

挪威海 Nyegga 麻坑区的甲烷成因自生碳酸盐岩

冯先翠^{1,2}, 王伟³, 王文倩^{2,3}, 陈毅凤^{1*}

(1. 中国科学院 边缘海地质重点实验室, 中国科学院 广州地球化学研究所, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 中国科学院 南京地质古生物研究所, 江苏 南京 210008)

摘要: Nyegga 麻坑区位于中挪威海大陆坡边缘 Storegga 海底滑坡的北缘, 本研究的甲烷成因自生碳酸盐岩采自该麻坑区的 CN03、Tobic、DoDo 和 G11 四个麻坑内的海底面之上。碳酸盐岩孔洞和裂隙非常发育, 部分碳酸盐岩胶结有大量的化学自养贝壳, 表面被红褐色-黑色的铁锰氢氧化物覆盖。碳酸盐矿物以泥晶高镁方解石和针状文石为主导, 伴有极少量的白云石。草莓状黄铁矿和球粒分布广泛, 揭示了碳酸盐岩形成时的还原环境及形成过程中微生物的参与。碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值为 -58.67% ~ -47.46% , 清楚地表明这些甲烷成因自生碳酸盐岩经甲烷厌氧氧化过程而形成, 且微生物成因的甲烷为其主导碳源。碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值还有效地指示了麻坑间沉积物甲烷的 $\delta^{13}\text{C}$ 值的差异。

关键词: Nyegga 麻坑区; 甲烷成因自生碳酸盐岩; 岩石学和矿物学; $\delta^{13}\text{C}$ 值

中图分类号: P593; P597; P725.4; P736.2 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2015)04-0348-12

Methane-derived authigenic carbonates in Nyegga pockmarks, offshore Mid-Norway

FENG Xian-cui^{1,2}, WANG Wei³, WANG Wen-qian^{2,3} and CHEN Yi-feng^{1*}

1. Key Laboratory of Marginal Sea Geology, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. Nanjing Institute of Geological Paleontology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China

Abstract: Nyegga pockmark field is located at the northern flank of the Storegga Slide on the mid-Norwegian margin. The carbonate samples were collected on the seafloor inside the pockmarks CN03, Tobic, DoDo and G11. The carbonates are characteristic of a high abundance of various voids and fissures, and are covered by a thin black or red-brown coating of Mn/Fe hydroxides. Samples from Pockmark Tobic are cemented with numerous chemosynthetic bivalves. The carbonate minerals are predominated by micritic high-magnesian calcite and acicular aragonite, with little dolomite. Peloids and framboidal pyrites are abundant, indicating the reducing conditions and microbial-mediated processes during precipitation of the carbonates. The $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ values range from -58.67 to -47.46% , clearly demonstrating that the carbonates are cold-seep carbonates derived from the processes of anaerobic methane oxidation coupling with sulfate reduction, and microbial methane is the dominant carbon source. Meanwhile $\delta^{13}\text{C}$ values of the carbonates effectively reflect the difference in $\delta^{13}\text{C}$ values of methane in the correspondent pockmarks.

Key words: Nyegga pockmarks; methane-derived authigenic carbonates; petrology and mineralogy; $\delta^{13}\text{C}$ values

0 引言

甲烷成因自生碳酸盐岩广泛发育于世界主动及被动大陆边缘的冷泉渗漏区^[1-15]。在海底的甲烷渗

漏过程中, 向海底运移的富甲烷流体与上层海水扩散到沉积物中的硫酸盐发生甲烷厌氧氧化(AOM: Anaerobic Oxidation of Methane), 该反应由甲烷氧化古菌和硫酸盐还原细菌共同协调完成, 总反应式为: $\text{CH}_4 + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{HS}^- + \text{H}_2\text{O}$ ^[10,13,16-20]。AOM

收稿日期(Received): 2014-10-16; 改回日期(Revised): 2014-12-17; 接受日期(Accepted): 2015-01-04

基金项目: 国家自然科学基金(41176040, 41273004); 留学回国人员科研启动基金第 43 批

作者简介: 冯先翠(1989-), 女, 硕士研究生, 海洋地质专业, 主要从事海底甲烷成因自生碳酸盐岩相关研究。E-mail: trelial@sina.cn

* 通讯作者(Corresponding author): CHEN Yi-feng, E-mail: yfchen@gig.ac.cn, Tel: +86-20-85290315

增加了沉积物孔隙水的碱度和 HCO_3^- 的含量, HCO_3^- 电离形成的 CO_3^{2-} 与孔隙水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子结合, 在甲烷-硫酸盐过渡带(Sulfate-Methane Transition Zone: SMTZ)沉淀从而生成甲烷成因自生碳酸盐岩^[1,2,4-8,10]。故甲烷成因自生碳酸盐岩忠实地记录了过去甲烷流体的特征、活动及演化历史, 是过去冷泉活动记录的最佳档案^[18]。

文石、高/低镁方解石和白云石是甲烷成因自生碳酸盐岩的主要碳酸盐矿物^[1,4,21]。甲烷成因自生碳酸盐岩的碳稳定同位素组成变化范围较宽^[1], 在物质来源和成因上区别于正常的海相碳酸盐岩。甲烷成因自生碳酸盐岩的碳源以甲烷为主导, 而甲烷的 $\delta^{13}\text{C}$ 值小于 -30% , 故甲烷成因自生碳酸盐岩有着特征性的 ^{13}C 极亏损的 $\delta^{13}\text{C}$ 值^[6,22,23], 一般在 -70% ~ -35% 之间^[4]。同时, 甲烷成因自生碳酸盐岩在形成过程中也摄入其他二价阳离子, 如 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 和 Sr^{2+} 等。

海底冷泉渗漏区的海底地貌常见大小不一的麻坑, 直径从 $<5\text{ m}$ 到 $>200\text{ m}$ 不等, 通常与海底深部富甲烷流体向海底运移的通道相连, 其与海底天然气水合物的存在密切相关^[9,17,24-27]。一方面由于麻坑连接了海底富甲烷流体及其他类型流体运移的通道, 是认识深部流体的重要窗口^[9,28], 另一方面麻坑区快速渗漏会释放大量甲烷进入水体甚至大气层, 可能对全球气候造成重要影响^[25,27]。因此, 麻坑是全球碳循环、石油地质勘探、构造活动、地球微生物等的重要研究对象^[26], 备受科学界和工业界的关注。Nyegga 海底发育有 400 多个麻坑, 故该区也被称为 Nyegga 麻坑区(图 1)。到目前为止, 通过三维地震剖面、海底地形图、重力采样、海底摄影等调查研究, 已基本了解了 Nyegga 麻坑区海底现在甲烷流体的特征^[24,29,30], 但对该区域过去的甲烷活动历史的认识还仅局限于 Mazzini *et al.*^[15,31]对麻坑 G11 的甲烷成因自生碳酸盐岩的研究。为了更全面地了解 Nyegga 麻坑区过去的流体渗漏特征, 本研究选取 CN03、Tobic、DoDo、G11 四个麻坑的甲烷成因自生碳酸盐岩(为表述方便, 若未特别说明, 后文中的碳酸盐岩都指甲烷成因自生碳酸盐岩), 展开岩石学、矿物学和碳稳定同位素的研究, 认识甲烷成因自生碳酸盐岩当时的沉积环境, 并探讨该地区过去的甲烷流体来源和演化特征。

1 区域地质背景及采样区地质概况

中部挪威边缘海的海底存在目前世界已探知的

最大的海底滑坡——Storegga 海底滑坡, 它从大陆架到深海平原绵延 $\sim 800\text{ km}$, 沉积物搬运量达 3400 km^3 , 北部滑坡崖高达 100 m , 近于东西走向, Nyegga 则位于挪威大陆坡的边缘, 距 Storegga 海底滑坡北缘 $1\sim 2\text{ km}$ (图 1), 在两大沉积盆地的交界处——北为 Vøring 海盆, 南为 Møre 海盆^[15,24,30-34]。该地区在晚侏罗纪期间经历了多次张裂^[35], 裂谷期后, 白垩纪期间发生热沉降而形成了厚达 10 km 的沉积盆地^[30,31,33]。晚始新世到中新世中期的压缩作用形成了挪威大陆架边缘的圆顶构造, 它们是烃类聚集和储存的良好场所, 如 Ormen Lange 天然气田^[15,30,31]。新近纪挪威大陆隆升导致强烈的侵蚀作用, 上新世-更新世的冰期-间冰期旋回使沉积物向海盆的输入增加, 使得大量沉积物堆积在陆架边缘^[30,36]。Nyegga 地区两个重要的沉积序列 Naust 组和 Kai 组地层, 与该区水合物系统有重要关系^[30]。Naust 组地层厚达 1.5 km , 岩性变化明显, 沉积于上-更新世冰期-间冰期旋回期间, 为冰期碎屑流沉积和半深海软泥的互层; 下伏中-上新世 Kai 组地层厚约 1.1 km , 为细粒半深海硅质软泥沉积^[30,34,36]。多边形断层在 Vøring 海台以南的 Kai 组内广泛发育, 其形成可能与海底流体的流动有关, 为流体从深部向上运移提供有效通道^[29,37,38]。

Nyegga 麻坑区海底众多的麻坑形态和大小不一, 水深 $600\sim 800\text{ m}$, 面积 $4000\sim 315600\text{ m}^2$ ^[34,39]。地震勘探发现麻坑区沉积层存在明显的似海底反射层(BSR), BSR 标志着天然气水合物稳定带的底界位置, 同时也说明水合物稳定带底部聚集了大量自由气体^[40]。三维地震显示部分麻坑与垂直的海底烟囱构造相连接, 而这些烟囱构造延伸至或穿透 BSR 界面^[32,38,41]。

在 2007 年和 2008 年, 作者参加了 Nyegga 麻坑区的航海调查研究, 展开了海水 CTD 剖面、海底等深作图、浅层地震剖面、箱式、重力和多管采样等, 并在 CN03、Tobic、DoDo、G11 四个麻坑进行了 ROV 摄像和采样。麻坑水深 $720\sim 738\text{ m}$ (表 1), 平面上呈椭圆到近圆形, 直径 $100\sim 300\text{ m}$, 坑内有一些凸出海底的小丘, 个别小丘高达 15 m ^[29,42]。目前, 麻坑 CN03 和 G11 的地球物理研究较为详尽。其中, CN03(也称 CNE03)直径约 300 m , 水深 724 m , 地震勘探显示 CN03 处水合物基底位于海底以下 230 m 处^[29,43]。Tobic、DoDo 和 CN03 都呈中部破裂凹陷的丘状, CN03 和 Tobic 都位于一断层之上。G11 形

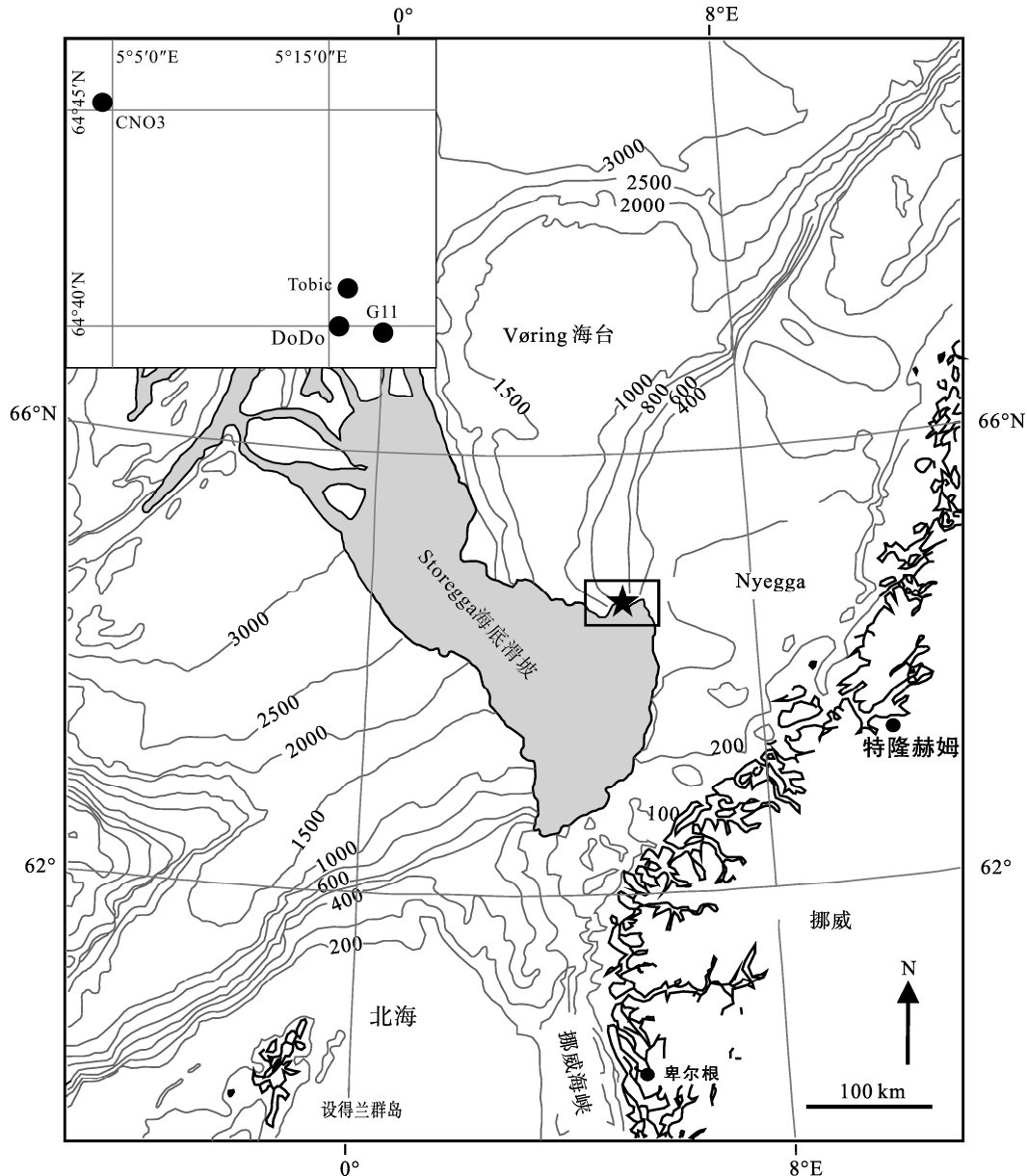


图 1 北大西洋挪威海 Storegga 滑坡北翼 Nyegga 麻坑区位置图(据 Chen *et al.*^[24]修改)

Fig.1 Location of the Nyegga region (Chen *et al.*^[24] modified)

右上角: 采样麻坑 CN03、Tobic、DoDo 和 G11 位置图。

Map at top-left corner: Sampling sites, CN03, Tobic, DoDo and G11 at Nyegga.

态上近于圆形(260 m × 310 m), 麻坑深约 15 m, 其最大特点是两个高出海底约 10 m 的不规则碳酸盐岩脊^[15,32]。海底摄像和沉积物孔隙水的球化学研究表明四个麻坑内的冷泉流体活动仍很活跃, 其中 G11 为目前该区域甲烷流体活动最活跃的麻坑^[24]。

2 样品采集和分析方法

2.1 样品采集

碳酸盐岩样品是本文作者参加 G.O. SARS GS-

表 1 GS-08-155 航次 Nyegga 麻坑区采样点位置及水深
Table 1 Sampling sites at Nyegga on GS-08-155 cruise

麻坑	本文编号	水深 (m)	纬度	经度
CN03	05ROV	724	64°45.279' N	5°4.071' E
Tobic	08ROV	720	64°40.860' N	5°15.722' E
DoDo	33ROV	731	无数据	无数据
DoDo	35ROV	738	64°40.041' N	5°15.758' E
DoDo	36ROV	738	64°40.017' N	5°15.690' E
G11	43GC	731	64°39.825' N	5°17.382' E

注: ROV 为 ROV 机械手臂抓取采样; GC 为重力采样。无数据: 因 ROV 的 GPS 故障, 33ROV 采样点经纬度未记录下来, 但在麻坑 DoDo 内。

08-155 航次(2008年7月28日—8月8日), 利用 ROV-Bathysaurus XL 机械手臂和重力采样器采自 Nyegga 麻坑区的四个麻坑 CN03、DoDo、Tobic、G11 内(表 1)。碳酸盐岩表面不平整, 附着较多的海篮星(*Gorgoncephalus*)、海百合、海绵、珊瑚、蠕虫等大型底栖生物。

2.2 分析方法

根据碳酸盐岩手标本的基本形貌和结构特征, 在挪威地质调查局制作了 23 个岩石薄片, 在中国科学院广州地球化学研究所显微镜室, 借助 Leica-DRMX 偏光显微镜观察其显微结构特征, 并利用高清数码相机 Nikon-DS-R1l 结合 NIS-Elements 软件拍摄显微图像, 荧光图像由高清数码相机 LEICA DFC 450 C 结合 Leica Qwin 软件拍摄。

据手标本和薄片所反映的碳酸盐岩的宏观和微观结构特征, 用手持微钻磨去岩石表层, 而后从岩石新鲜面钻取碳酸盐岩样品或切取小块, 并用玛瑙研钵研磨至过 200 目筛, 共取得 31 个碳酸盐岩粉末样品。分别取约 100 mg、约 10 mg 和约 50 mg 的粉末子样展开了矿物组成和稳定碳同位素的分析测定。在中国科学院南京土壤研究所, 用日本理学 Ultima IV X 射线衍射仪, Cu 靶 K_{α} 射线, 石墨单色器, 电压 40 kV, 扫描角度 $2^{\circ}\sim 90^{\circ}(2\theta)$, 步进扫描, 步长 $0.02^{\circ}(2\theta)$, 扫描速度 $2^{\circ}/\text{min}$, 分析测定了碳酸盐岩的矿物组成。利用 MDI Jade 9 软件, 根据所得 XRD 谱图的 d 值和相对强度与国际衍射数据中心 ICDD 矿物的标准数据对比, 确定矿物组成, 同时根据所得 XRD 谱图矿物的最强衍射峰与标准矿物最强衍射峰的比值来半定量确定主要矿物的百分含量, 分析准确度为 5%。镁方解石中 MgCO_3 的摩尔分数通过方解石 104 谱峰 d 值的偏移来计算^[1,4,5,12,44], 准确度为 1% MgCO_3 ^[18]。镁方解石中 $\text{MgCO}_3 < 5\%$ 为低镁方解石, $5\%\sim 20\%$ MgCO_3 为高镁方解石, $40\%\sim 55\%$ MgCO_3 为白云石^[1,4,12]。

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开展了稳定碳同位素组成的分析测定。粉末样在 Kiel IV 碳酸盐岩在线制备装置中与 100% 的正磷酸于 72.5°C 下反应释放出 CO_2 , 纯化的 CO_2 导入 Finnigan MAT-253 稳定同位素质谱仪测定。测定结果 $\delta^{13}\text{C}$ 相对于 PDB(Pee Dee Belemnite) 标准, 分析精度优于 0.03‰。

3 结果

3.1 岩石学特征

3.1.1 手标本的形貌特征

05ROV 碳酸盐岩采自 CNO3 麻坑, 它最显著的特征是孔洞十分发育, 大多数孔洞直径为 1~5 mm, 很可能是流体运移的通道^[3,5]。另外还有数个直径达 2~3 cm 较大的不规则孔洞穿透岩块, 这些较大的孔洞被灰色松散泥质沉积物充填, 且内壁呈铁锈色-红褐色, 为 Fe/Mn 的氢氧化物(图 2)。

08ROV 碳酸盐岩采自 Tobic 麻坑, 其上部碳酸盐岩胶结着大量化学自养双壳, 壳体保存完好, 大多接近闭合具有 2~3 mm 的小开口且内部充满碳酸盐岩, 下部生物碎屑很少, 呈厚板状, 但缝隙发育。岩石表面及缝隙内部可见铁锈色-浅褐色 Fe/Mn 氢氧化物。

33ROV、35ROV 和 36ROV 碳酸盐岩采自 DoDo 麻坑, 形态各异。33ROV 表面有明显的红褐色 Fe/Mn 氢氧化物及黑色富有机质薄层, 内部毫米级孔洞发育, 且见深灰色结核(与 36ROV 有一定相似性), 穿透岩石的厘米级孔洞少。35ROV 为一小块白色的纯文石样品, 呈弱固结的不规则薄板状。36ROV 最大特征是岩石具有球粒状构造, 球粒大小不等, 直径多在 2~10 mm, 切面呈豹斑状, 球粒呈深灰色结核状胶结于浅色基质中, 孔洞亦有所发育, 岩石表面被红褐色薄层氢氧化物及黑色有机质覆盖。

43GC 碳酸盐岩采自 G11 麻坑内由重力采样器采集的沉积物柱 GS08-155-43GC 的最上部, 其下部 60~80 cm 处存在薄板状的水合物^[45]。该碳酸盐岩整体疏松脆弱, 孔洞十分发育, 除大小不等和互相连通的厘米级孔洞外, 岩石表面和内部还发育致密的次毫米级微孔。岩石内外的铁锈色-红褐色氧化明显。

总之, 四个麻坑中的碳酸盐岩目前都存在于海底面上, 岩石表面不平整, 因铁/锰氧化而呈黑—铁锈色, 各种孔洞非常发育。另外采自 Tobic 麻坑内的 08ROV 的上层胶结大量的化学自养贝壳, DoDo 麻坑内采集到一小块纯白色的文石板。

05ROV(麻坑 CNO3)孔洞十分发育; 08ROV(麻坑 Tobic)上部堆叠胶结有大量保存完好的双壳类生物壳体, 壳体内充满碳酸盐岩, 下部致密部分呈厚板状, 切面显示其内部缝隙发育; 33ROV(麻坑 DoDo)表面覆盖有红褐色的薄层铁锰氧化层(左), 切面显示有大小不等的孔洞和深灰色结核(右);

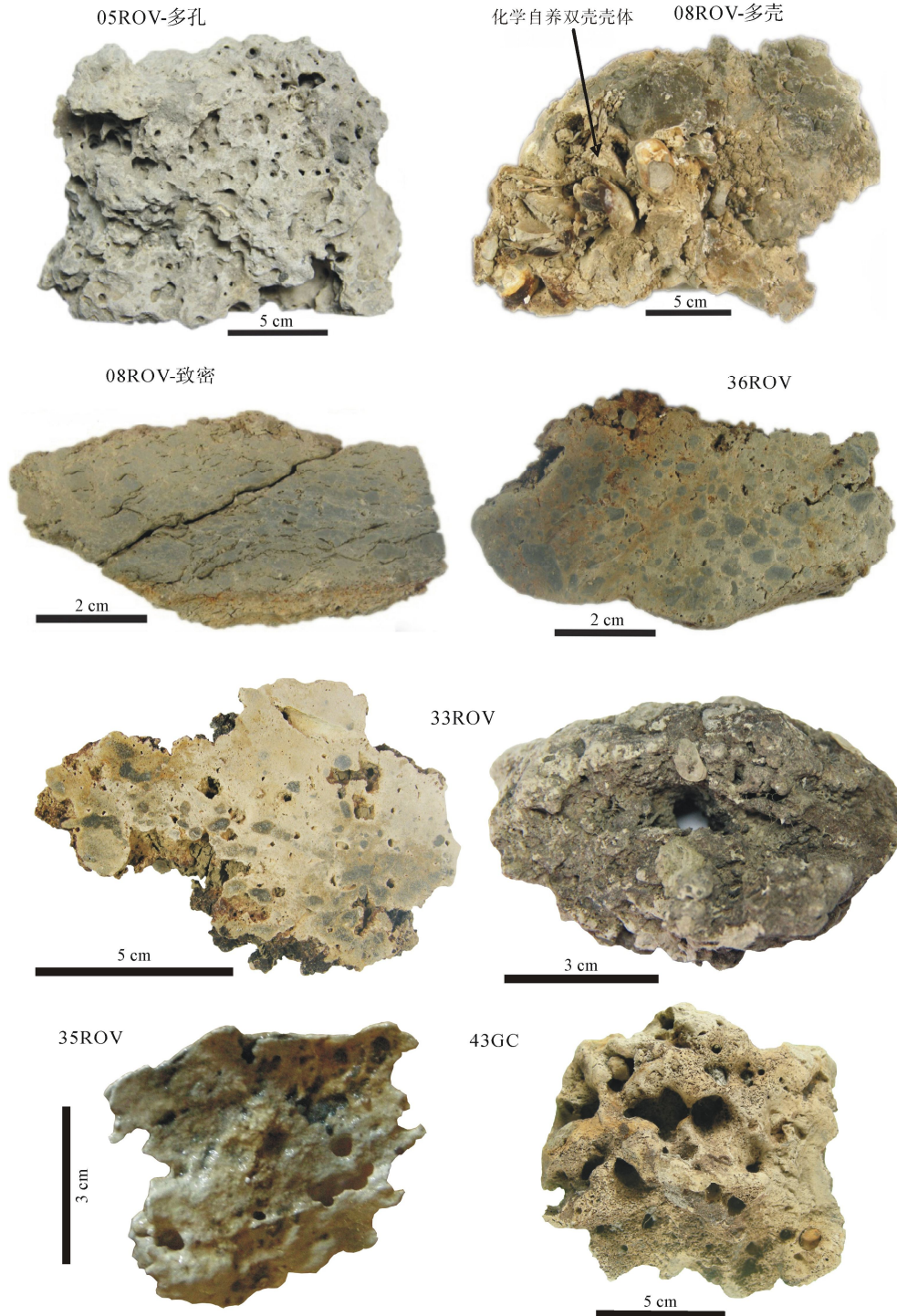


图 2 Nyegga 甲烷成因自生碳酸盐岩形貌特征

Fig.2 Morphology features of carbonates at Nyegga

36ROV(麻坑 DoDo)呈明显的球粒构造, 球粒直径多 2~10 mm, 切面球粒呈深灰色结核胶结于基质中; 35ROV(麻坑 DoDo)为一小块弱固结的白色的纯文石薄板; 43GC(麻坑 G11)采自水合物层上部, 呈弱固结不规则状, 贯穿样品的较大孔洞和约 1 mm 的致密微孔遍布整个岩块。

3.1.2 薄片显微特征

显微镜下镁方解石为泥晶结构(图 3), 文石为针状或纤维状的亮晶, 有孔虫和化学自养双壳等生物碎屑及石英、长石等碎屑含量高。球粒和草莓状自生黄铁矿广泛分布, 另外还存在少量的自生海绿石。

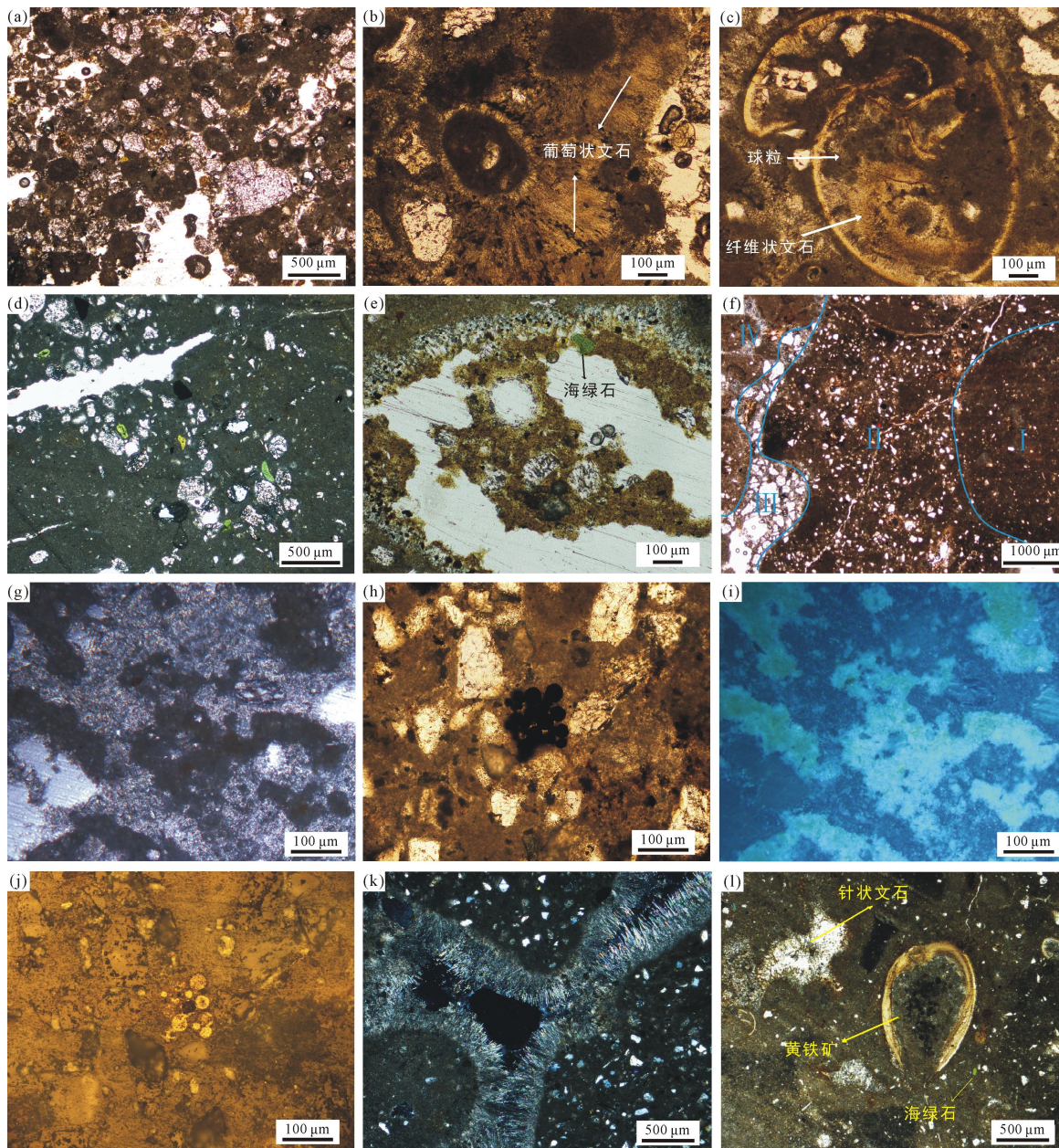


图 3 Nyegga 甲烷成因碳酸盐岩的显微薄片特征

Fig.3 Photomicrographs of carbonates at Nyegga

(a) 05ROV(麻坑 CN03)中普遍可见的球粒与碎屑颗粒胶结在一起(单偏光); (b) 葡萄状文石结构(文石晶体长达 300 μm), 纤维状文石表面的黑色颗粒可能为微生物排泄物(05ROV, 单偏光); (c) 保存完整的微生物壳及其内部充填的碳酸盐岩, 沿壳壁向内有明显的纤维状文石生长(05ROV, 单偏光); (d) 泥晶基质中局部富集的碎屑和自生海绿石(08ROV, 单偏光); (e) 沿孔洞边缘生长的针状文石晶体上均匀分散着草莓状黄铁矿, 同时被褐色的有机残余物覆盖(33ROV, 单偏光); (f) 36ROV 中的碎屑分布极不均匀, I 区基质所含碎屑细小且很少, II 区基质中大小较均一的碎屑明显增多, III 中碎屑颗粒明显粗大, 颗粒间为亮晶文石及针状文石充填, IV 区为照片(k)中所示特征(单偏光); (g)、(i) 33ROV 的泥晶基质富含有机质, (g) 为单偏光下, (i) 在荧光照射下, 有机质发强烈的绿色荧光; (h)、(j) 05ROV 中的草莓状黄铁矿集合体(莓球大小 20~40 μm), (h) 为单偏光下拍摄, (j) 为 (h) 在反射光下的特征; (k) 36ROV 中沿泥晶基质边缘生长的等厚文石边, 文石针体较长(300~400 μm) (正交偏光); (l) 36ROV 泥晶基质中胶结的保存较完好的双壳类生物壳体及其内部的草莓状黄铁矿集合体(单偏光)。

大小形态各异的孔洞及缝隙发育, 针状或纤维状的文石晶体沿孔洞及缝隙边缘呈放射状生长, 一些文石晶体沿泥晶球粒边缘生长而呈葡萄状(图 3b)或等厚边形态(图 3k), 还有一些在有孔虫等生物壳

壁向腔内填充时呈纤维状(图 3c)。自生黄铁矿分布广泛, 主要呈草莓状集合体形态分布于基质中, 莓球大小 20~40 μm(图 3h、3l), 少量散布在针状文石晶体上且连同文石针体一起被有机残余物包裹或覆

盖(图 3e)。球粒结构在 05ROV(麻坑 CN03)中很明显,在有孔虫和双壳内部填充的碳酸盐岩中也可见(图 3a、3c)。粉砂-砂级的石英、长石等碎屑含量较高且分布多不均匀,05ROV(麻坑 CN03)中碎屑含量最高,颗粒也相对粗大,而 08ROV(麻坑 Tobic)中相对最少且为粉砂级,较大的颗粒也只局部集中,另外 36ROV(麻坑 DoDo)中碎屑含量及颗粒大小分布不均匀(图 3f),很可能是因不同期次碳酸盐岩沉淀速率不同而造成碎屑的稀释程度不同。粒状、球柱状的自生海绿石在岩石中也较常见(图 3d)。此外,部分碳酸盐岩富含有机质,使得部分基质颜色加深呈黑褐色-黑色,有机质在荧光照射下呈强烈的黄绿色-绿色(图 3g、3i)。

3.2 矿物组成

碳酸盐岩粉末样品的 XRD 结果(表 2 和图 4)显

示,麻坑 CN03 的 05ROV 碳酸盐岩以黏土和石英及长石等碎屑为主,总量达 53%~65%,其次为高镁方解石,以及少量的文石,高镁方解石的 $MgCO_3$ 平均摩尔分数约 14.3%。碳酸盐矿物总量 35%~47%,平均 41%。麻坑 Tobic 的 08ROV 碳酸盐岩则以黏土为主,其次为高镁方解石,以及少量的长英质碎屑,碳酸盐总量仅 29%~40%,平均 33.5%,高镁方解石的 $MgCO_3$ 平均摩尔分数为 14.1%。麻坑 DoDo 的碳酸盐岩中,33ROV 以文石为主,含很少量的低镁和高镁方解石,碳酸盐总量为 44%~78%,平均 64.5%;35ROV 为 100%的文石;36ROV 矿物组成与 33ROV 相似,以文石为主,碳酸盐总量 72%~77%,平均达 74%。麻坑 G11 的 43GC 以文石为主,含少量高镁方解石,碳酸盐总量 63%~70%,平均达 67%。

由上可见,各麻坑内碳酸盐岩的碳酸盐矿物的总量有所区别,从高到低依次为: DoDo、G11、CN03

表 2 Nyegga 麻坑区甲烷成因自生碳酸盐岩的主要矿物组成及 $\delta^{13}C$ 值

Table 2 Mineral compositions and $\delta^{13}C$ values of carbonates at Nyegga

麻坑	样品号	文石 (%)	方解石 (%)	镁方解石 (%)	白云石 (%)	碎屑 (%)	黏土 (%)	x ($MgCO_3$) (%)	$\delta^{13}C_{PDB}$ (‰)
CN03	05ROV-1-Z	8		35		22	35	14.4	-58.7
CN03	05ROV-2-Z			36		18	46	13.1	-56.5
CN03	05ROV-5-Z			37		28	35	15.8	-58.0
CN03	05ROV-6	6		38		7	49	14.4	-58.6
CN03	05ROV-54			38	1	12	49	16.4	-58.6
CN03	05ROV-13-Z	4		41		12	43	12.4	-58.0
CN03	05ROV-14-Z			35	1	21	43	15.1	-58.2
CN03	05ROV-23	7		40		20	33	15.1	-58.7
CN03	05ROV-29			35		19	46	13.8	-57.1
CN03	05ROV-30			37		25	38	12.4	-56.7
CN03	05ROV-26	5		40		21	34	13.8	-57.1
CN03	05ROV-27	6		38		25	30	12.4	-58.0
Tobic	08ROV-24			30		5	65	13.1	-55.1
Tobic	08ROV-51		9	26		9	56	13.8	-54.0
Tobic	08ROV-20			30	2	15	53	12.4	-55.8
Tobic	08ROV-22	5		27		7	61	12.4	-54.4
Tobic	08ROV-52-Z		9	20		5	66	17.1	-52.7
Tobic	08ROV-49			37	1	5	57	15.1	-54.6
Tobic	08ROV-50-Z			39	1	6	54	13.8	-52.5
Tobic	08ROV-3			31		6	63	14.4	-55.0
DoDo	33ROV-10-Z	62	3			11	24		-50.4
DoDo	33ROV-11-Z	55	7	9		11	18	11.9	-50.3
DoDo	33ROV-12	40	4			13	43		-51.5
DoDo	33ROV-53	74	3	1		8	14	11.7	-48.8
DoDo	35ROV-25	100							-52.4
DoDo	36ROV-7	66	2	4		13	15	10.6	-50.6
DoDo	36ROV-8	74	3			6	17		-47.5
DoDo	36ROV-9	68	3	2		17	10	10.7	-48.8
43GC	43GC-15-Z	67		3		12	18	10.6	-50.5
43GC	43GC-16	46		17		5	32	15.2	-53.1

注: 样品号中有“-Z”的样品为手持微钻钻取; 空白的为未检测到。

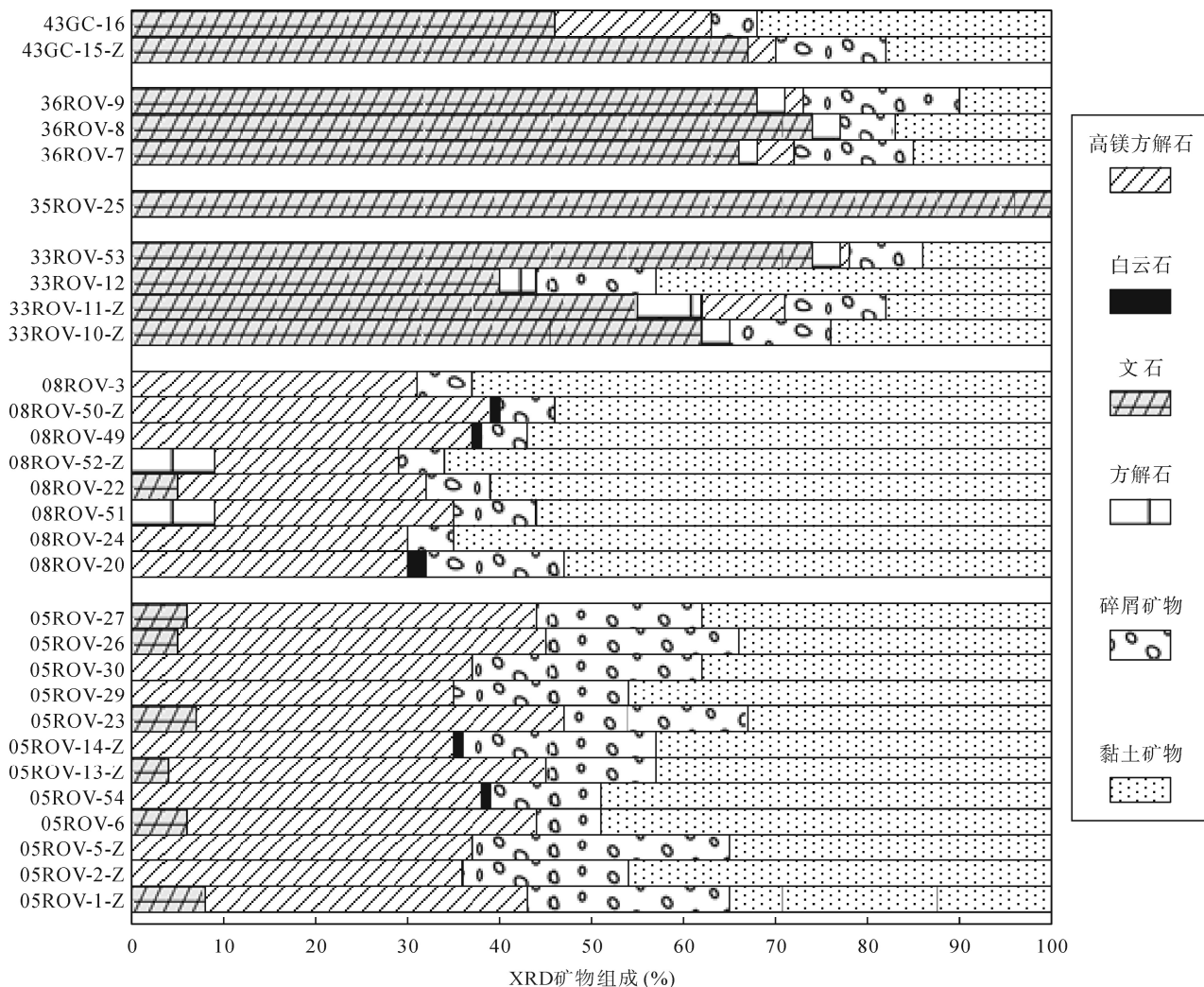


图 4 Nyegga 麻坑区碳酸盐岩的主要矿物组成
Fig.4 Mineral compositions of carbonates from pockmarks at Nyegga

和 Tobic。麻坑间的主导碳酸盐矿物亦有所不同: 麻坑 DoDo 和 G11 的为文石, 而麻坑 CN03 和 Tobic 的为高镁方解石。同一麻坑内的碳酸盐岩的主要矿物组成相似, 不存在太大差异。

3.3 碳同位素组成

碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-58.7\sim -47.5\%$, 平均 -54.4% ($n = 31$) (表 2 和图 5)。CN03 的碳酸盐岩 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-58.7\sim -56.5\%$, 平均 $-57.8\% \pm 0.8\%$ ($n = 12$), 是四个麻坑的碳酸盐岩中最轻的, 与 Ivanov *et al.*^[29] 在该麻坑所采的碳酸盐岩结壳的 $\delta^{13}\text{C}$ 值 (平均 $-58.8\% \pm 0.7\%$, $n = 4$) 一致。Tobic 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-56.6\% \sim -51.4\%$, 平均 $-54.1\% \pm 1.2\%$ ($n = 8$)。DoDo 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-52.4\% \sim -47.5\%$, 平均 $-50.2\% \pm 1.6\%$ ($n = 8$), 是四个麻坑中最重的。而 G11 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -53.1% 和 -50.5% , 平均 $-51.8\% \pm 1.8\%$ ($n = 2$)。由此, 同一

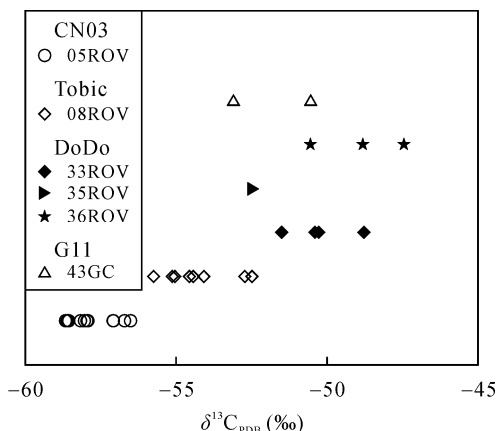


图 5 甲烷成因自生碳酸盐岩的碳同位素组成
Fig.5 Stable carbon isotopic compositions of carbonates from pockmarks at Nyegga

麻坑内碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值相近, 但不同麻坑间存在一定差异。碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值由小到大的麻坑顺序: CN03、Tobic、G11 和 DoDo。表 2 和图 5 也显示麻

坑 DoDo 和 G11 的碳酸盐岩的矿物组成和 $\delta^{13}\text{C}$ 值都很接近, 而 CN03 与 Tobic 的接近。

4 讨论

4.1 沉积环境

手标本和显微镜下观察显示所有碳酸盐岩发育各种孔洞和裂隙(图 2 和图 3), 清楚地表明它们在形成过程中及形成后很可能都受到富含气体的流体的影响。

岩石学分析结果(表 2 和图 3)显示, 麻坑 DoDo 内的 35ROV 为一块纯文石板, 几乎不含任何碎屑, 显示该文石板最初就形成于海水中, 也即海底面之上, 而其他的都不同程度地胶结有大量黏土和石英及长石等碎屑, 表明这些甲烷成因的自生碳酸盐岩最初形成于沉积物的孔隙中, 而不是直接形成于海水中。自中新世中期以来, 中挪威大陆坡边缘一直受到高速海底洋流侵蚀作用的影响^[46-47], 因此 Nyegga 麻坑区表层沉积物很可能已被海底洋流剥蚀, 而使最初埋在浅层沉积物中的碳酸盐岩暴露至目前的海底面之上。

XRD 分析结果(表 2 和图 4)表明, Nyegga 麻坑区碳酸盐岩的碳酸盐矿物以文石和高镁方解石为主导。近 10 年来甲烷渗漏区的自生碳酸盐岩的研究表明, 文石趋向形成于 SO_4^{2-} 浓度和碱度都较高的偏氧化环境^[1,3,4,11], 而 SO_4^{2-} 浓度过高会阻碍高镁方解石和白云石的生成, 即高镁方解石形成于 SO_4^{2-} 浓度低的环境^[4], 也即文石沉淀于高甲烷渗漏的沉积物-海水界面的沉积物中, 而高镁方解石则沉淀于低甲烷渗漏的浅层沉积物内^[48]。Gontharet *et al.*^[5]对埋藏于地中海东部尼罗河深海扇的甲烷成因自生碳酸盐岩的研究发现, 文石沉积于表层 0~6 cm 的沉积物内, 而高镁方解石和白云石在 6 cm 以下的沉积层中才出现, 这证实了冷泉系统中文石和高镁方解石的沉积环境的推测。

麻坑 CN03 和 Tobic 的碳酸盐岩结壳以高镁方解石为主, 前者含少量文石, 后者个别含少量低镁方解石和极少量白云石, 说明两个麻坑的碳酸盐岩结壳都形成于 SO_4^{2-} 浓度相对较低的沉积层中。CN03 中所含的少量的文石主要沿孔洞边缘发育, 这支持了 CN03 沉淀后因海底洋流剥蚀作用而暴露至海底的过程中, 孔隙流体 SO_4^{2-} 浓度增加而沉淀形成了少

量文石及低镁方解石, 而低镁方解石也可能由不稳定的高镁方解石转变而来。其中 Tobic 碳酸盐岩结壳上层胶结有大量化学自养双壳, 说明该碳酸盐岩的上部形成于沉积物—海水界面附近。DoDo 和 G11 以文石为主, 很可能形成于富 SO_4^{2-} 的沉积物—海水界面处, 尤其 35ROV(DoDo)由纯文石组成, 表明它可能直接形成于海水中。众所周知, 甲烷成因自生碳酸盐岩形成于 SMTZ 附近, 所以 DoDo 和 G11 的 SMTZ 埋深应比 CN03 和 Tobic 更浅。孔隙水的地球化学研究也证实目前这种关系确实存在——G11 的 SMTZ 埋深(海底以下深度)为约 0.4 m, 而 CN03 的则为约 2.44 m 和约 2.99 m^[24], 同时也显示这些麻坑中的甲烷流体渗漏长期以来为间歇性的活跃。

显微镜下针状文石沿泥晶基质边缘呈等厚边生长填充孔隙的情况比较普遍, 尤其是麻坑 DoDo 的 33ROV 和 36ROV(如图 3k), 表明碳酸盐岩的形成至少经历了 2 个期次: 早期的泥晶基质和后期的针状文石生长, 针状文石可能是由早期生成的泥晶高镁方解石或文石发生溶解-重结晶而来, 或沉积环境发生变化, 如以高镁方解石为主的碳酸盐岩从较深处被暴露至海底的过程中, 孔隙流体的 Mg/Ca 比值降低而 SO_4^{2-} 浓度升高, 促使文石沉淀并在开放孔隙生长呈针状形态, 也可能是后期流体活动变化而沉淀生成的。

在这些碳酸盐岩中, 草莓状黄铁矿普遍, 部分黄铁矿生长在针状文石晶体之上, 被有机残余物覆盖(图 3e), 反映了硫酸盐还原和碳酸盐矿物形成过程中微生物的协同作用, 同时支持冷泉碳酸盐矿物形成于还原环境^[6,7,20]。麻坑 CN03 的 05ROV 碳酸盐岩中存在典型的葡萄状文石结构(图 3b)且围绕深色富有机质的核生长。该葡萄状文石结构在其他甲烷成因自生碳酸盐岩中也存在, 如 Nyegga 麻坑 G11^[31]和墨西哥湾^[49], 表明碳酸盐岩形成过程中微生物的参与作用。麻坑 CN03 的 05ROV 还存在特征性的球粒(图 3a、3c), 它是微生物碳酸盐沉积的典型特征, 可能形成于微生物的代谢过程中^[49], 或由海底生物粪球粒转变而来, 在墨西哥湾、布莱克海岭底辟及南海等世界其他甲烷成因自生碳酸盐岩中也有发现^[3,11,20,50]。因此, Nyegga 麻坑区碳酸盐岩的显微特征证实了其生成过程中微生物的参与。

4.2 碳的来源

甲烷成因自生碳酸盐岩的碳稳定同位素组成可

指示形成碳酸盐岩的过去流体的碳的来源^[6,51]。冷泉系统流体碳的常见来源有以下几种: (1) 甲烷, 包括微生物成因($\delta^{13}\text{C} = -110\text{‰} \sim -50\text{‰}$)和热解成因($\delta^{13}\text{C} = -50\text{‰} \sim -20\text{‰}$)^[52]; (2) 沉积有机质($\delta^{13}\text{C} = \sim -25\text{‰}$); (3) 正常海水的 DIC($\delta^{13}\text{C} = 0\text{‰} \pm 3\text{‰}$)^[53]; (4) 原油等重烃类组分($\delta^{13}\text{C} = -28\text{‰} \sim -25\text{‰}$)^[54]。

Nyegga 四个麻坑中碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值在 $-58.67\text{‰} \sim -47.46\text{‰}$ 之间, 除 DoDo 有 3 个测定值 (-48.78‰ 、 -47.46‰ 、 -48.82‰) 微重于 -50‰ 外, 其余都小于 -50‰ , 表明它们的碳的主要来源都为微生物成因的甲烷碳, 混合了部分原位孔隙水也就是海水 DIC 的碳^[24]。

对该麻坑区沉积物中甲烷的碳同位素研究显示, 除了尚无麻坑 Tobic 的数据外, CN03、DoDo 和 G11 麻坑的沉积物中甲烷的 $\delta^{13}\text{C}$ 平均值分别为 -79.4‰ 、 -73.2‰ 、 -74.4‰ ^[29,45], 显示不同麻坑之间的甲烷的 $\delta^{13}\text{C}$ 值存在差别。相对应的麻坑中甲烷成因自生碳酸盐岩的平均 $\delta^{13}\text{C}$ 值分别为: CN03 = -57.8‰ 、DoDo = -50.0‰ 、G11 = -51.8‰ 。由此可看出甲烷成因碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值与原地沉积物甲烷的 $\delta^{13}\text{C}$ 值呈正相关关系——沉积物甲烷的 $\delta^{13}\text{C}$ 值轻的, 其碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值也轻, 反之亦然。所以甲烷经 AOM 过程生成大量 HCO_3^- , 从而使最终形成的碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值很好地记录了其碳源的碳同位素组成的细微差别。CN03、DoDo 和 G11 麻坑内碳酸盐岩与其对应的沉积物甲烷的 $\delta^{13}\text{C}$ 值之间存在差别, 差值分别为各为 $+21.6\text{‰}$ 、 $+23.2\text{‰}$ 和 $+22.6\text{‰}$, 即差值都为约 $+20\text{‰}$ 。Mazzini *et al.*^[14]、Ivanov *et al.*^[29]、Peckmann *et al.*^[51] 及 Roberts *et al.*^[3] 在研究世界其他地区甲烷成因自生碳酸盐岩时也发现了这种差异。引起该差异的原因很可能是碳酸盐沉淀时发生其他重碳源的混合, 尤其是海水 DIC^[6,24,51,55]。

5 结 论

(1) 碳酸盐岩孔洞和裂隙发育; 部分碳酸盐岩胶结有大量化学自养双壳, 岩石表面因发生氧化而被红褐色-黑色 Fe/Mn 氢氧化物覆盖。显微镜下高镁方解石呈泥晶结构, 针状和葡萄状文石沿孔洞和裂隙发育。碳酸盐岩中有机质含量丰富, 草莓状黄铁矿及球粒发育, 反映了碳酸盐岩形成于还原环境及形成过程中微生物的参与。针状文石沿泥晶基质边缘呈等厚边生长填充孔隙的情况比较普遍, 反映了

碳酸盐岩的形成至少经历了两个期次: 早期的泥晶基质和后期的针状文石生长。

(2) 碳酸盐岩不同的矿物组成反映了沉积环境的差异。麻坑 CN03 和 Tobic 的碳酸盐岩以高镁方解石为主, 很可能形成于稍深层沉积物中。而 Tobic 碳酸盐岩上层胶结大量贝壳, 说明其上部形成于海水-沉积物界面附近。DoDo 和 G11 的以文石为主, 很可能形成于海水-沉积物界面处或直接形成于海水中。因海底洋流剥蚀作用, 碳酸盐岩上覆沉积物被剥蚀而导致它们目前出露于海底, 并使岩石表面发生不同程度的铁锰氧化。

(3) 碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值在 $-58.67\text{‰} \sim -47.46\text{‰}$ 之间, 表明所有采集的碳酸盐岩是通过甲烷微生物缺氧氧化耦合硫酸盐还原反应而形成的, 同时也说明生物成因的甲烷为主要碳源。甲烷成因自生碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值还有效地指示了麻坑间沉积物甲烷的 $\delta^{13}\text{C}$ 值的差异。

感谢挪威卑尔根大学 Hafliði Hafliðason 教授的大力支持, 使此项目得以顺利实施; 感谢冯东和王家生两位老师的评审意见。

参考文献(References):

- [1] Naehr T H, Eichhubl P, Orphan V J, Hovland M, Paull C K, Ussler W, Lorenson T D, Greene H G. Authigenic carbonate formation at hydrocarbon seeps in continental margin sediments: A comparative study [J]. *Deep Sea Res II*, 2007, 54(11-13): 1268-1291.
- [2] Teichert B M A, Bohrmann G, Suess E. Chemohalms on Hydrate Ridge — Unique microbially-mediated carbonate build-ups growing into the water column [J]. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 2005, 227(1-3): 67-85.
- [3] Roberts H H, Feng D, Joye S B. Cold-seep carbonates of the middle and lower continental slope, northern Gulf of Mexico [J]. *Deep Sea Res II*, 2010, 57(21-23): 2040-2054.
- [4] Greinert J, Bohrmann G, Suess E. Gas hydrate-associated carbonates and methane-venting at Hydrate Ridge: Classification, distribution, and origin of authigenic lithologies [J]. *Geophys Monogr Ser*, 2001, 124: 99-113.
- [5] Gontharet S, Pierre C, Blanc-Valleron M M, Rouchy J M, Fouquet Y, Bayon G, Foucher J P, Woodside J, Mascle J. Nature and origin of diagenetic carbonate crusts and concretions from mud volcanoes and pockmarks of the Nile deep-sea fan (eastern Mediterranean Sea) [J]. *Deep Sea Res II*, 2007, 54(11-13): 1292-1311.
- [6] Chen Y, Matsumoto R, Paull C K, Ussler W, Lorenson T, Hart P, Winters W. Methane-derived authigenic carbonates from the northern Gulf of Mexico — MD02 Cruise [J]. *J Geochem Explor*, 2007, 95(1-3): 1-15.

- [7] Aloisi G, Pierre C, Rouchy J M, Foucher J P, Woodside J. Methane-related authigenic carbonates of eastern Mediterranean Sea mud volcanoes and their possible relation to gas hydrate destabilisation [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2000, 184(1): 321–338.
- [8] Bayon G, Pierre C, Etoubleau J, Voisset M, Cauquil E, Marsset T, Sultan N, Le Drezen E, Fouquet Y. Sr/Ca and Mg/Ca ratios in Niger Delta sediments: Implications for authigenic carbonate genesis in cold seep environments [J]. *Mar Geol*, 2007, 241(1–4): 93–109.
- [9] Hovland M, Talbot M R, Qvale H, Olausen S, Aasberg L. Methane-related carbonate cements in pockmarks of the North Sea [J]. *J Sediment Petrol*, 1987, 57(5): 881–892.
- [10] Joseph C, Campbell K A, Torres M E, Martin R A, Pohlman J W, Riedel M, Rose K. Methane-derived authigenic carbonates from modern and paleoseeps on the Cascadia margin: Mechanisms of formation and diagenetic signals [J]. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 2013, 390: 52–67.
- [11] Naehr T H, Rodriguez N M, Bohrmann G, Paull C K, Botz R. Methane-derived authigenic carbonates associated with gas hydrate decomposition and fluid venting above the Blake Ridge Diapir [C]//*Proceedings of the Ocean Drilling Program. Scientific Results. Ocean Drilling Program*, 2000, 164: 285–300.
- [12] Vanneste H, Kastner M, James R H, Connelly D P, Fisher R E, Kelly-Gerrey B A, Heeschen K, Haeckel M, Mills R A. Authigenic carbonates from the Darwin Mud Volcano, Gulf of Cadiz: A record of palaeo-seepage of hydrocarbon bearing fluids [J]. *Chem Geol*, 2012, 300–301: 24–39.
- [13] Wetzel A. Formation of methane-related authigenic carbonates within the bioturbated zone — An example from the upwelling area off Vietnam [J]. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*. 2013, 386: 23–33.
- [14] Mazzini A, Ivanov M K, Parnell J, Stadnitskaia A, Cronin B T, Poludetkina E, Mazurenko L, van Weering T C E. Methane-related authigenic carbonates from the Black Sea: Geochemical characterisation and relation to seeping fluids [J]. *Mar Geol*, 2004, 212(1–4): 153–181.
- [15] Mazzini A, Svensen H, Hovland M, Planke S. Comparison and implications from strikingly different authigenic carbonates in a Nyegga complex pockmark, G11, Norwegian Sea [J]. *Mar Geol*. 2006, 231(1–4): 89–102.
- [16] Pohlman J W, Riedel M, Bauer J E, Canuel E A, Paull C K, Lapham L, Grabowski K S, Coffin R B, Spence G D. Anaerobic methane oxidation in low-organic content methane seep sediments [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2013, 108: 184–201.
- [17] Chen Y, Bian Y, Haflidason H, Matsumoto R. Present and past methane seepage in pockmark CN03, Nyegga, offshore mid-Norway[C]//*Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates*, 2011.
- [18] Krause S, Steeb P, Hensen C, Liebetrau V, Dale A W, Nuzzo M, Treude T. Microbial activity and carbonate isotope signatures as a tool for identification of spatial differences in methane advection: A case study at the Pacific Costa Rican margin [J]. *Biogeosciences*, 2014, 11(2): 507–523.
- [19] Rose P, Coffin R, Millholland L, Klaucke I, Bialas J, Pecher I, Gorman A. Sulfate reduction in a pockmark field on the Chatham Rise, New Zealand[C]//*EGU General Assembly Conference Abstracts*, 2013, 15: 3579.
- [20] Naehr T H, Birgel D, Bohrmann G, MacDonald I R, Kasten S. Biogeochemical controls on authigenic carbonate formation at the Chapopote “asphalt volcano”, Bay of Campeche [J]. *Chem Geol*, 2009, 266(3/4): 390–402.
- [21] 卞友艳, 陈多福. 墨西哥湾北部上陆坡 GreenCa 140 冷泉活动在自生碳酸盐岩中的地球化学记录[J]. *地球化学*, 2013, 42(3): 212–220.
Bian You-yan, Chen Duo-fu. Cold seep activities at GreenCa 140 on the northern continental slope of Gulf of Mexico: From the record of authigenic carbonates [J]. *Geochimica*, 2013, 42(3): 212–220 (in Chinese with English abstract).
- [22] 韩喜球, 杨克红, 黄永祥. 南海东沙东北冷泉流体的来源和性质: 来自烟囱状甲烷成因碳酸盐岩的证据[J]. *科学通报*, 2013, 58(19): 1865–1873.
Han Xiqiu, Yang Kehong, Huang Yongxiang. Sources and characters of cold seep fluids in the northeast of the Dongsha islands, south China sea [J]. *Chinese Sci Bull*, 2013, 58(19): 1865–1873 (in Chinese).
- [23] Ussler W, Paull C K. Rates of anaerobic oxidation of methane and authigenic carbonate mineralization in methane-rich deep-sea sediments inferred from models and geochemical profiles [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2008, 266(3/4): 271–287.
- [24] Chen Y, Ussler W, Haflidason H, Lepland A, Rise L, Hovland M, Hjelstuen B O. Sources of methane inferred from pore-water $\delta^{13}\text{C}$ of dissolved inorganic carbon in Pockmark G11, offshore Mid-Norway [J]. *Chem Geol*, 2010, 275(3/4): 127–138.
- [25] Chevalier N, Bouloubassi I, Stadnitskaia A, Taphanel M H, Sinninghe Damsté J S. Lipid biomarkers for anaerobic oxidation of methane and sulphate reduction in cold seep sediments of Nyegga pockmarks (Norwegian margin): Discrepancies in contents and carbon isotope signatures [J]. *Geo-Mar Lett*, 2014, 34(2/3): 269–280.
- [26] León R, Somoza L, Medialdea T, González F J, Gimenez-Moreno C J, Pérez-López R. Pockmarks on either side of the Strait of Gibraltar: Formation from overpressured shallow contourite gas reservoirs and internal wave action during the last glacial sea-level lowstand? [J]. *Geo-Mar Lett*, 2014, 34(2/3): 131–151.
- [27] Pau M, Gisler G, Hammer Ø. Experimental investigation of the hydrodynamics in pockmarks using particle tracking velocimetry [J]. *Geo-Mar Lett*, 2014, 34(1): 11–19.
- [28] Nicholas W A, Nichol S L, Howard F J F, Picard K, Dulfer H, Radke L C, Carroll A G, Tran M, Siwabessy P J W. Pockmark development in the Petrel Sub-basin, Timor Sea, Northern Australia: Seabed habitat mapping in support of CO₂ storage assessments [J]. *Continental Shelf Res*, 2014, 83: 129–142.
- [29] Ivanov M, Mazzini A, Blinova V, Kozlova E, Laberg J S, Matveeva T, Taviani M, Kaskov N. Seep mounds on the

- Southern Vøring Plateau (offshore Norway) [J]. *Mar Pet Geol*, 2010, 27(6): 1235–1261.
- [30] Bünz S, Mienert J, Berndt C. Geological controls on the Storegga gas-hydrate system of the mid-Norwegian continental margin [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2003, 209(3/4): 291–307.
- [31] Mazzini A, Aloisi G, Akhmanov G G, Parnel J, Cronin B T, Murphy P. Integrated petrographic and geochemical record of hydrocarbon seepage on the Vøring Plateau [J]. *J Geol Soc Lond*, 2005, 162(5): 815–827.
- [32] Hovland M, Svensen H, Forsberg C F, Johansen H, Fichler C, Fosså J H, Jonsson R, Rueslåtten H. Complex pockmarks with carbonate-ridges off mid-Norway: Products of sediment degassing [J]. *Mar Geol*, 2005, 218(1–4): 191–206.
- [33] Brekke H. The tectonic evolution of the Norwegian Sea continental margin, with emphasis on the Voring and More basins [J]. *Spec Pub Geol Soc Lond*, 2000, 167: 327–378.
- [34] Hjelstuen B O, Haflidason H, Sejrup H P, Nygard A. Sedimentary and structural control on pockmark development-evidence from the Nyegga pockmark field, NW European margin [J]. *Geo-Mar Letters*, 2010, 30(3/4): 221–230.
- [35] Faleide I J, Tsikalas F, Breivik A J, Mjelde R. Structure and evolution of the continental margin off Norway and the Barents Sea [J]. *Episodes*, 2008, 31(1): 82–91.
- [36] Hjelstuen B O, Eldholm O, Skogseid J. Cenozoic evolution of the northern Voring margin [J]. *Geol Soc Am Bull*, 1999, 111(12): 1792–1807.
- [37] Berndt C, Bünz S, Mienert J. Polygonal fault systems on the mid-Norwegian margin: A long-term source for fluid flow [J]. *Geol Soc Lond Spec Pub*, 2003, 216(1): 283–290.
- [38] Hustoft S, Mienert J, Bünz S, Nouzé H. High-resolution 3D-seismic data indicate focussed fluid migration pathways above polygonal fault systems of the mid-Norwegian margin [J]. *Mar Geol*, 2007, 245(1–4): 89–106.
- [39] Hustoft S, Dugan B, Mienert J. Effects of rapid sedimentation on developing the Nyegga pockmark field: Constraints from hydrological modeling and 3-D seismic data, offshore mid-Norway [J]. *Geochem Geophys Geosystem*, 2009, 10(6). DOI: 10.1029/2009GC002409
- [40] Shipley T H, Houston M H, Buffler R T, Shaub J, Mcmillen K J, Ladd J W, Worzel J L. Seismic evidence for widespread possible gas hydrate horizons on continental slopes and rises [J]. *AAPG Bulletin*, 1979, 63(12): 2204–2213.
- [41] Paull C K, Ussler W, Holbrook W S, Hill T M, Keaten R, Mienert J, Haflidason H, Johnson J E, Winters W J, Lorenson T D. Origin of pockmarks and chimney structures on the flanks of the Storegga Slide, offshore Norway [J]. *Geo-Mar Lett*, 2008, 28(1): 43–51.
- [42] Ivanov M, Blinova V, Elena K. First sampling of gas hydrate from the Vøring Plateau [J]. *Evol Plan USA Natl Phenol Netw*, 2007, 88(19): 209–212.
- [43] Plaza-Faverola A, Westbrook G K, Ker S, Exley R J K, Gailler A, Minshull T A, Broto K. Evidence from three-dimensional seismic tomography for a substantial accumulation of gas hydrate in a fluid-escape chimney in the Nyegga pockmark field, offshore Norway [J]. *J Geophys Res Solid Earth* (1978–2012), 2010, 115(B8). DOI: 10.1029/2009JB007078
- [44] Goldsmith J R, Graf D L, Heard H C. Lattice constants of the calcium-magnesium carbonates [J]. *Am Mineral*, 1961, 46: 453–457.
- [45] Vaular E N, Barth T, Haflidason H. The geochemical characteristics of the hydrate-bound gases from the Nyegga pockmark field, Norwegian Sea [J]. *Org Geochem*, 2010, 41(5): 437–444.
- [46] Hjelstuen B O, Sejrup H P, Haflidason H, Nygard A, Ceramicola S, Bryn P. Late Cenozoic glacial history and evolution of the Storegga Slide area and adjacent slide flank regions, Norwegian continental margin [J]. *Mar Pet Geol*, 2005, 22(1/2): 57–69.
- [47] Bryn P, Berg K, Forsberg C F, Solheim A, Kvalstad T J. Explaining the Storegga Slide [J]. *Mar Pet Geol*, 2005, 22(1/2): 11–19.
- [48] Nöthen K, Kasten S. Reconstructing changes in seep activity by means of pore water and solid phase Sr/Ca and Mg/Ca ratios in pockmark sediments of the Northern Congo Fan [J]. *Mar Geol*, 2011, 287(1–4): 1–13.
- [49] Mansour AS, 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): 59–69.
- [50] Han X Q, Suess E, Huang Y Y, Wu N Y, Bohrrmann G, Su X, Eisenhauer A, Rehder G, Fang Y X. Jiulong methane reef: Microbial mediation of seep carbonates in the South China Sea [J]. *Mar Geol*, 2008, 249(3/4): 243–56.
- [51] Peckmann J, Thiel V. Carbon cycling at ancient methane-seeps [J]. *Chem Geol*, 2004, 205(3/4): 443–467.
- [52] Whiticar M J. Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane [J]. *Chem Geol*, 1999, 161(1): 291–314.
- [53] Anderson T F, Arthur M A. Stable isotopes of oxygen and carbon and their application to sedimentologic and paleoenvironmental problems [M]//*Stable Isotopes in Sedimentary Geology*; SEPM short course, 1983.
- [54] Aharon P, Schwarcz H P, Roberts H H. Radiometric dating of submarine hydrocarbon seeps in the Gulf of Mexico [J]. *Geol Soc Am Bull*, 1997, 109(5): 568–579.
- [55] Feng D, Birgel D, Peckmann J, Roberts H H, Joye SB, Sassen R, Liu X L, Hinrichs K U, Chen D. Time integrated variation of sources of fluids and seepage dynamics archived in authigenic carbonates from Gulf of Mexico Gas Hydrate Seafloor Observatory [J]. *Chem Geol*, 2014, 385: 129–139.