

**Quantification of methane fluxes and authigenic
carbonate formation at cold seeps along the
continental margin offshore Costa Rica:
A numerical modeling approach**

**DISSERTATION
zur Erlangung des Doktorgrades
an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel**

vorgelegt von

Deniz Karaca

Kiel 2011

Referent:Prof. Dr. Klaus Wallmann
Koreferent:.....PD. Dr. Mark Schmidt
Tag der mündlichen Prüfung:28.01.2011
Zum Druck genehmigt:..... 11.02.2011

Der Dekan

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Doktorarbeit selbständig und ohne Zuhilfenahme unerlaubter Hilfsmittel erstellt habe. Weder diese noch eine ähnliche Arbeit wurde an einer anderen Abteilung oder Hochschule im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegt, veröffentlicht oder zur Veröffentlichung vorgelegt. Ferner versichere ich, dass die Arbeit unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft entstanden ist.

Deniz Karaca

*Canım annem ve babam
Şükran ve Ender Karaca'ya
Sizi çok seviyorum*

Acknowledgements

First of all I would like to express my gratitude to Dr. Christian Hensen for valuable discussions and recommendations as well as his encouraging and personal guidance, which have provided a good basis for the present thesis.

I am very thankful to my supervisor Prof. Dr. Klaus Wallmann for his detailed and constructive comments which greatly improved this thesis. His wide knowledge and his logical way of thinking have been of great value for me. I also would like to thank PD Dr. Mark Schmidt for acting as a co-referee for this dissertation.

I owe my most sincere gratitude to Dr. Ingo Klaucke and Tina Schleicher for providing me very useful data and for their constant help and extensive discussions.

I wish to extend my thanks for all those who gave me untiring help and support during my work, especially my sincere thanks are due to Dr. Başak Kısakürek and Nur Demir as well as to my colleagues and friends in IFM-GEOMAR and SFB-574.

I also appreciate the indispensable support by Dr. Roger Luff and Dr. Matthias Haeckel concerning the handling of C.CANDI during my first steps in transport reaction modeling.

Finally, my deep and sincere gratitude are due to my parents for their love, support and encouragement.

Deniz Karaca
December, 2010

Table of contents

Abstract	iii
Kurzfassung	v

Chapter I.

General Introduction

I.1. Diagenetic processes in marine sediments	2
I.1.1. Methanogenesis	3
I.1.2 Sulfate reduction and anaerobic oxidation of methane	4
I.1.3. Authigenic carbonate precipitation.....	6
I.2. Transport processes of methane	7
I.3. Cold seep areas along the Costa Rica fore arc	8
I.4. Thesis outline	10
References	11

Chapter II.

Controls on authigenic carbonate precipitation at cold seeps along the convergent margin off Costa Rica

Abstract.....	19
II.1. Introduction.....	21
II.2. Study Area	22
II.3. Sampling Techniques and Chemical Analysis.....	24
II.4. Model Description and Methodology	25
II.5. Results and Discussion	30
II.5.1. Numerical modeling of measured data	30
II.5.1.1. Advection rates, methane turnover and AOM.....	35
II.5.1.2. Precipitation of authigenic carbonates	36
II.5.2. Systematics of calcium carbonate precipitation	40
II.5.3. Quantification of CaCO ₃ accumulation at cold seeps.....	43
II.5.4. Fluxes of TCO ₂ and TA across the sediment-water interface.....	45
II.6. Conclusions	48
Acknowledgements	49
References	50

Chapter III.**Quantification of dissolved methane discharge at mud mounds offshore Costa Rica**

Abstract	57
III.1. Introduction	59
III.2. Study Area	60
III.3. Material and Methods.....	62
III.4. Model set-up.....	65
III.5. Results	68
III.5.1. Seafloor observations	68
III.5.2. Modeling of advection rates and methane turnover	70
III.5.2.1. Mound 11	71
III.5.2.2. Mound 12	71
III.5.3. Estimation of regional methane release	76
III.6. Discussion	80
III.6.1. Upward advection and AOM	80
III.6.2. Estimation of methane emission at Mound 11 and Mound 12.....	81
III.6.3. Methane emission compared to other mud volcanoes	83
III.7. Conclusions	86
References	87

Chapter IV.**Quantification of methane emission at bacterial mats offshore Costa Rica**

Abstract	91
IV.1. Introduction.....	93
IV.2. Study Area.....	94
IV.3. Material and Methods	96
IV.4. Reaction-transport model.....	97
IV.5. Results and discussion	100
IV.5.1. Seafloor observations.....	100
IV.5.2. Porewater geochemistry	102
IV.5.2.1. Transport of dissolved species	103
IV.5.2.2. Upward fluid flow velocities.....	107
IV.5.3.3. AOM efficiency and methane turnover	108
IV.5.3. Methane release at bacterial mats	109
IV.6. Conclusions.....	112
References	113

Abstract

The expulsion of liquids, gases and fluids at continental margins covers a wide range of processes including not only mud volcanism, mud diapirism and gas flares, but also continuously seeping methane-rich fluids leading to cold vent sites and even outbursts of over-pressured gases. Seepage of fluids frequently leads to precipitation of authigenic carbonates that modify sedimentary processes along the margin, and finally, the fluids constitute the energy source for a number of diverse and complex ecosystems. During the last two decades, researchers gained significant knowledge about the impact of fluid seepage on local ecosystems and the biogeochemical processes that result in carbonate formation via the anaerobic oxidation of methane (AOM). However, all the knowledge was gained in different areas and geological settings of the world ocean but left a regional gap in our knowledge about seeps at the continental margin offshore Costa Rica. Those processes including authigenic carbonate precipitation, quantification of the impact of fluid seepage and methane budgets are documented in the present thesis.

Chapter II presents comprehensive results from five cold seep structures at the Costa Rican continental margin addressing the relationship between fluid advection, dissolved calcium concentrations in upward migrating fluids, and authigenic calcium carbonate precipitation. A numerical transport-reaction model was used to determine rates of AOM, CaCO_3 precipitation, and benthic fluxes of solutes. Production of carbonate alkalinity and formation of authigenic carbonates is most intense at intermediate flow rates ($3\text{-}40\text{ cm a}^{-1}$) and reduced under low and high flux conditions (0.1 and 200 cm a^{-1}). Systematic model runs showed that high Ca concentrations in ascending fluids enhance the rate of authigenic carbonate production at moderate flow rates leading to an almost quantitative fixation of deeply derived Ca in authigenic carbonates. Hence, CaCO_3 precipitation is not only controlled by Ca diffusing into the sediment from bottom water, but also by the Ca concentration in ascending fluids. Based on average precipitation rates deduced from the systematic model runs the global Ca-fixation at cold seeps ($\sim 2 \cdot 10^{10}\text{ mol Ca a}^{-1}$) suggesting that cold seeps are most likely not of key importance with respect to Ca cycling in the ocean.

Chapter 3 comprises the quantitative estimates of dissolved methane discharge from well-studied mud mounds (Mound 11 and Mound 12) at the submarine section of the Costa Rica fore-arc combining geochemical and geoaoustic data. The study is supported by 75 kHz sidescan sonar data, pore-water analysis and visual sea-floor observations by remotely operated vehicle (ROV). A numerical transport reaction model was applied to determine dissolved methane fluxes considering AOM and upward fluid flow. Model results reveal that a significant portion of methane from greater depth is discharged into the bottom water only at high fluid flow velocities that are not sufficiently moderate to allow for AOM. The overall amount of dissolved methane released from the entire mud mounds into the water column was moderate with a discharge of $0.36 \cdot 10^6 \text{ mol a}^{-1}$ at Mound 11 whereas it was calculated as $0.58 \cdot 10^6 \text{ mol a}^{-1}$ at Mound 12. Compared to other active cold seeps (mainly mud volcanoes), mud mounds at the submarine section of the Costa Rica fore arc do not represent a pathway for significant methane discharge from the seafloor.

Sea floor methane emissions from bacterial mat sites of a submarine slide at the Costa Rica continental margin are presented in Chapter IV. The estimates of methane fluxes into the water column are based on (i) detailed mapping in order to determine the abundance of seeps, and thus the spatial validity of the flux measurements; and (ii) application of numerical model to estimate the amount of methane that is transported into the bottom water. Model results illustrate that the majority of the studied seeps transport rather limited amount of methane into the water column due to medium to low advection rates (average 10 cm a^{-1}) allowing high methane consumption by AOM (average 45%) and limiting the methane discharge into the water column. Depth-integrated AOM rates ($56\text{-}1538 \text{ } \mu\text{mol CH}_4 \text{ cm}^{-2} \text{ a}^{-1}$) are comparable with the values reported at other very active vents sites, suggesting that the Quepos Slide should be regarded as one of the most active sites at the seafloor. The overall amount of dissolved methane released from the entire bacterial mat sites into the water column is determined as $0.56 \cdot 10^6 \text{ mol a}^{-1}$. This conservative estimate, relying on rather accurate determinations of sea floor methane fluxes out of bacterial mats emphasizes the importance of submarine slides as sites of natural methane seepage.

Kurzfassung

Die Freisetzung von Fluiden an Kontinentalrändern resultiert in Phänomenen wie Schlammvulkanismus, aufsteigenden Gasblasen in der Wassersäule, dem Auftreten von kalten Quellen sowie der spontanen Freisetzung großer Gasmengen durch im Untergrund erzeugten Überdruck. Der Aufstieg von Fluiden führt häufig zur Bildung authigener Karbonate, welche sedimentäre Prozesse an Kontinentalrändern entscheidend beeinflussen können. Ferner fungieren die Fluide als Energiequelle für diverse und komplexe Ökosysteme. In den vergangenen zwei Jahrzehnten haben Wissenschaftler wichtige Erkenntnisse darüber gewonnen, wie die Freisetzung von Fluiden am Meeresboden und die durch anaerobe Methanoxidation (AMO) induzierte authigene Karbonatbildung, submarine Ökosysteme beeinflussen können. Diese Erkenntnisse wurden in unterschiedlichen Gebieten mit unterschiedlichen geologischen Rahmenbedingungen erzielt. Der Kontinentalrand von Costa Rica fand dabei keine Berücksichtigung. Folglich beschäftigt sich die vorliegende Arbeit mit unterschiedlichen Aspekten der authigenen Karbonatbildung vor Costa Rica, der anaeroben Methanoxidation und der Methanfreisetzung an den kalten Quellen vor Costa Rica.

Kapitel 2 behandelt auf Grundlage eines umfassenden Datensatzes den Zusammenhang zwischen Fluidaufstiegsgeschwindigkeit, der Kalziumkonzentration im Porenwasser und der Fällung authigener Karbonate an kalten Quellen am Kontinentalrand von Costa Rica. Ein numerisches Transport-Reaktions-Modell wurde angewendet, um AMO-Raten, Fällungsraten für Kalziumkarbonat sowie benthische Stoffflüsse zu bestimmen. Die Produktion von Karbonatalkalinität und die Fällung authigener Karbonate sind bei mittleren Aufstiegsgeschwindigkeiten ($3\text{-}40\text{ cm a}^{-1}$) am intensivsten, bei niedrigen und hohen Aufstiegsgeschwindigkeiten (0.1 und 200 cm a^{-1}) jedoch reduziert. Systematische Modellläufe haben gezeigt, dass hohe Kalziumkonzentrationen in den aufsteigenden Fluiden bei mittleren Aufstiegsgeschwindigkeiten die Karbonatfällungsrate erhöhen, so dass das aus der Tiefe aufsteigende Kalzium fast vollständig in authigene Karbonate eingebaut wird. Die CaCO_3 -Fällung wird damit nicht nur von dem aus dem Bodenwasser ins Sediment diffundierenden Kalzium, sondern auch von der Kalziumkonzentration im aufsteigenden Fluid bestimmt. Durchschnittliche Fällungsraten, die aus systematischen Modellläufen abgeleitet wurden, zeigen, dass die Kalziumfixierung an kalten Quellen scheinbar nicht von großer Bedeutung für den ozeanischen Kalziumkreislauf ist.

Kapitel 3 beschäftigt sich mit der auf geochemischen und geoakustischen Methoden gestützten, quantitativen Abschätzung der Methanfreisetzung an zwei kalten Quellen (Mound 11 und Mound 12) am Kontinentalrand von Costa Rica. Die Studie basiert auf 75 kHz Seitenansichtsonar- und Porenwasseranalysen sowie auf visuellen Meeresbodenbeobachtungen, welche mit Hilfe eines ferngesteuerten Unterwasserfahrzeugs durchgeführt wurden. Ein numerisches Transport-Reaktions-Modell, welches AMO und aufwärtsgerichteten Fluidtransport berücksichtigt, wurde angewandt, um Methanflüsse zu bestimmen. Die Modellergebnisse zeigen, dass nur bei hohen Fluidaufstiegs- und Fluidabstiegs-geschwindigkeiten die AMO-Aktivität unterbunden wird und signifikante Methanmengen ins Bodenwasser entweichen können. Die Gesamtmengen des an in die Wassersäule abgegebenen Methans war moderat und betrug $0.36 \cdot 10^6 \text{ mol a}^{-1}$ an Mound 11 und $0.58 \cdot 10^6 \text{ mol a}^{-1}$ an Mound 12. Verglichen mit anderen aktiven kalten Quellen (v.a. Schlammvulkane), stellen jene am Kontinentalrand von Costa Rica keine signifikante Methanquelle in der Wassersäule dar.

In Kapitel 4 wird die Freisetzung von Methan aus Bakterienmatten an submarinen Rutschungen vor Costa Rica untersucht. Dies basiert auf (i) detaillierten Kartierungen welche die Verteilung kalter Quellen und damit die räumliche Anwendbarkeit der Flussmessungen dokumentieren; und (ii) der Anwendung eines numerischen Modells, um die Menge des ins Bodenwasser transportierten Methans zu bestimmen. Die Modellergebnisse zeigen, dass die meisten kalten Quellen nur geringe Mengen Methan in die Wassersäule transportieren, was mit den mittleren bis geringen Fluidaufstiegs- und Fluidabstiegs-geschwindigkeiten (durchschnittlich 10 cm a^{-1}) und dem daraus resultierenden intensiven Methanverbrauch durch AMO (durchschnittlich 45 %) zusammen hängt. Tiefenintegrierte AMO-Raten ($56\text{-}1538 \text{ } \mu\text{mol CH}_4 \text{ cm}^{-2} \text{ a}^{-1}$) am Quepos-Slide sind vergleichbar mit Werten anderer sehr aktiver kalter Quellen, weswegen diese Rutschung als besonders aktiv anzusehen ist. Die Gesamtmenge des an Bakterienmatten abgegebenen gelösten Methans beträgt $0.56 \cdot 10^6 \text{ mol a}^{-1}$. Diese konservative Abschätzung, welche auf relativ exakten Methanflussbestimmungen an Bakterienmatten basiert, unterstreicht die Bedeutung von submarinen Rutschungen als natürliche Gasquellen am Meeresboden.