

DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2017.05.006

南海东沙海域冷泉渗漏区沉积物 稀土元素地球化学特征

郭黛黛^{1,2}, 杨飞^{1,3}, 黄霞⁴, 潘梦迪¹, 孙甜甜¹, 刘丽华¹, 吴能友^{2,5}

(1. 中国科学院天然气水合物重点实验室, 中国科学院广州能源研究所, 广州 510640;

2. 海洋国家实验室海洋矿产资源评价与探测技术功能实验室, 青岛 266071; 3. 中国科学院大学, 北京 100049;

4. 中国地质调查局油气资源调查中心, 北京 100029;

5. 国土资源部天然气水合物重点实验室, 中国地质调查局青岛海洋地质研究所, 青岛 266071)

摘要:东沙海域是我国典型的冷泉活动区, 该区域表层沉积物的稀土元素地球化学特征不仅受其源区控制, 同时也可能会受到冷泉渗漏活动的影响。本文选取位于南海北部陆坡 973-4 站位的柱状样为研究对象, 该站位位于 21°54.3247'N、118°49.0818'E, 水深为 1 666 m, 柱状样总长 1 375 cm, 采用电感耦合等离子质谱(ICP-MS)、X 射线荧光光谱(XRF)等分析测试方法, 测得样品的稀土元素以及部分微量和主量元素数据, 并结合总碳(TC)、总有机碳(TOC)以及有孔虫质量分数等数据, 探讨了冷泉渗漏对周围成岩环境及沉积物稀土元素地球化学特征的影响。结果发现, 973-4 站位柱状样在海底以下 459~619 cm 深度范围内稀土元素含量整体异常减少, 但所有样品稀土元素分布模式及相关稀土元素参数均十分一致。结合冷泉活动研究, 表明该区域沉积物元素地球化学特征的异常与物源无关, 是受自生碳酸盐岩的增加所影响。此外, 通过分析 δCe 值随深度的变化以及自生碳酸盐岩和硫酸盐-甲烷转换带(SMTZ)的分布情况发现三者相关度很高, 表明自生碳酸盐岩的增加很可能是该区域发生的冷泉渗漏导致的甲烷厌氧氧化作用(AOM)所产生的。

关键词:稀土元素; 冷泉渗漏; 东沙海域; 自生碳酸盐岩

中图分类号: P736.4

文献标识码: A

文章编号: 0256-1492(2017)05-0059-11

冷泉渗漏活动是指海洋沉积物中以甲烷为主的流体发生渗漏或者喷溢时, 在沉积物表层发生的一系列物理、化学和生物作用的过程^[1-3]。其中甲烷上升扩散到海底附近时, 在甲烷氧化古细菌和硫酸盐还原细菌共同作用下会在甲烷-硫酸盐转换带(SMTZ)附近产生重碳酸根离子(HCO_3^-)和硫氢根离子(HS^-), 并分别与孔隙水中的钙离子、镁离子和铁离子等反应沉淀形成碳酸盐矿物和黄铁矿^[4-6]。海底冷泉的发育往往与天然气水合物的分解以及全球气候的变化有关, 因此, 近年来受到各国研究人员的重视^[7]。

2004 年, 中德合作 SO-177 航次在我国南海北

部东沙海域发现了目前世界上规模最大的自生碳酸盐岩分布, “九龙甲烷礁”^[8]。在随后的勘探中, 也多次发现了冷泉生物群落及大面积的碳酸盐烟囱, 使得东沙海域成为我国科学家研究冷泉渗漏活动的重点区域^[9]。陈芳、冯东等通过对东沙海域 GMGS08 站位的柱状样的研究, 发现了表层沉积物中 5 个自生碳酸盐岩富集层, 并通过碳酸盐岩样品的同位素测试结果分析证明了冷泉渗漏的存在^[10]; 林杞、王家生等通过台西南盆地 973-2、973-4 柱状样中硫单质的显微形貌、分布、黄铁矿的含量以及硫同位素组成, 反映了该区域甲烷渗漏通量的变化, 确定了甲烷-硫酸盐转换带(SMTZ)的范围^[11,12]; 除此之外, 前人针对东沙海域表层沉积物中孔隙水、顶空气、有孔虫以及 C、S、O 等元素和同位素也做了不少相关研究, 从不同角度均证明了该区域冷泉渗漏活动的存在^[13,14]。然而, 对于东沙海域冷泉渗漏区沉积物的稀土元素地球化学特征的研究及其对冷泉渗漏活动及周围环境的指示却较少见报道。

稀土元素是一组特殊的微量元素, 是指元素周期表中原子序数从 57 到 71 的镧系 15 个元素加上原子序数 39 的钇(Y)。由于它们地球化学性质极

基金项目: 国家自然科学基金项目(41273022); 中国石油-中科院科技合作项目(2015A-4813); 中国科学院青年创新促进会项目(2014321); 青岛海洋科学与技术国家实验室海洋矿产资源评价与探测技术功能实验室开放基金(KC201703)

作者简介: 郭黛黛(1981—), 女, 博士, 研究员, 主要从事海洋地质和地球化学研究, E-mail: wudd@ms.giec.ac.cn

通讯作者: 杨飞(1992—), 男, 硕士生, 主要从事海洋地质学和地球化学研究, E-mail: yangfei@ms.giec.ac.cn

收稿日期: 2017-03-23; 改回日期: 2017-05-15. 蔡秋蓉编辑

其相似,在表生环境中会整体活动,其元素整体组成不会被轻易破坏,因此,具有良好的示踪作用^[15,16]。同时,由于稀土元素中的Ce元素会受氧化还原条件和酸碱度条件的影响而与其他稀土元素发生微弱的分异,因此,对海洋成岩环境具有一定的指示意义^[17]。

本文的目的就是希望能通过分析研究区表层沉积物的稀土元素地球化学特征,来探求其与冷泉渗漏活动的内在联系,以及指示海洋成岩环境的变化,以更全面的了解冷泉渗漏活动对周围成岩环境的影响。

1 地质背景

研究区位于南海东北部的台西南盆地。该区域海底地形复杂,坡度较陡,发育一条巨大的NW—SE向海底大峡谷,且广泛存在褶皱、泥底辟和滑塌体,适合油气的运移和冷泉渗漏活动的发育^[18,19]。采样站位973-4位于峡谷的脊部(图1),水深1666m。站位北部发育有大规模的自生碳酸盐岩,面积约430km²,是目前世界上已发现的最大规模的自生碳酸盐岩区,其中一块底部直径约100m,高达30m的巨大碳酸盐岩建造体被命名为“九龙甲烷礁”^[20]。研究区四周陆源物质来源丰富,有机质输

入较多,沉积速率高,沉积物厚度大,沉积环境稳定,气源条件良好^[21]。

2 样品采集与研究方法

2.1 样品采集

本文研究的973-4站位沉积物柱状样是2011年“海洋六号”科考船在南海北部执行HY6-2011-1航次,于台西南盆地采用重力活塞取样获得。973-4站位位于21°54.3247'N、118°49.0818'E,水深为1666m,岩心柱总长1375cm,岩性主要分为4段:15~450cmbsf(centimeter below seafloor)层段为灰绿色粉砂质黏土,450~530cmbsf层段为灰色黏土质粉砂,530~603cmbsf层段为含有孔虫灰绿色黏土质粉砂,603~1375cmbsf层段为致密灰色粉砂质黏土并见有不同程度黑色黄铁矿矿化斑,603cmbsf层段以下有明显的硫化氢气味,整个岩心未发现浊积层(图2)。刚采集上船的柱状沉积物样品在甲板上连同PVC管分段锯成长度约50~100cm的小段,然后在两端用塑料盖与胶带密封,并置于甲板冷库保存。航次结束后,将样品运送到广州海洋地质调查局样品库,在实验室将样品分割取样,每隔2cm取一个样,然后用锡纸包裹并低温保存。

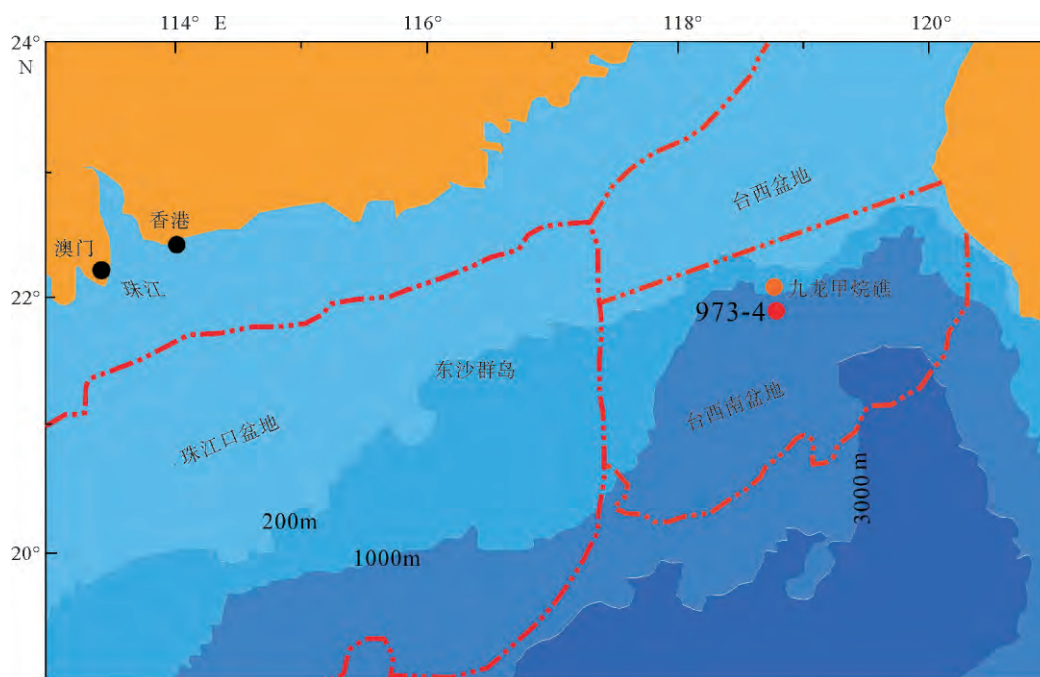


图1 东沙海域九龙甲烷礁及973-4站位位置

Fig. 1 Map showing the locations of Jiulong methane reef and Core 973-4 in Dongsha area

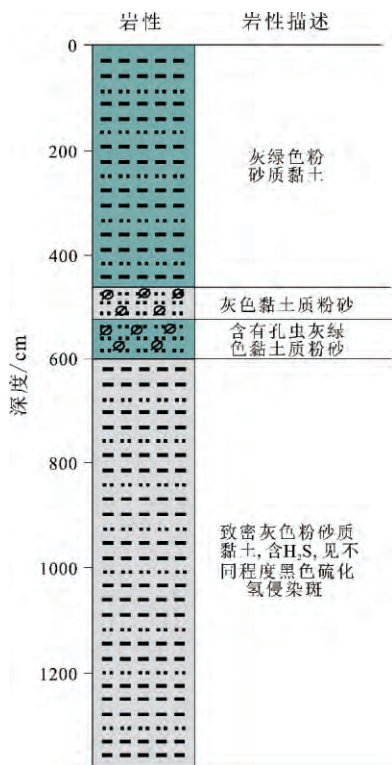


图 2 973-4 柱状样岩性分析^[14]

Fig. 2 Lithology of Core 973-4

2.2 研究方法

沉积物微量元素和稀土元素含量在武汉上谱分析科技有限责任公司分析测试中心利用 Agilent 7700e ICP-MS 分析完成。共 65 个样品用于 ICP-MS 分析, 样品处理如下: (1) 将沉积物样品磨至 200 目以下, 然后置于 105 °C 烘箱中进行烘干处理 12 h; (2) 精确称取 50 mg 粉末状样品放入 Teflon 溶样弹中; (3) 先后依次慢速注入 1 mL 高纯硝酸和 1 mL 高纯氢氟酸; (4) 将 Teflon 溶样弹置于钢套中, 拧紧后放进 190 °C 烘箱中加热处理 24 h 以上; (5) 待溶样弹冷却后, 开盖置于 140 °C 电热板上蒸干, 并加入 1 mL HNO₃ 再次蒸干(确保溶样弹壁无液体); (6) 加入 1 mL 高纯硝酸、1 mL MQ 水和 1 mL 内标 In(浓度为 1 ppm), 再次将 Teflon 溶样弹放进钢套, 拧紧后置于 190 °C 烘箱中加热处理 12 h 以上; (7) 将溶液转入聚乙烯塑料瓶中, 并用 2% HNO₃ 稀释至 100 g 以备 ICP-MS 测试。稀土元素测量的相对偏差低于 5%。

主量元素测试样品数共 65 个, 由浙江工业大学分析测试中心采用 Thermo ARL ADVANT'XP X 射线荧光光谱仪(XRF)测定。主量元素测量的相对偏差低于 5%。

沉积物中有孔虫的质量分数: 采用有孔虫平均质量进行估算, 选取 973-4 沉积物中不同深度的 3

份样品, 分别是沉积物柱子上部的 973-4-83 子样, 沉积物柱子中部的 973-4-223 子样, 沉积物柱子下部的 973-4-383 子样, 从中分别挑取 100 个不同大小, 不同种类的有孔虫进行称重, 以得到有孔虫的平均质量, 再与有孔虫的含量数据相乘得出有孔虫随深度变化的质量分数。

稀土元素含量数据的去碳酸盐化: 为了去除碳酸盐对于稀土元素含量的干扰, 对测量的稀土元素含量数据进行了去碳酸盐化处理^[20]。采用的公式为:

$$\text{去碳酸盐化元素含量}(\%) = \frac{\text{测量的元素含量}}{(100 - \text{碳酸盐的含量})} \times 100 \quad (1)$$

3 结果

3.1 稀土元素

973-4 柱状样的稀土元素含量垂向上变化如图 3 所示, 稀土元素含量随深度的变化分为 3 段, 0~459 cmbsf 的深度范围内, 稀土元素含量随深度增加有略微增加的趋势; 在 459~619 cmbsf 深度范围内稀土元素含量异常减小, 随深度增加, 总体呈波动性减少趋势; 而在 619~1 375 cmbsf 深度范围内, 稀土元素含量基本未发生较大改变。

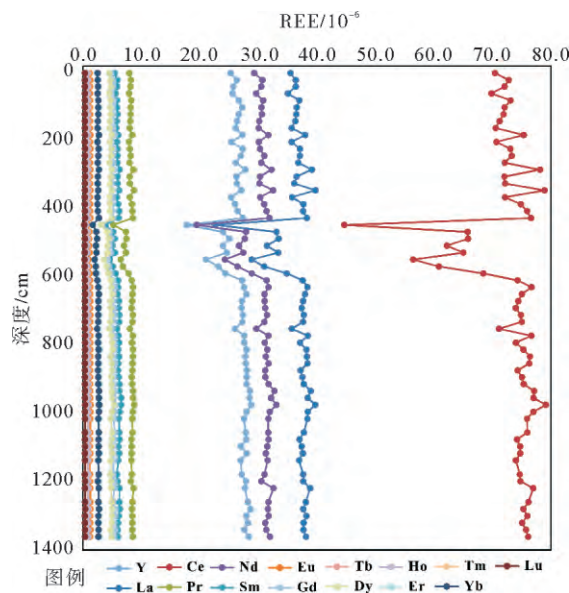


图 3 973-4 柱状样稀土元素含量的垂向变化

Fig. 3 REE content versus depth for Core 973-4 sediments

为了分析样品的稀土元素组成, 对每个样品的稀土元素分布模式进行了球粒陨石标准化处理(图 4)。由图可知, 所有样品稀土元素的球粒陨石标准

化分布曲线非常一致,整体向右倾斜,其中 La—Eu 段曲线较陡,Gd—Lu 段曲线相对较为平缓,曲线在 Eu 处有较明显的“谷”,而 Ce 则无明显异常。

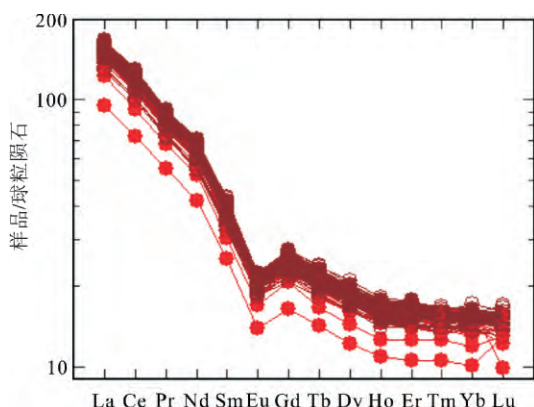


图 4 973-4 柱状样 REE 球粒陨石标准化曲线 (球粒陨石稀土元素数据引自文献[17])
Fig. 4 Chondrite-normalized REE distribution pattern of the Core 973-4 sediments (REE data of Chondrite come from reference [17])

为更准确地总结该区域沉积物的稀土元素含量特征,本文将明显异常层段的稀土元素含量数据与其他深度沉积物的数据分开进行分析,将数据分为异常区数据(459~619 cmbsf)和非异常区数据(0~459 cmbsf;619~1 375 cmbsf),结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出,稀土元素含量异常区数据变化较大,例如总稀土含量(Σ REE)在 108.25×10^{-6} 到 180.96×10^{-6} 之间,平均值为 153.07×10^{-6} ,标准偏差达到了 20.66。而非异常区总稀土含量(Σ REE)变化较小,在 166.38×10^{-6} 到 188.03×10^{-6} 之间,平均值为 177.00×10^{-6} ,标准偏差仅 4.84。

尽管稀土元素含量差别较大,但异常区与非异常区的元素比值参数基本一致,且各自的标准偏差也都很小,例如轻重稀土比值(LREE/HREE)的平均值分别为 8.75 和 8.81,各自的标准偏差为 0.25 和 0.16, $(La/Yb)_N$ 的平均值分别为 9.58 和 9.59, $(La/Sm)_N$ 的平均值分别为 3.87 和 3.88, $(Gd/Yb)_N$ 的平均值分别为 1.63 和 1.62。其他比值参数性质类似,基本不随深度的改变而存在较大的变化。

3.2 碳酸盐岩相关数据

在探究元素含量异常的过程中,发现 459~619 cm 深度范围内稀土元素含量的异常与总碳(TC)及 Ca 元素相关性很高,因此,对碳酸盐相关数据进行了测定与收集,如图 5 所示,总碳(TC)、氧化钙(CaO)、有孔虫质量分数的变化趋势相似,在 0~459 cmbsf 深度范围内数据随深度变化基本不变,平均值分别为 1.4、3.36、0.04,在 459~619 cmbsf 深度范围内异常增多,且波动幅度较大,最大值分别达到 5.63、23.31、0.42,较上一段增加了近 10 倍;从 619 cmbsf 开始数据回归到较稳定的状态,平均值分别为 1.59、4.0、0.01,与第一段的数据十分相似。其中有孔虫的质量分数很小,与总碳(TC)、CaO 含量相差两个数量级。而相对来说,总有机碳(TOC)、氧化镁(MgO)数据在该深度范围内变化较小,TOC 的数据除去 4 个点的数据偏离较大,其他数据基本在 0.38% 左右波动;MgO 的质量分数在 0~579 cmbsf 深度范围内较稳定,平均值为 5.32%,然后随深度增加,质量分数增加到 6.56%,并相对随深度增加波动较小。

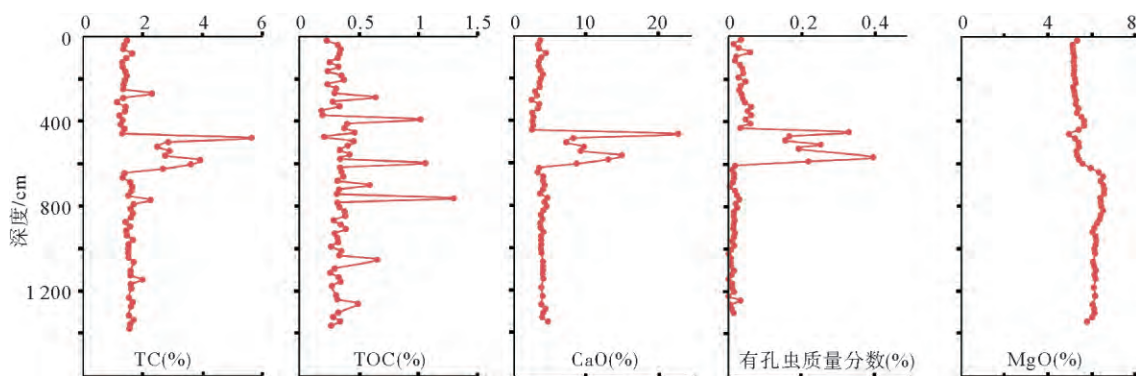


图 5 973-4 柱状样碳酸盐相关数据的垂向变化
Fig. 5 Carbonate-related data versus depth for Core 973-4 sediments

表 1 973-4 柱状样稀土元素含量($\times 10^6$)及主要参数

Table 1 Abundance and characteristic parameters of REE in the sediments of Core 973-4

	异常区				非异常区			
	最大值	最小值	平均值	标准偏差	最大值	最小值	平均值	标准偏差
La	38.31	22.57	32.48	4.50	39.81	35.07	37.50	1.04
Ce	76.65	44.72	64.06	9.04	79.19	69.88	74.56	2.18
Pr	8.57	5.21	7.26	0.97	8.77	7.90	8.36	0.22
Nd	31.92	19.48	27.23	3.54	33.09	29.31	31.22	0.80
Sm	6.14	3.86	5.28	0.67	6.58	5.45	6.08	0.22
Eu	1.28	0.81	1.10	0.14	1.30	1.17	1.24	0.03
Gd	5.17	3.36	4.61	0.52	5.62	4.87	5.28	0.16
Tb	0.80	0.53	0.71	0.08	0.89	0.75	0.82	0.03
Dy	4.94	3.10	4.20	0.53	5.35	4.51	4.84	0.17
Ho	0.97	0.62	0.83	0.10	1.03	0.88	0.95	0.03
Er	2.66	1.74	2.35	0.27	2.95	2.42	2.72	0.11
Tm	0.41	0.27	0.36	0.04	0.43	0.37	0.40	0.01
Yb	2.78	1.71	2.28	0.28	2.78	2.46	2.64	0.08
Lu	0.40	0.25	0.34	0.04	0.43	0.36	0.39	0.01
Y	27.40	17.76	23.87	2.83	28.80	25.25	27.27	0.91
Σ REE	180.96	108.25	153.07	20.66	188.03	166.34	177.00	4.84
LREE	162.87	96.66	137.40	18.84	168.64	149.33	158.96	4.39
HREE	18.09	11.59	15.67	1.85	19.39	16.73	18.04	0.55
LREE/HREE	9.08	8.34	8.75	0.25	9.35	8.52	8.81	0.16
(La/Yb) _N	10.48	8.90	9.58	0.46	10.27	9.24	9.59	0.22
(La/Sm) _N	4.00	3.67	3.87	0.09	4.10	3.68	3.88	0.09
(Gd/Yb) _N	1.71	1.50	1.63	0.06	1.71	1.54	1.62	0.04
δ Ce	1.02	0.99	1.00	0.01	1.02	1.00	1.01	0.01
δ Eu	0.70	0.64	0.68	0.02	0.70	0.64	0.67	0.01

4 讨论

4.1 稀土元素地球化学异常分析

由数据结果可知,973-4 站位样品具有非常显著的稀土元素地球化学特征。而对于海洋表层沉积物来说,其稀土元素含量与组成首先是与沉积物的来源有关^[22]。因为稀土元素在表生环境下具有相对稳定的地球化学性质,在岩石风化、搬运、沉积的过程中,其组成特征基本不发生改变,大量文献指出稀土元素的丰度信息、分布模式以及相关参数,可以用来示踪海底表层沉积物的来源^[16,23]。因此,物质来源的改变是导致稀土元素地球化学特征改变的重要因素。但是,根据前文图 2 和图 3 可知,沉积物样

品的稀土元素含量在垂向上表现出非常一致的变化趋势,而所有样品的稀土元素球粒陨石标准化分布模式以及相关稀土元素参数也非常一致。这都表明了该区域 1 375 cmbsf 表层沉积物的物质来源一致^[24,25]。因此,可以确定 459~619 cmbsf 的深度范围内稀土元素含量的异常变化不是因为物源的变化引起的。

其次,前人研究认为海洋沉积物中稀土元素的含量与沉积物的粒度可能会存在一定的相关性^[26,27]。根据研究区柱状样的岩性(图 2)观察分析发现:柱状样主要是由黏土质和粉砂质组成,二者比例随深度有细微改变;450~603 cmbsf 深度范围内沉积物粒度略有增加,以粉砂质为主,确实有可能对稀土元素的含量造成一定的影响,但是二者的相关程度暂时没有更详细的研究。

此外,海洋活动中产生的生物壳体和自生矿物等,也是影响沉积物的稀土元素地球化学特征的重要因素^[15,28]。通过样品的岩性分析,在459~619 cmbsf的深度范围内发现了较多的有孔虫壳体 and 少量碳酸盐团块。同时,由图3和图5发现总碳(TC)与氧化钙(CaO)以及有孔虫含量的增加趋势相似,而与稀土元素含量的减少呈对称吻合。如图6所示,在459~619 cmbsf的深度范围内 ΣREE 和TC以及CaO的负相关性都很高, R^2 值分别达到了0.96和0.95。基本可以确认该层位稀土元素含量的变化与TC以及CaO含量的增加有非常重要的关系。

已知海洋沉积物中的碳元素分为无机和有机形态,而无机态碳主要以 CaCO_3 和 MgCO_3 等碳酸盐岩的形式存在^[29]。从图5中可以看出,在459~619

cmbsf的深度范围内,有机碳(TOC)的含量并没有发生异常变化。因此,TC和CaO的增加都表明了自生碳酸盐矿物的增加。而在海洋沉积物中,自生碳酸盐矿物的存在会造成该区域沉积物中除Ca、C、Sr等元素以外的其他元素单位质量中含量减少,即被“稀释”^[30]。因此,推测459~619 cmbsf的深度范围内元素含量的异常变化是由于自生碳酸盐矿物的增加所导致的。为了进一步验证该推测,本文选取有代表性的参数总稀土元素(ΣREE)的含量数据进行了去碳酸盐化处理,数据结果如图7a所示。由图可知,去除自生碳酸盐矿物的影响后, ΣREE 的值在459~619 cmbsf深度范围内并无异常,从而基本可以确认是自生碳酸盐的增加造成了该深度范围内元素含量的异常变化。

为进一步探究引起稀土元素含量异常变化的自

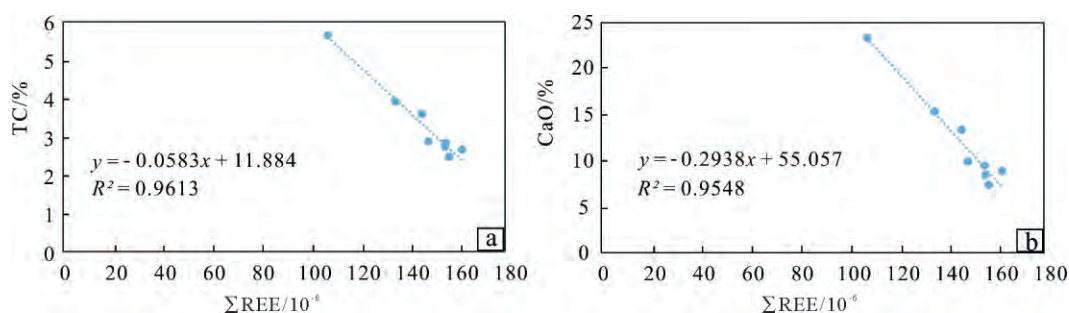


图6 973-4柱状样异常区 ΣREE 和TC(a), ΣREE 和CaO(b)相关性图

Fig. 6 ΣREE and TC correlation graphs (a), ΣREE and CaO correlation graphs (b) in the anomaly area of Core 973-4 sediments

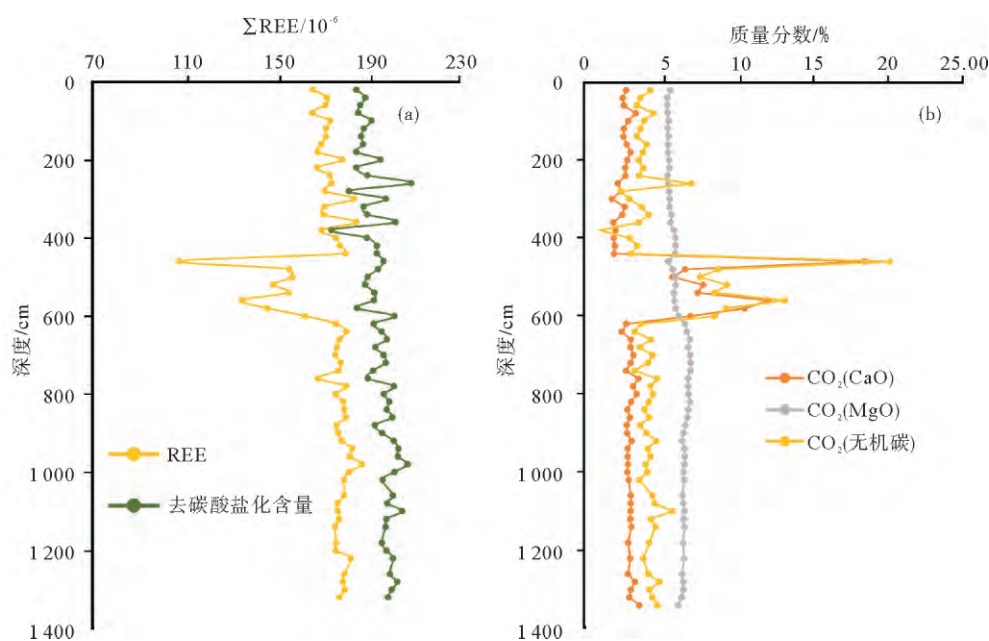


图7 973-4柱状样去碳酸盐化 ΣREE 的垂向变化(a)和碳酸盐含量的垂向变化(b)

Fig. 7 ΣREE after decarbonatization (a) and carbonate data versus depth for Core 973-4 sediments (b)

生碳酸盐矿物的特征与来源,本次通过 X 射线荧光光谱法(XRF)(测得 Ca、Mg 的含量)和差值法(利用 TC 与 TOC 的差值算出无机碳的含量),分别对碳酸盐的含量进行估算。为了便于测试结果和标准物质推荐值之间的对比,统一把碳酸盐岩测定结果换算成 CO_2 (%)。相关结果数据如图 7b 所示。由图 5 可知,在 459~619 cmbsf 的深度范围内,有孔虫含量的增加与估算的碳酸盐的增加量相差一个数量级,因此,基本可以排除主要是由于海洋生物壳体(碳酸盐质)的增多而导致 459~619 cmbsf 的深度范围内碳酸盐矿物含量的增加。同时可以发现,在异常区内 CO_2 (无机碳)和 CO_2 (CaO)的曲线变化趋势十分相似,且二者在异常区的增量几乎一致,但 CO_2 (MgO)则基本未发生改变。因此,基本可以得出 459~619 cmbsf 的深度范围内碳酸盐岩含量的异常增加主要是由自生矿物碳酸钙(CaCO_3)所贡献的。

综上所述,可以基本确定 973-4 柱状样在 459~619 cmbsf 深度范围内稀土元素含量的异常变化主要是由于沉积物内自生矿物碳酸钙的增加所导致的,与物源等其他因素无关。但是由于沉积物中的碳酸盐矿物目前没有太好的方法提取出来直接研究其成因,因此,本文仅通过该区域地质情况及相关地球化学数据从侧面进行推论与验证。

4.2 碳酸钙成因分析及 δCe 对成岩环境的指示

973-4 站位所处位置位于九龙甲烷礁附近,是冷泉渗漏活动发生的有利区域。林杞^[11]等通过分析沉积物中单质硫的分布、黄铁矿的相对含量以及硫同位素的组成($\delta^{34}\text{S}$)值,认为 600~900 cmbsf 深度范围为硫酸盐-甲烷转换带(SMTZ),发生了甲烷厌氧氧化(AOM)作用;这与张劼^[12]通过提取可还原性硫(AVS)并测量其 $\delta^{34}\text{S}$ 值得出的结论一致(如图 8 所示)。张必东^[31]等结合沉积物总硫含量变化以及附近两个站位孔隙水的数据,也认为 973-4 站位硫酸盐-甲烷界面(SMI)深度为 900 cmbsf 左右。曲莹等^[14]则通过分析 973-4 柱状样中有孔虫的种属以及测量有孔虫壳体的碳氧同位素值证明了该区域表层沉积物受到过冷泉渗漏活动的影响。已知冷泉渗漏发生的 AOM 作用会生成碳酸盐岩与黄铁矿,如图 8 所示,该柱状样的黄铁矿已被前人提取出来研究,并证实了其冷泉成因。因此,本文推测在 459~619 cmbsf 深度范围内碳酸钙含量的异常增加也是由于冷泉渗漏活动造成的。

首先前人研究证明冷泉渗漏会导致周围环境

碱度增强,导致碳酸盐岩的生成^[32,33]。而通过 δCe 值的变化可以验证并了解该区域碱度随深度的变化情况^[34]。尽管稀土元素的地球化学性质极为相似,在地质-地球化学过程中会整体活动,不会轻易破坏它们的整体组成特征,但是稀土元素 Ce 往往会因为周围环境条件的变化而与其他稀土元素发生轻微的分异。通常用 δCe 来表示样品中 Ce 相对于其他 REE 分异的程度^[17]:

$$\delta\text{Ce} = \omega(\text{Ce}) / \omega(\text{Ce}^*) = \omega(\text{Ce})_N / [(1/2)(\omega(\text{La})_N + \omega(\text{Pr})_N)] \quad (2)$$

影响 Ce 异常的因素主要是周围环境的氧化还原性和酸碱度条件。在氧化条件下沉积物样品中 Ce^{3+} 会被氧化为 Ce^{4+} ,其离子电位与 REE^{3+} 差别较大而彼此分离,使得样品中 Ce 亏损, δCe 减小;而在弱酸性条件下孔隙水中 Ce^{4+} 下极易发生水解作用而滞留在原地,使得沉积物样品的 Ce 富集, δCe 增大^[17]。因此, δCe 值的变化情况可以在一定程度上判断周围成岩环境的氧化还原性和酸碱度条件^[35,36]。通常在海水的 pH-Eh 条件下(氧化环境、弱酸性),沉积过程中海水 Ce^{3+} 会被氧化为 Ce^{4+} ,并以 CeO_2 形式沉淀,由此往往会造成海洋沉积物中 Ce 的正异常,这与研究区表层沉积物非异常区的 δCe 值(图 8 绿色区域)情况一致^[30]。

而由图 8 可以看出, δCe 值在 0~200 cmbsf 和 459~900 cmbsf 深度范围相对减小。0~200 cmbsf 的沉积物由于靠近海水,推测含氧量相对较高,呈氧化环境,使得沉积物中 Ce^{3+} 会被氧化为 Ce^{4+} 与其他稀土元素分异,从而使 δCe 减小。而到了 200 cmbsf 以下,孔隙水中的氧气被硫酸根离子等还原性物质消耗殆尽,使得成岩环境为还原环境^[3]。并且在 459~600 cmbsf 深度范围内 δCe 值与 CaCO_3 的变化趋势负相关性很好,都表明在 459~900 cmbsf 深度范围的沉积物的 δCe 值减小很可能是受环境碱度增加所影响^[37]。因为在碱性条件下,沉积物中的 Ce^{4+} 会因孔隙水的淋滤作用发生迁移导致沉积物中 Ce 含量减少,使 δCe 值降低^[15]。由图 8 可知, δCe 值在 459~900 cmbsf 深度范围内随深度增加先快速减小,在 520 cmbsf 左右达到最小值,然后快速增加,从 600 cmbsf 左右开始缓慢增加到正常值。表明在 459~600 cmbsf 为环境碱度增加较大,利于碳酸盐岩的生成,而 600~900 cmbsf 为碱度相对较弱,不利于碳酸盐岩的生成,这与碳酸钙的分布情况吻合。而 SMTZ 区域为 600~900 cmbsf,理论上会使周围环境碱度增加。三者吻合度很高,因此,可以认为 459~900 cmbsf 深度范围内碱度的

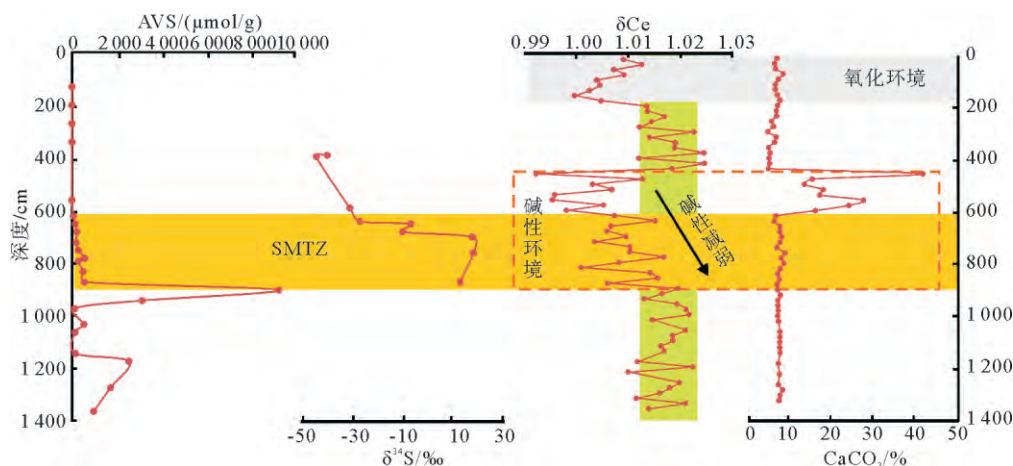


图8 973-4柱状样SMTZ分布及 δCe 、 CaCO_3 的垂向变化

(AVS及 $\delta^{34}\text{S}$ 数据引自文献[7])(绿色条带为正常海洋环境下 δCe 值变化区域)

Fig. 8 SMTZ distribution and δCe , CaCO_3 data versus depth for Core 973-4 sediments

(AVS and $\delta^{34}\text{S}$ data come from [7]) (The green band is the region of δCe change in normal marine environment)

增加是由于AOM作用导致的。虽然发生AOM作用的深度范围为600~900 cmbsf, 但是通过扩散运动, 可以影响到更上部和更下部的成岩环境。

但是, 同样由图8可以发现, δCe 值和碳酸钙分布指示的碱度变化表明碱度最高值是在前人推测的SMTZ之上; 而在SMTZ区域碱度相对减弱, 并且随深度增加还有降低的趋势; SMTZ下部碱度已降低至正常。本文推测这是与甲烷厌氧氧化反应中所生成的 CO_2 有关。AOM作用实际上分为两个反应过程:

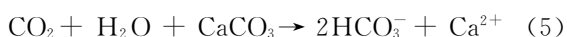
甲烷氧化细菌的氧化作用:



硫酸盐还原细菌的还原作用:



二者之间相互提供能量, 同时发生^[38,39]。但是该区域SMI界面较浅, 显示该区域甲烷通量较大, AOM作用强烈, 可能会使SMTZ区域及其下部在 CO_2 的直接影响下, 导致 CaCO_3 无法沉淀(如公式5所示), 且碱度相对较低。



而在SMTZ区域以上, 由于 CO_2 在SMTZ区域已被硫酸根离子消耗掉部分酸性(如公式4所示), 反应生成 HCO_3^- (如公式6所示), 并扩散至上部区域导致碱度积累增加, 从而碳酸盐岩沉淀增加。



而继续往上, AOM作用产物的浓度降低, 因此, 碱度与碳酸钙含量均急剧减少。

综上所述, 基本可以表明异常增加的自生碳酸盐岩是由冷泉泄漏活动发生的AOM作用产生的,

并且AOM作用对周围环境的碱度影响较大。

5 结论

本次研究站位973-4位于南海北部东沙海域冷泉活动区, 通过分析发现, 冷泉泄漏确实对该区域表层沉积物的稀土元素地球化学特征以及周围成岩环境造成了一定的影响, 这种影响主要表现在两方面:

(1) 研究表明研究区973-4站位沉积物在459~619 cmbsf深度范围内所有稀土元素含量异常减少, 但其随深度变化趋势一致, 并且分布模式也一致。通过对碳酸盐岩相关数据的分析, 表明稀土元素的含量异常主要与该层位AOM作用自生碳酸盐岩的生成有关, 物源等其他因素影响不大;

(2) 通过对 δCe 值随深度的变化情况与碳酸盐岩、SMTZ分布的对比分析发现由三者分别得出的碱度分布情况吻合度很高, 表明研究区沉积物在459~900 cmbsf深度范围内受AOM作用影响而使得周围成岩环境碱度异常增加, 其中459~600 cmbsf深度范围内碱度增加显著, 导致了碳酸盐岩的大量沉淀; 而600~900 cmbsf碱度增加相对较弱。

致谢: 本次研究样品由广州海洋地质调查局“海洋六号”考察船获取, 感谢该航次科学家们为研究样品的采集付出的辛勤劳动; 感谢中国科学院广州能源研究所分析测试中心、武汉上谱分析科技有限责任公司和浙江工业大学分析测试中心为本文研究提供的测试。

参考文献 (References)

- [1] 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.
- [2] Lim Y C, Lin S, Yang T F, et al. Variations of methane induced pyrite formation in the accretionary wedge sediments offshore southwestern Taiwan[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2011, 28(10): 1829-1837.
- [3] Li N, Feng D, Chen L Y, et al. Using sediment geochemistry to infer temporal variation of methane flux at a cold seep in the South China Sea[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2016, 77: 835-845.
- [4] Roberts H H, Feng D, Joye S B. Cold-seep carbonates of the middle and lower continental slope, northern Gulf of Mexico [J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2010, 57(21-23): 2040-2054.
- [5] Mansour A S. Hydrocarbon-derived carbonates along the upper-lower continental slope, Gulf of Mexico: a mineralogical and stable isotopic study [J]. *Carbonates and Evaporites*, 2014, 29(1): 89-105.
- [6] Chen D F, Cathles III L M, Roberts H H. The geochemical signatures of variable gas venting at gas hydrate sites[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2004, 21(3): 317-326.
- [7] Wu N Y, Zhang G X, Liang J Q, et al. Progress of gas hydrate research in northern south China Sea[J]. *Advances in New and Renewable Energy*, 2013, 1(1): 80-94.
- [8] Wang T K, Chen T R, Deng J M, et al. Velocity structures imaged from long-offset reflection data and four-component OBS data at Jiulong Methane Reef in the northern South China Sea[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2015, 68: 206-218.
- [9] Feng D, Chen D F. Authigenic carbonates from an active cold seep of the northern South China Sea: new insights into fluid sources and past seepage activity[J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2015, 122: 74-83.
- [10] Chen F, Hu Y, Feng D, et al. Evidence of intense methane seepages from molybdenum enrichments in gas hydrate-bearing sediments of the northern South China Sea[J]. *Chemical Geology*, 2016, 443: 173-181.
- [11] Lin Q, Wang J S, Algeo T J, et al. Enhanced framboidal pyrite formation related to anaerobic oxidation of methane in the sulfate-methane transition zone of the northern South China Sea[J]. *Marine Geology*, 2016, 379: 100-108.
- [12] 张劼, 雷怀彦, 欧文佳, 等. 南海北部陆坡 973-4 柱沉积物中硫酸盐-甲烷转换带(SMTZ)研究及其对水合物的指示意义[J]. *天然气地球科学*, 2014, 25(11): 1811-1820. [ZHANG Jie, LEI Huaiyan, OU Wenjia, et al. Research of the sulfate-methane transition zone (SMTZ) in sediments of 973-4 column in continental slope of northern south China Sea[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2014, 25(11): 1811-1820.]
- [13] 庄畅, 陈芳, 程思海, 等. 南海东北部陆坡天然气水合物分解释放成因的有孔虫碳同位素轻值事件[J]. *中国科学: 地球科学*, 2016, 46(10): 1334-1348. [ZHUANG Chang, CHEN Fang, CHENG Sihai, et al. Light carbon isotope events of foraminifera attributed to methane release from gas hydrates on the continental slope, northeastern South China Sea[J]. *Science China Earth Sciences*, 2016, 59(10): 1981-1995.]
- [14] 曲莹. 南海北部陆坡冷泉区晚更新世以来底栖有孔虫与甲烷喷溢[D]. 中国地质大学(北京)硕士学位论文, 2013. [QU Ying. Response of cold seep benthic foraminifera and methane eruption in northern slope of the South China Sea[D]. Master's Thesis of China University of Geosciences (Beijing), 2013.]
- [15] 刘宝林, 王亚平, 王吉中, 等. 南海北部陆坡海洋沉积物稀土元素及物源和成岩环境[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2004, 24(4): 17-23. [LIU Baolin, WANG Yaping, WANG Jizhong, et al. Geochemical characters of REE in the seafloor sediment in northern continental slope of the South China Sea and analysis of source of material and diagenesis environment [J]. *Marine Geology and Quaternary Geology*, 2004, 24(4): 17-23.]
- [16] Budakoglu M, Abdalnasser A, Karaman M, et al. The rare earth element geochemistry on surface sediments, shallow cores and lithological units of Lake Acigol basin, Denizli, Turkey[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2015, 111: 632-662.
- [17] 韩吟文, 马振东. 地球化学[M]. 北京: 地质出版社, 2003. [HAN Yinwen, MA Zhendong. *Geochemistry*[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2003.]
- [18] 陆红锋, 刘坚, 陈芳, 等. 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[J]. *地学前缘*, 2005, 12(3): 268-276. [LU Hongfeng, LIU Jian, CHEN Fang, et al. 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[J]. *Earth Science Frontiers*, 2005, 12(3): 268-276.]
- [19] 郭黛黛, 吴能友, 付少英, 等. 南海北部东沙海域水合物区浅表层沉积物的地球化学特征[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2010, 30(5): 41-51. [WU Daidai, WU Nengyou, FU Shaoying, et al. Geochemical characteristics of shallow sediments in the gas hydrate distribution area of Dongsha, the Northern South China Sea[J]. *Marine Geology and Quaternary Geology*, 2010, 30(5): 41-51.]
- [20] 郭黛黛, 吴能友, 叶瑛, 等. 南海北部陆坡九龙甲烷礁冷泉碳酸盐岩沉积岩石学特征[J]. *热带海洋学报*, 2009, 28(3): 74-81. [WU Daidai, WU Nengyou, YE Ying, et al. Petrographic characteristics of authigenic carbonates from Jiulong methane reef of northern South China Sea[J]. *Journal of Tropical Oceanography*, 2009, 28(3): 74-81.]
- [21] 栾锡武, 彭学超, 邱燕. 南海北部陆坡高速堆积体的构造成因[J]. *现代地质*, 2009, 23(2): 183-199. [LUAN Xiwu, PENG Xuechao, QIU Yan. Tectonic control on the formation of high-deposition-rate sediment drift in the northern slope of

- the South China Sea[J]. *Geoscience*, 2009, 23(2): 183-199.]
- [22] 朱赖民, 高志友, 尹观, 等. 南海表层沉积物的稀土和微量元素丰度及其空间变化[J]. *岩石学报*, 2007, 23(11): 2963-2980. [ZHU Laimin, GAO Zhiyou, YIN Guan, et al. Content and spatial change of rare earth element and trace element of surficial sediment in the South China Sea[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2007, 23(11): 2963-2980.]
- [23] Liu F W, Miao L, Cai G Q, et al. The rare earth element geochemistry of surface sediments in four transects in the South China Sea and its geological significance[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2015, 74(3): 2511-2522.
- [24] 王汾连, 何高文, 王海峰, 等. 马里亚纳海沟柱状沉积物稀土地球化学特征及其指示意义[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2016, 36(4): 67-75. [WANG Fenlian, HE Gaowen, WANG Haifeng, et al. Geochemistry of rare earth elements in a core from mariana trench and its significance[J]. *Marine Geology and Quaternary Geology*, 2016, 36(4): 67-75.]
- [25] 彭娜娜, 曾志刚. 冲绳海槽中部 17000 a 以来沉积物中微量元素的组成特征及其对古环境的指示[J]. *海洋科学*, 2016, 40(4): 126-139. [PENG Nana, ZENG Zhigang. Trace elements geochemistry composition and paleoenvironmental reflections of central Okinawa Trough over last 17 000 years[J]. *Marine Sciences*, 2016, 40(4): 126-139.]
- [26] 苗卫良, 邵磊, 庞雄, 等. 南海北部渐新世以来的稀土元素地球化学特征及其意义[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2008, 28(2): 71-78. [MIAO Weiliang, SHAO Lei, PANG Xiong, et al. REE geochemical characteristics in the northern South China Sea since the Oligocene[J]. *Marine Geology and Quaternary Geology*, 2008, 28(2): 71-78.]
- [27] 李双林, 李绍全. 黄海 YA01 孔沉积物稀土元素组成与源区示踪[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2001, 21(3): 51-56. [LI Shuanglin, LI Shaoquan. REE composition and source tracing of sediments from core YA01 in Yellow Sea[J]. *Marine Geology and Quaternary Geology*, 2001, 21(3): 51-56.]
- [28] 赵一阳, 鄢明才. 中国浅海沉积物地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1994: 46-89. [ZHAO Yiyang, YAN Mingcai. *Geochemistry of Sediments of the China Shelf Sea*[M]. Beijing: Science Press, 1994: 46-89.]
- [29] 蓝先洪, 张宪军, 赵广涛, 等. 南黄海 NT1 孔沉积物稀土元素组成与物源判别[J]. *地球化学*, 2009, 38(2): 123-132. [LAN Xianhong, ZHANG Xianjun, ZHAO Guangtao, et al. Distributions of rare earth elements in sediments from Core NT1 of the south Yellow Sea and their provenance discrimination[J]. *Geochimica*, 2009, 38(2): 123-132.]
- [30] 杨守业, 李从先. REE 示踪沉积物物源研究进展[J]. *地球科学进展*, 1999, 14(2): 164-167. [YANG Shouye, LI Congxian. Research progress in REE tracer for sediment source[J]. *Advance in Earth Sciences*, 1999, 14(2): 164-167.]
- [31] 张必东, 邬黛黛, 吴能友. 南海北部东沙海域沉积物地球化学特征及其反映的冷泉活动[J]. *海洋地质前沿*, 2015, 31(9): 14-27. [ZHANG Bidong, WU Daidai, WU Nengyou. Characteristics of sedimentary geochemistry and their responses to Cold-seep activities in Dongsha, the Northern South China Sea[J]. *Marine Geology Frontiers*, 2015, 31(9): 14-27.]
- [32] 冯东, 陈多福, 苏正, 等. 海底甲烷缺氧氧化与冷泉碳酸盐岩沉淀动力学研究进展[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2006, 26(3): 125-131. [FENG Dong, CHEN Duofu, SU Zheng, et al. Anaerobic oxidation of methane and seep carbonate precipitation kinetics at seafloor[J]. *Marine Geology and Quaternary Geology*, 2006, 26(3): 125-131.]
- [33] 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.]
- [34] 曹鹏, 石学法, 李巍然, 等. 安达曼海东南部海域表层沉积物稀土元素特征及其物源指示意义[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2015, 35(5): 57-67. [CAO Peng, SHI Xuefa, LI Weiran, et al. Rare earth element geochemistry of surface sediments in Southeastern Andaman Sea and implications for provenance[J]. *Marine Geology and Quaternary Geology*, 2015, 35(5): 57-67.]
- [35] 李双林. 东海陆架 HY126EA1 孔沉积物稀土元素地球化学[J]. *海洋学报*, 2001, 23(3): 127-132. [LI Shuanglin. Geochemistry of rare earth element in sediments at HY126EA1 hole in the continental shelf of the East China Sea[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2001, 23(3): 127-132.]
- [36] Toyoda K, Nakamura Y, Masuda A. Rare earth elements of Pacific pelagic sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54(4): 1093-1103.
- [37] 赵一阳, 鄢明才. 中国浅海沉积物化学元素丰度[J]. *中国科学(B 辑)*, 1993, 23(10): 1084-1090. [ZHAO Yiyang, YAN Mingcai. Mineral element abundance of sediments of the China Shelf Sea[J]. *Science in China (Series B)*, 1993, 23(10): 1084-1090.]
- [38] Hoehler T M, Alperin M J, Albert D B, et al. Field and laboratory studies of methane oxidation in an anoxic marine sediment: evidence for a methanogen sulfate reducer consortium[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 1994, 8(4): 451-463.
- [39] Hallam S J, Putnam N, Preston C M, et al. Reverse methanogenesis: testing the hypothesis with environmental genomics[J]. *Science*, 2004, 305(5689): 1457-1462.

RARE EARTH ELEMENTAL GEOCHEMISTRY OF THE SEDIMENTS IN COLD-SEEP AREA IN DONGSHA AREA OF SOUTH CHINA SEA

WU Daidai^{1,2}, YANG Fei^{1,3}, HUANG Xia⁴, PAN Mengdi¹,
SUN Tiantian¹, LIU Lihua¹, WU Nengyou^{2,5}

1. Key Laboratory of Gas Hydrate, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;
2. Laboratory of Marine Mineral Resources, Qingdao National Laboratory for Marine Sciences and Technology, Qingdao 266071, China;
3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
4. Oil and Gas Survey, China Geological Survey, Beijing 100029, China;
5. Key Laboratory of Gas Hydrate, Ministry of Land and Resources, Qingdao Institute of Marine Geology, Qingdao 266071, China)

Abstract: The Dongsha Area is one of the most important natural gas hydrate zones on the northern slope of the South China Sea. The rare earth elemental geochemical characteristics of surface sediments in this area are controlled not only by their sources but also by the activities of cold seeps. In this paper, a 1 375 cm-long gravity core of 973-4 (21°54.3247'N, 118°49.0818'E), which is located on the northern slope of South China Sea at water depth of 1 666 m, is selected as the study subject. The contents of rare earth elements (REE) and some trace and major elements are measured by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and X-ray fluorescence spectroscopy (XRF). Combined with the value of total carbon (TC), total organic carbon (TOC) and foraminiferal mass fractions, these data are used to study the influence of cold seeps on the geochemical characteristics of REE and the surrounding diagenetic environment.

The results show that the content of rare earth elements in the Core 973-4 sediments reduces significantly in the depth range of 459-619 cm below the seafloor, but the distribution pattern of REE and the REE-related data are consistent to each other. Combined with the study of cold seeps activities, it is found out that the anomalies of the geochemical characteristics of sediments in this area are independent from provenance, but affected by the increase in authigenic carbonate rocks. In addition, by analyzing the variation in $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ value with depth and the distribution pattern of authigenic carbonate and sulfate-methane conversion zone (SMTZ), it is found that the correlation between the three is very high, indicating that the increase of authigenic carbonate came from the anaerobic oxidation of methane (AOM) caused by cold seeps.

Key words: rare earth elements; cold seeps; dongsha area; authigenic carbonate