

# 冷泉碳酸盐岩的稀土元素地球化学特征及氧化还原条件示踪\*

卞友艳<sup>1,3</sup>, 林治家<sup>1,3</sup>, 冯东<sup>1,2</sup>, 陈多福<sup>1,2</sup>

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, 广东 广州 510640;

2. 中国科学院南海海洋研究所边缘海地质重点实验室, 广东 广州 510301; 3. 中国科学院大学, 北京 100049

**摘要:** 在海底冷泉活动区渗漏甲烷被细菌缺氧氧化为  $\text{HCO}_3^-$ , 产生碳酸盐岩沉淀, 同时消耗沉积物孔隙水中的硫酸根离子, 从而改变沉积环境的氧化还原条件。墨西哥湾和刚果扇的现代冷泉碳酸盐岩及摩洛哥 Hollard Mound 中泥盆统和意大利 Marmorito 中新统冷泉碳酸盐岩的泥晶和亮晶碳酸盐矿物的稀土元素(rare earth element, REE)总量( $\Sigma\text{REE}$ )质量分数变化范围较大( $0.3 \times 10^{-6}$ — $43.7 \times 10^{-6}$ ), 泥晶的 $\Sigma\text{REE}$  高于亮晶碳酸盐矿物。稀土元素页岩标准化配分模式具有不同的 Ce 异常特征, 即使在同一地点采集的样品也表现出不同的 Ce 异常, 显示了冷泉活动区海底除目前认识到的还原环境外, 至少存在局部和短暂的氧化环境。氧化还原条件的改变可能与冷泉流体流动速率变化有关, 或与甲烷缺氧氧化伴生的反硝化作用产生的氧有关。

**关键词:** 冷泉碳酸盐岩; 氧化还原条件; 稀土元素示踪

中图分类号: P588.24<sup>+</sup>5 文献标识码: A 文章编号: 1009-5470(2012)05-0037-08

## Rare earth elements of seep carbonates and using them to trace redox variation at seep sites

BIAN You-yan<sup>1,3</sup>, LIN Zhi-jia<sup>1,3</sup>, FENG Dong<sup>1,2</sup>, CHEN Duo-fu<sup>1,2</sup>

1. Key Laboratory of Marginal Sea Geology, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. Key Laboratory of Marginal Sea Geology, South China Sea Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510301, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

**Abstract:** At marine seeps, methane is microbially oxidized resulting in the precipitation of carbonate close to the seafloor. Methane oxidation leads to sulfate depletion in sediment pore water and induces change in redox conditions. Rare earth element (REE) patterns of authigenic carbonate phases from limestone collected from modern seeps of the Gulf of Mexico and the Congo Fan, as well as from two ancient hydrocarbon-seep localities, Hollard Mound (Middle Devonian) and Marmorito (Miocene), were investigated. The total REE content ( $\Sigma\text{REE}$ ) of seep carbonates varies widely from  $0.3 \times 10^{-6}$  to  $43.7 \times 10^{-6}$ , with a common trend that the  $\Sigma\text{REE}$  in microcrystalline phases is higher than that in sparite cement. The shale-normalized REE patterns of seep carbonates often show different Ce anomalies, even in the samples from the same site. These varied Ce anomalies suggested that the redox conditions of seep carbonates are variable and complex. Overall, our results show that oxic conditions are at least temporarily common in seep environment. The varied redox conditions might be related to the changes of flux of seep fluid or the denitrification associated with methane oxidation that produces oxygen.

**Key words:** seep carbonates; redox variation; rare earth elements

收稿日期: 2011-03-10; 修订日期: 2011-04-19。林强编辑

基金项目: 中国科学院重要方向项目(KZCX2-YW-GJ03); 中国科学院百人计划(Y2SL091001); 中国科学院广州地球化学研究所“135”项目(Y234021001); 广东省科技计划项目(2011A080403021)

作者简介: 卞友艳(1986—), 女, 江苏省盐城市人, 博士研究生, 主要从事海洋地质研究。E-mail: bianyouyan@gig.ac.cn

通信作者: 陈多福(1962—), 男, 研究员, 从事海底冷泉和天然气水合物研究。E-mail: cdf@gig.ac.cn

\*感谢德国不来梅大学的 J Peckmann 教授为本文提供了刚果扇现代冷泉碳酸盐岩样品和摩洛哥 Hollard Mound 及意大利 Marmorito 冷泉碳酸盐岩样品, 美国路易斯安那州立大学的 H H Roberts 教授提供了墨西哥湾现代冷泉碳酸盐岩样品以及中科院地化所漆亮研究员帮助完成了稀土元素测定。

海底甲烷微生物氧化形成的自生碳酸盐岩(冷泉碳酸盐岩)广泛发育于全球古代和现代冷泉环境中<sup>[1]</sup>,它是甲烷氧化古菌和硫酸盐还原细菌共同新陈代谢作用的产物<sup>[2-4]</sup>。在海底冷泉活动区,渗漏甲烷被甲烷氧化菌氧化成重碳酸根离子,与孔隙水中的钙和镁离子结合,沉淀形成自生碳酸盐岩,同时孔隙水中的硫酸根离子被硫酸盐还原菌还原成硫化氢,与铁离子结合,形成黄铁矿<sup>[5-6]</sup>,从而改变冷泉活动区海底沉积物的氧化还原条件。

目前,海底冷泉观测发现流体流量、温度、热扩散系数、pH、盐度和元素含量(如 Li, Ca, Mg, B, Cl, S)等均随时间和空间而变化<sup>[7-23]</sup>。这些参数的变化很可能与海底微生物作用有关,但目前无论是古冷泉还是现代冷泉均很难追踪海底沉积环境物化参数的变化。

稀土元素(rare earth element, REE)具有相似的地球化学特性,在缺氧条件下 Ce 与其他稀土元素相似,以  $Ce^{3+}$  形式存在,在氧化条件下可溶的  $Ce^{3+}$  被氧化成不可溶的  $Ce^{4+}$ ,从而引起稀土元素分馏<sup>[24-25]</sup>。因此,自生矿物的 Ce 异常可以有效地指示形成环境的氧化还原条件。

在海洋环境中,珊瑚、磷酸盐沉积物以及热液作用下形成的碳酸盐沉积物的稀土元素组成被广泛应用于指示氧化还原条件的研究<sup>[26-28]</sup>。然而,冷泉碳酸盐岩中的稀土元素研究却极少引起关注,仅在南海北部、墨西哥湾和黑海有一些报道<sup>[29-32]</sup>。此外,在碳酸盐岩成岩过程中稀土元素配分模式表现出相对的稳定性<sup>[33-36]</sup>。因此,稀土元素是示踪冷泉碳酸盐岩沉淀环境氧化还原条件变化的理想参数。本文分析了墨西哥湾和刚果扇的现代海底冷泉活动区发育的冷泉碳酸盐岩,以及摩洛哥 Hollard Mound 中泥盆统和意大利 Marmorito 中新统冷泉碳酸盐岩的泥晶和亮晶碳酸盐矿物的稀土元素,示踪海底冷泉环境中氧化还原条件的变化。

## 1 样品与分析方法

### 1.1 样品

1997 年和 1998 年通过载人深潜器在美国墨西哥湾上岸坡水深约 540m 的 Bush Hill(BH)正在活动的海底冷泉区采集了冷泉碳酸盐岩样品。BH 位于 Green Canyon 184 和 185 区块分界线处。海底冷泉活动与断裂活动密切相关。冷泉活动区海底发育有天然气水合物和冷泉生物群。在该地区采集的冷泉碳酸盐岩主要由生物碎屑、泥晶和亮晶文石组成,

其中含有管状蠕虫、有孔虫和双壳类贝壳,碳酸盐岩的  $\delta^{13}C_{V-PDB}$ (碳同位素值)为  $-29.4\text{‰}$ — $-15.1\text{‰}$ ,主要源于冷泉渗漏的烃类化合物<sup>[37]</sup>。

非洲刚果扇现代冷泉碳酸盐岩是 2002 年通过 RV-Meteor 第 M56B 航次用电视抓斗在刚果外海陆坡水深 3113m 的 Hydrate Hole (HH)麻坑采集获得。HH 麻坑属于刚果扇 Kouilou 麻坑系列中三大麻坑之一,海底观测和地球物理调查表明海底发育有天然气水合物和冷泉碳酸盐岩沉积,该麻坑采集的碳酸盐岩以文石和高镁方解石为主要矿物, $\delta^{13}C_{V-PDB}$  为  $-62.5\text{‰}$ — $-46.3\text{‰}$ ,碳主要来源于生物成因甲烷<sup>[38-39]</sup>。

摩洛哥 Hollard Mound(HM)冷泉碳酸盐岩采集于中泥盆世的艾斐尔期地层中的碳酸盐岩丘,该丘一直长到吉维特期达到顶峰,到全球性海进事件吉维特期—弗拉期边界停止生长。HM 中泥盆统冷泉碳酸盐岩的  $\delta^{13}C_{V-PDB}$  为  $-21.4\text{‰}$ — $-17.5\text{‰}$ 。意大利 Marmorito(Mar)冷泉碳酸盐岩采集于意大利北部蒙费拉托山西部的中新统,该地层为沉淀于内陆架斜坡环境中的粗粒到细粒硅质碎屑沉积物,其  $\delta^{13}C_{V-PDB}$  为  $-40.7\text{‰}$ — $-17.3\text{‰}$ 。HM 和 Mar 冷泉碳酸盐岩的碳均显示来源于烃类化合物的氧化<sup>[40-42]</sup>。

### 1.2 分析方法

样品经清洗后室温保存,在分析前将样品破碎成小颗粒,用二次蒸馏去离子水超声波清洗。自然干燥后,在显微镜下分别选取泥晶相和亮晶相碳酸盐岩样品。然后使用玛瑙研钵将样品研磨至 200 目以下。称取 50mg 的粉末样品放入离心管,再加入 50mL 5% 的硝酸放置 3 小时溶解碳酸盐岩相。同时,加入 2500ng 的 Rh 作为内标,用于计算 5% 硝酸溶液可溶相(碳酸盐矿物)中稀土元素质量分数。取 5mL 溶液稀释至 10 倍,用 ICP-MS 测试其中的稀土元素,分析精度通过碳酸盐标准样品 CAL-S 校正。采用  $100\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$  单元素标准溶液用于 Ba 对 Eu、Pr 对 Gd 的干扰校准。分析结果平均标准偏差小于 10%,平均相对标准偏差优于 5%。本文中  $Ce/Ce^* = 3Ce_N / (2La_N + Nd_N)$ ,  $Pr/Pr^* = 2Pr_N / (Ce_N + Nd_N)$ ,其中下标 N 为澳大利亚后太古代页岩标准化值<sup>[43]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 稀土元素质量分数

表 1 为泥晶和亮晶碳酸盐岩样品的稀土元素质量分数。冷泉碳酸盐矿物的稀土元素总量( $\Sigma\text{REE}$ )具有较宽的变化范围,墨西哥湾 BH 冷泉碳酸盐岩的

泥晶 $\Sigma$ REE 为  $7.1 \times 10^{-6}$ — $26.6 \times 10^{-6}$ , 亮晶 $\Sigma$ REE 为  $0.4 \times 10^{-6}$ — $3.1 \times 10^{-6}$ ; 刚果扇 HH 冷泉碳酸盐岩的泥晶 $\Sigma$ REE 为  $14.4 \times 10^{-6}$ — $42.5 \times 10^{-6}$ , 亮晶为  $1.6 \times 10^{-6}$ ; 摩洛哥 HM 中泥盆统冷泉碳酸盐岩的泥晶

$\Sigma$ REE 为  $1.6 \times 10^{-6}$ — $12.5 \times 10^{-6}$ , 亮晶为  $1.2 \times 10^{-6}$ — $2.6 \times 10^{-6}$ ; 意大利 Mar 中新统冷泉碳酸盐岩的泥晶 $\Sigma$ REE 为  $3.2 \times 10^{-6}$ — $43.7 \times 10^{-6}$ , 亮晶为  $0.3 \times 10^{-6}$ — $2.4 \times 10^{-6}$ 。

表 1 墨西哥湾和刚果扇现代冷泉碳酸盐岩及摩洛哥 Hollard Mound 中泥盆统和意大利 Marmorito 中新统冷泉碳酸盐岩 5%  $\text{HNO}_3$  可溶相自生碳酸盐矿物的稀土元素质量分数

Tab. 1 Rare earth element contents of 5%  $\text{HNO}_3$ -soluble component of modern seep carbonates from the Gulf of Mexico and Congo Fan, and of ancient seep carbonates from Hollard Mound (Middle Devonian) of Morocco and Marmorito (Miocene) of Italy

样品	类型	稀土元素质量分数/( $\times 10^{-6}$ )														$\Sigma$ REE /( $\times 10^{-6}$ )	Ce/Ce*
		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
HM-22.10(2)	M	0.403	0.425	0.080	0.312	0.069	0.016	0.077	0.012	0.078	0.016	0.050	0.006	0.042	0.006	1.59	0.53
	S	0.359	0.409	0.066	0.278	0.061	0.015	0.069	0.010	0.072	0.015	0.046	0.006	0.037	0.006	1.45	0.57
HM-22.10(8)	M	0.636	1.377	0.154	0.646	0.160	0.038	0.183	0.029	0.185	0.035	0.112	0.015	0.092	0.013	3.67	0.99
	S	0.389	0.760	0.088	0.389	0.095	0.023	0.107	0.016	0.107	0.023	0.069	0.008	0.058	0.008	2.14	0.90
	S	0.219	0.413	0.052	0.225	0.056	0.018	0.068	0.010	0.067	0.013	0.042	0.005	0.033	0.005	1.23	0.86
HM-23.10(3)	M	2.055	5.003	0.610	2.531	0.599	0.128	0.461	0.085	0.442	0.087	0.247	0.035	0.205	0.030	12.52	1.03
	M	0.987	1.969	0.259	1.168	0.252	0.057	0.187	0.040	0.204	0.038	0.138	0.017	0.104	0.016	5.44	0.86
	S	0.521	0.822	0.122	0.525	0.117	0.028	0.135	0.021	0.134	0.027	0.079	0.010	0.063	0.010	2.61	0.72
Mar-ES1	M	11.481	12.082	2.259	9.324	1.990	0.451	1.915	0.316	1.676	0.349	0.902	0.121	0.688	0.103	43.66	0.52
	M	3.378	2.182	0.418	1.595	0.292	0.075	0.346	0.064	0.357	0.077	0.234	0.033	0.182	0.028	9.26	0.37
Mar-G	M	1.515	1.599	0.247	1.046	0.209	0.044	0.148	0.031	0.155	0.031	0.092	0.013	0.081	0.011	5.22	0.55
	M	1.010	0.751	0.177	0.674	0.136	0.031	0.138	0.019	0.121	0.024	0.069	0.008	0.053	0.008	3.22	0.39
	S	0.215	0.327	0.048	0.187	0.041	0.010	0.041	0.007	0.048	0.009	0.027	0.003	0.024	0.003	0.99	0.73
	S	0.076	0.111	0.016	0.060	0.013	0.002	0.015	0.002	0.013	0.003	0.009	0.001	0.007	0.001	0.33	0.73
Mar-E	M	1.329	2.680	0.329	1.349	0.309	0.067	0.236	0.048	0.249	0.048	0.141	0.020	0.122	0.017	6.95	0.92
	M	1.383	2.818	0.339	1.396	0.302	0.070	0.215	0.052	0.262	0.044	0.137	0.021	0.119	0.017	7.18	0.94
	S	0.258	0.385	0.043	0.154	0.031	0.008	0.041	0.006	0.042	0.008	0.026	0.003	0.022	0.004	1.03	0.80
	S	0.613	0.907	0.099	0.369	0.073	0.019	0.090	0.013	0.090	0.019	0.057	0.007	0.052	0.008	2.42	0.80
HH-2-a	S	0.194	0.885	0.073	0.269	0.055	0.012	0.053	0.007	0.035	0.006	0.017	0.002	0.017	0.002	1.6	1.8
	M	4.497	16.812	1.472	5.951	1.205	0.402	1.079	0.166	0.931	0.169	0.436	0.061	0.366	0.051	33.6	1.5
	M	3.23	11.942	1.033	4.037	0.839	0.291	0.701	0.109	0.576	0.107	0.279	0.04	0.244	0.033	23.5	1.6
HH-3-a	M	2.137	7.439	0.612	2.3	0.472	0.103	0.373	0.065	0.35	0.066	0.199	0.03	0.187	0.027	14.4	1.6
	M	4.461	16.262	1.336	4.939	1.041	0.234	0.884	0.137	0.734	0.141	0.381	0.054	0.336	0.047	31	1.6
	M	6.126	21.925	1.791	7.096	1.468	0.318	1.244	0.197	1.055	0.205	0.539	0.08	0.43	0.065	42.5	1.6
HH-4	M	6.704	19.416	1.86	7.598	1.537	0.346	1.358	0.209	1.103	0.228	0.609	0.081	0.51	0.078	41.6	1.3
BH-A-1	M	2.935	5.406	0.695	2.748	0.627	0.135	0.53	0.087	0.471	0.09	0.253	0.037	0.209	0.031	14.3	0.9
	S	0.521	0.863	0.122	0.465	0.097	0.023	0.092	0.013	0.079	0.015	0.042	0.005	0.035	0.005	2.4	0.8
BH-B-1	M	3.726	7.309	0.922	3.585	0.748	0.164	0.579	0.093	0.513	0.091	0.249	0.035	0.209	0.03	18.3	0.9
BH-C-1	M	6.086	5.734	1.275	5.213	0.859	0.164	0.541	0.086	0.409	0.075	0.204	0.025	0.159	0.022	20.9	0.5
	S	1.004	0.782	0.19	0.731	0.116	0.023	0.096	0.012	0.062	0.011	0.034	0.004	0.026	0.004	3.1	0.4
BH-D-1	M	4.928	5.421	1.033	4.17	0.711	0.149	0.508	0.075	0.369	0.07	0.19	0.024	0.17	0.021	17.8	0.5
	S	0.113	0.055	0.024	0.092	0.021	0.005	0.023	0.003	0.025	0.005	0.016	0.002	0.014	0.003	0.4	0.2
BH-F-1	M	1.279	2.793	0.374	1.4	0.312	0.066	0.282	0.04	0.241	0.042	0.122	0.014	0.092	0.013	7.1	1
	S	0.173	0.328	0.044	0.164	0.035	0.008	0.036	0.005	0.026	0.005	0.015	0.002	0.011	0.002	0.9	0.9
BH-G-1	M	5.307	10.593	1.326	5.154	1.078	0.239	0.945	0.143	0.798	0.147	0.386	0.059	0.34	0.05	26.6	0.9
BH-H-1	M	2.298	5.123	0.668	2.553	0.567	0.08	0.511	0.077	0.444	0.079	0.22	0.03	0.191	0.028	12.9	1

注: M 表示泥晶碳酸盐相; S 表示亮晶碳酸盐相;  $\Sigma$ REE 为稀土元素总量

## 2.2 稀土元素标准化配分模式

图 1a 是墨西哥湾 BH 冷泉碳酸盐岩的稀土元素页岩标准化配分模式。BH-C 和 BH-D 样品的泥晶相和亮晶相均表现出明显一致的 Ce 负异常, 表明不管是早期的泥晶还是晚期的亮晶均是在氧化的环境中形成的; BH-A 样品的泥晶显示了无 Ce 负异常, 说明形成于还原环境, 但亮晶显示了微弱 Ce 负异常, 显示氧化环境; 其他样品的泥晶和亮晶没有显示 Ce 负异常, 表明形成于还原环境。

图 1b 是刚果扇 HH 冷泉碳酸盐岩泥晶和亮晶的页岩标准化稀土元素配分模式。所有样品均显示出明显的 Ce 正异常, 表明这些碳酸盐岩无论是在泥晶

形成的早期, 还是亮晶形成的晚期均是缺氧环境。

图 1c 是摩洛哥 HM 中泥盆统冷泉碳酸盐岩页岩标准化稀土元素配分模式。HM-22.10(2)样品的泥晶和亮晶均存在 Ce 的负异常, 显示了氧化环境的特征; 其余两个样品的泥晶显示了无 Ce 异常或微弱的负异常, 表明形成于还原环境, 而亮晶均为负异常, 形成于氧化环境。

图 1d 为意大利 Mar 中新统冷泉碳酸盐岩页岩标准化稀土元素配分模式。Mar-E 样品的泥晶显示了还原环境的无 Ce 异常特征, 亮晶显示了氧化环境的 Ce 负异常特征; 其他两个样品无论是泥晶还是亮晶均为明显的 Ce 负异常, 表明均形成于氧化环境。

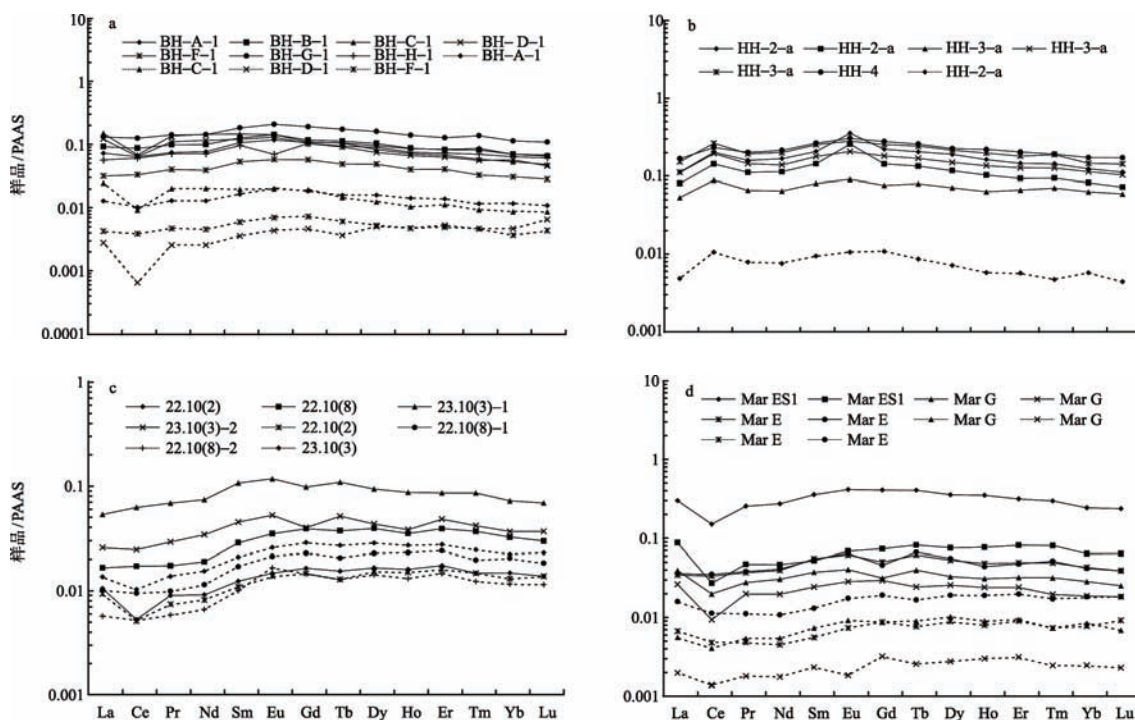


图 1 冷泉碳酸盐岩可溶部分澳大利亚后太古代页岩稀土元素标准化配分模式图

a. 墨西哥湾 BH 冷泉碳酸盐岩; b. 刚果扇 HH 冷泉碳酸盐岩; c. 摩洛哥 HM 冷泉碳酸盐岩; d. 意大利 Mar 冷泉碳酸盐岩。纵坐标“样品/PAAS”表示用澳大利亚后太古代页岩稀土元素质量分数对冷泉碳酸盐岩可溶部分的  $\Sigma$ REE 进行标准化。实线是泥晶, 虚线是亮晶。

Fig. 1 Shale-normalized REE patterns of seep carbonates. a. Bush Hill, Gulf of Mexico; b. Hydrate Hole, Congo Fan; c. Hollard Mound (Middle Devonian), Morocco; d. Marmorito (Miocene), Italy. Solid lines indicate microcrystalline phase, and dashed lines are sparite phase.

## 3 讨论

在海洋环境  $\text{Ce}^{3+}$  被氧化成  $\text{Ce}^{4+}$ , 导致 Ce 的负异常, 从而可有效地指示氧化条件<sup>[27,44-45]</sup>。海相碳酸盐中 Ce 负异常被证实可用于指示海水的氧化环境<sup>[36,44,46]</sup>。因此, 海洋自生沉积物的 Ce 异常可以用于指示沉积时的氧化还原环境<sup>[27-28,45]</sup>。但 Ce 的异常可能受到后期成岩作用的改造<sup>[27,40]</sup>, 然而如果样品的  $\text{La}_N/\text{Sm}_N > 0.35$ , 且  $\text{La}_N/\text{Sm}_N$  与 Ce 异常之间没有关联, 则后期

成岩作用对稀土元素基本没有改造<sup>[27, 44]</sup>。摩洛哥 Hollard Mound 中泥盆统冷泉碳酸盐岩样品、意大利 Marmorito 中新统冷泉碳酸盐岩、墨西哥湾和刚果扇的现代冷泉碳酸盐岩样品的  $\text{La}_N/\text{Sm}_N > 0.35$ , 且  $\text{La}_N/\text{Sm}_N$  与  $\text{Ce}/\text{Ce}^*$  无相关(图 2a), 说明这些冷泉碳酸盐岩的稀土元素特征保存了原始沉积形成时的氧化还原条件。

此外, 后期成岩作用使  $\text{Ce}/\text{Ce}^*$  和  $\text{Dy}_N/\text{Sm}_N$  存在负相关, 并与  $\Sigma$ REE 呈正相关<sup>[27]</sup>。本文研究的 4 组冷

泉碳酸盐岩样品的 REE 没有显示这些特征, 表明成岩作用对稀土元素特征的影响很小(图 2b、c)。

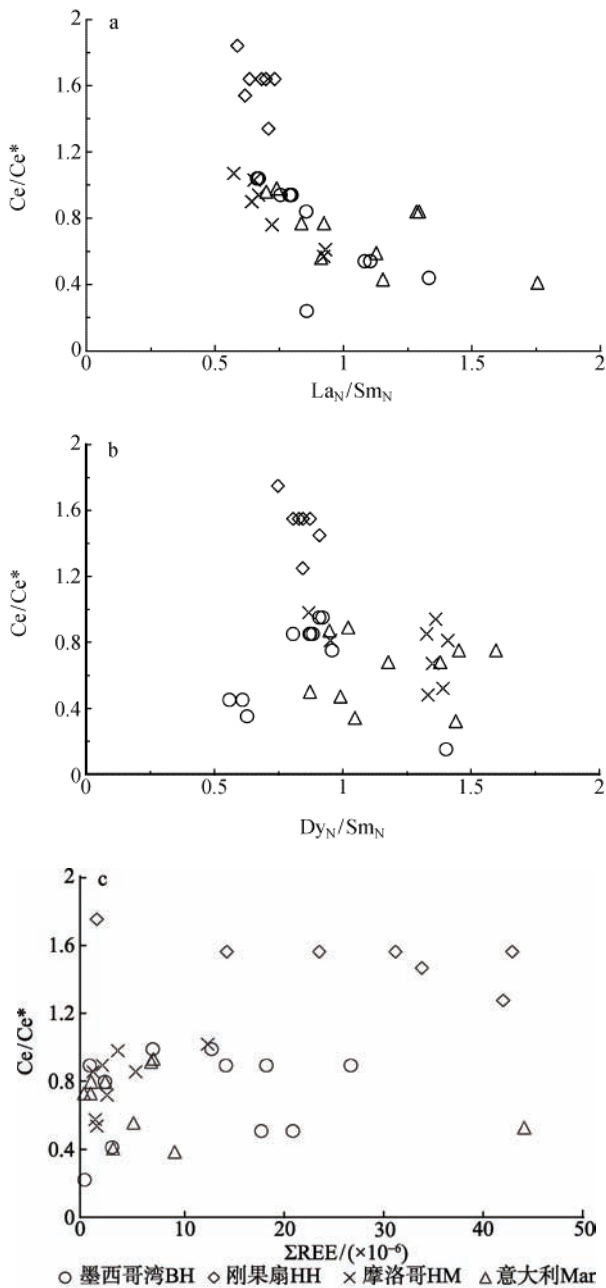


图 2 冷泉碳酸盐岩的成岩作用对 Ce/Ce\* 影响

a. 4 组冷泉碳酸盐岩样品的  $La_N/Sm_N$  均大于 0.35, 且  $La_N/Sm_N$  与  $Ce/Ce^*$  无相关性, 说明这些冷泉碳酸盐岩的稀土元素特征没有受到后期成岩作用的影响; b.  $Ce/Ce^*$  和  $Dy_N/Sm_N$  没有明显的负相关性, 表明成岩作用对稀土元素特征的影响很小; c.  $Ce/Ce^*$  与  $\Sigma REE$  没有明显的正相关性, 说明稀土元素保持了原始的特征

Fig. 2 Diagenesis influence of cold seep carbonates on  $Ce/Ce^*$ . a.  $Ce/Ce^*$  vs.  $La_N/Sm_N$ , the ratios of seep carbonates are less than 0.35, suggesting no alteration; b.  $Ce/Ce^*$  vs.  $Dy_N/Sm_N$ ; c.  $Ce/Ce^*$  vs.  $\Sigma REE$  showing no influence from diagenesis.

墨西哥湾 BH 冷泉碳酸盐岩样品是通过 Johnson-Sea-Link 载人深潜器的机械手采集, 刚

果扇 HH 冷泉碳酸盐岩是由电视抓斗取样器采集, 表明碳酸盐岩沉积于海底表面。同时, 冷泉碳酸盐岩的泥晶碳酸盐矿物是早期沉淀于沉积物与水界面附近, 而亮晶是较晚时间在泥晶形成之后结晶形成, 或是泥晶经重结晶作用的产物。因此, 早期泥晶相的稀土元素很可能是继承了冷泉流体中的特征, 而亮晶稀土元素可能指示了泥晶形成之后的孔隙流体的地球化学特征。因此, 所分析的碳酸盐矿物可以指示沉淀时和稍晚的流体的原始氧化还原条件。

墨西哥湾 BH 冷泉碳酸盐岩泥晶和亮晶具有多变的 Ce 异常, 可能指示了现代海底冷泉环境不仅存在还原条件, 同时也存在氧化环境。在同一样品中泥晶显示了还原环境, 而亮晶显示了氧化环境, 更说明了冷泉系统氧化还原条件的多变特征。

在过去的十多年间, 对 Bush Hill 海底观测表明冷泉渗漏气体组分是多变的, 主要受渗漏速率变化的控制<sup>[29]</sup>。对 Bush Hill 海底 7 个点连续 14 周流体活动特征和观测同样显示渗漏速度是多变的<sup>[14]</sup>。较低的冷泉渗漏速率在近海底沉积物中有利于形成有氧条件。

刚果扇 HH 冷泉碳酸盐岩无论是泥晶还是亮晶均表现为 Ce 正异常的还原环境。在冷泉碳酸盐岩发育区观测的海底沉积物孔隙水其 Eh 小于 -200mV<sup>[47]</sup>, 显示了缺氧环境<sup>[48-49]</sup>。显然, 冷泉碳酸盐岩 Ce 异常记录的还原特征与原位设定的 Eh 值显示的还原条件相一致。

摩洛哥 HM 中泥盆统冷泉碳酸盐岩和意大利 Mar 中新统冷泉碳酸盐岩的稀土元素特征均显示了氧化和还原环境同时存在的特征。在同一样品中的泥晶保存了还原环境的 Ce 异常特征, 而亮晶则显示了氧化环境的 Ce 异常特征, 与现代 BH 冷泉碳酸盐岩保存的 Ce 异常特征相同。

由于冷泉碳酸盐岩是甲烷缺氧氧化作用的产物, 一般认为是在还原条件下形成的<sup>[2]</sup>。本文所分析的冷泉碳酸盐岩的稀土元素特征显示了存在还原环境的同时也有氧化环境。现代和古代的冷泉活动区海底沉积(冷泉碳酸盐岩)有机地球化学分析显示了这些沉积物中保存有甲烷氧化古菌和硫酸盐还原细菌作用形成的生物标志化合物, 从而指示这些冷泉碳酸盐岩是甲烷缺氧氧化作用的产物<sup>[2,50-51]</sup>, 但在 Marmorito 灰岩中还发现了好氧性甲烷氧化菌形成的生物标志物<sup>[4,40,52]</sup>, 表明冷泉作用过程中至少存在间歇性的有氧氧化作用。

从表面上看, 氧化条件下沉淀碳酸盐岩与甲烷

有氧化产生  $\text{CO}_2$  的事实相矛盾, 因为这个过程会导致碳酸盐岩的分解而不是沉淀。然而, 氧化环境下冷泉碳酸盐岩的沉淀很可能和冷泉活动的演化有关。在渗漏早期阶段, 甲烷在有氧条件下氧化产生的  $\text{CO}_2$  会促使碳酸盐岩的分解。一旦氧气含量随着甲烷的不断消耗而减少, 在海底附近的甲烷缺氧氧化作用将成为主导作用, 在氧化-还原界面附近产生的  $\text{HCO}_3^-$  促使碳酸盐岩的沉淀。虽然在这个阶段会有少量含氧或硫酸根的海水向下流动进入缺氧的沉积物中, 但这种流体不足以将浅层沉积物的还原环境变成氧化环境。

冷泉碳酸盐岩保存的指示氧化环境的负 Ce 异常特征可能与渗漏速度的变化或反硝化作用产生的氧有关。如果冷泉渗漏的甲烷急剧减少, 氧化还原界面向下迁移, 在沉积物下部形成新的氧化还原界面, 氧化的海水向下扩散, 把原来的还原环境变为氧化环境。但若渗漏的甲烷急剧增加, 缺氧带产生的  $\text{HCO}_3^-$  将迁移到有氧带, 并继而沉淀碳酸盐岩。这种渗漏速度的改变可以在同一样品中得到印证, 如早期形成的泥晶保存了还原环境的 Ce 异常特征, 而稍晚期形成的亮晶具有氧化环境的 Ce 异常特征。

此外, 最近的研究发现冷泉渗漏环境, 除存在着甲烷氧化伴生的  $\text{SO}_4^{2-}$  的还原作用外, 还在高度特异化的厌氧甲烷氧化-硫酸盐还原菌群中发现存在有少量好氧化细菌和好氧化完整的代谢途径, 甲基氧化菌和完整的反硝化途径, 这种反硝化作用可以产生氧, 从而可能会导致甲烷产生有氧化<sup>[53-54]</sup>。因此, 在冷泉渗漏甲烷缺氧氧化的总体环境中, 可能存在局部的甲烷有氧化环境。

## 4 结论

本文分析了墨西哥湾和刚果扇的现代冷泉碳酸盐岩及摩洛哥 Hollard Mound 中泥盆统和意大利 Marmorito 中新统冷泉碳酸盐岩的泥晶和亮晶碳酸盐矿物的稀土元素, 结果显示, 5%硝酸可溶解部分的稀土元素总量变化范围大 ( $\Sigma\text{REE} = 0.3 \times 10^{-6} - 43.7 \times 10^{-6}$ ), 泥晶为  $1.6 \times 10^{-6} - 43.7 \times 10^{-6}$ , 亮晶为  $0.3 \times 10^{-6} - 3.1 \times 10^{-6}$ , 显示早期形成的泥晶高于稍晚形成的亮晶稀土元素质量分数。

墨西哥湾上陆坡 Bush Hill 采集的现代冷泉碳酸盐岩不同的样品有的为 Ce 负异常, 有的无 Ce 负异常, 而且在同一样品中泥晶为无 Ce 负异常, 而亮晶为微弱 Ce 负异常。非洲刚果扇陆坡 Hydrate Hole 现代冷泉碳酸盐岩泥晶和亮晶均为 Ce 正异常。

摩洛哥 Hollard Mound 中泥盆统部分冷泉碳酸盐岩的泥晶和微晶均为 Ce 负异常, 同时也存在泥晶显示无异常或微弱的负异常, 而亮晶为 Ce 负异常。意大利 Marmorito 中新统冷泉碳酸盐岩泥晶显示无 Ce 异常特征, 而亮晶显示 Ce 负异常, 同时也存在泥晶和亮晶均为显著的 Ce 负异常。

所分析样品的  $\text{La}_N/\text{Sm}_N > 0.35$ ,  $\text{Ce}/\text{Ce}^*$  与  $\text{La}_N/\text{Sm}_N$  无相关, 而且也不存在  $\text{Ce}/\text{Ce}^*$  和  $\text{Dy}_N/\text{Sm}_N$  间的负相关和与  $\Sigma\text{REE}$  呈正相关, 表明成岩作用对稀土元素特征的影响很小, 所分析的冷泉碳酸盐岩的稀土元素保存了原始沉积时的特征。

本文报导的现代和古代冷泉碳酸盐岩中保存了多变的 Ce 异常特征, 指示了在海底冷泉环境中, 除了一般认识到的存在缺氧环境外, 也存在氧化环境, 至少有短暂性氧化环境的出现, 可能与渗漏速度的变化或甲烷氧化和反硝化作用过程中产生的氧有关。

## 参考文献

- [1] CAMPBELL K A. Hydrocarbon seep and hydrothermal vent paleoenvironments and paleontology: Past developments and future research directions[J]. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 2006, 232: 362-407.
- [2] HINRICH S K U, HAYES J M, SYLVA S P, et al. Methane-consuming archaeobacteria in marine sediments[J]. *Nature*, 1999, 398: 802-805.
- [3] BOETIUS A, RAVENSCHLAG K, SCHUBERT C J, et al. A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane[J]. *Nature*, 2000, 407: 623-626.
- [4] PECKMANN J, THIEL V. Carbon cycling at ancient methane-seeps[J]. *Chem Geol*, 2004, 205(3-4): 443-467.
- [5] VALENTINE D L, REEBURGH W S. New perspectives on anaerobic methane oxidation[J]. *Environ Microbiol*, 2000, 2(5): 477-484.
- [6] LIN S, HSIEH W, LIM Y C, et al. Methane migration and its influence on sulfate reduction in the Good Weather Ridge region, South China Sea continental margin sediments[J]. *Terr Atmos Ocean Sci*, 2006, 17(4): 883-902.
- [7] LINKE P, SUESS E, TORRES M, et al. In situ measurement of fluid flow from cold seeps at active continental margins[J]. *Deep Sea Res, Part I, Oceanogr Res Pap*, 1994, 41(4): 721-739.
- [8] TRYON M D, BROWN K M, TORRES M E, et al.

- Measurements of transience and downward fluid flow near episodic methane gas vents, Hydrate Ridge, Cascadia[J]. *Geology*, 1999, 27(12): 1075-1078.
- [9] WASHBURN L, JOHNSON C, GOTSCHALK C C, et al. A gas-capture buoy for measuring bubbling gas flux in oceans and lakes[J]. *J Atmos Ocean Technol*, 2001, 18(8): 1411-1420.
- [10] TRYON M, BROWN K, DORMAN L R, et al. A new benthic aqueous flux meter for very low to moderate discharge rates[J]. *Deep-Sea Res- Part I-Oceanogr Res Pap*, 2001, 48(9): 2121-2146.
- [11] TRYON M D, BROWN K M, TORRES M E. Fluid and chemical fluxes in and out of sediments hosting hydrate deposits on Hydrate Ridge, OR, II: Hydrological processes[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2002, 201(3-4): 541-557.
- [12] CARSON B, KASTNER M, BARTLETT D, et al. Implications of carbon flux from the Cascadia accretionary prism: results from long-term, in situ measurements at ODP Site 892B[J]. *Mar Geol*, 2003, 198(1-2): 159-180.
- [13] LEIFER I, BOLES J, CLARK J F, et al. The dynamic nature of marine hydrocarbon seepage[J]. *Environ Geol*, 2004, 46(8): 1038-1052.
- [14] TRYON M D, BROWN K M. Fluid and chemical cycling at Bush Hill; implications for gas- and hydrate-rich environments[J]. *Geochem Geophys Geosyst*, 2004, 5(12): 1-7.
- [15] MACDONALD I R, BENDER L C, VARDARO M, et al. Thermal and visual time-series at a seafloor gas hydrate deposit on the Gulf of Mexico slope[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2005, 233(1-2): 45-59.
- [16] LEIFER I, BOLES J. Measurement of marine hydrocarbon seep flow through fractured rock and unconsolidated sediment[J]. *Mar Pet Geol*, 2005, 22(4): 551-568.
- [17] BROWN K M, TRYON M D, DESHON H R, et al. Correlated transient fluid pulsing and seismic tremor in the Costa Rica subduction zone[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2005, 238(1-2): 189-203.
- [18] YANG T F, CHUANG P, SAULWOOD L, et al. Methane venting in gas hydrate potential area offshore of SW Taiwan: Evidence of gas analysis of water column samples[J]. *Terr Atmos Ocean Sci*, 2006, 17(4): 933-950.
- [19] VARDARO M, MACDONALD I, BENDER L, et al. Dynamic processes observed at a gas hydrate outcropping on the continental slope of the Gulf of Mexico[J]. *Geo-Mar Lett*, 2006, 26(1): 6-15.
- [20] OUNG J, LEE C, LEE C, et al. Geochemical study on hydrocarbon gases in seafloor sediments, southwestern offshore Taiwan-Implications in the potential occurrence of gas hydrates[J]. *Terr Atmos Ocean Sci*, 2006, 17(4): 921-931.
- [21] CHUANG P, YANG T F, LIN S, et al. Extremely high methane concentration in bottom water and cored sediments from offshore southwestern Taiwan[J]. *Terr Atmos Ocean Sci*, 2006, 17(4): 903-920.
- [22] CHAO H, YOU C. Distribution of B, Cl and their isotopes in pore waters separated from gas hydrate potential areas, offshore southwestern Taiwan[J]. *Terr Atmos Ocean Sci*, 2006, 17(4): 961-979.
- [23] CHEN C A, TSENG H. Abnormally high CH<sub>4</sub> concentrations in seawater at mid-depths on the continental slopes of the northern south China Sea[J]. *Terr Atmos Ocean Sci*, 2006, 17(4): 951-959.
- [24] DE B H, GERMAN C R, ELDERFIELD H, et al. Rare earth element distributions in anoxic waters of the Cariaco Trench[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1988, 52(5): 1203-1219.
- [25] GERMAN C R, ELDERFIELD H. Rare earth elements in Saanich Inlet, British Columbia, a seasonally anoxic basin[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1989, 53(10): 2561-2571.
- [26] BARRAT J A, BOULEGUE J, TIERCELIN J J, et al. Strontium isotopes and rare-earth element geochemistry of hydrothermal carbonate deposits from Lake Tanganyika, East Africa[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2000, 64: 287-298.
- [27] SHIELDS G, STILLE P. Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as palaeoseawater redox proxies: an isotopic and REE study of Cambrian phosphorites[J]. *Chem Geol*, 2001, 17: 29-48.
- [28] CHEN D F, DONG W Q, LI Q, et al. Possible REE constraints on the depositional and diagenetic environment of Doushantuo Formation phosphorites containing the earliest metazoan fauna[J]. *Chem Geol*, 2003, 201: 103-118.
- [29] 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[J]. *Mar Pet Geol*, 2005, 22: 613-621.
- [30] 冯东, 陈多福. 黑海西北部冷泉碳酸盐岩的沉积岩石学特征及氧化还原条件的稀土元素地球化学示踪[J]. *现代地质*, 2008, 22: 390-396.
- [31] GE L, JIANG S Y, 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[J]. *Mar Geol*, 2010, 277: 21-30.
- [32] HIMMLER T, BACH W, BOHRMANN G, et al. Rare earth elements in authigenic methane-seep carbonates as tracers for fluid composition during early diagenesis[J]. *Chem Geol*, 2010, 277: 126-136.
- [33] SCHERER M, SEITZ H. Rare-earth element distribution in Holocene and Pleistocene corals and their redistribution during diagenesis[J]. *Chem Geol*, 1980, 28: 279-289.
- [34] SHAW H F, WASSERBURG G J. Sm-Nd in marine carbonates and phosphates - Implications for Nd isotopes in seawater and crustal ages[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1985, 49: 503-518.
- [35] WEBB G E, KAMBER B S. Rare earth elements in Holocene reefal microbialites: A new shallow seawater proxy[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2000, 64: 1557-1565.

- [36] SHIELDS G, WEBB G. Has the REE composition of seawater changed over geological time[J]. *Chem Geol*, 2004, 204: 103-107.
- [37] FENG D, CHEN D F, ROBERTS H H. Petrographic and geochemical characterization of seep carbonate from Bush Hill (GC 185) gas vent and hydrate site of the Gulf of Mexico[J]. *Mar Pet Geol*, 2009, 26: 1190-1198.
- [38] SAHLING H, BOHRMANN G, SPIESS V, et al. Pockmarks in the Northern Congo Fan area, SW Africa: Complex seafloor features shaped by fluid flow[J]. *Mar Geol*, 2008, 249(3-4): 206-225.
- [39] FENG D, CHEN D F, PECKMANN J, et al. Authigenic carbonates from methane seeps of the northern Congo Fan: Microbial formation mechanism[J]. *Mar Pet Geol*, 2010, 27: 748-756.
- [40] 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[J]. *Int J Earth Sci*, 1999, 88: 60-75.
- [41] 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) [J]. *Facies*, 1999, 40: 281-296.
- [42] 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[J]. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 2005, 227: 242-257.
- [43] MCLENNAN S M. Rare earth elements in sedimentary rocks: Influence of provenance and sedimentary processes[M] // LIPIN B R, MCKAY G A. *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements*. *Min Soc Amer*, 1989: 169-200.
- [44] MCARTHUR J M, WALSH J N. Rare-earth geochemistry of phosphorites[J]. *Chem Geol*, 1984, 47: 91-220.
- [45] WRIGHT J, SCHRADER H, HOLSER W T. Paleoredox variations in ancient oceans recorded by rare earth elements in fossil apatite[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1987, 51: 631-644.
- [46] SHOLKOVITZ E, SHEN G T. The incorporation of rare-earth elements in modern coral[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59: 2749-2756.
- [47] SPIEB V. Gashydrate Research Southwest African Continental Margin[EB/OL]. (2008) [2011-03-10]. [http://www.dfg-ozean.de/fileadmin/DFG/Berichte/M56\\_komplett.pdf](http://www.dfg-ozean.de/fileadmin/DFG/Berichte/M56_komplett.pdf).
- [48] GRAF G. Winter inversion of biomass and activity profile in a marine sediment[J]. *Mar Ecol-Prog Ser*, 1986, 33: 231-235.
- [49] 宋金明, 李延, 朱仲斌. Eh 和海洋沉积物氧化还原环境的关系[J]. *海洋通报*, 1990, 9(4): 33-39.
- [50] ELVERT M, SUSEE E, WHITICAT M J. Anaerobic methane oxidation associated with marine gas hydrates: superlight C-isotopes from saturated and unsaturated C<sub>20</sub> and C<sub>25</sub> irregular isoprenoids[J]. *Naturwissenschaften*, 1999, 86: 295-300.
- [51] PANCOST R D, SINNINGHE DAMSTE J S. Carbon isotopic compositions of prokaryotic lipids as tracers of carbon cycling in diverse settings[J]. *Chem Geol*, 2003, 195 (1): 29-58.
- [52] BIRGEL D, PECKMANN J. Aerobic methanotrophy at ancient marine methane seeps: A synthesis[J]. *Org Geochem*, 2008, 39(12): 1659-1667.
- [53] ETTWING K F, BUTLER M K, PASLIER D L, et al. Nitrite-driven anaerobic methane oxidation by oxygenic bacteria[J]. *Nature*, 2010, 464: 543-548.
- [54] 王风平. 深海冷泉区甲烷循环与氮循环关系的探讨[C]// 第一届深海研究与地球科学系统学术研讨会摘要集. 上海: 第一届深海研究与地球科学系统学术研讨会, 2010: 77.