

## چرخه متان در رسوبات و ارتباط آن با کانی زائی اتی ژنیک؛ مثالی از جنوب شرق ژاپن

سمانه کیانپور<sup>۱</sup>، م.ح. محمودی قرائی<sup>۱</sup>، رضاموسوی حرمی<sup>۱</sup>، منصور مشرفی<sup>۲</sup>، ریو ماتسوموتو<sup>۳</sup>  
(samanekianpour@ymail.com)

<sup>۱</sup>دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده علوم پایه، گروه زمین شناسی

<sup>۲</sup>دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده علوم پایه، گروه زیست شناسی

<sup>۳</sup>دانشگاه توکیو، دانشکده علوم، دپارتمان علوم زمین و نجوم

### چکیده

حوضه Nankai Trough یک حاشیه همگرا در جنوب شرق ژاپن و از لحاظ تکتونیکی فعال است. رسوبات این منطقه عمدتاً ماسه، سیلت و رس با سیمانی از کربنات اتی ژنیک هستند. بررسیهای ایزوتوپی کربن نشان دهنده ته نشین غالب این کربناتها در شرایط تعادل ایزوتوپی با آب دریا است و منبع احتمالی کربن برای این سری کربناتها کربن محلول در آب دریا است. تنها ۴ نمونه کلسیتی مقادیر ایزوتوپ کربن منفی از ۱- تا ۴- نشان میدهند. با توجه به اطلاعات موجود منشأ این سری کربناتها متنازاکسیداسیون غیر هوازی متان (AOM) در نظر گرفته می شود. به وسیله باکتریهای احیاء کننده سولفات و اکسید کننده متان در رسوبات دریایی انجام می شود. با یوفیلیم میکروبی مشاهده شده در مقاطع میکروسکوپی شاهدهی بر این نوع فعالیت میکروبی است. گاز متان به میزان فراوان و به صورت هیدراته (Methane Hydrate) در اعماق پائین تر از کف حوضه رسوبی در خلل و فرج رسوبات وجود دارد.

واژه های کلیدی: چرخه متان، کلسیت اتی ژنیک

### Methane Cycle in Sediments and its relation to Authigenic mineralization; Case study from SE of Japan

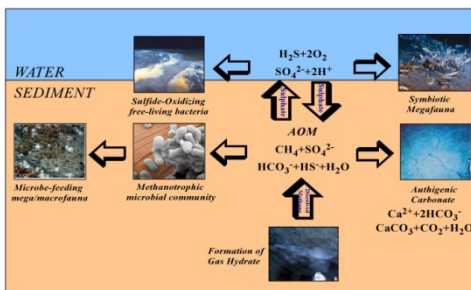
Abstract: Nankai Trough basin is an active convergent margin at south-east of Japan. Its sediments are mainly sand, silt and clay together with authigenic calcite cement. Carbon isotope study indicates that most of these carbonates have been precipitated in equilibrium with bottom-water isotopic ratio. Four calcite samples show negative amount of -1 to -4 for carbon isotope. It is interoperated that these carbonates are derived through anaerobic oxidation of methane (AOM). AOM is droved by activity of CH<sub>4</sub>-oxidizing archaea and sulphate-reducing bacteria (SRB) in marine environments. The methane gas is abundant in the form of hydrate under sea floor sediments as pore filling of them.

**Keyword :** Methene Cycle, Nankai Trough, Authigenic Calcite

## مقدمه

چرخه متان عبارت از گردش  $CH_4$  بین اتمسفر، اقیانوس، خاک و اکوسیستم است. انتشار متان عمدتاً در اثر فعالیت باکتریها تحت شرایط بی هوازی در محیطهای مرطوب، فعالیتهای صنعتی و سوخت منابع فسیلی مانند نفت، گاز طبیعی، و معدنکاری زغال انتشار می یابد. همچنین از طریق فعالیتهای ولکانیک و مجاری کف دریا به محیط آبی افزوده می شود. در بسیاری اوقات افزایش فعالیت باکتریها جهت تولید متان، مسئول سیکل کربن و دیگر عناصر در رسوبات دریائی است (Jorgenson, 1992). متان ممکن است به سه طریق در بستر دریا تجمع یابد، (۱) به صورت محلول در آب منفذی، (۲) نا محلول در حفرات پر شده از گاز و یا (۳) به صورت هیدراتهای گاز که ترکیب کریستالین یخ مانند تشکیل شده از مولکولهای آب در اطراف مولکول متان بوده و در رسوبات دریایی غنی از  $CH_4$  تحت فشارهای بالا، درجه حرارتهای پایین و غلظتهای کافی گاز متان تشکیل شده اند (Ruppel and Kinoshita, 2000). مقادیر زیادی از متان بر روی حواشی قاره ای ذخیره شده است که از آن جمله میتوان به Nankai Trough در جنوب ژاپن اشاره کرد. وجود هیدرات متان نقش زیادی در تغییر رژیم کربناته رسوبات ایفا می نماید بطوری که گاه باعث تشکیل قشرهای گسترده کربناته در بستر حوضه رسوبی می شود (Rack, 2003). حواشی همگرایی چون Nankai Trough محل‌های مناسبی برای تشکیل هیدراتهای متان هستند که به علت داشتن پتانسیل مخزنی بالا، می توانند حدود ۲/۳ مخازن هیدرات گازی دریایی را به خود اختصاص دهند (Kastner, 2001).

با توجه به مقدمه ذکر شده و اهمیت چرخه متان در رابطه با کانی زائی اتی ژنیک در یک حوضه رسوبی اهداف این مطالعه عبارتند از بررسی چرخه متان در رسوبات این منطقه و بررسی ارتباط ژنتیکی کلسیت اتی ژنیک با هیدرات متان.



شکل ۱: تصویر سمت راست؛ نقشه ژاپن و محل های نمونه برداری شده توسط مغزه گیر پیستونی (PC) در Nankai Trough نشان داده شده است. - تصویر سمت چپ؛ چرخه متان در رسوبات، سطح مشترک آب و رسوب و چگونگی تشکیل کربناته های اتی ژنیک را نشان می دهد.

## بحث

در این پژوهش ۳۸ نمونه از رسوبات دریائی عهد حاضر جنوب شرق توکیو و جنوب ناگویا مورد مطالعه قرار گرفته است (شکل ۱). نمونه ها توسط مغزه گیر پیستونی (Piston Corer) از رسوبات کف دریا و از اعماق حدود ۹۵۰ تا ۱۰۵۰ متری نسبت به سطح آب دریا بدست آمده است. رسوبات بدست آمده از کف حوضه Nankai Trough عمدتاً ریز دانه و در حد سیلت و رس (Mud) بوده و به رنگ خاکستری تیره است که نشان دهنده وجود مواد ارگانیک در آن می باشد. بررسی های میکروسکوپی و آنالیز XRD جهت شناسایی کانیهای موجود در این رسوبات انجام شد. نتایج حاصله وجود کانیهای کوارتز، فلدسپات (عمدتاً آلبیت)، کلسیت، کانیهای رسی (عمدتاً کائولن)، گلاکونیت، بیوتیت و پیریت را نشان می دهد. مشاهدات مقاطع میکروسکوپی نشان می دهد که دانه های کوارتز به اندازه سیلت، در زمینه دانه ریز تر حاوی ذرات رس و مواد ارگانیک که گاه بصورت بایوفیلیم میکروبی در منافذ دیده می شوند وجود داشته (شکل ۱) همچنین پیریت framboidal و گلاکونیت به صورت پراکنده در زمینه دیده می شود.

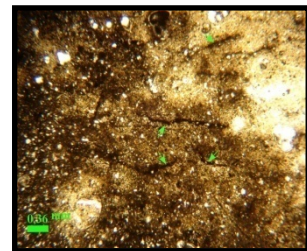
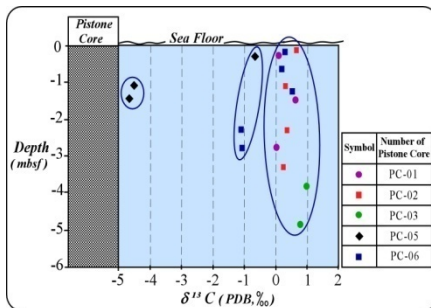
وجود پیریت framboidal و اتی ژنیک در این رسوبات معرف شرایط احیایی است. پیریت رسوبی در شرایط آنوکسیک با حضور  $H_2S$  حاصل از احیاء باکتریایی سولفات و آهن محلول در آب دریا از طریق زیرتشکیل می شود (Lein et al., 2002).  
$$SO_4^{2-} + 2C_{org} \rightarrow S^{2-} + 2CO_2 \quad Fe^{2+} + S^{2-} \rightarrow FeS_2 \downarrow$$

گلاکونیت نیز ممکن است در اثر واکنش آهن محلول در آب با کانی های رسی تشکیل شود. کربنات غالب در رسوبات آنالیز شده کلسیت است که به صورت سیمان در فضای بین ذرات ماسه و سیلت رسوب کرده است. کربناتهای اتی ژنیک (Authigenic) در برخی موارد بصورت ماتریکس کربناته بر روی بستر دریا نیز تشکیل می شوند (Naehr et al., 2007). حضور کربناتهای اتی ژنیک در رسوبات با منشأ متان، توسط محققین زیادی مطالعه شده (Muralidhar et al., 2006) و مشخص شده است که تشکیل آن در اثر افزایش آلکالینیته آب منفذی صورت می گیرد. غنی شدن آب منفذی از یون بی کربنات به اکسیداسیون غیر هوازی متان نسبت داده شده به طوری که فرآیندهای احیاء سولفات توسط باکتریهای احیاء کننده سولفات در محیط دریایی از طریق معادله زیر انجام میشود (Pohlman et al., 2008).  
$$CH_4 + SO_4^{2-} \rightarrow HCO_3^- + HS^- + H_2O$$

رسوب کربناتهای اتی ژنیک محصول اکسیداسیون غیر هوازی متان (AOM) به عنوان منبع انرژی مورد استفاده باکتری، و احیاء سولفات توسط همکاری باکتریهای احیاء کننده سولفات در زون تبدیل سولفات به متان است (Mazzini et al., 2004). (Gulin et al., 2003)  
$$Ca^{2+} + 2HCO_3^- \rightarrow CaCO_3 \downarrow + CO_2 + H_2O$$

با توجه به بررسی مقاطع میکروسکوپی (شکل ۲، سمت راست)، بایوفیلیم میکروبی موجود در فضاهای بین ذره ای می تواند به عنوان شاهدی بر وجود فعالیت های میکروبی در نظر گرفته شود (Mazzini et al., 2004). نمونه های رسوبی به منظور مطالعه دقیق تر ژنز کلسیت اتی ژنیک در دانشگاه توکیو مورد آنالیز ایزوتوپ های پایدار کربن قرار گرفتند. نسبت ایزوتوپی کربن ( $\delta^{13}C$ ) در اکثر نمونه ها حدود صفر پرمیل (‰) است (شکل ۲، سمت چپ). این مقدار معرف تشکیل این کربناتها در شرایط تعادل ایزوتوپی یا نزدیک به تعادل با آب دریا

۱- کربن لازم برای تشکیل کربنات‌ها می‌تواند از طریق اکسیداسیون متان منشا گرفته باشد.  
 ۲- منشا دیگری که می‌تواند برای تشکیل کربنات‌ها با مقادیر ایزوتوپی منفی در نظر گرفته شود سیالات دارای هیدروکربن است، معمولاً مقدار  $\delta^{13}C$  این سیالات حدود  $+0.8\%$  تا  $-16.3\%$  بوده (Colwell et al., 2004) در نتیجه با توجه به داده های ایزوتوپ کربن، هر دو این موارد می‌توانند منبعی برای رسوب کربنات باشند ولی با توجه به توضیحات ارائه شده در مقدمه و وجود مقادیر فراوان نهشته هیدرات متان در طبقات رسوبی زیرین حوضه مورد مطالعه، و از طرفی عدم وجود دیگر اندیس های هیدروکربوری در این منطقه، اکسیداسیون متان به عنوان منبع کربن مورد نیاز تشکیل کلسیت اتی ژنیک در نظر گرفته می‌شود.



تصویر ۲: شکل سمت راست: مقطع میکروسکوپی تهیه شده از رسوبات در منطقه مرد مطالعه، فلشها نشان دهنده بایوفیلیم میکروبی هستند. (بزرگنمایی ۲,۵X، نور ppl). شکل سمت چپ: تغییرات ایزوتوپی را در کربنات‌های اتی ژنیک نشان می‌دهند.

### نتیجه گیری

مطالعات ایزوتوپی کربن بر وجود دو نوع کربنات: الف) با مقادیر ایزوتوپی کربن حدود صفر، و ب) با مقادیر ایزوتوپی کربن منفی از -۱ تا -۴ دلالت دارد. منبع کربن مورد نیاز برای تشکیل کربنات‌های نوع اول همان  $CO_2$  محلول در آب دریاست. ولی منبع کربن مورد نیاز برای تشکیل کربنات‌های نوع دوم متفاوت بوده احتمالاً حاصل اکسیداسیون غیر هوازی متان بوده است. در مقاطع میکروسکوپی میکروبیال بایوفیلیم و پیریت اتی ژنیک مشاهده شده که می‌تواند بر این موضوع صحه بگذارد. وجود ۴ نمونه دارای ایزوتوپ کربن منفی و متفاوت با ۳۴ نمونه دیگر را می‌توان به این صورت تفسیر کرد که سیالات کانی ساز از طریق گسلها و شکستگیها به بخشهای سطحی تر صعود کرده و باعث رسوب کربنات‌ها با مقادیر ایزوتوپی منفی در بعضی از لایه های رسوبی شده اند.

## منابع

- Chen, Y., Matsumoto, R., Paull, K., Ussler III, W., Lorenson, T., Hart, P., Winters, W., **2007**. Methane derived authigenic carbonates from the northern Gulf of Mexico and their relation to gas hydrates, Geological Survey of Norway, Leiv Eirikssons vei 39, NO-7491 Trondheim, Norway.
- Colwell, F., Matsumoto, R., Reed, **2004**. A review of the gas hydrates, geology, and biology of the Nankai Trough Chemical Geology 205 ,391– 404.
- Gulin, B., Polikarpov, G., Egorov, N., **2003**. The age of microbial carbonate structures grown at methane seeps in the Black Sea with an implication of dating of the seeping methane. Marine Chemistry 84. .PP.67– 72.
- Jorgenson, N. O. **1992**. " Methane derived carbonate cementation of Holocene marine sediments from kattegat" , Cont. Shelf Res. 12, 1209-1218.
- Kastner, M., **2001**. Gas hydrates in convergent margins: formation, occurrence, geochemistry, and global significance. Natural Gas Hydrates: Occurrence, Distribution and Detection. Geophysical Monograph, vol. 124. American Geophysical Union, Washington, DC, pp. 67–86.
- Lein, A., Pimenov, N., Guillou, N. C. , Martin, J.-M., Lancelot, C., Rusanov, I., Yusupov, S., Miller, Yu., and Ivanov, M., **2002**. Seasonal Dynamics of the Sulphate Reduction Rate on the North-western Black Sea Shelf. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 54, PP. 385–401.
- Mazzini, A., Ivanov, M.K., Parnell, J., Stadnitskaia, A., Cronin, B.T., Poludetkina, E., Mazurenko, L., van Weering, T.C.E., **2004**. Methane-related authigenic carbonates from the Black Sea: geochemical characterisation and relation to seeping fluids. Marine Geol., 212 ,pp.153– 181.
- Muralidhar, k., Mazumdar, A., Karisiddaiah, S. M., Borole, D. V. and Ramalingeswara Rao, B., **2006**. Evidences of methane-derived authigenic carbonates from the sediments of the Krishna–Godavari Basin, eastern continental margin of India, National Institute of Oceanography, CURRENT SCIENCE, VOL. 91, NO. 3, 10.
- Naehr, T.H., Eichhubl, P., Orphan, V.J., Hovland, M., Paull, C.K., Ussler III, W., Lorenson, T.D., Greene, H.G., **2007**. Authigenic carbonate formation at hydrocarbon seeps in continental margin sediments: A comparative study. Deep-sea Research Part II 54, 1268–1291.
- Pohlman, J.W., Ruppel, C., Hutchinson, D.R., Downer, R., Coffin, R.B., **2008**. Assessing sulfate reduction and methane cycling in a high salinity pore water system in the northern Gulf of Mexico, Marine and Petroleum Geology 25 .pp. 942–951.
- Rack, F., 2003. "Methane Hydrates: An Earth System Science Perspective", Capitol Hill Oceans Week 2003 Rayburn House Office Building -Washington, D.C.
- Ruppel, C. and Kinoshita, M. **2000**. " Fluid Methane and energy flux in an active margin gas hydrate province, offshore Costa Rica", Earth planet.Sci. Lett. 179(1), 153-165.

