

甲烷渗漏背景下硫酸盐还原对含铁自生矿物生成的影响

贝科奇, 许天福, 商松华, 魏铭聪, 金光荣, 曹玉清, 田海龙
(吉林大学 地下水资源与环境教育部重点实验室, 吉林 长春 130021)

摘要:海底甲烷渗漏现象广泛分布于天然气水合物潜在区, 甲烷渗漏区发生的甲烷厌氧氧化和硫酸盐还原作用, 不仅控制着甲烷的渗漏, 还会促进自生矿物的形成, 在铁含量较多的沉积层则呈现为含铁自生矿物的富集。利用低温高压反应釜模拟海底沉积层环境, 对环境中甲烷-水-岩-微生物的相互作用进行了实验研究, 探讨了甲烷渗漏环境中硫酸盐还原对含铁自生矿物生成的影响。实验结果显示: 反应溶液中 pH、ORP 下降, HS^- 和 HCO_3^- 离子浓度上升, 指示反应釜内发生了硫酸盐还原和甲烷厌氧氧化作用。溶液中总铁含量实验前后减少了约 7.5 mg/L, 说明存在与铁有关的沉淀作用。扫描电镜观测到较多的铁硫化物及少量铁白云石和菱铁矿沉淀。自生矿物的生成和微生物作用密切相关, 硫酸盐还原和甲烷厌氧氧化作用相互影响耦合, 可以促进含铁自生矿物的生成。实验结果有助于深入认识海底甲烷渗漏区含铁自生矿物的形成以及其水合物指示意义。

关键词: 甲烷渗漏环境; 反应釜实验; 硫酸盐还原反应; 含铁自生矿物; 天然气水合物

中图分类号: P618.1

文献标识码: A

Effects of sulfate reduction on the formation of iron-bearing authigenic minerals in a methane seepage setting

Bei Keqi, Xu Tianfu, Shang Songhua, Wei Mingcong, Jin Guangrong, Cao Yuqing, Tian Hailong

(Key Lab of Groundwater Resources and Environment of Ministry of Education, Jilin University, Changchun, Jilin 130021, China)

Abstract: Seabed methane seepage is common in areas with gas hydrate potential. Methane anaerobic oxidation and sulfate reduction occurring in these areas not only control the leakage of methane, but also facilitate the formation of authigenic minerals, which presenting itself as the enrichment of iron-bearing authigenic minerals in sediments rich in iron. This paper discussed the effect of sulfate reduction on the formation of iron-bearing authigenic minerals in a marine methane seepage environment through lab tests of methane-water-rock-bacteria reactions in a low-temperature and high-pressure reactor that simulated seabed sediment environment. The results showed decrease of pH, ORP and increase of HS^- and HCO_3^- concentration, indicating sulfate reduction and anaerobic oxidation of methane in the reactor. The total iron content in the solution decreased by about 7.5 mg/L before and after the tests, indicating iron-related precipitation. SEM images also showed precipitation of mostly iron sulfide with some ankerite and siderite. The paper suggested that a close relationship exist between the formation of authigenic minerals and microbial effect and that the interaction between sulfate reduction and anaerobic oxidation of methane play a positive role in the formation of iron-bearing authigenic minerals. This study may help in understanding further the forming mechanism of iron-bearing authigenic minerals in methane-seepage areas and its significance for gas hydrate prospecting.

Key words: methane seepage environment, reactor test, sulfate reduction, iron-bearing mineral, gas hydrate

在海底天然气水合物赋存区, 天然气水合物常常会因为温度、压力的变化缓慢地分解, 并释放出甲烷,

甲烷沿着泄漏通道向海底泄漏, 在浅表沉积层中形成特有的富甲烷环境^[1]。在厌氧的富甲烷沉积层中, 部

收稿日期: 2016-12-14; 修订日期: 2017-09-30。

第一作者简介: 贝科奇(1992—), 男, 博士研究生, 天然气水合物地质及地球化学。E-mail: 1538743158@qq.com。

通讯作者简介: 田海龙(1978—), 男, 博士、讲师, 天然气水合物地质及地球化学。E-mail: myname1978@163.com。

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划)项目(2017YFC0307300)。

分甲烷会在甲烷氧化菌的作用下发生厌氧氧化反应 (Anaerobic Oxidation of Methane, AOM) 而被消耗。有研究指出海底沉积层的甲烷产量可达 $(85 \sim 300) \times 10^{12}$ g/a, 但超过 90% 的甲烷会被 AOM 消耗, AOM 在调控全球甲烷的收支平衡过程中起到了重要作用^[2]。海底沉积层中另一个由微生物介导的重要反应是硫酸盐还原作用 (Sulfate Reduction, SR): SO_4^{2-} 在硫酸盐还原菌 (Sulfate Reducing Bacteria, SRB) 作用下被还原为 HS^- 。甲烷厌氧氧化和硫酸盐还原作用不仅会影响沉积层孔隙水组分和氧化还原条件, 在浅表沉积层中形成典型的氧化还原分带^[3], 还在海底沉积层矿物的溶解沉淀过程中扮演着重要的角色, 其代谢产物 HCO_3^- 和 HS^- 会与孔隙水中的阳离子反应生成自生矿物。除了方解石、文石和白云石等钙镁矿物, 当下渗海水中含较高浓度的铁离子或者沉积层原生矿物中含铁矿物 (绿泥石等) 较多时, 沉积层中还会生成铁硫化物 (最典型的为黄铁矿)、菱铁矿和铁白云石等含铁自生矿物。

目前对海底富含甲烷环境含铁自生矿物的研究较多, 但主要集中在原位环境的物理化学分析上。Zhang 等^[4]发现受 AOM 影响的黄铁矿有着独特的形貌, 多呈莓球状; Ding 等^[5]也对黄铁矿形态和形成机制进行了研究, 发现氧化还原条件的变化对黄铁矿的形成有着重要的影响; 罗伟等^[6]通过分析水合物海岭的岩心样品, 探讨了海底沉积物中的铁硫化物的磁学特征及其与甲烷渗漏、水合物赋存的关系。有一些学者通过室内实验来研究了相关反应; Girguis 等^[7]在实验室内成功模拟了 AOM-SR 反应, 并对甲烷厌氧氧化速率进行了量化研究; Timmers 等^[8]通过实验研究了甲烷的迁移以及反应过程中微生物的生长情况; 魏铭聪等^[9]在反应釜中模拟甲烷泄漏环境, 研究了硫酸盐还原对水化学组分的影响。但是有关富甲烷环境中硫酸盐还原作用如何影响含铁自生矿物生成的研究还很少, 暂无以明确甲烷、硫酸盐还原与含铁矿物之间联系的实验研究。为此, 本文利用低温高压反应釜, 模拟富含甲烷的海底浅表沉积层中的温度、压力、水化学组分和微生物等条件, 通过研究相关微生物介导的生物地球化学行为, 讨论了在富含甲烷的海底沉积层中硫酸盐还原作用对含铁自生矿物生成的影响, 这对于科学认识海底富甲烷环境自生矿物的形成与富集具有重要意义。

1 材料和方法

1.1 菌液制备

本次实验过程中所用的菌种分离提取自珠江口近

海底浅表沉积层淤泥。首先将保存好的淤泥样置于除氧去离子水中震荡静置, 再取其上清液接入经过高压蒸汽灭菌锅中灭菌 (121°C , 20min) 的 Postgate B 培养基^[10], 在 35°C 恒温生化培养箱中厌氧培养。修正后的 Postgate B 培养基配方为: 0.5 g/L K_2HPO_4 , 1.0 g/L NH_4Cl , 0.5 g/L Na_2SO_4 , 2.0 g/L $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 2.0 g/L NaCl , 5 mL/L 70% 乳酸钠, 1.0 g/L 酵母膏。获得母液后再进行传代-富集, 得到浓度较高的微生物母液。取部分母液接入 SRB 测试瓶中培养 7 天后, 发现测试瓶中液体由无色变为黑色, 且底部有黑色沉淀生成, 证实培养后的菌液中有我们所需的硫酸盐还原菌。

1.2 实验装置

实验所用装置如图 1 所示, 由气体注入系统、海水注入系统、微生物注入系统和反应釜四部分组成, 其中最核心部分为恒温箱内的低温高压反应釜 (内径为 80 mm, 高位 200 mm, 有效体积为 1 000 mL), 并配有专门的温压监测与调控系统、模拟海水注入系统和微生物注入系统。实验时反应釜上层为 99.99% 的甲烷气体, 中间是配制的模拟海水, 底部固相为模拟的海底沉积层, 由于矿物的形成和结晶过程较为缓慢, 本次实验周期内矿物沉淀量较小, 收集困难, 所以在固相层中还放置有经过盐酸酸化处理的花岗岩磨片样本作为载体, 用于承接矿物沉淀便于实验后的观测。反应过程中可以从取样口 1 和取样口 2 进行取水样进行分析, 通过测试水环境和水化学组分的变化来探究发生的生物地球化学作用。

1.3 实验条件

富含甲烷的海底沉积层水深一般为 470 ~ 3 000 m, 此类沉积层温度约为 $0 \sim 10^\circ\text{C}$, 压力为 4.7 ~ 30 MPa^[11]。由于微生物活性对温度的敏感性较大, 低温条件下 (小于 4°C) 微生物代谢极为缓慢, 在达到最适宜温度前, 温度的升高会促进微生物的代谢。在实验中为了加速微生物生长、提高微生物效应, 最终选用的温度为 10°C 。本次研究探究的主要为富甲烷环境中的生物地球化学作用, 应尽量避免由于甲烷水合物的形成而对微生物-水-岩-甲烷相互作用产生干扰, 所以温压条件应在甲烷水合物形成的稳定温压条件之外, 同时结合实际甲烷区沉积层中的压力大小, 本次实验最终选用的压力为 5 MPa。模拟海水的配置主要参考邓光希等^[12]与邬黛黛等^[13]对南海水合物区浅表沉积层孔隙水的研究, 主要组分具体含量如表 1 所示。实验过程中除了取样和保压甲烷气体的补充外,

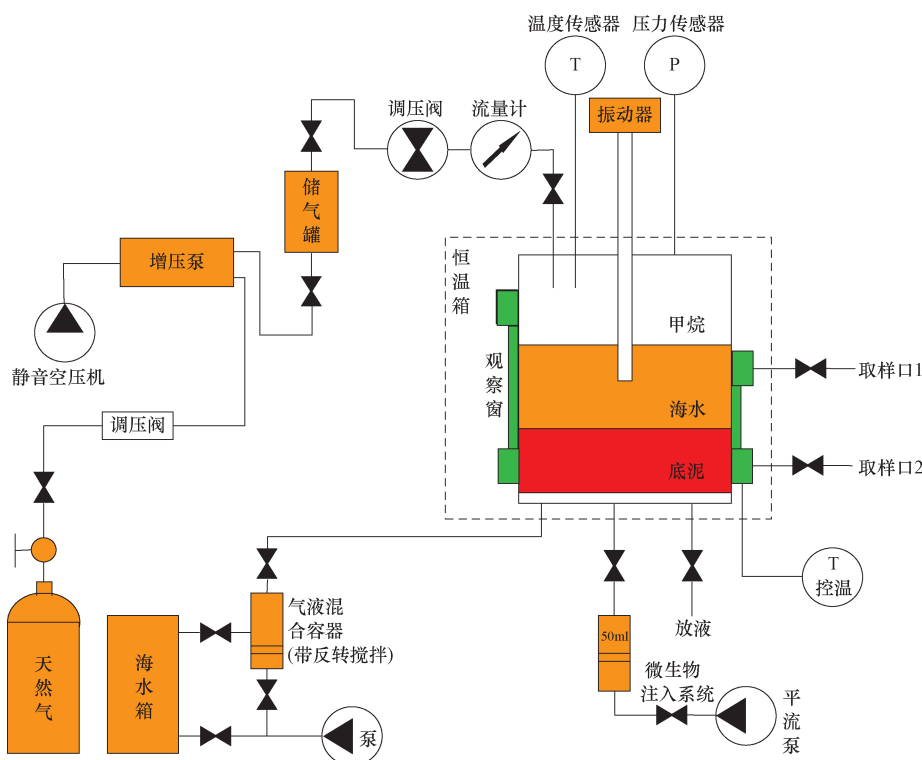


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram showing the experiment device

表1 模拟海水初始化学组成

Table 1 Initial chemical composition of simulated seawater

组分	浓度/(mol · L ⁻¹)
Ca ²⁺	1.01 × 10 ⁻²
Mg ²⁺	5.13 × 10 ⁻²
Na ⁺	5.16 × 10 ⁻¹
K ⁺	1.22 × 10 ⁻²
Fe ²⁺	2.54 × 10 ⁻⁴
SO ₄ ²⁻	2.81 × 10 ⁻²
HCO ₃ ⁻	1.20 × 10 ⁻²
Cl ⁻	5.63 × 10 ⁻²
NO ₃ ⁻	1.00 × 10 ⁻³

与外界环境不存在任何物质交换,排除反应系统外阳离子供应可能产生的干扰。

1.4 实验步骤及测试分析

将灭完菌的模拟海水和模拟沉积层置入反应釜后,迅速密封并抽真空,检验气密性。将培养好的菌液通过微生物注入系统加入到釜中,利用恒温箱控制反应釜的温度 10 ℃,在顶部充入甲烷气体并使压力上升并稳定在 5 MPa。在实验过程中,每隔一段时间从反应釜内取水样进行分析,分析项目主要是:pH,氧化还原电位(ORP),电导率(EC),总铁,HS⁻,HCO₃⁻和光密度(Optical Density,OD)。pH,ORP 和 EC 的测定利

用的是哈希 HQ40d 多功能水质参数仪,总铁和 HS^- 的测定利用的是哈希 DR2800 型便携式分光光度计, HCO_3^- 离子浓度采用酸碱中和滴定法测定,OD 值选用 T6 新世纪紫外分光光度计 (600nm) 来测定。实验前后将花岗岩磨片在 JSM - 6700F 型扫描电镜下进行表面形态观察,并通过 INCAX - SIGHT 型能谱仪分析其表面生成的沉淀。

2 实验结果

2.1 水环境条件变化

图2是反应釜内溶液的pH、ORP和EC在实验过程中的变化曲线。从图2a可以发现在实验过程中,pH整体呈下降趋势,即溶液酸性增强。通过菌种变化可知初期硫酸盐还原菌生长迅速,反应溶液中硫酸盐还原作用较强,产生了较多的 HS^- ,使得实验初期pH下降明显,中期由于微生物处于稳定阶段,部分 HS^- 又参与到矿物沉淀作用,pH逐渐稳定。图2b是ORP的变化曲线,ORP表征的是溶液的氧化还原性,在前100 h,还原作用较强,ORP迅速下降,而100 h之后, HS^- 的消耗使得溶液还原性减弱,ORP升高。EC的变化曲线则是先上升后下降(图2c),它指示的是溶液中的可溶性盐含量,实验前期 CH_4 厌氧氧化生成 HCO_3^- ,

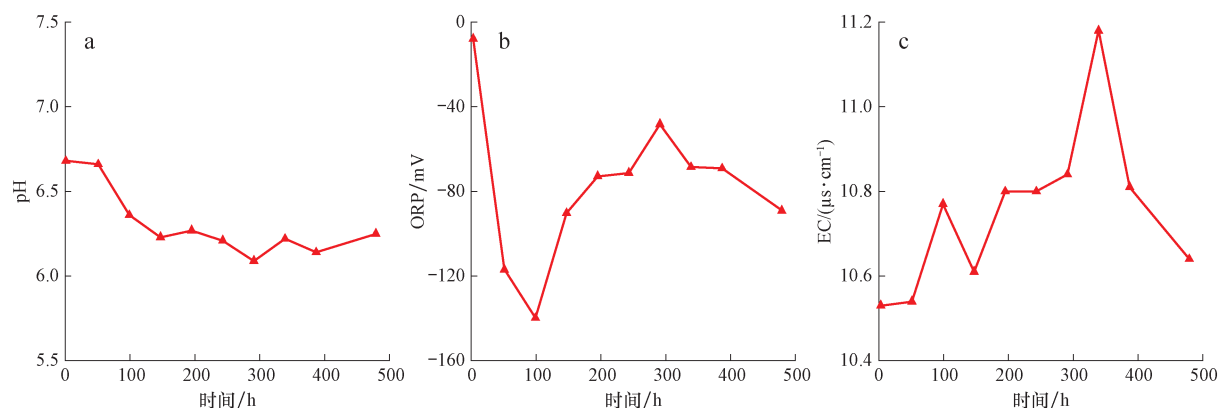


图2 水物理指标随时间变化曲线

Fig. 2 Solution physical indexes changing with time

a. pH; b. ORP; c. EC

可溶性盐含量上升,而后期部分 HCO_3^- 参与沉淀作用使得溶液含盐量下降。

2.2 水化学组分变化

图3是反应系统内 HS^- 、 HCO_3^- 和总铁含量随时间的变化曲线。从图3a可以发现在整个实验过程中, HCO_3^- 的浓度一直呈上升趋势,说明反应釜内有甲烷氧化作用发生。图3b是 HS^- 的变化曲线,在实验的初期, HS^- 浓度上升较快,在147 h时达到峰值 $375 \mu\text{g/L}$,之后浓度逐渐下降,这是因为 HS^- 的存在对相关微生物的活性有影响,当 HS^- 浓度升高至一定值时,会对微生物产生负反馈作用,之后 HS^- 浓度出现了短暂上升又下降的现象,这可能与釜内发生了铁硫化物的沉淀有关。图3c是总铁含量变化曲线图,从图中可以发现,总铁含量实验前后减少了约 7.5 mg/L ,这说明在反应釜内确有铁离子参与的沉淀作用发生。

2.3 自生矿物的形成

对实验前后的花岗岩岩片进行扫描电镜观察,寻找实验过程中发生的自生矿物沉淀,找到矿物沉淀后再通过能谱仪进行成分分析。图4为花岗岩片实验前的扫描电镜观察照片,可以发现实验所用花岗岩片主要矿物组成为含 Si, Al, O, K 等组分的长石,在之后的能谱分析过程中都会考虑背景矿物可能存在的影响。

实验结束后,在花岗岩片表面发现了含 Fe, Ca, Mg 的碳酸盐矿物,典型的碳酸盐矿物照片如图5a和图5b所示,由于实验时间较短,生成的碳酸盐矿物形状不规则。图5a的沉淀中主要有 Fe, Mg, Na, Si, P, C 和 O 等组分,其中 Al 和 Si 为背景矿物所含成分,推断可能是沉淀于长石凹槽内的铁白云石。图5b的沉淀呈棱角状,能谱分析显示其主要成分是 Fe, C 与 O, 推断其为菱铁矿沉淀。扫描电镜观察过程中还发现了较多

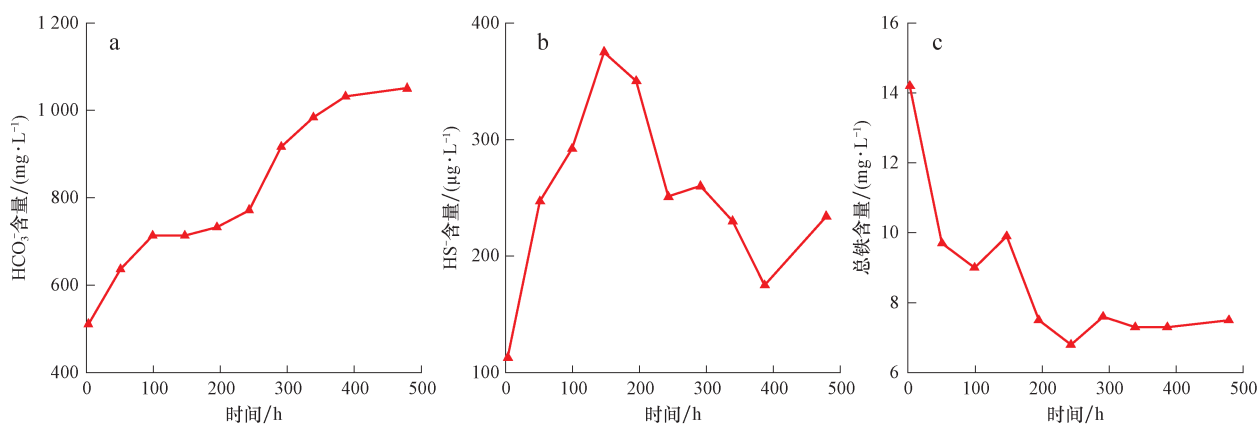


图3 相关离子浓度随时间的变化曲线

Fig. 3 Relevant ion concentration changing with time

a. HCO_3^- 浓度变化; b. HS^- 浓度变化; c. 总铁含量变化

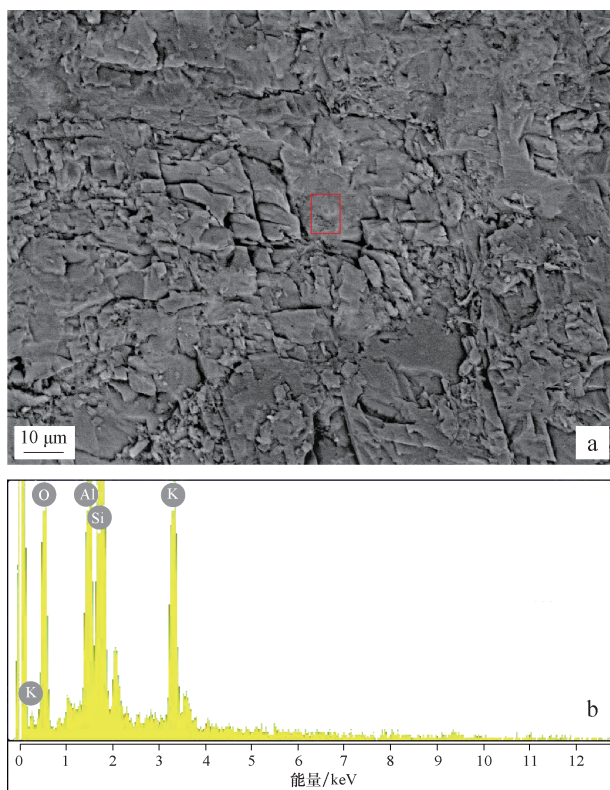


图4 实验前的花岗岩片表面扫描电镜照片(a)和能谱分析(b)

Fig. 4 SEM images(a) and energy spectrum analysis(b) of granite slices before the experiments

铁硫化物沉淀:图5c中沉淀呈棒状和球状,主要组分为Fe、S、Si、O,其中Si和O为背景矿物所含组分,推断其为铁硫化物;图5d中沉淀由Fe和S组成,为棒状(长度<10 mm)的铁硫化物。

3 讨论

3.1 含铁矿物沉淀的影响因素

本次实验中,反应系统内的矿物溶解沉淀主要受热力学平衡控制,由于反应釜温度压力保持不变,含铁矿物沉淀的主要控制因素为氧化还原电位Eh、pH及参与沉淀的离子浓度(HS^- , S^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , Fe^{2+} , Fe^{3+})。水环境条件的检测结果显示本次实验中反应溶液的氧化还原电位最低时约有-140 mV,后期略有上升但总体保持在-80 mV左右,这表明反应釜内保持有一个较好的还原环境,溶液中的铁主要以二价铁的形式存在。溶液中pH范围为6.09~6.68,所以主要的碳硫存在形式为 HS^- 和 HCO_3^- ,而 S^{2-} 与 CO_3^{2-} 离子的浓度相对较低,影响较小。

硫酸盐还原菌的生物地球化学作用产物形成时间

与含铁自生矿物的形成时间在实验尺度上可能不一致,本文根据实验中水化学组分的测试结果,进行矿物饱和指数计算,根据矿物饱和指数(SI)来定性判断矿物的溶解或沉淀趋势。SI为正值代表矿物沉淀,负值代表溶解,等于零代表平衡状态。SI的计算方法如公式(1)所示^[14]:

$$SI_m = \lg_{10} \Omega_m = 0 \quad (1)$$

式中: SI_m 为m矿物的饱和指数; Ω_m 为m矿物的饱和度,%;计算方程如公式(2)所示。

$$\Omega_m = K_m^{-1} \prod_{i=1}^N c_i^{v_i} \gamma_i^{v_i} \quad (2)$$

式中: c_i 为第i个基本组分的摩尔浓度,mol/L; γ_i 为第i个基本组分的热力学活度系数; v_i 为第i个组分的化学计量数(反应物取负值,生成物取正值);N为基本组分个数; K_m 为m矿物的平衡常数,不同温度的平衡常数计算公式如公式(3)所示。

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right) \quad (3)$$

式中: K_2 和 K_1 分别为绝对温度 T_2 和 T_1 条件下的平衡常数; R 为气体常数; ΔH 为焐变。

本文采用地球化学模拟软件PHREEQC对可能产生的含铁自生矿物(由于铁白云石组成的不确定性,这里未考虑铁白云石)在反应溶液中的饱和指数进行计算,其中电子活度负对数(p_e)根据10℃时 E_h 计算得到,饱和指数计算结果如表2所示。水样依据取样的先后顺序进行编号,可以发现在实验的过程中,虽然溶液中的 HS^- 离子浓度先升后降较为波动, Fe^{2+} 离子浓度也一直处于下降状态,但是铁硫化物(FeS , FeS_2)的SI一直为正值,也就是说整个实验过程中铁硫化物都处于过饱和状态,在理论上都趋于沉淀。而菱铁矿的主要成分 FeCO_3 的饱和指数在反应的前期为正值,中后期成负值,即菱铁矿主要的沉淀时间应该是反应前期。这一方面是由于在实验初期 Fe^{2+} 含量高,一方面受控于pH值,反应溶液pH值在反应过程中不断下降,不利于碳酸盐矿物的沉淀。在实验中观察到有 FeCO_3 沉淀生成,Taylor等^[15]的研究表明菱铁矿形成的有利环境是厌氧条件、亚铁离子和重碳酸根含量高的环境,与本次实验初期条件相符。针铁矿(FeOOH)的SI值在0值附近波动,窦顺梅等^[16]对花岗岩地区次生矿物的沉淀饱和指数进行估算时,认为针铁矿的沉淀饱和指数约为 4.0 ± 0.5 ,本次实验可能也未满足其沉淀条件,未观察到有针铁矿沉淀。

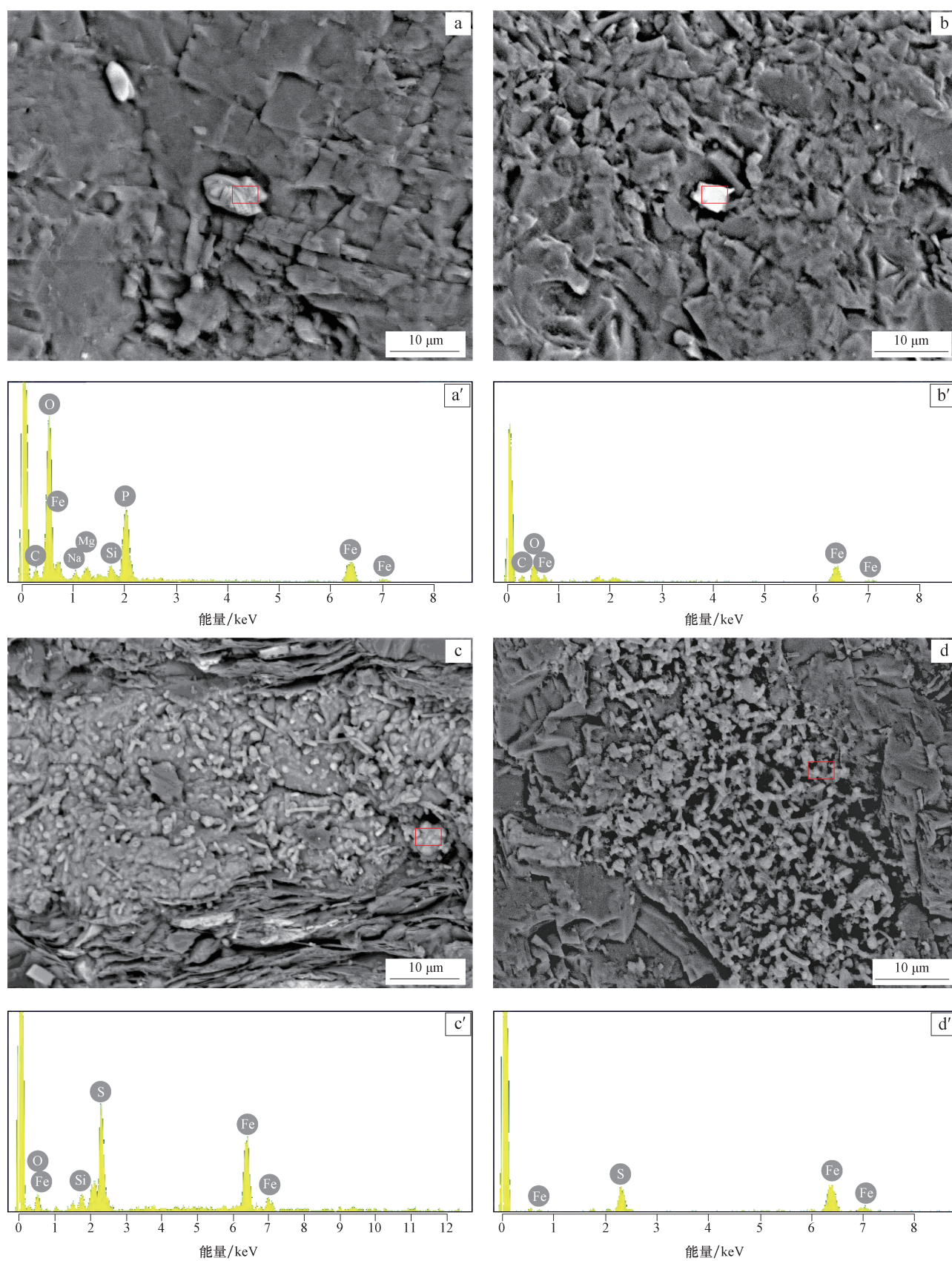


图 5 扫描电镜下的自生矿物及能谱分析

Fig. 5 Authigenic minerals under SEM and energy spectrum analysis

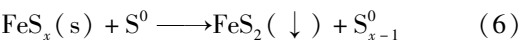
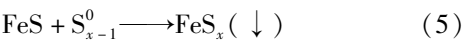
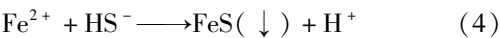
表 2 反应溶液中含铁自生矿物饱和指数计算结果

Table 2 Saturation index of iron-bearing authigenic minerals in the reaction solution

水样	P_e	pH	SI			
			FeS	FeS ₂	FeCO ₃	FeOOH
1	-0.133 51	6.68	1.15	15.75	0.54	0.81
2	-1.975 61	6.66	1.27	12.48	0.43	0.76
3	-2.362 62	6.36	0.80	10.79	0.04	-0.54
4	-1.526 07	6.23	0.72	12.26	-0.06	-0.04
5	-1.230 32	6.27	0.64	12.81	-0.15	0.25
6	-1.204 97	6.21	0.35	12.32	-0.27	0.06
7	-0.814 58	6.09	0.19	12.73	-0.34	0.13
8	-1.157 65	6.22	0.34	12.38	-0.14	0.14
9	-1.167 79	6.14	0.08	11.83	-0.24	-0.10
10	-1.505 79	6.25	0.40	11.81	-0.06	-0.12

3.2 硫酸盐还原作用与含铁矿物沉淀的关系

硫酸盐还原作用在大陆边缘海相沉积物中是一个普遍现象,海洋沉积物中分布最广的自生硫化物矿物是黄铁矿(FeS₂),由于铁和硫都存在多种价态,黄铁矿的形成机理比较复杂。目前,有多种黄铁矿形成过程的解释,有一种理论提出,首先形成的是硫化亚铁 FeS [公式(4)],而后 FeS 转化为多硫化铁[公式(5)],最后多硫化铁再与还原性硫反应并聚合,形成黄铁矿[公式(6)]^[17-19]。张美等^[20]指出在最终转化为黄铁矿前,硫离子与孔隙水中的铁离子反应会生成亚稳定的过渡产物铁硫化物。本次实验中有铁硫化物沉淀生成,但是并未形成典型的形态产状,可能属于黄铁矿的过渡产物,铁硫化物沉淀多呈棒状,可能与以杆状硫酸盐还原菌本体为晶核的沉淀作用有关。



基于现有的实验结果,结合 Chen 等^[21]关于硫酸盐还原的研究成果,将硫酸盐还原菌(SRB)与铁硫化物沉淀的关系表示为如图 6 所示。硫酸盐在硫酸盐还原菌的作用下还原产生 HS⁻和 S²⁻,它们与溶液中的铁离子反应,会产生铁硫化物沉淀。

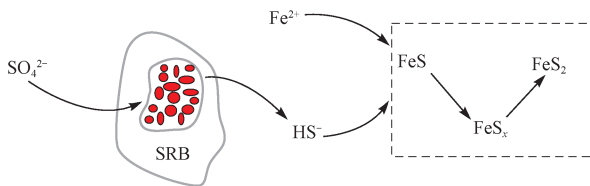


图 6 硫酸盐还原菌与铁硫化物沉淀的关系
(据 Chen 等^[22]修改)

Fig. 6 Relationship between sulfate reducing bacteria and iron sulfide precipitation (modified from Chen, et al^[24])

硫酸盐还原作用对含铁碳酸盐矿物的形成也有着重要的作用。虽然根据本次实验中 HS⁻和 HCO₃⁻的生成量进行对比可以发现在实验过程中硫酸盐还原作用与甲烷氧化作用并不是 1 : 1 耦合的,两者存在 2 个数量级的差异,但是从图 3a 和图 3b 的曲线变化趋势依旧可以看出,HCO₃⁻浓度增长最快的两个时期也正是硫酸盐还原作用较强(HS⁻含量上升)的时期。受实验条件所限,这里无法考虑硫酸盐还原菌和甲烷氧化菌之间到底是 Orphan 等提出的全耦合关系^[23],还是 Bowles 等提出的弱相关关系^[24]。但可以肯定的是,硫酸根离子作为一种氧化剂,可以作为甲烷厌氧氧化反应的电子受体之一,在一定程度上能促进甲烷厌氧氧化作用,间接地影响含铁碳酸盐矿物的形成。

3.3 甲烷与含铁矿物沉淀的关系

海洋中的碳酸盐岩多与冷泉活动有关,冷泉是海底地层中的低温流体(主要成分为水、碳氢化合物和硫化氢等)以喷出或渗漏方式释放到海水中的现象,海底沉积层中出现较高浓度的甲烷,大都与冷泉泄漏有关。甲烷发生厌氧氧化生成 HCO₃⁻,使得溶液碱度增加,HCO₃⁻与溶液中的铁离子结合发生沉淀反应,直接影响碳酸盐矿物沉淀形成。

与甲烷有关的碳酸盐岩最常见的是方解石和文石,当沉积层中 Ca²⁺含量较高时,甲烷厌氧氧化产生的 HCO₃⁻会优先与钙镁离子反应。若高碱度的环境中 Ca²⁺较少,而含铁较多,则易生成菱铁矿^[22]。目前已有不少在存在甲烷泄漏现象或是发生过甲烷泄漏的场地中发现菱铁矿的报道,如 Rodriguez 等在布莱克海台中发现了自生来源的分散状和结核状菱铁矿,呈自形菱面体微晶^[25],杨克红等对东沙海域获取的碳酸盐岩的分析时也发现了结核状的菱铁矿^[26],也证明了菱铁矿与甲烷之间存在一定的联系。葛璐等^[27]对神狐

海区碳酸盐岩烟囱的成分分析中发现了铁白云石的存在,指出铁含量较高的甲烷渗漏区,铁白云石是一种可能生成的自生矿物,与本文的实验条件相符。刘坚等^[28]的研究表明沉积物中硫化物的含量与沉积层中的甲烷有着密切的关系,甲烷含量高的地区沉积物中的硫化物含量也会相对较高。结合本次实验的结果可知,在硫酸盐还原作用促进甲烷厌氧氧化的同时,一部分甲烷成为了硫酸盐还原作用的电子供体,反过来对硫酸盐的还原作用产生影响,使反应溶液中生成更多的硫离子,促进铁硫化物的沉淀。因此,海底沉积层中含铁自生矿物的生成对甲烷的迁移富集有一定的指示作用。

4 结论

1) 微生物注入反应釜后,硫酸根和甲烷被消耗,釜内发生硫酸盐的还原和甲烷的厌氧氧化反应,使得 pH 和氧化还原电位 ORP 下降,电导率 EC 上升,同时生成较多的氧化还原产物 HS^- 和 HCO_3^- ,而溶液中的总铁含量则因为沉淀作用不断下降。

2) 在微生物作用下,反应系统内生成了棱角状的菱铁矿和不规则形状的铁白云石,以及较多的棒状铁硫化物,其中铁硫化物可能是黄铁矿生成前的过渡产物。饱和指数计算结果显示铁硫化物沉淀趋势明显,菱铁矿等碳酸盐岩沉淀则主要集中在 pH 相对较高的实验初期。

3) 硫酸盐还原作用可直接影响铁硫化物的沉淀,其作为电子受体参与甲烷厌氧氧化作用,又间接影响含铁碳酸盐岩沉淀;同时一部分甲烷成为硫酸盐还原作用的电子供体,加速硫酸盐的还原,促进铁硫化物的沉淀。因此,海底沉积层中含铁自生矿物的生成和底部甲烷渗漏关系密切,对天然气水合物的赋存具有一定的指示意义。

参 考 文 献

- [1] Reeburgh W S. Oceanic methane biogeochemistry[J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107(2): 486–513.
- [2] Knittel K, Boetius A. Anaerobic oxidation of methane: progress with an unknown process[J]. *Annual Review of Microbiology*, 2009, 63: 311–334.
- [3] Froelich P N, Klinkhammer G P, Bender M L, et al. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1979, 43(7): 1075–1090.
- [4] Zhang M, Konishi H, Xu H, et al. Morphology and formation mechanism of pyrite induced by the anaerobic oxidation of methane from the continental slope of the NE South China Sea[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2014, 92: 293–301.
- [5] Ding H, Yao S, Chen J. Authigenic pyrite formation and re-oxidation as an indicator of an unsteady-state redox sedimentary environment: Evidence from the intertidal mangrove sediments of Hainan Island, China[J]. *Continental Shelf Research*, 2014, 78: 85–99.
- [6] Girguis P R, Cozen A E, DeLong E F. Growth and population dynamics of anaerobic methane-oxidizing archaea and sulfate-reducing bacteria in a continuous-flow bioreactor[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2005, 71(7): 3725–3733.
- [7] Timmers P H A, Gieteling J, Widjaja-Greefkes H C A, et al. Growth of anaerobic methane-oxidizing archaea and sulfate-reducing bacteria in a high-pressure membrane capsule bioreactor[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2015, 81(4): 1286–1296.
- [8] 罗伟, 苏新, 蒋少涌, 等. 东太平洋水合物海岭钻并沉积物铁硫化物的磁学特征及其意义[J]. *地学前缘*, 2013(005): 235–247.
Luo Yi, Su Xin, Jiang Shaoyong, et al. The magnetic properties of iron sulfide minerals from Hydrate Ridge cores, East Pacific and their significance[J]. *Earth Science Frontiers*, 2013, 20(5): 235–247.
- [9] 魏铭聪, 许天福, 刘肖, 等. 甲烷渗漏环境中硫酸盐还原对水化学组分的影响[J]. *天然气地球科学*, 2015, 26(12): 2372–2380.
Wei Mingcong, Xu Tianfu, Liu Xiao, et al. The effect of sulfate-reducing reaction on water chemical compositions in methane seeps environment[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2015, 26(12): 2372–2380.
- [10] Postgate J R. The sulphate-reducing bacteria[M]. CUP Archive, 1979.
- [11] 魏铭聪. 甲烷渗漏环境中自生矿物形成条件的实验研究[D]. 长春: 吉林大学, 2016.
Wei Mingcong. The formation of authigenic minerals during methane seeping in seafloor: insight from laboratory test[D]. Changchun: Jilin University, 2016.
- [12] 邓希光, 付少英, 黄永祥, 等. 南海北部东沙群岛 HD196 站位地球化学特征及其对水合物的指示[J]. *现代地质*, 2006, 20(1): 94–104.
Deng Xiguang, Fu Shaoying, Huang Yongyang, et al. Geochemical characteristics of sediments at site HD196 in Dongsha Islands, the north of the South China Sea, and their implication for the gas hydrate[J]. *Geoscience*, 2006, 20(1): 94–104.
- [13] 邬黛黛, 吴能友, 付少英, 等. 南海北部东沙海域水合物区浅表层沉积物的地球化学特征[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2010(5): 41–51.
Wu Daidai, Wu Nengyou, Fu Shaoyin, et al. Geochemical characteristics of shallow sediments in the gas hydrate distribution area of Dongsha, the northern South China Sea[J]. *Geoscience*, 2010(5): 41–51.
- [14] Xu T. Toughreact user's guide: A simulation program for non-isothermal multiphase reactive geochemical transport in variably saturated geologic media, V1.2.1[J]. Lawrence Berkeley National Laboratory, 2008: 148–150.
- [15] Taylor K G, Curtis C D. Stability and facies association of early diagenetic mineral assemblages: an example from a jurassic ironstone-mudstone succession, UK[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 1995, 65(2): 358–368.
- [16] 窦顺梅, 陈繁荣, 杨永强, 等. 花岗岩地区水-岩反应次生矿物的沉淀饱和指数估算[J]. *地球化学*, 2010, 04: 326–336.
Dou Shunmei, Chen Fanrong, Yang Yongqiang, et al. Estimation of saturation index for the precipitation of secondary minerals during wa-

- ter-rock interaction in granite terrains [J]. *Geochimica*, 2010, 39 (4): 326–336.
- [17] Lennie A R, England K E R, Vaughan D J. Transformation of synthetic mackinawite to hexagonal pyrrhotite: A kinetic study [J]. *American Mineralogist*, 1995, 80 (9–10): 960–967.
- [18] Schoonen M A A, Barnes H L. Reactions forming pyrite and marcasite from solution: II. Via FeS precursors below 100 °C [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1991, 55 (6): 1505–1514.
- [19] Wilkin R T, Barnes H L. Formation processes of framboidal pyrite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61 (2): 323–339.
- [20] 张美, 邬黛黛, 吴能友. 南海北部天然气水合物沉积环境中自生矿物特征 [J]. *新能源进展*, 2015, 4 (1): 20–27.
- Zhang Mei, Wu Daidai, Wu Nengyou. Characteristics of authigenic minerals from the northern South China Sea [J]. *Advances in New and Renewable Energy*, 2015, 4 (1): 20–27.
- [21] Chen Y, Li Y L, Zhou G T, et al. Biomineralization mediated by anaerobic methane-consuming cell consortia [J]. *Scientific Reports*, 2014, 4: 5696.
- [22] 陆红锋, 陈芳, 刘坚, 等. 天然气水合物沉积环境的自生矿物特点及其在南海的发育情况 [J]. *南海地质研究*, 2006, 00: 93–104.
- Lu Hongfeng, Chen Fang, Liu Jian, et al. Authigenic minerals associated with sedimentary environment of gas hydrate deposit and their occurrence in South China Sea [J]. *Geological South China Sea*, 2006, 00: 93–104.
- [23] Orphan V J, House C H, Hinrichs K U, et al. Methane-consuming archaea revealed by directly coupled isotopic and phylogenetic analysis [J]. *Science*, 2001, 293 (5529): 484–487.
- [24] Bowles M W, Samarkin V A, Bowles K M, et al. Weak coupling between sulfate reduction and the anaerobic oxidation of methane in methane-rich seafloor sediments during ex situ incubation [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75 (2): 500–519.
- [25] 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 America [C] // *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 2000, 164: 30.
- [26] 杨克红, 初凤友, 赵建如, 等. 南海北部冷泉碳酸盐岩矿物微形貌及其意义探讨 [J]. *矿物学报*, 2009, 03: 345–352.
- Yang Kehong, Chu Fengyou, Zhao Jianru, et al. Minerals' micro-shape and its significance of seep carbonates in the North of the South China Sea [J]. *Acta Mineral Sinica*, 2009, 29 (3): 345–352.
- [27] 葛璐, 蒋少涌, 杨涛, 等. 南海北部神狐海区冷泉碳酸盐岩的地球化学特征 [J]. *矿物学报*, 2009, S1: 370.
- Ge Lu, Jiang Shaoyong, Yang Tao, et al. Geochemical characteristics of seep carbonates from Shenhu area, northern South China Sea [J]. *Acta Mineral Sinica*, 2009 (S1): 370.
- [28] 刘坚, 陆红锋, 廖志良等. 东沙海域浅层沉积物硫化物分布特征及其与天然气水合物的关系 [J]. *地学前缘*, 2005, 12 (3): 258–262.
- Liu Jian, Lu Hongfeng, Liao Zhiliang, et al. Distribution in sulfides in shallow sediments in Dongsha area, South China Sea, and its relationship to gas hydrates [J]. *Earth Science Frontiers*, 2005, 12 (3): 258–262.

(编辑 董立)

(上接第182页)

- [9] 王铸坤, 李宇志, 操应长, 等. 渤海湾盆地东营凹陷永北地区沙河街组三段砂砾岩粒度概率累积曲线特征及沉积环境意义 [J]. *石油与天然气地质*, 2017, 38 (2): 230–240.
- Wang Zhukun, Li Yuzhi, Cao Yingchang, et al. Probability cumulative grain-size distribution curves and their implications for sedimentary environment identification of coarse clastic rocks of the Es3 in Yongbei area, the Dongying Sag, Bohai Bay Basin [J]. *Oil & Gas Geology*, 2017, 38 (2): 230–240.
- [10] 郑荣才, 文华国, 韩永林, 等. 鄂尔多斯盆地白豹地区长6油层组湖底滑塌浊积扇沉积特征及其研究意义 [J]. *成都理工大学学报(自然科学版)*, 2006, 36 (6): 566–575.
- Zheng Rongcai, Wen Huaguo, Han Yan Yonglin, et al. Discovery and significance of sublacustrine slump turbidite fans in Chang 6 oil-bearing formation of Baibao region in Ordos Basin, China [J]. *Journal of Chengdou University of Technology (Science & Technology Edition)*, 2006, 33 (6): 566–575.
- [11] 杨剑萍, 赵卫卫, 姜在兴. 沾化凹陷孤北油田古近系沙三段扇三角洲沉积特征及油气储层意义 [J]. *石油与天然气地质*, 2003, 24 (2): 157–161.
- Yang Jianping, Zhao Weiwei, Jiang Zaixing. Sedimentary characteristics and reservoir significance of eogene Es3 fan delta in gubei oilfield, zhanhua depression [J]. *Oil & Gas Geology*, 2003, 24 (2): 157–161.
- [12] 张阳, 回宇婷, 邱隆伟, 等. 双断湖盆沉积特征及其控制因素研究—以孤北洼陷沙四上亚段为例 [J]. *中国矿业大学学报*, 2015, 44 (5): 868–876.
- Zhang Yan, Hui Yuting, Qiu Longwei, et al. Sedimentary characteristics and its controlling factors of double-fault lacustrine basin: a case study of the upper 4th member of Shahejie formation in Gubei depression [J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2015, 44 (5): 868–876.
- [13] 王永诗, 庄文山. 孤北洼陷沙三、四段沉积体系分析 [J]. *油气地质与采收率*, 2003, 10 (3): 35–37.
- Wang Yongshi, Zhuang Wenshan. Analysis on sedimentary system in Es³ and Es⁴ of Gubei subsag [J]. *Petroleum Geology and Recovery Efficiency*, 2003, 10 (3): 35–37.
- [14] 史文东, 赵卫卫. 沾化凹陷孤北洼陷下第三系沙三段扇三角洲沉积体系及其与油气聚集的关系 [J]. *石油大学学报(自然科学版)*, 2003, 27 (2): 15–18.
- Shi Wendong, Zhao Weiwei. Sedimentary characteristics of fan-deltaic depositional system in third member of Shahejie formation in Gubei oil field [J]. *Journal of Southwest Petroleum University (Edition of Natural Science)*, 2003, 27 (2): 15–18.

(编辑 张亚雄)