

doi:10.3799/dqkx.2016.098

南海北部甲烷渗漏系统环境变化的碳、氧同位素记录

杨克红^{1,2}, 于晓果^{1,2}, 初凤友^{1,2}, 董彦辉^{1,2}

1. 国家海洋局第二海洋研究所, 浙江杭州 310012

2. 国家海洋局海底科学重点实验室, 浙江杭州 310012

摘要: 冷泉碳酸盐岩记录了甲烷渗漏活动和流体组分随时间的变化过程, 对示踪冷泉系统沉积环境变化具有非常重要的意义。对南海北部获取的冷泉碳酸盐岩进行了碳、氧同位素剖面研究, 并对南海北部冷泉碳酸盐岩的碳、氧同位素变化范围进行了统计分析。研究结果及已发表的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 剖面数据表明, 南海北部冷泉碳酸盐岩剖面的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 之间普遍存在相关性, 相关系数 R^2 最高可达 0.933 1。经统计, 南海北部冷泉碳酸盐岩样品 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 均具有较大的变化范围, 其最大变化分别为 34.50×10^{-3} 和 5.89% (Vienna Pee Dee Belemnite, V-PDB)。冷泉碳酸盐岩 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的相关性特征可能指示了初始流体的变化、后期矿物形成/重结晶作用、渗漏系统较为复杂或者成岩作用等环境变化信息。对不同碳酸盐岩样品来说, $\delta^{13}\text{C}$ 的变化主要由海水的参与程度决定, 而 $\delta^{18}\text{O}$ 的变化可能与温度和 Mg 元素参与方解石沉淀的程度有关。

关键词: 同位素; 甲烷渗漏; 冷泉碳酸盐岩; 南海北部; 环境地质。

中图分类号: P736

文章编号: 1000-2383(2016)07-1206-10

收稿日期: 2015-09-30

Environmental Changes in Methane Seeps Recorded by Carbon and Oxygen Isotopes in the Northern South China Sea

Yang Kehong^{1,2}, Yu Xiaoguo^{1,2}, Chu Fengyou^{1,2}, Dong Yanhui^{1,2}

1. The Second Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, Hangzhou 310012, China

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

Abstract: Cold seep carbonates record the changes of fluids and environments in the methane seepages, which is important to reveal the sedimentary environment changes. The carbon and oxygen isotope profiles of the northern South China Sea and their vary intervals were studied. The results show that there are correlations between $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ along the profiles. Combined with the published $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ data, it is suggested that the correlations between them along the profiles are common, with the maximum correlation coefficient R^2 of 0.933 1. According to the statistics results, both the $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ vary greatly for the cold seep carbonates in the northern South China Sea, which maximal varying interval can be 34.50×10^{-3} and 5.89% (Vienna Pee Dee Belemnite, V-PDB), respectively. The correlations between $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ along the profiles perhaps indicate the changes of original fluids, the mineral formation or recrystallization, the complex methane seep systems and the diagenetic effects. For different cold seep carbonates, the vary intervals of $\delta^{13}\text{C}$ were influenced by the participation degree of seawater, and the vary intervals of $\delta^{18}\text{O}$ perhaps were related with the precipitation temperature and the Mg of calcite.

Key words: isotope; methane seep; cold seep carbonate; the northern South China Sea; environmental geology.

甲烷渗漏系统(又称冷泉系统)是一种广泛分布于全球海底的自然现象(Kulm *et al.*, 1986; Roberts and Aharon, 1994; Naehr *et al.*, 2000; Peckmann

et al., 2001; Han *et al.*, 2004; Bayon *et al.*, 2007; Paull *et al.*, 2007), 由于其与天然气水合物形成及分解、生命的起源与演化及潜在的环境问题密切相关而受到

基金项目: 国家自然科学基金项目(Nos.41476050, 41106047)。

作者简介: 杨克红(1979—), 女, 副研究员, 博士, 主要从事甲烷渗漏系统、海底资源与成矿系统等研究。E-mail: yangkh@sio.org.cn

引用格式: 杨克红, 于晓果, 初凤友, 等, 2016. 南海北部甲烷渗漏系统环境变化的碳、氧同位素记录. 地球科学, 41(9): 1206-1215.

广泛关注.冷泉碳酸盐岩是甲烷渗漏系统的重要产物,它是由甲烷厌氧氧化作用(anaerobic oxidation of methane,简称 AOM)和硫酸盐还原作用(sulfate reduction,简称 SR)引起的环境碱度增高而沉淀的(Boetius *et al.*,2000),记录了甲烷渗漏活动和流体组分随时间的变化过程,是保存甲烷渗漏系统信息的最好档案(Teichert *et al.*,2003;Campbell,2006).同时,冷泉碳酸盐岩也是一种重要的碳汇(Schrag *et al.*,2013),在全球碳平衡中具有重要的作用.因此,研究冷泉碳酸盐岩可以重建古环境和研究全球碳循环.同时由于水合物分解的主要成分是甲烷,冷泉碳酸盐岩研究也可以探讨天然气水合物的形成与分解,为寻找天然气水合物资源提供帮助.

研究表明,我国南海北部陆坡存在多处冷泉发育区,如台西南、东沙群岛东北、东沙群岛西南、神狐海区和西沙海槽等(陈忠等,2007;佟宏鹏等,2012),其中台西南观察到了正在活动的冷泉(Feng and Chen,2015),神狐海域采到了天然气水合物样品,多数区域发现了冷泉碳酸盐岩.南海北部冷泉碳酸盐岩的研究主要集中在岩石学、矿物学、碳氧同位素、Sr 同位素、稀土元素、定年、生物标志化合物等方面(Han *et al.*,2008,2013,2014;于晓果等,2008;邬黛黛等,2009;杨克红等,2009,2013;Ge *et al.*,2011;陈选博和韩喜球,2013;Ge and Jiang,2013;

Tong *et al.*,2013;Wang *et al.*,2014),其中佟宏鹏等(2012)对矿物、岩石及地球化学等方面的研究做了很好的总结.

冷泉碳酸盐岩以较负的 $\delta^{13}\text{C}$ 和较为富集的 $\delta^{18}\text{O}$ 为特征,其中 $\delta^{13}\text{C}$ 用来判断甲烷的来源,而 $\delta^{18}\text{O}$ 用来示踪流体来源(Campbell,2006;Suess,2014).南海北部不同海域具有不同的碳、氧同位素特征,并均显示了较大的变化范围,可能反映了冷泉渗漏流体和天然气水合物稳定状态的差异.前人在对南海北部烟囱状冷泉碳酸盐岩进行剖面研究时发现 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 呈不同程度的相关性(杨克红等,2013),而这种相关性在其他地区冷泉碳酸盐岩研究中也发现(Gieskes *et al.*,2005;Takeuchi *et al.*,2007;Bahr *et al.*,2009;Sun *et al.*,2015).日本琉球岛的黑岛丘单个烟囱状碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 变化与烟囱直径具有正相关(Takeuchi *et al.*,2007).因此,冷泉碳酸盐岩的碳、氧同位素变化可能记录了甲烷渗漏及沉积环境的变化信息.本文拟通过对南海北部冷泉碳酸盐岩碳、氧同位素的耦合关系及变化特征进行研究,揭示其反应的甲烷渗漏及环境变化信息.

1 地质背景

南海是西太平洋最大的边缘海,位于欧亚板块、

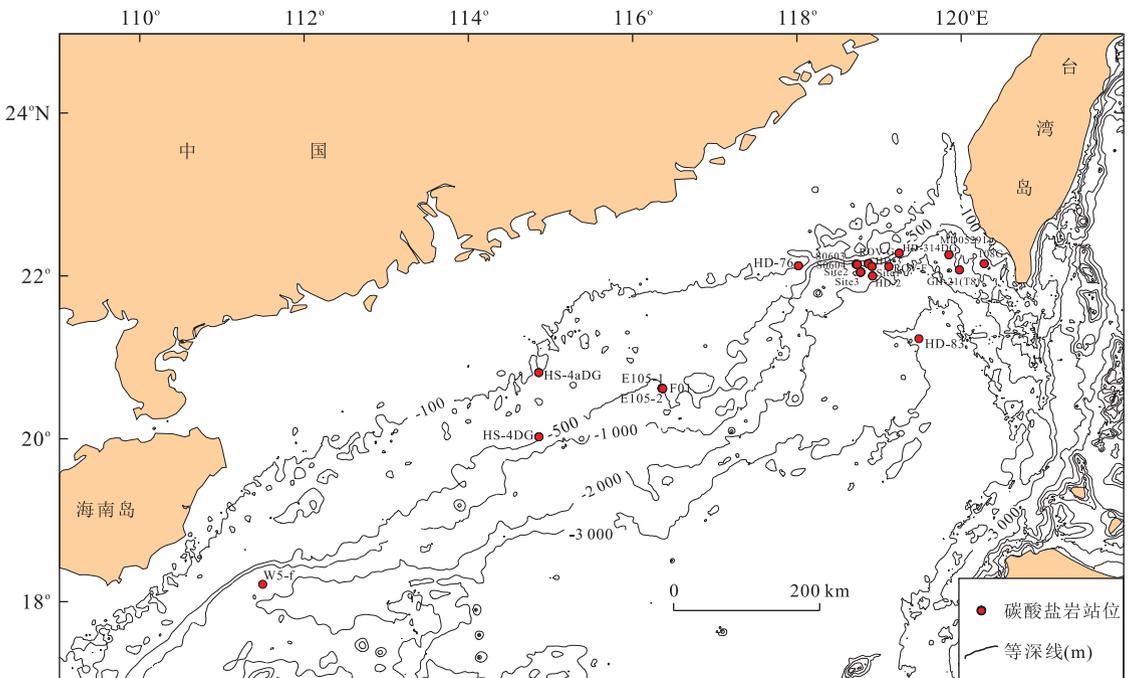


图1 南海北部冷泉碳酸盐岩站位

Fig.1 Stations of cold seep carbonates in the northern South China Sea

太平洋板块和印度板块的汇聚带,呈北东—南西向的菱形,北部陆缘属于华南地块的一部分,为张裂性被动大陆边缘,西部为印支地块,东靠台湾—菲律宾岛弧。南海北部地质构造受三大板块互相运动所制约,形成了断裂地块并沉积了丰富的有机质(Chen *et al.*, 2006),具有一系列的含油气盆地,常规油气资源十分丰富,在研究区及附近呈 NE-SW 延伸的断裂构造发育,它们是天然气向海底渗漏的有利通道,具有形成海底天然气水合物良好成矿环境。

南海北部陆坡多处发现了冷泉碳酸盐岩(图 1),本文研究的样品主要分布在台西南、东沙东北及神狐海域。

2 样品与方法

本文选取了 2 个冷泉碳酸盐岩(图 2)进行了碳、氧同位素剖面研究,均为 2006 年国家海洋局第二海洋研究所执行环境航次获取的样品,其站位信息见表 1。

S03A 样品切面具有分层现象,内层被填充,直径约 2.5 cm,各个方向略有变化,外层厚约 0.7~1.5 mm,各个方向厚度分布不均匀。S04F 样品呈锥形,高 7 cm,上部烟囱壁厚约 3 cm,下部烟囱壁厚约 6 cm,烟囱通道直径约 1.5 cm。碳、氧同位素分析取样位置如图 3 所示,标识“1”表示取样起始位置。S03A 取样处样品截面宽约 42 mm,以 2 mm 间隔取样,其中 8~10 mm 因正处在内外层的分界处,未取样。S04F 样品取样处烟囱厚约 54 mm,烟囱外部 4 mm 以 1 mm 间隔取样,其余以 2 mm 间隔取样。

同时,本文统计分析了南海北部一些样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 变化特征,其中包括中德合作 SO-177 航次及海洋四号航次调查获取样品的部分公开发表数据(表 3)。

本文自主分析的碳、氧同位素数据在国家海洋

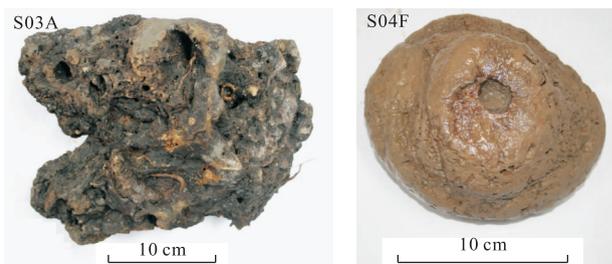


图 2 选取的冷泉碳酸盐岩样品

Fig.2 The studied carbonates samples

表 1 冷泉碳酸盐岩取样位置

Table 1 Sampling locations of the cold seep carbonates

站位	经度(°E)	纬度(°N)	水深(m)	样品
S0603	118.735 8	22.140 9	655	S03A
S0604	118.734 9	22.140 8	638	S04F

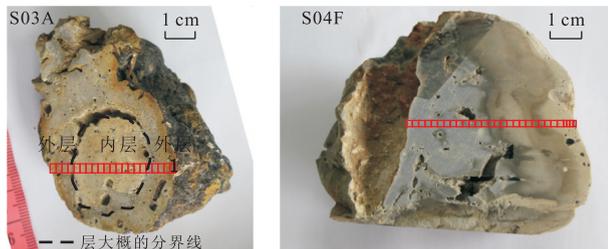


图 3 碳、氧同位素分析取样位置

Fig.3 Sampling locations for carbon and oxygen isotopes analyses

局第二海洋研究所进行,采用 ThermoFinnigan 公司的 Gasbench 和 Delta Plus AD 同位素质谱仪相连接在线磷酸法分析,样品池温度为 72 °C,反应时间为 1 h,仪器分析精确度小于 0.07×10^{-3} ,用 NBS-19、GBW04406 和 GBW04405 标准物质对实验室钢瓶 CO_2 气进行标定,以 V-PDB(全称 Vienna Pee Dee Belemnite)国际标准为参考标准。

公开发表样品的碳、氧同位素数据也均为 V-PDB 国际标准,因此数据具有可比性。

数据特征评价及相关性分析均使用 Grapher 软件。

3 结果

3.1 碳酸盐岩剖面碳、氧同位素特征及耦合关系

S03A 和 S04F 样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 剖面变化如图 4 所示,结果显示 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 均具有较大的变化范围,其数据统计分析特征如表 2 所示。

S03A 全部样品、外层、内层及 S04F 全部样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 之间的相关性结果如图 5。从图 5 中可以看出,在 5% 的显著性水平上, S03A 全部样品和内层样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 均具有相关性,但是外层样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 没有相关性,而在 1% 的显著性水平上, S04F 全部样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 具有强烈的相关性。

3.2 碳酸盐岩剖面碳、氧同位素的变化特征

对南海北部冷泉碳酸盐岩中具有 2 个及以上碳、氧同位素测试数据的样品进行了统计,结果如表 3 所示。可以看出,即使是同一个样品,不同部位碳、氧同位素的测试值变化也很大,其中 $\delta^{13}\text{C}$ 变化最大

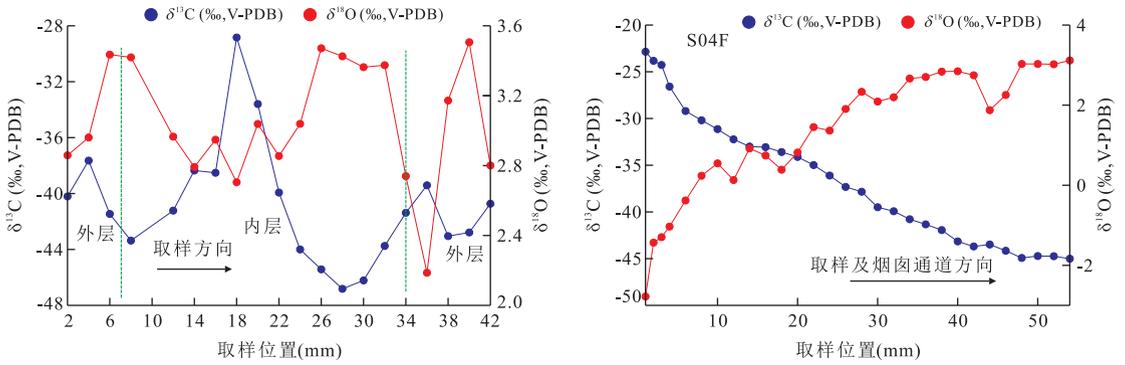


图 4 碳酸盐岩 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 剖面变化

Fig.4 $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ profiles of the cold seep carbonates

表 2 冷泉碳酸盐岩 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的统计特征

Table 2 Statistics characteristics of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ about the carbonate samples

样品	$\delta^{13}\text{C}(10^{-3}, \text{V-PDB})$				$\delta^{18}\text{O}(10^{-3}, \text{V-PDB})$				分布状态		数据个数
	最大值	最小值	平均值	中值	最大值	最小值	平均值	中值	$\delta^{13}\text{C}(10^{-3})$	$\delta^{18}\text{O}(10^{-3})$	
S03A	-28.8	-46.8	-40.8	-37.8	3.5	2.2	3.1	2.8	偏态	偏态	20
S04F	-22.9	-45.0	-36.5	-33.9	3.1	-2.8	1.3	0.2	偏态	偏态	29
S03D	-27.5	-32.1	-31.1	-29.8	2.3	0.8	1.9	1.6	偏态	偏态	36
Chen	-43.9	-50.1	-47.6	-47.0	4.8	2.8	3.9	3.8	正态	正态	10

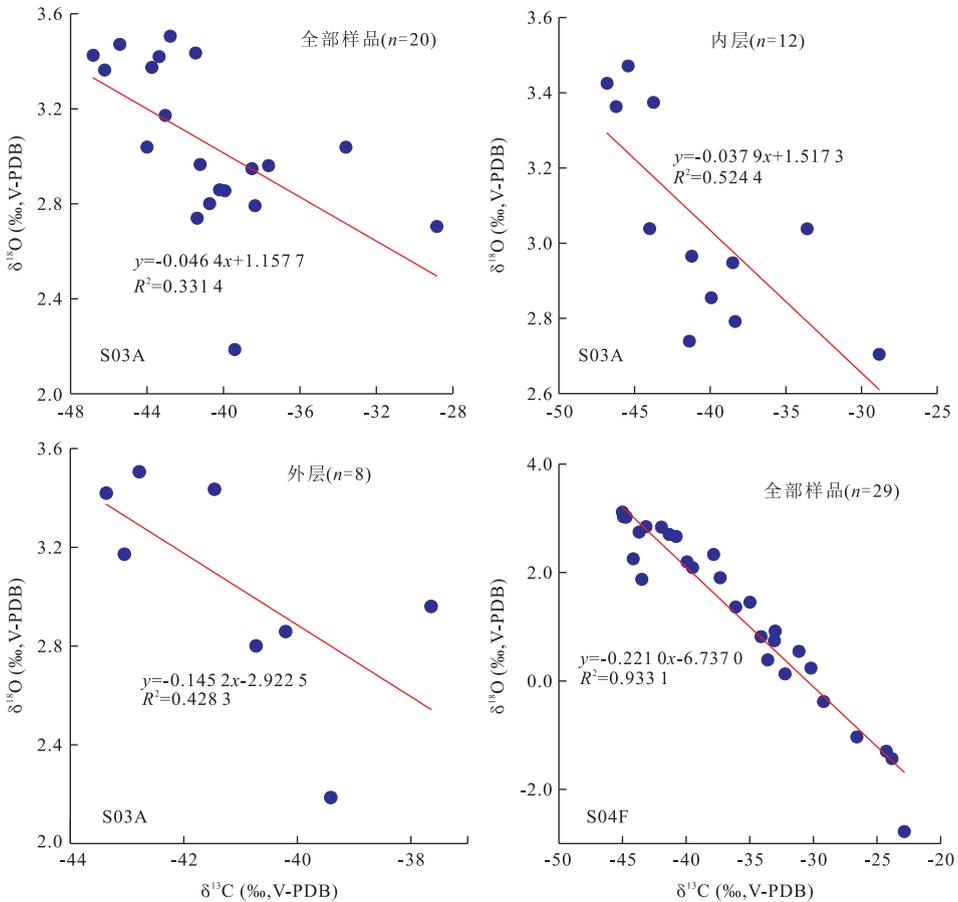


图 5 南海北部碳酸盐岩全部样品及分层部位 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的相关性

Fig.5 Relationships between $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of cold seep carbonates in the northern South China Sea

表 3 南海北部各地碳酸盐岩 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 变化特征Table 3 Vary intervals of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of cold seep carbonates in the northern South China Sea

样品	变化范围		位置	数据个数	来源
	$\delta^{13}\text{C}(10^{-3}, \text{V-PDB})$	$\delta^{18}\text{O}(10^{-3}, \text{V-PDB})$			
TVG1-7	11.81	1.21	Site1	2	Han <i>et al.</i> , 2008
TVG1-8	1.56	0.10	Site1	2	Han <i>et al.</i> , 2008
TVG2-1	9.41	0.31	Site1	3	Han <i>et al.</i> , 2008
TVG2-3	9.53	0.62	Site1	3	Han <i>et al.</i> , 2008
TVG3-3	13.18	0.15	Site1	2	Han <i>et al.</i> , 2008
TVG8-C5-2	3.01	0.48	Site3	2	Han <i>et al.</i> , 2008
TVG-9-C1-1	1.39	0.23	Site3	2	Han <i>et al.</i> , 2008
TVG9-C4	0.95	0.23	Site3	2	Han <i>et al.</i> , 2008
TVG11-C2-1	5.39	0.74	Site3	2	Han <i>et al.</i> , 2008
TVG11-C1-4-1	0.57	0.36	Site3	2	Han <i>et al.</i> , 2008
TVG13-C1-1	6.28	1.48	Site2	4	Han <i>et al.</i> , 2008
TVG14-C1-1	3.64	0.88	Site2	3	Han <i>et al.</i> , 2008
TVG14-C2-3	1.97	0.27	Site2	2	Han <i>et al.</i> , 2008
Chen	6.21	2.09	Site2	10	陈选博和韩喜球, 2013
A-2	4.62	1.56	S0603	36	杨克红等, 2013
S03A	17.98	1.32	S0603	20	本文
S04F	22.15	5.89	S0604	29	本文
HS4DG-1	1.28	0.71	神狐	3	Ge and Jiang, 2013
DS1	34.5	0.90	东沙西南	7	Wang <i>et al.</i> , 2014
DS2	5.00	1.90	东沙西南	5	Wang <i>et al.</i> , 2014
HS4aDG-1	3.30	0.50	神狐	5	Tong <i>et al.</i> , 2013
HS4aDG-2	11.70	2.20	神狐	2	Tong <i>et al.</i> , 2013
HS4DG	6.40	2.30	神狐	6	Tong <i>et al.</i> , 2013
E105-1	3.20	0.90	东沙西南	3	Tong <i>et al.</i> , 2013
DSGH-2	7.40	0.40	东沙西南	3	Tong <i>et al.</i> , 2013
TVG1-1	8.70	1.00	Site1	4	Tong <i>et al.</i> , 2013
TVG2	2.40	0.90	Site1	4	Tong <i>et al.</i> , 2013
TVG3-1	2.40	0.10	Site1	2	Tong <i>et al.</i> , 2013
TVG13	7.50	0.70	Site2	3	Tong <i>et al.</i> , 2013
TVG14-1	0.90	0.10	Site2	2	Tong <i>et al.</i> , 2013
TVG14-2	7.00	0.30	Site2	3	Tong <i>et al.</i> , 2013
TVG14-3	5.70	1.30	Site2	2	Tong <i>et al.</i> , 2013
TVG6	1.40	0.60	Site3	2	Tong <i>et al.</i> , 2013
TVG8	2.10	0.40	Site3	3	Tong <i>et al.</i> , 2013
TVG9	0.60	0.40	Site3	2	Tong <i>et al.</i> , 2013
TVG11	0.90	0.20	Site3	2	Tong <i>et al.</i> , 2013
HD3	0.20	0.30	东沙东北附近	3	Tong <i>et al.</i> , 2013
HD314	1.40	0.60	东沙东北附近	2	Tong <i>et al.</i> , 2013

注:变化范围=最大值-最小值。

的为东沙西南的 DS1 样品,变化范围达 34.50×10^{-3} , $\delta^{18}\text{O}$ 变化最大的为本文研究的 S04F 样品,变化范围达 5.89%。同一地理位置不同样品 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的变化范围也有较大差别,如 Site1 站位的 TVG1-8 碳、氧同位素的变化均较小,而 TVG1-7 碳、氧同位素的变化则较大。

4 讨论

4.1 碳、氧同位素变化的影响因素

自生碳酸盐岩的碳同位素是判断渗漏流体碳源的重要标识,它是具有不同碳同位素值的碳源混合 (Mazzini *et al.*, 2004),其碳源包括:来自发生甲烷厌氧

氧化作用的甲烷(一般变化范围为: $-90 \times 10^{-3} < \delta^{13}\text{C} < -30 \times 10^{-3}$) (Claypool and Kaplan, 1974)、海洋无机质的氧化(约 -20×10^{-3})及海水中的无机碳 ($0.5 \times 10^{-3} < \delta^{13}\text{C} < 2 \times 10^{-3}$) (Irwin *et al.*, 1977)。甲烷有 3 种来源并且具有不同的碳同位素特征。生物成因甲烷严重亏损 ^{13}C ,其 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-110 \times 10^{-3} \sim -50 \times 10^{-3}$ (Whiticar *et al.*, 1986),热解成因甲烷的 $\delta^{13}\text{C}$ 为 $-50 \times 10^{-3} \sim -30 \times 10^{-3}$ (Sackett, 1978),石油中烃类化合物的 $\delta^{13}\text{C}$ 为 $-35 \times 10^{-3} \sim -25 \times 10^{-3}$ (Roberts and Aharon, 1994)。冷泉碳酸盐岩继承了甲烷来源的碳同位素值,其 $\delta^{13}\text{C}$ 经常是极低的负值,与正常海水的碳同位素区别非常明显。在任何情况下,自生碳酸盐矿物的碳同位素特征反映了其沉积时溶解 CO_2 池中的碳同

位素特点.

自生碳酸盐岩的氧同位素组成主要受形成温度、矿物组成及孔隙流体的 $\delta^{18}\text{O}$ 影响 (Aloisi *et al.*, 2000). 世界各地冷泉自生碳酸盐岩氧同位素不同的变化范围主要依赖于其形成时的温度和成矿流体中的 ^{18}O 含量, 因此可以根据自生碳酸盐岩中的 ^{18}O 含量确定其沉积时的温度, 从而恢复冷泉碳酸盐岩的沉淀环境. 低的 ^{18}O 可能反映了贫 ^{18}O 的水或者可能为一个局部的高热流, 相反, 高的 ^{18}O 可能反映了富 ^{18}O 的水或者可能为一个局部的低温区.

一些研究表明, 与天然气水合物形成与分解有关的碳酸盐岩在成岩过程会造成 $\delta^{13}\text{C}$ 增大和 $\delta^{18}\text{O}$ 减小 (Joseph *et al.*, 2013).

4.2 碳、氧同位素的耦合关系及地质信息指示

碳酸盐岩碳、氧同位素剖面取样的研究结果表明, $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 之间存在不同程度的相关性, 剖面具有明显期次变化的 S03A 样品相关性较弱, 而锥形烟囱状样品的相关性强烈. 本文作者在前期的研究中也发现该区域烟囱状冷泉碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 存在相关性 (图 6a), 而距离研究区不远的 SO-177 航次获取的烟囱状样品其 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 剖面也具有强烈的相关性 (图 6b), 它们的数据统计特征见表 2. 因此, 南海北部冷泉碳酸岩盐 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 之间的相关性并不是偶然的.

在甲烷渗漏过程中, 流体沿渗漏通道向周围扩散, 其对周围的影响类似地球化学晕, 如果样品是均匀的, 垂直渗漏通道的剖面取样就是重复取样, 这样碳、氧同位素之间应该具有强烈的相关性. 但是碳、

氧同位素的分析结果显示, 样品之间的相关性差别较大, 一些样品 (如 S03A) 的相关性已经很低, 并且 S03A 全部样品和内层样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 均具有相关性, 但是外层样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 没有相关性. 因此, 一些因素会影响到 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的相关性. 根据对 S03A 样品的岩石学观察可知, 外层比较致密, 经历了不同程度的成岩作用过程, 而内层比较疏松, 因此成岩作用可能会影响 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的地球化学性质从而降低两者之间的相关性. S04F 样品剖面的岩石学观察显示比较均匀, 没有受成岩作用的影响, 因此 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的相关性较高.

$\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的相关性不仅在南海北部冷泉碳酸盐岩中存在, 在黑海、Eel River 北部、冲绳海槽、日本琉球岛的黑岛丘等地 (Gieskes *et al.*, 2005; Takeuchi *et al.*, 2007; Bahr *et al.*, 2009; Sun *et al.*, 2015) 的冷泉碳酸盐岩中也均发现了 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 之间存在相关性 (表 4). Eel River 北部板状碳酸盐岩中 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的相关性与其主要的碳酸盐矿物及形成深度有关 (Gieskes *et al.*, 2005), 而冲绳海槽同一烟囱状碳酸盐岩样品 2 个不同剖面 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的相关性不同, 其中相关性降低的原因作者认为主要是由于后期矿物重结晶造成的, 而不能反映初始流体的周期性变化 (Sun *et al.*, 2015). 因此, 冷泉碳酸盐岩 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的相关性不是偶然存在的, 在冷泉碳酸盐岩的层状结构内部或整个样品中普遍存在, 反映了一个稳定的流体供应. 当 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的相关性降低时, 可能反映了以下信息: (1) 初始流体发生了周期性变化; (2) 后期矿物形成或重结

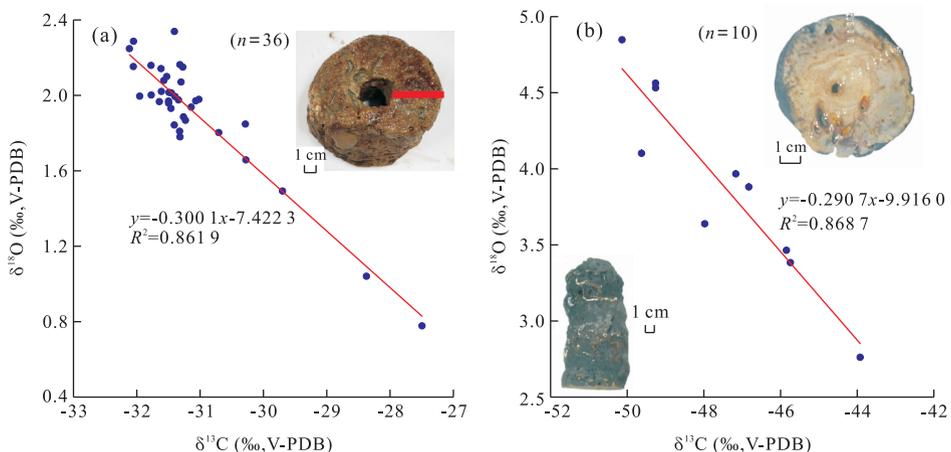


图6 南海北部其他研究样品 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的相关性

Fig.6 Relationships between $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of other cold seep carbonates in the northern South China Sea

a. 红色位置为碳、氧同位素取样位置, b. 标记 1~10 的白点为碳、氧同位素相关关系研究取样点; 碳、氧同位素数据分别来自文献 (陈选博和韩喜球, 2013; 杨克红等, 2013)

表 4 世界各地冷泉碳酸盐岩 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的相关系数 R^2 Table 4 Correlation coefficients R^2 between $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of the cold seep carbonates in the world

区域或样品	相关系数 R^2	样品个数	数据来源	备注
S03A	0.331 4	20	本文	
S04F	0.933 1	29	本文	
A-2	0.861 9	36	杨克红等, 2013	相关系数 R^2 为本文计算
Chen	0.868 7	10	陈选博和韩喜球, 2013	相关系数 R^2 为本文计算
黑海	0.580 0	15	Bahr <i>et al.</i> , 2009	
Eel River 北部	0.957 3	12	Gieskes <i>et al.</i> , 2005	相关系数 R^2 为本文计算
冲绳海槽	0.778 6/0.297 2	10/19	Sun <i>et al.</i> , 2015	同一样品两条剖面, 原文为 R
日本琉球岛的黑岛丘	0.688 9/0.504 1	方解石/白云石	Takeuchi <i>et al.</i> , 2007	方解石和白云石分别统计, 原文为 R

晶作用; (3) 渗漏系统较为复杂, 具有多个分支; (4) 发生了成岩作用过程。

因此, 在利用碳同位素进行碳源示踪及氧同位素还原流体温度之外, 人们还可以利用 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的相关性来示踪流体变化特征及后期成岩作用过程。S03A 样品分层结构明显, 全部样品和内层样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 均具有相关性, 而外层样品没有相关性, 说明内外层形成时的流体环境比较近似, 内层没有受到明显成岩作用, 而外层受到了成岩作用影响。而 S04F 样品整体具有非常明显的相关性, 说明该样品形成过程中渗漏流体一直比较稳定, 没有经历明显变化。

4.3 碳、氧同位素变化特征的指示意义

碳同位素的变化主要受碳源影响, 其变化范围反映了不同碳源的混合程度。台西南、神狐海域及东沙西南等 8 个采样区域中, Site1、S0603、S0604 和东沙西南的 $\delta^{13}\text{C}$ 变化最大, 表明冷泉碳酸盐岩在形成过程中主要碳源发生了变化。年龄结果显示, 虽然各地甲烷主要渗漏期次不同, 但均发生在低海平面或者海平面降低时期 (Tong *et al.*, 2013; 陈芳等, 2014; Han *et al.*, 2014), 其气体来源为生物成因甲烷气 (Han *et al.*, 2008; Tong *et al.*, 2013) 或深部热解气 (Wang *et al.*, 2014)。对于每个渗漏区, 其甲烷气来源稳定, 变化不大。因此, $\delta^{13}\text{C}$ 的变化可能是海水的参与程度发生了变化。晚期形成的文石或者方解石具有更负的 $\delta^{13}\text{C}$ (Han *et al.*, 2008), 因此对于具有不同期次的碳酸盐岩样品, $\delta^{13}\text{C}$ 的变化可能也受矿物形成期次的影响, 如 S03A 样品。

影响氧同位素变化的因素较多, 如形成温度、矿物组成及孔隙流体的 $\delta^{18}\text{O}$ 等, 但是主要依赖于其形成时的温度和成矿流体中的 ^{18}O 含量。前期的各种研究表明, 该区域成矿流体中 ^{18}O 含量主要来自古海水和天然气水合物的分解 (Han *et al.*, 2008; Tong *et al.*, 2013)。 $\delta^{18}\text{O}$ 在不同区域之间变化明显, 而研

究的样品均分布在南海北部陆坡一个大的构造区域内, 古海水和天然气水合物分解形成的流体中 ^{18}O 比较稳定, 因此温度可能是影响不同区域 $\delta^{18}\text{O}$ 变化的主要因素。样品之间 $\delta^{18}\text{O}$ 的变化也较为明显, 尤其是烟囱状样品, 如 A-2、S04F、Chen、HS4aDG-2、HS4DG 等样品差别较大。Mg 元素参与方解石的沉淀也会引起 ^{18}O 的变化, 在方解石-水体系中, 方解石中的 Mg 摩尔百分比每升高 1%, 1 000 lna 升高 0.06×10^{-3} (Tarutani *et al.*, 1969)。样品 A-2 中内、外层高镁方解石中 Mg 摩尔百分比相差达 2.2%, 并且高镁方解石含量高的地方, 其 Mg 摩尔百分比也高 (杨克红等, 2013); Chen 样品也有类似的规律, 高镁方解石中 Mg 摩尔百分比相差达 4.5% (陈选博和韩喜球, 2013)。Han *et al.* (2008) 列出了各个样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 和碳酸盐矿物及含量, 可以看出大部分样品不同部位高镁方解石含量及其 Mg 摩尔百分比变化较大。Tong *et al.* (2013) 分析的样品 HS4aDG-2 具有较高含量的高镁方解石, 而 HS4DG 的烟囱外圈具有较高含量的白云石。因此 $\delta^{18}\text{O}$ 变化较大的样品可能是由于冷泉碳酸盐岩不同部位高镁方解石/白云石中 Mg 摩尔百分含量不同造成的。

5 结论

(1) 南海北部冷泉碳酸盐岩剖面的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 普遍存在相关性; (2) 相关性的降低可能反映了初始流体发生了变化、后期矿物形成或重结晶作用、渗漏系统较为复杂或者发生了成岩作用过程; (3) 南海北部碳酸盐岩样品 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 具有较大的变化范围, $\delta^{13}\text{C}$ 的变化主要由海水的参与程度决定, 而 $\delta^{18}\text{O}$ 的变化可能由温度及 Mg 元素参与方解石沉淀的程度有关。

致谢: 感谢 2006 年国家海洋局第二海洋研究所

环境调查航次“大洋一号”全体人员为样品的获取所付出的艰辛劳动,感谢审稿人的建议和意见!

References

- Aloisi, G., Pierre, C., Rouchy, J., et al., 2000. Methane-Related Authigenic Carbonates of Eastern Mediterranean Sea Mud Volcanoes and Their Possible Relation to Gas Hydrate Destabilisation. *Earth and Planetary Science Letters*, 184(1): 321–338. doi: 10.1016/s0012-821x(00)00322-8
- Bahr, A., Pape, T., Bohrmann, G., et al., 2009. Authigenic Carbonate Precipitates from the NE Black Sea: A Mineralogical, Geochemical, and Lipid Biomarker Study. *International Journal of Earth Sciences (Geol Rundsch)*, 98(3): 677–695. doi: 10.1007/s00531-007-0264-1
- Bayon, G., Pierre, C., Etoubleau, J., et al., 2007. Sr/Ca and Mg/Ca Ratios in Niger Delta Sediments: Implications for Authigenic Carbonate Genesis in Cold Seep Environments. *Marine Geology*, 241(1–4): 93–109. doi: 10.1016/j.margeo.2007.03.007
- Boetius, A., Ravensschlag, K., Schubert, C. J., et al., 2000. A Marine Microbial Consortium Apparently Mediating Anaerobic Oxidation of Methane. *Nature*, 407(6804): 623–626. doi: 10.1038/35036572
- Campbell, K. A., 2006. Hydrocarbon Seep and Hydrothermal Vent Paleoenvironments and Paleontology: Past Developments and Future Research Directions. *Palaeogeography, 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 and Gas Hydrate Dissociation in Dongsha Area of the South China Sea during Last Glacial Period. *Earth Science*, 39(11): 1617–1626 (in Chinese with English abstract).
- Chen, X. B., Han, X. Q., 2013. Carbon and Oxygen Isotope Characteristics of the Growth Profile of a Seep Carbonate Chimney from the Northeastern Slope of the South China Sea and Its Formation Model. *Acta Sedimentologica Sinica*, 31(1): 50–55 (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(10): 1228–1237. doi: 10.1007/s11434-006-1228-8
- Chen, Z., Yang, H. P., Huang, C. Y., et al., 2007. Characteristics of Cold Seeps and Structures of Chemoauto-Synthesis-Based Communities in Seep Sediments. *Journal of Tropical Oceanography*, 26(6): 73–82 (in Chinese with English abstract).
- Claypool, G. E., Kaplan, I. R., 1974. The Origin and Distribution of Methane in Marine Sediments. In: Kaplan, I. R., ed., *Natural Gases in Marine Sediments*. Plenum Press, New York, 99–139. doi: 10.1007/978-1-4684-2757-8_8
- 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 Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 122(2015): 74–83. doi: 10.1016/j.dsr2.2015.02.003
- Ge, L., Jiang, S., 2013. Sr Isotopic Compositions of Cold Seep Carbonates from the South China Sea and the Panoche Hills (California, USA) and Their Significance in Palaeoceanography. *Journal of Asian Earth Sciences*, 65(2013): 34–41. doi: 10.1016/j.jseaes.2012.10.016
- Ge, L., Jiang, S., Yang, T., et al., 2011. Glycerol Ether Biomarkers and Their Carbon Isotopic Compositions in a Cold Seep Carbonate Chimney from the Shenhu Area, Northern South China Sea. *Chinese Science Bulletin*, 56(16): 1700–1707. doi: 10.1007/s11434-011-4486-z
- Gieskes, J., Mahn, C., Day, S., et al., 2005. A Study of the Chemistry of Pore Fluids and Authigenic Carbonates in Methane Seep Environments: Kodiak Trench, Hydrate Ridge, Monterey Bay, and Eel River Basin. *Chemical Geology*, 220(3–4): 329–345. doi: 10.1016/j.chemgeo.2005.04.002
- 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
- Han, X., Suess, E., Liebetrau, V., et al., 2014. Past Methane Release Events and Environmental Conditions at the Upper Continental Slope of the South China Sea: Constraints by Seep Carbonates. *International Journal of Earth Sciences*, 103(7): 1873–1887. doi: 10.1007/s00531-014-1018-5
- Han, X., Suess, E., Sahling, H., et al., 2004. Fluid Venting Activity on the Costa Rica Margin: New Results from Authigenic Carbonates. *International Journal of Earth Sciences*, 93(4): 596–611. doi: 10.1007/s00531-004-0402-y
- Han, X., Yang, K., Huang, Y., 2013. Origin and Nature of Cold Seep in Northeastern Dongsha Area, South China Sea: Evidence from Chimney-Like Seep Carbonates. *Chinese Science Bulletin*, 58(30): 3689–3697. doi: 10.1007/s11434-013-5819-x

- Irwin, H., Curtis, C., Coleman, M., 1977. Isotopic Evidence for Source of Diagenetic Carbonates Formed during Burial of Organic-Rich Sediments. *Nature*, 269 (5625): 209–213. doi:10.1038/269209a0
- Joseph, C., Campbell, K. A., Torres, M. E., et al., 2013. Methane-Derived Authigenic Carbonates from Modern and Paleoseeps on the Cascadia Margin: Mechanisms of Formation and Diagenetic Signals. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 390(2013): 52–67. doi:10.1016/j.palaeo.2013.01.012
- Kulm, L.D., Suess, E., Moore, J.C., et al., 1986. Oregon Subduction Zone: Venting, Fauna, and Carbonates. *Science*, 231 (4738): 561–566. doi:10.1126/science.231.4738.561
- Mazzini, A., Ivanov, M. K., Parnell, J., et al., 2004. Methane-Related Authigenic Carbonates from the Black Sea: Geochemical Characterisation and Relation to Seeping Fluids. *Marine Geology*, 212 (1–4): 153–181. doi:10.1016/j.margeo.2004.08.001
- Naehr, T. H., Rodriguez, N. M., Bohrmann, G., et al., 2000. Methane-Derived Authigenic Carbonates Associated with Gas Hydrate Decomposition and Fluid Venting above the Blake Ridge Diapir. Proceedings of the Ocean Drilling Program. Scientific Results. *Ocean Drilling Program*, 164: 285–300.
- Paull, C. K., Ussler III, W., Peltzer, E. T., et al., 2007. Authigenic Carbon Entombed in Methane-Soaked Sediments from the Northeastern Transform Margin of the Guaymas Basin, Gulf of California. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 54 (11–13): 1240–1267. doi:10.1016/j.dsr2.2007.04.009
- Peckmann, J., Reimer, A., Luth, U., et al., 2001. Methane-Derived Carbonates and Authigenic Pyrite from the Northwestern Black Sea. *Marine Geology*, 177 (1–2): 129–150. doi:10.1016/s0025–3227(01)00128–1
- Roberts, H. H., Aharon, P., 1994. Hydrocarbon-Derived Carbonate Buildups of the Northern Gulf of Mexico Continental Slope: A Review of Submersible Investigations. *Geo-Marine Letters*, 14 (2–3): 135–148. doi:10.1007/BF01203725
- Sackett, W. M., 1978. Carbon and Hydrogen Isotope Effects during the Thermocatalytic Production of Hydrocarbons in Laboratory Simulation Experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42 (6): 571–580. doi:10.1016/0016–7037(78)90002–9
- Schrag, D. P., Higgins, J. A., Macdonald, F. A., et al., 2013. Authigenic Carbonate and the History of the Global Carbon Cycle. *Science*, 339 (6119): 540–543. doi:10.1126/science.1229578
- Suess, E., 2014. Marine Cold Seeps and Their Manifestations: Geological Control, Biogeochemical Criteria and Environmental Conditions. *International Journal of Earth Sciences*, 103 (7): 1889–1916. doi:10.1007/s00531–014–1010–0
- Sun, Z., Wei, H., Zhang, X., et al., 2015. A Unique Fe-Rich Carbonate Chimney Associated with Cold Seeps in the Northern Okinawa Trough, East China Sea. *Deep Sea Research Part I*, 95: 37–53. doi:10.1016/j.dsr.2014.10.005
- Takeuchi, R., Matsumoto, R., Ogihara, S., et al., 2007. Methane-Induced Dolomite “Chimneys” on the Kuroshima Knoll, Ryukyu Islands, Japan. *Journal of Geochemical Exploration*, 95 (1–3): 16–28. doi:10.1016/j.gexplo.2007.05.008
- Tarutani, T., Clayton, R. N., Mayeda, T. K., 1969. The Effect of Polymorphism and Magnesium Substitution on Oxygen Isotope Fractionation between Calcium Carbonate and Water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 33 (8): 987–996. doi:10.1016/0016–7037(69)90108–2
- Teichert, B. M. A., Eisenhauer, A., Bohrmann, G., et al., 2003. U/Th Systematics and Ages of Authigenic Carbonates from Hydrate Ridge, Cascadia Margin: Recorders of Fluid Flow Variations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67 (20): 3845–3857. doi:10.1016/s0016–7037(03)00128–5
- Tong, H., Feng, D., Cheng, H., et al., 2013. Authigenic Carbonates from Seeps on the Northern Continental Slope of the South China Sea: New Insights into Fluid Sources and Geochronology. *Marine and Petroleum Geology*, 43: 260–271. doi:10.1016/j.marpetgeo.2013.01.011
- 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, S., Yan, W., Chen, Z., et al., 2014. Rare Earth Elements in Cold Seep Carbonates from the Southwestern Dongsha Area, Northern South China Sea. *Marine and Petroleum Geology*, 57: 482–493. doi:10.1016/j.marpetgeo.2014.06.017
- Whiticar, M. J., Faber, E., Schoell, M., 1986. Biogenic Methane Formation in Marine and Freshwater Environments: CO₂ Reduction vs. Acetate Fermentation-Isotope Evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50 (5): 693–709. doi:10.1016/0016–7037(86)90346–7
- Wu, D. D., Wu, N. Y., Ye, Y., et al., 2009. Petrographic Characteristics of Authigenic Carbonates from Jiulong Methane Reef of Northern South China Sea. *Journal of*

- Tropical Oceanography*, 28(3): 74—81 (in Chinese with English abstract).
- Yang, K. H., Chu, F. Y., Zhao, J. R., et al., 2009. Minerals' Micro-Shape and Its Significance of Seep Carbonates in the North of the South China Sea. *Acta Mineralogica Sinica*, 29(3): 345—352 (in Chinese with English abstract).
- Yang, K. H., Chu, F. Y., Zhao, J. R., et al., 2013. Sedimentary Environment of the Cold-Seep Carbonate Chimneys, North of the South China Sea. *Acta Oceanologica Sinica*, 35(2): 82—89 (in Chinese with English abstract).
- Yu, X. G., Han, X. Q., Li, H. L., et al., 2008. Biomarkers and Carbon Isotope Composition of Anaerobic Oxidation of Methane in Sediments and Carbonates of Northeastern Part of Dongsha, South China Sea. *Acta Oceanologica Sinica*, 30(3): 77—84 (in Chinese with English abstract).
- 陈选博, 韩喜球, 2013. 南海东北陆坡烟囱状冷泉碳酸盐岩生长剖面的碳、氧同位素特征与生长模式. *沉积学报*, 31(1): 50—55.
- 陈忠, 杨华平, 黄奇瑜, 等, 2007. 海底甲烷冷泉特征与冷泉生态系统的群落结构. *热带海洋学报*, 26(6): 73—82.
- 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.
- 邬黛黛, 吴能友, 叶瑛, 等, 2009. 南海北部陆坡九龙甲烷礁冷泉碳酸盐岩沉积岩石学特征. *热带海洋学报*, 28(3): 74—81.
- 杨克红, 初凤友, 赵建如, 等, 2009. 南海北部冷泉碳酸盐岩矿物微形貌及其意义探讨. *矿物学报*, 29(3): 345—352.
- 杨克红, 初凤友, 赵建如, 等, 2013. 南海北部烟囱状冷泉碳酸盐岩的沉积环境分析. *海洋学报*, 35(2): 82—89.
- 于晓果, 韩喜球, 李宏亮, 等, 2008. 南海东沙东北部甲烷缺氧氧化作用的生物标志化合物及其碳同位素组成. *海洋学报*, 30(3): 77—84.

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): 1617—1626.