

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

陆红锋^{1,2)}, 陈芳²⁾, 刘坚²⁾, 廖志良²⁾, 孙晓明¹⁾, 苏新³⁾

1) 中山大学地球科学系, 广州, 510760; 2) 广州海洋地质调查局, 510275

3) 中国地质大学, 北京, 100083

内容提要:大陆边缘海的流体喷流活动或水合物分解都会导致自生碳酸盐岩的形成。南海北部神狐海区出现的自生碳酸盐岩主要为烟囱状, 以铁白云石、文石、方解石碳酸盐矿物为主; 稳定同位素研究显示, 烟囱的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值在 $-40.18\text{‰} \sim -38.69\text{‰}$ 、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 值在 $3.75\text{‰} \sim 4.31\text{‰}$ 之间变化, 显示了导源于甲烷厌氧氧化作用的特征, 是海底富含甲烷的流体活动的最终产物。持续或间断的流体喷流活动, 使神狐海区碳酸盐岩烟囱发生单阶段或多阶段沉淀。

关键词: 南海; 自生碳酸盐岩; 稳定同位素; 甲烷厌氧氧化作用

在大陆边缘海区, 常常出现自生碳酸盐岩, 该类岩石是海底存在喷流作用或冷泉流体活动的忠实体现者。近几年来, 在天然气水合物赋存区也发现了大量的自生碳酸盐岩, 如西大西洋布莱克海岭(Naehr et al., 2000)、美国俄勒冈外海水合物脊(Greinert et al., 2001)、墨西哥湾北部陆坡(Sassen et al., 2004)等处, 自生碳酸盐岩在水合物赋存区的表层沉积物中沉淀, 岩石典型特点为 $\sum \text{CaCO}_3$ 含量高、 $\delta^{13}\text{C}$ 极度轻值, 是水合物赋存区的独特岩类, 记录了水合物稳定性、冷泉活动以及甲烷收支等信息。2004年, 广州海洋地质调查局在南海北部神狐海区拖网获取大量的碳酸盐岩烟囱。这些烟囱状碳酸盐岩的发现, 对研究该海区海底流体活动、探讨天然气水合物存在的可能性具有非常重要的作用。

1 地质背景和取样位置

南海是西太平洋最大的边缘海之一, 位于欧亚板块、太平洋板块和印度洋板块的交汇处。受三大板块互相运动所制约, 南海具有独特的边缘构造特征: 东部为汇聚陆缘, 北部、西部为离散陆缘。在东部汇聚陆缘南海板块沿马尼拉海沟向东俯冲, 形成叠瓦状逆掩推覆的增生楔, 北部、西部离散陆缘发生一系列的扩张裂陷、剪切、沉降作用, 形成大中型沉积盆地, 为有机质的富集提供最佳场所, 同时也形成各类

裂隙, 为海底喷流作用提供通道。

神狐海区位于南海北部珠江口盆地、神狐隆起和尖峰北盆地附近。海底地形变化相对平缓, 水深变化范围在300~3500m之间, 水深线与海岸大致平行。地形由北西向南东倾斜, 平均坡降为13.6‰, 平均坡角达 $7^{\circ}40'$ 。在海区西北和陆架转折带及上陆坡附近, 海底地形及坡度变化较大, 往东南部, 水深缓慢增加, 地形变化较平缓。2004年广州海洋地质调查局“海洋四号”调查船在神狐海区的HS4DG和HS4aDG站位获得大量烟囱状碳酸盐岩(图1), 站位水深在350~400m之间。

2 样品处理和分析方法

样品的物相分析采用日本理学公司12kW旋转阳极X射线衍射仪, 在北京大学地质系完成。共分析了4个碳酸盐岩烟囱全岩物相及不同矿物相的相对含量。分析前, 先用蒸馏水把样品冲洗晾干, 然后用玛瑙研钵磨碎成粉末(以样品中的石英为内标), 之后制作成任意取向的粉末片, 从 $5^{\circ} \sim 70^{\circ}(2\theta)$ 进行扫描。采用Cu靶 $\text{K}\alpha$ 射线, 测试电压40kV, 电流100mA, 石墨单色器; 扫描速度为 $4^{\circ}2\theta/\text{min}$; 采数步宽为 $0.02^{\circ}2\theta/\text{s}$; 发散狭缝为 1° , 接收狭缝为0.3mm, 防散射狭缝为 1° 。

成分分析在北京中国科学院地质与地球物理

注: 本文为中国地质调查局“天然气水合物资源评价及勘探开发战略研究”项目子课题(GZH200200203-02-01)的成果。

收稿日期: 2005-12-20; 改回日期: 2006-03-25; 责任编辑: 章雨旭。

作者简介: 陆红锋, 男, 1976年生, 在读博士研究生。从事岩矿测试和矿床地球化学研究。通讯地址: 510275 广州海洋地质调查局; E-mail: arloo@hyd.z.cn。

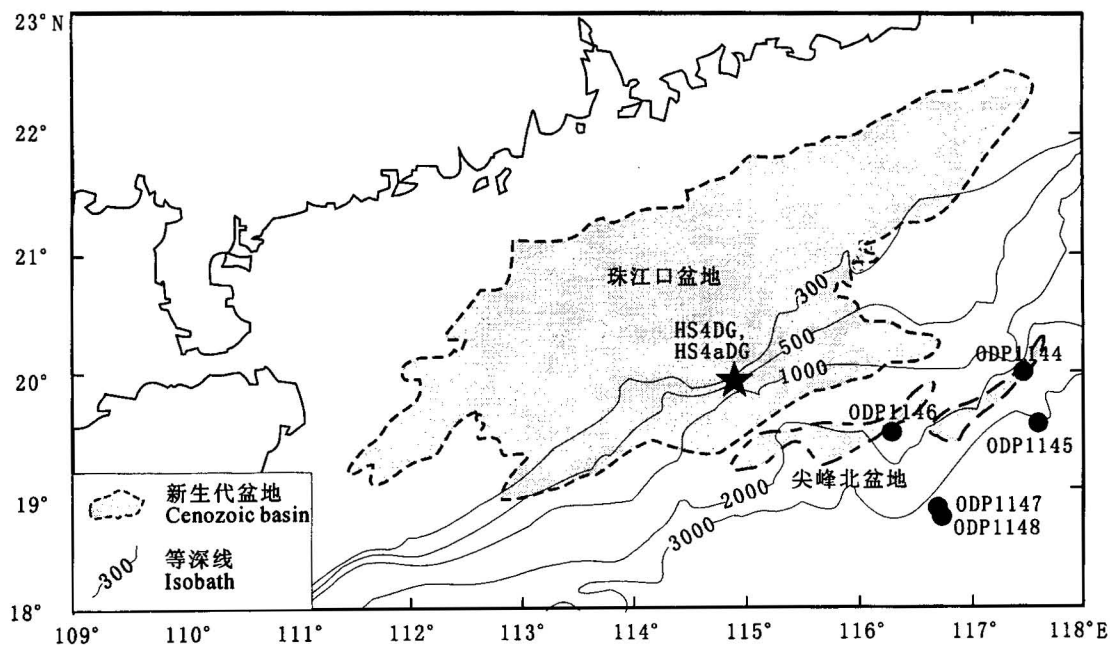


图1 南海北部神狐海区碳酸盐岩烟囱的取样位置

Fig. 1 Sampling location in Shenhu area, northern South China Sea

★—碳酸盐岩烟囱取样位置;●—ODP 钻探位置

★—Sampling location for carbonate chimneys;●—ODP drill location

研究所完成,采用 XRF-1500 型荧光光谱仪 (SHIMADZU)。分析方法为标准曲线法(经验系数法),程序名称为 Rock-major,制样设备是 TR-1000S Automatic Bead Fusion Furnace (SHIMADZU)。样品先用蒸馏水冲洗干净晾干,制样方法使用玻璃片法,稀释比1:10,取碳酸盐试样 0.6000 g,熔剂 ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 无水,高纯) 6.0000 g, 1100℃熔融10 min。

碳、氧稳定同位素的分析在北京中国科学院地质与地球物理研究所完成。样品分析采用磷酸法。取样品新鲜部位15mg,研磨均匀,在300℃真空中烘烤2h除去有机质,之后称取处理好的样品10mg,放入反应器底部,再用注射针管将5mL 纯度为100%的正磷酸注入反应器支管内,将反应器接在真空系统上,抽取真空,真空度达到10 mPa 为止。然后将支管内的正磷酸与样品混合反应,并进行25℃水浴恒温72h。反应完全后,把释放出来的 CO_2 气体进行-110℃低温分离,去除在溶解样品的过程中产生的杂质气体。然后在 Finnigan MAT252 质谱仪上进行测定,分析结果用 δ 值表示,采用 PDB 国际标准。

3 结果和讨论

3.1 碳酸盐岩类型和组分

研究区获取的碳酸盐岩主要为烟囱状,颜色为灰色、灰绿色,坚硬(图2)。碳酸盐岩烟囱中间具有通道,部分样品分为内外两层,明显可见两层的分界线,显示了不同的生长期次。岩石薄片鉴定结果表明,碳酸盐岩烟囱主要由碳酸盐矿物、陆源碎屑、粘土组成,碳酸盐矿物主要为铁白云石、文石、方解石,陆源碎屑主要以石英、长石为主。

从 X 射线衍射分析结果来看(表1),神狐海区的碳酸盐岩主要由石英长石类陆源碎屑、碳酸盐矿物组成,含少量粘土矿物。岩石的陆源碎屑主要以石英、长石为主,石英的相对含量在15%~24%,长石类主要在8%~20%;碳酸盐矿物主要为铁白云石、文石、方解石,偶尔出现极少量菱铁矿。所有样品中皆出现铁白云石,含量在24%~52%之间;两个样品中文石的全岩相对含量分别为21%、16%;方解石的相对含量则在4%~11%之间;粘土矿物含量在9%~16%,泥质成份相对较低。

根据方解石 $d(104)$ 衍射峰偏移正常峰 (0.3305nm) 情况,对方解石的 MgCO_3 含量进行了估算。所有碳酸盐岩中方解石的 $n(\text{MgCO}_3)$ 含量主要在10.1%~14.4%之间(以mol为单位),全部高

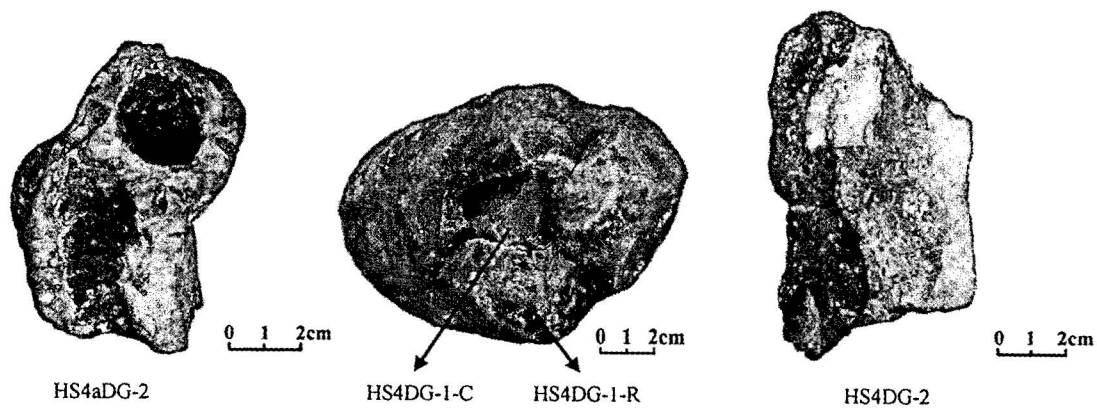


图 2 南海北部神狐海区获取的碳酸盐岩烟囱

Fig. 2 Carbonate chimneys from Shenhu area, northern South China Sea

表 1 碳酸盐岩烟囱 X 射线衍射分析结果(%)

Table 1 X-ray analysis results (%) of authigenic carbonate chimneys

样品名	蒙皂石	伊利石	高岭石	绿泥石	石英	钾长石	斜长石	角闪石	赤铁矿	菱铁矿	白云石	铁白云石	文石	锰方解石	方解石	$n(\text{MgCO}_3)$ (%)
HS4aDG-2	1	8	3	1	20	4	4	—	5	—	—	26	21	—	7	14.4
HS4DG-1-C	1	6	2	—	15	2	13	—	4	—	—	52	—	—	5	12.9
HS4DG-1-R	1	11	3	1	23	3	9	—	4	1	—	24	16	—	4	10.1
HS4DG-2	1	9	3	2	24	9	11	—	3	1	—	26	—	—	11	14.3

注:北京大学微构分析实验室分析;“—”表示“未检测到”。

于8%,属于高镁方解石。

碳酸盐岩类 X 荧光光谱成份分析结果也表明(表2),岩石以碳酸盐相为主要成分。 Al_2O_3 的含量为3.47%~5.01%,反映了长石和粘土矿物成份;CaO含量主要在24.02%~30.11%间,MgO含8.96%~10.15%,代表了岩石中碳酸盐成份。 MnO 的含量小于0.5%,Sr的含量在 $679 \times 10^{-6} \sim 1751 \times 10^{-6}$ 之间,Mn和Sr均可能来自于碳酸盐矿物的晶格。

3.2 碳、氧稳定同位素组成

碳酸盐岩烟囱的碳、氧同位素比值结果见表3。

表 2 碳酸盐岩烟囱 XRF 成份分析结果

Table 2 XRF data for major oxides of authigenic carbonate chimneys

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	TFe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	LOI	total	Ba	Sr
	(%)												$(\times 10^{-6})$	
HS4aDG-2	23.56	0.27	4.71	4.96	0.17	9.33	24.08	0.66	1.16	0.43	30.56	99.89	166	1503
HS4DG-1-R	24.04	0.28	5.01	3.21	0.26	9.96	24.02	0.70	1.13	0.95	30.43	99.99	216	1227
HS4DG-1-C	17.42	0.19	3.47	1.57	0.10	10.15	30.11	0.41	0.57	0.58	35.18	99.75	131	1751
HS4DG-2	24.56	0.28	4.86	3.85	0.05	8.96	24.96	0.64	1.10	0.86	29.96	100.08	159	679

注:中国科学院地质与地球物理研究所 X 荧光分析室分析。

三个样品的碳氧同位素值比较接近,变化范围不大,碳同位素 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值在 $-40.18\text{‰} \sim -38.69\text{‰}$ 之间,氧同位素 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 值为 $3.75\text{‰} \sim 4.31\text{‰}$,显示了很轻的碳同位素比值和较重的氧同位素比值,属于非正常海相碳酸盐岩。大量研究表明,甲烷喷溢口沉淀的碳酸盐岩的碳同位素组成表现为明

显亏损 ^{13}C ,典型的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 在 $-35\text{‰} \sim -70\text{‰}$ 之间(Ritger et al., 1987; Kulm et al., 1990; Matsumoto, 1990),这种 $\delta^{13}\text{C}$ 值是由于甲烷细菌性厌氧氧化作用导致碳同位素分馏而产生。神狐海区碳酸盐岩烟囱的 $\delta^{13}\text{C}$ 值表明,其碳源来自甲烷的细菌性氧化作用,具有甲烷喷溢口碳酸盐岩的特征。这三个碳酸盐岩烟囱,与发现于琉球群岛 Kuroshima 海丘甲烷喷流形成的碳酸盐岩烟囱极为类似(Takeuchi et al., 2002),该区域发现的碳酸盐岩烟囱主要由 $1\mu\text{m}$ 的白云石微晶组成,碳同位素 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值在 $-50\text{‰} \sim -15\text{‰}$ 之间,氧同位素 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 为 6‰

~8‰之间。

表3 神狐海区碳酸盐岩烟囱碳、氧同位素组成
Table 3 Carbon and oxygen isotopic composition of authigenic carbonate chimneys from Shenhu area

样品号	水深 (m)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ (‰)	备注
HS4aDG-2	400	-40.18	3.75	烟囱
HS4DG-1-C	350	-38.69	4.31	烟囱内层
HS4DG-1-R	350	-40.40	4.04	烟囱外层

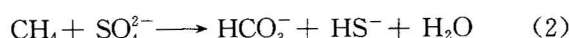
注:中国科学院地质与地球物理研究所稳定同位素实验室分析。

将研究区碳酸盐岩烟囱的C、O同位素值与南海台湾西南海区、世界水合物区相关碳酸盐岩的数值进行对比(图3),可以看出,本区样品与南海台湾西南海区(陆红锋等,2005)、布莱克海岭996站位(Naehr et al., 2000)、水合物脊(Greinert et al., 2001)以及鄂霍次克海(Esikov et al., 1990)水合物赋存区的碳酸盐岩的C、O同位素值皆在相邻区域,显示了神狐海区碳酸盐岩烟囱和台湾西南海区的碳酸盐岩类一样,与国外已获取水合物实物海域的同类岩石相似,皆为导源于甲烷的碳酸盐岩。

3.3 碳酸盐岩烟囱的形成机理

全球具有甲烷冷泉喷流活动的海区,常常以独

特的生物(蛤类、菌席、蠕虫等)繁荣、自生碳酸盐岩覆盖为特点。冷泉的形成,主要由于陆缘巨厚的、富含有机质的沉积物的压实脱水或下覆天然气水合物分解而产生,沉积物中有机质与硫酸盐作用(1)、甲烷在硫酸盐还原带的厌氧氧化作用(2),都会产生 HCO_3^- 和高碱度:



这两个过程,是喷流海区存在大量自生碳酸盐岩沉淀的主要原因,而微生物的存在,也是主要的驱动力之一。

神狐海区碳酸盐岩烟囱,从成份、同位素特征来看,属于海底自生胶结岩类,具有典型的微生物甲烷碳同位素特征,而非陆源或非正常海相成因。鄂霍次克海(Okhotsk sea)、埃尔河(Eel River)盆地、水合物脊(Hydrate Ridge)和布莱克海脊(Black Ridge)等处发现的自生碳酸盐岩均与水合物分解产生的冷泉有关(Naehr et al., 2000),这类碳酸盐岩具有极负的 $\delta^{13}\text{C}$ 值。神狐海区的碳酸盐岩烟囱具有非常轻的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,表明它们是从富含轻值碳源的流体中沉淀的。虽然目前在该海区仍未发现海底喷流作用,但是不排除曾经存在的流体活动是烟囱形成的可能原因。在喷流作用发生期间,由于流体大量排溢到海底表面,高碱度和富含 HCO_3^- 的流体促使碳酸盐岩烟囱沉淀。烟囱含有一定含量的石英、长石等陆源碎屑,故烟囱是在沉积物裂隙或通道中胶结形成,在沉积物被底流侵蚀后,才出露在海底表面,并非在海底表面直接向上生长。

另外,对具两层结构的烟囱进行横向取样分析,结果显示, $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值由外(B点)到内(A点)变重,两者相差了2‰(图4)。这表明曾存在两期的流体喷溢,导致碳酸盐岩烟囱的形成成为两个阶段,可能的形成模式:第一次喷溢流体的向上喷溢速率较快,流量较大,穿透能力随之增强,上升流体的同位素被海底沉积物孔隙水或海水稀释的效果也就减弱。这时从富含Ca、Mg和 HCO_3^- 的上升流体中沉淀的白云石烟囱外层具有较轻的 $\delta^{13}\text{C}$ 值。第二次流体喷溢的时候,先前形成的中空碳酸盐岩烟囱,成为二期流体上升的通道,并

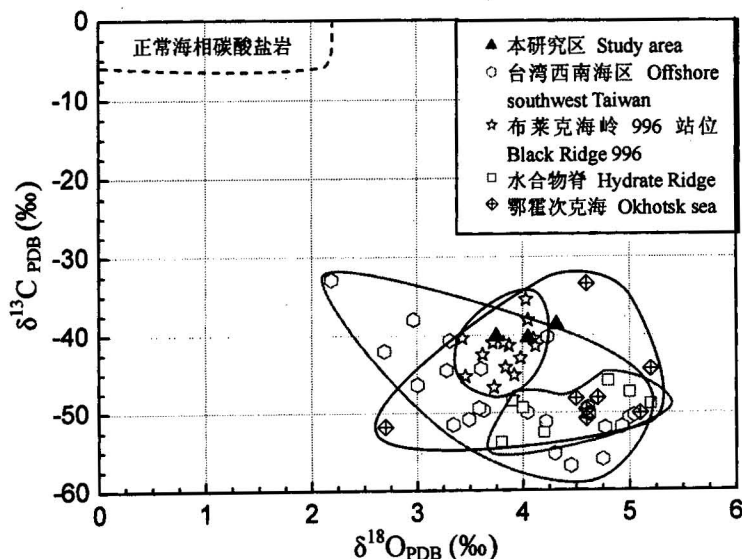


图3 碳酸盐岩C、O同位素分布图

Fig. 3 Carbon and oxygen isotope composition plotting of authigenic carbonates

台湾西南海区、布莱克海脊996、水合物脊、鄂霍次克海数据分别引自陆红锋等,2005;

Naehr et al., 2000; Greinert et al., 2001; Esikov et al., 1990

The data of offshore southwest Taiwan Island, Black Ridge 996, Hydrate Ridge and Okhotsk Sea are from Lu Hongfeng et al., 2005; Naehr et al., 2000;

Gerinert et al., 2001; Esikov et al., 1990, respectively

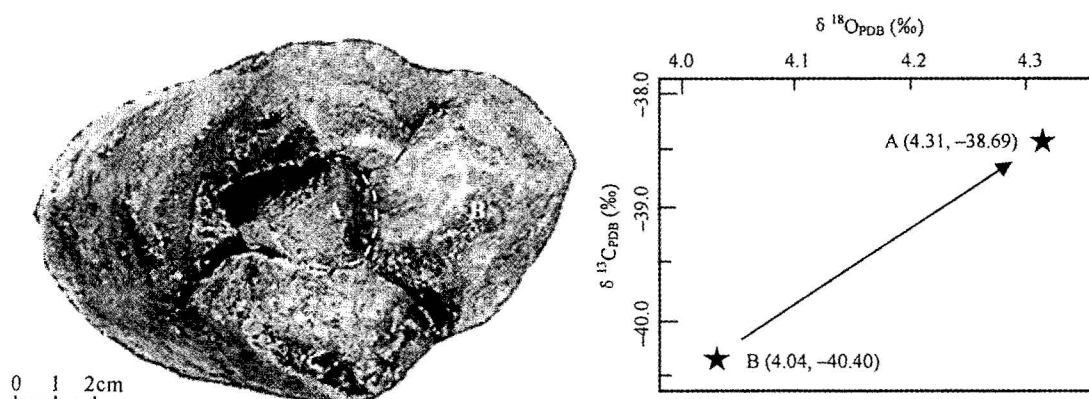


图 4 HS4DG 碳酸盐岩烟囱从外圈向中心的 C、O 同位素变化特征
Fig. 4 Carbon and Oxygen isotopic composition from center to rim in HS4DG

直到碳酸盐岩的再次沉淀,堵塞通道。由于二期流速和流量都相对较小,受下渗海水、沉积物孔隙水的扩散稀释作用的影响,在内圈沉淀的碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}$ 值相对增大。据此推论,该区发生过两次较具规模的喷流作用。

神狐海区碳酸盐岩烟囱铁白云石含量很高。白云石的成因问题,一般认为是交代成因即白云石化作用,在 Mg/Ca 比率高的环境中,白云石可以交代文石、方解石。一般情况下,海洋沉积物中 SO_4^{2-} 离子的主要来自海水,在 SO_4^{2-} 含量高的环境下, Mg^{2+} 与 SO_4^{2-} 形成难溶的 MgSO_4 ,抑制白云石的形成。然而,在类似烟囱的半封闭通道环境里, SO_4^{2-} 的含量受到限制, Mg/Ca 的比值增加,有利于白云石交代沉淀形成。此外,沉积物中黄铁矿、粘土矿物提供丰富的 Fe 源,是本区铁白云石形成因素之一。

神狐海区发现的碳酸盐岩烟囱,与全球陆缘海区存在的碳酸盐岩的形成机理是一致的,主要是海底富含碳氢化合物的流体向上排溢的结果。神狐海区沉积物中有机碳含量较高,为 0.44%~1.75%,有利于甲烷的形成,使得沉积物中甲烷含量高。此外,该海区新生代沉积物很厚,在长期的压实作用下,容易发生脱水,从而在海底发生流体排溢活动。同时,该区具有形成水合物的条件,不排除下伏水合物分解,导致流体活动,从这方面来讲,碳酸盐岩烟囱的形成,暗示了该区水合物存在的可能性。

4 结论

神狐海区碳酸盐岩烟囱主要以铁白云石、文石、方解石等碳酸盐矿物为主,方解石为高镁方解石, n

(MgCO_3)的含量主要在 10.1%~14.4%。碳同位素 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值为 $-40.18\text{‰} \sim -38.69\text{‰}$ 、氧同位素 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 值在 3.75‰~4.31‰之间,烟囱以极轻的碳同位素比值和较重的氧同位素比值为特点。

碳酸盐岩烟囱极轻的碳同位素特征,与全球边缘海冷泉碳酸盐岩的特点相同,主要导源于生物成因甲烷厌氧氧化作用。富含甲烷的流体排溢活动,是本区烟囱形成的主要因素,在持续或间断的排溢喷流过程中,促使了碳酸盐岩烟囱的单阶段或多阶段的沉淀。沉积物压实作用或下伏水合物的分解,可能是神狐海区烃类流体活动重要原因。

谢语: 感谢广州海洋地质调查局“海洋四号调查船”2004航次全体人员,他们的辛勤工作为本研究提供了样品;感谢北京大学地质系王佩瑛教授、中国科学院地质与地球物理研究所李禾研究员、张福松研究员,他们分别完成了本文样品的 X-RAY、X 荧光和稳定同位素的分析工作!

参 考 文 献 / References

- 陆红锋,刘坚,陈芳,廖志良,孙晓明,苏新. 2005. 南海台西南区碳酸盐岩矿物学和稳定同位素组成特征——天然气水合物存在的主要证据之一. 地学前缘, 12(3): 268~276.
- Bohrmann G, Greinert J, Suess E, Torres M. 1998. Authigenic carbonates from the Cascadia subduction zone and their relation to gas hydrate stability. *Geology*, 26: 647~650.
- Esikov A D, Pashkina V I. 1990. A study of the process of joint formation of methane gas-hydrate and authigenic carbonates in bottom sediments in the sea of Okhotsk. *National Geophysics*, 4 (1): 135~141.
- Greinert J, Bohrmann G, Suess E. 2001. 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: American Geophysical Union, 99~114.
- Kulm L D, Suess E. 1990. Relationship between carbonate deposits and fluid venting: Oregon accretionary prism. *Journal of Geophysics Research*, 95(B6): 8899~8915.
- Matsumoto R. 1990. Vuggy carbonate crust formed by hydrocarbon seepage on the continental shelf of Baffin Island, northeast Canada. *Geochemical Journal*, 24:143~158.
- Naeher T H, Rodriguez N M, Bohrmann G, Paull C K, Botz R. 2000. Methane-derived authigenic carbonates associated with gas hydrate decomposition and fluid venting above the Blake Ridge diapir. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results* 164: 285~300.
- Ritger S, Carson B, Suess E. 1987. Methane-derived authigenic carbonates formed by subduction-induced porewater expulsion along the Oregon/Washington margin. *Geological Society of America Bulletin*, 98:147~156.
- Sassen R, Roberts H H, Carney R, Milkov A V, DeFreitasa D A, Lanoile B, Zhang C. 2004. Free hydrocarbon gas, gas hydrate, and authigenic minerals in chemosynthetic communities of the northern Gulf of Mexico continental slope: relation to microbial processes. *Chemical Geology*, 205:195~217.
- Takeuchi R, Machiyama H, Matsumoto R. 2002. Methane seep, chemosynthetic communities, and carbonate crusts on the Kuroshima Knoll, offshore Ryukyu islands. *Proceedings of the Fourth International Conference on Gas Hydrates, Yokohama, May 19~23, 2002*:97~101.
- Ritger S, Carson B, Suess E. 1987. Methane-derived authigenic

Characteristics of Authigenic Carbonate Chimneys in Shenhu Area, Northern South China Sea: Records of Hydrocarbon-enriched Fluid Activity

LU Hongfeng^{1,2)}, CHEN Fang²⁾, LIU Jian²⁾, LIAO Zhiliang²⁾, SUN Xiaoming¹⁾, SU Xin³⁾

1) *Department of Earth Sciences, Sun Yat-sen University, Guangzhou, 510275*

2) *Guangzhou Marine Geological Survey, Guangzhou, 510760*

3) *China University of Geosciences, Beijing, 100083*

Abstract

Authigenic carbonates often occur in continental margin with fluids venting and/or gas hydrate dissociation. Authigenic carbonates found in Shenhu area, northern South China Sea, are in the form of chimney, and mainly comprise ankerite, aragonite and calcite. Carbon and oxygen stable isotope studies show that $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ ranges from -40.18‰ to -38.69‰ , and $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ varies between 3.75‰ and 4.31‰ . The typical isotope ratios suggest that these carbonate chimneys are derived from anaerobic methane oxidation and precipitated during methane-enriched fluid venting.

Key words: authigenic carbonates; northern South China Sea; stable isotope; anaerobic methane oxidation