

DOI: 10.3724/SP.J.1140.2010.01087

天然气水合物释放甲烷对晚第四纪 气候影响的古环境记录

葛倩^{1,2}, 初凤友², 方银霞², 孟宪伟³

(1) 中国地质大学 地球科学学院, 武汉 430074; (2) 国家海洋局海底科学重点实验室, 国家海洋局第二海洋研究所, 杭州 310012;

3 国家海洋局 第一海洋研究所, 青岛 266061)

摘要: 天然气水合物作为全球碳循环中最大的碳储库, 在全球变暖或海平面变化导致压力减小的情况下将分解释放大量甲烷进入水体和大气, 对气候和环境造成巨大的影响。自从1995年Dickens等提出形成晚古新世温度峰值事件(LPTM)的主要原因是海底天然气水合物大规模分解释放甲烷这一假说以来, 地质历史时期天然气水合物演化的研究蓬勃发展。而晚第四纪以来经历了一系列气候变化过程, 在加利福尼亚的圣巴巴拉盆地、瓜伊马斯盆地、俄罗斯的贝加尔湖、格陵兰海、秘鲁、东格陵兰陆架、巴布亚新几内亚以及南海等地都记录了天然气水合物分解释放而形成的碳同位素负偏的古环境信息。主要针对这些古环境记录进行整理总结, 为进一步研究天然气水合物的动态演化提供基础。

关键词: 天然气水合物; 甲烷; 气候变化; 动态演化; 晚第四纪

中图分类号: P618.13

文献标识码: A

文章编号: 0256-1492(2010)01-0087-08

目前, 许多学者通过对冰心^[1-4] 和海洋沉积物^[5-8] 的研究, 发现了晚第四纪一系列冰期向间冰期过渡的全球气候和海洋—大气系统快速变化的现象。而且, 大气中甲烷含量的大幅度振荡与气候的轨道周期、千年尺度和十年尺度周期一致, 在间冰期最初的数十年内全球的急剧变暖与大气圈中的甲烷含量迅速增加相吻合^[9-11]。那么, 到底是什么因素驱使第四纪晚期大气中甲烷浓度发生如此迅速的变化, 以至于影响到全球气候变化呢? 甲烷是一种非常有效的温室气体, 在百年尺度内其温室效应相当于同等体积二氧化碳的23倍, 更短的尺度内则是二氧化碳的62倍^[12]。甲烷在大气中驻留的时间很短, 仅为20年^[13], 它很快就会被氧化成二氧化碳和水。因此, 气候的持续变暖必须要有甲烷的连续供应, 这种供应主要来源于湿地和天然气水合物^[14]。先前的研究认为大气中的甲烷主要来源于湿地^[11, 15], 而天然气水合物这一潜在来源往往被大家忽视。但是, 全球湿地面积的显著增加应当在海平面大规模上升之后, 即便如此, 甲烷的大量释放也将有几千年的滞后, 不会导致 $\delta^{13}\text{C}$ 在短时间内快速降

低到极低值^[16-17]。鉴于此, Kennett等^[17]认为晚第四纪气候转型期大气中的甲烷主要是来自赋存于大陆边缘的海底天然气水合物。

天然气(甲烷)水合物是一种在低温、高压和充足气源条件下由水和甲烷等气体形成的类似于冰状的固体, 可广泛存在于大陆边缘海相沉积和极地永冻层中^[18]。天然气水合物中的甲烷大部分是在厌氧沉积环境中由甲烷生成作用形成的, 其 $\delta^{13}\text{C}$ 值非常低(-65\%o)^[19]。因此, 陆坡沉积物中的天然气水合物含有巨量富¹²C的碳, 中层水的温度升高或者海平面下降引起的压力减小都可能导致天然气水合物的分解^[20], 使天然气水合物转化为游离气, 从而影响全球甲烷和碳的平衡。当然, 这一演化也可能发生在地质历史时期。自从1995年Dickens等^[21]对55.5 Ma的晚古新世温度峰值事件(LPTM)创造性地将天然气水合物分解释放甲烷作为全球环境变化的一个重要因素的假说之后, 各国学者对此进行了大量的研究, 发现地质历史时期的其他一些地质事件也可能与天然气水合物分解所释放的甲烷有关。例如, 在新元古代晚期雪球事件^[22-24]、二叠/三叠纪界线^[25-28]、早—中侏罗世^[29-30]、早白垩世^[31-32]和晚第四纪^[7, 17, 33-40]等阶段均有记录。而晚第四纪以来全球气候经历了数次冰期—间冰期的变化过程, 全新世是其中最近的一次冰后期, 与人类关系密切。因此, 晚第四纪以来的古环境记录可以为预测

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目(2007CB411704); 海洋公益性行业科研专项项目(JG0708)

作者简介: 葛倩(1983—), 女, 博士生, 主要从事海洋地质研究。
E-mail: gq980447@hotmail.com

收稿日期: 2009-06-18; 改回日期: 2009-10-27。 周立君编辑

未来气候变化提供良好的素材,是各国海洋学家研究古气候的重点。

本文综合在加利福尼亚、贝加尔湖、格陵兰地区、秘鲁、巴布亚新几内亚以及南海等地发现的晚第四纪天然气水合物分解释放甲烷的古环境记录,结合天然气水合物分解的主要原因探讨其与全球气候变化的关系,为进一步研究天然气水合物的动态演化提供基础。

1 国外晚第四纪天然气水合物分解的古环境记录

Kennett 等^[17]对位于加利福尼亚圣巴巴拉盆地的大洋钻探计划(ODP)893A 孔岩心记录中的浮游和底栖有孔虫进行了高分辨率的碳氧同位素研究。其中,底栖有孔虫碳同位素记录了与 Dansgaard-Oeschger 旋回相对应的负偏事件,从这些千年尺度的变化(5‰)可以看出,过去 60 ka 气候演化过程中出现间冰阶时沉积物甲烷赋存区变浅,以及天然气水合物分解释放甲烷的特征。而浮游有孔虫的碳同位素则记录了几次发生于 44.5 ~ 37 ka 的变化(−2‰~ −6‰),反映了在此期间存在几幕足以影响到表层海水的大规模、短暂的碳同位素负偏事件(图 1),这与盆地沉积物中巨量的富含¹²C 甲烷的突然释放有关。圣巴巴拉盆地的冰退期和冰期中止阶段海平面变化很慢,所以,不会产生压力迅速的变化从而引起天然气水合物的大量分解^[33]。研究表明,圣巴巴拉盆地晚第四纪期间气候快速变暖是由中层水温度升高导致海底天然气水合物大量分解释放甲烷引起的。而在圣巴巴拉盆地层序中至少记录了 4 幕短暂的、大规模的大陆边缘沉积物甲烷释放(图 1 阴影部分)。这种幕式发生的天然气水合物蚀顶作用引起巨量甲烷在短时间内快速释放进入水圈和大气圈^[17],从而影响到了表层浮游有孔虫的碳同位素记录。

Keigwin^[37]对来自加利福尼亚湾瓜伊马斯盆地的 JPC56 柱底栖和浮游有孔虫进行碳同位素分析,发现在 9.5 kaBP 存在一次短暂的负偏事件,与圣巴巴拉盆地的底栖有孔虫碳同位素在早全新世的记录一致^[17, 33]。由于在瓜伊马斯盆地的氧同位素记录中并不存在明显的变暖信息,因此,Keigwin^[37]认为是由于附近地区滑坡导致天然气水合物失稳释放甲烷造成的。

俄罗斯贝加尔湖的情况与圣巴巴拉盆地的非常相似。现在贝加尔湖的天然气水合物主要存在于湖

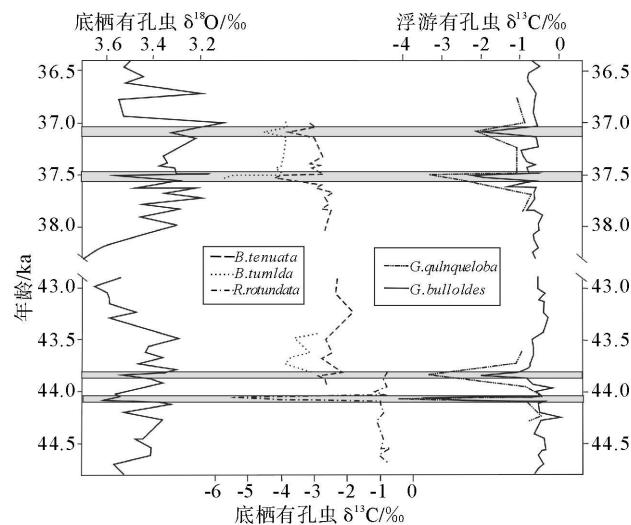


图 1 圣巴巴拉盆地 ODP 893A 孔底栖、浮游有孔虫碳氧同位素记录^[17]

Fig. 1 Comparison of benthic and planktonic foraminiferal oxygen and carbon isotopic records from ODP Hole 893A, Santa Barbara Basin^[17]

面之下 500 m 左右,冰期时底层水的温度比现今的 3.2~3.6 ℃要低得多^[34],从而使天然气水合物可以在一个相对低压的条件下稳定存在,因此,冰期时天然气水合物稳定区的上限小于 500 m 水深,使其可以在更大的空间内赋存,这也使天然气水合物对于水温的变化更为敏感。Prokopenko 和 Williams^[34]对贝加尔湖的沉积物进行有机碳同位素的分析,并与南极 Vostok 冰心的甲烷含量进行对比(图 2),发现在过去的 130 ka 中,4 次较为重要的升温阶段(Marine Isotope Stage (MIS) 6/5e, 5d/5c, 5b/5a 以及 2/1)都有天然气水合物分解释放甲烷的证据存在,当时的有机碳同位素负偏 3‰~5‰,每次大约有 12~33 Tg 的甲烷释放出来,与 Vostok 冰心中记录的大气甲烷含量高值相对应(图 2)。这些都是由湖水温度的骤然升高所引起的,也是第一次在陆地盆地上发现晚第四纪天然气水合物分解释放大量甲烷的古环境记录。

位于格陵兰海西南的两根柱状沉积物(15-3 柱和 17-4 柱)的底栖和浮游有孔虫碳同位素记录了在 40~87 kaBP 期间两次明显的负偏事件^[38]。这两次事件分别对应 MIS 5b/5a 和 Dansgaard-Oeschger (D/O)15/14 的升温阶段。而第一个负偏事件包含了 5 个子事件,分别发生在 84、78、73、70 和 68 ka BP,尤其是第一个子事件记录最为明显,δ¹³C 达到了−7‰,而这些存在 δ¹³C 负偏的层位中的浮游和底栖有孔虫均被自生方解石所包裹^[38]。Millo

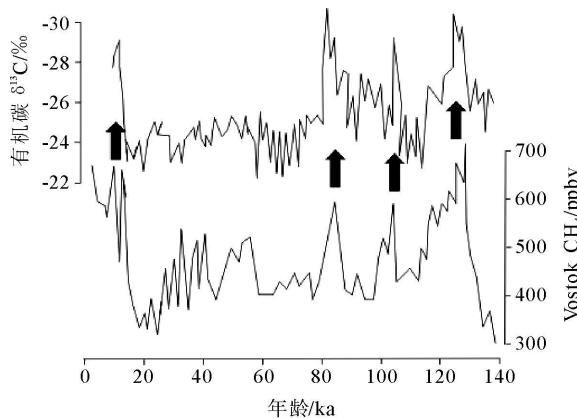


图2 贝加尔湖沉积物有机碳同位素与 Vostok
冰心甲烷含量对比^[34]
黑色箭头代表有机碳同位素负偏阶段

Fig. 2 Comparison between Lake Baikal $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$
and methane content of ice core Vostok^[34]

The black arrows represent negative excursions of $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$

等^[38]认为当时北冰洋和北欧海有大量的冰川融水注入使表层海水的盐度降低, 导致深层水对流的中止, 丹麦海峡溢流的倒转而向北输入大量的高温的大西洋中层水。这些温暖的中层水与相对较低的海平面使赋存在陆坡上的天然气水合物变得不稳定而分解释放出巨量甲烷进入水体, 海面大量的浮冰在一定程度上延缓了海洋与大气之间的气体交换使 $\delta^{13}\text{C}$ 的甲烷对表层海水的影响加大, 从而使这些事件被浮游有孔虫很好地记录下来。这两次 $\delta^{13}\text{C}$ 负偏事件在两个沉积物中的记录存在区别, 由于 15-3 柱水深较浅并且更靠近天然气水合物赋存区, 所以, 它的 $\delta^{13}\text{C}$ 的变化幅度明显大于 17-4 柱的, 在空间影响程度上表现为向东逐渐减弱的趋势。同时, 这些 $\delta^{13}\text{C}$ 负偏事件与格陵兰冰心 GISP 2 中记录的大气甲烷浓度有着很好的对应, 这与 Wefer 等^[39]在秘鲁外海 ODP 680 孔中发现的记录相似, 表明这些大规模的甲烷释放事件很可能造成了当时大气甲烷含量的增加和全球变暖。

Smith 等^[7]对东格陵兰大陆架 3 个不同位置钻孔(图3)的海洋沉积物进行了浮游和底栖有孔虫碳氧同位素以及有机碳的分析, 发现在该地区末次冰消期发生了 3 次较为明显的 $\delta^{13}\text{C}$ 负偏事件($-3\text{‰} \sim -7\text{‰}$), 分别是 13.94 ~ 14.0 kaBP (Kangerlussuaq 海槽, JM96-1215 孔)、12.85 ~ 12.9 kaBP (Kangerlussuaq 海槽, JM96-1214 孔) 和 10.3 ~ 9.3 kaBP (Nansen 湾, JM96-1207 孔)(图3)。而这 3 次碳同位素负偏事件恰好对应着氧同位素的减小, 表明当时存在大量的冰川融水。Smith 等^[7]认为这 3

次海底天然气水合物的大规模分解与圣巴巴拉盆地的情况并不相同: 在东格陵兰大陆架, 由于在冰消期冰川快速后退造成压力急剧减小, 从而导致天然气水合物失稳分解, 释放大量甲烷。从图3中我们也可以清晰地看出, 这 3 次事件在空间位置上是各不相同的, 表明了一个从中陆架向内陆架逐步后退的过程。同时, 上覆接近 600 m 的海洋冰川后退会将温暖的东格陵兰洋流带入该研究区, 使海底水温从接近 0 °C 升高到 2 ~ 4 °C, 从而加速了天然气水合物的分解。同时期的底栖有孔虫的 $\delta^{18}\text{O}$ 降低恰恰也说明了这一点。这 3 次事件在格陵兰冰心记录^[41-43]中也有体现, 说明发生在末次冰消期的天然气水合物分解释放甲烷影响到了格陵兰地区甚至是全球的气候。

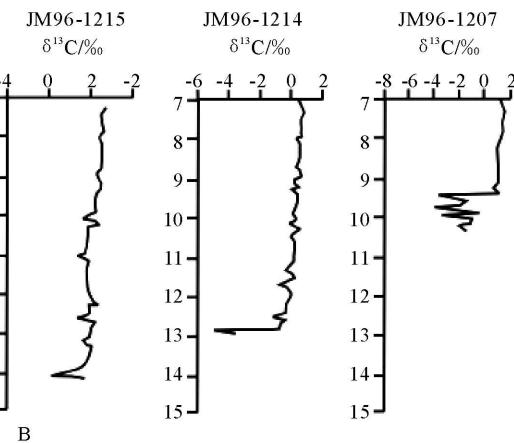
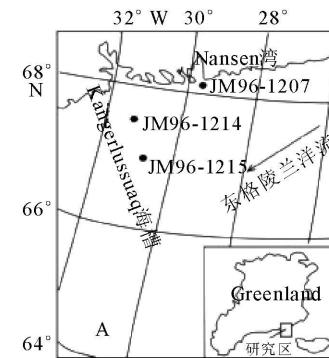


图3 东格陵兰钻孔位置和 $\delta^{13}\text{C}$ 记录^[7]

Fig. 3 Locations of cores in East Greenland
and records of $\delta^{13}\text{C}$ ^[7]

赤道附近巴布亚新几内亚的巴布亚湾的沉积记录中发现在 MIS 3 期间存在两次明显的有孔虫碳同位素负偏事件, 分别发生在 39 和 55 kaBP^[40]。其中, 39 kaBP 事件表现得更为明显, 浮游有孔虫 *G. ruber* 和底栖有孔虫 *Uvigerina* sp. 的 $\delta^{13}\text{C}$ 均达到了 -9‰ de Garidel-Thoron 等^[40]认为 39 kaBP

$\delta^{13}\text{C}$ 负偏的原因是海底天然气水合物分解释放甲烷而形成的, 其过程主要有两步: 首先, 底栖有孔虫的 $\delta^{18}\text{O}$ 值轻微减小, 表明在天然气水合物分解之前存在一个底部水温升高的过程($1\text{ }^{\circ}\text{C}$), 这也恰恰是天然气水合物分解的主要原因。然后, 这一趋势被一个明显的浮游有孔虫 $\delta^{18}\text{O}$ 正偏所打断, 说明表层的海水温度下降, 相似的变化在布莱克海岭的记录中也存在^[44]。而形成这一现象的主要原因是分解天然气水合物释放的甲烷将大量低温的底层水带到了表层, 从而降低了表层海水的温度。 55 kaBP 事件的记录并没有 39 kaBP 的这么明显, 因为当时的沉积速率较低, 生物扰动较强, 使大量的古环境信息丧失。

2 南海晚第四纪天然气水合物分解的古环境记录

国外学者对于晚第四纪以来天然气水合物分解所释放甲烷对气候影响的古环境记录开展了多方面的研究, 并且取得了以上比较理想的结果, 国内在这方面虽然起步较晚, 但在南海南部地区也取得了一定的成绩。而作为天然气水合物研究的热点地区之一——南海北部陆坡却很少有学者涉足, 这应该是今后我国天然气水合物动态演化研究的重点区域。

南海北部地质构造受欧亚板块、太平洋板块和印度洋板块运动相互制约, 形成了断裂地块并沉积了丰富的有机质, 是天然气水合物聚集和保藏的有利场所^[45]。自从 1998 年姚伯初^[46] 报道南海北部有 BSR(海底似反射层)存在以来, 该海域开展了大量的天然气水合物的调查研究, 目前已发现了多处天然气水合物存在的地球化学^[47-51]、海底地貌特征^[52]、地球物理^[53] 以及冷泉碳酸盐^[45, 54-56] 等证据。而在 2007 年 4—6 月的南海北部天然气水合物钻探航次中更是取得了天然气水合物的实物样品, 为我国的天然气水合物研究奠定了坚实的基础。这些证据都表明了在南海北部陆坡存在天然气水合物, 这也应该是天然气水合物动态演化研究的重点区域之一。

笔者对采自南海北部陆坡的 ZHS-176 柱进行了浮游有孔虫 *G. ruber* 碳同位素测试(未发表数据), 发现在末次冰消期的 Bölling-Allerød 期存在 $\delta^{13}\text{C}$ 的短暂负漂记录(1‰)。通过分析, 笔者认为主要是由于大量的南极冰川水注入(meltwater pulse-1A), 使南极中层水的密度小于北大西洋深层水, 加速了北大西洋表层水的下沉与北大西洋温盐

循环, 使南海北部中层水温度急剧升高, 而当时海平面又处于一个相对较低的阶段($-70 \sim -80\text{ m}$)^[57-58], 从而导致海底天然气水合物失稳分解, 释放出大量甲烷, 影响了浮游有孔虫的碳同位素记录。而在这之后的一百多年, 浮游有孔虫的 $\delta^{18}\text{O}$ 出现正偏(0.3‰), 表明当时表层海水温度降低, 这与巴布亚湾的记录相似。大量低温的南海底层水随着释放的甲烷上升, 从而降低了表层海水的温度。但类似的 $\delta^{18}\text{O}$ 变化在圣巴巴拉盆地中并未发现, 可能是由于当时南海北部的天然气水合物释放更加强烈, 且水体的物理混合得更加充分。同时, 格陵兰冰心 GRIP 中记录的甲烷含量也迅速增加^[15], 表明此次大规模的天然气水合物的分解释放并非仅仅存在于南海局部范围之内, 可能影响到了当时北半球的大气甲烷含量。

而在南海南部地区, 已经有学者对晚第四纪天然气水合物分解的古环境记录进行了探讨。卢苗安等^[38] 对中国南海南部陆坡的 NS93-5 柱状样进行浮游有孔虫的碳同位素分析, 发现在倒数第二次冰消期时存在一次全球尺度的 $\delta^{13}\text{C}$ 快速负偏事件, $\delta^{13}\text{C}$ 在大约 131 kaBP 达到负偏的极值, 负偏幅度为 $0.5\text{‰} \sim 1\text{‰}$ (图 4)。假设全球无机碳库 $\delta^{13}\text{C}$ 发生 $0.5\text{‰} \sim 1\text{‰}$ 的负偏, 则需要现今有机碳库总量的 $20\% \sim 50\%$ 转移进入海洋和大气的无机碳库, 而现今陆地所有生物储库的有机碳总量仅占全球的有机碳总量的近 15% 。如果取陆地记录 $>2\%$ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 负偏幅度, 则至少需要 75% 的全球有机碳转移进入无机碳储库, 这显然是不可能的。所以, 可能是由于大洋环流格局的改变使上部陆坡温度升高, 再加以滑坡以及构造运动的共同作用, 引起了西太平洋边缘海地区海底天然气水合物的突然失稳分解, 从而释放大量富含 ^{12}C 的甲烷。要想引起倒数第二次冰消期全球 $\delta^{13}\text{C}$ 发生 $0.5\text{‰} \sim 1\text{‰}$ 的负偏, 天然气水合物需要分解提供大约 $4.7 \times 10^{17} \sim 1.0 \times 10^{18}\text{ g}$ 的甲烷, 这仅仅占其总量的 $2\% \sim 10\%$ ^[36]。

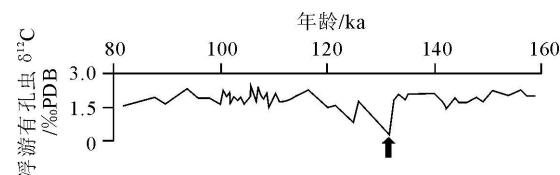


图 4 南海南部 NS93-5 浮游有孔虫碳同位素^[38]
黑箭头表示碳同位素负偏事件

Fig. 4 $\delta^{13}\text{C}$ in planktonic foraminifera from core NS93-5 in southern South China Sea^[38]
Black arrow represents negative excursion event

3 讨论与结论

现在的海洋中, 甲烷带主要位于沉积物之下 1 m 左右, 在此之上由于硫酸盐消减带中的细菌大量消耗了向上渗出的甲烷, 因此, 甲烷浓度很低^[17]。而在冰期或者冰阶, 甲烷带出现在底栖有孔虫栖息地之下, 到了间冰期或者间冰阶, 甲烷带迁移到沉积物—海水界面附近, 此时甲烷的扩散速度超过了细菌的消耗速度, 使其在底栖有孔虫碳同位素变化中得以记录下来。但是这些扩散的甲烷在海底之上 100 m 左右就被氧化, 导致在浮游有孔虫中记录的缺失。除非是快速的、巨量的甲烷从海底大规模释放出来, 才有可能影响到表层的浮游有孔虫记录, 产生像文中提到的那些地区的古环境记录。考虑到这些天然气水合物分解释放甲烷事件的短暂性, 在晚第四纪天然气水合物赋存区还可能发生了其他幕次的事件, 只不过由于各种原因没有被浮游有孔虫或者其他载体记录下来, 比如说生物扰动或者释放量不足等等。这些短暂的灾变事件叠加于更长尺度的冰阶—间冰阶旋回之上, 会形成各种不同的表现方式, 像加利福尼亚的圣巴巴拉盆地就是以底栖有孔虫 $\delta^{13}\text{C}$ 变化的形式表现出来^[17]。这个过程在地质历史时期可能广泛存在于大陆边缘, 并且与海底沉积物储库释放甲烷的其他地质证据相对应^[18, 59-61], 例如, 大陆边缘广泛分布的不规则的分裂(例如滑塌、滑移和麻坑等), 不过这种在海洋沉积物中 $\delta^{13}\text{C}$ 的短暂漂移记录很容易被忽视。

在晚第四纪发现的这些天然气水合物分解释放甲烷的记录中可以看出, $\delta^{13}\text{C}$ 的负偏经常与两极冰心中记录的大气甲烷含量的高值相对应, 比如说文中提到的发生在贝加尔湖、格陵兰海和南海北部的事件。这说明在冰期或冰阶, 天然气水合物分解释放的甲烷是大气中甲烷的重要来源, 尤其是在冰阶向间冰阶转变的升温阶段。以 Bølling-Alderød 期为例, 当时南海海平面还处在一个相对较低的情况(-70 m)^[57-58], 如湿地等陆地的甲烷来源无法迅速产生大量的甲烷来增加大气中的含量, 富含低 $\delta^{13}\text{C}$ 的天然气水合物在水温升高的情况下分解自然而然被认为是当时甲烷的主要来源之一。

将以上地区在晚第四纪天然气水合物分解释放甲烷的主要原因进行比较, 发现圣巴巴拉盆地、贝加尔湖、格陵兰海、秘鲁、巴布亚湾以及南海等地的形成机制颇为相似, 均为中层水温度升高导致天然气水合物失稳分解, 瓜伊马斯盆地的甲烷释放则是由

于滑坡导致的。而东格陵兰是由于冰川快速后退导致压力急剧减小, 使海底天然气水合物失稳分解释放大量甲烷, 东格陵兰洋流带来温暖的海水只是起到了辅助加速的作用。

近年来, 晚第四纪天然气水合物来源的甲烷对于古气候影响的研究得到了越来越多的重视, 各国学者之所以热衷于此项研究, 主要是基于以下几个原因:

(1) 全球大陆边缘的天然气水合物及其下部游离气中蕴含着巨量的甲烷, 大约有 $1 \times 10^{19} \sim 2 \times 10^{19}\text{ g}$ ^[18, 62], 是一种非常可观的潜在绿色能源。同时, 甲烷又被认为是一种比二氧化碳更为有效的温室气体, 所以, 在当今能源紧缺的大环境下要对其进行商业开发, 必须要弄清开发天然气水合物所带来的环境效应;

(2) 自从 Dickens 等^[21] 提出天然气水合物分解所释放的大量甲烷是晚古新世温度峰值事件的一个重要因素以来, 这一观点逐渐被各国学者广泛接受。虽说天然气水合物分解释放的甲烷不一定会影响全球气候, 但在局部范围内其作为大气中甲烷的主要来源是不能被忽视的^[7, 63];

(3) 千年尺度以及百年尺度的气候变化对于人类对未来气候的预测非常重要, 而晚第四纪以来的天然气水合物的动态演化恰好从一个侧面反映了这样一个变化过程。

而南海北部陆坡是研究天然气水合物分解对晚第四纪气候影响的优势区域, 应该以南海北部陆坡的柱状沉积物为载体, 对其进行高分辨率地球化学分析以及微体古生物等方面深入研究, 然后与研究较为成熟的地区进行对比, 建立适合南海北部陆坡乃至整个西太平洋边缘海地区的天然气水合物动态演化模式。

致谢: 感谢国家海洋局第二海洋研究所于晓果研究员、美国北卡州立大学刘敬圃副教授和薛佐博士给予的帮助。

参考文献 (References)

- [1] Chappellaz J, Barnola J M, Raynaud D, et al. Ice-core record of atmospheric methane over the past 160,000 years[J]. *Nature*, 1990, 345: 127-131.
- [2] Lorius C, Jouzel J, Raynaud D, et al. The ice-core record: Climate sensitivity and future greenhouse warming[J]. *Nature*, 1990, 347: 139-145.
- [3] Dansgaard W, Johnsen S J, Clausen H B, et al. Evidence for general instability of past climate from a 250-kyr ice core re-

- cond[J]. *Nature*, 1993, 364: 218-220.
- [4] Raynaud D, Barnola J M, Chappellaz J, et al. The ice record of greenhouse gases: A view in the context of future changes [J]. *Quaternary Science Review*, 2000, 19: 9-17.
- [5] Hendy I L, Kennett J P. Latest Quaternary north Pacific surface-water responses imply atmospheric-driven climate instability[J]. *Geology*, 1999, 27: 291-294.
- [6] Hendy I L, Kennett J P. Dansgaard-Oeschger cycles and the California current system: Planktonic foraminiferal response to rapid climate change in Santa Barbara Basin ocean drilling program hole 893A[J]. *Paleoceanography*, 2000, 15: 30-42.
- [7] Smith L M, Sachs J P, Jennings A E, et al. Light $\delta^{13}\text{C}$ events during deglaciation of the East Greenland continental shelf attributed to methane release from gas hydrates[J]. *Geophysical Research Letters*, 2001, 28(11): 2217-2220.
- [8] Hendy I L, Kennett J P, Roark E B, et al. Apparent synchronicity of submillennial scale climate events between Greenland and Santa Barbara Basin, California from 30-10 ka[J]. *Quaternary Science Review*, 2002, 21: 1167-1184.
- [9] Severinghaus J P, Sowers T, Brook E J, et al. Timing of abrupt climate change at the end of the Younger Dryas interval from thermally fractionated gases in polar ice[J]. *Nature*, 1998, 391: 141-146.
- [10] Petit J R, Jouzel J, Raynaud D, et al. Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica[J]. *Nature*, 1999, 399: 429-436.
- [11] Severinghaus J P, Brook E J. Abrupt climate change at the end of the last glacial period inferred from trapped air in polar ice[J]. *Science*, 1999, 286: 930-933.
- [12] Ehhalt D, Prather M, Dentener F, et al. Atmospheric chemistry and greenhouse gases[C]//Climate Change 2001: The Scientific Basis: Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge: Cambridge University Press, 2001: 239-287.
- [13] Leggett J. The nature of the greenhouse threat[R]. Global Warming: The Greenpeace Report, New York: Oxford University Press, 1990, 30: 40-41.
- [14] Brook E J, Sowers T, Orchardo J. Rapid variations in atmospheric methane concentration during the past 110 000 years[J]. *Science*, 1996, 273: 1087-1091.
- [15] Blunier T, Chappellaz J, Schwander J, et al. Asynchrony of Antarctic and Greenland climate change during the last glacial period[J]. *Nature*, 1998, 394: 739-743.
- [16] Nisbet E G. Sources of atmospheric CH_4 in early postglacial time[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1992, 97: 12849-12867.
- [17] Kennett J P, Cannariato K G, Hendy I L, et al. Carbon isotopic evidence for methane hydrate instability during Quaternary interstadials[J]. *Science*, 2000, 288: 128-133.
- [18] Kvenvolden K A. Methane hydrates and global climate[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 1988, 2: 221-229.
- [19] Kvenvolden K A. A review of the geochemistry of methane in natural gas hydrate[J]. *Organic Geochemistry*, 1995, 23: 997-1008.
- [20] Brewer P G, Orr F M, Friederich G, et al. Deep-ocean field test of methane hydrate formation from a remotely operated vehicle[J]. *Geology*, 1997, 25: 407-410.
- [21] Dickens G R, O'Neil J R, Rea D K, et al. Dissociation of oceanic methane hydrate as a cause of the carbon isotope excursion at the end of the Paleocene[J]. *Paleoceanography*, 1995, 10: 965-971.
- [22] Kennedy M J, Christie-Blick N, Sohl L E. Are Proterozoic cap carbonates and isotopic excursions a record of gas hydrate destabilization following Earth's coldest intervals?[J]. *Geology*, 2001, 29: 443-446.
- [23] Jiang G, Kennedy M J, Christie-Blick N. Stable isotopic evidence for methane seeps in Neoproterozoic postglacial cap carbonates[J]. *Nature*, 2003, 426: 822-826.
- [24] Wang J, Jiang G, Xiao S, et al. Carbon isotope evidence for widespread methane seeps in the ca. 635 Ma Doushantuo cap carbonate in south China[J]. *Geology*, 2008, 36(5): 347-350.
- [25] Krull E S, Retallack G J. $\delta^{13}\text{C}$ depth profiles from Paleosols across the Permian-Triassic boundary; evidence for methane release[J]. *GSA Bull.*, 2000, 112: 1459-1472.
- [26] Heydari E, Hassanzadeh J, Deev Jahi. Model of the Permian-Triassic boundary mass extinction: a case for gas hydrate as the main cause of biological crisis on Earth[J]. *Sedimentary Geology*, 2003, 163: 147-163.
- [27] Retallack G J, Smith R M H, Ward P D. Vertebrate extinction across Permian-Triassic boundary in Karoo Basin, South Africa[J]. *GSA Bull.*, 2003, 115: 1133-1152.
- [28] Rykyn G J. Methane-driven oceanic eruptions and mass extinctions[J]. *Geology*, 2003, 31: 741-744.
- [29] Hesselbo S P, Grocke D R, Jenkyns H C, et al. Massive dissociation of gas hydrate during a Jurassic oceanic anoxic event[J]. *Nature*, 2000, 406: 392-395.
- [30] Padden M, Weisert H, de Rafelis M. Evidence for Late Jurassic release of methane from gas hydrate[J]. *Geology*, 2001, 29: 223-226.
- [31] Jahren A H, Arens N C, Sarmiento G, et al. Terrestrial record of methane hydrate dissociation in the Early Cretaceous[J]. *Geology*, 2001, 29: 159-162.
- [32] Jahren A H, Conrad C R, Jenkyns H C, et al. A plate tectonic mechanism for methane hydrate release along subduction zones[J]. *Earth Planetary Science Letters*, 2005, 236: 691-704.
- [33] Kennett J P, Cannariato K G, Hendy I L, et al. Primary cause of Quaternary instability of methane hydrates[C]//Methane Hydrates in Quaternary Climate Change: the Clathrate Gun Hypothesis. Washington, D C: American Geological Union, 2002: 113-124.
- [34] Prokopenko A A, Williams D F. Deglacial methane emission signals in the carbon isotopic record of Lake Baikal[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, 218: 135-147.

- [35] Hill T M, Kennett J P, Spero H J. High-resolution records of methane hydrate dissociation: ODP Site 893, Santa Barbara Basin[J]. *Earth Planetary Science Letters*, 2004, 223: 127-140.
- [36] 卢苗安, 马宗晋, 陈木宏, 等. 倒数第二次冰消期西太平洋边缘海地区 $\delta^{13}\text{C}$ 值快速负偏事件及其成因[J]. *第四纪研究*, 2002, 22(4): 349-358. [LU Miaoan, MA Zongjin, CHEN Muhong, et al. 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.]
- [37] Keigwin L D. Late Pleistocene-Holocene paleoceanography and ventilation of the Gulf of California[J]. *Journal of Oceanography*, 2002, 58: 421-432.
- [38] Millo C, Sarntbein M, Erlenkeuser H, et al. Methane-driven late Pleistocene $\delta^{13}\text{C}$ minima and overflow reversals in the southwestern Greenland Sea[J]. *Geology*, 2005, 33: 873-876. [39] Wefer G, Heinze P-M, Berger W H. Clues to ancient methane release[J]. *Nature*, 1994, 369: 282.
- [40] de Garidel-Thoron T, Beaufort L, Bassinot F, et al. Evidence for large methane releases to the atmosphere from deep-sea gas-hydrate dissociation during the last glacial episode[J]. *PNAS*, 2004, 101: 9187-9192.
- [41] Brook E J, Harder S, Severinghaus J, et al. On the origin and timing of rapid changes in atmospheric methane during the last glacial period[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2000, 14: 559-572.
- [42] Blunier T, Chappellaz J, Schwander J, et al. Asynchrony of Antarctic and Greenland climate change during the last glacial period[J]. *Nature*, 1998, 394: 739-743.
- [43] Blunier T. "Frozen" methane escapes from the sea floor[J]. *Science*, 2000, 288: 68-69.
- [44] Matsumoto R, Borowski W S. Gas hydrate estimates from apparently determined oxygen isotopic fractionation ($\alpha_{\text{GH-W}}$) and $\delta^{18}\text{O}$ anomalies of the interstitial water: Leg 164, Blake Ridge[C] // Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 2000, 164: 147-149.
- [45] 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(10): 1228-1237.
- [46] 姚伯初. 南海北部陆缘天然气水合物初探[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 1998, 18(4): 11-18. [YAO Bochu. Preliminary exploration of gas hydrate in the northern margin of the South China Sea[J]. *Marine Geology and Quaternary Geology*, 1998, 18(4): 11-18.]
- [47] 杨涛, 薛紫晨, 杨竞红, 等. 南海北部地区海洋沉积物中孔隙水的氢、氧同位素组成特征[J]. *地球学报*, 2003, 24(6): 511-514. [YANG Tao, XUE Zichen, YANG Jinghong, et al. Oxygen and hydrogen isotopic compositions of pore water from marine sediments in the northern South China Sea[J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 2003, 24(6): 511-514.]
- [48] 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 Cl^- 和 SO_4^{2-} 浓度异常特征及其对天然气水合物的指示意义[J]. *现代地质*, 2005, 19(1): 45-54. [JIANG Shaoyong, YANG Tao, XUE Zichen, et al. Chlorine and sulfate concentrations in pore waters from marine sediments in the north margin of the South China Sea and their implications for gas hydrate exploration[J]. *Geoscience*, 2005, 19(1): 45-54.]
- [49] 王建桥, 祝有海, 吴必豪, 等. 南海 ODP1146 站位烃类气体地球化学特征及其意义[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2005, 25(3): 53-60. [WANG Jianqiao, ZHU Youhai, WU Bihao, et al. Geochemistry of hydrocarbon gases from site 1146, ODP Leg 184, the South China Sea and the implications[J]. *Marine Geology and Quaternary Geology*, 2005, 25(3): 53-60.]
- [50] 邓希光, 付少英, 黄永祥, 等. 南海北部东沙群岛 HD196 站位地球化学特征及其对水合物的指示[J]. *现代地质*, 2006, 20(1): 92-102. [DENG Xiguang, FU Shaoying, HUANG Yongyang, et al. Geochemical characteristics of sediments at site HD 196 in Dongsha Islands, the north of South China Sea and their implication for gas hydrates[J]. *Geoscience*, 2006, 20(1): 92-102.]
- [51] 杨涛, 蒋少涌, 葛璐, 等. 南海北部陆坡西沙海槽 XS-01 站位沉积物孔隙水的地球化学特征及其对天然气水合物的指示意义[J]. *第四纪研究*, 2006, 26(3): 442-448. [YANG Tao, JIANG Shaoyong, GE Lu, et al. Geochemical characteristics of sediment pore water from site XS-01 in the Xisha Trough of South China Sea and their significance for gas hydrate occurrence[J]. *Quaternary Sciences*, 2006, 26(3): 442-448.]
- [52] 姚伯初. 南海的天然气水合物矿藏[J]. *热带海洋学报*, 2001, 20(2): 20-28. [YAO Bochu. The gas hydrate in the South China Sea[J]. *Journal of Tropical Oceanography*, 2001, 20(2): 20-28.]
- [53] 张光学, 黄永祥, 陈邦彦. 海域天然气水合物地震学[M]. 北京: 海洋出版社, 2003. [ZHANG Guangxue, HUANG Yongyang, CHEN Bangyan. Seismology of Marine Gas Hydrate[M]. Beijing: China Ocean Press, 2003.]
- [54] 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及地质意义[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2005, 24(3): 185-189. [CHEN Duofu, HUANG Yongyang, FENG Dong, et al. Seep carbonate and preserved bacteria fossils in the northern of the South China Sea and their geological implications[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2005, 24(3): 185-189.]
- [55] Chen D F, Huang Y Y, Xun L Y, 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[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2005, 22: 613-621.
- [56] 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: 天然气水合物新证据[J]. *热带海洋学报*, 2006, 25(1): 83. [CHEN Zhong, YAN Wen, CHEN Muhong, et al. Discovery of seep authigenic carbonate nodules on northern continental slope of South China Sea: New evidence of gas hydrate[J]. *Journal of Tropical Oceanography*, 2006, 25(1): 83.]

- (1): 83.]
- [57] Liu J P, Milliman J D, Gao S, et al. Holocene development of the Yellow River's subaqueous delta, North Yellow Sea [J]. *Marine Geology*, 2004, 209: 45-67.
- [58] Liu J P, Xu K H, Li A C, et al. Flux and fate of Yangtze River sediment delivered to the East China Sea[J]. *Geomorphology*, 2007, 85: 208-224.
- [59] Paull C K, Buelow W J, Ussler W, et al. Increased continental margin slumping frequency during sea-level lowstands above gas hydrate-bearing sediments[J]. *Geology*, 1996, 24: 143-146.
- [60] Kayen R E, Lee H J. Pleistocene slope instability of gas hydrate-laden sediment on the Beaufort Sea margin[J]. *Marine Geotechnology*, 1991, 10: 125-141.
- [61] Maslin M, Mikkelsen N, Vilela C, et al. Sea-level and gas-hydrate controlled catastrophic sediment failures of the Amazon Fan[J]. *Geology*, 1998, 26: 1107-1110.
- [62] Dickens G R, Paull C K, Wallace P, et al. Direct measurement of in situ methane quantities in a large gas hydrate reservoir[J]. *Nature*, 1997, 385: 426-428.
- [63] Kvenvolden K A. Gas hydrates: geological perspective and global change[J]. *Reviews of Geophysics*, 1993, 31: 173-187.

PALEOENVIRONMENTAL RECORDS OF INFLUENCE OF GAS HYDRATE-DERIVED METHANE ON CLIMATE OF THE LATE QUATERNARY

GE Qian^{1,2}, CHU Fengyou², FANG Yinxia², MENG Xianwei³

(1 Faculty of Earth Sciences, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China;

2 Key Laboratory of Submarine Geosciences, Second Institute of Oceanography, State Ocean Administration, Hangzhou 310012, China;

3 First Institute of Oceanography, State Ocean Administration, Qingdao 266061, China)

Abstract: Gas hydrate serves as the largest reservoir in the global carbon cycle. It may release lots of methane into water column and atmosphere due to the global warming and/or sea level falling, which greatly affects climate and environment. Since Dickens et al. proposed the hypothesis that massive methane releasing from gas hydrate is one of the most important reasons of the Latest Paleocene Thermal Maximum (LPTM) in 1995, great research effort has been focused on the evolution of gas hydrate in geological history. A series of climate fluctuations have occurred since the late Quaternary, and scientists have found paleoenvironmental records of carbon isotope negative excursions in Santa Barbara basin, Guaymas basin, Lake Baikal, Greenland Sea, Peru, East Greenland continental shelf, Papua New Guinea, and South China Sea, which are related to the gas hydrate-derived methane. In this study, we compile these records to provide valuable information for future studies of dynamic evolution of gas hydrate.

Key words: gas hydrate; methane; climate fluctuations; dynamic evolution; late Quaternary