



南海北部神狐海域沉积物Fe-P-S元素地球化学特征及对甲烷渗漏的指示

区相文, 邬黛黛, 谢 瑞, 吴能友, 刘丽华

Fe-P-S geochemical characteristics of sediments in the Shenhu area of northern South China Sea and their implications for methane leakage

OU Xiangwen, WU Daidai, XIE Rui, WU Nengyou, and LIU Lihua

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16562/j.cnki.0256-1492.2021080501>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

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

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

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 112

南海北部陆坡神狐海域SH-CL38站位的粒度特征及沉积记录

Sediment grain size characteristics of the Core SH-CL38 in the Shenhu area on the northern continental slope of the South China Sea

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 90

南海北部神狐海域SH37岩芯浊流沉积及其物源分析

Turbidity deposits and their provenance: evidence from core SH37 in Shenhu area of the South China Sea

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 101

海洋沉积物中金属依赖型甲烷厌氧氧化作用研究进展及展望

Research progress and prospects of metal-dependent anaerobic methane oxidation in marine sediments

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 58

海洋环境中甲烷好氧化过程的研究进展

A review on microbial aerobic methane oxidation in marine environment

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 67

生物载体对海底冷泉-热液极端环境的地球化学记录

Geochemical records of biological carriers on deepsea hydrothermal vent and methane seep fields

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(6): 42



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

区相文, 邬黛黛, 谢瑞, 等. 南海北部神狐海域沉积物 Fe-P-S 元素地球化学特征及对甲烷渗漏的指示 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 2022, 42(1): 96-110.

OU Xiangwen, WU Daidai, XIE Rui, et al. Fe-P-S geochemical characteristics of sediments in the Shenhu area of northern South China Sea and their implications for methane leakage[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2022, 42(1): 96-110.

南海北部神狐海域沉积物 Fe-P-S 元素地球化学特征及对甲烷渗漏的指示

区相文^{1,2}, 邬黛黛^{1,3}, 谢瑞¹, 吴能友⁴, 刘丽华¹

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. 中国科学院大学, 北京 100049

3. 中国科学院南海生态环境工程创新研究院, 广州 510301

4. 自然资源部天然气水合物重点实验室, 中国地质调查局青岛海洋地质研究所, 青岛 266237

摘要: 神狐海域是我国天然气水合物勘探试采的重点区域, 在甲烷渗漏过程中会形成黄铁矿和蓝铁矿等具有指示意义的矿物, 这些矿物和 Fe、P、S 等元素密切相关, 通过 Fe-P-S 等元素地球化学特征来研究该区域的甲烷渗漏对进一步了解南海水合物的成藏状况有重要意义。本研究选取南海北部神狐海域 Site 2A 柱状沉积物为研究对象, 通过对其主微量元素、铁结合磷、自生磷灰石态磷、碳酸盐铁、磁铁矿铁、还原性铁、铬还原硫、硫同位素以及总有机碳 (TOC) 等数据分析, 研究该地区的 Fe、P 和 S 等元素之间的关系以及对甲烷渗漏的指示。研究发现, 在 600 cmbsf (centimeter below sea floor) 深度以下的初级生产力水平随深度增加而略有升高。在 600 cmbsf 深度以下, 沉积物中可指示黄铁矿的铬还原硫含量增加, 其硫同位素明显正偏, 说明可能存在甲烷厌氧氧化作用, 根据沉积物中指示富镁方解石和文石的 Mg/Ca 和 Sr/Ca、与自生碳酸盐有关的 Sr/Ti 和 Ba/Ti 均在 600 cmbsf 出现了峰值, 以及铁结合磷和自生磷灰石态磷含量的增加, 可推测 600 cmbsf 左右为硫酸盐—甲烷转换带 (SMTZ) 的上界。另外, 铁结合磷的含量在 SMTZ 带明显增加, 黄铁矿中的铬还原硫以及 $\delta^{34}\text{S}$ 可以指示黄铁矿的含量, 从而可以利用不同形态的 Fe、P 和 S 元素地球化学特征指示和识别甲烷渗漏。

关键词: 甲烷渗漏; 古生产力; 元素地球化学; 甲烷厌氧氧化; 神狐海域

中图分类号: P736.4

文献标识码: A

DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2021080501

Fe-P-S geochemical characteristics of sediments in the Shenhu area of northern South China Sea and their implications for methane leakage

OU Xiangwen^{1,2}, WU Daidai^{1,3}, XIE Rui¹, WU Nengyou⁴, LIU Lihua¹

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. Institution of South China Sea Ecology and Environmental Engineering, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510301, China

4. Key laboratory of Gas Hydrate, Ministry of Natural Resources, Qingdao Institute of Marine Geology, Qingdao 266237, China

Abstract: The Shenhu area is a key area in China for gas hydrate exploration and trial production. Research results suggest that such elements as Fe-P-S, are easily affected by the anaerobic oxidation of the methane (AOM) to form the minerals of pyrite and vivianite. To study the methane seep intensity and hydrate accumulation potential of the area through Fe-P-S and other elements and their geochemical characteristics has reference significance for further understanding the gas hydrate accumulation mechanisms. In this paper, the core sediments from the Site 2A of the Shenhu area in the north of South China Sea are selected as the research target. Upon the basis of previous studies, the relationship among Fe, P, S and their implications for methane leakage are studied with the analysis data of major and trace elements, iron-bound phosphorus, authigenic apatite phosphorus, carbonate iron, magnetite iron, reducing iron, chromium-reduced sulfur (CRS), sulfur isotopes, and total organic

资助项目: 广东省基础与应用基础研究基金项目“南海北部冷泉区甲烷厌氧氧化(AOM)作用耦合模式研究”(2021A1515011509); 广州市科技计划项目“南海北部冷泉区有孔虫特征研究及其对甲烷渗漏的指示”(201904010311); 广东省促进经济发展专项资金(海洋经济发展用途)“南海天然气水合物高效开采与控制技术研究”(GDME-2018D002)

作者简介: 区相文(1994—), 男, 硕士生, 主要从事海洋地质学和地球化学研究, E-mail: ouxw@ms.giec.ac.cn

通讯作者: 邬黛黛(1981—), 女, 博士, 研究员, 主要从事海洋地质和地球化学研究, E-mail: wudd@ms.giec.ac.cn

收稿日期: 2021-08-05; **改回日期:** 2021-09-02. 蔡秋蓉编辑

carbon (TOC). All the data of TOC, P/Ti, Al/Ti, Ba/Ti, high active iron (Fe_{HR}) and other productivity indicators from the Site 2A station indicate a medium level of primary productivity. The primary productivity below 600 cmbsf (centimeter below sea floor) in water depth increases slightly deepwards. CRS content increases below 600 cmbsf and its sulfur isotope is obviously positive, which indicates the existence of AOM. The Mg/Ca and Sr/Ca are indicators of high magnesium calcite and aragonite in sediments, and Sr/Ti and Ba/Ti contents related to authigenic carbonate. They all leave peaks at 600 cmbsf, and the water around this depth, the contents of Iron-bound phosphorus and Authigenic apatite phosphorus are also high. Therefore, we speculate that the depth of 600 cmbsf is most probably the upper boundary of Sulfate Methane Transition Zone (SMTZ). The research further suggests that the content of iron-bound phosphorus increases significantly in the SMTZ, CRS and $\delta^{34}S$ in pyrite and may indicate the content of pyrite, so that methane seep can be recognized by different forms of Fe, P and S elements.

Key words: methane seep; paleo-productivity; elemental geochemistry; AOM; Shenhu area

天然气水合物是由水和甲烷在低温高压的环境中形成的形态似冰的固态物质, 稳定的有机质来源和较高的初级生产力对于天然气水合物的形成具有重要意义^[1-2]。南海北部是我国重要的天然气水合物远景区, 神狐海域已发现一系列指示天然气水合物存在的证据^[3-6], 2017年5月的第一轮试采成功和2020年2月的第二次试采成功均证明了神狐海域水合物的存在^[7]。

在水合物赋存区域, 水合物分解和甲烷渗漏会导致大量的富甲烷流体上涌, 在这个过程中, 甲烷氧化古细菌和硫酸盐还原菌共同作用, 会发生甲烷厌氧氧化(AOM)作用, 发生该反应的区域被称为硫酸盐—甲烷转换带(SMTZ)。在AOM作用下会生成大量明显富集重硫同位素(^{34}S)的含铁硫化物(主要是黄铁矿)^[8-11]。由于AOM诱导的硫酸盐消耗速率高于海水硫酸盐向下扩散的速率, 残余硫酸盐的 $\delta^{34}S$ 被继承到了甲烷厌氧氧化作用相关的自生黄铁矿当中^[12], 因此, 这些自生黄铁矿通常具有较高的 $\delta^{34}S$ 值, 是识别甲烷厌氧氧化作用的重要指标之一。除了黄铁矿之外, 蓝铁矿也是甲烷厌氧氧化作用的重要产物。甲烷的厌氧氧化作用通过驱动磷酸盐(含硫酸盐和铁氧化物的AOM)和亚铁(含Fe氧化物的AOM)向孔隙水释放, 促使磷从铁氧化物结合的磷向蓝铁矿转变, 蓝铁矿中磷的存在形式为铁结合磷, 可以一定程度上指示蓝铁矿的含量^[13-14], 在这个过程中, 铁介导的甲烷厌氧氧化(Fe-AOM)驱动了铁的还原^[15]。此外, 在SMTZ的底部, 金属驱动的甲烷厌氧氧化作用提供了丰富的 Fe^{2+} 和 HPO_4^{2-} , HPO_4^{2-} 会与孔隙水中的 Ca^{2+} 反应并生成自生碳酸盐氟磷灰石, 并且在SMTZ带下可能存在着一个和Fe-AOM有关的自生碳酸盐氟磷灰石(PCFA)和蓝铁矿显著增加的磷汇区^[16]。

与甲烷渗漏相关的自生碳酸盐矿物主要有方解石(高镁方解石和低镁方解石)、文石、白云石以及蛭石等^[17], 它们可以以块状碳酸盐结壳/结核的形式产出于海底或沉积物中, 也可以以细粒状分散于

海底沉积物中^[18]。一般情况下自生方解石(尤其是高镁方解石)中富含Mg, 而自生文石中富含Sr。最近研究表明: 海洋全岩沉积物Sr/Ca及Mg/Ca可以指示沉积物中与甲烷渗漏相关的文石(富Sr)和高镁方解石/白云石(富Mg), Sr/Ti可以指示蛭石的含量, 从而用来识别甲烷渗漏事件^[19-22]。

近年来关于南海北部神狐海域天然气水合物的研究已发现一系列指示天然气水合物存在的地球物理、地球化学证据^[3, 5, 23-25], 而利用沉积物中Fe-P-S相互之间的关系来探究甲烷渗漏相关的研究较少。因此, 本文选取位于南海北部神狐海域的Site 2A 站位柱状沉积物为研究对象, 通过对其主微量元素、3种形态的磷、不同形态的铁以及有机碳等数据分析, 在前人研究的基础上, 研究该地区的水合物成藏潜力以及甲烷渗漏的相关指标, 为进一步了解南海水合物的成藏状况提供一定的借鉴。

1 地质背景

南海位于太平洋板块、欧亚板块和印澳板块的交汇处, 属于发育洋壳的边缘海^[26]。南海的地质特征较为复杂, 包括北部的裂谷、西部的剪切带、东部的俯冲增生楔和南部的平台^[27-28]。自新生代以来, 珠二坳陷经历了3个演化阶段, 即早期裂谷、断陷和拗陷^[29]。裂谷期为河流相和湖泊相的沉积环境, 断陷期为大型湖相沉积环境, 拗陷期为从大陆架上的浅水相沉积环境向大陆坡以及深海平原的深水相沉积环境的演化阶段。该地区的沉积环境总体为陆相向浅海相演化, 大陆坡向深水环境演化, 深水沉积地层具有较高的沉积速率, 深水区最大地层厚度约12 km^[30]。

Site 2A 站位地处珠江口盆地白云凹陷, 位于神狐海域东北部陆坡。该海域沉积速率较大, 广泛发育断裂和褶皱构造, 为中等初级生产力水平^[31-32]。热力学数据、孔隙水数据、自生碳酸盐矿物和岩芯气态烃资料均指示神狐海域存在甲烷渗漏^[3-6]。

2 样品与方法

Site 2A 沉积柱样品来自南海北部神狐海域水合物钻探区,由广州海洋地质调查局“海洋四号”船利用大型重力活塞取样器采集。站位于神狐海域东南陆坡区(20°03.4893'N、117°25.0745'E)(图1),水深约1980 m。Site 2A 柱状沉积物总长835 cm,整个沉积柱在取样现场以2~5 cm为间距连续取样,共采集168个样品。所有样品带回实验室-20°C冷冻保存备用。以25 cm为间隔,共选取34个样品冷冻干燥后用于本次研究,将部分样品研磨至小于200目备用。

2.1 总有机碳测定

沉积物中的总有机碳(TOC)测试采用德国Heraeus CHN-O Rapid元素分析仪进行,测试前选取适量粉末样品,加入过量10%的HCl去除碳酸钙,用蒸馏水稀释多次,待样品为中性后在50°C烘箱中干燥。TOC测试仪器的精度和准确度优于1%。以上实验在中国科学院广州地球化学研究所进行。

2.2 主微量元素分析

沉积物主量元素测试在中国科学院广州能源

研究所分析测试中心完成,主要利用型号为Thermo ARL ADVANTa IntelliPower™ 2000X 射线荧光光谱分析仪(XRF)测定粉末样中主量元素含量。XRF工作电压60 kV,工作电流100 mA,光谱仪环境为真空。主量元素测量的相对偏差低于5%。在前期准备阶段,需将实验中用到的容器清洗干净,完成样品的熔样以及样品玻璃制片的制作,之后再进入测试阶段。具体分析测试由3部分组成:①先将5 g左右的无水四硼酸锂加入清洗干净的塑料瓶中,再加入约0.6 g粉末状样品,加盖震荡,使粉末状样品与无水四硼酸锂充分混合;②将0.3 g左右的混合助熔剂放入洁净的坩埚中,再将上一步中充分混合的样品移至该坩埚中,对于残存在塑料瓶中的样品,需用蒸馏水冲洗干净之后用引流棒全部移至该坩埚中;③将样品放入熔样机中使样品熔化,然后将样品制成饼状,再用X射线荧光光谱分析仪(XRF)对饼状样品进行CaO、SiO₂、Al₂O₃、Na₂O、MgO、Fe₂O₃、Cl、Sx、Px、Mn等元素含量的测定。测得的XRF光谱数据通过半定量分析软件UniQuant转化为元素及氧化物含量。

全岩微量元素含量在武汉上谱分析科技有限责任公司分析测试中心利用电感耦合等离子质谱仪Agilent 7700e ICP-MS分析完成,相对偏差低于

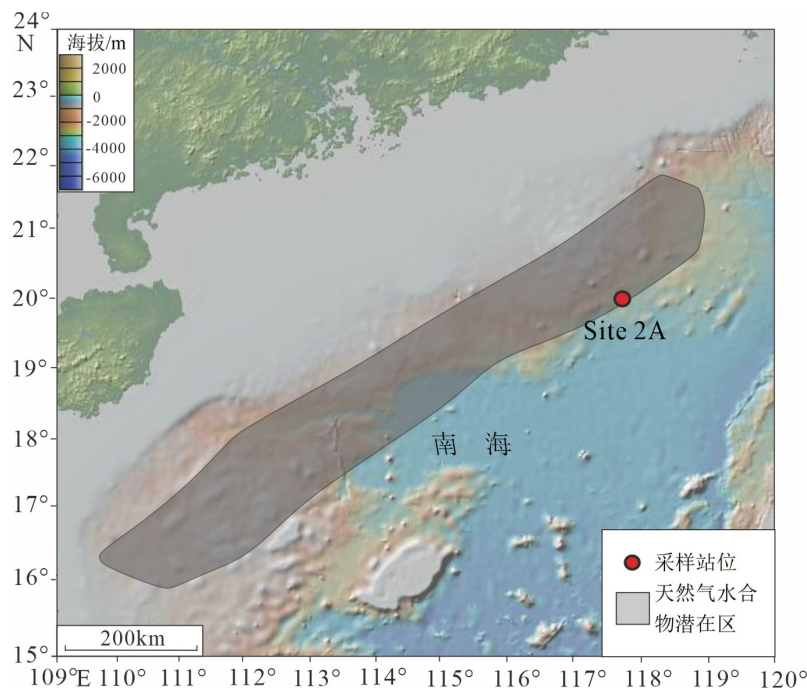


图1 Site 2A 站位地理位置

底图来自 GeoMapAPP 软件。

Fig.1 Geographical location of Site 2A station

The base map comes from GeoMapAPP software.

5%。用于 ICP-MS 分析的样品处理如下:① 将 200 目样品置于 105 °C 烘箱中烘干 12 h;② 准确称取粉末样品 50 mg 置于 Teflon 溶样弹中;③ 先后依次缓慢加入 1 mL 高纯硝酸和 1 mL 高纯氢氟酸;④ 将 Teflon 溶样弹放入钢套,拧紧后置于 190 °C 烘箱中加热 24 h 以上;⑤ 待溶样弹冷却,开盖后置于 140 °C 电热板上蒸干,然后加入 1 mL 的 HNO₃ 并再次蒸干(确保溶样弹壁无液体);⑥ 加入 1 mL 高纯硝酸、1 mL 的 MQ 水和 1 mL 内标 In(浓度为 1×10⁻⁶),再次将 Teflon 溶样弹放入钢套,拧紧后置于 190 °C 烘箱中加热 12 h 以上;⑦ 将溶液转入聚乙烯瓶中,并用 2% 的 HNO₃ 稀释至 100 g 以备 ICP-MS 测试用。

2.3 磷的分级提取

利用 MgCl₂、CDB 溶液(0.22 mol·L⁻¹的 C₆H₅Na₃O₇:0.033 mol·L⁻¹的 Na₂S₂O₄:1 mol·L⁻¹的 NaHCO₃=1:1:1)、NaOH 溶液、NH₃·H₂O、NaAc-HAc 缓冲溶液(pH=4)、盐酸、Mg(NO₃)₂ 溶液等通过离心跟震荡对五种磷进行分级提取,最后加入还原剂(2.5 mol·L⁻¹的 H₂SO₄:Milli-Q 水:0.056 mol·L⁻¹的 Na₂S₂O₃:0.74 mol·L⁻¹的 Na₂S₂O₅=7:3:20:20)和显色剂(2.5 mol·L⁻¹的 H₂SO₄:3%的(NH₄)₆Mo₇O₂₄:5.4%的 C₆H₈O₆:0.136%的 C₈H₄K₂O₁₂Sb₂=5:2:2:1),利用 ASV11D-H 分光光度计使用磷钼蓝法绘制标准曲线完成计算,相对偏差低于 0.5%,共 16 个样品。以上实验在广州能源研究所完成。

2.4 不同状态铁的提取

(1) 碳酸盐铁:准确称取 0.5 g 沉积物干样于 50 mL 洁净的离心管中,向其中滴加 25 mL 的 1 mol·L⁻¹的 NaAc-HAc 缓冲液(pH=4.5),密封后置于振荡器上振荡 24 h,调整转速以保证沉积物悬浮于溶液中,振荡完毕后在 4 000 rpm 转速下离心 15 min,将上清液过 0.4 μm 滤膜,滤液装入洁净干燥的离心管中,4 °C 冷藏保存用于测定碳酸盐铁的含量。

(2) 还原性铁:向(1)中的残余沉积物中滴加 25 mL 的 50 g·L⁻¹的 Na₂S₂O₄ 溶液,密封振荡 2 h 后在 4 000 rpm 转速下离心 15 min,将上清液过 0.4 μm 滤膜,滤液 4 °C 冷藏保存用于测定还原性铁(氢)氧化物铁的含量。

(3) 磁铁矿中的铁:向(2)中的残余沉积物中滴加 25 mL 的 0.2 mol·L⁻¹的(NH₄)₂C₂O₄,密封振荡 6 h 后在 4 000 rpm 转速下离心 15 min,将上清液过 0.4 μm 滤膜,滤液 4 °C 冷藏保存用于测定磁铁矿中铁的含量。

提取的含不同形态铁的溶液在中国科学院广州能源研究所分析测试中心主要利用型号 Agilent 7900 ICP-MS 的(ICP-MS)电感耦合等离子质谱仪测定其中铁的含量,灵敏度不小于 109 cps/10⁻⁶(counts per second/10⁻⁶),总计 16 个样品。

2.5 铬还原硫的提取

利用 CrCl₂ 和盐酸(HCl)来提取样品中的可还原性硫化物,将沉积物中的还原性硫转变为硫化氢(H₂S)气体,利用载气(氮气)将硫化氢吹出,然后经过 AgNO₃-NH₃H₂O 溶液净化吸收,即得硫化银(Ag₂S)沉淀。最后过滤烘干称量所得硫化银(Ag₂S)的重量,总计 16 个样品,以上过程均在广州能源研究所内完成。提取的硫化银在中国地质大学(武汉)主要利用元素分析—同位素比值质谱仪(DELTA V PLUS)测定³⁴S,数据校正至 VCDT 标准,测试标准偏差小于 0.2‰。

3 结果

3.1 元素含量特征

Site 2A 站位岩心沉积物主量元素组成如表 1 所示。硅元素含量为 19.80%~25.15%,平均为 23.72%,整体变化不大;铝元素含量为 7.19%~8.59%,平均为 8.15%,变化幅度较小;钙元素含量为 4.43%~7.57%,平均为 6.32%,在 500~670 cmbsf 含量明显减小;铁元素含量为 1.80%~2.54%,平均为 2.28%,在 550~650 cmbsf 含量较高;镁元素含量为 1.29%~1.65%,平均为 1.57%,变化幅度较小;钛元素含量为 0.38%~0.54%,平均为 0.49%,整体变化不大;硫元素含量为 0.17%~0.45%,平均为 0.26%,随深度增加有明显增加的趋势;磷元素含量为 0.05%~0.07%,平均为 0.06%,总体变化较小。

Site 2A 站位岩心沉积物稀土微量元素组成如表 2 所示。V 元素的含量为 107~121 μg·g⁻¹,平均为 114 μg·g⁻¹,变化趋势较小;Cr 元素的含量为 68.5~83.8 μg·g⁻¹,平均为 75 μg·g⁻¹,350~600 cmbsf 随深度增加有增大的趋势;Ni 元素的含量为 41.8~51.4 μg·g⁻¹,平均为 45.5 μg·g⁻¹,深部数值较大;Ba 元素的含量为 483~546 μg·g⁻¹,平均为 517 μg·g⁻¹,变化趋势较小;Th 元素的含量为 10.8~13 μg·g⁻¹,平均为 11.8 μg·g⁻¹,在 500~670 cmbsf 数值较大;U 元素的含量为 2.31~3.62 μg·g⁻¹,平均为 3.15 μg·g⁻¹,整体变化趋势不大;Sr 元素的含量为 246~381 μg·g⁻¹,平

表 1 Site 2A 岩心沉积物的主量元素组成
Table 1 Major element composition of core sediments from Site 2A

样品编号	深度	Si	Al	Ca	Fe	Mg	Ti	S	Mn	P
Site 2A-001	1	25.15	8.59	5.96	2.31	1.60	0.49	0.24	0.09	0.07
Site 2A-006	23	24.77	8.49	5.46	2.26	1.59	0.48	0.17	0.07	0.06
Site 2A-011	48	23.86	8.28	6.97	2.21	1.60	0.50	0.18	0.08	0.07
Site 2A-016	73	23.85	8.18	6.44	2.25	1.63	0.48	0.21	0.07	0.06
Site 2A-021	98	23.87	8.25	6.28	2.27	1.61	0.49	0.20	0.07	0.06
Site 2A-026	123	23.93	8.27	5.88	2.31	1.65	0.49	0.19	0.08	0.07
Site 2A-031	148	23.76	8.22	6.56	2.31	1.64	0.49	0.20	0.07	0.07
Site 2A-036	173	23.27	8.13	6.45	2.28	1.56	0.50	0.19	0.08	0.06
Site 2A-041	198	23.70	8.16	6.36	2.29	1.55	0.49	0.19	0.07	0.07
Site 2A-046	223	23.49	8.04	5.92	2.31	1.57	0.48	0.18	0.08	0.06
Site 2A-051	248	23.53	8.15	7.38	2.28	1.56	0.48	0.21	0.08	0.07
Site 2A-056	273	24.19	8.20	6.71	2.33	1.64	0.50	0.22	0.08	0.06
Site 2A-061	298	23.49	7.95	6.45	2.12	1.56	0.45	0.25	0.06	0.06
Site 2A-066	323	23.79	7.89	7.13	2.21	1.49	0.48	0.23	0.06	0.06
Site 2A-071	348	23.93	8.34	6.72	2.24	1.65	0.47	0.23	0.07	0.06
Site 2A-076	373	24.23	8.45	6.48	2.26	1.63	0.48	0.19	0.07	0.06
Site 2A-081	398	24.23	8.21	6.83	2.29	1.54	0.50	0.23	0.06	0.06
Site 2A-086	423	24.04	8.17	6.66	2.25	1.56	0.49	0.24	0.07	0.06
Site 2A-091	448	23.94	8.10	7.20	2.27	1.56	0.52	0.23	0.07	0.06
Site 2A-096	473	23.53	8.16	6.92	2.31	1.53	0.51	0.22	0.06	0.06
Site 2A-101	498	23.99	8.32	6.23	2.38	1.55	0.52	0.24	0.07	0.06
Site 2A-106	523	23.53	8.22	5.35	2.37	1.57	0.51	0.24	0.09	0.05
Site 2A-111	548	23.56	8.06	4.75	2.50	1.61	0.50	0.28	0.10	0.05
Site 2A-116	573	22.80	8.01	4.73	2.54	1.50	0.54	0.28	0.11	0.05
Site 2A-121	598	23.52	8.27	4.43	2.52	1.57	0.53	0.33	0.09	0.05
Site 2A-126	623	23.75	8.35	4.90	2.41	1.56	0.50	0.29	0.10	0.06
Site 2A-131	648	23.92	8.44	5.13	2.44	1.54	0.50	0.33	0.10	0.06
Site 2A-136	673	19.80	7.19	5.22	1.80	1.29	0.38	0.26	0.06	0.05
Site 2A-141	698	24.15	8.22	7.06	2.24	1.60	0.50	0.37	0.08	0.07
Site 2A-146	723	24.32	8.29	7.12	2.22	1.63	0.49	0.41	0.10	0.07
Site 2A-151	748	24.30	8.32	6.99	2.28	1.59	0.50	0.33	0.09	0.06
Site 2A-156	773	24.14	8.04	7.44	2.20	1.57	0.49	0.45	0.09	0.06
Site 2A-161	798	23.61	7.74	7.57	2.10	1.57	0.48	0.43	0.08	0.06
Site 2A-166	823	22.64	7.54	7.08	2.15	1.48	0.46	0.39	0.08	0.06

注：深度单位为cmbsf，元素单位为%。

表 2 Site 2A 岩心沉积物的部分稀土微量元素组成和有机碳含量
Table 2 Rare earths elements, trace elements and TOC of core sediments from Site 2A

样品编号	深度	V	Cr	Ni	Rb	Sr	Zr	Ba	Th	U	TOC
Site 2A-001	1	121	72.9	46.3	120	310	134	543	11.4	2.31	0.621
Site 2A-006	23	119	72.6	44.8	121	301	138	546	11.5	2.99	0.629
Site 2A-011	48	114	68.5	44.2	114	349	131	532	10.8	3.08	0.853
Site 2A-016	73	115	70.6	43.2	117	331	133	541	11.3	3.06	0.772
Site 2A-021	98	116	71.4	43	119	325	130	538	11.4	3.09	0.662
Site 2A-026	123	115	72.1	42.7	120	306	137	522	11.5	2.89	0.600
Site 2A-031	148	118	71.2	43.5	119	334	135	523	11.2	3.02	0.661
Site 2A-036	173	118	74.7	44.1	119	329	137	522	11.4	3.09	0.592
Site 2A-041	198	118	71.6	44.4	117	348	133	527	12.2	3.28	0.779
Site 2A-046	223	113	72.6	42.2	120	327	136	522	11.6	3.12	0.575
Site 2A-051	248	115	71.4	43.9	119	363	134	544	11.3	3.27	0.641
Site 2A-056	273	114	71.7	43.2	117	334	132	523	11.4	3.12	0.642
Site 2A-061	298	114	71.5	44.7	116	358	136	521	11.6	3.27	0.669
Site 2A-066	323	115	75.2	44.8	120	358	137	520	11.7	3.22	0.614
Site 2A-071	348	110	71	41.8	117	360	133	511	11.5	3.17	0.604
Site 2A-076	373	114	75.4	43.7	124	342	140	522	12.1	3.18	0.622
Site 2A-081	398	111	73.9	43.7	119	335	132	513	11.8	3.35	0.642
Site 2A-086	423	112	75.1	44.2	121	331	139	509	11.9	3.19	0.596
Site 2A-091	448	118	77.2	47	124	355	136	510	12	3.39	0.666
Site 2A-096	473	118	77.5	47.8	123	342	134	519	11.8	3.37	0.661
Site 2A-101	498	117	79.8	48.1	130	325	138	525	12.6	3.62	0.678
Site 2A-106	523	117	80	48.8	129	291	132	521	12.2	3.15	0.738
Site 2A-111	548	114	80	49	132	256	135	495	12.3	2.98	0.752
Site 2A-116	573	118	83.5	50.5	137	256	136	507	12.8	3.22	0.900
Site 2A-121	598	116	83.9	51.4	139	246	133	507	13	3.17	0.798
Site 2A-126	623	117	82.1	49.8	135	267	130	503	12.8	3.14	0.773
Site 2A-131	648	116	81.1	49.6	136	282	132	528	12.7	3.21	0.884
Site 2A-136	673	116	75	46.1	125	342	134	514	12.1	3.24	0.816
Site 2A-141	698	112	73.4	45.4	119	351	137	487	11.5	3.16	0.951
Site 2A-146	723	114	73.7	44.8	119	359	134	494	11.6	2.97	0.937
Site 2A-151	748	111	72.8	43.8	120	340	136	487	11.5	2.91	0.868
Site 2A-156	773	107	69.2	44.1	115	361	134	484	11.3	3.11	1.030
Site 2A-161	798	109	70.6	46.9	113	381	132	507	11.1	3.31	0.996
Site 2A-166	823	109	71.4	44.9	117	355	134	515	11.4	3.31	0.932

注: 深度单位为cmbsf, 稀土微量元素单位为 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, TOC单位为%。

均为 $328 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 在 550~670 cmbsf 随深度增加而增大。

Site 2A 站位沉积柱样品的有机碳含量 (TOC) 测试结果见表 2, TOC 含量为 0.575%~1.03%, 平均值为 0.74%, 总体变化不大, 随深度增加有缓慢增加的趋势。

3.2 不同状态的磷、铁以及 $\delta^{34}\text{S}$ 含量与变化趋势

Site 2A 站位沉积柱样品的铁氧化物结合态磷、自生磷灰石态磷的含量如表 3 所示, 铁结合磷含量为 $90\sim 1610 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 平均值为 $522 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 整体变化较大, 在 100~300 cmbsf 是其他深度的 10 倍左右。自生磷灰石态磷含量为 $927\sim 1770 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 平均值为 $1310 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 随着深度增加总体呈减少趋势, 在 600 cmbsf 左右出现了最小值。通过铬还原硫的含量换算黄铁矿铁 (Fe_{py}) 的含量为 $900\sim 4190 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 平均值为 $1970 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 碳酸盐铁含量为 $13.7\sim 96.4 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 平均值为 $53.3 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 还原性铁含量为 $1200\sim 3310 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 平均值为 $2700 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 磁铁矿铁含量为 $672\sim 1200 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 平均值为 $920 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, $\delta^{34}\text{S}$ 的值为 $-49.3\text{‰}\sim -36.6\text{‰}$, 平均值为 -44.7‰ 。

4 结果与讨论

4.1 古生产力与水合物成藏潜力

表层生产力对海底沉积物中有机碳的富集有十分重要的影响, 有机碳积累率是指示古生产力的一个重要且可靠的指标。Site 2A 站位 TOC 含量为 0.575%~1.030%, 平均值为 0.740%, 总体变化不大, 随深度增加有缓慢增加的趋势 (图 2)。Site 2A 站位的 TOC 略含量低于南海北部神狐海域 GHE27L 站位 (0.53%~1.81%) 和 GHE24L 站位 (0.45%~1.65%) 测得的 TOC 含量^[25], 高于南海东沙海区测定的 0.26%~0.73%^[32], 指示该区域属于变化幅度较小的中等初级生产力水平。磷是生物生命活动的必须元素, 被广泛运用于评估古生产力^[33-34], 而南海沉积物中各元素与 Ti 的比值主要受控于生物成因的物质、沉积物来源区域、迁移过程中沉积物粒径以及沉积物源区的化学风化^[31, 35]。研究表明, 使用 P/Ti 来表示古生产力可以消除由于 Ti 和 Al 主要来源于陆相碎屑物质而带来的影响^[36-38]。在 Site 2A

表 3 Site 2A 岩心沉积物的铁氧化物结合态磷、自生磷灰石态磷、黄铁矿铁、碳酸盐铁和还原性铁含量以及 $\delta^{34}\text{S}$ 数据
Table 3 Iron-bound phosphorus, authigenic apatite phosphorus, pyrite iron (Fe_{py}), carbonate iron, reducing iron and $\delta^{34}\text{S}$ of core sediments from Site 2A

样品编号	深度	自生磷灰石态磷	铁结合磷	黄铁矿铁	碳酸盐铁	还原性铁	磁铁矿铁	$\delta^{34}\text{S}$ -VCDT
Site2A-013	58	1480	90	900	96.4	3050	1050	-36.6
Site2A-023	108	1770	1610	348	73.8	3110	842	-40.8
Site2A-033	158	1470	1600	946	56.0	2430	741	-42.7
Site2A-043	208	1490	1600	1420	52.6	2470	905	-46.4
Site2A-053	258	1500	1370	1260	40.4	3310	784	-
Site2A-063	308	1530	210	1760	49.9	2490	1090	-49.3
Site2A-073	358	1160	133	1760	48.7	2660	895	-47.1
Site2A-083	408	1270	329	1260	66.4	3170	823	-49.0
Site2A-093	458	1250	114	1160	62.9	3260	922	-48.3
Site2A-103	508	1090	95	1640	68.2	3020	1150	-47.1
Site2A-113	558	1200	90	1210	61.9	2930	1200	-47.3
Site2A-123	608	927	90	1980	60.4	3130	1010	-48.1
Site2A-133	658	994	224	2640	40.9	2820	950	-45.9
Site2A-143	708	1300	142	4040	41.0	2130	888	-43.5
Site2A-153	758	1300	210	4190	18.8	1980	672	-40.3
Site2A-163	808	1290	430	3960	13.7	1200	811	-37.4

注: 深度单位为 cmbsf, 磷和铁的单位为 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, S 同位素单位为 ‰。

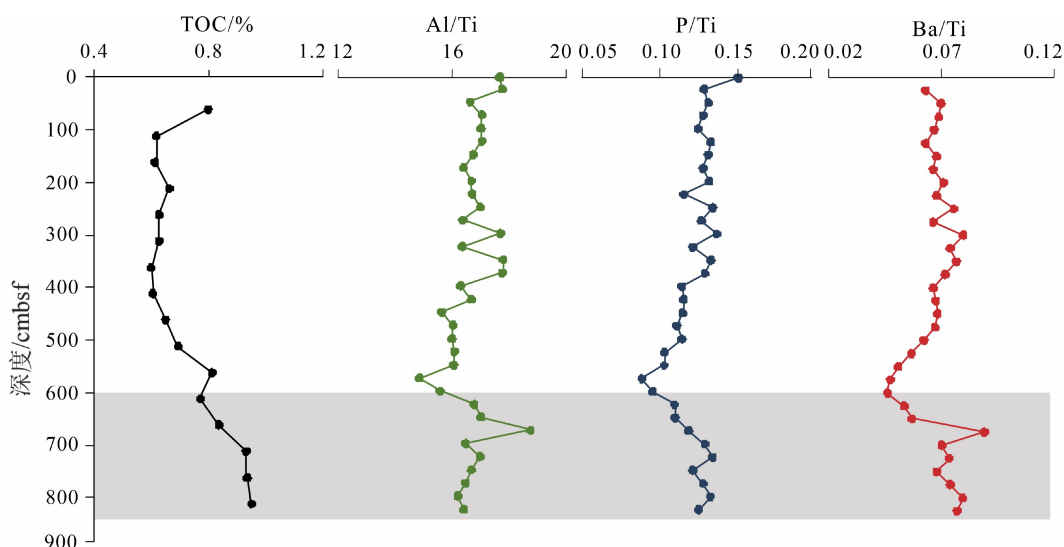


图 2 Site 2A 岩芯沉积物中 TOC、Ba/Ti、Al/Ti、P/Ti 变化趋势图

Fig.2 TOC、Ba/Ti、Al/Ti、P/Ti of core sediments from Site 2A

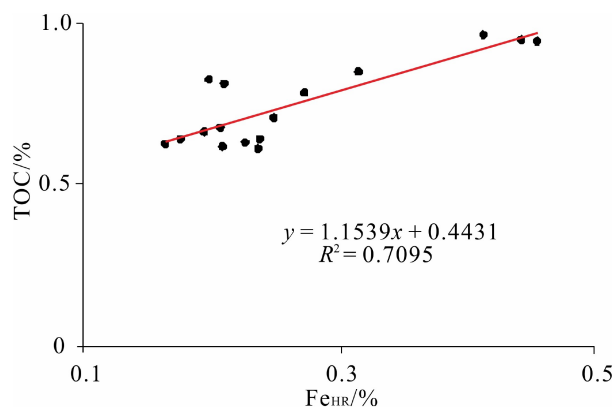
中, P/Ti 为 0.089~0.152, 平均值为 0.123, 略高于太平洋平均页岩 (PAAS) 的 P/Ti 的比值 0.12^[39], 但远低于太平洋赤道地区 P/Ti 的比值 2~8^[38], 指示中等初级生产力水平 (图 2)。在以生源颗粒物为主的柱状沉积物样品中, 表层水体的初级生产力和总累积速率有关, 而 Al/Ti 的比值可以反映沉积物的总累积速率, 所以 Al/Ti 的比值常被运用于指示不同地质年代初级生产力情况^[40]。在 Site 2A 中, Al/Ti 的比值为 18.734~14.861, 平均值为 16.691, 低于太平洋赤道地区 Al/Ti 的比值 35~41.3^[38], 指示中等初级生产力水平 (图 2)。Ba 元素也是常用的海洋生产力指标, 生物成因的 Ba 通量能够反映海洋表层的生产力变化。在海洋沉积物中, Ba 元素主要由陆源碎屑 Ba 和生物成因 Ba 两部分组成, 为了消除陆源碎屑中 Ba 的影响, 常用 Ba/Ti 的比值来反映海洋生产力状况^[35, 41]。在 Site 2A 中, Ba/Ti 的比值为 0.046~0.112, 平均值为 0.069, 也指示了该区域为中等初级生产力水平 (图 2)。

高活性铁 (Fe_{HR}) 主要包括黄铁矿中的铁和碳酸盐铁等, Fe_{HR} 丰度与有机碳含量变化有较高的相关性, 可以作为指示古生产力变化的替代性指标^[42]。在本站位中, TOC 和 Fe_{HR} 的变化趋势呈正相关, 相关系数为 0.7095 (图 3), Fe_{HR} 值为 0.165%~0.455%, 平均值为 0.263%。在 600 cmbsf 以上, Fe_{HR} 的值变化幅度较小, 可推测初级生产力的变化不大, 而在 600 cmbsf 以下, Fe_{HR} 值出现了显著的升高。铁和生物的生命活动密切相关, 天然海水中铁的氧化物和氢氧化物可作为浮游植物生长的铁源, 通过 pH 值变化、螯合剂络合作用或光诱导还原等作用, 转化

为浮游植物直接可吸收利用的形式^[43]。TOC、P/Ti、Al/Ti、Ba/Ti 以及 Fe_{HR} 的值均在 600 cmbsf 以下出现了明显的升高, 表明在 600 cmbsf 以下的初级生产力较高, 拥有较高的甲烷生成潜力。

4.2 铁和硫的地球化学特征及其对甲烷渗漏的指示

黄铁矿是海洋沉积环境中最常见的自生矿物类型之一, 主要由沉积物有机质氧化-硫酸盐还原作用或甲烷厌氧氧化-硫酸盐还原作用而形成^[44-46]。当深部的天然气水合物发生分解释放时, 大量甲烷流体将上涌在硫酸盐-甲烷转换带内发生甲烷厌氧氧化作用, 从而促进黄铁矿等自生矿物的形成^[8-9, 11]。这些富集在沉积物中的自生黄铁矿, 是识别甲烷厌氧氧化作用的重要指标之一。铬还原原能够较为准确地分析沉积物中黄铁矿的含量特征, 被广泛地应用于海洋沉积物中甲烷厌氧氧化的研究^[9-10, 47]。

图 3 Site 2A 岩芯沉积物中 TOC 和 Fe_{HR} 的相关性Fig.3 Correlation between TOC and Fe_{HR} of core sediments from Site 2A

在本研究中,利用铬还原硫的含量结合黄铁矿中硫和铁的比例来换算本站位黄铁矿铁含量。Site 2A 的黄铁矿铁在 600 cmbsf 以上含量极少,在 600 cmbsf 以下逐渐增多,说明在此深度黄铁矿含量增加,可指示其受到了甲烷厌氧氧化作用的影响(图 4)。图 4 中 Fe_{HR} 值在 600 cmbsf 以下出现了显著的升高,由于 Site 2A 的 Fe_{HR} 含量变化主要受到黄铁矿中的铁的影响,二者的相关系数为 0.97(图 5),表明在 600 cmbsf 以下 Site 2A 的高活性铁的含量变化是由甲烷厌氧氧化作用引起的。600 cmbsf 以下黄铁矿铁的含量明显升高,而碳酸盐铁、还原性铁和磁铁矿铁则呈现减小的趋势,我们认为在甲烷厌氧氧

化过程中有部分铁转化为黄铁矿铁,其中碳酸盐铁和黄铁矿铁有明显的负相关关系(图 5),由此我们推测在 600 cmbsf 以下由于受到甲烷厌氧氧化的影响,碳酸盐铁和部分其他形态的铁转化为黄铁矿的铁从而生成大量的自生黄铁矿。在硫化的环境中,海水中存在着过量的 H_2S ,海水中所有的游离铁均被反应,以黄铁矿的形式保存在沉积物中^[44-46]。因此,当 Fe_{HR} 中的铁主要为 Fe_{py} 时,可指示沉积环境为硫化环境。相关研究显示当 Fe_{py}/Fe_{HR} 的比值大于 0.8 时,海水为硫化环境^[48-49],Site 2A 的 Fe_{py}/Fe_{HR} 值在 600 cmbsf 之上均小于 0.8(图 4),可推测其沉积环境为非硫化环境,600 cmbsf 以下 Fe_{py}/Fe_{HR} 比

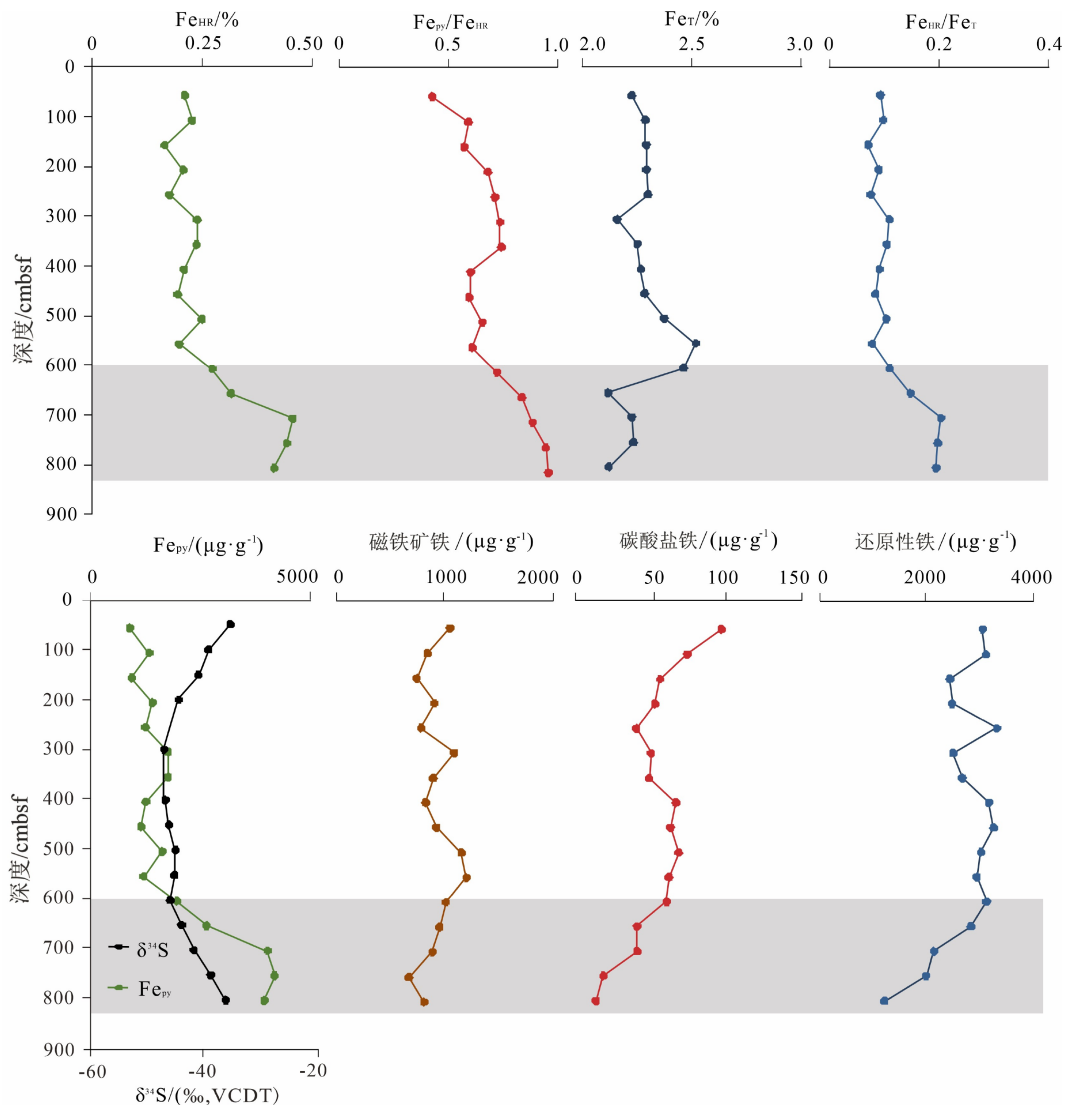


图 4 Site 2A 岩芯沉积物中高活性铁 (Fe_{HR})、总铁 (Fe_T)、 $\delta^{34}S$ 、黄铁矿铁 (Fe_{py})、磁铁矿铁、碳酸盐铁、还原性铁、 Fe_{HR}/Fe_T 、 Fe_{py}/Fe_{HR} 变化趋势图

Fe_{HR} 为碳酸盐铁和黄铁矿铁的和,其中黄铁矿铁为铬还原硫数据的换算。

Fig.4 High active iron (Fe_{HR}), total iron(Fe_T), $\delta^{34}S$, pyrite iron, carbonate iron, reducing iron, Fe_{HR}/Fe_T , Fe_{py}/Fe_{HR} of core sediments from Site 2A

Fe_{HR} is the sum of carbonate iron and pyrite iron, where pyrite iron is the conversion of chromium-reduced sulfur data.

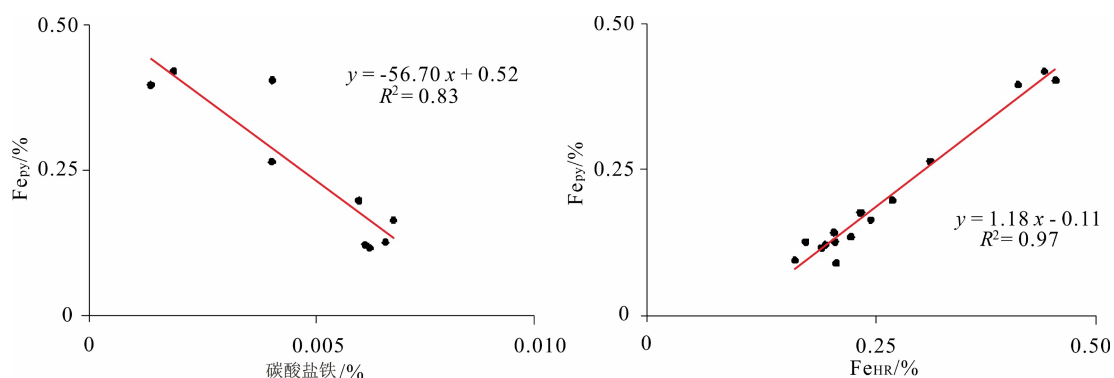


图 5 Site 2A 岩芯沉积物中黄铁矿 (Fe_{py}) 和高活性铁 (Fe_{HR}) 的相关性以及碳酸盐铁和黄铁矿铁的相关性

Fig.5 Correlation between pyrite iron and Fe_{HR} , correlation between pyrite iron and carbonate iron of core sediments from Site 2A

值均大于 0.8, 说明其沉积环境为硫化环境, 推测受到了下伏地层甲烷厌氧氧化作用的影响。 Fe_{HR} 与 Fe_{T} 比值可以有效地反映海洋的氧化还原状态, 当 $\text{Fe}_{\text{HR}}/\text{Fe}_{\text{T}}$ 比值较大时, 海水为缺氧状态^[49-50]。Site 2A 的 $\text{Fe}_{\text{HR}}/\text{Fe}_{\text{T}}$ 值在 600 cmbsf 以下出现明显的升高现象, 说明在该深度之下的沉积环境为还原环境, 综合前文对硫化环境的分析, 可说明此深度以下存在甲烷厌氧氧化作用。

$\delta^{34}\text{S}$ 分布范围的大小可以作为氧化还原环境的判别指标, 较小的分布范围可以指示水体缺氧硫化。在 Site 2A 中, $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $-36.6\text{‰} \sim -49.3\text{‰}$, 平均值为 -44.5‰ (图 4)。在缺氧、硫化的水体中形成的黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值分布范围很小, 为 $-39\text{‰} \sim -44\text{‰}$ ^[51], 可以看出 Site 2A 的 600 cmbsf 以下沉积环境是缺氧、硫化环境, 与前文黄铁矿以及高活性铁的分析结果一致。甲烷流体的通量急剧增加时, 可显著地提高甲烷厌氧氧化作用的速率, 从而导致硫同位素分馏程度明显减少, 此过程中生成的自生黄铁矿等的硫同位素值可产生明显的正偏^[52-53]。根据 600 cmbsf 以下的 $\delta^{34}\text{S}$ 值及其变化趋势可推测 600 cmbsf 以下的黄铁矿受到了甲烷厌氧氧化的影响, 指示研究区可能存在天然气水合物。

4.3 元素比值对自生碳酸盐矿物以及甲烷渗漏的指示

文石、方解石矿物(高镁方解石和低镁方解石)、白云石、蛭石等是冷泉系统中广泛存在的自生碳酸盐矿物^[17], 它们的出现是指示甲烷渗漏的关键证据之一。自生碳酸盐矿物中的文石是富 Sr 矿物, 高镁方解石为富 Mg 矿物, 它们的出现会在沉积物化学成分上留下印记。Bayon 等^[19] 基于尼日尔三角洲冷泉区自生碳酸盐岩和沉积物样品的化学成分分析建立了四组分的假定端元模型, 并运用该模

型依据海洋全沉积物 Sr/Ca 及 Mg/Ca 计算了该区域沉积物柱状样中文石和高镁方解石/白云石的含量变化。我们把本文研究区所有 29 个样品的 Mg/Ca 及 Sr/Ca 应用到 Bayon 的模型中 (图 6), 可以看出 Site 2A 沉积物的 Mg/Ca 及 Sr/Ca 值均落在了模型定义的范围之内。因此, Bayon 模型适用于分析 Site 2A 沉积物中自生碳酸盐的含量变化特征。孔隙水和固相中的 Sr/Ca 和 Mg/Ca 比值不能轻率使用, 因为 Sr 还与重晶石的成岩溶解和沉淀密切相关^[20]。硫酸钡作为 Sr 的另一种物质来源, 沉积物中 Ba 的含量可指示硫酸钡的变化情况, 在 Site 2A 中, Ba 的含量较低, 说明硫酸钡在研究区不是常见矿物, 而且 Ba 的含量整体变化较小, 在本站位中较为稳定, 无明显的波动。由此可说明, 硫酸钡对 Sr 的影响不大, 在本研究站位中 Mg/Ca 及 Sr/Ca 可以用来指示高镁方解石/白云石的含量变化。

方解石及文石的主要成分均为 CaCO_3 , 方解石中的 Ca^{2+} 较易被较小的阳离子如 Mg^{2+} 替换, 而文石中 Ca^{2+} 优先被较大的阳离子如 Sr^{2+} 替换^[54], Sr/Ca 及 Mg/Ca 可以指示沉积物中与甲烷渗漏相关的文石(富 Sr)和高镁方解石/白云石(富 Mg), 从而用来识别甲烷渗漏事件^[19-22]。在本研究站位中, Mg/Ca 的比值为 0.207~0.355, 平均值为 0.253, 在 600 cmbsf 处出现了明显的高峰和最大值(图 6), 可以指示在此深度的高镁方解石/白云石含量较大, Sr/Ca 的比值为 0.0023~0.0045, 平均值为 0.0036(图 6), 其变化趋势有明显的增大和减小周期往复现象。固相沉积物中的高镁方解石沉淀物被认为代表了 SMTZ 的层位^[20], 在 600 cmbsf 处, Mg/Ca 的比值出现了高峰, 由此推测该深度为 SMTZ 带的上界。高镁方解石与文石的沉淀依赖于甲烷在沉积物中的主导运移过程, 文石形成于渗漏事件(甲烷的高向上通量), 高镁方解石形成于 SMTZ 的低渗漏/无渗

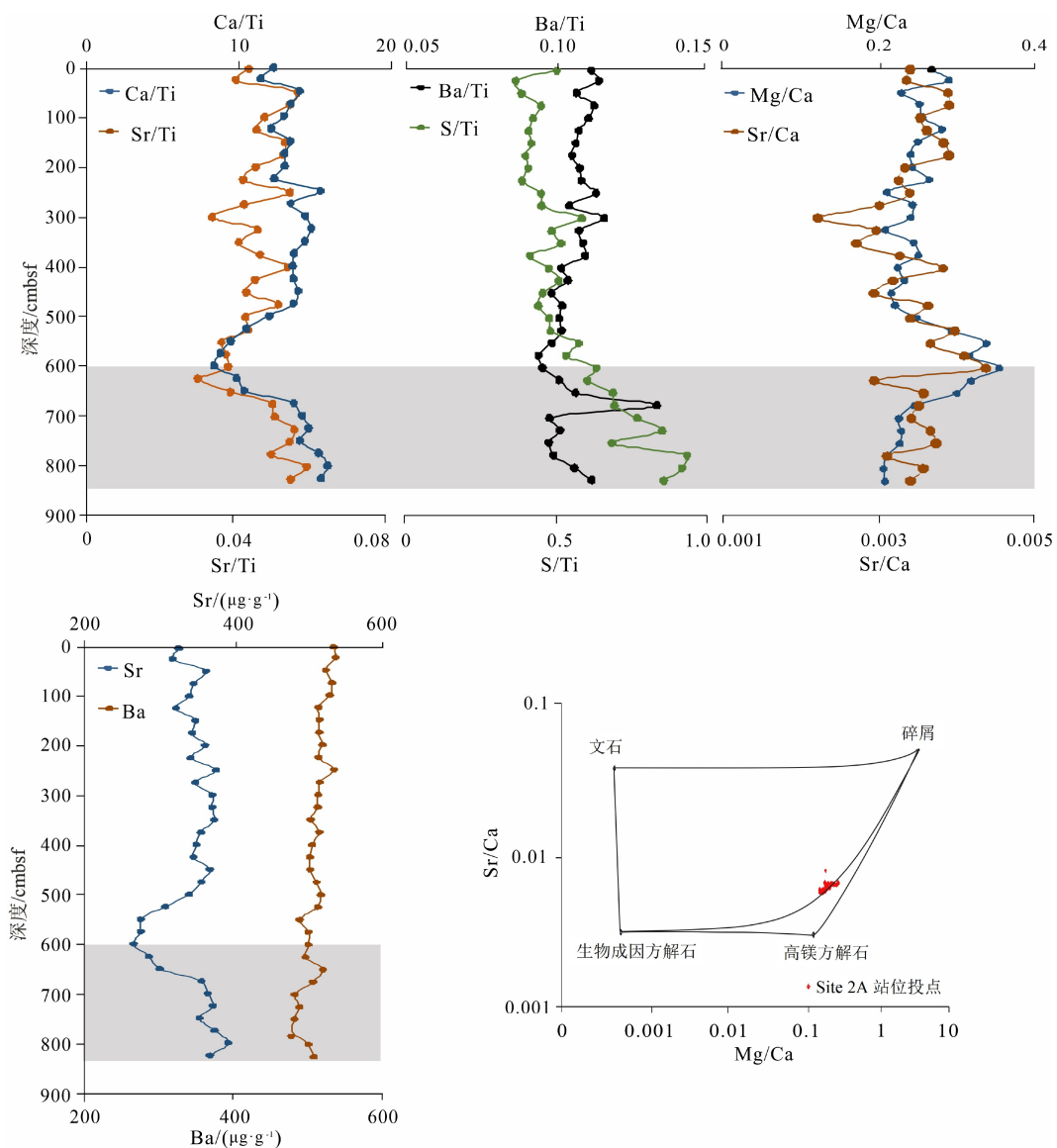


图6 Site 2A 岩芯沉积物中 Ca/Ti、Sr/Ti、Ba/Ti、S/Ti、Mg/Ca、Sr/Ca、Sr 和 Ba 的变化趋势以及 Bayon^[19] 的假定端元模型与 Site 2A 站位的 Sr/Ca 及 Mg/Ca 的关系

Fig.6 Ca/Ti、Sr/Ti、Ba/Ti、S/Ti、Mg/Ca、Sr/Ca、Sr and Ba of core sediments in Site 2A, model from Bayon^[19] and the relationship between Sr/Ca and Mg/Ca of core sediments in Site 2A

漏时期(甲烷扩散)^[20]。在 600 cmbsf 处。Site 2A 的 Mg/Ca 的比值和 Sr/Ca 相比拥有更明显的高峰, Mg/Ca 比值的变化曲线较为平滑和稳定, 由此我们认为在此深度下的甲烷渗漏以低渗漏或没有渗漏的甲烷扩散为主。Sr/Ca 的比值有明显的增大和减小周期往复的变化趋势, 而文石是最不稳定的碳酸盐矿物, 在沉积序列中经常溶解和重结晶成方解石, 甲烷渗漏的环境被认为是一个复杂的动态环境, 具有高度的时空变异性, 因此, 在 600 cmbsf 处 Sr/Ca 比值的往复可能是由于甲烷的不稳定渗漏所致。以前的研究表明, 蛭石是 SMTZ 接近海底水岩界面时发生的重要甲烷驱动的碳酸盐沉淀, Sr/Ti 比值可以指示蛭石的含量, Ca/Ti 比值升高通常是生物碎屑

(如有孔虫壳体或贝壳)和甲烷驱动的自生碳酸盐沉淀的结果^[55-56], Ca/Ti 和 Sr/Ti 比值升高, 可作为硫酸盐驱动甲烷厌氧氧化的指标^[57]。Site 2A 站位的 Ca/Ti 和 Sr/Ti 比值在 600 cmbsf 左右出现了明显的波动, 在 600 cmbsf 以下, Ca/Ti 和 Sr/Ti 比值明显升高(图6), 说明此深度以下的自生碳酸盐含量较多, 这可能是硫酸盐驱动甲烷厌氧氧化的结果。同时, 根据以往对 Ba/Ti 和 S/Ti 比值的研究, 在 Ba/Ti 达到峰值后, S/Ti 比值的增加通常预示着 SMTZ 的位置^[58]。Site 2A 站位的 Ba/Ti 在 700 cmbsf 出现了明显的峰值, S/Ti 在 700 cmbsf 以下有很明显的升高(图6), 由此可以推测 700 cmbsf 左右为 SMTZ 带, 结合对自生碳酸盐矿物的综合分析, 认为 600 cmbsf

为 SMTZ 带的上界面。

4.4 磷和铁的地球化学特征及其对甲烷渗漏的指示

含磷矿物的沉淀包括钙磷酸盐, 如碳酸盐氟磷灰石^[59]、锰-钙碳酸盐^[60]以及铁(II)磷酸盐, 如蓝铁矿($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)^[61]。甲烷的厌氧氧化(AOM)通过驱动磷酸盐(含硫酸盐和铁氧化物的 AOM)和亚铁(含 Fe-氧化物的 AOM)向孔隙水释放, 促使磷从铁氧化物结合态磷向蓝铁矿转变, 研究表明, 甲烷动力学在提供海岸表层沉积物中蓝铁矿自生的条件中起着关键作用^[13], 在海洋沉积物中, 蓝铁矿的形成大多在硫酸盐-甲烷过渡带下方^[13, 61]。

在湖泊和海洋沉积物中, 活性铁比率可能有助于评估沿海沉积物中蓝铁矿形成的可能性, 其在总硫与活性铁的比率低于 1.1 的沉积环境下更容易形成^[62-63]。在本研究站位中, 总硫和活性铁的比值都低于或接近 1.1(图 7), 由此, 我们认为在本站位有生成蓝铁矿的可能。前人研究发现铁(II)-磷酸盐矿物, 如蓝铁矿等可能是重要的磷埋藏相, Site 2A 的总磷和铁结合磷在 700 cmbsf 以下都出现了明显升高的现象, 略低于前文的元素比值指示的自生碳酸盐磷升高的位置。蓝铁矿一般出现在 SMTZ 带的下方, 是 AOM 的标志^[15, 60], 在 SMTZ 的底部, 金属驱动的甲烷厌氧氧化提供了丰富的 Fe^{2+} 和 HPO_4^{2-} , 随后, 这些 Fe^{2+} 和 HPO_4^{2-} 离子混合在一起, 并在 SMTZ

底部形成丰富的蓝铁矿。本站位中 700 cmbsf 以下铁结合磷含量的升高说明可能生成了和金属驱动的甲烷厌氧氧化相关的蓝铁矿。由于因 AOM 作用而生成的自生蓝铁矿通常生成在 SMTZ 带的底部, 所以本站位中铁结合磷含量开始升高的深度略低于 SMTZ 带上界面的 600 cmbsf。然而, 在富铁、富磷、贫硫的系统中铁结合磷由氧化铁结合磷和自生磷酸亚铁(如蓝铁矿)的混合物组成^[13, 60, 64], 所以本研究中提取的铁结合磷并不能确定来自于蓝铁矿, 还需要进一步的实验证明。除了生成蓝铁矿之外, 金属驱动的甲烷厌氧氧化作用还提供了大量的 Fe^{2+} 和 HPO_4^{2-} , HPO_4^{2-} 与孔隙水中的 Ca^{2+} 反应, 形成钙和磷结合的矿物, 自生碳酸盐氟磷灰石的形成发生在 SMTZ 之下。本站位的总磷和铁结合磷以及自生磷灰石态磷在 600 cmbsf 以下的增加可能与该深度之下的金属驱动的甲烷厌氧氧化作用有关, 在 SMTZ 带下可能存在着一个自生碳酸盐氟磷灰石和蓝铁矿显著增加的磷汇区^[16], 因此, Site 2A 的自生磷灰石态磷在 700 cmbsf 处少量增加(图 7)可能是由于在金属驱动的甲烷厌氧氧化作用下生成了钙和磷结合的矿物(自生碳酸盐氟磷灰石), 说明在该深度之下存在着和自生磷灰石态磷有关的磷汇。

5 结论

(1) 南海北部神狐海域 Site 2A 站位的 TOC、P/Ti、Al/Ti、Ba/Ti 和高活性铁等生产力指标可指示该地区为中等的初级生产力水平, 600 cmbsf 以下生产力水平随深度增加而升高, 具有较大的生产甲烷的潜力。

(2) 600 cmbsf 以下, 沉积物指示自生黄铁矿的铬还原硫含量增加, 其硫同位素明显正偏, 说明其受到了甲烷渗漏的影响, 可能存在甲烷厌氧氧化作用, 沉积物中指示富镁方解石和文石的 Mg/Ca 和 Sr/Ca 的值较高, 和甲烷渗漏自生碳酸盐有关的 Sr/Ti 以及 Ca/Ti 同样在 600 cmbsf 出现了峰值以及铁结合磷以及自生磷灰石态磷的含量增加, 推测 600 cmbsf 左右为 SMTZ 带的上界面。

(3) 研究表明, 铁结合磷含量在 SMTZ 带内明显增加, 黄铁矿中的铁和铬还原硫以及 $\delta^{34}\text{S}$ 等地球化学指标可以指示黄铁矿的来源, 从而可以利用不同形态的 Fe、P 和 S 元素地球化学特征指示和识别甲烷渗漏。

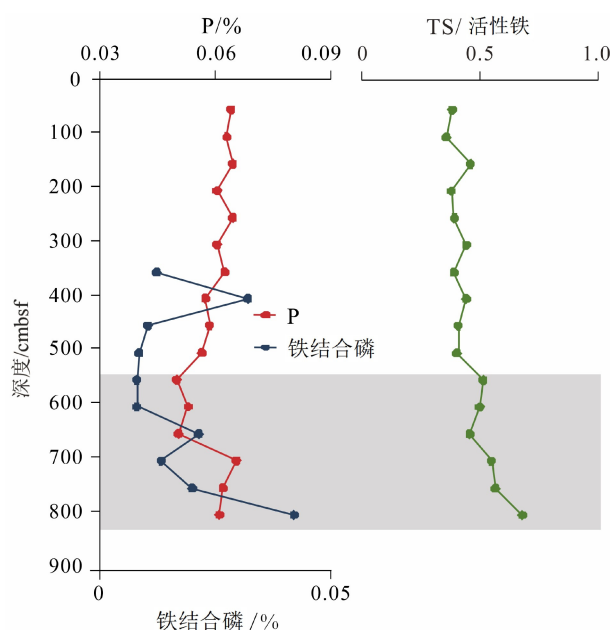


图 7 Site 2A 岩芯沉积物中自生磷灰石态磷、铁氧化物结合态磷和 TS/活性铁的变化趋势图

Fig.7 Autogenic Apatite Phosphorus, Iron-bound Phosphorus and TS/Active iron of core sediments from Site 2A

致谢: 本次研究样品由广州海洋地质调查局

“海洋四号”考察船获取,感谢该航次科学家们为研究样品的采集付出的辛勤劳动;感谢中国科学院广州能源研究所分析测试中心、武汉上谱分析科技有限责任公司、中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质国家重点实验室和中国科学院广州地球化学研究所为本文研究提供的测试。

参考文献 (References)

- [1] Collett T S. Natural gas hydrates of the prudhoe bay and kuparuk river area, north slope, alaska [J]. AAPG Bulletin, 1993, 77(5): 793-812.
- [2] Dallimore S R, Collett T S, Weber M, et al. Drilling program investigates permafrost gas hydrates [J]. Eos Transactions American Geophysical Union, 2002, 83(18): 193-198.
- [3] 金丽娜, 于兴河, 董亦思, 等. 琼东南盆地水合物探区第四系深水沉积体系演化及与BSR关系[J]. 天然气地球科学, 2018, 29(5): 644-654. [JIN Li'na, YU Xinghe, DONG Yisi, et al. The evolution of Quaternary depositional system in gas hydrate exploration area in Qiongdongnan Basin and its relationship with BSR [J]. Natural Gas Geoscience, 2018, 29(5): 644-654.]
- [4] 李进, 王淑红, 颜文. 海底泥火山及其与油气和天然气水合物的关系 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 2017, 37(6): 204-214. [LI Jin, WANG Shuhong, YAN Wen. Seabed mud volcano and its bearing on oil-gas and gas hydrate [J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2017, 37(6): 204-214.]
- [5] 刘关勇, 王旭东, 黄慧文, 等. 南海北部烟筒状碳酸盐岩记录的冷泉流体活动演化特征研究[J]. 地球化学, 2017, 46(6): 567-579. [LIU Guanyong, WANG Xudong, HUANG Huiwen, et al. Variations in fluid sources and seepages archived in carbonate chimneys from the northern South China Sea [J]. *Geochimica*, 2017, 46(6): 567-579.]
- [6] 冯俊熙, 杨胜雄, 梁金强, 等. 南海北部神狐东南海域沉积物孔隙水地球化学特征及其对天然气水合物的指示[J]. 海洋地质前沿, 2017, 33(7): 32-44. [FENG Junxi, YANG Shengxiong, LIANG Jinqiang, et al. Pore water geochemistry in shallow sediments from southeastern shenhu area of northern south china sea and their implications for gas hydrate occurrence [J]. Marine Geology Frontiers, 2017, 33(7): 32-44.]
- [7] 何家雄, 钟灿鸣, 姚永坚, 等. 南海北部天然气水合物勘查试采及研究进展与勘探前景[J]. 海洋地质前沿, 2020, 36(12): 1-14. [HE Jiaxiong, ZHONG Canming, YAO Yongjian, et al. The exploration and production test of gas hydrate and its research progress and exploration prospect in the northern south china sea [J]. Marine Geology Frontiers, 2020, 36(12): 1-14.]
- [8] Peckmann J, Reimer A, Luth U, et al. Methane-derived carbonates and authigenic pyrite from the northwestern Black Sea [J]. *Marine Geology*, 2001, 177(1-2): 129-150.
- [9] Jorgensen B B, Böttcher M E, Lüschen H, et al. Anaerobic methane oxidation and a deep H₂S sink generate isotopically heavy sulfides in Black Sea sediments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(9): 2095-2118.
- [10] 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.
- [11] Wehrmann L M, Titschack J, Böttcher M E, et al. Linking sedimentary sulfur and iron biogeochemistry to growth patterns of a cold-water coral mound in the Porcupine Basin, S. W. Ireland (IODP Expedition 307) [J]. *Geobiology*, 2015, 13(5): 424-442.
- [12] Borowski W S, Rodriguez N M, Paull C K, et al. Are ³⁴S-enriched authigenic sulfide minerals a proxy for elevated methane flux and gas hydrates in the geologic record? [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2013, 43: 381-395.
- [13] Egger M, Jilbert T, Behrends T, et al. Vivianite is a major sink for phosphorus in methanogenic coastal surface sediments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 169: 217-235.
- [14] Egger M, Rasigraf O, Sapart C J, et al. Iron-mediated anaerobic oxidation of methane in brackish coastal sediments [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(1): 277-283.
- [15] Liu J R, Izon G, Wang J S, et al. Vivianite formation in methane-rich deep-sea sediments from the South China Sea [J]. *Biogeosciences*, 2018, 15(20): 6329-6348.
- [16] Wu D D, Xie R, Liu J, et al. Zone of metal-driven anaerobic oxidation of methane is an important sink for phosphorus in the Taixinan Basin, South China Sea [J]. *Marine Geology*, 2020, 427: 106268.
- [17] Naehr T H, Eichhubl V, Orphan V J, et al. Authigenic carbonate formation at hydrocarbon seeps in continental margin sediments: a comparative study [J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2007, 54(11-13): 1268-1291.
- [18] Bayon G, Henderson G M, Bohn M. U-Th stratigraphy of a cold seep carbonate crust [J]. *Chemical Geology*, 2009, 260(1-2): 47-56.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] 杨克红, 初凤友, 叶黎明, 等. 南海北部甲烷渗漏的沉积地球化学指标(Sr/Ca和Mg/Ca)识别[J]. 吉林大学学报:地球科学版, 2014, 44(2): 469-479. [YANG Kehong, CHU Fengyou, YE Liming, et al. Implication of methane seeps from sedimentary geochemical proxies (Sr/Ca & Mg/Ca) in the Northern South China Sea [J]. Journal of Jilin University: Earth Science Edition, 2014, 44(2): 469-479.]
- [22] 王竣雅, 郭黛黛, 陈雪刚. 南海神狐海域Site 4B沉积物地球化学特征及其对甲烷渗漏的指示意义[J]. 沉积学报, 2019, 37(3): 648-660. [WANG Junya, GUO Daidai, CHEN Xuegang. Geochemical characteristics of Site-4B sediments from the Shenhu Area of the South China Sea: implications for methane seepage [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2019, 37(3): 648-660.]
- [23] 林杞, 王家生, 付少英, 等. 南海北部沉积物中单质硫颗粒的发现及意义[J]. 中国科学:地球科学, 2015, 58(12): 2271-2278. [LIN Qi, WANG Jiasheng, FU Shaoying, et al. Elemental sulfur in northern

- South China Sea sediments and its significance [J]. *Science China Earth Sciences*, 2015, 58 (12): 2271-2278.]
- [24] Lin Q, Wang J S, Taladay K, et al. Coupled pyrite concentration and sulfur isotopic insight into the paleo sulfate-methane transition zone (SMTZ) in the northern South China Sea [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2016, 115: 547-556.
- [25] 雷艳, 胡建芳, 向荣, 等. 末次盛冰期以来南海北部神狐海域沉积有机质的组成特征及其古气候/环境意义 [J]. *海洋学报*, 2017, 39 (11): 75-84. [LEI Yan, HU Jianfang, XIANG Rong, et al. Composition of sedimentary organic matter in Shenhu, northern South China Sea since the last glacial maximum and its implication for paleoclimate [J]. *Haiyang Xuebao*, 2017, 39 (11): 75-84.]
- [26] 梁金强, 王宏斌, 苏新, 等. 南海北部陆坡天然气水合物成藏条件及其控制因素 [J]. *天然气工业*, 2014, 34 (7): 128-135. [LIANG Jinqiang, WANG Hongbin, SU Xin, et al. Natural gas hydrate formation conditions and the associated controlling factors in the northern slope of the South China Sea [J]. *Natural Gas Industry*, 2014, 34 (7): 128-135.]
- [27] 钟志洪, 施和生, 朱明, 等. 珠江口盆地构造-地层格架及成因机制探讨 [J]. *中国海上油气*, 2014, 26 (5): 20-29. [ZHONG Zhihong, SHI Hesheng, ZHU Ming, et al. A discussion on the tectonic-stratigraphic framework and its origin mechanism in Pearl River Mouth basin [J]. *China Offshore Oil and Gas*, 2014, 26 (5): 20-29.]
- [28] Lin C C, Lin A T S, Liu C S, et al. Canyon-infilling and gas hydrate occurrences in the frontal fold of the offshore accretionary wedge off southern Taiwan [J]. *Marine Geophysical Research*, 2014, 35 (1): 21-35.
- [29] Liu C S, Huang I L, Teng L S. Structural features off southwestern Taiwan [J]. *Marine Geology*, 1997, 137 (3-4): 305-319.
- [30] Suess E. RV Sonne cruise report SO 177: SiGer 2004; sino-german cooperative project; South China Sea continental margin: geological methane budget and environmental effects of methane emissions and gashydrates [R]. Bremerhaven: PANGAEA, 2005.
- [31] 乔培军, 邵磊, 杨守业. 南海西南部晚更新世以来元素地球化学特征的古环境意义 [J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2006, 26 (4): 59-65. [QIAO Peijun, SHAO Lei, YANG Shouye. The paleoenvironmental significance of the character of the element geochemistry in the southwestern south china sea since late pleistocene [J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2006, 26 (4): 59-65.]
- [32] 刘畅, 廖伟森, 胡建芳, 等. 南海北部东沙海区海洋氧同位素3期以来沉积有机碳记录及其古气候/环境信息 [J]. *地球化学*, 2019, 48 (5): 483-492. [LIU Chang, LIAO Weisen, HU Jianfang, et al. Organic carbon records since the Marine Isotope Stage3 (MIS3) in Dongsha, the northern South China Sea: implications for paleoclimate and paleoenvironmental changes [J]. *Geochimica*, 2019, 48 (5): 483-492.]
- [33] Wu J F, Sunda W, Boyle E A, et al. Phosphate depletion in the western North Atlantic Ocean [J]. *Science*, 2000, 289 (5480): 759-762.
- [34] Luo Q Y, Zhong N N, Zhu L, et al. Correlation of burial organic carbon and paleoproductivity in the Mesoproterozoic Hongshuizhuang Formation, Northern North China [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2013, 58 (11): 1299-1309.
- [35] Wei G J, Liu Y, Li X H, et al. High-resolution elemental records from the South China Sea and their paleoproductivity implications [J]. *Paleoceanography*, 2003, 18 (2): 1054.
- [36] Murray R W, Knowlton C, Leinen M, et al. Export production and carbonate dissolution in the central equatorial Pacific Ocean over the past 1 Myr [J]. *Paleoceanography*, 2000, 15 (6): 570-592.
- [37] Algeo T J, Kuwahara K, Sano H, et al. Spatial variation in sediment fluxes, redox conditions, and productivity in the Permian-Triassic Panthalassic Ocean [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2011, 308 (1-2): 65-83.
- [38] Li W H, Zhang Z H. Paleoenvironment and its control of the formation of oligocene marine source rocks in the deep-water area of the Northern South China Sea [J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31 (10): 10598-10611.
- [39] McLennan S M. Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2001, 2 (4): 1021.
- [40] Ren J L, Zhang J, Liu S M. A review on aluminum to titanium ratio as a geochemical proxy to reconstruct paleoproductivity [J]. *Advances in Earth Science*, 2005, 20 (12): 1314-1320.
- [41] 梅西, 张训华, 郑洪波, 等. 南海南部120ka以来元素地球化学记录的东亚夏季风变迁 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2010, 29 (2): 134-141. [MEI Xi, ZHANG Xunhua, ZHENG Hongbo, et al. Element geochemistry record in Southern South China Sea sediments during the past 120 ka and its implications for East Asian summer monsoon variation [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2010, 29 (2): 134-141.]
- [42] 严德天, 汪建国, 张丽琴. 海相烃源岩中高活性铁丰度对古生产力的指示 [J]. *中南大学学报: 自然科学版*, 2010, 41 (1): 293-298. [YAN Detian, WANG Jianguo, ZHANG Liqin. Relationship between highly reactive iron and palaeo-productivity in marine sediment [J]. *Journal of Central South University: Science and Technology*, 2010, 41 (1): 293-298.]
- [43] 陈慈美, 蔡阿根, 陈雷. 铁对海洋硅藻的生物活性形式及其对藻类生长的影响 [J]. *海洋通报*, 1993, 12 (3): 49-55. [CHEN Cimei, CAI Agen, CHEN Lei. Bioavailability species of fe for marine diatom and effect on diatom growth [J]. *Marine Science Bulletin*, 1993, 12 (3): 49-55.]
- [44] Jørgensen B B. Mineralization of organic matter in the sea bed-the role of sulphate reduction [J]. *Nature*, 1982, 296 (5858): 643-645.
- [45] Hinrichs K U, Hayes J M, Sylva S P, et al. Methane-consuming archaeobacteria in marine sediments [J]. *Nature*, 1999, 398 (6730): 802-805.
- [46] 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.
- [47] Canfield D E, Raiswell R, Westrich J T, et al. The use of chromium reduction in the analysis of reduced inorganic sulfur in sediments and shales [J]. *Chemical Geology*, 1986, 54 (1-2): 149-155.
- [48] Poulton S W, Raiswell R. Chemical and physical characteristics of iron oxides in riverine and glacial meltwater sediments [J]. *Chemical Geology*, 2005, 218 (3-4): 203-221.

- [49] Lyons P, Jones L, Goleby B, et al. Seismic structure and crustal architecture of the Fe oxide Cu-Au (IOCG) minerals system of the eastern Gawler Craton [J]. *ASEG Extended Abstracts*, 2006, 2006(1): 1-4.
- [50] Planavsky N, Rouxel O J, Bekker A, et al. Iron isotope composition of some Archean and Proterozoic iron formations [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 80: 158-169.
- [51] Lyons T W. Sulfur isotopic trends and pathways of iron sulfide formation in upper Holocene sediments of the anoxic Black Sea [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61 (16): 3367-3382.
- [52] Canfield D E. Reactive iron in marine sediments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1989, 53 (3): 619-632.
- [53] Deusner C, Holler T, Arnold G L, et al. Sulfur and oxygen isotope fractionation during sulfate reduction coupled to anaerobic oxidation of methane is dependent on methane concentration [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2014, 399: 61-73.
- [54] 余克服, 赵焕庭, 朱袁智. 南沙群岛永暑礁等8座环礁现代沉积物中Ca、Sr、Mg的特征[J]. *海洋通报*, 1996, 15 (3): 54-63. [[YU Kefu, ZHAO Huanting, ZHU Yuanzhi. Content characters about Ca, Sr and Mg in modern sediments from eight atolls of Nansha Islands [J]. *Marine Science Bulletin*, 1996, 15 (3): 54-63.]
- [55] Tryon M D, Brown K M. Fluid and chemical cycling at Bush Hill: Implications for gas- and hydrate-rich environments [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2004, 5 (12): Q12004.
- [56] Wu N Y, Zhang H Q, Yang S X, et al. Gas hydrate system of Shenhu Area, Northern South China Sea: geochemical results [J]. *Journal of Geological Research*, 2011, 2011: 370298.
- [57] Xie R, Wu D D, Liu J, et al. Geochemical evidence of metal-driven anaerobic oxidation of methane in the Shenhu Area, the South China Sea [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2019, 16 (19): 3559.
- [58] Sauer S, Crémière A, Knies J, et al. U-Th chronology and formation controls of methane-derived authigenic carbonates from the Høla trough seep area, northern Norway [J]. *Chemical Geology*, 2017, 470: 164-179.
- [59] Filippelli G M. Controls on phosphorus concentration and accumulation in oceanic sediments [J]. *Marine Geology*, 1997, 139 (1-4): 231-240.
- [60] Slomp C P, Mort H P, Jilbert T, et al. Coupled dynamics of iron and phosphorus in sediments of an oligotrophic coastal basin and the impact of anaerobic oxidation of methane [J]. *PLoS One*, 2013, 8 (4): e62386.
- [61] März C, Riedinger N, Sena C, et al. Phosphorus dynamics around the sulphate-methane transition in continental margin sediments: Authigenic apatite and Fe(II) phosphates [J]. *Marine Geology*, 2018, 404: 84-96.
- [62] Rothe M, Kleeberg A, Grüneberg B, et al. Sedimentary sulphur: iron ratio indicates vivianite occurrence: a study from two contrasting freshwater systems [J]. *PLoS One*, 2015, 10 (11): e0143737.
- [63] Kubeneck L J, Lenstra W K, Malkin S Y, et al. Phosphorus burial in vivianite-type minerals in methane-rich coastal sediments [J]. *Marine Chemistry*, 2021, 231: 103948.
- [64] Lenstra W K, Egger M, Van Helmond N A G M, et al. Large variations in iron input to an oligotrophic Baltic Sea estuary: impact on sedimentary phosphorus burial [J]. *Biogeosciences*, 2018, 15 (22): 6979-6996.