

DOI: 10.3724/SP.J.1140.2009.02091

天然气水合物的上界面 ——硫酸盐还原-甲烷厌氧氧化界面

栾锡武

(中国科学院海洋研究所海洋地质与环境重点实验室, 青岛 266071)

摘要: 定义了海域天然气水合物成矿带的上界面。指出在地球深部存在最原始的、从根本上不依靠光合作用来生存的生命系统。根据对ODP岩心样品中微生物数量的统计,海底以下沉积层中的生物数量可能占据全球原核生物总量的70%,其生物总碳量和地球表面所有植物的碳总量相当。地球内部如此巨大的生物总量应该在地壳中的气体分布等方面起着重要作用。甲烷在地壳层中广泛存在,并主要是微生物成因的。微生物产甲烷的途径主要有两个:一是二氧化碳还原,另一个是醋酸盐发酵。相应地,参与产甲烷的微生物菌群主要是产甲烷菌和食醋酸盐菌。甲烷在沉积层中的厌氧氧化是一个不争的事实。该过程发生在海底以下一个非常局限的区带,称为硫酸盐还原-甲烷厌氧氧化区带。通常,这个区带很窄,仅为一个面,因此,硫酸盐还原-甲烷厌氧氧化区带又称硫酸盐还原-甲烷厌氧氧化界面。这是一个基本的生物地球化学界面,在功能上它起到屏蔽甲烷向海底和大气逸散的作用,是一个巨大的甲烷汇。甲烷的厌氧氧化同样是一个由微生物介导的过程,参与此过程的微生物主要是食甲烷古菌和硫酸盐还原菌。硫酸盐还原-甲烷厌氧氧化界面在海洋沉积层中一般深可达海底以下上百米,浅可至海底。此界面为天然气水合物的上界面,该界面以上没有甲烷水合物存在。

关键词: 深部生物圈; 甲烷来源; 甲烷厌氧氧化; 天然气水合物上界面

中图分类号: P744.4

文献标识码: A

文章编号: 0256-1492(2009)02-0091-12

天然气水合物实质上是一种水包气的笼形物,外形似冰。早在1810年,科学家就在实验室中合成了水合物,并开展了有关水合物合成条件、分子结构、物理性质等方面的研究^[1]。20世纪30年代,石油工业在天然气管道中发现了这类物质,并把它们当作一种有害物质来对待,因为天然气水合物在输气管道中形成,堵塞了天然气的管道运输。20世纪40年代,前苏联科学家预测自然界中可能存在天然的水合物矿藏。自从20世纪60年代前苏联科学家在西伯利亚梅索亚哈气田发现了天然状态存在的水合物以后,世界各国已陆续在海域活动大陆边缘和被动大陆边缘、陆域的永久冻土带等获得了天然气水合物样品,并估计天然气水合物在地球上的储量相当巨大^[2]。随着世界经济的持续发展,各国对石油的需求越来越大,油气供应持续紧张,天然气水合物因其广泛的分布和丰富的甲烷储量而倍受重视,并将其列为未来油气替代资源进行前期的研究与勘

探。

实验室合成实验表明,天然气水合物的形成需满足低温、高压的外部条件。由于温度、压力条件的限制,在自然界中水合物只存在于一个由温度、压力条件构成的水合物稳定带内。在海洋环境中,随着海水深度的增大,温度降低、压力升高,当到达一定深度时,温度、压力满足水合物的形成条件,开始进入水合物的稳定带内。通常,水合物稳定带的上界面位于海水层中。海底以下,随着深度增大,压力增大、温度升高,当到达一定深度时,温度、压力不再满足水合物的稳定赋存条件,从而越过水合物稳定带的下界面。在这个界面以下,天然气不再以固体水合物的形式存在,而是以气体的形式存在,从而在界面上下形成较大的波阻抗。固体和气体之间较大的波阻抗在地震剖面上表现为明显的似海底反射(BSR)^[3]。目前,BSR已被公认为水合物稳定带的下界面,同时BSR也和水合物矿带的下界面相吻合。由于水合物稳定带的上界面通常位于海水层中,一般地,人们会把海底默认为水合物矿带的上界面。最近,地质微生物的工作表明,海底以下一个较大的范围是一个无甲烷或者贫甲烷的区域,从而在该区域内不可能存在甲烷水合物。本文将这个区域的底界面定义为天然气水合物成矿带的顶界面,并

基金项目:“973”项目(2007CB411702);国家自然科学基金项目(40776032);中国科学院创新工程重要方向项目(KZCX2-YW-211-01)

作者简介:栾锡武(1966—),男,责任研究员,博士,主要从事海洋地球物理调查研究, E-mail: xluan@ms.qdio.ac.cn

收稿日期:2009-01-04; 改回日期:2009-02-08. 周立君编辑

将该界面及其相关的生物、地球化学过程进行详细讨论。

1 地球深部的生命现象

在海底热液生命系统发现以前,光合作用理论普遍为人们所接受。1977年, Lonsdale 报道了在东太平洋海隆格拉帕格斯扩张脊热液喷口周围发现生命群落^[4],从而向世人展示,在没有阳光的情况下,仍可以有生命系统存在。进而提出,除光合作用外,化合作用同样可以向生命系统提供能量来源。但进一步的研究发现,海底热液系统仍需要氧作为系统代谢过程中主要的电子受体^[5]。而海水中的氧气,乃至整个地球上氧气的根源还是来自光合作用^[6]。因此,从根本上来说,海底热液生命系统仍是依靠光合作用来生存^[7]。

科学家很早就猜测在地球的深部可能存在最原始的、从根本上不依靠光合作用来生存的生命系统^[8]。早期的 DSDP 和 ODP 计划为探索地球深部的生命活动做了很大的努力,但都因为不确定岩心样品中发现的微生物是否源自污染而难以定论^[9-10]。为避免微生物的污染问题,ODP 185 航次在岩心样品微生物处理、测试方面采用了一套标准化的实验流程^[11],并最终令人信服地证实地下生命的存在。此后,ODP 航次不断在其岩心样品中确认生命现象的存在^[10]。这些生命现象存活的深度从海底以下几米、几十米、上百米,一直到几百米^[8]。在陆区,确认生命存活的最大深度已达 3 100 m。南非金矿在这个深度的孔隙水中发现活体细胞的存在^[12](图 1)。生命体在地下深处分布的制约因素很可能是其所能承受的最高温度^[7]。目前,实验室能够培养的极端嗜热微生物能够耐受的最高温度为 121 °C^[13]。假定海洋沉积层中的温度梯度为 30 °C/km,则直到海底以下 4 000 m 的深度都可能有生命的存在。由于目前可以人工培养的细菌只占潜在细菌的很少一部分^[14],自然界中极可能存在可以耐受更高温度的细菌,因此生命现象极有可能在地表/海底以下一个很大的范围内普遍存在,并构成地球上最大的生态系统。

根据对 ODP 岩心样品中微生物数量的统计,Whitman 等估计,海底以下沉积层中所生存的微生物数量可能占据全球生物圈原核生物总量的 70%^[15]。Gold 则估计全球地表/海底以下的生物总碳量约为 5.18×10^{14} kg^[16],这一数值和地球表面所有植物的碳总量 5.60×10^{14} kg^[5] 相当。

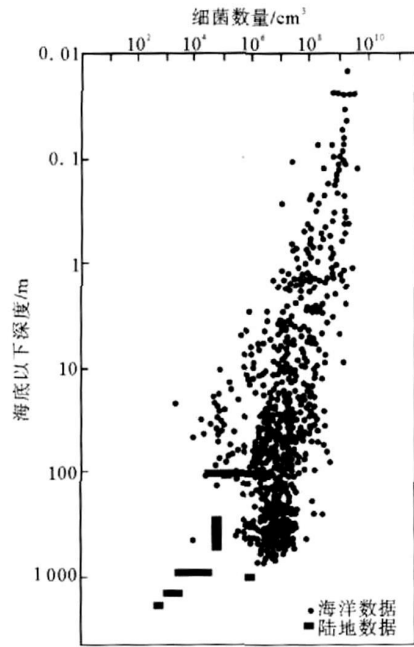


图 1 地表/海底以下地层中细菌的数量(据文献[10]、[12])

Fig. 1 The number of bacterial counted in the subsurface sediments (circles show marine data based on Parkers et al., 2000; bars show the land data based on Kotelnikova, 2002)

地球深部生物圈如此巨大的生物总量应该在地壳岩石蚀变、成岩作用、油气资源形成、地球化学循环、全球气候变化、生命演化过程、气体在地层中的分布等方面起着重要作用。但到目前为止,我们对深部生物圈的了解依然很少。

地表/海底以下生命的主要生存环境是地壳岩石裂缝及孔隙中的流体。这些流体和地球表面的流体相比主要的不同在于没有光照、不含(或者少含)氧气^[17]、含盐度高、承受压力大、贫营养、饱含气体(如甲烷、二氧化碳、氢气等,其中氢气的含量要比其他地表流体中的含量都要高,详见表 1);相同点在于两者都有着大致相同的溶解有机碳含量^[12]。以上这些特殊环境条件决定了地球深部生命的厌氧、嗜压、嗜盐、嗜低营养等基本特征,同时也预示着它们可能从流体中吸取有机碳作为生命的碳源,从流体饱含的气体中吸收能量作为生命的能源。为解释地下生命的生存机制, Pedersen 等先后提出这些地下生命可能通过利用氢,而不依赖光合作用来生产有机碳和氧气的假设^[18]。认为地下流体中如果存在分子形式的氢并存在溶解有机碳的话,自养微生物的发育就成为可能。Kotelnikova 等根据在火成岩区的实际实验数据证实了上述基于氢来产生有机

质和氧气的假设^[19]。这样,地层中只要有氢的供应,就有可能存在生命^[18]。而 Apps 等的工作告诉人们,地球内部从来就不缺乏氢^[20]。

表 1 不同流体环境中氢的浓度^[12]

Table 1 Hydrogen content in different subenvironments

环境	氢浓度(20 °C条件下)
淡水	10 ~ 300 nM
富营养湖水	0.1 ~ 160 nM
土壤	0 ~ 0.4 nM
稻田	533 nM
大气	0.41 nM
污泥	28 ~ 203 nM
地热田	46 ~ 48 μM
淡水沉积物	0.047 ~ 0.75 nM
海洋沉积物	25 ~ 60 nM
芬诺斯堪迪亚地盾	60 μM ~ 28 mM
加拿大地盾	10 μM ~ 300 mM
哥伦比亚深玄武岩地下水	0.01 ~ 100 μM
阿索坡花岗岩地下水	0.05 ~ 100 μM

2 地壳层中的甲烷

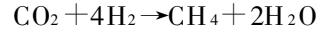
甲烷,作为一种普通气体,其实它在大气中的含量并不高,但作为一种温室效应气体^[21],长期以来却一直备受关注。众所周知,甲烷的温室效应是二氧化碳的 20 多倍,它在调节全球气候变化方面起着非常重要的作用。近年来的观察数据显示,甲烷在大气中的含量以每年大约 1% 的速率在增加^[22]。从而使得甲烷的来源与循环研究在全球范围内成为地学研究的前沿课题。

在地壳中,甲烷是一种常见的地壳组分,已在世界各地被广泛发现^[23],如北海海底以下 1.5 m^[24],黑海海底以下 35 m^[25],巴伦支海海底以下 2 000 m^[26]等。瑞典的超深钻更是在 6 700 m 深的地层中发现甲烷气的存在^[16]。已知,出产甲烷的位置多种多样,既有海岸平原,也有河口沼泽,既有沉积盆地,也有火山岩带^[23];发育甲烷气的地层类型既有碳酸盐、碎屑岩、煤层、白云岩,也有火成岩等^[23]。

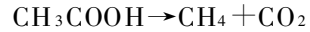
一般认为,甲烷有有机成因和无机成因两种来源^[23]。有机成因的甲烷是指甲烷是由埋藏于地层中的有机质降解而来,无机成因的甲烷是指甲烷的来源和有机质降解无关。

有机成因的甲烷来源又分为生物成因和非生物成因(或叫热成因)两种来源。生物甲烷气是指在地壳成岩作用早期,在浅层生物化学作用带内(地层的温度低于微生物可以耐受的最高温度),由地层中的

微生物利用有机质和气体所产生的甲烷气^[27]。产甲烷微生物所利用的有机质主要是降解后低分子量的脂肪酸,所利用的气体主要是二氧化碳和氢气。产甲烷的途径主要有两个,一是二氧化碳还原,反应式如下:



另一个是醋酸盐发酵,反应式如下:



从上面两个反应式可以看出,沉积地层中要生成生物甲烷气,地层中含有有机质和氢气是两个前提条件。当地层中含有有机质时,通过有机质降解和发酵可以产生甲烷。有机质发酵除生成甲烷外,同时还生成二氧化碳。二氧化碳气体和地层中已有的氢气通过二氧化碳还原反应同样也可以产生甲烷气。应该指出,虽然醋酸盐的发酵可以产生二氧化碳气体,从而为二氧化碳的还原提供气体来源,但这并不意味着沉积地层中的甲烷生产是首先从醋酸盐的发酵开始的。因为地层中的二氧化碳气体并非单一地来源于醋酸盐的发酵。在一定条件下,先期存在的二氧化碳可以和先期存在的氢气反应先于醋酸发酵生成甲烷。二氧化碳还原和醋酸发酵产生的甲烷气都称为生物甲烷气,是因为这两个过程分别依赖产甲烷菌和食醋酸盐菌的参与。可见生物甲烷气形成的前提条件是地壳层中存在活体的能产甲烷的微生物,并且地壳层中埋藏的有机质较为丰富,沉积速率较高。较高的沉积速率可以保证地层的孔隙度较大,从而使活体产甲烷细菌(平均尺寸 1 μm)有足够大的居住空间^[28]。最有利于生成甲烷气的有机母质是草本腐殖型—腐泥腐殖型,这些有机质多位于埋藏浅、时代较新、演化程度较低的岩层中,分布于陆源物质供应丰富的大陆边缘带,通常含陆源有机质的砂泥岩系列最有利。

非生物成因(热成因)甲烷则是指由地壳层中的干酪根高温降解而来^[29]。干酪根一词首先被用来描述苏格兰油页岩中的有机质,它经蒸馏后能产出似蜡质的黏稠石油。现在为人们普遍接受的概念是:干酪根是沉积岩中的有机质经历了复杂的生物化学及化学变化,通过腐泥化和腐殖化过程形成的。在数量上,干酪根是沉积有机质的主体,在结构上,它是一种高分子聚合物,没有固定的化学成分,主要以碳、氢、氧三种成分为主。干酪根是石油和甲烷气的先驱。从根本上,在高温条件下,甲烷的生产机制和在低温条件下由微生物介导的甲烷产生机制有相似之处^[30]。热解甲烷是在高挥发性含沥青阶段开始产生的,此时的温度大于 120 °C,镜质体反射率一

一般在0.6%左右,并在镜质体反射率0.8%~1.0%开始达到产甲烷高峰^[31](图2)。可见,热解气基本上是在微生物所能耐热的温度上限开始产生的,是一个没有微生物参与的过程。但因干酪根为有机质,所以,热解气仍属有机气的范畴。

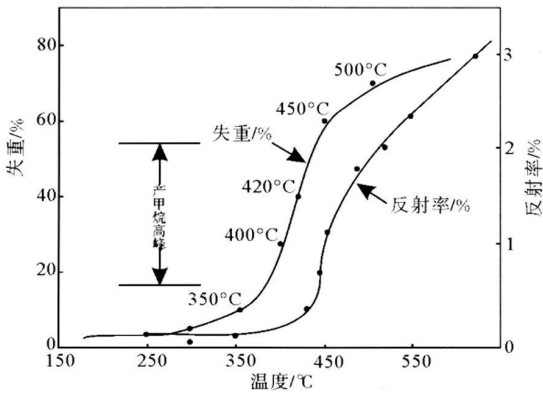
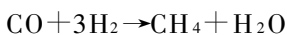
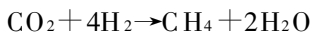
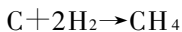
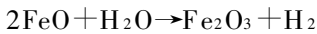


图2 干酪根热解生成甲烷气(据文献[30-31])

Fig. 2 Methane produced from heating of kerogen^[30-31]

无机成因的甲烷也可以分为两类。一类是原始甲烷,是指原本就存在的甲烷,并在地球形成的过程中被保存在地球的内部。在后期地球脱气过程中,这些原始甲烷经由各种断裂体系运移至地球表层^[16]。另一类是在一定条件下经无机合成的甲烷^[32]。主要的途径有高温条件下岩浆无机反应合成、高温条件下岩石无机反应合成,以及橄榄岩在高压俯冲条件下蛇纹石化合成等。在高温高压条件下,以下反应均可发生。



即在一定条件下,地球深部的岩浆活动、变质岩反应等首先可以产生氢气^[20],氢气与碳在一定条件下则可以产生甲烷。很明显这个过程生成的甲烷是无机的。

无机甲烷的研究并不仅仅停留在理论和实验室阶段。Welham等早在1978年就在东太平洋海隆热液喷口观测到无机成因的甲烷气,从实践上证实了地球深部无机甲烷气的存在^[33]。后来,Sherwood等、Floden等也都报道了无机甲烷气的发现^[17,34]。在中国,云南腾冲、四川甘孜等火山岩区发现的甲烷气均已证实为无机甲烷气^[35]。

在微生物成因天然气中,甲烷含量可高达98%以上,重烃气(C₂+)含量极低,一般<2%,干燥系

数(C₁/C₂+)在数百以上,甚至上万,属于典型的干气。热解成因的天然气中,甲烷仍是主导性的气体成分,但没有微生物成因天然气中甲烷的含量高,重烃气的成分相对加大。实验室中,模拟无机反应生成的无机气体成分相对复杂,除甲烷外,还包括二氧化碳、氮气、氩、汞的蒸汽等^[32],相对含量也不明确,很可能因温度、压力条件的不同而不同。

不同成因的甲烷气体在同位素组成上具有明显的特征^[35]。一般认为,甲烷的 $\delta^{13}\text{C}$ 在-60‰~-90‰之间为生物成因甲烷,在-30‰~-50‰之间为热成因甲烷,高于-30‰的一般为无机成因甲烷^[27,35-37](图3)。可见,生物甲烷气、热解气以及无机甲烷气的 $\delta^{13}\text{C}$ 值依次增大。这样根据甲烷气的 $\delta^{13}\text{C}$ 值则可以判别甲烷气的成因^[35]。

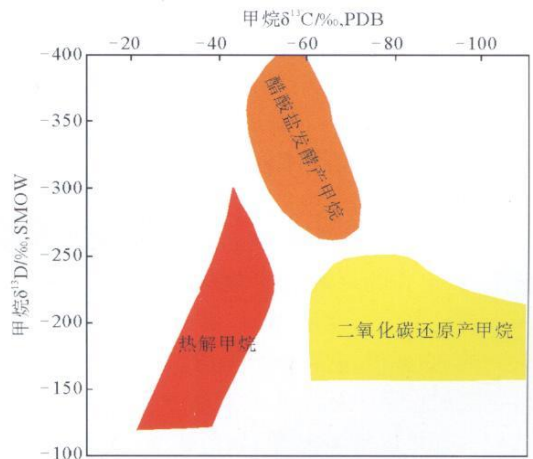


图3 生物甲烷气和热解甲烷气的稳定同位素区分

Fig. 3 Stable carbon isotope content of biogenic methane and thermogenic methane

从甲烷在天然气中所占的数量(一般占99%)以及甲烷碳同位素的数值来看,甲烷的来源主要是微生物成因的^[38]。

3 甲烷的厌氧氧化

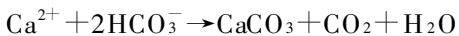
海底冷泉广泛发育于陆架、陆坡、俯冲带及深海盆地,是大陆边缘地区一个普遍的海洋地质现象^[39]。实测数据表明,海底冷泉喷出的气体99%为甲烷气^[38]。详细的地质调查及沉积物样品分析显示,海底冷泉区往往伴生自生方解石、文石、镁方解石和原生白云石等矿物^[40-42]。对这些伴生矿物的稳定碳同位素测量结果显示,其 $\delta^{13}\text{C}$ 值一般较轻。如在美国墨西哥湾水深647m处一个冷泉喷口附近

海底以下 4.4 m 发现的冷泉碳酸盐岩结核其 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -60.2% ，同位置孔隙水中溶解无机碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -63.2% [43]。2001 年德国“太阳号”在我国南海发现大片的冷泉碳酸盐岩结壳区。对所采集的碳酸盐岩结壳稳定碳同位素测量结果显示，其碳酸盐岩结壳的 $\delta^{13}\text{C}$ 值和墨西哥湾冷泉碳酸盐岩结核的 $\delta^{13}\text{C}$ 值相当，为 -67% (金庆焕，个人通讯)。这些结果都和生物甲烷气的 $\delta^{13}\text{C}$ 值相当。冷泉碳酸盐岩结核、结壳较轻的碳同位素结果被解释为冷泉区甲烷气体在向上迁移过程中的碳同位素分馏。较轻的碳同位素首先被分馏，并沉降形成自生方解石、文石等冷泉伴生矿物 [42]。这实际上是一个甲烷氧化的过程，冷泉伴生矿物即是甲烷氧化的产物 [44]。地质微生物学的观察与研究进一步证实了甲烷的氧化。地质微生物学家在冷泉伴生矿物附近普遍观察到高密度的细菌群落。这些细菌群落在很大程度上参与甚至主导了沉积地层中甲烷的氧化 [42]。

在海底冷泉区，向上对流的流体携带甲烷和其他一些化学物质由地层的深部向上迁移，而同时，底层海水则携带硫酸盐由海底向下扩散。两者相遇后，深部流体中的甲烷和海水中的硫酸盐发生反应，甲烷被硫酸盐氧化，并向孔隙水中释放重碳酸盐 (HCO_3^-) 和硫化物 (HS^-) [45]。反应式如下 [46]：



这一反应将甲烷中的碳转化为重碳酸盐 (HCO_3^-) 中的碳。起初由甲烷转化来的重碳酸盐溶于孔隙水中，从而使孔隙水中的溶解无机碳富集，并使孔隙水的碱度增大。当孔隙水溶解无机碳的浓度和碱度增大到一定程度时，孔隙水中溶解的碳酸盐开始析出、沉降，形成自生方解石、文石等矿物。反应式如下 [47]：



沉积层中，从孔隙水中沉降形成的自生方解石、文石等冷泉伴生矿物不断生长、堆积、聚集，最终形成形态各异的碳酸盐岩结核、结壳 (图 4)。

通常，在海水或者是淡水条件下形成的碳酸盐岩结核、结壳，其稳定碳同位素都较重， $\delta^{13}\text{C}$ 值一般为 -30% ~ -20% [49]。海底冷泉区碳酸盐结核、结壳较轻的稳定碳同位素值说明这些结核、结壳主要来自生物甲烷的氧化作用。特别是在甲烷向重碳酸盐转化的过程中，较轻的 $^{12}\text{C}\text{H}_4$ 会首先被转化 [50]，从而 HCO_3^- 中拥有更多较轻的 ^{12}C 同位素，这样孔隙水中的溶解无机碳酸盐以及由之形成的碳酸盐岩结核、结壳同样拥有更多较轻的 ^{12}C 同位素。这会进

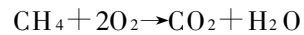
一步降低其稳定碳同位素的 $\delta^{13}\text{C}$ 值。反过来，海底冷泉区碳酸盐岩结核、结壳较低的 $\delta^{13}\text{C}$ 值也证实沉积层中甲烷氧化过程的存在。



图 4 鄂霍次克海海底冷泉区采集到的碳酸盐岩结核结壳 (据文献 [48])

Fig. 4 Authigenic carbonate crusts and nodules from cold seepage area of Okhotsk Sea [48]

我们通常所了解的甲烷氧化是这样进行的：

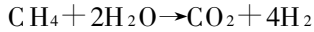


这是甲烷被氧气氧化形成二氧化碳和水的情况。我们知道，海洋沉积层中通常是一个缺氧或无氧的环境，前面给出的甲烷氧化反应式中没有氧的参与。因此，海洋沉积层中的甲烷氧化是在无氧的条件下进行的，称为甲烷的厌氧氧化。在厌氧条件下，甲烷被硫酸盐氧化，而不是被氧气氧化，所形成的产物不是二氧化碳和水，而是重碳酸盐和硫化物。但当重碳酸盐从孔隙水中析出形成碳酸盐结核或结壳后，附带形成的产物和甲烷有氧氧化的产物一样，为二氧化碳和水。

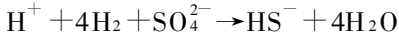
其实，早在 1976 年，Reeburgh 等就发现海洋沉积层中甲烷的浓度由下而上在靠近海底的区域迅速降低，并接近于零，推测甲烷在这个区域可能发生了厌氧氧化 [46]。1985 年，Alperin 等发现，海洋沉积层中硫酸盐浓度由上而下迅速降低，并在甲烷浓度开始上升的位置接近于零 [50]。后来，不少的文章报道了在各种海洋沉积环境中甲烷浓度和硫酸盐浓度相伴变化的现象，并确认这种伴生关系是由于甲烷的厌氧氧化是一个主要消耗硫酸盐的过程，在数量上，向上迁移的甲烷氧化的数量与向下扩散硫酸盐的消耗相平衡 [51]。

虽然，甲烷在海洋沉积层中的厌氧氧化已是不争的事实，但对于更详细的甲烷厌氧氧化过程仍不十分清楚。特别是在冷泉碳酸盐岩结核、结壳周围

发现的微生物菌群已明确显示微生物参与了甲烷的厌氧氧化过程,但在此过程中,微生物的种类、具体功能与工作机制等目前仍是极具挑战性的研究课题。Hoehler 等的工作发现,参与甲烷厌氧氧化的微生物主要是由食甲烷古菌和硫酸盐还原菌构成的菌群,并推断,在甲烷的厌氧氧化过程中,甲烷可能首先被氧化,食甲烷古菌可能首先将水作为电子受体,经过一个二氧化碳还原的逆过程将甲烷氧化,生成二氧化碳和氢气^[52]。如下式:



此过程中,古菌使用甲烷作为碳源,通过消耗甲烷并产生氢气来释放多余的能量。这其中,氢气作为甲烷厌氧氧化反应第一步产生的活性中间体。这个活性中间体随后又被硫酸盐还原菌所消耗,如下式:



两式相加即为甲烷厌氧氧化的总反应式。

2000年,Boetius 等用分子学的方法给出了食甲烷古菌和硫酸盐还原菌的形态,并发现两者总是聚合在一起形成一个共养聚合体(图5)。图5中染成红色的为食甲烷古菌,位于共养聚合体的中央;染成绿色的为硫酸盐还原菌,包裹在食甲烷古菌的外侧。聚合体的尺寸约 $10\ \mu\text{m}$,构成这个聚合体的每一个菌株的尺寸都在 $1\ \mu\text{m}$ 以下。在这个共养体系中,食甲烷古菌首先消耗甲烷,放出氢气,包裹在外面的硫酸盐还原菌利用氢气来还原硫酸盐^[45]。

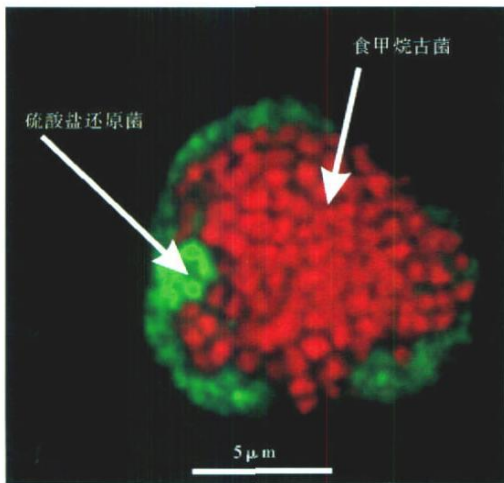


图5 食甲烷古菌和硫酸盐还原菌组成的共养聚合体(据文献[45])

Fig. 5 Syntrophic aggregate formed by methanotrophic archaea and sulfate reducing bacteria^[45]

2002年我国学者闵航等已在稻田土壤中成功分离出甲烷厌氧氧化菌株^[53]。结果显示,甲烷厌氧氧化菌株单体尺寸较小,约 $0.8\ \mu\text{m}$,呈杆状,可形成

直径约 $0.2\ \text{mm}$ 的菌落。碳源利用实验表明,该菌株能够很好地利用甲醇、甲酸,确为甲基营养型细菌。菌株的生长 pH 值范围为 $5.5 \sim 7.5$,最适 pH 值为 6.5 ,低于 5.5 或高于 7.5 时均不能生长。菌株生长的温度范围为 $20 \sim 35\ ^\circ\text{C}$,最适生长温度为 $30\ ^\circ\text{C}$,低于 $20\ ^\circ\text{C}$ 或高于 $35\ ^\circ\text{C}$ 均不能生长。菌株不能利用硝酸盐,不产硫化氢,没有固氮能力。该实验没有有关硫酸盐还原菌及甲烷厌氧氧化菌与硫酸盐还原菌共养的报道。高爱国等(2008)在邻北极地区的加拿大海盆和楚科奇海水深 $50 \sim 3850\ \text{m}$ 的 10 个站位的沉积物样品中培养出硫酸盐还原菌。培养实验表明,在 $4\ ^\circ\text{C}$ 和 $25\ ^\circ\text{C}$ 条件下,硫酸盐还原菌都可以繁殖^[54]。

Michaelis 等于 2001 年在黑海海底冷泉区发现了大量的冷泉烟囱体。这些烟囱体高可达 $4\ \text{m}$,直径达 $1\ \text{m}$ ^[55]。室内样品分析发现,这些庞大的烟囱体竟是由食甲烷古菌和硫酸盐还原菌构成。这是科学家首次发现由细菌构成的庞大地质体。如图 6a 即为黑海海底的冷泉烟囱体。断口显示了冷泉烟囱体的圈层结构。图 6a 中的内圈颜色较深,为碳酸盐岩,这是甲烷厌氧氧化的产物;包裹在碳酸盐岩外围的肉色部分由细菌构成。图 6b 和 6c 为细菌体逐级放大的图像。图 6c 同样清楚地显示了食甲烷古菌和硫酸盐还原菌的共养现象,其中红色的部分为食甲烷古菌,呈杆状;绿色的部分为硫酸盐还原菌。

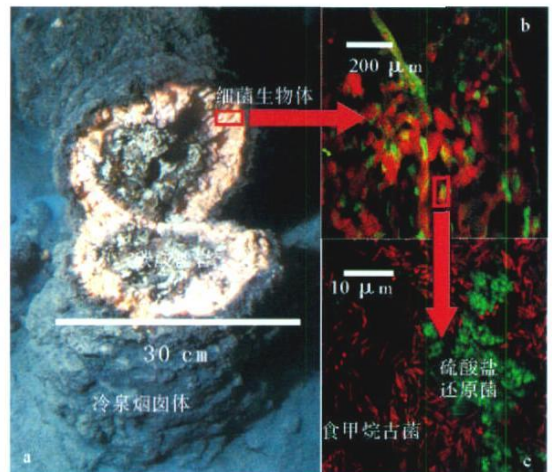


图6 共养的食甲烷古菌和硫酸盐还原菌构成的冷泉烟囱体(据文献[55])

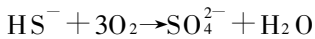
Fig. 6 Reef-like structure built by syntrophic aggregate of methanotrophic archaea and sulfate reducing bacteria (based on Michaelis et al., 2002)

作为海洋沉积中碳酸盐岩结核、结壳形成中无机碳的来源,甲烷厌氧氧化作为一种重要的生物地

球化学过程已越来越引起人们的注意。已经知道, 在海洋沉积物中, 甲烷的厌氧氧化过程普遍存在。由于能够有效地将甲烷转化为碳酸盐岩并以结核、结壳的形式沉积于海洋沉积中, 因此, 该过程被视为甲烷和碳地球化学循环中的重要一环。据估计, 在甲烷向海底传输的过程中, 甲烷的厌氧氧化过程消耗了约 90% 的甲烷^[59], 也即只有 10% 的甲烷可以从地壳的深部向上传输到达海底。这样甲烷的厌氧氧化过程就成了一个巨大的甲烷汇, 同时也成了甲烷从海洋逸出到大气的一个最有效的屏障^[57-58]。考虑到甲烷在厌氧沉积层中的巨大储量, 再加上甲烷对全球气候变化的潜在冲击^[59], 从全球来讲, 甲烷的厌氧氧化过程是一个非常重要的过程, 从而在调节全球气候变化过程中扮演非常重要的角色。

4 硫酸盐还原-甲烷厌氧氧化界面

总体来说, 甲烷厌氧氧化描述了由微生物介导的甲烷在厌氧条件下被硫酸盐氧化的过程。这一过程发生在海底以下一个非常局限的区带, 称为硫酸盐还原-甲烷厌氧氧化区带。该区带以上是富硫酸盐的沉积层, 以下是富甲烷的沉积层, 其标志性的特征是微生物活动非常活跃, 且甲烷的氧化速率和硫酸盐的还原速率都在此区带达到峰值^[49]。通常, 这个区带很窄, 仅为一个面, 因此, 硫酸盐还原-甲烷厌氧氧化区带又称硫酸盐还原-甲烷厌氧氧化界面。在该界面, 由甲烷厌氧氧化形成的 HS^- 由此向上迁移, 在海底, 和海洋底层水中的氧气结合形成 SO_4^{2-} 。反应式如下:



该反应为海底硫酸盐的重要来源。当沉积层中的硫酸盐被消耗后, 不断地会有硫酸盐从海底补充进来; 可见, 在硫酸盐还原-甲烷厌氧氧化界面以上, 硫酸盐来源稳定。相反, 该界面以上, 甲烷的浓度非常低, 通常接近于零, 为一个贫甲烷的区域。这是因为, 在富硫酸盐的区域, 硫酸盐对产甲烷菌有明显的抑制作用。甲烷氧化产生的氢气, 以及由深部向上迁移而来的氢气优先还原硫酸盐形成金属硫化物或 H_2S 等, 因此 CO_2 不能被 H_2 还原为 CH_4 , 从而不可能有大量的甲烷产生^[60]。

在硫酸盐还原-甲烷厌氧氧化界面以下, 由于硫酸盐已经在硫酸盐还原-甲烷厌氧氧化界面上被消耗掉, 所以几乎没有硫酸盐透过这个界面继续向下迁移, 界面以下的产甲烷菌不会受到硫酸盐的抑制作用, 从而是一个富甲烷的区域(图 7)。

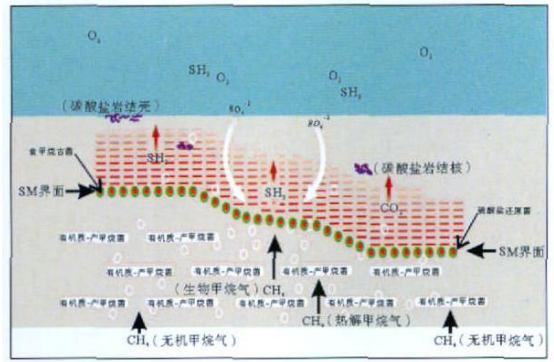


图 7 硫酸盐还原-甲烷厌氧氧化界面示意图

(图中简称为 SM 界面)

Fig. 7 Schematic illustration of sulfate-methane interface

硫酸盐还原-甲烷厌氧氧化界面是一个基本的生物地球化学界面。在功能上它起到一个过滤甲烷和硫酸盐的作用。向上迁移的甲烷不能通过此界面, 向下迁移的硫酸盐也不能通过此界面。在理论上, 该界面的功能和特征都很明确, 但在实际上, 此界面的确定并不容易, 可用的数据通常只有 ODP (IODP) 钻井、石油钻井及重力柱状岩心样品数据。在获得岩心样品数据时, 用地球化学的方法, 通过识别孔隙水中硫酸盐和甲烷的浓度变化可以确定此界面的位置。图 8 为我国南海北部陆坡 70G-C-9 柱状站位的孔隙水甲烷浓度和硫酸盐浓度曲线(金庆焕, 个人通讯)。数据显示, 硫酸盐浓度从海底到海底以下 3.5 m 都保持为 28 mmol/L, 从海底以下 3.5 m 往下浓度迅速降低, 到海底以下 6.7 m 浓度降低到 1 mmol/L, 再往下, 浓度逐步降低为零; 甲烷的浓度在海底以下 8.5 m 处为 7 000 $\mu\text{mol/L}$, 从该位置往上到海底以下 6.7 m 浓度降低到 300 $\mu\text{mol/L}$, 再往上, 浓度逐步降低为零。这样, 海底以下 6.7 m 的位置即为 70G-C-9 柱状站位的硫酸盐还原-甲烷厌氧氧化界面。该界面以上基本没有甲烷存在, 而该界面以下则基本没有硫酸盐存在。

硫酸盐还原-甲烷厌氧氧化界面在海洋沉积层中普遍存在。从已有的数据来看, 这个界面的深度有较大变化, 深可达 100 多米, 如 ODP184 航次在我国南海的 1145 站位, 此界面深度为 185 m, 浅可到几十米, 如 ODP184 航次在我国南海的 1146 站位, 此界面深度为 65 m^[61], ODP164 航次在美国东南布莱克海台的 994 站位, 此界面深度为 22 m^[62]。南海 E02 重力柱状样品采样站位, 此界面的深度为 7.5 m^[63], 甚至海底, 如鄂霍次克海海底冷泉喷口^[48], 我国南海南奥岛附近^[64]。由于目前海洋中的钻孔资料有限, 对硫酸盐还原-甲烷厌氧氧化界面深度的变

化,仍没有一个规律性的认识。但在宏观上,深度较大、构造稳定的洋盆地区,此界面的深度较大,在100 m左右;构造活跃的陆坡地区则深度较浅,在几十米、十几米,或者几米^[65]。

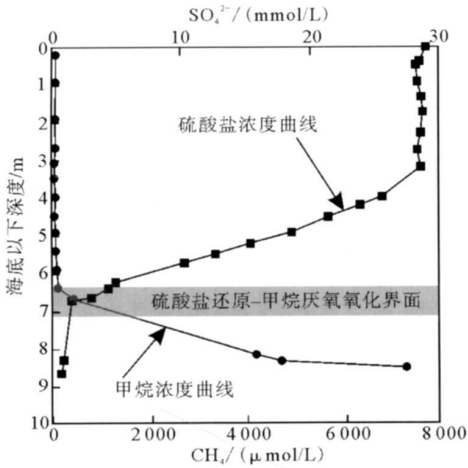


图8 硫酸盐还原-甲烷厌氧氧化界面的确定(据金庆焕,个人通讯)

Fig. 8 Schematic illustration showing the determination of sulfate-methane interface (data from JIN Qinghuan, personal communication)

5 讨论

硫酸盐还原-甲烷厌氧氧化界面深度变化的具体原因应该是多方面的。其中关键的控制因素应该是甲烷由深部向上的供应。虽然我们并不十分清楚硫酸盐在底层海水中分布的具体情况,但由于大洋底流的普遍存在,因此,在普遍存在底流交换、混合的情况下,底层海水中硫酸盐的分布可能不会有较大的差异,这样,硫酸盐还原-甲烷厌氧氧化界面深度的变化应该起因于下部甲烷供应的变化。当海洋沉积层中下部甲烷的供应充足时,此界面的深度会变浅,反之,深度变大。甲烷的供应包括两个方面,一是深部甲烷的来源,另一个则是甲烷向上迁移的通道。当地层中生产甲烷的条件优越时,如较快的沉积速率、较大的孔隙度、有机质含量丰富、产甲烷菌群密度高等,地层中的甲烷来源就丰富。甲烷向上迁移的通道则包括孔隙度较高的松散沉积层、断层构造、泥底辟构造、泥火山构造等。当地层中发育这样的构造,甲烷沿着这些构造比较容易向上迁移。因此,在断层、泥底辟、泥火山以及高速沉积等区域硫酸盐还原-甲烷厌氧氧化界面深度一般较浅。

控制该界面深度变化的另一个因素可能是温

度。因为此界面是以硫酸盐还原菌和食甲烷古菌为主导的地质微生物界面。闵航等的实验结果显示,甲烷厌氧氧化菌株生长的温度范围在20~35℃之间,最适生长温度为30℃,低于20℃或高于35℃均不能生长^[53]。虽然该实验样品来自稻田,但仍可能对海洋有一定的指导意义。我们估计,海洋沉积层中生活的食甲烷古菌也可能有其适宜生长的温度范围,高于某温度不能繁殖,低于某温度也不能繁殖,从而古菌的繁殖温度首先可以界定海洋沉积层中该界面的深度范围。这样,我们可以推测,虽然我国南海中多个站位(如ODP1145, E02)该界面深度相差很大,但这些不同的深度可能处于同一个温度范围内,即适合古菌繁殖的温度范围,如 30 ± 5 ℃(和稻田一样的温度),或者是 10 ± 5 ℃(考虑到压力、盐度变化而和稻田的温度不一致)等等。

已有学者^[51, 62-63, 65-66]提出,硫酸盐还原-甲烷厌氧氧化界面的上浮可以成为天然气水合物发育的一个标志,认为该界面的上浮标志着下部甲烷通量增大,而增大的甲烷通量是由于存在天然气水合物的结果,从而该界面的抬升是下伏天然气水合物赋存的标志。本文认为,该界面的抬升是下部甲烷充足供应的结果,这样的区域主要发生在断层、泥底辟、泥火山以及高速沉积等区域,而这样的区域也是水合物通常发育的区域。因此,该界面的抬升通常可以作为下伏水合物的一个标志。但严格地讲,该界面的抬升只说明下部甲烷充足的供应,并不能再进一步说明下伏有天然气水合物存在。同样,当该界面没有抬升时,也不能说明下伏不发育天然气水合物。如在南奥岛,该界面的深度只有海底以下0.5 m^[64],但其下没有水合物发育。

由于硫酸盐还原-甲烷厌氧氧化界面以上没有甲烷存在,从而该界面以上不可能发育天然气水合物,从而本文将该界面定义为天然气水合物的上界面。一个很好的例子是德国Meteor航次在北刚果扇附近两个重力取样站位的取样结果(Kasten,个人通讯)。如图9所示,这两个站位分别是GeoB6520站位和GeoB6521站位,水深都为3100 m,取样长度分别为5.5和11.5 m,前者在大约5 m的位置取到水合物样品,后者除发现碳酸盐岩结核外,没有发现水合物样品。孔隙水地球化学结果显示,两个柱状样品站位的硫酸盐还原-甲烷厌氧氧化界面深度分别为2.7和11.2 m。这样,GeoB6521站位采集的所有样品都位于硫酸盐还原-甲烷厌氧氧化界面上,不可能有水合物发育。而GeoB6520站位的硫酸盐还原-甲烷厌氧氧化界面较浅,只有2.7 m,

以下都位于水合物发育区内, 所以就有可能采到天然气水合物样品。

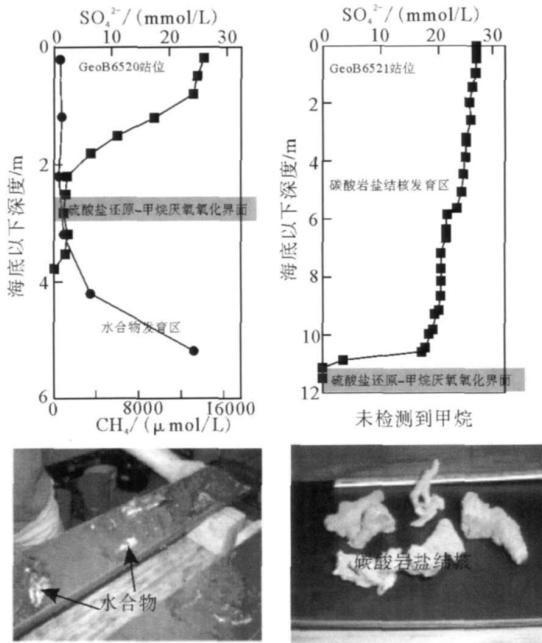


图 9 硫酸盐还原-甲烷厌氧氧化界面和天然气水合物的关系(据 Kasten, 个人通讯)

Fig. 9 The relationship of sulfate-methane interface and gas hydrates (data from Kasten, personal communication)

6 结论

(1) 在地球深部存在最原始的、从根本上不依靠光合作用来生存的生命系统。根据对 ODP 岩心样品中微生物数量的统计, 海底以下沉积层中的生物数量可能占据全球原核生物总量的 70%, 其生物总碳量和地球表面所有植物的碳总量相当。地球内部如此巨大的生物总量应该在地壳岩石蚀变、成岩作用、油气资源形成、地球化学循环、全球气候变化、生命演化过程、气体在地层中的分布等方面起着重要作用。

(2) 甲烷在地壳层中广泛分布。从甲烷在天然气中所占的数量以及甲烷碳同位素的数值来看, 甲烷的来源主要是微生物成因的。微生物产甲烷的途径主要有两个, 一是二氧化碳还原, 另一个是醋酸盐发酵。相应地, 参与产甲烷的微生物菌群主要由产甲烷菌和食醋酸盐菌。

(3) 甲烷在沉积层中的厌氧氧化是一个不争的事实。该过程发生在海底以下一个非常局限的区带, 称为硫酸盐还原-甲烷厌氧氧化区带。通常, 这个区带很窄, 仅为一个面, 因此, 硫酸盐还原-甲烷厌

氧氧化区带又称硫酸盐还原-甲烷厌氧氧化界面。这是一个基本的生物地球化学界面。在功能上它起到屏蔽甲烷向海底和大气逸散的作用, 是一个巨大的甲烷汇。甲烷的厌氧氧化同样是一个由生物介导的过程, 参与此过程的微生物主要是由食甲烷古菌和硫酸盐还原菌构成的菌群。

(4) 硫酸盐还原-甲烷厌氧氧化界面在海洋沉积层中广泛分布, 一般深可达海底以下上百米, 浅可至海底。此界面为天然气水合物的上界面, 该界面上没有甲烷水合物存在。

参考文献 (References)

- [1] Fraday M. On the Condensation of Several Gases into Liquids [M]. Phil. Trans., 1823; 106-453.
- [2] Kvenvolden K A. Gas hydrates geological perspective and global change[J]. Reviews of Geophysics, 1993, 31: 173-187.
- [3] 张光学, 黄永祥, 陈邦彦. 海域天然气水合物地震学[M]. 北京: 海洋出版社, 2003. [ZHANG Guangxue, HUANG Yongyang, CHEN Bangyan. Natural Hydrate Seismology of Sea Areas [M]. Beijing: China Ocean Press, 2003.]
- [4] Lonsdale P. Clustering of suspension-feeding macrobenthos near abyssal hydrothermal vents at oceanic spreading centers [J]. Deep Sea Research, 1977, 24(9): 857-858.
- [5] Stevens T O, McKinley J P. Lithoautotrophic microbial ecosystems in deep basalt Aquifers[J]. Science, 1995, 270(5235): 450-455, DOI: 10.1126/science.270.5235.450
- [6] Kasting J F, Siefert J L. Life and the evolution of Earth's atmosphere[J]. Science, 2002, 296(5570): 1066-1068.
- [7] 党宏月, 宋林生, 李铁刚等. 海底深部生物圈微生物的研究进展[J]. 地球科学进展, 2005, 20(12): 1306-1313. [DANG Hongyue, SONG Linsheng, LI Tiegang et al. Progress in researches on biosphere microorganisms deep in the oceans [J]. Advances in Earth Science, 2005, 20(12): 1306-1313.]
- [8] D' Hondt S, Rutherford S, Spivack A J. Metabolic activity of subsurface life in deep sea sediments [J]. Science, 2002, 295(5562): 2067-2070.
- [9] Parkes R J, Cragg B A, Bale S J. Deep bacterial biosphere in Pacific Ocean sediments [J]. Nature, 1994, 371: 410-413.
- [10] Parkes R J, Cragg B A, Wellsbury P. Recent studies on bacterial populations and processes in seafloor sediments: A review [J]. Hydrogeological Journal, 2000, 8(1): 11-28.
- [11] Smith D C, Spivack A J, Fisk M R. Tracer-based estimates of drilling induced microbial contamination of deep sea crust [J]. Geomicrobiological Journal, 2000, 17: 207-219.
- [12] Kotelnikova S. Microbial production and oxidation of methane in deep subsurface [J]. Earth Science Reviews, 2002, 58: 367-395.
- [13] Kashefi K, Lovley D R. Extending the upper temperature limit for life [J]. Science, 2003, 301(5635): 934.
- [14] 朱毅杰, 于开平, 周祖翼. 科学大洋钻探与深部生物圈 [J]. 海

- 洋地质动态, 2003, 19(9): 13-16, 26. [ZHU Yijie, YU Kaiping, ZHOU Zuyi. Oceanic drilling and deep biosphere [J]. Marine Geology Letters, 2003, 19(9): 13-16, 26.]
- [15] Whitman W B, Coleman D C, Wiebe W J. Prokaryotes; the unseen majority [C]. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1998, 95: 6578-6583.
- [16] Gold T. The origin of methane in the crust of the Earth [C] // The Future of Energy Gases. Washington; United States Government Printing Office, 1993: 57-81.
- [17] Sherwood L B, Frapce SK, Fritz P, et al. Evidence for bacterially generated hydrocarbon gas in Canadian shield and Fennoscandian shield rocks [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1993, 57: 5073-5085.
- [18] Pedersen K. Microbial life in deep granitic rock [J]. FEMS Microbiol. Rev., 1997, 20: 399-414.
- [19] Kotelnikova S, Pedersen K. Evidence for methanogenic archaea and homoacetogenic bacteria in deep granitic rock aquifers [J]. FEMS Microbiol. Rev., 1997, 20: 327-339.
- [20] Apps AA, Van de Kamp P C. Energy gases of a "biogenic" origin in the earth's crust [C] // The Future of Energy Gases. Washington; United States Government Printing Office, 1993: 81-132.
- [21] Christiansen T R, Cox P. Response of methane emission from arctic tundra to climatic change; results from a model stimulation [J]. Tellus (Ser. B), 1995, 47B: 301-309.
- [22] Ciccone R J, Oremland R S. Biogeochemical aspects of atmospheric methane [J]. Global Biochem, 1998, 2: 299-327.
- [23] Rice D D. "Biogenic" gas; controls, habitats, and resource potential [C] // The Future of Energy Gases. Washington; United States Government Printing Office, 1993: 583-606.
- [24] 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 Eckernförde Bay Sediments [J]. Cont. Shelf Res., 1998, 18: 1771-1793.
- [25] Okyar M, Ediger V. Seismic evidence of shallow gas in the sediment on the shelf off Trabzon, southeastern Black Sea [J]. Cont. Shelf Res., 1999, 19: 575-587.
- [26] Grigoriev M, Utting J. Sedimentology, palynostratigraphy, palynofacies and thermal maturity of Upper Permian rocks of Kolguyev Island, Barents Sea, Russia [J]. Bulletin of Canadian Petroleum Geology, 1998, 46: 1-11.
- [27] Claypool G E, Kaplan I R. The origin and distribution of methane in marine sediments [C] // Natural Gases in Marine Sediments. New York; Plenum, 1974: 99-139.
- [28] Boone D R, Whitman W B, Rouviere P. Diversity and taxonomy of methanogens [C] // Methanogenesis. London; Chapman & Hall, 1993: 35-81.
- [29] Horita J, Berndt M E. A "biogenic" methane formation and isotopic fractionation under hydrothermal conditions [J]. Science, 1999, 285: 1055-1057.
- [30] Tissot B P, Welte D H. Petroleum formation and occurrence; a new approach to oil and gas exploration [M]. Berlin; Springer-Verlag, 1978: 521.
- [31] Scott A R. Hydrogeologic factors affecting gas content distribution in coal beds [J]. International Journal of Coal Geology, 2002, 50: 363-387.
- [32] 蒋有录, 查明. 石油天然气地质与勘探 [M]. 北京: 石油工业出版社, 2006: 423. [JIANG Youlu, ZHA Ming. Petroleum Gas Geology and Exploration [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2006: 423.]
- [33] Welhan J A, Craig H. Methane and hydrogen in East Pacific Rise hydrothermal fluids [J]. Geophys. Res., Lett., 1979, 6: 829-831.
- [34] Föbden T, Söderberg P. Shallow gas trap and gas migrations in crystalline bedrock areas offshore Sweden [J]. Baltica, 1994, 8: 50-56.
- [35] 戴金星. 各类天然气的成因鉴别 [J]. 中国海上油气(地质), 1992, 6(1): 11-19. [DAI Jinxing. Identification of origins of various natural gases [J]. China Offshore Oil and Gas (Geology), 1992, 6(1): 11-19.]
- [36] Rosenfeld W M, Silveanu S R. Carbon isotope fractionation in bacterial production of methane [J]. Science, 1959, 130: 1658-1659.
- [37] Sackett W M. Carbon and hydrogen isotope effects during the thermocatalytic production of hydrocarbons in laboratory simulation experiments [J]. Geochim. Cosmochim. Acta., 1978, 42: 571-580.
- [38] Clark J F, Washburn L, Hornafius J S, et al. Dissolved hydrocarbon flux from natural marine seeps to the Southern California Bight [J]. Journal of Geophysical Research, 2000, 105: 11509-11522.
- [39] 栾锡武, 秦蕴珊. 冲绳海槽古段西部槽底海底气泉的发现 [J]. 科学通报, 2005, 50(8): 802-810. [LUAN Xiwu, QIN Yunshan. Discovery of gas seepage in the trough bottom in the west of Miyako section of the Okinawa Trough [J]. Chinese Science Bulletin, 2005, 50(8): 802-810.]
- [40] Kulm L D, Suess E, Moore J C, et al. Oregon subduction zone; venting, fauna, and carbonates [J]. Science, 1986, 231: 561-566.
- [41] Suess E, Carson B, Ritger S, et al. Biological communities at vent sites along the subduction zones off Oregon [M] // The Hydrothermal vents of the eastern Pacific; An overview. Bull. Biol. Soc. Wash., 1985, 6: 475-484.
- [42] Ivanov M V, Lein A Y, Galchenko V F. The global methane cycle in the oceans [J]. Geochem. Int., 1993, 30(2): 114-124.
- [43] Ussler III W, Paull C K. Rates of anaerobic oxidation of methane and authigenic carbonate mineralization in methane-rich deep-sea sediments inferred from models and geochemical profiles [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2008, 266: 271-287.
- [44] 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: 93-109.

- [45] Boetius A, Ravensschlag K, Schubert C J, et al. A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane[J]. *Nature*, 2000, 407, 623-626.
- [46] Reeburgh W S. Methane consumption in Cariaco Trench sediments[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1976, 28, 337-344.
- [47] 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]. *Proc. ODP Sci. Results*, 2000, 164, 301-313.
- [48] 栾锡武, 赵克斌, Obzhirov A, 等. 鄂霍次克海浅表层天然气水合物的勘查识别和基本特征[J]. *中国科学 D 辑*, 2008, 38 (1): 99-107. [LUAN Xiwu, ZHAO Kebin, Obzhirov A, et al. Recognition and basic characteristics of surface gas hydrate in the Okhotsk Sea [J]. *Science in China (Series D)*, 2008, 38 (1): 99-107.]
- [49] Brey T, Mackensen A. Stable isotopes prove shell growth bands in the Antarctic bivalve *Laternula elliptica* to be formed annually[J]. *Polar Biology*, 1997, 17(5): 465-468.
- [50] Alperin M J, Reeburgh W S, Whiticar M J. Carbon and hydrogen isotope fractionation resulting from anaerobic methane oxidation[J]. *Global Biochem.*, 1988, 2(1): 279-288.
- [51] Borowski W S, Paull C K, Ussler I 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]. *Mar. Chem.*, 1997, 57: 299-311.
- [52] Hoehler T M, Alperin M J, Albert D B, et al. Field and laboratory studies of methane oxidation in an anoxic marine sediments: evidence for methanogen-sulphate reducer consortium[J]. *Global Biochem.* 1994, 8(4): 451-463.
- [53] 闵航, 谭玉龙, 吴伟祥, 等. 一个厌氧甲烷氧化菌菌株的分离、纯化和特征研究[J]. *浙江大学学报: 农业与生命科学版*, 2002, 28 (6): 619-624. [MIN Hang, TAN Yulong, WU Weixiang, et al. Separation, purification and characteristics of an anaerobic methane bacterial strain [J]. *Journal of Zhejiang University*, 2002, 28 (6): 619-624.]
- [54] 高爱国, 陈皓文, 林学政. 加拿大海盆与楚科奇海柱状沉积物中硫酸盐还原菌的分布状况[J]. *环境科学学报*, 2008, 28(5): 1014-1020. [GAO Aiguo, CHEN Haowen, LIN Xuezheng. Distribution of sulfate reducing bacteria in columnar sediments from Canadian basin and Chukchi Sea[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2008, 28 (5): 1014-1020.]
- [55] Michaelis W, Seifert R, Nauhas K, et al. Microbial reefs in the Black Sea fueled by anaerobic oxidation of methane[J]. *Science*, 2002, 297: 1013-1015.
- [56] Reeburgh W S. Oceanic methane biogeochemistry[J]. *Chem. Rev.*, 2007, 107: 486-513.
- [57] Kruger M, Trüde T, Wolters H, et al. Microbial methane turnover in different marine habitats[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2005, 227: 6-17.
- [58] Parkes R J, Cragg B A, Banning N, et al. Biogeochemistry and biodiversity of methane cycling in subsurface marine sediments (Skagerrak, Denmark)[J]. *Environmental Microbiology*, 2007, 9: 1146-1161.
- [59] Archer D. Methane hydrate stability and anthropogenic climate change[J]. *Biogeosciences Discussions*, 2007, 4: 993-1057.
- [60] Hanson R S, Hanson T E. Methanotrophic bacteria[J]. *Microbiol. Rev.*, 1996, 60(2): 439-471.
- [61] Wang P, Prell W L, Blum P. *Proceeding of the Ocean Drilling Program, Initial Reports 184* [C]. *Texas: College Station*, 2002, doi: 10.2973/odp.proc.ir.184.2000
- [62] Borowski W S, Hoehler T M, Alperin M J. Significance of anaerobic methane oxidation in methane-rich sediments overlying the Blake Ridge gas hydrates[C]. *Proc. ODP Sci. Res.*, 2000, 164: 87-99.
- [63] 蒋少涌, 杨涛, 薛紫晨, 等. 南海北部海区海底沉积物中孔隙水的 Cl^- 和 SO_4^{2-} 浓度异常特征及其对天然气水合物的指示意义[J]. *现代地质*, 2005, 19(1): 45-54. [JIANG Shaoyong, YANG Tao, XUE Zichen, et al. Anomaly of Cl^- and SO_4^{2-} concentration in pore water of seafloor sediments in the north of the South China Sea and indicator of gas hydrate [J]. *Geosciences*, 2005, 19(1): 45-54.]
- [64] 吴自军, 周怀阳, 彭晓彤, 等. 甲烷厌氧氧化作用: 来自珠江口淇澳岛海岸带沉积物间隙水的地球化学证据[J]. *科学通报*, 2006, 51 (17): 2052-2059. [WU Zijun, ZHOU Huaiyang, PENG Xiaotong, et al. Methane anaerobic oxidation: geochemical evidence from pore water of coastal sediments in the Qi'ao Island of the Pearl River Estuary[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2006, 51(17): 2052-2059.]
- [65] Borowski W S, Paull C K, Ussler I 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.
- [66] 方银霞, 初凤友. 硫酸盐-甲烷界面与甲烷通量及下伏天然气水合物赋存的关系[J]. *海洋学研究*, 2007, 25 (1): 1-9. [FANG Yinxia, CHU Fengyou. Relationship of sulfate-methane interface and methane flux and the underlying gas hydrate [J]. *Journal of Marine Sciences*, 2007, 25 (1): 1-9.]

SULFATE-METHANE INTERFACE: THE UPPER BOUNDARY OF GAS HYDRATE ZONE

LUAN Xiwu

(Key Lab of Marine Geology and Environment, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China)

Abstract: A new upper boundary of gas hydrate zone in marine sediment is defined by this paper. ODP data show that the amount of biomass in the marine sediments is among 70% of the total global prokaryota, and its carbon content is comparable to carbon content of terrestrial plants. So the huge microbial life in the marine sediment must play a very important role in the geological processes like methane gas distribution in the earth crusts. Methane is widely distributed within the earth's crust and mainly the source is from bacterial or biogenic rather than thermogenic origin. There are two ways for the microorganism to produce methane, one is from carbon dioxide reduction and one is from acetate fermentation, and accordingly, the methane producing bacteria is mainly methanogenic archaea and acetotrophic methanogen. Anaerobic methane oxidation in marine sediment environment has been confirmed and accepted for a time. This procedure happens within a very limited zone namely sulfate reduction and methane anaerobic oxidation zone and usually sulfate-methane interface. This is a basic biogeochemical interface within the marine sediment. It largely limits the release of methane from marine sediment up to the seafloor. The anaerobic methane oxidation is also a microbial mediated procedure, dominated by methanotrophic archaea and sulfate reducing bacteria. The sulfate-methane interface in marine sediment can be more than one hundred meter deep below seafloor, however, sometime it can be up near to the seafloor. This interface serves as the upper boundary of gas hydrate zone in marine sediment, and there will be no gas hydrate above this interface.

Key words: subsurface biosphere; origin of methane; anaerobic methane oxidation; the upper boundary of gas hydrate zone