

DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2017.06.019

南海神狐海域自生黄铁矿分布、形貌特征及其对甲烷渗漏的指示

张美¹, 陆红锋², 邬黛黛¹, 刘丽华¹, 吴能友³

(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. 中国地质调查局广州海洋地质调查局, 广州 510760;

3. 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:自生黄铁矿是渗漏甲烷发生甲烷厌氧氧化和硫酸盐还原作用的产物之一, 是海底甲烷渗漏活动的有效示踪剂。南海神狐海域是我国天然气水合物研究的重点区域, 对神狐海域柱状沉积物中自生黄铁矿含量、分布、形貌等特征进行研究, 结果发现自生黄铁矿的含量随深度增加而递增, 存在两个异常富集峰段: 在第一个黄铁矿富集峰段, 黄铁矿以长条状为主, 外形较粗, 微晶形态以草莓状黄铁矿为主, 且粒径均一; 在第二个峰段主要以细长的条状黄铁矿为主, 由带外壳结构的草莓球颗粒组成, 晶粒大小不一, 存在二次生长现象。另外还发现胶黄铁矿与自生黄铁矿共生。这些特征反映神狐海域沉积物中存在多期次的甲烷渗漏事件, 高通量的甲烷渗漏发生在较浅的层位, 可能发生甲烷的有氧化而变成缺氧环境, 有利于黄铁矿富集在第一个峰段; 较低的甲烷渗漏发生在较深的层位, 甲烷厌氧氧化和硫酸盐还原作用而形成大量的黄铁矿保存在第二个峰段。因此, 神狐海域沉积物中自生黄铁矿的异常富集可以作为地质历史时期甲烷渗漏通量和期次的指示矿物之一。

关键词:自生黄铁矿; 异常富集; 甲烷渗漏; 神狐海域

中图分类号: P736.3

文献标识码: A

文章编号: 0256-1492(2017)06-0178-11

海底甲烷渗漏是一个广泛的自然现象, 在世界各地的大陆架边缘都有分布^[1-5]。渗漏甲烷不仅影响海底沉积物和孔隙水中的化学成分和氧化还原环境, 进入大气还会引起全球的温室效应^[6,7]。事实上, 海底普遍存在的甲烷厌氧氧化作用和硫酸盐还原作用 (Anaerobic Oxidation of Methane and sulfate reduction, 简称 AOM-SR) 消耗大量甲烷气体, 有效阻止沉积物产生的甲烷进入大气圈^[8]。这个反应一般发生在硫酸盐-甲烷转换带 (sulfate-methane transition zone, 简称 SMTZ), 同时产生大量 H_2S ^[8-10], 最终以胶黄铁矿 (Fe_3S_4)、黄铁矿 (FeS_2) 等多种自生硫化物的形式保存^[10-14]。

因此, 海洋沉积物中自生硫化物的分布及其特征是海底甲烷渗漏的重要标志之一^[15-20]。自生黄铁矿是自生硫化物中最稳定、最易保存下来的矿物, 在海洋沉积物中普遍存在, 以自形晶和草莓状集合体

存在于现代缺氧沉积物和古代沉积岩中, 通常被认为与有机质参与的细菌硫酸盐还原过程密切相关。在甲烷渗漏环境中, 自生黄铁矿形成与甲烷参与的硫酸盐还原过程有关。在这两种不同的氧化还原环境中, 黄铁矿的生长机理不同, 从而形成不同大小的晶体形态和集合体。这些矿物的形态特征可以作为判断其生长环境的指标。

本文以南海北部神狐海域甲烷渗漏区柱状沉积物自生黄铁矿为研究对象, 通过柱状沉积物剖面地球化学特征、自生黄铁矿剖面分布特征、微晶形貌特征共同探讨自生黄铁矿的特征, 形成过程以及对甲烷渗漏环境的指示作用。

1 区域地质

南海位于欧亚板块、太平洋板块和印度洋板块交汇处, 三大板块的相互作用使该区地壳受到多方面的构造应力作用, 形成了独特的地球物理场和边界构造特征。南海北部陆坡水深为 200~3 400 m, 陆坡东窄西宽并以 1 100 m 水深为界上缓下陡^[21]。陆坡上发育有深海海槽、海底高原、陆坡台地、海底陡坡、海底谷、海底滑塌及海底扇等各种构造地貌或地质体, 存在有利于天然气水合物形成的地质构造

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41306061, 41376076); 中国石油天然气集团公司与中国科学院高端战略联盟计划“天然气水合物资源评价、开采方法及安全保障技术研究”(2015A-4813)

作者简介: 张美 (1981—), 女, 博士, 副研究员, 主要从事天然气水合物系统及海底矿产资源等研究, E-mail: zhangmei@ms.giec.ac.cn

收稿日期: 2017-09-28; 改回日期: 2017-11-10. 文凤英编辑

环境及构造部位^[22,23]。南海北部陆坡区地形复杂,许多大中型新生代沉积盆地(台西南盆地、珠江口盆地、琼东南盆地和莺歌海盆地等)跨越了陆坡区,最大沉积厚度超过 10 km,展示出了良好的天然气水合物勘探前景^[24]。

神狐海域位于南海北部陆坡中段神狐暗沙东南海域附近,即西沙海槽与东沙群岛之间(图 1)。区内水深 1 000~3 000 m,是南海北部陆坡和中央海盆的过渡带。该区域自中中新世以来处于构造沉降阶段,形成了良好的天然气水合物成藏地质条件。该区域流体相对活跃,断层发育,地温梯度较低(45~67.7 °C/km),有利于天然气水合物的发育^[25,26]。另外,在该海域还发现多处似海底反射面(BSR, Bottom simulating reflector)和异常的孔隙水地球化学特征^[27],并于 2007 年成功钻取天然气水合物实物样品^[28]。这些均证明神狐海域具有较好的水合物形成和赋存的地质条件。

2 样品和方法

2.1 样品来源

本文研究的样品来自南海神狐海域 HS328 和 HS148 站位(图 1),该岩心是 2006 年广州海洋地质调查局“海洋四号”调查船在南海北部进行科学调查时,用大型重力活塞取样器获得的。HS328 站位水深 1 378 m,柱长 850 cm;HS148 站位水深 822 m,柱长 715 cm。沉积物样品以黏土质粉砂和粉砂质黏土为主,均未固结成岩。

2.2 分析方法

钻取的岩心在现场按 1 m 间隔从顶部依次进行沉积物顶空气取样,每个样品取约 10 mL,装入 20 mL 顶空气瓶中,密封。现场顶空气态烃分析采用 Agilent 6890N 型气相色谱仪。色谱柱为 HP-PLOT 型毛细管柱,孔隙水[SO₄²⁻]离子测试在南京大学海洋地球化学研究中心完成,具体测试条件详见文献^[29]。剩余样品自航次调查结束后保存在 4 °C 以下的冷冻库里。本文的样品从岩心的顶部到底部按 20 cm 间隔依次取样,将沉积物岩心在烘箱里低温烘干,然后用蒸馏水浸泡 24 h,之后置于粒径 0.063 mm 的筛子中用蒸馏水进行清洗,剩下的碎屑部分在自然条件下风干,置于 LEICA MZ8 实体显微镜下观察挑选出里面的自生矿物,观察其集合体形貌、颜色、大小等,并称量。黄铁矿含量计算以占单个样全部沉积物干重质量百分比表示。有机碳分析采用重铬酸钾氧化-还原容量法。以上项目在广州海洋地质调查局实验测试所完成。另外,选取黄铁矿含量多的层位进行成分鉴定和形貌分析,该分析在中国科学院广州能源研究所完成,采用日立 S4800 场发射扫描电镜,配置 Horiba Ex-250 能谱仪。

3 结果

3.1 沉积物和孔隙水的剖面地球化学特征

研究区两站位沉积物顶空气甲烷含量及孔隙水中硫酸根离子浓度变化见表 1,图 2a 和图 3a。从表

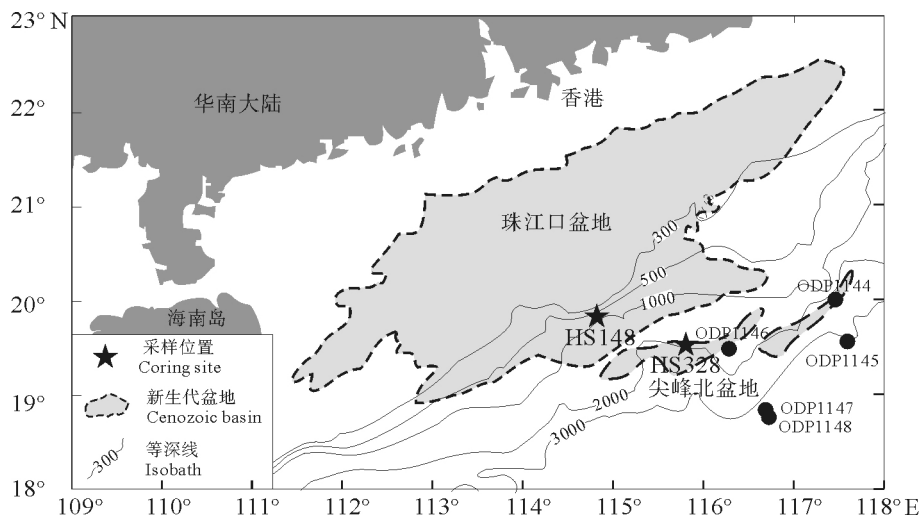


图 1 南海神狐海域采样位置(修改自文献^[29])

Fig. 1 Location of the two coring sites in the Shenhu area, South China Sea (modified after reference^[29])

表1 南海神狐海域两站位孔隙水及沉积物硫酸盐,甲烷,有机碳和自生黄铁矿的含量
Table 1 Concentrations of sulfate and methane in pore water, content of total organic carbon and authigenic pyrite in the two cores of sediment from Shenhu area

HS148 深度/cm	SO ₄ ²⁻ / mM	CH ₄ / (μ L/kg)	TOC/%	黄铁矿/%	HS328 深度/cm	SO ₄ ²⁻ / mM	CH ₄ / mM	TOC/%	黄铁矿/%
10	32.2	20.1	0.9		10	27.14	14.43	1.08	0.000
47.5			1.08		42.5			1.18	0.001
80			1.43	0.006	80	23.24	16.55	1.27	0.008
101.5			1.46	0.005	112.5			1.46	0.005
123	21.8	14.41	1.42		130			1.53	0.007
155.5			1.59	0.189	150	22.76	13.80	1.23	0.005
175.5			1.63		182.5			1.44	0.023
193	18.6	6.27	1.55		200			1.51	0.004
213			1.52	0.034	215			1.33	0.013
230.5			1.48	0.050	251			1.48	0.008
245.5			1.5	0.004	284.5	17.16	17.48	1.51	0.002
263	22.4	13.11	1.41		317			1.46	0.003
283			1.7	0.002	337	19.06	13.45	1.04	0.001
300.5			1.61	0.013	354.5			1.03	0.002
315.5			1.71	0.024	387			1.43	0.055
333	18.7	14.6	1.68		407	17.61	17.59	1.34	0.003
353			1.71		441			1.24	0.052
370.5			1.63	0.034	477	15.80	13.99	1.38	0.002
385.5			1.78	0.006	509.5			1.59	0.015
403	15.9	24.82	1.71		547	13.11	12.33	1.49	0.023
423			1.64	0.008	579.5			1.75	0.004
440.5			1.59	0.076	597			1.49	0.048
455.5			1.65		617	11.94	13.80	1.58	0.030
473	13.4	12.29	1.46		649.5			1.76	0.008
510.5			1.54	0.047	667			1.62	0.088
525.5			1.47		687	11.14	12.72	1.52	0.029
543	10.2	13.76	1.41	0.027	704.5			1.63	0.111
563			1.46	0.350	719.5			1.78	0.072
580.5			1.44		737			1.65	0.129
595.5			1.65	0.055	757	8.63	16.54	1.00	0.018
613	7.4	7.53	1.19		774.5			1.84	0.024
630.5			1.34	0.108	789.5			1.48	0.042
675.5			1.38	0.039	807			1.78	0.089
690			1.59	0.011	834.5			1.93	0.049
707	4.5	106.76	1.42		852	5.82	11.48	1.62	0.009

1 可知, HS148 站位甲烷浓度最高值为 106.76 μ L/kg (707 cmbsf), 最小值为 6.27 μ L/kg (193 cmbsf), 而且在 613 cmbsf 及以上层位, 甲烷浓度变

化不大, 在 6.27~24.82 μ g/L 之间变化。孔隙水中硫酸根离子浓度随深度的增加而降低, 从表层的 32.2 mmol/L (10 cmbsf) 到深部的 4.5 mmol/L

(707 cmbsf); HS328 站位甲烷浓度变化范围为 11.48~17.59 $\mu\text{L}/\text{kg}$, 没有明显随深度增加趋势。硫酸根离子浓度从表层的 27.14 mmol/L (10 cmbsf) 到深部的 5.82 mmol/L (852 cmbsf)。

3.2 自生黄铁矿的剖面分布

南海神狐海域两个柱状沉积物有机碳含量 (TOC) 和自生黄铁矿的分布情况如表 1, 图 2, 3。

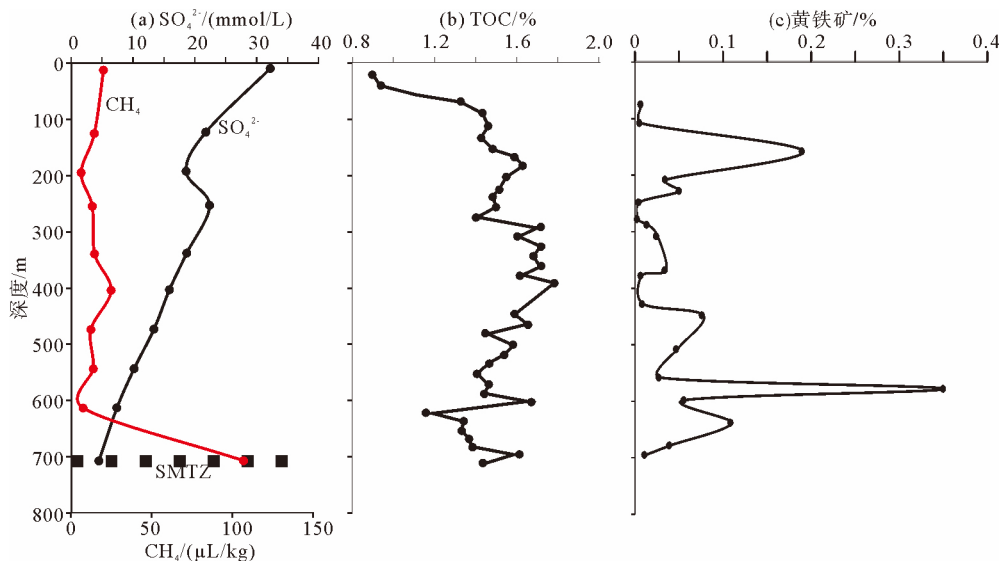


图 2 南海北部神狐柱状沉积物 HS148 站位硫酸盐和甲烷浓度(a)、有机碳(b)和黄铁矿含量(c)剖面变化 (硫酸盐-甲烷转换带以硫酸盐和甲烷浓度来确定,深度为 707cmbsf)

Fig. 2 Pore-water and sediment geochemistry of core sediment from site HS148. (a) Profiles of interstitial dissolved sulfate and methane. (b) Content of the total organic carbon. (c) Content of the hand-picked pyrite. The current sulfate-methane transition zone (SMTZ) is defined by sulfate and methane concentrations, the depth is 707cmbsf

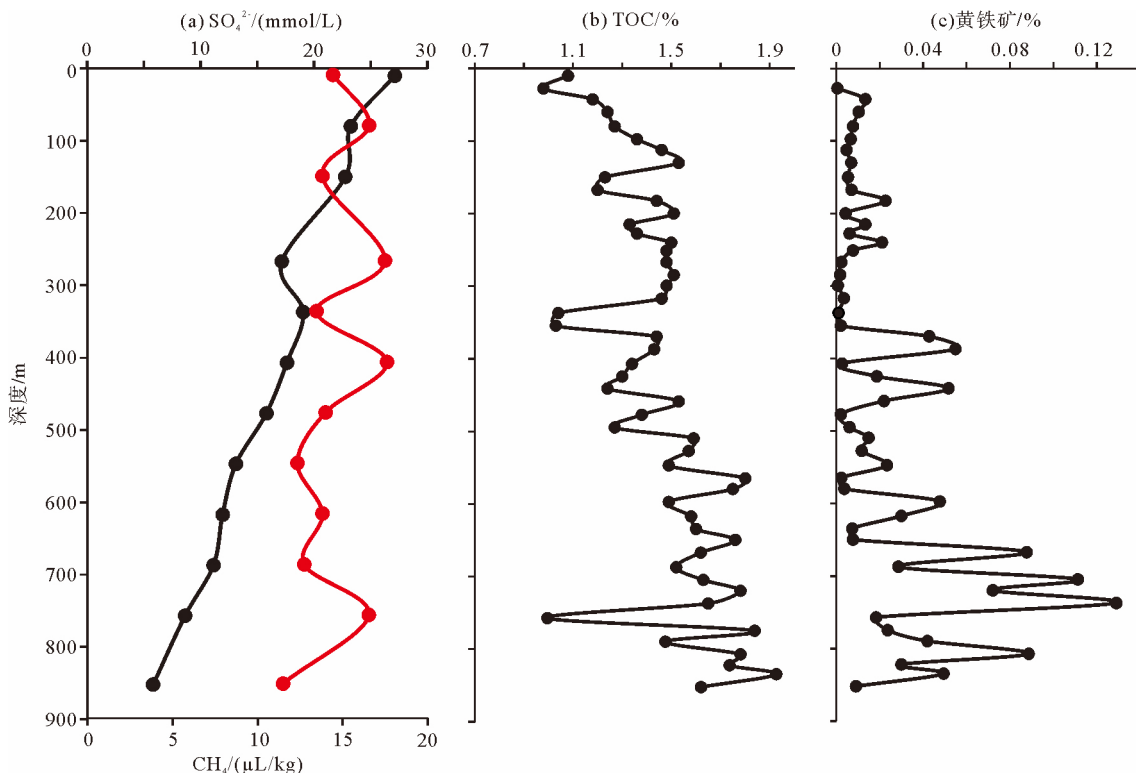


图 3 南海北部神狐柱状沉积物 HS328 站位硫酸盐和甲烷浓度(a)、有机碳(b)和黄铁矿含量(c)随剖面变化

Fig. 3 Pore-water and sediment geochemistry of core sediment from site HS328. (a) Profiles of interstitial dissolved sulfate and methane. (b) Content of the total organic carbon. (c) Content of the hand-picked pyrite

从图表中可知,HS148 站位有机碳含量相对比较高,大多数都在 1.4% 以上,而且随着深度的增加,有机碳的含量变化不大,维持在比较高的水平。该站位沉积物产出的自生矿物主要是黄铁矿,且黄铁矿的含量相对也比较高,尤其是在 153~163 cm 和 573~583 cm 的层位各有一个峰值,分别达到了 0.18%、0.35% (表 1, 图 2c)。HS328 站位有机碳含量也比较高,都维持在 1% 以上 (图 3b),且随着深度的增加有明显的增加趋势。另外,在该站位产出的自生矿物有黄铁矿和石膏两种 (石膏另文讨论)。自生黄铁矿的含量随深度的增加而增大,在 680~810 cm 之间含量较多,都在 710 cm 附近达到峰值 (表 1, 图 3c)。对两站位黄铁矿含量进行比较,发现 HS148 站位比 HS328 站位明显富集黄铁矿。

3.2 自生黄铁矿的形貌特征

体视镜下沉积物中自生黄铁矿的形貌特征如图 4,从沉积物的浅部到深部产出的自生矿物,除了量有不同外,产出的形貌特征也有不同,浅部产出黄铁矿以不规则的粗长条状为主,一般长 3~8 mm,宽 1~3 mm,随着深度的增加,产出的黄铁矿以较细长条状为主,一般长为 2~8 mm,宽约为 0.3~0.4 mm。另外,在黄铁矿的第一个富集峰段 (153~163 cmbsf),黄铁矿以填充流体通道的形状产出,个头较大 (图 4A-B),而且图 4A 黄铁矿的形状更像一个流体喷溢的喷口;随着深度的增加,黄铁矿的外形呈现细条状 (图 4D-F),可能与细小的渗漏流体通道或者交代微生物有关。

自生黄铁矿扫描电镜微观观察结果如图 5,从图中我们发现自生黄铁矿主要由草莓状黄铁矿 (图 5A) 和不规则的球粒状 (图 5B) 组成。草莓状黄铁矿又由八面体黄铁矿微晶有序构成 (图 5C,E),在草莓状黄铁矿或者粒状结构中都由内核和外壳结构组成 (图 5C,D)。另外,在深部还发现有开裂的四面体结构 (图 5F),能谱结果显示是硫化物,且 Fe/S 值约为 3/4,可能为 Fe_3S_4 (图 6)。

4 讨论

4.1 自生黄铁矿的分布与甲烷渗漏的关系

自生黄铁矿是铁硫化物最常见和最稳定的一类,是海洋沉积物中常见的还原性矿物,常与有机质或者甲烷参与的细菌硫酸盐还原作用密切相关。它的丰度主要受有机质含量、甲烷通量、硫酸盐供给和

活性铁含量等因素综合影响^[12,17,29,30]。在缺氧环境下,有机质参与的硫酸盐还原 (OSR) 过程占有机质消耗总量的一半以上^[31],产生的 H_2S 与沉积物中的碎屑铁质矿物作用,最终形成黄铁矿;甲烷参与的细菌硫酸盐还原作用 (AOM-SR) 主要发生在硫酸盐-甲烷转换界面 (SMTZ) 附近,该反应生成大量的 HCO_3^- 和 HS^- 离子,导致孔隙水的碱度增加,促使碳酸盐和硫化物等自生矿物在 SMTZ 界面沉淀^[19,32-36]。因此,黄铁矿在沉积物剖面的丰度分布情况不仅可以用来反演沉积有机质埋藏环境及其成岩作用,还可以反映地质历史时期甲烷渗漏的情况。

在南海北部神狐海域的两个柱状沉积物中,自生黄铁矿丰度剖面分布大致随沉积物深度的增加而增大,且存在两个峰段,如 HS148 站位存在 173~183 cm 和 560~700 cm 两个黄铁矿高丰度峰段;HS328 站位存在 360~480 cm 和 580~820 cm 两个高丰度峰段,而且第二个峰段的峰值比第一个要高 (图 2b, 3b)。另外,两站位的 TOC 含量相差不大,但黄铁矿的含量却相差较大,HS148 站位明显富集黄铁矿,说明黄铁矿的形成更多地与渗漏的甲烷有关。而且,沉积物顶空气中甲烷和硫酸根离子浓度剖面显示 HS148 站位的 SMTZ 位于 707 cm,HS328 站位的 SMTZ 可能位于比取样深度更深的层位,说明 HS148 站位甲烷渗漏通量比 HS328 站位大。渗漏的甲烷参与的硫酸盐还原同样有利于黄铁矿的富集。因此,HS148 站位沉积物中黄铁矿的总体含量较 HS328 高很多。

前人的研究显示黄铁矿的 S 同位素值随着沉积物深度的增加而增大^[37,38],尤其对于 HS148 站位,第二个峰段的黄铁矿 S 同位素值最高达到 +114.8‰^[37],这说明 AOM 作用消耗大量的硫酸根离子,而剩余硫酸根离子多次参与 AOM 作用或者先形成的黄铁矿被氧化为硫酸盐之后再参与 AOM 作用等。因此,黄铁矿在第二个峰段的富集是渗漏的甲烷发生 AOM 作用的结果。沉积物中有机质含量 (TOC) 是沉积物自生矿物和底部水合物形成的关键因素^[25,30,39],它在两个站位沉积物中含量都较高 (大于 1%),在黄铁矿的第一个富集峰段,TOC 含量变化不大,其黄铁矿的 S 同位素为负值 (-36.5‰~ -33.2‰^[37]),说明甲烷渗漏的通量非常大,达到了第一峰段或者海水-沉积物界面,发生甲烷的有氧氧化作用,消耗了大量的氧气而形成缺氧环境^[40],有利于黄铁矿的保存。其硫同位素低,可能与 AOM 作用发生在沉积物-海水界面附近的环境更为开放,上覆海水中的硫酸盐能更快地得

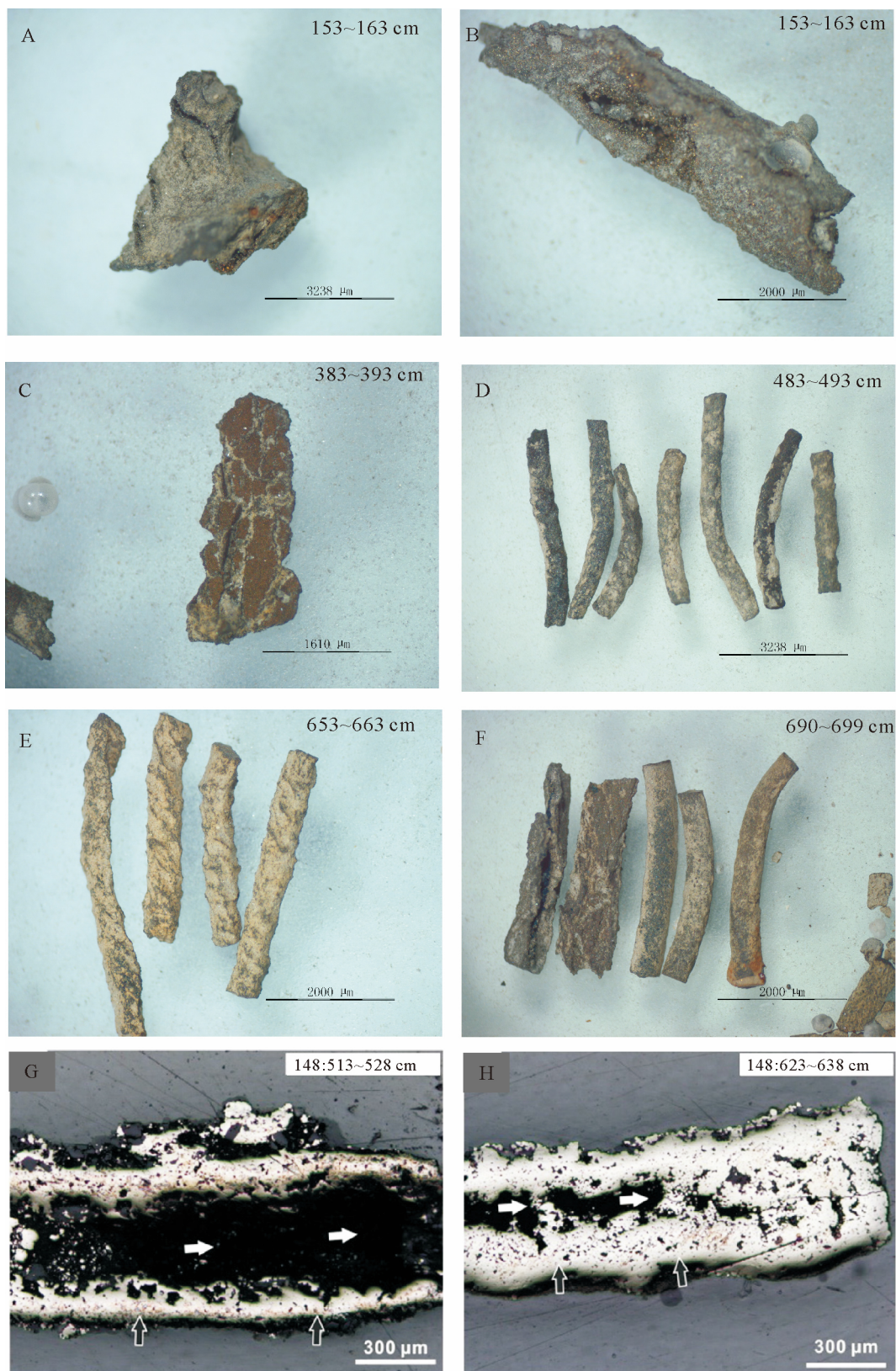


图 4 南海北部 HS148 站位沉积物自生黄铁矿形貌图(A-F 为本文样品,G-H 引自文献[37])
Fig. 4 Typical habits of pyrite aggregates from the core sediment of the northern South China Sea

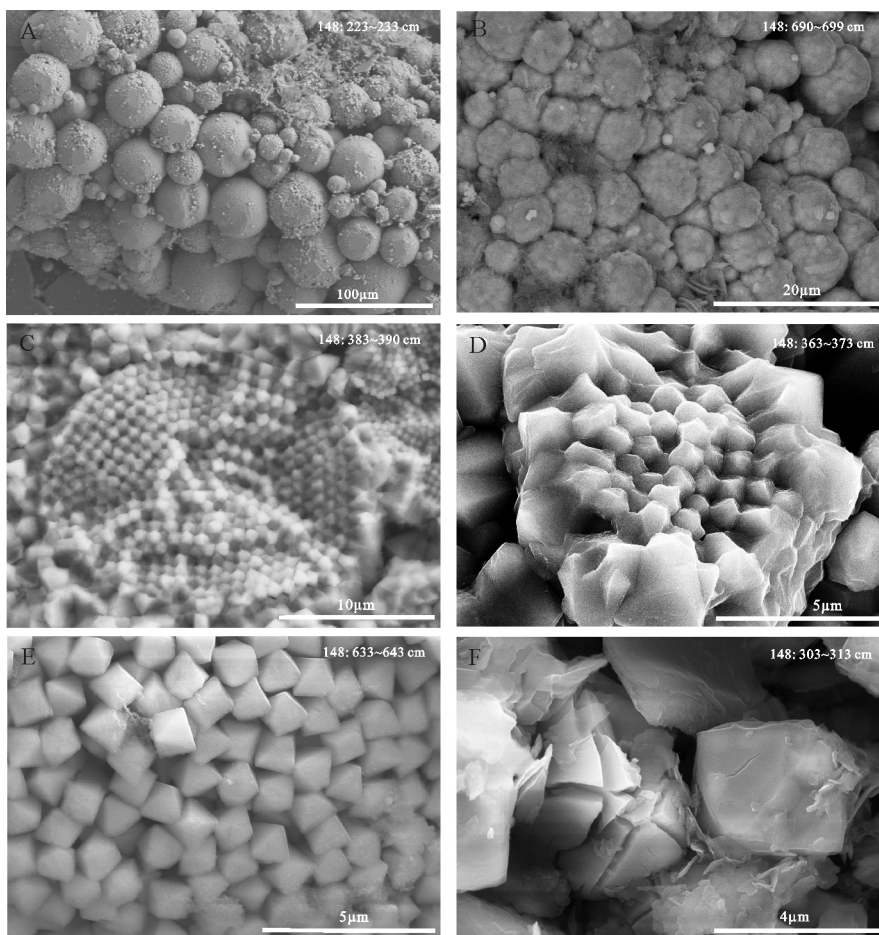
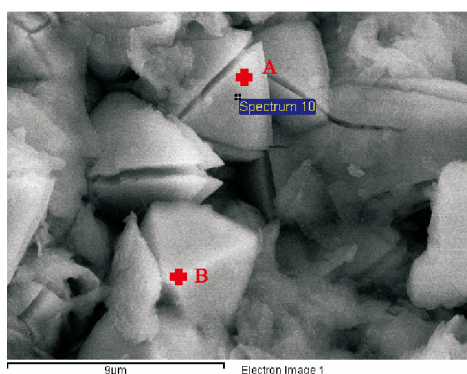


图 5 自生黄铁矿的微观结构图

Fig. 5 Scanning electron microscopic(SEM) images of authigenic pyrite



元素	质量/%	原子数/(%A)	质量/%	原子数/(%B)
C	10.47	9.13	7.54	15.47
O	32.19	53.30	28.90	44.53
Al	00.41	00.85	1.62	1.48
Si	00.51	2.03	2.03	1.78
S	24.96	20.05	31.46	24.18
Fe	30.65	14.64	28.46	12.56
总计	100.00		100.00	

图 6 自生黄铁矿扫描电镜图及其对应的能谱图(样品号及深度:HS148: 303~313cmbsf)

Fig. 6 SEM images and energy dispersive spectrometer (EDS) data of pyrite crystal

到补充,从而使得形成的 HS-硫同位素值偏轻。同样的情况在南海北部的 DH-5 站位以及美国墨西哥湾的冷泉环境都有报道^[40,41],因此,黄铁矿在沉积物剖面的异常富集峰段可以用来指示甲烷渗漏的期次和通量。

4.2 AOM 作用自生黄铁矿矿物学特征

黄铁矿是一种非常普遍的自生矿物,以自形晶和草莓状集合体存在于现代缺氧沉积物和古代沉积岩中^[42-48]。海洋沉积物中自生黄铁矿及其分布特征是甲烷渗漏环境重要的指示标志之一^[19,20,29,31,35-37,49]。

黄铁矿在沉积物剖面的异常富集及其形貌特征是 AOM-SR 参与贡献的重要标志,也是甲烷渗漏期次和古 SMT 界面的重要参考依据^[19,40]。

黄铁矿产出形貌以长条状(甚至管状)为主,与墨西哥湾和南海北部甲烷渗漏沉积物中黄铁矿集合体的形貌相似^[17,19-20,35,50]。研究认为这种管状可能是交代管状蠕虫壳体^[35,50]或者是生物扰动作用而形成硫化氢的扩散通道^[51]。本文研究的管状黄铁矿从沉积物表层到深部,其直径越来越小,也越来越规则(图 4A-F),而且内部的空腔随深度也越来越小(图 4G-H),可能说明产生这类黄铁矿的流体通量不一样:上部可能更多的是代表高通量流体的运移通道^[20,29],而下部可能与细小的流体渗漏或者交代其形态相似的微生物菌种有关^[35,50]。另外,扫描电镜的观察显示管状黄铁矿由草莓状黄铁矿(图 5A, B)、带外壳结构的草莓球(图 5C, D)及自形晶(图 5E)组成。前人的研究证实草莓状黄铁矿形成需要有充足的可供反应的 Fe^{2+} 、细菌硫酸盐还原作用产生的 H_2S 以及硫化物氧化菌作用形成的部分氧化态硫组分(如单质硫、四方硫铁矿(FeS)和/或胶黄铁矿(Fe_3S_4)的存在^[42,52],而且一旦流体环境发生变化,直接影响其形貌和大小。本文样品中草莓状黄铁矿粒径大小不一(图 5A, B),微晶形态有大小均一的,也存在次生生长的,说明草莓状黄铁矿形成于较复杂的流体环境中,可能与渗漏甲烷流体的期次有关,如在黄铁矿第一富集峰段,甲烷通量大,形成的黄铁矿具有一致的微晶形貌和典型的草莓状结构;而在黄铁矿的第二个富集峰段,可能多期次渗漏甲烷的影响以及较低的甲烷通量,导致形成带外壳结构的草莓状黄铁矿,而且在其核心部分微晶形态也存在多样性和次生生长的,说明多期次的甲烷渗漏为黄铁矿的形成提供充足的物质保证,同时也使黄铁矿的成核和生长具有多期次性。

4.3 自生黄铁矿的形成过程

海洋沉积物中关于自生黄铁矿的成因最常见的不外乎两种:有机质驱动的硫酸盐还原(OSR)和甲烷驱动的硫酸盐还原(AOM)。对于这两种成因黄铁矿的区别目前还没有非常有效的方法。因为黄铁矿的形成都是由 HS^- 与还原铁反应,最终形成黄铁矿。因此,黄铁矿的形成和富集与有机质/甲烷的含量、硫酸盐浓度、还原铁供给以及环境的氧化还原条件等有关。硫酸盐的还原速率和歧化作用影响黄铁矿 S 同位素数值;黄铁矿的微晶结构和形貌可以反映 HS^- 和 Fe^{2+} 的供应情况以及黄铁矿的形成过

程;而黄铁矿中保留的铁硫化物等中间态物质是黄铁矿形成过程的最直接的证据。

目前对于自生黄铁矿形貌特征以及中间产物的研究较少,如 Lin 等^[18]在南海北部的沉积物中发现单质硫颗粒,Zhang 等^[53]在南海北部台西南盆地的沉积物中发现纳米级的石墨碳和白铁矿薄层与其共生等。这些中间态的矿物的存在是黄铁矿形成演化过程的重要证据。本文样品中也存在一种中间态物质,即胶黄铁矿,它与黄铁矿共生,主要分布在带外壳结构的草莓状黄铁矿样品中,与八面体黄铁矿共生。实验证实 FeS 最终形成八面体黄铁矿^[54]主要通过“多硫化物途径”实践^[55-56],而通过“ H_2S 途径”主要形成立方体和草莓状黄铁矿^[54]。本研究扫描电镜观察结果显示,自生黄铁矿的形貌是以草莓状黄铁矿为主,但也存在八面体黄铁矿与胶黄铁矿共存(图 6),说明该站位的自生黄铁矿主要通过 H_2S 途径形成,但也存在多硫化物途径^[54]。即甲烷厌氧氧化作用耦合硫酸盐细菌还原作用,产生大量的碳酸氢根离子和硫氢根离子(式 1)。其中硫氢根与活性铁反应,最先形成无定形的 FeS (式 2),这时环境中可能还存在过量的 H_2S ,参与草莓状黄铁矿的形成(式 3)。另外,本文报道了胶黄铁矿与八面体黄铁矿共存,前人也报道了南海北部水合物区沉积物自生黄铁矿的微晶以八面体黄铁矿为主^[49],而且还发现单质硫颗粒也与八面体黄铁矿共存^[18]。因此,本研究认为 FeS 可能也与单质硫反应形成多硫化物,如 Fe_3S_4 (式 4),最终通过多硫化物途径形成八面体黄铁矿(式 5)。



5 结论

(1) 南海神狐海域柱状沉积物地球化学和自生黄铁矿的分布及其形貌特征研究表明:神狐海域 HS148 站位在自生黄铁矿含量方面远高于 HS328, TOC 含量相似, SMTZ 也显示 HS148 更浅,说明 HS148 站位甲烷渗漏通量比 HS328 大。

(2) 两站位自生黄铁矿在沉积物剖面的分布存在两个丰度异常峰值,说明甲烷渗漏的期次和通量变化。而第一个峰值比第二个要低,可能与浅部沉积物的氧化还原条件以及还原铁的供给有关。自生

黄铁矿在两个异常峰段产出的形貌特征也不同:在浅部,黄铁矿以填充状流体通道为主,外形较粗,微晶形态以草莓状黄铁矿为主,且粒径均一;在深部主要以细长的条状黄铁矿为主,由带外壳结构的草莓球颗粒组成,晶粒大小不一,存在二次生长现象。说明浅部以较大通量的甲烷渗漏为主,而深部甲烷渗漏的通量较小,且可能存在间断期。因此,神狐海域沉积物中自生黄铁矿的异常富集可以作为地质历史时期甲烷渗漏通量和期次的指示矿物之一。

参考文献 (References)

- [1] Johnson J E, Goldfinger C, Suess E. Geophysical constraints on the surface distribution of authigenic carbonates across the Hydrate Ridge Region, Cascadia Margin[J]. *Marine Geology*, 2003, 202(1-2): 79-120.
- [2] Judd A G. The global importance and context of methane escape from the seabed[J]. *Geo-Marine Letters*, 2003, 23(3-4): 147-154.
- [3] Suess E. Marine cold seeps and their manifestations: geological control, biogeochemical criteria and environmental conditions[J]. *International Journal of Earth Sciences*, 2014, 103(7): 1889-1916.
- [4] 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.
- [5] 杨克红, 于晓果, 初凤友, 等. 南海北部甲烷渗漏系统环境变化的碳、氧同位素记录[J]. *地球科学*, 2016, 41(7): 1206-1215. [YANG Kehong, YU Xiaoguo, CHU Fengyou, et al. Environmental changes in methane seeps recorded by carbon and oxygen isotopes in the northern South China Sea [J]. *Earth Science*, 2016, 41(9): 1206-1215.]
- [6] Hovland M, Judd A G. *Seabed Pockmarks and Seepages: Impact on Geology, Biology and the Marine Environment*[M]. London: Graham & Trotman, 1988: 293.
- [7] Hinrichs K U, Boetius A. The anaerobic oxidation of methane: new insights in microbial ecology and biogeochemistry [C]//Wefer G, Billett D, Hebbeln D, et al. *Ocean Margin Systems*. Heidelberg: Springer, 2002: 457-477.
- [8] Reeburgh W S. Oceanic methane biogeochemistry[J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107(2): 486-513.
- [9] Boetius A, Ravensschlag K, Schubert C J, et al. A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane[J]. *Nature*, 2000, 407(6804): 623-626.
- [10] Jørgensen B B, Böttcher M E, Lüschen H, et al. Anaerobic methane oxidation and a deep H₂S sink generate isotopically heavy sulfides in Black Sea Sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(9): 2095-2118.
- [11] Neretin L V, Böttcher M E, Jørgensen B B. Pyritization processes and greigite formation in the advancing sulfidization front in the Upper Pleistocene sediments of the Black Sea[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(9): 2081-2093.
- [12] 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.
- [13] Peketi A, Mazumdar A, Joshi R K, et al. Tracing the paleo sulfate-methane transition zones and H₂S seepage events in marine sediments: an application of CS-Mo systematics[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2012, 13(10): Q10007.
- [14] Borowski W S, Rodriguez N M, Paull C K, et al. Are ³⁴S-enriched authigenic sulfide minerals a proxy for elevated methane flux and gas hydrates in the geologic record? [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2013, 43: 381-395.
- [15] 刘坚, 陆红峰, 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]. *地质前缘*, 2005, 12(3): 258-262. [LIU Jian, LU Hongfeng, LIAO Zhiliang, et al. Distribution of sulfides in shallow sediments in Dongsha area, South China Sea, and its relationship to gas hydrates [J]. *Earth Science Frontiers*, 2005, 12(3): 258-262.]
- [16] Pu X Q, Zhong S J, Yu W Q, et al. Authigenic sulfide minerals and their sulfur isotopes in sediments of the northern continental slope of the South China Sea and their implications for methane flux and gas hydrate formation[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2007, 52(3): 401-407.
- [17] Xie L, Wang J S, Wu N Y, et al. Characteristics of authigenic pyrites in shallow core sediments in the Shenhu Area of the northern South China Sea: implications for a possible mud volcano environment [J]. *Science China: Earth Sciences*, 2013, 56(4): 541-548.
- [18] Lin Q, Wang J S, Fu S Y, et al. Elemental sulfur in northern South China Sea sediments and its significance[J]. *Science China: Earth Sciences*, 2015, 58(12): 2271-2278.
- [19] Lin Q, Wang J S, Taladay K, et al. Coupled pyrite concentration and sulfur isotopic insight into the paleo Sulfate-Methane Transition Zone (SMTZ) in the northern South China Sea [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2016, 115: 547-556.
- [20] Lin Z Y, Sun X M, Lu Y, et al. Stable isotope patterns of coexisting pyrite and gypsum indicating variable methane flow at a seep site of the Shenhu area, South China Sea[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2016, 123: 213-223.
- [21] 姚伯初. 南海的天然气水合物矿藏[J]. *热带海洋学报*, 2001, 20(2): 20-28. [YAO Bochu. The gas hydrate in the South China Sea [J]. *Journal of Tropical Oceanography*, 2001, 20(2): 20-28.]
- [22] 吴时国, 张光学, 郭常升, 等. 东沙海区天然气水合物形成及分布的地质因素[J]. *石油学报*, 2004, 25(4): 7-12. [WU Shiguo, ZHANG Guangxue, GUO Changsheng, et al. Geological constraint on the distribution of gas hydrate in the dongsha continental slope of South China Sea[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2004, 25(4): 7-12.]
- [23] Lüdmann T, Wong H K, Wang P X. Plio-Quaternary sedi-

- mentation processes and neotectonics of the northern continental margin of the South China Sea[J]. *Marine Geology*, 2001, 172(3-4): 331-358.
- [24] 王宏斌, 张光学, 杨木壮, 等. 南海陆坡天然气水合物成藏的构造环境[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2003, 23(1): 81-86. [WANG Hongbin, ZHANG Guangxue, YANG Muzhuang, et al. Structural circumstance of gas hydrate deposition in the continent margin, the South China Sea[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2003, 23(1): 81-86.]
- [25] 蒋少涌, 杨竞红, 凌洪飞, 等. 用地球化学方法勘查中国南海的天然气水合物[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2004, 24(3): 103-109. [JIANG Shaoyong, YANG Jinghong, LING Hongfei, et al. Search for gas hydrates in the South China Sea: a geochemical approach[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2004, 24(3): 103-109.]
- [26] 吴能友, 张海敏, 杨胜雄, 等. 南海神狐海域天然气水合物成藏系统初探[J]. *天然气工业*, 2007, 27(9): 1-6. [WU Nengyou, ZHANG Haiqi, YANG Shengxiong, et al. 2007. Preliminary discussion on natural gas hydrate (NGH) reservoir system of Shenhu area, North Slope of South China Sea [J]. *Natural Gas Industry*, 2007, 27(9): 1-6.]
- [27] Yang T, Jiang S Y, Ge L, et al. Geochemical characteristics of pore water in shallow sediments from Shenhu area of South China Sea and their significance for gas hydrate occurrence [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2010, 55(8): 752-760.
- [28] Zhang H Q, Yang S X, Wu N Y, et al. Successful and surprising results for China's first gas hydrate drilling expedition [J]. *Fire in the Ice; Methane Hydrate Newsletter*, 2007, 7(3): 6-9.
- [29] 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. [LU Hongfeng, CHEN Fang, LIAO Zhiliang, et al. Authigenic pyrite rods from the core hd196a in the northeastern South China Sea[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2007, 81(4): 519-525.]
- [30] Berner R A. Sulphate reduction, organic matter decomposition and pyrite formation[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society A; Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1985, 315(1531): 25-38.
- [31] Jørgensen B B. Mineralization of organic matter in the sea bed—the role of sulphate reduction[J]. *Nature*, 1982, 296(5858): 643-645.
- [32] 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.]
- [33] 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. [CHEN Zhong, YAN Wen, CHEN Muhong, et al. Formation of authigenic gypsum and pyrite assemblage and its significance to gas ventings in Nansha trough, South China Sea[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2007, 27(2): 91-100.]
- [34] 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.
- [35] 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.
- [36] Lin Z Y, Sun X M, Strauss H, et al. Multiple sulfur isotope constraints on sulfate-driven anaerobic oxidation of methane: evidence from authigenic pyrite in seepage areas of the South China Sea [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 211: 153-173.
- [37] Lin Z Y, Sun X M, Peckmann J, et al. How sulfate-driven anaerobic oxidation of methane affects the sulfur isotopic composition of pyrite: a SIMS study from the South China Sea[J]. *Chemical Geology*, 2016, 440: 26-41.
- [38] Wang J S, Chen Q, Wei Q et al. Authigenic pyrites and their stable sulfur isotopes in sediments from iodp 311 on cascadia margin, northeastern pacific[C]//Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates. Vancouver, British Columbia, Canada, 2008.
- [39] Schenau S J, Passier H F, Reichart G J, et al. Sedimentary pyrite formation in the Arabian Sea [J]. *Marine Geology*, 2002, 185(3-4): 393-402.
- [40] 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.
- [41] Formolo M J, Lyons T W. Sulfur biogeochemistry of cold seeps in the Green Canyon region of the Gulf of Mexico[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 119: 264-285.
- [42] Wilkin R T, Barnes H L, Brantley S L. The size distribution of framboidal pyrite in modern sediments: an indicator of redox conditions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(20): 3897-3912.
- [43] Wignall P B, Newton R, Brookfield M E. Pyrite framboid evidence for oxygen-poor deposition during the permian-triassic crisis in Kashmir[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2005, 216(3-4): 183-188.
- [44] Wignall P B, Bond D P G, Kuwahara K, et al. An 80 million year oceanic redox history from Permian to Jurassic pelagic sediments of the Mino-Tamba Terrane, SW Japan, and the origin of four mass extinctions [J]. *Global and Planetary Change*, 2010, 71(1-2): 109-123.
- [46] Shen W J, Lin Y T, Xu L, et al. Pyrite framboids in the Permian-Triassic boundary section at Meishan, China: evidence for dysoxic deposition[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2007, 253(3-4): 323-331.
- [46] Shen J, Feng Q L, Algeo T J, et al. Two pulses of oceanic environmental disturbance during the Permian-Triassic Boundary crisis[J]. *Earth Planetary Science Letters*, 2016,

- 443; 139-152.
- [47] Zhou C M, Jiang S Y. Palaeoceanographic redox environments for the lower cambrian hetang formation in south china: evidence from pyrite framboids, redox sensitive trace elements, and sponge biota occurrence[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2009, 271 (3-4): 279-286.
- [48] Guan C G, Zhou C M, Wang W, et al. Fluctuation of shelf basin redox conditions in the early ediacaran: evidence from Lantian formation black shales in South China[J]. *Precambrian Research*, 2014, 245: 1-12.
- [49] 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. [XIE Lei, WANG Jiasheng, LIN Qi. The characteristics and formation mechanism of authigenic minerals in shallow sediments of shenhu area, northern South China Sea[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2012, 31 (3): 382-392.]
- [50] Sassen R, Roberts H H, Carney R, 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.
- [51] Rao V P, Kessarkar P M, Patil S K, et al. Rock magnetic and geochemical record in a sediment core from the eastern arabian sea: diagenetic and environmental implications during the late quaternary[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2008, 270(1-2): 46-52.
- [52] Canfield D E, Thamdrup B. 1994. The Production of ^{34}S -depleted sulfide during bacterial disproportionation of elemental sulfur[J]. *Science*, 1994, 266(5193): 1973-1975.
- [53] Zhang M, Sun X M, Xu L, et al. Nano-sized graphitic carbon in authigenic tube pyrite from offshore southwest Taiwan, South China Sea, and its implication for tracing gas hydrate[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2011, 56 (19): 2037-2043.
- [54] Gartman A, Luther G W. Comparison of pyrite (FeS_2) synthesis mechanisms to reproduce natural FeS_2 nanoparticles found at hydrothermal vents[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 120: 447-458.
- [55] Rickard D. Kinetics and mechanism of pyrite formation at low temperatures[J]. *American Journal of Science*, 1975, 275 (6): 636-652.
- [56] Butler I B, Böttcher M E, Rickard D, et al. Sulfur isotope partitioning during experiment

CROSS-SECTION DISTRIBUTION AND MORPHOLOGY OF AUTHIGENIC PYRITE AND THEIR INDICATION TO METHANE SEEPS IN SHENHU AREAS, SOUTH CHINA SEA

ZHANG Mei¹, LU Hongfeng², WU Daidai¹, LIU Lihua¹, WU Nengyou³

(1. Key Laboratory of Gas Hydrate, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. Guangzhou Marine Geological Survey, Guangzhou 510760, China;

3. The Key Laboratory of Gas Hydrate, Ministry of Land and Resources, Qingdao Institute of Marine Geology, Qingdao 266071, China)

Abstract: Sulfate reduction associated to anaerobic oxidation of methane (AOM-SR) is considered an important process of methane consumption in anoxic marine environments. This process results in the enrichment of authigenic pyrite, which may provide important information to active methane seepages. The Shenhu is one of the favorable areas for gas hydrate accumulation. We studied the content, distribution and morphology of the authigenic pyrite from two cores of sediments collected from the Shenhu area. Results show that the content of pyrite increases with depth and has two peaks. The pyrite in the shallow sediment is irregular tubelike and consists of pyrite framboids in similar size. In deep sediments, however, the pyrite occurs as straight tubes and consisting of framboidal cores and outer crusts. Microcrystals vary in different size. In addition, it is found that greigite always coexists with pyrite. Our results indicate a kind of temporal variation of methane flux occurs in the Shenhu sediment: relatively high methane flux occurs at the depth of shallow pyrite-rich peak, and the aerobic oxidation of methane influences bottom water redox conditions in the sea and promotes the precipitation of pyrite. Lower methane flux occurs in the deeper layers of sediments, AOM-SR is the main process to the precipitation of pyrite in the deep sediment. Overall, our results suggest that the anomalous enrichment of pyrite in sediment may be used as an indicator to methane seepage events in marine sediments.

Key words: authigenic pyrite; anomalous enrichment; methane seepage; Shenhu