

DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2017.05.021

海底多组分水合物分解气好氧氧化实验研究

李晶^{1,2,3,4}, 贺行良¹, 刘昌岭^{1,3}, 孟庆国^{1,3}, 宁伏龙², 陈宇峰^{1,5}

(1. 国土资源部天然气水合物重点实验室, 中国地质调查局青岛海洋地质研究所, 青岛 266071;

2. 中国地质大学工程学院, 武汉 430074;

3. 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;

4. 中国地质科学院, 北京 100037; 5. 青岛大学环境科学与工程系 青岛 266071)

摘要:海洋区域蕴藏了丰富的天然气水合物资源,是地球上巨大的碳储库之一。当海洋环境发生变化时,部分水合物会分解释放出大量天然气,其向上运移过程中会发生厌氧或好氧氧化反应,从而减少由海洋向大气的碳排放量,起到消耗截流的作用。本文选取含烷烃好氧氧化菌的海底沉积物进行了水合物分解气的微生物好氧降解模拟实验,实验中用混合气($C_1 + C_2 + C_3$)来模拟多组分水合物分解气。实验结果显示,在微生物作用下烃类混合气发生好氧氧化降解反应至消耗殆尽,反应优先顺序为 $C_1 > C_2 > C_3$,降解速率 $C_1 > C_2 > C_3$ 。且随着烃类组分含量的减少,其碳氢同位素组成发生了微生物降解分馏效应,并呈现出不同程度的富集趋势。 C_1 、 C_2 和 C_3 的碳同位素富集变化量分别为 71.05‰、12.03‰ 和 4.61‰,碳同位素分馏系数(ϵ_C)的平均值分别为 -11.219‰、-2.951‰ 和 -1.539‰;氢同位素富集变化量分别为 368.64‰、156.00‰ 和 111.97‰,氢同位素分馏系数(ϵ_H)的平均值分别为 -56.092‰、-99.696‰ 和 -73.303‰。可见,三者的碳同位素富集程度 $C_1 > C_2 > C_3$,而氢同位素富集程度 $C_2 > C_3 > C_1$ 。此外,水合物分解气在微生物降解过程中气体成分组成及碳氢同位素特征发生了改变,对判别气体成因起到一定的干扰作用,因此,利用分解溢出气体样品进行气体溯源时需要适当考虑这一影响因素。

关键词:天然气水合物;分解气;好氧氧化反应;微生物降解;碳氢同位素分馏

中图分类号: P736.4

文献标识码: A

文章编号: 0256-1492(2017)05-0204-13

天然气水合物是由天然气气体分子(以烃类气体为主)和水分子构成的似冰状笼型结晶化合物^[1]。自然界中天然气水合物资源量巨大,据估计目前全球总资源量可达 $15 \times 10^{15} \text{ m}^3$,其中 97% 的水合物赋存于海洋环境中^[2]。据统计,海洋天然气水合物气体分子主要为甲烷(CH_4 , C_1),其含量为 62.30%~100%,并且多数海域水合物客体分子含量大于 99%,而其他高碳烃的含量通常处于微量级别,其中乙烷(C_2H_6 , C_2)和丙烷(C_3H_8 , C_3)的含量分别为 0~7.70% 和 0~18.80%^[3,4]。数据显示,海洋中约 60% 的甲烷($\sim 3\,000 \text{ GtC}$)束缚于水合物中^[5,6],可见,天然气水合物是海洋环境中乃至地球上最为巨大的碳储库之一,是全球碳循环中十分重要的组成部分。尽管天然气水合物是一种重要的清洁能源,

但其主要成分 C_1 的温室效应却是等质量 CO_2 的约 30 倍^[7],因此, C_1 在能源、气候变化等方面的影响巨大,也导致其比 C_2 和 C_3 受到更多学者的关注^[7-11]。而 C_2 和 C_3 作为主要的非甲烷碳氢化合物(Non-methane hydrocarbons, NMHCs),则对对流层中臭氧的形成和破坏起到至关重要的作用^[12],同时也是大气污染气体一氧化碳的重要来源之一^[13]。

据统计,每年海洋环境中产甲烷总量可达 85~300 Tg/a,是全球所有来源甲烷产量的二分之一^[14],海洋中 C_2 和 C_3 产量同样十分巨大^[11,15-17],而它们很大一部分来源于天然气水合物赋存的分解气或游离气的渗漏区^[18,19]。不过,最终从海洋进入大气的甲烷却不超过海洋甲烷总产量的 10%,相当于全球甲烷排放量的 2%^[20],同时,海洋中释放的 NMHCs 气体同样少于其总产量^[15],每年从海洋中释放进入大气的 C_2 通量仅为 0.2~0.5 Tg/a^[21]。而造成其产量与排放量差异的主要原因是气体在向上运移过程中发生了有氧或无氧氧化作用,这一过程消耗了超过 90% 的甲烷包括乙烷和丙烷等其他水合物主要构成的烃类气体^[22]。

海洋环境中水合物通常赋存于水深大于 300 m 的深水陆坡沉积环境,少数暴露于海底表面。水合

基金项目:国家自然科学基金项目(41406076);中国地质调查局“天然气水合物测试技术与实验模拟”项目(DD2016026);青岛海洋科学与技术国家实验室开放基金(QNLM2016ORP0203)

作者简介:李晶(1991—),女,博士研究生,主要从事天然气水合物地球化学特征研究,E-mail:839580123@qq.com

通讯作者:刘昌岭(1966—),男,博士,研究员,主要从事天然气水合物研究,E-mail:qdluchangling@163.com

收稿日期:2017-08-09;**改回日期:**2017-09-23. 周立君编辑

物脊、泥火山等海洋水合物赋存区,常存在大量甲烷包括其他烃类气体组成的泄露现象,且气体向上扩散的通量巨大^[22]。其分解气在向上运移的过程中,在厌氧环境中发生厌氧氧化作用,从而消耗了大量的水合物分解气^[14,23],而随着溶氧量逐渐变化^[24-26],运移至微好氧或好氧环境中时,在好氧化菌的作用下发生好氧化降解^[27,28]。

然而,目前对这一氧化降解过程和规律还不是十分清楚,特别是多组分水合物分解气的氧化降解规律。因此,本文通过室内模拟实验手段,利用天然海洋沉积物样品,模拟水合物主要分解气($C_1 : C_2 : C_3 = 8 : 1 : 1$)的好氧化降解反应,研究好氧化过程中气体含量变化规律及其碳氢同位素分馏特征。希望通过模拟实验的手段对水合物分解气的好氧化过程进行还原,研究该过程中微生物对气体的过滤降解规律及碳氢同位素分馏效应,分析该过程对天然气水合物成因判别的影响情况,同时,探讨该过程对全球碳循环的潜在影响,对掌握水合物在全球气候变化及海洋生态环境效应等方面的影响具有重要的科学意义。

1 材料与实验方法

1.1 实验材料

由于深海水合物区水深较深,溶解氧浓度有限,烃类好氧化反应微弱,致使沉积物中好氧化菌相对较少,合适的样品来源难度较大,且菌种过少不易富集。而渤海湾属半封闭海域,平均水深 18 m,底层溶氧量(DO)年平均值为 6.61 mg/L^[29],且油气藏资源十分丰富^[30,31],极为适宜烃类好氧化菌的生存及生长。因此,本次实验选取渤海湾的新鲜海洋沉积物样品作为菌种的富集源。将沉积物样品现场采集后直接装入采集容器并密封,容器已事先进行了充分洗涤和高温消毒,样品于 4 °C 低温密闭保存。

实验采用高纯的混合气体来代替水合物分解气,混合气各组分分配比为(摩尔百分含量): C_1 79.96%, C_2 10.04%, C_3 10.00%(南京特种气体厂有限公司)。高纯 O_2 (99.999%,青岛德海伟业科技有限公司),高纯 N_2 (99.999%,青岛德海伟业科技有限公司)。

实验前为了尽快了解沉积物中是否含有目的菌种,所采用的液体培养基配方为:NaNO₃ 1.5 g,(NH₄)₂SO₄ 1.5 g,K₂HPO₄ 1 g,MgSO₄·7H₂O 0.5

g,KCl 0.5 g,FeSO₄·7H₂O 0.01 g,CaCl₂ 0.002 g,微量元素液 0.2 mL,蒸馏水 1 L,pH 为 7.0。其中微量元素液配方为:MnCl₂·4H₂O 1.988 g,FeSO₄·7H₂O 2.282 g,(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O 0.296 g,CuSO₄·5H₂O 0.613 g,CoCl₂·6H₂O 0.737 g,蒸馏水 250 mL,pH 为 7.0。

实验中反应溶液采用人工配制的海水,以避免天然海水中腐殖酸等不定因素对微生物生长的影响。人工海水配比为:NaCl 26.5 g/L,MgCl₂ 24 g/L,KCl 0.73 g/L,MgSO₄ 3.3 g/L,NaHCO₃ 0.2 g/L,CaCl₂ 1.1 g/L,NaBr 0.28 g/L^[32]。

1.2 实验方法

1.2.1 菌种的确定

首先称取 40 g 沉积物样品与 30 mL 液体培养基混合,随后将沉积物泥浆注入到已灭菌处理的 120 mL 血清瓶中,并注入适量氧气和混合气,其中混合气为唯一碳源,密封倒置于恒温摇床中,摇床温度设定为 28 °C,转速为 120 r/min。定期测定顶空气中混合气比例的前后变化,发现混合气中的 C_1 、 C_2 以及 C_3 的含量均显著下降,并伴随大量 CO₂ 生成,证明沉积物中存在实验所需的目的菌种,可进行下一步正式实验操作。

1.2.2 实验过程

共设计 4 组对比实验,其中 2 组为平行实验组,2 组为空白对照组。取 3 个 120 mL 血清瓶,分别加入 40 g 新鲜沉积物(约 20 mL)和 40 mL 人工海水,其中人工海水已预先 121 °C 高温灭菌 15 min。随后向血清瓶内充入 N₂(UHP)以洗去瓶内空气,丁基橡胶塞密封后分别进行抽真空处理。

其中两组实验组(编号为:S-1,S-2)血清瓶中注入混合气(UHP)和 O₂(UHP),混合气(UHP)与 O₂(UHP)的比例根据烃类完全燃烧的化学计量比进行设定^[28]。其中一组空白组(编号为:K-1)血清瓶中充入 N₂(UHP)和 O₂(UHP),以等体积的氮气代替混合气,用于与实验组对比,以区分沉积物中有机质氧化产生的 CO₂;另一组空白组(编号为:K-2)作为无菌对照组,瓶内充入与实验组相同比例的气体,经过两次高温灭菌操作以确保无任何微生物作用,该空白组用于区分混合气溶解及吸附作用等干扰因素。以上操作完成后,为了确保气密性,将 4 组血清瓶分别倒置放置于恒温摇床中。摇床温度设定为 28 °C,转速 120 r/min。

实验初期瓶内顶空气体取样测试间隔设定为 3~7 d,随着反应速率的加快逐渐缩短取样间隔。

气体样品用于气体含量测定及碳氢同位素分析。为了避免气体样品受到外界污染从而影响测定结果,顶空气取样由 Hamilton 100 μL 气密性微量注射器直接从瓶中取出,并立即注入相应的仪器中进行测试。此外,取气前需用高纯 He 气(99.999%,GC 仪器的载气)对注射器进行洗气操作,从而避免气体样品间的相互污染。用于气体含量及碳氢同位素测定的气体样品,一次取样操作的气体总消耗量十分微小,通常介于 100 ~ 200 μL 范围内,因此实验过程中取样操作对气体含量的影响可忽略不计。相较于经典的双针筒位移技术^[28]而言,本实验过程中所采用的取气手段减少了气体样品在转移和储存过程中可能产生的外界污染,同时节约取气量,减少取样量过大对气体含量的影响。

1.3 仪器与分析方法

实验过程中气体含量变化情况采用 Trace GC Ultra 型气相色谱仪(GC-FID/TCD, Thermo)定期测定。色谱条件为:载气为 He(UHP, 99.999%),进样口温度 200 $^{\circ}\text{C}$,进样量为 50 μL ,分流进样,分流比为 10 : 1,柱流速为 3 mL/min,柱箱温度为 140 $^{\circ}\text{C}$ (保持 4 min)。FID 温度 280 $^{\circ}\text{C}$,氢气、空气、尾吹气流速分别为 40、450、40 mL/min。气体测定的相对标准偏差为 1.6% ~ 5.0%,方法检出限为 0.000 3 ~ 0.046 mol/mol。气体检测结果单位为%(v/v),进而根据理想气体状态方程计算得出血清瓶内顶空气中的某一气体的含量(mmol)。详细测定方法见贺行良等^[33]。

烃类混合气(C_1 、 C_2 、 C_3)和 CO_2 的碳同位素比值($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$)以及烃类混合气的氢同位素比值(D/H)测定采用的是 MAT 253 型气相色谱-稳定同位素比值质谱仪(GC-IRMS, Thermo)测定。GC 炉温为 60 $^{\circ}\text{C}$;载气为 He(UHP, 99.999%);柱流速 2.0 mL/min;进样口温度 100 $^{\circ}\text{C}$;分流进样,分流比(20 : 1; 50 : 1; 100 : 1)与进样量(通常为 20~100 μL)的设定需根据实验过程中各组分含量进行实时调整。IRMS 离子化能量 70 eV;发射电流 1.5 mA,加速电压 10 kV,真空度 2.0×10^{-8} kPa。 $\delta^{13}\text{C}$ 测定时,燃烧炉温度 1 000 $^{\circ}\text{C}$,IRMS 监测离子(m/z)为 44、45、46。 δD 测定时,燃烧炉温度 1 420 $^{\circ}\text{C}$,IRMS 监测离子(m/z)为 2、3。稳定碳同位素值采用 VPDB 标准,符号采用 δ ,单位为‰,分析精度为 $\pm 0.5\%$ 。氢同位素测试采用 VSMOW 标准,符号采用 δ ,单位为‰,分析精度为 $\pm 3\%$ 。 $\delta^{13}\text{C}$ 和 δD 测定表达式如下:

$$\delta_{\text{样品}}(\text{‰}) = \left[\left(\frac{R_{\text{样品}}}{R_{\text{标准}}} \right) - 1 \right] \times 1\,000$$

式中: $R_{\text{样品}}$ 、 $R_{\text{标准}}$ 分别为样品、国际标准物质 PDB 和 SMOW 中 ^{13}C 与 ^{12}C 的丰度比($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$)或 D 与 H 的丰度比(D/H)。详细测定方法见贺行良等^[34]。

以上实验测定工作均在青岛海洋地质研究所实验测试中心完成。

2 结果与讨论

2.1 烃类气体(C_1 、 C_2 、 C_3)的氧化

通过 GC 测定烃类气体及反应产物二氧化碳的含量变化情况结果见表 1,其中, C_1 、 C_2 和 C_3 的计量单位为 mmol%, CO_2 的计量单位为 mmol。实验初期实验组(S-1 组和 S-2 组)与空白组(K-2 组)的 C_1 、 C_2 和 C_3 均呈现出不同程度的降低趋势。其中 K-2 组数据显示, C_1 含量由 79.96% 减少至 77.37%, C_2 含量由 10.04% 减少至 9.53%, C_3 含量由 10.00% 减少至 9.37%,相对各自含量而言分别减少了 3.24%、5.11% 和 6.34%,这是由于烃类气体发生了海水的溶解作用及沉积物的吸附作用^[35、36],且由于 K-2 组为无菌操作空白组,不存在微生物的降解作用,因此其气体含量随后一直保持稳定不变。

两个平行实验组中,实验初期 C_1 、 C_2 和 C_3 除了发生少量的溶解及吸附作用导致其含量降低之外,还叠加了微生物的好氧化作用,从而导致烃类气体含量持续降低,但由于初期为好氧化菌的适应期,氧化作用相对微弱,因此,变化速率相对较慢。在这一阶段(时间由单位时间内气体减少率确定),S-1 组和 S-2 组中 C_1 分别降低了 20.95%(40 天)和 23.27%(35 天), C_2 分别降低了 3.46%(45 天)和 4.04%(45 天), C_3 分别降低了 3.47%(57 天)和 3.24%(54 天)。随后逐步进入好氧化菌的对数增长期,正式进入烃类气体的好氧化反应阶段, C_1 、 C_2 和 C_3 降解速度均加快,含量逐渐减少直至反应完全。

为方便对比,我们选取两平行实验组数据的平均值与空白组(K-2)做 C_1 、 C_2 和 C_3 的含量变化趋势图(图 1)。图 1 中实验组 C_1 、 C_2 和 C_3 含量变化曲线的适应期与对数期的拐点早晚顺序为 C_1 、 C_2 和 C_3 。同时,通过计算给定时间内 C_1 、 C_2 和 C_3 含量的相对减少速率可大致得出,S-1 组中 C_1 、 C_2 和 C_3 的相对对数期开始时间分别为第 40 天,第 54 天

和第 63 天, S-2 组中 C₁、C₂ 和 C₃ 的反对数期开始时间分别为第 40 天, 第 54 天和 第 57 天, 由此可见两个平行实验组中 3 种烃类气体优先发生反应的顺序依次为 C₁、C₂ 和 C₃。但需指出的是三者发生反应的优先顺序或许并不固定, 如 Kinnaman^[28] 模拟实验结果显示三者中 C₃ 优先发生反应, 其次为 C₂ 和 C₁, 而造成这些差异的原因目前并不确定, 可能与不同菌种对底物的偏好、生物酶系统的表达、气体或底物的酶亲和力、接种量、菌龄等影响因素相

关^[28,37]。实验组中 C₁、C₂ 和 C₃ 的反应结束时间也存在一定差异, 其中 S-1 组中 C₁、C₂ 和 C₃ 的反应结束时间分别为第 69 天、第 72 天和第 90 天, S-2 组中 C₁、C₂ 和 C₃ 的反应结束时间分别为第 72 天、第 75 天和第 85 天(表 1)。同时, 图 1 中 C₁、C₂ 和 C₃ 的反对数期含量变化曲线的斜率即代表了氧化反应速率, 对比可发现三者的反对数期曲线斜率 C₁ > C₂ > C₃, 那么说明三者的微生物降解效率从大到小依次为 C₁、C₂ 和 C₃(图 1)。

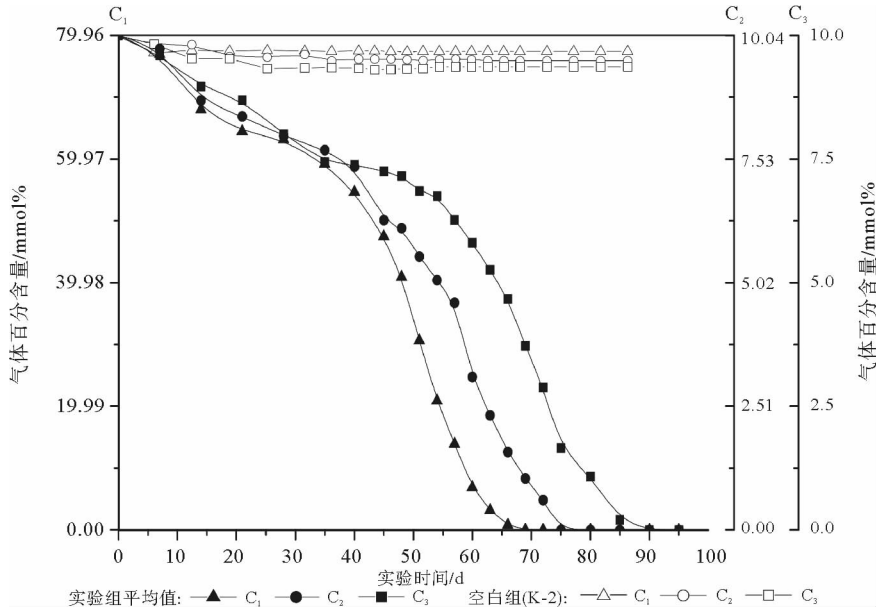
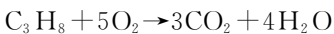
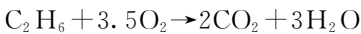
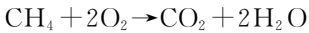


图 1 烃类气体(C₁、C₂ 和 C₃) 含量变化趋势

Fig.1 Tendency chart of content variation of hydrocarbons (C₁, C₂, C₃)

C₁、C₂ 和 C₃ 分别在甲烷好氧化菌、乙烷好氧化菌及丙烷好氧化菌的作用下发生好氧化降解作用, 反应产物均为 CO₂ 和 H₂O。反应公式分别为:



GC 定期测定二氧化碳含量变化结果显示(表 1, 图 2), 空白组(K-1)中 CO₂ 最高含量可达 0.170 mmol, CO₂ 产量逐渐增加至一定量后基本维持稳定态, 其 CO₂ 来源于沉积物中的有机质的氧化作用^[38]。而实验组由初期有机质氧化作用直至饱和, 同时叠加了烃类气体的好氧化作用而持续产出大量 CO₂, 直至反应结束后 CO₂ 产量达到最大值。实验组 S-1 和 S-2 中 CO₂ 最高含量分别为 0.512 mmol 和 0.599 mmol(表 1)。此外, 图 2 中 CO₂ 变化曲线显示 CO₂ 含量均呈现出达到最高值后又略微减少的趋势, 这可能是反应结束后 CO₂ 发生溶解

作用的结果^[39]。需强调的是, 在实验的整个过程中, 伴随着 CO₂ 的不断产生, 其溶解作用同时存在, 因此, 测试所得反应结束后 CO₂ 的最大值小于反应实际产出 CO₂ 含量。

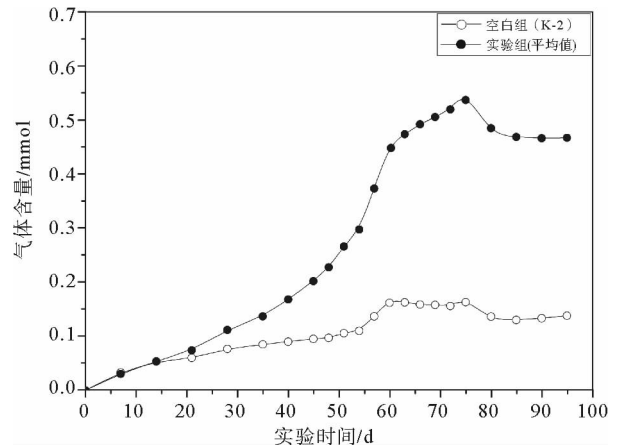


图 2 二氧化碳含量变化趋势

Fig.2 Tendency chart of content variation of carbon dioxide

表 1 模拟实验过程中各气体组分含量变化情况
Table 1 Content variation of gas components during simulating test

时间(天)	C ₁ /mmol%			C ₂ /mmol%			C ₃ /mmol%			CO ₂ /mmol		
	S-1组	S-2组	K-2组	S-1组	S-2组	K-2组	S-1组	S-2组	K-2组	S-1组	S-2组	K-1组
0	79.96	79.96	79.96	10.04	10.04	10.04	10.00	10.00	10.00	0.000	0.000	0.000
7	74.92	78.85	77.15	9.52	10.00	9.85	9.85	9.23	9.83	0.033	0.028	0.033
14	67.21	68.67	77.52	8.43	9.00	9.85	8.66	8.66	9.53	0.053	0.048	0.059
21	65.36	63.50	77.45	8.17	8.61	9.61	8.43	8.43	9.53	0.059	0.063	0.085
28	64.25	61.98	77.55	8.00	8.00	9.60	8.00	8.00	9.33	0.077	0.087	0.136
35	61.65	56.69	77.43	7.84	7.58	9.66	7.31	7.31	9.34	0.085	0.099	0.174
40	59.01	50.26	77.40	7.53	7.22	9.52	7.30	7.30	9.35	0.090	0.108	0.229
45	53.39	41.52	77.41	6.58	6.00	9.56	7.29	7.29	9.34	0.095	0.120	0.285
48	44.50	37.25	77.41	6.39	5.86	9.56	7.29	7.29	9.30	0.097	0.123	0.333
51	31.00	30.28	77.40	5.79	5.31	9.56	6.78	6.93	9.31	0.106	0.138	0.395
54	22.22	19.56	77.35	5.50	4.64	9.55	6.73	6.76	9.33	0.110	0.161	0.434
57	15.00	12.85	77.37	5.00	4.22	9.53	6.53	6.00	9.33	0.137	0.235	0.512
60	7.97	5.75	77.37	3.00	3.22	9.55	6.12	5.48	9.37	0.168	0.309	0.599
63	3.67	2.71	77.37	2.00	2.66	9.56	5.93	4.59	9.37	0.163	0.353	0.596
66	0.59	1.00	77.37	0.93	2.24	9.55	5.58	3.76	9.37	0.159	0.391	0.595
69	0.00	0.04	77.37	0.43	1.66	9.53	4.23	3.21	9.37	0.158	0.433	0.580
72	0.00	0.00	77.37	0.00	1.22	9.53	3.12	2.65	9.37	0.156	0.474	0.567
75	0.00	0.00	77.37	0.00	0.00	9.53	2.03	1.29	9.37	0.170	0.512	0.598
80	0.00	0.00	77.37	0.00	0.00	9.53	1.50	0.66	9.37	0.130	0.429	0.518
85	0.00	0.00	77.37	0.00	0.00	9.53	0.41	0.00	9.37	0.130	0.425	0.513
90	0.00	0.00	77.37	0.00	0.00	9.53	0.00	0.00	9.37	0.133	0.420	0.513
95	0.00	0.00	77.37	0.00	0.00	9.53	0.00	0.00	9.37	0.138	0.421	0.514

表 2 好氧氧化过程中烃类气体及二氧化碳的碳氢同位素分馏数据/‰

Table 2 Carbon and hydrogen isotope fractionation of hydrocarbon and carbon dioxide during aerobic oxidation/‰

天数	$\delta^{13}\text{C}-\text{C}_1$		$\delta^{13}\text{C}-\text{C}_2$		$\delta^{13}\text{C}-\text{C}_3$		$\delta\text{D}-\text{C}_1$		$\delta\text{D}-\text{C}_2$		$\delta\text{D}-\text{C}_3$		$\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$		
	S-1组	S-2组	S-1组	S-2组	S-1组	S-2组	S-1组	S-2组	S-1组	S-2组	S-1组	S-2组	K-1组	S-1组	S-2组
0	-37.96	-37.96	-30.09	-30.09	-32.93	-32.93	-177.89	-181.17	-378.38	-371.69	-284.95	-290.39	-17.02	-17.31	-17.51
7	-37.19	-37.18	-30.12	-30.00	-32.87	-32.90	-177.24	-180.01	-371.69	-370.32	-278.25	-291.60	-17.26	-17.56	-17.87
14	-36.85	-37.19	-29.84	-29.86	-32.92	-32.89	-179.11	-178.55	-371.56	-370.00	-271.45	-290.14	-17.73	-18.00	-18.20
21	-36.36	-37.12	-29.72	-29.73	-32.96	-32.86	-185.55	-177.82	-371.00	-369.23	-270.11	-289.69	-17.32	-18.11	-18.23
28	-36.48	-36.72	-29.48	-29.58	-32.89	-32.85	-180.24	-176.28	-365.69	-360.28	-270.96	-290.04	-17.71	-18.20	-18.80
35	-35.57	-35.91	-29.47	-29.12	-32.77	-32.86	-178.05	-175.56	-362.62	-356.30	-268.64	-289.27	-17.68	-18.28	-19.25
40	-35.10	-35.88	-29.36	-29.44	-32.81	-32.84	-176.86	-176.03	-361.25	-334.12	-265.50	-288.53	-18.04	-19.00	-20.00
45	-34.45	-35.51	-29.17	-29.25	-32.86	-32.81	-172.98	-174.93	-352.24	-328.01	-267.06	-289.68	-18.89	-20.18	-21.87
48	-33.10	-35.14	-29.37	-29.12	-32.69	-32.76	-171.25	-172.21	-339.58	-309.99	-264.78	-288.01	-19.14	-20.34	-22.10
51	-30.33	-34.50	-28.99	-29.13	-32.69	-32.70	-162.25	-163.49	-336.63	-295.53	-255.35	-287.05	-18.49	-20.72	-22.52
54	-26.00	-33.12	-28.48	-28.80	-32.67	-32.65	-150.66	-140.83	-337.35	-285.27	-257.32	-287.22	-18.97	-21.00	-22.90
57	-18.21	-30.08	-26.20	-28.53	-32.65	-32.61	-139.31	-130.10	-326.28	-280.28	-252.42	-272.96	-19.12	-21.43	-23.60
60	0.03	-20.21	-23.44	-27.14	-32.62	-32.47	-41.96	-109.79	-322.50	-249.94	-245.31	-264.18	-19.12	-22.64	-23.91
63	32.40	0.55	-23.51	-23.85	-32.61	-32.34	-0.52	0.85	-320.02	-215.69	-244.16	-253.96	-19.38	-23.53	-25.62
66	33.10	17.95	-19.38	--	-32.44	-32.30	190.75	73.25	-316.00	--	-238.29	-250.62	-19.40	-24.09	-26.74
69	--	18.85	-18.09	--	-31.90	-30.31	--	151.47	-313.67	--	-235.48	-241.68	--	-25.35	-26.94
72	--	--	--	--	-31.54	-30.02	--	--	--	--	-199.71	-237.29	--	-26.25	-26.32
75	--	--	--	--	-30.28	-28.33	--	--	--	--	-172.98	-226.36	--	-27.06	-26.17
80	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-27.35	-25.97
85	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-27.34	-26.28

"--" 低于检出限

实际海洋环境中 CO₂ 部分发生溶解作用^[39],部分与水反应形成 CO₃²⁻ 或 HCO₃⁻,可作为海底沉积物中碳酸盐矿物中阴离子的重要来源^[18,40],同时也有部分 CO₂ 最终逸散到大气中。CO₂ 在大气-海洋-沉积物相互作用过程中的迁移转化是全球气候和海洋环境变化的重要影响因素之一^[41,42]。

2.2 碳同位素分馏特征

实验中整个反应过程处于封闭同位素体系,因此其同位素分馏过程属于瑞利分馏过程^[28,43]。因此,分馏系数 ϵ 由下述方程式确定^[44]:

$$\epsilon = \frac{10^3 \times \ln \frac{10^{-3}\delta_f + 1}{10^{-3}\delta_i + 1}}{\ln(1 - f)}$$

式中, δ_i 为初始 $\delta^{13}\text{C}$ 值, δ_f 为定期监测 $\delta^{13}\text{C}$ 的测量值, f 为给定时间内气体的消耗率, ϵ 为同位素分馏因子。将方程式右边的分子及分母分别用作 y 轴和 x 轴,通过执行线性回归曲线求解斜率,即可得到同位素分馏因子 ϵ ^[45]。

实验测得的烃类气体(C₁、C₂和C₃)及其反应产物CO₂碳氢同位素分馏结果见表2。可见,伴随着烃类气体的好氧化反应导致其组分含量发生变化的同时,C₁、C₂和C₃的碳同位素也产生明显的分馏作用。在反应前后 $\delta^{13}\text{C}$ 值呈现出不同程度的富集趋势,表明较轻的¹²C更容易参与反应,从而使得烃类气体的¹³C相对富集,同时导致反应产物CO₂的¹²C增多,使 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值相对亏损变轻(图3)。这是由于¹²C-¹²C分子相对于¹³C-¹³C分子而言键能较小

且容易断裂,因此微生物降解烃类气体通常使其同位素组成变重^[46]。平行实验组中烃类气体的初始 $\delta^{13}\text{C}$ 值由初始混合气直接测得, $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_1}$ 、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_2}$ 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_3}$ 的初始值分别为-37.96‰、-30.09‰和-32.93‰。反应过程中各气体组分的碳同位素值 $\delta^{13}\text{C}$ 变化范围分别为: $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_1}$ 变化范围为-37.96‰~+33.10‰, $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_2}$ 由-30.09‰变为-18.09‰, $^{13}\text{C}_{\text{C}_3}$ 变化范围为-32.93‰~-28.33‰, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 由-17.31‰亏损至-27.34‰(表2)。C₁、C₂和C₃的碳同位素分馏系数 ϵ_c 的平均值分别为: ϵ_{C_1} 为-11.219‰±1.1‰, ϵ_{C_2} 为-2.951‰±0.1‰, ϵ_{C_3} 为-1.539‰±0.291‰(图4A-C)。

平行实验组的反应过程中,C₁的碳同位素值分别由初始值-37.96‰增大至+33.10‰(S-1组)和+18.85‰(S-2组),增长率分别为71.05‰和56.81‰(表2)。碳同位素分馏系数 ϵ_{C_1} 分别为-12.325‰($r^2=0.821$)和-10.113‰($r^2=0.859$)(图4A)。

同时由表2和图5所示, $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_2}$ 在反应前后分别增大了12.03‰(S-1组)和6.27‰(S-2组),即反应结束后 $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_2}$ 分别为-18.09‰和-23.85‰,碳同位素分馏系数 ϵ_{C_2} 分别为-2.952‰($r^2=0.962$)和-2.950‰($r^2=0.709$)。而在丙烷好氧化反应前后, $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_3}$ 值由初始值-32.93‰分别增长至-30.28‰(S-1组)和-28.33‰(S-2组),其变化率依次为2.66‰和4.61‰,C₃的碳同位素分馏系数 ϵ_{C_3} 分别为-1.248‰($r^2=0.821$)和-1.829‰($r^2=$

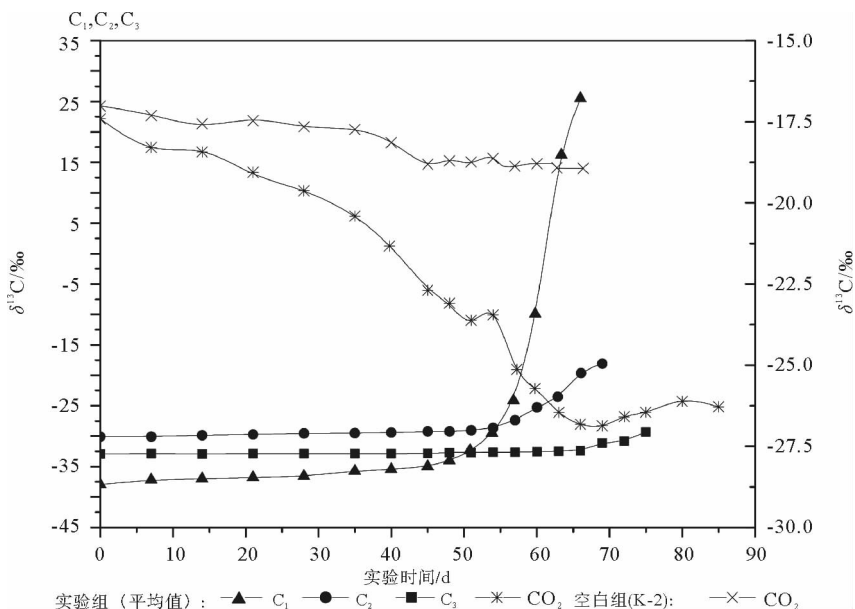


图 3 好氧化过程中气体组分的碳同位素分馏特征

Fig. 3 Characteristics of isotope fractionation of gas component during aerobic oxidation

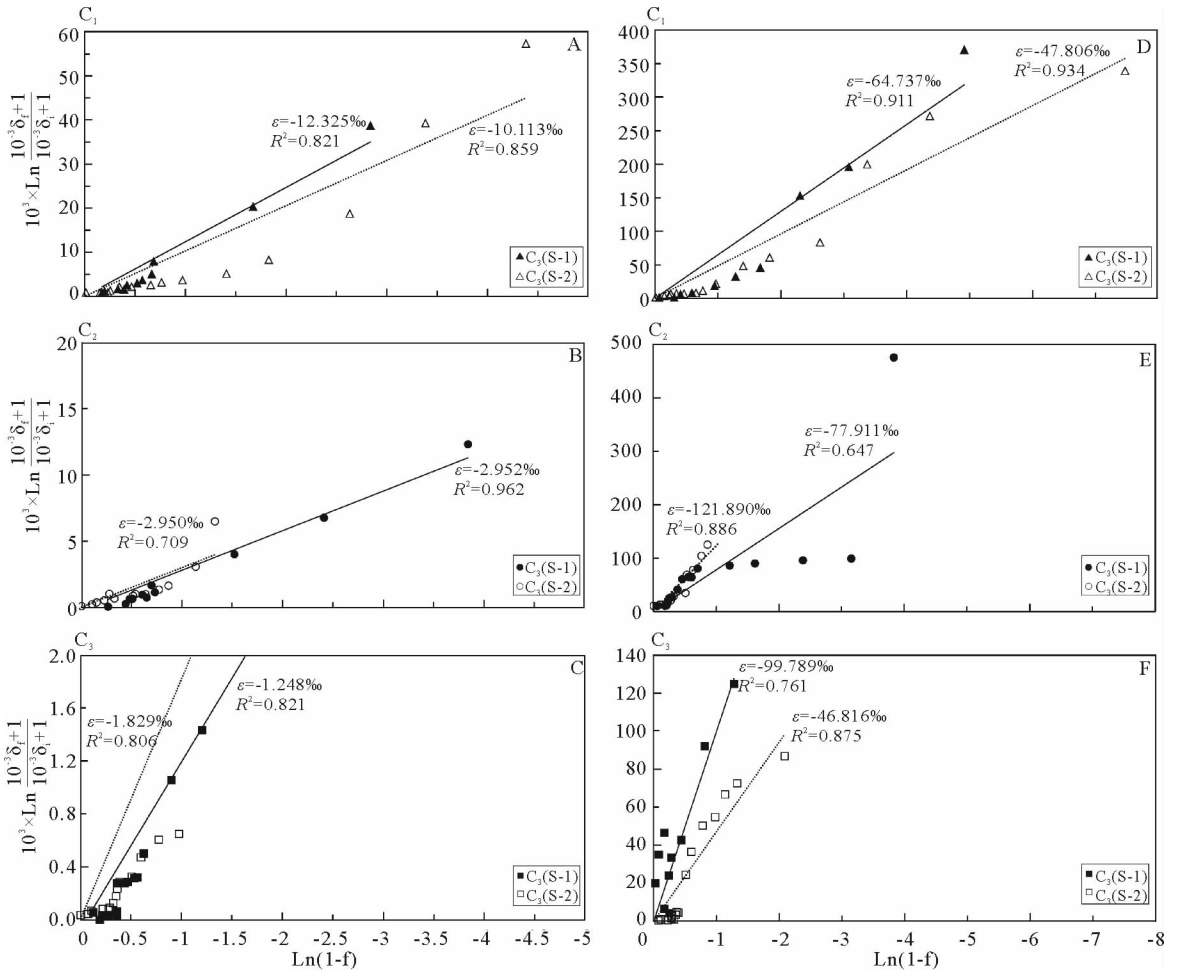


图 4 烃类气体(C₁、C₂、C₃)碳氢同位素分馏系数

Fig. 4 Diagram of carbon and hydrogen isotope fractionation factors of hydrocarbons during aerobic oxidation

0.806)。通过对比 C₁、C₂ 和 C₃ 的碳同位素值的
增长率,可发现三者碳同位素的富集程度 C₁ > C₂ >
C₃,且 δ¹³C_{C1}的富集变化程度尤为明显。

我们将实验初期首次可测得 CO₂ 的碳同位素
值作为 δ¹³C_{CO₂} 的初始值,定期测定结果显示列于
(表 2),平行实验组中 S-1 组的 δ¹³C_{CO₂} 由 -17.31‰
亏损至 -27.34‰,亏损量为 10.03‰;S-2 组的
δ¹³C_{CO₂} 值由 -17.51‰减少为 -26.28‰,亏损量为
8.78‰;空白组(K-1 组)主要由于有机质氧化产生
的 CO₂ 的 δ¹³C 值变化较为微弱,由 -17.02‰发生
微弱变化后逐渐在 -18.98‰±0.70‰范围内保持
稳定。

2.3 氢同位素分馏特征

实验过程中各烃类气体(C₁、C₂、C₃)发生好氧
微生物降解作用的同时,伴随着烃类气体含量的逐
步消减,C₁、C₂ 和 C₃ 的氢同位素值也呈现出明显
的增长趋势,较重的 D 更多的保留在气体分子结构

中,从而致使烃类气体的 δD 在氧化过程中相对富
集(图 5),属典型的微生物降解分馏过程。平行实
验组中烃类气体的初始 δD 值由初始混合气直接测
得,δD_{C1}、δD_{C2}和 δD_{C3}的初始值分别为 -179.53‰±
1.64‰、-375.03‰±3.34‰、-287.67‰±
2.72‰。平时实验组中 δD_{C1}、δD_{C2}和 δD_{C3}在反应前
后的变化范围分别为 -177.89‰~190.75‰,
-371.69‰~-215.69‰和 -284.95‰~
-172.98‰。C₁、C₂ 和 C₃ 的氢同位素分馏系数 ε_H
的平均值分别为:ε_{H-C1} 为 -56.092‰±8.286‰,
ε_{H-C2} 为 -99.696‰±22.195‰,ε_{H-C3} 为
-73.303‰±26.487‰(图 4D-F)。

平行实验组在好氧化反应前后,S-1 组的
δD_{C1}由 -177.89‰变至 +190.75‰,增大幅度为
368.64‰,S-2 组的 δD_{C1}由 -181.17‰变至
+151.47‰,增长率为 332.64‰(表 2)。氢同位素
分馏系数 ε_{H-C1} 分别为 -64.737‰(r² = 0.911)和
-47.806‰(r² = 0.934)(图 4D)。

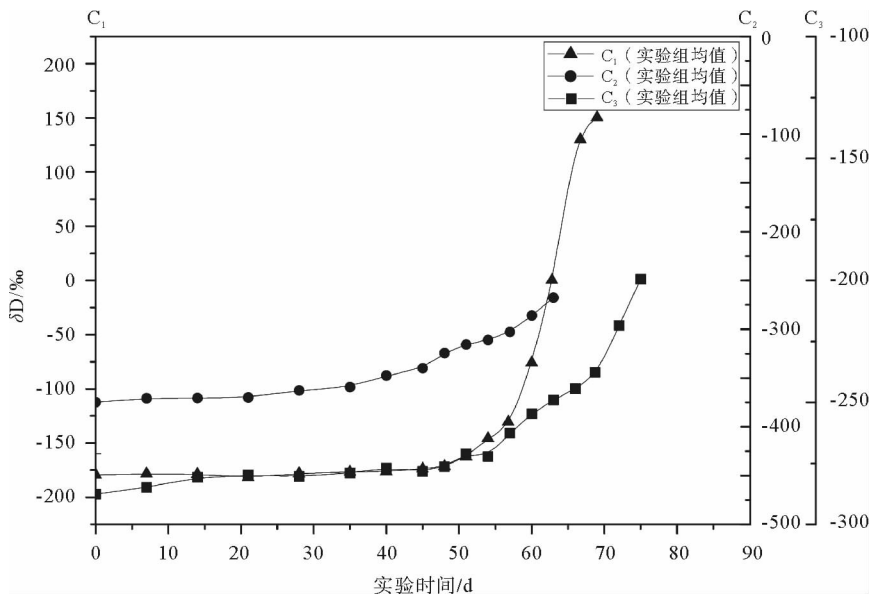


图5 好氧化过程中气体组分的氢同位素分馏特征

Fig. 5 Characteristics of isotope fractionation of gas component during aerobic oxidation

同时由表2和图5所示,平行实验组中 δD_{C_2} 在反应前后变化范围分别为 $-378.38\text{‰} \sim -313.67\text{‰}$ (S-1组)和 $-371.69\text{‰} \sim -215.69\text{‰}$ (S-2组),增大幅度分别为 64.71‰ 和 156.00‰ ,其氢同位素分馏系数 ϵ_{H-C_2} 分别为 -77.501‰ ($r^2 = 0.647$)和 -121.890‰ ($r^2 = 0.886$)。而在平行试验组中 C_3 的好氧化反应前后,S-1组的 δD_{C_3} 值由初始值 -284.95‰ 增长至 -172.98‰ ,增大了 111.97‰ ,S-2组的 δD_{C_3} 值由初始值 -290.39‰ 增长至 -226.36‰ ,增大幅度为 64.03‰ 。 C_3 的氢同位素分馏系数 ϵ_{H-C_3} 分别为 -99.789‰ ($r^2 = 0.761$)和 -46.816‰ ($r^2 = 0.875$)。通过对比发现, C_1 、 C_2 和 C_3 的 δD 值呈现出不同程度的增长幅度,氢同位素分馏过程中 δD_{C_2} 和 δD_{C_3} 的富集程度相对强烈,其次为 δD_{C_1} ,因此三者的氢同位素分馏程度为 $C_2 > C_3 > C_1$ 。

天然气水合物蕴藏区水合物分解气(烃类气体)发生好氧化反应降解了大量的烃类气体,其产物二氧化碳部分被海水吸收,其规模较大时可能导致海水发生酸化,对海洋生物的生存环境造成破坏,严重影响海洋生态系统的平衡^[47,48]。并且,为了平衡海水酸化现象,深海沉积物中的碳酸盐与 CO_2 反应发生溶解作用,在碳酸盐补偿面(CCD)以上造成“低钙事件”^[49]。同时,部分二氧化碳经海洋-大气界面最终排放于大气中,这意味着 $\delta^{13}C$ 较亏损的 CO_2 进入大气碳循环圈,相较于烃类气体而言,其排放量较小且温室效应相对较弱,对温室效应及全球碳循环

研究具有重要意义。

2.4 对判别天然气水合物成因的影响

在天然气水合物气体地球化学研究中,其气体组成及同位素特征可作为判断水合物气体成因或来源的重要指标,天然气水合物的烃类气体成因主要分为微生物成因、热解成因和混合成因三种类型^[50,51]。天然气水合物烃类气体研究主要集中于沉积物及其孔隙水的烃类气体组成及其碳氢同位素特征,其常用的获取方法为顶空气法^[3,52-54]。其中,含水合物层沉积物顶空气的烃类气体大部分来自水合物即时分解气,除此之外,浅层沉积物及其孔隙水的烃类气体主要来源于深部地层中水合物的分解作用。判别不同成因的天然气水合物的途径主要有 $\delta^{13}C_{C_1}$ 与 $C_1/(C_2+C_3)$ 关系图^[55,56], δD_{C_1} 与 $\delta^{13}C_{C_1}$ 关系图, $\delta^{13}C_{C_1}$ 与 $\delta^{13}C_{C_2}$ 关系图^[51]等。

由实验结果显示,海底水合物泄漏区水合物分解气体(主要为烃类气体)在微生物作用下发生好氧化降解作用,其气体组成成分及其碳氢同位素组成均发生了明显的变化。反应过程中,烃类气体主要为 C_1 、 C_2 和 C_3 的多组分水合物分解气中三者呈现出不同的氧化降解效率,即 C_1 明显高于 C_2 和 C_3 ,从而致使微生物降解过程中烃类气体成分比值 $C_1/(C_2+C_3)$ 减小。同时, $\delta^{13}C_{C_1}$ 值相对富集增大,使得 C_1 的碳同位素组成变重。因此这两点特征将导致初始状态本来为生物成因的气体在 $\delta^{13}C_{C_1}$ 与 $C_1/(C_2+C_3)$ 关系图中呈现出热成因气的特征,干

扰气体成因的判别。并且,水合物分解气中的主要气体成分甲烷在好氧化过程中,其 δD_{C_1} 以及 $\delta^{13}C_{C_1}$ 值均发生一定程度的增大富集趋势,这同样使得生物成因的气体在 δD_{C_1} 与 $\delta^{13}C_{C_1}$ 关系图中趋近于热成因气体范围,影响其成因的准确判别。海底水合物分解气(烃类气体)在微生物作用下的好氧化过程,对其气体成分组成及碳氢稳定同位素特征进行了改造,对于气体成因的辨析起到一定的干扰作用。对于借助沉积物及其孔隙水的烃类气体进行水合物气体溯源的手段而言,烃类气体氧化反应的发生对于气体成因判断干扰较大。而对于水合物即时分解气判断成因的方法而言影响相对较小,但不排除水合物分解气在适宜条件下二次生成水合物的情况。因此,判别水合物气体成因或来源时应尽量选取含水合物层位中水合物的即时分解气,而利用分解溢出气体样品进行气体溯源时则需要适当考虑这一影响因素。

下一步工作希望利用具原位气体组成及同位素组成特征的气体来源,通过实验室室内模拟对水合物分解气氧化反应进行原位环境的最大程度还原。从而根据烃类气体的碳氢同位素及同位素分馏系数等特征判断其氧化程度,量化对成因判别可能产生的影响。

3 结论

(1) 实验模拟了多组分水合物分解气($C_1 + C_2 + C_3$)在微生物作用下发生好氧化过程,发现 C_1 、 C_2 和 C_3 均发生降解至消耗殆尽,反应优先顺序为 $C_1 > C_2 > C_3$,降解速率 $C_1 > C_2 > C_3$ 。

(2) 多组分水合物分解气($C_1 + C_2 + C_3$)在好氧化作用下,其碳氢同位素组成均发生微生物降解分馏效应,并呈现出不同程度的富集趋势。其中,碳同位素富集程度 $C_1 > C_2 > C_3$,而氢同位素富集程度 $C_2 > C_3 > C_1$ 。同时,其反应产物 CO_2 的碳同位素相对亏损。

(3) 多组分水合物分解气($C_1 + C_2 + C_3$)在微生物降解过程中,其气体成分组成及碳氢稳定同位素特征均被改造,对水合物烃类气体成因的判别起到一定的干扰作用,因此,利用分解溢出气体样品进行气体溯源时需要适当考虑这一影响因素。

参考文献 (References)

[1] Makogon I U. Hydrates of Natural Gas[M]. Tulsa, Oklaho-

ma: PennWell Books, 1981.

- [2] Makogon Y F, Holditch S A, Makogon T Y. Natural gas-hydrates-A potential energy source for the 21st Century[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2007, 56(1-3): 14-31.
- [3] Liu C L, Meng Q G, He X L, et al. Characterization of natural gas hydrate recovered from Pearl River Mouth basin in South China Sea[J]. Marine and Petroleum Geology, 2015, 61: 14-21.
- [4] 贺行良, 王江涛, 刘昌岭, 等. 天然气水合物客体分子与同位素组成特征及其地球化学应用[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2012, 32(3): 163-174. [HE Xingliang, WANG Jiangtao, LIU Changling, et al. Guest molecular and isotopic compositions of natural gas hydrates and its geochemical applications [J]. Marine Geology and Quaternary Geology, 2012, 32(3): 163-174.]
- [5] Buffett B, Archer D. Global inventory of methane clathrate: sensitivity to changes in the deep ocean[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2004, 227(3-4): 185-199.
- [6] Regnier P, Dale A W, Arndt S, et al. Quantitative analysis of anaerobic oxidation of methane (AOM) in marine sediments: A modeling perspective[J]. Earth-Science Reviews, 2011, 106(1-2): 105-130.
- [7] Randall H. Are methane seeps in the Arctic slowing global warming? [J]. Science, 2017-05-08. <http://www.sciencemag.org/news/2017/05/are-methane-seeps-arctic-slowing-global-warming>.
- [8] Ehhalt D, Prather M, Dentener F, et al. Atmospheric chemistry and greenhouse gases[R]. Richland, WA, US: Pacific Northwest National Laboratory (PNNL), 2001.
- [9] Khalil M A K. Atmospheric Methane: Sources, Sinks, and Role in Global Change[M]. Berlin: Springer Science & Business Media, 1993.
- [10] Wahlen M. The global methane cycle[J]. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 1993, 21(1): 407-426.
- [11] Penkett S A, Blake N J, Lightman P, et al. The seasonal variation of nonmethane hydrocarbons in the free troposphere over the North Atlantic Ocean: Possible evidence for extensive reaction of hydrocarbons with the nitrate radical[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 1993, 98(D2): 2865-2885.
- [12] Donahue N M, Prinn R G. Nonmethane hydrocarbon chemistry in the remote marine boundary layer[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 1990, 95(D11): 18387-18411.
- [13] Graedel T E, Crutzen P J. Atmospheric Change: an Earth System Perspective[M]. New York: W. H. Freeman and Company, 1993, 302.
- [14] Knittel K, Boetius A. Anaerobic oxidation of methane: progress with an unknown process[J]. Annual Review of Microbiology, 2009, 63(1): 311-334.
- [15] Broadgate W J, Liss P S, Penkett S A. Seasonal emissions of isoprene and other reactive hydrocarbon gases from the ocean

- [J]. *Geophysical Research Letters*, 1997, 24(21): 2675-2678.
- [16] Hinrichs K U, Hayes J M, Bach W, et al. Biological formation of ethane and propane in the deep marine subsurface[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2006, 103(40): 14684-14689.
- [17] Lamontagne R A, Swinnerton J W, Linnenbom V J. C₁ - C₄ hydrocarbons in the North and South Pacific[J]. *Tellus*, 1974, 26(1-2): 71-77.
- [18] Boetius A, Ravensschlag K, Schubert C J, et al. A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane[J]. *Nature*, 2000, 407(6804): 623-626.
- [19] Sauter E J, Muyakshin S I, Charlou J L, et al. Methane discharge from a deep-sea submarine mud volcano into the upper water column by gas hydrate-coated methane bubbles[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2006, 243(3-4): 354-365.
- [20] Judd A G, Hovland M, Dimitrov L I, et al. The geological methane budget at continental margins and its influence on climate change[J]. *Geofluids*, 2002, 2(2): 109-126.
- [21] Rudolph J. The tropospheric distribution and budget of ethane[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1995, 100(D6): 11369-11381.
- [22] Reeburgh W S. Oceanic methane biogeochemistry[J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107(2): 486-513.
- [23] Caldwell S L, Laidler J R, Brewer E A, et al. Anaerobic oxidation of methane: mechanisms, bioenergetics, and the ecology of associated microorganisms[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(18): 6791-6799.
- [24] Wyrki K. The oxygen minima in relation to ocean circulation[J]. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts*, 1962, 9(1-2): 11-23.
- [25] Najjar R G, Keeling R F. Analysis of the mean annual cycle of the dissolved oxygen anomaly in the World Ocean[J]. *Journal of Marine Research*, 1997, 55(1): 117-151.
- [26] Garcia H E, Locarnini R A, Boyer T P, et al. Dissolved oxygen, apparent oxygen utilization, and oxygen saturation[R]. *World Ocean Atlas*, 2009.
- [27] Birgel D, Peckmann J, Klautzsch S, et al. Anaerobic and aerobic oxidation of methane at Late Cretaceous seeps in the Western Interior Seaway, USA[J]. *Geomicrobiology Journal*, 2006, 23(7): 565-577.
- [28] Kinnaman F S, Valentine D L, Tyler S C. Carbon and hydrogen isotope fractionation associated with the aerobic microbial oxidation of methane, ethane, propane and butane[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(2): 271-283.
- [29] 石强. 渤海溶解氧和表观耗氧量季节循环时空模态与机制[J]. *海洋湖沼通报*, 2015(1): 175-186. [SHI Qiang. The mechanism and spatial-temporal model on the seasonal cycle of dissolved oxygen and apparent oxygen utilization in Bohai sea[J]. *Transactions of Oceanology and Limnology*, 2015(1): 175-186.]
- [30] 何海清, 王兆云, 韩品龙. 渤海湾盆地深层油气藏类型及油气分布规律[J]. *石油勘探与开发*, 1998, 25(3): 6-9. [HE Haiqing, WANG Zhaoyun, HAN Pinlong. Deep zone reservoir type and oil-gas distribution pattern in Bohai bay basin[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 1998, 25(3): 6-9.]
- [31] 徐守余, 严科. 渤海湾盆地构造体系与油气分布[J]. *地质力学学报*, 2005, 11(3): 259-265. [XU Shouyu, YAN Ke. Structural system and hydrocarbon distribution in the Bohai gulf basin[J]. *Journal of Geomechanics*, 2005, 11(3): 259-265.]
- [32] <http://en.wikipedia.org/wiki/Seawater>.
- [33] 贺行良. 天然气水合物气体组成分析方法研究与应用[D]. 青岛: 中国海洋大学硕士学位论文, 2012. [HE Xingliang. Study and application of analytical method for gas compositions of natural gas hydrate[D]. Qingdao: Master's Thesis of Ocean University of China, 2012.]
- [34] 贺行良, 刘昌岭, 王江涛, 等. 气相色谱-同位素比值质谱法测定天然气水合物气体单体碳氢同位素[J]. *岩矿测试*, 2012, 31(1): 154-158. [HE Xingliang, LIU Changling, WANG Jiangtao, et al. Measurement of carbon and hydrogen isotopes of natural gas hydrate bound gases by gas chromatography-isotope ratio mass spectrometry[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2012, 31(1): 154-158.]
- [35] 李广之, 胡斌, 袁子艳, 等. 轻烃的吸附与解吸模型[J]. *天然气地球科学*, 2006, 17(4): 552-558. [LI Guangzhi, HU Fu, YUAN Ziyang, et al. The model of light hydrocarbons adsorption and desorption[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2006, 17(4): 552-558.]
- [36] 陈立雷, 贺行良, 赵青芳, 等. 轻烃在海洋沉积物中的吸附与解吸行为研究[J]. *天然气地球科学*, 2013, 24(4): 798-802. [CHEN Lilei, HE Xingliang, ZHAO Qiangfang, et al. Experimental research on the behavior of the absorption and desorption of light hydrocarbons in marine sediments[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2013, 24(4): 798-802.]
- [37] 陈立雷, 李双林, 赵青芳, 等. 海洋油气微生物好氧降解轻烃模拟试验[J]. *海洋环境科学*, 2013, 32(6): 922-925. [CHEN Lilei, LI Shuanglin, ZHAO Qingfang, et al. Simulating test of aerobic marine oil and gas microbial degradation of light hydrocarbons[J]. *Marine Environmental Science*, 2013, 32(6): 922-925.]
- [38] Canfield D E. Organic matter oxidation in marine sediments [M]//Wollast R, Mackenzie F T, Chou L, et al. Interactions of C, N, P and S biogeochemical Cycles and Global Change. Berlin, Heidelberg: Springer, 1993: 333-363.
- [39] Weiss R F. Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non-ideal gas[J]. *Marine Chemistry*, 1974, 2(3): 203-215.
- [40] Ferris F G, Fyfe W S, Beveridge T J. Bacteria as nucleation sites for authigenic minerals in a metal-contaminated lake sediment[J]. *Chemical Geology*, 1987, 63(3-4): 225-232.
- [41] 匡耀求, 黄宁生, 邹毅, 等. 论二氧化碳在大气-海洋-沉积物相互作用过程中的迁移转化[C]//中国矿物岩石地球化学会第13届学术年会论文集. 广州: 中国矿物岩石地球化学

- 学会, 2011. [KUANG Yaoqiu, HUANG Ningsheng, ZOU Yi, et al. Comment on migration and transformation of carbon dioxide in the process of interaction among atmosphere-marine-sediment[C]//Chinese Society of Mineralogy, Petrology and Geochemistry 13th Academic Annual Conference Proceedings. Guangzhou: Chinese Society of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2011.]
- [42] Revelle R, Suess H E. Carbon dioxide exchange between atmosphere and ocean and the question of an increase of atmospheric CO₂ during the past decades[J]. *Tellus*, 1957, 9(1): 18-27.
- [43] Coleman D D, Risatti J B, Schoell M. Fractionation of carbon and hydrogen isotopes by methane-oxidizing bacteria[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1981, 45(7): 1033-1037.
- [44] Mariotti A, Germon J C, Hubert P, et al. Experimental determination of nitrogen kinetic isotope fractionation: some principles; illustration for the denitrification and nitrification processes[J]. *Plant and Soil*, 1981, 62(3): 413-430.
- [45] Chu K H, Mahendra S, Song D L, et al. Stable carbon isotope fractionation during aerobic biodegradation of chlorinated ethenes[J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38(11): 3126-3130.
- [46] 徐立恒. 天然气碳同位素分馏作用及其在徐家围子地区的应用[D]. 大庆: 大庆石油学院硕士学位论文, 2006. [XU Lihuan. Carbon isotope fractional distillation of natural gas and its application in Xujiaweizi area[D]. Daqing: Master's Thesis of Northeast Petroleum University, 2006.]
- [47] Biastoch A, Treude T, Rüpke L H, et al. Rising Arctic Ocean temperatures cause gas hydrate destabilization and ocean acidification[J]. *Geophysical Research Letters*, 2011, 38(8): L08602.
- [48] Skarke A, Ruppel C, Kodis M, et al. Widespread methane leakage from the sea floor on the northern US Atlantic margin[J]. *Nature Geoscience*, 2014, 7(9): 657-661.
- [49] Zachos J C, Röhl U, Schellenberg S A, et al. Rapid acidification of the ocean during the Paleocene-Eocene thermal maximum[J]. *Science*, 2005, 308(5728): 1611-1615.
- [50] 赵祖斌, 杨木壮, 沙志彬. 天然气水合物气体成因及其来源[J]. *海洋地质动态*, 2001, 17(7): 38-41. [ZHAO Zubin, YANG Muzhuang, SHA Zhibin. Genesis and source of hydrocarbon from natural gas hydrates[J]. *Marine Geology Letters*, 2001, 17(7): 38-41.]
- [51] Milkov A V. Molecular and stable isotope compositions of natural gas hydrates: A revised global dataset and basic interpretations in the context of geological settings[J]. *Organic Geochemistry*, 2005, 36(5): 681-702.
- [52] Kim J H, Park M H, Chun J H, et al. Molecular and isotopic signatures in sediments and gas hydrate of the central/southwestern Ulleung Basin: high alkalinity escape fuelled by biogenically sourced methane[J]. *Geo-Marine Letters*, 2011, 31(1): 37-49.
- [53] Pape T, Bahr A, Rethemeyer J, et al. Molecular and isotopic partitioning of low-molecular-weight hydrocarbons during migration and gas hydrate precipitation in deposits of a high-flux seepage site[J]. *Chemical Geology*, 2010, 269(3-4): 350-363.
- [54] Waseda A, Uchida T. Origin of methane in natural gas hydrates from Mackenzie Delta and Nankai Trough[C]//Proceedings of the Fourth International Conference on Gas Hydrates. Yokohama: Hiyoshi, 2002: 174.
- [55] Matsumoto R, Uchida T, Waseda A, et al. 2. Occurrence, structure, and composition of natural gas hydrate recovered from the Blake Ridge, Northwest Atlantic[C]//Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results. United States: National Science Foundation, 2000, 164: 13-28.
- [56] Kvenvolden K A. A review of the geochemistry of methane in natural gas hydrate[J]. *Organic Geochemistry*, 1995, 23(11-12): 997-1008.

EXPERIMENT RESEARCH ON AEROBIC OXIDATION OF MULTICOMPONENT HYDROCARBONS DECOMPOSED FROM MARINE GAS HYDRATES

LI Jing^{1,2,3,4}, HE Xingliang¹, LIU Changling^{1,3}, MENG Qingguo^{1,3}, NING Fulong², CHEN Yufeng^{1,5}

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

2. Faculty of Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China;

3. Laboratory for Marine Mineral Resources, Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266071, China;

4. Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China;

5. Institute of Environmental Science and Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071, China)

Abstract: Natural gas hydrate, as an enormous carbon reservoir, is mainly embedded in subsurface marine sediments. A large amount of hydrocarbons may release from the marine regions where gas hydrate deposits occur. Anaerobic or aerobic oxidation of dissociated hydrocarbon gas in its upward migration may cause hydrocarbon consumption thus decrease the carbon emission to atmosphere. Here, we performed experimental measurements on the aerobic oxidation process using marine sediments containing aerobic hydrocarbon-oxidizing bacteria to simulate the process of aerobic biodegradation for hydrocarbons ($C_1 + C_2 + C_3$) that decomposed from gas hydrate. The results show that the composition of methane, ethane and propane decreases together with carbon and hydrogen isotope fractionation during the aerobic consumption. An apparent preference for C_1 over C_2 and C_3 is observed during oxidation. The rates of oxidation are also in an order of $C_1 > C_2 > C_3$. At the same time, the carbon and hydrogen isotope of hydrocarbons show a various enrichment tendency. The enrichment amount of carbon isotope of C_1 , C_2 and C_3 are 71.05‰, 12.03‰ and 4.61‰, and the average of ϵ_C are -11.219‰, -2.951‰ and -1.539‰, respectively. The accumulation amount of hydrogen isotope are 368.64‰, 156.00‰ and 111.97‰ for C_1 , C_2 and C_3 , as well as the average of ϵ_H are -56.092‰, -99.696‰ and -73.303‰ for C_1 , C_2 and C_3 , respectively. The enrichment degree of carbon and hydrogen isotope fractionation are in an order of $C_1 > C_2 > C_3$ and $C_2 > C_3 > C_1$, respectively. Therefore, the aerobic biodegradation of hydrocarbons decomposed from gas hydrate may interfere with the origin discrimination of gas hydrate since the aerobic oxidation makes the composition and carbon and hydrogen isotope fractionation of hydrocarbon changed. Therefore, the influential factor should be considered appropriately to genesis study on gas hydrate when using decomposed hydrocarbons in head-space analysis.

Key words: gas hydrate; dissociated gas; aerobic oxidation; biodegradation; carbon and hydrogen isotope fractionation