南海北部大陆坡冷泉碳酸盐结核的发现：海底天然气渗漏活动的新证据

陈 忠[①②③] 颜 文[①②③] 陈木宏[①③] 王淑红[①②③] 陆 钧[①③] 郑 范[①③]
向 荣[①③] 肖尚斌[①③] 阎 贫[①②③] 古森昌[①②③]

(① 中国科学院南海海洋研究所, 广州 510301; ② 中国科学院广州天然气水合物研究中心, 广州 510640; ③ 中国科学院边缘海地质重点实验室, 广州 510301. E- mail: chzhsouth@scsio.ac.cn)

摘要 对在南海北部大陆坡新发现的冷泉碳酸盐结核进行了研究. 结果表明, 碳酸盐结核由含铁白云石、菱铁矿、少量文石和方解石以及非碳酸盐矿物针铁矿、石英和黏土矿物组成. 含铁白云石和菱铁矿呈微晶结构, 显示了直接从冷泉流体中沉淀出来的特征.含铁白云石/菱铁矿的 $\delta^{13}C$ 值为 –18.24‰~–36.07‰, $\delta^{18}O$ 值为 0.42‰~2.76‰, 中等亏损的 ^{13}C 表明碳来源于热解成因气或混合气, 是指示该海域存在甲烷冷泉的重要证据.结核表面分布有管状蠕虫遗迹, 蠕虫生活环境与冷泉流体的存在有关.半固结结核中分布有蜂状排溢孔和流体通道, 其未被碳酸盐或沉积物充填.研究表明, 碳酸盐结核区海底可能存在孔径为 200~600 μm 仍在喷溢的天然气微渗漏系统.

关键词 冷泉碳酸盐结核 碳氧同位素 甲烷冷泉 天然气水合物 南海北部

南海北部地质构造受欧亚板块、太平洋板块和印度洋板块运动相互制约, 形成了断裂地块和沉积了丰富的有机质, 具有天然气水合物聚集和保藏的有利场所和充足物源, 是中国天然气水合物调查和研究的重点海域. 目前在东沙东北部海域(即台西南海域)和琼东南盆地发现了泥火山和泥底辟[1~4]. 根据地球物理BSRs(bottom simulating reflectors)和地球化学异常, 发现了多处天然气水合物异常区, 初步圈定了东沙东北部海域、西沙海域两个天然气水合物远景区[2,5~11].

冷泉碳酸盐沉积是天然气渗漏系统的重要标志之一, 也是海底浅埋藏天然气水合物产出的主要地质环境[12~16], 最常见的矿物有微晶方解石、微晶文石、微晶白云石和草莓状黄铁矿等[17~19]. 近年来, 广州海洋地质调查局在东沙东北部海域发现了冷泉碳酸盐结壳区[20], 碳酸盐结壳的碳氧同位素组成进一步表明东沙东北部海域存在天然气渗漏及可能在海底发育天然气水合物[21~23]. 因此, 冷泉碳酸盐岩成为在南海北部继地球物理BSRs标志发现后, 指示天然气水合物可能存在的另一个重要证据.

本文报道了在南海北部大陆坡新发现的冷泉碳酸盐结核的研究结果, 发现该海域可能存在仍在喷溢的甲烷冷泉, 为进一步开展该海域浅埋藏天然气水合物的调查和研究提供了新证据和科学依据.

1 东沙群岛海域构造特征和碳酸盐结核的发现

1.1 东沙群岛海域构造特征

南海北部自中生代以来经历了一系列的地质构造活动, 形成珠江口、琼东南、莺歌海与北部湾等含油气盆地, 常规油气资源十分丰富. 在东沙群岛及其邻近海区(东沙群岛海域), 呈NE-SW方向延伸的东沙隆升带和陆架坳陷带(珠江口坳陷的东延)内的断裂构造(图 1)[24], 可能成为天然气向海底渗漏的通道.若存在适合的温度、压力条件和有利场所, 则天然气容易聚集成天然气水合物. 这种环境中形成的天然气水合物, 属于构造型聚集的天然气水合物[12,25], 一般位于活动断裂带中或泥火山口, 气体来源可为热解成因气、生物成因气或混合气, 气体通过渗透性好的断裂通道的输运可来源于较深或较远的源区.

东沙群岛海域发育的活动张断裂和走滑断裂构造系, 在天然气排放或水合物分解时容易成为甲烷排溢的优势通道, 使甲烷流体快速向上运移和喷溢(图 1). 喷溢的甲烷冷泉在海底形成特异生物群落、特殊地貌和自生碳酸盐岩沉积, 它们已成为指示海底天然气水合物存在的重要证据. 近年来, 在东沙东北部海域已发现了与水合物有关的 BSRs、冷泉碳酸盐结壳、碳酸盐烟囱、管状蠕虫、甲烷菌席、双壳类

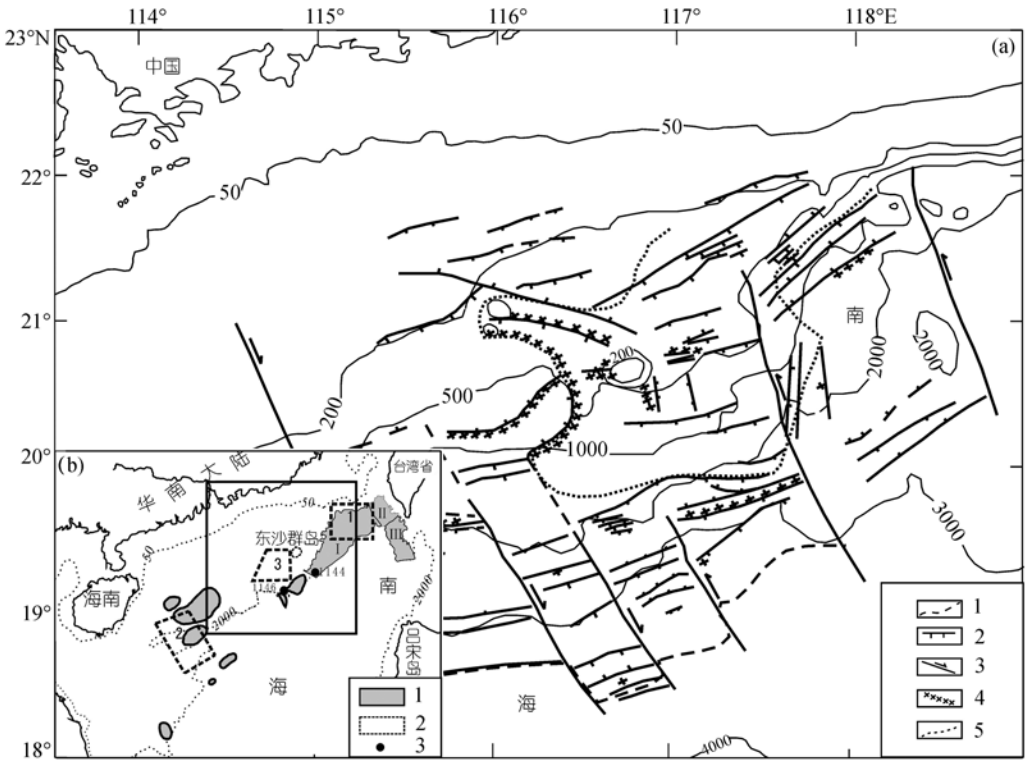


图 1 东沙群岛海域构造系和南海北部天然气水合物异常区分布图

东沙群岛海域构造系(a)据文献[24]修改, 其在南海北部的位置见(b)中的方框. (a)中 1 洋陆壳界线, 2 活动张断裂, 3 活动走滑断裂, 4 岩浆侵入或基底隆起, 5 东沙隆起区; (b)中 1 水合物异常区,其中 Ⅰ, Ⅱ, Ⅲ引自文献[4], 其余引自文献[23], 2 南海北部水合物研究区, 1 引自文献[25], 2 引自文献[21], 3 为本文碳酸盐结核研究区, 3 ODP184 站位点

生物遗迹、孔隙水异常及其他的多种证据[5,8,20~23,27,28], 这暗示着东沙群岛海域海底可能发育天然气水合物.

1.2 碳酸盐结核的发现及其形貌特征

中国科学院南海海洋研究所在 2005 年 9 月南海北部海洋观测开放航次科学考察中, 在南海北部大陆坡海域采集到两个站点的碳酸盐结核(图 1). 先施放箱式采样器, 仅获得数颗碳酸盐结核而没有沉积物(1＃站点), 然后施放抓斗采样器, 采集到大量的碳酸盐结核和少量沉积物(2＃站点). 碳酸盐结核呈成岩状或半固结状, 颜色多为灰黄色、灰黑色, 最长达 22 cm, 最小仅数毫米. 根据结核形貌特征, 将成岩状结核分为(ⅰ)角砾状结核, 呈不规则状, 表面粗糙, 一般长 3~7 cm, 厚 2~3 cm; (ⅱ) 球状、椭球状结核, 直径为 1.5~2.5 cm, 有突出的一端或两端; (ⅲ) 烟囱状结核, 细长形为主, 长 5~9 cm, 直径达 1.5 cm, 表面可长有瘤状突起(图 2).

碳酸盐结核产出海域的地势较平坦, 沉积物为深海-半深海钙质泥,有机碳含量为 0.9%~1.0%. 结核形状各异, 大小不一, 数量较多, 采集到的其它沉积物少, 目前在站点附近海域未发现滑塌构造和浊流沉积, 因此结核可能是原地自生成因. 虽然缺乏海底摄像和地球物理资料, 但根据两个站点之间的直线距离(956 m)、两站点水深无变化, 以及 2004 年 9 月我们在此海域采样时, 重力管和采样管因碰到硬底而被折断等证据, 我们推测该海域海底可能存在不少的碳酸盐结核, 但需要继续调查后才能确定结核的产状、分布范围以及可能的冷泉位置.

2 分析方法

碳酸盐结核采到后立即用清水冲洗, 在室内用超声波清洗 15 min 后自然风干. 选取典型的样品制成薄片和研磨成粉末,然后制成任意取向的粉末片. 物相分析采用多功能粉晶衍射仪, 型号为 X'Pert Pro, Cu 靶 Kα射线, 石墨单色器, 测试电压 45 kV, 电流 40mA, 扫描角度 3°~65°2θ, 步进扫描,步宽 0.02°2θ. 矿物百分含量以样品中石英(d[100]峰高)作为内标计算. 测试在中国地质大学(武汉)地质过程与

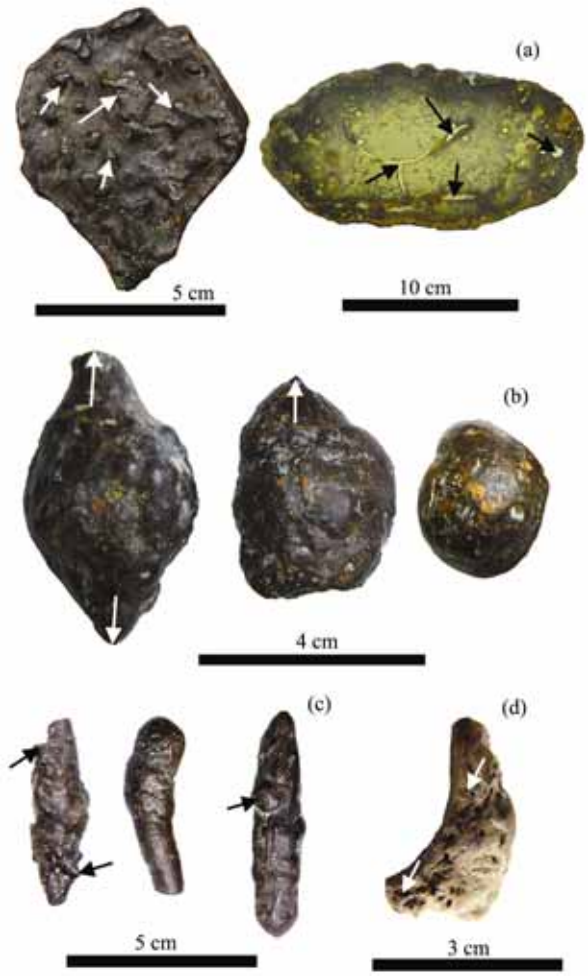


图 2 冷泉碳酸盐结核的类型和特征

(a) 角砾状结核, 表面有角砾状突起(白色箭头), 内部的孔洞和通道(黑色箭头)被正常海水沉积的碳酸盐充填; (b) 球状或椭球状结核, 有突出的一端或两端(白色箭头); (c) 烟囱状结核,表面具有瘤状突起(黑色箭头); (d) 具有蜂状孔洞的半固结结核(白色箭头), 已结晶了少量自生的白云石和菱铁矿

矿产资源国家重点实验室完成.

碳酸盐结核全岩的碳、氧同位素分析采用磷酸法. 由于结核内部的孔洞或通道充填了正常海水沉积的方解石及少量文石(图 2)(δ^{13}C 为−1.44‰~−1.76‰, δ^{18}O 为 0.37‰~1.92‰, n =2), 因此样品先在 25℃下与磷酸反应 20 min, 除去与冷泉流体无关的方解石/文石的 CO_2, 然后在 25℃水浴中恒温反应 72 h, 此部分为白云石/菱铁矿的 CO_2, 代表碳酸盐结核全岩的碳氧同位素组成. 测试仪器为 Thermo Finnigan 公司的 Delta-plus xp, 结果δ^{13}C 和δ^{18}O 值相对于 PDB 标准, 分析精度优于±0.01‰. 分析在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室完成.

碳酸盐结核碎开后, 选取新鲜面用电子扫描显微镜观察样品微结构, 并观察和统计了半固结结核表面的蜂状排溢孔. 扫描电子显微镜型号为 Quanta 400 型, 工作电压 20 kV, 工作距离 5~9 mm. 扫描观察在中国科学院广州地球化学研究所完成.

3 结果与讨论

3.1 矿物组成和结构特征

粉晶衍射分析表明, 结核全岩的碳酸盐矿物为白云石、菱铁矿和少量文石、方解石, 非碳酸盐矿物主要为针铁矿、石英和少量黏土矿物. 白云石的d(104)值在 2.8869~2.9115 Å(n = 15)之间, 也即从化学计量白云石d(104) (2.886 Å)变化到大于铁白云石的d(104)值(2.904 Å), 反映了Ca^{2+}被Mg^{2+}以及可能被Fe^{2+}, Mn^{2+}替代的量的变化. 含铁白云石的d(113)与d(104)峰高比值是 0.3, 而铁白云石的比值为 0.06[29]. 测定的白云石d(113)/d(104)为 0.26~0.43, 属于含铁白云石, 表明仅一部分Fe^{2+}进入到白云石的晶格中.

碳酸盐结核的矿物组成和含量与形状有关, 角砾状和球状、椭球状结核以含铁白云石和菱铁矿为主, 其中含铁白云石和菱铁矿含量为 66%~87% (n =10), 方解石和文石含量为 2%~12%, 针铁矿、石英、黏土矿物分别为 5%~15%, 3%~4%和小于 5%, 而烟囱状结核主要为菱铁矿和针铁矿, 此外为含铁白云石、方解石以及少量石英和黏土矿物. 不同形状结核的矿物组成和含量差异可能反映了它们形成于不同的成岩环境和不同的冷泉喷溢期.

尽管白云石是最常见的碳酸盐矿物之一, 但是关于其成因至今还是一个谜. 最近研究表明, 白云石形成受缺氧甲烷氧化(anaerobic methane oxidation, AMO)作用和甲烷生成作用控制[30]. 通过硫酸盐的还原作用, AMO过程增加了沉积物中HCO_3^{2-}的浓度, 有利于白云石的形成, 而甲烷生成作用增加了沉积物孔隙水中的CO_2 的活度, 抑制了白云石的沉淀[30], 但若强烈的微生物活动去除了孔隙水中硫酸盐且碱度增加时, 白云石就发生沉淀[31,32]. 菱铁矿形成的有利条件是硫化物分解非常缓慢而铁和HCO_3^-含量高的缺氧环境, 这种条件在甲烷生成域上部或气体水合物的赋存带中普遍存在. 虽然在大陆边缘甲烷生成域上部自生菱铁矿的形成很普遍, 但一般认为自生菱铁矿的形成与天然气水合物分解有关.

碳酸盐结核中的含铁白云石和菱铁矿为微晶结

构(图 3), 针铁矿呈离散状分布在含铁白云石和菱铁矿中, 这种自形微晶结构表明含铁白云石和菱铁矿均为自生成因,并同时结晶形成, 表现了冷泉碳酸盐矿物的典型结构. 方解石和文石充填在结核的孔洞和开放通道中(图 2), 是后期正常海水沉积的产物, 其形成与冷泉无关. 在薄片和扫描电镜下, 没有发现白云石替代方解石, 或菱铁矿替代方解石和白云石的现象, 表明含铁白云石和菱铁矿是直接从冷泉流体中沉淀出来的, 这与世界报道的与水合物相关的冷泉自生白云石和菱铁矿的特征和形成环境非常相似[17~19,33]. 因此, 微晶白云石和菱铁矿指示该海域可能存在以甲烷为主的天然气渗漏活动.

3.2 碳氧同位素组成

碳酸盐结核全岩含铁白云石/菱铁矿的碳同位素中等亏损, $\delta^{13}C$ 值为–18.24‰~–36.07‰, $\delta^{18}O$ 值为 0.42‰~2.76‰, 不同于东沙东北部海域碳酸盐结

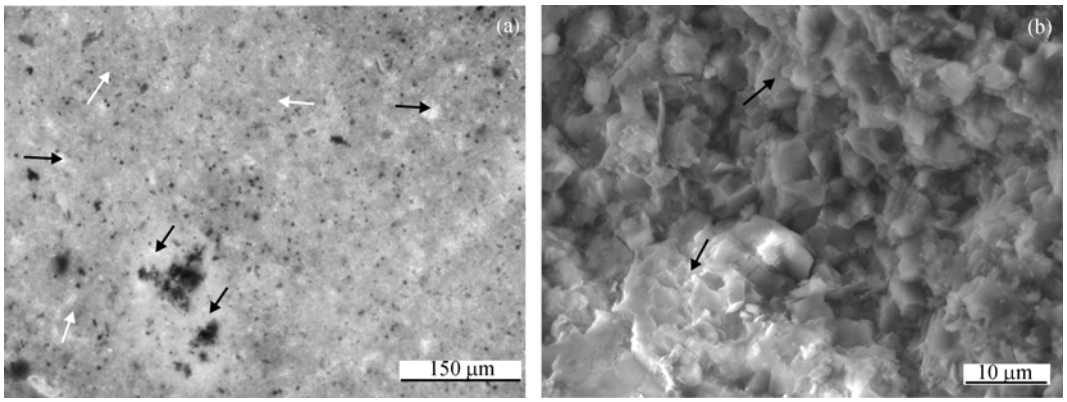


图 3 碳酸盐结核的微晶结构和矿物相

(a) 单偏光下(Olympus BX51)1-7 结核的微晶结构和矿物相. 紧密共生的灰白色(黑色箭头)和浅褐色(白色箭头)微晶分别是含铁白云石和菱铁矿, 离散状不透明微晶为针铁矿; (b) D-2 大块体结核破碎面的扫描显微镜下的微晶结构. 很难根据晶形区分出紧密共生的含铁白云石和菱铁矿微晶, 表明它们是同时形成的

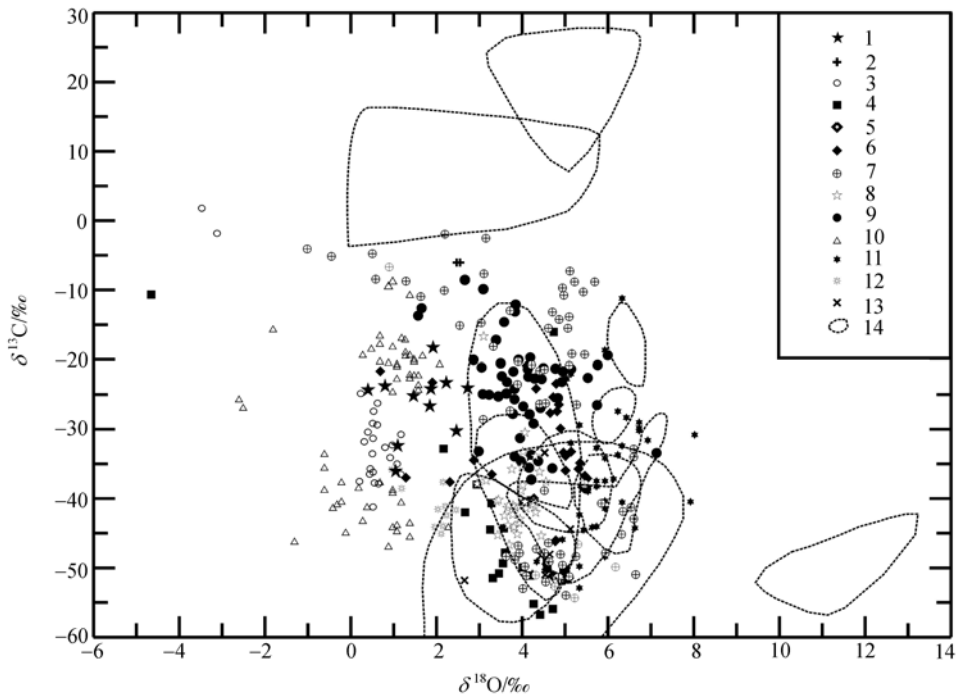


图 4 南海及世界其他与水合物相关的碳酸盐矿物碳氧同位素组成

1 本文, 2 1146 站位[8], 3 Black Sea[19], 4 台西南区[21], 5 台西南[23], 6 Gulf of Cadiz[33], 7 Black Ridge diapir[35], 8 Black Ridge diapir[36], 9 Mediterranean Sea[29],10 Black Sea[39], 11 Costa Rica margin[40], 12 Pakistan[41], 13 Okhotsk[42], 14 Hydrate Ridge[37]

壳、碳酸盐烟囱的同位素组成[21,23]，表明它们具有不同的碳来源．与冷泉流体有关的碳酸盐岩的同位素组成的变化范围很大，δ^{13}C为−5‰~−60‰，以负值为主，δ^{18}O为−2‰~7‰，以正值为主[13,18,29,34~44]．研究表明，生物成因气严重亏损 ^{13}C，δ^{13}C值为−40‰~−110‰，热解成因气δ^{13}C为−20‰~−60‰[45]，石油中烃类化合物的δ^{13}C值为−25‰~−35‰[17]，沉积有机碳δ^{13}C为−20‰，海水δ^{13}C为 0‰[35]．碳酸盐结核全岩的δ^{13}C值为−18.24‰~−36.07‰，大部分小于−20‰，显示了热解成因气、混合气或石油中烃类化合物的碳特征．由于石油冷泉沉积的碳酸盐岩δ^{13}C值主要为−25‰或更富，因为其形成时可能加入其他亏损少的碳源(如海水)，而碳酸盐结核的δ^{13}C值低至−36.07‰，表明结核的碳不是来源于石油中烃类化合物．在碳酸盐结核邻近海域，1998 年ODP184 航次 1146 站位沉积物的顶空气甲烷δ^{13}C值为−24‰~−37.8‰[8]、德国太阳号 1987 年SO-49 航次沉积物顶空气甲烷δ^{13}C值为−25.2‰~−37.1‰[46]，它们均来源于热解成因气或混合气．本文碳同位素结果与他们报道的基本一致，因此我们倾向认为碳酸盐结核的碳也来源于热解成因气或混合气．

生物成因气、热解成因气或混合气在有利的构造部位或沉积场所都能聚合成天然气水合物，与水合物有关的碳酸盐岩的碳、氧同位素组成分布具有比较宽的范围[13,18,29,34~44]．如图 4 所示，碳酸盐结核的碳、氧同位素组成位于与天然气水合物有关的碳酸盐岩的碳氧区域内(图 4)，且与Black Sea冷泉碳酸盐岩的非常相似，而在Black Sea已经采集到天然气水合物实物[19,39]．这说明碳酸盐结核成因与国外已获得天然气水合物海域的碳酸盐岩的相似，其可能形成于与天然气水合物分解排放甲烷有关的冷泉环境．结合珠江口盆地大于 230 m水深的海区即具有形成天然气水合物的地质条件[6]，以及在结核邻近海域发现的天然气水合物存在的识别标志，如东沙海域的地球物理BSRs、声波测井和地温资料[27,28]，ODP184 航次 1146 站位沉积物的孔隙水、顶空气和自生矿物(菱铁矿)的地球化学和碳氧同位素组成[8]，1144 站位相对较浅的硫酸盐还原带[47]等，推测碳酸盐结核的成岩环境与天然气水合物分解排放甲烷有关，因此结核的碳、氧同位组成是指示该海域存在甲烷冷泉的重要证据．

3.3 管状蠕虫遗迹和排溢孔洞

在较大的碳酸盐结核表面，分布有数量较多的管状蠕虫遗迹(图 5)．蠕虫个体一般长为 3~5 cm，最长达 8 cm，虫管为圆柱形，并呈弯曲状，直径为 1~3 mm．大部分虫管已被溶蚀和碳酸盐化(矿物成分为白云石)，但虫管结构清晰可见．少量管状蠕虫个体保存较完好，尚未发生碳酸盐化，推测其死亡时间可能不长．研究表明，天然气水合物分解向海底快速排放的

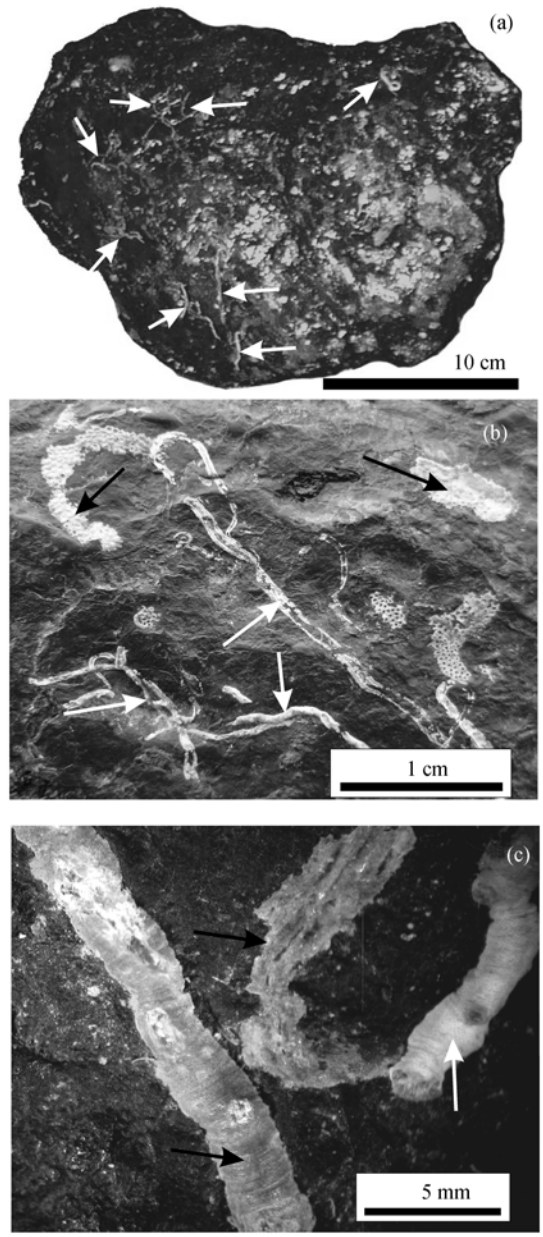


图 5 大块体碳酸盐结核及其表面管状蠕虫遗迹特征

(a) 分布有管状蠕虫(白色箭头)的大块体碳酸盐结核; (b)放大的结核表面的管状蠕虫遗迹，管状蠕虫遗迹(白色箭头)与甲烷冷泉有关,而苔藓遗迹? (黑色箭头)可能与冷泉无关; (c) 溶蚀虫管(黑色箭头)大部分已经碳酸盐化，但虫管仍然清晰，保存完好的虫管(白色箭头)，表明其死亡时间不长

甲烷，在甲烷氧化古菌和硫酸盐还原菌引起的缺氧氧化作用的沉积环境中停滞下来，常形成以化能自养细菌为食物的管状蠕虫以及双壳类生物群落，因此管状蠕虫是冷泉流体存在的重要标志之一．对照国外与天然气水合物有关的海底管状蠕虫的形态特征及其生态环境[13,29,48~50]，推测结核表面管状蠕虫及其生活环境与冷泉流体的存在有关，因此管状蠕虫遗迹是该海域存在天然气渗漏活动的另一重要证据．

半固结碳酸盐结核的表面一般分布有蜂状孔洞(图 6)，大部分孔洞贯穿结核．孔洞以圆柱形为主，分布不均匀．用扫描电子显微镜对蜂状孔洞进行观察，发现大部分孔洞较平直且中空，在大的孔洞中，分布有较小的孔洞．对孔洞的测量和统计表明，孔洞直径最大 982 μm，最小 37 μm，一般为 200~600 μm (图 6)，明显比蠕虫虫管直径小(1000~3000 μm)，这表明这些蜂状孔洞不是蠕虫等生物活动造成的，可能是海底流体的排溢孔．由于排溢孔未被碳酸盐或沉积物(如黏土<2 μm)充填以及部分蠕虫管状尚未碳酸盐化,暗示该海域存在仍在喷溢的冷泉流体，孔径以 200~600 μm 为主，为微渗漏体系．因此，碳酸盐结核区海底可能存在浅埋藏的天然气水合物．

4 结论

东沙群岛海域是南海北部天然气水合物发育的有利区域．本文对新发现的冷泉碳酸盐结核进行了研究，获得以下认识:

(ⅰ) 碳酸盐结核分为块状，球状、椭球状和烟囱状，主要碳酸盐矿物为含铁白云石、菱铁矿和少量文石、方解石，少量非碳酸盐矿物为针铁矿、石英和黏土矿物．含铁白云石和菱铁矿呈微晶结构，是直接从

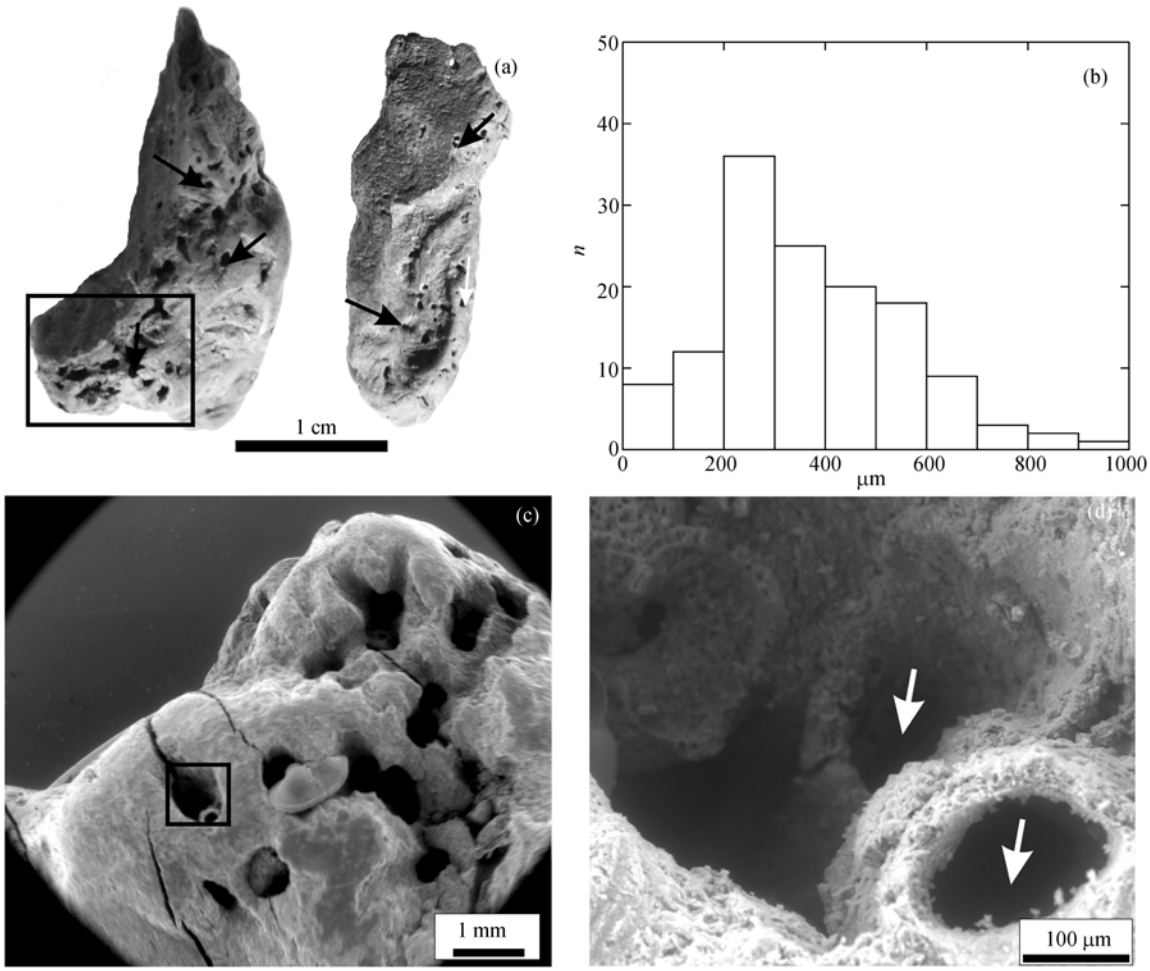


图 6 半固结结核及其蜂状喷溢孔特征

(a) 分布有蜂状喷溢孔(黑色箭头)的半固结结核形状, (b) 喷溢孔直径直方图，孔经为 37~982 μm; (c)为(a)中黑方框的蜂状喷溢孔特征，孔口处为有孔虫壳体(白色箭头); (d) 为(c)中黑方框放大的喷溢孔中的小喷溢孔(白色箭头)，管壁平直，未被充填碳酸盐或黏土

冷泉流体中沉淀出来的.

(ii) 含铁白云石/菱铁矿的碳同位素中等亏损, $\delta^{13}C$ 值为–18.24‰~–36.07‰, $\delta^{18}O$ 值为 0.42‰~2.76‰, 是指示碳酸盐结核区海底存在天然气渗漏活动的重要证据.

(iii) 在结核表面分布有数量较多的管状蠕虫遗迹, 半固结结核表面的蜂状排溢孔可能是天然气渗漏的通道, 孔径以 200~600 μm 为主,为微渗漏系统.

致谢 感谢审稿人陈多福研究员和蒋干清教授提出的中肯意见和修改建议, 对参加中国科学院南海海洋研究所 2005 年 9 月南海北部海洋观测开放航次科学考察队全体队员, 以及本文研究过程中与中国地质科学院矿产资源研究所吴必豪研究员, 中国科学院广州天然气水合物研究中心樊栓狮和宋之光研究员进行了有益探讨, 在此一并深表谢意. 本工作受国家自然科学基金项目(批准号: 40406011)、中国科学院知识创新项目(批准号:KZCX3-SW-224, KZCX3-SW-220)、国家 863 计划青年基金项目(批准号: 2004AA616090)和中国科学院南海海洋研究所创新领域前沿项目(批准号: lyqy200312)联合资助.

参 考 文 献

1 Chi W C, Reed D L, Liu C S, et al. Distribution of the bottom-simulating reflector in the offshore Taiwan collision zone. TAO, 1998, 9: 779—794
2 Chow J, Lee J S, Sun R, et al. Characteristics of the bottom simulating reflectors near mud diapirs: offshore southwestern Taiwan. Geo-mar Lett, 2000, 20: 3—9[DOI]
3 Chow J, Lee J S, Liu C S, et al. A submarine canyon as the cause of a mud volcano-Liuchieuyu Island in Taiwan. Mar Geol, 2001, 176: 55—63[DOI]
4 McDonnell S L, Max M D, Cherkis N Z, et al. Tectono- sedimentary controls on the likelihood of gas hydrate occurrencenear Taiwan. Mar Pet Geol, 2000, 17: 929—936[DOI]
5 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. 现代地质, 2005, 19(1): 45—54
6 陈多福, 姚伯初, 赵振华, 等. 珠江口和琼东南盆地天然气水合物形成和稳定分布的地球化学边界条件及其分布区. 海洋地质与第四纪地质, 2001, 21(4): 73—78
7 张光学, 黄永样, 祝有海, 等. 南海天然气水合物的成矿远景. 海洋地质与第四纪地质, 2002, 22(1): 75—81
8 Zhu Y H, Huang Y Y, Matsumoto R, et al. Geochemical and stable isotopic compositions of pore fluids and authigenic siderite concretions from site 1146, ODP Leg 184: implication for gas hydrate. In: Prell W L, Wang P, Rea D K, Clemans S C, eds. Proceedings of the ODP, Scientific Results, 2002, 184: 1—15
9 吴必豪, 张光学, 祝有海, 等. 中国近海天然气水合物的研究进. 地学前缘, 2003, 10(1): 177—189
10 Guo T M, Wu B H, Zhu Y H, et al. A review on the gas hydrate research in China. J pet sci Eng, 2004, 41: 11—20[DOI]
11 Wu S G, Zhang G X, Huang Y Y, et al. Gas hydrate occurrence on the continental slope of the northern South China Sea. Mar Pet Geol, 2005: 22(3): 403—412[DOI]
12 Milkov A V, Sassen R. Economic geology of offshore gas hydrate accumulations and provinces. Mar Pet Geol, 2002, 19: 1—11[DOI]
13 Rassen R, Roberts H H, Carney R, et al. Free hydrocarbon gas, gas hydrate, and authigenic minerals in chemosynthetic communities of the northern Gulf of Mexico continental slope: relation to microbial processes. Chem Geol, 2004, 205: 195—217[DOI]
14 Chen D F, Cathles L M, Sassen R, et al. The chemical signatures of variable gas venting at hydrate sites. Mar Pet Geol, 2004, 21 (3): 317—326[DOI]
15 Chen D F, Cathles L M. A kinetic model for the pattern and amounts of hydrate precipitated from a gas steam: Application to the Bush Hill Vent Site, Green Canyon Block 185, Gulf of Mexico. J Geoph Res, 2003, 108(B1): EPM 7-1 -EPM 7-14
16 陈多福, 苏正, 冯东, 等. 海底天然气渗漏系统水合物成藏过程及控制因素. 热带海洋学报, 2005, 24(3): 1—9
17 Roberts H H, Aharon P. Hydrocarbon-derived carbonate buildups of the northern Gulf of Mexico continental slope: a review of submersible investigations. Geo-mar Lett, 1994, 14: l35—l48
18 Peckmann J, Walliser O H, Riegel W, et a1. Signatures of hydrocarbon venting in a Middle Devonian carbonate mound(Hallard Mound)at the Hamar Laghdad(Antiatlas Morocco). Facies, l999, 40: 281—296
19 Peckmann J, Reimer A, Luth U, el a1.Methane-derived carbonates and authigenic pyrite from the northwestern Black Sea. Mar Geol, 2001, 177: 129—150[DOI]
20 黄永样, Erwin S, 吴能友. 东沙海域东北天然气水合物存在的地质背景与证据. 海峡两岸天然气水合物学术研讨会论文集. 台湾台南, 2005 年 1 月 17—18 日: 3—4
21 陆红峰, 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, 12(3): 268—276
22 Han X Q, Suess E, Huang Y Y, et al. Jiulong methane reef: First direct evidence of methane seepage in the South China Sea. Geophysical Research Abstracts, 2005, 7: 4055
23 Chen D F, Huang Y Y, Yuan X L, 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 Pet Geol, 2005, 22: 613—621[DOI]
24 吴时国, 刘展, 王万银, 等. 东沙群岛海区晚新生代构造特征及其对弧-陆碰撞的响应.海洋与湖沼, 2004, 35(6): 481—490
25 孙春岩, 牛滨华, 王宏语, 等. 西沙海槽研究区天然气水合物地球化学勘探及成藏. 地学前缘, 2005, 12(1): 243—251

26 Milkov A V. Global estimates of hydrate-bound gas in marine sediments: how much is really out there? Earth-sci Rev, 2004, 66(3-4): 183—197[DOI]

27 姚伯初. 南海北部陆缘天然气水合物初探. 海洋地质与第四纪地质, 1998, 18(4): 11—18

28 宋海斌, 耿建华, Wang H K, 等. 南海北部东沙海域天然气水合物的初步研究. 地球物理学报, 2001, 44(5): 687—695

29 Aloisi G, Pierre C, Rouchy J M. Methane-related authigenic carbonates of eastern Mediterranean Sea mud volcanoes and their possible relation to gas hydrate destabilisation . Earth Planet Sci Lett, 2000, 184: 321—338

30 Moore T S, Murray R W, Kurtz A C, et al. Anaerobic methane oxidation and the formation of dolomite Earth Planet Sci Lett, 2004, 229: 141—154[DOI]

31 Baker P A, Kastner M. Constraints on the formation of sedimentary dolomite. Science 1981, 213: 214—216

32 Cavagna S, Clari P, Martire L. The role of bacteria in the formation of cold seep carbonates: geological evidence from Monfer rato(Tertiary, NW Italy). Sedim Geol, 1999, l26: 253—270[DOI]

33 Díaz-del-Río V, Somoza L, Martínez-Frias J, et al. Vast fields of hydrocarbon-derived carbonate chimneys related to the accretionary wedge/olistostrome of the Gulf of Cádiz. Mar Geol, 2003, 195: 177—200[DOI]

34 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(7): 647—650[DOI]

35 Stakes D S, Orange D, Paduan J B, et al. Cold-seeps and authigenic carbonate formation in Monterey Bay, California. Mar Geol, 1999, 159: 93—109

36 Naehr T H, Rodriguez N M, Bohrmann G, et al. Methane-derived authigenic carbonates associated with gas hydrate decomposition and fluid venting above the Blake Ridge Diapir. In: Paull C K, Matsumoto R, Wallace P J, Dillon W P, eds. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 164v, 2000: 285—300

37 Greinert J, Bohrmann G, Suess E. Gas Hydrate-Associated Carbonates and Methane-Venting at Hydrate Ridge: Classification, Distribution, and Origin of Authigenic Lithologies. In: Paull C K, Dillon P W, eds. Natural Gas Hydrates: Occurrence, Distribution, and Detection. Geophy Monogr, 2001, 124: 99—113

38 Cane C, Prol-Ledesma R M ,Melgarejo J C. Methane-related carbonates formed at submarine hydrothermal springs: a new setting for microbially-derived carbonates? Mar Geol, 2003, 199: 245—261[DOI]

39 Mazzini A, Ivanov M K Parnell J, et al. Methane-related authigenic carbonates from the Black Sea: geochemical characterisation and relation to seeping fluids. Mar Geol, 2004,212: 153—181[DOI]

40 Han X, Suess E, Sahling H, et al. Fluid venting activity on the Costa Rica margin:new results from authigenic carbonates. International Journal of Earth Sciences, 2004, 93: 596—611

41 Rad U V, RÖsch H, Berner U, et al. Authigenic carbonates derived from oxidized methane vented from the Makran accretionary prism off Pakistan. Mar Geol, 1996, 136: 55—77[DOI]

42 Esikov A D, Pashkina V I. A study of the process of joint formation of methane gas –hydrate and authigenic carbonates in bottom sediments in the sea of Okhotsk. Nat Geophys , 1990, 4(1): 135—141

43 Peckmann J, Thiel V. Carbon cycling at ancient methane–seeps. Chem Geol, 2004, 205: 443—467[DOI]

44 Jiang G Q, Kennedy M J, Christie-Blick N. Stable isotopic evidence for methane seeps in Neoproterozoic postglacial cap carbonates.Nature, 2003, 426: 822—826[DOI]

45 Pierre C, Rouchy J M. Isotopic compositions of diagenetic dolomites in the Tortonian marls of the western Mediterranean margins: evidence of past gas hydrate formation and dissociation. Chem Geol, 2004, 205: 469—484[DOI]

46 Berner U, Faber E. Hydrocarbon gases in surface sediments of the South China Sea. In: Jin X L, Kudrass H R, Pautot G. Marine Geology and Geolophysics of the South China Sea. Beijing: China Ocean Press, 1990, 199—211

47 Wang P, Prell W L, Blum P, et al. Proc ODP, Init Repts, 184 [CD-ROM]. Available from: Ocean Drilling Program, Texas A&M University, College Station TX 77845-9547, USA, 2000

48 Van Dovera C L, Aharon P, Bernhard J M, et al. Doerries Blake Ridge methane seeps: characterization of a soft-sediment, chemosynthetically based ecosystem. Deep-sea Res, I 50, 2003: 281—300

49 Majima R, Nobuhara T, Kitazaki T. Review of fossil chemosynthetic assemblages in Japan. Palaeogeogr palaeoclimatol palaeoecol, 2005, 227: 86—123[DOI]

50 Peckmann J, Little C T S, Gill F. Worm tube fossils from the Hollard Mound hydrocarbon-seep deposit, Middle Devonian, Morocco: Palaeozoic seep-related vestimentiferans? Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol, 2005, 227: 242—257[DOI]

(2006-01-19 收稿, 2006-04-04 接受)