中国科学: 地球科学 2015 年 第 45 卷 第 5 期: 676 ~ 687
www.scichina.com earth.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

论 文

东海冲绳海槽西部陆坡甲烷渗漏发育的孔隙水地球化学证据

李清[①②], 蔡峰[①②*], 梁杰[①②③], 邵和宾[④], 董刚[①②], 王丰[①②], 杨传胜[①②③], 胡高伟[①②]

① 国土资源部天然气水合物重点实验室, 青岛 266071;
② 青岛海洋地质研究所, 青岛 266071;
③ 中国海洋大学地球科学学院, 青岛 266100;
④ 同济大学海洋与地球科学学院, 上海 200092
* 联系人, E-mail: caifeng@cgs.cn

收稿日期: 2014-09-05; 接受日期: 2014-11-27; 网络版发表日期: 2015-04-22
国家自然科学基金项目(批准号:41306062, 41104086)、国土资源部天然气水合物重点实验室开放基金项目(编号: SHW[2014]-DX-03, SHW[2014]-DX-04)和国土资源部海洋油气与环境地质重点实验室开放基金项目(编号: MRE 201213)资助

摘要 甲烷渗漏及相伴随的甲烷厌氧氧化活动(AOM)能造成孔隙水中多种地球化学参数的异常. 本研究开展了冲绳海槽西部陆坡两个站位孔隙水地球化学研究, 研究发现两个孔存在甲烷渗漏及相关的地球化学异常, 与背景孔相对比, 甲烷渗漏 A 孔和 C 孔孔隙水存在随深度增加硫酸盐浓度线性梯度亏损、甲烷浓度显著增加和硫化氢浓度增加、总碱度浓度增加等特征, 上述异常高值特征指示了两个研究站位 A 孔与 C 孔甲烷厌氧氧化的发育, 基于硫酸盐浓度线性梯度亏损, 利用硫酸盐浓度外推法识别甲烷-硫酸盐界面(SMI)深度分别为 4.9 和 5.4 mbsf, 该较浅的 SMI 分布和线性的硫酸盐浓度亏损指示了下伏地层中较强的甲烷通量和强烈的甲烷厌氧氧化.

关键词
甲烷厌氧氧化
甲烷渗漏
孔隙水
冲绳海槽

东海冲绳海槽一直以来被认为是甲烷渗漏及其甲烷厌氧氧化重要的研究区. 国内外众多学者通过地质、地球物理等多种研究手段开展了东海冲绳海槽甲烷厌氧氧化发育的探讨和研究(Inagaki等, 2006; Sakai等, 1990; Tang等, 2006; Xu等, 2009; Yin等, 2003; 郭军华等, 2007; 栾锡武等, 2006; 孟宪伟等, 2000; 徐宁等, 2006; 赵汗青等, 2006). 日本学者Sakai等(1990)对海槽中部JADE热液活动区域进行研究, 并发现了二氧化碳水合物(CO_2: 8.1%~93%, H_2S: 3%~5.5%, CH_4: 3.5%~12%), 该CO_2水合物呈细管状分布于沉积物/海水界面, 地球化学研究发现其成分与热液流体特征相同(Sakai等, 1990), 这是冲绳海槽首次发现CO_2水合物样品, 之后多个研究也发现了这一与热液活动相关的二氧化碳水合物((Glasby和Notsu, 2003)以及其中的参考文献).

与甲烷渗漏相关的泥火山构造、泥底辟构造等是东海甲烷渗漏活动的重要研究切入点(Xu等, 2009; Yin等, 2003; 赵汗青等, 2006). 东海外陆架和冲绳海槽西部陆坡广泛发育泥火山构造, Yin等(2003)基于上述发现的泥火山构造探讨了大规模、大尺度的泥火

中文引用格式: 李清, 蔡峰, 梁杰, 等. 2015. 东海冲绳海槽西部陆坡甲烷渗漏发育的孔隙水地球化学证据. 中国科学: 地球科学, 45: 676–687
英文引用格式: Li Q, Cai F, Liang J, et al. 2015. Geochemical constraints on the methane seep activity in western slope of the middle Okinawa Trough, the East China Sea. Science China: Earth Sciences, 58: 986–995 doi: 10.1007/s11430-014-5034-x

山构造发育极有可能是富含甲烷流体向上运移形成. 冲绳海槽南部发育多处泥底辟构造, 下伏地层中烃类气体沿断层向上运移形成了泥底辟构造, 地球物理剖面上泥底辟顶部存在BSR, 其上发育振幅空白带并表现出速度异常, 指示了下伏地层中甲烷气体的富集(Xu等, 2009; 赵汗青等, 2006).

多种调查研究手段中, 地球物理研究是最重要的研究手段. 地球物理剖面中识别的BSR具有与海底极性相反、切层、上方振幅空白带和速度异常等特征, 是甲烷流体富集的重要指示(Haacke等, 2007). 冲绳海槽地球物理研究主要集中于上述提及的泥火山构造、泥底辟构造的识别及其BSR发育(Xu等, 2009; Yin等, 2003), 除此之外, 地球物理调查也发现了研究区与甲烷渗漏直接相关的海底气泉, 单道地震剖面上出现的气柱、下伏地层中识别出的泥底辟间接地指示了甲烷渗漏的发育(栾锡武和秦蕴珊, 2005).

孔隙水地球化学特征是甲烷渗漏及相关的甲烷厌氧氧化重要的研究手段(Borowski等, 1996; Gieskes等, 2005; Hesse, 2003; 蒋少涌等, 2005a; 杨涛等, 2013). 下伏地层中富集的甲烷气体随流体向上运移至浅表层沉积物时可形成甲烷厌氧氧化等独特的地球化学微环境(Caldwell等, 2008; Hesse, 2003; Suess等, 1999). 卢振权等(2003)对冲绳海槽90个浅表层沉积物样品进行了烃含量分析, 发现27°30′N以南的海槽坳陷西南部、海槽西部槽坡区表层沉积物烃类含量较高, 甲烷含量最高606.7 μL kg^{-1}指示了下伏地层中充足的烃气来源. 由于研究区特殊的地理位置和其他因素影响, 冲绳海槽地球化学取样工作不便于进行, 基于地球化学手段进行冲绳海槽甲烷渗漏及相关AOM活动的研究则少之又少.

本文开展了冲绳海槽中部西部陆坡甲烷渗漏潜在发育区的孔隙水地球化学研究. 分析了S21和S79站位甲烷渗漏发育的A孔、C孔和背景孔B孔、D孔浅表层(5 mbsf)沉积物中甲烷渗漏相关的甲烷厌氧氧化发育的孔隙水地球化学特征, 以期探索AOM在研究站位的发育特征.

1 地质背景

冲绳海槽是琉球海沟-岛弧-弧后构造系中的一个弧后构造单元(图1)(栾锡武和秦蕴珊, 2005), 处在欧亚板块和太平洋板块的相互作用带上, 是中新世晚期菲律宾板块向欧亚大陆的俯冲导致火山弧后扩张而形成的, 属于活动大陆边缘一个半深海弧后盆地(Glasby和Notsu, 2003; Sibuet等, 1998; 方银霞等, 2003). 鉴于以上特殊的地质背景, 研究区断裂发育, 地震频繁, 火山和岩浆活动也十分发育(栾锡武和秦蕴珊, 2005). 冲绳海槽西部陆坡尤其广泛发育正断层, 这些断层的活动为下伏含甲烷流体向上运移提供了较好的通道(Yin等, 2003).

2 样品采集与分析测试

沉积物样品于2012年7月利用重力取样器获得, 取样站位S21和S79中甲烷渗漏发育孔A、孔C和背景孔B、孔D位于东海冲绳海槽中部西部陆坡(表1, 图1).

研究样品中孔隙水提取方法为压榨法, 取样间隔为50 cm, 沉积物柱样平均分成两份, 一份封存为备份样, 另一份用于现场测试分样. 约5 cm厚沉积物用于孔隙水压榨, 获取的孔隙水一部分用于现场硫化氢、营养盐(NH_4^+, NO_3^-, NO_2^-, PO_4^{3-}和SiO_2)和总碱度测试工作, 另一部分密封保存用于航次后烃类、离子浓度测试. 现场营养盐浓度和硫化氢浓度测试采用仪器为美国哈希公司生产的DR5000紫外可见分光光度计, 总碱度测试仪器为美国哈希公司生产数字滴定器. 磷酸盐测定采用的是活性磷法, 测试误差<5%, 硫化氢测试方法采用的是亚甲蓝方法, 测试误差<3%, NH_4^+浓度的测定采用的是水杨酸盐法, 测试误差<5%, 具体测试流程详见DR5000分析方法手册(Hach Company, 2005), 总碱度测试方法采用滴定法, 测试误差<5%, 具体测试流程详见数字滴定器使用手册(Hach Company, 2006).

航次后室内顶空气气态烃分析采用美国Agilent 7890气相色谱仪, 色谱柱为Al_2O_3毛细管色谱柱; 柱温为120℃; 气化室温度为140℃; 检测器温度(FID)为250℃; 载气(N_2)流速为3 mL min^{-1}; 氢气流速为30 mL min^{-1}; 空气流速为300 mL min^{-1}; 分流比为1∶3, 检测误差<3%.

孔隙水中阴离子浓度测定采用美国戴安公司的离子色谱仪Dionex 2020i, 分析柱为IonPac AS14A分离柱与IonPac AG14保护柱; 淋洗液为8.0 mmol L^{-1} Na_2CO_3/1.0 mmol L^{-1} $NaHCO_3$; 流速为1.0 mL min^{-1};

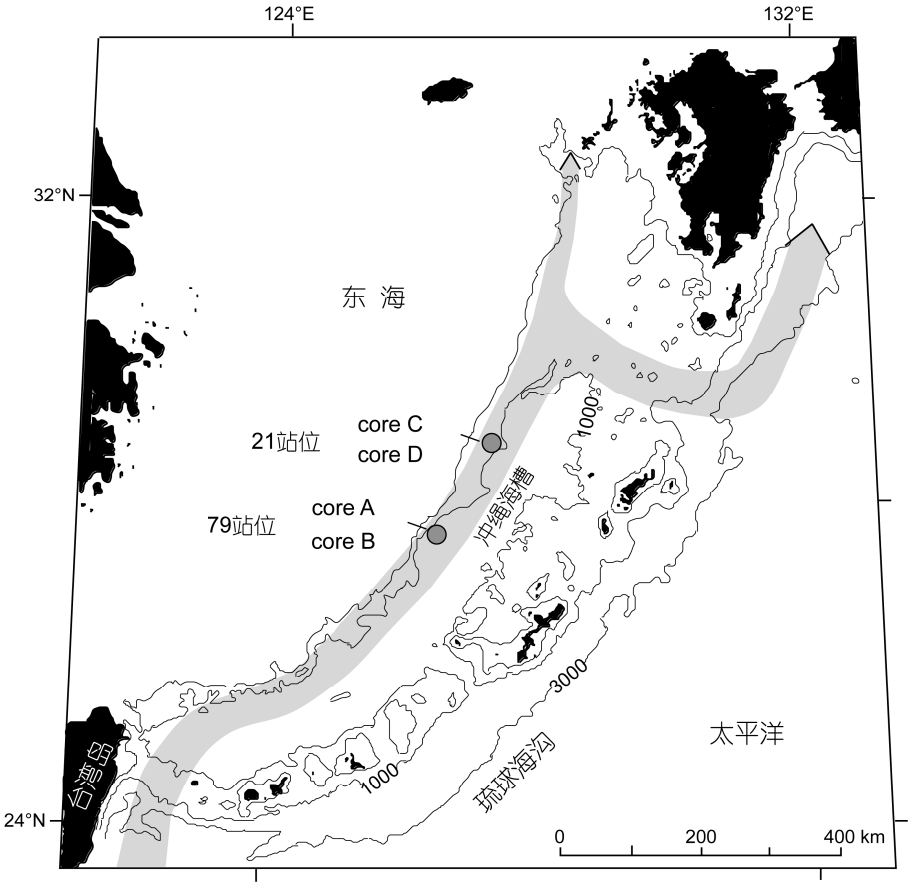


图 1　取样站位分布图

底图据 Ujiie 等(2003)修改

表 1　研究站位信息

柱样	东经	北纬	水深(m)	样长(m)	备注
A孔	126°20.34′	27°40.25′	1105	4.1	甲烷渗漏
B孔	126°20.35′	27°40.25′	1105	3.73	背景站位
C孔	126°58.12′	28°22.18′	520	3.9	甲烷渗漏
D孔	126°58.12′	28°22.16′	520	3.9	背景站位

柱箱温度为30℃; 检测方式为抑制性电导; 抑制器电流为45 mA; 进样体积为30 μL, 检测误差<2%.

3　结果

3.1　孔隙水顶空甲烷浓度

甲烷渗漏孔孔隙水甲烷浓度远高于背景孔. A孔孔隙水中甲烷浓度随深度增加逐渐增加, 并在300 cmbsf处陡增, 整个柱样中获得的9个孔隙水样品甲烷浓度最高值为197.57 μmol L^{-1} (4.03 mbsf), 最小值为7.44 μmol L^{-1} (0.03 mbsf); 背景孔B孔孔隙水甲烷浓度变化范围较小, 最小值0.20 μmol L^{-1}, 最大值0.83 μmol L^{-1} (图2, 表2). 与A孔相似, C孔孔隙水中甲烷浓度随深度增加而增加, 在353 cmbsf处达到最大值62.79 μmol L^{-1}, 随后浓度降低至43.69 μmol L^{-1}, 该站位孔隙水甲烷浓度最小1.57 μmol L^{-1} (0.03 mbsf);

表 2　研究站位孔隙水地球化学特征

站位	深度(cmbsf)	NH_4^+ (mmol L^{-1})	HS^- (μmol L^{-1})	PO_4^{3-} (μmol L^{-1})	SO_4^{2-} (mmol L^{-1})	CH_4 (μmol L^{-1})	TA (mmol L^{-1})
A孔	3	0.06	5.63	6.32	31.86	7.44	1.6
	53	4.06	108.13	12.63	29.11	8.97	2.9
	103	0.41	485.63	16.84	27.09	9.57	4.7
	153	0.12	934.38	25.26	23.89	7.01	5.6
	203	0.35	1718.75	34.74	20.72	12.73	7.2
	253	0.76	771.88	28.42	17.22	13.80	7
	303	1.24	3209.38	44.21	12.06	23.43	10.4
	353	0.12	2971.88	45.26	7.98	75.76	12.2
	403	1.12	3334.38	50.53	6.32	197.57	13.8
B孔	3	0.18	0.94	14.74	38.76	0.39	1.8
	53	0.06	0.63	20.00	33.90	0.70	2.1
	103	0.12	0.63	65.26	31.97	0.72	2.6
	153	0.12	0.63	31.58	30.11	0.42	3.6
	203	0.12	0.94	47.37	26.41	0.60	3.6
	253	1.47	0.63	47.37	33.11	0.83	3.4
	303	0.06	0.31	56.84	28.90	0.57	4.1
	353	1.59	0.63	53.68	29.44	0.26	4.5
C孔	3	0.24	1.25	18.95	34.52	1.57	1.9
	53	1.94	0.94	30.53	25.86	5.31	4
	103	2.24	0.94	41.05	24.17	5.55	5.1
	153	2.65	4.06	46.32	22.67	8.59	5.4
	203	3.41	2.81	57.89	19.71	7.68	6.4
	253	4.12	2.50	52.63	18.02	15.88	7
	303	4.82	1.88	67.37	14.98	22.07	8.9
	353	5.35	3.75	72.63	11.02	62.79	9.6
	385	1.88	6.88	95.79	9.70	43.69	12.3
D孔	0	0.18	1.88	22.11	30.56	1.93	1.9
	50	0.88	1.88	32.63	29.96	3.85	2.9
	100	1.71	1.25	30.53	27.07	3.19	3.4
	150	1.76	0.31	31.58	24.39	2.70	4
	200	2.12	1.88	38.95	22.86	2.11	5.2
	250	2.12	1.88	44.21	20.85	3.15	5.9
	300	3.00	1.88	48.42	19.39	2.59	6.6
	350	3.59	1.88	57.89	18.45	1.15	7.6
	385	1.12	1.56	71.58	16.68	2.15	8.1

背景D孔孔隙水甲烷浓度变化范围较小但稍高于B孔孔隙水甲烷浓度, 最小值为1.15 μmol L^{-1}, 最大值为3.85 μmol L^{-1} (图3).

3.2　孔隙水硫酸盐浓度

四个站位孔隙水硫酸盐浓度均呈现随深度增加逐渐降低的趋势. 渗漏发育A孔、C孔硫酸盐浓度变化范围较大分别为31.86~6.32和34.52~9.7 mmol L^{-1}, 背景孔硫酸浓度变化较小, 分别为38.76~29.44 mmol L^{-1} (B孔)和30.56~16.68 mmol L^{-1} (D孔)(图2和3).

3.3　孔隙水硫化氢浓度

现场分样工作发现柱样A和C孔中沉积物存在强烈臭鸡蛋气味, 通过对孔隙水进行硫化氢浓度测试分析发现柱样A中硫化氢浓度高达3.33 mmol L^{-1}, 总体呈现随深度增加而显著增大的趋势, 最小值为

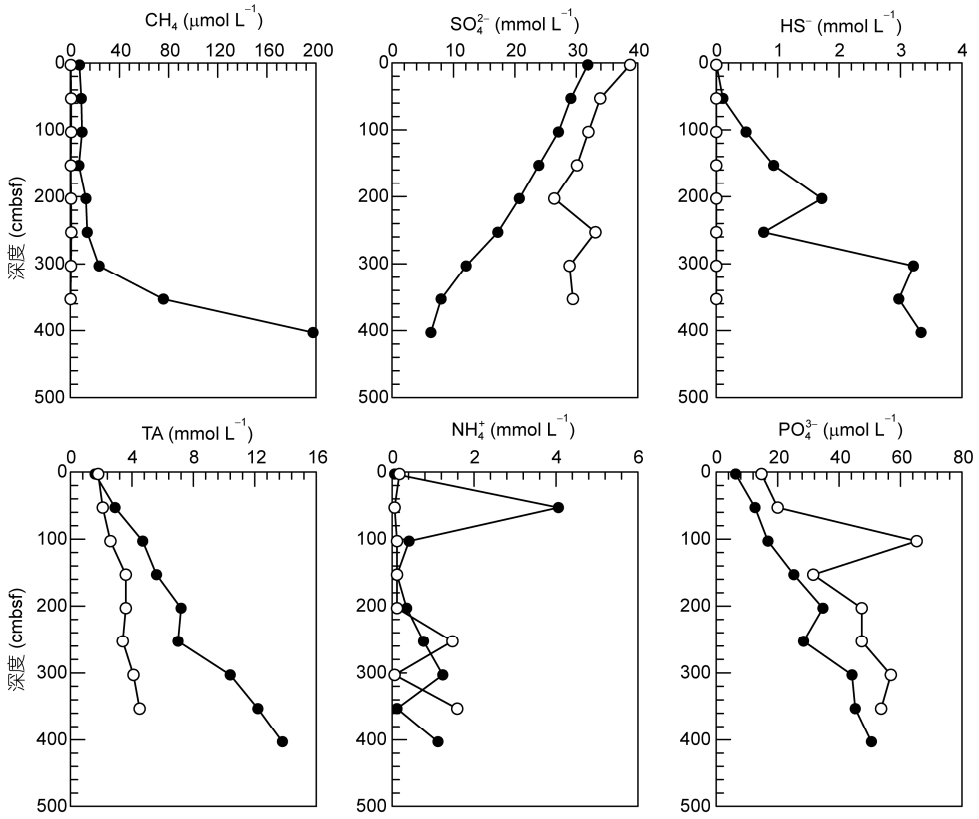


图 2　A、B 孔孔隙水离子浓度、甲烷和总碱度变化特征

黑点示 A 孔; 白点示 B 孔

5.6 μmol L^{-1}, 这一浓度变化特征远高于背景站位, 背景站位B孔中硫化氢浓度较低且变化范围较小(0.31~0.94 μmol L^{-1})(图2); C孔中沉积物虽然存在较强烈的臭鸡蛋气味, 孔隙水现场测试并未发现极度硫化氢浓度异常, 硫化氢浓度(0.94~6.88 μmol L^{-1})与背景站位D孔(0.31~1.88 μmol L^{-1})相似, 未呈现显著浓度差异, 但总体仍呈现随深度增加H_2S浓度缓慢增加的趋势(图3).

3.4　孔隙水总碱度浓度(TA)

A、B孔孔隙水总碱度变化呈现较大差异, 而C、D两孔总碱度变化趋势与范围较为相似. 渗漏孔A孔孔隙水总碱度随深度增加而浓度逐渐增加, 变化趋势与硫化氢浓度较为相似, 从0 cmbsf的最小值1.6 mmol L^{-1}增加至403 cmbsf的13.8 mmol L^{-1}, 而随着深度的增加B孔的孔隙水总碱度缓慢增加, 最高值达到4.5 mmol L^{-1} (图2); C孔与D孔的孔隙水总碱度变化较为相似, 均随深度增加而浓度逐渐增加, 不同的是C孔浓度稍高于D孔, C孔孔隙水TA变化范围为1.9~12.3 mmol L^{-1}, 而D孔TA变化范围为1.9~8.1 mmol L^{-1} (图3).

3.5　孔隙水 NH_4^+离子浓度

四个孔NH_4^+浓度呈现相似的变化趋势. A、B孔柱样孔隙水中NH_4^+离子浓度随深度增加而增加, A孔NH_4^+离子变化范围为0.06~4.06 mmol L^{-1}; B孔变化为0.06~1.59 mmol L^{-1}; NH_4^+离子浓度在两孔总体变化趋势相似, 只是在A孔50 cm层位出现一异常高值(4.06 mmol L^{-1}), 该高值高出平均值4倍之多(图2). C, D两孔总体呈现随深度增加NH_4^+浓度逐渐增加的趋势, 仅在柱样底部出现一浓度降低. C孔NH_4^+浓度总体高于D孔, 其浓度变化分别为0.24~5.35 mmol L^{-1}(C孔)和0.18~3.59 mmol L^{-1} (D孔)(图3).

3.6　孔隙水磷酸盐浓度

磷酸盐浓度在不同站位呈现不同的变化特征. 与NH_4^+浓度不同, A孔中磷酸盐浓度稍低于背景孔B

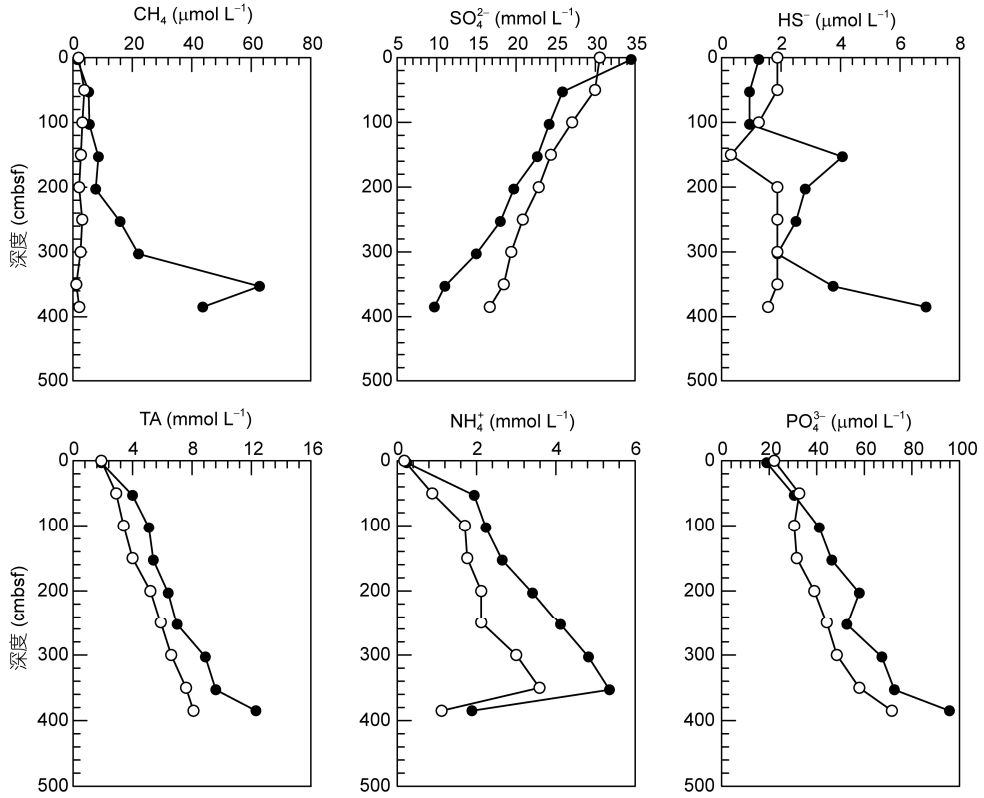


图 3　C 孔和 D 孔孔隙水离子浓度、甲烷和总碱度变化特征

黑点示 C 孔; 白点示 D 孔

孔浓度, 浓度总体变化随深度增加而增加, A孔孔隙水中磷酸盐最高值50.53 μmol L^{-1}, 最低值6.32 μmol L^{-1}; B孔PO_4^{3-}浓度变化趋势与A孔相似, 只是总体浓度高于A孔, 在103 cmbsf层位出现一异常高值(65.26 μmol L^{-1})(图2); 与上述两个站位不同, C孔孔隙水磷酸盐浓度则总体高于背景孔D孔, 两孔磷酸盐浓度均随深度增加而逐渐增加, C孔磷酸盐最低值18.95 μmol L^{-1}, 最大值95.39 μmol L^{-1} (图3).

4　讨论

甲烷渗漏活动的发育在孔隙水中最重要、最直接的表现就是随着深度的增加甲烷浓度的增加与硫酸盐浓度的梯度亏损(Dickens和Snyder, 2009; Mazumdar等, 2012). 在甲烷氧化古菌和硫酸盐还原菌的共同控制下, AOM消耗孔隙水中的甲烷和硫酸盐, 是甲烷渗漏区浅表层沉积物最重要的微生物地球化学过程, 也是全球海洋沉积物中甲烷的重要碳汇(Alperin和Hoehler, 2009; Boetius等, 2000; Borowski等, 1999; Hensen等, 2003; Joye等, 2004; Mazumdar等, 2014; Michaelis等, 2002; Orphan等, 2001; Pohlman等, 2013; Reeburgh, 2007; Treude等, 2005).

4.1　甲烷厌氧氧化的发育

研究区渗漏孔A孔和C孔均存在AOM作用. 硫酸根浓度梯度亏损是AOM作用的最直接表现(化学反应式1)(Mazumdar 等, 2012; 蒋少涌等, 2005b; 杨涛等, 2009), 正常海洋沉积物中浅表层孔隙水硫酸盐变化曲线常呈上凸(convex up)曲线形, 指示了沉积物中有机质厌氧氧化(OSR)对其消耗(化学反应式2)样(Borowski等, 1996; 杨涛等, 2009)或者是减弱的甲烷流体造成的AOM影响、以及可能的沉积物剥蚀事件(Hensen等, 2003), 如果硫酸盐浓度变化趋势未呈上凸曲线形而呈现线性的变化趋势, 则表明稳定状态的甲烷厌氧氧化对硫酸盐浓度产生了重要影响(Borowski等, 1996). 在A, C两孔, 随着深度增加, 孔隙水硫酸盐浓度呈现

线性亏损, 通过对硫酸盐浓度分析得出A孔硫酸盐亏损梯度为6.83 mmol L^{-1} m^{-1} (R^2=0.99), C孔硫酸盐浓度亏损梯度则为5.96 mmol L^{-1} m^{-1} (R^2=0.96)(图4), 通过对比布莱克海台的多项研究获得的硫酸盐亏损梯度(0.18~2.86 mmol L^{-1} m^{-1})(Borowski等, 1999), 本研究中获得的强烈硫酸盐亏损梯度较好地指示了研究站位A孔和C孔AOM对硫酸盐的强烈消耗以及AOM的发育.

$$SO_4^{2-} + CH_4 \rightarrow HS^- + HCO_3^- + H_2O \quad (1)$$

$$SO_4^{2-} + 2CH_2O \rightarrow H_2S + 2HCO_3^- \quad (2)$$

与硫酸盐浓度变化相一致, 孔隙水中甲烷浓度则随着深度的增加而显著增加. 下伏地层中产甲烷活动和甲烷流体运移对硫酸盐的消耗以及AOM的发育深度有重要影响和控制作用(Hensen等, 2003). 两个甲烷渗漏孔孔隙水中甲烷浓度与线性变化的硫酸盐浓度应该呈现较好的耦合关系, 鉴于缺乏原位硫酸盐还原速率和甲烷氧化速率测试技术, 我们未能获得足够证据支持这一耦合关系, 但是线性变化的硫酸盐浓度、高硫酸盐梯度和高硫酸盐亏损速率常与较高的甲烷通量呈耦合关系(Borowski等, 1996, 1999; Niewöhner等, 1998). 在A孔和C孔, 随着深度的增加孔隙水中甲烷浓度均呈现增加的趋势, 尤其在接近SMI的深度, 甲烷浓度更是呈现大幅增加, 呈现凹形的变化趋势, 指示了可能的原位产甲烷气活动, 尤其是站位C孔孔隙水NH_4^+离子浓度随着深度的增加而逐渐增加指示了沉积物中有机质的降解和进一步的潜在产甲烷作用(Mazumdar等, 2014), 而在A孔沉积物中有机碳含量最高达1.68%, 平均值为1.20%(N=100), 指示了重要的产甲烷潜力和相应的甲烷循环(turnover) (Meister等, 2013; Treude等, 2005). 值得指出的是甲烷渗漏发育的A孔与C孔孔隙水中甲烷浓度并未呈现与其他地区甲烷渗漏背景下高浓度的特征(孟加拉湾CH_4浓度: 9000 μmol L^{-1})(Mazumdar等, 2014), 由于甲烷气体在孔隙水中的溶解度较小, 沉积物样品在提至甲板和分样过程中由于温压条件改变会有大量甲烷气逸出(Borowski等, 1999; Dickens和Snyder, 2009; Hensen等, 2003; Treude等, 2005), 所以本研究中所获得甲烷浓度未呈现上述研究区异常高值的特征, 另由于本柱状样未能穿透SMI界面, 在SMI界面上的沉积物中捕获此孔隙水甲烷浓度异常, 已足以体现研究站位孔隙水甲烷有别于背景孔的异

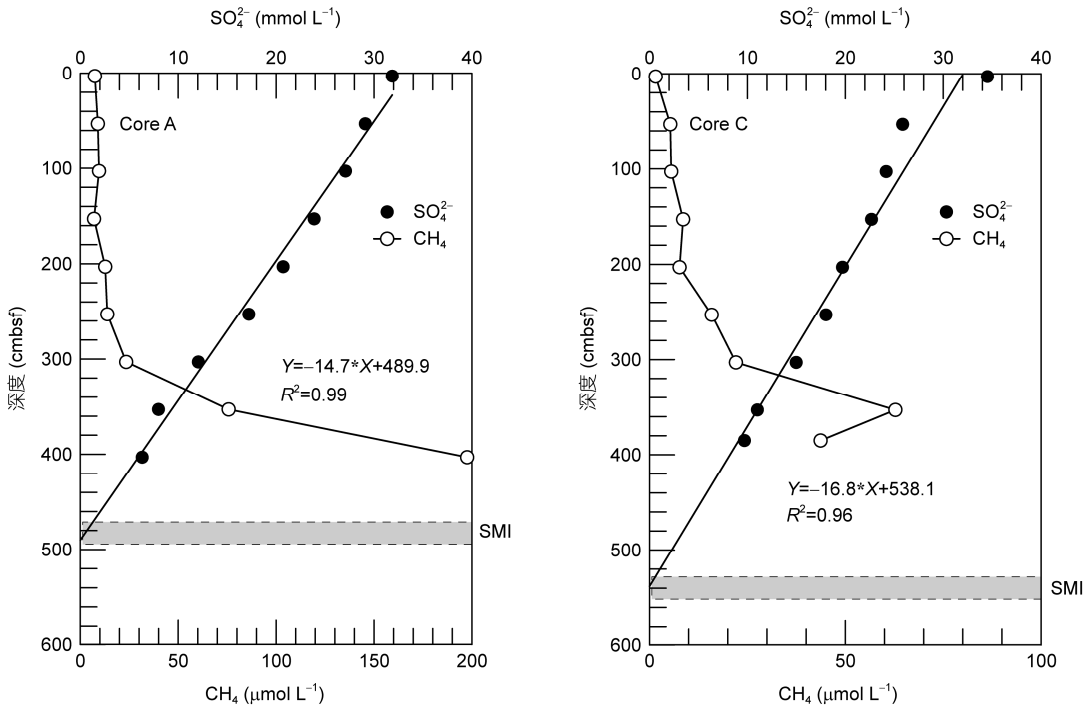


图 4　甲烷渗漏站位 A 孔与 C 孔推测 SMI 界面

常特征, 因此本研究所获得的甲烷异常在很大程度上已经体现了原始孔隙水的甲烷浓度异常特征. 所有柱样浅表层孔隙水甲烷浓度达到最低值(A: 7.44 μmol L^{-1}; C: 1.57 μmol L^{-1}), 相比于SMI层位高甲烷浓度(A: 197.57 μmol L^{-1}; C: 62.79 μmol L^{-1}), 该低值反映了AOM活动对向上扩散甲烷的消耗, 指示了AOM对海洋沉积物甲烷的重要碳汇, 该活动消耗了海洋沉积物中90%的甲烷(每年380 Tg CH_4), 在控制其向水体和大气排放并进而造成急剧温室效应方面具有重要的作用(Caldwell等, 2008; Mazumdar等, 2014; Reeburgh, 2007; Regnier等, 2011).

AOM作用的发育常伴随孔隙水总碱度的增加与硫化氢浓度的增高. AOM在消耗孔隙水中硫酸盐与甲烷的同时也能形成高硫化氢的孔隙水环境, 反应生成的碳酸氢根造成孔隙水总碱度增加并有利于自生碳酸盐岩的沉淀(Boetius等, 2000; Borowski等, 2013; Joseph等, 2013; Michaelis等, 2002; Treude等, 2005; 蒋少涌等, 2003). S79站位A孔孔隙水硫化氢浓度随深度增加显著增加, 并在柱样底部达到最大值3334 μmol L^{-1}, 该最高值与背景值(6.67 μmol L^{-1})相比高出了500倍, 指示了AOM作用在SMI界面附近强烈发育(化学反应式1); 与A孔不同, C孔孔隙水中并未获得典型硫化氢浓度异常, 虽然该站位沉积物柱样在观察、分样过程中存在强烈的臭鸡蛋气味. 相似的研究结果在孟加拉湾和智利边缘研究中也被发现, 上述研究部分站位虽然柱样中观察到浓烈硫化氢气味, 但在SMI上下孔隙水中也未见硫化氢浓度异常(Mazumdar等, 2014; Treude等, 2005), 分样过程中的气体散失和与遇空气的氧化过程可能造成硫化氢浓度的降低. 总碱度在两个站位均随深度增加而增加, 但是结合背景孔TA浓度进行对比发现, S79站位A孔中AOM作用是造成TA增加的主要因素, 背景孔呈现的有机质硫酸盐还原作用显然不及AOM作用对TA的影响大; 而在C孔中孔隙水TA虽高于背景孔D孔, 但是相差幅度较小, 同层位孔隙水TA相差1.2~2 mmol L^{-1}且相差幅度较为稳定, 仅在柱样底部(300 cmbsf之下, 接近SMI)层位两站位TA浓度相差幅度变大(4.2 mmol L^{-1}), 这一总碱度变化特征指示了该站位300 cmbsf之上地层中AOM活动对TA浓度的影响较为稳定且不是十分强烈, 随着深度增加甲烷供给量增加, AOM作用超过有机质硫酸盐还原成为影响孔隙水地球化学特征的主要因素, 因此C孔中300 cmbf之下的孔隙水中TA和硫化氢浓度均高于背景孔, 且相差幅度较大, 指示了该层位之下AOM的强烈发育. 研究中所有柱样获得的TA浓度数据未穿透SMI层位, 因此未能呈现抛物线的变化趋势(Kastner等, 2008a; Mazumdar 等, 2012), 但基于其在SMI层位之上呈现的随深度增加而逐渐增加的趋势已能指示A孔AOM的发育.

AOM作用影响下的孔隙水硫化氢与总碱度应呈现相关性(Gieskes等, 2005). 本研究尝试分析了两个甲烷渗漏孔硫化氢与总碱度的相关性(图5), 发现在A孔二者呈现较好的相关性(R^2=0.92), 与硫酸盐完全反应标准曲线(图5虚线)相对比, 本研究孔隙水中硫

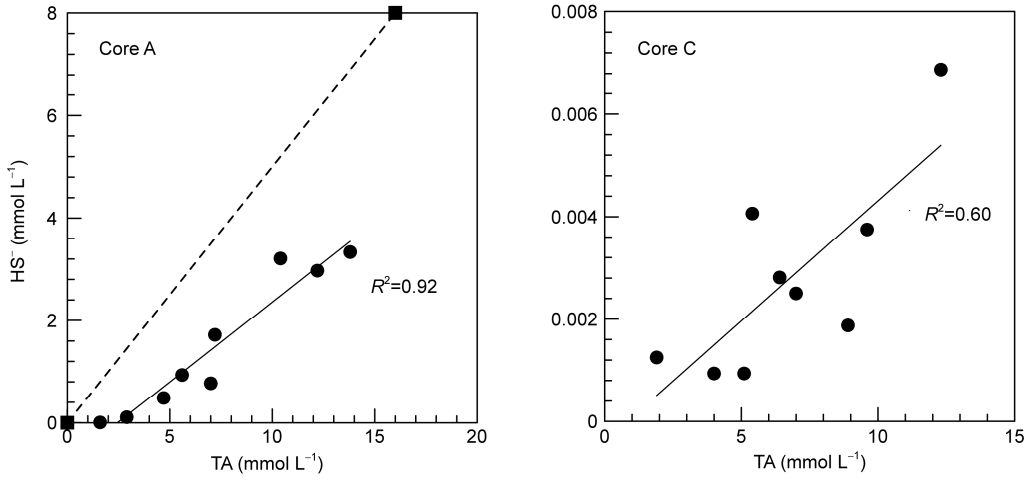


图 5　甲烷渗漏站位 A 孔与 C 孔孔隙水硫化氢与总碱度相关性分析

化氢浓度偏低, 该特征说明曾存在消耗HS^-的化学过程(化学反应式3), 铁的硫化物的生成或硝酸盐等氧化剂的氧化消耗了孔隙水中硫化氢导致了硫化氢浓度低于标准值(Gieskes等, 2005), 沉积物样品冲洗筛选并做镜下观察以及沉积物样品总硫测试均证实了黄铁矿等铁的自生矿物的大量存在(未发表), 黄铁矿的大量形成消耗了孔隙水中硫化氢导致了孔隙水中硫化氢浓度的偏低; C孔中由于硫化氢浓度较低, 其与总碱度相关性较差(R^2=0.60).

$$1/3\,Fe_2O_3 + H^+ + HS^- = 2/3\,FeS + 1/3\,S^0 + H_2O \quad (3)$$

4.2 有机质硫酸盐还原

有机质硫酸盐还原作用对研究站位孔隙水硫酸盐消耗也发挥了重要作用. 硫酸盐浓度亏损和TA浓度增加除了AOM作用的影响外, 有机质也能发挥重要作用(Jørgensen和Kasten, 2006; Jørgensen等, 2001; Meister等, 2013), 如何界定有机质硫酸盐还原的发育程度是识别AOM活动的关键(Kastner等, 2008b; Pohlman等, 2013). 毫无疑问, 孔隙水溶解无机碳(DIC)碳同位素特征是识别AOM与OSR的关键, 多个地区的甲烷渗漏研究工作均证实了这一点(Kastner等, 2008b; 蒋少涌等, 2005b), 鉴于研究条件有限, 本研究未开展DIC及同位素研究, 但是对于冲绳海槽甲烷渗漏及相关的AOM研究, 这一工作的开展必将有着重要的意义. 除利用上述孔隙水TA指标外, 本研究主要利用了NH_4^+和PO_4^{3-}离子等指标以探讨研究站位的有机质硫酸盐还原发育情况.

研究发现四个孔有机质硫酸盐还原发育不尽相同. 孔隙水NH_4^+和PO_4^{3-}离子浓度的变化指示了有机质硫酸盐还原作用在C, D两孔的发育. 孔隙水中NH_4^+和PO_4^{3-}离子浓度指示了富含氮的有机质的厌氧降解(化学反应式4)(Borowski等, 1996; Heinrich和Reeburgh, 1987; Mazumdar等, 2012; Mazumdar等, 2014; Richards, 1965; 邬黛黛等, 2009; 杨涛等, 2005), 在C、D两孔随着深度增加NH_4^+和PO_4^{3-}离子浓度均呈现增加的趋势, 指示了有机质硫酸盐还原无论在背景孔还是在甲烷渗漏孔均随深度增加而增强的趋势, 只是在接近柱状沉积物底部NH_4^+浓度急剧减弱, 这一减弱特征也指示了深部沉积物中有机质含量的降低以及有机质硫酸盐还原较浅表层减弱, 这一变化特征与南海东沙海域GC10站位较为相似, 在SMI附近, NH_4^+浓度急剧降低, 而PO_4^{3-}离子浓度并未降低, 反而继续增加. 有机质含量降低、有氧生物的生物地球化学作用减弱以及AOM作用发育是造成该现象的主要原因(邬黛黛等, 2010), 与OSR活动减弱相反, 同层位硫酸盐浓度则继续呈现降低的趋势, 说明仍存在硫酸盐消耗活动, 基于上述硫酸盐浓度和TA浓度的变化可以进一步发现AOM在该层位取代OSR成为主导, 对比C和D两孔NH_4^+和PO_4^{3-}离子浓度的变化可以发现甲烷渗漏C孔有机质硫酸盐还原较D孔稍强; 在A孔, 沉积物有机质虽然含量较高, 而有机质硫酸盐还原仅在浅表层沉积物中发育, NH_4^+离子浓度在53 cmbsf处达到最大值, 指示了有机质硫酸盐还原在此层位的强烈发育, 这一结果与智利边缘研究结果相似, Treude等(2005)在浅表层和深部(SMI深度)分别识别出了两个硫酸盐还原高速率层位, 分别为有机质硫酸盐还原(浅表层)和AOM活动(SMI深度)对硫酸盐亏损的贡献, 相似的变化特征在南海琼东南HQ-48PC站位也获得, 浅表层0.7~0.95 mbsf层位获得NH_4^+和PO_4^{3-}离子浓度急剧增高的高值, 与之相一致, 硫酸盐浓度也在该层位呈现了急剧降低, 较好地指示了浅表层有机质的硫酸盐还原的发育(吴庐山等, 2010). 与C和D两孔不同, 有机质硫酸盐还原在渗漏A孔的发育程度与B孔相近, 除了53 cmbsf的异常高值, 其他层位则表现的较为相似, 随着深度增加, NH_4^+和PO_4^{3-}离子浓度在两个孔均呈现增加趋势, 指示了背景有机质硫酸盐还原的发育, 由于NH_4^+和PO_4^{3-}离子浓度在SMI之上的孔隙水中呈现梯度变化(Niewöhner等, 1998), 结合四个孔孔隙水硫酸盐浓度变化, 可以发现四个孔中有机质硫酸盐还原虽然发育但并不显著, 更不是造成硫酸盐浓度梯度亏损的主要影响因素.

$$(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}(H_3PO_4) + 53SO_4^{2-} \rightarrow 106HCO_3^- + 53HS^- + 16NH_3 + H_3PO_4 + 53H^+, \quad (4)$$

4.3 SMI 深度与甲烷渗漏发育

鉴于沉积物柱样未穿透SMI层位, 本研究利用了孔隙水硫酸盐浓度外推法计算了SMI深度, 在硫酸盐浓度呈线性梯度亏损的基础上, 外推法是比较合理与准确的识别SMI深度方法(Borowski等, 1996, 1999).

在A孔, 随着深度增加, 硫酸盐浓度呈较典型线性亏损(R^2=0.99), 通过对硫酸盐浓度外推法识别SMI深度为489.9 cmbsf; 在C孔, 识别出的SMI深度为538.1 cmbsf(R^2=0.96)(图4).

Borowski等(1999)对全球DSDP-ODP采集的BSR发育区和BSR发育区临近位置(与BSR发育距离<5 km)孔隙水地球化学数据进行了归纳总结, 发现95%站位SMI深度小于50 mbsf, 即使在布莱克海台SMI深度最浅也只有10 mbsf (Borowski等, 1999), 而在Cascadia实际取样站位最浅的SMI深度为2 mbsf (Site1325和1326)(Expedition 311 Scientists, 2005), 在中国南海神狐海域SMI深度为7.7~87.9 m(55个站位)(吴庐山等, 2013; 杨涛等, 2009), 而南海东北部陆坡甲烷异常岩心的SMI深度为6.4~9.1 m (陆红锋等, 2012), 西沙海槽则相对较深为18 m(杨涛等, 2006). SMI深度受多种影响因素控制, 在沉积速率、有机质成分、甲烷流体向上运移、硫酸盐向下扩散速率和温压条件等诸多因素中, 甲烷的运移和有机质的供给是最重要的影响因素(Kennett 等, 2003), 本研究中利用外推法识别出的SMI深度分别为4.9和5.4 mbsf, 相比于上述研究区SMI赋存深度, 本研究识别的SMI深度相对较浅. 结合研究区温压(水深)条件和孔隙水地球化学特征, 我们认为该较浅的SMI分布是高通量的甲烷流体向上运移的结果, 指示了研究站位甲烷渗漏活动的强烈发育(Borowski等, 1999; Hensen等, 2003; Hesse, 2003; 蒋少涌等, 2005b; 凌洪飞等, 2001). 本研究也尝试计算了背景站位B孔和D孔的SMI深度, B孔SMI深度为8.92 m (R^2=0.49), 而D孔则为8.19 m (R^2=0.99), 相比于渗漏孔较浅的SMI深度, 该两个孔的SMI要深得多, 指示了AOM活动不发育或比较弱, 间接指示了该硫酸盐梯度变化可能为OSR对硫酸盐的消耗.

5　结论

(1) 随着深度增加急剧亏损的硫酸盐浓度、强烈增加的甲烷浓度、显著增加的TA浓度和硫化氢浓度指示了研究站位AOM作用的强烈发育.

(2) 表征有机质硫酸盐还原作用的NH_4^+和PO_4^{3-}浓度并未在甲烷渗漏站位和背景站位中呈现较大差异, 指示了有机质硫酸盐还原作用虽然发育, 但并不是造成硫酸盐强烈梯度亏损的主要影响因素.

(3) 利用硫酸盐浓度外推法识别的较浅SMI (4.9 m, 5.4 mbsf)指示了下伏地层中大量的富甲烷流体向上运移, 对比背景站位, 该异常孔隙水特征指示了研究区强烈发育的甲烷渗漏活动.

致谢　感谢航次所有船员和调查人员在取样和测试中的帮助, 感谢审稿专家提出的宝贵意见.

参考文献

方银霞, 黎明碧, 金翔龙, 等. 2003. 东海冲绳海槽天然气水合物的形成条件. 科技通报, 19: 1–5
郭军华, 吴时国, 徐宁, 等. 2007. 冲绳海槽西侧陆坡及其邻区天然气水合物成藏构造特征. 海洋与湖沼, 38: 432–437
蒋少涌, 凌洪飞, 杨竞红, 等. 2003. 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. 海洋地质与第四纪地质, 23: 87–94
蒋少涌, 杨涛, 薛紫晨, 等. 2005a. 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. 现代地质, 19: 45–54
蒋少涌, 杨涛, 葛璐, 等. 2005b. 海洋沉积物孔隙水硫酸盐浓度和碳同位素对天然气水合物的指示. 地球学报, 26(增刊): 190–191
凌洪飞, 蒋少涌, 倪培, 等. 2001. 沉积物孔隙水地球化学异常:天然气水合物存在的指标. 海洋地质动态, 17: 34–37
陆红锋, 刘坚, 陈芳, 等. 2012. 南海东北部硫酸盐还原-甲烷厌氧氧化界面-海底强烈甲烷渗漏的记录. 海洋地质与第四纪地质, 32: 93–98
卢振权, 龚建明, 吴必豪, 等. 2003. 东海天然气水合物的地球化学标志与找矿远景. 海洋地质与第四纪地质, 23: 77–81
栾锡武, 秦蕴珊. 2005. 冲绳海槽宫古段西部槽底海底气泉的发现. 科学通报, 50: 802–810
栾锡武, 岳保静, 鲁银涛. 2006. 东海天然气水合物的地震特征. 海洋地质与第四纪地质, 26: 91–99
孟宪伟, 刘保华, 石学法, 等. 2000. 冲绳海槽中段西陆坡下缘天然气水合物存在的可能性分析. 沉积学报, 18: 629–633
邬黛黛, 叶瑛, 吴能友, 等. 2009. 琼东南盆地与甲烷渗漏有关的早期成岩作用和孔隙水化学组分异常. 海洋学报, 31: 86–96
邬黛黛, 吴能友, 付少英, 等. 2010. 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. 海洋地质与第四纪地质, 30: 41–51
吴庐山, 杨胜雄, 梁金强, 等. 2010. 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. 现代地质, 24:

534–544
吴庐山, 杨胜雄, 梁金强, 等. 2013. 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. 中国科学: 地球科学, 43: 339–350
徐宁, 吴时国, 王秀娟, 等. 2006. 东海冲绳海槽陆坡天然气水合物的地震学研究. 地球物理学进展, 21: 564–571
杨涛, 蒋少涌, 杨竞红, 等. 2005. 孔隙水中NH_4^+和HPO_4^{2-}浓度异常: 一种潜在的天然气水合物地球化学勘查新指标. 现代地质, 19: 55–60
杨涛, 蒋少涌, 葛璐, 等. 2006. 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. 第四纪研究, 26: 442–448
杨涛, 蒋少涌, 葛璐, 等. 2009. 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. 科学通报, 54: 3231–3240
杨涛, 蒋少涌, 葛璐, 等. 2013. 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. 中国科学: 地球科学, 43: 329–338
赵汗青, 吴时国, 徐宁, 等. 2006. 东海与泥底辟构造有关的天然气水合物初探. 现代地质, 20: 115–122
Alperin M J, Hoehler T M. 2009. Anaerobic methane oxidation by archaea/sulfate-reducing bacteria aggregates. Am J Sci, 309: 869–957
Boetius A, Ravenschlag K, Schubert C J, et al. 2000. A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane. Nature, 407: 623–626
Borowski W S, Paull C K, Ussler III W. 1996. Marine pore-water sulfate profiles indicate in situ methane flux from underlying gas hydfate. Geology, 24: 655–658
Borowski W S, Paull C K, Ussler III W. 1999. Global and local variations of interstitial sulfate gradients in deep-water, continental margin sediments: Sensitivity to underlying methane and gas hydrates. Mar Geol, 159: 131–154
Borowski W S, Rodriguez N M, Paull C K, et al. 2013. Are ^{34}S-enriched authigenic sulfide minerals a proxy for elevated methane flux and gas hydrates in the geologic record? Mar Pet Geol, 43: 381–395
Caldwell S L, Laidler J R, Brewer E A, et al. 2008. Anaerobic oxidation of methane: Mechanisms, bioenergetics, and the ecology of associated microorganisms. Environ Sci Technol, 42: 6791–6799
Dickens G R, Snyder G T. 2009. Interpreting upward methane flux from marine pore water profiles. Fire in the Ice: 7–10
Expedition 311Scientists. 2005. Cascadia Margin Gas Hydrates. IODP Preliminary Report 311. doi: 10:2204/iodp.pr.311.2005
Gieskes J, Mahn C, Day S, et al. 2005. A study of the chemistry of pore fluids and authigenic carbonates in methane seep environments: Kodiak Trench, Hydrate ridge, Monterey Bay, and Eel River Basin. Chem Geol, 220: 329–345
Glasby G P, Notsu K. 2003. Submarine hydrothermal mineralization in the Okinawa Trough, SW of Japan: An overview. Ore Geol Rev, 23: 299–339
Haacke R R, Westbrook G K, Hyndman R D. 2007. Gas hydrate, fluid flow and free gas: Formation of the bottom-simulating reflector. Earth Planet Sci Lett, 261: 407–420
Hach Company. 2005. DR5000 spectrophotometer procedures manual. 2nd ed
Hach Company. 2006. Digital Titrator titration procedures. 41–48
Heinrich S M, Reeburgh W S. 1987. Anaerobic minerlization of marine sediment organic matter: Rates and the role of anaerobic processes in the oceanic carbon economy. Geomicrobiol J, 5: 191–237
Hensen C, Zabel M, Pfeifer K, et al. 2003. 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. Geochim Cosmochim Acta, 67: 2631–2647
Hesse R. 2003. Pore water anomalies of submarine gas-hydrate zones as tool to assess hydrate abundance and distribution in the subsurface: What have we learned in the past decade? Earth-Sci Rev, 61: 149–179
Inagaki F, Kuypers M M, Tsunogai U, et al. 2006. Microbial community in a sediment-hosted CO_2 lake of the southern Okinawa Trough hydrothermal system. Proc Natl Acad Sci USA, 103: 14164–14169
Jørgensen B B, Kasten S. 2006. Sulfur cycling and methane oxidation. In: Schulz H D, Zabel M, eds. Marine Geochemistry. 2nd ed. Berlin: Springer Verlag. 271–309
Jørgensen B B, Weber A, Zopfi J. 2001. Sulfate reduction and anaerobic methane oxidation in Black Sea sediments. Deep-Sea Res Part I-Oceanogr Res Pap, 48: 2097–2120
Joseph C, Campbell K A, Torres M E, et al. 2013. Methane-derived authigenic carbonates from modern and paleoseeps on the Cascadia margin: Mechanisms of formation and diagenetic signals. Paleogeogr Paleoclimatol Paleoecol, 390: 52–67
Joye S, Boetius A, Orcutt B, et al. 2004. The anaerobic oxidation of methane and sulfate reduction in sediments from Gulf of Mexico cold seeps. Chem Geol, 205: 219–238

Kastner M, Claypool G, Robertson G. 2008a. Geochemical constraints on the origin of the pore fluids and gas hydrate distribution at Atwater Valley and Keathley Canyon, northern Gulf of Mexico. Mar Pet Geol, 25: 860–872

Kastner M, Torres M E, Solomon E A, et al. 2008b. Marine pore fluid profiles of dissolved sulfate: Do they reflect in situ methane fluxes? Fire in the Ice, 8: 6–8

Kennett J P, Cannariato K G, Hendy I L, et al. 2003. Methane Hydrates in Quaternary Climate Change: The Clathrate Gun Hypothesis. Washington D C: American Geophysical Union. 216

Mazumdar A, Joao H M, Peketi A, et al. 2012. Geochemical and geological constraints on the composition of marine sediment pore fluid: Possible link to gas hydrate deposits. Mar Pet Geol, 38: 35–52

Mazumdar A, Peketi A, Joao H M, et al. 2014. Pore-water chemistry of sediment cores off Mahanadi Basin, Bay of Bengal: Possible link to deep seated methane hydrate deposit. Mar Pet Geol, 49: 162–175

Meister P, Liu B, Ferdelman T G, et al. 2013. Control of sulphate and methane distributions in marine sediments by organic matter reactivity. Geochim Cosmochim Acta, 104: 183–193

Michaelis W, Seifert R, Nauhaus K, et al. 2002. Microbial reefs in the black sea fueled by anaerobic oxidation of methane. Science, 297: 1013–1015

Niewöhner C, Hensen C, Kasten S, et al. 1998. Deep sulfate reduction completely mediated by anaerobic methane oxidation in sediments of the upwelling area off Namibia. Geochim Cosmochim Acta, 62: 455–464

Orphan V J, Hinrichs K U, Ussler III W, et al. 2001. Comparative analysis of methane-oxidizing archaea and sulfate-reducing bacteria in anoxic marine sediments. Appl Environ Microbiol, 67: 1922–1934

Pohlman J W, Riedel M, Bauer J E, et al. 2013. Anaerobic methane oxidation in low-organic content methane seep sediments. Geochim Cosmochim Acta, 108: 184–201

Reeburgh W S. 2007. Oceanic methane biogeochemistry. Chem Rev, 107: 486–513

Regnier P, Dale A W, Arndt S, et al. 2011. Quantitative analysis of anaerobic oxidation of methane (AOM) in marine sediments: A modeling perspective. Earth-Sci Rev, 106: 105–130

Richards F A. 1965. Anoxic basins and fjords. In: Riley J P, Skirrow G, eds. Chemical Oceanography. New York: Academic Press. 611–645

Sakai H, Gamo T, Kim E S, et al. 1990. Venting of carbon dioxide-rich fluid and hydrate formation in mid-Okinawa Trough backarc basin. Science, 248: 1093–1096

Sibuet J C, Deffontaines B, Hsu S K, et al. 1998. Okinawa trough backarc basin: Early tectonic and magmatic evolution. J Geophys Res, 103: 30245–30267

Suess E, Torres M E, Bohrmann G, et al. 1999. Gas hydrate destabilization: Enhanced dewatering, benthic material turnover and large methane plumes at the Cascadia convergent margin. Earth Planet Sci Lett, 170: 1–15

Tang Y, Jin X L, Fang Y X. 2006. Characteristics of gas hydrate stability zone and resource evaluation in Okinawa Trough. Mar Sci Bull, 8: 40–48

Treude T, Niggemann J, Kallmeyer J, et al. 2005. Anaerobic oxidation of methane and sulfate reduction along the Chilean continental margin. Geochim Cosmochim Acta, 69: 2767–2779

Ujiie Y, Ujiie H, Taira A, et al. 2003. Spatial and temporal variability of surface water in the Kuroshio source region, Pacific Ocean, over the past 21000 years: Evidence from planktonic foraminifera. Mar Micropaleontol, 49: 335–364

Xu N, Wu S, Shi B, et al. 2009. Gas hydrate associated with mud diapirs in southern Okinawa Trough. Mar Pet Geol, 26: 1413–1418

Yin P, Berné S, Vagner P, et al. 2003. Mud volcanoes at the shelf margin of the East China Sea. Mar Geol, 194: 135–149