

南海北部冷泉碳酸盐岩的矿物、岩石及地球化学研究进展*

佟宏鹏^{1,3}, 冯东², 陈多福^{1,2}

1. 中国科学院广州地球化学研究所边缘海地质重点实验室, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院南海海洋研究所边缘海地质重点实验室, 广东 广州 510301; 3. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要: 南海北部陆坡海底冷泉碳酸盐岩广泛发育, 已从 30 个站位采集到冷泉碳酸盐岩。南海北部冷泉碳酸盐岩呈结壳状、结核状、烟囱状、角砾状、块状等, 主要自生矿物有文石和方解石, 部分站位样品有白云石和铁白云石及少量菱铁矿。冷泉碳酸盐岩具有较轻的碳同位素组成特征, 西沙海槽海域、神狐海域、东沙西南海域、东沙东北海域和台西南海域碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 分别为 -29.6‰ — -13.3‰ (平均 -21.0‰), -40.4‰ — -38.7‰ (平均 -39.8‰), -36.1‰ — -18.2‰ (平均 -26.8‰), -61.4‰ — -32.8‰ (平均 -49.3‰)和 -57.6‰ — -35.7‰ (平均 -48.3‰), 显示了较大的变化范围, 反映了复杂的碳源。冷泉碳酸盐岩的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 为 0.4‰ — 7.5‰ , 同样显示了较大的变化范围, 反映可能与富集 ^{18}O 的地层水和/或天然气水合物分解水有关。神狐海域及东沙东北部九龙甲烷礁海域冷泉碳酸盐岩的稀土元素页岩标准化配分模式既具有 Ce 正异常, 同时也有 Ce 负异常特征, 说明冷泉碳酸盐岩形成过程中可能存在氧化还原条件的变化。南海北部陆坡不同海域, 甚至同一站位的冷泉碳酸盐岩均表现出不同的矿物、同位素及元素组成特征, 可能反映了冷泉渗漏流体和天然气水合物稳定状态的差异。

关键词: 冷泉碳酸盐岩; 岩石学; 碳、氧同位素; 稀土元素; 南海北部

中图分类号: P736.3 文献标识码: A 文章编号: 1009-5470(2012)05-0045-12

Progresses on petrology, mineralogy and geochemistry of cold seep carbonates in the northern South China Sea

TONG Hong-peng^{1,3}, FENG Dong², CHEN Duo-fu^{1,2}

1. Key Laboratory of Marginal Sea Geology, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. Key Laboratory of Marginal Sea Geology, South China Sea Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510301, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Cold seep carbonates are known to be commonly developed in the northern South China Sea. Authigenic carbonate samples were collected from thirty sites in the region. These carbonates consist of concretions, nodules, chimneys, fragments or massive blocks. Mineralogically, the carbonates are dominated by aragonite and Mg calcite. However, a certain amount of dolomites are present in some samples. The carbon isotopic compositions ($\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$) of the carbonates range from -29.6‰ to -13.3‰ in the Xisha samples, from -40.4‰ to -38.7‰ in the Shenhu samples, from -36.1‰ to -18.2‰ in the southwestern Dongsha samples, from -61.4‰ to -32.8‰ in the northeastern Dongsha samples, and from -57.6‰ to -35.7‰ in the southwestern Taiwan samples. The variable $\delta^{13}\text{C}$ values indicate complex carbon sources that include ^{13}C -depleted biogenic and thermogenic methane. A similarly large variability in $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ values (0.4‰ to 7.5‰) demonstrates ^{18}O -enriched fluids possibly associated with dissociation of locally abundant gas hydrate. The shale-normalized REE (rare earth element) patterns of the carbonates from Jiulong methane reef in northeastern Dongsha and from Shenhu show both

收稿日期: 2011-08-11; 修订日期: 2011-09-22。林强编辑

基金项目: 国家自然科学基金(91028012, 91228206); GIGCAS 135 项目 (Y234021001); 广东省科技计划项目(2011A080403021)

作者简介: 佟宏鹏(1985—), 女, 辽宁省锦州市人, 博士研究生, 主要从事冷泉碳酸盐岩研究。E-mail: tonghongpeng@gig.ac.cn

通信作者: 陈多福, E-mail: cdf@gig.ac.cn

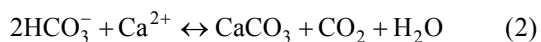
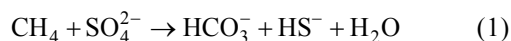
*完成该文得到了众多南海冷泉碳酸盐岩研究者的帮助; 十分感谢两位审稿人提出的宝贵意见。

positive and negative Cerium anomalies, suggesting that the redox conditions changed significantly. Samples from different regions and from the same sites show variations in mineralogical, isotopic and elemental features, indicating that different regions, even the same sites, developed various seep fluids and gas hydrate stability.

Key words: Seep carbonate; petrology; carbon and oxygen isotope; rare earth element; northern South China Sea

冷泉是继洋中脊热液之后的又一个盆地流体沉积新领域,它是海底沉积界面之下的低温流体以喷涌和渗漏方式注入盆地形成的,并伴随产生一系列物理、化学和生物作用^[1-3]。自1984年Paul等^[4]报道在美国墨西哥湾佛罗里达水深3200m的陡斜坡发现全球首个冷泉及1985年Suess等^[5]在美国俄勒冈州首次发现与冷泉有关的自生碳酸盐岩和化学能生物群落以来,已在全球范围内众多大陆边缘发现了冷泉及冷泉碳酸盐岩,如卡斯卡底亚俯冲带、日本南海海槽、秘鲁海沟、南巴巴多斯岛增生楔、哥斯达黎加边缘海、东阿留申俯冲带、魔兰克增生楔、中班达岛弧和地中海海脊、新西兰大陆边缘、中国南海等^[6-12]。

冷泉渗漏流体以水和烃类(一般以甲烷为主,也有原油^[13]等)为主,一部分渗漏的甲烷在海底水合物稳定带中与水分子结合形成天然气水合物,还有部分甲烷在海底附近通过甲烷厌氧氧化作用(anaerobic oxidation of methane, AOM)氧化成重碳酸根离子(HCO_3^-),增加了环境碱度(公式1),从而有利于自生碳酸盐沉淀(公式2)^[14-16]。



甲烷厌氧氧化反应为底栖化学能自养生物群落提供了能量,常见的生物类型包括双壳类、管状蠕虫类及细菌席等^[14-15]。

冷泉碳酸盐岩是全球大陆边缘广泛分布的一种地质体,是海底冷泉天然气渗漏系统重要的地质产物之一。较多的地质观察结果显示冷泉碳酸盐岩通常可与天然气水合物伴生,并对天然气水合物具有指示作用^[17-19]。冷泉渗漏常发生在海平面相对较低的时期,因此冷泉碳酸盐岩在某种程度上可以记录海平面变化^[20-22]。作为氧化甲烷的产物,冷泉碳酸盐岩还与全球甲烷循环及碳循环有关。因此目前全球地质学家对冷泉碳酸盐岩的研究及关注越来越多。

冷泉碳酸盐岩主要以丘、结核、硬底、烟囱、胶结物及小脉等形态产出,常见文石、方解石及白云石自生碳酸盐矿物,黄铁矿和重晶石也是冷泉碳

酸盐岩中常见自生矿物,它们主要与流体来源(流体中阴阳离子类型及浓度)和氧化还原环境有关^[16,23]。由于冷泉碳酸盐岩主要是由冷泉渗漏甲烷等碳氢化合物经微生物氧化而形成,因此常具有极负的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,并且可以用来指示冷泉流体的来源特征。冷泉碳酸盐岩沉淀的冷泉环境一般温度较低,不同矿物与流体之间没有发生明显的氧同位素分馏效应,所以冷泉碳酸盐岩的氧同位素大多代表了冷泉流体的氧同位素信息。

由于冷泉碳酸盐岩是甲烷等碳氢化合物缺氧氧化的产物,因此传统认为应该形成于还原环境。但最近的研究表明,冷泉碳酸盐岩稀土元素标准化配分模式的Ce异常特征不仅指示了Ce正异常或无异常的缺氧环境,同时也存在Ce负异常的氧化环境,推测冷泉碳酸盐岩形成过程中也可能存在短暂的有氧环境^[24-29]。

冷泉碳酸盐岩形成过程中与氧化甲烷作用有关的微生物包括甲烷氧化古菌和硫酸盐还原细菌。目前已确认的甲烷厌氧氧化古菌有ANME-1, ANME-2和ANME-3,硫酸盐还原细菌有*Desulfosarcina*和*Desulfobulbus*菌群^[30-33],另外冷泉及水合物环境常发育*Methanosarcina*、MCG (Miscellaneous Crenarchaeotic Group)及DSAG (Deep Sea Archaeal Group)等^[34-35]古菌类群。这些微生物具有丝状体、圆柱杆状、球形、椭球状、扁豆状等结构,并且可能被石化保存在冷泉碳酸盐岩中,成为指示微生物作用的重要证据之一^[36-38]。这些特殊的微生物在其生命活动过程中会产生一些特殊的生物标志化合物,记载原始微生物分子结构信息。甲烷厌氧氧化古菌的生物标志物主要有类异戊甘油醚、古醇和羟基古醇、 C_{20} 和 C_{25} 不规则尾尾相连的类异戊二烯烃(Crocetane、PMI和PMI Δ 等)及甘油二烷基甘油四醚等^[30-33]。硫酸盐还原细菌代表性的生物标志物包括脂肪酸甘油醚、非类异戊二烯单/双环甘油醚^[30,39]。由于甲烷微生物氧化过程中存在强烈的碳同位素分馏,这些生物标志物常具有比甲烷碳源更负的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,一般低于-50‰。因此,这些具极轻碳同位素组成的特殊生物标志物可以用来指示甲烷微生物氧化作用。

我国南海北部陆坡冷泉碳酸盐岩的研究始于 20 世纪 90 年代末广州海洋地质调查局对南海的天然水合物调查。经过多年的地球物理、化学等调查和研究,在南海北部发现了多处天然气水合物异常区^[40-42],同时在西沙海槽海域、神狐海域、东沙西南海域、东沙东北海域以及台西南等海域的 30 个站位采集到了冷泉碳酸盐岩(图 1 和表 1)。尽管已经对这些冷泉碳酸盐岩开展了岩石

学、矿物学以及地球化学研究,但是缺乏对南海冷泉活动的整体认识。本文对文献报道的南海北部冷泉碳酸盐岩的岩石、矿物和地球化学等资料进行综合分析发现,南海北部陆坡在不同的海域,甚至同一站位的冷泉碳酸盐岩均表现出不同的矿物、同位素及元素组成特征,可能反映了冷泉渗流流体、天然气水合物稳定状态和化学能自养生物群落的差异。

表 1 南海北部冷泉碳酸盐岩采样信息

Tab. 1 Data set of seep carbonate samples from the northern South China Sea

编号	分布海域	原站位名	采样航次*	纬度/N	经度/E	水深/m	取样方式	资料来源
1	西沙海槽	W5-f	SY3-2005	18°12'49"	111°29'52"	1808	抓斗	陈忠等 ^[43]
2	神狐	HS-4aDG	HY4-2004	20°48"	114°51'28"	400—328	拖网	本文
3	神狐	HS-4DG	HY4-2004	20°1'29"	114°51'36"	350—380	拖网	本文
4	东沙西南	F01	DY1-2006	20°37'13"	116°21'32"	477	电视抓斗	杨克红等 ^[44]
5	东沙西南	E105-1	SY3-2005	20°37'15"	116°21'33"	470	抓斗	陈忠等 ^[45-46]
6	东沙西南	E105-2	SY3-2005	20°36'59"	116°21'59"	472	抓斗	陈忠等 ^[45-46]
7	东沙东北	HD-83	HY4-2002	21°13'45"	119°29'7"	3310	重力活塞	苏新等 ^[47]
8	东沙东北	TVG7	SO-177	22°2'50"	118°46'33"	768	电视抓斗	Han 等 ^[36]
9	东沙东北	TVG9	SO-177	22°2'51"	118°46'33"	771	电视抓斗	Han 等 ^[36]
10	东沙东北	TVG8	SO-177	22°2'51"	118°46'33"	769	电视抓斗	Han 等 ^[36]
11	东沙东北	TVG6	SO-177	22°2'51"	118°46'35"	769	电视抓斗	Han 等 ^[36]
12	东沙东北	TVG11	SO-177	22°2'52"	118°46'31"	769	电视抓斗	Han 等 ^[36]
13	东沙东北	TVG14	SO-177	22°8'38"	118°43'24"	533	电视抓斗	Han 等 ^[36]
14	东沙东北	TVG13	SO-177	22°8'32"	118°43'27"	555	电视抓斗	Han 等 ^[36]
15	东沙东北	S04	DY1-2006	22°8'27"	118°44'6"	638	电视抓斗	杨克红等 ^[44]
16	东沙东北	S03	DY1-2006	22°8'27"	118°44'9"	655	电视抓斗	杨克红等 ^[44]
17	东沙东北	TVG3	SO-177	22°8'57"	118°52'20"	473	电视抓斗	Han 等 ^[36]
18	东沙东北	TVG1	SO-177	22°9'4"	118°52'20"	498	电视抓斗	Han 等 ^[36]
19	东沙东北	TVG2	SO-177	22°8'56"	118°52'22"	484	电视抓斗	Han 等 ^[36]
20	东沙东北	ROV-G	TW2007	22°8'54"	118°52'21"	490	抓斗	Lin 等 ^[48]
21	东沙东北	HD-3	HY4-2002	22°7'	118°54'	<1000	拖网	陈多福等 ^[37] , Chen 等 ^[38]
22	东沙东北	HD-2	HY4-2002	22°	118°55'18"	783—840	拖网	陈多福等 ^[37] , Chen 等 ^[38]
23	东沙东北	HD-76	HY4-2002	22°7'30"	118°1'10"	200	拖网	本文
24	东沙东北	HD-314DG	HY4-2004	22°16'49"	119°14'43"	415—360	拖网	本文
25	东沙东北	ROV-F	TW2007	22°6'53"	119°7'14"	1168	抓斗	Lin 等 ^[48]
26	台西南	G14	—	22°18'41"	119°58'43"	1052	箱式	Huang 等 ^[49]
27	台西南	GH-16(T6)	—	22°6'41"	119°59'7"	1019	活塞	Huang 等 ^[49]
28	台西南	GH-21(T8)	—	22°4'29"	119°58'45"	930	活塞	Huang 等 ^[49]
29	台西南	MD052911	—	22°15'37"	119°51'5"	1076	重力活塞	Huang 等 ^[49]
30	台西南	108G	—	22°9'3"	120°16'52"	772	重力	Huang 等 ^[49]

注:*HY4-2002 和 HY4-2004 分别为“海洋四号”的 2002 年水合物调查航次、2004 年 5—6 月水合物调查第一航段;SY3-2005 为 2005 年 9 月“实验三号”的南海北部海洋观测开放航次;DY1-2006 为 2006 年 8—9 月“大洋一号”的环境调查航次;SO-177 代表“太阳号”2004 年 6—7 月 177 航次;TW2007 代表 2007 年 3 月台湾—日本合作冷泉调查航次。

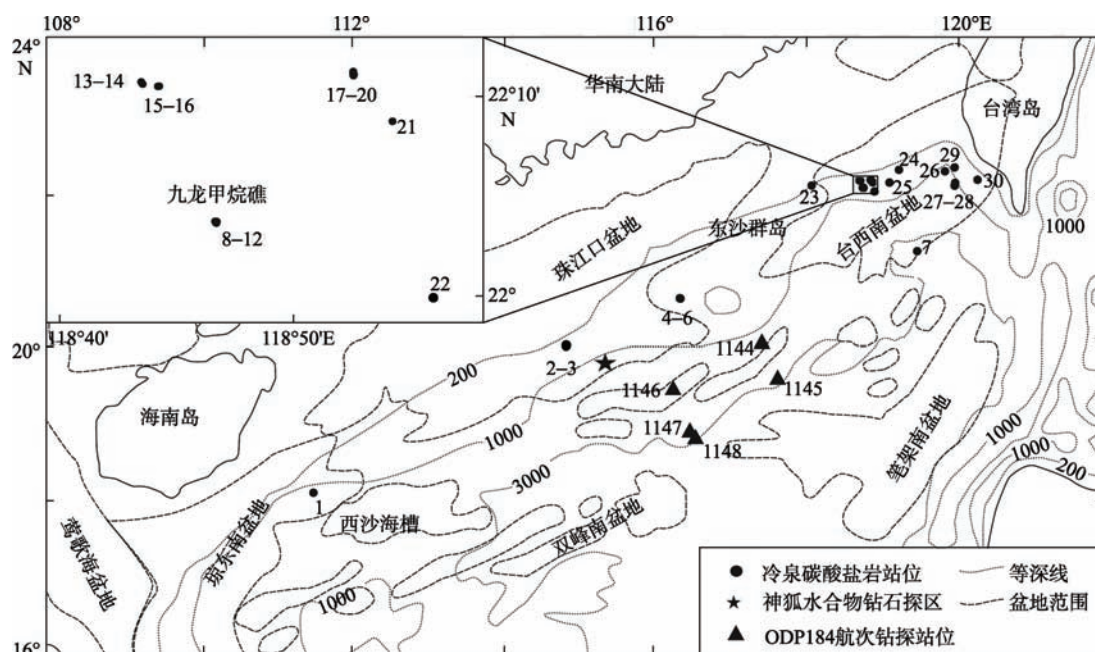


图1 南海北部冷泉碳酸盐岩采样站位分布

冷泉碳酸盐岩分布区自西南向东北依次为西沙海槽海域(编号1)、神狐海域(编号2—3)、东沙西南海域(编号4—6)、东沙东北海域(编号7—25)、台西南海域(编号26—30);图中站位为本文的编号。(文献详见表1)

Fig. 1 Distribution of seep carbonate samples from the northern South China Sea

1 冷泉碳酸盐岩特征

1.1 西沙海槽海域

目前在西沙海槽海域仅1个站位(图1和表1)发现了冷泉作用相关的自生碳酸盐岩^[43]。在1号站位采集的冷泉碳酸盐岩呈浅灰色或灰黑色多孔的不规则结核状,个体小于3cm(图2a),扫描电镜下可见层状结构和孔洞,自生矿物主要为文石和重晶石,显微镜下可见文石晶体呈针状或网格状结构,重晶石呈矮柱状零星分布^[43]。冷泉碳酸盐岩样品的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值为 -29.6‰ — -13.3‰ , $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 值为 2.3‰ — 3.7‰ (表2,图3),以热解成因气为主要来源,可能结合了少量海水溶解碳^[43]。

1.2 神狐海域

2007年通过钻探在神狐海域水深超过1000米的三个钻位采集到了天然气水合物(图1)^[50]。采集到冷泉碳酸盐岩的2和3号站位邻近水合物钻探区(图1,表1)^[51-53]。冷泉碳酸盐岩以灰色烟囱状、锥柱状或富含生物屑的块状产出,烟囱体直径数厘米到数十厘米不等,部分样品显示不同期次形成的圈层结构及未完全充填的通道(图2b、c)^[51-53]。烟囱状结构反映该区曾经发生过持续的富烃类流体的释放活动。自生矿物主要为铁白云石、高镁方解石、文石,及少量菱铁矿^[51]。

冷泉碳酸盐岩样品的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值为 -40.4‰ — -38.7‰ ;略微富集 ^{18}O ($\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 值为 3.8‰ — 4.3‰),表明可能存在天然气水合物分解^[52]。碳酸盐相的总稀土元素含量低(9.86×10^{-6} — 20.50×10^{-6}),澳大利亚后太古代页岩标准化配分模式具有轻微的轻稀土富集,多数样品表现出Ce正异常,反映了还原的冷泉环境;两个样品表现为明显Ce负异常,Ge等^[51]认为这种Ce负异常可能是由于碳酸盐岩沉淀的渗滤流体受到了海水的混染或沉积物的影响造成的。但全球许多地区的冷泉碳酸盐岩的稀土元素研究结果显示,这种Ce负异常更可能反映冷泉碳酸盐岩形成过程中曾发育氧化环境^[24-29]。

葛璐等^[54]在神狐海域烟囱状冷泉碳酸盐岩样品中发现了代表AOM的特殊生物标志化合物(含双植烷链的甘油醚、非类异戊二烯结构的二甲基甘油醚和单环二植基甘油二醚),这些化合物具有强烈亏损的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ (-115‰ — -104‰),充分表明其甲烷来源。

1.3 东沙西南海域

东沙西南海域4—6号站位(图1,表1)采集的冷泉碳酸盐岩呈角砾状、球状、椭球状、烟囱状、胶结块状以及结核状等,大小一般为3—8cm,最大可达22cm,最小约为0.5cm,表面多孔,偶见环带构造(图2d、e)。自生矿物由含铁白云石和菱铁矿及少

量文石和方解石组成^[55]。扫描电子显微镜下显示具有微孔结构，碳酸盐矿物呈纤维状、云彩状等紧密排列，进一步放大结果显示这些碳酸盐矿物由更小

的颗粒组成^[56]。冷泉碳酸盐岩样品的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值为 -36.1‰ — -18.2‰ ， $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 值为 0.4‰ — 3.6‰ (表 2, 图 3), 表明碳酸盐岩的碳主要来自热成因气^[55-56]。



图 2 南海北部冷泉碳酸盐岩形貌特征

a. 西沙海槽海域不规则状冷泉碳酸盐岩，棱角突出尖利，表面分布大小不等的规则状孔洞(箭头指示)^[43]; b. 富含生物屑的块状碳酸盐岩; c. 具内外多层结构(箭头指示)的烟囱状碳酸盐岩，b—c 样品采自神狐海域; d—e. 东沙西南海域冷泉碳酸盐岩呈椭球状、结核状，具有多孔状表面及环带构造(箭头指示)特征^[55-56]; f. 不规则结壳状碳酸盐岩，具有棕褐色 Fe-Mn 表皮; g. 板状碳酸盐岩，具有大量毫米级孔洞，壳质孔洞壁可能来自于管状蠕虫; h. 化学礁灰岩碎块，含有胶结的生物壳碎片和文石孔洞衬里，开放式孔洞中充填有未固结沉积物; i. 角砾状碳酸盐岩，基质高度角砾化并被胶结，文石充填网状裂隙，f—i 样品采自九龙甲烷礁海域^[36]。

Fig. 2 Petrology and fabric characteristics of seep carbonates from the northern South China Sea

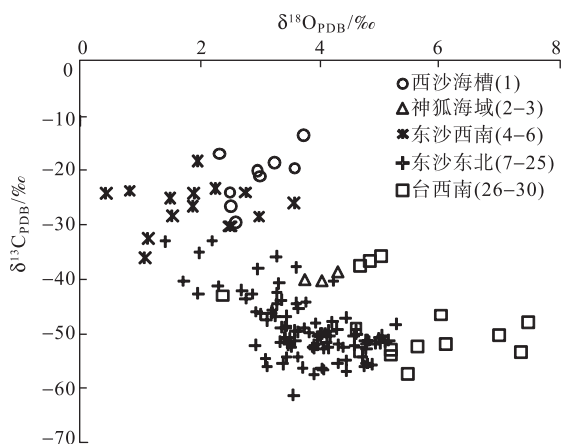


图 3 南海北部冷泉碳酸盐岩碳、氧同位素组成分布图
注：图例括号内数字为表 1 和图 1 中的站点编号；22 号站位样品 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}=-10.6\text{‰}$ ， $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}=-4.7\text{‰}$ ，未列图中

Fig. 3 Plot of carbon and oxygen isotopic compositions of seep carbonates from the northern South China Sea

1.4 东沙东北海域

东沙东北海域是南海北部冷泉碳酸盐岩研究程度最高的海域。在多达 19 个站位采集到冷泉碳酸盐岩样品(图 1 和表 1)，分布在九龙甲烷礁及其附近海域、深水区和一些零散分布的站位。

1.4.1 九龙甲烷礁附近海域

2004 年，SO-177 航次在东沙东北水深 550—650m 和 750—800m 的 2 个海脊上发现了大量的冷泉碳酸盐岩(分别为 8—14 和 17—19 号站位)，并把其中规模最大的化学礁建造体命名为九龙甲烷礁(8—12 号站位)，其底部直径约为 100m，高达 30m，可能是目前现代海底所发现的规模最大的化学礁，并且九龙甲烷礁目前可能仍发育微弱的冷泉活动^[12]。早在 2002 年由广州海洋地质调查局“海洋四号”调查船首次在该区使用拖网采集到了冷泉碳酸盐岩(21—23 号站位)，并最早由陈多

福等对其开展了研究^[37-38]。2006年国家海洋局第二海洋研究所南海环境调查航次也在该区海底采集到冷泉碳酸盐岩^[56]。该区冷泉碳酸盐岩呈生物礁、小型管状、烟囱状、面包圈状、结核状或不规则状产出^[12]。不规则结壳状碳酸盐岩,具有棕褐色 Fe-Mn 表皮(图 2f);板状致密碳酸盐岩具有大量毫米级孔洞,壳质孔洞壁可能来自于管状蠕虫(图 2g);化学礁灰岩碎块含有胶结的生物壳碎片和文石孔洞衬里,开放式孔洞中充填有未固结沉积物(图 2h);角砾状碳酸盐岩发育充填网状裂隙的文石(图 2i)^[36]。

扫描电镜下可见多种与微生物有关的结构,

如短柱状、球状、丝状碳酸盐集合体、球形黄铁矿集合体、方形终端的杆状微结构、圆形终端的杆状微结构、扁平的丝状微结构以及圆柱形丝状结构等^[36-38,44,59],表明九龙甲烷礁附近海域冷泉碳酸盐岩存在大量的微生物活动。自生矿物主要为高镁方解石和文石,以及少量低镁方解石和白云石,部分样品发育少量石膏。高镁方解石的 $MgCO_3$ 摩尔含量最高可达 38%,并且形成时期越晚, $MgCO_3$ 的摩尔含量越高, $MgCO_3$ 的摩尔含量还显示了与白云石含量正相关关系,说明成岩过程中高镁方解石可能最终转化为白云石并形成冷泉白云岩^[36]。

表 2 南海北部冷泉碳酸盐岩产出位置、岩石学、生物壳及碳、氧同位素组成特征

Tab. 2 Geologic and biologic features of cold seepages in the northern South China Sea

分布海域	产出位置	形状	自生矿物特征	生物(壳)	$\delta^{13}C_{PDB}/\text{‰}$	$\delta^{18}O_{PDB}/\text{‰}$	编号	资料来源
西沙海槽	水深 1580—1808m 沉积物	多孔结壳,长 2.5cm,厚 0.5—1.0cm	文石和重晶石为主	—	-29.6—-13.3	2.3—3.7	1	陈忠等 ^[43]
神狐	水深 350—400m 海底表层	烟囱状	铁白云石、高镁方解石、文石	双壳类、珊瑚、管状蠕虫	-40.4—-38.7	3.8—4.3	2—3	陆红锋等 ^[52] 葛璐等 ^[53]
东沙西南	水深 470—650m 海底表层,分布面积 30km ²	角砾状、球状、椭球状、烟囱状、胶结块状	铁白云石、菱铁矿及少量文石、方解石	—	-36.1—-18.2	0.4—3.6	4—6	陈忠等 ^[55] 杨克红等 ^[56]
东沙东北	九龙甲烷礁附近	主要分布在水深 550—650m 和 750—800m 两个海脊的海底表层	高镁方解石、文石为主、少量方解石、白云石,偶见石膏	甲烷菌席、双壳类、管状蠕虫、珊瑚、腹足类	-57.6—-33.0	1.4—5.3	8—21	黄永祥等 ^[12] Han 等 ^[36] 陆红锋等 ^[57]
	东沙东北深水区	水深约 3000m 海底表层	半固结的不规则结壳状、多孔状、烟囱状	高镁方解石、文石	-61.4	3.6	7	苏新等 ^[47]
	其他海域	水深 200—415m 海底表层	结壳状、结核状、烟囱状	铁白云石、方解石	-38.0—-32.8	2.2—3.0	23—25	陆红锋等 ^[58]
台西南	水深 770—1500m 浅、表层沉积物	结壳状、块状、烟囱状	文石、方解石及少量白云石、黄铁矿	—	-57.6—-35.7	2.4—7.5	26—30	Lin 等 ^[48] Huang 等 ^[49]

注:九龙甲烷礁附近海域的 22 号站位样品 $\delta^{13}C_{PDB}=-10.6\text{‰}$, $\delta^{18}O_{PDB}=-4.7\text{‰}$, 未列表中

九龙甲烷礁附近海域冷泉碳酸盐岩样品的 $\delta^{13}C_{PDB}$ 为 -57.6‰ — -33.0‰ (平均 -49.5‰),表明其碳源为生物甲烷成因; $\delta^{18}O_{PDB}$ 值为 1.4‰ — 5.3‰ (平均 3.9‰)(表 2,图 3),显示富含 ^{18}O 的特征,可能与天然气水合物分解有关^[36,57,59]。此外,具有低 $CaCO_3$ 含量的 22 号站位样品的碳、氧同位素显示其与其他样品有明显的差异,其 $\delta^{13}C_{PDB}$ 为 -10.6‰ , $\delta^{18}O_{PDB}$ 值为 -4.7‰ ,这可能与含有部分非自生的胶结碳酸盐矿物,并经受后期重结晶作用有关^[57]。除 Chen 等^[37-38]报道的 21 号站位冷泉碳酸盐岩样品

具有高达 83.18×10^{-6} 总稀土元素含量外,其他已报道样品均具有较低的总稀土元素含量(平均 15.54×10^{-6})^[51]。13—14 号站位及 17—19 号站位冷泉碳酸盐岩大多数显示 Ce 负异常或无异常,8—12 号站位冷泉碳酸盐岩具有 Ce 正异常或无异常^[51],21 号站位冷泉碳酸盐岩显示轻微的中稀土富集特征,无 Ce 异常^[37-38]。Ge 等^[51]认为这些变化的 Ce 异常可能与海水影响有关。

九龙甲烷礁附近海域海底发育双壳、腹足、珊瑚和管状蠕虫等冷泉系统特征的生物群落,在同一

站位的不同标本中挑选出相同种类的生物壳体，使用 U-Th 法和 ^{14}C 方法定年，结果分别为 12ka 和 16.3ka^[12]。

于晓果等^[60]在九龙甲烷礁附近海域冷泉碳酸盐岩(8 号和 17 号站位)中鉴别出非极性的类脂化合物，包括 Crocetance, PMI 和角鲨烷，它们的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 极轻

(-119.0‰—74.2‰)(表 3)，表明存在甲烷的微生物缺氧氧化作用。Birgel 等^[61]报道 12 号站位冷泉碳酸盐岩 Crocetance 和 PMI 的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 均低达-133‰。同时，Birgel 等还在样品中检测到了他们认为几乎只来自于与甲烷有关的新陈代谢作用的 biphytanic diacid 生物标志化合物，其 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值低达-132‰^[61]。

表 3 九龙甲烷礁冷泉碳酸盐岩中甲烷缺氧氧化作用生物标志化合物的碳同位素(PDB)组成^[60-61]

Tab. 3 Biomarkers of anaerobic oxidation of methane and their carbon isotopic compositions in carbonates from the Jiulong methane reef

本文编号 ¹	样号	生物标志化合物的碳同位素(PDB)组成/‰		
		Cr ²	PMI ³	Sq ⁴
17	TVG3C	-80.4(++) ⁵	-105.7(+++)	-74.2(+)
8	TVG7-15A	-99.6(++)	-119.0(+++)	-84.5(+)
8	TVG7-15B	(-) ⁶	(+)	(+)
12	TVG11	-133	-133	

注：¹ 对应本文中站位编号；Cr² 代表 2, 6, 11, 15-四甲基十六烷；PMI³ 代表 2, 6, 10, 15, 19-五甲基番茄烷；Sq⁴ 代表 2, 6, 10, 15, 19, 23-六甲基二十烷，Sq 角鲨烷；⁵ 括号内+的多少表示化合物丰度；⁶ 表示化合物未检出。

1.4.2 东沙东北深水区

东沙东北深水区冷泉碳酸盐岩(图 1 及表 1 中 7 号站位)是 2002 年由广州海洋地质调查局“海洋四号”调查船采集^[47]。SO-177 航次在附近 3000—3020m 水深采集到大量冷泉生物壳体样品，如双壳类及蠕虫类，并命名为“海洋四号沉积体”。苏新等^[47]对 7 号站位冷泉碳酸盐岩进行了研究。碳酸盐岩新鲜面呈浅灰色，海底风化后呈褐色或棕色，半固结，呈不规则的多孔凝块状或结核状及似烟囱状产出，局部具有规则或不规则直径 1—3mm 的管道和少量生物遗迹构造，有些孔洞内发育有垂直孔洞壁生长的方解石或文石^[47]。自生矿物主要为高镁方解石或文石^[47]。冷泉碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值及 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 值分别为-61.4‰和 3.6‰(图 3)^[47]。发育双壳、腹足和管状蠕虫等冷泉系统海底特征生物，壳体的 ^{14}C 年龄为 1.6ka^[12]。

1.4.3 其他站位

除九龙甲烷礁附近海域和东沙东北深水区的冷泉碳酸盐岩和生物壳外，在东沙东北海域还发现了一些零星分布的冷泉碳酸盐岩或冷泉活动点(图 1 及表 1 中的 23—25 号站位)。23—24 号站位冷泉碳酸盐岩呈多孔的结壳状、结核状产出，铁白云石和方解石为主要自生矿物， $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值及 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 值分别分布在-38.0‰— -32.8‰和 2.2‰—3.0‰^[58]。通过 ROV 对 25 号站位的原位观测发现，海底发育甲烷菌席、贻贝类，以及类似热液喷口生活的白色螃蟹等生物活体(图 4)^[48]，该站位是目前南海北部发现

的唯一正在显著活动的冷泉。

1.5 台西南海域

台西南海域高屏斜坡 5 个站位海底发育有冷泉碳酸盐岩(图 1 及表 1 中的 26—30 号站位)^[49]。冷泉碳酸盐岩呈灰白色、大小和形状均不规则的结核状，发育有孔洞，自生矿物主要包括文石、方解石及少量白云石和黄铁矿，并且黄铁矿以有孔虫壳间胶结物及其房室充填物和长管状产出^[49]。冷泉碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值为-57.6‰— -35.7‰，反映生物甲烷来源碳； $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 值为 2.4‰—7.5‰，反映富含 ^{18}O 的流体特征(图 3)^[49]。

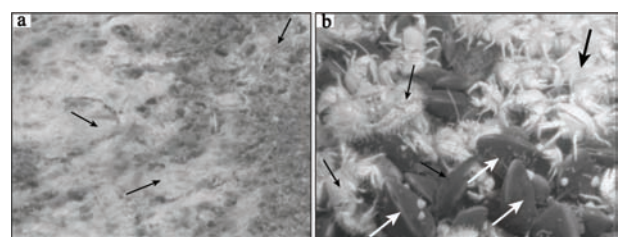


图 4 25 号站位(福尔摩沙脊)发育海底甲烷菌席及大型底栖生物

a 黑色箭头指示甲烷菌席；b 黑色箭头指示白色螃蟹，白色箭头指示贻贝^[48]

Fig. 4 Underwater photographs of cold seep environments from Site 25 (at Formosa Ridge), showing bacterial mats(a) and mussels & crabs(b)

2 讨论

2.1 矿物学特征

冷泉碳酸盐岩中最常见的自生碳酸盐矿物是文

石和高镁方解石。影响何种碳酸盐矿物相沉淀的因素主要包括碳酸盐过饱和程度、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度、 SO_4^{2-} 等阴离子团的出现、温度、 pCO_2 、微生物活动等^[62]。较高的碳酸盐过饱和度以及较高的 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 值似乎更加有利于文石而非高镁方解石沉淀^[62]；较低的 SO_4^{2-} 浓度、较高的 HCO_3^- 浓度以及活跃的微生物作用有利于打破白云石沉淀的动力学屏障，从而沉淀白云石^[63]。也有学者认为，文石的出现反映了高甲烷通量、高效的甲烷氧化作用^[64]，而白云石沉淀与产甲烷菌有关，且常具有正的 $\delta^{13}\text{C}$ 值(高达+25‰或更高)^[65]。

南海北部大多站位冷泉碳酸盐岩样品矿物组成以文石和高镁方解石为主，较高含量的白云石只出现在神狐海域、东沙西南海域以及东沙东北海域的少数站位(23—24号站位)(表2和图5)。西沙海槽海域冷泉碳酸盐岩中自生碳酸盐由100%文石组成，可能反映了较高甲烷通量条件下高效的甲烷氧化作用，使流体碳酸盐过饱和度较高。九龙甲烷礁附近海域冷泉碳酸盐岩中自生碳酸盐矿物主要为不同比例的高镁方解石和文石，这反映冷泉碳酸盐岩形成过程中流体通量及甲烷氧化作用随时间发生变化，部分样品中高镁方解石的 MgCO_3 摩尔含量非常高(最高可达38%)^[36]，可能指示流体中 SO_4^{2-} 浓度较低，从而大大增加了 Mg^{2+} 的活度。神狐海域、东沙西南海域以及东沙东北海域少数站位自生碳酸盐中含有大量白云石，这些白云石并不具有正的 $\delta^{13}\text{C}$ 值，说明它们的形成与产甲烷作用或产甲烷菌无关，同样较负的 $\delta^{13}\text{C}$ 值说明它们是甲烷微生物氧化作用的产物。冷泉系统中的甲烷—硫酸盐作用界面(sulfate-methane interface, SMI)及其附近具有 SO_4^{2-} 浓度低、

碱度高，微生物作用十分发育的特征，这些条件有利于白云石的沉淀。因此，有理由认为神狐海域及东沙西南海域等站位采集到的白云石含量较高的冷泉碳酸盐岩样品，可能沉淀于SMI附近，而西沙海槽海域和九龙甲烷礁附近海域冷泉碳酸盐岩可能沉淀于SMI之上。

2.2 流体性质

冷泉碳酸盐岩的形成通常与渗漏甲烷等烃类的氧化作用有关^[31-32]。不同来源渗漏流体具有不同的碳同位素变化范围：生物成因甲烷 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值为-110‰—-50‰；热解成因甲烷的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值为-50‰—-30‰；石油重烃类化合物的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值为-35‰—-25‰^[1,66-67]。此外，冷泉流体也可能受海水($\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值约为0)的混染作用^[24,51]。因此，冷泉碳酸盐岩碳同位素组成变化范围常较大，极负碳同位素组成常被认为是不同成因的含甲烷流体与不同比例海水混合作用的结果。无论何种来源，碳酸盐矿物的碳同位素组成都反映了其沉淀时期流体中溶解无机碳的特征。

南海北部冷泉碳酸盐岩 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值变化范围较大(-61.4‰—-13.3‰)，反映不同成因的甲烷来源碳。西沙海槽海域和东沙西南海域冷泉碳酸盐岩样品的碳同位素组成相对较重(-36.1‰—-13.3‰)，碳酸盐岩的碳可能主要来源于热解成因气，并存在少量正常海水的溶解碳；神狐海域冷泉碳酸盐岩具有中等亏损 ^{13}C 的碳同位素组成(-40.4‰—-38.7‰)，可能与混合成因气有关；东沙东北海域和台西南海域冷泉碳酸盐岩很轻的碳同位素组成(-61.4‰—-32.8‰)，说明碳酸盐岩的碳主要来源于生物成因气(图3)。总体上，南海北部冷泉碳酸盐岩沉淀流体碳源呈现西南部渗漏以热解成因气为主，东北部以生物成因气为主。

冷泉碳酸盐岩氧同位素一般与海水接近，但部分样品会显示较重的氧同位素组成。较重的同位素特征指示了富集 ^{18}O 的流体来源，通常这种流体可能与黏土矿物脱水作用、蒸发作用有关的囚禁卤水及水合物分解作用有关。而冷泉环境常伴随水合物形成与分解作用，因此富集 ^{18}O 流体更多地被归结为水合物分解作用的贡献^[9-10,27,68]。天然气水合物结晶过程中，优先与含 ^{18}O 的水分子结合，使水合物晶格中的水比孔隙水的 ^{18}O 约高2‰—3‰。因此，水合物分解释放出富集 ^{18}O 的水分子，使流体和沉淀碳酸盐矿物的 $\delta^{18}\text{O}$ 值偏高^[27,68]。由于冷泉碳酸盐岩沉淀的冷泉环境一般温度较低，矿物与流体之间没有发生明显的氧同位素分馏效应，所以冷泉碳酸盐岩

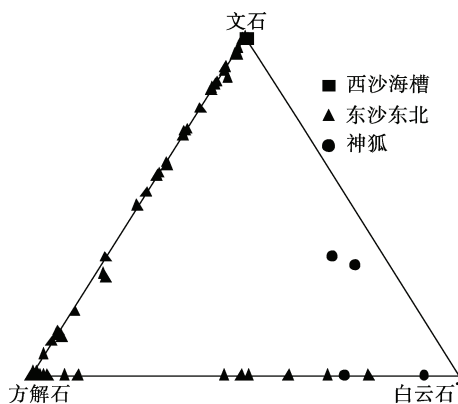


图5 南海北部部分海域冷泉碳酸盐岩矿物组成

注：白云石*表示白云石、铁白云石和菱铁矿含量总和

Fig. 5 Plot of mineral compositions of seep carbonates from the northern South China Sea

的氧同位素大多代表了冷泉流体的氧同位素信息。

南海北部神狐海域、东沙东北海域和台西南海域冷泉碳酸盐岩显示了非常明显的富集 ^{18}O 特征(图3)。目前南海北部尚未发现卤水显示, 所以不存在蒸发作用有关的囚禁卤水对冷泉碳酸盐岩氧同位素的影响, 但沉积物中广泛发育黏土矿物, 其脱水作用形成的富集 ^{18}O 的地层水可能对神狐海域和南海东北部冷泉碳酸盐岩的形成有一定影响。此外, 经过调查研究发现南海北部很多海域显示了与天然气水合物发育有关的地球物理和化学异常, 并且已经在神狐海域钻探到水合物实物样品, 所以认为南海北部冷泉碳酸盐岩较重的氧同位素组成更多是来自同期水合物分解作用的贡献。西沙海槽海域和东沙西南海域冷泉碳酸盐岩样品的氧同位素显示了与海水更加接近的特征, 因此, 结合该 2 个海域样品碳同位素相对较重的特征, 认为其沉淀流体可能受到海水的混染作用更强。

2.3 氧化还原条件

由于冷泉碳酸盐岩是甲烷等碳氢化合物经微生物缺氧氧化作用形成, 因此传统认为应该形成于还原环境。但最近的研究表明, 冷泉碳酸盐岩稀土元素标准化配分模式的 Ce 异常特征不仅指示了 Ce 正异常或无异常的缺氧环境, 同时也存在 Ce 负异常的氧化环境, 推测冷泉环境也可能存在短暂的有氧环境^[24-29]。

神狐海域和东沙东北海域冷泉碳酸盐岩显示了 Ce 的负异常到正异常, Ge 等^[51]认为这种负异常可能来自碳酸盐岩沉淀的渗漏流体受到了海水的混染或沉积物的影响。目前全球许多地区现代和古代冷泉碳酸盐岩的稀土元素研究结果显示不仅存在指示还原环境的 Ce 无异常到正异常, 而且同样存在指示氧化环境的 Ce 负异常, 认为冷泉碳酸盐岩沉淀环境不仅存在传统认识的厌氧环境, 同时很可能也存在短暂的好氧环境或微环境^[24-29]。Birgel 等^[69]通过贫 ^{13}C 的生物标志化合物证明中生代和新生代冷泉沉积中曾存在甲烷的有氧消耗作用。因此, 认为南海北部冷泉碳酸盐岩的 Ce 异常特征并非受海水混染或沉积物的影响, 而是反映南海冷泉碳酸盐岩沉淀环境既存在还原性质又存在氧化性质。

3 结论与展望

南海北部海底广泛发育冷泉碳酸盐岩, 在西沙海槽海域、神狐海域、东沙西南海域、东沙东北海域以及台西南海域 30 个站位采集到了冷泉碳酸盐岩样品, 呈大小不等、固结或半固结疏松多孔的结壳状、结核状、烟囱状、角砾状、块状等。除了发育文石和方解石自生碳酸盐矿物外, 部分站位发育白云石、铁白云石和菱铁矿。不同站位样品较大变化范围的碳同位素组成指示了复杂的碳源, 包括热成因甲烷、生物成因甲烷及其混合。碳酸盐岩 $\delta^{18}\text{O}$ 值的变化反映这些站位样品曾发生复杂的地球化学过程, 富 ^{18}O 的流体来源可能与地层水和/或天然气水合物分解水有关。同一站位冷泉碳酸盐岩样品显示了变化的矿物组成, $\delta^{13}\text{C}$ 值和 $\delta^{18}\text{O}$ 值, 说明渗漏流体性质和通量等局部环境随时间变化。南海北部冷泉碳酸盐岩显示了 Ce 的负异常到正异常, 说明冷泉碳酸盐岩沉淀过程不仅存在还原环境, 还发育氧化环境。

目前在南海北部发现的冷泉碳酸盐岩, 呈西南部(西沙海槽海域、神狐海域以及东沙西南海域)较少, 东北部(东沙东北海域及台西南海域)较多, 这种区域上的分布差异可能与调查程度有关。目前报道的南海冷泉碳酸盐岩生物标志化合物方面信息相对较少, 仅 4 个站位冷泉碳酸盐岩中发现具极负 $\delta^{13}\text{C}$ 值的生物标志化合物, 这不仅说明南海冷泉区海底存在甲烷的微生物氧化作用, 同时许多样品中无法获得生物标志化合物的事实也向我们的分析方法提出了挑战。但缺乏生物标志化合物也可能是冷泉碳酸盐岩长期出露在海底, 使其氧化造成的。冷泉碳酸盐岩年代学研究可能帮助理解是否曾发生过比较强的海底风化作用。目前, 有关南海冷泉碳酸盐岩形成年龄的报道十分有限, 利用九龙甲烷礁附近海域同一站位同种生物壳体不同标本获得的 U-Th 法和 ^{14}C 法年龄分别为 12ka 和 16.3ka; 海洋四号沉积体生物壳 ^{14}C 年龄为 1.6ka。有关南海冷泉碳酸盐岩的年代学还需要深入研究, 并且需要探索适合南海冷泉碳酸盐岩陆源碎屑含量较高及年代较老的定年方法。

参考文献

[1] ROBERTS H H, AHARON P. Hydrocarbon-derived carbonate buildups of the Northern Gulf-of-Mexico continental slope: a review of submersible investigations [J].

Geo-mar Lett, 1994, 14(2-3): 135-148.

[2] 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.

- [3] AHARON P. Geology and biology of modern and ancient submarine hydrocarbon seeps and vents: An introduction [J]. *Geo-mar Lett*, 1994, 14(2-3): 69-73.
- [4] PAULL C K, HECKER B, COMMEAU R, et al. Biological communities at the Florida Escarpment resemble hydrothermal vent taxa [J]. *Science*, 1984, 226: 965-967.
- [5] SUESS E, CARSON B, RITGER S D, et al. Biological communities at vent sites along the subduction zone off Oregon [C] // JONES M L. *The Hydrothermal vents of the Eastern Pacific: An overview*. Vienna, Va.: INFAX Corp, 1985: 475-484.
- [6] KULM L D, SUESS E, MOORE J C, et al. Oregon subduction zone: venting, fauna, and carbonates [J]. *Science*, 1986, 231: 561-566.
- [7] LE PICHON X, FOURNIER M, JOLIVET L. Topography, shortening and extrusion in the India-Eurasia collision [J]. *Tectonics*, 1992, 11: 1085-1098.
- [8] LE PICHON X, IYAMA T, CHAMLEY H, et al. Nankai Trough and the fossil Shikoku Ridge: results of Box 6 Kaiko survey [J]. *Earth Planet Sc Lett*, 1987, 83: 186-198.
- [9] BOHRMANN G, GREINERT J, SUESS E, et al. Authigenic carbonates from the Cascadia subduction zone and their relation to gas hydrate stability [J]. *Geology*, 1998, 26(7): 647-650.
- [10] GEINERT J, BOHRMANN G, SUESS E. Gas hydrate-associated carbonates and methane-venting at Hydrate Ridge: classification, distribution and origin of authigenic lithologies [C] // PAULL C K, DILLON W P. *Natural Gas Hydrates: Occurrence, Distribution and Detection*. Washington, D C: AGU Geophys Monogr, 2001: 99-113.
- [11] CAMPBELL K A. Hydrocarbon seep and hydrothermal vent paleoenvironments and paleontology: Past developments and future research directions [J]. *Palaeogeogr Palaeocl*, 2006, 232(2-4): 362-407.
- [12] 黄永祥, SUESS E, 吴能友, 等. 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[M]. 北京: 地质出版社, 2008: 1-197.
- [13] MANSOUR A S, SASSEN R. Mineralogical and stable isotopic characterization of authigenic carbonate from a hydrocarbon seep site, Gulf of Mexico slope: Possible relation to crude oil degradation [J]. *Mar Geol*, 2011, 281(1-4): 59-69.
- [14] PECKMANN J, THIEL V. Carbon cycling at ancient methane-seeps [J]. *Chem Geol*, 2004, 205(3-4): 443-467.
- [15] CAMPBELL, K A, FARMER J D, MARAIS D D. Ancient hydrocarbon seeps from the Mesozoic convergent margin of California: carbonate geochemistry, fluids and paleoenvironments [J]. *Geofluids*, 2002, 2(2): 63-94.
- [16] PECKMANN J, GISCHLER E, OSCHMANN W, et al. Methane-derived carbonates and authigenic pyrite from the northwestern Black Sea [J]. *Mar Geol*, 2001, 177(1-2): 129-150.
- [17] TRYON M D, BROWN K M. Complex flow patterns through Hydrate Ridge and their impact on seep biota [J]. *Geophys Res Lett*, 2001, 28(14): 2863-2866.
- [18] WHITE S N, DUNK R M, PELTZER E T, et al. In-situ Raman analyses of deep-sea hydrothermal and cold seep systems (Gorda Ridge and Hydrate Ridge) [J]. *Geochem Geophys Geosy*, 2006, 7: Q05023
- [19] GIESKES J, BOHRMANN G, SUESS E. A study of the chemistry of pore fluids and authigenic carbonates in methane seep environments: Kodiak Trench, Hydrate Ridge, Monterey Bay, and Eel River Basin [J]. *Chem Geol*, 2005, 220(3-4): 329-345.
- [20] TEICHERT B M A, EISENHAEUER A, BOHRMANN G, et al. U/Th systematics and ages of authigenic carbonates from Hydrate Ridge, Cascadia Margin: Recorders of fluid flow variations [J]. *Geochim Cosmochim Ac*, 2003, 67(20): 3845-3857.
- [21] WATANABE Y, NAKAI S, HIRUTA A, et al. U-Th dating of carbonate nodules from methane seeps off Joetsu, Eastern Margin of Japan Sea [J]. *Earth Planet Sc Lett*, 2008, 272(1-2): 89-96.
- [22] FENG DONG, ROBERTS H H, CHENG HAI, et al. U/Th dating of cold-seep carbonates: An initial comparison [J]. *Deep-Sea Res Pt II-Topical Studies in Oceanography*, 2010, 57(21-23): 2055-2060.
- [23] HACKWORTH M S. Carbonate records of submarine hydrocarbon venting: northern Gulf of Mexico [D]. Baton Rouge: Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College, 2005: 125-250.
- [24] FENG DONG, CHEN DUOFU, PECKMANN J. Rare earth elements in seep carbonates as tracers of variable redox conditions at ancient hydrocarbon seeps [J]. *Terra Nova*, 2009, 21(1): 49-56.
- [25] BIRGEL D, FENG DONG, ROBERTS H H, et al. Changing redox conditions at cold seeps as revealed by authigenic carbonates from Alaminos Canyon, northern Gulf of Mexico [J]. *Chem Geol*, 2011, 285(1-4): 82-96.
- [26] FENG DONG, CHEN DUOFU, PECKMANN J, et al. Authigenic carbonates from methane seeps of the northern Congo fan: Microbial formation mechanism [J]. *Mar Petrol Geol*, 2010, 27(4): 748-756.
- [27] FENG DONG, CHEN DUOFU, ROBERTS H H. Petrographic and geochemical characterization of seep carbonate from Bush Hill (GC 185) gas vent and hydrate site of the Gulf of Mexico [J]. *Mar Petrol Geol*, 2009, 26(7): 1190-1198.
- [28] FENG DONG, CHEN DUOFU, QI LIANG, et al. Petrographic and geochemical characterization of seep carbonate from Alaminos Canyon, Gulf of Mexico [J]. *Chin Sci Bull*, 2008, 53(11): 1716-1724.
- [29] 冯东, 陈多福. 黑海西北部冷泉碳酸盐岩的沉积岩石学特征及氧化还原条件的稀土元素地球化学示踪[J]. *现代地质*, 2008, 22(3): 390-396.
- [30] 管红香, 陈多福, 宋之光. 冷泉渗漏区海底微生物作用及生物标志化合物 [J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2007, 27(5):

- 75–83.
- [31] BOETIUS A, RAVENSCHLAG K, SCHUBERT C, et al. A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane [J]. *Nature*, 2000, 407: 623–626.
- [32] ORPHAN V J, HOUSE C H, HINRICHS K U, et al. Multiple archaeal groups mediate methane oxidation in anoxic cold seep sediments [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2002, 99: 7663–7668.
- [33] KNITTEL K, LO SEKANN T, BOETIUS A, et al. Diversity and distribution of methanotrophic archaea at cold seeps [J]. *Appl Environ Microb*, 2005, 71: 467–479.
- [34] VALENTINE D L, REEBURGH W S. New perspectives on anaerobic methane oxidation [J]. *Environ Microb*, 2000, 2(5): 477–484.
- [35] LANOIL B D, SASSEN R, LA DUC M T, et al. Bacteria and Archaea physically associated with Gulf of Mexico gas hydrates [J]. *Appl and Environ Microb*, 2001, 67(11): 5143–5153.
- [36] HAN XIQIU, SUESS E, HUANG YONGYANG, et al. Jiulong methane reef: Microbial mediation of seep carbonates in the South China Sea [J]. *Mar Geol*, 2008, 249(3–4): 243–256.
- [37] 陈多福, 黄永祥, 冯东, 等. 南海北部冷泉碳酸盐岩和石化微生物细菌及地质意义[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2005, 24(3): 185–189.
- [38] CHEN DUOFU, HUANG YONGYANG, YUAN XUNLAI, 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 [J]. *Mar Petrol Geol*, 2005, 22(5): 613–621.
- [39] HINRICHS K U, SUMMONS R E, ORPHAN V, et al. Molecular and isotopic analysis of anaerobic methane-oxidizing communities in marine sediments [J]. *Org Geochem*, 2000, 31: 1685–1701.
- [40] 杨涛, 蒋少涌, 葛璐, 等. 南海北部陆坡西沙海槽 XS-01 站位沉积物孔隙水的地球化学特征及其对天然气水合物的指示意义[J]. *第四纪研究*, 2006, 26(03): 442–448.
- [41] 邓希光, 吴庐山, 付少英, 等. 南海北部天然气水合物研究进展[J]. *海洋学研究*, 2008, 26(2): 67–74.
- [42] 蒲晓强, 陶小晚, 张会领. 南海北部陆坡天然气水合物存在的地球物理和地球化学特征[J]. *天然气地球科学*, 2009, 20(4): 620–626.
- [43] 陈忠, 黄奇瑜, 颜文, 等. 南海西沙海槽的碳酸盐结壳及其对甲烷冷泉活动的指示意义[J]. *热带海洋学报*, 2007, 26(2): 26–33.
- [44] 杨克红, 初凤友, 赵建如, 等. 南海北部冷泉碳酸盐岩矿物微形貌及其意义探讨[J]. *矿物学报*, 2009, 29(3): 345–352.
- [45] 陈忠, 颜文, 陈木宏, 等. 南海北部大陆坡冷泉碳酸盐结壳的发现: 海底天然气渗漏活动的新证据[J]. *科学通报*, 2006, 51(9): 1065–1072.
- [46] 陈忠, 颜文, 陈木宏, 等. 南海北部大陆坡冷泉碳酸盐结壳的发现: 天然气水合物新证据[J]. *热带海洋学报*, 2006, 25(1): 83.
- [47] 苏新, 陈芳, 陆红锋, 等. 南海北部深海甲烷冷泉自生碳酸盐岩显微结构特征与流体活动关系初探[J]. *现代地质*, 2008, 22(3): 376–381.
- [48] LIN S L, LIM Y C, LIU C S, et al. Formosa ridge, a cold seep with densely populated chemosynthetic community in the passive margin, Southwest of Taiwan [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2007, 71(15)(Suppl): 582.
- [49] HUANG CHI-YUE, CHIEN CHIH-WEI, ZHAO MEIXUN, et al. Geological study of active cold seeps in the syn-collision accretionary prism kaoping slope off SW Taiwan [J]. *Terr Atmos Ocean Sci*. 2006, 17(4): 679–702.
- [50] 吴能友, 张海敏, 杨胜雄, 等. 南海神狐海域天然气水合物成藏系统初探[J]. *天然气工业*, 2007, 27(9): 1–7.
- [51] GE LU, JIANG SHAOYONG, 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 [J]. *Mar Geol*, 2010, 277(1–4): 21–30.
- [52] 陆红锋, 陈芳, 刘坚, 等. 南海北部神狐海区的自生碳酸盐岩烟囱——海底富烃流体活动的记录[J]. *地质论评*, 2006, 52(3): 352–357.
- [53] 葛璐, 蒋少涌, 杨涛, 等. 南海北部神狐海区冷泉碳酸盐岩的地球化学特征[J]. *矿物学报*, 2009, S1: 370.
- [54] 葛璐, 蒋少涌, 杨涛, 等. 南海北部神狐海域冷泉碳酸盐岩的甘油醚类生物标志化合物及其碳同位素组成[J]. *科学通报*, 2011, 56(14): 1124–1131.
- [55] 陈忠, 杨华平. 南海东沙西南海域冷泉碳酸盐岩特征及其意义[J]. *现代地质*, 2008, 22(3): 382–389.
- [56] 杨克红, 初凤友, 赵建如, 等. 南海北部冷泉碳酸盐岩层状结构及其地质意义[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2008, 28(5): 11–16.
- [57] 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[J]. *地学前缘*, 2005, 12(3): 268–276.
- [58] 陆红锋, 陈芳, 刘坚, 等. 南海东北部甲烷成因碳酸盐岩的矿物学及同位素组成(英文) [J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2010, 30(2): 51–59.
- [59] 郭黛黛, 吴能友, 叶瑛, 等. 南海北部陆坡九龙甲烷礁冷泉碳酸盐岩沉积岩石学特征[J]. *热带海洋学报*, 2009, 28(3): 74–81.
- [60] 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[J]. *海洋学报: 中文版*, 2008, 30(3): 77–84.
- [61] BIRGEL D, ELVERT M, HAN XIQIU, et al. ¹³C-depleted biphytanic diacids as tracers of past anaerobic oxidation of methane [J]. *Org Geochem*, 2008, 39(1): 152–156.
- [62] NAEHR T H, EICHHUBL P, ORPHAN V J, et al. Authigenic carbonate formation at hydrocarbon seeps in continental margin sediments: A comparative study [J]. *Deep Sea Res Pt II*, 2007, 54: 1268–1291.
- [63] WARREN J. Dolomite: occurrence, evolution and economically important associations [J]. *Earth-Sci Rev*, 2000, 52: 1–81.

- [64] LUFF R, WALLMANN K. Fluid flow, methane fluxes, carbonate precipitation and biogeochemical turnover in gas hydrate-bearing sediments at Hydrate Ridge, Cascadia Margin: Numerical modeling and mass balances [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2003, 67: 3403–3421.
- [65] ORPHAN VJ, USSLER III, NAEHR W, et al. Geological, geochemical, and microbiological heterogeneity of the seafloor around methane vents in the Eel River Basin, offshore California [J]. *Chem Geol*, 2004, 205: 265–289.
- [66] WHITICAR M J, FABER E, and SCHOELL M. Biogenic methane formation in marine and fresh-water environments: CO₂ reduction vs. acetate fermentation---Isotope evidence [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1986, 50(5): 693–709.
- [67] SACKETT W M. Carbon and hydrogen isotope effects during thermo-catalytic production of hydrocarbons in laboratory simulation experiments [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1978, 42(6): 571–580.
- [68] ALOISI G, PIERRE C, ROUNCHY J M, et al. Methane-related authigenic carbonates of eastern Mediterranean Sea mud volcanoes and their possible relation to gas hydrate destabilization [J]. *Earth Planet Sc Lett*, 2000, 184: 321–338.
- [69] BIRGEL D, PECKMANN J. Aerobic methanotrophy at ancient marine methane seeps: A synthesis [J]. *Org Geochem*, 2008, 39: 1659–1667.