

DOI: 10.13745/j.esf.sf.2018.2.2

# 南海北部陆坡沉积物中 P-S-Fe 的相互作用及其对划分硫酸盐-甲烷转换带的指示意义

张 劼<sup>1</sup>, 雷怀彦<sup>1,2,\*</sup>, 杨 鸣<sup>1</sup>, 陈 勇<sup>1</sup>, 孔 媛<sup>1</sup>, 卢 毅<sup>1</sup>

1. 厦门大学 海洋与地球学院, 福建 厦门 361005

2. 厦门大学 近海海洋环境科学国家重点实验室, 福建 厦门 361005

ZHANG Jie<sup>1</sup>, LEI Huaiyan<sup>1,2,\*</sup>, YANG Ming<sup>1</sup>, CHEN Yong<sup>1</sup>, KONG Yuan<sup>1</sup>, LU Yi<sup>1</sup>

1. College of Ocean and Earth Sciences, Xiamen University, Xiamen 361005, China

2. State Key Laboratory of Marine Environmental Science, Xiamen University, Xiamen 361005, China

ZHANG Jie, LEI Huaiyan, YANG Ming, et al. The interactions of P-S-Fe in sediment from the continental slope of northern South China Sea and their implication for the sulfate-methane transition zone. *Earth Science Frontiers*, 2018, 25(3): 285-293

**Abstract:**  $P_{CFA}$ ,  $P_{Fe}$  and four kinds of active Fe components in sediment core 973-4 from the continental slope of the northern South China Sea gas hydrate potential zone, near Jiulong Methane Reef, were extracted and analyzed. The results showed that the sedimental  $P_{CFA}$  is the dominant P ingredient at this location, with its content fluctuating downwards from the seabed from 0.34% to 3.24%.  $P_{Fe}$  content was found to be 0–1.38%, displaying several up-and-down fluctuations. Similarly,  $Fe_{py}$  and  $Fe_{carb}$  contents fluctuated between 0.05%–0.72% and 0.14%–0.64%, with averages of 0.27% and 0.33%, respectively; both contents increased at the top of SMTZ, while  $Fe_{py}$  content decreased sharply and  $Fe_{carb}$  content increased slowly at the bottom of SMTZ. And  $Fe_{ox}$  and  $Fe_{mag}$  contents varied between 0.32%–0.73% and 0.18%–0.34%, with averages of 0.46% and 0.25%, respectively. The variation trends of  $Fe_{ox}$  and  $Fe_{mag}$  were similar. Combining with TS, AVS,  $SO_4^{2-}$  and other indicators, our analysis showed that  $CO_3^{2-}$ , produced by two types of reductive reactions in core 973-4, inhibited the formation of apatite core; and furthermore, SMTZ can be identified quickly from sharp increments of  $Fe_{ox}$  and  $Fe_{mag}$  contents and opposite variation trends of  $Fe_{py}$  and  $Fe_{carb}$ . Recurrent fluctuations of  $P_{CFA}$  and  $P_{Fe}$  under SMI, as observed in this study, shall provide us with new ideas in studying paleo-SMI and the range of effects from decomposition of methane hydrate.

**Key words:** sulfate methane transition zone; methane hydrate; iron components; phosphorus forms; early diagenesis

**摘 要:**对南海北部陆坡台西南海域 973-4 岩心沉积物中自生磷灰石磷( $P_{CAF}$ )和铁氧化物结合态磷( $P_{Fe}$ )及 4 种活性 Fe 组分进行了分步提取测定。结果显示:沉积物自生磷灰石磷( $P_{CFA}$ )含量为 0.34%~3.24%,是该站沉积物 P 的主要成分,其含量自海底向下反复波动;铁氧化物结合磷( $P_{Fe}$ )含量为 0%~1.38%,总体上出现多次升降。 $Fe_{py}$  含量为 0.05%~0.72%,平均含量为 0.27%, $Fe_{carb}$  含量为 0.14%~0.64%,平均含量为 0.33%,在硫酸盐-甲烷转换带(SMTZ)上部  $Fe_{py}$  和  $Fe_{carb}$  均出现上升现象,在 SMTZ 下部  $Fe_{py}$  迅速下降而  $Fe_{carb}$  含量缓慢上升。 $Fe_{ox}$  含量为 0.32%~0.73%,平均含量为 0.46%; $Fe_{mag}$  含量为 0.18%~0.34%,平均含量为 0.25%。

收稿日期:2017-08-10;修回日期:2017-12-27

基金项目:国家自然科学基金项目(41276046,41773078);国家重点基础研究发展计划“973”项目子课题(2009CB21951)

作者简介:张 劼(1988—),男,博士研究生,海洋地质学专业,从事水合物地质与地球化学研究。E-mail:Chandler@stu.xmu.edu.cn

\* 通讯作者简介:雷怀彦(1960—),男,教授,博士生导师,海洋地质学专业,从事海洋地质学、海洋沉积学、油气资源与天然气水合物等研究。E-mail:lhy@xmu.edu.cn

$Fe_{ox}$  和  $Fe_{mag}$  含量变化趋势基本一致。结合沉积物总硫(TS)、酸可挥发性硫(AVS)及孔隙水中硫酸根( $SO_4^{2-}$ )等指标分析可得出:973-4柱中两种  $SO_4^{2-}$  还原模式产生的  $CO_3^{2-}$  均会抑制磷灰石晶体的凝聚成核作用;可以利用  $Fe_{py}$  和  $Fe_{carb}$  含量的反向变化及  $Fe_{ox}$  和  $Fe_{mag}$  的迅速升高对 SMTZ 上下部进行判定划分; $P_{CAF}$  和  $P_{Fe}$  含量在 SMI 界面以下的往复波动的现象为研究水合物不稳定分解影响的环境范围及古 SMI 界面提供了新的思路。

**关键词:** 硫酸盐-甲烷转换带;甲烷水合物;铁组分;磷形态;早期成岩作用

**中图分类号:** P736.3;P618.13 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-2321(2018)03-0285-09

甲烷水合物是在低温高压条件下由甲烷和水形成的白色固体物质,广布于全球大陆坡及永久冻土带<sup>[1]</sup>。因其储量巨大且燃烧产物清洁,甲烷水合物成为石油的理想替代能源。在漫长的地质历程中,海面升降、海底火山活动及海底滑坡等都会导致甲烷水合物失稳分解,释放出大量的甲烷气体<sup>[2-3]</sup>。上逸的甲烷在硫酸盐-甲烷转换带(SMTZ)与沉积物孔隙水中的  $SO_4^{2-}$  发生甲烷厌氧氧化-硫酸盐还原(AOM-SR)反应,AOM-SR 反应可根据不同的控制条件将 SMTZ 划分为以甲烷含量受限的上部和以  $SO_4^{2-}$  含量受限的下部<sup>[4]</sup>。由于  $CH_4$  和  $SO_4^{2-}$  浓度的迅速变化,故虽然 SMTZ 上下部发生的 AOM-SR 反应相同,但其上下部所处环境指标,微生物种群特征及自生矿物种类等均有明显区别<sup>[5-8]</sup>。所以准确划分 SMTZ 上下部界限及硫酸盐甲烷交接界面(SMI)对于我们研究水合物赋存区域浅表层沉积物中 AOM-SR 反应显得十分重要。

AOM-SR 反应产物  $CO_3^{2-}$ 、 $HS^-$  与海水中的  $Ca^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$  等反应,生成碳酸钙和黄铁矿等独特的自生矿物。新形成的碳酸盐继承了上逸甲烷的同位素组成<sup>[9-12]</sup>,而微生物对<sup>32</sup> $SO_4^{2-}$  的偏好往往导致生成的黄铁矿中硫元素亏损<sup>34</sup> $S$ <sup>[13-15]</sup>。磷在海洋生物地球化学循环中扮演着十分重要的角色,早期有关磷的研究多侧重磷对海洋初级生产力的影响<sup>[16-17]</sup>,Gächter 及 März 研究认为底层水性对沉积物中磷的生物地球化学循环有较大影响<sup>[18-19]</sup>。翁焕新等<sup>[20-21]</sup>阐述了海洋沉积物 P-Fe 赋存特征及生物地球化学过程。Hsu 等<sup>[22]</sup>及 Egger 等<sup>[23]</sup>探讨了甲烷逸散环境下自生蓝铁矿的形成。Slomp 等<sup>[24]</sup>在研究甲烷水合物赋存区沉积物时发现磷的形态及分布受到 AOM 作用的影响。综上所述,沉积物中 P-S-Fe 之间存在着密不可分的相互关系,这种关系在甲烷水合物赋存区域浅表层沉积物中更为密切。所以是否能够通过不同形态磷和铁的分布特征和相互作用来寻找 SMI 界面甚至划分 SMTZ 上下部界限就值得我们深入研究了。

本文对 973-4 岩心中沉积物两种形态磷及 4 种活性铁组分进行提取和测定,结合有关地化参数,讨论了 P-S-Fe 直接的相互作用关系,揭示了 SMTZ 中各组分磷、铁的赋存规律,以期寻找 SMI 界面及划分 SMTZ 上下部界限提供新的思路,同时为研究甲烷渗漏背景下的早期成岩过程提供帮助。

## 1 材料与方 法

### 1.1 研究区概况

南海北部陆缘是在欧亚、印澳和太平洋三大板块的共同控制下形成的,自中生代以来经历了一系列的构造运动,由最初的陆内裂谷逐步演化成南海北部被动陆缘拗陷盆地<sup>[25]</sup>。渐新世以来青藏高原的快速隆升给为南海北部陆坡带来了大量的陆源碎屑物,形成了最大厚度超过 11 000 m 的富含有机质的沉积堆积体,并发育了如台西南、珠江口、琼东南和莺歌海盆地等一系列大中型含烃盆地(图 1),为天然气水合物的形成创造了适宜的温压和气源条件;断裂构造和岩浆底辟构造的发育则为深部热裂解气和热流体上逸和运移提供了通道。我国于 2007 年 5 月和 2013 年 6—9 月分别在南海北部陆坡白云凹陷神狐海域及台西南盆地中部隆起附近地区钻获了多种赋存形式的水合物实物样品<sup>[26-27]</sup>,表明南海北部确为天然气水合物赋存区;大量甲烷成因碳酸盐结壳的发现<sup>[28-29]</sup>,显示该区存在甲烷上逸的现象。

### 1.2 样品概况

本文研究的样品来源于“973”计划项目组搭载的 2011 年“海洋六号”船执行的 HY6-2011-1 航次,采样站点位于南海北部海洋四号滑塌体西北部、东沙群岛九龙甲烷礁附近(21°54.3247'N,118°49.0818'E),毗邻采集到天然气水合物实物样品的海区,采样水深 1 666 m,岩心长 1 395 cm。将重力活塞取样器采集上来的沉积物岩心品连同聚氯乙烯管按深度切割成 50~100 cm 的小段,储存于-20℃的冰箱中。进一步实验在厦门大学海洋地质实验室完成。

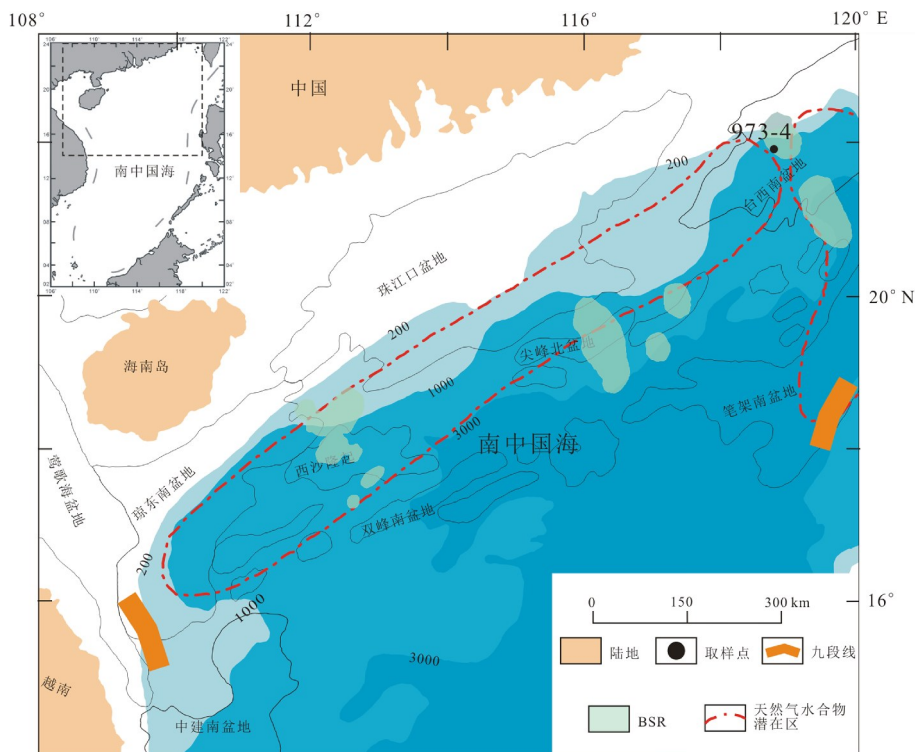


图1 研究区地质简图

Fig.1 A simple geological map of the researching area

### 1.3 实验材料及方法

#### 1.3.1 沉积物各形态磷的提取与测定

对沉积物中两种形态的磷进行了提取及测定：(1)  $P_{Fe}$  为铁氧化物结合态磷，与易被还原的铁氧化物/氢氧化物结合的磷；(2)  $P_{CFA}$  为自生磷灰石态磷，包括自生氟磷灰石磷、生物碎屑磷或沉积碳酸钙磷。

磷的提取方法采用 Ruttenger<sup>[30]</sup> 建立的连续提取法 (SEDEX 法) 并进行了优化，提取过程如下：(1) 用  $MgCl_2$  溶液 ( $pH=8$ ) 去除沉积物中的  $P_{EX}$ ；(2) 分别用 CDB 溶液 ( $pH=7.6$ )、 $MgCl_2$  溶液和 Milli-Q 水各提取沉积物一次，再用  $Mg(OH)_2$  共沉淀法清除 CDB 溶液对磷钼蓝法的干扰，最后将沉淀溶于 HCl 后测定  $P_{Fe}$  含量；(3) 用 NaAc-HAc 缓冲液及  $MgCl_2$  溶液 (两次) 提取沉积物  $P_{CFA}$ 。共选取岩心 38 个层位 (表 1) 的样品进行分析，每样 0.1 g，重复样误差小于 3%。

#### 1.3.2 沉积物活性铁组分分析

对沉积物中 4 种活性铁组分进行了提取及测定：(1)  $Fe_{carb}$  为碳酸盐铁，主要是菱铁矿 ( $FeCO_3$ ) 和铁白云石 [ $Ca(Fe^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+})(CO_3)_2$ ]；(2)  $Fe_{ox}$  为还原性铁氧化物，主体是水铁矿 ( $5Fe_2O_3 \cdot 9H_2O$ )、纤铁矿 ( $\gamma FeOOH$ )、针铁矿 ( $\alpha FeOOH$ )、赤铁矿

( $\alpha Fe_2O_3$ ) 和四方纤铁矿；(3)  $Fe_{mag}$  为磁铁矿 ( $Fe_3O_4$ )；(4)  $Fe_{py}$  为黄铁矿 ( $FeS_2$ )。

活性铁组分分析使用了 Poulton 和 Canfield 建立的方法<sup>[31]</sup>。步骤如下：(1) 向样品中加入 NaAc-HAc 缓冲液 ( $pH=4.5$ ) 振荡离心，提取上清液用于测定样品中的  $Fe_{carb}$ ；(2) 向 (1) 残余沉积物中加入  $Na_2S_2O_4$  溶液，振荡离心，提取上清液用于测定样品的  $Fe_{ox}$ ；(3) 向 (2) 残余沉积物中加入  $(NH_4)_2C_2O_4$  溶液振荡离心，提取上清液用于测定样品中的  $Fe_{mag}$ 。以上各步骤间均使用 Milli-Q 水清洗 3 次，所提取上清液测试前进行了过滤 ( $0.4 \mu m$ )。黄铁矿的提取则采用了 Cr(II) 还原法<sup>[32]</sup>，首先加入盐酸 ( $6 mol \cdot L^{-1}$ ) 除去酸可挥发性硫 (AVS)，其次加入丙酮震荡除去元素硫 ( $S^0$ )，两步结束后各清洗沉积物 3 次。向残余沉积物中加入盐酸 ( $3 mol \cdot L^{-1}$ ) 并通入  $N_2$ ，使沉积物保持在酸性还原环境下，加入  $CrCl_2$  和  $C_6H_8O_6$  反应 48 h，用碱性  $Zn(Ac)_2$  溶液吸收还原产物  $H_2S$ ，使其沉淀为  $ZnS$ 。向  $ZnS$  中滴加  $AgNO_3$  溶液将转变为  $Ag_2S$ 。烘干后，称重并计算  $Fe_{py}$  的含量。共选取岩心 10 个层位 (表 2) 的样品进行分析，每样约 5 g，空白样结果均为 0，重复样误差均小于 2%，黄铁矿标样回收率大于 91%。

## 2 结果

### 2.1 沉积物磷的赋存形态

973-4 沉积物岩心中  $P_{CFA}$  含量为 0.34%~3.24% (表 1), 平均含量为 1.20%。 $P_{CFA}$  含量自海底向下总体上升, 但在 351~451 cm 及 591~801 cm 两层位, 存在着明显的下降, 随后均恢复至下降前的水平。底部 801~1 371 cm 层位,  $P_{CFA}$  含量虽保持上升的趋势, 但波动较大。

表 1 973-4 站位沉积物各形态磷含量

Table 1 Contents of different phosphorus forms of 973-4 sediments

深度 (bsf) /cm	$w_B/\%$		深度 (bsf) /cm	$w_B/\%$	
	$P_{CFA}$	$P_{Fe}$		$P_{CFA}$	$P_{Fe}$
8	0.93	0.22	800	0.63	0.24
100	0.49	0.2	820	1.82	0
150	1.05	0.72	840	2.14	0.01
200	1.40	0	860	1.16	0.87
260	1.15	0	880	0.34	0.64
300	1.06	0	900	0.52	0.44
350	1.61	1.29	920	0.34	1.38
400	1.32	1.13	940	2.10	0.38
450	0.73	0	960	0.85	0.65
500	1.14	0.76	980	1.54	0.38
530	1.05	0.88	1 000	0.58	0.79
560	0.86	0.9	1 030	2.13	0.28
590	1.24	0.82	1 060	0.62	0.2
620	0.53	0.78	1 090	1.47	0.35
650	0.43	0.36	1 120	1.48	0.15
680	0.65	0.07	1 150	2.57	0.27
710	0.58	0.07	1 180	2.07	0.11
740	0.46	0.13	1 210	2.93	0.27
770	0.51	0	1 240	3.24	0.2

$P_{Fe}$  含量为 0%~1.38%, 平均含量为 0.42%。 $P_{Fe}$  含量自海底向下总体上出现多次升降, 表明其受沉积环境影响较大。分别在 350 cm、560 cm、920 cm 处出现较大值, 说明在这些层位存在影响  $P_{Fe}$  含量变化的因素。

### 2.2 沉积物活性铁组分分析

973-4 沉积物岩心中  $Fe_{carb}$  含量为 0.14%~0.64% (表 2), 平均含量为 0.33%, 占总活性铁平均含量的 25%。 $Fe_{carb}$  含量自海底向下总体上呈先降后升的趋势, 并伴随着波动, 在 SMTZ 层位与  $P_{CFA}$  含量变

化趋势大致相反, 从次表层开始逐渐下降, 在 552 cm 处出现最小值 0.14% 后逐渐上升, 但在 772 cm 处出现异常较小值 0.23%。

$Fe_{ox}$  含量为 0.32%~0.73% (表 2), 平均含量为 0.46%, 占总活性铁平均含量的 35%。 $Fe_{ox}$  含量总体较高, 呈先降后升的趋势, 与  $P_{Fe}$  含量变化趋势相近: 在次表层 384 cm 处出现最大值 0.73%, 之后迅速下降并在中部 552~746 cm 之间相对稳定, 到深部 895 cm 处出现较大值 0.72%。

$Fe_{py}$  含量为 0.05%~0.72% (表 2), 平均含量为 0.27%, 占总活性铁平均含量的 21%。 $Fe_{py}$  含量总体呈先升后降的趋势, 与  $P_{Fe}$  含量变化趋势大致相反。在次表层 382 cm 处即出现最小值 0.05%, 之后上升直到 642 cm 处出现最大值 0.72%, 接着下降并在 938 cm 处出现较小值 0.06%。

$Fe_{mag}$  含量为 0.18%~0.34% (表 2), 平均含量为 0.25%, 占总活性铁平均含量的 19%。 $Fe_{mag}$  含量总体平稳, 在次表层 382 cm 处出现较大值 0.32%, 之后逐渐下降, 在 746 cm 处出现最小值 0.18% 后上升, 在 890 cm 处出现最大值 0.34%。

表 2 973-4 站位沉积物各活性铁组分含量

Table 2 Contents of active Fe components of 973-4 sediments

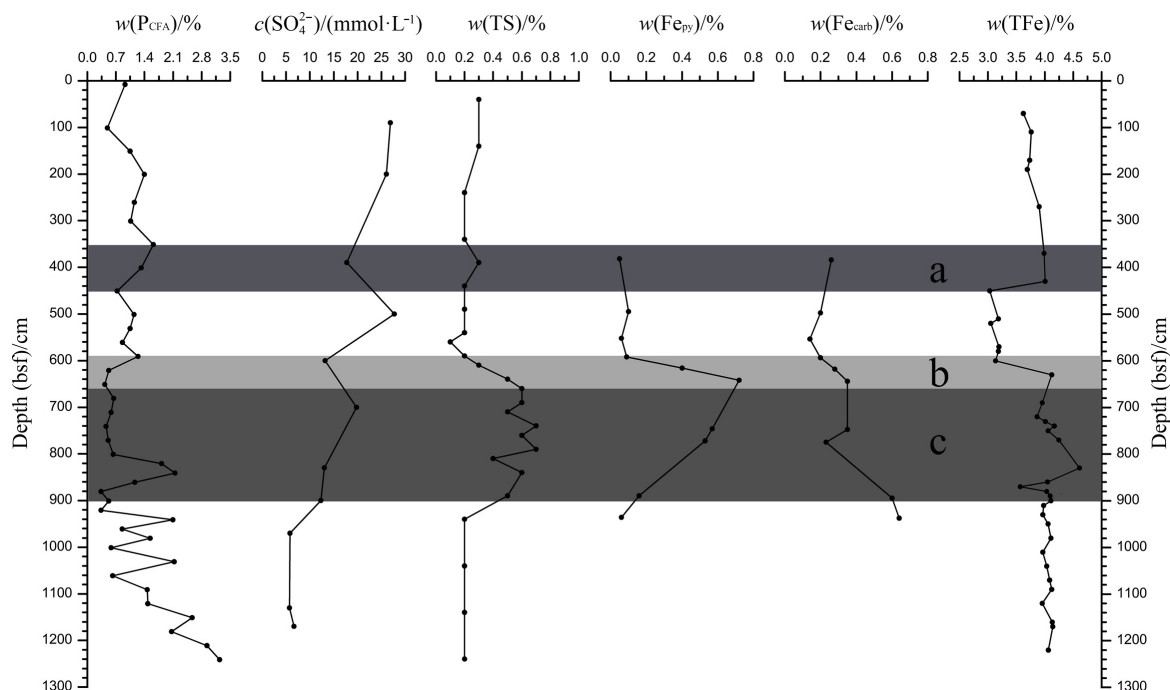
深度 (bsf)/cm	$w_B/\%$			
	$Fe_{carb}$	$Fe_{ox}$	$Fe_{py}$	$Fe_{mag}$
382	0.26	0.73	0.05	0.32
495	0.20	0.35	0.10	0.23
552	0.14	0.34	0.06	0.22
592	0.20	0.37	0.09	0.23
616	0.28	0.36	0.40	0.24
642	0.35	0.34	0.72	0.19
746	0.35	0.32	0.57	0.18
772	0.23	0.37	0.53	0.23
890	0.60	0.72	0.16	0.34
936	0.64	0.70	0.06	0.30

## 3 讨论

### 3.1 $P_{CFA}$ 、 $Fe_{carb}$ 含量变化与硫酸盐还原反应的耦合

$P_{CFA}$  的主体是自生氟磷灰石磷及生物钙磷, 与沉积物的成岩作用密切相关, 沉积物被埋藏后有机态和铁氧化物结合态磷可以发生反应生成  $P_{CAF}$ , 故随着沉积时间及埋藏深度的增加,  $P_{CFA}$  含量一般会逐渐升高<sup>[33-35]</sup>。波罗的海 F80 和 LL19 站位的沉积物磷分类结果显示, 除陆源输送有机磷减少导致



图2 973-4 沉积物  $P_{CAF}$ 、 $Fe_{carb}$  含量Fig.2 Contents of  $P_{CAF}$  and  $Fe_{carb}$  of sediments in 973-4

$P_{CAF}$  的减少外,  $P_{CAF}$  含量基本稳定增加<sup>[36]</sup>, 类似现象在其他海域也多次出现<sup>[37-38]</sup>。张劫等<sup>[6]</sup>通过对含硫相关参数的研究发现: 973-4 柱硫酸盐还原存在着 390 cm 附近的有机质氧化驱动硫酸盐还原作用和 600~900 cm 的甲烷厌氧氧化驱动硫酸盐还原作用的两种驱动模式; SMTZ 可分为以  $CH_4$  含量受限的上部(600~680 cm)和以  $SO_4^{2-}$  含量受限的下部(680~900 cm)。

本站位  $P_{CFA}$  含量大致遵循浅层低深层高这一规律。但在 350~450 cm(有机质氧化硫酸盐还原带), 及 590~620 cm(SMTZ 上界面)两处存在明显的下降, 且在 620~800 cm 层位即 SMTZ 上下部分界面(AOM-SR 最适环境) $P_{CAF}$  含量出现连续的低值。

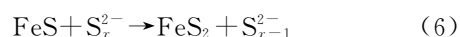
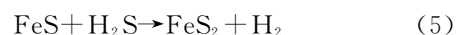
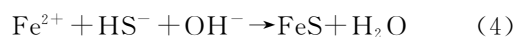
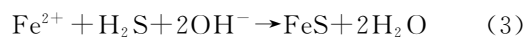
沉积物中有机质氧化硫酸盐还原反应<sup>[39]</sup>及甲烷厌氧氧化硫酸盐还原反应<sup>[40]</sup>的反应方程式如下:



由于  $HCO_3^-$  的水解程度大于电离程度, 造成上述层位碱性增强, 而在还原性碱性环境中, 高含量的  $CO_3^{2-}$  会抑制  $P_{CFA}$  的凝聚成核作用, 这可能是由于孔隙水中  $CO_3^{2-}$  和  $F^-$  对  $PO_4^{3-}$  的取代作用导致的<sup>[41-43]</sup>。973-4 站位沉积速率快, 上部有机质氧化还原硫酸盐层位(390 cm)有机质含量高<sup>[44]</sup>, 反应形

成的  $CO_3^{2-}$  会抑制  $P_{CFA}$  的凝聚成核作用; 在 SMTZ 层位, 深部上逸的  $CH_4$  与沉积物孔隙水中的  $SO_4^{2-}$  相遇, 在甲烷缺氧化菌与硫酸盐还原菌的共同作用下发生 AOM-SR 反应, 产生的  $HCO_3^-$  同样会使该层碱性增强抑制  $P_{CFA}$  的形成。水合物的不稳定分解导致上逸甲烷通量波动, 从而导致 SMTZ 下界面附近(820~1060 cm)的  $P_{CFA}$  含量出现反复变化。由于  $SO_4^{2-}$  在更深的沉积层位消耗殆尽, 因此  $P_{CAF}$  含量稳定增加。

黄铁矿的形成比菱铁矿的形成需要的能量更小<sup>[45]</sup>, 所以在一般环境下沉积物中优先生成黄铁矿。由于两者的对于  $Fe^{2+}$  的竞争效应, 故二者在沉积物中的含量一般应呈现出此消彼长的现象。在有机质氧化还原硫酸盐层位(a 层)及中部过渡带由于总铁含量较低(图 2)(待发表数据), 所以  $Fe_{carb}$  和  $FeS_2$  含量均较低。在 SMTZ 上部反应式(1)生成的  $HS^-$  与  $Fe^{2+}$  反应形成单硫化铁(反应式(3)、(4)),  $FeS$  可继续经由中间态继续转化成  $FeS_2$ (反应式(5)、(6)):



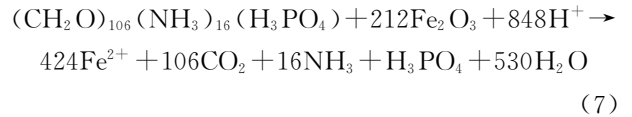
$FeS_2$  在沉积物中可以稳定存在, 故  $FeS_2$  含量在 SMTZ 上部快速增加, 同时该层位总铁含量较

高,  $\text{Fe}^{2+}$  在生成黄铁矿后仍有剩余, 剩余的  $\text{Fe}^{2+}$  与 AOM-SR 反应生成的  $\text{CO}_3^{2-}$  结合形成  $\text{FeCO}_3$ , 因此 SMTZ 上部 (b 层)  $\text{Fe}_{\text{carb}}$  含量也相应上升。随着深度的增加, 在 SMTZ 下部 (c 层) AOM-SR 反应消耗的  $\text{SO}_4^{2-}$  无法从底层水中得到及时的补充, 造成生成的  $\text{HS}^-$  相应的减少, 导致黄铁矿含量相应下降,  $\text{FeCO}_3$  含量迅速上升, 在 SMTZ 中, 甲烷含量是控制硫酸盐还原的主要因素<sup>[4]</sup>。甲烷通量变化会影响邻近 SMI 的层位, 使该处  $\text{HS}^-$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  含量频繁波动, 磷灰石的生成量也因此不断变动。  $\text{Fe}_{\text{carb}}$  含量在 775 cm 处的异常变动, 可能就是受此影响。从图 2 可以看出, 450~590 cm 层位  $\text{P}_{\text{CFA}}$  含量逐渐恢复到有机质氧化-硫酸盐还原带之上的水平, 同时  $\text{Fe}_{\text{py}}$  和  $\text{Fe}_{\text{carb}}$  含量变化不大, 证明  $\text{SO}_4^{2-}$  在本层并没有被大量还原, 这点可以通过  $\text{SO}_4^{2-}$  含量的迅速回升和总硫含量保持稳定得到验证。

### 3.2 $\text{P}_{\text{Fe}}$ 、 $\text{Fe}_{\text{ox}}$ 及 $\text{Fe}_{\text{mag}}$ 对水合物分解的启示

$\text{P}_{\text{Fe}}$  的主体是与铁(氢)氧化物(水铁矿、针铁矿、纤铁矿等)共沉淀的磷酸盐, 因为后者活性较强, 易受沉积物氧化还原环境及酸碱环境的影响<sup>[46]</sup>, 加之对磷的吸附能力较强, 故  $\text{P}_{\text{Fe}}$  比其他形态的磷更容易被转化, Huerta-Diaz 等认为其是沉积物中最容易被解

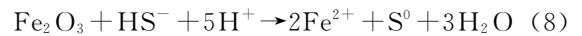
吸-吸附的部分之一<sup>[47]</sup>。  $\text{Fe}_{\text{ox}}$  含量在 382~498 cm (图 3) 层位的大幅下降, 是由于铁氧化物在铁还原菌的参与下完成有机质的矿化分解(异化还原):



大量  $\text{Fe}_{\text{ox}}$  发生还原性溶解, 释放了吸附的磷, 沉积物  $\text{P}_{\text{Fe}}$  含量大幅下降。反应产物  $\text{Fe}^{2+}$  进一步转化成黄铁矿。

进入中层过渡带 (500~580 cm) 后, 随着上层各氧化带结束, 有机质浓度及活性下降, 减少了其分解作用对氧的需求, 使得  $\text{Fe}_{\text{ox}}$  能继续存留, 有机质沉降量的减少甚至还可能使  $\text{Fe}_{\text{ox}}$  重新生成<sup>[48]</sup>, 同时中层过渡带尚无  $\text{SO}_4^{2-}$  还原消耗  $\text{Fe}_{\text{ox}}$ , 使得 498~592 cm 层位  $\text{Fe}_{\text{ox}}$  和  $\text{P}_{\text{Fe}}$  含量均上升。

在 SMTZ 上部, AOM-SR 作用生成的大量  $\text{HS}^-$  使沉积物  $\text{Fe}_{\text{ox}}$  发生还原性溶解<sup>[49]</sup>, 即非生物还原:



反应开始时  $\text{HS}^-$  含量高,  $\text{Fe}_{\text{ox}}$  含量下降较快,  $\text{P}_{\text{Fe}}$  含量也迅速下降。随着不断生成的  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{HS}^-$  反应生成黄铁矿, 大量  $\text{HS}^-$  被消耗, 反应 (8) 的速率下降, 因此  $\text{Fe}_{\text{ox}}$  含量的下降趋势变缓,  $\text{P}_{\text{Fe}}$  含量较低。

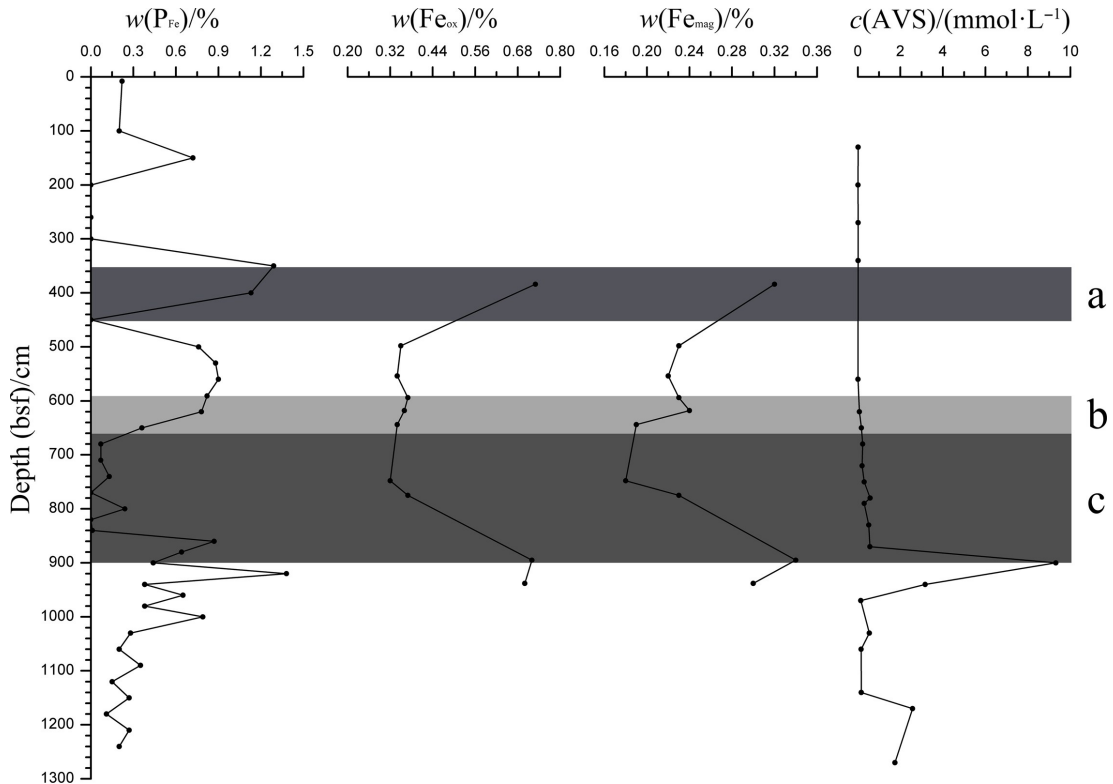


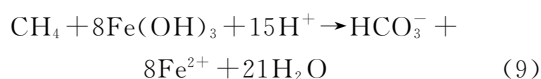
图 3 973-4 沉积物中  $\text{P}_{\text{Fe}}$ 、 $\text{Fe}_{\text{ox}}$ 、 $\text{Fe}_{\text{mag}}$  含量

Fig.3 Contents of  $\text{P}_{\text{Fe}}$ ,  $\text{Fe}_{\text{ox}}$  and  $\text{Fe}_{\text{mag}}$  of sediments in 973-4

746~890 cm 层位  $\text{Fe}_{\text{ox}}$  含量的再次上升且上升幅度较大, 是由于在此深度硫酸盐供给不足造成 AOM-SR 反应产生的  $\text{HS}^-$  含量减少, 少量  $\text{HS}^-$  与  $\text{Fe}^{2+}$  结合生成  $\text{FeS}$  后不能进一步与  $\text{HS}^-$  反应生成黄铁矿, 这得到了 AVS 含量在此层位激增现象的佐证<sup>[6]</sup>。故  $\text{HS}^-$  含量的减少造成黄铁矿生成量的减少及  $\text{Fe}_{\text{ox}}$  含量的回升。由于  $\text{Fe}_{\text{mag}}$  与  $\text{Fe}_{\text{ox}}$  表现出相近的化学性质, 所以  $\text{Fe}_{\text{mag}}$  含量的变化趋势及变化节点与  $\text{Fe}_{\text{ox}}$  含量的变化趋势基本一致。

920~1 160 cm 层位  $\text{P}_{\text{Fe}}$  含量反复波动, 同层位  $\text{P}_{\text{CAF}}$  含量也出现同样的反复变化现象可能与天然气水合物的不稳定分解有关<sup>[50-51]</sup>。

上逸的甲烷会还原铁的(氢)氧化物<sup>[52]</sup>, 造成在 1 160 cm 以下  $\text{P}_{\text{Fe}}$  保持稳定的低值。



1 160 cm 以下  $\text{P}_{\text{CAF}}$  含量稳定升高, 从侧面反映了其沉积地球化学环境相对稳定, 这可能是由于甲烷通量的变化造成的 SMI 界面波动不能影响到 1 160 cm 以下层位。

## 4 结论

(1) 973-4 柱中有机质和甲烷作为电子供体的两种  $\text{SO}_4^{2-}$  还原模式产生的  $\text{CO}_3^{2-}$  均会抑制磷灰石晶体的凝聚成核作用, 但在 SMTZ 层位由 AOM-SR 反应造成  $\text{P}_{\text{CAF}}$  含量下降的现象更加迅速和持久。

(2) SMTZ 上部,  $\text{SO}_4^{2-}$  的快速大量还原使沉积物中  $\text{Fe}_{\text{py}}$  含量迅速升高, 在  $\text{Fe}^{2+}$  供给充足的情况下存在  $\text{Fe}_{\text{carb}}$  含量上升现象。利用  $\text{Fe}_{\text{py}}$  含量迅速下降协同  $\text{Fe}_{\text{carb}}$  含量的上升的现象对于识别 SMTZ 转换带下部和 SMI 界面有非常好的指示意义。

(3)  $\text{P}_{\text{Fe}}$  的含量与  $\text{Fe}_{\text{ox}}$  和  $\text{Fe}_{\text{mag}}$  的含量变化趋势基本保持一致, SMTZ 下部  $\text{Fe}_{\text{ox}}$  和  $\text{Fe}_{\text{mag}}$  的迅速升高代表着 AOM-SR 反应由于  $\text{SO}_4^{2-}$  的快速消耗而趋近结束, 而更深层位  $\text{Fe}_{\text{ox}}$  和  $\text{Fe}_{\text{mag}}$  的再次下降则是因为甲烷对铁的(氢)氧化物还原造成的。

(4)  $\text{P}_{\text{CAF}}$  和  $\text{P}_{\text{Fe}}$  含量在 SMI 界面以下的往复波动现象为我们研究水合物不稳定分解影响的环境范围及古 SMI 界面提供了新的思路。

审稿专家提出的宝贵建设性修改意见和期刊编辑对本文细致耐心的修改对提高本文的质量发挥了十分重要的作用, 在此谨表衷心感谢。笔者同时感谢中国科学院地球环境

研究所金章东教授、中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质国家重点实验室李超教授和厦门大学海洋与地球学院陈志刚老师在实验中的无私帮助。

## 参考文献

- [1] KVENVOLDEN K A. Gas hydrates geological perspective and global change[J]. *Reviews of Geophysics*, 1993, 31(2): 173-187.
- [2] KENNETT J P, CANNARIATO K G, HENDY I L, et al. Carbon isotopic evidence for methane hydrate instability during Quaternary interstadials [J]. *Science*, 2000, 288 (5463): 128-133.
- [3] HOLBROOK W S, LIZARRALDE D, PECHER I A, et al. Escape of methane gas through sediment waves in a large methane hydrate province[J]. *Geology*, 2002, 30(5): 467-470.
- [4] 张劫, 雷怀彦, 汪卫国, 等. 南海北部陆坡沉积物中硫酸盐浓度变化模型与硫酸盐甲烷界面(SMI)的计算[J]. *地学前缘*, 2015, 22(4): 290-298.
- [5] 史春潇, 雷怀彦, 赵晶, 等. 南海北部九龙甲烷礁邻区沉积物层中垂向细菌群落结构特征研究[J]. *沉积学报*, 2014(6): 1072-1082.
- [6] 张劫, 雷怀彦, 欧文佳, 等. 南海北部陆坡 973-4 柱沉积物中硫酸盐-甲烷转换带(SMTZ)研究及其对水合物的指示意义[J]. *天然气地球科学*, 2014, 25(11): 1811-1820.
- [7] 龚楚君. 南海北部陆坡沉积特征及其对天然气水合物形成分解的影响作用研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2015: 42-45.
- [8] 黄永祥, SUESS E, 吴能友. 南海北部陆坡甲烷和天然气水合物地质: 中德合作 SO-177 航次成果专报[M]. 北京: 地质出版社, 2008.
- [9] 王家生. 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(15): 1172-1176.
- [10] HANSON R S, HANSON T E. Methanotrophic bacteria[J]. *Microbiological Reviews*, 1996, 60(2): 439-471.
- [11] PECKMANN J, THIEL V. Carbon cycling at ancient methane seeps[J]. *Chemical Geology*, 2004, 205(3): 443-467.
- [12] HAN X, SUESS E, HUANG Y, et al. Jiulong methane reef: microbial mediation of seep carbonates in the South China Sea[J]. *Marine Geology*, 2008, 249(3): 243-256.
- [13] 陆红锋, 刘坚, 吴庐山, 等. 南海天然气水合物钻孔自生黄铁矿硫同位素特征[J]. *地学前缘*, 2015, 22(2): 200-206.
- [14] 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, 43(3): 351-359.
- [15] 蒲晓强, 钟少军, 于泉泉, 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.
- [16] KRAAL P, SLOMP C, FORSTER A, et al. Phosphorus cy-

- clung from the margin to abyssal depths in the proto-Atlantic during oceanic anoxic event[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2010, 295(1/2): 42-54.
- [17] RYDIN E, MALMAEUS J M, KARLSSON O M, et al. Phosphorus release from coastal Baltic Sea sediments as estimated from sediment profiles[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2011, 92(1): 111-117.
- [18] GÄCHTER R, MÜLLER B. Why the phosphorus retention of lakes does not necessarily depend on the oxygen supply to their sediment surface[J]. *Limnology and Oceanography*, 2003, 48(2): 929-933.
- [19] MÄRZ C, POULTON S W, BECKMANN B, et al. Redox sensitivity of P cycling during marine black shale formation: dynamics of sulfidic and anoxic, non-sulfidic bottom waters[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72 (15): 3703-3717.
- [20] 翁焕新, 张兴茂, 吴能友, 等. 海洋沉积物中铁-磷积累的环境生物地球化学过程[J]. *科学通报*, 2004, 49(9): 898-904.
- [21] 翁焕新, 孙向卫, 陈静峰, 等. 珠江口沉积铁-磷的富集对赤潮频发的潜在作用[J]. *中国科学: D 辑*, 2006, 36(12): 1122-1130.
- [22] HSU T W, JIANG W T, WANG Y. Authigenesis of vivianite as influenced by methane induced sulfidization in cold-seep sediments off southwestern Taiwan[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2014, 89(3): 88-97.
- [23] EGGER M, JILBERT T, BEHRENDTS T, et al. Vivianite is a major sink for phosphorus in methanogenic coastal surface sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 169: 217-235.
- [24] SLOMP C P, MORT H P, JILBERT T, et al. Coupled dynamics of iron and phosphorus in sediments of an oligotrophic coastal basin and the impact of anaerobic oxidation of methane[J]. *Plos One*, 2013, 8(4): e62386.
- [25] 王宏斌, 张光学, 杨木壮, 等. 南海陆坡天然气水合物成藏的构造环境[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2003, 23: 81-86.
- [26] ZHANG H Q, YANG S X, WU N Y, et al. Successful and surprising results for China's first gas hydrate drilling expedition[J]. *Fire in the Ice Newsletter*, Fall, 2007, 9.
- [27] 张光学, 梁金强, 陆敬安, 等. 南海东北部陆坡天然气水合物藏特征[J]. *天然气工业*, 2014, 34(11): 1-10.
- [28] YONGYANG H, SUESS E, NENGYOU W U. Geological settings and evidences of gas hydrate occurring in the Northeast Dongsha area of South China Sea[C]// *Proceedings of Gas Hydrate Colloquium Between Taiwan and Motherland*. Tainan: Conference Editorial Panel, 2005: 3-4.
- [29] 陈忠, 颜文, 陈木宏, 等. 南海北部大陆坡冷泉碳酸盐结核的发现: 海底天然气渗漏活动的新证据[J]. *科学通报*, 2006, 51(9): 1065-1072.
- [30] RUTTENBERG K C. Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments[J]. *Limnology and Oceanography*, 1992, 37(7): 1460-1482.
- [31] POULTON S W, CANFIELD D E. Development of a sequential extraction procedure for iron: implications for iron partitioning in continentally derived particulates[J]. *Chemical Geology*, 2005, 214(3): 209-221.
- [32] CANFIELD D E, RAISWELL R, WESTRICH J T, et al. The use of chromium reduction in the analysis of reduced inorganic sulfur in sediments and shales[J]. *Chemical Geology*, 1986, 54(1): 149-155.
- [33] RUTTENBERG K C, BERNER R A. Authigenic apatite formation and burial in sediments from non-upwelling, continental margin environments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57(5): 991-1007.
- [34] SCHUFFERT J D, JAHNKE R A, KASTNER M, et al. Rates of formation of modern phosphorite off western Mexico[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58 (22): 5001-5010.
- [35] LIU S M, ZHANG J, LI D J. Phosphorus cycling in sediments of the Bohai and Yellow Seas[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2004, 59(2): 209-218.
- [36] JILBERT T, SLOMP C P. Iron and manganese shuttles control the formation of authigenic phosphorus minerals in the euxinic basins of the Baltic Sea[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 107: 155-169.
- [37] MÄRZ C, POULTON S W, WAGNER T, et al. Phosphorus burial and diagenesis in the central Bering Sea (Bowers Ridge, IODP Site U1341): perspectives on the marine P cycle[J]. *Chemical Geology*, 2014, 363: 270-282.
- [38] MONBET P, BRUNSKILL G J, ZAGORSKIS I, et al. Phosphorus speciation in the sediment and mass balance for the central region of the Great Barrier Reef continental shelf (Australia)[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(11): 2762-2779.
- [39] LOUCHOUARN P, LUCOTTE M, DUCHEMIN E, et al. Early diagenetic processes in recent sediments of the Gulf of St. Lawrence: phosphorus, carbon and iron burial rates[J]. *Marine Geology*, 1997, 139(1): 181-200.
- [40] BOROWSKI W S, PAULL C K, USSIER W. Marine pore water sulfate profiles indicate in situ methane flux from underlying gas hydrate[J]. *Geology*, 1996, 24(7): 655-658.
- [41] TRIBOVILLARD N, BOUT-ROUMAZEILLES V, SIONNEAU T, et al. Does a strong pycnocline impact organic matter preservation and accumulation in an anoxic setting? The case of the Orca Basin, Gulf of Mexico[J]. *Comptes Rendus Geoscience*, 2009, 341(1): 1-9.
- [42] SCHENAU S J, SLOMP C P, DE LANGE G J. Phosphogenesis and active phosphorite formation in sediments from the Arabian Sea oxygen minimum zone[J]. *Marine Geology*, 2000, 169(1): 1-20.



- [43] KRAAL P, BURTON E D, ROSE A L, et al. Sedimentary iron phosphorus cycling under contrasting redox conditions in a eutrophic estuary[J]. *Chemical Geology*, 2015, 392: 19-31.
- [44] OU W J, LEI H Y, LU W J, et al. Lipid distribution in marine sediments from the northern South China Sea and association with gas hydrate[J]. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 2014, 88(1): 226-237.
- [45] STUMM W, MORGAN J. *Aquatic chemistry: chemical equilibrium and rates in natural waters*[M]. 3rd ed. New York: Wiley Interscience, 1996.
- [46] SLOMP C P, VAN DER GAAST S J, VAN RAAPHORST W. Phosphorus binding by poorly crystalline iron oxides in North Sea sediments[J]. *Marine Chemistry*, 1996, 52(1): 55-73.
- [47] HUERTA-DIAZ M A, TOVAR-SÁNCHEZ A, FILIPPELLI G, et al. A combined CDB-MAGIC method for the determination of phosphorus associated with sedimentary iron oxyhydroxides[J]. *Applied Geochemistry*, 2005, 20(11): 2108-2115.
- [48] TSANDEV I, REED D C, SLOMP C P. Phosphorus diagenesis in deep sea sediments: sensitivity to water column conditions and global scale implications[J]. *Chemical Geology*, 2012, 330: 127-139.
- [49] DEWANGAN P, BASAVAIHAH N, BADESAB F K, et al. Diagenesis of magnetic minerals in a gas hydrate/cold seep environment off the Krishna Godavari basin, Bay of Bengal[J]. *Marine Geology*, 2013, 340: 57-70.
- [50] GE Q, CHU F, XUE Z, et al. Paleoenvironmental records from the northern South China Sea since the Last Glacial Maximum[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2010, 29(3): 46-62.
- [51] LEI H Y, CAO C, OU W J, et al. Carbon and oxygen isotope characteristics of foraminifera from northern South China Sea sediments and their significance to late Quaternary hydrate decomposition[J]. *Journal of Central South University*, 2012, 19(6): 1728-1740.
- [52] BEAL E J, HOUSE C H, ORPHAN V J. Manganese and iron dependent marine methane oxidation[J]. *Science*, 2009, 325(5937): 184-187.

## 欢迎向英文刊《Geoscience Frontiers》投稿

《Geoscience Frontiers》是2010年获国家新闻出版总署批准的新英文刊物,由中国地质大学(北京)、北京大学主办,2010年10月创刊出版。《Geoscience Frontiers》的办刊宗旨为:瞄准国际地学领域学科前沿,发表国内外地学前缘研究成果,探索地学前缘发展态势,为推动地学事业和加速我国现代化建设服务。诚邀国内外地学专家向《Geoscience Frontiers》投稿。

本刊参考文献采用著者-出版年制。

投稿系统:<http://www.elsevier.com/locate/gsf>

地址:北京市学院路29号 中国地质大学(北京)《Geoscience Frontiers》编辑部

邮编:100083 电话/传真:010-82322283 E-mail:[geofrontier@cugb.edu.cn](mailto:geofrontier@cugb.edu.cn)