墨西哥湾 Alaminos Canyon 冷泉碳酸盐岩地质地球化学特征

冯东, 陈多福, 漆亮, Harry H. Roberts

中国科学院边缘海地质重点实验室, 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640;

中国科学院研究生院, 北京 100049;

中国科学院地球化学研究所, 贵阳 550002;

Coastal Studies Institute, Louisiana State University, Baton Rouge, LA 70803, USA

E-mail: fd@gig.ac.cn

2007-09-23 收稿, 2008-01-15 接受

中国科学院边缘海地质重点实验室(批准号: MSGL07-21)、国家自然科学基金杰出青年基金(批准号: 40725011)和中国科学院“百人计划”资助项目

摘要 墨西哥湾北部大陆坡下部深水区 Alaminos Canyon 冷泉碳酸盐岩结壳含有以双壳类和孔虫为主的生物碎片, 孔洞发育且常被针状文石充填. XRD 分析显示结壳主要由文石组成 (达 98%). 结壳中发育团粒、凝块和葡萄状文石等与渗漏系统微生物活动有关的沉积结构. 结壳中生物碎屑的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -4.9‰ ~ -0.6‰ , 碳源主要来自海水. 泥晶和亮晶文石的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -31.3‰ ~ -23.4‰ , 碳源主要来自生物降解的石油. 对冷泉碳酸盐岩中生物壳体的 ^{14}C 测定表明冷泉活动至少持续了约 10 ka. 碳酸盐岩结壳的酸可溶部分稀土元素总量很低 ($0.75\sim 12.73\text{ }\mu\text{g/g}$), 稀土元素岩背标准化配分模式具有明显的 Ce 负异常, 表明结壳形成于氧化环境.

关键词

冷泉碳酸盐岩

碳氧同位素

稀土元素

^{14}C 年龄

氧化还原条件

墨西哥湾

Alaminos Canyon

现代海底热液和冷泉的发现, 是近 30 a 来全球海洋地质调查所取得的最重要的科学成就之一. 冷泉更是由于其与天然气水合物、全球环境变化以及生命起源等重大科学问题有关而成为国际科学前沿热点之一. 来自海底盆地之下的流体以喷溢或渗流的形式进入海底附近时, 产生一系列的物理、化学及生物作用 [1]. 通常冷泉流体主要是溶解和游离态的甲烷, 但也不乏石油等高分子烃类化合物 [2,3].

冷泉碳酸盐岩是天然气渗漏活动的产物, 广泛分布于全球海洋环境中 [4-7], 是甲烷等碳烃化合物由深部向上渗漏过程中, 在海底附近经甲烷氧化古细菌和硫酸盐还原细菌共同新陈代谢, 增加环境的碱度而沉淀形成 [8-10].

冷泉碳酸盐岩是冷泉渗漏活动的重要标志之一, 也是海底浅埋藏渗漏型天然气水合物产出的理想场所 [11]. 对冷泉碳酸盐岩的研究可以为评价地质历史时期水合物扮演的角色提供线索 [12-14]. 不仅如此, 冷

泉碳酸盐岩作为天然气渗漏的产物, 很好的记录了冷泉渗漏活动的演化. 因此, 全面研究冷泉碳酸盐岩的物质组成、结构、构造及其地球化学特征, 可为阐明冷泉碳酸盐岩的形成环境及分布规律等提供依据.

墨西哥湾是世界上最早发现冷泉碳酸盐岩和研究程度最高的地区之一. Brooks 等人 [15] 1990 年使用 Alvin 号深潜证实了冷泉渗漏在整个墨西哥湾北部大陆坡都有发育. 由于对深水区 (水深 > 1000 m) 实地观察和样品采集均存在一定的困难, 在以往的调查和研究中少有墨西哥湾陆坡深水区的冷泉碳酸盐岩的研究报导. 与陆坡上部发育的冷泉渗漏 (如 Bush Hill 等) 相似, Alaminos Canyon (水深 2200 m), 冷泉渗漏区发育有大量管状蠕虫, 双壳类等冷泉生物, 冷泉碳酸盐岩在局部非常发育, 且成为这些冷泉生物的寄居场所 [3].

本文以墨西哥湾深水区 Alaminos Canyon 油气渗漏区发育的冷泉碳酸盐岩为研究对象, 在微观尺度

上探讨冷泉沉积不同组分的同位素和微量元素及稀土元素特征,为研究其他区域现代冷泉碳酸盐岩和古代冷泉碳酸盐岩提供借鉴。

1 地质概况与样品采集

墨西哥湾是一个油气大量聚集的盆地,在晚三叠世-中侏罗世时期,盆地在断裂作用下发生张裂,沉积形成了巨厚的膏盐层,盐层变形和活动断层为流体从盆地深部的油气系统向海底渗漏运移提供了有效通道 [16~18]。本文所研究的冷泉碳酸盐岩是DSV *Alvin*深潜器于1990年2209航次在墨西哥湾大陆坡 Alaminos Canyon 区内的一个活动冷泉采集,采集点的经纬度坐标为26°21'N, 94°31'W(图1)。冷泉发育于水深2200 m的大陆坡下部,样品采集区发育有大量的冷泉生物群落,主要有管状蠕虫、贻贝等,及呈分散状分布的蛤和少量微生物席等。采集到的冷泉碳酸盐岩呈成岩或半成岩状,以结壳的形式产出,颜色多为灰白色或灰黄色,结壳形状各异,大小不一(图2(a), (b))。

2 分析方法

冷泉碳酸盐岩结壳采集后用清水冲洗,自然风干,选取固体样品制成光薄片,在LEICA-DMR研究级光学显微镜下观察,显微镜图像用高清晰数码相机LEICA DC500拍摄。冷泉碳酸盐岩的微结构在中国科学院广州地球化学研究所用Quanta 400扫描电子显微镜(SEM)及在中南大学用Sirion200场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)完成,工作电压为10~20 kV、工作距离5~9 mm,观测碳酸盐岩破裂的新鲜断面获得。

碳酸盐岩结壳的物相分析(XRD)在美国史蒂文

斯理工学院完成。样品先用蒸馏水冲洗,风干,用玛瑙研磨磨到200目以下,在Rigaku DXR 3000上进行。工作参数为Cu靶K α 射线,石墨单色器,测试电压为40 kV,电流为40 mA,扫描角度为5°~65°(2 θ),步进扫描,步宽0.02°。发散狭缝:0.5°,接受狭缝:0.15 mm,防散射狭缝:0.5°。

碳酸盐岩碳氧稳定同位素分析采用磷酸法,在中国科学院同位素年代学和地球化学重点实验室由GV IsoPrime®型稳定同位素质谱仪测定。所有结果均相对于PDB标准,分析精度¹³C优于±0.05‰, ¹⁸O优于±0.08‰。

泥晶和亮晶文石及碳酸盐岩中保存的生物壳体的¹⁴C年龄使用北京大学EN串行加速器质谱计(AMS)测定。为了防止样品污染,选取新鲜的样品破碎后,泥晶和亮晶样品在双目镜下去掉其中的生物碎片,而生物壳体样品在双目镜下去掉其中的泥晶和亮晶沉积物。在超声波水浴器中清洗10 min,然后在真空冷冻干燥器中干燥24 h,在真空状态下与磷酸反应释放CO₂,CO₂经纯化后转化为石墨进行测定。¹⁴C测定精度控制在1%~2%。

稀土和微量元素在香港大学VG Plasma-Quad Excell ICP-MS上测定,分析过程中的各项参数见Qi等人 [20]。实验所用的标准溶液为AccuStandard Inc. (USA)等离子-多元素标准溶液。100 ng/mL的单标准溶液:Ba和Pr用于扣除测定过程中BaO⁺和PrO⁺对Eu和Gd的干扰。样品处理过程如下:称0.5 g样品放入50 mL离心管中,加入5%的HNO₃共50 mL,加入Rh内标溶液(2500 ng),放置2~3 h,待反应停止后,

图1 研究区域位置分布图(据Aharon等人 [19]修改)

(a)图为(b)图中的浅色长方形区详细海底地形,黑点为 *Alvin* 深潜器1990年2209航次采集冷泉碳酸盐岩的位置

图 2 冷泉碳酸盐岩结壳的形貌特征

(a)~(c)是本文所研究的冷泉碳酸盐岩结壳样品。结壳中含有保存较好的双壳类生物壳体((a)中的黑色箭头和(b)中的白色及黑色箭头),指示了其原地生长和保存的特征。弯曲状的 Serpulid 管状蠕虫(serpulid worm tubes, (a)中的白色箭头)附着在结壳的表面。结壳发育有较多的孔洞,多数孔洞为毫米级,但也保留了厘米尺度大小呈烟囱状的渗滤通道; (c) 冷泉碳酸盐岩结壳样品的抛光面,由浅色和深色两部分组成,深色部分主要以泥晶文石为主,生物碎屑较多,而浅色部分则是生物碎屑较少,以亮晶文石为主; (d) 显示(c)中的深色部分的显微镜放大图片,生物碎片主要为双壳类和有孔虫,孔洞发育,常被针状文石充填,生物碎片之间可见团粒((d)图左侧中部)。 (d) 图左发育有葡萄状文石,单偏光下角

在离心机上离心,分取部分溶液稀释 5 倍,以Rh(铑)作内标在ICP-MS上测定。对于碳酸盐岩矿物(5% HNO₃可溶相)稀土元素测定的可靠性见Chen等人^[11]。测定碳酸盐国际标样CAL-S用于测定过程中的质量控制。标样的分析结果相对误差小于 10%,仪器测定平均相对标准偏差优于 5%。

3 结果

3.1 岩石学和矿物组成

冷泉碳酸盐岩结壳没有明显的层理,主要由生物壳碎屑和碳酸盐岩胶结物组成(图 2)。由于结壳中生物碎屑含量的差异,外观上往往呈现为浅色和深色区域(图 2(c))。结壳中发育大小各异、疏密不等的孔洞,部分孔洞直径可达厘米尺度(图 2(b)),这些孔洞可能是冷泉渗漏的通道。冷泉碳酸盐岩结壳中无生物碎屑的泥微晶部分的 X 射线衍射分析结果显示,结壳的矿物成分几乎全部为文石(达 98%),仅有少量方解石(图 3),在显微镜下观察主要为泥微晶、亮晶

和纤维状或针状晶体(图 4)。纤维状或针状文石沉积物往往在开放的孔隙中发育,如在先前存在的孔洞、或者生物碎片的孔洞中沉积,通常结晶较好的自形文石充填在孔洞中(图 2(d), 图 4(h))。

结壳中保存的生物碎片以双壳类和有孔虫为主

图 3 冷泉碳酸盐岩结壳的 X 射线衍射图

图4 碳酸盐岩壳中保存的微晶凝块、团粒和葡萄状文石

(a) 团粒多为圆形或椭圆形, 由泥晶文石组成, 团粒之间为充填的亮晶文石, 单偏光; (b) 为(a)的荧光图片, 显示团粒具有强烈的荧光; (c) 冷泉碳酸盐岩中保存的团粒和凝块, 凝块由边界模糊的团粒连结而成, 单偏光; (d) 边界模糊的凝块状结构, 正交偏光; (e) 团粒之间呈纤维状或针状文石晶体; (f) 葡萄状文石的显微镜图片, 显示有多期次的晶体生长, 黑色同心条带平行生长方向; (g) 葡萄状文石的SEM图像, 组成葡萄状文石的文石晶体长达 500 μm . (h) 孔洞充填的针状文石晶体的SEM图片, 显示了在开放空间中的快速生长特征

(图 2). 部分双壳类保存较好(图 2(a)), 表明其为原地生长. 生物碎片在局部非常发育(图 2(c), (d)). 结壳的泥晶部分中凝块和团粒发育(图 2(d)左侧中部; 图 4), 团粒由泥晶文石所组成, 团粒之间由亮晶文石胶结(图 4(a) (c)), 或由纤维状或针状文石呈放射状的集合体胶结(图 4(e)). 团粒的直径通常 $<200\ \mu\text{m}$, 多为圆形或椭圆形, 显示有强烈的荧光, 团粒间的亮晶文石无明显的荧光(图 4(b)). 有的团粒边界清晰(图 4(a), (e)), 而部分团粒边界模糊, 数个边界模糊的团粒连在一起最终形成凝块状构造(图 4(c)).

冷泉碳酸盐岩结壳中葡萄状文石非常发育(图 2(d)左下角; 图 4(f), (g), (h)). 葡萄状文石往往在开放的孔洞中发育, 且显示有多期次的生长过程, 平行矿物生长方向可见黑色同心条带(图 4(f)), 黑色同心条带还显示有强烈的荧光. 组成葡萄结构的放射状文石集合体有时显示了快速生长形成的等角生长三连点(图 4(f)), 晶体最长可达 $500\ \mu\text{m}$ (图 4(g)). 组成葡萄状文石的晶体往往呈针状(图 4(h)). 此外, 结壳中有针状或板状晶体密集呈球状集合体产出(图 5), 单个晶体呈板片状, 针状等, 晶体很小, 其直径或厚度小于 $1\ \mu\text{m}$ (图 5(b)), 能谱分析表明主要是 Ca 和 S 元素组成,

图 5 碳酸盐岩结壳中保存的石膏晶体的 SEM 图像

(a) 针状或板状石膏晶体呈球状集合体密集发育; (b) 为(a)的局部放大, 图片显示单个晶体呈板片状, 针状等, 其直径或厚度小于 $1\ \mu\text{m}$

推测应该是石膏晶体.

3.2 同位素地球化学

碳酸盐岩结壳中泥晶和亮晶文石的碳和氧稳定同位素变化范围较小, $\delta^{13}\text{C}$ 为 -31.3‰ ~ -23.4‰ , $\delta^{18}\text{O}$ 为 2.8‰ ~ 5.5‰ , 双壳类壳体的 $\delta^{13}\text{C}$ 为 -4.9‰ ~ -4.6‰ , $\delta^{18}\text{O}$ 为 4.3‰ ~ 4.4‰ ; Serpulid 管状蠕虫的 $\delta^{13}\text{C}$ 为 -1.9‰ ~ -0.6‰ , $\delta^{18}\text{O}$ 为 3.3‰ ~ 3.4‰ (表 1; 图 6). 测定泥晶文石和亮晶文石的 ^{14}C 年龄分别为 22.5 和 21.9 ka, 生物壳体给出的年龄为 10.6 到 11.6 ka, 一个 serpulid 管状蠕虫由于样品量太少, 测定的结果误差较大(表 1).

表 1 碳酸盐岩结壳碳、氧同位素测试结果

样品编号	测试对象	$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$	^{14}C 年龄/a
AC-D-1	泥晶文石	-26.91	22528±87
AC-D-2	亮晶文石	-25.01	21855±87
AC-D-3	Serpulid 管状蠕虫	-1.25	6677±469
AC-D-4	双壳类	-4.75	11103±42
AC-D-5	双壳类	-4.75	10580±69
AC-D-6	双壳类	-4.75	11636±42
样品编号	测试对象	$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}/\text{‰}$
AC-1	泥晶文石	-27.14	3.24
AC-2	泥晶文石	-26.17	2.81
AC-3	亮晶文石	-24.81	3.16
AC-4	亮晶文石	-27.27	4.55
AC-5	亮晶文石	-27.67	3.89
AC-6	亮晶文石	-24.07	3.92
AC-7	亮晶文石	-26.55	4.41
AC-8	泥晶文石	-25.20	5.54
AC-9	泥晶文石	-23.42	4.68
AC-10	亮晶文石	-31.31	4.01
AC-11	亮晶文石	-30.40	4.08
AC-12	亮晶文石	-30.15	4.26
AC-13	双壳类	-4.60	4.26
AC-14	双壳类	-4.94	4.45
AC-15	Serpulid 管状蠕虫	-1.94	3.39
AC-16	Serpulid 管状蠕虫	-0.56	3.26

3.3 稀土和微量元素地球化学

冷泉碳酸盐岩的泥晶、亮晶文石及双壳类生物壳的稀土和微量元素地球化学测定结果见表 2. 泥晶文石 5% HNO_3 可溶相(碳酸盐矿物)稀土元素总量为 $12.7\ \mu\text{g/g}$, 亮晶文石为 $2.2\ \mu\text{g/g}$, 双壳生物碎屑为 $0.8\ \mu\text{g/g}$ (表 2), 它们的澳大利亚后太古代页岩标准化稀土元素配分模式相似, 均具有明显的 Ce 负异常(图 7).

冷泉沉积中 Sr 的含量差异很大, 在双壳中的含量为 $55.9\ \mu\text{g/g}$, 在泥晶文石中为 $8612\ \mu\text{g/g}$, 在亮晶

图6 冷泉碳酸盐岩结壳碳、氧稳定同位素组成

图7 冷泉碳酸盐岩结壳可溶部分澳大利亚后太古代页岩稀土元素标准化配分模式图

AC-mi 为泥晶文石; AC-ar 为亮晶文石; AC-bi 为双壳类壳体

文石中为 1947 $\mu\text{g/g}$. Ba 的含量在不同碳酸盐岩相中的变化不大, 泥晶文石中为 27.4 $\mu\text{g/g}$, 亮晶文石中为 37.8 $\mu\text{g/g}$, 双壳生物碎屑为 10.6 $\mu\text{g/g}$. 而其他元素,

如 V, Mo, U 和 Cd 等的含量变化较大(表 2).

4 讨论

4.1 冷泉碳酸盐岩中碳的来源

冷泉碳酸盐岩的碳稳定同位素常被用来指示其碳的来源 [3,22]. 墨西哥湾孔隙流体可能的碳源包括有: (1) 甲烷气体($\delta^{13}\text{C}=-120\text{‰} \sim -30\text{‰}$) [23,24], (2) 原油等重烃类组分($\delta^{13}\text{C}=-35\text{‰} \sim -25\text{‰}$) [3], (3) 沉积有机质($\delta^{13}\text{C}$ 约为 -25‰), (4) 海水($\delta^{13}\text{C}$ 约为 $0\pm 3\text{‰}$) [25]. 本文分析的碳酸盐岩结壳中双壳类和 Serpulid 管状蠕虫生物体的 $\delta^{13}\text{C}$ 为 $-4.9\text{‰} \sim -0.6\text{‰}$, 显示了海水源为主, 并有少量渗漏的冷泉流体混入的特征. 冷泉碳酸盐岩中泥微晶部分的 $\delta^{13}\text{C}$ 为 $-31.3\text{‰} \sim -23.4\text{‰}$, 绝大部分值大于 -30‰ (图 6), 具中等亏损 ^{13}C 的特征. 手标本上常见有生物降解的石油 [3], 因此, 冷泉碳酸盐岩的碳主要来源于生物降解的石油, 石油由深部油气藏通过断裂等通道渗漏到海底. 渗漏的石油经微生物氧化而沉淀的冷泉碳酸盐岩在古代地层中也有记录, Peckmann 等人 [2] 报道了德国 Harz 山早石炭纪冷泉碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 最负为 -32‰ , 并伴有沥青, 认为碳来源于通过断裂向上渗漏的石油.

4.2 碳酸盐岩结壳的矿物组成和沉积环境

与许多海底冷泉发育区相似 [26~28], Alaminos Canyon 冷泉碳酸盐岩的矿物组成几乎全由文石组成, 含量达 98% (图 3). 已有的研究表明文石更容易在相对氧化的海底或海底附近形成 [26,28,29]. 这是因为在海底沉积物水体界面附近, 过高的硫酸盐(SO_4^{2-})含量抑制了高镁方解石和白云石的形成, 而趋向于沉积文石 [4,30].

冷泉沉积中不同组成部分 Sr 的含量差异很大(表 2). 冷泉碳酸盐岩中 Sr 的含量与其矿物组成有关, 通

表2 碳酸盐岩结壳稀土元素和微量元素地球化学测试结果 (单位: $\mu\text{g/g}$)^{a)}

编号	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	REE	Ce/Ce*
AC-mi	3.41	3.63	0.71	3.07	0.57	0.12	0.38	0.07	0.34	0.06	0.18	0.03	0.15	0.02	12.72	0.51
AC-ar	0.59	0.54	0.12	0.50	0.10	0.02	0.10	0.02	0.10	0.02	0.05	0.01	0.04	0.01	2.23	0.45
AC-bi	0.27	0.12	0.04	0.18	0.03	0.01	0.03	<0.01	0.03	0.01	0.02	<0.01	0.01	<0.01	0.75	0.22
	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Mo	Ag	Cd	Ba	Th	U
AC-mi	1.89	7.70	4.69	2.20	8.97	2.42	5.48	1.18	3.42	8612	0.55	0.11	0.09	27.39	0.24	6.20
AC-ar	0.10	9.87	0.12	0.02	0.14	0.03	0.02	0.31	1.90	1947	0.15	0.71	0.03	37.81	<0.01	52.20
AC-bi	0.08	2.52	0.08	0.23	0.25	0.11	0.03	1.68	0.79	55.91	0.15	0.91	0.03	10.61	<0.01	3.45

a) Ce/Ce*表示 $3\text{Ce}_\text{N}/(2\text{La}_\text{N}+\text{Nd}_\text{N})$, N 为对澳大利亚后太古代页岩标准化 [21], mi 为泥晶文石; ar 为亮晶文石; bi 为双壳类

常Sr在文石中的含量明显高于其在方解石中的含量^[2]。本研究中,由于冷泉碳酸盐岩矿物组成几乎全部为文石,因此,可以排除矿物组成对Sr含量的影响。泥晶文石中较高含量的Sr反应了文石中高Sr的特征,微晶由于是泥晶部分重结晶的产物,它继承了泥晶文石高Sr的特征,同时在重结晶过程中由于碳酸盐岩中含有的黏土矿物阻碍了Sr的排除,导致孔隙水中Sr的含量明显的降低,这种低Sr含量的特征最后记录在微晶文石中。而双壳类生活在海底的水体中,其中较低的Sr含量反应了海水源的特征。

双壳类生物壳体的稀土元素页岩标准化配分模式显示有明显的Ce负异常($Ce/Ce^*=0.22$),指示了海底的氧化条件。泥晶和亮晶文石稀土元素页岩标准化配分模式也均显示了明显的Ce负异常(泥晶和亮晶文石的 Ce/Ce^* 分别为0.51和0.45)(表2和图7),指示了冷泉碳酸盐岩中的泥晶和亮晶文石形成于氧化环境。

冷泉碳酸盐岩在有氧环境中形成似乎与甲烷有氧氧化生成 CO_2 溶解碳酸盐岩相矛盾^[16]。但氧化环境中沉淀碳酸盐岩可能与冷泉渗漏速率变化有关。对冷泉系统的原位观测表明冷泉渗漏在空间上和时间上都是复杂多变的^[31]。冷泉碳酸盐岩在氧化环境沉积可能也与冷泉系统这种复杂多变的特性有关。渗漏早期,环境中有氧,进行有氧氧化,生成的 CO_2 溶解原有的碳酸盐岩。当渗漏继续进行,环境中的氧气逐渐被消耗殆尽,便进行甲烷的缺氧氧化,生成的 HCO_3^- 增加环境的碱度而沉淀冷泉碳酸盐岩。这时有两种可能使冷泉碳酸盐岩在氧化环境中沉积,首先如果渗漏速率逐渐降低,那么海底表层沉积物中的有氧带在纵向剖面上会向下移动,原来的部分缺氧带就不再缺氧,先前在缺氧带形成的 HCO_3^- 便会在有氧带沉积碳酸盐岩;另一种可能是如果渗漏速率间歇性的变化,高渗漏强度时便会把缺氧带生成的 HCO_3^- 带到有氧带而沉积碳酸盐岩。

4.3 特殊的沉积结构

自生的泥(微)晶碳酸盐岩矿物是冷泉碳酸盐岩中主要的矿物相,其中常发育特殊的沉积结构,如凝块、团粒和葡萄状文石等。冷泉碳酸盐岩中保存的特殊的沉积结构对其成因有很好的指示作用^[32-34]。冷泉碳酸盐岩中发育的团粒在以前的文献中也有报道^[3,28]。一般认为冷泉碳酸盐岩中发育有两种类型的团粒:一种是天然气渗漏区域无脊椎动物的排泄物,该

种团粒在古代和现代冷泉沉积物中都有发育;另外一种类型的团粒发育在现代冷泉沉积物中,很可能是沉积形成的,由泥微晶文石组成,外形通常呈球形,并具有同中心的环带状结构^[34]。本文研究的冷泉碳酸盐岩结壳中发育的团粒呈圆形或椭圆形,单个团粒直径可达200 μm ,显示较强的荧光(图4)。较强的荧光通常与高含量的有机质有关,是生物或者生物活动形成的产物。而这些直径通常在200 μm 左右的团粒对动物排泄物来说太大了。因此,这些团粒很可能是渗漏系统微生物活动引起的化学环境的微小变化形成的。不仅如此,团粒过渡为凝块对此也有很好的反映,表明两者均与微生物活动有关(图4(c))。

尽管消耗甲烷的微生物活动不是形成葡萄状文石的必要条件^[35],但在许多冷泉沉积中都发育葡萄状文石^[2,3,28,36],并且与冷泉渗漏系统微生物的活动密切相关^[36,37]。Alaminos Canyon冷泉碳酸盐岩中发育的葡萄状文石可能是在微生物直接参与或由微生物诱导下形成的。这样的判断同时也被葡萄状文石的碳稳定同位素数据所支持,葡萄状文石在所有样品中具有最负的碳稳定同位素值($\delta^{13}C$ 达-31.3‰)。

4.4 碳酸盐岩结壳的形成年龄

确定冷泉碳酸盐岩形成的年代往往比较困难,因为这种特殊环境的烃类流体排溢现象,往往存在活动间断周期,在漫长的地质时期,流体的排溢出现“形成-活跃-枯竭-再活化”的循环周期,并受到多种因素的影响,如烃源的枯竭、构造运动的变化、旧的渗漏通道闭合和新的渗漏通道的形成,及碳酸盐岩的沉淀或水合物的形成导致排溢通道的堵塞等^[19]。

由于在冷泉系统渗漏开始活动时,冷泉口附近便会出现包括底栖壳体生物在内的化学自养生物群,一旦冷泉渗漏停止,这些以化能为基础的生物群将死亡。因此这些壳体便记录了冷泉活动的历史^[19]。通过对冷泉碳酸盐岩中保存的与渗漏有关的生物壳体(如双壳类等)的 ^{14}C 测定可以获得冷泉碳酸盐岩形成的确切年代^[19]。由于很难确定冷泉碳酸盐岩中来自渗漏的碳氢化合物的碳和海水的碳混合的比例,冷泉碳酸盐岩的 ^{14}C 年龄不能代表其形成的真实年龄^[4]。因此,对泥晶和亮晶文石测定的 ^{14}C 给出泥晶文石的年龄为22.5 ka ($\delta^{13}C$ 为-26.91‰),亮晶文石的年龄为21.86 ka ($\delta^{13}C$ 为-25.01‰),不是冷泉碳酸盐岩形成的真实年龄,只是形成冷泉碳酸盐岩的碳(渗漏的冷泉流体)的最小年龄^[4]。本文对冷泉碳酸盐岩中

保存的生物壳体($\delta^{13}\text{C}$ 为 -4.75‰) ^{14}C 年龄测定结果为10.6~11.6 ka, 代表了冷泉渗漏发生的年代, 即冷泉碳酸盐岩沉积的真实年龄。由此判断墨西哥湾北部大陆坡下部Alaminos Canyon冷泉渗漏活动至少已持续了约10 ka。

5 结论

墨西哥湾北部下陆坡深水区 Alaminos Canyon 是正在活动的油气渗漏区, 通过对该区域发育的冷泉碳酸盐岩的研究, 获得以下认识:

( ) 冷泉碳酸盐岩由双壳类和孔虫为主生物碎屑和泥微晶碳酸盐岩组成, 孔洞异常发育, 且往往被针状文石晶体充填。冷泉碳酸盐岩的矿物组成以

文石为主(达98%)。冷泉碳酸盐岩中发育有凝块、团粒和葡萄状文石等与渗漏系统中微生物新陈代谢活动有关的沉积结构。

( ) 冷泉碳酸盐岩结壳中泥晶和亮晶文石中等亏损 ^{13}C ($\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-31.3\text{‰} \sim -23.4\text{‰}$), 结壳中往往可见生物降解石油, 指示了冷泉碳酸盐岩中的碳来源于生物降解石油。对冷泉碳酸盐岩中保存的生物壳体的 ^{14}C 测定表明墨西哥湾北部下陆坡深水区 Alaminos Canyon 的冷泉碳酸盐岩在过去约10.6~11.6 ka 间形成。

( ) 碳酸盐岩结壳的酸可溶部分稀土元素页岩标准化配分模式显示明显的 Ce 负异常, 表明 Alaminos Canyon 碳酸盐岩很可能在氧化环境中形成。

致谢 三位审稿专家提出了中肯意见和修改建议, 冷泉碳酸盐岩样品是在美国 Minerals Management Service 的资助下获得的, 美国史蒂文斯理工学院 Xuanfeng Xu 博士帮助进行 XRD 实验和定量分析, 中国科学院广州地球化学研究所沈承德研究员帮助完成 ^{14}C 测年, 中南大学徐国富教授帮助 SEM 观察。在此一并深表谢意。

参考文献

- 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. 沉积学报, 2002, 20(1): 34—40
- 2 Peckmann J, Gischler E, Oschmann W, et al. An early Carboniferous seep community and hydrocarbon-derived carbonates from the Harz Mountains, Germany. *Geology*, 2001, 29(3): 271—274[doi]
- 3 Roberts H H, Aharon P. Hydrocarbon-derived carbonate buildups of the northern Gulf of Mexico continental slope: A review of submersible investigations. *Geo-Mar Lett*, 1994, 14: 135—148[doi]
- 4 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[doi]
- 5 Campbell K A. Hydrocarbon seep and hydrothermal vent paleoenvironments and paleontology: Past developments and future research directions. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 2006, 232(2-4): 362—407[doi]
- 6 Campbell K A, Farmer J D, Des Marais D. Ancient hydrocarbon seeps from the Mesozoic convergent margin of California: Carbonate geochemistry, fluids and paleoenvironments. *Geofluids*, 2002, 2: 63—94[doi]
- 7 Naehr T H, Eichhubl P, Orphan V J, et al. Authigenic carbonate formation at hydrocarbon seeps in continental margin sediments: A comparative study. *Deep-Sea Res II*, 2007, 54: 1268—1291[doi]
- 8 Hinrichs K U, Hayes J M, Sylva S P, et al. Methane-consuming archaeobacteria in marine sediments. *Nature*, 1999, 398: 802—805[doi]
- 9 Boetius A, Ravensschlag K, Schubert C J, et al. A marine consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane. *Nature*, 2000, 407: 623—626[doi]
- 10 Valentine D L, Reeburgh W S. New perspectives on anaerobic methane oxidation. *Environ Microbiol*, 2000, 2: 477—484[doi]
- 11 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 Pet Geol*, 2005, 22(5): 613—621[doi]
- 12 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. *Earth Planet Sci Lett*, 2000, 184: 321—338[doi]
- 13 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(9): 1065—1072
- 14 蒋干清, 史晓颖, 张世红. 甲烷渗漏构造、水合物分解释放与新元古代冰后期盖帽碳酸盐岩. 科学通报, 2006, 51(10): 1121—1138
- 15 Brooks J M, Wiesenburg D A, Roberts H, et al. Salt, seeps and symbiosis in the Gulf of Mexico. *EOS*, 1990, 71: 1772—1773
- 16 Weimer P, Rowan M G, McBride B C, et al. Evaluating the petroleum systems of the Northern Deep Gulf of Mexico through integrated basin analysis: An overview. *AAPG Bull*, 1998, 82: 865—877

- 17 Milkov A V, Sassen R. Estimate of gas hydrate resource, northwestern Gulf of Mexico continental slope. *Mar Geol*, 2001, 179: 71—83[[doi](#)]
- 18 Sassen R, Joye S, Sweet S T, et al. Thermogenic gas hydrates and hydrocarbon gases in complex chemosynthetic communities, Gulf of Mexico continental slope. *Org Geochem*, 1999, 30: 485—497[[doi](#)]
- 19 Aharon P, Schwarcz H P, Roberts H H. Radiometric dating of submarine hydrocarbon seeps in the Gulf of Mexico. *Geol Soc Am Bull* 1997, 109(5): 568—579[[doi](#)]
- 20 Qi L, Zhou M, Malpas J, et al. Determination of rare earth elements and Y in ultramafic rocks by ICP-MS after preconcentration using $\text{Fe}(\text{OH})_3$ and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ coprecipitation. *Geostand Geoanal Res*, 2005, 29: 131—141[[doi](#)]
- 21 McLennan S M. Rare earth elements in sedimentary rocks: Influence of provenance and sedimentary processes. In: Lipin B R, McKay G A, eds. *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements*. *Min Soc Am Rev Mineral*, 1989, 21: 169—200
- 22 Peckmann J, Thiel V. Carbon cycling at ancient methane-seeps. *Chem Geol*, 2004, 205: 443—467[[doi](#)]
- 23 Whiticar M J, Faber E, Schoell M. Biogenic methane formation in marine and freshwater environments: CO_2 reduction vs. acetate fermentation-Isotope evidence. *Geochim Cosmochim Acta*, 1986, 50: 693—709[[doi](#)]
- 24 Sackett W M. Carbon and hydrogen isotope effects during the thermocatalytic production of hydrocarbons in laboratory simulation experiments. *Geochim Cosmochim Acta*, 1978, 42: 571—580[[doi](#)]
- 25 Anderson T F, Arthur M A. Stable Isotopes of oxygen and carbon and their application to sedimentologic and paleoenvironmental problems. In: Arthur M A, Anderson T F, Kaplan I R, et al, eds. *Stable Isotopes in Sedimentary Geology*. *SEPM Short Course*, 1983, 10: 111—151
- 26 Hovland M, Talbot M R, Qvale H, et al. Methane-related carbonate cements in pockmarks of the North Sea. *J Sediment Petrol*, 1987, 57: 881—892
- 27 Savard M M, Beauchamp B, Veizer J. Significance of aragonite cements around Cretaceous marine methane seeps. *J Sediment Res*, 1996, 66: 430—438
- 28 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. In: Paull C K, Matsumoto R, Wallace P J, et al, eds. *Proc Ocean Drilling Program, Sci Res*, 2000, 164: 285—300
- 29 Hackworth M S. Carbonate records of submarine hydrocarbon venting: northern Gulf of Mexico. Doctoral Thesis. Baton Rouge: Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College, 2005
- 30 Greinert J, Bohrmann G, Suess E. Methane-venting and gas hydrate-related carbonates at the Hydrate Ridge: Their classification, distribution and origin. In: Paull C K, Dillon W P, eds. *Natural Gas Hydrates: Occurrence, Distribution, and Detection*. *Geophy Monogr*, 2001, 124: 99—113
- 31 Tryon M D, Brown K M. Fluid and chemical cycling at Bush Hill: Implications for gas and hydrate-rich environments. *Geochem Geophys Geosyst*, 2004, 5, Q12004—12004, doi: 10.1029/2004GC00778
- 32 Chen D F, Feng D, Su Z, et al. Pyrite crystallization in seep carbonates at gas vent and hydrate site. *Mat Sci Eng: C*, 2006, 26: 602—605[[doi](#)]
- 33 Chen D F, Liu Q, Zhang Z, et al. Biogenic fabrics in seep carbonates from an active gas vent site in Green Canyon Block 238, Gulf of Mexico. *Mar Pet Geol*, 2007, 24: 313—320[[doi](#)]
- 34 Peckmann J, Goedert J L. A comprehensive approach to the study of methane-seep deposits from the Lincoln Creek Formation, western Washington State, USA. *Sedimentology*, 2002, 49: 855—873[[doi](#)]
- 35 Peckmann J, Thiel 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[[doi](#)]
- 36 Goedert J L, Peckmann J, Reitner J. Worm tubes in allochthonous cold seep carbonates from Lower Oligocene rocks of western Washington. *J Paleontol*, 2000, 74: 992—999[[doi](#)]
- 37 Roberts H H, Aharon P, Walsh M M. Cold-seep carbonates of the Louisiana continental slope-to-basin floor. In: Rezak R, Lavoie D L, eds. *Carbonate Microfabrics*. Berlin: Springer, 1993. 95—104