

Doi:10.3969/j.issn.0253-4193.2013.02.010

杨克红, 初凤友, 赵建如, 等. 南海北部烟囱状冷泉碳酸盐岩的沉积环境分析[J]. 海洋学报, 2013, 35(2): 82-89.

Yang Kehong, Chu Fengyou, Zhao Jianru, et al. Sedimentary environment of the cold-seep carbonate chimneys, north of the South China Sea[J]. Acta Oceanologica Sinica(in Chinese), 2013, 35(2): 82-89.

南海北部烟囱状冷泉碳酸盐岩的沉积环境分析

杨克红^{1,2}, 初凤友^{1,2}, 赵建如^{1,2}, 韩喜球^{1,2}, 叶黎明^{1,2}, 章伟艳^{1,2}

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

摘要: 对南海北部陆坡具有圈层结构的烟囱状冷泉碳酸盐岩的岩石学、矿物学和地球化学特征进行了研究, 结果表明: 烟囱内外层具有明显不同的特征, 内层碳酸盐含量比外层高, 内层的碳酸盐矿物也更富含 MgCO_3 , 并且矿物颗粒较大, 结晶程度较高; 外层的铝、硅等陆源碎屑元素比内层含量高。内外层的碳、氧同位素也具有明显差别。对于研究的两个样品, 内层的 $\delta^{13}\text{C}$ 分别为 -40.80×10^{-3} 和 -31.27×10^{-3} , $\delta^{18}\text{O}$ 分别为 2.67×10^{-3} 和 2.00×10^{-3} , 而外层的 $\delta^{13}\text{C}$ 分别为 -31.26×10^{-3} 和 -30.99×10^{-3} , $\delta^{18}\text{O}$ 分别为 0.48×10^{-3} 和 1.85×10^{-3} 。结合前人在该区域附近的研究结果认为, 烟囱状碳酸盐岩具有内层比外层相对较负 $\delta^{13}\text{C}$ 和较为富集 $\delta^{18}\text{O}$ 的特征。1 mm 间隔取样的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 剖面变化与烟囱状碳酸盐岩的圈层结构吻合较好, 由外层至内层 $\delta^{13}\text{C}$ 的变化范围为 $-27.50 \times 10^{-3} \sim -32.05 \times 10^{-3}$, $\delta^{18}\text{O}$ 的变化范围为 $0.78 \times 10^{-3} \sim 2.34 \times 10^{-3}$ 。外层 6 mm 的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 具有明显的负线性相关, 相关系数 r^2 为 0.996 7。根据上述特征, 讨论了渗漏甲烷流体的性质、扩散机制及对沉积环境的影响, 推测具有圈层结构的烟囱状碳酸盐岩是由单一渗漏通道形成的, 生长顺序有待进一步定年证实。烟囱外部 6 mm 受海水影响较大。研究结果对于恢复南海北部陆坡甲烷渗漏系统、建立冷泉和热泉之间的联系具有一定意义。

关键词: 烟囱状碳酸盐岩; 圈层结构; 冷泉; 南海北部中图分类号: P736.4⁺1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4193(2013)02-0082-08

1 引言

碳酸盐岩在古冷泉和现代冷泉环境中沉淀已经被广为认知^[1], 它是在甲烷氧化古细菌和硫酸盐还原细菌共同作用下发生甲烷厌氧氧化导致环境碱度增加从而沉淀的^[2]。冷泉碳酸盐岩是甲烷渗漏系统的重要产物, 记录了甲烷渗漏活动和流体组分随时间的变化过程, 是保存甲烷渗漏系统信息的最好档案^[1,3]。

与甲烷渗漏相关的自生碳酸盐岩存在于海底和

沉积物中, 呈现不同的产出形貌, 如丘、烟囱、生物礁、岩隆、结核、硬底、结壳等^[2,4]。不同形貌的冷泉碳酸盐岩反映了不同的沉积环境和流体渗漏条件^[5]。烟囱状是冷泉碳酸盐岩的一种常见形貌, 因为与热液烟囱相似, 故引起了广泛关注。在世界多处冷泉系统中发现了烟囱状碳酸盐岩, 如黑海^[6]、Cádiz 湾^[7]、日本琉球岛的黑岛丘^[8]、土耳其马尔马拉海^[9]等。前人对烟囱状碳酸盐岩所反映的形成环境也有探讨, 如黑海的烟囱状碳酸盐岩记录了不连续的流体喷溢; 日本琉

收稿日期: 2012-03-27; 修订日期: 2012-07-12。

基金项目: 国家自然科学基金(41106047); 国家海洋局第二海洋研究所基本科研业务费专项(JG1002); 国家重点基础研究发展规划项目(2009CB219506); 国家海洋局青年基金(2008313)。

作者简介: 杨克红(1979—), 女, 河南省社旗县人, 副研究员, 博士, 主要从事海底资源与成矿研究。E-mail: kehongyang@163.com

球岛黑岛丘的白云石烟囱形成在硫酸盐-甲烷还原界面附近,受水合物分解形成的富甲烷流体强烈影响;Cádiz 湾海底形态多样的碳酸盐岩烟囱与流体和气体沿断裂渗漏有关。目前对烟囱状碳酸盐岩的成因还没有定论,一种认为它可能是单一通道的渗漏成因^[10-12],另一种认为它是生物钻孔作用成因^[11,13]。

近年来数个航次在我国南海获取了大量自生碳酸盐岩,它可呈块状、烟囱状、树枝状、柱状、不规则状、生物化学礁等多种形貌。研究表明,南海北部的自生碳酸盐岩与甲烷渗漏活动密切相关。南海北部的甲烷渗漏系统中出现了众多的烟囱状碳酸盐岩并不是偶然的,它们可能反映了南海北部独特的甲烷流体渗漏体系。本文拟通过对南海北部陆坡具有圈层结构的烟囱状碳酸盐岩的地质地球化学特征研究来揭示烟囱状碳酸盐岩的成因及反映的流体演化过程。

2 地质背景及样品

南海处于欧亚板块、太平洋板块和印度板块的汇聚带,呈北东——南西向的菱形,北部陆缘属于华南地块的一部分,为张裂性被动大陆边缘,西部为印支地块,东靠台湾—菲律宾岛弧。南海北部地质构造受三大板块互相运动所制约,形成了断裂地块并沉积了

丰富的有机质^[14],具有一系列的含油气盆地,常规油气资源十分丰富,在研究区及附近呈 NE—SW 延伸的断裂构造发育,它们是天然气向海底渗漏的有利通道,具有形成海底天然气水合物的良好成矿环境。

2006 年国家海洋局第二海洋研究所利用“大洋一号”执行了环境调查航次,利用电视抓斗在 S0603 (22.14°N, 118.74°E, 水深 655 m) 和 S0604 (22.14°N, 118.73°E, 水深 638 m) 两个站位(距离九龙甲烷礁约 10~12 km) 分别获得了大量不同形貌的碳酸盐岩样品,如块状、烟囱状、树枝状、柱状、不规则状等,其中烟囱状碳酸盐岩约占总样品的一半。这些烟囱状碳酸盐岩样品中有非常完美的烟囱(图 1a),烟囱壁较厚;也有烟囱壁比较薄的,外面被一层铁锰氧化物覆盖(图 1c),内部有多个烟囱通道,并且具有石化管虫等生物遗体;还有一些不同尺度的烟囱形成的烟囱群,烟囱通道在几个毫米到数个厘米不等(图 1b)。本文主要研究具有圈层结构的烟囱状样品(图 1a),该类烟囱状样品的通道及烟囱壁较规则,为圆形或近圆形,通道直径约为 1.5~3.0 cm,烟囱壁厚约为 2~5 cm,烟囱长度变化较大,从几个厘米到十几个厘米不等,最长可达近 20 cm。摄像资料显示这些烟囱多数直立在海底沉积物中。



图 1 南海北部烟囱状碳酸盐岩
a 完美烟囱状 b 烟囱群 c 薄壁烟囱

3 样品处理及分析方法

获取碳酸盐岩后直接用海水把它冲洗干净,然后放在冷库中。在研究中对选取的碳酸盐岩样品首先在超声波中用去离子水清洗,尽可能地清除孔隙中的一些残留沉积物,以减少对分析测试结果的影响。把清洗后的样品装入样品袋中,然后在冷冻干燥仪中进行冷冻干燥,把干燥后的样品进行薄片制作和样品研磨,以便下一步分析测试使用。

本文主要采用以下几种分析测试方法:(1)X-射

线衍射,在浙江大学科技园完成,仪器型号为 Thermo ARLX'TR A,铜靶,功率为 40 kV, 40 mA,入射狭缝为 1°,扫描速度为 4°/min, li/si 固体探测器;(2)扫描电子显微镜观察,在浙江工业大学测试,仪器型号为 Hitachi S-4700 II,与之相接的能谱仪为 Thermo NORAN Vantage ESI EDS,在实际测试时为了增加样品的导电性,在样品表面作喷 Pt 处理;(3)碳氧同位素分析,在国家海洋局第二海洋研究所进行,采用 Thermo Finnigan 公司的 GasBench II 一和 Delta Plus AD 同位素质谱仪相连接在线磷酸法分析,样品池温

度为 72℃,反应时间为 1 h,仪器分析精确度小于 0.07×10^{-3} ,用 NBS-19、GBW04406 和 GBW04405 标准物质对实验室钢瓶 CO₂ 气进行标定,以 PDB 国际标准为参考标准;(4)化学成分分析,主要元素分析采用 X-荧光光谱法;碳酸盐含量分析采用非水滴定容量法,分析测试精度见表后注记。

4 结果

烟囱状碳酸盐岩具有独特的圈层结构特征^[15](图 2),明显可见两层:内层和外层。在宏观上内层为青灰色,固结程度高,外层为褐黄色,固结程度低。外层又依据颜色可分为两个亚层:最外层和次外层,最外层一般较薄,不厚于 1 cm,颜色稍浅。本文选取两个样品(编号 A-1 和 A-2)对其分层进行了岩石学、矿物学及地球化学等方面的分析,其中 A-1 样品高约 8 cm,通道孔径约为 1.8 cm,烟囱壁厚约 2.5 cm;A-2 样品高约 7 cm,通道孔径约为 2.6 cm,烟囱壁厚约 3.6 cm。

4.1 岩石矿物学特征

烟囱状碳酸盐岩内层和外层的碳酸盐含量及矿物组成(见表 1)显示:内层碳酸盐含量比外层高,并且

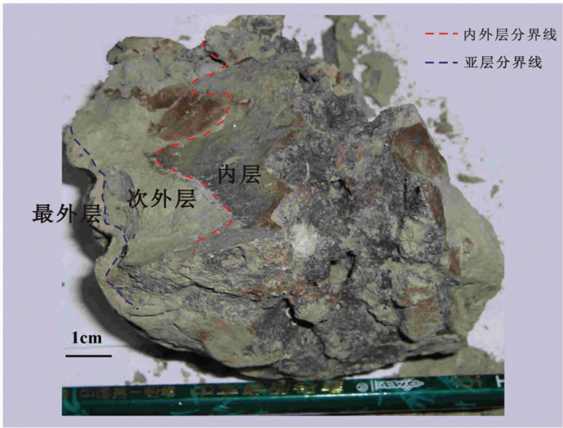


图 2 烟囱状碳酸盐岩的分层结构

内层高镁方解石中的 MgCO₃ 的摩尔分数也比外层高。A-1 内层及外层的主要碳酸盐矿物均为方解石和高镁方解石;A-2 烟囱状碳酸盐岩内层的主要碳酸盐矿物为镁方解石、白云石等,外层的主要碳酸盐矿物为高镁方解石,含少量锌钙白云石等。根据内外层碳酸盐矿物组成及含量计算的 MgCO₃ 百分含量也表明内层含有比外层高的 MgCO₃,这与主要元素含量分析的结果一致(表 2)。

表 1 烟囱内外层岩石学特征对比

	A-1		A-2	
	内层	外层	内层	外层
主要碳酸盐矿物	方解石(5.1%)、 高镁方解石(43.3%)	方解石(7.0%)、 高镁方解石(28.4%)	高镁方解石(62.5%)、 白云石(1.3%)	高镁方解石(32.5%)、 锌钙白云石(少量)
高镁方解石中 MgCO ₃ 的摩尔分数/%	6.93	6.23	9.30	7.10
计算的 MgCO ₃ 含量/%	2.55	1.50	5.25	1.96

注:括号内碳酸盐含量为利用 X-衍射数据定量分析的百分含量。

表 2 烟囱状碳酸盐岩内外层主要元素含量(%)

样品编号	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	K ₂ O	TiO ₂	TF _{e2} O ₃ ^①	MgO	Na ₂ O	MnO	P ₂ O ₅	CO ₂	总计
A-1 内	9.82	30.22	23.63	1.90	0.44	4.30	3.64	2.10	0.140	2.26	11.20	89.65
A-1 外	11.88	38.20	17.41	2.24	0.56	5.08	3.21	2.31	0.180	3.01	7.98	92.06
A-2 内	7.35	26.37	28.97	1.40	0.36	3.01	3.61	2.04	0.094	1.15	14.64	88.99
A-2 外	9.99	38.84	20.26	1.90	0.54	4.61	3.10	2.24	0.110	1.01	9.76	92.36

注:①表示 TF_{e2}O₃ 为全铁含量;分析单位为浙江省地质矿产研究所,分析仪器为 ZSX100e X-荧光光谱仪,相对标准偏差小于 0.5%,CO₂ 根据滴定获得。

在扫描电子显微镜下可观察到内层碳酸盐矿物呈蠕虫状和卵状的较多(见图 3),颗粒较大,而外层碳

酸盐矿物呈球状堆积体的较多(见图 4)。

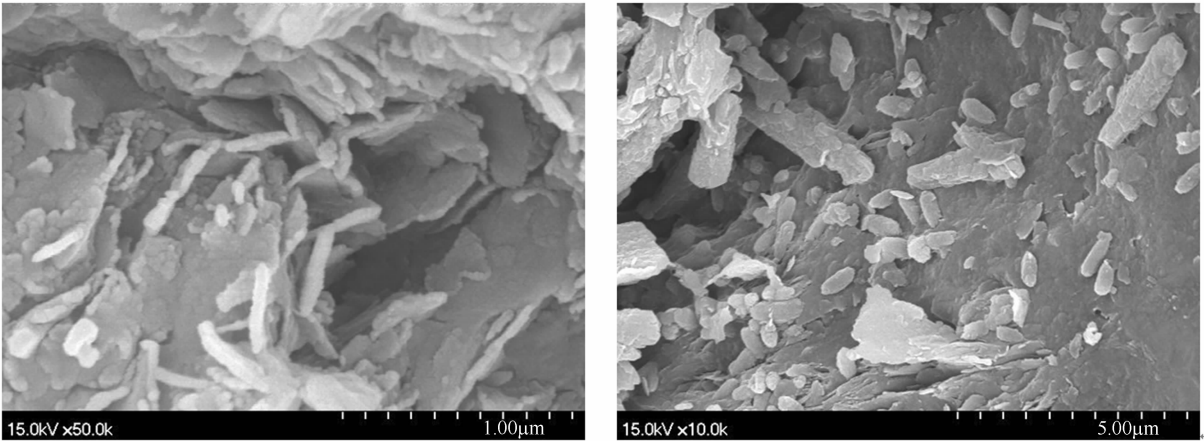


图 3 烟囱状碳酸盐岩内层的矿物形貌特征

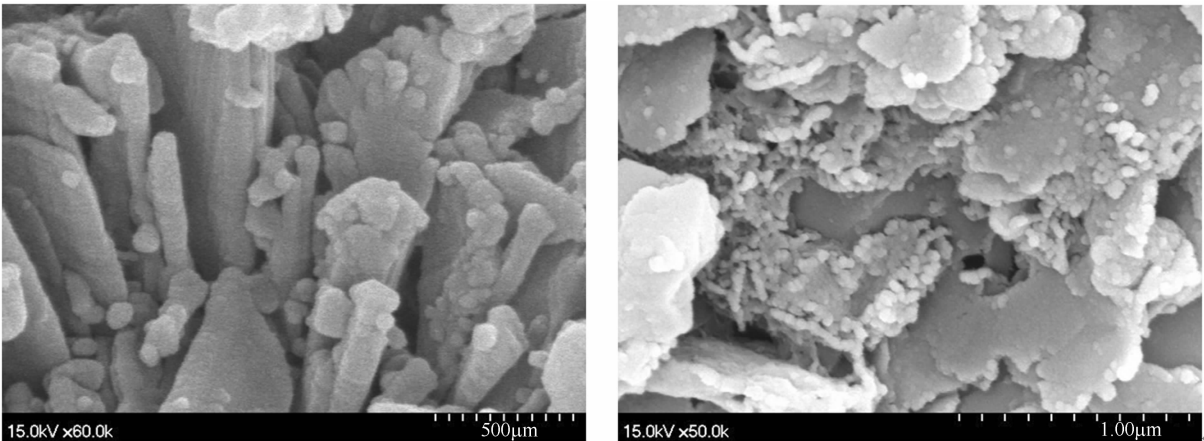


图 4 烟囱状碳酸盐岩外层的矿物形貌特征

4.2 碳氧同位素特征

南海北部烟囱状碳酸盐岩内外层的碳氧同位素测试(表 3)表明:两个样品中内层的¹³C 含量均比外层要负,内部的¹⁸O 含量均比外层要富集,前人在该区域附近的多个研究结果也具有类似的规律。值得指出

的是 TVG13-C1-1 样品的测试结果虽然与本文相反,但是该烟囱具有四层结构,外面三层具有与本文研究结果类似的规律,而最内层¹³C 含量反而增加和¹⁸O 含量反而降低,考虑该层为烟囱通道被充填的部分。为了揭示碳、氧同位素记录的环境演化信息,对

表 3 研究区及附近烟囱状碳酸盐岩的内外层碳氧同位素特征

样品编号	样品地点	$\delta^{13}\text{C}/\times 10^{-3}, \text{PDB}$		$\delta^{18}\text{O}/\times 10^{-3}, \text{PDB}$		资料来源
		外层	内层	外层	内层	
A-1	本文	-31.26	-40.80	0.48	2.67	本文测试
A-2	本文	-30.99	-31.27	1.85	2.00	本文测试
HS4DG-1	南海神狐海区	-40.40	-38.69	4.04	4.31	文献[16]
TVG1-7	东沙东北部(九龙甲烷礁附近)	-40.33	-52.14	1.71	2.92	文献[17]
TVG14-C1-1	东沙东北部(九龙甲烷礁附近)	-47.54	-50.47	3.11	3.96	文献[17]
TVG13-C1-1	东沙东北部(九龙甲烷礁附近)	-45.59	-42.60	2.93	1.99	文献[17]

注:A-2 样品内外层数据为高分辨率 C,O 同位素测试数据的平均值。

A-2 样品沿烟囱壁进行自外向内横向刮取样品,取样间距为 1 mm,分析了碳、氧同位素。该样品的圈层

结构明显,烟囱内层平均厚约 15 mm,在烟囱通道同心圆各个方向厚度不完全相同,烟囱外层共约 21

mm,其中最外层约 6 mm,次外层约 15 mm。

结果显示, $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 沿剖面具有一定的波动变化,与圈层结构对应较好(图 5)。 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 在烟囱壁外部 6 mm 呈明显负线性相关(图 6),相关系数 r^2 达 0.996 7,这与厚约 6 mm 的最外层对应。沿烟囱壁向内 ^{13}C 亏损和 ^{18}O 富集的趋势均变平缓,趋向一个稳定的范围,负线性相关强烈减弱。在距烟囱内壁 14 mm 处碳同位素含量出现极值,氧同位素含量在距烟囱内壁 12~14 mm 也有一较低值区间,此处为烟囱壁明显分层的分界线附近。可见烟囱状碳酸盐岩的圈层结构在 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 变化曲线上具有明显体现。

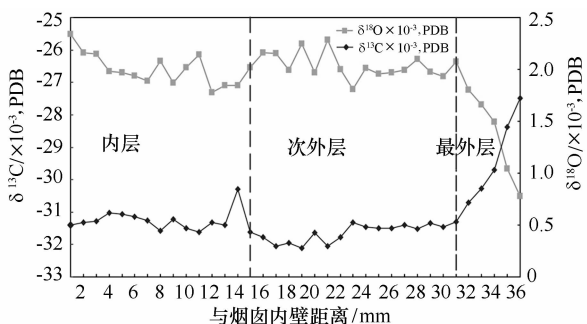


图 5 烟囱状碳酸盐岩碳氧同位素剖面变化特征

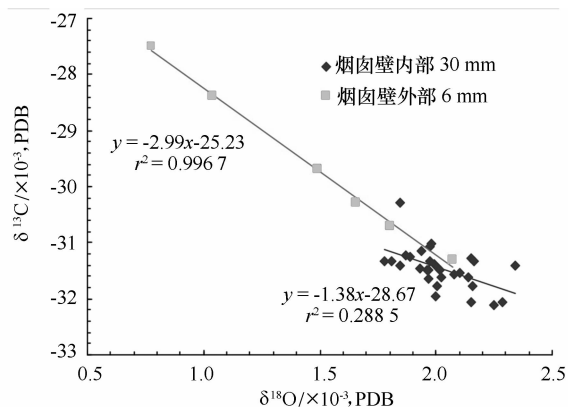


图 6 烟囱状冷泉碳酸盐岩剖面 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的相关性

4.3 主要元素含量

两个烟囱状碳酸盐岩内外层的主要元素分析(见表 2)均显示内层比外层具有较多的钙、镁等离子;无机碳(即 CO_2)的分析结果表明内层含有较多的碳酸盐,这与矿物学的观察和测试结果一致;铝、硅、钾、钠、钛、全铁、锰等元素含量均表现为外层比内层高的特征,铝、硅、钛等元素是典型的陆源碎屑元素,因此表明外层含有较多的碎屑成分,与观察到外层固结程度较差一致。

5 讨论

5.1 流体性质、扩散机制及对沉积环境的影响

研究表明,烟囱状碳酸盐岩内层的 MgCO_3 含量比外层高,甚至在内层会出现白云石矿物(见表 1)。微生物作用可以调节白云石的生成,富甲烷流体通过甲烷厌氧氧化作用降低 SO_4^{2-} 的浓度,从而使白云石沉淀,因此 Takeuchi 等^[8]认为白云石可能在甲烷渗漏活动期沿喷口周围集中沉淀。本文的研究结果表明通道内部微生物的甲烷厌氧氧化作用调节了矿物的形成及分布。在扫描电子显微镜下可见在内层具有生物结构的矿物颗粒较大,表明内层具有更有利于矿物生长的“营养因素”,而这种因素除了优先得到流体组分外,丰富的生物也是其重要的原因。烟囱状碳酸盐岩内外层的矿物分布特征可能表明了渗漏流体围绕通道中心扩散的特征。

碳、氧同位素的分析结果显示其具有较负的 $\delta^{13}\text{C}$ 和较为富集的 $\delta^{18}\text{O}$,这种特征与已经报道的世界其他地方冷泉碳酸盐岩的同位素特征相似^[2,5],证明了其形成于甲烷厌氧氧化微生物作用的环境,但是与典型的生物成因甲烷($-110 \times 10^{-3} \sim -50 \times 10^{-3}$)来源有一定的差距,说明在烟囱状冷泉碳酸盐岩形成过程中有其他来源的碳(如海水、热成因甲烷等)参与。烟囱状碳酸盐岩内外层之间的碳氧同位素差别远远超出了分析误差,这可能表明烟囱状碳酸盐岩在形成时其内外层的沉淀环境具有明显差异,本文及前人在本研究区附近的多个研究结果支持内层具有较负的 $\delta^{13}\text{C}$ 和较为富集的 $\delta^{18}\text{O}$ 的特征。

$\delta^{13}\text{C}$ 沿剖面的变化一方面可能表明了碳同位素沿渗漏中心的化学晕特征,如果是这种情况,说明渗漏喷口流体的影响范围是非常有限的,尺度在厘米级。Díaz-del-Río 等^[7]在研究 Cádiz 海湾的碳酸盐岩烟囱时曾指出,同一烟囱的同位素变化表明在该烟囱形成过程中存在渗漏甲烷流体的来源、形成的温度和/或者孔隙流体的组成等变化。因此,在另一方面, $\delta^{13}\text{C}$ 沿剖面的变化也可能表明烟囱状碳酸盐岩形成过程中上升流体中 ^{13}C 含量随时间的变化。本文研究的烟囱状冷泉碳酸盐岩最外层 6 mm $\delta^{13}\text{C}$ 快速降低,此后向内 ^{13}C 负偏经历了弱—强—弱的变化,这可能表明其形成过程中渗漏流体中生物来源甲烷量随时间经历了少—多—少的变化。

^{18}O 含量沿剖面的变化可能反映了形成时的温度变化和成矿流体中的 ^{18}O 含量变化。根据 O'Neil

等^[18]在 1969 年建立的二价碳酸盐和水体系中氧同位素分馏公式:

$$1000\ln\alpha = 2.78 \times 10^6 T^{-2} - 3.39, \quad (1)$$

式中, α 为氧同位素的分馏系数, 依据周根陶和郑永飞^[19]的文章确定 $1000\ln\alpha$ 近似等于碳酸盐以 SMOW 为参考标准中的 $\delta^{18}\text{O}(\times 10^{-3})$; T 为流体温度(K)。

氧同位素 PDB 标准与 SMOW 标准之间的转换依据 Coplen 等^[20]在 1983 年提出的公式

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 1.03091\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} + 30.91. \quad (2)$$

根据以上假设计算得到该烟囱状碳酸盐岩形成时的温度为 $1.7\sim 7.9^\circ\text{C}$ (外层高, 内层低), 这与天然气水合物稳定存在的温度范围一致。计算结果表明烟囱状碳酸盐岩外层形成时的温度高于内层, 这可能表明渗漏流体的温度低于当时的环境温度, 由外而内降低的温度表明了环境温度对渗漏流体的梯度影响, 但也可能表明流体渗漏过程中温度发生了变化。韩喜球等^①通过研究该区附近冷泉碳酸盐岩的形成年代, 认为该区富甲烷流体的来源很可能与天然气水合物的破坏有关。天然气水合物的分解会释放富含 ^{18}O 的水, 影响当时的成矿流体, 也会使碳酸盐中 ^{18}O 富集, 造成温度降低的假象结果。因此, 形成温度和富甲烷流体的 ^{18}O 对该区冷泉碳酸盐中 ^{18}O 的贡献还需要进一步研究。

烟囱状冷泉碳酸盐岩内层的碳酸盐含量比外层高, 差别可达 30%, 表明内外层的沉积环境差异较大。碳酸盐生成与物质供应多少及时间、流体渗漏速率及沉积速率等^[21]因素有关。渗漏流体中甲烷含量高、渗漏速度快、渗漏时间长及沉积速率低均有利于碳酸盐生成。根据甲烷渗漏的化学晕特征, 内层具有比外层高的甲烷供应量, 有利于碳酸盐生成。快的渗漏速率有利于喷口周围快速达到碳酸盐生成的环境碱度。沉积物经受甲烷流体渗漏的时间越长, 则沉淀碳酸盐越多。烟囱状冷泉碳酸盐岩沉淀在沉积物表层及近海底, 沉积速率也会受渗漏流体影响, 喷口周围的内层由于流体不断上涌的作用, 沉积速率较低, 有利于碳酸盐生成, 而离喷口相对较远的外层, 渗漏流体速率对碎屑物质沉积的阻止作用降低, 沉积速率相对较高, 不利于碳酸盐生成。喷口渗漏流体对环境的这些影响均会造成内层碳酸盐岩矿物颗粒大、含量高的特征。

5.2 冷泉碳酸盐岩烟囱的成因初探

前期神狐海域的研究中, 陆红锋等^[16]根据内外

层碳同位素特征认为曾存在两期的流体喷溢, 导致碳酸盐岩烟囱的形成可分为两个阶段, 但是本文的研究中虽然内外层碳同位素差别也较大, 但是未在岩石学和矿物学特征上发现碳酸盐岩形成在两个阶段的证据。目前对烟囱状碳酸盐岩的成因还没有定论, 一种认为可能是单一通道的渗漏成因^[10-12], 另一种认为是生物钻孔作用成因^[11, 13]。对于本文研究的完美烟囱状碳酸盐岩来说, 通道较规则, 并且孔径较大, 因此推测是在海底或近海底的表层沉积物中单一渗漏通道内由于渗漏流体扩散作用形成的。但是该区还出现了烟囱壁较薄的冷泉碳酸盐岩(见图 1c), 根据内部通道及生物遗体, 认为它和生物钻孔作用有关, 但是还需要进一步的研究。烟囱群(见图 1b)具有不同的烟囱尺度, 无法采用以上两种成因中的任何一种说法来解释。南海北部陆坡冷泉碳酸盐岩具有多种烟囱形貌, 其成因应该是多样的, 反映了不同的流体环境和生物群落, 也从另一方面反映了通道内渗漏流体的影响尺度非常有限。因此, 即使在同一地区, 对于不同的烟囱状碳酸盐岩其成因也可能是不同的。

对于烟囱状碳酸盐岩的生长顺序, 前人持有不同的看法^[22], 但是均缺乏相应的定年数据。本研究中也未发现碳酸盐矿物明显的接触、交待、溶解、重结晶等表明其形成时间先后的证据, 但是对其岩石学、矿物学和地球化学特征的研究结果具有一些可能揭示其成因信息的特征: (1) 烟囱内层致密结实, 而外层较疏松; (2) 内层的碳酸盐含量较外层高, 并且晶粒较外层大; (3) 内层的铝、硅等碎屑成分低于外层。这些可能表明内层经受了比外层更长时间的流体渗漏和较长时间的成岩过程, 因此推测烟囱内层形成时间较早, 但是需要进一步的定年数据予以确认。

5.3 碳氧同位素的相关性及其意义

碳、氧同位素的精细剖面显示, 它们的曲线变化和烟囱的圈层对应较好。烟囱外部 6 mm $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 具有强烈的负相关相关, 此后相关性强烈减弱, 这与厚约 6 mm 的最外层对应。这一区域是受海水影响的强烈区域, 海水影响到渗漏流体中的碳氧同位素含量, 向烟囱内部这种影响作用逐渐变弱, 并趋于平衡。

碳氧同位素具有线性变化的规律在其他地方的一些冷泉碳酸盐岩中也有出现。黑海东北部冷泉碳酸盐岩微晶层中 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 也表现为负的线性相关

① 韩喜球, Erwin S, Volker L, 等. 南海北部陆坡冷泉碳酸盐岩的形成年代与古浅层天然气水合物藏的破坏. 海峡两岸边缘海地质与资源环境效应学术研讨会摘要集, 2007: 140.

性,相关系数 r^2 为 0.58,认为这是由于该层中碳酸盐是甲烷厌氧氧化作用形成的高镁方解石与远洋沉积物中的碎屑及生物成因碳酸盐混合的结果^[23];Eel 河北部板状(slab)碳酸盐岩的碳氧同位素具有非常好的正相关关系,结合岩石学特点,认为这是与其形成在沉积物深部甲烷生成带有关^[22]。因此,碳氧同位素具有相关性反映了一定的环境信息。本文研究的烟囱状碳酸盐岩其碳、氧同位素的相关性发生在最外层,距离流体通道较远,受沉积环境的影响最大,沉积物中原有的碎屑和生物成因碳酸盐会与甲烷厌氧氧化作用生成的碳酸盐一起沉淀,这种混合作用造成 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的强烈负相关,同时形成一个微尺度“地球化学障”,阻止渗漏流体向四周扩散。

6 小结

通过对南海北部具有圈层结构的烟囱状冷泉碳酸盐岩的岩石学、矿物学和地球化学特征进行研究,初步得出以下几点认识:(1)烟囱状冷泉碳酸盐岩的内外圈层具有明显不同的岩石学、矿物学和地球化学特征,如内层含有较高的碳酸盐含量和 MgCO_3 含量,微生物结

构的矿物颗粒较大,结晶程度高,外层比内层含有更多的铝、硅等陆源碎屑物质;(2)结合前人的研究结果,认为研究区烟囱状碳酸盐岩内层具有较负的 $\delta^{13}\text{C}$ 和较为富集的 ^{18}O ,1 mm 间隔的取样分析表明,它们的曲线变化与圈层结构对应较好;(3)内外圈层的岩石学、矿物学和地球化学等特征可能表明完美烟囱状冷泉碳酸盐岩是在单一通道中由于渗漏流体的扩散作用形成的;(4)烟囱状碳酸盐岩最外层是海水影响的强烈区域。

烟囱状是冷泉渗漏系统中一种普遍存在的碳酸盐岩形貌特征,它可能是联系冷泉和热泉的纽带,利用其精细剖面及年代框架重建其形成过程中的甲烷流体渗漏过程非常必要,本文仅就此作了粗浅尝试,以此抛砖引玉。

致谢:感谢浙江大学吕光烈教授、浙江工业大学郑遗凡教授、浙江地质矿产研究所郑存江研究员、张秋芳高级工程师、董利明工程师和国家海洋局第二海洋研究所于晓果研究员在分析测试方面提供的帮助!感谢 2006 年环境航次“大洋一号”船全体人员为样品的获取所付出的艰辛劳动!

参考文献:

- [1] Campell K A. Hydrocarbon seep and hydrothermal vent paleoenvironments and paleontology: past developments and future research directions[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2006, 232: 362—407.
- [2] Mazzini A, Svensen H, Hovland M, et al. Comparison and implications from strikingly different authigenic carbonates in a Nyegga complex pockmark, G11, Norwegian Sea[J]. *Marine Geology*, 2006, 231: 89—102.
- [3] Teichert B M A, Eosenhauer A, Bohrmann G, et al. U/Th systematics and ages of authigenic carbonates from hydrate ridge, Cascadia margin: records of fluid flow variations[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(20): 3845—3857.
- [4] Bayon G, Henderson G M, Bohn M. U—Th stratigraphy of a cold seep carbonate crust[J]. *Chemical Geology*, 2009, 260(1—2): 47—56.
- [5] Canet C, Prol-Ledesma R M, Escobar-Briones E, et al. Mineralogical and geochemical characterization of hydrocarbon seep sediments from the Gulf of Mexico[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2006, 23: 605—619.
- [6] 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.
- [7] Diaz-Del-Ria V, Somoza L, Martinez-Friaz 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: 177—200.
- [8] Takeuchi R, Matsumoto R, Ogiwara S, et al. Methane-induced dolomite “chimneys” on the Kuroshima Knoll, Ryukyu Islands, Japan[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2007, 95: 16—28.
- [9] Chevalier N, Bouloubassi I, Birgel D, et al. Authigenic carbonates at cold seeps in the Marmara Sea (Turkey): A lipid biomarker and stable carbon and oxygen isotope investigation[J]. *Marine Geology*, 2011, 288: 112—121.
- [10] Paull C K, Ussler III W. Re-evaluating the significance of seafloor accumulations of methane-derived carbonates: seepage or erosion indicators? [G]//Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2008), Vancouver, British Columbia, Canada. 2008.
- [11] Feng D, Roberts H H, Di P F, et al. Characteristics of hydrocarbon seep-related rocks from the deep Gulf of Mexico[J]. *Gulf Coast Association of Geological Societies Transactions*, 2009, 59: 271—275.
- [12] Barrie V, Cook J S, Conway K W. Cold seeps and benthic habitat on the Pacific margin of Canada[J]. *Continental Shelf Research*, 2011, 31: S85—S92.
- [13] León R, Somoza L, Medialdea T, et al. Sea-floor features related to hydrocarbon seeps in deepwater carbonate-mud mounds of the Gulf of Cadiz:

- from mud flows to carbonate precipitates[J]. *Geo-Marine Letters*, 2007, 27: 237—247.
- [14] 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[J]. *科学通报*, 2006, 21(9): 1065—1072.
- [15] 杨克红, 初凤友, 赵建如, 等. 南海北部冷泉碳酸盐岩层状结构及其地质意义[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2008, 8(05): 11—16.
- [16] 陆红峰, 陆红锋, 陈芳, 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[J]. *地质论评*, 2006, 52(3): 352—357.
- [17] Han X Q, Suess E, Huang Y Y, et al. Jiulong methane reef: microbial mediation of seep carbonates in the South China Sea[J]. *Marine Geology*, 2008, 249: 243—256.
- [18] O'Neil J R, Clayton R N, Mayeda T K. Oxygen isotope fraction in divalent metal carbonates[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1969, 51(12): 5547—5558.
- [19] 周根陶, 郑永飞. 碳酸钙—水体系氧同位素分馏系数的低温实验研究[J]. *地学前缘*, 2000, 7(2): 321—338.
- [20] Coplen T B, Knedall C, Hopple J. Comparison of stable isotope reference samples[J]. *Nature*, 1983, 302: 236—238.
- [21] Luff R, Wallmann K, Aloisi G. Numerical modeling of carbonate crust formation at cold vent sites: significance for fluid and methane budgets and chemosynthetic biological communities[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, 221: 337—353.
- [22] 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: 329—345.
- [23] Bahr A, Pape T, Bohrmann G, et al. Authigenic carbonate precipitates from the NE Black Sea: a mineralogical, geochemical, and lipid biomarker study[J]. *International Journal of Earth Sciences: Geologische Rundschau*, 2009, 98(3): 677—695.

Sedimentary environment of the cold-seep carbonate chimneys, north of the South China Sea

YANG Kehong^{1,2}, CHU Fengyou^{1,2}, ZHAO Jianru^{1,2}, HAN Xiqu^{1,2}, YE Liming^{1,2}, ZHANG Weiyan^{1,2}

(1. Key Laboratory of Submarine Geosciences of State Oceanic Administration, Hangzhou 310012, China; 2. Second Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, Hangzhou 310012, China)

Abstract: Some cold-seep carbonate chimneys collected from the north continental slope of the South China Sea were studied for petrology, mineralogy and geochemistry. The cross cut samples clearly showed distinctive layers. In the inner layer, the carbonate content was higher, and contained higher MgCO_3 and bigger minerals, and the minerals crystallized better. While the outer layer contained higher detritus such as Al and Si. The isotopes compositions of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ were different between the inner and outer layers. For the two studied samples, in the inner layer, $\delta^{13}\text{C}$ is -40.80×10^{-3} and -31.27×10^{-3} , and $\delta^{18}\text{O}$ is 2.67×10^{-3} and 2.00×10^{-3} , individually, and in the outer layer, $\delta^{13}\text{C}$ is -31.26×10^{-3} and -30.99×10^{-3} , and $\delta^{18}\text{O}$ is 0.48×10^{-3} and 1.85×10^{-3} , individually. Integrating the former researches near this area, the pattern that $\delta^{13}\text{C}$ was increasing and $\delta^{18}\text{O}$ was decreasing from the inner layer to the outer layer. The $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ curves using 1mm interval samples range from -27.50×10^{-3} to -32.05×10^{-3} and 0.78×10^{-3} to 2.34×10^{-3} from the outer layer to the inner layer individually, which showed the layer structure well. In the outer 6 mm, the $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ had a strongly negative correlation, which correlation coefficient r^2 was 0.996 7. According to the above results, the characteristic of CH_4 fluid, its diffusing model and its influences on the sedimentary environment were discussed. The carbonate chimneys studied in this paper were supposed to form in a single channel, but which layer was older needs more dating researches. The outer 6 mm was influenced strongly by the seawater. The results can be used to recover the methane seep system of the northern continental slope of the South China Sea and can also give some relationships between cold seeps and hydrothermal seeps.

Key words: carbonate chimneys; circle layer structure; cold seep; north of the South China Sea