



南海南部浅表层柱状沉积物孔隙水地球化学特征对甲烷渗漏活动的指示

马晓理, 刘丽华, 徐 行, 金光荣, 魏雪芹, 翟梦月

Pore water geochemistry of shallow surface sediments in the southern South China Sea and its implications for methane seepage activities

MA Xiaoli, LIU Lihua, XU Xing, JIN Guangrong, WEI Xueqin, and ZHAI Mengyue

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16562/j.cnki.0256-1492.2020123101>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

北康盆地基底卷入断层特征及其对南海南部构造演化的启示

Features of the basement-involved faults in the Beikang Basin and their implications for the tectonic evolution of the southern South China Sea

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(4): 116



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2020123101

南海南部浅表层柱状沉积物孔隙水地球化学特征对甲烷渗漏活动的指示

马晓理^{1,2}, 刘丽华¹, 徐行³, 金光荣¹, 魏雪芹^{1,2}, 翟梦月⁴

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

2. 中国科学院大学, 北京 100049

3. 中国地质调查局广州海洋地质调查局, 广州 510760

4. 中国地质大学(北京)海洋学院, 北京 100083

摘要:海底沉积物孔隙水地球化学特征能快速响应甲烷渗漏活动及其生物地球化学过程,从而记录甲烷渗漏活动特征。对采自南海南部北康盆地的3个重力沉积柱状沉积物孔隙水样品(BH-H75、BH-H13Y和BH-H61)进行了甲烷浓度、溶解无机碳(DIC)和碳同位素($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$)、阴离子(SO_4^{2-} 、 Cl^-)以及主微量元素(Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+})等地球化学分析。 $(\Delta\text{DIC}+\Delta\text{Ca}^{2+}+\Delta\text{Mg}^{2+})/\Delta\text{SO}_4^{2-}$ 比率图解与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 深度剖面特征揭示了有机质硫酸盐还原反应(OSR)和硫酸盐驱动-甲烷厌氧氧化反应(SD-AOM)在不同沉积柱中所占比例的不同,其中BH-H13Y沉积柱中OSR和SD-AOM共同存在;BH-H75沉积柱中OSR占主导;在BH-H61沉积柱中SD-AOM占主导,且其底部可能存在微生物产甲烷作用。硫酸盐浓度线性拟合关系指示BH-H13Y的硫酸盐-甲烷过渡带(SMTZ)的深度约为700 cmbsf。结合 SO_4^{2-} 浓度、DIC浓度最大值和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 最小值推测BH-H61的SMTZ深度约为480 cmbsf。BH-H61和BH-H13Y沉积柱中,较浅的SMTZ深度、上升的DIC浓度以及强烈负偏的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值指示研究区存在甲烷渗漏活动。此外,在BH-H61和BH-H13Y站位,硫酸盐浓度随深度降低的变化梯度在沉积柱下部较上部陡,指示向上迁移的甲烷通量在时间上逐渐增强。孔隙水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} 浓度以及 Mg/Ca 、 Sr/Ca 比值变化特征指示研究区沉积物中可能有自生高镁方解石矿物生成;而BH-H61站位SMTZ界面以下,孔隙水中 Ba^{2+} 浓度升高,指示了硫酸钡的溶解作用。

关键词:孔隙水;硫酸盐驱动甲烷厌氧氧化(SD-AOM);硫酸盐-甲烷过渡带(SMTZ);甲烷渗漏;北康盆地

中图分类号:P736.4

文献标识码:A

Pore water geochemistry of shallow surface sediments in the southern South China Sea and its implications for methane seepage activities

MA Xiaoli^{1,2}, LIU Lihua¹, XU Xing³, JIN Guangrong¹, WEI Xueqin^{1,2}, ZHAI Mengyue⁴

1. Key Laboratory of Gas Hydrate, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

3. Guangzhou Marine Geological Survey, Guangzhou 510760, China

4. School of Ocean Sciences, China University of Geosciences, Beijing 100083, China

Abstract: The geochemical characteristics of pore water in seabed sediments may quickly respond to the changes in the methane seepage and related biogeochemical processes. In this paper, methane, DIC and its carbon isotope value ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$), anions (SO_4^{2-} , Cl^-), major and trace elements (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) are analyzed for the pore water samples (BH-H75, BH-H13Y and BH-H61) collected from the Beikang Basin in the southern SCS. The $(\Delta\text{DIC}+\Delta\text{Ca}^{2+}+\Delta\text{Mg}^{2+})/\Delta\text{SO}_4^{2-}$ ratios and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ show that organoclastic sulfate reduction (OSR) and sulfate-driven anaerobic oxidation of methane (SD-AOM) vary from different columns. For the column of BH-H13Y, OSR and SD-AOM occur together. However, OSR is dominant in column BH-H75, while SD-AOM dominates the BH-H61 column. There may be microbial methanogenesis at the

资助项目:国家自然科学基金项目“南海北部台西南盆地浅层沉积物中自生碳酸盐岩形成动力学模拟研究”(41776071);“广东特支计划”本土创新创业团队项目“南海天然气水合物成藏模式和开采目标区优选”(2019BT02L278-01);2019年省级促进经济发展专项资金项目“水合物开采安全评价预测技术研究”(GDOE[2019]A41);广东省海洋科技协同创新中心项目(20180207)

作者简介:马晓理(1995—),女,硕士研究生,海洋地质专业, E-mail: maxl159@163.com

通讯作者:刘丽华(1968—),女,研究员,从事海洋地质及地球化学研究, E-mail: liulh@ms.giec.ac.cn

收稿日期:2020-12-31; **改回日期:**2021-03-07. 蔡秋蓉编辑

deeper layer in the BH-H61 column. Based on the linear fitting sulfate concentrations, the sulfate-methane transition zone (SMTZ) of BH-H13Y is estimated to be about 700 cmbsf. According to SO_4^{2-} concentrations, the maximum DIC concentration and the minimum $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ value, the SMTZ depth of BH-H61 is estimated at about 480 cmbsf. Shallower SMTZ depths, increasing DIC concentrations and highly negative $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ values recorded in BH-H61 and BH-H13Y columns suggest a remarkable methane seepage in the study area. The gradients for sulfate concentrations of lower part of BH-H61 and BH-H13Y columns are steeper than that of the upper part, indicating that the methane flux upward migration increases with time. Features of Ca^{2+} , Mg^{2+} and Sr^{2+} concentrations and Mg/Ca and Sr/Ca ratios in pore water indicate the possibility of the formation of high-Mg calcite. Below the SMTZ interface at BH-H61 column, Ba^{2+} concentrations increase with depth, indicating the barium sulfate dissolution occurs.

Key words: pore water; sulfate-driven anaerobic oxidation of methane (SD-AOM); sulfate methane transition zone (SMTZ); methane leakage; Beikang Basin

海底甲烷渗漏活动是指富碳氢化合物(通常以甲烷为主)的流体沿裂隙、断裂等高渗通道及多孔介质以渗流或喷溢的形式从深部向上运移至海底浅部的过程。渗漏的甲烷主要来源于有机碳的原地转化、深部埋藏的天然气水合物分解^[1-3]或油气泄漏^[4]。甲烷的温室效应强度是二氧化碳的 20 倍以上,海底中甲烷的大量释放会对全球气候变化产生重大影响。然而研究表明近 90% 的海底渗漏甲烷被厌氧氧化(Anaerobic Oxidation of Methane, AOM)所消耗而未能释放到大气中^[5]。AOM 是一种由微生物介导的氧化还原过程,参与电子受体包括锰氧化物、硝酸盐、铁氧化物、硫酸盐等^[6-8]。其中硫酸盐在海底沉积物中广泛存在,通过上覆海水向下扩散或原位储存于海洋沉积物孔隙水中,在沉积物早期成岩过程中发挥重要作用^[8]。因此,在甲烷渗漏环境中,硫酸盐作为主要的氧化剂驱动甲烷厌氧氧化作用的发生(Sulfate-Driven Anaerobic Oxidation of Methane, SD-AOM)^[6],简化的化学反应式见式(1)。



SD-AOM 发生在一个狭窄的硫酸盐-甲烷过渡带(Sulfate Methane Transition Zone, SMTZ)内^[9-14]。反应产物 HS^- 进一步与孔隙水的 Fe^{2+} 、氧化还原敏感元素(如 Mo)等形成自生硫化物矿物; HCO_3^- 提高孔隙水中碱度的同时,与孔隙水中部分碱土金属元素(如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+})结合形成自生碳酸盐岩。这些自生硫化物矿物(如黄铁矿)、自生碳酸盐岩种类以及 Mo 元素在沉积物中的富集程度可用来推测过去甲烷渗漏的强度和期次^[15-19]。相同地,SD-AOM 及其相伴的自生矿物形成过程均被记录在沉积物孔隙水中,因此,孔隙水地球化学特征对追踪甲烷渗漏及相关地球化学反应具有一定指示意义^[13-14,20-22]。然而,有机质硫酸盐还原作用(Organoclastic Sulfate Reduction, OSR)^[23]与 SD-AOM 同时发生时,可能会使得追踪甲烷渗漏活动变得困难。OSR 是沉积物

中有机质与硫酸盐发生的氧化还原反应,化学反应式见式(2):



由于 OSR 与 SD-AOM 均是消耗硫酸盐、产生硫化氢还原气体和产生溶解无机碳(DIC)的过程。同时发生时,很难区分二者的相对贡献,进而影响对甲烷渗漏活动的评估。基于此,学者提出了很多识别方法,其中最常见的方法是用 DIC 产生量与硫酸盐消耗量的比值来辨别孔隙水中 OSR 与 SD-AOM 的相对比例^[13-14,24]。但若 SMTZ 深度以下发生了产甲烷作用,则其产生的 DIC 向上迁移并混合,可能会提高 SMTZ 及其上部的 DIC 浓度(如大于 30 mM),使得此方法无效^[25-29]。因此,又有学者提出稳态反应-传输模型来定量研究 OSR 和 SD-AOM 作用过程以及二者消耗硫酸盐的相对占比^[21,30]。因为甲烷作用以及甲烷厌氧氧化这两个生物地球化学过程的碳酸氢根产生量与硫酸盐消耗量的比值都是 2:1^[29,31],所以此方法仍可保守地估算 OSR 和 SD-AOM 对沉积物孔隙水中硫酸盐消耗的相对贡献。此外,OSR 和 SD-AOM 产生的 DIC 的 ^{13}C 同位素特征差异也可以定性研判二者对硫酸盐还原反应的影响程度^[9,24]。

目前,已在中国南海北部的琼东南、西沙、台西南、神狐海域等发现多个甲烷渗漏点^[13,19-20,32];然而对南海南部海域的甲烷渗漏活动仍知之甚少。地质和地球物理研究表明南海南沙海域的北康盆地,南沙海槽油气资源潜力巨大^[33-35]。地震记录也表明在南沙海域发育有适宜烃类气体泄漏和迁移的通道^[33,35-36],并识别出了广泛的似海底反射层(BSR)^[33]。粗略统计南沙海域北康盆地的石油地质资源量为 8.86×10^8 t,天然气地质资源量为 $14\ 855 \times 10^8$ m³^[35]。另一方面,在北康盆地发现自生黄铁矿与石膏共生的现象^[37]以及较高的磁化率带^[38],可能与深部富烃类流体渗流有关。孔隙水地球化学分析和数值模

拟综合研究推测北康盆地海域存在甲烷渗漏的迹象^[21]。然而目前对北康盆地是否存在活动的甲烷渗漏尚无明确结论,而孔隙水地球化学特征是认识甲烷渗漏的重要证据。基于此,本文拟对采自南海南部北康盆地的3个重力沉积柱状沉积物孔隙水样品(BH-H75、BH-H13Y和BH-H61)进行甲烷浓度、DIC及其 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 、阴离子(SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 Br^-)以及主微量元素(Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+})分析,探究SD-AOM生物地球化学过程,进一步了解北康盆地研究区甲烷渗漏活动情况。

1 区域地质背景

北康盆地位于南海南部边缘(图1),是南沙中部海域重要的含油气盆地。盆地面积约 $6 \times 10^4 \text{ km}^2$,水深为100~2000 m。北康盆地位于南沙中部海域大陆坡上,地质构造十分复杂,大量发育北东向、北西向断裂,其中北东向断裂最具规模;盆地从东部到北部相邻的盆地依次为南沙海槽盆地、安渡北盆地、南薇东盆地和南薇西盆地,西南部通过走滑性质的廷贾断裂带与曾母盆地相连;盆地内主要发育中始新统一第四系,地层厚度变化较大,最厚处超过13 km^[39]。盆地基底主要为前新生代变质岩和酸性-基性火成岩,其中在东部地区主要分布火成岩^[40]。此外,北康盆地中也发育大量烃源岩;分别为中始

新统、上始新统一下渐新统湖相泥岩、海陆过渡相泥岩、上渐新统一中中新统的浅海-半深海相泥岩^[41-42]。区域烃源岩的大量分布、疏导体系、生物礁以及古地热场结构特征指示北康盆地油气潜力以及天然气水合物资源量巨大^[35,41-43],并在相邻的南沙海槽发现BSRs^[44]。构造和气源条件表明北康盆地具备天然气水合物形成、发育的有力条件,为南海水合物成藏一级远景区之一^[34,45]。

2 材料与方法

2.1 孔隙水采集与预处理

2019年8月,广州海洋地质调查局在南海南部(工区为南沙海域)开展了HYSH201905航次的调查,进而评价天然气水合物资源储量。本文研究的柱状沉积物样品利用大型重力活塞取样器获得,样品信息见表1。现场取样后,沉积柱(直径约120 mm)立刻被切成1 m长度,柱子的顶底部使用塑料盖与磁带封闭,并水平放置。以20 cm为间距使用电钻机进行打孔,随后利用0.2 μm 过滤膜的Rhizon进行孔隙水采集。在采集BH-H61沉积柱底部孔隙水过程中,闻到强烈的臭鸡蛋气味。采集的所有孔隙水样品均分为两份平行样,第一份平行样取1.8 mL孔隙水样,加入体积为20 μL 的2 M硝酸酸化处理



图1 南海南部南沙海域北康盆地位置图^[46]

Fig.1 Location of the Beikang basin in Nansha sea area of the southern South China Sea^[46]

表 1 南海南部北康盆地海域采集的 3 个沉积柱信息

Table 1 Information of three sedimentary columns collected from the Beikang Basin in the southern SCS

站位	北纬	东经	水深/m	岩心长度/cm	海底温度/℃	校准地温梯度/(K/km)
BH-H75	6.8482°	112.8052°	1 663	397	2.826	88.9
BH-H13Y	6.7107°	111.4839°	1 867	400	2.61	87.2
BH-H61	6.4809°	111.7519°	1 938	518	2.585	36.1

(pH<2), 用于测试主、微量元素; 第二份平行样为剩余的孔隙水样, 不作任何处理并全部盛入 15 mL 样品瓶中, 立刻用橡胶塞密封。所有的孔隙水样品均储存于 4 ℃ 的冰箱中, 以供进一步研究需要。

2.2 孔隙水地球化学分析与扩散通量计算

孔隙水中的主要阳离子(Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺)采用电感耦合等离子体光谱仪(ICAP-7200 系列, Thermo, USA)测试。在测试前, 样品稀释 10 倍, 随后取 8 mL 转移至进样管中进行阳离子测试, 测试精度大于 5%。微量元素(Ba²⁺、Sr²⁺)采用电感耦合等离子体质谱仪(iCAP Q 系列, Thermo, USA)进行测试, 检出最低值约 0.06 μg/kg, 精度及准确度均优于 5%。Cl⁻和 SO₄²⁻浓度采用离子色谱仪(ICS-1100 型, Thermo, USA)进行测试。平行试验结果显示 Cl⁻和 SO₄²⁻浓度的 RSD(*n*=5)分别为 0.35% 和 0.28%, 均小于 1%, 说明实验具有较好的重复性。DIC 及其 δ¹³C_{DIC}采用连续流质谱仪(Delta V Advantage, Thermo, USA)进行测试。测试方法如下: 首先在 12 mL 的样品瓶(Labco)中加入适量无水 H₃PO₄, 随后采用氦气进行排空处理, 去除瓶内空气对样品碳同位素比值测定的影响; 其次在经过氦气排空处理后的样品瓶中加入 0.2 mL 水样, 将产生的 CO₂ 驱赶并转移至质谱仪中, 测定同位素分馏平衡后的 CO₂ 同位素比值。δ¹³C 值以 VPDB 国际标准作为参考标准。DIC 浓度及其 δ¹³C_{DIC} 的测试精度分别优于 2% 和 0.2%。甲烷浓度采用 Agilent 6850 系列气相色谱仪(Thermo, USA)进行测试, 测试精度优于 2%。所有离子的分析测试工作均在自然资源部第三海洋研究所分析测试中心完成。

沉积物孔隙水中硫酸盐的分子扩散通量采用菲克第一定律计算, 公式见式(3)和式(4)。

$$J = -\varphi D_S \partial C / \partial x \quad (3)$$

$$D_S = D_0 / (1 - 2 \ln \varphi) \quad (4)$$

其中, J 代表硫酸盐扩散通量 (mmol·m⁻²·a⁻¹); φ 代表孔隙率, 假设为 75%^[47]; D_S 代表沉积物扩散系数 (m²·s⁻¹); C 为硫酸盐浓度 (mmol·L⁻¹); x 为沉积物

深度 (m); D_0 为海水中硫酸盐的扩散系数, 文中 D_0 取 $5.72 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ^[48]。

3 结果

3.1 阴离子组分、CH₄、DIC、δ¹³C_{DIC}

3 个沉积柱孔隙水中 Cl⁻浓度在深度剖面上无显著变化趋势, 浓度为 529.6~556.9 mM, 与典型海水中的浓度值 (558 mM) 较为接近 (图 2, 表 2)。而 3 个站位的 SO₄²⁻浓度均向下逐渐降低; 尤其在 BH-H61 站位, SO₄²⁻浓度降低趋势尤为显著, 分别从沉积物上部 (20 cmbsf) 的 25.84 mM 降低至沉积物底部的 1.28 mM。3 个站位的甲烷含量随深度无显著变化, 且浓度较低 (0.148~0.368 mM)。DIC 浓度的变化趋势与 SO₄²⁻浓度变化相反 (图 2), 浓度随深度逐渐升高, 在 3 个沉积柱表层 (20 cmbsf), DIC 浓度变化范围为 2.35~2.52 mM, 接近典型海水值 (2.1 mM)。δ¹³C_{DIC} 随深度逐渐降低。值得注意的是, 在 BH-H61 的 480 cmbsf 处, 对应 DIC 浓度较大值 (12.67 mM) 和 δ¹³C_{DIC} 值最小值 (-35.07‰)。

3.2 部分碱土金属元素浓度

部分碱土金属元素浓度 (Ca²⁺、Mg²⁺、Sr²⁺、Ba²⁺) 深度剖面见图 3 (表 2)。研究区 3 个沉积柱的 Ca²⁺、Mg²⁺、Sr²⁺ 浓度均随深度逐渐降低, 在 BH-H75 和 BH-H13Y 中仅观察到轻微的降低趋势, 对应的 Sr/Ca、Mg/Ca 比值在深度剖面上轻微升高。而在 BH-H61 沉积柱中的 Ca²⁺、Mg²⁺、Sr²⁺ 浓度的降低趋势更为显著, 其中 Ca²⁺、Mg²⁺ 浓度分别降低至沉积柱底部的 3.24 和 39.84 mM, 较典型海水值 (分别为 10.3 和 53.2 mM) 分别贫化了 68% 和 25%。Sr/Ca、Mg/Ca 摩尔比值在 BH-H61 沉积柱底部达到峰值。Ba²⁺ 浓度在 BH-H75 和 BH-H13Y 沉积柱中均维持较低的水平 (0.436~0.813 μM)。在 BH-H61 沉积柱上部 (20~280 cmbsf), Ba²⁺ 浓度较低 (0.523~0.86 μM); 而在 BH-H61 沉积柱下部 (300 cmbsf 以下), Ba²⁺ 浓度

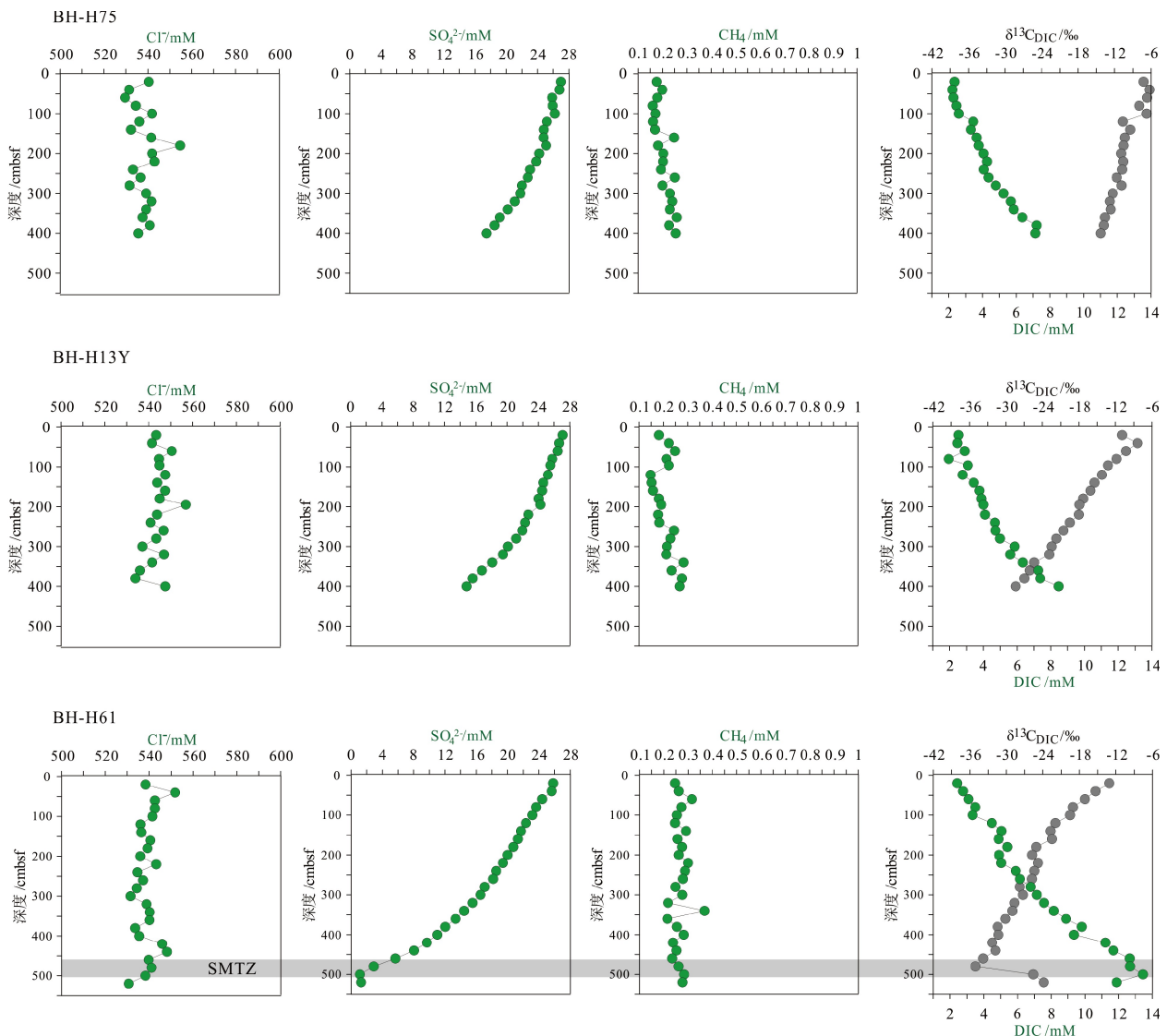


图2 研究区BH-H75、BH-H13Y、BH-H61 站位沉积物孔隙水中阴离子组分、CH₄、DIC 及其 δ¹³C_{DIC} 的深度剖面图

Fig.2 Depth profile of anion components, methane, DIC and δ¹³C_{DIC} values in sediment pore water of BH-H75, BH-H13Y and BH-H61 sites

随深度逐渐升高,在沉积柱底部达到峰值(9.31 μM)。

4 讨论

4.1 OSR 与 SD-AOM 硫酸盐消耗比例

在3个沉积柱中,SO₄²⁻浓度均随深度逐渐降低,SO₄²⁻在BH-H61 站位的下降趋势最为显著(图2),而导致硫酸盐浓度降低的机制可能有稀释作用^[22]、自生重晶石(BaSO₄)形成^[49]或硫酸盐还原反应^[13-14,20]。氯元素在海水中化学性质较为保守,因此,它能示踪淡水稀释的行为。在冲绳海槽西部海底泥火山附近的C01和C10 站位沉积物孔隙水中,Xu等^[22]观察到周围孔隙水中离子浓度(如SO₄²⁻、Cl⁻浓度)

降低,并推测可能由黏土矿物脱水的稀释作用导致^[22]。本研究中,Cl⁻浓度随深度无显著变化,在典型海水值附近波动(图2,表2),表明研究区几乎未受稀释作用的影响。自生重晶石沉淀也会降低孔隙水中SO₄²⁻浓度^[49],但由于研究区Ba²⁺浓度变化在微摩尔级(图3),而SO₄²⁻浓度变化在毫摩尔级(图2),因此,研究区即使有自生重晶石沉淀的生成,重晶石矿物的形成应该不会造成孔隙水中SO₄²⁻浓度梯度呈现如此显著的变化。在厌氧的海洋沉积物中,OSR和SD-AOM是消耗孔隙水中硫酸盐的两种重要途径^[13,20,22],研究区3个沉积柱的SO₄²⁻浓度呈规律性下降,显示研究区极有可能发生了OSR或SD-AOM,或者两者同时发生。

孔隙水中(ΔDIC+ΔCa²⁺+ΔMg²⁺)/ΔSO₄²⁻比率

表 2 BH-H75、BH-H13Y 和 BH-H61 站位沉积物孔隙水中甲烷浓度、阴离子 (SO_4^{2-} 、 Cl^-)、主微量元素 (Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+})、DIC 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 、Sr/Ca 与 Mg/Ca 比值特征

Table 2 Features of methane concentration, anions (SO_4^{2-} 、 Cl^-), major trace elements (Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+}), DIC and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, Sr/Ca and Mg/Ca ratios of sediment pore water in BH-H75, BH-H13Y and BH-H61 sites

站位	取样深度/ cmbsf	CH_4 / mM	SO_4^{2-} / mM	Cl^- / mM	Na^+ / mM	K^+ / mM	Mg^{2+} / mM	Ca^{2+} / mM	Sr^{2+} / μM	Ba^{2+} / μM	DIC/ mM	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ / ‰	Mg/Ca	Sr/Ca
BH-H75	20	0.176	26.99	540.4	443.3	12.42	48.54	9.09	110.02	0.763	2.347	-7.23	3.238	0.0265
	40	0.200	26.80	531.5	442.75	12.47	48.41	9.17	112.07	0.517	2.217	-6.26	3.202	0.0267
	60	0.179	25.87	529.6	444.57	12.69	48.49	9.28	107.03	0.527	2.282	-6.65	3.167	0.0252
	80	0.161	25.94	534.5	444.81	12.85	48.38	9.24	109.98	0.476	2.455	-7.96	3.174	0.0260
	100	0.172	26.22	541.9	445.53	12.89	48.36	8.89	108.24	0.473	2.593	-6.73	3.299	0.0266
	120	0.162	25.19	536.1	442.19	11.69	48.08	9.03	140.37	0.604	3.449	-10.64	3.228	0.0340
	140	0.170	24.81	532.3	443.87	12.17	48.13	9.18	111.29	0.467	3.309	-9.44	3.181	0.0265
	160	0.248	24.78	541.5	444.44	12.3	48.24	9.01	107.27	0.453	3.657	-10.32	3.248	0.0260
	180	0.182	25.10	554.8	441.66	12.04	47.81	9.05	105.17	0.477	3.780	-10.52	3.203	0.0254
	200	0.204	24.21	541.9	446.06	12.28	48.3	9.16	107.66	0.462	4.059	-10.90	3.199	0.0257
	220	0.203	23.83	543.1	442.09	12.01	47.74	8.71	105.59	0.554	4.267	-10.58	3.325	0.0265
	240	0.194	23.06	533.2	443.16	12.18	47.6	9.24	104.66	0.522	4.072	-10.75	3.125	0.0248
	260	0.251	22.75	536.6	443.3	12.06	47.59	8.53	105.72	0.519	4.355	-11.65	3.383	0.0271
	280	0.200	22.01	531.7	436.13	12.07	46.52	8.57	102.99	0.634	4.786	-10.85	3.292	0.0263
	300	0.231	21.81	539.2	441.42	12.04	46.9	8.42	105.08	0.572	5.251	-12.30	3.379	0.0273
	320	0.241	21.09	541.7	437.66	11.85	46.2	7.98	102.24	0.559	5.678	-12.77	3.510	0.0280
	340	0.230	20.21	539.2	446.32	12.19	46.86	8.11	102.58	0.591	5.856	-12.63	3.502	0.0276
	360	0.259	19.18	537.5	443.86	12.08	46.49	9.69	102.43	0.592	6.364	-13.60	2.911	0.0231
380	0.227	18.50	540.9	448.83	12.29	46.61	7.9	101.95	0.631	7.210	-13.78	3.578	0.0282	
400	0.255	17.49	535.6	444.61	12.05	45.94	7.56	98.68	0.769	7.132	-14.29	3.685	0.0285	
BH-H13Y	20	0.182	27.09	543.43	457.45	12.67	49.8	9.52	110.95	0.695	2.524	-10.90	3.171	0.0255
	40	0.223	26.65	541.46	457.73	12.76	49.63	9.58	114.23	0.630	2.461	-8.37	3.143	0.0261
	60	0.249	26.47	550.53	454.46	12.55	49.23	9.46	109.03	0.543	2.892	-10.27	3.156	0.0252
	80	0.213	25.77	544.72	447.61	12.26	48.67	9.13	108.59	0.520	1.942	-11.84	3.231	0.0260
	96	0.223	25.52	544.89	456.75	12.6	49.59	9.29	108.43	0.491	3.082	-13.23	3.237	0.0255
	120	0.148	25.21	547.51	455.22	12.96	49.45	9.11	108.59	0.473	2.766	-14.23	3.293	0.0261
	140	0.152	24.63	543.91	451.65	12.56	48.83	8.84	106.81	0.446	3.428	-15.44	3.350	0.0264
	160	0.158	24.47	547.45	451.41	12.48	48.94	9.02	106.87	0.436	3.769	-16.12	3.289	0.0259
	180	0.182	24.03	545.01	457.18	12.44	49.17	8.82	108.91	0.447	3.884	-17.32	3.380	0.0270
	195	0.192	24.25	556.92	452.68	12.31	48.78	8.62	107.75	0.543	3.998	-17.94	3.431	0.0273
	220	0.179	22.71	543.81	452.49	12.32	48.37	8.67	104.89	0.490	4.095	-18.02	3.384	0.0265
	240	0.184	22.29	540.84	451.25	12.22	48.06	8.94	104.56	0.461	4.686	-19.49	3.259	0.0256
260	0.244	21.95	546.77	448.87	12.03	47.7	8.51	103.90	0.483	4.713	-20.54	3.401	0.0267	
280	0.230	21.15	543.46	449.36	12.01	47.18	8.39	103.50	0.508	4.991	-21.72	3.409	0.0270	

续表 2

站位	取样深度/ cmbsf	CH ₄ / mM	SO ₄ ²⁻ / mM	Cl ⁻ / mM	Na ⁺ / mM	K ⁺ / mM	Mg ²⁺ / mM	Ca ²⁺ / mM	Sr ²⁺ / μM	Ba ²⁺ / μM	DIC/ mM	δ ¹³ C _{DIC} / ‰	Mg/Ca	Sr/Ca
BH-H13Y	300	0.215	20.11	537.08	447.42	12	46.51	8.32	102.63	0.539	5.861	-22.49	3.391	0.0270
	320	0.212	19.46	546.95	453.52	12	47.19	8.29	103.31	0.604	5.592	-22.87	3.453	0.0272
	340	0.283	18.10	541.56	449.22	11.85	46.31	8	103.42	0.645	6.344	-25.37	3.509	0.0282
	360	0.235	16.78	535.98	449.7	11.8	45.87	7.99	102.00	0.693	7.263	-26.09	3.484	0.0279
	380	0.276	15.59	533.93	444.82	12.66	45.19	7.55	97.01	0.754	7.374	-26.96	3.628	0.0281
	400	0.267	14.82	547.52	449.07	11.56	45.21	7.92	99.01	0.813	8.463	-28.40	3.462	0.0273
BH-H61	20	0.247	25.84	538.4	454.1	13.09	49.28	8.96	104.35	0.558	2.422	-13.08	3.335	0.0255
	40	0.262	25.64	551.9	451.77	13.14	48.42	10.6	101.93	0.523	2.766	-15.33	2.769	0.0210
	60	0.316	24.42	542.6	453.09	13.01	48.48	8.01	106.13	0.543	3.096	-17.09	3.672	0.0290
	80	0.273	23.65	542.6	451.84	12.81	48.16	8.34	105.04	0.527	3.491	-19.05	3.500	0.0275
	100	0.254	23.18	541.5	450.5	12.87	47.64	7.59	102.04	0.552	3.332	-19.52	3.808	0.0294
	120	0.247	22.35	536.0	450.57	12.13	48.43	7.97	102.09	0.537	4.478	-21.95	3.685	0.0280
	140	0.292	21.72	536.4	453.87	12.28	48.42	8.05	103.68	0.568	5.051	-22.73	3.647	0.0282
	160	0.257	21.32	540.5	454.5	12.3	48.27	7.91	106.74	0.655	4.880	-22.50	3.702	0.0295
	180	0.275	20.74	539.3	456.83	12.47	48.13	7.72	102.96	0.587	5.396	-25.10	3.783	0.0292
	200	0.262	20.02	535.9	454.22	12.64	47.43	7.3	103.11	0.626	4.905	-25.78	3.941	0.0309
	220	0.300	19.41	543.2	447.65	12.12	46.83	7.44	97.33	0.655	5.036	-24.80	3.815	0.0286
	240	0.288	18.55	534.6	452.94	12.16	47.36	7.25	98.69	0.732	5.899	-25.41	3.960	0.0298
	260	0.279	18.16	537.2	449.73	12.12	46.77	7.42	101.83	0.817	6.140	-25.81	3.824	0.0300
	280	0.248	17.09	534.3	451.92	11.96	46.44	7.24	93.98	0.860	6.779	-27.81	3.888	0.0284
	300	0.276	16.54	531.5	453.23	12.05	46.11	6.82	100.82	1.023	7.145	-27.27	4.099	0.0323
	320	0.218	15.53	538.8	453.64	11.96	45.61	6.62	100.99	1.249	7.571	-28.66	4.175	0.0333
	340	0.368	14.45	540.2	446.22	12.12	44.36	6.42	95.29	1.367	8.152	-29.02	4.192	0.0325
	360	0.215	13.36	540.2	448.78	11.88	44.39	6.2	96.56	1.657	8.880	-30.16	4.338	0.0340
	380	0.254	12.03	533.6	441.29	11.74	43.31	5.93	93.73	1.981	9.809	-31.44	4.431	0.0346
	400	0.282	11.03	535.4	445.44	11.8	43.45	5.99	91.60	2.217	9.353	-31.32	4.400	0.0334
420	0.238	9.69	545.9	449.54	11.72	43.1	5.41	89.43	2.600	11.214	-32.33	4.833	0.0362	
440	0.253	8.06	548.1	444.96	11.8	42.15	5.06	90.38	3.317	11.688	-31.80	5.047	0.0390	
460	0.235	5.67	539.8	446.84	11.87	41.69	4.92	87.55	4.437	12.656	-33.81	5.134	0.0389	
480	0.261	2.90	541.1	443.6	11.76	40.55	3.95	86.94	6.049	12.674	-35.07	6.221	0.0481	
500	0.284	1.13	538.3	440.84	11.69	40.24	3.24	86.91	8.980	13.449	-25.59	7.542	0.0587	
520	0.277	1.28	530.7	436.26	12.05	39.84	3.64	83.04	9.311	11.883	-23.87	6.647	0.0499	

图解是识别研究区沉积物孔隙水中 OSR 和 SD-AOM 最常用的方法^[13-14,19,23-24]。OSR 和 SD-AOM 消耗 1 mol 硫酸盐的同时,分别产生 2 和 1 mol 的碳酸氢根(反应式见式(1)和式(2)),即二者碳酸氢根产生量与硫酸盐消耗量的比值分别为 2 : 1 和 1 : 1。

因此,可根据孔隙水中碳酸氢根产生量与硫酸盐消耗量的不同比值来评估 OSR 和 SD-AOM 消耗硫酸盐的相对贡献。由于孔隙水中 Ca²⁺、Mg²⁺离子也会消耗部分碳酸氢根,所以计算总碳酸氢根产生量时,还需考虑 Ca²⁺和 Mg²⁺离子消耗的碳酸氢根总

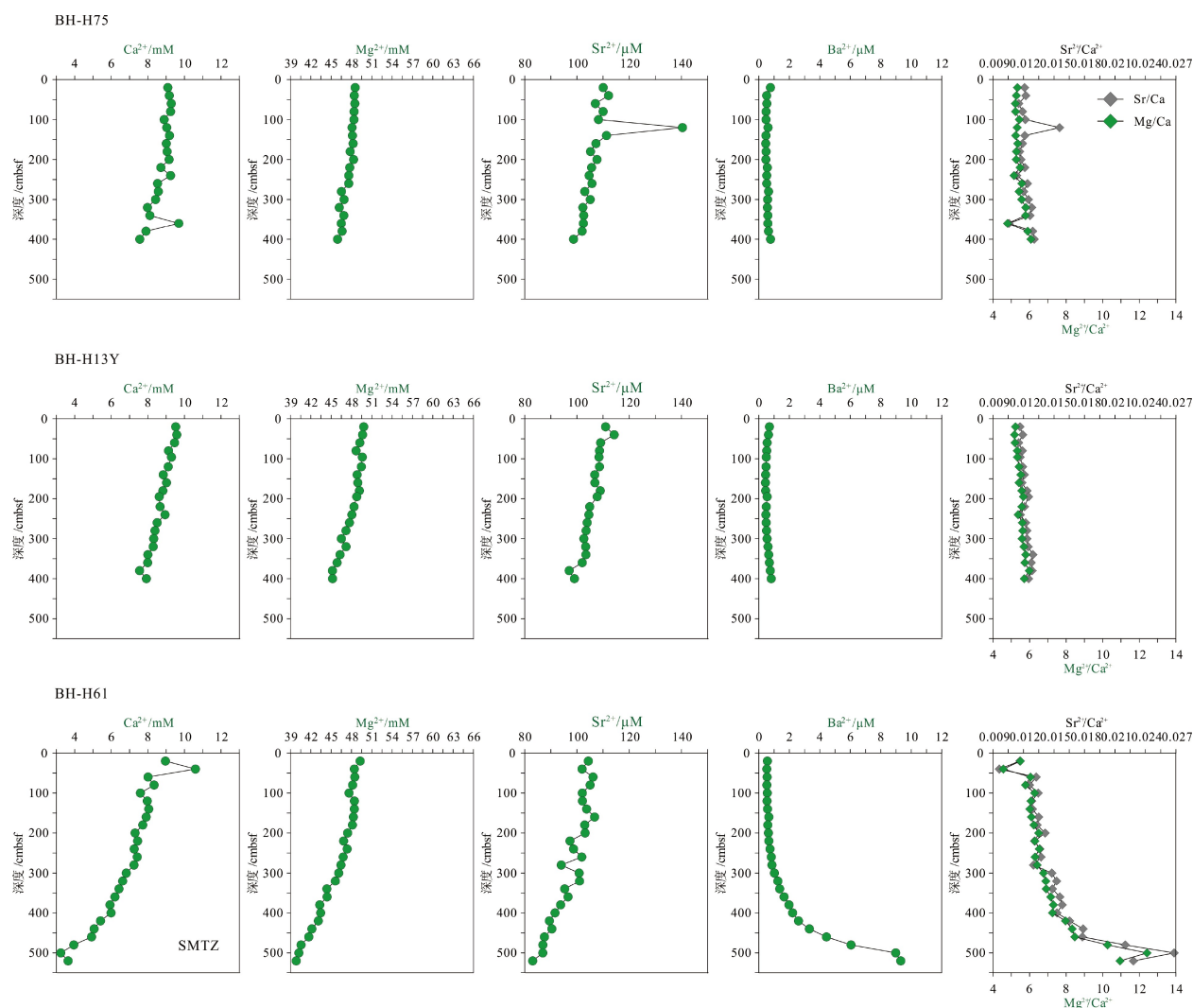


图 3 研究区 BH-H75、BH-H13Y 和 BH-H61 沉积物孔隙水中部分碱土金属元素浓度 (Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+})、 Sr/Ca 与 Mg/Ca 比值深度剖面图

Fig.3 Depth profiles of partial alkaline-earth metal elements (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) and Sr/Ca and Mg/Ca ratios of sediment pore water in BH-H75, BH-H13Y and BH-H61 sites

量。首先, 根据孔隙水中 SO_4^{2-} 、DIC、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度与典型海水浓度 (SO_4^{2-} : 28.9 mM; DIC: 2.1 mM; Ca^{2+} : 10.3 mM; Mg^{2+} : 53.2 mM) 的差异可以分别计算出 ΔSO_4^{2-} 、 ΔDIC 、 ΔCa^{2+} 和 ΔMg^{2+} 。随后根据 $(\Delta\text{DIC} + \Delta\text{Ca}^{2+} + \Delta\text{Mg}^{2+}) / \Delta\text{SO}_4^{2-}$ 比值来评估 OSR 和 SD-AOM 的相对比例。3 个沉积柱的 $(\Delta\text{DIC} + \Delta\text{Ca}^{2+} + \Delta\text{Mg}^{2+}) / \Delta\text{SO}_4^{2-}$ 比值见图 4。在 BH-H75 的 20~320 cmbsf 深度内, 数据在 2:1 和 1.5:1 实线内分布, 表明在此深度内 OSR 占主导; 在 340~400 cmbsf 深度间隔内, 数据在 1.5:1 和 1:1 线内分布, 表明靠近沉积柱底部可能受 SD-AOM 的影响。在 BH-H13Y 站位的 20~195 cmbsf 深度内, 数据在 2:1 和 1.5:1 实线内分布, 表明在此深度内 OSR 占主导; 而在 220~400 cmbsf 深度内, 数据在 1.5:1 和 1:1 线内分布 (主要围绕 1.25:1 虚线分布), 表明靠近沉积柱底

部 SD-AOM 占主导地位 (约 75%)。BH-H61 的数据变化趋势呈现一定规律性。在 BH-H61 的 20~340 cmbsf 深度内, 数据靠近 1.25:1 虚线分布, 显示 SD-AOM 占主导 (约 75%); 在 360~520 cmbsf 深度内, 数据在 1.25:1 和 1.1:1 虚线内分布, 显示 SD-AOM 占主导 (平均 82.5%)。

此外, 孔隙水中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 变化特征也能定性辨别 OSR 和 SD-AOM^[9,24]。研究区 DIC 的可能来源包括: ①底部海水向下扩散或原位储存于孔隙水中的 DIC; ②有机质降解过程产生的 DIC; ③AOM 产生的 DIC; ④产甲烷作用残余的 DIC 向上迁移混合。这些不同来源 DIC 的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值不尽相同, 因此, 可用 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值的变化特征识别产生 DIC 的生物地球化学过程。本研究中, 3 个沉积柱的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 均随深度逐渐降低。BH-H75 的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值在沉积柱底部降

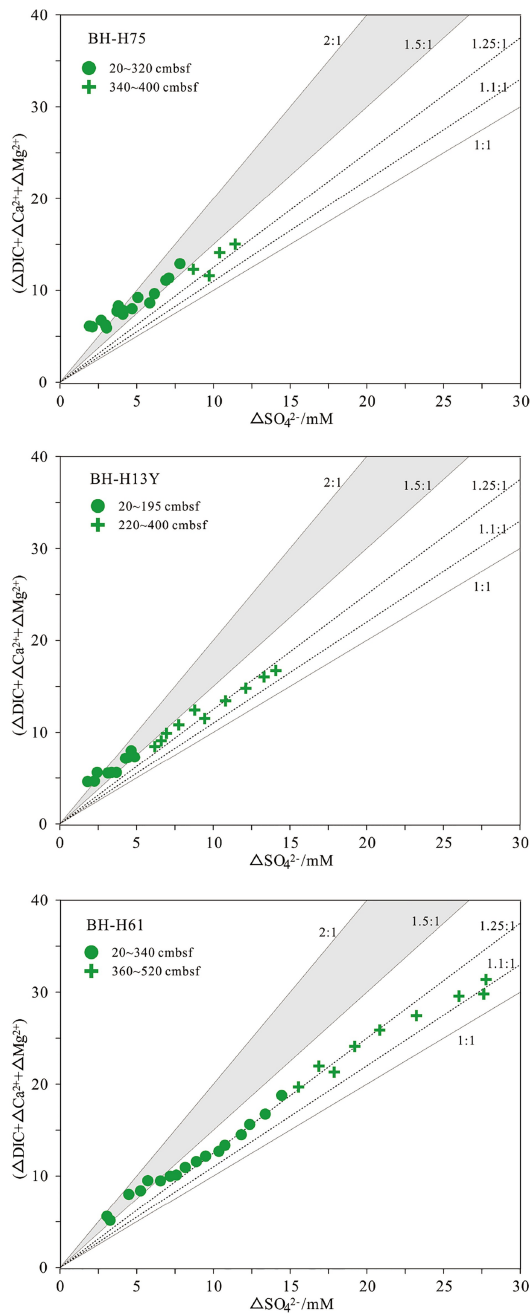


图4 孔隙水中硫酸盐的消耗量与DIC的产生量(Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子校正后)的相关关系图

图中2:1、1:1的实线分别代表OSR和SD-AOM的贡献为100%，在这两个实线内，表示这两个过程均发生。其中1.5:1实线表示OSR和AOM各占50%；1.25:1和1.1:1虚线表示SD-AOM的贡献分别占75%和90%，OSR仅占25%和10%。

Fig.4 Relationship between the consumption of sulfate and the production of DIC (After correction by Ca^{2+} and Mg^{2+} ions)

The solid lines of 2:1 and 1:1 in the figure represent the 100% contribution of OSR and SD-AOM respectively. Within these two solid lines, It indicates both processes occur. The 1.5:1 solid line indicates OSR and AOM account for 50% respectively; The dashed lines of 1.25:1 and 1.1:1 indicate the contribution of SD-AOM accounts for 75% and 90%, while OSR accounts for only 25% and 10%.

低至 -15.69% ，在海水($\delta^{13}\text{C}$ 约为0)和南海沉积有机质碳同位素值($\delta^{13}\text{C}$ 约为 -20%)^[50]范围内，表明BH-H75可能主要受OSR影响，且底部受SD-AOM的影响较小。 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 在BH-H13Y沉积柱底部降低至 -28.4% ，轻于沉积有机质的 $\delta^{13}\text{C}$ 值(约 -20%)，推测其DIC可能来自于深部SD-AOM、浅部OSR混合。在BH-H61底部的480 cmbsf处， $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 降低至最小值(-35.07%)，结合 $(\Delta\text{DIC} + \Delta\text{Ca}^{2+} + \Delta\text{Mg}^{2+})/\Delta\text{SO}_4^{2-}$ 比率图解结果(图4)，认为孔隙水中DIC主要来源于SD-AOM。然而在BH-H61的480 cmbsf深度以下， $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值呈轻微正偏($-35.07\% \sim -23.87\%$)，这种现象可能与底部微生物产甲烷作用有关。由于产甲烷作用的微生物优先消耗反应物二氧化碳或乙酸中轻的 ^{12}C 同位素，导致残余DIC中富集 ^{13}C 同位素^[51]，这种富 ^{13}C 同位素的DIC向上迁移混合，使得上覆沉积物孔隙水中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值正偏^[28]。BH-H61站点的地温梯度为36.1 K/km(海底温度约2.6℃)(表1)，考虑到微生物介导的产甲烷过程发生的温度低于50℃^[5,52]，因此，微生物产甲烷作用在BH-H61底部发生的可能性较大。总之， $(\Delta\text{DIC} + \Delta\text{Ca}^{2+} + \Delta\text{Mg}^{2+})/\Delta\text{SO}_4^{2-}$ 比率图解与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值深度剖面特征显示在BH-H13Y沉积柱中OSR和SD-AOM共同作用，而在BH-H75沉积柱中OSR占主导，在BH-H61沉积柱中SD-AOM占主导，且其底部可能存在微生物产甲烷作用。

4.2 SMTZ深度与甲烷通量的估算

SMTZ深度主要由上升的甲烷通量控制，一般相对较高的甲烷通量对应较浅的SMTZ深度，反之则相反^[53-54]。SMTZ深度计算一般根据最小二乘线性回归的方法进行拟合，再外推硫酸盐降低为0 mM时对应的深度^[13-14,21,31]，但前提是沉积柱是AOM主导的生物地球化学过程。因此，计算SMTZ深度时，不考虑研究区OSR占主导的BH-H75沉积柱以及BH-H13Y沉积柱上部(20~195 cmbsf)。在BH-H13Y沉积柱下部(220~400 cmbsf)SD-AOM主导，根据线性回归的方法推断其SMTZ深度约为700 cmbsf(图5)。此外， SO_4^{2-} 浓度、DIC浓度最大值和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 最小值也可用于判定SMTZ深度^[55]。在BH-H61中， SO_4^{2-} 浓度的变化与DIC浓度最大值和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 最小值具有很好的一致性，从而推测其SMTZ深度为480 cmbsf(图2,图5)，这与Feng等在北康盆地BH-CL29站位观察的SMTZ的深度(530 cmbsf)接近^[21]。但总的来说，北康盆地研究区观察的SMTZ深度

(480 和 700 cmbsf) 均浅于邻近海域南沙海槽的 SMTZ 深度 (800~1 100 cmbsf)^[56]。由于取样过程的降压和去气, 测试的甲烷浓度远低于真实浓度 (图 2), 所以用测试的甲烷浓度计算甲烷通量十分不准确。但是 SD-AOM 消耗硫酸盐与甲烷的比例为 1:1, 可用硫酸盐通量近似代替进入 SMTZ 中的甲烷通量。值得注意的是, BH-H61 和 BH-H13Y 沉积柱上部的硫酸盐通量远低于下部 (图 5), 可能指示向上迁移的甲烷通量在时间上逐渐增强, 从而反映一种非稳态环境下甲烷通量的变化模式^[57]。BH-H61 上部 (20~340 cmbsf) 硫酸盐向下扩散的通量为 $30 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$, 且 SD-AOM 消耗硫酸盐比例为 75%, 推算早期甲烷渗漏通量为 $22 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ (图 5); BH-H61 下部 (360~520 cmbsf) 硫酸盐向下扩散的通量为 $72.4 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$, SD-AOM 消耗硫酸盐比例为 82%, 推算现今甲烷渗漏通量为 $60 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ (图 5), 比早期甲烷渗漏通量增加了 $38 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ 。BH-H13Y 上部的硫酸盐向下扩散通量为 $15 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$, 但这些硫酸盐主要被有机质降解消耗, 表明前期的微弱甲烷渗漏对孔隙水化学组成的影响较少; 在该沉积柱下部 (220~400 cmbsf 深度间隔内) 硫酸盐向下扩散的通量为 $40 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$, 且 SD-AOM 对硫酸盐消耗的贡献为 75% (图 4), 因此, 估算现今的甲烷渗漏通量为 $30 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ (图 5)。本文估算的甲烷通量变化范围为 $22\sim 60 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$, 与 Feng 等^[21] 在北康盆地研究区通过反应-传输模型模拟的结果接近 ($34.6\sim 62.7 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$)。南海北部的东沙海域 ($35\sim 59 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$)^[14,32] 和南海北部西沙海域麻坑区 ($14 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$)^[13] 以及布莱克海

台 ($20 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$)^[58] 的计算数据也与本文结果具有很好的 consistency。但是, 本文估算的甲烷通量低于墨西哥湾海域 ($20\sim 200 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$)^[59] 和挪威中部 G11 麻坑区 ($300\sim 540 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$)^[24], 可能指示相对较低的甲烷渗漏环境。综上所述, BH-H61 和 BH-H13Y 沉积柱中记录的较浅的 SMTZ 深度、上升的 DIC 浓度和强烈负偏的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值指示研究区存在甲烷渗漏活动, 并且, 向下变陡的硫酸盐浓度梯度表明甲烷渗漏强度随时间增强。

4.3 自生碳酸盐岩形成与重晶石溶解的孔隙水地球化学证据

自生碳酸盐岩沉淀能有效减少沉积物向上覆海水中释放的碳通量, 在全球海洋碳循环中发挥重要作用^[18,60]。有机质降解 (产甲烷作用除外) 和 AOM 产生的 DIC 提高孔隙水中碱度的同时, 还能促进自生碳酸盐岩形成^[61]。研究区孔隙水 DIC 浓度的升高 (图 2) 对应 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} 浓度的降低 (图 3, 表 2), 表明可能有自生碳酸盐岩沉淀生成。研究区孔隙水中 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 摩尔比值随深度逐渐升高 (图 3), 其中在 BH-H61 升高趋势最为显著, 在 SMTZ 深度均达到最大值, 可能指示有低 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 比值 (< 4.86) 的自生碳酸盐岩矿物形成, 包括高镁方解石和文石 (高镁方解石的 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 摩尔比为 0.28; 文石的 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 摩尔比为 0.00125)^[61-62]。沉淀的碳酸盐矿物种类也可用于指示沉积物中甲烷的传输行为^[18]: 文石倾向形成于高硫酸盐浓度和中—强甲烷渗漏环境, 发育于近沉积物-水界面的沉积物中; 而高镁方解石则倾向形成于低硫酸盐浓度和低—中等强度的甲

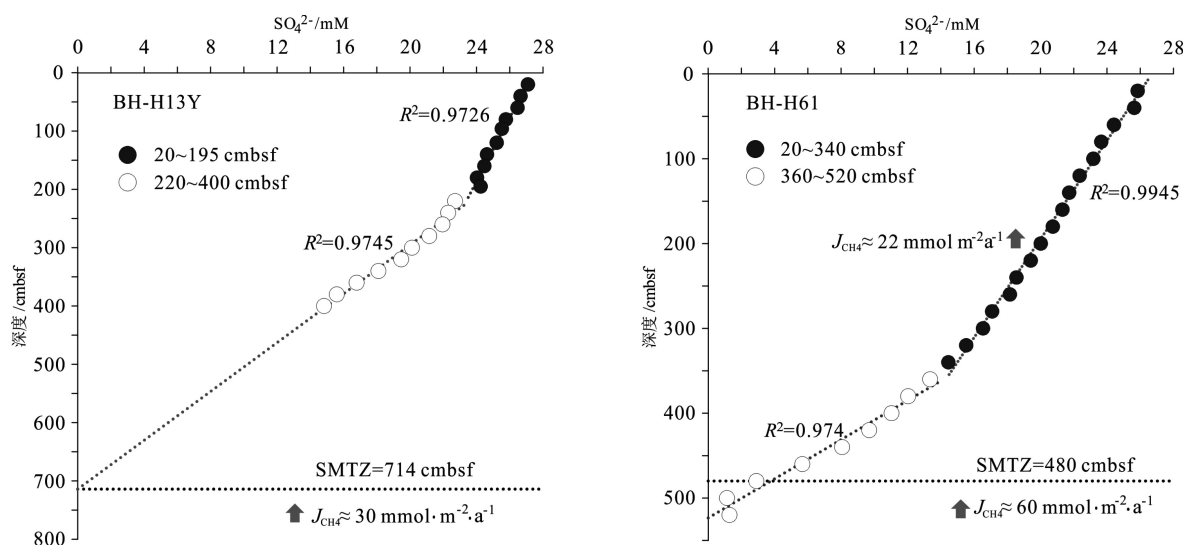


图 5 BH-H13Y、BH-H61 的硫酸盐浓度深度剖面图和 SMTZ 深度与甲烷通量

Fig.5 Depth profiles of sulfate concentrations, the depth of SMTZ and the methane flux in BH-H13Y and BH-H61 sites

烷渗漏环境, 沉淀在 SMTZ 附近及以上沉积物孔隙中, 孔隙水中的高硫酸盐浓度会对其形成产生抑制作用^[63]。此外, 孔隙水中 $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 比值变化特征可进一步识别自生碳酸盐岩的矿物种类^[25]。 $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 摩尔比随深度逐渐升高(图 3), 表明在研究区可能有低 $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 比值(<0.011)的高镁方解石矿物形成(高镁方解石的 $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 摩尔比为 0.003)^[62]。图 6 展示了孔隙水中 Mg/Ca 与 Sr/Ca 相关关系图, 可看出研究区孔隙水数据靠近高镁方解石沉淀线一侧分布, 数据变化趋势与高镁方解石沉淀线以及前人数据趋势一致^[62], 进一步指示可能存在高镁方解石沉淀。研究区沉积物孔隙水中出现高镁方解石沉淀的证据, 而缺乏文石沉淀的证据, 粗略指示研究区的甲烷渗漏可能处于低—中等强度, 这与本研究甲烷通量的计算结果相符。

一般地, 海洋沉积物中的钡元素少量以自生重晶石形式存在, 大部分主要赋存于铝硅酸盐中^[64]。因为重晶石和铝硅酸盐中硫酸钡溶解度低, 所以海水及沉积物孔隙水中的 Ba^{2+} 浓度也较低。然而, SD-AOM 对孔隙水中硫酸盐的消耗促进重晶石的溶解, 从而释放 Ba^{2+} 离子进入孔隙水。尤其在硫酸盐浓度严重亏损的 SMTZ 中, 大量 Ba^{2+} 离子被释放进入 SMTZ 层位, 并在 SMTZ 深度内形成显著的 Ba

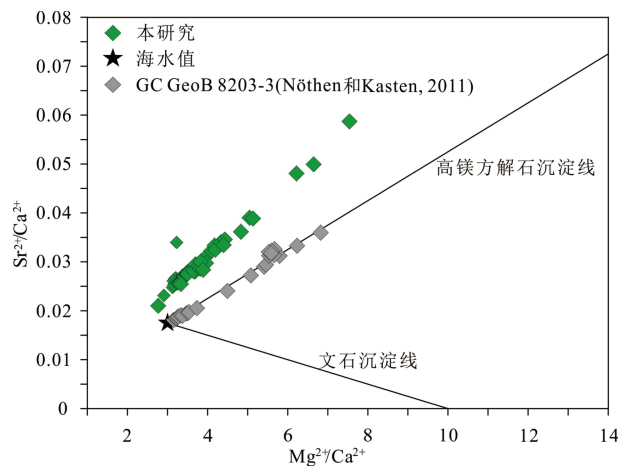


图 6 研究区孔隙水中 Mg/Ca - Sr/Ca

图中两条实线表示当孔隙水中形成文石或者高镁方解石时, 孔隙水相对于海水 Mg/Ca 和 Sr/Ca 的变化关系, 灰色菱形为前人的数据^[62], 绿色菱形代表研究区 3 个沉积柱的数据。

Fig.6 The weight ratio of Mg/Ca vs. Sr/Ca in sediment pore water of the study area

Two solid lines indicate the change relationship of pore water Mg/Ca and Sr/Ca with respect to that of seawater, when aragonite or high Mg-calcite is formed in sedimentary pore water. Grey diamonds in the figure are the previous data^[62]. Green diamonds represent the data of the three sedimentary columns of the study area.

峰^[49,54]。在研究区, BH-H75 和 BH-H13Y 沉积柱以及 BH-H61 沉积柱上部(20~280 cmbsf), Ba^{2+} 浓度变化趋势不明显(0.436~0.86 μM), 可能仅继承了原位海水的浓度特征。然而在 BH-H61 沉积柱下部(300 cmbsf 以下), Ba^{2+} 浓度随深度逐渐升高, 在柱子底部达到最大值 9.31 μM (图 3), 表明重晶石可能在 SMTZ 附近及下部出现了溶解作用。

5 结论

(1) BH-H75、BH-H13Y、BH-H61 沉积柱中均发生了硫酸盐还原反应(OSR 或 SD-AOM), 但每个沉积柱中 OSR 和 SD-AOM 的贡献存在差异。 $(\Delta\text{DIC} + \Delta\text{Ca}^{2+} + \Delta\text{Mg}^{2+})/\Delta\text{SO}_4^{2-}$ 比值和 DIC 的 ^{13}C 同位素特征表明在 BH-H75 沉积柱中 OSR 占主导, 在 BH-H61 沉积柱中 SD-AOM 占主导, 在 BH-H13Y 站位, 浅部发生了 OSR, 深部发生了 SD-AOM。

(2) 根据线性拟合硫酸盐浓度及 DIC 浓度最大值、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 最小值特征推测 BH-H13Y 和 BH-H61 的 SMTZ 深度约为 700 和 480 cmbsf。BH-H61 和 BH-H13Y 沉积柱中, 较浅的 SMTZ 深度、上升的 DIC 浓度和强烈负偏的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值指示研究区存在甲烷渗漏活动。BH-H61 和 BH-H13Y 的硫酸盐浓度梯度向下逐渐变陡, 可能表明甲烷渗漏强度随时间增强。根据硫酸盐扩散通量估算, BH-H61 沉积柱上部记录的早期甲烷渗漏通量为 22 $\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$; 下部记录的现今甲烷渗漏通量为 60 $\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$, 较早期增加了 38 $\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$, 可能显示甲烷渗漏强度随时间逐渐增强的趋势。BH-H13Y 沉积柱上部的硫酸盐主要被有机质降解所消耗, 下部记录的甲烷渗漏通量为 30 $\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ 。

(3) 孔隙水中部分碱土金属离子浓度变化特征及 Mg/Ca 与 Sr/Ca 比值指示在 3 个沉积柱中存在自生碳酸盐岩矿物的沉淀, 且以高镁方解石沉淀为主, 与根据硫酸盐扩散通量估算的低—中等强度甲烷渗漏通量相符。在 BH-H61 沉积柱下部, Ba^{2+} 浓度变化特征显示重晶石可能在 SMTZ 附近及下部出现了溶解作用。

参考文献 (References)

- [1] Dickens G R. Rethinking the global carbon cycle with a large, dynamic and microbially mediated gas hydrate capacitor [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2003, 213 (3-4): 169-183.
- [2] Luff R, Wallmann K. Fluid flow, methane fluxes, carbonate precipitation and biogeochemical turnover in gas hydrate-bearing

- sediments at Hydrate Ridge, Cascadia Margin: Numerical modeling and mass balances [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(18): 3403-3421.
- [3] Egger M, Riedinger N, Mogollón J M, et al. Global diffusive fluxes of methane in marine sediments [J]. *Nature Geoscience*, 2018, 11 (6): 421-425.
- [4] Joye S B, Boetius A, Orcutt B N, et al. The anaerobic oxidation of methane and sulfate reduction in sediments from Gulf of Mexico cold seeps [J]. *Chemical Geology*, 2004, 205 (3-4): 219-238.
- [5] Reeburgh W S. Oceanic methane biogeochemistry [J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107 (2): 486-513.
- [6] Boetius A, Ravensschlag K, Schubert C J, et al. A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane [J]. *Nature*, 2000, 407 (6804): 623-626.
- [7] Beal E J, House C H, Orphan V J. Manganese- and iron-dependent marine methane oxidation [J]. *Science*, 2009, 325 (5937): 184-187.
- [8] Ettwig K F, Butler M K, Le Paslier D, et al. Nitrite-driven anaerobic methane oxidation by oxygenic bacteria [J]. *Nature*, 2010, 464 (7288): 543-548.
- [9] Borowski W S, Paull C K, Ussler W. Global and local variations of interstitial sulfate gradients in deep-water, continental margin sediments: Sensitivity to underlying methane and gas hydrates [J]. *Marine Geology*, 1999, 159 (1-4): 131-154.
- [10] Torres M E, Wallmann K, Tréhu A M, et al. Gas hydrate growth, methane transport, and chloride enrichment at the southern summit of Hydrate Ridge, Cascadia margin off Oregon [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, 226 (1-2): 225-241.
- [11] Gay A, Lopez M, Ondreas H, et al. Seafloor facies related to upward methane flux within a Giant Pockmark of the Lower Congo Basin [J]. *Marine Geology*, 2006, 226 (1-2): 81-95.
- [12] Kastner M, Claypool G, Robertson G. Geochemical constraints on the origin of the pore fluids and gas hydrate distribution at Atwater Valley and Keathley Canyon, northern Gulf of Mexico [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2008, 25 (9): 860-872.
- [13] Luo M, Chen L Y, Wang S H, et al. Pockmark activity inferred from pore water geochemistry in shallow sediments of the pockmark field in southwestern Xisha Uplift, northwestern South China Sea [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2013, 48: 247-259.
- [14] Hu Y, Feng D, Liang Q Y, et al. Impact of anaerobic oxidation of methane on the geochemical cycle of redox-sensitive elements at cold-seep sites of the northern South China Sea [J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2015, 122: 84-94.
- [15] Habicht K S, Canfield D E. Isotope fractionation by sulfate-reducing natural populations and the isotopic composition of sulfide in marine sediments [J]. *Geology*, 2001, 29 (6): 555-558.
- [16] Peketi A, Mazumdar A, Joshi R K, et al. Tracing the Paleo sulfate-methane transition zones and H₂S seepage events in marine sediments: An application of C-S-Mo systematics [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2012, 13 (10): Q10007.
- [17] Sato H, Hayashi K I, Ogawa Y, et al. Geochemistry of deep sea sediments at cold seep sites in the Nankai Trough: Insights into the effect of anaerobic oxidation of methane [J]. *Marine Geology*, 2012, 323-325: 47-55.
- [18] Schrag D P, Higgins J A, Macdonald F A, et al. Authigenic carbonate and the history of the global carbon cycle [J]. *Science*, 2013, 339 (6119): 540-543.
- [19] Hu Y, Feng D, Peckmann J, et al. The impact of diffusive transport of methane on pore-water and sediment geochemistry constrained by authigenic enrichments of carbon, sulfur, and trace elements: A case study from the Shenhu area of the South China Sea [J]. *Chemical Geology*, 2020, 553: 119805.
- [20] Ye H, Yang T, Zhu G R, et al. Pore water geochemistry in shallow sediments from the northeastern continental slope of the South China sea [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2016, 75: 68-82.
- [21] Feng J X, Yang S X, Liang J Q, et al. Methane seepage inferred from the porewater geochemistry of shallow sediments in the Beikang Basin of the southern South China Sea [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2018, 168: 77-86.
- [22] Xu C L, Wu N Y, Sun Z L, et al. Methane seepage inferred from pore water geochemistry in shallow sediments in the western slope of the Mid-Okinawa Trough [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2018, 98: 306-315.
- [23] Masuzawa T, Handa N, Kitagawa H, et al. Sulfate reduction using methane in sediments beneath a bathyal "cold seep" giant clam community off Hatsushima island, Sagami bay, Japan [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1992, 110 (1-4): 39-50.
- [24] Chen Y, Ussler III W, Hafliðason H, et al. Sources of methane inferred from pore-water $\delta^{13}\text{C}$ of dissolved inorganic carbon in Pockmark G11, offshore Mid-Norway [J]. *Chemical Geology*, 2010, 275 (3-4): 127-138.
- [25] Snyder G T, Hiruta A, Matsumoto R, et al. Pore water profiles and authigenic mineralization in shallow marine sediments above the methane-charged system on Umitaka Spur, Japan Sea [J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2007, 54 (11-13): 1216-1239.
- [26] Kim J H, Park M H, Chun J H, et al. Molecular and isotopic signatures in sediments and gas hydrate of the central/southwestern Ulleung Basin: high alkalinity escape fuelled by biogenically sourced methane [J]. *Geo-Marine Letters*, 2011, 31 (1): 37-49.
- [27] Hong W L, Torres M E, Kim J H, et al. Carbon cycling within the sulfate-methane-transition-zone in marine sediments from the Ulleung Basin [J]. *Biogeochemistry*, 2013, 115 (1-3): 129-148.
- [28] Chatterjee S, Dickens G R, Bhatnagar G, et al. Pore water sulfate, alkalinity, and carbon isotope profiles in shallow sediment above marine gas hydrate systems: A numerical modeling perspective [J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2011, 116 (B9): B09103.
- [29] Komada T, Burdige D J, Magen C, et al. Recycling of organic matter in the sediments of Santa Monica basin, California borderland [J]. *Aquatic Geochemistry*, 2016, 22 (5-6): 593-618.
- [30] 梁华催, 梁前勇, 胡钰, 等. 南海东沙海域浅表层柱状沉积物孔隙水地球化学特征及对冷泉流体活动的指示 [J]. *地球化学*, 2017, 46 (4): 333-344. [LIANG Huacui, LIANG Qianyong, HU Yu, et al. Pore water geochemistry of shallow surface sediments in the Dongsha

- area of the South China Sea and its implications for the activities of cold seep fluids [J]. *Geochimica*, 2017, 46(4): 333-344.]
- [31] Hu Y, Luo M, Chen L Y, et al. Methane source linked to gas hydrate system at hydrate drilling areas of the South China Sea: Porewater geochemistry and numerical model constraints [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2018, 168: 87-95.
- [32] Wu D D, Wu N Y, Zhang M, et al. Relationship of Sulfate-Methane Interface (SMI), methane flux and the underlying gas hydrate in Dongsha Area, Northern South China Sea [J]. *Earth Science*, 2013, 38(6): 1309-1320.
- [33] Liu H L, Yao Y J, Deng H. Geological and geophysical conditions for potential natural gas hydrate resources in southern South China Sea waters [J]. *Journal of Earth Science*, 2011, 22(6): 718-725.
- [34] 魏伟, 张金华, 魏兴华, 等. 我国南海天然气水合物资源潜力分析[J]. *地球物理学进展*, 2012, 27(6): 2646-2655. [WEI Wei, ZHANG Jinhua, WEI Xinghua, et al. Resource potential analysis of natural gas hydrate in South China Sea [J]. *Progress in Geophysics*, 2012, 27(6): 2646-2655.]
- [35] 张厚和, 刘鹏, 廖宗宝, 等. 南沙海域北康盆地油气勘探潜力[J]. *中国石油勘探*, 2017, 22(3): 40-48. [ZHANG Houhe, LIU Peng, LIAO Zongbao, et al. Oil and gas exploration potential in Beikang Basin, Nansha sea area [J]. *China Petroleum Exploration*, 2017, 22(3): 40-48.]
- [36] Trung N N. The gas hydrate potential in the South China Sea [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2012, 88-89: 41-47.
- [37] 苏新, 陈芳, 于兴河, 等. 南海陆坡中新世以来沉积物特性与气体水合物分布初探[J]. *现代地质*, 2005, 19(1): 1-13. [SU Xin, CHEN Fang, YU Xinghe, et al. A pilot study on miocene through holocene sediments from the continental slope of the south china sea in correlation with possible distribution of gas hydrates [J]. *Geoscience*, 2005, 19(1): 1-13.]
- [38] Chen Z, Yan W, Tang X Z, et al. Magnetic susceptibility in surface sediments in the southern South China Sea and its implication for sub-sea methane venting [J]. *Journal of Earth Science*, 2009, 20(1): 193-204.
- [39] 张莉, 王嘹亮, 易海. 北康盆地的形成与演化[J]. *中国海上油气(地质)*, 2003, 17(4): 245-248. [ZHANG Li, WANG Liaoliang, YI Hai. The formation and evolution of Beikang Basin [J]. *China Offshore Oil and Gas (Geology)*, 2003, 17(4): 245-248.]
- [40] 王嘹亮, 梁金强, 曾繁彩. 北康盆地新生代沉积特征[J]. *南海地质研究*, 2000: 58-72. [WANG Liaoliang, LIANG Jinqiang, ZENG Fancan. Cenozoic sedimentation of Beikang Basin [J]. *Research of Geological South China Sea*, 2000: 58-72.]
- [41] 刘振湖. 北康盆地古地热场与油气远景[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2004, 24(2): 79-84. [LIU Zhenhu. Paleogeothermal field and petroleum prospect of the Beikang Basin, South China Sea [J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2004, 24(2): 79-84.]
- [42] 杨振, 张光学, 张莉, 等. 南海南部北康盆地生物礁的类型及油气勘探前景[J]. *中国地质*, 2017, 44(3): 428-438. [YANG Zhen, ZHANG Guangxue, ZHANG Li, et al. The style and hydrocarbon prospects of reefs in the Beikang Basin, southern South China Sea [J]. *Geology in China*, 2017, 44(3): 428-438.]
- [43] 骆帅兵, 张莉, 周江羽, 等. 南海南部北康盆地烃源岩特征及发育模式探讨[J/OL]. *中国地质*, 2020: 1-21. (2020-04-20). <https://kns.cnki.net/KCMS/detail/detail.aspx?dbcode=CJFQ&dbname=CAPJLAST&filename=DIZI20200417002&v=MDgzMjI0SE1xNDVlDWk9ZTI3OU16bVJuNm01N1QzZmxxV00wQ0xMN1I3cWRadVpzRkMvbfY3M0tKVmc9SVNUUlo3RzRI>. [LUO Shuaibing, ZHANG Li, ZHOU Jiangyu, et al. Study on the characteristics and development patterns of source rocks in Beikang basin, South China Sea [J/OL]. *Geology in China*, 2020: 1-21. (2020-04-20). <https://kns.cnki.net/KCMS/detail/detail.aspx?dbcode=CJFQ&dbname=CAPJLAST&filename=DIZI20200417002&v=MDgzMjI0SE1xNDVlDWk9ZTI3OU16bVJuNm01N1QzZmxxV00wQ0xMN1I3cWRadVpzRkMvbfY3M0tKVmc9SVNUUlo3RzRI>.]
- [44] 卢振权, 强祖基, 吴必豪. 利用卫星红外遥感探测南海天然气水合物[J]. *地质学报*, 2002, 76(1): 101-106. [LU Zhenquan, QIANG Zuji, WU Bihao. Exploring gas hydrates by satellite-based thermal infrared remote sensing in the South China Sea [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2002, 76(1): 101-106.]
- [45] 王淑红, 宋海斌, 颜文, 等. 南海南部天然气水合物稳定带厚度及资源量估算[J]. *天然气工业*, 2005, 25(8): 24-27, 4. [WANG Shuhong, SONG Haibin, YAN Wen, et al. Stable zone thickness and resource estimation of gas hydrate in southern South China Sea [J]. *Natural Gas Industry*, 2005, 25(8): 24-27, 4.]
- [46] 赵中贤, 孙珍, 陈广浩, 等. 南沙海域新生代构造特征和沉降演化[J]. *地球科学—中国地质大学学报*, 2011, 36(5): 815-822. [ZHAO Zhongxian, SUN Zhen, CHEN Guanghao, et al. Cenozoic structural characteristics and subsidence evolution in NanSha [J]. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 2011, 36(5): 815-822.]
- [47] Wang P, Prell W L, Blum P. Initial Reports, 184[C]//*Proc. Ocean Drill. Prog.* 2000.
- [48] Schulz H D. Quantification of early diagenesis: dissolved constituents in pore water and signals in the solid phase[M]//Schulz H D, Zabel M. (*Marine Geochemistry*. Berlin, Germany: Springer, 2006: 73-124.
- [49] Torres M E, Brumsack H J, Bohrmann G, et al. Barite fronts in continental margin sediments: A new look at barium remobilization in the zone of sulfate reduction and formation of heavy barites in diagenetic fronts [J]. *Chemical Geology*, 1996, 127(1-3): 125-139.
- [50] 陈法锦, 陈建芳, 金海燕, 等. 南海表层沉积物与沉降颗粒物中有机碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 对比研究及其古环境再造意义[J]. *沉积学报*, 2012, 30(2): 340-345. [CHEN Fajin, CHEN Jianfang, JIN Haiyan, et al. Correlation of $\delta^{13}\text{C}$ in Surface Sediments with Sinking Particulate Matter in South China Sea and Implication for Reconstructing Paleoenvironment [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2012, 30(2): 340-345.]
- [51] Whiticar M J. Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane [J]. *Chemical Geology*, 1999, 161(1-3): 291-314.
- [52] Claypool G E, Kvenvolden K A. Methane and other hydrocarbon gases in marine sediment [J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 1983, 11: 299-327.
- [53] Borowski W S, Paull C K, Ussler III W. Marine pore-water sulfate

- profiles indicate in situ methane flux from underlying gas hydrate [J]. *Geology*, 1996, 24 (7): 655-658.
- [54] Dickens G R. Sulfate profiles and barium fronts in sediment on the Blake Ridge: Present and past methane fluxes through a large gas hydrate reservoir [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65(4): 529-543.
- [55] Ussler III W, Paull C K. Rates of anaerobic oxidation of methane and authigenic carbonate mineralization in methane-rich deep-sea sediments inferred from models and geochemical profiles [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 266 (3-4): 271-287.
- [56] Berner U, Faber E. Hydrocarbon gases in surface sediments of the South China Sea [M]//Jin X L. *Marine Geology and Geophysics of the South China Sea*. Beijing: China Ocean Press, 1990: 199-211.
- [57] Hensen C, Zabel M, Pfeifer K, et al. Control of sulfate pore-water profiles by sedimentary events and the significance of anaerobic oxidation of methane for the burial of sulfur in marine sediments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67 (14): 2631-2647.
- [58] Borowski W S. A review of methane and gas hydrates in the dynamic, stratified system of the Blake Ridge region, offshore southeastern North America [J]. *Chemical Geology*, 2004, 205 (3-4): 311-346.
- [59] Coffin R, Hamdan L, Plummer R, et al. Analysis of methane and sulfate flux in methane-charged sediments from the Mississippi Canyon, Gulf of Mexico [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2008, 25 (9): 977-987.
- [60] Sun X L, Turchyn A V. Significant contribution of authigenic carbonate to marine carbon burial [J]. *Nature Geoscience*, 2014, 7 (3): 201-204.
- [61] Bayon G, Pierre C, Etoubleau J, et al. Sr/Ca and Mg/Ca ratios in Niger Delta sediments: Implications for authigenic carbonate genesis in cold seep environments [J]. *Marine Geology*, 2007, 241 (1-4): 93-109.
- [62] Nöthen K, Kasten S. Reconstructing changes in seep activity by means of pore water and solid phase Sr/Ca and Mg/Ca ratios in pockmark sediments of the Northern Congo Fan [J]. *Marine Geology*, 2011, 287 (1-4): 1-13.
- [63] Xu C L, Wu N Y, Sun Z L, et al. Assessing methane cycling in the seep sediments of the mid-Okinawa Trough: Insights from pore-water geochemistry and numerical modeling [J]. *Ore Geology Reviews*, 2021, 129: 103909.
- [64] Gonnee M E, Paytan A. Phase associations of barium in marine sediments [J]. *Marine Chemistry*, 2006, 100 (1-2): 124-135.