

doi:10.3799/dqkx.2016.120

南海东北部陆坡天然气水合物多期次分解的沉积地球化学响应

陈芳, 陆红锋, 刘坚, 庄畅, 吴聪, 曹珺, 周洋, 刘广虎

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

摘要:南海地区天然气水合物资源丰富, 针对其分解方式的研究有助于资源的开采。对南海东北部天然气水合物钻探区 GMGS08 站位岩心沉积物开展沉积学、地球化学分析研究。结果表明: 该站位自上而下分布 11 层含自生碳酸盐岩和双壳碎屑层(其中 6 层呈粥状沉积)以及 2 层自生碳酸盐岩灰岩层; 各层自生碳酸盐岩除一个样品 $\delta^{13}\text{C}$ 值稍高(-38.85×10^{-3})外, 其他的 $\delta^{13}\text{C}$ 值介于 $-41.36 \times 10^{-3} \sim -56.74 \times 10^{-3}$, 均低于 -40.00×10^{-3} , $\delta^{18}\text{O}$ 值介于 $2.94 \times 10^{-3} \sim 5.37 \times 10^{-3}$, 明显偏重, 表明其为天然气水合物分解的产物, 形成于微生物对甲烷的缺氧氧化作用, 甲烷主要源自生物成因; 各层自生碳酸盐岩层中的有机质碳同位素负偏明显, 最低达 -82.44×10^{-3} , 可能与微生物活动有关; 根据自生碳酸盐岩的分布推断该站位至少发生过 6 次天然气水合物分解释放, 每期次自生碳酸盐岩的差异说明其甲烷通量强弱不同。

关键词:粥状沉积; 自生碳酸盐岩; 碳同位素; 天然气水合物多期次分解; 海洋地质。

中图分类号: P736

文章编号: 1000-2383(2016)10-1619-11

收稿日期: 2016-04-13

Sedimentary Geochemical Response to Gas Hydrate Episodic Release on the Northeastern Slope of the South China Sea

Chen Fang, Lu Hongfeng, Liu Jian, Zhuang Chang, Wu Cong, Cao Jun, Zhou Yang, Liu Guanghu

Key Laboratory of Marine Mineral Resources, MLR, Guangzhou Marine Geologic Survey, Guangzhou 510075

Abstract: The resource of gas hydrate in South China Sea is plentiful. It redound to resource development by investigating how the gas hydrate decompose. A sedimentology and geochemistry study has been done in gas-hydrate-bearing borehole sediment collected at site GMGS08 within the gas hydrate drilling area in the northeastern South China Sea. Results show that 11 layers of authigenic carbonate and bivalve bioclast, and 2 layers of carbonate limestone are distributed from top to bottom in hole GMGS08. Authigenic carbonate and bivalve bioclast primarily occurred in soupy structure sediments with high water content. The $\delta^{13}\text{C}$ values of authigenic carbonate ranged from -41.36×10^{-3} to -56.74×10^{-3} except one sample with a higher $\delta^{13}\text{C}$ value of -38.85×10^{-3} , and the $\delta^{18}\text{O}$ values were apparently heavy ranging from 2.94×10^{-3} to 5.37×10^{-3} , suggesting they were attributed to gas hydrate dissociation via microbial anaerobic oxidation of methane, which was predominantly biogenic gas. The $\delta^{13}\text{C}$ values of organic carbon varied from -21.33×10^{-3} to -82.44×10^{-3} , in which the $\delta^{13}\text{C}$ negative excursion intervals corresponded to authigenic carbonate layers. According to the distribution of authigenic carbonate, it is concluded that at least 6 episodes of gas hydrate release existed in geologic record, and the varying sizes of authigenic carbonate among the layers indicated the intensity of methane flux in each episode was different.

Key words: soupy structure; authigenic carbonate; carbon isotope; gas hydrate episodic release; marine geology.

天然气水合物是在一定温度、压力条件下主要由水和甲烷形成的笼形结晶化合物, 主要赋存于极地冻土带和海底沉积物中。其属于不稳定的动态资

源, 海平面下降、海水升温以及构造活动等的影响, 均能导致天然气水合物发生分解释放出甲烷气体。世界范围内多数天然气水合物区释放的气体中超过

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(No.41372012); 国家专项项目课题(No.GZH2011003050602)。

作者简介: 陈芳(1966-), 女, 教授级高级工程师, 主要从事微体古生物和水合物研究。E-mail: Zhchenfang66@21cn.com

引用格式: 陈芳, 陆红锋, 刘坚, 等, 2016. 南海东北部陆坡天然气水合物多期次分解的沉积地球化学响应. 地球科学, 41(10): 1619-1629.

99%为甲烷,其 $\delta^{13}\text{C}$ 范围位于 $-39.5 \times 10^{-3} \sim -93.8 \times 10^{-3}$,通常轻于 -60.0×10^{-3} (Kvenvolden, 1993)。水合物分解释放的甲烷气体在 AOM (anaerobic oxidation of methane) 带中与孔隙水中 SO_4^{2-} 离子发生甲烷厌氧氧化反应(AOM)生成自生碳酸盐岩,同时致使贫 ^{13}C 的碳进入到孔隙水的 HCO_3^- 中,甲烷气流携带含轻碳的 HCO_3^- 向上运移至海底,进入海底无机碳池,从而影响沉积物的碳同位素特征,并在沉积物中留下天然气水合物分解的痕迹。大量研究表明:现代和地质历史时期曾多次发生过大规模的天然气水合物分解释放事件,并在海底和海洋沉积物中留下其分解释放事件的地质和地球化学证据,其中海相钙质生物(如有孔虫)、碳酸盐以及海陆相有机质记录的短暂($\leq 10^5$ a)而显著的 $\delta^{13}\text{C}$ 负偏移($> 2 \times 10^{-3}$)、甲烷起源的极负碳酸盐岩碳同位素值(-40×10^{-3})、碳酸盐岩溶解、指示甲烷浓度异常的生物标志化合物、生物成因重晶石富集、海底沉积物垮塌等是指古甲烷释放事件最重要的依据之一(Paull *et al.*, 1991, 2000; Kennett *et al.*, 2000; 王家生和 Suess, 2002; 蒋干清等, 2006; 王钦贤和陈多福, 2010)。此外,粥状结构(soupy structure)、多孔结构(vesicular structure)和奶泡状结构(mousselike structure)等沉积特征也与天然气水合物分解有关(Tréhu *et al.*, 2003)。

南海作为西太平洋的边缘海,蕴藏着丰富的天然气水合物资源,大量与水合物分解有关的地质地球化学记录被发现,并先后在神狐海域和东北部陆坡获取天然气水合物样品(Zhang *et al.*, 2007, 2014)。但受条件限制,前期对天然气水合物分解释放的地质地球化学记录的研究主要来自非水合物伴生沉积物和海底自生碳酸盐岩(佟宏鹏等, 2012; 韩喜球等, 2013; 陈芳等, 2014)。2013年的南海第二次水合物钻探在海底以下获取块状、瘤状或脉状等水合物以及和水合物共生的岩心沉积物(Zhang *et al.*, 2014),为研究南海水合物分解沉积地球化学记录提供了良好的素材。本文对其中的一个站位开展沉积学、地球化学等综合分析研究,寻找来自水合物分解的沉积地球化学记录,探寻水合物分解的期次和甲烷通量的变化。

1 地质背景及取样分析方法

南海台西南盆地位于南海东北部东沙群岛以东地区,新近纪以来沉积巨厚的海相沉积,沉积速率相

当高,0.12 Ma 以来的沉积速率介于 $36.9 \sim 73.3$ cm/ka 之间,平均值高达 54.2 cm/ka,陆源物质丰富,有机碳含量介于 $0.50\% \sim 1.49\%$ (陈芳等, 2016),当沉积物中的有机碳平均值大于 0.50% 时就足以产生大量的生物成因甲烷(Paul and Mastsumoto, 2000),盆地内气源充足;晚中新世以来的新构造活动活跃,断层切穿较新的沉积层甚至延伸至海底,区域内还发育大量的泥底辟构造,含气流体运移通道相当发育(张光学等, 2014),输导体系良好;台西南盆地地热流值较低,为南海低热流区之一(金春爽等, 2004)。因此,具备气源充足、输导体系好和地热流值偏低等天然气水合物形成的有利条件。

2013年6—9月期间,国土资源部中国地质调查局、广州海洋地质调查局与辉固国际集团、英国 GEOTEK 合作使用 M/V REMetive 钻探船,对南海台西南盆地中部隆起附近地区实施水合物钻探,在水深 $664 \sim 1420$ m 范围内钻探 13 个站位,所研究的 GMGS08 站位属于其中之一(图 1)。GMGS08 站位水深 801 m,由 08B、08C、08G、08E 和 08F 等 5 个孔拼接而成。该站位共发育两层水合物: $8 \sim 23$ mbsf (meter below seafloor, 海底以下深度) 层段发育块状、瘤状或脉状水合物; $68 \sim 90$ mbsf 层段发育厚层块状水合物。此外,自生碳酸盐岩和双壳碎屑也相当发育,尤其是在 $58 \sim 63$ mbsf 层段发育两层碳酸盐岩灰岩,其中几乎未见其他沉积物,多个层位含水量高沉积物呈粥状(Zhang *et al.*, 2014)。岩心以 $50 \sim 100$ cm 间隔取样 78 个,分别进行粒度分析、沉积物全岩碳同位素分析和碳酸钙含量分析;以 $5 \sim 15$ cm 间隔取样 349 个进行粗组分(大于 0.063 mm)和砾含量(大于 2 mm)分析;以 $0.05 \sim 37.00$ m 间隔取样 45 个进行自生碳酸盐岩同位素分析。同时对岩心剖面进行详细的沉积学描述。取沉积物干样 $16 \sim 40$ g,将样品置于烧杯后,不加任何化学分散剂,在自来水中浸泡 $1 \sim 2$ d 至完全散开,水洗过 250 目的铜筛(孔径为 0.063 mm),每个样品均保证冲洗干净以免污染,留取筛上样品在 60°C 条件下烘干称重,计算粗组分含量,并过 2 mm 的筛子计算砾级颗粒的含量。粒度分析由 Mastersizer 2000 型激光粒度仪测定。沉积物有机质碳同位素在 Thermo Fisher MAT-253 气体稳定同位素质谱仪测定,方法参照 GB/T 18340.2-2010 方法规定,样品测试的重复性在 0.40×10^{-3} 以内。碳酸钙含量分析采用 EDTA (ethylene diamine tetraacetie acid) 容量法。上述工作在广州海洋地质调查局实验测试所完成。

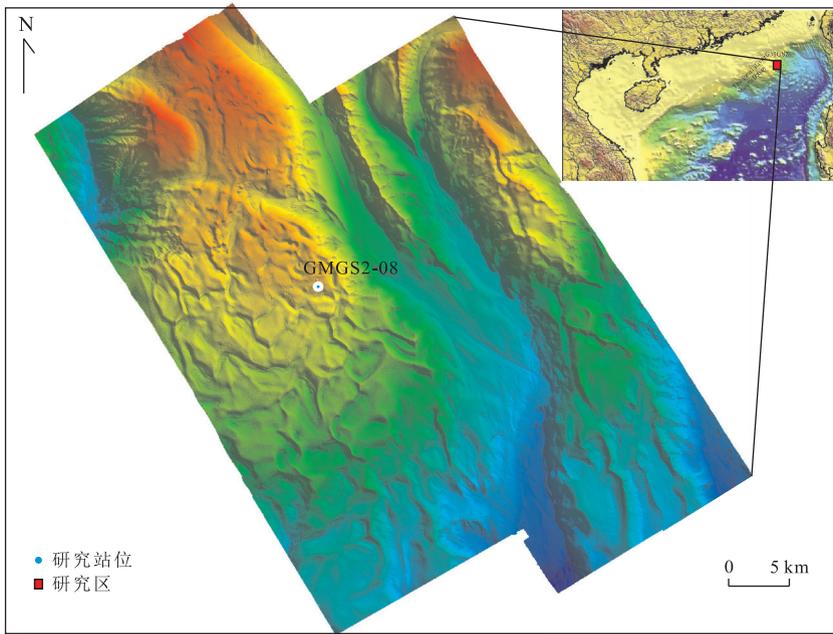


图 1 南海东北部天然气水合物钻探区地理位置和研究站位位置

Fig.1 The geography location and sites location on the gas hydrate-drilling area of the northeastern slope of the South China Sea

据张光学等(2014)修改

自生碳酸盐岩碳氧同位素分析由同济大学海洋地质国家重点实验室完成,氧、碳同位素比值在稳定同位素比质谱仪(MAT252)上分析,分析检测时的精度(标准偏差) $\delta^{13}\text{C}$ 为 0.04×10^{-3} , $\delta^{18}\text{O}$ 为 0.07×10^{-3} ,与国际 PDB(Pee Dee Belemnite)尺度的衔接通过国际标样 NBS19 进行。

2 分析结果

2.1 沉积特征

对 GMGS08 站位岩心剖面沉积进行细致的描述,并结合粒度分析、粗组分含量和组成分析,获得该站位详细的岩性、沉积特征。沉积物命名采用谢帕德和福克碎屑沉积物三角图解分类法。根据激光粒度仪分析结果确定的岩性比现场描述的要粗。详细的沉积特征和岩性见图 2。总体上,该站位以黏土质粉砂为主,夹有砾、黏土质粉砂质砾,砾主要由自生碳酸盐岩和双壳碎屑组成。自上而下出现 11 层含自生碳酸盐岩和双壳碎屑层以及 2 层碳酸盐岩灰岩层,多层沉积物含水量较高,呈粥状(图 2)。

13 层自生碳酸盐岩层自上而下描述如下:

第 1 层:0~6.25 m,青灰色黏土质粉砂,其中散布生物碎屑(双壳类)和自生碳酸盐岩,砾最高含量

15.0%。0~15.00 cm 含水量高,质软。

第 2 层:10.20~15.00 m,含砾黏土质粉砂,砾含量 2.2%~26.0%,含水量高,质软,呈粥状。生物(腕足类)和生物碎屑常见,0.2~1.0 cm 不等;自生碳酸盐岩丰富,0.2~3.0 cm 不等,以 1.0~3.0 cm 为主(图 3)。

第 3 层:21.53~21.63 m,砾质黏土质粉砂,砾含量 37.2%。0.2~3.0 cm 的自生碳酸盐岩丰富,双壳碎屑数枚,最大为 2.5 cm。

第 4 层:58.00~58.95 m,青灰色黏土质粉砂,质硬致密,含 0.2~2.0 cm 的自生碳酸盐岩和双壳碎屑数枚,砾含量 1.7%~9.8%。

第 5 层:58.95~59.46 m,黏土质砾和砾,除顶部含黏土外,几乎由纯的大小不一的自生碳酸盐岩组成,最大直径约为 7 cm(图 3)。

第 6 层:61.00~61.52 m,青灰色黏土粉砂质砾,质软,含水量高,呈粥状。砾含量 51.9%~54.0%,含 4~6 cm 双壳碎屑和自生碳酸盐岩(图 3)。

第 7 层:61.52~62.55 m,砾,由纯的大小不一的自生碳酸盐岩组成,呈乳白色,最大直径接近 7 cm(图 3)。

第 8 层:62.55~62.75 m,砾,由松散状乳白色自生碳酸盐岩组成,夹有黏土,砾含量 85.5%。

第 9 层:65.8~68.5 m,青灰色黏土质粉,质软,

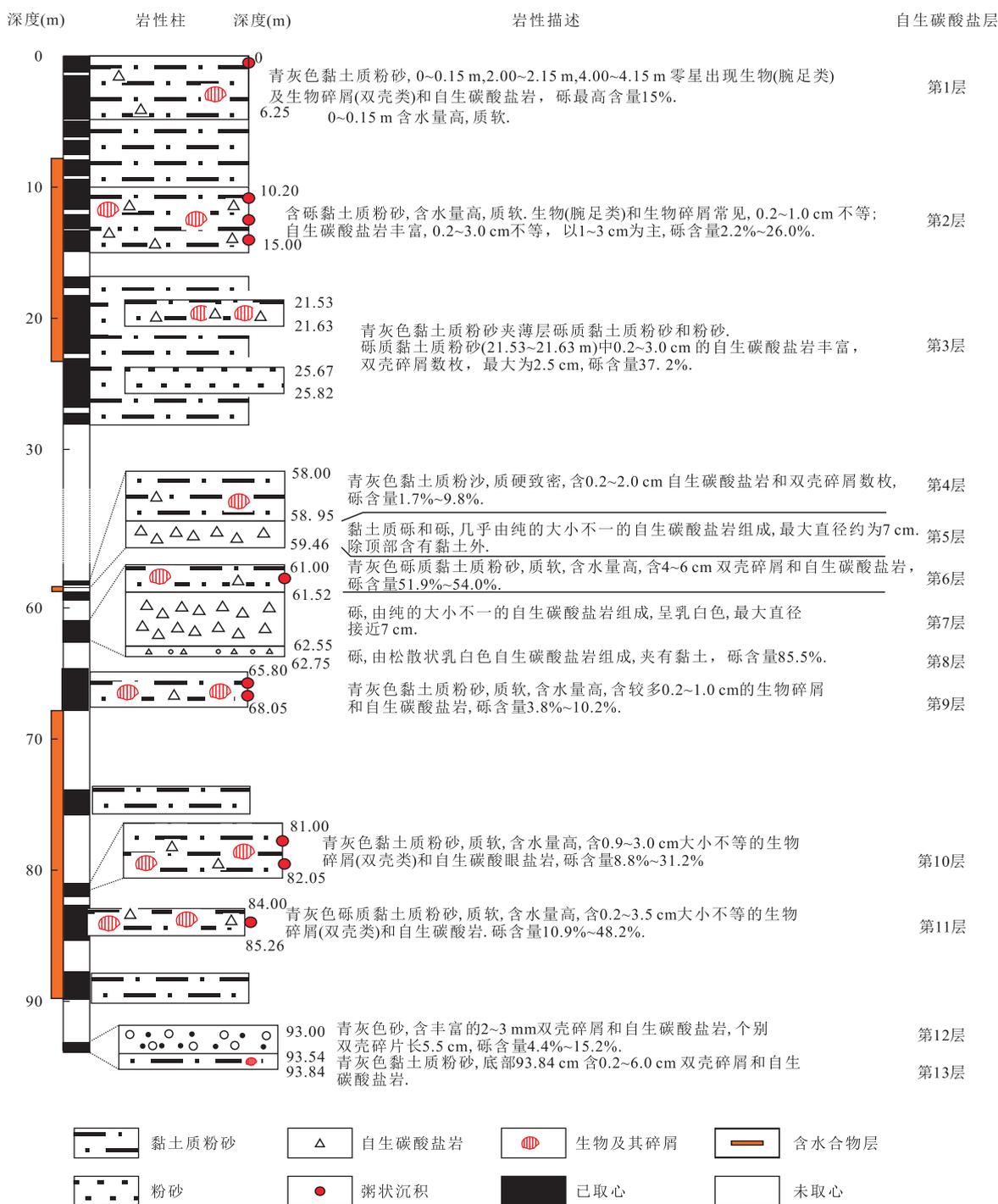


图 2 GMGS08 站位沉积特征及自生碳酸盐岩层的分布

Fig.2 Sedimentary characteristics and the distribution of autigenic carbonate layers in site GMGS08

含水量高, 呈粥状, 含较多 0.2~1.0 cm 的生物碎屑和自生碳酸盐岩, 砾含量 3.8%~10.2%.

第 10 层: 81.00~82.05 m, 青灰色含砾黏土质粉砂, 砾含量 8.8%~31.2%, 质软, 含水量高, 呈粥状, 含 0.9~3.0 cm 大小不等的生物碎屑(双壳类)和自生碳酸盐岩.

第 11 层: 84.00~85.26 m, 青灰色含砾黏土质

粉砂, 砾含量 10.9%~48.2%, 质软, 含水量高, 呈粥状, 含 0.2~3.5 cm 大小不等的生物碎屑(双壳类)和自生碳酸盐岩.

第 12 层: 93.00~93.54 m, 青灰色砂, 砾含量 4.4%~15.2%. 含丰富的 2~3 mm 双壳碎屑和自生碳酸盐岩, 个别双壳碎片长 5.5 cm.

第 13 层: 93.54~93.84 m, 青灰色黏土质粉砂,

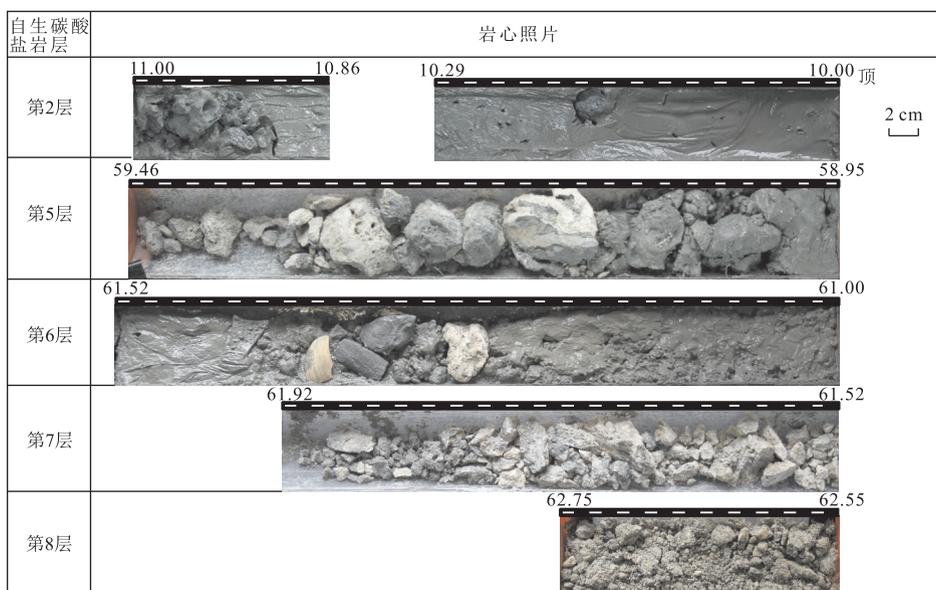


图 3 GMGS08 站位部分自生碳酸盐岩层和粥状沉积

Fig.3 Core photos of typical authigenic carbonate layers and soupy structure sediments in site GMGS08
岩心照片上的数字表示海底以下深度(mbfs)

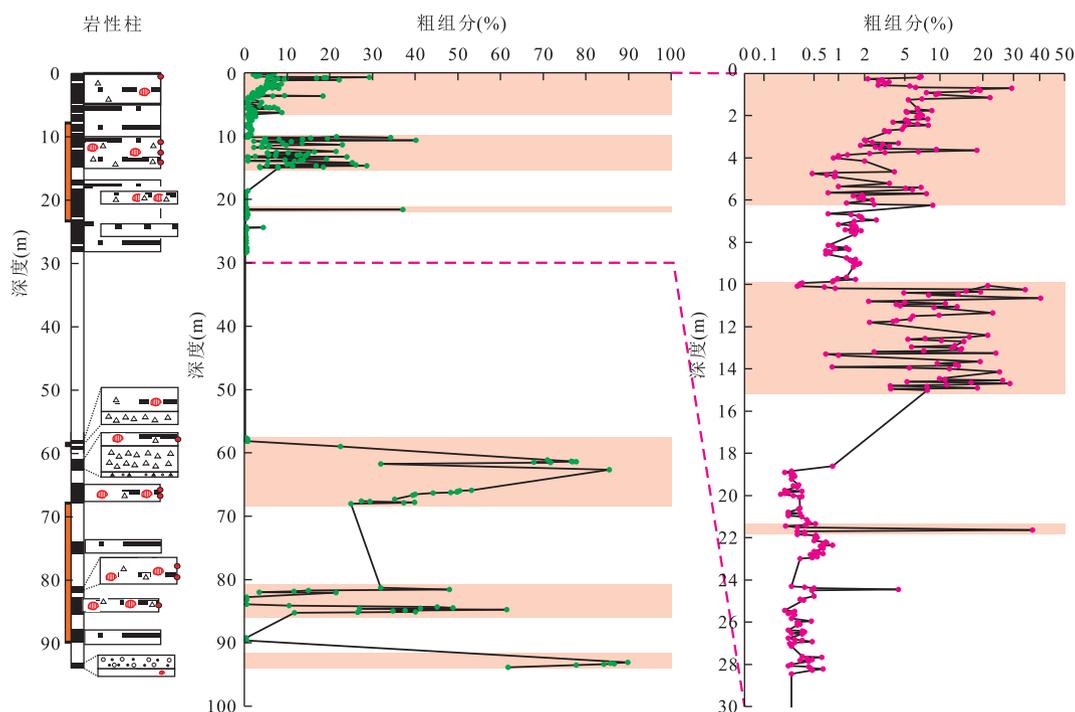


图 4 GMGS08 站位粗组分百分含量

Fig.4 Content of coarse fractions from site GMGS08
岩性柱图例如图 2

底部 93.69~93.84 cm 含 0.2~6.0 cm 双壳碎屑和 0.2~1.0 cm 大小不等的自生碳酸盐岩。

以上除第 5 层和第 7 层为碳酸盐岩灰岩,其中几乎未见其他沉积物外,其他 11 层由沉积物、双壳

碎屑和自生碳酸盐岩组成,含水量高质软呈粥状是沉积物的主要特点之一。

2.2 粗组分、碳酸钙含量和组成特征

GMGS08 站位粗组分含量变化范围较大,介于

0.06%~85.50%(图 4),粗组分含量在 1% 以下的
不含自生碳酸盐岩和生物碎屑,由有孔虫和陆源物质
组成;粗组分含量在 1% 以上的含自生碳酸盐岩和
生物碎屑(图 5),粗组分为 85.5% 的几乎全部由自
生碳酸盐岩和生物碎屑组成.由于其他组成含量稀

少,因此,粗组分含量可替代砾或自生碳酸盐岩含量
变化.砾或自生碳酸盐岩含量及大小详见 2.1 的沉
积特征. CaCO_3 含量变化范围较大,介于 5.08%~
85.33%, CaCO_3 含量在 10% 以下的主要由有孔虫
组成,含量在 10% 以上的除少量有孔虫外,主要由

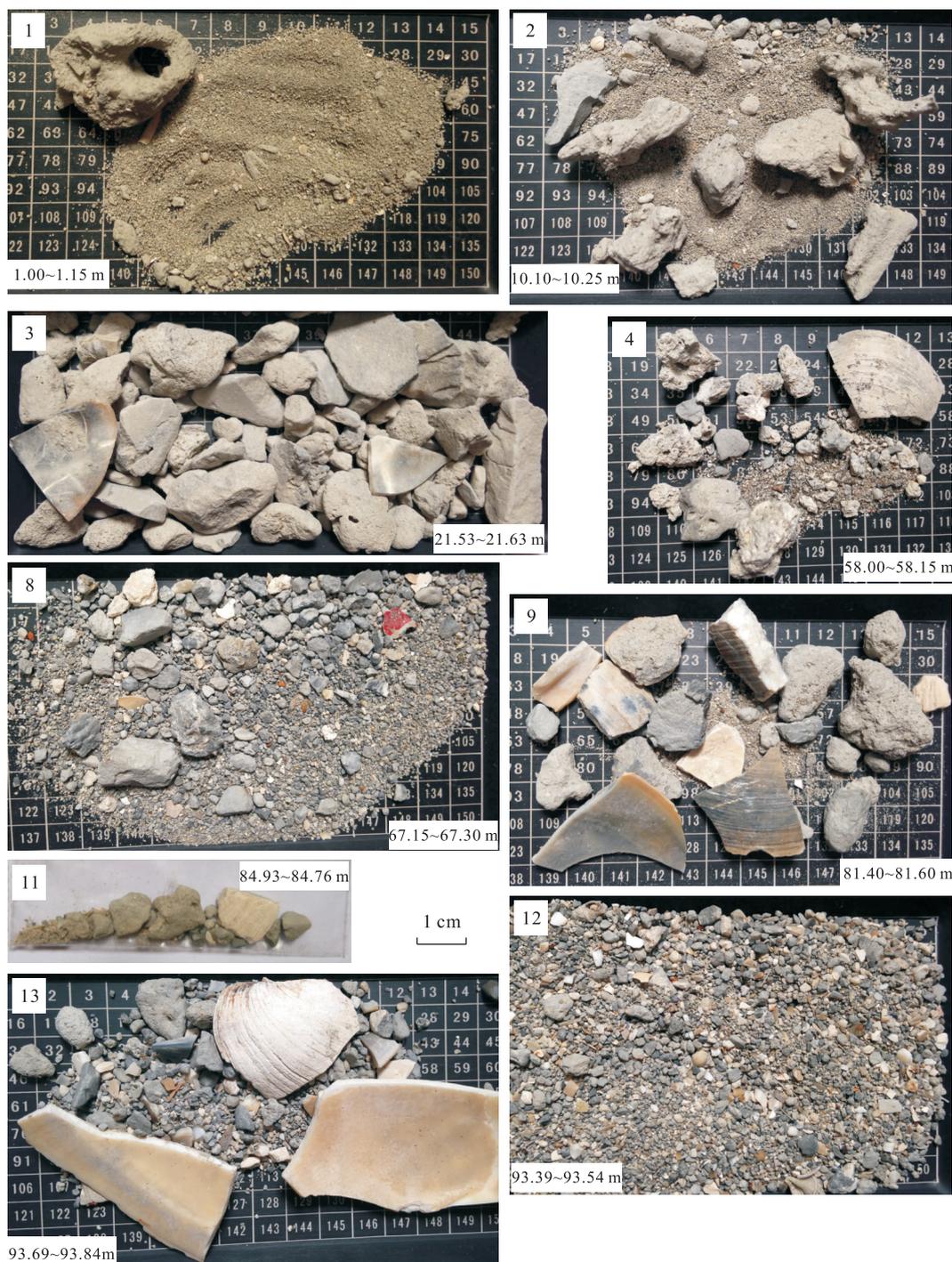


图 5 GMGS08 站位自生碳酸盐岩层部分层位粗组分(大于 0.063 mm)的组成

Fig.5 Compositions of the coarse fraction(≥ 0.063 mm) from authigenic carbonate layers in site GMGS08

数字 1,2 等代表自生碳酸盐岩层数;1.00~1.15 m 等代表取样深度

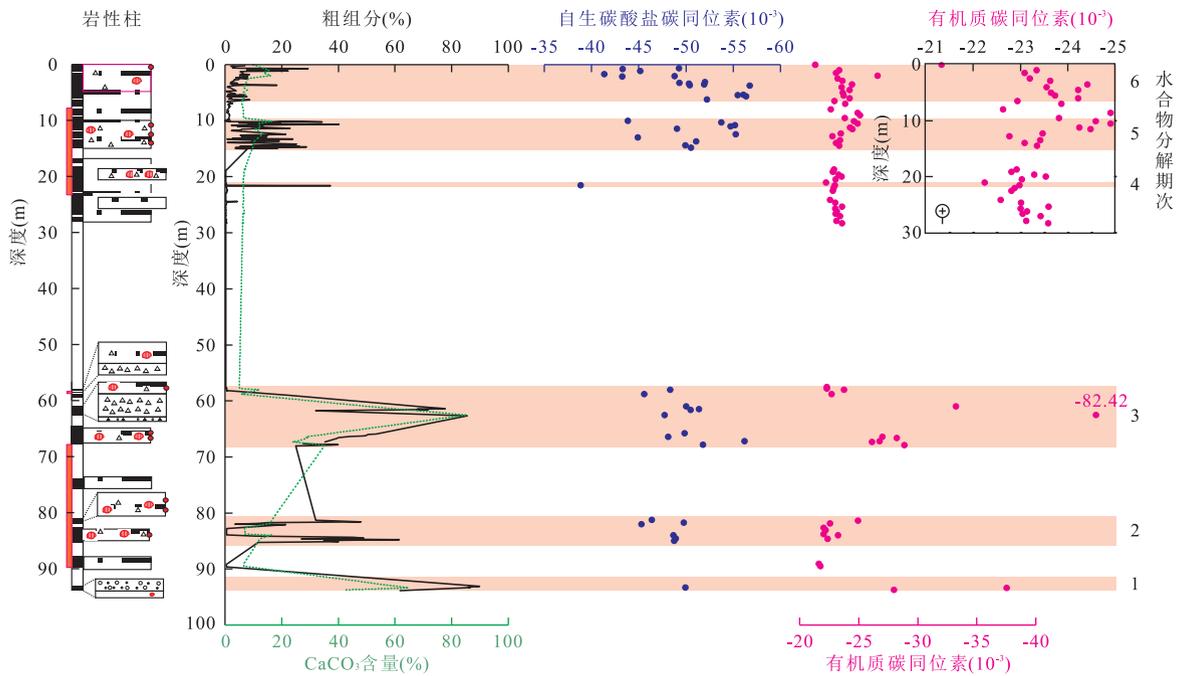


图 6 GMGS08 站位天然气水合物分解期次

Fig.6 The episodic release of natural gas hydrate in site GMGS08

岩性柱图例同图 2

表 1 GMGS08 站位各层位自生碳酸盐岩的碳氧同位素值

Table 1 The $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values of autogenic carbonates in site GMGS08

岩心管号	深度(cm)	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	自生碳酸盐岩层	岩心管号	深度(cm)	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	自生碳酸盐岩层
08B-1H-1a	65~70	-49.27	3.69	第 1 层	08C-3M-1b	1 440~1 445	-49.92	3.54	第 2 层
08B-1H-1a	75~80	-43.28	3.17		08C-3M-1b	1 485~1 490	-50.50	3.70	第 2 层
08B-1H-1a	115~120	-45.14	3.58		08C-5C-CC	2 153~2 163	-38.85	3.73	第 3 层
08B-1H-2a	170~175	-41.36	2.96		08F-1M-1a	5 800~5 815	-48.32	4.05	第 4 层
08B-1H-2a	205~210	-48.77	3.79		08E-1C-CC	5 881~5 897	-45.59	4.31	第 4 层
08B-1H-3a	325~330	-49.31	3.76		08F-2M-1	6 100~6 115	-50.02	3.71	第 6 层
08B-1H-3a	340~345	-50.32	3.96		08E-3C-1a	6 110~6 115	-49.66	5.66	第 6 层
08B-1H-3a	355~360	-51.90	3.94		08F-2M-1	6 147~6 152	-43.05	2.97	第 6 层
08B-1H-3a	370~375	-50.41	3.48		08F-2M-1	6 147~6 152	-51.35	4.68	第 6 层
08B-1H-CC	535~540	-56.09	4.02		08F-2M-1	6 147~6 152	-43.67	3.76	第 6 层
08C-1H-1a	215~220	-43.23	3.03		08E-3C-CC	6 161~6 177	-50.50	5.37	第 7 层
08C-1H-1a	310~315	-52.01	3.85		08F-2M-CC	6 255~6 270	-47.71	4.19	第 8 层
08C-1H-2a	375~380	-56.74	4.04		08E-5M-1	6 580~6 590	-49.83	4.87	第 9 层
08C-1H-3a	540~545	-55.47	4.07		08E-5M-1	6 640~6 654	-48.10	5.13	第 9 层
08C-1H-3a	565~570	-56.35	3.94	08E-5M-1	6 715~6 730	-56.19	3.71	第 9 层	
08C-1H-3a	620~625	-52.22	4.06	08E-5M-2a	6 780~6 790	-51.79	4.97	第 9 层	
08C-2A-1	1 000~1 006	-43.84	2.94	第 2 层	08F-8M-1a	8 120~8 130	-46.36	3.14	第 10 层
08C-2A-1	1 030~1 035	-53.75	3.77		08F-8M-1a	8 175~8 183	-49.77	3.69	第 10 层
08C-2A-1	1 080~1 085	-55.18	3.70		08F-8M-1a	8 200~8 205	-45.27	3.62	第 10 层
08C-2A-2a	1 100~1 105	-54.73	3.97		08F-8M-1a	8 400~8 415	-48.67	3.84	第 11 层
08C-2A-2a	1 140~1 145	-49.05	3.37		08F-9M-1a	8 455~8 463	-48.91	3.66	第 11 层
08C-2A-3	1 245~1 250	-55.27	4.18		08F-9M-1b	8 500~8 510	-48.77	3.64	第 11 层
08C-2A-3	1 300~1 305	-44.92	3.11		08F-11H-1a	9 330~9 340	-49.92	3.87	第 12 层
08C-3M-1a	1 370~1 375	-51.09	3.76						

自生碳酸盐岩和生物碎屑组成,含量为 85.33% 的几乎全部为自生碳酸盐岩(图 6)。

2.3 自生碳酸盐岩碳氧同位素组成

GMGS08 站位各层自生碳酸盐岩的碳氧同位素值见表 1,除一个样品 $\delta^{13}\text{C}$ 值稍高(-38.85×10^{-3})外,其他的 $\delta^{13}\text{C}$ 值介于 $-41.36 \times 10^{-3} \sim -56.74 \times 10^{-3}$ 之间,均低于 -40.00×10^{-3} , $\delta^{18}\text{O}$ 值介于 $2.94 \times 10^{-3} \sim 5.37 \times 10^{-3}$ 之间,具有非常轻的碳同位素组成和重的氧同位素组成。

2.4 沉积物有机质碳同位素特征

GMGS2-08 站位沉积物有机质碳同位素值 $\delta^{13}\text{C}$ 变化范围较大,介于 $-21.33 \times 10^{-3} \sim -82.44 \times 10^{-3}$ 之间,其中 1.00~6.15 m, 8.60~11.65 m, 61.00~68.05 m, 81.40~81.60 m, 93.39~93.84 m 层位有机质碳同位素明显负偏,分别为 $-23.09 \times 10^{-3} \sim -26.59 \times 10^{-3}$, $-23.82 \times 10^{-3} \sim -25.10 \times 10^{-3}$, $-26.12 \times 10^{-3} \sim -82.42 \times 10^{-3}$, -24.95×10^{-3} 和 $-27.99 \times 10^{-3} \sim -37.55 \times 10^{-3}$, 其中 08F-2M-C 岩心的 62.55~62.70 m 样品有机质 $\delta^{13}\text{C}$ 低至 -82.42×10^{-3} , 有机质 $\delta^{13}\text{C}$ 负偏层位基本上与自生碳酸盐岩层位相当(图 6)。换言之,自生碳酸盐岩层的有机质 $\delta^{13}\text{C}$ 比不含自生碳酸盐岩层的要低。

3 讨论

3.1 天然气水合物分解的响应指标

天然气水合物分解的响应指标有很多,粥状沉积、 $\delta^{13}\text{C}$ 值极负偏的自生碳酸盐岩和有机质 $\delta^{13}\text{C}$ 值极负偏的沉积物是其中常见的指标。GMGS08 站位自上而下分布 11 层含自生碳酸盐岩层(其中 6 层呈粥状沉积)以及 2 层碳酸盐岩灰岩层。水合物含有大量的固态水,当其分解时固态水转化为液态水,导致沉积物变软变稀,这种现象在水合物脊 ODP204 航次获取的岩心中亦常见(Tréhu *et al.*, 2003),因此,GMGS08 站位的粥状沉积可视为是对水合物分解的响应;自生碳酸盐岩的形成通常与甲烷有关,天然气水合物分解释放的甲烷在无氧条件下,由于硫酸盐还原细菌作用甲烷发生缺氧氧化作用(anaerobic oxidation of methane, AOM),生成重碳酸根离子($\text{CH}_4 + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{HS}^- + \text{H}_2\text{O}$),引起环境碱度升高,导致了自生碳酸盐矿物的沉淀($2\text{HCO}_3^- + \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$),形成自生碳酸盐岩。同时其继承了甲烷碳来源的同位素值,

其 $\delta^{13}\text{C}$ 常具极低的负值,但常高于甲烷的 $\delta^{13}\text{C}$ 值(冯东等, 2005)。自生碳酸盐岩甲烷的成因有热成因甲烷和生物成因甲烷 2 种,生物成因甲烷主要来自地层浅部,源自生物成因甲烷碳酸盐岩具有轻的 $\delta^{13}\text{C}$ 值($-40 \times 10^{-3} \sim -75 \times 10^{-3}$);热成因甲烷来自地层深部,源自热成因甲烷的碳酸盐岩具有相对较重的 $\delta^{13}\text{C}$ 值($-10 \times 10^{-3} \sim -30 \times 10^{-3}$)(Campbell *et al.*, 2006; Suess *et al.*, 2010; 韩喜球等, 2013)。GMGS08 站位的自生碳酸盐岩 $\delta^{13}\text{C}$ 值介于 $-41.36 \times 10^{-3} \sim -56.74 \times 10^{-3}$, 均低于 -40.00×10^{-3} , 表明其主要导源自生物成因甲烷。同样地, GMGS08 站位自生碳酸盐岩 $\delta^{18}\text{O}$ 的重值也与水合物的分解有关。海底富 $\delta^{18}\text{O}$ 流体的来源主要有 2 种,其中一种与甲烷水合物分解有关,水合物形成时, $\delta^{18}\text{O}$ 优先进入水合物晶体,因此,当水合物分解时,释放出富集 $\delta^{18}\text{O}$ 的水分子,使流体和沉淀碳酸盐矿物的 $\delta^{18}\text{O}$ 值偏高,其 $\delta^{18}\text{O}$ 值可达 3.50×10^{-3} (Matsumoto and Borowski, 2000; Hensen *et al.*, 2004; 韩喜球等, 2013)。GMGS08 站位自生碳酸盐岩 $\delta^{18}\text{O}$ 绝大部分大于 3.50×10^{-3} , 最高达 5.37×10^{-3} 。由此可见,该站位自生碳酸盐岩的形成以及其 $\delta^{13}\text{C}$ 的轻值、 $\delta^{18}\text{O}$ 的重值均是水合物分解释放的甲烷发生一系列生物化学和化学作用的产物。此外, GMGS2-08 站位自生碳酸盐岩层沉积物有机质 $\delta^{13}\text{C}$ 值明显负偏, 62.55~62.70 m 样品有机质 $\delta^{13}\text{C}$ 低至 -82.42×10^{-3} , 这也是天然气水合物分解的响应指标之一。早前研究发现与天然气水合物伴生沉积物有机质碳同位素的明显偏负表明已受到了沉积物中天然气水合物的形成和演化的影响,可作为水合物分解的示踪之一(王家生和 Suess, 2002)。GMGS08 站位有机质 $\delta^{13}\text{C}$ -82.42×10^{-3} 的极低值除与水合物甲烷有关外,还可能与微生物活动有关,现代天然气渗漏系统中常见微生物活动产生的生物标志化合物及其碳同位素组成一般很低,在 $-83.9 \times 10^{-3} \sim -95.6 \times 10^{-3}$ (冯东等, 2005), 推测该层位微生物活动非常活跃,对有机质有重要的贡献。

3.2 天然气水合物分解的期次

综上所述, GMGS08 站位记录了天然气水合物分解的沉积和地球化学证据:多层沉积物呈粥状和多层自生碳酸盐岩沉积,自生碳酸盐岩具有 $\delta^{13}\text{C}$ 异常轻值、 $\delta^{18}\text{O}$ 值偏重。粥状沉积在钻孔多个层位出现,分别位于 10.20~15.00 m, 61.00~61.52 m, 65.80~68.05 m, 81.00~82.05 m 和 84.00~85.26 m

等层段,说明这些层位曾含有水合物,这与实际的水合物分布是一致的,是在取样过程中由于温压变化导致水合物分解所致.同时,在这些粥状沉积中还散布大小不一的自生碳酸盐岩和双壳碎屑(值得一提的是,未发现完整的双壳个体).此外,自生碳酸盐岩还出现在质硬较致密的沉积物中,分布在 0~6.25 m、21.53~21.63 m、58.00~59.95 m 等层段.而在 58.95~59.46 m 和 61.52~62.55 m 层段则形成碳酸盐岩灰岩.无论以何种形式出现,自生碳酸盐岩的存在均指示下伏水合物曾发生分解.自生碳酸盐岩的分布深度与海底处于连续沉积或受到侵蚀有关(龚建明和成海燕,2008).如果海底处于持续的沉积过程,自生碳酸盐岩将依次被埋深,自生碳酸盐岩随埋深增加时代将依次变老.除非向上运移的气流喷到海底,否则自生碳酸盐岩不会出露海底.钻探区上陆坡有大量自生碳酸盐岩出露海底,其形成时间相对较老,在 11.5~145.0 ka 范围内(韩喜球等,2013),则是由于后期沉积物遭受侵蚀而裸露海底的.而 GMGS08 站位自生碳酸盐岩出现在钻孔不同层位,说明当时海底处于持续的沉积过程,每层自生碳酸盐岩代表一次水合物分解,因此,根据自生碳酸盐岩分布的层数,可推断下伏水合物发生分解的期次.根据 U 系测年结果,分布在 58.95~62.75 m 的第 5、6、7、8 层自生碳酸盐岩的年龄相近,在 114~130 ka 范围内(未发表数据),推断第 5、6、7、8 层自生碳酸盐岩为同一次水合物分解的产物.GMGS08 站位 67.9 m 处地层年龄为 120 ka(陈芳等,2016),说明自生碳酸盐岩与地层形成时间相近.因此,连续沉积的相邻的自生碳酸盐岩层可视为同一次水合物分解的产物.据此,推断 GMGS08 站位至少发生过 6 次水合物分解(图 6).至于各层水合物分解的精确时间还需要依据其自生碳酸盐岩形成的时间来确定,GMGS08 站位自生碳酸盐岩形成的时间与沉积物同期或早/晚于沉积物的时代.

3.3 自生碳酸盐岩对甲烷通量的指示

GMGS08 站位各层自生碳酸盐岩产状、形貌、成分和大小差异极大,小到需要借助显微镜的观察,大到肉眼可见,肉眼可见的自生碳酸盐岩主要介于 0.2~7.0 cm 之间,甚至形成层状碳酸盐岩.在天然气水合物渗漏区,甲烷缺氧氧化作用是自生碳酸盐岩形成的主要原因,但自生碳酸盐岩的形成同时受动力学和热力学的控制,对水合物脊冷泉碳酸盐岩的形成及其控制因素研究结果表明,影响冷泉碳酸

盐岩形成的因素包括海底沉积物表面孔隙水中甲烷的浓度、生物扰动作用、流体流动速率、沉积速率、生物灌洗作用等.数值计算表明,孔隙水中溶解足够量的甲烷、冷泉渗漏强度适中、较小的生物扰动作用有利于冷泉碳酸盐岩的生成(冯东等,2006).甲烷通量是其中重要因素之一,一般地,甲烷通量能影响自生碳酸盐岩的形成、大小和成分,甲烷通量小有利于细粒自生碳酸盐岩的形成,甲烷通量大有利于粗粒自生碳酸盐岩的形成(龚建明和成海燕,2008).此外,高镁方解石自生碳酸盐岩主要形成于低甲烷渗漏环境,而文石自生碳酸盐岩更容易形成于强甲烷渗漏环境(Feng and Chen,2015).因此,GMGS08 站位各层自生碳酸盐岩大小和组分可以反映甲烷通量强弱不同,中部沉积的第 5、6、7 层自生碳酸盐岩颗粒偏大,以文石为主,说明甲烷通量较强,推测当时沉积物中的甲烷气体喷溢到海底,在海底形成自生碳酸盐岩,后被沉积物埋藏.同时,GMGS08 站位与自生碳酸盐岩伴生的双壳化石全以碎屑形式出现,也证实海底水气动力较强.

4 结论

南海东北部含天然气水合物 GMGS08 站位自上而下分布 11 层含自生碳酸盐岩和双壳碎屑层(其中 6 层呈粥状沉积)以及 2 层碳酸盐岩灰岩层,粥状结构沉积是水合物分解后释放的水稀释沉积物的结果,为水合物分解的指示标志之一.

各层自生碳酸盐岩除一个样品 $\delta^{13}\text{C}$ 值稍高(-38.85×10^{-3})外,其他的 $\delta^{13}\text{C}$ 值介于 $-41.36 \times 10^{-3} \sim -56.74 \times 10^{-3}$,均低于 -40×10^{-3} , $\delta^{18}\text{O}$ 值介于 $2.94 \times 10^{-3} \sim 5.37 \times 10^{-3}$,明显偏重.表明其为天然气水合物分解的产物,形成于微生物对甲烷的缺氧氧化作用,而甲烷主要源自生物成因.

GMGS08 站位沉积物有机质碳同位素值介于 $-21.33 \times 10^{-3} \sim -82.44 \times 10^{-3}$, (含)自生碳酸盐岩层的沉积物有机质碳同位素明显负偏,最低达 -82.44×10^{-3} .这表明该站位沉积物同样受到了天然气水合物形成和演化的影响,可作为水合物分解的示踪之一.

GMGS08 站位记录的粥状沉积、(含)自生碳酸盐岩层是对天然气水合物分解的响应.根据自生碳酸盐岩的分布推断该站位至少发生过 6 次天然气水合物分解.每期次天然气水合物分解形成的不同自生碳酸盐岩反映甲烷通量强弱有差异.

致谢: 同济大学海洋地质国家重点实验室的成鑫荣老师完成自生碳酸盐岩碳氧稳定同位素分析, 审稿专家的建议对提高文章质量有很大的帮助, 在此表示衷心的感谢!

References

- Campbell, K. A., 2006. Hydrocarbon Seep and Hydrothermal Vent Paleoenvironments and Paleontology: Past Developments and Future Research Directions. *Palaeogeograph Palaeoclimatology Palaeoecology*, 232 (2–4): 362–407. doi:10.1016/j.palaeo.2005.06.018
- Chen, F., Zhuang, C., Zhang, G. X., et al., 2014. Abnormal Sedimentary Events of Gas Hydrates Dissociation in Dongsha Area of the South China Sea during the Last Glacial Period. *Earth Science*, 39 (11): 1517–1526 (in Chinese with English abstract).
- Chen, F., Zhuang, C., Zhou, Y., et al., Calcareous Nannofossils and Foraminifera Biostratigraphy on the Northeastern Slope of the South China Sea and Variation in Sedimentation Rates. *Earth Science*, in press (in Chinese with English abstract).
- Feng, D., Chen, D. F., Su, Z., et al., 2005. Characteristics of Cold Seep Carbonates and Microbial Processes in Gas Seep System. *Geoscience*, 19(1): 26–32 (in Chinese with English abstract).
- Feng, D., Chen, D. F., Su, Z., et al., 2006. Anaerobic oxidation of Methane and Seep Carbonate Precipitation Kinetics at Seafloor. *Marine Geology and Quaternary Geology*, 26 (3): 125–131 (in Chinese with English abstract).
- Feng, D., Chen, D., 2015. Authigenic Carbonates from an Active Cold Seep of the Northern South China Sea: New Insights into Fluid Sources and Past Seepage Activity. *Deep-Sea Res.* II 122, 74–83. doi:10.1016/j.dsr2.2015.02.003
- Gong, J. M., Cheng, H. Y., 2008. The Impact of Methane Flux on Authigenic Carbonate and Saturation of Gas Hydrates. *Marine Geology Letters*, 24(11): 10–12 (in Chinese).
- Hensen, C., Wallmann, K., Schmidt, M., et al., 2004. Fluid Expulsion Related to Mud Extrusion off Costa Rica—A Window to the Subducting Slab. *Geology*, 32: 201–204. doi:10.1130/G20119.1
- Han, X. Q., Yang, K. H., Huang, Y. Y., 2013. Origin and Nature of Cold Seep in Northeastern Dongsha Area, the South China Sea: Evidence from Chimney-Like Seep Carbonates. *China Science Bulletin*, 58 (19): 1865–1873 (in Chinese).
- Jiang, G. Q., Shi, X. Y., Zhang, S. H., 2006. Methane Seepage Structure, Gas Hydrate Dissociation and Neoproterozoic Postglacial Cap Carbonates. *Chinese Science Bulletin*, 50 (10): 1121–1138 (in Chinese).
- Jing, C. S., Wang, J. Y., Wang, Y. X., et al., 2004. Geothermal Field Characteristics in the Area of Gas Hydrates Distribution. *Chinese Journal of Geology*, 39(3): 416–423 (in Chinese with English abstract).
- 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): 128–132. doi:10.1126/science.288.5463.128
- Kvenvolden, K. A., 1993. Gas Hydrates—Geological Perspective and Global Change. *Reviews of Geophysics*, 31(2): 173–187. doi:10.1029/93RG00268
- Matsumoto, R., Borowski, W. S., 2000. Gas Hydrate Estimates from Newly Determined Oxygen Isotopic Fractionation (α_{GH-IW}) and $\delta^{18}O$ Anomalies of the Interstitial Waters: Leg 164, Blake Ridge. *Proceedings of the Ocean Drilling Program*, 164: 59–66.
- Paull, C. K., Ussler, III, W., Dillon, W. P., 1991. Is the Extent of Glaciation Limited by Marine Gas Hydrates. *Geophys. Res. Lett.*, 18 (3): 432–434. doi:10.1029/91GL00351
- Paull, C. K., Ussler, III, W., Dillon, W. P., 2000. Potential Role of Gas Hydrate Decomposition in Generating Submarine Slope Failures. In: Max, M. D., ed., *Natural Gas Hydrate in Oceanic and Permafrost Environments*. Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, 149–156.
- Paul, C. K., Matsumoto, R., 2000. Leg 164 Overview. *Proceedings of the Ocean Drilling Program*, Scientific Results, 164: 3–10.
- Suess E. 2010. Marine Cold Seeps. In: Timmis, K. N., ed., *Handbook of Hydrocarbon and Lipid Microbiology*. Springer, Heidelberg, 187–203.
- Tréhu, A. M., Bohrmann, G., Rack, F. R., et al., 2003. *Proceedings of the Ocean Drilling Program*, Initial Reports, 204. College Station, Texas A & M University, Texas.
- Tong, H. P., Feng, D., Chen, D. F., 2012. Progresses on Petrology, Mineralogy and Geochemistry of Cold Seep Carbonates in the Northern South China Sea. *Journal of Tropical Oceanography*, 31 (5): 45–56 (in Chinese with English abstract).
- Wang, J. S., Suess, E., 2002. Carbon and Oxygen Stable Isotopic Tracer of Sediments Associated with Gas Hydrates. *Chinese Science Bulletin*, 47(15): 1172–1176 (in Chinese).
- Wang, Q. X., Chen, D. F., 2010. Geological and Geochemical Evidence for Massive Dissociation of Gas Hydrate in the Geological History. *Geoscience*, 24(3): 552–559 (in Chinese).

nese with English abstract).

Zhang, H. Q., Yang, S. X., Wu, N. Y., et al., 2007. China's First Gas Hydrate Expedition Successful. "Fire in the Ice", the Methane Hydrate Newsletter of the U. S. Department of Energy, Spring/Summer 5: 1

Zhang, G. X., Yang, S. X., Zhang, M., et al., 2014. GMGS2 Expedition Investigates Rich and Complex Gas Hydrate Environment in the South China Sea. "Fire in the Ice", the Methane Hydrate Newsletter of the U. S. Department of Energy, 14(1): 1-5.

Zhang, G. X., Liang, J. Q., Lu, J. A., et al., 2014. Characteristics of Natural Gas Hydrate Reservoirs on the Northeastern Slope of the South China Sea. *Natural Gas Industry*, 34(11): 1-10 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

陈芳, 庄畅, 张光学, 等, 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(11): 1517-1526.

陈芳, 庄畅, 周洋, 等, 2016. 南海东北部陆坡天然气水合物钻探区生物地层与沉积速率. *地球科学*, 41(3): 416-424.

冯东, 陈多福, 苏正, 等, 2005. 海底天然气渗漏系统微生物作

用及冷泉碳酸盐岩的特征. *现代地质*, 19(1): 26-32.

冯东, 陈多福, 苏正, 等, 2006. 海底甲烷缺氧氧化与冷泉碳酸盐岩沉淀动力学研究进展. *海洋地质与第四纪地质*, 26(3): 125-131.

龚建明, 成海燕, 2008. 甲烷通量对自生碳酸盐岩和水合物饱和度的影响. *海洋地质动态*, 24(11): 10-12.

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(19): 1865-1873.

蒋干清, 史晓颖, 张世红, 2006. 甲烷渗漏构造、水合物分解释放与新元古代冰后期盖帽碳酸盐岩. *科学通报*, 50(10): 1121-1138.

金春爽, 汪集旻, 王永新, 等, 2004. 天然气水合物地热场分布特征. *地质科学*, 39(3): 416-423.

佟宏鹏, 冯东, 陈多福, 2012. 南海北部冷泉碳酸盐岩的矿物、岩石及地球化学研究进展. *热带海洋学报*, 31(5): 45-56.

王家生, Suess E., 2002. 天然气水合物伴生的沉积物碳氧稳定同位素示踪. *科学通报*, 47(15): 1172-1176.

王钦贤, 陈多福, 2010. 地质历史时期天然气水合物分解释放的地质地球化学证据. *现代地质*, 24(3): 552-559.