

DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2021012301

台湾甲仙地区早上新世冷泉白云岩的地质地球化学特征及沉积环境

赵若思¹, 王钦贤^{1,2}, 陈多福^{1,2}

1. 上海海洋大学海洋科学学院, 上海深渊科学技术研究中心, 上海 201306

2. 中国科学院广州地球化学研究所, 中科院边缘海与大洋地质重点实验室, 广州 510640

摘要:白云石成因一直是地学中尚未解决的难题, 海底冷泉系统中发育的原生白云石为解决白云石成因问题提供了新途径。台湾甲仙白云仙谷早上新世盐水平坑组页岩地层中发育有冷泉白云岩, 其流体来源和沉积环境并不清楚。本文通过矿物学和岩石学, 结合碳氧同位素、微量和稀土元素地球化学, 探索该冷泉白云岩的流体特征和形成环境, 为解决白云石成因提供参考。白云仙谷冷泉白云岩以烟囱状或透镜状产于页岩中, 碳酸盐矿物均为泥微晶白云石, 含量为 61.4%~88.0%。冷泉白云岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 为 -27.08‰ ~ -10.58‰ , 指示形成白云石的碳源可能是热成因甲烷和海水的混合。Ni/Co 均值为 12.54, 稀土元素配分模式呈中稀土富集、无 Ce 异常, 均表明冷泉白云岩形成于弱还原的沉积环境。在弱还原环境中的冷泉微生物的作用下, 促进了 HCO_3^- 的增加和 SO_4^{2-} 的消耗, 可能有利于冷泉白云石的形成。

关键词:冷泉白云岩; 碳同位素; 稀土元素; 台湾

中图分类号: P736.4 文献标识码: A

Geochemical characteristics of the Early Pliocene cold seep dolomite at Chiahsien, Taiwan and their implications for fluid sources and sedimentary environment

ZHAO Ruosi¹, WANG Qinxian^{1,2}, CHEN Duofu^{1,2}

1. Shanghai Engineering Research Center of Hadal Science and Technology, College of Marine Sciences, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China

2. CAS Key Laboratory of Ocean and Marginal Sea Geology, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

Abstract: The origin of dolomite is a long-term argument in geology. In recent years, protodolomite has been discovered in hydrocarbon seeps, which provides critical evidence for solving the problem. Therefore, the authigenic carbonate found in hydrocarbon seeps is regarded as a kind of unique geochemical archives of fluid seeping in history. The carbonates studied in this paper occur as chimneys or lenses within the shale of Early Pliocene, the Yanshuikeng Formation, exposed at Chiahsien, southwestern Taiwan. Petrological and geochemical tests, such as petrography, mineralogy, carbon and oxygen stable isotopes, and rare earth element (REE) compositions, are made to trace the fluid sources and sedimentary environment. X-ray analyses suggest that the carbonate is mainly composed of dolomite (61.4%~88.0%). The $\delta^{13}\text{C}$ values of dolomites range from -27.08‰ V-PDB to -10.58‰ V-PDB, suggesting a thermogenic methane and seawater associated carbon sources. The value of Ni/Co is around 12.54, and the original REE distribution shows a pattern of enrichment in the middle without Ce anomalies. All these results indicate that the Chiahsien dolomite was precipitated from reducing seep fluids. Under the action of microorganisms in the sub-reducing environment, HCO_3^- is increased and the SO_4^{2-} more consumed, which is in favor of the formation of seep dolomites.

Key words: seep dolomite; carbon isotope; REE; Taiwan

白云石自 1916 年被发现以来一直是沉积学界研究的热点, 其形成机制始终备受关注^[1-2]。白云石

作为一种看似简单的碳酸盐矿物, 在前寒武纪和古生代等地质历史时期的地层中广泛发育, 却几乎见

资助项目:国家重点研发项目“中国海域冷泉系统演变过程及其机制”(2018YFC0310003); 国家自然科学基金项目“中国台湾东部利吉混杂岩中蛇纹岩角砾碎屑岩及伴生碳酸盐岩脉的地球化学特征及成因”(41673029), “南海北部冷泉和天然气水合物发育区海底浅表层沉积物碳循环数值模拟”(41730528)

作者简介:赵若思(1995—), 女, 硕士研究生, 海洋地质专业, E-mail: 597546957@qq.com

通讯作者:王钦贤(1984—), 男, 副研究员, 主要从事沉积地球化学研究, E-mail: qxwang@shou.edu.cn

收稿日期:2021-01-23; **改回日期:**2021-03-02 蔡秋蓉编辑

不到白云石在现代海水中直接沉淀^[3],并且通过实验证实仅在较高温压条件下(约200℃)才能人工合成完全有序的白云石,而模拟的常温常压地表条件下通常无法直接合成^[4-5],故人们无法通过现代沉积的或现代实验室模拟合成的白云石来复原地质历史时期白云石的形成过程,白云石成因问题始终是国际地球科学界难以突破的研究难点。

近百年来对白云石的成因问题众多学者展开了研究,传统观点认为白云石无法直接沉积,几乎都是由交代作用形成的,并提出多种形成模式,如蒸发混合水模式^[4]、卤水回流渗透模式^[6]、毛细管浓缩模式^[7]、萨布哈模式^[8]等。虽然这些模式可以解释部分地区的白云石形成过程,但始终受到局部环境的限制,也无法给出合理的白云石沉淀动力学机制。近年来微生物活动促进白云石沉淀这一观点迅速发展,与微生物作用相关的白云石化作用引起了众多学者的关注^[9-11],科学家们不断提出更多不同的猜想,包括:硫酸盐还原作用^[12]、甲烷生成作用^[13]、甲烷氧化作用^[14]等,这些猜想普遍认为微生物活动在白云石形成过程中起到重要的催化作用,它可以通过增加孔隙水中反应物的浓度从而提高白云岩的反应速率^[12,15];另外微生物作用也可以克服动力学的制约,形成有利于白云石沉淀的环境条件,大大提高了白云石形成的概率^[13,16-17]。

现代沉积物中的原生白云石含量很低,而冷泉环境中形成的原生白云石含量较高,作为冷泉碳酸盐岩的主要组成矿物,其含量甚至可以达到100%^[18-19]。冷泉发现于20世纪80年代,主要是指分布于大陆边缘海底,来自沉积界面以下,以碳氢化合物、硫化氢和水为主要成分的流体以喷涌或渗漏方式进入海底界面,并产生一系列物理、化学和生物作用的现象^[20-23]。冷泉中甲烷厌氧氧化作用和硫酸盐还原作用对于生物地球化学过程和碳循环都起到重要作用^[24]。通过甲烷厌氧氧化古菌和硫酸盐还原菌的微生物代谢作用,冷泉中形成了白云石含量较高的冷泉碳酸盐岩。普遍观点认为冷泉微生物活动是冷泉白云石形成的关键,但是具体影响白云石沉淀的机理现在尚不明确,需进行进一步的探索,微生物成因的冷泉白云石或许可以成为研究白云石成因问题的新途径^[18,25-27]。

台湾甲仙白云仙谷地区发育有大量白云石含量较高的冷泉碳酸盐岩,为探索白云石成因提供了良好的研究对象,通过碳同位素和主微量元素分析,结合岩石学和矿物学对其流体来源和沉积环境进行研究,为白云石形成的环境条件提供新的认

识,也希望为解决“白云石问题”提供参考。

1 地质概况

台湾岛位于亚欧大陆东南侧,北接东海,南临吕宋海峡,西为台湾海峡,西南连接南海,东侧为花东海盆及西菲律宾海^[28]。从古新近纪末期至今一直活跃在西太平洋地震-火山活动带上,由欧亚板块的中国被动大陆边缘与属于菲律宾板块的吕宋岛弧之间的弧-陆碰撞而成^[29-30]。台湾岛由西向东可分成:海岸平原、西部麓山带、雪山山脉、中央山脉和海岸山脉5个构造单元。台湾西部麓山带由中新世陆架斜坡到上新世至更新世前陆盆地沉积物构成,经过弧-陆碰撞产生增生楔^[31]。裸露的增生楔为高屏斜坡提供了巨量的陆源沉积物和有机质,极有利于烃类流体的形成和积累,很可能促进了西部山麓带发育大量泥火山和冷泉渗漏系统^[19,32-34]。

研究区位于台湾高雄甲仙乡,属西部麓山带南段,该地区断层较为发育。地层年代由中新世晚期至更新世早期,地层从老到新的顺序分别是长枝坑组、糖恩山组、盐水坑组、隘寮脚组、茅埔组、竹投崎组和北寮组^[36](图1)。本文所研究的冷泉白云岩出露于白云仙谷附近,位于早上新世的盐水坑组页岩中。甲仙白云仙谷地区的冷泉碳酸盐岩主要分布在其谷底、山坡和冲沟崖处。谷底的样品呈多层结核产出(图2A、B);冲沟崖处多发育丘状和层状冷泉碳酸盐岩,冷泉碳酸盐岩样品主要呈块状产出(图2C);山坡处发育冷泉专有生物——满月蛤科的*Lucinoma*生物丘,保存有双壳类化石和印模,直径5~10 cm(图2D)。

2 分析方法

研究样品采自台湾甲仙白云仙谷剖面,在室内用切割机将岩石标本切成两份,一份被抛光处理用于手标本观察,另一份被切割成1 cm大小的小块样品,用去离子水清洗,风干后挑选出新鲜的样品,用玛瑙研钵研磨至200目粉末。粉末样品被用于X射线衍射(XRD)、微量与稀土元素、碳氧同位素等分析。

粉末样品的XRD分析在中国科学院广州地球化学研究所Bruker AXS D8上测试完成。工作参数为Cu靶K α 射线,石墨单色器,测试电压40 kV,电流40 mA,扫描角度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

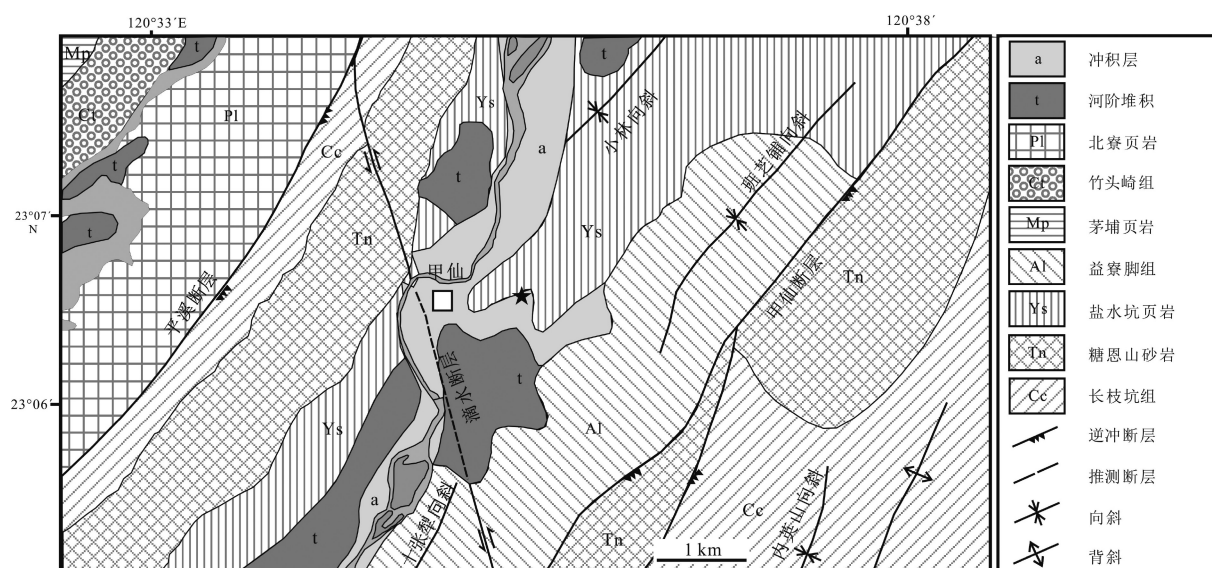


图 1 台湾甲仙地质图^[24,35]

Fig.1 Geological map of Chiahhsien in Taiwan ^[24,35]

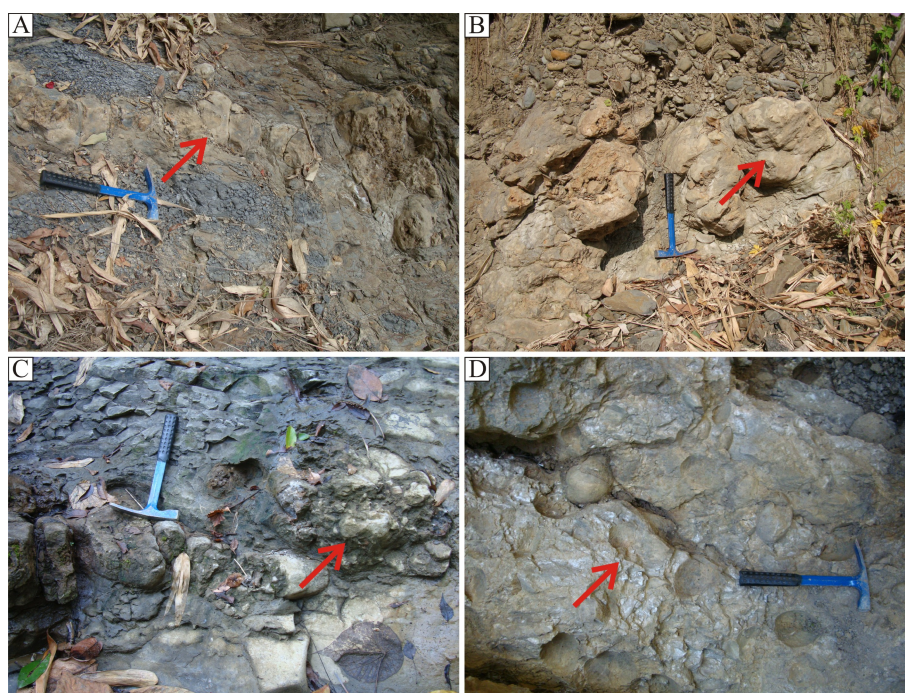


图 2 甲仙冷泉碳酸盐岩剖面野外特征

A.层状碳酸盐岩,位于白云仙谷谷底;B.丘状碳酸盐岩,风化较为严重,位于冲沟崖处;C.透镜状碳酸盐岩,位于冲沟崖处,围岩为固结程度较好的黑色页岩,直径约为 50 cm;D.冷泉碳酸盐岩生物丘,含满月蛤科的 *Lucinoma* 化石及其印模,位于白云仙谷山坡处。

Fig.2 Field geological characteristics of Chiahhsien seep carbonate

A. layered carbonates at the bottom of the Baiyunxiangu Valley; B. colluvial carbonates with seriously weathering at the gully cliff; C. lenticular carbonates at the gully cliff with well-consolidated black shale of about 50 cm in diameter; D. cold-seep carbonates biodomes, containing *Lucinoma*, on the slopes of the Baiyunxiangu Valley.

缝 0.5°。矿物半定量分析根据面积法确定。

主量元素分析在中国科学院地球化学研究所完成,使用 ICP-OES 进行测试。称取 50 mg 样品粉末放入 50 mL 离心管中,加入 50 mL 5% 的稀醋酸,

同时加入镧内标溶液,放置于摇床摇晃 1 h 后离心取上清液 5 mL 并转移至干净的离心管,稀释 10 倍,然后上机进行测试。分析过程中用内标 Lu 控制结果的可靠性,主量分析平均标准偏差小于 1%。

微量及稀土元素分析在中国科学院地球化学研究所完成,使用 ICP-MS 进行测试。称取 50 mg 样品粉末放入 50 mL 离心管中,加入 50 mL 5% 的稀醋酸和 2 500 ng 铑内标溶液,摇匀后取 5 mL 上清液稀释 10 倍,然后上机进行测试。分析过程中使用内标 Rh 控制误差,微量及稀土分析平均标准偏差小于 5%。本文中 $Ce/Ce^* = 3Ce_N / (2La_N + Nd_N)$, $Pr/Pr^* = 2Pr_N / (Ce_N + Nd_N)$, Ce 异常指 Ce/Ce^* , N 为相对于澳大利亚后太古代页岩 (PAAS) 标准化^[25]。

碳酸盐岩的碳氧同位素测定在美国路易斯安那州立大学地质与地球物理系同位素实验室中完成,采用正磷酸法。在 90 °C 下,将样品粉末与正磷酸反应制备 CO₂ 气体,而后通过 GV IsoPrime II 型稳定同位素质谱仪测定。 $\delta^{13}C$ 和 $\delta^{18}O$ 值均相对于 V-PDB 标准,分析精度前者优于 0.1‰,后者优于 0.2‰。

3 结果

3.1 岩石学

台湾甲仙白云仙谷的冷泉白云岩样品呈现透镜状产出于固结程度较好的页岩中,直径约 50 cm,为泥晶或微晶结构(图 3A、C),抛光面观察可见烟

囱状结构,可能为过去的流体通道(图 3B)。冷泉白云岩的主要碳酸盐矿物为白云石,含量为 61.4%~88.0%,平均值为 74.6%,陆源碎屑以石英为主,含少量黏土矿物,主要为伊利石、绿泥石、蒙脱石、钠长石(表 1)。薄片观察发现有大量的草莓状黄铁矿,以分散状或者集合体状产出(图 3D)。

3.2 主量元素和微量元素

甲仙地区冷泉白云岩的主量元素和微量元素含量如表 2 所示。其中 MnO 含量为 0.06%~0.12%,平均含量为 0.09%; Sr 含量为 231~476 $\mu\text{g/g}$,平均含量为 333.71 $\mu\text{g/g}$, Mn/Sr 值范围为 2.53~5.60,平均值为 3.92。Ni 含量为 35.00~49.70 $\mu\text{g/g}$,平均含量为 44.49 $\mu\text{g/g}$; Co 含量为 2.06~9.61 $\mu\text{g/g}$,平均含量为 4.30 $\mu\text{g/g}$; Ni/Co 比范围为 5.38~24.08,平均值为 12.54。

3.3 稀土元素

冷泉白云岩的稀土元素分析结果列于表 3,稀土总量(ΣREE)为 13.66~29.91 $\mu\text{g/g}$,平均为 22.75 $\mu\text{g/g}$ 。数据经过 PAAS 标准化后显示出中稀土富集(平均 $(Pr/Sm)_N = 0.60$; 平均 $(Sm/Yb)_N = 1.75$)和轻微的 Ce 正异常(平均 $(Ce/Ce^*)_N = 1.05$), $\text{Log}(Ce/Ce^*)$ 为 $-0.02 \sim 0.12$ 。

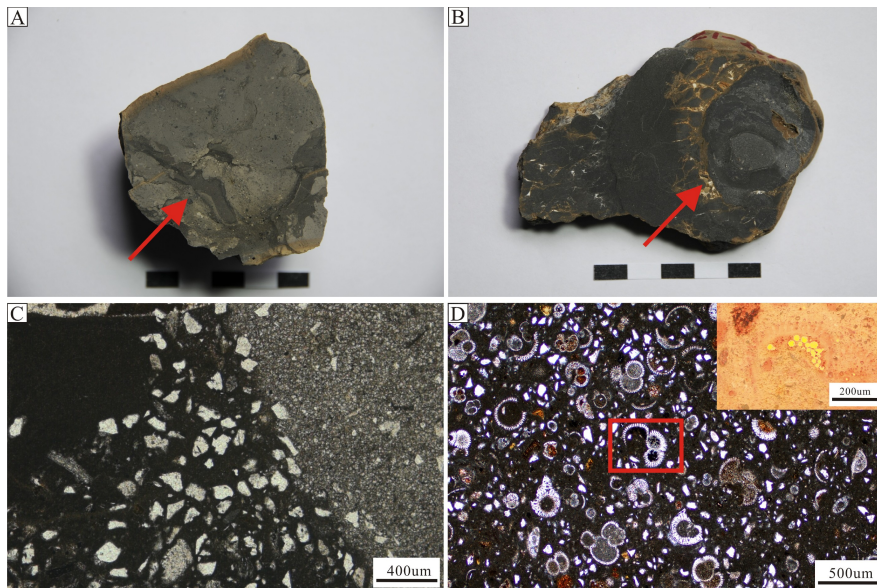


图 3 甲仙代表性自生碳酸盐岩手标本、抛光面及矿物特征

A.碳酸盐岩发育不同期次的沉积物; B.冷泉碳酸盐岩发育烟囱结构; C.呈现两种不同的组分,左侧为陆源碎屑含量较高的黑色泥晶,右侧为灰色微晶,可能由重结晶作用形成; D.冷泉白云岩含有大量生物碎屑,可见清晰的有孔虫化石和黄铁矿颗粒。

Fig.3 Representative hand specimens, polished surface and mineral characteristics of the Chiahsien seep carbonates

A. sediments of different periods in the carbonates; B. chimney structures in the cold-seep carbonates; C. black fine crystals with high content of terrigenous detritus on the left and gray microcrystal on the right, which may be formed by late-stage recrystallization; D. the cold-seep dolomite contains a large amount of biological detritus, with well-preserved foraminifera and pyrites.

表 1 甲仙地区冷泉白云岩矿物学组成及碳氧同位素
Table 1 Mineralogical composition of the Chiah sien seep dolomite and carbon and oxygen isotope

样品号	方解石/%	白云石/%	石英/%	伊利石/%	绿泥石+蒙脱石/%	钠长石/%	$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}/\text{‰}$
BG-1		88.0	9.0			3.0	-20.42	2.06
BG-2		80.7	9.0	4.0		6.3	-20.48	1.98
BG-3		52.3	28.3			19.4		
BG-4		82.7	12.9			4.3	-21.63	0.41
BG-5		83.6	7.8	4.0		4.6		
BG-6		76.3	8.6	10.9		4.2		
BG-7		73.8	6.5	13.1	4.0	2.6		
BG-9	10.2	61.4	14.8	5.0	5.0	3.6	-10.62	-2.72
BG-10		78.7	13.4			7.9		
BG-11		64.9	25.5			9.6		
BG-12		78.7	9.5			11.8	-27.08	0.90

表 2 甲仙白云仙谷的冷泉白云岩的主量元素和微量元素含量
Table 2 Major and trace element compositions of the Chiah sien seep dolomite

样品号	BG-1	BG-2	BG-4	BG-9	BG-10	BG-11	BG-12
MnO/%	0.06	0.07	0.09	0.10	0.09	0.07	0.12
Sr/ ($\mu\text{g/g}$)	291.16	296.37	226.96	218.85	408.65	244.33	394.45
Mn/Sr	2.53	2.89	4.86	5.60	2.70	3.51	3.73
Li/ ($\mu\text{g/g}$)	4.20	2.95	3.03	4.53	3.28	2.42	3.27
Be/ ($\mu\text{g/g}$)	1.27	0.74	0.84	0.91	1.09	0.97	1.09
Sc/ ($\mu\text{g/g}$)	7.21	6.89	8.25	7.38	6.24	5.90	6.24
V/ ($\mu\text{g/g}$)	6.28	4.66	13.00	10.10	13.10	10.10	13.10
Cr/ ($\mu\text{g/g}$)	10.30	9.75	10.90	7.60	10.40	9.44	10.40
Co/ ($\mu\text{g/g}$)	9.61	2.06	3.26	2.89	3.59	3.38	3.59
Ni/ ($\mu\text{g/g}$)	51.70	49.60	49.70	38.70	44.60	35.00	44.60
Cu/ ($\mu\text{g/g}$)	0.48	0.36	0.40	1.26	0.61	1.02	0.61
Zn/ ($\mu\text{g/g}$)	3.20	1.94	2.09	1.72	5.71	0.09	5.71
Ga/ ($\mu\text{g/g}$)	0.39	0.43	0.45	0.56	0.52	0.41	0.83
Rb/ ($\mu\text{g/g}$)	4.41	3.73	4.63	5.69	3.41	2.92	7.20
Zr/ ($\mu\text{g/g}$)	0.23	0.31	0.34	0.17	0.66	0.37	1.16
Nb/ ($\mu\text{g/g}$)	0.03	0.02	0.03	0.01	0.04	0.03	0.20
Cs/ ($\mu\text{g/g}$)	0.04	0.05	0.05	0.05	0.05	0.04	0.19
Ba/ ($\mu\text{g/g}$)	23.00	16.00	22.00	18.00	23.00	20.00	32.00
Hf/ ($\mu\text{g/g}$)	0.03	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.05
Pb/ ($\mu\text{g/g}$)	0.04	0.24	0.21	0.37	0.49	0.19	0.23
Th/ ($\mu\text{g/g}$)	1.20	1.10	1.84	3.16	1.26	1.51	1.52
U/ ($\mu\text{g/g}$)	0.63	0.55	4.61	0.53	2.32	5.77	0.78
Ni/Co	5.38	24.08	15.25	13.39	12.42	10.36	12.79

表3 甲仙白云仙谷的冷泉白云岩的稀土元素含量
Table 3 Rare element compositions of the Chiahsien seep dolomite

样品号	BG-1	BG-2	BG-4	BG-9	BG-12
La/ (μg/g)	3.28	2.16	3.64	4.16	4.54
Ce/ (μg/g)	7.36	5.21	8.58	10.08	13.5
Pr/ (μg/g)	0.9	0.67	1.05	1.34	1.03
Nd/ (μg/g)	3.93	2.83	4.49	6.09	4.95
Sm/ (μg/g)	0.97	0.66	0.99	1.48	1.17
Eu/ (μg/g)	0.3	0.19	0.29	0.45	0.37
Gd/ (μg/g)	1.24	0.77	1.17	1.67	1.48
Tb/ (μg/g)	0.17	0.1	0.16	0.23	0.21
Dy/ (μg/g)	1.01	0.52	0.83	1.14	1.15
Y/ (μg/g)	9.03	4.52	7.41	7.75	10.2
Ho/ (μg/g)	0.18	0.09	0.15	0.18	0.22
Er/ (μg/g)	0.52	0.24	0.39	0.49	0.62
Tm/ (μg/g)	0.06	0.03	0.04	0.06	0.08
Yb/ (μg/g)	0.4	0.17	0.25	0.33	0.51
Lu/ (μg/g)	0.06	0.02	0.03	0.04	0.08
ΣREE/ (μg/g)	20.37	13.66	22.06	27.74	29.91
Ce/Ce*	0.97	1.00	1.00	0.96	1.33
lg (Ce/Ce*)	0.02	0.00	0.00	0.02	0.12
Pr/Pr*	0.98	1.02	0.99	0.99	0.74
(Pr/Sm) _N	0.58	0.64	0.67	0.57	0.55
(Sm/Yb) _N	1.24	2.03	2.02	2.30	1.16

3.4 碳氧同位素

甲仙地区白云仙谷的冷泉白云岩样品的碳氧同位素测定结果列于表1。碳同位素范围为-27.08‰~-10.58‰,平均值为-20.05‰;氧同位素为-2.72‰~2.06‰,平均值为0.53‰。

4 讨论

4.1 成岩作用

碳酸盐岩对后期成岩作用较为敏感,其赋存的地化信息极易因此发生改变,故在对碳酸盐岩记录的地球化学数据分析之前,需要对成岩作用改造的程度进行判断。

与碳同位素相比,碳酸盐岩的氧同位素对成岩作用更为敏感。一般情况下,当 $\delta^{18}\text{O} < -5\text{‰}$ 时,表

示碳酸盐岩受成岩作用一定程度的影响;当 $\delta^{18}\text{O} < -10\text{‰}$ 时,表示碳酸盐岩受到强烈的成岩蚀变,碳酸盐岩记录的氧同位素已经不是初始信息^[37-38]。冷泉碳酸盐岩样品的氧同位素值为-2.72‰~2.06‰,明显大于-5‰,显示冷泉碳酸盐岩的氧同位素未受到强烈的成岩作用影响,另外, $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 之间相关性不明显($R^2=0.55$),表明碳同位素受到成岩作用影响但并不强烈,且相对于氧同位素,碳同位素更难受到成岩作用的改造,故认为碳氧同位素均受到成岩作用的一定影响但碳同位素依旧可以用于还原冷泉碳酸盐岩沉淀时流体的原始信息^[37]。

Mn/Sr 比值也是判断成岩作用程度的灵敏指标。一般情况下,当 Mn/Sr < 10 时,指示碳酸盐岩未遭受强烈的成岩作用,其同位素组成可大致代表原始的流体同位素成分;当 Mn/Sr < 2~3 时,表明样品未遭受成岩作用蚀变,保持了原始的同位素组成^[37]。甲仙白云仙谷的冷泉碳酸盐岩样品的 Mn/Sr 值范围

为 2.53~5.60, 平均值为 3.92, 证明冷泉碳酸盐岩受成岩作用的影响不大, 主微量元素可用于反映当时的沉积流体的地化信息。

稀土元素作为探究自生碳酸盐岩沉积环境的重要手段, 也可能遭受后期成岩作用改造, 需要对其受到成岩作用影响的程度进行判断^[38-39]。通常, 大部分稀土元素通过异价类质同像进入碳酸盐矿物晶格, 并取代钙离子, 因此受成岩作用的影响较小, 但元素 Ce 对成岩作用较为敏感。碳酸盐岩受到成岩作用严重改造时, Ce/Ce* 值会发生偏离原始值, 同时 Ce/Ce* 与 ΣREE 、Ce/Ce* 与 Dy_N/Sm_N 、Ce/Ce* 与 La_N/Sm_N 之间会表现出正相关性^[38]。台湾甲仙白云仙谷地区冷泉碳酸盐岩的 Ce/Ce* 与 ΣREE 、Ce/Ce* 与 Dy_N/Sm_N 之间均不存在显著相关性(图 4), 指示冷泉碳酸盐岩的稀土元素并未受到后期成岩作用的影响。此外, La_N/Sm_N 值小于 0.35 是判断成岩作用的影响程度的另一重要指标。冷泉碳酸盐岩的 Ce/Ce* 与 La_N/Sm_N 间均不存在相关性, 而且 La_N/Sm_N 值范围为 0.41~0.56, 进一步表明冷泉碳酸盐岩的稀土元素没有受到成岩作用影响, 能够用于形成冷泉碳酸盐岩时流体沉积环境的研究。

4.2 碳源分析

冷泉碳酸盐岩是记录冷泉流体沉积环境的良好载体, 其继承了沉积流体的碳同位素, 可以很好地示踪其流体来源^[40]。通常冷泉碳酸盐岩的碳源具有较低的碳同位素值。目前, 已知的碳源主要包

括: 生物成因甲烷($\delta^{13}\text{C} < -65\text{‰}$)、热成因甲烷($\delta^{13}\text{C}$ 为 -50‰ ~ -30‰)、石油烃类物($\delta^{13}\text{C}$ 为 -35‰ ~ -25‰)、正常海水($\delta^{13}\text{C}$ 为 $0\pm 3\text{‰}$)、深部产甲烷作用残余的 CO_2 ($\delta^{13}\text{C} > -25\text{‰}$)以及混合碳源^[22,41]。台湾甲仙白云仙谷地区的冷泉白云岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -27.08‰ ~ -10.58‰ , 平均值为 -20.05‰ , 远远低于正常海相碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 但明显高于生物成因的甲烷碳源, 且在手标本及镜下没有观察到石油烃类残留物, 故其碳源可能为热成因甲烷渗漏混合正常海水。类似的碳源在墨西哥湾、西藏岗巴等地已有较多报道^[41-42], 其中 Bian 等^[43]对墨西哥湾 GC140 的冷泉生物碎屑结核进行碳同位素测试, 其 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -22.2‰ ~ -8.8‰ ; 张文进等^[42]测试了西藏岗巴地区冷泉碳酸盐岩的碳同位素值为 -17.0‰ ~ -7.2‰ 。

4.3 沉积环境

海水中 V、U、Ni、Co 等元素的赋存状态容易受到沉积环境氧化还原条件的影响, 相关元素的含量及比值可以被用来恢复古海洋氧化还原环境^[44]。Ni、Co 均为亲硫元素, 也是指示氧化还原环境的重要元素: 在还原环境下二者常以不溶的 NiS 和 CoS 形式被黄铁矿所固定, Co 在氧化的沉积环境中以 Co^{2+} 溶于海水, Ni 在氧化的海洋环境中以 Ni^{2+} 、 NiCl^+ 和可溶的 NiCO_3 形式存在^[45-46]。Ni/Co > 7.00 指示贫氧或缺氧环境, $5.00 < \text{Ni}/\text{Co} < 7.00$ 代表次富氧环境, Ni/Co < 5.00 指示氧化环境^[47-49]。甲仙地区

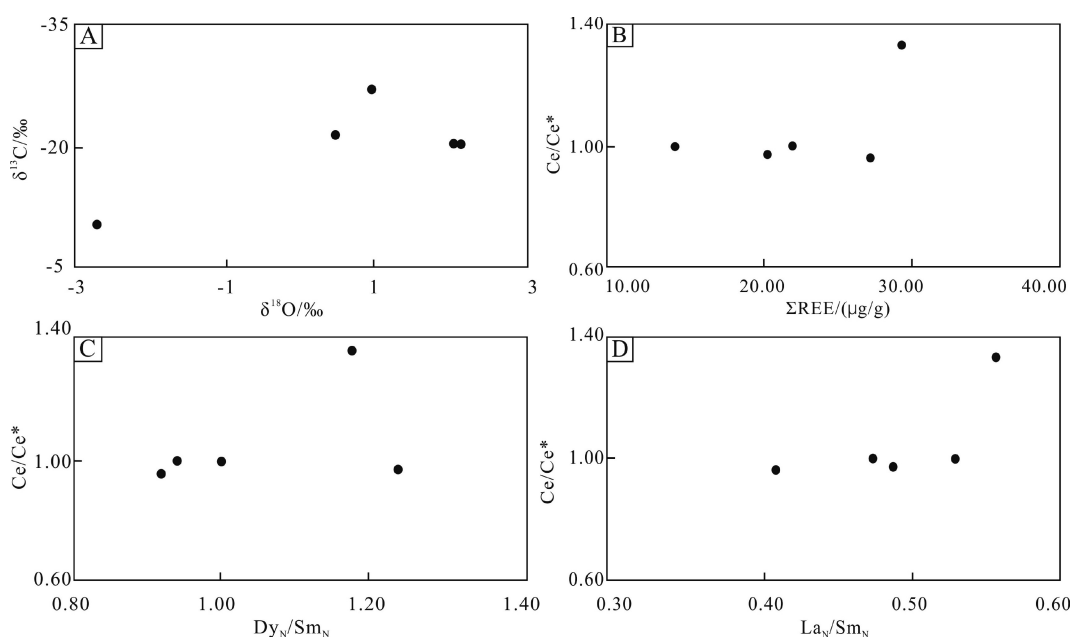


图 4 甲仙冷泉碳酸盐岩 $\delta^{13}\text{C}$ 与 $\delta^{18}\text{O}$, Ce/Ce* 与 ΣREE 、 Dy_N/Sm_N 及 La_N/Sm_N 的关系

Fig.4 Correlations of $\delta^{13}\text{C}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$, Ce/Ce* vs. ΣREE , Dy_N/Sm_N , and La_N/Sm_N of Chiahhsien seep carbonates

冷泉白云岩的 Ni/Co 值范围为 5.38~24.08, 平均值为 12.54, 指示形成于较为还原的环境。

稀土元素是示踪碳酸盐岩沉积环境的重要工具^[47,50], 台湾甲仙白云岩的稀土元素呈现中稀土轻微富集的“钟型”模式(图 5A), 与正常海相差别较大, 可能受到铁锰氧化物的影响^[42,51-52], 类似的富集模式在墨西哥湾、西藏岗巴、台湾西南的冷泉碳酸盐岩样品中也存在^[19,42,53]。稀土元素基本都为+3价, 但 Ce 较为特殊, 氧化条件下+3价离子会失去一个电子变为+4价, 形成所谓的“负异常”^[54]。故 Ce 异常是判别氧化还原环境的

良好指标^[53,55-56]。需要注意的是 La 异常可能导致 Ce 假异常, 通过绘制 Ce/Ce* 和 Pr/Pr* 的关系图(图 5B)可以排除 La 异常干扰, 对真假 Ce 异常进行判别。除个别样品, 其他冷泉白云岩样品均显示 Ce 无异常, 证明其主要沉积于弱还原环境。弱还原的沉积环境有利于甲烷氧化古菌和硫酸盐还原菌共同协调作用的甲烷厌氧氧化生物地球化学反应^[9,17]。甲烷的厌氧氧化过程会导致硫酸根被大量消耗, 而 HCO₃⁻ 的含量则迅速增加, 较低 SO₄²⁻ 浓度和较高 HCO₃⁻ 浓度的还原环境^[18,57-59], 加上活跃的微生物作用, 有利于白云石的沉淀。

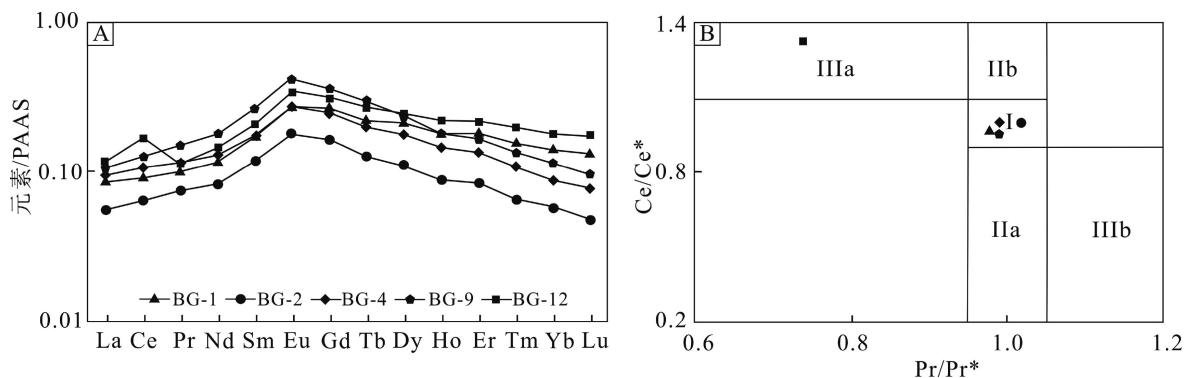


图 5 甲仙冷泉白云岩稀土元素特征

A. 稀土元素分布模式图, B. 稀土元素 Ce/Ce* 与 Pr/Pr* 相关图。I 区: 无异常; IIa 区: La 正异常, 无 Ce 异常; IIb 区: La 负异常, 无 Ce 异常; IIIa 区: 真 Ce 正异常; IIIb 区: 真 Ce 负异常^[60]。

Fig.5 Characteristics of REE of the Chiahsien seep dolomite

A. PAAS-normalized REE distributions of Chiahsien seep carbonate; B. Ce/Ce* vs. Pr/Pr* diagram of Chiahsien seep carbonates. Field I: no anomaly; Field IIa: positive La anomaly causes apparent negative Ce anomaly; Field IIb: negative La anomaly causes apparent positive Ce anomaly; Field IIIa: real positive Ce anomaly; Field IIIb: real negative Ce anomaly^[60].

5 结论

(1) 台湾甲仙白云岩早上新世盐水坑组发育冷泉白云岩, 以透镜状产于页岩地层中, 碳酸盐矿物为白云石, 发育大量的冷泉生物双壳类满月蛤科的 *Lucinoma* 化石。

(2) 白云石的碳同位素值为 -27.08‰~-10.58‰, 指示碳源可能为甲烷和海水碳源的混合; Ni/Co 均值为 12.54, 指示沉积环境偏向还原; 稀土元素配分模式呈现轻微的中稀土富集, 且表现出轻微的 Ce 正异常或无异常特征, 也表明冷泉白云岩形成于弱还原的沉积环境。

(3) 台湾甲仙白云岩冷泉白云岩的沉积环境表明在甲烷厌氧氧化菌和硫酸盐还原菌作用下, 弱还原的沉积环境促进了 SO₄²⁻ 的消耗和 HCO₃⁻ 的增加, 很可能有利于冷泉白云石的沉淀。

致谢: 感谢台湾成功大学黄奇瑜教授对于野外工作的支持和指导, 感谢贾子策、陈成业在样品处理过程中提供的帮助。

参考文献 (References)

- [1] Land L S. Failure to precipitate dolomite at 25 °C from dilute solution despite 1000-Fold Oversaturation after 32 Years [J]. *Aquatic Geochemistry*, 1998, 4 (3-4): 361-368.
- [2] Ning M, Lang X G, Huang K J, et al. Towards understanding the origin of massive dolostones [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2020, 545: 116403.
- [3] Graf D L, Goldsmith J R. Some hydrothermal syntheses of dolomite and protodolomite [J]. *The Journal of Geology*, 1956, 64 (2): 173-186.
- [4] 卞友艳, 陈多福. 海底冷泉环境中的白云石(岩)研究现状[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2014, 32 (2): 238-246. [BIAN Youyan, CHEN Duofu. Research progress of dolomite in seep carbonates [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2014, 32 (2): 238-246.]
- [5] Li W Q, Bialik O M, Wang X M, et al. Effects of early diagenesis on

- Mg isotopes in dolomite: The roles of Mn(IV)-reduction and recrystallization [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 250: 1-17.
- [6] Adams J E, Rhodes M L. Dolomitization by seepage refluxion [J]. *AAPG Bulletin*, 1960, 44(12): 1912-1920.
- [7] Sherman G D, Kanehiro Y, Fujimoto C K. Dolomitization in semi-arid Hawaiian Soils [J]. *Pacific Science*, 1947, 1(1): 38-44.
- [8] Müller D W, McKenzie J A, Mueller P A. Abu Dhabi Sabkha, Persian Gulf, revisited: application of strontium isotopes to test an early dolomitization model [J]. *Geology*, 1990, 18(7): 618-621.
- [9] 由雪莲, 孙枢, 朱井泉, 等. 微生物白云岩模式研究进展[J]. *地学前缘*, 2011, 18(4): 52-64. [YOU Xuelian, SUN Shu, ZHU Jingquan, et al. Progress in the study of microbial dolomite model [J]. *Earth Science Frontiers*, 2011, 18(4): 52-64.]
- [10] 甯濛, 黄康俊, 沈冰. 镁同位素在“白云岩问题”研究中的应用及进展[J]. *岩石学报*, 2018, 34(12): 3690-3708. [NING Meng, HUANG Kangjun, SHEN Bing. Applications and advances of the magnesium isotope on the ‘dolomite problem’ [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2018, 34(12): 3690-3708.]
- [11] Petrush D A, Bialik O M, Bontognali T R R, et al. Microbially catalyzed dolomite formation: From near-surface to burial [J]. *Earth-Science Reviews*, 2017, 171: 558-582.
- [12] Vasconcelos C, McKenzie J A, Bernasconi S, et al. Microbial mediation as a possible mechanism for natural dolomite formation at low temperatures [J]. *Nature*, 1995, 377(6546): 220-222.
- [13] Meister P, Gutjahr M, Frank M, et al. Dolomite formation within the methanogenic zone induced by tectonically driven fluids in the Peru accretionary prism [J]. *Geology*, 2011, 39(6): 563-566.
- [14] Moore T S, Murray R W, Kurtz A C, et al. Anaerobic methane oxidation and the formation of dolomite [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, 229(1-2): 141-154.
- [15] Zhang C L, Lanol B. Geomicrobiology and biogeochemistry of gas hydrates and cold seeps [J]. *Chemical Geology*, 2004, 205(3-4): 187-194.
- [16] 李波, 颜佳新, 刘喜婷, 等. 白云岩有机成因模式: 机制、进展与意义[J]. *古地理学报*, 2010, 12(6): 699-710. [LI Bo, YAN Jiaxin, LIU Xiting, et al. The organogenic dolomite model: mechanism, progress and significance [J]. *Journal of Palaeogeography*, 2010, 12(6): 699-710.]
- [17] Chang B, Li C, Liu D, et al. Massive formation of early diagenetic dolomite in the Ediacaran ocean: Constraints on the “dolomite problem” [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2020, 117(25): 14005-14014.
- [18] Tong H P, Feng D, Peckmann J, et al. Environments favoring dolomite formation at cold seeps: A case study from the Gulf of Mexico [J]. *Chemical Geology*, 2019, 518: 9-18.
- [19] Wang Q X, Tong H P, Huang C Y, et al. Tracing fluid sources and formation conditions of Miocene hydrocarbon-seep carbonates in the central Western Foothills, Central Taiwan [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2018, 168: 186-196.
- [20] 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[J]. *沉积学报*, 2002, 20(1): 34-40. [CHEN Duofu, CHEN Xianpei, CHEN Guangqian. Geology and geochemistry of cold seepage and venting-related carbonates [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2002, 20(1): 34-40.]
- [21] Deng Y N, Chen F, Hu Y, et al. Methane seepage patterns during the middle Pleistocene inferred from molybdenum enrichments of seep carbonates in the South China Sea [J]. *Ore Geology Reviews*, 2020, 125: 103701.
- [22] Campbell K A. Hydrocarbon seep and hydrothermal vent paleoenvironments and paleontology: Past developments and future research directions [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2006, 232(2-4): 362-407.
- [23] Sun Z L, Wu N Y, Cao H, et al. Hydrothermal metal supplies enhance the benthic methane filter in oceans: An example from the Okinawa Trough [J]. *Chemical Geology*, 2019, 525: 190-209.
- [24] Thiagarajan N, Crémère A, Blättler C, et al. Stable and clumped isotope characterization of authigenic carbonates in methane cold seep environments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2020, 279: 204-219.
- [25] Deng S C, Dong H L, Lv G, et al. Microbial dolomite precipitation using sulfate reducing and halophilic bacteria: Results from Qinghai Lake, Tibetan Plateau, NW China [J]. *Chemical Geology*, 2010, 278(3-4): 151-159.
- [26] Van Lith Y, Warthmann R, Vasconcelos C, et al. Microbial fossilization in carbonate sediments: a result of the bacterial surface involvement in dolomite precipitation [J]. *Sedimentology*, 2003, 50(2): 237-245.
- [27] Naehr T H, Eichhubl P, Orphan V J, et al. Authigenic carbonate formation at hydrocarbon seeps in continental margin sediments: A comparative study [J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2007, 54(11-13): 1268-1291.
- [28] Huang C Y, Wu W Y, Chang C P, et al. Tectonic evolution of accretionary prism in the arc-continent collision terrane of Taiwan [J]. *Tectonophysics*, 1997, 281(1-2): 31-51.
- [29] Bowin C, Lu R S, Lee C S, et al. Plate convergence and accretion in Taiwan-Luzon region [J]. *AAPG Bulletin*, 1978, 62(9): 1645-1672.
- [30] Huang C Y, Shyu C T, Lin S B, et al. Marine geology in the arc-continent collision zone off southeastern Taiwan: Implications for late neogene evolution of the coastal range [J]. *Marine Geology*, 1992, 107(3): 183-212.
- [31] 陈文煌, 黄奇瑜, 林彦均, 等. 台湾东部海岸山脉乐合弧前盆地层序: 记录活跃斜向弧陆碰撞之构造演化[J]. *大地构造与成矿学*, 2015, 39(6): 992-1007. [CHEN Wenhua, HUANG Chiyue, LIN Yanjun, et al. Stratigraphy of the loho forearc basin in the coastal range, Eastern Taiwan: recording tectonic evolution of active oblique arc-continent collision [J]. *Geotectonica et Metallogenia*, 2015, 39(6): 992-1007.]
- [32] Wang S E, Gong S Y, Mli H S, et al. Cold-seep carbonate hardgrounds as the initial substrata of coral reef development in a siliciclastic paleoenvironment of southwestern Taiwan [J]. *Terrestrial Atmospheric and Oceanic Sciences*, 2006, 17(2): 405-427.
- [33] Huang C Y, Chien C W, Zhao M X, et al. Geological study of active cold seeps in the syn-collision accretionary prism Kaoping slope off SW Taiwan [J]. *Terrestrial, Atmospheric and Oceanic Sciences*, 2006, 17(4): 679-702.
- [34] Chien C W, Huang C Y, Lee H C, et al. Patterns and sizes of authigenic carbonate formation in the pliocene foreland in Southwestern Taiwan: implications of an ancient methane seep [J].

- Terrestrial Atmospheric and Oceanic Sciences*, 2013, 24(6): 971-984.
- [35] 中央经济部中央地质调查所. 1: 50000地质图(甲仙幅, 2000)[M]. 台北: 台湾中央经济部中央地质调查所, 2000. [Central Geological Survey. Geologic Map of Taiwan, 1: 50000(Chiahsien, 2000)[M]. Taipei: Central Geological Survey, Ministry of Economic Affairs.]
- [36] 简至暉. 臺灣西南部西部麓山帶甲仙地區上新世古冷泉自生性碳酸鹽及其有孔蟲群集之研究[D]. 國立成功大學, 2014. [Chien C W. Study of authigenic carbonates and associated foraminiferal assemblages in the pliocene paleoseeps of Chiahsien area in Western Foothills southwestern Taiwan[D]. National Cheng Kung University, 2014.]
- [37] 赵彦彦, 郑永飞. 碳酸盐沉积物的成岩作用[J]. 岩石学报, 2010, 27(2): 501-509. [ZHAO Yanyan, ZHENG Yongfei. Diagenesis of carbonate sediments [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2010, 27(2): 501-509.]
- [38] 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]. *Chemical Geology*, 2001, 175(1-2): 29-48.
- [39] Chen D F, Wei Q D, Liang Q, et al. Possible REE constraints on the depositional and diagenetic environment of Doushantuo Formation phosphorites containing the earliest metazoan fauna [J]. *Chemical Geology*, 2003, 201(1-2): 103-118.
- [40] Chien C W, Huang C Y, Chen Z, et al. Miocene shallow-marine cold seep carbonate in fold-and-thrust Western Foothills, SW Taiwan [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2012, 56: 200-211.
- [41] 佟宏鹏, 陈多福. 西藏日喀则晚白垩世冷泉碳酸盐岩的发现及其特征[J]. *科学通报*, 2012, 57(33): 4363-4372. [TONG Hongpeng, CHEN Duofu. First discovery and characterizations of late Cretaceous seep carbonates from Xigaze in Tibet, China [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2012, 57(33): 4363-4372.]
- [42] 张文进, 王钦贤, 陈多福. 西藏冈巴地区晚白垩世冷泉碳酸盐岩地球化学特征及其对流体来源及沉积环境的示踪[J]. *地球化学*, 2018, 47(2): 217-227. [ZHANG Wenjin, WANG Qinxian, CHEN Duofu. Implications of fluid source and sedimentary environment from the sedimentary geochemistry of Late Cretaceous cold seep carbonates from Gamba, Tibet [J]. *Geochimica*, 2018, 47(2): 217-227.]
- [43] Bian Y Y, Feng D, Roberts H H, et al. Tracing the evolution of seep fluids from authigenic carbonates: Green Canyon, northern Gulf of Mexico [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2013, 44(3): 71-81.
- [44] Wignall P B, Myers K J. Interpreting benthic oxygen levels in mudrocks: A new approach [J]. *Geology*, 1988, 16(5): 452-455.
- [45] Algeo T J, Maynard J B. Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems [J]. *Chemical Geology*, 2004, 206(3-4): 289-318.
- [46] Calvert S E, Pedersen T F. Geochemistry of Recent oxic and anoxic marine sediments: Implications for the geological record [J]. *Marine Geology*, 1993, 113(1-2): 67-88.
- [47] 林治家, 陈多福, 刘芊. 海相沉积氧化还原环境的地球化学识别指标[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2008, 27(1): 72-80. [LIN Zhijia, CHEN Duofu, LIU Qian. Geochemical indices for redox conditions of marine sediments [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2008, 27(1): 72-80.]
- [48] Jones B, Manning D A C. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones [J]. *Chemical Geology*, 1994, 111(1-4): 111-129.
- [49] 常华进, 储雪蕾, 冯连君, 等. 氧化还原敏感微量元素对古海洋沉积环境的指示意义[J]. *地质论评*, 2009, 55(1): 91-99. [CHANG Hua jin, CHU Xuelei, FENG Lianjun, et al. Redox sensitive trace elements as paleoenvironments proxies [J]. *Geological Review*, 2009, 55(1): 91-99.]
- [50] 王宇航, 朱园园, 黄建东, 等. 海相碳酸盐岩稀土元素在古环境研究中的应用[J]. *地球科学进展*, 2018, 33(9): 922-932. [WANG Yuhang, ZHU Yuanyuan, HUANG Jiandong, et al. Application of rare earth elements of the marine carbonate rocks in paleoenvironmental researches [J]. *Advances in Earth Science*, 2018, 33(9): 922-932.]
- [51] Kim J H, Torres M E, Haley B A, et al. The effect of diagenesis and fluid migration on rare earth element distribution in pore fluids of the northern Cascadia accretionary margin [J]. *Chemical Geology*, 2012, 291: 152-165.
- [52] Wang Q X, Chen D F, Peckmann J. Iron shuttle controls on molybdenum, arsenic, and antimony enrichment in Pliocene methane-seep carbonates from the southern Western Foothills, Southwestern Taiwan [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2019, 100: 263-269.
- [53] Hu Y, Feng D, Peckmann J, et al. New insights into cerium anomalies and mechanisms of trace metal enrichment in authigenic carbonate from hydrocarbon seeps [J]. *Chemical Geology*, 2014, 381: 55-66.
- [54] 卞友艳, 林治家, 冯东, 等. 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[J]. *热带海洋学报*, 2012, 31(5): 37-44. [BIAN Youyan, LIN Zhijia, FENG Dong, et al. Rare earth elements of seep carbonates and using them to trace redox variation at seep sites [J]. *Journal of Tropical Oceanography*, 2012, 31(5): 37-44.]
- [55] Wang S H, Yan W, Chen Z, et al. Rare earth elements in cold seep carbonates from the southwestern Dongsha area, northern South China Sea [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2014, 57: 482-493.
- [56] Rongemaille E, Bayon G, Pierre C, et al. Rare earth elements in cold seep carbonates from the Niger delta [J]. *Chemical Geology*, 2011, 286(3-4): 196-206.
- [57] 张学丰, 胡文瑄, 张军涛. 白云岩成因相关问题及主要形成模式[J]. *地质科技情报*, 2006, 25(5): 32-40. [ZHANG Xuefeng, HU Wenxuan, ZHANG Juntao. Critical problems for dolomite formation and dolomitization models [J]. *Geological Science and Technology Information*, 2006, 25(5): 32-40.]
- [58] Lu Y, Liu Y F, Sun X M, et al. Intensity of methane seepage reflected by relative enrichment of heavy magnesium isotopes in authigenic carbonates: A case study from the South China Sea [J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2017, 129: 10-21.
- [59] Nelson C S, Nyman S L, Campbell K A, et al. Influence of faulting on the distribution and development of cold seep-related dolomitic conduit concretions at East Cape, New Zealand [J]. *New Zealand Journal of Geology and Geophysics*, 2017, 60(4): 478-496.
- [60] Bau M, Dulski P. Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa [J]. *Precambrian Research*, 1996, 79(1-2): 37-55.