



论文

南海东北部陆坡天然气水合物分解释放成因的有孔虫碳同位素轻值事件

庄畅, 陈芳*, 程思海, 陆红锋, 吴聪, 曹珺, 段琥

国土资源部海底矿产资源重点实验室, 广州海洋地质调查局, 广州 510075

* 通讯作者, E-mail: zhchenfang66@21cn.com

收稿日期: 2016-02-17; 接受日期: 2016-04-25; 网络版发表日期: 2016-09-18

国家自然科学基金项目(批准号: 41372012)、国家专项课题南海天然气水合物成矿理论及分布预测研究项目(编号: GZH201100305-06-02)和国土资源部海底矿产资源重点实验室开放基金项目(编号: KLMMR-2013-A-32)资助

摘要 2013 年中国地质调查局广州海洋地质调查局对南海北部实施第二次天然气水合物钻探并成功钻获可视天然气水合物实物样品, 共有五个站位获取沉积物岩芯. 本文对其中的 GMGS2-08 站位沉积物开展有孔虫同位素分析研究, 以了解天然气水合物地质系统有孔虫的碳同位素特征及其对甲烷释放的响应. GMGS2-08 岩芯沉积物中顶空气甲烷浓度最高达到 $39300 \mu\text{mol L}^{-1}$, 气态烃 $\delta^{13}\text{C}$ 值在 -69.4‰ ~ -72.3‰ PDB, 明确指示其为生物成因, 根据甲烷 δD 测试结果(-183‰ ~ -185‰ SMOW)可进一步判别为 CO_2 还原型微生物气. 同位素分析结果显示 GMGS2-08 站位所获得的岩芯中共出现 5 期有孔虫碳同位素轻值事件, 有孔虫 $\delta^{13}\text{C}$ 值明显低于南海冰期-间冰期的正常变化区间, 底栖 *Uvigerina peregrina* 出现 -15.85‰ PDB 的 $\delta^{13}\text{C}$ 极轻值, 浮游 *Globigerinoides ruber* 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值同样低至 -5.68‰ PDB. 电镜扫描发现 $\delta^{13}\text{C}$ 负偏层位有孔虫壳体经历后期成岩改造被自生碳酸盐所充填, 有孔虫壳体的成岩矿化程度与埋深并不相关. 与有机碳的相关性计算表明有机质的厌氧氧化对底栖有孔虫的 $\delta^{13}\text{C}$ 组成影响微弱, 意味着有孔虫的 $\delta^{13}\text{C}$ 异常负偏可能主要来源于甲烷厌氧氧化成因的次生碳酸盐的叠加影响. GMGS2-08 岩芯记录中有孔虫 $\delta^{13}\text{C}$ 负异常和 $\delta^{18}\text{O}$ 正异常的耦合性是地质历史时期研究区天然气水合物分解释放的重要证据.

关键词 天然气水合物, 碳同位素, 有孔虫, 南海, 台西南盆地

1 引言

天然气水合物是在低温、高压环境下由以甲烷为主的烃类气体分子与水分子组成的类冰结晶化合物,

主要赋存于陆地永久冻土带和陆缘海洋沉积物中. 全球天然气水合物蕴藏的甲烷资源总量约为 $2.1 \times 10^{16} \text{m}^3$, 相当于全球已探明传统化石燃料碳总量的两倍(Kvenvolden, 1993). 当压力、温度梯度超过水

中文引用格式: 庄畅, 陈芳, 程思海, 陆红锋, 吴聪, 曹珺, 段琥. 2016. 南海东北部陆坡天然气水合物分解释放成因的有孔虫碳同位素轻值事件. 中国科学: 地球科学, 46: 1334–1348, doi: 10.1360/N072015-00392
英文引用格式: Zhuang C, Chen F, Cheng S H, Lu H F, Wu C, Cao J, Duan X. 2016. Light carbon isotope events of foraminifera attributed to methane release from gas hydrates on the continental slope, northeastern South China Sea. Science China Earth Sciences, 59: 1981–1995, doi: 10.1007/s11430-016-5323-7

合物的稳定域, 海底地层中以水、碳氢化合物、硫化物和细粒沉积物为主要成分的低温流体以喷出或渗漏方式释放到海水中(Judd和Hovland, 2007).

有孔虫碳同位素负偏移是地质记录中天然气水合物分解释放的重要证据之一, 这是由于水合物甲烷极轻的碳同位素信号会影响周围水体中的溶解无机碳(Dissolved Inorganic Carbon, DIC). 生物成因甲烷的 $\delta^{13}\text{C}$ 极负偏, 通常在 -50‰ ~ -110‰ (PDB标准, 下同); 热成因甲烷则具有 -30‰ ~ -50‰ 的典型值, 甚至高于 -20‰ (Peckmann和Thiel, 2004). 有孔虫受贫 ^{13}C 的甲烷源碳影响可引起碳酸钙壳体 -2‰ ~ -4‰ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 负偏(Sen Gupta等, 1997; Rathburn等, 2000; Martin等, 2004; Hill等, 2004). 据此, 第四纪沉积物中的水合物分解事件相继被发现, 如秘鲁外海(Wefer等, 1994)、北太平洋加利福尼亚岸外(Kennett等, 2000; Keigwin, 2002)、格陵兰海陆架边缘(Smith等, 2001; Millo等, 2005a, 2005b)、印度尼西亚岸外(Wiedicke和Weiss, 2006)、日本外海(Ohkushi等, 2005; Uchida等, 2008)、白令海(Cook等, 2011)、挪威陆缘(Hill等, 2012)和北大西洋西Svalbard群岛边缘(Panieri等, 2014). 甚至存在于更早的地史记录中, 包括新元古代(Kennedy等, 2008)、侏罗纪(Hesselbo等, 2000; Padden等, 2001)、白垩纪(Jahren等, 2001)和晚古新世(Katz等, 1999). 这些研究指向甲烷释放到底层水体, 由于浮游有孔虫壳体可能受自生碳酸盐的改造, 甲烷气流能否贯穿上层水体影响涉及表层海水仍存在质疑, 底栖有孔虫碳同位素的异常负偏可作为地质历史时期天然气水合物分解释放的一个有效指标.

南海天然气水合物地质系统的有孔虫研究开展相对较晚(卢苗安等, 2002; 向荣等, 2012; 曹超和雷怀彦, 2012; Wang等, 2013; 陈芳等, 2014; 庄畅等, 2015), 究其原因主要受调查设备、取样技术以及样品的限制. 2013年6~9月, 国土资源部中国地质调查局、广州海洋地质调查局联合荷兰FUGRO国际集团、英国GEOTEK公司, 使用M/V REM Etive钻探船对南海北部实施第二次天然气水合物钻探(GMGS2航次), 在紧邻珠江口盆地东部的台西南盆地中部隆起附近地区水深664~1420m范围内钻探13个站位, 钻取岩芯最大深度为213.55m. 其中5个站位获取了大量的层状、块状、结核状、脉状及分散状等多种类型的天然气水合物实物样品, 水合物饱和度介于45~100%, 水

合物中甲烷气体含量超过99%(张光学等, 2014; Zhang等, 2015). 这为我们研究天然气水合物地质系统中有孔虫的稳定同位素特征提供了极为难得的机会, 本文选取钻探区GMGS2-08站位(图1), 通过分析有孔虫壳体碳同位素组成的影响因素, 尝试探讨有孔虫碳同位素负偏记录中的原生信号和次生信号以及对水合物甲烷分解释放的响应.

2 地质背景

南海是西太平洋最大的边缘海之一, 位于 107° ~ 118°E 及 5° ~ 22°N , 总体上为一北东向展布的菱形盆地, 面积约 $3.5\times 10^6\text{km}^2$, 平均水深1000m以上(杨涛等, 2013). 南海东北部陆坡区覆盖了台西南盆地、东沙群岛、珠江口盆地和笔架南盆地的部分地区, 水深范围200~3000m, 地质发展历史中经历了板内裂陷-边缘拗陷的两大演化阶段. 中生代末-新生代早期受西太平洋板块构造作用的影响, 该区陆缘基底拉张, 形成一系列NE-NNE向断裂和断陷. 新生代中晚期由于南海海盆扩张, 断裂和断陷转化为断拗和拗陷, 甚至局部形成逆冲构造(郭依群等, 2010; 郭黛黛等, 2013). 区内断裂构造十分发育, 部分断裂自基底延伸至海底, 有利于深部热成因裂解气和上新世-更新世生物成因气向上远距离输送(Li等, 2013). 此外, 区域内还发育大量的泥底辟构造, 断层和泥底辟构成了南海东北部陆坡水合物系统的含气流体运移通道(龚跃华等, 2008). 目前区内已发现多处似海底反射面(Bottom Simulating Reflector, BSR)发育区(姚伯初, 2007).

台西南盆地位于东沙群岛以东地区, 早白垩世末以及渐新世-早中新世的南海两次扩张演化过程中, 处于古太平洋边缘的浅海环境, 发育了较厚的海相沉积. 中中新世至上新世, 南海第三次扩张期间发生大规模沉降运动, 南海东北部陆坡形成了巨厚沉积(以海相沉积为主)(Lin等, 2009). 钻探区位于台西南盆地的中部隆起区附近, 西邻台湾峡谷, 东接澎湖峡谷, 所处海域海底地形地貌复杂(图1), 海槽、海谷、海山、陡崖、斜坡、冲刷沟和海丘等各种构造地貌或地质体发育. 台西南盆地的中部隆起紧邻盆地的南北拗陷, 盆地拥有中生界、古新统-始新统、上新统-中中新统、上中新统-更新统共4套气源岩, 有机

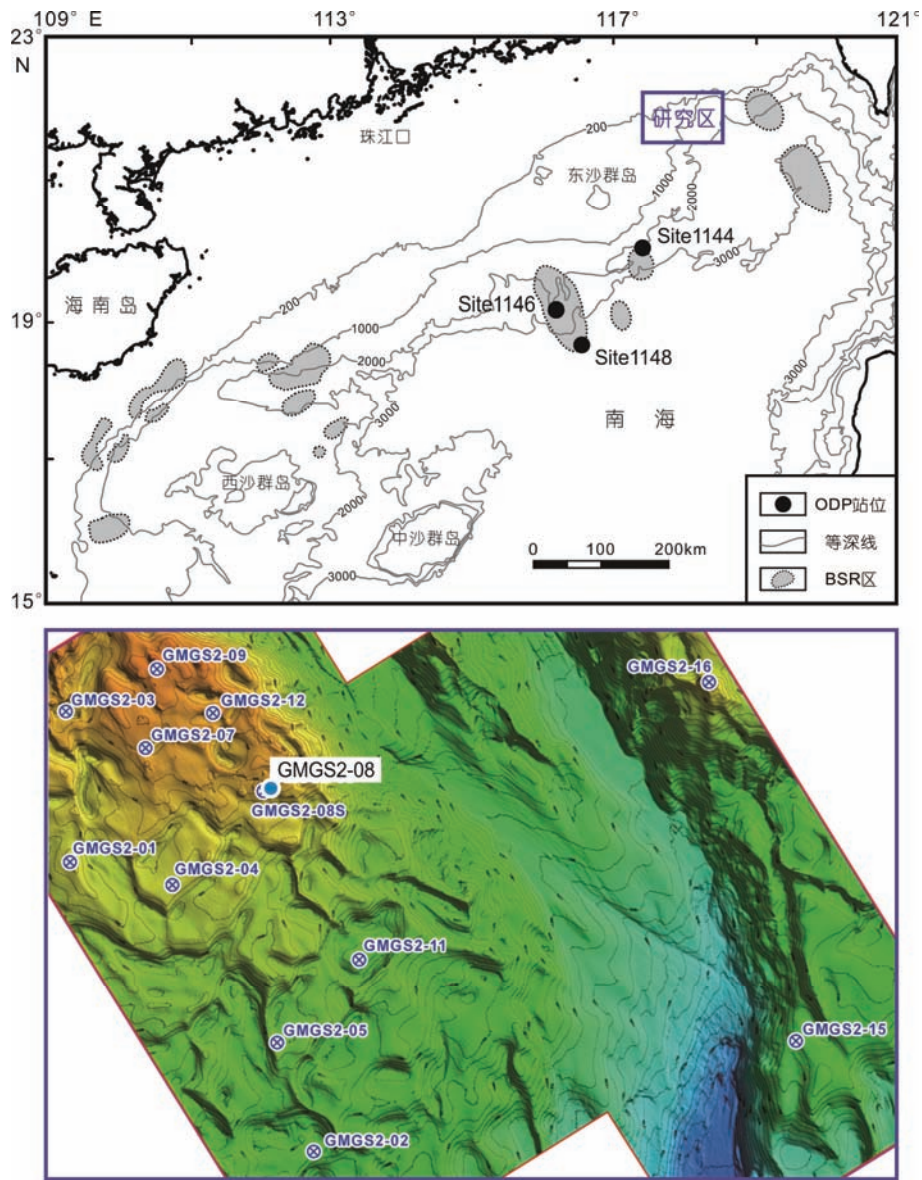


图1 南海东北部陆坡钻探区 GMGS2-08 站位位置

BSR 表示似海底反射面区域; Site1144, 1146, 1148 指示南海 ODP184 航次钻探站位. 据 Zhang 等(2015)和杨涛等(2013)修改

质成熟度高, 为水合物的生成提供了良好的气源条件. 研究区水合物藏主要赋存于上中新统(张光学等, 2014).

3 样品采集与分析方法

GMGS2航次天然气水合物钻探区位于南海东北部东沙陆坡区, 钻孔取样位置和钻探区地形地貌见图1. 项目设计五个站位(GMGS2-05、GMGS2-07、

GMGS2-08、GMGS2-09和GMGS2-16)获取沉积物岩芯样, 由于实际需要等原因, 钻探主要在关键和部分控制层段钻取岩芯. 本文研究的GMGS2-08站位水深801m, 由08B、08C、08G、08E和08F五个钻孔组成(图2), 岩芯最大深度93.84mbsf(meters below seafloor, 表示海底以下以米为单位的深度, 下同). 合并各钻孔的岩性描述如下: (1) 上部沉积物以灰绿色粉砂质粘土为主, 局部发育浅黄色自生碳酸盐结核, 9~23mbsf层段为脉状或薄层状水合物, 横向分布

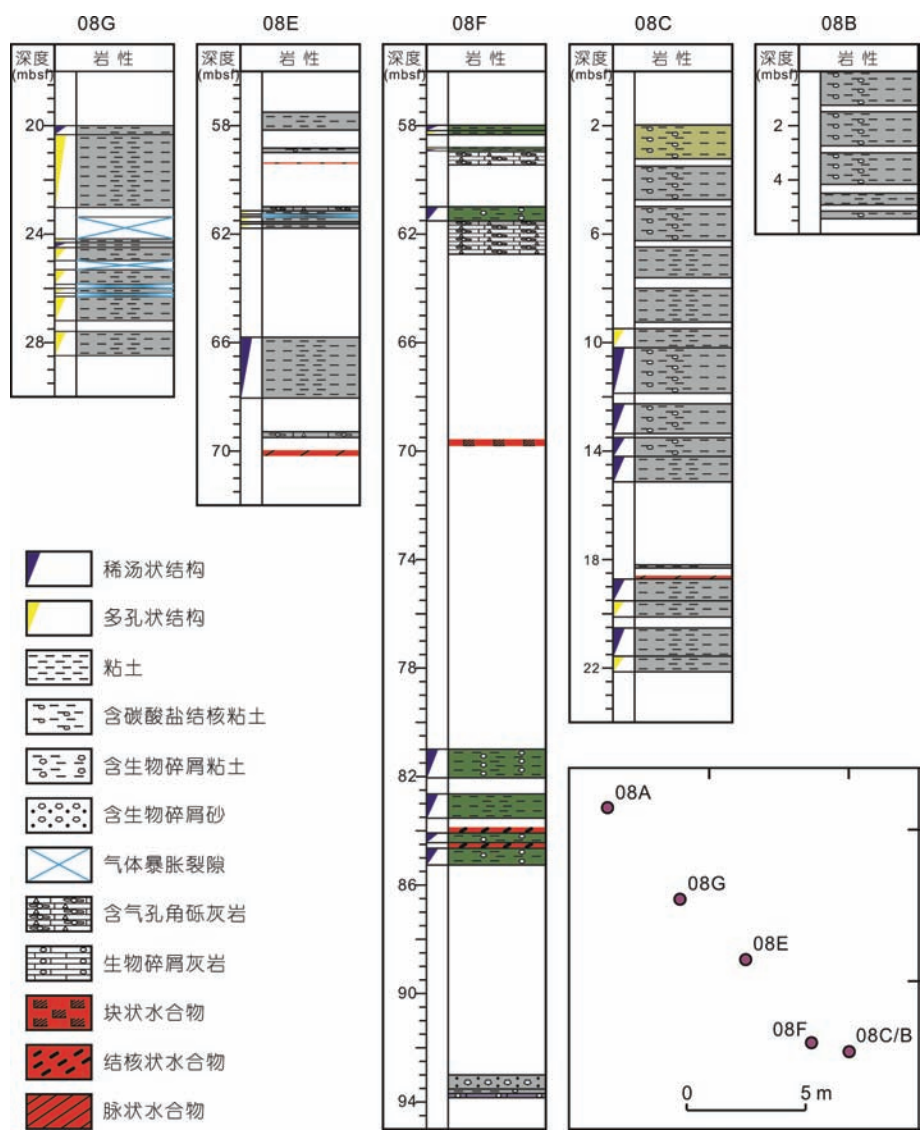


图 2 GMGS2-08 站位 08G、08E、08F、08C 和 08B 钻孔岩性及其位置

岩芯空白区域表示未取芯, 灰绿色部分指示沉积物颜色. 据 Zhang 等(2015)修改

范围相对较宽; (2) 中部58~63mbsf层段发育生物碎屑灰岩、浅灰色泥质角砾碳酸盐岩及含气孔角砾灰岩, 角砾含量超过70%, 基质为浅灰色自生碳酸盐岩细小角砾和方解石微晶沉淀, 碳酸盐岩块中发育孔洞和结晶良好的方解石层或方解石脉; (3) 下部66~94mbsf层段主要为粉砂质粘土, 69~86mbsf层段发育厚层块状、瘤状或脉状水合物, 横向分布范围相对较窄, 08F钻孔底部出现0.5m厚的灰紫色生物碎屑岩, 与上覆灰色粉砂质粘土沉积明显不一致, 可能由浊流所形成(张光学等, 2014; Zhang等, 2015).

岩芯到达钻探船甲板后, 现场完成沉积物孔隙水和顶空烃类气体测试分析. 顶空气中的气体主要包括游离气以及部分吸附烃和水溶烃, 对天然气水合物的赋存具有直接的指示意义(黄霞等, 2010), 可用于计算硫酸盐-甲烷反应界面(Sulfate Methane Interface, SMI)深度. 用特制容器取4mL沉积物样品置于26mL的玻璃瓶中, 盖上聚四氟乙烯瓶塞和铝质瓶盖, 用封盖器密封. 加入5mL NaCl饱和溶液后, 将玻璃瓶在50℃下加热30min, 待样品冷却至室温以后, 采用Agilent MicroGC 3000A型气相色谱仪进行测试.

另外使用Tedlar真空气袋采集含水合物层保压样品的顶空气体并且低温保存, 运送至广州海洋地质调查局实验测试所后, 通过Agilent 6890N型气相色谱仪和Thermo Fisher MAT-253气体稳定同位素质谱仪进行烃类气体含量和稳定同位素分析。

对有孔虫的稳定同位素分析样品进行加密, 底栖有孔虫测试样品282个, 浮游有孔虫测试样品53个。分析前先通过光学显微镜和扫描电镜(Tescan Vega II LMU)对岩芯进行全面观察, 部分层位有孔虫壳体成岩矿化程度较高, 壳体表面因大量自生碳酸盐结晶沉淀而显粗糙泛黄。对部分个体进一步破碎检查, 显示有孔虫壳内被自生碳酸盐、黄铁矿或粘土矿物所充填(图3)。为减少自生矿物对同位素信号来源的干扰影响, 尽量要求用于同位素分析的有孔虫壳体必须

表面光洁且保存完整、壳缘清晰锐利。从0.25~0.50mm粒级中挑取浮游有孔虫*Globigerinoides ruber*与底栖有孔虫*Uvigerina peregrina*壳体各5~10枚。加入适量无水酒精(浓度为 $\geq 99.7\%$), 在超声波清洗器(Branson 200)中振荡清洗10~15s, 根据化石状况重复清洗数次, 倒去浊液后置于约60℃的烘箱中烤干, 然后放入碳酸盐制备装置(Kiel III)的样品瓶中, 在70℃下经磷酸溶解释放出CO₂, 在Finnigan MAT252稳定同位素质谱仪测定氧碳同位素比值。本次同位素测试的有孔虫壳体未经过酸淋滤处理, 测试分析在同济大学海洋地质国家重点实验室完成, $\delta^{18}\text{O}$ 的标准偏差为0.07‰, $\delta^{13}\text{C}$ 的标准偏差为0.04‰, 测试结果通过国际标样NBS19与国际PDB尺度进行衔接。

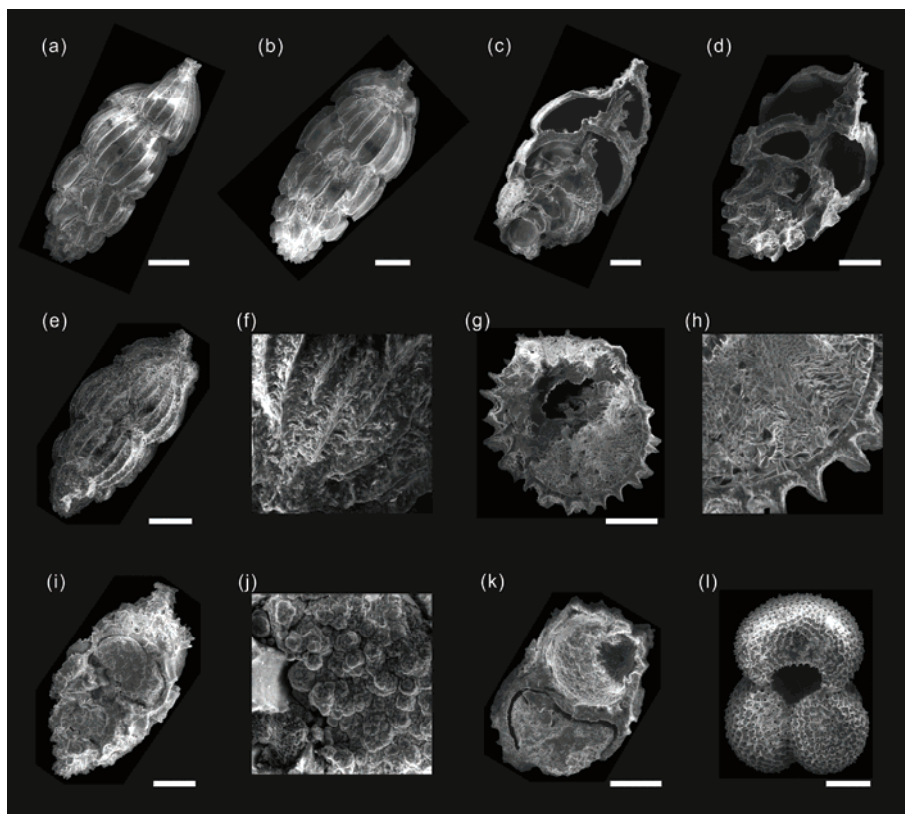


图3 GMGS2-08 站位有孔虫 *Uvigerina peregrina* 和 *Globigerinoides ruber* 的电镜扫描照片

(a) *U. peregrina*, 08C, 9.50~9.65mbsf, 壳缘清晰锐利, 未受后期成岩改造; (b) *U. peregrina*, 08G, 24.65~24.77mbsf, 壳体保存完好; (c) *U. peregrina*, 08B, 3.95~4.00mbsf, 壳内未被自生矿物充填; (d) *U. peregrina*, 08E, 66.65~66.70mbsf, 壳内未被自生矿物充填; (e) *U. peregrina*, 08C, 10.10~10.25mbsf, 壳体受后期成岩改造; (f) 图(e)局部放大, 壳面自生碳酸盐附生; (g) *U. peregrina*, 08B, 1.95~2.00mbsf, 壳内自生碳酸盐充填; (h) 图(g)局部放大, 刀韧状自生方解石; (i) *U. peregrina*, 08C, 3.85~3.90mbsf, 壳内自生黄铁矿充填; (j) 图(i)局部放大, 莓球状黄铁矿; (k) *U. peregrina*, 08B, 5.35~5.40mbsf, 壳内粘土矿物充填; (l) *G. ruber*, 08C, 11.20~11.35mbsf, 壳壁微孔附着自生碳酸盐颗粒。图中比例尺代表100 μm

4 讨论与结果

4.1 顶空烃类气体组分特征

GMGS2-08 站位顶空烃类气体分析结果如表 1 所示, 沉积物中甲烷气体含量极高, 顶空气甲烷浓度最高达到 39300 $\mu\text{mol L}^{-1}$, 未检测出乙烷、丙烷等气体. 甲烷三个明显的含量高峰分别出现在岩芯 18.03、58.67 和 82.65 mbsf 处, 峰值分别为 33350、19700 和 39300 $\mu\text{mol L}^{-1}$. 9.50 mbsf 处甲烷含量大幅下降, 指示该站位 SMI 界面深度较浅. 岩芯 17.89~18.50 mbsf 段 (含水合物层的保压样品, 室内分析) 气态烃 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-69.4\sim-72.3\text{‰}$, 明确指示生物成因气. 先前南海 ODP184 航次钻探发现 1144 站、1146 站和 1148 站沉积物中甲烷气体含量异常 (Shipboard Scientific Party, 2000; 曹超等, 2010) (表 2), 1144 站尤其丰富但并未发现天然气水合物, 后续调查证实上述三个站位位于神狐和东沙海域 BSR 发育区内 (图 1). 通过对比可以

看出, GMGS2-08 站位顶空气甲烷分布特征与 ODP 1144 站相似, 然而 GMGS2-08 站位沉积物中甲烷含量要高一个数量级以上, 两者均具有微生物气的典型特征. ODP1146 站和 1148 站则呈现明显不同的分布特征, 岩芯上部数百米深沉积物中甲烷含量很低, 而随深度增加甲烷含量有逐渐上升的趋势, 并且在岩芯底部层段出现乙烷、丙烷等重烃组分, 表明沉积物中的烃类气体可能更多地来自深部或者沿断层侧向迁移的热解气 (王建桥等, 2005).

现有的研究显示世界上大多数天然气水合物是由微生物气组成, 如布莱克海岭、南海海槽和水合物脊等 (Matsumoto 等, 2000; Wasada 和 Uchida, 2002). 微生物成因的甲烷可由二氧化碳还原生成, 也可由醋酸根发酵形成. 根据甲烷中氢来源不同的原理, Matsumoto 等 (2000) 利用水合物甲烷的氢同位素组成进一步判别微生物成因的方式. 通过二氧化碳还原形成的甲烷氢同位素值 δD 一般高于 -250‰ (SMOW

表 1 GMGS2-08 站位沉积物顶空烃类气体组分及其同位素测试结果^{a)}

深度(mbsf)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰, PDB)	δD (‰, SMOW)	CH_4 ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	C_2H_6 ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	备注
1.50	—	—	BD	BD	
3.00	—	—	BD	BD	
3.50	—	—	BD	BD	
4.50	—	—	BD	BD	
5.00	—	—	1100	BD	
6.50	—	—	3500	BD	
8.00	—	—	2500	BD	
9.50	—	—	100	BD	
11.00	—	—	7900	BD	
15.00	—	—	11300	BD	
17.89	-69.8	-184	28440	BD	
18.03	-70.0	-183	33350	BD	
18.18	-69.4	-185	29060	BD	保压样
18.34	-72.3	-185	31740	BD	
18.50	-69.9	-184	32550	BD	
19.50	—	—	1300	BD	
20.50	—	—	3100	BD	
26.36	—	—	7400	BD	
57.83	—	—	2500	BD	
58.26	—	—	BD	BD	
58.67	—	—	19700	BD	
61.56	—	—	6900	BD	
67.30	—	—	9900	BD	
82.65	—	—	39300	BD	
84.63	—	—	21100	BD	
93.61	—	—	10700	BD	

a) BD, Below Detection, 表示含量低于检出限下限; “—”表示未进行检测分析

表 2 南海 ODP184 航次 1144、1146 和 1148 站位沉积物顶空烃类气体含量^{a)}

站位	深度(mbsf)	CH ₄ (μmol L ⁻¹)	C ₂ H ₆ (μmol L ⁻¹)	C ₃ H ₈ (μmol L ⁻¹)	C ₁ /(C ₂ +C ₃)
1144 水深 2037 m	12.90	225	BD	BD	>50000
	20.90	3640	BD	BD	
	49.40	2269	BD	BD	
	68.40	1398	BD	BD	
	95.40	896	BD	BD	
	142.82	526	BD	BD	
	199.90	347	BD	BD	
	245.80	726	BD	BD	
	293.80	1062	BD	BD	
	340.50	1809	BD	BD	
	398.20	1270	<0.1	BD	
1146 水深 2091 m	446.01	102	BD	BD	2412 647 316
	17.90	0.36	BD	BD	
	84.40	0.45	BD	BD	
	141.40	0.54	BD	BD	
	198.40	1.16	BD	BD	
	275.10	18	BD	BD	
	371.40	443	BD	BD	
	467.50	1206	BD	BD	
	505.70	1077	0.45	BD	
	563.20	3804	5.76	0.12	
1148 水深 3294 m	601.70	251	0.71	0.08	17 17 12 10
	14.73	0.21	BD	BD	
	90.80	0.14	BD	BD	
	186.30	0.37	BD	BD	
	282.50	0.31	BD	BD	
	378.70	0.25	BD	BD	
	462.50	2.38	BD	BD	
	525.50	9.51	0.42	0.16	
	580.30	25.38	1.11	0.43	
	641.00	12.03	0.67	0.32	

a) C₁ 表示甲烷, C₂ 表示乙烷, C₃ 表示丙烷. 数据引自文献 Shipboard Scientific Party(2000), 并经过换算

标准,下同),典型值为(-191±19)‰;而由醋酸根发酵形成的甲烷,其δD值通常低于-250‰,一般为-355~-290‰(黄霞等,2010).将GMGS2-08岩芯顶空气样品δD和δ¹³C的测试结果进行投图(图4),结果显示所有数据点均落在CO₂还原型微生物气的范围内.CO₂可能来源于地层深处腐殖质的降解,而后CO₂由产甲烷菌还原为CH₄,并且通过流体输导体系向上运移,最终在地层浅部聚集形成天然气水合物藏.

4.2 有孔虫稳定同位素特征

GMGS2-08岩芯氧同位素测试结果(图5)显示,底栖有孔虫 *Uvigerina peregrina* 的 δ¹⁸O 值在 2.66~3.85‰变化,平均值3.42‰;其中08C岩芯段出

现多个 δ¹⁸O 突然变重的峰值,正偏幅度介于 0.34~0.58‰.浮游有孔虫 *Globigerinoides ruber* 的 δ¹⁸O 值在-2.76~-0.62‰变化,平均值-1.36‰.由于钻探过程中岩芯顶部缺失,结合有孔虫氧同位素记录,GMGS2-08站位全新统地层不完整.

从底栖有孔虫碳同位素曲线(图5)上可以看出,在GMGS2-08站位所获得的岩芯中共出现五期δ¹³C异常负偏事件.08B岩芯中*U. peregrina*的δ¹³C值变化剧烈,可识别出第Ⅰ、Ⅱ期δ¹³C轻值事件;最轻值-15.85‰出现在0.58mbsf处,最高值-0.85‰位于0.48mbsf处,两者相比负偏幅度高达-15‰;08B岩芯段δ¹³C平均值低至-5.10‰,其负偏程度在GMGS2-08站位最为强烈.08C岩芯*U. peregrina*的δ¹³C值显示三

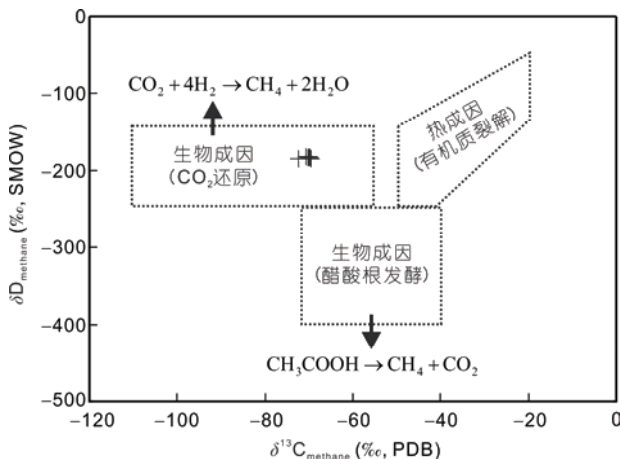


图4 GMGS2-08 站位沉积物顶空气甲烷的碳和氢同位素值投点图

据黄霞等(2010)修改

个明显偏负的层段, 对应第 I、II、III 期 $\delta^{13}\text{C}$ 轻值事件, 三个阶段谷值 -9.12‰ 、 -12.17‰ 和 -9.41‰ 分别位于 2.38、3.88 和 10.18 mbsf 处, 该段最高值 -0.71‰ 出现在 5.48 mbsf 位置. 08G 岩芯 *U. peregrina* 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值在 -0.95‰ ~ -1.71‰ 窄幅波动, 平均值为 -1.32‰ . 08E 和 08F 岩芯取芯率较低, 08E 岩芯中 *U. peregrina* 的 $\delta^{13}\text{C}$ 最轻值 -8.39‰ 出现在 61.08 mbsf 处, 这是能够识别的第 IV 期 $\delta^{13}\text{C}$ 轻值事件, 最重值 -0.55‰ 位于 58.89 mbsf 处, 与最轻值相比负偏达 -7.84‰ . 08F 岩芯 *U. peregrina* 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值介于 -0.38‰ ~ -2.11‰ , 平均值为 -1.06‰ , 岩芯底部出现的 $\delta^{13}\text{C}$ 快速负偏移很可能属于第 V 期 $\delta^{13}\text{C}$ 异常负偏事件.

本次研究的浮游有孔虫同位素分析样品的间距较大, 与底栖有孔虫相比较碳同位素总体呈现出相近的变化趋势(图5). 08B 岩芯 *G. ruber* 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值在 1.30‰ ~ -5.68‰ 范围内宽幅变化, 平均值为 -2.40‰ ; 最低值 -5.68‰ 出现在 1.58 mbsf 处, 而同一位置 *U. peregrina* 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值仅为 -3.14‰ ; 相反, 08B 岩芯 2.58 mbsf 处 *G. ruber* 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -2.42‰ , 而 *U. peregrina* 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值低至 -8.00‰ . 08C 岩芯 *G. ruber* 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值介于 1.09‰ ~ -4.13‰ , 显著负偏层位出现在 10.18~14.58 mbsf 岩芯段. 08G 岩芯 *G. ruber* 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值在 1.22‰ ~ -0.59‰ 窄幅变化, 平均值为 0.85‰ , 该岩芯段浮游和底栖有孔虫碳同位素的变化趋势相对不一致. 08E 和 08F 岩芯未进行浮游有孔虫稳定同位素测试.

4.3 有孔虫碳同位素轻值事件成因探讨

有孔虫壳体的碳同位素组成受到多种因素的叠加影响. 大量观察事实表明, 在冰期-间冰期旋回中, 冰期时有孔虫的 $\delta^{13}\text{C}$ 值比间冰期明显偏轻, 这是由于冰期时陆地植被面积缩小, 大量的 ^{12}C 进入海洋中, 造成冰期时海水平均 $\delta^{13}\text{C}$ 变轻 (Sarnthein 和 Tiedemann, 1990; Shackleton 等, 1995; 吴永华等, 2014), 因此有孔虫的 $\delta^{13}\text{C}$ 值大致记录了海水中总溶解无机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 组成的冰期-间冰期尺度的周期性变化. 这一现象同样存在于南海 (Wei 等, 2006), 从南海北部 SO50-31KL 和南海南部 MD97-2151 岩芯底栖有孔虫 *Cibicides wuellerstorfi* 的 $\delta^{13}\text{C}$ 记录可以看出, 南海北部 MIS 5 期以来 $\delta^{13}\text{C}$ 的变化范围为 0.3‰ ~ -0.7‰ , 变化幅度近 1‰ , 南海南部 MIS 6 期以来 $\delta^{13}\text{C}$ 在 0.3‰ ~ -0.9‰ 变化, 变化幅度约 1.2‰ . 然而, GMGS2-08 岩芯一系列有孔虫 $\delta^{13}\text{C}$ 轻值事件中 $\delta^{13}\text{C}$ 的变化幅度最高可达 15‰ , 底栖 *Uvigerina peregrina* 的 $\delta^{13}\text{C}$ 出现 -15.85‰ 的极轻值, 浮游 *Globigerinoides ruber* 的 $\delta^{13}\text{C}$ 亦低至 -5.68‰ , 即使考虑到生命效应 (vital effect) 对不同属种间同位素分馏结果的影响 (Shackleton 等, 1995), 也无法用冰期-间冰期的碳同位素变化来解释.

通常底栖有孔虫 $\delta^{13}\text{C}$ 值更容易受周围微环境的影响, 能有效反映孔隙水或底层水 DIC 的碳同位素特征 (Hill 等, 2004; Millo 等, 2005a; Mackensen 等, 2006), 故天然气水合物地质系统中底栖有孔虫的碳同位素是对甲烷渗漏活动有明显指示意义的重要指标 (向荣等, 2010). 当海底面的温压条件产生改变, 超过水合物储藏的临界值, 会引起水合物失稳分解释放出甲烷气体, 大量的甲烷气体在沉积物硫酸盐还原带 (Sulfate Reduction Zone, SRZ) 与孔隙水中 SO_4^{2-} 发生甲烷厌氧氧化反应 (Anaerobic Oxidation of Methane, AOM): $\text{CH}_4 + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{HS}^- + \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$, 从而致使同位素轻碳的甲烷转化为 HCO_3^- 进入浅表层海底溶解无机碳池 (图6). 如加利福尼亚湾 Guaymas 盆地甲烷冷泉中, 表层 0~4 cm 沉积物中孔隙水 DIC 的 $\delta^{13}\text{C}$ 低至 -2.9‰ ~ -35.8‰ (Paull 等, 2007). 在挪威岸外的麻坑内部同样观测到活动甲烷气流, 甲烷通量高达 $0.30\text{~}0.54\text{ mol m}^{-2}\text{ a}^{-1}$, 在海底面以下 0.4~0.5 m 的硫酸盐甲烷转换带中, 沉积物孔隙水 DIC 的最高浓度为 $19.4\text{~}21.5\text{ mmol L}^{-1}$, 对应出现 $\delta^{13}\text{C}$ 最低可达 -52.3‰

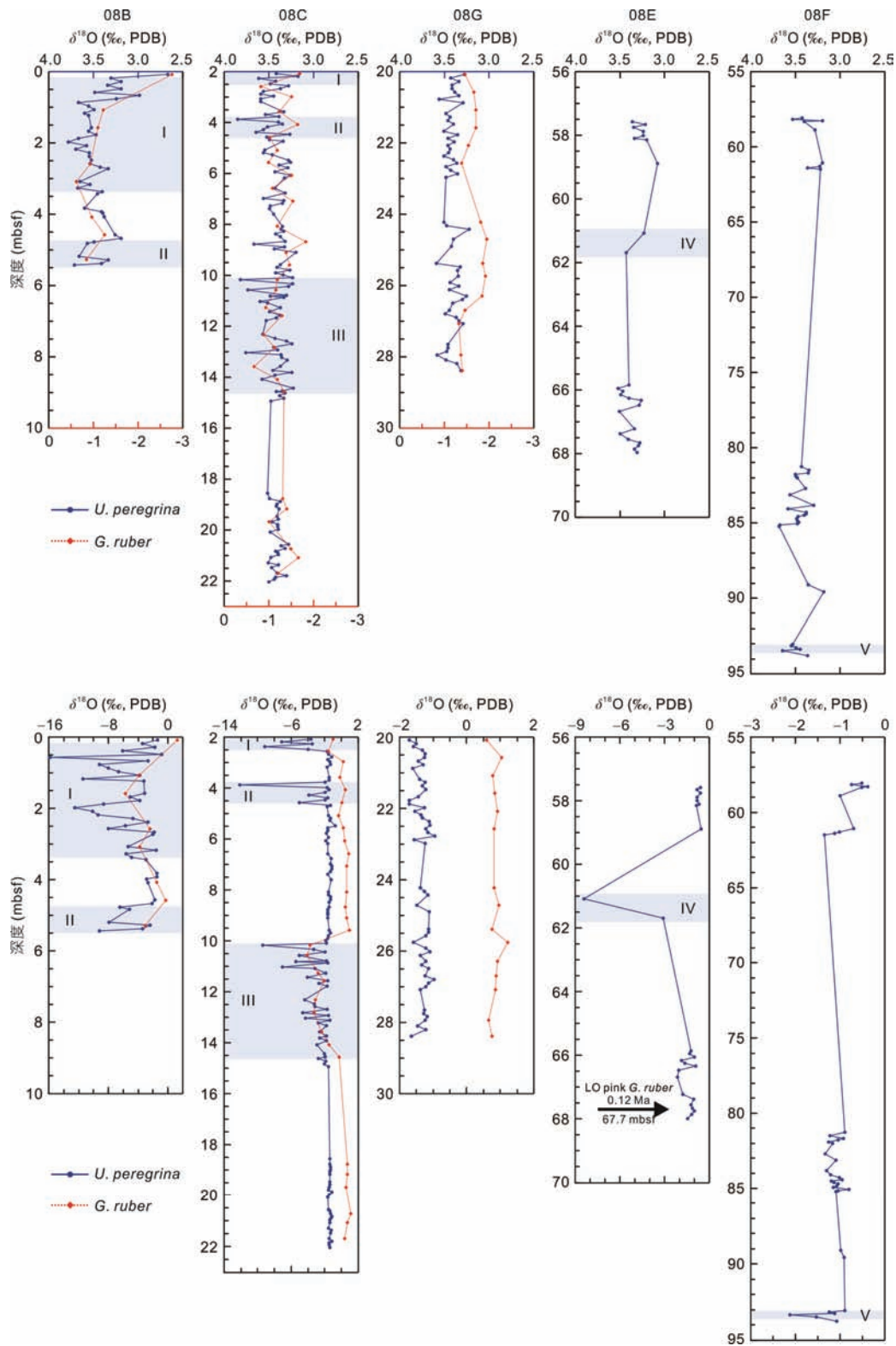


图5 GMGS2-08 站位 08B、08C、08G、08E 和 08F 钻孔有孔虫氧碳同位素记录

阴影区域指示有孔虫 $\delta^{13}\text{C}$ 轻值事件, 箭头指示生物地层事件

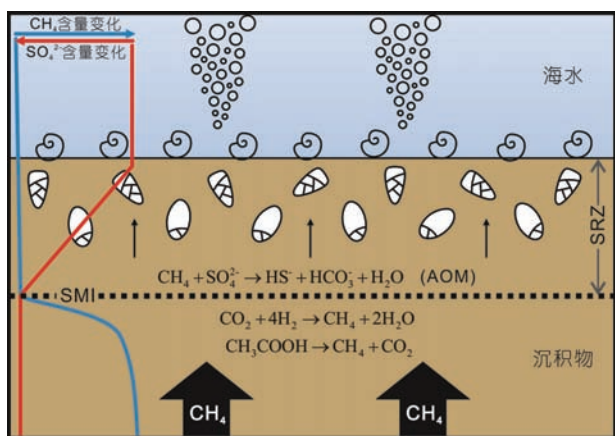


图6 甲烷厌氧氧化对底栖有孔虫影响过程示意图

据 Kennett 等(2000)和 Borowski 等(1999)修改

-54.6‰(Chen等, 2010). 这种轻 $\delta^{13}\text{C}$ 的DIC有可能经生理过程被吸收进入底栖有孔虫的碳酸钙壳体中而记录下来, 这一原理已经被越来越多的研究发现所证实. 墨西哥湾甲烷渗漏区(Sen Gupta等, 1997)和巴伦支海陆坡泥火山甲烷喷溢口内(Mackensen等, 2006)均观察到活体底栖有孔虫 $\delta^{13}\text{C}$ 显著负偏的现象. 在对东北太平洋水合物脊的研究中, Hill等(2004)发现活体底栖有孔虫单体的 $\delta^{13}\text{C}$ 值介于-0.4~-5.9‰, 单种的 $\delta^{13}\text{C}$ 平均值在-1.28~-5.64‰, 表明渗漏区活体底栖有孔虫的 $\delta^{13}\text{C}$ 组成受高浓度甲烷源碳的影响.

然而, 同样在俄勒冈外海水合物脊区, Torres等(2003)发现在高浓度硫化物的甲烷喷溢区内存在丰富的底栖有孔虫*Uvigerina peregrina*, 活体有孔虫并没有与 $\delta^{13}\text{C}$ 极轻的孔隙水达到分馏平衡而出现明显偏负, 化石壳体的 $\delta^{13}\text{C}$ 却显著负偏, 据此认为死亡壳体上沉淀的自生碳酸盐可能是造成底栖有孔虫 $\delta^{13}\text{C}$ 负偏的直接原因. 由此可见, 在甲烷冷泉研究中环境地质等局地因素不能被忽视. 在俄勒冈海岸古近系地层的研究中, Torres等(2010)进一步利用Mg/Ca比值等地球化学指标示踪有孔虫壳体的次生矿化对其同位素组成的改造, 并指出在扫描电镜下无法完全观察到次生碳酸盐的交代迹象, 有孔虫壳体的成岩改造不只是存在于地层层序的形成过程, 在古冷泉活动的重建中必须充分考虑. Millo等(2005a)在西南格陵兰海柱状沉积物的研究中, 通过扫描电镜发现 $\delta^{13}\text{C}$ 负偏层位的底栖和浮游有孔虫壳体表面有明显的自生碳酸盐颗粒附生, 通过酸淋滤去除壳体次生

碳酸盐和壳体间的比对实验, 显示有孔虫壳体的 $\delta^{13}\text{C}$ 组成中有80~90%来自原生碳酸钙壳体($\delta^{13}\text{C}$ 值介于0~-4‰), 10~20%来自次生碳酸盐($\delta^{13}\text{C}$ 值介于-9~-50‰), 推测两者 $\delta^{13}\text{C}$ 负偏的成因与底层水升温引发甲烷水合物不稳定分解释放密切相关. 日本外海陆坡数个活塞柱状样的研究显示, 对应冰期的层位中浮游和底栖有孔虫的 $\delta^{13}\text{C}$ 同时出现明显的负偏移, 其中底栖*Uvigerina akitaensis*的 $\delta^{13}\text{C}$ 值在-1.6~-6.8‰, 浮游*Neoglobobulimina pachyderma*的 $\delta^{13}\text{C}$ 值在-1.6~-10.2‰范围内, 与未负偏层位的有孔虫相比, 这些壳体受后期成岩改造而呈黄褐色, 经酸淋滤处理后表明自生碳酸盐形成之前的浮游和底栖有孔虫的 $\delta^{13}\text{C}$ 同样比正常沉积明显偏负, 并且认为可能与板块边界地震相关的水合物分解事件有关(Ohkushi等, 2005; Uchida等, 2008). 最近对取自西Svalbard群岛陆缘麻坑23.5ka BP以来的沉积物岩芯研究发现5期底栖有孔虫 $\delta^{13}\text{C}$ 负偏事件, *Cassidulina neoteretis*最低达-17.4‰, 远低于正常海洋沉积0~-1‰的变化区间, 有孔虫壳体经过氧化-还原标准处理程序去除隐晶质自生碳酸盐后 $\delta^{13}\text{C}$ 仍显负异常, 指示阵发性甲烷散逸事件, 并将其归因于多个地质过程共同控制水合物甲烷的气源供应(Panieri等, 2014).

众所周知, 在广阔的海洋中持续发生碳酸盐溶解作用: $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$. 一般来说, 海洋沉积物中碳酸盐的保存取决于陆源碎屑物输入、钙质生物生产力和溶解作用. 现代南海北部的区域性碳酸盐溶跃面深度约为3000m(Chen等, 1997), 在溶跃面深度以浅的海域, 碳酸盐的溶解作用相对微弱. 当足够量的甲烷经AOM过程形成 HCO_3^- 注入溶解无机碳池, 会导致孔隙水中碱度升高和重碳酸盐过饱和(Millo等, 2005b; Chen等, 2010), 化学平衡逆向偏移, 即贫 ^{13}C 的自生碳酸盐结晶析出, 大规模释放者则如同南海台西南盆地发现的“九龙甲烷礁”(Han等, 2008; 韩喜球等, 2013). 以上生物化学过程似乎只存在于SMI界面之上的浅表层海底沉积物中, 并且与底栖有孔虫壳体的原生钙化过程可能是同时进行的(Panieri等, 2014), 在SMI界面以下的沉积过程几乎不发生影响, 因此无论是底栖有孔虫的原生碳酸钙壳体还是冷泉碳酸盐岩, 均记录了甲烷释放期间的重要信息, 一些学者逐渐把这种发现用于

重建地质时期的甲烷冷泉活动并与全球气候变化机制相联系(Kennett等, 2000; Millo等, 2005a; Paull等, 2007).

通过电镜扫描发现, GMGS2-08岩芯部分层位有孔虫壳体内部发育自生碳酸盐增生, 这在光学显微镜下难以被识别, 而且自生碳酸盐的生长方式和产出受底栖和浮游有孔虫房室内部结构的制约(Millo等, 2005a), 使得定量评估次生碳酸盐对有孔虫壳体碳同位素组成的贡献极为困难. Uchida等(2008)对日本外海冷泉区研究中, 根据 ^{13}C 和 ^{14}C 的同位素分馏平衡计算出浮游有孔虫的 $\delta^{13}\text{C}$ 组成中甲烷源碳(包括生物成因方解石和自生碳酸盐)的贡献达到8~22%, 而底栖有孔虫则为3~15%; 影响浮游有孔虫的甲烷 $\delta^{13}\text{C}$ 值在-24~-68‰, 影响底栖有孔虫的甲烷 $\delta^{13}\text{C}$ 值在-40~-108‰. 在对挪威陆缘Storegga滑坡大型活活塞柱状样的研究中, Hill等(2012)假定有孔虫壳体含有5%的自生碳酸盐包衣(authigenic coating, $\delta^{13}\text{C}$ 平均值-34.1‰), 那么引起有孔虫-2‰的 $\delta^{13}\text{C}$ 负偏需要-0.4‰的原生 $\delta^{13}\text{C}$ 信号, 引起-6‰的 $\delta^{13}\text{C}$ 负偏则需要-4.6‰的原生 $\delta^{13}\text{C}$ 信号. 事实上, 现阶段仍无法精确评估自生碳酸盐在有孔虫壳体中的比重, 酸淋滤处理同样不能确保在不破坏原生壳体的情况下完全去除次生碳酸盐, 甚至可能产生额外的同位素分析误差, 需要借助更多的指标(例如Mg/Ca比值分析(Torres等, 2010))来区分有孔虫碳同位素负偏记录中的原生信号和次生信号.

GMGS2-08站位08G岩芯段(20.00~28.46mbsf)有孔虫 $\delta^{13}\text{C}$ 没有出现明显负偏, 底栖*U. peregrina*的 $\delta^{13}\text{C}$ 值介于-0.95~-1.71‰, 浮游*G. ruber*的 $\delta^{13}\text{C}$ 值介于1.22~0.59‰, 且有孔虫化石保存完好, 区别于岩芯 $\delta^{13}\text{C}$ 异常负偏的层位, 代表古冷泉活动静止的正常海洋沉积阶段. 需要指出的是, 08G岩芯段底栖和浮游有孔虫碳同位素的变化趋势相对不一致, 表明底栖有孔虫尤其是内生种的 $\delta^{13}\text{C}$ 组成受沉积物中有机质的影响. 有机碳在微生物作用下进行厌氧氧化反应: $2\text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow 2\text{HCO}_3^- + \text{HS}^- + \text{H}^+$, 生成的重碳酸盐影响孔隙水地球化学特征, 导致底栖有孔虫壳体 $\delta^{13}\text{C}$ 负偏移(Stott等, 2002). 然而东沙海域多个柱状样的顶空气甲烷、有机碳与孔隙水硫酸盐含量的变化关系研究显示, 岩芯硫酸盐急剧下降层位的有机碳含量并未出现对应的亏损变化, 表明有机质对东沙海域SMI

界面深度的影响不大, 而高含量的甲烷是SMI界面变化的主要控制因素(陆红锋等, 2012; 郭黛黛等, 2013). 计算结果进一步显示, GMGS2-08站位*U. peregrina*的 $\delta^{13}\text{C}$ 值与有机碳含量的相关性较低($R=-0.23$), 与有机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 值的相关性极微弱($R=0.07$), 充分说明在甲烷强烈渗漏的条件下, 有机质的厌氧氧化对底栖有孔虫的 $\delta^{13}\text{C}$ 组成影响有限, 并不是引起研究区底栖有孔虫 $\delta^{13}\text{C}$ 异常负偏的主导因素.

综上所述, 可以证实岩芯 $\delta^{13}\text{C}$ 异常负偏的层位有孔虫壳体表面和内部存在自生碳酸盐附生, 而在正常沉积阶段有孔虫壳体保存完好, 未发现自生碳酸盐充填, 有孔虫壳体次生矿化的程度与埋深并不相关. 据此, 有孔虫壳体的自生碳酸盐成岩改造和 $\delta^{13}\text{C}$ 异常负偏相一致, 其原因很可能是水合物分解释放时期, 在SMI界面之上发生一系列生物化学过程, 贫 ^{13}C 的甲烷源碳被活体底栖有孔虫的碳酸钙壳体所吸收结合, 而自生碳酸盐的增生则进一步导致化石壳体 $\delta^{13}\text{C}$ 负偏(Millo等, 2005b). GMGS2-08岩芯有孔虫所记录的 $\delta^{13}\text{C}$ 异常负偏可能主要来自次生碳酸盐的贡献, 其 $\delta^{13}\text{C}$ 组成受甲烷冷泉活动的控制.

4.4 天然气水合物多期分解释放事件

GMGS2-08站位所获得的岩芯中共出现5期底栖有孔虫 $\delta^{13}\text{C}$ 异常负偏, 指示研究区地质时期至少发生过5期天然气水合物分解释放事件(图5).

事件V位于08F岩芯段底部, *Uvigerina peregrina*的 $\delta^{13}\text{C}$ 最轻值为-2.11‰, 低于南海冰期-间冰期0~-1.8‰的正常变化范围(庄畅等, 2015), 由于取样已达全岩芯底部, 故可能是第V期甲烷释放事件的一部分.

事件IV很可能是GMGS2-08站位发现的最大规模的一次甲烷释放事件, 其证据是08F对应的岩芯段出现大量生物碎屑灰岩、泥质角砾碳酸盐岩和含气角砾灰岩($\delta^{13}\text{C}$ 值-43.05~-50.50‰, $\delta^{18}\text{O}$ 值2.97~5.66‰, 未发表数据), 08E岩芯深度相近的层位则发育薄层脉状水合物, 而GMGS2-08岩芯其它层位未出现如此可观的冷泉碳酸盐岩. 由于该段岩芯采集到的分析样品较少, $\delta^{13}\text{C}$ 最轻值为-8.39‰(61.08mbsf), 暗示有孔虫的 $\delta^{13}\text{C}$ 组成受次生碳酸盐的影响. 结合生物地层分析, 粉红色*Globigerinoides ruber*的末现面(Last Occurrence, LO)位于67.7mbsf, 该生物事件在印

度洋和太平洋大约发生在0.12Ma以前(Li等, 2005), 据此推测事件IV可能发生于MIS 5早期, 上覆层碳酸盐岩的U/Th测年结果(0.11~0.13Ma BP, 未发表数据)同样支持此推论. 南海北部ODP1144站(Bühring等, 2004)、08CF7岩芯(Wang等, 2013)以及南海南部NS93-5岩芯(卢苗安等, 2002)均记录了倒数第二次冰消期的 $\delta^{13}\text{C}$ 快速负偏事件, 表明这一时期海底甲烷大规模释放的活动在南海南北部陆坡海区均有发生. 其驱动机制可能是气候因素引起海平面的变化, 同时也不能排除MIS 6-5过渡期南海与西太平洋连通的通道全面打开, 西太平洋暖池海流的进入造成底层水增温的影响.

事件III出现在08C岩芯10.18~14.83mbsf段, 持续时间较长, $\delta^{13}\text{C}$ 值变化频繁且振幅较大, 指示甲烷冷泉的短暂阵发性释放. 值得注意的是, 在 $\delta^{13}\text{C}$ 快速负偏的层位, $\delta^{18}\text{O}$ 也出现突然变重的现象, 正偏幅度介于0.34~0.58‰(图7). 由于水合物在形成过程中优先结合富含 ^{18}O 的水体, 因此水合物的分解释放必然造成其周围孔隙水的 $\delta^{18}\text{O}$ 组成变重(Kvenvolden, 1993), 进而影响底栖有孔虫壳体(Mackensen等, 2006)和冷泉碳酸盐岩(Chen等, 2005)的氧同位素记录, 从另一角度证明GMGS2-08岩芯有孔虫的 $\delta^{13}\text{C}$ 异常负偏与水合物分解密切相关.

事件II和事件I在08C和08B岩芯均有发现, 尤

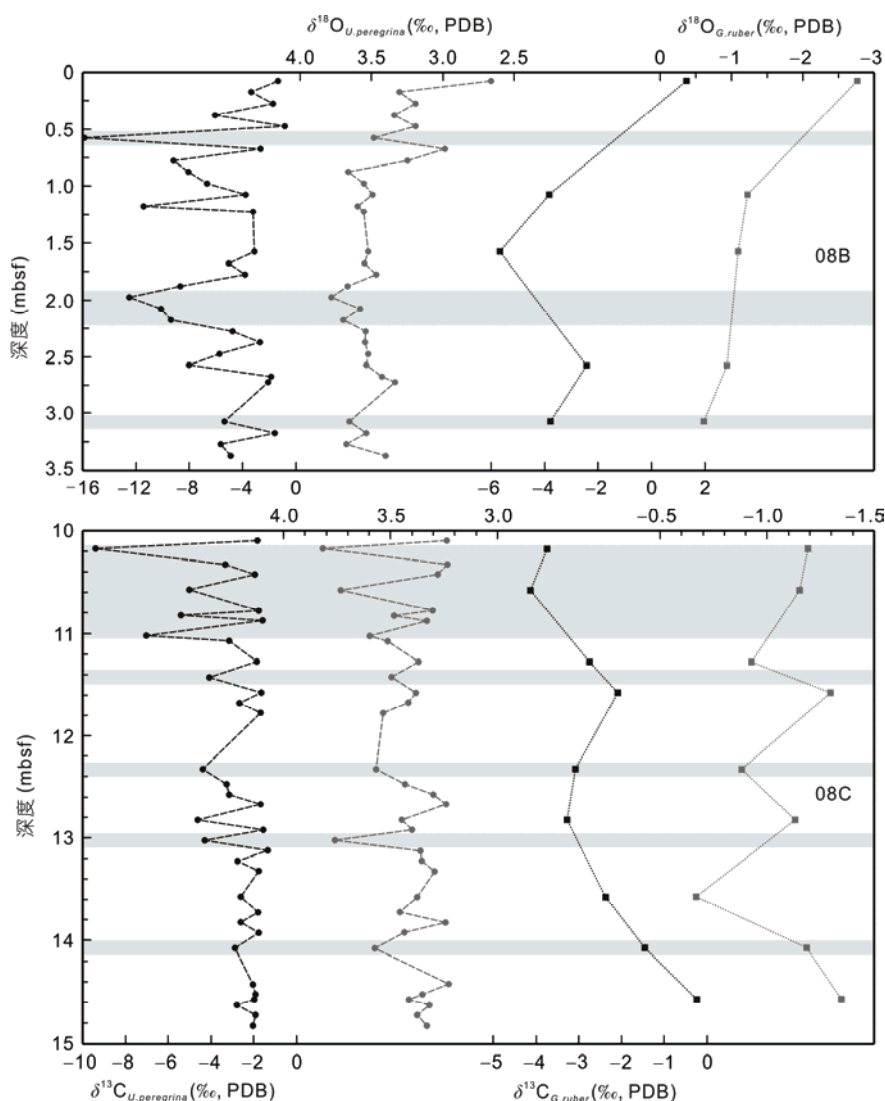


图7 GMGS2-08 岩芯记录中有孔虫 $\delta^{13}\text{C}$ 负异常和 $\delta^{18}\text{O}$ 正异常的耦合关系

其事件 I 接近岩芯顶部, 沉积物中局部发育浅黄色自生碳酸盐结核, 因此次生碳酸盐的叠加致使有孔虫壳体 $\delta^{13}\text{C}$ 达到 -15.85‰ 的极轻值. 有孔虫 $\delta^{13}\text{C}$ 的负偏程度和变化幅度是否能够反映甲烷释放的强度有待进一步的研究.

5 结论

(1) GMGS2-08站位沉积物中含有丰富的甲烷气体, 顶空气甲烷浓度最高达到 $39300\mu\text{mol L}^{-1}$. 气态烃 $\delta^{13}\text{C}$ 值在 $-69.4\text{‰}\sim-72.3\text{‰}$ PDB, 明确指示其为生物成因. 根据甲烷 δD 测试结果($-183\text{‰}\sim-185\text{‰}$ SMOW)可进一步判别为 CO_2 还原型微生物气. 水合物甲烷的碳同位素特征对有孔虫壳体和自生碳酸盐的碳同位素组成具有直接的影响.

(2) 通过电镜扫描发现GMGS2-08岩芯部分层位有孔虫壳体的表面和内部存在自生碳酸盐附生, 有孔虫壳体的成岩矿化程度与埋深并不相关. 同位素分析结果显示这些层位有孔虫 $\delta^{13}\text{C}$ 显著负偏, 与有机碳的相关性计算表明有机质的厌氧氧化对底栖有孔虫的 $\delta^{13}\text{C}$ 组成影响微弱, 说明有孔虫的 $\delta^{13}\text{C}$ 异常负偏可能主要来源于甲烷厌氧氧化成因的次生碳酸盐的叠加影响. 有孔虫 $\delta^{13}\text{C}$ 负异常和 $\delta^{18}\text{O}$ 正异常的耦合性可能是地质历史时期研究区天然气水合物分解释放的重要证据.

(3) GMGS2-08站位所获得的岩芯中共出现5期水合物分解释放事件, 有孔虫 $\delta^{13}\text{C}$ 值明显低于南海冰期-间冰期的正常变化区间. 其中, 事件V记录不完整. 事件IV很可能是最大规模的一次水合物分解事件, 并且发生在MIS 5早期. 事件III持续时间较长, $\delta^{13}\text{C}$ 值变化频繁且振幅较大, 指示水合物甲烷的短暂阵发性释放. 事件II和事件I受沉积物中局部发育自生碳酸盐结核的影响, 有孔虫壳体的碳同位素极负偏, 底栖 *Uvigerina peregrina* 出现 $\delta^{13}\text{C}$ 极轻值 -15.85‰ PDB, 浮游 *Globigerinoides ruber* 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值同样低至 -5.68‰ PDB.

致谢 GMGS2航次全体工作人员海上辛苦作业并完成岩芯采集和现场测试、同济大学海洋地质国家重点实验室成鑫荣老师进行有孔虫氧碳同位素分析以及三位审稿老师建设性的修改意见和建议, 在此一并致谢.

参考文献

- 曹超, 雷怀彦, 官宝聪, 柳浩然, 吴丽芳. 2010. 东沙海域沉积物有机碳、氮含量及其同位素分布特征对富甲烷环境指示意义. 厦门大学学报(自然科学版), 49: 838–844
- 曹超, 雷怀彦. 2012. 南海北部有孔虫碳氧同位素特征与晚第四纪水合物分解的响应关系. 吉林大学学报(地球科学版), 42(增刊): 162–171
- 陈芳, 庄畅, 张光学, 陆红锋, 段斌, 周洋, 苏新, 吴聪, 刘广虎. 2014. 南海东沙海域末次冰期异常沉积事件与水合物分解. 地球科学, 39: 1517–1526
- 龚跃华, 吴时国, 张光学, 王宏斌, 梁金强, 郭依群, 沙志彬. 2008. 南海东沙海域天然气水合物与地质构造的关系. 海洋地质与第四纪地质, 28: 99–104
- 郭依群, 李桂菊, 乔少华, 庄新国. 2010. 南中国海东沙海域水合物成藏动力学模拟. 现代地质, 24: 457–462
- 韩喜球, 杨克红, 黄永祥. 2013. 南海东沙东北冷泉流体的来源和性质: 来自烟囱状冷泉碳酸盐岩的证据. 科学通报, 58: 1865–1873
- 黄霞, 祝有海, 卢振权, 王平康. 2010. 南海北部天然气水合物钻探区烃类气体成因类型研究. 现代地质, 24: 577–580
- 陆红锋, 刘坚, 陈芳, 程思海, 廖志良. 2012. 南海东北部硫酸盐还原-甲烷厌氧氧化界面——海底强烈甲烷渗溢的记录. 海洋地质与第四纪地质, 32: 93–98
- 卢苗安, 马宗晋, 陈木宏, 隋淑珍. 2002. 倒数第二次冰消期西太平洋边缘海地区 $\delta^{13}\text{C}$ 值快速负偏事件及其成因. 第四纪研究, 22: 349–358
- 王建桥, 祝有海, 吴必豪, 方念乔. 2005. 南海ODP1146站位烃类气体地球化学特征及其意义. 海洋地质与第四纪地质, 25: 53–60
- 郭黛黛, 吴能友, 张美, 管红香, 付少英, 杨睿. 2013. 东沙海域SMI与甲烷通量的关系及对水合物的指示. 地球科学, 38: 1309–1320
- 吴永华, 石学法, 邹建军, 程振波, 王昆山, 葛淑兰, 石丰登. 2014. 鄂霍次克海东南部180 ka BP以来底栖有孔虫 $\delta^{13}\text{C}$ 轻值事件. 科学通报, 59: 1468–1476
- 向荣, 刘芳, 陈忠, 颜文, 陈木宏. 2010. 冷泉区底栖有孔虫研究进展. 地球科学进展, 25: 193–202
- 向荣, 方力, 陈忠, 张兰兰, 杜恕环, 颜文, 陈木宏. 2012. 东沙西南海域表层底栖有孔虫碳同位素对冷泉活动的指示. 海洋地质与第四纪地质, 32: 17–24
- 杨涛, 蒋少涌, 葛璐, 杨竞红, 吴能友, 张光学, 刘坚, 陈道华. 2013. 南海北部琼东南盆地HQ-1PC沉积物孔隙水的地球化学特征及其对天然气水合物的指示意义. 中国科学: 地球科学, 43: 329–338
- 姚伯初. 2007. 南海天然气水合物的形成条件和分布特征. 海洋石油, 27: 1–10
- 张光学, 梁金强, 陆敬安, 杨胜雄, 张明, 苏新, 徐华宁, 付少英, 匡增桂. 2014. 南海东北部陆坡天然气水合物藏特征. 天然气工业, 34: 1–10

- 庄畅, 陈芳, 程思海, 陆红锋, 周洋, 刘广虎. 2015. 南海北部天然气水合物远景区末次冰期以来底栖有孔虫稳定同位素特征及其影响因素. *第四纪研究*, 35: 422–432
- Borowski W S, Paull C K, Ussler III W. 1999. Global and local variations of interstitial sulfate gradients in deep-water, continental margin sediments: Sensitivity to underlying methane and gas hydrates. *Mar Geol*, 159: 131–154
- Bühning C, Sarnthein M, Erlenkeuser H. 2004. Toward a high-resolution stable isotope stratigraphy of the last 1.1 million years: Site 1144, South China Sea. In: Prell W L, Wang P, Blum P, Rea D K, Clemens S C, eds. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, Volume 184*. College Station, Texas, Ocean Drilling Program. 29
- Chen D F, Huang Y Y, Yuan X L, Cathles III L M. 2005. Seep carbonates and preserved methane oxidizing archaea and sulfate reducing bacteria fossils suggest recent gas venting on the seafloor in the Northeastern South China Sea. *Mar Petrol Geol*, 22: 613–621
- Chen M, Huang C, Wei K. 1997. 25000-year late Quaternary records of carbonate preservation in the South China Sea. *Paleogeogr Paleoclimatol Paleoecol*, 129: 155–169
- Chen Y, Ussler III W, Haflidason H, Lepland A, Rise L, Hovland M, Hjelstuen B O. 2010. Sources of methane inferred from pore-water $\delta^{13}\text{C}$ of dissolved inorganic carbon in Pockmark G11, offshore Mid-Norway. *Chem Geol*, 275: 127–138
- Cook M S, Keigwin L D, Birgel D, Hinrichs K. 2011. Repeated pulses of vertical methane flux recorded in glacial sediments from the southeast Bering Sea. *Paleoceanography*, 26: PA2210
- Han X, Suess E, Huang Y, Wu N, Bohrmann G, Su X, Eisenhauer A, Rehder G, Fang Y. 2008. Jiulong methane reef: Microbial mediation of seep carbonates in the South China Sea. *Mar Geol*, 249: 243–256
- Hesselbo S P, Gröcke D R, Jenkyns H C, Bjerrum C J, Farrimond P, Bell H S M, Green O R. 2000. Massive dissociation of gas hydrate during a Jurassic oceanic anoxic event. *Nature*, 406: 392–395
- Hill T M, Kennett J P, Valentine D L. 2004. Isotopic evidence for the incorporation of methane-derived carbon into foraminifera from modern methane seeps, Hydrate Ridge, Northeast Pacific. *Geochim Cosmochim Acta*, 68: 4619–4627
- Hill T M, Paull C K, Crister R B. 2012. Glacial and deglacial seafloor methane emissions from pockmarks on the northern flank of the Storegga Slide complex. *Geo Mar Lett*, 32: 73–84
- Jahren A H, Arens N C, Sarmiento G, Guerrero J, Amundson R. 2001. Terrestrial record of methane hydrate dissociation in the Early Cretaceous. *Geology*, 29: 159–162
- Judd A, Hovland M. 2007. *Seabed Fluid Flow: The Impact on Geology, Biology and the Marine Environment*. Cambridge: Cambridge University Press. 475
- Katz M E, Pak D K, Dickens G R, Miller K G. 1999. The source and fate of massive carbon input during the Latest Paleocene thermal maximum. *Science*, 286: 1531–1533
- Keigwin L D. 2002. Late Pleistocene-Holocene paleoceanography and ventilation of the Gulf of California. *J Oceanogr*, 58: 421–432
- Kennedy M J, Mrofka D D, von der Borch C. 2008. Snowball Earth termination by destabilization of equatorial permafrost methane clathrate. *Nature*, 453: 642–645
- Kennett J P, Cannariato K G, Hendy I L, Behl R J. 2000. Carbon isotopic evidence for methane hydrate instability during Quaternary interstadials. *Science*, 288: 128–132
- Kvenvolden K A. 1993. Gas hydrate-geological perspective and global change. *Rev Geophys*, 31: 173–187
- Li B, Jian Z, Li Q, Tian J, Wang P. 2005. Paleoceanography of the South China Sea since the middle Miocene: Evidence from planktonic foraminifera. *Mar Micropaleontol*, 54: 49–62
- Li L, Lei X, Zhang X, Sha Z. 2013. Gas hydrate and associated free gas in the Dongsha Area of northern South China Sea. *Mar Petrol Geol*, 39: 92–101
- Lin C, Lin A T, Liu C, Chen G, Liao W. 2009. Geological controls on BSR occurrences in the incipient arc-continent collision zone off southwest Taiwan. *Mar Petrol Geol*, 26: 1118–1131
- Mackensen A, Wollenburg J, Licari L. 2006. Low $\delta^{13}\text{C}$ in tests of live epibenthic and endobenthic foraminifera at a site of active methane seepage. *Paleoceanography*, 21: PA2022
- Martin J B, Day S A, Rathburn A E, Perez M E, Mahn C, Gieskes J. 2004. Relationships between the stable isotopic signatures of living and fossil foraminifera in Monterey Bay, California. *Geochem Geophys Geosyst*, 5: Q04004
- Matsumoto R, Uchida T, Waseda A, Uchida T, Takeya S, Hirano T, Yamada K, Maeda Y, Okui T. 2000. Occurrence, structure and composition of natural gas hydrate recovered from the Blake Ridge, Northwest Atlantic. In: Paull C K, Matsumoto R, Wallace P J, Dillon W P, eds. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, Volume 164*. College Station, Texas, Ocean Drilling Program. 13–28
- Millo C, Sarnthein M, Erlenkeuser H, Frederichs H. 2005a. Methane-driven late Pleistocene $\delta^{13}\text{C}$ minima and overflow reversals in the southwestern Greenland Sea. *Geology*, 33: 873–876
- Millo C, Sarnthein M, Erlenkeuser H, Grootes P M, Andersen N. 2005b. Methane-induced early diagenesis of foraminiferal tests in the southwestern Greenland Sea. *Mar Micropaleontol*, 58: 1–12
- Ohkushi K, Ahagon N, Uchida M, Shibata Y. 2005. Foraminiferal isotope anomalies from northwestern Pacific marginal sediments. *Geochem Geophys Geosyst*, 6: Q04005
- Padden M, Weissert H, de Rafelis M. 2001. Evidence for Late Jurassic release of methane from gas hydrate. *Geology*, 29: 223–226
- Panieri G, James R H, Camerlenghi A, Westbrook G K, Consolaro C,

- Cacho I, Cesari V, Cervera C S. 2014. Record of methane emissions from the West Svalbard continental margin during the last 23.500 yrs revealed by $\delta^{13}\text{C}$ of benthic foraminifera. *Glob Planet Change*, 122: 151–160
- Paull C K, Ussler III W, Peltzer E T, Brewer P G, Keaten R, Mitts P J, Nealon J W, Greinert J, Herguera J, Perez M E. 2007. Authigenic carbon entombed in methane-soaked sediments from the northeastern transform margin of the Guaymas Basin, Gulf of California. *Deep-Sea Res Part II-Top Stud Oceanogr*, 54: 1240–1267
- Peckmann J, Thiel V. 2004. Carbon cycling at ancient methane-seeps. *Chem Geol*, 205: 443–467
- Rathburn A E, Levin L A, Held Z, Lohmann K C. 2000. Benthic foraminifera associated with cold methane seeps on the northern California margin: Ecology and stable isotopic composition. *Mar Micropaleontol*, 38: 247–266
- Sarnthein M, Tiedemann R. 1990. Younger Dryas-style cooling events at glacial terminations I–VI at ODP Site 658: Associated benthic $\delta^{13}\text{C}$ anomalies constrain meltwater hypothesis. *Paleoceanography*, 5: 1041–1055
- Sen Gupta B K, Platon E, Bernhard J M, Aharon P. 1997. Foraminiferal colonization of hydrocarbon-seep bacterial mats and underlying sediment, Gulf of Mexico slope. *J Foraminifer Res*, 27: 292–300
- Shackleton N J, Hall M A, Pate D. 1995. Pliocene stable isotope stratigraphy of Site 846. In: Pisias N G, Mayer L A, Janecek T R, Palmer-Julson A, van Andel T H, eds. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, Volume 138*. College Station, Texas, Ocean Drilling Program. 337–355
- Shipboard Scientific Party. 2000. Leg 184 Summary: Exploring the Asian monsoon through drilling in the South China Sea. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Initial Reports, Volume 184*. College Station, Texas, Ocean Drilling Program. 77
- Smith L M, Sachs J P, Jennings A E, Anderson D M, de Vernal A. 2001. Light $\delta^{13}\text{C}$ events during deglaciation of the East Greenland continental shelf attributed to methane release from gas hydrates. *Geophys Res Lett*, 28: 2217–2220
- Stott L D, Bunn T, Prokopenko M, Mahn C, Gieskes J, Bernhard J M. 2002. Does the oxidation of methane leave an isotopic fingerprint in the geologic record? *Geochem Geophys Geosyst*, 3, doi: 10.1029/2001GC000196
- Torres M E, Mix A C, Kinports K, Haley B, Klinkhammer G P, McManus J, de Angelis M A. 2003. Is methane venting at the seafloor recorded by $\delta^{13}\text{C}$ of benthic foraminifera shells? *Paleoceanography*, 18: 1062
- Torres M E, Martin R A, Klinkhammer G P, Nesbitt E A. 2010. Post depositional alteration of foraminiferal shells in cold seep settings: New insights from flow-through time-resolved analyses of biogenic and inorganic seep carbonates. *Earth Planet Sci Lett*, 299: 10–22
- Uchida M, Ohkushi K, Kimoto K, Inagaki F, Ishimura T, Tsunogai U, TuZino T, Shibata Y. 2008. Radiocarbon-based carbon source quantification of anomalous isotopic foraminifera in last glacial sediments in the western North Pacific. *Geochem Geophys Geosyst*, 9: Q04N14
- Wang S H, Yan B, Yan W. 2013. Tracing seafloor methane emissions with benthic foraminifera in the Baiyun Sag of the northern South China Sea. *Environ Earth Sci*, 70: 1143–1150
- Wasada A, Uchida T. 2002. Origin of methane in natural gas hydrates from the Mackenzie Delta and Nankai Trough. In: *Proceedings of the Fourth International Conference on Gas Hydrates*. 169–174
- Wefer G, Heinze P M, Berger W H. 1994. Clues to ancient methane release. *Nature*, 369: 282
- Wei G, Huang C, Wang C, Lee M, Wei K. 2006. High-resolution benthic foraminifer $\delta^{13}\text{C}$ records in the South China Sea during the last 150 ka. *Mar Geol*, 232: 227–235
- Wiedicke M, Weiss W. 2006. Stable carbon isotope records of carbonates tracing fossil seep activity off Indonesia. *Geochem Geophys Geosyst*, 7: Q11009
- Zhang G, Liang J, Lu J, Yang S, Zhang M, Holland M, Schultheiss P, Su X, Sha Z, Xu H, Gong Y, Fu S, Wang L, Kuang Z. 2015. Geological features, controlling factors and potential prospects of the gas hydrate occurrence in the east part of the Pearl River Mouth Basin, South China Sea. *Mar Petrol Geol*, 67: 356–367