

# 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

谢 蕾<sup>1,2</sup>, 王家生<sup>1,2</sup>, 林 杞<sup>1,2</sup>

(1. 中国地质大学 生物地质与环境地质国家重点实验室, 湖北 武汉 430074; 2. 中国地质大学 地球科学学院, 湖北 武汉 430074)

**摘 要:**通过对南海北部神狐海域 Site5B 和 Site4B 站位岩心柱沉积物中自生矿物的类型、形貌特点、丰度和稳定同位素特征的研究,探讨了自生矿物的成因机制。研究表明,沉积物中主要发育黄铁矿和碳酸盐类自生矿物。两个站位中发育的自生矿物的丰度、分布位置、晶体形貌和个体大小等存在明显差异,可能与不同站位中甲烷通量和深部构造有关。自生黄铁矿可能是硫酸盐与甲烷等烃类气体或有机质的厌氧氧化作用的产物,极低负值的硫同位素值可能与硫酸盐还原菌和单质硫歧化菌共同参与有关。自生碳酸盐矿物的成因则相对复杂,其形成过程受多种因素的综合影响。碳同位素值未表现出极低负值,可能是甲烷、有机质和正常海水等碳源混合的结果。

**关键词:**沉积物;神狐海域;自生黄铁矿;自生碳酸盐类矿物;成因

中图分类号: P578.2<sup>+</sup>92; P578.6

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2012)03-0382-11

## The characteristics and formation mechanism of authigenic minerals in shallow sediments of Shenhu area, northern South China Sea

XIE Lei<sup>1,2</sup>, WANG Jia-sheng<sup>1,2</sup> and LIN Qi<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China;  
2. Faculty of Earth Science, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** Based on detailed researches on the species, abundances, crystal morphological features and stable C, O, S isotopes of the authigenic minerals in shallow core sediments of Site 5B and Site 4B within Shenhu area gas-hydrate potential deposits of northern South China Sea, the authors found that authigenic pyrites and carbonates are the dominating species in shallow sediments, and that great differences exist between Site 5B and Site 4B in abundance, distribution, morphology and grain size of pyrites and carbonates. Taking into account the same geological background of both sites in Shenhu area, the authors have inferred that the great differences might be related to the local methane flux and deep structures in different sites. Authigenic pyrites might have been formed by the anaerobic oxidation of methane or organic matter with sulfate reduction. Extremely negative sulfur isotope of pyrites might be related to the co-action of sulfate reduction bacteria and sulfur disproportionate bacteria. Authigenic carbonate was probably formed in a relatively complicated process, and carbon isotopic records might reflect mixed carbon sources of methane, organic matter and sea water.

**Key words:** sediments; Shenhu area; authigenic pyrite; authigenic carbonate; formation

收稿日期: 2012-01-08; 修订日期: 2012-03-05

基金项目: 国家 973 计划课题(2009CB219506, 2011CB808805); 国家自然科学基金(41172102); 127 资助项目(GZ2011003-05-06-03)

作者简介: 谢 蕾(1987-), 女, 汉, 硕士研究生, 海洋地质学专业, E-mail: xieleimar@gmail.com; 通讯作者: 王家生(1963-), 男, 教授, 博士生导师, 从事海洋地质和地质学的教学和科研, E-mail: js-wang@cug.edu.cn

海洋沉积物中发育的自生矿物与有机质或甲烷的厌氧氧化作用和硫酸盐的还原作用密切相关。在已确定的全球天然气水合物赋存区沉积物中,均发现碳酸盐岩(Buffett, 2000; Derkachev *et al.*, 2000; Han *et al.*, 2004; Gieskes *et al.*, 2005; 陈忠等, 2006; Chen *et al.*, 2007; Feng *et al.*, 2010)、黄铁矿(Chen *et al.*, 2006)、重晶石(Torres *et al.*, 1996; Greinert *et al.*, 2002; Riedinger *et al.*, 2006)、石膏(Wang *et al.*, 2003; 陈忠等, 2007b)等自生矿物的普遍赋存。这些矿物通常具有特殊的矿物学(Greinert *et al.*, 2001; 张美等, 2011)和地球化学(Wang and Suess, 2002; Canet *et al.*, 2006; 蒲晓强等, 2006, 2009; 陈祈等, 2007, 2008; Feng *et al.*, 2009; Feng and Roberts, 2011)特征,是反映天然气水合物藏演化的重要识别标志之一。

天然气水合物背景下,甲烷厌氧氧化(AOM, anaerobic oxidation of methane)和硫酸盐还原(BSR, bacterial sulfate reduction)作用所产生的重碳酸根和硫化氢等产物,可形成多种自生矿物。其中,自生碳酸盐类矿物是最常见的矿物种类,因继承了甲烷的碳同位素特征,一般具有极负的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值(平均值约为 $-60\%$ );同时,受矿物形成时的温度、源区孔隙水组成和沉积环境的pH值等多种因素的综合影响(陈忠等, 2007a),具有相对较正的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 值,是识别天然气水合物存在的标志之一。此外,微生物参与的AOM和BSR作用产生的 $\text{H}_2\text{S}$ 气体(同有机质厌氧氧化作用产生的 $\text{H}_2\text{S}$ 气体一起),与孔隙水中的活性铁结合,在硫酸盐还原-甲烷厌氧氧化界面(SMI, sulfate-methane interface)附近形成大量的自生黄铁矿。因此,SMI界面附近的黄铁矿含量异常是下覆甲烷通量振荡的标志,可以指示深部可能的甲烷流体和水合物藏的存在(Lim *et al.*, 2011)。

南海北部是我国天然气水合物调查与研究的重点海域,前人在南海北部已圈定的天然气水合物赋存区,如台西南盆地(陆红锋等, 2005; Chen *et al.*, 2010; Zhang *et al.*, 2011; 张美等, 2011)、琼东南盆地(鄂黛黛等, 2009)、东沙海域(陆红锋等, 2007; 陈忠等, 2008)、西沙海槽(陈忠等, 2007a)等均发现与天然气水合物相关的自生矿物。神狐海域在2007年成功钻探取得了水合物样品,但关于该海域沉积物中自生矿物的种类、形貌和稳定同位素特征却鲜有报道(陆红锋等, 2006; Ge *et al.*, 2010)。本文结合研究区的地质特征,系统研究了神狐海域天然气

水合物背景下浅表层沉积物中自生矿物的类型、丰度、形貌特点和稳定同位素特征,并对自生矿物的成因机制进行了探讨。

## 1 地质背景

神狐海域地理位置上位于南海北部陆坡、台湾岛的西南部,构造上位于珠江口盆地的珠二凹陷。前人研究表明,神狐海区具有良好的水合物成藏条件(图1):该海域沉积速率大,广泛发育断裂-褶皱体系、泥火山、泥底辟等构造(王家豪等, 2006),有利于深部烃类流体的向上迁移和捕获形成水合物。另外,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(杨涛等, 2009)特征,并于2007年成功钻取天然气水合物实物样品(Zhang *et al.*, 2007)。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 样品来源与处理方法

### 2.1 样品来源

样品来自2009年5~6月广州海洋地质调查局“海洋四号”采集的浅表层柱状样,本研究主要针对其中的Site5B和Site4B两个站位岩心柱,均位于南海北部陆坡神狐海域水合物赋存区(图1)。

### 2.2 处理方法

沉积物样品经前处理后,对自生矿物进行镜下挑样、实验室拍照和同位素测试等研究。首先以3~5 cm间距对岩心沉积物连续分取,并用取样器固定体积获取约15 mL的沉积物。沉积物在烘干箱中60℃恒温烘干后,用蒸馏水浸泡24 h,再用铜筛进行筛洗得到粒径 $>65\ \mu\text{m}$ 的组分。然后,在体视镜下挑选其中所含的自生矿物,观察矿物集合体形貌、颜色、大小并称量,上述工作均在中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质国家重点实验室完成。

代表性的自生矿物颗粒在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室进行显微电子扫描照相(SEM)和能谱分析(EPA),确定矿物种类。然后,取适量自生矿物颗粒进行稳定同位素测试。其中,自生黄铁矿的硫稳定同位素是在东华理工学院核资源与环境教育部重点实验室,利用FLASH EA和MAT253联机测试获得;自生碳酸盐的碳、氧稳定同位素值是在南京大学内生金属矿床成矿机制

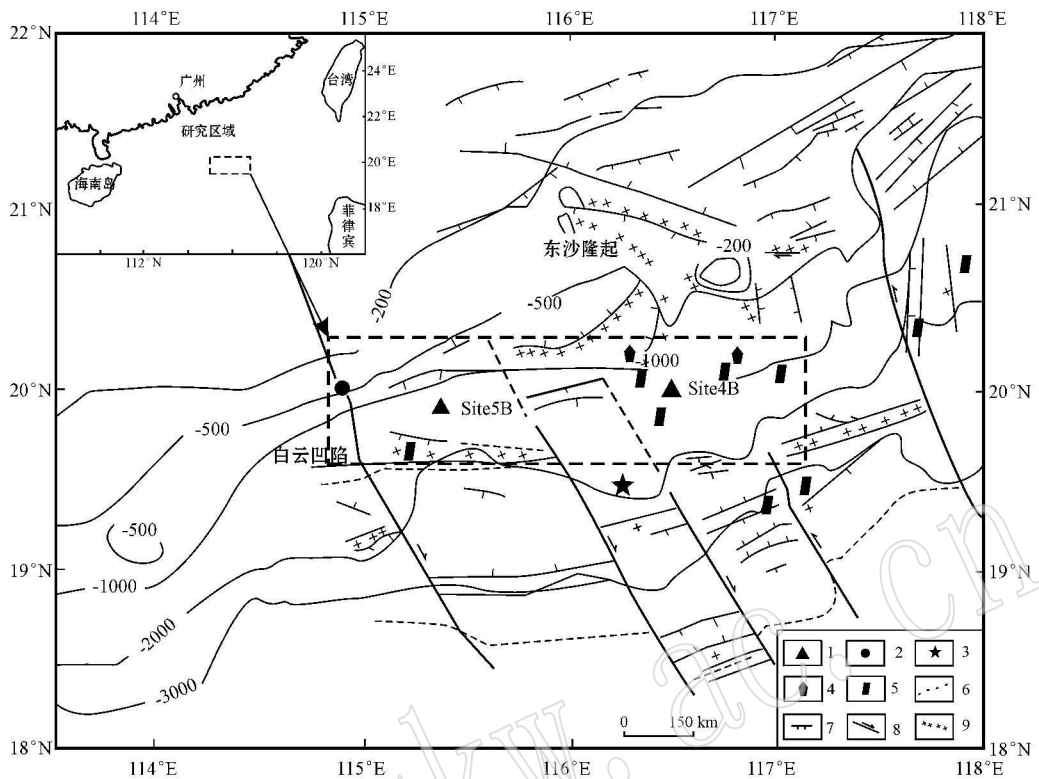


图 1 神狐海域天然气水合物异常特征分布(修改自陈忠等, 2008)

Fig. 1 Abnormal occurrence related to gas hydrate in Shenhu area(modified after Chen Zhong *et al.*, 2008)

- 1—研究站位; 2—碳酸盐岩; 3—ODP184-1146 钻孔; 4—水体甲烷高含量异常点; 5—泥火山-泥底辟; 6—洋、陆壳界线;  
7—活动张性断裂; 8—活动走滑断裂; 9—基底隆起
- 1—target site; 2—carbonatite; 3—ODP184-Site 1146; 4—high methane concentration in pore water; 5—mud volcano or diapir;  
6—oceanic-continental crust boundary; 7—active extension fracture; 8—active strike-slip fault; 9—basement uplift

研究国家重点实验室, 利用 Delta Plus XP 质谱仪和 Gas Bench II 在线制样装置联机完成。

### 3 沉积物基本特点

Site5B 站位岩心柱长 8.38 m, 沉积物自表面向深部呈现出均匀变化的趋势, 为灰色的粉砂和粘土, 分选良好, 含丰富有孔虫(图 2a)。Site4B 站位位于 Site5B 站位的东北部, 岩心柱长 300 cm。沉积物在 1 m 深度左右出现岩性的明显变化(图 2b), 顶部为黄灰色中细砂, 底部为灰色粘土质粉砂, 均具有良好分选性、含丰富有孔虫。另外, 岩心柱横截面上部分层位可肉眼观察到明显的黄铁矿化现象(图 2b)。

将沉积物干湿比和不同粒度组分沉积物( $>65 \mu\text{m}$  和  $30.8 \sim 65 \mu\text{m}$  粒度沉积物)的质量百分比进行投图(图 3), 可以发现, 研究区两个站位中沉积物特征存在明显差异。Site5B 站位沉积物的含水量和颗粒粒度均随深度增加逐渐变小, 未见局部变化。Site4B 站

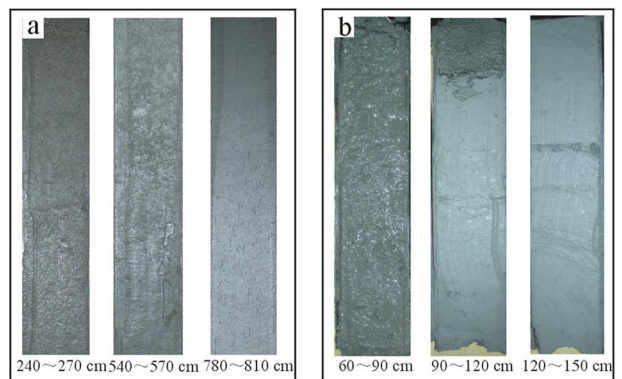


图 2 研究站位岩心柱部分深度沉积物剖面照片  
(a 为 Site5B 站位; b 为 Site4B 站位)

Fig. 2 Photographs of Site 5B (a) and Site 4B (b) core sediments in the study area

位岩心柱沉积物 100 cm 深度左右突变界面非常明显: 100 cm 变化界面之上沉积物较为松散, 颗粒粒度较粗、含水量较大; 变化界面之下, 沉积物明显变粗、变干、变硬。

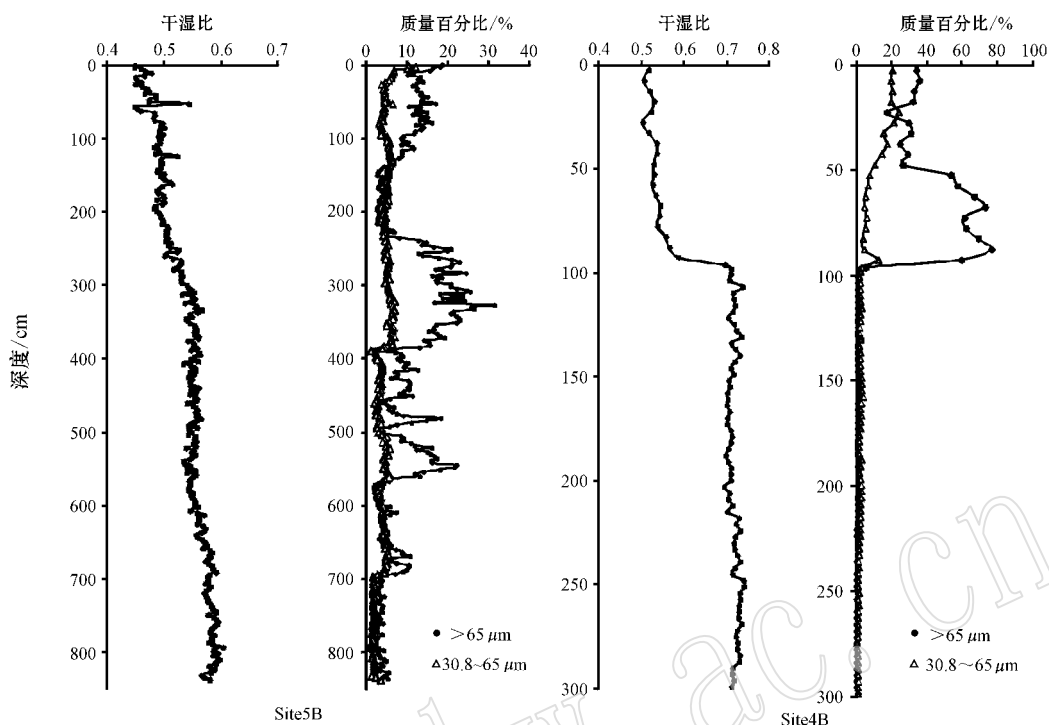


图3 研究区岩心柱浅表层沉积物含水量和岩性、粒度分布特征

Fig. 3 Water content and lithological characteristics of shallow core sediments in the study area

## 4 自生矿物的产出和稳定同位素特征

### 4.1 自生矿物种类与形貌

镜下观察鉴定后发现,研究区浅表层沉积物中的矿物颗粒主要为自生黄铁矿集合体,还含有少量碳酸盐类颗粒。不同站位中矿物的晶体形貌、颗粒大小、矿物分布位置和丰度大小存在较大差别。

#### 4.1.1 自生黄铁矿

自生黄铁矿是研究区浅表层沉积物中最主要的自生矿物类型。Site5B 站位沉积物中黄铁矿含量较少,主要是由聚莓组成的不规则团块状黄铁矿集合体,大小在  $400\ \mu\text{m}$  左右,呈金黄色-红褐色,见明显的金属光泽(图 4a)。聚莓集合体由多个直径  $10\sim 150\ \mu\text{m}$  大小不等的莓粒组成(图 5a),每个莓粒又由粒径  $1\sim 5\ \mu\text{m}$  左右的  $\{111\}$  八面体或五角十二面体微晶组成(图 5b)。黄铁矿的微晶结晶程度很好,具有明显的晶形和晶面,不规则紧实排列,微晶间未见其他填充物。

Site4B 站位中黄铁矿含量较多,主要为棒状、不规则状及有孔虫填充状黄铁矿集合体,呈金黄色-灰黄色,见金属光泽。有孔虫填充状和不规则状黄铁

矿粒径约在  $0.3\sim 1\ \text{mm}$  左右变化,具有金属光泽。棒状黄铁矿集合体长度为  $1\sim 3\ \text{mm}$  之间,最大可达  $1\ \text{cm}$  左右(图 4b)。表面可见白色的生物(有孔虫)碎壳。微晶主要以八面体晶形为主,大小约为  $3\sim 30\ \mu\text{m}$ (图 5d)。结晶程度较好,具有较明显的晶棱和晶面。晶体排列不规则,常见晶体间相互穿插生长,部分八面体晶体上还生长了次一级的小八面体,晶体间未见其他填充物。

#### 4.1.2 自生碳酸盐类矿物

研究区沉积物中含有少量细小的碳酸盐类矿物颗粒,主要分布在 Site5B 站位整个岩心柱和 Site4B 站位  $1\ \text{m}$  以上岩心柱沉积物中。根据碳酸盐形貌特征,可分为两种类型:Ⅰ灰黄色-灰色不规则颗粒,颗粒大小在  $300\sim 500\ \mu\text{m}$  之间变化,土状光泽。表面粗糙多孔,部分颗粒表面见有孔虫碎壳,滴盐酸轻微冒泡(图 4c);Ⅱ乳黄色不规则颗粒,大小  $500\sim 1000\ \mu\text{m}$ ,略微呈油脂光泽。颗粒表面光滑,未见生物碎壳,滴盐酸剧烈冒泡(图 4d)。Ⅰ类型的碳酸盐类矿物颗粒在研究区两根岩心柱不同深度沉积物中均有分布,且矿物含量、颗粒粒度差别较大;Ⅱ类型的碳酸盐颗粒仅在 Site4B 站位  $1\ \text{m}$  以上沉积物中零星出现。

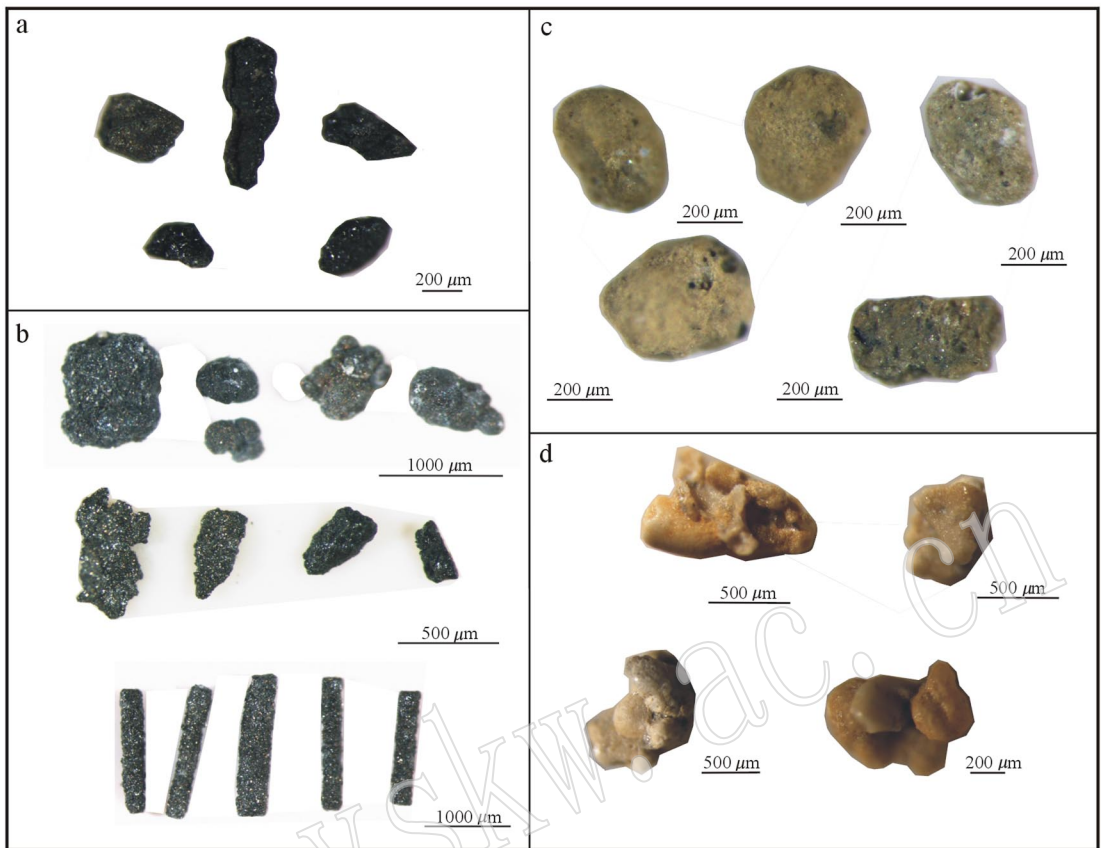


图 4 研究区浅表层沉积物中自生矿物形貌特征

Fig. 4 Typical morphology of authigenic minerals within shallow sediments of the study area  
a—Site5B 站位沉积物中自生黄铁矿；b—Site4B 站位沉积物中自生黄铁矿；c—I 类型灰黄色碳酸盐类矿物颗粒；  
d—II 类型乳黄色碳酸盐类矿物颗粒

a—authigenic pyrites in Site 5B sediments; b—authigenic pyrites in Site 4B sediments; b—Type I : grayish yellow carbonate particles; d—Type II : yellow carbonate particles

扫描电镜照片显示, I 类型的碳酸盐颗粒晶体表面比较杂乱, 鲜见完好的碳酸盐类矿物晶体, 元素组分非常复杂。II 类型的碳酸盐颗粒晶体表面光滑干净, 放大可见长卵形碳酸盐晶体, 并排紧密排列在一起(图 5f), 局部可见发育较为良好的菱形碳酸盐晶体(图 5h)。

## 4.2 稳定同位素特征

### 4.2.1 自生黄铁矿的硫同位素

研究区 Site4B 和 Site5B 站位黄铁矿的  $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$  值分别为  $-49.16\text{‰} \sim -41.69\text{‰}$  和  $-51.04\text{‰} \sim -40.62\text{‰}$ , 均显示出非常负的硫同位素值和相对较窄的变化范围(图 6)。根据前人文献总结, 海洋沉积物中黄铁矿的硫同位素值(CDT)在  $-50\text{‰} \sim 17\text{‰}$  之间变化, 其中天然气水合物背景下产出的自生黄铁矿  $\delta^{34}\text{S}$  值一般在  $-46\text{‰} \sim 15.1\text{‰}$  范围内变化 (Borowski *et al.*, 1996; Stakes *et al.*, 1999; 蒲晓强等, 2006;

陈祈等, 2007)。可见, 本研究沉积物中的黄铁矿  $\delta^{34}\text{S}$  值变化范围与水合物赋存海域产出的黄铁矿  $\delta^{34}\text{S}$  值部分重合, 整体上则更加负偏。

### 4.2.2 碳酸盐类矿物的碳、氧同位素

因碳酸盐类矿物的质量和纯度等可能原因, Site4B 站位中仅 1 m 以上沉积物中挑选出的碳酸盐类矿物测定出碳、氧同位素值, Site5B 站位也仅有部分深度沉积物中的碳酸盐颗粒测定出碳、氧值。结果分析表明(图 7): Site5B 站位沉积物碳酸盐颗粒  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  值为  $-1.7\text{‰} \sim 1.0\text{‰}$ ,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$  值为  $-7.9\text{‰} \sim -2.0\text{‰}$ ; Site4B 沉积物中碳酸盐颗粒  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  值为  $0.7\text{‰} \sim 1.9\text{‰}$ ;  $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$  值为  $-5.03\text{‰} \sim 1.81\text{‰}$ 。可见, 两个站位中自生碳酸盐类颗粒的碳、氧同位素值(PDB)均在  $0\text{‰}$  左右变化, 不具有异常负偏的  $\delta^{13}\text{C}$  值和相对较高的  $\delta^{18}\text{O}$  值, 且变化范围较窄。其值与深度未见明显关系, 未显示出与典型 AOM 密切相伴

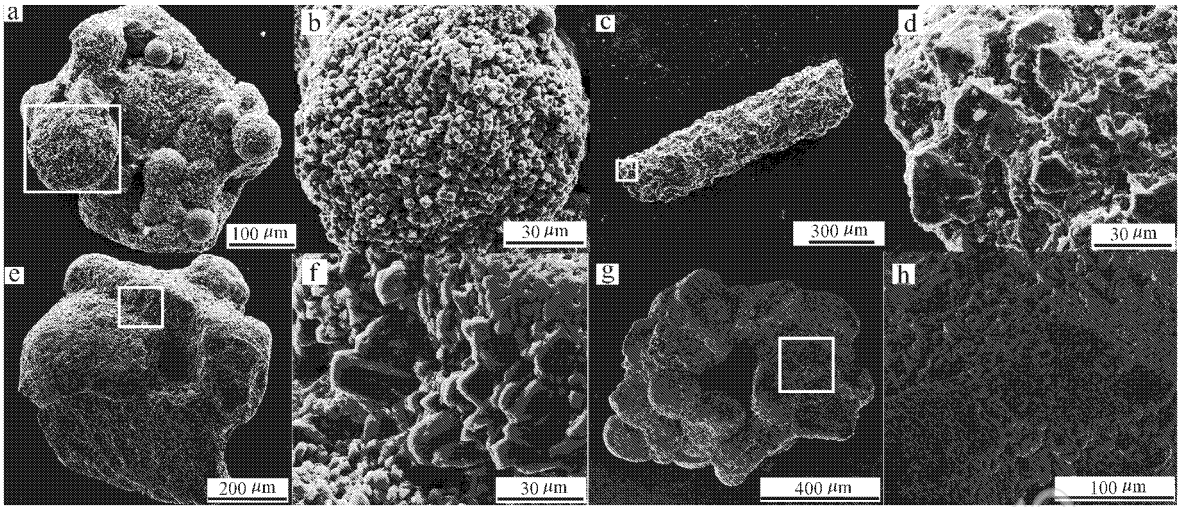


图 5 研究区沉积物中自生矿物的典型显微形貌

Fig. 5 SEM photographs of typical authigenic minerals in sediments of the study area

a—Site5B 中聚莓状黄铁矿集合体；b—单个莓球形貌；c—Site4B 中自形棒状黄铁矿集合体；d—黄铁矿八面体微晶；e、g—II 类型碳酸盐颗粒；f—长卵形碳酸盐晶体；h—菱形碳酸盐晶体  
 a—framboidal pyrite aggregate in Site 5B；b—single framboid feature；c—rod-type pyrite in Site 4B；d—octahedral microcrystal；  
 e—g—type II carbonate particle；f—spawn-like carbonate crystal；h—rhombus carbonate crystal

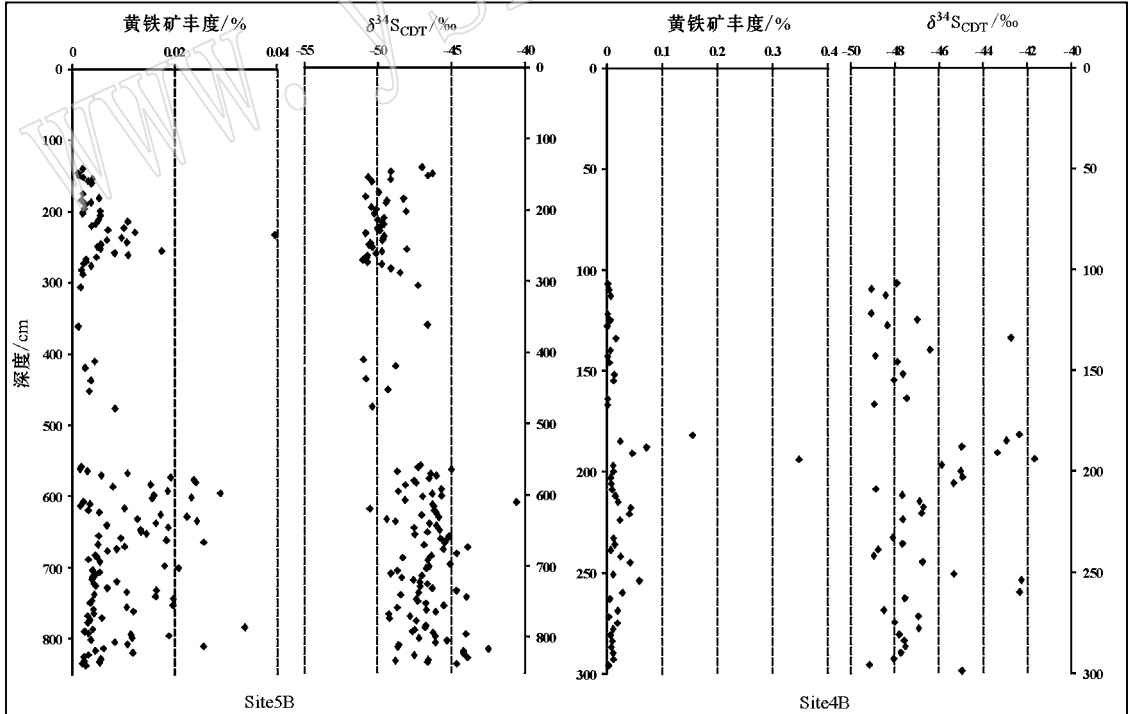


图 6 研究区 Site5B 和 Site4B 站位沉积物自生黄铁矿丰度和硫同位素值

Fig. 6 Authigenic pyrite abundance and sulfur isotope in Site 5B and Site 4B sediments

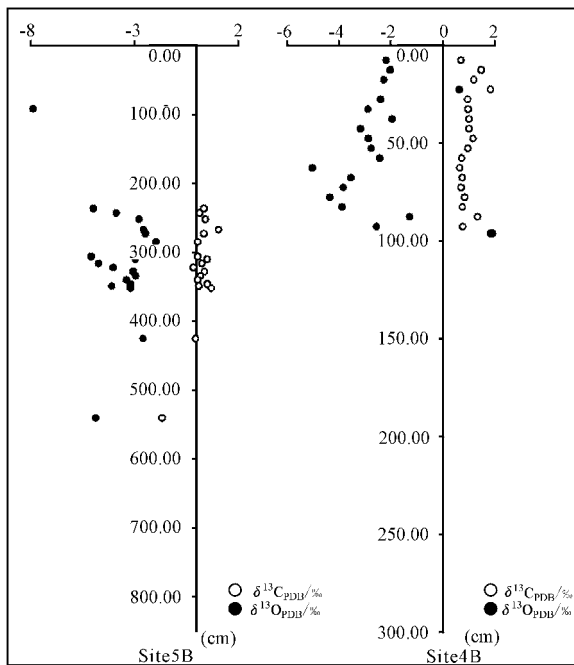


图 7 研究区沉积物中碳酸盐类矿物的碳、氧同位素

Fig. 7 Carbon and oxygen isotope of carbonate particles in Site 5B and Site 4B sediments

自生碳酸盐类矿物的稳定同位素特征。

## 5 讨论

### 5.1 研究区浅表层沉积物的沉积特征分析

Site5B 和 Site4B 均位于南海北部陆坡神狐海域水合物赋存区,前人曾在该海域海底拖网采集到与水合物相关的特征性碳酸盐岩烟囱(陆红锋等,2006)。Site5B 站位靠近已有研究报道的 SH2 和 HS-500PC 站位。前人资料表明,SH2 站位中水合物以弥散状形式产于沙泥沉积物中,水合物层的厚度达 40 m(苏正等,2011)。地球物理资料表明,深部未发育泥火山、泥底辟等构造活动。沉积物中甲烷通量较小,硫酸盐还原-甲烷厌氧氧化界面(SMI)深度约为 26 m(吴能友等,2007)。HS-500PC 站位沉积物中甲烷通量较小(40~70 mg/L),有机碳(TOC, total organic carbon)含量约为 0.48%~0.75%(焦露等,2011),SMI 界面深度约为 22.3 m(吴能友等,2007)。这些相邻站位的基础资料为本文的研究提供了重要的背景资料。因此,Site5B 站位沉积物为神狐海域天然气水合物地质系统影响下的浅表层沉积物。

Site4B 站位虽缺少临近站位的具体报道,但对比已有资料可知,该站位仍处于天然气水合物赋存区,区域上发育断裂、基底隆起和泥火山-泥底辟等构造活动(图 1)。因此,Site4B 站位可能代表了神狐海域天然气水合物地质系统下构造相对活跃海域的浅表层沉积物。

### 5.2 自生黄铁矿成因探讨

海洋沉积物中自生黄铁矿的丰度主要是受有机质含量、甲烷通量、硫酸盐供给和活性铁含量等因素综合影响。Site5B 和 Site4B 站位同为处于水合物背景的被动大陆陆坡浅表层沉积物,硫酸盐供给充足、活性铁含量相似。此时,研究区浅表层沉积物中自生黄铁矿的形成与分布可能主要与有机质含量和甲烷通量有关。

Site5B 站位中自生黄铁矿在整个岩心柱沉积物中分段出现,含量较小,质量最多不超过干样总质量的 0.04%;Site4B 中黄铁矿仅出现在 1 m 以下的沉积物中,含量较多,占干样总质量的 0.05%~0.5%左右(图 6)。Site5B 站位沉积物有机碳含量约为 0.48%~0.75%左右(焦露等,2011),Site4B 站位 1 m 以下沉积物 TOC 则相对较低,约为 0.3%左右(内部通信)。如果两站位沉积物甲烷通量相似,Site5B 沉积物中应含有更多的黄铁矿矿物。然而,黄铁矿的实际称量结果正好相反,Site4B 站位沉积物中的自生黄铁矿含量远大于 Site5B 站位。由此可见,甲烷通量可能是促使 Site4B 站位沉积物中异常高黄铁矿含量的主要影响因素。

Site5B 站位沉积物中的甲烷通量在一定程度上能代表神狐海域的背景甲烷通量值,Site4B 沉积物中高甲烷通量必然具有其他来源。根据 Site4B 沉积物的岩性、粒度和自生黄铁矿分布、丰度特征,结合其区域上构造活动发育等特点,认为该站位可能处于或靠近泥火山构造背景。泥火山的发育不仅造成了浅表层沉积物 1m 左右的岩性突变,还使深部的甲烷等烃类气体能够作用于浅层沉积物,造成 Site4B 站位沉积物中的黄铁矿含量异常。

研究区两个站位沉积物中黄铁矿均具有极负的  $\delta^{34}\text{S}$  值和较窄的变化范围。模拟培养实验证明,硫酸盐还原菌还原作用造成的硫同位素分馏应不超过 47%(Detmers *et al.*, 2001)。而自然界中大于 47‰ 的硫分馏强度,主要是由单质硫化细菌(SDB, sulfur-disproportionating bacteria)作用引起的(Canfield and Thamdrup, 1994)。硫酸盐还原菌作用生成的硫化

物产物可与沉积物中活性铁反应,生成自生黄铁矿矿物,还可与沉积物中的溶解氧或金属氧化物反应,生成如单质硫、硫代硫酸盐、亚硫酸盐等中间价态产物。当这些中间价态产物被硫歧化细菌利用时,会发生硫歧化反应,生成具有更负硫同位素值的  $H_2S$  (Canfield and Thamdrup, 1994)。可见,单质硫歧化菌的作用可增大沉积物孔隙水中  $SO_4^{2-}$  与生成的  $H_2S$  间的硫同位素差异。

因此,本研究区自生黄铁矿可能是硫酸盐与甲烷等烃类气体或有机质的厌氧氧化作用的产物,极低负值的硫同位素值可能与硫酸盐还原菌和单质硫歧化菌共同参与有关。自生黄铁矿的丰度、个体大小和分布特征主要受沉积物中有机质含量和甲烷通量的共同控制。

### 5.3 自生碳酸盐类矿物成因探讨

海洋沉积物中自生碳酸盐类矿物的形成是一个非常复杂的过程,是沉积物中溶解态  $CO_2$  过饱和、孔隙水中碱度增加时矿物结晶析出的产物。当  $Ca^{2+}$  等活性离子供给充足时,碳酸盐类矿物含量主要由沉积物中的溶解  $CO_2$  浓度决定。正常海水溶解态  $CO_2$ 、有机质氧化产生的溶解态  $CO_2$  都是沉积物中碳酸盐类矿物的可能碳源。在天然气水合物背景下,微生物参与的甲烷厌氧氧化和硫酸盐还原作用会产生大量溶解态  $CO_2$ ,为浅表层沉积物中的碳酸盐矿物形成提供额外的碳源。

Site5B 站位柱状样为南海北部神狐海域水合物地质系统影响下的浅表层沉积物,其 SMI 界面深度较深、甲烷通量较小。甲烷参与的 AOM 和 BSR 反应生成的溶解  $CO_2$  含量较少,并可能在向上迁移的过程中沿沉积物裂隙扩散、或被孔隙水中其他离子消耗掉,仅有部分溶解  $CO_2$  能最终作用于浅表层的沉积物。此时,较低的溶解  $CO_2$  浓度使得孔隙水中的 pH 值过低,不足以造成浅表层沉积中碳酸盐类矿物的大量沉淀。

Site4B 站位处于或靠近与水合物相关的泥火山构造,烃渗漏活动可能带来大量的深部烃类流体,应有利于浅表层沉积物中自生碳酸盐类矿物的形成。然而,Site4B 站位浅表层沉积物中碳酸盐类矿物的含量同样很少。可见,该站位沉积物中碳酸盐类矿物的形成还受其他因素控制。Luff 等(2004)认为冷泉背景下的自生碳酸盐岩形成受控于多种因素,如生物扰动和生物灌洗、沉积速率、流体流动速率、上升流体的甲烷浓度、pH 值等(Luff *et al.*, 2004)。

其中任一因素的改变,都不利与碳酸盐类矿物的形成,甚至可能造成已形成的碳酸盐类矿物分解。

因此,研究区自生碳酸盐类矿物可能是甲烷、有机质厌氧氧化作用产生的碳源和正常海水碳源混合作用的产物,其形成过程中受多种因素的综合影响。浅表层沉积物远离 SMI 界面,自生碳酸盐类矿物成因复杂,可能造成研究区沉积区中碳酸盐类矿物含量较少。深部 SMI 界面附近 AOM 和 BSR 作用产生的溶解态  $CO_2$  迁移至浅表层的过程中,可能同时伴随有其他碳源的流体混入,如正常海水碳源( $\delta^{13}C_{PDB} \approx 0\%$ )和有机质氧化产生的溶解态  $CO_2$ ( $\delta^{13}C_{PDB} \approx -20\%$ )均会影响碳酸盐类矿物的稳定同位素值,使其明显区别于与典型水合物背景下自生碳酸盐岩的同位素值。

## 6 结论

(1) 神狐水合物赋存区海域的浅表层沉积物中主要发育自生黄铁矿和自生碳酸盐类两种自生矿物。不同站位中自生矿物的丰度、分布位置、晶体形貌和个体大小等存在明显差异。Site5B 站位沉积物中自生矿物可能代表了该海域背景沉积物中自生矿物的发育特征;Site4B 站位可能处于深部构造活跃的海域,泥火山作用可能带来了异常多的甲烷通量,导致浅表层沉积物中自生矿物的丰度、发育位置、晶体形貌和颗粒大小的特殊性特征。

(2) 自生黄铁矿可能是硫酸盐与甲烷等烃类气体或有机质厌氧氧化作用的产物,极低负值的硫同位素值可能与硫酸盐还原菌和单质硫歧化菌共同参与有关。

(3) 研究区自生碳酸盐矿物的形成过程受了多种因素的综合影响,碳同位素值可能是甲烷、有机质厌氧氧化作用产生的碳源和正常海水碳源混合作用的产物。

致谢 本研究的岩芯样品来源于 2009 年“海洋四号”海试搭载航次,感谢该航次的全体科学家和船上工作人员的辛勤工作。南京大学蒋少涌教授、杨涛老师、沈海燕实验员,东华理工学院严兆斌、陈益平老师为本研究所涉及的同位素测试提供帮助,中国科学院广州能源研究所的吴能友和邬黛黛研究员为本文探讨提供相关信息,在此一并表示感谢。



## References

- Borowski W S, Paull C K and Ussler W. 1996. Marine pore-water sulfate profiles indicate in situ methane flux from underlying gas hydrate[J]. *Geology*, 24(7): 655~658.
- Buffett B A. 2000. Clathrate hydrate[J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 28: 477~507.
- Canet C, Prol-Ledesma R M, Escobar-Briones E, et al. 2006. Mineralogical and geochemical characterization of hydrocarbon seep sediments from the Gulf of Mexico[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 23(5): 605~619.
- Canfield D E and Thamdrup B. 1994. The production of  $^{34}\text{S}$ -depleted sulfide during bacterial disproportionation of elemental sulfur[J]. *Science*, 266(5193): 1973~1975.
- Chen Duofu, Feng Dong, Su Zheng, et al. 2006. Pyrite crystallization in seep carbonates at gas vent and hydrate site[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 26(4): 602~605.
- Chen Qi, Wang Jiasheng, Li Qing, et al. 2007. Research progresses of sulfur isotope in marine gas hydrate geological system[J]. *Geoscience*, 21(1): 111~115 (in Chinese).
- Chen Qi, Wang Jiasheng, Wei Qing, et al. 2008. Study on the authigenic pyrites and their sulfur stable isotopes in recovered sediments during IODP 311 Expedition[J]. *Geoscience*, 22(3): 402~406 (in Chinese).
- Chen Yifeng, Matsumoto R, Paull C K, et al. 2007. Methane-derived authigenic carbonates from the northern Gulf of Mexico-MD02 Cruise[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 95(1~3): 1~15.
- Chen Zhong, Huang Qiyu, Wu Bihao, et al. 2010. Discovery of native aluminum and its possible origin from prospective gas hydrate areas in the South China Sea[J]. *Science China Earth Science*, 53(3): 335~344.
- Chen Zhong, Huang Qiyu, Yan Wen, et al. 2007a. Authigenic carbonates as evidence for seeping fluids in Xisha Trough of South China Sea[J]. *Journal of Tropical Oceanography*, 26(2): 26~33 (in Chinese).
- Chen Zhong, Yan Wen, Chen Muhong, et al. 2006. Discovery of seep authigenic carbonate nodules on northern continental slope of South China Sea: New evidence of gas hydrate[J]. *Journal of Tropical Oceanography*, 25(1): 83~83 (in Chinese).
- Chen Zhong, Yan Wen, Chen Muhong, et al. 2007b. Formation of authigenic gypsum and pyrite assemblage and its significance to gas venting in Nansha Trough, South China Sea[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 27(2): 433~441 (in Chinese).
- Chen Zhong, Yang Huaping, Huang Qiyu, et al. 2008. Diagenetic environment and implication of seep carbonate precipitations from the Southwestern Dongsha Area, South China Sea[J]. *Geoscience*, 22(3): 382~389 (in Chinese).
- Derkachev A N, Bohrmann G, Greinert J, et al. 2000. Authigenic Carbonate and Barite Mineralization in Sediments of the Deryugin Basin (Sea of Okhotsk)[J]. *Lithology and Mineral Resources*, 35(6): 504~519.
- Detmers J, Brüchert V, Habicht K S, et al. 2001. Diversity of sulfur isotope fractionations by sulfate-reducing prokaryotes[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 67(2): 888~894.
- Feng Dong, Chen Duofu, Peckmann J, et al. 2010. Authigenic carbonates from methane seeps of the northern Congo fan: Microbial formation mechanism[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 27: 748~756.
- Feng Dong, Chen Duofu and Roberts H H. 2009. Petrographic and geochemical characterization of seep carbonate from Bush Hill (GC 185) gas vent and hydrate site of the Gulf of Mexico[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 26(7): 1190~1198.
- Feng Dong and Roberts H H. 2011. Geochemical characteristics of the barite deposits at cold seeps from the northern Gulf of Mexico continental slope[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 309(1~2): 89~99.
- Ge Lu, Jiang Shaoyong, Swennen R, et al. 2010. 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*, 277(1~4): 21~30.
- Gieskes J, Mahn C, Day S, et al. 2005. A study of the chemistry of pore fluids and authigenic carbonates in methane seep environments: Kodiak Trench, Hydrate Ridge, Monterey Bay, and Eel River Basin[J]. *Chemical Geology*, 220(3~4): 329~345.
- Greinert J, Bollwerk S M, Derkachev A, et al. 2002. Massive barite deposits and carbonate mineralization in the Derugin Basin, Sea of Okhotsk: precipitation processes at cold seep sites[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 203(1): 165~180.
- Greinert J, Bohrmann G and Suess E. 2001. Gas hydrate-associated carbonates and methane-venting at Hydrate Ridge: classification, distribution and origin of authigenic lithologies[A]. Paull C K and Dillon P W. *Natural Gas Hydrate: occurrence, distribution and detection: American Geophysical Union[C]*. *Geophysical Monograph*, 124: 99~113.
- Han Xiqiu, Suess E, Sahling H, et al. 2004. Fluid venting activity on the Costa Rica margin: new results from authigenic carbonates[J]. *International Journal of Earth Science*, 93(4): 596~611.
- Jiao Lu, Su Xin, Chen Fang, et al. 2011. Microbial diversity in sediments of core HS-PC 500 from Shenhu Area, northern South China Sea[J]. *Acta Microbiologica Sinica*, 51(7): 876~890 (in Chinese).
- Lim Y C, Lin S, Yang T F, et al. 2011. Variations of methane induced pyrite formation in the accretionary wedge sediments offshore

- southwestern Taiwan[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 28(10): 1 829~1 837.
- Lu Hongfeng, Chen Fang, Liu Jian, *et al.* 2006. Characteristics of authigenic carbonate chimneys in Shenhu Area, Northern South China Sea: recorders of hydrocarbon-enriched fluid activity[J]. *Geological Review*, 52(3): 352~357 (in Chinese).
- Lu Hongfeng, Liu Jian, Chen Fang, *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[J]. *Geoscience Frontiers*, 12(3): 268~276 (in Chinese).
- Lu Hongfeng, Liu Jian, Chen Fang, *et al.* 2007. Authigenic pyrites from the shallow sediments in Dongsha Area of South China Sea: implications for gas hydrate occurrence[J]. *Research of Ecological South China Sea*, 1: 48~53 (in Chinese).
- Luff R, Wallmann K and Aloisi G. 2004. Numerical modeling of carbonate crust formation at cold vent sites: significance for fluid and methane budgets and chemosynthetic biological communities[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 221(1~4): 337~353.
- Pu Xiaoqiang, Zhong Shaojun, Li Yan, *et al.* 2009. Carbon isotope characteristics of carbonate minerals in sediments of Core NH-1 on the northern continental slope of the South China Sea and their geochemical implications[J]. *Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science)*, 33(2): 40~48 (in Chinese).
- Pu Xiaoqiang, Zhong Shaojun, Yu Wenquan, *et al.* 2006. 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*, 51(24): 2 874~2 880 (in Chinese).
- Riedinger N, Kasten S, Groger J, *et al.* 2006. Active and buried authigenic barite fronts in sediments from the Eastern Cape Basin[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 241(3~4): 876~887.
- Stakes D S, Orange D, Paduan J B, *et al.* 1999. Cold-seeps and authigenic carbonate formation in Monterey Bay, California[J]. *Marine Geology*, 159(1~4): 93~109.
- Su Zheng, Wu Nengyou and Zhang Keni. 2011. Assessment of gas production potential of hydrate deposits at Shenhu Area on Northern continental slope of South China Sea[J]. *Marine Geology Frontiers*, 27(6): 16~22 (in Chinese).
- Torres M E, Brumsack H J, Bohrmann G, *et al.* 1996. Barite fronts in continental margin sediments: A new look at barium remobilization in the zone of sulfate reduction and formation of heavy barites in diagenetic front[J]. *Chemical Geology*, 127(1~3): 125~139.
- Wang Jiahao, Pang Xiong, Wang Cunwu, *et al.* 2006. Discovery and recognition of the Central Diapiric Zone in Baiyun depression, Pearl River Mouth Basin[J]. *Earth Science-Journal of China University of Geosciences*, 31(2): 209~213 (in Chinese).
- Wang Jiasheng and Suess E. 2002. Indicators of  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  of gas hydrate-associated sediment[J]. *Chinese Science Bulletin*, 47(19): 1 659~1 663.
- Wang Jiasheng, Suess E and Rickert D. 2003. Authigenic gypsum found in gas hydrate-associated sediments from Hydrate Ridge, the eastern North Pacific[J]. *Science China Earth Science*, 47(3): 280~288.
- Wu Daidai, Ye Ying, Wu Nengyou, *et al.* 2009. Early diagenesis records and chemical composition abnormalities in pore water for methane-seep in sediments from the southern Qiongdong Basin[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 31(2): 86~96 (in Chinese).
- 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*, 27(9): 1~6 (in Chinese).
- Yang Tao, Jiang Shaoyong, Ge Lu, *et al.* 2009. 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*, 54(20): 3 231~3 240 (in Chinese).
- Zhang Haiqi, Yang Shengxiong, Wu Nengyou, *et al.* 2007. GMGS-1 science team: China's first gas hydrate expedition successful[R]. *Fire in the Ice: Methane Hydrate Newsletter*, National Energy Technology Laboratory, US Department of Energy, Spring/Summer issue: 1.
- Zhang Mei, Sun Xiaoming, Lu Yang, *et al.* 2011. Mineralogy of authigenic tube pyrite from the Southwest Taiwan Basin of South China Sea and its tracing significance for gas hydrates[J]. *Mineral Deposits*, 30(4): 725~734 (in Chinese).
- Zhang Mei, Sun Xiaoming, Xu Li, *et al.* 2011. Nano-sized graphitic carbon in authigenic tube pyrites from offshore southwest Taiwan, South China Sea, and its implication for tracing gas hydrate[J]. *Chinese Science Bulletin*, 56(19): 2 037~2 043.

## 附中文参考文献

- 陈 祈, 王家生, 李 清, 等. 2007. 海洋天然气水合物系统硫同位素研究进展[J]. *现代地质*, 21(1): 111~115.
- 陈 祈, 王家生, 魏 清, 等. 2008. 综合大洋钻探计划 311 航次沉积物中自生黄铁矿及其硫稳定同位素研究[J]. *现代地质*, 22(3): 402~406.
- 陈 忠, 黄奇瑜, 颜 文, 等. 2007a. 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*, 26(2): 26~33.
- 陈 忠, 颜 文, 陈木宏, 等. 2006. 南海北部大陆坡冷泉碳酸盐结壳的发现: 天然气水合物新证据[J]. *热带海洋学报*, 25(1): 83~83.
- 陈 忠, 颜 文, 陈木宏, 等. 2007b. 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, 27(2): 433~441.
- 陈忠, 杨华平, 黄奇瑜, 等. 2008. 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, 22(3): 382~389.
- 焦露, 苏新, 陈芳, 等. 2011. 南海北部陆坡神狐海域 HS-PC500 岩心微生物多样性[J]. 微生物学报, 51(7): 876~890.
- 陆红锋, 陈芳, 刘坚, 等. 2006. 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]. 地质评论, 52(3): 352~357.
- 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[J]. 地学前缘, 12(3): 268~276.
- 陆红锋, 刘坚, 陈芳, 等. 2007. 东沙海区浅层沉积物中黄铁矿异常及其意义[J]. 南海地质研究, 1: 48~53.
- 蒲晓强, 钟少军, 于雯泉, 等. 2006. 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, 51(24): 2874~2880.
- 蒲晓强, 钟少军, 李艳, 等. 2009. 南海北部陆坡 NH-1 孔沉积物中碳酸盐碳同位素特征及其地球化学意义[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 33(2): 40~48.
- 苏正, 吴能友, 张可霓. 2011. 南海北部陆坡神狐天然气水合物开发潜力[J]. 海洋地质前沿, 27(6): 16~22.
- 王家豪, 庞雄, 王存武, 等. 2006. 珠江口盆地白云凹陷中央底辟带的发现及识别[J]. 地球科学: 中国地质大学学报, 31(2): 209~213.
- 邬黛黛, 叶瑛, 吴能友, 等. 2009. 琼东南盆地与甲烷渗漏有关的早期成岩作用和孔隙水化学组分异常[J]. 海洋学报, 31(2): 86~96.
- 吴能友, 张海啟, 杨胜雄, 等. 2007. 南海神狐海域天然气水合物成藏系统初探[J]. 天然气工业, 27(9): 1~6.
- 杨涛, 蒋少涌, 葛璐, 等. 2009. 南海北部神狐海域浅表层沉积物中孔隙水的地球化学特征及其对天然气水合物的指示意义[J]. 科学通报, 54(20): 3231~3240.
- 张美, 孙晓明, 芦阳, 等. 2011. 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, 30(4): 725~734.