

珠江口及其邻近海域沉积物甲烷-硫酸根 界面分布深度及影响因素*

吴自军^{1,2} 周怀阳¹ 彭晓彤¹

(1. 同济大学海洋地质国家重点实验室 上海 200092; 2. 中国科学技术大学地球与空间学院 合肥 230026)

提要 利用化学和稳定同位素化学等方法分析研究区沉积物间隙水甲烷和硫酸根、pH 和 ΣCO_2 以及 $\delta^{13}\text{C}\text{-CH}_4$ 和 $\delta^{13}\text{C}\text{-}\Sigma\text{CO}_2$ 的垂直剖面分布。结果显示, 间隙水硫酸根浓度呈线性梯度减小, 至沉积物甲烷-硫酸盐界面(sulfate-methane interface, SMI)附近, 硫酸盐几乎全部消耗而甲烷浓度急剧增大; 与此同时, 间隙水 pH 和 ΣCO_2 在该深度位置明显升高。间隙水地球化学特征揭示了沉积物发生了 AOM 作用。在 AOM 过程中, 由于 $^{12}\text{CH}_4$ 氧化速率较 $^{13}\text{CH}_4$ 快, 故引起沉积物间隙水剩余甲烷的碳同位素偏重, 而 $\delta^{13}\text{C}\text{-}\Sigma\text{CO}_2$ 值变为极负。珠江口 QA11-2、QA12-9、QA12-14 和 GS-1 四个站位 SMI 对应深度分别为 12cm、38cm、50cm 和 204cm, 而南海 BD-7 站位由间隙水硫酸根剖面变化推算约为 600cm。从珠江河口到南海沉积物, 由于受陆源输入的减少, 表层沉积物有机质含量呈降低趋势。有机质输入量及其活性的高低是制约了沉积物 SMI 分布深浅的关键因素, 这是由于高含量的活性有机质一方面可加速间隙水硫酸根通过有机质再矿化分解作用途径消耗; 另一方面可引起向上扩散进入 AOM 反应带的甲烷通量增大, 使得通过 AOM 作用的硫酸根消耗通量相应增大, 其结果造成沉积物 SMI 的上移。根据沉积物 C/N 比值以及 ^{13}C 剖面变化, 推断 AOM 作用的可能发生机制是由于在沉积物表层再矿化作用过程中, 因一部分活性有机质被大量消耗, 导致进入沉积物硫酸根还原带底部的活性有机质数量相应减少, 从而引起部分硫酸根转为与甲烷发生反应, 并在微生物的作用下完成 AOM 过程。

关键词 沉积物间隙水, 硫酸根还原, 甲烷厌氧氧化(AOM), 甲烷-硫酸根界面(SMI)

中图分类号 P734

沉积物内部通常会发生一系列以微生物为媒介的生物地球化学反应即有机质再矿化(remineralization)过程。由于这些反应的吉布斯自由能大小存在差异, 使得微生物按一定次序利用不同的电子受体氧化消耗沉积物有机质(Froelich *et al.*, 1979)。就海洋沉积物而言, 由于其间隙水中 SO_4^{2-} 的浓度相对于 O_2 、 NO_3^- 、 Fe^{3+} 、 Mn^{4+} 等电子受体要高出几个数量级, 故这些电子受体通常在沉积物-水界面以下几个厘米的深度即消耗殆尽, 转而主要发生硫酸根还原和产甲烷过程(Martens *et al.*, 1998)。对于富含有机质的海洋

沉积物, 产甲烷过程可在沉积物-水界面以下相对较浅的深度上发生并形成较高浓度的甲烷, 这些甲烷的主要归宿有: (1)向上覆沉积物扩散迁移; (2)以溶解气体相保存于沉积物中或在适宜的条件下形成甲烷水合物; (3)以冒气泡的方式直接进入上覆水体(Martens *et al.*, 1980)。当甲烷向上覆沉积物扩散迁移的过程中, 大部分以厌氧氧化(Anaerobic oxidation of methane, AOM)的方式消耗, 并在沉积物硫酸根还原带底部形成明显的硫酸盐-甲烷界面(sulfate-methane interface, SMI)(Burns, 1998)。诸多研究根据甲烷浓度

* 国家自然科学基金资助项目, 40803020 号, 同济大学海洋地质重点实验室开放基金项目, MG023 号。

通讯作者: wuzj@tongji.edu.cn

收稿日期: 2008-05-14, 收修改稿日期: 2009-03-16

分布(Martens *et al.*,1977)、放射性同位素示踪(Fossing *et al.*,2000; Jørgensen *et al.*,2001)、稳定同位素变化(Blair *et al.*, 1995; Martens *et al.*,1999)和利用成岩(对流-反应-扩散)模型(Devol *et al.*, 1984;Niewöhner *et al.*,1998)等方法为海洋沉积物 AOM 过程的发生提供了有力的证据。近年来,一些学者利用现代分子微生物学和地球化学交叉的研究手段揭示了 AOM 发生过程的调控机理,认为该过程是由甲烷氧化古菌和硫酸根还原菌互养作用的结果,其反应式可表述为:

$$\text{CH}_4 + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{HS}^- + \text{H}_2\text{O}$$
 (Boetius *et al.*, 2000; Orphan *et al.*, 2001)。

沉积物有机质和甲烷的扩散通量是控制 AOM 发生及其强度大小的重要因素。Niewöhner 等(1998)报道了纳米比亚上升流海区富含有机质沉积物中 96%—100%的甲烷通过 AOM 过程消耗;Treude 等(2005)通过对智利大陆边缘不同水深的海洋沉积物研究,认为有机质含量高低不仅影响沉积物中的甲烷扩散通量,而且还影响 AOM 的速率大小和间隙水中硫酸根的消耗,从而制约了沉积物中 SMI 的分布深度。如阿拉斯加州 Skan 海湾沉积物因有机质含量高,SMI 位于沉积物-水界面 25—35cm 以下(Reeburgh, 1980);相反,Blake 洋脊深海沉积物有机质含量较低,SMI 则位于沉积物-水界面 20 m 以下(Borowski *et al.*,1999)。由于海洋沉积物有机质含量的空间分布不同,相应地甲烷扩散通量及 AOM 速率大小也存在明显的分布差异。与一般海洋沉积物相比,海底水合物冷泉渗漏区的甲烷不是以扩散混合形式而是在压力梯度的作用下沿着构造裂隙和断层运移,这样为 AOM 作用的发生提供了充足的甲烷来源,因此海底水合物冷泉渗漏区沉积物甲烷扩散通量和 AOM 速率大小相对与一般海洋沉积物通常要高出几个数量级,相应的 SMI 深度亦明显变浅(Haese *et al.*,2003; Joye *et al.*,2004)。

AOM 有效地阻止了海洋沉积物产生的甲烷进入大气圈,据估算,该过程年消耗甲烷约为 25—94Tg,占大气圈各类甲烷“源”年排放总量的 5%—20% (Reeburgh, 1988)。可见,AOM 作用不仅是海洋碳循环过程研究中一个不容忽视的环节,同时其在调控全球甲烷收支平衡以及缓解因甲烷引起的温室效应等方面也扮演了十分重要的角色。

国内有关海洋沉积物硫酸盐还原研究已有报道,如宋金明等(1991)对东海沉积物硫酸盐垂直分布进行了研究,提出了硫酸盐的扩散-平流-反应模式;黄凤

鹏等(2007)对渤海中部水域表层沉积物硫酸盐还原菌分布进行了综合调查,认为环境要素对硫酸盐还原菌分布有较大影响。但是这些研究皆关注的是有机质还原硫酸盐过程,即沉积物有机质成岩或再矿化,而对于珠江口及其邻近的南海,目前对该区域的沉积物地球化学的研究大多侧重于污染及古气候古环境的历史记录(贾国东等, 2002; 翁焕新等, 2005; 赵洪泉等, 1999),对沉积物中甲烷及其相关的碳生物地球化学循环过程与机制的研究报道则较为罕见。本文中作者以珠江口及其临近的南海沉积物为研究对象,通过分析沉积物间隙水甲烷及硫酸根、pH 及 ΣCO_2 、 $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ 及 $\delta^{13}\text{C}-\Sigma\text{CO}_2$ 等剖面的变化特征来揭示该区域 AOM 过程的发生,并比较不同环境下的沉积物相关特征上的区别和联系,试图探讨沉积物 SMI 埋藏深度的影响因素和 AOM 过程的发生机制。

1 采样和分析方法

1.1 采样位置

研究区选择从珠江河口水深较浅的淇澳岛、桂山岛海岸带再至海水较深的相邻南海深部沉积物(图 1),分别于 2004 年 11 月和 12 月在淇澳岛附近区域三个站位(QA11-2、QA12-9 和 QA12-14)采集到长度为 50—60cm 沉积物柱状样。其中 QA11-2 位于淇澳岛的东北角,水深约为 0.5m,QA12-9 和 QA12-14 位于淇澳岛的西北侧,水深分别约为 3m 和 4m。QA11-2 站沉积物主要以砂质粘土为主,表层夹杂贝类及植物碎屑,而 QA12-9 和 QA12-14 站沉积物主要为软泥质粘土。沉积物-水界面的溶解氧含量约为 3.5mg/L,

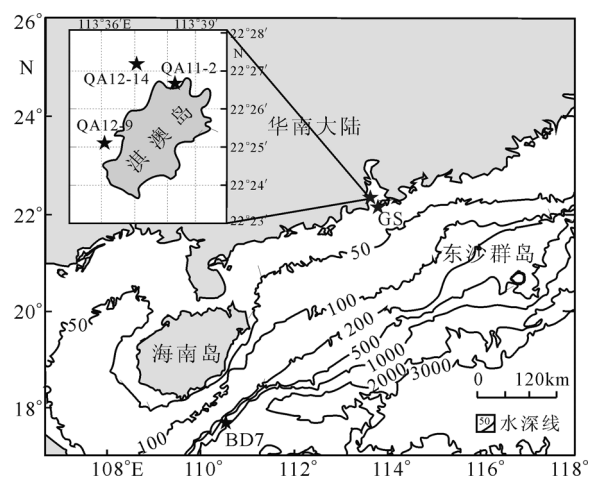


图 1 采样位置示意图

Fig.1 Maps showing the location of sampling marked with asterisk

处于缺氧状态; 底层水温为 16.3—20.3℃; 表层水体盐度大小随季节变化较明显, 其值为 6.1—14.5。桂山岛及南海沉积物于 2006 年 3 月乘“海监 83 号”船采集到编号为 GS-1 和 BD-7 沉积物柱样, 其沉积物主要是由砂质粘土组成, 表层呈浅灰色, 而近底部颜色变黑, 在分样的过程中伴有 H₂S 刺激性气味。其中 GS-1 站水深为 27m, 底层水温为 15℃, 盐度为 25.9; BD-7 站水深为 778m, 底层水温为 4℃, 盐度为 31.7。

1.2 采样方法

QA11-2、QA12-9 和 QA12-14 站沉积物短柱样用便携式单管重力采样管获取; GS-1 和 BD-7 站沉积物柱样用重力采样器(内径 7.0cm, 长 400cm)采集。预先在取样 PVC 管管壁两侧以 2cm 间隔均匀开圆孔($\phi = 1\text{cm}$), 取样前将胶带密封并冲洗干净。样品取上后水平放置, 从上至下依次撕开密封胶带, 用去头(从零刻度线切除)的 5ml 注射器插入取样管小孔中, 从中准确取出 3ml 沉积物放入厌氧瓶(容积为 24ml, 美国 Bellco 公司), 用于测定甲烷含量和甲烷碳同位素。厌氧瓶预先加入 6ml 1mol/L NaOH 以抑制沉积物产甲烷菌的活动, 沉积物样品加入后用氮气吹扫, 丁基橡胶塞塞住瓶口, 铝盖压紧密封。

用于间隙水分析的沉积物, 按 2cm 间隔分样并迅速装入塑料密封袋中。12h 内将样品进行低温离心(离心速率 5000 r/min)15min, 离心后的间隙水用针头式过滤器(滤膜 $\phi = 0.45\mu\text{m}$)过滤, 用 N₂ 吹扫 1min 后分装保存。离心后的沉积物放置于塑料离心管中以备沉积物有机质测试, 所有沉积物样品密闭低温保存于 4℃ 以下。

1.3 分析测定方法

间隙水甲烷、溶解无机碳及其碳同位素($\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ 和 $\delta^{13}\text{C}-\Sigma\text{CO}_2$)甲烷测定方法参考 Jørgensen 等(2001)。首先将盛装沉积物的厌氧瓶进行水浴超声脱气, 然后剧烈晃动厌氧样品瓶, 使甲烷进入顶空间。抽取 0.5ml 的气体样品进入气相色谱(Agilent 6820, 美国)分析。色谱条件: 载气, 99.999% N₂, 流速为 30ml/min; 检测器, 氢火焰 FID, 温度为 300℃; 分析柱, Porapak Q 填充柱(2m×3mm)。用 1.03% 和 0.105% 甲烷混合气做标准, 每个样品重复测 2 次, 测定误差为 ±3.0%。

间隙水 ΣCO_2 用酸化-气相色谱法测定, 即首先用注射器吸取 3ml 的间隙水注入预先抽好真空的密闭厌氧瓶(24ml), 加入 0.5ml 的 5mol/L H₂SO₄, 充分摇晃反应后将间隙水中的 DIC 全部转化为 CO₂, 取 0.5ml 预处理后的二氧化碳气体进入气相色谱(Agilent 6820,

美国)分析。色谱条件: 载气, 99.999% N₂, 流速为 30ml/min; 检测器, 热导 TCD, 温度为 250℃; 分析柱, 5A 分子筛填充柱(2m×3mm), 实验误差小于 5%。

以上经预处理后的 CH₄ 和 CO₂ 气体 1ml 进同位素色谱-质谱仪(Isochrom II GC/IRMS)测定碳同位素组成。分析柱为 Poraplot Q 型(30m×0.32mm)毛细柱; He 作载气; 升温程序为起始温度为 50℃, 恒温 2min, 再以 25℃/min 速率升至 180℃, 恒温 8min。重复测定 3 次, 误差为 ±0.5‰。碳同位素参照标准为 PDB, 测试结果用 δ 表示: $\delta(\text{‰}) = [(R \text{ 样品}/R \text{ 标准}) - 1] \times 1000$, 其中 R 为样品或参照标准的 ¹³C/¹²C 比值。

间隙水 SO₄²⁻ 和 pH 间隙水中 SO₄²⁻ 浓度用离子色谱仪(DX-600 型, 美国 Dionex 公司)测定, 分析柱: IonPac AS19(4×250mm); 淋洗液: 9mmol/L Na₂CO₃, 流速为 1ml/min; 检测器: 热导池检测器, 测定误差 0.5% ($n=5$)。间隙水 pH 用美国奥立龙 CHN86801pH 计测定, 仪器精度为 ±0.001pH 单位。

沉积物孔隙度、总有机碳(TOC)、总氮(TN)及有机碳同位素($\delta^{13}\text{C}-\text{SOC}$) 将称量瓶内 3ml 的沉积物于 105℃ 烘干, 恒重后称量, 计算样品前后重量差, 孔隙度以单位体积的沉积物所含水的体积来表示 (v/v)。用于沉积物有机质分析的样品经冷冻干燥后, 在玛瑙研钵中研磨并混合均匀, 称取 5—8 g 样品加入 1 mol/L HCl 以去除无机碳, 再用去离子水清洗三遍, 离心去除沉积物中的盐分, 残渣再经冷冻干燥仪干燥, 处理好的样品用 Vario EL-III 元素分析仪测定 TOC、TN。每个样品重复测定两次取平均值, 对同一样品重复测定 5 次, 其中 C、N 分析的标准偏差(σ)分别为 ±0.02% 和 ±0.003% (重量)。测定 $\delta^{13}\text{C}-\text{SOC}$ 的样品前处理与上述相同, 称取 5mg 的研磨均匀的样品放入样品盒, 首先进入 CE EA1112C/N/S 分析仪, 样品在 960℃ 下与氧气燃烧, 燃烧气在氦气携带下通过还原管进入气相色谱仪, 在这里二氧化碳实现分离, 然后进入 Delta Plus II XL 同位素质谱仪分析, 重复测定的误差为 ±0.2‰。

以上所有测试在有机地球化学国家重点实验室和中国科学院广州地球化学研究所极端环境重点实验室完成。

2 结果

2.1 间隙水硫酸根及甲烷浓度变化

图 2 显示 QA11-2、QA12-9、QA12-14、GS-1 和 BD-7 五个站位沉积物间隙水硫酸根和甲烷的浓度分

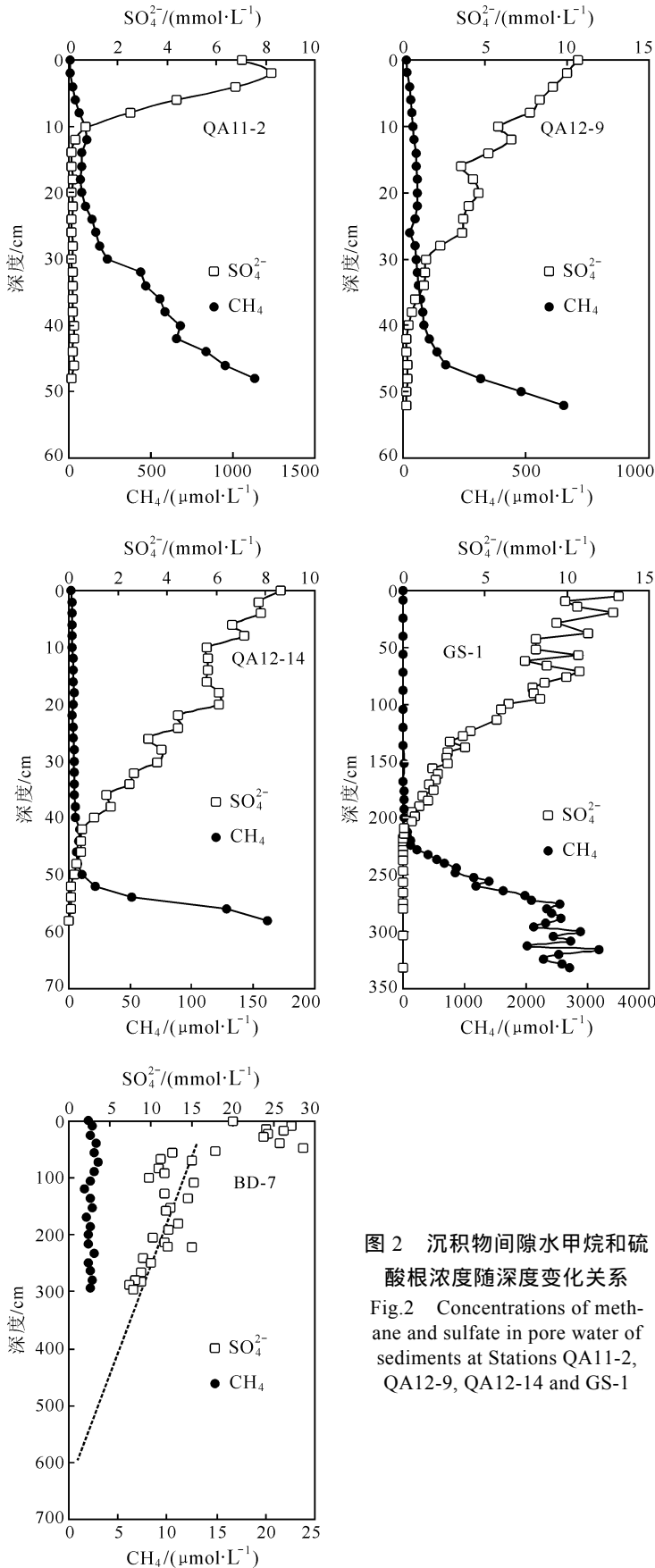


图2 沉积物间隙水甲烷和硫酸根浓度随深度变化关系

Fig.2 Concentrations of methane and sulfate in pore water of sediments at Stations QA11-2, QA12-9, QA12-14 and GS-1

布。可以看出,上层沉积物间隙水硫酸根浓度较高,随着深度的增加,硫酸根浓度剖面均呈显著的线性降低趋势(线性相关系数分别为0.88、0.94、0.95和0.92),直至全部消耗。QA11-2、QA12-9、QA12-14和GS-1四个站位硫酸根全部消耗殆尽的对应深度分别为12cm、38cm、50cm和204cm,该深度即为沉积物SMI的分布深度;BD-7站尽管硫酸根浓度随深度增加亦表现为降低的趋势,但由于受到柱状样长度的限制,并未出现完全消耗的层位。沉积物间隙水硫酸根主要来自上层海水的扩散作用,故其浓度大小与上层海水的盐度密切相关,从较浅珠江河口到南海,海水盐度逐渐增大,对应的沉积物上层间隙水硫酸根浓度亦升高。

与硫酸根变化明显不同的是:间隙水甲烷浓度在沉积物上部相对较低且变化幅度较小,但在接近间隙水硫酸盐完全消耗层位即硫酸根还原带底部,甲烷浓度急剧增大,其中QA11-2站甲烷浓度从35.60 $\mu\text{mol/L}$ 增至1128.95 $\mu\text{mol/L}$ (48cm处);QA12-9站甲烷浓度从48.2 $\mu\text{mol/L}$ 增至652.7 $\mu\text{mol/L}$ (52cm处);QA12-14站甲烷浓度从10.8 $\mu\text{mol/L}$ 增至161.0 $\mu\text{mol/L}$ (58cm处)。GS-1站甲烷浓度分布剖面与QA11-2、QA12-9和QA12-14三站位相似。沉积物表层甲烷浓度较低且基本无变化,但在沉积物204cm附近,甲烷浓度呈线性关系急剧增大,至沉积物276cm深度,间隙水甲烷浓度达到2.574mmol/L,但在沉积柱底部,甲烷浓度分布趋势零散,这可能是由于采样过程甲烷气体从间隙水中逃逸所致。因为甲烷在15 $^{\circ}\text{C}$ 海水的溶解度为1.8mmol/L(Yamamoto *et al.*,1976),而GS-1站沉积物间隙水底部甲烷浓度的最大值达到3.18 mmol/L,超过了甲烷在海水中的饱和溶解度。尽管在采样过程中十分小心,但因在样品采集的较长时间中,甲烷与大气之间须重新达到平衡,不可避免引起甲烷散失到大气中。BD-7站同样由于受柱状样长度的限制,其间隙水甲烷在整个分析剖面上均显示较低的浓度且无明显的变化趋势。

2.2 间隙水 $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ 及 $\delta^{13}\text{C}-\Sigma\text{CO}_2$ 组成变化

QA11-2、QA12-9、QA12-14、GS-1 四个站位沉积物间隙水 $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ 及 $\delta^{13}\text{C}-\Sigma\text{CO}_2$ 组成随深度变化情况见图 3。在沉积物底部产甲烷带中, $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ 值变化幅度较小且从河口到深海同位素组成逐渐变轻;在接近沉积物硫酸根还原带的底界即 SMI 附近,甲烷碳同位素明显变重。值得注意的是:水深较浅的 QA11-2 和 QA12-9 站的甲烷碳同位素在靠近沉积物-水界面方向其组成发生逆转变化,即碳同位素由重变轻,其中 QA11-2 站甲烷碳同位素由 -60.38‰ 变为 -61.00‰ ;QA12-9 站甲烷碳同位素由 -63.38‰ 变为 -66.45‰ 。四个站位的 $\delta^{13}\text{C}-\Sigma\text{CO}_2$ 剖面均呈向左凸曲线,碳同位素极负值分别为 -18.68‰ 、 -18.99‰ 、 -22.59‰ 和 -20.91‰ ,对应深度分别为沉积物-水界面以下 9cm、38cm、48cm 和 199cm,该深度与沉积物 SMI 基本接近。在此深度以下, ΣCO_2 碳同位素组成随深度的增大逐渐变重;而在该深度以上, $\delta^{13}\text{C}-\Sigma\text{CO}_2$ 值随深度增加而减小。

2.3 间隙水 ΣCO_2 及 pH 变化

各站位 ΣCO_2 及 pH 的垂直深度变化见图 4。可以看出,每个站位的 ΣCO_2 的含量随深度的增加呈升高趋势。其中,QA11-2 站表层 ΣCO_2 浓度为 2.05 mmol/L,接着 ΣCO_2 浓度随深度的增大而增大,但是 ΣCO_2 浓度增大的梯度在沉积物 10cm 附近明显变小。该站位表层 pH 值为 7.07,随着深度的增大,pH 有增大的趋势,其值大约在 10cm 附近达到最大,最大值为 7.29,沉积物 10cm 以下 pH 值变化的幅度较小;QA12-9 站 ΣCO_2 及 pH 值的变化趋势与 QA11-2 站基本相同。表层沉积物 ΣCO_2 浓度为 2.03 mmol/L,接着其浓度随着深度的增大而增大,在沉积物 36cm 附近其浓度梯度明显变小。该站位的表层 pH 为 7.33,随着深度的增加,pH 有增大的趋势,但是在沉积物 30cm 以下,pH 的变化不明显;QA12-14 站表层 ΣCO_2 浓度为 1.02 mmol/L,在整个深度剖面上, ΣCO_2 浓度随深度的增大而增大,该站位表层 pH 值为 7.66,较 QA11-2 和 QA12-9 两站位皆高,随着深度的增加,pH 值有增大的趋势,但是在沉积物 10cm 以下 pH 的值较为恒定;GS-1 站表层 ΣCO_2 浓度

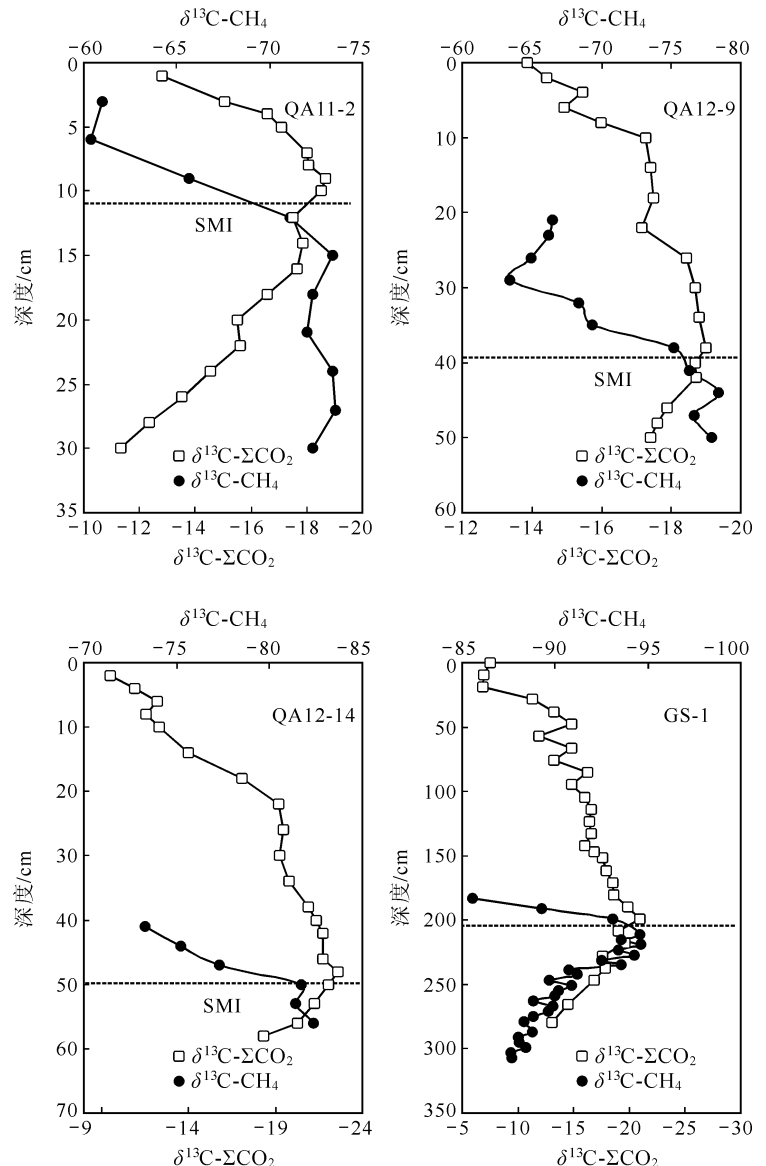


图 3 沉积物间隙水 $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ 及 $\delta^{13}\text{C}-\Sigma\text{CO}_2$ 垂直剖面变化(虚线代表 SMI)

Fig.3 Depth profiles of $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ and $\delta^{13}\text{C}-\Sigma\text{CO}_2$ in sediments at Stations QA11-2, QA12-9, QA12-14 and GS-1

为 1.392 mmol/L,接着随深度的变化 ΣCO_2 浓度增大,至沉积物 200cm 附近, ΣCO_2 浓度达最大,该站位沉积物间隙水 pH 值自上而下变化不明显,表层的 pH 值为 7.76,是所有测定站位中 pH 值最大的站位。可以明显看出,该站位 ΣCO_2 浓度最大的深度对应的 pH 也最大。

2.4 沉积物 TOC 含量变化

QA11-2、QA12-9、QA12-14、GS-1 和 BD-7 五个站位沉积物 TOC 含量垂直变化特征见图 5,其主要表现为:(1)从珠江河口到南海,表层沉积物 TOC 含量有逐渐增大的趋势,其大小顺序为 QA11-2>QA12-9>

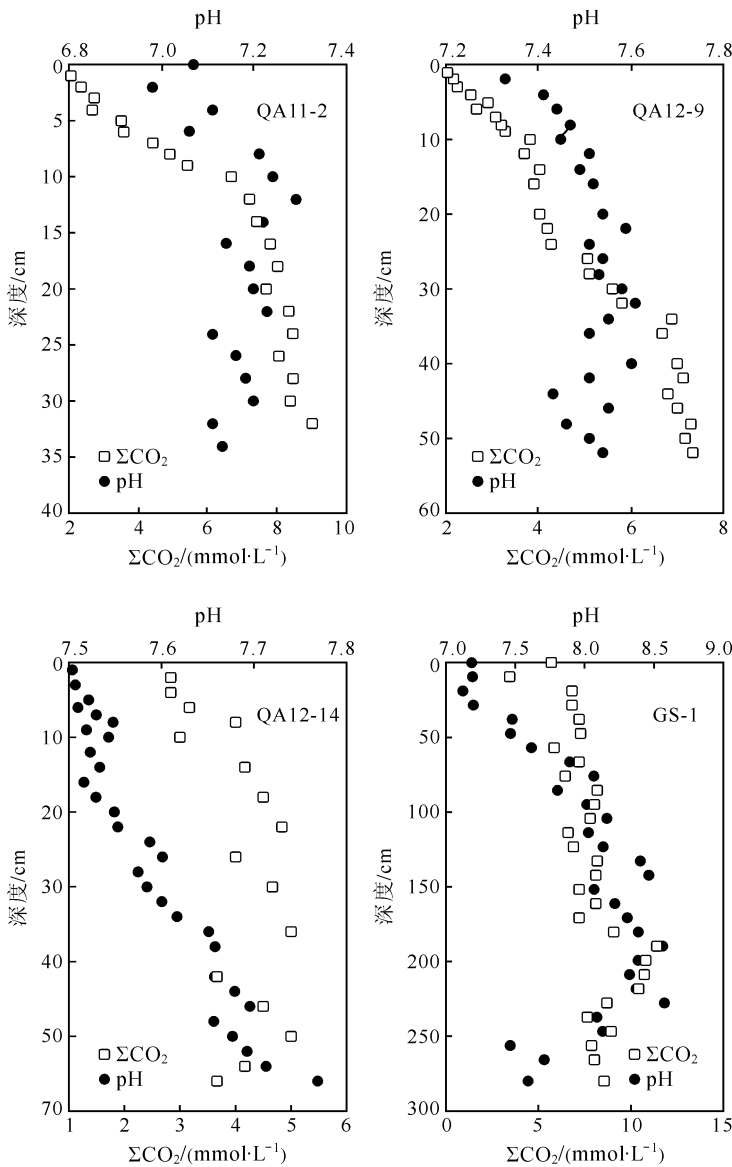


图4 沉积物间隙水 pH 和 ΣCO_2 垂直剖面变化(虚线代表 SMI)
 Fig.4 Pore water profiles of pH and ΣCO_2 in sediments at Stations QA11-2, QA12-9, QA12-14 and GS-1

QA12-14>GS-1>BD-7; (2) QA11-2、QA12-9、QA12-14 三个站位沉积物 TOC 含量随深度的增加有降低的趋势; GS-1 站表层沉积物 TOC 含量较高, 但至 85cm 深度处 TOC 含量变化趋势不明显; BD-7 站与上述四个站位变化趋势不同, 其上层沉积物 TOC 含量随深度增加而升高, 并在 80cm 深度以下含量趋于恒定且其值要高于 GS-1 站沉积物对应深度 TOC 含量。

3 讨论

3.1 沉积物 AOM 作用发生的地球化学证据

间隙水甲烷和硫酸根浓度变化特征指示了 AOM 过程的发生。通常认为, 在沉积物再矿化过程中, 硫

酸根还原作用主要是以硫酸根还原菌为媒介, 利用硫酸根为电子受体氧化沉积物有机质, 该过程反应式可表述为: $2\text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{S}$ 。对于海洋沉积物, 由于硫酸根的浓度要高出 O_2 、 NO_3^- 等电子受体含量几个数量级, 因此硫酸根还原过程在沉积物有机质矿化分解中具有十分重要的作用 (Martens *et al*, 1998; Jørgensen, 1982)。据沉积物成岩理论模型, 当该反应发生时, 沉积物间隙水硫酸根剖面通常会显示一明显弯曲的上凸曲线 (Berner, 1980), 这与作者所研究的站位沉积物间隙水硫酸根剖面呈显著的线性降低趋势存在较大差异, 表明有机质矿化作用不是控制该研究区硫酸盐浓度变化的唯一途径。研究区的这些站位间隙水硫酸根剖面与 Kattegat 和 Skagerrak 近岸 (Iversen *et al*, 1985)、Saanich 港湾 (Devol, 1983) 和美国长岛 (Martens *et al*, 1977) 沉积物具有相似的线性变化特征。研究认为, 硫酸根浓度线性降低是由沉积物 AOM 作用所致, 这是因为硫酸盐剖面凸度的降低可引起浓度梯度变陡, 致使向下扩散进入硫酸根还原带的硫酸根通量增大, 从而为 AOM 过程发生提供充足的硫酸根 (Devol *et al*, 1984)。

与硫酸根相比较, 间隙水中生物成因甲

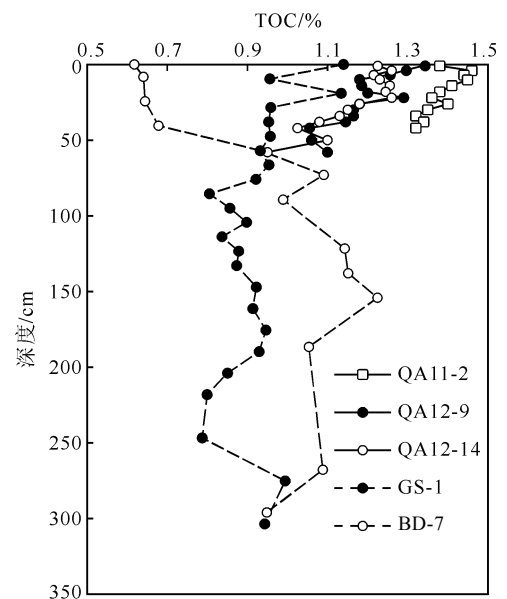
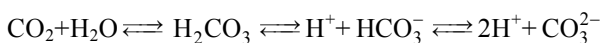


图5 不同站位沉积物 TOC 含量随深度变化关系
 Fig.5 Depth profiles of TOC in sediments at Stations QA11-2, QA12-9, QA12-14, GS-1 and BD-7

烷浓度主要受沉积物产甲烷过程控制, 该过程主要通过两种路径即有机发酵分解(反应式: $2\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$)和氢气还原二氧化碳(反应式: $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$)来完成(Whiticar *et al.*, 1986)。由于在大多数环境下, 产甲烷菌竞争电子给体(如乙酸盐、氢气及一些低分子量的有机化合物)的能力要远小于硫酸根还原菌, 故在硫酸根还原带中, 产甲烷过程受到极大的抑制, 致使甲烷浓度较低(Sansone *et al.*, 1982), 而在硫酸根还原带底界以下, 产甲烷过程开始发生, 生物成因甲烷浓度逐渐升高。但由于沉积物甲烷产生的同时, 一部分甲烷发生 AOM 作用, 引起已生成的甲烷在向上扩散过程中快速被消耗, 最终导致甲烷浓度梯度在硫酸根还原带底部急剧增。Devol (1983)、Iverson 等(1985)利用放射性同位素 $^{14}\text{CH}_4$ 和 $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ 示踪的方法, 原位测定与该站位甲烷和硫酸盐浓度剖面相似沉积物的甲烷厌氧氧化消耗速率以及硫酸盐还原速率, 结果显示两者在沉积物相同深度上同时增大, 这表明硫酸盐还原带底部附近沉积物间隙水中的部分硫酸根与甲烷发生反应, 较为直接地揭示甲烷消耗的同时伴随着硫酸盐的亏损。

沉积物间隙水 ΣCO_2 浓度及 pH 的变化剖面进一步证实了 AOM 过程的发生。以 GS-1 站为例, 表层沉积物间隙水 ΣCO_2 浓度为 1.392 mmol/L, 接着 ΣCO_2 浓度随深度的增大而升高, 至沉积物 200cm 深度即 SMI 附近, ΣCO_2 浓度达最大, 与此对应的是, 间隙水 pH 值亦出现峰值。造成这种变化的原因是由于 AOM 过程(反应式: $\text{CH}_4 + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{HS}^- + \text{H}_2\text{O}$)贡献了一部分 HCO_3^- 进入间隙水, 使该深度下的 ΣCO_2 浓度增大所致。具体来说, 间隙水二氧化碳存在以下的平衡体系:



间隙水 ΣCO_2 主要包括 CO_2 、 HCO_3^- 以及 CO_3^{2-} , 所测站位 pH 值在 7.0—8.52 之间, 该条件下的 HCO_3^- 占 ΣCO_2 的比例约为 90% 以上(Millero, 1995)。由于 AOM 过程贡献了一部分的 HCO_3^- 进入间隙水, 引起二氧化碳平衡体系朝着 pH 值增大的方向进行, 最终导致间隙水 pH 值升高。

3.2 沉积物间隙水 $^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ 和 $^{13}\text{C}-\text{CO}_2$ 变化

沉积物生物成因甲烷碳同位素组成主要受甲烷生成路径的影响, 不同的生成路径以及各自所占的比例大小决定了沉积物间隙水 $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ 。研究证实, 乙酸分解产甲烷途径碳同位素分馏系数($^{12}\text{k}/^{13}\text{k}$)为

1.03, 而氢气还原二氧化碳产甲烷途径碳同位素分馏系数为 1.03—1.06(Whiticar *et al.*, 1986), 因此, 氢气还原二氧化碳途径产生的甲烷碳同位素较乙酸分解途径要偏轻。QA11-2 站沉积物甲烷碳同位素较其它站位要偏重, 其可能的原因是该站位乙酸分解产甲烷路径所占的比例大于 QA12-9、QA12-14 站和 GS-1 站。沉积物甲烷不同的产生路径主要受沉积物活性有机质数量大小控制。Blair(1998)研究认为, 硫酸根浓度变化梯度($\Delta\text{SO}_4^{2-}/\Delta$ 深度)可以作为活性有机质数量大小的替代指标。据图 1 硫酸根浓度变化剖面计算出 QA11-2、QA12-9、QA12-14 和 GS-1 四个站位硫酸根浓度梯度分别为 59.53 mmol/(L·m⁻¹)、27.36 mmol/(L·m⁻¹)、17.97 mmol/(L·m⁻¹)和 6.1 mmol/(L·m⁻¹), 结合图 2 甲烷碳同位素变化剖面(此处甲烷碳同位素值取产甲烷带的碳同位素的平均值), 结果显示硫酸根浓度梯度与 $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ 值呈明显的正相关关系($r^2 = 0.8348$), 这表明活性有机质含量较多的沉积物, 产甲烷过程偏向乙酸分解的途径来完成, 而活性有机质含量较低的沉积物产甲烷过程则偏向二氧化碳还原氢气的途径来完成。

沉积物底部产生的甲烷在扩散进入其上覆沉积物过程中, 由于发生 AOM 作用, 甲烷碳同位素组成会发生改变。在该过程中, 碳同位素受 Rayleigh 蒸馏效应的影响, $^{12}\text{CH}_4$ 氧化速率较 $^{13}\text{CH}_4$ 快, 其结果一方面造成剩下的甲烷碳同位素偏重; 另一方面引起间隙水 $\delta^{13}\text{C}-\Sigma\text{CO}_2$ 值的变化(Burns, 1998; Moore *et al.*, 2004)。一般而言, 间隙水 $\delta^{13}\text{C}-\Sigma\text{CO}_2$ 值主要受其母辈碳同位素影响, 该研究区域沉积物甲烷碳同位素值为 -71.0‰ 至 -94.55‰, 而沉积物有机碳同位素约为 -22‰ (Jia *et al.*, 2003); 由于甲烷碳同位素较沉积物有机碳同位素明显偏轻, 故 AOM 过程产生的 ΣCO_2 碳同位素相对有机质矿化作用产生的 ΣCO_2 碳同位素明显富集 ^{12}C 。Martens 等(1999)对 Eckernförde 海湾沉积物的研究也证实了 AOM 过程中发生碳同位素分馏, 并利用稳态扩散模型计算出 AOM 过程中碳同位素分馏系数为 1.012±0.001(Martens *et al.*, 1999)。QA11-2、QA12-9、QA12-14 和 GS-1 四个站位剖面 $\delta^{13}\text{C}-\Sigma\text{CO}_2$ 值在厌氧氧化反应带中表现极负, 其可能与碳同位素较轻的甲烷发生 AOM 作用, 产生相对负的 $\delta^{13}\text{C}-\Sigma\text{CO}_2$ 混入间隙水有关。另外, 沉积物碳酸盐沉淀过程亦会影响二氧化碳同位素的组成, Blair(1998)认为若碳酸盐沉淀发生于产甲烷过程之前或过程之中, 间隙水 ΣCO_2 含量减少, 使得产甲烷过程形成的

ΣCO_2 被稀释, 结果会引起二氧化碳碳同位素偏重。因此, 间隙水中碳同位素较轻的 ΣCO_2 不可能是由碳酸盐沉淀作用引起的。

甲烷碳同位素变化的另外一个特征: 甲烷碳同位素在产甲烷带中, 随着深度的增大碳同位素值变重, 这种变化在 GS-1 站表现的最为明显。究其原因, 与间隙水的 $\delta^{13}\text{C}-\Sigma\text{CO}_2$ 值的变化有关。在海洋沉积物产甲烷带中, 更多的甲烷是通过二氧化碳还原氢气的途径来完成的(Whiticar *et al.*, 1986), $\delta^{13}\text{C}-\Sigma\text{CO}_2$ 值的大小直接影响甲烷碳同位素的组成变化, 因此, 在产甲烷带中, 随着深度的增加 ΣCO_2 碳同位素组成逐渐变重, 相应的生成甲烷的碳同位素也变重(Alperin *et al.*, 1992; Whiticar *et al.*, 1988)。QA11-2 和 QA12-9 站沉积物上部的 $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ 变化趋势发生逆转变化可能是由于 AOM 反应带中较重的甲烷碳同位素与上边界轻的碳同位素扩散混合的结果。同位素轻的甲烷不可能来自上覆水体, 因为水体中甲烷的浓度极低, 通常浓度只有几十至几百个 nmol/L 。同位素轻的甲烷可能来源于两个方面: 一是同位素扩散效应, $^{12}\text{CH}_4$ 较 $^{13}\text{CH}_4$ 具有较大的扩散系数, 且由于 AOM 过程中 $^{12}\text{CH}_4$ 优先氧化, 使得 $^{12}\text{CH}_4$ 的浓度梯度增大, 最终导致进入沉积物上层的 $^{12}\text{CH}_4$ 扩散通量增大(Alperin *et al.*, 1988); 二是上层沉积物产甲烷过程利用了硫酸盐还原菌不予竞争的电子受体甲醇, 而该产甲烷途径具有相对较大的同位素分馏系数($\alpha > 1.07$) (Rosenfeld *et al.*, 1959), 因此引起浅层沉积物甲烷碳同位素偏轻。

3.3 沉积物 SMI 分布深度及影响因素

图 1 显示了 QA11-2、QA12-9、QA12-14、GS-1 四个站位 SMI 分别位于沉积物表层以下 12cm、38cm、50cm 和 204cm, 其中淇澳岛近岸沉积物(QA11-2、QA12-9 和 QA12-14)的 SMI 深度与美国阿拉斯加州 Skan 海湾(Reeburgh, 1980)、Saanich 港湾(Devol, 1983)、美国长岛(Martens *et al.*, 1977)沉积物较为接近; 而桂山岛沉积物(GS-1)SMI 深度与黑海沉积物较为接近(Jørgensen *et al.*, 2001), 但明显小于亚马逊大陆架(Blair *et al.*, 1995)、纳米比亚近海上升流(Niewöhner *et al.*, 1998)及 Carolina 隆起-Blake 洋脊(Brorowski *et al.*, 1999)等深海沉积物。对于南海 BD-7 站, 尽管作者没有得出完整的间隙水硫酸盐和甲烷浓度变化剖面, 但是根据 AOM 过程中硫酸根浓度通常呈线性降低, 推断该站位沉积物 SMI 深度约为 600cm (图 1), 此深度小于已报道的南海北部陆坡沉积物(表 1)(蒋少涌等, 2005; 杨涛等, 2006)。

沉积物间隙水硫酸根和甲烷浓度变化决定 SMI 的分布深度, 而它们的浓度变化很大程度上受沉积物有机质的制约。较高的有机质输入量一方面可促使沉积物有机质再矿化作用的进行, 从而加速间隙水硫酸根的亏损, 故在沉积物中形成相对较浅的 SMI (Martens *et al.*, 1977; Jørgensen, 1982)。淇澳岛海岸带 QA11-2、QA12-9 和 QA12-14 三个站位沉积物较浅的 SMI 正是与较大的有机质输入量及有机再矿化作用加强有关; 另一方面, 沉积物有机质可影响到甲烷扩

表 1 研究区沉积物 SMI 分布深度与其它海区对比
Tab.1 The comparison in SMI depth between this study area and other selected sea areas

站位编号	水深(m)	SMI 深度(cm)	文献来源
淇澳岛	0.5—4	12—50	本研究
桂山岛	27	204	
南海 BD-7 站	778	600	
南海北部陆坡	1500—3400	750—1720	蒋少涌等(2005); 杨涛等(2006)
Saanich 港湾	225	10—20	Devol (1993)
Skan 海湾	10—65	20—30	Reeburgh (1988)
美国长岛	1.5—7	20—80	Martens <i>et al.</i> (1977)
Kattegat 和 Skagerrak 近海(丹麦)	43	100—140	Iversen <i>et al.</i> (1985)
黑海	130—181	200	Jørgensen <i>et al.</i> (2004)
智利大陆边缘	799—2746	200—400	Treude <i>et al.</i> (2005)
亚马逊大陆架	20	400	Blair <i>et al.</i> (1995)
纳米比亚上升流	1312—2060	350—1000	Niewöhner <i>et al.</i> (1998)
Carolina 隆起-Blake 洋脊	1291—4765	1300—6800	Borowski <i>et al.</i> (1999)

散通量的大小。甲烷的扩散通量的大小根据 Fick 第一定律来计算, 其计算公式为:

$$J = -\phi D_s \frac{dc}{dx}$$

式中 J 为扩散速率 [$\text{mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{a}^{-1})$], ϕ 为沉积物孔隙度, D_s 为沉积物的扩散系数, c 为甲烷浓度 (mmol/L), x 为沉积物深度 (m)。

扩散系数 D_s 根据经验公式:

$$D_s = \frac{D_0}{1 + n(1 - \phi)}$$

其中 $n=3$ (砂质粘土), D_0 (甲烷) 参考 Iversen 等 (1985), 即为 $1.4 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ (20°C)。

从表 2 的计算结果可看出, QA11-2、QA12-9、QA12-14 和 GS-1 站甲烷的扩散通量依次减小, 结合各站位表层沉积物 TOC 含量平均含量, 可进一步显示沉积物 TOC 含量和甲烷的扩散通量之间有较好的正相关关系 ($r^2=0.9028$), 这表明沉积物有机质对产甲烷过程具有十分重要的影响。究其原因, 一是由于从河口到深海, 陆源有机质的输入量逐渐减少; 二是因为较高有机质输入量的沉积物通常具有相对较高的沉积速率 (如淇澳岛周边水域沉积物), 其可能限制了表层沉积物有机质代谢过程, 造成一部分新鲜有机质在沉积物近表层来不及分解, 而直接埋藏于沉积物底部的产甲烷带, 为产甲烷过程提供充足的碳源 (Devol *et al.*, 1984; Treude *et al.*, 2005)。表层沉积物有机质含量增大, 进入深部产甲烷带中的有机质相应增加, 从而导致沉积物间隙水甲烷浓度和扩散通量增大。随着沉积物向上扩散甲烷通量的增大, 加剧了甲烷与硫酸根的共同消耗即 AOM 过程的发生, 势必进一步引起沉积物 SMI 的上移。Jørgensen 等 (2001) 和 Treude 等 (2005) 研究认为, 对于水位较深的陆架或者陆坡沉积物, 沉积物 SMI 的埋藏深度通常位于沉积物表层以下几米乃至几十米深处, 在该条件下, 有机质再矿化作用对 SMI 的埋藏深度的影响很小, 这是由于沉积物有机质含量较低, 通过有机质矿化分解

途径消耗间隙水硫酸根的速率很小, 故 SMI 很大程度上取决于沉积物底部甲烷的扩散通量以及 AOM 程度的大小; Niewöhner 等 (1998) 对纳米比亚近海上升流海区沉积物的研究亦发现, 该区域间隙水硫酸根的损耗并不通过有机质矿化分解作用途径进行, 而几乎全部以 AOM 途径消耗, 在此条件下, 沉积物 SMI 的分布深度完全取决于 AOM 过程。但比较 GS-1 和 BD-7 站发现, 尽管 BD-7 站沉积物 80cm 以下深度 TOC 的含量高于 GS-1 站, 但 GS-1 站沉积物 SMI 分布深度明显浅于 BD-7 站, 引起这种差异的原因可能是由于 BD-7 站海洋来源活性有机质 (Labile organic matter) 在表层被消耗, 而沉降到沉积物底部的主要为经过长距离搬运的陆源难降解有机质, 其不利于沉积物底部的产甲烷过程的发生, BD-7 的甲烷浓度剖面变化也显示在沉积物 300cm 深度下甲烷浓度仍 $< 3 \mu\text{mol}/\text{L}$, 这表明沉积物有机质活性大小能够制约产甲烷过程及甲烷扩散通量大小, 继而影响 SMI 的分布深度。

3.4 沉积物 AOM 发生机理初探

如前所述, 沉积物硫酸根的消耗主要通过有机质再矿化作用和 AOM 过程这两种途径来完成。对于不同区域海洋沉积物, 两种途径消耗硫酸根所占的比例差异较大。引起这种差异的原因主要是由于沉积物有机质输入量及其活性的大小。当有机质为活性较大的物质如低木质素的海藻或其它一些海洋来源物质等, 硫酸根还原过程会优先氧化这些活性有机质, 结果 AOM 过程消耗硫酸根占总硫酸根的比例较小; 而当沉积物为一些陆源的难降解有机质时, 部分硫酸根会转向通过 AOM 作用来损耗, 引起 AOM 过程消耗硫酸根占间隙水总硫酸根的比例变大。一般来说, 沉积物有机质 C/N 比值及稳定碳同位素 ($\delta^{13}\text{C}$ -SOC) 通常被用来作为识别有机质来源的重要指标。研究表明, 典型浮游植物如海藻的 C/N 比值在 4—10 之间, $\delta^{13}\text{C}$ 的值在 -20% 至 -22% 之间; 而陆地脉管植物 C/N 比值一般 20, $\delta^{13}\text{C}$ 平均为 -27% (Jia *et al.*, 2003)。以

表 2 沉积物扩散系数 D_s 、甲烷扩散通量及表层沉积物 TOC 平均含量

Tab.2 Sediment diffusion coefficients D_s , calculated diffusive methane flux and the average content of TOC in surface sediments

站位	孔隙度	$D_{S(\text{甲烷})}$ (m^2/a)	扩散通量 $\text{mmol}/(\text{m}^2/\text{a})$	表层沉积物 TOC 平均值 (%)
QA11-2	0.78	2.66×10^{-2}	14.46×10^{-2}	1.38
QA12-9	0.77	2.61×10^{-2}	11.79×10^{-2}	1.337
QA12-14	0.75	2.52×10^{-2}	4.04×10^{-2}	1.225
GS-1	0.70	2.33×10^{-2}	3.92×10^{-2}	1.14

珠江口桂山岛 GS-1 站沉积物为例, C/N 比值为 7.36—12.01, $\delta^{13}\text{C-SOC}$ 为 -22.51% 至 -23.36% (图 6), 表明沉积物有机质兼有陆地和海洋来源。随着活性有机质 (主要为海洋来源含 N 有机质) 在沉积物表层通过矿化分解作用消耗, 导致进入沉积物硫酸根还原带底部的活性有机质数量减少, 图 6 显示的桂山岛沉积物上部 TOC/TN 呈增大的变化趋势亦印证了这一观点。由于沉积物底部活性有机质的缺失, 部分硫酸根将转为通过与甲烷反应消耗, 从而引发 AOM。该过程的发生, 正如 Hoehler 等 (1994) 的假设: 甲烷氧化古菌使产甲烷过程发生逆反应, 生成 H_2 或者乙酸, 反应式为: $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$; 紧接着 H_2 在硫酸根还原菌的参与下与硫酸根发生反应, 反应式为: $\text{HSO}_4^- + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{HS}^- + 4\text{H}_2\text{O}$ 。

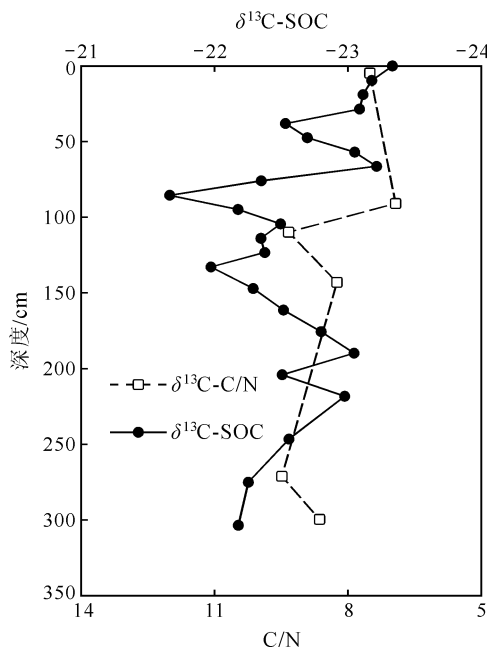


图 6 GS-1 站沉积物 C/N 及 $\delta^{13}\text{C-SOC}$ 值垂直剖面变化
Fig.6 Depth profiles of C/N and $\delta^{13}\text{C-SOC}$ in sediments at Station GS-1

4 结论

沉积物间隙水甲烷、硫酸根、pH 及 ΣCO_2 分布剖面揭示了珠江口及其临近的南海沉积物发生了 AOM 作用。在 AOM 过程中, 由于 $^{12}\text{CH}_4$ 氧化速率较 $^{13}\text{CH}_4$ 快, 引起沉积物间隙水剩余甲烷的碳同位素偏重, 而 $\delta^{13}\text{C-SOC}$ 值变为极负。从珠江河口到南海沉积物, SMI 的分布深度逐渐变深, 这一变化趋势主要受沉积物有机质制约。沉积物有机质含量大小与甲烷扩散通量之间有明显的正相关关系, 较高含量的有机质一

方面可加速间隙水硫酸根通过有机质再矿化分解作用途径消耗; 另一方面可引起向上扩散进入 AOM 反应带的甲烷通量增大, 使得通过 AOM 作用消耗的硫酸根通量相应增大, 其结果会造成沉积物 SMI 的上移。AOM 作用的发生和强度大小可能与沉积物有机质输入量及其活性大小密切相关, 一部分活性有机质在沉积物表层通过矿化作用消耗, 可能引起进入沉积物硫酸根还原带底部的活性有机质数量减少, 在该条件下, 部分硫酸根将转为与甲烷反应消耗, 从而导致 AOM 作用的发生。

致谢 国家海洋局南海分局“海监 83”船全体船员及科考队员在采样过程中提供无私帮助; 有机地球化学国家重点实验室的刘金钟研究员在二氧化碳和甲烷碳同位素分析测试方面提供指导和帮助, 谨致谢忱。

参 考 文 献

- 宋金明, 李 延, 1991. 东海沉积物间隙水中硅酸盐和硫酸盐“扩散-平流-反应”模式的研究. 海洋科学, 1: 27—34
- 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(3): 442—448
- 翁焕新, 张兴茂, 王 颖等, 2005. 海洋沉积物 P 的减少与冰期大气 CO_2 减少的联系. 中国科学 D 辑, 35: 1053—1059
- 贾国东, 彭平安, 傅家谟, 2002. 珠江口近百年来富营养化加剧的沉积记录. 第四纪研究, 22(2): 158—165
- 黄凤鹏, 黄景洲, 杨玉玲等, 2007. 渤海中部水域表层沉积物中硫酸盐还原菌的丰度分布. 海岸工程, 26(4): 58—61
- 蒋少涌, 杨 涛, 薛紫晨等, 2005. 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(1): 45—54
- Alperin M J, Reeburgh W S, 1988. Carbon and hydrogen isotope fractionation resulting from anaerobic oxidation. Global Biogeochemical Cycles, 2(5): 279—288
- Alperin M J, Blair N E, Albert D B *et al*, 1992. Factors that control the stable carbon isotopic composition of methane produced in an anoxic marine sediment. Global Biogeochemical Cycles, 6: 271—291
- Berner R A, 1980. Early Diagenesis: A theoretical approach. Princeton NJ: Princeton University Press, 241
- Blair N E, Aller R C, 1995. Anaerobic methane oxidation on the Amazon shelf. Geochimica et Cosmochimica Acta, 50(18): 3707—3715
- Blair N, 1998. The $\delta^{13}\text{C}$ of biogenic methane in marine sediments: the influence of C_{org} deposition rate. Chemical Geology, 152: 139—150
- Boetius A, Ravensschlag K, Schubert C J *et al*, 2000. A marine

- microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane. *Nature*, 407: 623—625
- Borowski W S, Paull C K, Ussler W, 1999. Global and local variations of interstitial sulfate gradients in deep water, continental margin sediments: Sensitivity to underlying methane and gas hydrates. *Marine Geology*, 159: 131—154
- Burns S, 1998. Carbon isotopic evidence for coupled sulfate reduction-methane oxidation in Amazon Fan sediment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(5): 797—804
- Devol A H, Anderson J J, 1984. A model for coupled sulfate reduction and methane oxidation in the sediments of Saanich Inlet. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48: 993—1004
- Devol A H, 1983. Methane oxidation rates in the anaerobic sediments of Saanich Inlet. *Limnol Oceanogr*, 28 (4): 738—742
- Fossing H, Ferdelman T G, Berg P, 2000. Sulfate reduction and methane oxidation in continental margin sediments influenced by irrigation (south-East Atlantic off Namibia). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(5): 897—910
- Froelich P N, Klinkhammer G P, Berder M L *et al*, 1979. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: Suboxic diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43: 1075—1080
- Haese R R, Meile C, Cappellen P V *et al*, 2003. Carbon geochemistry of cold seeps: Methane fluxes and transformation in sediments from Kazan mud Volcano, eastern Mediterranean Sea. *Earth and Planetary Science Letters*, 212: 361—375
- Hoehler T M, Alperin M J, Albert D B *et al*, 1994. Field and laboratory studies of methane oxidation in an anoxic marine sediment: evidence for a methanogenic-sulfate reducer consortium. *Global Biogeochemical Cycles*, 8: 451—463
- Iversen N, Jørgensen B B, 1985. Anaerobic methane oxidation rates at the sulfate-methane transition in marine sediments from Kattegat and Skagerrak (Denmark). *Limnol Oceanogr*, 30 (5): 944—955
- Jia G D, Peng P A, 2003. Temporal and spatial variations in signatures of sedimentary organic matter in Lingding Bay (Pearl estuary), southern China. *Marine Chemistry*, 82(1—2): 47—54
- Jørgensen B B, Weber A, Zopfi J, 2001. Sulfate reduction and anaerobic oxidation in Black Sea sediments. *Deep-Sea Research I*, 48: 2097—2120
- Jørgensen B B, 1982. Mineralization of organic matter in the sea bed—the role of sulphate reduction. *Nature*, 296: 643—645
- Joye S B, Boetius A, Orcutt B N *et al*, 2004. The anaerobic oxidation of methane and sulfate reduction in sediments from Gulf of Mexico cold seeps. *Chemical Geology*, 205: 219—238
- Martens C S, Klump J V, 1980. Biogeochemical cycling in an organic rich coastal marine basin, I. Methane sediment-water exchange process. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44: 471—490
- Martens C S, Albert D B, Alperin M J, 1998. Biogeochemical processes controlling methane in gassy coastal sediments—part II. A model coupling organic matter flux to gas production, oxidation and transport. *Continental Shelf Research*, 18: 1741—1770
- Martens C S, Albert D B, Alperin M J, 1999. Stable isotope tracing of anaerobic methane oxidation in the gassy sediment of Eckernförde Bay, German Baltic Sea. *American Journal of Science*, 299: 589—610
- Martens C S, Berner R A, 1977. Interstitial water chemistry of anoxic Long Island Sound sediments: dissolved gases. *Limnology and Oceanography*, 22: 10—25
- Millero F J, 1995. Thermodynamics of the carbon dioxide system in the oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(4): 661—677
- Moore T S, Murray R W, Kurtz A C *et al*, 2004. Anaerobic methane oxidation and the formation of dolomite. *Earth and Planetary Science Letters*, 229(1—2): 141—154
- 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. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(3): 455—464
- Orphan V J, House C H, Hinrichs K *et al*, 2001. Methane-consuming archaea revealed by directly coupled isotopic and phylogenetic analysis. *Science*, 293: 484—487
- Reeburgh W S, Alperin M J, 1988. Studies on anaerobic methane oxidation. *SCOPE/UNEP*, 66: 367—375
- Reeburgh W S, 1980. Anaerobic methane oxidation: Rate depth distributions in Skan Bay sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 47: 345—352
- Rosenfeld W D, Silverman S R, 1959. Carbon isotope fractionation in bacterial production of methane. *Science*, 130: 1658—1659
- Sansone F J, Martens C S, 1982. Volatile fatty acid cycling in organic-rich marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46: 1575—1589
- Treude T, Niggemann J, Kallmeyer J *et al*, 2005. Anaerobic oxidation of methane and sulfate reduction along the Chilean continental margin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69 (11): 2767—2779
- Whiticar M J, Faber E, Schoell M, 1986. Biogenic methane formation in marine and freshwater environments: CO₂ reduction vs. acetate fermentation—isotope evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50: 693—709
- Yamamoto S, Alcauskas J B, Crozier T E, 1976. Solubility of methane in distilled water and seawater. *J Chem Eng Data*, 21: 78—80

DEPTH OF SULFATE-METHANE INTERFACE (SMI) IN SEDIMENT AND AFFECTING FACTORS IN THE PEARL RIVER ESTUARY AND VICINAL SOUTH CHINA SEA

WU Zi-Jun^{1,2}, ZHOU Huai-Yang¹, PENG Xiao-Tong¹

(1. *State Key Laboratory of Marine Geology, Tongji University, Shanghai, 200092, China*; 2. *School of Earth and Space Sciences, University of Science and Technology, Hefei, 230026*)

Abstract The concentrations of CH_4 and SO_4^{2-} in pore water and the carbon isotope compositions of total dissolved inorganic (ΣCO_2) and CH_4 were determined for five sedimentary cores collected from Pearl River estuary and vicinal region of the South China Sea. Results show that the sulfate concentration decreased linearly and the methane concentration increased dramatically near sulfate-methane interface (SMI) in all stations. The geochemical profiles of pore water have showed indirect evidence of anaerobic oxidation of methane (AOM). In the process of AOM, $^{12}\text{CH}_4$ was oxidized faster than $^{13}\text{CH}_4$, and this caused the enrichment in residual methane $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{13}\text{C}-\Sigma\text{CO}_2$ minimum. The SMI at stations QA11-2, QA12-9, QA12-14 and GS-1 occurred at 12cm, 38cm, 50cm, and 204 cm in depth, respectively, while that at station BD-7 was about 600 cm inferred from the sulfate concentrations in sediments. The depths of SMI are controlled by the type and amount of the sedimentary organic matter. Abundant organic material would speed up the depletion of sulfate via sedimentary organic matter degradation, cause increase in methane flux across SMI, and further result in reduction of some sulfate by AOM. Accordingly, the depth of SMI shifted towards the sediment surface. The C/N ratio and ^{13}C profile in sediment of Station GS-1 depict a possible scenario of AOM: sediment diagenesis/remineralization consumed a large amount of labile organic matter (mainly alga-derived), reduced the amount of the organic matter entering the base of sulfate reduction zone, and then partial sulfate was in turn consumed in the reaction with methane due to the scarcity of labile organic matter.

Key words Sediment pore water, Sulfate reduction, Anaerobic oxidation of methane (AOM), Sulfate-methane interface (SMI)