

DOI: 10. 16562/j. cnki. 0256-1492. 2017. 02. 003

自生黄铁矿的微生物成矿机理及对冷泉泄漏的指示意义

张现荣^{1,2,3}, 孙治雷^{2,3}, 魏合龙^{2,3}, 张喜林^{2,3}, 王利波^{2,3}

(1. 中国海洋大学海洋地球科学学院, 青岛 266100;
2. 国土资源部海洋油气资源与环境地质重点实验室, 青岛 266071;
3. 中国地质调查局青岛海洋地质研究所, 青岛 266071)

摘要: 自生黄铁矿普遍存在于海洋沉积物中, 其矿物学、地球化学及同位素组成均蕴含着丰富的环境信息, 也是当前地球科学和微生物学交叉研究的典型矿物之一。以之既可用来恢复沉积、成岩环境的演化变迁, 亦可为海洋油气和天然气水合物藏勘探、开发提供可靠依据。综述了海洋环境中自生黄铁矿形成机制、铁-硫同位素的分馏及生物地球化学过程及其在冷泉泄漏系统中的指示作用, 并对当前围绕黄铁矿进行研究的几个焦点问题的进展进行了阐述, 尤其是与引发广泛关注的天然气水合物动态变化间的关系。主要目的是促使更深入地了解黄铁矿的沉淀、成岩作用及环境指示意义, 加强人们对微生物催化因素和冷泉泄漏区自生黄铁矿的关注程度。

关键词: 自生黄铁矿; 冷泉泄漏; 铁-硫循环; 甲烷厌氧氧化反应

中图分类号: P736. 3 **文献标识码:** A **文章编号:** 0256-1492(2017)02-0025-08

海底冷泉系统被称作“通往深部岩石圈的窗口”^[1], 它的发现是 20 世纪海洋地质学领域最重要的成就之一。通过这个系统, 大量富碳氢化合物的流体释放到海水甚至是大气中, 引发了一系列重要的生物地球化学作用^[2-5]。其中, 甲烷厌氧氧化作用(AOM)是冷泉泄漏环境中最重要的反应, 它由甲烷厌氧氧化古菌和硫酸盐还原细菌形成的“互养体”共同完成, 同时伴随有硫酸盐还原反应^[6-8]。该反应的直接结果是导致碳酸盐岩、黄铁矿、重晶石、石膏等一系列矿物的沉淀^[9-12]。其中, 自生黄铁矿的含量仅次于碳酸盐岩^[13,14], 是该系统中铁和硫两个地球化学循环相耦合的最重要的载体矿物, 也是海底冷泉泄漏活动标志性的矿物之一。

自生黄铁矿是当前地质学和微生物成矿学均予以足够关注的焦点。它不仅几乎贯穿了整个地质历史时期而存在, 也广泛发现于地球的各个位置: 从太古宙沉积岩^[15]到现代海洋沉积物^[16], 从陆地^[17]、海洋^[18]到生物圈的各个部位^[19,20]均发现了自生黄铁

矿的身影。地质历史时期的自生黄铁矿蕴含着丰富的地质学和环境信息, 利用其不但可用来恢复沉积环境的演化变迁^[21-24], 亦逐渐成为海洋油气和天然气水合物藏演化的标志性矿物^[25,26]。因此, 关于自生黄铁矿的研究有着重要的科学意义, 并逐渐成为当前国际、国内海洋地质科学的一个热点。

本文综述了海洋沉积物中尤其是冷泉泄漏区自生黄铁矿形成机制、分布规律以及铁、硫同位素的分馏模式, 着重讨论了自生黄铁矿沉淀过程中的生物催化作用以及其对冷泉泄漏系统中的指示意义, 以期使人们更好地理解微生物对包括黄铁矿在内的自生矿物形成中的重要贡献以及黄铁矿对复杂地球化学环境的指示作用, 从而为海洋油气和天然气水合物勘探活动提供可借鉴的科学依据。

1 沉积环境中自生黄铁矿的形成机制

海洋沉积物中自生黄铁矿的形成与微生物的新陈代谢作用是密不可分的^[27]。在海洋沉积环境中, 硫酸根离子接受电子的能力活跃, 可使大约一半的海洋有机质被硫酸盐所氧化消耗^[28]。同时, 在这个过程中, 硫酸盐在微生物作用下被还原成 H₂S 并与沉积物中的活性铁作用, 形成各种形式的铁的硫化物(无定型单硫化物、四方硫铁矿和胶黄铁矿等), 再经过一系列成岩转化, 最终形成自生黄铁矿。而在与甲烷泄漏活动有关的黄铁矿形成过程中, AOM

基金项目: 鳌山科技创新计划项目(2015ASKJ03); 国家自然科学基金项目(41376077, 41606087); 国土资源部海底矿产资源重点实验室开放基金(KLMMR-2015-B-10); 中国地质调查局海洋地质调查计划项目(121201005000150015)

作者简介: 张现荣(1986—), 女, 博士研究生, 主要从事海洋地质学研究, E-mail: Sdzxr@126.com

通讯作者: 孙治雷, E-mail: zhileisun@yeah.net

收稿日期: 2016-03-22; **改回日期:** 2016-06-16. 文凤英编辑

起到了重要的作用,为黄铁矿的形成提供了丰富的硫源^[29,30,6]。

沉积物中不断上升的甲烷流体与下渗硫酸盐反应,在某一深度硫酸盐逐渐被消耗殆尽,此位置即为硫酸盐-甲烷界面(SMI)^[31,32]。SMI是细菌硫酸盐还原和产甲烷菌两个微生物群落代谢作用的基本界限,SMI以上是细菌硫酸盐还原作用为主,而其下则是产甲烷菌活跃的区域。通常情况下,硫酸盐还原-甲烷厌氧氧化速率在SMI附近最高,在此区域由于硫酸盐还原菌和甲烷厌氧氧化古菌共同作用,形成一个独特的成岩环境(见图1)^[6,30,33,34];然而,较快的还原速率,加快了各种硫化物的沉淀(包括自生黄铁矿),因此,在甲烷-硫酸盐过渡区(SMTZ)内往往有较高含量的硫化物的形成^[14,35]。

一些研究表明,水合物藏赋存区与甲烷泄漏活动有关的黄铁矿形态丰富,主要以莓球状^[26,36]和交代、充填微体生物壳体的形式为主^[9,37],同时出现长度或半径不等的管状、棒状等形貌特征^[14,38,39]。研究者认为,管状黄铁矿的形成可能与甲烷在沉积物微小通道(排气通道、生物虫孔、植物碎片等)内汇集过程有关。进一步研究发现,这些形态的黄铁矿通常由莓球状黄铁矿聚合而成。然而,微形貌观察表明,黄铁矿的最小组成单元微晶形态又分为八面体、

立方体、截角立方体和五角十二面体等各种晶形^[26,39]。各种形态的黄铁矿的晶粒大小、形态往往存在差别,有些晶粒常出现次生加大边缘,放射状排列。究其根本,这些不同的形态都反映了其生成环境的不同^[40]。管状黄铁矿也形象地体现了这种特性:例如,管状黄铁矿往往呈现圈层分布,其内壁和外壳在大小、晶形方面均存在一定的差别,黄铁矿内层为单个的大颗粒莓球状黄铁矿,中间层由致密的莓球状核部组成,外层则为疏松胶结状黄铁矿,这种复杂的圈层结构指示了黄铁矿形成于相对弱氧化的微环境,并且内外层的成岩环境不一^[41,42]。但是,受研究数量的限制,当前对于这些特征形态的成因及其环境指示意义还缺乏一致结论,留待进一步探讨。

2 自生黄铁矿沉淀过程中同位素的分馏模式

2.1 硫同位素的分馏模式

自生黄铁矿是自然界还原条件下铁的硫化物的稳定形式,是还原态硫的最重要的一个汇。黄铁矿中的硫同位素记录着不同作用过程(包括生物或非生物过程)的信息,是响应环境变化的结果。

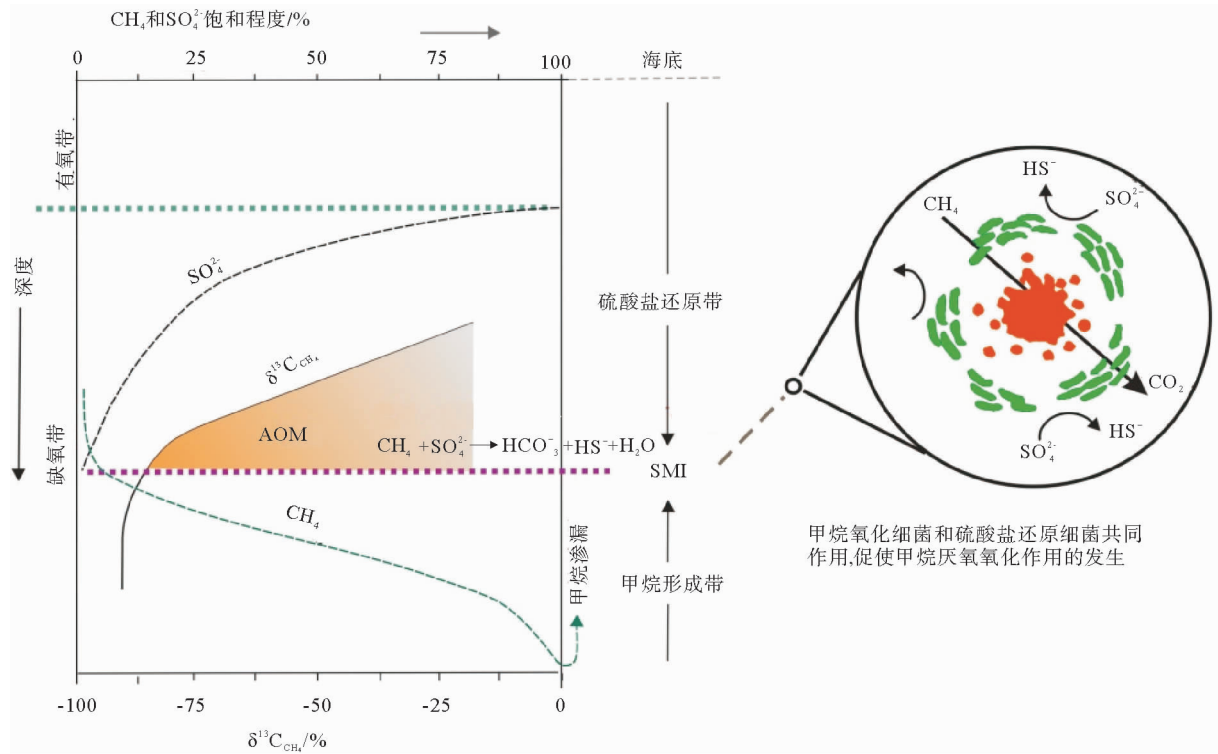


图1 冷泉泄漏区沉积物地球化学分带以及AOM过程^[33,34]
Fig. 1 Sediment geochemistry profiles and AOM schematic diagram in cold seep areas^[33,34]

已有研究表明,自然条件下,硫同位素质量分馏受两个过程的明显影响,即硫酸盐无机反应还原为硫化物的过程和生物介导的硫酸盐还原过程。在无机还原过程中,同位素动力学分馏效应比较明显,但这一过程主要发生在具较高的活化能的热液体系或者地壳深部环境中。然而,在海洋沉积物中,硫同位素分馏主要以生物介导引起的分馏为主,其硫酸盐的还原过程包括硫酸盐异化还原和生物同化还原,同时在异化硫酸盐还原过程中还有可能伴随有硫的微生物歧化作用^[43](图 2)。已有实验证明,硫酸盐异化还原作用是引起硫同位素分馏的主要原因^[44],而生物同化作用造成的硫同位素分馏很小,其同位素组成只是略小于溶解硫酸盐源的 $\delta^{34}\text{S}$ 值。然而,在硫酸盐生物同化还原、异化还原作用以及细菌歧化反应中,海水中的硫酸盐和硫化物之间的硫同位素分馏程度可能大幅度增加。硫酸盐还原过程中产生的硫化物扩散到氧化还原过渡带后,可被氧化成中间产物($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 、 S^0),之后,又通过细菌歧化作用转变成硫酸盐或者硫化氢。在此循环中,被还原形成的部分硫化物再经过一系列的成岩转化,最终以不溶性的硫化物如黄铁矿等的形式沉淀下来,但这个过程发生的 S 同位素的分馏程度很小,仅仅约为 1‰^[40]。

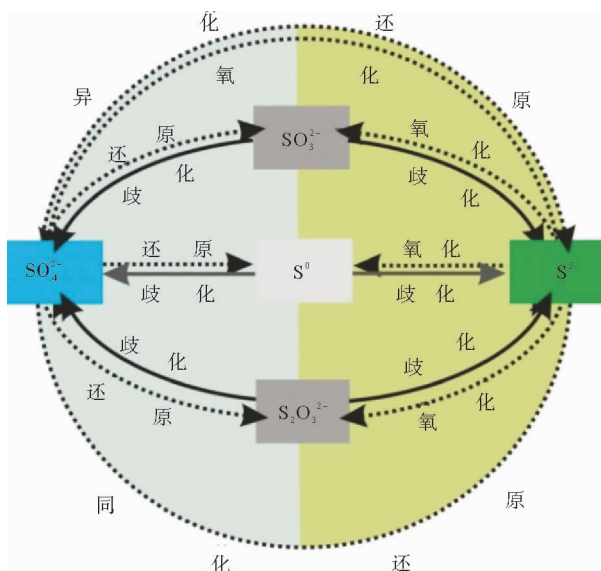


图 2 微生物介导的硫循环示意图^[45]

Fig. 2 Schematic diagram of sulfur cycling under biological processes^[45]

在海洋沉积环境中,硫酸盐还原过程中由于硫酸盐还原菌的作用使得硫化物中产生较高负偏的 $\delta^{34}\text{S}$ ^[14,46,47],这种生物作用过程引起的负偏形成硫

化物 $\delta^{34}\text{S}$ 的一个背景值。在甲烷富集或水合物区, AOM 起到重要的作用;沉积物中持续向下扩散的硫酸盐不断被还原,硫酸盐池中 $\delta^{34}\text{S}$ 明显增大,随着硫酸盐逐渐被消耗殆尽,溶解硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值也由小变大,并且在 SMTZ 附近出现富³⁴S 溶解硫化物^[31],并最终产生富相对正偏 $\delta^{34}\text{S}$ 的黄铁矿^[48,49],有时甚至会高于海水的 $\delta^{34}\text{S}$ 值^[29]。例如,在卡斯卡迪亚古陆水合物区 AOM 背景下黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 高达 53.65‰^[39]。最近, Borowski 等^[50] 研究认为,冷泉泄漏区硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 -47.9‰ ~ 32‰,而较正的 $\delta^{34}\text{S}$ 值出现在自生黄铁矿相对富集的 SMTZ 区。其他学者的研究也发现,在南海北部陆坡区、黑海、布莱克海台、亚马逊海底扇等 AOM 活跃的甲烷富集区域^[32,34,50],沉积物中的硫化物也存在正偏的 $\delta^{34}\text{S}$ 值。然而,随着深度的变化, $\delta^{34}\text{S}$ 值也发生变化,尤其在 SMTZ 区边界下缘,会逐渐减小^[13]。

2.2 自生黄铁矿中铁同位素的生物地球化学过程

铁是能参加氧化-还原反应含量最丰富的元素,在不同的氧化态和还原态之间能发生同位素的最大分馏,铁同位素的分馏特征是恢复过去环境中海洋氧化还原状态和铁的生物地球化学过程的有效指标^[51-53]。在铁的循环过程中(如图 3),风化作用、热液活动和成岩作用对其循环本身和同位素的分馏以及生物地球化学循环都起到重要的作用,相比风化作用(几乎不会产生明显的同位素分馏)和热液活动(在 Fe^{3+} 沉淀的过程中产生明显的同位素分馏),厌氧成岩作用(图 3 放大的方框内)的过程中铁同位素能发生较大分馏,其 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值的范围较大,这种成岩过程是在硫化物存在的条件下或者微生物介导的异化铁还原作用中发生的(如图 3)。在这种成岩过程中,自生黄铁矿普遍存在,但其分布等往往受铁地球化学行为控制^[54,55],同时,也对沉积环境中铁的循环有重要的作用。因此,越来越多的学者开始关注自生黄铁矿形成过程中铁同位素的分馏。

在过去几十年中,大量研究发现,黄铁矿的铁同位素组成在整个地质历史时期不同阶段具有不同的变化特征,如在显生宙 $\delta^{56}\text{Fe}$ 约为 -1‰ ~ +0.2‰,元古代为 -3.5‰ ~ +1.2‰^[56],在现代海洋厌氧环境中,早期成岩黄铁矿的同位素组成为 -1.2‰ ~ -0.4‰^[57]。从太古代到现代,黄铁矿中的铁同位素都处于不断的变化中。已有研究显示,自生黄铁矿中 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值可反映硫化物形成过程及微生物参与情况,其分馏特征主要受异化铁还原作用(DIR)和细菌硫酸盐还原(BSR)等因素控制。

研究数据表明,通过 DIR 或者与硫化物反应形成的铁同位素组成差异明显(前者: $\delta^{56}\text{Fe}$ 为 $-2.5\% \sim -1.0\%$,后者: $\delta^{56}\text{Fe}$ 为 $0\% \sim +0.5\%$),因此,铁同位素组成可以作为区分这两种成岩途径的手段(图 3)。在沉积物的同一个位置,BSR 和 DIR 可以同时发生,这表明铁与硫在最终以黄铁矿形式沉淀过程中经历了范围复杂的循环过程^[58,43],这种情形把两种微生物代谢机制紧密联系起来,同时为研究沉积型黄铁矿中铁同位素的组成范围提供了一个机会。

然而,在天然气水合物赋存区域,已有的研究发现,在 SMI 界面附近,有机质的氧化通常由 BSR 为主转变为 DIR 为主,从而导致铁同位素分馏特征的变化,因此可以此区分 BSR 和 DIR 两个过程^[57]。对于冷泉泄漏区内自生黄铁矿的铁同位素,前人也进行了研究,例如,在南海台西南水合物区,沉积物中黄铁矿的同位素组成为 $-0.81\% \sim -0.3\%$ ^[59],且变化幅度较小,虽然仍处于大陆架沉积物中黄铁矿的变化范围,但明显区别于深海黄铁矿的铁同位素组成。研究者认为这是由于 DIR 参与黄铁矿形成而造成的分馏,可明确地反映硫化物形成过程及微生物参与情况和黄铁矿的沉淀过程。有鉴于此,将铁同位素和硫同位素结合分析研究,既有利于示踪黄铁矿的形成过程,又有助于铁同位素本身分馏特征的探究,从而深入了解成岩过程中铁的循环机理^[60]。

3 冷泉泄漏区自生黄铁矿的指示意义

已有研究表明,海洋沉积物中的自生黄铁矿颗粒的大小和含量变化受控于沉积环境的氧化还原状态,具有可靠的环境指示意义^[40]。而其独特的矿物学和地球化学特征也是沉积环境中一系列复杂生物地球化学机理的物质表现,更对环境演化过程具有重建或示踪作用^[3,50,61]。这些研究强调了自生黄铁矿在海洋沉积学研究中的重要科学意义,并将其与地质历史时期烃类泄漏运移、沉积环境演化等问题有机联系起来,追溯与之有关的水合物藏的动态变化特征^[26,42,61]。

在现代天然气水合物的赋存区域,冷泉泄漏活动往往随着水合物藏的动态变化而发生。最新研究表明,仅在被动大陆边缘,就可能存在约 30 000 处冷泉泄漏区^[62]。据估算,仅从大陆坡每年就有 0.08 Gt 的甲烷发生泄漏^[1]。在这个过程中,沉积物物理和化学性质以及生物地球化学循环发生改变,导致包括黄铁矿在内的一系列矿物的沉淀^[2-5]。尤其是在 SMI 附近,由于微生物代谢最为活跃,导致自生黄铁矿最为富集。

近期研究发现,在冷泉泄漏区,沉积物中自生黄铁矿的含量、形貌特征以及硫同位素的分馏程度,均可指示甲烷含量异常值和 SMI 界面的深度^[50,61]。

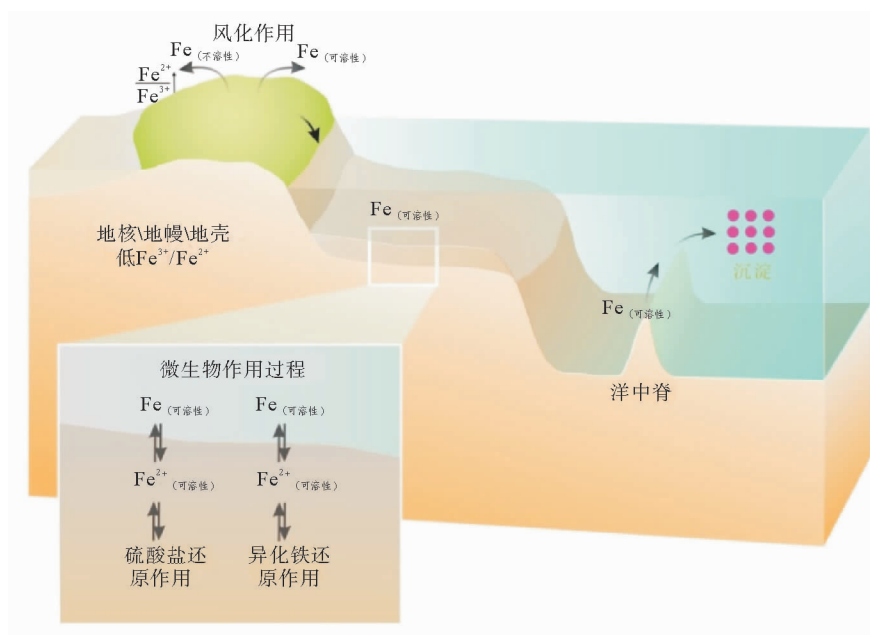


图 3 海洋环境中的铁循环模式^[55]

Fig. 3 Iron cycle in the marine environment^[55]

国内外一些学者在此方面做了许多的研究,如陆红锋在研究南海沉积物岩心时发现,沉积物中黄铁矿的高含量异常与甲烷的含量异常层位可非常好地吻合起来^[63]。由此可认为,黄铁矿的含量异常可以作为追索沉积物中甲烷异常的重要参数。同时,在黑海冷泉泄漏区,Neretin 等也发现黄铁矿硫同位素在 SMI 界面附近出现异常高值与沉积物中的甲烷异常有很好的对应关系^[13]。除此之外,Borowski 等在研究布莱克海岭水合物区沉积物中观察到,在沉积物的 SMI 附近出现了特征明显的 $\delta^{34}\text{S}$ 富集的硫化物,并可以作为富甲烷沉积物 AOM 过程的重要的识别特征^[50]。这些研究强调了自生黄铁矿对天然气水合物系统的成藏和烃类运移的重要指示意义。在此种情况下,对自生黄铁矿的精细研究,可为现代陆缘海域天然气水合物勘探提供一个重要的科学依据,也为未来进一步深入研究黄铁矿蕴藏的环境信息奠定坚实的基础。

4 讨论与展望

当前,无论国内国外,对于沉积物中自生黄铁矿已经给予了充分的重视,也有了系统研究。但总体来看,已有的研究重点大多是黄铁矿的矿物学机理及其无机沉淀过程,对于黄铁矿的微生物催化机制和其早期成岩中的关键作用的认识和研究仍然不够,尤其是出现在一些极端环境中的黄铁矿。如在天然气水合物系统和一些所谓的“静海环境(该环境常出现于缺氧的、硫化的封闭或半封闭海盆)”中,人们也发现了大量自生黄铁矿的存在^[3,4,32]。但对该环境中的黄铁矿仍缺乏系统研究,尤其是与获得更大关注的海底热液喷口系统相比,冷泉泄漏系统和静海环境中的自生黄铁矿的成因矿物学特征,与之相关的微生物的具体种属及代谢机制,其铁、硫同位素分馏机理的控制因素,仍不同程度地存在着盲区。在今后的工作中,必须予以足够重视。

进入 21 世纪,人类对于海洋中蕴藏着的巨大资源的新一轮勘探活动进入了高潮,特别是水合物矿藏资源的调查研究。从全球范围内来看,基于水合物藏和冷泉泄漏区的自生矿物的研究,已经逐渐成为资源探索、地球科学与生命科学交叉研究的重要方向之一。因此全面开展天然气远景区与冷泉泄漏事件有关的自生黄铁矿矿物学、地球化学特征及铁、硫同位素的研究,不但是解决一系列基础科学问题的迫切需要,也是深化我国当前海洋战略的具体行动体现。通过水合物潜在赋存区关键矿物(如自生

黄铁矿)的系统研究,也为进一步确立、证实和圈定海底天然气水合物提供科学上的有益借鉴。

参考文献(References)

- [1] Boetius A, Wenzhöfer F. Seafloor oxygen consumption fueled by methane from cold seep[J]. *Nature Geoscience*, 2013, 6: 725-734.
- [2] Sassen R, Roberts H H, Aharon P, et al. Chemosynthetic bacterial mats at cold hydrocarbon seeps, Gulf of Mexico continental slope[J]. *Organic Geochemistry*, 1993, 20: 77-89.
- [3] Peckmann J, Reimer A, Luth U, et al. Methane-derived carbonates and authigenic pyrite from the north western Black Sea [J]. *Marine Geology*, 2001, 177: 129-150.
- [4] Felden J, Lichtschlag A, Wenzhöfer F, et al. Limitations of microbial hydrocarbon degradation at the Amon Mud Volcano (Nile Deep Sea Fan) [J]. *Biogeosciences*, 2013, 10: 335-370.
- [5] Suess E. Marine cold seeps and their manifestations: geological control, biogeochemical criteria and environmental conditions[J]. *International Journal of Earth Sciences*, 2014, 103: 1889-1916.
- [6] Boetius A, Ravensschlag K, Schubert C J, et al. A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane[J]. *Nature*, 2000, 407: 623-626.
- [7] Suess E. The evolution of an idea; from avoiding gas hydrates to actively drilling for them[J]. *Joides Journal*, 2002, 30: 45-50.
- [8] Sun Z L, Wei H L, Zhang X H, et al. A unique Fe-rich carbonate chimney associated with cold seeps in the Northern Okinawa Trough, East China Sea [J]. *Deep-Sea Research I*, 2015, 95: 37-53.
- [9] Greinert J, Bollwerk S M, Derkachev A, et al. Massive barite deposits and carbonate mineralization in the Derugin Basin, Sea of Okhotsk: precipitation processes at cold seep sites[J]. *Earth Planetary Science Letter*, 2002, 203: 165-180.
- [10] Torres M E, Bohrmann G, Dubé T E, et al. Formation of modern Paleozoic stratiform barite at cold methane seeps on continental margins[J]. *Geology*, 2003, 31: 897-900.
- [11] Wang J S, Suess E, Rickert D. Authigenic gypsum found in gas hydrate associated sediments from Hydrate Ridge, the eastern North Pacific [J]. *Science in China Series D Earth Science*, 2004, 47: 280-288.
- [12] Feng D, Roberts H H. Geochemical characteristics of the barite deposits at cold seeps from the northern Gulf of Mexico continental slope[J]. *Earth Planetary Science Letter*, 2011, 309: 89-99.
- [13] Neretin L N, Bottcher M E, Jørgensen B B. Pyritization processes and greigite formation in the advancing sulfidation front in the upper Pleistocene sediments of the Black Sea [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68: 2081-2093.
- [14] Sassen R, Roberts H H, Carney R, et al. Free hydrocarbon gas, gas hydrate, and authigenic minerals in chemosynthetic

- communities of the northern Gulf of Mexico continental slope: relation to microbial processes[J]. *Chemical Geology*, 2004, 205: 195-217.
- [15] Hallbauer D K. The mineralogy and geochemistry of Witwatersrand pyrite, gold, uranium and carbonaceous matter uranium and carbonaceous matter mineral deposits of south Africa[J]. *Mineral Deposits of Southern Africa*, 1986, 12: 731-752.
- [16] Perry K A, Pedersen T F. Sulphur speciation and pyrite formation in meromictic ex-fjords[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57: 4405-4418.
- [17] Lewicka-Szczebak D, Trojanowska A, et al. Sulphur isotope mass balance of dissolved sulphate ion in a fresh water dam reservoir[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2008, 6: 169-173.
- [18] Chang H J, Chu X L, Huang J, et al. Terminal Ediacaran oceanic anoxia: evidence from framboidal pyrites in the cherts of Laobao Formation (South China) [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73: A208-A208.
- [19] Ostwald J, England B M. The relationship between euhedral and framboidal pyrite in base metal sulfide ores[J]. *Mineralogical Magazine*, 1979, 43: 297-300.
- [20] Sapota T. Morphology, internal structure and chemical composition of oxidized pyrite framboids from sediments of Lake Baikal, Siberia[J]. *Neues Jahrbuch Für Mineralogie A bhandlungen*, 2005, 181: 111-123.
- [21] Berner R A. Sulphate reduction, organic matter decomposition and pyrite formation[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1985, 315: 25-38.
- [22] 李安春, 陈丽蓉, 申顺喜, 等. 南黄海中部 H-106 柱状沉积物中自生黄铁矿的研究[J]. *海洋科学集刊*, 1993, 34: 79-86. [LI Anchun, CHEN Lirong, SHEN Huang, et al. Study on the authigenic pyrite in the core H-106 from the central south Yellow Sea [J]. *Study Marine Sinica*, 1993, 34: 79-86.]
- [23] 初凤友, 陈丽蓉, 申顺喜, 等. 南黄海沉积物中自生黄铁矿的形态标型研究[J]. *海洋与湖沼*, 1994, 25: 461-467. [CHU Fengyou, CHEN Lirong, SHEN Shunxi, et al. Morphological features of authigenic pyrite from south Yellow Sea sediments [J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 1994, 25: 461-467.]
- [24] Schieber J. Sedimentary pyrite: A window into the microbial past[J]. *Geology*, 2002, 30: 531-534.
- [25] Rasmussen B. Evidence for pervasive petroleum generation and migration in 3. 2 and 2. 63 Gas shales[J]. *Geology*, 2005, 33: 497-500.
- [26] Chen D F, Feng D, Su Z. Pyrite crystallization in seep carbonates at gas vent and hydrate site[J]. *Materials Science and Engineering C*, 2006, 26: 602-605.
- [27] Archer C, Vance D. Coupled Fe and S isotope evidence for Archean microbial Fe³⁺ and sulfate reduction[J]. *Geology*, 2006, 34: 153-156.
- [28] Berner R A. Sedimentary pyrite formation: an update[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1984, 48: 605-615.
- [29] Jørgensen B B, Bottcher M E, Luschen 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: 2095-2118.
- [30] Michaelis W, Seifert R, Nauhaus K, et al. Microbial reefs in the Black Sea fueled by anaerobic oxidation of methane[J]. *Science*, 2002, 297: 1013-1015.
- [31] Borowski W S, Paull C K, Ussler III W. Marine pore water sulfate profiles indicate in situ methane flux from underlying gas hydrate[J]. *Geology*, 1996, 24: 655-658.
- [32] Borowski W S, Paull C K, Ussler III W. Global and local variations of interstitial sulfate gradients in deep-water, continental margin sediments: sensitivity to underlying methane and gas hydrates[J]. *Marine Geology*, 1999, 159: 131-154.
- [33] Whiticar M J. Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane[J]. *Chemical Geology*, 1999, 161: 291-314.
- [34] Rodriguez N M, Paull C K, Borowski W S. Zonation of authigenic carbonates within gas hydrate-bearing sedimentary sections on the Blake Ridge; offshore southeastern North America. *Proceeding of the Ocean Drilling Programe*[J]. *Scientific Results*, 2000, 164: 301-312.
- [35] 刘坚, 陆红锋, 廖志良, 等. 东沙海域浅层沉积物硫化物分布特征及其与天然气水合物的关系 [J]. *地学前沿*, 2005, 12 (3): 258-262. [LIU jian, LU Hong feng, LIAO zhiliang, et al. Distribution in sulfides in shallow sediments in dongsha areas, South china Seas and its relationship to gas hydrates [J]. *Earth Science Frontiers*, 2005, 12(3): 258-262.]
- [36] Stakes D S, Orange D, Paduan J B, et al. Cold-seeps and authigenic carbonate formation in Monterey Bay, California[J]. *Marine Geology*, 1999, 159: 93-109.
- [37] Novosel L, Spence G D, Hyndman R D. Reduced magnetization produced by increased methane flux at a gas hydrate vent [J]. *Marine Geology*, 2005, 216: 265-274.
- [38] 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 and Quaternary Geology*, 2007, 27(2): 91-100.]
- [39] 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]// In: *Proceedings of the 6th International conference on Gas hydrates (ICGH2008)*, Vancouver, British Columbia, Canada, 2008.
- [40] 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: 3897-3912.
- [41] Zhang M, Konishi H, Sun X M, et al. Morphology and formation mechanism of pyrite induced by the anaerobic oxida-

- tion of methane from the continental slope of the NE South China Sea[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2014, 92: 293-301.
- [42] Zhang M, Sun X M, Xu L, et al. 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*, 2011, 56: 2037-2043.
- [43] Thamdrup B, Finster K, Hansen J W, et al. Bacterial disproportionation of elemental sulfur coupled to chemical reduction of iron or manganese[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1993, 59: 101-108.
- [44] Canfield D E, Olesen CA, Cox R P. Temperature and its control of isotope fractionation by a sulfate reducing bacterium[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70: 548-561.
- [45] 杨雪英, 龚一鸣. 莓状黄铁矿:环境与生命的示踪计[J]. *地球科学-中国地质大学学报*, 2011, 36(4): 643-658. [YANG Xueying, GONG Yiming. Pyrite Framboid: Indicator of Environments and Life [J]. *Earth Science-Journal of China University of Geosciences*, 2011, 36(4):643-658.]
- [46] Bottcher M E, Lepland A. Biogeochemistry of sulfur in a sediment core from the west-central Baltic Sea; evidence from stable isotopes and pyrite textures[J]. *Journal of Marine Systems*, 2000, 25: 299-312.
- [47] Aharon P, Fu B. Microbial sulfate reduction rates and sulfur and oxygen isotope fractionations at oil and gas seeps in deep water Gulf of Mexico[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 2: 233-246.
- [48] 蒲晓强, 钟少军, 于雯泉, 等. 南海北部陆坡 NH-1 孔沉积物中自生硫化物及其硫同位素对深部甲烷和水合物存在的指示[J]. *科学通报*, 2006, 51(24): 2874-2880. [PU Xiaoqiang, ZHONG Shaojun, YU Wenquan, et al. The characteristic of authigenic sulfides and sulfur isotope of core NH1 and its implication for methane hydrate in Northern south China sea slope[J]. *Chinese Sinica Bulletin*, 2006, 51(24): 2874-2880.]
- [49] 陈祈, 王家生, 李清, 等. 海洋天然气水合物系统硫同位素研究进展[J]. *现代地质*, 2007, 21(1): 111-115. [CHEN Qi, WANG Jiasheng, LI Qing, et al. Research progresses of sulfur isotope in marine gas hydrate geological system[J]. *Geosince*, 2007, 21(1): 111-115.]
- [50] Borowski W S, Rodriguez N M, Paull C K, et al. Are ^{34}S -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.
- [51] Guilbaud R, Butler I B, Ellam R M. Abiotic pyrite formation produces a large Fe isotope fractionation[J]. *Science*, 2011, 332: 1548-1551.
- [52] Raiswell R, Canfield D. The iron biogeochemical cycle past and present[J]. *Geochemical Perspectives*, 2012, 1: 1-2.
- [53] Busigny V, Planavsky N J, Jezequela D, et al. Iron isotopes in an Archean ocean analogue[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 133: 443-462.
- [54] Morse J W. Interactions of trace metals with authigenic sulfide minerals-implications for their bioavailability[J]. *Marine Chemistry*, 1994, 46: 1-6.
- [55] Johnson C M, Beard B L. Biogeochemical Cycling of Iron Isotopes[J]. *Science*, 2005, 309: 1025-1027.
- [56] Matthews A, Bell M, Helen S, et al. Controls on iron-isotope fractionation in organic-rich sediments (Kimmeridge Clay, Upper Jurassic, Southern England) [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68: 3107-3123.
- [57] Severmann S, Johnson C M, Beard B L, et al. The effect of early diagenesis on the Fe isotope compositions of porewaters and authigenic minerals in continental margin sediments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70: 2006-2022.
- [58] Canfield D E, Jorgensen B B, Fossing H, et al. Pathways of organic-carbon oxidation in three continental margin sediments[J]. *Marine Geology*, 1993, 113: 27-40.
- [59] 张美, 孙晓明, 徐莉, 等. 南海东北部陆坡 HD196A 站位柱状沉积物中自生黄铁矿 S、Fe 同位素特征及其意义[J]. *中国地球物理*, 2011, 26: 970. [ZHANG Mei, SUN Xiaoming, XU Li, et al. Characteristic of sulfur and iron isotope of authigenic pyrite in sediment core from site HD196A, Northeastern South China Sea and their significances[J]. *Chinese Geophysical*, 2011, 26: 970.]
- [60] Severmann S, Lyons T W, Anbar A, et al. Modern iron isotope perspective on Fe shuttling in the Archean and the redox evolution of ancient oceans[J]. *Geology*, 2008, 36: 487-490.
- [61] 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 Petroleum Geology*, 2011, 28: 1829-1837.
- [62] Skarke A, Ruppel C, Kodis M, et al. Widespread methane leakage from the sea floor on the northern US Atlantic margin[J]. *Nature Geoscience*, 2014, 7: 657-661.
- [63] 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.]

MICRO-BIOMINERALIZATION OF AUTHIGENIC PYRITE AND ITS IMPLICATIONS FOR SEAFLOOR COLD SEEPS

ZHANG Xianrong^{1,2,3}, SUN Zhilei^{2,3}, WEI Helong^{2,3}, ZHANG Xilin^{2,3}, WANG Libo^{2,3}

(1. College of Marine Geosciences, Ocean University of China, Qingdao 266100;

2. The key Laboratory of Marine Hydrocarbon Resource and Environment Geology, Ministry of Land and Resources, Qingdao 266071;

3. Qingdao Institute of Marine Geology, Qingdao 266071)

Abstract: Authigenic pyrite is widespread in marine sediments as a typical mineral for study of diagenesis and microbial activities, and the mineralogy, geochemistry and isotopic composition of the mineral are all closely related to the deposition environment. It is not only useful for reconstruction of the evolutionary history of the depositional and diagenetic environment, but can also provide reliable information for exploration of offshore oil and submarine gas hydrate. In this article, we summarized and reviewed the authigenic pyrite formation mechanism, Fe-S isotope fractionation, biogeochemical processes and its relationship with the cold seep system. Upon the basis, we also bring up some focal questions associated with authigenic pyrite, especially the connection with the dynamic changes of gas hydrate, for discussion. The aim of this paper is to deepen the understanding of precipitation and diagenesis of the authigenic pyrite and its implications for sedimentation environment, know more about the microbial catalysis factor and the significance of cold seep leakage to authigenic pyrite generation.

Key words: authigenic pyrite; cold seep; iron and sulfur cycles; anaerobic oxidation of methane