



南海海马冷泉区沉积物孔隙水地球化学特征对冷泉活动的指示

孙国静, 管红香, 张志顺, 赵彦彦, 冯俊熙, 杨俊, 张广璐, 张雅茹, 魏浩天, 刘盛

Geochemical characteristics of sediment pore water in Haima area of the South China Sea: An indication of cold seeps

SUN Guojing, GUAN Hongxiang, ZHANG Zhishun, ZHAO Yanyan, FENG Junxi, YANG Jun, ZHANG Guanglu, ZHANG Yaru, WEI Haotian, and LIU Sheng

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16562/j.cnki.0256-1492.2023022301>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

南海南部浅表层柱状沉积物孔隙水地球化学特征对甲烷渗漏活动的指示

Pore water geochemistry of shallow surface sediments in the southern South China Sea and its implications for methane seepage activities

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 112–125

南海东沙海域冷泉渗漏区沉积物稀土元素地球化学特征

RARE EARTH ELEMENTAL GEOCHEMISTRY OF THE SEDIMENTS IN COLD-SEEP AREA IN DONGSHA AREA OF SOUTH CHINA SEA

海洋地质与第四纪地质. 2017, 37(5): 59–69

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

PORE WATER GEOCHEMISTRY OF THE GAS HYDRATE BEARING ZONE ON NORTHERN SLOPE OF THE SOUTH CHINA SEA

海洋地质与第四纪地质. 2017, 37(5): 48–58

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

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

海洋地质与第四纪地质. 2019, 39(3): 135–142

海洋沉积物中金属依赖型甲烷厌氧氧化作用研究进展及展望

Research progress and prospects of metal-dependent anaerobic methane oxidation in marine sediments

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 58–66

南海北部神狐海域水合物钻探区沉积物地球化学特征

GEOCHEMISTRY OF THE SEDIMENTS IN SHENHU HYDRATE DRILLING AREA, NORTHERN SOUTH CHINA SEA

海洋地质与第四纪地质. 2017, 37(6): 100–109



关注微信公众号，获得更多资讯信息

孙国静, 管红香, 张志顺, 等. 南海海马冷泉区沉积物孔隙水地球化学特征对冷泉活动的指示 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 2024, 44(1): 1-14.
SUN Guojing, GUAN Hongxiang, ZHANG Zhishun, et al. Geochemical characteristics of sediment pore water in Haima area of the South China Sea: An indication of cold seeps[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2024, 44(1): 1-14.

南海海马冷泉区沉积物孔隙水地球化学特征对冷泉活动的指示

孙国静¹, 管红香^{1,2}, 张志顺¹, 赵彦彦^{1,2}, 冯俊熙³, 杨俊¹, 张广璐¹, 张雅茹¹,
魏浩天¹, 刘盛¹

1. 中国海洋大学海洋地球科学学院深海圈层与地球系统教育部前沿科学中心, 海底科学与探测技术教育部重点实验室, 青岛 266100
2. 崂山实验室海洋矿产资源评价与探测技术功能实验室, 青岛 266237
3. 中国地质调查局广州海洋地质调查局, 自然资源部海底矿产资源重点实验室, 广州 511458

摘要: 海马冷泉位于南海琼东南海域, 是南海迄今发现的两个活动冷泉之一。我们对海马冷泉 Rov2 和 PC3 站位两个活塞重力柱沉积物孔隙水的阴阳离子、溶解无机碳 (DIC) 及其碳同位素组成和 Sr、Ba 含量等进行了分析。结果表明, 两个站位孔隙水 DIC 含量 (Rov2 和 PC3 最大 DIC 含量分别为 27.4、8.5 mM) 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ (Rov2 和 PC3 站位最低值分别为 -54.63‰ 和 -48.93‰) 具有明显的镜像关系。结合孔隙水硫酸盐浓度的变化特征, Rov2 和 PC3 站位的硫酸盐-甲烷界面 (SMI) 分别位于约 485 和 410 cm。通过模拟估算, Rov2 和 PC3 站位向上甲烷通量分别为 67.4 和 97.2 mol·m⁻²·ka⁻¹, 较浅的 SMI 深度与相对较高的甲烷通量相一致。SMI 附近极低的孔隙水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值指示了 AOM 作用的发生及其对 DIC 的贡献。在 Rov2 站位, 自生碳酸盐矿物以高镁方解石为主, 阳离子 Ca²⁺、Mg²⁺ 和 Sr²⁺ 含量随深度增加并表现出与 SO₄²⁻ 阴离子含量相似的变化特征。在 SMI 附近, 随着 SO₄²⁻ 的消耗、有机质的矿化将大量的 Ba²⁺ 和 PO₄³⁻ 释放进入孔隙水。因此, 冷泉孔隙水地球化学特征的变化能帮助我们有效识别渗流活动过程, 对 AOM 作用下物质的迁移与转化具有重要的指示意义。

关键词: 甲烷厌氧氧化; 冷泉渗流; 孔隙水; 中国南海

中图分类号: P736.4

文献标识码: A

DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2023022301

Geochemical characteristics of sediment pore water in Haima area of the South China Sea: An indication of cold seeps

SUN Guojing¹, GUAN Hongxiang^{1,2}, ZHANG Zhishun¹, ZHAO Yanyan^{1,2}, FENG Junxi³, YANG Jun¹, ZHANG Guanglu¹, ZHANG Yaru¹,
WEI Haotian¹, LIU Sheng¹

1. Frontier Science Center for Deep Ocean Multispheres and Earth System, Key Laboratory of Submarine Geosciences and Prospecting Techniques, MOE; College of Marine Geosciences, Ocean University of China, Qingdao 266100, China
2. Laboratory for Marine Mineral Resources, Laoshan Laboratory, Qingdao 266237, China
3. MLR Key Laboratory of Marine Mineral Resources, Guangzhou Marine Geological Survey, Ministry of Land and Resources, Guangzhou 511458, China

Abstract: The Haima cold seeps are located in the southeastern part of Qiongdongnan Basin, which is one of the two active cold seeps found in the South China Sea. We analyzed the contents of anions and cations, dissolved inorganic carbon (DIC) and its carbon isotopic composition, and Sr and Ba contents of sediment pore water in two piston gravity columns at the Rov2 and PC3 cores in Haima Cold Seeps. Results show that the DIC contents and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ values of pore water in the two cores had a significant "mirror" relationship. With the increase of depth, the DIC contents of the two cores gradually increased (Maximum DIC content of Rov2 and PC3: 27.4 and 8.5 mM, respectively). In contrast, the $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ values had a negative excursion (Minimum values for the two cores: -54.63‰ and -48.93‰, respectively). Combined with the sulfate depth profile characteristics of pore water, the sulfate-methane interface (SMI) in Rov2 and PC3 cores was located at ~485 and ~410 cm, respectively.

资助项目: 国家自然科学基金项目“冷泉系统甲烷消耗过程的氢利用及其生物地球化学记录”(42276053); 泰山学者青年专家项目 (tsqn202211069); 中央高校基本科研业务费专项 (202172002, 202172003)

作者简介: 孙国静 (1997—), 女, 硕士研究生, 海洋地质专业, E-mail: sungj97@163.com

通讯作者: 管红香 (1981—), 女, 博士, 教授, 主要从事冷泉生物地球化学研究, E-mail: guanhongxiang@ouc.edu.cn

赵彦彦 (1978—), 女, 博士, 教授, 主要从事海洋沉积化学研究, E-mail: zhaoyanyan@ouc.edu.cn

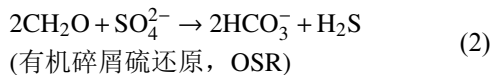
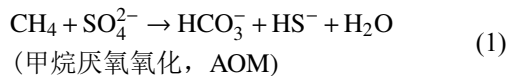
收稿日期: 2023-02-23; 改回日期: 2023-04-03. 张现荣编辑

The upward methane fluxes in Rov2 and PC3 cores were estimated to be 67.4 and 97.2 mol m⁻² ka⁻¹, respectively. The very low δ¹³C_{DIC} values in pore water near SMI are indicative of the occurrence of AOM (anaerobic oxidation of methane) interaction and its contribution to DIC. In Rov2 core, authigenic carbonate minerals are dominated by high-Mg calcite, and the Ca²⁺, Mg²⁺ and Sr²⁺ showed similar trends to those of SO₄²⁻. Near the SMI, with the depletion of SO₄²⁻, the mineralization of organic matter released large amounts of Ba²⁺ and PO₄³⁻ into the pore water. The geochemical characteristics of pore water could help us effectively identify the early diagenesis in seepage activity area, and are indicative of migration and transformation of materials under the influence of AOM.

Key words: anaerobic oxidation of methane; cold seeps; pore water; South China Sea

冷泉是指广泛发育于大陆边缘、来自海底沉积界面之下、与海水温度相近、以甲烷等碳氢化合物为主的流体在海底的渗漏活动^[1-3]。流体渗漏过程可能诱导海底地质灾害并引发全球气候变化^[4-5]。因此,了解海底冷泉的活动规律具有十分重要的意义。

作为重要的温室气体,甲烷的温室效应是同等重量 CO₂ 作用的 20 倍之多^[6]。但研究表明,从海洋向大气中释放的甲烷含量仅为全球大气甲烷总量的 1%~5%^[7-8],这主要是由于渗漏流体在向上迁移的过程中发生了强烈的甲烷厌氧氧化作用(anaerobic oxidation methane, AOM),将绝大部分甲烷消耗,从而有效地过滤了进入水体的甲烷^[8-9]。



根据反应式(1),硫酸盐(SO₄²⁻)驱动的甲烷厌氧氧化产生大量的溶解无机碳(DIC)与硫化氢(H₂S),使孔隙水化学环境发生变化并显著影响早期成岩作用。由于海洋中有机碎屑硫还原(OSR)也通过消耗硫酸盐产生 DIC 与 H₂S(反应式(2))^[10],因此充分认识 AOM 的相对贡献是十分必要的^[11-16]。

在冷泉系统中, AOM 作用主要发生于硫酸盐-甲烷转换界面(SMTZ), SMTZ 的深浅则受冷泉流体渗漏强度的影响^[17-19]。由于冷泉系统中的甲烷通常为生物成因或热成因, AOM 作用生成产物 DIC 促进了沉积物中无机碳库的改变^[2, 20-21]。相对于海水和 OSR 产生的 DIC, 甲烷厌氧氧化作用所产生的 DIC 具有较轻的碳同位素特征, 亏损¹³C 的孔隙水 DIC 代表了 AOM 过程轻碳物质加入了孔隙水 DIC 库^[12, 22]。因此, 孔隙水中 DIC 及碳同位素组成也被作为识别碳源和理解相关生物地球化学过程的重要参数^[12, 23-25]。随着大量 DIC 生成和碱度增加, 使得自生碳酸盐矿物发生沉淀^[26-27]。受晶格组成的差异控制, 不同冷泉碳酸盐矿物所吸收的离子有所不同: 具有大的晶格空间的文石倾向于吸收离子半径

大于 Ca²⁺ 的元素, 而方解石则更倾向于吸收离子半径小于 Ca²⁺ 的元素, 因此, Sr²⁺/Ca²⁺ 与 Mg²⁺/Ca²⁺ 比也常被用来辨别冷泉体系中碳酸盐矿物类型^[28-29]。作为重要的汇, 碳酸盐、黄铁矿等自生矿物沉淀将活动冷泉区中的碳、硫等元素固定, 影响着元素的循环过程^[30-31]。AOM 作用同时也使孔隙水中 Br⁻、I⁻、PO₄³⁻ 等生物相关元素表现出一定的异常^[32-33]。研究也表明, 冷泉活动区 AOM 作用重塑了孔隙水中微量元素的分布, 如: 溶解 Ba²⁺ 会随甲烷流体一起释放, 显著影响区域性海水和表层沉积物中 Ba 的收支平衡^[18, 34-37]。因此, SMI 附近所形成的“Ba 峰”成为判别冷泉活动的指标之一^[35, 38]。

我国对于海底活动冷泉的研究开展相对较晚, 尤其是南海北部陆坡西北部的琼东南海域仍处于刚刚起步的阶段。直到 2015 年 3 月, 广州海洋地质调查局在研究区发现与天然气水合物赋存相关的活动冷泉——海马冷泉^[39]。目前海洋地质学领域对于海马活动冷泉的地球化学研究仍主要集中在沉积物与孔隙水地球化学、海底自生冷泉碳酸盐及黄铁矿等方面^[39-42], 对早期成岩作用中 AOM 过程的识别、AOM 作用下孔隙水中各物质组分的迁移与转化的认识还不够。本研究中, 我们对琼东南海域海马冷泉区 Rov2 和 PC3 两个沉积柱孔隙水进行了详细的地球化学分析, 有助于我们更加清晰地认识冷泉区独特的生物地球化学过程、全面了解冷泉区沉积物与孔隙水之间的相互作用及元素的迁移转化。

1 地质背景

本次研究区位于南海北部陆坡西北部的海马冷泉区边缘带(图 1)。海马冷泉区域水深 1370~1390 m^[45-46], 总面积约 618 km², 其中已发现的活动冷泉区面积约 350 km²^[39]。

海马冷泉区位于南海琼东南盆地南部, 盆地构造上属新生代大陆边缘裂谷形成的复合盆地^[47], 发育富有机质的第四纪沉积和新近系上新统海相泥岩^[48], 为两套含油气系统沉积序列, 具有良好的生

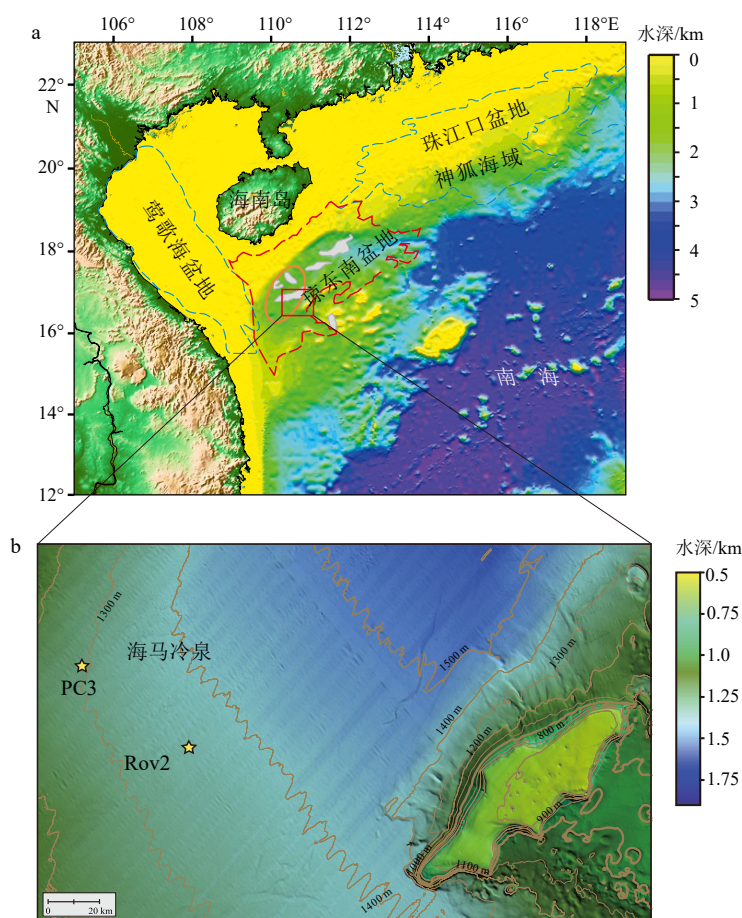


图 1 研究区域位置

a: 南海北部区域测深图^[43], 红色虚线表示琼东南盆地边界, 灰色区域为 BSR 分布区^[44], 橙色实线为海马冷泉区, 红色矩形为研究区, 位于琼东南盆地南部隆起; b: 研究区取样点水深图。

Fig.1 The location the study area

a: Bathymetry map of the northern South China Sea region^[43]. The dashed red line marks the boundary of the Qiongdongnan Basin. Bottom simulating reflector (BSR) distribution is mapped in the study area (shaded area)^[44]. Solid orange line is the “Haima” cold seepage area. The study area (red rectangle) is situated at the southern uplift of the Qiongdongnan Basin; b: bathymetric map of two sampling sites in the study area.

烃环境。第四纪以来, 较高的沉积速率(最高可达 1.2 mm/a ^[44, 49])、适宜的温压条件^[50-51], 为水合物的形成创造了有利条件。同时, 盆地内构造发育, 与甲烷渗漏相关的羽流、空白带、气烟囱、麻坑等被相继报道^[43, 52-56], 其为甲烷运移提供了良好的通道。丰富的气源及有利的生烃条件, 外加良好的构造地质特征, 使琼东南盆地成为巨大的水合物资源远景区。广州海洋地质调查局在盆地冷泉区先后开展了现场水合物勘探, 利用水下可视采样技术, 实地观测到了活跃的冷泉羽流、大型无脊椎动物群以及广泛分布的烟囱、结壳状和块状冷泉碳酸盐岩等^[46, 57-59], 并多次在钻孔和表层沉积物中采集到块状天然气水合物样品^[39]。据粗略估计, 盆地内水合物远景总量可达 $9.91 \times 10^9 \text{ m}^3$, 天然气远景预期高达 $1.65 \times 10^{12} \text{ m}^3$ ^[60]。

2 样品采集与分析

2.1 样品现场采集

样品来源于 2022 年 5 月广州海洋地质调查局“海洋六号”水合物调查航次获得的琼东南海域 Rov2 和 PC3 站位两根大型活塞重力柱样, 岩芯长分别为 7.15、5.1 m, 两站位水深约 1400 m。

沉积物柱状样取到甲板后立即进行现场孔隙水提取。按照从顶到底 $10 \sim 20 \text{ cm}$ 间隔在 PVC 管上打孔, 将 Rhizon 采样器一端插入沉积物中, 另一端用带有 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜的 20 mL 注射器抽真空, 持续 $2 \sim 4 \text{ h}$ 采集 $10 \sim 15 \text{ mL}$ 孔隙水, 共获得水样 65 个。值得注意的是, 在 Rov2 柱样 200 cm 深度、

PC3 柱样 335 cm 深度以下孔隙水样品呈淡黄色到黄色,并具有强烈的臭鸡蛋气味,为 H_2S 气体。所有采集的水样在 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 下保存。

2.2 地球化学分析方法

样品运回至实验室后,随即开展地球化学分析,测试项目包括阴阳离子、微量元素含量、溶解无机碳(DIC)的碳同位素组成($\delta^{13}\text{C}$)等。

SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 Br^- 含量测试采用美国戴安 ICS-2100 型离子色谱仪,分析柱为 Dionex IonPac AS18 (4 mm \times 250 mm),淋洗液为纯水,流速 1.0 mL/min; Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量采用瑞士万通 1-930-2360 型离子色谱仪进行测试,配备 Metrosep C4-150/4.0 阳离子分析柱,淋洗液为 1.6 mmol/L 硝酸 + 0.75 mmol/L 吡啶二羧酸,流速 0.9 mL/min。所有孔隙水样品用超纯水按照 1 : 100 比例稀释。对标准海水的重复测量表明阴阳离子标准偏差均 < 2%。

孔隙水 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 含量应用等离子体发射光谱仪进行测定,仪器为美国 Thermo Fisher 公司生产的 ICAP-6300。测定前用 2% 的 HNO_3 介质将孔隙水稀释至适当倍数,测试精度高于 0.1 $\mu\text{g/L}$ 。

孔隙水 DIC 及 $\delta^{13}\text{C}$ 值分析参照前人连续流质谱法^[61-62]进行,所用仪器为美国 Thermo Fisher 公司生产的 MAT 253 型 GasBench II-IRMS 仪。测试时,先向圆底顶空瓶中加入 10 滴无水磷酸并经 He 气排空处理(流速 100 mL/min,时间 9 min),后用 1 mL 注射器向其内注入约 0.3 mL 孔隙水样品,涡旋均匀后室温放置一夜使之充分反应。利用 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 炉温经毛细管色谱柱(Pora Plot Q, 30 m \times 0.32 mm \times 20 μm , 美国 Agilent 公司)将生成的 CO_2 分离在质谱仪上测定 $\delta^{13}\text{C}$ 。 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值以国际标准 VPDB(Vienna Peedee Belemnite)作为参考,分析精度 < 0.10‰。同时,将产生的 CO_2 信号强度用 NaHCO_3 标准溶液的 DIC 浓度曲线进行校正,计算孔隙水 DIC 含量,重复分析的精度小于 0.5%。

2.3 扩散通量计算

假定为稳态条件^[63],利用 Fick 第一定律(等式 3 和 4)计算 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 的扩散通量,公式为:

$$J = \Phi D_s dC/dx \quad (3)$$

$$D_s = D_0/[1 - \ln(\Phi^2)] \quad (4)$$

其中, J 为扩散通量($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{ka}^{-1}$ 或 $\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{ka}^{-1}$); Φ 为沉积物孔隙度; D_s 为各离子沉积物中扩散系数($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$), D_0 为海水中各离子自由扩散系数($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$),

C 为孔隙水中各离子浓度, x 为沉积物深度(m)。研究站位底水温度为 $3\text{ }^\circ\text{C}$ ^[64],孔隙度为 0.69^[65]。依据 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $5\text{ }^\circ\text{C}$ 时各溶质的扩散系数和温度依赖方程,得到 $3\text{ }^\circ\text{C}$ 时 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和溶解 Ba^{2+} 的海水扩散系数分别为 5.288×10^{-10} 、 3.924×10^{-10} 、 3.662×10^{-10} 、 $4.352\times 10^{-10}\text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ^[63,65]。

3 测试结果

3.1 孔隙水 DIC 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值

Rov2 和 PC3 两站位孔隙水 DIC 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 具有明显的镜像关系(图 2):两站位上部,DIC 含量随深度增加而增加, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值随着深度的增加逐渐降低,尤其是在约 245、235 cm 之后变化趋势变陡。在 Rov2 岩芯 440 cm、PC3 岩芯 410 cm 处,孔隙水 DIC 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值达到极值,Rov2 岩芯 DIC 含量最大为 27.442 mM, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值最小为 $-54.63\text{ }^\circ\text{‰}$;PC3 岩芯 DIC 含量最大为 8.507 mM, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值最小为 $-48.93\text{ }^\circ\text{‰}$ 。

3.2 孔隙水中阳离子含量变化

Rov2 和 PC3 站位沉积物孔隙水 Na^+ 、 K^+ 离子含量整体上保持稳定(图 3)。 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} 阳离子含量具有相似的变化特征,随着深度增加,表现出逐渐降低的趋势。其中, Ca^{2+} 的变化最为明显,在上部 Ca^{2+} 浓度降低的程度相对比较缓慢,约 245、235 cm 之下则迅速降低,均在岩芯底部浓度降至最低值,与 SO_4^{2-} 含量变化趋势相一致。Rov2 站位孔隙水溶解 Ba^{2+} 浓度在上部约 440 cm 内处于一个较低值(近 0 mM),后在约 440 cm 之下骤然增加,约 520 cm 处含量达到最大值 62.581 μM (图 4)。

3.3 孔隙水中阴离子含量变化

孔隙水中阴离子含量随着深度向下增加(图 3),Rov2 和 PC3 两站位孔隙水 Cl^- 含量保持稳定,浓度为约 560 mM,与现代海水值一致;整体上与 Na^+ 、 K^+ 具有相似的变化趋势。两岩芯孔隙水 SO_4^{2-} 含量分别在上部约 245、235 cm 保持稳定,接近海水硫酸盐背景值(28.9 mM);约 245、235 cm 之下呈线性降低的趋势,约 485、410 cm 近似降低至 0。两站位 Br^- 含量的变化范围不大,整体上略微增加。Rov2 和 PC3 孔隙水 PO_4^{3-} 含量具有相似的变化趋势:上层 PO_4^{3-} 浓度接近 0,随着深度的增加, PO_4^{3-} 浓度逐步增加,在约 245、235 cm 迅速增加,均

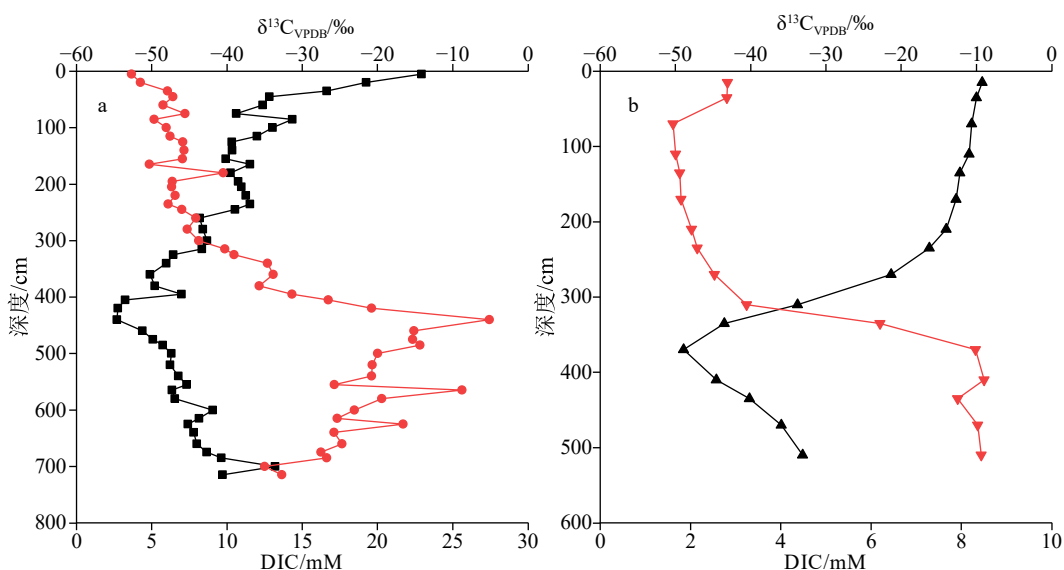


图 2 Rov2 和 PC3 岩芯孔隙水剖面 DIC 含量及 $\delta^{13}C_{DIC}$ 值

a: Rov2 岩芯; b: PC3 岩芯, 红色线为 DIC, 黑色线为 $\delta^{13}C_{DIC}$ 。

Fig.2 Profiles of DIC concentration and $\delta^{13}C_{DIC}$ value of Rov2 (a) and PC3 (b)

The red line represents DIC and black line represents $\delta^{13}C_{DIC}$.

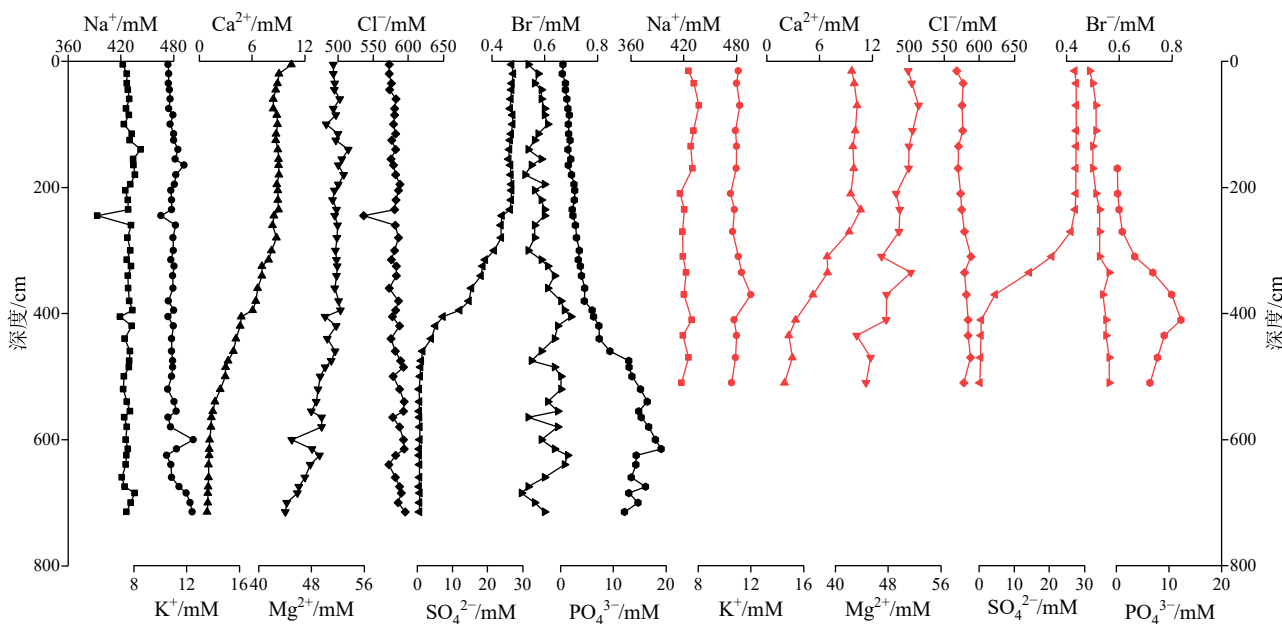


图 3 孔隙水阴阳离子深度剖面

黑色线为 Rov2 站位, 红色线为 PC3 站位。

Fig.3 Profiles of pore water geochemical parameters

The black line represents the Rov2 core and red line is the PC3 core.

在 SMI 界面附近 PO_4^{3-} 含量达到最大值 (Rov2 岩芯在约 615 cm 处为 19.116 mM; PC3 岩芯在约 410 cm 处为 12.326 mM)。

3.4 扩散通量

研究区 Rov2 和 PC3 两站位孔隙水的各组分浓

度剖面均为非线性, 并不适用于 Fick 第一定律计算其扩散通量。在约 300 cm 处两站位孔隙水的 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 浓度以及 DIC、 $\delta^{13}C_{DIC}$ 值均发生较大变化 (图 3)。因此, 我们仅计算了两站位 300 cm 以下一定深度范围内的扩散通量, 此时孔隙水各组分浓度呈现相对线性变化, 即代表了在

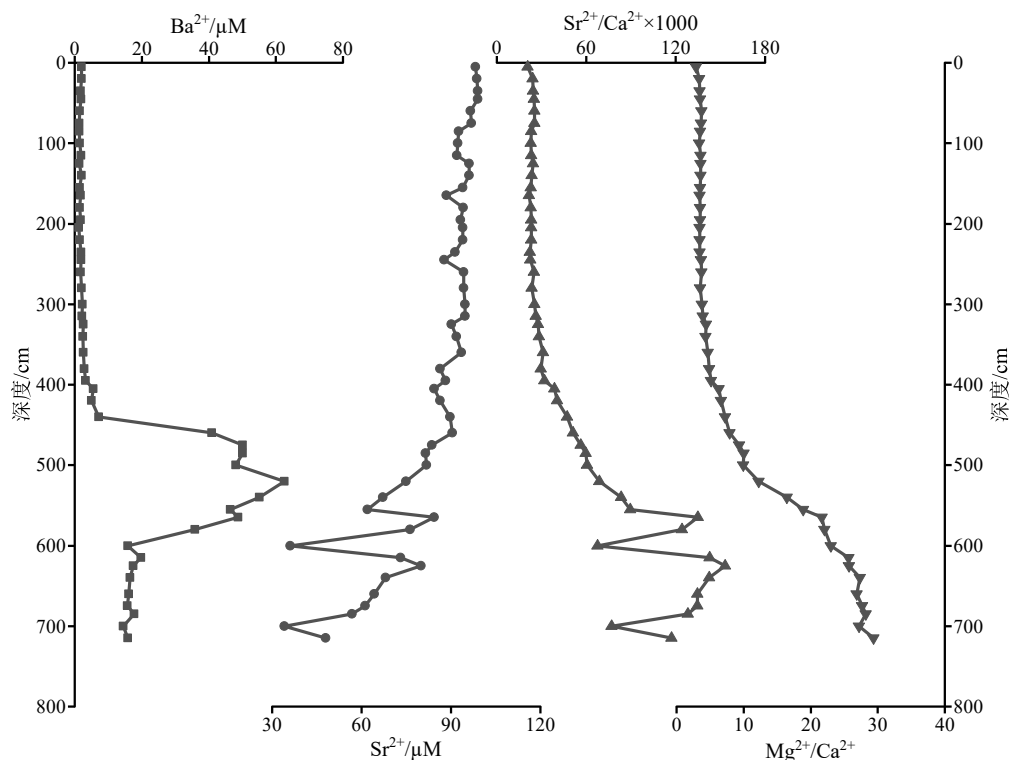


图4 Rov2 孔隙水微量元素 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 与 $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 值

Fig.4 Variations of trace elements Sr^{2+} , Ba^{2+} content and ratio $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ and $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ of pore water in Rov2 core

相关生物地球化学过程中各组分所产生的瞬时扩散通量^[66]。根据公式(3)、(4)计算得到, Rov2 站位孔隙水 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的扩散通量分别为 67.403、11.692、10.806 $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{ka}^{-1}$, 溶解 Ba^{2+} 的扩散通量为 329.182 $\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{ka}^{-1}$ 。PC3 站位孔隙水 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的扩散通量分别为 94.226、15.120、8.713 $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{ka}^{-1}$ 。

4 讨论

4.1 硫酸盐还原作用

在海底冷泉系统中, 绝大多数甲烷都在硫酸盐甲烷过渡带(SMTZ)内被硫酸盐驱动的甲烷厌氧氧化作用所消耗, 甲烷和硫酸盐分别作为电子供体和受体的浓度迅速降低。本研究中, Rov2 和 PC3 沉积物孔隙水 SO_4^{2-} 含量分别从 245 和 235 cm 开始下降, 至 485 和 410 cm 处降低至接近 0 值, 此时 DIC 含量达到最大、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 降至最小值, 同时 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} 等离子也分别降至最小值(图 2-4)。这说明该层位内发生了强烈的 AOM 作用, Rov2 和 PC3 柱状沉积物的 SMI 界面分别为 485 和 410 cm, 这与我们通过线性外推拟合计算获得的 SMI 深度值一致^[14, 67-69]。

除了 AOM 之外, OSR 作用也能够消耗硫酸盐, 我们利用反应式(1)、(2)中 OSR 与 AOM 两个作用生成 HCO_3^- 与消耗 SO_4^{2-} 化学计量数之比(简称为 $R_{\text{C:S}}$)恒为 2:1、1:1 的特点, 并进行 DIC 自生碳酸盐校正^[14, 70-71], 对冷泉活动区 AOM 的相对贡献进行了区分^[5, 12, 14-16, 22, 70-71]。图 5 中, 在 Rov2 浅表层 0~235 cm, SO_4^{2-} 接近于海水值, $R_{\text{C:S}}$ 大于 2:1; 在 245~485 cm 段 $R_{\text{C:S}}$ 介于 2:1 与 1:1, AOM 作用的参与改变了孔隙水的 $R_{\text{C:S}}$ 之比; 380 cm 以下, $R_{\text{C:S}}$ 落在 AOM 作用 1:1 直线上, AOM 作用占据主导地位。PC3 站位 0~235 cm 的数据点主要分布在 2:1 左右, SO_4^{2-} 主要被 OSR 消耗而减少; 235 cm 向下 $R_{\text{C:S}}$ 在 1:1 左右, 以 AOM 消耗 SO_4^{2-} 为主。

值得注意的是, 在 PC3 下部数据点多落在 AOM 的 1:1 线之下(约 0.7:1), 这一结果并不常见, 我们认为出现的原因可能是过量硫酸盐被消耗或 DIC 发生损失。PC3 站位稳定的 Cl^- 浓度表明取样沉积物中并不存在水合物分解释放淡水的情况(图 3)。Haese 等^[22] 将这一情况归结于研究区高度富 Ca^{2+} 的盐水流入并向深层迁移从而弥补了沉积物中的 Ca^{2+} 损失; 但本研究区未有证据支持盐水的存在, 且 PC3 岩芯 Ca^{2+} 剖面连续变化, 并不存在外部阳离子的加入。根据附近站位 Rov2 的实测溶解 Ba^{2+} 含量(约 70 μM) 及计算的 Ba^{2+} 通量(329.18

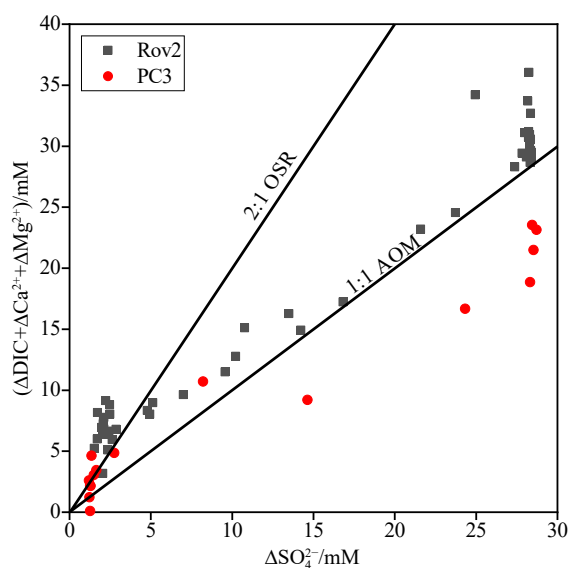


图 5 Rov2 和 PC3 岩芯中经碳酸盐沉淀校正的溶解无机碳生成量 ($\Delta\text{DIC}+\Delta\text{Ca}^{2+}+\Delta\text{Mg}^{2+}$) 与硫酸盐消耗量 (ΔSO_4^{2-}) 的关系图 (简称为 $R_{C,S}$)

以典型海水值 (DIC 为 2.1 mM, Ca^{2+} 为 10.3 mM, Mg^{2+} 为 53.2 mM, SO_4^{2-} 为 28.9 mM) 为参考^[12], 计算产生的溶解无机碳量或消耗的硫酸盐量。对角线分别表示 1:1 的 AOM 和 2:1 的 OSR。

Fig.5 Plot of dissolved inorganic carbon produced corrected for carbonate precipitation ($\Delta\text{DIC}+\Delta\text{Ca}^{2+}+\Delta\text{Mg}^{2+}$) versus sulfate consumed (ΔSO_4^{2-}) in Rov2 and PC3 cores (abbreviated as $R_{C,S}$)

Typical seawater values (2.1 mM for DIC, 10.3 mM for Ca^{2+} , 53.2 mM for Mg^{2+} , and 28.9 mM for SO_4^{2-}) were taken as references to calculate the amounts of dissolved inorganic carbon produced or sulfate consumed^[12].

Diagonal lines indicate: the $R_{C,S}$ ratio is 1:1 for AOM and 2:1 for OSR, respectively. Gray square represents Rov2 core and red circle is PC3 core.

$\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{ka}^{-1}$), 较小的变化范围表明重晶石的析出对硫酸根的消耗十分有限。此外, Liu 等^[71]在采集孔隙水样时加入了 HgCl_2 试剂, H_2S 与之反应生成 H^+ , 酸性环境下也会中和掉孔隙水中的部分 DIC。但本次研究中, 我们未对水样进行任何处理且 PC3 的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值变化与 Rov2 站位相似, 表明水样预处理与微生物作用也并非造成该现象的原因。通过对比 Rov2, 我们发现 PC3 下部孔隙水 DIC 含量明显偏低但 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值相似 (图 2), 认为可能是由于 PC3 底部受到某些原因导致过饱和的 DIC 环境中发生了 CO_2 脱气, 这与实际提取岩芯时观察到底部存在两段中空的气层的现象相佐证, 当然也存在其他未知反应途径过量消耗 DIC 的可能, 但具体情况仍需要后续的进一步分析。

Rov2 和 PC3 两站位位于非冷泉中心, 其 SMI 深度比琼东南冷泉活动中心的 13~20 cm 远深得多 (表 1)^[71], 稍浅于神狐海域与东沙海域 7~10 m^[32, 70]。

根据 AOM 主导时消耗 CH_4 与 SO_4^{2-} 的化学计量数之比恒为 1:1 (反应式 (1)), 我们利用向下硫酸盐通量近似估计了向上甲烷通量的大小^[17]。Rov2 和 PC3 站位向上甲烷通量分别为 67.4 、 $97.2 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{ka}^{-1}$ (图 6), 这与大陆斜坡冷泉渗漏区扩散甲烷通量均值 ($0.05\sim 800 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{ka}^{-1}$, 均值约 $100 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{ka}^{-1}$ ^[9]) 接近, 高于神狐海域甲烷的通量值 $13.8\sim 20 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{ka}^{-1}$ ^[32, 70], 远远低于海马冷泉活动中心向上的甲烷通量值 1882.5 、 $2110.6 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{ka}^{-1}$ ^[71]。这表明 AOM 作用进行过程中, 两站位 SMI 深度与甲烷 (或硫酸盐) 通量之间均表现出高度的负相关性^[17-18, 72]。下伏沉积物中富甲烷流体的向上运移, 促进 AOM 消耗大量硫酸盐, SMI 随之发生移动深度变浅; 且向上甲烷通量高, SMI 浅, 渗漏活跃; 向上甲烷通量低, SMI 深度大^[17-18, 25, 72]。这充分说明, 甲烷通量的大小是控制该区域 SMI 深浅的关键因素。

4.2 冷泉流体渗漏及碳酸盐岩矿物特征

冷泉流体渗漏发生 AOM 会伴随着大量 DIC 的生成, 而孔隙水中的 DIC 及 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 所携带的巨大信息能够帮助我们进一步追踪、了解孔隙水溶解 DIC 的碳来源^[5, 67-68, 73]。一般来说, 海相沉积物孔隙水 DIC 的主要来源有^[73-75]: ① 沉积埋藏过程中从海水进入到沉积物的 DIC, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值接近 0; ② 有机质降解产生; ③ 甲烷参与的 AOM 作用。

图 2 中, PC3 站位 0~235 cm, 孔隙水 DIC 的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值在 -10% 左右略有下降, 介于海水 $\delta^{13}\text{C}$ (约为 0) 与有机质 $\delta^{13}\text{C}$ (南海约为 -20% ^[76]) 之间, 孔隙水 DIC 主要来源于海水和有机质两部分, 这与本文 4.1 节中 PC3 上部主要为 OSR 反应生成 DIC 的结论相一致。Rov2 站位上部 0~235 cm, 孔隙水 DIC 的

表 1 南海各水合物区 SMI 深度与甲烷通量

Table 1 Comparison of SMI depths and methane fluxes in each site in the South China Sea

研究区域	SMI 深度/m	甲烷通量/($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{ka}^{-1}$)
Rov2	4.85	67.4
PC3	4.1	97.2
神狐海域 HS-A、HS-B ^[32, 72]	10、11	26.1、20.1
神狐海域 W19-15 ^[66]	7.6	13.8
东沙海域 D-F ^[70]	7	35
琼东南 HM-2-6、HM-3-3 ^[71]	0.217、0.132	1882.5、2110.6
西沙隆起 C14 ^[14]	14.4	14.3

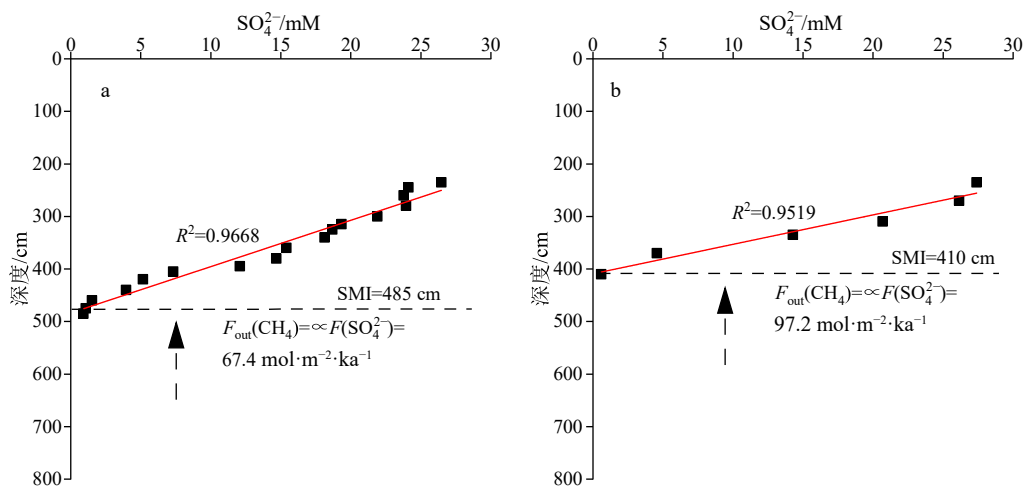


图6 Rov2 站位 (a) 和 PC3 站位 (b) 的 SMI 估算值和甲烷扩散通量

Fig.6 Estimated depths of the SMI and the methane diffusive fluxes in Rov2 core (a) and PC3 core (b)

$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值极度亏损 ($-40\text{‰} \sim -20\text{‰}$), 且该站位上部的 $\text{R}_{\text{C:S}} > 2:1$ (本文 4.1 节), DIC 含量相对于 PC3 站位略高, 这表明可能存在额外的 DIC 加入, 且新加入的 DIC 具有较轻的碳同位素组成。琼东南盆地同时发育有热成因甲烷和生物成因甲烷, 其中热成因甲烷所具有的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-39.9\text{‰} \sim -34.8\text{‰}$ [77], 生物成因甲烷碳同位素组成通常低于 -60‰ [78-79]。在 Rov2 沉积物约 485 cm 和 PC3 的 410 cm 处, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值分别为 -48.5‰ 和 -44.5‰ (图 2), 表明该层位孔隙水 DIC 主要来源于甲烷参与的 AOM。

前人用 $\text{DIC} \times \delta^{13}\text{C}$ 与 DIC 线性回归来确定后期加入孔隙水 DIC 池的 $\delta^{13}\text{C}$ 值 [68, 25, 80-81], 直线斜率 $\delta^{13}\text{C}_{\text{added}}$ 即代表了底水自埋藏以来加入到初始 DIC 池中的 $\delta^{13}\text{C}$ 值 [81-82]。如图 7 所示, Rov2 顶部在 0~235、245~485 cm 的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{added}}$ 值分别为 -55.242‰ 、 -56.805‰ , PC3 顶部在 0~235、235~410 cm 的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{added}}$ 值分别为 -32.029‰ 、 -56.773‰ 。两个站位 0~235 cm 的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{added}}$ 值明显不同, 说明二者具有不同的碳源; Rov2 上部后期加入的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{added}}$ 极度亏损, 这与本文 4.2 节中新加入的 DIC 具有较轻碳同位素组成的结论一致。而 245~485 cm、235~410 cm 处两站位的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{added}}$ 相差不大, 表明二者孔隙水 DIC 具有相同的碳源; 且新加入的 DIC 其 $\delta^{13}\text{C}_{\text{added}}$ 值为 $-58\text{‰} \sim -55\text{‰}$, 证实了上文甲烷参与 AOM 反应生成的 DIC 具有较轻的碳同位素组成。

随着 AOM 作用的发生, 大量 DIC 生成过程中, 促进了孔隙水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等碱土阳离子与之结合, 发生碳酸盐矿物沉淀, 因此自生碳酸盐沉淀也成为海底渗漏环境的常见产物及海相碳循环的重要碳汇 [83-86]。Rov2 与 PC3 沉积物中也存在清晰可

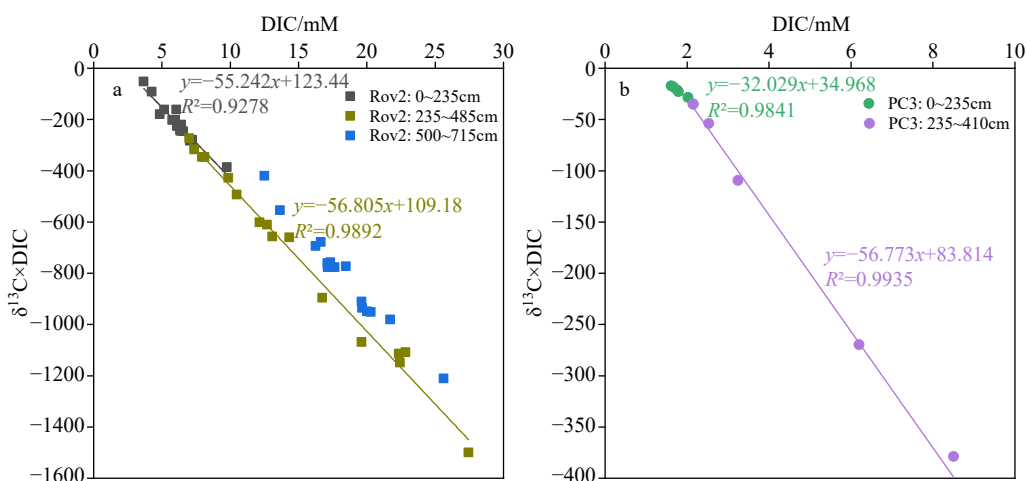
辨的碳酸盐颗粒, 研究区内富甲烷沉积物中广泛存在自生碳酸盐矿物。利用孔隙水 DIC 和 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} 等可以进一步明确碳酸盐的析出过程及矿物学特征 [28-29, 32, 87]。

以 Rov2 站位为例, 随着深度的增加, 孔隙水 $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ (图 4) 逐渐增加; AOM 占主导后 (约 300 cm) 变化更加明显; 孔隙水中 Ca^{2+} 的亏损相对于 Mg^{2+} 变大, 意味着自生碳酸盐的沉淀以方解石为主 [32, 88]。且在 $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 与 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 图中 (图 8), Rov2 孔隙水数据点落在高镁方解石的组成线附近, 沉积物中以析出高镁方解石为主, 这与其他冷泉及天然气水合物赋存区有着相似的矿物类型 [32, 88]。由于方解石和文石沉淀会受到孔隙水 SO_4^{2-} 的抑制作用, 且方解石受到的抑制作用要大于文石 [89], 通常高镁方解石和白云石会优先在低的 SO_4^{2-} 浓度、低渗漏强度的环境中 (即 SMI 及以下深度) 发生沉淀, 而文石则在渗漏强烈并靠近沉积物表层的具有高 CH_4 通量和高 SO_4^{2-} 浓度的环境中析出 [21, 29, 70, 90-94]。Rov2 站位向上甲烷通量为 $67.4 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{ka}^{-1}$, 与大陆边缘渗漏的平均通量值近似, 渗漏活动的强度中等, SMI 埋深约 485 cm, 这也与高镁方解石生成的环境特征相一致。

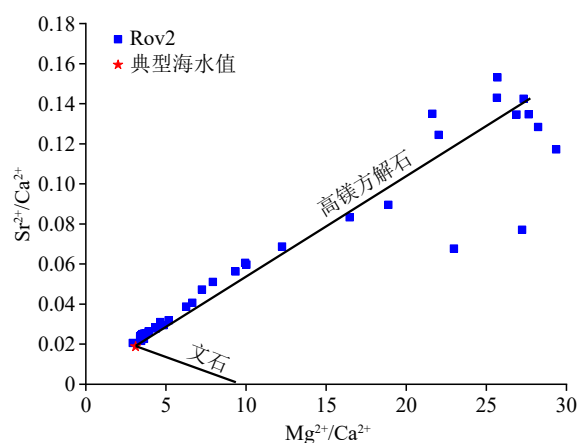
4.3 AOM 对孔隙水 Ba^{2+} 、 Br^- 、 PO_4^{3-} 的影响

近年来, 随着测试技术的不断提升, 孔隙水 Ba 微量元素、营养盐组分以及同位素等的研究也逐渐展开, AOM 对其影响也逐渐被人们认识 [18, 34-36, 38, 66, 70]。

在渗漏活动区, 向上释放的流体中一般含有较高的溶解 Ba^{2+} [38, 91], 这主要是由于受到 AOM 的显著影响, 沉积物与孔隙水固液相之间 Ba 元素发生活

图 7 $\delta^{13}\text{C} \times \text{DIC}$ 与 DIC 线性拟合计算得到 $\delta^{13}\text{C}_{\text{added}}$

a: Rov2 岩芯, b: PC3 岩芯。

Fig.7 $\delta^{13}\text{C}_{\text{addde}}$ calculated using the linear regression of $\delta^{13}\text{C} \times \text{DIC}$ vs. DIC in cores Rov2 (a) and PC3 (b)图 8 Rov2 站位孔隙水 $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 与 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 图两条直线表示文石或高镁方解石沉淀过程中孔隙水 $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 与 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 相对于海水成分的变化关系。Fig.8 Plot of pore water $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ vs. $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ ratio of Rov2 core

The two lines indicate the changes in the $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ to $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ relationship in the pore water with respect to the composition of seawater that occur during precipitation of either aragonite or high Mg-calcite.

化、迁移与再沉积: 渗漏甲烷向上迁移过程中, 消耗大量硫酸根离子, 尤其是 SMI 界面附近, 孔隙水硫酸根浓度处于极低值, 极大程度上改变了重晶石等含 Ba 矿物的溶解度, 使得沉积物中大量的溶解 Ba^{2+} 被释放, 孔隙水中 Ba^{2+} 含量发生异常变化^[34, 37, 92]。

图 4 中 Rov2 站位上部 0~400 cm 内孔隙水溶解 Ba^{2+} 处于较低水平, 而随着深度向下 AOM 的发生使得孔隙水极度亏损 SO_4^{2-} (SMI 界面处接近于 0), 沉积物中 Ba 释放, 从而使得 Rov2 站位沉积物中溶解 Ba^{2+} 在 SMI 界面的含量出现急剧增加^[34, 92]。我们计算了 Rov2 站位孔隙水 Ba^{2+} 通量为 $329.18 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{ka}^{-1}$, 远高于 Hu 等^[66] 在神狐海域的 Ba^{2+} 通量 ($47.1 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{ka}^{-1}$), Rov2 站位内下部孔隙水中

较高的浓度含量及通量均表明南海海马冷泉区存在沉积物 Ba 富集有利条件, 至于沉积物中“Ba 峰”的存在及具体深度, 这都需要对沉积物进行进一步的 Ba 测试与分析。在 Rov2 沉积物 520 cm 以下, 孔隙水 Ba^{2+} 浓度迅速降低, 最后稳定在 $18 \mu\text{M}$ 左右, 超出 SMTZ 后孔隙水 Ba^{2+} 与固相之间达到的新的局部平衡浓度^[35, 91]。

研究表明, 甲烷浓度高的环境中, Br^- 、 PO_4^{3-} 等微生物相关元素也会表现出一定的异常^[33]。一方面, 海水 Br^- 与 PO_4^{3-} 来源于有机质降解释放, 岩芯上部发生有机质降解反应, 较为强烈的生物活动造成孔隙水中 Br^- 、 PO_4^{3-} 含量升高。二者的浓度含量一定程度上受到沉积物有机质数量和活性的影响, 而

这些要素又显著制约着水合物区甲烷的生成,因此可利用二者并结合其他相关指标很好地指示当地有机质富集程度、生烃潜力与微生物活动强度的大小^[33, 93]。另一方面,在冷泉活动区,随着深度增加,沉积物中有机质含量逐渐降低,矿化度增加^[30],AOM参与及SMI下部存在的产甲烷作用也可以产生 PO_4^{3-} (反应式为 $2\text{CH}_2\text{O}(\text{PO}_4^{3-}) \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CH}_4 + 2\text{PO}_4^{3-}$ ^[15]),这些都使得 PO_4^{3-} 的浓度梯度随着深度向下进一步增加。

前人通过对比正常沉积物层孔隙水发现,水合物区的孔隙水中的 Br^- 、 PO_4^{3-} 明显偏高,且 PO_4^{3-} 浓度梯度曲线存在与 SO_4^{2-} 相反的变化趋势,认为其可作为一个新的地球化学指标示踪天然气水合物的存在^[33, 41]。研究区Rov2站位上部0~400 cm、PC3站位上部0~300 cm,孔隙水 Br^- 、 PO_4^{3-} 随着深度的增加表现出略微增加的趋势(图4),孔隙水 PO_4^{3-} 含量高于ODP航次994、997站位水合物区的 PO_4^{3-} 含量^[94],图3中二者随深度的变化特征相反,进一步证实研究区孔隙水中 Br^- 、 PO_4^{3-} 的分配受到OSR和AOM作用的影响^[30, 41]。SMI附近,两站位的 PO_4^{3-} 含量出现不同程度的升高, Br^- 含量也表现为随着深度增加而升高,可能反映了沉积物中有机质含量随着埋深向下而降低,导致其矿化度增加,冷泉活动的发生改变了孔隙水中 Br^- 、 PO_4^{3-} 的变化特征^[30, 95]。SMI之下,两站位下部孔隙水DIC及 $\delta^{13}\text{C}$ 表明岩芯还未到达甲烷生成带, PO_4^{3-} 的变化并非由于甲烷生成作用所引起。不过由于在冷泉渗漏区受到孔隙水中 SO_4^{2-} 浓度梯度、甲烷浓度与下伏水合物的平衡和甲烷上升通量间的制约,较低的 SO_4^{2-} 水平最终使得 PO_4^{3-} 的增加趋于平缓并出现下降^[33]。

5 结论

通过对琼东南活动冷泉区两个重力活塞柱进行孔隙水地球化学分析,Rov2和PC3站位发生了较为明显的甲烷渗漏活动。Rov2站位约245 cm、PC3站位约235 cm开始,孔隙水硫酸盐浓度随着深度向下线性降低, $(\Delta\text{DIC} + \Delta\text{Ca}^{2+} + \Delta\text{Mg}^{2+}) : \Delta\text{SO}_4^{2-} (R_{\text{C,S}})$ 比值关系表明,随着深度向下,AOM作用在两站位逐步占据主导地位。Rov2和PC3站位的SMI深度分别为约485、410 cm,计算的向上甲烷通量分别为67.4、97.2 $\text{mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{ka}^{-1}$,较高的甲烷通量显著制约着SMI深度。受到甲烷渗漏的影响,约245 cm和235 cm之下,AOM产生的DIC为两站位孔隙水

DIC的主要来源,且具有较轻的碳同位素组成。依据 $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 与 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 值,Rov2站位自生碳酸盐矿物主要以高镁方解石为主。孔隙水中 Ba^{2+} 、 Br^- 和 PO_4^{3-} 等组分受到特殊生物地球化学作用的影响在SMI附近表现出正异常现象,这与冷泉渗漏活动有着密切的联系。

致谢: 感谢中国海洋大学海底科学与探测技术教育部重点实验室张洋、李东永、王楠老师给予的支持与帮助。

参考文献 (References)

- [1] Campbell K A. Hydrocarbon seep and hydrothermal vent paleoenvironments and paleontology: past developments and future research directions [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2006, 232 (2-4): 362-407.
- [2] Peckmann J, Thiel V. Carbon cycling at ancient methane-seeps [J]. *Chemical Geology*, 2004, 205 (3-4): 443-467.
- [3] 陈多福, 陈先沛, 陈光谦. 冷泉流体沉积碳酸盐岩的地质地球化学特征[J]. 沉积学报, 2002, 20(1): 34-40. [CHEN Duofu, CHEN Xianpei, CHEN Guangqian. Geology and geochemistry of cold seepage and venting-related carbonates [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2002, 20(1): 34-40.]
- [4] Dickens G R, O'Neil J R, Rea D K, et al. Dissociation of oceanic methane hydrate as a cause of the carbon isotope excursion at the end of the Paleocene [J]. *Paleoceanography*, 1995, 10(6): 965-971.
- [5] Kastner M, Claypool G, Robertson G. Geochemical constraints on the origin of the pore fluids and gas hydrate distribution at Atwater Valley and Keathley Canyon, northern Gulf of Mexico [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2008, 25(9): 860-872.
- [6] Cicerone R J, Oremland R S. Biogeochemical aspects of atmospheric methane [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 1988, 2(4): 299-327.
- [7] Niu M Y, Liang W Y, Wang F P. Methane biotransformation in the ocean and its effects on climate change: a review [J]. *Science China Earth Sciences*, 2018, 61(12): 1697-1713.
- [8] Reeburgh W S. Oceanic methane biogeochemistry [J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107(2): 486-513.
- [9] Regnier P, Dale A W, Arndt S, et al. Quantitative analysis of anaerobic oxidation of methane (AOM) in marine sediments: a modeling perspective [J]. *Earth-Science Reviews*, 2011, 106(1-2): 105-130.
- [10] Joye S B, Boetius A, Orcutt B N, et al. The anaerobic oxidation of methane and sulfate reduction in sediments from Gulf of Mexico cold seeps [J]. *Chemical Geology*, 2004, 205 (3-4): 219-238.
- [11] 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 [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(14): 2631-2647.
- [12] Chen Y F, Ussler III W, Hafslidason H, et al. Sources of methane inferred from pore-water $\delta^{13}\text{C}$ of dissolved inorganic carbon in Pock-

- mark G11, offshore Mid-Norway [J]. *Chemical Geology*, 2010, 275(3-4): 127-138.
- [13] Malinverno A, Pohlman J W. Modeling sulfate reduction in methane hydrate-bearing continental margin sediments: does a sulfate-methane transition require anaerobic oxidation of methane? [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2011, 12(7): Q07006.
- [14] Luo M, Chen L Y, Wang 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.
- [15] Hu Y, Luo M, Chen L Y, et al. Methane source linked to gas hydrate system at hydrate drilling areas of the South China Sea: porewater geochemistry and numerical model constraints [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2018, 168: 87-95.
- [16] Masuzawa T, Handa N, Kitagawa H, et al. Sulfate reduction using methane in sediments beneath a bathyal "cold seep" giant clam community off Hatsushima Island, Sagami Bay, Japan [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1992, 110(1-4): 39-50.
- [17] 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.
- [18] Dickens G R. Sulfate profiles and barium fronts in sediment on the Blake Ridge: present and past methane fluxes through a large gas hydrate reservoir [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65(4): 529-543.
- [19] Wang X D, Li N, Feng D, et al. Using chemical compositions of sediments to constrain methane seepage dynamics: a case study from Haima cold seeps of the South China Sea [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2018, 168: 137-144.
- [20] Boetius A, Ravensschlag K, Schubert C J, et al. A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane [J]. *Nature*, 2000, 407(6804): 623-626.
- [21] Peckmann J, Reimer A, Luth U, et al. Methane-derived carbonates and authigenic pyrite from the northwestern Black Sea [J]. *Marine Geology*, 2001, 177(1-2): 129-150.
- [22] Haese R R, Meile C, Van Cappellen P, et al. Carbon geochemistry of cold seeps: methane fluxes and transformation in sediments from Kazan mud volcano, eastern Mediterranean Sea [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2003, 212(3-4): 361-375.
- [23] Feng D, Roberts H H. Initial results of comparing cold-seep carbonates from mussel- and tubeworm-associated environments at Atwater Valley lease block 340, northern Gulf of Mexico [J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2010, 57(21-23): 2030-2039.
- [24] Chen D F, Cathles III L M, Roberts H H. The geochemical signatures of variable gas venting at gas hydrate sites [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2004, 21(3): 317-326.
- [25] Yang T, Jiang S Y, Yang J H, et al. Dissolved inorganic carbon (DIC) and its carbon isotopic composition in sediment pore waters from the Shenhu area, northern South China Sea [J]. *Journal of Oceanography*, 2008, 64(2): 303-310.
- [26] Ussler III W, Paull C K. Rates of anaerobic oxidation of methane and authigenic carbonate mineralization in methane-rich deep-sea sediments inferred from models and geochemical profiles [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 266(3-4): 271-287.
- [27] Treude T, Niggemann J, Kallmeyer J, et al. Anaerobic oxidation of methane and sulfate reduction along the Chilean continental margin [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(11): 2767-2779.
- [28] Snyder G T, Hiruta A, Matsumoto R, et al. Pore water profiles and authigenic mineralization in shallow marine sediments above the methane-charged system on Umitaka Spur, Japan Sea [J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2007, 54(11-13): 1216-1239.
- [29] Nöthen K, Kasten S. Reconstructing changes in seep activity by means of pore water and solid phase Sr/Ca and Mg/Ca ratios in pockmark sediments of the Northern Congo Fan [J]. *Marine Geology*, 2011, 287(1-4): 1-13.
- [30] 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.]
- [31] Sassen R, Roberts H H, Carney R, et al. Free hydrocarbon gas, gas hydrate, and authigenic minerals in chemosynthetic communities of the northern Gulf of Mexico continental slope: relation to microbial processes [J]. *Chemical Geology*, 2004, 205(3-4): 195-217.
- [32] Yang T, Jiang S Y, Ge L, 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.
- [33] 杨涛, 蒋少涌, 杨竞红, 等. 孔隙水中NH₄⁺和HPO₄²⁻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.]
- [34] Torres M E, Brumsack H J, Bohrmann G, et al. Barite fronts in continental margin sediments: a new look at barium remobilization in the zone of sulfate reduction and formation of heavy barites in diagenetic fronts [J]. *Chemical Geology*, 1996, 127(1-3): 125-139.
- [35] Castellini D G, Dickens G R, Snyder G T, et al. Barium cycling in shallow sediment above active mud volcanoes in the Gulf of Mexico [J]. *Chemical Geology*, 2006, 226(1-2): 1-30.
- [36] McQuay E L, Torres M E, Collier R W, et al. Contribution of cold seep barite to the barium geochemical budget of a marginal basin [J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2008, 55(6): 801-811.
- [37] Torres M E, McManus J, Huh C A. Fluid seepage along the San Clemente Fault scarp: basin-wide impact on barium cycling [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2002, 203(1): 181-194.
- [38] Riedinger N, Kasten S, Gröger J, et al. Active and buried authigenic barite fronts in sediments from the Eastern Cape Basin [J]. *Earth and*

- Planetary Science Letters*, 2006, 241 (3-4): 876-887.
- [39] 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]. *Geochimica*, 2020, 49(1): 108-118.]
- [40] Lin Q, Wang J S, Taladay K, et al. Coupled pyrite concentration and sulfur isotopic insight into the paleo sulfate-methane transition zone (SMTZ) in the northern South China Sea [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2016, 115: 547-556.
- [41] 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-48PC in Qiongdongnan Area, the north of the South China Sea, and their implication for gas hydrates [J]. *Geoscience*, 2010, 24(3): 534-544.]
- [42] 孙甜甜, 邬黛黛, 潘梦迪, 等. 南海北部琼东南盆地浅表层沉积物的地球化学特征及对沉积环境的指示[J]. 热带海洋学报, 2018, 37(4): 70-80. [SUN Tiantian, WU Daidai, PAN Mengdi, et al. Geochemical characteristics of surface sediments in the southern Qiongdongnan Basin of the northern South China Sea and its implication for sedimentary environment [J]. *Journal of Tropical Oceanography*, 2018, 37(4): 70-80.]
- [43] Wang J L, Wu S G, Kong X, et al. Subsurface fluid flow at an active cold seep area in the Qiongdongnan Basin, northern South China Sea [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2018, 168: 17-26.
- [44] Wang X, Wu S, Yuan S, et al. Geophysical signatures associated with fluid flow and gas hydrate occurrence in a tectonically quiescent sequence, Qiongdongnan Basin, South China Sea [J]. *Geofluids*, 2010, 10(3): 351-368.
- [45] Feng D, Chen D F. Authigenic carbonates from an active cold seep of the northern South China Sea: new insights into fluid sources and past seepage activity [J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2015, 122: 74-83.
- [46] Feng D, Qiu J W, Hu Y, et al. Cold seep systems in the South China Sea: an overview [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2018, 168: 3-16.
- [47] 何家雄, 夏斌, 孙东山, 等. 琼东南盆地油气成藏组合、运聚规律与勘探方向分析[J]. 石油勘探与开发, 2006, 33(1): 53-58. [HE Jiaxiong, XIA Bin, SUN Dongshan, et al. Hydrocarbon accumulation, migration and play targets in the Qiongdongnan Basin, South China Sea [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2006, 33(1): 53-58.]
- [48] 邬黛黛. 南海天然气水合物的早期成岩作用和地球化学特性研究[D]. 浙江大学博士学位论文, 2008. [WU Daidai. Early diagenesis records and geochemical characteristics of gas hydrate in the South China Sea[D]. Doctor Dissertation of Zhejiang University, 2008.]
- [49] Zhu W L, Huang B J, Mi L J, et al. Geochemistry, origin, and deep-water exploration potential of natural gases in the Pearl River Mouth and Qiongdongnan basins, South China Sea [J]. *AAPG Bulletin*, 2009, 93(6): 741-761.
- [50] 张启明, 胡忠良. 莺-琼盆地高温高压环境及油气运移机制[J]. 中国海上油气(地质), 1992, 6(1): 1-9. [ZHANG Qiming, HU Zhongliang. Hot, geopressured Yinggehai-Qiongdongnan Basin, its hydrocarbon migration [J]. *China Offshore oil and Gas (Geology)*, 1992, 6(1): 1-9.]
- [51] 刘建章, 王存武. 莺-琼盆地热流体及油气地质意义[J]. 天然气勘探与开发, 2004, 27(1): 12-15,7. [LIU Jianzhang, WANG Cunwu. Thermal fluid in Ying-Qiong Basin and its significance of oil-gas geology [J]. *Natural Gas Exploration & Development*, 2004, 27(1): 12-15,7.]
- [52] Ye J L, Wei J G, Liang J Q, et al. Complex gas hydrate system in a gas chimney, South China Sea [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2019, 104: 29-39.
- [53] 拜阳, 宋海斌, 关永贤, 等. 利用反射地震和多波束资料研究南海西北部麻坑的结构特征与成因[J]. 地球物理学报, 2014, 57(7): 2208-2222. [BAI Yang, SONG Haibin, GUAN Yongxian, et al. Structural characteristics and genesis of pockmarks in the northwest of the South China Sea derived from reflective seismic and multibeam data [J]. *Chinese Journal of Geophysics*, 2014, 57(7): 2208-2222.]
- [54] 刘斌, 刘胜旋. 南海北部陆坡气泡羽状流的发现: 多波束水体数据[J]. 海洋学报, 2017, 39(9): 83-89. [LIU Bin, LIU Shengxuan. Gas bubble plumes observed at north slope of South China Sea from multibeam water column data [J]. *Haiyang Xuebao*, 2017, 39(9): 83-89.]
- [55] 杨力, 刘斌, 徐梦婕, 等. 南海北部琼东南海域活动冷泉特征及形成模式[J]. 地球物理学报, 2018, 61(7): 2905-2914. [YANG Li, LIU Bin, XU Mengjie, et al. Characteristics of active cold seepages in Qiongdongnan Sea area of the northern South China Sea [J]. *Chinese Journal of Geophysics*, 2018, 61(7): 2905-2914.]
- [56] 赵斌, 刘胜旋, 李丽青, 等. 南海冷泉分布特征及油气地质意义[J]. 海洋地质前沿, 2018, 34(10): 32-43. [ZHAO Bin, LIU Shengxuan, LI Liqing, et al. Distribution pattern of cold seeps in South China Sea and its geological significance [J]. *Marine Geology Frontiers*, 2018, 34(10): 32-43.]
- [57] Huang Y Y, Feng J C, Xie Y, et al. Phase equilibrium characteristics of natural gas hydrate formation at the deep-water environment of “Haima” cold seep [J]. *Energy Reports*, 2022, 8: 5501-5509.
- [58] Liang Q Y, Hu Y, Feng D, et al. Authigenic carbonates from newly discovered active cold seeps on the northwestern slope of the South China Sea: constraints on fluid sources, formation environments, and seepage dynamics [J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2017, 124: 31-41.
- [59] Fang Y X, Wei J G, Lu H L, et al. Chemical and structural characteristics of gas hydrates from the Haima cold seeps in the Qiongdongnan Basin of the South China Sea [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2019, 182: 103924.
- [60] 陈多福, 李绪宣, 夏斌. 南海琼东南盆地天然气水合物稳定域分布特征及资源预测[J]. 地球物理学报, 2004, 47(3): 483-489. [CHEN Duofu, LI Xuxuan, XIA Bin. Distribution of gas hydrate stable zones and resource prediction in the Qiongdongnan basin of the South China Sea [J]. *Chinese Journal of Geophysics*, 2004, 47(3): 483-489.]
- [61] 杨涛, 蒋少涌, 赖鸣远, 等. 海洋沉积物孔隙水中溶解无机碳(DIC)的碳同位素分析方法[J]. 地球学报, 2005, 26(S1): 51-52. [YANG

- Tao, JIANG Shaoyong, LAI Mingyuan, et al. An analytical method for carbon isotopic composition of dissolved inorganic carbon (DIC) in pore waters from marine sediments [J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 2005, 26(S1): 51-52.]
- [62] 杨涛, 蒋少涌, 赖鸣远, 等. 连续流同位素质谱测定水中溶解无机碳含量和碳同位素组成的方法研究[J]. *地球化学*, 2006, 35(6): 675-680. [YANG Tao, JIANG Shaoyong, LAI Mingyuan, et al. Analytical method for concentration and carbon isotopic composition of dissolved inorganic carbon (DIC) by continuous flow-isotope ratio mass spectrometer [J]. *Geochimica*, 2006, 35(6): 675-680.]
- [63] Schulz H D. Quantification of early diagenesis: dissolved constituents in pore water and signals in the solid phase[M]//Schulz H D, Zabel M. *Marine Geochemistry*. Berlin Heidelberg: Springer, 2006.
- [64] Hu Y, Luo M, Liang Q Y, et al. Pore fluid compositions and inferred fluid flow patterns at the Haima cold seeps of the South China Sea [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2019, 103: 29-40.
- [65] Feng J X, Yang S X, Wang H B, et al. Methane source and turnover in the shallow sediments to the west of Haima cold seeps on the north-western slope of the South China Sea [J]. *Geofluids*, 2019, 2019: 1010824.
- [66] Hu Y, Feng D, Peckmann J, et al. The impact of diffusive transport of methane on pore-water and sediment geochemistry constrained by authigenic enrichments of carbon, sulfur, and trace elements: a case study from the Shenhu area of the South China Sea [J]. *Chemical Geology*, 2020, 553: 119805.
- [67] Borowski W S, Paull C K, Ussler III 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.
- [68] Thomas C J, Blair N E, Alperin M J, et al. Organic carbon deposition on the North Carolina continental slope off Cape Hatteras (USA) [J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2002, 49(20): 4687-4709.
- [69] Feng J X, Yang S X, Liang J Q, et al. Methane seepage inferred from the porewater geochemistry of shallow sediments in the Beikang Basin of the southern South China Sea [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2018, 168: 77-86.
- [70] 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.
- [71] Liu W N, Wu Z J, Xu S N, et al. Pore-water dissolved inorganic carbon sources and cycling in the shallow sediments of the Haima cold seeps, South China Sea [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2020, 201: 104495.
- [72] Wu L S, Yang S X, Liang J Q, 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.
- [73] 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[M]//Paull C K, Matsumoto R, Wallace P J, et al. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, Vol. 164. College Station: Ocean Drilling Program, 2000: 87-99.
- [74] Chatterjee S, Dickens G R, Bhatnagar G, et al. Pore water sulfate, alkalinity, and carbon isotope profiles in shallow sediment above marine gas hydrate systems: a numerical modeling perspective [J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2011, 116(B9): B09103.
- [75] Hong W L, Torres M E, Kim J H, et al. Towards quantifying the reaction network around the sulfate-methane-transition-zone in the Ulleung Basin, East Sea, with a kinetic modeling approach [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 140: 127-141.
- [76] 陈法锦, 陈建芳, 金海燕, 等. 南海表层沉积物与沉降颗粒物中有机碳的 $\delta^{13}C$ 对比研究及其古环境再造意义[J]. *沉积学报*, 2012, 30(2): 340-345. [CHEN Fajin, CHEN Jianfang, JIN Haiyan, et al. Correlation of $\delta^{13}C_{org}$ in surface sediments with sinking particulate matter in South China Sea and implication for reconstructing Paleo-environment [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2012, 30(2): 340-345.]
- [77] Huang B J, Xiao X M, Li X X. Geochemistry and origins of natural gases in the Yinggehai and Qiongdongnan basins, offshore South China Sea [J]. *Organic Geochemistry*, 2003, 34(7): 1009-1025.
- [78] Whiticar M J. Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane [J]. *Chemical Geology*, 1999, 161(1-3): 291-314.
- [79] 苏新, 陈芳, 于兴河, 等. 南海陆坡中新世以来沉积物特性与气体水合物分布初探[J]. *现代地质*, 2005, 19(1): 1-13. [SU Xin, CHEN Fang, YU Xinghe, et al. A pilot study on miocene through Holocene sediments from the continental slope of the South China Sea in correlation with possible distribution of gas hydrates [J]. *Geoscience*, 2005, 19(1): 1-13.]
- [80] Hu X P, Cai W J, Wang Y C, et al. Pore-water geochemistry of two contrasting brine-charged seep sites in the northern Gulf of Mexico continental slope [J]. *Marine Chemistry*, 2010, 118(3-4): 99-107.
- [81] Martin W R, McNichol A P, McCorkle D C. The radiocarbon age of calcite dissolving at the sea floor: estimates from pore water data [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(8): 1391-1404.
- [82] Hu X P, Burdige D J. Enriched stable carbon isotopes in the pore waters of carbonate sediments dominated by seagrasses: evidence for coupled carbonate dissolution and reprecipitation [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(1): 129-144.
- [83] Cangemi M, Di Leonardo R, Bellanca A, et al. Geochemistry and mineralogy of sediments and authigenic carbonates from the Malta Plateau, Strait of Sicily (Central Mediterranean): relationships with mud/fluid release from a mud volcano system [J]. *Chemical Geology*, 2010, 276(3-4): 294-308.
- [84] Gontharet S, Pierre C, Blanc-Valleron M M, et al. Nature and origin of diagenetic carbonate crusts and concretions from mud volcanoes and pockmarks of the Nile deep-sea fan (eastern Mediterranean Sea) [J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2007, 54(11-13): 1292-1311.
- [85] Haas A, Peckmann J, Elvert M, et al. Patterns of carbonate authigenesis at the Kouilou pockmarks on the Congo deep-sea fan [J]. *Marine Geology*, 2010, 268(1-4): 129-136.
- [86] Hovland M, Svensen H, Forsberg C F, et al. Complex pockmarks with

- carbonate-ridges off mid-Norway: products of sediment degassing [J]. *Marine Geology*, 2005, 218 (1-4): 191-206.
- [87] Kastner M, Elderfield H, Martin J B, et al. 25. Diagenesis and interstitial-water chemistry at the peruvian continental margin-major constituents and strontium isotopes [M]//Suess E, von Huene R. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results vol. 112. College Station: Ocean Drilling Porgram, 1990.
- [88] Meister P, Mckenzie J A, Vasconcelos C, et al. Dolomite formation in the dynamic deep biosphere: results from the Peru Margin [J]. *Sedimentology*, 2007, 54 (5): 1007-1032.
- [89] Burton E A. Controls on marine carbonate cement mineralogy: review and reassessment [J]. *Chemical Geology*, 1993, 105 (1-3): 163-179.
- [90] Mazzini A, Svensen H, Hovland M, et al. Comparison and implications from strikingly different authigenic carbonates in a Nyegga complex pockmark, G11, Norwegian Sea [J]. *Marine Geology*, 2006, 231 (1-4): 89-102.
- [91] Monnin C, Wheat C G, Dupre B, et al. Barium geochemistry in sediment pore waters and formation waters of the oceanic crust on the eastern flank of the Juan de Fuca Ridge (ODP Leg 168) [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2001, 2 (1): 2000GC000073.
- [92] 冯东, 陈多福. 海底沉积物孔隙水钡循环对天然气渗漏的指示[J]. *地球科学进展*, 2007, 22 (1): 49-57. [FENG Dong, CHEN Duofu. Barium cycling in pore water of seafloor sediment: indicator of methane fluxes [J]. *Advances in Earth Science*, 2007, 22 (1): 49-57.]
- [93] 冯俊熙, 杨胜雄, 梁金强, 等. 南海北部神狐东南海域沉积物孔隙水地球化学特征及其对天然气水合物的指示[J]. *海洋地质前沿*, 2017, 33 (7): 32-44. [FENG Junxi, YANG Shengxiong, LIANG Jinqiang, et al. Pore water geochemistry in shallow sediments from southeastern Shenhu Area of northern South China Sea and their implications for gas hydrate occurrence [J]. *Marine Geology Frontiers*, 2017, 33 (7): 32-44.]
- [94] Paull C K, Matsumoto R, Wallace P J. Proceedings of the ocean drilling program [R]. College Station: Ocean Drilling Program, 1996.
- [95] 郭黛黛, 叶瑛, 吴能友, 等. 琼东南盆地与甲烷渗漏有关的早期成岩作用和孔隙水化学组分异常[J]. *海洋学报*, 2009, 31 (2): 86-96. [WU Daidai, YE Ying, WU Nengyou, et al. Early diagenesis records and chemical composition abnormalities in pore water for methane-seep in sediments from the southern Qiongdong Basin [J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2009, 31 (2): 86-96.]