

文章编号:1000-0550(2014)06-1052-08

海洋沉积物中自生黄铁矿研究的体视镜挑选 与铬还原处理方法对比^① ——来自南海北部陆坡 Site 4B 站位的研究

林 杞^{1,2} 王家生^{1,2} 卜庆涛² 李 超¹ 林荣骁² 孙 飞² 张卫坤²

(1.生物地质与环境地质国家重点实验室 武汉 430074;2.中国地质大学(武汉)地球科学学院 武汉 430074)

摘要 黄铁矿是大陆边缘海相沉积物中常见的自生矿物类型之一,对沉积环境变化、早期成岩作用和天然气水合物均有重要的指示意义。体视镜挑选和铬还原处理两种方法是目前研究海相沉积物中自生黄铁矿的最常用方法,但少有对这二种方法进行对比研究的报道。本文采用上述二种方法对取自南海北部陆坡神狐海域 Site 4B 站位的浅表层沉积物中的黄铁矿进行了测试与分析,结果表明二种方法获得的黄铁矿相对含量及其硫同位素值的主要变化特征均有良好的同步性,且二种方法结果的差值基本保持在一定的误差范围内,说明任何一种方法都可以有效地反映沉积物中黄铁矿相对含量及其硫同位素值的主要变化规律。然而,上述二种方法从操作性和经济实用性上存在较明显的差别,铬还原处理方法从理论上更为科学和准确,但是体视镜挑选方法具有明显的易操作、经济性和实用性。本文研究后建议在实际应用过程中不妨将两种方法结合,即初期样品处理采用体视镜挑选方法,获得整个沉积物中黄铁矿产出变化规律,后期对变化明显区段采用铬还原处理方法进行更精确研究。

关键词 自生黄铁矿 铬还原处理 体视镜挑选 南海北部陆坡 天然气水合物

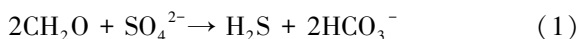
第一作者简介 林 杞 男 1987 年出生 博士研究生 海洋天然气水合物沉积学和矿物学 E-mail: yiyanglinqi@126.com

通讯作者 王家生 男 博士生导师 E-mail: js-wang@cug.edu.cn

中图分类号 P736.2 **文献标识码** A

0 引言

黄铁矿是海相沉积物中普遍发育的自生矿物类型之一,属于早期成岩作用的产物,是研究大陆边缘沉积环境变化的重要载体。在正常的海相沉积物中,有机质参与的硫酸盐还原反应产生的硫化氢是黄铁矿形成的主要供体(式1)^[1],而在天然气水合物赋存区沉积物中,甲烷厌氧氧化作用(AOM, Anaerobic Oxidation of Methane)可能主导了黄铁矿的形成(式2)^[2,3]。



由甲烷等烃类气体和水分子组成的具有笼状结构的似冰状的天然气水合物(Gas Hydrate)^[4]主要赋存于低温高压的大陆边缘、极地、陆地永久冻土带等沉积物中^[5,6]。当天然气水合物藏处于失稳状态时,

释放出的甲烷等烃类气体随着上升流体运移和扩散,在硫酸盐还原菌(SRB, Sulfate Reduction Bacteria)和甲烷厌氧氧化古菌(ANME, Anaerobic Methanotrophic Archaea)参与下发生甲烷厌氧氧化作用^[7],产生的HS⁻与孔隙水中的活性铁结合最终转化为稳定的黄铁矿。沉积物中这类自生黄铁矿的含量及其硫同位素组成与含甲烷等烃类的流体的通量密切相关^[8-15]。因此,大陆边缘浅表层沉积物中自生黄铁矿的含量及其硫同位素组成的研究对天然气水合物藏的演化具有重要的指示意义。

目前国内外提取和分析海洋沉积物中黄铁矿的含量及其硫同位素组成的方法主要有两种:一是筛选后的体视镜下挑选、鉴定和同位素质谱仪测试,大多数国内报道主要采用此法研究水合物赋存区沉积物中的黄铁矿^[10,11,16-18];二是铬还原处理方法^[19],国外学者应用较多^[8,14,15]。综观国内外前人报道,绝大多

^①国家重点基础研究发展计划(973,2011CB808805,2009CB219506)、国家自然科学基金(批准号:41172102,41472085)、南海天然气水合物成矿理论及分布预测研究子课题(编号:GZH20110030-50603,-6WX02)与东华理工大学核资源与环境教育部重点实验室联合资助
收稿日期:2013-12-18;收修改稿日期:2014-03-06

数研究是采用上述两种方法中的一种,较少对两种方法进行对比与分析的报道。本研究对采自南海北部陆坡神狐海域 Site 4B 站位的浅表层沉积物进行了体视镜挑选和铬还原处理二种方法的对比,并分别测试了黄铁矿的相对含量及其硫同位素组成,分析和讨论了两种方法的异同和优劣。

1 地质概况

南海是西太平洋面积最大的边缘海,新生代以来其北部大陆边缘经历了古近纪三幕裂陷作用、新近纪裂后热沉降作用和新构造运动等构造演化^[20],形成了现今从陆架(浅水区)到陆坡区(深水区)的一系列沉积盆地。其中的珠江口盆地位于南海北部大陆边缘,盆地内沉积环境复杂多变,发育多层烃源岩,生烃潜力巨大^[20]。本文研究站位位于珠江口盆地的神狐海域,此海域沉积厚度大、沉积速率快、生烃源潜力大,广泛发育断裂—褶皱体系,多处发现似海底反射面(BSR, Bottom Simulating Reflector)和异常的孔隙水地球化学特征^[21~23],具备较好的水合物形成和赋存的地质条件,并于2007年首次成功钻取天然气水合物实物样品^[24]。

2 沉积物样品来源和处理

沉积物样品来自2009年5~6月广州海洋地质调查局“海洋四号”利用大型重力活塞取样器采集的浅表层柱状样,其中Site 4B 站位岩芯柱长300 cm,站位水深约970 m,位置为20°08' N, 116°31' E。

2.1 体视镜挑选

研究样品在广州海洋地质调查局岩芯库通过锡箔纸包裹,转移到实验室内置于冰箱中冷冻保存,样品室内预处理工作在中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质国家重点实验室完成,其过程如下(图1):

(1) 采用取样器对岩芯柱样品(2~5 cm 间距)定体积(约15 mL)连续取样,称量之后在60°C 恒温箱中烘干24 h,获得样品的干湿比;

(2) 将烘干的样品称重后用蒸馏水浸泡24 h(对于浅表层沉积物样品可以不加分散剂),然后同时使用直径65 μm 和30.8 μm 的筛子进行筛洗,先在蒸馏水水流下用刷子轻刷,然后放入超声波清洗仪震荡5~10 s,将上层部分倒出,再加入适量蒸馏水,重复至冲洗干净为止;

(3) 将冲洗干净的样品置于60°C 恒温箱中烘



图1 样品预处理的主要仪器和操作(修改自文献[25])

Fig.1 Proceedings of the sample pretreatment and the major instruments involved (modified from reference[25])

干,之后分别称量并转入容器中存放;

(4) 双目体视镜下观察 $\geq 65 \mu\text{m}$ 的沉积物组分,手工挑选出自生矿物(黄铁矿和碳酸盐等),并进行称量。

筛洗后的沉积物样品被分为粒径 $\geq 65 \mu\text{m}$, 30.8~65 μm 和 $< 30.8 \mu\text{m}$ 三个部分,第一部分沉积物主要用于自生黄铁矿的观察和挑选,由于每个样品此部分的含量不同^[26],黄铁矿的相对含量均以相比于烘干样品的质量来表示,后两部分供相对含量计算和其他分析测试所用。所有样品的清洗、浸泡均使用蒸馏水,所有接触样品的工具每次均清洗并擦干或使用高压气枪冲刷,以保证样品之间无交叉污染。

体视镜下挑选出的部分黄铁矿进行了扫描电镜(SEM)及能谱的测试分析,黄铁矿的硫同位素测试在东华理工大学核资源与环境教育部重点实验室完成,将适量的黄铁矿用锡杯包裹后采用直接燃烧法,利用FLASH EA 和 MAT 253 联机完成测试,所有硫同位素数据均采用CDT 标准,重复测试表明测试误差小于0.02%^[26]。

2.2 铬还原处理

沉积物样品在铬还原处理之前首先进行了自然干燥和研磨至200目的处理,然后通过Multi EA 4000型碳—硫分析仪测试了TS(灵敏度 $< 3 \text{ ppm}$,精度为 $< 2\% \text{ RSD}$)。相关工作均在中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质国家重点实验室古海洋化学分析平台完成,测试步骤如下(图2):

(1) 称量200 mg~2 g沉积物样品(样品用量根

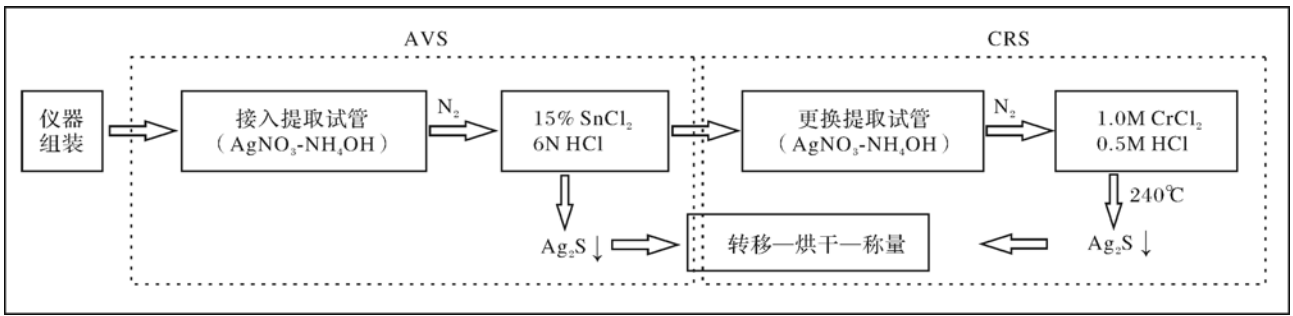


图 2 处理步骤示意图(AVS=Acid Volatile Sulfur; CRS=Chromium Reducible Sulfur)

Fig.2 Schematic illustrations of the CRS proceedings

据 TS 含量确定)至组装好的反应容器(图 3, 仪器连接处使用润滑油密封), 反应容器置于通风橱中;

(2) 开启氮气装置(试管中气泡速率大约为 1 个/秒), 维持 10 分钟左右, 使得整个装置处于氮气保护状态下;

(3) 利用注射器吸取 20 mL 15% SnCl_2 -6 N HCl 溶液, 紧密连接后缓慢注入至反应容器中, 加入速度视反应剧烈程度而定;

(4) 常温下反应进行 30 分钟以上, 若不需要单硫化物或对于老地层的样品, 可以不进行收集, 即 3、4 步操作时盛有 AgNO_3 - NH_4OH 溶液的试管不接入反应容器;

(5) 换新的盛有 3% AgNO_3 -10% NH_4OH 溶液的试管接入反应容器;

(6) 利用注射器吸取 40 mL 已配置好的 1.0 M CrCl_2 -0.5 M HCl 溶液和 10 mL 浓 HCl, 紧密连接后缓慢注入溶液, 加入速度视反应剧烈程度而定;

(7) 开启加热平台装置, 温度 $200^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ 之间, 持续 2 小时;

(8) 反应结束后将提取的 Ag_2S 仔细过滤至称量过的干燥滤纸上, 然后放入烘箱中烘干($50^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$, 需要 1~2 天), 之后进行称量并转移到塑料试管中。此过程要求必须仔细, 防止提取的 Ag_2S 出现损失。

在整个反应过程和添加试剂的过程中, 必须确保整个容器的密闭。反应时间大约需要 2 小时, 确保几乎完全提取黄铁矿中的硫(一般盛有 AgNO_3 - NH_4OH 溶液的试管中呈无色透明表示基本提取完毕), 该过程需要有人看管, 并注意气泡速率和容器密封性等。通过 Ag_2S 提取量, 可推算出黄铁矿(FeS_2)的含量。

提取的 Ag_2S 固体首先使用玛瑙研钵研磨, 之后使用电子天平称取适量样品与 V_2O_5 以 1:2 的比例混合后用锡杯包好, 上机测试采用元素分析—同位素

比值质谱仪(Delta V Plus), 数据经国际标准物质(IAEA-S1, IAEA-S2, IAEA-S3)校正至 VCDT 国际标准, 测试标准偏差 $<0.2\text{‰}$ 。

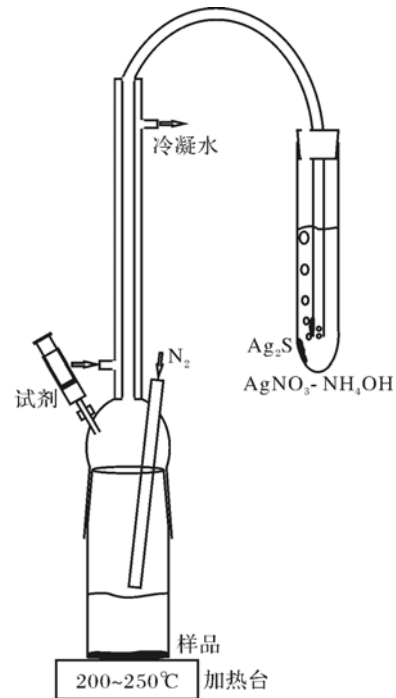


图 3 铬还原处理反应容器示意图

Fig.3 Simplified schematic drawing of the chemical reaction containers for CRS

3 结果与讨论

3.1 两种方法结果对比

Site 4B 站位岩芯柱剖开面上肉眼可见多处黄铁矿矿化斑或矿化带, 体视镜下挑选出的黄铁矿呈集合状, 颜色大多呈铜黄色—红褐色, 形态主要为棒状, 其次为有孔虫填充状, 也可见板片状、不规则块状等, 部分黄铁矿集合体胶结了白色有孔虫的壳体^[26]。沉积物中自生黄铁矿发育具有明显分界: 黄铁矿仅出现在

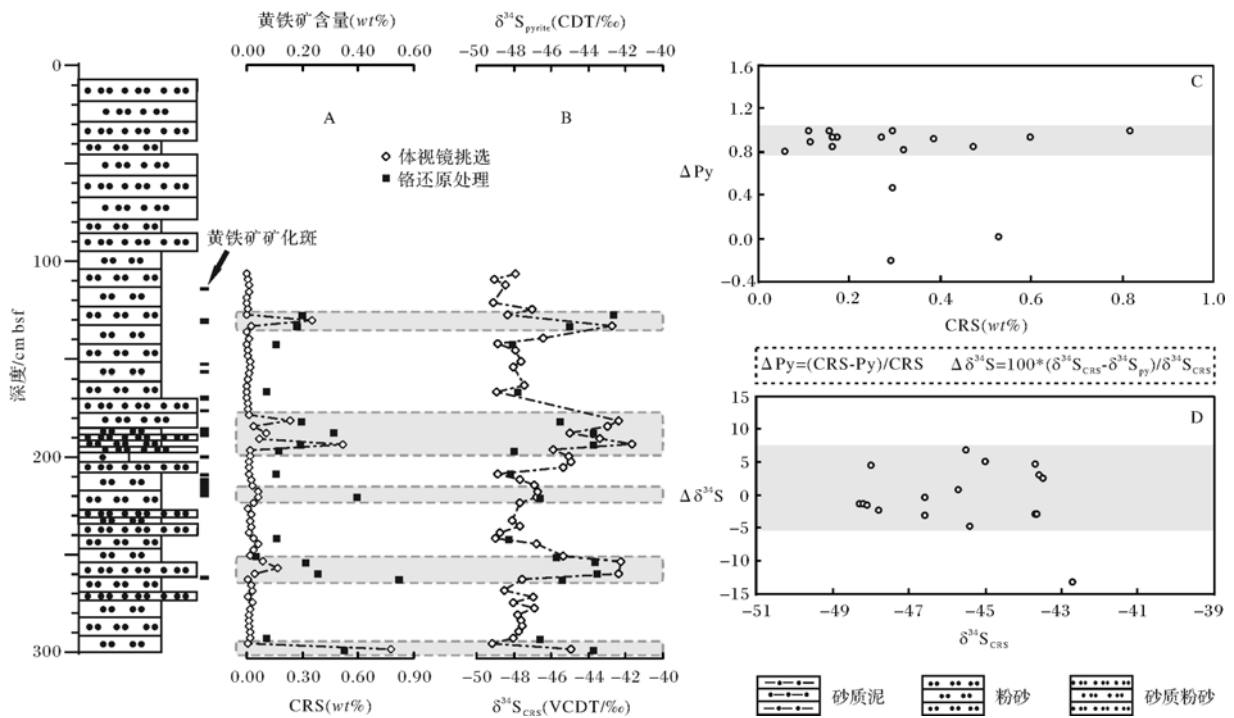


图 4 自生黄铁矿体视镜挑选^[26]与铬还原处理结果对比

Fig.4 Comparison between the analysis of authigenic pyrite by binocular microscope^[26] and by CRS

95 cm 界线以下的沉积物中,分布不均匀,占干样总质量的 0.001%~0.5%,且存在多个相对含量突变区间(图 4A)。黄铁矿的硫同位素测试结果为-41.69~-49.16‰ CDT,平均值为-46.74‰ CDT,显示出极负值的硫同位素特征,且 $\delta^{34}\text{S}$ 值存在多个明显的变化区间(图 4B)。当黄铁矿的相对含量增高时,其硫同位素值发生正偏,两者具有良好的对应关系^[26]。

研究样品自然干燥后首先进行了无损的磁化率测试,然后根据体视镜挑选情况选取了其中 17 个有代表性的样品进行了铬还原处理(表 1)。结果表明铬还原处理推算的黄铁矿相对含量在 0.056%~0.817%,存在多个明显的变化区间(图 4A);其对应的硫同位素值为-42.7~-48.3‰ VCDT,平均值为-45.7‰ VCDT,显示出极负值的硫同位素特征,并存在多个变化区间(图 4B)。

综上所述,二种方法所提取的黄铁矿相对含量在具体的数值上存在一些差异,即铬还原处理推算的黄铁矿相对含量普遍高于体视镜挑选的,这是理论上铬还原处理比体视镜挑选更精确的必然结果,但两者在几个主要的变化区间均存在良好的同步性(图 4A),且其硫同位素值也具有类似的同步性(图 4B)。

为了弄清二种方法获得的沉积物中黄铁矿相对

含量及其硫同位素值的差异,本文引入两个参数:黄铁矿相对含量的变化率 ΔPy ($\Delta\text{Py} = (\text{CRS}-\text{Py})/\text{CRS}$) 和黄铁矿硫同位素值的变化率 $\Delta\delta^{34}\text{S}$ ($\Delta\delta^{34}\text{S} = 100 \times (\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{Py}}) / \delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$),用以表征两种方法结果的差值变化范围。分别以铬还原处理推算的黄铁矿相对含量(CRS(wt%))及其硫同位素值($\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$)为横坐标与上述 2 个参数进行投图,结果表明 ΔPy 和 $\Delta\delta^{34}\text{S}$ 基本上不随着铬还原处理所获得的黄铁矿相对含量和硫同位素值的变化而变化,说明体视镜挑选获得的黄铁矿相对含量及其硫同位素值与铬还原处理获得的结果之间保持在一定的误差范围内(图 4C, D)。个别样品两种方法获得的黄铁矿相对含量有所差异(图 4C),因为两种方法使用的样品是分别对同一个编号的样品定体积取样,而沉积物中黄铁矿矿化斑的分布并不均匀,图 4 中标注的黄铁矿矿化斑也只是在剖开面上肉眼观察的结果。因此,部分结果存在相对大的差异,可能是与沉积物中黄铁矿矿化斑的分布不均匀有关。

总的来说,体视镜挑选方法可以良好地反映岩芯柱沉积物中自生黄铁矿的相对含量及其硫同位素组成的主要变化规律,单独采用任一种方法都具有良好的可信度。

表 1 体视镜挑选^[26]与铬还原处理推算的黄铁矿相对含量及其硫同位素值对比Table 1 Pyrite contents and their sulfur isotope values by binocular microscope^[26] and by CRS

样品号	深度 (cmbsf)	体视镜挑选		标样提取率	铬还原处理	
		FeS ₂ /wt%	δ ³⁴ S/CDT, ‰		FeS ₂ /wt%	δ ³⁴ S/VCDT, ‰
031	127.50	0.001 03	-48.35		0.295	-42.7
033	133.50	0.016 45	-42.76		0.269	-45.0
036	142.50	0.001 49	-48.89		0.156	-48.1
044	166.50	0.001 36	-48.94	95.690%	0.111	-47.8
049	181.50	0.155 18	-42.38		0.295	-45.5
051	187.50	0.071 67	-44.99		0.471	-43.7
053	193.50	0.347 20	-41.69		0.290	-43.7
054	196.50	0.011 45	-45.89		0.172	-48.0
058	208.50	0.009 75	-48.87		0.161	-48.2
062	220.50	0.040 54	-46.80		0.595	-46.6
069	241.50	0.024 98	-48.96	92.262%	0.162	-48.3
072	250.50	0.011 31	-45.34		0.056	-45.7
073	253.50	0.058 81	-42.28		0.319	-43.6
075	259.50	0.028 24	-42.36		0.386	-43.5
076	262.50	0.005 51	-47.56		0.817	-45.4
086	292.50	0.011 89	-48.06	92.753%	0.114	-46.6
088	298.50	0.518 70	-44.97		0.527	-43.7

3.2 实验方法的讨论

海洋沉积物中形成的自生硫化物以铁硫化物占主导地位,其主要矿物类型为黄铁矿(FeS₂),其他形式的铁硫化物(如FeS)大多为黄铁矿形成过程的中间产物。在海洋天然气水合物赋存海域,沉积物埋藏过程中微生物参与的AOM过程主要生成了两类铁硫化物:酸可挥发性硫化物(AVS,主要是FeS)和黄铁矿(FeS₂)。AVS一般多存在于现代沉积物中,是硫酸盐态的硫向黄铁矿态的硫转化过程中的不稳定中间产物,而黄铁矿是海洋缺氧沉积物中最稳定的铁硫化物。对于黄铁矿中硫的提取主要采用铬还原法^[19],其反应原理为:



不同学者在提取方式上存在差异:反应(式3)的条件进一步分为热蒸馏和冷扩散^[27,28]两种方法;产生的H₂S使用碱性吸收液作为提取溶液,转化为金属硫化物沉淀(例如Ag₂S, ZnS),通过称量金属硫化物质量或亚甲基蓝法(GB/T 16489-1996)测定S含量,继而推算出黄铁矿的相对含量。另外,也可以通过提取沉积物中的铁来定量分析黄铁矿^[29]。

本文通过高分辨率测试南海北部水合物赋存海区浅表层沉积物的17个样品,尝试对比体视镜挑选与铬还原处理的异同。限于实验室条件(主要测试的是老地层的沉积岩样品),铬还原处理采用的是CRS加热蒸馏的方法,通过称量Ag₂S的质量推算黄

铁矿的相对含量。本研究在采用铬还原处理方法时尝试收集了3个样品的AVS(操作步骤的3、4步),但无沉淀产生,其原因可能与沉积物中AVS含量极少或样品的保存条件变化有关(样品2009年由岩芯库转移到实验室,2010~2013年分别进行了研究,在打开锡箔纸取样、自然干燥、研磨等阶段样品均不同程度暴露在空气中)。因此,本文对其余样品不在此步收集。如果仅是为了获得沉积物中黄铁矿的相对含量,可以在进行AVS提取步骤时将盛有AgNO₃-NH₄OH溶液的试管不接入反应容器,反应产生的气体通过通风橱排掉。为了控制误差,每批次样品都需要有一个标样,以便进行样品提取率的校正。本研究的样品分为三个批次测试,标样的提取率均在92%以上(表1),所以不论从理论上,还是实践上,铬还原处理都是一种比较科学、准确的方法。

相比而言,用体视镜挑选沉积物中黄铁矿的实验方法,不同学者对于沉积物的预处理方法也有所不同,国内采用较多的是对较粗组分(筛子孔径63 μm或65 μm)进行筛洗后,通过体视镜挑选与鉴定,并辅以X光粉晶衍射(XRD)等验证^[10,11,16-18];但也有的是依据物理性质(例如使用密度为2.89 g/cm³的三溴甲烷)分离出重矿物,然后在体视镜下进行挑选与鉴定^[30,31]。然而,对于体视镜挑选方法,除去仪器等的固有误差,沉积物中黄铁矿的赋存方式是影响误差的重要因素;一般进行挑选的是较粗组分,那些较细

组分中的黄铁矿可能被“自然地”忽略掉了;如果较粗组分中黄铁矿呈细粒、分散状,那么造成误差的可能性就会增大;此外,自生黄铁矿形成过程中也不可避免地会胶结其他组分(例如钙质生物壳体^[26]),在挑选称量时也被一并算入黄铁矿质量。其次,沉积物采集之后,在岩芯库保存、实验室保存和处理等过程中也可能造成黄铁矿的生成与氧化。所有上述因素,均可能影响体视镜挑选的黄铁矿相对含量的精度。

本文研究结果揭示了南海北部陆坡神狐海区 Site 4B 站位浅表层沉积物中黄铁矿的相对含量及其硫同位素组成,采用体视镜挑选和铬还原处理的研究结果均可有效地反映其变化趋势,尤其在几个主要的变化深度位置两种方法均显示出良好的同步性,这表明两种方法均可有效地反映岩芯柱沉积物中黄铁矿的相对含量及其硫同位素组成的主要变化规律。而且,体视镜挑选出的黄铁矿是沉积物中自生的黄铁矿颗粒或集合体,代表了原始沉积环境的信息,可以进行黄铁矿微观形貌的观察^[11,14,18,26,32]等,从而进一步丰富水合物赋存区沉积物的成岩过程研究。另外,体视镜挑选方法还可以同步挑选出其它自生矿物(例如,碳酸盐岩^[33])和微体生物壳体(例如,有孔虫^[34]),便于开展古沉积环境的研究。因此,虽然铬还原处理从理论和实践上均优于半定量的体视镜挑选方法,但其费用高、实验条件要求高、操作复杂、结果单一,而体视镜挑选更加经济、实用。

4 结论

本文采用体视镜挑选和铬还原处理两种方法对取自南海北部陆坡神狐海域 Site 4B 站位的岩芯柱沉积物中黄铁矿的相对含量及其硫同位素组成进行了测试与分析,结果表明二种方法获得的黄铁矿相对含量及其硫同位素组成的主要变化特征均有良好的同步性,二种方法结果的差值基本保持在一定的误差范围内,不随着具体数值的变化而变化。因此,任何一种方法都可以有效地反映岩芯柱沉积物中黄铁矿的相对含量及其硫同位素组成的主要变化规律。虽然铬还原处理方法从理论上更为科学、准确,但是体视镜挑选方法同样具有良好的结果,且可以同步进行自生矿物的显微形貌分析和微体古生物等方面的研究,更为经济、实用。因此,本文建议在初期样品处理上采用体视镜挑选方法,以便更加经济、快捷地获得整个沉积物中黄铁矿等自生矿物相对含量及其产出变化规律,在后期再对变化明显的区段采用铬还原处理

方法开展精细研究。

致谢 感谢中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质国家重点实验室的张子虎和金承胜博士在样品测试中的帮助,感谢李清、谢蕾在样品采集和预处理中的早期工作。

参考文献(References)

- 1 Jørgensen B B. Mineralization of organic matter in the sea bed—the role of sulphate reduction [J]. *Nature*, 1982, 296: 643-645
- 2 Niewöhner C, Hensen C, Kasten S, *et al.* Deep sulfate reduction completely mediated by anaerobic methane oxidation in sediments of the upwelling area off Namibia [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62(3): 455-464
- 3 Hinrichs K U, Hayes J M, Sylva S P, *et al.* Methane-consuming archaeobacteria in marine sediments [J]. *Nature*, 1999, 398(6730): 802-805
- 4 Sloan E D. *Clathrate Hydrates of Natural Gas*[M]. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 1998: 1-10
- 5 Kvenvolden K A. Gas hydrates—geological perspective and global change [J]. *Reviews of Geophysics*, 1993, 31(2): 173-187
- 6 Kvenvolden K A. Methane hydrate in the global organic carbon cycle [J]. *Terra Nova*, 2002, 14(5): 302-306
- 7 Boetius A, Ravensschlag K, Schubert C J, *et al.* A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane [J]. *Nature*, 2000, 407: 577-579
- 8 Jørgensen B B, Böttcher M E, Lüschen 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(9): 2095-2118
- 9 Chen Duofu, Feng Dong, Su Zheng, *et al.* Pyrite crystallization in seep carbonates at gas vent and hydrate site [J]. *Materials Science and Engineering*, 2006, 26: 602-605
- 10 Pu Xiaoqiang, Zhong Shaojun, Yu Wenquan, *et al.* Authigenic sulfide minerals and their sulfur isotopes in sediments of the northern continental slope of the South China Sea and their implications for methane flux and gas hydrate formation [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2007, 52(3): 401-401
- 11 陈祈,王家生,魏清,等. 综合大洋钻探计划 311 航次沉积物中自生黄铁矿及其硫稳定同位素研究[J]. *现代地质*, 2008, 22(3): 402-406 [Chen Qi, Wang Jiasheng, Wei Qing, *et al.* Study on the authigenic pyrites and their sulfur stable isotopes in recovered sediments during IODP 311 Expedition [J]. *Geoscience*, 2008, 22(3): 402-406]
- 12 Feng Dong, Chen Duofu, Roberts H H. 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*, 2009, 26(7): 1190-1198
- 13 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 and Petroleum Geology*, 2011, 28(10):

- 1829-1837
- 14 Peketi A A, Mazumdar R K, Joshi D J, *et al.* Tracing the Paleo sulfate-methane transition zones and H₂S seepage events in marinesediments: An application of C-S-Mo systematics [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2012, 13(10): doi:10.1029/2012GC004288
- 15 Borowski W S, Rodriguez N M, Paull C K, *et al.* Are 34S-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
- 16 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 & Quaternary Geology*, 2007, 27(2): 91-100]
- 17 陆红锋, 廖志良, 陈芳, 等. 南海神狐海域天然气水合物钻孔自生黄铁矿特征[J]. *南海地质研究*, 2010, 1: 1-6 [Lu Hongfeng, Liao Zhiliang, Chen Fang, *et al.* Authigenic pyrite in the sediments of gas-hydrate drilling sites, Shenhu area, South China Sea [J]. *Geoscientific Research of Geological South China Sea*, 2010, 1: 1-6]
- 18 张美, 孙晓明, 徐莉, 等. 南海台西南盆地自生管状黄铁矿中纳米级石墨的发现及其对天然气水合物的示踪意义[J]. *科学通报*, 2011, 56(21): 1756-1762 [Zhang Mei, Sun Xiaoming, Xu Li, *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(21): 1756-1762]
- 19 Canfield D E, Raiswell R, Westrich J T, *et al.* The use of chromium reduction in the analysis of reduced inorganic sulfur in sediments and shales [J]. *Chemical Geology*, 1986, 54(1/2): 149-155
- 20 Zhu Weilin, Zhong Kai, Li Youchuan, *et al.* Characteristics of hydrocarbon accumulation and exploration potential of the northern South China Sea deepwater basins [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2012, 57(24): 3121-3129
- 21 宋海斌, 耿建华, Wang H K. 南海北部东沙海域天然气水合物的初步研究[J]. *地球物理学报*, 2001, 44(5): 687-695 [Song Haibin, Geng Jianhua, Wang H K. A preliminary study of gas hydrates in Dongsha region north of South China Sea [J]. *Chinese Journal of Geophysics*, 2001, 44(5): 687-695]
- 22 Yang Tao, Jiang Shaoyong, Ge Lu, *et al.* Geochemical characteristics of pore water in shallow sediments from Shenhu area of South China Sea and their significance for gas hydrate occurrence [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2010, 55(8): 752-760
- 23 Wu Lushan, Yang Shengxiang, Liang Jinqiang, *et al.* Variations of pore water sulfate gradients in sediments as indicator for underlying gas hydrate in Shenhu Area, the South China Sea [J]. *Science China: Earth Sciences*, 2013, 56(4): 530-540
- 24 Zhang Haiqi, Yang Shengxiang, Wu Nengyou, *et al.* China's first gas hydrate expedition successful [C]// *Fire in the Ice: Methane Hydrate Newsletter*, National Energy Technology Laboratory, U.S Department of Energy, Spring/Summer issue 1, 2007
- 25 谢蕾. 南海北部神狐—东沙海域浅表层沉积物中自生黄铁矿及其水合物指示意义[D]. 湖北: 中国地质大学(武汉), 2012: 17 [Xie Lei. Characteristics of authigenic pyrites within shallow sediments at Shenhu-Dongsha area in northern South China Sea and implication for gas hydrate [D]. Hubei: China University of Geosciences(Wuhan), 2012: 17]
- 26 Xie Lei, Wang Jiasheng, Wu Nengyou, *et al.* Characteristics of authigenic pyrites in shallow core sediments in the Shenhu area of the northern South China Sea: Implications for a possible mud volcano environment [J]. *Science China: Earth Science*, 2013, 56(4): 541-548
- 27 Hsieh Y P, Yang C H. Diffusion methods for the determination of reduced inorganic sulfur species in sediments [J]. *Limnology and Oceanography*, 1989, 34: 1126-1130
- 28 Hsieh Y P, Shieh Y N. Analysis of reduced inorganic sulfur by diffusion methods: improved apparatus and evaluation for sulfur isotopic studies [J]. *Chemical Geology*, 1997, 137(3/4): 255-261
- 29 Lord C J III. A selective and precise method for pyrite determination in sedimentary materials [J]. *Journal of Sedimentary Petrology*, 1982, 52(2): 664-666
- 30 王昆山, 石学法, 李珍, 等. 东海 DGKS9617 岩心重矿物及自生黄铁矿记录[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2005, 25(4): 41-45 [Wang Kunshan, Shi Xuefa, Li Zhen, *et al.* Records of heavy mineral and authigenous pyrite in Core DGKS9617 from the East China Sea [J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2005, 25(4): 41-45]
- 31 刘坚, 陆红锋, 廖志良, 等. 东沙海洋浅层沉积物硫化物分布特征与天然气水合物的关系[J]. *地学前缘*, 2005, 12(3): 258-262 [Liu Jian, Lu Hongfeng, Liao Zhiliang, *et al.* Distribution in sulfides in shallow sediments in Dongsha area, South China Sea, and its relationship to gas hydrate [J]. *Earth Science Frontiers*, 2005, 12(3): 258-262]
- 32 Sassen R, Roberts H H, Camey 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
- 33 王晓芹, 王家生, 魏清, 等. 综合大洋钻探计划 311 航次沉积物中自生碳酸盐岩碳、氧稳定同位素特征[J]. *现代地质*, 2008, 22(3): 397-401 [Wang Xiaojin, Wang Jiasheng, Wei Qing, *et al.* Stable carbon and oxygen isotopes characteristics of the authigenic carbonate in recovered sediments during IODP 311 Expedition [J]. *Geoscience*, 2008, 22(3): 397-401]
- 34 Li Qing, Wang Jiasheng, Chen Jianwen, *et al.* Stable carbon isotopes of benthic foraminifers from IODP Expedition 311 as possible indicators of episodic methane seep events in a gas hydrate geosystem [J]. *Palaios*, 2010, 25(10): 671-681

Method Comparison of Authigenic Pyrite Analysis between the Handpicking under Binocular Microscope and the CRS in Shallow Cored Marine Sediments:

An example from the Site 4B, northern continental slope of the South China Sea

Lin Qi^{1,2} Wang Jia-sheng^{1,2} Bu Qing-tao² Li Chao¹ Lin Rong-xiao² Sun Fei² Zhang Wei-kun²

(1. State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geosciences, Wuhan 430074;

2. Faculty of Earth Science, China University of Geosciences, Wuhan 430074)

Abstract: As one of the most common authigenic minerals in continental margin sediments, pyrite has been proved as an important indicator of sedimentary environment, early diagenesis and gas hydrates. So far, the identification and handpicking under binocular microscope and the analysis of Chromium reduction sulfur (CRS) are the two most commonly used methods for the analysis of authigenic pyrite in marine sediments, however there is yet rare study made for comparisons of those two methods. In this paper, both methods are employed to the shallow sediments of Site 4B, northern continental slope of the South China Sea for comparison in authigenic pyrite analysis. The results show that 1) the pyrite contents and their sulfur isotopic values obtained by both methods exhibit great synchronicity in the major variations; 2) the discrepancies between two methods are limited to a certain small range with little changes throughout the sampled interval. Therefore, both methods can inform us of the major changes of pyrite contents and their sulfur isotopic values in the studied sediments. However, both methods have their advantages and disadvantages. While theoretically, CRS seems more scientific and accurate, observation and recognition under the binocular microscope are much easier operated and more economical and practical. We suggest that it might be a better choice to combine both methods in the practice of analyzing authigenic pyrite in marine sediments, which means that the binocular microscope for the overall variation of pyrite concentration and CRS for more precise and versatile analysis within the critical intervals with major changes.

Key words: authigenic pyrite; Chromium reduction sulfur; binocular microscope; northern slope of the SCS; gas hydrate