

南海北部天然气水合物沉积环境中自生矿物特征*

张 美^{1,2}, 邬黛黛^{1,2}, 吴能友^{1,2,3,4†}

(1. 中国科学院广州能源研究所, 中国科学院天然气水合物重点研究实验室, 广州 510640; 2. 中国科学院广州天然气水合物研究中心, 广州 510640; 3. 国土资源部天然气水合物重点实验室, 青岛海洋地质研究所, 青岛 266071; 4. 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)

摘 要: 南海北部陆坡发育的自生岩石矿物主要有碳酸盐岩、黄铁矿、石膏等, 主要分布在天然气水合物最有潜力的区域, 如西沙海槽、神狐海域、东沙西南和东北海域, 以东沙东北部海域为自生矿物发育最密集区域。自生碳酸盐岩主要呈结核状、结壳状、烟囱状、块状等产出, 神狐海域和东沙西南海域以白云石为主, 西沙海槽以文石为主, 东沙东北部主要以高镁方解石为主, 具有较轻的碳同位素值和较重的氧同位素值; 自生黄铁矿主要呈长条状, 由草莓状黄铁矿组成, 具有较大的硫同位素值, 分布较为广泛; 自生石膏主要呈球状或者块状, 透明自形晶结构, 分布在神狐及东沙海域部分站位。南海北部自生矿物的这些特点可为我国水合物勘探提供自生矿物方面的证据。

关键词: 天然气水合物; 南海; 碳酸盐; 黄铁矿; 石膏

中图分类号: TK01; TE1; P736

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.2095-560X.2016.01.004

Characteristics of Authigenic Minerals from the Northern South China Sea

ZHANG Mei^{1,2}, WU Dai-dai^{1,2}, WU Neng-you^{1,2,3,4}

(1. Key Laboratory of Gas Hydrate, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. Guangzhou Center for Gas Hydrate Research, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 3. The Key Laboratory of Gas Hydrate, Ministry of Land and Resources, Qingdao Institute of Marine Geology, Qingdao 266071, China; 4. Laboratory for Marine Mineral Resources, Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266071, China)

Abstract: Authigenic carbonates, pyrite and gypsum were the main minerals associated with cold seeps or gas hydrate in the Xisha Trough, Shenhu areas, southwestern and northeastern of Dongsha from the northern South China Sea. The northeastern Dongsha are the most authigenic minerals-riched area in northern South China Sea. These authigenic carbonates consist of concretions, nodules, chimneys, and massive blocks. Mineralogically, the carbonates in Shenhu and southwest Dongsha samples are dominated by dolomite, and aragonite are mainly composed of the samples from Xisha trough, high-Mg calcite are composed of the samples from northeast Dongsha samples. The carbon and oxygen isotopes of carbonate indicated the low carbon isotopic composition and the high oxygen isotopic composition which are identical to the ones retrieved at cold seeps or gas hydrate sites. The authigenic pyrite are rods and mainly composed of framboids pyrite, it has high $\delta^{34}\text{S}$ value which may result from anaerobic oxidation of methane in gas hydrate-bearing sediment in a close system. Gypsum are mainly collected from Shenhu and northeast Dongsha, it has spherical or massive morphology, and shows a transparent and euhedral shape. The characteristics of these authigenic minerals in northern South China Sea provided the minerals evidence to the gas hydrate exploration in the future.

Key words: gas hydrate; South China Sea; carbonate; pyrite; gypsum

0 引 言

天然气水合物(简称水合物)是一种由天然气(主要为甲烷)和水分子组成的固态化合物,广泛分

布于海洋陆坡区和陆地永久冻土带,其资源总量是全球所有已知常规能源(煤、石油和天然气)总和的两倍^[1],被誉为21世纪最理想的替代能源;但天然气水合物分解又是全球气候变化和海底地质灾害的

* 收稿日期: 2015-12-03

修订日期: 2015-12-25

基金项目: 国家自然科学基金(41306061); 中国石油科技创新基金(2013D-5006-0105); 中国科学院边缘海地质重点实验室开放基金(MSGL13-01)

† 通信作者: 吴能友, E-mail: wuny@ms.giec.ac.cn

潜在诱因^[2-4]，对海洋生态环境也会产生重大影响^[5]。所以不管从寻找战略储备能源的角度，还是从灾害防治和维护人类生存环境的角度，对天然气水合物的研究均具有重要的意义。20世纪80年代以来，在各国政府高度重视下，水合物研究得到快速发展，美、日、俄、加、英、德等国及欧盟均相继投入巨资进行海洋水合物调查研究。我国政府也高度重视水合物调查研究，2002年启动了水合物资源调查评价国家专项；2007年在神狐海域实施水合物钻探，首次获得水合物实物样品，使我国成为继美国、日本、印度之后第四个通过国家研发计划获取水合物实物样品的国家；2013年在珠江口盆地东部海域实施钻探，获得了层状、块状、结核状、脉状等多种类型水合物样品，实现了水合物找矿又一重大突破。

自生矿物在天然气水合物环境中普遍存在，它是水合物分解释放甲烷等气体与周围沉积物孔隙水反应的直接产物，是天然气水合物环境的一项特征指标矿物。本文对南海水合物区常见的自生岩石矿物（碳酸盐岩、黄铁矿、石膏）的分布及赋存特点以及地球化学特征进行总结，探讨南海海底自生矿物特征，为海底天然气水合物藏勘探提供依据。

1 自生碳酸盐岩

自生碳酸盐岩又称冷泉碳酸盐岩，是底层甲烷流向上喷溢，与海水中的硫酸根离子接触发生甲烷厌氧氧化和硫酸盐还原作用，生成碳酸氢根离子，引起环境碱度升高，有利于碳酸盐的形成。它是水合物或冷泉环境中最常见的矿物，是甲烷缺氧氧化作用最直接的产物，记录了水合物稳定性、冷泉活动以及甲烷收支和环境等信息^[6-9]。南海北部水合物区常见的冷泉碳酸盐岩主要分布在南海北部陆坡的神狐海域、东沙海域、西沙海域、台西南盆地以及九龙甲烷礁等（图1），常以丘状、结核状、烟囱状、块状、胶结物及小脉等形态产出（图2），主要碳酸盐矿物有高镁方解石、低镁方解石、文石、白云石及少量的菱铁矿^[6,10-14]。由于物源和沉积条件的差异，不同海域冷泉碳酸盐岩表现出不同的矿物、同位素及元素组成特征。因此，本文只讨论对水合物有指示作用的共同特征。

在冷泉区，由于不同的形成环境和流体条件导致不同的矿物组成。根据沉淀环境以及沉积层位，冷泉碳酸盐岩可划分为两大类^[14-17]：一类形成于沉

积物界面上，与底层海水直接接触，如化学礁灰岩（chemoherm）和碳酸盐结壳，以文石为主要矿物成分；另一类形成于沉积深部的硫酸盐-甲烷转换带（SMT）附近，沉淀作用主要围绕流体通道发生，不与海水直接接触，形成的冷泉碳酸盐岩以烟囱状为主，以高镁方解石或白云石为主的矿物成分。赋存冷泉碳酸盐岩，说明海底曾经或者正在发生甲烷渗漏活动^[18]。如神狐海域HS4和东沙西南海域4~6号站位的碳酸盐岩主要由铁白云石（或原白云石）组成，含少量的方解石、菱铁矿^[7,11]；西沙海槽1号站位碳酸盐岩呈结核状，主要为文石和重晶石^[6]；东沙东北部的九龙甲烷礁的样品主要以高镁方解石和文石为主，少量白云石、石膏等^[8]。台西南海域则主要以文石、方解石为主，含少量白云石、黄铁矿等^[19-20]。

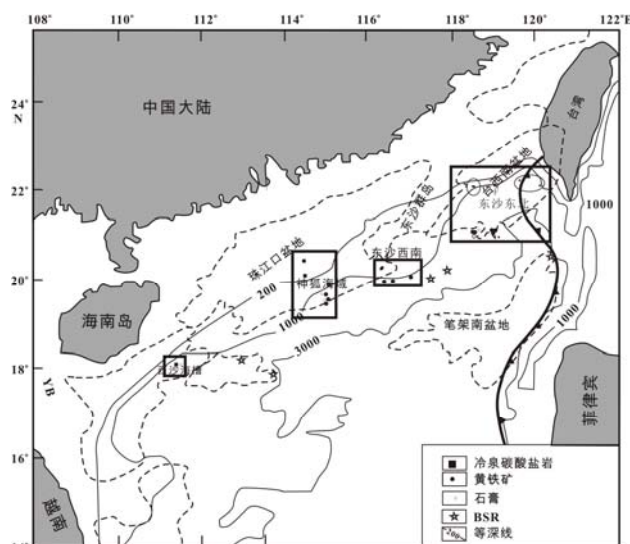


图1 南海北部自生矿物的分布概图（修改自文献[12]）

Fig. 1 The distribution map of authigenic minerals in the northern South China Sea

碳、氧同位素是判断碳酸盐矿物碳和氧元素来源最直接的方法，同时也是揭示碳酸盐形成过程中流体环境的重要手段^[8-9,21-22]。海底沉积物孔隙流体的碳元素主要有以下几种来源：（1）生物成因甲烷（ $\delta^{13}\text{C} < -65\text{‰ V-PDB}$ ）或热解成因甲烷（ $\delta^{13}\text{C} = -30\text{‰} \sim -50\text{‰ V-PDB}$ ）；（2）沉积有机碳（ $\delta^{13}\text{C} = -25\text{‰ V-PDB}$ ）；（3）海底生物成因碳酸盐或海水（ $\delta^{13}\text{C} = 0\text{‰ V-PDB}$ ）。这些组分之间的混合程度最终决定自生碳酸盐矿物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值^[23-24]。

在冷泉区，由于水合物分解释放的甲烷具有较轻的碳同位素，孔隙水中富集重氧同位素，因此，这种环境中形成的碳酸盐岩具有较轻碳同位素和较

重氧同位素值的特征。如南海北部西沙海槽海域、神狐海域、东沙西南海域、东沙东北海域碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 分别为 $-29.6\text{‰} \sim -13.3\text{‰}$ V-PDB、 $-49.8\text{‰} \sim -26.8\text{‰}$ V-PDB、 $-36.1\text{‰} \sim -18.2\text{‰}$ V-PDB、 $-61.4\text{‰} \sim -32.8\text{‰}$ V-PDB (表 1), 显示较负碳同位素值, 反映其碳源以生物成因甲烷为主。冷泉碳酸盐岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 介于 $0.4\text{‰} \sim 7.5\text{‰}$ V-PDB 之间 (表 1), 显示较大的变化范围, 反映其较大值可能与天然气水合物分解水有关。近期, 利用微量元素和稀土元素的特征元素指标判断氧化还原环境的研究报道也较多, 如 δCe 、 δEu 以及 V、Mo、U、Gd 等氧化还原敏感的元素^[28-33]。如神狐海域的冷泉碳酸盐岩中既存在明显 Ce 正异常, 也存在明显 Ce 负异常的样品, GE 等^[20]认为 Ce 负异常可能是碳酸盐岩沉淀的环境由

还原环境变成局部弱氧或氧化环境。而且这种 Ce 负异常在很多其他的冷泉碳酸盐岩中都有报道, 表明碳酸盐岩沉淀过程中曾发育氧化环境^[29-33], 另外, TONG 等^[33]对南海北部冷泉碳酸盐岩的 U-Th 定年结果显示, 神狐海域的碳酸盐岩烟囱形成于一个相当大的时间范围内 (330 ka ~ 152 kaBP), 东沙东北部碳酸盐岩形成于 77 ka ~ 63 ka 年前, 而且他们的形成与海平面的升降具有相关性, 低海平面时期导致压力降低, 水合物容易分解释放甲烷, 最终形成碳酸盐岩保存。

因此, 南海北部冷泉碳酸盐岩以其独特烟囱状、丘状等形态和矿物组成 (高镁方解石或白云石等), 较轻碳同位素值, 较重的氧同位素值特征成为甲烷渗漏环境一种指示矿物标志^[34-35]。

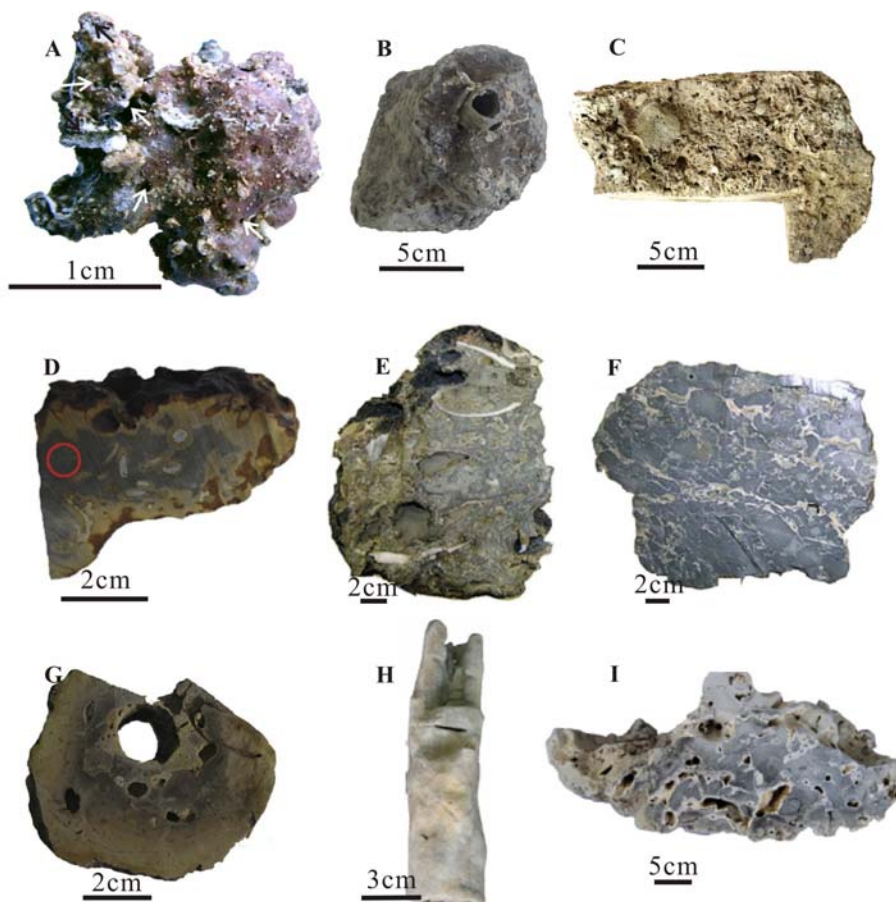


图 2 各种形态的冷泉碳酸盐岩

Fig. 2 The different morphology of seep carbonates in the northern South China Sea

A 不规则状冷泉碳酸盐岩, 菱角突出, 表面可见大小不等孔洞 (箭头所指)^[6]; B 具有内外层状结构的烟囱状碳酸盐岩; C 富含生物屑的块状碳酸盐岩^[25], B-C 样品来自神狐海域; D-E 不规则块状, 含有生物壳碎片和文石孔洞, 孔洞内填充松散沉积物; F 角砾状碳酸盐岩, 裂隙中填充文石矿物, D-F 样品来自九龙甲烷礁海域^[14]; G 碳酸盐岩烟囱, 后期有沉积物填充; H 冷泉碳酸盐岩烟囱; I 块状碳酸盐岩, H-I 样品采自南海北部的 F 站位^[9]。

表 1 南海北部冷泉碳酸盐岩 C、O 同位素和沉积物自生黄铁矿或石膏 S 同位素汇总表

Table 1 The C, O isotopes of carbonate and S isotope of pyrite or gypsum in the northern South China Sea

所属海域	$\delta^{13}\text{C}_{\text{carb.}}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{carb.}}$ (‰)	$\delta^{34}\text{S}_{\text{py or gy}}$ (‰)	资料来源
西沙海槽	-29.6 ~ -13.3	2.3 ~ 3.7	28.6 ~ 32.5 (gy)	[6,58]
神狐海域	-49.8 ~ -26.8	1.4 ~ 4.3	-51.0 ~ 37.7 (py)	[7,13,35,39,49]
东沙西南	-36.1 ~ -18.2	0.4 ~ 3.0		[11,26]
东沙东北	-61.4 ~ -32.8	2.2 ~ 7.5	-39.2 ~ 17.9 (py)	[8,10,27,48,51,65]

备注：carb.为碳酸盐岩；py 为黄铁矿；gy 为石膏，所有同位素都为 V-PDB 标准。

2 自生黄铁矿

自生黄铁矿是海洋沉积环境中常见的矿物，其成因通常被认为与有机质或甲烷参与的硫酸盐细菌还原过程（BSR）有关。因此，沉积物中自生黄铁矿及其分布特征是指示海底油气和天然气水合物成藏演化的重要标志之一^[35-40]，该过程伴随着有机质或甲烷的厌氧氧化作用和重碳酸氢根离子及硫氢根离子的产生，同时伴随有硫稳定同位素的分馏，产生 ^{34}S 亏损的硫化物，并使残留在海水中的硫酸盐相对富集 ^{34}S 。HS⁻ 与孔隙水中的铁离子或沉积物中的碎屑铁矿物反应，生成亚稳定的过渡产物铁硫化物，并最终转化为 ^{34}S 亏损的黄铁矿。因为细菌硫酸盐还原是一种同位素动力学分馏过程，产生的 HS⁻ 亏损 ^{34}S ，孔隙水中剩余硫酸盐富集 ^{34}S 。现代海水中溶解硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$ 为 +19‰^[41]。相对这个数值，所有自生黄铁矿的硫同位素值理论应亏损 ^{34}S 。由于 H₂S 形成金属硫化物时硫同位素产生的分馏很小^[42]，因此，黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值可以反映整个硫酸盐还原过

程（包括微生物过程和化学过程）中所产生的 H₂S 的 $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ ^[43]。高度富集 $\delta^{34}\text{S}$ 的黄铁矿只能是由具有重硫同位素特征的溶解硫化物形成^[42,44]，而较重的硫化物也只能由较重的硫酸盐还原形成，也说明该系统是一种封闭的体系。

前人对南海北部天然气水合物赋存区自生黄铁矿异常研究的报道较多，如台西南盆地^[40,45-48]、东沙海域^[36-37]、神狐海域^[38-39,49-50]等都存在黄铁矿异常富集层位（图 1），而且这个层位基本都位于硫酸盐-甲烷转换带（SMI）附近。另外，产出的自生矿物形状通常为长条状、短柱状、管状、哑铃状、不规则状，填充有孔虫状等，主要为草莓状黄铁矿、球状（草莓状黄铁矿核加外壳构成）及自形晶等组成，草莓状黄铁矿的微晶形态各异，大部分是八面体，也存在小部分的不规则 and 次生晶体组成^[38,40,50]（图 3）。黄铁矿的 S 同位素值受硫酸盐细菌还原速率及硫酸盐 S 同位素值影响。已有的研究结果表明南海北部陆坡沉积物中黄铁矿的 S 同位素值变化范围较大：如南海北部 NH-1 站位的硫同位素值为

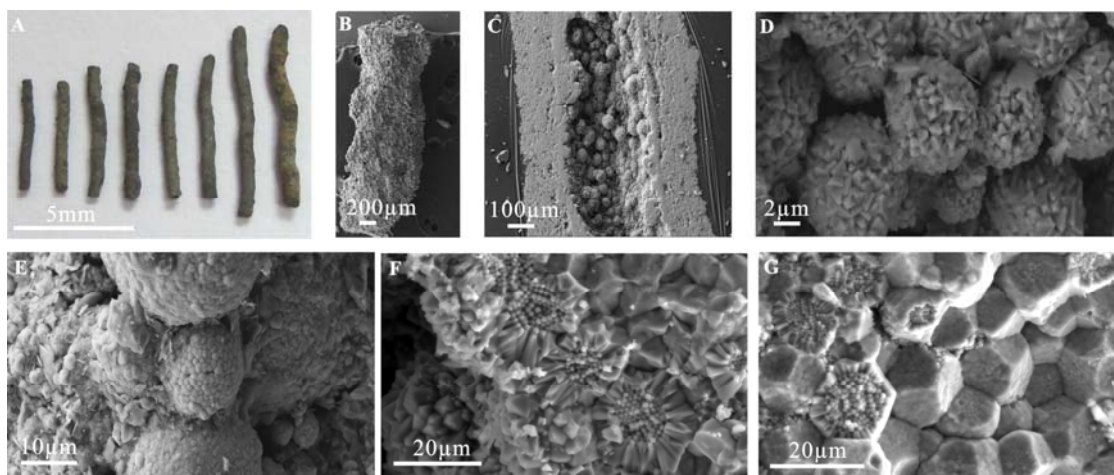
图 3 自生黄铁矿的各种形貌^[40,46]

Fig. 3 The micrographs of the morphology of pyrites

A 长条状的自生黄铁矿；B-C 黄铁矿的扫描电镜全貌图以及内部结构图；D-E 草莓状黄铁矿的形貌图，D 由八面体黄铁矿组成，E 为球体；F-G 为草莓状黄铁矿内部球体微晶成五边形排列，G 草莓球状和外部的加大边组成五角十二面体形态；A、F-G 引自[40]，B-E 引自[46]。

-20.39‰~15.1‰,且正异常的自生黄铁矿层位为黄铁矿富集区,说明甲烷的输入加大了硫酸盐的还原速率^[49]。南海神狐海域 Site 4b 和 Site 5b 站位的黄铁矿硫同位素值为-51.0‰~-40.6‰^[39],神狐钻探区 SH5C 站位黄铁矿的硫同位素值为-38.9‰~37.7‰^[49],东沙海域 973-4 黄铁矿的 S 同位素值为-44.4‰~17.9‰^[51],所有 S 同位素结果都说明在水合物层的黄铁矿硫同位素组成偏重,这是水合物盖层形成的封闭体系和 AOM 持续发生共同作用的结果,可能是水合物层中独特的黄铁矿硫同位素特征。

因此,南海北部天然气水合物区产出的自生黄

铁矿具有以下特点:异常富集在 SMI 附近,且形貌以草莓状集合体为主,具有较大的 S 同位素值等。

3 自生石膏

自生石膏常产出在陆地和湖泊干旱的蒸发环境、土壤、洞穴沉积以及海洋沉积物中。海洋沉积石膏通常形成于潮坪或相对滞水的过饱和咸水或泻湖中,但在深海沉积环境中也可形成和保存,其成岩环境与强烈的底流活动^[52]、寒冷干燥的极地环境^[53]有关,此外石膏也可产出在天然气渗漏环境^[54]、天然气水合物的伴生沉积物^[55-56]或冷泉碳酸盐沉积中^[57]。

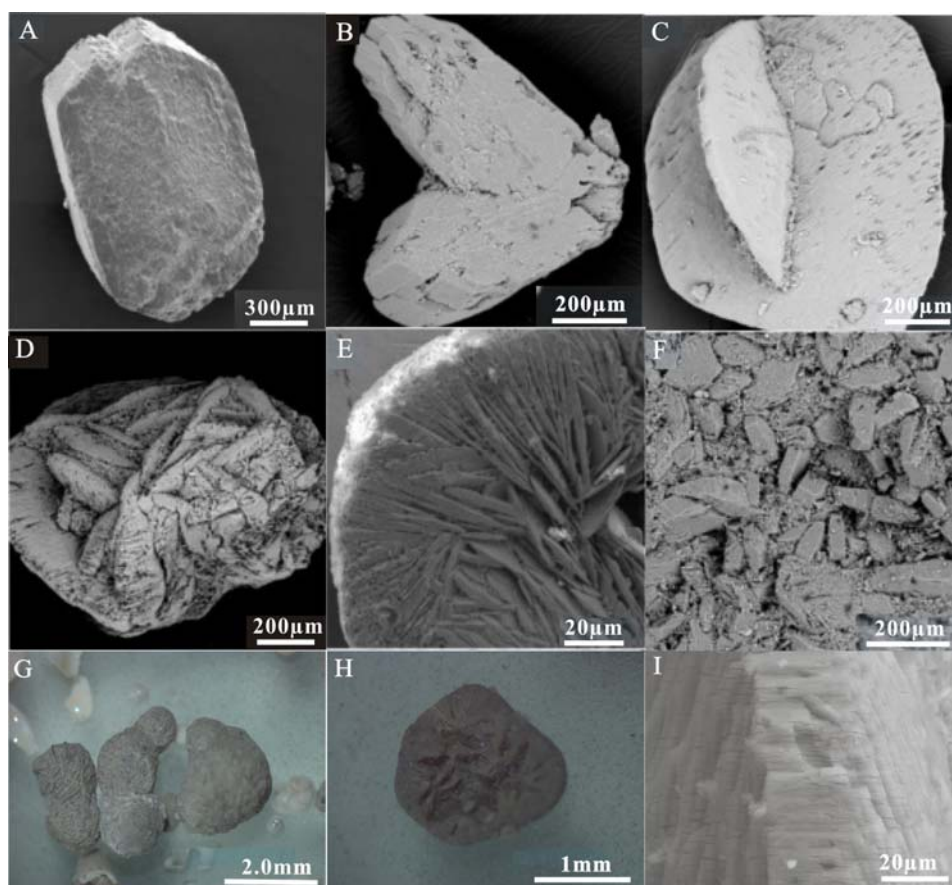


图 4 自生石膏形态

Fig. 4 The morphology of the gypsum in the core sediment from the northern South China Sea

A 自形石膏单晶; B 石膏双晶; C 两个石膏透视镜交叉生长; D 多个石膏透视镜相互生长的花状石膏; E 球状石膏; F 颗粒状石膏集合体, A-F 引自^[59]; G 球状或椭球状石膏; H 菜花状石膏; I 石膏的微晶结构由片状叠加而成, G-I 本文。

自生石膏是水合物环境又一指相矿物,在世界各地的水合物环境中都有发现,如东北太平洋水合物脊的颗粒状和微球粒自生石膏^[56]; SASSEN 等^[57]在天然气水合物渗漏区发现相关的自生石膏;陈忠等^[58]在南海海槽沉积物中发现黄铁矿和石膏共存的现象;林志勇等^[59]在南海北部台西南和神狐海域柱

状沉积物中都有发现自生石膏。其外形多为微球粒状,颗粒状或板状,但其内部晶体多为自形,透明状或略带浅黄色(图4)。石膏的硫同位素可以用来追溯硫来源和揭示石膏的成因。正常海水 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 19‰^[41],从现代海水沉积环境中直接形成的石膏,其硫同位素值应与海水的硫同位素值相似。但南沙

海槽的石膏 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 28.6‰~32.5‰^[58] (表 1), 高于海水硫同位素值, 可能是硫酸盐与水合物分解释放的甲烷发生甲烷厌氧氧化和硫酸盐细菌还原后剩余的硫酸根离子形成的。当然, 也存在部分石膏样品的硫同位素值偏负的, 这种情况可能说明石膏中的硫酸根来源于硫化物原位氧化^[61]。因此, 研究过程中要特别注意辨别石膏的成因, 是直接沉淀的还是硫化物氧化形成的。此外, 国内外对冷泉环境石膏成因研究表明, 当富含甲烷的流体由于压力差导致其向浅部渗透或扩散时, 其与下渗海水中的硫酸盐发生甲烷厌氧氧化反应, 该过程导致黄铁矿的形成, 并释放出伴生产物 H^+ ^[62], 从而降低微环境的 pH 值。当甲烷持续喷溢时会在黄铁矿周围不断富集 H^+ , 导致碳酸盐或者生物壳体发生溶解从而使 Ca^{2+} 富集^[58]。当孔隙水中 SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 离子积超过石膏的溶度积时, 便可沉淀出自生石^[56]。

4 结论和展望

南海北部陆坡是天然气水合物的潜力区域, 向上的甲烷流体与海水中的硫酸盐发生甲烷厌氧氧化和硫酸盐还原反应, 最终以自生矿物形式保存, 如碳酸盐、黄铁矿、石膏等。这些矿物富集程度、矿物学和地球化学及同位素特征可以很好地反映甲烷渗漏的流体环境及强度, 也是天然气水合物环境有效的指示矿物。但由于地质条件不同, 水合物的稳定状态、流体的渗漏期次和强度以及周围化能自养生物种属的差异, 在这种复杂的地球化学环境中形成的自生矿物特征各不相同, 因此, 很难从单一的特征来判断水合物存在与否, 我们必须根据特定的地质条件和地震数据等, 采用自生矿物的组合特征以及地球化学同位素特征共同鉴别, 为我国水合物勘探提供更精准的指导。

参考文献

- [1] KVENVOLDEN K A. Potential effects of gas hydrate on human welfare[J]. Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America, 1999, 96(7): 3420-3426. DOI: 10.1073/pnas.96.7.3420.
- [2] MASLIN M, OWEN M, DAY S, et al. Linking continental-slope failures and climate change: testing the clathrate gun hypothesis[J]. Geology, 2004, 32(1): 53-56. DOI: 10.1130/G20114.1.
- [3] MASLIN M A, THOMAS E. Balancing the deglacial global carbon budget: the hydrate factor[J]. Quaternary science reviews, 2003, 22(15/17): 1729-1736. DOI: 10.1016/S0277-3791(03)00135-5.
- [4] KENNETT J P, CANNARIATO K G, HENDY I L, et al. Methane hydrates in quaternary climate change: the clathrate gun hypothesis[M]. Washington D. C.: American Geophysical Union, 2003: 216.
- [5] WELLSBURY P, GOODMAN K, CRAGG B A, et al. The geomicrobiology of deep marine sediments from Blake Ridge containing methane hydrate (Sites 994, 995 and 997)[M]//PAULL C K, MATSUMOTO R, WALLACE P J, DILLON W P, eds. Proceedings of the ocean drilling program, 2000, 164: 379-391.
- [6] 陈忠, 黄奇瑜, 颜文, 等. 南海西沙海槽的碳酸盐结壳及其对甲烷冷泉活动的指示意义[J]. 热带海洋学报, 2007, 26(2): 26-33. DOI: 10.3969/j.issn.1009-5470.2007.02.005.
- [7] 陆红锋, 陈芳, 刘坚, 等. 南海北部神狐海区的自生碳酸盐岩烟囱——海底富烃流体活动的记录[J]. 地质论评, 2006, 52(3): 352-357.
- [8] 韩喜球, 杨克红, 黄永祥. 南海东沙东北冷泉流体的来源和性质: 来自烟囱状冷泉碳酸盐岩的证据[J]. 科学通报, 2013, 58(19): 1865-1873.
- [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. DOI:10.1016/j.dsr2.2015.02.003.
- [10] LU H F, CHEN F, LIU J, et al. Mineralogies and stable isotopic compositions of methane-derived carbonates from the Northeastern South China Sea[J]. Marine geology & quaternary geology, 2010, 30(2): 51-59. DOI: 10.3724/SP.J.1140.2010.02051.
- [11] 陈忠, 杨华平, 黄奇瑜, 等. 南海东沙西南海域冷泉碳酸盐岩特征及其意义[J]. 现代地质, 2008, 22(3): 382-389. DOI: 10.3969/j.issn.1000-8527.2008.03.006.
- [12] WU S, ZHANG G, HUANG Y, et al. Gas hydrate occurrence on the continental slope of the northern South China Sea[J]. Marine and petroleum geology, 2005, 22(3): 403-412. DOI: 10.1016/j.marpetgeo.2004.11.006.
- [13] LU Y, SUN X M, LIN Z Y, et al. Cold seep status archived in authigenic carbonates: Mineralogical and isotopic evidence from Northern South China Sea[J]. Deep sea research part II: topical studies in oceanography, 2015, 122: 95-105. DOI:10.1016/j.dsr2.2015.06.014.
- [14] HAN X Q, SUESS E, HUANG Y Y, et al. Jiulong methane reef: Microbial mediation of seep carbonates in the South China Sea[J]. Marine geology, 2008, 249(3/4): 243-256. DOI: 10.1016/j.margeo.2007.11.012.
- [15] HAN X Q, SUESS E, SAHLING H, et al. Fluid venting activity on the Costa Rica margin: New results from authigenic carbonates[J]. International journal of earth sciences, 2004, 93(4): 596-611. DOI: 10.1007/s00531-004-0402-y.
- [16] DIAZ-DEL-RIO V, SOMOZA L, MARTÍNEZ-FRIAS J, et al. Vast fields of hydrocarbon-derived carbonate chimneys related to the accretionary wedge/olistostrome of the Gulf of Cádiz[J]. Marine geology, 2003, 195(1/4): 177-200. DOI:10.1016/S0025-3227(02)00687-4.
- [17] MAGALHÃES V H, PINHEIRO L M, IVANOV M K, et al. Formation processes of methane-derived authigenic carbonates from the Gulf of Cadiz[J]. Sedimentary

- geology, 2011, 243-244: 255-268. DOI: doi:10.1016/j.sedgeo.2011.10.013.
- [18] SUESS E. Marine cold seeps[M] //TIMMIS K N, ed. Handbook of hydrocarbon and lipid microbiology. Heidelberg: Springer, 2010: 185-203.
- [19] LIN S, LIM Y, LIU C S, et al. Formosa ridge, a cold seep with densely populated chemosynthetic community in the passive margin, southwest of Taiwan[J]. *Geochimica et cosmochimica acta*, 2007, 71(15): A582.
- [20] 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.
- [21] FENG D, BIRGEL D, PECKMANN J, et al. Time integrated variation of sources of fluids and seepage dynamics archived in authigenic carbonates from Gulf of Mexico Gas Hydrate Seafloor Observatory[J]. *Chemical geology*, 2014, 385: 129-139. DOI:10.1016/j.chemgeo.2014.07.020.
- [22] GE L, JIANG S Y, SWENNEN R, et al. Chemical environment of cold seep carbonate formation on the northern continental slope of South China Sea: Evidence from trace and rare earth element geochemistry[J]. *Marine geology*, 2010, 277(1/4): 21-30. DOI:10.1016/j.margeo.2010.08.008.
- [23] JØRGENSEN N O. Methane-derived carbonate cementation of marine sediments from the Kattegat, Denmark: Geochemical and geological evidence[J]. *Marine geology*, 1992, 103(1/3): 1-13. DOI: 10.1016/0025-3227(92)90006-4.
- [24] PAULL C K, CHANTON J P, NEUMANN A C, et al. Indicators of methane-derived carbonates and chemosynthetic organic carbon deposits: examples from the Florida Escarpment[J]. *PALAIOS*, 1992, 7(4): 361-375. DOI: 10.2307/3514822.
- [25] 葛璐, 蒋少涌, 杨涛, 等. 南海北部神狐海区冷泉碳酸盐岩的地球化学特征[J]. *矿物学报*, 2009, 29(S1): 370.
- [26] 杨克红, 初凤友, 赵建如, 等. 南海北部冷泉碳酸盐岩层状结构及其地质意义[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2008, 28(5): 11-16.
- [27] 苏新, 陈芳, 陆红锋, 等. 南海北部深海甲烷冷泉自生碳酸盐岩显微结构特征与流体活动关系初探[J]. *现代地质*, 2008, 22(3): 376-381. DOI: 10.3969/j.issn.1000-8527.2008.03.005.
- [28] 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. DOI: 10.3969/j.issn.1009-5470.2012.05.006.
- [29] FENG D, CHEN D F, PECKMANN J. Rare earth elements in seep carbonates as tracers of variable redox conditions at ancient hydrocarbon seeps[J]. *Terra nova*, 2009, 21(1): 49-56. DOI: 10.1111/j.1365-3121.2008.00855.x.
- [30] BIRGEL D, FENG D, ROBERTS H H, et al. Changing redox conditions at cold seeps as revealed by authigenic carbonates from Alaminos Canyon, northern Gulf of Mexico[J]. *Chemical geology*, 2011, 285(1/4): 82-96. DOI:10.1016/j.chemgeo.2011.03.004.
- [31] 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. DOI:10.1016/j.chemgeo.2014.05.014.
- [32] 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. DOI: doi:10.1016/j.marpetgeo.2014.06.017.
- [33] TONG H P, FENG D, CHENG H, et al. Authigenic carbonates from seeps on the northern continental slope of the South China Sea: New insights into fluid sources and geochronology[J]. *Marine and petroleum geology*, 2013, 43: 260-271. DOI:10.1016/j.marpetgeo.2013.01.011.
- [34] 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. DOI: 10.3969/j.issn.1000-0550.2002.01.007.
- [35] 佟宏鹏, 冯东, 陈多福. 南海北部冷泉碳酸盐岩的矿物、岩石及地球化学研究进展[J]. *热带海洋学报*, 2012, 31(5): 45-56. DOI: 10.3969/j.issn.1009-5470.2012.05.007.
- [36] 刘坚, 陆红锋, 廖志良, 等. 东沙海域浅层沉积物硫化物分布特征及其与天然气水合物的关系[J]. *地学前缘*, 2005, 12(3): 258-262. DOI: 10.3321/j.issn:1005-2321.2005.03.028.
- [37] 陆红锋, 陈芳, 廖志良, 等. 南海东北部 HD196A 岩心的自生条状黄铁矿[J]. *地质学报*, 2007, 81(4): 519-525. DOI: 10.3321/j.issn:0001-5717.2007.04.010.
- [38] 谢蕾, 王家生, 吴能友, 等. 南海北部神狐海域浅表层沉积物中自生黄铁矿及其泥火山指示意义[J]. *中国科学: 地球科学*, 2013, 43(3): 351-359.
- [39] 谢蕾, 王家生, 林杞. 南海北部神狐水合物赋存区浅表层沉积物自生矿物特征及其成因探讨[J]. *岩石矿物学杂志*, 2012, 31(3): 382-392. DOI: 10.3969/j.issn.1000-6524.2012.03.008.
- [40] 张美, 孙晓明, 芦阳, 等. 南海台西南盆地自生管状黄铁矿矿物学特征及其对天然气水合物的示踪意义[J]. *矿床地质*, 2011, 30(4): 725-734. DOI: 10.3969/j.issn.0258-7106.2011.04.011.
- [41] FAURE G. Principles of isotope geology[M]. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1986: 531.
- [42] BÖTTCHER M E, SMOCK A M, CYPIONKA H. Sulfur isotope fractionation during experimental precipitation of iron(II) and manganese(II) sulfide at room temperature[J]. *Chemical geology*, 1998, 146(3/4): 127-134. DOI:10.1016/S0009-2541(98)00004-7.
- [43] BÖNING P, BRUMSACK H J, BÖTTCHER M E, et al. Geochemistry of Peruvian near-surface sediments[J]. *Geochimica et cosmochimica acta*, 2004, 68(21): 4429-4451. DOI: 10.1016/j.gca.2004.04.027.
- [44] WILKIN R T, BARNES H L. Pyrite formation by reactions of iron monosulfides with dissolved inorganic and organic sulfur species[J]. *Geochimica et cosmochimica acta*, 1996, 60(21): 4167-4179. DOI: 10.1016/S0016-7037(97)81466-4.
- [45] 张美, 孙晓明, 徐莉, 等. 南海台西南盆地自生管状黄铁矿中纳米级石墨碳的发现及其对天然气水合物的示踪意义[J]. *科学通报*, 2011, 56(21): 1756-1762.
- [46] ZHANG M, KONISHI H, XU H F, et al. Morphology and formation mechanism of pyrite induced by the anaerobic oxidation of methane from the continental

- slope of the NE South China Sea[J]. *Journal of Asian earth sciences*, 2014, 92: 293-301. DOI: 10.1016/j.jseaes.2014.05.004.
- [47] ZHANG M, KONISHI H, SUN X M, et al. Marcasite lamellae defects in pyrite framboids[J]. *Acta mineralogica-petrographica*, 2010, 6: 746.
- [48] 蒲晓强, 钟少军, 于雯泉, 等. 南海北部陆坡 NH-1 孔沉积物中自生硫化物及其硫同位素对深部甲烷和水合物存在的指示[J]. *科学通报*, 2006, 51(24): 2874-2880.
- [49] 陆红锋, 刘坚, 吴庐山, 等. 南海天然气水合物钻孔自生黄铁矿硫同位素特征[J]. *地学前缘*, 2015, 22(2): 200-206. DOI: 10.13745/j.esf.2015.02.017.
- [50] 陆红锋, 廖志良, 陈芳, 等. 南海神狐海域天然气水合物钻孔自生黄铁矿特征[J]. *南海地质研究*, 2010: 1-6.
- [51] 张劫, 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.
- [52] BRISKIN M, SCHREIBER B C. Authigenic gypsum in marine sediments[J]. *Marine geology*, 1978, 28(1/2): 37-49. DOI: 10.1016/0025-3227(78)90095-6.
- [53] 黄惠玉, 王慧中. 南极 Bransfield 海峡海冰沉积物中的自生石膏[J]. *同济大学学报*, 1994, 22(1): 121-125.
- [54] JØRGENSEN N O. Gypsum formation in recent submarine sediments from Kattegat, Denmark[J]. *Chemical geology*, 1980, 28: 349-353. DOI: 10.1016/0009-2541(80)90055-8.
- [55] BÖTTCHER M E, BRUMSACK H J, DE LANGE G J. Sulfate reduction and related stable isotope (^{34}S , ^{18}O) variations in interstitial waters from the eastern Mediterranean[C]//ROBERTSON A H F, EMEIS K C, RICHTER C, CAMERLENGHI A, eds. *Proceedings of the ODP, Scientific results*. College Station, TX, 1998: 365-373.
- [56] 王家生, SUESS E, RICKERT D. 东北太平洋天然气水合物伴生沉积物中自生石膏矿物[J]. *中国科学(D 辑)*, 2003, 33(5): 433-441. DOI: 10.3969/j.issn.1674-7240.2003.05.005.
- [57] SASSEN R, ROBERTS H H, CARNEY R, et al. Free hydrocarbon gas, gas hydrate, and authigenic minerals in chemosynthetic communities of the northern Gulf of Mexico continental slope: relation to microbial processes[J]. *Chemical geology*, 2004, 205(3/4): 195-217. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2003.12.032.
- [58] 陈忠, 颜文, 陈木宏, 等. 南沙海槽表层沉积自生石膏-黄铁矿组合的成因及其对天然气渗漏的指示意义[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2007, 27(2): 91-100.
- [59] 林志勇, 孙晓明, 芦阳. 南海北部沉积物中自生石膏矿物学特征[J]. *矿物学报*, 2013(S2): 658-659.
- [60] REES C E, JENKINS W J, MONSTER J. The sulphur isotopic composition of ocean water sulphate[J]. *Geochimica et cosmochimica acta*, 1978, 42(4): 377-381. DOI: 10.1016/0016-7037(78)90268-5.
- [61] 张美, 吴能友, 邬黛黛, 等. 南海神狐海域柱状沉积物中自生石膏特征[C]//2013 年度海洋地质环境与资源学术研讨会论文集. 广州: 中国地质学会海洋地质专业委员会, 2013: 88.
- [62] COLEMAN M L, RAISWELL R. Source of carbonate and origin of zonation in pyritiferous carbonate concretions: evaluation of a dynamic model[J]. *American journal of science*, 1995, 295(3): 282-308. DOI: 10.2475/ajs.295.3.282.

作者简介:

张美(1981-), 女, 博士, 副研究员, 主要从事天然气水合物成藏系统的地质地球化学等方面的科研工作。

吴能友(1965-), 男, 博士, 研究员, 主要从事海洋天然气水合物成藏机制和资源评价、海洋石油天然气资源评价等方面的科研工作。