

DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2020021401

# 杭州湾沉积物中硫酸盐—甲烷转换带内的碳循环

贺行良<sup>1,2,3</sup>, 谭丽菊<sup>1</sup>, 段晓勇<sup>2,3</sup>, 印萍<sup>2,3</sup>, 谢永清<sup>4</sup>, 杨磊<sup>4</sup>, 董超<sup>4</sup>, 王江涛<sup>1</sup>

1. 中国海洋大学海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 青岛 266100
2. 青岛海洋科学与技术国家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. 中国地质调查局青岛海洋地质研究所, 青岛 266071
4. 浙江省水文地质工程地质大队, 宁波 315012

**摘要:** 杭州湾海底沉积物中蕴藏着大量的浅层生物气, 作为温室气体 CH<sub>4</sub> 的重要载体, 研究其甲烷厌氧氧化 (AOM) 及相关碳循环过程, 对正确评估浅层生物气的生态环境效应具有重要的科学意义。通过对 YS6 孔柱状沉积物孔隙水、顶空气等地球化学参数的测试分析, 基于质量平衡和碳同位素质量平衡原理, 利用“箱式模型”定量研究了硫酸盐—甲烷转换带 (SMTZ) 内的碳循环过程。结果表明: SMTZ 位于海底约 6~8 mbsf 沉积层, 其内部碳循环过程除了包含有机质的硫酸盐还原 (OSR)、AOM 和碳酸盐沉淀 (CP) 反应外, 还隐藏存在“AOM 生成的溶解无机碳 (DIC)”产甲烷反应 (CR), 反应速率分别为 9.14、7.42、4.36、2.72 mmol·m<sup>-2</sup>·a<sup>-1</sup>, 而有机质降解产甲烷反应 (ME) 未发生。各反应对 SMTZ 内孔隙水 DIC 的补充贡献率为 OSR>AOM>ME, 而对 DIC 的消耗贡献率 CP>CR。深部含甲烷沉积层向上扩散而来的 CH<sub>4</sub> 并不是驱动 SMTZ 内部 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 还原的唯一电子供体, CR 和 OSR 反应亦是导致进入 SMTZ 内硫酸盐扩散通量大于甲烷的重要因素, 且 SMTZ 下边缘沉积层出现明显的 <sup>13</sup>CH<sub>4</sub> 亏损亦与 CR 反应有关。本研究认为, 定量评估海底沉积物中 AOM 作用的相对强弱时, SMTZ 内可能存在的“隐藏的”产甲烷作用 (如 CR、ME 等) 不能忽视。

**关键词:** 甲烷厌氧氧化; 硫酸盐—甲烷转换带内碳循环; “隐藏的”产甲烷作用; 箱式模型; 杭州湾

**中图分类号:** P76 **文献标识码:** A

## Carbon cycle within the sulfate-methane transition zone in the marine sediments of Hangzhou Bay

HE Xingliang<sup>1,2,3</sup>, TAN Lijv<sup>1</sup>, DUAN Xiaoyong<sup>2,3</sup>, YIN Ping<sup>2,3</sup>, XIE Yongqing<sup>4</sup>, YANG Lei<sup>4</sup>, DONG Chao<sup>4</sup>, WANG Jiangtao<sup>1</sup>

1. Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China
2. Evaluation and Detection Technology Laboratory for Marine Mineral Resources, Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266237, China
3. Qingdao Institute of Marine Geology, Qingdao 266071, China
4. Zhejiang Institute of Hydrogeology and Engineering Geology, Ningbo 315012, China

**Abstract:** Large amount of shallow biogenic gas occurs in the marine sediments of Hangzhou Bay. As an important greenhouse gas and carbon carrier, methane and its anaerobic oxidation (AOM) and carbon cycle within the sulfate-methane transition zone (SMTZ) in marine sediments are of great significance for accurately assessment of the eco-environmental effects. Based on the test results and geochemical parameters, such as those from pore water and headspace gas in the YS6 sediment cores, following the principles of mass conservation and carbon isotope mass conservation, the internal carbon cycle in SMTZ for the YS6 was quantitatively studied with the “box model”. It is found that the SMTZ occurs in the 6~8 mbsf sediment layer. In addition to organoclastic sulfate reduction (OSR), AOM and carbonate precipitation (CP), there are concealed methanogenesis by carbon dioxide reduction of DIC produced from AOM (CR). However, methanogenesis from organic matter degradation (ME) almost not observed in the SMTZ-internal carbon cycling. The reaction rates of OSR, AOM, CP, CR and ME were 9.14 mmol·m<sup>-2</sup>·yr<sup>-1</sup>, 7.42 mmol·m<sup>-2</sup>·yr<sup>-1</sup>, 4.36 mmol·m<sup>-2</sup>·yr<sup>-1</sup>, 2.72 mmol·m<sup>-2</sup>·yr<sup>-1</sup> and 0.00 mmol·m<sup>-2</sup>·yr<sup>-1</sup>, respectively. The contribution rate of each reaction to pore water DIC in SMTZ was in an order of OSR>AOM>ME (ME=0), while the consumption rate was CP>CR. Methane diffused upward from deeper methane zone was not the only electron donor to drive the internal sulfate reduction (SR) in SMTZ. CR and OSR

**资助项目:** 国家地质调查项目“浙江中部海岸带综合地质调查”(DD20190276), “长江口等重点海岸带综合地质调查”(DD20160145); 国家自然科学基金“海洋沉积物中天然气水合物分解释放气体的氧化特性研究”(41406076); 浙江省地质矿产专项资金“浙江省海岸带重点区综合地质调查(嘉兴重点区)”(【省资】2017005)

**作者简介:** 贺行良(1982—), 男, 高级工程师, 主要研究方向为海洋生物地球化学, E-mail: 76791772@qq.com

**通讯作者:** 段晓勇(1987—), 男, 副研究员, 主要研究方向为环境地球化学, E-mail: duan-xy@qq.com

**收稿日期:** 2020-02-14; **改回日期:** 2020-03-17. 蔡秋蓉编辑

were also the important factors for sulfate flux into SMTZ to be greater than methane, and the obvious  $^{13}\text{C}$ -depletion of methane in the lower border of SMTZ was also related to the CR. When quantitatively evaluating the relative strength of AOM in marine sediments, the “cryptic” methanogenesis (such as CR, ME, etc.) in SMTZ cannot be ignored.

**Key words:** AOM; SMTZ-internal carbon cycling; cryptic methanogenesis; box model; Hangzhou Bay

海洋沉积物是地球上最大的甲烷储库<sup>[1]</sup>。但因大部分甲烷在海洋环境中发生厌氧氧化作用 (Anaerobic Oxidation of Methane, AOM), 从而导致大气中只有不到 2% 的甲烷是由海洋排放而来<sup>[2]</sup>。通常, 海洋沉积物中产生的甲烷在向上扩散过程中, 与浅层沉积物孔隙水中向下扩散的硫酸盐相遇后, 在甲烷氧化古菌和硫酸盐还原菌共同作用下发生 AOM, 导致硫酸盐和甲烷同时消耗, 呈现出一个相反的垂直浓度变化剖面, 并在沉积物层中形成硫酸盐—甲烷转换带 (Sulfate Methane Transition Zone, SMTZ)<sup>[3-5]</sup>。

以往研究大多认为, 在 SMTZ 内仅发生 AOM 反应, 而近期研究发现, 海底沉积层中向下扩散进入 SMTZ 的硫酸盐通量大于向上扩散的甲烷通量<sup>[6-7]</sup>, 表明 SMTZ 内部发生了有机质和甲烷共同竞争消耗硫酸盐的过程<sup>[8-9]</sup>。如在圣巴巴拉海盆就已发现 SMTZ 内部有 35%~45% 的  $\text{SO}_4^{2-}$  是通过有机质的硫酸盐还原作用 (Organoclastic Sulfate Reduction, OSR) 所消耗<sup>[9]</sup>。另外, Yoshinaga 等<sup>[10]</sup> 研究发现, 在 SMTZ 底部经常出现  $^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$  亏损, 是因为 SMTZ 内还“隐藏”着某种产甲烷反应, 如“AOM 生成的 DIC”二氧化碳还原产甲烷 (Carbon Dioxide Reduction, CR)、有机质降解产甲烷 (Methanogenesis from Organic matter degradation, ME) 和 AOM 逆反应产甲烷 (AOM back flux) 等<sup>[11-13]</sup>。正是由于海洋沉积物中 SMTZ 内部存在 AOM、OSR 和“隐藏的”产甲烷反应等生物地球化学过程的交叉耦合, 使其碳转化与碳循环过程十分复杂。Hong 等<sup>[14]</sup> 构建了一个基于化学计量学、扩散通量和同位素质量平衡的“箱式模型”, 并成功利用孔隙水地球化学参数定量估算了 AOM、OSR、CR 和 ME 等反应过程对郁陵海盆沉积物中 SMTZ 内碳循环的相对贡献。

杭州湾海底沉积物中蕴藏着大量的浅层生物气 (主要成分是  $\text{CH}_4$ ), 水深范围约 0~25 m, 作为一种海底天然气资源或一种海洋地质灾害因素已得到广泛关注<sup>[15]</sup>。但作为温室气体  $\text{CH}_4$  的重要载体, 海底浅层生物气又是一种潜在的气候致变因子, 其释放、迁移和扩散行为可能引发一系列的负面环境效应, 如温室效应的加剧、海洋生态环境恶化等。因此, 研究杭州湾海底沉积物中的甲烷厌氧氧化以

及相关的碳循环过程, 对正确评估浅层生物气的生态环境效应具有重要的理论意义。

本文对杭州湾 YS6 孔柱状沉积物样品进行了孔隙水部分阴阳离子 ( $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$ )、DIC 浓度及  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 、 $\text{CH}_4$  含量及  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$  等地球化学分析, 在此基础上利用“箱式模型”对硫酸盐—甲烷转换带内部  $\text{CH}_4$  和 DIC 的碳转化与碳循环过程进行定量研究, 以期为深刻认识杭州湾沉积物中甲烷的迁移与转化机制提供科学依据。

## 1 地质背景

杭州湾位于浙江省东北部, 西部湾顶连接钱塘江河口, 湾口北部与长江口南翼毗邻, 东、南部通过舟山群岛之间的潮汐水道与东海相通, 是一个典型的喇叭型强潮河口湾, 湾口宽约 95 km, 自口外向口内逐渐狭窄<sup>[16-17]</sup>。采样站位 YS 6 孔位于杭州湾内舟山群岛近岸海域 (图 1), 水深约 16 m, 是长江、钱塘江等河流携带陆源碎屑物质入海的主要沉积场所, 沉积有机质受陆源和海源物质输入综合影响<sup>[18]</sup>。研究区在第四纪的几次海进、海退过程中, 交替沉积了数套富含有机质的淤泥层和砂层。淤泥层中的有机质经厌氧菌的生物化学作用产生生物气 (主要成分是  $\text{CH}_4$ ), 并呈垂向多层化发育, 分布于海底

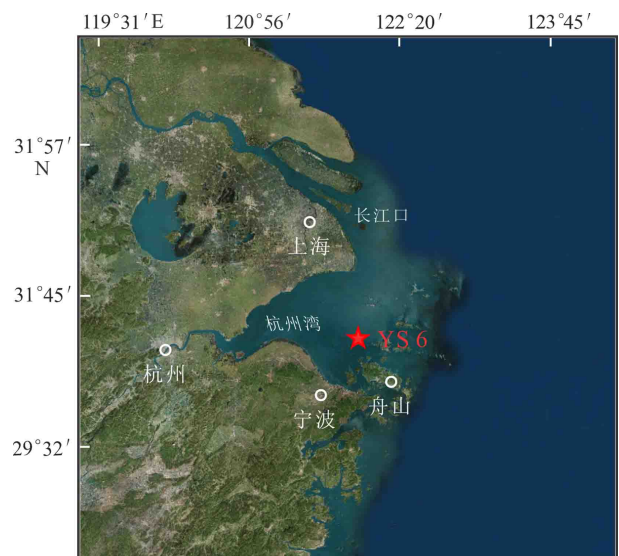


图 1 YS 6 站位位置

Fig.1 Map showing the locations of Core YS 6 in Hangzhou Bay

百米深度以内的全新统和上更新统地层中<sup>[19-20]</sup>。第四纪以来, 钱塘江沿海平原河口湾相沉积速率为 4~5 mm/a, 且长期处于稳定沉降过程中, 这种快速沉积、持续沉降作用导致沉积物中浅层生物气充足<sup>[19]</sup>。同时, 在地质历史时期的多次海进—海退旋回过程使得研究区沉积物孔隙水富含一定浓度的  $\text{SO}_4^{2-}$ , 为沉积物中生物气发生硫酸盐还原型 AOM 提供了物质基础。

## 2 样品与方法

YS6 站位沉积物柱状样于 2017 年 5 月利用旋转钻井技术钻取获得, 位于 30°19'32.54"N、121°54'03.39"E, 岩心柱总长 60.6 m, 直径 108 mm, 本文仅研究 0~30 mbsf (meter below seafloor) 层段。沉积物岩心钻获后, 在甲板上现场进行分割、观察与描述, 然后按 2 m 间隔进行沉积物孔隙水和顶空气等样品的采集, 但 18~30 mbsf 之间未采集孔隙水样品。所有分析测试工作均在中国地质调查局青岛海洋地质研究所实验测试室完成。

孔隙水样品利用 Rhizon 采样器进行采集。将其多孔聚合物管端插入沉积物中, 另一端与抽成真空的、干净的 20 mL 医用注射器相连, 大约 1~2 h 后, 每个样品获得 10~19 mL 的孔隙水。随后, 将获得的孔隙水样品分成两份, 分别保存在两个 10 mL 的玻璃瓶中, 并用氮气驱除玻璃瓶内顶部空间的空气。对其中一份水样注入 10  $\mu\text{L}$  饱和  $\text{HgCl}_2$  溶液以消除微生物活性, 用于溶解无机碳 (Dissolved inorganic carbon, DIC) 含量及其碳同位素分析。分析仪器为美国 Thermo Fisher 公司生产的 MAT253 型 GasBench II-IRMS 仪, 分析方法参照杨涛等<sup>[21-22]</sup>, 分析精度分别小于 0.5% 和 0.10‰。对另一份注入 0.1 mL  $\text{HNO}_3$  (8 mol/L) 以防止氧化还原和沉淀反应发生, 用于阴、阳离子浓度分析。其中,  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度利用美国戴安公司生产的 ICS-3000 型离子色谱仪进行测定<sup>[23]</sup>, 分析精度小于 2%;  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  浓度利用美国 Thermo Fisher 公司生产的 IRIS INTREPID II XSP 型全谱直读等离子体发射光谱仪 (ICP-AES) 进行测定<sup>[24]</sup>, 分析精度小于 3%。

为最大限度地降低沉积物岩心在长时间放置、取样过程中的气体逸散损失, 沉积物岩心钻取至甲板上以后, 现场迅速对沉积物顶空气样品进行采集。顶空气样品取自孔隙水相同或相邻的沉积物岩心层位, 利用头部被切割去除的一次性无菌医用注射器插取 35 mL 沉积物鲜样注入 50 mL 玻璃顶

空瓶内, 迅速加入 10 mL 饱和  $\text{NaCl}$  溶液后用丁基橡胶塞和铝盖密封, 倒置、避光保存。顶空气样品在采样工作完成后, 于一周内运抵实验室并完成气体成分及其碳、氢同位素组成的分析测试。分析仪器采用美国 Thermo Fisher 公司生产的 Ultra Trace 型气相色谱仪 (GC-TCD) 和 MAT253 型同位素比值质谱仪 (GC-GC Isolink-IRMS), 分析方法参照贺行良等<sup>[25-26]</sup>, 测定精度分别小于 3% 和 0.20‰。

## 3 碳循环模型与计算

### 3.1 箱式模型

沉积物中 SMTZ 内碳循环过程的研究采用“箱式模型”<sup>[14]</sup>, 该模型包括 5 个组分, 涉及 2 个固体组分 (有机碳、碳酸盐岩) 和 5 个溶解组分 ( $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{CH}_4$ 、DIC、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ )。基于在输入和输出速率、扩散通量之间的质量守恒, 7 个组分在 SMTZ 中参与碳循环的路径如图 2 所示。该模型的应用基于两个基本假设: 第一, 除 AOM、OSR、CR、ME、以及碳酸盐矿物沉淀 (Carbonate Precipitation, CP) 作用外, 其他反应对孔隙水中 DIC 的影响均忽略不计; 第二, 孔隙水  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  浓度剖面的变化完全是碳酸盐矿物沉淀与溶解的结果。“箱式模型”中所考虑的 5 个反应过程如下<sup>[14]</sup>:

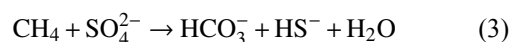
(1) 有机质的硫酸盐还原, OSR



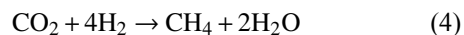
(2) 碳酸盐沉淀, CP



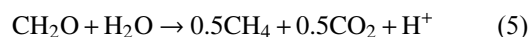
(3) 甲烷厌氧氧化, AOM



(4) “AOM 生成的 DIC”产甲烷, CR



(5) 有机质降解产甲烷, ME



需要说明的是, 在箱式模型中 OSR 反应 (式 1) 消耗了部分来自底层海水的  $\text{SO}_4^{2-}$  产生 DIC; AOM 反应 (式 3) 在 SMTZ 内同时消耗  $\text{CH}_4$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  产生 DIC, 继而引发 CP 反应发生, 消耗了大量来自底层海水的  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  (式 2)。ME 反应 (式 5) 产生的 DIC 直接来自于有机物的降解, 而 CR 反应 (式 4) 利用的 DIC 则由 AOM 产生, 与有机物的降解没有直接联系。  $F_{\text{CH}_4, \text{in}}$  表示自深部含甲烷沉积层扩散而来

的  $\text{CH}_4$  通量,与模型框架中考虑的任何反应无关。

### 3.2 质量平衡

考虑在 SMTZ 以上沉积层中  $\text{CH}_4$  含量、以及 SMTZ 以下沉积层中  $\text{SO}_4^{2-}$  含量均低于检出限,故实际计算中将假设  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{CH}_4$  在穿过 SMTZ 后均被完全消耗,即  $F_{\text{SO}_4,\text{out}}$  和  $F_{\text{CH}_4,\text{out}}$  可以忽略。因此,根据图 2 碳循环框架图,在 SMTZ 范围内,  $\text{SO}_4^{2-}$ 、DIC 和  $\text{CH}_4$  的质量平衡关系可用以下 3 个方程式(式 6—式 8)来表述:

$$F_{\text{SO}_4,\text{in}} = R_{\text{OSR-S}} + R_{\text{AOM}} \quad (6)$$

$$F_{\text{DIC},\text{in}} + R_{\text{ME-DIC}} + R_{\text{OSR-C}} + R_{\text{AOM}} = F_{\text{DIC},\text{out}} + R_{\text{CR}} + R_{\text{CP}} \quad (7)$$

$$F_{\text{CH}_4,\text{in}} + R_{\text{CR}} + R_{\text{ME-CH}_4} = R_{\text{AOM}} \quad (8)$$

式中:“F”表示扩散通量,“R”表示反应速率,“in”和“out”指示  $\text{SO}_4^{2-}$ 、DIC 和  $\text{CH}_4$  扩散进出 SMTZ 的相对传输方向;  $R_{\text{AOM}}$  为甲烷厌氧氧化反应速率、 $R_{\text{CR}}$  为“AOM 生成的 DIC”产甲烷反应速率、 $R_{\text{CP}}$  为碳酸盐沉淀反应速率、 $R_{\text{ME-DIC}}$  为有机质降解产甲烷作用中 DIC 的生成速率、 $R_{\text{OSR-S}}$  和  $R_{\text{OSR-C}}$  分别为 OSR 作用中硫酸盐的消耗速率和 DIC 的生成速率,根据反应式(1)中的化学计量关系可知:

$$R_{\text{OSR-C}} = 2 \times R_{\text{OSR-S}} \quad (9)$$

假定孔隙水溶解组分的浓度梯度变化属于稳定状态,则孔隙水中经扩散通过 SMTZ 的 5 个溶解组分( $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、DIC、 $\text{CH}_4$  和  $\text{SO}_4^{2-}$ )的扩散通量可根据 Fick 第一定律来计算<sup>[27-28]</sup>,计算公式如下:

$$F_X = -\varphi \cdot D_X \frac{\partial C_X}{\partial Z} \quad (10)$$

式中,  $F_X$  为扩散速率( $\text{mmol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ ),  $\varphi$  为沉积物孔隙度(平均约 0.528,另文发表),  $D_X$  为某组分  $X$  在沉积物中的扩散系数( $\text{cm}^2 \cdot \text{d}^{-1}$ ),  $C_X$  为某组分  $X$  的浓度( $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $Z$  为沉积物深度(m),  $\frac{\partial C_X}{\partial Z}$  为某组分  $X$  在沉积物中随深度变化的浓度梯度( $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ),根据浓度随深度变化的线性回归计算。扩散系数( $D_X$ )根据以下公式计算<sup>[28]</sup>:

$$D_X = \frac{D_0}{1 - \ln(\varphi^2)} \quad (11)$$

式中,  $D_0$  为某组分在海水中的扩散系数,根据研究区海水温度取约 20 °C 时的值<sup>[29]</sup>。

扩散进出 SMTZ 内  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  的净通量用  $R_{\text{CP}}$  表示,可根据公式(12)进行计算<sup>[30-31]</sup>:

$$R_{\text{CP}} = F_{\text{Ca}} + F_{\text{Mg}} = F_{\text{Ca},\text{in}} + F_{\text{Mg},\text{in}} - F_{\text{Ca},\text{out}} - F_{\text{Mg},\text{out}} \quad (12)$$

### 3.3 碳同位素质量平衡

各组分在扩散通过 SMTZ 时,除保持质量平衡外,轻、重碳同位素( $^{12}\text{C}$  和  $^{13}\text{C}$ )质量平衡关系依然成立。根据式(7)和(8)有以下同位素质量平衡方程成立:

$$^{12}F_{\text{DIC},\text{in}} + ^{12}R_{\text{OSR-C}} + ^{12}R_{\text{ME-DIC}} + ^{12}R_{\text{AOM}} = ^{12}F_{\text{DIC},\text{out}} + ^{12}R_{\text{CR}} + ^{12}R_{\text{CP}} \quad (13)$$

$$^{13}F_{\text{DIC},\text{in}} + ^{13}R_{\text{OSR-C}} + ^{13}R_{\text{ME-DIC}} + ^{13}R_{\text{AOM}} = ^{13}F_{\text{DIC},\text{out}} + ^{13}R_{\text{CR}} + ^{13}R_{\text{CP}} \quad (14)$$

$$^{12}F_{\text{CH}_4,\text{in}} + ^{12}R_{\text{CR}} + ^{12}R_{\text{ME-CH}_4} = ^{12}R_{\text{AOM}} \quad (15)$$

$$^{13}F_{\text{CH}_4,\text{in}} + ^{13}R_{\text{CR}} + ^{13}R_{\text{ME-CH}_4} = ^{13}R_{\text{AOM}} \quad (16)$$

另外,基于碳同位素质量平衡的考虑,结合测量得到的  $\text{CH}_4$  和 DIC 等组分的碳同位素比值,可分别估算  $\text{CH}_4$  和 DIC 的重碳( $^{13}\text{C}$ )和轻碳( $^{12}\text{C}$ )的扩散传输量。例如,可按方程式(17)来计算  $^{12}\text{C}_{\text{DIC}}$  和  $^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  的浓度分布:

$$^{12}C_{\text{DIC}} = \frac{C_T}{(1 + r_{\text{DIC}})}$$

$$^{13}C_{\text{DIC}} = C_T - ^{12}C_{\text{DIC}} \quad (17)$$

式中:  $C_T$  表示 DIC 的总浓度,  $r_{\text{DIC}}$  是通过同位素值计算的 DIC 重碳( $^{13}\text{C}$ )和轻碳( $^{12}\text{C}$ )的浓度比值( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ),根据公式(18)计算:

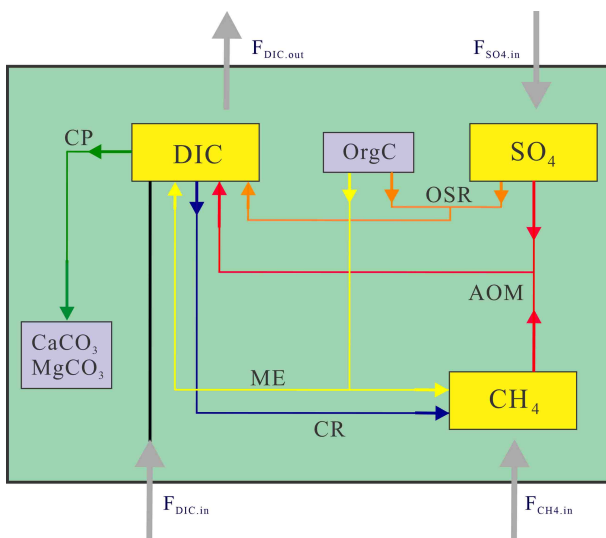


图 2 SMTZ 内碳循环“箱式模型”图<sup>[14]</sup>

溶解组分用黄色框表示,固体组分用灰色框表示;灰线箭头表示模型域之外的 DIC、 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{CH}_4$  的输入/输出;5 个主要反应路径 AOM、OSR、CR、ME 和 CP 分别用不同颜色的箭头标识。

Fig.2 Illustration of box model for SMTZ-internal carbon cycling<sup>[14]</sup>

The dissolved components are shown in yellow and the solid components in gray; The gray arrow represents the input/output of DIC,  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{CH}_4$  outside the box model; The reaction paths of AOM, OSR, CR, ME and CP are marked by different colored arrows.

$$r_{DIC} = \left( \frac{\delta^{13}C_{DIC}}{1000} + 1 \right) \times r_{std} \quad (18)$$

式中:  $r_{std}$  是碳同位素基准标准物质 VPDB 的重碳 ( $^{13}C$ ) 和轻碳 ( $^{12}C$ ) 的比值 ( $^{13}C/^{12}C$ ), 取  $r_{std} = 0.0112372$ 。其他组分重碳 ( $^{13}C$ ) 和轻碳 ( $^{12}C$ ) 的浓度比值 (如  $r_{CH_4}$ 、 $r_{OM}$  等) 根据式 (18) 类推。

“箱式模型”中的 5 个反应式 (式 1—式 5) 中的碳同位素分馏情况是理解 SMTZ 内碳循环过程的基础。5 个组分之间通过包含不同程度碳同位素分馏的 5 个化学反应相关联, 其中反应物和产物之间的碳同位素分馏效应可按公式 (19) 计算:

$$\alpha = \frac{r_r}{r_p} \quad (19)$$

式中,  $r_r$  和  $r_p$  分别为化学反应式中反应物和产物的碳同位素比率 ( $^{13}C/^{12}C$ )。

若 5 种化学反应按稳态一级反应考虑, 则同位素分馏效应 ( $\alpha$ ) 还可用轻同位素的速率常数 ( $k^L$ ) 与重同位素的速率常数 ( $k^H$ ) 的比值来表示<sup>[32]</sup>:

$$\alpha = \frac{k^L}{k^H} \quad (20)$$

因此, 各组分轻、重同位素的反应速率, 将根据式 (19) 和式 (20) 计算如下<sup>[14]</sup>:

$$^{12}R_{OSR-S} = \frac{1}{2} f \cdot ^{12}R_{OM} \quad (21)$$

$$^{12}R_{OSR-C} = f \cdot ^{12}R_{OM}$$

$$^{13}R_{OSR-C} = ^{12}R_{OSR-C} \cdot r_{OM} \quad (22)$$

$$^{12}R_{AOM} = F_{SO_4.in} - ^{12}R_{OSR-S}$$

$$^{13}R_{AOM} = ^{12}R_{AOM} \times \frac{r_{CH_4-SMTZ}}{\alpha_{AOM}} \quad (23)$$

$$^{12}R_{ME-CH_4} = ^{12}R_{ME-DIC} = \frac{1}{2} ^{12}R_{ME} = \frac{1}{2} (1-f) \cdot ^{12}R_{OM}$$

$$^{13}R_{ME-CH_4} = ^{12}R_{ME-CH_4} \cdot r_{CH_4-bot}$$

$$^{13}R_{ME-DIC} = ^{12}R_{ME-DIC} \cdot r_{DIC-bot} \quad (24)$$

$$^{12}R_{CP} = F_{Ca/Mg} / (1 + r_{DIC-SMTZ})$$

$$^{13}R_{CP} = F_{Ca/Mg} - ^{12}R_{CP} \quad (25)$$

式中,  $R_{OM}$  表示有机质通过 OSR 和 ME 作用的降解速率:

$$R_{OM} = R_{OSR-C} + R_{ME} \quad (26)$$

$f$  表示有机质通过 OSR 作用降解的质量分数;  $\alpha_{AOM}$  为 AOM 过程中的同位素分馏系数;  $r$  为有机质、DIC、 $CH_4$  等组分在 SMTZ 处的  $^{13}C$  与  $^{12}C$  的比值, 根据式 (18) 计算。

结合式 (13) 与  $^{12}R_{OM} = ^{12}R_{OSR-C} + ^{12}R_{ME}$  可推导出:

$$^{12}R_{OM} = \frac{^{12}F_{DIC.out} - ^{12}F_{DIC.in} + ^{12}R_{CR} + ^{12}R_{CP} - ^{12}R_{AOM}}{f + 0.5(1-f)} \quad (27)$$

$$^{13}R_{OM} = ^{12}R_{OM} \times r_{OM}$$

同时, 为描述 CR 过程利用 AOM 产生的 DIC 生成甲烷 (式 4) 的反应速率, 假设在 SMTZ 内 CR 的速率与 AOM 的速率成正比, 比例系数为  $b$ , 则有方程式 (28) 成立:

$$^{12}R_{CR} = b ^{12}R_{AOM}$$

$$^{13}R_{CR} = b ^{13}R_{AOM} \times \frac{1}{\alpha_{CR}} \quad (28)$$

式中,  $b$  为比例系数, 为 0~1;  $\alpha_{CR}$  表示 CR 作用同位素分馏系数, 可根据沉积物岩心底层 (此层碳同位素维持在一个较为固定的值, YS6 孔约为 20~30 mbsf 层段, 见图 3) 的 DIC 和  $CH_4$  同位素值估算, 即:

$$\alpha_{CR} = 1 + (\delta^{13}C_{DIC-bot} - \delta^{13}C_{CH_4-bot}) \times 1000 \quad (29)$$

通常, 在 SMTZ 处的甲烷浓度 ( $^{13}C_{CH_4-SMTZ}$  和  $^{12}C_{CH_4-SMTZ}$ ) 接近于零, 可视为远低于底部甲烷浓度 ( $^{13}C_{CH_4-bot}$  和  $^{12}C_{CH_4-bot}$ )。因此, 可以将轻、重甲烷的通量比 ( $^{13}F_{CH_4.in}/^{12}F_{CH_4.in}$ ) 近似等同于底层轻、重甲烷的浓度比  $^{13}C_{CH_4-bot}/^{12}C_{CH_4-bot}$ , 故根据方程式 (15) 和 (16), 可得以下关系式:

$$\begin{aligned} \frac{^{13}F_{CH_4.in}}{^{12}F_{CH_4.in}} &= \frac{\frac{^{13}C_{CH_4-bot} - ^{13}C_{CH_4-SMTZ}}{L}}{\frac{^{12}C_{CH_4-bot} - ^{12}C_{CH_4-SMTZ}}{L}} \approx \frac{^{13}C_{CH_4-bot}}{^{12}C_{CH_4-bot}} \\ &= r_{CH_4-bot} = \frac{^{13}R_{AOM} - ^{13}R_{CR} - ^{13}R_{ME-CH_4}}{^{12}R_{AOM} - ^{12}R_{CR} - ^{12}R_{ME-CH_4}} \quad (30) \end{aligned}$$

式中,  $L$  为  $C_{CH_4-SMTZ}$  与  $C_{CH_4-bot}$  之间的深度。

联合方程式 (28) 和 (30), 可推导得到  $b$  的计算公式如下:

$$b = \frac{(^{13}R_{AOM} - ^{13}R_{ME-CH_4}) - (^{12}R_{AOM} - ^{12}R_{ME-CH_4}) \cdot r_{CH_4-bot}}{^{13}R_{AOM} / \alpha_{CR} - ^{12}R_{AOM} \times r_{CH_4-bot}} \quad (31)$$

## 4 结果与讨论

### 4.1 孔隙水溶解组分的垂向分布及对 AOM 的指示

孔隙水部分阴阳离子 ( $SO_4^{2-}$ 、 $Ca^{2+}$  和  $Mg^{2+}$ )、DIC 与  $\delta^{13}C_{DIC}$ 、 $CH_4$  与  $\delta^{13}C_{CH_4}$ 、 $\delta^{13}C_{CO_2}$  等地化参数的垂直分布剖面如图 3 所示。从图 3 可知, 研究区沉积层中  $SO_4^{2-}$  和  $CH_4$  呈现出一个相反的垂直浓度变化剖面, 于海底约 6~8 mbsf 深度形成硫酸盐—甲烷过渡带 (SMTZ, 图 3 中阴影层)。尽管沉积物孔隙

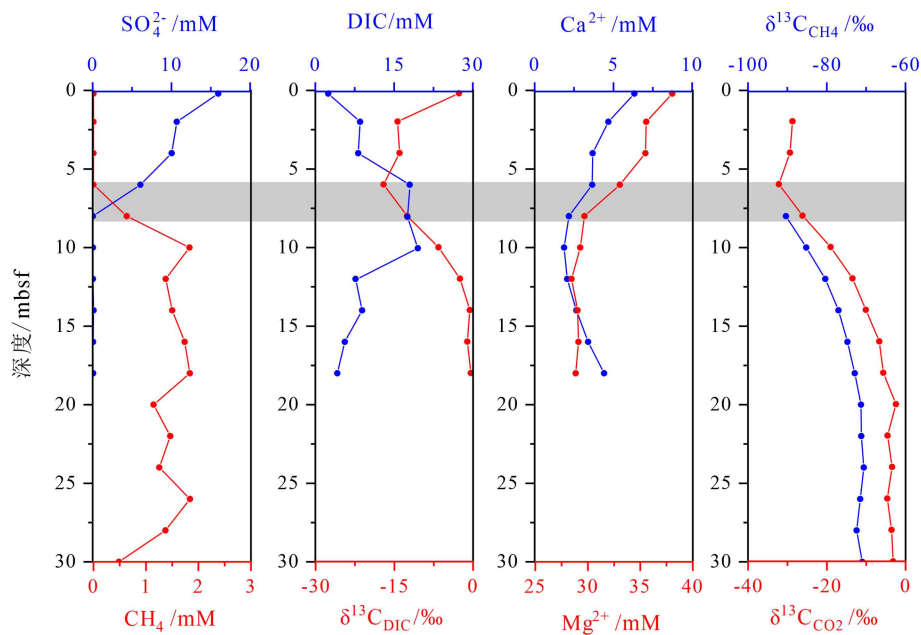


图3 YS6孔孔隙水部分溶解组分的垂直分布剖面  
阴影为SMTZ示意层; 0 mbsf处为底层海水数据。

Fig.3 Pore water profiles of Core YS6

Yellow shaded layer for SMTZ; Green shaded layer for MEZ; the data of 0 mbsf from bottom water.

水和顶空气样品的采集分辨率较低,但仍可直观看出: 0~8 mbsf沉积层中  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度从底层海水浓度 (15.95 mM) 呈近似线性梯度地降低至检出限 (0.20 mM) 以下,并在 SMTZ 以下始终小于检出限; 6~10 mbsf 沉积层中  $\text{CH}_4$  含量从 0 mM 近线性增加至 1.83 mM,且在 10~30 mbsf 层段均含有甲烷,含量为 0.48~1.84 mM,为含甲烷沉积层。

此外,从图3还可看出,孔隙水 DIC 含量随深度增加而呈“先升后降”的变化规律,在 SMTZ 层位对应着 DIC 含量的高值水平(约 18 mM); 而  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  的垂直分布与 DIC 大致呈“镜像”关系,在 SMTZ 层位出现最低值(约 -17‰, VPDB)。在 10 mbsf 以下沉积层中, DIC 含量骤降至接近底层海水浓度 (2.46 mM)、且  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  逐渐升高至超过底层海水水平 (-2.66‰, VPDB),表明此层段可能存在着较强的二氧化碳还原途径的微生物产甲烷作用。 $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  的垂直分布剖面大致呈“先降后升”的规律,在 SMTZ 层位以上  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  含量水平从底层海水浓度 6.33 和 38.04 mM 分别下降至约 2.0 和 30 mM, SMTZ 层位以下又表现出一定程度的升高趋势,这可能与含甲烷沉积层中因 DIC 生成甲烷导致碳酸盐矿物溶解、或因 DIC 含量低时碳酸盐矿物结晶慢等有关。

从反应方程式(3)可知, AOM 作用将会引起 SMTZ 内孔隙水  $\text{HCO}_3^-$  浓度升高,导致 DIC 含量增

加、以及  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  生成自生碳酸盐矿物出现浓度负异常<sup>[33-34]</sup>。因此,根据 YS6 孔 SMTZ 层位出现 DIC 高值、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  低值的分布特征,表明研究区海底约 6~8 mbsf 沉积层中发生了 AOM。

从  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$  的垂直分布特征(图3)还可发现: 在 SMTZ 层位, AOM 作用达到最大值时,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$  呈现出最小值(约 -90.3‰, VPDB),较深部含甲烷沉积层(约 20~30 mbsf)的甲烷碳同位素值(平均 -71.3‰, VPDB)偏负约 20‰,即 SMTZ 处  $\text{CH}_4$  表现出明显的亏损  $^{13}\text{C}$  现象。这种现象在卡斯卡迪亚边缘、墨西哥湾、智利边缘、奥尔胡斯湾等海底沉积物中 SMTZ 处亦被发现<sup>[7,10]</sup>。然而,甲烷发生 AOM 时,由于优先消耗  $^{12}\text{C}$ ,氧化后剩余留存在 SMTZ 内的  $\text{CH}_4$  应当富集  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$  值应变重<sup>[35-36]</sup>。Beulig 等<sup>[7]</sup> 和 Yoshinaga 等<sup>[10]</sup> 研究认为,出现  $^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$  亏损的原因可能是因为在 SMTZ 内部或下边缘存在着某种“隐藏的”产甲烷过程,微生物产甲烷作用对碳同位素的分馏效应常常导致最小  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$  值在 SMTZ 处出现。

#### 4.2 孔隙水溶解组分经 SMTZ 的扩散通量及其指示

根据孔隙水  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、DIC、 $\text{CH}_4$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度的垂直分布数据,按照 Fick 第一定律(式 10 和 11) 计算得到各溶解组分进出 SMTZ 的扩散通量列于表 1 中。从表 1 可知,扩散进入 SMTZ 内的  $\text{SO}_4^{2-}$  通

表 1 孔隙水部分溶解组分的扩散通量

组分	扩散系数 $D_0/(\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1})$	扩散通量 $F/(\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1})$	符号
$\text{SO}_4^{2-}$	8.91E-10	11.87	$F_{\text{SO}_4.\text{in}}$
$\text{CH}_4$	1.39E-09	4.65	$F_{\text{CH}_4.\text{in}}$
$\text{Ca}^{2+}$	6.72E-10	2.29	$F_{\text{Ca}.\text{in}}$
		0.76	$F_{\text{Ca}.\text{out}}$
$\text{Mg}^{2+}$	5.91E-10	4.15	$F_{\text{Mg}.\text{in}}$
		1.33	$F_{\text{Mg}.\text{out}}$
DIC	9.89E-10	16.72	$F_{\text{DIC}.\text{out}}$
		7.23	$F_{\text{DIC}.\text{in}}$

量为  $11.87 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ 、 $\text{CH}_4$  通量为  $4.65 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ ， $\text{SO}_4^{2-}$  通量为  $\text{CH}_4$  通量的 2.5 倍。此外，依表 1 数据还可计算得到在 SMTZ 内部消耗的  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  净通量 (公式 12) 为  $4.35 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ 、DIC 净通量 ( $\Delta F_{\text{DIC}} = F_{\text{DIC}.\text{in}} - F_{\text{DIC}.\text{out}}$ ) 为  $9.49 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ ，两者的消耗量并不具质量守恒规律。可见，在 SMTZ 内部可能存在碳酸盐沉淀之外的某种 DIC 碳源的消耗过程 (如 CR 等)。

### 4.3 SMTZ 内碳循环反应速率及其指示

根据 SMTZ 内碳循环过程中轻、重碳同位素的质量守恒原则，取甲烷发生 AOM 时碳同位素分馏系数的平均值  $\alpha_{\text{AOM}} = 1.017$  ( $\alpha_{\text{AOM}}$  变化区间为  $1.004 \sim 1.030$ <sup>[14,35]</sup>) 按照 3.3 节的计算方法分别计算了 OSR 反应质量分数 ( $f$ ) 为 0.00、0.50 和 1.00 时  $R_{\text{AOM}}$ 、 $R_{\text{CR}}$ 、 $R_{\text{CP}}$ 、 $R_{\text{OM}}$ 、 $R_{\text{ME}}$ 、 $R_{\text{ME-CH}_4}$ 、 $R_{\text{ME-DIC}}$  和  $R_{\text{OSR-C}}$  等轻、重碳同位素反应速率 ( $^{12}\text{C}$  和  $^{13}\text{C}$ ) 和总反应速率，结果如表 2。

表 2 SMTZ 内轻、重碳同位素反应速率和总反应速率

项目	参数	计算结果	
轻、重 DIC 通量 ( $\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ )	$^{12}\text{F}_{\text{DIC}.\text{out}}$	-16.53	
	$^{12}\text{F}_{\text{DIC}.\text{in}}$	-7.15	
	$^{13}\text{F}_{\text{DIC}.\text{out}}$	-0.18	
	$^{13}\text{F}_{\text{DIC}.\text{in}}$	-0.08	
	碳同位素值 (‰)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{OM}}$	-23.32
		$\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4\text{-SMTZ}}$	-90.34
$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC-SMTZ}}$		-17.04	
$\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4\text{-bottom}}$		-71.31	

续表 2

项目	参数	计算结果		
$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比值	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC-bottom}}$	-0.42		
	$r_{\text{std}}$	0.011 237		
分馏系数	$r_{\text{OM}}$	0.010 975		
	$r_{\text{CH}_4\text{-SMTZ}}$	0.010 222		
反应分数	$r_{\text{DIC-SMTZ}}$	0.011 046		
	$r_{\text{CH}_4\text{-bottom}}$	0.010 436		
轻同位素反应速率 ( $\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ )	$r_{\text{DIC-bottom}}$	0.011 232		
	$\alpha_{\text{CR}}$	1.070 9		
重同位素反应速率 ( $\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ )	$\alpha_{\text{AOM}}$	1.017 0		
	$f$	0.00	0.50	1.00
总反应速率 ( $\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ )	$b$	0.37	0.37	0.37
	$^{12}\text{R}_{\text{AOM}}$	11.87	9.26	7.35
	$^{12}\text{R}_{\text{CR}}$	4.35	3.39	2.69
	$^{12}\text{R}_{\text{CP}}$	4.31	4.31	4.31
	$^{12}\text{R}_{\text{OM}}$	12.34	10.44	9.04
	$^{12}\text{R}_{\text{ME}}$	12.34	5.22	0.00
	$^{12}\text{R}_{\text{ME-CH}_4}$	6.17	2.61	0.00
	$^{12}\text{R}_{\text{ME-DIC}}$	6.17	2.61	0.00
	$^{12}\text{R}_{\text{OSR-C}}$	0.00	5.22	9.04
	$^{13}\text{R}_{\text{AOM}}$	0.12	0.09	0.07
	$^{13}\text{R}_{\text{CR}}$	0.04	0.03	0.03
	$^{13}\text{R}_{\text{CP}}$	0.05	0.05	0.05
甲烷通量绝对差值 ( $\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ )	$^{13}\text{R}_{\text{OM}}$	0.14	0.11	0.10
	$^{13}\text{R}_{\text{ME}}$	0.14	0.06	0.00
	$^{13}\text{R}_{\text{ME-CH}_4}$	0.06	0.03	0.00
	$^{13}\text{R}_{\text{ME-DIC}}$	0.07	0.03	0.00
	$^{13}\text{R}_{\text{OSR-C}}$	0.00	0.06	0.10
	$\Delta F_{\text{CH}_4}$	3.29	1.36	0.06

注:  $\Delta F_{\text{CH}_4} = F_{\text{CH}_4.\text{in}} - (R_{\text{AOM}} - R_{\text{CR}} - R_{\text{ME-CH}_4})$ 。

从表2计算结果不难发现:仅当 $f=1.00$ 时,利用“箱式模型”经轻、重碳同位素( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ )质量平衡(3.3节)和Fick第一定律(3.2节)计算得到的甲烷扩散通量( $F_{\text{CH}_4}$ )几乎无差异,绝对差值 $\Delta F_{\text{CH}_4}=0.06\text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ (表1)。 $f=1.00$ 时,参与SMTZ内碳循环的AOM、CR、CP、OSR和ME 5种反应的总反应速率分别为7.42、2.72、4.36、9.14和0.00 $\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ 。由此可见,YS6孔柱状沉积物中SMTZ内部的确存在着一个“隐藏的”产甲烷过程——即CR, SMTZ内碳循环主要是OSR、AOM、CR和CP 4种生物地球化学作用的耦合过程,而ME可视作未发生。

#### 4.4 SMTZ内DIC碳库的“源—汇”贡献分析

利用5种反应(AOM、OSR、CR、ME和CP)对DIC的生成或消耗的总反应速率( $R_{\text{AOM}}$ 、 $R_{\text{OSR-C}}$ 、 $R_{\text{CR}}$ 、 $R_{\text{ME-DIC}}$ 和 $R_{\text{CP}}$ )与DIC净扩散通量( $\Delta F_{\text{DIC}}=F_{\text{DIC.in}}-F_{\text{DIC.out}}$ )的比值,评估了参与碳循环的各途径对SMTZ内部沉积物孔隙水DIC碳库的“源—汇”相对贡献率(图4)。其中,AOM、OSR和ME作用对孔隙水DIC生成的贡献 $\text{OSR}>\text{AOM}>\text{ME}$ ,相对贡献率分别为0.78、0.96和0.00,而CR和CP作用对孔隙水DIC消耗的贡献 $\text{CP}>\text{CR}$ ,相对贡献率分别为0.29和0.46。

正是因为SMTZ内部存在着一个“隐藏的”产甲烷过程——CR,该过程引起的碳同位素分馏效应远大于AOM过程<sup>[7,13,37]</sup>,从而导致SMTZ内部或边缘沉积层中 $\text{CH}_4$ 出现明显的 $^{13}\text{C}$ 亏损现象( $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4\text{-SMTZ}}$ 约为 $-90.3\%$ ),较深部含甲烷沉积层亏损量 $\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}\approx 20\%$ (图3)。此外,为了平衡CR作用对DIC碳库的消耗,必然促进有机质的OSR降解作用进一步增强,导致OSR生成DIC的贡献率较高, $R_{\text{OSR-C}}$ 表现出高值(图4)。

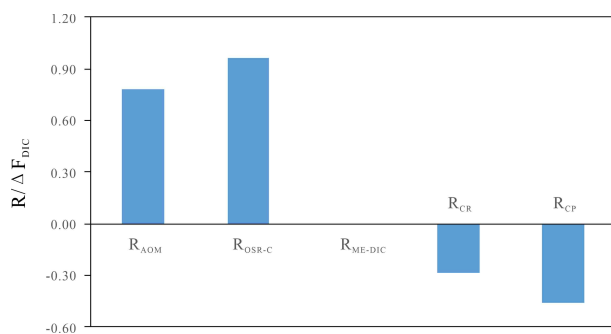


图4 5种反应对SMTZ内DIC碳库的相对贡献率

Fig.4 The relative contribution of each reaction to pore water DIC in SMTZ

#### 4.5 SMTZ内碳循环过程的研究意义

通常,沉积物顶空气样品在采集过程中可能会出现一定程度的脱气逸散,导致直接利用甲烷浓度剖面数据计算得到的 $\text{CH}_4$ 扩散通量被低估<sup>[14,38]</sup>。从图3可知,SMTZ下方 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 随深度分布曲线呈现出光滑的、渐变式的“凹凸”剖面,以及两者之间具有相对稳定的差值( $\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4\text{-CO}_2}=\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}-\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}\approx -67\%$ ),表明采样过程中并未因脱气作用导致明显的碳同位素分馏<sup>[39]</sup>。因此,3.3节碳同位素质量平衡法计算得到的甲烷通量基本可靠。根据轻、重碳同位素( $^{12}\text{C}$ 和 $^{13}\text{C}$ )质量平衡和Fick第一定律计算得到的甲烷通量之间几乎无差异( $\Delta F_{\text{CH}_4}=F_{\text{CH}_4.in}-(R_{\text{AOM}}-R_{\text{CR}}-R_{\text{ME-CH}_4})\approx 0$ ,表2),表明YS6孔在沉积物顶空气样品采集过程中,甲烷气体发生逸散的程度基本可以忽略。因此,由于穿过YS6孔沉积物中SMTZ的硫酸盐通量大于甲烷通量,表明深部含甲烷气层向上扩散而来的 $\text{CH}_4$ 并不是驱动SMTZ内部 $\text{SO}_4^{2-}$ 还原的唯一电子供体。

根据SMTZ内碳循环研究结果可发现,导致硫酸盐通量大于甲烷通量的原因有两种:一是,SMTZ内有机质直接通过OSR作用消耗了部分 $\text{SO}_4^{2-}$ ;二是,间接通过“隐藏的”产甲烷作用(CR)为SMTZ内部提供了额外的 $\text{CH}_4$ ,从而“隐蔽地”发生了额外的AOM反应消耗了部分 $\text{SO}_4^{2-}$ 。正如扩散进入SMTZ中的甲烷通量( $F_{\text{CH}_4}$ )为 $4.65\text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ ,硫酸盐通量( $F_{\text{SO}_4}$ )为 $11.87\text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ ,初看AOM消耗硫酸盐的比例为39%,而因为CR作用为SMTZ内部补充了额外的 $\text{CH}_4$ ( $R_{\text{CR}}=2.72\text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ ),使得实际发生的AOM作用增加至62%。因此,在定量评价SMTZ内部AOM作用的相对强弱时,SMTZ内可能存在的“隐藏的”产甲烷过程(如CR、ME等)生成的甲烷所介导的硫酸盐还原作用不容忽视。

## 5 结论

(1)研究区在海底约6~8 mbsf沉积层中形成SMTZ。基于“箱式模型”,SMTZ内发生的碳循环过程主要是有机质的硫酸盐还原作用(OSR)、碳酸盐沉淀作用(CP)、甲烷厌氧氧化作用(AOM)和“AOM生成的DIC”产甲烷作用(CR)等4种生物地球化学过程的耦合,而有机质的降解产甲烷作用(ME)未发生。

(2)AOM、OSR和ME对孔隙水DIC生成的贡献 $\text{OSR}>\text{AOM}>\text{ME}$ ,贡献率分别为0.78、0.96和



0.00, 而 CR 和 CP 对孔隙水 DIC 消耗的贡献  $CP > CR$ , 贡献率分别为 0.29 和 0.46。研究区 SMTZ 下边缘沉积层中  $CH_4$  出现明显的  $^{13}C$  亏损现象, 亏损量  $\Delta\delta^{13}C_{CH_4}$  约为 20‰, 很可能与 SMTZ 内存在 CR 作用有关。

(3) 研究区由深部含甲烷沉积层向上扩散而来的  $CH_4$  并不是驱动 SMTZ 内部  $SO_4^{2-}$  还原的唯一电子供体。研究 SMTZ 内碳循环过程, 揭示 SMTZ 内是否存在“隐藏的”产甲烷作用(如 CR、ME 等), 在定量评估海底沉积物中 AOM 作用的相对强弱时不容忽视。

**致谢:** 样品测试、数据分析和绘图等工作得到了青岛海洋地质研究所张媛媛、辛文彩和宋晓芸、徐翠玲、李晶等的热心帮助, 在此表示最诚挚的感谢。

### 参考文献 (References)

- [1] Milkov A V. Global estimates of hydrate-bound gas in marine sediments: how much is really out there? [J]. *Earth-Science Reviews*, 2004, 66(3-4): 183-197.
- [2] Reeburgh W S. Oceanic methane biogeochemistry [J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107(2): 486-513.
- [3] 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.
- [4] Blair N E, Aller R C. Anaerobic methane oxidation on the Amazon shelf [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(18): 3707-3715.
- [5] 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.
- [6] Egger M, Riedinger N, Mogollón J M, et al. Global diffusive fluxes of methane in marine sediments [J]. *Nature Geoscience*, 2018, 11(6): 421-245.
- [7] Beulig F, Røy H, McGlynn S E, et al. Cryptic  $CH_4$  cycling in the sulfate-methane transition of marine sediments apparently mediated by ANME-1 archaea [J]. *ISME J*, 2018, 13(2): 250-262.
- [8] Flury S, Røy H, Dale A W, et al. Controls on subsurface methane fluxes and shallow gas formation in Baltic Sea sediment (Aarhus Bay, Denmark) [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 188: 297-309.
- [9] Komada T, Burdige D J, Li H L, et al. Organic matter cycling across the sulfate-methane transition zone of the Santa Barbara Basin, California Borderland [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 176: 259-278.
- [10] Yoshinaga M Y, Holler T, Goldhammer T, et al. Carbon isotope equilibration during sulphate-limited anaerobic oxidation of methane [J]. *Nature Geoscience*, 2014, 7(3): 190-194.
- [11] Kim S, Choi K, Chung J. Reduction in carbon dioxide and production of methane by biological reaction in the electronics industry [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(8): 3488-3496.
- [12] Lash G G. Significance of stable carbon isotope trends in carbonate concretions formed in association with anaerobic oxidation of methane (AOM), Middle and Upper Devonian shale succession, western New York State, USA [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2018, 91: 470-479.
- [13] Chuang P C, Frank Y T, Wallmann K, et al. Carbon isotope exchange during Anaerobic Oxidation of Methane (AOM) in sediments of the northeastern South China Sea [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 246: 138-155.
- [14] Hong W L, Torres M E, Kim J H, et al. Carbon cycling within the sulfate-methane-transition-zone in marine sediments from the Ullung Basin [J]. *Biogeochemistry*, 2013, 115(1-3): 129-148.
- [15] Ni Y Y, Dai J X, Zou C N, et al. Geochemical characteristics of biogenic gases in China [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2013, 113: 76-87.
- [16] 柴小平, 胡宝兰, 魏娜, 等. 杭州湾及邻近海域表层沉积物重金属的分布、来源及评价 [J]. 环境科学学报, 2015, 35(12): 3906-3916. [CHAI Xiaoping, HU Baolan, WEI Na, et al. Distribution, sources and assessment of heavy metals in surface sediments of the Hangzhou Bay and its adjacent areas [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35(12): 3906-3916.]
- [17] 夏小明, 杨辉, 李炎, 等. 长江口-杭州湾毗连海区的现代沉积速率 [J]. 沉积学报, 2004, 22(1): 130-135. [XIA Xiaming, YANG Hui, LI Yan, et al. Modern sedimentation rates in the contiguous sea area of Changjiang Estuary and Hangzhou Bay [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2004, 22(1): 130-135.]
- [18] Xu F L, Ji Z Q, Wang K, et al. The distribution of sedimentary organic matter and implication of its transfer from Changjiang Estuary to Hangzhou Bay, China [J]. *Open Journal of Marine Science*, 2016, 6(1): 103-114.
- [19] 陈少平, 孙家振, 沈传波, 等. 杭州湾地区浅层气成藏条件分析 [J]. 华东地质学院学报, 2003, 26(4): 352-356. [CHEN Shaoping, SUN Jiazhen, SHEN Chuanbo, et al. Reservoir formation condition of shallow gas in the area of Hangzhou Bay [J]. *Journal of East China Geological Institute*, 2003, 26(4): 352-356.]
- [20] 胡新强, 顾兆峰, 张训华, 等. 长江口外海域浅层气地震反射形态特征及分布 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 2016, 36(1): 151-157. [HU Xinqiang, GU Zhaofeng, ZHANG Xunhua, et al. Seismic shape features and distribution of shallow gas in the sea area off the Yangtze River Estuary [J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2016, 36(1): 151-157.]
- [21] 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.]
- [22] 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.]
- [23] 张媛媛, 林学辉, 贺行良, 等. 离子色谱法同时测定海洋沉积物中氯和硫[J]. *分析科学学报*, 2015, 31(2): 249-252. [ZHANG Yuanyuan, LIN Xuehui, HE Xingliang, et al. Determination of chlorine and sulfur in marine sediment by ion chromatography [J]. *Journal of Analytical Science*, 2015, 31(2): 249-252.]
- [24] 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.
- [25] 贺行良, 夏宁, 刘昌岭, 等. FID/TCD并联气相色谱法测定天然气水合物的气体组成[J]. *分析测试学报*, 2012, 31(2): 206-210. [HE Xingliang, XIA Ning, LIU Changling, et al. Compositional analysis of gases in natural gas hydrates by GC-FID/TCD [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2012, 31(2): 206-210.]
- [26] 贺行良, 刘昌岭, 王江涛, 等. 气相色谱-同位素比值质谱法测定天然气水合物气体单体碳氢同位素[J]. *岩矿测试*, 2012, 31(1): 154-158. [HE Xingliang, LIU Changling, WANG Jiangtao, et al. Measurement of carbon and hydrogen isotopes of natural gas hydrate-bound gases by gas chromatography-isotope ratio mass spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2012, 31(1): 154-158.]
- [27] Iversen N, Jørgensen B B. Diffusion coefficients of sulfate and methane in marine sediments: Influence of porosity [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57(3): 571-578.
- [28] Boudreau B P. Diagenetic Models and Their Implementation: Modelling Transport and Reactions in Aquatic Sediments[M]. Berlin: Springer, 1997.
- [29] 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: 73-124.
- [30] 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.
- [31] Hu C Y, Yang T F, Burr G S, et al. Biogeochemical cycles at the sulfate-methane transition zone (SMTZ) and geochemical characteristics of the pore fluids offshore southwestern Taiwan [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2017, 149: 172-183.
- [32] Rees C E. A steady-state model for sulphur isotope fractionation in bacterial reduction processes [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1973, 37(5): 1141-1162.
- [33] Bayon G, Pierre C, Etoubleau J, et al. Sr/Ca and Mg/Ca ratios in Niger Delta sediments: Implications for authigenic carbonate genesis in cold seep environments [J]. *Marine Geology*, 2007, 241(1-4): 93-109.
- [34] 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.
- [35] Whiticar M J. Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane [J]. *Chemical Geology*, 1999, 161(1-3): 291-314.
- [36] Treude T, Krause S, Maltby J, et al. Sulfate reduction and methane oxidation activity below the sulfate-methane transition zone in Alaskan Beaufort Sea continental margin sediments: Implications for deep sulfur cycling [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 144: 217-237.
- [37] Borowski W S, Paull C K, Ussler III W. Carbon cycling within the upper methanogenic zone of continental rise sediments; an example from the methane-rich sediments overlying the Blake Ridge gas hydrate deposits [J]. *Marine Chemistry*, 1997, 57(3-4): 299-311.
- [38] Mazumdar A, Peketi A, Joao H M, et al. Pore-water chemistry of sediment cores off Mahanadi Basin, Bay of Bengal: Possible link to deep seated methane hydrate deposit [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2014, 49: 162-175.
- [39] Wallace P J, Dickens G R, Paull C K, et al. Effects of core retrieval and degassing on the carbon isotope composition of methane in gas hydrate-and free gas-bearing sediments from the Blake Ridge [C]//Proceedings of the Ocean Drilling Program. Scientific Results. College Station, TX: Texas A&M University, 2000, 164: 101-112.