

doi:10.3799/dqkx.2013.127

新仙女木末期南海北部天然气水合物分解事件

叶黎明, 初凤友, 葛倩, 许冬

国家海洋局海底科学重点实验室, 浙江杭州 310012

摘要: 深海天然气水合物分解与全球变暖密切相关。南海北部是重要的天然气水合物蕴藏区, ZHS-176、ZHS-174、17940 和 MD2905 孔 CaCO_3 含量记录均表明, 11.3~8.0 ka B. P. 神狐海域存在一次典型的“低钙事件”(CM), 该事件具有“快速降低、缓慢升高”不对称的变化结构, CaCO_3 含量降幅高达 9%。“低钙事件”期间, 底栖有孔虫 *Cibicidoides wuellerstorfi* 和 *Cibicidoides kullenbergi* 壳体 $\delta^{13}\text{C}$ 分别负偏了 1.4‰ 和 0.7‰, 海底有机碳的堆积速率(MAR)也突然升高了 1 倍。综合分析表明, 新仙女木末期南海北部天然气水合物很可能发生了一次较大规模的快速分解, 大量甲烷气体从天然气水合物中逸散, 氧化后使底层海水快速酸化, 从而导致了神狐海域碳酸盐的溶解。底层水团温度上升很可能是神狐海域天然气水合物分解的主要触发因素。

关键词: 全球变暖; 南海; 新仙女木; 天然气水合物; 海水。

中图分类号: P67

文章编号: 1000-2383(2013)06-1299-10

收稿日期: 2012-12-03

A Rapid Gas Hydrate Dissociation in the Northern South China Sea since the Late Younger Dryas

YE Li-ming, CHU Feng-you, GE Qian, XU Dong

Key Laboratory of Submarine Geosciences, State Oceanic Administration, Hangzhou 310012, China

Abstract: Gas hydrate in the deep sea is closely related to the global warming. One of the most important gas hydrate stability zones (GHSZ) is located in the Shenhu of the northern South China Sea (SCS). All records of carbonate content in cores ZHS-176, ZHS-174, 17940 and MD2905 reveal a carbonate minimum (CM) from 11.3–8.0 ka B. P., which is characterized with an asymmetric pattern of a rapid decrease of 9% value followed by a gradual recovery. The benthic foraminifer $\delta^{13}\text{C}$ levels in the shells of *Cibicidoides wuellerstorfi* and *Cibicidoides kullenbergi* are depleted by 1.4‰ and 0.7‰, respectively, during the CM period. Meanwhile, the mass accumulation rate (MAR) of the organisms suddenly increased nearly twofold on the seabed. These findings indicate a likely release of a large amount of methane from the gas hydrates since the late Younger Dryas (YD). Oxidation and absorption of the methane should have lowered pH of the bottom seawater, thereby triggering a shoaling of the carbonate lysocline. Temperature increasing of the bottom seawater in the northern SCS provides a possibility to induce gas hydrates dissociation.

Key words: global warming; the South China Sea; Younger Dryas; gas hydrate; seawater.

基于快速气候变化对人类社会的极端作用, 发生在 12.9~11.6 ka B. P. 的新仙女木事件 (Younger Dryas, YD) 倍受学术界的关注 (Bond *et al.*, 1993; Dansgaard *et al.*, 1993; Blunier and Brook, 2001). 该事件在短短的 50 年内快速终止, 其变化机制令人费解 (Alley *et al.*, 1993). 有证据表明, 这一快速终止过程与大气中甲烷气体浓度的快速上升相

伴随 (Severinghaus *et al.*, 1998; EPICA Community Members, 2006). 依据天然气水合物的分布、储量及其对气候变化的敏感性, 天然气水合物被认为是新仙女木末期大气中甲烷气体的主要来源 (Nisbet, 1990; Kennett *et al.*, 2000; Nisbet and Chapellaz, 2009). 但是, 关于天然气水合物在全球变化中所起的作用仍存在争议: 一些学者认为天然

基金项目: 国家海洋局青年海洋科学基金 (No. 2012303).

作者简介: 叶黎明 (1978-), 男, 博士, 主要从事古海洋学研究. E-mail: xinshanren@163.com

气水合物先分解,然后促进全球快速变暖;而另一些学者则相信是全球变暖先激发了天然气水合物的分解,随后在温室效应的作用下全球气候进一步变暖(Nisbet, 1990; Sowers, 2006; Nisbet and Chappellaz, 2009; Petrenko *et al.*, 2009; Bock *et al.*, 2010). 解决这一争议的关键在于明确天然气水合物分解发生的确切时间及其环境效应,需要进一步针对具有精确定年和敏感性良好的替代性指标进行全球性对比研究.

南海北部是重要的天然气水合物蕴藏区,中德联合执行的“SO-117”航次首次针对“南海北部陆缘甲烷的释放量”进行了评估(Suess, 2005). 2007年在神狐海域 1 500 m 水深的沉积物中获得了天然气水合物样品(Zhang *et al.*, 2007). 近几年,围绕南海北部的天然气水合物开展了大量的研究工作,九龙礁冷泉碳酸盐岩则在一定程度上证实了该区天然气水合物在历史上发生过分分解(苏新, 2004; 陈忠等, 2006; 葛倩等, 2006; Han *et al.*, 2008; 杨涛等, 2009). 但是,目前仍不清楚南海北部天然气水合物分解的确切时间、规模、触发机制、环境效应及其与气候变化的相关性. 通过对比分析,我们发现神狐海域沉积物中的 CaCO_3 含量在 11.3~8.0 ka B. P. 期间突然降低,这与南海周缘其他沉积盆地中的 CaCO_3 含量变化迥异. 由于甲烷气体在海水中极易氧化成二氧化碳,并被海水吸收,所以天然气水合物大规模分解会使海水发生酸化,作为平衡手段之一,深海沉积物中的碳酸盐将大量溶解,在碳酸盐溶跃面(Carbonate Compensation Depth, CCD)之上造成“低钙事件”(Zachos *et al.*, 2005). 因此,深海碳酸盐沉积是判断天然气水合物稳定性并评价其环境效应的重要手段之一. 本文通过分析南海北部末次冰期以来高分辨率的 CaCO_3 含量记录,并结合底栖有孔虫壳体 $\delta^{13}\text{C}$ 和有机碳堆积速率(Mass Accumulation Rate, MAR)(Jian *et al.*, 1999; Wang *et al.*, 1999),主要讨论 3 个问题:(1)新仙女木末期南海北部神狐海域“低钙事件”的控制因素;(2)“低钙事件”与天然气水合物分解的相关性;(3)天然气水合物分解的触发因素.

1 数据与方法

整个南海“重力柱状样”中高分辨率的 CaCO_3 含量记录非常有限,本文引用了南海边缘海盆地中具有代表性的 5 根柱状样数据(Huang *et al.*,

表 1 主要沉积物柱状样站位信息

Table 1 Location of the studied cores

钻孔	经度 E	纬度 N	水深(m)
17940	117°23.0′	20°07.0′	1 727
MD2905	117°21.6′	20°08.2′	1 647
MD2142	119°27.9′	12°41.1′	1 557
MD2151	109°52.2′	8°43.7′	1 598
SA12-19	110°25.4′	17°09.2′	1 300
ZHS-176	115°33.3′	20°00.0′	1 383
ZHS-174	115°30.2′	20°10.2′	640
B64	112°28.8′	21°33.1′	19

注:17940 引自 Jian *et al.* (1999)和 Wang *et al.* (1999),MD2905 引自杨文光等(2008),MD2142 引自 Chen *et al.* (2003),MD2151 引自 Huang *et al.* (1999)和 Zhao *et al.* (2006),SA12-19 引自李学杰和江茂生(2003),ZHS-176、ZHS-174 和 B64 为本次研究站位.

1999; Jian *et al.*, 1999; Wang *et al.*, 1999; Chen *et al.*, 2003; 李学杰和江茂生, 2003; Zhao *et al.*, 2006; 杨文光等, 2008),并对“海洋四号”2005 年采自南海北部神狐海域的 ZHS-174 和 ZHS-176 孔,以及国家海洋局“908”专项在南海北部陆架上所采的短柱样 B64 孔进行了补充分析,这些站位基本覆盖了南海所有的边缘海盆地,且具有精确的 AMS^{14}C 定年数据,是本次研究的理想材料(站位信息详见表 1,图 1).

B64 和 ZHS-176 孔 CaCO_3 含量均在“中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所”利用 X 射线荧光光谱仪(PW2440)分析,重复样误差 $< 0.4\%$; ZHS-174 孔 CaCO_3 含量则在“国家海洋局海底科学重点实验室”利用 X 射线荧光岩芯扫描仪(Itrax)分析,重复样误差 $< 1\%$;其他各孔数据均引自文献. 在所有钻孔中,17940、MD2151、ZHS-176 和 SA12-19 孔 CaCO_3 含量通过分析沉积物中无机碳(CO_2)含量换算而来,MD2905、ZHS-14 和 B64 孔 CaCO_3 含量均通过分析沉积物中 CaO 含量换算. 理论上受硅酸岩和粘土矿物的影响,利用 CaO 换算的 CaCO_3 含量会偏高. 为验证 2 种不同方法换算结果之间具有可比性,同时用 2 种方法分析了 ZHS-176 孔的 CaCO_3 含量,结果表明两者之间的差异很小,不影响利用 CaCO_3 含量变化对天然水合物分解作用的研究(葛倩等, 2008). 除 ZHS-174 孔利用 CaCO_3 含量记录进行沉积层对比,其他各孔年龄框架均以 AMS^{14}C 测年数据为控制点. B64 孔 AMS^{14}C 测年数据以双壳类 Myoida 壳体为测试材料(Lutaenko and Xu, 2008),分析工作在“北京大学加速器质谱实验室”完成,经“Intcal09”数据库校正为日历年龄(Heaton *et al.*, 2009),其他各孔 AMS^{14}C 数据均引

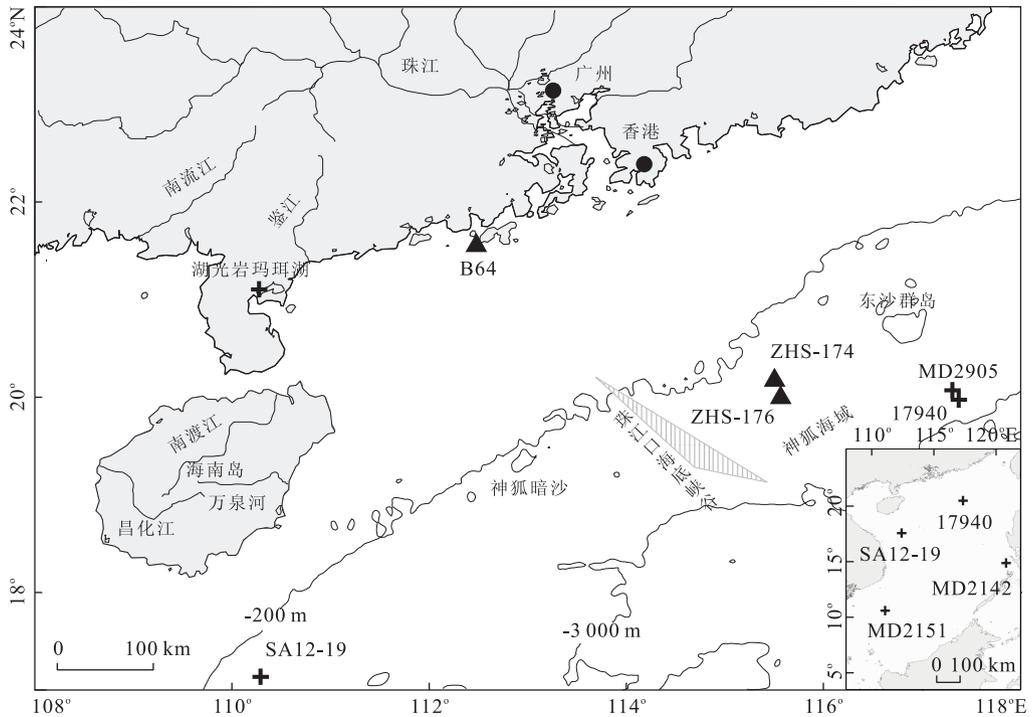


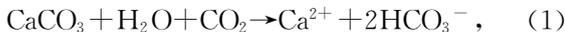
图1 南海北部地形及站位

Fig. 1 Schematic geographical map of the northern SCS and the location of the cores

三角形代表本研究实测站位,十字字符代表参考站位,条带状阴影指示珠江口海底峡谷

自文献(图2,图3)。

本文将利用柱状样中的 CaCO_3 含量记录,分析末次冰期以来南海北部碳酸盐保存状况和底层海水化学性质的变化,这一变化主要涉及两大化学反应:



式(1)表明深海碳酸盐的溶解作用是平衡海水酸化的主要方式,式(2)表明海水对二氧化碳的吸收能力取决于 CO_3^{2-} 浓度,其浓度仅占所有溶解无机碳的10%,深海碳酸盐沉积对海水酸化十分敏感(Walker and Kasting, 1992). 此外,本文重新解读了前人已经发表的17940孔有机碳堆积速率和底栖有孔虫外生种 *Cibicidoides wuellerstorfi* 和 *Cibicidoides kullenbergi* 壳体 $\delta^{13}\text{C}$ (Jian *et al.*, 1999; Wang *et al.*, 1999),用于追踪南海北部天然气水合物的分解过程,并作为联系天然气水合物分解与“低钙事件”之间的纽带. 利用东亚季风、海平面变化和 watun 温度等相关指标,本文将进一步探讨南海北部天然气水合物分解的触发因素及其环境效应.

2 结果

目前,南海碳酸盐补偿深度(CCD)约为2200 m

(陈荣华等, 2003). MD2151、MD2142、ZHS-176 和 SA12-19 孔都位于南海碳酸盐补偿深度之上, CaCO_3 含量具有典型的“大西洋型”旋回,冰期含量低,间冰期含量高(图2). 但是,南海北部神狐海域同样位于碳酸盐补偿深度之上的17940和MD2905孔并没有记录到明显的“冰期—间冰期”旋回,反而是“千年尺度”的波动特别明显(图2). 11.3 ka B. P. 左右,17940孔 CaCO_3 含量突然降低,约1 ka内 CaCO_3 含量从16%降至8%,MD2905孔从23%降至12%,ZHS-176孔从24%降至16%, CaCO_3 含量平均下降了9%,相对降幅高达40%. 约在10 ka B. P. 之后,各孔 CaCO_3 含量才开始逐渐升高,至8 ka B. P. 左右恢复到正常水平. 此外,16.0~14.5 ka B. P. 期间,17940和MD2905孔 CaCO_3 含量也出现了一个比较弱的低值期. 冰消期后,虽然南海深海沉积物中 CaCO_3 含量存在若干次低值期,但是神狐海域11.3~8.0 ka B. P. 期间的“低钙事件”变化幅度最大,且具有“快速降低,缓慢升高”的特点.

如图3所示,“低钙事件”随着水深的变化也表现出了不同形态特征,17940孔“快速降低,缓慢升高”的特点最为典型,ZHS-176孔次之,ZHS-174孔 CaCO_3 含量的变化就已经逐渐平缓. 同时,“低钙事件”对应的沉积层厚度也随水深有规律地变化,

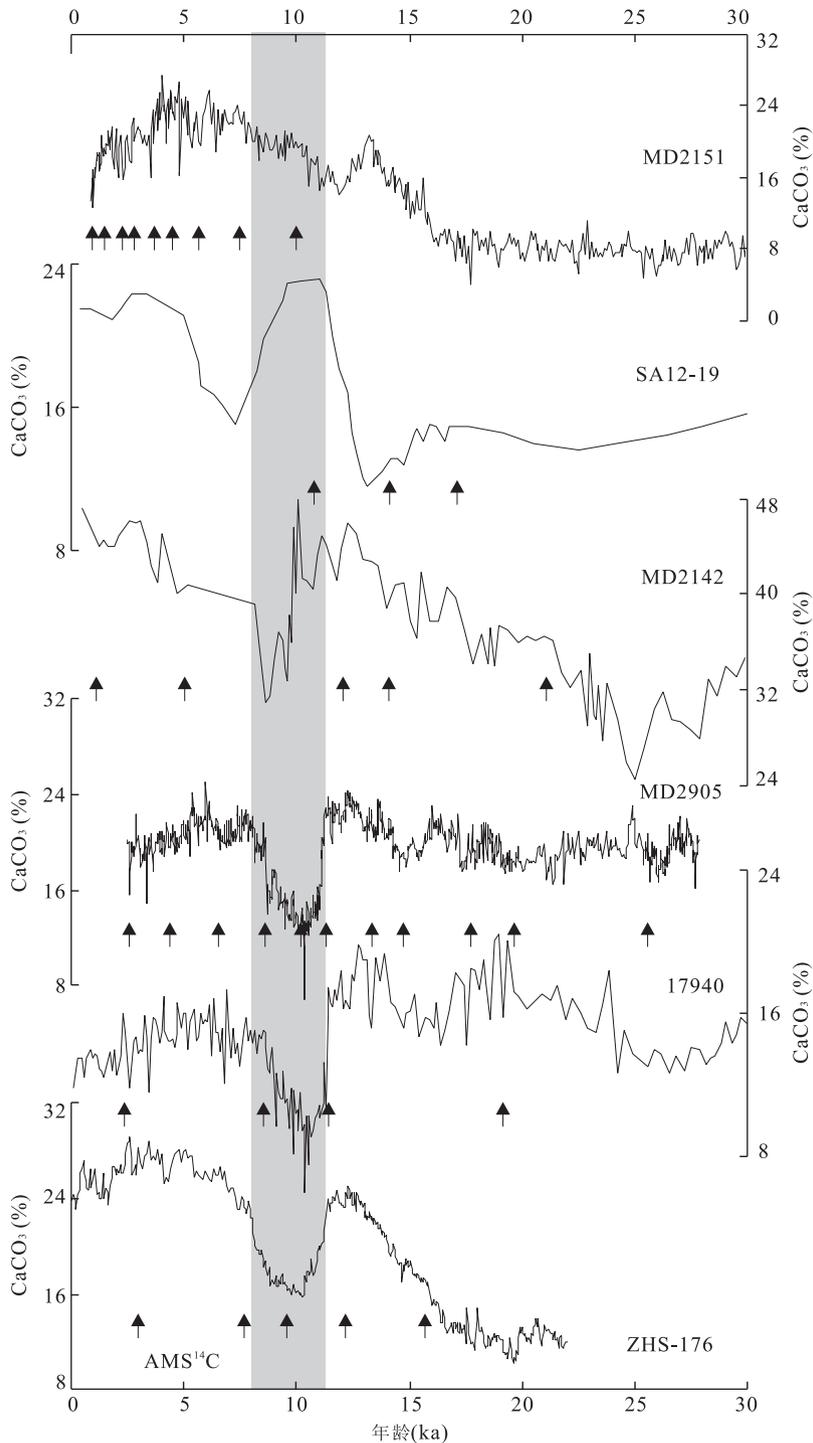


图 2 南海周边“低钙事件”对比

Fig. 2 Comparison of the CMs around the SCS

箭头代表 AMS¹⁴C 测年点, ZHS-176 孔 AMS¹⁴C 测年数据引自葛倩等(2008), 17940 引自 Jian *et al.* (1999), MD2905 引自杨文光等(2008), MD2142 引自 Chen *et al.* (2003), SA12-19 引自李学杰和江茂生(2003), MD2151 引自 Zhao *et al.* (2006); 灰色框指示“低钙事件”

17940 孔“低钙事件”出现在 2.2 m 厚的沉积层内, ZHS-176 沉积层厚 1.3 m, ZHS-174 孔沉积层迅速减薄至 0.45 m. B64 孔则位于南海北部陆架之上, 记录的仅是中、晚全新世以来的 CaCO₃ 沉积, 随着

海平面的上升, 陆架区 CaCO₃ 含量有逐渐升高的趋势(图 3). 这些特点表明, 影响“低钙事件”的主要因素很可能源自深海, “由深入浅”地影响了神狐海域海底沉积物中 CaCO₃ 的含量.

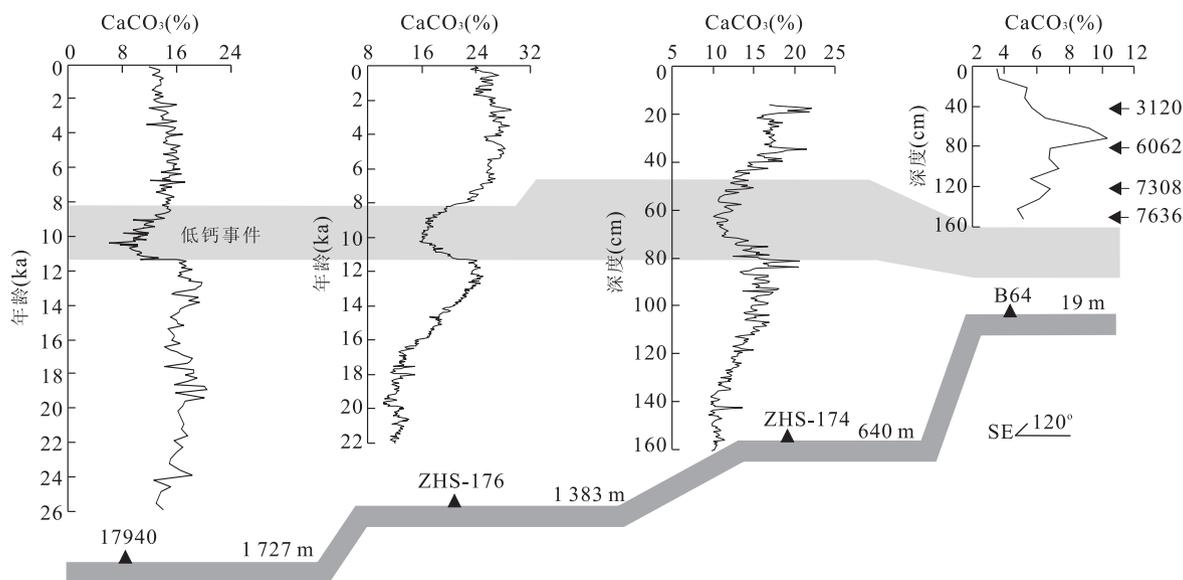


图 3 神狐海域“低钙事件”剖面

Fig. 3 The section of the CM in the Shenhu area

箭头及数据指示 B64 孔 AMS¹⁴C 测年层位及年代; 南海 17940 孔 CaCO₃ 含量引自 Wang *et al.* (1999), 其他各孔数据为本次分析结果; 灰色框指示“低钙事件”

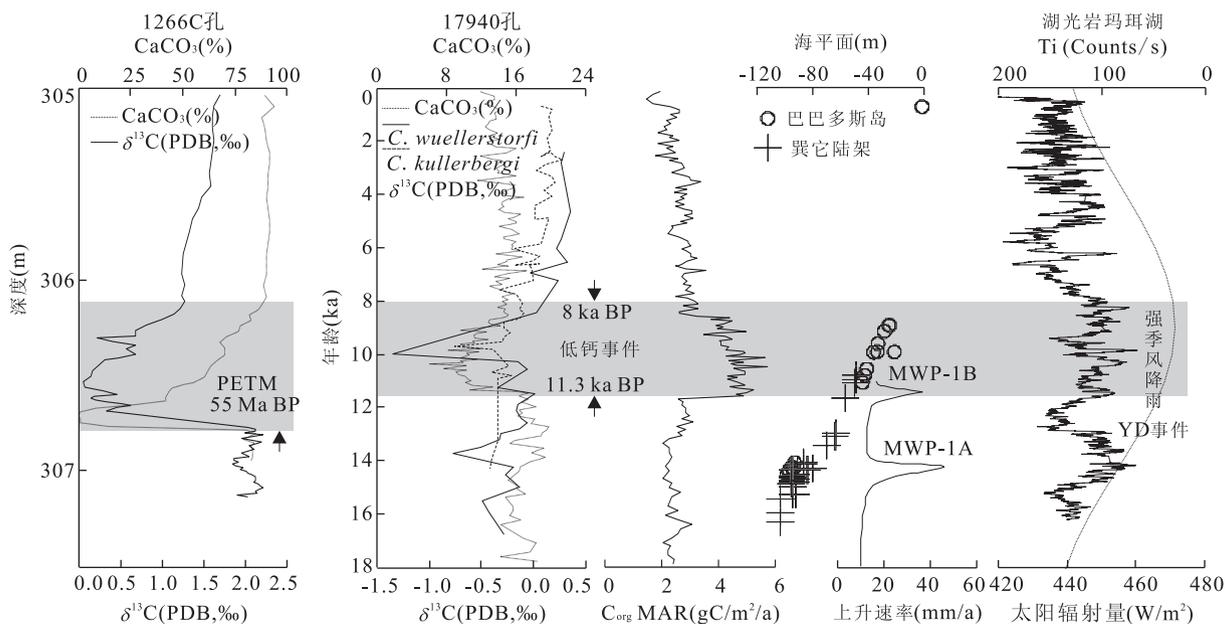


图 4 神狐海域“低钙事件”期间各种环境指标的变化特征

Fig. 4 Comparison of the different environmental proxies against the CM

1266C 孔 CaCO₃ 含量和 $\delta^{13}\text{C}$ 引自 Zachos *et al.* (2005); 南海 17940 孔 CaCO₃ 含量、底栖有孔虫 *C. wuellerstorfi* 和 *C. kullerbergi* 壳体 $\delta^{13}\text{C}$ 引自 Wang *et al.* (1999); 17940 孔 C_{org} MAR 引自 Jian *et al.* (1999); 海平面变化及上升速率数据引自 Hanebuth *et al.* (2000); 湖光岩玛珉湖 Ti 元素含量和太阳辐射量引自 Yancheva *et al.* (2007)

17940 孔底栖有孔虫外生种 *C. wuellerstorfi* 壳体 $\delta^{13}\text{C}$ 具有较弱的“冰期-间冰期”旋回, 冰期 $\delta^{13}\text{C}$ 较轻, 间冰期则稍重, 变化幅度仅为 0.25‰; 而在千年尺度上的波动则明显增强, 14.5~12.9 ka B. P. 期间 *C. wuellerstorfi* 壳体 $\delta^{13}\text{C}$ 先发生了一次小幅负偏, 负

偏幅度约 0.5‰, 11.3 ka B. P. 左右 $\delta^{13}\text{C}$ 再一次发生负偏, 至 10 ka B. P. 达到最轻值, 负偏幅度高达 1.4‰ (图 4). 另一外生种 *C. kullerbergi* 壳体 $\delta^{13}\text{C}$ 也出现了相同的变化趋势, 但是负偏幅度相对较低, 约为 0.7‰. 底栖有孔虫壳体 $\delta^{13}\text{C}$ 的大幅度负偏可能与富

含¹²C 的溶解无机碳 (Dissolved Inorganic Carbon, DIC) 输入增加有关. 与之相对应的是, 17940 孔沉积物中有机碳的堆积速率也没有表现出明显的“冰期—间冰期”旋回, 却在 11.3~8.0 ka B. P. 之间突然增加一倍(图 4).

3 讨论

3.1 “低钙事件”控制因素

通常, 造成边缘海盆地沉积物中 CaCO₃ 含量降低的因素主要有 3 种: 陆源输入、初级生产力和溶解作用. 如图 2 所示, 末次盛冰期以来南海边缘海盆地普遍存在 CaCO₃ 含量的低值期, 但是 11.3~8.0 ka B. P. 期间发生在神狐海域的“低钙事件”最为典型, 具有“快速降低, 缓慢升高”的变化特点.

轨道尺度上, MD2151、MD2142、ZHS-176 和 SA12-19 孔中的 CaCO₃ 含量变化均呈现“大西洋型”旋回, 表明南海边缘海盆中的碳酸盐沉积主要受海平面升降过程中陆源输入的影响 (Huang *et al.*, 1999). 在末次冰期, 海平面比现在要低约 120 m, 珠江入海口延伸至珠江海底大峡谷的顶部 (Voris, 2000) (图 1). 理论上, 入海口的向海迁移将增加神狐海域陆源物质的输入量, 进一步增强对该海区碳酸盐沉积的稀释作用. 然而, 末次冰期 17940 和 MD2905 孔中的 CaCO₃ 含量几乎没有降低(图 2). 随着海平的上升, 冰消期后大部分来源于珠江的陆源物质都被限制在陆架之内, 沿着岸线“西向搬运” (Liu *et al.*, 2009), 这与 B64 孔的 CaCO₃ 记录相符. 据此推测, 在“冰期—间冰期”旋回海平面升降过程中陆源输入对神狐海域碳酸盐沉积的稀释作用非常有限, 1 647 m (MD2905 孔水深) 以深基本不受陆源稀释的影响. 而在千年尺度上, 11.3 ka B. P. 左右发生了一次全球性的溶冰水事件 (MWP-1B), 南海海平面的上升速率高达 38 mm/a (Hanebuth *et al.*, 2000). 在这样的背景之下, 陆源输入很难突然增加, 所以与海平面升降相关的陆源稀释作用不可能是 11.3~8.0 ka B. P. 期间“低钙事件”的主要控制因素. 巧合的是, “低钙事件”除了与溶冰水事件在发生时间上一致, 也伴随着东亚夏季风的强降雨期. 季风降雨使河流的卸载能力增强, 理论上也可以在一定程度上增强陆源物质对深海碳酸盐沉积的稀释作用. 依据董哥洞石笋和玛珥湖沉积记录, 11.3~8.0 ka B. P. 期间东亚夏季风降雨量达到最大值 (Yuan *et al.*, 2004; Yancheva *et al.*, 2007) (图

4). 显然, 东亚季风降雨将影响区内所有河流的卸载能力. 但是, 除了神狐海域, 包括眉公河口的 MD2151 孔在内的南海其他边缘海盆地都没有陆源稀释作用增强的记录(图 2). 因此, 从侧面证实与季风降雨相关的陆源稀释作用也不可能是“低钙事件”的主控因素. 这也是为什么, 沉积层中记录的“低钙事件”在水深较浅、易受陆源影响的 ZHS-174 孔中不明显, 反而是在 17940 孔中最为典型(图 3).

钙质浮游生物(有孔虫和颗石藻等)的骨架和壳体是南海北部深海沉积物中 CaCO₃ 的主要来源(李丽等, 2008). 虽然 MD2905 孔记录的初级生产力自冰消期以来持续降低, 但在 11.3~8.0 ka B. P. 期间并没有突然性、大幅度的变化(周斌等, 2008). 此外, MD2905 孔颗石藻含量也从 14.5 ka B. P. 前后开始缓慢降低, 一直持续到晚全新世, 11.3~8.0 ka B. P. 期间并没有出现明显的变化, 而且硅藻含量也具有相同的变化趋势, 即钙质和硅质浮游生物的比例在 11.3~8.0 ka B. P. 期间相对稳定(周斌等, 2008). 因此, 初级生产力总量以及其中的钙质和硅质的比例变化都不足以引起“低钙事件”. 如果陆源稀释和初级生产力都不足以引起神狐海域的“低钙事件”, 那溶解作用是否可以解释这一现象? 前人研究指出, 正常条件下南海深海碳酸盐的溶解作用受碳酸盐补偿深度变化的控制, 间冰期溶解作用强, 而冰期弱 (Wang *et al.*, 1997). 如表 1 所示, 所有钻孔均位于现代碳酸盐补偿深度之上, 11.3~8.0 ka B. P. 期间碳酸盐补偿深度比现代还要深, “低钙事件”显然不可能是由于碳酸盐补偿深度的正常波动引起. 奇怪的是, 有机碳堆积速率这一指标本来是用来反映初级生产力的, 但是 17940 孔记录的有机碳堆积速率与该海区的初级生产力变化截然不同, 在 11.3~8.0 ka B. P. 期间突然增加了 1 倍, 变化趋势与 CaCO₃ 含量呈“镜像” (Jian *et al.*, 1999) (图 4). 结合上述讨论和前人的研究, 我们推测, 神狐海域在 11.3~8.0 ka B. P. 期间底层海水很可能突然发生了酸化, 同时促进了碳酸盐的溶解和有机质的保存.

3.2 “低钙事件”与天然气水合物分解

引起底层海水大规模、突然性酸化的原因并不多, 天然气水合物的大规模分解是其原因之一, 并且会留下独特的地质证据. 55 Ma B. P. 左右的古新世/始新世最热事件 (Paleocene-Eocene Thermal Maximum, PETM) 被认为是由天然气水合物分解引起, 期间约有 2 000 GtC (10⁹ 吨碳) 甲烷从天然气水合物中逸出, 使全球大洋在短短 10 ka 内快速酸

化,却经历了 160 ka 才逐渐恢复平衡 (Dickens, 2003; Zachos *et al.*, 2005). 作为平衡手段之一,深海碳酸盐加速溶解,沉积物中的 CaCO_3 含量随着海水化学性质的变化也表现出了“快速降低,缓慢升高”的特点. PETM 期间,南大西洋 Walvis 洋脊 1266C 孔 CaCO_3 含量在 10 ka 内从 95% 突然降低至零,随后才逐渐升高 (Zachos *et al.*, 2005) (图 4). 天然气水合物分解的另一个重要标志来自碳酸盐或有机质的 $\delta^{13}\text{C}$. 由于岩石风化和火山喷发所释放的碳库同位素组成偏重,而天然气水合物中甲烷气体的 $\delta^{13}\text{C}$ 通常 $< -60\%$,大量的甲烷释放后,海洋中的 $\delta^{13}\text{C}$ 将发生大幅度地负偏,古新世/始新最热事件期间 $\delta^{13}\text{C}$ 在 10 ka 内至少负偏了 2.5% (Dickens, 2003, 2011). 同样受天然气水合物影响的美国西海岸圣巴巴拉海盆,新仙女木末期混合种底栖有孔虫壳体 $\delta^{13}\text{C}$ 也突然负偏了约 2% (Kennett *et al.*, 2000). 与全球其他海区相比,前人在南海北部也发现了一些天然气水合物分解的证据,其中最典型的当属九龙礁冷泉碳酸盐岩. 九龙礁广泛分布在“中—上”陆坡水深 473~768 m 的海底,其自生碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 介于 -18.24% ~ -52.88% ,表明南海北部的天然气水合物并不稳定,在环境变化时也将发生大规模分解 (Chen *et al.*, 2006; Wu *et al.*, 2006; Han *et al.*, 2008).

神狐海域各钻孔在新仙女木末期都记录到了“低钙事件”,类似与古新世/始新最热事件期间大西洋的 CaCO_3 记录,而且底栖有孔虫外生种 *C. wuellerstorfi* 壳体 $\delta^{13}\text{C}$ 异常负偏了 1.4%, *C. kullerbergi* 壳体 $\delta^{13}\text{C}$ 也负偏了 0.7%,两者都远大于南海北部“冰期—间冰期”旋回中底栖有孔壳体 $\delta^{13}\text{C}$ 的变化幅度. 另一重要证据来自 17940 孔的有机碳堆积速率,在“低钙事件”期间它突然增加了一倍. 新西兰东部陆上地层记录也显示,由于天然气水合物在古新世/始新最热事件期间的大量分解,有机碳堆积速率明显增加 (Villasante-Marcos *et al.*, 2009). 这是由于大量甲烷的氧化作用耗尽了底层海水中原本不多的氧气,有机质在缺氧条件下易于保存. 综合上述地质证据,我们认为新仙女木末期南海北部神狐海域天然气水合物发生了一次较大规模的快速分解,逸散的甲烷气体氧化后导致底层海水快速酸化,该区碳酸盐因此而大量溶解.

3.3 天然气水合物分解触发因素

天然气水合物在高压和低温条件下稳定存在. 新仙女木末期神狐海域天然气水合物的分解事件在

全球具有可对比性 (Kennett *et al.*, 2000), 而全球性的天然气水合物分解,往往起因于海平面下降引起的压力或全球变暖引起的温度变化 (Jiang *et al.*, 2006). 海平面下降,深海沉积物所受的静水压力减少,将导致赋存其中的天然气水合物快速分解 (Paull *et al.*, 2003). 比如在冰期,全球海平面下降了约 120 m,阿拉斯加北坡沉积物中的天然气水合物大规模分解 (Kvenvolden *et al.*, 1993). 但是,冰消期全球海平面逐渐上升,特别是在新仙女木末期 11.3 ka B. P. 发生了 MWP-1B 溶冰水事件,南海海平面快速上升,在这样的背景下神狐海域天然气水合物却依然发生了分解 (图 4). 显然,海平面引起的压力变化不太可能是神狐海域新仙女木末期天然气水合物分解的主要触发因素.

Dickens (2001) 认为,影响海底天然气水合物稳定性的因素很多,但温度是其中最重要的因素. 60 ka 以来东北太平洋圣巴巴拉海盆天然气水合物共发生了 17 次大规模的分解,包括新仙女木末期这一次,每次都发生在全球变暖期间,被认为是由北太平洋中层水团变暖触发 (Kennett *et al.*, 2000). 目前,南海北部还没有直接的底层海水古温度重建数据,但是 17940 孔底栖有孔虫壳体 $\delta^{18}\text{O}$ 在新仙女木末期突然负偏了约 1% (Wang *et al.*, 1999). 即使是在“冰期—间冰期”旋回中,冰盖变化对底栖有孔虫壳体 $\delta^{18}\text{O}$ 的贡献值也仅为 1.1% (Schrag *et al.*, 1996), 与“低钙事件”同时发生的溶冰水事件 (MWP-1B) 不足引起 $\delta^{18}\text{O}$ 如此大幅度的变化. 因此,17940 孔底栖有孔虫壳体 $\delta^{18}\text{O}$ 的突然负偏记录的是温度变化的信号,间接表明神狐海域底层海水温度在新仙女木末期突然升高,从而有可能触发了天然气水合物的分解. 此外,由于海洋中层以下水团的流通时间超过 0.1 ka,而在 1 ka 内全球变暖的温度信号在沉积物中仅能传播 180 m,所以深海沉积物中天然气水合物对全球变暖的响应存在滞后性 (Archer, 2007). 虽然前文一直将始于 11.3 ka B. P. 的“低钙事件”定位在新仙女木末期,但是格陵兰冰芯和 17940 孔浮游有孔虫壳体记录的新仙女木事件结束于 11.6 ka B. P. (Wang *et al.*, 1999; Alley, 2000), 两者之间存在约 0.3 ka 的时差. 因此,从地层记录上而言,神狐海域天然气水合物快速分解滞后于新仙女木末期的快速变暖,但是考虑到温度信号传播的滞后性,神狐海域天然气水合物的分解可以归因于新仙女木末次的快速变暖.

4 结论

通过对比分析南海周边多个站位的 CaCO_3 含量记录,发现新仙女木末期神狐海域 CaCO_3 含量变化非常特别,11.3~8.0 ka B. P. 该区发生了一次典型的“低钙事件”,该事件具有“快速降低,缓慢升高”的不对称结构,约 1 ka 内 CaCO_3 绝对含量降低了 9%。陆源输入和初级生产力都不能有效地解释这一变化,而碳酸盐补偿深度的正常波动也不足以解释 2 200 m 以浅碳酸盐的大规模溶解。

神狐海域“低钙事件”的变化特点与典型海区天然气水合物分解引起的变化相似,而且底栖有孔虫 *C. wuellerstorfi* 和 *C. kullenbergi* 壳体 $\delta^{13}\text{C}$ 在“低钙事件”期间都大幅度负偏,海底有机质的保存程度也突然增加了 1 倍。这些证据表明,新仙女木末期南海北部天然气水合物可能发生了一次较大规模的分解,大量甲烷气体从天然气水合物中逸出,氧化后使底层海水快速酸化,导致了碳酸盐溶解。神狐海域天然气水合物分解的触发因素不太可能是海平面引起的压力变化,底栖有孔虫壳体 $\delta^{18}\text{O}$ 以及“低钙事件”与全球变暖的相位关系均表明,底层水团温度上升很可能是神狐海域天然气水合物分解的主要触发因素。

致谢:衷心感谢给本文提供数据的各位作者,以及参加“海洋四号”和国家海洋局南海北部相关区块调查航次的所有科学家和工作人员。

References

Alley, R. B., 2000. The Younger Dryas Cold Interval as Viewed from Central Greenland. *Quaternary Science Reviews*, 19: 213–226. doi: 10.1016/S0277-3791(99)00062-1

Alley, R. B., Meese, A. D., Shuman, C. A., et al., 1993. Abrupt Increase in Greenland Snow Accumulation at the End of the Younger Dryas Event. *Nature*, 362: 527–529. doi: 10.1038/362527a0

Archer, D., 2007. Methane Hydrate Stability and Anthropogenic Climate Change. *Biogeosciences*, 4: 521–544. doi: 10.5194/bg-4-521-2007

Blunier, T., Brook, E. J., 2001. Timing of Millennial-Scale Climate Change in Antarctica and Greenland during the Last Glacial Period. *Science*, 291(5501): 109–112. doi: 10.1126/science.291.5501.109

Bock, M., Schmitt, J., Moller, L., et al., 2010. Hydrogen Isotopes Preclude Marine Hydrate CH_4 Emissions at

the Onset of Dansgaard-Oeschger Events. *Science*, 328(5986): 1686–1689. doi: 10.1126/science.1187651

Bond, G., Broecker, W., Johnsen, S., et al., 1993. Correlations between Climate Records from North Atlantic Sediments and Greenland Ice. *Nature*, 365: 143–147. doi: 10.1038/365143a0

Chen, M. T., Shiao, L. J., Yu, P. S., et al., 2003. 500 000-Year Records of Carbonate, Organic Carbon, and Foraminiferal Sea-Surface Temperature from the South Eastern South China Sea (near Palawan Island). *Paleogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 197: 113–131. doi: 10.1016/S0031-0182(03)00389-4

Chen, R. H., Xu, J., Meng, Y., et al., 2003. Microorganisms and Carbonate Lysocline Depth and CCD in Surface Sediment of the Northeastern South China Sea. *Acta Oceanologica Sinica*, 25(2): 48–56 (in Chinese with English abstract).

Chen, Z., Yan, W., Chen, M. H., et al., 2006. Discovery of Seep Carbonate Nodules as New Evidence for Gas Venting on the Northern Continental Slope of South China Sea. *Chinese Science Bulletin*, 51(9): 1065–1072 (in Chinese with English abstract).

Dansgaard, W., Johnsen, S. J., Clausen, H. B., et al., 1993. Evidence for General Instability of Past Climate from a 250-kyr Ice-Core Record. *Nature*, 364: 218–220. doi: 10.1038/364218a0

Dickens, G. R., 2001. The Potential Volume of Oceanic Methane Hydrates with Variable External Conditions. *Organic Geochemistry*, 32(10): 1179–1193. doi: 10.1016/S0146-6380(01)00086-9

Dickens, G. R., 2003. Rethinking the Global Carbon Cycle with a Large, Dynamic and Microbially Mediated Gas Hydrate Capacitor. *Earth and Planetary Science Letters*, 213(3–4): 169–183. doi: 10.1016/S0012-821X(03)00325-X

Dickens, G. R., 2011. Down the Rabbit Hole: Toward Appropriate Discussion of Methane Release from Gas Hydrate Systems during the Paleocene-Eocene Thermal Maximum and Other Past Hyper Thermal Events. *Climate of the Past*, 7: 831–846. doi: 10.5194/cp-7-831-2011

EPICA Community Members, 2006. One-to-One Coupling of Glacial Climate Variability in Greenland and Antarctica. *Nature*, 444: 195–198. doi: 10.1038/nature05301

Ge, Q., Meng, X. W., Chu, F. Y., et al., 2008. The Carbonate Cycles in the Northern South China Sea during the Last 30 ka and the Paleoclimatic Significance. *Journal of Marine Sciences*, 26(1): 18–21 (in Chinese with

- English abstract).
- Ge, Q., Wang J. S., Xiang, H., et al., 2006. Computation of Thickness of Gas Hydrate Stability Zone and Potential Volume of Gas Hydrate in South China Sea. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 31 (2): 245—249 (in Chinese with English abstract).
- Han, X., Suess, E., Huang, Y., et al., 2008. Jiulong Methane Reef: Microbial Mediation of Seep Carbonates in the South China Sea. *Marine Geology*, 249 (3—4): 243—256. doi: 10.1016/j.margeo.2007.11.012
- Hanebuth, T., Stattegger, K., Grootes, P. M., 2000. Rapid Flooding of the Sunda Shelf: A Late-Glacial Sea-Level Record. *Science*, 288(5468): 1033—1035. doi: 10.1126/science.288.5468.1033
- Heaton, T. J., Blackwell, P. G., Buck, C. E., 2009. A Bayesian Approach to the Estimation of Radiocarbon Calibration Curves: The INTCAL09 Methodology. *Radiocarbon*, 51(4): 1151—1164.
- Huang, C. Y., Wang, C. C., Zhao, M., 1999. High-Resolution Carbonate Stratigraphy of IMAGES Core MD972151 from South China Sea. *Tao*, 10(1): 225—238.
- Jian, Z., Wang, L., Kienast, M., et al., 1999. Benthic Foraminiferal Paleoceanography of the South China Sea over the Last 40 000 Years. *Marine Geology*, 156(1): 159—186. doi: 10.1016/S0025—3227(98)00177—7
- Jiang, G. Q., Shi, X. Y., Zhang, S. H., 2006. Methane Seeps, Methane Hydrate Destabilization, and the Late Neoproterozoic Postglacial Cap Carbonates. *Chinese Science Bulletin*, 51(10): 1152—1173. doi: 10.1007/s11434—006—1152—y
- Kennett, J. P., Cannariato, K. G., Hendy, I. L., et al., 2000. Carbon Isotopic Evidence for Methane Hydrate Instability during Quaternary Interstadials. *Science*, 288 (5463): 128—133. doi: 10.1126/science.288.5463.128
- Kvenvolden, K. A., Lilley, M. D., Lorenson, T. D., 1993. The Beaufort Sea Continental Shelf as a Seasonal Source of Atmospheric Methane. *Geophysical Research Letters*, 20(22): 2459—2462. doi: 10.1029/93GL02727
- Li, L., Wang, H., Luo, B. C. R., et al., 2008. The Characterizations and Paleoceanographic Significances of Organic and Inorganic Carbon in Northern South China Sea during Past 40 ka. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 28(6): 79—85 (in Chinese with English abstract).
- Li, X. J., Jiang, M. S., 2003. Low Carbonate Event in Northern South China Sea during the Early Holocene and Their Paleoclimatic Significance. *Journal of Palaeogeography*, 5 (3): 355—364 (in Chinese with English abstract).
- Liu, J. P., Xue, Z., Ross, K., et al., 2009. Fate of Sediments Delivered to the Sea by Asian Large Rivers: Long-Distance Transport and Formation of Remote Alongshore Clinotherms. *The Sedimentary Record*, 7(4): 4—9.
- Lutaenko, K. A., Xu, F., 2008. A Catalogue of Types of Bivalve Mollusks in the Marine Biological Museum, Chinese Academy of Sciences (Qingdao). *The Bulletin of the Russian Far East Malacological Society*, 12: 42—70.
- Nisbet, E., 1990. Climate Change and Methane. *Nature*, 347: 23. doi: 10.1038/347023a0
- Nisbet, E. G., Chappellaz, J., 2009. Shifting Gear, Quickly. *Science*, 324 (5926): 477—478. doi: 10.1126/science.1172001
- Paull, C. K., Brewer, P. G., Ussler III, W., et al., 2003. An Experiment Demonstrating that Marine Slumping is a Mechanism to Transfer Methane from Seafloor Gas-Hydrate Deposits into the Upper Ocean and Atmosphere. *Geo-Marine Letters*, 22 (4): 198—203. doi: 10.1007/s00367—002—0113—y
- Petrenko, V. V., Smith, A. M., Brook, E. J., et al., 2009. ¹⁴CH₄ Measurements in Greenland Ice: Investigating Last Glacial Termination CH₄ Sources. *Science*, 324 (5926): 506—508. doi: 10.1126/science.1168909
- Schrag, D. P., Hampt, G., Murray, D. W., 1996. Pore Fluid Constraints on the Temperature and Oxygen Isotopic Composition of the Glacial Ocean. *Science*, 272(5270): 1930—1932. doi: 10.1126/science.272.5270.1930
- Severinghaus, J. P., Sowers, T., Brook, E. J., et al., 1998. Timing of Abrupt Climate Change at the End of the Younger Dryas Interval from Thermally Fractionated Gases in Polar Ice. *Nature*, 391: 141—146. doi: 10.1038/34346
- Sowers, T., 2006. Late Quaternary Atmospheric CH₄ Isotope Record Suggests Marine Clathrates are Stable. *Science*, 311 (5762): 838—840. doi: 10.1126/science.1121235
- Su, X., 2004. Marine Gas Hydrates Distribution and Dynamic System of Gas-Water-Sediment. *Science in China (Series D)*, 34(12): 1091—1099 (in Chinese with English abstract).
- Suess, E., 2005. FS Sonne Fahrtbericht/Cruise Report SO177, Siger 2004, Sino-German Cooperative Project, South China Sea Continental Margin: Geological Methane Budget and Environmental Effects of Methane Emissions and Gas Hydrates. In: IFM-GEOMAR Reports. Earth & Environmental Science, Wolfville.
- Villasante-Marcos, V., Hollis, C. J., Dickens, G. R., et al., 2009. Rock Magnetic Properties across the Paleocene

- Eocene Thermal Maximum in Marlborough, New Zealand. *Geologica Acta*, 7(1-2): 229-242. doi: 10.1344/105.000000280
- Voris, H. K., 2000. Maps of Pleistocene Sea Levels in Southeast Asia: Shorelines, River Systems and Time Durations. *Journal of Biogeography*, 27(5): 1153-1167. doi: 10.1046/j.1365-2699.2000.00489.x
- Walker, J. C. G., Kasting, J. F., 1992. Effects of Fuel and Forest Conservation on Future Levels of Atmospheric Carbon Dioxide. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 97: 151-189. doi: 10.1016/0031-0182(92)90207-L
- Wang, L., Jian, Z., Chen, J., 1997. Late Quaternary Pteropods in the South China Sea: Carbonate Preservation and Paleoenvironmental Variation. *Marine Micropaleontology*, 32(1-2): 115-126. doi: 10.1016/S0377-8398(97)00016-9
- Wang, L., Sarnthein, M., Erlenkeuser, H., et al., 1999. East Asian Monsoon Climate during the Late Pleistocene: High-Resolution Sediment Records from the South China Sea. *Marine Geology*, 156: 245-284. doi: 10.1016/S0025-3227(98)00182-0
- Wu, N., Dong, H., Suess, E., 2006. Mineralogical Features and C-O Isotope Composition of Methane-Derived Carbonate Build-up Found in the Northeastern South China Sea. Western Pacific Geophysics Meeting, EOS Transactions, AGU Abstract (87), Hawaii, OS41F-01.
- Yancheva, G., Nowaczyk, N. R., Mingram, J., et al., 2007. Influence of the Intertropical Convergence Zone on the East Asian Monsoon. *Nature*, 445: 74-77. doi: 10.1038/nature05431
- Yang, T., Jiang, S. Y., Ge, L., et al., 2010. Geochemical Characteristics of Pore Water in Shallow Sediments from Shenhu Area of South China Sea and Their Significance for Gas Hydrate Occurrence. *Chinese Science Bulletin*, 54(20): 3231-3240 (in Chinese with English abstract).
- Yang, W. G., Zheng, H. B., Xie, X., et al., 2008. East Asian Summer Monsoon Maximum Records in Northern South China Sea during the Early Holocene. *Quaternary Sciences*, 28(3): 425-430 (in Chinese with English abstract).
- Yuan, D., Cheng, H., Edwards, R. L., et al., 2004. Timing, Duration, and Transitions of the Last Interglacial Asian Monsoon. *Science*, 304(5670): 575-578. doi: 10.1126/science.1091220
- Zachos, J. C., Rohl, U., Schellenberg, S. A., et al., 2005. Rapid Acidification of the Ocean during the Paleocene-Eocene Thermal Maximum. *Science*, 308(5728): 1611-1615. doi: 10.1126/science.1109004
- Zhang, H., Yang, S., Wu, N., et al., 2007. China's First Gas Hydrate Expedition Successful. *Methane Hydrate Newsletter*, 7(2): 1.
- Zhao, M., Huang, C. Y., Wang, C. C., et al., 2006. A Millennial-Scale U_{37}^k Sea-Surface Temperature Record from the South China Sea (8°N) over the Last 150 kyr: Monsoon and Sea-Level Influence. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 236: 39-55. doi: 10.1016/j.palaeo.2005.11.033
- Zhou, B., Zheng, H. B., Yang, W. G., et al., 2008. Provenance and Paleo-Environment Changes in the Northern Part of South China Sea since the Last Glacial Period as Recorded by Organic Geochemistry Proxies. *Quaternary Sciences*, 28(3): 407-416 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 陈荣华, 徐建, 孟翊, 等, 2003. 南海东北部表层沉积中微体化石与碳酸盐溶跃面和补偿深度. *海洋学报*, 25(2): 48-56.
- 陈忠, 颜文, 陈木宏, 等, 2006. 南海北部大陆坡冷泉碳酸盐结核的发现: 海底天然气渗漏活动的新证据. *科学通报*, 51(9): 1065-1072.
- 葛倩, 孟宏伟, 初凤友, 等, 2008. 近 3 万年来南海北部碳酸盐旋回及古气候意义. *海洋学研究*, 26(1): 18-21.
- 葛倩, 王家生, 向华, 等, 2006. 南海天然气水合物稳定带厚度及资源量估算. *地球科学——中国地质大学学报*, 31(2): 245-249.
- 李丽, 王慧, 罗布次仁, 等, 2008. 南海北部 4 万年以来有机碳和碳酸盐含量变化及古海洋学意义. *海洋地质与第四纪地质*, 28(6): 79-85.
- 李学杰, 江茂生, 2003. 南海北部全新世早期低钙事件及其古气候解释. *古地理学报*, 5(3): 355-364.
- 苏新, 2004. 海洋天然气水合物分布与“气-水-沉积物”动态体系. *中国科学(D辑)*, 34(12): 1091-1099.
- 杨涛, 蒋少涌, 葛璐, 等, 2009. 南海北部神狐海域浅表层沉积物中孔隙水的地球化学特征及其对天然气水合物的指示意义. *科学通报*, 54(20): 3231-3240.
- 杨文光, 郑洪波, 谢昕, 等, 2008. 南海北部陆坡沉积记录的全新世早期夏季风极强事件. *第四纪研究*, 28(3): 425-430.
- 周斌, 郑洪波, 杨文光, 等, 2008. 末次冰期以来南海北部物源及古环境变化的有机地球化学记录. *第四纪研究*, 28(3): 407-416.