

DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2016.03.008

南海北部深海浅层沉积物中 甲烷生物地球化学过程数值模拟研究

吴雪婷^{1,2}, 刘丽华¹, Matthias Haeckel³, 吴能友^{4,5}

(1. 中国科学院天然气水合物重点实验室, 中国科学院广州能源研究所, 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049;
3. 德国亥姆霍兹基尔海洋研究中心(GEOMAR), 基尔 D-24148; 4. 国土资源部天然气水合物重点实验室, 青岛海洋地质研究所, 青岛 266071;
5. 海洋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 266071)

摘要:富甲烷浅层海相沉积物中的生物地球化学过程已引起了国内外学者的广泛关注。研究采用数值模拟的方法对“海洋四号区”浅层沉积物中甲烷生物地球化学过程进行定量研究。依据研究区域实际地质资料, 使用 Mathematica 建立起一维反应运移稳态模型。模拟结果认为研究区深层沉积物内赋存有甲烷源, 释放的甲烷气以气泡的形式运移至沉积物表层, 并造成气泡淋滤现象。气泡淋滤使孔隙水中 SO_4^{2-} 等溶质浓度在海底以下 0~2.8 m 的范围内保持不变。甲烷气泡在浓度梯度作用下向孔隙水中溶解, 溶解通量为 $160 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$, 溶解甲烷在微生物作用下被 SO_4^{2-} 氧化, 氧化速率为 $140 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ 。甲烷通量与氧化速率均远小于水合物脊等甲烷渗漏活跃地区, SMTZ 埋藏也相对较深, 故推测甲烷源埋藏较深或规模较小, 也有可能是良好的圈闭条件阻止了甲烷逸出。作为 AOM 过程的重要自生矿物, 本地区碳酸盐和硫化物矿物沉淀速率都比较低(分别为 $35 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ 和 $70 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$), 且碳酸盐的沉淀受到了硫化物矿物的影响。

关键词:海洋浅层沉积物; AOM; 自生碳酸盐岩; 数值模拟

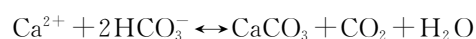
中图分类号: P744.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 0256-1492(2016)03-0081-10

海洋沉积物沉积至浅埋藏过程中, 在沉积颗粒、孔隙水及沉积介质之间发生一系列物理、化学及生物地球化学过程。该过程在改造原生的地球化学记录的同时, 也形成了新的沉积记录, 是全球大气—陆地—海洋沉积旋回的重要环节^[1]。这一旋回中, 有机质的降解是海底生物地球化学过程的能量来源和动力, 根据反应自由能大小, 有机质依次被 O_2 、 NO_3^- 、 Mn(IV) 、 Fe(III) 、 SO_4^{2-} 等氧化, 在沉积物剖面上形成明显的分带现象: 氧还原带、硝酸盐还原带、锰还原带、铁还原带、硫酸盐还原带和产甲烷带^[2]。据估计, 海洋中每年产生的甲烷量高达 85~300 Tg, 约占全球甲烷产量的 30%, 使海洋沉积层成为一个巨大的甲烷库^[3], 在有利的圈闭条件下可形成天然气藏、天然气水合物藏等重要的海底矿产。

上覆沉积物快速堆积、构造挤压变形等过程可使天然气藏、水合物藏、产甲烷带等源区快速释放出甲烷, 继而以气泡形式或溶于低温流体中向上运移, 直至被孔隙水中的氧化剂氧化。通常情况下, O_2 等氧化剂在沉积物表层几厘米范围内即被耗尽, 故海洋沉积介质中的甲烷主要被 SO_4^{2-} 消耗。向上运移的甲烷气与向下扩散的海水硫酸盐在海底附近的狭窄区域内反应, 形成硫酸盐—甲烷转换带(sulfate-methane transition zone, SMTZ)。这是在甲烷厌氧氧化古菌(Anaerobic methane oxidizing Archaea, ANME)和硫酸盐还原菌(sulfate reducing bacteria, SRB)共同作用下发生的甲烷厌氧氧化(anaerobic oxidation of methane, AOM)—硫酸盐还原过程^[4-5], 其简化化学计量关系可表示为^[6]:



HCO_3^- 和 HS^- 是 AOM 过程的重要产物。部分 HS^- 可上升至沉积物表层被重新氧化成 SO_4^{2-} , 另一部分则可能与碎屑矿物或矿物表层化学还原生成的二价铁以单硫化铁(FeS)的形式沉淀, 或进一步反应形成黄铁矿^[7]。而 HCO_3^- 则可与 Ca^{2+} 结合形成自生碳酸盐矿物:



自生碳酸盐岩在全球大陆边缘广泛分布, 是海

基金项目:国家自然科学基金面上项目(41376076); 广东省基金自由申请项目(2015A030313718); 中国科学院对外合作重点项目(GJHZ1404)

作者简介:吴雪婷(1989—), 女, 硕士生, 主要从事海洋沉积物早期成岩作用研究, E-mail: wuxt@ms.giec.ac.cn

通讯作者:刘丽华(1968—), 女, 副研究员, 主要从事天然气水合物、环境地球化学、地球化学的数值模拟研究, E-mail: liulh@ms.giec.ac.cn

收稿日期: 2016-01-24; **改回日期:** 2016-03-24. 周立君编辑

底天然气渗漏系统的重要标志,其矿物成分以方解石、白云石和文石为主,主要以烟囱、结核、丘等形态产出。自生碳酸盐矿物使甲烷碳以无机碳的形式埋藏海底,是海底重要的“碳汇”^[8-10]。碳酸盐岩的形态、组分记录了矿物形成时的流体特征和沉积环境,是追溯甲烷来源、恢复古海洋环境和古气候的重要媒介。

正是因为以上重要原因,富甲烷海相浅层沉积物中的生物地球化学过程引起了国内外研究者的广泛关注。近年来,国外研究者在甲烷形成、运移机制、AOM反应机制以及自生碳酸盐矿物的形成机制等研究领域取得了重要进展^[7,10-12]。我国研究人员也对甲烷渗漏区域的生物群落以及自生碳酸盐岩开展了大量调查,但大部分研究工作仍处于定性描述阶段^[13-15],对甲烷循环各阶段生物化学过程的定量研究只有零星报道^[16]。本研究选取“海洋四号区”两个重力柱样,对研究区浅层沉积物中甲烷氧化及自生矿物沉淀过程进行定量研究,拟回答以下问题:(1)甲烷在沉积物中的运移机制;(2)沉积物中甲烷通量、AOM反应速率和碳酸盐岩生成速率。

1 研究区地质概况

南海为西太平洋最大的边缘海之一,位于欧亚板块、太平洋板块和印度洋板块交汇处,呈NE—SW向菱形展布。其北部陆缘在三大板块的相互作用下,形成独特的边缘构造特征:东部为汇聚陆缘,北部、西部为离散陆缘^[17-19]。“海洋四号区”为SO-177航次在南海北部水深约3 000 m的深水冷泉活动区划定的沉积体,位于东沙群岛东北部,东临台湾岛,西与珠江口盆地相望,在区域构造上隶属于台西南盆地。该盆地属于中新世叠合型或残留复合型断陷裂谷盆地,西北边缘为被动构造边缘,东部边缘为主动碰撞边缘,在这两者的交汇处形成了主动和被动陆缘侵蚀区^[20]。由于前古近纪区域上NE—SW向张裂作用的结果,导致该盆地从北至南被分割为北部凹陷、中央隆起带和南部凹陷等3个构造单元^[21]。

2004年,广州地质调查局与德国IFM-GEO-MAR合作实施SO-177航次,在东沙海域开展甲烷循环及其对环境影响的研究调查,在“海洋四号区”采集到大量沉积物样品。其沉积物孔隙水数据表明^[17,22],表层沉积物顶空气中富含甲烷,孔隙水中 SO_4^{2-} 浓度随着深度增加逐渐减小至接近零值,且随着 SO_4^{2-} 浓度的降低 H_2S (指孔隙水中 H_2S 、 HS^- 和

S^{2-} 的总和)浓度迅速升高,而沉积物中有机质的含量并没有出现随深度降低的趋势,可知“海洋四号区”沉积体浅层沉积物中有机质驱动的硫酸盐还原反应较弱, SO_4^{2-} 主要通过甲烷驱动的硫酸盐还原反应消耗。此外,在从海底表面到 SO_4^{2-} 开始降低的深度之间, SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 等孔隙水成分含量保持不变^[17]。这种现象在全球主动和被动大陆边缘均有发现^[12,23],多被认为是由生物淋滤所造成,但气泡淋滤也是可能造成孔隙水成分保持不变的重要原因^[12]。

SO-177航次重力取样器取得的岩心岩性较一致,根据颜色和沉积物颗粒粗细变化,从上向下可分为4段:(1)灰棕色黏土;(2)深灰色含钙质超微化石粉砂质黏土,出现少量斑状黑色硫化物沉积;(3)深灰色含钙质超微化石粉砂质黏土与灰色富含贝壳碎屑的有孔虫砂浊流层互层;(4)深灰色含钙质超微化石粉砂质黏土。沉积物表层散落分布着多孔凝块状、结核状以及具有流体通道结构的烟囱状碳酸盐岩,自生矿物主要为高镁方解石和文石,低镁方解石和白云石含量较低。有些孔洞中发育垂直空洞壁生长的方解石和文石^[17,24]。苏新等^[24]通过对该海域的冷泉碳酸盐岩自生矿物的碳同位素组成研究,得到了极负的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$,表明其沉积物中的甲烷可能为生物成因。于晓果等^[25]在SO-177航次GC11站位的沉积物样品中,检出了大量AOM标志化合物,根据其同位素组成特征认为,研究区内的甲烷主要来源于微生物降解改造有机质,在缺氧环境下发生以微生物为媒介的甲烷厌氧氧化作用。在SO-177航次多个站位的沉积物中均发现了与裂隙、空洞以及奶油泡沫糕点状等特殊结构,这些结构可能由于大量气体膨胀或逸出形成。海底电视观测的结果表明,“海洋四号区”沉积物中虽然有大量冷泉生物壳体,但生物活动较为寂静,以生物活动遗迹为主,生物扰动及生物淋滤活动微弱。说明在地质历史时期,该区域曾经有大量甲烷渗漏,但现今甲烷渗漏活动比较微弱或暂时停止。

2 工作方法

2.1 取样及分析方法

本文选取SO-177航次两个重力柱状取样站位GC1和GC3为研究对象,GC1位于 $119^{\circ}11.926'N$ 、 $21^{\circ}18.543'E$,水深3 002 m,岩心长440 cm,GC3位于 $119^{\circ}11.919'N$ 、 $21^{\circ}18.534'E$,水深3005 m,岩心

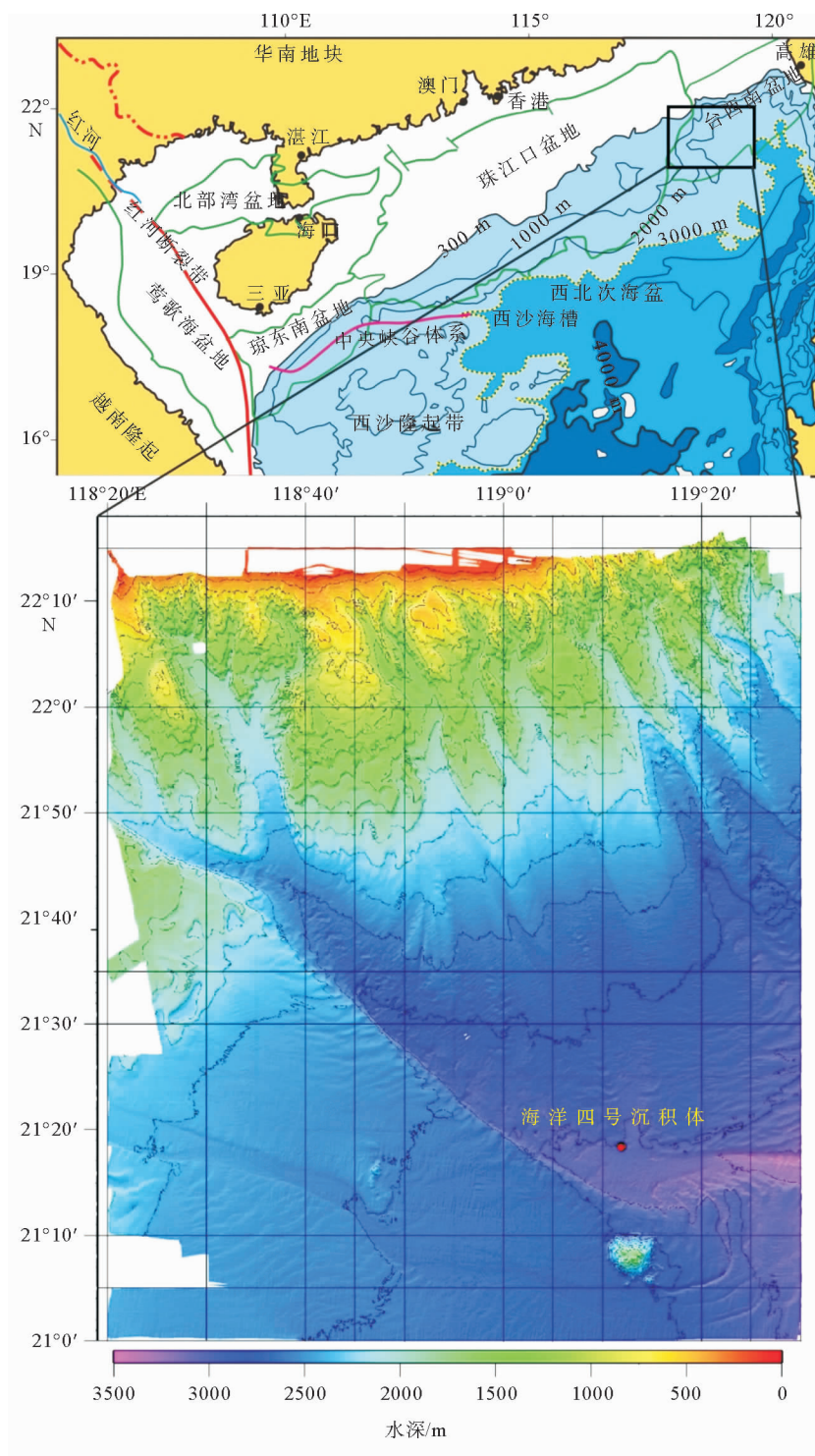


图 1 研究区地质背景及取样位置

Fig. 1 Sketch map showing the geological setting and sampling sites of research area

长 513 cm(采样位置见图 1)。孔隙水样品在航次现场采集,并进行部分指标分析,测试项目包括 TA、 H_2S 、 CH_4 和 SO_4^{2-} 。TA 含量通过滴定法测定,在样品滴定前,以标准海水为标样进行试剂的标定。在滴定过程中,向孔隙水样品中持续通入 N_2 以排出产生的 CO_2 和 H_2S 气体。 SO_4^{2-} 含量由离子色谱仪测定, CH_4 含量则通过气相色谱仪进行测定^[17]。

Ca^{2+} 测试工作在亥姆霍兹基尔海洋研究中心(GEOMAR)进行,其浓度由 ICP 分析方法测定^[26]。假设沉积物中的孔隙全部被孔隙水充填,可根据冷冻干燥后的质量差计算沉积物孔隙度,再采用最小二乘法得到表层沉积物孔隙度以及稳态压实后孔隙度。孔隙水数据详见航次报告及后续文献^[17,27],部分数据尚未公开发表。

2.2 数学模型

固体沉积物(s)与孔隙水溶质(d)质量守恒公式如下:

$$\frac{\partial[(1-\Phi)C_s]}{\partial t} = -\frac{\partial[(1-\Phi)\omega C_s]}{\partial x} + (1-\Phi) \sum R_s \quad (1)$$

$$\frac{\partial(\Phi C_d)}{\partial t} = \Phi D_s \frac{\partial^2 C_d}{\partial x^2} - \frac{\partial(\Phi v C_d)}{\partial x} + \Phi R_i + \Phi \sum R_d \quad (2)$$

$x(\text{cm})$ 为埋深, $t(\text{a})$ 为时间, Φ 为孔隙度, $D_s(\text{cm}^2 \cdot \text{a}^{-1})$ 为分子扩散系数, $C_d(\text{mmol} \cdot \text{cm}^{-3})$ 为溶质浓度, $C_s(\text{wt}\%)$ 为固态成分所占比重, $v(\text{cm} \cdot \text{a}^{-1})$ 为孔隙水埋藏速率, $w(\text{cm} \cdot \text{a}^{-1})$ 为固体埋藏速率。 R_s, R_d 为反应项, R_i 为淋滤速率。

假设海洋沉积物为稳态压实过程, 孔隙度随深度增加呈指数降低^[28]:

$$\Phi = \Phi_0 + (\Phi_0 + \Phi_\infty) \cdot e^{-\beta x} \quad (3)$$

Φ_0 为表层沉积物孔隙度, Φ_∞ 为稳态压实后的沉积物孔隙度, $\beta(\text{cm}^{-1})$ 为孔隙度衰减指数。根据实测数据, 采用最小二乘法拟合得到 Φ_0, Φ_∞ 和 β 的取值分别为 0.85、0.55、0.04。

稳态压实过程中沉积物和孔隙水均相对于海底向下埋藏, 埋藏速率分别为:

$$v = \frac{\Phi_\infty \cdot \omega_\infty}{\Phi} \quad (4)$$

$$\omega = \frac{\omega_\infty \cdot (1 - \Phi_\infty)}{(1 - \Phi)} \quad (5)$$

$\omega_\infty(\text{cm} \cdot \text{a}^{-1})$ 为压实后沉积物与孔隙水埋藏速率。参照地质环境类似的台西南地区, ω_∞ 取 $0.01 \text{ cm} \cdot \text{a}^{-1}$ ^[29]。

孔隙水中 SO_4^{2-} 等溶质的分子扩散系数(D_s)除与温度、压力和盐度等因素有关外, 还受到沉积颗粒的影响^[30]:

$$D_s = \frac{D_m}{1 - 2 \ln \Phi} \quad (6)$$

$D_m(\text{cm}^2 \cdot \text{a}^{-1})$ 为溶质在海水中的扩散系数。

海水与沉积物中水交换所引起的淋滤作用提高孔隙水溶质的运移速率:

$$R_i = \alpha_0 \cdot \frac{\exp(\frac{\text{Lirr} - x}{\alpha_1})}{1 + \exp(\frac{\text{Lirr} - x}{\alpha_1})} \cdot (C_0 - C_x) \quad (7)$$

$C_0(\text{mmol} \cdot \text{cm}^{-3})$ 为沉积物表层溶质浓度, $C_x(\text{mmol} \cdot \text{cm}^{-3})$ 为埋深 x 处的溶质浓度, $\alpha_0(\text{a}^{-1})$ 为沉积物表层淋滤系数, $\alpha_1(\text{cm})$ 为淋滤作用衰减系

数, $\text{Lirr}(\text{cm})$ 为淋滤深度。

甲烷在向上运移过程中同时在气相与溶解相间进行交换^[31]:

$$R_{\text{MB}} = k_{\text{MB}} \cdot (C_{\text{MB}} - C_{\text{CH}_4}) \quad (8)$$

$R_{\text{MB}}(\text{mmol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{a}^{-1})$ 为气体溶解速率, $k_{\text{MB}}(\text{a}^{-1})$ 为气体溶解动力学常数, $C_{\text{MB}}(\text{mmol} \cdot \text{cm}^{-3})$ 为甲烷饱和度^[31-32]。

微生物作用下的 AOM 过程的反应速率由双分子反应动力学定义为^[33-34]:

$$R_{\text{AOM}} = k_{\text{AOM}} \cdot C_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot C_{\text{CH}_4} \quad (9)$$

$R_{\text{AOM}}(\text{mmol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{a}^{-1})$ 为 AOM 反应速率, $k_{\text{AOM}}(\text{cm}^3 \cdot \text{a}^{-1} \cdot \text{mmol}^{-1})$ 为 AOM 反应速率常数。

HCO_3^- 与孔隙水中 Ca^{2+} 结合形成碳酸盐的速率与碳酸钙溶度积有关:

$$R_{\text{Ca}} = k_{\text{Ca}} \cdot \left(\frac{C_{\text{Ca}} \cdot C_{\text{CO}_3}}{k_{\text{sp}}} - 1 \right) \quad (10)$$

$k_{\text{Ca}}(\text{wt}\% \cdot \text{a}^{-1})$ 为碳酸钙生成速率常数, $k_{\text{sp}}(\text{mol}^2 \cdot \text{kg}^{-2})$ 为碳酸钙溶度积, 由孔隙水温度、压力以及盐度所决定^[35]。

硫化物矿物生成速率(R_{SREM})公式如下:

$$R_{\text{SREM}} = k_{\text{reS}} \cdot C_{\text{H}_2\text{S}} \quad (11)$$

$k_{\text{reS}}(\text{wt}\% \cdot \text{a}^{-1})$ 为反应速率常数。

2.3 数值模型

2.3.1 网格划分

按照生物地球化学反应强度在沉积物剖面上的分布, 将沉积柱划分为不均匀网格。反应速率较大的区域网格多, 分辨率高(最小层厚度为 1.4 mm), 其他位置网格少, 分辨率低。

$$\text{dx} = 0.1 + 12.8873 \cdot \left[1 - e^{-\frac{5.8461}{L} \cdot \left(\frac{n}{2.8} - i \right)^2} \right] \quad (12)$$

$$x_i = \sum \text{dx} = \sum_{j=1}^i 0.1 + 12.8873 \cdot \left[1 - e^{-\frac{5.8461}{L} \cdot \left(\frac{n}{2.8} - j \right)^2} \right] \quad (13)$$

$\text{dx}(\text{cm})$ 为网格长度, $L(\text{cm})$ 为沉积柱模拟长度, n 为网格数目, $x_i(\text{cm})$ 为第 i 层埋深。网格在沉积柱内的分布见图 2。

2.3.2 边界条件与初始条件

GC1 和 GC3 相距约 10 m, 地质背景基本一致, 因此, 将 GC1 和 GC3 站位数据集合, 其表层沉积物与孔隙水溶质含量设为模型的上边界条件(Dirichlet 型边界), 下边界处的物质浓度梯度为零(Neumann 型边界)。根据航次报告的孔隙水资料可知, 主要反应带分布在海底以下 2.8~5.5 m, 故沉积柱长度取 10 m, 包含整个反应带。温度、压力和盐度数据均采用野外实测数据^[17]。边界条件及

初始条件见表 1。

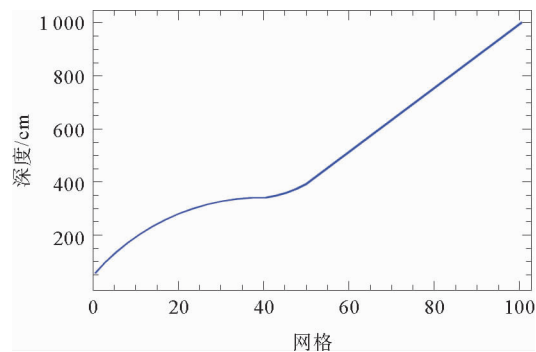


图 2 沉积柱内的网格分布
Fig. 2 Distribution of uneven grid

表 1 初始条件及边界条件

Table 1 Imposed parameters and boundary conditions

参数	值	单位
沉积柱长	10	m
网格数	100	
温度	2.1	℃
压力	307	atm
盐度	34.6	PSU
干燥沉积物密度	2.5	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
孔隙水浓度	1.041	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
表层沉积物孔隙度	0.85	
稳态压实后沉积物孔隙度	0.55	
孔隙度衰减系数	0.04	cm^{-1}
CH ₄ 饱和度	0.217 7	$\text{mmol} \cdot \text{cm}^{-3}$
沉积速率	0.01	$\text{cm} \cdot \text{a}^{-1}$
上边界条件		
Ca ²⁺	0.01	$\text{mmol} \cdot \text{cm}^{-3}$
H ₂ S	1×10^{-9}	$\text{mmol} \cdot \text{cm}^{-3}$
CH ₄	1×10^{-6}	$\text{mmol} \cdot \text{cm}^{-3}$
SO ₄ ²⁻	0.028 5	$\text{mmol} \cdot \text{cm}^{-3}$
TA	0.002 4	$\text{mmol} \cdot \text{cm}^{-3}$
TC	0.002 2	$\text{mmol} \cdot \text{cm}^{-3}$
CaCO ₃	4	wt%

2.3.3 模型求解

按照 2.3.1 的网格划分方法,将沉积柱划分为 100 层,结合数学模型中的物理化学反应方程式,利用有限差分法,将质量守恒方程(eq. 1)、(eq. 2)离散化,转化为常微分方程。最后代入边界条件和初始条件,使用 Mathematica 10.1 的 NDSolve 功能对离散化的常微分方程求解,得到反应物含量在不同深度的分布情况。通过以下方法对模拟结果进行检验:(1)观测模拟的固相沉积物和孔隙溶质含量与实

测值拟合程度;(2)根据 Berger-Heath 箱式模型,计算沉积体系中固相沉积物或孔隙水溶质输入量与输出量是否符合物质守恒关系。

3 结果与讨论

模型检验的结果显示如图 3。模拟的物质浓度曲线与 GC1 和 GC3 站位实际测得的数据高度吻合,固相沉积物与孔隙水溶质物质守恒度均达 99%,表明本研究建立的数值模型及模拟结果可以反映研究区的甲烷生物地球化学过程。

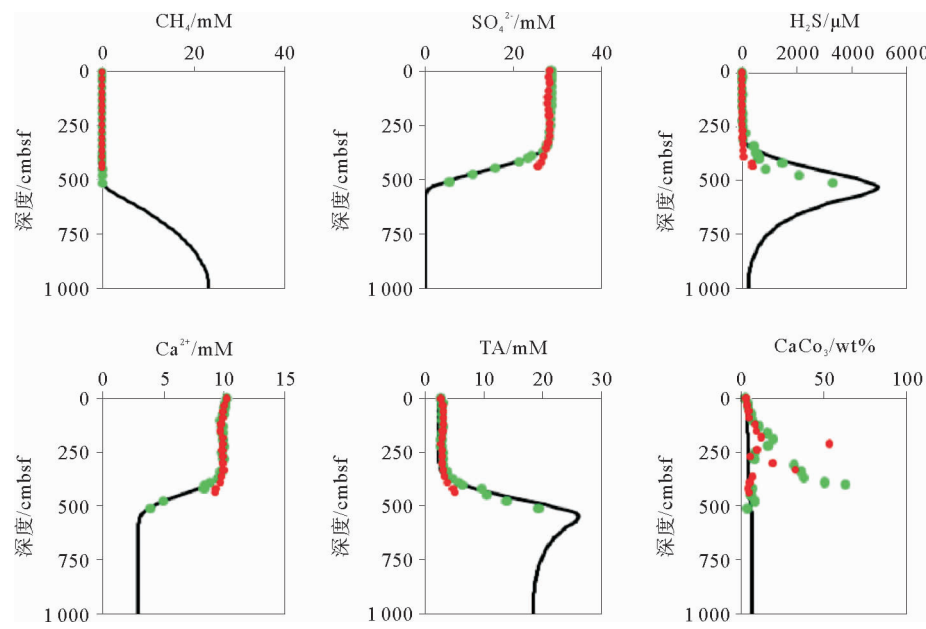
表 2 为最佳拟合状态下的地质参数,各参数值均与 Chuang 等在台西南盆地海底增生楔获得的相应的参数值接近^[29]。反应速率及物质通量见表 3。模拟过程中还发现,研究区内 AOM 过程对甲烷溶解速率常数(k_{MB})的变化最为敏感,当 k_{MB} 为零时,SO₄²⁻ 浓度梯度极小,表明沉积柱内的溶解甲烷不足以消耗 SO₄²⁻,必定存在额外的来自沉积物深部的甲烷补给。因此,推测在沉积物深部可能赋存有甲烷源(油气藏、天然气水合物藏等)。而确定具体甲烷源类型则需要更多的碳氧同位素、矿物组合等数据辅助。碳酸盐作为 AOM 过程的后续产物,除与 AOM 过程有关外,还受到硫化物矿物的影响。硫化物矿物的形成降低孔隙水碱度,不利于碳酸盐矿物沉淀。

3.1 气泡淋滤

如图 3 所示,孔隙水中 SO₄²⁻ 等溶质浓度在海底以下 0~2.8 m 范围内保持不变,沉积块体的快速堆积和淋滤作用都可能导致这一现象。

边坡的削峭作用、海底地震、油气充注、水合物分解等过程可能造成边坡滑塌,滑块在搬运过程中与海水混合,并在重力作用下在海底形成浊流沉积。通过分子扩散,浊流层与下伏沉积物之间的骤变逐渐被抹平。但本地区岩心上部为正常的深海沉积,并没有发现厚达 3 m 的浊流沉积层,故该过程基本不存在。

生物淋滤是指底栖生物为了呼吸和觅食造成的海水与洞穴水的交换作用,导致海水被快速引入深层沉积物,进而通过分子扩散与孔隙水混合^[36]。由于生物淋滤现象与底栖生物的活动有关,所以一般仅限于沉积物上层几厘米到几十厘米范围内,虽然曾发现深达几米的现象^[37-38],但至今未发现相应的底栖生物,即大尺度的生物淋滤作用本身存在较大的争议。本区生物活动较为寂静,故生物淋滤作用十分微弱。



(红色圆点代表 GC1 站位,绿色圆点代表 GC3 站位,实线代表模拟结果)

(The red circles are measured concentrations of GC1, the green circles are measured concentrations of GC3, the results of steady state simulations are shown with solid lines)

图 3 GC1 和 GC3 站位 CH₄、SO₄²⁻、H₂S、Ca²⁺、TA 和 CaCO₃ 的浓度分布特征

Fig. 3 Depth profiles of measured and modeled concentrations of dissolved methane, sulfate,sulfide, total alkalinity and carbonates

表 2 气泡淋滤系数及反应速率常数

Table 2 Derived parameter values

参数	值	单位
沉积物表层淋滤系数 (a_1)	4.5	a^{-1}
淋滤作用衰减系数 (a_2)	25	cm
淋滤作用深度 (Lirr)	280	cm
AOM 反应速率常数 (k_{AOM})	150	$cm^3 \cdot mmol^{-1} \cdot a^{-1}$
硫化物矿物生成速率常数 (k_{reS})	0.011	$wt\% \cdot a^{-1}$
气泡溶解常数 (k_{MB})	1.4×10^{-4}	a^{-1}
碳酸盐生成速率常数 (k_{CaP})	2.7×10^{-6}	$wt\% \cdot a^{-1}$

全球陆坡环境多次发现气泡通过沉积物表面进入上覆海水的现象^[39-40]。水合物分解释放甲烷或富含有机质的沉积物经过生物或热解过程形成甲烷，

甲烷气泡可在毛细管力作用下向上运移^[41]，在松软的沉积物中留下运移通道，提高沉积物渗透率，最终可导致上覆水与孔隙水发生混合^[12]。因此，研究区内溶质稳定达 2.8 m 的现象最有可能是由甲烷气泡淋滤造成的。该深度与 Chuang 等^[29]在台西南盆地获得的气泡淋滤深度(1.2~2.8 m)接近。

3.2 生物地球化学过程

3.2.1 甲烷溶解与厌氧氧化

甲烷气泡上升至沉积物表层过程中向孔隙水中扩散(图 4)。沉积柱 10 m 范围内,甲烷溶解通量为 $160 mmol \cdot m^{-2} \cdot a^{-1}$ (表 3),是孔隙水中溶解甲烷的主要来源,该值比水合物脊等甲烷渗漏活跃地区低几个数量级^[10,42]。

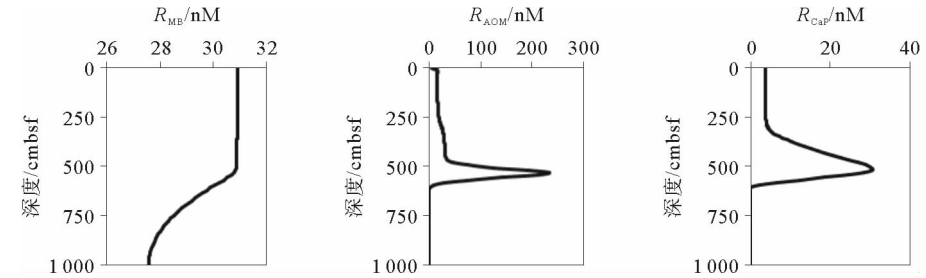


图 4 甲烷溶解速率、AOM 反应速率及碳酸盐生成速率分布曲线

Fig. 4 Oxidation rate of anaerobic methane, methane gas bubble dissolution rate, and rate of carbonate precipitation

表 3 生物化学反应速率及 CH_4 、 SO_4^{2-} 、 H_2S 通量Table 3 Depth-integrated turnover rates and benthic flux of CH_4 、 SO_4^{2-} and H_2S

参数	值
气泡溶解速率(F_{MB})	160
AOM 反应速率(F_{AOM})	140
硫化物矿物生成速率(F_{res})	70
碳酸盐生成速率(F_{Cap})	35
沉积物—海水界面 H_2S 通量	70
沉积物—海水界面 CH_4 通量	20
沉积物—海水界面 SO_4^{2-} 通量	140
甲烷埋藏通量	1.3

单位: $\text{mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$

溶解甲烷在 SMTZ 内的厌氧氧化过程是海洋浅层沉积物中非常重要的生物地球化学过程,显著影响孔隙水溶质组成和含量。AOM 反应速率由孔隙水中 CH_4 和 SO_4^{2-} 浓度以及反应速率常数决定 (eq. 9)。AOM 强度在沉积柱内的分布见图 4。海底以下 10 m 范围内 AOM 反应速率为 $140 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ (表 3), 消耗 85% 的溶解甲烷, 其余大部分进入上层海水 ($20 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$)。虽然 AOM 过程消耗了大部分甲烷, 其反应速率仍远小于流体活跃的水合物脊、Eckernforde 等地区 (反应速率数量级为 $10^4 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$) [7, 42]。

因此, 研究区内的海洋沉积物中甲烷通量小、SMTZ 埋藏深、AOM 反应速率低, 推测甲烷源可能埋藏较深或规模较小, 即使甲烷源具有一定的规模, 也处于其活动的间歇期。也可能因为甲烷源圈闭条件较好, 尚无有效的运移通道向深水海底浅层沉积物中供给甲烷, 而只有少量甲烷逸出。此外, 作为沉积物中重要的运移机制, 气泡淋滤作用可提高溶质运移速率, 导致向下扩散的 SO_4^{2-} 通量增大, 进而使 SMTZ 埋藏地更深。

深海浅层沉积物中的甲烷气的成因类型主要包括生物成因气、热成因气和混合型气体, 可根据 AOM 反应过程中形成的碳酸盐矿物或生物标志物等的地球化学数据判断具体的甲烷成因。但目前尚未有 GC1 和 GC3 两个站位的碳酸盐及更多矿物的地球化学数据, 故难以准确判断甲烷气的成因。于晓果等 [41] 采用 SO-177 航次取得的 GC11 站位的沉积物样品, 对其 AOM 生物标志物的碳同位素组成进行研究, 认为 GC11 站位的甲烷为生物成因。本文工作站位距离 GC11 约 140 m, 地质条件极为类似, 故其甲烷极可能与 GC11 类似为生物成因甲烷,

但需要更多的地球化学数据加以佐证。

在本研究区, 沉积物中甲烷通量较小, 只有少量甲烷进入上层海水并进一步扩散、分解, 几乎没有甲烷进入大气圈, 对区域气候影响极小。但是, 一旦海底大规模释放甲烷, 即使 AOM 反应速率大大增加, 孔隙水中的硫酸盐依然不足以消耗全部甲烷, 将会导致甲烷进入上层海水, 甚至最终进入大气圈, 从而对区域气候产生影响。

3.2.2 自生碳酸盐与硫化物矿物的沉淀

自生碳酸盐矿物是海洋碳循环的重要“碳汇”。如图 3 所示, 沉积物样品中碳酸盐含量的实验室测量值高于模拟值。这是因为, 模拟值是在当今地质条件下的计算结果, 而实际测量值则代表着过去年代的沉积累积, 两者之间的差异表明, 该地区历史上可能曾发生自生碳酸盐矿物沉淀。此外, 海底甲烷渗漏以及 AOM 过程会在海底造成某些底栖生物和微生物种群的繁荣, 形成的生物碳酸盐矿物也可能对自生碳酸盐矿物的含量造成干扰。

图 3 显示, 随着甲烷厌氧氧化, 孔隙水碱度升高, 碳酸盐含量也随之升高。但碳酸盐沉淀速率仅为 $35 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ (表 3), 远低于水合物脊等地区 ($1\ 200 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$)。碳酸盐的沉淀显然受到了较弱的 AOM 过程的制约。较低的碳酸盐沉淀速率导致本地区并未发育巨型的碳酸盐建造体, 只有块状碳酸盐岩孤立地分散在海底表面。一旦甲烷气大规模释放, 可能会使沉积物中碳酸盐矿物含量快速增加, 甚至形成巨厚的碳酸盐沉积, 如九龙甲烷礁等。随着碳酸盐的沉淀, 沉积介质孔隙度逐渐减小, 甲烷的上升受到影响, 上升甲烷逐渐向碳酸盐壳周围孔隙度较大的沉积物中水平转移, 直到该地区沉积物孔隙同样被碳酸盐所填充。因此, 利用碳酸盐形成速率以及沉积物的岩性特征可以反演区域碳酸盐的沉积历史。

H_2S 与沉积物中的活性金属离子铁反应生成硫化物矿物的速率为 $70 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$, 在沉积柱上部 4~20 cm 沉积了少量斑状黑色硫化物矿物 [17]。由于硫化物矿物的不稳定性, 相关研究大多仍处于实验室阶段, 定量研究条件尚不成熟, 难以实施精确模拟, 但本研究得到的硫化物矿物生成速率仍为黄铁矿等含硫矿物的研究提供了一定参考。

4 结论

根据 SO-177 航次实测数据, 通过数值模拟方法对“海洋四号区”浅层沉积物中的甲烷生物地球化

学过程进行模拟,得到了研究区沉积物中 CH_4 、 SO_4^{2-} 等物质的运移速率和化学反应速率等数据。根据模拟结果推测本区沉积物深部可能赋存有甲烷源,甲烷源释放的甲烷气以气泡的形式向上运移,并最终穿过沉积物—海水界面,在沉积物浅层形成气泡淋滤现象,使孔隙水中 SO_4^{2-} 等溶质浓度在 0~2.8 m 的范围内保持不变。

甲烷气泡上升至沉积物表层过程中溶解于孔隙水中,溶解速率为 $160 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ 。溶解甲烷在微生物作用下被 SO_4^{2-} 氧化,氧化速率为 $140 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ 。作为 AOM 过程重要的自生矿物,碳酸盐和硫化物矿物形成速率分别为 35 和 $70 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ 。上述反应速率均远小于水合物脊、Eckernforde 等流体活跃地区。

研究区内较低的反应速率以及埋藏相对较深的 SMTZ 表明,甲烷源可能埋藏较深或规模较小,也可能是在圈闭条件较好的情况下,只有少量甲烷气逸出。此外,本研究还发现,碳酸盐矿物的沉淀除受 AOM 反应制约外,还受到硫化物矿物的影响,硫化物矿物的形成使孔隙水碱度降低,不利于碳酸盐沉淀。

参考文献 (References)

- [1] Jorgensen B B, Revsbech N P. Oxygen uptake, bacterial distribution, and carbon-nitrogen-sulfur cycling in sediments from the Baltic Sea-North Sea transition [J]. *Ophelia*, 1989, 31 (1): 29-49.
- [2] Arndt S, Jørgensen B B, LaRowe D E, et al. Quantifying the degradation of organic matter in marine sediments: A review and synthesis[J]. *Earth-Science Reviews*, 2013, 123: 53-86.
- [3] Reeburgh W S. Oceanic methane biogeochemistry[J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107(2): 486-513.
- [4] Luff R, Wallmann K, Grandel S, et al. Numerical modeling of benthic processes in the deep Arabian Sea[J]. *Deep-Sea Research Part II-Topical Studies in Oceanography*, 2000, 47 (14): 3039-3072.
- [5] Hinrichs K U, Hayes J M, Sylva S P, et al. Methane-consuming archaeobacteria in marine sediments[J]. *Nature*, 1999, 398(6730): 802-805.
- [6] Bach W, Paull C K, Ussler W. Marine pore-water sulfate profiles indicate in situ methane flux from underlying gas hydrate [J]. *Geology of Ore Deposits*, 1996, 24(7): 655-658.
- [7] 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]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(18): 3403-3421.
- [8] Feng D, Chen D F, Peckmann J, et al. Authigenic carbonates from methane seeps of the northern Congo fan: Microbial formation mechanism[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2010, 27(4): 748-756.
- [9] Karaca D, Hensen C, Wallmann K. Numerical modeling of Ca-enrichment on authigenic carbonate formation at mud volcanoes: A case study off Costa Rica[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(12): A450-A450.
- [10] Luff R, Greinert J, Wallmann K, et al. Simulation of long-term feedbacks from authigenic carbonate crust formation at cold vent sites[J]. *Chemical Geology*, 2005, 216(1-2): 157-174.
- [11] Luff R, Wallmann K, Aloisi G. Numerical modeling of carbonate crust formation at cold vent sites: significance for fluid and methane budgets and chemosynthetic biological communities[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, 221(1-4): 337-353.
- [12] Haeckel M, Boudreau B P, Wallmann K. Bubble-induced porewater mixing: A 3-D model for deep porewater irrigation [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71 (21): 5135-5154.
- [13] 管红香,陈多福,宋之光. 冷泉渗漏区海底微生物作用及生物标志化合物[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2007, 27(5): 75-83. [GUAN Hongxiang, CHEN Duofu, SONG Zhiguang. Biomarkers and bacterial processes in the sediments of gas seep site [J]. *Marine Geology and Quaternary Geology*, 2007, 27(5): 75-83.]
- [14] Han X, Suess E, Liebetrau V, et al. Past methane release events and environmental conditions at the upper continental slope of the South China Sea: constraints by seep carbonates [J]. *International Journal of Earth Sciences*, 2014, 103(7): 1873-1887.
- [15] Tong H P, Feng D, Cheng H, et al. Authigenic carbonates from seeps on the northern continental slope of the South China Sea: New insights into fluid sources and geochronology [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2013, 43: 260-271.
- [16] Liu L, Wu N. Simulation of advective methane flux and AOM in Shenhu area, the northern South China Sea[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2014, 71(2): 697-707.
- [17] 黄永祥, Suess E, 吴能友, 等. 南海北部陆坡甲烷和天然气水合物地质—中德合作 SO-177 航次成果专报[M]. 北京:地质出版社, 2008. [HUANG Yongxiang, Suess E, WU Nengyou, et al. Methane and Gas Hydrate Geology of the Northern South China Sea: Sino-German Cooperative SO-177 Cruise Report [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2008.]
- [18] 龚跃华, 吴时国, 张光学, 等. 南海东沙海域天然气水合物与地质构造的关系[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2008, 28(1): 99-104. [GONG Yuehua, WU Shiguo, ZHANG Guangxue, et al. Relation between gas hydrate and geologic structures in Dongsha islands sea area of South China Sea [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2008, 28(1): 99-104]
- [19] 陆红锋, 陈芳, 刘坚, 等. 南海北部神狐海区的自生碳酸盐岩烟囱—海底富烃流体活动的记录[J]. *地质论评*, 2006, 52 (3): 352-357. [LU Hongfeng, CHEN Fang, LIU Jian, et al.

- Characteristics of authigenic carbonate chimneys in Shenhu Area, Northern South China Sea; Records of hydrocarbon-enriched fluid activity[J]. *Geological Review*, 2006, 52(3): 352-357.]
- [20] 陆红锋,刘坚,陈芳,等. 南海台西南区碳酸盐岩矿物学和稳定—天然气水合物存在的主要证据之一[J]. *地质前沿*, 2005, 12(3): 268-276. [LU Hongfeng, LIU Jian, CHEN Fang, et al. Mineralogy and stable isotopic composition of authigenic carbonates in bottom sediments in the offshore area of southwest Taiwan, South China Sea; Evidence for gas hydrates occurrence[J]. *Earth Science Frontiers*, 2005, 12(3): 268-276.]
- [21] 陈胜红,贺振华,何家雄,等. 南海东北部边缘台西南盆地泥火山特征及其与油气运聚关系[J]. *天然气地球科学*, 2009, 20(6): 872-878. [CHEN Shenghogn, HE Zhenhua, HE Jiaxiong, et al. The characters of the mud volcanoes in the North-east marginal of the South China Sea and the relationship with the accumulation and migration of oil and gas[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2009, 20(6): 872-878.]
- [22] 邹黛黛,吴能友,张美. 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—中国地质大学学报*, 2013, 38(6): 1309-1320. [WU Daidai, WU Nengyou, ZHANG Mei, et al. Relationship of sulfate-methane interface(SMI), methane flux and the underlying gas hydrate in Dongsha Area, Northern South China Sea[J]. *Earth Science-Journal of China University of Geosciences*, 2013, 38(6): 1309-1320.]
- [23] Fossing H, Ferdelman T G, Berg P. Sulfate reduction and methane oxidation in continental margin sediments influenced by irrigation (South-East Atlantic off Namibia) [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(5):897-910.
- [24] 苏新,陈芳,陆红锋,等. 南海北部深海甲烷冷泉自生碳酸盐岩显微结构特征与流体活动关系初探[J]. *现代地质*, 2008, 22(3):376-381. [SU Xin, CHEN Fang, LU Hongfeng, et al. Micro-textures of methane seep carbonates from the Northern South China Sea in correlation with fluid flow[J]. *Geoscience*, 2008, 22(3): 376-381.]
- [25] 于晓果,韩喜球,李宏亮,等. 南海东沙东北部甲烷缺氧氧化作用的生物标志化合物及其碳同位素组成[J]. *海洋学报*, 2010, 30(3): 77-84. [YU Xiaoguo, HAN Xiqiu, LI Hongliang, et al. Biomarkers and carbon isotope composition of anaerobic oxidation of methane in sediments and carbonates of northeastern part of Dongsha, South China Sea[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2008, 30(3): 77-84.]
- [26] Luo M, Dale A W, Wallmann K, et al. Estimating the time of pockmark formation in the SW Xisha Uplift (South China Sea) using reaction-transport modeling[J]. *Marine Geology*, 2015, 364: 21-31.
- [27] Suess E. F S Sonne Fahrtbericht / Cruise Report SO177 SiGer 2004, Sino-German Cooperative Project: South China Sea Continental Margin: Geological Methane Budget and Environmental Effects of Methane Emissions and Gashydrates [M]. IFM-GEOMAR Report, 2005.
- [28] Wang P P W, Blum P. Proceedings of the Ocean Drilling Program: Initial Reports 184 [M]. Texas A&M, College Station, USA, 2000.
- [29] Chuang P-C, Dale A W, Wallmann K, et al. Relating sulfate and methane dynamics to geology: Accretionary prism off-shore SW Taiwan [J]. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2013, 14(7):2523-2545.
- [30] Boudreau B P. Diagenetic Models and Their Implementation [M]. Springer Berlin, 1997.
- [31] Duan Z H, Moller N, Greenberg J, et al. The prediction of methane solubility in antural waters to high ionic strength from 0 to 250°C and from 0 to 1600 bar[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1992, 56(4): 1451-1460.
- [32] Haeckel M, Suess E, Wallmann K, et al. Rising methane gas bubbles form massive hydrate layers at the seafloor[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(21): 4335-4345.
- [33] Blair N E, Aller R C. Anaerobic methane oxidation on the Amazon Shelf[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(21): 4564-4564.
- [34] Boetius A, Ravensschlag K, Schubert, C J. A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane[J]. *Nature*, 2000, 407: 623-626.
- [35] Millero F J. Thermodynamics of the carbon-dioxide system in the oceans[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(4):661-677.
- [36] Kristensen E, Penha-Lopes G, Delefosse M, et al. What is bioturbation? The need for a precise definition for fauna in aquatic sciences[J]. *Marine Ecology Progress Series*, 2012, 446: 285-302.
- [37] Schulz H D, Dahmke A, Schinzel U, et al. Early diagenetic processes, fluxes, and reaction-rates in sediments of the South-Atlantic[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58(9): 2041-2060.
- [38] Niewohner C, Hensen C, Kasten S, et al. Deep sulfate reduction completely mediated by anaerobic methane oxidation in sediments of the upwelling area off Namibia[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1998, 62(3): 455-464.
- [39] Anderson A L, Abegg F, Hawkins J A, et al. Bubble populations and acoustic interaction with the gassy floor of Eckernforde Bay[J]. *Continental Shelf Research*, 1998, 18(14-15):1807-1838.
- [40] Paull C K, Dallimore S R, Caress D W, et al. Active mud volcanoes on the continental slope of the Canadian Beaufort Sea[J]. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2015, 16(9): 3160-3181.
- [41] Boudreau B P, Algar C, Johnson B D, et al. Bubble growth and rise in soft sediments[J]. *Geology*, 2005, 33(6): 517-520.
- [42] Albert D B, Martens C S, Alperin M J. Biogeochemical processes controlling methane in gassy coastal sediments - Part 2; groundwater flow control of acoustic turbidity in Eckernforde Bay Sediments[J]. *Continental Shelf Research*, 1998, 18(14-15): 1771-1793.

SIMULATION OF THE BIOGEOCHEMICAL PROCESSES IN METHANE-BEARING SURFACE SEDIMENTS OF HAIYANG 4 AREA, NORTHERN SLOPE OF SOUTH CHINA SEA

WU Xueting^{1,2}, LIU Lihua¹, Matthias Haeckel³, WU Nengyou^{4,5}

(1. Key Laboratory of Gas Hydrate, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. GEOMAR Helmholtz Centre for Ocean Research, KielD-24148, Germany;

4. The Key Laboratory of Gas Hydrate, Ministry of Land and Resources, Qingdao Institute of Marine Geology, Qingdao 266071, China;

5. Laboratory for Marine Mineral Resources, Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266071, China)

Abstract: The biogeochemical processes in the methane-bearing surface sediments have been an interesting research field worldwide. Numerical simulation method is used in this study to quantify the biogeochemical processes in methane-bearing surface sediments of the Haiyang 4 Area, northern slope of the South China Sea. According to the actual geological data in the study area, a numerical transport-reaction model has been developed with Mathematica. According to the simulation results, it is inferred that there are methane sources in the study area. Methane could be rapidly transported to the surface sediments as gas bubbles from the methane reservoir in deep sediments. Gas irrigation could drive the exchange of solutes which led to the similarity of sulfate concentrations in the upper 0~2.8 m to those in the bottom water. The small inflow of methane from below ($160 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$) induces the low reactive rate of anaerobic methane oxidation (AOM) of $140 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ and a low carbonate precipitation rate of $35 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$. This may be caused by a small or deep methane reservoir in the sediments. The well trap conditions can also prevent the escaping of methane. The precipitation rates of carbonate and sulfide turned out to be small in this area. The simulation also revealed that when the rate of sulfide mineral precipitation is high, the rate of carbonate precipitation will be diminished due to the alkalinity reduction.

Key words: benthic surface sediments; AOM; authigenic carbonate; numerical simulation