DOI: 10.3724/SP.J.1140.2009.02041

日本海西部大陆坡自生碳酸盐的特征与成因

徐兆凯[1,2], 崔镇勇[1], 林东日[3], 李铁刚[2], 李安春[2]

(1 群山国立大学 海洋学院, 群山 573-701, 韩国; 2 中国科学院海洋研究所 海洋地质与环境重点实验室, 青岛 266071;
3 韩国海洋研究院 南海分院, 巨济 656-830, 韩国)

摘要: 对日本海西部大陆坡沉积物柱状样中的自生碳酸盐样品进行了 X 射线衍射、扫描电镜、地球化学和碳氧同位素组成的系统研究。X 射线衍射和扫描电镜分析结果表明, 碳酸盐主要组成矿物为颗粒状自生高镁方解石微晶, 放射状自生文石微晶仅在一个层位出现。结合碳酸盐的地球化学组成, 认为研究区碳酸盐来自于富 Ca^{2+}、Mg^{2+} 和 HCO_3^- 流体的沉淀。中度亏损的 ^{13}C(−33.85‰~−39.53‰)表明碳来自于甲烷的厌氧氧化, 同时, 这也是研究区海底存在甲烷冷泉的重要证据。重氧同位素比值(5.28‰~5.31‰)则指示着富 ^{18}O 流体来源, 而该流体应源于天然气水合物的分解。综上可知, 研究区碳酸盐来自于研究区甲烷冷泉上升流的沉淀, 指示着海底更深处天然气水合物的存在与分解。

关键词: 自生碳酸盐; 化学成分; 碳氧同位素; 天然气水合物; 日本海

中图分类号: P736.3　　文献标识码: A　　文章编号: 0256-1492(2009)02-0041-08

冷泉环境中形成的自生碳酸盐沉积是海底天然气渗漏系统的重要标志之一, 同时也是海底浅埋天然气水合物产出的主要地质环境[1-10]。最常见的冷泉碳酸盐矿物主要有微晶方解石、微晶文石、微晶白云石和草莓状黄铁矿等[5,8-9,11], 但控制它们形成的理化条件至今仍未得到很好的了解和认识。

近来的研究表明, 自生碳酸盐可以不连续分布于整个冷泉沉积物柱状样中, 并可能伴随着岩性和碳酸盐组成上的较大变化, 而这又与天然气水合物的出现与否密切相关[5,10,12]。因此, 海洋沉积物中这些碳酸盐相的识别可以为了解古冷泉体系的分布和规模提供一个新的窗口。

本文的主要研究目的是通过分析日本海沉积物柱状样中自生碳酸盐块体的矿物学、地球化学和碳氧同位素组成来研究该海区冷泉沉积物中自生碳酸盐与天然气水合物间的关系。

1　地质背景与样品

对于日本海的天然气水合物研究, 虽然前人已于近期在其东侧海底发现了裂解成因甲烷气体的排溢现象, 并据此推测日本海可能存在天然气水合物[13], 但迄今仍未有天然气水合物存在的直接证据的相关报道。

近来, 在日本海西部大陆坡典型冷泉流体构造(麻点构造)处采集到了 3.2 m 长的 07-4 柱状样(36.09°N、130.08°E, 水深 1 450 m)。在其最底部, 发现了大约 5 cm 厚的天然气水合物层(图 1), 而甲烷孔隙气则遍布整个沉积物柱状样。此外, 在该柱状样中还发现了多层碳酸盐固结物(图 1)。本文的研究对象就是这些碳酸盐样品。

所研究碳酸盐样品直径为 2~9 cm, 灰色, 较坚硬, 多致密块状, 只在下部(237 cm)碳酸盐样品中局部出现略疏松多孔表面。由此, 我们可将所研究碳酸盐初步分为两类, 即下部(237 cm)的较疏松样品和上部(除 237 cm 外)的致密样品。本研究中的致密碳酸盐与以前报道的附近南海和鄂霍次克海地区具有疏松表面的碳酸盐样品在外形上具有较明显的差异[8-9,14], 指示着它们不同的形成环境。此外, 由于碳酸盐样品裂隙和孔洞中无明显充填物质出现, 加之其所在的沉积物柱状样中并没有发现明显的滑塌构造和浊流沉积, 因此, 我们初步判定所研究碳酸盐应为当地自生成因且没有经过明显的成岩后期改造。

2　研究方法

碳酸盐样品从柱状样中取出后立即用蒸馏水清洗去盐, 然后用超声波清洗 15 min 后自然风干。选

基金项目: 韩国海洋研究院研究项目(PM 50101); 国家自然科学基金重点项目(90411014); 国家重点基础研究发展规划项目(2007CB815903); 国家自然科学基金项目(40576032, 40506016); 中国科学院知识创新工程重要方向性项目(KZCX2-YW-211)

作者简介: 徐兆凯(1978—), 男, 博士后, 主要从事海洋地质学研究, E-mail: zhaokaixu@126.com

收稿日期: 2008-11-14; 改回日期: 2008-12-28.　文凤英编辑

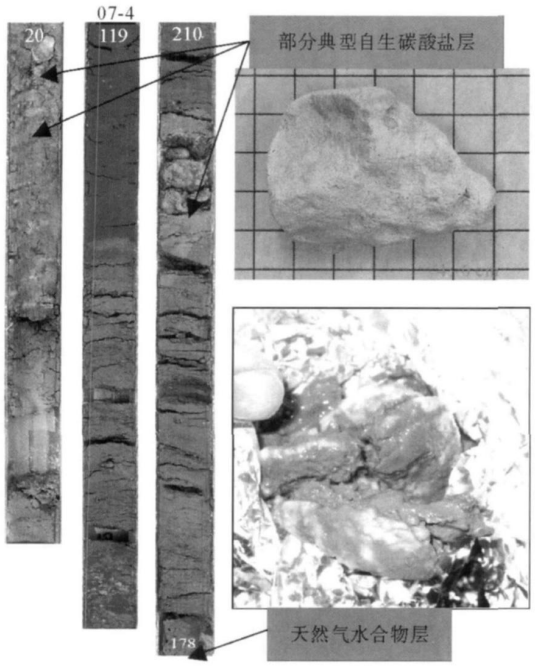

图 1 07-4 柱状样剖面

（标明了部分典型碳酸盐层及天然气水合物层）

Fig. 1 Profile pictures of core 07-4 in the Sea of Japan (showing the appearance of part typical authigenic carbonate layers and gas hydrate layer)

取其中的典型样品用玛瑙钵研磨成粉末，以用于后续的矿物、地球化学和同位素组成测试。此外，新鲜的碳酸盐碎裂面及薄片则被用于扫描电子显微镜分析。

碳酸盐全样的矿物组成由日本产 High Quality XG 型 X 射线衍射仪完成。样品粉末先被制成任意取向的粉末片，然后上机扫描，其扫描范围为 3°～47° 2θ，扫描速度为 0.04° 2θ/sec。采用 Cu 靶 Kα 射线，测试电压 40 kV，电流 40 mA。矿物百分含量以样品中的石英为内标计算得出。

碳酸盐新鲜碎裂面及薄片的显微结构分析由 Hitachi S-4800 型扫描电子显微镜完成。对于特定矿物的进一步分析和识别，则通过其附带的 X 射线能谱仪获得。

碳酸盐全样的主要化学组分利用电感耦合等离子体发射光谱仪测得，采用国际标准物质 MAG-1 来控制测试的准确性，其测试误差不超过 5%。碳氧同位素的测定采用的是标准磷酸法，所用仪器为 CO_2 制备设备及电感耦合等离子体质谱仪。其测试结果用 δ 值表示，采用 PDB 国际标准，分析精度优于 ±0.02‰。

3 结果

扫描电镜分析结果表明所研究碳酸盐主要由纯净的方解石组成（图 2a），其他碳酸盐矿物（如文石）仅少量出现（图 2b）。样品中的矿物碎屑（如石英）和生物碎屑也很少。此外，样品中的开放裂隙和孔洞大都较为平直，未见明显物质充填，再次表明所研究样品未经过明显的成岩后期改造作用，基本保持了其形成时的形貌特征。

X 射线衍射曲线上结晶矿物的识别和相对百分含量计算根据 Cook 等提出的方法[15]。根据 X 射线衍射图谱可知（图 3），样品中的碳酸盐矿物主要由方解石组成，而文石则仅仅出现在一个层位中（31～32.5 cm）。非碳酸盐矿物含量低，主要由碎屑成因的石英组成，这与扫描电镜观察结果相一致。详细 X 射线衍射分析计算结果如表 1 所示。

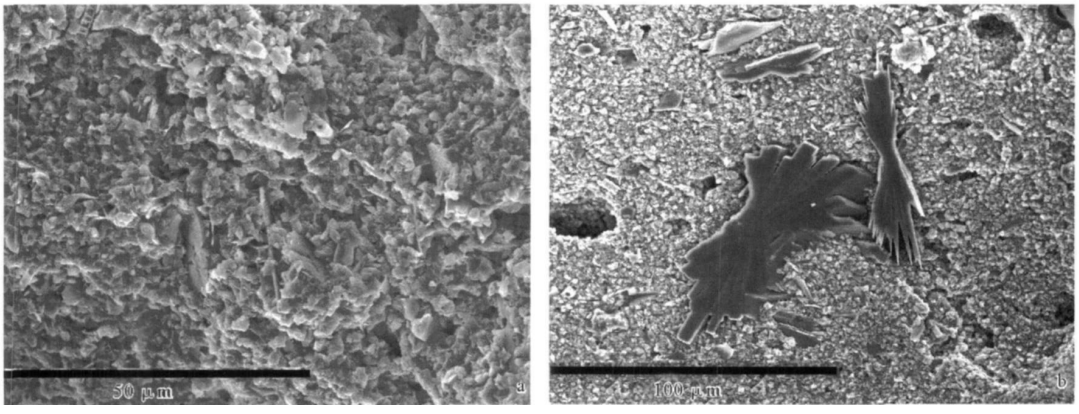

图 2 07-4 柱状样中 31～32.5 cm 碳酸盐矿物扫描电镜照片

a 为颗粒状方解石；b 为放射状文石

Fig. 2 SEM images of carbonate minerals from 31～32.5 cm of core 07-4, showing calcite in grain shape (a) and elongate aragonite (b)

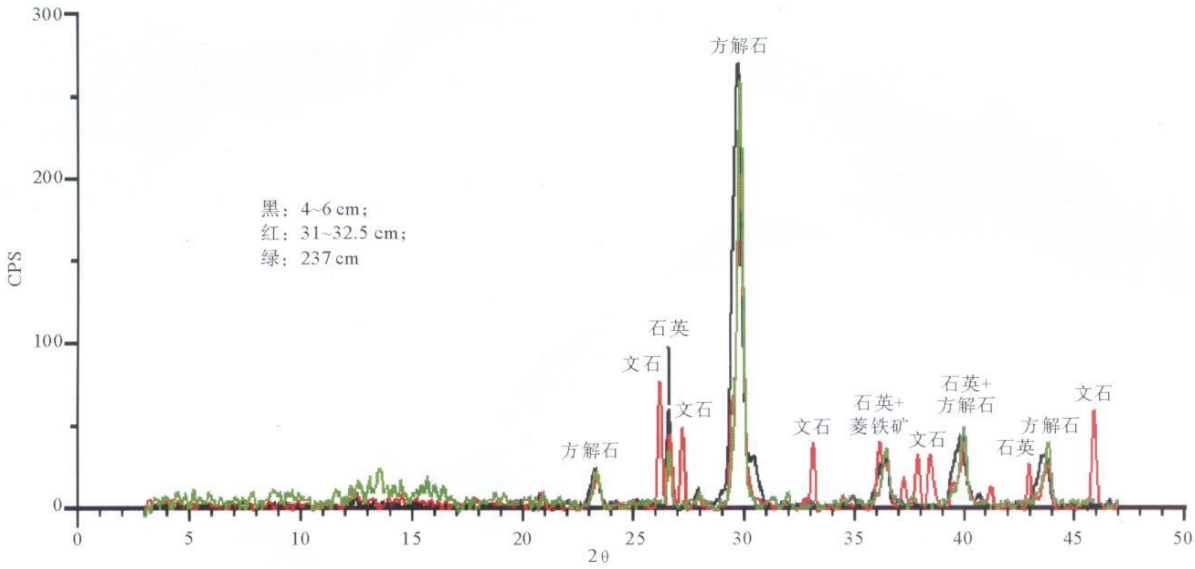

图 3　07-4 柱状样中典型深度处碳酸盐的 X 射线衍射分析结果

Fig. 3　XRD spectra of carbonates from typical depths of core 07-4 in the Sea of Japan

表 1　07-4 柱状样中碳酸盐的 X 射线衍射分析结果

Table 1　XRD analysis results of carbonates from core 07-4

层位 / cm	非碳酸盐矿物/ %			碳酸盐矿物/ %			方解石中 $MgCO_3$ (mol)
	石英	黏土矿物	方解石	文石	白云石	菱铁矿	
4 ~ 6	5	0	95	0	0	0	10.7
9 ~ 11	5	0	95	0	0	0	13.7
20 ~ 21.5	5	0	95	0	0	0	14.3
28 (1)	7	0	93	0	0	0	11.3
28 (2)	5	0	95	0	0	0	9.3
31 ~ 32.5	3	0	49	47	0	0	14.3
41 ~ 42.5	5	0	95	0	0	0	13.3
237 (1)	5	0	95	0	0	0	14.0
237 (2)	5	0	95	0	0	0	13.3

所研究碳酸盐样品的典型化学成分和碳氧同位素组成数据则列于表 2 中。

4　讨论

4.1　矿物学特征

方解石是碳酸盐中最常见的碳酸盐矿物, 多为颗粒状, 粒径通常为数微米(图 2a); 放射状文石则不常见, 且粒径往往较方解石为大(图 2b)。此外, 方解石和文石均为微晶结构, 表明它们为来自于冷泉流体的自生成因矿物, 很可能与沉积环境中甲烷的厌氧氧化作用有关[8-9, 16-18]。

除 31 ~ 32.5 cm 以外, 碳酸盐矿物均由纯净的方解石组成, 占晶体矿物总量的 93% ~ 95%(表 1)。而 31 ~ 32.5 cm 层位的碳酸盐矿物组成较为特殊, 其文石含量为 47%, 方解石含量则相应降低(表 1), 说明其形成环境不同于其他层位, 同时也显示了不同层位碳酸盐样品间的差异性。沉积物粒度分析结果也显示 31 ~ 32.5 cm 层位沉积物的粒度明显细于其他层位, 本层位以黏土粒级为主(51.87%), 而其他层位则以砂粒级为主(平均含量为 56.39%)。ODP 164 航次中的研究成果也表明天然气水合物及其影响往往更易出现于粗沉积物中[19], 而自生碳酸盐的形成往往与天然气水合物的分解密切相关[3-6, 12, 20-21]。

与附近地区自生碳酸盐相比, 研究区碳酸盐与台湾西南地区及鄂霍次克海陆坡的样品较为接近, 尤其是后者, 只是这两个相邻地区个体间的波动性明显偏大(表 2)。而所研究样品与南海北部陆坡和鄂霍次克海中部自生碳酸盐样品间则表现出较大的差异(表 2), 这与它们在外形上的差异相吻合。

根据方解石 d(104)衍射峰偏移正常峰位置(0.303 5 nm; 29.41° 2θ)的情况, 可以计算方解石中 $MgCO_3$ 的摩尔含量, 进而确定方解石的类型与形成环境[23-24]。所研究样品中 $MgCO_3$ 的摩尔含量为 9.3% ~ 14.3%(表 2)。通常, 当方解石中 $MgCO_3$ 的摩尔含量大于 5%时为高镁方解石[5]。Greinert 等[6] 则报道过按 $MgCO_3$ 摩尔含量值 8%为界来区分高镁和低镁方解石。不管采用哪种判断标准, 本研究中的方解石都属于高镁方解石, 并且下部样品

表 2 07-4 柱状样与附近地区碳酸盐的物质组成对比

Table 2 Comparison on material compositions of carbonates from core 07-4 and nearby regions

海区	位置	石英/%	黏土矿物/%	方解石/%	文石/%	白云石/%	菱铁矿/%	$MgCO_3$(mol)	Al/%	Ti/%
日本海	陆坡	3~7(5)	0	49~95(90)	0~47(5)	0	0	9.3~14.3 (12.7)	1.63~1.76 (1.68)	0.083~0.085 (0.084)
南海	台西南(20)[8]	—	—	4~100(53)	0~94(39)	0~79(7)	0~3	8.1~18	2.07~4.40 (3.03)	0.11~0.26 (0.17)
	陆坡(11)[9]	3~4	<5	2~12 *		66~87 **		—	—	
鄂霍次	中部(2)[14]	—	—	0	100	0	0	0	—	—
克海	陆坡(6)[22]	—	—	0~100(79)	0~100(21)	—	—	5~14	—	—

海区	位置	Ca/%	Fe/%	Mg/%	Mn/(μg/g)	Ba/(μg/g)	Sr/(μg/g)	$\delta^{13}C$/‰	$\delta^{18}O$/‰	碳主要来源
日本海	陆坡	27.7~28.5 (28.2)	0.77~0.82 (0.79)	2.63~2.79 (2.69)	167~486 (324)	381~755 (567)	810~895 (853)	−33.85~−39.53 (−36.69)	5.28~5.31 (5.30)	混合源甲烷(生物与热解)
南海	台西南(20)[8]	16.2~29.1 (21.6)	1.04~7.75 (2.69)	0.86~5.85 (2.94)	155~3 408 (775)	130~302 (202)	556~6 009 (2 037)	−32.83~−56.88 (−48.04)	2.19~5.05 (3.92)	生物成因甲烷
	陆坡(11)[9]	—	—	—	—	—	—	−18.24~−36.07	0.42~2.76	热解成因或混合源甲烷
鄂霍次	中部(2)[14]	—	—	—	—	—	—	−38.3~−40.1	4.53~4.56	甲烷
克海	陆坡(6)[22]	—	—	—	—	—	—	−25.84~−45.73	3.46~3.90	混合源甲烷(生物与热解)

注:位置列中括号内数字为样品数,其余列中数值范围下面括号内的数字为平均值,"—"表示所引文献中未给出该项;标注"*"数据为方解石与文石含量之和,标注"**"数据为白云石与菱铁矿含量之和。

的 $MgCO_3$ 摩尔含量相对上部稍高。前人的研究结果表明,高镁方解石和文石为典型的自生碳酸盐矿物,多来源于冷泉流体中的甲烷[8,10]。由此可知,所研究碳酸盐样品中的主要组分——碳酸盐矿物也为富含甲烷上升流体沉淀而成的自生成因矿物,其成因应与鄂霍次克海陆坡样品相近[22]。本次研究样品相对附近地区为高的高镁方解石含量或 $MgCO_3$ 摩尔含量(表 2),与手标本中它们的致密外形相一致,表明其受甲烷上升流的影响较附近地区更强,尤其是下部样品。这也可以从柱状样底部天然气水合物层的发现得到证实,因为甲烷流体往往来自于天然气水合物的分解[3-6,12,20-21]。

在冷泉环境中,高镁方解石可以形成于海底沉积物中不同深度处的硫酸盐还原带中[6,10],而文石则优先形成于近海底处富甲烷流体的环境中[1,3-4,10,25-26]。尤其是当沉积物中的 SO_4^{2-} 离子含量较高、富甲烷上升流体的速度较快时,文石往往比方解石更易析出[7,25-26]。因此,31~32.5 cm 处文石的出现可能表明该层碳酸盐形成于近海底环境[10],而其所在层位以黏土粒级为主的细粒径沉积物也为文石的保存提供了有效保证,防止了由其不稳定性引起的在成岩后期改造过程中的溶解和转变[26-27]。

4.2 地球化学组成

表 2 中的高 Ca 含量再次表明碳酸盐相是所研究样品的最主要组分,这也与上述分析结果相一致,表明所研究碳酸盐和台湾西南地区碳酸盐一样,也是从 $CaCO_3$ 饱和的流体中沉淀出来的,并且沉积物柱状样中曾经存在富含 Ca^{2+}、HCO_3^- 离子流体的向上排溢[8]。此外,所研究样品中较台湾西南地区为高的 Ca 含量则印证了所研究碳酸盐的致密性及碳酸盐矿物的高含量(表 2)。而与台湾西南及尼日尔深海扇地区碳酸盐相近的高镁含量及 Mg/Ca 比[8,10],再次说明所研究碳酸盐中的方解石也为冷泉环境中形成的自生成因高镁方解石。

研究样品中较台湾西南地区碳酸盐为低的碎屑元素(Al 和 Ti)含量(表 2)表明碎屑矿物对所研究样品的影响要小于后者(表 1)。Mn 和 Sr 含量也往往较台湾西南地区碳酸盐为低(表 2),结合 X 射线衍射分析中未发现其他含 Mn、Sr 矿物的事实(图 3;表 1),可以认为本研究样品中的 Mn 和 Sr 均主要来自于碳酸盐矿物的晶格中[8],而没有受到陆源海中常见的生物成因 Sr 的明显影响[28]。此外,下部样品的 Mg/Ca 比要略高于上部样品(从 0.099 降至 0.092),这是由下部碳酸盐样品中的方解石相对更

为富镁引起的, 而这也与上面的 X 射线衍射分析结果相一致。

上述 X 射线衍射物相分析、扫描电镜分析及化学组分分析结果充分说明所研究碳酸盐具有典型的冷泉碳酸盐的组成特征: 碳酸盐相含量高, 主要由自生成因的高镁方解石组成。这同时也表明所研究碳酸盐的沉淀源流体中富含 Ca^{2+}、Mg^{2+} 和 HCO_3^- 离子[8]。

4.3　碳氧同位素特征

碳同位素组成已经被证实为碳酸盐沉淀过程中其碳来源的一个重要指标[1, 5, 8-9, 20]。柱状沉积物孔隙流体中碳的常见来源主要有[2, 5, 8-9, 20]: (1) 生物成因甲烷($\delta^{13}C$ 小于 −65‰)或热解成因甲烷($\delta^{13}C$ 为 −30‰~−50‰); (2) 沉积有机碳的 $\delta^{13}C$ 值约为 −25‰; (3) 海相有机成因或海水成因碳的 $\delta^{13}C$ 值约为 0‰。最终, 这些来源端元的混合将决定所形成碳酸盐中 $\delta^{13}C$ 的值[2, 5, 8-9, 20]。而氧同位素数据则可以提供其来源流体的成因信息[8, 21]。此外, 碳氧同位素的深度变化还可以用于指示运移和沉积过程中孔隙流体的同位素组成变化[5, 10, 12, 21]。

从表 2 可见, 所研究碳酸盐具有轻的 $\delta^{13}C$ 值及重的 $\delta^{18}O$ 值, 明显不同于海相碳酸盐的碳同位素值, 从而排除了它们的海相生物及水成成因可能[8]。碳酸盐的 $\delta^{13}C$ 值为 −33.85‰~−39.53‰, 如此轻的 $\delta^{13}C$ 值仅可能来自于甲烷[2, 5, 20]。这同时也是研究区海底存在甲烷气流排溢的证据。而样品中自生成因碳酸盐矿物的出现也证实了这一推断, 因为这些矿物的形成往往与微生物催化下的甲烷厌氧氧化作用有关[8, 10]。可见, 所研究碳酸盐应主要形成于硫酸盐还原带附近的甲烷厌氧氧化作用, 而研究区近代沉积物中较高的有机质含量、还原性环境及较高的硫酸盐还原率则为厌氧氧化作用提供了有效保证[29]。甲烷厌氧氧化作用的产物之一就是 HCO_3^- 离子, 随着该作用的继续, 环境中的碱度也会相应增加; 而且在这种富含 HCO_3^- 离子的甲烷冷泉的上升过程中, 会与来自于海洋生物骨骼溶解及黏土矿物释放等原因产生的 Ca^{2+}、Mg^{2+} 离子达到过饱和, 并最终引起自生碳酸盐的沉淀析出[8]。同时在甲烷厌氧氧化作用产生 HCO_3^- 的过程中, 甲烷中的轻碳同位素进入到 HCO_3^- 中, 这样形成的碳酸盐就会具有轻 $\delta^{13}C$ 值的特征[2, 6, 8, 21]。

通常情况下, 海洋环境中的甲烷有两种来源, 即生物成因甲烷和热解成因甲烷。仅根据研究样品的 $\delta^{13}C$ 值, 还很难识别出来源甲烷的具体成因。结合附近地区碳酸盐的 $\delta^{13}C$ 值及其碳来源解释(表 2, 图 4), 我们认为研究区的甲烷很可能为混合源甲烷, 即与鄂霍次克海陆坡样品相似的生物成因甲烷和热解成因甲烷组成的混合气, 这也与两者间相近的碳酸盐矿物组成相一致(表 2)。此外, 底部碳酸盐样品受到甲烷气体(尤其是生物成因甲烷)的影响较上部样品为强, 从而使前者具有更强的 ^{13}C 亏损(−39.53‰)。

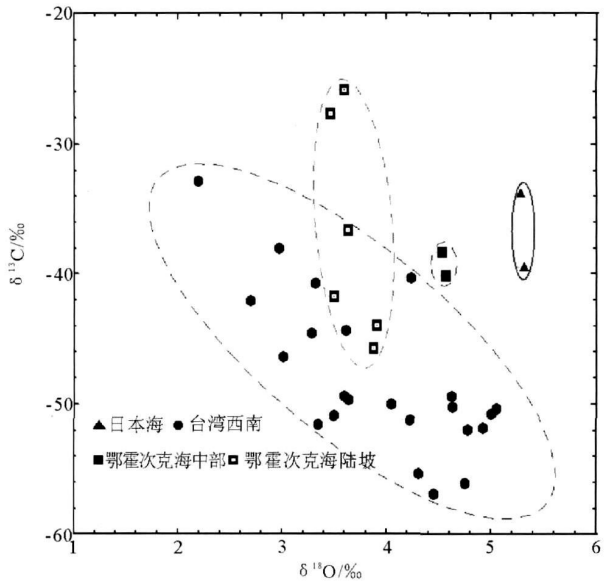

图 4　07-4 柱状样及附近地区碳酸盐的碳氧同位素组成分布(数据来源见表 2)

Fig. 4　Carbon and oxygen isotope composition plotting of carbonates from core 07-4 and nearby regions

研究区碳酸盐的 $\delta^{18}O$ 值为 5.28‰~5.31‰, 明显重于研究区附近地区的碳酸盐样品(表 2, 图 4), 指示着它的富 ^{18}O 流体来源[4, 8, 20-21]。而之前的研究已证实, 来自于天然气水合物分解产生的甲烷气体往往具有较重的 $\delta^{18}O$ 值[3-6, 12, 20-21], 从而再次表明所研究碳酸盐应来自于其下天然气水合物层分解所产生的上升流体的沉淀, 并且下部碳酸盐所受到的上升流影响相对上部样品更强。所研究沉积物柱状样底部天然气水合物层的发现则为上述推断提供了有力支持(图 1)。

5　结论

(1) 碳酸盐矿物是所研究碳酸盐的主要物相, 它几乎完全由自生成因的颗粒状高镁方解石组成, 而自生成因的放射状文石仅出现于一个层位中; 非碳酸盐矿物含量很低, 主要由石英碎屑组成。

(2)研究样品中富含 Ca 和 Mg 元素,表明其来自于冷泉环境中富含 Ca^{2+}、Mg^{2+} 和 HCO_3^- 离子上升流的沉淀。

(3)研究样品具有中度亏损的 ^{13}C 和重的 ^{18}O 特征,两者分别为−33.85‰~−39.53‰和 5.28‰~5.31‰。其碳源为微生物催化下的甲烷厌氧氧化作用,而氧同位素则来自于天然气水合物分解产生的富 ^{18}O 冷泉流体。

(4)研究样品来自于其下天然气水合物层分解产生的上升流的沉淀,且该流体对下部碳酸盐的影响要稍强于上部样品。而其所在沉积物柱状样底部天然气水合物层的发现则有力地支持了我们的上述结论。

参考文献(References)

[1] Ritger S, Carson B, Suess E. Methane-derived authigenic carbonates formed by subduction-induced pore-water expulsion along the Oregon/Washington margin[J]. Geological Society of America Bulletin, 1987, 98: 147-156.

[2] 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[J]. Palaios, 1992, 7: 361-375.

[3] Bohrmann G, Meinert J, Suess E, et al. Authigenic carbonates from the Cascadia subduction zone and their relation to gas hydrate stability[J]. Geology, 1998, 26: 647-650.

[4] 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 destabilisation[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2000, 184: 321-338.

[5] Naehr T H, Rodriguez N M, Bohrmann G, et al. Methane-derived authigenic carbonates associated with gas hydrate decomposition and fluid venting above the Blake Ridge Diapir[C]//Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 164. College Station, TX (Ocean Drilling Program), 2000: 285-300.

[6] Greinert J, Bohrmann G, Suess E. Gas hydrate-associated carbonates and methane-venting at Hydrate Ridge: Classification, distribution, and origin of authigenic lithologies[C]//Natural Gas Hydrates: Occurrence, Distribution, and Detection. Washington, DC: American Geophysical Union, 2001: 99-114.

[7] Luff R, Wallmann K. Fluid flow, methane fluxes, carbonate precipitation and biogeochemical turnover in gas hydrate-bearing sediments at Hydrate Ridge, Cascadia Margin: Numerical modeling and mass balances[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2003, 67: 3403-3421.

[8] 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组成特征——天然气水合物存在的主要证据之一[J]. 地学前缘, 2005, 12(3): 268-276. [LU Hongfeng, LIU Jian, CHEN Fang, et al. Mineralogy and stable isotopic composition of authigenic carbonates in bottom sediments in the offshore area of southwest Taiwan, South China Sea: Evidence for gas hydrate occurrence[J]. Earth Science Frontiers, 2005, 12(3): 268-276.]

[9] Chen Z, Yan W, Chen M H, et al. Discovery of seep carbonate nodules as new evidence for gas venting on the northern continental slope of South China Sea[J]. Chinese Science Bulletin, 2006, 51: 1228-1237.

[10] Bayon G, Pierre C, Etoubleau J, et al. Sr/Ca and Mg/Ca ratios in Niger Delta sediments: Implications for authigenic carbonate genesis in cold seep environments[J]. Marine Geology, 2007, 241: 93-109.

[11] Peckmann J, Reimer A, Luth U, et al. Methane-derived carbonates and authigenic pyrite from the northwestern Black Sea[J]. Marine Geology, 2001, 177: 129-150.

[12] Rodriguez N M, Paull C K, Borowski W S. Zonation of authigenic carbonates within gas hydrate-bearing sedimentary sections on the Blake Ridge: Offshore southeastern North America[C]//Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 164. College Station, TX (Ocean Drilling Program), 2000: 301-313.

[13] Matsumoto R, Okuda Y, Aoyama C, et al. Methane plumes over a marine gas hydrate system in the eastern margin of the Sea of Japan[C]//Joint Meeting Earth and Planetary Science. Tokyo, 2005.

[14] Greinert J, Bollwerk S M, Derkachev A, et al. Massive barite deposits and carbonate mineralization in the Derugin Basin, Sea of Okhotsk: precipitation processes at cold seep sites[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2002, 203: 165-180.

[15] Cook H E, Johnson P D, Matti J C, et al. Methods of sample preparation and X-ray diffraction data analysis, X-ray mineralogy laboratory[C]//Initial Reports of the DSDP XXVIII. Washington DC: U.S. Govt. Printing Office, 1975: 997-1007.

[16] Druckman Y. Subrecent manganese-bearing stromatolites along shorelines of the Dead Sea in Phanerozoic Stromatolites[C]//Phanerozoic Stromatolites. Berlin: Springer-Verlag, 1981: 197-208.

[17] Chfetz H S, Folk R L. Travertines: Depositional morphology and the bacterially constructed constituents[J]. Journal of Sedimentary Petrology, 1984, 54: 289-316.

[18] Roberts H H, Aharon P, Carney R, et al. Seafloor responses to hydrocarbon seeps, Louisiana continental slope[J]. Geo-Marine Letters, 1990, 10: 232-243.

[19] Ginsburg G, Soloviev V, Matveeva T, et al. Sediment grain-size control on gas hydrate presence, sites 994, 995, and 997[C]//Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 164. College Station, TX (Ocean Drilling Program), 2000: 237-245.

[20] Takeuchi R, Machiyama H, Matsumoto R. Methane seep,

chemosynthetic communities, and carbonate crusts on the Kuroshima Knoll, offshore Ryukyu islands [C]//Proceedings of the Fourth International Conference on Gas Hydrate. Yokohama, 2002: 97-101.

[21] Chen Y F, Matsumoto R, Paull C K, et al. Methane-derived authigenic carbonates from the northern Gulf of Mexico — MD02 Cruise [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2007, 95: 1-15.

[22] Naehr T H, Eichhubl P, Orphan V J, et al. Authigenic carbonate formation at hydrocarbon seeps in continental margin sediments: A comparative study [J]. Deep-Sea Research, 2007, 54: 1268-1291.

[23] Lumsden D N, Chimahusky J S. Relationship between dolomite nonstoichiometry and carbonate facies parameters [C]// Concepts and Models of Dolomitizaion. SEPM Special Publication, 1980, 28: 123-137.

[24] Dickson J A D. Transformation of echinoid Mg calcite skeletons by heating [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2001, 65: 443-454.

[25] Burton E A, Walter L M. Relative precipitation rates of aragonite and Mg calcite from sea water: Temperature or carbonate ion control [J]. Geology, 1987, 15: 111-114.

[26] Burton E A. Controls on marine carbonate cement mineralogy: review and reassessment [J]. Chemical Geology, 1993, 105: 163-179.

[27] Luff R, Greinert J, Wallmann K, et al. Simulation of long-term feedbacks from authigenic carbonate crust formation at cold vent sites [J]. Chemical Geology, 2005, 216: 157-174.

[28] 赵一阳, 鄢明才. 中国浅海沉积物地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1994. [ZHAO Yiyang, YAN Mingcai. Geochemistry of Sediments of the China Shelf Sea [M]. Beijing: Science Press, 1994.]

[29] Lee T H, Hyun J H, Mok J S, et al. Organic carbon accumulation and sulfate reduction rates in slope and basin sediments of the Ulleung Basin, East/Japan Sea [J]. Geo-Marine Letters, 2008, 28: 153-159.

CHARACTER AND ORIGIN OF AUTHIGENIC CARBONATES IN THE WESTERN CONTINENTAL SLOPE OF THE EAST JAPAN SEA

XU Zhaokai[1,2], CHOI Jinyong[1], LIM Dhongil[3], LI Tiegang[2], LI Anchun[2]

(1 Department of Oceanography, Kunsan National University, Kunsan 573-701, Korea;
2 Key Laboratory of Marine Geology and Environment, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China;
3 South Sea Institute, Korea Ocean Research and Development Institute, Geoje 656-830, Korea)

Abstract: Authigenic carbonates collected from a sediment core on the western continental slope of East Japan Sea have been synthetically studied on X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), geochemistry, and carbon and oxygen isotope. The analysis results on XRD and SEM show that carbonate minerals are mainly composed of authigenic high-Mg calcite (HMC) in grain shape, while authigenic elongate aragonite only appears in one layer. Combining the analysis on geochemical composition, we deduce that the studied carbonates come from fluids enriched in Ca^{2+}, Mg^{2+}, and HCO_3^-. The moderately depleted ^{13}C (−33.85‰~−39.53‰) reflects that carbon should be mainly derived from the anaerobic oxidation of methane, which is also an evidence for gas venting in the local seafloor. The heavy ^{18}O values (5.28‰~5.31‰) should be closely related with ^{18}O-rich fluids, resulting from the decomposition of gas hydrate. Therefore, the studied carbonates should precipitate from upward cold seep fluids enriched in methane, indicating the occurrence and dissociation of underlying gas hydrate.

Key words: authigenic carbonate; mineralogy; geochemistry; carbon and oxygen isotope; gas hydrate; East Japan Sea