

文章编号: 1671-1505(2024)06-1498-18 DOI: 10.7605/gdxb.2024.06.073

南海不同沉积环境黄铁矿的矿物学及 原位微区地球化学研究*

张雅茹¹ 张广璐¹ 杨俊¹ 赵彦彦^{1,2} 管红香^{1,2} 刘盛¹1 深海圈层与地球系统教育部前沿科学中心, 海底科学与探测技术教育部重点实验室,
中国海洋大学海洋地球科学学院, 山东青岛 266100

2 青岛海洋科学与技术国家实验室海洋地质过程与环境功能实验室, 山东青岛 266237

摘要 黄铁矿是沉积物和沉积岩中的常见矿物, 其地球化学特征能够明确指示周围的沉积环境。然而, 黄铁矿地球化学特征的差异性及其形成过程中的控制因素尚不清楚。本研究利用扫描电镜和激光剥蚀电感耦合等离子体质谱对南海不同沉积环境黄铁矿形貌和原位微区主微量元素特征进行了研究。结果表明, SH-CL38 站位黄铁矿含量与 $\delta^{34}\text{S}$ 值呈镜像关系, 代表了正常海洋沉积环境下形成的黄铁矿受有机碎屑硫酸盐还原作用的控制; 而 F 站位碳酸盐颗粒极低的 $\delta^{13}\text{C}$ 值 (-45.55‰) 表明该站位发育甲烷渗漏, 黄铁矿的形成与硫酸盐驱动的甲烷厌氧氧化过程有关。2 个站位黄铁矿微区的地球化学分布明显存在差异: SH-CL38 站位黄铁矿的 Mn、Co、Ni、Mo 和 Sb 含量相对于 F 站位含量高, 可能是铁锰(氢)氧化物的还原性溶解导致的; 而 F 站位黄铁矿的 Cu、V、As 和 Cd 含量相对于 SH-CL38 站位高, 可能是受到有机质矿化作用的影响。黄铁矿颗粒的 Ca 和 Mg 含量表明 F 站位的甲烷渗漏条件下由于优先沉淀了低 Mg 高 Ca 的自生方解石, 导致后期沉淀的黄铁矿具有高 Mg 低 Ca 特征。2 种不同沉积环境中黄铁矿的形貌特征和微量元素含量的差异表明黄铁矿的矿物学和地球化学特征可以用来识别甲烷渗漏。

关键词 南海 黄铁矿 微晶形貌 原位微区分析 成因机制 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱

第一作者简介 张雅茹, 女, 1998 年生, 硕士研究生, 主要从事沉积学研究。E-mail: yaruzhang0929@163.com。

通讯作者简介 赵彦彦, 女, 1978 年生, 教授、博士生导师, 主要从事海洋沉积化学研究。E-mail: zhao-yanyan@ouc.edu.cn。

中图分类号: P736.4 文献标志码: A

A Study on mineralogical and in-situ geochemical characteristics of pyrite under different sedimentary environments in the South China Sea

ZHANG Yaru¹ ZHANG Guanglu¹ YANG Jun¹ ZHAO Yanyan^{1,2} GUAN Hongxiang^{1,2} LIU Sheng¹1 *Frontiers Science Center for Deep Ocean Multispheres and Earth System, Key Lab of Submarine Geosciences and Prospecting Techniques, MOE and College of Marine Geosciences, Ocean University of China, Shandong Qingdao 266100, China*2 *Laboratory for Marine Geology, National Laboratory for Marine Science and Technology (Qingdao), Shandong Qingdao 266237, China*

* 国家自然科学基金项目 (编号: 42121005), 中央高校基本科研业务费专项 (编号: 202172002, 202172003) 和青年泰山学者项目 (编号: tsqn202211069) 联合资助。[Co-funded by the National Natural Science Foundation of China (No. 42121005), the Fundamental Research Funds for the Central Universities (Nos. 202172002, 202172003) and the Young Taishan Scholars Program (No. tsqn202211069)]

收稿日期: 2023-12-28 改回日期: 2024-04-03

Abstract Pyrite is a common mineral in sediments and sedimentary rocks, and its geochemical characteristics can clearly indicate the surrounding sedimentary environment. However, the differences in geochemical characteristics of pyrite and the controlling factors of its formation are still unclear. This study uses scanning electron microscope and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry to study the morphology and in-situ geochemical characteristics of pyrite in different sedimentary environments in the South China Sea. The results show that the contents of pyrite and $\delta^{34}\text{S}$ values at site SH-CL38 exhibit a mirror-image relationship, representing the pyrite formed in a normal marine sedimentary environment, which is controlled by organoclastic sulfate reduction; The extremely low $\delta^{13}\text{C}$ value (-45.55‰) of authigenic carbonate particles at site F indicates methane seepage, and the formation of pyrite is related to sulfate-driven anaerobic oxidation of methane process. There are significant differences in the geochemical distribution of pyrite micro-areas between the two sites: the contents of Mn, Co, Ni, Mo, and Sb in pyrite at site SH-CL38 are higher than those at site F, which may be caused by the reducing dissolution of iron and manganese (hydrogen) oxide. In contrast, the content of Cu, V, As, and Cd in pyrite at site F is higher than that at site SH-CL38, which may be influenced by organic matter mineralization. The Ca and Mg content of pyrite particles indicate that, under methane seepage condition at the site F, authigenic calcite with low Mg and high Ca was preferentially precipitated, resulting in the later precipitated pyrite having high Mg and low Ca characteristics. The differences in morphology and trace element content of pyrite in two different sedimentary environments indicate that the mineralogical and geochemical characteristics of pyrite can be used to identify methane seepage.

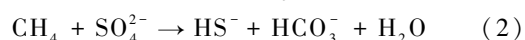
Key words South China Sea, pyrite, microcrystalline morphology, in-situ analysis, formation mechanism, laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry

About the first author ZHANG Yaru, born in 1998, master degree candidate, is mainly engaged in research on sedimentology. E-mail: yaruzhang0929@163.com.

About the corresponding author ZHAO Yanyan, born in 1978, a professor and director of Ph.D. candidate, is mainly engaged in research on marine sedimentary chemistry. E-mail: zhaoyanyan@ouc.edu.cn.

1 概述

黄铁矿是现代海洋沉积物和古代沉积岩中最稳定、最易保存下来的自生硫化物，其形成于缺氧环境中，与有机碎屑硫酸盐还原（OSR，式 1）和硫酸盐驱动的甲烷厌氧氧化（SD-AOM，式 2）等过程密切相关（Fan *et al.*, 2018; Zan *et al.*, 2022; Chen *et al.*, 2023）。



大量研究表明黄铁矿的地球化学特征能够明确指示形成环境（Lash, 2015; Lin *et al.*, 2017; Gong *et al.*, 2022）。甲烷渗漏系统是近些年来关注的热点，前人主要对甲烷渗漏系统中黄铁矿含量、硫铁同位素组成、显微形态和铁组分等方面进行了研究（林杞, 2016; 刘晨辉, 2016; Miao *et al.*,

2021）。但是，由于前人一般是将沉积物中所有的还原铁进行提取，其获得的信息仅代表了沉积物中黄铁矿的综合信息，而无法精细确定黄铁矿形成过程与周围环境之间的信息。两种硫酸盐还原（OSR 和 SD-AOM）过程中氧化还原环境的差异，会导致黄铁矿不同的生长机理，形成的黄铁矿的晶体类型和集合体类型也不尽相同，这些差异可以用来判断黄铁矿的生长环境（张美等, 2017）。例如，在强还原环境中形成的黄铁矿具有独特的晶体形态和产状（Jørgensen *et al.*, 2004; Sassen *et al.*, 2004; 陈忠等, 2007），包括草莓状或生物内膜状等（Chen *et al.*, 2006），这些特征可以用来识别甲烷渗漏活动（王蒙等, 2015）。此外，氧化还原条件的不同极大地影响了早期成岩过程中微量元素的循环，无论是 OSR 还是 SD-AOM 来源的黄铁矿，其微量元

素组成都存在差异 (Lin *et al.*, 2022)。因此, 沉积物中黄铁矿的微量元素可以用来记录原始沉积环境的地球化学信息, 具有重建古环境的巨大潜力 (Morse and Luther Iii, 1999; Berner *et al.*, 2013; Mukherjee and Large, 2020; Large *et al.*, 2022)。

目前, 黄铁矿微量元素含量的测定方法主要有 2 种: (1) 扫描电子显微镜结合能量色散 X 射线能谱 (SEM/EDAX) 和微探针分析单一黄铁矿颗粒 (Lee and Kittrick, 1984; Cabri *et al.*, 1985)。然而大多数黄铁矿中微量元素的含量一般过低, 这种方法无法准确测定, 而且每次只能分析 1 个颗粒, 其测试结果不能可靠地外推 (Huerta-Diaz and Morse, 1990)。(2) 用重液体分离黄铁矿 (Raiswell and Plant, 1980), 再溶解进行测量。然而这种方法并不能分离出重矿物中的黄铁矿, 而且只回收一小部分黄铁矿 (Huerta-Diaz and Morse, 1990)。更主要的是, 以上 2 种方法仅能获得沉积物中不同时期黄铁矿的综合信息, 无法精确识别不同阶段黄铁矿的精细信息。近年来微区晶体学和原位地球化学快速发展, 可以提供精细的矿物和岩石形成过程、历史、晶体生长过程中的环境变化以及形成后的蚀变过程等丰富的信息, 已广泛应用于地球科学领域, 不仅避免了繁琐、冗长的湿化学消解过程, 而且具有低背景、低氧化物和氢氧化物干扰的优点 (童铄云等, 2023)。目前, 微区方法对黄铁矿微量元素的研究大多集中于矿床中 (Wang *et al.*, 2021b; Andersson *et al.*, 2022; Gong *et al.*, 2023), 而对海洋沉积物中黄铁矿微量元素组成的详细分析很少, 仅有少量文献关注 (Gregory *et al.*, 2017; Lin *et al.*, 2022; Miao *et al.*, 2022; Chen *et al.*, 2023), 导致我们仍不清楚黄铁矿中微量元素分布的差异性及其形成过程中的控制因素。

基于此, 本研究以南海珠江口盆地神狐海域 SH-CL38 站位和台西南盆地 F 站位黄铁矿为研究对象, 利用扫描电镜 (SEM) 研究黄铁矿的形貌特征, 并通过激光剥蚀电感耦合等离子体质谱 (LA-ICP-MS) 获得黄铁矿颗粒的原位微量元素含量。通过黄铁矿的微晶形貌和原位微区微量元素含量综合探讨黄铁矿的矿物学和地球化学特征及其控制因素。

2 研究区概况

南海北部陆缘的琼东南盆地、珠江口盆地和台西南盆地是南海天然气水合物勘探的主要区域。神狐海域位于中国南海北部陆坡中段的神狐暗沙东南海域附近, 在地质学上为南海被动大陆边缘研究区。在构造上, 神狐海域位于珠江口盆地珠 II 坳陷的白云凹陷北侧, 白云凹陷是珠江口盆地最大的一个深水盆地, 发育了大量重力流沉积体系 (肖倩文等, 2021)。台西南盆地是吕宋俯冲体系侵入被动南海大陆边缘所形成。地震反射剖面揭示了该地区断层、泥底辟和海底通道的复杂系统 (Feng and Chen, 2015), 海底模拟反射面 (BSR) 在地震记录中普遍存在, 表明天然气水合物广泛分布在海底以下。在台西南盆地的一个斜坡脊 (福尔摩沙脊, 又称 F 站位) 的顶部存在活跃的气体羽流, 在海底以下存在一个强大而连续的 BSR, 表明存在广泛的天然气水合物 (Wang *et al.*, 2021a)。研究区地理位置及采样点分布见图 1。

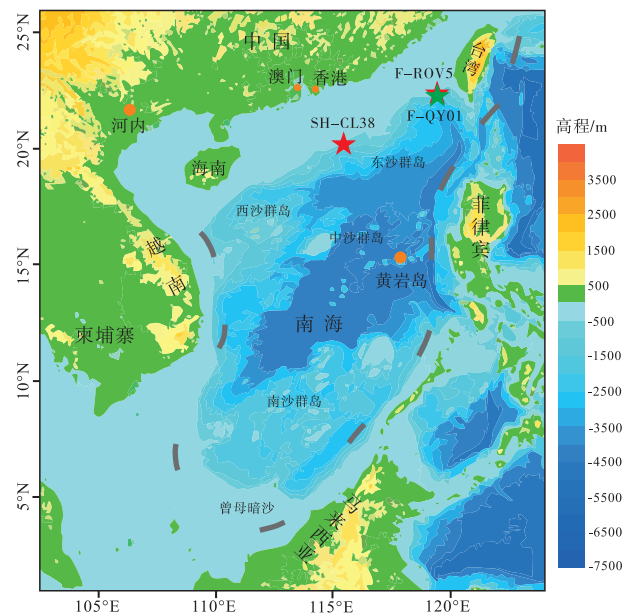


图 1 南海神狐海域 SH-CL38 站位和台西南盆地 F 站位地理位置

Fig. 1 Geographical location of site SH-CL38 in Shenhu area and site F in Southwest Taiwan Basin, South China Sea

3 材料与方法

3.1 样品采集

样品来源于 2018 年 7 月 HYSH201805 航次获得的珠江口盆地神狐海域 SH-CL38 站位岩心, 以及 2022 年 5 月 NORC2021-582 航次获得的台西南

盆地 F 站位 ROV5 和 QY01 岩心。SH-CL38 站位岩心长 800 cm，水深 1288 m；F 站位 ROV5 岩心长 17 cm，水深 1153.5 m；F 站位 QY01 岩心长 294 cm，水深 1154 m。所获样品均储存在 4 °C 冷库中。

3.2 分析方法

1) SH-CL38 站位黄铁矿含量和硫同位素组成测试。该测试工作在中国科学院南京地质古生物研究所完成。采用铬还原法进行黄铁矿含量的测试，操作步骤参考 Canfield 等 (1986)；利用 Thermo Fisher Delta V Advantage 质谱仪进行硫同位素组成的测试。该测试结果均换算成 VCDT (Vienna Canyon Diablo Troilite) 标准数值。

2) F 站位沉积物和生物碳酸盐颗粒碳氧同位素测试。用玛瑙研钵将 F 站位 ROV5 岩心沉积物研磨至 0.074 mm 备测；用 0.063 mm 的铜筛对 F 站位 QY01 岩心沉积物进行筛洗，烘干后用体视显微镜对粗颗粒组分 (筛上) 进行 *G. sacculifer* 有孔虫的挑选，使用无水乙醇清洗有孔虫，最后烘干备测。该测试工作在中国海洋大学海底科学与探测技术教育部重点实验室完成。所用仪器为 GasBench II 多用途在线气体制备系统和美国 Thermo Fisher 公司生产的 253plus 型同位素质谱仪。测定结果通过国际二级标准物质 NBS18、IAEA-603 和国家标准物质 GBW04416 进行校正标准，并以国际标准 VPDB (Vienna Peedee Belemnite) 作为参考。测试 $\delta^{13}\text{C}$ 值的分析精度小于 0.05‰， $\delta^{18}\text{O}$ 值的分析精度小于 0.10‰。

3) 黄铁矿颗粒的矿物学特征。该测试工作在中国科学院青岛生物能源与过程研究所进行。所用仪器为冷场发射扫描电子显微镜 Hitachi S-4800。将黄铁矿颗粒粘在导电胶上，进行喷碳处理，之后放在扫描电镜下进行观察。

4) 黄铁矿颗粒的原位微区地球化学。用 0.063 mm 的铜筛对 SH-CL38 站位岩心和 F 站位 ROV5 岩心沉积物样品进行筛洗，烘干后用体视显微镜对大于 0.063 mm 的组分进行黄铁矿颗粒的挑选。挑选完成后用环氧树脂对黄铁矿进行制靶，利用 LA-ICP-MS 对样品的微量元素含量进行原位微区测试。该测试工作在中国海洋大学海底科学与探测技术教育部重点实验室完成。所用仪器为 NWR193HE 准分子激光剥蚀系统和 PerkinElmer NexION2000 电感耦合等离子体质谱。所用激光束

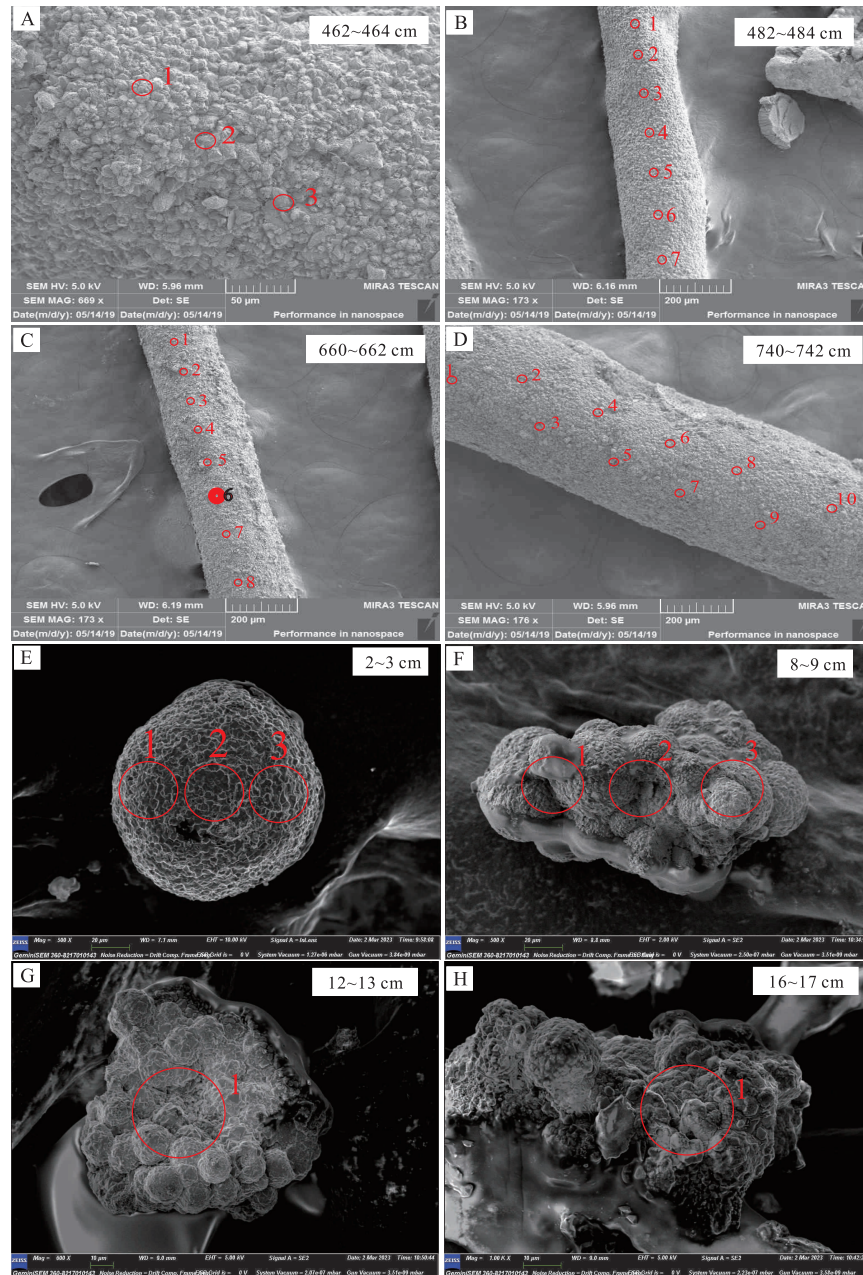
能量为 4 J/cm²，激光重复频率为 5 Hz，激光束斑直径为 32 μm，每次剥蚀的总时间为 105 s，其中包括 25 s 背景测量，40 s 激光分析和 40 s 清洗时间。测试过程中，选取美国国家标准技术研究院的 NIST 610、NIST 612 和 NIST 614 玻璃作为外标，每剥蚀 5 个黄铁矿点之后，各插入一个 NIST 610、NIST 612 和 NIST 614 标准进行校正。测试误差小于 10%，平均误差控制在 5% 左右。黄铁矿颗粒的激光剥蚀点位如图 2 所示。

4 结果

4.1 SH-CL38 站位黄铁矿含量和硫同位素组成

基于陈唯等 (2021) 对 SH-CL38 站位的 AMS ¹⁴C 测年结果，采用线性插值法建立年代框架 (图 3-A)，其顶部年龄约为 1.60 ka，底部年龄大于 43.5 ka，平均沉积速率约为 19.07 cm/ka。SH-CL38 站位的岩心沉积物主要由粉砂和黏土组成 (图 3-A)，其中粉砂组分的平均含量为 74%，黏土组分的平均含量为 24%，砂组分含量较少，平均仅为 2% (陈唯等, 2021)。

该站位黄铁矿含量和黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值呈镜像关系 (图 3-A)：787~633 cm 深度范围内，黄铁矿含量的变化范围为 0.03%~0.36%，在 633 cm 处达到最大值 (0.36%)，整体上呈现出随深度变浅而不断增大的趋势； $\delta^{34}\text{S}$ 值的变化范围为 -49.59‰~-42.4‰，在 703 cm 处达到极大值 (-42.4‰)，整体上呈现出随深度变浅而不断减小的趋势。617~423 cm 深度范围内，黄铁矿含量的变化范围为 0%~0.07%，随着深度变浅，黄铁矿含量先减小后增大； $\delta^{34}\text{S}$ 值的变化范围为 -50.66‰~-41.27‰，随着深度变浅， $\delta^{34}\text{S}$ 值呈现出先升高后降低的趋势。397~43 cm 深度范围内，黄铁矿含量的变化范围为 0%~0.18%，在 127 cm 处达到最小值 (0.03%)，在 397 cm 处达到极大值 (0.18%)，呈现出随深度变浅而不断减小的趋势； $\delta^{34}\text{S}$ 值的变化范围为 -52.68‰~-17.94‰，在 97 cm 处达到最大值 (-17.94‰)，在 387 cm 处达到最小值 (-52.68‰)，整体上呈现出随深度变浅而不断增大的趋势。



A—SH-CL38 站位 462~464 cm 黄铁矿颗粒激光剥蚀点位图；B—SH-CL38 站位 482~484 cm 黄铁矿颗粒激光剥蚀点位图；C—SH-CL38 站位 660~662 cm 黄铁矿颗粒激光剥蚀点位图；D—SH-CL38 站位 740~742 cm 黄铁矿颗粒激光剥蚀点位图；E—F 站位 2~3 cm 黄铁矿颗粒激光剥蚀点位图；F—F 站位 8~9 cm 黄铁矿颗粒激光剥蚀点位图；G—F 站位 12~13 cm 黄铁矿颗粒激光剥蚀点位图；H—F 站位 16~17 cm 黄铁矿颗粒激光剥蚀点位图。红色圆圈代表激光剥蚀点，红色数字代表激光剥蚀点号

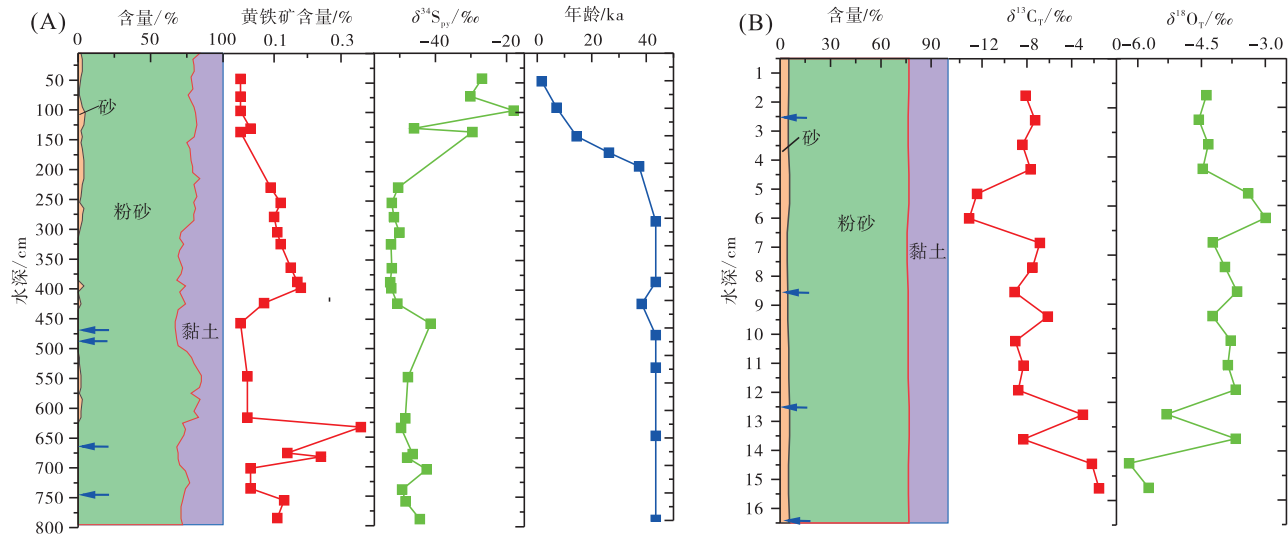
图 2 南海神狐海域 SH-CL38 站位和台西南盆地 F 站位黄铁矿颗粒激光剥蚀点位

Fig. 2 Laser ablation points of pyrite particles at site SH-CL38 of Shenhu area and site F of Southwest Taiwan Basin, South China Sea

4.2 F 站位沉积物和生物碳酸盐碳氧同位素值

F 站位沉积物岩性组分及沉积物碳酸盐碳氧同位素值 ($\delta^{13}C_T$ 和 $\delta^{18}O_T$) 和生物碳酸盐碳氧同位素值 ($\delta^{13}C_C$ 和 $\delta^{18}O_C$) 如图 3-B、表 1 和表 2 所

示。 $\delta^{13}C_T$ 值的范围为 $-13.17\text{‰} \sim -1.56\text{‰}$ ，平均 -7.52‰ ； $\delta^{18}O_T$ 值的范围为 $-6.20\text{‰} \sim -2.99\text{‰}$ ，平均 -4.27‰ 。 $\delta^{13}C_C$ 的范围为 $1.63\text{‰} \sim 2.43\text{‰}$ ，平均 2.00‰ ； $\delta^{18}O_C$ 值的范围为 $-3.29\text{‰} \sim -1.72\text{‰}$ ，平均 -2.03‰ 。



A—SH-CL38 站位岩性组分、年龄、黄铁矿含量及硫同位素组成，岩性组分和年龄数据引自陈唯等 (2021)，对其中年龄大于 43.5 ka 的层位按等于 43.5 ka 处理；B—F 站位岩性组分及沉积物碳酸盐的碳氧同位素值。A 和 B 中蓝色箭头表示所取的黄铁矿所在层位

图 3 南海神狐海域 SH-CL38 站位岩性组分、年龄、黄铁矿含量及硫同位素组成和台西南盆地 F 站位岩性组分及沉积物碳酸盐的碳氧同位素值

Fig. 3 Lithologic composition, age, pyrite content and sulfur isotope composition at site SH-CL38 of Shenhu area and lithologic composition and carbon and oxygen isotope values of carbonates of sediments at site F of Southwest Taiwan Basin, South China Sea

表 1 南海台西南盆地 F 站位 ROV5 岩心沉积物碳酸盐的碳氧同位素值

Table 1 Carbon and oxygen isotope values of sediment carbonates of core ROV5 at site F of Southwest Taiwan Basin, South China Sea

层位	$\delta^{13}C_T$ /‰	$\delta^{18}O_T$ /‰	层位	$\delta^{13}C_T$ /‰	$\delta^{18}O_T$ /‰
ROV5 0~1 cm	-1.56	-5.74	ROV5 9~10 cm	-7.50	-3.95
ROV5 1~2 cm	-2.20	-6.20	ROV5 10~11 cm	-6.85	-4.23
ROV5 2~3 cm	-8.33	-3.69	ROV5 11~12 cm	-13.17	-2.99
ROV5 3~4 cm	-3.00	-5.32	ROV5 12~13 cm	-12.46	-3.40
ROV5 4~5 cm	-8.78	-3.69	ROV5 13~14 cm	-7.66	-4.47
ROV5 5~6 cm	-8.30	-3.88	ROV5 14~15 cm	-8.39	-4.34
ROV5 6~7 cm	-9.04	-3.81	ROV5 15~16 cm	-7.26	-4.56
ROV5 7~8 cm	-6.13	-4.24	ROV5 16~17 cm	-8.12	-4.38
ROV5 8~9 cm	-9.10	-3.66	平均值	-7.52	-4.27

表 2 南海台西南盆地 F 站位 QY01 岩心生物碳酸盐的碳氧同位素值

Table 2 Carbon and oxygen isotope values of biocarbonate of core QY01 at site F of Southwest Taiwan Basin, South China Sea

层位	$\delta^{13}C_c$ /‰	$\delta^{18}O_c$ /‰	层位	$\delta^{13}C_c$ /‰	$\delta^{18}O_c$ /‰
QY01 0~2 cm	1.63	-1.79	QY01 10~12 cm	2.43	-1.78
QY01 2~4 cm	1.77	-1.72	QY01 12~14 cm	2.11	-2.03
QY01 4~6 cm	1.95	-1.96	QY01 14~16 cm	2.26	-1.84
QY01 6~8 cm	1.78	-3.29	QY01 16~18 cm	2.15	-1.88
QY01 8~10 cm	1.84	-1.95	平均值	2.00	-2.03

4.3 黄铁矿颗粒矿物学特征

4.3.1 SH-CL38 站位

体视显微镜下沉积物中黄铁矿的形貌特征如图 4 所示，该站位黄铁矿集合体主要有 2 种形态：棒状—管状黄铁矿和板状黄铁矿，其中棒状—管状黄铁矿占多数。棒状—管状黄铁矿长短不一，大约长 300~600 μm ，宽 25~50 μm 。黄铁矿的 SEM 微

观观察结果如图 5 所示，可发现黄铁矿主要由草莓状黄铁矿 (图 5-A, 5-B) 和八面体黄铁矿 (图 5-C) 组成，草莓状黄铁矿由八面体微晶构成 (图 5-D)。

4.3.2 F 站位

体视显微镜下沉积物中黄铁矿的形貌特征如图 6 所示，该站位黄铁矿集合体主要有 3 种形态：棒状、球状和不规则状，以棒状黄铁矿为主。棒状黄铁矿一般长 50~100 μm ，宽 10~30 μm ；球状黄铁矿直径大约 50 μm 。根据 SEM 观察可知，黄铁矿集合体由草莓状黄铁矿和穿插于草莓状之间的八面体微晶构成 (图 7-A, 7-B)。单个草莓体直径可

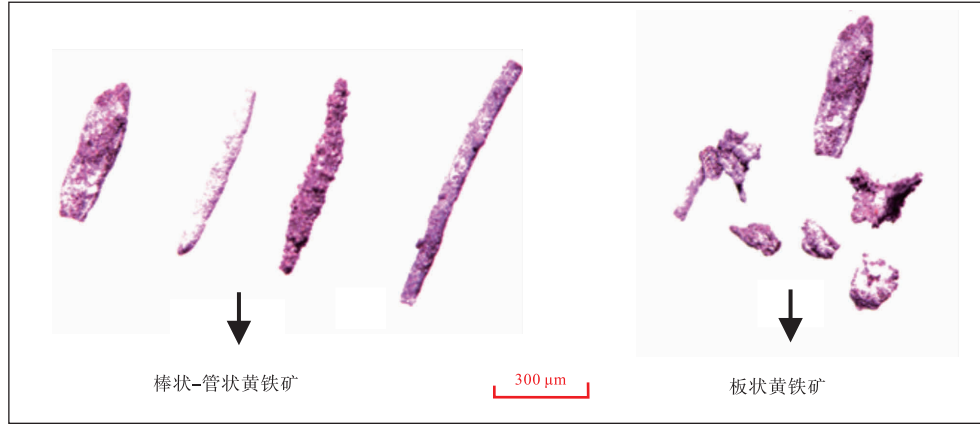
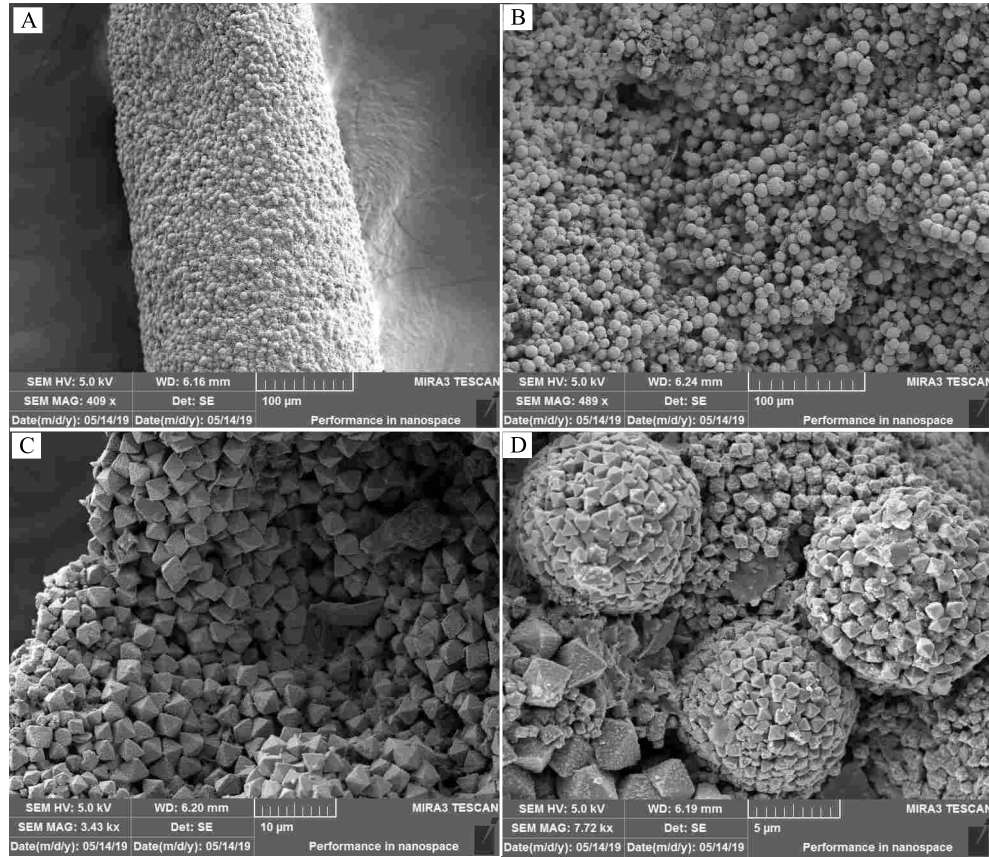


图 4 体视显微镜下南海神狐海域 SH-CL38 站位黄铁矿颗粒形貌图

Fig. 4 Morphology of pyrite particles under stereoscopic microscope at site SH-CL38 of Shenhu area, South China Sea



A、B—草莓状黄铁矿；C—八面体黄铁矿；D—由八面体微晶构成的草莓状黄铁矿

图 5 扫描电镜下南海神狐海域 SH-CL38 站位黄铁矿颗粒微晶形貌图

Fig. 5 Microcrystalline morphology of pyrite particles under scanning electron microscope at site SH-CL38 of Shenhu area, South China Sea

达 35 μm, 由数百到数千个八面体微晶体组成(图 7-C, 7-D)。

4.4 黄铁矿颗粒原位微区地球化学特征

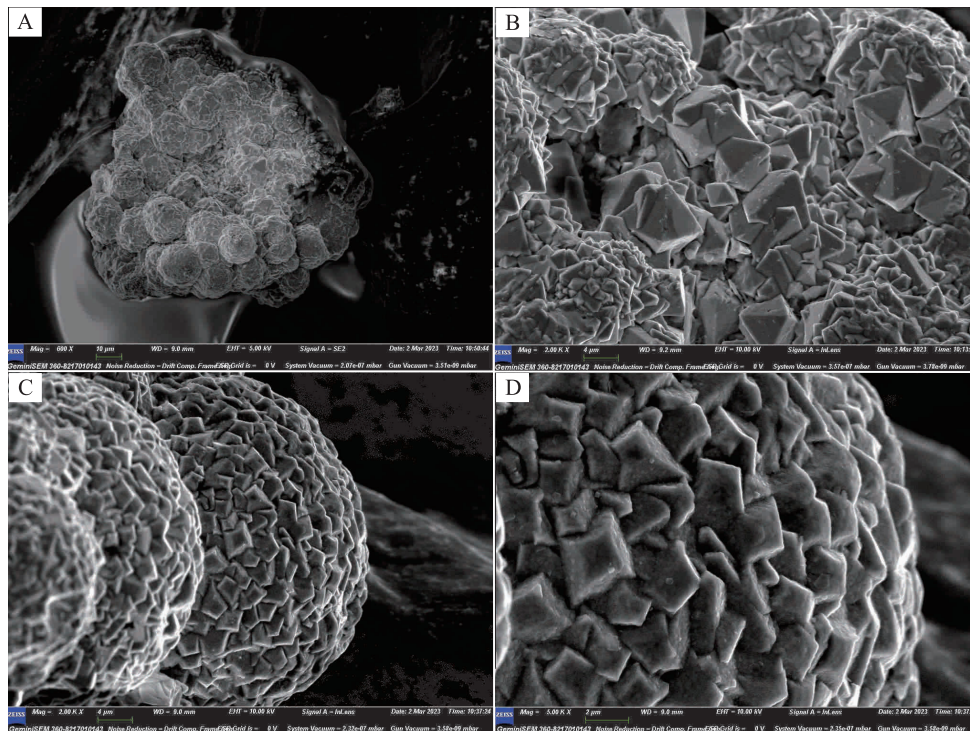
由附表 1、图 8 和图 9 可知, SH-CL38 站位黄

铁矿的 Mn(15227.45~162833.50 μg/g)、Co(23.29~6045.95 μg/g)、Ni(2650.53~48322.68 μg/g)、Mo(1097.09~25819.05 μg/g) 和 Sb(39.67~1350.97 μg/g) 含量要显著高于 F 站位黄铁矿的 Mn(51.03~



图 6 体视显微镜下南海台西南盆地 F 站位黄铁矿颗粒形貌图

Fig. 6 Morphology of pyrite particles under stereoscopic microscope at site F of Southwest Taiwan Basin, South China Sea



A—草莓状黄铁矿；B—穿插于草莓状之间的八面体黄铁矿；C、D—由八面体微晶构成的草莓状黄铁矿

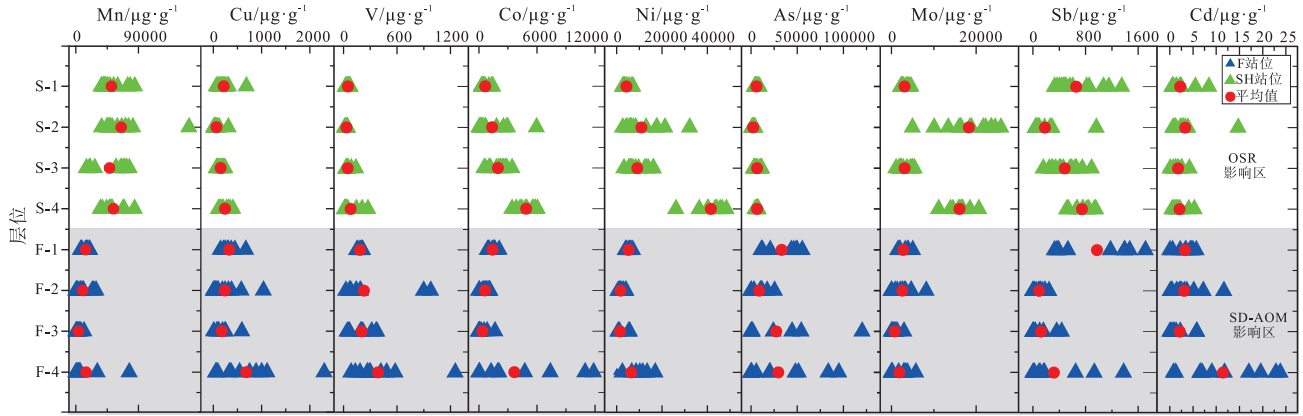
图 7 扫描电镜下南海台西南盆地 F 站位黄铁矿颗粒微晶形貌图

Fig. 7 Microcrystalline morphology of pyrite particles under scanning electron microscope at site F of Southwest Taiwan Basin, South China Sea

76784.37 $\mu\text{g/g}$ ）、Co (3.17 ~ 11851.22 $\mu\text{g/g}$)、Ni (2.03 ~ 17001.76 $\mu\text{g/g}$)、Mo (0.06 ~ 8222.89 $\mu\text{g/g}$) 和 Sb (0.02 ~ 1709.18 $\mu\text{g/g}$) 含量；而 F 站位黄铁矿的 Cu (4.97 ~ 2296.08 $\mu\text{g/g}$)、V (25.83 ~ 1252.22 $\mu\text{g/g}$)、As (3.95 ~ 120439.03 $\mu\text{g/g}$) 和 Cd (0.04 ~ 23.76 $\mu\text{g/g}$) 的含量要显著高于 SH-CL38 站位黄铁矿的 Cu (13.57 ~ 685.35 $\mu\text{g/g}$)、V (12.94 ~ 272.23 $\mu\text{g/g}$)、As (782.87 ~ 11500.05 $\mu\text{g/g}$) 和 Cd (0.09 ~ 14.73 $\mu\text{g/g}$) 含量。

4.5 黄铁矿颗粒不同位置原位微区微量元素含量差异

同一黄铁矿颗粒由中心到边缘的微量元素含量呈现规律性的变化：Mn、Cu、V、Co、Ni、Sb 和 Cd 的含量逐渐增加 (图 10)。表明最先开始的中心位置形成时，沉积流体中这些元素含量比较低，在黄铁矿形成过程中，这些元素含量逐渐升高。



纵坐标 S-1、S-2、S-3 和 S-4 分别表示 SH-CL38 站位 462~464 cm、482~484 cm、660~662 cm 和 740~742 cm 层位；

F-1、F-2、F-3 和 F-4 分别表示 F 站位 2~3 cm、8~9 cm、12~13 cm 和 16~17 cm 层位

图 8 南海神狐海域 SH-CL38 站位和台西南盆地 F 站位黄铁矿原位微区微量元素含量散点图

Fig. 8 Scatter plot of in-situ trace element content of pyrite at site SH-CL38 of Shenhu area and site F of Southwest Taiwan Basin, South China Sea

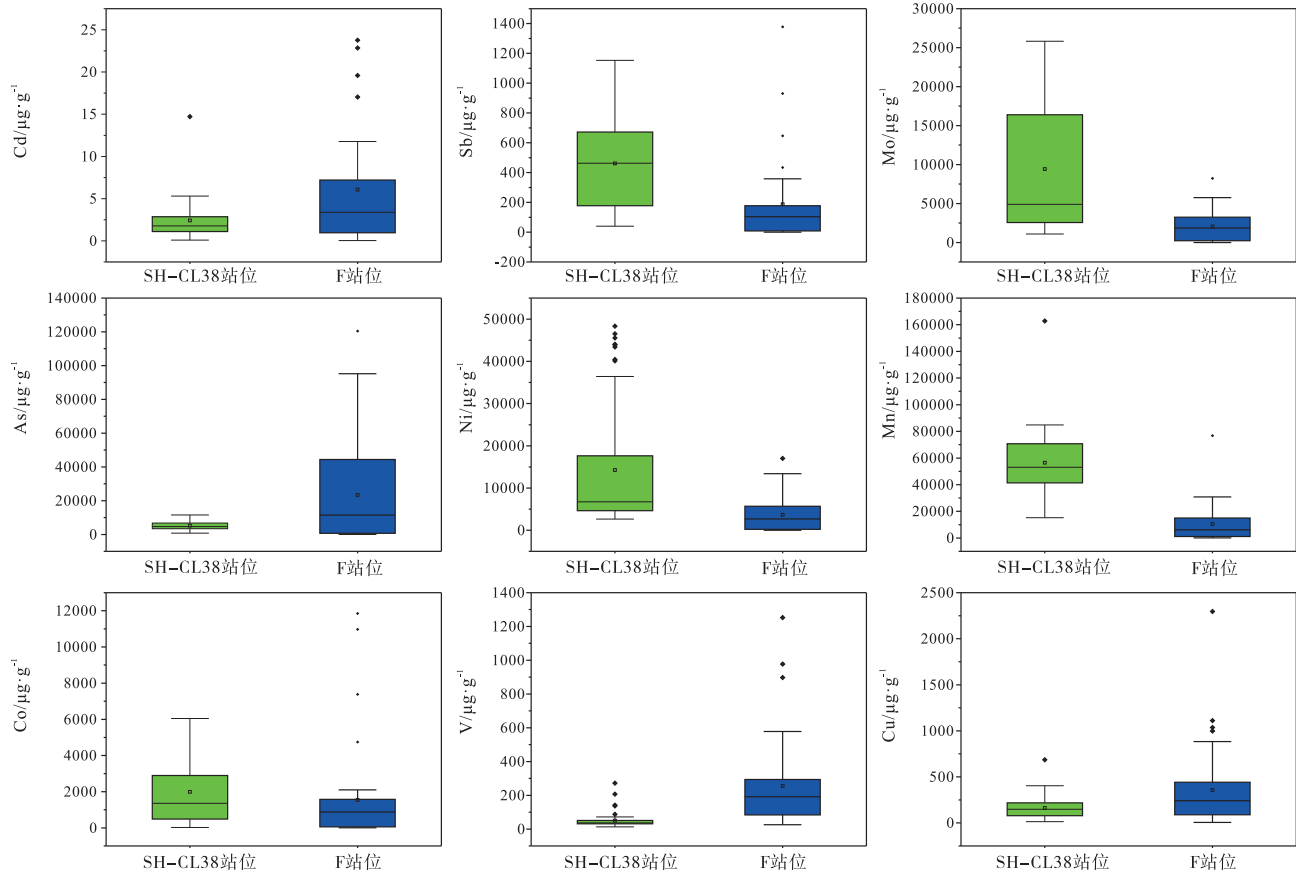


图 9 南海神狐海域 SH-CL38 站位和台西南盆地 F 站位黄铁矿原位微区微量元素含量箱型图

Fig. 9 Box diagram of in-situ trace element content of pyrite at site SH-CL38 of Shenhu area and site F of Southwest Taiwan Basin, South China Sea



A—黄铁矿颗粒激光剥蚀点图；B—黄铁矿颗粒不同位置的微量元素含量折线图

图 10 与甲烷渗漏有关的南海台西南盆地 F 站位黄铁矿颗粒中心到边缘的原位微区微量元素含量变化

Fig. 10 Changes in in-situ trace element content from the center to the edge of pyrite particles related to methane seepage at site F of Southwest Taiwan Basin, South China Sea

5 讨论

5.1 SH-CL38 和 F 站位黄铁矿成因探讨

SH-CL38 和 F 站位的黄铁矿都属于沉积型黄铁矿，与热液无关 (Feng and Chen, 2015; 王冰等, 2019; Di *et al.*, 2020; 陈唯等, 2021; 杨丹丹等, 2022)。沉积型黄铁矿包括 2 种类型：一种是在缺氧水柱中形成的同生黄铁矿，另一种是在沉积物孔隙水中形成的成岩黄铁矿 (王珺, 2007; Berner *et al.*, 2013)。现代大洋海水整体上是氧化的 (You *et al.*, 2005)，本研究 SH-CL38 和 F 站位的黄铁矿呈现典型的八面体或立方体结构 (图 5; 图 7)，都属于在沉积物孔隙水中形成的成岩黄铁矿。

5.1.1 SH-CL38 站位黄铁矿成因探讨

神狐海域天然气甲烷水合物大约在沉积面之下 150 m 的位置才有信号 (吴能友等, 2007)，SH-CL38 站位岩心长 8 m 左右，并没有接触到水合物发育区，只到达正常海相的有机质矿化区。现代甲烷渗漏环境的黄铁矿中常富集³⁴S，且黄铁矿含量异常高 (Borowski *et al.*, 2013; Lin *et al.*, 2016, 2022; 常鑫等, 2020; Liu *et al.*, 2020)，黄铁矿含量和 $\delta^{34}\text{S}$ 值的镜像关系也表明该站位没有经历甲烷渗漏。因此，SH-CL38 站位黄铁矿是在正常沉积环境下形成的，主要受 OSR 作用的制约。

5.1.2 F 站位黄铁矿成因探讨

在正常海相沉积环境中，微生物钙质壳体等生物碳酸盐是深海沉积物中碳酸盐的主要来源。当沉积环境中存在甲烷渗漏时，常发育低 $\delta^{13}\text{C}$ 值的自生碳酸盐 (蒲晓强等, 2009)。本研究在 2~3 cm 和 8~9 cm 层位挑选的自生碳酸盐颗粒的平均 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -41.32‰ ，表明有甲烷渗漏。由于其他层位无法挑选自生碳酸盐颗粒，所以本研究测试了沉积物全岩和有孔虫的碳同位素值，据此可以估算自生碳酸盐的碳同位素值 (蒲晓强等, 2009)。

三者关系如下式所示 (蒲晓强等, 2009)：

$$\delta^{13}\text{C}_T = (m \delta^{13}\text{C}_C + n \delta^{13}\text{C}_A) / (m+n),$$

$$(m+n=1, m>0, n>0) \quad (3)$$

式中， $\delta^{13}\text{C}_T$ 为沉积物碳酸盐碳同位素值； $\delta^{13}\text{C}_C$ 为沉积物中生物碳酸盐碳同位素值； $\delta^{13}\text{C}_A$ 为沉积物中自生碳酸盐碳同位素值； m 、 n 分别为沉积物中生物碳酸盐和自生碳酸盐在沉积物碳酸盐中所占的分数。

由于 ROV5 岩心和 QY01 岩心同处于 F 站位，2 站位相邻很近 (图 1) 且水深相似 (分别为 1153.5 m 和 1154 m)，因此本研究使用了 ROV5 岩心的沉积物碳酸盐碳同位素值和 QY01 岩心的生物碳酸盐碳同位素值来计算 ROV5 岩心的自生碳酸盐碳同位素值。本研究平均生物碳酸盐碳同位素值为 1.99‰ ，所占比例为 0.8，根据式 (3) 所求自生碳酸盐碳同位素值如表 3 所示。

根据表 3 可知，F 站位 ROV5 岩心自生碳酸盐碳同位素值范围为 $-73.81\text{‰} \sim -15.75\text{‰}$ ，平均碳同位素值为 -45.55‰ ，具有明显负偏的特征。因此，本研究认为 F 站位存在甲烷渗漏，指示了该站位黄铁矿应该与甲烷渗漏活动的 SD-AOM 有关。

表 3 南海台西南盆地 F 站位 ROV5 岩心
自生碳酸盐碳同位素值

Table 3 Carbon isotope values of authigenic carbonate of core ROV5 at site F of Southwest Taiwan Basin, South China Sea

层位	$\delta^{13}C_A/\text{‰}$	层位	$\delta^{13}C_A/\text{‰}$
ROV5 0~1 cm	-15.75	ROV5 9~10 cm	-45.46
ROV5 1~2 cm	-18.95	ROV5 10~11 cm	-42.21
ROV5 2~3 cm	-49.60	ROV5 11~12 cm	-73.81
ROV5 3~4 cm	-22.73	ROV5 12~13 cm	-70.28
ROV5 4~5 cm	-51.88	ROV5 13~14 cm	-46.24
ROV5 5~6 cm	-48.46	ROV5 14~15 cm	-49.89
ROV5 6~7 cm	-53.14	ROV5 15~16 cm	-44.24
ROV5 7~8 cm	-38.61	ROV5 16~17 cm	-48.57
ROV5 8~9 cm	-53.48	平均值	-45.55

表 4 南海神狐海域 SH-CL38 站位黄铁矿微量元素
含量相关性分析

Table 4 Correlation analysis of trace elements content in pyrite at site SH-CL38 of Shenhu area, South China Sea

元素	Co	Ni	As	Mo	Sb	Cd	Ti
Co	1						
Ni	0.879**	1					
As	0.226	0.340*	1				
Mo	0.303*	0.500**	-0.319*	1			
Sb	0.533**	0.380**	0.490**	-0.315*	1		
Cd	0.090	0.212	0.046	0.169	0.026	1	
Ti	-0.126	-0.232	-0.087	-0.287*	0.190	-0.158	1

注: ** 相关性在 0.01 水平 (双侧) 上显著; * 相关性在 0.05 (双侧) 水平上显著。

5.2 不同沉积环境中黄铁矿原位微区微量元素地球化学特征和控制因素

5.2.1 陆源碎屑物质的影响

Ti 属于惰性元素, 在表生作用中比较稳定, 风化后难以形成可溶性化合物, 可作为陆源碎屑组分的指标 (刘升发等, 2010)。对 SH-CL38 和 F 站位黄铁矿的微量元素 (Co、Ni、As、Mo、Sb、Cd 和 Ti) 进行相关性分析 (表 4, 表 5), 结果表明 Ti 与 Co、Ni、As、Mo、Sb 和 Cd 相关性均较弱。因此, 可以排除陆源碎屑组分对黄铁矿微量元素的影响。

据杨丹丹等 (2022) 的研究结果可知, SH-CL38 站位柱状沉积物中 Th/Sc 与 Zr/Sc 呈现明显的正相关关系, 其分布靠近成分变化线而远离再循环变化趋势线, 表明该站位沉积物属于首次沉积, 未受到再旋回、再风化及成土作用的影响。另外, 该研究还表明 SH-CL38 站位沉积物的化学风化指数 (CIA) 值未受到钾交代作用的影响, 说明成岩作用对 SH-CL38 站位沉积物的元素组成影响很小, 可忽略不计。因此, SH-CL38 站位黄铁矿的微量元素组成代表了初始元素组成。

5.2.2 早期成岩作用

在早期成岩过程中, 微量元素被沉积物中的亚稳物质 (如活性有机质、亚稳态铁锰氧化物) 捕获, 因此, 活性有机质的再矿化和铁锰氧化物的还原性溶解是海洋沉积物孔隙水中微量元素的主要来源 (Smrzka *et al.*, 2019; Miao *et al.*, 2022)。SD-AOM 和 OSR 对微量元素的分布和行为有显著不

表 5 南海台西南盆地 F 站位黄铁矿微量元素含量
相关性分析

Table 5 Correlation analysis of trace elements content in pyrite at site F of Southwest Taiwan Basin, South China Sea

元素	Co	Ni	As	Mo	Sb	Cd	Ti
Co	1						
Ni	0.719**	1					
As	0.209	0.485**	1				
Mo	0.387*	0.466**	0.168	1			
Sb	0.471**	0.600**	0.374*	0.231	1		
Cd	0.283	0.506**	0.408**	0.233	-0.018	1	
Ti	0.092	-0.189	-0.232	-0.341*	-0.164	0.211	1

注: ** 相关性在 0.01 水平 (双侧) 上显著; * 相关性在 0.05 (双侧) 水平上显著。

同的影响: (1) 甲烷本身不携带微量元素, 而有机质中含有多种微量元素 (Smrzka *et al.*, 2019, 2020); (2) SD-AOM 产生的溶解态硫化物浓度高于 OSR, 会增强铁锰氧化物的还原性溶解 (Smrzka *et al.*, 2019, 2020), 导致孔隙水中相关元素增加 (Banks *et al.*, 2012)。因此, 一般认为, 正常海相下形成的成岩黄铁矿中微量元素主要来源于有机质矿化, 而甲烷渗漏环境下形成的黄铁矿, 其微量元素主要来源于铁锰氧化物的溶解, 不同的过程控制着黄铁矿中过渡族元素的分布。一般情况下, V、Cu 和 Cd 的含量往往与有机质含量有很好的相关性, 它们能被有机质强烈络合, 通过有机质的再矿化作用释放到孔隙水中 (Breit and Wanty, 1991; Donat *et al.*, 1994; Morse and Luther Lii, 1999; Nameroff *et al.*, 2002)。而 As、Co、Ni、Mo 和 Sb

主要是吸附在铁锰氧化物上，通过铁锰氧化物的还原性溶解释放到孔隙水中 (Andreae, 1979; Knauer *et al.*, 1982; Zheng *et al.*, 2000; Belzile *et al.*, 2001; Peacock and Sherman, 2007)。Mn 倾向于以细粒锰(氢)氧化物的形式存在，通常与铁(氢)氧化物共存，在锰(氢)氧化物还原性溶解的过程中被释放到孔隙水中 (Lin *et al.*, 2022)。

5.2.3 不同沉积环境黄铁矿原位微区微量元素含量对比

SH-CL38 站位黄铁矿相对于 F 站位黄铁矿来说，Mn、Co、Ni、Mo 和 Sb 含量较高，而 Cu、V、As 和 Cd 含量较低。通常情况下，Mn、Co、Ni、Mo 和 Sb 等元素易在铁锰(氢)氧化物中富集，这些矿物的还原性溶解能明显影响孔隙水中的元素分布 (Knauer *et al.*, 1982; Zheng *et al.*, 2000; Belzile *et al.*, 2001; Peacock and Sherman, 2007; Lin *et al.*, 2022)。本研究中，SH-CL38 站位黄铁矿的 Mn、Co、Ni、Mo 和 Sb 的含量比 F 站位黄铁矿中的高，可能是由于 SH-CL38 站位采样点处于缺氧—还原状态，大量的铁锰(氢)氧化物发生还原性溶解，而有机碳被埋藏，导致该位置 Cu、V、As 和 Cd 含量相对较低。由于 SD-AOM 要比 OSR 释放更多的溶解硫化物，所以，在甲烷渗漏环境下发生的 SD-AOM 会导致更多的铁锰(氢)氧化物发生还原性溶解 (Chen *et al.*, 2016)，从而导致相关吸附元素 (Mn、Co、Ni、Mo 和 Sb) 释放到孔隙水中，进而形成高 Mn、Co、Ni、Mo 和 Sb 含量的黄铁矿。然而，本研究中，F 站位黄铁矿 Mn、Co、Ni、Mo 和 Sb 的含量都相对较低，这可能是由于硫酸盐—甲烷过渡带 (Sulfate-Methane Transition Zone, SMTZ) 位于采样点之下，采样点的位置仍属于有氧到弱氧环境，尽管该位置有甲烷被氧化的 $\delta^{13}\text{C}$ 信号，但是该位置的铁锰(氢)氧化物还原量仍比较少，而有机质矿化作用可能是导致该位置 Cu、V、As 和 Cd 含量相对较高的原因。因此，黄铁矿中这些元素含量的变化能在一定程度上指示周围的环境变化。

5.2.4 黄铁矿 Co/Ni 值及其与 As 含量的关系

与 SH-CL38 站位沉积物中的黄铁矿 (Co/Ni = 0.11) 相比，F 站位沉积物中黄铁矿的 Co/Ni 值更高，为 0.41 (图 11-A)。此外，本研究发现 F 站位的 As 含量也较高 (图 11-B)。As 是最容易结合

到黄铁矿结构中的元素之一 (Zheng *et al.*, 2000)。As 在还原环境中通常取代黄铁矿中的 S(-II) (Reich and Becker, 2006; 王珺, 2007); 而在氧化环境中，As 则取代黄铁矿中的 Fe(II) (Deditius *et al.*, 2008)。已证明黄铁矿中 As 的含量及结合方式会影响黄铁矿中许多其他微量元素的吸收 (Deditius *et al.*, 2008)。在黄铁矿形成过程中，Co 和 Ni 常呈类质同象替代 Fe (Tribovillard *et al.*, 2006; 王珺, 2007)，这导致 Fe 含量与 Co 或 Ni 含量之间通常存在负相关 (Michel *et al.*, 1994) (图 11-C)。与此类似，当 As 替代黄铁矿中的 S 时，As 与 S 之间也为负相关 (图 11-D)，As 与 Co 之间为正相关 (图 11-E) (Michel *et al.*, 1994; Lin *et al.*, 2022)。当 As 取代黄铁矿中的 Fe 时，则 As 和 Co 之间没有这种正相关性。在本研究中，黄铁矿中 As 含量与 Co 含量呈正相关关系 (图 11-F)，表明在南海研究区黄铁矿晶格中 As 主要替代 S。黄铁矿中 As 的掺入会增强与 Fe 具有相似半径和电荷的元素 (Co 和 Ni) 的吸收 (Lin *et al.*, 2022)。此外，F 站位沉积物中黄铁矿的 Co/Ni 值较高 (图 11-A)，表明该站位黄铁矿中 Co 的富集程度高于 Ni。因此，F 站位黄铁矿中高 As 含量和高 Co/Ni 值可能是由于甲烷渗漏环境下的 SD-AOM 过程中，更多的 Co 取代 Fe 进入黄铁矿晶体结构，同时 S 被 As 高度代替。

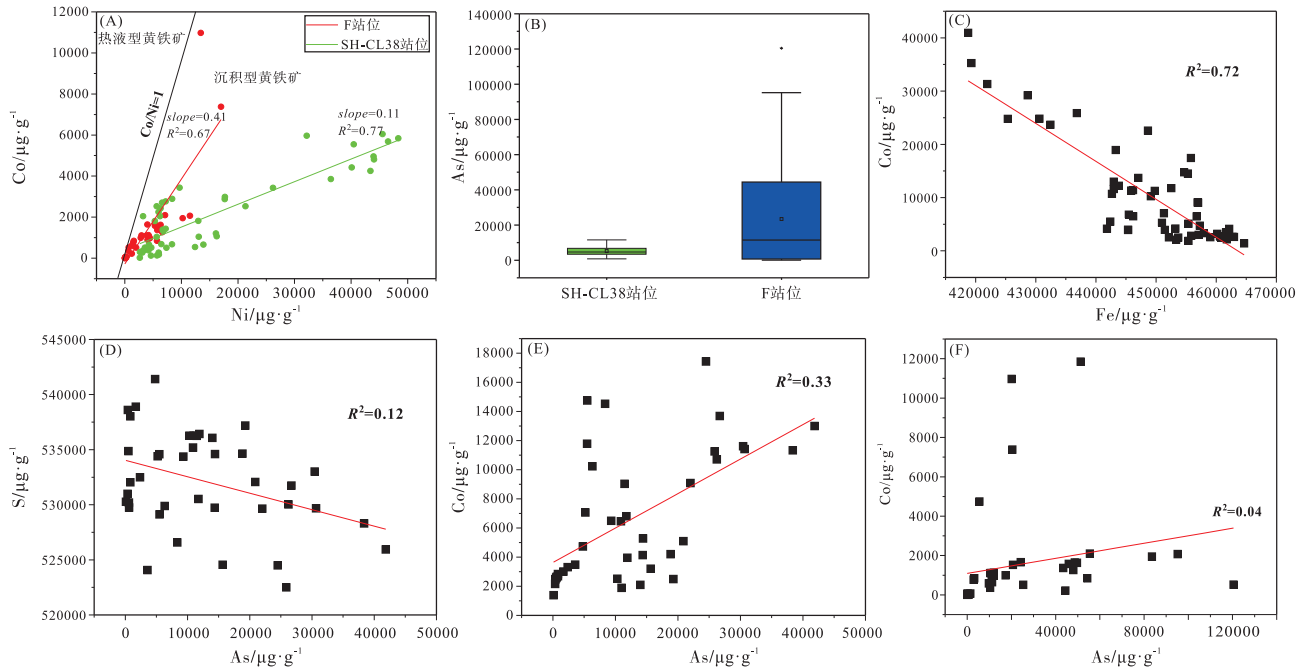
5.3 黄铁矿形貌特征和微量元素含量对沉积环境的指示意义

5.3.1 黄铁矿的形貌特征

通过体视显微镜及 SEM 观察，发现 F 站位集合体主要呈棒状和不规则状，极有可能与流体渗漏通道有关 (Sassen *et al.*, 2004; Zhang *et al.*, 2014)。根据之前的研究 (陈唯等, 2021) 发现，SH-CL38 站位经历了浊流沉积，沉积物在浊流的快速搬运下发生再沉积，形成了缺氧的环境。因此，SH-CL38 站位的黄铁矿很可能是在这种缺氧环境中经历了还原作用而形成的。F 站位大量莓球状黄铁矿的出现说明存在甲烷渗漏活动 (初凤友等, 1994)，SD-AOM 作用在流体通道内形成了大小均匀的莓球状黄铁矿。

5.3.2 黄铁矿颗粒不同微区地球化学变化

黄铁矿颗粒不同位置的微量元素特征能够反映



A—SH-CL38 和 F 站位黄铁矿 Co/Ni 值; B—SH-CL38 和 F 站位黄铁矿 As 含量箱型图; C—黄铁矿 Fe 与 Co 的负相关关系; D—黄铁矿 S 与 As 的负相关关系; E—黄铁矿 As 与 Co 的正相关关系; F—F 站位黄铁矿 As 与 Co 的正相关关系。C、D、E 数据引自 Michel 等 (1994)

图 11 南海神狐海域 SH-CL38 站位和台西南盆地 F 站位黄铁矿的 Co/Ni 值及其与 As 含量的关系

Fig. 11 Co/Ni value of pyrite and its relationship with As content of site SH-CL38 in Shenhu area and site F in Southwest Taiwan Basin, South China Sea

黄铁矿颗粒生长过程中不同阶段的流体成分变化, 主要包括但不限于成矿流体的温度、pH 值、流体来源以及成岩蚀变等发生了变化, 或者不同元素进入黄铁矿颗粒的能力随着时间的推移而有所不同。

由于大多数黄铁矿颗粒很小, 无法精细测试。我们仅挑选出几个颗粒进行分析。结果表明从黄铁矿颗粒的中心到边缘, 微量元素 Mn、Cu、V、Co、Ni、Sb 和 Cd 的含量逐渐增加(图 10)。说明在黄铁矿早期生长的过程中, 成矿流体中的 Mn、Cu、V、Co、Ni、Sb 和 Cd 的含量比较低; 而随着黄铁矿的继续生长, 成矿流体中的 Mn、Cu、V、Co、Ni、Sb 和 Cd 的含量升高。Mn、Co、Ni 和 Sb 主要来源于铁锰氧化物的还原性溶解; Cu、V 和 Cd 主要来源于有机质的再矿化作用。说明在黄铁矿早期生长过程中, 铁锰氧化物的还原性溶解及有机质的再矿化作用弱, 从而导致较少的 Mn、Cu、V、Co、Ni、Sb 和 Cd 释放到孔隙水中, 进而导致进入黄铁矿中的 Mn、Cu、V、Co、Ni、Sb 和 Cd 含量较低。而在黄铁矿后期生长过程中, 铁锰氧化物的还原性溶解及有机质的再矿化作用强, 从而导致较多的

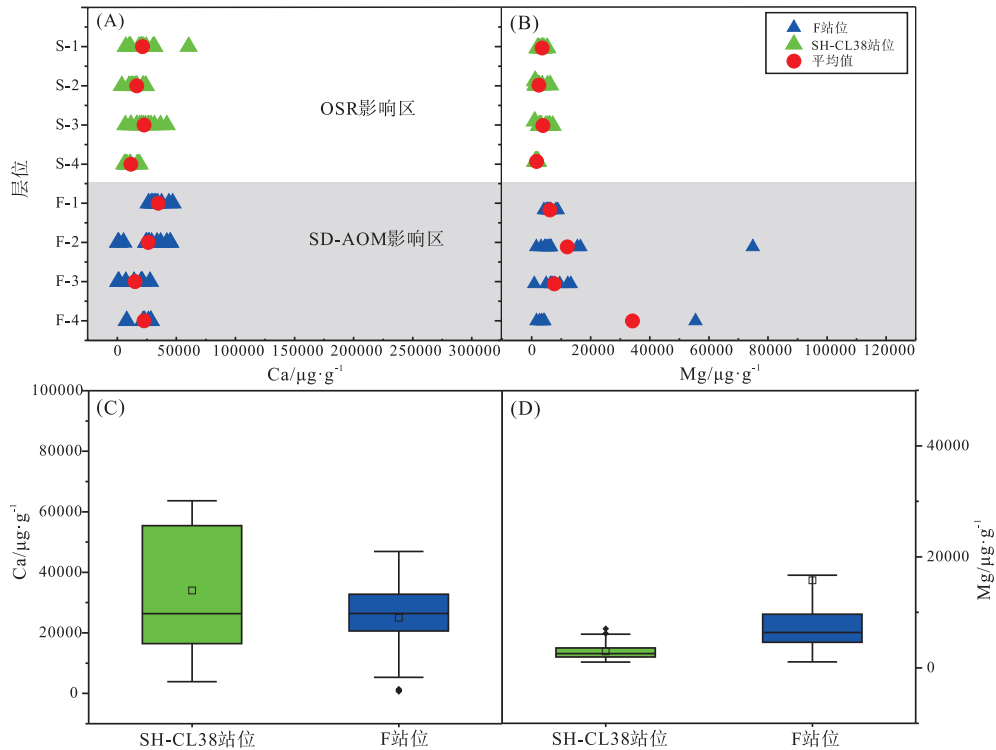
Mn、Cu、V、Co、Ni、Sb 和 Cd 释放到孔隙水中, 进而导致进入黄铁矿中的 Mn、Cu、V、Co、Ni、Sb 和 Cd 含量较高。

5.3.3 黄铁矿的 Ca 和 Mg 含量

OSR 产生 H₂S 的同时还会生成 HCO₃⁻ (式 1)。在冷泉活动过程中, SD-AOM 的广泛发育生成了大量的 HCO₃⁻ (式 2), 导致周围环境碱度增高(尉建功等, 2022)。同时, HCO₃⁻ 与孔隙水中的 Mg²⁺、Ca²⁺ 等阳离子结合进一步形成自生碳酸盐 (Peckmann *et al.*, 2001; Peckmann and Thiel, 2004), 其化学方程式为:



这个过程会导致孔隙水中 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 含量逐渐减少。本研究发现 F 站位黄铁矿的 Ca 含量要低于 SH-CL38 站位黄铁矿中的 Ca 含量(附表 1; 图 12), 这表明黄铁矿生长期间, F 站位的 Ca 含量比较低, 可能与自生碳酸盐矿物形成有关。冷泉喷口常见的自生碳酸盐矿物主要包括单一矿物为主的低镁和高镁方解石、文石和白云石 (Aloisi *et al.*, 2000; Naehr *et al.*, 2007, 2009)。Mucci 等



A—Ca 元素含量散点图；B—Mg 元素含量散点图；C—Ca 元素含量箱型图；D—Mg 元素含量箱型图

图 12 南海神狐海域 SH-CL38 站位和台西南盆地 F 站位黄铁矿的 Ca、Mg 含量散点图和箱型图

Fig. 12 Scatter plot and box plot of Ca and Mg content in pyrite at site SH-CL38 of Shenhu area and site F of Southwest Taiwan Basin, South China Sea

(1989) 发现，溶解的 SO_4^{2-} 似乎对镁方解石中 Mg^{2+} 的交代量产生强烈的影响：在没有 SO_4^{2-} 的情况下，海水沉淀方解石中 Mg^{2+} 的分布系数提高了 34%，即在无 SO_4^{2-} 的环境下， Mg^{2+} 通过类质同象作用更容易进入方解石。台西南盆地沉积物孔隙水中的 SO_4^{2-} 浓度为 25.00~29.00 mmol/L (邬黛黛等, 2013)，而神狐海域沉积物孔隙水中的 SO_4^{2-} 浓度为 0.92~28.93 mmol/L (吴庐山等, 2013)，可见台西南盆地沉积物孔隙水的 SO_4^{2-} 浓度明显高于神狐海域。这导致 F 站位沉淀的自生方解石具有低 Mg 高 Ca 特征，从而导致残留孔隙水具有高 Mg 低 Ca 的特征，形成了高 Mg 低 Ca 的黄铁矿(图 12)。

6 结论

本研究对南海不同沉积环境下沉积物中黄铁矿的成因、矿物学和原位微区地球化学进行了探讨，结果表明：

1) 神狐海域 SH-CL38 站位和台西南盆地 F 站位 ROV5 岩心沉积物中的黄铁矿都属于成岩黄铁矿，SH-CL38 站位的黄铁矿是在正常沉积环境下形成的，其主要由 OSR 主导；而 F 站位的黄铁矿是在冷泉环境下形成的，其主要受到 SD-AOM 的控制。

2) SH-CL38 站位黄铁矿的 Mn、Co、Ni、Mo 和 Sb 的含量比 F 站位黄铁矿中的高，可能是由于 SH-CL38 站位采样点处于缺氧—还原状态，大量的铁锰(氢)氧化物发生还原性溶解。而 F 站位黄铁矿 Mn、Co、Ni、Mo 和 Sb 的含量都相对较低，这可能是由于 SMTZ 位于采样点之下，采样点的位置仍属于有氧到弱氧环境，铁锰(氢)氧化物还原量比较少，而有机质矿化作用能够导致该位置 Cu、V、As 和 Cd 含量相对较高。F 站位黄铁矿具有高的 Co/Ni 值的同时 As 含量也高，可能是甲烷渗漏环境的 SD-AOM 过程中，更多的 Co 取代 Fe 进入黄铁矿晶体结构，同时 S 被 As 高度代替。

3) SH-CL38 站位的棒状—管状黄铁矿集合体

可能是因为交管网状蠕虫壳体而形成, F 站位的棒状和不规则状黄铁矿集合体极有可能与流体渗漏通道有关。微量元素 Mn、Cu、V、Co、Ni、Sb 和 Cd 的含量从黄铁矿颗粒的中心到边缘逐渐降低, 说明在黄铁矿早期生长过程中, 铁锰氧化物的还原性溶解及有机质的再矿化作用弱, 而在后期生长过程中, 铁锰氧化物的还原性溶解及有机质的再矿化作用强。F 站位优先沉淀的低 Mg 高 Ca 自生方解石可能导致了沉淀的黄铁矿具有高 Mg 低 Ca 特征。

致谢 感谢 NORC2021-582 航次和 HY-SH201805 航次所有参加人员在样品采集和保存过程中的指导与帮助, 感谢中国海洋大学海底科学与探测技术教育部重点实验室张洋、李东永、王楠老师给予的支持与帮助。

附加材料 附表 1 由作者提供, 数据真实性由作者负责, 在线查看网址: <http://www.gdxb.cn/CN/10.7605/gdxb.2024.06.103>。

参考文献 (References)

- 常鑫, 张明宇, 谷玉, 王厚杰, 刘喜停. 2020. 黄、东海陆架泥质区自生黄铁矿成因及其控制因素. 地球科学进展, 35(12): 1306-1320. [Chang X, Zhang M Y, Gu Y, Wang H J, Liu X T. 2020. Formation mechanism and controlling factors of authigenic pyrite in mud sediments on the shelf of the Yellow Sea and the East China Sea. *Advances in Earth Science*, 35(12): 1306-1320]
- 陈唯, 赵彦彦, 李三忠, 唐智能, 杨俊, 魏浩天, 吴佳庆, 朱俊江, 刘盛, 董涛, 张广璐, 杨丹丹, 孙国静. 2021. 南海北部陆坡神狐海域 SH-CL38 站位的粒度特征及沉积记录. 海洋地质与第四纪地质, 41(5): 90-100. [Chen W, Zhao Y Y, Li S Z, Tang Z N, Yang J, Wei H T, Wu J Q, Zhu J J, Liu S, Dong T, Zhang G L, Yang D D, Sun G J. 2021. Sediment grain size characteristics of the Core SH-CL38 in the Shenhu area on the northern continental slope of the South China Sea. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 41(5): 90-100]
- 陈忠, 颜文, 陈木宏, 陆钧, 古森昌. 2007. 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, 27(2): 91-100. [Chen Z, Yan W, Chen M H, Lu J, Gu S C. 2007. Formation of authigenic gypsum and pyrite assemblage and its significance to gas ventings in NanSha Trough, South China Sea. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 27(2): 91-100]
- 初凤友, 陈丽蓉, 申顺喜, 石学法. 1994. 南黄海沉积物中自生黄铁矿的形态标型研究. 海洋与湖沼, 25(5): 461-467, 573-574. [Chu F Y, Chen L R, Shen S X, Shi X F. 1994. Morphological typology of autogenic pyrite in sediments of the South Yellow Sea. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 25(5): 461-467, 573-574]
- 林杞. 2016. 南海北部天然气水合物赋存区沉积物中自生矿物特征及其硫酸盐—甲烷转换带指示意义. 中国地质大学(武汉)博士学位论文: 1-98. [Lin Q. 2016. Authigenic minerals in the sediments from gas hydrate-bearing regions in the northern South China Sea and its implication for sulfate-methane transition zone. Doctoral dissertation of China University of Geosciences(Wuhan): 1-98]
- 刘晨辉. 2016. 海洋天然气水合物区硫酸盐—甲烷过渡带铁、硫组分和硫同位素地球化学研究. 南京大学博士学位论文: 1-245. [Liu C H. 2016. A study of iron and sulfur species and sulfur isotope geochemistry in marine sediments from gas hydrate-bearing regions: implications for sulfate-methane transition zone. Doctoral dissertation of Nanjing University: 1-245]
- 刘升发, 石学法, 刘焱光, 朱爱美, 宋晓红. 2010. 东海内陆架泥质区表层沉积物常量元素地球化学及其地质意义. 海洋科学进展, 28(1): 80-86. [Liu S F, Shi X F, Liu Y G, Zhu A M, Song X H. 2010. Geochemical characteristics and geological significance of major elements in the surface sediments from the inner shelf mud area of the East China Sea. *Advances in Marine Science*, 28(1): 80-86]
- 蒲晓强, 钟少军, 李艳, 于雯泉, 刘刚, 姜在兴. 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. 中国石油大学学报(自然科学版), 33(2): 40-48. [Pu X Q, Zhong S J, Li Y, Yu W Q, Liu G, Jiang Z X. 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. *Journal of China University of Petroleum(Science & Technology Edition)*, 33(2): 40-48]
- 童钰云, 潘诗洋, 胡伟康, 刘爽, 董学林, 鲁力. 2023. 激光剥蚀—电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)法测定底栖有孔虫中的元素/钙比值. 中国无机分析化学, 13(9): 967-974. [Tong S Y, Pan S Y, Hu W K, Liu S, Dong X L, Lu L. 2023. Determination of element/calcium ratio in benthic foraminifera by laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS). *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 13(9): 967-974]
- 王冰, 栾振东, 张鑫, 席世川, 李连福, 连超, 阎军, 陈长安. 2019. 台湾岛西南海域福尔摩沙海脊冷泉区地形地貌特征分析. 海洋科学, 43(2): 51-59. [Wang B, Luan Z D, Zhang X, Xi S C, Li L F, Lian C, Yan J, Chen C A. 2019. Analysis of topographic and geomorphological characteristics in the cold seep area of the Formosa Ridge in the southwestern waters of Taiwan Island. *Marine Sciences*, 43(2): 51-59]
- 王珺. 2007. 海南岛周边浅海沉积物中黄铁矿与碳酸盐矿物特征及成因研究. 中国地质大学(北京)硕士学位论文: 1-56. [Wang J. 2007. Study on the mineral characteristics and geneses of pyrite and carbonate in the shallow water sediments around Hainan Island. Master's dissertation of China University of Geosciences(Beijing): 1-56]
- 王蒙, 蔡峰, 李清, 梁杰, 闫桂京, 董刚, 王丰, 邵和宾, 胡高伟. 2015.

- 冲绳海槽 79 站位 A 孔甲烷渗漏影响下的自生黄铁矿及其硫同位素特征. 中国科学: 地球科学, 45(12): 1819-1828. [Wang M, Cai F, Li Q, Liang J, Yan G J, Dong G, Wang F, Shao H B, Hu G W. 2015. Characteristics of authigenic pyrite and its sulfur isotopes influenced by methane seep at Core A, Site 79 of the middle Okinawa Trough. *Scientia Sinica(Terrae)*, 45(12): 1819-1828]
- 尉建功, 苗晓明, 李景瑞, 李文静, 张云山, 但孝鹏. 2022. 南海北部冷泉碳酸盐岩研究进展及其对大洋钻探选址的指导意义. 地质学报, 96(8): 2800-2808. [Wei J G, Miao X M, Li J R, Li W J, Zhang Y S, Dan X P. 2022. Research progress on cold seep carbonates in the northern South China Sea and its guiding significance for scientific drilling site selection. *Acta Geologica Sinica*, 96(8): 2800-2808]
- 邬黛黛, 吴能友, 张美, 管红香, 付少英, 杨睿. 2013. 东沙海域 SMI 与甲烷通量的关系及对水合物的指示. 地球科学, 38(6): 1309-1320. [Wu D D, Wu N Y, Zhang M, Guan H X, Fu S Y, Yang R. 2013. Relationship of sulfate-methane interface(SMI), methane flux and the underlying gas hydrate in Dongsha area, northern South China Sea. *Earth Science*, 38(6): 1309-1320]
- 吴庐山, 杨胜雄, 梁金强, 苏新, 付少英, 沙志彬, 杨涛. 2013. 南海北部神狐海域沉积物中孔隙水硫酸盐梯度变化特征及其对天然气水合物的指示意义. 中国科学: 地球科学, 43(3): 339-350. [Wu L S, Yang S X, Liang J Q, Su X, Fu S Y, Sha Z B, Yang T. 2013. Characteristics of sulfate gradient changes in pore water in sediments of the Shenhu area in the northern South China Sea and its indicative significance for natural gas hydrates. *Scientia Sinica(Terrae)*, 43(3): 339-350]
- 吴能友, 张海敏, 杨胜雄, 梁金强, 王宏斌. 2007. 南海神狐海域天然气水合物成藏系统初探. 天然气工业, 27(9): 1-6, 125. [Wu N Y, Zhang H Q, Yang S X, Liang J Q, Wang H B. 2007. Preliminary discussion on natural gas hydrate(NGH) reservoir system of Shenhu area, north slope of South China Sea. *Natural Gas Industry*, 27(9): 1-6, 125]
- 肖倩文, 冯秀丽, 苗晓明. 2021. 南海北部神狐海域 SH37 岩心浊流沉积及其物源分析. 海洋地质与第四纪地质, 41(5): 101-111. [Xiao Q W, Feng X L, Miao X M. 2021. Turbidity deposits and their provenance: evidence from Core SH37 in Shenhu area of the South China Sea. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 41(5): 101-111]
- 杨丹丹, 刘盛, 张志顺, 赵彦彦, 杨俊, 魏浩天, 张广璐, 孙国静, 郭晓强. 2022. 南海北部神狐海域不同粒级沉积物的地球化学特征及其物源指示意义. 中国海洋大学学报(自然科学版), 52(10): 109-126. [Yang D D, Liu S, Zhang Z S, Zhao Y Y, Yang J, Wei H T, Zhang G L, Sun G J, Guo X Q. 2022. Geochemical characteristics and provenance implications of different grain size sediments in Shenhu area, northern South China Sea. *Periodical of Ocean University of China(Science & Technology Edition)*, 52(10): 109-126]
- 张美, 陆红锋, 邬黛黛, 刘丽华, 吴能友. 2017. 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. 海洋地质与第四纪地质, 37(6): 178-188. [Zhang M, Lu H F, Wu D D, Liu L H, Wu N Y. 2017. Cross-section distribution and morphology of authigenic pyrite and their indication to methane seeps in Shenhu areas, South China Sea. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 37(6): 178-188]
- Aloisi G, Pierre C, Rouchy J M, Foucher J P, Woodside J. 2000. Methane-related authigenic carbonates of eastern Mediterranean Sea mud volcanoes and their possible relation to gas hydrate destabilisation. *Earth and Planetary Science Letters*, 184(1): 321-338.
- Andersson S S, Sahlström F, Jonsson E, Luth S, Lynch E P, Högdahl K, Zack T, Gies N, Sædbom S, Hansson K S A, Bergqvist M. 2022. Mineral paragenesis and sulphide trace element distribution in the metamorphosed Lovisa Zn-Pb deposit, Bergslagen (Sweden), as revealed by 3D X-ray tomography, ore petrography and LA-ICP-MS analysis. *Ore Geology Reviews*, 140: 104611.
- Andreae M O. 1979. Arsenic speciation in seawater and interstitial waters: the influence of biological-chemical interactions on the chemistry of a trace element. *Limnology and Oceanography*, 24(3): 440-452.
- Banks J, Ross D J, Keough M J. 2012. Short-term (24 h) effects of mild and severe hypoxia (20% and 5% dissolved oxygen) on metal partitioning in highly contaminated estuarine sediments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 99: 121-131.
- Belzile N, Chen Y W, Wang Z J. 2001. Oxidation of antimony(III) by amorphous iron and manganese oxyhydroxides. *Chemical Geology*, 174(4): 379-387.
- Berner Z A, Puchelt H, Noeltner T, Kramar U T Z. 2013. Pyrite geochemistry in the Toarcian Posidonia Shale of south-west Germany: evidence for contrasting trace-element patterns of diagenetic and syngenetic pyrites. *Sedimentology*, 60(2): 548-573.
- Borowski W S, Rodriguez N M, Paull C K, Ussler III W. 2013. Are ³⁴S-enriched authigenic sulfide minerals a proxy for elevated methane flux and gas hydrates in the geologic record? *Marine and Petroleum Geology*, 43: 381-395.
- Breit G N, Wanty R B. 1991. Vanadium accumulation in carbonaceous rocks: a review of geochemical controls during deposition and diagenesis. *Chemical Geology*, 91(2): 83-97.
- Cabri L J, Campbell J L, Laflamme J G, Leigh R G, Maxwell J A, Scott J D. 1985. Proton-microprobe analysis of trace elements in sulfides from some massive-sulfide deposits. *The Canadian Mineralogist*, 23(2): 133-148.
- Canfield D E, Raiswell R, Westrich J T, Reaves C M, Berner R A. 1986. The use of chromium reduction in the analysis of reduced inorganic sulfur in sediments and shales. *Chemical Geology*, 54(1-2): 149-155.
- Chen C, Wang J S, Algeo T J, Zhu J M, Wang Z, Ma X C, Cen Y. 2023. Sulfate-driven anaerobic oxidation of methane inferred from trace-element chemistry and nickel isotopes of pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 349: 81-95.

- Chen D F, Feng D, Su Z, Song Z G, Chen G Q, Cathles III L M. 2006. Pyrite crystallization in seep carbonates at gas vent and hydrate site. *Materials Science and Engineering C*, 26(4): 602–605.
- Chen F, Hu Y, Feng D, Zhang X, Cheng S H, Cao J, Lu H F, Chen D F. 2016. Evidence of intense methane seepages from molybdenum enrichments in gas hydrate-bearing sediments of the northern South China Sea. *Chemical Geology*, 443: 173–181.
- Deditius A P, Utsunomiya S, Renock D, Ewing R C, Ramana C V, Becker U, Kesler S E. 2008. A proposed new type of arsenian pyrite: composition, nanostructure and geological significance. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(12): 2919–2933.
- Di P F, Feng D, Tao J, Chen D F. 2020. Using time-series videos to quantify methane bubbles flux from natural cold seeps in the South China Sea. *Minerals*, 10(3): 216.
- Donat J R, Lao K A, Bruland K W. 1994. Speciation of dissolved copper and nickel in South San Francisco Bay: a multi-method approach. *Analytica Chimica Acta*, 284(3): 547–571.
- Fan L F, Lin S, Hsu C W, Tseng Y T, Yang T F, Huang K M. 2018. Formation and preservation of authigenic pyrite in the methane dominated environment. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 138: 60–71.
- Feng D, Chen D F. 2015. Authigenic carbonates from an active cold seep of the northern South China Sea: new insights into fluid sources and past seepage activity. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 122: 74–83.
- Gong S G, Izon G, Peng Y B, Cao Y C, Liang Q Y, Peckmann J, Chen D F, Feng D. 2022. Multiple sulfur isotope systematics of pyrite for tracing sulfate-driven anaerobic oxidation of methane. *Earth and Planetary Science Letters*, 597: 117827.
- Gong H T, Qi Y Q, Gao J F, Lü C, Min K, Lan T. 2023. The origin and ore-forming processes of the Qixiashan Pb-Zn-Ag deposit, South China: constraints from LA-ICP-MS analysis of pyrite and sphalerite. *Journal of Geochemical Exploration*, 253: 107281.
- Gregory D D, Lyons T W, Large R R, Jiang G Q, Stepanov A S, Diamond C W, Figueroa M C, Olin P. 2017. Whole rock and discrete pyrite geochemistry as complementary tracers of ancient ocean chemistry: an example from the Neoproterozoic Doushantuo Formation, China. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 216: 201–220.
- Huerta-Diaz M A, Morse J W. 1990. A quantitative method for determination of trace metal concentrations in sedimentary pyrite. *Marine Chemistry*, 29: 119–144.
- Jørgensen B B, Böttcher M E, Lüschen H, Neretin L N, Volkov I I. 2004. Anaerobic methane oxidation and a deep H₂S sink generate isotopically heavy sulfides in Black Sea sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(9): 2095–2118.
- Knauer G A, Martin J H, Gordon R M. 1982. Cobalt in north-east Pacific waters. *Nature*, 297(5861): 49–51.
- Large R, Mukherjee I, Danyushevsky L, Gregory D, Steadman J, Corkrey R. 2022. Sedimentary pyrite proxy for atmospheric oxygen: evaluation of strengths and limitations. *Earth-Science Reviews*, 227: 103941.
- Lash G G. 2015. Pyritization induced by anaerobic oxidation of methane (AOM): an example from the upper devonian shale succession, western New York, USA. *Marine and Petroleum Geology*, 68: 520–535.
- Lee F Y, Kittrick J A. 1984. Electron microprobe analysis of elements associated with zinc and copper in an oxidizing and an anaerobic soil environment. *Soil Science Society of America Journal*, 48(3): 548–554.
- Lin Q, Wang J S, Taladay K, Lu H F, Hu G W, Sun F, Lin R X. 2016. Coupled pyrite concentration and sulfur isotopic insight into the paleo sulfate-methane transition zone (SMTZ) in the northern South China Sea. *Journal of Asian Earth Sciences*, 115: 547–556.
- Lin Z Y, Sun X M, Strauss H, Lu Y, Gong J L, Xu L, Lu H F, Teichert B M A, Peckmann J. 2017. Multiple sulfur isotope constraints on sulfate-driven anaerobic oxidation of methane: evidence from authigenic pyrite in seepage areas of the South China Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 211: 153–173.
- Lin Z Y, Sun X M, Chen K Y, Strauss H, Klemd R, Smrzka D, Chen T T, Lu Y, Peckmann J. 2022. Effects of sulfate reduction processes on the trace element geochemistry of sedimentary pyrite in modern seep environments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 333: 75–94.
- Liu X T, Li A C, Fike D A, Dong J, Xu F J, Zhuang G C, Fan D D, Yang Z S, Wang H J. 2020. Environmental evolution of the East China Sea inner shelf and its constraints on pyrite sulfur contents and isotopes since the last deglaciation. *Marine Geology*, 429: 106307.
- Miao X M, Feng X L, Liu X T, Li J R, Wei J G. 2021. Effects of methane seepage activity on the morphology and geochemistry of authigenic pyrite. *Marine and Petroleum Geology*, 133: 105231.
- Miao X, Feng X, Li J, Liu X, Liang J, Feng J, Xiao Q, Dan X, Wei J. 2022. Enrichment mechanism of trace elements in pyrite under methane seepage. *Geochemical Perspectives Letters*, 21: 18–22.
- Michel D, Giuliani G, Olivo G R, Marini O J. 1994. As growth banding and the presence of Au in pyrites from the Santa Rita gold vein deposit hosted in Proterozoic metasediments, Goiás State, Brazil. *Economic Geology*, 89(1): 193–200.
- Morse J W, Luther G W. 1999. Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(19–20): 3373–3378.
- Mucci A, Canuel R, Zhong S J. 1989. The solubility of calcite and aragonite in sulfate-free seawater and the seeded growth kinetics and composition of the precipitates at 25°C. *Chemical Geology*, 74(3–4): 309–320.
- Mukherjee I, Large R R. 2020. Co-evolution of trace elements and life in Precambrian oceans: the pyrite edition. *Geology*, 48(10): 1018–1022.
- Naehr T H, Eichhubl P, Orphan V J, Hovland M, Paull C K, Ussler III W, Lorenson T D, Greene H G. 2007. Authigenic carbonate formation at hydrocarbon seeps in continental margin sediments: a comparative study. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 54(1–2): 1–15.

- nography, 54(11–13): 1268–1291.
- Naehr T H, Birgel D, Bohrmann G, MacDonald I R, Kasten S. 2009. Biogeochemical controls on authigenic carbonate formation at the Chapopote “asphalt volcano”, Bay of Campeche. *Chemical Geology*, 266(3–4): 390–402.
- Nameroff T J, Balistrieri L S, Murray J W. 2002. Suboxic trace metal geochemistry in the eastern tropical North Pacific. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(7): 1139–1158.
- Peacock C L, Sherman D M. 2007. Crystal-chemistry of Ni in marine ferromanganese crusts and nodules. *American Mineralogist*, 92(7): 1087–1092.
- Peckmann J, Thiel V. 2004. Carbon cycling at ancient methane-seeps. *Chemical Geology*, 205(3–4): 443–467.
- Peckmann J, Reimer A, Luth U, Luth C, Hansen B T, Heinicke C, Hoefs J, Reitner J. 2001. Methane-derived carbonates and authigenic pyrite from the northwestern Black Sea. *Marine Geology*, 177(1–2): 129–150.
- Raiswell R, Plant J. 1980. The incorporation of trace elements into pyrite during diagenesis of black shales, Yorkshire, England. *Economic Geology*, 75(5): 684–699.
- Reich M, Becker U. 2006. First-principles calculations of the thermodynamic mixing properties of arsenic incorporation into pyrite and marcasite. *Chemical Geology*, 225(3–4): 278–290.
- Sassen R, Roberts H H, Carney R, Milkov A V, Deferitas D A, Lanoil B, Zhang C. 2004. Free hydrocarbon gas, gas hydrate, and authigenic minerals in chemosynthetic communities of the northern Gulf of Mexico continental slope; relation to microbial processes. *Chemical Geology*, 205(3–4): 195–217.
- Smrzka D, Zwicker J, Bach W, Feng D, Himmler T, Chen D, Peckmann J. 2019. The behavior of trace elements in seawater, sedimentary pore water, and their incorporation into carbonate minerals; a review. *Facies*, 65: 1–47.
- Smrzka D, Feng D, Himmler T, Zwicker J, Hu Y, Monien P, Tribouillard N, Chen D, Peckmann J. 2020. Trace elements in methane-seep carbonates: potentials, limitations, and perspectives. *Earth-Science Reviews*, 208: 103263.
- Tribouillard N, Algeo T J, Lyons T, Riboulleau A. 2006. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: an update. *Chemical Geology*, 232(1–2): 12–32.
- Wang B, Du Z F, Luan Z D, Zhang X, Wang M X, Wang X J, Lian C, Yan J. 2021a. Seabed features associated with cold seep activity at the Formosa Ridge, South China Sea: integrated application of high-resolution acoustic data and photomosaic images. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 177: 103622.
- Wang K X, Zhai D G, Liu J J, Wu H. 2021b. LA-ICP-MS trace element analysis of pyrite from the Dafang gold deposit, South China: implications for ore genesis. *Ore Geology Reviews*, 139: 104507.
- You Y Z, Chern C S, Yang Y, Liu C T, Liu K K, Pai S C. 2005. The South China Sea, a cul-de-sac of North Pacific intermediate water. *Journal of Oceanography*, 61: 509–527.
- Zan B, Mou C L, Lash G G, Yan J X, Hou Q. 2022. Diagenetic barite-calcite-pyrite nodules in the Silurian Longmaxi Formation of the Yangtze Block, South China: a plausible record of sulfate-methane transition zone movements in ancient marine sediments. *Chemical Geology*, 595: 120789.
- Zhang M, Konishi H, Xu H, Sun X M, Lu H F, Wu D D, Wu N Y. 2014. Morphology and formation mechanism of pyrite induced by the anaerobic oxidation of methane from the continental slope of the NE South China Sea. *Journal of Asian Earth Sciences*, 92: 293–301.
- Zheng Y, Anderson R F, Van Geen A, Kuwabara J. 2000. Authigenic molybdenum formation in marine sediments: a link to pore water sulfide in the Santa Barbara Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(24): 4165–4178.

(责任编辑 李新坡; 英文审校 李攀)