

编号: 0258-7106(2011)04-0725-10

# 南海台西南盆地自生管状黄铁矿矿物学特征 及其对天然气水合物的示踪意义\*

张美<sup>1</sup>, 孙晓明<sup>2,1,3\*\*</sup>, 芦阳<sup>1</sup>, 徐莉<sup>2</sup>, Xu Huifang<sup>4</sup>, 陆红锋<sup>5</sup>

(1 中山大学地球科学系, 广东 广州 510275; 2 中山大学海洋学院, 广东 广州 519275; 3 广东省海洋资源与近岸工程重点实验室, 广东 广州 510640; 4 Department of Geology & Geophysics, University of Wisconsin, Madison WI, 53706, USA; 5 国土资源部广州海洋地质调查局, 广东 广州 510760)

**摘要** 在南海台西南区 GC10 岩芯中发现了大量自生管状黄铁矿,它是海洋沉积物缺氧硫酸盐还原过程的主要产物。扫描电镜和高分辨率透射电镜测试结果显示 这些管状黄铁矿主要由草莓状黄铁矿组成,且在管内各圈层分布不均;内层主要是单个的大颗粒草莓状黄铁矿,直径为 40  $\mu\text{m}$  左右;中间致密层为具外壳结构的草莓状黄铁矿,经后期压实作用后呈五角十二面体紧密堆积;外层是疏松的混有部分杂质的黄铁矿。高分辨率透射电镜观测显示,草莓状黄铁矿中存在面缺陷,在平行于黄铁矿的(001)面存在白铁矿层。草莓状黄铁矿中的黄铁矿与白铁矿是同质异构体,而且,白铁矿的(101)平行于黄铁矿的(001),白铁矿的[010]方向平行于黄铁矿的[100],这是黄铁矿与白铁矿之间最易相互生长的面。草莓状黄铁矿微晶的形态各异,包括有序规则排列的球粒、部分有序排列的五角十二面体、无序排列的球粒、截角立方体、不规则体及亚微晶颗粒等,说明草莓状黄铁矿是在微生物参与下,在由强还原到局部弱氧化的环境中形成的。这种微环境的变化正好是下部上溢的甲烷在管状通道内与硫酸盐发生反应的结果。

**关键词** 矿物学;自生管状黄铁矿;草莓状黄铁矿;天然气水合物;台西南盆地;南海

中图分类号: P618.13; P578.2

文献标志码: A

## Mineralogy of authigenic tube pyrite from the Southwest Taiwan Basin of South China Sea and its tracing significance for gas hydrates

ZHANG Mei<sup>1</sup>, SUN XiaoMing<sup>2,1,3</sup>, LU Yang<sup>1</sup>, XU Li<sup>2</sup>, XU HuiFang<sup>4</sup> and LU HongFeng<sup>5</sup>

(1 Department of Earth Sciences, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, Guangdong, China; 2 School of Marine Sciences, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510006, Guangdong, China; 3 Guangdong Key Laboratory of Marine Resources and Coastal Engineering, Guangzhou 510275, Guangdong, China; 4 Department of Geology & Geophysics, University of Wisconsin, Madison WI, 53706, USA; 5 Guangzhou Marine Geological Survey, Ministry of Land and Resources, Guangzhou 510760, Guangdong, China)

### Abstract

A lots of authigenic tube pyrites were collected from sediments in core GC10 from Southwest Taiwan Basin, South China Sea, which constitute a major product of anoxic sulfate reduction in marine sediments. Observation under SEM and HRTEM shows that the tube pyrite consists of pyrite framboids with varied layers: The inner layer consists of single large-sized pyrite framboids, with a diameter of about 40  $\mu\text{m}$ . The medium layer is

\* 本文得到“天然气水合物资源勘查与试采工程(1272工程)”国家专项(编号:GZH201100305-06-06)国际海底区域研究开发“十一五”项目(编号:DYXM-115-02-1-11)高等学校博士学科点专项科研基金(编号:20090171120019)、中央高校基本科研业务费专项资金(编号:09lgpy09)和中国科学院边缘海地质重点实验室开放研究基金课题(编号:MSGL08-01,MSGL CAS03-4)的联合资助

第一作者简介 张美,女,1981年生,博士,助理研究员,主要从事矿床地球化学和天然气水合物成藏机制的研究。Email: zhangmei@ms.giec.ac.cn

\*\* 通讯作者 孙晓明,男,1963年生,教授,博士生导师,主要从事矿床学研究。Email: eessxm@mail.sysu.edu.cn

收稿日期 2010-11-18; 改回日期 2011-04-14。许德煊编辑。

packed with pyritohedron consisting of a framboidal core with an outer crust. And the outer layer is pyrite with some other minerals. HRTEM observation shows that the framboidal pyrite has plane defects. The SAED pattern reveals that the marcasite layers occur parallel to (001) layers of the pyrite. That means the single (101) layers of marcasite that disrupt the regular sequence of (002) layers in pyrite. The pyrite and marcasite in the framboidal pyrites are polymorph. The crystal structure have a strict orientation relationship: the layer (101) and [010] direction of the marscaite parallel the layer (001) and [100] direction of pyrite. This is the least misfit plane between pyrite and marcasite. The framboids of microcrystals are spherical in the inner layer and irregular crystals in the outer layer, showing cubic, truncated cubic, pyritohedral and spherical pyrite microcrystals. All this means that the pyrite framboids were formed under anoxic to locally oxidizing conditions. The changes of the condition results from anaerobic oxidation of methane (AOM) performed by consortia of methanotrophic archaea and sulfate reducing bacteria.

**Key words:** mineralogy, authigenic tube pyrite, pyrite framboids, gas hydrate, Southwest Taiwan Basin, South China Sea

自生黄铁矿是大陆边缘海相沉积物中普遍存在的自生矿物,它具有各种结晶形态,是早期成岩阶段的重点研究对象。研究现代和近代柱状沉积物中自生黄铁矿的结构、构造、矿物化学特征及其与沉积环境和地球化学等因素的关系,对于了解沉积物早期成岩作用,认识沉积环境变迁和探讨黄铁矿成因都具有理论和实际意义(李安春等,1993)。在正常的海相沉积物中,有机质参与缺氧硫酸盐还原是黄铁矿形成的第一步(反应式1),而在天然气水合物的沉积环境中,普遍存在甲烷厌氧氧化过程,同样有利于黄铁矿的形成(反应式2)。因此,黄铁矿的形成和埋藏,已经成为沉积环境中联系多个地球化学旋回的重要过程(Wilkin et al., 1996b),也是Fe、S、O和C等元素全球循环的重要环节(Schoonen, 2004)。



草莓状黄铁矿在现代海相沉积物和黑色页岩中很常见。在沉积物中产出的草莓状黄铁矿,一般被认为是同生的(形成于水体中)或是早期成岩组分(Berner, 1970)。Wilkin等(1996a; 1997)认为,同生成因的草莓状黄铁矿比较小(直径小于6 μm),而且,其大小和含量变化的特点可以反映出沉积环境的氧化还原状态,甚至包括沉积环境的演化。而关于草莓状黄铁矿的成因机制,因涉及范围从实验合成、在岩浆岩中产出的纯无机成因、间接生物成因至直接生物成因(Sawlowicz, 1993)故目前尚无定论。

在天然气水合物的赋存区域,广泛分布有自生黄铁矿,它们是细菌硫酸盐还原和甲烷缺氧氧化的结果。前人对与天然气水合物有关的自生黄铁矿的

矿物形态学、矿物元素组成和稳定硫同位素地球化学特征等进行过初步的探讨。研究显示,在赋存天然气水合物的沉积物中,与甲烷有关的自生黄铁矿主要以莓球状(Chen et al., 2006; Sassen et al., 2004; Stakes et al., 1999)和交代、充填微体生物壳体的形式产出(Greinert et al., 2001; Novosel et al., 2005),同时出现长度或半径不等的管状、棒状,它们同样也是由莓球组成的(Sassen et al., 2004; 陆红锋等, 2007a; 陈忠等, 2007)。Sassen等(2004)认为,墨西哥湾北部陆坡水合物中大量棒状或管状以及莓球状黄铁矿的出现,是由于硫酸盐还原带发生了强烈的细菌厌氧作用,从而产生了大量的HS<sup>-</sup>,当存在游离Fe<sup>2+</sup>离子时,就形成了黄铁矿,并且取代贝氏硫细菌属(化能自养型丝状硫细菌),形成了棒状或管状黄铁矿。黄奇瑜(2004)以及陆红锋等(2007b)认为,管状黄铁矿的形成可能主要与甲烷在沉积物微小通道(排气通道、生物虫孔、植物碎片等)中汇集的过程有关。但迄今,有关海底沉积物中管状黄铁矿集合体及其产出的莓球状的成因尚不清楚,还有待进一步深入研究。因此,本文拟以天然气水合物远景区台西南盆地内的自生管状黄铁矿为例,通过其形态特征分析其成因,并初步探讨黄铁矿的环境指示意义及其对天然气水合物的示踪。

## 1 样品及研究方法

南海是西太平洋最大的边缘海之一,位于欧亚板块、太平洋板块和印度洋板块的交汇处,其地质构造受三大板块相互运动的制约,形成了独特的边缘

构造特征(王宏斌等,2003)。南海的台西南区域就是在这个大构造背景下形成了一套复杂的构造沉积框架。该区域西北边缘为被动构造边缘,东部边缘为主动碰撞边缘,在这两者的交汇处形成了主动和被动陆缘侵蚀区。台西南增生楔的沉积物发生了中等变形,西倾的不对称背斜被东倾的叠瓦状逆冲断层所圈闭(陆红锋等,2005)。

近年来,国土资源部广州海洋地质调查局在台西南盆地附近进行了天然气水合物调查,发现了多处似海底反射面(BSR)(Wu et al., 2005; 姚伯初, 2001; 祝有海等, 2001; 吴时国等, 2004),特别是,2004年中国地质调查局与德国“太阳号”科学考察船合作开展了中国南海天然气水合物的调查,揭示了该地区可能存在丰富的天然气水合物资源。

本次研究的样品来自南海北部陆坡台西南盆地GC10站位,是2004年广州海洋地质调查局“海洋四号”和德国“太阳号”调查船在东沙海域采获的沉积物样品。GC10样品是大型重力活塞式取样器采获的柱状沉积物样品。该站位水深3 008 m,样品柱长973 cm。粒度分析表明,沉积物以粉砂和黏土级粒度为主,砂砾级的含量变化较大。沉积物的钙质生物含量为5%~75%,长英质矿物则为5%~40%,成分变化极大,岩性复杂。在中德合作的SO-177航次期间,“太阳号”调查船在该区首次发现了甲烷菌席等生物群落和双壳类生物遗迹,有的测站还发现了由甲烷喷流形成的碳酸盐岩烟囱(黄永祥等, 2005)。BSR显示,可能有大量的水合物存在(陆红锋

等,2007a,2007b)。

钻孔岩芯中的碎屑矿物主要有石英、钠长石、正长石、伊利石和高岭石等,自生矿物主要为黄铁矿、方解石、白云石、镁方解石和硬石膏等。黄铁矿是岩芯中主要的自生矿物,在显微镜下,其外形为长条状(图1),有少量充填了有孔虫房室。长条状黄铁矿的长度为0.1~11 mm,外直径大小比较均匀,集中在0.25~2 mm之间,长条状黄铁矿主要包括中空管状和实心棒状2种类型。

将沉积物岩芯分为许多等份,每等份的干重为7.0 g,然后,分别把每份样品置于孔径为0.063 mm的筛子中,用蒸馏水进行清洗,将黏土等组分冲洗干净,余下的碎屑部分(矿物和生物体)即是包含黄铁矿的样品。在实体显微镜下,手工挑选出黄铁矿,之后,选取有代表性的样品进行观测。

扫描电镜(SEM)形貌分析是把黄铁矿个体直接散布在导电胶上进行的。另外,对4个光薄片样品也进行了扫描电镜观察。该项测试主要在美国威斯康星大学材料科学中心完成,所用仪器为日本电子公司(JEOL)JSM-6330F型冷场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)。同时,在中国科学院广州地球化学研究所,对部分样品也进行了观察,所用仪器为美国FEI公司制造的Quanta400型扫描电子显微镜(SEM)和美国EDAX公司生产的Genesis X射线能谱仪,Quanta400型扫描电子显微镜的主要技术指标为:高压,20 kV;分辨率,3.0 nm;放大倍数,20~100 000倍。

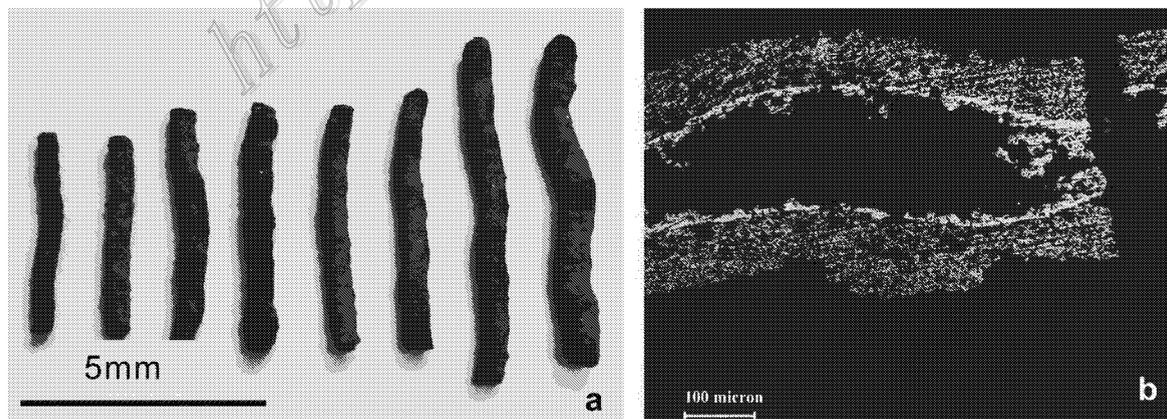


图1 台西南盆地沉积物中的管状黄铁矿

a. 管状黄铁矿照片(相机拍摄); b. 黄铁矿纵剖面照片(反射光)

Fig. 1 Authigenic pyrites from the offshore area of Southwest Taiwan Basin, South China Sea

a. Pyrite rods; b. Longitudinal section of the pyrites

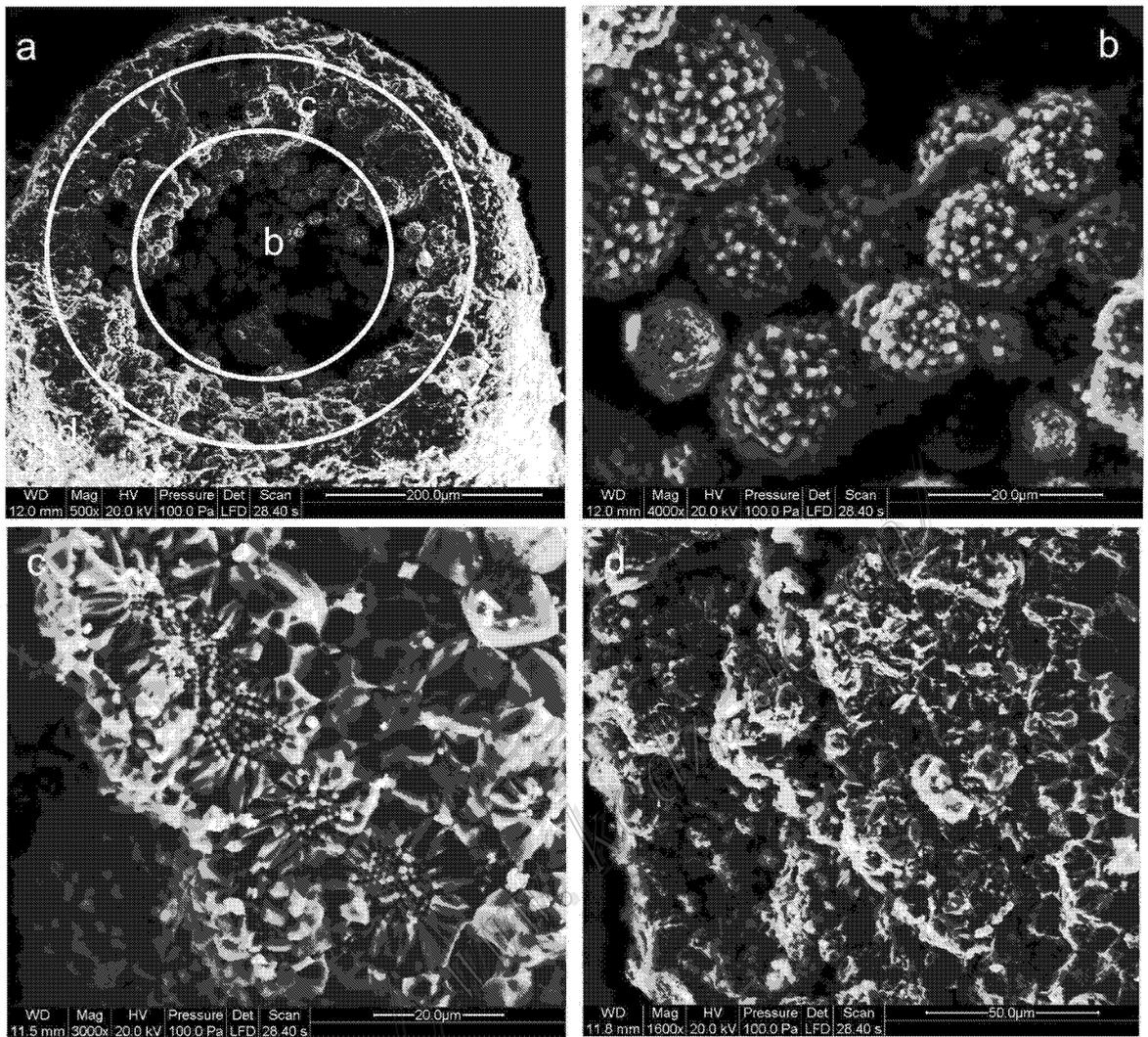


图2 台西南 GC10 柱状沉积物中管状黄铁矿的剖面图

a. 三层结构; b. 内层; c. 中间层; d. 外层

(样号: GC10-28b 深度: 7.4~7.5 mbsf); mbsf (meters below seafloor) 表示海底以下以米为单位的深度(下同)

Fig. 2 Cross section of tube pyrite in sediments of GC10 core from the offshore area of Southwest Taiwan Basin, South China Sea

a. Three-layer structures in the tube pyrite; b. Inner layer; c. Middle layer; d. Outer layer

Sample number: GC10-28b; Depth: 7.4~7.5 m below seafloor

高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)样品的制备过程如下:首先,将研碎的样品分散于乙醇中,制成悬浮液,取一滴置于带孔的方华膜微栅上,静置待干后即得。HRTEM测试在美国威斯康星大学材料科学中心完成,所用仪器为TEM连用SAED,电镜型号为Philips CM200 UT场发射透射电子显微镜,LaB<sub>6</sub>灯丝,球面相差(Cs)为0.5 mm,点分辨率为0.19 nm,能谱仪(EDS)为NORAN Voyager,其加速电压为200 kV。

## 2 结果

### 2.1 管状黄铁矿的结构

对GC10站位钻孔沉积物中的自生管状黄铁矿进行了SEM研究,发现管状黄铁矿中有大量的草莓状黄铁矿和自生黄铁矿。

由管状黄铁矿的剖面(图2)可见,黄铁矿常具有圈层结构(图2a),内层由草莓状黄铁矿组成,直径约

40  $\mu\text{m}$ (图 2b);中间致密层由莓球呈五角十二面体紧密堆积而成,每个莓粒的大小不均一(一般为 10~20  $\mu\text{m}$ ),具有外壳构造,微晶无序排列,有时可见到等大球粒紧密有序堆积的现象(图 2c),但不普遍;外层由结晶较差的胶状黄铁矿组成(图 2d)。

## 2.2 草莓状黄铁矿的形态

管状黄铁矿主要由草莓状黄铁矿组成。单个草莓状黄铁矿有多种不同的形态:八面体微晶无序堆积而成的草莓状黄铁矿(图 2b);规则有序排列的球粒组成的草莓状黄铁矿(图 3a,图 4b);由外壳和草莓状核部组成的黄铁矿(图 3b,图 4c、d),其中,部分黄铁矿外壳的形状呈五角十二面体(图 3a、b、c、d),它们有序排列组成管状黄铁矿的壁。有部分草莓状黄铁矿微晶颗粒也以五边形的方式排列(图 3b)。观察发现,呈微晶形态的大小相等或相似的黄铁矿微粒往往容易有序排列,而且,形态差异度越小,排列越有序。不同晶形的莓粒在莓球中的排列方式有所不同,常见者有:

(1) 外部由八面体黄铁矿微晶组成的莓球 虽然不同的莓球间,八面体微晶的粒径存在差别,但组成同一莓球的八面体却是均一的;内部是由大小相等、排列有序的球粒组成的草莓球体,八面体只是草莓球体形成之后堆积上去的(图 4b)。

(2) 具外壳状结构(放射状)的莓球 整体外形呈现五角十二面体形状(图 3c、d),草莓状核部微晶的形状差异较大,主要有:大小等同、排列规则的球形(图 4b);部分有序排列的微粒(图 4c);由立方体、截角立方体微粒无序组成的椭球体(图 4a、d)。

莓球体在后期随着铁、硫组分得到源源不断的补充,微晶间的孔隙被不具明显晶棱、晶面的新生黄铁矿(胶黄铁矿)所充填。由此推断,早期形成的黄铁矿小球粒,从微球从经过连续生长变为自形单晶颗粒的变化过程,可能是由充填作用、聚集-重结晶作用和组成物质的有效供给等不同的机制所导致(Sawlowicz, 1993)。在此发育过程中,不断增大的黄铁矿微晶从外层向球粒中心扩展,具有晶形不断规则化、粒径大小均一化以及排列有序化的自发趋势(图 3d),最后可能形成自形晶体。

HRTEM 观察结果显示,草莓状黄铁矿中存在面缺陷(图 3f),在平行于黄铁矿的(001)面存在白铁矿层。黄铁矿和白铁矿是同质异构体,而且,白铁矿的(101)平行于黄铁矿的(001),白铁矿的[010]方向平行于黄铁矿的[100],这是黄铁矿与白铁矿之间最

易相互生长的面,这种结构在热液草莓状黄铁矿中也有发现(Dodony et al., 1996)。

## 2.3 草莓状黄铁矿微晶的形态

南海台西南盆地柱状沉积物中自生黄铁矿扫描电镜观测结果显示,管状黄铁矿主要由大量的莓球状黄铁矿组成,莓球状黄铁矿又由更小的黄铁矿自形微晶组成。黄铁矿微晶的形态主要为,八面体、立方体、截角立方体、球粒体和五角十二面体,微晶的大小从( $n \times 10$ )~( $n \times 10^2$ ) nm,在同一草莓状黄铁矿球粒中,微晶大小相对比较均匀(图 4)。另外,还有部分草莓状黄铁矿微晶上附有更小的亚微晶颗粒和胶结物,由于颗粒太小,无法辨别其形态(图 4d)。

## 3 讨论

天然形成的黄铁矿晶体的主要单形是立方体、五角十二面体和八面体,通过这 3 组主要晶面的不同组合形成一系列不同的晶体形态。在 0K 的实验温度下,黄铁矿各种形貌的自由能为:截角立方体 < 立方体 < 截角八面体 < 八面体 < 截角十二面体 < 五角十二面体 < 十二面体,并且,它们的自由能会随着温度和表面吸附水浓度的改变而改变,在 1/2 水表面覆盖率、温度为 270K 时,八面体可向截角立方体转变,而温度升至 510K 时,截角立方体会转变为立方体(Barnard et al., 2009)。所以,在 270~510K 的温度范围内,截角立方体是最稳定的。本样品草莓状黄铁矿微晶出现这类截角立方体与不规则体共生的现象,说明莓球体成核及生长的过程是一个快速的过程。

Sassen 等(2004)在研究墨西哥湾北部大陆架水合物区时发现,与天然气水合物伴生的自生黄铁矿呈管状,由无数的草莓状黄铁矿组成,黄铁矿微晶主要呈正方体形状。Chen 等(2006)报道了墨西哥湾西北部和南海东沙区的冷泉碳酸盐中伴生的黄铁矿,也呈草莓状黄铁矿产出,由立方体黄铁矿微晶组成。Wilkin 等(2001)对黑海沉积物中黄铁矿的研究表明,黑海沉积物中的黄铁矿主要有草莓状黄铁矿(交代草莓状黄铁矿和非交代草莓状黄铁矿)自生八面体黄铁矿和他形黄铁矿,随着沉积深度的增加,草莓状黄铁矿所占比例减少。Wang 等(2008)对东北太平洋 Cascadia Margin 的自生黄铁矿进行研究后发现,产于 SMI 界面附近,由甲烷的厌氧氧化(AOM)作用形成的黄铁矿集合体的形状有草莓状

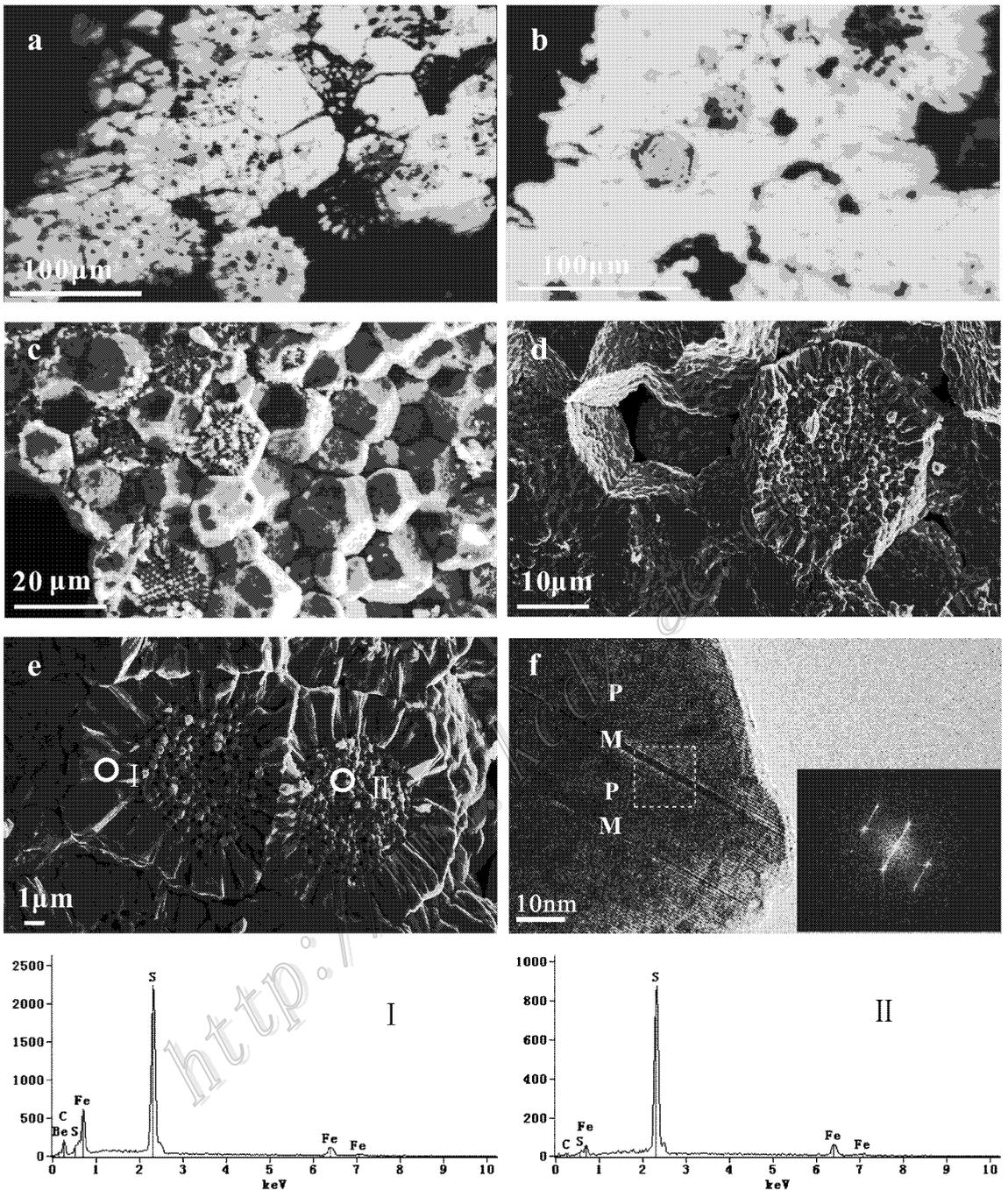


图3 台西南 GC10 柱状沉积物管状黄铁矿中草莓状黄铁矿的形貌特征

a, b. 草莓状黄铁矿 显示莓球呈五边形形态(反射光显微镜照片); c, d. 草莓状黄铁矿以五角十二面体堆积的扫描电镜图片; e. 具外壳结构的草莓状黄铁矿, I、II 分别是图 e 中 2 点的 EDS 谱图, 成分都是  $\text{FeS}_2$ ; f. HRTEM 图片, 显示草莓状球粒中黄铁矿包括白铁矿层的样号为 GC10-25b, 深度为 6.8~6.9 mbsf; b 的样号为 GC10-26b, 深度为 7.0~7.1 mbsf; c 的样号为 GC10-28b, 深度为 7.4~7.5 mbsf; d, e, f 的样号为 C10-19b, 深度为 5.5~5.6 mbsf

Fig. 3 Morphology of framboidal pyrite in sediments of GC10 core from the offshore area of Southwest Taiwan Basin, South China Sea

a, b. Reflected-light photomicrographs showing pentagonal form in the observed direction; c, d. SEM images showing pyrite framboids aggregates as pyritohedron; e. SEM image with high magnification showing framboidal pyrite with outer crust layer, and the two EDS on the photo showing  $\text{FeS}_2$ ; f. HRTEM image, showing a pyrite spherule containing marcasite lamellar domains. Sample number: a. GC10-25b, depth 6.8~6.9 mbsf; b. GC10-26b, depth 7.0~7.1 mbsf; c. GC10-28b, depth 7.4~7.5 mbsf; d, e and f. GC10-19b, depth 5.5~5.6 mbsf

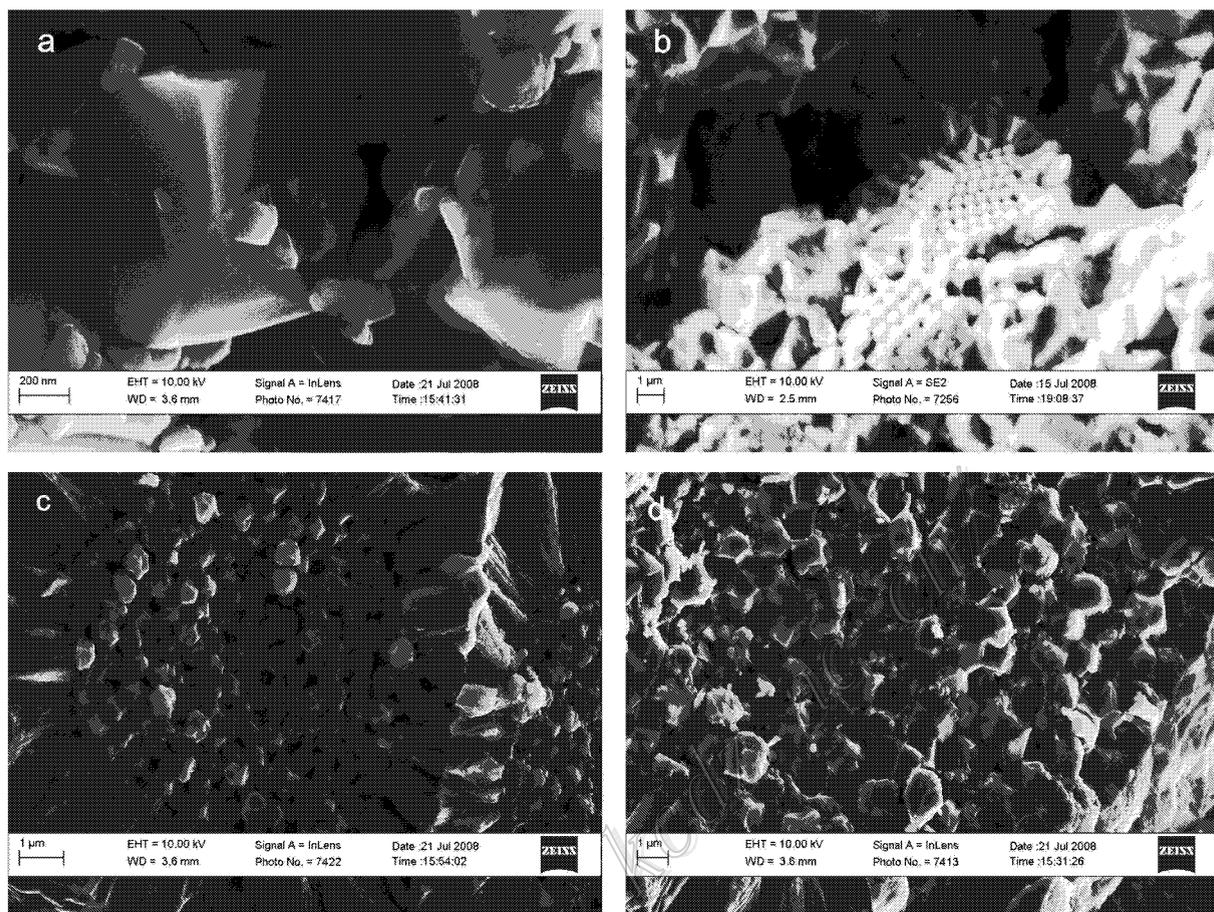


图 4 台西南 GC10 柱状沉积物中草莓状黄铁矿微晶的形貌和排列方式

- a. 草莓状黄铁矿截角立方体微晶 表面附亚微晶颗粒；b. 有序排列的草莓状黄铁矿；c. 具外壳结构和草莓状核部的黄铁矿；  
d. 无序不规则微晶和亚微晶颗粒。a、c、d 的样品号为 GC10-19b，深度为 5.5~5.6 mbsf；b 的样品号为 GC10-27b，深度为 7.2~7.3 mbsf

Fig. 4 Microphotos of framboidal pyrite in the tupe pyrite in sediments of GC10 core from the offshore area of Southwest Taiwan Basin, South China Sea

- a. Framboidal pyrite with truncated cube microcrystals and submicrocrystals；b. Ordered framboidal pyrite；c. Framboidal pyrite with secondary overgrowth layers；d. Framboid with disordered microcrystals and submicrocrystals

Sample number：a c d. GC10-19b, depth 5.5~5.6 mbsf；b. GC10-27b, depth 7.2~7.3 mbsf

黄铁矿以及柱状/棒状和哑铃状；微区 SEM 观察表明，黄铁矿微晶的形态主要是立方体。Feng 等 (2009) 在 Bush Hill 冷泉碳酸盐中发现了散布在其中的黄铁矿呈草莓状黄铁矿产出，直径为 5~10  $\mu\text{m}$ ，微晶的形态主要有五角十二面体、球体和立方体。前人对南海东北部多处钻孔沉积物内的黄铁矿进行了一些研究 (刘坚等, 2005；陆红锋等, 2006；Chen et al., 2006；张美等, 2009)，发现该区域内的自生黄铁矿主要呈管状/棒状、哑铃状等形状产出，管状黄铁矿主要由草莓状黄铁矿组成，与其他水合物区的黄铁矿具有很大的相似性。结合本文详细的微晶形态观察，不难发现，草莓状黄铁矿微晶的发育是局部微环

境影响的结果。管状中心的草莓状黄铁矿的直径为 40  $\mu\text{m}$  左右，向外，其直径减小为 2~25  $\mu\text{m}$ ，这种粒径大小的变化可以间接反映出环境的氧化还原条件的变化，黄铁矿的形成由强还原环境变为相对弱氧化环境，管道作为甲烷流的通道，其内部所形成的草莓状黄铁矿的直径要大一些。

由于草莓状黄铁矿与自形晶黄铁矿在空间分布上密切相关，因此，很多人认为它们之间存在成因联系 (Love et al., 1966；Sawlowicz, 1993；Sawlowicz 等, 1994)。初凤友等 (1994) 在研究了南黄海沉积物中的自生黄铁矿后认为，黄铁矿莓体的特征形态是早期成岩作用阶段沉积物随机堆积的结果，是生

物体或沉积物以五次对称抗拒“石化”的表现形式。Sawlowicz(1993)经研究后提出了通过“微粒化”和“凝聚作用”从单硫化物微球粒经过微球丛到自形单晶的连续生长的理论。Merinero等(2008)通过研究Cadiz海湾的碳酸盐烟囱的铁硫化物,发现了一系列草莓状黄铁矿转化为自形晶的中间产物,为更好地理解海底极端富烃的海洋生态环境中生物间的相互作用提供了佐证。在本文样品的光薄片,也见到了莓球体向自形晶转化的中间产物,其外部呈五边形,中间还是微粒的半自形黄铁矿(图3d)。根据Sawlowicz(1993)提出的理论,相比于聚莓球体和大颗粒莓球体,自形晶比较容易由微晶或小颗粒的莓球体演化而成,这就解释了本文样品中管状黄铁矿的内部是颗粒大的草莓状黄铁矿,而中间则是致密的呈五角十二面体紧密堆积的草莓状黄铁矿,且有向五边形自形晶转化的趋势。

总之,本研究区黄铁矿的形貌特征与其他水合物区产出的黄铁矿具有相似性。管状黄铁矿中的圈层结构和草莓状黄铁矿微晶粒径的变化,都说明形成黄铁矿的微环境有所变化。这种微环境的变化正好是下部上溢的甲烷在管状通道内与硫酸盐发生反应的结果。此外,在该处发现的纳米级石墨碳则为环境的变化提供了一种证据(张美等,2011)。

## 4 结 论

南海台西南盆地钻孔沉积物中的黄铁矿主要是管状和棒状黄铁矿。光学显微镜和扫描电子显微镜观察显示出,管状黄铁矿主要由草莓状黄铁矿组成,而且,草莓状黄铁矿在管内各圈层的分布不均:内层主要是单个的大颗粒草莓状黄铁矿,直径为40 μm左右,中间致密层由外壳和草莓状核部组成,整体外形呈五角十二面体紧密堆积,外层则是疏松的混有部分杂质的黄铁矿。这种圈层结构说明了黄铁矿的形成环境由还原变为弱氧化,同时也表明,管状作为甲烷流的通道,营造了相对弱氧化的微环境。

草莓状黄铁矿微晶的形态各异:由八面体微晶无序堆积而成的草莓状黄铁矿,由规则有序排列的球粒堆积而成的草莓状黄铁矿,由部分有序排列的不规则体堆积而成的草莓状黄铁矿,由球粒及亚球粒相互交接堆积而成的草莓状黄铁矿。这说明黄铁矿成核生长的速率不同,也间接反映出成矿环境在不断地发生变化。这种环境的变化正是甲烷的厌氧

氧化作用及细菌的硫酸盐还原作用的结果,因此,管状黄铁矿的圈层结构及草莓状黄铁矿的各种形态特征对甲烷流的存在具有指示意义。

志 谢 样品采集过程中得到国土资源部广州海洋地质调查局样品室的大力协助,同时得到中国大洋协会周宁总工和田赤英女士、广州海洋地质调查局杨胜雄总工和黄永祥总工的大力支持,论文得到两位匿名审稿人和编辑的指导和帮助,谨致谢忱!

## References

- Barnard A S and Russo S P. 2009. Morphological stability of pyrite FeS<sub>2</sub> nanocrystals in water[J]. *J. Phys. Chem. C*, 113: 5376-5380.
- Berner R A. 1970. Sedimentary pyrite formation[J]. *Am. J. Sci.*, 268: 1-23.
- Chen D F, Feng D, Su Z, Song Z G, Chen G Q and Cathles III L M. 2006. Pyrite crystallization in seep carbonates at gas vent and hydrate site[J]. *Materials Science and Engineering*, C26: 602-605.
- Chen Z, Yan W, Chen M H, Lu J and Gu S C. 2007. 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*, 27(2): 91-100 (in Chinese with English abstract).
- Chu F Y, Chen L R, Shen S X and Shi X F. 1994. Morphological features of authigenic pyrite from South Yellow Sea sediments[J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 25(5): 461-467 (in Chinese with English abstract).
- Dodony I, Posfai M and Buseck P R. 1996. Structural relation ship between pyrite and marcasite[J]. *Am. Mineralogist*, 81: 119-125.
- Feng D, Chen D F and Roberts H H. 2009. Petrographic and geochemical characterization of seep carbonate from Bush Hill (GC185) gas vent and hydrate site of the Gulf of Mexico[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 26: 1190-1198.
- Greinert J, Bohmann G and Suess E. 2001. Gas hydrate-associated carbonates and methane-venting at Hydrate Ridge: Classification, distribution, and origin of authigenic lithologies[A]. In: Paull C K and Dillon W P, eds. *Natural gas hydrates: Occurrence, distribution and detection*[M]. Washington D C: American Geophysical Union. 99-113.
- Huang Q Y. 2004. The geological survey of gas hydrate in southwest of Taiwan: Marine geological survey and geochemical exploration and investigation[A]. In: *The geological and geochemical characteristics of gas hydrate in southwest of Taiwan*[C]. The Report of National Geological Survey, No. 93-25-A: 1-102 (in Chinese).
- Huang Y Y, Suess E and Wu N Y. 2005. The geological background and

- identifies of gas hydrate in Dongsha Area [ A ]. In : Symposium of gas hydrate on both sides of the Taiwan Strait [ C ]. 3-4 ( in Chinese ).
- Li A C , Chen L R , Shen S X and Huang Q H . 1993 . Study on the authigenic pyrite in the core H-106 from the central south Yellow Sea [ J ]. *Studia Marina Sinica* , 34 : 79-87 ( in Chinese with English abstract ).
- Liu J , Lu H F , Liao Z L , Chen D H and Cheng S H . 2005 . Distribution in sulfides in shallow sediments in Dongsha area , South China Sea , and its relationship to gas hydrates [ J ]. *Earth Science Frontiers* , 12 ( 3 ) : 258-262 ( in Chinese with English abstract ).
- Love L G and Amstutz G C . 1966 . Review of microscopic pyrite from the Devonian Chattanooga shale and Rammelsberg Banderz [ J ]. *Fortschr Miner* , 43 : 273-309 .
- Lu H F , Liu J , Chen F , Liao Z L , Sun X M and Su X . 2005 . Mineralogy and stable isotopic composition of authigenic carbonates in bottom sediments in the off shore area of southwest Taiwan , South China Sea : Evidence for gas hydrates occurrence [ J ]. *Earth Science Frontiers* , 12 ( 3 ) : 268-276 ( in Chinese with English abstract ).
- Lu H F , Chen F , Liu J and Liao Z L . 2006 . Authigenic minerals associated with sedimentary environment of gas hydrate deposit and their occurrence in South China Sea [ J ]. *Geological Research of South China Sea* , 00 : 93-104 ( in Chinese with English abstract ).
- Lu H F , Chen F , Liao Z L , Sun X M , Liu J , Cheng S H and Fu SY . 2007a . Authigenic pyrite rods from the core HD196A in the northeastern South China Sea [ J ]. *Acta Geologica Sinica* , 81 ( 4 ) : 519-525 ( in Chinese with English abstract ).
- Lu H F , Liu J , Chen F and Liao Z L . 2007b . Authigenic pyrites from the shallow sediments in Dongsha area of South China Sea : Implications for gas hydrates occurrence [ J ]. *Geological Research of South China Sea* , 00 : 48-53 ( in Chinese with English abstract ).
- Merinero R , Lunar R , Martinez-Frias J , Somoza L and Diaz-del-Rio V . 2008 . Iron oxyhydroxide and sulphide mineralization in hydrocarbon seep-related carbonate submarine chimneys , Gulf of Cadiz ( SW Iberian Peninsula ) [ J ]. *Marine and Petroleum Geology* , 25 ( 8 ) : 706-713 .
- Novosel L , Spence G D and Hyndman R D . 2005 . Reduced magnetization produced by increased methane flux at a gas hydrate vent [ J ]. *Marine Geology* , 216 ( 4 ) : 265-274 .
- Sassen R , Roberts H H , Carney R , Milkov A V , Defreitas D A , Lanol B and Zhang C L . 2004 . 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* , 205 ( 3-4 ) : 195-217 .
- Sawlowicz Z . 1993 . Pyrite framboids and their developments : A new conceptual mechanism [ J ]. *Geol. Rundsch* , 82 : 148-156 .
- Sawlowicz Z and Wang D H . 1994 . Pyrite framboids and their developments : A new conceptual mechanism [ J ]. *Geology-Geochemistry* , 6 : 13-18 ( in Chinese ).
- Schoonen M A A . 2004 . Mechanisms of sedimentary pyrite formation [ A ]. In : Amend J P , Edwards K J and Lyons T W , eds . *Sulfur biogeochemistry : Past and present* [ C ]. Colorado : The Geological Society of America , Inc . : 117-134 .
- Stakes D S , Orange D , Paduan J B , Salmay K A and Maher N . 1999 . Cold-seeps and authigenic carbonate formation in Monterey Bay , California [ J ]. *Marine Geology* , 159 ( 1 ) : 93-109 .
- Wang H B , Zhang G X , Yang M Z , Liang J Q , Liang J and Zhong G J . 2003 . Structural circumstance of gas hydrate deposition in the continent margin , the South China Sea [ J ]. *Marine Geology and Quaternary Geology* , 23 ( 1 ) : 81-86 ( in Chinese with English abstract ).
- Wang J S , Chen Q , Wei Q , Wang X Q , Li Q and Gao Y Y . 2008 . Authigenic pyrites and their stable sulfur isotopes in sediments from IODP 311 on Cascadia margin , Northeastern Pacific [ A ]. In : Proceedings of the 6th international conference on gas hydrates ( ICGH 2008 ) [ C ]. Vancouver , British Columbia , Canada : 6-10 .
- Wilkin R T , Barnes H L and Brantley S L . 1996a . The size distribution of framboidal pyrite in modern sediments : An indicator of redox condition [ J ]. *Geochim. Cosmochim. Acta* , 60 ( 20 ) : 3897-3912 .
- Wilkin R T and Barnes H L . 1996b . Pyrite formation by reactions of iron monosulfides with dissolved inorganic and organic sulfur species [ J ]. *Geochim. et Cosmochim. Acta* , 60 ( 21 ) : 4167-4179 .
- Wilkin R T , Arthur M A and Dean W E . 1997 . History of water-column anoxia in the Black Sea indicated by pyrite framboid size distributions [ J ]. *Earth and Planetary Science Letters* , 148 ( 3-4 ) : 517-525 .
- Wilkin R T and Arthur M A . 2001 . Variations in pyrite texture , sulfur isotope composition , and iron systematics in the Black Sea : Evidence for Late Pleistocene to Holocene excursions of the O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S redox transition [ J ]. *Geochim. et Cosmochim. Acta* , 65 ( 9 ) : 1399-1416 .
- Wu S , Zhang G and Huang Y . 2005 . Gas hydrate occurrence on the continental slope of the northern South China Sea [ J ]. *Marine and Petroleum Geology* , 22 : 403-412 .
- Wu S G , Zhang G X , Guo C S , Huang Y Y and Zhong S J . 2004 . Geological constraint on the distribution of gas hydrate in the Dongsha continental slope of South China Sea [ J ]. *Acta Petroli Sinica* , 25 ( 4 ) : 7-12 ( in Chinese with English abstract ).
- Yao B C . 2001 . The gas hydrate in the South China Sea [ J ]. *Tropic Oceanology* , 20 ( 2 ) : 20-28 ( in Chinese with English abstract ).
- Zhang M , Sun X M , Lu Y , Xu L and Xu H F . 2009 . Authigenic pyrite rods in the sediments of the offshore area of Southwest Taiwan , South China Sea and its significance to gas hydrate [ J ]. *Acta Mineralogica Sinica* , 29 ( Supp. 1 ) : 385-386 ( in Chinese ).
- Zhang M , Sun X M , Xu L , Xu H F , Konishi H , Lu Y , Lu H F and Wu Z W . 2011 . Nano-sized graphitic carbon in authigenic tube pyrites from offshore southwest Taiwan , South China Sea , and its implication for tracing gas hydrate [ J ]. *Chinese Science Bulletin* , 56 ( 19 ) : 2037-2043 .
- Zhu Y H , Wu B H and Lu Z Q . 2001 . The prospecting for gas hydrate offshore China [ J ]. *Mineral Deposits* , 20 ( 2 ) : 174-180 ( in Chinese

with English abstract ).

## 附中文参考文献

- 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[J]. 海洋地质与第四纪地质, 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[J]. 海洋与湖沼, 25(5):461-467.
- 黄奇瑜. 2004. 台湾西南海域天然气水合物赋存区地质调查研究-海域地质调查与地球化学探勘[A]. 见:台湾西南海域天然气水合物潜能区的地质学及地球化学特征[C]. 中央地质调查所报告, 第93-25-A号:1-102.
- 黄永祥, Suess E, 吴能友. 2005. 东沙海域东北天然气水合物存在的地质背景与证据[A]. 见:海峡两岸天然气水合物学术研讨会论文集[C]. 3-4.
- 李安春, 陈丽蓉, 申顺喜, 黄求获. 1993. 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, 34:79-87.
- 刘坚, 陆红锋, 廖志良, 陈道华, 程思海. 2005. 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]. 地学前缘, 12(3):258-262.
- 陆红锋, 陈芳, 廖志良, 孙晓明, 刘坚, 程思海, 付少英. 2007a. 南海东北部 HD196A 岩心的自生条带黄铁矿[J]. 地质学报, 81(4):519-525.
- 陆红锋, 刘坚, 陈芳, 廖志良. 2007b. 东沙海区浅层沉积物中黄铁矿异常及其意义[J]. 南海地质研究, 00:48-53.
- 陆红锋, 刘坚, 陈芳, 廖志良, 孙晓明, 苏新. 2005. 南海台西南区碳酸盐岩矿物学和稳定同位素组成特征——天然气水合物存在的主要证据之一[J]. 地学前缘, 12(3):268-276.
- 陆红锋, 陈芳, 刘坚, 廖志良. 2006. 天然气水合物沉积环境的自生矿物特点及其在南海的发育情况[J]. 南海地质研究, 00:93-104.
- Sawlowicz Z, 王登红. 1994. 黄铁矿微球丛及其发育:一种新的概念机制[J]. 地质地球化学, 6:13-18.
- 王宏斌, 张光学, 杨木壮, 梁金强, 梁劲, 钟广见. 2003. 南海陆坡天然气水合物成藏的构造环境[J]. 海洋地质与第四纪地质, 23(1):81-86.
- 吴时国, 张光学, 郭常升, 黄永祥, 钟少军. 2004. 东沙海区天然气水合物形成及分布的地质因素[J]. 石油学报, 25(4):7-12.
- 姚伯初. 2001. 南海的天然气水合物矿藏[J]. 热带海洋学报, 20(2):20-28.
- 张美, 孙晓明, 芦阳, 徐莉, Xu Huifang. 2009. 南海台西南盆地自生管状黄铁矿及其对天然气水合物的指示意义[J]. 矿物学报, 29(增刊1):385-386.
- 张美, 孙晓明, 徐莉, Huifang Xu, Hiromi Konishi, 芦阳, 陆红锋, 吴仲玮. 2011. 南海台西南盆地自生管状黄铁矿中纳米级石墨碳的发现及其对天然气水合物的示踪意义[J]. 科学通报, (录用待刊).
- 祝有海, 吴必豪, 卢振权. 2001. 中国近海天然气水合物找矿前景[J]. 矿床地质, 20(2):174-180.