

南海北部东沙海域沉积物地球化学特征及其反映的冷泉活动

张必东^{1,2}, 邬黛黛^{1*}, 吴能友³

(1 中国科学院天然气水合物重点实验室, 中国科学院广州能源研究所, 广州 510640;

2 中国科学院大学, 北京 100049; 3 中国地质调查局青岛海洋地质研究所, 青岛 266071)

摘要:南海北部东沙海域是典型的水合物成藏区, 冷泉活动对其沉积物地球化学特征有显著影响。分析了东沙海域冷泉区 973-4 站位 1 375 cm(水深 1 666 m)和 973-5 站位 935 cm(水深 2 998 m)长的柱状样的总有机碳(TOC)、总硫(TS)含量, 并挑选其中的底栖有孔虫进行了碳氧同位素测试。通过沉积物总硫含量分析和临近站位孔隙水数据分析表明, 2 个站位沉积物均有较浅的硫酸盐甲烷还原界面(SMI)深度和较大的甲烷通量, 其中 973-4 站位硫酸盐甲烷界面深度为海水—沉积物界面以下约 900 cm, 973-5 站位硫酸盐甲烷界面深度为海水—沉积物界面以下约 750 cm。总碳/总硫比值表明冷泉流体活动对沉积物硫埋藏起主导作用。*Uvigerina* spp. 的 $\delta^{13}\text{C}$ 表明末次盛冰期(LGM)之前东沙海域有持续的冷泉活动, 而自末次盛冰期以来 *Uvigerina* spp. 的 $\delta^{13}\text{C}$ 其偏负程度逐渐变小、冷泉活动逐渐减弱, 这可能是海平面上升扩大了天然气水合物稳定区范围, 从而抑制了冷泉流体上涌的结果。

关键词:冷泉; 有孔虫; 碳氧同位素; 沉积物地球化学; 天然气水合物

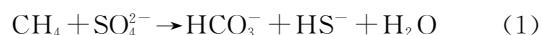
中图分类号:P736.21; P591

文献标识码:A

DOI:10.16028/j.1009-2722.2015.09003

冷泉是一种在海水—沉积物界面以下, 由水、烃类气体、硫化氢和细粒沉积物组成的温度与周围环境一致的流体^[1]。在合适的温压条件下, 流体携带的烃类气体可以在沉积物孔隙、裂隙和断层等构造中形成天然气水合物。在冷泉中的烃类气体上涌或者天然气水合物发生渗漏时, 其中的

甲烷会受到细菌的厌氧氧化(Anaerobic Oxidation of Methane, 简称 AOM)作用:



AOM 作用将甲烷气分解为无机碳, 加之甲烷气的碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 一般低于 -60‰ ^[2], 因而会改变沉积物乃至整个水体的溶解无机碳(Dissolved Inorganic Carbon, 简称 DIC)的碳同位素组成。在世界上典型冷泉区的沉积物中, 都发现了底栖有孔虫碳同位素负偏移, 如 Wefer 等^[3]发现秘鲁外海冷泉区晚第四纪底栖有孔虫 *Nonionella auris* 的 $\delta^{13}\text{C}$ 低于 -5‰ , Hill 等^[4]发现圣巴巴拉盆地(Santa Barbara Basin)有孔虫 *Pygmaea* sp. 的 $\delta^{13}\text{C}$ 低至 -25.23‰ , 加利福尼亚大陆边缘(California Margin)^[5]、加利福尼亚湾(Gulf of Califor-

收稿日期:2015-03-17

基金项目:国家自然科学基金(41273022); 中国科学院重点部署项目(KGZD-EW-301); 国家海洋地质专项(GHZ2012006003, GZH201400309); 中国科学院广州能源研究所所长创新基金培育专项(y307p51001)

作者简介:张必东(1989—), 男, 硕士, 主要从事海洋地质方面的研究工作。E-mail: bdzhang@mail.ustc.edu.cn

*** 通讯作者:**邬黛黛(1981—), 女, 博士, 副研究员, 主要从事海洋地质、地球化学方面的研究工作。E-mail: wudd@ms.giec.ac.cn

nia)^[6]、北海道大陆边缘(Hokkaido Margin)^[7]、意大利亚平宁山脉北部(Northern Apennines)^[8]和尼日利亚三角洲(Niger Delta)^[9]的底栖有孔虫碳同位素研究也表明有孔虫有潜力用于指示冷泉活动或历史甲烷渗漏活动及其流体来源。南海北部是典型的冷泉活动区和天然气水合物成藏区^[10, 11],有孔虫是冷泉活动地球化学研究的主要对象之一。现有研究表明,东沙海域冷泉活动区表层沉积物的活体表生种有孔虫的 $\delta^{13}\text{C}$ 明显偏负且变化幅度大于正常背景值^[12],历史时期底层海水升温^[13]和海平面变化^[14-16]导致的甲烷水合物失稳都可能造成底栖有孔虫壳体 $\delta^{13}\text{C}$ 偏负。

对南海北部冷泉区的沉积物地球化学研究有利于理解南海对全球气候变化的响应,也为模拟影响水合物分解的温压条件变化提供了实地数据,另外表层沉积物有孔虫壳体碳同位素异常和沉积物中甲烷硫酸盐界面(Sulfate Methane Interface,简称 SMI)分布深度也为勘探天然气水合物藏提供了地球化学标准。

1 地质背景

我国南海位于欧亚、太平洋和印度—澳大利亚三大板块的交汇处,毗邻华南陆架的南海北部陆缘为被动大陆边缘,而南海东部陆缘,则为活动碰撞陆缘,整体上属于西太平洋中环太平洋板块的南延部分。南海北部陆缘深水区包含了琼东南盆地的中央裂陷带和珠二坳陷,具有良好油气前景的盆地(坳陷)^[17]。南海北部陆缘基底构造复杂、断裂发育、新构造作用活跃。由于受到 NE、NEE、EW、NW 方向断裂的控制,南海北部陆坡海底地形呈阶梯状逐级下降展布,在陆坡上发育有深海槽、海底高原、陆坡台地、海底陡坡和海底谷等各种特殊构造地貌或地质体。东沙海域发育有底辟构造、海底滑塌体以及断层—褶皱体系等有利于天然气水合物形成的地质构造环境及构造体^[18](图 1)。断层—褶皱体系是在被动大陆边缘中与水合物形成密切相关的构造部位,从目前世界上典型的被动大陆边缘天然气水合物分布区的地震剖面看,大多都发育有丰富的断层或褶皱构造、垒堑式构造和底辟构造,水合物富集带主要聚集在大断裂附近或其上部的沉积层中^[19]。南海

北部陆坡区东沙海域等典型水合物成藏区有不同构造单元相接部位,一般具有地形坡降较大、其下伏地层中的断裂较为发育的特点,很多断层切穿较新的沉积层延伸至海底沉积层附近,为下部天然气向浅部地层运移开辟了有利通道,而褶皱构造更易于对天然气的捕获,进而形成天然气水合物矿藏^[20, 21]。台西南盆地是一个大型的以新生界为主的沉积盆地,盆地主体位于水深在 1 000~2 600 m 的陆坡上,呈 NE 向展布,西窄东宽,最大沉积速率达 520 m/Ma^[22]。台西南盆地目前已发现 6 个时代、7 个层位的砂岩产气层,都具有较好的油气资源前景,并于 2013 年钻探到了天然气水合物实物^[23]。

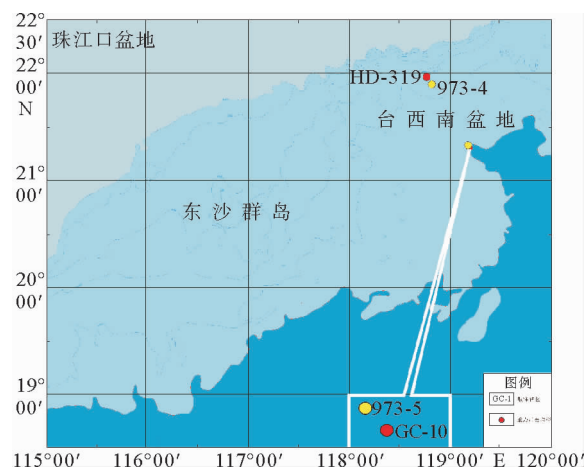


图 1 南海北部东沙海域地质背景

Fig. 1 Geological settings of Dongsha area, the northern South China Sea

2 材料与方法

2.1 研究材料

973-4 站位和 973-5 站位的柱状样品是“海洋四号”于 2011 年在台西南盆地采用重力活塞取样获得的。973-4 站位位于 $21^{\circ}54.3247' \text{N}$, $118^{\circ}49.0818' \text{E}$,水深为 1 666 m,其岩心柱岩性主要分为 4 段:①15~450 cm 层段为灰绿色粉砂质黏土;②450~530 cm 层段为灰色黏土质粉砂;③530~603 cm 层段为含有孔虫灰绿色黏土质粉砂;④603~1 385 cm 层段为致密灰色粉砂质黏

土并见有不同程度黑色 H_2S 侵染斑, 603 cm 以下层段有明显的 H_2S 气味, 整个岩心未发现浊积层^[24]。973-5 站位位于 $119^{\circ} 11.0066' E$, $21^{\circ} 18.5586' N$, 水深为 2 998 m, 其岩心柱岩性主要分为 6 段: ① 0~95 cm 层段为灰绿色粉砂质黏土; ② 95~317 cm 层段为灰绿色粉砂质黏土与灰黑色黏土质粉砂薄层互层; ③ 317~365 cm 层段缺失; ④ 365~459 cm 层段为灰绿色黏土质粉砂; ⑤ 458~525 cm 层段为浅灰色粉砂质黏土且其上部为角度不整合; ⑥ 655~925 cm 层段为灰黑色粉砂质黏土, 整个岩心未发现浊积层, 但 0~459 层段与下伏的 459~925 cm 层段角度不整合^[24]。973-4 站位柱状样总长 1 375 cm, 973-5 站位柱状样总长为 935 cm, 2 个柱状样在取样现场为每 2 cm 取一个样, 各样品用锡纸包裹并低温保存。

2.2 研究方法

Uvigerina spp. 是 973-4 站位和 973-5 站位优势底栖有孔虫, 是生活在水岩界面以下、其壳体不易受到光合作用有机碳分解影响的内生属种, 因此认为其壳体碳同位素组成与孔隙水平衡^[3]。973-4 站位柱状样上部层段有较多的 *Cibicidoides wuellerstorfi* 壳体, 这种表生底栖有孔虫适于在富氧环境的沉积物上生存, 其壳体的碳同位素组成与海水平衡^[25]。*Uvigerina* spp. 的氧同位素可以划分地层年龄和确定沉积速率^[26, 27]。

每隔 20 cm 挑选一个冷冻干燥后的样品, 用去离子水浸泡 24 h。将充分分散后的样品放在筛孔孔径为 63 μm 的标准筛中, 用流水冲洗并振荡至壳体无泥沙残留为止, 将洗净后的样品放置在风干箱 40 $^{\circ}C$ 环境下干燥 4 h 并装袋。将上述洗筛干燥后的样品用筛孔孔径为 200 μm 的试验筛选, 并挑出壳体完整、无黑点、白色的 *C. wuellerstorfi*、*Uvigerina* spp.、*Bulimina aculeata* 等有孔虫壳体各数枚。将有孔虫壳体放置在干燥洁净的色谱螺口瓶中, 注入纯度为 99.7% 的乙醇, 用 47 kHz 的超声波清洗 5~10 s, 用针筒吸去浮液, 然后再用去离子水清洗 2~3 次, 最后在风干箱 50 $^{\circ}C$ 环境下干燥约 5 h。取 2~3 枚完好的有孔虫壳体放入 Finnigan IV 碳酸盐岩自动进样系统, 与 70 $^{\circ}C$ 的磷酸反应得到的 CO_2 气体送入 Finnigan MAT253 同位素质谱仪测试碳氧同位

素值。使用实验室标样 IVAL 与国际标样 NBS-19 相衔接, 测试结果以相对于 VPDB 的 δ 值表示。973-4 站位完成了 84 次有孔虫样品的测试, 973-5 站位完成了 22 次有孔虫样品的测试。样品前处理过程在中国科学院天然气水合物重点实验室完成; 973-4 站位样品同位素测试在中国科学院南海海洋研究所中国科学院边缘海地质重点实验室完成, 分析精度为: $\delta^{13}C = 0.03\%$, $\delta^{18}O = 0.08\%$; 973-5 站位样品同位素测试在中国科学院南京地质古生物研究所现代古生物学和地层学国家重点实验室完成, 分析精度为: $\delta^{13}C = 0.04\%$, $\delta^{18}O = 0.08\%$ 。

为了使整个剖面上的有孔虫同位素值连续表达、比较底层海水和沉积物之间无机碳池的 $\delta^{13}C$ 差异程度, 引入南海 *Cibicidoides* 和 *Uvigerina* 的同位素标准均衡差值^[28]。两者的碳同位素和氧同位素转换公式如下:

$$\delta^{13}C_{Uvigerina} = \delta^{13}C_{Cibicidoides} - 0.692\% \quad (2)$$

$$\delta^{18}O_{Uvigerina} = \delta^{18}O_{Cibicidoides} + 0.614\% \quad (3)$$

取冷冻干燥后的沉积物样品 5~8 g (每隔 20 cm 取一个样, 总共 65 个), 放在玛瑙研钵中研磨成均匀细粉状, 使用 Elementar Vario TOC 测试沉积物样品的总有机碳 (Total Organic Carbon, 简称 TOC) 含量, 测试精度为 1% (5 mg/L 时); 将同样处理的样品用 Elementar Vario EL cube 型元素分析仪测定其总硫 (Total Sulfur, 简称 TS) 含量, 分析精度为 0.1%。以上样品前处理和测试在中国科学院广州能源研究所分析测试中心完成。

3 结果

3.1 年龄框架与沉积速率

根据深海氧同位素阶 (Marine Isotope Stages, 简称 MIS) 定年的方法^[29, 30] 确定 973-4 站位末次盛冰期 (Last Glacial Maximum, 简称 LGM) 以上层段沉积物年龄框架及其沉积速率 (图 2)。438~440 cmbsf 层位 (centimetre below seafloor) 为 MIS 2 界线 (12.05 kaBP) (图 3b), 也就是新仙女木事件 (Young Dryas, 简称 Y/D 事件)

时期; 518~520 cmbsf 层位为 MIS 2.2 界线 (17.85 ka BP)(图 3b), 也就是末次盛冰期。973-4 站位全新世的沉积速率约为 36.43 cm/ka, 晚更新世末期 (LGM 到 Y/D 事件) 的沉积速率约为 13.79 cm/ka。973-5 站位 681~683 cmbsf 层位为 MIS 2.2 界线 (图 3d), 对应着末次盛冰期; 由于 973-5 站位沉积物样品中的 *Uvigerina* spp. 量少, 未建立年龄框架, 大致估算了沉积物的年龄 (图 3d)。

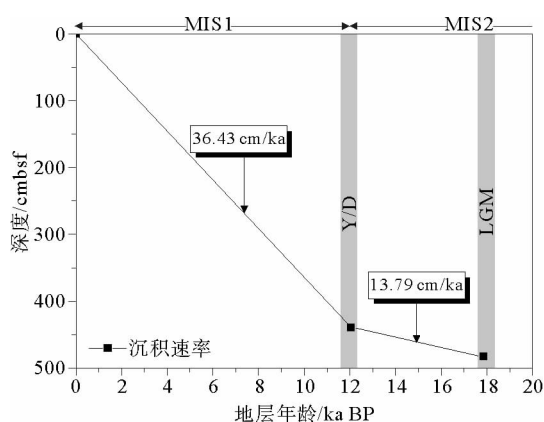


图 2 973-4 站位柱状样沉积物
年龄框架和沉积速率

Fig. 2 Chronological framework and
sedimentation rate at Site 973-4

3.2 底栖有孔虫碳氧同位素

973-4 柱状样中的 *Uvigerina* spp. 的 $\delta^{13}\text{C}$ 为 -0.40‰ ~ -2.26‰ 之间, 平均值为 -1.6‰ (图 3a), 柱状样底层 518~520 cmbsf 层段的底栖有孔虫的 $\delta^{13}\text{C}$ 整体偏负较大、变化较小, 该层位之上沉积物的底栖有孔虫的 $\delta^{13}\text{C}$ 有逐渐增大的趋势。 *Uvigerina* spp. 的 $\delta^{18}\text{O}$ 位于 2.85‰ ~ 4.43‰ 之间 (图 3b), 平均值为 3.99‰ , 整体变化趋势与碳同位素相近。除几个异常层位外 (图 3a), *Uvigerina* spp. 碳氧同位素的原始值与由 *C. wuellerstorf* 转换得到的值几乎相等 (图 3a、b)。

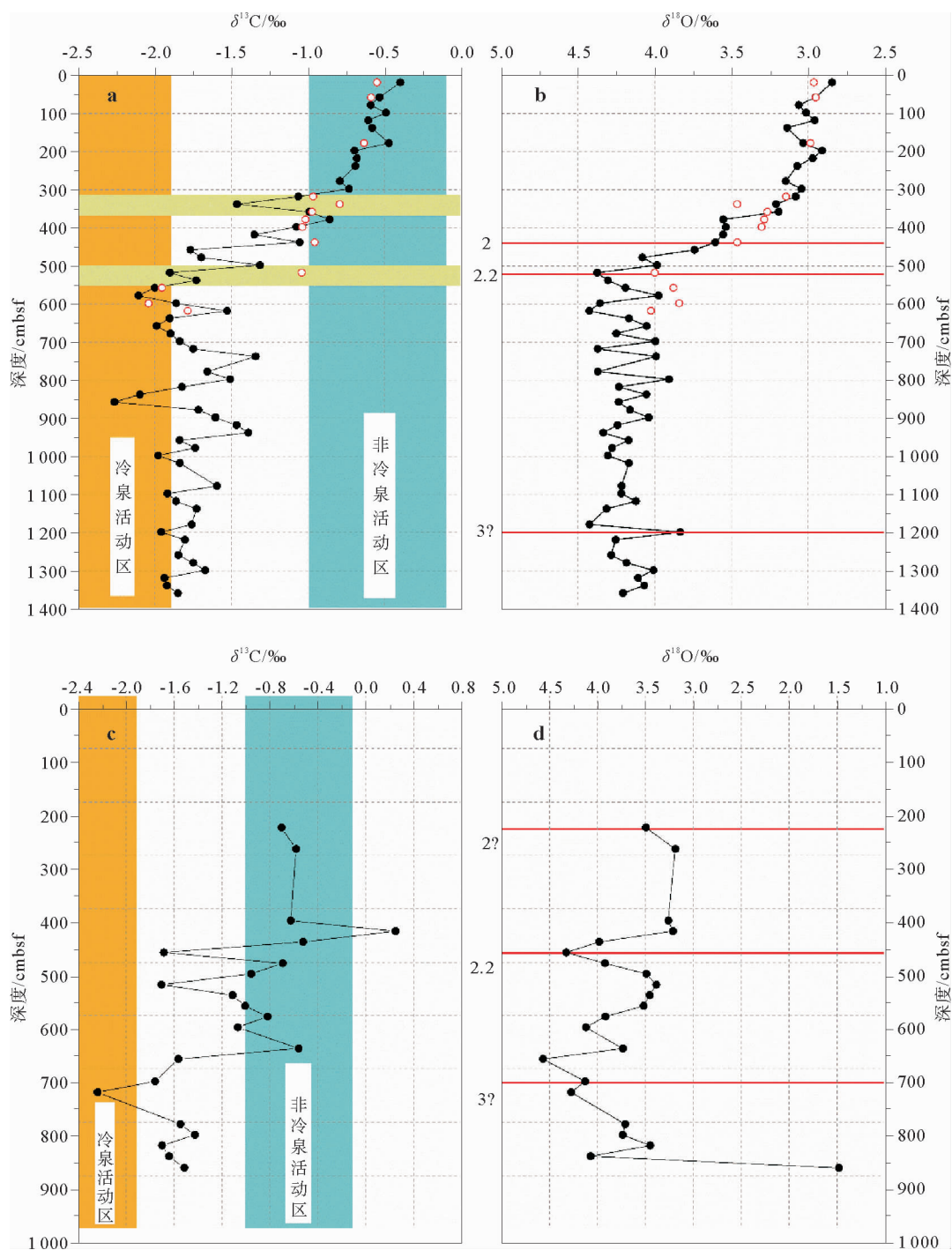
973-5 柱状样中的有孔虫相对缺乏, 只有部分层位有 *Uvigerina* spp. 壳体分布。 *Uvigerina* spp. 的 $\delta^{13}\text{C}$ 位于 -2.24‰ ~ 0.25‰ 之间 (图 3c), 平均值为 -1.14‰ 。 681~887 cmbsf 之间大多数层位的 $\delta^{13}\text{C} < -1.5\text{‰}$, 其中 743~745 cmbsf

层位 *Uvigerina* spp. 的 $\delta^{13}\text{C}$ 是本站位最低 (-2.24‰)。 0~443 cmbsf 层段的 4 个层位的 $\delta^{18}\text{O}$ 在 3.20‰ 左右, 随后升至 481~483 cmbsf 层位的 4.32‰ , 与上部层段沉积物中 *Uvigerina* spp. 的 $\delta^{18}\text{O}$ 差值约为 1.0‰ 。

3.3 沉积物总有机碳和总硫含量及其比值

973-4 站位柱状样沉积物的总有机碳含量的质量百分数位于 0.18% (338~440 cmbsf 层位) 到 1.3% (738~740 cmbsf 层位) 之间, 平均值为 0.34% (图 4c); 其总硫含量的质量分数位于 0.10% (39~41 cmbsf 层位)~ 0.94% (658~660 cmbsf 层位) 之间, 平均值为 0.27% (图 4a)。 973-4 站位的 TOC/TS 质量比值位于 0.34 (658~660 cmbsf 层位) 到 6.22 (1018~1020 cmbsf 层位) 之间, 平均值为 2.00 (图 4d)。 TOC/TS 值整体呈现出上部和下部层段高、中间层段较低的分布, 298~300 cmbsf 层位以上沉积物的 TOC/TS 值都处于正常海洋沉积物范围 (2.8 ± 0.8)^[31] 内, 318~320 cmbsf 层位到 918~920 cmbsf 层位的 TOC/TS 值位于正常海洋沉积物范围之下且偏离较远, 938~940 cmbsf 层位以下层段的 TOC/TS 值大多位于正常海洋沉积物范围之内。

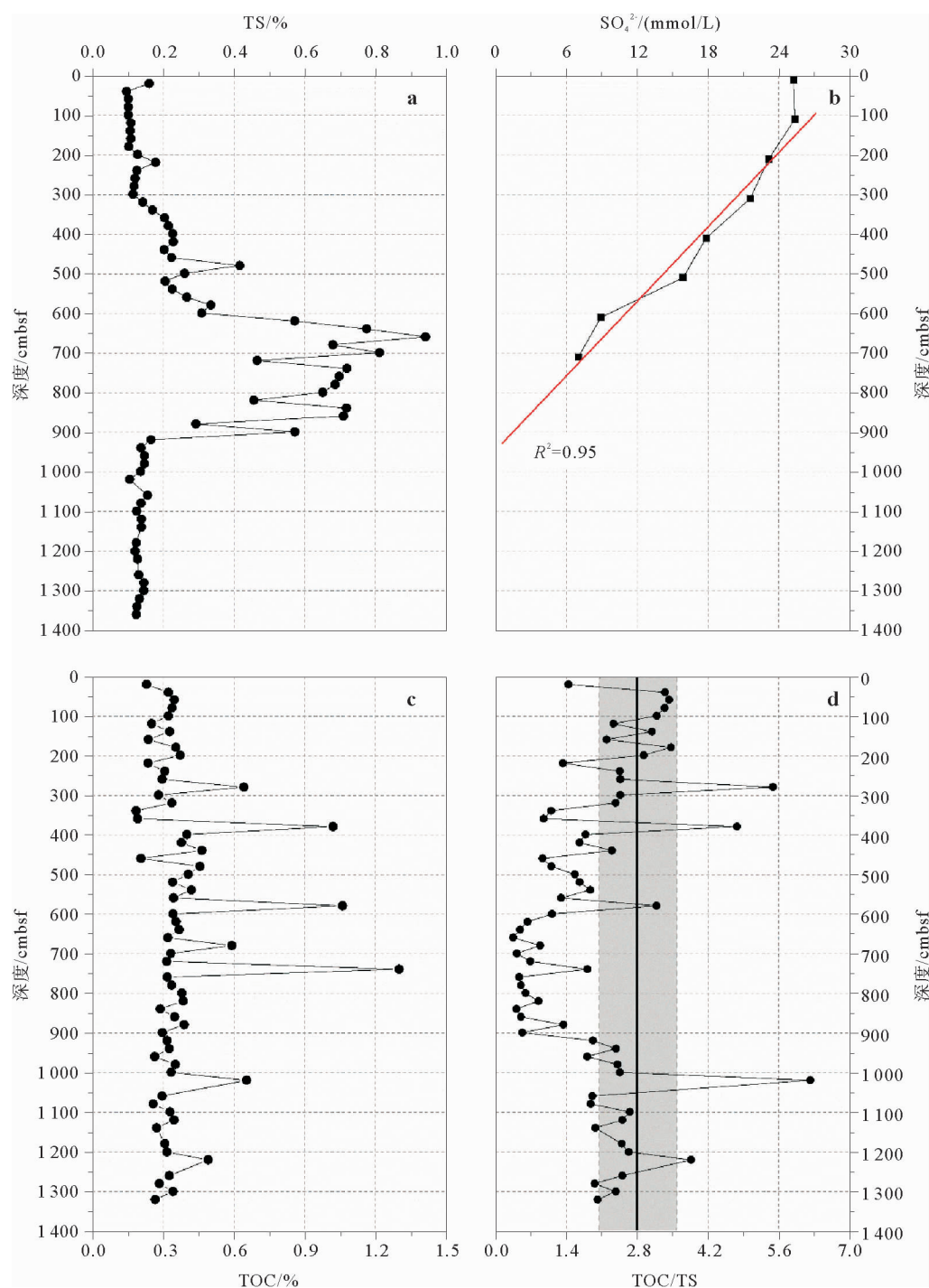
973-5 站位柱状样沉积物的 TOC 含量质量百分数位于 0.44% (185~187 cmbsf 层位)~ 2.71% (801~803 cmbsf 层位) 之间, 平均值为 0.77% (图 5a); 其 TS 的质量分数位于 0.10% (15~18 cmbsf 层位)~ 5.03% (761~763 cmbsf 层位) 之间, 平均值为 0.56 (图 5d)。 TS 质量分数随沉积物变化值整体分为 2 个部分: 379~905 cmbsf 层段的 TS 质量分数位于 0.45% ~ 5.03% 之间, 平均值为 0.93% ; 15~309 cmbsf 层段的 TS 含量位于 0.10% ~ 0.19% 之间, 平均值为 0.14 。 沉积物中 TOC/TS 值位于 0.40 (61~63 cmbsf 层位)~ 6.25 (85~87 cmbsf 层位) 之间, 平均值为 2.35 (图 5c)。 整体上分 3 个部分, 15~127 cmbsf 层段的 TOC/TS 位于正常值 (2.8 ± 0.8) 之上; 127~307 cmbsf 的 TOC/TS 位于 (2.8 ± 0.8) 之中或者略高; 379~905 cmbsf 的 TOC/TS 多位于 (2.8 ± 0.8) 之下。



a 和 b 分别是 973-4 站位柱状样中 *Uvigerina* spp. 的碳同位素值和氧同位素值; c 和 d 分别是 973-5 站位柱状样中 *Uvigerina* spp. 的碳同位素值和氧同位素值。a 和 b 中的红色空心圆表示在 *Uvigerina* 缺失层位, 利用(式 1、2、3)、由 *Cibicoides* 的碳、氧同位素值计算得到 *Uvigerina* 的碳、氧同位素值; 平行的阴影部分为超出南海 *Cibicoides* 和 *Uvigerina* 碳均衡差值的层位; 垂直的阴影为冷泉区和非冷泉区范围; 红线为深海氧同位素阶界线。

图 3 沉积物中底栖有孔虫 *Uvigerina* spp. 的碳氧同位素值随深度的变化

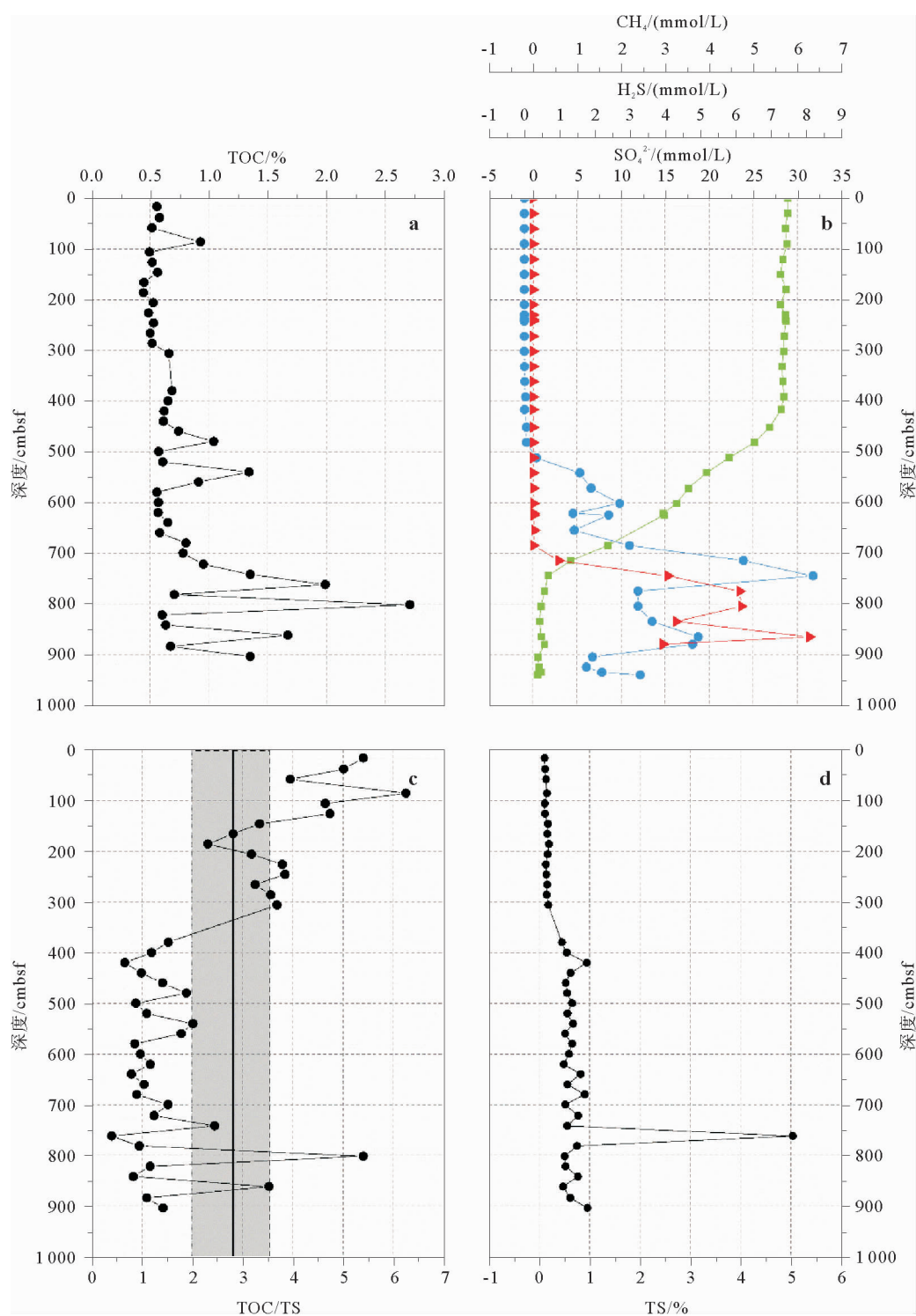
Fig. 3 Benthic foraminiferal carbon and oxygen isotopic values versus depth



b 图为 HD-319 站位孔隙的 SO_4^{2-} 浓度随深度的变化趋势^[31], 孔隙水中硫酸盐梯度和 SMI 深度根据孔隙水硫酸根含量一元线性回归进行计算(红色直线), 采用的方法为最小二乘法, 硫酸盐梯度为 $3.19 \text{ mmol L}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, $R^2=0.95$; d 图中“正常海洋沉积物”的 $\text{TOC}/\text{TS} = 2.8 \pm 0.8$ ^[32]

图 4 973-4 站位沉积物 TS(a)、TOC(c)的质量分数、TOC/TS 质量比值(d)和 HD-319 站位沉积物孔隙水中 SO_4^{2-} 质量浓度(b)随深度的变化值

Fig. 4 Mass percent of TOC and TS, mass ratio of TOC/TS in gross sediment samples versus depth at Site 973-4 and concentrations of SO_4^{2-} in porewater versus depth at Site HD-319



b 为 GC-10 孔隙水中的 SO_4^{2-} 质量浓度(绿色方块)、 H_2S 质量浓度(蓝色圆圈)和 CH_4 质量浓度(红色三角形)随深度的变化趋势^[33]; c 图中“正常海洋沉积物”的 $\text{TOC}/\text{TS} = 2.8 \pm 0.8$ ^[31]

图 5 973-5 站位沉积物中 TOC(a)质量分数、TOC/TS(c)质量比值、TS(d)的质量分数和 GC-10 站位沉积物孔隙水中 SO_4^{2-} 、 H_2S 、 CH_4 质量浓度(c)随深度的变化值

Fig. 5 Mass percentage of TOC and TS, mass ratio of TOC/TS in gross sediment samples versus depth at Site 973-5 and concentrations of SO_4^{2-} 、 H_2S 、 CH_4 in porewater at Site GC-10

4 讨论

4.1 冷泉流体及其 AOM 作用

快速沉积区域不仅能聚集大量的有机碎屑,为产甲烷菌提供充足的产甲烷气来源,快速沉积区域较弱的压实作用为冷泉流体及甲烷水合物成藏提供良好的运移体系和成藏体系^[34],因此,沉积速率是控制水合物成藏的最主要因素之一^[35]。一般甲烷水合物成藏区域的沉积速率 > 3 cm/ka^[36],973-4 站位沉积物全新世以来的沉积物率高达 36.43 cm/ka,晚更新世末期的沉积速率(13.79 cm/ka)也高于 3 cm/ka,说明东沙海域有较好的甲烷气供给远景。

SMI 以上的硫酸盐还原区孔隙水的 SO_4^{2-} 质量浓度会因为逐渐降低至 SMI 附近的极低值(式(1))。 H_2S 的浓度变化趋势与 SO_4^{2-} 质量浓度相反,由于 AOM 作用会导致孔隙水的 HS^- 饱和度增加,因而孔隙水中的 H_2S 浓度会变大;而下伏甲烷气供应量超过硫酸盐还原细菌的还原能力,SMI 以下沉积物孔隙水中的 CH_4 质量浓度会明显高于 SMI 以上部分。由于 973-4 站位和 973-5 站位孔隙水数据的缺乏,通过 2 个水深类似的临近站位的孔隙水数据并结合沉积物 TS 含量和沉积物细菌群落研究^[37],推断 2 个站位的 SMI 分布深度。对于 973-4 站位,选用 HD-319 站位($21^\circ 54.80' \text{ N}$, $118^\circ 54.78' \text{ E}$,水深 1 730 m)作为沉积物孔隙水参考站位;对于 973-5 站位,选用 GC-10 站位($21^\circ 18.4500' \text{ N}$, $119^\circ 11.8167' \text{ E}$,水深 3 008 m)作为沉积物孔隙水参考站位(图 1)。HD-319 站位的孔隙水数据^[32](图 4b)和 973-4 站位沉积物的 TS 质量浓度分析(图 4a)表明,973-4 站位的 SMI 位于海水—沉积物界面以下约 900 cm,这也与本站位细菌群落得出的结论^[37]基本符合:382 cmbsf 以上层段细菌以 δ -*Proteobacteria* 为主,主导硫酸盐还原反应;552~796 cmbsf 以 α -*Proteobacteria*、 δ -*Proteobacteria* 为主,主导硫酸盐还原及甲烷氧化作用,862~1 162 cmbsf 以 α -*Proteobacteria* 为主,主要是甲烷氧化。GC-10 站位的孔隙水数据^[33](图 5b)和 973-5 站位沉积物的 TS(图 5d)表明,973-5 站位的 SMI 则位于海

水—沉积物界面以下约 750 cm。这也与该站位的细菌群落研究得出的结论^[37]基本符合:280~870 cmbsf 的 δ -*Proteobacteria* 比重很大,以硫酸盐还原反应为主。

AOM 作用消耗的甲烷和硫酸盐摩尔量相等(式(1)),2 个组分在 SMI 处的通量可认为大致相等,因此通过孔隙水硫酸盐梯度可以计算甲烷通量^[33, 38]。一般根据 Ficks 第一定律计算硫酸盐在 SMI 附近的通量^[39]:

$$J = \varphi^3 D_s \frac{dc}{dx} \quad (4)$$

式中: J 为甲烷通量;

D_s 为硫酸盐扩散系数;

φ 为沉积物孔隙度;

c 为硫酸盐质量浓度;

x 为沉积物深度。

973-4 站位沉积物的硫酸盐梯度为 $3.19 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$,南海北部陆坡海底硫酸根的扩散系数为 $5.72 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ^[40],孔隙度为 75%^[33],计算得到的甲烷通量为 $2.43 \times 10^{-3} \text{ mmol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ (表 1)。GC-10 站位用同样方法计算得到的甲烷通量为 $3.80 \times 10^{-3} \text{ mmol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ ^[33],因此,认为 973-5 站位 SMI 附近也有与其相等的甲烷通量(表 1)。973-4 站位 SMI 的甲烷通量高于布莱克海台($0.8 \times 10^{-3} \sim 1.8 \times 10^{-3} \text{ mmol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$)、与南海北部神狐海域类似($2.0 \times 10^{-3} \sim 2.6 \times 10^{-3} \text{ mmol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$)^[33];973-5 站位甲烷通量高于布莱克海台和南海北部神狐海域^[33]。一般河流入海口和海岸沉积物的 SMI 深度只有几厘米到几十厘米深^[41],在有机物含量较低的大洋沉积物中浅层分布的 SMI 是因为水合物成藏或者油气泄漏^[42]。Borowski 等^[43]认为海水—沉积物以下 50 m 内的 SMI 和硫酸盐浓度梯度与深部含烃流体活动有关系。

表 1 973-4 站位和 973-5 站位 SMI 深度及其相关数据
Table 1 SMI depths and relevant data
of Site 973-4 and Site 973-5

站位	硫酸盐梯度 /(mmol·L ⁻¹ ·m ⁻¹)	SMI 深度 /cm	甲烷通量 /(mmol·cm ⁻² ·a ⁻¹)	来源
973-4	3.19	900	2.43×10^{-3}	本文
973-5	7.70	750	3.80×10^{-3}	文献[54]

在正常海洋沉积物中,有机碎屑的分解是控制黄铁矿生成的基本因素,在这种背景下,沉积物 TOC 含量与黄铁矿的 S 含量呈正相关关系^[44]。2 个站位 TOC 和 TS 含量随沉积物深度的变化曲线并没有相关性,973-4 站位的相关性系数仅为 0.02(图 6a),973-5 站位的相关性系数仅为 0.22(图 6b),这说明两者并不存在明显的相关性。因此这 2 个站位自生黄铁矿的形成和埋藏主要不是在光合作用有机物被厌氧氧化分解条件下进行的。此外,2 个站位浅层沉积物的 TOC/TS

普遍大于深部沉积物的 TOC/TS 且多位于正常海洋沉积物($\text{TOC/TS}=2.8\pm 0.8$)范围内,这可能是因为冷泉甲烷气的 AOM 作用在浅部沉积物逐渐弱化和沉积物中有机物厌氧氧化被抑制,硫源的缺乏影响了黄铁矿的埋藏,而深部沉积物有较强的甲烷的 AOM 作用和冷泉流体提供充足的硫源,所以其 TOC/TS 值明显低于正常海洋沉积物。

总之,973-4 站位和 973-5 站位浅层分布的 SMI 主要是下伏沉积物有较强的冷泉活动,且冷

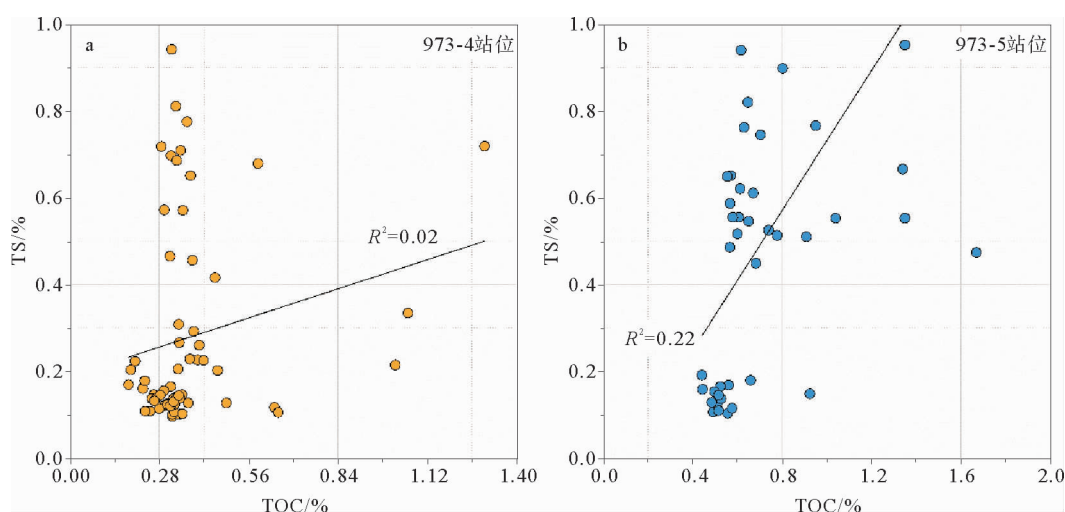


图 6 973-4 站位(a)和 973-5 站位(b)沉积物中 TOC 与 TS 含量的相关性

Fig. 6 Interdependency between TOC and TS percentage in sediments at Site 973-4(a) and Site 973-5(b)

泉活动对沉积物的硫成岩起到了主导作用。

4.2 $\delta^{13}\text{C}$ 对冷泉活动的响应

尽管冷泉流体活动的确会导致底栖有孔虫碳同位素偏负(原生作用)^[9, 45, 46],但对冷泉区沉积物中底栖有孔虫壳体偏负原因的解釋仍有争议。有学者认为生活在沉积物表层的底栖有孔虫 $\delta^{13}\text{C}$ 偏负的主要原因是有机物氧化而非冷泉活动^[47, 48],也有学者认为底栖有孔虫 $\delta^{13}\text{C}$ 偏负主要是因为其表面有自生碳酸盐岩附生或者壳体在埋藏过程中受到了交代作用改造所致(后期成岩作用)^[49, 50]。

Millo 等^[51]和 Uchida 等^[52]对冷泉区沉积物中 $\delta^{13}\text{C}$ 偏负的底栖有孔虫壳体进行酸淋滤实验表明,只有 10%~20%偏负是由其表面附生的自

生碳酸盐岩造成的。通过高倍光学显微镜挑选和检查,测试的底栖有孔虫壳体完整且呈白色,表面也未发现明显的自生碳酸盐岩颗粒附生,因此认为 2 个站位后期成岩作用和自生碳酸盐岩附生造成的有孔虫壳体 $\delta^{13}\text{C}$ 偏负可忽略不计。表生种有孔虫 *Cibicidoides* 壳体 $\delta^{13}\text{C}$ 与海水平衡,内生有孔虫 *Uvigerina* 壳体 $\delta^{13}\text{C}$ 与孔隙水平衡,*Cibicidoides* 的 $\delta^{13}\text{C}$ 比 *Uvigerina* 的重 0.9‰是因为底层水和孔隙水之间 DIC 的 $\delta^{13}\text{C}$ 差异造成的,而不是“生命效应”(vital effect)^[53-55]。438~440 cmbsf 层位及以上层段一共发现了 9 个 *Uvigerina* spp. 和 *C. wuellerstorfi* 共存的层位,除 338~340 cmbsf 之外的其他 8 个层位 *Uvigerina* spp. 及其利用 *C. wuellerstorfi* 和均衡差值(式(3))计算得到的 $\delta^{13}\text{C}$ 差值极小(表 2)。值得注意

表 2 973-4 站位 *Uvigerina* 原始 $\delta^{13}\text{C}$ 值($\delta^{13}\text{C}_{\text{original}}$)与 *Cibicidoides* 经转换得到的 $\delta^{13}\text{C}$ 值($\delta^{13}\text{C}_{\text{cw-derived}}$)及两者差值对比Table 2 Contrast between original $\delta^{13}\text{C}$ of *Uvigerina* and the values derived from *Cibicidoides* at Site 973-4

层位/cmbsf	TOC/%	$\delta^{13}\text{C}_{\text{original}}/\text{‰}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{cw-derived}}/\text{‰}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{original}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{cw-derived}}/\text{‰}$
正常海洋沉积物(非冷泉区和冷泉—非冷泉区过渡沉积物)				
19~21	0.23	-0.40	-0.55	0.15
58~60	0.35	-0.53	-0.59	0.06
178~180	0.35	-0.47	-0.64	0.17
318~320	0.34	-1.06	-0.97	-0.09
358~360	0.19	-0.99	-0.97	-0.02
378~380	1.02	-0.86	-1.02	0.16
398~400	0.40	-1.08	-1.04	-0.04
438~440	0.46	-1.05	-0.96	-0.09
冷泉区沉积物				
338~340(Y/D 事件末期)	0.18	-1.46	-0.79	-0.67
518~520	0.34	-1.90	-1.04	-0.86
558~560	0.34	-2.00	-1.95	-0.05
598~600	0.34	-1.86	-2.04	0.18
618~620	0.35	-1.53	-1.79	0.26

的是, Y/D 事件末期沉积物(338~340 cmbsf 层位)中的底栖表生有孔虫 *Uvigerina* spp. 比底栖内生有孔虫 *C. wuellerstorfi* 的 $\delta^{13}\text{C}$ 偏负 1.36‰, 这远超过南海正常沉积背景下这 2 种有孔虫之间 0.69‰ 的均衡差值。高有机物埋藏速率是沉积物孔隙水 $\delta^{13}\text{C}$ 偏负的原因, 也是造成这 2 个属有孔虫 $\delta^{13}\text{C}$ 差异的根本原因^[55], 但是对比 973-4 站位 Y/D 事件末期沉积物之上和之下 2 个层段, 2 个层段沉积物的 TOC 含量相差无几, 而冷泉区特征沉积物中不仅 *Uvigerina* spp. 的 $\delta^{13}\text{C}$ 明显偏负, 而且 *C. wuellerstorfi* 和 *Uvigerina* spp. 的 $\delta^{13}\text{C}$ 差异远大于正常海洋沉积物的相应值(表 2)。这表明 973-4 站位沉积物中有机物氧化分解并不是造成底栖有孔虫碳同位素偏负的主要原因。此外, 沉积速率 < 10 cm/ka 的海域沉积物中的底栖有孔虫同位素组成更易受到生物扰动(bioturbation)的影响^[56], 而 973-4 站位沉积物的最低沉积速率为 14.71 cm/ka。Uchida 等^[52] 利用“ ^{14}C 和 ^{13}C 耦合质量平衡法(Coupled ^{14}C and ^{13}C Isotopic Mass Balance)”也排除了底栖有孔虫碳同位素组成的有机碳氧化分解来源, 加之 2 个站位 TOC 质量浓度较低(973-4 站位柱状样沉积物 TOC 平均质量浓度为 0.34%, 973-5 站位的为

0.77‰), 综上, 也忽略沉积物有机碎屑氧化分解对底栖有孔虫壳体 $\delta^{13}\text{C}$ 的影响。总之, 使得 2 个站位柱状样沉积物中底栖 *Uvigerina* spp. 的 $\delta^{13}\text{C}$ 发生整体变化和个别层位的负偏移的原因不是由于沉积物中有机物氧化分解导致沉积物无机碳池的 $\delta^{13}\text{C}$ 偏负引起的, 自生碳酸盐岩附生和后生成岩作用对有孔虫壳体的影响也极其微弱, 底栖有孔虫 $\delta^{13}\text{C}$ 异常更可能是沉积物深部含烃冷泉流体活动及其 AOM 作用的结果。

非冷泉区 *Uvigerina* 的 $\delta^{13}\text{C}$ 一般为 -1.0‰ ~ -0.1‰^[57-59], 冷泉区的 $\delta^{13}\text{C}$ 则为 -2.59‰ ~ -1.92‰^[4, 60], 冷泉区 *Uvigerina* 的最小 $\delta^{13}\text{C}$ 与非冷泉区最大 $\delta^{13}\text{C}$ 的差值为 -1.82‰, 这一差值高于南海北部正常地质背景下冰期—间冰期 *Uvigerina* 的 $\delta^{13}\text{C}$ 变化范围(-1.8‰ ~ 0)^[16, 61], 因此, 将 *Uvigerina* spp. 的 $\delta^{13}\text{C}$ 低于 -1.90‰ 的层位沉积物划归为冷泉活动时期沉积物。利用 *Uvigerina* 的 $\delta^{13}\text{C}$ 划定了 2 个站位的非冷泉活动沉积物与冷泉活动沉积物的范围(图 3a, c), 其中 973-4 站位柱状样 19~300 cmbsf 层段为非冷泉区沉积物, 318~500 cmbsf 层段为非冷泉—冷泉区过渡沉积物, 518~1 361 cmbsf 层段主要为冷泉区沉积物。973-4 站位末次盛冰期沉积物以下

层段和 973-5 站位下部层段沉积物相对全新世沉积物中的 *Uvigerina* spp. 的 $\delta^{13}\text{C}$ 偏负(图 3), 其中 973-4 站位的 518~520、558~560、578~580、638~640、658~660、838~840、858~860、998 ~ 1 000、1 098~1 100、1319~1 321、1 339~1 341 cmbsf 等 11 个层位和 973-5 站位 743~745 cmbsf 层位的 *Uvigerina* spp. 的 $\delta^{13}\text{C}$ 符合冷泉活动区特征(图 3)。973-4 站位下部层段普遍表现为冷泉区沉积物特征, 这可能是因为持续的冷泉活动引起的。这一段时期内沉积物深部有持续的冷泉流体携带烃类气体向海水—沉积物界面运移, 这些烃类气体的 AOM 作用使表层沉积物的孔隙水 DIC 值偏负, 底栖有孔虫壳体记录了孔隙水碳池碳同位素组成的变化。318~500 cmbsf 层段沉积物(LGM 时期到 Y/D 事件间沉积物) *Uvigerina* spp. 的 $\delta^{13}\text{C}$ 既不是冷泉区特征, 也不是非冷泉区特征, 这可能是冷泉活动逐渐减弱但仍然对表层沉积物无机碳池碳同位素组成有一定影响的结果。973-4 站位上部层段(19~300 cmbsf)沉积物中 *Uvigerina* spp. 的 $\delta^{13}\text{C}$ 在 -0.79‰ ~ -0.40‰ 之间; 973-5 站位柱状样上部层段沉积物中(0~463 cmbsf)的 *Uvigerina* spp. 的 $\delta^{13}\text{C}$ 一般为 -0.5‰ 左右, 它们都表现为非冷泉活动区的 *Uvigerina* 碳同位素特征, 这说明全新世以来 2 个站位的冷泉活动逐渐减弱, 已经无法显著改造表层沉积物的无机碳池碳同位素组成。南海北部其他海域的柱状样底栖有孔虫的碳同位素值都有类似记录。Wang 等^[62]对南海北部神狐海域白云凹陷沉积物中的底栖有孔虫 *Uvigerina peregrina* 碳氧同位素分析表明, 其 $\delta^{13}\text{C}$ 在 Y/D 事件之后逐渐从约 -1.13‰ 增大至 6.51 ka BP 的 -0.46‰ ; 庄畅等^[16]对南海北部东沙海域冷泉区沉积物中底栖有孔虫 *U. peregrina* 的碳氧同位素分析表明, 其 $\delta^{13}\text{C}$ 从 Y/D 事件时期沉积物的 -1.88‰ 逐渐增大至表层沉积物的 -0.23‰ ; Kennett 等^[63]发现圣巴巴拉盆地沉积物底栖内生有孔虫 *Bolivina tumida* 的 $\delta^{13}\text{C}$ 从 Y/D 事件时期到 7 ka BP 逐渐增大至无明显偏负, 并认为这是底层水温度逐渐稳定和海平面升高的结果。现代平均海平面是晚第四纪(~ 80 ka BP)以来的最高值^[64], 末次盛冰期以来全球平均海平面已经上升了约 130 m^[65], 沉积物上覆静水压力增大

约 1.3 MPa, 水合物稳定带厚度增加约 25 m^[66]。因此, 末次盛冰期以来海平面持续上升可能是南海北部底栖有孔虫碳同位素记录的冷泉活动减弱的主要原因。

5 结论

(1) 973-4 站位沉积物全新世以来的沉积速率高达 36.43 cm/ka, 晚更新世末期的沉积速率为 13.79 cm/ka, 也高于典型冷泉区沉积物, 东沙海域较好的甲烷气供给远景。

(2) 沉积物中 TOC、TS 含量等表明冷泉区沉积物中的疏埋藏主要受控于冷泉活动增强的 AOM 作用。973-4 站位的 SMI 深度约为 900 cm, 下伏沉积物甲烷通量为 $2.43 \times 10^{-3} \text{ mmol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$; 973-5 站位的 SMI 深度约为 750 cm, 下伏沉积物甲烷通量为 $3.80 \times 10^{-3} \text{ mmol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$, 这表明东沙海域冷泉区沉积物深部有大量的甲烷气向上运移。

(3) 2 个站位 LGM 时期沉积物以下层段的 *Uvigerina* spp. 碳同位素都表现为冷泉区特征, 973-4 站位 LGM 时期沉积物和 Y/D 事件时期沉积物之间层段的 *Uvigerina* spp. 碳同位素都表现为非冷泉区—冷泉区的过渡特征, 2 个站位 Y/D 事件时期沉积物以上层段的 *Uvigerina* spp. 碳同位素则表现为非冷泉区特征。在 LGM 时期以前, 2 个站位沉积物均有较强的、持续的冷泉活动, 从 LGM 时期到 Y/D 事件期间冷泉活动逐渐减弱, Y/D 事件以后底栖有孔虫已经难以记录冷泉活动对表层沉积物无机碳池碳同位素组成的改造。这一变化可能是因为不断升高的海平面提高了沉积物上覆静水压力, 从而扩大了天然气水合物稳定区域范围, 进而抑制了游离甲烷气的活动。

参考文献:

- [1] 陈多福, 陈先沛, 陈光谦. 冷泉流体沉积碳酸盐岩的地质地球化学特征 [J]. 沉积学报, 2002, 20(1): 34-40.
- [2] Kvenvolden K A. Gas hydrates-geological perspective and global change [J]. Reviews of Geophysics, 1993, 31(2): 173-187.
- [3] Wefer G, Heinze P M, Berger W H. Clues to ancient methane release [J]. Nature, 1994, 369(6478): 282-282.
- [4] Hill T M, Kennett J P, Valentine D L. Isotopic evidence

- for the incorporation of methane-derived carbon into foraminifera from modern methane seeps, Hydrate Ridge, Northeast Pacific [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(22): 4 619-4 627.
- [5] Hinrichs K U, Hmelo L R, Sylva S P. Molecular fossil record of elevated methane levels in late pleistocene coastal waters [J]. *Science*, 2003, 299(5610): 1 214-1 217.
- [6] Keigwin L D. Late Pleistocene-Holocene paleoceanography and ventilation of the Gulf of California [J]. *Journal of Oceanography*, 2002, 58(2): 421-432.
- [7] Ohkushi K, Ahagon N, Uchida M, et al. Foraminiferal isotope anomalies from northwestern Pacific marginal sediments [J]. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2005, 6(4): 225-243.
- [8] Panieri G, Camerlenghi A, Conti S, et al. Methane seepages recorded in benthic foraminifera from Miocene seep carbonates, Northern Apennines (Italy) [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2009, 284(3/4): 271-282.
- [9] Fontanier C, Koho K A, Goni-urriza M S, et al. Benthic foraminifera from the deep-water Niger delta (Gulf of Guinea): Assessing present-day and past activity of hydrate pockmarks [J]. *Deep-Sea Research Part I*, 1994: 87-106.
- [10] Lu S-M. A global survey of gas hydrate development and reserves: Specifically in the marine field [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, 41(0): 884-900.
- [11] 姚伯初. 南海北部陆缘天然气水合物初探 [J]. *海洋地质与第四纪地质*, 1998, 18(4): 12-19.
- [12] 向荣, 陈忠, 方力, 等. 南海北部东沙西南冷泉活动区的底栖有孔虫响应研究 [C]//全国微体古生物学分会第九届会员代表大会暨第十四次学术年会、全国化石藻类专业委员会第七屆会员代表大会暨第十五次学术讨论会. 云南腾冲, 2012.
- [13] 叶黎明, 初凤友, 葛倩, 等. 新仙女木末期南海北部天然气水合物分解事件 [J]. *地球科学(中国地质大学学报)*, 2013, 38(6): 1 299-1 308.
- [14] 陈芳, 庄畅, 张光学, 等. 南海东沙海域末次冰期异常沉积事件与水合物分解 [J]. *地球科学(中国地质大学学报)*, 2014, 39(11): 1617-1 626.
- [15] 曹超, 雷怀彦. 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 [J]. *吉林大学学报: 地球科学版*, 2012, 42: 162-171.
- [16] 庄畅, 陈芳, 程思海, 等. 南海北部天然气水合物远景区末次冰期以来底栖有孔虫稳定同位素特征及其影响因素 [J]. *第四纪研究*, 2015, 35(2): 422-432.
- [17] 刘铁树, 何仕斌. 南海北部陆缘盆地深水区油气勘探前景 [J]. *中国海上油气地质*, 2001, 13(3): 9-15.
- [18] 吴时国, 姚根顺, 董冬冬, 等. 南海北部陆坡大型气田区天然气水合物的成藏地质构造特征 [J]. *石油学报*, 2008, 29(3): 324-328.
- [19] 张光学, 祝有海, 徐华宁. 非活动大陆边缘的天然气水合物及其成藏过程述评 [J]. *地质论评*, 2003, 49(2): 181-186.
- [20] 龚跃华, 吴时国, 张光学, 等. 南海东沙海域天然气水合物与地质构造的关系 [J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2008, 28(1): 99-104.
- [21] 吴能友, 杨胜雄, 王宏斌, 等. 南海北部陆坡神狐海域天然气水合物成藏的流体运移体系 [J]. *地球物理学报*, 2009, 52(6): 1 641-1 650.
- [22] 黄永祥, Suess E, 吴能友. 南海北部陆坡和天然气水合物地质——中德合作 SO-177 航次成果专报 [M]. 北京: 地质出版社, 2008: 24-24.
- [23] 张光学, 梁金强, 陆敬安, 等. 南海东北部陆坡天然气水合物藏特征 [J]. *天然气工业*, 2014, 34(11): 1-10.
- [24] 曲莹. 南海北部陆坡冷泉区晚更新世以来底栖有孔虫与甲烷喷溢 [D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2013.
- [25] 同济大学海洋地质系. 古海洋学概论 [M]. 上海: 同济大学出版社, 1989: 99-99.
- [26] Emiliani C. Pleistocene Temperatures [J]. *Journal of Geology*, 1955, 63(6): 538-578.
- [27] Shackleton N J. Oxygen Isotope Stratigraphic Record Of Late Pleistocene [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series B-Biological Sciences*, 1977, 280(972): 169-182.
- [28] 田军, 汪品先, 成鑫荣. 南海 ODP1143 站底栖有孔虫 *Cibicides* 与 *Uvigerina* 稳定碳同位素值的均衡试验 [J]. *地球科学*, 2004, 29(1): 1-6.
- [29] Imbrie J, Hays J D, Martinson D G, et al. The orbital theory of Pleistocene climate: Support from a revised chronology of the marine $\delta^{18}\text{O}$ record [C]//proceedings of the Milankovitch and Climate: Understanding the Response to Astronomical Forcing, 1984.
- [30] Lisiecki L E, Raymo M E. A Pliocene-Pleistocene stack of 57 globally distributed benthic $\delta^{18}\text{O}$ records [J]. *Paleoceanography*, 2005, 20(1): 1-16.
- [31] 郭黛黛, 吴能友, 付少英, 等. 南海北部东沙海域水合物区浅表层沉积物的地球化学特征 [J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2010, 30(5): 41-51.
- [32] Morse J W, Berner R A. What Determines Sedimentary C-S Ratios [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(6): 1 073-1 077.
- [33] 郭黛黛, 吴能友, 张美, 等. 东沙海域 SMI 与甲烷通量的关系及对水合物的指示 [J]. *地球科学(中国地质大学学报)*, 2013, 38(6): 1 309-1 320.
- [34] Claypool G E, Kaplan I. The origin and distribution of methane in marine sediments [M]. *Natural Gases in Marine Sediments*. Berlin: Springer. 1974: 99-139.
- [35] Dillon W, Danforth W, Hhtchinson D, et al. Evidence for faulting related to dissociation of gas hydrate and release of methane off the southeastern United States [J]. *Geolog-*

- ical Society, London, Special Publications, 1998, 137(1): 293-302.
- [36] 于兴河, 张志杰, 苏新, 等. 中国南海天然气水合物沉积成藏条件初探及其分布 [J]. 地学前缘, 2004, 11(1): 311-315.
- [37] 史春潇. 南海北部天然气水合物潜在区微生物群落结构特征及对天然气水合物的指示意义 [D]. 厦门: 厦门大学, 2014.
- [38] 蒋少涌, 杨涛, 薛紫晨, 等. 南海北部海区海底沉积物中孔隙水的 Cl^- 和 SO_4^{2-} 浓度异常特征及其对天然气水合物的指示意义 [J]. 现代地质, 2005, 19(1): 45-54.
- [39] Berner R A. Early diagenesis: A theoretical approach [M]. Princeton: Princeton University Press, 1980.
- [40] Li Y H, Gregory S. Diffusion of Ions in sea-water and in deep-sea Sediments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1974, 38(5): 703-714.
- [41] 吴自军. 沉积物甲烷厌氧氧化—从珠江河口至南海 [D]. 北京: 中国科学院研究生院(广州地球化学研究所), 2006.
- [42] 蒲晓强, 钟少军, 于雯泉, 等. 南海北部陆坡 NH-1 孔沉积物中自生硫化物及其硫同位素对深部甲烷和水合物存在的指示 [J]. 科学通报, 2007, 51(24): 2 874-2 880.
- [43] Borowski W S, Paull C K, Ussler W. Global and local variations of interstitial sulfate gradients in deep-water, continental margin sediments: Sensitivity to underlying methane and gas hydrates [J]. *Marine Geology*, 1999, 159(1-4): 131-154.
- [44] Berner R A. Sulfate Reduction, Organic-Matter Decomposition and Pyrite Formation [J]. *Philos T R Soc A*, 1985, 315(1531): 25-38.
- [45] 向荣, 方力, 陈忠, 等. 东沙西南海域表层底栖有孔虫碳同位素对冷泉活动的指示 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 2012, 32(4): 17-24.
- [46] Mackensen A, Wollenburg J, Licari L. Low $\delta^{13}\text{C}$ in tests of live epibenthic and endobenthic foraminifera at a site of active methane seepage [J]. *Paleoceanography*, 2006, 21(2): 465-466.
- [47] Herguera J, Perez E, Paull C, et al. Carbon isotopic signatures in living benthic foraminifera from methane-soaked gas-hydrate-bearing sediments in Guaymas Basin, Gulf of California [C]//Proceedings of the AGU Fall Meeting Abstracts, 2004.
- [48] Stott L D, Bunn T, Prokopenko M, et al. Does the oxidation of methane leave an isotopic fingerprint in the geologic record? [J]. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2002, 3(2). doi 10.1029/2001GC000196
- [49] Cannariato K G, Stott L D. Evidence against clathrate-derived methane release to Santa Barbara Basin surface waters? [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2004, 5(5): 297-319.
- [50] Torres M E, Mix A C, Rugh W D. Precise delta C-13 analysis of dissolved inorganic carbon in natural waters using automated headspace sampling and continuous-flow mass spectrometry [J]. *Limnology & Oceanography Methods*, 2005, 3(8): 349-360.
- [51] Millo C, Samthein M, Erlenkeuser H, et al. Methane-driven late Pleistocene $\delta^{13}\text{C}$ minima and overflow reversals in the southwestern Greenland Sea [J]. *Geology*, 2005, 33(11): 873-876.
- [52] Uchida M, Ohkushi K, Kimoto K, et al. Radiocarbon-based carbon source quantification of anomalous isotopic foraminifera in last glacial sediments in the western North Pacific [J]. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2008, 9(4): 2 217-2 235.
- [53] Corliss B H. Microhabitats of Benthic Foraminifera within Deep-Sea Sediments [J]. *Nature*, 1985, 314(6010): 435-438.
- [54] Zahn R, Winn K, Samthein M. Benthic Foraminiferal Delta 13c and Accumulation Rates of Organic Carbon: *Uvigerina Peregrina* Group and *Cibicidoides Wuellerstorfi* [J]. *Paleoceanography*, 1986, 1(1): 27-42.
- [55] Amini M, Eisenhauer A, Bohm F, et al. Calcium isotope (delta Ca-44/40) fractionation along hydrothermal pathways, Logatchev field (Mid-Atlantic Ridge, 14 degrees 45' N) [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(16): 4 107-4 122.
- [56] Broecker W, Barker S, Clark E, et al. Anomalous radiocarbon ages for foraminifera shells [J]. *Paleoceanography*, 2006, 21(2): 328-340.
- [57] Mccorkle D C, Corliss B H, Farnham C A. Vertical distributions and stable isotopic compositions of live (stained) benthic foraminifera from the North Carolina and California continental margins [J]. *Deep-Sea Research Part I*, 1997, 44(6): 983-1024.
- [58] Rathburn A E, Levin L A, Held Z, et al. Benthic foraminifera associated with cold methane seeps on the northern California margin: Ecology and stable isotopic composition [J]. *Marine Micropaleontology*, 2000, 38(3/4): 247-266.
- [59] Rathburn A E, Perez M E, Martin J B, et al. Relationships between the distribution and stable isotopic composition of living benthic foraminifera and cold methane seep biogeochemistry in Monterey Bay, California [J]. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2003, 4(12): 343-358.
- [60] Hill T M, Kennett J P, Spero H J. Foraminifera as indicators of methane-rich environments: A study of modern methane seeps in Santa Barbara Channel, California [J]. *Marine Micropaleontology*, 2003, 49(1/2): 123-138.
- [61] Shackleton N, Hall M, Pate D. 15. Pliocene stable iso-

- tope stratigraphy of site 846 [C]//Proceedings of the Proc Ocean Drill Program Sci Results, 1995.
- [62] Wang S H, Yan B, Yan W. Tracing seafloor methane emissions with benthic foraminifera in the Baiyun Sag of the northern South China Sea [J]. Environmental Earth Sciences, 2013, 70(3): 1 143-1 150.
- [63] Kennett J P, Cannariato K G, Hendy I L, et al. Carbon isotopic evidence for methane hydrate instability during quaternary interstadials [J]. Science, 2000, 288(5463): 128-133.
- [64] Maslin M, Mikkelsen N, Vilela C, et al. Sea-level- and gas-hydrate-controlled catastrophic sediment failures of the Amazon Fan [J]. Geology, 1998, 26(12): 1 107-1 110.
- [65] Lambeck K, Esat T M, Potter E K. Links between climate and sea levels for the past three million years [J]. Nature, 2002, 419(6903): 199-206.
- [66] 王淑红, 宋海斌, 颜文. 外界条件变化对天然气水合物相平衡曲线及稳定带厚度的影响 [J]. 地球物理学进展, 2005, 20(3): 761-768.

CHARACTERISTICS OF SEDIMENTARY GEOCHEMISTRY AND THEIR RESPONSES TO COLD-SEEP ACTIVITIES IN DONGSHA, THE NORTHERN SOUTH CHINA SEA

ZHANG Bidong^{1,2}, WU Daidai^{1*}, WU Nengyou³

(1 Key Laboratory of Gas Hydrate, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences,

Guangzhou 510640, China; 2 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3 Qingdao Institute of Marine Geology, CGS, Qingdao 266071, China)

Abstract: The northern South China Sea is a typical active cold methane seeping area and the seeping fluids certainly have critical impact on the geochemistry of the sediments. Two gravity cores, 1375-cm-long at Site 973-4 (with water depth of 1,666 m) and 935-cm-long at Site 973-5 (with water depth of 2,998 m) respectively, were recovered from cold methane seeps in the Dongsha area. Total carbon and total sulfur analysis, foraminiferal oxygen and carbon isotope tests of the sediment samples at both sites are studied. According to the total sulfur and their porewater data from adjacent sites, it is deduced that the two sites have shallow sulfur methane interface and high methane fluxes. The depth of sulfur methane interface is 900 cm under the sea bottom at Site 973-4 and 750 cm under the sea bottom at Site 973-5. TOC and TS data demonstrate that cold-seep fluids and their AOMs are the controlling factors of the precipitations of pyrites. Oxygen and carbon isotopes compositions of *Uvigerina* spp. indicate that the activities of cold seeps in Dongsha area has been attenuated since the last glacier maximum and this might be the results of rising global sea level.

Key words: cold seeps; authigenic pyrites; foraminifera; sedimentary geochemistry; gas hydrates