

富生烃凹陷背景下热成因气对水合物成藏的贡献探讨

丛晓荣^{1,2)}, 苏明³⁾, 吴能友^{4,5)}, 乔少华^{1,2)}, 沙志彬⁶⁾, 卢海龙⁷⁾, 苏丕波⁶⁾

1) 中国科学院天然气水合物重点实验室, 中国科学院广州能源研究所, 广州, 510640;

2) 广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室, 广州, 510640;

3) 中山大学海洋科学学院, 广州, 510006;

4) 国土资源部天然气水合物重点实验室, 青岛海洋地质研究所, 山东青岛, 266071;

5) 海洋国家实验室海洋矿产资源评价与探测技术功能实验室, 山东青岛, 266071;

6) 国土资源部广州海洋地质调查局, 广州, 510710; 7) 北京大学工学院能源与资源工程系, 北京, 100871

内容提要:近年来海域水合物的实际钻探结果显示, 当富生烃凹陷具有适宜的水深、温度、压力等地质条件时, 浅部沉积物往往是水合物的潜在富集区域。尽管富生烃凹陷具有优异的生排烃潜力, 热成因气较为充足, 为水合物的形成提供充足的气体来源, 但实际调查表明浅部地层中水合物的气体组分和碳同位素更多地表现为微生物成因气或混合成因气的特征, 并没有深部热成因气形成的天然气水合物广泛发育的特征。2007 年和 2015 年在我国南海北部陆坡神狐海域白云凹陷进行了两次水合物钻探, 与 2007 年获取的具有微生物成因特征或热成因气贡献非常小的混合成因水合物相比, 在 2015 年钻探中, 有钻孔站位的烃类组分测定揭示了较高含量的乙烷和丙烷, 从而直接证实了该站位的水合物气源主要是热成因气。白云凹陷内油气钻井地球化学测试分析显示, 虽然深部烃类气体受东沙运动的影响存在大规模的逃逸和散失, 但部分热成因气仍然可以通过断层、底辟和气烟囱等垂向通道运移至浅部地层之中形成天然气水合物。通过两个钻探区“深部烃源层系—中部运移通道—浅部水合物矿体”三者的垂向耦合对水合物成藏的控制研究, 指出通道类型和运移效能的差异可能是导致同一富生烃凹陷背景下的两个水合物矿藏存在差异的主要原因。对于 2007 年钻探区而言, 在深部热成因气沿着效能较低的通道发生自下而上的长距离运移过程中, 可能会发生气体组分分异和碳同位素分馏等作用, 导致气体的地球化学更多地表现为“微生物成因气”的特征。而在 2015 年钻探区, 由于断裂、底辟构造发育, 深部热成因气可以被更有效地输送至水合物成藏沉积地层中, 气体组分和同位素没有发生显著的变化。

关键词:富生烃凹陷; 天然气水合物; 气体组分; 同位素分馏; 流体运移; 神狐海域

天然气水合物储量巨大、分布广泛、燃烧释放热量高、无污染等特性, 被誉为石油、天然气、煤等化石能源的替代性能源 (Kvenvolden, 1993), 并成为现今科学界一个活跃的研究热点。到目前为止, 全球已有超过 220 处的海域发现了直接或间接指示天然气水合物存在的地质、地球物理和地球化学证据。特别是在陆坡海域富生烃凹陷背景下, 水深、温压、气源等条件为浅部水合物的形成和聚集提供了适宜的条件。尽管富生烃凹陷深部优异的生排烃潜力能

够提供较为充足的热成因气, 如 Okhotsk 海北部 Derugin 盆地和墨西哥湾 Terrebonne 盆地均有热成因水合物的发现 (Lüdmann and Woon, 2003; Boswell et al., 2012), 但实际水合物钻探显示, 浅部水合物中的气体组分更多表现为微生物成因或混合成因特征, 如黑海、里海、墨西哥湾、地中海、挪威海等地区 (Limonov and Weering, 1997; Ginsburg and Soloviev, 1997; Chen and Cathles, 2003; Chen et al., 2004; Lykousis et al., 2009; Vaular

注: 本文为油气藏地质及开发工程国家重点实验室 (成都理工大学) 开放基金 (编号 PLC201407)、国土资源部海底矿产资源重点实验室开放基金 (编号 KLMMR-2017-B-07)、国家自然科学基金面上基金项目 (编号 41576048)、广州市珠江科技新星、中国石油-中国科学院科技合作项目 (编号 2015A-4813) 联合资助成果。

收稿日期: 2016-07-28; 改回日期: 2017-02-26; 责任编辑: 周健。

作者简介: 丛晓荣, 女, 1983 年生。硕士, 助理研究员, 目前主要从事含油气盆地分析、海域天然气水合物成藏与资源评价等方面的科研工作。Email: congxr@ms.giec.ac.cn。通讯作者: 苏明, 男, 1983 年生。博士, 副教授, 目前主要从事深水沉积体系及资源效应、海域天然气水合物成藏地质条件分析等方面的教学和科研工作。Email: suming@ms.giec.ac.cn。

et al., 2010)。因此,在海域富生烃凹陷背景下,建立“深部烃源层系—中部运移通道—浅部水合物矿体”三者的垂向耦合关联,分析深部热成因气体对浅部水合物成藏和分布的贡献,已成为海域水合物勘探和资源评价的热点。如西南巴伦支海,通过精细刻画含气流体运移通道的特征,建立了深部烃源岩层系与浅部流体渗漏之间的关联,进而初步探讨了深部热成因气对水合物的贡献(Ostanin et al., 2013, Vadakkepuliambatta et al., 2013)。

南海北部陆坡神狐海域是我国海域水合物勘探的重点区域,2007 年和 2015 年,国土资源部广州海洋地质调查局分别进行了两次水合物的钻探航次(GMGS01 和 GMGS03),均获取了水合物的实物样品。这两次水合物钻探区位于珠江口盆地白云凹陷内(图 1),相距很近,属于典型的海域富生烃凹陷背景(Zhu Weilin, 2010)。2007 年 GMGS01 航次结果显示,水合物分解气中甲烷含量为 99.89%~99.91%, C_1/C_{2+} 范围为 911~1094, $\delta^{13}C_{CH_4}$ 值范围

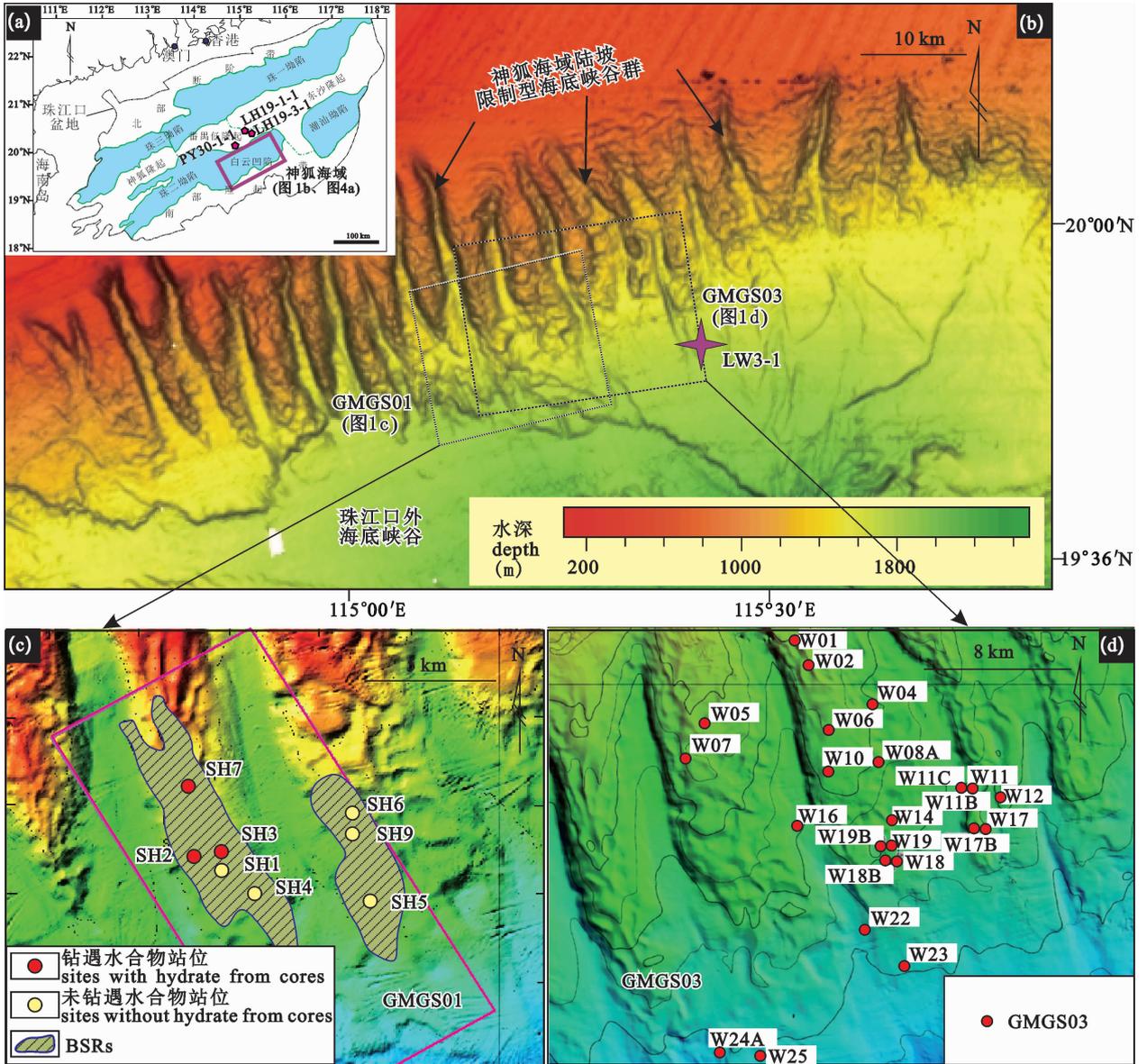


图 1 南海北部陆坡区神狐海域区域位置图

Fig. 1 Regional location map of the northern continental slope in South China Sea

(a) 珠江口盆地构造划分图及使用的油气钻井位置; (b) 神狐海域海底地貌特征及两次水合物钻探区位置图;

(c) 2007 年神狐海域水合物钻探(GMGS01)井位图; (d) 2015 年神狐海域水合物钻探(GMGS03)井位图

(a) Tectonic division of the Pearl River Mouth Basin and the locations of industrial boreholes;

(b) seafloor topography of the Shenhu area and the locations of gas hydrate drilling areas;

(c) locations of drilling sites of GMGS01 in 2007; (d) locations of drilling sites of GMGS03 in 2015

为 $-60.9\%_0 \sim -56.7\%_0$ (Fu Shaoying and Lu Jing'an, 2010; Wu et al., 2011; Zhu et al., 2013), 说明水合物的气体来源是微生物成因气, 或是以 CO_2 还原作用形成的甲烷占主导的混合成因气(图2), 深部热成因气贡献较少(Wu et al., 2011; Zhu et al., 2013)。2015年GMGS03航次W17站位和W19站位的地球化学分析结果揭示了较高含量的乙烷和丙烷(图3), 明确证实II型水合物在南海北部的存在(Yang et al., 2015; 广州海洋地质调查局, <http://www.hydz.cn/showinfo-4599.html>), 即深部热成因气在浅部水合物形成和聚集过程中发挥了重要作用。

从这两个钻探区的平面分布可以发现, 二者呈相邻分布(图1), 在均处于白云凹陷的前提下, 是什么原因导致同一富生烃凹陷背景下两个相距很近的钻探区内水合物存在明显的差异? 对于GMGS01钻探区而言, 深部热成因气是否真的对水合物形成和聚集没有贡献, 或者是非常微小的贡献? 还是在实际地质条件下, 由于某些原因忽视热成因气的贡献? 本文综合通过油气钻井对研究区深部烃源条件的揭示, 基于对神狐海域含气流体运移通道的刻画和对比, 从通道类型和运移效能差异的角度对两个钻探区内水合物的差异进行了解释和分析, 进而指出GMGS01钻探区具有“热成因气供给量有限、垂向运移距离长、通道运移效能低”等特征, 存在发生天然气组分分异和同位素分馏的可能性, 并认为这种可能性是2007年神狐水合物钻探区内热成因气贡献微弱的主要原因。

1 区域地质背景

神狐海域位于南海北部陆坡的中部, 西沙海槽与东沙群岛之间, 水深范围600~1500 m, 构造上隶属于珠江口盆地白云凹陷(图1a)。珠江口盆地中新世以来, 受东沙运动的影响, 白云凹陷遭受了大规模的构造沉降(Cong Xiaorong et al., 2013)。同时东沙运动诱发深部含气流体的逃逸和散失(Chen et al., 2013), 导致白云凹陷内底辟构造、多边形断层、气烟囱等流体运移通道的发育。中中新世之后, 凹陷内的沉积充填以半深海—深海相沉积为主, 陆架边缘三角洲、深水水道、块体流沉积体较为发育(Pang Xiong et al., 2006)。

神狐海域位于陆架陆坡区域, 珠江水系位于其北侧, 珠江口外海底峡谷位于其南侧(图1b)。海底地貌特征揭示, 在这一区域发育大约17条海底峡谷

(图1b), 即陆坡限制型海底峡谷群(Li et al., 2016; Liu Jie et al., 2016)。Su Ming et al. (2015)利用区域内2D地震测线, 基于海底地形的变化特征, 自北向南将神狐海域划分为3个区域: 由较大的坡度、明显的进积特征变化为海底粗糙、海底峡谷大量发育、沉积物失稳频发的区域, 再变化为坡度较缓的开阔区域。

2 区域热成因气和生物成因气潜力

新生代以来, 南海北部大陆边缘沉积了巨厚的沉积层, 厚度达1000~7000 m, 沉积物中的有机碳含量(TOC)为0.46%~1.9%, 具有巨大的油气资源潜力(Ma Wenhong et al., 2008)。白云凹陷位于南部拗陷带的珠二拗陷东部(图1a), 是珠江口盆地最大的富生烃凹陷, 面积约12000 km², 最大沉积厚度近10000 m, 平均厚度超过5000 m (Zhu Weilin, 2010)。始新世—早渐新世时期, 白云凹陷处于大型中深湖背景, 封闭的湖盆环境、潮湿的气候特征和较高的沉积速率, 为该时期文昌组和恩平组烃源岩的形成提供了条件(Pang Xiong et al., 2008)。LW3-1油气田的发现, 证实了白云凹陷有着巨大的油气资源潜力(Zhu Weilin et al., 2011)。油气钻井资料显示, 文昌组沉积物的有机碳含量为0.65%~5.2%, 有机质类型以II₁型干酪根为主, 大部分处于过成熟阶段, 主要分布在白云凹陷的南部; 恩平组泥岩的有机碳含量为0.3%~5.6%, 碳质泥岩中有机碳含量可达6.1%~22.1%, 有机质类型以II₂型干酪根为主, 处于成熟阶段, 在白云凹陷北部最为发育(Wang Cunwu et al., 2005; Fu Ning et al., 2007)。LW3-1-1井天然气地球化学分析表明, 珠海组中泥岩的有机碳含量为1.0%~1.5%, 有机质类型以II₂型干酪根为主, 处于低成熟阶段(Zhu Junzhang et al., 2008)。因此, 始新统文昌组、始新统一渐新统恩平组和上渐新统珠海组, 是珠江口盆地的三套区域性烃源岩, 具有优异的热成因气潜力。

中新世以来, 珠江口盆地进入区域性的沉降阶段, 中浅部地层中, 以半深海—深海细粒沉积为主, 厚度较大, 有机质丰度较高, 具有良好的微生物气供给潜力(He Jiexiong et al., 2008)。利用SH2站位的水深、层序地层格架和地温梯度等数据, Su Pibo et al. (2010)模拟了该站位处地层的有机质成熟度, 认为中浅部地层中(如韩江组、粤海组和万山组)有机碳含量为0.2%~0.5%, 有机质成熟度较低,

以微生物成因气的产出为主。根据实测的海底温度和地温梯度,Zhu et al. (2013)推测神狐海域微生物成因气主要来源于海底之下 416~1165 m 的深度范围。此外,在神狐海域发现了大量的自生碳酸盐岩,具有极负的 $\delta^{13}\text{C}$ 值($-47.65\text{‰}\sim-29.67\text{‰}$)和较高的 $\delta^{18}\text{O}$ 值($3.75\text{‰}\sim4.31\text{‰}$),说明该海域的自生碳酸盐岩是甲烷厌氧氧化的产物,而富 ^{18}O 的流体可能是来源于天然气水合物的分解(Lu Hongfeng et al., 2006)。上述研究均揭示了神狐海域具有较为丰富的微生物成因甲烷的供给潜力。

3 气体组分特征及来源

2007 年在神狐海域由广州海洋地质调查局组织实施了我国首次海域天然气水合物的钻探(GMGS01),共钻探井位 8 个,在其中 3 个站位的沉积物中获取了水合物的实物样品(图 1c)(Wu et al., 2008; Yang et al., 2008)。考虑到沉积物孔隙间的游离烃可能更为真实反映了现阶段水合物的信息(Zhu Youhai et al., 2008),通常选择顶空气和水合物分解气用于对气体的来源进行判定。地球化学测试分析结果显示,柱状沉积物中顶空气的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 为 $-74.3\text{‰}\sim-46.2\text{‰}$,大部分小于 -55‰ ;水合物分解气甲烷含量达到 99.89% 和 99.91%, C_1/C_{2+} 范围为 911~1094, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 为 $-60.9\text{‰}\sim-56.7\text{‰}$ (Fu Shaoying and Lu Jing'an, 2010; Wu et al., 2011; Zhu et al., 2013)。表明形成水合物的烃类气体主要来自 CO_2 的微生物还原作用(图 2),指示神狐海域的水合物天然气是微生物成因,或是 CO_2 还原作用形成的甲烷占主导的混合气源成因,深部

热成因甲烷的贡献非常少(Wu et al., 2011; Zhu et al., 2013)。

2015 年广州海洋地质调查局在神狐海域进行了南海北部陆坡区第三次水合物实际钻探(GMGS03),历时 88 天,共钻探 19 个站位(图 1d)。现场样品的地球化学分析显示,甲烷在所有的气体样品(顶空气、空隙气及保压岩芯释压气)分析中均为主要成分,但也有其他气体含量增多的情况,乙烷和丙烷于海底以下 135~157.5 m 之间的浓度比海底以下 100~135 m 之间的浓度高(Yang et al., 2015)。W17 站位的随钻电阻率和速度值显示水合物位于稳定带底部,其乙烷、丙烷含量较高,可能存在 II 型天然气水合物。在 W19 站位保压岩芯 W19B-21A 全部气体组分摩尔比(甲烷:乙烷:丙烷为 0.993:0.0046:0.0022)显示存在 II 型天然气水合物(图 3)(Yang et al., 2015; 广州海洋地质调查局, <http://www.hydz.cn/showinfo-4599.html>)。热成因水合物的发现在我国南海尚属首次,这对于神狐海域水合物成藏的研究具有重要的指示和对比意义。

4 讨论

4.1 神狐海域 GMGS01 和 GMGS03 钻探区气体运移通道的差异

2007 年 GMGS01 钻探区和 2015 年 GMGS03 钻探区均属于白云富生烃凹陷,且二者相距很近(不超过 15 km)(图 1),然而二者在水合物气体来源上却具有较为明显的差异,GMGS01 区以微生物成因气为主,热成因气贡献非常有限,而在 GMGS03 区

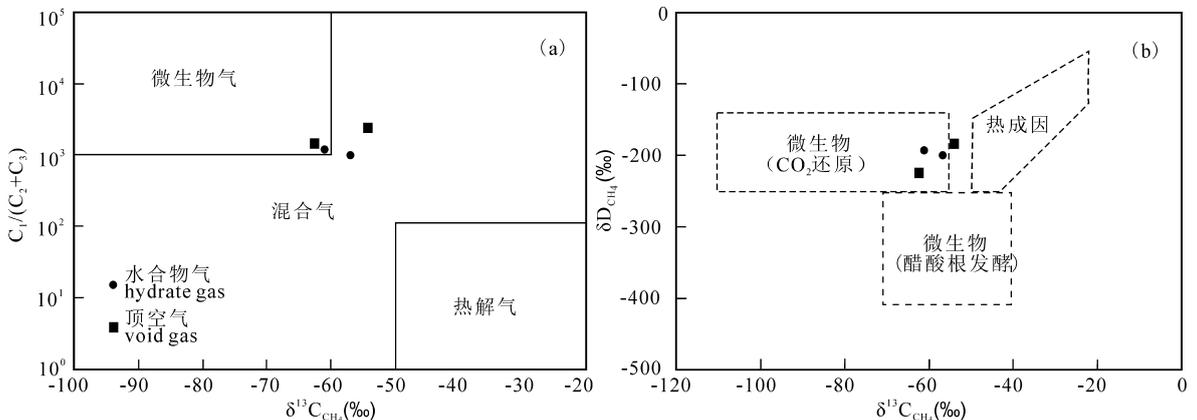


图 2 GMGS01 钻探区气体地球化学测试分析结果

Fig. 2 Geochemical results of the GMGS01

(a)— $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 与 $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ 散点图;(b)— $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 与 $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$ 散点图(修改自 Zhu et al., 2013)

(a)—Scatterplot of $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ and $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$; (b)—scatterplot of $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ and $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$ (modified from Zhu et al., 2013)

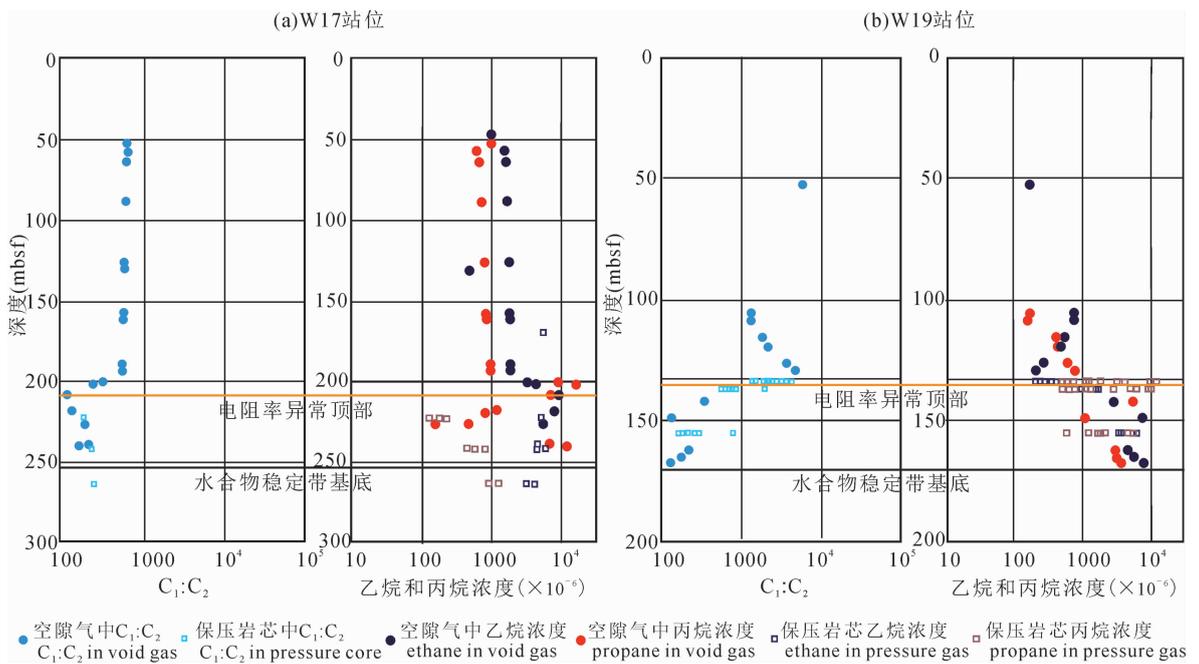


图3 GMGS03 钻探区 W17 站位(a)和 W19 站位(b)烃类气体组分特征(修改自 Yang et al., 2015; 广州海洋地质调查局, <http://www.hydz.cn/showinfo-4599.html>)

Fig. 3 Hydrocarbon gas compositions of Sites W17 (a) and W19 (b) in GMGS03 (modified from Yang et al., 2015; <http://www.hydz.cn/showinfo-4599.html>)

明确检测出 II 型热成因气形成的水合物(图 3)。从含气流体运移通道的角度对这两个区块进行了对比, 希望为“同一富生烃凹陷背景下两个相距很近的钻探区内水合物天然气存在明显差异”进行研究, 对这一问题提供初步的分析和解释。

区域内的 2D 和 3D 地震资料显示神狐海域内的含气流体运移通道由气烟囱(Sun et al., 2012)、大尺度断层、底辟构造、中小尺度的断层和渗透层所组成(Chen et al., 2013; Qiao Shaohua et al., 2014), 并根据流体运移可能的运移方向将其分为垂向运移通道和侧向运移通道(Su Ming et al., 2014)。通过平面分布可以发现, 大尺度断层在 GMGS01 区块内并不发育(图 4a), 气烟囱是该区域内流体垂向运移的主要路径, 顶部存在明显的强振幅反射带可能暗示了含气流体的充注(图 4b 和图 4c)。此外, 在这一区域还发育大量的中小尺度的断层, 这些断层与气烟囱相连(图 4b 和图 4c), 扩大了气烟囱的影响范围, 并可能进一步促进了含气流体的垂向运移能力(Su Ming et al., 2014; Yang et al., 2015; Su et al., 2016a)。

图 4d 揭示了大尺度断层的剖面特征, 可以观察到大尺度断层对浅部地层和深部地层起到的连通作用, 断层沟通了深部的一套强振幅反射和浅部晚中

新世以来的沉积充填序列(图 4d)。这套可以区域性追踪的强振幅反射可能对应着深部富泥质沉积层, 推测可能为研究区内潜在的烃源层系。与 GMGS01 区块相比, 在更靠近神狐海域东部的 GMGS03 区块, 底辟构造更为明显, 局部可见因气体充注造成的低速异常而导致的同相轴下拉现象(图 4e)。此外, 区域内大尺度断层主要分布在神狐海域的东北部和东部(图 4a)(Su Ming et al., 2014), 在 GMGS01 区块并不发育, 而在 GMGS03 区块中有所出露, 并且越往东北部和东部, 断层越密集(图 4f)。

从含气流体运移通道的类型来看, GMGS01 区块以气烟囱和中小尺度断层作为主要的运移路径, 而 GMGS03 区块内则发育底辟构造和大尺度断层(图 4)。仅从路径的类型差异, 可以初步得知, GMGS03 区块内的通道运移效能更高, 源自深部的热成因气能够沿着底辟和断层更好地垂向运移至水合物稳定带内。

4.2 神狐海域深部烃类气体运移

针对 2007 年 GMGS01 钻探结果, Gong Jianming et al. (2010) 和 Hui et al. (2016) 认为在南海北部陆坡区存在微生物成因和热成因两种类型的水合物, 但热成因水合物稳定带底界更深, 深部烃类

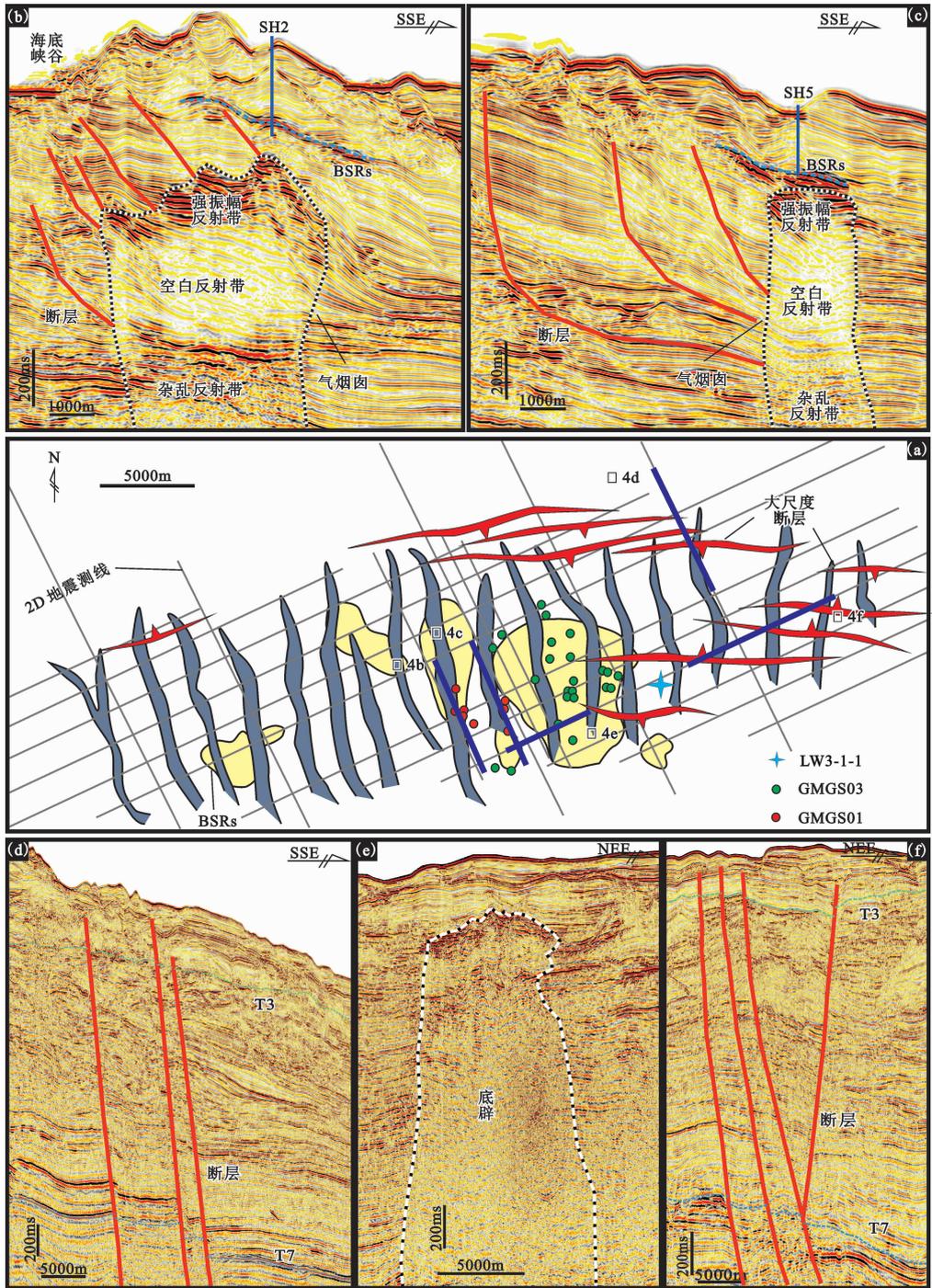


图 4 GMGS01 和 GMGS03 区块含气流体迁移通道类型对比

Fig. 4 Comparison of the gas-bearing fluids migrating pathways between GMGS01 and GMGS03

气体很少能运移至浅部,因此 2007 年 GMGS01 区块内较浅的钻探站位无法获得热成因类型的水合物。Su Pibo et al. (2010)通过对过 SH2 站位地震剖面的分析,GMGS01 区块发育的断裂可以直接沟通海底,深部热解气发生散失,进而导致钻井处热成因气对水合物贡献较小,这一观点也得到了 Zhu et al. (2013)的认可。Chen et al. (2013)认为东沙运动的存在导致了大规模的超压释放,热成因气大规

模散失,此后含气流体的垂向运移能力急速下降,仅有很少量的深部热成因气体能够进入到浅部地层的水合物稳定带内。

然而,白云凹陷北部 PY30-1-1、L19-3-1 和 L19-1-1 钻井的地球化学测试分析数据(Hou Dujie et al., 2008;Zhu et al., 2009),显示在 1000 m 的地层中存在碳同位素重于-30‰的甲烷气,具有明显的热成因气特征,而在更浅的 650 m 处, $\delta^{13}C_{CH_4}$ 仍

大于 -45% ,且 C_1/C_{2+} 小于30,依然表现出热成因甲烷特征(图5)(Su et al., 2016b)。此外,神狐海域浅层沉积物样品的酸解烃分析结果显示,甲烷丰度大于90%,含一定量的乙烷、丙烷及少量丁烷, $C_1/(C_2+C_3)$ 比值均小于50,且 $\delta^{13}C_{CH_4}$ 为 -29.8% ~ -48.2% ,呈现出典型的热成因气特征(Huang et al., 2011)。2015年在相距15 km钻探的GMGS03区块内发现了热成因水合物(Yang et al., 2015;广州海洋地质调查局, <http://www.hydz.cn/showinfo-4599.html>),为深部烃类气体能够有效运移至浅部水合物稳定带内提供了直接证据。通过对GMGS01区块8个站位地球物理资料的分析,Wang et al. (2014)将深部烃类气体的垂向运移作为控制该区域水合物成藏和分布的关键因素,认为SH2、SH3和SH7站位水合物的获取,均是深部热成因气运移至稳定带内的结果。

4.3 GMGS01 区块热成因气对水合物成藏的贡献

4.3.1 深部烃类气体组分分异和碳同位素分馏

近年来的实验分析和数值模拟结果显示,在烃类气体的运移过程中,其化学组分和碳同位素可能会发生变化。不同碳数的烃类气体由于分子体积和质量存在差异,导致各自的扩散能力不同,引起气体组分发生“分异”,使得 C_1/C_{2+} 值随着运移距离的增加而增加,常称之为“干燥作用”(Zhang and Zhu, 2008)。也就是说,极高的 C_1/C_{2+} 值不仅是产甲烷菌活动的结果,也有可能指示了烃类气体在长距离搬运过程中发生了干燥作用(Lorenson and Collett, 2000; Matsumoto et al., 2011)。另一方面,由于重的碳同位素 ^{13}C 较轻的碳同位素 ^{12}C 更容易被岩石矿物、有机质吸附,而 $^{12}C-^{12}C$ 键又比 $^{12}C-^{13}C$ 键更容易断裂,因此长距离的运移过程有可能导致 ^{12}C 的增加,出现 $\delta^{13}C_{CH_4}$ 值偏负的表征,即发生“分馏作用”,且这种效应与运移机制和介质有关(Prinzhofer and Pernaton, 1997)。碳同位素分馏作用的根本原因是由于 $^{12}CH_4$ 和 $^{13}CH_4$ 在质量、吸附能、解吸附能以及溶液析出能等方面存在差异,导致了分子扩散运移速度的差异,进而使得同位素在扩散过程中出现富集程度的不同(Chanton, 2005)。随着运移距离的增大,残余甲烷更加趋于贫 ^{13}C ,即 $\delta^{13}C_{CH_4}$ 数值逐渐变小,表现出微生物成因气的特征。这种“分馏效应”会在漫长的地质年代和长距离的扩散运移过程中十分明显。实验室模拟研究证实了这种分馏效应的存在,并认为分馏程度与原始烃源岩有机碳含量、甲烷运移机制和距离、温度-压力条件以及介质

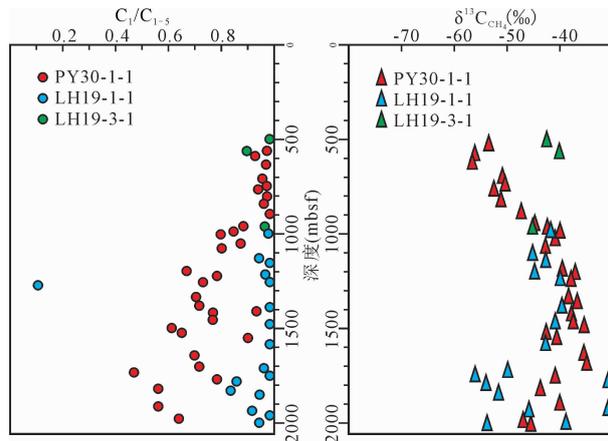


图5 白云凹陷北部油气钻井地球化学测试数据显示浅部地层中热成因气的存在

Fig. 5 Geochemical analyses of the industrial boreholes in the northern Baiyun Sag showing the existence of thermogenic gases in the shallow strata

有关(Zhang and Krooss, 2001)。数值模拟研究认为甲烷运移过程中同位素分馏主要源于物质输运过程,而不是相态的转变(Xia and Tang, 2012)。总体上来看,深部烃源岩总有机碳含量越高,甲烷运移速度越小,介质渗透率和温度越低,则扩散过程中甲烷同位素分馏程度越高,特定条件下可达 5% ~ 10% (Zhang and Krooss, 2001)。

烃类气体运移过程中发生同位素分馏效应的实例在一些油气田中已经得到了验证。荷兰格罗宁根气田, $\delta^{13}C_1$ 在流体运移通道前方为 -36.6% ,后方为 -29.5% ~ -31.6% ,二者相差 5.0% ~ 7.1% (Boigk et al., 1976),这种差异被认为是运移过程中同位素分馏导致(Stahl, 1977)。美国俄怀明州Antelope Creek钻井2590.80 m之下的 $\delta^{13}C_1$ 值为 -48% 左右,之上该数值随深度降低,至304.80 m处为 -67% ;这种变化在科罗拉多州Fecleral钻井同样得到验证,由3048.00 m至地表 $\delta^{13}C_1$ 值从 -35% 逐渐变化为 -64% ,甲烷碳同位素负偏与垂向运移存在明显的关联(Reitsema et al., 1981)。此外,在美国路易斯安那州Lena气田和孟加拉国Bengal前缘带含气区,在烃类气体垂向运移过程中均存在着甲烷的碳同位素分馏效应(James, 1990; Shamsuddin, 1991; 陈安定等,1994)。

4.3.2 黑海盆地热成因气对水合物成藏的贡献

黑海盆地是一个起源于白垩纪时期的弧后盆地,可分为西部和东部两个部分,在上新世的裂后阶段沟通为一个完整的盆地(Nikishin et al., 2003),晚渐新世时期的沉积充填序列为黑海盆地主要的烃

源岩层系 (Robinson et al., 1996), 是一个较为典型的富生烃凹陷。

黑海盆地具有较为丰富的水合物资源, 水合物的分布通常与流体底辟具有较好的相关性, 这些底辟为含气流体运移至水合物稳定带内提供了路径, 某些通道顶端具有异常的地震振幅, 可以被视为水合物稳定带的底界 (Blinova et al., 2003)。黑海盆地气体的地球化学分析显示, 水合物分解气体中甲烷含量达到 99.5%, 只有少量的乙烷和丙烷 (不到 0.5%) (表 1), 甲烷的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 值为 $-62\text{‰} \sim -66\text{‰}$, $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$ 值为 $-185\text{‰} \sim -209\text{‰}$ (Krastel et al., 2003)。Blinova et al. (2003) 对黑海 Sorokin 海槽泥火山中发现的水合物样品进行了详细的气体来源

分析, 认为深部的热成因气在含气流体运移通道中经历烃类气体生物降解过程, 产生二次生物甲烷 (secondary biogenic methane), 这种二次生物甲烷与浅部的生物甲烷气在化学组分与同位素特征上表现一致。此外, 通过实验, Pape et al. (2010) 认为, 黑海深部烃类气体在经过含气流体运移通道运移至浅部地层的过程中发生了气体组分的“分异作用”。对黑海盆地浅层水合物气体来源的分析, 均指出深部热成因气在运移过程中可能存在着较为明显的“同位素分馏效应”和“组分分异作用”, 热成因气对浅部地层中水合物成藏的贡献是不可忽略的, 在墨西哥湾和北海盆地中也有相似的研究 (Rise and Threlkeld, 1983; Brekke et al., 1997)。

表 1 黑海盆地与 GMGS01 水合物气体组分和同位素特征对比 (据 Wu et al., 2011; Blinova et al., 2003)

Table 1 The comparisons of gas compositions and isotope features of hydrates between Black Sea Basin and GMGS01 (from Wu et al., 2011; Blinova et al., 2003)

区域	样品编号	深度(m)	CH_4 (%)	C_2H_6 (%)	C_3H_8 (%)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ (‰, PDB)	$\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$ (‰, SMOW)
黑海	M52/1#34TGC-2		99.6	0.41	0.0012	-66	-202
	M52/1#37TGC-4		99.7	0.26	0.0029	-66	
	M52/1#38TGC-5		99.6	0.38	0.0006		
	M52/1#48TGC-7		99.5	0.54	0.0000		
	M52/1#49TGC-8	110	99.5	0.47	0.0012	-62	-185
	M52/1#49TGC-8	450	99.6	0.39	0.0006	-63	-209
	M52/1#63TVG-7		99.6	0.37	0.0009		
GMGS01	SH2B-12R	197.50~197.95	99.89	0.09	0.01	-56.7	-199
	SH3B-7P	123.00~123.85	99.92	0.05	0.02	-62.2	-225
	SH3B-13P	190.50~191.35	99.91	0.08	0.01	-60.9	-191
	SH5C-11R	114.00~114.93	99.96	0.04	0	-54.1	-180

4.3.3 神狐海域 GMGS01 区块可能的地质模式及热成因贡献

神狐海域的主要烃源岩系为深部的文昌组和恩平组, 其埋深超过 5000 m, 总有机碳含量 (TOC) 约为 1.35%~4% (陈长民, 2003)。深部良好的烃源层系提供了较为充足的热成因气, 较高的 TOC 值为甲烷同位素的分馏提供了基础。中中新世时期的东沙运动导致了大规模超压流体的释放 (Chen et al., 2013), 此后热成因气体的垂向运移速度将发生明显的降低。新近系以来, 南海北部大陆边缘沉积了厚层的半深海—深海细粒泥质沉积物, 导致含气流体垂向运移的介质渗透率偏低。这些条件为深部烃类气体在垂向长距离运移过程中发生“分馏效应”和“分异作用”提供了前提条件。

此外, 黑海盆地与白云凹陷均属于典型的富生烃凹陷, 黑海盆地的浅层水合物与神狐海域水合物在分布上均受到流体底辟构造的控制, 且水合物的气体组分和同位素特征具有相似性 (表 1)。在黑海

盆地、墨西哥湾和北海盆地的研究成果 (Blinova et al., 2003; Pape et al., 2010; Rise and Threlkeld, 1983; Brekke et al., 1997) 也进一步暗示神狐海域内, 深部热成因气在运移过程中可能也会存在“同位素分馏效应”和“组分分异作用”。

通过上述分析, 神狐海域 GMGS01 区块内深部具有良好的烃源层系, 能够提供较为充足的热成因气体 (图 6)。GMGS01 区块的运移通道为气烟囱和伴生的中小尺度断层, 与 GMGS03 区块相比, 通道的垂向运移效能较低。中中新世以来东沙运动导致了大规模超压流体的释放, 之后垂向运移的热成因气在数量和规模上存在明显的降低。同时, 厚层的半深海—深海细粒沉积物为流体的垂向运移提供了较低的介质渗透率, 也会进一步降低含气流体的垂向运移速率。为数量有限的热成因气在长距离垂向运移过程中发生“同位素分馏效应”和“组分分异作用”提供了地质条件, 热成因烃类气体可能更加趋于干燥 (C_1/C_{2+} 增大), 且更趋向于微生物成因气的特

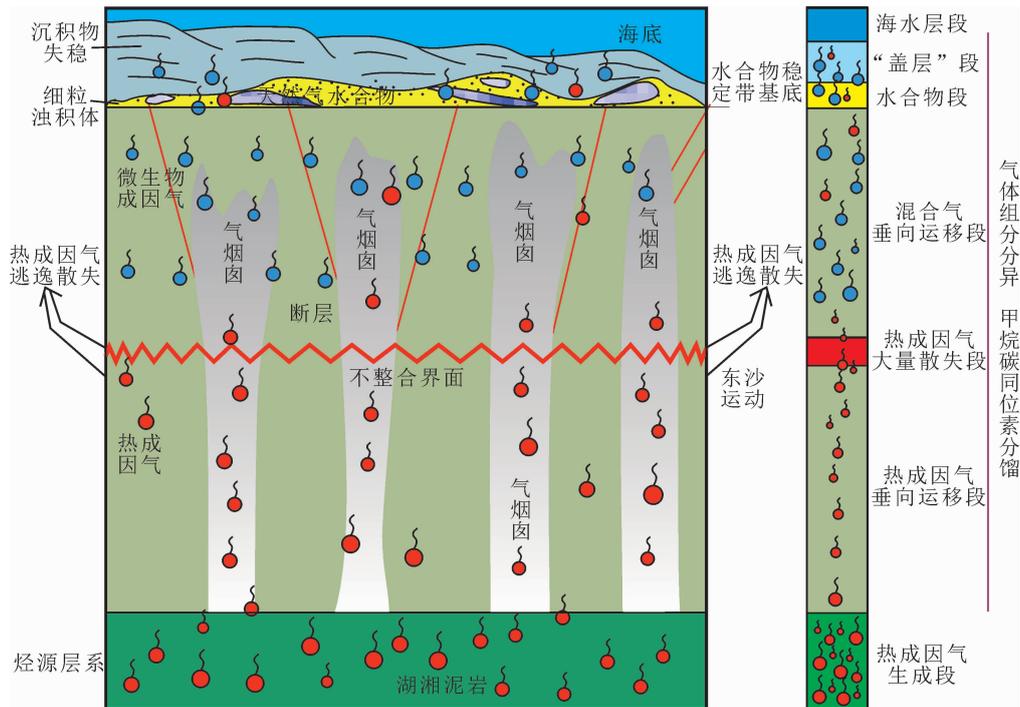


图 6 神狐海域 GMGS01 区块含气流体运移和水合物成藏模式图

Fig. 6 The possible model for the gas-bearing fluids migrations and forming mechanism of gas hydrates of GMGS01

表 2 神狐海域 GMGS01 区块水合物 $\delta^{13}C_{CH_4}$ 与 $C_1/(C_2 + C_3)$ 检测值与校正值

Table 2 Geochemical and correction values of $\delta^{13}C_{CH_4}$ and $C_1/(C_2 + C_3)$ of gas hydrates in GMGS01

	$C_1/(C_2 + C_3)$				$\delta^{13}C_{CH_4}$ (‰, PDB)				备注
	水合物气		顶空气		水合物气		顶空气		
检测值	911.7	1094	1373.5	2447	-56.7	-60.9	-62.2	-54.1	GMGS-1 水合物钻探站位
校正值 1	741.8	890.1	1117.6	1991	-51.7	-55.9	-57.2	-49.1	CH_4 增加 3.6% $\delta^{13}C_1$ 增加 5‰
校正值 2	741.8	890.1	1117.6	1991	-46.7	-50.9	-52.2	-44.1	CH_4 增加 3.6% $\delta^{13}C_1$ 增加 10‰
校正值 3	424.8	509.7	639.9	1140	-51.7	-55.9	-57.2	-49.1	CH_4 增加 11% $\delta^{13}C_1$ 增加 5‰
校正值 4	424.8	509.7	639.9	1140	-46.7	-50.9	-52.2	-44.1	CH_4 增加 11% $\delta^{13}C_1$ 增加 10‰

征($\delta^{13}C_{CH_4}$ 数值减小)。这些热成因气将与中浅部地层中的微生物成因气一起向上的运移,进入水合物稳定带后,可能会优先在底部的细粒浊积体中形成水合物(Su et al., 2016a)。

因此,“气体组分分异”和“碳同位素分馏效应”,可能造成 C_1/C_2+ 和 $\delta^{13}C_{CH_4}$ 的地球化学测试结果发生了“偏移”,使得神狐海域 GMGS01 区块内的水合物更多地表现出微生物成因水合物的特征。假定选取 C_1 含量在不同岩性中的增加量为 3.6%~11.0% (史基安等,2004),同时甲烷碳同位素运移过程中的分馏程度为 5‰~10‰ (Zhang and Krooss, 2001),对图 2 中所示的 GMGS01 区块气体组成来源判定数值进行了校正(表 2 和图 7),校正后的数值更多表现为混合气的特征(图 7a),热成因气所占的比重更加明显(图 7b)。校正后的结果可能说明了在神狐海域 GMGS01 区深部热成因气体在水合

物成藏过程中具有一定的贡献,即“生物成因气为主,热成因气为辅的混合气体来源”。

5 结论

2007 年和 2015 年,广州海洋地质调查局在南海北部陆坡神狐海域分别进行了水合物钻探(GMGS01 和 GMGS03)。这两个区块均位于珠江口盆地白云凹陷,间距小于 15 km。水合物钻探的地球化学测试结果显示,GMGS01 区块水合物气体来源为微生物成因气,或者是热成因气贡献非常少的混合成因气,而 GMGS03 区块则明确证实了热成因天然气水合物的存在。通过系统分析研究区的热成因气和微生物成因气形成潜力,对比研究了含气流体运移通道类型和运移效能,重新对 GMGS01 区块内深部热成因气的贡献进行了讨论,取得的主要结论如下:

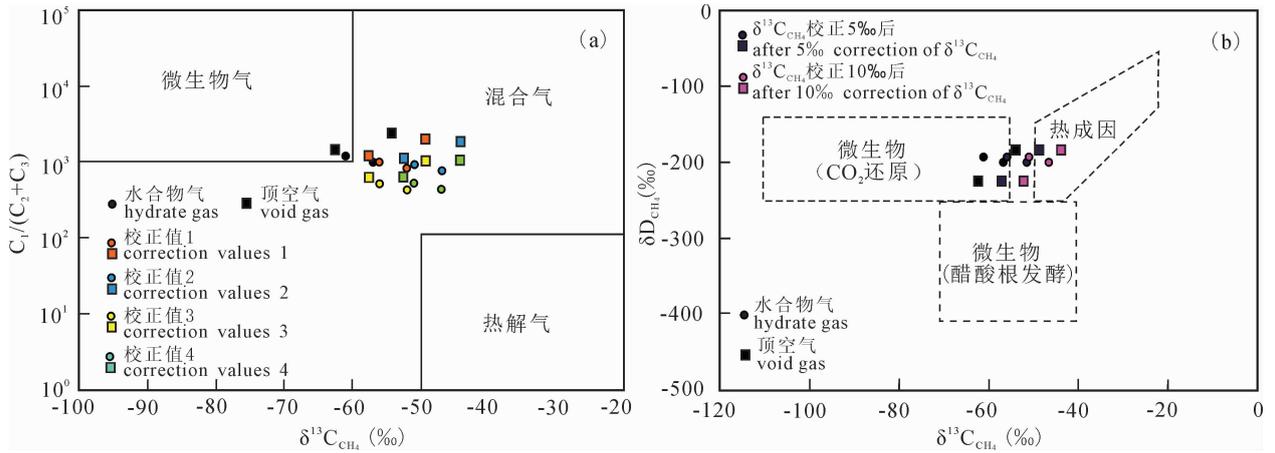


图 7 GMGS01 区块气体地球化学测试分析校正结果

Fig. 7 Correction values of geochemical results of the GMGS01

(a)— $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 与 $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ 散点图; (b)— $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 与 $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$ 散点图(a)—Scatterplot of $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ and $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$; (b)—scatterplot of $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ and $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$

(1) GMGS01 区块以气烟囱和中小尺度断层作为含气流体运移通道,而 GMGS03 区块以底辟构造和大尺度断层作为含气流体运移通道,从而导致 GMGS01 区块的流体运移效能相对较低,这可能是导致“同一富生烃凹陷背景下两个相距很近的钻探区内水合物存在差异”的主要原因。

(2) 结合区域油气钻井资料以及 2015 年 GMGS03 区块的最新发现,深部热成因气是可以透过含气流体通道运移至浅部的水合物稳定带中的,“GMGS01 区块热成因气贡献很少”这一现象需要更加完善的科学解释。

(3) 神狐海域 GMGS01 区块具有“深部丰富的烃源潜力、效能较低的运移通道、东沙运动导致的热成因气散失、渗透率较低的运移介质”等,为深部烃类气体在垂向长距离运移过程中发生“组分分异作用”和“碳同位素分馏效应”提供了充分条件。神狐海域与地质背景相似的黑海盆地的对比,也进一步指示出这种变化存在的可能性。

(4) 对 GMGS01 区块气体来源进行了重新计算和校正。校正后的结果在某种程度上指示了 GMGS01 区块形成水合物气体的“真实来源”,即水合物的气体来源为“生物成因气为主,热成因气为辅的混合气体来源”,深部热成因气体对于浅部水合物成藏的贡献值得我们重新审视。

References

Blinova V N, Ivanov M K, Bohrmann G. 2003. Hydrocarbon gases in deposits from mud volcanoes in the Sorokin Trough, north-eastern Black Sea. *Geo-Marine Letters*, 23(3~4): 250~257.

Boigk H, Hagemann H W, Stahl W, Wollanke G. 1976. Isotopic physical studies. *Erdoel und Kohle, Erdgas, Petrochemie vereinigt mit Brennstoff-Chemie*, 29(3): 103~112.

Boswell R, Collett T S, Frye M, Shedd W, McConnell D R, Shelander D. 2012. Subsurface gas hydrates in the northern Gulf of Mexico. *Marine and Petroleum Geology*, 34(1): 4~30.

Brekke T, Lonne O, Ohm S E. 1997. Light hydrocarbon gases in shallow sediments in the northern North Sea. *Marine Geology*, 137(1/2): 81~109.

Chanton J P. 2005. The effect of gas transport on the isotope signature of methane in wetlands. *Organic Geochemistry*, 36(5): 753~768.

Chen D F, Cathles L M. 2003. A kinetic model for the pattern and amounts of hydrate precipitated from a gas steam; Application to the Bush Hill vent site, Green Canyon Block 185, Gulf of Mexico. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 108(B1): 1~14.

Chen D F, Cathles L M, Roberts H H. 2004. The chemical signatures of variable gas venting at hydrate sites. *Marine and Petroleum Geology*, 21(3): 317~326.

Chen D X, Wu S G, Dong D D, Mi L J, Fu S Y, Shi H S. 2013. Focused fluid flow in the Baiyun Sag, northern South China Sea: implications for the source of gas in hydrate reservoirs. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, 31(1): 178~189.

Cong Xiaorong, Yu Xinghe, Su Ming, Sha Zhibin, Wu Nengyou. 2013. Tectonic subsidence characteristics on the northern continental Margin of the South China Sea since Late Miocene. *Journal of tropical oceanography*, 32(6): 42~49 (in Chinese with English abstract).

Fu Ning, Mi Lijun, Zhang Gongcheng. 2007. Source rocks and origin of oil and gas in the northern Baiyun Depression of Pearl River Mouth Basin. *Acta Petrolei Sinica*, 28(03): 32~38 (in Chinese with English abstract).

Fu Shaoying, Lu Jin'an. 2010. The characteristics and origin of gas

- hydrate in Shenhu area, South China Sea. *Marine Geology Letters*, 26(09): 6~10(in Chinese with English abstract).
- Ginsburg G D, Soloviev V A. 1997. Methane migration within the submarine gas-hydrate stability zone under deep-water conditions. *Marine Geology*, 137(1~2): 49~57.
- Gong Jianming, Yang Yanqiu, Yan Guijing, Hu Xueping, Li Gang, Ma Lijie. 2010. Research on the bottom boundary of thermogenic gas hydrate stability zone in Shenhu area, South China Sea. *Journal of China University of Mining & Technology*, 39(06): 870~875(in Chinese with English abstract).
- He Jiexiong, 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(05): 1007~1016(in Chinese with English abstract).
- Hou Dujie, Pang Xiong, Xiao Jianxin, Wang Jianrong, Shu Yu, Shi Hesheng. 2008. The geological and geochemical evidence on the identification of natural gas migration through fault system, Baiyun Sag, Pearl River Mouth Basin, China. *Earth Science Frontiers*, 15(04): 81~87(in Chinese with English abstract).
- Huang X, Zhu Y H, Wang P K. 2011. Preliminary discussion on geochemical characteristic of methane in Shenhu gas hydrate field, north slope of the South China Sea. The Twenty-first International Offshore and Polar Engineering Conference, 19-24 June, 2011: Maui, Hawaii, USA. ISOPE-I-11-178.
- Hui G G, Li S Z, Guo L L, Zhang G X, Gong Y H, Somerville L D, Zhang Y, Zheng Q L, Zang Y B. 2016. Source and accumulation of gas hydrate in the northern margin of the South China Sea. *Marine and Petroleum Geology*, 69: 127~145.
- James A T. 1990. Correlation of reservoir gases using the carbon isotopic compositions of wet gas components (1). *AAPG Bulletin*, 74(9): 1441~1458.
- Krastel S, Spiess V, Ivanov M, Weinrebe W, Bohrmann G, Shashkin P, Heidersdorf F. 2003. Acoustic investigations of mud volcanoes in the Sorokin Trough, Black Sea. *Geo-Marine Letters*, 23(3~4): 230~238.
- Kvenvolden K A. 1993. Gas hydrates—geological perspective and global change. *Reviews of Geophysics*, 31(2): 173~187.
- Li X S, Zhou Q J, Su T Y, Liu L J, Gao S, Zhou S W. 2016. Slope-confined submarine canyons in the Baiyun deep-water area, northern South China Sea; variation in their modern morphology. *Marine Geophysical Research*, 37(2): 95~112.
- Limonov A, Weering T V. 1997. Seabed morphology and gas venting in the Black Sea mudvolcano area: Observations with the MAK-1 deep-tow sidescan sonar and bottom profiler. *Marine Geology*, 137: 121~136.
- Liu Jie, Su Ming, Qiao Shaohua, Sha Zhibin, Wu Nengyou, Yang Rui. 2016. Forming mechanism of the slope-confined submarine canyons in Baiyun Sag, Pearl River Mouth Basin. *Acta Sedimentologica Sinica*, 34(5): 940~950(in Chinese with English abstract).
- Lorenson T D, Collett T S. 2000. Gas content and composition of gas hydrate from sediments of the southeastern north American continental margin. in *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 164: 37~46.
- Lu Hongfeng, Chen Fang, Liu Jian, Liao Zhiliang, Sun Xiaoming, Su Xin. 2006. Characteristics of Authigenic carbonate chimneys in Shenhu area, northern South China Sea: recorders of hydrocarbon-enriched fluid activity. *Geological Review*, 52(03): 352~357(in Chinese with English abstract).
- Lüdmann T, Wong H K. 2003. Characteristics of gas hydrate occurrences associated with mud diapirism and gas escape structures in the northwestern Sea of Okhotsk. *Marine Geology*, 201(4): 269~286.
- Lykousis V, Alexandri S, Woodside J, De Lange G, Dählmann A, Perissoratis C, Heeschen K, Loakim Chr, Sakellariou D, Nomikou P, Rousakis G, Casas D, Ballas D, Ercilla G. 2009. Mud volcanoes and gas hydrates in the Anaximander mountains (Eastern Mediterranean Sea. *Marine and Petroleum Geology*, 26(6): 854~872.
- Matsumoto R, Hiromatsu M, Sato M. 2011. Fluid flow and evolution of gas hydrate mounds of joetsu basin, eastern margin of japan sea: Constraints from high-resolution geophysical survey by auv. *Proceeding of the 7th International Conference on gas hydrates (ICGH 2011)*, 17 - 21 July 2011, Edinburgh, Scotland, United Kindom. ICGH.
- Ma Wenhong, He Jiexiong, Yao Yongjian, Liu Hailing, Wan Zhifeng. 2008. Characteristics of tertiary sediments and main source rocks, Northern South China Sea. *Natural Gas Geoscience*, 19(1): 41~48(in Chinese with English abstract).
- Nikishin A M, Korotaev M V, Ershov A V, Brunet M F. 2003. The Black Sea basin: tectonic history and Neogene - Quaternary rapid subsidence modelling. *Sedimentary Geology*, 156(1~4): 149~168.
- Ostanin I, Anka Z, di Primio R, Bernal A. 2013. Hydrocarbon plumbing systems above the Snøhvit gas field: structural control and implications for thermogenic methane leakage in the Hammerfest Basin, SW Barents Sea. *Marine and Petroleum Geology*, 43: 127~146.
- Pang Xiong, Chen Changmin, Chen Honghan, He Min, Shen Jun, Liu Baojun, Wu Xiangjie. 2008. A study on hydrocarbon accumulation dynamics in Baiyun deep-water area, Pearl River Mouth basin. *China Offshore Oil and Gas*, 20(1): 9~14(in Chinese with English abstract).
- Pang Xiong, Chen Changmin, Wu Mengshuang, Hemin, Wu Xiangjie. 2006. The Pear River deep water fan systems and significant geological events. *Advances in Earth Science*, 21(8): 793~799(in Chinese with English abstract).
- Pape T, Bahr A, Rethemeyer J, Kessler J D, Sahling H, Hinrichs K U, Klapp S A, Reeburgh W S, Bohrmann G. 2010. Molecular and isotopic partitioning of low-molecular-weight hydrocarbons during migration and gas hydrate precipitation in deposits of a high-flux seepage site. *Chemical Geology*, 269: 350~363.

- Prinzhofer A, Pernaton E. 1997. Isotopically light methane in natural gas: Bacterial imprint or diffusive fractionation. *Chemical Geology*, 142(3): 193~200.
- Qiao Shaohua, Su Ming, Yang Rui, Su Pibo, Kuang Zenggui, Liang Jinqiang. 2014. A comparative study on the difference of fluid migration between the Shenhu and LW3-1 drilling areas for natural gas hydrate, northern South China Sea. *Natural Gas Industry*, 34(10): 137~143(in Chinese with English abstract).
- Reitsem R H, Kaltenback A J, Lindberg F A. 1981. Source and migration of light hydrocarbons indicated by carbon isotopic ratios. *AAPG Bulletin*, 65(9): 1536~1542.
- Rise D D, Threlkeld C N. 1983. Chemical and isotopic composition of natural gas analysis from selected wells in the Gulf of Mexico. *USGS Open File Rep.*, 83~152.
- Robinson A G, Rudat J H, Banks C J, Wiles R L F. 1996. Petroleum geology of the Black Sea. *Marine and Petroleum Geology*, 13(2): 195~223.
- Shamsuddin A H M, Khan S I. 1991. Geochemical criteria of migration of natural gases in the Miocene sediments of the Bengal Foredeep, Bangladesh. *Journal of Southeast Asian earth sciences*, 5(1~4): 89~100.
- Stahl W J. 1977. Carbon and nitrogen isotopes in hydrocarbon research and exploration. *Chemical Geology*, 20: 121~149.
- Su Ming, Yang Rui, Wu Nengyou, Wang Hongbin, Liang Jinqiang, Sha Zhibin, Wu Nengyou. 2014. Structural characteristics in the Shenhu area, northern continental slope of South China Sea, and their influences on gas hydrate. *Acta Geologica Sinica*, 88(3): 318~326(in Chinese with English abstract).
- Su Ming, Sha Zhibin, Qiao Shaohua, Yang Rui, Wu Nengyou, Cong Xiaorong, Liu Jie. 2015. Sedimentary evolution since Quaternary in the Shenhu hydrate drilling area, northern South China Sea. *Chinese Journal of Geophysics*, 58(8): 2975~2985 (in Chinese with English abstract).
- Su Ming, Yang Rui, Wang Hongbin, Sha Zhibin, Liang Jinqiang, Wu Nengyou, Cong Xiaorong. 2016a. Gas hydrates distribution in the Shenhu Area, northern South China Sea: comparisons between the eight drilling sites with gas-hydrate petroleum system. *Geological Acta*, 14(2): 79~100.
- Su Ming, Sha Zhibin, Zhang Cuimei, Wang Hongbin, Wu Nengyou, Yang Rui, Qiao Shaohua, Cong Xiaorong. 2016b. Types, Characteristics, and Significances of the Migrating Pathways of Gas-bearing Fluids in the Shenhu Area, Northern Continental Slope of the South China Sea. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, accepted.
- Su Pibo, Lei Huaiyan, Liang Jinqiang, Sha Zhibin, Fu Shaoying, Gong Yuehua. 2010. Characteristics of gas source in the waters of Shenhu and their significance to gas hydrate accumulation. *Natural Gas Industry*, 30(10): 103~108, 127~128(in Chinese with English abstract).
- Sun Y B, Wu S G, Dong D D, Lüdmann T, Gong Y H. 2012. Gas hydrates associated with gas chimneys in fine-grained sediments of the northern South China Sea. *Marine Geology*, 311~314, 32~40.
- Vadakkkepulyambatta S, Bünz S, Mienert J, Chand S. 2013. Distribution of subsurface fluid-flow systems in the SW Barents Sea. *Marine and Petroleum Geology*, 43, 208~221.
- Vaular E N, Barth T, Haflidason H. 2010. The geochemical characteristics of the hydrate-bound gases from the Nyegga pockmark field, Norwegian Sea. *Organic Geochemistry*, 41(5): 437~444.
- Wang Cunwu, Chen Honghan, Shi Hesheng, Chen Changmin, Pang Xiong. 2005. Research on the origin of natural gas in PanYu uplift in Zhu Jiang Kou Basin. *Natural Gas Industry*, 25(8): 6~9(in Chinese with English abstract).
- Wang X J, Collett T S, Lee M W, Yang S X, Guo Y Q, Wu S G. 2014. Geological controls on the occurrence of gas hydrate from core, downhole log, and seismic data in the Shenhu area, South China Sea. *Marine Geology*, 357: 272~292.
- Wu Nengyou, Zhang Haiqi, Yang Shengxiong, Zhang Guangxue, Liang Jinqiang, Lu Jin'an, Su Xin, Schultheiss P, Holland M, Zhu Y H. 2011. Gas hydrate system of Shenhu area, northern South China Sea: geochemical results. *Journal of Geological Research*, 2011: 10.
- Wu Nengyou, Yang Shengxiong, Zhang Haiqi, Liang Jianqiang, Wang Hongbin, Su Xin, Fu Shaoying. 2008. Preliminary discussion on gas hydrate reservoir system of shenhu area, NorthSlope of South China Sea. *Proceeding of the 6th International Conference on Gas Hydrate (ICGH 2008)*. 6-10 July 2008, Vancouver, British Columbia, CANADA. ICGH.
- Xia X Y, Tang Y C. 2012. Isotope fractionation of methane during natural gas flow with coupled diffusion and adsorption/desorption. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 77(0): 489~503.
- Yang Rui, Su Ming, Qiao Shaohua, Cong Xiaorong, Su Zheng, Liang Jinqiang, Wu Nengyou. 2015. Migration of methane associated with gas hydrates of the Shenhu Area, northern slope of South China Sea. *Marine Geophysical Research*, 36: 253~261.
- Yang Shengxiong, Zhang Ming, Liang Jinqiang, Lu Jin'an, Zhang Zijian, Holland M, Schultheiss P, Fu Shaoying, Sha Zhibin, The GMGS3 Science Team. 2015. Preliminary results of China's third Gas hydrate drilling expedition: a Critical step from discovery to development in the South China Sea. *Fire in the ice*, 15(2): 1~6.
- Yang Shengxiong, Zhang Haiqi, Wu Nengyou, Su Xin, Schultheiss, P, Holland M, Zhang Guangxue, Liang Jinqiang, Lu Jian'an, Kelly R. 2008. High concentration hydrate in disseminated forms obtained in Shenhu area, North Slope of South China Sea. *Proceeding of the 6th International Conference on Gas Hydrate (ICGH 2008)*. 6-10 July 2008, Vancouver, British Columbia, CANADA. ICGH.
- Zhang S C, Zhu G Y. 2008. Natural gas origins of large and medium-scale gas fields in china sedimentary basins. *Science in China Series D; Earth Sciences*, 51(1): 1~13.

- Zhang T W, Krooss B M. 2001. Experimental investigation on the carbon isotope fractionation of methane during gas migration by diffusion through sedimentary rocks at elevated temperature and pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(16): 2723~2742.
- Zhu Junzhang, Shi Hesheng, Hemin, Pang Xiong, Yang Shaokun, Li Zhaowei. 2008. Origins and geochemical characteristics of gases in LW3-1-1 well in the deep sea region of Baiyun Sag, Pearl River Mouth Basin. *Natural Gas Geoscience*, 19(2): 229~234(in Chinese with English abstract).
- Zhu Weilin. 2010. Petroleum geology in deepwater area of northern continental margin in South China Sea. *Acta Petrolei Sinica*, 31(04): 521~527(in Chinese with English abstract).
- Zhu Weilin, Mi Lijun, Zhong Kai, Gao Yangdong, Gao Le. 2011. Developing simultaneously oil and gas exploration and scaling new heights again: A review of hydrocarbon exploration offshore China in 2010 and an outlook for the twelfth "Five-Year Plan". *China Offshore Oil and Gas*, 23(1): 1~6(in Chinese with English abstract).
- Zhu W L, Huang B J, Mi L J, Wilkins R W T, Fu N, Xiao X. 2009. Geochemistry, origin, and deep-water exploration potential of natural gases in the Pearl River Mouth and Qiongdongnan basins, South China Sea. *AAPG Bulletin*, 93(6): 741~761.
- Zhu Youhai, Huang Xia, Fu Shaoying, Su Pibo. 2013. Gas sources of natural gas hydrates in the Shenhu Drilling Area, South China Sea: geochemical evidence and geological analysis. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 87(3): 767~776.
- Zhu Youhai, Wu Bihao, Luo Xurong, Zhang Guangxue. 2008. Geochemical characteristics of hydrocarbon gases and their origin from the sediments of the South China Sea. *Geoscience*, 22(3): 407~414(in Chinese with English abstract).
- 成因类型及气源构成特点. *中国地质*, 35(05): 1007~1016.
- 侯读杰, 庞雄, 肖建新, 汪建蓉, 舒誉, 施和生. 2008. 白云凹陷断裂作为天然气运移通道的地质-地球化学证据. *地学前缘*, 15(04): 81~87.
- 刘杰, 苏明, 乔少华, 沙志彬, 吴能友, 杨睿. 2016. 珠江口盆地白云凹陷陆坡限制型海底峡谷群成因机制探讨. *沉积学报*, 34(5): 940~950.
- 陆红锋, 陈芳, 刘坚, 廖志良, 孙晓明, 苏新. 2006. 南海北部神狐海区的自生碳酸盐岩烟囱——海底富烃流体活动的记录. *地质论评*, 52(03): 352~357.
- 马文宏, 何家雄, 姚永坚, 刘海玲, 万志峰. 2008. 南海北部边缘盆地第三系沉积及主要烃源岩发育特征. *天然气地球科学*, 19(1): 41~48.
- 庞雄, 陈长民, 陈红汉, 何敏, 申俊, 柳保军, 吴湘杰. 2008. 白云深水油气成藏动力条件研究. *中国海上油气*, 20(1): 9~14.
- 庞雄, 陈长民, 吴梦霜, 何敏, 吴湘杰. 2006. 珠江深水扇系统沉积和周边重要地质事件. *地球科学进展*, 21(8): 793~799.
- 乔少华, 苏明, 杨睿, 苏丕波, 匡增桂, 梁金强. 2014. 南海北部陆坡流体运移差异性的原因分析——以神狐天然气水合物钻探区和LW3-1井区为例. *天然气工业*, 34(10): 137~143.
- 苏明, 沙志彬, 乔少华, 杨睿, 吴能友, 丛晓荣, 刘杰. 2015. 南海北部神狐海域天然气水合物钻探区第四纪以来的沉积演化特征. *地球物理学报*, 58(8): 2975~2985.
- 苏明, 杨睿, 吴能友, 王宏斌, 梁金强, 沙志彬, 吴能友. 2014. 南海北部陆坡区神狐海域构造特征及对水合物的控制. *地质学报*, 88(3): 318~326.
- 苏丕波, 雷怀彦, 梁金强, 沙志彬, 付少英, 龚跃华. 2010. 神狐海域气源特征及其对天然气水合物成藏的指示意义. *天然气工业*, 30(10): 103~108, 127~128.
- 苏丕波, 尉建功. 2016. 神狐海域首次发现Ⅱ型天然气水合物. (2016-04-05) [2016-04-05]. <http://www.hydz.cn/showinfo-4599.html>. -4-5.
- 史基安, 卢龙飞, 王金鹏, 王琪, 王雷. 2004. 天然气运移物理模拟实验及其结果. *天然气工业*, 24(12): 32~34.
- 王存武, 陈红汉, 施和生, 陈长民, 庞雄. 2005. 珠江口盆地白云凹陷北坡-番禺低隆起天然气成因研究. *天然气工业*, 25(8): 6~9.
- 朱俊章, 施和生, 何敏, 庞雄, 杨少坤, 李昭伟. 2008. 珠江口盆地白云凹陷深水区lw3-1-1井天然气地球化学特征及成因探讨. *天然气地球科学*, 19(2): 229~234.
- 朱伟林. 2010. 南海北部深水油气地质特征. *石油学报*, 31(04): 521~527.
- 朱伟林, 米立军, 钟锴, 高阳东, 高乐. 2011. 油气并举, 再攀高峰——中国近海2010年勘探回顾及“十二五”勘探展望. *中国海上油气*, 23(1): 1~6.
- 祝有海, 吴必豪, 罗续荣, 张光学. 2008. 南海沉积物中烃类气体(酸解烃)特征及其成因与来源. *现代地质*, 22(3): 407~414.

参 考 文 献

- 陈安定, 李剑锋. 1994. 天然气运移的地球化学指标研究. *天然气地球科学*, 5(4): 38~67.
- 陈长民, 施和生, 许仕策. 2003. 珠江口盆地(东部)第三系油气藏形成条件. 北京: 科学出版社, 43~76.
- 丛晓荣, 于兴河, 苏明, 沙志彬, 吴能友. 2013. 南海北部陆坡区晚中新世以来沉降特征. *热带海洋学报*, 32(6): 42~49.
- 傅宁, 米立军, 张功成. 2007. 珠江口盆地白云凹陷烃源岩及北部油气成因. *石油学报*, 28(03): 32~38.
- 付少英, 陆敬安. 2010. 神狐海域天然气水合物的特征及其气源. *海洋地质动态*, 26(09): 6~10.
- 龚建明, 杨艳秋, 闫桂京, 胡学平, 李刚, 马立杰. 2010. 南海神狐海域热解成因与天然气水合物稳定带底界. *中国矿业大学学报*, 39(06): 870~875.
- 何家雄, 姚永坚, 刘海龄, 万志峰. 2008. 南海北部边缘盆地天然气

Contribution of Thermogenic Gases to Hydrate Accumulation under the Marine Hydrocarbon-Rich Depression Setting

CONG Xiaorong^{1,2)}, SU Ming^{1,3)}, WU Nengyou^{4,5)}, QIAO Shaohua^{1,2)},
SHA Zhibin⁶⁾, LU Hailong⁷⁾, SU Pibo⁶⁾

1) *Key Laboratory of Natural Gas Hydrate, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, 510640*; 2) *Guangdong Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, Guangzhou, 510640*; 3) *School of Marine Sciences, Sun Yat-sen University, Guangzhou, 510006*; 4) *The Key Laboratory of Gas Hydrate, Ministry of Land and Resources, Qingdao Institute of Marine Geology, Qingdao, Shandong, 266071*; 5) *Laboratory for Marine Mineral Resources, Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao, Shandong, 266071*; 6) *Guangzhou Marine Geological Survey, Guangzhou, 510075*; 7) *Department of Energy and Resources Engineering, College of Engineering, Peking University, Beijing, 100871*

Abstract

The recent drilling results of marine gas hydrate reveal that the shallow sediments in a hydrocarbon rich depression are the potential places for gas hydrate formation when hydrocarbon rich depression is of preferential temperature, pressure and other conditions for hydrate accumulation. However, our investigation found that the gas compositions and carbon isotope of hydrates in shallow strata show biogenic or mixed bio-thermogenic characteristics, but no thermogenic, although hydrocarbon-rich depressions are of excellent potential of hydrocarbon generation and discharge and enough supply of thermogenic gas, both of which can provide sufficient gases for hydrate formation. Two gas hydrate expeditions (GMGS 01&03) were carried out in the Baiyun Depression, South China Sea (SCS), as organized by Guangzhou Marine Geological Survey in 2007 and 2015, respectively. Compared with the results of no or minor contribution of thermogenic gas to hydrate formation at the drilling sites in 2007, higher contents of ethane and propane (up to 5%) in hydrates were detected at the sites drilled in 2015, providing direct evidence that deep thermogenic gas was a significant source for shallow hydrate formation. Geochemical results of industrial boreholes in the Baiyun depression indicate that part of thermogenic gas would migrate from hydrocarbon source rocks through faults, diapirs and gas chimney to shallow strata to form natural gas hydrate, although deep hydrocarbon gas escaped obviously from the reservoir due to the Dongsha movement in the late Miocene. In this paper we discussed the factors associated with hydrate formation, based on the model of vertical coupling relation of “deep hydrocarbon source rock-interconnecting migration channel-shallow gas hydrate formation” in the two Shenhu hydrate drilling areas, and it is found that the type and permeability of gas migrating path might be the reason for the difference in gas source in the two areas. For the 2007 drilling area, long migration of deep thermogenic gas along low energy channels might cause differentiation of gas compositions and fractionation of carbon isotope, resulting in that the gas shows more “biogenic gas” features. 2015 drilling result found that through well developed faulting and diapir structures, the deep gases can be transported efficiently to shallow sediment layers in which gas hydrate formed, without obvious change in chemical and isotopic composition.

Key words: hydrocarbon-rich depression; gas hydrate; gas component; fractionation isotope; fluid migration; Shenhu area