合物成因探讨及中国海域

勘探前景 [J]. 海洋石油, 2003, 23(1): 51~ 56  
 3 卢振权,吴必豪,祝有海. 南海潜在天然气水合物藏的成因及形成模式初探 [J]. 矿床地质, 2002, 21(3): 232~ 239  
 4 狄永军,郭正府,李凯明等. 天然气水合物成因探讨 [J]. 地球科学进展, 2003, 18(1): 139~ 143  
 5 赵洪伟,龚建明,陈建文等. 冲绳海槽天然气水合物综合异常特征及成藏地质条件分析 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 2004, 24(1): 93~ 98  
 6 龚建明,陈建文,李 刚等. Hydrocarbon test in lower layer atmosphere to predict deep sea petroleum or hydrate in the Okinawa Trough: an example [J]. Acta Oceanologica Sinica, 2003, 22(4): 569~ 576  
 7 Ginsburg G D, Soloviev V A. Submarine gas hydrates [M]. St Petersburg: VNIIOkeangeologia: 1998. 19~ 57  
 8 龚建明,张 莉,陈建文等. ODP204 航次天然气水合物的可能有利储层——浊积层 [J]. 现代地质, 2005, 19(1): 21~ 25  
 9 洋壳蛇纹岩——生烃源 [J]. 任 俞译. 新疆石油地质, 2003, 24(3): 268~ 271  
 10 周祖翼,廖宗廷,金性春等. 冲绳海槽——弧后背景下大陆张裂的最高阶段 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 2001, 21(1): 52~ 55  
 11 曹洁冰,周祖翼. 被动大陆边缘: 从大陆张裂到海底扩张 [J]. 地球科学进展, 2003, 18(5): 731~ 736  
 12 Horita J, Berndt M E. A biogenic methane formation and isotopic fractionation under hydrothermal conditions [J]. Science, 1999, 285: 1055~ 1057  
 13 胡桂兴,欧阳自远,王先彬等. 原始太阳星云条件下费托反应中的碳同位素分馏 [J]. 中国科学(D 辑), 1997, 27(4): 395~ 400  
 14 翟世奎,陈丽蓉,张海启. 冲绳海槽的岩浆作用与海底热液活动 [M]. 北京: 海洋出版社, 2001. 146~ 153, 161~ 164  
 15 Sakai H, Gamo T, Kim E S, et al. Venting of carbon dioxide rich fluid and hydrate formation in mid Okinawa Trough back-arc basin [J]. Science, 1990, 248: 1093~ 1096  
 16 侯增谦,张绮玲. 冲绳海槽现代活动热水区 CO<sub>2</sub>- 烃类流体: 流体包裹体证据 [J]. 中国科学 (D 辑), 1998, 28(2): 142~ 148  
 17 Summerhayes C P, Gilbert D. Distribution, origin and hydrocarbon potential of organic matter in sediments from the Pacific margin of Southern Mexico [A]. In: Watkins J S, Moor J C, Bachman S B, et al, eds. Initial Reports, Deep Sea Drilling Project 66 [C]. Washington D C: Government Printing Office, 1982. 541~ 547  
 18 Shipley T H, Didyk B M. Occurrence of methane hydrates offshore southern Mexico [A]. In: Watkins J S, Moor J C, Bachman S B, et al, eds. Initial Reports, Deep Sea Drilling Project 66 [C]. Washington D C: Government Printing Office, 1982. 547~ 555  
 19 Hall A. Igneous Petrology [M]. London: Longman Group Limited, 1996

- 4 罗佳强. 齐波规律在济阳拗陷最终探明储量预测中的应用[J]. 石油实验地质, 2003, 25(3): 318~ 320
- 5 刘惠民. 渤海湾盆地济阳拗陷第三系火成岩岩石化学特征及成因分析[J]. 石油实验地质, 2003, 25(4): 385~ 389
- 6 杨云岭, 韩文功. 天然气藏识别与预测技术[M]. 东营: 中国石油大学出版社, 1996
- 7 傅家谟, 刘德汉. 天然气运移、储集与封盖条件[M]. 北京: 科学出版社, 1992
- 8 田景春, 李琦, 何建军等. 济阳拗陷馆陶组河流相砂体储集性及控制因素研究[J]. 矿物岩石, 1999, 19(4): 35~ 39
- 9 李学田, 张义刚. 天然气盖层质量的影响因素及盖层形成时间探讨——以济阳拗陷为例[J]. 石油实验地质, 1992, 14(3): 282~ 290
- 10 李丕龙, 翟庆龙, 荣启宏等. 东营凹陷中央背斜带油气运移聚集特征[J]. 石油勘探与开发, 2000, 27(4): 64~ 66

## FORMING OF GAS POOLS IN THE CHENJIAZHANG SALIENT, THE BOHAIWAN BASIN

Li Min, Zhao Yong, Yang Zhiwei

(Collection and Exportation Company, Shengli Oilfield, SIN OPEC, Dongying, Shandong 257000, China)

**Abstract:** The Chenjiazhuang salient is located between Zhanhua sag and Dongying sag. Oil and gas exploration there started in the 1960s. Up to now, a lot of natural gas accumulations are found. The natural gas in this area has two sources. They are from the Bonan depression and the Lijin depression. The deep natural gas migrates upward along faults, forming palaeo-generated-newly-stored type of gas accumulation. The reservoir is mainly composed of the braided channel sedimentary sand in Guantao formation and meandering river sedimentary sand in Minghuazhen formation. Moreover, the capping beds over Guantao formation and Minghuazhen formation have developed. The conditions forming gas accumulation are excellent. The plane distribution of the shallow gas in this area is mainly controlled by structural setting and sedimentary facies. The longitudinal distribution of the gas is mainly controlled by the ratio of sandstone to mudstone in formations. Exploration of natural gas in Chenjiazhuang area has a widely promising future.

**Key words:** shallow gas; reservoir; capping bed; accumulation; the Chenjiazhuang salient; the Bohaiwan Basin

(Continued from page 398)

## MARINE GAS HYDRATE RELATED TO VOLCANO-HYDROTHERMALISM

Zhao Hongwei<sup>1,2</sup>, Gong Jianming<sup>3,4</sup>, Chen Jianwen<sup>3,4</sup>, Lee Youngjoo<sup>5</sup>

(1. Jilin University, Changchun, Jilin 130026, China; 2. China Geologic Survey Bureau, Beijing 100035, China; 3. Qingdao Institute of Marine Geology, Qingdao, Shandong 266071, China; 4. Ocean University of China, Qingdao, Shandong 266071, China; 5. Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305350, Korea)

**Abstract:** Hydrocarbon in gas hydrate mainly includes biogenic and thermogenic gases. However, with increasing understandings of gas hydrate, new evidences are coming to light that there exists inorganic gas hydrate related with volcano-hydrothermalism, which is discovered in ocean floor, subduction zone or extensional valley. Field investigations and laboratory simulation have manifested that, seabed serpentinization could generate inorganic gases. In fact, we have found gas hydrate related with volcano-hydrothermalism whose sediments have thin thickness and low organic carbon quantity. Therefore, inorganic gas hydrate deposits should be paid attention to in the future.

**Key words:** serpentinization; volcano-hydrothermalism; inorganic compound; gas hydrate