

文章编号: 1000-0550(2013)01-0050-06

南海东北陆坡烟囱状冷泉碳酸盐岩生长剖面的 碳、氧同位素特征与生长模式^①

陈选博^{1 2} 韩喜球^{1 2*}

(1. 国家海洋局海底科学重点实验室 杭州 310012; 2. 国家海洋局第二海洋研究所 杭州 310012)

摘要 对 SO177 航次采集自南海东沙东北古冷泉活动区的烟囱状碳酸盐岩样品(TVG14-C1-4)进行解剖研究,探讨烟囱样品的形成机理。我们首先对烟囱样品的横截面进行高分辨率精细取样并进行碳、氧同位素分析,在充分了解其矿物组成特征的前提下,利用碳酸盐岩—水体系氧同位素分馏方程计算古冷泉流体的氧同位素组成并定量分析流体的端元成分和相对贡献,然后根据它们在烟囱生长剖面上的变化特征,为碳酸盐质烟囱建立生长模式。分析表明,该样品横截面的 $\delta^{13}\text{C}$ 值在 $-50.136\text{‰} \sim -43.923\text{‰}$ 之间变化, $\delta^{18}\text{O}$ 值在 $2.762\text{‰} \sim 4.848\text{‰}$ 之间变化,由中心向外,碳、氧同位素呈反向协同变化趋势, $\delta^{13}\text{C}$ 逐渐升高而 $\delta^{18}\text{O}$ 逐步降低。结合该样品的年龄和古海水的氧同位素组成,计算得到形成该样品的冷泉流体的 $\delta^{18}\text{O}$ 在 $1.2\text{‰} \sim 2.3\text{‰}$ V-SMOW 之间变化,较冰期海水的更富 ^{18}O 。认为在形成烟囱的不同阶段,水合物分解产生的富 ^{18}O 流体与同期海水发生了不同程度的混合,烟囱中心部位水合物分解水的相对贡献高达 53.6%,而烟囱外层,水合物分解水的贡献低至 6.1%。通过综合研究,提出了烟囱样品的生长模式。

关键词 南海东北陆坡 烟囱状冷泉碳酸盐岩 碳、氧稳定同位素 冷泉流体来源 生长模式

第一作者简介 陈选博 男 1987 年出生 硕士研究生 海洋地质学 E-mail: chenxuanbowr@163.com

通讯作者 韩喜球 E-mail: xqhan@sio.org.cn

中图分类号 P736.21 **文献标志码** A

0 引言

冷泉自生碳酸盐岩是一种重要的碳酸盐岩类型,主要形成于主动和被动大陆边缘富甲烷冷泉流体渗漏区,是地质历史时期海底曾经发生甲烷渗漏的重要证据,同时也是研究大陆边缘海底流体性质与演化的重要对象^[1-7]。冷泉碳酸盐岩的形态多样,包括板壳状、结核状、柱体、烟囱状和不规则礁块状等^[4,8-10],反映了其形成时的环境特征和流体性质。如烟囱状碳酸盐岩主要形成于海水—沉积物界面以下;而板壳状和不规则礁块状碳酸盐岩形成于海水—沉积物界面,其中前者形成于慢速弥散流,后者形成于快速集中流^[3]。

2004 年中德合作 SO177 航次在南海北部陆坡发现了冷泉碳酸盐岩区^[11,12],地质地球物理调查曾在该海域发现清晰的似海底反射层(BSR)^[13]。在先前对该航次样品的矿物学、岩石学、地球化学等系统研究的基础上^[4],本次研究重点分析了一个碳酸盐质烟囱体的生长结构及其碳、氧同位素记录,试图通过

解剖一个典型的烟囱体样品,揭示古冷泉流体的来源和性质,并为烟囱体的生长过程建立模型。

1 样品和方法

所研究的样品来自 2004 年中德合作 SO177 航次,采样位置为 $22^{\circ}08'N / 118^{\circ}43'E$,水深为 533 m,由电视抓斗获得。样品呈管状(图 1A),直径约 5.5 cm,高约 13 cm,样品表面呈黑褐色,新鲜面呈青灰色,截面上呈明显的不规则圈层结构,中心部位是已经被充填的流体通道,管壁大体可分内外两层,相互之间呈连续过渡关系,截面上有明显的细小管虫虫孔遗迹,虫孔壁有几丁质残留。

去除烟囱体顶端后截取一段新鲜截面,用去离子水反复清洗后置于 45°C 烘箱烘干 24 h。利用钻头直径为 1 mm 的牙钻在烟囱体横截面上由中心向外依次取样 23 个(图 1B),在国家海洋局海底科学重点实验室稳定同位素实验室利用 Finnigan DELTA—plus Advantage 质谱仪进行碳、氧同位素分析。分析时采用磷酸(H_3PO_4) 在 72°C 下与样品反应,通过测定反

^① 国家自然科学基金项目(批准号:40976040)、973 项目(2009CB21950607)、浙江省杰出青年基金项目(R5110215)联合资助。
收稿日期:2012-04-18; 收修稿日期:2012-05-09

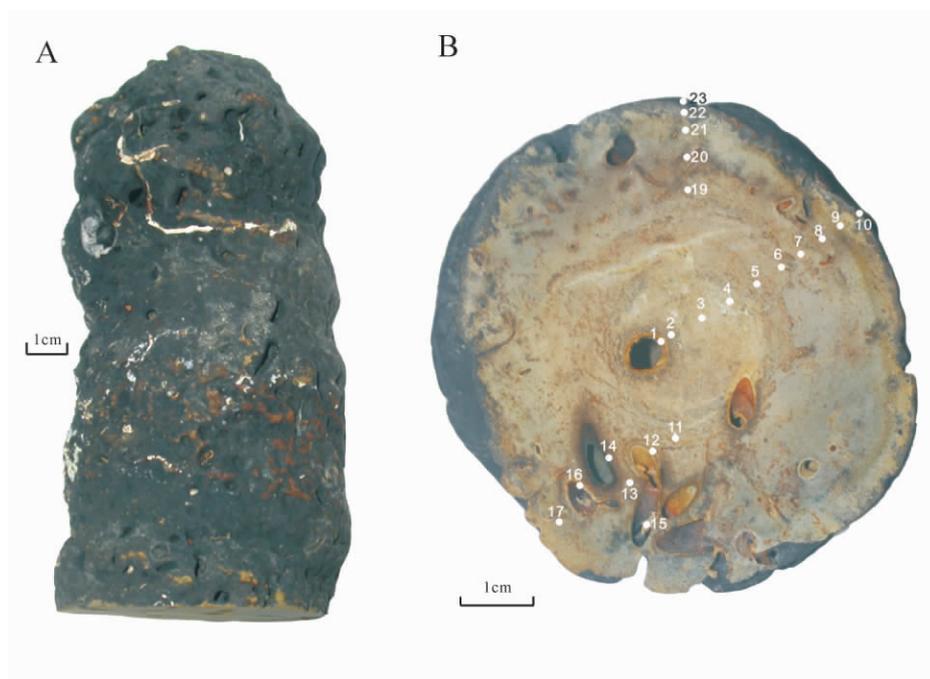


图 1 管状碳酸盐质烟囱样品形貌及取样剖面位置

Fig. 1 Morphology of tubular carbonate chimney and sampling positions for stable isotope analysis

应生成的 CO_2 的碳、氧同位素比值, 根据碳酸盐岩的酸分馏系数, 计算得到样品的碳氧同位素比值。分析结果 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 均用 V-PDB 标准表示, 标准偏差 $\text{STD} < 0.08\%$ 。

2 结果

2.1 岩石学和矿物学特征

经显微镜观察结合 XRD 分析, 样品具有泥晶结构, 主要由高镁方解石 (HMC) 组成, 含少量粉砂级石英、长石等陆源碎屑矿物。从外层到内层, 高镁方解石中 Mg 的含量有升高趋势, 其中外层 Mg 的含量为 7.3 mol%, 次外层为 9.9 mol%, 内层为 11.8 mol% (表 1)。烟囱壁黏土矿物和碎屑矿物含量较高, 中央流体通道充填物中碎屑矿物少见。

2.2 碳、氧同位素组成特征

23 个分样的碳、氧同位素分析结果见表 1。从表 1 可以看出, 样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 值介于 $-50.136\text{‰} \sim -43.923\text{‰}$ 之间, $\delta^{18}\text{O}$ 值介于 $2.762\text{‰} \sim 4.848\text{‰}$ 之间; 总体上, 从内层到外层 $\delta^{13}\text{C}$ 与 $\delta^{18}\text{O}$ 表现为反向协同变化趋势 (图 2), $\delta^{13}\text{C}$ 值逐渐升高, $\delta^{18}\text{O}$ 值逐渐降低。至外表层, $\delta^{13}\text{C}$ 值急剧升高, $\delta^{18}\text{O}$ 值急剧降低 (如 10# 和 23# 分样)。此外, 还可以看出, 虫孔附近 (如 1#、12#、14#、15#、16#) 的 $\delta^{13}\text{C}$ 较高而 $\delta^{18}\text{O}$ 值较低。

表 1 样品碳、氧同位素组成及沉淀流体的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ 值计算结果Table 1 Carbon and oxygen isotopic compositions of the carbonate and the calculated equilibrium $\delta^{18}\text{O}$ of fluid

样品号	$\delta^{13}\text{C}$ (V-PDB) /‰	$\delta^{18}\text{O}$ (V-PDB) /‰	HMC 中 Mg 含量 /mol%	$\delta^{18}\text{O}$ water /‰ (V-SMOW)	沉淀流体中 水合物分解水 相对贡献 /%
1	-49.627	4.102	11.8	1.6	24.0
2	-50.136	4.848	11.8	2.3	53.6
3	-49.261	4.563	11.8	2.1	42.0
4	-49.26	4.532	11.8	2.0	40.8
5	-47.978	3.639	9.9	1.3	10.2
6	-47.168	3.967	9.9	1.6	22.6
7	-46.829	3.881	9.9	1.5	19.4
8	-45.847	3.465	7.3	1.2	8.9
9	-45.744	3.384	7.3	1.2	6.1
10*	-43.923	2.762	10	-	-
11	-48.304	4.321	9.9	1.9	37.4
12	-47.496	4.076	9.9	1.7	27.0
13	-47.622	4.129	9.9	1.7	29.4
14	-46.823	3.716	9.9	1.3	13.4
15*	-3.032	2.685	9.9	-	-
16	-45.8	3.704	9.9	1.3	12.6
17	-46.395	3.72	7.3	1.5	19.7
18*	0.495	3.047	7.3	-	-
19	-46.851	4.112	9.9	1.7	29.0
20	-46.39	3.925	7.3	1.7	27.6
21	-46.076	3.868	7.3	1.6	25.6
22	-45.842	3.788	7.3	1.6	22.0
23*	-44.233	2.928	7.3	-	-

注: 15 为管壁, 18 为样品顶端附着的一个小珊瑚的外壁, 10 和 23 为表皮样品

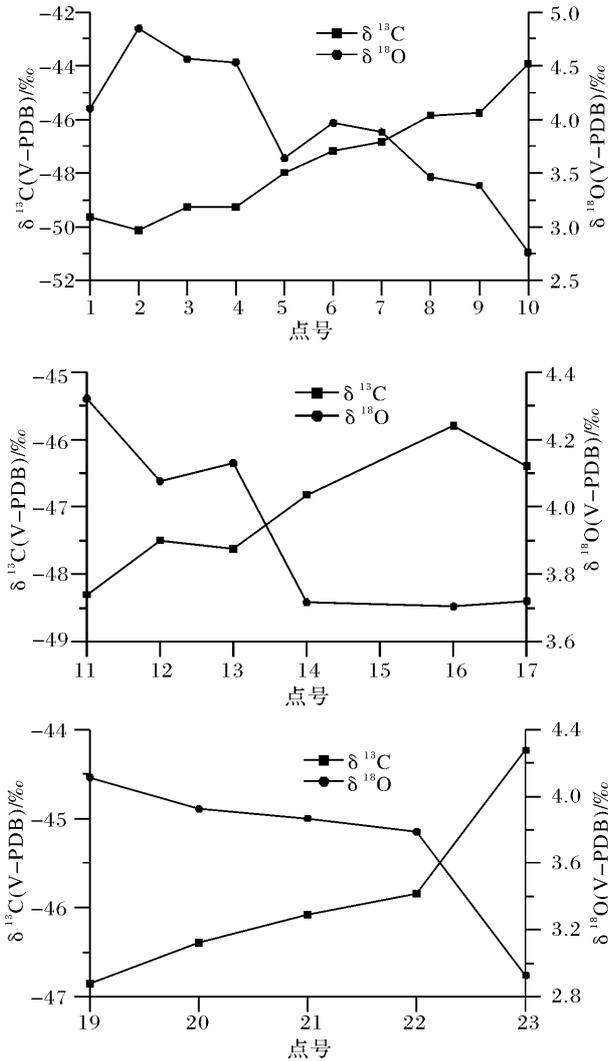


图2 由中心向外侧的碳、氧同位素变化

Fig. 2 Stable isotopes of carbon and oxygen from inner to outer

3 讨论

3.1 富甲烷流体的来源与性质

该样品具有非常轻的碳同位素组成 ($-50.136‰ \sim -43.923‰$), 与正常海相碳酸盐岩 ($\delta^{13}\text{C} = -5‰ \sim 5‰\text{PDB}$) 明显相区别, 表明该烟囱体并非正常海水沉淀的产物, 而是形成于从海底上升的富甲烷冷泉流体^[3, 4, 14], 由微生物对甲烷的厌氧氧化作用形成^[15]。

碳酸盐岩的氧同位素组成是碳酸盐矿物相、沉淀温度、沉淀流体氧同位素组成的综合体现^[16], 流体的pH值也对碳酸盐岩的氧同位素组成有一定的影响^[17]。由于该烟囱样品含有粉砂质石英和黏土矿物, 表明其形成于海水—沉积物界面以下, 同时又因该样品保留有管虫虫孔遗迹(图1), 说明该样品生长于沉

积物浅层, 其成岩环境的pH值与海水的pH值近似。因此, 如果碳酸盐岩的矿物成分和形成温度已知, 根据碳酸盐矿物相—水体系的氧同位素分馏方程就可以计算出流体的氧同位素组成, 为流体示踪提供依据。

Kim和O'Neil(1997)根据实验提出了方解石—水体系的分馏方程为^[18]:

$$10^3 \ln \alpha_{\text{方解石-水}} = 18.03 \times 10^3 / T - 32.42 \quad (1)$$

值得注意的是, Kim和O'Neil(1997)的实验结果是以他们新测定的25℃时酸分馏系数 $\alpha_{\text{CO}_2-\text{CaCO}_3} = 1.01050$ 给出的, 为了与其它计算方法进行比较, 我们把式(1)按25℃时酸分馏系数 $\alpha_{\text{CO}_2-\text{CaCO}_3} = 1.01025$ 进行校正, 校正以后得到的公式是:

$$10^3 \ln \alpha_{\text{方解石-水}} = 18.03 \times 10^3 / T - 32.17 \quad (2)$$

我们也注意到方解石晶格中Mg的混入可能对方解石—水体系的氧同位素分馏系数有一定的影响, Tarutani等^[19]认为方解石中的Mg每升高1 mol%, $1000 \ln \alpha_{\text{calcite-water}}$ 升高0.06‰, 在流体重建的时候我们对方解石中的Mg效应也进行了校正。

所研究样品的 $\delta^{18}\text{O}$ 值介于2.762‰~4.848‰之间, 体系定年显示该样品的年龄为(144.5 ± 12.7) ka (韩喜球, 未发表数据), 显微镜下观察未见该样品发生明显成岩重结晶作用, 因此可以认为该碳酸盐岩样品基本上记录了当时成岩时流体的物理和化学条件。取样位置目前的水深为533 m, 当今底层水的温度约7.8℃。但(144.5 ± 12.7) ka前, 正值低海面时期(氧同位素6期), 古海平面高度比现在约低100 m, 当时南海中层水温度可能较现今低2~3℃^[20], 根据研究区水体的温度剖面^[11](CTD 22), 若从533 m上升到433 m, 水体温度可以升高1.3~1.6℃, 也就是说, 该样品当时形成时底层水的温度比现今可能低1℃左右。

表1为古流体的 $\delta^{18}\text{O}$ 值的计算结果。从表1可知, 烟囱体壁沉淀时古流体的 $\delta^{18}\text{O}$ 为1.3‰~1.9‰ V-SMOW, 中央流体通道内的沉淀物形成时古流体的 $\delta^{18}\text{O}$ 为1.6‰~2.3‰ V-SMOW, 远高于现代海水 $\delta^{18}\text{O}$ 值(0‰ SMOW)。末次冰盛期海水 $\delta^{18}\text{O}$ 值可达+1.05‰ V-SMOW^[21], MIS 6期间海水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值还没有定论, 但作为一级近似, 可以认为MIS 6期间海水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值与MIS 2期间相接近。因此, 所恢复的古流体的 $\delta^{18}\text{O}$ 值较古海水明显偏高。说明该样品形成时除了古海水以外, 还有更富 ^{18}O 的流体的加入。

海底富 ^{18}O 流体的来源主要有两种: 一种与水合物分解有关, 另一种与黏土脱水有关。由于水合物形

成时倾向于富集 ^{18}O ,当其大量分解释放时,所产生的流体具有 $\delta^{18}\text{O}$ 值较高的特征。根据实测,水合物分解释放产生的流体的 $\delta^{18}\text{O}$ 值一般可达 3.5‰ (V-SMOW)^[22-24]。沉积物的压实作用和地热梯度的双重作用,海底深埋藏的矿物容易发生脱水作用释放出结构水形成次生矿物。最主要的反应包括蒙脱石转化为伊利石、蛋白石脱水和更深部的一些变质反应。其中蒙—伊转化发生在 $60\sim 160^\circ\text{C}$ 之间,即发生在海底以下至少 2 km 深的地方。它在转化过程中所释放出来的水富 ^{18}O ,其 $\delta^{18}\text{O}$ 值可高达 10‰ (V-SMOW),甚至更高^[25]。从甲烷的来源看,所研究的样品具有非常轻的碳同位素组成,说明其导源自生物成因甲烷,与热成因甲烷不同,生物成因甲烷来自浅部地层,其源区的温压条件并不能满足蒙脱石向伊利石转化。如果流体来源的深度很深,它应该携带有热成因甲烷,但事实上,根据样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,热成因甲烷的贡献不显著,反映了黏土脱水的贡献非常有限。因此,所研究样品具有较重的氧同位素组成主要与水合物分解释放出较富 ^{18}O 的流体有关。根据二端元混合原理,我们计算了成岩混合流体中水合物分解释放产生的富 ^{18}O 流体($\delta^{18}\text{O}$ 为 3.5‰ V-SMOW)与同期海水($\delta^{18}\text{O}$ 为 1‰ V-SMOW)在烟囱体形成过程中的相对贡献(表1)。计算得出水合物分解释放流体的贡献为 $6.1\%\sim 5.3\%$,且由中心向外贡献程度逐渐减小(图3)。此外,烟囱体形成后其表面受水岩相互作用影响更大,使得烟囱体边缘采样点(10#和23#)的

水合物相对贡献计算结果偏低。

3.2 烟囱体形成模式探讨

本文所描述和研究的碳酸盐质烟囱体在其他海域的冷泉活动区和古代冷泉渗漏区也常有发现,例如东欧巴尔干半岛 Varna 地区、北美 Monterey 湾和 Cádiz 湾陆坡区域^[10, 26, 27]。但是对其形成机理和模式未见详细描述。

海底冷泉流体中碳的端元包括三种,分别是海水中的溶解碳酸盐氢根离子(HCO_3^-)、有机质分解或微生物作用形成的 CO_2 和甲烷。海水端元的 $\delta^{13}\text{C}$ 值一般在 $+5\text{‰}$ 到 -5‰ 之间^[29],而甲烷的 $\delta^{13}\text{C}$ 值则普遍低于 -30‰ ^[18, 27]。在甲烷—硫酸盐转换带(SMTZ),甲烷经古菌和硫酸盐还原菌的共同作用被氧化成 CO_2 并以 HCO_3^- 形式与海水中赋存的 HCO_3^- 混合。混合后的 HCO_3^- 与流体中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 结合形成高镁方解石,其碳同位素组成继承了甲烷碳和海水中溶解无机碳的同位素特征。碳酸盐烟囱的氧同位素组成则是孔隙水氧同位素特征的反映。所研究的烟囱样品具有从内到外氧同位素逐渐降低,碳同位素逐渐升高的趋势,我们解释这是源自两种端元的 HCO_3^- 混合程度发生演化的表征。靠近烟囱体中央流体通道附近,深部上升流体贡献相对较大,因此,其碳氧同位素更多地继承了深部上升流体的碳氧同位素特征。而对于烟囱体外壁部位,它的形成则是富甲烷流体上升过程中向周边沉积物扩散而发生碳酸盐胶结并最终固结成岩。正由于离流体通道较远,深部流体的贡献相对较小,导致所形成的烟囱体外壁具有 $\delta^{13}\text{C}$ 较高而 $\delta^{18}\text{O}$ 较低的特点。上述解释可以用图4进行直观表示。即在冷泉活动区,由于沉积物压实作用,导致大量冷泉流体的产生,流体所携带的甲烷在古菌和硫酸盐还原菌的共同作用下被氧化成 CO_2 并产生 HCO_3^- ,致使流体的碱度升高,造成碳酸盐矿物在通道外围一定范围内(甲烷—硫酸盐转换带附近)的沉积物孔隙中沉淀,形成碳酸盐质烟囱体。随着冷泉流体活动的减弱,流体通道逐渐被高镁方解石充填。最终,因底流的冲刷作用,烟囱体呈暴露或半埋藏状态。

4 结论

通过对南海东北陆坡一典型管状碳酸盐质烟囱生长剖面的细致研究,得出以下4点结论:

(1) 碳酸盐烟囱的 $\delta^{13}\text{C}$ 低至 -50.14‰ ,主要源自生物成因甲烷,与微生物参与的甲烷厌氧氧化作用

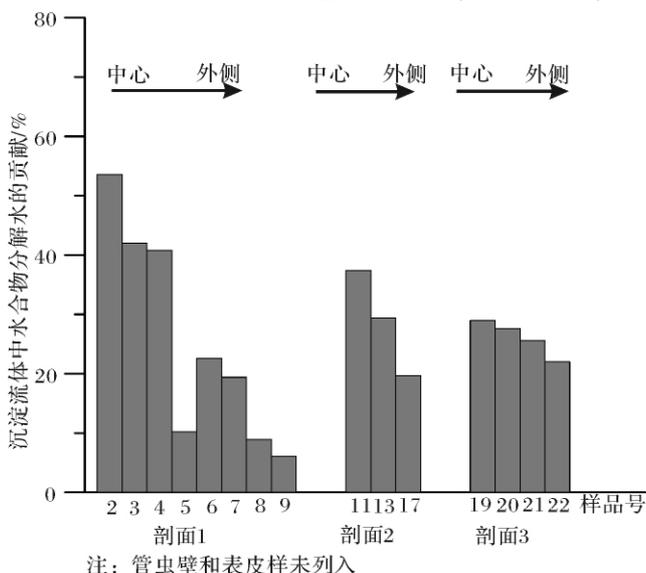


图3 沉淀流体中水合物分解释放流体的相对贡献

Fig. 3 Relative weight of hydrate dissociation in chimney growth

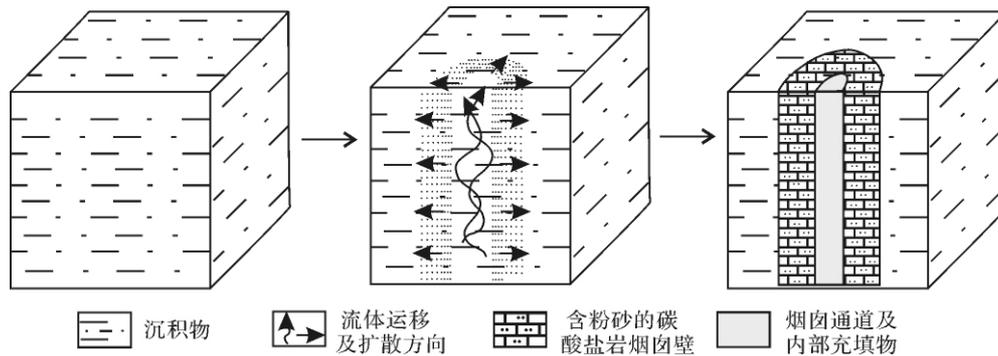


图4 冷泉碳酸盐质烟囱体生长过程与模式

Fig. 4 The growth process and formation model of seep carbonate chimney

密切相关。

(2) 古沉淀流体的 $\delta^{18}\text{O}$ 为 $1.2\text{‰} \sim 2.3\text{‰}$ V-SMOW, 远高于现代海水 $\delta^{18}\text{O}$ (0‰ V-SMOW), 反映样品形成过程中有富 ^{18}O 的流体加入。认为与低海面时期甲烷水合物分解释放的流体有关。

(3) 烟囱体生长剖面从中心到外表, 其碳、氧同位素组成呈反向协变关系。认为是深部流体和海水不同程度混合的结果。在中央流体通道附近, 因深部上升的富甲烷流体较强劲, 使得海水在流体中的贡献相对较小, 从烟囱体中心到外侧, 流体状态逐渐从集中流过渡到扩散流, 深部上升流的贡献越来越弱, 下渗海水的贡献越来越大, 以致所形成的烟囱体从中心到外侧具有 $\delta^{13}\text{C}$ 逐渐升高而 $\delta^{18}\text{O}$ 逐渐降低的特点。

(4) 古沉淀流体二端元混合计算表明水合物分解产生的富 ^{18}O 流体与同期海水发生不同程度混合, 其中前者的相对贡献程度为 $53.6\% \sim 6.1\%$, 由烟囱体中心向外贡献程度逐渐减小。

致谢 感谢 SO177 航次全体科考人员在样品采集过程中的帮助和支持, 谨致谢忱!

参考文献 (References)

- 1 陈多福, 陈先沛, 陈光谦. 冷泉流体沉积碳酸盐岩的地质地球化学特征[J]. 沉积学报, 2002, 20(1): 34-40 [Chen Duofu, Chen Xianpei, Chen Guangqian. Geology and geochemistry of cold seepage and venting-related carbonates[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2002, 20(1): 34-40]
- 2 Teichert B M A, Eisenhauer A, Bohrmann G, et al. U/Th systematics and ages of authigenic carbonates from hydrate ridge, Cascadia Margin: recorders of fluid flow variations[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta 2003, 67(12): 3845-3857
- 3 Han X, Suess E, Sahling H, et al. Fluid venting activity on the Costa Rica margin: new results from authigenic carbonates[J]. International Journal of Earth Sciences, 2004, 93: 596-611
- 4 Han X, Suess E, Huang Y, et al. Jiulong methane reef: Microbial mediation of seep carbonates in the South China Sea[J]. Marine Geology, 2008, 249: 243-256
- 5 Peckmann J, Thielb V. Carbon cycling at ancient methane-seeps[J]. Chemical Geology, 2004, 205: 443-467
- 6 Campbell K A. Hydrocarbon seep and hydrothermal vent paleoenvironments and paleontology: Past developments and future research directions[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2006, 232: 362-407
- 7 Liebetrau V, Eisenhauer A, Linke P. Cold seep carbonates and associated cold-water corals at the Hikurangi Margin, New Zealand: New insights into fluid pathways, growth structures and geochronology [J]. Marine Geology, 2010, 272: 307-318
- 8 Aharon P. Geology and biology of modern and ancient submarine hydrocarbon seeps and vents: An introduction[J]. Geo-Marine Letters, 1994, 14: 69-73
- 9 Aloisi G, Bouloubassi I, Heijs S K, et al. CH_4 -consuming microorganisms and the formation of carbonate crusts at cold seeps[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2002, 203: 195-203
- 10 Díaz-Del-Río V, Somoza L, Martínez-Frias J, et al. Vast fields of hydrocarbon-derived carbonate chimneys related to the accretionary wedge/olistostrome of the Gulf of Cádiz[J]. Marine Geology, 2003, 195(1-4): 177-200
- 11 Suess E, Yongyang H, Nengyou W, et al. South China Sea: Distribution, formation and effect of methane & gas hydrate on the environment[R] // IFM-GEOMAR Report No. 4: RV Sonne Fahrtbericht/Cruise Report SO177, 2005: 193
- 12 黄永祥, Erwin Suess, 吴能友, 等. 南海北部陆坡甲烷和天然气水合物地质—中德合作 SO-177 航次成果专报[M]. 北京: 地质出版社, 2008: 101-108 [Huang Yongyang, Suess Erwin, Wu Nengyou, et al. Methane and Gas Hydrate Geology of the Northern South China Sea: Sino-German Cooperative SO-177 Cruise Report [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2008: 101-108]
- 13 宋海斌, 耿建华, WANG How-King, 等. 南海北部东沙海域天然气水合物的初步研究[J]. 地球物理学报, 2001, 44(5): 687-695 [Song Haibin, Geng Jianhua, How-King Wang et al. A Preliminary study of gas hydrates in Dongsha Region North of South China Sea

- [J]. Chinese Journal of Geophysics. 2001, 44(5): 687-695]
- 14 Gieskes J, Mahn C, Day S, *et al.* A study of the chemistry of pore fluids and authigenic carbonates in methane seep environments: Kodiak Trench, Hydrate Ridge, Monterey Bay, and Eel River Basin [J]. *Chemical Geology*, 2005, 220(3-4): 329-345
 - 15 Boetius A, Ravensschlag K, Schubert C J, *et al.* A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane [J]. *Nature*, 2000, 407: 623-626
 - 16 Urey H C. The thermodynamic properties of isotopic substances [J]. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1947, 152: 562-581
 - 17 Zeebe R E. An explanation of the effect of seawater carbonate concentration on foraminiferal oxygen isotopes [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63(13-14): 2001-2007
 - 18 Kim S, O'Neil J R. Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(16): 3461-3475
 - 19 Tarutani T, Clayton R N, Mayeda T K. The effect of polymorphism and magnesium substitution on oxygen isotope fractionation between calcium carbonate and water [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1969, 33: 987-996
 - 20 Oba T, Murayama M. Sea-surface temperature and salinity changes in the northwest Pacific since the Last Glacial Maximum [J]. *Journal of Quaternary Science*, 2004, 19(4): 335-346
 - 21 Duplessy J, Labeyrie L, Waelbroeck C. Constraints on the ocean oxygen isotopic enrichment between the Last Glacial Maximum and the Holocene: Paleooceanographic implications [J]. *Quaternary Science Reviews*, 2002, 21(1-3): 315-330
 - 22 Kvenvolden K A, Kastner M. Gas hydrates of the Peruvian outer continental margin [R] // Proceedings of the Ocean Drilling Program Scientific Results, Initial Reports, 1990, 112: 517-526
 - 23 Martin J B, Kastner M, Henry P, *et al.* Chemical and isotopic evidence for sources of fluids in a mud volcano field seaward of the Barbados accretionary wedge [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1996, 101: 20325-20345
 - 24 Matsumoto R, Borowski W S. Gas hydrate estimates from newly determined oxygen isotopic fractionation (α_{GH-IW}) and $\delta^{18}O$ anomalies of the interstitial waters: Leg 164, Blake Ridge [M]. Paull C K M R, 2000, 164: 59-66
 - 25 Sheppard S M F, Gilg H A. Stable isotope geochemistry of clay minerals [J]. *Clay Minerals*, 1996, 31: 1-24
 - 26 De Boever E, Swennen R, Dimitrov L. Lower Eocene carbonate cemented chimneys (Varna, NE Bulgaria): Formation mechanisms and the (a) biological mediation of chimney growth? [J]. *Sedimentary Geology*, 2006, 185(3-4): 159-173
 - 27 Stakes D S, Orange D, Paduan J B, *et al.* Cold-seeps and authigenic carbonate formation in Monterey Bay, California [J]. *Marine Geology*, 1999, 159(1-4): 93-109
 - 28 Roberts H H, Aharon P. Hydrocarbon-derived carbonate buildups of the northern Gulf of Mexico continental slope: A review of subsurface investigations [J]. *Geo-Marine Letters*, 1994, 14: 135-148
 - 29 Veizer J, Hoefs J. The nature of $^{18}O/^{16}O$ and $^{13}C/^{12}C$ secular trends in sedimentary carbonate rocks [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1976, 40(11): 1387-1395

Carbon and Oxygen Isotope Characteristics of the Growth Profile of a Seep Carbonate Chimney from the Northeastern Slope of the South China Sea and Its Formation Model

CHEN Xuan-bo^{1,2} HAN Xi-qiu^{1,2}

(1. Key Laboratory of Submarine Geosciences, State Oceanic Administration, Hangzhou 310012;

2. Second Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, Hangzhou 310012)

Abstract: This chimney (TVG14-C1-1) was collected by SO177 cruise in 2004 from the northeastern Dongsha, South China Sea. It is composed of Mg-calcite. Author did high resolution sampling on a cross section of the chimney to analyze their C- and O-isotope compositions. Based on their mineral composition, we used carbonate-water fractionation equation to calculate the $\delta^{18}O$ of the precipitating fluid and discussed the fluid sources. We showed that the $\delta^{13}C$ of the chimney varied from -50.14‰ to -43.92‰ , and $\delta^{18}O$ from 2.76‰ to 4.85‰ . From the inner to the outer, the $\delta^{13}C$ increased gradually while $\delta^{18}O$ was decreasing. The equilibrium $\delta^{18}O$ of the precipitating fluid were in the range of 1.2‰ - 2.3‰ V-SMOW, which were significantly heavier than the modern seawater or glacial water. It is suggested that the water released from gas hydrate dissociation were responsible for the ^{18}O enrichment. According to the two end-member mixing model, it was calculated that the precipitating fluid consisted of 53.6% gas hydrate water and 46.4% seawater during the precipitation stage of the inner layer. It got diluted gradually when it diffused into the sediments to form the outer layer, where the contribution of gas hydrate water decreased to 6.1%. Based on the growth structure and the variation of carbon and oxygen isotope composition, a growth model of the seep carbonate chimney was proposed.

Key words: northeastern slope of the South China Sea; cold seep carbonate; carbon and oxygen isotopes; cold seep fluid sources, formation model