

西藏日喀则晚白垩世冷泉碳酸盐岩的发现及其特征

佟宏鹏^{①②}, 陈多福^{①*}

① 中国科学院广州地球化学研究所, 边缘海地质重点实验室, 广州 510640;

② 中国科学院大学, 北京 100049

* 联系人, E-mail: cdf@gig.ac.cn

2012-05-31 收稿, 2012-07-30 接受

国家自然科学基金(41273041)资助

摘要 冷泉广泛发育于大陆边缘海底, 与天然气水合物资源, 甲烷温室气体及极端环境的生物资源等重大问题密切相关, 因此受到越来越多的关注. 目前, 已在全球泥盆纪到第四纪地层中发现了代表古代冷泉活动的自生碳酸盐岩或生物化石, 但鲜有在我国大陆范围内发现确切古冷泉沉积的相关报道. 本文报道了我国大陆境内首个确切的古代冷泉碳酸盐岩沉积——西藏日喀则晚白垩世冷泉碳酸盐岩. 日喀则冷泉碳酸盐岩呈结核状产出于晚白垩世日喀则弧前盆地深水油流沉积地层中, 主要由自生碳酸盐矿物(平均约 56.2%)、石英和长石碎屑矿物(平均约 27.3%)及绿泥石、伊利石和蒙脱石黏土矿物(平均约 16.5%)组成. 碳酸盐岩结核发育有泥微晶凝块、团块和草莓状黄铁矿等现代冷泉碳酸盐岩中常见的沉积组构. 碳酸盐矿物 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -27.7‰ ~ -4.0‰ (V-PDB), 表明冷泉渗漏的热解成因甲烷是日喀则碳酸盐岩结核的主要碳源. 冷泉碳酸盐岩的 Ce/Ce* 值经 La 异常校正后显示无真 Ce 异常, 反映形成于以还原为主的环境. 日喀则碳酸盐岩结核的这些特征是日喀则弧前盆地海底在晚白垩世发育有冷泉甲烷渗漏活动的有力证据.

关键词

冷泉碳酸盐岩
碳同位素
沉积组构
日喀则
晚白垩世

冷泉渗漏活动是大陆边缘海底广泛发育的地质现象, 近 30 年的调查结果显示, 陆架到海沟, 赤道到极地的海域均发现海底冷泉渗漏活动, 冷泉渗漏流体通常以水和甲烷为主, 也可包括原油等高分子烃类化合物, 部分渗漏的甲烷在合适的海底环境(温度和压力)沉淀为水合物, 冷泉喷口附近海底常发育有无光合作用的化学能自养生物群落^[1~11]. 因此, 冷泉在海洋科学领域受到越来越多的关注.

富含甲烷的流体在向海底运移过程中, 通过甲烷氧化古菌和硫酸盐还原细菌的协同作用, 与海水向下扩散的硫酸根离子(SO_4^{2-})发生甲烷厌氧氧化反应(AOM: $\text{CH}_4 + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{HS}^- + \text{H}_2\text{O}$), 导致孔隙水碱度增加, 使 HCO_3^- 与 Ca^{2+} , Mg^{2+} 等阳离子结合, 在甲烷-硫酸盐过度带(SMT)形成自生碳酸盐岩^[12~15], 由于其特殊的形成机制被称为冷泉碳酸盐岩^[1,2,14].

因此, 冷泉碳酸盐岩是记录过去冷泉渗漏活动的忠实档案.

古代冷泉碳酸盐岩的识别主要基于碳酸盐矿物显著贫 ^{13}C 的碳同位素组成, 特殊沉积组构(如凝块、团块构造和草莓状黄铁矿), 高丰度低多样性的化学能自养生物化石和贫 ^{13}C 的特殊生物标志化合物等^[10,13,14,16~21]. 自从 Campbell 和 Bottjer^[22] 提出寻找古冷泉计划以来, 越来越多的古代冷泉活动遗迹被发现并研究. 目前, 几乎在全球各大洲均发现了代表古冷泉活动的冷泉碳酸盐岩和/或冷泉生物化石, 分布层位从泥盆纪到第四纪均有^[10,13,14,16~20,23~28]. 但是, 在我国大陆境内相关报道却非常稀少, 仅在宜昌三峡的陡山沱组盖帽碳酸盐岩中, 报道有 $\delta^{13}\text{C}$ 值低达 -40‰ 以下的碳酸盐岩, 但目前对其是否为冷泉成因仍有争论^[29~32]. 此外, 有学者^[33] 提出南华系大塘坡

组锰矿为冷泉碳酸盐岩沉积,但是对于此矿床的成因一直存在较多争议.

本文报道的西藏日喀则晚白垩世碳酸盐岩是我国大陆境内发现的首个确切的古代冷泉碳酸盐岩沉积,碳酸盐岩呈结核状产出于晚白垩世日喀则弧前盆地浊流沉积地层中,其极负的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,特殊沉积组构(凝块、团块和草莓状黄铁矿)等显示为典型的冷泉碳酸盐岩,同时结合野外产状、岩石结构、矿物学和地球化学特征,对日喀则古冷泉碳酸盐岩可能的流体特征和形成环境进行了讨论.

1 样品与分析方法

本文研究的冷泉碳酸盐岩结核发育于晚白垩世日喀则弧前盆地昂仁组泥岩浊流沉积地层中^[34],剖面位于西藏自治区日喀则市卡堆村北侧 318 国道旁(图 1(a)),野外露头可见 4 层大致相互平行的碳酸盐岩结核层,断续延伸数米,但 4 层结核层之间的泥岩层中无结核产出(图 1(b)). 结核呈直径约 3~20 cm 的圆球型或不规则椭球型突出地表,与围岩界限清晰,易于识别,并且可识别出围岩层理绕过结核,显示同生沉积特征(图 1(c)). 4 层结核层自下而上依次命名为第 1 层(KDN1),第 2 层(KDN2),第 3 层(KDN3)和第 4 层(KDN4)(图 1(b)).

4 层结核层采集的样品在室内破碎成小块,在双目显微镜下挑选出新鲜样品,然后粉碎至 200 目,用于 X 射线衍射、主量元素、碳和氧同位素及稀土元素等的测试. 同时使用手持牙钻在结核新鲜断面上钻取不同特征的微区样品,进行碳和氧同位素分析.

薄片鉴定在 LEICA-DMRX 光学显微镜下进行,显微镜图像用高清晰数码相机 LEICA DC500 拍摄. 碳酸盐岩破裂新鲜断面微结构观察使用中国科学院广州地球化学研究所 Quanta 400 扫描电子显微镜(SEM)完成. X 射线衍射分析在中国科学院广州地球化学研究所 Bruker AXS D8 上进行, Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 射线,石墨单色器,测试电压为 40 kV,电流为 40 mA,扫描角度为 $5^\circ\sim 65^\circ$ (2θ),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° . 矿物半定量根据 Roberts 等人^[35]面积法确定,方解石中 MgCO_3 大于 5 mol% 被定义为高镁方解石.

碳酸盐岩稳定碳和氧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通过 GV IsoPrime[®] II 型稳定同位素质谱仪测定,所

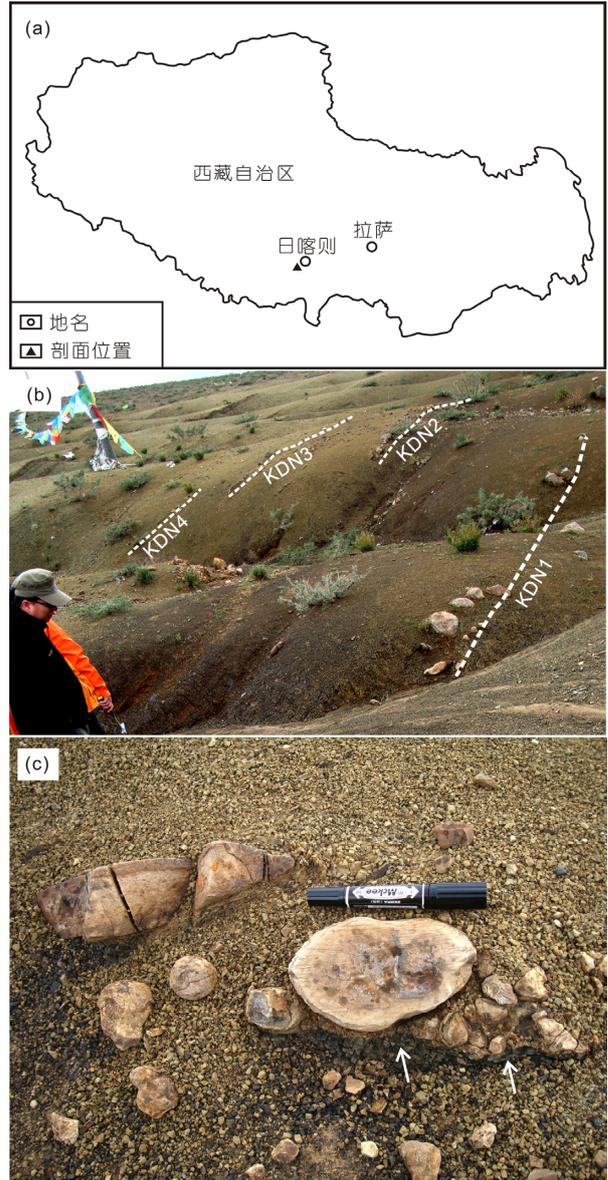


图 1 西藏日喀则晚白垩世碳酸盐岩结核采样位置、野外剖面 and 结核发育特征

(a) 剖面地理位置; (b) 剖面野外特征, 浊流沉积泥岩地层中发育 4 层碳酸盐岩结核, 围岩风化严重; (c) 第 3 层结核显示围岩层理绕过结核发育(箭头)

有结果均相对于 V-PDB 标准, 分析精度 $\delta^{13}\text{C}$ 优于 $\pm 0.05\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}$ 优于 $\pm 0.08\text{‰}$. 稀土元素含量使用中国科学院地球化学研究所 Finnigan MAT ELEMENT 高分辨率 ICP-MS 测定, 称 0.5 g 粉末样品放入 50 mL 离心管中, 加入 5% HNO_3 50 mL 放置 30 min, 在离心机上离心, 分取部分溶液稀释 5 倍, 以 Rh 作内标, 测定 5% HNO_3 可溶相稀土元素, 分析平均标准偏差

小于10%，平均相对标准偏差优于5%。

2 结果

2.1 沉积岩石学和矿物学

日喀则冷泉碳酸盐岩结核呈致密块状和纹层状(图2), 纹层状结核仅发育于第2层. 致密块状结核表面呈土黄色, 显示风化特征, 中心由青灰色基质和零散分布的灰黑色团块组成(图2(a)~(c)). 青灰色基质主要矿物为细晶(图3(a))或泥微晶碳酸盐(图3(b)~(d)), 灰黑色团块主要由泥微晶碳酸盐矿物组成(图3(a), (b)). 纹层状结核新鲜断面呈青灰色, 发育毫米级亮-暗交替的纹层(图2(d)~(e)), 亮纹层较薄, 碎屑含量高, 暗纹层相对较厚, 发育棕色泥微晶碳酸盐凝块(图3(d), (e)). 第1和第2层碳酸盐岩结核中发育具暗边的亮晶球体结构, 球体直径约为50~200 μm, 由单晶或多晶碳酸盐矿物组成, 无内部结构(图3(d)和(f)).

致密块状和纹层状结核中都发育草莓状黄铁矿和半自形到自形的黄铁矿, 草莓状黄铁矿主要发育于灰黑色团块或棕色泥微晶凝块中(图3(b)和(e)), 半

自形到自形的黄铁矿主要发育于致密块状结核的基质中(图2(c), 图3(a)和(c)). 草莓状黄铁矿单个莓球直径一般小于10 μm, 由众多更细小的黄铁矿晶体构成(图4(a)~(c)). 莓球内部可见复杂结构, 如葵花状结构, 由相对较大晶体构成带壳状外圈, 较小圆粒状晶体构成中心(图4(c)). 半自形到自形黄铁矿直径约10~100 μm, 大多晶体形态保存完好. 第4层结核中部分黄铁矿晶体发生了溶蚀(图4(d)).

全岩矿物学分析结果显示结核的自生碳酸盐矿物平均约为56.2%, 主要为低镁方解石和高镁方解石, 石英和长石碎屑矿物约占27.3%, 黏土矿物约占16.5%(表1). 第1层和第2层结核同时存在低镁方解石和高镁方解石, 第3层和第4层结核的碳酸盐矿物完全由低镁方解石组成(表1).

2.2 碳和氧同位素

结核中碳酸盐矿物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -27.7‰ ~ -4.0‰ (V-PDB) (表2和图5). 第2层纹层状结核显示了最轻的碳同位素组成, $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -27.7‰ ~ -22.8‰ . 块状结核中第1层结核的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -24.4‰ ~ -18.7‰ , 第3

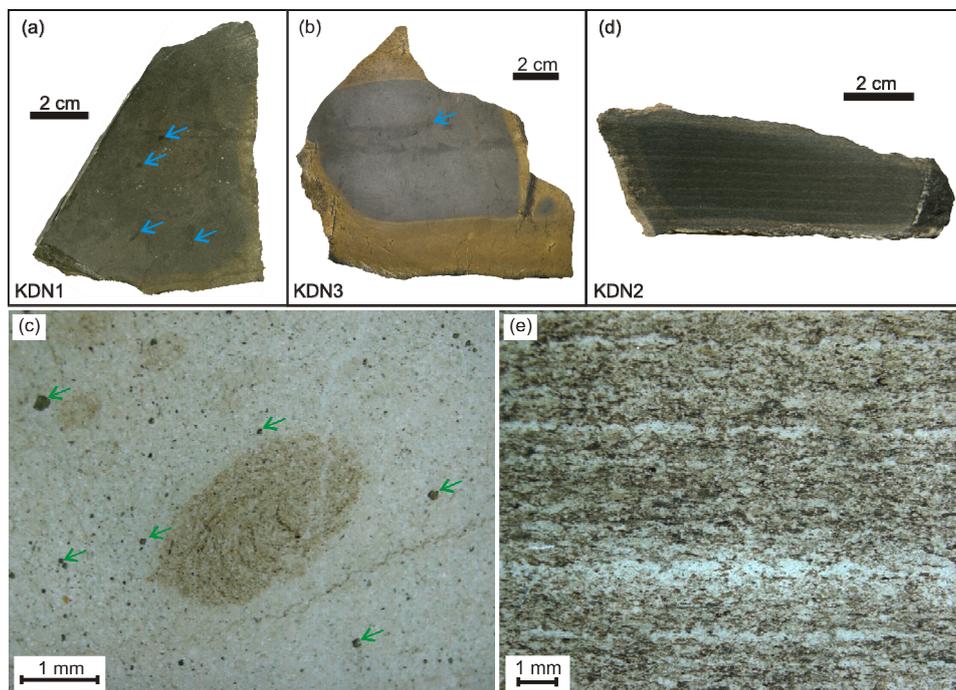


图2 日喀则碳酸盐岩结核形貌特征

(a)和(b)为致密块状结核手标本照片, 显示表面和边缘部分呈土黄色, 中心为青灰色基质, 发育少量灰黑色团块(蓝色箭头); (c)为青灰色基质薄片体视镜照片, 发育有团块及大小不等的黑色黄铁矿晶体(绿色箭头); (d)为纹层状结核手标本照片; (e)为纹层状结核薄片体视镜照片, 显示毫米级亮-暗交替纹层结构; (a)和(c)为第1层结核; (b)为第3层结核; (d)和(e)为第2层结核

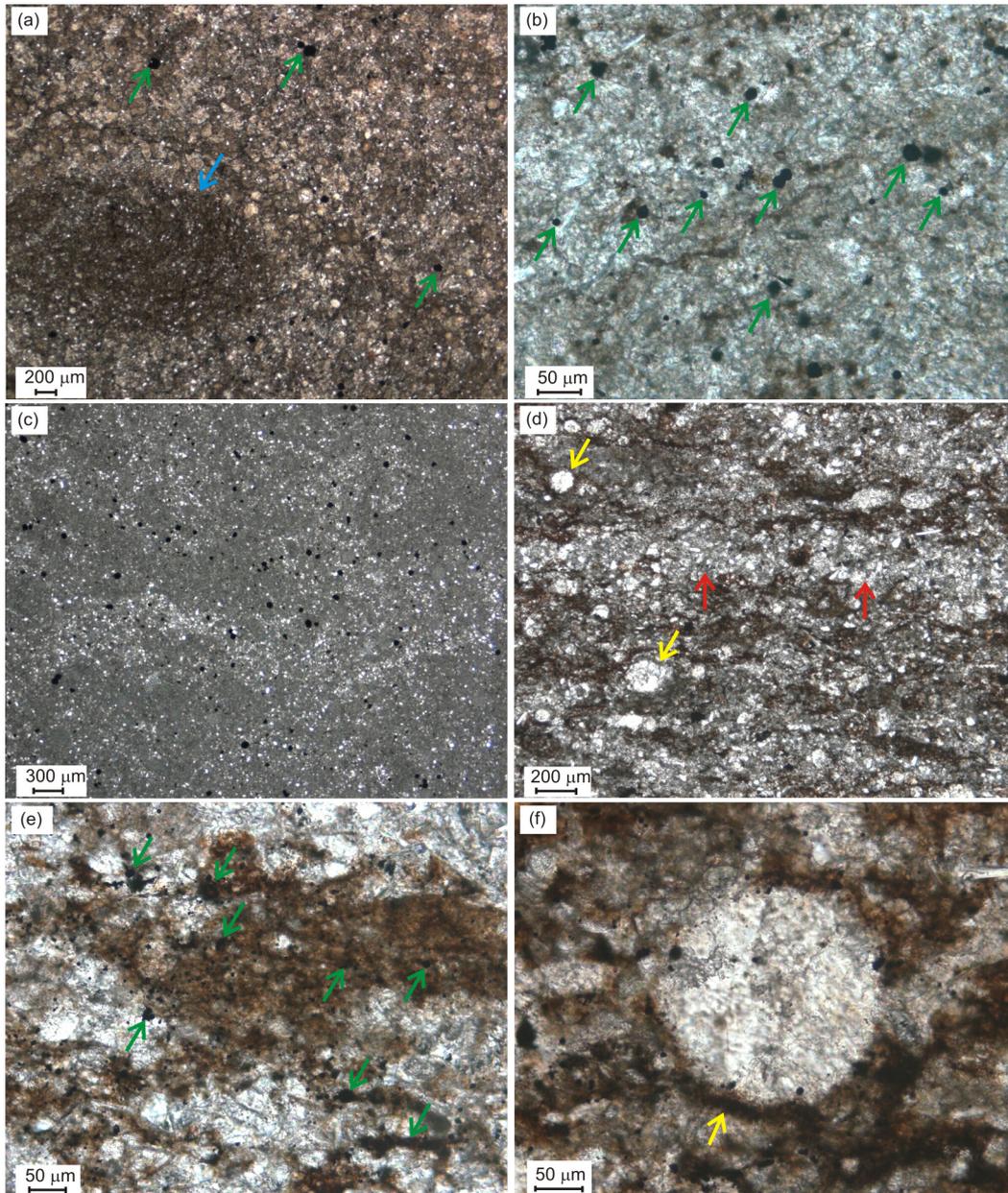


图3 日喀则碳酸盐岩结核显微结构照片

(a) 为致密块状结核, 由细晶碳酸盐矿物基质和泥微晶团块(蓝色箭头)组成, 基质中可见黑色半自形黄铁矿晶体(绿色箭头); (b) 为泥微晶团块放大, 可见团块内部发育草莓状黄铁矿(绿色箭头), 单个莓球直径约 10 μm ; (c) 为由泥微晶碳酸盐矿物和细粒碎屑矿物组成的致密块状结核, 黑色半自形到自形黄铁矿晶体零散分布; (d) 为纹层状结核, 显示亮暗交替的纹层结构, 亮纹层(红色箭头)碎屑含量高, 暗纹层发育棕色泥微晶碳酸盐凝块, 发育有亮晶球体结构(黄色箭头); (e) 为碳酸盐凝块, 内部发育黑色草莓状黄铁矿(绿色箭头); (f) 为具暗边的亮晶球体结构, 球体直径约 200 μm , 无内部结构。(a)和(b) 为第 1 层结核; (c) 为第 3 层结核; (d)-(f) 为第 2 层结核。照片均为单偏光下拍摄

层为 $-6.4\text{‰}\sim-4.0\text{‰}$, 第 4 层为 $-11.6\text{‰}\sim-8.0\text{‰}$ 。

日喀则碳酸盐岩结核的 $\delta^{18}\text{O}$ 值为 $-10.7\text{‰}\sim-4.3\text{‰}$ (V-PDB) (表 2 和图 5), 显示了较轻的氧同位素特征。第 1 层结核的 $\delta^{18}\text{O}$ 值为 $-8.0\text{‰}\sim-5.3\text{‰}$, 第 2 层为 $-7.6\text{‰}\sim-5.0\text{‰}$, 第 3 层为 $-10.1\text{‰}\sim-4.3\text{‰}$, 第 4

层为 $-10.7\text{‰}\sim-7.1\text{‰}$ 。

2.3 稀土元素

碳酸盐岩结核的稀土元素测定结果见表 3。碳酸盐稀土元素含量为 84~195 $\mu\text{g/g}$, Ce/Ce*为 0.65~0.86,

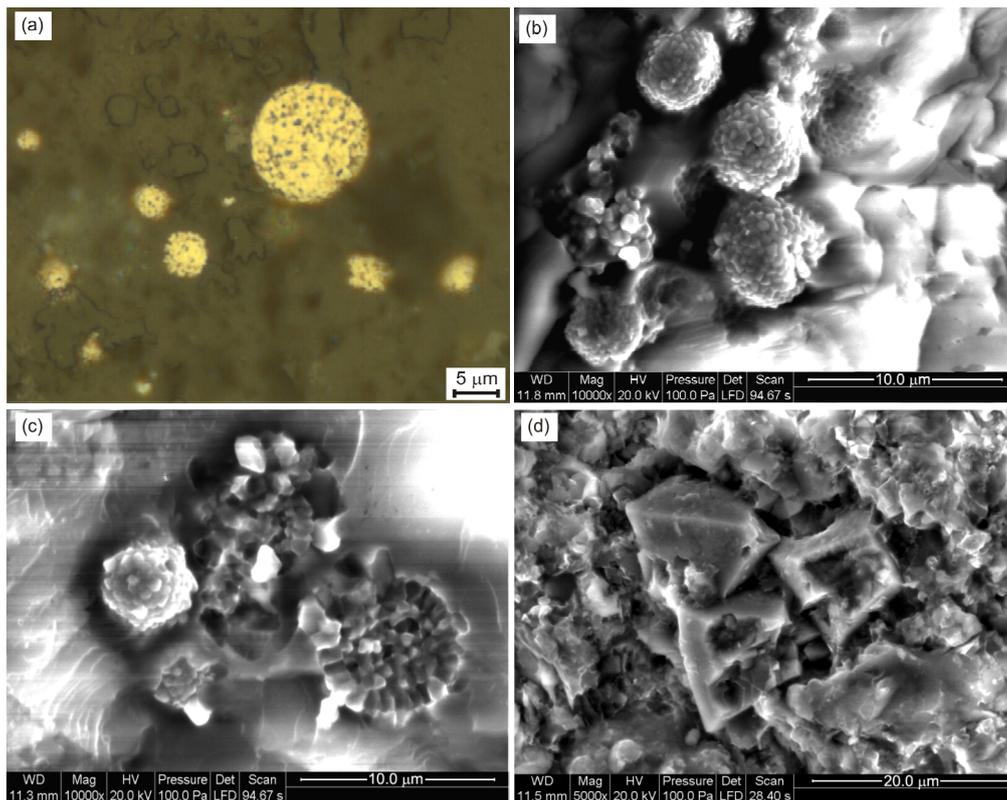


图4 日喀则碳酸盐岩结核中黄铁矿形貌特征

(a)和(b) 为直径约 3~10 μm 的草莓状黄铁矿; (c) 显示了黄铁矿莓球内部葵花状结构, 带壳状外圈由相对较大晶体构成, 中心由较小圆粒状晶体构成; (d) 为第4层结核中发生溶蚀的黄铁矿晶体; (a) 为反射光显微照片; (b)~(d) 为扫描电子显微镜照片

表1 日喀则碳酸盐岩结核矿物组成(%)

样品编号	低镁方解石	高镁方解石	石英	长石	绿泥石	伊利石	蒙脱石
KDN1	41.9	17.3	10.3	4.7	5.7	7.4	12.7
KDN2-1	37.1	43.0	8.0	2.6	4.4	4.9	
KDN3-1	56.5		22.3	5.0	6.4	9.8	
KDN3-2	53.6		28.8	4.6	4.7	8.3	
KDN4-1	31.7		43.5	6.6	6.6	11.6	

经 Bau 和 Dulski 方法^[36]对 La 异常进行校正后, Ce 负异常均为 La 正异常造成的假象, 样品无真 Ce 异常(图 6).

3 讨论

3.1 流体来源

碳同位素广泛用于示踪自生碳酸盐岩的碳源。日喀则碳酸盐岩结核的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-27.7\text{‰} \sim -4.0\text{‰}$ (V-PDB), 显著低于正常海水来源碳(同期海水 $\delta^{13}\text{C}$

约为 2‰ ^[37]), 类似于现代海底冷泉碳酸盐岩的碳同位素特征^[1,2,11,35,38]。野外结核产出特征显示围岩层理绕结核发育, 指示了同生成因特征, 推测日喀则碳酸盐岩结核是海底冷泉渗漏烃类经微生物氧化形成的同生沉积产物。

冷泉渗漏烃类可能包括甲烷气体($\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-110\text{‰} \sim -30\text{‰}$ ^[39,40])和石油重烃类化合物($\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-35\text{‰} \sim -25\text{‰}$ ^[11])。石油重烃类成因的古代或现代冷泉碳酸盐岩往往会残留油污或沥青, 或者发育沥青包

表 2 日喀则碳酸盐岩结核碳和氧同位素组成(V-PDB)

样品编号	测试对象	$\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$	$\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$
KDN1-a	泥微晶团块	-21.1	-8.0
KDN1-b	泥微晶团块	-18.7	-5.7
KDN1-c	泥微晶团块	-18.8	-6.9
KDN1-d	泥微晶团块	-18.7	-6.5
KDN1-e	青灰色基质	-24.4	-6.3
KDN1-f	青灰色基质	-23.9	-6.9
KDN1-g	青灰色基质	-23.5	-5.3
KDN2-a	青灰色全岩	-24.7	-7.5
KDN2-b	暗纹层	-22.8	-5.0
KDN2-c	暗纹层	-26.3	-7.6
KDN2-d	暗纹层	-26.4	-7.1
KDN2-e	暗纹层	-26.3	-7.1
KDN2-f	暗纹层	-25.0	-5.6
KDN2-g	暗纹层	-25.5	-5.1
KDN2-h	暗纹层	-27.7	-6.5
KDN2-i	暗纹层	-27.6	-6.6
KDN3-a	青灰色全岩	-5.3	-6.9
KDN3-b	土黄色全岩	-6.4	-10.1
KDN3-c	青灰色基质	-5.1	-6.2
KDN3-d	青灰色基质	-4.0	-4.3
KDN4-a	土黄色全岩	-9.5	-10.7
KDN4-b	土黄色基质	-8.7	-9.2
KDN4-c	土黄色基质	-10.2	-9.5
KDN4-d	土黄色基质	-11.5	-10.3
KDN4-e	土黄色基质	-11.6	-10.5
KDN4-f	土黄色基质	-8.0	-9.0
KDN4-g	土黄色基质	-9.9	-9.3
KDN4-h	青灰色基质	-10.0	-7.1

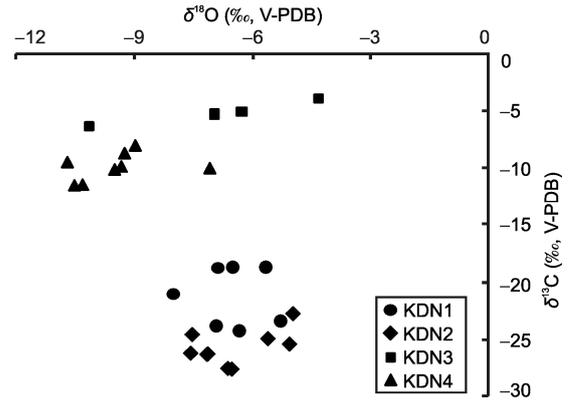


图 5 日喀则碳酸盐岩结核碳和氧同位素组成

裹体^[17,41], 但日喀则碳酸盐岩没有发现类似物质, 说明日喀则冷泉渗漏烃类不是石油等重烃类, 甲烷是日喀则冷泉碳酸盐岩的碳源。

冷泉渗漏甲烷气体主要包括热解成因($\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-50\text{‰} \sim -30\text{‰}$ ^[39])和生物成因($\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-110\text{‰} \sim -50\text{‰}$ ^[40])。值得注意的是, 在日喀则冷泉碳酸盐岩结核的地层剖面附近发育有厚约 10 m 夹有页岩的浊流沉积凝灰岩层和膨润土层^[34], 第 1 层结核中也发育蒙脱石, 均表明同时期存在火山活动。火山活动环境有利于烃类快速成熟。因此, 推测日喀则冷泉碳酸盐岩的碳源是热解成因甲烷气。

甲烷厌氧氧化过程(AOM)优先利用碳库中的轻

表 3 日喀则碳酸盐岩结核稀土元素含量($\mu\text{g/g}$)

编号	KDN1	KDN2-1	KDN2-2	KDN3-1	KDN3-2	KDN4-1	KDN4-2
La	25.338	28.079	28.762	41.737	41.272	43.300	50.600
Ce	32.013	31.341	33.329	57.432	57.365	69.800	80.700
Pr	3.690	3.390	3.546	6.072	6.174	7.060	7.930
Nd	13.300	12.145	12.415	22.087	22.936	27.500	30.600
Sm	2.591	2.145	2.171	3.777	4.217	4.900	5.390
Eu	0.703	0.494	0.471	0.969	1.121	1.047	1.170
Gd	2.727	2.431	2.542	4.519	5.107	5.606	6.287
Tb	0.387	0.305	0.339	0.581	0.715	0.809	0.900
Dy	1.952	1.462	1.598	2.908	3.891	4.220	4.800
Ho	0.405	0.291	0.327	0.608	0.862	0.821	0.998
Er	1.211	0.844	0.950	1.810	2.561	2.370	2.990
Tm	0.170	0.112	0.127	0.249	0.344	0.305	0.377
Yb	1.090	0.701	0.778	1.522	2.128	1.930	2.390
Lu	0.190	0.118	0.128	0.254	0.355	0.296	0.344
Σ REE	85.768	83.859	87.481	144.525	149.050	169.964	195.476
Ce/Ce* ^{a)}	0.702	0.646	0.671	0.763	0.762	0.855	0.856
Pr/Pr* ^{b)}	1.052	1.021	1.023	1.002	1.001	0.947	0.937

a) Ce/Ce*表示 $3\text{Ce}_N/(2\text{La}_N+\text{Nd}_N)$; b) Pr/Pr*表示 $\text{Pr}_N/(0.5\text{Ce}_N+0.5\text{Nd}_N)$, N 为对澳大利亚后太古代页岩标准化

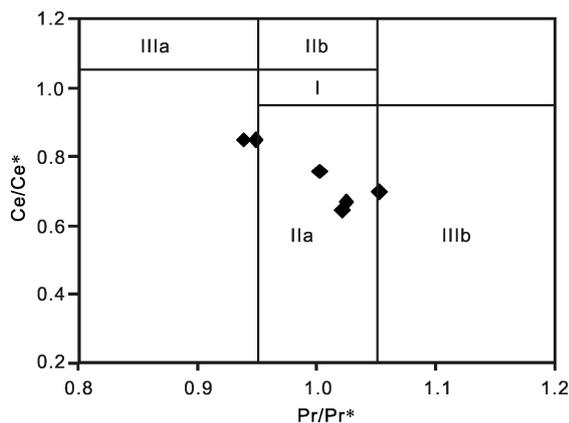


图6 日喀则碳酸盐岩结核稀土元素澳大利亚后太古代页岩标准化 Ce/Ce* 与 Pr/Pr* 相关性图

图中 I 区表示无 Ce 异常, IIa 区表示 La 正异常, 无真 Ce 异常, IIb 区表示 La 负异常, 无 Ce 真异常, IIIa 区表示真 Ce 正异常, IIIb 区表示真 Ce 负异常^[36]

碳同位素, 即 ^{12}C , 这个过程形成的 HCO_3^- 的碳同位素应该比碳库的碳同位素更轻. 因此从理论上讲, 所形成的自生碳酸盐岩应该具有与烃类碳库类似或更负的 $\delta^{13}\text{C}$ 值. 但对现代活动冷泉实例的研究发现, 绝大多数冷泉碳酸盐岩的碳同位素都比渗漏甲烷的碳同位素要重, $\delta^{13}\text{C}$ 值甚至可相差 50‰ 以上^[14,42]. 这说明冷泉碳酸盐岩形成过程中不可避免地掺入了具有较重碳同位素组成的碳源, 很可能是正常海水和/或渗漏流体中的溶解无机碳^[43]. 并且渗漏流体通量及流速大小的变化会导致这些碳源以不同比例混合, 从而引起冷泉碳酸盐岩 $\delta^{13}\text{C}$ 值具有较宽的变化范围. 日喀则碳酸盐岩结核大小及产状等的差异, 指示日喀则冷泉渗漏活动存在明显的渗漏流体通量及流速的变化. 因此, 日喀则冷泉碳酸盐岩 $\delta^{13}\text{C}$ 值 (-27.7‰ ~ -4.0‰) 高于渗漏的热解成因甲烷值, 且具有较宽的范围, 可能是 AOM 来源碳与正常海水和/或渗漏流体中溶解无机碳不同比例混合的结果. 此外, 现代冷泉环境甲烷-硫酸盐过渡带内孔隙水中溶解无机碳也包括硫酸盐还原带内有机质氧化作用 (organoclastic sulfate reduction) 的贡献^[43]. 原地有机质氧化可能为冷泉碳酸盐岩的形成提供碳源, 这个过程形成的自生碳酸盐岩与被氧化的海洋有机质具有类似的碳同位素组成, $\delta^{13}\text{C}$ 值平均约为 -25‰ 左右. 因此, 仅从碳同位素组成, 无法区分有机质氧化来源的碳和其他具有类似同位素组成的碳源. 但目前尚无仅由有机质氧化作用提供碳源形成大量同生碳酸盐岩结核

的报道. 因此, 渗漏热成因甲烷作为一个持续而充足的碳源对于日喀则碳酸盐岩结核的形成可能是最合理的解释.

冷泉碳酸盐岩的形成还经常与天然气水合物有关, 全球范围内几乎所有发现水合物的海域均有冷泉碳酸盐岩发育^[44-48]. 但水合物对赋存环境变化异常敏感, 海平面变化或海洋底水温度变化等常引起水合物分解, 释放的甲烷也可以成为冷泉渗漏流体的一部分, 为冷泉碳酸盐岩提供碳源, 与水合物分解释放有关的冷泉碳酸盐岩通常显示正的 $\delta^{18}\text{O}$ 值^[44,46,48]. 但是, 由于成岩作用影响, 中生代及更老时代的冷泉碳酸盐岩通常显示负的 $\delta^{18}\text{O}$ 值^[13,14,17,24,27,28]. 日喀则冷泉碳酸盐岩 $\delta^{18}\text{O}$ 值为 -10.7‰ ~ -4.3‰ (V-PDB), 显著轻于同期海水的氧同位素组成 ($\delta^{18}\text{O}$ 值约为 -2‰^[37]). 并且, 不同层冷泉碳酸盐岩的氧同位素也显示了较大的变化范围. 第 1~3 层冷泉碳酸盐岩结核青灰色样品的 $\delta^{18}\text{O}$ 值为 -8.0‰ ~ -4.3‰, 第 3 层结核边缘土黄色部分和风化较严重的第 4 层结核的 $\delta^{18}\text{O}$ 值为 -10.7‰ ~ -7.1‰, 最贫 ^{18}O 的第 4 层结核中黄铁矿发生了明显的溶蚀作用. 从微区同位素特征来看, 风化相对严重的土黄色基质比青灰色基质具有更负的 $\delta^{18}\text{O}$ 值 (表 2). 这些特征说明日喀则冷泉碳酸盐岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 值与风化程度具有较好的相关性, 表生风化作用可能是日喀则冷泉碳酸盐岩较负 $\delta^{18}\text{O}$ 值的主要原因. 因此日喀则冷泉碳酸盐岩的氧同位素特征无法示踪其形成是否与水合物分解释放的甲烷有关.

3.2 日喀则冷泉碳酸盐岩形成环境

日喀则致密块状碳酸盐岩结核发育有灰黑色泥微晶团块 (图 3(b)), 泥微晶团块常被认为与微生物的泥晶化作用有关. 纹层状结核中广泛发育棕色泥微晶凝块, 凝块被认为与冷泉碳酸盐岩沉淀过程中微生物新陈代谢作用引起的局部化学环境差异有关^[14,16,17]. 大量直径小于 10 μm 的草莓状黄铁矿 (图 3(b) 和 (e), 图 4(a)~(c)), 指示了微生物在结核形成过程中的重要作用. 前人对冷泉碳酸盐岩中草莓状黄铁矿进行详细研究发现, 微生物成因的黄铁矿莓球具有复杂的内部结构^[20,49-51]. 日喀则碳酸盐岩结核中观察到了具葵花状内部结构的草莓状黄铁矿 (图 4(c)), 与现代冷泉环境产出的具外壳结构的草莓状黄铁矿结构类似^[51]. 这些特殊组构反映了微生物作用在日喀则冷泉碳酸盐岩形成过程中的重要作用.

日喀则冷泉碳酸盐岩中发育的亮晶球体结构(图3(d)和(f))与泥盆纪冷泉碳酸盐岩中发现的球体结构在大小、形态方面基本类似,不同的是泥盆纪冷泉碳酸盐岩中球体呈簇状产出,本文中球体较分散,且单个产出^[52,53]. Peckmann 等人^[52]提出,由于球体无隔板或隔膜等内部结构排除生物成因的可能,并且推测这些球体结构很可能来自于具有黏性的渗漏流体气泡或液滴,表面吸附有机质从而形成暗边. 日喀则冷泉碳酸盐岩结核中球体结构可能有相似的成因.

冷泉碳酸盐岩稀土元素页岩标准化配分模式的 Ce 异常特征常被用来判别沉积环境的氧化还原性质^[50,54-56], Ce 负异常特征指示氧化环境,无 Ce 异常或 Ce 正异常指示还原环境. 日喀则冷泉碳酸盐岩 Ce/Ce*经 La 校正后,显示无真 Ce 异常(图 6),指示了弱还原的沉积环境. Zhao 等人^[57]研究发现溶样过程中黏土的混入会造成总稀土含量及配分模式的改变. Chen 等人^[58]用同一个样品不同的酸溶方法和不同反应时间,进行了对比实验研究,发现 5%硝酸反应 30 min 只会造成极少量的黏土溶解,尽管会造成总稀土含量的增高,但数据仍可用于环境示踪. 对比酸可溶相稀土元素测定结果,表明采用 5%硝酸反应 30 min,获得的 Ce/Ce*,比用 5%醋酸反应 1 h 的结果仅存在小于 0.10 的升高, Pr/Pr* 仅存在小于 0.01 的降低. 因此,对本文数据进行校正,假设所有样品的 Ce/Ce*降低 0.10, Pr/Pr*升高 0.01,结果显示仅有一个样品落在指示 Ce 负异常的 IIIb 区,大部分样品仍然落在无真 Ce 异常区. 同时,所有结核中均广泛发育黄铁矿,也指示结核形成于还原性环境中. 因此,与其他现代和古代冷泉碳酸盐岩类似,日喀则冷泉碳酸盐岩显示了以还原性为主的形成环境^[50,54-56].

文石和高镁方解石是现代海洋和现代冷泉最主要的沉淀碳酸盐矿物,特殊冷泉环境中还观察到现代海洋不常见的非生物骨架低镁方解石^[59]. 冷泉自生碳酸盐矿物类型与冷泉渗漏速度有关,快速渗漏导致 SMT 较浅,接近甚至出露于海底,自生矿物沉淀流体显著受海水影响,有利于文石形成,也有利于富集 ¹³C 的海水溶解无机碳进入自生矿物,渗漏速度降低会使 SMT 位置变深,位于浅层沉积物中,有利于高镁方解石沉淀^[60]. 但是,与现代情况不同,晚白垩世是著名的方解石海时期,海水 Mg/Ca 比值小于 1,正常海水环境主要沉淀低镁方解石^[61],因此冷泉碳酸盐岩在晚白垩世应该广泛发育低镁方解石.

晚白垩世日喀则冷泉碳酸盐岩第 1 和第 2 层结核中发育同期正常海水环境不常见的高镁方解石(表 1). 成岩过程中高镁方解石会失去镁,并最终转化为稳定的低镁方解石,但是相反的过程是不大可能发生的,因此日喀则冷泉碳酸盐岩中的高镁方解石应该是原始沉积的. 由于流体 Mg/Ca 比值是影响沉淀方解石中镁含量的最重要因素^[61],所以高于同期海水 Mg/Ca 比值的富镁流体的加入是晚白垩世方解石海环境下形成高镁方解石的必要条件,指示了日喀则冷泉流体具有富镁的特征. 第 3 和第 4 层冷泉碳酸盐岩现今矿物组成完全由低镁方解石组成,可能是成岩过程中高镁方解石已完全转化为低镁方解石所致,但这两层冷泉碳酸盐岩显示泥微晶结构,并无明显重结晶现象,指示低镁方解石更可能是原始沉淀的. 冷泉流体渗漏速度变化可能导致沉淀冷泉碳酸盐矿物组成的差异,因此日喀则冷泉碳酸盐岩不同的自生碳酸盐矿物组成可能反映了冷泉流体渗漏速度的变化. 冷泉流体渗漏速度增大会导致 SMT 变浅,甚至出露于海底,在较浅的 SMT 附近冷泉渗漏流体更易被海水稀释,在日喀则冷泉环境中富镁的冷泉流体会被低 Mg/Ca 比值的晚白垩世海水稀释,无法达到沉淀高镁方解石所需的 Mg/Ca 比值,从而在相同成分冷泉流体条件下沉淀白垩纪方解石海广泛发育的低镁方解石. 因此,第 1 和第 2 层结核与第 3 和第 4 层结核碳酸盐矿物组成差异指示形成后二者的冷泉流体可能具有更高的渗漏速度. 此外,前人研究了现代冷泉碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值与冷泉流体渗漏的关系,认为快速渗漏形成的冷泉碳酸盐岩具有较重的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,而慢速渗漏形成的冷泉碳酸盐岩具有较轻的 $\delta^{13}\text{C}$ 值^[60]. 第 3 和第 4 层结核的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-11.6\text{‰} \sim -4.0\text{‰}$,明显高于第 1 和第 2 层结核($-27.7\text{‰} \sim -18.7\text{‰}$),也指示形成第 3 和第 4 层结核的冷泉流体可能比形成第 1 和第 2 层结核的冷泉流体具有相对高的渗漏速度. 此外,第 4 层结核个体小,数量多,指示过饱和程度较高环境下碳酸盐成核点较多,反映快速渗漏环境下更高的 AOM 效率. 因此,矿物组成和碳同位素组成差异,以及结核产状大小都支持形成第 3 和第 4 层结核的冷泉流体具有相对更高的渗漏速度.

4 结论

晚白垩世日喀则弧前盆地深水浊流沉积地层中发育碳酸盐岩结核层,结核发育有泥微晶凝块、团块

和草莓状黄铁矿等现代冷泉碳酸盐岩中常见的沉积结构, $\delta^{13}\text{C}$ 值低达 -27.7‰ (V-PDB), 指示日喀则碳酸盐岩结核是冷泉渗漏热解成因甲烷经微生物氧化形成的自生碳酸盐岩. 冷泉碳酸盐岩中广泛发育黄铁矿和无真 Ce 异常特征表明它们形成于以还原性为主

的环境. 晚白垩世方解石海环境下冷泉碳酸盐岩中高镁方解石的发育指示了日喀则冷泉流体富镁的特征, 不同层结核间矿物组成和碳同位素组成差异, 以及结核产状大小指示了形成第3和第4层结核的冷泉流体具有相对更高的渗漏速度.

致谢 野外工作获得了中国地质大学(北京)王成善教授和台湾成功大学黄奇瑜教授的指导, XRD 分析得到了中国科学院广州地球化学研究所王辅亚研究员的帮助, 稀土元素分析得到了中国科学院地球化学研究所漆亮研究员的帮助, 全体作者表示感谢.

参考文献

- 1 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
- 2 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: 34-40
- 3 Aharon P. Geology and biology of modern and ancient submarine hydrocarbon seeps and vents: An introduction. *Geo-Mar Lett*, 1994, 14: 69-73
- 4 Sibuet M, Olu K. Biogeography, biodiversity and fluid dependence of deep-sea cold-seep communities at active and passive margins. *Deep-Sea Res II*, 1998, 45: 517-567
- 5 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: 1065-1072
- 6 Sassen R, Losh S L, Cathles III L M, et al. Massive vein-filling gas hydrate: Relation to ongoing gas migration from the deep subsurface in the Gulf of Mexico. *Mar Petrol Geol*, 2001, 18: 551-560
- 7 Judd A G. The global importance and context of methane escape from the seabed. *Geo-Mar Lett*, 2003, 23: 147-154
- 8 MacDonald I R, Sager W W, Peccini M B. Gas hydrate and chemosynthetic biota in mounded bathymetry at mid-slope hydrocarbon seeps: Northern Gulf of Mexico. *Mar Geol*, 2003, 198: 133-158
- 9 Mazurenko L L, Soloviev V A. Worldwide distribution of deep-water fluid venting and potential occurrences of gas hydrate accumulations. *Geo-Mar Lett*, 2003, 23: 162-176
- 10 Campbell K A. Hydrocarbon seep and hydrothermal vent paleoenvironments and paleontology: Past developments and future research directions. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 2006, 232: 362-407
- 11 Feng D, Roberts H H. Initial results of comparing cold seep carbonates from mussel- and tubeworm-associated environments at Atwater Valley lease block 340, northern Gulf of Mexico. *Deep-Sea Res II*, 2010, 57: 2030-2039
- 12 Boetius A, Ravensschlag K, Schubert C J, et al. A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane. *Nature*, 2000, 407: 623-626
- 13 Campbell K A, Farmer J D, Marais D D. Ancient hydrocarbon seeps from the Mesozoic convergent margin of California: Carbonate geochemistry, fluids and palaeoenvironments. *Geofluids*, 2002, 2: 63-94
- 14 Peckmann J, Thiel V. Carbon cycling at ancient methane-seeps. *Chem Geol*, 2004, 205: 443-467
- 15 Joye S B, Bowles M W, Samarkin V A, et al. Biogeochemical signatures and microbial activity of different cold seep habitats along the Gulf of Mexico deep slope. *Deep-Sea Res II*, 2010, 57: 1990-2001
- 16 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
- 17 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: 271-274
- 18 Majima R, Nobuhara T, Kitazaki T. Review of fossil chemosynthetic assemblages in Japan. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 2005, 227: 86-123
- 19 Birgel D, Peckmann J. Aerobic methanotrophy at ancient marine methane seeps: A synthesis. *Org Geochem*, 2008, 39: 1659-1667
- 20 Cavalazzi B, Barbieri R, Cady S L, et al. Iron-framboids in the hydrocarbon-related Middle Devonian Hollard Mound of the Anti-Atlas mountain range in Morocco: Evidence of potential microbial biosignatures. *Sediment Geol*, 2012, 263-264: 183-193
- 21 Guan H, Feng D, Wu N, et al. Fatty-acids and their $\delta^{13}\text{C}$ characteristics of seep carbonates from the northern continental slope of Gulf of Mexico. *Chin Sci Bull*, 2010, 55: 730-735

- 22 Campbell K A, Bottjer D J. Fossil cold seeps. *Nat Geogr Res Explor*, 1993, 9: 326–343
- 23 Jenkins R G, Kaim A, Hikida Y, et al. Methane-flux-dependent lateral faunal changes in a Late Cretaceous chemosymbiotic assemblage from the Nakagawa area of Hokkaido, Japan. *Geobiology*, 2007, 5: 127–139
- 24 Himmler T, Freiwald A, Stollhofen H, et al. Late carboniferous hydrocarbon-seep carbonates from the glaciomarine Dwyka Group, southern Namibia. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 2008, 257: 185–197
- 25 Kiel S, Peckmann J. Paleocology and evolutionary significance of an early Cretaceous *Peregrinella*-dolominate hydrocarbon-seep deposit on the Crimean Peninsula. *Palaios*, 2008, 23: 751–759
- 26 Conti S, Fontana D, Mecozzi S, et al. Late Miocene seep-carbonates and fluid migration on top of the Montepetra intrabasinal high (Northern Apennines, Italy): Relations with synsedimentary folding. *Sediment Geol*, 2010, 231: 41–54
- 27 Hammer Ø, Nakrem H A, Little C T S, et al. Hydrocarbon seeps from close to the Jurassic–Cretaceous boundary, Svalbard. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 2011, 306: 15–26
- 28 Sandy M R, Lazar I, Peckmann J, et al. Methane-seep brachiopod fauna within turbidites of the Sinaia Formation, Eastern Carpathian Mountains, Romania. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 2012, 323–325: 42–59
- 29 Jiang G, Kennedy M J, Christie-Blick N. Stable isotopic evidence for methane seeps in Neoproterozoic postglacial cap carbonates. *Nature*, 2003, 426: 822–826
- 30 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. *Geology*, 2008, 36: 347–350
- 31 Knauth L P, Kennedy M J. The late Precambrian greening of the Earth. *Nature*, 2009, 460: 728–732
- 32 Lin Z, Wang Q, Feng D, et al. Post-depositional origin of highly ^{13}C -depleted carbonate in the Doushantuo cap dolostone in South China: Insights from petrography and stable carbon isotopes. *Sediment Geol*, 2011, 242: 71–79
- 33 周琦, 杜远生, 王家生, 等. 黔东北地区南华系大塘坡组冷泉碳酸盐岩及其意义. *地球科学—中国地质大学学报*, 2007, 32: 339–346
- 34 王成善, 刘志飞, 李祥辉, 等. 西藏日喀则弧前盆地与雅鲁藏布江缝合带. 北京: 地质出版社, 1999. 18–111
- 35 Roberts H H, Feng D, Joye S B. Cold seep carbonates of the middle and lower continental slope, northern Gulf of Mexico. *Deep-Sea Res II*, 2010, 57: 2040–2054
- 36 Bau M, Dulski P. Distribution of yttrium and rare earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations Transvaal supergroup South Africa. *Precambrian Res*, 1996, 79: 37–55
- 37 Veizer J, Ala D, Amzy K, et al. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ evolution of Paleozoic seawater. *Chem Geol*, 1999, 161: 59–88
- 38 Han X, Suess E, Huang Y, et al. Jiulong methane reef: Microbial mediation of seep carbonates in the South China Sea. *Mar Geol*, 2008, 249: 243–256
- 39 Sackett W M. Carbon and hydrogen isotope effects during thermo-catalytic production of hydrocarbons in laboratory simulation experiments. *Geochim Cosmochim Acta*, 1978, 42: 571–580
- 40 Whiticar M J, Faber E, Schoell M. Biogenic methane formation in marine and fresh-water environments: CO_2 reduction vs. acetate fermentation-Isotope evidence. *Geochim Cosmochim Acta*, 1986, 50: 693–709
- 41 Peckmann J, Campbell K A, Walliser O H, et al. A Late Devonian hydrocarbon-seep deposit dominated by dimerelloid brachiopods, Morocco. *Palaios*, 2007, 22: 114–122
- 42 冯东, 陈多福, 苏正, 等. 海底天然气渗漏系统微生物作用及冷泉碳酸盐岩的特征. *现代地质*, 2005, 19: 26–32
- 43 Malinverno A, Pohlman J W. Modeling sulfate reduction in methane hydrate-bearing continental margin sediments: Does a sulfate-methane transition require anaerobic oxidation of methane. *Geochem Geophys Geosys*, 2011, 12: Q07006, 1–18
- 44 Bohrmann G, Greinert J, Suess E, et al. Authigenic carbonates from the Cascadia subduction zone and their relation to gas hydrate stability. *Geology*, 1998, 26: 647–650
- 45 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. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*. Texas: Ocean Drilling Program, 2000, 164: 285–300
- 46 Greinert J, Bohrmann G, Suess E. Gas hydrate-associated carbonates and methane-venting at Hydrate Ridge: Classification, distribution and origin of authigenic lithologies. In: Paull C K, Dillon W P, eds. *Natural Gas Hydrates: Occurrence, Distribution and Detection*. Washington, DC: Am Geophys Union, 2001. 99–113
- 47 Sassen R, Roberts H H, Carney R, et al. Free hydrocarbon gas, gas hydrate, and authigenic minerals in chemosynthetic communities of the northern Gulf of Mexico continental slope: Relation to microbial processes. *Chem Geol*, 2004, 205: 195–217
- 48 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 destabilization. *Earth Planet Sci Lett*, 2000, 184: 321–338

- 49 Chen D, Feng D, Su Z, et al. Pyrite crystallization in seep carbonates at gas vent and hydrate site. *Mater Sci Eng C*, 2006, 26: 602–605
- 50 冯东, 陈多福, 漆亮, 等. 墨西哥 Alaminos Canyon 冷泉碳酸盐岩地质地球化学特征. *科学通报*, 2008, 53: 966–974
- 51 张美, 孙晓明, 芦阳, 等. 南海台西南盆地自生管状黄铁矿矿物学特征及其对天然气水合物的示踪意义. *矿床地质*, 2011, 30: 725–734
- 52 Peckmann J, Walliser O H, Riegel W, et al. Signatures of hydrocarbon venting in a middle Devonian Carbonate Mound (Hollard Mound) at the Hamar Laghdad (AntiAtlas, Morocco). *Facies*, 1999, 40: 281–296
- 53 Peckmann J, Little C T S, Gill F, et al. Worm tube fossils from the Hollard Mound hydrocarbon-seep deposit, Middle Devonian, Morocco: Palaeozoic seep-related vestimentiferans. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 2005, 227: 242–257
- 54 Birgel D, Feng D, Roberts H H, et al. Changing redox conditions at cold seeps as revealed by authigenic carbonates from Alaminos Canyon, northern Gulf of Mexico. *Chem Geol*, 2011, 285: 82–96
- 55 Feng D, Chen D, Peckmann J. Rare earth elements in seep carbonates as tracers of variable redox conditions at ancient hydrocarbon seeps. *Terra Nova*, 2009, 21: 49–56
- 56 Ge L, Jiang S, Swennen R, et al. Chemical environment of cold seep carbonate formation on the northern continental slope of South China Sea: Evidence from trace and rare earth element geochemistry. *Mar Geol*, 2010, 277: 21–30
- 57 Zhao Y, Zheng Y, Chen F. Trace element and strontium isotope constraints on sedimentary environment of Ediacaran carbonates in southern Anhui, South China. *Chem Geol*, 2009, 265: 345–362
- 58 Chen L, Li C, Chen D. The analysis of solution-ICP-MS of rare earth elements of carbonate minerals in carbonate rocks. *Goldschmidt 2012*
- 59 Feng D, Roberts H H. Geochemical characteristics of the barite deposits at cold seeps from the northern Gulf of Mexico continental slope. *Earth Planet Sci Lett*, 2011, 309: 89–99
- 60 Burton E A. Controls on marine carbonate cement mineralogy: Review and reassessment. *Chem Geol*, 1993, 105: 163–179
- 61 Stanley S M, Ries J B, Hardie L A. Low-magnesium calcite produced by coralline algae in seawater of Late Cretaceous composition. *Geology*, 2002, 99: 15323–15326