

doi:10.3799/dqkx.2010.068

南海天然气水合物分解的碳同位素证据

王淑红^{1,2}, 颜文^{1,2}, 陈忠^{1,2}, 陈木宏¹, 宋海斌^{2,3}

1. 中国科学院边缘海地质重点实验室, 中国科学院南海海洋研究所, 广东广州 510301

2. 中国科学院广州天然气水合物研究中心, 广东广州 510640

3. 中国科学院地质与地球物理研究所, 北京 100029

摘要: 通过南海南部 NS93-5 和 NS97-37 两个柱状沉积物的高分辨率碳、氧同位素分析发现, 末次冰消期(约 18 ka)和倒数第二次冰消期(约 130 ka)记录到了碳同位素的快速负偏移现象, 与此同时, 氧同位素也发生了明显的快速负偏移, 气温快速回升, 并在氧同位素 5 期与 6 期过渡中点(约 129.84 ka)出现粉红色红拟抱球虫灭绝现象, 而且两柱样碳、氧同位素的变化趋势与 Vostok 冰心记录到的大气甲烷含量的变化基本一致。分析认为, 南海记录到的最近 2 个冰期结束时的碳同位素快速负偏移很可能与天然气水合物的分解释放有关, 即外界温压条件的变化可能导致了南海和/或其他地区海底天然气水合物的失稳分解并释放甲烷, 从而使气候快速变暖、导致海洋缺氧和某些生物种类的灭绝, 同时也加快了冰期的终止。

关键词: 南海; 天然气水合物; 碳同位素。

中图分类号: P618.13

文章编号: 1000-2383(2010)04-0526-07

收稿日期: 2009-10-15

Carbon Isotope Evidence of Gas Hydrate Dissociation in South China Sea

WANG Shu-hong^{1,2}, YAN Wen^{1,2}, CHEN Zhong^{1,2}, CHEN Mu-hong¹, SONG Hai-bin^{2,3}

1. CAS Key Laboratory of Marginal Sea Geology, South China Sea Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510301, China

2. Guangzhou Center for Gas Hydrate Research, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

3. Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China

Abstract: High-resolution carbon and oxygen isotope analysis for cores NS93-5 and NS97-37 from southern South China Sea (SCS) shows the rapid negative excursion of carbon isotope in the last deglaciation (about 18 ka) and the penultimate deglaciation (about 130 ka). In the same layer, the oxygen isotope also displays similar phenomena. It is found that the *Globigerinoides ruber* (Pink) died out in midpoint of MIS 5/6 (about 129.84 ka). The change of carbon and oxygen isotope is in consonance with atmospheric methane concentration from the Vostok ice core. The two rapid negative excursions of carbon isotope recorded in SCS are likely related to gas hydrate dissociation, i. e. the changes of temperature and pressure induced gas hydrate dissociation and released methane in SCS and/or other areas, which made the climate warmer, ocean anoxic and further led to the extinction of some marine organism and accelerated glacial termination.

Key words: South China Sea; gas hydrates; carbon isotope.

0 引言

目前, 很多学者都在试图解释全球气候变化以及由冰期到间冰期转变时海洋—大气系统中出现的温度突然快速变化。虽然已有研究(Severinghaus *et*

al., 1998)认为, 热带湿地是造成甲烷增加和气候变化的主要原因, 但在低海平面时不可能在较短时间内形成大量的湿地以满足大气甲烷的迅速增加(Kennett *et al.*, 2000)。而近 10 年来海洋和陆地碳同位素记录研究表明, 甲烷水合物可能是影响全球

基金项目: 国家自然科学基金(Nos. 40676043, 40706022); 中国科学院边缘海地质重点实验室基金(No. MSGLO703); 中国科学院南海海洋研究所青年人才领域前沿项目; 国家自然科学基金—广东联合基金(No. U0733003); 中国科学院知识创新工程重要方向项目(No. KZCX2-YW-211)。

作者简介: 王淑红, 女(1977—), 副研究员, 海洋地质学专业, 从事海洋天然气水合物研究。E-mail: wshsbq@scsio.ac.cn

气候变化的另一个重要因素。10 年前, Dickens *et al.* (1995) 曾创见性地提出天然气水合物大量失稳分解可导致全球碳同位素的快速负偏移, 随后许多学者都将地质历史时期某些重大事件与天然气水合物联系在一起。如根据古新世末增温事件中碳、氧同位素的快速负偏移, 指出天然气水合物的大量分解引起了全球变暖、海洋缺氧和生物灭绝 (Dickens *et al.*, 1995; Matsumoto, 1995; Katz *et al.*, 1999; Zachos *et al.*, 2001); 也有研究指出天然气水合物的大量分解导致了 Frasnian/Famennian 边界的碳同位素负偏移和生物灭绝事件 (Matsumoto *et al.*, 2002)。由此可见, 天然气水合物与环境变化密切相关。

南海作为西太平洋最大的半封闭性边缘海, 一方面, 独特的地理位置和较高的沉积速率使其成为古气候环境变化研究的一个理想场所, 并引起了广泛关注 (汪品先, 1998; McDonnell *et al.*, 2000); 另一方面, 极其发育的沉积盆地、有利的水深和充足的物源供应条件以及地震剖面揭示的似海底反射 (Bottom Simulating Reflector, BSR)、泥底辟 (何家雄等, 2010) 和断裂构造等综合因素显示, 南海具有天然气水合物形成发育的有利条件 (姚伯初, 2001; 陈多福等, 2004), 并普遍认为南海陆坡区蕴藏着丰富的天然气水合物资源 (葛倩等, 2006; 王淑红等, 2008)。目前, 地质时期水合物的分解与气候变化的关系已成为当今全球变化研究的热点, 而水合物分解导致的碳同位素负偏移现象在全球许多海洋和陆地记录中已得到揭示, 而在南海是否也有类似记录同样引起了人们的极大兴趣。虽然 Zhu *et al.* (2003) 曾试图通过南海北部 ODP184 航次钻孔岩心的地球化学及同位素记录来证明天然气水合物在南海也存在分解现象, 但他们并没有将水合物的分解与气候变化联系起来, 同时由于取样间隔太大难以达到足够的分辨率, 从而未能揭示出可能存在的信息。本文通过南海南部 NS93-5 和 NS97-37 两柱状沉积物的高分辨率碳、氧同位素分析, 探讨南海晚第四纪以来的气候变化特征及其与天然气水合物分解之间的关系, 并重点了解南海和/或其他地区天然气水合物的分解在南海的响应特征。

1 材料与方法

NS93-5 柱样位于 $112^{\circ}45.19'E, 9^{\circ}59.94'N$ (图 1), 水深 1 792 m, 处于地形平缓的南沙台阶, 坡度仅

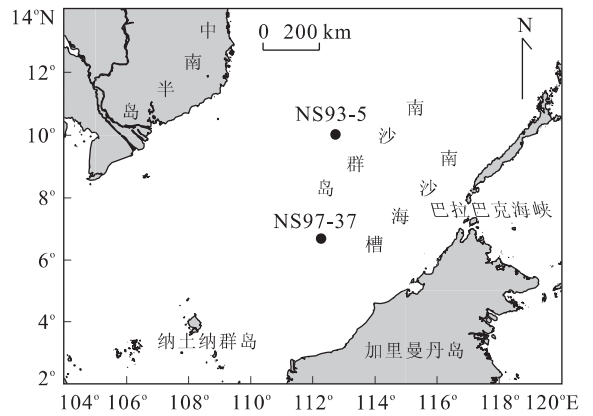


图 1 NS93-5 柱和 NS97-37 柱取样站位

Fig. 1 Cores NS93-5 and NS97-37 sampling position

为 $17'$ 左右, 柱长 533 cm, 是中科院南沙综合考察队 1993 年由“实验 3 号”船赴南沙考察时所取。全柱在 0~150 cm 段每 1 cm 取一个测试样, 在 151~533 cm 段每 2 cm 取一个测试样, 全柱共取 342 个样品做碳、氧同位素测试, 测试标本选用浮游有孔虫。测试结果表明, NS93-5 柱为大约距今 200 ka 以来的沉积, 柱深 35 cm 处为晚更新世与全新世的分界线, 35~533 cm 段属晚更新世, 由下至上含上次冰期、末次间冰期和末次冰期; 35 cm 至柱顶部为冰后期, 属全新世。整个柱样包括了氧同位素 1~6 期 (陈木宏等, 2000; 涂霞等, 2000)。

NS97-37 柱样取自 $112^{\circ}16.13'E, 6^{\circ}40.85'N$ 的南沙群岛南部海区、南沙海槽的西南部 (图 1), 周围分布有众多的群礁和浅礁, 水深 1 847 m, 柱长 468 cm, 由中科院南海海洋研究所于 1997 年采用 SM-2 无扰动式重力活塞采样器采集。整个柱样以 5 cm 间隔取样, 共采集 94 个样品进行碳、氧同位素测定, 测试标本也为浮游有孔虫。测试结果表明, NS97-37 柱样为小于 120 ka 以来的沉积, 主要包括了氧同位素 1~4 期 (古森昌等, 2002)。

南海南部的 NS93-5 和 NS97-37 柱样保存了晚第四纪以来正常海洋环境的稳定沉积记录。

2 结果与讨论

氧同位素可以指示冰的数量, 而冰盖可以捕集大量淡水, 并阻止它们通过正常循环回到大洋中去。淡水中富含 ^{16}O , 冰盖的加快生长从大洋吸取了更多的水, 从而导致海平面下降和剩余海水中 ^{18}O 浓度的相对升高。由此可见, 氧同位素可以指示气候变化, 而碳同位素的负偏移可以记录天然气水合物分

解释放甲烷的时期. 因此, 笔者利用南海南部 NS93-5 和 NS97-37 柱状沉积物中浮游有孔虫的碳、氧同位素组成研究天然气水合物与末次冰消期及倒数第二次冰消期之间的关系, 进而讨论天然气水合物在南海晚第四纪气候变化中的作用.

2.1 稳定同位素记录

图 2 是根据 NS93-5 及 NS97-37 柱状沉积物中碳、氧同位素组成绘制的曲线. 从整个柱状沉积物中氧同位素变化趋势可以看到, NS93-5 柱包含了氧同位素的 1~6 期, 也就是大约 200 ka 以来的沉积, 同时包括了 2 个冰期和 1 个间冰期及 1 个冰后期, 为 2 个完整的冰期—间冰期旋回. 氧同位素值主要在 $-1.25\text{‰} \sim -4.25\text{‰}$ 之间变动, 柱深 45 cm 处的值最高. NS97-37 柱样包含了氧同位素 1~4 期, 是大约 120 ka 以来的沉积. 氧同位素值主要在 $-0.93\text{‰} \sim -3.49\text{‰}$ 之间变动, 柱深 51 cm 处的值最高. 从图 2 中可以看到, 在这 2 个柱所反映的时间尺度内南海的气候变化是呈现锯齿型的. 以往很多研究都表明全球气候变化是呈现锯齿型的, 南海晚第四纪气候模式也不例外, 而且表现为缓慢降温而快速升温的变化特征. 虽然国内外很多学者都试图通过各种理论来解释这种气候模式, 但到目前为止还不能准确地解释这种现象. 笔者通过研究认为这种气候模式主要是由于冰期—间冰期的循环造成的, 虽然各国研究者对地质历史时期的几次大的冰期有很多认识, 但每个大的冰期与间冰期之间还存在很多小的冰期, 这些小冰期导致了锯齿型的气候模式. NS93-5 和 NS97-37 柱的高分辨率氧同位素分析结果表明, 末次冰消期以来发生于北极的短尺

度气候快速变化事件在低纬度的南海南部也有明显的记录. 同时由于这 2 个柱样均位于“西太平洋暖池”边缘, 它们记录的气候快速变化特征在一定程度上反映了“暖池”的不稳定性不仅存在于末次冰期(汪品先, 1998), 而且也呈现在末次间冰期中(陈木宏等, 2000). 由此可见, “西太平洋暖池”也几乎同时受到全球气候系统的影响和控制. 南海南部海区与其他不同纬度地区的快速气候变化的差异性特征是探讨全球气候变化机制的重要线索.

图 2 中的碳同位素变化趋势与氧同位素相似, 即也表现为锯齿型, 而且 2 种同位素基本上是同时增加或减少的. 碳同位素所表现的相似性说明天然气水合物在此过程中可能扮演了重要角色, 也就是说在一些小的冰期—间冰期循环中, 外界条件变化引起了天然气水合物的不稳定, 导致其分解释放甲烷, 从而对气候变化产生了正反馈机制, 使其表现为锯齿型气候模式.

从图 2 中还可以看到, 2 个柱样均存在明显的异常现象, 即碳、氧同位素同时快速负偏移. NS93-5 柱样的两次异常中, 一个位于大约 45 cm 处, 这个时期基本与末次冰消期对应; 而另外一个位于 355 cm 处, 这与倒数第二次冰消期的时间相对应, 而且此时还出现粉红色红拟抱球虫灭绝现象(陈木宏等, 2000). NS97-37 柱样的异常中, 一个位于大约 51 cm 处, 这与末次冰消期的时间对应; 另一个开始于大约 275 cm 处, 该处正好是氧同位素 3 期与 4 期的过渡中点. 另外从图 2 中也不难发现, NS97-37 柱样大约在 250 cm~225 cm 之间的变化也比较明显, 分析认为这可能是开始于 275 cm 处的负偏移变化的一个

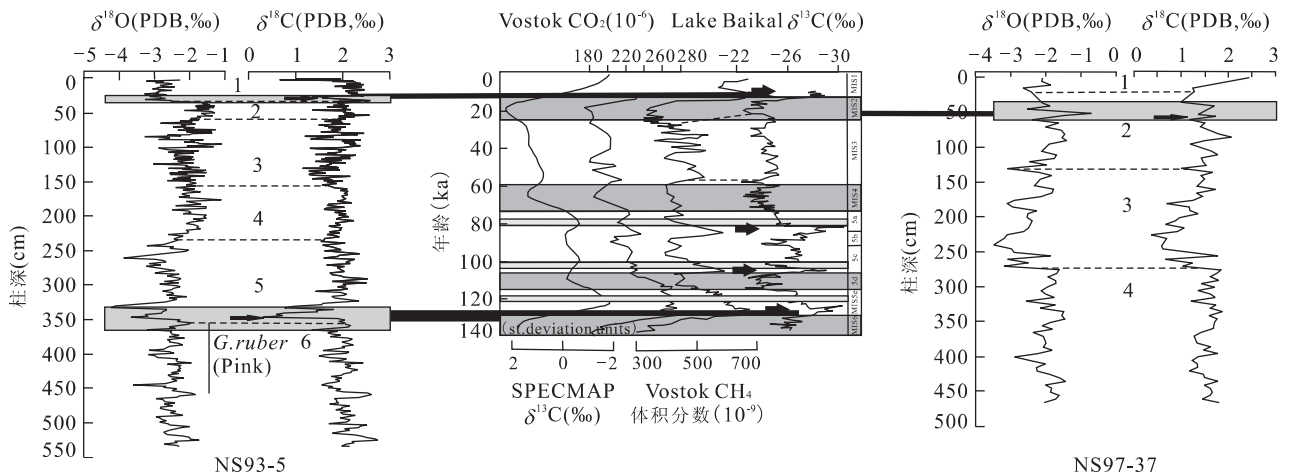


图 2 NS93-5 及 NS97-37 柱样碳、氧同位素组成及其与其他资料(Prokopenko and Williams, 2004)的对比

Fig. 2 Carbon and oxygen isotope composition of cores NS93-5 and NS97-37 and the comparison with other data

延续,可视为同一现象的几个阶段变化.后面将对这些异常现象进行详细的讨论.

2.2 两次冰消期时碳同位素的快速负偏移

NS93-5 和 NS97-37 柱样在末次冰消期和倒数第二次冰消期碳、氧同位素均出现了快速负偏移现象(图 2).其中氧同位素的突然快速负偏移说明此时温度是突然快速增加的;浮游有孔虫的碳同位素值在冰消期时较高($\sim 2\%$),而间冰期值较低($\sim 1\%$),冰期—间冰期转换过程中碳同位素的这种快速变化是在几十到几百年时间内完成的.末次冰消期以来 NS93-5 和 NS97-37 柱的碳同位素分别偏移了大约 1.24‰ 和 0.76‰;倒数第二次冰消期时 NS93-5 柱的碳同位素偏移了大约 1.47‰,同时出现粉红色红拟抱球虫灭绝现象.将 2 个柱样中的碳、氧同位素结果与 Lake Baikal 碳同位素记录、Vostok 冰心记录到的大气甲烷和二氧化碳含量及 SPECMAP 氧同位素记录进行对比(图 2),发现这些指标的变化存在惊人的相似性,即在末次冰消期及倒数第二次冰消期碳、氧同位素发生快速负偏移的同时,冰心中记录到的大气甲烷及二氧化碳也出现快速增加的现象.

对于碳同位素的突然快速的负偏移问题已有很多学者进行了解释. Sarnthein and Tiedemann (1990)认为陆地植被的变化可能导致这种现象,但植被的更替不可能在这么短的时间内完成,模拟也表明植被变化对全球尺度的温度变化基本无影响(Crowley and Baum, 1997).还有人(Duplessy and Shackleton, 1985; Ku and Luo, 1992; Oppo *et al.*, 1997; Stauffer *et al.*, 1998; Loubere, 2000)用大洋洋流的变化及相应的上涌海水的营养盐组分与生产力变化解释这种现象,但这些解释都没有考虑到与碳同位素负偏移事件同步的大气中温室气体尤其是甲烷含量的剧增及随后冰盖发生大规模消融的情况(卢苗安等, 2002).

上面的解释都是在一个封闭体系内进行的,并没有考虑外来的碳进入大气—海洋循环的可能性. Dickens *et al.* (1995)创见性地提出天然气水合物大量失稳分解可导致全球碳同位素快速负偏移,随后很多学者都将地质历史时期某些重大事件与天然气水合物联系在一起. Dickens *et al.* (1995)和 Matsumoto (1995)根据古新世末增温事件中碳酸盐的碳、氧同位素负偏移指出天然气水合物的大量分解引起了全球变暖、海洋缺氧和生物灭绝; Borowski *et al.* (1999)认为碳同位素的快速负偏移是由环境

中的甲烷变化引起的; Matsumoto *et al.* (2002)认为天然气水合物的大量分解导致了 Frasnian/Famennian 边界的碳同位素负偏移和生物灭绝事件; Kennett *et al.* (2003)指出晚第四纪冰期阶段冰期终止的速度、数量和时间与甲烷水合物分解释放甲烷进入大气有关; Prokopenko and Williams (2004)研究认为 Lake Baikal 碳同位素快速负偏移是由天然气水合物分解释放甲烷引起的.另外,很多研究者(Severinghaus *et al.*, 1998; Katz *et al.*, 1999; Petit *et al.*, 1999; Severinghaus and Brook, 1999)都提出晚第四纪的每次快速的变暖都与大气中甲烷的快速增加有关.卢苗安等(2002)也指出倒数第二次冰消期时在西太平洋边缘海发生了一定规模的天然气水合物的失稳分解,产生的大量甲烷引起了全球快速升温、碳同位素快速负偏移等.

从以上研究者的分析可知,碳、氧同位素变化趋势的一致性说明甲烷水合物对于冰期旋回可能具有重要的作用,而某些地质历史事件中的碳同位素快速负偏移和生物灭绝现象都可能与甲烷水合物分解释放甲烷有关.冰期时的低海平面会降低水合物储库存在区的压力引起水合物不稳定(Buffett and Zatsepina, 1999; Buffett, 2000);而冰期鼎盛时期较冷的中层水引起了大陆边缘浅部水合物的形成;冰期循环阶段,这些条件有利于中层水变暖时从甲烷水合物中释放最大体积的甲烷(Kennett *et al.*, 2000).两次冰消期时的突然变暖造成的碳同位素的负偏移表明此时海洋和大气中输入了大量极负的碳同位素.虽然火山活动可以贡献二氧化碳,但目前的研究表明,这样快速大量的碳同位素事件只能是由于大陆边缘沉积物中的天然气水合物分解造成的(Bains *et al.*, 1999).因为天然气水合物中的生物成因甲烷的平均 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -60% ,而且甲烷是有效的温室气体(可以氧化成二氧化碳).Santa Barbara 盆地序列中晚第四纪底栖有孔虫的碳同位素千年尺度负偏移现象也是用这种理论进行解释的(Kennett *et al.*, 2000).卢苗安等(2002)指出由于天然气水合物释放的甲烷 $\delta^{13}\text{C}$ 值极低(约 -60%),要想引起全球 $\delta^{13}\text{C}$ 值发生 0.5% ~ 1% 的负偏,天然气水合物需分解提供约 $3.5\sim 8\times 10^{17}$ g 的碳,这仅占其总量的 3% ~ 8% .因此,本研究中碳同位素的这种较大的负偏移不能用 Stott *et al.* (2002)的二氧化碳生产力的影响或变化来解释,而只能用南海和/或其他地区海底天然气水合物分解释放甲烷进行解释, NS93-5 和 NS97-37 柱样碳、氧同位素的变化趋势

与 Vostok 冰心记录到的大气甲烷及二氧化碳的变化惊人相似性也对此进行了证明。

由于冰期终止代表了最暖时期,而末次冰消期时南海的表层水温比目前低 $>1\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Kienast *et al.*, 2001),同时海平面比目前低大约 120 m,这就使得天然气水合物稳定存在的温度、压力条件发生了变化,引起沉积物浅部天然气水合物稳定带厚度减薄了几个百分比。这说明冰期海平面下降及分解释放的大量甲烷进入大气限制了冰盖的膨胀(Paull *et al.*, 1991)。而晚第四纪海水温度的变化可能比海平面变化对天然气水合物稳定性的影响更大(Buffett, 2000),但是底水温度变化引起的甲烷水合物分解的机制是很复杂的(Ruppel, 1997; Dickens, 2001a, 2001b)。在末次冰期时,天然气水合物可能形成在相对较浅的位置,因此对于底水温度的变化反应更加快速,海底滑塌等可能会加速甲烷水合物的分解速率。

2.3 氧同位素 3 期与 4 期过渡中点的碳同位素快速负偏移

氧同位素 4 期是末次冰期中的一个冰期,该期的温度较低;而 3 期是末次冰期中的一个暖期,温度较高。从图 2 中可以看到,由氧同位素 4 期到 3 期变化时,温度出现快速升高现象,此时的碳同位素也出现较快速的负偏移,其中 NS97-37 柱样的变化较为明显,并且表现出相对短时期内的多次变化,体现在柱样上,275 cm 和 250~225 cm 处均出现较明显的负偏移变化,如前所述,可视为同一现象的几个阶段变化。而 NS93-5 柱样变化则很不明显,分析认为,这很可能是因为浮游有孔虫因区域位置的不同,其对水合物分解响应敏感度存在差别的原因。NS97-37 柱样位于南沙海槽区(水合物远景区)附近,浮游有孔虫对水合物的分解的响应来得更为直接;而 NS93-5 柱样的位置更接近中央海盆,距目前南海已知的水合物远景区均比较远,在水合物分解相对不是十分强烈的时期,其浮游有孔虫的响应可能就不会很明显甚至没有响应。根据其他学者的研究(Dickens *et al.*, 1995; Katz *et al.*, 1999; Zachos *et al.*, 2001; Kennett *et al.*, 2003)及上面的分析,可以初步认为这个快速负偏移也可能是由天然气水合物分解释放甲烷引起的。

广州海洋地质调查局 2004 年于东沙海域发现并命名的“九龙甲烷礁”的冷泉碳酸盐最早形成于大约 4.5 万年前(<http://www.huaxia-ng.com/web/?action-viewnews-itemid-22538>),而 NS97-37

柱样在氧同位素 4 期到 3 期过渡时期的碳同位素快速负偏移(275~225 cm)出现的时间段(5.5~4.5 万年)与“九龙甲烷礁”的形成时间基本接近,一方面说明这种响应机制可能有一个持续过程,另一方面也佐证在末次冰期确实存在因水合物的分解而导致气候突然升温的现象。

3 结论

末次冰消期和倒数第二次冰消期时南海出现的碳同位素快速负偏移现象可能是由于外界条件(温度、压力等)变化和火山活动等导致了南海和/或其他地区海底天然气水合物的不稳定,引起其分解释放大量甲烷,这些甲烷进入海洋引起碳同位素快速强烈的负偏移;同时甲烷还可以同氧气和硫酸盐反应产生 CO_2 、 HCO_3^- 、 HS^- ,从而引起海洋缺氧;甲烷和二氧化碳的增加加速了全球变暖。大规模的天然气水合物分解释放甲烷常常伴随着生物界的快速响应。海洋缺氧能够杀死浅海的有机物,包括浮游有孔虫。同时由于浮游有孔虫生活在开放的海洋环境中,他们的碳同位素快速明显的负偏移更能说明是由天然气水合物分解释放的甲烷引起的。因此,可以认为末次冰消期和倒数第二次冰消期时南海的碳同位素快速负偏移及粉红色红拟抱球虫灭绝事件很可能与南海和/或其他地区海底天然气水合物分解释放甲烷有关。

References

- Bains, S., Corfield, R. M., Norris, R. D., 1999. Mechanisms of climate warming at the end of the Paleocene. *Science*, 285:724—727. doi:10.1126/science.285.5428.724
- 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. *Marine Geology*, 159(1—4): 131—154. doi:10.1016/S0025—3227(99)00004—3
- Buffett, B. A., 2000. Clathrate hydrates. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 28(1): 477—507. doi:10.1146/annurev.earth.28.1.477
- Buffett, B. A., Zatsepina, O. Y., 1999. Metastability of gas hydrate. *Geophysical Research Letters*, 26(19): 2981—2984. doi:10.1029/1999GL002339
- Chen, D. F., Li, X. X., Xia, B., 2004. Distribution of gas hydrate stable zones and resource prediction in the Qiongdongnan basin of the South China Sea. *Chinese Journal*

- of *Geophysics*, 47(3): 483—489 (in Chinese with English abstract).
- Chen, M. H., Tu, X., Zheng, F., et al., 2000. Relations between sedimentary sequence and paleoclimatic change during last 200 ka in the southern South China Sea. *Chinese Science Bulletin*, 45 (5): 542—548 (in Chinese).
- Crowley, T. J., Baum, S. K., 1997. Effect of vegetation on an ice-age climate model simulation. *Journal of Geophysical Research*, 102 (14): 16463—16480. doi: 10. 1029/97JD00536
- Dickens, G. R., 2001a. Sulfate profiles and barium fronts in sediment on the Blake Ridge: present and past methane fluxes through a large gas hydrate reservoir. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65 (4): 529—543. doi: 10. 1016/S0016—7037(00)00556—1
- Dickens, G. R., 2001b. Modeling the global carbon cycle with a gas hydrate capacitor: significance for the latest Paleocene thermal maximum. In: Paull, C. K., Dillon, W. P., eds., *Natural gas hydrates: occurrence, distribution and detection*. American Geophysical Union, *Geophysical Monograph Series*, 124: 19—38.
- Dickens, G. R., O'Neil, J. R., Rea, D. K., et al., 1995. Dissociation of oceanic methane hydrate as a cause of the carbon excursion at the end of the Paleocene. *Paleoceanography*, 10: 965—971. doi: 10. 1029/95PA02087
- Duplessy, J. C., Shackleton, N. J., 1985. Response of global deep-water circulation to the Earth's climate change 135000—107000 years ago. *Nature*, 316: 500—507. doi: 10. 1038/316500a0
- 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).
- Gu, S. C., Tu, X., Yan, W., et al., 2002. Paleoenvironmental evolution of sediments by NS97-37 in southern ocean of the South China Sea. A volume of study papers of exclusive economic zone and continental shelf surveying in China. Marine Press, Beijing, 131—142 (in Chinese with English abstract).
- He, J. X., Zhu, Y. H., Weng, R. N., et al., 2010. Characters of north-west mud diapirs volcanoes in South China Sea and relationship between them and accumulation and migration of oil and gas. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 35 (1): 75—86 (in Chinese with English abstract).
- Katz, M. E., Pak, D. K., Dickens, G. R., et al., 1999. The source and fate of massive carbon input during the latest Paleocene thermal maximum. *Science*, 286 (5444): 1531—1533. doi: 10. 1126/science. 286. 5444. 1531
- 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
- Kennett, J. P., Cannariato, K. G., Hendy, I. L., et al., 2003. Methane hydrates in quaternary climate change. *AGU*, 1—217.
- Kienast, M., Steinke, S., Statterger, K., et al., 2001. Synchronous tropical South China Sea SST change and Greenland warming during deglaciation. *Science*, 291 (5511): 2132—2134. doi: 10. 1126/science. 1057131
- Ku, T. L., Luo, S., 1992. Carbon isotopic variations on glacial-to-interglacial time scales in the ocean: modeling and implications. *Paleoceanography*, 7 (4): 543—562. doi: 10. 1029/92PA01760
- Loubere, P., 2000. Marine control of biological production in the eastern equatorial Pacific Ocean. *Nature*, 406: 497—500. doi: 10. 1038/35020041
- Lu, M. A., Ma, Z. J., Chen, M. H., et al., 2002. Rapid carbon-isotope negative excursion events during the penultimate deglaciation in western Pacific marginal sea areas and their origins. *Quaternary Sciences*, 22 (4): 349—358 (in Chinese with English abstract).
- Matsumoto, R., 1995. Cause of the $\delta^{13}\text{C}$ anomalies of carbonates and a new paradigm "Gas Hydrate Hypothesis". *Journal of the Geological Society of Japan*, 101: 902—924 (in Japanese).
- Matsumoto, R., Mahmudy Gharaie, M. H., Kakuwa, Y., 2002. Was the Late Devonian mass extinction caused by massive dissociation of gas hydrate? In: *Proceedings of the Fourth International Conference on Gas Hydrates*, Yokohama, Japan, May, 19—23: 75—79.
- McDonnell, S. L., Max, M. D., Cherkis, N. Z., et al., 2000. Tectono-sedimentary controls on the likelihood of gas hydrate occurrence near Taiwan. *Marine and Petroleum Geology*, 17 (8): 929—936. doi: 10. 1016/S0264—8172 (00) 00023—4
- Oppo, D. W., Horowitz, M., Lehman, S. J., 1997. Marine core evidence for reduced deep water production during termination II followed by a relatively stable substage 5e (Eemian). *Paleoceanography*, 12 (1): 51—63. doi: 10. 1029/96PA02413
- Paull, C. K., Ussler III, W., Dillon, W. P., 1991. Is the extent of glaciation limited by marine gas-hydrates? *Geophysical Research Letters*, 18: 432—434. doi: 10. 1029/

91GL00351

- Petit, J. R., Jouzel, J., Raynaud, D., et al., 1999. Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica. *Nature*, 399: 429—436. doi:10.1038/20859
- Prokopenko, A. A., Williams, D. F., 2004. Deglacial methane emission signals in the carbon isotopic record of Lake Balkal. *Earth and Planetary Science Letters*, 218 (1—2): 135—147. doi:10.1016/S0012-821X(03)00637-X
- Ruppel, C., 1997. Anomalously cold temperatures observed at the base of the gas hydrate stability zone on the U. S. Atlantic passive margin. *Geology*, 25 (8): 699—702. doi:10.1130/0091-7613(1997)025<0699:ACTOAT>2.3.CO
- Sarnthein, M., Tiedemann, R., 1990. Younger Dryas-style cooling events at glacial termination I—VI at ODP site 658; associated benthic $\delta^{13}\text{C}$ anomalies constrain melt-water hypothesis. *Paleoceanography*, 5 (6): 1041—1055. doi:10.1029/PA005i006p01041
- Severinghaus, J. P., Brook, E. J., 1999. Abrupt climate change at the end of the last glacial period inferred from trapped air in polar ice. *Science*, 286(5441): 930—934. doi:10.1126/science.286.5441.930
- 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
- Stauffer, B., Blunier, T., Dällenbach, A., et al., 1998. Atmospheric CO_2 concentration and millennial-scale climate change during the last glacial period. *Nature*, 392: 59—62. doi:10.1038/32133
- Stott, L. D., Bunn, T., Prokopenko, M., et al., 2002. Does the oxidation of methane leave an isotopic fingerprint in the geologic record? *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 3(2): 1012. doi:10.1029/2001GC000196
- Tu, X., Zheng, F., Chen, M. H., et al., 2000. Planktonic foraminifera and paleo-SST of southern slope of South China Sea since 200 ka B. P. *Tropical Oceanology*, 19 (3): 40—49 (in Chinese with English abstract).
- Wang, P. X., 1998. Western Pacific in glacial cycles; seasonality in marginal seas and variabilities of warm pool. *Science in China (Series D)*, 28(1): 1—6 (in Chinese).
- Wang, S. H., Yan, W., Song, H. B., 2008. The change of gas hydrate reservoir and its effect on environment in Xisha trough since the last glacial maximum. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 33 (1):

74—82 (in Chinese with English abstract).

- Yao, B. C., 2001. The gas hydrate in the South China Sea. *Journal of Tropical Oceanography*, 20(2): 20—28 (in Chinese with English abstract).
- Zachos, J., Pagani, M., Sloan, L., et al., 2001. Trends, rhythms, and aberrations in global climate 65 Ma to present. *Science*, 292 (5517): 686—693. doi:10.1126/science.1059412
- Zhu, Y., Huang, Y., Matsumoto, R., et al., 2003. Geochemical and stable isotopic compositions of pore fluids and authigenic siderite concretions from Site 1146, ODP Leg 184: implications for gas hydrate. Prell, W. L., Wang, P., Blum, P., eds., *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*. College Station, Texas; Texas A & M University (Ocean Drilling Program), 184: 1—15.

附中文参考文献

- 陈多福, 李绪宣, 夏斌, 2004. 南海琼东南盆地天然气水合物稳定域分布特征及资源预测. *地球物理学报*, 47(3): 483—489.
- 陈木宏, 涂霞, 郑范, 等, 2000. 南海南部近 20 万年沉积序列与古气候变化关系. *科学通报*, 45(5): 542—548.
- 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.
- 古森昌, 涂霞, 颜文, 等, 2002. 南海南部海底沉积物古环境演化特征——以 97—37 柱样为例. 见: 我国专属经济区和大陆架勘测研究论文集. 北京: 海洋出版社, 131—142.
- 何家雄, 祝有海, 翁荣南, 等, 2010. 南海北部边缘盆地泥底辟及泥火山特征及其与油气运聚关系. *地球科学——中国地质大学学报*, 35(1): 75—86.
- 卢苗安, 马宗晋, 陈木宏, 等, 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(4): 349—358.
- 涂霞, 郑范, 陈木宏, 等, 2000. 南海南部陆坡区的浮游有孔虫及其所表征的表层古水温. *热带海洋*, 19(3): 40—49.
- 汪品先, 1998. 冰期旋回中西太平洋边缘海的季节性与暖池的多变性. *中国科学(D辑)*, 28(1): 1—6.
- 王淑红, 颜文, 宋海斌, 2008. 末次盛冰期以来西沙海槽天然气水合物储库变化及其对环境的影响. *地球科学——中国地质大学学报*, 33(1): 74—82.
- 姚伯初, 2001. 南海的天然气水合物矿藏. *热带海洋学报*, 20 (2): 20—28.