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

蒲晓强 钟少军* 于雯泉 陶小晚

(中国科学院海洋研究所, 青岛 266071; 中国科学院研究生院, 北京 100039; 广东海洋大学, 湛江 524088.

* 联系人, E-mail: szhong@ms.qdio.ac.cn)

摘要 海洋沉积系统中较高的甲烷浓度和通量是水合物形成的重要物质基础. 向上迁移扩散的甲烷在硫酸盐-甲烷交接带(SMI)与硫酸盐反应生成硫化物矿物. 保存在沉积物中的自生硫化物及其硫同位素可以用来有效地指示甲烷通量和 SMI 深度, 进而指示深部水合物形成或存在的可能性. 通过对中国南海北部陆坡水合物可能存在区域 NH-1 孔柱状样岩芯沉积物中硫化物及其硫同位素的研究发现: (1) 沉积物中黄铁矿含量较高, 矿物颗粒较大; (2) 沉积物中酸可挥发性硫化物(AVS)峰值($>2 \mu\text{mol/g}$)最浅深度位于 437.5 cm, 大于自生黄铁矿相对富集的深度(141.5~380.5 cm); (3) 在 262.5~380.5 cm 间沉积物中自生黄铁矿中硫同位素 $\delta^{34}\text{S}$ 具有显著的正异常值(最大+15‰), 其他深度均为数值稳定的负异常; (4) $\delta^{34}\text{S}$ 正异常出现在自生黄铁矿相对富集区. 与 Jorgensen 等对黑海沉积物硫化物的研究结果相比较, 这些特征表明研究区域的 SMI 下边界深度为(或曾经在)437.5~547.5 cm, 反映了向上迁移扩散的甲烷通量具有(或曾经具有)异常高值. 这一结论与蒋少涌等通过孔隙水硫酸盐梯度和刘坚等通过顶空气甲烷异常在研究区邻近海域所获得的结果相吻合. 表明研究区海域深部形成或赋存水合物的可能性很大. 沉积物中自生硫化物及其硫同位素可用作寻找水合物有效的地球化学指标之一.

关键词 酸可挥发性硫化物(AVS) 自生黄铁矿 硫同位素 甲烷 水合物 南海

在海洋沉积物的早期成岩过程中, 作为碳循环的重要组成部分的有机质在被最终埋藏以前, 在沉积物中会依次遭受到 O_2 , NO_3^- , Mn^{4+} , Fe^{3+} 和 SO_4^{2-} 等氧化剂的氧化, 沉积物随深度表现出分带顺序: 即氧还原带、硝酸盐还原带、锰还原带、铁还原带、硫酸盐还原带和产甲烷带^[1]. 其中, 硫酸盐还原作用是海洋缺氧沉积物中有机碳矿化的主要途径之一, 所消耗的有机碳占有有机碳氧化总量的 50%以上^[2,3]. 并且, 当沉积物硫酸盐还原带中存在向上扩散迁移的甲烷时(甲烷可来源于下部的产甲烷带中有机质矿化、水合物分解释放或是油气层渗漏等所产生的甲烷), 孔隙水中的硫酸根离子也会与甲烷发生硫酸盐还原反应. 这一反应不仅会导致硫酸盐-甲烷交接带(SMI: Sulfate-Methane Interface)上移变浅^[4], 而且会使硫酸盐还原反应的产物——硫化物的含量及其硫同位素特征发生变化, 从而影响早期成岩过程中硫的循环和硫同位素分馏^[5,6]. 因此海洋沉积物中硫循环与碳循环是紧密相连的, 硫循环的特征和硫同位素异常可用来指示深部向上扩散甲烷的通量, 结合有利于水合物存在的温度与压力等条件, 也可作为深部水合

物的存在提供地球化学示踪.

利用硫循环过程中孔隙水 SO_4^{2-} 浓度梯度以及沉积物中硫酸盐矿物含量等的变化特征来指示甲烷通量或水合物存在的研究得到了较好的应用^[7~10]. 而利用沉积物中自生硫化物含量及其硫同位素异常指示甲烷通量或水合物存在的研究较少, 如Neretin^[11]和Jorgensen等人^[5]在黑海沉积物中发现, 由于受到较高甲烷通量的影响, 酸可挥发性硫化物(AVS: Acid Volatile Sulfide, 指在酸性条件下会产生挥发性的 H_2S 的硫化物)含量剖面与黄铁矿硫同位素剖面均出现了异常高值. 在中国南海东沙海域, 刘坚等^[12]发现浅层沉积物中高含量的硫化物与较高的沉积物顶空气甲烷含量有关. 而利用AVS剖面异常及黄铁矿硫同位素异常指示甲烷通量或水合物存在的研究在中国南海海域还未见报道.

因此本文对南海陆坡一柱状沉积物中 AVS、黄铁矿及其硫同位素的分布特征进行了研究, 并结合沉积物粒度、有机碳和无机碳含量变化等数据, 探讨了硫循环对沉积物甲烷通量及水合物存在的潜在指示意义.

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb2006-51-24-2874>

1 研究材料与方法

1.1 研究材料

柱状样 NH-1 孔(119°16.8'E, 21°10.2'N), 于 2003 年 4 月采用重力活塞沉积物取样器取自南海陆坡下部(图 1), 水深 3260 m, 沉积物柱长 630 cm. 柱状样采得后整体冷冻保存, 运回实验室后从中部切割开, 一半整体保留, 另一半以 5 cm 为间隔进行分割. 分割后的样品放入 Zip-Lock 塑料袋排除空气后密封冷冻保存. 每一样品取约 5 g 沉积物进行 AVS 含量分析; 取约 10 g 沉积物进行冷冻干燥, 由冻干前后样品重量的差值, 可计算沉积物的含水量; 冻干后的样品装入塑料袋内保存, 以备沉积物粒度、有机碳及总碳等数据的分析; 部分样品取约 50 g 用于自生黄铁矿的分选.

图 1 研究区位置和沉积物柱状样钻孔位置图

1.2 分析方法

() 粒度. 取沉积物冻干样适量(1 g 左右), 用 30%双氧水和 1 mol 的盐酸处理后, 再加入 0.5 mol 的 $(\text{NaPO}_3)_6$ 分散剂并超声振荡分散, 最后采用 Cilas 940L 型激光粒度仪进行沉积物粒度分析. 此分析仪可获得 $-1\sim 12\phi$ ($0.3\sim 2000\ \mu\text{m}$)范围内 0.25ϕ 间隔的粒度分布.

() 沉积物中总碳、有机碳与无机碳含量. 总碳、有机碳分析采用 FlashEA-1112 型元素分析仪. 约 0.5 g 冻干的沉积物样品用 $\sim 2\ \text{ml}$ 1 mol 的 HCl 处理去除其中的碳酸盐, 冷冻干燥 48 h 之后, 放入元素分析仪中高温(1400°C)燃烧测量沉积物中有机碳的含量.

沉积物不经酸处理直接放入元素分析仪中高温燃烧, 可测量沉积物中总碳的含量. 总碳及有机碳的差值即为沉积物中无机碳的含量, 换算后可求得沉积物中 CaCO_3 的含量. 碳元素分析的精度为: 0.2%.

() 酸可挥发性硫化物(AVS). 使用冷扩散法^[13,14]提取沉积物中的 AVS. 约 5 g 沉积物湿样被放入一充满氮气的密闭烧瓶中, 然后加入 15 mL 6 mol 的 HCl 与沉积物中的硫化物反应, 生成的硫化氢气体被碱性吸收液以金属硫化物的形式沉淀下来. 吸收液中的硫化物含量可用碘量法测试, 结合样品湿重及含水量数据可计算出沉积物中 AVS 的浓度(干重). 冷扩散法对每一个样品所需关注的时间只有几分钟. 因此, 冷扩散法尤其适合那些需要立即同时处理的数量较多的现代沉积物样品^[13].

() 自生黄铁矿及其硫同位素. 沉积物样品称重后, 用蒸馏水浸泡 24 h, 然后用筛子(250 目)冲洗筛选出 $>63\ \mu\text{m}$ 的沉积物颗粒, 恒温(60°C)烘干. 在显微镜和高倍显微镜(LEICA DMRXP DFC320, 反射光, 100, 400 和 800 倍)下将黄铁矿颗粒($>250\ \mu\text{m}$)鉴定挑出并称重(图 2). X 光衍射确认其为黄铁矿. 黄铁矿的重量与沉积物重量的比值可作为沉积物中黄铁矿含量的半定量表示.

图 2 NH-1 孔沉积物中自生黄铁矿的莓球粒状结构
反射光, 放大 400 倍

自生黄铁矿硫同位素测试采用中国科学院地质与地球物理研究所稳定同位素实验室的 Delta-S 型质谱仪, 将约 25 mg 黄铁矿样品按 1:10 与 Cu_2O 混合, 在 1100°C 条件下反应产生 SO_2 进行硫同位素的测试. 测试标准采用 Canon Diablo 铁陨石中陨硫铁(CDT)硫作为标准. 硫同位素组成用 $\delta^{34}\text{S}(\text{‰})$ 来表示:

$$\delta^{34}\text{S} = \left[\frac{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{sample}}}{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{CDT}}} - 1 \right] \times 1000 \text{ ‰},$$

测量精度为 $\pm 0.1\text{‰}$ 。

2 结果

2.1 粒度

NH-1 孔沉积物平均粒径介于 $6.39\phi \sim 7.79\phi$ 之间 (图 3(a)), 平均值为 7.27ϕ 。沉积物以粉砂组分为主, 粉砂含量介于 $56.09\% \sim 72.74\%$ 之间, 平均 64.77% ; 黏土含量次之, 介于 $21.18\% \sim 43.91\%$ 之间, 平均 34.42% ; 砂含量最少, 介于 $0 \sim 6.18\%$, 平均值为 0.81% 。430 cm 以下深度沉积物粒度较粗且剖面变化平缓, 430 cm 以上沉积物粒度相对较细。

2.2 有机碳、总碳与无机碳

沉积物有机碳含量在 $0.34\% \sim 0.63\%$ 之间变化, 平均 0.46% (图 3(b))。430 cm 以下深度沉积物中有机碳含量明显较上部偏低, 与其粒度较粗相对应。总碳含量在 $0.68\% \sim 2.05\%$ 之间, 平均 1.29% 。 CaCO_3 含量为 $1.26\% \sim 12.30\%$ (图 3(c)), 平均 6.90% 。总碳与碳酸钙含量随深度的变化剖面相似: $146.5 \sim 430$ cm 间含量较高, 变化较大, 在其余层段则数值较低, 变化较小。因此, 146.5 与 430 cm 为明显的岩性地层界面。

2.3 AVS

NH-1 孔沉积物中 AVS 的含量范围为 $0 \sim 5.2$ $\mu\text{mol/g}$ (图 3(d)), 平均值为 0.61 $\mu\text{mol/g}$ 。425~570 cm

沉积物中 AVS 的含量较高。AVS 多数数值都小于 1 $\mu\text{mol/g}$, 只在 $141.5, 242.5, 427.5$ cm; $437.5, 442.5, 472.5, 522.5, 547.5, 567.5$ cm 处 AVS 数值大于 1 $\mu\text{mol/g}$ 。尤其是 437.5 和 547.5 cm 处 AVS 数值明显变大, 分别达到 5.2 和 3.61 $\mu\text{mol/g}$ 。

2.4 沉积物中的自生黄铁矿及其硫同位素

在显微镜下, 自生黄铁矿可见虫管状、有孔虫壳体充填状、不规则块状、树枝杈状等多种形态。各类颗粒的大小相差悬殊, 长度最大可达 11 mm。在高倍显微镜下可清晰观察到黄铁矿由无数圆形的微小莓球粒组成 (图 2)。沉积物中黄铁矿含量剖面 (图 3(e)) 显示: 在浅于 120 cm 的沉积物中没有发现黄铁矿颗粒, 直到 141.5 cm 处黄铁矿开始大量形成, 据此可判断, 硫酸盐的大量还原应该是在 $120 \sim 141.5$ cm 之间开始的。

NH-1 孔黄铁矿硫同位素值 ($\delta^{34}\text{S}_{\text{pyrite}}$) 为 $-20.39\text{‰} \sim 15.1\text{‰}$ (图 3(f)), 所有样品的平均值为 -6.61‰ 。在 $140 \sim 225$ cm 深度范围内, $\delta^{34}\text{S}_{\text{pyrite}}$ 在 -10‰ 附近变化, 数值比较稳定, 平均为 -11.08‰ 。在 $225 \sim 365.5$ cm, $\delta^{34}\text{S}_{\text{pyrite}}$ 数值范围在 $-13.2\text{‰} \sim 15.1\text{‰}$ 之间, 变化幅度较大, 并在 365.5 cm 达到最大值 15.1‰ , 平均值为 1.46‰ 。 $\delta^{34}\text{S}_{\text{pyrite}}$ 在 $365.5 \sim 492.5$ cm 之间具有明显的下降趋势, 由 365.5 cm 处的 15.1‰ 随深度增加而快速减小, 至 492.5 cm 处减小为 -15.166‰ , 这一段的平均值为 -8.63‰ 。总体来看, $\delta^{34}\text{S}_{\text{pyrite}}$ 随深度增加大体经历了低-高-低的变化, 其中低值段比较稳定, 而高值段变

图3 南海 NH-1 孔沉积物数据剖面图

(a) 沉积物平均粒径; (b) 沉积物有机碳含量; (c) 沉积物碳酸钙含量; (d) 沉积物中 AVS 浓度; (e) 沉积物中黄铁矿含量; (f) 沉积物中黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$

化比较剧烈.

3 讨论

3.1 AVS 剖面异常及其对较高甲烷通量的指示

在正常的受有机质控制的硫化物形成环境中, AVS 最大值通常出现在沉积物氧化还原界面附近, 然后随深度增加而趋于减小^[15], 这是因为 AVS 在生成后并不稳定, 通常会随埋深(时间)的增加而逐渐向黄铁矿转化. 然而, NH-1 孔 AVS 含量的峰值均出现在剖面下部, 黄铁矿相对富集段(141.5~380.5 cm)以下深度, 例如 437.5 与 447.5 cm 的 AVS 含量峰值(图 3(d)), 其中的 AVS 最大值(437.5 cm)位于碳酸盐含量突变的岩性地层边界附近. 造成 AVS 异常剖面原因, 通常是 AVS 向黄铁矿的转化受到抑制, 或是 AVS 生成的速度大于 AVS 向黄铁矿转化的速度.

在一定的条件下, AVS 向黄铁矿转化可能受到限制. 例如, 在富铁的沉积物中大量的活性铁与 H₂S 形成 AVS, 从而限制了孔隙水中 H₂S 的累积. 另外 H₂S 也可被三价铁氧化物矿物所氧化^[16-18]. 在缺少显著的 ΣH₂S 梯度的条件下, H₂S 向氧化还原界面的扩散速度较慢, 限制了中间价态溶解硫类的形成, 从而阻碍了 AVS 向黄铁矿的转化^[19].

在具有较高甲烷通量的沉积物中, 也可观察到 H₂S 或 AVS 的最大值出现在剖面下部的现象. 例如阿根廷盆地西部的 3 个站位, 沉积物孔隙水中 H₂S 最大值位于剖面底部约 5 m 处^[20]; 在黑海具有较高甲烷通量的 4 个站位, 沉积物中 AVS 的最大值出现在剖面底部 2~4 m 处^[5], 位于 SMI 的下部. 产生这一异常的原因是: 硫酸盐还原-甲烷缺氧氧化反应的速度在

SMI 内达到最大, 所生成的 H₂S 通过扩散与孔隙水中的 Fe²⁺ 反应生成 AVS 沉淀, 相关反应如下:

H₂S 向深部扩散过程中, 在活性铁含量较高的地层边界处, 与活性铁形成 AVS 沉淀, 同时大量活性铁的存在不利于 AVS 向黄铁矿的转化^[19], 使得 AVS 在底部的富集能够保存下来. NH-1 孔 AVS 剖面底部的最大值也位于地层界面(430 cm)附近, 因此, 很可能是沉积物中较高的甲烷通量以及地层界面处特殊的地球化学环境共同造成了 AVS 含量剖面的异常.

3.2 自生黄铁矿硫同位素异常及其对较高甲烷通量的指示

虽然本文没有测定底层海水中溶解硫酸盐的 δ³⁴S, 但是假定这一数值与现代海水硫酸盐的 δ³⁴S 数值(δ³⁴S=20.3‰ CDT^[21])相近应该是合理的, 因为现代海水硫酸盐的 δ³⁴S 稳定在一狭窄的数值范围内. 由 H₂S 形成金属硫化物时硫同位素产生的分馏很小^[22], 因此 δ³⁴S_{pyrite} 反映的是整个沉积过程(包括微生物过程与化学过程)中所产生 H₂S 的 ³⁴S/³²S^[23]. 综上所述, 具有较高 δ³⁴S 正值的黄铁矿只能是由同样具有重硫同位素特征的溶解硫化物形成的^[22,24].

NH-1 沉积物中黄铁矿的硫同位素在 222.5 cm 以上深度均为负值, 并且 δ³⁴S 具有向下减小的趋势, 反映了黄铁矿的形成是在硫酸盐供应充足的开放环境中形成的. 222.5 cm 以上深度硫同位素 δ³⁴S 与沉积物中黄铁矿含量交绘图(图 4(a))显示两者之间具有一定的正相关性, 反映了硫酸盐被细菌还原的速率对硫

图 4 南海 NH-1 沉积物中不同深度段中黄铁矿含量与其硫同位素 δ³⁴S 交绘图

(a) 22.5~222.5 cm; (b) 380.5~597.5 cm; (c) 247.5~380.5 cm

同位素分馏的控制。硫同位素被细菌还原所产生分馏的程度与硫酸盐的还原速率成反比^[25~27]。因此,较高的硫酸盐还原速率使硫同位素分馏减小的同时,也会产生更多的硫化物,从而生成更多的黄铁矿。

NH-1 孔 380.5 cm以下深度沉积物中黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 具有向下减小的趋势,与受储集效应(Reservoir effects)^[28]影响下沉积物中黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 通常随深度增加而增加的趋势相反,说明硫同位素分馏主要受到硫酸盐还原速率的影响,储集效应不存在,反映出黄铁矿是在开放环境中形成的。多数样品黄铁矿含量与 $\delta^{34}\text{S}$ 数值均较低(图 4(b)),反映了硫酸盐还原速率数值较小。考虑到深海沉积物较小的沉积速率,NH-1 孔 380.5 cm以上深度沉积物中的黄铁矿也应该是在开放环境中形成的。因此,247.5~380.5 cm之间具有较高 $\delta^{34}\text{S}$ 的黄铁矿是在开放环境中由于较高的硫酸盐还原速率造成的,没有受到储集效应的影响。

247.5~380.5 cm之间黄铁矿含量与其 $\delta^{34}\text{S}$ 交会图显示数据分为两组相关性相反的数据(图 4(c)),并且 $\delta^{34}\text{S}$ 具有较高的正值,可能是由于甲烷输入使得硫酸盐还原速率显著增加,从而导致所生成的硫化物的硫同位素值升高。Neretin等^[11]在黑海具有高甲烷通量沉积物的SMI中,所得到的自生黄铁矿的硫同位素剖面也有类似的特征。海洋沉积物SMI中的沉积物通常具有自生黄铁矿含量较高以及黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 正异常等特征^[5]。这是由于硫酸盐还原-甲烷缺氧氧化速率在SMI界面内较高^[7],使得反应生成的 HS^- 浓度及其 $\delta^{34}\text{S}$ 均较大。 HS^- 扩散与沉积物和孔隙水中的 Fe^{2+} 等金属离子反应形成硫化物矿物,从而造成了黄铁矿含量及其硫同位素在SMI内的异常。因此,NH-1 孔沉积物中黄铁矿含量及其硫同位素都较高的247.5~380.5 cm,很可能是(或曾经是)NH-1 孔所在区域SMI位置的范围内。这一推断与蒋少涌等^[8]在邻近海域 5 个柱状样沉积物(E-01 至E-05)中通过孔隙水 SO_4^{2-} 浓度变化所获得的SMI深度小于 10 m结论相吻合。另外,刘坚等^[12]也发现邻近海域的HD86V和GC10 站位的沉积物中黄铁矿在 2~8 m沉积物深度段富集,并伴随高浓度顶空气甲烷异常。

3.3 硫化物及黄铁矿硫同位素异常对水合物存在的潜在指示意义

在南海北部,陆坡区东部为聚合边缘,沿俯冲带发育有叠瓦状逆掩推覆构造和洋壳增生楔,俯冲带、断

裂带成为深部热成因甲烷和热流体形成并向浅部运移后产生天然气水合物有利的热力学环境^[29]。南海北部地区在渐新世以来,沉积速率快,沉积厚度大,特别是早中新世以来青藏高原的快速隆升,在区域上给南海带来了大量的陆源碎屑物^[29]。沉积物有机质含量高,孔隙度大,造就了形成天然气水合物的良好的赋存条件和物质条件。

NH-1 水深 3260 m,海底温度 0~4℃,满足天然气水合物生成的温压条件。NH-1 所在海域具有较高的烃含量(甲烷浓度>130 $\mu\text{L/kg}$)^[30],并且在NH-1 东侧海域发现了指示有天然气水合物存在的地球物理证据BSR^[31]。如果NH-1 孔所在区域存在水合物,水合物分解释放的甲烷会使沉积物中甲烷的通量升高,那么它必然会在硫循环等地化指标上反映出来。

在通常情况下,海岸沉积物由于有机质含量高,SMI只有几厘米至几十厘米深,而大洋沉积物有机质含量低,SMI深度通常在几十至几百米深。在具有赋存水合物或油气泄漏等条件的陆坡区,沉积物深部甲烷含量较高,在向上扩散迁移的过程中与硫酸盐反应,使得SMI上移变浅。全球统计研究表明,陆坡沉积物中较浅的SMI深度(<50 m)和较大的硫酸盐浓度梯度与水合物之间存在很强的相关性^[7]。

SMI下边界附近通常具有AVS高异常、黄铁矿含量及其硫同位素由较高的正值逐渐减小等特征^[5,11]。NH-1 孔的AVS在 437.5 和 547.5 cm含量较高(>2 $\mu\text{mol/g}$);黄铁矿含量由 467.5 cm开始,随深度增加而稳定在较低的数值(<0.06%); $\delta^{34}\text{S}_{\text{pyrite}}$ 也是从 467.5 cm开始,随深度增加而表现为比较负的数值(<-12‰)。因此,估计本研究区SMI的下边界深度为 437.5~547.5 cm应该是合理的。这一深度远远浅于陆坡区SMI的正常深度,表明来自沉积物深部的甲烷通量异常高,深部形成或赋存水合物的可能性很大。

综上所述,NH-1 孔 AVS 及黄铁矿硫同位素变化特征很可能是沉积物中存在较高的甲烷通量和显著的甲烷缺氧氧化的反映。因此结合有利的水合物生成环境条件,AVS 及黄铁矿硫同位素异常可作为水合物存在的间接指标。

天然气水合物勘查过程中,岩芯在采集、保存和分样过程中,沉积物孔隙水比较容易发生串层混合或受到海水污染,因此孔隙水 Cl^- 和 SO_4^{2-} 浓度等地化指标对岩芯的采样要求较高。而 AVS 及黄铁矿分析

对样品的采集及保存条件要求较低,密封后在冷冻或冷藏条件下保存即可.对于样品库中的老样品,也可对样品中的黄铁矿硫同位素进行分析,寻找水合物存在的证据,从而有效的利用现有的样品,降低勘探成本.

4 结论

() 在南海海区以化学分离方法对沉积物中的 AVS 进行了研究,综合粒度和无机碳等数据,发现 NH-1 孔沉积物中 AVS 具有在黄铁矿高含量层段以下深度和下部地层边界附近富集的异常分布特征,反映了沉积物中可能存在较高的甲烷通量.

() 对南海沉积物中的自生黄铁矿硫同位素进行了研究,发现 NH-1 孔沉积物中黄铁矿含量在 247.5~380.5 cm 富集;同时,黄铁矿硫同位素在 247.5~380.5 cm 具有较高的正值,最高可达+15‰.黄铁矿硫同位素剖面具有低-高-低的异常表现.这些特征反映了较高通量甲烷使硫酸盐还原速率增加,并导致硫同位素分馏的异常.

() 估计本研究区 SMI 下边界的深度为 437.5~547.5 cm,并结合 NH-1 孔所在区域有利的水合物赋存条件,提出以沉积物中 AVS 与黄铁矿硫同位素异常作为指示水合物存在的新指标,具有潜在的可能性,值得进一步深入研究.当硫化物及其同位素异常与其他地化指标相结合时,可以更好地对深部水合物的存在进行示踪,并且具有对样品的采集和保存条件要求低,和可以有效利用老样品的优点.

由于水合物的存在所释放的甲烷会对硫循环的整个过程都产生影响,因此可对沉积物中可能存在的硫酸盐矿物及其硫同位素等方面进一步深入研究,也可以与碳循环及其碳同位素特征的研究相结合,使此项研究日趋完善,进而为水合物的勘探提供更多的地化指标.

致谢 广州海洋地质调查局提供了南海陆坡柱状沉积物样品;中国科学院地质与地球物理研究所提供硫同位素分析;在沉积物矿物的鉴定和挑选中,中国科学院海洋研究所李安春研究员多次给予指导和帮助;部分实验室工作由中国科学院海洋研究所徐丽君高级工程师协助完成;中国科学院南海海洋研究所肖尚斌博士对本文给予诸多讨论与建议;两位匿名审稿人对本文初稿提出了许多建设性宝贵意见,在此一并表示感谢.本工作受中国科学院“百人计划”基金项目、中国科学院知识创新工程重要方向项目(批准号:KZCX3-SW-219)和国家自然科学基金(批准号:40376038)

资助.

参 考 文 献

- 1 Berner R A. Early Diagenesis: A Theoretical Approach. Princeton, New Jersey: Princeton University Press, 1980. 241
- 2 Jorgensen B B. Mineralization of organic matter in the sea bed- the role of sulphate reduction. *Nature*, 1982, 296(5858): 643—645[DOI]
- 3 Canfield D E. Organic Matter Oxidation in Marine Sediments. In: *Interactions of C,N,P and S Biogeochemical Cycles and Global Change*. Berlin: Springer, 1993
- 4 Borowski W S, Paull C K, Ussler W. Marine pore-water sulfate profiles indicate in situ methane flux from underlying gas hydrate. *Geology*, 1996, 24(7): 655—658[DOI]
- 5 Jorgensen B B, Bottcher M E, Luschen H, et al. Anaerobic methane oxidation and a deep H₂S sink generate isotopically heavy sulfides in Black Sea sediments. *Geochim Cosmochim Acta*, 2004, 68(9): 2095—2118[DOI]
- 6 Aharon P, Fu B. Microbial sulfate reduction rates and sulfur and oxygen isotope fractionations at oil and gas seeps in deepwater Gulf of Mexico. *Geochim Cosmochim Acta*, 2000, 64(2): 233—246[DOI]
- 7 Borowski W S, Paull C K, Ussler I W. Global and local variations of interstitial sulfate gradients in deep-water, continental margin sediments: Sensitivity to underlying methane and gas hydrates. *Mar Geol*, 1999, 159(1-4): 131—154[DOI]
- 8 蒋少涌, 杨涛, 薛紫晨, 等. 南海北部海区海底沉积物中孔隙水的 Cl⁻和 SO₄²⁻浓度异常特征及其对天然气水合物的指示意义. *现代地质*, 2005, 19(1): 45—54
- 9 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. *中国科学 D 辑: 地球科学*, 2003, 33(5): 433—441
- 10 Gerald R D. Sulfate profiles and barium fronts in sediment on the Blake Ridge: Present and past methane fluxes through a large gas hydrate reserv. *Geochim Cosmochim Acta*, 2001, 65(4): 529—543[DOI]
- 11 Neretin L N, Bottcher M E, Jorgensen B B, et al. Pyritization processes and greigite formation in the advancing sulfidization front in the upper Pleistocene sediments of the Black Sea. *Geochim Cosmochim Acta*, 2004, 68(9): 2081—2093[DOI]
- 12 刘坚, 陆红峰, 廖志良, 等. 东沙海域浅层沉积物硫化物分布特征及其与天然气水合物的关系. *地学前缘*, 2005, 12(3): 259—262
- 13 Hsieh Y P, Shieh Y N. Analysis of reduced inorganic sulfur by diffusion methods: improved apparatus and evaluation for sulfur isotopic studies. *Chem Geol*, 1997, 137(3-4): 255—261[DOI]
- 14 Hsieh Y P, Chung S W, Tsau Y J, et al. Analysis of sulfides in the presence of ferric minerals by diffusion methods. *Chem Geol*, 2002, 182(2-4): 195—201[DOI]
- 15 Nedwell D B, Abram J W. Bacterial sulphate reduction in relation to sulphur geochemistry in two contrasting areas of saltmarsh sediment. *Estuar Coast Mar Sci*, 1978, 6(4): 341—351

- 16 Canfield D E. Reactive iron in marine sediments. *Geochim Cosmochim Acta*, 1989, 53(3): 619—632[DOI]
- 17 Taillefert M, Bono A B, Luther G W. Reactivity of freshly formed Fe() in synthetic solutions and (pore)waters: Voltammetric evidence of an aging process. *Environ Sci Technol*, 2000, 34(11): 2169—2177[DOI]
- 18 Luther G W, Kostka J E, Church T M, et al. Seasonal iron cycling in the salt-marsh sedimentary environment: the importance of ligand complexes with Fe() and Fe() in the dissolution of Fe(III) minerals and pyrite, respectively. *Mar Chem*, 1992, 40(1-2): 81—103[DOI]
- 19 Gagnon C, Mucci A, Pelletier E. Anomalous accumulation of acid-volatile sulphides (AVS) in a coastal marine sediment, Saguenay Fjord, Canada. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59(13): 2663—2675[DOI]
- 20 Hensen C, Zabel M, Pfeifer K, et al. Control of sulfate pore-water profiles by sedimentary events and the significance of anaerobic oxidation of methane for the burial of sulfur in marine sediments. *Geochim Cosmochim Acta*, 2003, 67(14): 2631—2647[DOI]
- 21 Cecile M P, Shakur M A, Krouse H R. The Isotopic Composition of Western Canadian Barites and the Possible Derivation of Oceanic Sulfate Delta-S-34 and Delta-O-18 Age Curves. *Can J Earth Sci*, 1983, 20(10): 1528—1535
- 22 Bottcher M E, Smock A M, Cypionka H. Sulfur isotope fractionation during experimental precipitation of iron() and manganese() sulfide at room temperature. *Chem Geol*, 1998, 146(3-4): 127—134[DOI]
- 23 Boning P, Brumsack H J, Bottcher M E, et al. Geochemistry of Peruvian near-surface sediments. *Geochim Cosmochim Acta*, 2004, 68(21): 4429—4451[DOI]
- 24 Butler I, Bottcher M E, David R, et al. Sulfur isotope partitioning during pyrite formation. *Abst Papers Am Chem Soc*, 2003, 225: U913
- 25 Kemp A L W, Thode H G. The mechanism of the bacterial reduction of sulphate and of sulphite from isotope fractionation studies. *Geochim Cosmochim Acta*, 1968, 32(1): 71—91
- 26 Habicht K S, Canfield D E. Sulphur isotope fractionation in modern microbial mats and the evolution of the sulphur cycle. *Nature*, 1996, 382(6589): 342—343[DOI]
- 27 Habicht K S, Canfield D E. Sulfur isotope fractionation during bacterial sulfate reduction in organic-rich sediments. *Geochim Cosmochim Acta*, 1997, 61(24): 5351—5361[DOI]
- 28 Jorgensen B B. A theoretical model of the stable sulfur isotope distribution in marine sediments. *Geochim Cosmochim Acta*, 1979, 43(3): 363—374
- 29 张光学, 黄永祥, 祝有海, 等. 南海天然气水合物的成矿远景. *海洋地质与第四纪地质*, 2002, 22(1): 75—81
- 30 Guo T M, Wu B H, Zhu Y H, et al. A review on the gas hydrate research in China. *J Petrol Sci Eng*, 2004, 41(1-3): 11—20[DOI]
- 31 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. *地球学报*, 2003, 24(6): 511—514

(2006-06-11 收稿, 2006-08-29 接受)