

河南汝州—鲁山一带震旦系东坡组碳酸盐沉积的碳同位素负偏及其地质意义

张 良^{1,2}, 杜远生^{1,3*}, 左景勋², 周 琦¹

1. 中国地质大学地球科学学院, 湖北武汉 430074

2. 河南省地质调查院, 河南郑州 450001

3. 教育部生物地质与环境地质重点实验室, 湖北武汉 430074

摘要: 河南汝州、鲁山一带罗圈组冰积层之上的东坡组以页岩、粉砂质页岩及粉砂岩为主。笔者发现了东坡组夹有白云岩透镜体及白云质粉砂岩、砂岩。白云质粉砂岩具有与东坡组页岩不协调的软沉积变形。白云岩透镜体和白云质粉砂岩具有明显的 $\delta^{13}\text{C}$ 负偏。白云岩透镜体的 $\delta^{13}\text{C}$ 为 -4.19% ~ -6.18% 。白云质粉砂岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 大部分为 -2% ~ -4% 之间。因此认为, 东坡组的白云岩透镜体及白云质粉砂岩、砂岩与华南震旦纪盖帽白云岩及南华纪 Sturtian 冰期冰积层之上的碳酸盐丘和菱锰矿类似, 为冰积层中的天然气水合物泄漏释放的 CO_2 和海水中的 Mg^{2+} 发生快速反应快速沉淀而成的, 即东坡组的白云岩、白云质粉砂岩、砂岩为冷泉成因。

关键词: 冷泉碳酸盐岩; 碳同位素; 震旦纪; 河南省。

中图分类号: P588.2

文章编号: 1000-2383(2008)04-0523-08

收稿日期: 2008-04-12

Negative Anomaly of Carbon Isotope from Carbonates of Sinian Dongpo Formation in Ruzhou and Lushan, Henan Province and Its Geological Significance

ZHANG Liang^{1,2}, DU Yuan-sheng^{1,3*}, ZUO Jing-Xun², ZHOU Qi¹

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

2. Academy of Geological Survey of Henan Province, Zhengzhou 450001, China

3. Key Laboratory of Biogeology and Environment Geology of Ministry of Education, Wuhan 430074, China

Abstract: Sinian Dongpo Formation overlying tillite of Luoquan Formation consists mainly of shales, silty shales and siltstones. Lenticular dolomites, dolomitic siltstones and sandstones are unexpectedly found in Dongpo Formation. Soft-sediment reformation occurs in dolomitic siltstones which are inconsistent with the shales of Dongpo Formation. Negative anomaly of $\delta^{13}\text{C}$ is found in lenticular dolomites and dolomitic siltstones. $\delta^{13}\text{C}$ of lenticular dolomites is -4.19% to -6.18% and $\delta^{13}\text{C}$ of dolomitic siltstones mostly between -2% to -4% . So it is considered that lenticular dolomites, dolomitic siltstones and sandstones in Dongpo Formation, similar to cap dolomite of Sinian and seep carbonates overlying tillite of Sturtian ice-age in South China, have been formed by interaction between CO_2 seeped from gas hydrate and Mg^{2+} in sea water, that is, lenticular dolomites, dolomitic siltstones and sandstones in Dongpo Formation are the cause of formation of cold spring.

Key words: cold seep carbonate; carbon isotope; Sinian; Henan Province.

伴随海底天然气水合物的发现, 冷泉及冷泉碳源热泉被认为是盆地流体两种新的领域, 是 20 世纪碳酸盐岩成为当今沉积学研究的热点之一。冷泉与盆最后 25 年中最重要的沉积学发现 (Kulm *et al.* ,

基金项目: 中石化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项目 (IRT00546)。

作者简介: 张良 (1963-), 男, 教授级高级工程师, 博士生, 主要从事沉积地质与区域地质研究。E-mail: zliang1963@126.com

* 通讯作者: 杜远生, E-mail: dxyyz@cug.edu.cn

1986; Lallemand *et al.*, 1992). 冷泉即海底天然气渗漏, 指分布于大陆边缘海底, 来自沉积界面之下, 以水、碳氢化合物、硫化氢、细粒沉积物为主要成分, 温度与海水相近的流体. 快速冷泉常产自泥火山, 是富甲烷的流体, 并携带大量细粒沉积物; 慢速冷泉是富油或气的流体(陈多福等, 2002). 冷泉在海底沿构造带和高渗透带线性群产出, 或围绕泥火山或底劈顶部集中分布, 形成圆形或不规则状冷泉群, 在海底地形低凹处和峡谷转向处也有呈孤立冷泉产出(Orange *et al.*, 1999). 冷甲烷渗透流最早发现于俄勒冈州岸边俯冲区(Kulm *et al.*, 1986). 之后, 在太平洋、大西洋、印度洋和北冰洋活动的和被动的大陆边缘 14~3 500 m 深处发现了数十个冷泉(Neurauter and Roberts, 1994; Brown *et al.*, 1996; Cronin *et al.*, 1997; Bohrmann *et al.*, 1998; Peckmann *et al.*, 1999, 2003; Torres *et al.*, 2004; Ленин, 2006), 研究程度最深的冷泉包括阿留申群岛、卡斯凯迪亚、巴巴多斯、俄勒冈州沿岸和墨西哥湾等地区. 在冷泉分布区存在多种生物化学和化学作用. 由于硫酸盐还原细菌作用甲烷发生缺氧氧化, 形成生物碳酸盐和单硫化物($\text{CH}_4 + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{HS}^- + \text{H}_2\text{O}$)(Boetius *et al.*, 2000). 由甲烷产生的生物碳酸盐局部超饱和能增强碳酸盐沉淀($2\text{HCO}_3^- + \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$), 形成凝块状微晶灰岩、放射状和葡萄状文石胶结物, 即形成冷泉碳酸盐岩(Jiang *et al.*, 2006). 过饱和的 HS^- 也会增强黄铁矿沉淀, 并常以草莓状形式出现. 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(Roberts and Aharon, 1994; Peckmann *et al.*, 2001; 陈多福等, 2002; 冯东等, 2005). 冷泉碳酸盐岩沉积是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.

我国从 1999 年起开始进行天然气水合物的调查和研究, 已在南海北部陆坡、南沙海槽和东海陆坡等多处发现海底天然气水合物的存在证据. 2004 年, 广州海洋地质调查局与德国科学家合作, 利用德国“太阳号”科学考察船, 通过海底电视观测和海底电视监测抓斗取样, 首次发现了南海“冷泉”喷溢形成的巨型碳酸盐岩, 面积达 430 km², 并命名为“九龙甲烷礁”(陆红锋等, 2005). 在“九龙甲烷礁”碳酸盐岩结壳裂隙中, 科学家发现了天然气水合物甲烷

气体喷溢形成的菌席和双壳类生物, 证实了“冷泉”仍在活动. 2005 年中国科学院南海海洋研究所在九龙甲烷礁、西沙海槽水合物异常区外又发现“明珠甲烷礁”(Cheng *et al.*, 2006).

国内外对冷泉碳酸盐沉积都十分关注. 近年在美国西南部及墨西哥晚白垩世 Pierre 页岩中发现了保存良好的帐篷状生物丘, 高 4~8 m, 宽 10~16 m, 呈明显的丘状隆起(Jiang *et al.*, 2006). 生物丘核部发育下切深达 30 m、晶洞发育的球粒微晶灰岩. 而核部两侧则发育由贻贝类形成的介壳灰岩. 在意大利西北部下中新统 Marmorito 灰岩中, 甲烷渗漏则表现为零星分布的块状碳酸盐岩以及由碳酸盐胶结物充填的网状脉和裂隙(Cavagna *et al.*, 1999). 在美国加州中新统 Santa Cruz 泥岩中, 直径数厘米至 1 m、顺层至垂直层面分布的管状构造的碳酸盐岩被认为是甲烷气体和流体运移的通道(Jiang *et al.*, 2006). 在美国加州西部晚白垩世至古新世 Moreno 组发现了迄今保存最完整的甲烷渗漏构造系统. 其中甲烷气体和流体形成的砂岩脉从源区向上侵入, 穿透了约 700 m 厚的页岩层, 并在顶部砂岩层中形成了富含自养动物化石群落的透镜状冷泉碳酸盐岩(Jiang *et al.*, 2006). 国内对冷泉碳酸盐岩研究主要集中在对华南陡山沱期“盖帽”白云岩(Jiang *et al.*, 2003)、南华纪大塘坡组及下伏冰积层中白云岩丘的研究(周琦等, 2007a, 2007b, 2007c). Jiang *et al.* (2003) 发现的“盖帽”碳酸盐岩中碳同位素极度负值(-41.166‰), 认为华南陡山沱期“盖帽”白云岩是由于天然气水合物的分解释放大量甲烷, 导致冰期的终结及盖帽碳酸盐岩的形成. 周琦等(2007a, 2007c)发现南华纪大塘坡组底部菱锰矿和下部冰期的白云岩丘的碳同位素负偏(平均值分别为-9.09‰和-2.65‰), 并发现了典型的天然气泄漏形成的软沉积变形构造(周琦等, 2007b), 认为白云岩丘和菱锰矿和古天然气泄漏形成的冷泉碳酸盐岩有关.

河南罗圈组冰积层之上的东坡组主要为泥质岩沉积, 在汝州、鲁山一带发现了具有类似天然气泄漏有关的软沉积变形的白云质砂岩和粉砂岩、泥质白云岩及白云岩透镜体. 碳同位素研究表明它们均存在一定的同位素负偏, 因此推测这些沉积可能为与天然气泄漏有关的冷泉碳酸盐岩.

1 区域地层发育特征

河南汝州—鲁山地区位于河南西南部,洛阳和平顶山之间,区内交通发达(图 1),地层出露齐全。基底为太古宙中深变质岩系和下元古界变质碎屑岩—碳酸盐岩组成,盖层为中元古界碳酸盐岩、上元古界碎屑岩—碳酸盐岩、震旦系碎屑岩—泥质岩、寒武系—奥陶系碳酸盐岩、石炭系—二叠系碎屑岩及碳酸盐岩,以及侏罗系含煤碎屑岩、白垩系碎屑岩和新生界地层。

1.1 罗圈组和东坡组的地层特征、时代及分布

河南省的震旦系研究由来已久,杨志坚(1958)首先提出汝州—鲁山地区震旦纪冰碛层存在的可能性,刘长安和林蔚兴(1961)^①对豫西冰碛层作了专题研究,命名为罗圈组,关保德等(1980,1988)将罗圈组一分为二,将其下部的砾岩层仍称罗圈组,上部页岩层命名为东坡组,时代归属震旦纪。

罗圈组沿华北地块南缘呈带状展布,为一套冰碛泥砾岩、泥钙层砾岩、含砾砂岩类砂岩、页岩及纹泥质白云岩组合。层理不发育,块状、层状和似层状构造。砾石成分复杂,有太古宙的变质岩、早元古代的石英岩、中上元古代的石英岩状砂岩、火山岩、白云岩、燧石、脉石英等,砾石形态各异,磨圆度较差,无分选性,砾径大小不一,一般 5~30 cm,大者可达 1 m,胶结物为泥砂质和白云质,一般泥砂质偏中上部,北部发育,白云质近下部,南部发育。罗圈组向西延入陕西洛南与山西永济地区,局部可能延入安徽境内。该组厚度变化较大,在 10~230 m 之间,一般 100 m 左右。

东坡组一套灰绿、紫红色粉砂质页岩、页岩夹少量海绿石砂岩。下部以粉砂质页岩大量出现为标志,与罗圈组整合过渡,上部以页岩结束为标志,与寒武系辛集组含磷砂岩平行不整合接触。该组岩性较稳定,厚度变化不大。除山西省永济县水幽、河南省宜阳、偃师、登封一线缺失沉积之外,其他地区一般厚 40~140 m。

关保德等(1988)研究了罗圈组较为丰富的微古植物,计有 12 个种(包括近似种和亲近种),常见的主要分子有:粗面球形藻 *Trachysphaeridium*、园顶瘤面球形藻 *Lophosphaeridium*、塔斯曼藻 *Tasmanites* sp.、孔状植物碎片 *L. punctulosum*、小孔多孔体

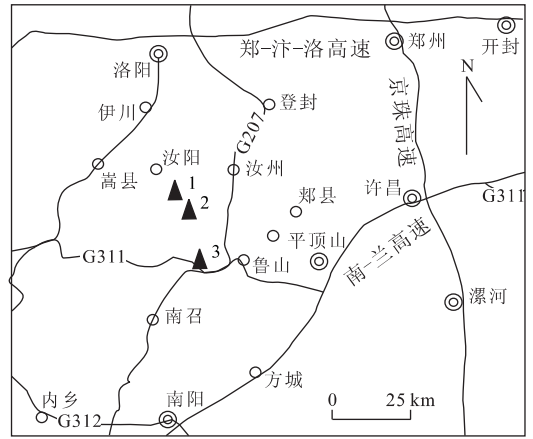


图 1 研究区交通位置图

Fig. 1 Traffic map of the study area

- 1. 汝州市阳坡剖面; 2. 汝州市罗圈剖面; 3. 鲁山县九女洞剖面

P. microporosa 等。东坡组所见微古植物较少,主要粗面球形藻 *Trachysphaeridium*、薄壁粗面球形藻 *Orygmstosphaeridium exile*、同心藻 *Microconcontractica* Spol、古片藻 *Laminarites antiquissimus* 等。从整个组合面貌来看,有震旦纪的特征。

1.2 采样剖面特征

样品采集地点主要在河南省鲁山县九女洞和汝州市蟒川罗圈村与阳坡村。现将剖面分别叙述如下:

1.2.1 河南省鲁山县九女洞罗圈组、东坡组剖面

上覆地层:下寒武统辛集组灰绿色(含)磷砾岩。

.....平行不整合.....

东坡组

- 5 灰绿色页岩,上部夹薄层状含海绿石粉砂岩夹白云岩团块。 39.0 m
- 4 砖红色粉砂质页岩夹白云质粉砂岩。 3.8 m

罗圈组

- 3 砖红色块状冰碛含砾砂泥岩。 2.3 m
- 2 灰绿色块状冰碛含砾砂泥岩。 9.3 m
- 1 紫红色块状钙质泥砾岩。 1.4 m

.....平行不整合.....

下伏地层:董家组黄色、淡红色厚层状泥质白云质灰岩。

1.2.2 河南省汝州市罗圈村罗圈组、东坡组剖面

上伏地层:下寒武统辛集组含磷粉砂岩、砂砾岩。

.....平行不整合.....

东坡组

- 17 紫红色、暗紫红色粉砂质页岩,夹灰白、淡紫红色条纹状含海绿石粉砂岩。 2.7 m
- 16 灰绿色海绿石粉砂质页岩夹白云岩团块。 20.4 m
- 15 灰绿色粉砂质页岩、海绿石粉砂质页岩夹少量页岩、海绿石粉砂岩和白云质粉砂岩。粉砂质页岩具

^①刘长安,林蔚兴,1961. 华北南部古生代初期冰碛层及其层位意义(内部报告)。

- 有 0.3~10 mm 厚的粗至细碎屑韵律变化. 54.2 m
- 罗圈组
- 14 紫红色、灰绿色砂质页岩夹少量灰绿色页岩,页岩内偶含砾石.底部为紫红色钙质泥质砾岩,其内普遍有钙质泥质条带. 4.4 m
- 13 灰绿色含砾页岩和灰绿色泥质砂砾岩互层或夹层.底部为 30~40 cm 厚的透镜状黄褐色泥钙质石英砂岩. 9.4 m
- 12 淡紫红色层状泥砂质砾岩,上部夹黄绿色泥砂质砾岩.砾石一般较小. 9.4 m
- 1—11 块状泥砂质砾岩,砾石呈棱角状. 142.7 m
-平行不整合.....

下伏地层:汝阳群北大尖组石英砂岩.

1.2.3 河南省汝州市阳坡罗圈组、东坡组剖面

上覆地层:下寒武统辛集组灰绿色(含)磷砾岩.

.....平行不整合.....

东坡组

- 3 紫红色页岩,夹薄层状白云质粉砂岩、白云质砂岩(图 2a). 21.0 m
- 2 紫红色粉砂质页岩、页岩. 4.8 m

罗圈组

- 1 砖红色块状冰碛含砾砂泥岩. 8.8 m

.....平行不整合.....

下伏地层:董家组黄色、淡红色厚层状泥质白云质灰岩.



图 2 汝州—鲁山一带东坡组白云质粉砂岩和白云岩透镜体照片

Fig. 2 The photos of the dolomite and dolomitic siltstone from Dongpo Formation in Ruzhou and Lushan

a. 汝州阳坡东坡组白云质粉砂岩; b, c. 汝州罗圈东坡组白云质粉砂岩的软沉积变形; d. 汝州罗圈东坡组白云岩透镜体; e. 鲁山九女洞东坡组变形的粉砂质、泥质白云岩; f. 鲁山九女洞东坡组白云岩透镜体

2 东坡组白云质砂岩、粉砂岩和白云岩透镜体地质特征

汝州—鲁山一带东坡组主要为紫红色页岩,局部夹粉砂岩和砂岩,以前没有白云岩的报道。笔者在汝州阳坡野外调查中发现,汝州阳坡东坡组页岩中夹有白云质砂岩和粉砂岩(图 2a)。汝州罗圈一带,东坡组紫红色页岩中夹有软沉积变形的白云质粉砂岩和白云质粉砂岩脉(图 2c),并发现了白云岩透镜体(图 2d)。鲁山县九女洞一带东坡组紫红色页岩中也发现了大量白云质粉砂岩脉和粉砂质、泥质白云岩和白云岩透镜体(图 2e, 2f)。

汝州罗圈东坡组紫红色页岩层规整,未见层间或层内变形。而白云质粉砂岩发育大量软沉积变形脉体(图 2b, 2c)。软沉积变形主要表现为复杂的肠状揉皱,揉皱体与页岩层不协调,脉状产出。脉体宽 1~15 cm 不等,不等厚,多具分枝状、不规则弯曲状。汝州罗圈东坡组白云岩透镜体厚度 35~40 cm,为黄褐色泥晶白云岩,呈断续状产出(图 2d)。鲁山县九女洞一带东坡组白云质粉砂岩脉厚度 1~5 cm,不等厚,平直状,近等间距的夹于紫红色页岩中。鲁山县九女洞一带东坡组粉砂质、泥质白云岩和白云岩透镜体厚度 30~50 cm,粉砂质、泥质白云岩中粉砂和泥质显示不规则的弯曲变形特征(图 2e)。白云岩透镜体为黄褐色泥晶白云岩(图 2f)。

显微镜下观察显示白云质砂岩和粉砂岩颗粒主要为石英质,颗粒之间为白云质胶结物。白云岩透镜

体为微晶状白云石,白云石颗粒 0.1 mm 左右,结构均一,定向性不明显。

从东坡组紫红色页岩的未变形和白云质粉砂岩的强烈的软沉积变形脉体对比分析认为,东坡组正常沉积为紫红色页岩,而软沉积变形的白云质粉砂岩脉体应为同沉积期形成的。这些脉体应为下伏沉积物由富含气液质的介质混合沿裂隙侵入的,而不是由原生的砂或粉砂沉积经液化或颤动等作用形成的。原因在于液化作用一般形成在较厚的砂层中,通常形成变形层理;颤动作用通常形成砂层下陷的负荷构造、枕状构造、球状构造等。因此推测这些软沉积变形的脉体可能和下伏冰积层的天然气水合物泄漏导致的上侵有关。

3 东坡组白云质粉砂岩和白云岩碳、氧同位素特征

采集样品来源于汝州阳坡东坡组白云质粉砂岩、汝州罗圈和鲁山九女洞东坡组白云质粉砂岩和白云岩透镜体。C、O 稳定同位素的分析在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室完成。C、O 稳定同位素样品分析采用的是磷酸法。取样品新鲜部位 15 mg,研磨均匀,在 300 °C 真空中烘烤 2 h,除去有机质,之后称取处理好的样品 10 mg,放入反应器底部,再用注射针管将 5 mL 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^{-2} Pa 为止,然

表 1 汝州—鲁山东坡组白云岩和白云质粉砂岩的碳、氧同位素含量

Table 1 Contents of C, O isotopes of dolomite and dolomitic siltstone from Dongpo Formation in Ruzhou and Lushan

| 采样地点 | 样品号 | 岩性 | $\delta^{13}\text{C}(\text{PDB}, \text{‰})$ | 平均值 | $\delta^{18}\text{O}(\text{SMOW}, \text{‰})$ | 平均值 |
|-------|-------|--------|---|--------|--|-------|
| 汝州罗圈 | Lq-1 | 白云质粉砂岩 | -2.31 | -4.00 | -5.73 | -9.34 |
| | Lq-2 | 白云质粉砂岩 | -2.96 | | -8.70 | |
| | Lq-3 | 白云质粉砂岩 | -4.97 | | -9.62 | |
| | Lq-4 | 白云质粉砂岩 | -4.06 | -13.32 | | |
| | Lq-5 | 白云岩 | -6.18 | -6.18 | -8.85 | |
| 汝州阳坡 | Zd-1 | 白云质粉砂岩 | -3.17 | -2.32 | -8.86 | -6.01 |
| | Zd-2 | 白云质粉砂岩 | -1.28 | | -4.02 | |
| | Zd-3 | 白云质粉砂岩 | -2.50 | | -6.91 | |
| | Zd-4 | 白云质粉砂岩 | -2.32 | | -5.49 | |
| | Zd-5 | 白云质粉砂岩 | -2.05 | | -4.58 | |
| | Zd-6 | 白云质粉砂岩 | -2.61 | | -6.21 | |
| 鲁山九女洞 | jnd-1 | 白云质粉砂岩 | -0.95 | -0.95 | -5.10 | -5.10 |
| | jnd-2 | 白云岩 | -4.19 | -4.68 | -9.52 | -9.29 |
| | jnd-6 | 白云岩 | -5.17 | | -9.06 | |

后将支管内的正磷酸与样品混合反应,并进行 25 °C 恒温水塔中平衡反应. 反应完全后,把释放出来的 CO₂ 气体进行 -110 °C 低温分离,然后在 MAT251 质谱仪上进行测定,分析精度 < 0. 1‰. C、O 稳定同位素的分析结果见表 1.

所采集的白云质粉砂岩和白云岩 $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ 值均存在负偏. 其中白云岩透镜体的 $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ 比白云质粉砂岩更负偏,如汝州罗圈白云质粉砂岩 $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ 为 -2. 31~-4. 97,平均为 -4. 00,而白云岩透镜体为 -6. 18. 鲁山九女洞的白云质粉砂岩为 -0. 95,白云岩透镜体为 -4. 19 和 -5. 17,平均为 -4. 68. 汝州阳坡白云质粉砂岩为 -1. 28~-3. 17,平均为 -2. 32. $\delta^{13}\text{O}\text{‰}$ 值也均为负偏,白云质粉砂岩和白云岩透镜体负偏差异较小. 罗圈白云质粉砂岩 $\delta^{13}\text{O}\text{‰}$ 值为 -5. 73~-13. 32,平均为 -9. 34,白云岩透镜体为 -8. 85. 汝州阳坡 $\delta^{13}\text{O}\text{‰}$ 值为 -4. 02~-8. 86,平均为 -6. 01. 鲁山九女洞白云质粉砂岩 $\delta^{13}\text{O}\text{‰}$ 值为 -5. 10,白云岩透镜体为 -9. 06 和 -9. 52,平均为 9. 29.

4 讨论

现代冷泉碳酸盐岩主要有泥晶丘、微生物礁、透镜状结核、胶结物和小脉等不同形态,以丘最为常见 (Roberts and Aharon, 1994; Peckmann *et al.*, 2001; 冯东等, 2005, 2006). 前寒武纪的冷泉碳酸盐也见泥晶丘和透镜体等,尤其在冰期之上的地层中形成 (Jiang *et al.*, 2006; 周琦等, 2007a, 2007b, 2007c). 冷泉碳酸盐岩的物质来源、形成环境、形成作用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及来自甲烷的碳,甚至还可形成高达数米的微生物礁和泥晶丘.

冷泉碳酸盐岩以微晶的碳酸盐矿物为主,大多数冷泉碳酸盐岩是均质的,由微晶碳酸盐矿物组成,最常见的有微晶方解石、微晶文石、微晶白云石、草莓状黄铁矿等 (Peckmann *et al.*, 2001). 冷泉碳酸盐岩多发育于冷泉泄漏有关的沉积构造,尤其是软沉积变形发育 (Jiang *et al.*, 2006; 周琦等, 2007b), 如平底晶洞、泥火山、泥底辟、排溢孔、袋形洼地及软沉积变形等,它们常常由微生物、甲烷气体和流体的扰动、破裂及角砾化所形成 (Jiang *et al.*, 2006). 汝州—鲁山一带位于冰积层罗圈组之上的东坡组发育微晶白云石组成的白云岩透镜体和白云质粉砂岩、

砂岩. 白云质粉砂岩、砂岩发育与东坡组页岩不协调的软沉积变形. 东坡组的白云岩透镜体和白云质粉砂岩与震旦纪“盖帽碳酸盐岩”成因类似,是天然气水合物泄漏形成的. 盖帽白云岩是由于冰积层中天然气水合物的分解释放出大量甲烷,来自甲烷的 CO₂ 与海洋中的 Ca²⁺、Mg²⁺ 发生快速反应,形成 CaCO₃ 和 MgCO₃ 快速沉淀下来,导致盖帽碳酸盐岩的形成.

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‰~-60‰,以负值为主. 研究表明,生物成因甲烷严重亏损 ¹³C, 其 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -110‰~-50‰ (Peckmann and Thiel, 2004), 而海水 $\delta^{13}\text{C}$ 为 0‰左右. 冷泉碳酸盐岩继承了生物成因甲烷碳来源的同位素值,相对海水碳而言,其 $\delta^{13}\text{C}$ 常常是低的负值,明显与正常海相碳酸盐岩的碳同位素组成有很大的差异,其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‰~36. 07‰,大部分小于 -20‰. Jiang *et al.* (2003) 发现华南震旦系陡山沱组盖帽碳酸盐岩碳同位素极度负偏 (-41. 166‰), 强烈支持了盖帽碳酸盐岩的“甲烷渗漏”假说,即盖帽碳酸盐岩是古代冷泉碳酸盐岩. 现代冷泉碳酸盐岩 $\delta^{18}\text{O}$ 为 -2‰~7‰,以正值为主. 但对于古冷泉碳酸盐岩,由于明显亏损 ¹⁸O 的大气降水与地质历史时期发育的冷泉碳酸盐岩间的同位素交换,使得冷泉碳酸盐岩原有的 $\delta^{18}\text{O}$ 异常发生改变,无法示踪水合物分解所产生的 $\delta^{18}\text{O}$ 异常 (Peckmann and Thiel, 2004). 汝州、鲁山一带的东坡组白云岩透镜体和白云质粉砂岩、砂岩均具有明显的负偏,白云岩的负偏更明显,可能与华南南华纪和震旦纪的冷泉碳酸盐一样,为天然气泄漏成因.

5 结论

河南汝州、鲁山一带罗圈组冰积层之上的东坡组以页岩、粉砂质页岩及粉砂岩为主. 笔者意外地发现了白云岩透镜体及白云质粉砂岩、砂岩. 白云质粉砂岩具有与东坡组页岩不协调的软沉积变形. 白云岩透镜体和白云质粉砂岩具有明显的 $\delta^{13}\text{C}$ 负偏. 白云岩透镜体的 $\delta^{13}\text{C}$ 为 -4. 19‰~-6. 18‰. 白云质粉砂岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 大部分为 -2‰~-4‰之间. 因此认为,东坡组的白云岩透镜体及白云质粉砂岩、砂岩与

华南震旦纪盖帽白云岩及南华纪 Sturtian 冰期冰积层之上的碳酸盐丘和菱锰矿类似,为冰积层中的天然气水合物泄漏释放的 CO_2 和海水中的 Mg^{2+} 发生快速反应快速沉淀而成的,即东坡组的白云岩、白云质粉砂岩、砂岩为冷泉成因。

References

- Boetius, A., Ravenschlag, K., Schubert, C. J., et al., 2000. A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane. *Nature*, 407: 623—626.
- Bohrmann, G., Greinert, J., Suess, E., et al., 1998. Authigenic carbonates from the Cascadia subduction zone and their relation to gas hydrate stability. *Geology*, 26: 647—650.
- Brown, K. M., Bangs, N. L., Froelich, P. N., et al., 1996. The nature, distribution, and origin of gas hydrate in the Chile triple junction region. *EPSL*, 139: 471—483.
- 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). *Sedimentary Geology*, 126: 253—270.
- Chen, D. F., Chen, X. P., Chen, G. Q., 2002. Geology and geochemistry of cold seepage and venting-related carbonates. *Acta Sedimentologica Sinica*, 20(1): 34—40 (in Chinese with English abstract).
- Chen, Z., Yan, W., Chen, M. H., et al., 2006. Discovery of seep carbonate nodules as new evidence for gas venting on the northern continental slope of South China Sea. *Chinese Science Bulletin*, 51(10): 1228—1237.
- Cronin, B. T., Ivanov, M. K., Limonov, A. F., et al., 1997. New discoveries of mud volcanoes on the eastern Mediterranean Ridge. *Jour. Geol. Soc., London*, 154(2): 173—182.
- Feng, D., Chen, D. F., Liu, Q., 2006. Formation of Late Neoproterozoic cap carbonates and termination mechanism of “Snowball Earth”. *Acta Sedimentologica Sinica*, 24(2): 235—241 (in Chinese with English abstract).
- 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).
- Guan, B. D., Geng, W. C., Rong, Z. Q., et al., 1988. Meso-Upper Proterozoic in northern East Qinling Mts. Henan Science and Technology Press, Zhengzhou, 32—41 (in Chinese).
- Guan, B. D., Pan, Z. C., Geng, W. C., et al., 1980. Sinian in northern East Qinling Mts. In: Tianjin Institute of Geology and Mineral Resources, ed., Sinian of China. Tianjin Science and Technology Press, Tianjin, 295—297 (in Chinese).
- Jiang, G. Q., Kennedy, M. J., Christie-Blick, N., 2003. Stable isotopic evidence for methane seeps in Neoproterozoic postglacial cap carbonates. *Nature*, 426: 822—826.
- Jiang, G. Q., Shi, X. Y., Zhang, S. H., et al., 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.
- Kulm, L. D., Suess, E., Moore, J. C., et al., 1986. Oregon subduction zone: Venting, fauna, and carbonates. *Science*, 231: 561—566.
- Lallemant, S. E., Glacon, G., Lauriat-Rage, A., et al., 1992. Seafloor manifestations of fluid seepage at the top of a 2 000 m deep ridge in the eastern Nankai accretionary wedge: Long-lived venting and tectonic implications. *Earth and Planetary Science Letters*, 109: 333—346.
- Lu, H. F., Liu, J., Chen, F., et al., 2005. Mineralogy and stable isotopic composition of authigenic 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).
- Neurauter, T. W., Roberts, H. H., 1994. Three generations of mud volcanoes on the Louisiana continental slope. *Geo-Marine Letters*, 14: 120—125.
- Orange, D. L., Greene, H. G., Reed, D., et al., 1999. Widespread fluid expulsion on a translational continental margin; Mud volcanoes, fault zones, headless canyons, and organic-rich substrate in Monterey Bay, California. *Geological Society of America Bulletin*, 111(7): 992—1009.
- 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—253.
- Peckmann, J., Reimer, A., Luth, U., et al., 2001. Methane-derived carbonates and authigenic pyrite from the northwestern Black Sea. *Marine Geology*, 177: 129—150.
- Peckmann, J., Thiel, V., 2004. Carbon cycling at ancient methane-seeps. *Chemical Geology*, 205: 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*, 88:60–75.
- 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.
- Torres, M. E., Wallmann, K., Trehu, A. M., et al., 2004. Gas hydrate growth, methane transport, and chloride enrichment at the southern summit of hydrate ridge, Cascadia margin off Oregon. *EPSL*, 226:225–241.
- Yang, Z. J., 1958. Stratigraphy and their correlation of the Lower Paleozoic. *Acta Geologica Sinica*, 38(4):473–510 (in Chinese).
- Zhou, Q., Du, Y. S., Qin, Y., et al., 2007a. The discovery of structures of the ancient gas seep from the Lower 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., Du, Y. S., Yan, J. X., et al., 2007c. Geological and geochemical characteristics of the cold seep carbonates in the Early Nanhua System in Datangpo, Songtao, Guizhou Province. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 32(6):845–852 (in Chinese with English abstract).
- Лейн, А. Ю., 2006. Cold firedamp seep from Black Sea and Norway Sea. Translated by Zhu, F. H. *Marine Geology Letters*, 22(9):25–26, 36 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 陈多福, 陈先沛, 陈光谦, 2002. 冷泉流体沉积碳酸盐岩的地质地球化学特征. *沉积学报*, 20(1):34–40.
- 冯东, 陈多福, 刘芊, 2006. 新元古代晚期盖帽碳酸盐岩的成因与“雪球地球”的终结机制. *沉积学报*, 24(2):235–241.
- 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.
- 关保德, 耿午辰, 戎治权, 等, 1988. 河南东秦岭北坡中—上元古界. 郑州:河南科学技术出版社, 32–41.
- 关保德, 潘泽成, 耿午辰, 等, 1980. 东秦岭北坡震旦亚界. 见:天津地质矿产研究所主编, 中国震旦亚界. 天津:天津科学技术出版社, 295–297.
- 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.
- 杨志坚, 1958. 豫西下古生界地层及其对比问题. *地质学报*, 38(4):473–510.
- 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, 杜远生, 颜佳新, 等, 2007c. 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. *地球科学——中国地质大学学报*, 32(6):845–852.
- Лейн, А. Ю., 2006. 产自黑海和挪威海的冷甲烷渗透流. 朱佛宏译. *海洋地质动态*, 22(9):25–26, 36.