

周渝程, 曹红, 耿威, 等. 海底冷泉系统氧化还原环境重建方法研究进展[J]. 海洋地质前沿, 2023, 39(10): 1-13.

ZHOU Yucheng, CAO Hong, GENG Wei, et al. Research progress on reconstruction method of redox conditions in submarine seafloor cold seeps[J]. Marine Geology Frontiers, 2023, 39(10): 1-13.

海底冷泉系统氧化还原环境重建方法研究进展

周渝程^{1,2,3}, 曹红^{2,3}, 耿威^{2,3}, 刘晨晖⁴, 张喜林^{2,3}, 翟滨^{2,3}, 张现荣^{2,3}, 陈烨^{2,3},
吕泰衡^{2,3}, 曹又文^{2,3}, 张栋^{2,3}, 闫大伟^{2,3}, 孙治雷^{2,3*}

(1 中国地质科学院, 北京 100037; 2 自然资源部天然气水合物重点实验室, 中国地质调查局青岛海洋地质研究所, 青岛 266237;

3 崂山实验室海洋矿产资源评价与探测技术功能实验室, 青岛 266237; 4 崂山实验室同位素与地质年代测试平台, 青岛 266237)

摘要:冷泉活动是现代深海极端环境系统之一,其在天然气水合物资源勘探、全球气候变化、极端环境生命活动等方面具有重要的科学研究意义。重建海底冷泉区氧化还原环境是研究其中生物地球化学过程、揭示甲烷渗漏活动特征的重要途径。近年来,大量矿物学及地球化学指标在冷泉系统氧化还原条件的恢复研究中获得了成功的应用。在前人研究的基础上,对自生矿物学标志、稀土元素、氧化还原敏感元素(Mo、U、Fe)和稳定同位素(钼同位素 $\delta^{98}\text{Mo}$ 、铁同位素 $\delta^{56}\text{Fe}$ 、硫同位素 $\delta^{34}\text{S}$)等不同指标对氧化还原环境变化的响应机制进行了系统总结,从测试分析方法、后期成岩改造、单一指标的多解性等多个方面探讨了各指标的影响因素和当前仍存在的问题,并指出了未来该领域需进一步加强的关键研究方向。

关键词:冷泉; 氧化还原; 自生矿物; 地球化学指标; 环境重建

中图分类号: P736

文献标识码: A

DOI: 10.16028/j.1009-2722.2022.169

0 引言

冷泉(cold seep)是指分布于海底沉积界面之下,与海水温度相近,以水分、碳氢化合物、硫化氢、液化沉积物为主要组分的流体渗漏活动^[1-3]。冷泉区的深部沉积物中富含大量甲烷等烃类气体,它们会与孔隙水和细粒沉积物混合形成低密度的渗漏流体。这些富烃渗漏流体会因构造运动、海底温度压力变化等因素影响,沿海底断层、泥火山、气烟囱等运移通道上升至浅层沉积物或排溢出海底,形成冷泉活动(图 1)^[4-5]。冷泉渗漏流体在运移过程中会

参与一系列以微生物充当反应介质的生物地球化学过程,孔隙水、自生矿物和沉积物以不同的方式在不同的时间尺度上各自记录着冷泉区生物地球化学信息^[6-7]。孔隙水所提供的地球化学信息的时间尺度相对较短,从几天到几个月不等,沉积物和自生矿物记录的是以年到世纪为时间尺度上所经历的生物地球化学过程留下的信息^[7-8]。利用这些单一载体或者组合可以实现不同时间尺度上深入研究冷泉活动的演化和生物地球化学循环^[9-11]。

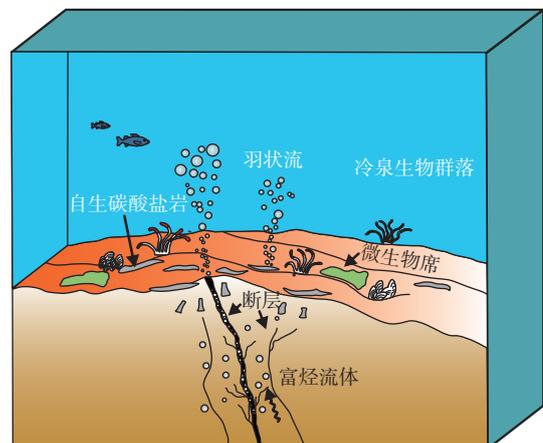


图 1 冷泉形成模式

Fig.1 The model of cold seep formation

收稿日期: 2022-05-30

资助项目: 国家自然科学基金“海洋甲烷拦截带对冷泉流体的消耗研究: 来自南海东沙海域的观测与研究”(42176057); 崂山实验室科技创新项目“适于海底水合物资源探测的爬行作业平台研制”(LSKJ202203504); 山东省自然科学基金“冲绳海槽冷泉-热液流体溶解碳源/汇效应及对深海碳循环的影响”(ZR2021MD049); 中国地质调查局项目“CSHC 中北部海洋区域地质调查”(DD20230402)

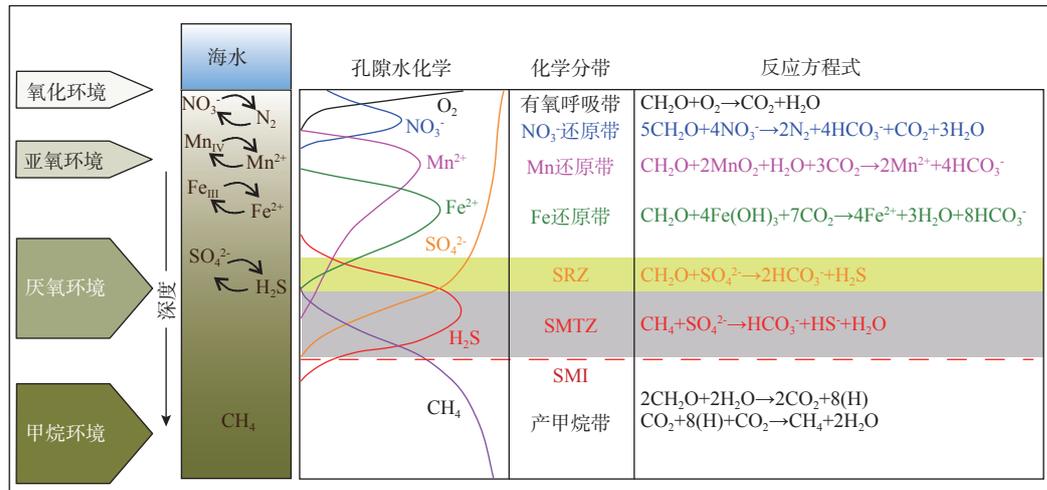
作者简介: 周渝程(1997—),男,在读硕士,主要从事深海极端环境成岩机理方面的研究工作. E-mail: zhouyucheng0102@163.com

* 通讯作者: 孙治雷(1975—),男,博士,研究员,主要从事深海矿产资源调查评价和成矿/藏机理方面的研究工作. E-mail: zhileisun@yeah.net

由于海洋沉积物中各溶解物质浓度的差异以及孔隙水中发生的氧化还原作用的不同,在沉积物垂向剖面中存在若干地球化学带(图2),而它们主要受控于氧化还原条件的演化。大量的海底观测和地质记录表明,冷泉环境中富甲烷流体的渗漏强度在时间和空间上是动态变化的,这使得冷泉环境的氧化还原条件随之改变^[12]。不同的氧化还原环境中发生的生物地球化学作用有所差异,冷泉自生矿物及冷泉沉积物等会受到一种或多种生物地球化学过程的影响,因此,通过这些介质的地质及地

球化学特征可以追溯氧化还原环境的变化,有助于分析冷泉流体性质、演化历史,为理解地质历史时期重大的气候变化事件的发生机制和海底资源勘探提供良好的基础。

近年来,有很多矿物学及地球化学指标被探索用于恢复冷泉系统的氧化还原环境^[13-16]。本文在前人研究基础上,系统总结不同氧化还原指标的响应机制及在冷泉环境中的研究成果,探讨各关键指标的影响因素和存在问题,并指出未来该领域需进一步加强的关键研究方向。



据文献[17]修改

图2 海洋沉积环境的地球化学分带

Fig.2 The geochemical zonation of marine sedimentary environment

1 冷泉区氧化还原条件重建技术方法

本文从矿物学、稀土元素、氧化还原敏感元素和稳定同位素几个方面介绍冷泉区氧化还原条件重建的技术方法(表1)。

1.1 矿物学特征

冷泉碳酸盐岩的矿物学特征是反映冷泉沉积环境的基本指标之一。冷泉碳酸盐岩主要由碳酸盐矿物组成,包括文石、高镁方解石、低镁方解石、白云石、菱铁矿等。文石一般形成于高SO₄²⁻浓度、高碱度、高Mg/Ca比值的偏氧化环境中;而高镁方解石则在较高Mg/Ca值、低SO₄²⁻浓度的还原环境中更有利于形成^[18]。低镁方解石矿物在现代海洋环境中并不常见,它可能形成于低Mg/Ca比值的环境中^[19]。白云石在现代海洋环境中很少出现,但冷泉环境中的冷泉碳酸盐岩常具有较高含量的白云石,甚至可能完全由这种矿物组成^[20]。研究认为,

冷泉系统中SO₄²⁻浓度低、含有硫化氢、HCO₃⁻浓度高、微生物活性高的还原环境更有利于白云石的沉淀^[14,21]。近期,在冲绳海槽的冷泉环境中还发现了菱铁矿的存在,代表了更为独特的沉积环境^[22]。

黄铁矿是冷泉环境中含量最高的非碳酸盐矿物,其形态特征可以提供冷泉的环境信息^[13,23]。与冷泉有关的黄铁矿多以草莓状、棒状、哑铃状的集合体出现,其中草莓状结构占主导地位。草莓状黄铁矿在不同的氧化还原环境中具有不同的形成机理,这导致草莓状黄铁矿的粒径形态存在差异^[24]。在硫化环境中形成的黄铁矿粒径较小且变化范围较窄;在氧化-次氧化环境中形成的草莓状黄铁矿粒径较大且粒径变化范围大^[25]。但随着更多相关研究的深入开展,又发现只通过黄铁矿的粒径大小来反演其形成时的氧化还原环境存在不确定性。比如,沉积物中形成的草莓状黄铁矿如果其形成时间有限,也会具有较小的粒径^[26];缺氧条件下形成的黄铁矿在后期的氧化过程中有可能发生溶解和重结晶,使得观察到的草莓状黄铁矿粒径大于形成时

表 1 不同指标指示的沉积环境和影响因素

Table 1 Sedimentary environment indicated by different indices and their influencing factors

指标	沉积环境	影响因素
矿物学标志	碳酸盐矿物 偏氧化环境: 文石 还原环境: 方解石、白云石	只能对氧化还原环境进行粗略的重建; 受是否为原位埋藏、后期氧化、重结晶、二次生长、成岩蚀变等因素影响
	草莓状黄铁矿 氧化-次氧化环境: 平均粒径为(7.7±4.1) μm, 有 10%~50%的粒径超过 10 μm 硫化环境: 平均粒径为(5.0±1.7) μm, 并且其中仅约4%的黄铁矿粒径可以长到10 μm以上	
稀土元素	Ce异常 氧化环境: Ce负异常 缺氧环境: 无Ce异常或Ce正异常	容易受到成岩作用的影响; 测试分析过程中容易与陆源碎屑物质的稀土元素发生混染; 此外, 富含有机质的高碱度流体也可以产生Ce负异常, 造成多解性
氧化还原敏感元素	Mo含量 有限的硫化环境: 2~25 μg/g 长期稳定的硫化环境: >100 μg/g	受有机质和铁锰氧化物的吸附作用、沉积速率、环境开放与否等因素影响
	Mo _{EF} /U _{EF} 氧化-次氧化环境: (0.1~0.3)×现代海水 缺氧环境: >1×现代海水 硫化环境: (3~10)×现代海水	受测试样品中Al元素含量的影响。异常低的Al元素含量会导致富集系数偏高
	Fe的化学种 氧化环境: 自生Fe以Fe ³⁺ 为主 还原环境: 自生Fe以Fe ²⁺ 为主	受Fe含量、结晶度(如是否是无定形状态)、黏土矿物含量等因素影响
稳定同位素	Mo同位素 氧化环境: 同位素分馏较大 厌氧硫化环境: 同位素分馏小	容易受仪器测试精度影响
	S同位素 厌氧硫化环境: S同位素分馏程度小, 硫化物矿物 δ ³⁴ S值偏高	受甲烷渗漏持续时间、Fe的供给、硫的歧化作用等影响
	Fe同位素 氧化条件: Fe同位素值较高 还原条件: Fe同位素值较低	受Fe的瑞利分馏、不完全氧化、后期成岩作用等众多因素影响

的粒径^[27]。

总体来说, 单凭矿物学特征只能对氧化还原环境进行粗略的重建, 如需更准确、可靠、高效地指示氧化还原环境, 必须结合各种地球化学方法。

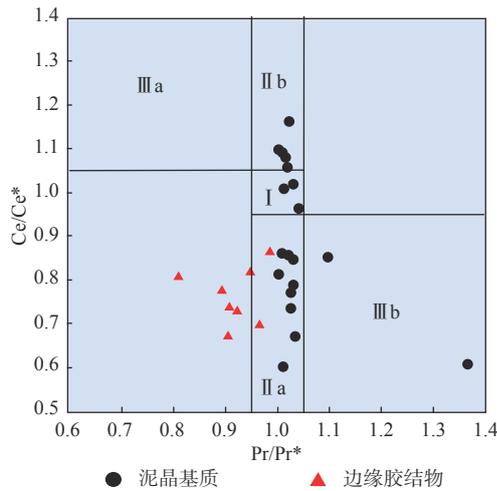
1.2 稀土元素特征

稀土元素(REE)是判断碳酸盐岩沉积环境的有效指标。自然体系中REE丰度会随着原子序数的增长而呈现锯齿状变化, 因此需要进行标准化处理来消除元素丰度的奇偶效应, 使测试样品的稀土元素的富集和亏损情况更加直观地显示在稀土元素配分模式图上。在海洋相关研究中, 常采用后太古宙澳大利亚页岩(PAAS)作为标准化的参照物质^[28]。经PAAS标准化处理的不同沉积环境的REE配分模式会呈现出不同的特征。正常海洋环境下形成的碳酸盐岩往往重稀土相对富集, 伴有镧(La)正异常、铈(Ce)负异常的特征^[29]。冷泉自生碳酸盐岩通常呈中稀土富集、无Ce异常或Ce正异常的特点^[30]。

Ce异常是示踪冷泉碳酸盐岩沉淀环境氧化还原条件变化的代表性参数。REE普遍具有相似的地球化学行为, 但其中的Ce元素却可能在周围环境氧化还原条件改变的情况下在迁移过程中与其他REE发生分异, 并造成Ce异常^[31]。Ce元素有Ce(III)、Ce(IV)2种价态, 在相对氧化的水体中, 可溶的Ce³⁺氧化成极易水解的Ce⁴⁺, 并会优先被周围环境中的铁-锰氧化物/氢氧化物(本文以下统称为

“铁锰氧化物”)颗粒吸附而沉淀, 造成水体中Ce的亏损。在缺氧还原条件下, 铁锰氧化物颗粒发生还原溶解, Ce⁴⁺被还原成Ce³⁺并释放出来, 导致Ce正异常^[32]。由此可见, Ce异常可以有效指示沉积环境的氧化还原条件。在冷泉环境研究中多采用Ce/Ce*或者Ce_{anom}指示Ce异常, 二者常通过以下方法获得: Ce/Ce*=3Ce_N/(2La_N+Nd_N), Ce_{anom}=Log(Ce/Ce*)^[30,33-35]。

冷泉碳酸盐岩的REE特征在一定程度上受控于沉积环境。前人研究表明, 在南海北部、刚果扇和加的斯湾等地区的冷泉碳酸盐岩多显示Ce正异常, 指示这些冷泉碳酸盐岩在缺氧条件下沉淀^[33-35], 这与冷泉碳酸盐岩是由微生物介导的甲烷厌氧氧化作用(AOM)的产物相符合。同时, 研究还发现, 在一些冷泉碳酸盐岩中也存在Ce负异常特征, 这反映了冷泉碳酸盐岩多变、复杂的形成条件, 即冷泉碳酸盐岩形成过程中除了有以往认识到的缺氧还原环境外, 也可能存在氧化环境^[30,36]。ARGENTINO等^[37]分析了意大利亚平宁山脉北部中新世冷泉自生碳酸盐岩的稀土元素, 并通过绘制Ce/Ce*和Pr/Pr*的关系图来判别真假Ce异常(Pr/Pr*=2Pr_N/(Ce_N+Nd_N))(图3)。结果显示, 部分样品呈现无异常, 大部分样品的Ce异常是La异常产生的假象, 少数样品具有真正的Ce负异常, 表明该区域冷泉碳酸盐岩在不同的氧化还原条件下沉淀。FENG等^[30]研究了不同古冷泉区的碳酸盐岩稀土元素特



I 表示无 Ce 异常区; II a 表示 La 异常引起的 Ce 负异常区; II b 表示 La 负异常引起的 Ce 正异常区; III a 表示真 Ce 正异常区; III b 表示真 Ce 负异常区。据文献 [37] 修改

图 3 意大利亚平宁山脉北部冷泉碳酸盐岩稀土元素 Ce/Ce* 与 Pr/Pr* 关系图

Fig.3 Correlation between Ce/Ce* and Pr/Pr* in seep carbonates of the northern Apennines (Italy)

征,并推测氧化还原条件的变化是冷泉流体渗漏速度变化所引起的。

1.3 氧化还原敏感元素

钼(Mo)元素作为一种氧化还原敏感元素,对沉积环境有很好的指示效果。Mo 在氧化水体中的地球化学行为相对保守,在海洋中的滞留时间可达 0.44~0.78 Ma^[38],其富集情况可以指示不同的氧化还原环境。Mo 有多个价态,其中 Mo(VI)在氧化环境中最为稳定。在现代氧化海洋中 Mo 的迁移形式为钼酸根离子(MoO₄²⁻),它在海水中极易溶解,但容易被铁锰氧化物吸附而缓慢沉淀^[39]。在有 H₂S 参与的还原环境中,MoO₄²⁻会与 H₂S 反应生成硫代钼酸盐(MoO_(4-x)S_x²⁻; x=1, 2, 3, 4),并从海水或孔隙水中去除,赋存于富硫有机物质或者铁硫化物中,使得沉积物中 Mo 出现富集^[40]。硫化环境中形成的沉积物通常具有较高的 Mo 含量,通过对不同沉积环境的大量样品的分析,SCOTT 和 LYONS^[40]发现沉积物中的 Mo 含量可以区分不同的水体特征(表 2)。当 Mo 含量介于 25~100 μg/g 时,可能是受如下一种或多种因素的控制,包括:①较高的沉积速率引起 Mo 的富集程度降低;②水体中溶解态 Mo 浓度较低;③水体 pH 值的变化影响硫化环境中的 Mo 富集;④间歇性硫化环境造成 Mo 的中等程度富集^[40]。

除 Mo 外,铀(U)也是一种重要的氧化还原敏

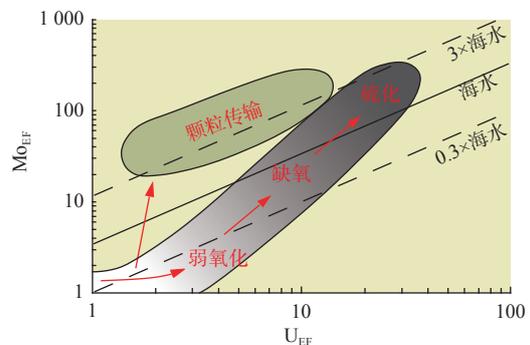
表 2 沉积物中 Mo 含量对水体状态的指示

Table 2 Indication of water column status by Mo content in sediments

Mo 含量/(μg/g)	水体状态
2~25	硫化环境,但 H ₂ S 仅局限于孔隙水
25~100	复杂多变的环境
>100	长期稳定的硫化环境

感元素,将二者结合可以有效指示氧化还原环境的差异。U 在氧化水体中主要呈 U(VI),化学性质相对保守,在氧化海水中的滞留时间可长达 0.45 Ma^[41]。但在还原环境中,U(VI)会向低价态转变,生成 UO₂、U₃O₈ 等不易溶解的化合物,通过被清扫和吸附在沉积物中保存下来^[42]。值得注意的是,U 循环与 Fe 循环之间存在强相关性,U 的还原作用常发生在 Fe³⁺向 Fe²⁺转变的还原条件中^[43]。Mo 和 U 之间的化学性质存在一定的差别,沉积物中 U 的含量只取决于缺氧情况,而不受水体中的 H₂S 影响;而 Mo 的含量则在很大程度上受 H₂S 控制。由于 Mo 和 U 特殊的地球化学特征,可以把它们结合起来以指示次氧化-硫化环境^[40]。在次氧化环境中,自生载体矿物的 Mo/U 值较低,这是 U 在铁氧化还原带富集所致。随着沉积环境逐渐向硫化缺氧转变,溶解态的 Mo 被有机质或铁硫化物捕获,Mo 的富集程度迅速提高,自生载体矿物的 Mo/U 比值随之增大^[41]。除了 Mo/U 比值,Mo-U 富集系数比(Mo_{EF}/U_{EF})也是一种重要参数。由于现代海洋 Mo/U 值比较均一,可以将其作为参照物对比沉积物的 Mo_{EF}/U_{EF},进行氧化还原环境分析(图 4)^[43-44]。

在冷泉系统的自生碳酸盐岩与沉积物中,Mo 含量与 Mo-U 共变特征是指示沉积环境氧化还原条件乃至流体渗漏强度的有力指标。DENG 等^[15]研究了南海东沙海域冷泉区柱状沉积物的微量元



据文献 [43] 修改

图 4 Mo_{EF}-U_{EF} 富集系数共变反映氧化还原条件和颗粒传输

Fig.4 U_{EF} vs. Mo_{EF} diagram reflecting redox state and particulate shuttle

素地球化学特征, 从中识别出 3 个不同的甲烷渗漏阶段。其中, 阶段 1 和阶段 3 中的碳酸盐岩 Mo 含量、 Mo_{EF} 值相对较低, 指示低通量甲烷渗漏产生的局限于孔隙水中的硫化条件; 而阶段 2 中的碳酸盐岩 Mo 含量 $>60 \mu\text{g/g}$, 有的甚至 $>100 \mu\text{g/g}$, 代表持续性的硫化环境。3 个阶段不同的氧化还原环境特征可能受控于甲烷渗漏强度的时空变化^[15]。

作为地壳中含量最为丰富的金属元素, 铁(Fe)也可以用来指示冷泉环境中的氧化还原条件^[16]。大量研究表明, 沉积物中 Fe 的含量和种类与沉积过程中的环境条件直接相关^[45]。在氧化或硫化的海洋沉积环境中, Fe 主要以铁的氧(氢氧)化物或铁的硫化物形式赋存和累积, 且不易发生迁移, 这导致海洋沉积物中 Fe 的富集。在次氧化和缺氧非硫化环境中, Fe 主要以 Fe^{2+} 的形式存在。因为 Fe^{2+} 相较于 Fe^{3+} 具有更高的迁移性, 且更容易从沉积物中迁出, 导致沉积物中缺乏 Fe^[46]。

穆斯堡尔谱法(MS)是测定含铁矿物中 Fe 的化学种以及不同化学种的相对含量来确定氧化还原条件的非常有效的方法^[47]。由于 MS 具有非常高的灵敏度和分辨率, 因此可以识别出待测元素原子核与其周边环境之间的超精细相互作用, 获得同质异能位移(IS)、四极分裂(QS)、磁超精细分裂(HI) 3 个重要参数。通过这些参数以及穆斯堡尔谱中的吸收峰的样式可以对样品中铁化学种进行定性分析, 根据图谱中各吸收峰的面积可以计算不同铁化学种的百分比含量^[48]。

铁的化学种有助于限制冷泉自生碳酸盐岩和沉积物的形成环境。HU 等^[16]对取自刚果扇、墨西哥湾和黑海的冷泉碳酸盐岩进行了 MS 分析和铁含量分析以重建过去的氧化还原条件。该研究中刚果扇的自生碳酸盐岩显示出较小的同质异能位移和四极分裂值, 同时具有较高的自生铁含量, 表明样品中的自生铁主要来自黄铁矿, 从而说明刚果扇碳酸盐岩是在硫化环境中形成的; 墨西哥湾冷泉区自生碳酸盐岩的穆斯堡尔谱和铁含量特征表明, 该区域冷泉碳酸盐岩沉积环境中存在氧化、次氧化、硫化等多种氧化还原条件; 黑海碳酸盐岩样品中铁含量很少, 在穆斯堡尔谱上没有明显的吸收峰, 难以指示形成时的氧化还原条件^[16]。JING 等^[49]通过 MS 对采自南海东沙地区的九龙甲烷礁附近的柱状沉积物 DS07 和 DS08 进行了研究, 结果表明, 在 DS07 和 DS08 上部, Fe^{2+}/Fe^{3+} 比值均 <1 , 说

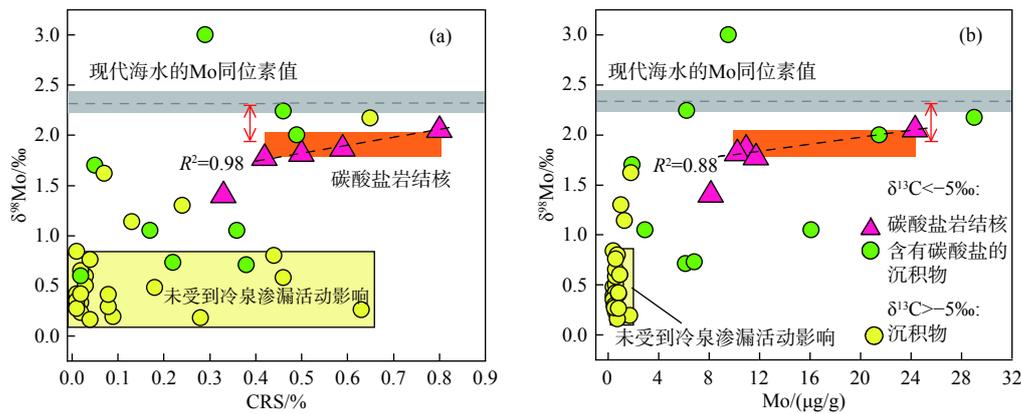
明这 2 个沉积物岩芯顶层处于氧化环境。其中, DS07 的 Fe^{2+}/Fe^{3+} 比值随深度增加而增加, 指示其沉积环境随着深度的增加越来越偏向还原^[49]。SUN 等^[22,50]在冲绳海槽冷泉碳酸盐的研究中应用 MS 发现其中存在较多的铁氧化物和代表碎屑来源的暗色矿物, 指示了本区冷泉碳酸盐发育的独特环境, 即广泛受到了热液来源的铁氧化物的影响。

1.4 稳定同位素

1.4.1 钼同位素

海洋沉积物的 Mo 同位素特征已成为一个重要的地球化学指标, 被广泛应用于重建古海洋氧化还原环境^[51]。在氧化环境中, 铁锰氧化物/氢氧化物优先吸附较轻的 Mo 同位素, 导致其与海水之间产生较大的分馏(约 3%)^[39]; 相比而言, 还原条件下 Mo 同位素分馏行为在很大程度上受 H_2S 浓度的影响^[52]。当 H_2S 浓度 $>11 \mu\text{M}$ 时, 水体中 MoO_4^{2-} 可全部转化为四硫代钼酸盐(MoS_4^{2-})沉淀, 基本不发生同位素分馏^[53]。当 H_2S 浓度 $<11 \mu\text{M}$ 时, MoO_4^{2-} 不能完全转化为 MoS_4^{2-} , 转化过程中会形成一系列中间产物并且伴有明显的同位素分馏现象。同时, 不同沉积环境中 Mo 同位素组成明显不同, 在氧化环境中, Mo 同位素组成较轻; 而在缺氧硫化条件下, 其组成相对偏重。前人对海相沉积物中 Mo 同位素的研究表明, 氧化环境沉积物的 $\delta^{98}\text{Mo}$ 值为 $-0.7\% \sim 0$, 次氧化环境沉积物的 $\delta^{98}\text{Mo}$ 值为 $0.5\% \sim 1.3\%$, 缺氧环境沉积物值为 $1.3\% \sim 1.8\%$, 无氧硫化环境沉积物值为 $2.1\% \sim 2.6\%$ ^[54-55]。

近年来, Mo 同位素在冷泉研究领域已有了初步应用。冷泉中的 AOM 会产生大量的 H_2S 和 HCO_3^- , 可促进一系列具有特征性 Mo 同位素组成的自生硫化物(如黄铁矿)和碳酸盐的形成。而这些 Mo 同位素特征, 可以反映冷泉区的沉积环境。LIN 等^[56]对南海东沙海域的一处沉积物岩芯进行研究, 发现该岩芯中不同层位的冷泉碳酸盐岩结核中 Mo 元素显著富集, 同时, 不同层位的碳酸盐岩结核 $\delta^{98}\text{Mo}$ 值都很高且基本不变(平均为 $+1.9\%$), 冷泉碳酸盐岩样品的 $\delta^{98}\text{Mo}$ 值分别与铬还原硫(chromium reducible sulfur, CRS)含量和 Mo 含量之间存在正相关关系(图 5)^[56]。这表明碳酸盐岩中较高的 Mo 同位素组成可能与甲烷渗漏过程中形成的大量 H_2S 有关, 由此可见, Mo 同位素可以指示过去甲烷渗漏活动产生的硫化条件。



据文献 [56] 修改

图5 碳酸盐岩结核 (三角形) 和沉积物 (圆形) 中 $\delta^{98}\text{Mo}$ 与 CRS 含量 (a) 以及 $\delta^{98}\text{Mo}$ 与 Mo 含量 (b) 之间的关系
Fig.5 Relationships between $\delta^{98}\text{Mo}$ and contents of CRS (a) and between $\delta^{98}\text{Mo}$ and contents of Mo (b) in carbonate nodules (triangles) and bulk sediments (circles)

1.4.2 硫同位素

在冷泉区沉积物中,铁硫化物的硫同位素特征是指示硫酸盐甲烷转换带(SMTZ)层位的重要指标。SMTZ 是冷泉区浅表层沉积物中最具代表性的地球化学分带之一,在该范围内, SO_4^{2-} 与 CH_4 通过甲烷厌氧氧化古菌与硫酸盐还原菌的介导而发生 AOM, 消耗了 90% 以上从深层沉积物中释放的甲烷^[57]。由于参与 AOM 的微生物只能在厌氧条件下生存,因此 SMTZ 处于整体厌氧环境或者局部厌氧的微观环境。在甲烷通量较低的冷泉环境中, SMTZ 较深, SO_4^{2-} 的供应受到限制。海水中的 SO_4^{2-} 在向下运移补给过程中首先发生有机质厌氧氧化驱动的硫酸盐还原作用(OSR), SO_4^{2-} 中的 ^{32}S 优先被消耗,导致孔隙水中剩余 SO_4^{2-} 的 $\delta^{34}\text{S}$ 值偏高,即随着深度的增加 SO_4^{2-} 的 ^{34}S 越来越富集。因此,在位于较深位置的 SMTZ 内, AOM 所利用的 SO_4^{2-} 的硫同位素值偏高,导致最终生成的硫化物矿物富集 ^{34}S ^[7]。此外,在 AOM 过程中,较高的硫酸盐还原速率可以减少硫酸盐与硫化物之间的同位素分馏,使硫化物矿物 $\delta^{34}\text{S}$ 值偏高^[58]。

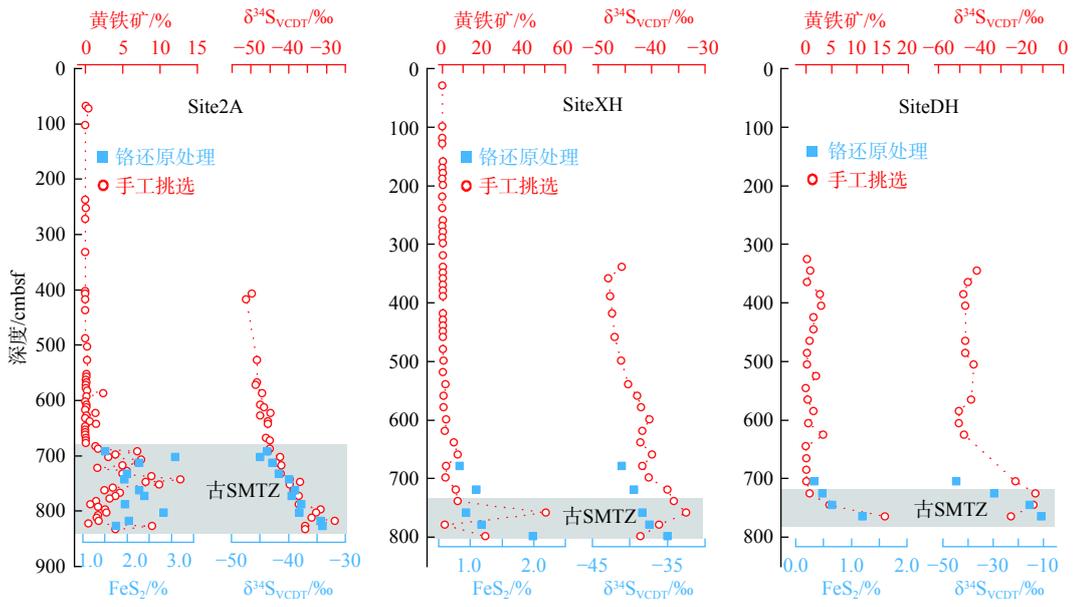
BOROWSKI 等^[59] 研究了布莱克海岭天然气水合物赋存区 3 个站位硫化物的硫同位素组成,发现 SMTZ 内的硫化物显著富集 ^{34}S ,其 $\delta^{34}\text{S}$ 值与 SMTZ 上部的硫酸盐还原带平均值相比,提高了 26.7%~62.4%。LIN 等^[60] 对南海北部天然气水合物赋存区沉积物进行了研究,提出从沉积物中提取的 CRS 与镜下挑选的黄铁矿相对含量分别高于 0.5% 和 5.0%,并且 CRS 与黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值正向偏移超过 10‰时,可以有效指示古 SMTZ 的位置(图 6)。

冷泉环境中孔隙水硫酸根的消耗主要通过 AOM

和 OSR 进行,确定以上 2 个生物地球化学过程对硫酸盐还原的贡献对于评估冷泉区沉积环境及硫和碳循环的耦合关系具有重要作用^[61]。近年来的研究发现,孔隙水、碳酸盐晶格硫和重晶石中的硫酸根的 $\delta^{18}\text{O}/\delta^{34}\text{S}$ 斜率关系以及自生矿物的多硫同位素特征可以有效判断硫酸盐还原的途径^[62-66]。

前人对孔隙水中硫酸根的氧、硫同位素的研究表明, $\delta^{18}\text{O}/\delta^{34}\text{S}$ 斜率大小受微生物硫酸盐还原速率影响^[67]。ANTLER 等^[68] 发现,富甲烷环境中, AOM 会导致孔隙水中硫酸根的 $\delta^{18}\text{O}/\delta^{34}\text{S}$ 斜率偏小,相比之下正常海洋有机质环境中 OSR 的 $\delta^{18}\text{O}/\delta^{34}\text{S}$ 斜率要大得多。这是因为有机质环境中硫酸盐还原速率慢,可逆程度高,有利于氧同位素值偏正的亚硫酸根被氧化为 APS 进而转化为硫酸根,这一过程使得孔隙水中硫酸根 $\delta^{18}\text{O}$ 值的增加速率比 $\delta^{34}\text{S}$ 值的增加速率快,因此, OSR 的 $\delta^{18}\text{O}/\delta^{34}\text{S}$ 斜率值更大^[67]。重晶石和碳酸盐晶格中的硫酸根可以记录孔隙水硫酸根的 $\delta^{18}\text{O}/\delta^{34}\text{S}$ 斜率关系,成为指示古冷泉环境信息的新指标^[63-64]。

除了硫酸根氧、硫同位素外,多硫同位素近年来也越来越多地被应用于冷泉研究中^[65-66,69]。冷泉环境中微生物参与的生物地球化学过程会产生多硫同位素分馏,并且其分馏遵循质量分馏原理。需要注意的是, ^{32}S 、 ^{33}S 、 ^{34}S 在冷泉生物地球化学过程中具有不同的响应特征,存在可测量的差异,反过来可以利用这种差异来深入探讨冷泉系统中的生物地球化学过程及多硫同位素的分馏机制^[70]。已有研究表明,通过多硫同位素可以识别和区分 AOM 与 OSR。GONG 等^[65] 对冷泉重晶石多硫同位素的研究发现,与 AOM 主导的硫酸盐还原作用相关的



据文献 [60] 修改

图 6 南海北部天然气水合物赋存区 3 个站位 CRS 与黄铁矿的含量与同位素值

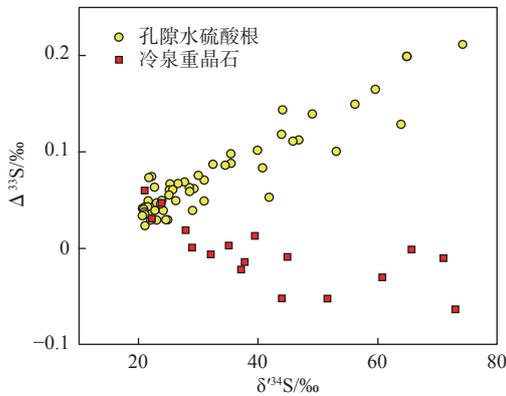
Fig.6 Contents and isotopic values of CRS and pyrite in three sites in the gas hydrate-bearing regions in the northern South China Sea

重晶石的 $\Delta^{33}\text{S}$ 和 $\delta^{34}\text{S}$ 呈现独特的负相关性, 与主要受 OSR 控制的海洋沉积物孔隙水 SO_4^{2-} 的正相关性相反(图 7)。此外, 有研究表明, SMTZ 中通过 AOM 形成的黄铁矿的 $\Delta^{33}\text{S}$ 值与海水相近, 并且其 $\delta^{34}\text{S}$ 与 $\Delta^{33}\text{S}$ 之间呈负相关关系, 与 OSR 的正相关关系明显不同^[66]。冷泉系统中多硫同位素的成功应用, 为识别硫酸盐还原途径和冷泉环境研究提供了新的视角。

1.4.3 铁同位素

海底氧化还原作用会对 Fe 同位素组成产生明显的影响, 因此, 其同位素组成可以充当指示沉积

环境中氧化还原条件的一种手段^[71]。在氧化还原过程中, 随着 Fe 元素价态的转变, 其同位素也发生明显的分馏^[72-74]。研究表明, 相比于富含 Fe^{2+} 的矿物或溶液, 富含 Fe^{3+} 的矿物或者溶液更富集 Fe 的重同位素, 具有较高的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值。BALCI 等^[73] 在 4 °C 与 25 °C 环境下, 研究了无微生物活动的条件下溶液中的 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 过程中的 Fe 同位素分馏, 结果表明氧化过程中 Fe^{3+} 更容易富集重的 Fe 同位素, Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 之间的同位素分馏值为 3.4‰, 并且温度不会对 Fe 同位素分馏产生明显影响。BALCI 等^[73] 还研究了溶液中 Fe^{2+} 在微生物活动作用下氧化为 Fe^{3+} 过程的同位素分馏, 结果表明, 微生物诱导的氧化过程与无微生物参与的氧化过程产生的铁同位素分馏具有相同的分馏趋势, 分馏大小也没有本质差异。对于还原作用, 大量研究表明, 不同微生物作用下铁矿物发生的生物异化还原过程产生的同位素分馏介于 1.2‰~3.3‰, 且均表明还原产物 Fe^{2+} 富集轻的 Fe 同位素^[74]。总的来说, 在还原条件下铁同位素值较低; 氧化条件下铁同位素值较高^[71]。张美等^[75] 对采自南海北部陆坡的冷泉碳酸盐岩进行了详细的研究, 发现碳酸盐岩中的铁矿物相为黄铁矿和菱铁矿, Fe 同位素值较低, 为 -0.06‰~-0.29‰, 说明形成环境偏向还原。SUN 等^[22] 研究了冲绳海槽冷泉碳酸盐岩中的 Fe 同位素组成, 并且对烟囱体内明显偏负的 Fe 同位素值提出了 2 种可能的解释: ①早期成岩过程中, 偏负流体的加入; ②不稳定



据文献 [65] 修改

图 7 OSR 控制的沉积物孔隙水与冷泉重晶石硫酸根的多硫同位素对比

Fig.7 Comparison of $\Delta^{33}\text{S}$ - $\delta^{34}\text{S}$ trajectories of porewater sulfates in OSR-dominated sediments with those of cold-seep barites

Fe 氧化物老化过程中重同位素的损失。

2 影响因素及存在问题

2.1 测试分析方法的限制

对样品进行精准的测试是应用各种分析方法解决相应地质问题的前提,近年来测试分析方法发展迅速,为环境恢复在内的地球科学研究提供了有力的数据支撑,但同时各分析方法也存在一定的局限性,得出的测试结果可能会有偏差。

在解决自生矿物对环境波动影响记录的研究中,矿物种属的测试也会面临一系列问题。如利用含铁矿物类型来恢复环境的研究中,经常会面临 Fe 含量低于检测限, XRD、MS 或常规岩矿鉴定无法精确识别的问题;此外,由于冷泉和热液等极端环境中形成的含 Fe 矿物通常是无定形态的^[76-77],也给确定化学种造成了很大的困难,前人已经在这方面进行了有益的探索,尝试利用傅立叶变换红外吸收光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)或热重分析(TG-DTG-DSC)等手段进行辅助^[77-78],未来需要开发更先进的矿物鉴定的方法来解决该问题,如 X 射线吸收近边结构(X-ray Absorption Near Edge Structure, XANES)、高精度原位分析法等。

测定微量元素与稀土元素含量的方法主要有电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)与激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)。ICP-MS 应用相对广泛,它是先采用不同强度的酸来溶解全岩样品中的特定组分,然后通过 ICP-MS 测定酸可溶相的元素含量。由此可见,如果采用的酸溶方法未能将特定组分全部溶解,或者将陆源碎屑等额外组分溶解,都将导致后续 ICP-MS 测定结果不可靠。LA-ICP-MS 是一种微区原位分析方法,与 ICP-MS 相比,该方法能够达到微米级的精度和分辨率,能够在一定程度上开展微区原位分析。由于冷泉碳酸盐岩通常由不同类型的碳酸盐组成,反映了不同的形成条件,对其进行微区原位测试可以获得更加准确和丰富的地球化学信息。如 ZWICKER 等^[79]采用 LA-ICP-MS 方法分析了古冷泉碳酸盐岩特定相的微量元素与稀土元素,发现不同世代的文石和方解石胶结物中稀土元素含量有显著差异,证实了冷泉碳酸盐沉淀期间周围环境或者流体组分发生了变化。但是 LA-ICP-MS 方法仍存在不足,当待测样

品杂质含量较多时,会对测试结果产生干扰。

不同元素的同位素组成测定方法也有所不同。对硫酸盐及硫化物矿物中硫同位素测定的常用方法为将硫以气体形式引入质谱进行测试,如气体稳定同位素比值质谱法(GS-IRMS)和连续流同位素比值质谱法(CF-IRMS)。此外,多接收热电离质谱法(MC-TIMS)以及多接收电感耦合等离子体质谱法(MC-ICP-MS)也可用于硫同位素的全分析测试,并且具有所需样品量低,测试精度高等优势^[80]。但是上述几种均为整体分析方法,测得的是样品中含硫物质的平均硫同位素值,无法获得样品高分辨率的硫同位素差异。近年来,硫同位素的原位测试方法逐渐建立起来并发挥重要作用。例如 LIN 等^[81]利用二次离子质谱(SIMS)对南海神狐天然气水合物区不同形态的黄铁矿硫同位素组成进行了分析,识别出黄铁矿硫同位素在纳米尺度上具有极大的差异,并提出这是硫酸根的库效应以及 OSR 形成³⁴S 亏损的黄铁矿所致的观点。但也要看到, SIMS 也有一定的不足,即该方法存在明显的基体效应,可能会影响同位素定量分析的准确度。

地质样品中 Fe、Mo 同位素测试在早期多采用 TIMS 完成,现以 MC-ICP-MS 为主,显著提高了测试效率及测试精度。MC-ICP-MS 也属于整体分析方法,所得数据为溶解部分的 Fe 或 Mo 同位素的平均值。这种方法难以对不均一的样品进行精细化分析研究,并且消解过程对同位素测试结果有较大影响。如测定自生碳酸盐矿物的 Mo 同位素时,若碳酸盐岩中的非碳酸盐相在样品前处理过程中也被消解,可能导致测试结果产生偏差,甚至完全淹没碳酸盐相 Mo 同位素特征,掩盖其所记录的环境信息。前人研究表明,Mo 的活动性很强,即使采用强度很低的弱酸消解,非碳酸盐相中的 Mo 也会很容易析出^[82],采用怎样的前处理方法可以完全避免非碳酸盐相的干扰还需要未来进一步的探索。

2.2 后期成岩改造的影响

沉积物在埋藏成岩过程中可能会遭受成岩作用改造,使得其中的某些元素含量、赋存形式、同位素组成等地球化学信息发生改变,进而导致在利用沉积物中的地球化学指标恢复原有沉积环境时会产生一定程度的偏差。碳酸盐岩相较于其他类型的沉积岩更容易受到后期成岩作用的影响,因此,在研究冷泉碳酸盐岩沉积环境时,需要先判断成岩作用对其改造的程度,常用的判别指标包括氧同位

素、Mn/Sr 值、稀土元素等^[83-85]。

成岩蚀变通常会导致碳酸盐岩中的氧同位素值降低, 所以 $\delta^{18}\text{O}$ 是判断自生碳酸盐岩是否受到成岩蚀变影响的重要指标。前人研究指出, 当碳酸盐岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 值 $< -5\%$, 甚至 $< -10\%$ 时, 说明碳酸盐岩已经与成岩流体发生水岩交换作用, 赋存于碳酸盐岩中的原始地球化学信息已经发生改变^[83-84]。

Mn/Sr 比值是判断成岩蚀变程度的常用指标。成岩过程中碳酸盐岩与成岩流体的水岩交换作用会使碳酸盐岩中的 Sr 元素流失, 同时流体中的 Mn 元素则会进入到碳酸盐岩中, 从而导致 Mn/Sr 比值显著提高。一般情况下, Mn/Sr 比值 < 2 或 3 时, 表明碳酸盐岩样品没有受到成岩作用的影响, 或者影响很小^[84]。

利用 REE 的系统变化也可用来评价碳酸盐岩成岩蚀变的程度。碳酸盐矿物中的 REE 会在后期成岩过程中随流体发生迁移, 这使得其保存的原始环境信息受到一定程度的干扰^[86]。SHIELDS 等^[87] 在研究磷酸盐和碳酸盐中的 REE 时提出, 样品中 Ce/Ce* 与 ΣREE 呈现正相关、Ce/Ce* 与 $\text{Dy}_\text{N}/\text{Sm}_\text{N}$ 负相关时表示载体样品或者最起码其中的 REE 已经受到成岩作用的影响。此外, 研究表明只有当 $\text{La}_\text{N}/\text{Sm}_\text{N}$ 比值 > 0.35 , Ce/Ce* 与 $\text{La}_\text{N}/\text{Sm}_\text{N}$ 之间没有相关性时, 样品的 Ce 异常才可以有效指示氧化还原条件^[85,87]。

2.3 单一指标的多解性

虽然上述的诸多指标都能够指示氧化还原条件, 并且都在重建冷泉的沉积环境中得到了不同程度的应用, 但是这些指标不仅仅与沉积时的氧化还原状态有关, 还会受到其他因素的影响, 这就使得各单一指标产生多解性。

Ce 负异常经常被用来指示氧化条件, 但是氧化作用不是产生 Ce 负异常的唯一原因, 较高碱度的流体中有机质对 Ce^{4+} 的吸附作用也会产生类似的 Ce 负异常信息^[88]。HIMMLER 等^[89] 对乌克兰增生楔活跃的甲烷渗漏区形成的冷泉碳酸盐岩进行了 REE 分析, 认为 Ce 负异常可能是富含有机质的高碱度流体所致, 并不一定指示氧化条件的存在。

氧化还原敏感元素是指示氧化还原环境的有效指标, 但氧化还原条件外的其他因素也会对这些元素的地球化学行为产生影响。Mo 元素很容易吸附于铁锰氧化物表面而大量富集, 会对沉积环境的判断产生干扰^[39]。随着铁锰氧化物的沉积埋藏, 吸

附在这些氧化物表面的 Mo 元素可能会在更深的位置活化而重新回到水体, 然后发生迁移致使其富集位置发生改变。微量元素的富集系数是评价沉积环境的重要参数, 计算富集系数的通用公式是:

$$X_{\text{EF}} = (X_{\text{样品}}/\text{Al}_{\text{样品}})/(X_{\text{标样}}/\text{Al}_{\text{标样}})$$

式中: X 和 Al 分别代表待研究样品和标准样品中的元素 X 和元素铝的百分含量^[28]。需要注意的是, 在实际应用中, 样品中 Al 元素的含量会影响测试结果, 异常低的 Al 元素含量会导致富集系数偏高^[90]。此外, 环境的开放与否还可影响 Mo 的富集情况, 如在相对封闭的环境中, Mo 的补充速率较低, 沉积物中 Mo 的富集程度就会偏低, 这打破了 Mo 元素的富集程度与氧化还原条件之间的对应关系, 造成指标解读结果的失真。

含硫矿物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值是追踪 AOM 和指示 SMTZ 位置的常用方法, 但是由于冷泉环境中多种因素相互作用, 增加了该指标的不确定性。比如当沉积物中 Fe 的供给受到限制或者甲烷渗漏持续时间较短时, SMTZ 附近生成的黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值较低^[91]; 同时, 冷泉环境中的单质硫、亚硫酸盐等中间产物发生的歧化作用也会导致硫化物的 ^{34}S 亏损^[92]。

Mo 同位素与 Fe 同位素是最近发展起来的可用于重建沉积环境的 2 种非传统稳定同位素, 但 Mo、Fe 同位素的分馏都受到多种因素影响, 这使其在指示氧化还原条件时同样会存在多解性。对于 Mo 同位素, 沉积物中铁锰氧化物的吸附作用及成岩作用都会使得沉积物中的 $\delta^{98}\text{Mo}$ 值偏低^[93-94], 难以指示形成时的沉积环境。相对而言, Fe 同位素分馏对各种地质作用更加敏感, 首先是不完全氧化的影响^[95], 除此之外, 溶解作用、沉淀作用、吸附作用、生物作用、有机质络合作用等都会影响 Fe 同位素分馏^[74,96], 各种因素相互叠加导致难以对其同位素值进行解释。

3 结论

本文综合介绍了几种当前主流的氧化还原环境重建方法, 包括自生矿物学标志、稀土元素、氧化还原敏感元素和稳定同位素, 这些方法在冷泉系统沉积环境研究中得到了成功的应用, 并加深了对海底极端环境无机-有机相互作用、海洋碳循环及环境效应等重大科学问题的理解。但同时也要注意, 这些指标的应用当前仍存在一些亟待解决的问题: ①某些对氧化还原变化敏感的元素富集和同位

素分馏机理尚不十分清楚;②影响各指标地球化学行为的因素有很多,且地质作用具有复杂性,采用单一指标重建氧化还原条件时很容易受到干扰;③冷泉环境中甲烷渗漏通量多变,生物地球化学作用复杂,碳酸盐岩矿物类型多样,不同期次矿物也可能会相互叠加,目前普遍采用的整体分析方法难以对样品的元素含量或同位素值进行精细化分析。

鉴于此,本研究认为今后需加强以下研究:

(1)结合室内实验,通过对不同沉积环境、不同介质中的元素富集和同位素分馏机制研究,探讨各指标在特定环境中的敏感度和适应性;

(2)为克服单一指标在指示氧化还原环境时的局限性,应尽可能采用多种指标综合分析来重建沉积环境,同时加强新指标的开发和应用,如多硫同位素、三铁同位素等;

(3)利用实验模拟尽可能还原自然条件下各指标的地球化学行为,通过调整不同的实验变量以明确和量化各指标的影响因素和影响程度,找到消除各额外干扰因素的可行方法;

(4)提高微区原位分析方法的分辨率,实现对样品中不同类型、成因、期次和粒径的自生矿物的测试分析,提供更加精细和有代表性的地球化学数据,这也是未来地球化学元素含量、同位素分析技术的重要发展方向。

参考文献:

- [1] BOETIUS A, WENZHÖFER F. Seafloor oxygen consumption fuelled by methane from cold seeps[J]. *Nature Geoscience*, 2013, 6(9): 725-734.
- [2] 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.
- [3] 孙治雷, 魏合龙, 王利波, 等. 海底冷泉系统的碳循环问题及探测[J]. *应用海洋学学报*, 2016, 35(3): 442-450.
- [4] WOODSIDE J M, GARRISON R E, MOORE J C, et al. Preface to thematic issue on hydrocarbon seeps in marginal seas[J]. *Geo-Marine Letters*, 2004, 24(3): 133-134.
- [5] 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.
- [6] 吴自军, 任德章, 周怀阳. 海洋沉积物甲烷厌氧氧化作用(AOM)及其对无机硫循环的影响[J]. *地球科学进展*, 2013, 28(07): 765-773.
- [7] FENG D, QIU J W, HU Y, et al. Cold seep systems in the South China Sea: an overview[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2018, 168: 3-16.
- [8] VALENTINE D L, KASTNER M, WARDLAW G D, et al. Biogeochemical investigations of marine methane seeps, Hydrate Ridge, Oregon[J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2005, 110(G2): G02005.
- [9] CAO H, SUN Z L, WU N Y, et al. Mineralogical and geochemical records of seafloor cold seepage history in the northern Okinawa Trough, East China Sea[J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2020, 155: 103165.
- [10] XU C L, WU N Y, SUN Z L, et al. Assessing methane cycling in the seep sediments of the mid-Okinawa Trough: insights from pore-water geochemistry and numerical modeling[J]. *Ore Geology Reviews*, 2021, 129: 103909.
- [11] SATO H, HAYASHI K I, OGAWA Y, et al. Geochemistry of deep sea sediments at cold seep sites in the Nankai Trough: insights into the effect of anaerobic oxidation of methane[J]. *Marine Geology*, 2012, 323/325: 47-55.
- [12] SOLOMON E A, KASTNER M, JANNASCH H, et al. Dynamic fluid flow and chemical fluxes associated with a seafloor gas hydrate deposit on the northern Gulf of Mexico slope[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 270(1/2): 95-105.
- [13] YANG K H, ZHU Z M, DONG Y H, et al. Evolution and diagenetic implications of framboids in the methane-related carbonates of the northern Okinawa Trough[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2021, 40(12): 114-124.
- [14] TONG H P, FENG D, PECKMANN J, et al. Environments favoring dolomite formation at cold seeps: a case study from the Gulf of Mexico[J]. *Chemical Geology*, 2019, 518: 9-18.
- [15] DENG Y N, CHEN F, HU Y, et al. Methane seepage patterns during the Middle Pleistocene inferred from molybdenum enrichments of seep carbonates in the South China Sea[J]. *Ore Geology Reviews*, 2020, 125: 103701.
- [16] HU Y, FENG D, CHEN L Y, et al. Using iron speciation in authigenic carbonates from hydrocarbon seeps to trace variable redox conditions[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2015, 67: 111-119.
- [17] 林杞. 南海北部天然气水合物赋存区沉积物中自生矿物特征及其硫酸盐-甲烷转换带指示意义[D]. 武汉: 中国地质大学(武汉), 2016.
- [18] HAAS A, PECKMANN J, ELVERT M, et al. Patterns of carbonate authigenesis at the Kouilou pockmarks on the Congo deep-sea fan[J]. *Marine Geology*, 2010, 268(1/4): 129-136.
- [19] FENG D, ROBERTS H H, JOYE S B, et al. Formation of low-magnesium calcite at cold seeps in an aragonite sea[J]. *Terra Nova*, 2014, 26(2): 150-156.
- [20] NAEHR T H, EICHHUBL P, ORPHAN V J, et al. Authigenic carbonate formation at hydrocarbon seeps in continental margin sediments: a comparative study[J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2007, 54(11/13): 1268-1291.
- [21] WARREN J. Dolomite: occurrence, evolution and economically important associations[J]. *Earth-Science Reviews*, 2000, 52(1/3): 1-81.
- [22] SUN Z L, WU N Y, CAO H, et al. Hydrothermal metal sup-

- plies enhance the benthic methane filter in oceans: an example from the Okinawa Trough[J]. *Chemical Geology*, 2019, 525: 190-209.
- [23] 张现荣,孙治雷,魏合龙,等. 自生黄铁矿的微生物成矿机理及对冷泉泄漏的指示意义[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2017, 37(2): 25-32.
- [24] 常华进,储雪蕾. 草莓状黄铁矿与古海洋环境恢复[J]. *地球科学进展*, 2011, 26(5): 475-481.
- [25] 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.
- [26] RICKARD D. Sedimentary pyrite framboid size-frequency distributions: a meta-analysis[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2019, 522: 62-75.
- [27] PALOMARES R M, HERNÁNDEZ R L, FRÍAS J M. Mechanisms of trace metal enrichment in submarine, methane-derived carbonate chimneys from the Gulf of Cadiz[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2012, 112: 297-305.
- [28] TAYLOR S R, MCLENNAN S M. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*[M]. Oxford: Blackwell Scientific Publication, 1985.
- [29] ELDERFIELD H, UPSTILL-GODDARD R, SHOLKOVITZ E R. The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54(4): 971-991.
- [30] FENG D, CHEN D F, PECKMANN J. Rare earth elements in seep carbonates as tracers of variable redox conditions at ancient hydrocarbon seeps[J]. *Terra Nova*, 2009, 21(1): 49-56.
- [31] MOFFETT J W. Microbially mediated cerium oxidation in sea water[J]. *Nature*, 1990, 345(6274): 421-423.
- [32] GERMAN C R, ELDERFIELD H. Application of the Ce anomaly as a paleoredox indicator: the ground rules[J]. *Paleoceanography*, 1990, 5(5): 823-833.
- [33] CHEN D F, HUANG Y Y, YUAN X L, et al. Seep carbonates and preserved methane oxidizing archaea and sulfate reducing bacteria fossils suggest recent gas venting on the seafloor in the Northeastern South China Sea[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2005, 22(5): 613-621.
- [34] FENG D, CHEN D F, PECKMANN J, et al. Authigenic carbonates from methane seeps of the northern Congo fan: microbial formation mechanism[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2010, 27(4): 748-756.
- [35] WANG S H, MAGALHÃES V H, PINHEIRO L M, et al. Tracing the composition, fluid source and formation conditions of the methane-derived authigenic carbonates in the Gulf of Cadiz with rare earth elements and stable isotopes[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2015, 68: 192-205.
- [36] BIRGEL D, FENG D, ROBERTS H H, et al. Changing redox conditions at cold seeps as revealed by authigenic carbonates from Alaminos Canyon, northern Gulf of Mexico[J]. *Chemical Geology*, 2011, 285(1/4): 82-96.
- [37] ARGENTINO C, LUGLI F, CIPRIANI A, et al. A deep fluid source of radiogenic Sr and highly dynamic seepage conditions recorded in Miocene seep carbonates of the northern Apennines (Italy)[J]. *Chemical Geology*, 2019, 522: 135-147.
- [38] EMERSON S R, HUESTED S S. Ocean anoxia and the concentrations of molybdenum and vanadium in seawater[J]. *Marine Chemistry*, 1991, 34(3/4): 177-196.
- [39] BARLING J, ANBAR A D. Molybdenum isotope fractionation during adsorption by manganese oxides[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, 217(3/4): 315-329.
- [40] SCOTT C, LYONS T W. Contrasting molybdenum cycling and isotopic properties in euxinic versus non-euxinic sediments and sedimentary rocks: refining the paleoproxies[J]. *Chemical Geology*, 2012, 324/325: 19-27.
- [41] ALGEO T J, TRIBOVILLARD N. Environmental analysis of paleoceanographic systems based on molybdenum-uranium covariation[J]. *Chemical Geology*, 2009, 268(3/4): 211-225.
- [42] ANDERSON R F, LEHURAY A P, FLEISHER M Q, et al. Uranium deposition in saanich inlet sediments, Vancouver island[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1989, 53(9): 2205-2213.
- [43] TRIBOVILLARD N, ALGEO T J, BAUDIN F, et al. Analysis of marine environmental conditions based on molybdenum-uranium covariation—Applications to Mesozoic paleoceanography[J]. *Chemical Geology*, 2012, 299(324/325): 46-58.
- [44] 汤冬杰,史晓颖,赵相宽,等. Mo-U共变作为古沉积环境氧化还原条件分析的重要指标——进展、问题与展望[J]. *现代地质*, 2015, 29(1): 1-13.
- [45] LYONS T W, SEVERMANN S. A critical look at iron paleoredox proxies: new insights from modern euxinic marine basins[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(23): 5698-5722.
- [46] SCHOLZ F, SEVERMANN S, MCMANUS J, et al. Beyond the black sea paradigm: the sedimentary fingerprint of an open-marine iron shuttle[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 127: 368-380.
- [47] COEY J M D. Iron in a post-glacial lake sediment core; a Mössbauer effect study[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1975, 39(4): 401-415.
- [48] 郑国东. 基于穆斯堡尔谱技术的铁化学种及其在相关表生地球科学研究中的应用[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2008, 27(2): 161-168.
- [49] JING X, ZHANG F F, WU Y. Iron speciation in sediment cores near the Jiulong methane reef and its implication[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2019, 224: 253-259.
- [50] SUN Z L, WEI H L, ZHANG X H, et al. A unique Fe-rich carbonate chimney associated with cold seeps in the northern Okinawa Trough, East China Sea[J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2015, 95: 37-53.
- [51] SCHOLZ F, SIEBERT C, DALE A W, et al. Intense molybdenum accumulation in sediments underneath a nitrogenous water column and implications for the reconstruction of paleo-

- redox conditions based on molybdenum isotopes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 213: 400-417.
- [52] ARNOLD G L, LYONS T W, GORDON G W, et al. Extreme change in sulfide concentrations in the Black Sea during the Little Ice Age reconstructed using molybdenum isotopes[J]. *Geology*, 2012, 40(7): 595-598.
- [53] ROMANIELLO S J, HERRMANN A D, ANBAR A D. Syndepositional diagenetic control of molybdenum isotope variations in carbonate sediments from the Bahamas[J]. *Chemical Geology*, 2016, 438: 84-90.
- [54] SIEBERT C, MCMANUS J, BICE A, et al. Molybdenum isotope signatures in continental margin marine sediments[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2006, 241(3/4): 723-733.
- [55] POULSON R L, SIEBERT C, MCMANUS J, et al. Authigenic molybdenum isotope signatures in marine sediments[J]. *Geology*, 2006, 34(8): 617-620.
- [56] LIN Z Y, SUN X M, STRAUSS H, et al. Molybdenum isotope composition of seep carbonates: constraints on sediment biogeochemistry in seepage environments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2021, 307: 56-71.
- [57] KNITTEL K, BOETIUS A. Anaerobic oxidation of methane: progress with an unknown process[J]. *Annual Review of Microbiology*, 2009, 63(1): 311-334.
- [58] 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.
- [59] 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.
- [60] 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.
- [61] GONG S G, FENG D, PENG Y B, et al. Deciphering the sulfur and oxygen isotope patterns of sulfate-driven anaerobic oxidation of methane[J]. *Chemical Geology*, 2021, 581: 120394.
- [62] 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.
- [63] 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.
- [64] FENG D, PENG Y B, BAO H M, et al. A carbonate-based proxy for sulfate-driven anaerobic oxidation of methane[J]. *Geology*, 2016, 44(12): 999-1002.
- [65] 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.
- [66] LIU J R, PELLERIN A, WANG J S, et al. Multiple sulfur isotopes discriminate organoclastic and methane-based sulfate reduction by sub-seafloor pyrite formation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2022, 316: 309-330.
- [67] ANTLER G, TURCHYN A V, RENNIE V, et al. Coupled sulfur and oxygen isotope insight into bacterial sulfate reduction in the natural environment[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 118: 98-117.
- [68] 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.
- [69] 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.
- [70] 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.
- [71] 闫斌, 朱祥坤, 唐索寒, 等. 广西新元古代BIF的铁同位素特征及其地质意义[J]. *地质学报*, 2010, 84(7): 1080-1086.
- [72] JOHNSON C M, BEARD B L, KLEIN C, et al. Iron isotopes constrain biologic and abiologic processes in banded iron formation genesis[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(1): 151-169.
- [73] BALCI N, BULLEN T D, WITTE-LIEN K, et al. Iron isotope fractionation during microbially stimulated Fe(II) oxidation and Fe(III) precipitation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(3): 622-639.
- [74] 李津. 低温条件下过渡族元素同位素分馏及其在古海洋研究中的应用[D]. 北京: 中国地质科学院, 2008.
- [75] 张美, 吴能友, 陆红锋. 南海神狐海域富Fe碳酸盐岩烟卤矿物学和地球化学的研究[J]. *矿物学报*, 2015, 35(S1): 806.
- [76] SUN Z L, ZHOU H Y, GLASBY G P, et al. Formations of Fe-Mn-Si oxide and nontronite deposits in hydrothermal fields on the Valu Fa Ridge, Lau Basin[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2012, 43(1): 64-76.
- [77] SUN Z L, ZHOU H Y, GLASBY G P, et al. Mineralogical characterization and formation of Fe-Si oxyhydroxide deposits from modern seafloor hydrothermal vents[J]. *American Mineralogist*, 2013, 98(1): 85-97.
- [78] SUN Z L, LI J, HUANG W, et al. Generation of hydrothermal Fe-Si oxyhydroxide deposit on the Southwest Indian Ridge and its implication for the origin of ancient banded iron formations[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2015, 120(1): 187-203.
- [79] ZWICKER J, SMRZKA D, HIMMLER T, et al. Rare earth elements as tracers for microbial activity and early diagenesis: A new perspective from carbonate cements of ancient methane-seep deposits[J]. *Chemical Geology*, 2018, 501: 77-85.
- [80] 蒋少涌, 陈唯, 赵葵东, 等. 基于LA-(MC)-ICP-MS的矿物原位

- 微区同位素分析技术及其应用[J]. 质谱学报, 2021, 42(5): 623-640.
- [81] 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.
- [82] SIEBERT C, NÄGLER T F, VON BLANCKENBURG F, et al. Molybdenum isotope records as a potential new proxy for paleoceanography[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2003, 211(1/2): 159-171.
- [83] DEHLER C M, ELRICK M, BLOCH J D, et al. High-resolution $\delta^{13}\text{C}$ stratigraphy of the Chuar Group (ca. 770-742 Ma), Grand Canyon: implications for mid-Neoproterozoic climate change[J]. *GSA Bulletin*, 2005, 117(1/2): 32-45.
- [84] 赵彦彦, 郑永飞. 碳酸盐沉积物的成岩作用[J]. 岩石学报, 2011, 27(2): 501-519.
- [85] MCARTHUR J M, WALSH J N. Rare-earth geochemistry of phosphorites[J]. *Chemical Geology*, 1984, 47(3/4): 91-220.
- [86] JOHANNESSON K H, HAWKINS D L, CORTÉS A. Do Archean chemical sediments record ancient seawater rare earth element patterns?[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(4): 871-890.
- [87] SHIELDS G, STILLE P. Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as palaeoseawater redox proxies: An isotopic and REE study of Cambrian phosphorites[J]. *Chemical Geology*, 2001, 175(1/2): 29-48.
- [88] POURRET O, DAVRANCHE M, GRUAU G, et al. New insights into cerium anomalies in organic-rich alkaline waters[J]. *Chemical Geology*, 2008, 251(1): 120-127.
- [89] HIMMLER T, BACH W, BOHRMANN G, et al. Rare earth elements in authigenic methane-seep carbonates as tracers for fluid composition during early diagenesis[J]. *Chemical Geology*, 2010, 277(1/2): 126-136.
- [90] SMRZKA D, FENG D, HIMMLER T, et al. Trace elements in methane-seep carbonates: Potentials, limitations, and perspectives[J]. *Earth-Science Reviews*, 2020, 208: 103263.
- [91] HU Y, CHEN L Y, FENG D, et al. Geochemical record of methane seepage in authigenic carbonates and surrounding host sediments: a case study from the South China Sea[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2017, 138: 51-61.
- [92] 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.
- [93] 程猛, 李超, 周炼, 等. 钼海洋地球化学与古海洋化学重建[J]. 中国科学: 地球科学, 2015, 45(11): 1649-1660.
- [94] REITZ A, WILLE M, NÄGLER T F, et al. Atypical Mo isotope signatures in eastern Mediterranean sediments[J]. *Chemical Geology*, 2007, 245(1/2): 1-8.
- [95] DONG A G, SUN Z L, KENDALL B, et al. Insights from modern diffuse-flow hydrothermal systems into the origin of post-GOE deep-water Fe-Si precipitates[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2022, 317: 1-17.
- [96] 朱祥坤, 王跃, 闫斌, 等. 非传统稳定同位素地球化学的创建与发展[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2013, 32(6): 651-688.

Research progress on reconstruction method of redox conditions in submarine seafloor cold seeps

ZHOU Yucheng^{1,2,3}, CAO Hong^{2,3}, GENG Wei^{2,3}, LIU Chenhui⁴, ZHANG Xilin^{2,3}, ZHAI Bin^{2,3},
ZHANG Xianrong^{2,3}, CHEN Ye^{2,3}, LYU Taiheng^{2,3}, CAO Youwen^{2,3},
ZHANG Dong^{2,3}, YAN Dawei^{2,3}, SUN Zhilei^{2,3*}

(1 Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 2 Key Laboratory of Gas Hydrate of Ministry of Natural Resources, Qingdao Institute of Marine Geology, China Geological Survey, Qingdao 266237, China; 3 Laboratory for Marine Mineral Resources, Laoshan Laboratory, Qingdao 266237, China; 4 Center for Isotope Geochemistry and Geochronology, Laoshan Laboratory, Qingdao 266237, China)

Abstract: Cold seep is one of the seafloor extreme environmental systems, it has important scientific significance in gas hydrate exploration and global climate change for extreme environmental life activities. Reconstruction of redox conditions in cold seep is an important way to study the biogeochemical processes and reveal the characteristics of methane seepage. In recent years, many mineralogical and geochemical indicators have been successfully used in the study of the recovery of redox conditions in cold seep systems. Based on previous studies, the responding mechanisms of different redox indicators were summarized, such as autogenetic mineralogical characteristics, rare earth elements, redox sensitive elements (Mo, U, and Fe), and stable isotopes ($\delta^{98}\text{Mo}$, $\delta^{56}\text{Fe}$, and $\delta^{34}\text{S}$). The influencing factors and existing issues of each index were discussed from the aspects of test and analysis methods, diagenetic alteration, and non-uniqueness in using a single index. At last, the key research direction in this field in the future was proposed.

Key words: cold seep; redox; authigenic mineral; geochemical proxy; environmental reconstruction