doi:10.3799/dqkx.2014.144

# 南海东沙海域末次冰期异常沉积事件与水合物分解

陈 芳<sup>1,2</sup>,庄 畅<sup>1,2</sup>,张光学<sup>1,2</sup>,陆红锋<sup>1,2</sup>,段 虓<sup>1,2</sup>,

周 洋<sup>1,2</sup>,苏 新<sup>3</sup>,吴 聪<sup>1,2</sup>,刘广虎<sup>1,2</sup>

1. 国土资源部海底矿产资源重点实验室,广东广州 510075

2. 广州海洋地质调查局,广东广州 510075

3. 中国地质大学海洋学院,北京 100083

**摘要:**对南海东沙海域陆坡区 973-3 柱状样开展沉积学和年代学、有孔虫同位素和壳体 B/Ca 比值、碳酸钙和黄铁矿含量的分析,发现该岩芯浮游有孔虫 Globigerinoides ruber 和底栖有孔虫 Uvigerina peregrina 的δ<sup>13</sup>C在末次冰期同时在多个层位发生 负偏,最大负偏达-2.03%;有孔虫 δ<sup>13</sup>C 负偏层位环境[CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]浓度相对偏低;负偏层位同时出现大量黄铁矿,最高含量达 17%.在负偏层位以下沉积的碳酸盐溶解作用强烈,CaCO<sub>3</sub> 含量最低,沉积物颜色偏深.究其成因与水合物分解关系较大.甲 烷渗漏事件发生在末次冰期,说明末次冰期的海平面下降是水合物分解的主要诱因.根据有孔虫 δ<sup>13</sup>C 负偏的次数和程度推断 至少发生过 4 次甲烷渗漏,渗漏的强度基本相当.

关键词:水合物分解;δ<sup>13</sup>C负偏;CaCO<sub>3</sub> 溶解;末次冰期;东沙陆坡;海洋地质.

**中图分类号:** P67 文章编号: 1000-2383(2014)11-1517-10 收稿日期: 2014-04-03

# Abnormal Sedimentary Events and Gas Hydrate Dissociation in Dongsha Area of the South China Sea during Last Glacial Period

Chen Fang<sup>1,2</sup>, Zhuang Chang<sup>1,2</sup>, Zhang Guangxue<sup>1,2</sup>, Lu Hongfeng<sup>1,2</sup>, Duan Xiao<sup>1,2</sup>, Zhou Yang<sup>1,2</sup>, Su Xin<sup>3</sup>, Wu Cong<sup>1,2</sup>, Liu Guanghu<sup>1,2</sup>

1. Key Laboratory of Marine Mineral Resources, Ministry of Land and Resources, Guangzhou 510075, China

2. Guangzhou Marine Geological Survey, Guangzhou 510075, China

3. School of Ocean Sciences, China University of Geosciences, Beijing 100083, China

Abstract: Core 973-3 is located at the potential gas hydrate area on the slope within Dongsha area of the South China Sea, with the water depth of 1 026 m. According to the sedimentology, chronology, isotope and B/Ca ratio of the foraminiferal tests, carbonate and pyrite content, the light  $\delta^{13}$ C values of planktonic *Globigerinoides ruber* and benthic *Uvigerina peregrine* are found in several core layers with the most negative value of -2.03%. In the  $\delta^{13}$ C distinctly depleted layers, the concentration of environmental  $[CO_3^{2-}]$  is relatively low, and the pyrites are abundant up to 17%, which indicates abnormal seepage of methane. Below the  $\delta^{13}$ C depleted layers, the carbonate intensely dissolves, and its content decreases to the bottom. It suggests that it has probably been caused by the gas hydrate dissociation. The seepage and anaerobic oxidation of methane resulted from the dissociation and release of gas hydrates is the primary reason of the depleted  $\delta^{13}$ C values of foraminiferal tests, carbonate dissolution and the deposits of enormous pyrites. Methane release events occurred in the last glacial period, which implies that the descending sea level induced the gas hydrate dissociation. According to the  $\delta^{13}$ C depleted record of foraminiferas, it is concluded that there were at least four times release events of methane, and their intensities were almost at the same level.

Key words: gas hydrate dissociation; depleted  $\delta^{13}$ C; carbonate dissolution; last glacial period; Dongsha slope; marine geology.

基金项目:国家自然科学基金项目(No. 41372012);国家重点基础发展研究规划项目(No. 2009CB219502);国家专项项目课题(No. GZH2011003050602).

作者简介:陈芳(1966一),女,教授级高级工程师,主要从事微体古生物学和水合物研究. E-mail: zhchenfang66@21cn. com

天然气水合物属于不稳定的动态资源,在全球 变暖和海平面变化期温压发生变化时容易分解释 放,巨量的CH4加入海洋和大气,对全球碳循环、全 球气候和环境将产生重大影响.随着人们对全球变 暖和海洋生态环境的日益重视,水合物的环境效应, 特别是水合物分解所产生的 CH4 对全球变暖和在 碳循环中的作用越来越引起人们的关注.关于环境 不稳定导致甲烷释放的变化的相关研究在未来将继 续是一个重大的科学目标(Suess, 2011). 有证据表 明,地质历史时期曾多次发生过大规模的甲烷水合 物分解释放事件,并在海洋沉积物中留下水合物分 解释放事件的地质和地球化学证据. 尤其是第四纪 (Kennett et al., 2000; Smith et al., 2001; Keigwin, 2002; Hinrichs et al., 2003; Prokopenko and Williams, 2004; Uchida et al., 2004; Bhaumik and Gupta, 2007)、古新世/始新世界线附 近(Kennett and Stott, 1991; Dickens et al., 1995; Zachos et al., 2005)均有大量水合物分解释放的强 有力证据,其中由海相钙质生物(如有孔虫)、碳酸盐 以及海陆相有机质记录的短暂(≤105 a)而显著的 δ<sup>13</sup>C负偏移(>2‰)成为指示古甲烷释放事件最重 要的依据之一(蒋干清等,2006). 南海作为西太平洋 边缘海蕴藏着丰富的水合物资源,近十几年来对南 海水合物勘探和相关研究取得了一系列的成果,研 究海域涉及南海北部、南部,尤其是北部的研究程度 较高.许多学者利用沉积物从不同的角度寻找水合 物分解释放的地质和地球化学记录.

本文对南海水合物远景区东沙海域陆坡 973-3 柱状样开展沉积学、年代学、有孔虫同位素和壳体 B/Ca 比值分析、碳酸钙含量和黄铁矿含量的综合分 析研究,探讨末次冰期异常沉积事件与水合物分解 释放间的关系以及水合物分解释放与海平面变化 的关系.

1 区域地质概况

研究区东沙海域位于南海东北部陆坡区,由于 地理位置的特殊性,该海域构造和沉积活动相对复 杂,具有水合物成藏的优越地质条件,是水合物成藏 的良好远景区.该海域沉积物顶空气甲烷含量较高, 海底存在明显的甲烷渗漏现象.海底活冷泉和古冷 泉相对发育(陆红锋等,2005;陈忠等,2006; Lu et al., 2010; Han et al., 2008, 2014; Tong et al., 2013),是南海目前发现最多冷泉的海域;其浅表层 沉积中甲烷含量较南海北部其他海域的要高得多, 硫酸盐还原一甲烷厌氧氧化界面(SMI)偏浅,在 10 m以内,存在强烈的甲烷渗漏活动和强烈的甲烷 氧化和还原作用,具有甲烷水合物成藏的典型特征 (陆红锋等,2012).因此,水合物的埋深相对较浅,根 据 SMI 的深度推测,该海域在海底以下 10 m 左右 都有可能出现水合物(栾锡武,2009).2013 年广州 海洋地质调查局通过钻探在该海域获取块状等多种 产状的水合物样品(Zhang et al.,2014),让东沙海 域成为研究南海天然气水合物及其分解释放的天然 实验室.

# 2 取样与方法

所研究柱状样位于南海东沙海域中陆坡区(图 1),水深1026m,长1228 cm. 根据岩心观察和室内 粒度分析结果,该柱状样 0~405 cm 岩性复杂多变, 沉积物相对较粗,由灰绿色粉砂质粘土夹薄层粉砂 和有孔虫砂质粉砂组成;405~1228 cm 岩性较为单 一,沉积物相对偏细,由灰色粉砂质粘土夹薄层粉砂 组成.813 cm 上下层位颜色发生明显变化;813 cm 以下层位沉积物颜色偏黑,具有浓烈的 H<sub>2</sub>S 味(图 2). 岩芯以 5 cm 间隔取样,分别进行有孔虫AMS<sup>14</sup>C 测年、有孔虫同位素和壳体元素 B/Ca 比值分析、碳 酸钙和黄铁矿含量分析以及粗组分含量分析.样品 处理采用标准处理方法. 取沉积物干样 40g,将样品 置于烧杯后,不加任何化学分散剂,在自来水中浸泡 1~2 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 ℃条件下烘干称重,计算粗组分含 量;再用 100 目(孔径 0.154 mm)的铜筛干筛粗组



图 1 东沙海域研究站位位置 Fig. 1 Location of studied piston core in Dongsha area





分,挑出大于 0.154 mm 的样品中浮游有孔虫 Globigerinoides ruber 和底栖有孔虫 Uvigerina peregrina 进行碳、氧稳定同位素测试;挑出 245~800 cm 层段大于 0.154 mm 的样品中底栖有孔虫 Cibicidoides wuellerstorfi 进行壳体元素/Ca 比值分 析:挑出 50~55 cm、100~105 cm、226~231 cm、  $239 \sim 243 \text{ cm}$ ,  $274 \sim 279 \text{ cm}$ ,  $282 \sim 285 \text{ cm}$ ,  $400 \sim$ 405 cm、500~505 cm、600~605 cm、700~705 cm 等 10个样品中的浮游有孔虫混种(Globigerinoides ruber 和G. sacculifer)12 mg 进行 AMS<sup>14</sup>C 测年; 并挑出大于 0.063 mm 粗组分中黄铁矿,称重,计算 其占沉积物干重的百分含量;碳酸钙含量分析采用 EDTA 容量法,有机碳采用重铬酸钾氧化-还原容 量法,相对标准偏差 RSD(n=11)/%=1.54,测试 依据中华人民共和国国家标准《海洋监测规范,第5 部分:沉积物分析》(GB 17378.5-2007)进行;X 射线 衍射成分由日本理学 D/Max2500PC 射线衍射仪分 析,扫描电镜为捷克产的 Vega Ⅱ LUM 型. 上述工 作在广州海洋地质调查局实验测试所完成.

有孔虫碳、氧稳定同位素测试和壳体元素 B/Ca 比值分析均在同济大学海洋地质国家重点实验室完 成,其中氧、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) δ<sup>13</sup>C为0.04‰,δ<sup>18</sup>O为0.07‰,与国际PDB尺度的 衔接通过国际标样 NBS19 进行;壳体元素 B/Ca 比 值样品预处理采用"Cd 清洗方法",用四极杆 ICP-MS(电感耦合等离子体质谱仪)进行测试,测试过程 中每3个样品插入一个标准样品以检验结果的准确 性,同时采用外标法对数据进行校正. B/Ca测试平 均值为 111.778 µmol/mol(真实值 110.357 µmol/ mol), B/Ca的RSD为0.48%. AMS<sup>14</sup>C测年由中国 科学院广州地球化学研究所 AMS<sup>14</sup>C 制样实验室 和北京大学核物理与核技术国家重点实验室联合完 成.<sup>14</sup>C数据首先经 8<sup>13</sup>C 同位素分馏校正,再进行树 轮曲线 IntCal 04 校正,树轮曲线校正软件为 Calib (version 5.0.1).

表 1 973-3 柱状样 AMS<sup>14</sup>C 测年结果

Table 1 AMS <sup>14</sup> C dating results of 973-3PC					
样品深度(cm)	样品性质	$\delta^{13}\mathrm{C}(\%_0)$	<sup>14</sup> C 测试结果(a BP)	δ <sup>13</sup> C同位素分馏校正	<sup>14</sup> C校正年代(a BP,1 <sub>0</sub> )
50~55	G. ruber+G. sacculifer	2.01	$3335{\pm}45$	$3.781 \pm 45$	$4138{\pm}48$
$100 \sim 105$	G. ruber+G. sacculifer	1.38	$4\ 415 \pm 40$	$4850 \pm 40$	$5\ 600\pm 17$
$226 \sim 231$	G. ruber+G. sacculifer	2.28	$10\ 270\pm80$	$10.721 \pm 80$	$12773\pm63$
$239 \sim 243$	G. ruber+G. sacculifer	2.11	$12\ 230\pm60$	$12\ 678{\pm}60$	$14\ 976\pm134$
$274 \sim 279$	G.ruber+G.sacculifer	-1.97	$26\ 850 \pm 180$	$27\ 229\pm180$	$27\ 229\pm180$
$282 \sim 285$	G.ruber+G.sacculifer	1.66	$26\ 370 \pm 200$	$26\ 810 \pm 200$	$26\ 810 \pm 200$
$400 \sim 405$	G. ruber+G. sacculifer	2.04	$38520\pm310$	$38967\pm310$	$38967\pm310$
$500 \sim 505$	G.ruber+G.sacculifer	0.44	$40.960 \pm 340$	$41\ 379 \pm 340$	$41379\pm340$
$600 \sim 605$	G. ruber+G. sacculifer	-1.30	$29\ 520\pm190$	$29\ 910 \pm 190$	$29\ 910 \pm 190$
$700 \sim 705$	G. ruber+G. sacculifer	-0.84	$42210\pm360$	$42\ 608 \pm 360$	$42\ 608 \pm 360$



图 3 973-3 柱状样地层划分 Fig. 3 Stratigraphic division of 973-3PC

# 3 结果

## 3.1 地层划分

利用有孔虫氧同位素地层并参考浮游有孔虫混种 AMS<sup>14</sup>C测年结果(表 1)对 973-3 柱状样进行地 层划分(图 3).该柱状样代表了 MIS1-2 期和部分 MIS3 期以来的沉积,其中 0~245 cm相当于 MIS1 期,为全新世沉积;245~1 228 cm 相当于 MIS2-3 期,其中 MIS3 期应未见底,为末次冰期沉积.245~ 1 228 cm 层段末次冰期沉积的 AMS<sup>14</sup>C 测年数据出 现新老倒置现象,推测受到浊流沉积或滑塌沉积 的干扰.

### 3.2 有孔虫 $\delta^{13}$ C 值和 B/Ca 比值特征

973-3 柱状样 117 个样品底栖有孔虫 Uvigerina peregrina 的壳体碳同位素变化范围较大,介于 -0.12‰~-2.03‰之间,其中在 510~515 cm、 550~555 cm、690~695 cm、790~795 cm 等层位碳 同位素有较明显的负偏移,分别为-1.94‰、 -1.91‰、-2.03‰和-1.91‰;而浮游有孔虫 Globigerinoides ruber 壳体碳同位素变化范围介于 -0.36‰~1.63‰之间,其中在 520~525 cm、 600~605 cm、770~775 cm、850~855 cm 等层位碳 同位素具有较明显的负偏移,分别为-0.19‰、 -0.17‰、-0.36‰和-0.21‰(图 4).底栖有孔虫 Uvigerina peregrina 和浮游有孔虫 Globigeri-



图 4 973-3 柱状样浮游有孔虫 G. ruber 和底栖有孔虫 U. peregrina 碳同位素特征 Fig. 4 Planktonic and benthic foraminifera carbon isotope records of 973-3PC

noides ruber 出现负偏的层位基本一致,相当于 MIS2-3 期, MIS2 期的可能性更大.

由于部分层位底栖有孔虫偏少,不能满足 B/Ca 比值分析所需数量.因此,仅对 973-3 柱状样 245~ 800 cm 层段进行 B/Ca 比值分析.结果表明 B/Ca 比 值在 122.8~209.45 μmol/mol 范围内变化,呈下低 上高的变化趋势(图 7).

# 3.3 粗组分、CaCO3含量变化与组成

973-3 柱状样大于 0.063 mm 粗组分含量变化 可划分为 3 段:0~220 cm, 粗组分含量介于 0.7~ 8.4%之间,平均值为 3.9%,粗组分几乎全部由有 孔虫组成;220~770 cm,粗组分含量介于 4.1~ 19.8%之间,平均值为 11.2%,粗组分几乎全部由 有孔虫组成;770~1 200 cm,粗组分含量介于 0.5~ 3.2%之间,平均值为 0.9%,粗组分主要由黄铁矿 氧化物、风化物和有孔虫组成;自上而下,有孔虫明 显减少,黄铁矿明显增加(图 5).CaCO<sub>3</sub> 含量变化与 粗组分含量变化相似,CaCO<sub>3</sub> 组成主要为有孔虫和 钙质超微化石,CaCO<sub>3</sub> 含量变化也大致可划分为 0~220 cm、220~770 cm 和 770~1 200 cm 三段,其 中 220~770 cm CaCO<sub>3</sub> 含量最高,平均值为 18.17%;770~1 200 cm 含量最低,平均值为 6.19%;0~220 cm CaCO<sub>3</sub> 含量介于两者之间,平均 值为 8.26%(图 3).

## 3.4 黄铁矿含量变化

973-3 柱状样黄铁矿集中出现在 550~820 cm 层段,含量介于 0%~17%之间,以条状和块状为 主,其他层位未见(图 6).

# 4 讨论与结论

#### 4.1 讨论

973-3 柱状样在末次冰期出现 2 个异常沉积事件,一是浮游和底栖有孔虫 δ<sup>13</sup>C 同时发生负偏,底 栖有孔虫最大负偏达-2.03‰,同时在有孔虫 δ<sup>13</sup>C 负偏层位出现大量的黄铁矿,最高含量达 17%;二 是在负偏层位以下沉积的碳酸盐溶解作用强烈.究 其成因与水合物分解甲烷的关系相对较大.

南海东沙海域上陆坡区不仅存在多处水合物分 解释放甲烷的渗漏区,而且东沙海域水合物具有埋 藏浅、厚度大、类型多和纯度高四大特点,主要赋存 在水深 600~1 100 m 的海底以下 220 m 以内 (Zhang et al., 2014).研究站位正好位于该水合物 赋存带和甲烷渗漏区内,有利的地理位置使得甲烷 参与的各种发应的发生成为可能.研究表明在甲烷 的渗漏区存在多种生物化学和化学作用.在有氧条



图 5 973-3 柱状样粗组分含量变化曲线与组成(显微镜照片) Fig. 5 Coarse fraction content (%) and its components (micro-photos) of 973-3PC



件下,甲烷被喜氧微生物作用氧化(有氧甲烷氧 化),产生 CO<sub>2</sub>(CH<sub>4</sub>+O<sub>2</sub>→CO<sub>2</sub>+2H<sub>2</sub>O),源于甲烷 的 CO<sub>2</sub> 可溶解碳酸盐(CaCO<sub>3</sub> + CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O→ 2HCO<sup>3-</sup>+Ca<sup>2+</sup>),导致局部碳酸盐溶解和低 pH 值 条件,在无氧条件下.硫酸盐还原细菌作用使甲烷发 生缺氧氧化形成单硫化物(CH<sub>4</sub> + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> → HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>+HS<sup>-</sup>+H<sub>2</sub>O),过饱和的 HS<sup>-</sup>会增强黄铁 矿沉淀,因而出现大量黄铁矿(蒋干清等,2006).同 时还会使生活在甲烷渗漏区的底栖有孔虫等  $\delta^{13}$ C 发生负偏.目前,由海相钙质生物(如有孔虫)、碳酸 盐以及海陆相有机质记录的短暂(≪105 a)而显著 的 $\delta^{13}$ C 负漂移(通常>2‰)已成为指示古甲烷释放 事件最重要的依据.尤其是底栖有孔虫的负偏常出 现在第四纪冰期一间冰期旋回中,被作为古甲烷释 放事件的指示标志(Kennett *et al.*,2000;李清等,



图 7 973-3 柱状样异常沉积事件与水合物的分解过程示意 Fig. 7 Abnormal sedimentary events and gas hydrates dissociation process from 973-3PC

2010). 南海南部(卢苗安等, 2002; 王淑红等, 2010) 和北部陆坡中部(曹超和雷怀彦,2012)晚第四纪均 发现有孔虫δ<sup>13</sup>C负偏现象,研究表明是水合物分解 所致.973-3 柱状样上述 2 个异常沉积事件正是上 述反应的结果(图 7). 首先发生的甲烷有氧氧化反 应形成的酸性环境使大量有孔虫、钙质超微化石发 生溶解,从图5可看到有孔虫数量明显减少.由于有 孔虫、钙质超微化石是碳酸钙(CaCO<sub>3</sub>)的主要来源, 其发生溶解会使 CaCO<sub>3</sub> 含量减少,从而造成 973-3 柱状样底部(770~1220 cm)CaCO3 含量最低,平均 值为6.19%,仅为最高值的1/3;该层段的粗组分含 量也达到最低,平均值为0.4%.前人研究结果表明 CaCO。含量和粗组分含量可以作为碳酸盐溶解的替 代指标(同济大学海洋地质系,1989). 除 CaCO<sub>3</sub> 含 量和粗组分含量骤降外,该层段沉积物颜色明显变 深,呈黑色(图 2),与上伏浅色沉积物形成鲜明对 比,与南大西洋 1263C/D 等孔 PETM 期间由水合 物分解造成 CaCO<sub>3</sub> 溶解后沉积物颜色偏深(Zachos et al., 2005)相似. 虽然有机质的矿化作用也可以 使沉积物颜色偏深,但该层段的粗组分整体偏褐红 色,与上覆地层粗组分颜色明显不同,组分也不同, 除有孔虫外还见有褐红色的条形矿物,对粗组分进 行 X 射线衍射成分分析(图 8),发现褐红色的条形 矿物为针铁矿和赤铁矿,推测由黄铁矿氧化或其他 原因形成的.尽管其形成机制尚不清楚,但该套沉积 物在南海东北部浅层沉积中发现水合物的钻孔中同 样存在,在南海北部其他海域未见,说明其形成很可 能与水合物分解发生的一系列反应有关. 当然,水合 物分解形成的酸性环境不是 CaCO<sub>3</sub> 含量偏低的唯



图 8 973-3 柱状样 990 cm 处褐红色粗组分 XRD 成分分析 结果



一原因,陆源物质的稀释或低生产力也是可能的原因之一,由于该柱状样水深为1026m,远在南海CCD界线以上,因此不存在CCD界线附近及以下的碳酸盐溶解作用.其后随着有氧甲烷氧化大大降低或耗尽海水溶解氧、导致海洋缺氧时,接着发生缺氧甲烷氧化作用,生成大量黄铁矿,973-3柱状样黄铁矿集中出现在中部550~820 cm 层段,最高含量达17%.沉积物有机质的厌氧氧化反应和缺氧甲烷氧化作用(AOM)均可以生成自生黄铁矿,即甲烷渗漏环境和非甲烷渗漏环境均可以生成自生黄铁矿. 有研究表明受甲烷影响生成的沉积物S的含量会突变,而受有机质影响生成的沉积物S的含量会突变,而受有机质影响生成的沉积物S的含量变化一般不大;尽管本研究未做S的含量测定,但由于研究站位位于水合物区,水合物区的自生黄铁矿主要由缺氧甲烷氧化作用形成(Sassen et al., 2004;陆红



- 图 9 973-3 柱状样有孔虫 d<sup>13</sup> C 负偏层位(690~695 cm, 770~775 cm)的壳体扫描电镜照片
- Fig. 9 SEM images of foraminifera U. peregrina (a) and G. ruber (b,c,d) which δ<sup>13</sup>C depletion

锋等,2005).因此,推测 973-3 柱状样黄铁矿的形成 与甲烷缺氧氧化作用关系较大.973-3 柱状样有孔 虫 $\delta^{13}$ C负偏与黄铁矿富集出现在同一层位,底栖有 孔虫最大负偏达-2.03‰,尽管造成有孔虫 $\delta^{13}$ C负 偏的原因有多种,但在此水合物应是主导因素.为判 断有孔虫 $\delta^{13}$ C负偏是否受自生碳酸盐岩的影响,分 别对有孔虫 $\delta^{13}$ C负偏和不负偏层位的浮游有孔虫 *G. ruber*和底栖有孔虫*U. peregrina*进行光学显 微镜和扫描电镜观察,结果显示 $\delta^{13}$ C负偏层位 (690~695 cm,770~775 cm)的有孔虫壳体干净,未 出现碳酸盐成岩作用(图 9).有孔虫 $\delta^{13}$ C负偏出现 在末次冰期低海平面,与该海域根据冷泉碳酸盐岩 研究得出的甲烷渗漏主要发育在低海平面时期 (Tong *et al.*,2013; Han *et al.*,2014)—致,说明 海平面的下降更容易导致水合物的分解释放.

此外,973-3 柱状样 245~850 cm 层段的底栖有 孔虫 B/Ca 比自下而上呈增加趋势(图 7).底栖有孔 虫 B/Ca 比可以恢复底层水的[CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]浓度及 pH 值(Yu *et al.*,2005;乔培军等,2012),B/Ca 比值越 高,海水[CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]浓度也越高,指示海水的碱度越 高,pH 值相对偏高.由图 7 可见底栖有孔虫  $\delta^{13}$ C 发 生负偏的 500~850 cm 层段的 B/Ca 值(平均值 160  $\mu$ mol/mol)要比上部不发生负偏层位 250~ 500 cm的 B/Ca 值(平均值 174  $\mu$ mol/mol)要低得 多,说明底栖有孔虫  $\delta^{13}$ C 发生负偏层位的[CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>] 浓度比不发生负偏层位的[CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]浓度要低,意味 着下部环境比上部环境更偏酸性,从而也为水合物 的分解提供佐证.

由于 973-3 柱状样 245~850 cm 层段的沉积受 到浊流沉积或滑塌沉积的干扰(据 AMS<sup>14</sup> C 测年结 果),因此, $\delta^{13}$ C 值发生负偏的底栖有孔虫有可能是 原地的也有可能是异地搬运过来的,但是根据黄铁 矿富集层位与底栖有孔虫  $\delta^{13}$ C 发生负偏层位一致 推测其为原地的可能性更大.不管是原地的还是异 地的,均证实在末次冰期发生过甲烷渗漏事件,只是 甲烷渗漏点不同而已.如果是原地的,那根据前述的 973-3 柱状样浮游和底栖有孔虫  $\delta^{13}$ C 负偏的次数, 推测至少发生过 4 次甲烷渗漏.从底栖有孔虫  $\delta^{13}$ C 负偏值范围(-1.94‰~-2.03‰)可以推断每次发 生渗漏的甲烷通量基本相当.

#### 4.2 结论

对南海水合物远景区东沙海域陆坡区 973-3 柱 状样开展沉积学和年代学、有孔虫同位素和壳体 B/ Ca 比值分析、碳酸钙和黄铁矿含量分析的综合研 究,获得以下认识和结论:

973-3 柱状样 1 228 cm 长的岩心代表了 MIS1-2 期和部分 MIS3 期以来的沉积, MIS2-3 期末次冰期 的沉积受到浊流沉积或滑塌沉积的干扰.

该岩心浮游有孔虫 Globigerinoides ruber 和底 栖有孔虫 Uvigerina peregrina 的 $\delta^{13}$ C值在 MIS2-3 期末次冰期同时在多个层位发生负偏,最大负偏达 -2.03‰,指示曾发生过多次甲烷渗漏事件.负偏层 位同时富集黄铁矿;底栖有孔虫 Cibicidoides wuellerstor fi 壳体的 B/Ca 比分析指示发生负偏层位的 pH值相对偏低,意味着其环境偏酸性;在负偏层位 以下沉积的碳酸盐溶解作用强烈.水合物分解释放 造成的甲烷渗漏及发生的甲烷氧化还原过程是形成 有孔虫  $\delta^{13}$ C负偏、碳酸盐溶解和黄铁矿大量沉积的 主要原因.

973-3 柱状样甲烷渗漏事件发生在末次冰期, 说明末次冰期的海平面下降是水合物分解的主要诱 因. 根据有孔虫 δ<sup>13</sup>C 负偏的次数和程度推断至少发 生过 4 次甲烷渗漏,渗漏的强度基本相当.

致谢:同济大学海洋地质国家重点实验室的成 鑫荣老师和乔培军老师分别完成有孔虫碳、氧稳定 同位素和壳体元素 B/Ca 比分析,在此表示衷心的 感谢!

#### References

- Bhaumik, A. K., Gupta, A. K., 2007. Evidence of Methane Release from Blake Ridge ODP Hole 997A during the Plio-Pleistocene: Benthic Foraminifer Fauna and Total Organic Carbon, *Current Science*, 92(2):192-199.
- Cao, C., Lei, H. Y., 2012. Respondence between Carbon and Oxygen Isotopic Characteristics of Foraminifera from the Northern South China Sea and Late Quaternary Hydrate Released. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 42 (Suppl. 1): 162-171 (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).
- Dickens, G. R., O'Neil, J. R., Rea, D. K., et al., 1995. Dissociation of Oceanic Methane Hydrate as a Cause of the Carbon Isotope Excursion at the End of the Paleocene. *Paleoceanography*, 10 (6): 965 - 971. doi: 10. 1029/ 95PA02087
- Department of Marine Geology, Tongji University, 1989. Introduction to Paleoceanography. Tongji University Press, Shanghai, 163.
- Han, X. Q., Suess, E., Huang, Y. 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. Q., 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. Int. J. Earth Sci. (Geol. Rundsch), 103: 1873-1887. doi: 10. 1007/s00531-014-1018-5
- Hinrichs, K. U., Hmelo, L. R., Sylva, S. P., 2003. Molecular Fossil Record of Elevated Methane Levels in Late Pleistocene Coastal Waters. *Science*, 299: 1214 – 1217. doi: 10.1126/science.1079601
- Jiang, G. Q, Shi, X. Y., Zhang, S. H., 2006. Methane Seepage Structure, Gas Hydrate Dissociation and Neoproterozoic Postglacial Cap Carbonates. *Chinese Science Bulletin*, 51(10):1121-1138 (in Chinese).
- Keigwin, L. D., 2002. Late Pleistocene-Holocene Paleoceanography and Ventilation of the Gulf of California. *Jour*nal of Oceanography, 58(2): 421-432. doi: 10.1023/ A:1015830313175
- Kennett, J. P., Cannariato, K. G., Hendy, I. L., et al., 2000. Carbon Isotopic Evidence for Methane Hydrate Instabil-

ity during Quaternary Interstadials. *Science*, 288 (5463):128-133. doi:10.1126/science.288.5463.128

- Kennett, J. P., Stott, L. D., 1991. Abrupt Deep-Sea Warming, Palaeoceanographic Changes and Benthic Extinctions at the End of the Palaeocene. *Nature*, 353(6341): 225-229. doi:10.1038/353225a0
- Li,Q., Wang, J. S., Cai, F., et al., 2010. Carbon and Oxygen Stable Isotopes of Benthic Foraminifera as Possible Indicators of Episodic Methane Seeps in Gas Hydrate Geo-System—A Study from IODP Expedition 311. Marine Geology Frontiers, 27(6):29-36 (in Chinese with English abstract).
- Lu, H. F., Chen, F., Liu, J., et al., 2010. Mineralogies and Stable Isotopic Compositions of Methane-Derived Carbonates from the Northeastern South China Sea. Marine Geology & Quaternary Geology, 30(2):51-59. doi: 10.3724/sp. j. 1140.2010.02051
- Lu, H. F., Liu, J., Chen, F., et al., 2005. Mineralogy and Stable Isotopic Composition of Authigenic Carbonates in Bottom Sediments in the Offshore Area of Southwest Taiwan, South China Sea: Evidence for Gas Hydrates Occurrence. *Earth Science Frontiers*, 13(3): 268-276 (in Chinese with English abstract).
- Lu, H. F., Liu, J., Chen, F., et al., 2012. Shallow Sulfate-Methane Interface in Northeastern South China Sea; An Indicator of Strong Methane Seepage on Seafloor. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 32(1):93-98 (in Chinese with English abstract). doi: 10. 3724/sp. j. 1140. 2012. 01093
- 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).
- Luan, X. W., 2009. Sulfate-Methane Interface: The Upper Boundary of Gas Hydrate Zone. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 29(2):91-102 (in Chinese with English abstract). doi:10.3724/sp.j.1140.2009.02091
- Prokopenko, A. A., Williams, D. F., 2004. Deglacial Methane Emission Signals in the Carbon Isotopic Record of Lake Baikal. Earth and Planetary Science Letters, 218:135– 147. doi:10.1016/S0012-821X(03)00637-X
- Qiao, P. J., Wang, T. T., Jian, Z. M., 2012. Potential of Foraminiferal B/Ca Ratios for Reconstructing Paleo-Seawater pH and CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> Concentrations. *Advances in Earth Science*, 27 (6):686-693 (in Chinese with English abstract).
- Sassen, R., Roberts, H. H., Carney, R., et al., 2004. Free Hydrocarbon Gas, Gas Hydrate, and Authigenic Miner-

als in Chemosynthetic Communities of the Northern Gulf of Mexico Continental Slope: Relation to Microbial Processes. *Chemical Geology*, 205(3-4): 195-217. doi:10.1016/j. chemgeo. 2003. 12.032

- Smith, L. M., Sachs, J. P., Jenning, A. E., et al., 2001. Light  $\delta^{13}$ C Events during Deglaciation of the East Green Land Continental Shelf Attributed to Methane Release from Gas Hydrates. *Geophysical Research Letters*, 28(11): 2217-2220.
- Suess, E., 2011. Marine Gas Hydrate Research: Changing Views over the Past 25 Years. Proceeding of the 7th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2011), Edinburgh, Scotland, United Kingdom, July 17-21.
- Tong, H. P., Feng, D., Chen, 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
- Uchida, M., Shibata, Y., Ohkushi, K., et al., 2004. Episodic Methane Release Events from Last Glacial Marginal Sediments in the Western North Pacific. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 5: Q08005. doi: 10. 1029 / 2004GC000699
- Wang, S. H., Yan, W., Chen, Z., et al., 2010. Carbon Isotope Evidence of Gas Hydrate Dissociation in South China Sea. Earth Science—Journal of China University of Geosciences, 35(4): 526-532 (in Chinese with English abstract). doi:10.3799/dqkx. 2010.608
- Yu, J. M., Day, J., Greaves, M., et al., 2005. Determination of Multiple Element/Calcium Ratios in Foraminiferal Calcite by Quadrupole ICPMS. *Geochemistry*, *Geophysics*, *Geosystems*, 6: Q08P01. doi: 10. 1029 / 2005GC000964
- 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, G. X., Yang, S. X., Zhang, M., et al., 2014. GMG2

Expedition Investigates Rich and Complex Gas Hydrate Environment in the South China Sea . *Fire in the Ice*, 14 (1):1-5.

### 附中文参考文献

- 曹超, 雷怀彦, 2012. 南海北部有孔虫碳氧同位素特征与晚第 四纪水合物分解的响应关系. 吉林大学学报(地球科学版), 42(增刊1): 162-171.
- 陈忠,颜文,陈木宏,等,2006. 南海北部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.
- 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,51 (10):1121-1138.
- 李清,王家生,蔡峰,等,2010.天然气水合物系统多幕次甲烷 渗漏作用的底栖有孔虫同位素响应——以 IODP311 航次为例.海洋地质前沿,27(6):29-36.
- 陆红锋,刘坚,陈芳,等,2005. 南海台西南区碳酸盐岩矿物学 和稳定同位素组成特征——天然气水合物存在的主要 证据之一. 地学前缘,13(3): 268-276.
- 陆红锋,刘坚,陈芳,等,2012. 南海东北部硫酸盐还原一甲烷 厌氧氧化界面——海底强烈甲烷渗漏的记录. 海洋地 质与第四纪地质,32(1):93-98.
- 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 δ<sup>13</sup>C 值快速负偏事件及其成因. 第四纪 研究,22(4): 349-358.
- 栾锡武,2009. 天然气水合物的上界面──硫酸还原一甲烷 厌氧氧化界面. 海洋地质与第四纪地质,29(2): 91-102.
- 同济大学海洋地质系,1989.古海洋学概论.上海:同济大学 出版社,163.
- 乔培军,王婷婷,翦知滑,2012. 利用有孔虫壳体 B/Ca 比值 再造古海水 pH 值及[CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]的潜力. 地球科学进展, 27(6): 686-693.
- 王淑红,颜文,陈忠,等,2010.南海天然气水合物分解的碳同 位素证据.地球科学——中国地质大学学报,35(4): 526-532.