

# 南海北部有孔虫碳氧同位素特征与 晚第四纪水合物分解的响应关系

曹超,雷怀彦

厦门大学海洋与环境学院/近海海洋环境国家重点实验室 福建 厦门 361005

**摘要:** 为探寻晚第四纪以来水合物分解事件在南海北部甲烷渗漏环境下有孔虫中的记录,对南海北部陆坡2个区块的沉积柱状样有孔虫碳氧同位素组成和测年分析发现,底栖有孔虫 *Uvigerina* spp. 碳同位素值为  $-2.12‰ \sim -0.21‰$ , 浮游有孔虫 *Globigerinoides ruber*. 氧同位素值为  $-3.11‰ \sim -0.60‰$ , ZD3、ZS5 2个柱状样孔底年龄分别为 26 616、64 090 a, 对应了氧同位素 III、IV 期末期,有孔虫碳同位素负偏的层位与氧同位素 II、IV 期(冷期)层位相对应,负偏程度达到了  $-2‰$ ,与布莱克海台和墨西哥湾等地区晚第四纪沉积层中有孔虫碳氧同位素组成相似。分析认为:研究区是典型的甲烷渗漏环境,该区在氧同位素 II、IV 期,由于全球海平面下降,导致海底压力减小,天然气水合物分解释放,具轻碳同位素的大量甲烷释放进入海底溶解无机碳(DIC)池并记录在有孔虫壳体内,造成有孔虫碳同位素负偏;同时在有孔虫负偏层位黄铁矿和自生碳酸盐较发育,进一步证实了有孔虫碳同位素受甲烷影响较大,而海洋生产力的降低和早期成岩作用对有孔虫碳同位素负偏的影响较小。

**关键词:** 南海北部; 有孔虫; 碳氧同位素; 水合物

中图分类号: P736.2; P67

文献标志码: A

文章编号: 1671-5888(2012) Sup. 1-162-10

## Response Between Carbon and Oxygen Isotopic Characteristics of Foraminifera from the Northern South China Sea and Late Quaternary Hydrate Released

Cao Chao, Lei Huai-yan

College of Oceanography and Environmental Science / State Key Laboratory of Marine Environment Science Xiamen University,  
Xiamen 361005, Fujian, China

**Abstract:** To search the records of the gas hydrate decomposition events under methane seepage condition since the late Quaternary, carbon and oxygen isotopes analysis and radiometric dating of foraminifera from sediment cores collected from three different blocks of the northern slope of the South China Sea are carried out. The results show: 1) the carbon isotope value of benthic foraminifera *Uvigerina* spp. is  $-2.12‰$  to  $-0.21‰$  and oxygen isotope value of planktonic foraminifera *Globigerinoides ruber* is  $-3.11‰$  to  $-0.60‰$ ; 2) the age of the two cores at the bottom of ZD3 and ZS5 drills are 26 616 a and 64 090 a respectively, corresponding to the early oxygen isotope stage III and the end of IV; 3) negative-skewed layer of carbon isotope (up to  $-2‰$ ) corresponds to that of oxygen isotope stage II (cold period); 4) the foraminifera oxygen isotopic compositions are similar to those from the Late Quaternary sediments of Blake Ridge and the Gulf of Mexico. According to our analysis, the reasons include: 1) the study area is under a typical methane seep environment in the area at oxy-

收稿日期: 2011-09-03

基金项目: 国家“973”计划项目(2009CB219501); 国家自然科学基金项目(40976035)

作者简介: 曹超(1982-), 男, 博士研究生, 主要从事天然气水合物和沉积地球化学研究, E-mail: caochao123.student@sina.com。

gen isotope stage II; 2) due to global sea-level fall, water pressure at the sea floor decreases, gas hydrate decomposed and released; 3) large amount of light carbon isotopes of methane were released into the sea inorganic carbon (DIC) pool and were recorded in the foraminifera shell. Pyrite layers developed in the negative bias layers of foraminifera further supports our views that the carbon isotope of the foraminifera were affected by methane more intensely than by the reduction of marine productivity and by early diagenesis.

**Key words:** northern of South China Sea; foraminifera; carbon and oxygen isotopes; hydrates

## 0 引言

近年来,越来越多的有孔虫碳同位素负偏现象在晚第四纪地层中被人们识别。在冲绳海槽、墨西哥湾、俄勒冈大陆边缘的水合物脊、挪威海、我国南海北部陆坡等甲烷渗漏区均有发现,其负偏范围为  $-1.5\text{‰} \sim -22\text{‰}$ ,甲烷喷溢口附近则尤为明显<sup>[1-5]</sup>。Corliss<sup>[6]</sup>认为低生产力环境下,海水沉积颗粒中<sup>12</sup>C被吸收能力减弱,<sup>13</sup>C所占比例较少,则 $\delta^{13}\text{C}$ 值偏轻;Bernhard等<sup>[7]</sup>认为有孔虫吞噬了强还原环境中的嗜甲烷菌,轻值的碳同位素经过生物化学过程被记录在有孔虫的钙质壳体中;Torres等<sup>[8]</sup>认为早期成岩作用会对有孔虫壳体的碳素进行后期改造,致使有孔虫碳同位素负偏。而这些推测并不能完整地阐释晚第四纪以来,不同气候环境下有孔虫碳氧同位素组成呈现明显差别的根本原因。Dickens等<sup>[9]</sup>曾创见性地提出大量天然气水合物失稳分解出的甲烷气体可导致全球碳同位素的快速负偏移,随后许多学者将地质历史时期一些重大事件与天然气水合物联系在一起,如天然气水合物的大量分解导致了Fransian/Famennian边界的碳同位素负偏移和生物灭绝事件,由此可见,天然气水合物分解释放的甲烷气体与全球环境气候变化密切相关。

南海作为西太平洋最大的半封闭性边缘海,受全球气候变化影响较大,同时南海北部陆坡又是天然气水合物潜在赋存区,甲烷渗漏区和喷溢口分布广泛,为寻找天然气水合物分解释放事件在南海北部的证据和研究有孔虫碳氧同位素变化与天然气水合物的响应关系提供了良好的环境。神狐海域和东沙海域是水合物勘探前景最为有利的2个区块,神狐海域位于珠江口盆地南部的白云凹陷,海底地形总体趋势为由北向南倾斜,地形较复杂,区内断裂发育,大部分断层切穿中新统一上新统以来地层,巨厚的沉积物和发育的断裂有利于水合物的形成和运移。东沙海域位于珠江口盆地东南部,是南海深水油气、水合物的主要勘探区,自南海扩张以来沉积了

巨厚的下陆上海、下粗上细沉积序列,新近纪以来发育陆坡深水沉积,活动构造发育,沉积层厚度大,也为气体运移和水合物成藏提供有利的环境<sup>[10]</sup>。通过对上述2个区块沉积物中底栖和浮游有孔虫碳氧同位素组成分析,并结合测年数据识别晚第四纪以来海底天然气水合物释放事件在有孔虫中的记录,重建地质时期的甲烷释放史,探讨海洋生产力和早期成岩作用对有孔虫碳同位素负偏的影响,为该区域天然气水合物勘探提供一种较为准确的信息指标。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集

2009年5—6月,国家“973”项目组在南海北部陆坡天然气水合物成矿远景区的神狐海域和东沙海域,用重力活塞管采集了5个站位16根柱状样,笔者选取了其中2根具有代表性的柱状样ZD3( $19^{\circ}27.327'2''\text{N}$ , $116^{\circ}17.024'9''\text{E}$ )、ZS5( $19^{\circ}52.135' \text{N}$ , $115^{\circ}09.613'8''\text{E}$ )进行研究,具体的采样位置如图1所示。各站位水深分别为2115、1300 m,2根柱状样长度分别为8.2 m(ZD3)和7.8 m(ZS5),以灰绿色黏土质粉砂为主,顶部有黄褐色氧化较强的淤

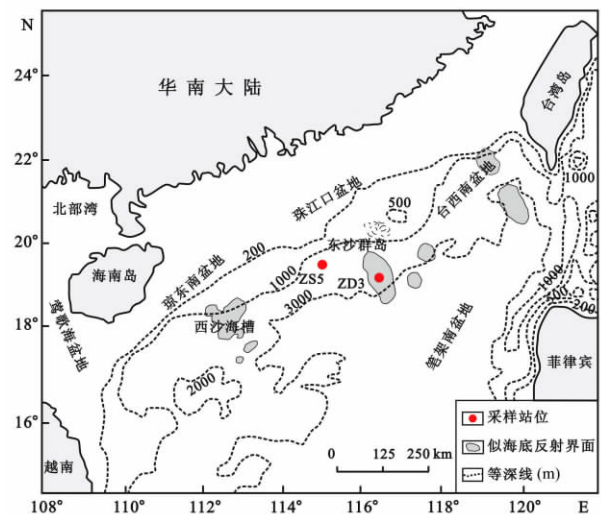


图1 采样点位置图

Fig. 1 Location of ZD3 and ZS5 cores

泥层(2~4 cm),局部层段还有颗粒较大的砂质粉砂,显示浊流沉积相,全段有孔虫化石发育。在实验室每隔10 cm取1个样,岩性变化段和一些特殊层位再做细分,共取得沉积物样品161个。用锡纸避光包裹,聚乙烯自封袋封装后冷藏保存。

## 1.2 分析测试

随着古海洋学研究的深入和氧同位素分馏机制方面的认识日益成熟,利用有孔虫氧同位素特征来划分地层已成为一种较为准确的方法。对于浮游有孔虫而言,氧同位素的变化主要取决于其形成时海水的氧同位素值和表层水温的变化,研究中选择的浮游 *Globigerinoides ruber* 生活在表层海水中,对水温变化较为敏感,能有效地反映表层水温的变化和海水的氧同位素值,其氧同位素也与海水达到了稳定的平衡态,同时这2个站位的样品中 *Globigerinoides ruber* 是优势种,每个层位都有发现,且丰度较大,在空间和时间上具有代表性和可比性。而影响有孔虫碳同位素的因素较多,如初级生产力、甲烷气体等,而初级生产力主要受控于表层海水的温度、盐度、光照等因素,即对浮游有孔虫的影响多于底栖有孔虫,又由于地质历史时期底层水温的变化相对表层要小,水温相对恒定,底栖有孔虫 *Uvigerina* spp. 热力学分馏已经达到平衡,在其存活周期和生活空间内,碳同位素值主要受水体(海水和沉积物间隙水)的总溶解无机碳(dissolved inorganic carbon, DIC)浓度影响,对于水深达到1500 m以上的深层水团来说, DIC也主要受控于下伏沉积层物中甲烷气体与硫酸盐反应生成的碳酸氢根离子浓度,这正是本文要解释有孔虫碳同位素和水合物释放大事件的响应关系的本意。因此,为了能更好地反映气候和海平面变化,氧同位素分析选择浮游有孔虫 *Globigerinoides ruber*; 为了构建地质历史时期水合物释放大事件在有孔虫体内的记录和响应,碳同位素分析选择底栖有孔虫 *Uvigerina* spp.。

有孔虫碳氧同位素分析时,每隔50 cm取一个样,与总有机碳(total organic carbon, TOC)分析层位相同。选取湿样50 g左右,湿样先置于烘箱中在50 °C下干燥24 h,再用去离子水浸泡1~2 d,在沉积物完全分散开后,过63 μm的筛子并用水反复冲洗,直至有机质和细小杂质被冲洗干净,然后将冲洗好的湿样重新置于烘箱中在50 °C下烘干(大约24 h),再分别过125 μm和250 μm筛子分级筛选。双目显微镜下选择个体大于250 μm、保存完整的有孔

虫用于同位素分析。其中,挑选直径为0.30~0.40 mm的白色底栖有孔虫 *Uvigerina* spp. 30枚、约10 mg进行稳定碳同位素分析;挑选直径为0.30~0.40 mm的白色浮游有孔虫 *Globigerinoides ruber* 30枚、约10 mg进行氧同位素分析;挑选直径为0.40~0.50 mm的白色浮游有孔虫 *Neogloboquadrina dutertrei* 100枚、约25 mg进行AMS  $\delta^{14}\text{C}$  测年分析。

将有孔虫个体用体积浓度大于99.7%的酒精在频率为50 kHz的超声波中洗涤3次,每次持续时间60 s。洗涤完毕后在60 °C的烘箱中干燥5 h之后转移到Finnigan自动碳酸钙制样装置中(Kiel III型)与磷酸在70 °C下反应,产生的二氧化碳气体转移到MAT252型稳定同位素质谱仪中测定氧碳同位素的比值,分析精度:  $\delta^{13}\text{C}$  为  $\pm 0.04\text{‰}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  为  $\pm 0.07\text{‰}$ ,参照碳同位素国际标准值(pee dee belemnite, PDB)<sup>[11]</sup>。样品前处理在厦门大学近海洋环境国家重点实验室进行,稳定碳氧同位素分析在中国科学院地质与地球物理研究所兰州油气中心完成。

ZD3、ZS5柱状样的AMS<sup>14</sup>C测年分别采用了3个和2个层位的浮游有孔虫单种 *N. dutertrei* 作为控制点,由中国科学院西安环境研究所加速质谱中心分析完成,国际通用实验室代码为XA,仪器型号为HVEE 3.0MV串列加速器质谱仪。AMS<sup>14</sup>C测年数据利用Fairbanks方法校正为日历年400 a的大气与海水间的全球碳储库差异由程序自动校正<sup>[12]</sup>。

表1 南海北部ZD3、ZS5柱状样有孔虫AMS<sup>14</sup>C年代数据  
Table 1 AMS<sup>14</sup>C age of foraminifera from ZD3、ZS5 cores in the northern of South China Sea

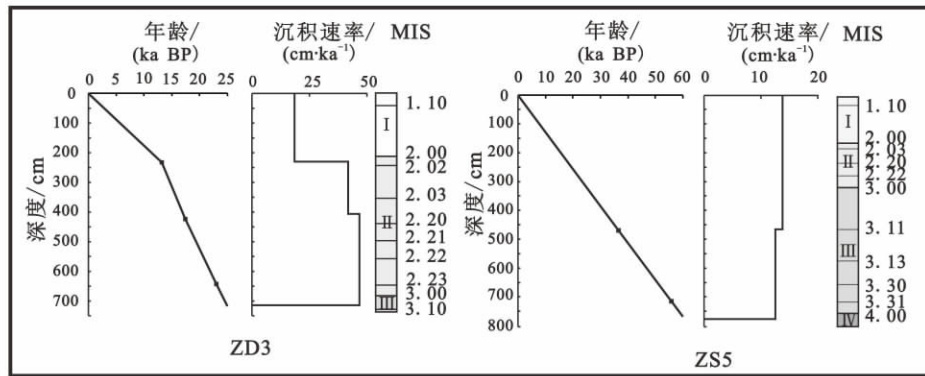
站点	实验室 编号	野外 编号	层位/cm	<sup>14</sup> C 年龄 / a BP	日历年 / a BP
ZD3	XA4375	3-5	230~240	11 281 ± 69	13 112
	XA4376	3-10	410~420	14 616 ± 70	17 349
	XA4377	3-15	630~640	19 309 ± 85	22 924
ZS5	XA4378	5-11	480~490	32 248 ± 185	37 640
	XA4379	5-15	710~720	55 620 ± 1 220	55 620 <sup>②</sup>

① AMS(accelerator mass spectrometry) 加速器质谱; ②超出了Fairbanks方法的校正范围,实际为有孔虫AMS<sup>14</sup>C年龄。

## 2 结果

### 2.1 地层年代框架与沉积速率

ZD3柱状样采用了3个AMS<sup>14</sup>C年代数据,ZS5柱状样采用了2个AMS<sup>14</sup>C年代数据(图2),这些控制点



MIS( marine isotopes stage) ,深海为氧同位素期次。

图 2 南海北部 ZD3、ZS5 柱状样地层框架及沉积速率图

Fig. 2 Stratigraphic framework and sedimentary rate of ZD3 and ZS5 cores in the Northern of South China Sea

之间和控制点之外分别采用线性内插和线性外插方法建立年代框架。浮游有孔虫 *G. ruber* 的  $\delta^{18}O$  曲线分布与 SO49-8KL 柱样有孔虫 *G. ruber* 的  $\delta^{18}O$  曲线趋势基本相似(图 3)<sup>[13]</sup> ,并在晚第四纪以来氧同位素期次上的反映与 SPECMAP  $\delta^{18}O$  曲线<sup>[14]</sup> 进行对比可识别出氧同位素 I—IV 期和一系列的亚期,与 AMS<sup>14</sup>C 年代测定结果吻合,进一步证实了地层年代框架的可靠性。

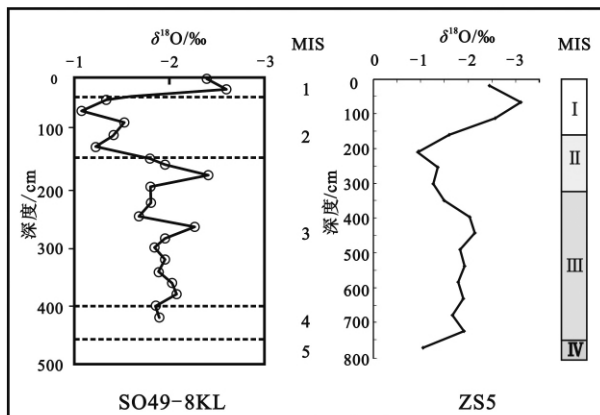


图 3 南海北部 SO49-8KL 岩心与 ZS5 柱样有孔虫 *G. ruber*  $\delta^{18}O$  曲线对比

Fig. 3 *G. ruber*  $\delta^{18}O$  contrast curve of SO49-8KL and ZS5 cores in the Northern of South China Sea

根据年代框架对 2 个柱样的沉积速率进行了估算。ZD3、ZS5 柱样的平均沉积速率分别为 0.28、0.13 m/ka,虽然这 2 个柱样都取自于陆坡,但是由于坡度大小和沉积环境的差异,单位时间内的沉积厚度也不一样,这 2 个柱样位置分别与 ODP184 航次 1146 站位和神狐海区 BY3 钻孔的位置接近,

1146 站位和 BY3 钻孔沉积速率分别为 0.35、0.17 m/ka,从沉积速率上看也比较一致<sup>[15]</sup>,1146 站位和 BY3 钻孔的浅表层没有滑塌和浊流的特别说明和讨论,样品的测年数据没有显示颠倒或错乱的时间序列,实物样品以黏土质粉砂为主,粒度比较均匀,无明显突变层位,说明本次样品可准确反映该地区的正常沉积序列和沉积环境,沉积体系比较可靠。从各个时段的沉积速率来看,ZD3 柱样比 ZS5 柱样的沉积速率高出 2~3 倍,氧同位素 I、III 期的沉积速率也高于氧同位素 II、IV 期。这些表明晚第四纪以来,东沙海域北部的物质沉积通量比东沙海域南部要高,东沙海域的沉积速率明显高于神狐海域,冰期的沉积通量明显低于间冰期的物质沉积通量,说明在南海北部陆坡不同区块的沉积环境呈现出较大的差异。

### 2.2 有孔虫稳定同位素组成

从研究区有孔虫碳氧同位素曲线(图 4、5)上可以看出:东沙海域 ZD3 柱状样中底栖有孔虫 *Uvigerina* spp.  $\delta^{13}C$  值为  $-1.96\text{‰} \sim -0.41\text{‰}$ (表 2)  $\rho$

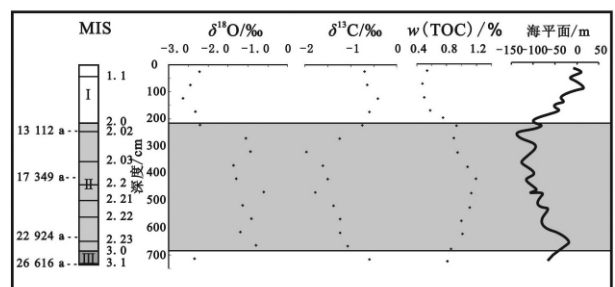


图 4 ZD3 柱状样有孔虫同位素组成和 TOC 含量  
Fig. 4 Isotopes characteristic of foraminifera and TOC content of ZD3 core

表2 ZD3、ZS5 柱状样各层位有孔虫年代、同位素组成和质量分数

Table 2 Isotopes characteristic and age of foraminifera and TOC content of ZD3 and ZS5 cores at different horizons

采样站位	样品编号	样品深度/ cm	有孔虫属种 (浮游/底栖)	氧同位素 期次 <sup>①</sup>	年龄/a BP	w( TOC ) / %	$\delta^{18}\text{O}/\text{‰}$	$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$	$\rho(\text{CH}_4) /$ ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) <sup>③</sup>
ZD3	3-1	0 ~ 10	<i>G. ruber. /U. spp.</i>	-	624	0.56	-2.22	-0.71	-
	3-2	50 ~ 60		-	3 745	0.49	-2.45	-0.64	-
	3-3	100 ~ 110		-	6 866	0.51	-2.63	-0.41	2.54
	3-4	150 ~ 160		-	9 981	0.58	-2.32	-0.59	-
	3-5	200 ~ 210		2.00	13 112 <sup>②</sup>	0.94	-2.20	-0.75	-
	3-6	250 ~ 260		-	14 171	0.89	-1.05	-1.24	5.10
	3-7	300 ~ 310		2.03	15 230	0.95	-0.93	-1.96	6.87
	3-8	350 ~ 360		-	16 289	1.07	-1.36	-1.61	-
	3-10	400 ~ 410		2.20	17 349 <sup>②</sup>	1.18	-1.29	-1.50	-
	3-11	450 ~ 460		-	18 464	1.13	-0.60	-1.77	-
	3-12	500 ~ 510		-	19 579	1.10	-1.13	-1.38	-
	3-13	550 ~ 560		2.22	20 695	0.99	-0.91	-1.23	-
	3-14	600 ~ 610		-	21 710	1.01	-1.19	-1.23	5.28
	3-15	650 ~ 660		-	22 924 <sup>②</sup>	0.86	-0.80	-1.07	5.02
	3-16	700 ~ 710		3.00	24 616	0.83	-2.34	-0.60	5.01
	ZS5	5-1		0 ~ 10	<i>G. ruber. /U. spp.</i>	1.10	1 320	0.49	-2.45
5-2		50 ~ 60	-	5 520		0.64	-3.11	-0.41	21.21
5-3		100 ~ 110	-	8 721		0.61	-2.57	-0.52	-
5-4		150 ~ 160	2.00	12 050		0.58	-1.60	-1.59	20.23
5-5		200 ~ 210	2.03	15 915		0.65	-0.96	-2.12	-
5-6		250 ~ 260	2.20	17 850		0.79	-1.36	-1.83	-
5-7		300 ~ 310	2.22	21 020		0.84	-1.27	-1.90	18.29
5-8		350 ~ 360	3.00	24 110		0.99	-1.50	-1.68	-
5-9		400 ~ 410	-	18 875		0.88	-2.03	-1.20	-
5-10		450 ~ 460	-	33 094		0.66	-2.14	-1.00	-
5-11		500 ~ 510	3.11	37 640 <sup>②</sup>		0.45	-1.83	-1.26	14.55
5-12		550 ~ 560	3.13	43 880		0.49	-1.92	-1.03	-
5-13		600 ~ 610	3.30	50 210		0.50	-1.79	-1.12	13.31
5-14		650 ~ 660	3.31	55 450		0.53	-1.90	-0.93	-
5-15		700 ~ 710	-	55 620 <sup>②</sup>		0.42	-1.67	-1.07	16.10
5-16		750 ~ 760	4.00	59 835		0.54	-1.91	-1.04	-
5-17		800 ~ 807	4.22	64 090		0.37	-1.05	-1.54	12.24

①据文献[14] 30 万年以来高分辨率的氧同位素地层年代表摘录相同层位;

②有孔虫 AMS  $^{14}\text{C}$  年龄测定数据由中国科学院西安环境研究所加速质谱中心分析,已根据 Fairbanks 方法校正为日历年,其他年代根据控制点之间的沉积速率用内插法和外推法求出,其中 ZS5 中 5-15 样品为 AMS  $^{14}\text{C}$  年龄;

③据文献[16] 在南海北部陆坡现场测试沉积物中甲烷含量选择相同或者相近层位引用。

~220 cm 层位  $\delta^{13}\text{C}$  值在  $-1\text{‰}$  以上,220 ~ 660 cm 也分为 2 段,0 ~ 220 cm 层位为  $-3\text{‰} \sim -2\text{‰}$ ,220 出现明显负偏,320 cm 处出现最低值,与最高值相比负偏达  $-1.8\text{‰}$ ;浮游有孔虫 *Globigerinoides ruber*. 海水氧同位素特征;孔底年龄 26 616 a,揭示到氧同位素 III 期的末期(氧同位素 II、III 期分界线为 24  $\delta^{18}\text{O}$  值为  $-2.63\text{‰} \sim -0.60\text{‰}$ ,与碳同位素类似

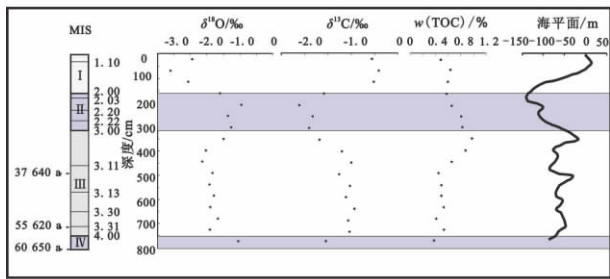


图 5 ZS5 柱状样有孔虫同位素组成和 TOC 含量

Fig. 5 Isotopes characteristic of foraminifera and TOC content of ZS5 core

ka)。神狐海域 ZS5 柱状样中底栖有孔虫 *Uvigerina* spp.  $\delta^{13}\text{C}$  值为  $-2.12\text{‰} \sim -0.41\text{‰}$  (表 2), 负偏层位出现在 160 ~ 360 cm 和 810 cm, 负偏程度达到  $-2.4\text{‰}$ ; 浮游有孔虫 *Globigerinoides ruber*.  $\delta^{18}\text{O}$  值为  $-3.11\text{‰} \sim -0.96\text{‰}$ , 在冷期和暖期有明显的差异, 表明浮游有孔虫氧同位素受气候和海水氧同位素组成的影响较大。孔底年龄 64 090 a, 揭示到氧同位素 IV 期的末期(氧同位素 III、IV 期分界线为 59 ka)。2 个柱样的氧同位素和碳同位素组成没有显示出地区的差异性, 而是在冷气和暖期呈现出较大的差别, 表明在这 2 个区块海水氧同位素组成随气候变化存在普遍性和均一性。

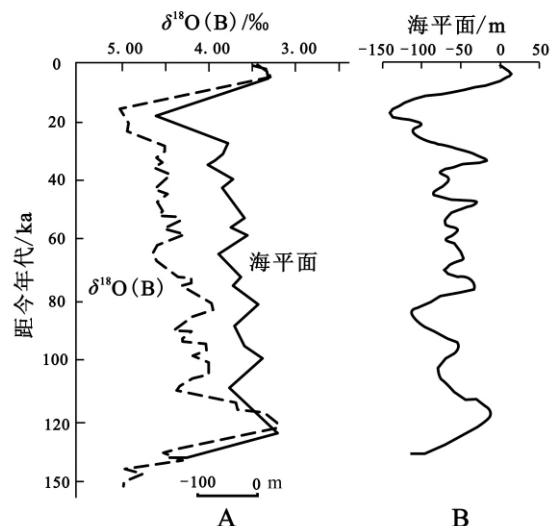
### 3 讨论

#### 3.1 有孔虫氧同位素与海平面及气候变化

浮游有孔虫壳体的  $\delta^{18}\text{O}$  值主要受海水温度和盐度的控制, 极地的冰川体积也会对其有一定的影响<sup>[14]</sup>。有孔虫 *G. ruber* 生活在表层海水混合层内, 在某一段地质历史时期内温度和盐度基本稳定的情况下, 氧同位素与周围水环境达到平衡, 其变化不大, 只有在不同的地质历史时期, 如冰期和间冰期交替变化, 温度变化较大时, 极地冰川发生消融和聚集, 对海水氧同位素的组成产生较大的影响。Shackleton 等<sup>[17]</sup>认为, 第四纪以来海水的氧同位素组成受极地冰川影响较大: 冰期时两极冰冠加大, 海平面降低, 海水的  $\delta^{18}\text{O}$  组成变重; 间冰期时, 冰融水注入海洋, 使得海水的氧同位素变轻; 海水中的  $\delta^{18}\text{O}$  变化被完整地记录在有孔虫壳体中, 并且与温度的变化是同向叠加的, 即当间冰期温度升高时, 有孔虫壳体记录的  $\delta^{18}\text{O}$  变负, 当冰期温度降低时,  $\delta^{18}\text{O}$  变重; 因为世界各大洋水体混合一遍的时间较短, 所以

全球海洋尺度上的氧同位素事件在其水体混合一遍的时间内被视为是同时的, 也就是说有孔虫壳体的氧同位素组成提供了可供地层对比的详细事件。

从 ZD3、ZS5 柱状样的浮游有孔虫 (*Globigerinoides ruber*) 氧同位素曲线(图 4、5)可以看出: 氧同位素 III 期, 气候比较温暖, 海平面呈锯齿形缓慢上升并稳定在比现在海平面低 50 m 水平上, 海水在陆架水体中的比例增大,  $\delta^{18}\text{O}$  曲线上表现为低值, 为  $-1.68\text{‰} \sim -0.94\text{‰}$ ; 在氧同位素 II 期, 末次冰期极盛期, 这一时期气候寒冷, 海平面下降到末次冰期的最低位置, 大约为现在海平面的  $-150\text{ m}$  (12 ka BP), 海水在陆架区的比例降到最低,  $\delta^{18}\text{O}$  值很大程度上取决于陆地淡水的氧同位素组成, 为  $-1.50\text{‰} \sim -0.60\text{‰}$ ; 氧同位素 I 期时, 氧同位素的快速变轻, 这一时期随着末次冰期的结束, 气候变暖, 海平面上升, 海水大量进入陆架区, 致使有孔虫壳体的  $\delta^{18}\text{O}$  值快速降低, 为  $-3.11\text{‰} \sim -0.78\text{‰}$ 。汪品先等<sup>[18]</sup>认为, 南海晚第四纪以来主要受西太平洋暖池的影响, 气候变化呈锯齿形, 表现为缓慢升温 and 快速降温的特点, 这与全球气候变化相基本一致, 且与 Chappell 等<sup>[19]</sup>在东太平洋新几内亚胡昂半岛得到的全球海平面曲线趋势相似(图 6), 表明研究区氧同位素组成能大致反映该区的海平面升降变化, 且与全球海平面变化一致。

A. 新几内亚 Huon 半岛海平面变化和底栖有孔虫氧同位素曲线; B. 南海 150 ka 以来海平面变化曲线<sup>[18]</sup>。图 6 新几内亚 Huon 半岛的海平面变化曲线  
Fig. 6 Sea-level changes curve of Huon peninsula in New Guinea

### 3.2 甲烷释放事件对有孔虫碳同位素组成的影响

目前,大多数观点认为有孔虫碳同位素变化主要是因为初级生产力高,生物泵作用强(巨大的碳贮库),光合作用会优先结合更多的 $^{12}\text{C}$ ,致使海水中总溶解无机碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 和记录在有孔虫壳体的 $\delta^{13}\text{C}$ 必然会出现重值;相反,初级生产力低时,则有孔虫的 $\delta^{13}\text{C}$ 必然会出现一轻值<sup>[6]</sup>。结合碳循环理论,在间冰期结束时,应出现最高的初级生产力,即反映出有孔虫碳同位素最重,但从 ZD3、ZS5 的有孔虫碳同位素曲线上可以看出,虽然在暖期(氧同位素 I 和 III 期)有孔虫碳同位素比冷期(氧同位素 II 期)偏重,但并未在氧同位素 III 期末出现最重值,说明还有其他原因影响有孔虫碳同位素。Moodley 等<sup>[20]</sup>认为初级生产力又称浮游生产力,主要是影响浮游有孔虫同位素组成,对底栖有孔虫的碳同位素组成影响较小。底栖有孔虫的存活周期较短,存活空间也仅限于海底面以下几厘米范围内,只有活体有孔虫及其配子能较好的反映当时的沉积环境,而有孔虫死亡被埋藏后,其壳体与环境的离子交换能力变弱,化学成分改变较少。陈芳等<sup>[21]</sup>在对神狐海区 BY3 钻孔浅表层沉积物间隙水的碳酸盐和有机质碳同位素的研究中发现,两者的变化曲线相一致,表明底栖有孔虫碳同位素组成主要受海底面很小范围内的上覆水层中的无机碳池影响,且这些影响主要是在地质历史时期被活体有孔虫所记录(图 7)。

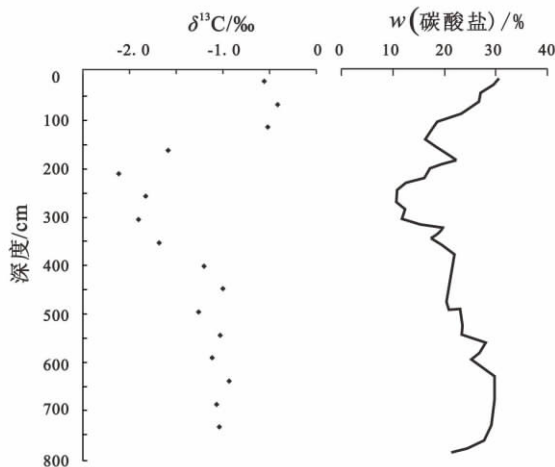


图 7 神狐海域有孔虫碳同位素与碳酸盐含量关系

Fig. 7 Relation with carbon isotope of foraminifera and content in Shenhu sea area

随着地质历史时期水合物的分解释放造成的全球气候变暖等一系列问题越来越受到人们的关注。

如古新世末期增温事件中碳酸盐中碳同位素负偏移可能是由于天然气水合物的大量分解引起了全球变暖、海洋缺氧和生物灭绝<sup>[22]</sup>。这些事件不仅会记录在海底沉积物中,同时也会记录在有孔虫壳体中,为反演古气候和甲烷释放史提供可靠依据。Robinson 等<sup>[23]</sup>、Sahling 等<sup>[24]</sup>在研究墨西哥湾晚第四纪沉积层中有孔虫碳同位素时发现,其负偏层位出现在冷期,负偏程度达到了 $-2\text{‰}$ ,布莱克海台甲烷渗漏区也有类似的现象出现。有意思的是,本研究区有孔虫碳同位素出现负偏的层位是东沙海域 ZD3 柱状样 250~660 cm 层段,神狐海域 ZS5 柱状样 160~360 cm 层段以及 810 cm 处,正好与氧同位素 II、IV 期(冷期)相对应。Borowski 等<sup>[25]</sup>、Jorgensen 等<sup>[26]</sup>认为在氧同位素 II 期,海平面比现在低 100~150 m,海底压力要减少 $(10\sim15)\times 10^5\text{Pa}$ ,打破水合物稳定域的平衡,致使天然气水合物分解释放出甲烷气体,大量的甲烷气体在 AOM 带中与孔隙水中 $\text{SO}_4^{2-}$ 发生的甲烷缺氧氧化反应: $\text{CH}_4 + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{HS}^- + \text{H}_2\text{O}$ ,从而使富 $^{12}\text{C}$ 的碳进入到孔隙水的 $\text{HCO}_3^-$ 中,甲烷气流携带含轻碳的 $\text{HCO}_3^-$ 向上运移至海底,进入海底无机碳池。甲烷被活体有孔虫吞噬,经生理过程转化为钙质壳体,轻质的碳也被记录其中,而轻碳的 $\text{HCO}_3^-$ 被活体底栖有孔虫经钙质成岩作用直接记录在钙质壳体内。由于海底沉积物埋藏过程中,有机质分解产生大量 $\text{SO}_4^{2-}$ ,只有足够大量的甲烷气体消耗掉这些 $\text{SO}_4^{2-}$ ,才能使甲烷携带富 $^{12}\text{C}$ 的 $\text{HCO}_3^-$ 突破硫酸盐-甲烷界面(SMI)和甲烷厌氧氧化带(AOM)进入海底表面<sup>[26]</sup>。卢苗安等<sup>[27]</sup>指出,要想引起全球海水 DIC 池的 $\delta^{13}\text{C}$ 值发生 $0.5\text{‰}\sim 1.5\text{‰}$ 的负偏,必须提供约 $(3.5\sim 8)\times 10^{17}\text{g}$ 的碳量,而仅仅依靠海底浅表层有机质分解产生的甲烷缓慢释放是远远达不到这个负偏程度,但水合物的分解并持续一段时期的释放可以为其提供足够的碳源。2004 年,广州海洋地质调查局在东沙海域发现“九龙甲烷礁”,其形成于 55 ka 前,与氧同位素 IV 期(冷期)相对应,其体积和面积巨大,说明该区在冷期有持续的甲烷气体释放并维持很长一段时间,该甲烷气体很可能来自于天然气水合物分解释放的甲烷气体,测定其碳酸盐碳同位素组成为 $-22\text{‰}\sim -27\text{‰}$ ,也显示碳来源于水合物释放的甲烷气体<sup>[28]</sup>。本次样品中通过扫面电镜在 ZD3 柱状样 350~500 cm 层位和 ZS5 柱状样 200~300 cm 层位中观察到大量霉球状黄铁矿集合体(图 8),表

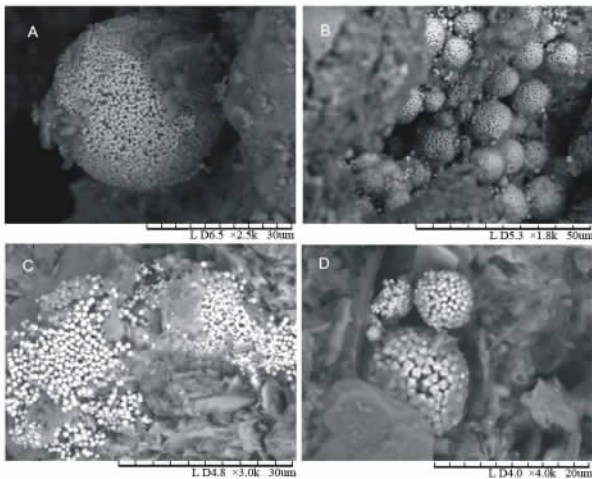


图 8 黄铁矿显微形貌图

Fig. 8 Micrographs of pyrite

明在冷期海底表面及上覆水处于强还原环境且  $\text{HS}^-$  浓度较大,与水合物释放的甲烷气体还原  $\text{SO}_4^{2-}$  有关。南海神狐海域采集到水合物区域(与 ZS5 位置很接近),现场测试沉积物顶空甲烷气体质量浓度为  $5 \sim 200 \mu\text{g/L}$ ,甲烷气体同位素约为  $-60 \text{‰}$ ,显示生物成因型水合物,有良好的轻质碳来源<sup>[10]</sup>。从 2 个区块的 TOC 曲线上也可以看出,冷期  $w(\text{TOC})$  大多为  $0.8\% \sim 1.2\%$ ,平均是暖期  $w(\text{TOC})$  的  $1 \sim 2$  倍,表明在冷期大量陆源物质搬运至海中也为沉积物提供了很好的母质。因陆生高等植物利用的大气  $\text{CO}_2$  ( $\delta^{13}\text{C} = -7 \text{‰}$ ),而海洋浮游动植物利用的溶解  $\text{CO}_2$  ( $\delta^{13}\text{C} = 0 \text{‰}$ )<sup>[29]</sup>,使得陆生高等植物有机碳同位素比海洋浮游动植物碳同位素轻,因此,有机物母质同位素的轻重也是间接影响有孔虫碳同位素负偏的重要因素。

尽管目前还不完全了解造成底栖有孔虫  $\delta^{13}\text{C}$  负偏的生物化学原理和分馏机制,但底栖有孔虫  $\delta^{13}\text{C}$  负偏程度与甲烷浓度有关是不争的事实,甲烷浓度越高,底栖有孔虫  $\delta^{13}\text{C}$  值越负偏(表 2)。这些现象在世界其他水合物赋存区和甲烷渗漏环境下也有良好的印证,如 Blake Ridge 底栖有孔虫  $\delta^{13}\text{C}$  的平均值为  $-1.28 \text{‰} \sim -5.64 \text{‰}$ ,而非甲烷渗漏区为  $-0.81 \text{‰} \sim -0.85 \text{‰}$ <sup>[26]</sup>。南海水合物以分散状均匀分布在沉积物中,甲烷浓度相对偏低<sup>[10,21]</sup>,对现代沉积环境中的底栖有孔虫  $\delta^{13}\text{C}$  影响不明显,这也是甲烷微渗漏区底栖有孔虫  $\delta^{13}\text{C}$  负偏程度低,而喷溢口附近底栖有孔虫  $\delta^{13}\text{C}$  值可达到  $-22 \text{‰}$  的主要原因。

早期成岩作用也是有孔虫壳体同位素的影响因素之一。有孔虫壳体埋藏后,由于与周围沉积物孔隙水之间存在离子浓度差,钙质壳体发生溶解并与孔隙水进行离子交换,从而导致壳体同位素记录受到不同程度的改造。但研究表明成岩作用对有孔虫壳体同位素的影响主要表现在氧同位素上,而对碳同位素的影响较小<sup>[30-31]</sup>,Oliver 等<sup>[31]</sup>对南极大陆北部海域 70 Ma 以来的地层中有孔虫碳同位素分析发现,同种有孔虫在钻孔顶底的碳同位素没有太大的差别,碳同位素亏损不到  $-1 \text{‰}$ ,说明成岩作用对有孔虫碳同位素影响作用有限。本次样品深度都在海底 8 m 以上,早期成岩及矿化作用不是很强烈,作用时间也较短,且在光学显微镜下没有观察到有孔虫壳体有明显的重结晶现象(图 9),表明早期成岩作用对研究区底栖有孔虫  $\delta^{13}\text{C}$  影响有限。



A. *Neogloboquadrina dutertrei*; B. *Globigerinoides ruber*. (red); C. *Globigerinoides ruber*; D. *Uvigerina asperula*; E. *Uvigerina proboscidea*; F. *Uvigerina ampullacea*; G. *Uvigerina schwageri*.

图 9 有孔虫显微形貌照片

Fig. 9 Micrographs of foraminifera

#### 4 结论

神狐和东沙海域底栖有孔虫 *Uvigerina* spp. 碳同位素值为  $-2.12 \text{‰} \sim -0.21 \text{‰}$ ,浮游有孔虫 *Globigerinoides ruber* 氧同位素值为  $-3.11 \text{‰} \sim -0.60 \text{‰}$ ,与世界其他水合物赋存区对比,显示出典型的甲烷渗漏环境的有孔虫同位素组成特征。ZD3、ZS52 个柱状样孔底年龄分别为 26 616、64 090 a,对比 SPECMAP  $\delta^{18}\text{O}$  曲线分别对应了氧同位素 III、IV 期末期,有孔虫氧同位素曲线与全球海平面变化曲线相一致,表明南海在晚第四纪以来的海平面受全球气候变化影响较大。有孔虫碳同位素负偏的层位与氧同位素 II、IV 期(冷期)层位相对应,碳氧同位素在冷暖气差异较大,与世界其他水合物赋存区晚第四纪沉积层中有孔虫碳同位素组成相似,表明在氧同位素 II、IV 期,由于海平面下降,导致天然气



水合物失稳释放出甲烷气体,突破硫酸盐-甲烷界面(sulfate methane interface, SMI)和甲烷厌氧氧化(an-aerobic oxidation of methane, AOM)带,携带轻碳的 $\text{HCO}_3^-$ 进入海底DIC池,被有孔虫直接和间接地吸收并记录在钙质壳体中。初级生产力最高时期(即暖期的末期)没有出现碳同位素最重值,且由于采样深度较浅,早期成岩时间较短,矿化作用不是很强烈,在光学显微镜下没有观察到有孔虫壳体有明显的重结晶现象,表明初级生产力下降和早期成岩作用对有孔虫碳同位素组成影响较小。而负偏层位中出现大量的黄铁矿和自生碳酸盐矿物,验证了水合物分解释放的甲烷在晚第四纪以来的沉积层中被记录,进一步表明轻质甲烷(水合物释放的甲烷)同位素是造成有孔虫碳同位素负偏的主要影响因素。利用有孔虫碳氧同位素可以准确判别第四纪海底水合物释放事件,为重建水合物释放事件地质史和天然气水合物勘探提供科学依据。

#### 参考文献(References):

- [1] Sen Gupta B K, Platon E, Bernhard J M, et al. Foraminiferal Colonization of Hydrocarbon-Seep Bacterial Mats and Underlying Sediment, Gulf of Mexico Slope [J]. *Journal of Foraminiferal Research*, 1997, 20: 292 - 300.
- [2] Brooks J M, Field N E, Kennicutt M C. Observations of Gas Hydrates and in Marine Sediments, Offshore Northern California [J]. *Marine Geology*, 1991, 96(1): 103 - 109.
- [3] Hamberlain J W, Foley H M, MacDonald G J, et al. Climate Effects of Minor Atmospheric Constituents [M]. Oxford: Oxford University Press, 2003.
- [4] Borowski W S, Paull C K, Ussler W. Global and Local Variations of Interstitial Sulfate Gradients in Deep Water, Continental Margin Sediments: Sensitivity to Underlying Methane and Gas Hydrates [J]. *Marine Geology*, 1999, 159: 131 - 154.
- [5] Chappellaz J, Blunler T, Raynaud D, et al. Synchronous Changes in Atmospheric  $\text{CH}_4$  and Greenland Climate Between 40 and 8 ka BP [J]. *Nature*, 1993, 366: 443 - 445.
- [6] Corliss B H. Microhabitats of Benthic Foraminifera Within Deep-Sea Sediments [J]. *Nature*, 1985, 314, 435 - 438.
- [7] Bernhard J M, Reimers C. Benthic Foraminiferal Population Fluctuations Related to Anoxia: Santa Barbara Basin [J]. *Biogeochemistry*, 1991, 15: 127 - 149.
- [8] Torres M E, Mix A C, Kinports K, et al. Is Methane Venting at the Seafloor Recorded by  $\delta^{13}\text{C}$  of Benthic Foraminifera Shells [J]. *Paleoceanography*, 2003, 18(3): 13.
- [9] Dickens G R, O'Neil J R, Real D K, et al. Dissociation of Oceanic Methane Hydrate as a Cause of the Carbon Excursion at the End of the Paleocene [J]. *Paleoceanography*, 1995, 10: 965 - 971.
- [10] 吴能友, 张海啟, 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(9): 1 - 7. Wu Neng-you, Zhang Hai-qi, Yang Sheng-xiong, et al. Preliminary Discussion on Natural Gas Hydrate Reservoir System of Shenhu Area, North Slope of South China Sea [J]. *Natural Gas Industry*, 2007(9): 1 - 7.
- [11] 郝爱华, 任洪茂, 张宝福, 等. 吉林中部呼兰群同位素年代学及其地质意义 [J]. *吉林大学学报: 地球科学版*, 2003, 33(1): 15 - 18. Xi Ai-hua, Ren Hong-mao, Zhang Bao-fu, et al. Isotopic Chronology of the Hulan Group and Its Geological Significance in the Central of Jilin Province [J]. *Journal of Jilin University: Earth Science Edition*, 2003, 33(1): 15 - 18.
- [12] Richard G, Fairbanks, Richard A, et al. Marine Radiocarbon Calibration Curve Spanning 0 to 50 000 Years BP Based on Paired  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  and  $^{14}\text{C}$  Dates on Pristine Corals [J]. *Quaternary Science Reviews*, 2005, 24: 1781 - 1796.
- [13] 钱建兴. 晚第四纪以来南海古海洋学研究 [M]. 北京: 科学出版社, 1999. Qian Jian-xing. A Study of Paleoclimatology in the South China Sea During the Late Quaternary [M]. Beijing: Science Press, 1999.
- [14] Martinson D G, Imbrie T C, Shackleton N J, et al. Age Dating and the Orbital Theory of the Ice Ages: Development of a High-Resolution 0 to 300 000 Year Chronostratigraphy [J]. *Quaternary Research*, 1987, 27: 1 - 29.
- [15] 李学杰. 南海北部陆坡水合物初步研究: ODP 钻孔证据 [J]. *南海地质研究*, 2004, 2(1): 16 - 28. Li Xue-jie. Preliminary Study of Gas Hydrate in the Northern Slope of the South China Sea: Evidences from ODP [J]. *South China Sea Geology Research*, 2004, 2(1): 16 - 28.
- [16] 陈芳, 苏新, 陆红锋, 等. 南海北部浅表层沉积底栖有孔虫碳同位素及其对富甲烷环境的指示 [J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2007, 27(4): 1 - 7.

- Chen Fang, Su Xin, Lu Hong-feng, Carbon Stable Isotopic Composition of Benthic Foraminifera from the North of South China Sea: Indicator of Methane-Rich Environment [J]. *Marine Geology and Quaternary Geology*, 2007, 27(4): 1-7.
- [17] Shackleton N J, Opdyke N D. Oxygen Isotope and Palaeomagnetic Stratigraphy of Equatorial Pacific Core V28-238: Oxygen Isotope Temperature and Ice Volumes on a 100 000 Year and 100 000 0 Year Scale [J]. *Quaternary Research*, 1973, 3: 39-55.
- [18] 汪品先. 冰期旋回中西太平洋边缘海的季节性与暖池的多变性 [J]. *中国科学: D 辑*, 1998, 28(1): 1-6.
- Wang Pin-xian. Western Pacific in Glacial Cycles: Seasonality in Marginal Seas and Variabilities of Warm Pool [J]. *Science in China: Series D*, 1998, 28(1): 1-6.
- [19] Chappell W S, Shackleton N J. Oxygen Isotopes and Sea Level [J]. *Nature*, 1986, 324: 137-140.
- [20] Moodley L, Zwaan G J, Rutten G M W, et al. Subsurface Activity of Benthic Foraminifera in Relation to Pore Water Oxygen Content: Laboratory Experiments [J]. *Marine Micropaleontology*, 1998, 34: 91-106.
- [21] 陈芳, 苏新, 周洋, 等. 南海神狐海域含水合物层底栖有孔虫群落结构与同位素组成 [J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2010, 30(3): 1-8.
- Chen Fang, Su Xin, Zhou Yang, et al. Benthic Foraminifera and Stable Isotopic Composition of Gas Hydrate-Bearing Sediments from Shenhu in the Northern South China Sea [J]. *Marine Geology and Quaternary Geology*, 2010, 30(3): 1-8.
- [22] Barrera E. Global Environmental Changes Preceding the Cretaceous Tertiary Boundary: Early-Late Maastrichtian Transition [J]. *Geology*, 1994, 22: 877-880.
- [23] Robinson C A, Bernhard J M, Levin L A, et al. Surface Hydrocarbon Seep in Fauna from the Blake Ridge (Atlantic Ocean, 2 150 m) and the Gulf of Mexico (690 224 0 m) [J]. *Marine Ecology*, 2004, 25(4): 313-336.
- [24] Sahling H, Rickert D, Lee R W, et al. Macrofaunal Community Structure and Sulfide Flux at Gas Hydrate Deposits from the Cascadia Convergent Margin, NE Pacific [J]. *Marine Ecology: Progress Series*, 2002, 231: 121-138.
- [25] Borowski W S, Paull C K, Ussler W. Marine Pore-water Sulfate Profiles Indicate in Situ Methane Flux from Underlying Gas Hydrate [J]. *Geology*, 1996, 24(7): 655-678.
- [26] Jorgensen B B, Weber A, Zopfi J. Sulfate Reduction and Anaerobic Methane Oxidation in Black Sea Sediments [J]. *Deep-sea Research*, 2001, 48: 2097-2120.
- [27] 卢苗安, 马宗晋, 陈木宏. 倒数第 2 次冰消期西太平洋边缘海  $\delta^{13}\text{C}$  快速负偏事件 [J]. *第四纪研究*, 2002, 22(4): 349-358.
- Lu Miao-an, Ma Zong-jin, Chen Mu-hong. Rapid Carbon Isotope Negative Excursion Events during the Penultimate Deglaciation in Western Pacific Marginal Sea Areas and Their Origins [J]. *Quaternary Sciences*, 2002, 22(4): 349-358.
- [28] 黄永祥, Erwin Suess, 吴能友. 南海北部陆破甲烷和天然气水合物地质 [M]. 北京: 地质出版社, 2008.
- Huang Yong-yang, Suess E, Wu Neng-you. Methane and Natural Gas Hydrate Geology in the Northern of South China Sea [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2008.
- [29] Curry W B, Matthews R K. Equilibrium  $\delta^{18}\text{O}$  Fractionation in Small Size Fraction Planktonic Foraminifera: Evidence from Recent Indian Ocean Sediments [J]. *Marine Micropaleontology*, 1981, 6: 327-337.
- [30] 卢双舫, 李吉君, 薛海涛, 等. 油成甲烷碳同位素分馏的化学动力学及其初步应用 [J]. *吉林大学学报: 地球科学版*, 2006, 36(5): 825-829.
- Lu Shuang-fang, Li Ji-jun, Xue Hai-tao, et al. Chemical Kinetics of Carbon Isotope Fractionation of Oil-Cracking Methane and Its Initial Application [J]. *Journal of Jilin University: Earth Science Edition*, 2006, 36(5): 825-829.
- [31] Oliver F, Gerhard S, Helmut E. Stable Isotope Composition of Late Cretaceous Benthic Foraminifera from the Southern South Atlantic: Biological and Environmental Effects [J]. *Marine Micropaleontology*, 2006, 58: 135-157.