

贵州松桃大塘坡地区南华纪早期冷泉碳酸盐岩地质地球化学特征

周琦^{1,3}, 杜远生^{*1,2}, 颜佳新^{1,2}, 张命桥³, 尹森林³

1. 中国地质大学地球科学学院, 湖北武汉 430074

2. 中国地质大学生物地质与环境地质教育部重点实验室, 湖北武汉 430074

3. 贵州省地矿局 103 地质大队, 贵州铜仁 554300

摘要: 贵州松桃大塘坡地区的南华系是研究古代天然气渗漏及冷泉碳酸盐岩的理想地区之一。该区冷泉碳酸盐岩由两类岩石组成: 一是两界河组含砾砂岩中(Sturtian冰期早期)的白云岩丘或透镜体; 二是之上的大塘坡组第一段黑色含锰岩系中的似层状或透镜状菱锰矿矿体及少量白云岩透镜体。该地区冷泉碳酸盐岩的碳同位素具明显的负偏特征, 充填在菱锰矿矿石气孔中的沥青碳同位素为 -30.98% , 并具有异常高的硫同位素正值。结合冷泉碳酸盐岩的空间分布、古天然气渗漏构造、菱锰矿的沉积有机质等特征分析, 认为其与现代冷泉碳酸盐岩的特征十分相近。两界河组的白云岩丘是目前所发现的最古老的冷泉碳酸盐岩, 与在它之上的菱锰矿矿体是同一个古天然气渗漏系统中不同时期的冷泉碳酸盐沉积。天然气泄漏形成的冷泉与大塘坡组烃源岩的形成关系密切。

关键词: 贵州; 南华系; 冷泉碳酸盐岩; 地球化学。

中图分类号: P588

文章编号: 1000-2383(2007)06-0845-08

收稿日期: 2007-08-26

Geological and Geochemical Characteristics of the Cold Seep Carbonates in the Early Nanhua System in Datangpo, Songtao, Guizhou Province

ZHOU Qi^{1,3}, DU Yuan-sheng^{1,2}, YAN Jia-xin^{1,2}, ZHANG Ming-qiao³, YIN Sen-lin³

1. Faculty of Earth Sciences, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology of Ministry of Education, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

3. Geological Team 103, Guizhou Bureau of Geology and Mineral Resources, Tongren 554300, China

Abstract: Nanhua System in Datangpo, Songtao County, Guizhou Province is proposed to be one of the ideal areas to investigate the ancient gas seep and the associated cold spring carbonates. The cold seep carbonates found here occur as two kinds of rocks. One is the dolomite hills or lens in the clastic rocks of Liangjiehe Formation, which is thought to be formed during the early Sturtian glacial stage, and thus to be the oldest cold spring carbonates. The other is represented by the rhodochrosite orebodies occurring as layers and lens in association with some dolomite lens in the black manganese-bearing rocks in the first member in Datangpo Formation. The carbon isotope composition of the cold spring carbonates in the area shows a negative anomaly, and the carbon isotope composition of the asphalt filled in the gas holes in rhodochrosite orebodies is measured to be -30.98% . The negative carbon isotope values are associated with the positive anomaly of the sulfur isotope composition. The cold seep carbonate rocks identified in this region are comparable with modern counterparts in the characteristics and the distribution of the carbonates, the gas seep structures and the depositional organics in the rhodochrosite orebodies. The dolomite hills and the rhodochrosite orebodies are formed in the same ancient gas seep system during different periods, showing a close relationship with the hydrocarbon source rocks of Datangpo Formation.

Key words: Guizhou; Nanhua System; cold spring carbonates; geochemistry.

基金项目: 中国石油化工股份有限公司海相油气勘探前瞻性项目(No. G0800-06-ZS-319); 国家自然科学基金项目(No. 40621002); 教育部创新团队发展计划(RT00546); 贵州省科技基金项目(20072160)资助。

作者简介: 周琦(1964-), 男, 研究员, 博士生, 古生物学与地层学方向。E-mail: 103zq@sohu.com

* 通讯作者: 杜远生, 男, 教授, 博士生导师, 沉积学方向。E-mail: dxysz@cug.edu.cn

冷泉及冷泉碳酸盐岩是现代海底天然气渗漏系统的重要标志,是指示天然气水合物可能存在的重要证据。近年来,在南海等区域发现了“冷泉”正在喷溢形成的巨型碳酸盐岩——“九龙甲烷礁”,就是其中之一(陆红锋等,2005)。

现代冷泉碳酸盐岩的发现,为解释地质历史时期的一些特殊的碳酸盐沉积体提供了依据。如意大利西北部下中新统 Marmorito 灰岩(Cavagna *et al.*, 1999)、美国西南部及墨西哥晚白垩世 Pierre 页岩中帐篷状、透镜状微晶灰岩丘(Kauffman *et al.*, 1996)等被认为是古代的冷泉碳酸盐岩。Kennedy *et al.* (2001)、Jiang *et al.* (2003)、蒋干清等(2006)等提出震旦系陡山沱组底部盖在南沱组冰碛砾岩之上,且全球分布广泛的白云岩,俗称“盖帽白云岩”是甲烷渗漏成因的产物。周琦等(2007a)提出华南南华纪早期的“大塘坡式”菱锰矿及白云岩属于典型的古天然气渗漏沉积,即冷泉碳酸盐岩成因。

本文通过松桃大塘坡地区地表和菱锰矿开采坑道中进一步观察和取样测试,对南华纪早期大塘坡组底部菱锰矿沉积和下伏的两界河组(相当于 Sturtian 冰期)含砾碎屑岩沉积物中层纹状含砾白云岩丘的地质、地球化学特征进行分析研究,探讨和总结该地区南华纪早期冷泉碳酸盐岩地质地球化学特征。

1 地质背景

研究区位于扬子陆块东南边缘与江南造山带的结合部位。由于全球性的 Rodinia 超大陆裂解,在华南形成了新元古代大陆边缘裂谷盆地,并形成多个拉张盆地。在这些盆地中,分别形成了黔东南—湘西地区南华纪早期冷泉碳酸盐岩(菱锰矿、白云岩),松桃大塘坡盆地便是其中之一。

大塘坡位于梵净山复式背斜北东端的大塘坡次级向斜中(图 1)。南华系自下而上依次为两界河组、铁丝坳组、大塘坡组和南沱组。两界河组主要分布在大塘坡地区,岩性下部为浅灰绿色厚层砂砾质粘土岩、含砾砂岩、岩屑砂岩夹白云岩透镜体。上部为灰绿色厚层块状长石岩屑砂岩、含砾岩屑砂岩、石英砂岩。在铁丝坳—甘溪一带,顶部夹透镜状白云岩,厚度 388.9 m。铁丝坳组下部为含砾砂岩,砾石成分复杂。中部为薄—中层含砾(“落石”)层纹状粘土岩、粉砂质粘土岩、长石岩屑杂砂岩、含长石石英砂岩。上部为深灰色含砾砂岩,富含星点状黄铁矿,厚度 23.15 m。两

界河组和铁丝坳组冰积岩相当于 Sturtian 冰期的冰海沉积;大塘坡组分为两段,第一段为黑色含锰岩系,主要为黑色炭质页岩,常夹黑色炭质菱锰矿、白云岩、凝灰岩透镜体等,富含星点状黄铁矿。厚度 10.46 ~ 30.20 m。第二段为灰绿色层纹状粉砂质、含粉砂质粘土岩,底部为深灰色层纹状粘土岩,局部含炭质。厚度 577.18 m;南沱组在研究区出露不全。区域上其下部为灰绿色块状含砾粉砂岩,含砾粉砂质粘土岩,局部夹白云岩透镜体。中部为灰绿色块状含砾砂岩、砂质砾岩。上部为灰绿色含砾粘土岩、含砾粉砂岩,时夹粘土岩薄层。南沱组厚度 44.91 ~ 339.27 m。

2 冷泉碳酸盐岩地质特征

2.1 空间分布特征

区域上,冷泉碳酸盐岩的分布明显受断裂构造控制,呈线性零星展布且有一定的等距性(图 1b)。大塘坡地区冷泉碳酸盐岩一是分布在相当于 Sturtian 冰期沉积的两界河组含砾砂岩、含砾岩屑砂岩中的层纹状含砾白云岩丘;二是分布在 Sturtian 冰期沉积之上的大塘坡组第一段下部菱锰矿、白云岩透镜体。两界河组的层纹状含砾白云岩,呈丘状、透镜状零星分布在含砾砂岩、含砾岩屑砂岩中,主要分布在两界河组下部和上部。大小不等,一般长 1 ~ 12 m,厚 0.6 ~ 1.5 m。界线分明,形状独特,内部构造复杂和特殊。从两界河组底部往上,白云岩中锰的含量逐渐增加,形成含锰白云岩。

大塘坡组第一段下部黑色含锰岩系中的菱锰矿矿体的空间分布规律十分独特(周琦等,2002)。在平面上,其岩性组合和沉积构造特征表现为同心环状分布:中心为菱锰矿—炭质页岩组合,菱锰矿矿石为气孔状和块状构造矿石为主,锰品位最高,渗漏沉积构造十分发育;中部出现白云岩,即菱锰矿—白云岩—炭质粘土岩组合,菱锰矿以条带状构造为主,块状次之;外部菱锰矿尖灭,为白云岩—炭质粘土岩组合;最外为炭质粘土岩—黑色页岩炭质组合,有机质明显减少,黑色岩系厚度明显减薄。

从大塘坡锰矿床及毗邻的其他锰矿床菱锰矿体与下伏两界河组白云岩透镜体空间分布特征分析,二者具有成生联系。剖面上,大塘坡组底部含锰岩系中有菱锰矿矿体分布时,其下伏的两界河组或铁丝坳组中一定有白云岩丘或透镜体。因此,两界河组中白云岩透镜体的有无,可作为判断大塘坡组有无菱

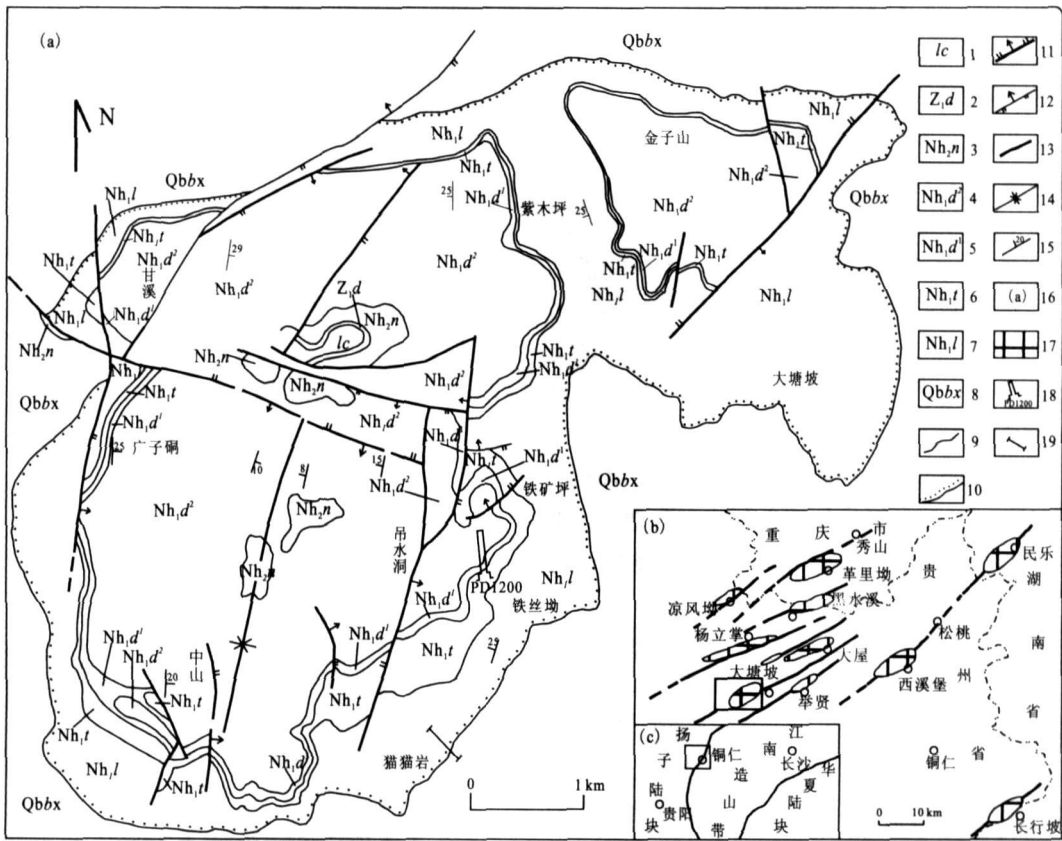


图 1 贵州省松桃县大塘坡地区地质图(a)和构造背景图(b)

Fig. 1 Geological map of Datangpo area in Songtao County, Guizhou Province (a) and the tectonic background map (b) 1. 留茶坡组(震旦—寒武系); 2. 陡山沱组; 3. 南沱组; 4. 大塘坡组第二段; 5. 大塘坡组第一段; 6. 铁丝拗组; 7. 两界河组; 8. 板溪群; 9. 地层界线; 10. 不整合界线; 11. 正断层; 12. 逆断层; 13. 性质不明断层; 14. 向斜轴; 15. 地层产状; 16. 研究区位置; 17. 冷泉碳酸盐岩分布区; 18. 采样坑道位置及编号; 19. 采样剖面位置

锰矿矿体存在的重要标志. 说明菱锰矿体与白云岩丘是在一个古天然气渗漏系统中不同时期的冷泉碳酸盐岩沉积, 菱锰矿沉积则是一次特殊冷泉碳酸盐岩的事件沉积.

2.2 古天然气渗漏构造

大塘坡地区冷泉碳酸盐岩中古天然气渗漏构造十分典型和发育, 且类型多而全. 在大塘坡组底部菱锰矿矿体中普遍见气孔、底辟、渗漏管、软沉积变形纹理、泥火山等古天然气渗漏构造; 两界河组中则发育白云岩丘或透镜体, 其中帐篷构造、孔洞构造比较普遍(周琦等, 2007b). 气孔构造分布在大塘坡组菱锰矿矿体的中部, 气孔中被沥青所充填, 俗称“鱼眼睛”; 孔洞构造主要分布在两界河组的白云岩丘中, 宽 0.3~0.8 cm, 高 0.2~0.5 cm. 多呈顶凸底平的透镜状; 底辟构造发育在菱锰矿矿体顶部含粘土质较高、塑性条带状、层纹状菱锰矿及含锰炭质粘土岩之中, 向上过渡到正常的板状炭质粘土岩; 帐篷构造

主要分布在两界河组的层纹状白云岩丘中; 渗漏管构造以刺穿上覆层为特征, 下窄上宽, 垂直层理细而长, 刺穿上覆层后沿水平方向延伸, 在菱锰矿沉积层中普遍分布. 从形态和规模上进一步可分为楔状渗漏管和花状渗漏管两种类型. 管中沉积物为下伏含炭质的菱锰矿物质; 泥火山为天然气沿渗漏管向上渗漏, 穿过上覆岩层形成的水平透镜状沉积体; 变形纹理主要见于大塘坡组第一段菱锰矿矿体上部与炭质粘土岩过渡部位和两界河组白云岩丘中. 大塘坡组的变形纹理以放射状、不协调褶曲状、近平卧褶曲状或穿层的变形纹理为特征; 两界河组白云岩丘中的变形纹理呈简单但不协调的褶曲状. 变形纹理通常与渗漏管构造共生, 反映与天然气渗漏关系密切, 是天然气渗漏过程中引起的非固结的软沉积变形. 白云岩丘零星分布在碎屑岩中, 被认为是古代甲烷渗漏构造的典型标志之一 (Cavagna *et al.*, 1999; Campbell *et al.*, 2002).

3 冷泉碳酸盐岩地球化学特征

3.1 碳、氧同位素特征

为研究大塘坡地区菱锰矿矿体、白云岩丘的碳、氧稳定同位素的特征,在松桃大塘坡 PD1200 坑道中选择一菱锰矿矿体开采面从下往上,按 10 cm 的间距连续采集 40 件样品(图 2);在松桃大塘坡猫猫岩剖面上,对两界河组底部的一个白云岩丘,按 10 cm 的间距连续采集 14 件样品(图 3).此外,还采集了一件充填于气孔中的沥青样品,进行有机碳同位素分析测定.

菱锰矿矿体中的条带状、块状、气孔状等类型矿石的 $\delta^{13}C$ 值负偏明显,为 $-7.06\text{‰} \sim -10.28\text{‰}$, 平均值达 -9.09‰ 但剖面上波动不大,变幅较小,比较稳定;菱锰矿矿体底部及顶部的 $\delta^{18}O$ 值变幅较大,波动明显.而菱锰矿矿体的 $\delta^{13}O$ 值变幅较小,相对稳定(表 1, 图 2).

猫猫岩剖面上两界河组底部的白云岩丘 C、O 同位素值及变化趋势图(表 2, 图 3)表明,白云岩的 C 同位素值也具有负偏,但变幅较小, $\delta^{13}C$ 为 $-2.19\text{‰} \sim -2.86\text{‰}$, 平均值为 -2.65‰ 底部的含砾白云质砂岩的 $\delta^{13}C$ 为 -1.78‰ , 负偏值减小;白云岩丘的 $\delta^{18}O$ 值为 $-11.66\text{‰} \sim -13.75\text{‰}$, 变幅相对较小,但其顶底的 $\delta^{18}O$ 值负偏程度则明显减小,反映在剖面上 $\delta^{18}O$ 值曲线变化特征十分明显.

充填在菱锰矿矿石气孔中的沥青样品进行有机

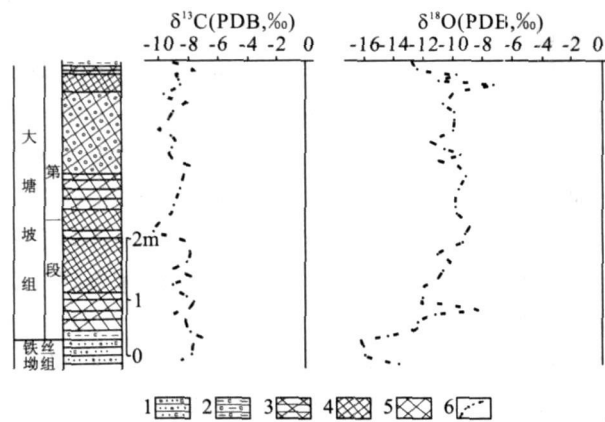


图 2 大塘坡 PD1200 中菱锰矿矿体碳氧同位素变化趋势图
Fig. 2 The profile showing change trends of the C, O isotope composition of rhodochrosite orebody in Datangpo PD1200

1. 含炭质含砾砂岩;
2. 炭质粘土岩;
3. 条带状菱锰矿;
4. 块状菱锰矿;
5. 气孔状菱锰矿;
6. 碳氧同位素值及变化曲线

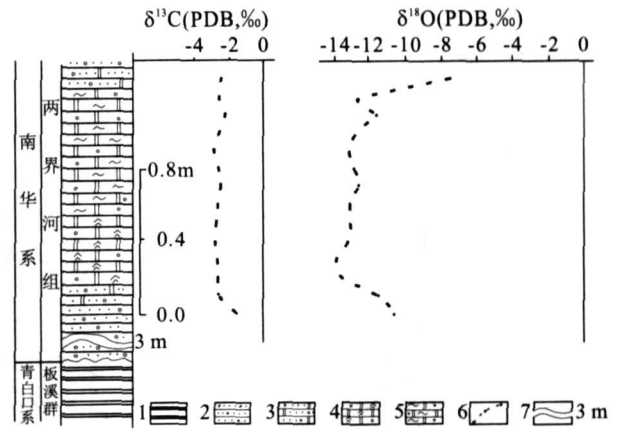


图 3 大塘坡猫猫岩剖面两界河组白云岩丘碳氧同位素变化趋势图

Fig. 3 The profile showing change trends of C, O isotope composition of dolomite hill in Liangjiehe Fm. in Maomaoyan section, Datangpo County

1. 粉砂质板岩;
2. 含砾砂岩;
3. 含砾白云质砂岩;
4. 帐篷状构造白云岩;
5. 层纹状白云岩;
6. 碳氧同位素值及变化曲线;
7. 地层缩减厚度

碳同位素测定, $\delta^{13}C$ 值为 -30.98‰ (PDB).

3.2 菱锰矿硫同位素特征

大塘坡地区菱锰矿中黄铁矿分布普遍.黄铁矿的硫同位素值,具有异常高的正值, $\delta^{34}S$ 值为 $+55.5\text{‰} \sim +57.8\text{‰}$ (周琦, 2007b). 据李任伟等(1996)对大塘坡锰矿床及毗邻的同时期的湖南民乐、重庆溶溪锰矿和湘潭锰矿的硫同位素研究,发现扬子地区南华纪早期菱锰矿均具有异常高的正值特征,锰矿层之上的黑色页岩中黄铁矿的 $\delta^{34}S$ 值迅速降低($+17.8\text{‰} \sim +21.3\text{‰}$),说明大塘坡期菱锰矿沉积物中黄铁矿具有异常高的硫同位素正值是一个普遍而又特殊的现象.它与南海大洋钻探 ODP1146 站位自生黄铁矿的硫同位素值($+47.8\text{‰} \sim +67.1\text{‰}$)相吻合(王家生等, 2005). 同时与现代鄂霍茨克海底的甲烷冷泉口的自生重晶石的 $\delta^{34}S$ 值($+21.0\text{‰} \sim +38.6\text{‰}$)相近(Greinert *et al.*, 2002).

4 讨论

4.1 天然气渗漏与微生物繁殖

在现代甲烷渗漏区,以甲烷为能源的微生物可形成微生物席,甚至还可形成高达数米的微生物礁和泥晶丘(Michaelis *et al.*, 2002; Orphan *et al.*, 2004),这些生物以甲烷及其氧化物为能源,常以丰

表 1 大塘坡 PD1200 坑道菱锰矿碳氧同位素数据

Table 1 Stable C, O isotope data of the rhodochrosite in Datangpo PD1200

样号	地层	采样位置	岩性	$\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$	$\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$
DL40	Nh ₁ d ¹	5.0 m	条带状菱锰矿	-8.97	-12.84
DL39	Nh ₁ d ¹	4.95 m	条带状菱锰矿	-7.87	-12.43
DL38	Nh ₁ d ¹	4.85 m	薄层块状菱锰矿	-8.71	-9.76
DL37	Nh ₁ d ¹	4.75 m	薄层块状菱锰矿	-8.57	-11.03
DL36	Nh ₁ d ¹	4.65 m	块状菱锰矿	-8.49	-7.26
DL35	Nh ₁ d ¹	4.50 m	块状菱锰矿	-9.56	-10.14
DL34	Nh ₁ d ¹	4.35 m	块状菱锰矿	-8.12	-10.79
DL33	Nh ₁ d ¹	4.20 m	块状菱锰矿	-9.06	-10.11
DL32	Nh ₁ d ¹	4.05 m	气孔状菱锰矿	-9.33	-10.17
DL31	Nh ₁ d ¹	3.90 m	气孔状菱锰矿	-9.97	-10.77
DL30	Nh ₁ d ¹	3.80 m	气孔状菱锰矿	9.09	-10.94
DL29	Nh ₁ d ¹	3.70 m	气孔状菱锰矿	-8.80	-11.75
DL28	Nh ₁ d ¹	3.60 m	含小气孔菱锰矿	-9.12	-10.75
DL27	Nh ₁ d ¹	3.50 m	含小气孔菱锰矿	-9.21	-9.63
DL26	Nh ₁ d ¹	3.40 m	含小气孔菱锰矿	-9.04	-11.14
DL25	Nh ₁ d ¹	3.30 m	块状菱锰矿	-7.85	-9.78
DL24	Nh ₁ d ¹	3.15 m	含锰炭质页岩	-8.18	-9.32
DL23	Nh ₁ d ¹	2.90 m	条带状菱锰矿	-8.55	-9.83
DL22	Nh ₁ d ¹	2.75 m	条带状菱锰矿	-8.67	-10.02
DL21	Nh ₁ d ¹	2.60 m	条带状菱锰矿	-8.93	-9.98
DL20	Nh ₁ d ¹	2.45 m	块状菱锰矿	-8.97	-9.87
DL19	Nh ₁ d ¹	2.30 m	块状菱锰矿	-9.85	-9.03
DL18	Nh ₁ d ¹	2.15 m	条带状菱锰矿	-10.28	-9.31
DL17	Nh ₁ d ¹	2.00 m	块状菱锰矿	-8.11	-9.47
DL16	Nh ₁ d ¹	1.85 m	块状菱锰矿	-7.87	-11.33
DL15	Nh ₁ d ¹	1.70 m	块状菱锰矿	-8.09	-10.23
DL14	Nh ₁ d ¹	1.55 m	块状菱锰矿	-8.91	-10.85
DL13	Nh ₁ d ¹	1.45 m	块状菱锰矿	-7.86	-11.23
DL12	Nh ₁ d ¹	1.30 m	块状菱锰矿	-9.00	-12.17
DL11	Nh ₁ d ¹	1.15 m	条带状菱锰矿	-8.09	-12.19
DL10	Nh ₁ d ¹	1.05 m	条带状菱锰矿	-7.66	-12.30
DL9	Nh ₁ d ¹	0.9 m	含锰炭质页岩	-7.92	-8.46
DL8	Nh ₁ d ¹	0.8 m	条带状菱锰矿	-8.87	-11.42
DL7	Nh ₁ d ¹	0.7 m	条带状菱锰矿	-8.10	-12.48
DL6	Nh ₁ d ¹	0.6 m	条带状菱锰矿	-7.91	-12.53
DL5	Nh ₁ d ¹	0.5 m	含锰炭质页岩	-7.79	-14.59
DL4	Nh ₁ d ¹	0.4 m	含锰炭质页岩	-7.06	-16.33
DL3	Nh ₁ d ¹	0.3 m	含锰炭质页岩	-7.57	-16.15
DL2	Nh ₁ d ¹	0.1 m	含砾砂岩	-7.85	-16.10
DL1	Nh ₁ d ¹	0 m	含砾砂岩	-8.45	-13.77

中国地质大学地质过程和矿产资源国家重点实验室 MAT251 质谱仪测试。

度高而多样性低的种群为特征。根据现代天然气渗漏系统中生物标志化合物的研究成果 (Hinrichs *et al.*, 1999, 2000; Boetius *et al.*, 2000; Peckmann and Thiel, 2004; 冯东等, 2005), 微生物生命活动产生的特定脂类及其同位素特征证实生物标志物的碳来源于渗漏甲烷 (Peckmann and Thiel, 2004)。按生

表 2 猫猫岩两界河组白云岩丘碳、氧同位素数据

Table 2 Stable C, O isotope data of dolomite hill in Liangjiehe Formation in Maomaoyan section

样号	地层	采样位置	岩性	$\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$	$\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$
dm13	Nh ₁ l	1.3 m	含白云质砂岩	-2.45	-7.60
dm12	Nh ₁ l	1.2 m	白云岩	-2.59	-12.74
dm11	Nh ₁ l	1.1 m	白云岩	-2.19	-11.66
dm10	Nh ₁ l	1.0 m	白云岩	-2.60	-12.91
dm9	Nh ₁ l	0.9 m	白云岩	-2.86	-13.13
dm8	Nh ₁ l	0.8 m	白云岩	-2.59	-12.89
dm7	Nh ₁ l	0.7 m	白云岩	-2.55	-12.62
dm6	Nh ₁ l	0.6 m	白云岩	-2.74	-13.08
dm5	Nh ₁ l	0.5 m	白云岩	-2.76	-13.09
dm4	Nh ₁ l	0.4 m	白云岩	-2.85	-13.22
dm3	Nh ₁ l	0.3 m	白云岩	-2.72	-13.75
dm2	Nh ₁ l	0.2 m	白云岩	-2.67	-13.47
dm1	Nh ₁ l	0.1 m	含白云质砂岩	-2.67	-11.51
dm0	Nh ₁ l	0 m	含白云质砂岩	-1.78	-10.65

中国地质大学地质过程和矿产资源国家重点实验室 MAT251 质谱仪测试。

物标志化合物的化学结构和可能的生物来源, 渗漏系统生物标志化合物可分为 4 类: ① 包含异戊二烯的古细菌脂类; ② 乙酸脂类, 包括非类异戊二烯碳链。目前认为这些化合物来源于细菌, 尤其是硫酸盐还原细菌, 结构中包含碳数为 14~18 的不同脂肪酸, 反异构 15-烷酸; ③ 藿烷类化合物, 即 30 个碳原子的里白醇和里白烯及伸长的同系物。这些脂类可能来自硫酸盐还原细菌及有氧消耗甲烷细菌; ④ 不明从属关系的化合物, 比如正二十三烷衍生物。渗漏系统中的生物标志化合物明显亏损 ¹³C, 说明微生物群落在生命代谢过程中摄取了来自甲烷的碳, 同时也反映了天然气渗漏系统缺氧带存在的古细菌和硫酸盐还原细菌活动 (Peckmann and Thiel, 2004)。

根据解启来等 (1999) 对松桃地区“大塘坡式”菱锰矿矿石的正构烷烃、类异戊二烯烃、甾和萜类等生物标志物特征的研究表明, 菱锰矿中的有机质出现了明显以甲烷为生的生物标识—古菌类异戊二烯烷和藿烷。古菌类异戊二烯烷和藿烷被认为是以甲烷为生的典型微生物 (Pancost *et al.*, 2001; Zhang *et al.*, 2002; Peckmann and Thiel, 2004; 蒋干清等, 2006)。研究区高含量的有机碳从另一个侧面佐证了该地区在南华纪早期存在甲烷渗漏, 引起微生物的大量繁殖。故其有机质来源于以甲烷为能源藻类生物和细菌类微生物, 从而导致 ^{δ13}C 值明显负偏。充填在菱锰矿气孔中沥青的有机碳同位素 ^{δ13}C 的负偏值更达 -30.98‰(PDB)。上述微生物特征表明,

在南华纪早期,大塘坡地区是一个具有一定规模的甲烷渗漏区,气孔状菱锰矿矿石分布区就是古甲烷渗漏口(冷泉口)。

4.2 天然气渗漏与冷泉碳酸盐

与天然气渗漏有关冷泉碳酸盐岩的产状有泥晶丘、微生物礁、结核、泥火山、底辟、硬底、烟囱、胶结物和小脉等,以丘最为常见。与之相关的天然气泄漏形成的软沉积变形构造发育。化学自养生物碳酸盐岩丘主要由化学自养生物碎屑和多期次的化学自生碳酸盐胶结物组成。这种冷泉碳酸盐岩丘主要来自海底冷泉流体系统,通过化学和生物化学沉积作用形成。在物质来源、形成环境、形成作用等方面与传统海水来源碳的碳酸盐岩建隆不同。在冷泉口附近,以甲烷为能源的微生物可形成微生物席,甚至还可形成高达数米的微生物礁和泥晶丘(Cavagna *et al.*, 1999; Kauffman *et al.*, 1996; Kennedy *et al.*, 2001; Jiang *et al.*, 2003; 蒋干清等, 2006)。

冷泉碳酸盐岩中的黄铁矿常呈草莓状产出,单个草莓状集合体通常由微米级的黄铁矿小球构成。黄铁矿环带结核在微晶冷泉碳酸盐岩中呈结核状产出,结核中的草莓状黄铁矿富集成环带,结核中的碳酸盐矿物比结核外的基质更细小(Peckmann *et al.*, 1999, 2003)。大塘坡组的菱锰矿呈显微球粒状结构,黄铁矿多为草莓状、显微粒状等分布在菱锰矿中。其中菱锰矿沿中心生长,形成圈层,类似于黄铁矿的环带。同时锰矿石中含有与天然气泄漏有关的分子生物,说明上述菱锰矿和黄铁矿与天然气泄漏关系密切。

冷泉碳酸盐岩的同位素组成的变化范围很大, $\delta^{13}\text{C}$ 为 $-5\% \sim -60\%$, 以负值为主。研究表明,生物成因甲烷严重亏损 ^{13}C , 其 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-110\% \sim -50\%$ (Whiticar *et al.*, 1986), 石油中烃类化合物的 $\delta^{13}\text{C}$ 为 $-35\% \sim -25\%$ (Roberts and Aharon, 1994)。冷泉碳酸盐岩继承了生物成因甲烷碳来源的同位素值,其 $\delta^{13}\text{C}$ 常常是极低的负值,明显与正常海相碳酸盐岩的碳氧同位素组成有很大的差异,其特别负的碳同位素值是区别正常海相碳酸盐岩与冷泉碳酸盐岩最重要的地球化学标志。如南海北部的冷泉碳酸盐结核全岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 为 $-18.24\% \sim -36.07\%$, 大部分小于 -20% (陆红锋等, 2005)。贵州松桃一带的大塘坡组和两界河组菱锰矿、白云岩等碳酸盐中具有明显的 C 同位素负偏,虽然两界河组白云岩同位素负偏值偏小,但锰矿石 C 同位素负偏

达到 $-7.06\% \sim -10.28\%$, 平均值达 -9.09% , 杏仁构造中心的沥青质 C 同位素负偏达到 -30.98% (PDB), 反映与天然气泄漏关系密切。

4.3 天然气渗漏与烃源岩

大塘坡组天然气泄漏形成的沉积不仅与锰矿的形成关系密切(周琦等, 2007a), 对形成烃源岩也具有重要意义。Sturtian 冰期, 推测在两界河组、铁丝坳组中形成原始的天然气水合物, 随着间冰期的到来, 气温逐渐变暖, 原始的天然气水合物气化、向上泄漏, 有机质向大塘坡组聚集, 同时以甲烷为能源的微生物发育并可形成微生物席、微生物丘。因此大塘坡组暗色页岩也是潜在的优质烃源岩。

5 结论

黔东北特别是大塘坡南华纪早期地层出露区, 是研究古代天然气渗漏及其冷泉碳酸盐岩产物的理想地区。从南华系的最底部(即两界河组底部)到大塘坡组第一段黑色岩系, 普遍分布有似层状或透镜状冷泉碳酸盐岩。两界河组冷泉碳酸盐岩为白云岩丘或透镜体, 大塘坡组的冷泉碳酸盐岩主要为透镜状或似层状菱锰矿矿体, 白云岩透镜体少见。该地区冷泉碳酸盐岩特征, 无论从古天然气渗漏构造, 矿物成分与结构, 以甲烷为生的大量微生物, 碳、氧稳定同位素特征、特别是碳同位素均明显负偏, 异常高的硫同位素正值, 高含量的有机碳等特征均同时具备, 且十分典型, 与现代冷泉碳酸盐岩的特征十分相近。

在分析了大塘坡地区菱锰矿和白云岩的地质地球化学特征、微生物特征、天然气渗漏的诱发因素的基础上, 提出大塘坡及毗邻地区存在一次特殊冷泉碳酸盐岩的沉积事件。而两界河组的白云岩丘是目前所发现的最古老的冷泉碳酸盐岩。大塘坡地区的冷泉碳酸盐岩指示的天然气泄漏事件不仅对大塘坡式锰矿的形成, 而且对大塘坡组优质烃源岩的形成具有重要意义。

References

- Boetius A., Ravensschlag, K., Schubert, C. J., et al., 2000. A marine consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane. *Nature* 407: 623–626.
- Campbell, K. A., Farmer, J. D., Des Marais D., 2002. Ancient hydrocarbon seeps from the Mesozoic convergent margin of California; Carbonate geochemistry, flu-

- ids and palaeoenvironments. *Geofluids*, 2(2): 63—94.
- Cavagna S., Clari P., Martire L., et al., 1999. The role of bacteria in the formation of cold seep carbonates: Geological evidence from Monferrato (Tertiary, NW Italy). *Sediment. Geol.*, 126(1—4): 253—270.
- Feng D., Chen D. F., Su Z., et al., 2005. Characteristics of cold seep carbonates and microbial processes in gas seep system. *Geoscience* 19(1): 26—32 (in Chinese with English abstract).
- Greiner J., Bollwerk S. M., Derkachev A., et al., 2002. Massive barite deposits and carbonate mineralization in the Derugin basin, Sea of Okhotsk: Precipitation processes at cold seep sites. *Earth and Planetary Science Letters*, 203(1): 165—180.
- Hinrichs K-U., Hayes J. M., Sylva S. P., et al., 1999. Methane-consuming archaeobacteria in marine sediments. *Nature*, 398(6730): 802—805.
- Hinrichs K-U., Summons R. E., Orphan V., et al., 2000. Molecular and isotopic analysis of anaerobic methane-oxidizing communities in marine sediments. *Organic Geochemistry*, 31(12): 1685—1701.
- Jiang G. Q., Kennedy M. J., Christie-Blick N., 2003. Stable isotopic evidence for methane seeps in Neoproterozoic postglacial cap carbonates. *Nature*, 426(6968): 822—826.
- Jiang G. Q., Shi X. Y., Zhang S. H., 2006. The structure of methane seepage, release of the resolution of hydrate and cap carbonates after Neoproterozoic glacial period. *Chinese Science Bulletin*, 51(10): 1121—1138 (in Chinese).
- Kauffman E. G., Arthur M. A., Howe B., et al., 1996. Widespread venting of methane-rich fluids in Late Cretaceous(Campanian) submarine springs(Tepee Buttes), western Interior Seaway, USA. *Geology*, 24(9): 799—802.
- Kennedy M. J., Christie-Blick N., Sohl L. E., 2001. Are Proterozoic cap carbonates and isotopic excursions: A record of gas hydrate destabilization following earth's coldest intervals? *Geology*, 29(5): 443—446.
- Li R. W., Zhang S. K., Lei J. J., et al., 1996. Temporal and special variation in $\delta^{34}\text{S}$ values of pyrite from Sinian strata discussion on relationship between Yangtze block and the Late Proterozoic supercontinent. *Scientia Geologica Sinica*, 31(3): 209—217 (in Chinese with English abstract).
- Lu H. F., Liu J., Chen F., et al., 2005. Mineralogy and stable isotopic composition of antigenic carbonates in bottom sediments in the offshore area of Southwest Taiwan, South China Sea: Evidence for gas hydrates occurrence. *Earth Science Frontiers*, 12(3): 268—276 (in Chinese with English abstract).
- Michaelis W., Seifert R., Nauhaus K., et al., 2002. Microbial reefs in the Black Sea fueled by anaerobic oxidation of methane. *Science*, 297(5583): 1013—1015.
- Orphan V. J., Ussler W. III, Naehr T. H., et al., 2004. Geological, geochemical and microbiological heterogeneity of the seafloor around methane events in the Eel River basin, offshore California. *Chem. Geol.*, 205(3—4): 265—289.
- Pancost R. D., Bouloubassi L., Aloisi G., et al., 2001. Three series of non-isoprenoidal dialkyl glycerol diethers in cold seep carbonate crusts. *Organic Geochemistry*, 32: 695—707.
- Peckmann J., Goedert J. L., Heinrichs T., et al., 2003. The Late Eocene 'Whiskey Creek' methane-seep deposit (western Washington State): Part II, petrology, stable isotopes, and biogeochemistry. *Facies*, 48: 241—254.
- Peckmann J., Thiel V., 2004. Carbon cycling at ancient methane-seeps. *Chemical Geology*, 205(3—4): 443—467.
- Peckmann J., Thiel V., Michaelis W., et al., 1999. Cold seep deposits of Beauvoisin (Oxfordian, southeastern France) and Marmorito (Miocene, northern Italy): Microbially induced authigenic carbonates. *International Journal of Earth Sciences*, 88(1): 60—75.
- Roberts H. H., Aharon P., 1994. Hydrocarbon-derived carbonate buildups of the northern Gulf of Mexico continental slope: A review of submersible investigations. *Geo-Marine Letters*, 14: 135—148.
- Wang J. S., Gan H. Y., Wei Q., et al., 2005. Stable isotopes of carbon and sulfur of cap dolomite in the Three Gorges and its mechanism discussion. *Geoscience* 19(1): 14—20 (in Chinese with English abstract).
- Whiticar M. J., Faber E., Schoell M., 1986. Biogenic methane formation in marine and freshwater environments: CO₂ reduction vs. acetate fermentation-isotope evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(5): 693—709.
- Xie Q. L., Chen D. F., Chen X. P., 1999. Characteristics of sedimentary organic matter in Songtao manganese deposits, Guizhou. *Acta Sedimentologica Sinica*, 17(2): 280—284 (in Chinese with English abstract).
- Zhang C. L., Li Y., Wall J. D., et al., 2002. Lipid and carbon isotopic evidence of methane-oxidizing and sulfate

reducing bacteria in association with gas hydrates from the Gulf of Mexico. *Geology*, 30(3): 239–242.

Zhou, Q., Du, Y. S., Qin, Y., et al., 2007a. The discovery of structures of the ancient gas seep from the Early Nanhua system in Datangpo, Songtao County, Guizhou Province and its geological significance. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 32(Suppl.): 33–40 (in Chinese with English abstract).

Zhou, Q., Du, Y. S., Wang, J. S., et al., 2007b. Characteristics and significance of the cold seep carbonates from the Datangpo Formation of the Nanhua Series in the Northeast Guizhou. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 32(3): 339–346 (in Chinese with English abstract).

Zhou, Q., Qin, Y., Zhang, S., et al., 2002. Progress of looking for the manganese ores of good quality in the area of Northeastern Guizhou and its prospects. *Geology of Guizhou*, 19(4): 227–230 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

冯东, 陈多福, 苏正, 等, 2005. 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*, 19(1): 26–32.

蒋干清, 史晓颖, 张世红, 2006. 甲烷渗漏构造、水合物分解释放与新元古代冰后期盖帽碳酸盐岩. *科学通报*, 51(10): 1121–1138.

李任伟, 张淑坤, 雷加锦, 等, 1996. 震旦纪地层黄铁矿硫同位素组成时空变化特征及扬子地块与晚元古超大陆关系的论证. *地质科学*, 31(3): 209–217.

陆红锋, 刘坚, 陈芳, 等, 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.

王家生, 甘华阳, 魏清, 等, 2005. 三峡“盖帽”白云岩的碳、硫同位素研究及其成因探讨. *现代地质*, 19(1): 14–20.

解启来, 陈多福, 陈先沛, 1999. 贵州松桃锰矿沉积有机质特征研究. *沉积学报*, 17(2): 280–284.

周琦, 杜远生, 覃英, 等, 2007a. 贵州省松桃县大塘坡南华纪早期古天然气渗漏构造的发现及其地质意义. *地球科学——中国地质大学学报*, 32(增刊): 33–40.

周琦, 杜远生, 王家生, 等, 2007b. 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*, 32(3): 339–346.

周琦, 覃英, 张遂, 等, 2002. 黔东北地区优质锰矿找矿进展与前景展望. *贵州地质*, 19(4): 227–230.