

学校编码: 10384

密级_____

学 号: 22320131151438

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

**南海北部陆坡浅层沉积物
磷铁赋存形态及演化规律
和其对天然气水合物分解的指示意义**

**The existing states and evolution of P and Fe
in shallow sediments from the continental slope of
northern South China Sea and their indication
for the decomposition of gas hydrate**

杨 鸣

指导教师姓名: 雷怀彦 教授

专业 名称: 海洋地质

论文提交日期: 2016 年 5 月

论文答辩时间: 2016 年 5 月

2016年5月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（ ）课题（组）的研究成果，获得（ ）课题（组）经费或实验室的资助，在（ ）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目录

缩略语表.....	V
摘要.....	VI
Abstract.....	VIII
第一章 绪论	1
1.1 研究意义.....	1
1.2 研究进展及存在的问题.....	3
1.2.1 磷和铁在海洋中的赋存形态及演化规律.....	3
1.2.2 指示天然气水合物存在的证据.....	6
1.2.3 存在的问题.....	7
1.3 研究目标及内容.....	8
1.4 技术路线.....	9
第二章 地质构造及沉积环境	10
2.1 区域构造背景.....	10
2.2 区域沉积环境.....	12
2.2.1 沉积物组分与粒度.....	13
2.2.2 沉积速率.....	15
2.2.3 有机碳含量及气源条件.....	16
2.3 区域温压条件.....	17
第三章 样品来源及研究方法	18
3.1 样品来源.....	18
3.2 测试项目.....	19
3.3 仪器与试剂.....	19
3.3.1 主要仪器.....	19
3.3.2 主要试剂.....	20
3.4 主要研究方法.....	21
3.4.1 沉积物磷分级及孔隙水 DIP 含量测定.....	21

3.4.2 沉积物活性铁组分分析.....	23
3.4.3 沉积物总铁测定.....	25
3.4.4 重矿物分析及矿物形态观察.....	25
第四章 磷铁的赋存形态对天然气水合物分解的指示.....	27
4.1 沉积物地球化学特征.....	27
4.1.1 沉积物磷含量.....	27
4.1.2 沉积物铁含量.....	30
4.1.3 沉积物孔隙水阴离子及 DIP 含量.....	33
4.2 P_{CFA} 、 Fe_{carb} 与硫酸盐还原.....	35
4.3 P_{Fe} 、 Fe_{ox} 、 Fe_{mag} 、 Fe_{py} 与铁（氢）氧化物还原.....	41
4.4 P_{Ex} 含量的变动.....	46
4.5 P_{Org} 及 P_{Detr} 含量的变动.....	48
4.6 973-3 与 973-4 站位磷铁参数变化对 SMTZ 的指示.....	50
第五章 与天然气水合物有关的自生矿物.....	53
5.1 与天然气水合物有关的自生矿物.....	53
5.1.1 黄铁矿、重晶石及石膏.....	53
5.1.2 碳酸盐矿物.....	54
5.1.3 磷灰石.....	55
5.1.4 蓝铁矿.....	55
5.2 在 973-4 柱状样中观察到的矿物.....	56
第六章 主要研究成果及存在的问题.....	61
6.1 主要研究成果.....	61
6.2 主要创新点.....	61
6.3 存在的问题.....	62
参考文献.....	63
致谢.....	76
攻读硕士学位期间正在发表的论文.....	77

Contents

Abbreviations	V
Abstract in Chinese	VI
Abstract in English	VIII
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Research Significance	1
1.2 Advances and problems	3
1.2.1 Existing states and evolution of P and Fe in the ocean.....	3
1.2.2 Indicative geochemical parameters of gas hydrate.....	6
1.2.3 Problems of gas hydrate research.....	7
1.3 Objective and content of this research	8
1.4 Technology roadmap of this research	9
Chapter 2 Tectonic and sedimentary environment	10
2.1 Regional tectonic background	10
2.2 Regional sedimentary environment	12
2.2.1 Composition and particle size of sediment.....	13
2.2.2 Deposition rate of sediment.....	15
2.2.3 Organic carbon content and gas supply condition.....	16
2.3 Regional temperature and pressure conditions	17
Chapter 3 Sample sources and research methods	18
3.1 Sample sources	18
3.2 Analysis items	19
3.3 Instruments and reagents	19
3.3.1 Main instruments.....	19
3.3.2 Main reagents.....	20
3.4 Main analysis methods	21
3.4.1 Sediment phosphorus classification and pore water DIP determination.....	21

3.4.2 Sediment active iron component analysis.....	23
3.4.3 Sediment total iron determination.....	25
3.4.4 Heavy mineral analysis and mineral morphology observation.....	25
Chapter 4 Functions of existing states of sediment P and Fe in indicating gas hydrate decomposition	27
4.1 Sediment geochemical characteristics	27
4.1.1 Contents of different phosphorus forms.....	27
4.1.2 Contents of active Fe components	30
4.1.3 Contents sediment pore water anion and DIP	33
4.2 P_{CFA}、 Fe_{carb} and sulfate reduction.....	35
4.3 P_{Fe}, Fe_{ox}, Fe_{mag}, Fe_{py} and ferric (oxyhydr)oxide reduction	41
4.4 Variations of P_{Ex}.....	46
4.5 Variations of P_{Org} and P_{Detr}.....	48
4.6 Functions of changes of P and Fe parameters in indicating SMTZ	50
Chapter 5 Authigenic minerals associated with gas hydrate	53
5.1 Some authigenic minerals associated with gas hydrate.....	53
5.1.1 Pyrite, barite and gypsum	53
5.1.2 Carbonate minerals	54
5.1.3 Apatite	55
5.1.4 Vivianite.....	55
5.2 Minerals observed in Core 973-4.....	56
Chapter 6 Results and outlooks	61
6.1 Main results.....	61
6.2 Main innovations.....	61
6.3 Limitations and outlooks	62
References	63
Acknowledgements and ongoing papers.....	76

缩略语表

AOM	Anaerobic Oxidation of Methane	甲烷厌氧氧化作用
BSR	Bottom Simulating Reflector	似海底反射界面
CFA	Carbonate Fluorapatite	碳氟磷灰石
DIP	Dissolved Inorganic Phosphorus	溶解无机磷
SEDEX	Sequential Extraction Method	连续提取法
SEM	Scanning Electron Microscope	扫描电镜
SMI	Sulfate-methane Interface	硫酸盐-甲烷界面
SMTZ	Sulfate-methane Transition Zone	硫酸盐-甲烷转换带
SR	Sulfate Reduction	硫酸盐还原作用
SWI	Sediment-water Interface	沉积物-水界面
TOC	Total Organic Carbon	总有机碳
P _{CFA}	Authigenic Carbonate Fluorapatite	自生磷灰石态磷
P _{Detr}	Detrital Apatite Phosphorus	碎屑磷灰石态磷
P _{Ex}	Exchangeable Phosphorus	可交换态磷
P _{Fe}	Ferric (Oxyhydr)oxide-associated Phosphorus	铁(氢)氧化物结合磷
P _{Org}	Organic Phosphorus	有机态磷
P _{Total}	Total Phosphorus	总磷
Fe _{carb}	Carbonate Associated Iron	碳酸盐铁
Fe _{HR}	Highly Reactive Iron	高活性铁
Fe _{mag}	Magnetite Iron	磁铁矿铁
Fe _{ox}	Reducible Oxides Iron	还原性铁氧化物铁
Fe _{py}	Pyrite Iron	黄铁矿铁
Fe _T	Total Iron	总铁

摘要

天然气水合物作为当前极具开发潜力的新型清洁能源,受到科学界的广泛关注。海平面下降、洋壳的构造运动、海底沉积物滑塌及洋底水温变化等都可能造成天然气水合物的失稳分解,分解释放的 CH_4 在垂向运移过程中与上层电子受体发生 AOM,使 SMTZ 等作用带磷铁的赋存形态发生变化。磷作为海洋生物的重要营养元素,在海洋生物地球化学循环中有着重要意义,与铁、硫元素及沉积有机质关系紧密,在早期成岩过程中扮演了重要角色;而铁作为地壳中丰度最高的氧化还原敏感性金属元素,在海洋沉积物中的氧化还原过程对磷、硫、碳等生物地球化学重要元素的成岩循环都有重要影响。因此对南海北部陆坡沉积物中磷铁的赋存形态及演化规律的研究,不仅有助于我们理解 AOM 对海洋沉积物磷铁的不同赋存形态、沉积物早期成岩作用和海洋磷铁生物地球化学循环的影响,还可为判识天然气水合物失稳分解提供新思路,为我国海底天然气水合物勘探开发提供科学依据。

本文选取南海北部陆坡台西南盆地 973-3 及 973-4 沉积物柱状样进行了磷分级、铁组分、孔隙水溶解无机磷、阴离子等测定及矿物的实体显微镜和扫描电镜鉴定等观察工作,结合前人在南海北部及类似海域获取的海洋地质及地球化学等研究成果,获得如下主要认识:

(1) AOM-SR 造成的 SMTZ 上部 P_{CFA} 含量明显下降、 Fe_{ox} 和 Fe_{mag} 含量谷值的出现及 Fe_{py} 含量明显升高,可用于指示天然气水合物分解。

(2) 973-3 站位有机质厌氧氧化-硫酸盐还原带和 SMTZ 所处深度分别为 398~513 cm 和 550~953 cm,973-4 站位 SMI 附近 P_{CFA} 含量的波动与天然气水合物分解释放的 CH_4 波动频繁密不可分。较浅的 SMTZ 深度指示研究海域可能赋存有天然气水合物藏。

(3) Fe_{ox} 和 Fe_{mag} 含量下降的机制包括, Fe(III) 还原带铁(氢)氧化物在铁还原菌的参与下发生的生物还原,SMTZ 上部 AOM-SR 生成的大量 HS^- 使铁氧化物发生的非生物还原,以及 SMI 附近上逸的 CH_4 对铁(氢)氧化物的还原作用;铁(氢)氧化物强大的吸附磷的能力使 P_{Fe} 含量变动与 Fe_{ox} 和 Fe_{mag} 含量波动类似。

(4) 973-3 与 973-4 站位 P_{Ex} 含量的变化主要受沉积物孔隙水 pH 值的影响。 P_{Org} 含量总体较低, 在 SMTZ 中发生的明显下降, 是由 SMTZ 中尚未被完全消耗的 SO_4^{2-} 对有机质的还原造成的。 P_{Detr} 含量总体上很低, 仅在部分层位零星出现较高的值, 主要是受陆源物质的输入埋藏的影响, 与沉积物早期成岩作用关系不大。

(5) 973-3 与 973-4 站位各主要参数在相同作用带中变化趋势一致性由好到差依次为 $Fe_{py} > P_{CFA} > Fe_{carb} > Fe_{ox} > Fe_{mag} > P_{Fe}$ 。在天然气水合物分解、 CH_4 上逸背景下, Fe_{py} 、 P_{CFA} 和 Fe_{carb} 含量的变化与硫酸盐还原带、SMTZ 上下部等作用带的关联性较好, 可以在划分各作用带深度范围的研究中起到辅助作用。

(6) 在有天然气水合物发育的海洋沉积环境出现的自生矿物主要为黄铁矿、重晶石、石膏、碳酸盐矿物、磷灰石和蓝铁矿, 它们与沉积物中强烈的 AOM-SR 作用密切相关。

关键词: 天然气水合物; 自生磷灰石; 黄铁矿; 碳酸盐铁; 甲烷厌氧氧化作用

Abstract

Gas hydrates have been receiving extensive attention of the scientific community for their considerable exploration potential. Geological events like eustasy, tectonic movement of ocean crust, seabed sediment collapse and variation of bottom water temperature may cause the decomposition of gas hydrates, the released CH_4 in this process reacts with upper electron acceptors(AOM) during upward migration, making phosphorus and iron phases at SMTZ change. As a vital nutritional element for marine organisms, phosphorus plays an important role in marine biogeochemical cycle, it is also of great significance in the early diagenetic process as it's closely related to iron, sulfur and sedimentary organic matter. As the most abundant and redox-sensitive elements of metal in the earth's crust, iron redox processes in marine sediments have a significant impact on diagenesis cycles of phosphorus, sulfur, carbon and other biogeochemical important elements. Therefore, not only can researches on existing states and evolution of phosphorus and iron in sediments from the continental slope of northern South China Sea deepen our understanding of the influence of AOM on different phosphorus and iron phases, early diagenetic process of marine sediment and marine biogeochemical cycles, but also provide new ideas for judging decomposition of gas hydrates and prepare more scientific basis for gas hydrates exploration in our country.

This article selects Core 973-3 and 973-4 from Southwest Taiwan Basin on the continental slope of northern South China Sea for researching. Main experiments include sediment phosphorus classification, active iron component analysis, total iron determination, pore water DIP determination, anion determination, heavy mineral analysis and mineral morphology observation. Combining previous results of geological and geochemical studies in northern South China Sea and similar districts, the following consequences are acquired:

(1) Obvious decrease of P_{CFA} , valley of Fe_{ox} and Fe_{mag} and apparent increment of Fe_{py} caused by AOM-SR can indicate decomposition of gas hydrate.

(2) The depths of the sulfate reducing zone and SMTZ of 973-3 are 398~513 cm and 550~953 cm, respectively. P_{CFA} fluctuation near SMI in 973-4 has a close connection with CH_4 released by gas hydrates decomposition. The shallow depths of SMTZ in both cores may indicate considerable gas hydrate resources.

(3) Mechanisms of Fe_{ox} and Fe_{mag} descend in 973-4 include iron-reducing bacteria participated biological reduction of Fe (oxyhydr)oxides in ferric iron reduction zone, abiotic reduction of Fe oxides by a large number of HS^- generated from AOM-SR in the upper SMTZ and reduction of Fe (oxyhydr)oxides by effused CH_4 near SMI. The strong adsorption ability of phosphorus by Fe (oxyhydr)oxides makes P_{Fe} profile similar to Fe_{ox} and Fe_{mag} fluctuations.

(4) In 973-3 and 973-4, P_{Ex} is mainly affected by sediment pore water pH. P_{Org} is basically low and decreases obviously in SMTZ which is caused by the reduction of organic matter by incompletely consumed SO_4^{2-} in SMTZ. P_{Detr} is generally very low and only appears comparatively high values in a few layers. It is closely connected with terrigenous materials input and deposition and has little to do with sedimentary early diagenesis processes.

(5) Soring by the variation tendency consistency in the same interaction zones, the aforementioned parameters in Core 973-3 and 973-4 can be ranged in the order of $\text{Fe}_{\text{py}} > P_{\text{CFA}} > \text{Fe}_{\text{carb}} > \text{Fe}_{\text{ox}} > \text{Fe}_{\text{mag}} > P_{\text{Fe}}$. On the background of CH_4 effusion and gas hydrate decomposition, Fe_{py} , P_{CFA} and Fe_{carb} have a good relevance to sulfate reduction zone and upper and lower SMTZ. They can play a supporting role in the researches of dividing different interaction zones.

(6) Pyrite, barite, plaster, calcite, apatite and vivianite are the main authigenic minerals related to marine sediments where gas hydrate occur, they have a close relationship with AOM-SR in the sediment.

Keywords: Gas Hydrate; Authigenic Carbonate Fluorapatite; Pyrite; Carbonate Fe; Anaerobic Oxidation of Methane

第一章 绪论

1.1 研究意义

天然气水合物指在低温高压条件下由烃类气体分子与水分子结合形成的白色似冰状笼形结晶体，自然条件下赋存的天然气水合物以甲烷水合物为主。根据水分子的不同结晶结构，天然气水合物的结构可分为三种：I型立方晶体结构、II型菱形晶体结构和H型六方晶体结构^[1-2]。天然气水合物广布于全球大陆坡海洋沉积物及高纬度或高海拔冻土带中，其资源储量极为可观，是非常有开发潜力的新型清洁能源^[3]，因此受到各领域科学家的广泛关注。迄今为止全球范围内已发现的两百余个天然气水合物矿藏，有90%以上赋存于海底（图1-1），显示了海底沉积物是天然气水合物的巨大储集库^[4-6]。



图 1-1 全球天然气水合物赋存区及潜在区^[7]

Fig. 1-1 Global map of recovered and inferred gas hydrates

天然气水合物成藏后在适宜的外部条件下方可稳定保存（图1-2），在漫长的地质历史过程中，海平面下降、洋壳的构造运动、海底沉积物滑塌及海洋底水温度变化等都可能造成天然气水合物的失稳分解^[8]。该过程中释放的 CH_4 在垂向运移过程中大量与上层的电子受体发生甲烷厌氧氧化作用（AOM）并被转化成 CO_3^{2-} ，参与形成各类自生矿物，被消耗 CH_4 的量可达总量的60%甚至90%^[9-10]。

AOM 会对沉积环境产生一系列的生物地球化学影响，使硫酸盐-甲烷转换带（SMTZ）等作用带磷和铁的赋存形态发生变化：AOM 的产物之一 CO_3^{2-} 是生成海洋磷灰石和碳酸盐铁矿物的重要反应物；AOM 部分消耗了沉积物有机质矿化分解的电子受体，因此会影响有机质携带磷的释放； CH_4 与有机质的积累和消耗对沉积物铁氧化物有直接影响，进而会影响铁氧化物结合态磷的解吸与吸附；硫酸盐被甲烷还原后的产物 HS^- 不仅可直接还原铁（氢）氧化物，还可同 Fe^{2+} 反应并转化成黄铁矿这一稳定的赋存形态，该过程中消耗的 Fe^{2+} 还可参与生成海洋蓝铁矿，后者可能是沉积物磷和铁的重要埋藏形态之一。此外，作为海洋生物的重要营养元素，磷在海洋生物地球化学循环中有重要意义，与铁、硫元素及沉积有机质关系紧密，在早期成岩过程中扮演了重要的角色。而作为地壳中丰度最高的氧化还原敏感性金属元素，铁在海洋沉积物中的氧化还原过程对磷、硫、碳等生物地球化学重要元素的成岩循环都有重要影响。

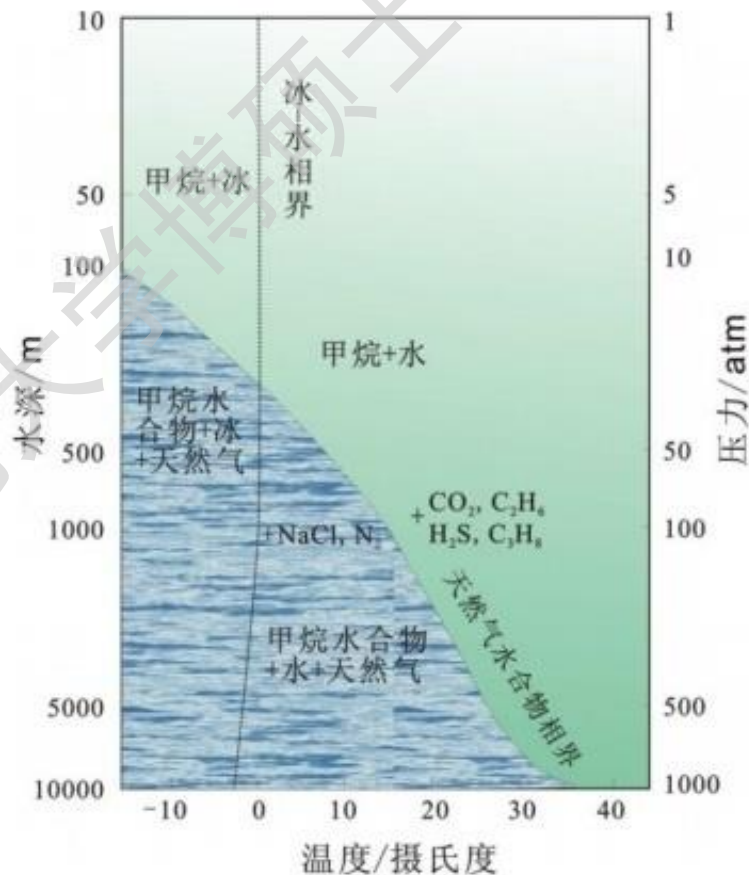


图 1-2 自然状态下天然气水合物稳定存在的边界^[11]

Fig. 1-2 The stability of an idealized methane hydrate in nature

综上所述，磷和铁在海洋沉积物中的赋存形态与演化过程均可能受到天然气水合物失稳分解释放的 CH_4 的影响，对南海北部陆坡沉积物中磷和铁的赋存形态及演化规律的研究，不仅有助于我们理解 AOM 对海洋沉积物磷和铁的不同赋存形态、沉积物早期成岩作用和海洋磷铁生物地球化学循环的影响，还可为我们判识天然气水合物失稳分解释放的 CH_4 提供新的思路，为我国海底天然气水合物勘探开发事业提供更多的基础数据及参考资料。

1.2 研究进展及存在的问题

1.2.1 磷和铁在海洋中的赋存形态及演化规律

陆源岩石风化是磷输入海洋的基本途径（图 1-3），该过程通过径流作用实现^[12]，其中大部分附着于磷灰石和 Fe/Mn（氢）氧化物等颗粒无机物表面。受沉降作用、絮凝作用和光合水解作用等的影响，最终只有 10%~30% 的径流磷能被海洋生物利用，称为活性磷。非活性磷沉积在大陆架、移出海洋磷循环，但在早期成岩过程中也能被释放^[13]。大气沉降是磷输入海洋的重要途径，主要包括气溶胶、火山灰、植物残体燃烧的粉尘等，且越远离海岸地区此种磷输入途径越重要，因为其余形式输入的磷难以抵达远海。人类生产生活也会向海洋输入大量的磷^[14-15]。

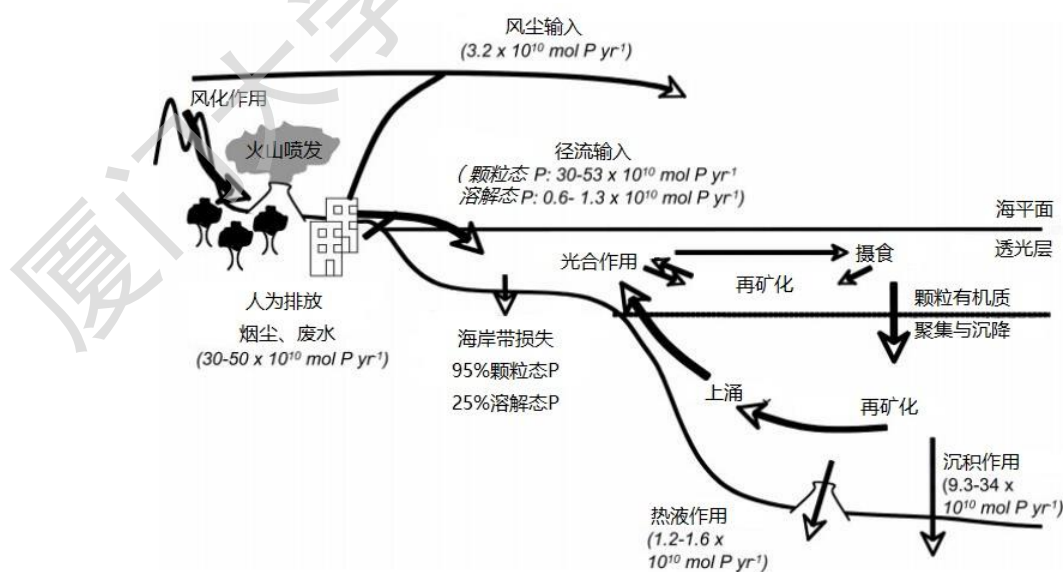


图 1-3 海洋磷循环^[13]

Fig. 1-3 The marine phosphorus cycle

海底沉积物是海洋中磷主要的汇，开阔大洋沉积物磷的主要埋藏形态为有机态磷、自生矿物态磷、铁氧化物结合态磷和弱吸附态磷等活性磷，另有部分赋存于陆生碎屑物质中的非活性磷，许多研究认为前三种磷是海洋中磷的主要埋藏形式^[16-19]。海洋沉积物中保存的磷的总量取决于许多因素：载磷物质的结构属性、沉积速率、生物扰动作用、底层水含氧量及成岩机制等^[20-21]，例如在缺氧环境中沉积物向孔隙水释放磷的速率超过了吸收速率，而在有氧环境里沉积物向孔隙水中释放的磷会迅速地被铁（氢）氧化物吸收或沉淀为磷灰石^[22]。

输入海洋的铁来源有径流作用、地下水输运、风尘沉积、冰川漂砾、海岸侵蚀、海底热液活动等途径（图 1-4）^[23]，而其最终埋藏于海洋沉积物的形态包括碳酸盐铁、还原性铁氧化物、磁铁矿、黄铁矿、层状硅酸盐铁和无活性硅酸盐铁（晶格铁）^[24]，其中前四类形态的铁活性较高，是参与成岩作用铁的主要形态，后两类铁形态十分稳定，在一般环境中不发生明显变化。

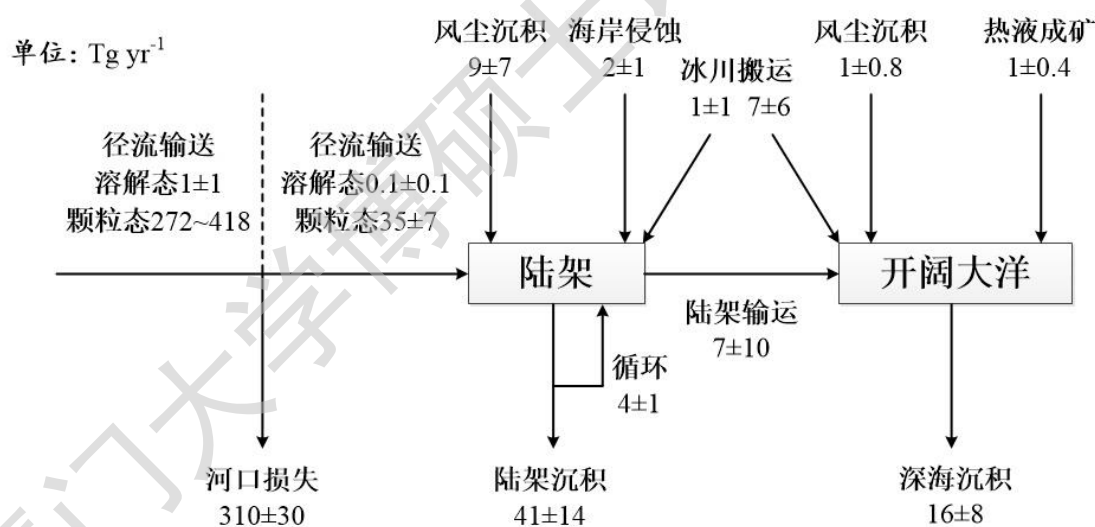


图 1-4 海洋铁循环^[23]

Fig. 1-4 The global iron (oxyhydr)oxide cycle

磷和铁被埋藏在海洋沉积物中后会经历复杂的动态变化，其中包括在埋藏相之间成岩转化。在微生物作用下有机质中的磷被释放出来，可溶性磷酸盐与 Ca^{2+} 相遇生成钙磷灰石，尤其是碳氟磷灰石（CFA， $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH}, \text{F})_{2+x}$ ）。高含量 CO_3^{2-} 的富集可阻碍 CFA 晶体的成核作用，该现象通常发生在碱性较强的有机质含量丰富的还原环境中^[25-27]，被认为可能是由 $\text{CO}_3^{2-}/\text{CO}_3^{2-} + \text{F}$ 对 PO_4^{3-} 的取

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.