

南海西部海底巨型麻坑活动性示踪研究

关永贤¹, 罗敏², 陈琳莹³, 王淑红³, 颜文³,
王宏斌¹, 陈多福^{2*}

(1. 国土资源部 广州海洋地质调查局, 广东 广州 510760; 2. 中国科学院 广州地球化学研究所 边缘海地质重点实验室, 广东 广州 510640; 3. 中国科学院 南海海洋研究所 边缘海地质重点实验室, 广东 广州 510301)

摘要: 南海西部陆坡海域海底广泛发育麻坑, 其规模和数量在世界范围内均属罕见, 但关于它们目前的活动特征尚不清楚。通过对西沙隆起西南部麻坑区采集的两根沉积柱样孔隙水 SO_4^{2-} 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 以及溶解有机碳(DIC)含量随深度的变化特征的研究, 揭示麻坑内与硫酸根消耗有关的生物地球化学过程, 并推断麻坑目前的活动状况。采集于麻坑外的 C9 柱样 SO_4^{2-} 浓度变化整体呈向下凹的形态降低, 减少的硫酸根是被有机质硫酸盐还原作用消耗。采集于麻坑内的 C14 柱样 SO_4^{2-} 浓度梯度呈现明显的三段式变化, 0.00~0.66 m 内 SO_4^{2-} 浓度变化主要受有机质硫酸盐还原作用控制, 0.66~3.70 m 受有机质硫酸盐还原和甲烷缺氧氧化共同控制, 3.70 m 以下部分主要受甲烷缺氧氧化作用的影响。根据 C14 柱样 3.7 m 以下孔隙水硫酸根浓度梯度计算的硫酸根-甲烷交接带(SMI)约在 14.3 m 处, 甲烷向上扩散的通量约为 0.0144 mol/(m²·a)。此外, 2 个柱样沉积物孔隙水的 Ca^{2+} 浓度均随深度明显降低, 而 Mg^{2+} 浓度略微降低, 主要与自生碳酸盐矿物沉淀有关。C14 的 Mg/Ca 和 Sr/Ca 随深度变化指示该柱样沉积物中自生碳酸盐岩矿物主要为高镁方解石。2 个柱样的孔隙水地球化学特征显示目前研究区麻坑活动不活跃, C14 麻坑中含甲烷流体发生微弱渗漏, 可能处于麻坑活动的衰落期。

关键词: 孔隙水; 地球化学; 海底麻坑; 西沙隆起; 南海北部

中图分类号: P593; P67 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2014)06-0628-12

Tracing study on the activity of mega-pockmarks in southwestern Xisha Uplift, South China Sea

GUAN Yong-xian¹, LUO Min², CHEN Lin-ying³, WANG Shu-hong³, YAN Wen³,
WANG Hong-bin¹ and CHEN Duo-fu^{2*}

1. Guangzhou Marine Geological Survey, Guangzhou 510760, China;

2. Key Laboratory of Marginal Sea Geology, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

3. Key Laboratory of Marginal Sea Geology, South China Sea Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510301, China

Abstract: Pockmarks are widespread on the seabed offshore southwestern Xisha Uplift, South China Sea. Some of them are so enormous that they are rare worldwide, but their activities were previously poorly known. We collected two gravity-piston cores from this pockmark field, one (C9) from outside a giant pockmark and the other (C14) from inside a giant pockmarks. The geochemistry of the pore waters, including SO_4^{2-} , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , and dissolved inorganic carbon (DIC) was analyzed to elucidate the biogeochemical processes associated with sulfate consumption and to evaluate the current pockmark activity. The sulfate concentration-depth profile of C9 is predominantly in response to organoclastic sulfate reduction (OSR), whereas the sulfate concentrations of C14 exhibit three zones of different concentration gradients resulting from varying proportions of contributions from OSR and anaerobic oxidation of methane (AOM). Based on the sulfate concentration gradient of C14 below 3.7 m, the depth of the sulfate-methane interface (SMI) and the methane diffusive flux in C14 are calculated to be ~14.3 m and ~0.0144 mol/(m²·a), respectively. The pore-water Mg/Ca and Sr/Ca weight ratios suggest that high Mg-calcite

收稿日期(Received): 2013-12-26; 改回日期(Revised): 2014-03-25; 接受日期(Accepted): 2014-04-21

基金项目: 国家自然科学基金(91228206); 中国科学院广州地球化学研究所“135”前沿项目(Y234021001)

作者简介: 关永贤(1968-), 男, 教授级高级工程师, 从事海洋地质相关研究。E-mail: yongxianguan@163.net

* 通讯作者(Corresponding author): CHEN Duo-fu, E-mail: cdf@gig.ac.cn, Tel: +86-20-85290286

is in equilibrium with respect to pore water or has recently precipitated from pore water in C14. The integrated analysis of pore water geochemistry of the two cores implies that this pockmark field is currently not so active and the pockmark from which C14 was obtained may currently be sluggish in activity with methane-bearing fluid weakly seeping from subsurface sediments.

Key words: seabed pockmarks, current activity, pore water geochemistry, Xisha Uplift, northern South China Sea

0 引言

麻坑作为海底沉积物中流体向海底渗漏留下的痕迹, 广泛发育于全球大陆边缘。它通常是由于富含烃类的流体向海底快速强烈喷发或者缓慢渗漏, 剥蚀海底细粒沉积物而形成的大小不等、形态各异的海底凹坑^[1-2]。烃类气体(以甲烷为主)从麻坑中发生渗漏, 意味着下覆沉积物中有气源的存在, 同时, 深水区麻坑内浅层沉积物中常发育有块状水合物, 故海底麻坑对海洋油气及天然气水合物的勘探有一定的指示意义^[3-4]。若甲烷的渗漏通量足够大, 很可能会进入水体乃至大气, 势必会对全球气候变化产生重要影响。据估计, 卡斯卡迪亚大陆边缘的一个正在活动的麻坑每年的甲烷排放量约为 180 kg^[5], 考虑到海底麻坑分布的广泛性, 其释放的甲烷成为全球碳循环的重要组成部分^[6]。同时, 已有研究表明, 一些正在活动的海底麻坑区是冷泉生物以及一些特定微生物群落良好的栖息地, 并常伴有自生碳酸盐岩的形成^[7-9], 为研究冷泉生物及其生物地球化学过程提供了一个绝好的场所。此外, 麻坑活动可能会增加海底滑坡的可能性, 对海底工程建设造成安全隐患^[10]。因此, 海底麻坑成为目前海洋地质领域的研究热点之一^[11]。

沉积物孔隙水的地球化学分析是研究海底麻坑活动特征及其渗漏甲烷的生物地球化学过程最直接的手段之一, 它一方面能够了解沉积物的沉积环境(尤其是氧化还原环境), 另一方面有助于认识沉积物的早期成岩过程(包括有机质的降解及自生矿物的形成), 同时也是判别流体来源及计算孔隙水组分通量的主要依据^[11]。孔隙水中硫酸根作为海洋沉积物中有机质矿化的最主要电子受体, 参与有机质硫酸盐还原(OSR) ($2\text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow 2\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{S}$), 在沉积物早期成岩过程中扮演着重要角色^[12]。另外, 富含甲烷的海洋沉积物中, 在甲烷氧化古菌和硫酸盐还原菌的作用下, 孔隙水中硫酸根与甲烷发生甲烷缺氧氧化作用(AOM) ($\text{CH}_4 + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{HS}^- + \text{H}_2\text{O}$)^[13-15]。尽管以上 2 个反应均是消耗沉积物孔隙

水中硫酸根的主要反应过程, 但 OSR 可以发生于整个硫酸盐还原带内, 而 AOM 作用局限于硫酸盐还原带底部 1 个较窄的硫酸盐-甲烷交接带(SMI)内。此外, 孔隙水中硫酸根浓度在 SMI 内降低到最低值(理想情况下能够降低至 0), 而甲烷含量在 SMI 之下逐渐增加^[16]。研究表明浅的 SMI (通常小于 50 m (海底下深度, 以后简称为深度))与下伏沉积物中天然气水合物的赋存有关^[17]。随着 OSR 和 AOM 作用的进行, 孔隙水中的溶解无机碳(DIC)含量逐渐增加, 使周围环境碱度增高, 促进了自生碳酸盐岩矿物的沉淀^[14,18,19]。它记录了流体的活动特征、来源、以及与周围环境间的相互作用^[20-23]。

南海大陆边缘海底麻坑广泛发育, 如莺歌海盆地、中建南盆地、琼东南盆地、珠江口盆地以及台西南盆地等海底均发现有麻坑的分布^[24-29]。其中, 西沙隆起西部发育的海底麻坑最为典型。麻坑的分布密度约为 0.4~1 km⁻², 大部分麻坑的直径在 1000~2500 m 之间, 深度在 60~140 m 之间, 其规模之大, 在世界范围内也是罕见的^[30]。麻坑的分布与气烟囱、多边形断层、构造断裂、不整合面、沉积边界以及古水道等流体渗漏构造密切相关^[24], 故推测流体喷发和渗漏的驱动力-异常超压的形成主要是由于沉积层深部油气的生成以及高沉积速率引起的差异压实导致的^[25]。然而, 对于该区巨型麻坑中与甲烷渗漏有关的生物地球化学过程及当前麻坑的活动状况还知之甚少。本文选取南海北部西沙群岛西南部海底麻坑区为研究对象, 旨在通过分析沉积物孔隙水的地球化学特征, 揭示麻坑内主要的生物地球化学过程, 探讨目前麻坑的活动状况。

1 地质背景、样品采集与分析方法

1.1 地质背景和样品采集

研究区位于南海北部西沙群岛的西南部(图 1), 盆地经历了始新世-渐新世裂陷阶段、新近纪-第四纪沉降阶段。裂陷阶段盆地主要充填了湖相泥岩、浅海泥岩及海岸平原含煤地层, 厚度约为几千米, 是

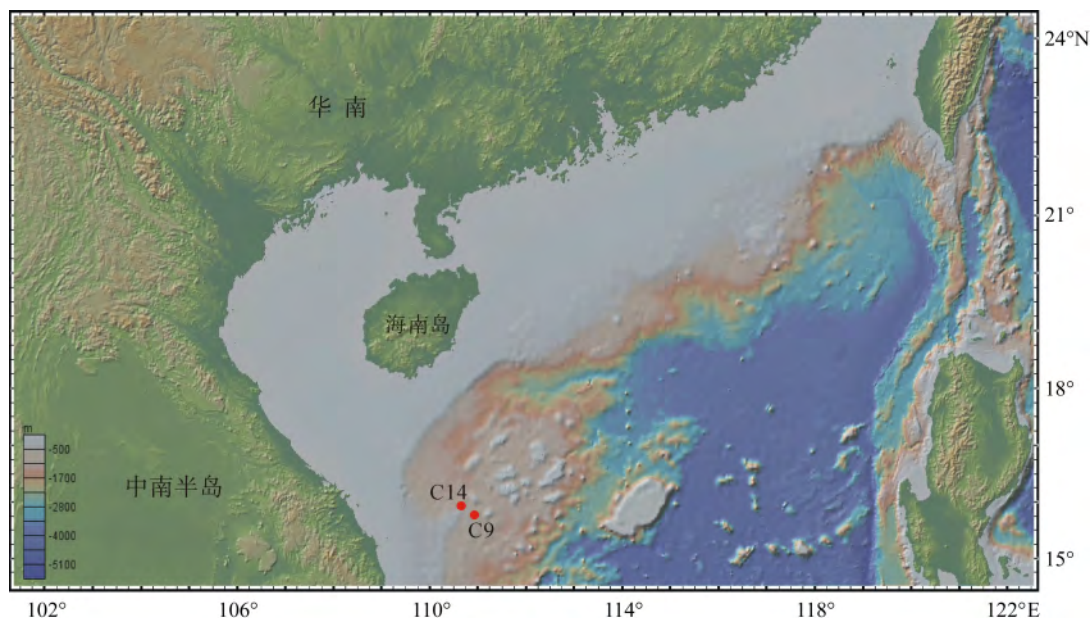


图1 沉积柱样采集位置

Fig.1 Locations of sediment cores

盆地内主要的优质烃源岩。裂陷后沉降阶段的构造演化可分为热沉降阶段和加速沉降阶段,主要沉积了浅海陆架砂岩、浅海-半深海-深海钙质泥岩,是油气藏良好的储层和盖层^[31-33]。研究区以高沉积速率(最高可达 1.2 mm/a)和高地温梯度(39~41 °C/km)为特征^[33]。沉积物快速堆积引起沉积物产生欠压实作用,在成岩过程中形成了盆地内异常超压,并且高的地温梯度促进烃源岩的成熟,在异常超压的驱动下,大量油气生成并发生运移^[31],从而导致流体向海底渗漏而形成麻坑^[25]。

沉积柱样是由中国科学院南海海洋研究所“实验1号”科学考察船于2012年5月,在南海北部西沙群岛的西南部麻坑区,通过重力活塞取样器采集而得。柱样C9长7.6 m,采集于麻坑边缘 15°41.032'N, 110° 57.246'E,水深829 m), C14长6.7 m,采集于麻坑内的翼部(15°54.507'N, 110°38.607'E,水深840 m)(图1)。沉积物岩性均为灰绿色粉砂质黏土。

沉积物柱样取回到甲板后,立即取下取芯筒,用胶带和橡胶塞将取出的PVC管两端密封,移至船上实验室进行孔隙水采集。首先在透明的PVC管上每间隔6 cm打孔,然后将Rhizon孔隙水采样器一端插入沉积物中,另一端连接至20 mL注射器并抽真空,采样持续约为2~4 h,每个取样点采集到15~20 mL的孔隙水,分别装入预先加入10 μL氯化汞饱和溶液的2个10 mL的玻璃瓶中,用N₂吹扫顶部空气后密封保存,保存温度为4 °C。

1.2 分析方法

孔隙水SO₄²⁻、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺含量在中国科学院广州地球化学研究所同位素地球化学国家重点实验室测定。用超纯水将样品分别稀释500倍和200倍后,使用美国戴安公司Dionex ICS-900型离子色谱仪测试阴离子SO₄²⁻和阳离子K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺的含量。测试阴离子时以4.5 mmol/L Na₂CO₃/0.8 mmol/L NaHCO₃为淋洗液,25 mmol/L H₂SO₄为再生液,50 μL为进样体积,1 mL/min为流速;测试阳离子时以11 mmol/L H₂SO₄为淋洗液,自动电解水为再生液,50 μL为进样体积,1 mL/min为流速。对标准海水的重复测量显示所有的阴阳离子的标准偏差都小于2%。Sr²⁺浓度在贵州拓谱资源环境分析中心用Bruker M90 ICP-MS进行测定。取1 mL样品稀释5倍,加入Rh内标后上机测试,分析精度优于5%。DIC含量是在中国科学院广州地球化学研究所同位素地球化学国家重点实验室用IsoPrime 100连续流-稳定同位素质谱仪(CF-IRMS)完成测试。利用0.85 mmol/L、2.07 mmol/L和3.93 mmol/L的DIC工作样的⁴⁴CO₂信号强度与DIC含量建立线性公式,以此来计算DIC含量,分析精度小于2%。

2 结果

两个柱样沉积物孔隙水主要阴阳离子浓度随深度

变化显示 SO_4^{2-} 浓度均随深度的增加而降低, 其中 C9 柱样的 SO_4^{2-} 浓度变化可分为浓度梯度明显不同的两个部分, 在 0~1 m SO_4^{2-} 浓度快速下降, 从 28 mmol/L 左右呈近线性降低至 24 mmol/L 左右, 而在 1 m 以下部分 SO_4^{2-} 浓度梯度变缓, 缓慢降低至 21 mmol/L。C14 柱样 SO_4^{2-} 浓度梯度呈现明显的三段式变化, 从顶部的 28.7 mmol/L 降低到底部的 13.4 mmol/L。2 个柱样的孔隙水 K^+ 浓度随深度均未发生明显变化, Mg^{2+} 浓度随深度略微减小, Ca^{2+} 浓度在 0~1 m 内呈近线性较快降低, 在 1 m 以下浓度梯度明显变缓, C14 的 Sr^{2+} 浓度也随深度增大而降低(图 2 和表 1)。总体来看, 两个柱样孔隙水 DIC 含量随深度加大而明显增加(图 3 和表 1)。

3 讨论

3.1 有机质硫酸盐还原与甲烷缺氧氧化

海洋沉积物孔隙水中的硫酸根作为主要的电子受体参与 OSR 和 AOM。C9 柱样孔隙水 SO_4^{2-} 浓度随深度增大呈向下凹的形态变化, 通常认为是由于沉积物中主要发生有机质的硫酸盐还原作用导致^[17]。在沉积物表层, 硫酸根供应充足, 有机质活性高, 硫酸盐还原速率快^[34], 导致 C9 孔隙水 SO_4^{2-} 浓度在 0~1 m 降低得较快。随着易降解的有机质和 SO_4^{2-} 被消耗, 硫酸盐还原速率降低, 导致 1 m 以下部分 SO_4^{2-} 浓度降低速度减慢, 浓度梯度变缓。

确定 OSR 和 AOM 对消耗孔隙水中 SO_4^{2-} 的相对贡献可估算 SMI 深度和甲烷向上扩散通量, 并能够较准确预测下伏地层中是否存在天然气水合物及其产出状况^[35]。依 OSR 和 AOM 反应方程式, OSR 消耗 1 mol SO_4^{2-} 将生成 2 mol 的 HCO_3^- , 而 AOM 消耗 1 mol SO_4^{2-} 将生成 1 mol 的 HCO_3^- 。在偏碱性的缺氧沉积物中, DIC 主要以 HCO_3^- 的形式出现。因此, 根据孔隙水中减少的 SO_4^{2-} 含量(ΔSO_4^{2-})与生成 DIC 含量(ΔDIC)比值可估算 OSR 和 AOM 消耗 SO_4^{2-} 的相对比例^[36]。但由于孔隙水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 沉淀消耗部分 DIC, 计算生成 DIC 的含量时应加上 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 沉淀消耗的 DIC ($\Delta \text{DIC} + \Delta \text{Ca}^{2+} + \Delta \text{Mg}^{2+}$)。图 4 所示 C9 沉积物孔隙水 $\Delta \text{DIC} + \Delta \text{Ca}^{2+} + \Delta \text{Mg}^{2+}$ 与 ΔSO_4^{2-} 的比值主要落在斜率为 2 : 1 的直线附近, 表明在 C9 柱样沉积物中 OSR 是消耗孔隙水 SO_4^{2-} 的主要过程, 不存在 AOM 作用。

而 C14 沉积物孔隙水 $\Delta \text{DIC} + \Delta \text{Ca}^{2+} + \Delta \text{Mg}^{2+}$ 与 ΔSO_4^{2-} 的比值变化, 与 SO_4^{2-} 浓度梯度变化一致, 也呈 3 段式的变化(图 4), 从 0~0.66 m 孔隙水($\Delta \text{DIC} + \Delta \text{Ca}^{2+} + \Delta \text{Mg}^{2+}$)/ ΔSO_4^{2-} 落在斜率为 2 : 1 的直线附近, 表明 SO_4^{2-} 浓度变化主要受 OSR 影响; 在 0.66~3.7 m 之间的大多数孔隙水($\Delta \text{DIC} + \Delta \text{Ca}^{2+} + \Delta \text{Mg}^{2+}$)/ ΔSO_4^{2-} 落在斜率为 1.6 : 1 的直线附近, 估算约有 60% 的 SO_4^{2-} 浓度降低受 OSR 影响, 40% 的 SO_4^{2-} 浓度降低受 AOM 影响。从 3.7 m 到底部的孔隙水($\Delta \text{DIC} + \Delta \text{Ca}^{2+} + \Delta \text{Mg}^{2+}$)/ ΔSO_4^{2-} 落在斜率为近 1 : 1 的直线附近, SO_4^{2-} 浓度变化主要受 AOM 的控制。

3.2 SMI 深度和甲烷通量

海底沉积中的 SMI 深度主要受上升的甲烷通量控制, 甲烷通量大 SMI 浅, 反之则 SMI 深^[16, 37]。因此, 通常对呈近线性的硫酸根浓度剖面进行线性回归, 外推至其浓度为 0 mol/L 处的深度近似代替 SMI 深度。在一般沉积物采样过程中由于压力减小, 甲烷在水中溶解度降低, 一部分甲烷呈游离气状态逸散, 导致实测的甲烷浓度计算获得的向上扩散甲烷通量误差较大。由于 AOM 消耗硫酸根与甲烷摩尔比为 1 : 1, 一般利用硫酸根通量近似代替甲烷的通量^[16]。然而, 数值模拟结果表明硫酸盐浓度梯度呈近线性变化, 并不一定代表 AOM 是消耗硫酸根的主要反应, AOM 与 OSR 分别消耗等量的硫酸根也能使硫酸根浓度剖面呈近线性变化^[35]。所以, 在用硫酸根浓度剖面估计 SMI 深度以及甲烷扩散通量时, 应该先明确硫酸根浓度随深度的变化是主要由 AOM 引起的。C9 沉积物孔隙水的硫酸根主要通过 OSR 消耗, 若用其浓度梯度估算 SMI 深度和甲烷扩散通量会产生较大误差。而 C14 孔隙水硫酸根浓度在 3.7 m 以下主要受 AOM 的影响, 对 C14 的 3.7 m 以下部分孔隙水硫酸根浓度做最小二乘线性回归, 推算其 SMI 深度约为 14.3 m (图 5), 该值与南海琼东南盆地北部、珠江口盆地神狐海域、西沙海槽等沉积物中浅的 SMI 深度相似^[38-40]。

硫酸根扩散通量采用菲克第一定律计算:

$$J = -\phi D_s (dc/dx)^{[41]}$$

式中: $D_s = D_0/(1 - \ln \phi^2)$; J 为扩散通量(mol/(m²·a)); ϕ 为沉积物孔隙度; D_0 为海水中各离子的自由扩散系数(m²/s); D_s 为各离子在沉积物中的扩散系数(m²/s); c 为孔隙水中离子的浓度(mmol/L); x 为沉积物深度(m)。取沉积物平均孔隙度为 75%^[42]及采样底水温度

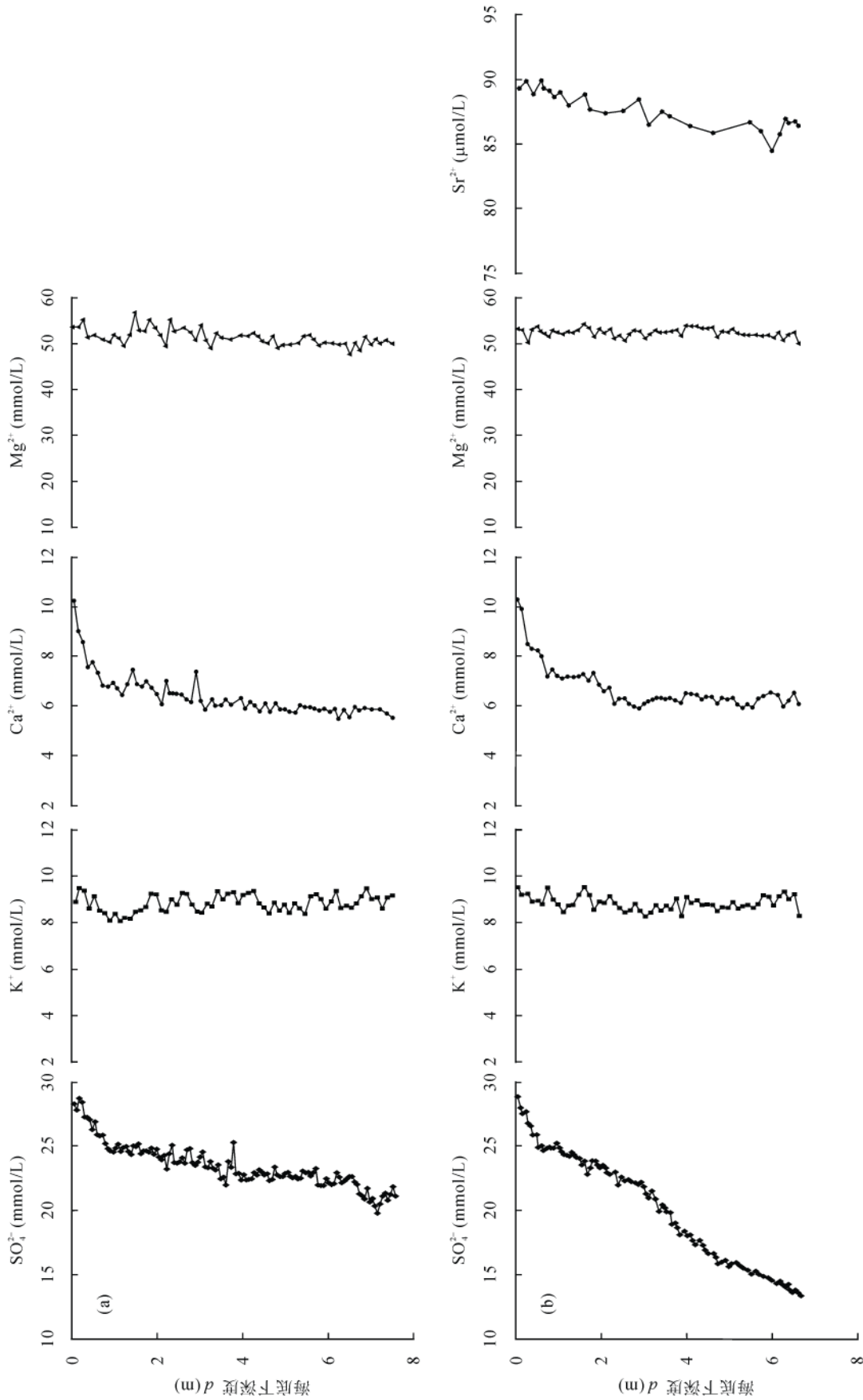


图2 C9 (a)和 C14 (b)柱样沉积物孔隙水主要阴阳离子浓度分布特征
 Fig.2 Concentration variations of major pore water species in C9 (a) and C14 (b)

表 1 C9 和 C14 孔隙水主要成分浓度
Table 1 Concentrations of major pore water species in C9 and C14

深度 (m)	SO ₄ ²⁻ (mmol/L)	K ⁺ (mmol/L)	Ca ²⁺ (mmol/L)	Mg ²⁺ (mmol/L)	Sr ²⁺ (μmol/L)	DIC (mmol/L)
C9						
0.06	28.2	8.9	10.3	53.5	-	2.7
0.24	28.4	-	-	-	-	-
0.42	27.0	8.3	7.6	51.3	-	-
0.48	26.3	-	(7.7)	(51.6)	-	3.4
0.66	25.8	8.5	7.3	51.5	-	-
0.84	24.8	-	-	-	-	-
0.90	24.6	7.7	6.8	50.4	-	-
0.96	24.5	-	(6.9)	(50.6)	-	4.6
1.14	24.5	7.7	6.7	51.2	-	-
1.20	24.8	-	(6.6)	(50.4)	-	4.6
1.38	24.3	8.2	6.9	51.9	-	-
1.56	25.1	-	-	-	-	-
1.62	24.4	8.5	6.9	52.8	-	-
1.80	24.5	-	(6.9)	(53.9)	-	6.1
1.92	24.3	-	-	-	-	-
2.10	23.9	8.5	6.5	51.7	-	-
2.28	24.4	-	-	-	-	-
2.40	23.7	-	(6.8)	(53.9)	-	6.8
2.52	23.7	-	-	-	-	-
2.70	24.7	9.8	6.5	53.4	-	-
2.88	23.4	-	-	-	-	-
3.00	24.1	-	(6.8)	(52.4)	-	5.6
3.18	23.3	8.8	6.2	50.7	-	-
3.48	22.4	-	-	-	-	-
3.54	22.6	9.0	6.0	51.2	-	-
3.60	21.9	-	(6.0)	(51.3)	-	8.3
3.72	23.3	-	-	-	-	-
3.78	25.2	10.1	6.3	50.8	-	4.6
3.96	22.3	-	-	-	-	-
4.14	22.4	9.3	6.3	51.6	-	-
4.32	22.7	-	-	-	-	-
4.50	22.7	8.6	6.0	50.5	-	6.9
4.68	22.4	-	-	-	-	-
4.86	22.6	8.5	5.8	49.0	-	-
5.04	22.9	-	-	-	-	-
5.22	22.6	8.8	5.9	50.0	-	-
5.40	23.0	-	-	-	-	-
5.46	22.9	8.4	5.8	51.6	-	7.7
5.64	22.9	-	-	-	-	-
5.82	21.9	9.0	5.9	49.5	-	-
6.00	22.1	-	-	-	-	-
6.18	22.9	9.4	5.9	50.2	-	-
6.36	22.2	-	-	-	-	-
6.48	22.6	-	(5.7)	(48.8)	-	7.9

(续表 1)

深度 (m)	SO ₄ ²⁻ (mmol/L)	K ⁺ (mmol/L)	Ca ²⁺ (mmol/L)	Mg ²⁺ (mmol/L)	Sr ²⁺ (μmol/L)	DIC (mmol/L)
C9						
6.66	22.0	8.8	5.8	50.1	-	-
6.84	20.9	-	-	-	-	-
7.02	20.9	9.0	5.8	49.7	-	-
7.08	20.3	-	-	-	-	-
7.14	19.8	9.1	5.9	50.9	-	11.8
7.32	21.3	-	-	-	-	-
7.50	21.8	9.2	5.9	50.2	-	-
7.56	21.1	-	(5.9)	(50.2)	-	10.0
C14						
0.06	28.9	9.5	9.5	53.2	89.3	2.1
0.24	27.7	-	(8.6)	(51.6)	89.8	3.7
0.42	25.9	8.9	7.9	53.0	88.8	5.3
0.60	25.0	-	-	-	89.9	-
0.66	24.7	8.8	7.7	52.4	89.3	5.7
0.84	24.9	-	-	-	-	-
0.90	24.9	9.0	7.2	52.8	88.6	4.9
1.08	24.6	-	-	-	-	-
1.26	24.2	8.7	7.0	52.6	88.0	5.2
1.44	24.1	-	-	-	-	-
1.62	23.9	9.5	7.1	54.3	88.8	5.6
1.80	23.9	-	-	-	-	-
1.98	23.4	8.9	6.7	53.2	-	-
2.04	23.5	-	-	-	-	-
2.10	23.3	8.8	6.5	52.2	87.4	5.8
2.28	22.8	-	-	-	-	-
2.46	22.6	8.6	6.3	51.7	-	-
2.64	22.4	-	-	-	-	-
2.82	22.2	8.8	6.0	52.9	-	-
3.00	21.9	-	-	-	-	-
3.06	21.3	8.3	6.1	51.1	-	-
3.12	21.0	-	(6.2)	(51.6)	86.5	8.3
3.24	20.9	-	-	-	-	-
3.42	20.5	8.5	6.3	52.3	87.5	-
3.48	20.2	-	(6.3)	(52.4)	-	10.2
3.60	19.9	-	(6.3)	(52.6)	87.2	10.7
3.72	19.1	-	-	-	-	-
3.90	18.3	8.3	6.1	51.7	-	-
4.08	18.1	-	-	-	86.4	-
4.26	17.5	9.0	6.4	53.8	-	-
4.44	16.9	-	-	-	-	-
4.62	16.7	8.8	6.3	53.5	85.8	9.0
4.80	16.0	-	-	-	-	-
4.98	15.6	8.6	6.2	52.4	-	-
5.16	16.0	-	-	-	-	-

(续表 1)

深度 (m)	SO ₄ ²⁻ (mmol/L)	K ⁺ (mmol/L)	Ca ²⁺ (mmol/L)	Mg ²⁺ (mmol/L)	Sr ²⁺ (μmol/L)	DIC (mmol/L)
C14					-	-
5.34	15.4	8.7	6.6	51.8	-	-
5.52	15.1	-	(6.1)	(51.7)	88.4	10.5
5.70	15.0	8.8	6.3	52.0	-	-
5.88	14.9	-	-	-	-	-
5.94	14.7	9.1	6.4	51.9	-	-
6.00	14.6	-	(6.5)	(51.6)	84.5	12.0
6.12	14.3	-	-	-	-	-
6.18	14.5	9.1	6.4	52.4	85.8	13.5
6.36	14.3	-	(6.1)	(51.3)	86.6	11.5
6.48	13.6	-	-	-	-	-
6.60	13.6	-	(6.3)	(51.1)	-	14.4
6.66	13.4	8.3	6.1	49.9	86.4	-

注: 斜体表示用来绘制图 4 的数值; 括号内数值为相邻两个测试样品 Ca²⁺和 Mg²⁺浓度的平均值; “-”为未分析。

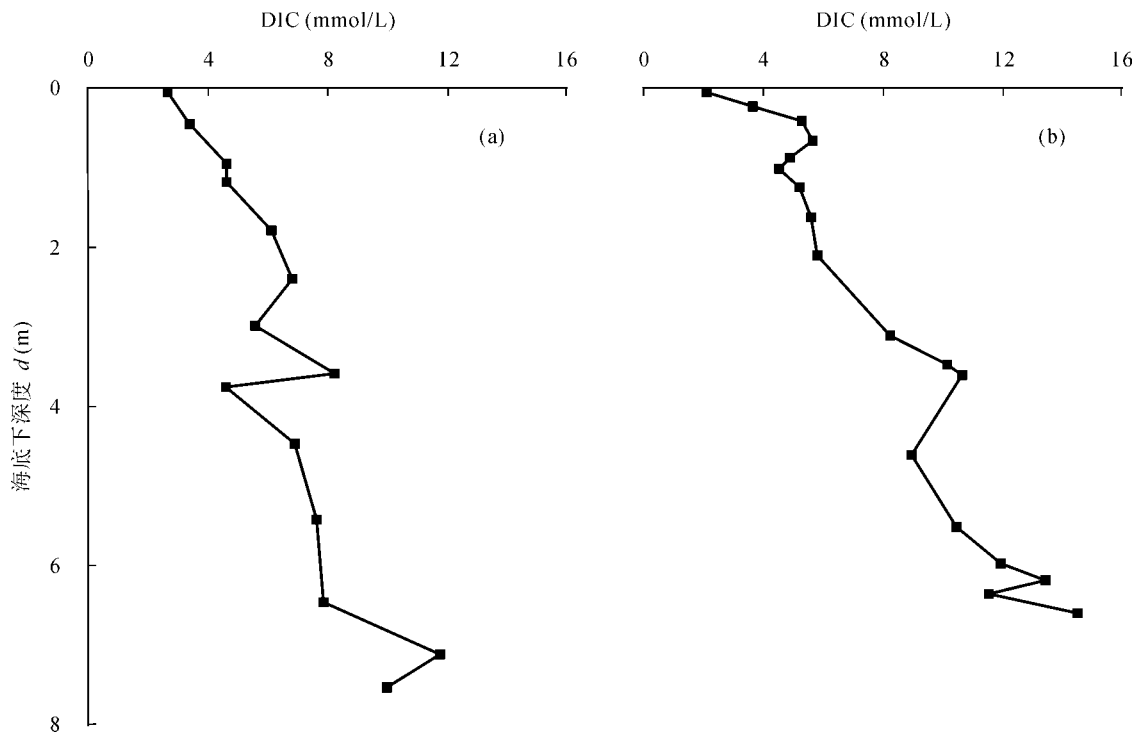


图 3 C9 (a)和 C14 (b)柱样沉积物孔隙水 DIC 含量随深度变化
Fig.3 DIC concentration changes with increasing depth in C9 (a) and C14 (b)

为 5 °C^[43], 计算得硫酸根通量为 0.0144 mol/(m²·a), 在 SMI 以下该值可以近似代表甲烷向上的扩散通量。与布莱克海台(0.02 mol/(m²·a))^[44]、南海北部神狐海域(平均 0.0117 mol/(m²·a))^[45]、南海东沙海域(0.038~0.059 mol/(m²·a))^[46]的甲烷通量接近, 但明显低于墨西哥湾(0.02~0.20 mol/(m²·a))^[47]、挪威 Nyegga 海域 G11 麻坑(0.30~0.54 mol/(m²·a))^[48]、卡斯卡迪水合物脊南部(8.7~51 mol/(m²·a))^[49]等冷泉活动区的

甲烷通量。

3.3 自生碳酸盐岩的形成

自生碳酸盐岩是海底泥火山、麻坑等冷泉渗漏活动区所发育的常见产物。AOM 和 OSR 生成 HCO₃⁻, 增加了环境的碱度, 有利于自生碳酸盐岩的形成^[19]。两个柱样沉积物孔隙水的 Ca²⁺浓度随深度明显降低, 且 Mg²⁺/Ca²⁺随深度显著增大, C14 的 Sr²⁺/Ca²⁺也随深

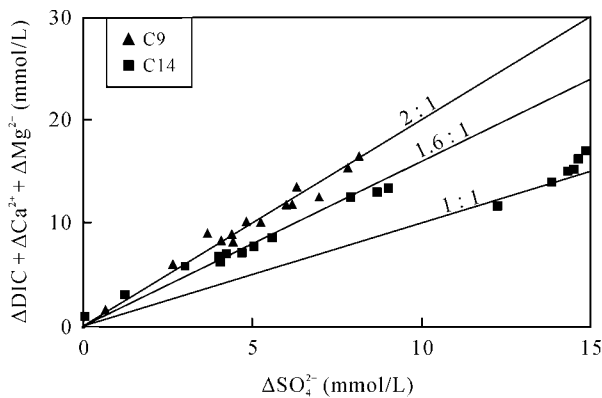


图4 消耗的硫酸根与生成的DIC(经过 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度校正)交汇图

Fig.4 Plot of SO_4^{2-} consumed vs. DIC produced corrected for Ca^{2+} and Mg^{2+} loss caused by authigenic carbonate precipitation

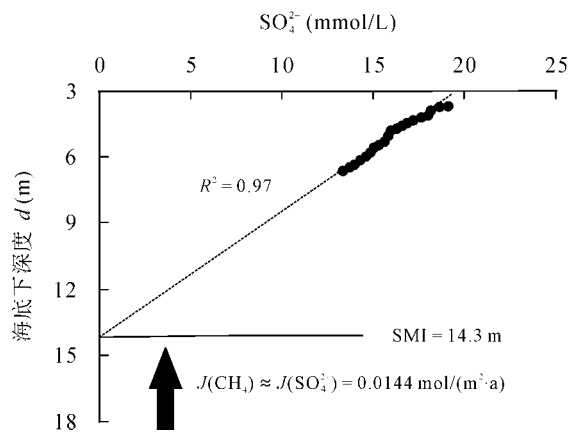


图5 C14 站位 SMI 深度和甲烷通量图

Fig.5 Estimated depth of SMI and methane diffusive flux in C14

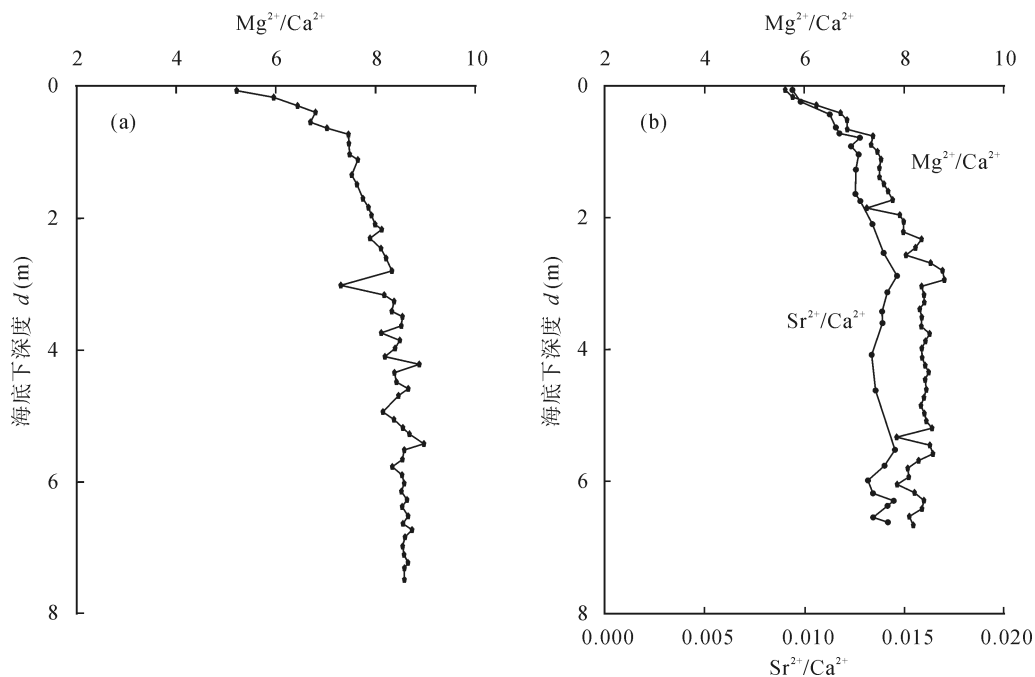


图6 C9 (a)和 C14 (b)孔隙水 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 的物质的量浓度比以及 C14 (b) $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 的物质的量浓度比的垂向变化特征

Fig.6 Molar concentration ratios of $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ and $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ in C9 (a) and C14 (b)

度增加而增大(图 6), 表明沉积物中有自生碳酸盐矿物的沉淀。在麻坑等甲烷渗漏环境, 浅表层沉积物孔隙水 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} 浓度常出现明显的负异常, 且这三种离子的浓度变化可用于识别从孔隙流体中沉淀自生碳酸盐岩的种类^[50-51]。图 7 中的实线代表当只有文石沉淀或高镁方解石沉淀时, 孔隙水 Sr/Ca 和 Mg/Ca 的质量比变化关系。C14 沉积物孔隙水 Sr/Ca 和 Mg/Ca 比值主要沿高镁方解石沉淀时的趋势线分布, 表明以高镁方解石的沉淀为主。一般认为文石主要形成于冷泉活动较强烈, 且孔隙水中 SO_4^{2-} 含量较高的环境, 常出现在沉积物的表层, 而高镁方解石和白云石常出现在 SMI 内及其以下的沉积物中^[52-53], 但 C14 站位的 SMI 深度约为 14.3 m, 在该 SMI 以上部位发育高镁方解石, 可能是在以前流体渗漏活动较强时在古 SMI 之下沉淀的, 目前流体渗漏活动减弱, 甲烷向上运移通量降低, 导致 SMI 向深部移动。

3.4 麻坑的活动性

麻坑的形成通常是由于海底沉积物中的流体在超压作用下突然喷逸, 然后伴随着间歇性的短暂流体渗漏而形成。之后麻坑可能会经历很长一段时间的休眠期或微渗漏期^[1]。目前全球深海海域发现的麻坑大多数是不活动的, 即使仍处于活动的麻坑, 在不同的位置(如麻坑中心与麻坑翼部)流体活动的

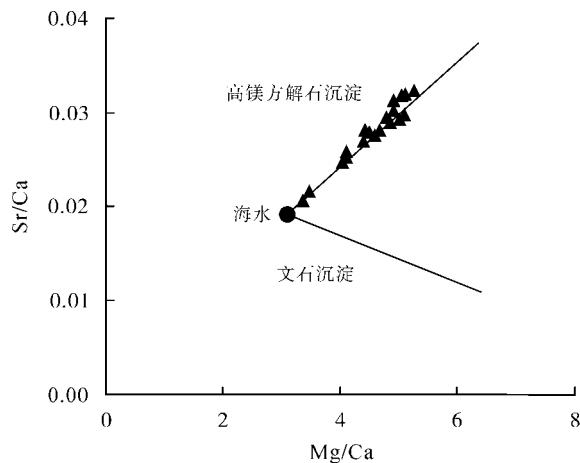


图 7 C14 柱样孔隙水 Mg/Ca 和 Sr/Ca 质量比变化关系

Fig.7 Plot of Mg/Ca weight ratios versus Sr/Ca weight ratios in the pore waters of C14

两条实线分别代表当只有文石沉淀或高镁方解石沉淀时, 孔隙水 Mg/Ca 和 Sr/Ca 质量比变化关系。海水、文石和高镁方解石三端元 Mg/Ca 和 Sr/Ca 重量比据文献[51]。

The two bold lines representing the changes in the Mg/Ca to Sr/Ca relationship in the pore fluid with respect to the composition of seawater that occur during precipitation of either high Mg-calcite or aragonite are determined through Mg/Ca and Sr/Ca weight ratios of seawater, high Mg-calcite, and aragonite according to [51].

强度是不同的^[10]。挪威近海滑坡区麻坑中的 SMI 深度比麻坑外的 SMI 深度大, 意味着目前麻坑中的甲烷通量比麻坑外的小, 表明麻坑内流体活动已减弱, 尽管地震剖面显示麻坑之下存在气烟囱等流体活动的指示, 但可能是过去流体活动留下的痕迹^[54]。本文研究的 C9 柱样采集于麻坑的边缘, 其孔隙水硫酸根和 DIC 含量呈现正常的深海含有机质沉积物孔隙水的特征, 将其作为背景参考柱样。采集于麻坑翼部的 C14 具有不同的孔隙水 SO_4^{2-} 和 DIC 含量特征, 计算的向上扩散甲烷通量为 $0.0144 \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$, 表明目前麻坑仍在微弱活动。同时 C14 孔隙水 Sr/Ca 和 Mg/Ca 显示了 SMI 以上的沉积物中自生碳酸盐岩沉淀以高镁方解石为主, 表明流体渗漏活动已经减弱, 现今的 SMI 已迁移至沉积层的较深处 (~14.3 m), 目前麻坑活动可能处于衰落期, 形成麻坑时的大量流体已经发生喷逸, 只有残余的含甲烷流体发生缓慢的渗漏。

4 结 论

西沙隆起西南部海底麻坑区两个重力活塞柱样中 C9 沉积物孔隙水硫酸根浓度主要受 OSR 的控制, C14 主要受 OSR 和 AOM 作用的共同影响。拟合计算 C14 柱样 SMI 深度约为 14.3 m, 甲烷的上升通量

约为 $0.0144 \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ 。两个柱样沉积物中可能均存在自生碳酸盐岩的沉淀, 且 C14 以高镁方解石沉淀为主。根据 C14 柱样孔隙水组分浓度剖面推断该麻坑中含甲烷流体正在发生渗漏, 但较之过去渗漏强度已明显减弱, 该麻坑可能处于麻坑活动的衰落期。

沉积柱样及孔隙水的采集得到中国科学院南海海洋研究所“实验 1 号”科学考察船全体船员及边缘海地质重点实验室同事的帮助; 孔隙水主要阴阳离子和 DIC 浓度测试得到中国科学院广州地球化学研究所谢露华老师的帮助和指导; Sr^{2+} 浓度测试得到中国科学院地球化学研究所漆亮研究员的帮助, 在此一并表示感谢。

参考文献(References):

- [1] Judd A G, Hovland M. Seabed Fluid Flow: The Impact of Geology, Biology and the Marine Environment [M]. Cambridge: Cambridge Univ Press, 2007: 492p.
- [2] 罗敏, 吴庐山, 陈多福. 海底麻坑研究现状及进展[J]. 海洋地质前沿, 2012, 28(5): 33–42.
Luo Min, Wu Lu-shan, Chen Duo-fu. Research status and progress of seabed pockmarks [J]. Mar Geol Front, 2012, 28(5): 33–42 (in Chinese with English abstract).
- [3] Hegglund R. Gas seepage as an indicator of deeper prospective reservoirs: A study based on exploration 3D seismic data [J]. Mar Pet Geol, 1998, 15(1): 1–9.
- [4] Hovland M, Svensen H. Submarine pingoes: Indicators of shallow gas hydrates in a pockmark at Nyegga, Norwegian Sea [J]. Mar Geol, 2006, 228(1): 15–23.
- [5] Salmi M S, Johnson H P, Leifer I, Keister J E. Behavior of methane seep bubbles over a pockmark on the Cascadia continental margin [J]. Geosphere, 2011, 7(6): 1273–1283.
- [6] Judd A G, Hovland M, Dimitrov L I, Gil S G, Jukes V. The geological methane budget at continental margins and its influence on climate change [J]. Geofluids, 2002, 2(2): 109–126.
- [7] Ondreas H, Olu K, Fouquet Y, Charlou J L, Gay A, Dennielou B, Donval J P, Fifis A, Nadalig T, Cochonat P, Cauquil E, Bourillet J F, Moigne M L, Sibuet M. ROV study of a giant pockmark on the Gabon continental margin [J]. Geo-Mar Lett, 2005, 25(5): 281–292.
- [8] Gay A, Lopez M, Ondreas H, Charlou J L, Sermondadaz G, Cochonat P. Seafloor facies related to upward methane flux within a Giant Pockmark of the Lower Congo Basin [J]. Mar Geol, 2006, 226(1): 81–95.
- [9] Hovland M, Svensen H, Forsberg C F, Johansen H, Fichler C, Fossa J H, Jonsson R, Rueslatten H. Complex pockmarks with carbonate-ridges off mid-Norway: Products of sediment degassing [J]. Mar Geol, 2005, 218(1): 191–206.
- [10] Hovland M, Gardner J V, Judd A G. The significance of pockmarks to understanding fluid flow processes and

- geohazards [J]. *Geofluids*, 2002, 2(2): 127–136.
- [11] Gieskes J M. Chemistry of interstitial waters of marine sediments [J]. *Ann Rev Earth Planet Sci*, 1975, 3(3): 433–453.
- [12] Brener R A. *Early Diagenesis: A Theoretical Approach* [M]. Princeton: Princeton University Press, 1980: 1–256.
- [13] Hoehler T M, Alperin M J, Albert D B, Martens C S. Field and laboratory studies of methane oxidation in an anoxic marine sediment: Evidence for a methanogen-sulfate reducer consortium [J]. *Global Biogeochem Cycl*, 1994, 8(4): 451–463.
- [14] Boetius A, Ravensschlag K, Schubert C J, Rickert D, Widdel F, Gieseke A, Amann R, Jorgensen B B, Witte U, Pfannkuche O. A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane [J]. *Nature*, 2000, 407(6804): 623–626.
- [15] Reeburgh W S. Methane consumption in Cariaco Trench waters and sediments [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1976, 28(3): 337–344.
- [16] Borowski W S, Paull C K, Ussler W. Marine pore-water sulfate profiles indicate *in situ* methane flux from underlying gas hydrate [J]. *Geology*, 1996, 24(7): 655–658.
- [17] Borowski W S, Paull C K, Ussler W. Global and local variations of interstitial sulfate gradients in deep-water, continental margin sediments: Sensitivity to underlying methane and gas hydrates [J]. *Mar Geol*, 1999, 159(1): 131–154.
- [18] Peckmann J, Reimer A, Luth U, Luth C, Hansen B T, Heinicke C, Hoefs J, Reitner J. Methane-derived carbonates and authigenic pyrite from the northwestern Black Sea [J]. *Mar Geol*, 2001, 177(1): 129–150.
- [19] Peckmann J. Carbon cycling at ancient methane-seeps [J]. *Chem Geol*, 2004, 205(3): 443–467.
- [20] Paull C K, Ussler W, Borowski W S, Spiess F N. Methane-rich plumes on the Carolina continental rise: Associations with gas hydrates [J]. *Geology*, 1995, 23(1): 89–92.
- [21] 佟宏鹏, 冯东, 陈多福. 南海北部冷泉碳酸盐岩的矿物、岩石及地球化学研究进展[J]. *热带海洋学报*, 2012, 31(5): 45–56.
Tong Hong-peng, Feng Dong, Chen Duo-fu. Petrology, mineralogy and geochemistry of cold seep carbonates in the northern South China Sea: Progress [J]. *J Trop Oceanogr*, 2012, 31(5): 45–56 (in Chinese with English abstract).
- [22] 卞友艳, 陈多福. 墨西哥湾北部上陆坡 Green Canyon 140 冷泉活动在自生碳酸盐岩中的地球化学记录[J]. *地球化学*, 2013, 42(3): 212–220.
Bian You-yan, Chen Duo-fu. Cold seep activities recorded by geochemical characteristics of authigenic carbonates from Green Canyon 140, Gulf of Mexico [J]. *Geochimica*, 2013, 42(3): 212–220 (in Chinese with English abstract).
- [23] 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 Duo-fu, Chen Xian-pei, Chen Guang-qian. Geology and geochemistry of cold seepage and venting-related carbonates [J]. *Acta Sedimentol Sin*, 2002, 20(1): 34–40 (in Chinese with English abstract).
- [24] Sun Q L, Wu S G, Hovland M, Luo P, Lu Y T, Qu T L. The morphologies and genesis of mega-pockmarks near the Xisha Uplift, South China Sea [J]. *Mar Pet Geol*, 2011, 28(6): 1146–1156.
- [25] Sun Q, Wu S, Cartwright J, Lüdmann T, Yao G. Focused fluid flow systems of the Zhongjiannan Basin and Guangle Uplift, South China Sea [J]. *Basin Res*, 2012, 33: 1–15.
- [26] Wang X, Wu S, Yuan S, Wang D, Ma Y, Yao G, Gong Y, Zhang G. 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.
- [27] Sun Q, Wu S, Cartwright J, Dong D. Shallow gas and focused fluid flow systems in the Pearl River Mouth Basin, northern South China Sea [J]. *Mar Geol*, 2012, 315(1): 1–14.
- [28] Chow J, Lee J S, Sun R, Liu C S, Lundberg N. Characteristics of the bottom simulating reflectors near mud diapirs: Offshore southwestern Taiwan [J]. *Geo-Mar Lett*, 2000, 20(1): 3–9.
- [29] 邱鹏飞, 黄华谷, 黄保家, 何家雄, 陈多福. 莺歌海盆地海底麻坑的形成与泥底辟发育和流体活动的关系[J]. *热带海洋学报*, 2012, 31(5): 26–36.
Di Peng-fei, Huang Hua-gu, Huang Bao-jia, He Jia-xiong, Chen Duo-fu. Seabed pockmarks formation associated with the mud diapir development and fluid activities of the Yinggehai Basin, South China Sea [J]. *J Trop Oceanogr*, 2012, 31(5): 26–36 (in Chinese with English abstract).
- [30] Pilcher R, Argent J. Mega-pockmarks and linear pockmark trains on the West African continental margin [J]. *Mar Geol*, 2007, 244(1): 15–32.
- [31] 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]. *Org Geochem*, 2003, 34(7): 1009–1025.
- [32] Xie X, Muller R D, Li S, Gong Z, Steinberger B. Origin of anomalous subsidence along the Northern South China Sea margin and its relationship to dynamic topography [J]. *Mar Pet Geol*, 2006, 23(7): 745–65.
- [33] Zhu W, Huang B, Mi L, Wilkins R W T, Fu N, Xiao X. 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.
- [34] Jorgensen B B, Weber A, Zopf J. Sulfate reduction and anaerobic methane oxidation in Black Sea sediments [J]. *Deep Sea Res I*, 2001, 48(9): 2097–2120.
- [35] 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]. *Geochem Geophys Geosyst*, 2011, 12(7): 132–143.
- [36] Masuzawa T, Handa N, Kitagawa H, Kusakabe M. Sulfate reduction using methane in sediments beneath a bathyal cold seep giant clam community off Hatsushima-Island, Sagami Bay, Japan [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1992, 110(1): 39–50.

- [37] 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]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2001, 65(4): 529–543.
- [38] 吴庐山, 杨胜雄, 梁金强, 苏新, 杨涛, 张欣, 程思海, 陆红锋. 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 Lu-shan, Yang Sheng-xiong, Liang Jin-qiang, Su Xin, Yang Tao, Zhang Xin, Cheng Si-hai, Lu Hong-feng. 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 (in Chinese with English abstract).
- [39] Wu N, Zhang H, Yang S, Zhang G, Liang J. Gas hydrate system of Shenhu Area, northern South China Sea: Geochemical results [J]. *J Geophys Res*, 2011, 11: 1–10.
- [40] 杨涛, 蒋少涌, 葛璐, 杨竞红, 凌洪飞, 吴能友, 张光学, 刘坚, 陈道华. 南海北部陆坡西沙海槽 XS-01 站位沉积物孔隙水的地球化学特征及其对天然气水合物的指示意义[J]. *第四纪研究*, 2006, 26(3): 442–448.
Yang Tao, Jiang Shao-yong, Ge Lu, Yang Jing-hong, Ling Hong-fei, Wu Neng-you, Zhang Guang-xue, Liu Jian, Chen Dao-hua. Geochemical characteristics of sediment pore water from Site XS-01 in the Xisha Trough of South China Sea and their significance for gas hydrate occurrence [J]. *Quatern Sci*, 2006, 26(3): 442–448 (in Chinese with English abstract).
- [41] 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: Springer-Verlag, 2006: 593p.
- [42] Wang P, Prell W L, Blum P. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Initial Reports*, 183 [C]. College Station, TX, 2000: 1–77.
- [43] Jin C S, Wang J Y. A preliminary study of the gas hydrate, stability zone in the South China Sea [J]. *Acta Geol Sin (English Ed)*, 2002, 76(4): 423–428.
- [44] Borowski W S. A review of methane and gas hydrates in the dynamic, stratified system of the Blake Ridge region, offshore southeastern North America [J]. *Chem Geol*, 2004, 205(3): 311–346.
- [45] Wu Lushan, Yang Shengxiong, Liang Jinqiang, Su Xin, Fu Shaoying, Sha Zhibin, Yang Tao. Variations of pore water sulfate gradients in sediments as indicator for underlying gas hydrate in Shenhu Area, the South China Sea [J]. *Sci Chin Earth Sci*, 2013, 56(4): 530–540.
- [46] 邬黛黛, 吴能友, 张美, 管红香, 付少英, 杨睿. 东沙海域 SMI 与甲烷通量的关系及对水合物的指示[J]. *地球科学*, 2013, 38(6): 1309–1320.
Wu Dai-dai, Wu Neng-you, Zhang Mei, Guan Hong-xiang, Fu Shao-ying, Yang Rui. Relationship of sulfate-methane interface (SMI), methane flux and the underlying gas hydrate in Dongsha Area, northern South China Sea [J]. *Earth Sci*, 2013, 38(6): 1309–1320 (in Chinese with English abstract).
- [47] Coffin R, Hamdan L, Plummer R, Smith J, Gardner J, Hagen R, Wood W. Analysis of methane and sulfate flux in methane-charged sediments from the Mississippi Canyon, Gulf of Mexico [J]. *Mar Pet Geol*, 2008, 25(9): 977–987.
- [48] Chen Y, Ussler W III, Haflidason H, Lepland A, Rise L, Hovland M, Hjelstuen B O. Sources of methane inferred from pore-water delta C-13 of dissolved inorganic carbon in Pockmark G11, offshore Mid-Norway [J]. *Chem Geol*, 2010, 275(3): 127–138.
- [49] Luff R, Wallmann K. Fluid flow, methane fluxes, carbonate precipitation and biogeochemical turnover in gas hydrate-bearing sediments at Hydrate Ridge, Cascadia Margin: Numerical modeling and mass balances [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2003, 67(18): 3403–3421.
- [50] Snyder G T, Hiruta A, Matsumoto R, Dickens G R, Tomaru H, Takeuchi R, Komatsubara J, Ishida Y, Yu H. Pore water profiles and authigenic mineralization in shallow marine sediments above the methane-charged system on Umitaka Spur, Japan Sea [J]. *Deep Sea Res I*, 2007, 54(11): 1216–1239.
- [51] Noethen 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]. *Mar Geol*, 2011, 287(1): 1–13.
- [52] Gieskes J, Mahn C, Day S, Martin J B, Greinert J, Rathburn T, McAdoo B. A study of the chemistry of pore fluids and authigenic carbonates in methane seep environments: Kodiak Trench, Hydrate Ridge, Monterey Bay, and Eel River Basin [J]. *Chem Geol*, 2005, 220(3): 329–345.
- [53] Mazzini A, Svendsen H, Hovland M, Planke S. 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.
- [54] Paull C K, Ussler W, III, Holbrook W S, Hill T M, Keaten R, Mienert J, Haflidason H, Johnson J E, Winters W J, Lorenson T D. Origin of pockmarks and chimney structures on the flanks of the Storegga Slide, offshore Norway [J]. *Geo-Marine Letters*, 2008, 28(1): 43–51.