

doi: 10.13745/j.esf.2015.04.029

南海北部陆坡沉积物中硫酸盐浓度变化模型与硫酸盐甲烷界面(SMI)的计算

张 劼¹, 雷怀彦^{1,2,*}, 汪卫国³, 郝赛赛¹, 龚楚君¹

1. 厦门大学 海洋与地球学院, 福建 厦门 361102

2. 厦门大学 近海海洋环境科学国家重点实验室, 福建 厦门 361102

3. 国家海洋局 第三海洋研究所, 福建 厦门 361005

ZHANG Jie¹, LEI Huaiyan^{1, 2, *}, WANG Weiguo³, HAO Saisai¹, GONG Chujun¹

1. College of Ocean and Earth Sciences, Xiamen University, Xiamen 361102, China

2. State Key Laboratory of Marine Environment Science, Xiamen University, Xiamen 361102, China

3. Third Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, Xiamen 361005, China

ZHANG Jie, LEI Huaiyan, WANG Weiguo, et al. A model to calculate the depth of the SMI in sediments of the northern South China Sea. *Earth Science Frontiers*, 2015, 22(4): 290-298

Abstract: As an acceptor of electrons, sulfate plays a significant role in eodiagenesis. A shallow methane-sulfate interface (SMI) suggests that there may be a mass of gas hydrate beneath it. The South China Sea is a typical gas hydrate occurrence zone. Knowing about the sulfate reduction model in this area will help us understand the eodiagenesis system and the resource potential of gas hydrate. On the basis of analysis of sediments from multiple places on the north continental slope of the South China Sea, we propose a model that uses sulfate concentrations at different levels to calculate the depth of SMI. Sulfate reduction from shallow to deep can be divided into three zones: the organic matter oxidation zone, the transition zone and the anaerobic methane oxidation zone. The anaerobic methane oxidation zone can be divided into two layers based on their vastly different sulfate reduction rates and sulfate gradients. The organic oxidation zone and the anaerobic methane oxidation zone occur throughout the region. Whether or not the central transitional zone exists depends on the methane flux under the methane oxidation zone. An increase in surface sulfate concentration may be caused by organic sulfur oxidation. Before calculating the SMI depth, we should eliminate the relevant data caused by the consumption of organic matter. If the anaerobic methane oxidation layer can be divided into two layers based on the rate of sulfate reduction, we should use the lower layer to determine the depth of the SMI.

Key words: eodiagenesis; sulfate concentration; SMI; gas hydrate; northern South China Sea

摘 要: 硫酸盐作为电子受体, 在有机质早期成岩作用中扮演着十分重要的角色, 且较浅的硫酸盐甲烷作用带往往预示着下部有较大的甲烷逸散, 或下部暗含天然气水合物藏(或天然气藏)。南海北部作为天然气水合物赋存区, 了解赋存区沉积物中硫酸盐浓度变化对我们研究沉积物早期成岩作用和水合物的赋存是有重要帮助的。本文在分析了南海北部陆坡多个站位的沉积物柱状剖面中硫酸盐浓度变化特征之后, 提出了南海北部硫酸盐变化模型及 SMI 界面深度计算方法。根据南海北部硫酸盐变化特征由浅至深可依次划分为有机质氧化驱动硫酸盐还原带、中层过渡带及下部甲烷厌氧氧化还原硫酸盐带。其中部分站位下部甲烷厌氧氧化硫酸

收稿日期: 2014-06-13; 修回日期: 2014-11-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(40976035, 41276046); 国家重点基础研究发展计划“973”项目子课题(2009CB21951)

作者简介: 张 劼(1988—), 男, 博士研究生, 海洋地质专业, 主要从事天然气水合物地质与地球化学研究。E-mail: chandler@stu.xmu.edu.cn

* 通讯作者简介: 雷怀彦(1960—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事海洋地质、海洋资源与环境工程、油气地质学、沉积学和天然气水合物等教学和研究工作。E-mail: lhy@xmu.edu.cn

盐还原带可分为上、下两层,两者硫酸盐还原速率以及硫酸盐梯度具有明显差异。有机质氧化带与甲烷厌氧氧化还原硫酸盐带在区内各处广泛发育,中层过渡带的存在与否取决于下部甲烷通量,在通量较大的地区中层过渡带消失。表层硫酸盐浓度增大是由有机硫氧化产生硫酸盐引起的。还应该注意的,在计算 SMI 界面深度时,应剔除上部有机质氧化消耗硫酸盐的相关数据后进行计算,若下部甲烷厌氧氧化层根据硫酸盐还原速率可以划分成不同的两层,则应该使用下层数据进行拟合,计算 SMI 界面深度。

关键词:早期成岩作用;硫酸盐浓度;SMI;天然气水合物;南海北部

中图分类号:P736. 21;P618. 13 文献标志码:A 文章编号:1005 - 2321(2015)04 - 0290 - 09

0 引言

早期成岩作用是指,沉积物沉积至浅埋藏过程中,在沉积颗粒、孔隙水及沉积环境水介质之间发生的一系列物理、化学及生物作用^[1]。沉积物在早期成岩阶段发生的物理化学变化,主要表现为有机质的分解、元素的还原以及自生矿物的形成等^[2]。作为早期成岩作用的开始,有机质经过微生物分解过程中需要消耗不同的电子受体(氧化剂),电子受体按自由能变化从大到小依次为 O₂、NO₃⁻、铁锰氧化物、SO₄²⁻ 和 CO₂,从而构成理想的氧化还原序列,在沉积物剖面上形成不同的氧化还原带^[3]。由于海水中溶解氧、硝酸根及铁锰氧化物含量远低于孔隙水中硫酸根的含量,所以在有机质早期成岩过程中,硫酸盐还原作用具有极为重要的意义。随着深度的增加,沉积物进入产甲烷带(图 1),海相沉积物是甲烷

的重要储集库,但是大气中仅有 2%的甲烷来自海洋,其余大部分(估计相当于全球进入大气圈的甲烷通量的 5%~20%)最终被甲烷厌氧氧化作用(AOM)所消耗,甲烷厌氧氧化-硫酸盐还原作用在其中起了重要作用^[4-5]。

综上所述,硫酸盐还原的驱动模式包括两种:一种是有机质氧化驱动还原硫酸盐过程;另一种是甲烷厌氧氧化驱动还原硫酸盐过程。对于不同环境条件下的海洋沉积物,这两种路径消耗硫酸盐的比例存在很大的差异。如委内瑞拉卡利亚克厌氧海盆沉积物孔隙水向下扩散的硫酸盐 50%被 AOM 消耗,卡特加特海峡和斯卡格拉克海峡海洋沉积物 61%~89%的硫酸盐被 AOM 作用消耗,而纳米比亚大陆坡孔隙水硫酸盐几乎全部通过 AOM 消耗^[6]。AOM 消耗硫酸盐所占比例在甲烷渗漏区明显高于非甲烷渗漏区,而南海北部作为典型的水合物赋存渗漏区尚未有人对其硫酸盐还原模式进行探讨。前

成岩环境	深度	孔隙水离子	矿化反应
好氧环境	cm	O ₂	(CHO) ₁₀₆ (NH ₃) ₁₆ (HPO ₄) ₁₆ +13O ₂ →106CO ₂ +16HNO ₃ +H ₃ PO ₄ +122H ₂ O (CHO) ₁₀₆ (NH ₃) ₁₆ (HPO ₄) ₁₆ +94.4HNO ₃ →H ₃ NO ₄ +106CO ₂ +55.2N ₂ +177.2H ₂ O (CHO) ₁₀₆ (NH ₃) ₁₆ (HPO ₄) ₁₆ +84.4HNO ₃ →H ₃ NO ₄ +106CO ₂ +42.4N ₂ +13NH ₃ +148.4H ₂ O
		NO ₃ ⁻	
	dm		
亚氧环境	dm	Mn ²⁺	(CHO) ₁₀₆ (NH ₃) ₁₆ (HPO ₄) ₁₆ +472H ⁺ +236MnO ₂ →HPO ₄ +106CO ₂ +236Mn ²⁺ +8N ₂ +366H ₂ O (CHO) ₁₀₆ (NH ₃) ₁₆ (HPO ₄) ₁₆ +212Fe ₂ O ₃ +848H ⁺ →HPO ₄ +106CO ₂ +16NH ₃ +424Fe ²⁺ +530H ₂ O (CHO) ₁₀₆ (NH ₃) ₁₆ (HPO ₄) ₁₆ +424FeOOH+848H ⁺ →HPO ₄ +106CO ₂ +16NH ₃ +424Fe ²⁺ +742H ₂ O
		Fe ²⁺	
厌氧环境	m	SO ₄ ²⁻	(CHO) ₁₀₆ (NH ₃) ₁₆ (HPO ₄) ₁₆ +53SO ₄ ²⁻ →HPO ₄ +106CO ₂ +16NH ₃ +53S ²⁻ +106H ₂ O CH ₄ +SO ₄ ²⁻ →HCO ₃ ⁻ +HS ⁻ +H ₂ O(示意式)
甲烷环境		CH ₄	(CHO) ₁₀₆ (NH ₃) ₁₆ (HPO ₄) ₁₆ →HPO ₄ +53CO ₂ +16NH ₃ +53CH ₄ CO ₂ +4H ₂ →CH ₄ +2H ₂ O(示意式) CH ₃ COOH→CH ₄ +CO ₂ (示意式)

锰还原产物中不同的含锰矿物自由能不同,其反应深度可能与硝酸根出现深度反转。

图 1 海洋沉积物早期成岩过程模式图
Fig. 1 Model of eodiagenesis in marine sediments

人研究^[7-8]南海北部沉积物孔隙水中硫酸根含量是为了利用硫酸盐还原-甲烷厌氧氧化界面(SMI)的深度佐证下部赋存天然气水合物藏或天然气藏的可能性。由于采样深度所限,在 SMI 界面较深时,往往是通过线性拟合上部硫酸盐下降趋势计算得出其深度。而多数结果表明,硫酸根含量随着深度的增加并非完全符合线性变化趋势,其在上部硫酸盐还原带及下部甲烷厌氧氧化带具有明显不同,在计算 SMI 界面深度时,必须予以考虑。且弄清沉积物孔隙水中硫酸盐的还原模式不但有助于我们寻找潜在的天然气水合物藏,而且会对我们了解南海北部沉积物的早期成岩作用有所帮助。

本文使用前人关于南海北部主要天然气水合物远景区已有的研究数据,排除干扰项后,使用 Excel 软件对沉积物中硫酸根含量随深度的变化进行了线性拟合,重新计算了赋存区的 SMI 界面深度。个别没有硫酸盐含量数据的站位,利用 Grapher8、CorelDRAW12 及 Origin8 等绘图软件对图件进行处理,得到计算结果。通过分析计算结果,表明南海北部沉积物中硫酸盐消耗存在有机质氧化驱动和甲烷厌氧氧化驱动两种不同的模式。

1 表层有机质分解驱动硫酸盐还原带

表层沉积物在微生物作用下分解,在 O₂、NO₃⁻、锰铁氧化物耗尽后,SO₄²⁻ 开始作为电子受体(氧化剂)被有机质还原。由于沉积物上部氧化还原带发育特征与上覆水体的氧化还原状态、水体中的有机质产率、物源(如铁和锰)和沉积速率等有关,因此沉积物硫酸盐反应带深度在不同沉积环境中的分带、成因及空间变化有所差异。沉积物中的硫酸盐还原反应与有机碳的浓度、有机碳的反应活性、沉积物的沉积速率呈正相关,而与上覆水深呈负相关。各种沉积环境中的硫酸盐还原反应速率、分带位置如表 1 所示^[9]。

表 1 沉积环境中硫酸盐反应的特征^[9]
Table 1 Characteristics of sulfate reaction in the sedimentary environment^[9]

沉积环境	沉积物硫酸盐反应带深度/cm
滨海沉积物	8~10
上升流陆棚沉积物	3.8~8
海湾沉积物	8~15
三角洲沉积物	33~80

梅洪明^[10]建立的多层早期成岩作用模型的计算结果表明:硫酸根在沉积物中沿深度的分布不是随着深度单调递减这样一种形式,而表现为具有不止一个的波值(图 2)。

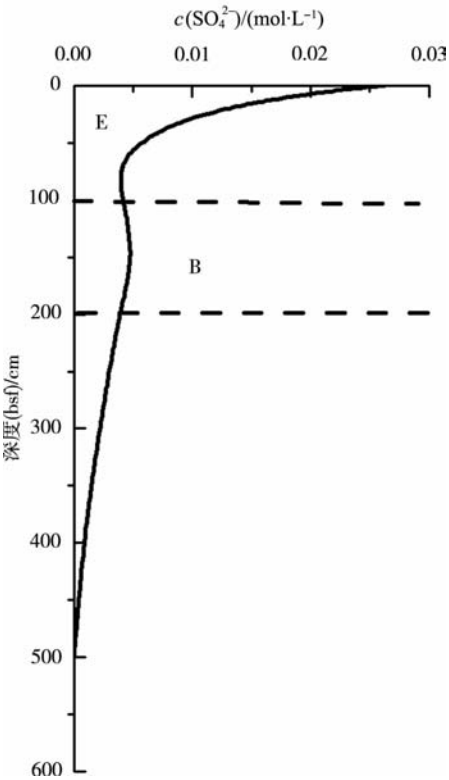
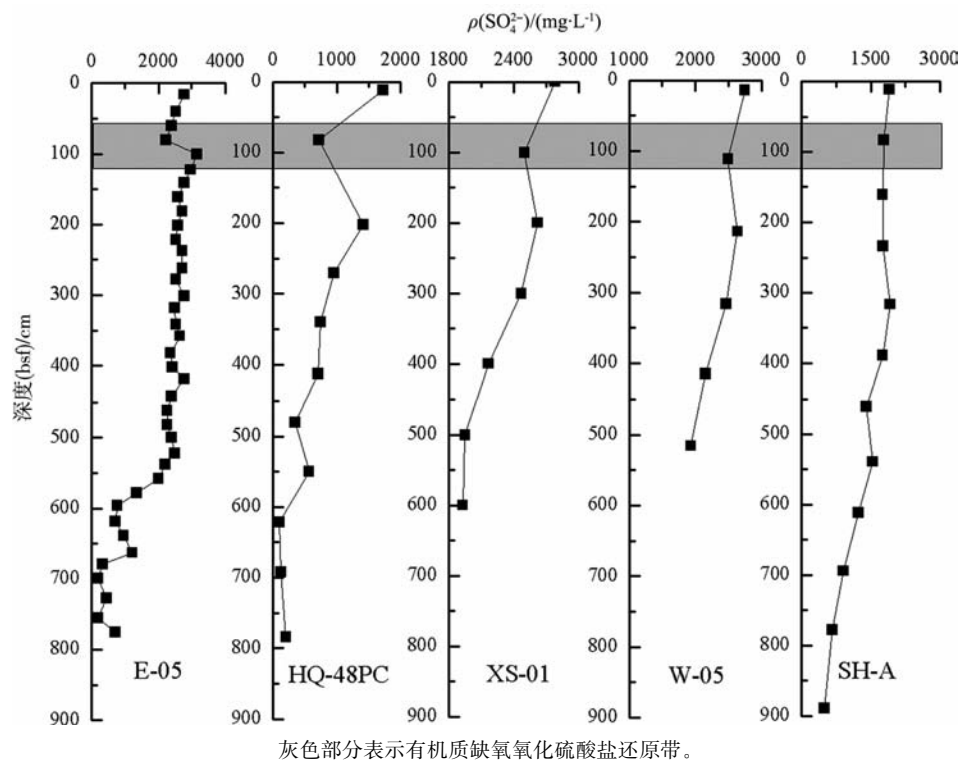


图 2 硫酸根浓度在沉积物中随深度的分布^[10]
Fig. 2 Sulfate concentration in the sediments with depth distribution^[10]

南海北部沉积物中硫酸根浓度随深度的变化(图 3)清楚的显示,其有机质氧化硫酸根变化模式在表层符合梅洪明建立的“多层早期成岩作用模型”计算结果中硫酸根的变化趋势。

虽然南海北部沉积物中硫酸根浓度随深度的变化在一定程度上符合梅洪明建立的模型,但地质条件往往比模型更加复杂多变。例如:模型中有机质浓度设定较高(10%)、每一层沉积层过厚(1 m)、未考虑上部 O₂、NO₃⁻、锰铁氧化物等的氧化带厚度等,而南海北部表层有机质实际含量约为 0.5%~1.5%,故在南海北部表层沉积物中早期成岩作用中心(E 点)以下的(B 点)硫酸盐含量回升,并无图 2 中非常明显的减少的现象;图 3 中上部 E 点与 B 点之间距离明显小于图 2,证明其沉积层厚度应远小于模型厚度;图 3 中成岩作用中心 E 点的深度低于模型计算深度,是因为南海北部陆坡硫酸盐还原带



灰色部分表示有机质缺氧氧化硫酸盐还原带。
图 3 南海北部沉积物中硫酸根浓度随深度的分布^[11-15]
Fig. 3 Sulfate concentration in the sediments with depth distribution in South China Sea^[11-15]

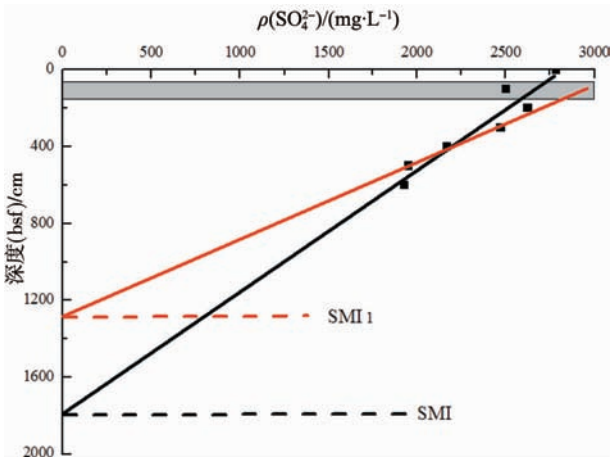
并不是从海底表层开始的,其上还存在氧还原带、硝酸盐还原带、锰还原带及铁还原带。

在理解表层有机质氧化还原硫酸盐的模式之后,会对我们计算 SMI 有所帮助,我们在线性拟合硫酸盐下降梯度时,就应该在剔除表层 B 点以上相关数据之后进行拟合。如果没有注意到这一现象,会对计算 SMI 有较大影响。

杨涛等^[13]在计算西沙海槽 XS-01 站位 SMI 界限时,使用所有测量数据拟合计算得到的 SMI 界面深度为 18 m(图 4 中黑色虚线),但是在剔除表层有机质氧化还原硫酸盐显示的有关数据后,其 SMI 界面明显高于之前的计算值,拟合优度也更高(图 4 中红色虚线)。表 2 列出了南海北部陆坡部分站位 SMI 界面计算结果差异。

表 2 南海北部陆坡部分站位 SMI 计算结果差异
Table 2 Difference of SMI calculation results in northern South China Sea

柱号	E 点深度/m	R_1^2	SMI ₁ /m	R_2^2	SMI ₂ /m	文献来源
W-05	1.1	0.84	18.76	0.99	13.19	[11]
HQ-48PC	0.83	0.74	7.90	0.87	6.76	[15]
HS-A	1.63	0.83	12.64	0.96	10.32	[14]
HS-B	2.67	0.97	11.71	0.99	11.12	[14]
XS-01	1	0.90	18.98	0.99	13.43	[13]
HS-35PC	1.1	0.87	42.7	0.91	35.61	[8]
HQ-1PC	4.16	0.88	8.43	0.98	7.0	[16]



黑色线为使用所有数据进行拟合得到的 SMI 界面深度;红色线表示去掉有机质氧化造成的硫酸盐含量下降之后拟合的 SMI 深度。
图 4 西沙海槽 XS-01 站位 SMI 界限图^[13]
Fig. 4 Depth of SMI of XS-01 in Xisha trough^[13]

当然现实中沉积物的早期成岩中心(E 点)可能不止 1 个,尤其是在取样点比较密集的情况下,表 3 列出了南海北部陆坡早期成岩作用点多于 1 个的部分站位 SMI 计算结果差异。

表 3 南海北部陆坡多沉积早期成岩中心 SMI 界面计算结果差异

Table 3 The SMI calculation result differences of multiple sedimentary center of eodiagenesis in northern South China Sea

柱号	E 点深度/m				R_1^2	SMI_1/m	R_2^2	SMI_2/m	文献来源
W-04	2.15	4.15			0.31	56.19	0.98	17.85	[11]
E-04	0.6	1.6	2.2	2.8	0.66	12.47	0.72	9.5	[11]
E-03	1.2	1.8	2.4		0.38	30.1	0.55	14.81	[11]
E-02	0.4	0.8	2.2		0.82	8.33	0.74	7.71	[11]
HD109	0.3	0.72	1.93		0.80	8.47	0.93	6.91	[17]
HD170	0.6	1.61	2.21	2.82	0.65	13	0.81	8.2	[17]
70GC-9	0.47	2.7			0.85	8.67	0.97	7.1	[18]

由表 2 和表 3 可得,在剔除表层有机质氧化还原硫酸盐的相关数据后,SMI 界面深度有所上升,这是因为在南海北部陆坡上部表层有机质对硫酸盐消耗所占比例不大,其影响大小可以从早期成岩中心(E 点)上下的硫酸盐含量比较得出,E 点下部的硫酸盐含量一般与上部差异不大,故这段深度内实际硫酸盐梯度较小;若取所有数据进行线性拟合,上部数据一定程度上影响了下部的硫酸盐梯度,因此使得 SMI 界面变深。故在计算 SMI 界面时应剔除上部受有机质影响的数据。

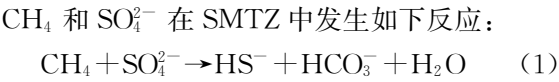
2 中层过渡带

在经历上部各氧化带的氧化后,随着深度的增加,有机质浓度及活性下降,孔隙度及扩散系数也相应下降,有机质氧化还原硫酸根速率下降,有机质氧化主导的硫酸盐还原进入一个相对稳定的环境。硫酸根含量在这个层位变化不大,但这个层位的存在与否不仅取决于上部有机质氧化还原硫酸盐作用,还与下部向上渗漏的甲烷通量相关。甲烷通量越大时,甲烷厌氧氧化硫酸盐还原作用开始的深度越浅(图 5),当其发生层位与上部有机质氧化硫酸盐作用相接时,有机质氧化还原硫酸盐可能仍然保持一个稳定的状态,但这时硫酸盐消耗的主导因素变化为甲烷厌氧氧化作用,使得中层过渡带在硫酸盐含量随深度的变化中消失。由于中层过渡带与局部地质及环境因素相关性较大,所以中层过渡带的出现常在某区域内的钻孔中集中体现,如图 5 所示,出现地区为南海北部某研究区及东沙群岛附近区域。在

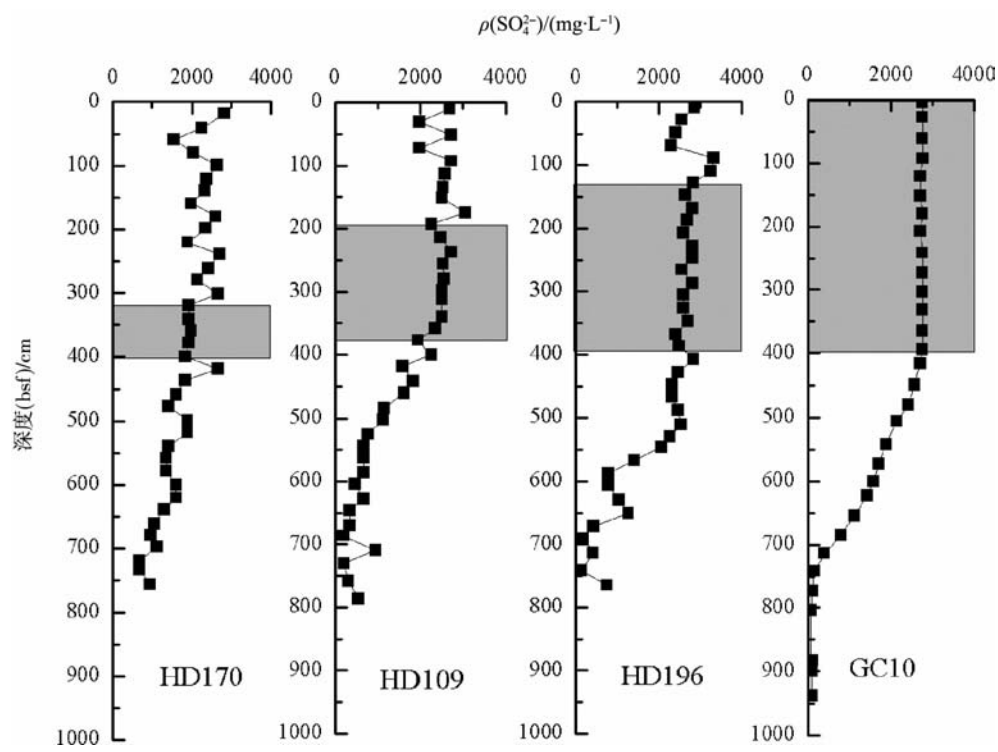
有机质含量低或由其他因素导致的有机质氧化硫酸盐作用不明显地区,表层硫酸盐含量保持稳定,硫酸盐含量随深度的变化就会表现出如图 5 中 GC10 显现出来的规律,硫酸盐在进入 AOM 深度之前,一直保持稳定。中层过渡带的出现有助于我们在进行 SMI 线性拟合时选取数据,如图 5 中,陆红峰等^[17]在拟合硫酸盐下降趋势时,由于中层过渡带的出现,剔除了上部有机质氧化硫酸盐的干扰及中层过渡带各点,使得拟合优度更高,SMI 界面计算更加准确。当然,中层过渡区的研究必须在采样密度足够多的情况下判定,当采样密度不足以显示中部过渡层时,还需要使用所有数据(剔除明显有机质氧化硫酸盐作用)进行线性拟合。

3 甲烷厌氧氧化驱动硫酸盐还原带

有机质在经历中层过渡带后进入产甲烷带,海洋沉积物中每年产生的甲烷大约相当于释放到大气中的所有来源的甲烷通量的一半^[20]。然而最终将进入海洋及大气的甲烷却非常有限,其大部分被甲烷厌氧氧化硫酸盐还原(AOM-SR)过程所消耗。这个过程通常位于氧化带之下,表现出甲烷和硫酸盐的迅速亏损,即甲烷硫酸盐转换带(SMTZ),也有学者译为甲烷硫酸盐过渡带或者直接使用 AOM 带表示(如图 5)。



但最新的研究结果^[21]表明,反应式 1 是一系列复杂的生物地球化学循环过程的净反应式,是由其



灰色表示中部过渡带。
图 5 南海北部陆坡部分站位硫酸盐含量中层过渡带^[11, 17, 19]
Fig. 5 The middle transition zone of sulfate distribution in northern South China Sea^[11, 17, 19]

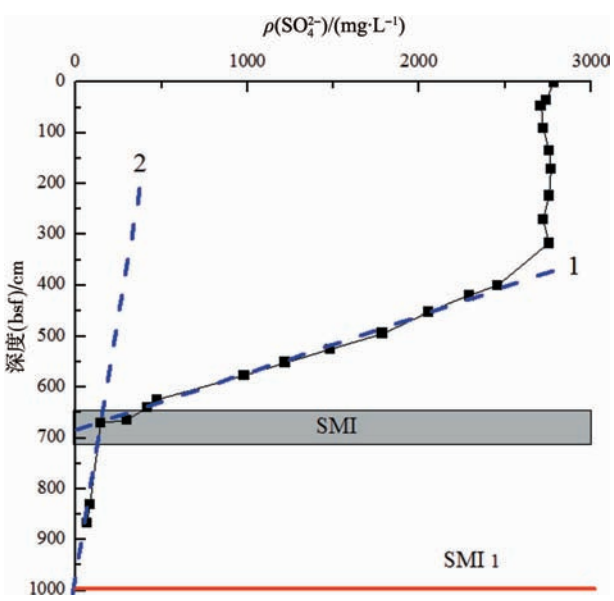
他反应式加和的结果,直接涉及 CH_4 和 SO_4^{2-} 反应的反应式应为

$$7\text{CH}_4 + 8\text{SO}_4^{2-} + 5\text{H}^+ \rightarrow 4\text{HS}_2^- + 7\text{HCO}_3^- + 11\text{H}_2\text{O} \quad (2)$$

反应式(2)证明了 CH_4 和 SO_4^{2-} 并不是以 1 : 1 的比例关系反应的,并且有研究表明^[22],厌氧氧化速率最合适的 CH_4 和硫酸盐浓度分别为 1.4 mmol/L 和 28 mmol/L,而硫酸盐在海水中的含量约为 29 mmol/L^[23]。由于有机质氧化还原硫酸盐的过程使得 SO_4^{2-} 的含量随深度的增加而减少,在进入 SMTZ 层位时硫酸盐浓度一般均低于其最适浓度,加之在具有天然气渗漏背景下的 SMTZ 厚度一般较薄,其他影响因素例如温度、有机质、微生物等在同一站位垂向上对硫酸盐还原反应影响较小,使得在甲烷硫酸盐转换带中,甲烷的含量成为了控制硫酸盐还原的主要因素。一般来说,甲烷浓度越高对其厌氧氧化作用促进效果越明显,而硫酸盐的影响则不明显。此外,甲烷和硫酸盐之间也存在着相互的影响,当甲烷的浓度增加 10 倍时,硫酸盐的还原速率增加 3~4 倍^[24]。

在垂向上,硫酸盐含量降低,甲烷浓度升高,使

得在 SMTZ 中某一层位硫酸盐还原达到最适环境,其硫酸盐消耗速率以及硫酸盐梯度大于相邻层位,如图 6 所示。



红色线为仅使用下层硫酸盐含量计算得到的 SMI 界面深度。
图 6 SMTZ 中存在不同的硫酸盐还原梯度^[18]
Fig. 6 Different sulfate reduction gradient in SMTZ^[18]

表 4 硫酸盐还原梯度及 SMI 差异
Table 4 Sulfate reduction gradient and SMI difference

柱号	$A_1/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	R_3^2	$A_2/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	R_4^2	SMI_3/m	文献来源
70GC-9	7.776	0.980	4.128	1	10.29	[18]
E-05	22.587	0.956	5.856	0.991	7.34	[11]
E-04	20.139	0.867	10.747	0.960	7.64	[11]
HD196	20.975	0.941	4.661	0.932	7.16	[25]
HD109	8.736	0.907	7.392	0.817	7.09	[17]
GC10	7.334	0.989	1.536	0.960	8.59	[17]

注: A_1 表示上层硫酸盐梯度, A_2 表示下层硫酸盐梯度。 R_3 、 R_4 分别代表上下层的拟合优度, SMI_3 代表下层拟合后计算所得 SMI 界面深度。

图 6 中存在明显的两个不同的硫酸盐梯度层位,上部约为 3.8~6.8 m,下部为 6.8~10 m。从图中两条拟合线可以看出上部硫酸盐梯度明显大于下部。在高甲烷通量背景下的沉积物中,甲烷由下向上逸散,硫酸盐甲烷转换带中下层甲烷浓度含量明显高于上层,但其硫酸盐梯度却低于上层,同样的现象在图 5 中的 HD109 及 HD196A 中也可以得到。

这种包含两段硫酸盐还原速率的现象在我们计算 SMI 界面时也需加以考虑,如果不考虑就会造成图 6 中的这个错误,图 6 阴影部分是作者计算的硫酸盐还原-甲烷厌氧氧化界面,但实际上,这个层位只是硫酸盐梯度变化的一个转折点,其下硫酸盐依然在下降,只是较上部缓慢,如果根据下部下降趋势重新拟合,SMI 界面应该在 10 m 左右,而非原文中的 7 m 左右。表 4 列出了南海北部部分站位在 SMTZ 中重新划分硫酸盐还原速率界面后二次拟合所得的 SMI 深度及硫酸盐梯度。

表 4 中所示上层硫酸盐反应速率大于下部硫酸盐反应速率,这与上层中甲烷浓度与硫酸盐浓度均靠近其最适浓度有关。忽视硫酸盐-甲烷转换带中不同的硫酸盐反应速率,在 SMI 界面计算时,就会造成图 6 中的误差:若上层硫酸盐还原速率高于下层硫酸盐反应速率,则计算出的 SMI 界面变浅;若上层的反应速率低于下层的反应速率,则计算的 SMI 变深。在分层时,数据及图形需要表现出比较明显的差异,若图形不明显,或者数据出现波动,为避免错误,使用 SMTZ 中所有数据进行拟合更加合理。

南海北部陆坡地处低纬度亚热带,有利于水

生生物繁殖生长,具有高产量的浮游生物群,南海北部及邻近海域有珠江、韩江和红河三大水系携带陆源有机质汇入,使得南海北部有机质含量较高^[26],表层有机质氧化还原硫酸盐在区内各处广泛发生。南海北部作为典型的甲烷渗漏区,区内甲烷厌氧氧化硫酸盐还原作用也广泛发生,因此在计算 SMI 界面时需要弄清硫酸盐浓度变化模式,选取正确的计算方法进行计算。当然这种硫酸盐变化模式不仅仅出现在南海北部,与有机质氧化还原硫酸盐有关的早期成岩作用中心(E 点)也出现在布莱克海台 994 等站位^[27],同样在墨西哥湾 M1 站位^[28]也出现了 SMTZ 中硫酸盐还原速率的分层现象。

4 表层硫酸盐浓度升高

南海北部部分站位出现了表层硫酸盐浓度增大的现象^[11,29],这种现象主要发生在海底沉积物 1 m 之内,其成因可能与有机质被 O_2 、 NO_3^- 等氧化而使有机质中的有机硫最终转化成 SO_4^{2-} 有关。由于深度还未到达硫酸盐还原带,或有机质氧化还原硫酸盐消耗硫酸盐速率小于有机硫转化速率,造成了硫酸盐含量的上升。位于水合物脊的 1245 站位^[27]在沉积物表层也出现了硫酸盐浓度增加的现象。综上所述,南海北部甲烷水合物潜在区沉积物剖面根据孔隙水中硫酸盐含量由浅至深可依次划分为:表层有机硫氧化带、有机质氧化驱动硫酸盐还原带、中层过渡带及下部甲烷厌氧氧化还原硫酸盐带(图 7)。

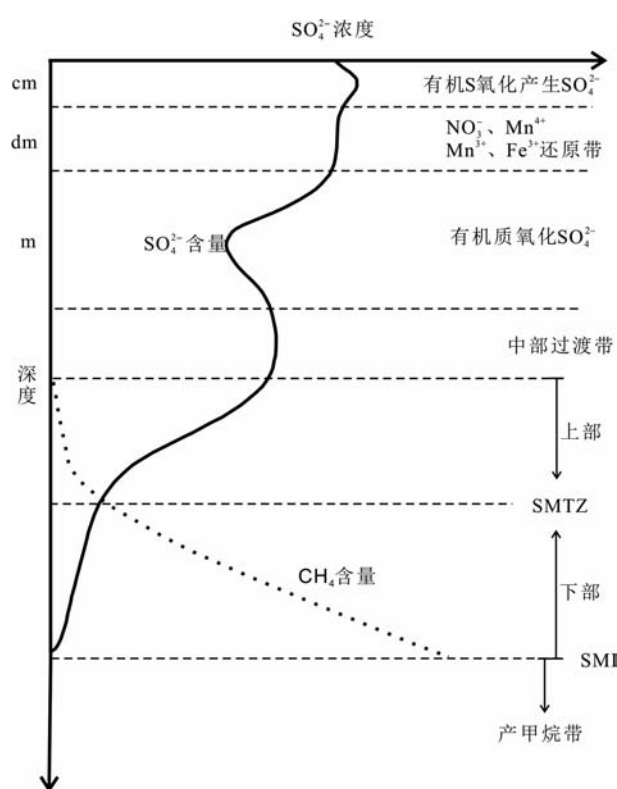


图7 甲烷水合物区沉积物孔隙水中硫酸盐含量随深度的变化示意图

Fig. 7 The graph of sulfate concentration changing with depth in sediment pore water of gas hydrate area

5 结论

南海北部陆坡沉积物中硫酸盐还原存在着有机质氧化驱动和甲烷厌氧氧化驱动两种不同的模式,且两种模式在区内广泛发生。根据孔隙水中硫酸盐含量随深度的变化规律,沉积物剖面由浅至深可依次划分为表层有机硫氧化带、有机质氧化驱动硫酸盐还原带、中层过渡带及下部甲烷厌氧氧化还原硫酸盐带。甲烷厌氧氧化硫酸盐还原带可分为上、下两层,两者硫酸盐梯度具有明显差异。作为典型的甲烷渗漏区,南海北部 SMI 界面较浅,有机质氧化驱动硫酸盐还原对计算 SMI 界面深度有较大的影响,在计算 SMI 界面时应注意剔除与有机质氧化还原硫酸盐相关的各数据。此外部分站位 SMTZ 中存在硫酸盐还原速率的分层现象,在计算 SMI 界限时也应加以注意,如果出现了分层现象,则应使用下层中硫酸盐浓度数据进行拟合计算。总之,在确定 SMI 界面时,应该在剔除不相关数据后再

进行计算。

审稿专家提出的宝贵建设性修改意见对提高本文的质量发挥了十分重要的作用,在此谨表衷心的感谢。

参考文献

- [1] Van C P, Caillard J F, Rabouille C. Biogeochemical transformations in sediments: Kinetic models of early diagenesis[M] // Wollast R. Interactions of C, N, P and S Biogeochemical Cycles and Global Change[M]. New York: Springer Verlag, 1993: 401-445.
- [2] 杨伟东. 英汉沉积学解释词典[M]. 北京: 北京大学出版社, 1991: 1-366.
- [3] Froelich P N, Klinkhammer G P, Bender M L, et al. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: Suboxic diagenesis[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1979, 43: 1075-1090.
- [4] Richard N I, Ronald S O, Micael J K. Big Soda Lake (Nevada) (3): Pelagic methanogenesis and anaerobic methane oxidation[J]. Limnology and Oceanograph: Methods, 1987, 32 (4): 804-841.
- [5] Neal E B, Aller R C. Anaerobic methane oxidation on the Amazon shelf[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995, 59(18): 3707-3715.
- [6] 吴自军, 任德章, 周怀阳. 海洋沉积物甲烷厌氧氧化作用(AOM)及其对无机硫循环的影响[J]. 地球科学进展, 2013 (7): 765-773.
- [7] 蒋少涌, 凌洪飞, 杨竞红, 等. 海洋浅表层沉积物和孔隙水的天然气水合物地球化学异常识别标志[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2003(1): 87-94.
- [8] 吴庐山, 杨胜雄, 梁金强, 等. 南海北部神狐海域沉积物中孔隙水硫酸盐梯度变化特征及其对天然气水合物的指示意义[J]. 中国科学: 地球科学, 2013(3): 339-350.
- [9] 施春华, 颜佳新, 韩欣. 早期成岩作用过程中硫酸盐还原反应研究进展[J]. 广西地质, 2001(1): 21-26.
- [10] 梅洪明. 一个多层的早期成岩作用模型[J]. 科学通报, 1997 (9): 947-950.
- [11] 蒋少涌, 杨涛, 薛紫晨, 等. 南海北部海区海底沉积物中孔隙水的 Cl^- 和 SO_4^{2-} 浓度异常特征及其对天然气水合物的指示意义[J]. 现代地质, 2005(1): 45-54.
- [12] 邓希光, 付少英, 黄永祥, 等. 南海北部东沙群岛 HD196 站位地球化学特征及其对水合物的指示[J]. 现代地质, 2006 (1): 92-102.
- [13] 杨涛, 蒋少涌, 葛璐, 等. 南海北部陆坡西沙海槽 XS-01 站位沉积物孔隙水的地球化学特征及其对天然气水合物的指示意义[J]. 第四纪研究, 2006(3): 442-448.

- [14] 杨涛, 葛璐, 杨红, 等. 南海北部神狐海域浅表层沉积物中孔隙水的地球化学特征及其对天然气水合物的指示意义[J]. 科学通报, 2009(20): 3231-3240.
- [15] 吴庐山, 杨胜雄, 梁金强, 等. 南海北部琼东南海域 HQ-48PC 站位地球化学特征及对天然气水合物的指示意义[J]. 现代地质, 2010(3): 534-544.
- [16] 杨涛, 蒋少涌, 葛璐, 等. 南海北部琼东南盆地 HQ-1PC 沉积物孔隙水的地球化学特征及其对天然气水合物的指示意义[J]. 中国科学: 地球科学, 2013(3): 329-338.
- [17] 陆红锋, 刘坚, 陈芳, 等. 南海东北部硫酸盐还原-甲烷厌氧氧化界面: 海底强烈甲烷渗溢的记录[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2012(1): 93-98.
- [18] 栾锡武. 天然气水合物的上界面: 硫酸盐还原-甲烷厌氧氧化界面[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2009(2): 91-102.
- [19] 付少英. 东沙群岛海域沉积物游离烃和孔隙水特征及其地球化学意义[G]//国土资源部广州海洋地质调查局. 南海地质研究. 北京: 地质出版社, 2006: 24-32.
- [20] Reeburgh W S. Methane consumption in Cariaco Trench waters and sediments[J]. Earth and Planetary Science Letters, 1976, 28(3): 337-344.
- [21] Milucka J, Ferdelman T G, Polerecky L, et al. Zero-valent sulphur is a key intermediate in marine methane oxidation[J]. Nature, 2012, 491: 541-546.
- [22] Nauhus K, Boetius A, Kruger M, et al. In vitro demonstration of anaerobic oxidation of methane coupled to sulphate reduction in sediment from a marine gas hydrate area[J]. Environmental Microbiology, 2002, 4(5): 296-305.
- [23] Vairavamurthy M A, Orr W L, Manowitz B. Geochemical transformations of sedimentary sulfur: An introduction[C]//ACS Symposium Series. Washington DC: American Chemical Society, 1995, 612: 1-15.
- [24] Valentine D L. Biogeochemistry and microbial ecology of methane oxidation in anoxic environments: A review[J]. Antonie van Leeuwenhoek, 2002, 81: 271-282.
- [25] 邹黛黛, 吴能友, 付少英, 等. 南海北部东沙海域水合物区浅表层沉积物的地球化学特征[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2010(5): 41-51.
- [26] 欧文佳. 南海北部陆坡天然气水合物潜在区气源岩的沉积物有机地球化学特征研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2013: 50-51.
- [27] 方银霞, 初凤友. 硫酸盐-甲烷界面与甲烷通量及下伏天然气水合物赋存的关系[J]. 海洋学研究, 2007(1): 1-9.
- [28] Ussler W III, Paull C K, Chen Y, et al. The consequences of methane oxidation at the sulfate-methane interface in a methane-rich core from the northern Gulf of Mexico[C]//Proceedings of Fifth International Conference on Gas Hydrates. Trondheim, Norway: Norges Geologiska Undersøkelse, 2005: 1056-1062.
- [29] 祝有海, 饶竹, 刘坚, 等. 南海西沙海槽 S14 站位的地球化学异常特征及其意义[J]. 现代地质, 2005(1): 39-44.