天然气水合物赋存区甲烷渗漏活动的地球化学响应特征

程　俊[1, 2, 3], 王淑红[1, 2], 黄　怡[1, 2, 3], 颜　文[1, 2, 3]

(1. 中国科学院南海海洋研究所, 广东 广州 510301; 2. 中国科学院边缘海与大洋地质重点实验室, 广东 广州 510301; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 综述了天然气水合物赋存区甲烷渗漏活动的地球化学响应指标的研究进展, 分析了应用单一指标识别甲烷渗漏活动各自所存在的问题, 包括浅表层沉积物孔隙水中 CH_4、SO_4^{2-}、Cl^-等离子浓度随深度的变化; 浅层沉积物全岩 W_{TOC}(W 表示质量分数, TOC 表示总有机碳)和 W_{TS}(TS 表示总硫)之间的相关性及比值; 自生碳酸盐岩 $\delta^{13}C$ 和 $\delta^{18}O$; 自生矿物重晶石、黄铁矿、自生石膏的 $\delta^{34}S$; 有孔虫壳体和生物标志化合物的 $\delta^{13}C$ 等。结果表明孔隙水中的 CH_4、SO_4^{2-} 浓度及溶解无机碳的碳同位素组成可以用来识别目前正在发生的甲烷渗漏活动; 而沉积物中的 W_{TS}、自生矿物的 $\delta^{34}S$、钡含量及其异常峰值和生物标志化合物的 $\delta^{13}C$ 等指标的联合使用可以更真实准确地反映地质历史时期天然气水合物赋存区的甲烷渗漏活动。因此, 在实际研究过程中, 可将孔隙水和沉积物两种介质的多种指标相结合。随着非传统稳定同位素(Fe、Ca、Mg 等)和沉积物氧化还原敏感元素(Mo、V、U 等)等研究的发展, 甲烷渗漏活动地球化学响应指标的研究也将得到拓展, 而多种地球化学指标的联合使用将为天然气水合物勘探及其形成分解过程识别研究提供重要的科学依据。

关键词: 天然气水合物; 甲烷渗漏; 地球化学响应特征

中图分类号: P59　　**文献标识码**: A　　**文章编号**: 1000-3096(2019)05-0110-13

DOI: 10.11759/hykx20180426001

1　天然气水合物与甲烷渗漏活动

天然气水合物, 简称水合物, 又称“可燃冰”, 是由水和天然气在高压低温环境下形成的冰态、结晶状笼形化合物, 主要分布在一定水深的海底以下和永久冻土带, 海洋天然气水合物资源是陆地冻土带的 100 倍以上[1]。自然界中的天然气水合物主要以甲烷水合物为主, 全球天然气水合物资源总量换算成甲烷气体约为 1.8×10^{16}~2.1×10^{16} m^3, 有机碳储量相当于全球已探明化石燃料(石油、天然气和煤炭等)的 2 倍[2]。标准大气压下, 1 m^3 饱和天然气水合物可释放出 160~180 m^3 标准状态下的甲烷气体[3]。因此, 天然气水合物以其分布广、储量大、高热值等优点而被认为是 21 世纪最理想的替代能源。

海洋天然气水合物中甲烷含量占 80%~99.9%[3], 且多分布在海底以下 300 m 范围内的浅层沉积物中。海洋环境中的天然气水合物藏是一个动态系统, 大洋环流剧烈变动、海底火山喷发和海底滑坡、地壳抬升-侵蚀等一系列因素都能引起其赋存所需的低温高压条件发生改变, 进而破坏天然气水合物稳定边界条件, 致使其大规模分解, 产生甲烷气和水。到目前为止, 已在被动大陆边缘发现约 30 000 处冷泉渗漏区[4], 每年渗漏的甲烷大约有 0.8 Gt[5], 这些气体可通过泥火山、泥底辟和断层等流体通道以喷溢或渗流的形式从深部向上运移到海底浅部, 运移过程中部分甲烷会发生一系列生物地球化学过程: 甲烷与细菌发生缺氧氧化形成 HCO_3^-, 并将海水中的 SO_4^{2-} 还原为 HS^-; 这些离子与孔隙水中的钙、镁、铁离子反应沉淀出方解石、文石、黄铁矿、石膏、重晶石等自生矿物沉积, 并在喷溢或渗流口周围形成依赖于流体的有孔虫、细菌席、蛤床和管状蠕虫等生物群落, 进而形成冷泉系统[6-8](图 1)。

海底天然气水合物分解释放的大量甲烷会对海洋生态环境以及全球气候变化产生重大影响, 是可能导致地质历史时期全球气候变暖、冰期终止和

收稿日期: 2018-04-26; 修回日期: 2018-09-21

基金项目: 国家自然科学基金(41576035)

[Foundation: the Natural Science Foundation of China, No. 41576035]

作者简介: 程俊(1993-), 男, 湖北十堰人, 硕士研究生, 主要从事海洋地球化学研究, 电话: 18565368645, E-mail: chengjun17@mails.ucas.edu.cn; 王淑红, 通信作者, 博士, 研究员, 电话: 020-89102510, E-mail: wshds@scsio.ac.cn

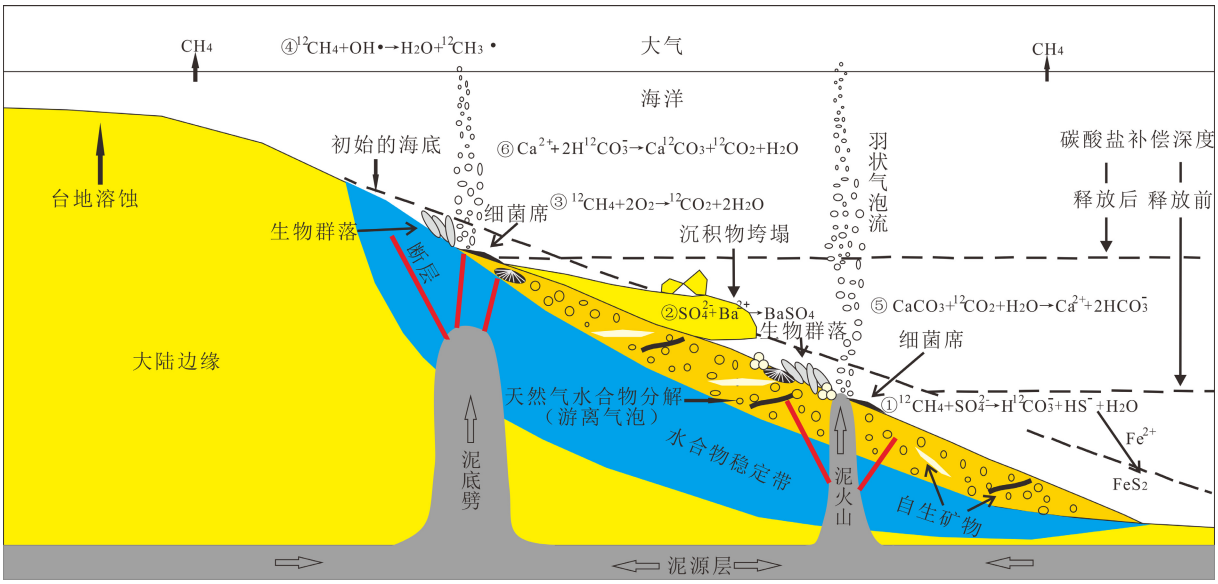


图 1　大陆边缘天然气水合物分解的地球化学过程及甲烷释放示意图(据文献[6-8]修改)

Fig. 1　Schematic of massive dissociation of gas hydrates along the continental margins (modified from reference [6-8])

注: ①海底沉积物中，天然气水合物分解释放的 CH_4 和 SO_4^{2-} 发生缺氧氧化; ②沉积物中溶解的 Ba^{2+} 与 SO_4^{2-} 沉淀生成 $BaSO_4$(重晶石); ③进入海水中的 CH_4 与海水中的 O_2 发生有氧氧化; ④进入大气的 CH_4 与羟基游离基 OH 发生氧化反应，产生甲基; ⑤释放的甲烷最终被氧化形成大量的 CO_2，引起碳酸盐岩溶解、台地溶蚀以及海洋碳酸盐补偿深度变浅; ⑥水合物甲烷释放停止后，海水中的碳酸盐过饱和，进而析出碳酸盐胶结物(如文石)

海洋生物灭绝的重要原因之一[2, 6, 9-10]; 释放的大量甲烷还可能导致沉积层液化，从而引发海底滑坡[11]、重力流和海啸等地质灾害[12]。因此，研究天然气水合物分解引起的甲烷渗漏活动具有十分重要的科学意义。尽管前人已在该领域开展了大量的研究工作，但不同学者的研究角度不同，通常仅选取单一指标进行研究，而甲烷渗漏活动生物地球化学过程极其复杂，其必然存在多种生物地球化学响应指标。因此，如何通过多指标更加准确地识别天然气水合物分解甲烷渗漏活动是本文关注的重点。

2　天然气水合物赋存区甲烷渗漏活动的地球化学响应特征

2.1　沉积物孔隙水的地球化学响应

孔隙水地球化学研究是天然气水合物研究的重要组成部分，天然气水合物赋存区沉积物中的甲烷渗漏活动及与之相伴的地球化学过程会引起孔隙水中多种地球化学参数异常，其中以 SO_4^{2-}-CH_4 浓度和 Cl^- 浓度变化特征最为显著，是判断水合物区当前是否存在甲烷渗漏活动最重要的指标。

2.1.1　硫酸根-甲烷浓度异常

海洋中存在大量的溶解硫酸盐(SO_4^{2-})，它是海洋沉积物早期成岩作用过程中孔隙水的主要化学成分之一[13]。甲烷在向海底运移(即烃渗漏)过程中会发生甲烷厌氧氧化作用(anaerobic oxidation of methane, AOM)而形成独特的地球化学微环境，海底沉积物孔隙水中的 SO_4^{2-} 被还原并不断消耗(图 1 中反应①)，进而导致 SO_4^{2-} 浓度自海底向水合物稳定带表现出梯度亏损的特征，并在硫酸盐-甲烷界面(sulfate methane interface, SMI)降为 0[14]。与 SO_4^{2-} 浓度随深度增加梯度亏损的特征相反，由于深部的 CH_4 自下而上向海底扩散，孔隙水中 CH_4 浓度随着深度的增加而增加，且在接近 SMI 的深度，CH_4 浓度增幅更大。孔隙水中随深度增加 CH_4 浓度增加与 SO_4^{2-} 浓度梯度亏损是甲烷渗漏活动最重要、最直接的表现[13, 15]。

但是硫酸盐浓度梯度亏损不仅受 AOM 作用影响，还会受到有机质硫酸盐还原作用(organoclastic sulfate reduction, OSR)的影响，SO_4^{2-} 作为氧化剂也可与沉积物有机质(sedimentary organic matter, SOM)发生反应而亏损[13, 15-16]。如智利大陆边缘沉积物浅表层和深部识别出两个 SO_4^{2-} 还原高速层，分别代表了 OSR(浅表层)和 AOM 活动(SMI 深度)对 SO_4^{2-} 亏损的贡献[17]。因此，识别 AOM 活动，首先要确定 OSR 的发育程度[18]。孔隙水中溶解无机碳(dissolved inorganic carbon, DIC)的碳同位素特征是识别 AOM 与

OSR 的关键, 以 AOM 作用为主的 $\delta^{13}C_{DIC}$ 较 OSR 作用更偏负[19]。此外, 通过 NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 离子浓度变化可指示富氮有机质的厌氧降解[15, 20-22], 可以从侧面定性反映 OSR 的发育情况。对比两种硫酸盐浓度亏损的化学反应(反应式(1)、(2))可以看出, 反应式(2)比反应式(1)消耗的能量更少。研究显示, 天然气水合物赋存区 AMO 占主导作用, OSR 作用并不是造成硫酸盐浓度梯度亏损的主要影响因素[13, 23]。

$$(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}(H_3PO_4)+53SO_4^{2-}\rightarrow 106HCO_3^-+16NH_3+53HS^-+H_3PO_4+53H^+, \quad (1)$$

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

2.1.2 氯离子浓度异常

孔隙水中氯离子(Cl^-)含量异常也可能与天然气水合物分解有关。高压低温条件下, 水分子与甲烷在沉积物孔隙中结合形成水合物的过程中, 只吸收孔隙中的淡水而盐类物质不进入水合物的晶体结构, 引起水合物存在范围内孔隙流体出现明显的高氯度[2]。随着埋深增加, 沉积物被压缩, 其中孔隙减少, 赋存水合物的沉积物中的流体被排出向上迁移。天然气水合物分解时释放其中的淡水, 引起孔隙水淡化, 造成沉积物孔隙水 Cl^-浓度降低[2, 24-25]。但仅根据沉积物孔隙水中 Cl^-浓度在垂向上的降低并不能完全指示水合物的分解活动, 如蛋白石失水、黏土矿物的自生成因等作用也可能导致 Cl^-浓度在垂向上的降低。而且, 当埋藏深度较深的水合物发生分解, 浅表层沉积物的 Cl^-浓度的垂向变化也并不明显[26]。因此, 孔隙水中的 Cl^-浓度受多种因素影响, 其对甲烷渗漏活动的指示作用并不可靠。

2.2 浅层沉积物及自生矿物的地球化学响应

2.2.1 W_{TS}/W_{TOC}

沉积物总碳(total carbon, TC)包括总无机碳(total inorganic carbon, TIC)和总有机碳(total organic carbon, TOC)两部分。总硫(total sulfur, TS)是指沉积物中各种形式的含铁硫化物的总和。海洋沉积物中含铁硫化物中的硫来源于两种途径: 硫酸盐还原菌还原有机质(OSR)产生 HS^-和甲烷-硫酸盐还原(AOM)产生 HS^-, HS^-与沉积物孔隙水中的活性铁作用形成含铁的硫化物。

在正常的有氧海洋环境中, 硫酸盐还原菌主要利用有机质产生 HS^-(反应式(1)), 在这种背景下, 沉积物 W_{TOC} 与 W_{TS} 不仅呈正相关关系(W 表示质量分数), 且 W_{TS}/W_{TOC} 的平均值约为 0.36[27]。但在南海南部 58S 柱状沉积物中的 W_{TOC} 与 W_{TS} 仅在部分层段存在相关性且 W_{TS}/W_{TOC} 的平均值接近 0.36, 其他层段不仅没有相关性, 且 W_{TS}/W_{TOC} 远大于 0.36[28](图 2)。相似的特征也存在于南海海槽、南海北部东沙海域获得的柱状沉积物中, 这些 W_{TOC} 与 W_{TS} 没有相关性且 W_{TS}/W_{TOC} 远大于 0.36 的层段, 沉积物具有较高的 W_{TIC} 以及自生碳酸盐矿物 $\delta^{13}C$ 在整个柱样中负偏程度最大的共同特征[29-30]。研究表明, 甲烷渗漏环境下消耗能量更少的 AOM 作用活跃, 产生的 HS^-和 HCO_3^-更多, 形成的铁硫化物也增多, 从而破坏了 W_{TOC} 和 W_{TS} 之间的相关关系, 也改变了 W_{TS}/W_{TOC}[28-31]。因此, 沉积物中 W_{TOC} 与 W_{TS} 的相关性及 W_{TS}/W_{TOC} 特征可以识别是否存在甲烷渗漏活动。该方法通过直接分析沉积物的化学组分, 具有分析测试简单快捷的优点, 尤其在识别缺乏自生碳酸盐岩的古甲烷渗漏活动中具有重要作用, 且可根据 W_{TS}/W_{TOC} 相对于平均值 0.36 的偏离程度定性反映 AOM 作用的强度。但 W_{TS}/W_{TOC} 叠合了 OSR 和 AOM 作用的共同影响, 因此, 在研究中应借助 W_{TOC} 的变化定性判断 OSR 对这一比值的贡献程度。

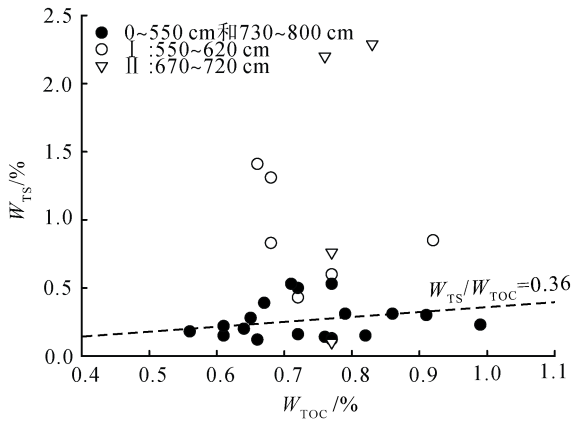


图 2 南海南部 58S 沉积岩心 W_{TOC} 与 W_{TS} 之间的关系[28]

Fig. 2 Relation between the weight percentage of total organic carbon (W_{TOC}) and that of total sulfur (W_{TS}) in core 58S[28]

2.2.2 自生碳酸盐岩的碳、氧同位素组成

自生碳酸盐岩是甲烷渗漏环境中最主要的矿物, 包括方解石(高镁方解石和低镁方解石)、文石、白云石等, 它们是甲烷由深部向上渗漏过程中, 在甲烷氧化菌和硫酸盐还原菌共同作用下形成的, 且当气源充足并伴有持续喷溢的甲烷流体时可在海底形成大范围的自生碳酸盐岩沉积, 如南海北部东沙海域的“九龙甲烷礁”和西沙海槽的“明珠甲烷礁”。作为水合物赋存区甲烷渗漏环境中最常见的矿物, 它的出现本身就指示了水合物分解时的甲烷渗漏活动。

生物成因甲烷和热解成因甲烷是形成天然气水合物的主要气源, 不同来源的甲烷具有不同的碳同位素组成: 生物成因甲烷的 $\delta^{13}C_{V\text{-}PDB}$＜–65‰(下标 V-PDB 表示相对标准样品 vienna-peedee belemnite, 下同)、热解成因甲烷的 $\delta^{13}C_{V\text{-}PDB}$= –50‰~–30‰[32]。无论何种来源, 自生碳酸盐岩的同位素组成都反映了其沉淀时流体的碳、氧同位素特征。水合物区甲烷发生 AOM 作用时碳同位素分馏程度低, 由流体中溶解无机碳形成的自生碳酸盐岩继承了天然气水合物甲烷偏负的碳同位素组成特征[33]。

自生碳酸盐岩的氧同位素组成也可反映其形成时的流体特征。天然气水合物结晶过程中发生同位素分馏, 优先与含 ^{18}O 的水分子结合, 使水合物晶格中的水比初始孔隙水的 ^{18}O 约高 2‰~3‰[34-35]。水合物分解形成的流体一般温度较低, 矿物与流体之间没有发生明显的氧同位素分馏效应, 释放富集 ^{18}O 的水分子。南海东沙东北冷泉区烟囱状碳酸盐岩的相关研究显示, 水合物分解释放的水对甲烷渗漏流体中的水的贡献可达 45.7%[36]。因此, 具有水合物分解释放水来源参与形成的自生碳酸盐岩的 $\delta^{18}O$ 相对于现代海水的 $\delta^{18}O$(接近于 0)明显偏高, 其 $\delta^{18}O_{PDB}$ 可达 5.37‰[37](下标 PDB 表示相对标准样品 peedee belemnite, 下同)。但沉积物中黏土矿物脱水作用形成的富集 ^{18}O 的流体($\delta^{18}O_{V\text{-}PDB}$=5‰~7‰)可能对自生碳酸盐岩的氧同位素组成产生影响, 同时明显亏损 ^{18}O 的大气降水也可能与地质历史时期甲烷渗漏流体形成的自生碳酸盐岩间发生同位素交换, 从而导致自生碳酸盐岩原有的 $\delta^{18}O$ 降低[38]。因此, 可将自生碳酸盐岩极其偏负的 $\delta^{13}C$ 和偏正的 $\delta^{18}O$ 特征相结合来探讨天然气水合物环境中的甲烷渗漏活动。但地质历史时期发生的甲烷渗漏活动并不一定都会在海底形成自生碳酸盐岩沉积, 该种方法在识别甲烷活动方面存在一定的局限性。

2.2.3 自生黄铁矿与自生石膏的硫同位素组成

沉积物孔隙水中活性铁含量充足时, 硫酸盐还原速率受控于有机质降解速率或甲烷厌氧氧化强度, 硫酸盐还原速率越快则越有利于自生黄铁矿的形成, 在硫酸盐还原过程中, 硫酸盐还原菌和甲烷厌氧氧化菌会优先选择利用其中较轻的 ^{32}S, 引起硫同位素的强烈分馏。因此, 硫酸盐还原速率决定了硫同位素的分馏程度, 硫酸盐还原速率慢, 则分馏程度高, 形成的自生硫化物 $\delta^{34}S$ 偏负, 反之, 硫酸盐还原速率较快, 分馏作用不彻底, 形成的自生硫化物 $\delta^{34}S$ 会相对正偏[39]。在甲烷渗漏环境 AOM 发育的沉积物中, 自生硫化物(FeS, FeS_2)往往具有 ^{34}S 相对富集的特征。布莱克海岭中的自生硫化物 $\delta^{34}S_{V\text{-}CDT}$ 为–46.6‰~23.6‰, 其中硫酸盐还原带中 $\delta^{34}S_{V\text{-}CDT}$ 较高(下标 V-CDT 表示相对标准样品 vienna-canyon diablo troilite, 下同), 为 12.7‰~23.6‰; 波罗的海、黑海以及马尔马拉海硫酸盐还原背景下, 硫化物的 $\delta^{34}S$ 也都呈现出正偏的特征[40], 自生硫化物中亚稳定的过渡产物铁硫化物最终转化为黄铁矿。在南海北部陆坡 NH-1 孔、冲绳海槽 79 站位 A 孔表层沉积物中, 自生黄铁矿 $\delta^{34}S$ 在 SMI 附近增加, 并且大于上部沉积物中自生黄铁矿的 $\delta^{34}S$, 同时伴随黄铁矿含量的增加(图 3)[39, 41]。研究认为, 当甲烷渗漏活动弱, 即甲烷通量较小, 相应的硫酸盐还原带的深度较深时, 浅表层沉积物中有机质硫酸盐还原作用占主导, 其较低的硫酸盐还原速率, 使得黄铁矿中硫同位素的分馏较为彻底, 从而出现黄铁矿 $\delta^{34}S$ 呈现较负且稳定的特征(图 3a)。当甲烷渗漏活动强, 即甲烷通量较大, 相应的硫酸盐还原带的深度较浅时, 浅表层沉积物中 AOM 作用占主导, 硫酸盐还原速率较大, 使得黄铁矿中硫同位素的分馏不彻底, 黄铁矿 $\delta^{34}S$ 呈现逐渐正偏的特征, 且正偏程度随甲烷通量增大而增大(图 3c)。因此, 甲烷渗漏活动引起的 AOM 反应提供了黄铁矿形成的重要硫源, 是自生黄铁矿硫同位素出现正偏的主要控制因素, 而自生黄铁矿 $\delta^{34}S$ 偏正的特征可作为甲烷渗漏活动的地质记录之一, 并且其正偏的程度能够定性地指示 AOM 强度大小。

自生石膏在世界各地的水合物环境中都有发现, 如东北太平洋水合物脊[42]、南沙海槽[43]、南海北部神狐海域[44]、南海珠江口盆地东北部[45]、非洲西南大陆边缘[46]。现代海水的 $\delta^{34}S_{V\text{-}CDT}$ 约为 21‰[47], 形成于现代海水沉积环境的石膏的硫同位素值应与海水硫同位素值相似。而甲烷渗漏环境下自生石膏的 $\delta^{34}S$ 常常高于海水硫同位素值, 这是由于天然气水合物分解释放的 CH_4 与 SO_4^{2-} 发生 AOM 反应, 细菌优先消耗 $^{32}SO_4^{2-}$, 残留流体中相对富集 $^{34}SO_4^{2-}$。反应产生的 HS^- 遇到孔隙水中的 Fe^{2+} 形成 FeS(化学反应式(3)), 反应过程中产生的 H^+ 促进了碳酸盐的溶解, 产生的 Ca^{2+} 与流体中相对富集的 $^{34}SO_4^{2-}$ 达到过饱和沉淀出石膏, 其 $\delta^{34}S$ 相对海水硫同位素值正偏。同时亚稳定的 FeS 通过多硫化物或硫化氢转变为黄铁矿 FeS_2(化学反应式(4)、(5)), 形成自生石膏-黄铁矿组合。部分石膏样品的 $\delta^{34}S$ 也会相对海水硫同位素值

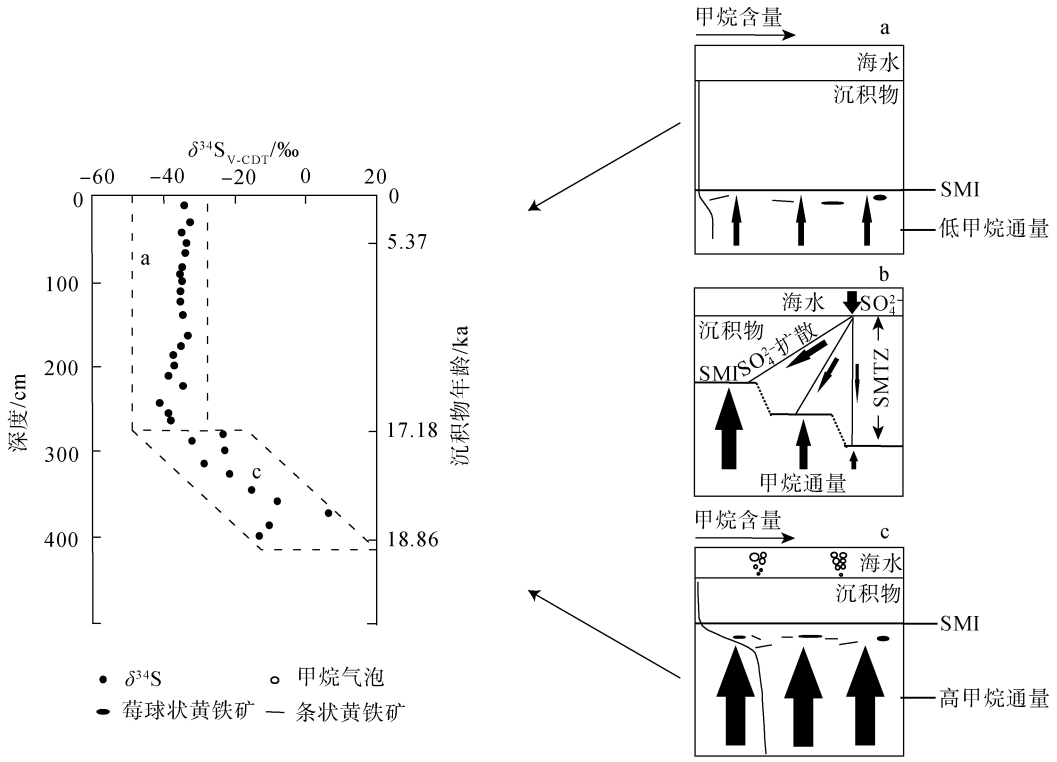


图 3　冲绳海槽 79 站位 A 孔自生黄铁矿硫同位素特征与甲烷渗漏模式(据文献[39]修改)

Fig. 3　Sulfur isotope of the authigenic pyrite and methane leakage pattern from the A hole of site 79 in the Okinawa Trough (modified from reference [39])

注: a: 代表低甲烷渗漏通量环境下, 自生黄铁矿 δ^{34}S 低且稳定的特征; b: 不同甲烷渗漏通量环境下, 硫酸盐-甲烷界面(SMI)深度的变化, 箭头的大小代表了甲烷渗漏通量的大小; c: 代表随着甲烷渗漏通量增加, 自生黄铁 δ^{34}S 逐渐增加的特征

负偏, 这种情况说明石膏中有来源于含铁硫化物原位氧化的硫酸根[45], 即海洋环境中 FeS_2 和亚稳定 FeS 通过与 O_2 反应转变为针铁矿(FeO(OH)), 反应过程产生 H^+和 SO_4^{2-} (化学反应式(6)、(7)), 引起 pH 降低, 引起碳酸盐溶解并释放 Ca^{2+}, Ca^{2+}和 SO_4^{2-}达到过饱和形成自生石膏。这种有氧环境下形成的石膏, 在沉积物中可能不会出现黄铁矿, 而可能出现针铁矿微结核, 且由于 FeS_2、FeS 亏损 ^{34}S, 铁硫化物的氧化反应不发生硫同位素分馏, 反应式(6)、(7)形成的 SO_4^{2-} 也亏损 ^{34}S, 因此, 自生石膏的 δ^{34}S 相对海水硫同位素值负偏[43]。南海珠江口盆地东北部 GMGS2-08 站位 4 个沉积物样品中石膏和黄铁矿的硫同位素数据显示, 海水硫酸盐和含铁硫化物均是自生石膏沉淀的重要硫源, 其中大约有 22%~63%的 SO_4^{2-} 来源于黄铁矿氧化的贡献[45], 表明自生石膏的形成是直接沉淀及含铁硫化物发生氧化等两种方式共同作用的结果。因此, 有氧环境下含铁硫化物氧化形成的石膏与缺氧环境下 AOM 作用形成的石膏的 δ^{34}S 相对于海水硫同位素值存在差异, 自生石膏-黄铁矿的组合以及自生石膏 δ^{34}S 相对于海水硫同位素值正偏反映了甲烷渗漏活动。但体系条件也会对自生石膏 δ^{34}S 产生一定影响, AOM 残留流体中相对富集 $^{34}SO_4^{2-}$ 是在相对封闭体系条件下, 而在开放体系条件下, 由于海水 SO_4^{2-} 的持续补充并不会导致残留流体中明显地富集 $^{34}SO_4^{2-}$, 可能不会造成石膏 δ^{34}S 相对海水硫同位素值正偏。

$$Fe^{2+}+HS^-\rightarrow FeS+H^+, \quad (3)$$

$$FeS+S^0\rightarrow FeS_2, \quad (4)$$

$$FeS+H_2S\rightarrow FeS_2+H_2, \quad (5)$$

$$4FeS+9O_2+6H_2O\rightarrow 4FeO(OH)+4SO_4^{2-}+8H^+, \quad (6)$$

$$4FeS_2+15O_2+10H_2O\rightarrow 4FeO(OH)+8SO_4^{2-}+16H^+. \quad (7)$$

2.2.4　微晶重晶石及“Ba 锋”

海底沉积物中 Ba 元素的主要来源有: 陆源、火山或热液源和生物源(自生源)[48-49]。其中浅海沉积物中的 Ba 主要来自于陆源输入, Ba 主要以硅酸盐相存在; 洋中脊和弧后盆地沉积物中的 Ba 主要来源于洋壳淋滤, 在环流的作用下与富硫酸盐的海水混合形成显晶重晶石[50]; 深海沉积物中的 Ba 主要是生物

(自生)成因, 即表层海水浮游生物死亡后分解释放溶解 Ba^{2+}, 与海水中 SO_4^{2-} 形成微晶重晶石, 通过沉降作用沉积于深海沉积物中。微晶 $BaSO_4$ 属于活性 Ba, 其在沉积埋藏过程中可能发生活化、迁移和再结晶, 这一过程称之为“Ba 循环”[48-53]。

甲烷渗漏环境孔隙水中 SO_4^{2-} 和 CH_4 之间 AOM 作用会影响沉积物中 Ba 的活化、迁移和再沉积。当孔隙水亏损 SO_4^{2-} 时, 重晶石的溶解度会大幅增加, 溶解钡的浓度会增加几个数量级[50, 54]。在甲烷渗漏区, 随着沉积物的不断埋藏, 生源重晶石向下迁移, 当迁移至 SMI 界面之下的硫酸盐亏损带时, 会发生溶解作用转化为溶解钡(Ba^{2+}), 溶解钡随甲烷渗漏流体在向上运移到 SMI 界面之上后, 与海水中向下扩散的 SO_4^{2-} 在浅层沉积物中再次沉淀形成重晶石(图 4)。许多甲烷渗漏活动区都发现呈分散状产出的重晶石结壳或结核以及微晶重晶石[50-52]。如果向上扩散的溶解钡和向下埋藏的重晶石连续循环, 最终可能在沉积剖面上形成钡含量异常高的带, 即“钡锋”[48, 50, 52](图 4a)。刚果扇两个沉积物柱样中固相钡的含量以及孔隙水中 Ba^{2+}的剖面变化记录了水合物的分解活动[55]; 南海北部陆坡 ODP1146 站位钻孔上部 185 m 范围内发育了 4 个“Ba 锋”, 其中发育于深度约 58 m 的“Ba 锋”(F3)与当前 SMI 深度一致, 且“Ba 锋”的最大值与冰期—间冰期转换时间对应, 其他 3 个为“古 Ba 锋”(F1、F2、F4), 这些古“Ba 锋”的位置代表了过去硫酸盐浓度为零的深度, 显示了甲烷渗漏活动在时间上的动态变化[56]。“Ba 锋”的形成至少需要 10^4~10^6 a 的时间[50], 因此, “Ba 锋”的存在说明较长时间内海底一直进行着相对稳定的甲烷渗漏活动。且当富含溶解钡的甲烷渗漏流体活动异常强烈时, 流体甚至穿透海底沉积层进入底层海水中, 与 SO_4^{2-} 作用并可在沉积物—海水界面之上形成丘状或烟囱状重晶石集合体。如圣克莱门特断裂、阿拉斯加边缘、墨西哥湾、秘鲁边缘、鄂霍次克海等天然气水合物赋存区海底的重晶石沉积[54]。

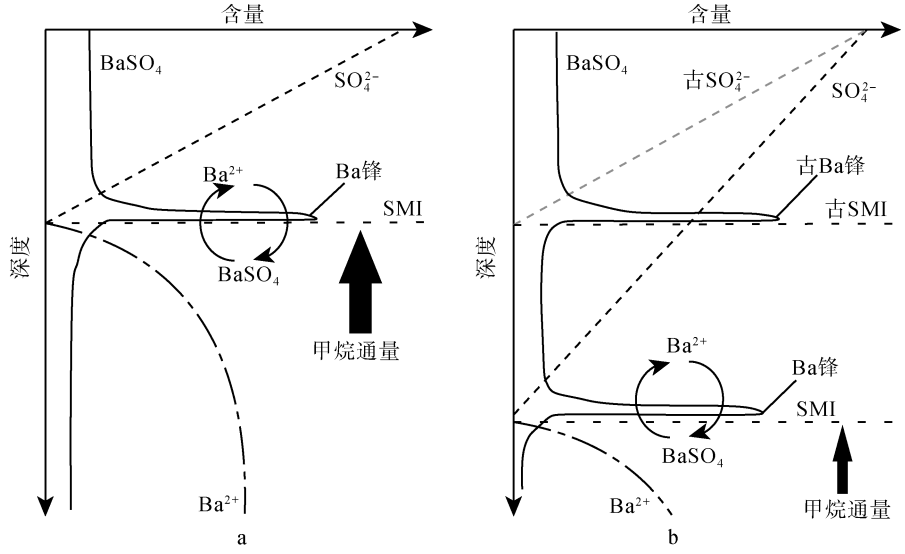


图 4　海相甲烷渗漏环境沉积物中 Ba 循环(据文献[48]修改)

Fig. 4　Theoretical cycling of barium in marine methane seep sediment (modified from reference [48])

注: a: 浅层沉积物中的重晶石($BaSO_4$)随着沉积物的不断埋藏向下迁移, 当迁移至 SMI 界面以下 SO_4^{2-} 亏损带时, $BaSO_4$ 溶解为 Ba^{2+}。Ba^{2+} 向上扩散到 SMI 界面以上含 SO_4^{2-} 区域再次沉淀为 $BaSO_4$。当向上扩散 Ba^{2+}的大于 $BaSO_4$ 向下迁移溶解产生的 Ba^{2+}时, 在 SMI 之上形成一个高钡含量带——“钡锋”。b: 当甲烷渗漏通量变小, SMI 将向下迁移, Ba 循环导致在原来的“钡锋”(古钡锋)之下形成一个新的“钡锋”。箭头的大小代表甲烷渗漏通量的大小

甲烷渗漏环境下再次沉淀的重晶石的硫同位素可记录同时期残留海水硫酸盐的硫同位素组成[57]。墨西哥湾冷泉区重晶石的 $\delta^{34}S_{V\text{-}CDT}$(18‰~80.4‰)和 $\delta^{18}O_{V\text{-}SMOW}$(7.5‰~26.7‰)(下标 V-SMOW 表示相对标准样品 vienna-standard mean ocean water, 下同)变化范围大, 远高于现代海水硫酸盐的同位素组成($\delta^{34}S_{V\text{-}CDT}$=21‰, $\delta^{18}O_{V\text{-}SMOW}$=9.7‰), 表明天然气水合物甲烷渗漏区 AOM 作用过程中, 微生物优先消耗较轻的 ^{32}S 而引起残留海水硫酸盐同位素组成偏重[58]。因此, 天然气水合物区沉积物柱样中钡含量

变化、异常峰值的存在及硫同位素值偏重等特征可作为反映水合物分解甲烷渗漏的重要指标。

2.3 生物的地球化学响应

2.3.1 底栖有孔虫壳体的稳定碳同位素组成

底栖有孔虫是海洋中广泛分布的一类微体生物，它们生活在海洋底部，死后其壳体能够在沉积物中大量保存，是深层海洋环境变化研究的良好材料。海底天然气水合物赋存区甲烷渗漏环境下也发现底栖有孔虫的分布，如墨西哥湾、加利福尼亚沿海、俄勒冈大陆边缘水合物脊、大西洋布莱克海台、爱尔兰海 Rockall 海槽、鄂霍次克海东南部、我国南海等[59]。生物成因甲烷和热解成因甲烷形成的天然气水合物的 $\delta^{13}C_{PDB}$ 异常低，一般为–94‰~–40‰，大部分≤–60‰[60]，低 $\delta^{13}C$ 的甲烷通过 AOM 作用最终进入溶解无机碳池和海洋生物骨骼，如有孔虫钙质壳体，因此，有孔虫壳体的偏负的 $\delta^{13}C$ 记录了甲烷渗漏活动[61-62]。墨西哥湾甲烷渗漏环境中底栖有孔虫的 $\delta^{13}C_{PDB}$ 在–3.6‰~–1.3‰内变化，而非甲烷渗漏环境下 $\delta^{13}C_{PDB}$ 为–0.9‰~0.4‰[63]；水合物脊现代甲烷渗漏点底栖有孔虫 $\delta^{13}C_{PDB}$ 平均值为–5.64‰~–1.28‰，而非甲烷渗漏点的 $\delta^{13}C_{PDB}$ 平均值为–0.85‰~–0.81‰，且化石和活体底栖有孔虫 $\delta^{13}C$ 没有显著差异，说明自生碳酸盐岩沉积对底栖有孔虫 $\delta^{13}C$ 的影响不大[64]。虽然有学者认为有孔虫壳体的 $\delta^{13}C$ 偏移主要是由于有孔虫壳体的后期成岩作用引起的[65]，如格陵兰海西南沉积物柱样中发现一些层位有孔虫 $\delta^{13}C$ 明显负偏，这些层位的有孔虫在电镜下观察到壳体表面有明显的自生碳酸盐颗粒附生，但研究显示该区的有孔虫壳体在生长过程中确实记录到了甲烷活动的信号，死后壳体的次生碳酸盐则进一步加剧了 $\delta^{13}C$ 负偏[66]。尽管有孔虫壳体后期自生碳酸盐成岩作用以及初级生产力增加导致沉积物有机碳的增加等都可能造成底栖有孔虫 $\delta^{13}C$ 负偏，但越来越多水合物赋存区底栖有孔虫的研究表明甲烷渗漏是解释底栖有孔虫碳同位素负偏移的主要机制，两者具有较好的耦合关系[67-69]。因此，底栖有孔虫的 $\delta^{13}C$ 负偏可以作为指示甲烷渗漏活动的一个重要的潜在指标。

2.3.2 生物标志化合物及其稳定碳同位素组成

甲烷渗漏形成的生态系统中，甲烷厌氧氧化菌(anaerobic methane-oxidizing archaea, MOA)和硫酸盐还原菌(sulfate-reducing bacteria, SRB)在海底碳循环和生物种群繁衍中发挥着重要作用，并主导着 AOM 这一最重要的生物地球化学过程[70-71]。海底甲烷渗漏区的甲烷氧化古菌将 CH_4 缺氧氧化成 HCO_3^-，硫酸盐还原菌将 SO_4^{2-} 还原为 HS^-，为细菌微生物提供生命所需的能量，使生物种群得以发育和繁衍，这些微生物在生命活动过程中会产生一系列特殊的保存在沉积物中的化合物，称为生物标志化合物[71]。与 AOM 相关的生物标志化合物分为 2 类：甲烷缺氧氧化古菌相关的生物标志化合物和硫酸盐还原菌相关的生物标志化合物。甲烷缺氧氧化古菌相关的生物标志化合物主要包括醚类异戊二烯(古细菌醇，简称 Ar)以及尾尾相连、不规则的类异戊二烯烃，如 2, 6, 11, 15-四甲基十六烷(C_{20} Crocetane)和 2, 6, 10, 15, 19-五甲基二十碳烷(C_{25} PMI)。硫酸盐还原菌相关的生物标志化合物中最典型的是脂肪酸和烷基甘油醚[72]。不同的甲烷渗漏区具有不同的甲烷缺氧氧化微生物群落，其产生的生物标志物也存在差异，但不管是何种类型细菌的生物标志化合物均明显亏损 ^{13}C，具有极负的 $\delta^{13}C$。研究显示 MOA 生物标志化合物 $\delta^{13}C_{PDB}$ 在–95.6‰~–65.7‰之间，SRB 生物标志化合物的 $\delta^{13}C_{PDB}$ 在–89.5‰~–57.7‰之间[71]；南海东沙东北部沉积物中生物标志化合物 $\delta^{13}C_{PDB}$ 介于–119.0‰~–74.2‰[73]；南海北部神狐海域冷泉碳酸盐烟囱的甘油醚类生物标志化合物 $\delta^{13}C_{V\text{-}PDB}$ 介于–104‰~–15‰[74]。这些研究表明微生物群落生命代谢过程中摄取了来自水合物分解产生的甲烷碳。因此，生物标志化合物的发现不仅能够证明 AOM 作用的存在和反应机制，其极负的 $\delta^{13}C$ 也指示了甲烷的渗漏活动。

3 讨论与展望

甲烷渗漏活动地球化学过程的复杂性决定了生物地球化学响应指标的多样性，目前可用于识别甲烷水合物潜在分布区沉积物-孔隙水体系地球化学响应的指标包括：浅表层沉积物孔隙水中 CH_4、SO_4^{2-}、Cl^-等离子浓度随深度的变化；浅层沉积物中全岩 W_{TOC} 和 W_{TS} 之间的相关性及比值；自生碳酸盐岩 $\delta^{13}C$ 和 $\delta^{18}O$；自生矿物重晶石、黄铁矿、自生石膏的 $\delta^{34}S$；有孔虫壳体和生物标志化合物的 $\delta^{13}C$ 等。

地球内部动力的各种变化引起水合物赋存区低温、高压的稳定条件遭到破坏而发生甲烷渗漏的现象在全球海区内普遍存在，目前天然气水合物赋存区甲烷渗漏活动识别研究还处于对单一指标的精细研究阶段，但单一指标识别存在很多不确定性。如孔

隙水中离子浓度的变化特征会受到非甲烷渗漏因素诸如有机质硫酸盐还原、黏土矿物脱水等因素影响; 有机质含量及其在硫酸盐还原过程中所占据的比重大小会影响 W_{TS}/W_{TOC}; 黏土矿物脱水、大气降水会影响自生碳酸盐岩的氧同位素组成; 开放或封闭体系条件会影响自生矿物(黄铁矿、石膏、重晶石)的硫同位素组成; 有孔虫壳体的碳同位素组成也会受到后期成岩作用的影响。因此, 本文通过多项地球化学指标的对比分析认为, 孔隙水中的 CH_4、SO_4^{2-} 浓度及 $\delta^{13}C_{DIC}$ 可以用来识别目前正在发生的甲烷渗漏活动; 而沉积物中的 W_{TS}、自生矿物的 $\delta^{34}S$ 组成、钡含量及其异常峰值和生物标志化合物的 $\delta^{13}C$ 组成等指标的联合使用可以更真实地反映地质历史时期天然气水合物赋存区的甲烷渗漏活动。因此, 在识别天然气水合物赋存区甲烷渗漏活动的实际研究过程中, 需要将孔隙水和沉积物两种介质的多种指标相结合。

天然气水合物是一种绿色低碳高效的非常规能源, 被认为是未来替代常规油气资源的最理想的新能源, 现已成为全球非常规能源勘探开发的首要着力点和世界天然气水合物资源大国及地区的共同选择。天然气水合物同时也是自然界中一个不可忽视的不稳定碳库, 大量的水合物分解甲烷渗漏将会加剧大气温室效应及生态平衡的破坏, 对海洋生态环境以及全球气候变化产生重大影响。因此, 天然气水合物的勘探和稳定性研究具有重要的实际意义和科学意义。地球化学方法是识别甲烷渗漏活动最有效的手段之一, 随着非传统稳定同位素(Fe、Ca、Mg 等)和沉积物氧化还原敏感元素(Mo、V、U 等)等指标逐步加入到甲烷渗漏活动研究行列, 甲烷渗漏活动地球化学响应指标将进一步得到丰富和拓展。沉积物-孔隙水体系地球化学响应指标的研究不仅可以准确识别甲烷渗漏活动, 寻找天然气水合物潜在分布区, 还可用于评估天然气水合物资源量及其潜在的环境效应, 重建地质历史时期古甲烷渗漏事件, 研究地质历史时期极端气候事件与天然气水合物失稳分解甲烷渗漏之间的关系, 因此, 该项研究对于天然气水合物勘探和开采具有非常重要的意义。

致谢: 图件绘制得到了中国科学院南海海洋研究所李牛副研究员的热心帮助, 两位审稿专家给出了详细的修改意见, 在此表示衷心的感谢。

参考文献:

[1] Paull C K, Dillon W P. Natural gas hydrates: Occurrence, distribution, and detection[J]. American Geophysical Union Geophysical Monograph, 2001, 124: 3-18.

[2] 吴时国, 王秀娟, 陈端新, 等. 天然气水合物地质概论[M]. 北京: 科学出版社, 2015.
Wu Shiguo, Wang Xiujuan, Chen Duanxin, et al. The Geology Introduction of the Gas Hydrate[M]. Beijing: Science Press, 2015.

[3] 何家雄, 颜文, 祝有海, 等. 全球天然气水合物成矿气体成因类型及气源构成与主控因素[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2013, 33(2): 121-128.
He Jiaxiong, Yan Wen, Zhu Youhai, et al. Genetic types of gas hydrate in the world and their main controlling factors[J]. Marine Geology and Quaternary Geology, 2013, 33(2): 121-128.

[4] Skarke A, Ruppel C, Kodis M, et al. Widespread methane leakage from the sea floor on the northern US Atlantic margin[J]. Nature Geoscience, 2014, 7(9): 657-661.

[5] Boetius A, Wenzhöfer F. Seafloor oxygen consumption fuelled by methane from cold seeps[J]. Nature Geoscience, 2013, 6(9): 725-734.

[6] Katz M E, Pak D K, Dickens G R, et al. The source and fate of massive carbon input during the latest Paleocene thermal maximum[J]. Science, 1999, 286: 1531-1533.

[7] 王钦贤, 陈多福. 地质历史时期天然气水合物分解释放的地质地球化学证据[J]. 现代地质, 2010, 24(4): 552-559.
Wang Qinxian, Chen Duofu. Geological and geochemical evidence for massive dissociation of gas hydrate in the geological history[J]. Geoscience, 2010, 24(4): 552-559.

[8] 刘杰, 孙美静, 苏明, 等. 海底泥底辟(泥火山)对天然气水合物成藏的影响[J]. 地质科技情报, 2015, 34(5): 98-104.
Liu Jie, Sun Meijing, Su Ming, et al. Influence of submarine mud diapirs (mud volcanoes) on gas hydrate accumulation[J]. Geological Science and Technology Information, 2015, 34(5): 98-104.

[9] Kvenvolden K A. Methane hydrates and global climate[J]. Global Biogeochemical Cycles, 1988, 2: 221-229.

[10] Bains S, Corfield R M, Norris R D. Mechanisms of climate warming at the end of the Paleocene[J]. Science, 1999, 285: 724-727.

[11] 黄怡, 王淑红, 颜文, 等. 南海北部东沙海域天然气水合物分解事件及其与海底滑塌的关系[J]. 热带海洋学报, 2018, 37(4): 61-69.
Huang Yi, Wang Shuhong, Yan Wen, et al. Gas hydrate dissociation event and its relationship with submarine slide in Dongsha Area of northern South China Sea[J]. Journal of Tropical Oceanography, 2018, 37(4): 61-69.

[12] 彭晓彤, 周怀阳, 陈光谦, 等. 论天然气水合物与海底地质灾害、气象灾害和生物灾害的关系[J]. 自然灾害学报, 2002, 11(4): 18-22.
Peng Xiaotong, Zhou Huaiyang, Chen Guangqian, et al. Environmental disaster of gas hydrate: Its relationship with submarine geology hazard, climate hazard and biology hazard[J]. Journal of Natural Disasters, 2002, 11(4): 18-22.

[13] Wu Lushan, Yang Shengxiong, Liang Jinqiang, et al. Variations of pore water sulfate gradients in sediments as indicator for underlying gas hydrate in Shenhu Area, the South China Sea[J]. Science China: Earth Sciences, 2013, 56(4): 530-540.

[14] 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: 131-154.

[15] Mazumdar A, Joao H M, Peketi A, et al. Geochemical and geological constraints on the composition of marine sediment pore fluid: possible link to gas hydrate deposits[J]. Marine and Petroleum Geology, 2012, 38(1): 35-52.

[16] Meister P, Liu B, Ferdelman T G, et al. Control of sulphate and methane distributions in marine sediments by organic matter reactivity[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2013, 104: 183-193.

[17] Treude T, Niggemann J, Kallmeyer J, et al. Anaerobic oxidation of methane and sulfate reduction along the Chilean continental margin[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2005, 69(11): 2767-2779.

[18] Pohlman J W, Riedel M, Bauer J E, et al. Anaerobic methane oxidation in low-organic content methane seep sediments[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2013, 108: 184-201.

[19] Kastner M, Torres M E, Solomon E A, et al. Marine pore fluid profiles of dissolved sulfate: Do they reflect in situ methane fluxes?[J]. Fire in the Ice, 2008, 8(3): 6-8.

[20] Mazumdar A, Peketi A, Joao H M, et al. Pore-water chemistry of sediment cores off Mahanadi Basin, Bay of Bengal: Possible link to deep seated methane hydrate deposit[J]. Marine and Petroleum Geology, 2014, 49: 162-175.

[21] 杨涛, 蒋少涌, 杨竞红, 等. 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[J]. 现代地质, 2005, 19(1): 55-60.
Yang Tao, Jiang Shaoyong, Yang Jinghong, et al. Anomaly of Ammonia and Phosphate concentration in pore waters: A potential geochemical indicator for prospecting marine gas hydrate[J]. Geoscience, 2005, 19(1): 55-60.

[22] 李清, 蔡峰, 梁杰, 等. 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[J]. 中国科学: 地球科学, 2015, 45(5): 676-687.
Li Qing, Cai Feng, Liang Jie, et al. Geochemical constraints on the methane seep activity in western slope of the middle Okinawa Trough, the East China Sea[J]. Science China: Earth Sciences, 2015, 45(5): 676-687.

[23] Borowski W S, Paull C K, Ussler W III. Marine pore-water sulfate profiles indicate in situ methane flux from underlying gas hydrate[J]. Geology, 1996, 24(7): 655-658.

[24] Torres M E, Wallmann K, Trehu 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: 225-241.

[25] 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, 43(3): 329-338.
Yang Tao, Jiang Shaoyong, Ge Lu, et al. Geochemistry of pore waters from HQ-1PC of the Qiongdongnan Basin, northern South China Sea, and its implications for gas hydrate exploration[J]. Science China: Earth Sciences, 2013, 43(3): 329-338.

[26] 杨涛, 蒋少涌, 葛璐, 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, 54(20): 3231-3240.
Yang Tao, Jiang Shaoyong, Ge Lu, et al. Geochemical characteristics of pore water in shallow sediments from Shenhu area of South China Sea and their significance for gas hydrate occurrence[J]. Chinese Science Bulletin, 2009, 54(20): 3231-3240.

[27] Berner R A. Burial of organic carbon and pyrite sulfur in the modern ocean: its geochemical and environmental significance[J]. American Journal of Science, 1982, 282(4): 451-473.

[28] Li N, Yang X Q, Peng J, et al. Paleo-cold seep activity in the southern South China Sea: Evidence from the geochemical and geophysical records of sediments[J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2018, 168: 106-111.

[29] Sato H, Hayashi K, 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: 47-55.

[30] Li N, Feng D, Chen L Y, et al. Using sediment geochemistry to infer temporal variation of methane flux at a cold seep in the South China Sea[J]. Marine and Petroleum Geology, 2016, 77: 835-845.

[31] Lim Y C, Lin S, Yang T F, et al. Variations of methane

induced pyrite formation in the accretionary wedge sediments offshore southwestern Taiwan[J]. Marine and Petroleum Geology, 2011, 28(10): 1829-1837.

[32] Paull C K, Chanton J P, Neumann A C, et al. Indicators of methane-derived carbonates and chemosynthetic organic carbon deposits: examples from the Florida Escarpment[J]. Palaios, 1992, 7(4): 361-375.

[33] Tong H P, Feng D, Cheng H, et al. Authigenic carbonates from seeps on the northern continental slope of the South China Sea: New insights into fluid sources and geochronology[J]. Marine and Petroleum Geology, 2013, 43: 260-271.

[34] Aloisi G, Pierre C, Rouchy J M, et al. Methane-related authigenic carbonates of eastern Mediterranean Sea mud volcanoes and their possible relation to gas hydrate destabilization[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2000, 184: 321-338.

[35] Feng D, Chen D F, Roberts H H. Petrographic and geochemical characterization of seep carbonate from Bush Hill (GC 185) gas vent and hydrate site of the Gulf of Mexico[J]. Marine and Petroleum Geology, 2009, 26(7): 1190-1198.

[36] 韩喜球, 杨克红, 黄永样. 南海东沙东北冷泉流体的来源和性质: 来自烟囱状冷泉碳酸盐岩的证据[J]. 科学通报, 2013, 58(19): 1865-1873.
Han Xiqiu, Yang Kehong, Huang Yongyang. Origin and nature of cold seep in northeastern Dongsha area, the South China Sea: Evidence from chimney-like seep carbonates[J]. Chinese Science Bulletin, 2013, 58(19): 1865-1873.

[37] 陈芳, 陆红锋, 刘坚, 等. 南海东北部陆坡天然气水合物多期次分解的沉积地球化学响应[J]. 地球科学, 2016, 41(10): 1619-1629.
Chen Fang, Lu Hongfeng, Liu Jian, et al. Sedimentary geochemical response to gas hydrate episodic release on the Northeastern Slope of the South China Sea[J]. Earth Science, 2016, 41(10): 1619-1629.

[38] 冯东, 陈多福, 苏正, 等. 海底天然气渗漏系统微生物作用及冷泉碳酸盐岩的特征[J]. 现代地质, 2005, 19(1): 26-32.
Feng Dong, Chen Duofu, Su Zheng, et al. Characteristics of cold seep carbonates and microbial processes in gas seep system[J]. Geoscience, 2005, 19(1): 26-32.

[39] 王蒙, 蔡峰, 李清, 等. 冲绳海槽 79 站位 A 孔甲烷渗漏影响下的自生黄铁矿及其硫同位素特征[J]. 中国科学: 地球科学, 2015, 45: 1819-1828.
Wang Meng, Cai Feng, Li Qing, et al. Characteristics of authigenic pyrite and its sulfur isotopes influenced by methane seep at Core A, Site 79 of the middle Okinawa Trough[J]. Science China: Earth Sciences, 2015, 45: 1819-1828.

[40] Borowski W S, Rodriguez N M, Paull C K, et al. Are ^{34}S-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.

[41] 蒲晓强, 钟少军, 于雯泉, 等. 南海北部陆坡 NH-1 孔沉积物中自生硫化物及其硫同位素对深部甲烷和水合物存在的指示[J]. 科学通报, 2006, 51(24): 2874-2880.
Pu Xiaoqiang, Zhong Shaojun, Yu Wenquan, et al. The indication of authigenic sulfide and its sulfur isotopes in the sediments of the NH-1 pore in the northern South China Sea on the presence of deep methane and hydrate[J]. Chinese Science Bulletin, 2006, 51(24): 2874-2880.

[42] 王家生, Suess E, Rickert D. 东北太平洋天然气水合物伴生沉积物中自生石膏矿物[J]. 中国科学(D 辑), 2003, 33(5): 433-441.
Wang Jiasheng, Suess E, Rickert D. Authigenic gypsum in gas hydrate associated sediments in Northeastern Pacific[J]. Science in China (Series D), 2003, 33(5): 433-441.

[43] 陈忠, 颜文, 陈木宏, 等. 南沙海槽表层沉积自生石膏-黄铁矿组合的成因及其对天然气渗漏的指示意义[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2007, 27(2): 91-100.
Chen Zhong, Yan Wen, Chen Muhong, et al. Formation of authigenic gypsum and pyrite assemblage and its significance to gas ventings in Nansha Trough, South China Sea[J]. Marine Geology and Quaternary Geology, 2007, 27(2): 91-100.

[44] Lin Z Y, Sun X M, Lu Y, et al. Stable isotope patterns of coexisting pyrite and gypsum indicating variable methane flow at a seep site of the Shenhu area, South China Sea[J]. Journal of Asian Earth Science, 2016, 123: 213-223.

[45] Lin Q, Wang J S, Algeo T J, et al. Formation mechanism of authigenic gypsum in marine methane hydrate settings: evidence from the northern South China Sea[J]. Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers, 2016, 115: 210-220.

[46] Pierre C. Origin of the authigenic gypsum and pyrite from active methane seeps of the southwest African Margin[J]. Chemical Geology, 2017, 449: 158-164.

[47] Rees C E, Jenkins W J, Monster J. The sulphur isotopic composition of oceanic water sulphate[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1978, 42(4): 377-381.

[48] 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.

[49] 张俊, 孟宪伟, 葛倩, 等. 气候变化和早期成岩作用

对南海北部陆坡沉积物 Ba 循环的影响[J]. 海洋科学进展, 2013, 31(4): 478-484.
Zhang Jun, Meng Xianwei, Ge Qian, et al. Effects of climate change and early diagenesis on Barium cycling in sediments from the northern slope of the South China Sea[J]. Advance in Marine Science, 2013, 31(4): 478-484.

[50] 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: 125-139.

[51] McManus J, Berelson W M, Klinkhammer G P, et al. Geochemistry of barium in marine sediments: Implications for its use as a paleoproxy[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1998, 62: 3453-3473.

[52] Riedinger N, Kasten S, Gröger J, et al. Active and buried authigenic barite fronts in sediments from the Eastern Cape Basin[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2006, 241: 876-887.

[53] Henkel S, Mogollon J M, Nöthen K, et al. Diagenetic barium cycling in Black Sea sediments: A case study for anoxic marine environments[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2012, 88: 88-105.

[54] 冯东, 陈多福. 海底沉积物孔隙水钡循环对天然气渗漏的指示[J]. 地球科学进展, 2007, 22(1): 49-57.
Feng Dong, Chen Duofu. Barium cycling in pore water of seafloor sediment indicator of methane fluxes[J]. Advances in Earth Science, 2007, 22(1): 49-57.

[55] Kasten S, Nöthen K, Hensen C, et al. Gas hydrate decomposition recorded by authigenic barite at pockmark sites of the northern Congo Fan[J]. Geo-Marine Letters, 2012, 32: 515-524.

[56] 孟宪伟, 张俊, 夏鹏. 南海北部陆坡沉积物“Ba 锋”及其天然气水合物分解指示意义[J]. 海洋学报, 2014, 36(2): 33-39.
Meng Xianwei, Zhang Jun, Xia Peng. Barium fronts in core sediments from slope of the South China Sea and its implication for decomposition of gas hydrate[J]. Acta Oceanologica Sinica, 2014, 36(2): 33-39.

[57] Torres M E, Bohrmann G, Dube T E, et al. Formation of modern and Paleozoic stratiform barite at cold methane seeps on continental margins[J]. Geology, 2003, 31(10): 897-900.

[58] Feng D, Roberts H H. Geochemical characteristics of the barite deposits at cold seeps from the northern Gulf of Mexico continental slope[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2011, 309: 89-99.

[59] 陈芳, 周洋, 刘广虎. 冷泉甲烷渗漏环境底栖有孔虫研究回顾与前景[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2011, 31(2): 145-152.
Chen Fang, Zhou Yang, Liu Guanghu. A review of studies on benthic foraminifera in cold methane seeps environment[J]. Marine Geology and Quaternary Geology, 2011, 31(2): 145-152.

[60] Jahren A H, Arens N C, Sarmiento G, et al. Terrestrial record of methane hydrate dissociation in the Early Cretaceous[J]. Geology, 2001, 29(2): 159-162.

[61] Smith L M, Sachs J P, Jennings A E, et al. Light delta C-13 events during deglaciation of the East Greenland continental shelf attributed to methane release from gas hydrate[J]. Geophysical Research Letters, 2001, 28(11): 2217-2220.

[62] 陈芳, 苏新, 陆红锋, 等. 南海北部浅表层沉积底栖有孔虫碳同位素及其对富甲烷环境的指示[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2007, 27(4): 1-7.
Chen Fang, Su Xin, Lu Hongfeng, et al. Carbon stable isotopic composition of benthic foraminifera from the north of South China Sea: Indicator of methane rich environment[J]. Marine Geology and Quaternary Geology, 2007, 27(4): 1-7.

[63] Gupta B K S, Aharon P. Benthic foraminifera of bathyal hydrocarbon vents of the Gulf of Mexico: Initial report on communities and stable isotopes[J]. Geo- Marine Letters, 1994, 14: 88-96.

[64] Hill T M, Kennett J P, Valentine D L. Isotopic evidence for the incorporation of methane-derived carbon into foraminifera from modern methane seeps, Hydrate Ridge, Northeast Pacific[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2004, 68(22): 4169-4627.

[65] Torres M E, Mix A C, Kinports K, et al. Is methane venting at the seafloor record by $\delta^{13}C$ of benthic foraminifera shells?[J]. Paleoceanography, 2003, 18(3): 1062.

[66] Millo C, Sarnthein M, Erlenkeuser H, et al. Methane-driven late Pleistocene $\delta^{13}C$ minima and overflow reversals in the southwestern Greenland Sea[J]. Geology, 2005, 33(11): 873-876.

[67] 李清, 王家生, 蔡峰, 等. 自生碳酸盐岩与底栖有孔虫碳同位素特征对多幕次甲烷事件的耦合响应: 以 IODP311 航次 1328 和 1329 站位为例[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2015, 35(5): 37-46.
Li Qing, Wang Jiasheng, Cai Feng, et al. Carbon stable isotopes of authigenic carbonates and benthic foraminifera recovered from sites U1328 and U1329AS co-indicators of episodic methane seep events in the Cascadia Margin[J]. Marine Geology and Quaternary Geology, 2015, 35(5): 37-46.

[68] 陈芳, 周洋, 吴聪, 等. 珠江口盆地东部陆坡末次冰期天然气水合物: 冷泉活动的记录与时间[J]. 地学前缘, 2017, 24(4): 66-77.
Chen Fang, Zhou Yang, Wu Cong, et al. Records and

timing of gas hydrate and cold seep activity during the Last Glacial Period from the east of the Pearl River Mouth Basin, the South China Sea[J]. Earth Science Frontiers, 2017, 24(4): 66-77.

[69] Panieri G, James R H, Camerlenghi A, et al. Record of methane emissions from the West Svalbard continental margin during the last 23.500 yrs revealed by $\delta^{13}C$ of the benthic foraminifera[J]. Global and Planetary Change, 2014, 122: 151-160.

[70] Boetius A, Ravenschlag K, Schubert C J, et al. A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane[J]. Nature, 2000, 407: 623-626.

[71] 管红香, 陈多福, 宋之光. 冷泉渗漏区海底微生物作用及生物标志化合物[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2007, 27(5): 75-83.
Guan Hongxiang, Chen Duofu, Song Zhiguang. Biomarkers and bacterial processes in the sediments of gas seep site[J]. Marine Geology and Quaternary Geology, 2007, 27(5): 75-83.

[72] Niemann H, Elvert M. Diagnostic lipid biomarker and stable carbon isotope signatures of microbial communities mediating the anaerobic oxidation of methane with sulphate[J]. Organic Geochemistry, 2008, 39(12): 1668-1677.

[73] 于晓果, 韩喜球, 李宏亮, 等. 南海东沙东北部甲烷缺氧氧化作用的生物标志化合物及其碳同位素组成[J]. 海洋学报, 2008, 30(3): 77-84.
Yu Xiaoguo, Han Xiqiu, Li Hongliang, et al. Biomarkers and carbon isotope composition of anaerobic oxidation of methane in sediments and carbonates of northeastern part of Dongsha, South China Sea[J]. Acta Oceanologica Sinica, 2008, 30(3): 77-84.

[74] 葛璐, 蒋少涌, 杨涛, 等. 南海北部神狐海域冷泉碳酸盐烟囱的甘油醚类生物标志化合物及其碳同位素组成[J]. 科学通报, 2011, 56(14): 1124-1131.
Ge Lu, Jiang Shaoyong, Yang Tao, et al. Glycerol ether biomarkers and their carbon isotopic compositions in a cold seep carbonate chimney from the Shenhu area, northern South China Sea[J]. Chinese Science Bulletin, 2011, 56(14): 1124-1131.

Geochemical response characteristics of methane seepage activities in gas hydrate zones

CHENG Jun[1, 2, 3], WANG Shu-hong[1, 2], HUANG Yi[1, 2, 3], YAN Wen[1, 2, 3]

(1. South China Sea Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510301, China; 2. Key Laboratory of Ocean and Marginal Sea Geology, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510301, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Received: Apr. 26, 2018
Key words: gas hydrate; methane seepage; geochemical response characteristics

Abstract: This study summarized the research progress of the geochemical response indices of methane seepage in gas hydrate zones and analyzed the respective problems of applying any single indicator, including the concentrations of CH_4, SO_4^{2-}, and Cl^- in the interstitial water of shallow surface sediment changes with depth; correlation and ratio between the weight percentage of sedimentary total organic carbon (W_{TOC}) and that of sedimentary total sulfur (W_{TS}) of total bulk in shallow surface sediment; the carbon and oxygen isotope composition of the authigenic carbonate; the sulfur isotope composition of authigenic barite, pyrite, and gypsum; and the carbon isotope composition of the benthic foraminifera shells and biomarkers. The results show that the carbon isotope composition of the dissolved inorganic carbon and the CH_4 and SO_4^{2-} concentrations in the interstitial water can be used to identify the current methane leakage; moreover, the combination of W_{TS}, the sulfur isotope composition of authigenic minerals (barite, pyrite, and gypsum), the barium content variation and barium fronts, and the carbon isotope composition of biomarkers can exactly reflect the occurrence of methane leakage during geological history. Therefore, the multiple geochemical indicators of sediment and interstitial water can be combined in the related research cases. With the advances of non-traditional stable isotopes (e.g., Fe, Ca, and Mg) and sediment redox-sensitive elements (e.g., Mo, V, and U), the new geochemical response indices of methane seepage are expected to be determined. Ultimately, the studies regarding combined geochemical indicators of methane seepage will provide a valuable tool to explore gas hydrate and understand its formation and decomposition processes.

(本文编辑：刘珊珊)