ISSN 1009-2722
CN37-1475/P

海洋地质前沿
Marine Geology Frontiers

第 31 卷第 12 期
Vol 31 No 12

文章编号:1009-2722(2015)12-0017-10

海洋沉积物中早期成岩作用地球化学研究进展

吴雪停[1,2],刘丽华[1*],吴能友[3],程家望[1,2]

(1 中国科学院天然气水合物重点实验室,中国科学院广州能源研究所,广州 510640;
2 中国科学院大学,北京 100049;3. 中国地质调查局青岛海洋地质研究所,青岛 266071)

摘　要:海洋沉积物中早期成岩作用过程以有机质降解为基础。按照反应自由能大小,有机质依次被 O_2、NO_3^-、Mn^{4+}、Fe^{3+}、SO_4^{2-} 氧化,在产甲烷菌作用下发生产甲烷作用,形成大量生物成因甲烷,这是海洋沉积物中甲烷主要来源之一。甲烷气体在向上运移过程中既可在水合物稳定带中与水分子结合形成水合物,游离态和溶解甲烷也可以在硫酸盐还原菌和甲烷菌联合作用下发生甲烷厌氧氧化作用,并与沉积物中的 Ca^{2+}、Fe^{2+} 结合,形成碳酸盐岩和黄铁矿等自生矿物。这一系列过程埋藏了大量甲烷(碳),成为重要的碳汇。早期成岩作用的各种反应机制,特别是沉积环境因素的影响及其产生的阳离子同位素分馏仍是未来的重点研究方向。通过大量的文献调研,概括了早期成岩作用过程中有机质降解及甲烷厌氧氧化作用的反应机理,黄铁矿、碳酸盐岩等自生矿物的形成机理以及同位素分馏特征等地球化学研究进展,并提出了未来重点研究的方向的建议。

关键词:早期成岩作用;产甲烷作用;硫酸盐还原作用;甲烷厌氧氧化作用;自生矿物;同位素分馏

中图分类号:P736.21;P591　　**文献标识码**:A　　**DOI**:10.16028/j.1009-2722.2015.12003

海洋沉积物中的早期成岩作用是指沉积物在堆积埋藏至海底以下较浅深度过程中,在沉积颗粒、孔隙水以及沉积环境水介质之间发生的一系列物理、化学及生物地球化学作用的总和[1-3]。在不同的沉积环境中,早期成岩作用的时间尺度差别较大,在快速堆积的沉积物中,早期成岩作用过程仅为 50 a,而在堆积速率较慢的海盆中,早期成岩作用过程可长达 2 亿 a[4]。

海洋沉积物中的早期成岩过程是全球大气—陆地—海洋沉积旋回体系的重要环节,有机质在运移、沉降、降解及埋藏过程中,被游离氧及氧化态离子氧化分解,同时伴随着一系列的次级反应过程,使沉积物和孔隙水的成分及同位素组成发生改变,在改造原生的地球化学记录的同时,也在沉积物中形成新的记录,是研究古气候和古环境的重要依据[5]。此外,早期成岩过程中金属元素的富集可形成多种海底矿产,如黄铁矿、铁锰结核等,在适宜的环境条件下可形成大规模的沉积矿床[6-8]。甲烷是一种重要的温室气体,有机质降解过程中的微生物产甲烷作用、水岩反应等过程使海洋沉积物成为全球甲烷的重要储库,但大气中仅有约 2%的甲烷来自海洋,主要原因在于甲烷在向上运移过程中发生甲烷厌氧氧化作用而埋藏

收稿日期:2015-09-16

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

作者简介:吴雪停(1989—),女,在读硕士,主要从事海洋沉积物早期沉积作用研究工作. E-mail: wuxt@ms.giec.ac.cn

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

于沉积物中，最终只有极少部分甲烷可以到达海水表面，所以，甲烷厌氧氧化作用对调节全球气候有重要意义，成为早期成岩研究的核心内容[9]。

海洋沉积物中的早期成岩作用研究始于 20 世纪 30 年代，由于受到研究手段的制约以及对海底沉积体系认知的匮乏，一直处于探索阶段，20 世纪七八十年代，随着大洋钻探计划的实施以及实验室研究的发展，早期成岩作用对沉积环境改造、全球气候变化影响等重要作用逐渐突显出来，受到了全球研究者的重视，并逐渐在元素迁移富集规律、自生矿物形成机理、微生物行为机制等方面取得了重要进展。笔者通过大量文献调研，总结早期成岩作用过程中有机质降解和甲烷厌氧氧化作用的反应机理，黄铁矿、碳酸盐岩等自生矿物的形成机理以及同位素分馏特征等地球化学研究进展，并提出了未来重点研究方向的建议。

1 氧化还原反应

海洋沉积物中的早期成岩作用是复杂的微生物地球化学反应过程。其中，有机质降解过程为主要驱动力，是早期成岩作用研究的基础。

1.1 有机质降解反应

有机质降解是海底沉积物中各种生物地球化学过程的能量来源和动力[10]，该过程是有机质与沉积环境（如氧化剂种类与浓度，微生物和底栖生物的作用等诸多因素）相互作用的结果，与有机质属性和复杂的沉积环境具有密切关系，使不同地区的有机质降解过程呈现不同的化合物和矿物特征。所以，有机质降解反应仍然是现今早期成岩作用过程的热点，也是其他海底地球化学作用研究的基础[11-13]。

在透光区，浮游生物形成有机物颗粒，并在沉降到海底的过程中发生降解，最终只有极少部分到达沉积物表面，而这些有机物碎屑一般包括 10%～20%的碳水化合物、10%的含氮化合物（主要为氨基酸）、5%～15%的脂类，其余皆为结构复杂不易被微生物降解的腐殖质[14,15]。在微生物作用下，根据反应自由能大小，有机质依次被 O_2、NO_3^-、Mn^{4+}、Fe^{3+}、SO_4^{2-} 氧化（表 1）。当一种氧化剂亏损时，有机质会利用下一种氧化剂，直至所有的氧化剂或有机质耗尽。这一过程在沉积物深度剖面上呈现为明显的分带现象（图 1），即氧化带、亚氧化带、硫酸盐还原带和产甲烷带。反应顺序不仅与氧化剂种类有关（如锰矿物的种类），还受最终反应产物的影响（如硝酸盐还原反应）。而在不同的沉积环境中，氧化还原带的发育度有差异，可能会有某个带的缺失。

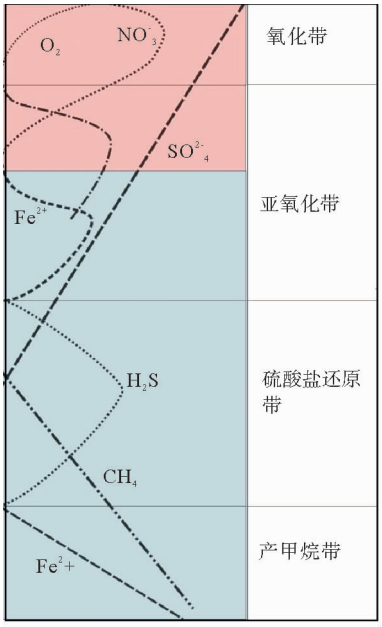

图 1 有机质还原作用分带示意图（据文献[16]）

Fig. 1 Geochemical zonation in marine sediments (from reference [16])

有机大分子的降解过程分 2 步进行：首先是在微生物作用下水解发酵，其次发酵产物被不同的氧化剂氧化。在有氧分解过程中，嗜氧微生物产生大量针对特定组分的水解酶，并利用高反应性的含氧自由基（如 O_2^-、H_2O_2、OH 等）破坏有机组分化学键，使相对难分解的物质发生解聚作用，并最终被氧化成 H_2O、CO_2 等。在厌氧环境中，微生物释放胞外膜结合水解酶，使高分子化合物水解，然后通过微生物的发酵作用生成一系列小分子化合物（CH_3COOH、H_2 等）并最终与不同的电子受体（Terminal Electron Acceptor，TEA）反应生成 H_2O 和 CO_2。有机质发酵速率与发酵产生的能量都很低，而发酵产物被不同电子受体还原产生能量差的差别巨大，所以沉积物中的氧化还原分带最终受沉积物中发酵产物与最终电子受

表 1　有机质降解化学反应及反应自由能(据文献[17])

Table 1　Oxidation reactions of sedimentary organic matter and the standard free energies (from reference [17])

有机质降解作用	化学反应	反应自由能 ΔG^0/(kJ/mol)
1 氧还原	$(CH_2)_{106}(NH_3)_{16}(H_3PO_4)+138O_2\rightarrow$	−3 190
	$106CO_2+16HNO_3+H_3PO_4+122H_2O$	
2 锰还原	$(CH_2)_{106}(NH_3)_{16}(H_3PO_4)+472H^++236MnO_2\rightarrow$	−3 090(钠水锰矿)
	$H_3PO_4+106CO_2+236Mn^{2+}+8N_2+366H_2O$	−3 050(六方锰矿)
		−2920(软锰矿)
3 硝酸盐还原	①$(CH_2)_{106}(NH_3)_{16}(H_3PO_4)+94.4HNO_3\rightarrow$	−3 030
	$H_3PO_4+177.2H_2O+106CO_2+55.2N_2$	
	②$(CH_2)_{106}(NH_3)_{16}(H_3PO_4)+84.8HNO_3\rightarrow$ $H_3PO_4+148.4H_2O+106CO_2+42.4N_2+16NH_3$	−2 750
4 铁还原	①$(CH_2)_{106}(NH_3)_{16}(H_3PO_4)+212Fe_2O_3+848H^+\rightarrow$	−1 410
	$H_3PO_4+530H_2O+106CO_2+16NH_3+424Fe^{2+}$	
	②$(CH_2)_{106}(NH_3)_{16}(H_3PO_4)+424FeOOH+848H^+\rightarrow$	−1 330
	$424Fe^{2+}+106CO_2+16NH_3+H_3PO_4+742H_2O$	
5 硫酸盐还原	$(CH_2)_{106}(NH_3)_{16}(H_3PO_4)+53SO_4^{2-}\rightarrow$	−380
	$H_3PO_4+106H_2O+106CO_2+16NH_3+53S^{2-}$	
6 甲烷生成	$(CH_2)_{106}(NH_3)_{16}(H_3PO_4)\rightarrow$	−350
	$H_3PO_4+53CO_2+53CH_4+16NH_3$	

体反应之间的能量差决定。如表 2 所示，氢气作为电子供体，在一定条件下 SO_4^{2-} 可能先于 Fe^{3+} 发生还原反应。

表 2　电子受体与氢气反应及反应自由能(据文献[18])

Table 2　The reaction of electron acceptor and hydrogen and their standard free energies(from reference [18])

化学反应	反应自由能 ΔG^0/(kJ/mol)
$H_2+2FeOOH+4H^+\rightarrow 2Fe^{2+}+4H_2O$	−42.7
$4H_2+SO_4^{2-}+H^+\rightarrow HS^-+4H_2O$	−62.7
$4H_2+H^++HCO^{3-}\rightarrow CH_4+3H_2O$	−54.9

有机质降解过程分两步进行，并依次被 O_2、NO_3^-、Mn^{4+}、Fe^{3+}、SO_4^{2-} 氧化是有机质降解过程研究的基本理论框架，但在不同的沉积环境中，有机质的降解由于受到环境因素的影响会呈现不同的反应特征。所以，深入研究有机质降解的影响因素将有助于加强对有机质降解过程的理解。对此已进行过大量研究，并将有机质降解作用主要影响因素分为 3 类，即①有机质属性；②沉积环境；③导致有机质降解的微生物。有机质的可降解性由其分子结构和官能团所决定，不同来源的有机质在运移、埋藏过程中发生选择性降解，易分解成分降解速率较快，使得残余有机质中不易分解成分所占比重越来越大，所以最终沉积至海底的有机质成分以中或高抗解性生物聚合物为主。沉积环境的影响主要包括改变有机质运移方式和降解途径等，如有机质吸附在黏土矿物表面可以有效地阻止水解酶的破坏，降低降解反应速率[19,20]；沉积速率则会影响有机质降解途径，当沉积速率增大时，未充分降解的有机质脱离氧化带，被快速埋藏到沉积物深部与硫酸盐发生厌氧氧化。在沉积速率较慢的环境中，有机质几乎全部在氧化带降解[21,22]。微生物作为有机质降解媒介，其种类与丰度对有机质降解速率有重要影响。温度会影响微生物的生理特征及反应酶活性，并进一步改变有机质的降解速率[23]。

1.2　硫酸盐还原反应与产甲烷作用

有机质降解是早期成岩作用的基础，而在陆棚等沉积速率较快的环境中，一半以上的有机质被硫酸盐氧化降解，同时有机质降解生成的重要

产物—甲烷气体在向上运移过程中大部分被硫酸盐氧化,所以硫酸盐还原反应研究也受到了广泛关注。

硫酸盐还原反应主要有 2 种,一种由有机质厌氧氧化作用驱动;另一种由甲烷厌氧氧化作用(Anaerobic Oxidation of Methane,AOM)驱动。有机质厌氧氧化作用驱动的硫酸盐还原作用是有机质降解的重要途径,在沉积物垂直分布带上形成硫酸盐还原带,一般与甲烷生成带相毗邻,并且在这 2 个带之间存在一个过渡带。在硫酸盐还原带中,硫酸盐浓度较高,甲烷含量极低;在甲烷生成带,硫酸盐浓度几乎为零,甲烷含量达到极值[24];在中间过渡带,产甲烷带形成的向上运移的甲烷被向下运移的硫酸盐氧化。

对于硫酸盐还原带和产甲烷带的垂直分带现象,Lovley 等[18]通过实验观察发现,在反应初期,硫酸盐还原带和产甲烷带发生相似的发酵作用,复杂的有机质大分子转化为小分子(以 H_2 和 CH_3COOH 为主)。以乙酸为例,在硫酸盐还原带中硫酸盐浓度较高,硫酸盐还原菌使乙酸的浓度一直保持在较低的水平(<21.5 μM),抑制了产甲烷菌的生长,几乎没有甲烷生成。而在产甲烷带中,硫酸盐浓度极低(<30 μM),硫酸盐还原菌受到抑制,乙酸浓度显著升高,有利于产甲烷菌的生长,生成大量甲烷。

当甲烷向上运移时,与硫酸盐发生厌氧氧化反应(反应式(1))。当环境生产力提高时,产甲烷作用速率将显著增大。这主要是因为在产甲烷带,作为电子受体的 CO_2 是在发酵过程中生成,当有机质降解速率增大时将产生大量的 CO_2,而硫酸盐还原带中的硫酸盐则是从上覆水向下扩散到沉积物中的,制约了硫酸盐还原反应。

以上 2 个过程可以通过孔隙水碱度和硫酸盐含量变化情况来界定[18]。硫酸盐还原带与产甲烷带中物质反应的具体过程见表 3。

$$CH_4 + SO_4^{2-} \longrightarrow HCO_3^- + HS^- + H_2O \quad (1)$$

同有机质降解过程类似,硫酸盐还原反应也属于生物地球化学反应过程。有机质驱动的硫酸盐还原反应受到硫酸盐还原菌的影响。AOM 过程中的微生物种类则仍存在一定的争议。Boetius 利用原位荧光染色技术发现,甲烷—硫酸根厌氧氧化反应并不是传统认为的硫酸盐还原菌单一作用过程,而是由硫酸盐还原菌与某种古菌形成的综合体作用[25]。古菌和硫酸盐还原菌平均以 100∶200 的比例形成一个综合体,每 100 个古菌被 200 硫酸盐还原菌所包围。综合体中的微生物占全部观察到的古菌的 94%,硫酸盐还原菌的 96%,即绝大部分古菌和硫酸盐还原菌都以聚合物的形式存在,只有少部分以单体的形式出现。但是,是什么原因促使古菌和硫酸盐还原菌形成综合体尚不得而知。最近研究表明,某些古菌可以单独氧化甲烷,还原硫酸盐,并不需要古菌—硫酸盐还原菌综合体[26],但是这种古菌单独作用的现象在自然界中的分布范围尚不明确。因此,甲烷厌氧氧化微生物与沉积环境之间的关系仍需进一步探讨[27,28]。

表 3 硫酸盐还原带和产甲烷带氧化还原反应及自由能变化(据文献[29])

Table 3 The reactions in the sulfate-reducing zone and methanogenic zone (from reference [29])

化学反应	反应自由能 ΔG^0/(kJ/mol)
硫酸盐还原带	
$CH_3COO^- + SO_4^{2-} \rightleftharpoons HS^- + 2HCO_3^-$	−43.7
$4H_2 + SO_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HS^- + 4H_2O$	−151.9
产甲烷带	
$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_4 + HCO_3^-$	−31.0
$4H_2 + HCO_3^- + H^+ \rightleftharpoons CH_4 + H_2$	−135.6

2 自生矿物

自生矿物是热力学平衡过程的产物,记录了其形成时的流体特征、沉积环境等地质条件,早期成岩反应过程中也形成了相应的自生矿物。对沉积物中的早期成岩作用地球化学研究有重要意义。其中与 AOM 相关的自生矿物形成机理较为明确,已取得了重要进展。

2.1 黄铁矿

黄铁矿(FeS_2)是海洋沉积物中分布最广的自生硫化物矿物,也是环境学与矿物学研究中最重要的矿物。甲烷厌氧氧化作用生成的硫化氢为黄铁矿的形成提供了必要条件。由于铁是地球上丰

度最高的过渡金属元素，在海洋沉积物中存在多种价态铁，所以黄铁矿的稳定性较差，为确定其形成机理造成了一定的困难。目前，关于黄铁矿成因的解释主要有 2 种：①海洋沉积物中首先形成硫复铁矿等前体矿物，前体矿物发生加硫反应形成黄铁矿[30-33]；②黄铁矿晶体在沉积物中直接形成，不需经历前体矿物阶段[7,34,35]。

第 1 种解释成型较早，Wilkin 等[32]通过实验分析和总结前人工作，得出草莓状黄铁矿的形成主要经过 4 个连续阶段的结论，即：①一硫化铁微晶发生结核作用并继续生长；②一硫化铁（FeS）转化为硫复铁矿（Fe_3S_4）；③大小均匀的硫复铁矿微晶聚合形成草莓状结核（实验证明，当硫复铁矿颗粒直径＞0.1 μm 时，将在水环境中快速聚集）；④草莓状硫复铁矿被黄铁矿取代。各个阶段的反应过程可由以下简化公式表示：

阶段一：

$$Fe^{2+}+HS^- \Longrightarrow FeS+H^+ \quad (2)$$

阶段二：

$$3FeS+HS^-+1/2O_2+H^+ \Longrightarrow Fe_3S_4+H_2O \quad (3)$$

或

$$4FeS+1/2O_2+2H^+ \Longrightarrow Fe_3S_4+H_2O+Fe^{2+} \quad (4)$$

阶段三：由于重力、电、磁引力等因素使硫复铁矿微晶颗粒之间有足够的吸引力，颗粒之间发生碰撞，聚集成块，形成草莓状结构。

阶段四：硫复铁矿发生加硫反应形成黄铁矿。

$$Fe_3S_4+2H_2S \Longleftrightarrow 3FeS_2+4H^++4e^- \quad (5)$$

$$4H^++4e^-+2S^0 \Longleftrightarrow 2H_2S \quad (6)$$

$$Fe_3S_4+2S^0 \Longleftrightarrow 3FeS_2 \quad (7)$$

或可以用一个反应式代替上述 3 个反应式，即

$$Fe_3S_4+2H^+ \Longrightarrow 2FeS_2+Fe^{2+}+H_2(g) \quad (8)$$

另一种观点则认为硫复铁矿或四方硫铁矿等矿物并非草莓状黄铁矿形成的必要条件[7,36,37]，如 Soliman 等在 Gabal Oweina 地区发现了 4 种浸染状黄铁矿结构（单个草莓状黄铁矿、生长中的草莓状黄铁矿、草莓状黄铁矿集合体、黄铁矿自形晶）、黄铁矿充填结构以及带状黄铁矿，而没有硫复铁矿等前体矿物伴生。孔隙水中较高的硫化氢浓度以及单质硫的存在，也排除了除黄铁矿外其他硫铁化合物沉淀的可能性。在 Gabal Oweina 地区，单个草莓状黄铁矿由硫过饱和的球粒胶体通过脱水作用、成核作用、结晶作用以及聚合作用形成，草莓状集合体的形成则分为 4 步：①初始的自形黄铁矿微晶成核并继续生长；②黄铁矿微晶聚集；③小型固化黄铁矿微球团并入更大的胶体状黄铁矿结核中；④草莓状结核分组。单个草莓状黄铁矿与草莓状集合体均可继续发育成自形晶。

虽然关于黄铁矿成因的 2 种理论均在自然界中发现了相应的矿物组合证据，但由于黄铁矿的不稳定性，现阶段对黄铁矿形成机理的研究仍主要基于实验室条件下的理论假设阶段，对自然环境中黄铁矿的矿物特征缺乏系统研究。所以对黄铁矿的研究仍需进一步加强实际沉积质中样品的矿物学、结晶学和同位素分析。

2.2　碳酸盐岩

碳酸盐岩是早期成岩过程中形成的重要自生矿物。甲烷厌氧氧化作用形成的重碳酸根离子，使孔隙水的碱度升高，有利于碳酸盐沉淀（反应式 9）。海洋中的碳酸盐岩多与冷泉活动有关。冷泉是指来自海底沉积界面之下的低温流体，以喷涌和渗漏的方式注入盆地并发生一系列物理、化学、生物地球化学作用，流体温度与海水相近，以水、碳氢化合物、硫化氢和细粒沉积物为主要成分。根据流体流入盆地的速度分为快速冷泉（hydrocarbon venting）和慢速冷泉（hydrocarbon seepage）。快速冷泉往往产自泥火山，是富甲烷的流体，并携带大量细粒沉积物；慢速冷泉是富油或气的流体[38,39]。上覆沉积物快速堆积、成岩压实和胶结作用、构造挤压和变形作用、深部的后生和成岩作用、海底沉积物中的天然气水合物分解作用等都可以产生向上运移的流体。

$$CH_4+SO_4^{2-}+Ca^{2+} \longrightarrow CaCO_3+H_2S+H_2O \quad (9)$$

冷泉地区的碳酸盐岩矿物成分一般以镁方解石、白云石和文石为主，且 $\delta^{13}C$ 值极负，$\delta^{13}H$ 值偏高。极负的 $\delta^{13}C$ 值反映了生物来源甲烷，偏高的 $\delta^{13}H$ 值则可能与黏土矿物的脱水作用、蒸发作用以及水合物的分解有关[40-43]。典型的碳酸盐岩多为烟囱状、管状、板状和块状等结构，而烟囱状结构是流体运移的重要证据，碳酸盐岩在烟囱中

向内向上生长。烟囱内外的矿物特征具有明显差异,表明流体向上运移并非持续的过程,多期次的流体活动造成了多阶段的碳酸盐沉淀,从而呈现出不同的矿物和同位素特征。通过 U/Th 定年发现,碳酸盐岩多形成于冰期低海平面时期[44-46]。在冰盛期,冰盖扩张,海平面下降,导致海水的静水压力减小,可能造成水合物层发生分解,形成冷泉现象。而海平面的下降暴露出更大的陆地面积遭受风化剥蚀,提高了海洋中的沉积速率,也会造成水合物失稳分解[40,47,48]。所以,冷泉碳酸盐岩与水合物藏有重要联系,并逐渐发展成为水合物研究的重要标志和手段。

值得注意的是,由于碳酸盐岩是甲烷厌氧氧化作用的产物,因此,传统观点认为其形成于还原环境。但最近研究表明,冷泉碳酸盐岩稀土元素标准化配分模式的 Ce 异常不仅指示了 Ce 正异常或无异常的缺氧环境,同时也存在 Ce 负异常的氧化环境,表明冷泉碳酸盐岩也可能形成于有氧环境[8,49,50]。造成这种现象的原因可能为,当向上运移的富甲烷流体通量突然减小时,甲烷—硫酸盐作用界面(SMI, sulfate-methane interface)下移,新的 SMI 界面与原来的 SMI 界面之间向下的海水通量变大,携带了氧气等氧化剂,使该区域由还原环境变为氧化环境。由于该区域碱度仍然很高,所以会在氧化条件下发生碳酸盐沉淀。而当向上运移的富甲烷流体通量突然变大时,甲烷厌氧氧化作用形成的碳酸氢根被运移至上层的氧化环境中,发生碳酸盐沉淀[50]。

3 同位素分馏

在早期成岩过程中,在沉积物孔隙水成分发生改变的同时,还伴随着 C、S、O、H、N 等元素的同位素分馏,造成上述某元素的各种同位素原子或分子在物理、化学、生物等反应过程中以不同比例分配于不同物质或物相之中的现象。平衡状态下同位素分馏特征能灵敏地指示出自然体系的物理化学特性,是地球化学研究最重要的工具。随着研究的逐渐深入,早期成岩作用中元素的同位素分馏机制受到越来越多的重视,有机质降解、产甲烷作用和硫酸盐还原作用过程中的同位素分馏过程研究取得了重要进展。

(1)有机质降解作用

有机质降解过程中,碳同位素特征没有明显的改变,即沉积物中残余的有机质保留了浮游生物的同位素特征,所以可用于指示有机质来源。氮同位素值则常表现出亏损特征[51,52]。碳、氮同位素分馏过程主要受动力学分馏、微生物生长和代谢过程的影响。有机质中的易分解成分多富集^{13}C 和^{15}N,随着有机质的降解,剩余有机质的 $\delta^{13}C$ 值及 $\delta^{15}N$ 值逐渐减小[53]。而在微生物生长过程中吸收周围环境中的^{13}C 和^{14}N,使最终沉积的生物质中富集^{13}C 和^{14}N,造成沉积物中有机碳同位素值变化不大,氮同位素则明显亏损[54]。

(2)甲烷生成作用

产甲烷过程中的同位素分馏主要涉及 C、H 2 种元素。生物成因甲烷主要有 2 种形成方式,一种是二氧化碳还原模式(反应式 10),主要发生在海洋环境中,$\delta^{13}C$ 值约为 −110‰～−60‰,δD 值约为 −250‰～−170‰;另一种是乙酸发酵模式(反应式 11),多发生在淡水环境中,$\delta^{13}C$ 值约为 −65‰～−50‰,δD 值约为 −400‰～−250‰。甲烷的碳同位素特征受物源的碳同位素组成及反应过程中的动力学分馏作用影响,而温度则通过改变生物化学反应速率间接地影响碳同位素分馏,。关于温度的具体作用方式和量化过程,仍有待进一步深入研究。虽然氢同位素分馏作用比碳同位素显著,但对于氢元素分馏机制的认识仍十分有限,动力学分馏作用及热力学平衡过程所占比重尚不得而知[55]。

$$CO_2 + 8(H) \longrightarrow CH_4 + 2H_2 \quad (10)$$

$$^{14}CH_3COOH \longrightarrow {}^{14}CH_4 + CO_2 \quad (11)$$

(3)硫酸盐还原作用

甲烷—硫酸盐厌氧氧化过程主要涉及 S、O、C、H 元素的同位素分馏。硫酸盐还原反应是复杂的胞内生物化学过程(反应式(12)),硫酸盐进入微生物细胞后,反应过程主要有 3 步(反应式(12))[56,57],且每步均为可逆反应。在 2、3 步中,$^{32}S-^{16}O$ 键断裂所需能量最小,反应速率最快,使残余硫酸根的 $\delta^{34}S$ 值逐渐增大。而氧同位素值则随着反应的进行先是逐渐增大,达到一个常数后不再变化,这种现象与孔隙水的影响有关[58,59]。当第 2 步形成的亚硫酸盐与进入细胞内的水发生氧同位素交换后,被重新氧化成硫酸

根排出细胞外，使残余硫酸根重新富集^{18}O，并与孔隙水逐渐达到平衡。当更多的亚硫酸根被氧化、排出细胞外时，$\delta^{18}O$ 值变化速度逐渐大于 $\delta^{34}S$ 值；而当亚硫酸盐大部分被还原成硫化物时，$\delta^{34}S$ 值变化速度大于 $\delta^{18}O$ 值[57]。即当硫酸盐净反应速率越大时，$\delta^{34}S$ 值变化越快，所以从近海到深海环境以及有无冷泉系统都会测得不同的 $\delta^{34}S$ 值和 $\delta^{18}O$ 值。从而我们可以根据硫、氧同位素关系来判断硫酸盐反应环境。

$$SO_4^{2-} \xrightarrow{(1)} SO_4^{2-}\text{－酶复合物} \xrightarrow{(2)} SO_3^{2-} \xrightarrow{(3)} S^{2-} \quad (12)$$

甲烷厌氧氧化作用时发生动力学分馏，质量较轻的离子键破坏速率较快，从而使生成的无机碳离子亏损^{12}C，残余甲烷富集^{13}C。所以，从海底沉积物表面到甲烷厌氧氧化界面，无机碳离子的 $\delta^{13}C$ 值随着深度递减，而在甲烷厌氧氧化界面之下无机碳离子的 $\delta^{13}C$ 值随着深度递增。所以，我们可以根据无机碳离子的 $\delta^{13}C$ 值来判断甲烷厌氧氧化区和甲烷生成区的相对位置[57]。

除上述主要阴离子外，一些阳离子的同位素分馏行为同样具有重要的地质意义。如 Christina 通过对海洋沉积物中碳酸盐岩的钙离子同位素分析发现，低 $\delta^{44}Ca$ 值出现的时期与地球温度较低的时期一致[60]。所以，可以根据海洋碳酸盐岩 $\delta^{44}Ca$ 判断古气候变化。但目前为止，早期成岩作用过程中的同位素分馏机制研究仍主要集中于阴离子。随着研究手段的多样化和逐渐深入，可进一步扩大同位素分馏的元素研究范围，特别是阳离子，完善早期成岩作用同位素的研究体系。

4　总结与展望

海洋沉积物中的早期成岩作用是连接大气、陆地与海洋物质循环的重要纽带。随着有机质的运移、沉降、降解和埋藏，海洋沉积物发生物质成分的改变、同位素的分馏，改造了原生的地球化学记录，并形成新的记录。随着实验手段和技术的发展，需在已取得的研究成果的基础上进一步对这些地球化学记录加以解析，为早期成岩过程的研究提供更多的工具，加深对海洋沉积物中的早期成岩过程的理解。

(1)有机质降解为其他生物地球化学作用提供能量，虽然其研究开始较早，在有机质降解序列、微生物参与反应等基础理论研究方面取得了一系列成果，但是由于有机质的来源、运移过程以及降解方式的多样性，沉积环境中的每种单一因素(如温度、沉积速率、黏土矿物等)对有机质降解过程的影响仍不十分明确[61]。而硫酸盐还原反应作为早期成岩过程中重要的反应过程，其微生物种类及作用方式、胞内反应过程机理及环境温度对该过程的影响等仍有较大争议。所以，在早期成岩作用的研究中，需要逐步还原真实的沉积环境，并明确环境中重要影响因素的作用机制。

(2)自生黄铁矿与碳酸盐岩作为早期成岩作用中重要自生矿物，与甲烷厌氧氧化作用密切相关，并与水合物分解有密切联系，对水合物研究有重要指示意义。但黄铁矿是一种不稳定的矿物，且形成过程比较复杂，其成因机制至今仍未有定论，有待深入研究。碳酸盐岩研究也有许多科学问题亟待解决，如近期发现的甲烷有氧氧化作用，对碳酸盐岩的传统形成理论提出了挑战。所以，自生碳酸盐岩的形成环境仍需要深入研究，其形成机制有待重新认识。

(3)稳定同位素分馏效应是地球化学研究的重要手段。碳同位素分馏特征是判断沉积物来源的重要依据，硫、氧同位素关系可用于判断硫酸盐作用的环境条件，而钙离子则记录了古气候的变化特征。但是，早期成岩作用过程中的同位素分馏研究主要集中在 C、S、O、H、N 等阴离子，阳离子及一些相对含量较少的阴离子则较少涉及。因此，需要扩大在其成岩作用过程中同位素分馏研究的范围，特别是阳离子，完善早期成岩作用同位素分馏体系，加深早期成岩作用过程及其影响因素的理解。

参考文献：

[1] Jorgensen B B, Revsbech N. Oxygen uptake, bacterial distribution, and carbon-nitrogen-sulfur cycling in sediments from the Baltic Sea-North Sea transition [J]. Ophelia, 1989, 31(1): 29-49.

[2] Parkes R J, Cragg B A, Wellsbury P. Recent studies on bacterial populations and processes in subseafloor sediments: A review[J]. Hydrogeology Journal, 2000, 8(1): 11-28.

[3] Nielsen L P, Risgaard-Petersen N, Fossing H, et al. Electric currents couple spatially separated biogeochemical processes in marine sediment [J]. Nature, 2010, 463 (7284): 1071-1074.

[4] Henrichs S M. Early diagenesis of organic-matter in marine sediments:progress and perplexity[J]. Marine Chemistry, 1992, 39(1-3): 119-149.

[5] Luff R, Wallmann K, Grandel S, et al. Numerical modeling of benthic processes in the deep Arabian Sea[J]. Deep-Sea Research Part Ii-Topical Studies in Oceanography, 2000, 47(14): 3039-3072.

[6] Raiswell R, Reinhard C T, Derkowski A, et al. Formation of syngenetic and early diagenetic iron minerals in the late Archean Mt. McRae Shale, Hamersley Basin, Australia: New insights on the patterns, controls and paleoenvironmental implications of authigenic mineral formation [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2011, 75 (4): 1072-1087.

[7] Soliman M F, El Goresy A. Framboidal and idiomorphic pyrite in the upper Maastrichtian sedimentary rocks at Gabal Oweina, Nile Valley, Egypt: Formation processes, oxidation products and genetic implications to the origin of framboidal pyrite[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2012, 90: 195-220.

[8] Feng D, Chen D F, Peckmann J, et al. Authigenic carbonates from methane seeps of the northern Congo fan: Microbial formation mechanism[J]. Marine and Petroleum Geology, 2010,27(4): 748-756.

[9] Reeburgh W S. Oceanic methane biogeochemistry [J]. Chemical Reviews, 2007, 107(2): 486-513.

[10] Rullkötter J. Organic matter: the driving force for early diagenesis[M]// Schulz D H, Zabel M. Marine Geochemistry. Berlin: Springer, 2006: 125-168.

[11] Burdige D J. Preservation of organic matter in marine sediments: Controls, mechanisms, and an imbalance in sediment organic carbon budgets? [J]. Chemical Reviews, 2007, 107(2): 467-485.

[12] Kulinski K, Kedra M, Legezynska J, et al. Particulate organic matter sinks and sources in high Arctic fjord[J]. Journal of Marine Systems, 2014, 139: 27-37.

[13] Hinojosa J L, Moy C M, Stirling C H, et al. Carbon cycling and burial in New Zealand's fjords[J]. Geochemistry Geophysics Geosystems, 2014, 15(10): 4047-4063.

[14] Hedges J I, Oades J M. Comparative organic geochemistries of soils and marine sediments[J]. Organic Geochemistry, 1997, 27(7-8): 319-361.

[15] Arndt S, Jørgensen B B, LaRowe D E, et al. Quantifying the degradation of organic matter in marine sediments: A review and synthesis[J]. Earth-Science Reviews, 2013, 123: 53-86.

[16] Berner R A. A new geochemical classification of sedimentary environments[J]. Journal of Sedimentary Research, 1981, 51(2): 359-365.

[17] Froelich P N, Klinkhammer G P, Bender M L. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic suboxic diagenesis. [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1979, 43: 1075-1090.

[18] Lovley D R, Goodwin S. Hydrogen concentrations as an indicator of the predominant terminal electron-accepting reactions in aquatic sediments[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1988, 52(12): 2993-3003.

[19] Middelburg J J, Meysman F J R. Ocean science - Burial at sea[J]. Science, 2007, 316(5829): 1294-1295.

[20] Lalonde K, Mucci A, Ouellet A, et al. Preservation of organic matter in sediments promoted by iron[J]. Nature, 2012, 483(7388): 198-200.

[21] Roy H, Kallmeyer J, Adhikari R R, et al. Aerobic Microbial Respiration in 86-Million-Year-Old Deep-Sea Red Clay [J]. Science, 2012, 336(6083): 922-925.

[22] Mogollon J M, Dale A W, Fossing H, et al. Timescales for the development of methanogenesis and free gas layers in recently-deposited sediments of Arkona Basin (Baltic Sea)[J]. Biogeosciences, 2012, 9(5): 1915-1933.

[23] Robador A, Bruchert V, Steen A D, et al. Temperature induced decoupling of enzymatic hydrolysis and carbon remineralization in long-term incubations of Arctic and temperate sediments[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2010, 74(8): 2316-2326.

[24] Jorgensen B B, Parkes R J. Role of sulfate reduction and methane production by organic carbon degradation in eutrophic fjord sediments (Limfjorden, Denmark)[J]. Limnology and Oceanography, 2010, 55(3): 1338-1352.

[25] Boetius A, Ravenschlag K, Schubert CJ. A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane[J]. nature, 2000, 407: 623-626.

[26] Milucka J, Ferdelman T G, Polerecky L, et al. Zero-valent sulphur is a key intermediate in marine methane oxidation[J]. Nature, 2012, 491(7425): 541-546.

[27] Siniscalchi L A B, Vale I C, Dell'Isola J, et al. Enrichment and activity of methanotrophic microorganisms from municipal wastewater sludge[J]. Environmental Technology, 2015, 36(12): 1563-1575.

[28] Zigah P K, Oswald K, Brand A, et al. Methane oxidation pathways and associated methanotrophic communities in the water column of a tropical lake[J]. Limnology and Oceanography, 2015, 60(2): 553-572.

[29] Thauer R K, Jungermann K, Decker K. Energy conservation in chemotrophic anaerobic bacteria[J]. Bacteriological Reviews, 1977, 41(1): 100-180.

[30] Lennie A R, England K E R, Vaughan D J. Transforma-

tion of synthetic mackinawite to hexagonal pyrrhotite: A kinetic study[J]. American Mineralogist, 1995, 80(9/10): 960-967.

[31] Schoonen M A A, Barnes H L. Reactions forming pyrite and marcasite from solution: Ⅱ. Via FeS precursors below 100℃[J]. Geochimica tt Cosmochimica Acta, 1991, 55(6): 1505-1514.

[32] Wilkin R T, Barnes H L. Formation processes of framboidal pyrite[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1997, 61(2): 323-339.

[33] Lan Y, Butler E C. Monitoring the transformation of mackinawite to greigite and pyrite on polymer supports [J]. Applied Geochemistry, 2014, 50: 1-6.

[34] Rickard D, Grimes S T, Butler I, et al. Botanical constraints on pyrite formation[J]. Chemical Geology, 2007, 236(3/4): 228-246.

[35] Rickard D, Luther G W. Chemistry of iron sulfides[J]. Chemical Reviews, 2007, 107(2): 514-562.

[36] Sugawara H, Sakakibara M, Belton D, et al. Formation process of pyrite polyframboid based on the heavy-metal analysis by micro-PIXE[J]. Environmental Earth Sciences, 2013, 69(3): 811-819.

[37] Butler I B, Rickard D. Framboidal pyrite formation via the oxidation of iron (II) monosulfide by hydrogen sulphide[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2000, 64(15): 2665-2672.

[38] Roberts H H, Aharon P. Hydrocarbon-derived carbonate buildups of the northern gulf-of-mexico continental-slope-a review of submersible investigations[J]. Geo-Marine Letters, 1994, 14(2/3): 135-148.

[39] Aharon P. Geology and biology of modern and ancient submarine hydrocarbon seeps and vents:an introduction[J]. Geo-Marine Letters, 1994, 14(2/3): 69-73.

[40] Han X Q, Suess E, Liebetrau V, et al. Past methane release events and environmental conditions at the upper continental slope of the South China Sea: constraints by seep carbonates[J]. International Journal of Earth Sciences, 2014, 103(7): 1873-1887.

[41] Bohrmann G, Greinert J, Suess E, et al. Authigenic carbonates from the Cascadia subduction zone and their relation to gas hydrate stability[J]. Geology, 1998, 26(7): 647-650.

[42] Hesse R. Pore water anomalies of submarine gas-hydrate zones as tool to assess hydrate abundance and distribution in the subsurface - What have we learned in the past decade? [J]. Earth-Science Reviews, 2003, 61(1/2): 149-179.

[43] Naehr T H, Eichhubl P, Orphan V J, et al. Authigenic carbonate formation at hydrocarbon seeps in continental margin sediments: A comparative study[J]. Deep-Sea Research Part Ⅱ: Topical Studies in Oceanography, 2007, 54(11-13): 1268-1291.

[44] Watanabe Y, Nakai S, Hiruta A, et al. U-Th dating of carbonate nodules from methane seeps off Joetsu, Eastern Margin of Japan Sea[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2008, 272(1/2): 89-96.

[45] Feng D, Roberts H H, Cheng H, et al. U/Th dating of cold-seep carbonates: An initial comparison[J]. Deep-Sea Research Part Ⅱ: Topical Studies in Oceanography, 2010, 57(21/23): 2055-2060.

[46] Wirsig C, Kowsmann R O, Miller D J, et al. U/Th-dating and post-depositional alteration of a cold seep carbonate chimney from the Campos Basin offshore Brazil[J]. Marine Geology, 2012, 329: 24-33.

[47] Zhang W Y, Zhang F Y, Chen R H, et al. Constituents of matter and sedimentation fluxes and sedimentation rates of deep-water sedimentation during the Late Pleistocene in the South China Sea[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2002, 20(4): 668-674.

[48] Lu Y, Sun X M, Lin Z Y, et al. Authigenic Carbonate Mineralogy, South China Sea and Its Relationship with Cold Seep Activity[J]. Acta Geologica Sinica-English Edition, 2014, 88: 1473-1474.

[49] Feng D, Chen D F, Peckmann J. Rare earth elements in seep carbonates as tracers of variable redox conditions at ancient hydrocarbon seeps[J]. Terra Nova, 2009, 21(1): 49-56.

[50] Birgel D, Feng D, Roberts H H, et al. Changing redox conditions at cold seeps as revealed by authigenic carbonates from Alaminos Canyon, northern Gulf of Mexico[J]. Chemical Geology, 2011, 285(1-4): 82-96.

[51] Chen F R, Zhang L, Yang Y Q, et al. Chemical and isotopic alteration of organic matter during early diagenesis: Evidence from the coastal area off-shore the Pearl River estuary, south China[J]. Journal of Marine Systems, 2008, 74(1/2): 372-380.

[52] Kohzu A, Imai A, Miyajima T, et al. Direct evidence for nitrogen isotope discrimination during sedimentation and early diagenesis in Lake Kasumigaura, Japan[J]. Organic Geochemistry, 2011, 42(2): 173-183.

[53] Prahl F G, De Lange G J, Scholten S, et al. A case of post-depositional aerobic degradation of terrestrial organic matter in turbidite deposits from the Madeira Abyssal Plain[J]. Organic Geochemistry, 1997, 27(3/4): 141-152.

[54] Lehmann M F, Bernasconi S M, Barbieri A, et al. Preservation of organic matter and alteration of its carbon and nitrogen isotope composition during simulated and in situ early sedimentary diagenesis[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2002, 66(20): 3573-3584.

[55] Whiticar M J, Faber E, Schoell M. Biogenic methane formation in marine and freshwater environments: CO_2 reduction vs. acetate fermentation-isotope evidence [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1986, 50(5): 693-709.

[56] Aharon P, Fu B. Sulfur and oxygen isotopes of coeval sulfate - sulfide in pore fluids of cold seep sediments with sharp redox gradients[J]. Chemical Geology, 2003, 195(1-4): 201-218.

[57] Antler G, Turchyn A V, Herut B, et al. Sulfur and oxygen isotope tracing of sulfate driven anaerobic methane oxidation in estuarine sediments[J]. Estuarine Coastal and Shelf Science, 2014, 142: 4-11.

[58] Mangalo M, Meckenstock R U, Stichler W, et al. Stable isotope fractionation during bacterial sulfate reduction is controlled by reoxidation of intermediates[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2007, 71(17): 4161-4171.

[59] Mangalo M, Einsiedl F, Meckenstock R U, et al. Influence of the enzyme dissimilatory sulfite reductase on stable isotope fractionation during sulfate reduction [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2008, 72(6): 1513-1520.

[60] De La Rocha C L. Isotopic Evidence for Variations in the Marine Calcium Cycle Over the Cenozoic[J]. Science, 2000, 289(5482): 1176-1178.

[61] Gupta N S, Briggs D E G, Collinson M E, et al. Evidence for the in situ polymerisation of labile aliphatic organic compounds during the preservation of fossil leaves: Implications for organic matter preservation[J]. Organic Geochemistry, 2007, 38(3): 499-522.

GEOCHEMISTRY OF EARLY DIAGENESIS IN MARINE SEDIMENTS: RESEARCH PROGRESS

WU Xueting[1,2], LIU Lihua[1*], WU Nengyou[3], CHENG Jiawang[1,2]

(1 Key Laboratory of Gas Hydrate, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3 Qingdao Institute of Marine Geology, China Geological Survey, Qingdao 266071, China)

Abstract: The research progress of the reaction mechanisms of organic matter degradation, the anaerobic oxidation of methane (AOM), the formation mechanisms of authigenic minerals and the isotope fractionation were summarized in this paper. Organic matter drives the early diagenesis. Marine organic matter could be oxidized by the oxidants and yield higher or lower free energy change per mol of organic carbon oxidized. According to the change in free energy the utilization of oxidants is in the order of O_2, NO_3^-, Mn^{4+}, Fe^{3+}, SO_4^{2-} and followed by methanogenesis. Microorganisms are the primary catalysts for the methanogenesis and methane is produced in methanogenic zone. Upwardfluid transports methane from deeper layers into the near-surface sediments. Methane encountering downward diffusing sulfate is oxidized by a microbial consortium. Authigenic minerals (e. g. authigenic carbonates and pyrite) precipitate due to release of bicarbonate and hydrogen sulfide during the anaerobic oxidation of methane(AOM). Plenty of carbon deposits in the deep sediments during above geochemical processes. These processes make the marine sediments to be a crucial carbon pool. Various reaction mechanisms during the early diagenesis, especially the effect of sedimentary environment on the degradation of organic matter and cation isotope fractionation, are the focus of future research.

Key words: early diagenesis; methanogenesis; sulfate reduction; anaerobic oxidation of methane, authigenic minerals; lsotope fractionation