

DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2020091802

阿拉伯海北部马克兰增生楔 G16 站位地球化学特征及其对天然气水合物的指示

李强^{1,2}, 杨天邦^{1,2}, 庄畅^{1,2}, 邓希光^{1,2}, 王海峰^{1,2}, 于淼^{1,2}

1. 中国地质调查局广州海洋地质调查局, 广州 510760
2. 自然资源部海底矿产资源重点实验室, 广州 510760

摘要: 阿拉伯海马克兰海域是具有天然气水合物勘查潜力的重要区域之一。对该海域 G16 站位沉积物样品的碎屑矿物、钼、有机碳和顶空气甲烷含量以及孔隙水总碱度和阴阳离子等地球化学特征进行综合分析。结果表明: Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 的浓度随深度明显降低, 总碱度、 Mg^{2+}/Ca^{2+} 随深度显著增加; 在硫酸盐-甲烷界面 (SMI), SO_4^{2-} 的浓度线性降低至 0.31 mmol/L, 甲烷含量急剧增加至 784 $\mu\text{mol/L}$, 黄铁矿含量达到最大值并形成 Mo 峰。研究区硫酸根浓度线性降低和强烈亏损梯度以及 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、总碱度和有机碳含量的变化特征, 指示研究区存在强烈的甲烷厌氧氧化反应 (AOM), 并形成浅的 SMI (估算深度 4.62 mbsf)。孔隙水样品的地球化学异常与沉积物自生黄铁矿和 Mo 含量存在耦合现象, 表明本站位深部沉积物中可能赋存有天然气水合物藏。

关键词: 地球化学; 天然气水合物; 马克兰增生楔; 阿拉伯海北部

中图分类号: P736.4 **文献标识码:** A

Geochemical characteristics of the sediments at site G16 of the Makran accretionary wedge, the northern Arabian Sea, and their implications for gas hydrates

LI Qiang^{1,2}, YANG Tianbang^{1,2}, ZHUANG Chang^{1,2}, DENG Xiguang^{1,2}, WANG Haifeng^{1,2}, YU Miao^{1,2}

1. Guangzhou Marine Geological Survey, Guangzhou 510760, China

2. Key Laboratory of Marine Mineral Resources, Ministry of Natural Resources, Guangzhou 510760, China

Abstract: The Makran accretionary wedge in the northern Arabian Sea is one of the important areas with large gas hydrate potential. Sediment, headspace gas and pore water samples were collected from the sediment core at site G16 PC of the area. Comprehensive studies are conducted on organic carbon, molybdenum, methane concentrations in headspace gas, and total alkalinity, anions and cations in pore water and detrital sediments. It is revealed that concentrations of Mg^{2+} and Ca^{2+} decrease clearly with the increasing in depth, while the total alkalinity and the Mg^{2+}/Ca^{2+} ratio increases sharply. Around the sulfate methane interface (SMI), the concentration of dissolved sulfate (SO_4^{2-}) decreases linearly to 0.31 mmol/L, with a sharp increase in methane to 784 $\mu\text{mol/L}$. At the same time, the content of pyrite in sediments reaches its maximum together with a Mo peak. Combined with changing characteristics of total alkalinity and concentrations of Mg^{2+} , Ca^{2+} and organic carbon, the concentration of sulfate decreased linearly and the high sulfate gradients suggest that there is strong anaerobic methane oxidation (AOM) occurred at the SMI, which is estimated in a depth of 4.62 mbsf. A coupling phenomenon exists between geochemical anomaly characteristics of sediment samples and pore water samples from the sediment core and the content of authigenic pyrite, which strongly indicate that gas hydrate reservoirs may occur in the deeper layer of the study area.

Key words: geochemistry; gas hydrate; Makran accretionary wedge; northern Arabian Sea

天然气水合物, 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, 作为一种全

新的清洁能源, 以能量密度大、资源量巨大和埋藏浅等特点成为地球上未来最大的能源库, 是新能源研究领域的热点^[1-2]。全球海域天然气水合物调查

资助项目: 中国地质调查局工作项目 (DD20190582)

作者简介: 李强 (1984—), 男, 高级工程师, 主要从事海洋地质样品的分析及地球化学研究, E-mail: lq28477697@163.com

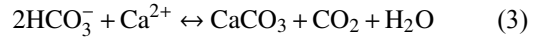
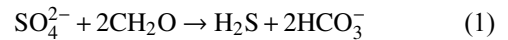
通讯作者: 庄畅 (1983—), 男, 高级工程师, 主要从事海洋微体古生物研究, E-mail: zhchdatou@126.com

收稿日期: 2020-09-18; 改回日期: 2021-03-07. 蔡秋蓉编辑

研究表明,天然气水合物主要分布在主动大陆边缘的增生楔和被动大陆边缘的陆坡、岛坡、滨外海底与海山以及边缘盆地^[3],其中,增生楔上的断裂、褶皱、滑塌体、泥底辟和泥火山^[4]等特殊地质体与水合物有着密切的关系。通过钻探获取海底天然气水合物实物样品是海底水合物勘查最有效的方法,但是成本较高。目前主要的水合物勘查手段有地质构造^[5]、地球物理^[6]、矿物学^[7]、海洋生物^[8]和地球化学^[9]等,地质构造包括泥底辟、泥火山、滑塌体和增生楔^[10];地球物理主要有似海底反射层(bottom simulating reflection)标志^[11];矿物学主要是碳酸盐岩和黄铁矿等自生矿物^[12-13];海洋生物主要包括细菌席、双壳类生物、贻贝和管状蠕虫等冷泉生物^[14];地球化学指标主要有沉积物孔隙水中阴阳离子、沉积物顶空气甲烷和硫同位素等^[15-16]。

地球化学异常是天然气水合物研究最简单、高效的手段之一,已广泛应用于天然气水合物形成与埋藏研究。地球化学异常主要包括海洋沉积物孔隙水阴阳离子浓度^[17-20]、盐度异常与氧同位素耦合^[21]、氢氧碳等稳定同位素^[22-23]、顶空气甲烷和沉积物常量元素^[24-25]等指标。孔隙水地球化学异常是天然气水合物勘探的重要手段,通过孔隙水地球化学异常指标的研究,可以解译沉积物早期成岩作用和微生物地球化学过程。早期成岩过程中,由底层水向下扩散的溶解硫酸盐作为氧化剂,在微生物的作用下,可能发生有机碎屑的硫酸盐还原(organoclastic sulfate reduction, OSR)反应(式1)和甲烷厌氧氧化(anaerobic oxidation of methane, AOM)反应^[26](式2),导致硫酸盐的消耗和溶解无机碳的生成,溶解无机碳与底层水向下扩散的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 反应生成自生碳酸盐矿物^[27](式3),并导致孔隙水元素含量及同位素组成的变化^[28]。大量研究表明,海洋沉积物孔隙水中 SO_4^{2-} 浓度梯度已成为识别天然气水合物最为重要的地球化学指标,邬黛黛等^[29]利用 SO_4^{2-} 浓度随深度的变化规律,通过线性拟合估算SMI埋深;吴庐山等^[30]对神狐海域的研究表明SMI深度是由上涌的甲烷通量决定的,甲烷通量的大小控制了SMI的深浅和硫酸盐通量;Borowski等研究表明,根据沉积物孔隙水中的硫酸盐和甲烷含量变化确定的SMI埋深以及沉积物中甲烷通量,可判断下伏天然气水合物的赋存状况^[31-32]。除此之外,还有一些其他的识别天然气水合物的地球化学指标,杨涛等^[17]的研究成果表明:天然气水合物区的沉积物孔隙水中 NH_4^+ 和 HPO_4^{2-} 浓度明显偏高,因而 NH_4^+ 和 HPO_4^{2-} 浓度异常可作为一种潜在的天然

气水合物地球化学勘查新指标。



阿拉伯海北部是世界上生物产率最高和沉积速率很高的地区,在150~1100 m的水深范围内存在一个最低含氧带^[33]。马克兰增生楔位于阿拉伯海北部,具有沉积厚度大、俯冲角度低、北向俯冲与断裂南向活化和气源充足等特征,增生楔上叠瓦状逆冲断层、泥底辟、泥火山和气烟囱等发育^[34],是具有天然气水合物勘查潜力的重要区域之一。为了揭示马克兰增生楔浅层沉积物地球化学特征及其对甲烷渗漏的响应和识别标志,进而圈定调查区天然气水合物有利区,本文对马克兰海域沉积物及孔隙水地球化学特征进行了探索。选取马克兰增生楔G16站位,对其沉积物黄铁矿、Mo、有机碳、顶空气甲烷含量和孔隙水阴阳离子的地球化学特征进行了分析,讨论了浅层沉积物的甲烷厌氧氧化反应,估算了SMI的深度,探讨了各组分的地球化学特征及其相互关系对下伏沉积物中赋存天然气水合物的指示意义。

1 区域地质概况

马克兰增生楔位于阿拉伯海北部,处在欧亚板块、阿拉伯板块和印度板块交汇处,东西长约800 km,南北宽约400 km,是阿拉伯板块向北俯冲($<3^\circ$)到欧亚板块之下的产物^[35],2018—2019年中巴联合科学考察航次调查发现马克兰地区地形存在至少5个增生楔地形单元,总体走向南西-北东向,且相互间间距逐渐缩短。马克兰增生楔具有沉积速率高,沉积厚度大(7000 m以上),地貌上主要表现为脊-谷形式,出现麻坑、泥底辟、海底滑塌等地貌,同时,阿拉伯海北部150~1100 m的水深范围内存在一个最低含氧带(OMZ),快速的构造抬升、狭窄的陆架和强烈的侵蚀作用使其沉积速率高达 $0.2 \sim >1 \text{ mm/a}$,有利于大量有机质的沉积和保存^[36]。从北到南,马克兰增生楔的沉积物年龄越来越年轻,逆冲断裂形成的时间越来越晚,断裂活动性越来越强;从西到东,逆冲断裂的活动性具有减弱的趋势,逆冲断层与相关的正断层及泥火山共同为深部气体向上运移提供了通道^[34]。马克兰增生楔充足的气源以及逆冲断层与相关的正断层的构造特点展示出良好的天然气水合物勘查前景,本研

究选取冷泉密集分布区^[37]的站位 G16 为研究对象, 见图 1。

2 材料与方法

2.1 样品采集

本研究样品来自广州海洋地质调查局于 2018 年 12 月至 2019 年 2 月执行的野外调查航次 G16 站位。站位 G16 位于阿拉伯海北部马克兰增生楔海域, 水深 1 441 m, 底层海水通过 CTD 采样器获取, 沉积物使用大型重力活塞取样器采集, 获取样心长度为 510 cm, 主要为钙质黏土或钙质软泥。样品到甲板后, 以 50 cm 为取样间隔, 迅速采集 10 cm 沉积物样品, 先取 10 mL 沉积物样品于顶空瓶收集顶空气样品, 然后采用真空抽提法获取孔隙水样品, 分别采集 8 个孔隙水样品和 8 个顶空气样品, 孔隙水样品储存于聚丙烯瓶, 并保存在低温样品库, 进行孔隙水 H₂S 和总碱度现场测试; 孔隙水样品运至室内后, 进行了 Cl⁻、SO₄²⁻、Na⁺、K⁺、Mg²⁺和 Ca²⁺等阴阳离子测试; 沉积物样品运至室内后, 以 10 cm 为取样间隔采集 10 cm 沉积物, 共计 25 个。

2.2 分析方法

海水溶解氧的测定, 依据国标规范 GB 17378.4-2007, 采用碘量法进行滴定分析, 相对偏差小于 3.8%; 沉积物顶空气样品中 CH₄ 的分析, 依据国标规范 GB/T 13610-2014, 采用安捷伦 7890A 型气相色谱仪测定, 相对偏差小于 8.9%; 孔隙水 H₂S 的测定, 抽取足量的孔隙水后立即采用离子选择电极法测

试(国标 GB 17378.5-2007); 孔隙水总碱度的测定, 准确移取适当体积的水样, 加入适量的盐酸标准溶液直至溶液的 pH 范围为 3.40~3.90, 记录 pH 值以及盐酸用量, 根据国标 GB/T 12763.4-2007 中相应公式计算水样总碱度, 相对偏差小于 1.7%; 孔隙水样品中 Cl⁻、SO₄²⁻、Na⁺、K⁺、Mg²⁺和 Ca²⁺等阴阳离子浓度分析, 依据国标规范 GB/T 34672-2017, 采用离子色谱法测定, 使用仪器为 Dionex ICS2000 和 ICS2100 型离子色谱仪, 相对标准偏差小于 1.9%; 沉积物样品一部分用于碎屑矿物分析, 另一部分 60 °C 烘干后, 机械研磨至 0.074 mm 以下进行微量组分 Mo 分析, 依据国标规范 GB/T20260-2006, 采用酸溶法-电感耦合等离子体质谱测定, 使用仪器为 X Series2 型 ICP-MS, 相对偏差小于 12%; 有机碳分析依据国标规范 GB 17378.5-2007, 将样品加入一定量的重铬酸钾硫酸溶液, 加热充分反应, 硫酸亚铁标准溶液滴定剩余重铬酸钾, 计算样品中有机碳的含量, 绝对偏差小于 0.1%; 碎屑矿物的鉴定, 样品自然风干, 称取 6.00 g, 脱泥, 选取粒径 0.063~0.25 mm 的样品作为分析样品, 采用 LEICA M165C 实体双目显微镜观察矿物颗粒, 然后依据国标规范 GB/T 12763.8-2007 计算矿物颗粒百分数。所有分析均由广州海洋地质调查局实验测试研究所完成。

3 结果与讨论

3.1 G16 站位沉积物孔隙水中氯度、总碱度以及阳离子含量变化特征

G16 站位沉积物孔隙水中 Cl⁻ 的浓度变化如

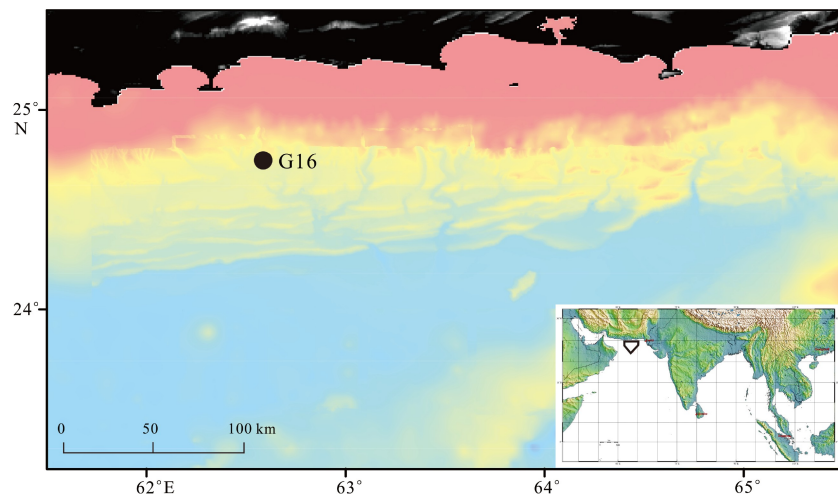


图 1 研究区位置及站位 G16

Fig.1 Location of the study area and sampling site G16

图 2b 所示, Cl⁻在顶部的浓度为 568 mmol/L, 随深度增加总体趋势是降低, 到底部降为 558 mmol/L, 变化范围不大; 如图 2a 所示, K⁺和 Na⁺含量随深度变化梯度较小, 呈逐渐减小的趋势; Mg²⁺和 Ca²⁺的浓度随深度明显降低, 特别是 Ca²⁺的含量由顶部的 7.04 mmol/L 降低到 1.33 mmol/L, Mg²⁺和 Ca²⁺的浓度与 SO₄²⁻浓度的变化趋势基本一致, Mg²⁺/Ca²⁺随深度显著增大, 表明 Ca²⁺优先与 CO₃²⁻结合, 埋深 415~475 cm Mg²⁺/Ca²⁺不变; 总碱度为 5.47~18.6 mmol/L, 随着深度增加呈线性增加, 深度 415~475 cm 总碱度略有增加, 变化特征与 SO₄²⁻浓度的变化趋势呈镜像关系。

3.2 G16 站位沉积物孔隙水中 SO₄²⁻含量特征及与 CH₄ 和 H₂S 含量的相互关系

孔隙水中 SO₄²⁻的浓度变化是进行天然气水合物调查与研究的关键地球化学指标之一^[29]。海洋中有大量的 SO₄²⁻, 在海洋沉积物形成过程中迁移至沉积物孔隙水, 是孔隙水的重要化学组分, 在厌氧环境以及微生物作用下, 与有机质反应并还原生成硫化氢, 同时导致 SO₄²⁻的消耗, 出现浓度降低(式 1), 在甲烷渗漏环境下, SO₄²⁻优先与 CH₄ 发生厌氧氧化反应^[38](式 2), 深度越大, CH₄ 气源越充足, SO₄²⁻的消耗越大, 形成 SO₄²⁻的浓度降低梯度^[18]。硫酸根甲烷界面(Sulfate Methane Interface, SMI)是孔隙水中 SO₄²⁻的浓度降低到最小, CH₄ 的浓度出现显著增加的海底沉积物所处深度^[31]。研究区 G16 站位, 底层海水溶解氧含量 73.1 μmol/L, 远低于一般底层海水溶解氧含量(250~312 μmol/L), 易于形成缺氧环

境。沉积物孔隙水中 SO₄²⁻的含量随深度变化的特征见图 3, 随着沉积物埋藏深度的增加 SO₄²⁻的浓度逐渐降低, 并与深度呈现良好的线性关系。依据“强烈甲烷厌氧氧化层位沉积物孔隙水中 SO₄²⁻的浓度线性下降至零”的规律^[29], 将不同深度及对应的 SO₄²⁻的浓度进行线性拟合^[39], 推算 SO₄²⁻浓度为零时对应层位即 SMI, 本站 SMI 界面深度为 4.62 m。

G16 站位从海底至海底以下 4 m, 沉积物孔隙水中未检测到 H₂S, 深度 415 cm 时 H₂S 的浓度为 1.03 mmol/L, 深度 475 cm 时 H₂S 的浓度为 0.31 mmol/L, 表现出明显的降低; 如图 3 所示, 沉积物顶空气中 CH₄ 的含量随深度增加逐渐升高, 但是不超过 0.60 μmol/L, 深度 415 cm 时 CH₄ 的含量 4.94 μmol/L, 深度增加到 475 cm 时, CH₄ 的含量急剧增加到 784 μmol/L, SO₄²⁻浓度急剧线性降低至 0.31 mmol/L, 由此可见, 海底以下 475 cm 附近为 G16 站位的 SMI, 与前文 SO₄²⁻的浓度进行线性拟合估算结果基本相符。475 cm 以上至 55 cm 为硫酸盐还原带, 在硫酸盐还原带中甲烷的含量比较低, 在 SMI 界面以下, 甲烷浓度急剧增加, 表明在硫酸盐还原带, 甲烷由于厌氧氧化被消耗, 在 SMI 界面以下, 甲烷不仅没有因为氧化作用减少, 反而由于甲烷生成反应迅速增加, 属于甲烷形成带^[40], 与 Borowski 等^[41]对 ODP164 航次几个钻孔沉积物样品甲烷含量特征的研究结果相符。

3.3 G16 站位沉积物有机碳、黄铁矿和 Mo 含量特征

G16 站位沉积物有机碳、黄铁矿和 Mo 含量变

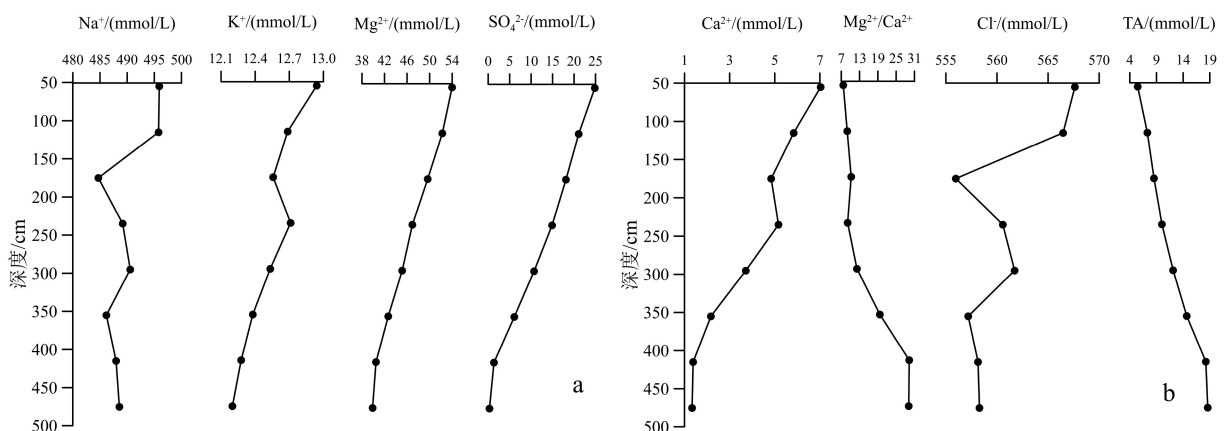


图 2 G16 站位沉积物孔隙水中总碱度、Cl⁻和 SO₄²⁻以及阳离子含量变化特征

a. Na⁺, K⁺, Mg²⁺和 SO₄²⁻, b. Ca²⁺, Mg²⁺/Ca²⁺, Cl⁻和 TA。

Fig.2 Variation of TA, Cl⁻, SO₄²⁻ and cation concentrations with depth in pore water from the sediments at site G16

a. Na⁺, K⁺, Mg²⁺ and SO₄²⁻, b. Ca²⁺, Mg²⁺/Ca²⁺, Cl⁻ and TA.

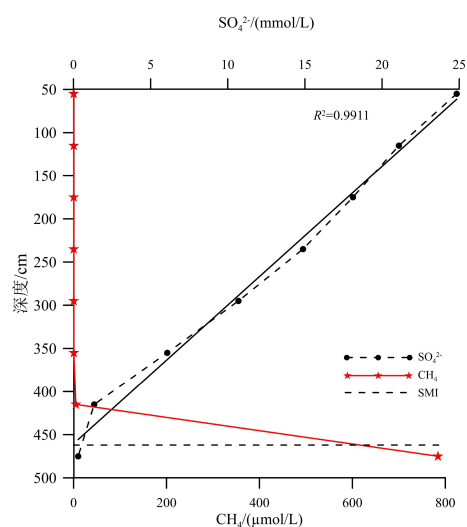


图 3 G16 站位沉积物中甲烷和孔隙水中硫酸根含量变化特征及 SMI

Fig.3 Characteristics of methane content in sediments and SO_4^{2-} concentration in pore water and their relation to SMI at site G16

化如图 4 所示, 有机碳含量为 0.48%~1.68%, 平均值 0.89%, 深度为 0~85 cm, 有机碳含量线性降低; 之后随着深度增加含量变化不大, 深度 425 cm 以下含量开始明显增加; 沉积物从顶部到深度 365 cm 黄铁矿颗粒含量为 0~0.98%, 深度 365~425 cm 时, 黄铁矿颗粒含量显著增加至 15.82%, 之后随着深度增加至 505 cm 黄铁矿颗粒含量基本不变; 层位 25~445 cm 沉积物中 Mo 的含量为 0.29~0.56 $\mu\text{g/g}$, 整体变化不大, 之后含量快速增加至 0.92 $\mu\text{g/g}$ (465 cm), 随着深度增加 Mo 的含量先增加而后略减小。

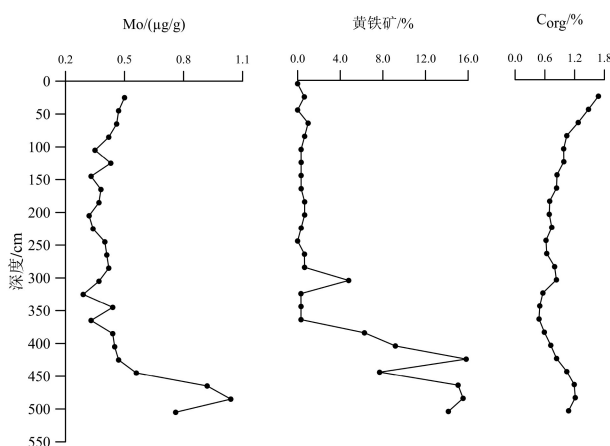


图 4 G16 站位沉积物黄铁矿、Mo 和有机碳含量变化特征
Fig.4 Characteristics of pyrite, Mo and organic carbon concentrations in the sediments at site G16

海洋沉积物中自生黄铁矿是微生物参与下有机质的降解或甲烷厌氧氧化过程中硫酸盐还原作用的产物, 黄铁矿的丰度与沉积物孔隙水中硫酸盐

的浓度和有机质或甲烷的含量有关^[12]。G16 站位沉积物从顶至 415 cm, 甲烷含量不超过 0.60 $\mu\text{mol/L}$, 黄铁矿含量比较低, 之后甲烷含量开始迅速增加, 黄铁矿的含量也出现异常富集带, 表明沉积物中甲烷与硫酸盐反应生成的 S^{2-} 对黄铁矿的形成可能起决定作用, 即甲烷的厌氧氧化 (AOM) 过程中硫酸盐还原形成的 HS^- 加强了黄铁矿的富集。在黄铁矿富集带, 钼的含量出现异常高值, 在硫化物的环境下, MoO_4^{2-} 转化为 $\text{MoS}_{4-x}\text{O}_x^{2-}$ 然后形成硫化矿物沉淀^[42], 因而钼元素也出现明显的富集。

3.4 G16 站位沉积物及孔隙水地球化学特征对水合物藏的指示意义

相关研究表明^[31,39,43], 沉积物孔隙水中 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等阴阳离子的含量以及总碱度变化规律对是否存在天然气水合物具有指示意义。在天然气水合物赋存区, 伴随着水合物的分解, 释放出大量的甲烷, 在甲烷向海底迁移的过程中, 与 SO_4^{2-} 发生激烈的厌氧氧化反应生成碳酸氢根离子 (式 2), 孔隙水中 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 与碳酸根离子反应生成沉淀^[38]。假设固体相方解石与孔隙水中 CO_3^{2-} 浓度达成平衡, 利用 Ca^{2+} 的测定值和方解石溶度积得到 CO_3^{2-} 浓度的计算值, 并结合 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的含量计算白云石和菱镁矿的离子活度积 (ion activity product, IAP)^[44], G16 站位白云石和菱镁矿的 log IAP 分别为 -16.14~-15.55 和 -7.66~-7.07, 不同层位白云石的 log IAP 均高于溶度积的对数 (-16.55, 25 $^{\circ}\text{C}$ 和标准大气压), 层位 2.95 mbsf 以上菱镁矿的 log IAP 均低于溶度积的对数 (-7.5, 25 $^{\circ}\text{C}$ 和标准大气压), 2.95 mbsf 以下菱镁矿的 log IAP 高于溶度积的对数, 本站位 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 的含量以及 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 变化特征表明有方解石为主、白云石共存的自生碳酸盐矿物生成^[18,45]; 总碱度含量总体较高且随深度显著增加, 并在 SMI 附近达到最大值, 与南海北部神狐海域沉积物 AOM 发育环境下总碱度含量变化规律相符^[30,46], 同时将经过 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 校正的 ΔTA 与 ΔSO_4^{2-} 作图 (图 5), $\Delta(\text{TA} + \text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+})$ 与 ΔSO_4^{2-} 的比值主要分布在参考线 1.5 : 1 和 1 : 1 之间, 表明本站位沉积物硫酸盐的还原过程中 AOM 发育占主导作用^[47]。

甲烷渗漏活动的发育在孔隙水最重要、最直接的表现就是随着深度的增加甲烷浓度增加以及硫酸盐浓度的梯度亏损^[48]。G16 站位 SO_4^{2-} 的浓度分析获取硫酸盐亏损梯度为 6.17 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ ($R^2=0.9911$), 与东海冲绳海槽西部陆坡 AOM 作用强烈

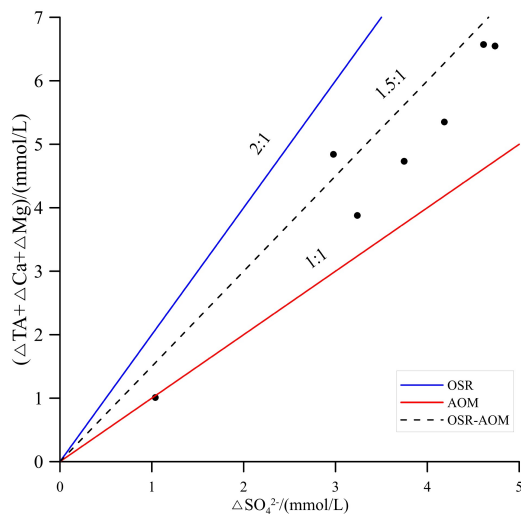


图5 G16 站位沉积物孔隙水总碱度增量(经过 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 消耗量校正)与 SO_4^{2-} 消耗量的变化关系

Fig.5 TA produced corrected for Ca^{2+} and Mg^{2+} loss and the relation to SO_4^{2-} consumed in pore water at site G16

发育区 C 孔、A 孔和中部甲烷渗漏区的硫酸盐亏损梯度 ($5.96, 6.83, 5.63 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)^[46,49] 以及布莱克海台的多项研究^[39] 获得的硫酸盐亏损梯度 ($0.18 \sim 2.86 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) 相比, 本研究站位硫酸盐的亏损梯度较大。硫酸盐浓度的亏损可能来源于有机质厌氧氧化或甲烷的 AOM 反应, 据沉积物成岩理论模型, 发生沉积物有机质矿化分解反应时, 沉积物孔隙水硫酸根剖面通常会显示明显弯曲的上凸曲线^[50], 当硫酸根浓度呈现线性降低时, 沉积物甲烷厌氧氧化占主导作用^[31,51]。综合本研究站位 G16 硫酸根线性降低、强烈亏损梯度、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和总碱度的变化特征以及 ΔTA 与 ΔSO_4^{2-} 比值, 可以指示 AOM 对硫酸盐的强烈消耗以及 AOM 的发育, 证明此站位的深部可能是水合物的赋存区。

硫酸根-甲烷界面 (SMI) 是识别海洋沉积物中甲烷通量 (天然气水合物赋存) 的一个重要生物地球化学标志^[29]。Borowski 等^[39] 的研究表明, 在普通深水沉积物中, SMI 界面深度一般大于 50 m, 在确定存在天然气水合物的海区, 由于甲烷与 SO_4^{2-} 厌氧氧化反应的影响, SO_4^{2-} 大量消耗, 浓度快速降低, SMI 界面向上移动, 沉积物 SMI 界面的埋深较浅。栾锡武^[38] 认为 SMI 的抬升是下部甲烷充足供应的结果, 这样的区域主要发生在断层、泥底辟、泥火山以及高速沉积等区域, 而这样的区域也是水合物通常发育的区域。方银霞等^[40] 通过对硫酸盐-甲烷界面与甲烷通量及下伏天然气水合物赋存的关系研究, 发现浅表层沉积物 SMI 界面的埋深可以用于判别甲烷向上的扩散量。陆红锋等^[52] 的研究也表

明 SMI 界面越浅, 硫酸盐还原-甲烷厌氧氧化过程越强烈, 进而暗示强烈的甲烷渗溢现象。G16 站位 SMI 埋深为 4.62 m, 对比中国南海北部海域以及其他海域 SMI 值 (约 10 m)^[29,53], 属于较浅埋深, 远小于国际上已经证实存在天然气水合物的沉积物埋深最大 SMI 值 (50 m)^[39], 表明甲烷通量比较大^[53], 推断极有可能与该站位下部存在天然气水合物藏有关。

研究表明^[54], 只要有机碳含量达到 0.5%, 即可满足水合物形成所需的生物成因甲烷, G16 站位沉积物 0~85 cm 有机碳含量降低明显, 表明浅表层存在一定程度的有机质的氧化作用, 之后随着深度增加有机碳含量变化不大, 综合 SO_4^{2-} 浓度急剧线性降低的特征, 表明甲烷厌氧氧化驱动起主导作用, 进而指示有较大的甲烷通量。硫化物矿物组分是天然气渗漏系统的重要标志之一, 也是海底浅埋藏天然气水合物产出伴生沉积, 沉积物中黄铁矿含量特征记录了沉积物中硫酸盐-甲烷界面 (SMI) 附近发育的甲烷厌氧氧化反应 (AOM) 过程^[55-56]。甲烷厌氧氧化成因的黄铁矿含量高异常, 记录了地质历史时期可能曾经发生过的甲烷渗漏事件, 可能与天然气水合物分解或构造运动造成的深部气体渗漏有关^[57]。Sato Hisatoshi 等^[58] 和 Fang Chen 等^[59] 的研究表明 Mo 在甲烷渗漏强烈的沉积物中出现高度富集, 与渗漏甲烷 AOM 反应产生的 H_2S 有关, 硫化铁是控制 Mo 富集的宿主相。G16 站位 SMI 估算深度 4.62 mbsf, 沉积物中黄铁矿和 Mo 的分析结果 (图 5) 可以看出, 沉积物海底以下 425~505 cm 为黄铁矿富集带, 465~485 cm 为 Mo 含量异常高值区, 自生黄铁矿富集带层位与 Mo 相对异常值以及有机碳峰值出现层位基本吻合, 可共同指示 G16 站位曾发生过较强甲烷异常渗漏事件, 很可能与该站位天然气水合物藏的演化历史相关。

综上所述, G16 站位孔隙水阴阳离子的含量特征、浅的 SMI 界面 (约 4.62 m) 以及沉积物有机碳、黄铁矿和 Mo 的地球化学特征表明在本站位的下面可能赋存有天然气水合物。

4 结论

(1) 阿拉伯海北部马克兰增生楔 G16 站位有机碳含量平均值 0.89%, 满足水合物形成所需的生物成因甲烷, 有机碳的含量随深度的变化规律表明, 浅表层有机质的厌氧氧化作用较强, 85 cm 以下甲烷的厌氧氧化驱动起主导作用。

(2) G16 站位沉积物孔隙水中 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 的浓

度随深度明显降低, Mg^{2+}/Ca^{2+} 随深度显著增加, 总碱度值较高且随深度线性增加, SO_4^{2-} 浓度线性降低以及 ΔSO_4^{2-} 与 ΔTA 的比值关系, 暗示 AOM 作用发育较强。

(3) G16 站位沉积物较浅的 SMI 埋深 (4.62 m) 暗示甲烷通量较大, 研究站位下部很大可能为天然气水合物有利区。

(4) G16 站位沉积物 SMI 界面附近, 存在自生黄铁矿的富集带和 Mo 含量的异常值, 进一步反映可能在地质历史时期存在区域性的甲烷渗漏现象, 指示研究区可能下伏渗漏型天然气水合物藏。

参考文献 (References)

- [1] 程聪, 姜涛, 匡增桂, 等. 天然气水合物系统特征及其对我国水合物勘查的启示[J]. 地质科技情报, 2019, 38(4): 30-40. [CHENG Cong, JIANG Tao, KUANG Zenggui, et al. Characteristics of gas hydrate system and its enlightenment to gas hydrate exploration in China [J]. Geological Science and Technology Information, 2019, 38(4): 30-40.]
- [2] 宋科余, 龙涛, 段红梅, 等. 未来我国气体能源发展动向研究[J]. 地球学报, 2020, 42(2): 187-195. [SONG Keyu, LONG Tao, DUAN Hongmei, et al. Research on the development trend of China's gas energy in the future [J]. Acta Geoscientica Sinica, 2020, 42(2): 187-195.]
- [3] 王健, 邱文弦, 赵俐红. 天然气水合物发育的构造背景分析[J]. 地质科技情报, 2010, 29(2): 100-106. [WANG Jian, QIU Wenxian, ZHAO Lihong. Tectonic settings analysis of gas hydrate deposits development [J]. Geological Science and Technology Information, 2010, 29(2): 100-106.]
- [4] 谢蕾, 王家生, 吴能友, 等. 南海北部神狐海域浅表层沉积物中自生黄铁矿及其泥火山指示意义[J]. 中国科学: 地球科学, 2013, 56(4): 541-548. [XIE Lei, WANG Jiasheng, WU Nengyou, et al. Characteristics of authigenic pyrites in shallow core sediments in the Shenhu area of the northern South China Sea: Implications for a possible mud volcano environment [J]. Science China Earth Sciences, 2013, 56(4): 541-548.]
- [5] 苏明, 杨睿, 吴能友, 等. 南海北部陆坡区神狐海域构造特征及对水合物的控制[J]. 地质学报, 2014, 88(3): 318-326. [SU Ming, YANG Rui, WU Nengyou, et al. Structural characteristics in the Shenhu area, northern continental slope of South China Sea, and their influences on gas hydrate [J]. Acta Geologica Sinica, 2014, 88(3): 318-326.]
- [6] 张毅, 何丽娟, 徐行, 等. 南海北部神狐海域甲烷水合物BSZ与BSR的比较研究[J]. 地球物理学进展, 2009, 24(1): 183-194. [ZHANG Yi, HE Lijuan, XU Xing, et al. The disagreement between BSRs and the base of methane hydrate stability zones in the Shenhu area north of the South China Sea [J]. Progress in Geophysics, 2009, 24(1): 183-194.]
- [7] 张美, 孙晓明, 芦阳, 等. 南海台西南盆地自生管状黄铁矿矿物学特征及其对天然气水合物的示踪意义[J]. 矿床地质, 2011, 30(4): 725-734. [ZHANG Mei, SUN Xiaoming, LU Yang, et al. Mineralogy of authigenic tube pyrite from the Southwest Taiwan Basin of South China Sea and its tracing significance for gas hydrates [J]. Mineral Deposits, 2011, 30(4): 725-734.]
- [8] 张汉泉, 吴庐山, 张锦炜. 海底可视技术在天然气水合物勘查中的应用[J]. 地质通报, 2005, 24(2): 185-188. [ZHANG Hanquan, WU Lushan, ZHANG Jinwei. Application of the sea-floor visualization technique in gas hydrate exploration [J]. Geological Bulletin of China, 2005, 24(2): 185-188.]
- [9] 吴庐山, 杨胜雄, 梁金强, 等. 南海北部琼东南海域HQ-48PC站位地球化学特征及对天然气水合物的指示意义[J]. 现代地质, 2010, 24(3): 534-544. [WU Lushan, YANG Shengxiong, LIANG Jinqiang, et al. Geochemical characteristics of sediments at site HQ-48 PC in Qiongdongnan area, the north of the South China Sea, and their implication for gas hydrates [J]. Geoscience, 2010, 24(3): 534-544.]
- [10] 龚建明, 廖晶, 张莉, 等. 印度洋北部马克兰增生楔泥火山分布及主控因素探讨[J]. 现代地质, 2018, 32(5): 1025-1030. [GONG Jianming, LIAO Jing, ZHANG Li, et al. Discussion on the distribution and main controlling factors of mud volcanoes in Makran accretionary wedge, Northern Indian Ocean [J]. Geoscience, 2018, 32(5): 1025-1030.]
- [11] 杨金秀, 宋朋霖, 何巍巍, 等. 尼日尔三角洲前缘挤压带的古今BSRs分布特征[J]. 石油与天然气地质, 2019, 40(6): 1295-1307. [YANG Jinxiu, SONG Penglin, HE Weiwei, et al. Distribution pattern of paleo and present BSRs in the toe-thrust belt of Niger Delta front [J]. Oil & Gas Geology, 2019, 40(6): 1295-1307.]
- [12] 张美, 陆红锋, 邬黛黛, 等. 南海神狐海域自生黄铁矿分布、形貌特征及其对甲烷渗漏的指示[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2017, 37(6): 178-188. [ZHANG Mei, LU Hongfeng, WU Daidai, et al. Cross-section distribution and morphology of authigenic pyrite and their indication to methane seeps in Shenhu areas, South China Sea [J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2017, 37(6): 178-188.]
- [13] 赵洁, 王家生, 岑越, 等. 南海东北部GMGS2-16站位自生矿物特征及对水合物藏演化的指示意义[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2018, 38(5): 144-155. [ZHAO Jie, WANG Jiasheng, CEN Yue, et al. Authigenic minerals at site GMGS2-16 of northeastern South China Sea and its implications for gas hydrate evolution [J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2018, 38(5): 144-155.]
- [14] 赵静, 梁前勇, 尉建功, 等. 南海北部陆坡西部海域“海马”冷泉甲烷渗漏及其海底表征[J]. 地球化学, 2020, 49(1): 108-118. [ZHAO Jing, LIANG Qianrong, WEI Jianguo, et al. Seafloor geology and geochemistry characteristic of methane seepage of the "Haima" cold seep, northwestern slope of the South China Sea [J]. Geochemistry, 2020, 49(1): 108-118.]
- [15] 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, 2007, 52(3): 401-407. [PU Xiaoliang, ZHONG Shaojun, YU Wenquan, et al. Authigenic sulfide minerals and their sulfur isotopes in sediments of the northern continental slope of the South China Sea and their implications for methane flux and gas hydrate formation [J]. Chinese Science Bulletin, 2007, 52(3): 401-407.]
- [16] 程俊, 王淑红, 黄怡, 等. 天然气水合物赋存区甲烷渗漏活动的地球

- 化学响应特征[J]. 海洋科学, 2019, 43(5): 110-122. [CHENG Jun, WANG Shuhong, HUANG Yi, et al. Geochemical response characteristics of methane seepage activities in gas hydrate zones [J]. Marine Sciences, 2019, 43(5): 110-122.]
- [17] 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.]
- [18] 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, 2010, 55(8): 752-760. [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, 2010, 55(8): 752-760.]
- [19] 丛晓荣, 曹运诚, 苏正, 等. 南海北部东沙海域浅层沉积物孔隙水地球化学示踪深部水合物发育特征[J]. 地球化学, 2017, 46(3): 292-300. [CONG Xiaorong, CAO Yuncheng, SU Zheng, et al. Gas hydrate occurrence in subsurface near the Dongsha area at northern South China Sea inferred from the pore water geochemistry of shallow sediments [J]. Geochimica, 2017, 46(3): 292-300.]
- [20] 杨涛, 叶鸿, 赖亦君. 南海北部陆坡天然气水合物的沉积物孔隙水地球化学研究进展[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2017, 37(5): 48-58. [YANG Tao, YE Hong, LAI Yijun. Pore water geochemistry of the gas hydrate bearing zone on northern slope of the South China Sea [J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2017, 37(5): 48-58.]
- [21] 赖亦君, 杨涛, 梁金强, 等. 南海北部陆坡珠江口盆地东南海域GMGS2-09井孔隙水地球化学特征及其对天然气水合物的指示意义[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2018, 39(3): 135-142. [LAI Yijun, YANG Tao, LIANG Jinqiang, et al. Geochemistry of sediment pore water from Well GMGS2-09 in the southeastern Pearl River Mouth Basin, South China Sea: An indication of gas hydrate occurrence [J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2018, 39(3): 135-142.]
- [22] 王家生, Suess E. 天然气水合物伴生的沉积物碳、氧稳定同位素示踪[J]. 科学通报, 2002, 47(19): 1659-1663. [WANG Jiasheng, Suess E. Indicators of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of gas hydrate-associated sediments [J]. Chinese Science Bulletin, 2002, 47(19): 1659-1663.]
- [23] 杨涛, 薛紫晨, 杨竞红, 等. 南海北部地区海洋沉积物中孔隙水的氢、氧同位素组成特征[J]. 地球学报, 2003, 24(6): 511-514. [YANG Tao, XUE Zichen, YANG Jinghong, et al. Oxygen and hydrogen isotopic compositions of pore water from marine sediments in the northern South China Sea [J]. Acta Geoscientia Sinica, 2003, 24(6): 511-514.]
- [24] 郭黛黛, 吴能友, 付少英, 等. 南海北部东沙海域水合物区浅表层沉积物的地球化学特征[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2010, 30(5): 41-51. [WU Daidai, WU Nengyou, FU Shaoying, et al. Geochemical characteristics of shallow sediments in the gas hydrate distribution area of Dongsha, the northern South China Sea [J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2010, 30(5): 41-51.]
- [25] 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, WU 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.]
- [26] März C, Hoffmann J, Bleil U, et al. Diagenetic changes of magnetic and geochemical signals by anaerobic methane oxidation in sediments of the Zambezi deep-sea fan (SW Indian Ocean) [J]. Marine Geology, 2008, 255(3-4): 118-130.
- [27] Pierre C, Blanc-Valleron M M, Caqueneau S, et al. Mineralogical, geochemical and isotopic characterization of authigenic carbonates from the methane-bearing sediments of the Bering Sea continental margin (IODP Expedition 323, Sites U1343-U1345) [J]. Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography, 2016, 125-126: 133-144.
- [28] Hu Y, Feng D, Liang Q Y, et al. Impact of anaerobic oxidation of methane on the geochemical cycle of redox-sensitive elements at cold-seep sites of the northern South China Sea [J]. Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography, 2015, 122: 84-94.
- [29] 郭黛黛, 吴能友, 张美, 等. 东沙海域SMI与甲烷通量的关系及对水合物的指示[J]. 地球科学—中国地质大学学报, 2013, 38(6): 1309-1320. [WU Daidai, WU Nengyou, ZHANG Mei, et al. Relationship of sulfate-methane interface (SMI), methane flux and the underlying gas hydrate in Dongsha area, northern South China Sea [J]. Earth Science—Journal of China University of Geosciences, 2013, 38(6): 1309-1320.]
- [30] 吴庐山, 杨胜雄, 梁金强, 等. 南海北部神狐海域沉积物中孔隙水硫酸盐梯度变化特征及其对天然气水合物的指示意义[J]. 中国科学: 地球科学, 2013, 56(4): 530-540. [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.]
- [31] Borowski W S, Paull C K, Ussler III W. Marine pore-water sulfate profiles indicate in situ methane flux from underlying gas hydrate [J]. Geology, 1996, 24(7): 655-658.
- [32] Borowski W S. Pore-water sulfate concentration gradients, isotopic compositions, and diagenetic processes overlying continental margin, methane-rich sediments associated with gas hydrates[D]. Doctor Dissertation of University of North Carolina, 998.
- [33] 李学刚, 宋金明, 袁华茂, 等. 深海大洋最小含氧带(OMZ)及其生态环境效应[J]. 海洋科学, 2017, 41(12): 127-138. [LI Xuegang, SONG Jinming, YUAN Huamao, et al. The oxygen minimum zones (OMZs) and its eco-environmental effects in ocean [J]. Marine Sciences, 2017, 41(12): 127-138.]
- [34] 龚建明, 廖晶, 孙晶, 等. 巴基斯坦马克兰增生楔天然气水合物的主控因素[J]. 海洋地质前沿, 2016, 32(12): 10-15. [GONG Jianming, LIAO Jing, SUN Jing, et al. Factors controlling gas hydrate accumulation in makran accretionary wedge off Pakistan [J]. Marine Geology Frontiers, 2016, 32(12): 10-15.]
- [35] Grando G, McClay K. Morphotectonics domains and structural styles in the Makran accretionary prism, offshore Iran [J]. Sedimentary Geology, 2007, 196(1-4): 157-179.
- [36] Von Rad U, Berner U, Delisle G, et al. Gas and fluid venting at the Makran accretionary wedge off Pakistan [J]. Geo-Marine Letters, 2007, 27(1): 1-10.

- 2000, 20(1): 10-19.
- [37] 龚建明, 廖晶, 尹维翰, 等. 北印度洋马克兰增生楔天然气水合物的成藏模式[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2018, 38(2): 148-155. [GONG Jianming, LIAO Jing, YIN Weihuan, et al. Gas hydrate accumulation models of Makran accretionary wedge, northern Indian Ocean [J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2018, 38(2): 148-155.]
- [38] 栾锡武. 天然气水合物的上界面-硫酸盐还原-甲烷厌氧氧化界面[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2009, 29(2): 91-102. [LUAN Xiwu. Sulfate-methane interface: the upper boundary of gas hydrate zone [J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2009, 29(2): 91-102.]
- [39] 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(1-4): 131-154.
- [40] 方银霞, 初凤友. 硫酸盐-甲烷界面与甲烷通量及下伏天然气水合物赋存的关系[J]. 海洋学研究, 2007, 25(1): 1-9. [FANG Yinxia, CHU Fengyou. The relationship of sulfate-methane interface with the methane flux and the underlying gas hydrate [J]. *Journal of Marine Sciences*, 2007, 25(1): 1-9.]
- [41] Borowski W S, Hoehler T M, Alperin M J, et al. Significance of anaerobic methane oxidation in methane-rich sediments overlying the Blake Ridge gas hydrates [J]. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 2000, 164: 87-99.
- [42] Zheng Y, Anderson R F, Van Geen A, et al. Authigenic molybdenum formation in marine sediments: A link to pore water sulfide in the Santa Barbara Basin [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(24): 4165-4178.
- [43] Hesse R. 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? [J]. *Earth-Science Reviews*, 2003, 61(1-2): 149-179.
- [44] Wehrmann L M, Risgaard-Petersen N, Schrum H N, et al. Coupled organic and inorganic carbon cycling in the deep seafloor sediment of the northeastern Bering Sea Slope (IODP Exp. 323) [J]. *Chemical Geology*, 2011, 284(3-4): 251-261.
- [45] Mazurenko L L, Soloviev V A, Gardner J M, et al. Gas hydrates in the Ginsburg and Yuma mud volcano sediments (Moroccan Margin): results of chemical and isotopic studies of pore water [J]. *Marine Geology*, 2003, 195(1-4): 201-210.
- [46] Wang M, Li Q, Cai F, et al. Formation of authigenic carbonates at a methane seep site in the middle Okinawa Trough, East China Sea [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2019, 185: 104028.
- [47] Luo M, Chen L Y, Wan S H, et al. Pockmark activity inferred from pore water geochemistry in shallow sediments of the pockmark field in southwestern Xisha Uplift, northwestern South China Sea [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2013, 48: 247-259.
- [48] Mazumdar A, João 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.
- [49] 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, 58(6): 986-995. [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, 58(6): 986-995.]
- [50] Berner R A. *Early Diagenesis: A Theoretical Approach* [M]. Princeton NJ: Princeton University Press, 1980.
- [51] 吴自军, 周怀阳, 彭晓彤. 珠江口及其邻近海域沉积物甲烷-硫酸盐界面分布深度及影响因素[J]. 海洋与湖沼, 2009, 40(3): 249-260. [WU Zijun, ZHOU Huaiyang, PENG Xiaotong. Depth of sulfate-methane interface (SMI) in sediment and affecting factors in the pearl river estuary and vicinal south china sea [J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 2009, 40(3): 249-260.]
- [52] 陆红锋, 刘坚, 陈芳, 等. 南海东北部硫酸盐还原-甲烷厌氧氧化界面——海底强烈甲烷渗溢的记录[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2012, 32(1): 93-98. [LU Hongfeng, LIU Jian, CHEN Fang, et al. Shallow sulfate-methane interface in northeastern South China Sea: An indicator of strong methane seepage on seafloor [J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2012, 32(1): 93-98.]
- [53] Fang Y X, Chu F Y. The relationship of sulfate-methane interface, the methane flux and the underlying gas hydrate [J]. *Marine Science Bulletin*, 2008, 10(1): 28-37.
- [54] Kvenvolden K A. Comparison of marine gas hydrates in sediments of an active and passive continental margin [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 1985, 2(1): 65-71.
- [55] 陈祈, 王家生, 魏清, 等. 综合大洋钻探计划311航次沉积物中自生黄铁矿及其硫稳定同位素研究[J]. 现代地质, 2008, 22(3): 402-406. [CHEN Qi, WANG Jiasheng, WEI Qing, et al. Study on the authigenic pyrites and their sulfur stable isotopes in recovered sediments during IODP 311 expedition [J]. *Geoscience*, 2008, 22(3): 402-406.]
- [56] 陈翰, 陈忠, 颜文, 等. 神狐海域08CF7岩心沉积物的自生矿物特征及其对甲烷渗漏的指示[J]. 天然气工业, 2014, 34(2): 154-162. [CHEN Han, CHEN Zhong, YAN Wen, et al. Characteristics of authigenic minerals in sediments of core 08CF7 in Shenhu area in northern South China Sea: Implications for methane seepage [J]. *Natural Gas Industry*, 2014, 34(2): 154-162.]
- [57] 陈惠昌, 赖勇, 卢海龙, 等. 南海神狐天然气水合物系统沉积物中自生黄铁矿的特征研究[J]. 海洋学报, 2018, 40(7): 116-133. [CHEN Huichang, LAI Yong, LU Hailong, et al. Study on authigenic pyrite in sediments of gas hydrate geo-system in the Shenhu area, South China Sea [J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2018, 40(7): 116-133.]
- [58] 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, 323-325: 47-55.
- [59] Chen F, Hu Y, Feng D, et al. Evidence of intense methane seepages from molybdenum enrichments in gas hydrate-bearing sediments of the northern South China Sea [J]. *Chemical Geology*, 2016, 443: 173-181.