

# 南海北部神狐海域冷泉碳酸盐烟囱的甘油醚类生物标志化合物及其碳同位素组成

葛璐<sup>①</sup>, 蒋少涌<sup>①\*</sup>, 杨涛<sup>①</sup>, 杨競红<sup>①</sup>, 吴能友<sup>②</sup>, 张光学<sup>②</sup>, 刘坚<sup>②</sup>

① 南京大学海洋地球化学研究中心, 内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 南京 210093;

② 广州海洋地质调查局, 广州 510760

\* 联系人, E-mail: shyjiang@nju.edu.cn

2010-08-19 收稿, 2011-01-04 接受

国家自然科学基金(40773029, 40903002, 40772073)、国家重点基础研究发展计划(2009CB219506)和天然气水合物资源综合评价及勘探开发战略研究项目(GZHZ200200203-04-02)资助

**摘要** 在现代冷泉体系中, 甲烷缺氧氧化(AOM)是海洋沉积物中甲烷消耗的主要途径。AOM 以微生物, 即甲烷氧化古细菌和硫酸盐还原细菌为媒介氧化甲烷, 并还原硫酸根, 同时促进冷泉碳酸盐岩的形成。东沙海区冷泉碳酸盐岩中的生物标志化合物为烃类和醚类异戊二烯。与东沙海区不同的是, 神狐海区同时存在甲烷缺氧氧化古细菌相关和硫酸盐还原细菌相关的两大类生物标志化合物。在样品中发现了3种 AOM 标志化合物: 含双植烷链的甘油醚(archaeol)、非类异戊二烯结构的二烷基甘油醚(DAGE 1f)和单环二植基甘油二醚(单环MDGD)。这些化合物具有强烈亏损的 $\delta^{13}\text{C}$ 值( $\delta^{13}\text{C}$ 值在 $-15\text{‰} \sim -104\text{‰}$ 之间), 明显低于一般海相沉积物中脂类的 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 充分表明其生物成因的甲烷来源。神狐海区烟囱状的冷泉碳酸盐岩同时反映了该海区曾经发生过持续的富甲烷流体的喷流活动, 推测天然气水合物的分解可能是该海区烃类活动的一个重要原因。

## 关键词

冷泉碳酸盐烟囱  
甲烷缺氧氧化  
碳同位素  
甘油醚类生物标志  
化合物

冷泉碳酸盐岩是主动和被动大陆边缘斜坡海底冷泉渗漏体系的显著特征之一<sup>[1-4]</sup>。陆缘巨厚的、富含有机质的沉积物压实脱水或下赋天然气水合物分解导致富含甲烷的流体向上排溢<sup>[1,5,6]</sup>, 当甲烷沿着断层和裂隙到达沉积物的上部甚至顶部时, 在硫酸盐还原带的底部被缺氧氧化, 伴随着硫酸盐还原作用的发生。这个过程被称为甲烷缺氧氧化, 简称 AOM<sup>[7-9]</sup>。这个反应是由特定的微生物参与的, 即在甲烷氧化古细菌和硫酸盐还原细菌的共同作用下, 甲烷和硫酸盐按照 1:1 的摩尔比例被消耗, 产生  $\text{HS}^-$  和  $\text{HCO}_3^-$ , 反应式为:  $\text{CH}_4 + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{HS}^- + \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$ 。这种细菌参与的反应会产生特殊的生物标志化合物, 同时导致周围碱度增高, 并与水体中的  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  等离子结合形成碳酸盐沉淀, 即  $\text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$

$\rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}^+$ <sup>[2,10,11]</sup>。冷泉碳酸盐岩作为甲烷缺氧氧化作用的产物, 很好地保存了这些化学自养生物群落的分子信息<sup>[12]</sup>。

生物标志化合物是记载了原始生物母质的特殊分子结构信息的有机化合物, 结合碳同位素的分析能够定义出主导的微生物群落和碳的固定路径<sup>[13-15]</sup>。AOM 生物群落的存在可以用分子技术方法来判定, 比如 16S rDNA 基因序列、荧光原位杂交法和脂类生物标志化合物分析<sup>[15]</sup>。与海水溶解无机碳相比<sup>[16]</sup>, 甲烷来源的 AOM 生物标志化合物具有极低的  $\delta^{13}\text{C}$  值, 一般低于 $-50\text{‰}$ <sup>[15]</sup>, 最轻的可低于 $-130\text{‰}$ <sup>[17]</sup>。因此, 生物标志化合物及其强烈亏损的碳同位素特征可以用来示踪现代和古代冷泉环境中的 AOM 生物群落<sup>[15]</sup>。

**英文版见:** Ge L, Jiang S Y, Yang T, et al. Glycerol ether biomarkers and their carbon isotopic compositions in a cold seep carbonate chimney from the Shenhua area, northern South China Sea. Chinese Sci Bull, 2011, 56, doi: 10.1007/s11434-011-4486-z

一般来说,细菌膜由磷脂组成,包含了含酯键的脂肪酸和甘油结构.虽然真核细胞也能合成脂肪酸,但与细菌膜中的脂肪酸大不相同.在现代天然气渗漏和水合物发育区,细菌膜中的脂肪酸含有双键、甲基链和环丙烷结构.古细菌膜由异戊二烯醇类和甘油四醚组成<sup>[15,18,19]</sup>.

自20世纪90年代开始,我国在南海北部开展了天然气水合物调查研究,并于2007年4月首次在南海神狐海域成功取得天然气水合物实物样品<sup>[20]</sup>.近年来,国内的研究主要集中在地球物理和地球化学异常的识别上<sup>[21-26]</sup>,有关沉积物中AOM过程的发育却鲜有报道<sup>[17]</sup>.南海东沙东北部冷泉碳酸盐岩和泥质沉积物中丰富的生物标志化合物及其碳同位素组成表明南海北部AOM过程的发育<sup>[17,27]</sup>.2004年,广州海洋地质调查局在南海北部神狐海区拖网获取大量的碳酸盐岩烟囱,这些烟囱的发现为研究该海区海底渗漏体系和流体活动以及形成环境等提供了信息.本文报道了神狐海区冷泉碳酸盐岩的生物标志化合物组成及其碳同位素特征,探究了这些化合物与甲烷缺氧氧化古细菌和硫酸盐还原细菌的关系,揭示了它们对AOM过程的指示意义,分析碳的来源并探讨了神狐海区冷泉碳酸盐烟囱与天然气水合物的可能关系.

## 1 神狐海区地质背景与冷泉碳酸盐烟囱

南海是西太平洋最大的边缘海之一,位于亚欧板块、太平洋板块和印度洋板块的交汇处.受三大板块的相互作用,南海具有独特的边界构造特征.其中北部离散陆缘发生一系列的扩张剪切和沉降作用,形成大中型新生代沉积盆地,为有机质的富集提供场所,同时也形成各类裂隙,为海底喷流提供通道<sup>[28,29]</sup>.近年来,对我国南海北部陆坡区开展的天然气水合物探测表明,南海西沙海槽、神狐海区和东沙附近海域均有冷泉碳酸盐岩产出<sup>[29-36]</sup>.对南海的冷泉碳酸盐岩样品的碳同位素组成分析表明,它们与墨西哥湾典型天然气水合物富集区冷泉碳酸盐岩的特征完全一致,具有特别负的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ 值,表明其形成环境与甲烷冷泉系统直接相关.因此,这些海区海底很可能发育有浅埋藏的天然气水合物,是南海开展天然气水合物勘查的重要靶区.

神狐海域位于南海北部陆坡中段神狐暗沙东南海域附近,即西沙海槽与东沙群岛之间(图1).区内

水深300~3500 m<sup>[29]</sup>,是南海北部陆坡和中央海盆的过渡带.该区自中中新世以来处于构造沉降阶段,海底地形起伏较大,滑塌体以及断层-褶皱体系非常发育<sup>[37]</sup>.神狐海区沉积物中有机碳含量较高,为0.44%~1.75%<sup>[29]</sup>.该区热流和低温梯度处于中-低范围,流体相对活跃,有利于天然气水合物的发育<sup>[38]</sup>.2007年4月在该区海底以下153~225 m成功取得天然气水合物样品<sup>[20]</sup>.

本文分析的一个样品来自2004年广州海洋地质调查局在这个区域拖网获得的烟囱状碳酸盐岩,颜色为灰色和灰绿色,致密坚硬,未见明显的孔洞.烟囱长约11 cm,直径6 cm(图2),分为内外2层,明显可见2层的分界线.烟囱表面附着有大量肉眼可见的有孔虫.碳酸盐烟囱主要以铁白云石、文石、高镁方解石等碳酸盐矿物为主,具有极轻的碳同位素和较重的氧同位素组成<sup>[29]</sup>.

## 2 分析方法

(i) 样品前处理. 样品的前期化学处理包括制备、脱钙、皂化和生物标志化合物的萃取<sup>[39]</sup>.将样品碎成小块,用10% HCl和丙酮重复清洗.加入二次蒸馏水,并缓慢倒入10% HCl使样品脱钙直至大约80%的碳酸盐溶解,以避免低pH下的酯交换反应.将未溶解的样品碎块除去,余下的残渣离心,倒掉溶液保留沉积物.加入含6% KOH的甲醇使沉积物皂化.将上层清液转移到分液漏斗,在余下沉积物中加入已知浓度和碳同位素组成的内标<sup>[40]</sup>,再用二氯甲/甲醇(体积比为3:1)经微波萃取仪多次萃取直至溶液无色.用10% HCl调节混合上层清液pH为2,静置分离.萃取得到的有机质用无水硫酸钠干燥,然后经柱层析(Supelco LC-NH2)得到4个极性增加的组分:(1) 烃类(4 mL 正己烷萃取), (2) 酮类/脂类(6 mL 正己烷/二氯甲烷3:1萃取), (3) 醇类(7 mL 二氯甲烷/丙酮 9:1萃取)和(4) 羧酸(8 mL 含2%甲酸的二氯甲烷萃取).其中醇类是以trimethylsilylestere(三甲基硅酯)衍生物(简称TMS衍生物)或醋酸盐的形式被检测,羧酸则转化为甲基酯分析.

(ii) 生物标志化合物色谱-质谱(GC-MS)分析.所有的组分用气相色谱-质谱联用(GC-MS)分析,分析仪为Thermo Electron Trace GC-MS,色谱柱:30 m RTX-5MS, 0.32 mm(内径)×0.25 μm(膜厚).载气为氦气. GC升温程序如下:初始温度60℃(恒温1 min),

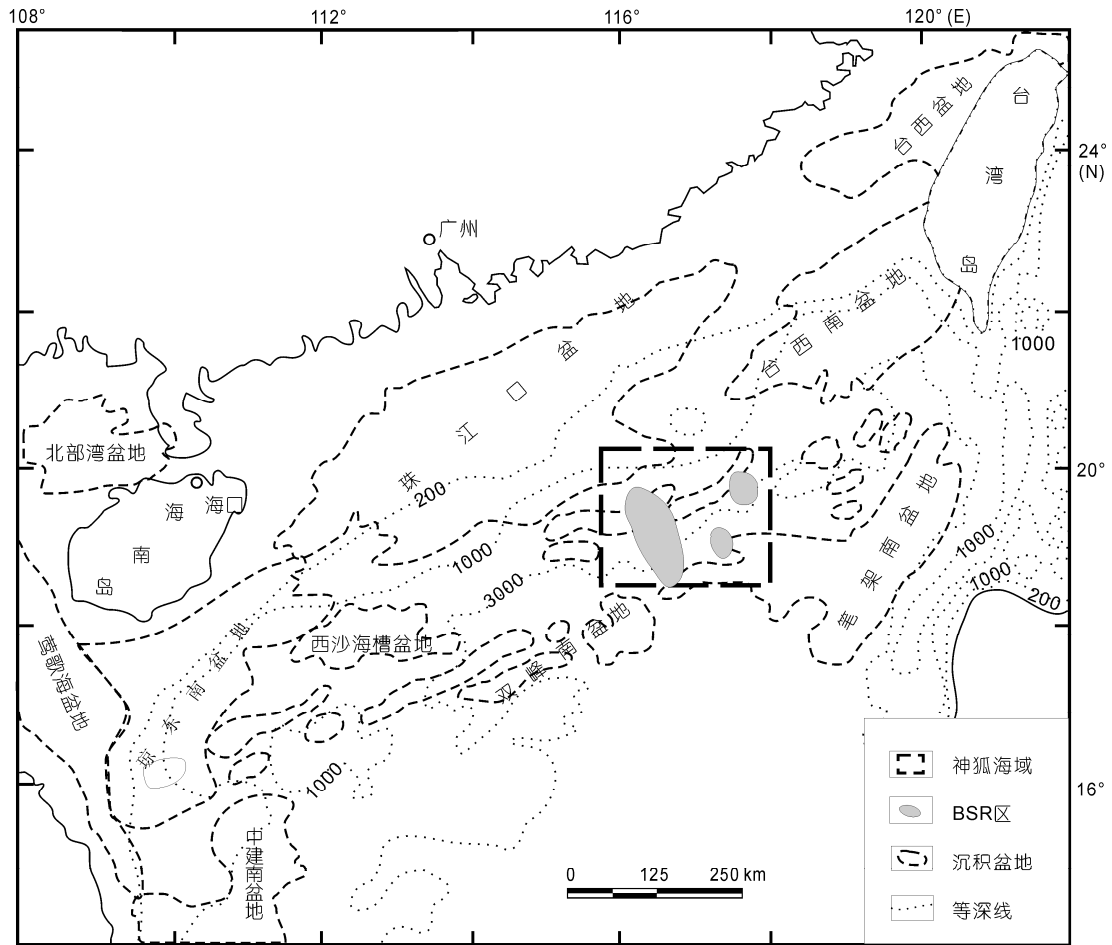


图1 南海北部地区地形图

BSR 区域是天然气水合物勘查的重点区域, 虚线方框表示的神狐海区是本文的研究区域; 等深线单位: m

图2 南海神狐海区冷泉碳酸盐烟囱

60~150℃, 10℃/min; 150~320℃, 4℃/min(恒温 22 min). 对于(3)和(4)组分, 还有一个扩展的升温程序: 初始温度 60℃(恒温 1 min), 60~150℃, 15℃/min; 150~330℃, 4℃/min(恒温 60 min)<sup>[12,39]</sup>. 单体的鉴定

是基于质谱和 GC 保留时间与已发表数据的比对.

(iii) 色谱-同位素质谱分析. 单体的碳同位素采用 Hewlett Packard 5890 GC 经 Thermo Electron Trace GC combustion 与 Finnigan MAT 252 同位素质

谱分析仪连接在线分析. GC 分析条件与上述一致. 碳同位素结果用  $\delta^{13}\text{C}$ (相对于 V-PDB 标准). 标准偏差  $<0.4\text{‰}$ .

以上实验均在德国不莱梅大学 MARUM 海洋环境科学研究中心完成.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 AOM 生物标志化合物的鉴定特征

Niemann 和 Elvert<sup>[15]</sup>总结了由微生物群落参与的 AOM 过程的生物标志化合物及其碳同位素特征. 与 AOM 相关的生物标志化合物有 2 类: 甲烷缺氧氧化古细菌相关生物标志化合物(archaeal biomarkers)和硫酸盐还原细菌相关生物标志化合物(bacterial biomarkers). 甲烷缺氧氧化古细菌相关生物标志化合物主要包括: (1) 尾尾相连接的无环  $\text{C}_{20}$  和  $\text{C}_{25}$  类异戊二烯, 如 2,6,11,15-四甲基十六烷( $\text{C}_{20}$  Crocetane)和 2,6,10,15,19-五甲基二十碳烷( $\text{C}_{25}$  PMI); (2) 醚类异戊二烯, 如古细菌醇(archaeol, 简称 Ar)和 *sn2-/sn3-/* 双-羟基古细菌醇(*sn2-/sn3-/di-hydroxyarchaeol*)<sup>[15]</sup>. 在 AOM 环境中发现了与  $^{13}\text{C}$  亏损的甲烷缺氧氧化古细菌相关生物标志化合物共存的硫酸盐还原细菌相关生物标志化合物, 这些细菌来源的生物标志化合物同样亏损  $^{13}\text{C}$ . 这些强烈的  $^{13}\text{C}$  亏损表明甲烷来源碳的加入<sup>[41-44]</sup>. 硫酸盐还原细菌相关生物标志化合物的典型代表有脂肪酸和烷基甘油醚. 单烷基甘油醚主要指非类异戊二烯结构的烷基甘油醚(nonisoprenoidal monoalkyl glycerol ethers, 简称 MAGEs)和非类异戊二烯结构的二烷基甘油醚(non-isoprenoidal dialkyl

glycerol ethers, 简称 DAGEs)<sup>[15]</sup>. 这些生物标志化合物被作为判定发生 AOM 的标志.

在神狐海区冷泉碳酸盐烟卤中, 由于有机质含量较低, 并未发现明显的烃类和脂肪酸组分. 在醇类组分中发现了 3 种与 AOM 相关的生物标志化合物(图 3): Ar, DAGE 1f 和单环二植基甘油二醚, 简称单环 MDGD(monocyclic macrocyclic diphytanyl glycerol diether). 这些生物标志化合物都有各自的鉴定特征和生源意义.

Ar, 含双植烷链的甘油醚(图 4), 分子量 652. 在检测时以 TMS 衍生物的形式存在, 其分子量为 724. 特征离子碎片为  $m/z=\text{M}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ ,  $m/z=\text{M}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OCH}_3$  和  $m/z=\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}+\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{-H}$ <sup>[45]</sup>. Ar 来源较为丰富, 在古细菌中最为常见, 特别是嗜盐菌、嗜热菌和产甲烷菌<sup>[46]</sup>. Ar 普遍存在于与天然气水合物有关的冷泉体系厌氧沉积物、年轻的甲烷渗漏体系和富甲烷的泥火山中<sup>[8,46-48]</sup>. 在 AOM 环境中, 由于甲烷来源碳的加入导致 Ar 具有很轻的  $\delta^{13}\text{C}$  值, 几乎所有的甲烷缺氧氧化古细菌群落中都发现了  $^{13}\text{C}$  亏损 Ar 的存在, 且  $\delta^{13}\text{C}$  值在  $-120\text{‰} \sim -61\text{‰}$  之间变化<sup>[15]</sup>. 神狐海区的碳酸盐烟卤中也存在  $^{13}\text{C}$  强烈亏损的 Ar, 表明该区 AOM 过程的存在, 微生物群落在生命代谢过程中摄取了来自甲烷的碳, 导致甲烷缺氧氧化古细菌相关生物标志化合物具有很低的  $\delta^{13}\text{C}$  值.

DAGE 1f, 非类异戊二烯结构的二烷基甘油醚, 结构式如图 4. *sn-1* 和 *sn-2* 位均为反异构  $\text{C}_{15}$  烷基链<sup>[49]</sup>. 分子量 584, 特征离子碎片为  $m/z$  130, 其他典型的离子碎片有  $m/z$  133, 342 和 356. 其特定来源尚

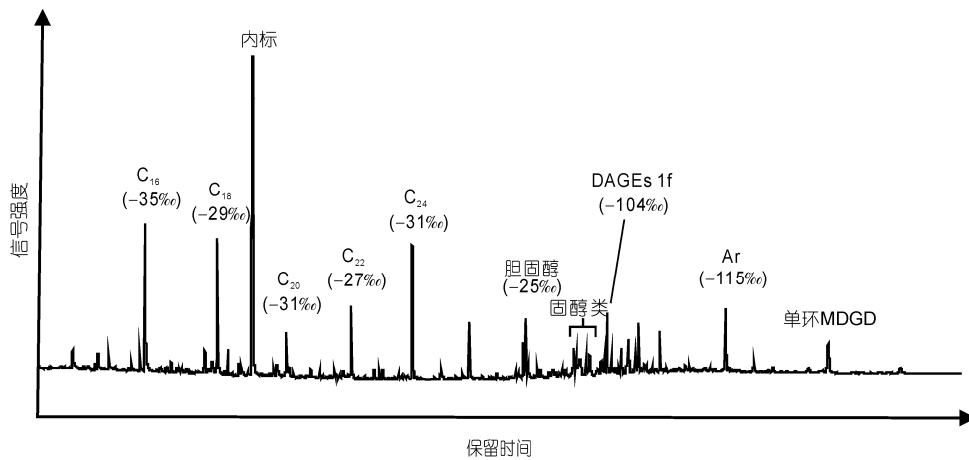


图 3 神狐海域冷泉碳酸盐岩醇类组分的 TIC 质量色谱图

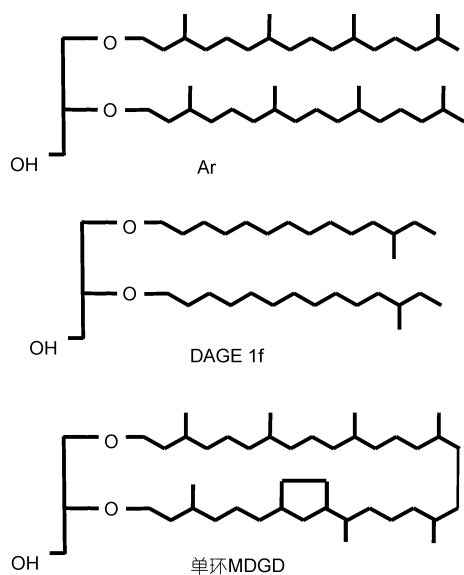


图4 Ar, DAGE 1f 和单环 MDGD 的结构式

不能完全确定, 很多人将该化合物归结于细菌来源, 特别是硫酸盐还原细菌<sup>[15,49,50]</sup>. 因为 DAGEs 只存在于嗜热细菌中, 如 *Thermodesulfobacterium commune* 和 *Thermodesulfobacterium hveragerdense*<sup>[51,52]</sup>. 嗜热硫酸盐还原细菌含有支链为 C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub> 的反异构、异构和正烷基链的二醚, 其中最为常见的是含有 2 个 C<sub>17</sub> 反异构烷基链, 与 DAGD 1f 的结构非常相似<sup>[49]</sup>. 地中海泥火山冷泉碳酸盐结壳中发现的 DAGE 1f 的  $\delta^{13}\text{C}$  值在 -99.6‰~-71.2‰ 之间, 明显低于正常的海洋生物标志化合物<sup>[53]</sup>, 说明微生物利用的碳源至少部分来自贫 <sup>13</sup>C 的甲烷. 跟甲烷缺氧氧化古细菌来源的 Ar 相比, DAGE 1f 更富 <sup>13</sup>C, 这是受到了甲烷碳源的影响, 甲烷可能不是直接被利用<sup>[49]</sup>. 一种可能性是其他异养生物在碳酸盐结壳沉积环境中利用了硫酸盐或者其他氧化剂, 另一个解释是细菌利用溶解无机碳(dissolved inorganic carbon, 简称 DIC), 但大部分的 DIC 来源于甲烷氧化. 在结壳沉积过程中, DIC 的浓度远高于周围海水并可作为碳源<sup>[49]</sup>. DAGE 1f 同样存在于神狐的碳酸盐烟筒中, 由于含量较低, 目前只能确定这一种 DAGE.

除了以上 2 种众所周知的甲烷缺氧氧化古细菌相关生物标志化合物和硫酸盐还原细菌相关生物标志化合物, 我们还发现了 1 种罕见的非类异戊二烯结构的甲烷缺氧氧化古细菌相关生物标志化合物: 单环 MDGD(单环二植基甘油二醚, 图 4). 特征碎片离子为  $m/z$  145, 即 C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. 其他典型的离子碎

片有  $m/z$  43, 57, 90, 103, 130, 131 和 132<sup>[54]</sup>. 古细菌的核膜脂中含有环戊烷环和环己烷环<sup>[18,55]</sup>. 碎片离子为  $m/z$  165 的存在表明了环戊烷环在双植烷链上的存在和位置(图 4). 由于古细菌的甲烷厌氧氧化导致碳同位素极亏损, 该化合物可能来源于甲烷古细菌<sup>[54]</sup>, 因为这些甲烷古细菌能够生物合成结构上近似 GDGTs 的化合物, 即含有 1 个或 2 个环戊烷环的双植烷链<sup>[48,56,57]</sup>. 该化合物的分子结构结合了 2 个不同古细菌群体的特征. 嗜热产甲烷细菌 *Methanococcus jannaschii* 是唯一已知含环醚的古细菌<sup>[58]</sup>. 另一方面, 含环戊烷的 GDGTs 在嗜热泉古细菌(crenarchaeota)、嗜热广古细菌(euryarchaeota)、海洋嗜温泉古细菌(crenarchaeota)和与 AOM 相关的嗜温广古细菌(euryarchaeota)中普遍存在. 目前仅在布莱克海东北部 Sorokin 海槽泥火山的甲烷来源碳酸盐结壳和意大利北部中新世的 Marmorito 灰岩中发现了这种化合物<sup>[12,54]</sup>, 它们都具有非常轻的碳同位素组成(-104‰和-105‰), 表明该化合物并不局限于嗜热甲烷菌, 也参与了广古细菌的 AOM 过程<sup>[54]</sup>. 我们的样品中检测到的单环 MDGD 表明他们可能与 AOM 过程有关, 但是尚不确定这类化合物是否由甲烷古细菌或者其他未知的渗漏体系古细菌合成, 因为它们也可能代表了来自 GDGTs 的成岩产物<sup>[12]</sup>.

### 3.2 甘油醚类生物标志化合物的碳源

冷泉碳酸盐岩的碳有三大来源: (1) 甲烷来源, 包括生物甲烷( $\delta^{13}\text{C} < -65\text{‰}$ )和热裂解来源( $\delta^{13}\text{C}$ : -30‰~-50‰); (2) 沉积有机碳( $\delta^{13}\text{C} = -20\text{‰}$ ); (3) 海水碳(0)<sup>[59]</sup>. 神狐海区冷泉碳酸盐岩的  $\delta^{13}\text{C}$  在 -40.18‰~-38.69‰ 之间<sup>[29]</sup>, 表明碳的甲烷来源. 该区甲烷气体的垂直通量小, 表明形成天然气水合物的甲烷气体很可能是生物成因<sup>[38]</sup>.

神狐海区冷泉碳酸盐岩中发现的与 AOM 过程相关的生物标志化合物具有极轻的碳同位素组成(-115‰~-104‰, 图 3), 明显低于一般海相沉积物中脂类的  $\delta^{13}\text{C}$  值(-25‰), 与国外典型冷泉体系的结果接近<sup>[15]</sup>, 充分表明微生物群落在生命代谢过程中摄取了来自甲烷的碳, 同时也说明该区域天然气渗漏活动的存在. 其中 Ar 的  $\delta^{13}\text{C}$  为 -115‰, 在世界各地甲烷冷泉碳酸盐岩的碳同位素变化范围之内<sup>[15]</sup> (-116‰~-88‰), 表明其来源于甲烷缺氧氧化古细菌. DAGE 1f 的  $\delta^{13}\text{C}$  值为 -104‰, 远低于地中海泥火山

冷泉碳酸盐结壳中的碳同位素组成(-99.6‰ ~ -71.2‰), 说明没有受到富 <sup>13</sup>C 碳源的影响. 与 Ar 的值接近, 说明这些化合物具有相同的碳源, 即微生物将甲烷作为合成脂类的碳源. 因此我们认为 DAGE 1f 是硫酸盐还原细菌的产物. 由于神狐海区沉积物中的气体绝大部分是甲烷<sup>[38]</sup>(96.10%~99.82%), 这些 AOM 生物标志化合物的碳同位素组成充分证明了其甲烷来源, 并进一步确定了甲烷的生物成因, 验证了吴能友等人<sup>[38]</sup>的推断.

与南海东沙海区对比可见(图 5), 两个海区冷泉碳酸盐岩中 AOM 生物标志化合物的组成各有异同. 尽管神狐海区种类较少且均为醇类化合物, 但包含了与甲烷缺氧氧化古细菌和硫酸盐还原细菌相关这两大类生物标志化合物. 东沙海区中发现的烃类(crocetane, PMI 和 squalane)和醚类异戊二烯(archaeol 和 hydroxyarchaeol), 都属于典型的甲烷缺氧氧化古细菌相关生物标志化合物<sup>[17,27]</sup>. 此外最新发现的强烈亏损 <sup>13</sup>C 的植烷二元酸也被认为很可能来自于某种嗜甲烷古细菌<sup>[27]</sup>. 因此, 虽然两个海区都存在 AOM 过程, 但参与此反应的微生物群落有所差别. 神狐海区中甲烷缺氧氧化古细菌和硫酸盐还原细菌都参与了 AOM, 而东沙海区目前只发现了甲烷缺氧氧化古细菌活动的痕迹. 在碳同位素组成上, 东沙海区的  $\delta^{13}C$  值变化范围较大(-137‰~-74.2‰), 表明这些生物标志化合物并不只来自于缺氧嗜甲烷菌, 也可能包含了其他的产甲烷菌<sup>[27]</sup>. 神狐海区 AOM 生物标志化合物的碳同位素值基本一致且均小于-100‰,

我们认为它们仅来自于缺氧的嗜甲烷菌以及硫酸盐还原细菌.

### 3.3 富甲烷流体来源

南海北部东沙东北部冷泉碳酸盐岩含有丰富的强烈亏损 <sup>13</sup>C 的 AOM 标志化合物, 表明这些碳酸盐岩形成于 AOM 过程, 该区曾发生过强烈持续的富甲烷流体释放活动<sup>[17,27]</sup>. 本研究冷泉碳酸盐烟囱中 AOM 生物标志化合物(Ar, DAGE 1f 和单环 MDGD)的存在及其碳同位素组成(-115‰~-104‰)进一步证实了神狐海区 AOM 过程的发育.

AOM 反应中甲烷气体的来源主要有海底富含有机质的沉积物压实脱水和/或下赋天然气水合物的分解<sup>[1,6]</sup>. 神狐海区沉积物中有机碳含量较高(0.44%~1.75%<sup>[29]</sup>), 有利于甲烷的形成. 此外, 该海区新生代沉积物很厚, 在长期的压实作用下容易发生脱水, 导致流体排溢活动的发生<sup>[29]</sup>. 初步判定形成神狐海区天然气水合物的甲烷气体为生物成因<sup>[38]</sup>. 碳酸盐岩烟囱在松散的沉积物中从喷溢冷泉流体中沉淀形成, 并有可能是在沉积物被底流侵蚀后才逐渐出露于海底表面并被我们拖网获取<sup>[60]</sup>. 烟囱体产状的碳酸盐岩的存在说明该海区发生过强烈持续的甲烷流体喷流作用<sup>[59]</sup>. AOM 生物标志化合物的发现及其碳同位素组成表明其与天然气水合物相同的生物成因甲烷来源. 因此, 初步推断认为下覆天然气水合物的分解是神狐海区烃类活动的重要原因. 天然气水合物分解产生的甲烷在缺氧氧化古细菌和硫酸盐还原细菌的共同作用下被缺氧氧化, 最终导致了碳酸盐烟囱的形成.

## 4 结论

神狐海区冷泉碳酸盐岩中发现了 3 种 AOM 标志化合物: 含双植烷链的甘油醚(archaeol)、非类异戊二烯结构的二烷基甘油醚(DAGE 1f)和单环二植基甘油二醚(单环 MDGD), 表明该海区同时存在甲烷缺氧氧化古细菌和硫酸盐还原细菌相关的两大类生物标志化合物, 反映了 AOM 过程的存在. 这些化合物的  $\delta^{13}C$  值强烈亏损(-115‰~-104‰), 充分表明其生物成因的甲烷来源. 神狐海区烟囱状的冷泉碳酸盐岩同时反映了该海区曾经发生过持续的富甲烷流体的喷流活动, 天然气水合物的分解可能是该海区烃类活动的重要原因.

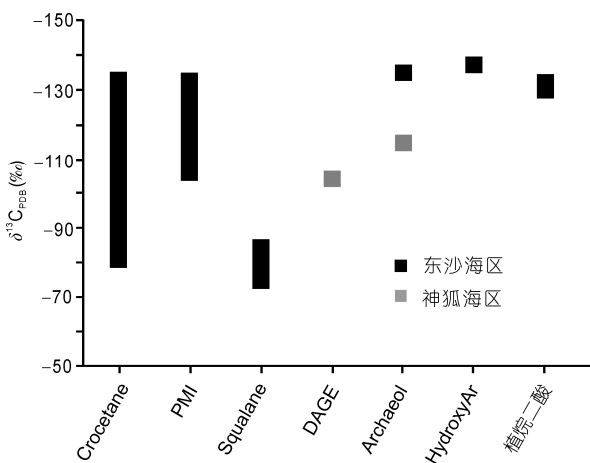


图 5 神狐海区和东沙海区冷泉碳酸盐岩中 AOM 生物标志化合物的碳同位素组成  
东沙海区数据引自文献<sup>[17,27]</sup>

## 参考文献

- 1 Bohrmann G, Greinert J, Suess E, et al. Authigenic carbonates from the Cascadia subduction zone and their relation to gas hydrate stability. *Geology*, 1998, 26: 647–650
- 2 Peckmann J, Reimer A, Luth U, et al. Methane-derived carbonates and authigenic pyrite from the northwestern Black Sea. *Mar Geol*, 2001, 177: 129–150
- 3 Campbell K A, Farmer J D, Marais D D. Ancient hydrocarbon seeps from the Mesozoic convergent margin of California: Carbonate geochemistry, fluids, and palaeoenvironments. *Geofluids*, 2002, 2: 63–94
- 4 Peckmann J, Thiel V. Carbon cycling at ancient methane-seeps. *Chem Geol*, 2004, 205: 443–467
- 5 丁巍伟, 王渝明, 陈汉林, 等. 台西南盆地构造特征于演化. *浙江大学学报(理学版)*, 2004, 31: 216–220
- 6 Han X Q, Suess E, Huang Y Y, et al. Jiulong methane reef: Microbial mediation of seep carbonates in the South China Sea. *Mar Geol*, 2008, 249: 243–256
- 7 Reeburgh W S. Methane consumption in Cariaco Trench waters and sediments. *Earth Planet Sci Lett*, 1976, 28: 337–344
- 8 Hinrichs K U, Hayes J M, Sylva S P, et al. Methane-consuming archaeobacteria in marine sediments. *Nature*, 1999, 398: 802–805
- 9 Aloisi G, Pierre C, Rouchy J M, et al. Methane-related authigenic carbonates of eastern Mediterranean Sea mud volcanoes and their possible relation to gas hydrate destabilization. *Earth Planet Sci Lett*, 2000, 184: 321–338
- 10 Ritger S, Carson B, Suess E. Methane-derived authigenic carbonates formed by subduction-induced pore-water Expulsion along the Oregon/Washington margin. *Geol Soc Am Bull*, 1987, 98: 147–156
- 11 Paull C K, Chanton J P, Neumann A C, et al. Indicators of methane-derived carbonates and chemosynthetic organic carbon deposits: Examples from the Florida Escarpment. *Palaios*, 1992, 7: 361–375
- 12 Birgel D, Peckmann J. Aerobic methanotrophy at ancient marine methane seeps: A synthesis. *Org Geochem*, 2008, 39: 1659–1667
- 13 Boschker H T S, Nold S C, Wellsbury P, et al. Direct linking of microbial populations to specific biogeochemical processes by  $^{13}\text{C}$ -labelling of biomarkers. *Nature*, 1998, 392: 801–805
- 14 Brocks J J, Pearson A. Building the biomarker tree of life. *Rev Mineral Geochem*, 2005, 59: 233–258
- 15 Niemann H, Elvert M. Diagnostic lipid biomarker and stable carbon isotope signatures of microbial communities mediating the anaerobic oxidation of methane with sulphate. *Org Geochem*, 2008, 39: 1668–1677
- 16 Kroopnick P M. The distribution of  $^{13}\text{C}$  of  $\Sigma\text{CO}_2$  in the world oceans. *Deep-Sea Research Part A-Oceanogr Res Pap*, 1985, 32: 57–84
- 17 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. *海洋学报*, 2008, 30: 77–84
- 18 De Rosa M, Gambacorta A. The lipids of archaeobacteria. *Prog Lipid Res*, 1988, 27: 153–175
- 19 Koga Y, Nishihara M, Morii H, et al. Ether polar lipids of methanogenic bacteria: Structures, comparative aspects, and biosyntheses. *Microbiol Rev*, 1993, 57: 164–182
- 20 Zhang H, Yang S, Wu N, et al. China's first gas hydrate expedition successful. *Methane Hydr Newslett: Fire Ice*, 2007, Spring/Summer issue: 1
- 21 姚伯初. 南海天然气水合物的形成条件和分布特征. *海洋石油*, 2007, 27: 1–10
- 22 王宏斌, 张光学, 杨木壮, 等. 南海陆坡天然气水合物成藏的构造环境. *海洋地质与第四纪地质*, 2003, 23: 81–86
- 23 孙春岩, 牛滨华, 文鹏飞, 等. 海上 E 区天然气水合物地质、地震、地球化学特征综合研究与成藏远景预测. *地球物理学报*, 2004, 47: 1076–1085
- 24 蒋少涌, 杨涛, 薛紫晨, 等. 南海北部海区海底沉积物中孔隙水的  $\text{Cl}^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度异常特征及其对天然气水合物的指示意义. *现代地质*, 2005, 19: 45–54
- 25 付少英. 东沙群岛海域沉积物游离烃和孔隙水特征及其地球化学意义. *南海地质研究*, 2005, 1: 29–37
- 26 Yang T, Jiang S Y, Yang J H, et al. Dissolved inorganic carbon (DIC) and its carbon isotopic composition in sediment pore waters from the Shenhu area, northern South China Sea. *J Oceanogr*, 2008, 64: 303–310
- 27 Birgel D, Elvert M, Han X Q, et al.  $^{13}\text{C}$ -depleted biphytanic diacids as tracers of past anaerobic oxidation of methane. *Org Geochem*, 2008, 39: 152–156
- 28 何将启, 周祖翼, 李家彪, 等. 南海北部大陆边缘构造研究: 现状及展望. 见: 高抒, 李家彪, 编. 中国边缘海的形成演化. 北京: 海洋出版社, 2002. 65–74
- 29 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. *地质论评*, 2006, 52: 352–357
- 30 Chen D F, Huang Y Y, Yuan X L, et al. Seep carbonates and preserved methane oxidizing archaea and sulfate reducing bacteria fossils suggest recent gas venting on the seafloor in the Northeastern South China Sea. *Mar Petrol Geol*, 2005, 22: 613–621
- 31 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的地质意义. *矿物岩石地球化学通报*, 2005, 24: 185–189
- 32 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特征——天然气水合物存在的主要证据之一. *地学前缘*, 2005, 12: 268–276

- 33 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. 热带海洋学报, 2007, 26: 26–33
- 34 陈忠, 颜文, 陈木宏, 等. 南海北部大陆坡冷泉碳酸盐结核的发现: 海底天然气渗漏活动的新证据. 科学通报, 2006, 51: 1065–1072
- 35 陈忠, 杨华平, 黄奇瑜, 等. 南海东沙西南海域冷泉碳酸盐岩特征及其意义. 现代地质, 2008, 22: 382–389
- 36 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. 现代地质, 2008, 22: 376–381
- 37 陆敬安, 杨胜雄, 吴能友, 等. 南海神狐海域天然气水合物地球物理测井评价. 现代地质, 2008, 22: 447–451
- 38 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. 天然气工业, 2007, 27: 1–7
- 39 Birgel D, Thiel V, Hinrichs K U, et al. Lipid biomarker patterns of methane-seep microbialites from the Mesozoic convergent margin of California. *Org Geochem*, 2006, 37: 1289–1302
- 40 Elvert M, Niemann H. Occurrence of unusual steroids and hopanoids derived from aerobic methanotrophs at an active marine mud volcano. *Org Geochem*, 2008, 39: 167–177
- 41 Hinrichs K U, Summons R E, Orphan V, et al. Molecular and isotopic analysis of anaerobic methane-oxidizing communities in marine sediments. *Org Geochem*, 2000, 31: 1685–1701
- 42 Michaelis W, Seifert R, Nauhaus K, et al. Microbial reefs in the Black Sea fueled anaerobic oxidation of methane. *Science*, 2002, 297: 1013–1015
- 43 Elvert M, Boetius A, Knittel K, et al. Characterization of specific membrane fatty acids as chemotaxonomic markers for sulfate-reducing bacteria involved in anaerobic oxidation of methane. *Geomicrobiol J*, 2003, 20: 402–419
- 44 Blumenberg M, Seifert R, Reitner J, et al. Membrane lipid patterns typify distinct anaerobic methanotrophic consortia. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2004, 101: 11111–11116
- 45 Teixidor P, Grimalt J O, Pueyo J J, et al. Isopranyl glycerol diethers in non-alkaline evaporitic environments. *Geochim Cosmochim Acta*, 1993, 57: 4479–4489
- 46 Koga Y, Morii H, Akagawa-Matsushita M, et al. Correlation of polar lipid composition with 16S rRNA phylogeny in methanogens. Further analysis of lipid component parts. *Biosci Biotechnol Biochem*, 1998, 62: 230–236
- 47 Boetius A, Ravensschlag K, Schubert C, et al. A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane. *Nature*, 2000, 407: 623–626
- 48 Pancost R D, Hopmans E C, Sinninghe Damste J S, et al. Archaeal lipids in Mediterranean cold seeps: Molecular proxies for anaerobic methane oxidation. *Geochim Cosmochim Acta*, 2001, 65: 1611–1627
- 49 Pancost R D, Bouloubassi I, Aloisi G, et al. Three series of non-isoprenoidal dialkyl glycerol diethers in cold-seep carbonate crusts. *Org Geochem*, 2001, 32: 695–707
- 50 Elvert M, Hopmans E C, Treude T, et al. Spatial variations of methanotrophic consortia at cold methane seeps: Implications from a high-resolution molecular and isotopic approach. *Geobiology*, 2005, 3: 195–209
- 51 Langworthy T A, Holzer G, Zeikus J G, et al. Iso- and anteiso-branched glycerol diethers of the thermophilic anaerobe *Thermodesulfobacterium commune*. *Syst Appl Microbiol*, 1983, 4: 1–17
- 52 Sturt H F, Summons R E, Smith K, et al. Intact polar membrane lipids in prokaryotes and sediments deciphered by high-performance liquid chromatography/electrospray ionization multistage mass spectrometry—New biomarkers for biogeochemistry and microbial ecology. *Rapid Commun Mass Sp*, 2004, 18: 617–628
- 53 Hayes J M. Factors controlling  $^{13}\text{C}$  contents of sedimentary organic compounds: Principles and evidence. *Mar Geol*, 1993, 1: 111–125
- 54 Stادنitskaia A, Baas M, Ivanov M K, et al. Novel archaeal macrocyclic diether core membrane lipids in a methane-derived carbonate crust from a mud volcano in the Sorokin Trough, NE Black Sea. *Archaea*, 2003, 1: 165–173
- 55 Sinninghe Damsté J S, Rijpstra W I C, Hopmans E C, et al. Distribution of membrane lipids of planktonic crenarchaeota in the Arabian Sea. *Appl Environ Microb*, 2002, 68: 2997–3002
- 56 Aloisi G, Bouloubassi S K, Heijs R D, et al.  $\text{CH}_4$ -consuming microorganisms and the formation of carbonate crusts at cold seeps. *Earth Planet Sci Lett*, 2002, 203: 195–203
- 57 Wakeham S G, Lewis C M, Hopmans E C, et al. Archaea mediate anaerobic oxidation of methane in deep euxinic waters of the Black Sea. *Geochim Cosmochim Acta*, 2003, 67: 1359–1374
- 58 Comit P B, Gagosian R B, Pang H, et al. Structural elucidation of a unique macrocyclic membrane lipid from a new, extremely thermophilic, deep-sea hydrothermal vent archaeobacterium, *Methanococcus jannaschii*. *J Biol Chem*, 1984, 259: 15234–15241
- 59 Stakes D S, Orange D, Paduan J B, et al. Cold-seeps and authigenic carbonate formation in Monterey Bay, California. *Mar Geol*, 1999, 159: 93–109
- 60 Peckmann J, Theil V, Michaelis W, et al. Cold seep deposits of Beauvoisin (Oxfordian; Southeastern France) and Marmorito (Miocene; northern Italy): Microbially induced authigenic carbonates. *Int J Earth Sci*, 1999, 88: 60–75