



## 冷泉环境自生矿物多硫同位素特征及应用

张覃谊, 邬黛黛, 刘丽华

### Characteristics and application of multiple sulfur isotopes of authigenic minerals in cold-seep environment

ZHANG Qinyi, WU Daidai, and LIU Lihua

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16562/j.cnki.0256-1492.2022112201>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 海洋沉积物中金属依赖型甲烷厌氧氧化作用研究进展及展望

Research progress and prospects of metal-dependent anaerobic methane oxidation in marine sediments

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 58

#### 南海南部浅表层柱状沉积物孔隙水地球化学特征对甲烷渗漏活动的指示

Pore water geochemistry of shallow surface sediments in the southern South China Sea and its implications for methane seepage activities

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 112

#### 新西兰Hikurangi俯冲带沉积物成岩作用示踪研究：来自孔隙流体Sr同位素证据

A tracing study of sediment diagenesis in the Hikurangi subduction zone, New Zealand: Evidence from Sr isotope of pore fluid

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(6): 115

#### 生物载体对海底冷泉-热液极端环境的地球化学记录

Geochemical records of biological carriers on deepsea hydrothermal vent and methane seep fields

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(6): 42

#### 海洋环境中甲烷好氧化过程的研究进展

A review on microbial aerobic methane oxidation in marine environment

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 67

#### 珠江口内伶仃洋晚第四纪黏土矿物组成特征及对源区气候变化的指示

Late Quaternary clay minerals in the inner Lingdingyang of the Pearl River Estuary, southern China: Implications for paleoclimate changes at the provenance

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 202



关注微信公众号，获得更多资讯信息

张覃谊, 邬黛黛, 刘丽华. 冷泉环境自生矿物多硫同位素特征及应用[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2022, 42(3): 62-75.

ZHANG Qinyi, WU Daidai, LIU Lihua. Characteristics and application of multiple sulfur isotopes of authigenic minerals in cold-seep environment[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2022, 42(3): 62-75.

## 冷泉环境自生矿物多硫同位素特征及应用

张覃谊<sup>1,2</sup>, 邬黛黛<sup>1,3</sup>, 刘丽华<sup>1</sup>

1. 中国科学院天然气水合物重点实验室, 中国科学院广州能源研究所, 广州 510640

2. 中国科学院大学, 北京 100049

3. 中国科学院南海生态环境工程创新研究院, 广州 510301

**摘要:** 正常海相沉积物中普遍存在有机质硫酸盐还原作用 (OSR), 但在冷泉区, 硫酸盐还原-甲烷厌氧氧化作用 (SR-AOM) 则占据主导地位。如何区分这两种硫酸盐还原途径, 对研究极端环境下的生物地球化学过程具有重要意义。为进一步概括、了解冷泉区与 SR-AOM 相关的自生矿物的多硫同位素特征及其建模应用, 在广泛调研国内外与 SR-AOM 相关的多硫同位素研究成果的基础上, 综述了 SR-AOM 成因的黄铁矿和冷泉重晶石的多硫同位素特征。在此基础上, 分别针对黄铁矿和冷泉重晶石概括已被广泛应用的稳定状态盒模型和 1-D 反应转移模型。SR-AOM 成因的黄铁矿相比 OSR 成因的黄铁矿具有更高的  $\delta^{34}\text{S}$  值和  $\Delta^{33}\text{S}$  值。同时, SR-AOM 成因的黄铁矿的  $\delta^{34}\text{S}$  值和  $\Delta^{33}\text{S}$  值呈负相关性, 不同于 OSR 的正相关性。此外, 冷泉重晶石的负  $\Delta^{33}\text{S}-\delta^{34}\text{S}$  相关性与受 OSR 控制的孔隙水硫酸盐的正相关性亦明显不同。在冷泉环境中, 与 SR-AOM 相关的自生矿物多硫同位素特征能有效示踪该极端条件下硫同位素的演化, 且有利于区分 SR-AOM 和 OSR, 这为研究极端环境下的生物地球化学过程和示踪潜在的天然气水合物矿藏提供了有效依据。

**关键词:** 冷泉; 硫酸盐甲烷转换带; 硫酸盐还原-甲烷厌氧氧化作用; 黄铁矿; 重晶石

中图分类号: P736

文献标识码: A

DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2022112201

### Characteristics and application of multiple sulfur isotopes of authigenic minerals in cold-seep environment

ZHANG Qinyi<sup>1,2</sup>, WU Daidai<sup>1,3</sup>, LIU Lihua<sup>1</sup>

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

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

3. Institution of South China Sea Ecology and Environmental Engineering, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510301, China

**Abstract:** Organoclastic sulfate reduction (OSR) exists extensively within normal marine sediments, whereas, sulfate reduction coupled with anaerobic oxidation of methane (SR-AOM) are dominated process in the cold-seep areas. How to distinguish these two sulfate reduction pathways is of great significance to the study of biogeochemical processes in extreme environments. Here, in order to further understand the characteristics of multiple sulfur isotopes of authigenic minerals associated with SR-AOM in the cold seep and their modeling applications, this study conducts extensive investigations into the research results of multiple sulfur isotopes related to SR-AOM at home and abroad, mainly focusing on the multiple sulfur isotopic characteristics of pyrite and barite of SR-AOM. Based on this, the widely used steady-state box model and 1-D diagenetic reaction-transport model are proposed for pyrite and barite respectively. The pyrite of SR-AOM origin has higher  $\delta^{34}\text{S}$  and  $\Delta^{33}\text{S}$  values than that of OSR. The  $\delta^{34}\text{S}$  and  $\Delta^{33}\text{S}$  values of pyrite formed by SR-AOM shows a negative correlation, which is different from that of OSR. The negative  $\Delta^{33}\text{S}-\delta^{34}\text{S}$  correlation of barite significantly different from that of OSR-induced pore water sulfate reveals a positive correlation. The multiple sulfur isotopic characteristics of authigenic minerals related to SR-AOM in the cold seep can effectively trace the evolution of sulfur isotopes and assist to distinguish SR-AOM from OSR. This provides an effective basis for further research on biogeochemical processes in extreme environments and for tracing potential gas hydrate deposits.

**Key words:** cold-seep; SMTZ; SR-AOM; pyrite; barite

资助项目: 广东省基础与应用基础研究基金“南海北部冷泉区甲烷厌氧氧化 (AOM) 作用耦合模式研究” (2021A1515011509); 广州市科技计划“南海北部冷泉区有孔虫特征研究及其对甲烷渗漏的指示” (201904010311); 广东省促进经济发展专项资金“南海天然气水合物成藏特性研究 (海洋经济发展用途)” (GDME-2018D002)

作者简介: 张覃谊 (1997—), 男, 硕士研究生, 主要从事海洋地质学和地球化学研究, E-mail: moshushi1997@mail.ustc.edu.cn

通讯作者: 邬黛黛 (1981—), 女, 博士, 研究员, 主要从事海洋地质学和地球化学研究, E-mail: wudd@ms.giec.ac.cn

收稿日期: 2021-11-22; 改回日期: 2022-03-23. 张现荣编辑

海洋沉积物是全球最大的甲烷储库<sup>[1]</sup>。甲烷是一种温室气体, 在沉积物中以溶解态、游离气和固相天然气水合物的形式存在<sup>[2]</sup>。在厌氧沉积物中, 可通过以下 2 种方式产生甲烷: ①产甲烷细菌或古菌对有机质的分解利用; ②沉积物深部有机物的热催化裂解<sup>[3]</sup>。当富甲烷低温流体沿海底裂隙或其他通道向上排溢时便会形成冷泉, 这一现象在全球大陆边缘广泛存在<sup>[4-8]</sup>。在地质历史时期, 大气甲烷含量的变化甚至会对气候造成直接影响<sup>[9]</sup>。然而, 在冷泉沉积物中的甲烷绝大多数被硫酸盐还原-甲烷厌氧氧化作用所消耗<sup>[10-11]</sup>(公式 (1), sulfate reduction-anaerobic oxidation of methane, 以下称作 SR-AOM)从而减少了甲烷气体排放<sup>[12]</sup>:



硫酸盐是海洋硫循环中的关键部分<sup>[13]</sup>。在大陆边缘沉积物中, 硫酸盐还原菌利用孔隙水硫酸盐降解有机质<sup>[14]</sup>。此外, 孔隙水硫酸盐还能在硫酸盐甲烷转换带 (sulfate-methane transition zone, 以下称作 SMTZ) 内被消耗。上述 2 个过程中的硫酸盐在被还原成硫化物的同时, 部分生成的硫化物会被再次氧化为含硫中间产物(如单质硫), 这即是氧化硫循环现象<sup>[15]</sup>。然而, 与有机质硫酸盐还原作用 (organoclastic sulfate reduction, 以下称作 OSR) 不同, 在 SMTZ 内的 SR-AOM 通常由嗜甲烷古菌和硫酸盐还原细菌组成的共生体所主导<sup>[16-17]</sup>。如何区分 OSR 和 SR-AOM 对于冷泉环境的研究具有重要意义<sup>[18]</sup>。

SMTZ 内主要的微生物过程为 SR-AOM, 其直接控制该过程产物的硫同位素特征和  $\delta^{34}\text{S}$  及  $\Delta^{33}\text{S}$  值<sup>[17]</sup>。然而, 这个过程的微生物代谢机制, 尤其是甲烷厌氧氧化并将硫酸盐作为终端电子受体的电子转移机制仍然存在争议<sup>[19-20]</sup>。Milucka 等<sup>[21]</sup>认为 SR-AOM 主要由嗜甲烷古菌进行, 即嗜甲烷古菌首先将硫酸盐还原成  $\text{S}^0$ , 其细菌共生体随后通过歧化反应将其转换为硫酸盐和硫化物。另一种观点则认为, 在嗜甲烷古菌中进行的 AOM 以及在硫酸盐还原细菌中进行的 SR 是相互独立的<sup>[19-20, 22]</sup>, 它们之间通过纳米线<sup>[19]</sup>和细胞色素<sup>[20]</sup>直接进行种间电子转移, 而不是产生  $\text{S}^0$  等中间产物。迄今为止, 后者被认为是此代谢关系的主导模式<sup>[23]</sup>。

此外, OSR 和 SR-AOM 均会造成显著的硫同位素分馏<sup>[24-28]</sup>。其分馏的原因在于硫的各个同位素质量不同, 导致在物理、化学及生物化学作用过程中, 硫同位素在两种或两种以上物质(物相)之间的分配存在不同的同位素比值的现象<sup>[29]</sup>。一般来说, 同

位素的质量差越大, 其分馏效应也越大, 即同位素交换反应服从质量相关法则<sup>[24]</sup>。然而, 现阶段被广泛应用的  $\delta^{34}\text{S}$  值<sup>[28-32]</sup>在揭示生物地球化学硫循环方面仍然存在一定的局限性<sup>[33-34]</sup>。近年来, 多硫同位素在冷泉研究领域的应用逐渐兴起<sup>[17, 23, 35-36]</sup>。与冷泉相关的微生物过程中, 多硫同位素的分馏遵循质量分馏原理, 硫的 3 个稳定同位素 ( $^{32}\text{S}$ 、 $^{33}\text{S}$ 、 $^{34}\text{S}$ ) 会因生物地球化学过程的不同而出现可测量到的差异<sup>[37]</sup>。反过来, 这些被测量到的微小差异就可以反演其分馏过程<sup>[38-39]</sup>。国内外对  $\delta^{34}\text{S}$ - $\Delta^{33}\text{S}$ 、 $\delta^{34}\text{S}$ - $\Delta^{36}\text{S}$  的研究已经充分表明多硫同位素可以有效区分 OSR 和 SR-AOM<sup>[15, 23, 37, 40]</sup>, 这将有助于揭示极端条件下的生物地球化学硫循环。

硫同位素比值普遍以  $\delta$  符号表示:

$$\delta^{3i}\text{S} = \left( \frac{{}^{3i}\text{R}_{\text{sample}} - {}^{3i}\text{R}_{\text{VCDT}}}{{}^{3i}\text{R}_{\text{VCDT}}} \right) \times 1000(\text{‰}) \quad (2)$$

${}^{3i}\text{R}$  为  ${}^{3i}\text{S}/{}^{32}\text{S}$ ,  $3i=33, 34$  或  $36$ , VCDT 代表国际参考物质 Vienna Cañon Diablo Troilite。 $\Delta$  为  ${}^{3i}\text{S}/{}^{32}\text{S}$  和  ${}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S}$  ( $3i$  同上) 同位素比率之间测量的差别:

$$\delta^{33}\text{S} = \delta^{33}\text{S} - 1000 \times \left( \left( 1 + \frac{\delta^{34}\text{S}}{1000} \right)^{0.515} - 1 \right) \times 1000(\text{‰}) \quad (3)$$

$$\delta^{36}\text{S} = \delta^{36}\text{S} - 1000 \times \left( \left( 1 + \frac{\delta^{34}\text{S}}{1000} \right)^{1.90} - 1 \right) \times 1000(\text{‰}) \quad (4)$$

硫同位素分馏系数  ${}^{3i}\alpha$  用下式表达 ( $3i$  同上):

$${}^{3i}\alpha = \frac{{}^{3i}\text{R}_{\text{H}_2\text{S}/\text{pyrite}}}{{}^{3i}\text{R}_{\text{SO}_4^{2-}/\text{CAS}}} \quad (5)$$

硫同位素异素体之间的分馏系数与  ${}^{3i}\lambda$  ( $3i$  同上) 相关:

$${}^{3i}\lambda = \frac{\ln {}^{3i}\alpha}{\ln {}^{34}\alpha} \quad (6)$$

${}^{33}\lambda=0.515$ ,  ${}^{36}\lambda=1.90$ <sup>[38, 41]</sup>。由质量差异主导的相关过程促进了  ${}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S}$  分馏, 其大约是  ${}^{33}\text{S}/{}^{32}\text{S}$  分馏的 2 倍, 但只是  ${}^{36}\text{S}/{}^{32}\text{S}$  分馏的一半<sup>[38, 42-43]</sup>。

基于前人的研究成果, 本文在对冷泉环境中含硫自生矿物(黄铁矿和重晶石)  $\delta^{34}\text{S}$  特征总结的基础上, 对其多硫同位素的主要特征及模型方法进行概述, 探讨冷泉环境中硫元素的生物地球化学过程, 并强调多硫同位素对区分 OSR 和 SR-AOM 的积极作用。

## 1 微生物调节硫同位素分馏

长久以来, 冷泉环境中微生物对硫同位素的分

馏调节作用一直受到广泛关注<sup>[19,44-47]</sup>。SR-AOM由甲烷厌氧氧化古菌(anaerobic methanotrophic archaea, 以下称作 ANME)和硫酸盐还原菌(sulfate-reducing bacteria, 以下称作 SRB)组成的互养菌群所介导<sup>[16,48]</sup>。然而,学术界对 ANME 和 SRB 互养模式的电子平衡机制的观点仍然存在分歧<sup>[20,48]</sup>。迄今为止,代谢作用的主导模式是 ANME 和 SRB 通过细胞膜上多种含亚铁血红素的细胞色素<sup>[19]</sup>或者传导菌毛直接实现种间电子转移<sup>[20]</sup>。尽管对 SR-AOM 机制的研究已经取得了重要成果,但是对冷泉沉积物内这一过程的本质仍需进一步了解<sup>[48]</sup>。

研究普遍认为,微生物对硫循环的调节作用造成了显著的硫同位素分馏<sup>[49]</sup>。一般而言,微生物参与的硫化物氧化作用会产生少量的硫同位素分馏( $<5\%$ )<sup>[50]</sup>。Pellerin 等<sup>[51]</sup>提出通过两种机制进行的细菌硫化物氧化作用可能会导致显著的硫同位素分馏:硫调节的细胞内歧化作用或反向异化硫酸盐还原作用。前者受细胞限制而不产生细胞外的单质硫,后者将硫酸盐还原形成的硫化物再次氧化为硫酸盐。硫化物的再氧化作用会产生含硫中间产物( $S^0$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ),这些含硫中间产物参与的歧化作用导致随后形成的硫化物明显亏损 $^{34}S$ <sup>[52-53]</sup>。此外,低浓度的溶解硫化物更有利于微生物参与歧化作用<sup>[54]</sup>。

在细胞层面上,由微生物控制的硫酸盐还原过程主要包括以下几个步骤(图 1)<sup>[37,47]</sup>:第 1 步,硫酸根在其通透酶的作用下进入细胞内;第 2 步,细胞内硫酸根转化为腺苷-5'-磷酸硫酸酐(adenosine 5' phosphosulfate (APS));第 3 步,APS 被还原为亚硫酸根;第 4 和第 5 步,亚硫酸根被转化为硫化氢,期

间可能经过其他中间价态硫的形态过程(如单质硫、连三硫酸盐、硫代硫酸盐);第 6 步,硫化氢被释放到细胞外。由于每一步代谢反应都是可逆的,因此,硫同位素的分馏程度不仅取决于每一步反应的动力学分馏程度,也受每一步反应的可逆程度( $f_i$ )控制。

## 2 冷泉环境内多硫同位素特征

### 2.1 SMTZ 内硫同位素分馏特征及主要自生矿物

现代大陆边缘海洋沉积物内富集 $^{34}S$ 的自生矿物对研究与 SR-AOM 相关的过程以及识别 SMTZ 具有重要意义<sup>[17,24,56-61]</sup>。在海洋沉积物中,SR-AOM 能够不断消耗从海底表层向下扩散的硫酸盐<sup>[30,32,60]</sup>。在这个过程中, $^{32}S$ 被优先转移至产物中,导致在沉积物内形成的溶解硫化物 $\delta^{34}S$ 值显著负偏,并使得残余的孔隙水硫酸盐以及后续产生的硫化物富集 $^{34}S$ <sup>[24,62]</sup>。然而,随着埋藏深度增加,溶解硫化物的 $\delta^{34}S$ 值会逐渐正偏,因为富集 $^{34}S$ 的残余孔隙水硫酸盐会被逐渐消耗<sup>[33,63]</sup>。 $^{32}S$ 、 $^{33}S$ 和 $^{34}S$ 之间不同的扩散效应最终导致 SMTZ 内的还原性硫池接近海水的硫同位素组成<sup>[64-65]</sup>。大量的研究表明,在冷泉区存在由 SR-AOM 引起的富集 $^{34}S$ 的硫化物和次生硫酸盐矿物的聚集现象<sup>[17,66]</sup>。如此大范围聚集的自生矿物指示了现在和/或古代 SMTZ 的位置<sup>[24,33,56-57,60-61,67-69]</sup>。

SMTZ 内含硫的自生矿物主要为黄铁矿<sup>[1,70]</sup>和重晶石<sup>[62,71]</sup>。黄铁矿被认为是沉积物中硫早期成岩作用的最终产物,其形成过程及硫同位素组成主要受 3 个因素的控制<sup>[59,72-74]</sup>:① 有机质;② 溶解硫酸

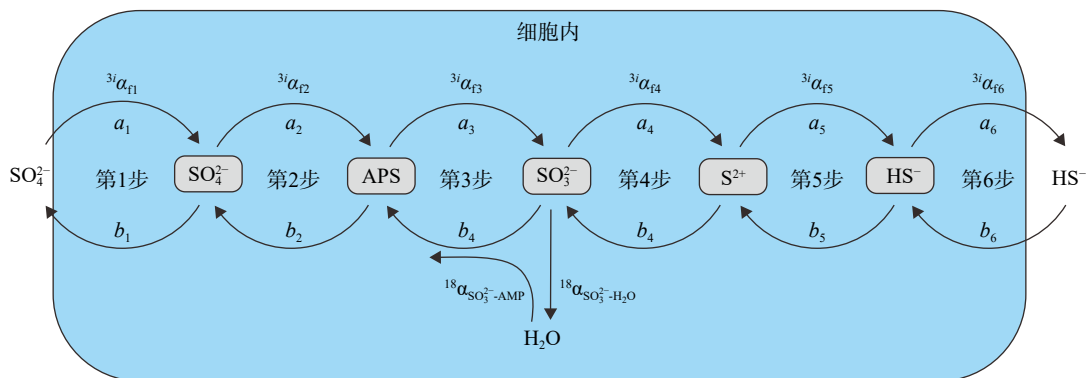


图 1 微生物细胞内硫酸盐还原作用硫的代谢过程及硫同位素分馏机理示意图

AMP 为一磷酸腺苷的缩写,  $^{3i}\alpha$  代表 $^{34}S$ - $^{32}S$ 和 $^{33}S$ - $^{32}S$ 的分馏系数,  $f_i = a_i / b_i$ ,  $a_i$  代表正反应通量,  $b_i$  代表逆反应通量<sup>[46-55]</sup>。

Fig. 1 Schematic diagram of sulfur metabolism and sulfur isotope fractionation mechanism of microbial intracellular sulfate reduction

AMP stands for adenosine monophosphate,  $^{3i}\alpha$  represents the fractionation coefficients of  $^{34}S$ - $^{32}S$  and  $^{33}S$ - $^{32}S$ ,  $f_i = a_i / b_i$ , where  $a_i$  represents forward reaction flux and  $b_i$  represents reverse reaction flux<sup>[46-55]</sup>.



盐; ③活性铁矿物。现代海洋沉积物中莓球状黄铁矿的粒度大小和含量变化反映了环境的氧化还原状态, 甚至包括沉积环境的演化特征<sup>[75]</sup>。而黄铁矿的赋存形态和微晶形貌的不同反映了甲烷通量的差异<sup>[76]</sup>。此外, 在高硫酸盐还原率情况下, 孔隙水硫酸盐浓度在浅层沉积物中快速降低<sup>[77]</sup>, 从而导致在低硫酸盐浓度的样品中很难获取足够的孔隙水硫酸盐用于多硫同位素分析<sup>[66]</sup>。同时, 在获取沉积物岩芯时, 岩芯的顶层很容易被破坏, 这会导致孔隙水硫酸盐被海水硫酸盐所污染<sup>[66,78]</sup>。幸运的是, 自生重晶石( $\text{BaSO}_4$ )中保存有与 SR-AOM 活动相关的孔隙水硫酸盐的初始同位素记录<sup>[62,71]</sup>, 其性质较为稳定且分布较广, 能较好地记录 SR-AOM 的多硫同位素变化特征。

## 2.2 冷泉环境黄铁矿多硫同位素特征

沉积物黄铁矿是全球显生宙硫循环中最大的硫汇<sup>[1]</sup>。在冷泉沉积物中产生的  $\text{H}_2\text{S}$  向周围沉积物扩散的过程中会与铁离子结合形成各种形式的铁硫化物<sup>[79-81]</sup>(包括四方硫铁矿、胶黄铁矿、硫铁矿和磁黄铁矿等), 并最终形成黄铁矿 ( $\text{FeS}_2$ )。黄铁矿

的  $\delta^{34}\text{S}$ (即  $\delta^{34}\text{S}_{\text{py}}$ ) 值是识别富甲烷环境中 SR-AOM 过程和反演沉积环境变化的一种有效标志<sup>[73]</sup>。黄铁矿的硫同位素在很大程度上反映了孔隙水中溶解硫化物的硫同位素组分, 因为在溶解硫化物形成黄铁矿期间的同位素分馏可以忽略不计<sup>[82-83]</sup>。

在低甲烷通量条件下, OSR 造成残余孔隙水硫酸盐富集  $^{34}\text{S}$ , 导致在沉积物深处的 SMTZ 内形成的黄铁矿呈逐渐正偏的  $\delta^{34}\text{S}_{\text{py}}$  值<sup>[33,36,84]</sup>。在 SMTZ 内形成的黄铁矿, 其  $^{34}\text{S}$  的富集通常归因于以下两点: 硫酸盐的定量消耗<sup>[33]</sup> 以及上层海水中普遍存在的硫酸盐与硫化物的扩散交换现象<sup>[24]</sup>。Gong 等<sup>[73]</sup> 分析对比了不同冷泉碳酸盐岩内的  $\delta^{34}\text{S}_{\text{py}}$  值, 结果表明, 其主要受参与反应的硫酸盐同位素组分所控制, 并受硫酸盐还原率和硫酸盐向下扩散通量所控制。相反, 当甲烷通量很高时, 黄铁矿会形成于靠近海底的浅层沉积物内, 非分馏海水硫酸盐的持续补给将会避免硫酸盐被耗尽<sup>[73]</sup>(图 2)。此外, 在一些研究中, 碳酸盐晶格硫(carbonate-associated sulfate, 以下称作 CAS) 也常与黄铁矿结合分析以进一步揭示地质历史时期的冷泉活动<sup>[85]</sup>。如 Crémère 等<sup>[23]</sup> 发现北海和巴伦支海黄铁矿和 CAS 的  $\delta^{34}\text{S}$  值呈双

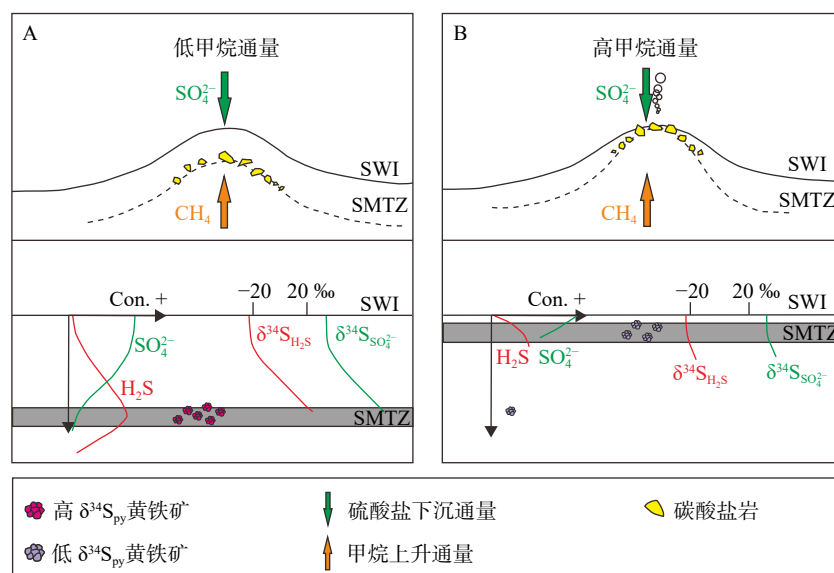


图 2 不同甲烷通量条件下形成的黄铁矿的硫同位素组分示意图<sup>[73]</sup>

A. 在低甲烷通量环境下, 海水对 SMTZ 内的孔隙水硫酸盐补给有限, 此时通过 SR-AOM 形成的黄铁矿会呈正  $\delta^{34}\text{S}$  值; B. 当甲烷通量很高时, 快速向下扩散的海水硫酸盐限制了瑞利分馏的影响, 同时, 次氧化条件有利于硫化物的氧化作用和歧化作用, 此时形成的黄铁矿呈负  $\delta^{34}\text{S}$  值。

图中  $\delta^{34}\text{S}$  曲线的横坐标值仅具参考意义; SWI 为沉积物-水界面; SMTZ 为硫酸盐甲烷转换带; Con 为浓度<sup>[73]</sup>。

Fig. 2 Schematic diagram illustrating the variable sulfur isotopic composition of pyrite formed under different methane fluxes<sup>[73]</sup>

A. In the environment with a low methane flux, sulfide minerals formed by SR-AOM are characterized by positive  $\delta^{34}\text{S}$  values due to the relatively limited supply of pore sulfate with respect to seawater. B. While the methane flux is high, rayleigh fractionation is limited by quickly downward-diffusion of seawater sulfate. Meantime, the suboxic condition favors the oxidation and disproportionation progress of sulfide. Such an environment favors the formation of  $^{34}\text{S}$ -depleted sulfide minerals. Notably, the abscissa of the  $\delta^{34}\text{S}$  curve in the figure is for reference only. SWI: sediment-water interface; SMTZ: sulfate methane transition zone; Con: concentration<sup>[73]</sup>.

峰分布,分别在 $-23.4\text{‰}\sim 14.8\text{‰}$ (平均约 $-6.9\text{‰}\pm 9.7\text{‰}$ )和 $26.2\text{‰}\sim 61.6\text{‰}$ (平均约 $42.0\text{‰}\pm 7.1\text{‰}$ )。这与冷泉环境中孔隙水硫酸盐不断演化的结果一致,即最初形成的硫化物相对于海水而言亏损 $^{34}\text{S}$ ,随后 SR-AOM 导致硫酸盐的消耗量超过补给量,促使残余硫酸盐和硫化物的  $\delta^{34}\text{S}$  值逐渐正偏<sup>[23-24,56]</sup>,表明同时研究黄铁矿与 CAS 可以更准确地揭示冷泉环境硫同位素的特征。此外,同位素质量守恒会导致黄铁矿以及 CAS 的  $\delta^{34}\text{S}$  值倾向于海水值<sup>[23-24,77,86]</sup>。然而,在部分海底沉积物中存在  $\delta^{34}\text{S}$  值高于 $+21\text{‰}$ 的黄铁矿<sup>[15,36,59,87]</sup>,针对这一现象则需要其他解释。

虽然高硫酸盐还原率与硫酸盐补给之间的竞争关系在一定程度上可以解释  $\delta^{34}\text{S}_{\text{py}}$  的特征<sup>[73]</sup>,但是难以排除其他因素的影响,如含硫中间产物的细菌歧化作用<sup>[88-89]</sup>,来源于 OSR<sup>[60]</sup>和碎屑 Fe 物质<sup>[74]</sup>形成的早期成岩黄铁矿。近沉积物水界面的底水中的氧或氮以及氢氧化铁/锰矿物会与孔隙水硫化物反应,并在表层沉积物中形成硫酸盐或含硫中间产物<sup>[20,23]</sup>。随后这些含硫中间产物通过微生物歧化作用或氧化作用再次形成硫酸盐<sup>[90]</sup>。通过上述方式形成的硫化物相比于单独由硫酸盐还原作用形成的硫化物具有明显更低的  $\Delta^{33}\text{S}$  值<sup>[91-92]</sup>。与硫酸盐还原作用相反,针对硫化物氧化作用和硫歧化作用路

径的研究相对较少<sup>[23]</sup>。区分与硫酸盐还原作用共存的硫化物氧化作用是比较困难的,因为硫化物氧化作用会产生少量的 $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 分馏<sup>[41,91,93]</sup>。然而,在某些情况下,硫化物氧化作用可能会造成显著的硫同位素分馏<sup>[51]</sup>,使得区分硫酸盐还原作用和硫化物氧化作用更加困难<sup>[23]</sup>。此外,通过 OSR 形成的黄铁矿通常显示更低的  $\delta^{34}\text{S}$  值<sup>[94]</sup>。自然环境<sup>[24-26,45]</sup>和实验室培养实验<sup>[26]</sup>的结果表明,单独由 OSR 引起的硫同位素分馏程度可能高达 70%。然而,自然环境<sup>[24-25]</sup>和实验室培养实验<sup>[86,95]</sup>也发现,SR-AOM 同样会在硫酸盐和硫化物之间引起显著的硫同位素分馏<sup>[86]</sup>( $20\text{‰}\sim 60\text{‰}$ )。这意味着单独利用 $^{34}\text{S}$ - $^{32}\text{S}$ 之间的硫同位素分馏不能有效区分 SR-AOM 和 OSR<sup>[17]</sup>。另一方面,硫酸盐还原作用和硫歧化作用微生物培养试验揭示了这 2 种微生物过程中不同的 $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 和 $^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$ 同位素分馏现象<sup>[41,93]</sup>,从而表明多硫同位素特征可以作为自然界硫循环的另一种指标<sup>[91-92]</sup>。

迄今为止,针对 SR-AOM 形成的黄铁矿多硫同位素特征的研究并不多见<sup>[36]</sup>(表 1),对黄铁矿  $\Delta^{33}\text{S}$  值的形成机制的研究同样缺乏。尽管 Lin 等<sup>[17]</sup>提供了与 SR-AOM 相关的多硫同位素数据,但是人们对其内在机制的认识仍有限。海底沉积物黄铁矿的质量守恒计算表明,在 SMTZ 内通过 SR-AOM

表 1 全球范围内不同海域沉积物黄铁矿的  $\delta^{34}\text{S}$  和  $\Delta^{33}\text{S}$  值

Table 1 The  $\delta^{34}\text{S}$  values and some corresponding  $\Delta^{33}\text{S}$  values of pyrite in sediments from different sea areas around the world

地点	点位	$\delta^{34}\text{S}/\text{‰}$	$\Delta^{33}\text{S}/\text{‰}$	研究人员
北海及巴伦支海	—	$-23.4\text{‰}\sim 14.8\text{‰}$ (均值为 $-6.9\text{‰}\pm 9.7\text{‰}$ )	$-0.06\text{‰}\sim 0.16\text{‰}$	Antoine Crémère <sup>[23]</sup>
秘鲁北海岸及南加州海岸	—	$-35\text{‰}\pm 5\text{‰}$	$0.145\text{‰}\pm 0.025\text{‰}$	Rosalie Tostevin <sup>[40]</sup>
南海台西南盆地	DH-CL11HDI09	$-44.1\text{‰}\sim -2.9\text{‰}$ $-43.8\text{‰}\sim -1.6\text{‰}$	$0.02\text{‰}\sim 0.17\text{‰}$ $-0.03\text{‰}\sim 0.14\text{‰}$	Lin Zhiyong <sup>[17]</sup>
奥尔胡斯湾	M24	$-35\text{‰}\sim -22\text{‰}$	—	André Pellerin <sup>[78]</sup>
南海北部	F ROV1及ROV2	$-16.5\text{‰}\sim 16.4\text{‰}$ (均值为 $-1.8\text{‰}$ ) $-22.5\text{‰}\sim 6.6\text{‰}$ (均值为 $-11.6\text{‰}$ )	—	Gong Shanggui <sup>[73]</sup>
南海台西南盆地	973-4	$-46.0\text{‰}\sim 48.6\text{‰}$ (均值为 $-2.4\text{‰}$ )	$-0.052\text{‰}\sim 0.2\text{‰}$	Liu Jiarui <sup>[14]</sup>
东海	EC2005	$-36.5\text{‰}\sim 75.7\text{‰}$ (均值为 $-4.4\text{‰}$ )	—	Liu Xiting <sup>[87]</sup>
南海琼东南盆地	Q6	$-51.7\text{‰}\sim -20.7\text{‰}$ (均值为 $-36.7\text{‰}$ )	—	Miao Xiaoming <sup>[30]</sup>
南加州海岸	—	$-25.7\text{‰}\sim -37.7\text{‰}$	—	Morgan Reed Raven <sup>[31]</sup>
南海神狐海域	HS148 HS217	$-40.5\text{‰}\sim 41.0\text{‰}$ $-47.6\text{‰}\sim 16.4\text{‰}$	—	Lin Zhiyong <sup>[60]</sup>
墨西哥湾	—	$-14\text{‰}\sim -38.7\text{‰}$ (均值为 $-27.4\text{‰}$ )	—	Sajjad A. Akam <sup>[32]</sup>
南海珠江口盆地	2A	$-51.3\text{‰}\sim -27.8\text{‰}$	—	Lin Qi <sup>[59]</sup>
南海台西南盆地	973-4	$-50.4\text{‰}\sim 37.2\text{‰}$	—	
秘鲁海岸	ODP 1229E	$-32.4\text{‰}\sim 2.1\text{‰}$	—	Virgil Pasquier <sup>[98]</sup>
南海神狐海域	HS328	$-46.6\text{‰}\sim -12.3\text{‰}$	—	Zhang Mei <sup>[99]</sup>

形成的硫化物具有高  $\delta^{34}\text{S}$  值和接近海水的  $\Delta^{33}\text{S}$  值<sup>[36]</sup>, 不同于上覆沉积物内 OSR 和硫歧化作用结合所产生的黄铁矿<sup>[17]</sup>(图 3)。Tostevin 等<sup>[40]</sup> 认为全球埋藏的黄铁矿平均  $\delta^{34}\text{S}$  值和  $\Delta^{33}\text{S}$  值分别为  $-35\text{‰}\pm 5\text{‰}$  和  $0.145\text{‰}\pm 0.025\text{‰}$ 。然而, 正如表 1 所示, 不同海域沉积物的黄铁矿  $\delta^{34}\text{S}$  值和  $\Delta^{33}\text{S}$  值具有显著差异。例如, 北海沉积物的黄铁矿  $\Delta^{33}\text{S}$  值为  $-0.06\text{‰}\sim 0.16\text{‰}$ , 随着  $\delta^{34}\text{S}$  值的升高,  $\Delta^{33}\text{S}$  值逐渐趋同于海水值<sup>[23]</sup>。最新的研究结果表明, 由 OSR 形成的表层黄铁矿会呈现正的  $\delta^{34}\text{S}$ - $\Delta^{33}\text{S}$  相关性<sup>[91,96]</sup>, 即低  $\delta^{34}\text{S}$  值和高  $\Delta^{33}\text{S}$  值, 随着埋藏深度增加则会出现由 SR-AOM 主导的负相关性的转变<sup>[23,36]</sup>。Liu 等<sup>[14]</sup> 提出, 由 Fe 驱动的持续的硫化物氧化作用以及共存的  $\text{S}^0$  的歧化作用导致  $\Delta^{33}\text{S}$ - $\delta^{34}\text{S}$  呈负相关, 在硫化前缘 (sulfidization front) 的黄铁矿中表现出高  $\Delta^{33}\text{S}$  值。此外, Ono 等<sup>[39]</sup> 认为黄铁矿的  $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$  的斜率也可以区分同位素质量分馏 (斜率为  $-0.9$ ) 与同位素非质量分馏 (斜率为  $-6.85$ )。Liu 等<sup>[36]</sup> 对 973-4 站位内由 SR-AOM 形成的黄铁矿研究发现, 其  $\Delta^{36}\text{S}$  值 (约  $0.2\text{‰}$ ) 高于平均的海水硫酸盐  $\Delta^{36}\text{S}$  值 (约  $-0.33\text{‰}$ )<sup>[97]</sup>, 而与相邻岩芯表层数厘米孔隙水中的硫酸盐  $\Delta^{36}\text{S}$  值相近 ( $0.2\text{‰}$ )<sup>[17]</sup>。

除了 OSR, 硫化物的歧化作用和再氧化作用在海底浅层沉积物内的硫循环中也发挥了重要作用<sup>[17,50,100]</sup>。硫化物的歧化作用和再氧化作用会引起

硫化物和硫酸盐之间频繁地相互转换, 即强烈的硫循环现象, 从而导致海底沉积物内黄铁矿的含量偏低且  $\delta^{34}\text{S}$  值极端负偏, 而硫酸盐的多硫同位素特征则保持相对稳定 ( $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfate}}$ 、 $\Delta^{33}\text{S}_{\text{Sulfate}}$  和  $\Delta^{36}\text{S}_{\text{Sulfate}}$  值)<sup>[101-104]</sup>。Liu 等<sup>[14]</sup> 认为 SMTZ 内黄铁矿的硫同位素特征主要反映了 OSR、SR-AOM 和氧化硫循环之间的内在联系 (图 4), OSR 和 SR-AOM 形成的黄铁矿多硫同位素特征都会受再氧化作用和微生物歧化作用所影响。

总体而言, 冷泉黄铁矿的多硫同位素特征受控于海水硫酸根的补给与消耗及其与甲烷通量之间的竞争关系。低甲烷通量条件下形成的黄铁矿由于  $\text{SO}_4^{2-}$  的供给不足而更富集  $^{34}\text{S}$ ,  $\delta^{34}\text{S}$  值趋近于海水值甚至高于海水值; 而在高甲烷通量下形成的黄铁矿易被再氧化且明显亏损  $^{34}\text{S}$ ,  $\delta^{34}\text{S}$  值更负。不同于 OSR 形成的黄铁矿, 由 SR-AOM 形成的黄铁矿具有高  $\delta^{34}\text{S}$  值和近海水的  $\Delta^{33}\text{S}$  值。然而, 影响黄铁矿多硫同位素特征的因素是多样的, 揭示其内在机理的自然实验和实验室培养研究依旧不可或缺。

### 2.3 与 SR-AOM 相关的重晶石多硫同位素特征

海水中的  $\text{SO}_4^{2-}$  与沉积物中的  $\text{Ba}^{2+}$  结合会形成较为稳定的重晶石 ( $\text{BaSO}_4$ ), 从而能够较好地保存与多硫同位素特征相关的信息<sup>[66]</sup>。自 1979 年人们首次在加利福尼亚的圣克莱门特断层带内发现与

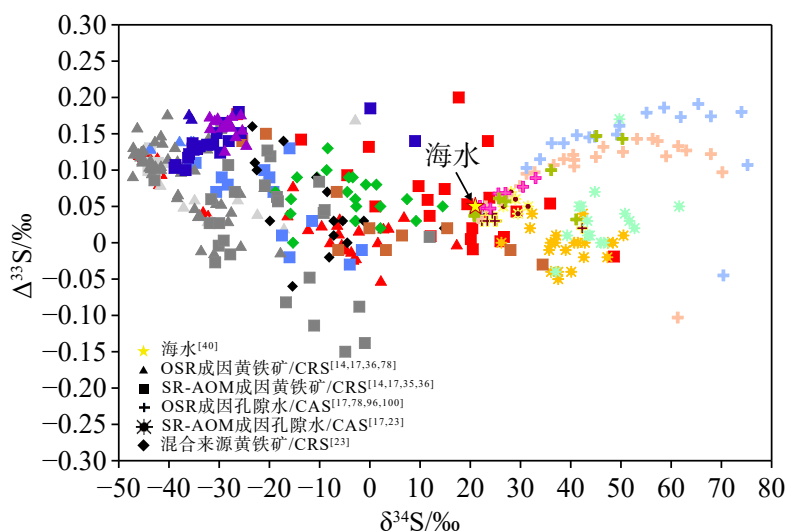


图 3 黄铁矿/CRS 和孔隙水硫酸盐/CAS  $\delta^{34}\text{S}$ - $\Delta^{33}\text{S}$  数据对比

黄铁矿/CRS 相对于孔隙水硫酸盐/CAS 均具有更低的  $\delta^{34}\text{S}$  值, 而由 SR-AOM 产生的孔隙水硫酸盐/CAS 的  $\Delta^{33}\text{S}$  值明显比 OSR 的更低。CRS 表示铬还原性硫, 可代指黄铁矿。混合来源表示可能存在氧化硫循环的影响。海水  $\delta^{34}\text{S}$  值和  $\Delta^{33}\text{S}$  值参考 Tostevin<sup>[40]</sup>。

Fig.3 The data of  $\delta^{34}\text{S}$  compared with  $\Delta^{33}\text{S}$  of pyrite/CRS and porewater sulfate/CAS in porewater

Pyrite/CRS has lower  $\delta^{34}\text{S}$  value than porewater sulfate/CAS, while the  $\Delta^{33}\text{S}$  value of porewater sulfate/CAS produced by SR-AOM is significantly lower than that of OSR. The CRS represents chromium-reducible sulfur which substitutes pyrite. The mixed origin represents the possibly existence of sulfur oxide cycle.

The  $\delta^{34}\text{S}$  and  $\Delta^{33}\text{S}$  values of seawater refer to Tostevin<sup>[40]</sup>.

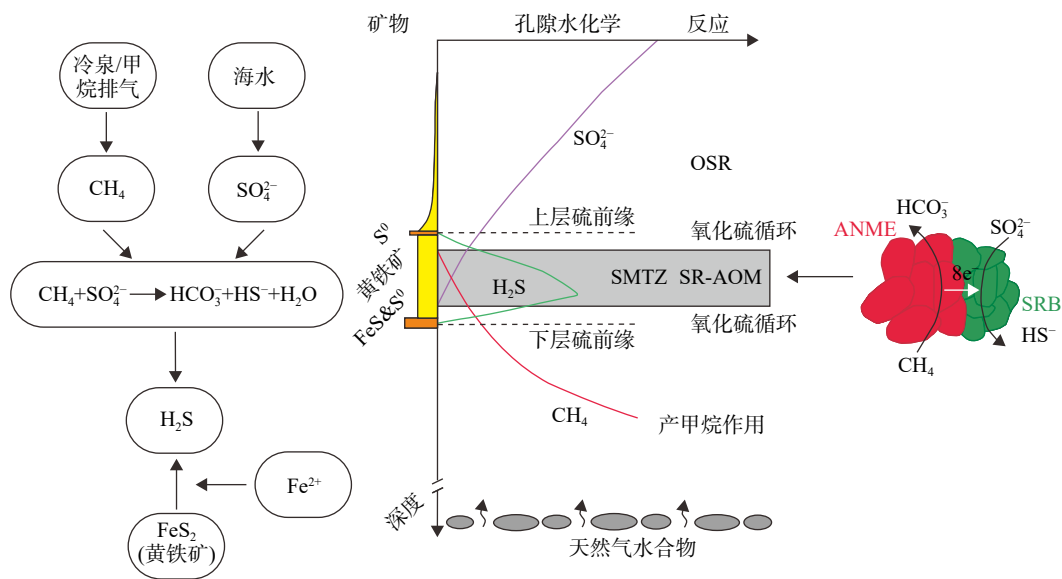


图4 冷泉环境生物地球化学循环示意图

图左和图右分别表示 SMTZ 内与 SR-AOM 相关的黄铁矿的成因示意<sup>[105]</sup>和与之对应的细菌组合体的反应产物<sup>[19-20]</sup>, 图中间部分阐释了与 SR-AOM 相关的自生矿物含量变化、孔隙水组分分布和邻近 SMTZ 的主要反应<sup>[15,106]</sup>。

Fig.4 A schematic representation of biogeochemical cycling at cold-seep environment.

The left and right parts of the figure show the genesis of pyrite related SR-AOM in SMTZ<sup>[105]</sup>and the corresponding reaction products of bacterial assemblage<sup>[19-20]</sup>, respectively. Authigenic mineral, porewater distributions and the dominant reactions in proximity<sup>[15,106]</sup>are illustrated in the middle portion of the figure.

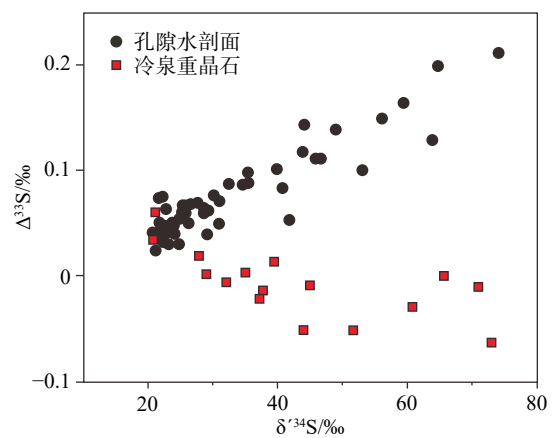
冷泉相关的重晶石以来<sup>[1107]</sup>, 在世界其他地区的海洋沉积物中陆续发现了重晶石的存在<sup>[66,71,108-114]</sup>。

冷泉相关的重晶石的硫和氧同位素可被用作指示与其形成相关的硫酸盐的来源和地球化学记录的指标<sup>[115]</sup>。此外, 重晶石的  $\delta^{34}\text{S}/\delta^{18}\text{O}$  比值可以用于评估其形成过程中硫酸盐还原的易变性和多样性<sup>[62,66,77]</sup>。在海洋沉积物中, 微生物异化硫酸盐还原作用主要受 OSR 控制, 研究发现, 不同深度的现代孔隙水硫酸盐内检测到的  $\delta^{18}\text{O}-\delta^{34}\text{S}$  斜率为  $>0.7$ <sup>[77,116]</sup>。而与 SR-AOM 相关的现代和古代环境中的冷泉重晶石  $\delta^{18}\text{O}-\delta^{34}\text{S}$  斜率较低, 为  $0.27\sim 0.50$ <sup>[62,66,71]</sup>。然而, 同时针对冷泉重晶石的两个同位素  $\delta^{34}\text{S}$  和  $\delta^{18}\text{O}$  特征的研究较少, 且不同学者对相关数据的解释仍存在分歧<sup>[71]</sup>。

Gong 等<sup>[66]</sup>认为冷泉重晶石的多硫同位素组分的相关性可作为 SR-AOM 活动的特征参数, 比单独基于  $\delta^{18}\text{O}-\delta^{34}\text{S}$  斜率解疑冷泉内硫的生物地球化学过程更可信。海底沉积物中保存下来的重晶石所显示的多硫同位素相关性 ( $\Delta^{33}\text{S}-\delta^{34}\text{S}$ ) 可以用来区分不同的硫酸盐还原环境<sup>[66]</sup>。这里的  $\Delta^{33}\text{S}$  值是由公式 (7) 所定义的  $\delta^{33}\text{S}$  的差值:

$$\Delta^{33}\text{S} = \delta^{33}\text{S} - 0.515 \times \delta^{34}\text{S} \quad (7)$$

$$\delta^{3i}\text{S} = \ln(1 + \delta^{3i}\text{S}) \quad (8)$$

图5 OSR 控制的孔隙水硫酸盐剖面和冷泉重晶石的  $\Delta^{33}\text{S}-\delta^{34}\text{S}$  轨迹比较<sup>[66]</sup>Fig.5 Comparison of  $\Delta^{33}\text{S}-\delta^{34}\text{S}$  trajectories from OSR-controlled pore water sulfate profiles and cold seep barite<sup>[66]</sup>

$$\delta^{3i}\text{S} = {}^{3i}\text{R}/{}^{3i}\text{R}_{\text{ref}} - 1 \quad (9)$$

${}^{3i}\text{R}_{\text{ref}}$  是硫参考标准内  ${}^{3i}\text{S}$  和  ${}^{32}\text{S}$  的丰度比。

在冷泉重晶石的形成过程中, 受 SR-AOM 的影响, 孔隙水硫酸盐  $\Delta^{33}\text{S}-\delta^{34}\text{S}$  呈负相关性<sup>[66]</sup>(图 5), 而正常海洋沉积环境中由 OSR 主导的孔隙水硫酸盐呈明显正相关性<sup>[71,91,100]</sup>。此外, 当存在硫化物氧化作用和歧化作用时,  $\Delta^{33}\text{S}-\delta^{34}\text{S}$  的相关性轨迹取决于净硫酸盐去除率而不仅仅是 OSR 反应速率, 而这会在孔隙水硫酸盐剖面中显示出相比 OSR 更大的



$\Delta^{33}\text{S}-\delta^{34}\text{S}$  斜率, 在该环境中形成的冷泉重晶石也会记录这一变化<sup>[66]</sup>。

综上, 冷泉重晶石的  $\delta^{18}\text{O}-\delta^{34}\text{S}$  斜率对于识别 OSR 和 SR-AOM 具有一定指示意义。然而, 受限于研究频率和不同学者存在的分歧, 其应用仍有待商榷。而冷泉重晶石负的  $\Delta^{33}\text{S}-\delta^{34}\text{S}$  相关性与 OSR 正的相关性之间的明显差别可以有效识别 SR-AOM 的存在。但需要注意的是, 在 SMTZ 内的重晶石随着硫酸盐的消耗可能会发生溶解, 因此, 冷泉重晶石的应用范围在一定程度上是有限的。

### 3 多硫同位素数值模型应用

在前人研究的基础上, 针对黄铁矿和重晶石的多硫同位素特征, 分别介绍稳定状态盒模型和 1-D 反应模型。

#### 3.1 稳定状态盒模型

为进一步揭示与 SR-AOM 相关的多硫同位素分馏机制, 人们建立了稳定状态盒模型<sup>[91-92,117]</sup>(图 6)。本质是反演硫酸盐和硫化物(黄铁矿)的多硫同位素变化, 其前提是在沉积物水界面附近形成的 CAS 和黄铁矿记录了硫酸盐和硫化物的硫同位素组分<sup>[23]</sup>。

硫同位素参与反应期间, 同位素体之间不同

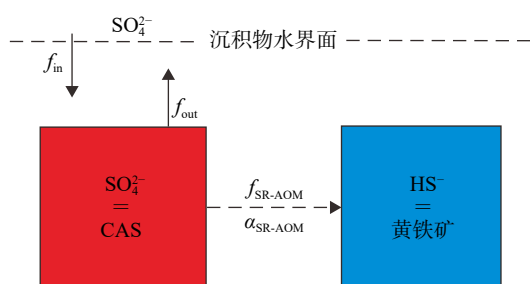


图 6 SR-AOM 盒状模型示意图

$f_{in}$  和  $f_{out}$  代表孔隙水硫酸盐进入沉积物和返回上层底水的通量 ( $^{34}\text{S}$ - $^{32}\text{S}$  和  $^{33}\text{S}$ - $^{32}\text{S}$ ),  $f_{SR-AOM}$  和  $^{34/33}\alpha_{SR-AOM}$  分别与固定的硫酸盐通量和硫同位素分馏相关 ( $^{34}\text{S}$ - $^{32}\text{S}$  和  $^{33}\text{S}$ - $^{32}\text{S}$ )。该模型假设 CAS 和黄铁矿分别记录了孔隙水硫酸盐和硫化物的硫同位素特征, 且同位素分馏与  $f_{in}$ 、 $f_{out}$  以及 CAS 和黄铁矿的形成无关<sup>[23]</sup>。

Fig.6 Schematic representation of the box model for AOM-SR

$f_{in}$  and  $f_{out}$  represent the flux of porewater sulfate from and back to the overlying bottom water, whereas  $f_{AOM-SR}$  and  $^{34/33}\alpha_{AOM-SR}$  the associated flux and sulfur isotopic fractions ( $^{34}\text{S}$ - $^{32}\text{S}$  and  $^{33}\text{S}$ - $^{32}\text{S}$ ), respectively. The model assumes that CAS and pyrite record porewater sulfate and sulfide, respectively, as well as no isotope fractionation associated with  $f_{in}$ ,  $f_{out}$  and formation of CAS and pyrite<sup>[23]</sup>.

的反应速率造成的分馏结果表示如下:

$${}^{3i}R_{\text{product}} = {}^{3i}\alpha_{\text{SR-AOM}} {}^{3i}R_{\text{reactant}} \quad (10)$$

${}^{3i}R$  代表  ${}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S}$  或者  ${}^{33}\text{S}/{}^{32}\text{S}$  的同位素比值,  ${}^{3i}\alpha_{\text{SR-AOM}}$  代表产物和反应物沿着特定方式的分馏系数。Crémière 等<sup>[23]</sup>建立了  ${}^{33}\alpha_{\text{SR-AOM}} = {}^{34}\alpha_{\text{SR-AOM}} {}^{33i}$  关系式来表征  ${}^{34}\alpha_{\text{SR-AOM}}$  和  ${}^{33}\alpha_{\text{SR-AOM}}$  之间的关系, 并且推断由 SR-AOM 产生的  ${}^{34}\alpha_{\text{SR-AOM}}$  和  ${}^{33}\alpha_{\text{SR-AOM}}$  与硫酸盐还原培养试验的结果相似, 即这些参数改变具有线性关系<sup>[92,101,118-119]</sup>。

海洋沉积物中的硫存在以下转换方式: ①通过扩散或混合进入沉积物的硫酸盐通量 ( $f_{in}$ ); ②从沉积物逃逸的硫酸盐通量 ( $f_{out}$ ); ③被固定的硫酸盐通量 ( $f_{\text{SR-AOM}}$ ), 如黄铁矿。研究表明, 物理和生物补给过程可以将底水硫酸盐与沉积物孔隙水充分混合<sup>[120]</sup>, 尤其是在冷泉环境中。假设硫酸盐通量处在一个稳定状态, 通量质量守恒描述为:

$$f_{in} = f_{out} + f_{\text{SR-AOM}}$$

硫同位素在硫酸盐池和黄铁矿之间的净分馏描述如下:

$${}^{3i}\alpha_{\text{net}} = \frac{1}{F_{\text{ras}} \left( \frac{1}{{}^{3i}\alpha_{\text{AOM-SR}} - 1} \right) + 1} \quad (11)$$

${}^{3i}\alpha_{\text{net}}$  是黄铁矿与孔隙水硫酸盐的同位素比,  $F_{\text{SR-AOM}} = \left(1 - \frac{f_{out}}{f_{in}}\right)$  为进入沉积物且被 SR-AOM 消耗的硫酸盐,  ${}^{3i}\alpha_{\text{SR-AOM}} = \frac{{}^{3i}R_{\text{H}_2\text{S}/\text{pyrite}}}{{}^{3i}R_{\text{SO}_4^{2-}/\text{CAS}}}$  代表由硫酸盐还原作用产生的  $\text{H}_2\text{S}$  和孔隙水硫酸盐池之间的分馏(现在分别以黄铁矿和 CAS 的形式保存)。

Crémière 等<sup>[23]</sup>对北海和巴伦支海的黄铁矿和 CAS 应用稳定状态盒模型的研究表明, 该模型的硫酸盐和硫化物  $\delta^{34}\text{S}-\Delta^{33}\text{S}$  轨迹随着分馏系数的增大逐渐更凹。这些轨迹涵盖了大多数的 CAS 数据, 由此表明通过 SR-AOM 形成的黄铁矿的硫同位素分馏相对局限, 即  ${}^{34}\alpha_{\text{SR-AOM}}$  为 0.96~0.99<sup>[23]</sup>。如此低的  ${}^{34}\alpha_{\text{SR-AOM}}$  表明, 存在由高甲烷通量维持的高 SR-AOM 速率<sup>[86]</sup>。

#### 3.2 1-D 成岩反应转移模型

1-D 成岩反应转移模型在瑞利模型基础之上发展而来。该模型用于解释在 SR-AOM 作用下重晶石内的  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta^{34}\text{S}$  之间的线性相关性<sup>[62]</sup>。此外, 研究证明, 该模型与孔隙水剖面中的硫酸盐浓度和同位素组分相匹配可得出与多硫同位素相关的特征  $\alpha$  值<sup>[25,66,121]</sup>。

1-D成岩反应转移模型基于以下假设:①同一剖面不同深度孔隙水硫酸盐是稳定的;②受SR-AOM影响的同一组重晶石的 $^{34}\alpha$ 和 $^{33}\alpha$ 是恒定的。Wing和Halevy<sup>[122]</sup>也表示 $1000\ln^{34}\alpha$ 值对外部硫酸盐浓度敏感性较弱,而在高细胞特异性硫酸盐还原率(cell-specific sulfate reduction rates, 以下称作csSRR)下则对硫化物浓度不敏感;③ $1000\ln^{34}\alpha$ 值为 $-30\text{‰} \sim -10\text{‰}$ ,比OSR相关的背景值偏正<sup>[86]</sup>;④扩散和对流在质量转移中发挥了重要作用;⑤硫酸盐在扩散进入孔隙水时没有发生同位素分馏<sup>[123]</sup>;⑥孔隙水中的硫酸盐还原速率与硫酸盐浓度直接相关<sup>[124]</sup>。

基于以上假设,硫酸盐的稳态质量守恒表征如下<sup>[124]</sup>:

$$D \frac{\delta^2 c}{\delta Z^2} - w \frac{\delta c}{\delta Z} - kC = 0 \quad (12)$$

$D$ 表示沉积物孔隙水中的硫酸盐扩散系数, $C$ 是孔隙水硫酸盐浓度, $Z$ 是深度, $k$ 是硫酸盐还原作用反应速率常数;平流速度 $w$ 是外部施加的流体速率和由压实作用造成的流体垂直向上速率的总和。边界条件为 $Z=0$ 时, $C=C_0$ 且 $C=0$ 时, $Z=\infty$ ,公式(12)解为:

$$C = C_0 \text{EXP} \left( \frac{w - \sqrt{w^2 + 4Dk}}{2D} \times Z \right) \quad (13)$$

此外,通过公式(13)也可以计算不同硫酸盐同位素体的浓度( $^{32}\text{SO}_4^{2-}$ ,  $^{33}\text{SO}_4^{2-}$ 和 $^{34}\text{SO}_4^{2-}$ )。结果以 $\delta'$ 的形式标记,公式(13)重整为:

$$\delta'^{3i}\text{S} - \delta'^{3i}\text{S}_0 = \left( \frac{1 - \sqrt{1 + {}^{3i}\alpha^{32}k\phi}}{1 - \sqrt{1 + {}^{32}k\phi}} - 1 \right) \ln f \quad (14)$$

${}^{3i}\alpha = {}^{3i}k/{}^{32}k$ ,  $3i=33$ 或 $34$ ,  $\phi$ 等于 $4D/w^2$ ,  $\delta'^{3i}\text{S}_0$ 为 $Z=0$ 时的 $\delta'^{3i}\text{S}$ 值, $f$ 为 ${}^{32}\text{C}/{}^{32}\text{C}_0$ 的比率。假设与硫酸盐扩散相关的同位素分馏为1,则 $\Delta^{33}\text{S}$ 值的计算公式如下:

$$\frac{\delta^{33}\text{S} - \delta^{33}\text{S}_0}{\delta^{34}\text{S} - \delta^{34}\text{S}_0} = \frac{\sqrt{1 + {}^{32}k\phi} - \sqrt{1 + {}^{33}\alpha^{32}k\phi}}{\sqrt{1 + {}^{32}k\phi} - \sqrt{1 + {}^{34}\alpha^{32}k\phi}} - 0.515 \quad (15)$$

$\Delta^{33}\text{S}_0$ 为 $Z=0$ 时的 $\Delta^{33}\text{S}$ 值。公式(15)表明 $\Delta^{33}\text{S}$ 值与 $\delta'^{34}\text{S}$ 值呈线性相关,斜率由 $\alpha$ 、 $k$ 和 $\phi$ 确定。

总体而言,盒状模型简单易行,不考虑盒子内反应即可反演SMTZ内黄铁矿的多硫同位素特征。然而,该模型并没有考虑氧化硫循环的影响(见2.2节),特别是在非稳定状态的冷泉环境中<sup>[125]</sup>。此外,在SMTZ之上的硫化孔隙水中的硫中间产物<sup>[90]</sup>

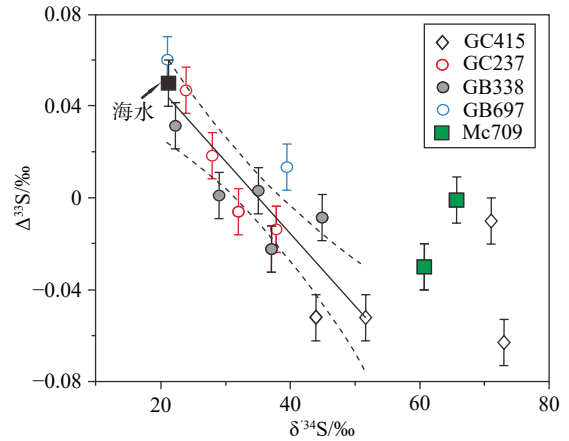


图7 现代沉积物中冷泉重晶石的 $\Delta^{33}\text{S}$ 和 $\delta'^{34}\text{S}$ 值  
黑色实线代表重晶石硫同位素的线性回归,其斜率为  
 $0.00314 \pm 0.00052$ ;虚线之间的区域为95%的置信区间<sup>[66]</sup>。

Fig.7 The  $\Delta^{33}\text{S}$  and  $\delta'^{34}\text{S}$  values of seep barites from modern sediments

The black line indicates the linear fit for samples, which yields a slope value of  $0.00314 \pm 0.00052$ . The area within the dotted line corresponds to the 95% confidence interval <sup>[66]</sup>.

也可直接转化为黄铁矿<sup>[23]</sup>,这些情况都会直接或间接影响黄铁矿多硫同位素特征。此外,1-D成岩反应转移模型的缺点较为明显,因为 $\Delta^{33}\text{S}$ 值与 $\delta'^{34}\text{S}$ 值之间的线性关系是由同一个孔隙水剖面不同深度的硫酸盐浓度推测而来的,而实际研究中的硫酸盐样品却可能来自不同的点位。因此,这些样品的 $\Delta^{33}\text{S}$ 值与 $\delta'^{34}\text{S}$ 值之间的线性关系不一定能有效识别 $\Delta^{33}\text{S}_0$ 、 $\delta'^{34}\text{S}_0$ 、 $\alpha$ 和 $k$ 。然而,Gong等<sup>[66]</sup>的研究结果表明,冷泉重晶石的 $\Delta^{33}\text{S}$ 值与 $\delta'^{34}\text{S}$ 值呈良好的线性关系(图7),现代海水硫酸盐的 $\Delta^{33}\text{S}$ 值与 $\delta'^{34}\text{S}$ 值处在这种线性关系延伸的范围内。图7结果表明,不同站位的样品具有相似的 $\Delta^{33}\text{S}$ - $\delta'^{34}\text{S}$ 斜率以及 $\Delta^{33}\text{S}_0$ 值和 $\delta'^{34}\text{S}_0$ 值(即海水硫酸盐的同位素组分),这表明在1-D成岩反应转移模型中,冷泉重晶石比孔隙水硫酸盐能更有效地揭示冷泉环境中的多硫同位素特征。

## 4 结论与展望

自20世纪60年代以来,针对冷泉环境中甲烷与硫酸盐相互关系的研究已取得了长足进展。微生物研究表明,嗜甲烷厌氧古菌和硫酸盐还原菌的耦合机制可以揭示SR-AOM的内在机理,这为深入解读冷泉环境内复杂的生物地球化学过程提供了基础。而硫同位素研究表明, $^{32}\text{S}$ 在硫化物中的优先迁移会造成浅层沉积物孔隙水硫酸盐富集 $^{34}\text{S}$ ,同时

导致硫化物及黄铁矿亏损 $^{34}\text{S}$ 。但是随着埋藏深度增加,黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值会逐渐趋同于海水值。然而,OSR和SR-AOM都会引起显著的硫同位素分馏,因此单独使用 $\delta^{34}\text{S}$ 值不能有效区分这两种生物地球化学过程。幸运的是,自然环境和实验室培养实验结果显示,SR-AOM成因黄铁矿负的 $\delta^{34}\text{S}$ - $\Delta^{33}\text{S}$ 相关性与OSR正的相关性存在显著区别,这对进一步区分自然环境下形成黄铁矿的不同生物地球化学过程具有指导意义。除此以外,冷泉重晶石不仅性质较为稳定,同时也保存了SR-AOM期间孔隙水的多硫同位素特征,这有利于从不同角度解析OSR和SR-AOM。稳定状态盒模型和1-D反应转移模型是分别研究SMTZ内黄铁矿和冷泉重晶石多硫同位素特征的有效工具。然而,虽然这些模型能较为准确地区分OSR和SR-AOM,但现阶段仍然缺乏与SR-AOM相关的多硫同位素数据,而相关实验室研究也相对较少。因此,进一步开展针对多硫同位素的自然环境和实验室研究,对于揭示冷泉系统内独特的生物地球化学过程具有重要意义。

### 参考文献 (References)

- [1] Bottrell S H, Newton R J. Reconstruction of changes in global sulfur cycling from marine sulfate isotopes [J]. *Earth-Science Reviews*, 2005, 75 (1-4): 59-83.
- [2] Ruppel C D, Kessler J D. The interaction of climate change and methane hydrates [J]. *Reviews of Geophysics*, 2017, 55 (1): 126-168.
- [3] Claypool G E, Kvenvolden K A. Methane and other hydrocarbon gases in marine sediment [J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 1983, 11: 299-327.
- [4] Judd A G, Hovland M, Dimitrov L I, et al. The geological methane budget at continental margins and its influence on climate change [J]. *Geofluids*, 2002, 2 (2): 109-126.
- [5] Johnson J E, Goldfinger C, Suess E. Geophysical constraints on the surface distribution of authigenic carbonates across the Hydrate Ridge region, Cascadia margin [J]. *Marine Geology*, 2003, 202 (1-2): 79-120.
- [6] Campbell K A. Hydrocarbon seep and hydrothermal vent paleoenvironments and paleontology: Past developments and future research directions [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2006, 232 (2-4): 362-407.
- [7] Archer D, Buffett B, Brovkin V. Ocean methane hydrates as a slow tipping point in the global carbon cycle [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2009, 106 (49): 20596-20601.
- [8] Suess E. Marine cold seeps and their manifestations: geological control, biogeochemical criteria and environmental conditions [J]. *International Journal of Earth Sciences*, 2014, 103 (7): 1889-1916.
- [9] 叶黎明, 初凤友, 葛倩, 等. 新仙女木末期南海北部天然气水合物分解事件 [J]. *地球科学-中国地质大学学报*, 2013, 38 (6): 1299-1308. [YE Liming, CHU Fengyou, GE Qian, et al. A rapid gas hydrate dissociation in the Northern South China Sea since the Late Younger Dryas [J]. *Earth Science-Journal of China University of Geosciences*, 2013, 38 (6): 1299-1308.]
- [10] Joye S B, Boetius A, Orcutt B N, et al. The anaerobic oxidation of methane and sulfate reduction in sediments from Gulf of Mexico cold seeps [J]. *Chemical Geology*, 2004, 205 (3-4): 219-238.
- [11] Treude T, Niggemann J, Kallmeyer J, et al. Anaerobic oxidation of methane and sulfate reduction along the Chilean continental margin [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69 (11): 2767-2779.
- [12] Reeburgh W S. Oceanic methane biogeochemistry [J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107 (2): 486-513.
- [13] Jørgensen B B, Kasten S. Sulfur cycling and methane oxidation [M]//Schulz H D, Zabel M. *Marine Geochemistry*. 2nd ed. Berlin, Heidelberg: Springer, 2006: 271-309.
- [14] Liu J R, Pellerin A, Izon G, et al. The multiple sulphur isotope fingerprint of a sub-seafloor oxidative sulphur cycle driven by iron [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2020, 536: 116165.
- [15] Jørgensen B B, Nelson D C. Sulfide oxidation in marine sediments: Geochemistry meets microbiology [M]//Amend J P, Edwards K J, Lyons T W. *Sulfur Biogeochemistry - Past and Present*. Special Paper of the Geological Society of America, Boulder, Colorado, 2004: 63-81.
- [16] Boetius A, Ravensschlag K, Schubert C J, et al. A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane [J]. *Nature*, 2000, 407 (6804): 623-626.
- [17] Lin Z Y, Sun X M, Strauss H, et al. Multiple sulfur isotope constraints on sulfate-driven anaerobic oxidation of methane: Evidence from authigenic pyrite in seepage areas of the South China Sea [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 211: 153-173.
- [18] 郭黛黛, 吴能友, 张美, 等. 东沙海域SMI与甲烷通量的关系及对水合物的指示 [J]. *地球科学-中国地质大学学报*, 2013, 38 (6): 1309-1320. [WU Daidai, WU Nengyou, ZHANG Mei, et al. Relationship of sulfate-methane interface (SMI), methane flux and the underlying gas hydrate in Dongsha Area, Northern South China Sea [J]. *Earth Science-Journal of China University of Geosciences*, 2013, 38 (6): 1309-1320.]
- [19] McGlynn S E, Chadwick G L, Kempes C P, et al. Single cell activity reveals direct electron transfer in methanotrophic consortia [J]. *Nature*, 2015, 526 (7574): 531-535.
- [20] Wegener G, Krukenberg V, Riedel D, et al. Intercellular wiring enables electron transfer between methanotrophic archaea and bacteria [J]. *Nature*, 2015, 526 (7574): 587-590.
- [21] Milucka J, Ferdelman T G, Polerecky L, et al. Zero-valent sulphur is a key intermediate in marine methane oxidation [J]. *Nature*, 2012, 491 (7425): 541-546.
- [22] Scheller S, Yu H, Chadwick G L, et al. Artificial electron acceptors decouple archaeal methane oxidation from sulfate reduction [J]. *Science*, 2016, 351 (6274): 703-707.
- [23] Crémière A, Pellerin A, Wing B A, et al. Multiple sulfur isotopes in

- methane seep carbonates track unsteady sulfur cycling during anaerobic methane oxidation [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2020, 532: 115994.
- [24] Jørgensen B B, Böttcher M E, Lüschen H, et al. Anaerobic methane oxidation and a deep H<sub>2</sub>S sink generate isotopically heavy sulfides in Black Sea sediments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68 (9): 2095-2118.
- [25] Aharon P, Fu B S. Sulfur and oxygen isotopes of coeval sulfate-sulfide in pore fluids of cold seep sediments with sharp redox gradients [J]. *Chemical Geology*, 2003, 195 (1-4): 201-218.
- [26] Böttcher M E, Boetius A, Rickert D. Sulfur isotope fractionation during microbial sulfate reduction associated with anaerobic methane oxidation [Z]. *TERRA NOSTRA*, 2003, 3, 89.
- [27] Canfield D E, Farquhar J, Zerkle A L. High isotope fractionations during sulfate reduction in a low-sulfate euxinic ocean analog [J]. *Geology*, 2010, 38 (5): 415-418.
- [28] Jørgensen B B, Findlay A J, Pellerin A. The biogeochemical sulfur cycle of marine sediments [J]. *Frontiers in Microbiology*, 2019, 10: 849.
- [29] Wilkin R T, Barnes H L. Pyrite formation by reactions of iron monosulfides with dissolved inorganic and organic sulfur species [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60 (21): 4167-4179.
- [30] Miao X M, Feng X L, Liu X T, et al. Effects of methane seepage activity on the morphology and geochemistry of authigenic pyrite [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2021, 133: 105231.
- [31] Raven M R, Sessions A L, Fischer W W, et al. Sedimentary pyrite  $\delta^{34}\text{S}$  differs from porewater sulfide in Santa Barbara Basin: Proposed role of organic sulfur [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 186: 120-134.
- [32] Akam S A, Lyons T W, Coffin R B, et al. Carbon-sulfur signals of methane versus crude oil diagenetic decomposition and U-Th age relationships for authigenic carbonates from asphalt seeps, southern Gulf of Mexico [J]. *Chemical Geology*, 2021, 581: 120395.
- [33] Borowski W S, Rodriguez N M, Paull C K, et al. Are  $^{34}\text{S}$ -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.
- [34] Pierre C. Origin of the authigenic gypsum and pyrite from active methane seeps of the southwest African Margin [J]. *Chemical Geology*, 2017, 449: 158-164.
- [35] Lin Z Y, Sun X M, Strauss H, et al. Multiple sulfur isotopic evidence for the origin of elemental sulfur in an iron-dominated gas hydrate-bearing sedimentary environment [J]. *Marine Geology*, 2018, 403: 271-284.
- [36] Liu J R, Pellerin A, Wang J S, et al. Multiple sulfur isotopes discriminate organoclastic and methane-based sulfate reduction by sub-sea-floor pyrite formation [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2022, 316: 309-330.
- [37] 冯东, 宫尚桂. 海底冷泉系统硫的生物地球化学过程及其沉积记录研究进展 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2019, 38 (6): 1047-1056. [FENG Dong, GONG Shanggui. Progress on the biogeochemical process of sulfur and its geological record at submarine cold seeps [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2019, 38 (6): 1047-1056.]
- [38] Johnston D T. Multiple sulfur isotopes and the evolution of Earth's surface sulfur cycle [J]. *Earth-Science Reviews*, 2011, 106 (1-2): 161-183.
- [39] Ono S, Wing B, Johnston D, et al. Mass-dependent fractionation of quadruple stable sulfur isotope system as a new tracer of sulfur biogeochemical cycles [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2006, 70 (9): 2238-2252.
- [40] Tostevin R, Turchyn A V, Farquhar J, et al. Multiple sulfur isotope constraints on the modern sulfur cycle [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2014, 396: 14-21.
- [41] Farquhar J, Johnston D T, Wing B A, et al. Multiple sulphur isotopic interpretations of biosynthetic pathways: implications for biological signatures in the sulphur isotope record [J]. *Geobiology*, 2003, 1 (1): 27-36.
- [42] Hulston J R, Thode H G. Variations in the S<sup>33</sup>, S<sup>34</sup>, and S<sup>36</sup> contents of meteorites and their relation to chemical and nuclear effects [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1965, 70 (14): 3475-3484.
- [43] Young E D, Galy A, Nagahara H. Kinetic and equilibrium mass-dependent isotope fractionation laws in nature and their geochemical and cosmochemical significance [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, 66 (6): 1095-1104.
- [44] Rudnicki M D, Elderfield H, Spiro B. Fractionation of sulfur isotopes during bacterial sulfate reduction in deep ocean sediments at elevated temperatures [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65 (5): 777-789.
- [45] Wortmann U G, Bernasconi S M, Böttcher M E. Hypersulfidic deep biosphere indicates extreme sulfur isotope fractionation during single-step microbial sulfate reduction [J]. *Geology*, 2001, 29 (7): 647-650.
- [46] Farquhar J, Johnston D T, Wing B A. Implications of conservation of mass effects on mass-dependent isotope fractionations: Influence of network structure on sulfur isotope phase space of dissimilatory sulfate reduction [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71 (24): 5862-5875.
- [47] Antler G, Turchyn A V, Ono S, et al. Combined  $^{34}\text{S}$ ,  $^{33}\text{S}$  and  $^{18}\text{O}$  isotope fractionations record different intracellular steps of microbial sulfate reduction [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 203: 364-380.
- [48] Knittel K, Wegener G, Boetius A. Anaerobic methane oxidizers [M]//McGenity T J. *Microbial Communities Utilizing Hydrocarbons and Lipids: Members, Metagenomics and Ecophysiology*. Springer International Publishing, 2018: 1-21.
- [49] Canfield D E. Biogeochemistry of sulfur isotopes [J]. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 2001, 43 (1): 607-636.
- [50] Pellerin A, Antler G, Holm S A, et al. Large sulfur isotope fractionation by bacterial sulfide oxidation [J]. *Science Advances*, 2019, 5 (7): eaaw1480.
- [51] Fry B, Cox J, Gest H, et al. Discrimination between  $^{34}\text{S}$  and  $^{32}\text{S}$  during bacterial metabolism of inorganic sulfur compounds [J]. *Journal of Bacteriology*, 1986, 165 (1): 328-330.
- [52] Habicht K S, Canfield D E, Rethmeier J. Sulfur isotope fractionation



- during bacterial reduction and disproportionation of thiosulfate and sulfite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62(15): 2585-2595.
- [53] Peckmann J, Thiel V. Carbon cycling at ancient methane-seeps [J]. *Chemical Geology*, 2003, 205(3-4): 443-467.
- [54] Finster K. Microbiological disproportionation of inorganic sulfur compounds [J]. *Journal of Sulfur Chemistry*, 2008, 29(3-4): 281-292.
- [55] Turchyn A V, Brrchert V, Lyons T W, et al. Kinetic oxygen isotope effects during dissimilatory sulfate reduction: A combined theoretical and experimental approach [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(7): 2011-2024.
- [56] Peketi A, Mazumdar A, Joshi R K, et al. Tracing the Paleo sulfate-methane transition zones and H<sub>2</sub>S seepage events in marine sediments: An application of C-S-Mo systematics [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2012, 13(10): Q10007.
- [57] Peketi A, Mazumdar A, Joao H M, et al. Coupled C-S-Fe geochemistry in a rapidly accumulating marine sedimentary system: Diagenetic and depositional implications [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2015, 16(9): 2865-2883.
- [58] Lin Q, Wang J S, Taladay K, et al. Coupled pyrite concentration and sulfur isotopic insight into the paleo sulfate-methane transition zone (SMTZ) in the northern South China Sea [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2016, 115: 547-556.
- [59] Lin Q, Wang J S, Algeo T J, et al. Enhanced framboidal pyrite formation related to anaerobic oxidation of methane in the sulfate-methane transition zone of the northern South China Sea [J]. *Marine Geology*, 2016, 379: 100-108.
- [60] Lin Z Y, Sun X M, Peckmann J, et al. How sulfate-driven anaerobic oxidation of methane affects the sulfur isotopic composition of pyrite: A SIMS study from the South China Sea [J]. *Chemical Geology*, 2016, 440: 26-41.
- [61] Lin Z Y, Sun X M, Lu Y, et al. Stable isotope patterns of coexisting pyrite and gypsum indicating variable methane flow at a seep site of the Shenhu area, South China Sea [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2016, 123: 213-223.
- [62] Antler G, Turchyn A V, Herut B, et al. A unique isotopic fingerprint of sulfate-driven anaerobic oxidation of methane [J]. *Geology*, 2015, 43(7): 619-622.
- [63] Goldhaber M B, Kaplan I R. Mechanisms of sulfur incorporation and isotope fractionation during early diagenesis in sediments of the gulf of California [J]. *Marine Chemistry*, 1980, 9(2): 95-143.
- [64] Jørgensen B B. A theoretical model of the stable sulfur isotope distribution in marine sediments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1979, 43(3): 363-374.
- [65] Masterson A L. Multiple sulfur isotope applications in diagenetic models and geochemical proxy records[D]. Doctoral Dissertation of Harvard University, Graduate School of Arts & Sciences, 2016.
- [66] Gong S G, Peng Y B, Bao H M, et al. Triple sulfur isotope relationships during sulfate-driven anaerobic oxidation of methane [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2018, 504: 13-20.
- [67] Neretin L N, Böttcher M E, Jørgensen B B, et al. Pyritization processes and greigite formation in the advancing sulfidization front in the upper Pleistocene sediments of the Black Sea [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(9): 2081-2093.
- [68] Turchyn A V, Antler G, Byrne D, et al. Microbial sulfur metabolism evidenced from pore fluid isotope geochemistry at Site U1385 [J]. *Global and Planetary Change*, 2016, 141: 82-90.
- [69] Teichert B M A, Chevalier N, Gussone N, et al. Sulfate-dependent anaerobic oxidation of methane at a highly dynamic bubbling site in the Eastern Sea of Marmara (Çınarcık Basin) [J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2018, 153: 79-91.
- [70] 常鑫, 张明宇, 谷玉, 等. 黄、东海陆架泥质区自生黄铁矿成因及其控制因素[J]. *地球科学进展*, 2020, 35(12): 1306-1320. [CHANG Xin, ZHANG Mingyu, GU Yu, et al. Formation mechanism and controlling factors of authigenic pyrite in mud sediments on the shelf of the Yellow Sea and the East China Sea [J]. *Advances in Earth Science*, 2020, 35(12): 1306-1320.]
- [71] Feng D, Roberts H H. Geochemical characteristics of the barite deposits at cold seeps from the northern Gulf of Mexico continental slope [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2011, 309(1-2): 89-99.
- [72] Berner R A. Sulphate reduction, organic matter decomposition and pyrite formation [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 1985, 315(1531): 25-38.
- [73] Gong S G, Hu Y, Li N, et al. Environmental controls on sulfur isotopic compositions of sulfide minerals in seep carbonates from the South China Sea [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2018, 168: 96-105.
- [74] Formolo M J, Lyons T W. Sulfur biogeochemistry of cold seeps in the Green Canyon region of the Gulf of Mexico [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 119: 264-285.
- [75] Wilkin R T, Barnes H L, Brantley S L. The size distribution of framboidal pyrite in modern sediments: An indicator of redox conditions [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(20): 3897-3912.
- [76] 张美, 陆红锋, 鄂黛黛, 等. 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[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2017, 37(6): 178-188. [ZHANG Mei, LU Hongfeng, WU Daidai, et al. Cross-section distribution and morphology of authigenic pyrite and their indication to methane seeps in Shenhu areas, South China Sea [J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2017, 37(6): 178-188.]
- [77] Aharon P, Fu B S. Microbial sulfate reduction rates and sulfur and oxygen isotope fractionations at oil and gas seeps in deepwater Gulf of Mexico [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(2): 233-246.
- [78] Pellerin A, Antler G, Røy H, et al. The sulfur cycle below the sulfate-methane transition of marine sediments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2018, 239: 74-89.
- [79] 康绪明, 古丽, 刘素美. 春季黄渤海沉积物中酸可挥发性硫与黄铁矿的分布特征及影响因素[J]. *海洋环境科学*, 2014, 33(1): 1-7. [KANG Xuming, GU Li, LIU Sumei. Distributions and influence factors of Acid Volatile Sulfide and pyrite in the Bohai Sea and Yel-

- low Sea in spring [J]. *Marine Environmental Science*, 2014, 33 (1): 1-7.]
- [80] Rickard D, Luther G W. Chemistry of iron sulfides [J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107 (2): 514-562.
- [81] Shawar L, Halevy I, Said-Ahmad W, et al. Dynamics of pyrite formation and organic matter sulfurization in organic-rich carbonate sediments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2018, 241: 219-239.
- [82] Price F T, Shieh Y N. Fractionation of sulfur isotopes during laboratory synthesis of pyrite at low temperatures [J]. *Chemical Geology*, 1979, 27 (3): 245-253.
- [83] Butler I B, Böttcher M E, Rickard D, et al. Sulfur isotope partitioning during experimental formation of pyrite via the polysulfide and hydrogen sulfide pathways: implications for the interpretation of sedimentary and hydrothermal pyrite isotope records [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, 228 (3-4): 495-509.
- [84] Chen T T, Sun X M, Lin Z Y, et al. Deciphering the geochemical link between seep carbonates and enclosed pyrite: A case study from the northern South China sea [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2021, 128: 105020.
- [85] 李鑫, 曹红, 耿威, 等. 碳酸盐晶格硫研究进展[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2020, 40 (3): 119-131. [LI Xin, CAO Hong, GENG Wei, et al. Research progress in carbonate associated sulfate [J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2020, 40 (3): 119-131.]
- [86] Deusner C, Holler T, Arnold G L, et al. Sulfur and oxygen isotope fractionation during sulfate reduction coupled to anaerobic oxidation of methane is dependent on methane concentration [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2014, 399: 61-73.
- [87] Liu X T, Li A C, Fike D A, et al. Environmental evolution of the East China Sea inner shelf and its constraints on pyrite sulfur contents and isotopes since the last deglaciation [J]. *Marine Geology*, 2020, 429: 106307.
- [88] Canfield D E, Thamdrup B. The production of  $^{34}\text{S}$ -depleted sulfide during bacterial disproportionation of elemental sulfur [J]. *Science*, 1994, 266 (5193): 1973-1975.
- [89] Peckmann J, Goedert J L, Heinrichs T, et al. The Late Eocene 'Whiskey Creek' methane-seep deposit (western Washington State) [J]. *Facies*, 2003, 48 (1): 241-253.
- [90] Lichtschlag A, Kamyshny A, Ferdelman T G, et al. Intermediate sulfur oxidation state compounds in the euxinic surface sediments of the Dvurechenskii mud volcano (Black Sea) [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 105: 130-145.
- [91] Pellerin A, Bui T H, Rough M, et al. Mass-dependent sulfur isotope fractionation during reoxidative sulfur cycling: A case study from Mangrove Lake, Bermuda [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 149: 152-164.
- [92] Johnston D T, Wing B A, Farquhar J, et al. Active microbial sulfur disproportionation in the mesoproterozoic [J]. *Science*, 2005, 310 (5753): 1477-1479.
- [93] Johnston D T, Farquhar J, Wing B A, et al. Multiple sulfur isotope fractionations in biological systems: a case study with sulfate reducers and sulfur disproportionators [J]. *American Journal of Science*, 2005, 305 (6-8): 645-660.
- [94] Canfield D E. Isotope fractionation by natural populations of sulfate-reducing bacteria [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2001, 65 (7): 1117-1124.
- [95] Weber H S, Thamdrup B, Habicht K S. High sulfur isotope fractionation associated with anaerobic oxidation of methane in a low-sulfate, iron-rich environment [J]. *Frontiers in Earth Science*, 2016, 4: 61.
- [96] Masterson A, Alperin M J, Berelson W M, et al. Interpreting multiple sulfur isotope signals in modern anoxic sediments using a full diagenetic model (California-Mexico margin: Alfonso Basin) [J]. *American Journal of Science*, 2018, 318 (5): 459-490.
- [97] Ono S, Keller N S, Rouxel O, et al. Sulfur-33 constraints on the origin of secondary pyrite in altered oceanic basement [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 87: 323-340.
- [98] Pasquier V, Fike D A, Halevy I. Sedimentary pyrite sulfur isotopes track the local dynamics of the Peruvian oxygen minimum zone [J]. *Nature Communications*, 2021, 12 (1): 4403.
- [99] Zhang M, Lu H F, Guan H X, et al. Methane seepage intensities traced by sulfur isotopes of pyrite and gypsum in sediment from the Shenhu area, South China Sea [J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2018, 37 (7): 20-27.
- [100] Strauss H, Bast R, Cording A, et al. Sulphur diagenesis in the sediments of the Kiel Bight, SW Baltic Sea, as reflected by multiple stable sulphur isotopes [J]. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 2012, 48 (1): 166-179.
- [101] Sim M S, Bosak T, Ono S. Large sulfur isotope fractionation does not require disproportionation [J]. *Science*, 2011, 333 (6038): 74-77.
- [102] Böttcher M E, Thamdrup B. Anaerobic sulfide oxidation and stable isotope fractionation associated with bacterial sulfur disproportionation in the presence of  $\text{MnO}_2$  [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65 (10): 1573-1581.
- [103] Johnston D T, Gill B C, Masterson A, et al. Placing an upper limit on cryptic marine sulphur cycling [J]. *Nature*, 2014, 513 (7519): 530-533.
- [104] Mills J V, Antler G, Turchyn A V. Geochemical evidence for cryptic sulfur cycling in salt marsh sediments [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2016, 453: 23-32.
- [105] 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 (3-4): 195-217.
- [106] Riedinger N, Brunner B, Krastel S, et al. Sulfur cycling in an iron oxide-dominated, dynamic marine depositional system: The Argentine continental margin [J]. *Frontiers in Earth Science*, 2017, 5: 33.
- [107] Lonsdale P. A deep-sea hydrothermal site on a strike-slip fault [J]. *Nature*, 1979, 281 (5732): 531-534.
- [108] Suess E, Bohrmann G, von Huene R, et al. Fluid venting in the eastern Aleutian subduction zone [J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 1998, 103 (B2): 2597-2614.
- [109] Castellini D G, Dickens G R, Snyder G T, et al. Barium cycling in shallow sediment above active mud volcanoes in the Gulf of Mexico [J]. *Chemical Geology*, 2006, 226 (1-2): 1-30.
- [110] Joye S B, MacDonald I R, Montoya J P, et al. Geophysical and geo-

- chemical signatures of Gulf of Mexico seafloor brines [J]. *Biogeosciences*, 2005, 2(3): 295-309.
- [111] Aquilina L, Dia A N, Boulègue J, et al. Massive barite deposits in the convergent margin off Peru: implications for fluid circulation within subduction zones [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(6): 1233-1245.
- [112] 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 and Planetary Science Letters*, 2002, 203(1): 165-180.
- [113] Snyder G T, Dickens G R, Castellini D G. Labile barite contents and dissolved barium concentrations on Blake Ridge: new perspectives on barium cycling above gas hydrate systems [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2007, 95(1-3): 48-65.
- [114] Hein J R, Zierenberg R A, Maynard J B, et al. Barite-forming environments along a rifted continental margin, Southern California Borderland [J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2007, 54(11-13): 1327-1349.
- [115] Claypool G E, Holser W T, Kaplan I R, et al. The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation [J]. *Chemical Geology*, 1980, 28: 199-260.
- [116] Antler G, Turchyn A V, Herut B, et al. Sulfur and oxygen isotope tracing of sulfate driven anaerobic methane oxidation in estuarine sediments [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2014, 142: 4-11.
- [117] Kunzmann M, Bui T H, Crockford P W, et al. Bacterial sulfur disproportionation constrains timing of Neoproterozoic oxygenation [J]. *Geology*, 2017, 45(3): 207-210.
- [118] Leavitt W D, Halevy I, Bradley A S, et al. Influence of sulfate reduction rates on the Phanerozoic sulfur isotope record [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2013, 110(28): 11244-11249.
- [119] Sim M S, Ono S, Donovan K, et al. Effect of electron donors on the fractionation of sulfur isotopes by a marine *Desulfovibrio* sp. [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(15): 4244-4259.
- [120] Haeckel M, Boudreau B P, Wallmann K. Bubble-induced porewater mixing: A 3-D model for deep porewater irrigation [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(21): 5135-5154.
- [121] Druhan J L, Maher K. The influence of mixing on stable isotope ratios in porous media: A revised Rayleigh model [J]. *Water Resources Research*, 2017, 53(2): 1101-1124.
- [122] Wing B A, Halevy I. Intracellular metabolite levels shape sulfur isotope fractionation during microbial sulfate respiration [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2014, 111(51): 18116-18125.
- [123] Wortmann U G, Chernyavsky B M. The significance of isotope specific diffusion coefficients for reaction-transport models of sulfate reduction in marine sediments [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(11): 3046-3056.
- [124] Berner R A. An idealized model of dissolved sulfate distribution in recent sediments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1964, 28(9): 1497-1503.
- [125] Aller R C, Madrid V, Chistoserdov A, et al. Unsteady diagenetic processes and sulfur biogeochemistry in tropical deltaic muds: implications for oceanic isotope cycles and the sedimentary record [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(16): 4671-4692.