

DOI: 10.3724/SP.J.1140.2012.01093

南海东北部硫酸盐还原-甲烷厌氧氧化界面 ——海底强烈甲烷渗溢的记录

陆红锋, 刘坚, 陈芳, 程思海, 廖志良

(广州海洋地质调查局, 广州 510760)

摘要:南海东北部沉积物顶空气甲烷含量较高,海底存在明显的甲烷渗溢现象。该海域6个沉积物岩心的孔隙水硫酸盐浓度和顶空气甲烷含量随深度变化而变化,出现明显的硫酸盐-甲烷互相消耗区域,硫酸盐和甲烷浓度均急剧下降。HD109、HD170、HD196A、HD200、HD319和GC10等6个岩心的硫酸盐还原-甲烷厌氧氧化界面(SMI)分别位于704、911、728、636、888、792 cm处,完全落入全球水合物区富甲烷环境的SMI深度范围之内。强烈的甲烷渗溢过程使得硫酸盐-甲烷互相消耗作用加剧,并形成浅的SMI。浅的SMI显示了东北部存在强烈的甲烷渗溢活动以及强烈的甲烷厌氧氧化作用,具有天然气水合物成藏的典型特征。

关键词:甲烷;硫酸盐还原-甲烷厌氧氧化界面;天然气水合物;南海

中图分类号:P744.4

文献标识码:A

文章编号:0256-1492(2012)01-0093-06

海洋水体含有大量的溶解硫酸盐(SO_4^{2-}),通过向下扩散作用,往往使浅层沉积物孔隙水也富含 SO_4^{2-} 。沉积物孔隙水中的 SO_4^{2-} 在沉积物早期成岩过程中起到非常重要的作用,浅层沉积物中有机质的氧化,是以孔隙水中的 SO_4^{2-} 为氧化剂进行的^[1]。随着沉积物深部甲烷生成作用的发生(或存在天然气水合物),沉积物深部容易形成富集 CH_4 的甲烷储库,当甲烷向上迁移至厌氧层位,与海水下渗携带的摄取电子能力较强的 SO_4^{2-} 遭遇,在甲烷氧化古菌(CH_4 -oxidating archaea)和硫酸盐还原细菌(SRB)的共同作用下,发生硫酸盐还原-甲烷厌氧氧化过程(Anaerobic Methane Oxidation或Anaerobic Oxidation of Methane,简称AMO或AOM)(图1),该过程使得甲烷被氧化成 HCO_3^- ,减缓了甲烷向大气圈的排放。甲烷厌氧氧化过程是海洋厌氧沉积物中存在的普遍现象^[2-4],它既是全球碳循环的重要一环,也是联系甲烷储库和溶解硫酸盐的重要过程^[5]。近年来,随着天然气水合物调查研究的开展,在水合物赋存环境某一层位的沉积物中也发现普遍存在甲烷厌氧氧化过程^[6-9]。该过程一般表示为:



在富含甲烷或天然气水合物的沉积环境,沉积物孔隙水的 SO_4^{2-} 、 CH_4 的含量变化剖面具有典型的特点(图1), SO_4^{2-} 从浅层的某一深度开始随深度增加而线性下降, CH_4 自下而上随深度的变浅而降低,这是两者互相消耗的结果。 SO_4^{2-} 和 CH_4 两者含量急剧下降的过渡带是AMO过程发生的主要区域。 SO_4^{2-} 线性下降至零值以及 CH_4 含量变低的界面被称为硫酸盐还原-甲烷厌氧氧化界面(Sulfate-Methane Interface,简称SMI),该界面是AMO过程最剧烈的反应界面, SO_4^{2-} 几乎被消耗殆尽,同时,也是沉积物中硫酸盐还原带的底界^[7],大部分甲烷厌氧氧化过程是在SMI界面附近发生^[10-11]。SMI界面深度变化是海底甲烷渗溢强度的重要指示参数之一。

1 样品与方法

南海位于欧亚板块、太平洋板块和印度洋板块交汇处,研究区位于南海东北方向台西南盆地附近。该海区由大量断裂发育的水下阶地和大中型沉积盆地组成,最大厚度超过11 000 m的富含有机质的陆源物质沉积于这些盆地里面^[12],沉积物中富含甲烷等烃类气体,具有良好的天然气水合物潜力^[13-15]。此外,在东北部还发现了大量甲烷成因碳酸盐岩^[16-17],显示了该海区存在甲烷渗溢现象。本文主要对广州海洋地质调查局在南海东北部进行科学调

基金项目:国家自然科学基金项目(40730844);“973”项目(2009CB219502);中国地质调查局“天然气水合物资源评价及勘探开发战略研究”下属课题(GZH200200203-04-01)

作者简介:陆红锋(1976—),男,博士,高级工程师,从事岩矿测试和地球化学研究,E-mail:luhongfeng@hyd.z.cn

收稿日期:2011-09-05;改回日期:2011-11-10。周立君编辑

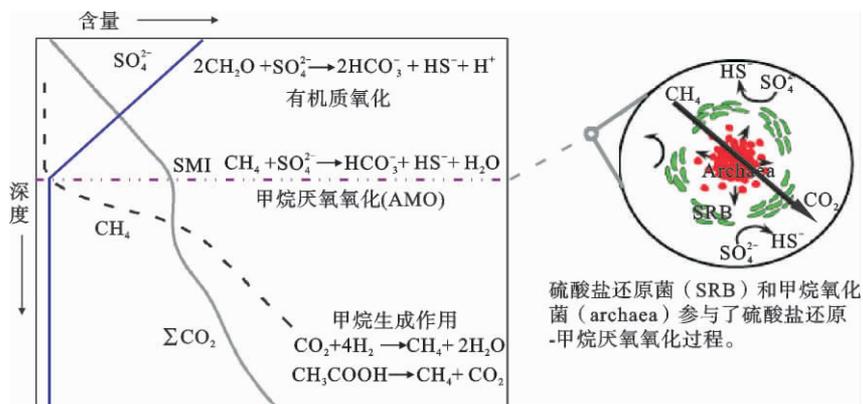


图1 海底沉积物甲烷厌氧氧化过程模式图(改自文献[8])

Fig.1 Sketch showing anaerobic oxidation of methane in marine sediments(after Rodriguez et al., 2000)

查时获取的6个沉积物岩心开展顶空气、有机碳以及孔隙水离子等方面研究,分析这些岩心的SMI界面深度,探讨其甲烷渗溢强度。6个岩心位于南海东北部陆坡处(图2),水深范围为1500~3500m,陆源物质输入丰富。

在现场将获取的岩心迅速从顶部开始按1m间隔依次进行沉积物顶空气制样,取沉积物约18g,装入20mL顶空气瓶中,盖上橡胶瓶塞,用铝箔和封盖器密封顶空气瓶。孔隙水样品按照20~80cm不等进行取样,采用负压法提取孔隙水,密封于60mL的聚乙烯瓶中,用于[SO₄]²⁻分析。有机碳分析样品按照20cm间隔取样,风干后供分析使用。

现场顶空气气态烃分析采用Agilent 6890N型气相色谱仪。色谱柱为HP-PLOT型毛细管柱,测试条件:进样口温度为150℃,压力为100kPa,进样方式为不分流;炉温为100℃;检测器为氢火焰检测器(FID),温度170℃,H₂流量40mL/min,空气流量350mL/min。孔隙水用负压装置抽取后,装进清洗烘干的聚丙烯瓶中,在南京大学海洋地球化学研究中心进行[SO₄]²⁻离子浓度分析,采用离子色谱法测定,测试仪器为Dionex DX-100,[SO₄]²⁻离子分析精度<1%(1σ标准偏差)。有机碳含量分析在广州海洋地质调查局实验测试所进行,采用重铬酸钾氧化-还原容量法。该方法的原理:在浓硫酸介质中,加入一定量的标准重铬酸钾,在加热条件下将样品中有机碳氧化成二氧化碳。剩余的重铬酸钾用硫酸亚铁标准溶液回滴,按重铬酸钾的消耗量,按照下式计算沉积物干样中有机碳的百分含量:

$$W_{oc} = \{cFe^{2+} (V_1 - V_2) \times 0.003\} / M(1 - W_{H_2O}) \times 100\%$$

式中:W_{oc}——沉积物干样中有机碳含量,%;

cFe²⁺——硫酸亚铁标准溶液的浓度,mol/L;

V₁——滴定空白样时硫酸亚铁标准溶液的用

量,mL;

V₂——滴定样品时硫酸亚铁标准溶液的用量,mL;

M——样品的称取量,g;

W_{H₂O}——风干样品的含水率,%。

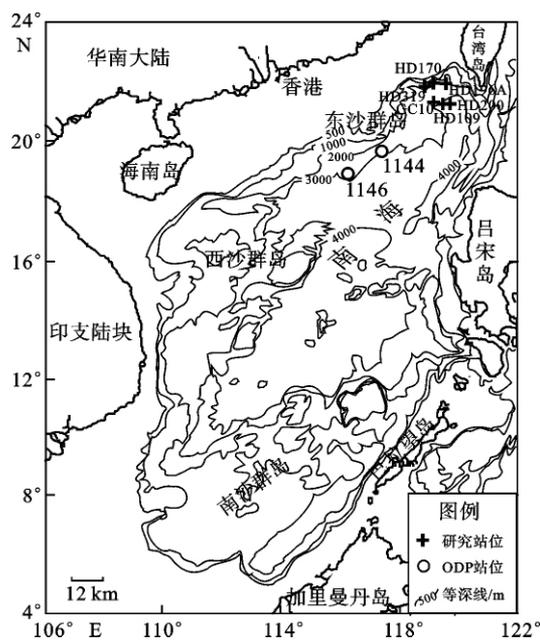


图2 南海东北部取样站示意图

Fig.2 Sample locations in South China Sea

2 结果与讨论

HD109、HD170、HD196A、HD200、HD319、GC10等6个研究岩心不同深度均出现硫酸盐-甲烷含量突变。HD109岩心在350~710cm处为硫酸盐-甲烷含量明显变化的区域,硫酸盐和甲烷互相消耗,发生了强烈的硫酸盐还原-甲烷厌氧氧化作用。根据“强烈甲烷厌氧氧化层位的孔隙水中的SO₄²⁻

含量线性下降至零值”这一规律,本文采用外推法推断 SMI 界面深度如图 3 所示。HD109 岩心的 SO_4^{2-} 从 350 cm 处开始呈现线性下降趋势, SO_4^{2-} 外推最低含量(零值)底界在 704 cm,大致为该岩心的“硫酸盐还原-甲烷厌氧氧化界面”,即 SMI 界面;HD170 岩心在取样深度 0~746 cm 的沉积跨度上没有出现明显的甲烷含量突变,但该岩心的 SO_4^{2-} 自 500 cm 处开始线性下降,使用外推法可以推测该岩心的 SO_4^{2-} 外推零值在 911 cm 处,大致为其 SMI 界面深度,硫酸盐-甲烷含量突变区域在 500 cm 之下;HD196A 岩心 510~730 cm 大致为硫酸盐-甲烷含量突变区域,硫酸盐在 530 cm 开始发生明显的线性下降, SO_4^{2-} 外推最低含量底界在 728 cm,是岩心的 SMI 界面;HD200 岩心的硫酸盐-甲烷含量突变区域大致在 210~700 cm, SO_4^{2-} 在 210 cm 开始线性下降, SO_4^{2-} 外推最低值发生在 636 m,SMI 界面大致在该处;HD319 岩心的硫酸盐-甲烷含量突变区域在 400 cm 以下,而孔隙水 SO_4^{2-} 在 410 cm 开

始明显线性降低, SO_4^{2-} 外推最低值在 888 cm 处,推测该岩心的 SMI 界面为 888 cm;GC10 岩心的硫酸盐-甲烷含量突变区域为 450~800 cm, SO_4^{2-} 含量从 453 cm 开始线性下降至 1 mM/L 以下,明显地显示了 SO_4^{2-} 亏损至 0 值的趋势, SO_4^{2-} 外推零值在 792 cm 处,为 SMI 界面深度。HD109、HD170、HD196A、HD200、HD319、GC10 岩心的 SMI 深度见表 1,它们的 SMI 深度由浅至深分别为 HD200→HD109→HD196A→GC10→HD319→HD170。

SMI 是甲烷与硫酸盐含量突变的分界线,其深度往往受沉积物甲烷通量的控制,当大量的甲烷迁移到 SMI 界面时,甲烷厌氧氧化作用的剧烈程度也随甲烷流量的增加而增强,孔隙水中的硫酸根离子被大量消耗而使 SMI 界面往海底表面迁移而形成浅的 SMI 界面。甲烷渗溢越强烈,SMI 界面出现的深度越浅^[6](图 4)。因此,SMI 界面的深度变化体现了甲烷流量的演化,是硫酸盐亏损程度和甲烷渗溢通量变化的标志^[7],浅的 SMI 深度显示了强烈的

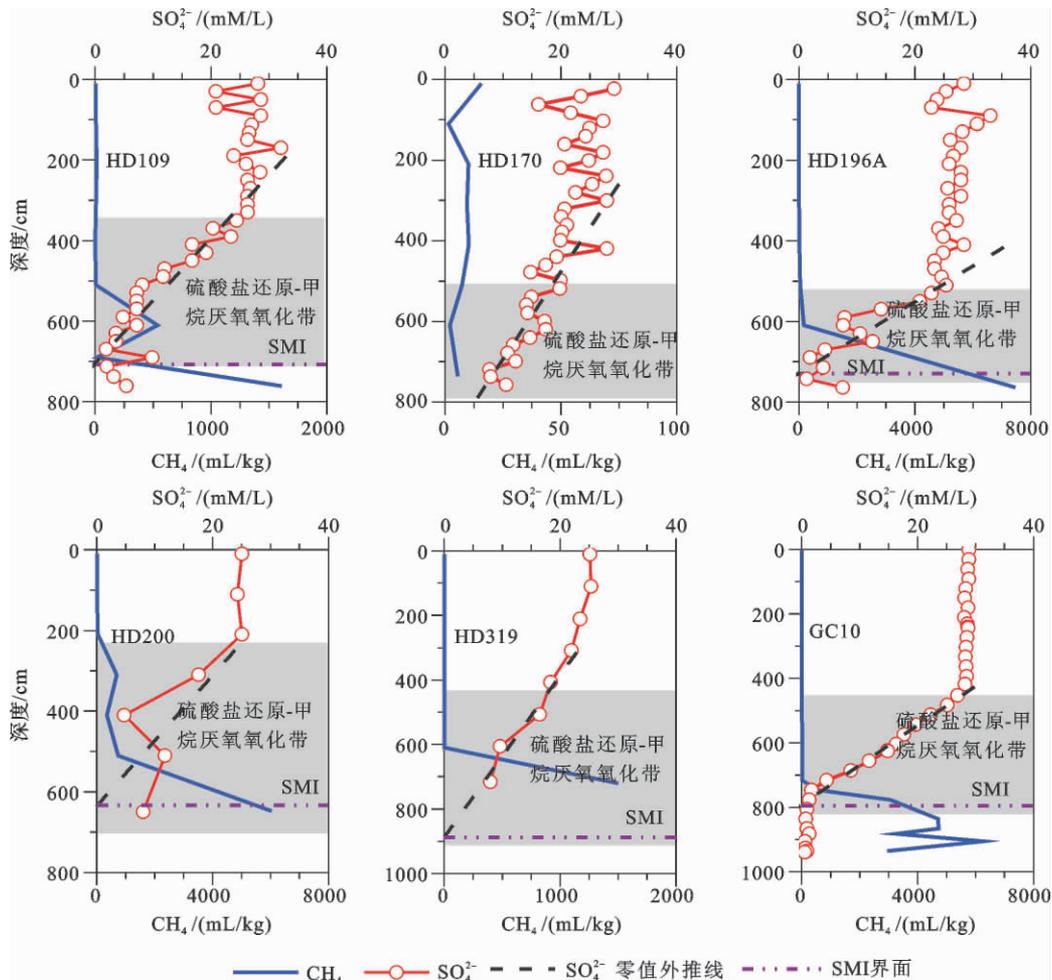


图 3 南海东北部沉积物岩心硫酸盐-甲烷变化剖面 and SMI 界面深度

Fig. 3 Profiles showing methane and SMI depth in sediment cores from Dongsha

表1 南海东北部甲烷异常岩心的SMI界面深度
Table 1 SMI depth of the cores with positive methane anomaly in Dongsha area

站位	水深/m	硫酸盐-甲烷消耗带/cm	SMI深度/cm
HD109	3 218	350~710	704
HD170	1 616	>500	911
HD196A	2 420	510~730	728
HD200	3 426	210~700	636
HD319	1 730	400~888	888
GC10	3 008	450~800	792

甲烷渗溢活动以及强烈的甲烷厌氧氧化作用。Borowski 等研究了全球 DSDP 和 ODP 站位的 SMI 界面,发现天然气水合物伴生环境的 SMI 大多数在 50 m 以内,平均值约 20 m,而布莱克海台水合物区的 SMI 甚至低至 10 m,相反,那些没有水合物的大洋站位以及大陆边缘海站位的 SMI 界面深度大部分超过 50 m,甚至 100 m^[7](图 5)。全球范围的水合物沉积环境,均具有非常浅的 SMI 界面,浅的 SMI 界面是一个指示水合物存在的有效标志^[7,18],原因在于沉积物中存在一个稳定而且强烈的甲烷供应源,使得硫酸盐和甲烷的互相消耗过程持续进行,使得 SMI 持续向海底表面变浅。

南海东北部 HD109、HD170、HD196A、HD200、HD319、GC10 等岩心的 SMI 深度均在 10 m 以内(表 1),属于比较浅的范围,甚至比布莱克海台还浅,完全落入世界水合物区 SMI 深度 50 m 以内范围。从 SO₄²⁻-CH₄ 剖面来看,出现 SMI 的岩心底部存在异常高的甲烷(图 3),明显存在甲烷-硫酸盐含量下降的区域(甲烷-硫酸盐互相消耗区域),形成了明显的 SMI 界面。虽然高含量的有机碳也会消耗孔隙水中的硫酸盐,但所有岩心硫酸盐

急剧下降层位的有机碳含量没有出现对应的亏损变化(图 6),表明有机碳对硫酸盐的消耗不是孔隙水中的硫酸盐离子发生急剧下降主要因素。因此,南海东北部沉积物岩心中有机质对该海域的 SMI 界面深度的影响不大,而高含量的甲烷才是 SMI 界面变化的主要控制因素,大量的甲烷与孔隙水中的硫酸盐持续互为消耗,使该海域沉积物中形成了浅的 SMI 界面。浅的 SMI 界面表明东北部研究站位存在高通量甲烷渗溢现象和强烈的 AMO 过程。按照 SMI 界面深度,可以大致推断研究站位的甲烷渗溢由强至弱依次为 HD200 → HD109 → HD196A → GC10 → HD319 → HD170。

3 结论

(1) 硫酸盐还原-甲烷厌氧氧化过程是海洋富甲烷环境沉积物中普遍存在的地球化学过程,其程度主要受甲烷通量的控制。强烈的甲烷渗溢导致强烈的硫酸盐还原-甲烷厌氧氧化过程,并形成很浅的 SMI 界面。SMI 界面越浅,硫酸盐还原-甲烷厌

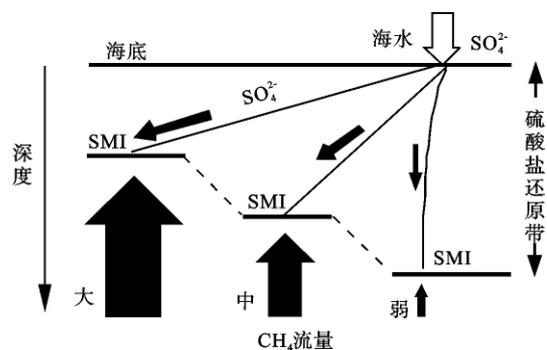


图4 甲烷渗溢流量与 SMI 界面深度的关系(引自文献[6])
Fig. 4 Relation between methane flux and SMI depth in marine sediments(Borowski et al., 1996)

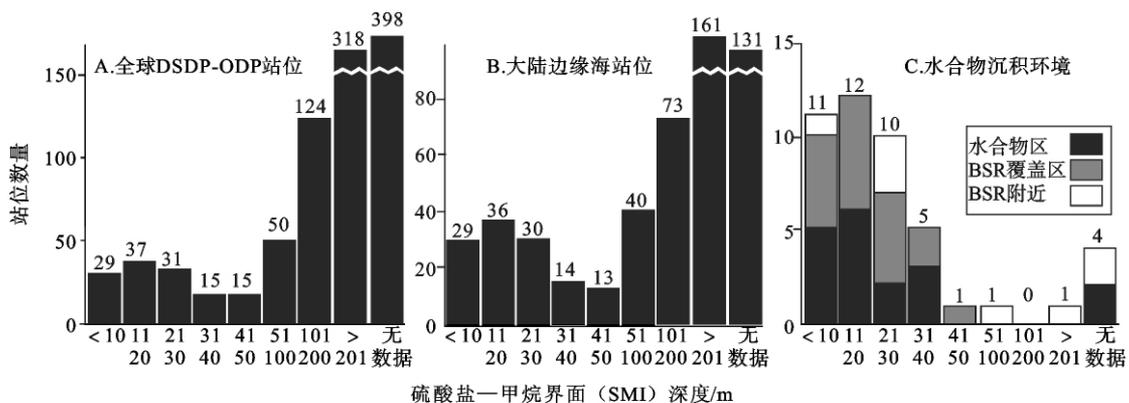


图5 全球海洋环境中的 SMI 深度分布频率直方图(引自文献[7])
Fig. 5 Frequency histograms of SMI depth in marine environments(Borowski et al., 1999)

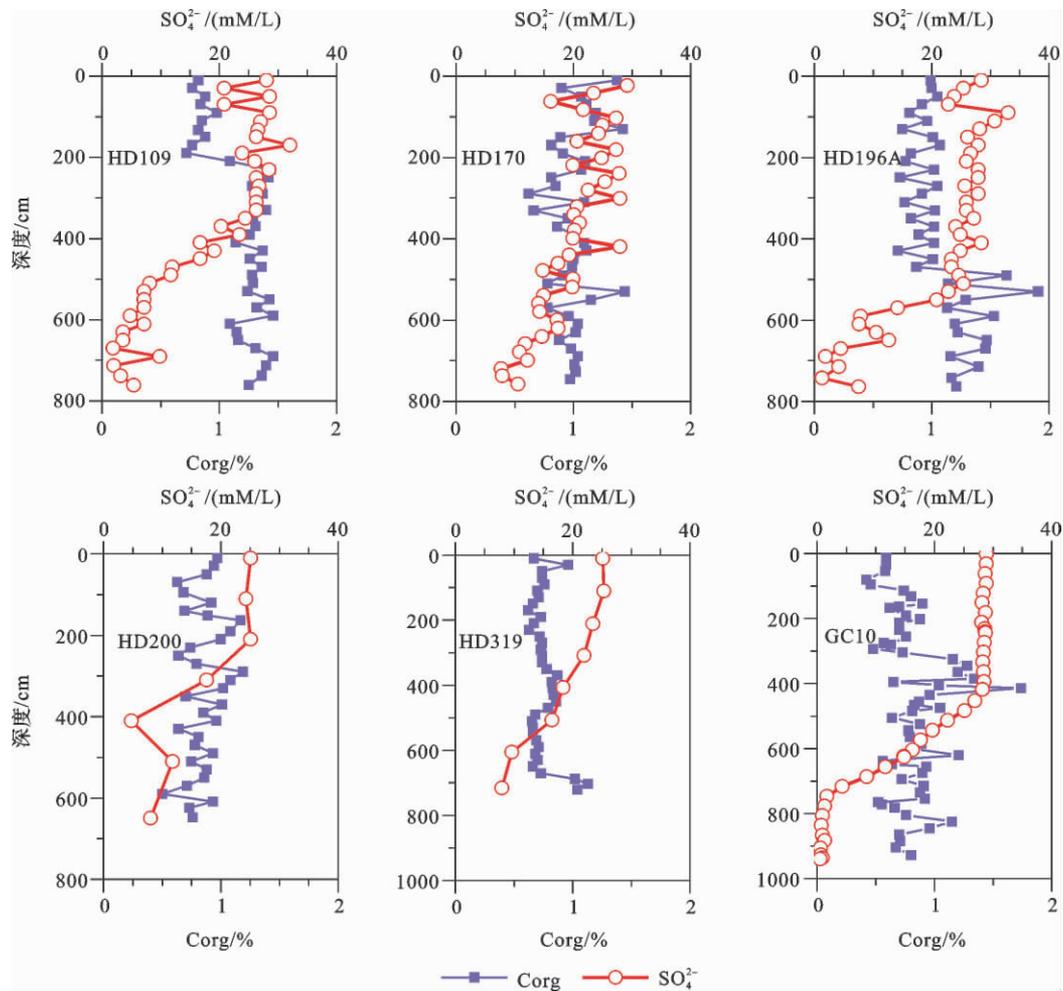


图 6 南海东北部沉积物岩心有机碳(Corg)和甲烷变化剖面

Fig. 6 Profiles of sulfate and Corg of sediment from cores

氧化过程越强烈。

(2) 南海东北部 HD109、HD170、HD196A、HD200、HD319、GC10 等岩心存在明显的硫酸盐—甲烷共消耗区域,表明存在强烈的硫酸盐还原—甲烷厌氧氧化过程,并形成较浅的 SMI 界面。所有岩心的 SMI 深度均在 10 m 以内,比布莱克海台天然气水合物区沉积物中 SMI 还稍浅,完全落入全球天然气水合物区 SMI 深度 50 m 以内范围。

(3) 南海东北部研究站位浅的 SMI 界面暗示了强烈的甲烷渗溢现象,显示该海域具有富甲烷环境的特征,存在天然气水合物成藏的可能。

参考文献 (References)

- [1] Widdel F. Microbiology and ecology of sulfate- and sulfur-reducing bacteria [C]//Biology of Anaerobic Microorganisms. 1988;469-585.
- [2] Barnes R O,Goldberg E D. Methane production and consumption in anaerobic marine sediments[J]. Geology, 1976,4: 297-300.
- [3] Reeburgh W S. Methane consumption in Cariaco Trench waters and sediments[J]. Earth and Planetary Science Letters, 1976,28: 337-344.
- [4] Martens C S, Berner R A. Interstitial water chemistry of Long Island Sound sediments, I, dissolved gases[J]. Limnology and Oceanography, 1977,22: 10-25.
- [5] Reeburgh W S. A major sink and flux control for methane in marine sediments: anaerobic consumption[C]//The Dynamic Environment of the Ocean Floor. Lexington Books. D. C. Heath, Lexington, 1982; 203-217.
- [6] 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.
- [7] Borowski W S, Paull C K, Ussler III W. Global and local variations of interstitial sulfate gradients in deep-water, continental margin sediments: Sensitivity to underlying methane and gas hydrates[J]. Marine Geology, 1999,159: 131-154.
- [8] Rodriguez N M, Paull C K, Borowski W S. Zonation of authigenic carbonates within gas hydrate-bearing sedimentary sections on the Blake Ridge: Offshore southeastern North Ameri-

- ca[C]//Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results. 2000,164: 301-312.
- [9] Hinrichs K U, Boetius A. The anaerobic oxidation of methane: New insights in microbial ecology and biogeochemistry [M]//Ocean Margin Systems. Springer-Verlag, Berlin, 2002: 457-477.
- [10] Devol A H, Anderson J J, Kuivila K M, et al. A model for coupled sulfate reduction and methane oxidation in the sediments of Saanich Inlet[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1984, 48: 993-1004.
- [11] Iversen N, Jørgensen B B. Anaerobic methane oxidation rates at the sulfate-methane transition in marine sediments from the Kattegat and Skagerrack (Denmark)[J]. *Limnology and Oceanography*, 1985, 30: 944-955.
- [12] Guo T M, Wu B H, Zhu Y H, et al. A review on the gas hydrate research in China[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2004, 41: 11-20.
- [13] McDonnell S L, Max M D, Cherkis M Z, et al. Tectono-sedimentary controls on the likelihood of gas hydrate occurrence near Taiwan[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2000, 17: 929-936.
- [14] 祝有海,张光学,卢振权,等. 南海天然气水合物成矿条件与找矿前景[J]. *石油学报*, 2001, 22(5): 6-10. [ZHU Youhai, ZHANG Guangxue, LU Zhenquan, et al. Gas hydrate in the South China Sea: background and indicators[J]. *Acta Petro-*
- lei Sinica*, 2001, 22(5): 6-10.]
- [15] 吴必豪,张光学,祝有海,等. 中国近海天然气水合物的研究进展[J]. *地学前缘*, 2003, 10(1): 177-189. [WU Bihao, ZHANG Guangxue, ZHU Youhai, et al. Progress of gas hydrate investigation in china offshore[J]. *Earth Science Frontiers*, 2003, 10(1): 177-189.]
- [16] Chen D F, Huang Y Y, Yuan X L, et al. Seep carbonates and preserved methane oxidizing archaea and sulfate reducing bacteria fossils suggest recent gas venting on the seafloor in the Northeastern South China Sea[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2005, 22: 613-621.
- [17] 陆红锋,刘坚,陈芳,等. 南海台西南区碳酸盐岩矿物学和稳定同位素组成特征——天然气水合物存在的主要证据之一[J]. *地学前缘*, 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 off shore area of southwest Taiwan, South China Sea: Evidence for gas hydrates occurrence[J]. *Earth Science Frontiers*, 2005, 12(3): 268-276.]
- [18] 栾锡武. 天然气水合物的上界面——硫酸盐还原-甲烷厌氧氧化界面[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2009, 29(2): 91-102. [LUAN Xiwu. Sulfate-methane interface: the upper boundary of gas hydrate zone[J]. *Marine Geology and Quaternary Geology*, 2009, 29(2): 91-102.]

SHALLOW SULFATE-METHANE INTERFACE IN NORTHEASTERN SOUTH CHINA SEA: AN INDICATOR OF STRONG METHANE SEEPAGE ON SEAFLOOR

LU Hongfeng, LIU Jian, CHEN Fang, CHENG Sihai, LIAO Zhiliang

(Guangzhou Marine Geological Survey, Guangzhou 510760, China)

Abstract: The Northeastern part of the South China Sea (SCS) is rich in methane and there is methane seepage on the seafloor. Six sediment cores recovered from the northeastern SCS show that both sulfate and methane contents decrease with depth in the consuming zone of sulfate and methane. Headspace methane of these cores increases with depth and reaches an anomalous high at the bottom of cores. By extrapolation, the depth of sulfate-methane interface (SMI) in the cores of HD109, HD170, HD196A, HD200, HD319 and GC10 are located at 704cmbsf, 911cmbsf, 728cmbsf, 636cmbsf, 888cmbsf, 792cmbsf, respectively, indicating very shallow SMI depths. Strong methane seepage will intensify the co-consumption of sulfate and methane, leading to the shift of SMI depths towards the seafloor. The shallow SMIs, which often occur in gas hydrate localities worldwide, imply that the northeastern SCS is a good gas hydrate-prone setting.

Key words: methane; sulfate-methane interface; gas hydrate; South China Sea