中国科学: 地球科学 2013 年 第 43 卷 第 3 期: 351 ~359
www.scichina.com earth.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

论 文

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

谢蕾[①②], 王家生[①②*], 吴能友[③④], 邬黛黛[③④], 王舟[②], 朱小畏[④⑤], 胡军[②], 陈洪仁[②], 林杞[②]

① 生物地质与环境地质国家重点实验室, 武汉 430074;
② 中国地质大学(武汉)地球科学学院, 武汉 430074;
③ 中国科学院广州能源研究所, 广州 510640;
④ 中国科学院广州天然气水合物研究中心, 广州 510640;
⑤ 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640
* 联系人, E-mail: js-wang@cug.edu.cn

收稿日期: 2012-04-28; 接受日期: 2012-08-09
国家重点基础研究发展计划(编号: 2009CB219506, 2011CB808805)、国家自然科学基金(批准号: 41172102, 41003010)、国家自然科学基金委-广东联合基金(编号: U0933004)和南海天然气水合物成矿理论及分布预测研究子课题(编号: GZH201100305-06-03)资助

摘要 南海北部神狐海域浅表层沉积物柱状样 Site4B 中发育异常分布的自生黄铁矿, 根据沉积物岩性、结构构造、黄铁矿的硫稳定同位素和 TOC 含量, 发现岩芯柱样约 1 m 深度存在明显的沉积间断界面, 自生黄铁矿仅分布在 1 m 以下的沉积物中, 主要为棒状和有孔虫填充状, 且存在 3 个异常富集层. 黄铁矿含量与沉积物中有机质的含量之间无明显相关性. 黄铁矿的硫同位素值δ^{34}S 介于–41.69‰~–49.16‰ CDT, 是硫酸盐还原作用和硫歧化作用的共同产物. 研究认为 Site4B 站位地处南海北部泥火山发育的有利区域构造背景, 泥火山作用所带来的深部甲烷等烃类气体影响了沉积物中硫酸盐还原作用的强度和自生黄铁矿形成的数量. 深部甲烷等气体含量随泥火山活动的间歇式变化可能导致了岩芯沉积物中自生黄铁矿数量的不均匀分布.

关键词
黄铁矿
分布
硫同位素
浅表层沉积物
神狐海域

海洋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藏演化的重要标志之一[1~6]. 自生黄铁矿是海洋沉积物中常见的自生矿物之一, 广泛发育于现代及地史时期缺氧环境下沉积记录中[7,8], 其成因通常被认为与硫酸盐还原菌(BSR, bacterial of sulphate reduction)作用下硫酸盐的还原过程有关. 该过程伴随着有机质或甲烷的厌氧氧化作用和 HCO_3^-离子及 HS^-离子的产生, 同时伴随有碳、硫稳定同位素的分馏, 产生了 ^{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[9~11]. HS^-与孔隙水中的铁离子或沉积物中的碎屑铁矿物反应, 生成亚稳定态过渡产物铁硫化物, 并最终转化为 ^{34}S 亏损的黄铁矿[12~17].

南海北部陆坡沉积物中自生黄铁矿被认为与独

中文引用格式: 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. 中国科学: 地球科学, 2013, 43: 351–359
英文引用格式: 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. Science China: Earth Sciences, 2013, 56: 541–548, doi: 10.1007/s11430-012-4511-3

特的构造背景、高沉积速率和高有机质含量关系密切[18~20]. 陆红锋等[21]根据南海东北部海域连续沉积的浅表层沉积物中黄铁矿含量的变化带作为沉积物缺氧成岩作用的记录, 用以划分相对稳定的地质系统中沉积地层. 然而, 南海北部陆坡构造背景复杂, 发育有泥火山-泥底辟、海底扇、浊积扇、滑塌体以及断层-褶皱体系等构造活动[22~25]. 这些构造活动不仅影响正常的海洋沉积, 造成沉积体的不连续, 而且造成海底沉积物中流体活动的强度及其氧化还原条件的变化, 进而影响沉积物中自生黄铁矿的形成数量和分布特征. 除自生碳酸盐岩及碳同位素外, 沉积物中硫的自生矿物及其同位素特征也记录着沉积物系统中独特的地球化学特征, 该特征对间接指示海洋油气和天然气水合物分解产生的烃渗漏及其地球化学过程有重要意义. 蒲晓强等[6]通过对南海北部陆坡沉积物中的自生硫化物及其硫同位素的研究, 有效地指示该研究区甲烷通量和 SMI(sulphate and methane interface)深度, 进而指示深部水合物形成或存在的可能性. 在海底没有广泛冷泉碳酸盐岩出露, 但钻探已获得天然气水合物样品的神狐海域[26], 对浅表层沉积物中自生矿物及其同位素地球化学研究还没有详细报道. 如何利用神狐海域水合物赋存区的背景资料, 通过浅表层沉积物中自生矿物记录及其稳定同位素特征研究, 为南海北部陆坡天然气水合物勘探评价提供依据, 显得更为重要.

本文通过分析神狐海域 Site4B 站位沉积物中自生黄铁矿的产出特征、形貌特点和稳定硫同位素组成, 结合沉积物的岩性、结构构造、组分和有机碳含量, 认为该站位可能处于泥火山发育构造环境, 进而认为其下伏可能存在渗漏型天然气水合物藏.

1 地质背景

Site4B 站位地处珠江口盆地白云凹陷, 地理上位于神狐海域东北部陆坡(图 1). 前人研究表明该海域沉积速率大[27], 新生界平均沉积厚度达 4000~7000 m, 有机质含量高, 地热梯度为 45~67.7℃/km[28]. 该海域地质构造复杂, 广泛发育断裂-褶皱构造, 地球物理调查资料显示白云凹陷底辟构造发育[29~32], 刺穿了晚中新世沉积层, 其中部分仍处于活动状态, 高角度的断裂和垂向裂隙系统有利于深部天然气流体的向上迁移和捕获形成水合物.

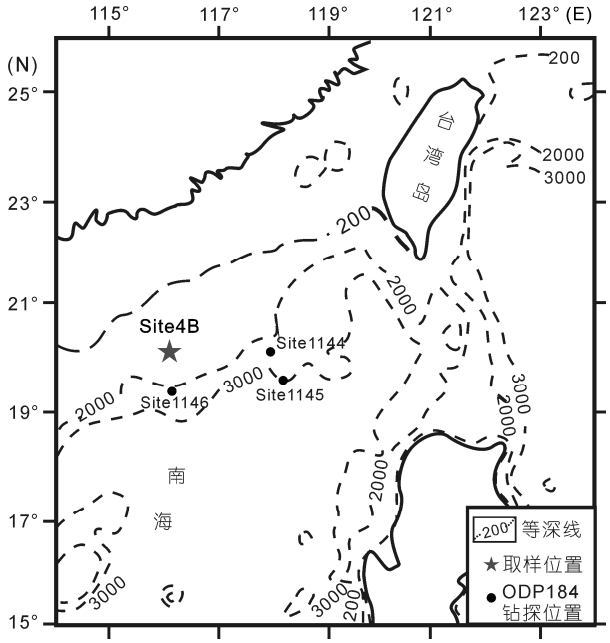

图 1 Site4B 站位地理位置

修改自蒲晓强等[6]

2 样品采集及处理方法

Site 4B 沉积物岩芯于 2009 年 5~6 月由广州海洋地质调查局“海洋四号”船, 利用大型重力活塞取样器采集. 岩芯长 3 m, 站位水深约 970 m.

沉积物岩芯采集过程中, 沉积物的原始结构和沉积构造基本上没有被破坏. 在岩芯库, 沉积物岩芯沿轴心劈开, 一半岩芯冷藏保存, 另一半岩芯以 3~5 cm 间距连续取样, 并立即用锡箔纸包裹、塑胶袋密封保存. 实验室处理中, 先定体积取 15 mL 样品并烘干, 称量并计算出样品前后的质量差; 随后将烘干的样品(简称干样)用蒸馏水浸泡 24 h, 用铜筛进行筛洗, 将其中大于 65 μm 的沉积物烘干并装瓶; 在双目镜下进行观察大于 65 μm 的沉积组分, 鉴定挑选出其中的黄铁矿颗粒, 并对其进行了扫描电镜(SEM)、电子探针(EPA)和硫同位素分析测试. 同时, 另取样品对沉积物的总有机碳含量(TOC)进行测试.

双目镜观察在中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质国家重点实验室完成. 扫描电镜和电子探针分析在中国地质大学(武汉)地质过程与资源国家重点实验室完成. 硫同位素测试在东华理工学院核资源与环境教育部重点实验室完成. 采用直接燃烧法, 利用 FLASH EA 和 MAT253 联机完成测试. 所有

数据采用 CDT 标准, 重复测试表明测试误差小于 0.02%. TOC 含量测试在中国科学院广州地球化学研究所完成.

3　结果

3.1　沉积物组分特征

岩芯采集和取样过程中未遭人为破坏, 未见明显生物扰动现象, 沉积物特点能良好指示其原始沉积特征. 0~1 m 岩芯沉积物为块状、未固结、低粘性的灰黄色中细粒砂; 1~3 m 沉积物整体为块状、较致密、强粘性的灰色粘土质粉砂, 均具有良好的分选性. 沉积物的含水量在 1 m 左右发生突变, 上部沉积物含水量较大, 下部沉积物则明显变干变硬(图 2(a)). 1 m 深度的沉积界面连续但不平整. 可见大小约 2 cm×2 cm 的充填构造. 综合沉积物岩性、含水量变化(图 2(a))及粒度分布(图 2(b))特点, 认为 Site4B 岩芯沉积物海底以下约 1 m 的深度存在明显的沉积变化界面.

通过沉积物样品分离、自生矿物鉴定和统计, 发现 Site4B 沉积物大于 65 μm 沉积物组分主要为有孔虫壳体和自生矿物(黄铁矿和碳酸盐岩颗粒), 还含有少量石英和长石颗粒.

3.2　自生黄铁矿的分布、形貌、硫同位素特征和沉积物中有机碳含量

Site4B 沉积物中出现明显的黄铁矿化现象. 在岩芯纵截面上, 部分沉积物表面分布有条带状的深色细小颗粒团(后证实为黄铁矿). 值得注意的是, 黄铁矿化的部分层位沉积物中自生黄铁矿含量异常偏高.

体视镜下, 自生黄铁矿呈铜黄色-红褐色, 其集合体形态多种, 主要为棒状(图 3(a), (f))和有孔虫填充状(图 3(b), (d)), 同时也出现少许板状(图 3(c))、球状和颗粒状. 其中, 棒状黄铁矿最为常见, 其长度为 1~3 mm 不等, 板状黄铁矿长度可达 1 cm. 仔细观察发现, 板状黄铁矿实际是由黄铁矿的集合体胶结数个有孔虫的壳体形成, 在集合体表面可观察到部分白色的有孔虫碎壳(图 3(c)).

扫描电镜(SEM)显示, Site4B 中黄铁矿为良好的自形晶体, 其微晶为四八面体晶型, 直径大小为 3~30 μm. 部分黄铁矿晶体表面光滑(图 3(e)), 其余晶体表面覆盖有大量黄铁矿微球粒或胶体结构(图 3(g). 放射状石膏晶体分布在黄铁矿晶粒之间(图 3(e)).

Site4B 沉积物中, 自生黄铁矿和碳酸盐岩的分布具有明显分界: 黄铁矿仅出现在 1 m 以下的沉积物

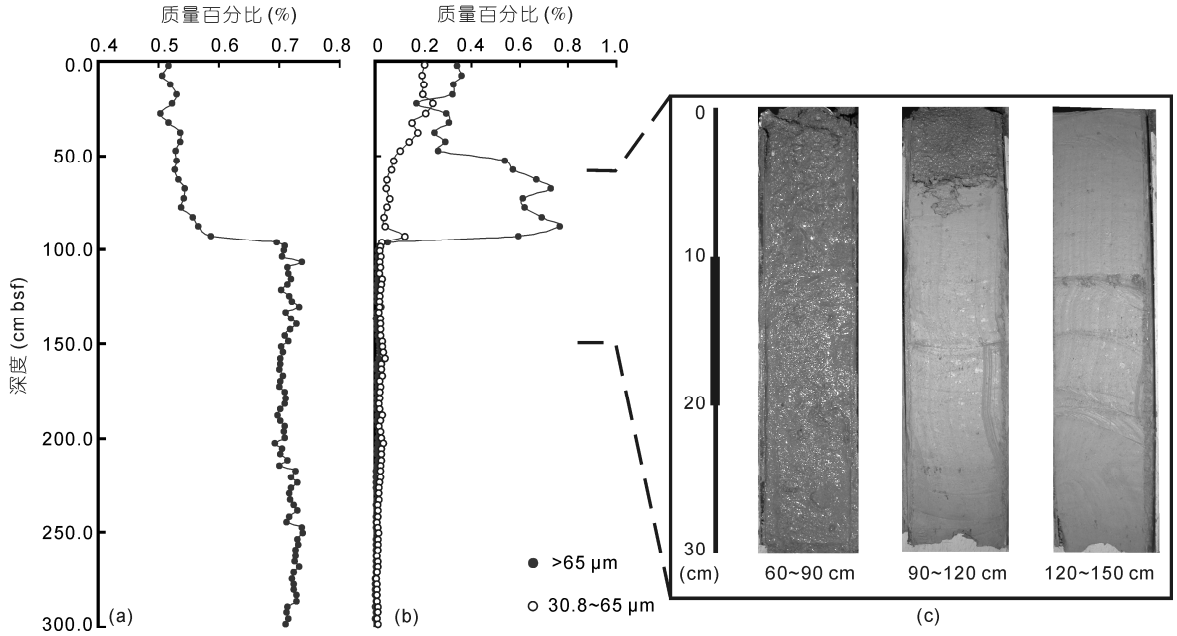

图 2　Site4B 沉积物岩性和粒度分布特征

(a) 沉积物干湿比; (b) >65 μm 和 30.8~65 μm 粒度沉积物质量百分比; (c) 岩芯

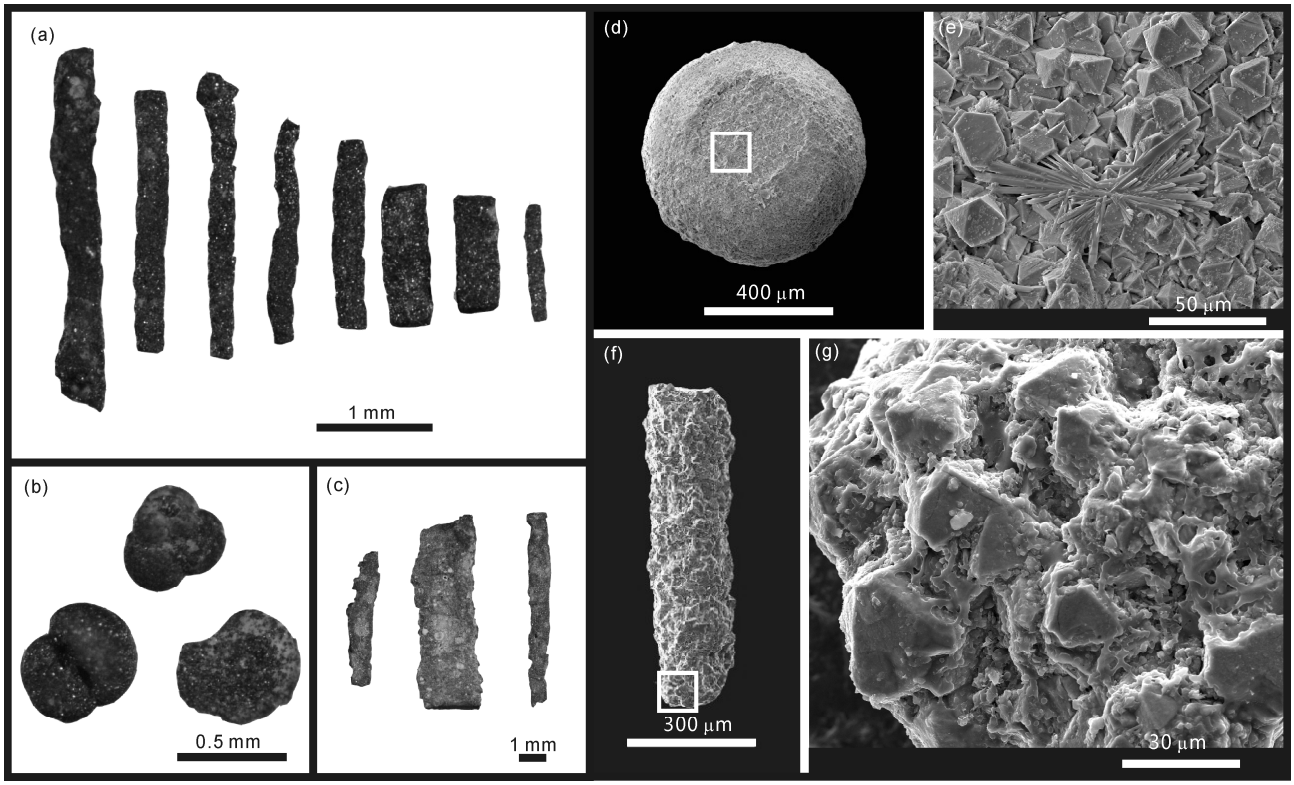

图 3　Site4B 沉积物中自生黄铁矿的典型形貌特征

体视镜照片: (a) 棒状; (b) 有孔虫填充状; (c) 板状. 显微照片: (d) 有孔虫填充状; (e)为(d)中局部放大; (f)为棒状; (g)为(f)中局部放大

中, 而碳酸盐岩颗粒则产于界线之上, 且沉积物中发育的黄铁矿分布很不均匀. 根据黄铁矿与沉积物干样的质量比值, 可以定性地估算沉积物中黄铁矿含量, 发现沉积物中出现三个异常含量富集带(图 4(a)), 其含量大于正常南海表层沉积物黄铁矿质量[20,21]. 自生黄铁矿的硫同位素分析测试结果表明, Site4B 沉积物中黄铁矿的 $\delta^{34}S$ 值为–41.69‰~–49.16‰ CDT, 显示出极负的硫同位素特征, 且存在三个明显的变化区间: $\delta^{34}S$ 值整体上在–48‰左右变化, 但在 120~130, 180~200 和 250~270 cm 深度区间黄铁矿相对正偏. 对比沉积物黄铁矿质量和硫同位素分布特征(图 4(a), (b))可以发现, 黄铁矿的数量越多, 黄铁矿的硫同位素越偏正, 两者具有良好的正相关性.

Site4B 岩芯沉积物中的总有机碳含量(TOC)测试分析结果表明, 沉积物中有机碳含量总体不高, 在 0.195%~0.614%之间, 平均值为 0.331%(图 4(c)), 整体上随深度增加而减少. TOC 值在 1 m 左右深度发生突变: 1 m 以上沉积物有机碳含量在 0.5%左右变化, 界面之下的 TOC 值约为 0.3%.

根据沉积物中黄铁矿的 S^{2-}对干样的相对含量与有机质含量进行作图比较(图 4(d)), 发现沉积物的黄铁矿 S^{2-}相对含量与有机质含量无明显相关性, 黄铁矿的含量未随有机质含量的变化而变化, 说明有机质的厌氧氧化过程中伴随的硫酸盐还原反应所产生的硫并非 Site4B 沉积物中自生黄铁矿形成的主要来源.

4　讨论

4.1　沉积物约 1 m 深度存在的沉积间断及其地质意义

沉积物岩性粒度、结构构造、含水量(图 2)、有机碳含量和黄铁矿分布特征(图 4)的研究表明, 1 m 深度界面上、下的沉积物岩性粒度、结构构造、含水量及 TOC 值均发生明显的突变. Site4B 站位岩芯沉积物约 1 m 深度存在特殊的沉积界面, 应是某一特殊事件

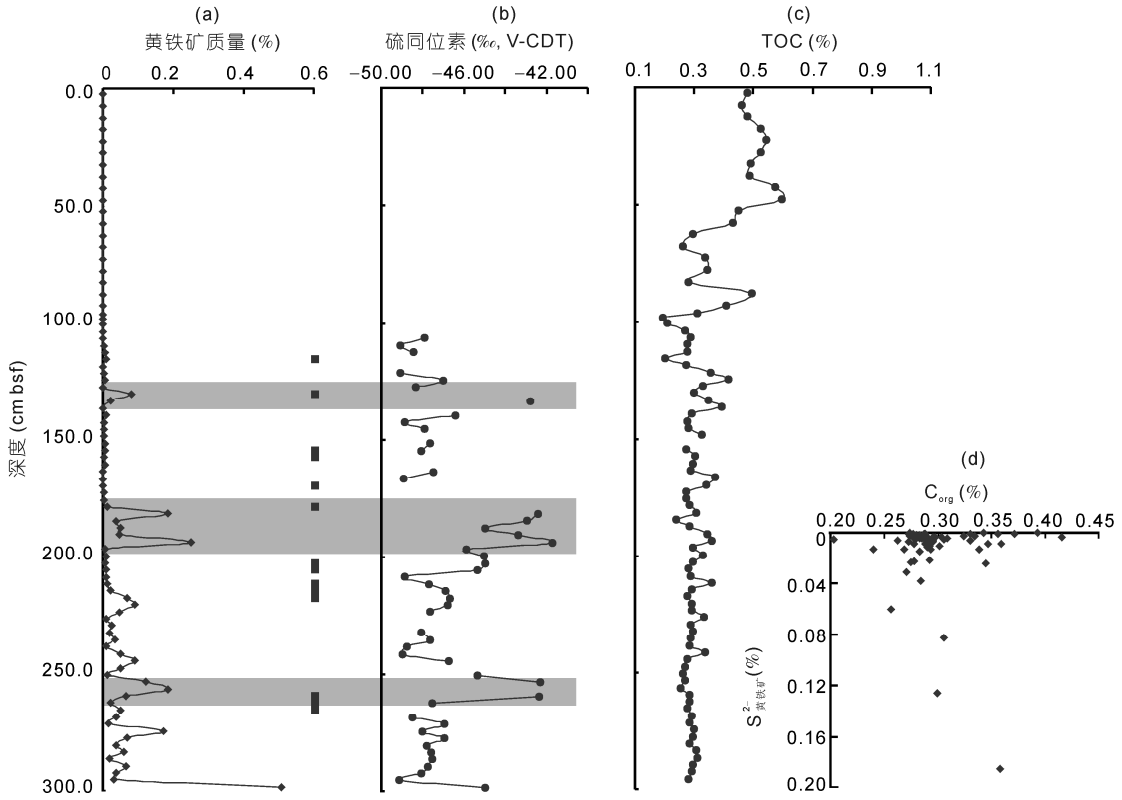

图 4　Site4B 沉积物中自生黄铁矿分布、硫同位素和总有机碳含量之间的关系图

(a) 黄铁矿质量百分比剖面图, 灰色的方点为黄铁矿化现象; (b) 硫同位素分布图; (c) 总有机碳含量剖面图; (d) $S^{2-}_{黄铁矿}$-C_{org} 图. (a)和(b)中阴影表示黄铁矿的相对富集带及其与硫同位素之间的正相关现象

造成的沉积间断面, 其成因可能与 Site4B 岩芯所处的特殊沉积环境和沉积过程有关, 具体分析如下:

从沉积物粒度上来看, 界面上、下部分沉积物的颗粒粒度大小和不同粒经之间关系存在明显差异. 这些可能暗示上、下两部分沉积物的物质来源不同. 界面以上沉积物为含水量较高、较为松散的块状沉积物, 以下沉积物为含水量较少的、致密的块状沉积物, 指示该岩芯柱界面上、下沉积物形成时水动力条件、沉积速率和沉积环境存在差别. 界面以上为粗细混杂物质的快速沉积, 沉降速率较大, 沉积物整体未得到充分压实, 大部分孔隙水会保留在沉积物孔隙中, 造成沉积物的含水量偏高. 相反, 界面以下沉积物整体物质组分比较单一、结构构造均一, 说明可能经历了沉积物粒经单一、水动力条件较弱的沉积过程; 岩芯横切面表面未见明显纹理层, 说明该部分沉积可能不是海洋深水相的缓慢沉积. 此外, 岩芯横截面上可观察到接触面但不平整, 在沉积间断界面的下部沉积物顶部存在大小约 2 cm×2 cm 的充填构造, 其成因可能是下部沉积物表面被海底水流冲刷形成的冲刷沟槽, 后被较粗粒的沉积物快速充填.

从沉积物的有机质含量来看, 界面上、下沉积物中的 TOC 含量存在明显差异. 一般认为当物源供应稳定时, 沉积物的快速堆积易形成缺氧的沉积环境, 使有机质不易被完全氧化和分解而得以保存, 造成沉积物中相对较高的有机碳含量. 研究区海域附近发育着迄今为止所发现的南海最高沉积速率堆积体. ODP184 航次 1144 站位研究表明, 全新世以来的沉积速率高达 81.9 cm/ka[33~35]. 陈芳等[18]对南海东北部不同海域沉积物的研究发现, 末次冰盛期以来该海域的沉积速率均高于正常海洋沉降速率, 且具有明显的时空差异. 南海东北部海域表层沉积物有机质含量在 0.04%~1.37%之间, 平均值为 0.65%. 除东沙北部浅水海域之外, 大部分有机质值都落在 0.5%~1.1%区间[34~36]. 然而, Site4B 沉积物中的有机质含量整体相对较低, TOC 值从表面到深部整体递减. 以 1 m 沉积深度为界, 上部沉积物 TOC 含量约在 0.5%左右变

化, 接近于该海域的背景 TOC 值; 下部的有机质含量则相对较小, 在 0.3%左右振荡. 这一沉积物中有机质含量的差异, 可能指示着该海域沉积间断前后, 沉积物物质来源、沉降速率和沉积过程存在较大差异.

综上所述, Site4B 岩芯柱 1 m 深度的沉积突变界面是特殊事件造成的沉积间断面, 界线以下的沉积物曾遭受底流的冲刷侵蚀, 形成了不平整的接触面和填充构造. 参照该海域区域地质背景广泛发育有垂向断裂体系和泥底辟、泥火山等特殊构造现象[29~32], 作者认为 Site4B 站位 1 m 深度左右发育的特殊沉积界面的成因可能与该海区活动构造背景有关.

4.2 自生黄铁矿成因及其地球生物学过程分析

海洋沉积物中自生黄铁矿是微生物参与下有机质的降解或甲烷厌氧氧化过程中硫酸盐还原作用的产物, 黄铁矿的丰度与沉积物孔隙水中硫酸盐的浓度和有机质或甲烷的含量有关[35~40]. 当温压条件一定时, 硫酸盐还原作用速率受沉积物中有机质或甲烷的含量和硫酸盐的供给量控制[14], 硫酸盐还原速率越快、越有利于硫化物(黄铁矿)的形成[33~36]. 同时, 在硫酸盐还原过程中, 硫酸盐还原菌会选择性的利用 SO_4^{2-}中较轻的 ^{32}S, 造成硫同位素的强烈分馏. 硫同位素发生分馏的程度也受硫酸盐还原速率影响[37], 硫酸盐还原速率越快, 硫同位素之间的分馏作用越不彻底, 产生的硫化物的硫同位素值也会相对正偏. 自然界黄铁矿的硫同位素值 $\delta^{34}S$ 约为 20‰~−50‰ CDT, 现代海洋中溶解硫酸盐的 $\delta^{34}S$ 约为 (21.0±0.2)‰ CDT[38], 实验室模拟自然条件培养的硫细菌同位素分馏强度约为 2‰~47‰[16,39], 认为自然界中大于 47‰的硫分馏强度均是由单质硫歧化菌的歧化作用引起[38~40].

Site4B 岩芯柱沉积物中自生黄铁矿仅分布在 1 m 以下的沉积物中, 含量和分布不均匀, 部分层位丰度异常偏高. 从有机质含量和黄铁矿 S^{2-}含量变化关系可见(图 4(d)), Site4B 沉积物中黄铁矿的含量与有机质 TOC 无明显相关性. 这说明, 沉积物中有机质降解过程中硫酸盐还原所形成的 S^{2-}对黄铁矿的形成不是起决定作用的, 即: 除了有机质降解参与的 BSR 作用提供部分 HS^-外, 甲烷的厌氧氧化(AOM, anaerobic oxidation of methane)过程中硫酸盐还原所形成的 HS^-可能加强了黄铁矿的富集, 即该站位 1 m 以下沉积物中异常丰富黄铁矿的发育与 AOM 过程有关. 此外, Site4B 岩芯柱 1 m 以下沉积物中发育的黄铁矿分布很不均匀, 出现三个异常富集带(图 4(a)), 指示可能有异常数量的甲烷等烃类气体加入, 强化了 AOM 过程, 从而促成更多数量的自生黄铁矿形成. 结合研究区活跃的构造活动背景, 作者认为泥火山活动带来的深部流体中甲烷等烃类气体加入可能是 Site4B 站位中沉积物中异常自生黄铁矿形成的根本原因. 泥火山带来的深部流体不仅可以提供富足的甲烷等烃类气体, 强化了浅表层沉积物中硫酸盐的还原速度和形成异常丰度的黄铁矿, 还会将深部早先形成的黄铁矿颗粒随着细粒泥质沉积物一起向上搬运, 与在新 SMI 界面附近沉淀的黄铁矿混合. 因此, 单一期次的泥火山活动, 必然会造成当时 SMI 界面深度附近沉积物中自生黄铁矿含量的异常富集. Site4B 岩芯柱垂向上黄铁矿的多层性富集现象, 说明该站位存在至少三次间歇性的泥火山明显活动阶段. 正是由于间歇性的深部甲烷流体加入和增强的 AOM 作用, 导致沉积物中嗜甲烷菌和硫酸盐还原菌出现间歇性的活跃阶段, 造成本站位沉积物中出现至少三层自生黄铁矿富集带.

Site4B 沉积物中黄铁矿的硫同位素值极负, $\delta^{34}S$ 为−41.69‰~−49.16‰ CDT, 相对于正常海水中溶解硫酸盐的硫同位素分馏程度达到 62.69‰~70.16‰, 远大于正常海洋沉积物中的分馏强度[7]. 如此高的硫同位素分馏程度可能与硫酸盐还原过程中硫歧化菌作用参与有关. 另外, 沉积物中黄铁矿丰度变化与硫同位素值之间存在较好的正相关性(图 4(a), (b)): 黄铁矿含量较高的沉积层位, 硫同位素值均出现不同程度的正偏, 作者认为其成因可能与泥火山作用带来了大量的甲烷气体造成硫酸盐还原速率过快和硫同位素分馏过程不彻底有关. 除此之外, 深部沉积物中所含的黄铁矿在随泥火山活动向上搬运过程中, 可能被氧化形成中间价态的硫物质并被硫歧化菌利用, 当歧化作用不断进行时新生成的黄铁矿会比深部沉积物中原有黄铁矿具有更负偏的 $\delta^{34}S$ 值. 若深部早先形成的黄铁矿含量相对较多时, 它们随泥火山搬运过程中可能仅部分黄铁矿被氧化和歧化, 这部分新生成的具有极负值 $\delta^{34}S$ 的黄铁矿与剩余的未被歧化的黄铁矿混合, 其硫同位素值则相对出现正偏. 上述过程可能是 Site4B 沉积物中黄铁矿含量越少, 硫同位素越负偏的另一个原因.

由此可见, Site4B 岩芯柱 1 m 深度以下沉积物中自生黄铁矿的丰度异常及与有机质含量的不相关性, 说明黄铁矿的形成存在除了有机质降解以外的额外 S^{2-}, 可能是由该区发育的泥火山活动带来的深部富甲烷烃类气体的厌氧氧化作用(AOM)提供. 黄铁矿丰度的不均匀多层性变化, 说明研究区海底泥火山可能存在多次间歇性活动阶段. 黄铁矿的硫同位素极负值和相对正偏趋势的频繁交替出现正是研究区多阶段泥火山活动过程中黄铁矿的反复被氧化和歧化作用的结果.

4.3 Site4B 泥火山活动对水合物藏的指示意义

众所周知, 海底泥火山是由泥浆、水、沉积角砾和各种气体喷出并堆积在地表而形成的特殊锥状沉积体[41], 一般认为与快速沉积过程中形成的欠压实异常高温超压、原位产气作用和构造挤压作用有关, 常在沉积速率较快和有横向挤压构造的盆地中发育. 研究表明, 深水泥火山活动区的海底常伴有天然气水合物的发育[42,43], 在地中海、墨西哥湾、尼日利亚海湾、挪威海等典型水合物赋存区均发现了与海底泥火山有关的水合物分布. 据不完全估算, 全球范围内与泥火山相关的天然气水合物储量高达 $n\times10^{10}$~10^{20} m^3[43]. 南海北部海域是我国天然气水合物调查的重点海域, 也是与天然气水合物相关的泥火山、泥底辟等构造的广泛分布区. 前人对莺歌海海域的泥底辟和台西南盆地的泥火山特征和分布探讨较为深入, 认为海底广泛发育的泥火山、泥底辟构造与天然气水合物的成藏系统具有控制作用[42,44]. 孕育泥火山的巨厚欠压实沉积物是良好的烃源岩, 具有良好的生烃潜力, 为天然水合物的形成提供了甲烷等烃类气体来源. 泥火山的发育不仅提供了深部烃类流体向上运移的通道, 上拱和上侵过程中所形成的多种伴生构造也为天然气水合物的成藏富集提供了场所. 已成功钻取水合物实物样品的神狐海域, 也是南海海底泥火山-泥底辟构造的高发育海域之一. 王力峰[44]对神狐海域 SH5 站位研究表明, 早期和中期泥底辟的发育有利于天然气水合物的形成与富集, 晚期阶段则会破坏天然气水合物的稳定性, 促进其分解并运移至适宜储层再富集.

Site4B 岩芯沉积物 1 m 深度的沉积间断面、黄铁矿的不均匀分布与硫同位素值的异常特征, 均指示该站位可能地处南海北部泥火山发育和水合物藏演化明显的区域地质背景. 作者认为在 Site4B 站位的沉积初期, 研究站位可能代表了神狐海域的背景沉积, 具有充足的物源和较快的沉降速率, 自生黄铁矿在硫酸盐-甲烷接触带附近(SMI)形成并富集, 类似于台西南浅表层沉积物中自生黄铁矿成因[6]. 长期的快速沉积过程使得沉积物的孔隙度基本没有变化, 形成较周围物质相对密度偏小、具上浮能力的不稳定沉积体. 在沉积中期, 可能受差异重力作用、上浮力和构造挤压作用, 不稳定沉积体在密度倒置的动力体系下产生重力差异, 沉积体流动上侵和上拱, 刺穿上部薄弱的沉积层并喷出海底形成泥火山[41,42]. 在泥火山的作用下, 深部颗粒较细、相对贫有机质的沉积物被带到了浅表层沉积层, 刺穿上覆沉积物层并覆盖在其表面, 期间泥火山活动带来了异常多的甲烷等烃类气体, 强化了硫酸盐还原过程和额外多硫化氢产生, 形成了异常丰度的黄铁矿, 类似于东沙、台西南海域浅表层沉积物中黄铁矿的成因, 即黄铁矿的丰度增强与甲烷加入的厌氧氧化作用或顶空气中甲烷浓度的增加过程有关[3,20,21,44,45], 可惜的是本站位缺少配套的顶空气和孔隙水资料, 无法佐证这一过程解释. 与此同时, 在泥火山活动阶段停息之前, 暴露出海底的深部细粒沉积物在海洋底流作用下遭受冲刷剥蚀, 形成了连续但不平整的接触界面和冲刷沟槽. 在沉积作用后期, Site4B 站位又恢复成原有的背景沉积环境, 有机质含量的相对较高的粗粒海洋沉积物直接沉积在泥火山沉积物表面, 造成 Site4B 岩芯沉积物粒度和 TOC 含量的垂向上突变, 形成了 Site4B 站位中所见的 1 m 深度沉积冲刷面和充填构造. 由此可见, Site4B 站位泥火山构造的发育不仅为深部流体的迁移提供了良好的机会, 造成了 Site4B 站位沉积物中黄铁矿的分布不均和分带异常, 其发育过程中氧化还原条件的不断变化也为硫歧化反应的发生提供了可能条件, 并造成了沉积物中自生黄铁矿的硫同位素的强烈分馏和负值.

综上所述, 本文通过对 Site4B 沉积物的岩性特征、沉积构造、有机质组成、自生黄铁矿的相对丰度、分布和硫同位素特征的研究, 从自生矿物记录的角度识别出一套特殊的海底泥火山沉积物序列, 认为其形成与神狐海域下伏水合物藏的演化过程有关, 将有助于对比南海北部类似沉积物序列和自生黄铁矿特征, 促进南海北部天然气水合物藏的勘探和开发, 具有重要的理论和实践指导意义.

5 结论

神狐海域 Site4B 站位浅表层沉积物海底之下 1 m 深度存在明显的沉积间断界面. 界面上、下沉积物的物质组分、结构构造和有机质含量均发生突变, 自生黄铁矿仅出现在沉积界面之下, 且黄铁矿分布不均匀, 部分层位含量异常偏高, 其形成与甲烷厌氧氧过程参与的硫酸盐还原作用有关. 泥火山活动带来了向上迁移的富含甲烷等烃类的深部气流体, 参与了沉积物中黄铁矿的形成, 并造成黄铁矿多层分带现象. 黄铁矿的硫同位素强烈负值(–41.69‰~–49.16‰ CDT), 可能表明黄铁矿的形成是硫酸盐还原作用和硫歧化作用的共同结果. 泥火山作用造成的氧化还原沉积条件变化, 为黄铁矿的硫同位素强烈分馏提供了微地球化学背景. Site4B 站位泥火山沉积特征和自生黄铁矿的异常特征指示神狐海域存在区域性的烃渗漏现象, 可能指示研究区下伏有渗漏型天然气水合物藏.

致谢 李清搭载“海洋四号”考察船采集本研究样品; 广州海洋地质调查局刘坚高工、徐华宁高工和叶瑛教授在实验室样品采集和运输中提供大力帮助; 闫普晴、郭慧娟、杨睿等在样品采集和处理过程中提供帮助; 东华理工大学严兆彬、陈益平老师和南京大学刘晨晖博士在同位素测试过程提供大力帮助; 在此一并致谢.

参考文献

1 张景廉, 张平中. 黄铁矿对有机质成烃的催化作用讨论. 地球科学进展, 1996, 11: 282–287
2 Rasmussen B. Evidence for pervasive petroleum generation and migration in 3.2 and 2.63 Ga shales. Geology, 2005, 33: 497–500
3 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. 地学前缘, 2005, 12: 258–262
4 Chen D F, Feng D, Su Z, et al. Pyrite crystallization in seep carbonates at gas vent and hydrate site. Mater Sci Eng C, 2006, 26: 602–605
5 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. 海洋地质与第四纪地质, 2007, 27: 91–100
6 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. 科学通报, 2006, 51: 2874–2880
7 Wignall P B, Newton R. Pyrite framboid diameter as a measure of oxygen deficiency in ancient mudrocks. Amer J Sci, 1998, 298: 537–552
8 Bond D P G, Wignall P B. Pyrite framboid study of marine Permian-Triassic boundary sections: A complex anoxic event and its relationship to contemporaneous mass extinction. Geol Soc Amer Bull, 2010, 122: 1265–1279
9 Sassen R, MacDonald I R, Guinasso N L J, et al. Bacterial methane oxidation in sea-floor gas hydrate: Significance to life in extreme environments. Geology, 1998, 26: 851–854
10 Schieber J. Sedimentary pyrite: A window into the microbial past. Geology, 2002, 30: 531–534
11 Xiao S H, Schiffbauer J D, McFadden K A, et al. Petrographic and SIMS pyrite sulfur isotope analyses of Ediacaran chert nodules: Implications for microbial processes in pyrite rim formation, silicification, and exceptional fossil preservation. Earth Planet Sci Lett, 2010, 297: 481–495
12 Chambers L A, Trudinger P A. Microbiological fractionation of stable sulfur isotopes: A review and critique. Geomicrobiol J, 1979, 1: 249–293
13 Berner R A. Early Diagenesis: A Theoretical Approach. Princeton: Princeton University Press, 1980. 1–239
14 Berner R A. Sedimentary pyrite formation: An update. Geochim Cosmochim Acta, 1984, 48: 605–615
15 Ohmoto H, Kaiser C J, Geer K A. Systematics of sulphur isotopes in recent marine sediments and ancient sediment-hosted basemetal deposits. In: Herbert H M, Ho S E, eds. Stable Isotopes and Fluid Processes in Mineralisation. Perth: The University of Western Australia Press, 1990. 70–120
16 Habicht K S, Canfield D E. Isotope fractionation by sulfate-reducing natural populations and the isotopic composition of sulfide in marine sediments. Geology, 2001, 29: 555–558
17 常华进, 储雪蕾, 黄晶, 等. 沉积环境细菌作用下的硫同位素分馏. 地质论评, 2007, 53: 807–813
18 陈芳, 苏新, Nurnberg D, 等. 南海东沙海域末次冰期最盛期以来的沉积特征. 海洋地质与第四纪地质, 2006, 26: 9–17
19 栾锡武, 彭学超, 邱燕. 南海北部陆坡高速堆积体的构造成因. 现代地质, 2009, 23: 183–198
20 陆红锋, 刘坚, 陈芳, 等. 东沙海区浅层沉积物中黄铁矿异常及其意义. 南海地质研究, 2007, 1: 48–53
21 陆红锋, 陈芳, 廖志良, 等. 南海东北部 HD196A 岩芯的自生条状黄铁矿. 地质学报, 2007, 81: 519–525

22 Wu S G, Liu Z, Wang W Y, et al. Late Cenozoic tectonic deformation in the Dongsha Islands and adjacent sea area. Chin J Oceanol Limnol, 2003, 21: 377–388

23 姚伯初, 万玲, 吴能友, 等. 大南海地区新生代板块构造活动. 中国地质, 2004, 31: 113–122

24 李前裕, 郑洪波, 钟广法, 等. 南海晚渐新世滑塌沉积指示的地质构造事件. 地球科学, 2005, 30: 19–24

25 邵磊, 庞雄, 张功成. 南海北部渐新世末的构造事件. 地球科学, 2009, 34: 717–724

26 黄永样, Erwin S, 吴能友, 等, 著. 南海北部陆坡甲烷和天然气水合物地质——中德合作 SO-177 航次成果专报. 北京: 地质出版社, 2008. 1–197

27 苏新, 陈芳, 于兴河, 等. 南海陆坡中新世以来沉积物特性与气体水合物分布初探. 现代地质, 2005, 19: 1–13

28 吴能友, 张海啟, 杨胜雄, 等. 南海神狐海域天然气水合物成藏系统初探. 天然气工业, 2007, 27: 1–6

29 孙珍, 庞雄, 钟志洪, 等. 珠江口盆地白云凹陷新生代构造演化动力学. 地学前缘, 2005, 12: 489–498

30 王家豪, 庞雄, 王存武, 等. 珠江口盆地白云凹陷中央底辟带的发现及识别. 地球科学, 2006, 31: 209–213

31 石万忠, 宋志峰, 王晓龙, 等. 珠江口盆地白云凹陷底辟构造类型及其成因. 地球科学, 2009, 34: 778–784

32 吴能友, 杨胜雄, 王宏斌, 等. 南海北部陆坡神狐海域天然气水合物成藏的流体运移体系. 地球物理学报, 2009, 52: 1641–1650

33 Wang P X, Prell W L, Blum P, et al. Proceedings of Ocean Drilling Program. Initial Reports, Volume 184. Texas A & M, College Station, 2000

34 陆红锋. 南海东沙海区天然气水合物赋存的沉积证据——沉积物矿物学及地球化学特征研究. 博士学位论文. 广州: 中山大学, 2007. 1–175

35 Lim Y C, Lin S, Yang T F, et al. Variations of methane induced pyrite formation in the accretionary wedge sediments offshore southwestern Taiwan. Mar Petrol Geol, 2011, 28: 1829–1837

36 Goldhaber M B, Kaplan I R. Controls and consequences of sulfate reduction rates in recent marine sediments. Soil Sci, 1975, 119: 42–55

37 Habicht K S, Canfield D E. Sulfur isotope fractionation during bacterial sulfate reduction in organic-rich sediments. Geochim Cosmochim Acta, 1997, 61: 5351–5361

38 Rees C E, Jenkins W J, Monster J. The sulphur isotopic composition of ocean water sulphate. Geochim Cosmochim Acta, 1978, 42: 377–381

39 Detmers J, Brüchert V, Habicht K S, et al. Diversity of sulfur isotope fractionations by sulfate-reducing prokaryotes. Appl Environ Microbiol, 2001, 67: 888–894

40 Canfield D E, Thamdrup B. The production of ^{34}S-depleted sulfide during bacterial disproportionation of elemental sulfur. Science, 1994, 266: 1973–1975

41 黄华谷, 邸鹏飞, 陈多福. 泥火山的全球分布和研究进展. 矿物岩石地球化学通报, 2011, 30: 189–197

42 何家雄, 祝有海, 翁荣南, 等. 南海北部边缘盆地泥底辟及泥火山特征及其与油气运聚关系. 地球科学, 2010, 35: 75–86

43 Milkov A V. Worldwide distribution of submarine mud volcanoes and associated gas hydrates. Mar Geol, 2000, 167: 29–42

44 王力峰. 晚期泥底辟控制作用导致神狐海域 SH5 钻位未获水合物的分析. 现代地质, 2010, 24: 450–456

45 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. 矿床地质, 2011, 30: 725–734