

# 南海北部东沙海区 11.3 ka BP 以来甲烷渗漏的 沉积记录及其环境意义

王正波<sup>1,2,4</sup>, 梁前勇<sup>3</sup>, 廖伟森<sup>1,2,4</sup>, 胡建芳<sup>1,2\*</sup>

(1. 中国科学院 广州地球化学研究所, 有机地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院 深地科学卓越创新中心, 广东 广州 510640; 3. 广州海洋地质调查局, 广东 广州 510760; 4. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 南海北部东沙海区是天然气水合物有利远景区, 关于其甲烷厌氧氧化作用(AOM)的沉积记录研究相对较少, 不利于探讨东沙海区甲烷渗漏与该海区气候环境演化的耦合关系。本研究通过对南海北部东沙海区 D7 和 DSF 两根沉积柱的总硫含量(TS)、硫碳比值(S/C)、正构烷烃、甘油二烷基甘油四醚(GDGTs)类化合物的分析, 重建了东沙海区自 11.3 ka BP 以来甲烷厌氧氧化作用的沉积记录和海水表层温度(SST)。两根沉积柱的 TS、S/C 值、GDGT-0、古菌醇和甲烷指数值(MI)的剖面变化表明东沙海区在 6.4~7.5 ka BP 和 0.75~1.3 ka BP 时发生了 AOM 作用, 在 4.0~4.2 ka BP 时可能发生了 AOM 作用, 存在甲烷渗漏现象。由 TEX<sub>86</sub>重建的 SST 显示该海区早全新世 SST 持续上升, 晚全新世 SST 呈下降趋势, 推测自 11.3 ka BP 以来东沙海区存在小范围的甲烷渗漏, 但释放的甲烷并没有导致该海区表层水体温度显著升高。

**关键词:** 正构烷烃; 总硫含量; 硫碳比值; 甘油二烷基甘油四醚; 甲烷厌氧氧化; 海水表层温度

中图分类号: P593 文献标志码: A 文章编号: 0379-1726(2022)03-0333-11

DOI: 10.19700/j.0379-1726.2022.03.007

## Sedimentary records and the significance of methane leakage since the last 11.3 ka BP in Dongsha in the northern South China Sea

WANG Zhengbo<sup>1,2,4</sup>, LIANG Qianyong<sup>3</sup>, LIAO Weisen<sup>1,2,4</sup>, HU Jianfang<sup>1,2\*</sup>

(1. *State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, Guangdong, China*; 2. *CAS Center for Excellence in Deep Earth Science, Guangzhou 510640, Guangdong, China*; 3. *Guangzhou Marine Geological Survey, Guangzhou 510760, Guangdong, China*; 4. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

**Abstract:** The Dongsha area in the north of the South China Sea is a favorable area for gas hydrate; however, research on sedimentary records of Anaerobic Oxidation of Methane (AOM) in this area is lacking, hampering the exploration of the coupling relationship between methane leakage and climate/environmental evolution in the Dongsha area. To reveal the sedimentary records of AOM since the last 11.3 ka BP, total sulphur, sulphur/carbon ratios, n-alkanes, and glycerol dialkyl glycerol tetraethers (GDGTs) and the Archaeol in the D7 and DSF Core, collected from Dongsha area in the northern South China Sea, were analyzed. In addition, sea surface temperature (SST) was reconstructed using the TEX<sub>86</sub>. The results indicated that AOM occurred at 6.4–7.5 ka BP and 0.75–1.3 ka BP in the Dongsha Area. AOM might have also occurred at 4.0–4.2 ka BP. The AOM result indicated some methane leakage in the seabed. The variation in the reconstructed SST increased in the Early Holocene and decreased in the Late Holocene. The reconstructed SST corresponding to the AOM stratigraphy did not increase

收稿日期: 2020-09-27; 改回日期: 2020-10-16

项目资助: 南方海洋科学与工程广东省实验室(广州)人才团队引进重大专项(GML2019ZD0308)和国家自然科学基金项目(41876058, 41576053)联合资助。

第一作者简介: 王正波(1994–), 男, 硕士研究生, 海洋地质专业。E-mail: 18770919204@163.com

通信作者: 胡建芳(1972–), 女, 研究员, 主要从事生物有机地球化学工作。E-mail: hujf@gig.ac.cn

significantly, suggesting that the methane leakage was in a small scale and did not cause the increase in the SST in the Dongsha Area since the last 11.3 ka BP.

**Key words:** *n*-alkanes; total sulfur; S/C ratio; glycerol dialkyl glycerol tetraethers; anaerobic oxidation of methane; sea surface temperature

## 0 引言

CH<sub>4</sub> 是重要的温室气体, 在百年时间尺度上, 其造成的温室效应是 CO<sub>2</sub> 的 20~30 倍(Sowers, 2006)。据估计以 CH<sub>4</sub> 形式储存在天然气水合物中的碳总量为 5000~10000 Gt, 是地球表层环境中最大的不稳定碳库(Hester and Brewer, 2009)。即使影响储层的边界条件(如温度和压力)微小变动也可能引起大量 CH<sub>4</sub> 释放到海洋和大气中, 导致全球碳循环被严重扰动和气候变化(Dickens, 2003)。然而, 海洋沉积物生态系统中每年约产生 75~320 t CH<sub>4</sub>, 大概只有 5~20 t CH<sub>4</sub> 从沉积物中逃逸, 因为渗漏的 CH<sub>4</sub> 气体在进入水体或大气的过程中被甲烷氧化古菌与硫酸盐还原菌介导的甲烷厌氧氧化作用(anaerobic oxidation of methane, AOM)消耗掉, 只有小部分 CH<sub>4</sub> 可以释放到大气中(Boetius et al., 2000)。AOM 作用是海洋沉积物中 CH<sub>4</sub> 消耗的主要途径, 甲烷厌氧氧化古菌将 CH<sub>4</sub> 氧化为 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 通过硫酸盐还原细菌将 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 还原为 HS<sup>-</sup> (Holler et al., 2009)。

甘油二烷基甘油四醚(glycerol dialkyl glycerol tetraethers, GDGTs)是甲烷氧化古菌生物膜结构中的主要化合物(Koga and Nakano, 2008)。该类化合物非常稳定, 可抵御成岩和生物降解作用, 是良好的生物标志物(Kuypers et al., 2001)。甲烷指数(methane index, MI)是基于海洋沉积物中 GDGTs 类化合物的不同生物来源定义的, 可作为地质历史时期天然气水合物分解的替代性指标(Zhang et al., 2011)。

海洋沉积物中有机质的硫酸盐还原作用和与 AOM 耦合的硫酸盐还原作用均能够使沉积物积累硫化物。一般正常海洋沉积物中 TS 和 TOC 具有较好的正相关关系(Berner, 1984)。但在贫有机质、富甲烷的海洋沉积物中, 与 AOM 耦合的硫酸盐还原作用会加速硫化物的形成, 导致 S/C 值升高(Sato et al., 2012; 吴自军等, 2013)。

南海北部东沙海区是天然气水合物的有利远景区域, 前人关于其天然气水合物的研究主要集中在地球物理和地球化学异常的识别上(陈多福等, 2004;

于晓果等, 2008; 邬黛黛等, 2009; 吴能友等, 2009), 与全球其他海区相比, 关于沉积记录的 AOM 作用过程研究则相对较少, 关于东沙海域沉积记录的气候环境演化和水合物分解释放 CH<sub>4</sub> 的关系的研究几乎没有。本研究以东沙海域天然气水合物远景区 D7 和 DSF 柱状沉积物为研究对象, 通过 S/C 比值、古菌醇(Archaeol)、GDGTs 化合物组成及 MI 指标判断本海域发生 AOM 作用的具体层位或时间, 同时进行海水表层温度(sea surface temperature, SST)的定量重建, 以判断地质历史时期该海域 SST 变化与 AOM 的关系, 进而评估东沙海区沉积记录的气候环境演化与渗漏 CH<sub>4</sub> 可能存在的关系。

## 1 研究材料与方法

### 1.1 样品

柱状沉积物样品由广州海洋地质调查局“海洋四号”于 2013 年 10 月份的航次通过重力采样器获得。采样站位位于南海北部陆坡东沙海域东北部、九龙甲烷礁和水合物钻探点附近。沉积柱 D7 柱长 350 cm, 水深 766 m, DSF 柱长 445 cm, 水深 1485 m。采集的柱状沉积物在实验室以 10 cm 间隔进行分样, 获得样品总数为 69 个(本研究的样品数为 64 个), 分完的样品立即保存在 -20 °C 的冰箱中。具体岩心描述如下:

D7 沉积柱样品呈青灰色, 岩性以黏土质粉砂为主, 岩性变化较大。肉眼可以观察到在 1 m 附近出现有孔虫壳体且含量缓慢增加, 1.7 m 附近含量达到最大值, 2.5 m 附近开始缓慢降低。D7 柱状样 1~2.5 m 间主要构成是有孔虫壳体和含量较多的砂和粉砂; 1.5~2.1 m 间发现多处育有直径 1~3 cm 的自生碳酸盐岩结核(滴酸后冒泡), 在 0.3 m 处也发现了小的碳酸盐岩结核。

柱状样 DSF 中沉积物比较均一, 呈现青灰色, 岩性以黏土质粉砂或者粉质黏土为主, 岩性变化不大。

### 1.2 TOC、TS 和 δ<sup>13</sup>C<sub>org</sub> 分析

沉积物样品经冷冻干燥后, 研磨至 200 目待用。

称取 150 mg 研磨均匀的样品于聚四氟乙烯离心管中, 加入 6 mol/L 的过量盐酸, 反应 24 h, 加去离子水洗样品以除去碳酸盐。洗至中性的样品冷冻干燥后恒重并磨匀。处理后的每个样品一部分进行 C 元素和  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  测试分析, 一部分用于 TS 测试分析。元素分析使用 Vario El-Elemental Analyzer III 元素分析仪, 每个样品至少测定 2 次, 样品得到的最终结果为多次所测数据的平均值, C 元素分析的标准偏差  $\sigma$  为  $\pm 0.02\%$ 。稳定碳同位素在 CE Flash EA1112-Finnigan Delta<sup>plus</sup>XL 元素分析仪-同位素质谱联用仪上完成, 每个样品至少测试 2 次, 数据结果表达为千分数 (VPDB 标准), 分析误差小于 0.5‰。沉积物 TS 含量测试使用 ELTAR-CS 800 碳硫分析仪, 每个样品至少测 2 次, 分析误差小于 0.5%。

样品总有机碳的前处理流程如下: 将样品用 1 mol/L 盐酸处理后, 用去离子水反复冲洗直至 pH 值呈中性, 并冷冻干燥; 用锡舟包裹适量处理的样品后, 在 Ionplus AG 生产的 AGE3 全自动石墨化系统上合成石墨样品, 压靶后在 CAMS-500 加速器质谱仪上测试。

### 1.3 GDGTs 化合物的提取与分析

称取适量研磨均匀的沉积物加适量  $\text{C}_{46}$ -GDGT 标样, 通过加速溶剂萃取仪 (accelerated solvent extractor, DIONEX ASE 150) 进行萃取。用二氯甲烷和甲醇混合试剂 (体积比为 9 : 1) 萃取 3 次, 每次 5 min ( $T=100\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P=5.0\times 10^6\text{ Pa}$ )。为去除样品中可能存在的 S 元素, 萃取后的总抽提物放置于底部加入适量经活化处理铜片的平底烧瓶内静置过夜。去除 S 元素的总抽提液经浓缩后, 加入 5% 的氢氧化钾/甲醇溶液, 在  $60\text{ }^\circ\text{C}$  条件下水解反应 4 h。以正己烷萃取中性组分后, 再经硅胶层析柱分离烷烃组分和极性组分。获得的各组分浓缩后于样品瓶中低温储存, GDGTs 化合物存在于极性组分中。

将极性组分在缓和的氮气流下吹干, 重新溶于正己烷和乙酸乙酯 (体积比为 84 : 16) 混合试剂中, 后用  $0.45\text{ }\mu\text{m}$  微孔滤膜过滤, 过滤后的极性组分以高效液相色谱-质谱 (HPLC/ACPI-MS) 进行 GDGTs 类化合物测试。GDGTs 化合物的分析在安捷伦 6410 QQQ HPLC/MS/MS 仪器上完成, 具体操作条件如下。

色谱条件: 色谱柱为正相硅胶柱 ( $2.1\text{ mm}\times 150\text{ mm}\times 3\text{ }\mu\text{m}$ ), 柱温  $30\text{ }^\circ\text{C}$ ; 流动相: A 相为正己烷, B 相为乙酸乙酯, 流速为  $0.2\text{ mL/min}$ ; 在分析初始 0~5 min 时, 流动相比比例保持 A : B = 4 : 1; 在 5~25 min 时, 流

动相比比例线性变化为 A : B = 37 : 13; 在 25~50 min 时, 流动相比比例线性变化为 A : B = 1 : 1; 在 50~55 min 时, 流动相比比例线性变化为 A : B = 0 : 100; 在 55~56 min 时, 流动相比比例线性变化为 A : B = 4 : 1; 在 56~70 min 时, 流动相比比例保持 A : B = 4 : 1。

质谱条件: 选用大气压化学电离源 APCI 作为离子源, 检测在正离子模式下进行; 检测模式为选择性单离子检测 (SIM); 古菌醇和 GDGTs 化合物扫描质荷比为  $m/z$  653、 $m/z$  1292、 $m/z$  1294、 $m/z$  1296、 $m/z$  1298、 $m/z$  1300、 $m/z$  1302、 $m/z$  1022、 $m/z$  1020、 $m/z$  1018、 $m/z$  1036、 $m/z$  1034、 $m/z$  1032、 $m/z$  1050、 $m/z$  1048、 $m/z$  1046 和  $m/z$  744, 雾化气压力为 60 psi, 干燥气  $\text{N}_2$  的流速为  $5\text{ L/min}$ , 温度为  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , 毛细管电压为 2500 V, 雾化温度为  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , 电晕针电流为  $5\text{ }\mu\text{A}$ 。

## 2 结果与分析

### 2.1 沉积柱年代框架

沉积柱 D7 的年代框架是利用浮游有孔虫  $^{14}\text{C}$ -AMS 数据建立的 (Hu et al., 2017)。沉积柱 DSF 的年代框架是利用总有机碳的  $^{14}\text{C}$ -AMS 数据建立的,  $^{14}\text{C}$ -AMS 测试在中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室完成。本次测试一共获得 5 个有效测年数据 (表 1、2)。利用校正后的日历年龄进行线性内插, 建立两根沉积柱的年代标尺

表 1 D7 沉积柱浮游有孔虫  $^{14}\text{C}$ -AMS 测年数据 (Hu et al., 2017)

Table 1  $^{14}\text{C}$ -AMS ages of planktonic foraminifera from D7 Core

样品	深度 (cm)	$^{14}\text{C}$ 测定年龄 (a BP)	校正年龄 (a BP)
D7-a	75.0	1990±30	2042
D7-b	102.5	4070±30	4686
D7-c	172.5	5490±30	6732
D7-d	252.5	7320±30	8236
D7-e	272.5	7720±30	9073

表 2 DSF 沉积柱  $^{14}\text{C}$ -AMS 测年数据

Table 2  $^{14}\text{C}$ -AMS ages from DSF Core

样品	深度 (cm)	$^{14}\text{C}$ 测定年龄 (a BP)	校正年龄 (a BP)
DSF-1	7.5	2957±40	3088
DSF-12	117.5	4257±40	4361
DSF-22	217.5	5915±45	6017
DSF-32	317.5	7119±45	7207
DSF-41	407.5	7381±45	7469

(图 1)。其中 D7 沉积柱的年龄范围为 0.18~11.3 ka BP, DSF 沉积柱的年龄范围为 3.0~7.4 ka BP。

## 2.2 TS 和 S/C 比值

沉积柱 D7 的 TS 变化范围为 0.02%~0.23%, S/C 值变化范围为 0.07~0.73; 沉积柱 DSF 的 TS 变化范围为 0.02%~0.11%, S/C 值变化范围为 0.05~0.25 (图 2)。

虽然沉积柱 D7 和 DSF 的 TS、S/C 值剖面变化比较大, 但相似的是两根沉积柱 TS、S/C 值在 7.0~7.3 ka BP 时都出现了高值(图 2)。此外, D7 沉积柱在 1.0 ka BP 时, TS、S/C 值也出现了一个相对高值(图 2a)。

## 2.3 正构烷烃的分布

沉积柱 D7 正构烷烃的碳数分布范围为  $nC_{13}$ ~ $nC_{33}$ , 正构烷烃的分布模式主要为前峰型, 以  $nC_{16}$ 、 $nC_{18}$  为主峰碳, 且几乎所有样品的色谱图上不可溶复杂混合物(unresolved complex mixture, UCM)明显(图 3a)。沉积柱 DSF 正构烷烃的碳数分布范围为  $nC_{14}$ ~ $nC_{33}$ , 正构烷烃的分布模式为前峰型, 低碳数以  $nC_{16}$ 、 $nC_{18}$  为主峰碳, 部分样品的色谱图上出现 UCM, UCM 的峰高相对 D7 不是那么明显(图 3b)。

## 2.4 GDGTs 和古菌醇分子标志化合物

D7 和 DSF 沉积柱中检测到的与 AOM 作用相关的分子标志化合物主要为具类异戊二烯结构的

GDGTs 和古菌醇。沉积柱中 GDGTs 和古菌醇含量变化特征如下。

### 2.4.1 GDGTs

DSF 和 D7 沉积柱中 GDGTs 含量丰富, 同时检测出了类异戊二烯-GDGTs(iso-GDGTs) 和支链-GDGTs(br-GDGTs), 其中 iso-GDGTs 占总 GDGTs 含量的 90%以上。检测到的 iso-GDGTs 化合物包括 GDGT-0、GDGT-1、GDGT-2、GDGT-3、Crenarchaeol 和 Cren'。

D7 沉积柱 iso-GDGTs 化合物含量见图 2a 和表 3。其中 Crenarchaeol 和 GDGT-0 含量最高, Crenarchaeol 和 Cren' 的总量为 78.8~660.65 ng/g, 占 iso-GDGTs 百分比为 52.5%~78.3%。GDGT-0 含量次之, 其含量为 34.6~209.9 ng/g, 占 iso-GDGTs 的百分比为 10.0%~31.5%。沉积柱中 GDGT-0/Crenarchaeol 比值为 0.14~0.65。除少数样品外, 该比值都介于 0.2~2。在 0.75 ka BP 和 6.5~7.0 ka BP 时, GDGT-0 的百分含量明显升高, 但对应的 GDGT-0/Crenarchaeol 比值却分别为 0.65 和 0.24~0.55。GDGT-1、GDGT-2 的百分含量较低(<10%), GDGT-3 的百分含量最低。

DSF 沉积柱 iso-GDGTs 化合物含量见图 2b 和表 3。其中 Crenarchaeol 和 Cren' 总量最高, 为 37.8~897.5 ng/g, 占 iso-GDGTs 的百分比为 52.5%~79.2%。GDGT-1 含量次之, 为 14.8~222.9 ng/g, 占总 iso-GDGTs 的百分比为 9.8%~27.4%。沉积柱中 GDGT-0/Crenarchaeol 比值为 0.14~0.50。除少数样品外, 该比值也都

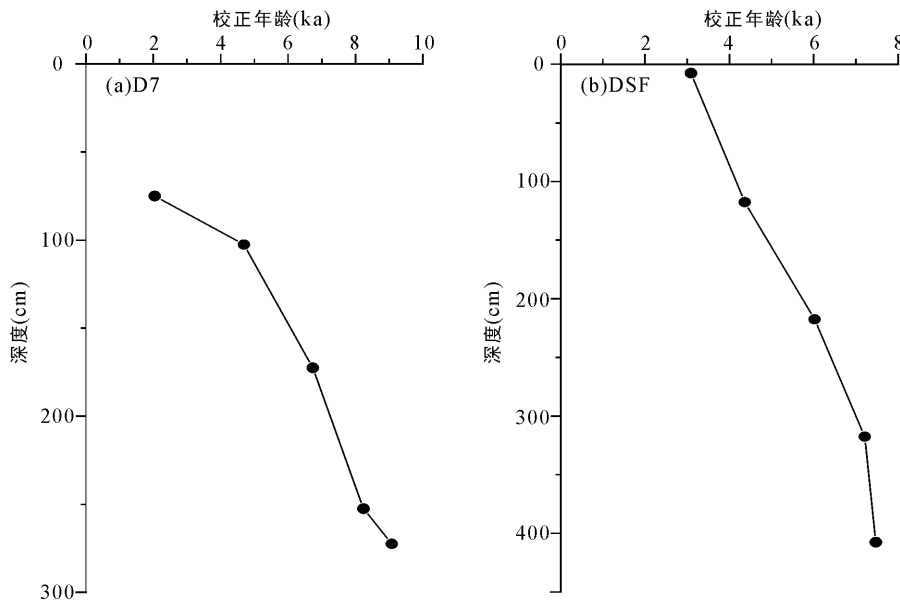


图 1 沉积柱 D7 和 DSF 基于  $^{14}\text{C}$ -AMS 校正年龄建立的深度-年龄模式

Fig.1 Models of depth-age based on calibrated  $^{14}\text{C}$ -AMS ages for D7 and DSF cores

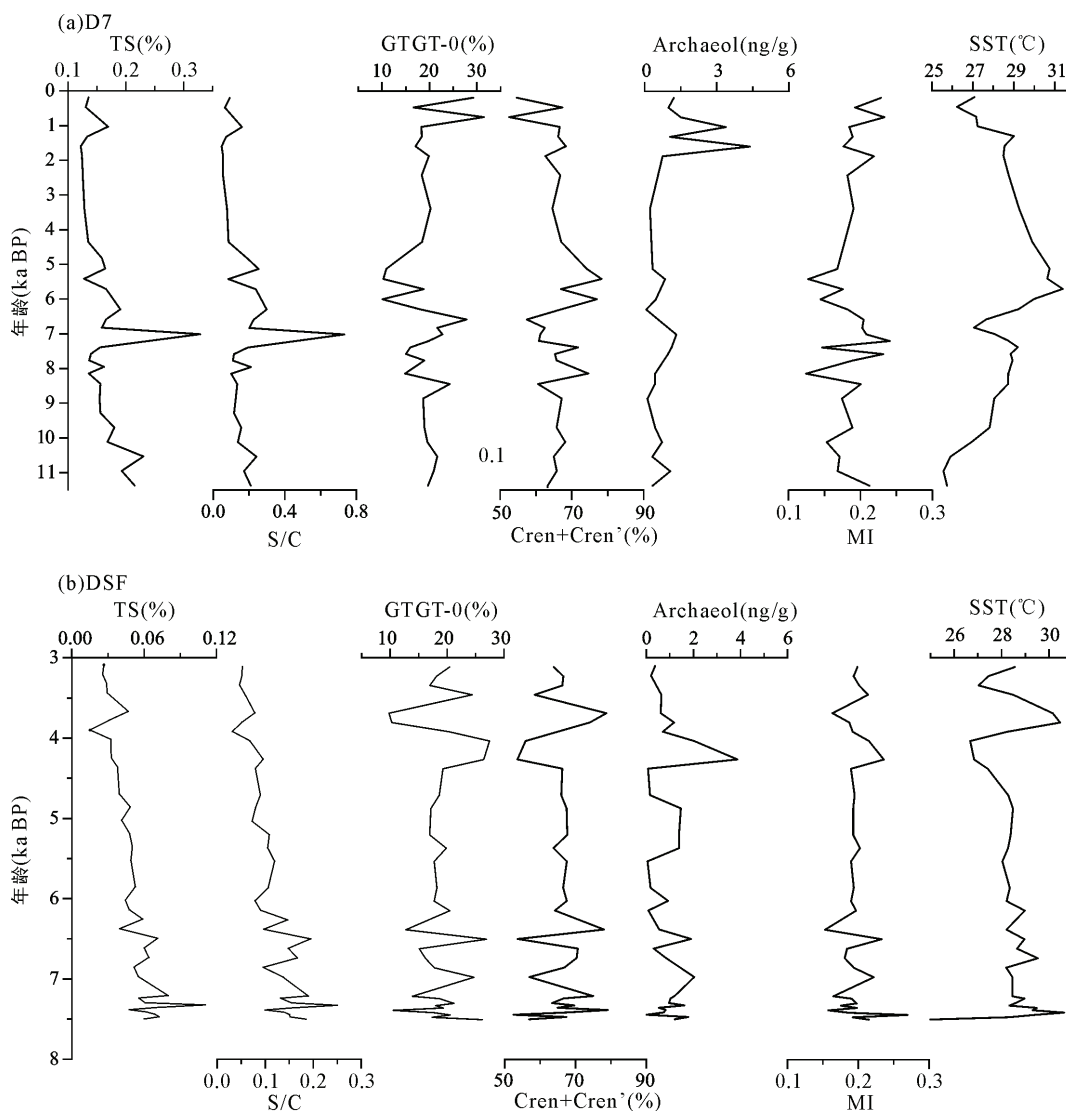


图 2 D7(a)和 DSF(b)沉积柱中 TS、S/C、GDGT-0、Cren + Cren'、古菌醇、MI 和 SST 的变化(Cren 为 Crenarchaeol 的简写)  
Fig.2 Vertical variations of TS, S/C, GDGT-0, a Cren plus Cren', Archaeol, MI, and SST in D7 (a) and DSF (b) Cores

介于 0.2~2。在 4.0 ka BP、6.4 ka BP、7.0 ka BP 和 7.5 ka BP 时, GDGT-0 的百分含量出现升高趋势, 但对应的 GDGT-0/Crenarchaeol 比值为 0.47~0.55。如图 2b 所示, DSF 沉积柱 iso-GDGTs 化合物的剖面变化和 D7 沉积柱基本一致, GDGT-1、GDGT-2 和 GDGT-3 的百分含量较低(<10%, 表 3)。

#### 2.4.2 古菌醇

D7 和 DSF 沉积柱中大部分样品都检测出了古菌醇, 其剖面变化特征如下: D7 沉积柱古菌醇含量为 0.2~4.4 ng/g。整体上看, 该沉积柱古菌醇含量变化较大, 其中在 0.75~1.3 ka BP 时古菌醇含量最高, 在 6.5~7.0 ka BP 时, 古菌醇含量较高(图 2a)。DSF 沉积柱古菌醇含量为 0.1~3.9 ng/g。在 4.0 ka BP 时, 古菌醇含量达到最高值; 在 6.4~7.5 ka BP 时期, 古菌醇含

量较高(图 2b)。

#### 2.5 MI 和 SST

MI 可以作为甲烷渗漏的替代性指标, 其计算式如下:

$$MI = \frac{(GDGT-1)+(GDGT-2)+(GDGT-3)}{(GDGT-1)+(GDGT-2)+(GDGT-3)+(Cren)+(Cren')} \quad (1)$$

由于本海区 SST 普遍高于 15 °C, 因此本研究采用  $TEX_{86}^H$  指标重建东沙海域地质历史的 SST,  $TEX_{86}^H$  和 SST 计算公式如下:

$$TEX_{86}^H = \log \left[ \frac{(GDGT-2)+(GDGT-3)+Cren'}{(GDGT-1)+(GDGT-2)+(GDGT-3)+Cren'} \right] \\ = \log(TEX_{86}) \quad (2)$$

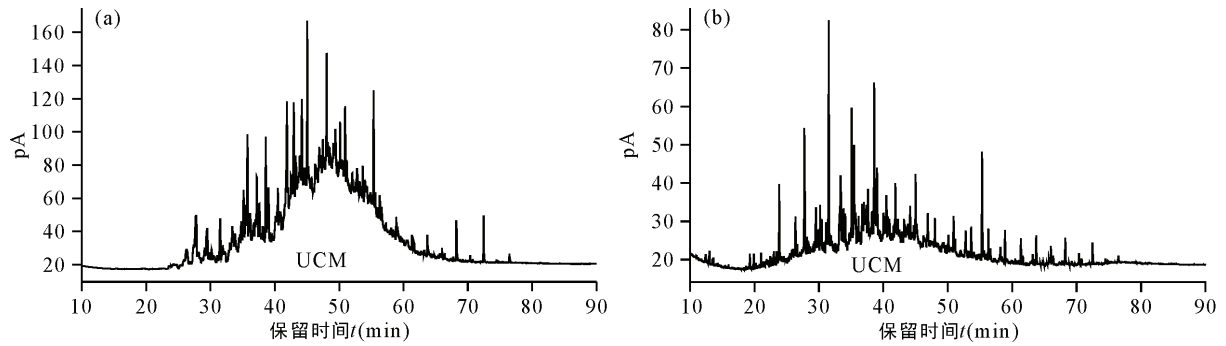


图3 D7(a)和DSF(b)沉积柱烷烃中典型的UCM分布  
Fig.3 *n*-alkane distribution of typical UCM in D7 (a) and DSF (b) Cores

表3 沉积柱D7和DSF古菌醇、类异戊二烯GDGTs含量、相关比值和TEX<sub>86</sub><sup>H</sup>重建表层海水温度  
Table 3 Contents of Archaeol and iso-GDGTs, GDGT-0/Cren, and TEX<sub>86</sub><sup>H</sup>-SST in D7 and DSF Cores

样品名	年龄(a)	古菌醇 (ng/g)	GDGT-0 (ng/g)	GDGT-1 (ng/g)	GDGT-2 (ng/g)	Cren (ng/g)	Cren' (ng/g)	∑ iso-GDGTs (ng/g)	GDGT-0/Cren	TEX <sub>86</sub> <sup>H</sup> -SST (°C)
D7-10	189.5	1.2	115.1	28.9	29.3	195.7	19.2	393.8	0.59	25.9
D7-20	470.1	1.0	104.3	38.2	51.3	389.1	33.0	627.0	0.27	28.6
D7-30	750.7	1.5	153.6	38.0	33.9	235.9	20.7	488.4	0.65	24.2
D7-40	1031.3	3.4	89.4	28.7	36.7	297.2	27.8	487.9	0.30	28.7
D7-50	1311.9	1.1	112.6	37.2	48.2	368.4	37.5	613.2	0.31	28.8
D7-60	1592.5	4.4	61.4	19.9	26.6	223.5	22.7	360.4	0.27	29.5
D7-70	1873.1	0.7	209.9	73.8	93.0	611.6	48.9	1055.4	0.34	27.3
D7-80	2426.1	0.0	104.8	33.2	43.2	349.2	31.8	570.6	0.30	28.6
D7-90	3387.5	0.2	116.5	31.0	47.5	332.6	39.2	575.8	0.35	30.3
D7-100	4349.0	0.0	80.0	24.5	31.7	266.0	24.8	433.7	0.30	28.9
D7-120	5123.9	0.3	36.9	16.8	27.9	231.0	20.3	339.0	0.16	30.6
D7-130	5416.2	0.8	55.9	17.5	34.4	389.7	36.7	544.7	0.14	32.8
D7-140	5708.5	0.0	55.3	16.9	20.8	180.2	16.7	294.2	0.31	28.5
D7-150	6000.8	0.5	34.6	11.4	26.7	245.2	19.8	344.3	0.14	32.8
D7-160	6293.1	0.1	85.7	27.8	35.6	291.5	26.3	474.4	0.29	28.6
D7-170	6585.4	0.6	38.2	9.2	9.1	72.0	6.8	137.4	0.53	26.3
D7-180	6825.6	0.0	69.8	20.5	25.1	183.8	17.7	322.5	0.38	28.1
D7-190	7013.7	1.3	140.8	41.5	48.1	352.2	27.0	619.8	0.40	26.8
D7-200	7201.8	0.0	53.7	17.6	17.6	150.5	13.8	270.2	0.36	29.4
D7-210	7389.9	1.1	54.4	15.6	20.8	224.5	20.1	340.9	0.24	30.0
D7-220	7578.1	1.0	69.1	32.9	47.6	278.5	21.3	459.1	0.25	28.2
D7-230	7766.2	0.0	93.5	29.1	39.0	301.4	23.5	494.1	0.31	28.3
D7-250	8142.4	0.4	81.9	23.4	28.5	374.4	37.6	552.4	0.22	30.3
D7-260	8445.6	2.4	137.9	36.0	41.2	313.4	30.3	567.9	0.44	27.6
D7-270	8863.9	0.1	103.3	31.7	38.7	342.6	29.2	553.6	0.30	28.2
D7-290	9700.4	0.4	70.5	21.9	29.4	227.1	17.7	372.3	0.31	28.3
D7-300	10118.6	0.7	131.5	35.1	38.3	433.5	25.1	673.1	0.30	26.9
D7-310	10536.9	0.3	169.0	47.5	45.7	477.9	29.2	780.8	0.35	25.6
D7-320	10955.1	1.1	170.5	49.0	49.5	510.7	26.4	816.4	0.33	25.2
D7-330	11373.4	0.3	123.0	44.2	51.8	375.3	20.5	625.6	0.33	25.9
DSF-1	3088.5	0.4	74.2	243.7	93.2	699.4	62.0	1192.3	0.35	28.1
DSF-2	3204.2	0.2	52.8	161.4	69.8	547.2	45.0	889.6	0.29	28.4

续表 3:

样品名	年龄(a)	古菌醇 (ng/g)	GDGT-0 (ng/g)	GDGT-1 (ng/g)	GDGT-2 (ng/g)	Cren (ng/g)	Cren' (ng/g)	Σ iso-GDGTs (ng/g)	GDGT- 0/Cren	TEX <sub>86</sub> <sup>H</sup> -SST (°C)
DSF-3	3320.0	0.0	92.2	206.0	93.2	744.0	60.8	1214.5	0.28	25.9
DSF-4	3435.7	0.6	47.3	160.8	55.9	353.6	31.7	659.4	0.45	26.9
DSF-6	3667.1	0.6	21.3	64.6	43.3	475.6	43.6	659.4	0.14	32.7
DSF-7	3782.9	1.2	59.8	124.6	107.5	827.3	70.2	1212.2	0.15	30.8
DSF-8	3898.6	0.7	35.7	119.5	42.0	350.4	31.2	587.0	0.34	27.8
DSF-9	4014.3	2.0	58.8	222.9	65.0	419.0	35.2	812.5	0.53	26.1
DSF-11	4245.8	3.9	134.2	441.1	169.2	836.1	58.7	1669.6	0.53	26.2
DSF-12	4361.5	0.1	52.1	163.8	57.5	508.5	55.1	850.2	0.32	28.3
DSF-14	4692.6	0.2	54.2	166.0	68.8	548.2	40.3	891.8	0.30	27.8
DSF-15	4858.2	1.5	43.5	126.6	57.5	457.5	40.7	738.2	0.28	28.7
DSF-17	5189.3	1.4	52.7	151.9	70.9	556.0	51.1	897.3	0.27	28.9
DSF-18	5354.8	1.4	67.6	201.6	81.4	597.6	50.2	1015.7	0.34	27.5
DSF-19	5520.4	0.1	32.6	96.2	39.6	334.3	32.3	542.9	0.29	28.4
DSF-21	5851.5	0.2	73.9	219.8	92.7	737.5	65.4	1207.4	0.30	28.2
DSF-22	6017.0	0.9	42.7	126.1	51.9	438.2	42.3	711.6	0.29	28.4
DSF-23	6136.0	0.1	43.8	143.1	52.9	410.1	38.6	699.2	0.35	28.0
DSF-25	6374.0	0.6	28.8	97.4	33.8	546.2	50.5	764.4	0.18	30.5
DSF-26	6493.0	1.9	68.0	220.6	77.7	401.5	38.6	819.9	0.55	26.1
DSF-27	6612.0	0.3	33.8	96.8	47.7	405.6	47.1	640.9	0.24	30.3
DSF-28	6731.0	0.8	24.0	74.3	31.5	293.8	29.3	459.6	0.25	29.6
DSF-29	6850.0	0.0	51.5	148.0	64.8	504.2	53.5	834.2	0.29	28.7
DSF-30	6969.0	2.0	65.7	211.1	77.0	449.1	37.6	854.3	0.47	26.3
DSF-32	7207.0	1.2	26.1	81.6	32.0	398.4	42.2	587.5	0.20	30.4
DSF-33	7236.2	1.0	32.1	104.1	41.5	340.2	31.5	557.7	0.31	28.7
DSF-35	7294.5	1.0	19.0	65.4	23.2	180.3	15.2	308.3	0.36	27.8
DSF-36	7323.7	1.6	25.2	91.0	29.9	321.8	30.2	505.2	0.28	29.2
DSF-37	7352.8	0.5	31.2	93.3	37.3	285.2	27.8	482.5	0.33	28.0
DSF-38	7382.0	0.8	32.6	93.8	45.9	648.2	57.4	891.3	0.14	31.3
DSF-39	7411.2	0.7	27.7	86.4	34.0	303.1	28.1	486.4	0.29	28.6
DSF-40	7440.3	0.0	4.6	14.8	5.2	34.2	3.6	72.0	0.43	32.0
DSF-41	7469.5	1.8	42.9	121.1	51.8	437.9	33.0	698.2	0.28	27.6
DSF-42	7498.7	1.2	35.4	119.6	35.6	239.3	20.7	457.1	0.50	25.3

注: Cren 为 Crenarchaeol 的简写。

$$SST = \text{TEX}_{86}^H \times 64.8 + 38.6 \quad (3)$$

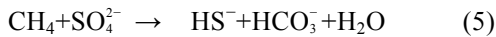
D7 柱状样的 MI 值为 0.12~0.24, 均小于 0.3; 7.2 ka BP 时 MI 最高, 为 0.24。SST 为 26.2~31.4 °C, 平均值为 28.3 °C; 11.3~8.2 ka BP 时 SST 逐渐增高; 8.2~3.8 ka BP 时 SST 先降低后增高, 6.0~5.4 ka BP 达到最高; 3.8~0.18 ka BP 阶段 SST 逐渐降低(图 2a)。

DSF 沉积柱 MI 值除了在 7.4 ka BP 时为 0.34 外, 其他值均在 0.11~0.27 之间, 小于 0.3。SST 变化范围为 25.3~30.6 °C, 平均值 28.5 °C。7.5~3.8 ka BP 时, DSF 钻孔 SST 呈波动变化, SST 在 3.7 ka BP 时达到最高; 3.8~3.0 ka BP 时, SST 呈波动下降(图 2b)。

## 3 讨论

### 3.1 TS 和 S/C 值指标记录的 AOM 作用

海洋环境中, 孔隙水中  $\text{SO}_4^{2-}$  离子主要有两种去向, 在正常海洋环境下, 硫酸根主要参与有机质硫酸盐还原作用(organic sulfate reduction, OSR)而被消耗(式 4); 在甲烷富集的海洋环境中, 则发生 AOM 驱动的硫酸盐还原反应(Reeburgh, 1976)(式 5)。



OSR 和 AOM 驱动的硫酸盐还原反应生成的硫化氢都会与沉积物中活性铁组分进一步反应生成自生铁硫化物等矿物, 其中单硫化物(FeS)、多硫化物(Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>)以及单质硫等通常不稳定, 在沉积环境中可以通过“多种途径”最终转化为稳定的黄铁矿(Borowski et al., 2013)。

海洋环境中, 有机质的供应是海洋沉积物中硫酸盐还原产生黄铁矿的主要控制因素(Lin and Morse, 1991; 孙治雷等, 2012), 当有机质控制 OSR 反应时, TOC 和 TS 具有良好的相关性(Berner, 1984)。TOC 和 TS 缺乏良好相关性的原因可能是硫酸盐还原过程中产生的 H<sub>2</sub>S 作为可溶组分被去除了(Jørgensen et al., 2004), 或者有机物不是控制硫酸盐还原的因素。在本研究中, D7 和 DSF 两个站位的 TOC 和 TS 相关性不明显(图 4), 推测 D7 和 DSF 沉积柱中硫化物的形成可能不是通过氧化有机质还原硫酸盐的途径, 而是通过 AOM 还原硫酸盐的途径形成的。此外, 天然气水合物分解产生的甲烷可能会为硫酸盐还原菌提供额外的碳源, 加速沉积物中黄铁矿的形成速率(Orcutt et al., 2004)。AOM 作用产生的硫化氢, 也可以促进沉积物中黄铁矿的形成。

沉积柱 D7 中 TS、S/C 值变化较大, S/C 值在 7.0 ka BP 时出现了一个峰值(高达 0.73, 图 2a), 远高于正常海洋沉积物中的 S/C 值。DSF 沉积柱在 7.3 ka BP 时 TS、S/C 值达到最大, TS、S/C 值分别为 0.11%、0.25(图 2b), 两根沉积柱的 TS 和 S/C 值表明, 东沙海区在 7.0~7.3 ka BP 可能发生了 AOM 作用, 指示该海区存在过甲烷渗漏现象。

### 3.2 D7 和 DSF 沉积柱烷烃 UCM 的指示意义

研究认为, 色谱图中低平的基线代表有机质没有受到深部油气藏有机质或烃渗漏的污染, 如果沉积物中有外源有机质的输入, 则基线抬高(Sassen et al., 1999)。通常情况下, 色谱图中出现较强的 UCM 时, 表明烃类存在微生物降解(Sassen et al., 1994; Zhang et al., 2003; Pancost et al., 2005)。沉积柱 D7 和 DSF 烷烃组份的色谱图中都存在明显 UCM, 反映其烃类都存在明显的生物降解。

东沙海域发育了多种与天然气水合物密切相关的地质体, 包括海底滑塌体、泥底劈、多边形断层、气烟囱和流体管道等, 可以作为天然气和石油向上运移的通道(姚伯初, 2001)。在典型的和长期渗流历史中, 石油和甲烷的渗流可能使用相同的流体管道(Guan et al., 2018)。来自冷泉碳酸岩的地球化学数据表明, 与以甲烷为主的渗漏相比, 以石油为主的渗漏碳酸盐岩富含稀土元素和 U(Smrzka et al., 2016)。D7 沉积柱在 0.34 m(0.75~1.0 ka BP)和 1.6~2.1 m(6.0~7.5 ka BP)处发育了大量自生碳酸盐岩结壳, 其对应的 U 含量分别为 3.0 μg/g 和 2.1~2.6 μg/g(胡钰, 2015), 并没有出现 U 元素的富集, 表明东沙海域在 0.75~1.0 ka BP 和 6.0~7.5 ka BP 时期存在以 CH<sub>4</sub> 为主的油气渗漏, 这也是导致其烃类存在显著生物降解的原因。

### 3.3 东沙海域 DSF 和 D7 沉积柱沉积记录的甲烷厌氧氧化作用

#### 3.3.1 iso-GDGTs 的来源

东沙海域 D7 和 DSF 柱状沉积物样品中 iso-GDGTs 均以 Crenarchaeol 和 GDGT-0 为主要组成化合物。

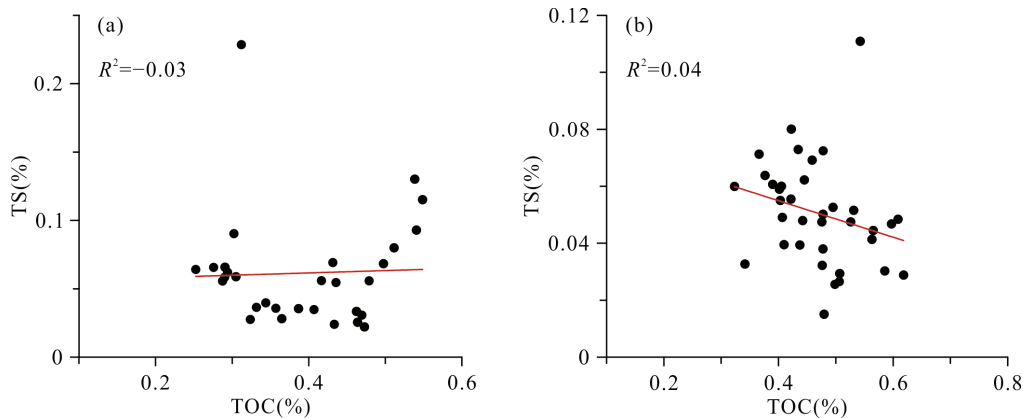


图 4 D7(a)和 DSF(b)沉积柱 TOC 和 TS 的线性关系图  
Fig.4 Correlation between TOC and TS in D7 (a) and DSF (b) Cores



Crenarchaeol 主要由奇古菌产生。尽管 GDGT-0 能够被其他类型的广古菌和奇古菌合成, 但它是产甲烷古菌最主要的细胞膜脂(Schouten et al., 2000)。因此, 沉积记录中的 GDGT-0 常被用来指示产甲烷作用。

D7 柱状沉积物样品 iso-GDGTs 在 0.75 ka BP 和 6.5~7.0 ka BP 时期, GDGT-0 相对含量增加, 6.5~7.0 ka BP 时期连续 3 个样品占 iso-GDGTs 的百分比高于 21%, 最高值为 27.8%; 在 0.75 ka BP 时, GDGT-0 占总 iso-GDGTs 的百分比为 31.5%(图 2a)。DSF 沉积柱 GDGT-0 的百分含量在 4.0 ka BP 和 6.4 ka BP 时出现了相对高值, GDGT-0 占总 iso-GDGTs 的百分比分别为 27.4%、26.9%(图 2b)。和南海北部其他站位 GDGT-0 含量相比, 以上几个时期 D7 和 DSF 沉积柱中 GDGT-0 含量较高(Jia et al., 2012; Ge et al., 2013; Zhou et al., 2014)。D7 和 DSF 柱状沉积物在 0.75 ka BP、4.0 ka BP 和 6.5~7.0 ka BP 时期, GDGT-0 含量都显著增加, 而 Crenarchaeol 含量降低, 表明在这些时间段内东沙海区产甲烷古菌相对发育, 可能伴随 AOM 作用的发生。

### 3.3.2 古菌醇

古菌醇是甲烷厌氧氧化古菌的特征分子标志化合物(Rosa and Gambacorta, 1988; Koga and Morii, 2005), 在墨西哥湾、黑海、东地中海和坦桑尼亚等水合物产出区海底沉积物中都被广泛检测到(Heijs et al., 2006)。D7 和 DSF 沉积柱中也都检测出古菌醇化合物, 其中 D7 沉积柱的古菌醇在 0.75~1.3 ka BP 时含量最高, 7.0 ka BP 时, 古菌醇含量较高(图 2a), 表明 D7 沉积柱在这些时间段发生过 AOM 作用。而 DSF 沉积柱的古菌醇在 4.0 ka BP、6.4 ka BP 和 7.3~7.5 ka BP 时含量升高(图 2b), 表明在这些时段内发生过 AOM 作用。可以看出两根沉积柱中古菌醇含量高值出现的时间不完全吻合, 这可能是由沉积柱的定年存在一定的不确定性造成的, 特别是 DSF 沉积柱, 其定年来自总有机碳的 AMS<sup>14</sup>C 数据, 存在一定的偏差。结合两根沉积柱的记录, 可以推测东沙海区在 0.75~1.3 ka BP 和 6.4~7.5 ka BP 时期发生过 AOM 作用, 指示该海区存在过甲烷渗漏现象。

### 3.4 AOM 与 SST

虽然两根沉积柱记录的地球化学指标都指示东沙海区存在甲烷渗漏现象, 但特征分子标志化合物指标如 GDGT-0/Crenarchaeol 值和 MI 值都显示两根沉积柱中 iso-GDGTs 化合物主要还是来自正常的海洋古菌, 因此, 可以利用 TEX<sub>86</sub><sup>h</sup> 指标进行 SST 重建。D7

沉积柱 TEX<sub>86</sub><sup>h</sup>-SST 重建结果显示, 自 11.3 ka BP 以来, 其 SST 总体呈现上升趋势, 但在不同时间上升的幅度不同(图 2a)。早全新世 SST 持续上升, 与前人研究的南海北部大多柱状样沉积记录的早全新世 SST 持续上升趋势一致(Wang et al., 1990; Huang et al., 1997), 不同的是温度的变化幅度与时间略有差异。在 5.5~6.1 ka BP 时, SST 达到最高值, 表现为全新世大暖期特征。DSF 沉积柱 SST(7.5~3.8 ka BP)呈波动变化(图 2b), 该结果与施雅风(1992)对全新世大暖期气候波动研究结果较为一致, 不同的是两根沉积柱记录的全新世大暖期鼎盛时期存在一定的差异。D7 沉积柱在 6.0~5.4 ka BP 时 SST 最高, 而 DSF 沉积柱则在 7.3 ka BP 时达到高值(图 2), 这可能是由于 DSF 沉积柱的定年存在一定的偏差导致的。在 3.8~0.18 ka BP 时, D7 沉积柱 SST 逐渐降低(图 2a), DSF 沉积柱 SST 在 3.8~3.0 ka BP 呈波动变化, 但总体呈下降趋势(图 2b)。前人对南海北部其他深海柱状样高分辨率古温度重建结果也普遍显示自 4.0 ka BP 以来其 SST 都出现下降趋势, 但幅度不一致(Pflaumann and Jian, 1999; Lin et al., 2006)。因此, 可以看出东沙海区自 11.3 ka BP 以来, 其 SST 的变化与南海北部的 SST 变化基本一致。

东沙海区在 6.4~7.5 ka BP 时发生 AOM 作用, 但对应的 SST 并未明显升高(图 2a), 平均温度与南海北部 MD97-2146 站位(20°07.08'N, 117°23.02'E)TEX<sub>86</sub><sup>h</sup>-SST 基本一致(Shintani et al., 2011)。在 4.0~4.2 ka BP 时期, DSF 柱的沉积记录显示东沙海区可能发生了 AOM 作用, 其对应的 SST 相对较低(图 2b)。东沙海区 0.75~1.3 ka BP 时也发生了 AOM 作用, D7 沉积柱重建的 SST 却呈降低趋势(图 2a)。可以看出该海区发生的几次 AOM 事件并没有导致该海区 SST 的显著升高。因此, 自 11.3 ka BP 以来东沙海区小范围的甲烷渗漏并没有导致其表层水温度的升高, 其 SST 变化主要还是受控于全球气候变化。

## 4 结 论

(1) 两根沉积柱的 TS 和 S/C 值、特征分子标志化合物以及 MI 值的剖面变化表明东沙海区在 6.4~7.5 ka BP 和 0.75~1.3 ka BP 时发生了 AOM 作用, 该海区存在不同规模的甲烷渗漏现象。在 4.0~4.2 ka BP 时, 东沙海区也可能发生了 AOM 作用, 尚需更多的沉积记录证据。

(2) 利用  $\text{TEX}_{86}^H$ 重建的该海区自 11.3 ka BP 以来的 SST 显示, 该海区早全新世 SST 持续上升, 晚全新世 SST 呈下降趋势。

(3) AOM 发生层位与 SST 的对比表明, 东沙海区自 11.3 ka BP 以来发生的 AOM 作用并没有导致该海区 SST 的显著升高。因此, 认为地质历史时期东沙海区小范围的甲烷渗漏并不会导致整个海区表层水体温度的显著升高。

致谢: 三位匿名审稿专家对本文提出了建设性修改意见, 在此致以特别感谢。

#### 参考文献(References):

- 陈多福, 李绪宣, 夏斌. 2004. 南海琼东南盆地天然气水合物稳定域分布特征及资源预测. *地球物理学报*, 47(3): 483–489.
- 胡钰. 2015. 不同构造背景海底冷泉活动过程中元素异常机制及对甲烷渗漏的响应特征. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所博士学位论文: 101–102.
- 施雅风. 1992. 中国全新世大暖期气候与环境. 北京: 海洋出版社: 211.
- 孙治雷, 何拥军, 李军, 黄威, 李清, 李季伟, 王丰. 2012. 海洋环境中甲烷厌氧氧化机理及环境效应. *地球科学进展*, 27(11): 1262–1273.
- 邬黛黛, 叶瑛, 吴能友, 蒋宏晨, 季珊珊, 董海良, 刘坚. 2009. 琼东南盆地与甲烷渗漏有关的早期成岩作用和孔隙水化学组分异常. *海洋学报*, 31(2): 86–96.
- 吴能友, 杨胜雄, 王宏斌, 梁金强, 龚跃华, 卢振权, 邬黛黛, 管红香. 2009. 南海北部陆坡神狐海域天然气水合物成藏的流体运移体系. *地球物理学报*, 52(6): 1641–1650.
- 吴自军, 任德章, 周怀阳. 2013. 海洋沉积物甲烷厌氧氧化作用(AOM)及其对无机硫循环的影响. *地球科学进展*, 28(7): 765–773.
- 姚伯初. 2001. 南海的天然气水合物矿藏. *热带海洋学报*, (2): 20–28.
- 于晓果, 韩喜球, 李宏亮, 金肖兵, 龚建明, Suess E, 黄永祥, 吴能友, 苏新. 2008. 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*, 30(3): 77–84.
- Berner A. 1984. Sedimentary pyrite formation: An update. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(4): 605–615.
- Boetius A, Ravensschlag K, Schubert C J, Rickert D, Widdel F, Gieseke A, Amann R, Jørgensen B B, Witte U, Pfannkuche O. 2000. A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane. *Nature*, 407(6804): 623–626.
- Borowski W S, Rodriguez N M, Paull C K, Ussler W. 2013. Are  $^{34}\text{S}$ -enriched authigenic sulfide minerals a proxy for elevated methane flux and gas hydrates in the geologic record? *Marine and Petroleum Geology*, 43: 381–395.
- Dickens G R. 2003. Rethinking the global carbon cycle with a large, dynamic and microbially mediated gas hydrate capacitor. *Earth and Planetary Science Letters*, 213(3–4): 169–183.
- Ge H M, Zhang C L, Dang H Y, Zhu C, Jia G D. 2013. Distribution of tetraether lipids in surface sediments of the northern South China Sea: Implications for  $\text{TEX}_{86}$  proxies. *Geoscience Frontiers*, 4(2): 223–229.
- Guan H X, Birgel D, Peckmann J, Liang Q Y, Feng D, Yang S X, Liang J Q, Tao J, Wu N Y, Chen D F. 2018. Lipid biomarker patterns of authigenic carbonates reveal fluid composition and seepage intensity at Haima cold seeps, South China Sea. *Journal of Asian Earth Sciences*, (168): 163–172.
- Heijs S K, Aloisi G, Bouloubassi I, Pancost R D, Pierre J, Sinninghe Damsté J S, Gottschal J C, van Elsas J D, Forney L J. 2006. Microbial community structure in three deep-sea carbonate crusts. *Microbial Ecology*, 52(3): 451–462.
- Hester K C, Brewer P G. 2009. Clathrate hydrate in nature. *Annual Review of Marine Science*, 1: 303–327.
- Holler T, Wegener G, Knittel K, Boetius A, Brunner B, Kuypers M M M, Widdel F. 2009. Substantial  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  and D/H fractionation during anaerobic oxidation of methane by marine consortia enriched in vitro. *Environmental Microbiology Report*, 1(5): 370–376.
- Hu Y, Chen L Y, Feng D, Liang Q Y, Xia Z, Chen D F. 2017. Geochemical record of methane seepage in authigenic carbonates and surrounding host sediments: A case study from the South China Sea. *Journal of Asian Earth Sciences*, 138: 51–61.
- Huang C Y, Liew P M, Zhao M X, Chang T C, Kuo C M, Chen M T, Wang C H, Zheng L F. 1997. Deep sea and lake records of the southeast Asian paleomonsoons for the last 25 thousand years. *Earth and Planetary Science Letters*, 146(1–2): 59–72.
- Jia G D, Zhang J, Chen J F, Peng P A, Zhang C L. 2012. Archaeal tetraether lipids record subsurface water temperature in the South China Sea. *Organic Geochemistry*, 50: 68–77.
- Jørgensen B B, Böttcher M E, Lüschen H, Neretin L N, Volkov I I. 2004. Anaerobic methane oxidation and a deep  $\text{H}_2\text{S}$  sink generate isotopically heavy sulfides in Black Sea sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(9): 2095–2118.

- Koga Y, Morii H. 2005. Recent advances in structural research on ether lipids from Archaea including comparative and physiological aspects. *Bioscience Biotechnology and Biochemistry*, 69(11): 2019–2034.
- Koga Y, Nakano M. 2008. Erratum to “A dendrogram of archaea based on lipid component parts composition and its relationship to rRNA phylogeny”. *Systematic and Applied Microbiology*, 31(3): 169–182.
- Kuypers M M M, Blokker P, Erbacher J, Kinkel H, Pancost R D, Schouten S, Sinninghe Damsté J S. 2001. Massive expansion of marine archaea during a mid-cretaceous oceanic anoxic event. *Science*, 293(5527): 92–94.
- Lin D C, Liu C H, Fang T, Tsai C H, Murayama M, Chen M T. 2006. Millennial-scale changes in terrestrial sediment input and Holocene surface hydrography in the northern South China Sea (IMAGES MD972146). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 236(1–2): 56–73.
- Lin S, Morse J W. 1991. Sulfate reduction and iron sulfide mineral formation in Gulf of Mexico anoxic sediments. *American Journal of Science*, 291(1): 55–89.
- Orcutt B N, Boetius A, Lugo S K, MacDonald I R, Samarkin V A, Joye S B. 2004. Life at the edge of methane ice: Microbial cycling of carbon and sulfur in Gulf of Mexico gas hydrates. *Chemical Geology*, 205(3–4): 239–251.
- Pancost R D, Zhang C L, Tavaco J, Talbot H M, Farrimond P, Schouten S, Sinninghe Damsté J S, Sassen R. 2005. Lipid biomarkers preserved in hydrate-associated authigenic carbonate rocks of the Gulf of Mexico. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 227(1–3): 48–66.
- Pflaumann U, Jian Z. 1999. Modern distribution patterns of planktonic foraminifera in the South China Sea and western Pacific: A new transfer technique to estimate regional sea-surface temperatures. *Marine Geology*, 156: 41–83.
- Reeburgh W S. 1976. Methane consumption in Cariaco Trench waters and sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 28(3): 337–344.
- Rosa M D, Gambacorta A. 1988. The lipids of archaebacteria. *Progress in Lipid Research*, 27(3): 153–175.
- Sassen R, Joye S, Sweet S T, DeFreitas D A, Milkov A V, MacDonald I R. 1999. Thermogenic gas hydrates and hydrocarbon gases in complex chemosynthetic communities, Gulf of Mexico continental slope. *Organic Geochemistry*, 30(7): 485–497.
- Sassen R, MacDonald I R, Requejo A G, Guinasso N L, Kennicutt M C, Sweet S T, Brooks J M. 1994. Organic geochemistry of sediments from chemosynthetic communities, Gulf of Mexico slope. *Geo-Marine Letters*, 14: 110–119.
- Sato H, Hayashi K, Ogawa Y, Kawamura K. 2012. Geochemistry of deep sea sediments at cold seep sites in the Nankai Trough: Insights into the effect of anaerobic oxidation of methane. *Marine Geology*, 323–325: 47–55.
- Schouten S, Hopmans E C, Pancost R D, Sinninghe Damsté J S. 2000. Widespread occurrence of structurally diverse tetraether membrane lipids: Evidence for the ubiquitous presence of low-temperature relatives of hyperthermophiles. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 97(26): 14421–14426.
- Shintani T, Yamamoto M, Chen M T. 2011. Paleoenvironmental changes in the northern South China Sea over the past 28,000 years: A study of TEX<sub>86</sub>-derived sea surface temperatures and terrestrial biomarkers. *Journal of Asian Earth Sciences*, 40(6): 1221–1229.
- Smrzka D, Zwicker J, Klügel A, Monien P, Bach W, Bohrmann G, Peckmann J. 2016. Establishing criteria to distinguish oil-seep from methane-seep carbonates. *Geology*, 44(8): 667–670.
- Sowers T. 2006. Late Quaternary atmospheric CH<sub>4</sub> isotope record suggests marine clathrates are stable. *Science*, 311(5762): 838–840.
- Wang L J, Wang P X. 1990. Late Quaternary paleoceanography of the South China Sea: Glacial-interglacial contrasts in an enclosed basin. *Paleoceanography and Paleoclimatology*, 5(1): 77–90.
- Zhang C L, Pancost R D, Sassen R, Qian Y R, Macko S A. 2003. Archaeal lipid biomarkers and isotopic evidence of anaerobic methane oxidation associated with gas hydrates in the Gulf of Mexico. *Organic Geochemistry*, 34(6): 827–836.
- Zhang Y G, Zhang C L, Liu X L, Li L, Hinrichs K, Noakes J E. 2011. Methane index: A tetraether archaeal lipid biomarker indicator for detecting the instability of marine gas hydrates. *Earth and Planetary Science Letters*, 307(3–4): 525–534.
- Zhou H D, Hu J F, Spiro B, Peng P A, Tang J H. 2014. Glycerol dialkyl glycerol tetraethers in surficial coastal and open marine sediments around China: Indicators of sea surface temperature and effects of their sources. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 395: 114–121.