科学通报 2013 年 第 58 卷 第 19 期：1865 ~ 1873
论 文 www.scichina.com csb.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

南海东沙东北冷泉流体的来源和性质：来自烟囱状冷泉碳酸盐岩的证据

韩喜球[①*]，杨克红[①]，黄永样[②]

① 国家海洋局海底科学重点实验室，国家海洋局第二海洋研究所，杭州 310012；
② 广州海洋地质调查局，广州 510075
* 联系人，E-mail: xqhan@sio.org.cn

2012-09-20 收稿，2013-02-02 接受，2013-05-30 网络版发表
国家重点基础研究发展计划(2009CB21950607)、浙江省杰出青年科学基金(R5110215)和国家自然科学基金(40976040)资助

摘要 大陆边缘海底冷泉活动区往往赋存有大量的冷泉碳酸盐岩，冷泉碳酸盐岩的类型和地球化学特征记录了过去海底富甲烷冷泉流体活动的状况. 相对于在海水-沉积物界面上生长的化学礁灰岩和碳酸盐结壳等冷泉碳酸盐岩类型，形成于海底以下流体通道周围的烟囱状冷泉碳酸盐岩能更忠实地反映过去海底冷泉流体的信息. 本文对采集自南海东沙东北的高镁方解石质烟囱状冷泉碳酸盐岩进行了详细研究，在定量分析碳酸盐物相及其碳氧同位素组成的基础上，结合产出环境特征和年龄对其形成温度进行约束，利用高镁方解石-水体系氧同位素分馏方程计算沉淀流体的氧同位素组成，研究古富甲烷冷泉流体的来源与性质，并探讨其与海底天然气水合物藏之间潜在的成因联系. 研究认为，南海东沙东北陆坡烟囱状冷泉碳酸盐岩的碳源自生物成因甲烷，它的形成与海底天然气水合物藏的破坏密切相关. 古冷泉流体的 $\delta^{18}O$ 值为(1.9‰±0.3‰)~(0.6‰±0.3‰) V-SMOW (Vienna standard mean ocean water)之间变化，平均 1.4‰±0.3‰ V-SMOW. 经估算，水合物分解释放出来的流体在冷泉流体中的贡献最高可达 45.7%. 分析认为，古海平面下降和陆缘海底峡谷的下切，以及海底滑坡等气候与环境变化因素是导致南海东北陆坡水合物藏曾经遭受破坏的主要原因. 研究区广泛分布的烟囱状冷泉碳酸盐岩指示水合物分解释放的甲烷在渗漏出海底之前已经有相当一部分被硫酸盐-甲烷转换带附近的微生物捕获和消耗转化，最终以冷泉碳酸盐岩形式实现了永久封存.

关键词
南海东北陆坡
烟囱状冷泉碳酸盐岩
碳氧同位素
天然气水合物藏
富甲烷冷泉流体

在全球范围内主动大陆边缘、被动大陆边缘和陆架环境有越来越多的冷泉碳酸盐岩被发现[1,2]. 冷泉碳酸盐岩的形成与海底富甲烷流体的活动密切相关. 在硫酸盐-甲烷转换带附近，因嗜甲烷古菌和硫酸盐还原菌的共同作用，大量的甲烷发生缺氧氧化，同时硫酸根离子被还原，引起环境碱度升高，导致了自生碳酸盐矿物的沉淀[1,3]. 冷泉碳酸盐岩的碳源主要来自甲烷，它们以很轻的碳同位素组成为特征，$\delta^{13}C$ 值一般为–20‰~–60‰ V-PDB 变化[1]，甚至可低至–75‰ V-PDB[2]，在物质来源和成因上区别于正常的海相碳酸盐岩. 根据形成环境，冷泉碳酸盐岩可划分为两大类[4~7]，一类形成于海水-沉积物界面上，与底层海水直接接触，如化学礁灰岩(chemoherm)和碳酸盐结壳，其矿物成分以文石为主；另一类形成于海底以下硫酸盐-甲烷转换带附近，不与海水直接接触，沉淀作用主要围绕流体通道发生，形成以烟囱状为

引用格式：韩喜球，杨克红，黄永样. 南海东沙东北冷泉流体的来源和性质：来自烟囱状冷泉碳酸盐岩的证据. 科学通报, 2013, 58: 1865–1873
英文版见：Han X Q, Yang K H, Huang Y Y. Origin and nature of cold seep in northeastern Dongsha area, the South China Sea: Evidence from chimney-like seep carbonates. Chin Sci Bull, 2013, 58, doi: 10.1007/s11434-013-5819-x

主的冷泉碳酸盐岩, 矿物成分以高镁方解石或白云石为主[4~7]. 冷泉碳酸盐岩的赋存, 意味着海底曾经或者正在发生富甲烷流体排溢现象[1].

通过研究冷泉碳酸盐岩, 可以洞察过去海底富甲烷流体的活动情况及其与海底天然气水合物藏之间可能存在的关系. 例如, Bohrmann 等人[8]测定了卡斯凯迪亚(Cascadia)俯冲带冷泉碳酸盐岩的氧同位素值, 根据底层水温度和方解石氧同位素分馏方程计算, 认为高镁方解石沉淀自富 ^{18}O 的孔隙水, 与水合物分解释放的流体有关. Han 等人[4]研究了哥斯达黎加大陆边缘的冷泉碳酸盐岩, 得出沉淀流体的 $\delta^{18}O$ 值最高达到 4.72‰ V-SMOW, 有源自黏土脱水作用所释放流体的贡献, 与泥火山和泥底辟作用有关.

2004 年, 中德合作 SO177 航次在南海东北陆坡上首次发现了 3 个古冷泉活动区, 这 3 个区位于东沙东北两个相邻的海脊上, 中间隔一条宽约 8 km 的海底峡谷, 其中 Site 1 (22°09′N, 118°52′E, 水深: 473~498 m)位于东海脊, Site 2 (22°08′N, 118°43′E, 水深: 533~555 m)位于西海脊的北段, Site 3 (22°02′N, 118°46′E, 水深: 768~771 m)位于西海脊的南段(图 1). 该航次利用海底摄像和照相拍摄了冷泉碳酸盐岩的赋存状态, 并利用电视抓斗采集到了大量的冷泉碳酸盐岩[9,10]. 碳酸盐岩的形貌多样, 包括烟囱状、结核状、多孔结壳状、板状、不规则礁块状等, 通过前期的研究工作, 关于研究区冷泉碳酸盐岩的类型、岩石学结构、早期成岩作用、矿物组成和碳氧同位素特征、石化微生物结构和自生碳酸盐矿物之间的相互关系、生物标志化合物、形成冷泉碳酸盐岩的氧化还原条件, 以及烟囱状冷泉碳酸盐岩的形成模式已经有了较清晰的认识[5,9~17], 也曾对研究区样品进行 U-Th 测年, 结果表明, 研究区的冷泉活动发生于 11.5~145 ka 低海面时期, 古海平面高度为−62~−104 m[18,19]. 但迄今, 关于研究区富甲烷流体的来源和性质及其与下伏水合物藏之间潜在的成因联系仍然缺乏细致研究和确凿的地球化学证据. 仅陆红锋等人[12]对此略有涉及, 他们利用样品中文石的氧同位素组成和研究区附近底层水温度计算出古流体的 $\delta^{18}O$ 值为 0.59‰~0.74‰ V-SMOW, 认为沉淀文石的平衡流体较现代海水富 ^{18}O, 可能与天然气水合物分解有关. 但是在低海面时期, 由于大量冰川的形成, 古海水本身就富含 ^{18}O, 如末次冰盛期海水的 $\delta^{18}O$ 值可高达 1.05‰±0.2‰ V-SMOW[20]. 如果流体的 $\delta^{18}O$ 值为 0.59‰~0.74‰ V-SMOW, 并不能对沉淀文石的流体中是否有水合物分解水的贡献作出肯定判断. 特别是, 由于文石形成于海水-沉积物界面附近[6~8,21], 当冷泉流体从海底排溢出来后会被海水迅速稀释, 所记录的流体信号比较弱, 因此用文石示踪深部流体的来源和性质不是很理想. 相比之下, 形成于海水-沉积物界面以下流体通道周围的烟囱状冷泉碳酸盐岩能较忠实地反映深部上涌的古冷泉流体的信息. 本文在前期研究基础上, 深入研究烟囱状冷泉碳酸盐岩, 旨在揭示古冷泉流体的来源与性质及其与古水合物藏之间可能存在的成因联系, 估算古冷泉流体中水合物分解水和古海水的相对贡献, 并探讨古水合物藏曾遭受破坏的可能机制.

1 样品和方法

所研究的样品来自 SO177 航次, 本研究对该航次在 Site 1, 2, 3 所采集的烟囱状冷泉碳酸盐岩样品共 175 件进行了描述并测量统计, 然后选择了代表性样品磨制岩石薄片, 并根据其结构分层取样, 进行了配套的矿物学和碳氧同位素分析. X 射线衍射仪型号为 Philips PW 1820 X, Cu 靶, 以每秒 0.02° 2θ 的速度进行低速扫描, 扫描角度为 5°~70°. 利用 XRD 图谱上方解石 d[104]谱峰的偏移程度估算方解石晶格中 Mg 的含量[22], 利用各碳酸盐矿物相主要衍射峰的面积计算各矿物相的相对百分含量. 稳定同位素质谱仪型号为 Finnigan MAT 252, 在 75℃条件下, 利用正磷酸与样品反应提取 CO_2, 进行碳氧同位素的测定,

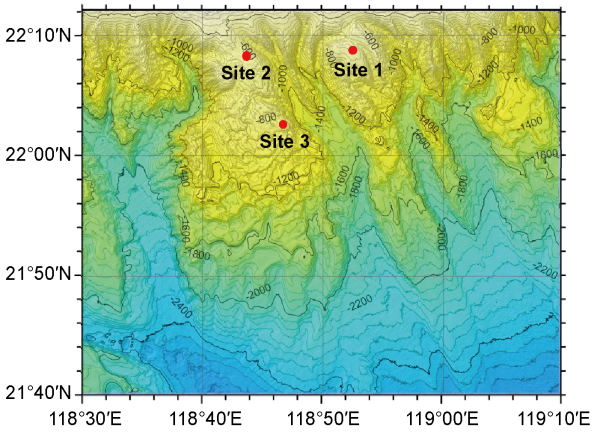


图 1 研究区多波束地形图和冷泉碳酸盐岩区 Site 1, 2, 3 的位置

等深线单位: m

$\delta^{13}C$ 和$\delta^{18}O$ 值均相对于 V-PDB 标准，重复分析实验室标样得到$\delta^{13}C$ 的标准偏差<0.03‰ V-PDB，$\delta^{18}O$ 的标准偏差<0.05‰ V-PDB.

2 结果

2.1 烟囱状冷泉碳酸盐岩的产状与形貌特征

通过海底视像观察，调查区内烟囱状碳酸盐岩呈斑状不均匀分布，有些直立于海底，保持原地生长状态(图 2(a))，有些因被底流侵蚀横卧海底，与 Cadiz 湾冷泉碳酸盐岩的产状类似[7]. 经电视抓斗采样，样品主要呈管状、环状和塔状等多种形态(图 2(b)~(f))，多数具有中央流体通道结构，类似烟囱(图 2(b), (f))，也见到中央流体通道被充填现象(图 2(c)). 一些样品流体通道结构不可辨，呈实心柱状、螺旋状或不规则结核状，可能为流体通道的印模或化能生物活动的遗迹化石(图 2(d), (e)). Site 1 和 Site 2 的烟囱样品表面均有一薄层的红褐色铁锰氧化物沉淀，反映暴露在海底已经有相当一段时间(图 2(b)~(d))，Site 3 的烟囱状样品则基本上没有铁锰氧化物沉淀，呈灰黑色或灰绿色弱固结状(图 2(e), (f))，说明样品的年龄较轻或被暴露的时间较短. 经测量(表 1)，Site 1 的管状烟囱一般长 11~30 cm，直径 3.5~10 cm，中央流体通道直径 2~3 cm；柱状烟囱相对较细小，实心，直径一般 1~3 cm，长度为 6~16 cm (图 2(d))；环状烟囱高仅 3~4 cm，最大直径达 13 cm，一般以 4 cm 左右为众，通道直径 2~3 cm，与管状烟囱一致. Site 2 的管状和环状烟囱多数较 Site 1 粗大(图 2(b), (c))，最长的管状

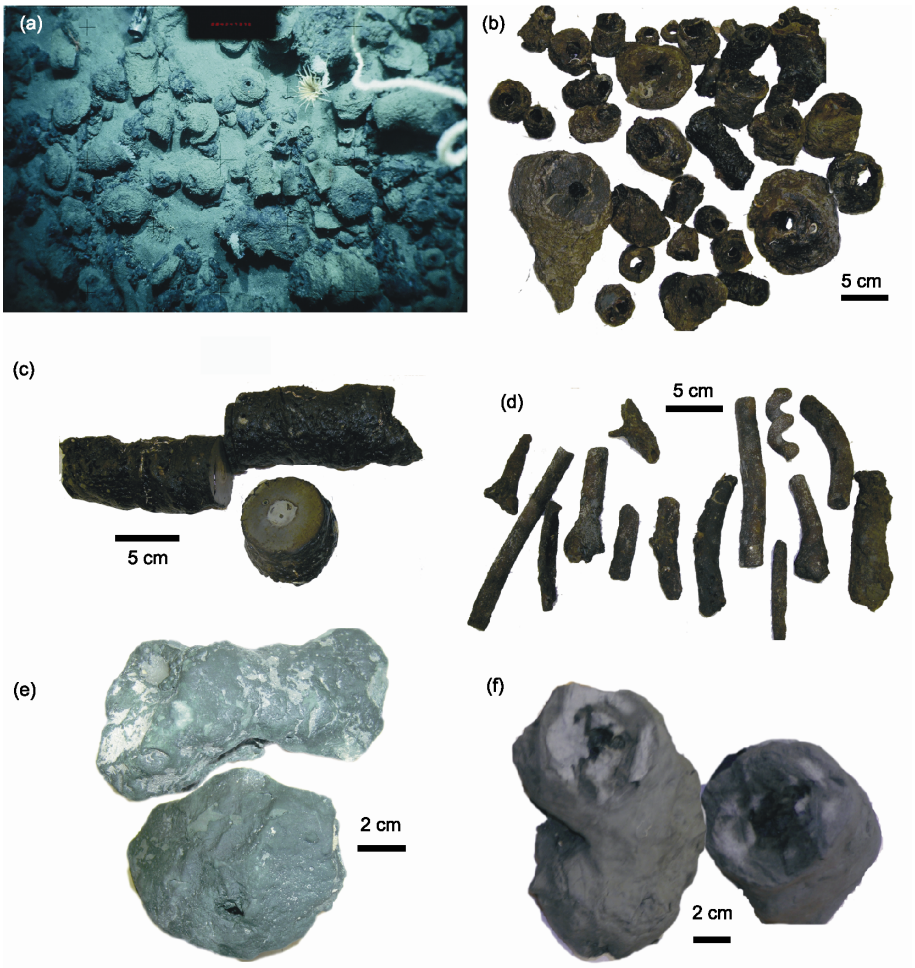


图 2 南海东沙东北烟囱状冷泉碳酸盐岩类型和特征

(a) 烟囱状冷泉碳酸盐岩在海底的赋存状态, Site 2; (b) 环状烟囱, Site 2; (c) 管状烟囱, Site 2; (d) 实心柱状烟囱, Site 2; (e) 不规则结核状, Site 3; (f) 管状烟囱, Site 3

表 1 南海东沙东北陆坡烟囱状冷泉碳酸盐岩特征与分布

古冷泉活动区	形态	长(cm)	直径(cm)	流体通道直径(cm)
Site 1	管状(n=7)	11~30	3.5~10	2~3
	实心柱状(n=14)	6~16	1~3	—
	环状(n=10)	3~4	3.5~13	2~3
Site 2	管状(n=9)	11~40	3~7	2~3
	实心柱状(n=8)	5~16	1~3	—
	环状(n=47)	3~10	3~18	2~4
Site 3	管状(n=7)	7~16	6~12	3~4
	实心柱状(n=19)	7~10	2~3	—
	不规则结核状(n=54)	4~10	3~7	不明显

烟囱长 40 cm, 直径 7 cm; 最大的环状烟囱直径达 18 cm, 但中央流体通道直径与 Site 1 的接近, 有些已经堵塞, 呈明显的双层结构, 有些部分充填或未充填; 实心柱状烟囱的大小与 Site 1 接近. Site 3 出现的烟囱状碳酸盐岩一般底部较大, 呈不规则的塔状, 长度 7~16 cm, 最大直径 12 cm, 中央流体通道直径 3~4 cm (图 2(f)), 此外, 出现了大量的不规则结核状和实心柱状碳酸盐岩 (图 2(e)). 经比较, Site 3 的烟囱样品长度较短但较粗大, 而且中央流体通道的直径也较大(表 1), 暗示 Site 3 冷泉流体活动可能比 Site 1 和 Site 2 强劲, 硫酸盐-甲烷转换带(SMTZ)的深度较浅, 导致形成短而粗的烟囱体.

2.2 岩石学和矿物学特征

在显微镜下观察, 岩石具有泥晶或微晶结构, 基质成分为高镁方解石, 含较丰富的粉砂级陆源石英碎屑(约 12%)、少量长石矿物碎屑(约 5%)和莓球状黄铁矿集合体(图 3), 常见直径为 0.02~0.1 mm 的细小溶蚀孔洞, 多数样品的溶孔内未见矿物沉淀, 在孔洞周围未见明显重结晶现象(图 3), 但有些样品的溶孔和流体通道中有针状文石在后期沉淀.

XRD 分析结果表明, 烟囱壁的矿物成分主要为高镁方解石, 含石英、长石和黏土矿物等非碳酸盐矿物相. 多数样品方解石中 $MgCO_3$ 的摩尔含量占 7%~

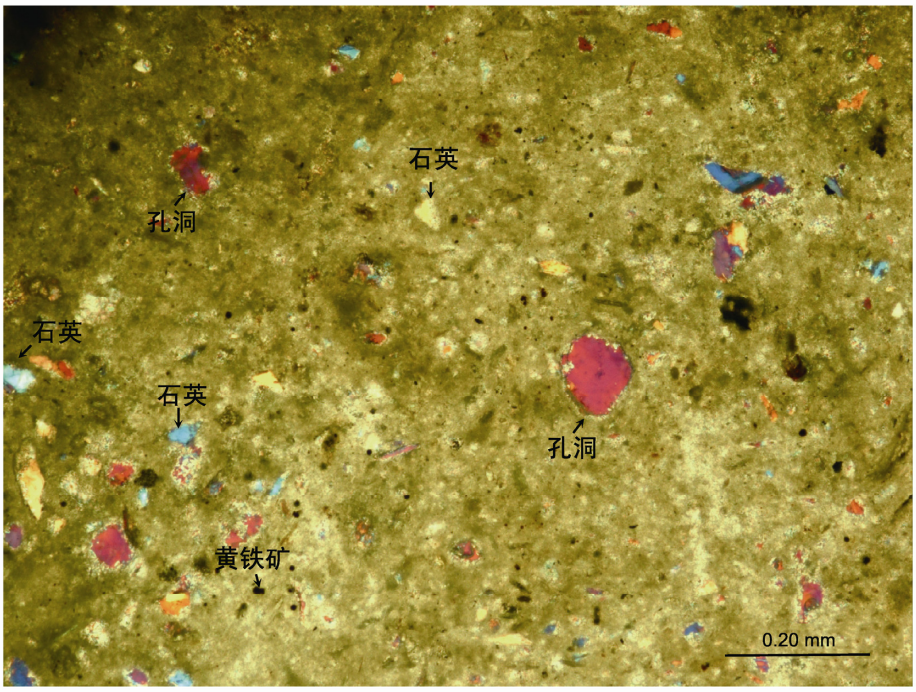


图 3 典型岩石薄片显微镜照片
加石膏试板在正交偏光下拍摄, TVG13-C1-1, Site 2

18% (表 2), 有些样品含甚高镁方解石($MgCO_3$ 摩尔含量占 30%~37%)、低镁方解石、文石和原白云石. 中央流体通道内沉淀的矿物较烟囱壁纯净.

海水环境中较高的 SO_4^{2-}浓度和 Mg/Ca 是不利于高镁方解石沉淀的[21,23], 所研究样品的矿物成分以高镁方解石为主, 且包含石英和长石等陆源碎屑矿物, 这些特征支持它们形成于海底以下流体通道周围的判断. 稀土元素分析表明, 烟囱状碳酸盐岩具有 Ce 正异常, 也同样指示它们形成于还原性环境[15]. 有些样品由于受底流的侵蚀冲刷而裸露于海底, 从还原性的孔隙水环境转变为相对氧化的海水环境, 如果有富甲烷流体沿通道再次上涌, 能导致后期文石矿物的沉淀.

2.3 碳氧同位素组成特征

据碳氧同位素分析结果, 研究区烟囱状冷泉碳酸盐岩的 $\delta^{13}C$ 值为 56.33‰~42.70‰ V-PDB, $\delta^{18}O$ 值为 2.76‰~5.28‰ V-PDB[5]. 其中具有单一高镁方解石相的样品在碳氧同位素组成的分布上比较集中, $\delta^{13}C$ 值为–56.33‰~–43.79‰ V-PDB, $\delta^{18}O$ 值为 3.20‰~4.80‰ V-PDB (表 2). 显然, 这些样品均具有很轻的 $\delta^{13}C$ 值, 指示其碳源主要来自生物成因甲烷. 碳酸盐岩的氧同位素组成是沉淀流体的氧同位素组成和形成温度的函数[24]. 根据方解石-水体系氧同位素分馏

表 2 样品的取样水深、实测底层水温度、碳氧同位素组成、高镁方解石中的 Mg 含量与计算得到的古沉淀流体的 $\delta^{18}O_{水}$值及水合物释放水在流体中的贡献 a)

样品号 a)	特征描述	水深 (m)	T (°C)	$\delta^{13}C$ (‰ V-PDB)	$\delta^{18}O$ (‰ V-PDB)	各 HMC 相的 Mg 摩尔含量(%)及其占碳酸盐矿物的百分含量	$\delta^{18}O_{水}$ (‰ V-SMOW)a)	水合物释放水的贡献(%)b)
Site 1								
TVG1-1	环状	498	9.3	–49.90	3.82	13 (100%)	1.8	32.7~43.9
TVG1-6	环状	498	9.3	–48.97	3.74	11 (100%)	1.8	33.5~44.6
TVG1-8A	实心柱状, 外层	498	9.3	–52.52	3.52	14.8 (100%)	1.4	16.4~30.3
TVG1-8B	实心柱状, 内层	498	9.3	–50.95	3.42	13.6 (100%)	1.4	15.3~29.4
TVG1-13	实心柱状	498	9.3	–50.50	3.96	13.8 (100%)	1.9	34.8~45.7
TVG2-3A	管状, 外壁	484	9.4	–42.70	2.86	17 (100%)	0.6	0~2.6
Site 2								
TVG13-C1-1A	环状, 外层	555	7.5	–45.97	2.93	7.3 (100%)	0.9	0~12.1
TVG13-C1-1B	环状, 次外层	555	7.5	–48.55	3.44	9.9 (100%)	1.2	8.2~23.5
TVG13-C1-1C	环状, 内层	555	7.5	–48.88	3.35	11.8 (100%)	1.0	0~16.4
TVG13-C1-3	环状	555	7.5	–45.68	3.20	10.2 (100%)	0.9	0~12.9
TVG13-C1-5	环状	555	7.5	–43.79	3.35	7.1 (100%)	1.3	10.9~25.8
*TVG14-C1-1A	管状, 外壁	533	7.8	–47.54	3.11	2.9(14.7%), 10.9 (42%), 35 (41%)		
*TVG14-C1-1B	管状, 次外壁	533	7.8	–46.83	3.25	2.9 (14.7%), 11.1 (49%), 35 (36%)		
*TVG14-C1-1C	管状, 充填物	533	7.8	–50.47	3.99	3.9 (25.8%), 35.5 (72%)		
*TVG14-C2-1	管状	533	7.8	–49.88	4.08	15.8 (68%), 34.6 (22%)		
*TVG14-C2-2	管状	533	7.8	–47.84	4.21	18.3 (81%), 33.7 (14%)		
TVG14-C2-3A	管状, 充填物	533	7.8	–56.33	3.71	18.2 (100%)	1.0	0.3~16.9
TVG14-C2-3B	管状, 外壁	533	7.8	–54.36	3.44	17.6 (100%)	0.7	0~8.1
*TVG14-C2-4	管状	533	7.8	–50.02	4.00	17.1 (83%), 33.7 (8%)	1.4	14.9~29.1
Site 3								
TVG6-8-2	实心柱状	769	5.6	–55.58	4.79	16.8 (100%)	1.7	27.6~39.7
*TVG6-9-2	实心柱状	769	5.6	–52.27	4.58	15.8 (89%), 36.9 (6.4%)		
TVG8-C5-2A	实心柱状, 外层	769	5.6	–51.29	4.80	13.9 (100%)	1.9	34.6~45.5
*TVG8-C5-2B	实心柱状, 内层	769	5.6	–48.28	5.28	14.3 (42%), 36.6 (52%)		

a) $\delta^{18}O_{水}$以取样位置附近实测底层水温度为参考值进行计算, 如果底层水温度波动±1.5℃, 所计算的$\delta^{18}O_{水}$值相应变化约±0.3‰ V-SMOW; b) 假定样品形成于–100~–50 m的低海面时期, 水合物释放水与古海水二端元混合流体中水合物释放水的贡献; 带*的样品因由多种碳酸盐矿物相组成, 故未予流体重建

方程和实测的底层水温度可以估算得到Site 1, 2, 3正常海相方解石的 $\delta^{18}O$ 值理论值分别为~1.2‰, ~2.1‰和~2.7‰ V-PDB, 而实际上所研究样品的 $\delta^{18}O$ 值为3.42‰~4.80‰ V-PDB, 较正常海水沉淀方解石的氧同位素组成明显偏重, 指示其可能沉淀自富 ^{18}O 的冷泉流体.

3 讨论

3.1 古冷泉流体的氧同位素组成

所研究的烟囱状碳酸盐岩样品均为泥微晶结构, 主要由高镁方解石同生胶结而成, 局部见溶蚀作用, 但未见显著重结晶与交代现象(图 3), 说明高镁方解石的氧同位素组成继承自同期的沉淀流体, 成岩以后基本上未与环境发生氧同位素交换再平衡. 因此, 利用样品氧同位素组成及其形成温度, 根据方解石和水体系之间的氧同位素分馏方程, 可以重建矿物沉淀时流体的氧同位素组成. 另外还有一些样品同时含有多种高镁方解石相、原白云石和文石, 为了准确重建沉淀流体的氧同位素组成, 本文对含有多种碳酸盐矿物相的样品不予讨论.

Epstein 等人[25]和 Friedman 和 O'Neil[26]等先后通过实验提出了方解石-水体系的氧同位素分馏方程. 后来, Kim 和 O'Neil[27]在严格控制的实验条件下合成了方解石相, 并通过大量的实验进行氧同位素测定, 他们认为其方解石-水体系的氧同位素分馏方程最为准确(式(1)). 本研究选用 Kim 和 O'Neil[27]提出的方解石-水体系的氧同位素分馏方程进行古流体氧同位素组成的重建. 值得指出的是, 由于Kim和O'Neil[27]的氧同位素分馏方程采用了新测定的 25℃条件下方解石酸分馏系数 1.01050, 而传统使用的 25℃下方解石的酸分馏系数为 1.01025[28], 为了使不同氧同位素分馏方程之间的计算结果能够相互比较, 本研究利用传统的方解石酸分馏系数对式(1)进行校正, 获得方程(2).

$$10^3 \ln\alpha_{\text{方解石-水 r}}=18.03\ (10^3/T)-32.42, \quad (1)$$

$$10^3 \ln\alpha_{\text{方解石-水}}=18.03\ (10^3/T)-32.17. \quad (2)$$

以上各式中 T 是开氏温度, α 是分馏系数, 由下式表示:

$$\alpha_{\text{方解石-水}}=(1000+\delta^{18}O_{\text{方解石}})/(1000+\delta^{18}O_{\text{水}}). \quad (3)$$

使用以下方程把方解石的 $\delta^{18}O$ 值从 V-PDB 转换为 V-SMOW[29]:

$$\delta^{18}O_{\text{方解石(V-SMOW)}}=1.03091\times\delta^{18}O_{\text{方解石(V-PDB)}}+30.91. \quad (4)$$

由于所研究的样品均形成于海底浅层, 其形成温度等同或接近于底层水, 以各取样位置实测底层水温度作为成岩温度的参考值, 根据方解石的氧同位素组成, 利用式(2)对烟囱状碳酸盐岩成岩流体的氧同位素组成进行计算. 值得注意的是方解石晶格中Mg的混入可能对方解石-水体系的氧同位素分馏系数有一定的影响, Tarutani等人[30]在25℃合成高镁方解石(Mg摩尔百分含量占4%~12%), 发现高镁方解石中的Mg每升高1 mol%, 1000 $\ln\alpha_{\text{方解石-水}}$有升高0.06‰的趋势. Jimenez-Lopez等人[31]报道, 高镁方解石中Mg每升高1 mol%, 能使1000 $\ln\alpha_{\text{方解石-水}}$升高0.17‰, Mavromatis等人[32]实验认为能升高0.14‰. 上述差异很可能与方解石晶格中Mg含量测定方法有关. 本研究利用XRD方法确定方解石晶格中Mg的含量, 与Tarutani等人[30]的方法一样, 故采用Tarutani等人[30]的校正系数对计算结果进行校正. 计算结果表明古冷泉流体的 $\delta^{18}O_{\text{水}}$ 值为 0.7‰~1.9‰ V-SMOW(表2), 平均1.42‰ V-SMOW. 烟囱内壁和核心部位沉淀流体的$\delta^{18}O$值较烟囱外壁高, 反映烟囱内壁和核心部位是在更局限的环境下形成(表2), Ge等人[15]通过分析烟囱体外壁和内核的稀土元素含量, 发现多数烟囱样品的内核部位较外壁部位具有更大的Ce正异常, 这同样反映了流体通道内部的沉淀环境为更局限的还原环境.

在上述冷泉流体氧同位素重建过程中可能存在以下 3 方面的误差: (1) 在使用方解石-水体系氧同位素分馏方程时, 方解石沉淀温度参考了现今的底层水温度. 但由于全球气候变化和海平面升降, 现今底层水的温度其实并不能代表古底层水的温度, 两者存在一定的温度差. Oba 和 Murayama[33]认为末次冰盛期西北太平洋黑潮流区(水深 1083~2630 m)底层水的温度较现今最多下降了约 2.5℃. 研究区位于上陆坡, 水深为 484~771 m, 更新世以来, 该水深范围内古底层水温度曾经发生如何波动从未见报道. 根据现今实测水柱的温度结构, 在这个水深范围, 若水深变浅 100 m, 温度就会升高 1~1.5℃, 水深越浅, 温度变化幅度越大. 在低海面时期, 上陆坡底层水的温度一方面受全球气候变冷影响, 另一方面, 由于海平面的下降, 水深相对变浅, 海水温度相对增高, 这 2 种影响因素会发生部分抵消. 参考末次冰盛期深层水的温度下降幅度和现今海水温度结构[9,10], 可以推测

研究区古底层水的温度下降幅度不高于 1~1.5℃[9,10]. 假定较现今低 1.5℃, 所计算的流体的 $\delta^{18}O_{水}$ 值比实际偏重约 0.3‰ V-SMOW. (2) 近年的研究表明, 流体的 pH 变化也对所形成碳酸盐岩的氧同位素分馏产生一定的影响, 如 pH 每降低一个单位, 方解石的 $\delta^{18}O$ 值会变重 1.42‰[34]. 在海底冷泉活动区, 微生物的甲烷厌氧氧化(AOM)作用过程能导致局部环境碱度增高, 相应地, pH 会略有增高, 变化幅度在 0.5 单位左右[35], 这能导致方解石的 $\delta^{18}O$ 值最多偏轻 0.7‰ V-PDB, 使所重建的古流体 $\delta^{18}O_{水}$ 值比实际偏轻约 0.17‰ V-SMOW. (3) 在测定碳酸盐岩氧同位素组成时, 存在±0.04‰ V-PDB 的分析误差, 这能引起所计算流体的 $\delta^{18}O_{水}$ 值存在±0.01‰ V-SMOW 的变化, 该误差可以忽略. 综合考虑上述影响因素, 所重建的古流体的 $\delta^{18}O_{水}$ 值(0.7‰~1.9‰ V-SMOW, 平均 1.4‰ V-SMOW)可能存在±0.3‰ V-SMOW 的误差, 但仍然显著高于现代海水的 $\delta^{18}O$ 值(接近于 0), 而且多数样品所记录的成岩流体的氧同位素值高于末次冰盛期海水的 $\delta^{18}O$ 值(+1.05‰ V-SMOW)[19](表 2), 说明这些样品形成时除了古海水以外, 还有更富 ^{18}O 的流体的加入.

3.2 冷泉流体的来源和性质及其与甲烷水合物藏的关系

海底富 ^{18}O 流体的来源主要有 2 种, 一种与甲烷水合物分解有关. 水合物形成时, ^{18}O 优先进入水合物晶体, 当其分解的时候, 所释放出来的流体具有 $\delta^{18}O$ 值较重的特征, 其 $\delta^{18}O$ 值可达 3.5‰ V-SMOW[36,37]. 另一种与黏土脱水有关. 由于沉积物的压实作用和地热梯度的双重作用, 海底深埋藏的黏土矿物会发生脱水作用释放出结构水, 例如, 在 60~160℃, 蒙脱石能够脱水转化为伊利石, 所释放流体的 $\delta^{18}O$ 值可高达 10‰ V-SMOW, 甚至更高[38]. 对哥斯达黎加大陆边缘冷泉流体和冷泉碳酸盐岩的分析研究表明, 黏土脱水作用发生在海底以下 10 km 附近, 温度为 80~130℃, 源自黏土脱水的流体具有富 B, Cl 和 ^{18}O 的特点[36].

甲烷的成因也有 2 种, 分别为热成因甲烷和生物成因甲烷. 生物成因甲烷主要来自地层浅部, 而热成因甲烷由来自地层深部的高压流体携带. 导源自热成因甲烷的碳酸盐岩具有 $\delta^{13}C$ 相对较重(–10‰~–30‰ V-PDB)的特点, 并且由于有黏土脱水流体的贡献而更富 ^{18}O ($\delta^{18}O$=5‰~7‰ V-PDB); 而导源自生物成因甲烷的碳酸盐岩具有更轻的 $\delta^{13}C$ 值(–40‰~–75‰ V-PDB)[1,2,4~8]. 所研究的南海烟囱状碳酸盐岩的 $\delta^{13}C$ 为–43.8‰~–56.33‰ V-PDB, 表明其主要导源自生物成因甲烷, 热成因甲烷的贡献不显著. 这暗示研究区甲烷的来源深度较浅, 其源区的温压条件还不能满足有机质发生热解产生热成因甲烷, 也不能满足蒙脱石向伊利石发生完全转化. 因此, 判断样品的 $\delta^{18}O$ 值(2.76‰~5.28‰ V-PDB)主要贡献自海底浅层甲烷水合物分解释放出来的流体, 黏土脱水对冷泉流体的贡献不显著. 在排除了黏土脱水的贡献以后, 不同样品氧同位素组成的差异主要是沉淀流体中水合物分解水和海水发生不同程度混合, 以及不同取样水深古底层水温度差异的结果. 把水合物释放水的 $\delta^{18}O$ 值(+3.5‰ V-SMOW[36,37])和低海面时期海水的 $\delta^{18}O$ 值进行两端元混合模拟, 若烟囱样品在–100~–50 m 的低海面时期形成[19], 即当时古海水的 $\delta^{18}O$ 值为+1%~+0.5‰ V-SMOW[20], 经计算, 形成烟囱状碳酸盐岩的古冷泉流体中, 水合物分解释放水的贡献最高可达 45.7%(表 2).

3.3 水合物藏破坏的可能机制

前面的研究表明, 研究区广泛赋存的烟囱状碳酸盐岩指示了研究区曾经发生与水合物分解有关的富甲烷冷泉流体活动现象. 根据 U-Th 定年发现研究区冷泉碳酸盐岩形成于低海面时期[18,19], 说明在低海面时期海底水合物藏曾经发生破坏. 南海北部陆坡具备发育天然气水合物的条件, 我国已在神狐海域(19.9°N, 115.2°E 附近)海底以下 153~225 m 钻获天然气水合物[39], 为南海海底赋存天然气水合物提供了实证.

作为温度和压力敏感资源, 水合物在低温高压环境下稳定赋存. 造成研究区海底水合物藏破坏的可能机制主要有以下 2 方面: (1) 海平面下降使原本处于稳定域的水合物由于静水压力的降低而失稳分解; (2) 研究区位于上陆坡, 从地形上看, 海底峡谷和冲沟非常发育, 谷底和脊顶高差可达 600 m (图 1), 伴随着海底峡谷的下切作用, 海底滑塌和块体运动现象普遍, 导致海底浅埋藏的水合物失稳分解. 除了上述 2 方面机制以外, 构造活动和沉积物压实产生的高压流体对海底稳定性的破坏作用也能够使原本稳定赋存的水合物发生失稳分解.

毫无疑问, 甲烷作为温室气体, 水合物藏破坏所

释放的甲烷对全球气候变暖构成潜在的威胁. 在海底硫酸盐-甲烷转换带有大量的古菌和硫酸盐还原菌等微生物生长[3,13,14,40], 活跃的微生物地球化学作用对海底渗漏的甲烷起到有效的清除作用. 研究区广泛分布的烟囱状冷泉碳酸盐岩表明, 有大量源自水合物藏破坏所释放的甲烷在渗漏出海底之前已被微生物缺氧氧化成功转化, 以碳酸盐岩形式实现了永久封存.

4 结论

在详细研究了南海东沙东北陆坡烟囱状碳酸盐岩的产出特征、岩石学、矿物学和碳氧同位素组成特征的基础上, 通过重建沉淀流体的氧同位素组成, 对古冷泉流体的来源与性质及其与下伏水合物藏的成因联系进行了研究, 得出如下结论.

(ⅰ) 南海东沙东北陆坡烟囱状冷泉碳酸盐岩形成于沉积物-海水界面以下冷泉流体输运通道附近, 因后期遭受侵蚀而部分裸露海底. 其主要成分为高镁方解石, 具有很轻的碳同位素组成(–56.3‰~–43.8‰ V-PDB), 主要导源自生物成因甲烷; 其氧同位素组成较重(3.2‰~4.8‰ V-PDB), 计算得到古冷泉流体 $\delta^{18}O$ 值在(1.9‰±0.3‰)~(0.6‰±0.3‰) V-SMOW 之间变化, 平均 1.4‰±0.3‰ V-SMOW, 绝大多数样品沉淀自氧同位素组成较现代海水甚至冰期海水明显偏重的冷泉流体.

(ⅱ) 认为研究区古冷泉流体的端元组分主要为水合物分解释放水和海水, 其中水合物分解所释放流体的贡献可高达 45.7%.

(ⅲ) 作为温度和压力敏感资源, 因海平面下降和海底峡谷的发育等气候与环境变化因素, 南海东北陆坡的浅层水合物藏曾经遭受破坏, 导致了大量富甲烷流体的释放, 但在渗漏出海底之前已有相当一部分甲烷被微生物缺氧氧化作用成功转化, 以冷泉碳酸盐岩形式实现了永久封存.

致谢 SO177 航次全体船队员在调查和取样过程中给予了全面支持和帮助; 在论文撰写过程中与德国基尔亥姆霍兹海洋研究中心(GEOMAR)Erwin Suess 教授进行了有益探讨; 中国科学院能源研究所吴能友研究员、中国科学院南海海洋研究所冯东副研究员和中国科学院广州地球化学研究所陈多福研究员对论文进行了细致评阅, 谨致谢忱.

参考文献

1 Suess E. Marine cold seeps. In: Timmis K N, ed. Handbook of Hydrocarbon and Lipid Microbiology. Heidelberg: Springer, 2010. 187–203
2 Campbell K A. Hydrocarbon seep and hydrothermal vent paleoenvironments and paleontology: Past developments and future research directions. Palaeogeogr Palaeoclimat Palaeoecol, 2006, 232: 362–407
3 Boetius A, Ravenschlag K, Schubert C J, et al. A marine consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane. Nature, 2000, 407: 623–626
4 Han X, Suess E, Sahling H, et al. Fluid venting activity on the Costa Rica margin: New results from authigenic carbonates. Int J Earth Sci, 2004, 93: 596–611
5 Han X, Suess E, Huang Y, et al. Jiulong methane reef: Microbial mediation of seep carbonates in the South China Sea. Mar Geol, 2008, 249: 243–256
6 Diaz-Del-Rio V, Somoza L, Martinez-Frias J, et al. Vast fields of hydrocarbon-derived carbonate chimneys related to the accretionary wedge/olistostrome of the Gulf of Cadiz. Mar Geol, 2003, 195: 177–200
7 Magalhães V H, Pinheiro L M, Ivanov M K, et al. Formation processes of methane-derived authigenic carbonates from the Gulf of Cadiz. Sediment Geol, 2011, 243-244: 255–268
8 Bohrmann G, Greinert J, Suess E, et al. Authigenic carbonates from the Cascadia subduction zone and their relation to gas hydrate stability. Geology, 1998, 26: 647–650
9 Suess E, Huang Y, Wu N, et al. South China Sea: Distribution, formation and effect of methane & gas hydrate on the environment. IFM-GEOMAR Report No. 4: RV Sonne Fahrtbericht/Cruise Report SO 177, Kiel, 2005
10 黄永样, Suess E, 吴能友. 南海北部陆坡甲烷和天然气水合物地质: 中德合作 SO-177 航次成果专报. 北京: 地质出版社, 2008
11 Chen D, Huang Y, Yuan X, et al. Seep carbonates and preserved methane oxidizing archaea and sulfate reducing bacteria fossils suggest recent gas venting on the seafloor in the northeastern South China Sea. Mar Petrol Geol, 2005, 22: 613–621

12 陆红锋,刘坚, 陈芳, 等. 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, 2005, 3: 268–276
13 于晓果, 韩喜球, 李宏亮, 等. 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, 2008, 30: 77–84
14 Birgel D, Elvert M, Han X, et al. ^{13}C-depleted biphytanic diacids as tracers of past anaerobic oxidation of methane. Org Geochem, 2008, 39: 152–156
15 Ge L, Jiang S, Swennen R, et al. Chemical environment of cold seep carbonate formation on the northern continental slope of South China Sea: Evidence from trace and rare earth element geochemistry. Mar Geol, 2010, 277: 21–30
16 葛璐, 蒋少涌, 杨涛, 等. 南海北部神狐海域冷泉碳酸盐烟囱的甘油醚类生物标志化合物及其碳同位素组成. 科学通报, 2011, 56: 1124–1131
17 陈选博, 韩喜球. 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, 2013, 31: 50–55
18 Han X, Suess E, Liebtrau V, et al. The sources and pathways of palaeo-fluid recorded by cold seep carbonates: Implication on the fate of gas hydrate of the South China Sea. Eos Trans 87 (36), AGU, West Pac Geophys Meet Suppl, 2006, Abstract V35B-06
19 韩喜球, Suess E, Liebtrau V, 等. 南海北部陆坡冷泉碳酸盐岩的形成年代与古浅层天然气水合物藏的破坏. 见: 海峡两岸边缘海地质与资源环境效应学术研讨会论文摘要集. 2007
20 Duplessy J C, Labeyrie L, Waelbroeck C. Constraints on the ocean oxygen isotopic enrichment between the last glacial maximum and the Holocene: Paleoceanographic implications. Quat Sci Rev, 2002, 21: 315–330
21 Peckmann J, Reimer A, Luth U, et al. Methane-derived carbonates and authigenic pyrite from the northwestern Black Sea. Mar Geol, 2001, 177: 129–150
22 Goldsmith J, Graf D, Heard H. Lattice constants of the calcium-magnesium carbonates. Am Mineral, 1961, 46: 453–457
23 de Choudens-Sanchez V, Gonzalez L. Calcite and aragonite precipitation under controlled instantaneous supersaturation: Elucidating the role of $CaCO_3$ saturation state and Mg/Ca ratio on calcium carbonate polymorphism. J Sed Res, 2009, 79: 363–376
24 Urey H C. The thermodynamic properties of isotopic substances. J Chem Soc, 1947, 562–581
25 Epstein S, Buchsbaum R, Lowenstam H A, et al. Revised carbonate-water isotopic temperature scale. Geol Soc Am Bull, 1953, 64: 1315–1326
26 Friedman I, O'Neil J R. Compilation of fractionation factors of geochemical interest. In: Fleischer M, ed. Data of Geochemistry. 6th ed. USGS Professional Paper 440-KK, 1977, Reston, VA. Garten, C.T., 1992
27 Kim S T, O'Neil J R. Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates. Geochim Cosmochim Acta, 1997, 61: 3461–3475
28 Mccrea J M. On the isotopic composition of carbonates and a paleotemperature scale. J Chem Phys, 1950, 18: 849–857
29 Coplen T B, Kendall C, Hopple J. Comparison of stable isotope reference material. Nature, 1983, 302: 236–238
30 Tarutani T, Clayton R N, Mayeda T K. The effect of polymorphism and magnesium substitution on oxygen isotope fractionation between calcium carbonate and water. Geochim Cosmochim Acta, 1969, 33: 987–996
31 Jimenez-Lopez C, Romanek C S, Huertas F J, et al. Oxygen isotope fractionation in synthetic magnesian calcite. Geochim Cosmochim Acta, 2004, 68: 3367–3377
32 Mavromatis V, Schmidt M, Botz R, et al. Experimental quantification of the effect of Mg on calcite-aqueous fluid oxygen isotope fractionation. Chem Geol, 2012, 310-311: 97–105
33 Oba T, Murayama M. Sea-surface temperature and salinity changes in the northwest pacific since the last glacial maximum. J Quat Sci, 2004, 19: 335–346
34 Zeebe R E. An explanation of the effect of seawater carbonate concentration on foraminiferal oxygen isotopes. Geochim Cosmochim Acta, 1999, 63: 2001–2007
35 Treude T, Niggemann J, Kallmeyer J, et al. Anaerobic oxidation of methane and sulfate reduction along the Chilean continental margin. Geochim Cosmochim Acta, 2005, 69: 2767–2779
36 Hensen C, Wallmann K, Schmidt M, et al. Fluid expulsion related to mud volcanism at Costa Rica continental margin—A window to the subducting slab. Geology, 2004, 32: 201–204
37 Matsumoto R, Borowski W. Gas hydrate estimates from newly determined oxygen isotopic fractionation ($\alpha_{GH\text{-}IW}$) and $\delta^{18}O$ anomalies of the interstitial waters: Leg 164, Blake Ridge. Proc ODP Sci Results, 2000, 164: 59–66
38 Dahlmann A, de Lange G J. Fluid-sediment interactions at eastern Mediterranean mud volcanoes: A stable isotope study from ODP leg 160. Earth Planet Sci Lett, 2003, 212: 377–391
39 吴能友, 张海启, 杨胜雄, 等. 南海神狐海域天然气水合物成藏系统初探. 天然气工业, 2007, 27: 1–6
40 苏新, 陈芳, 魏士平, 等. 南海北部冷泉区沉积物中微生物丰度与甲烷浓度变化关系的初步研究. 现代地质, 2007, 21: 101–104