

文章编号: 1000-0550(2005)01-0170-05

南海中部近代沉积物中烃类气体的地球化学特征及其来源

林卫东¹ 沈平² 徐永昌² 周永章¹

1(中山大学地球环境与地球资源研究中心 广州 510275) 2(中国科学院兰州地质研究所 兰州 730000)

摘要 测试了 37 个南海中部北部、南部陆坡以及深海平原表层近代沉积物中的烃类气体的组成和 14 个样品的甲烷碳同位素组成, 北部陆坡区甲烷的归一化平均含量 94%, 南部陆坡区 91%, 深海平原 95%, 重烃含量分布在 0~20%, 总体平均为 9%, 甲烷的碳同位素陆坡区为 $-30‰ \sim -40‰$, 深海平原区在 $-24‰$ 到 $-36‰$ 之间。陆坡区烃类气体主要为热成因气, 深海平原中的烃类气体可能与火山活动有关的有机成因气以及通过断裂到达海洋表层沉积物的无机成因气组成。

关键词 南海中部 陆坡 深海平原 近代沉积物 气体地球化学 热成因烃类气体

第一作者简介 林卫东 男 1968 年生 在读博士 地球化学

中图分类号 P593 **文献标识码** A

1 前言

南海海域及邻区处于东亚、东南亚的大陆边缘, 由多个块体、褶皱带、结合带拼合而成, 后期经过多次的改造, 形成了现今的格局。根据地壳的性质、类型、地质构造环境, 板块边缘的性质以及地球物理场特征, 南海及邻区划分为东亚大陆构造域、东亚大陆边缘构造域和西太平洋构造域^[1, 2]。南海海底地形复杂, 地貌类型多, 大致可划分为大陆架、大陆坡和深海平原^[3]。南海油气资源丰富, 目前已陆续找到一批大、中、小规模不等的油气田, 揭示了海域沉积盆地良好的油气远景^[4, 5, 6]。

基于地理地貌特征及附着介质, 本文分析了南海中部北部陆坡碳酸盐类沉积物沉积区、南部陆坡碳酸盐类沉积物沉积区、深海平原粘土类沉积区近代沉积物中烃类气体的地球化学特征, 并对其来源进行了探讨。

2 样品分布与测试

共 37 个南海近代沉积的样品, 其分布为南海中部陆坡区北部碳酸盐类沉积物样品 20 个, 陆坡区南部碳酸盐类沉积物样品 4 个(西沙群岛以南), 深海平原粘土类沉积物样品 13 个, 如图 1 所示。

将样品阴干、破碎至 80 目后, 称取 150~300 g 样品, 装入脱气瓶, 用蒸馏水排出瓶内的空气, 经废液瓶和缓冲瓶体系用真空泵将水抽出使其成为真空系统, 在水浴上将样品加热至 40℃ 左右。启动磁力搅拌仪, 小心而缓慢的加入浓磷酸, 酸与样品反应生成 CO₂ 气体和水, 释放出烃气。随着脱气量的增加, 压力增大, 气体流向 KOH (30%) 液体吸收管, CO₂ 被吸收, 烃类气体集中于吸收管的上部。待反应完全后, 通入蒸馏水, 将反应瓶和管道中的气体全部赶入 KOH 吸收管, 用注射器将气体转移到含有饱和食盐水的玻璃瓶中, 用气相色谱仪测定解析气中的烃类组分, 检测器用氢火焰离子化检测器 (FID)。色谱柱采用大口径三氧化二铝石英毛细管柱, 采用保留值定性。载气用高纯氮, 柱温 30℃, 送样量 10^μl。甲烷碳同位素组成是在中国科学院兰州地质研究所气体地球化学国家实验室 MAT-252 型质谱仪上测量的, 碳同位素分析误差范围为 0.3‰ (δ¹³C 值的表达以 PDB 为标准)。

3 结果与讨论

3.1 甲烷分布特征

陆坡区北部甲烷相对含量较低, 陆坡区南部、深海平原粘土类沉积物沉积区及火山分布区相对含量高(表 1)。烃类气体组分归一化后甲烷分布范围总

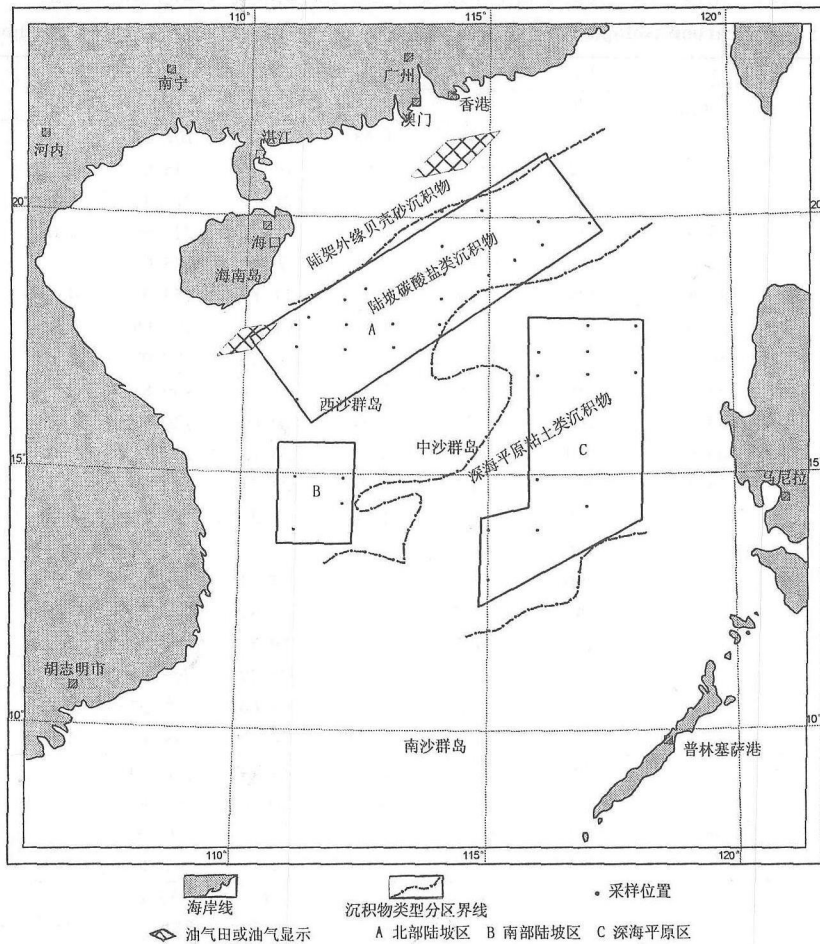


图 1 采样位置图

Fig 1 The map of sample sites

体为 80%~100%，平均 94%，陆坡区北部甲烷在烃类气体中的分布范围从 81%~95%，平均为 88%，陆坡区南部甲烷分布范围在 80%~90%，平均 91%，深海平原粘土类沉积物中甲烷的值域为 85%~100%，平均为 95%。

3.2 重烃分布

重烃分布在 0~20%，总体平均为 9%，陆坡区北部重烃分布在 5%~20%之间，平均为 12%；南部陆坡碳酸盐类沉积物中重烃分布在 5%~15%，平均为 9%；深海平原粘土类沉积物重烃分布在 0%~15%之间，平均为 5%；深海平原南部火山分布区重烃分布在 0%~15%之间，平均为 4%。总体来看，陆坡区北部重烃相对含量较高，而陆坡区南部、深海较低。

3.3 C_1/C_{1-5} 分布

C_1/C_{1-5} 总体分布在 0.7~1.0 之间，平均为 0.9。陆坡区北部 C_1/C_{1-5} 分布在 0.7~0.9 之间，平均为

0.88。陆坡区南部 C_1/C_{1-5} 比值在 0.85~0.955 之间，平均为 0.9，属湿气范围；深海平原粘土沉积物中 C_1/C_{1-5} 比值在 0.8~1 之间，平均为 0.95，已达干气的标准。以上数据表明陆坡区烃类气体较湿，而深海平原地区的偏干，这种分布形式是它们成因差异的体现。

3.4 C_2/C_3 分布

C_2/C_3 值可以提示有机质演化程度和运移情况， C_2/C_3 值总体分布范围在 2.1~20.2 之间，平均为 6.4。陆坡区北部 C_2/C_3 值整体偏低，在 2.3~6.7 平均为 3.7，分布范围较一致；陆坡区南部 C_2/C_3 为 8.0~18.0 之间，平均 13.8，而深海平原粘土类沉积物 C_2/C_3 分布在 3.0~21.0 之间，平均为 10.6，说明该区气态烃来源在三个区中具有最复杂的背景。

3.5 甲烷碳同位素组成

$\delta^{13}C_1$ 整体分布在 -24.4‰~-48.9‰ 之间，陆坡区北部 $\delta^{13}C_1$ 分布在 -44.6‰~-34.2‰ 之间，平

表 1 南海中部近代沉积物中甲烷碳同位素组成及烃类气体地球化学特征

Table 1 The carbon isotopic composition of methane and geochemistry of hydrocarbon gas

地 区	站位号	$\delta^{13}C_1$ (‰) PDB	$\mu\text{mol kg}^{-1}$					iC_4/hC_4	C_2/C_3	C_1/C_{1-5}
			C_1	C_2	C_3	C_{2+}	C_{1-5}			
A 陆坡北 部碳酸盐 类沉积物	A1		88	6.48	1.68	9.05	101.62	0.62	3.86	0.87
	A2		112	13.8	3.55	19.77	138.62	0.9	3.89	0.81
	A3	-34.6	180	14.5	4.15	21.47	211.45	0.87	3.49	0.85
	A4	-35.0	183	17.3	5.22	25.72	223.65	0.68	3.31	0.82
	A5	-34.2	126	6.88	2.3	9.18	135.08		2.99	0.93
	A6	-44.6	149	11.9	3.12	17.19	173.91	0.52	3.81	0.86
	A7	-36.6	132	14	4.97	21.95	160.99	0.41	2.82	0.82
	A8	-36.5	150	14.9	4.76	21.157	180.07	0.61	3.13	0.84
	A9	-34.9	156	13.6	4.24	19.15	186.81	0.14	3.21	0.84
	A10	-39.8	108	7.76	1.57	10.89	120.71	2.35	4.94	0.85
	A11	-34.9	219	16.7	6.75	26.12	258.61	0.71	2.47	0.80
	A12	-35.2	157	14.5	6.28	22.74	195.99	0.46	2.31	0.8
	A13		92	5.54	1.76	8.2	103.17	0.61	3.15	0.89
	A14		178	11.6	4.32	17.4	204.36	0.78	2.69	0.87
	A15		196	17.7	4.08	24.04	230.11	0.89	4.34	0.85
	A16		242	22.30	9.38	34.81	283.81	0.5	2.38	0.85
	A17		151	14.7	2.42	19.39	174.49	0.84	6.07	0.86
	A18		126	17.5	4.85	24.49	158.03	0.51	3.61	0.8
	A19		141	26.4	4.68	33.68	192.27	0.62	5.64	0.73
	A20		71	11.7	1.73	14.49	88.92	1.27	6.76	0.79
B 陆坡南 部碳酸盐 类沉积区	B1		96	11.1	0.64	11.74	107.24		17.34	0.89
	B2		73	10.2	0.56	10.76	83.56		18.21	0.87
	B3	-48.9	94	6.44	0.56	7	100.8		11.5	0.93
	B4		90	5.92	0.74	6.66	97.06		8	0.93
C 深海平 原粘土类 沉积区	C1		52			0	52.2			1
	C2		48	2.42	0.12	2.54	51.31		20.17	0.94
	C3	-35.3	101	2.82	0.3	3.12	105.46		9.4	0.96
	C4	-35.8	119	2.24	0.15	2.39	122.42		14.93	0.97
	C5		67	2.4		2.4	69.26			0.96
	C6		72	8.7	2.51	12.1	86.23	0.79	3.47	0.84
	C7		96	6.29	1.31	8.33	104.96	0.78	4.8	0.92
	C8		73	3.13		3.13	76.53			0.96
	C9		36	3.89		3.89	40.29			0.9
	C10		56	2.01		2.01	58.31			0.97
	C11		20			0	19.701			1
	C12		82	0.29	0.14	0.43	82.33		2.07	0.99
	C13	-24.4	96	11.2	0.61	11.81	108.01		18.36	0.89

均为 -36.6% ，陆坡区南部只有一个样品， $\delta^{13}C_1$ 值为 -48.9% ；深海平原粘土沉积物沉积区在 -35.8% ~ -24.4% 之间；火山分布区为 -24.4% 。深海平原区的 $\delta^{13}C_1$ 值最重，陆坡区北部次之，陆坡区南部相对偏轻（表 1）。

3.6 烃类气体来源分析

近代沉积物中烃类气体常为多源复合型，主要可能的来源有三种。一是在厌氧条件下，由于酶对有机质的微生物分解作用，使 CO_2 、甲酸盐、乙酸盐及甲醇等化合物还原成烃类化合物—甲烷及其同系物即细

菌成因的烃气^[7~9]；二是由于热力作用过程引起有机质热降解形成的烃类气体^[10~11]。三是来自地下深部位的无机成因气^[12]，由于这三种来源的气体的生成环境、形成机理相差很大，相应的不同成因形成的气体其烃类气体的组分组成、甲烷碳同位素等的差异甚大，这种地球化学特征差异成为判识其成因和来源的基础。

陆坡区北部烃类气体甲烷相对含量低，重烃相对、绝对含量高， C_1/C_{1-5} 偏小， C_2/C_3 比值偏高，甲烷碳同位素偏重，（图 2），陆坡区南部甲烷、重烃含量低

于陆坡区北部, C_1 — C_{1-5} 虽然大于北部,但仍属湿气的范围,表明陆坡区南部、北部碳酸盐沉积物中烃类气体主要为热成因的。这些热成因的烃类气体可能主要来源于地下深处的油气田或烃源岩,因为分布在或邻近陆坡区有许多沉积盆地,如珠江口、琼东南、莺歌海、北部湾、西沙海槽、尖峰、双峰、笔架南、中建南等盆地,这些盆地的新生代沉积 2~11km,资源丰富,油气地质条件也相当有利^[13],因此本文研究中检测到的热成因的烃类气体无疑是这一地区的地下油气资源、海洋浅层沉积物气水化合物的一个良好显示。

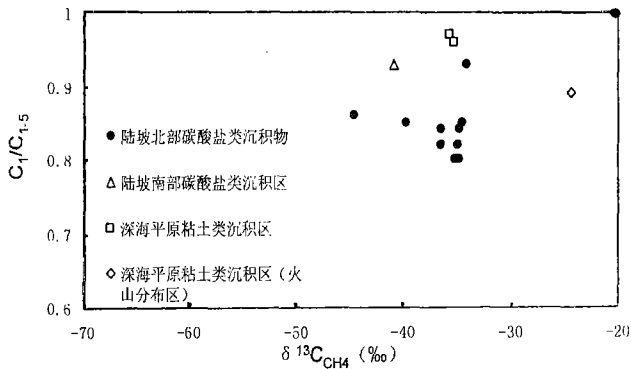


图 2 南海中部近代沉积物中烃类气体 $\delta^{13}C_1$ — C_1 — C_{1-5} 关系图

Fig. 2 Plot of $\delta^{13}C_1$ — C_1 — C_{1-5} of

hydrocarbon gas from modern sediments in the central Nanhai

深海平原区近代沉积物中烃类气体的地球化学特征与陆坡区相比有一定区别,主要表现在甲烷碳同位素偏重,如在深海平原区所测的两个样品的 $\delta^{13}C_1$ 值分别为 -35.8% 和 -35.3% ,在火山岩分布区测得一个样品的 $\delta^{13}C_1$ 值重达 -24.4% ,烃类气体组分特征与陆坡区相比,具有甲烷相对含量低,湿度系数大的特点,笔者认为深海平原区和火山分布区近代沉积物中烃类气体具有有机成因气和无机成因气复合的特点。有机成因气特别是热成因气的存在表现在含有一定量的重烃,这种热成因气可能来自下伏油气聚集,也有可能源自由于火山活动提供热量使该区沉积有机质变质程度增高而产生的烃类气体,深部无机成因气体混入的地球化学证据表现在具重的甲烷碳同位素值上。南海深海平原区陆壳较薄,断裂非常发育,火山活动频繁^[14],因此深部的无机成因烃类气体可能沿着这些通道进入海洋浅层的沉积物中。

4 结论

(1) 南海陆坡区甲烷平均含量低,有相对较高含

量的重烃,甲烷的碳同位素绝大部分在 35% 和 40% 之间,表明陆坡区烃类气体主要为热成因气,是该区地下油气资源、海洋浅层沉积物中气水化合物的一个良好显示。

(2) 深海平原中的烃类气体的组成与陆坡相比较干,但有一定含量的重烃,甲烷的碳同位素普遍偏重,表明其来源较复杂,如 C13 站点其甲烷具有最重的同位素组成 (-24.4%),可能与深部的无机气有关,但该点 C_{2+} 达 $11.8\mu l/kg$ 属 B、C 两区的第二高值点,应与有机质热降解形成的烃气相关,因而该区部分气可能是无机和有机成因气的混合。

参考文献 (References)

- 1 许东禹,刘锡清,张训华,等. 中国近海地质. 北京:地质出版社, 1997. 210~260 [Xu Dongyu, Liu Xiqing, Zhang Xunhua et al. China offshore geology. Beijing: Geological Publishing House, 1997. 210~260]
- 2 李继亮. 中国东南大陆及相邻海域岩石圈结构、组成与演化. 地球科学进展, 1996, 11(2): 221~222 [Li Jiliang. Crustal structure composition and evolution of southeastern China and adjacent marine area. Advance in Earth Sciences, 1996, 11(2): 221~222]
- 3 谢以萱. 南海的陆缘扩张地貌. 热带海洋, 1986, 5(2): 12~18 [Xie Yixuan. Continental margin outstretched physiognomy of South China Sea. Tropic Oceanology, 1986, 5(2): 12~18]
- 4 罗明,侯小颖. 深化改革促进发展迎接新的挑战. 中国海上油气(工程), 1996, 8(1): 1~4 [Luo Ming, Hou Xiaoying. Deepen reform promote development and welcome new challenge. China Offshore Oil and Gas(Engineering), 1996, 8(1): 1~4]
- 5 王善书,等. 沿海大陆架及毗邻海域油气区. 石油工业出版社, 1990 [Wang Shanshu et al. Oil and Gas Region of China Offshore Continental and Adjacent Marine Area. Beijing: Petroleum Industry Press, 1990]
- 6 吴进民,陈艺中,周华. 中国海区及邻域地质地球物理特征. 北京:科学出版社, 1996, 369~375 [Wu Jimin, Chen Yizhong, Zhou Hua. Geological and geophysical characteristic of China offshore and adjacent marine area. Beijing: Science Press, 1996, 369~375]
- 7 Farrington JW, and Meyers PA. Hydrocarbons in the marine environment. In Environmental Chemistry. London: The Chemical Society, Vol. 1, 1975, 109~136
- 8 Coleman D.D. Fractionation of carbon and hydrogen isotope by methane oxidizing bacteria. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1981, 45: 1033~1037
- 9 Baker JF, et al. Carbon isotope fractionation during microbial methane oxidation. Nature, 1981, 293(3): 289~291
- 10 徐永昌,等. 天然气成因理论及应用. 北京:科学出版社, 1994, 178~188 [Xu Yongchang et al. Genetic Theory of Natural Gas and Its Application. Beijing: Science Press, 1994, 178~188]
- 11 徐永昌,刘文汇,沈平. 含油气盆地油气同位素地球化学概述. 沉积学报, 2001, 19(2): 161~168 [Xu Yongchang, Liu Wenhui

- Shen Ping. An outline of petroleum isotopic geochemical research in petroleum-bearing Basins. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2001, 19(2): 161~168]
- 12 郭占谦, 王先彬. 松辽盆地非生物成因气的探讨. *中国科学 (B 辑)*, 1994, 23(3): 303~305 [Guo Zhanqian, Wang Xianbin. The discuss on non biogenetic natural gas of song liang basin. *Chinese Science (B)*, 1994, 23(3): 303~305]
- 13 金庆焕, 等. 南海地质与油气资源. 北京: 地质出版社, 1989 [Jin Qinhua et al. *Geology and Petroleum Resources of the South China Sea*. Beijing: Geological Publishing House, 1989]
- 14 刘光鼎. 中国海及邻近海区地质与地球物理特征. 北京: 科学出版社, 1992 [Liu Guangding. *Geological and Geophysical Characteristics of Chinese Sea and Nearby Marine Area*. Beijing: Science Press, 1992]

Geochemical Characteristics and Source of Hydrocarbon Gases of Recent Sediment from South China Sea

LN Wei dong¹ SHEN Ping² XU Yong chang² ZHOU Yong zhang¹

1(Center for Earth Environment and Resources Sun Yat Sen University Guangzhou 510725)

2(Lanzhou Institute of Geology Chinese Academy of Sciences Lanzhou 730000)

Abstract 37 samples of hydrocarbon gases in the recent sediment from South China Sea were analyzed for their geochemical composition and 14 samples were analyzed for isotopic composition of methane. The relative average content of methane in the northern continental slope, southern continental slope and deep sea plain is 95%, 91% and 94%, respectively. The content of heavy hydrocarbon gas is between 0 to 20%, average 9%. The isotopic composition of methane in continental slope area ranged from 30 to 40 and 24 to 36 in deep sea plain area. Those data show that hydrocarbon gases in the recent sediment from continental slope area maybe come from thermal genetic gases and those from deep sea plain area may have two resources which either might be originated from biogenetic gases or from non-biogenetic gases via fault.

Key words South China Sea, continental slope, recent sediment, gas geochemistry, thermal genetic hydrocarbon gases