



流体渗漏强度变化对烟囱状冷泉碳酸盐岩中铁和磷循环的影响

高宇, 刘春阳, 胡钰, 陈琳莹, 梁前勇, 冯东, 陈多福

The impact of change in fluid seepage intensity on iron and phosphorus cycling in chimney-like seep carbonates

GAO Yu, LIU Chunyang, HU Yu, CHEN Linying, LIANG Qianrong, FENG Dong, and CHEN Duofu

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16562/j.cnki.0256-1492.2023100802>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

南海北部神狐海域沉积物Fe-P-S元素地球化学特征及对甲烷渗漏的指示

Fe-P-S geochemical characteristics of sediments in the Shenhu area of northern South China Sea and their implications for methane leakage

海洋地质与第四纪地质. 2022, 42(1): 96-110

马里亚纳弧前Conical蛇纹岩泥火山顶自生沉积物特征及其对渗漏流体的指示

Constrains of seepage fluids based on the characteristics of authigenic deposition from Conical serpentinite mud volcano in the Mariana forearc

海洋地质与第四纪地质. 2022, 42(6): 1-10

杭州湾沉积物中硫酸盐—甲烷转换带内的碳循环

Carbon cycle within the sulfate-methane transition zone in the marine sediments of Hangzhou Bay

海洋地质与第四纪地质. 2020, 40(3): 51-60

台湾甲仙地区早上新世冷泉白云岩的地质地球化学特征及沉积环境

Geochemical characteristics of the Early Pliocene cold seep dolomite at Chiahsien, Taiwan and their implications for fluid sources and sedimentary environment

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(3): 85-94

海底泥火山的甲烷迁移与转化及其对海洋碳输入的影响

Methane migration and consumption in submarine mud volcanism and their impacts on marine carbon input

海洋地质与第四纪地质. 2020, 40(6): 1-13

南黄海表层沉积磷的赋存形态及其对水体富营养化态势的影响

Forms of sedimentary phosphorus in the South Yellow Sea and the implication to regional eutrophication trend

海洋地质与第四纪地质. 2023, 43(5): 106-118



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

高宇, 刘春阳, 胡钰, 等. 流体渗漏强度变化对烟囱状冷泉碳酸盐岩中铁和磷循环的影响[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2024, 44(6): 96-104.

GAO Yu, LIU Chunyang, HU Yu, et al. The impact of change in fluid seepage intensity on iron and phosphorus cycling in chimney-like seep carbonates[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2024, 44(6): 96-104.

流体渗漏强度变化对烟囱状冷泉碳酸盐岩中铁和磷循环的影响

高宇¹, 刘春阳¹, 胡钰¹, 陈琳莹¹, 梁前勇², 冯东¹, 陈多福¹

1. 上海海洋大学海洋科学学院, 上海 201306

2. 中国海洋地质调查局广州海洋地质调查局, 广州 510075

摘要: 冷泉碳酸盐岩形成过程中渗漏流体特征的变化可以改变参与的碳、硫等元素循环的生物地球化学过程, 但对铁(Fe)和磷(P)元素循环及相关生物地球化学过程的影响目前还不清楚。本文对南海东沙海域一个冷泉碳酸盐岩烟囱横截面进行了矿物学、碳和硫地球化学及Fe和P组分进行了分析。结果显示, 生物成因甲烷的厌氧氧化作用导致了极端¹³C亏损的自生碳酸盐的形成($\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} < -55.5\text{‰}$), 并且形成过程中由于水合物分解, 加入了富¹⁸O流体, 使得烟囱碳酸盐岩表现出异常高的氧同位素组成(5.5‰~5.8‰)。烟囱外层矿物组成以方解石为主, 内层以文石为主, 内层烟囱样品形成于更强的甲烷渗漏强度条件。样品中最主要的含磷物质是自生磷酸盐(P_{Auth}), 并且最高含量出现在烟囱内层。相比外层烟囱样品, 内层铁氧化物含量更低, 但是铁结合态磷(P_{Fe})含量更高, 推测可能是有蓝铁矿的形成。综合上述结果表明, 在形成冷泉碳酸盐岩的强渗漏条件下, 甲烷渗漏强度的增强会影响 P_{Auth} 和 P_{Fe} 的丰度, 可能更有利于蓝铁矿和自生磷灰石的形成, 从而对冷泉环境中的磷和铁循环产生影响。

关键词: 甲烷渗漏; 磷组分; 铁组分; 磷循环; 冷泉碳酸盐岩

中图分类号: P736.3

文献标识码: A

DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2023100802

The impact of change in fluid seepage intensity on iron and phosphorus cycling in chimney-like seep carbonates

GAO Yu¹, LIU Chunyang¹, HU Yu¹, CHEN Linying¹, LIANG Qianrong², FENG Dong¹, CHEN Duofu¹

1. College of Marine Sciences, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China

2. MNR Key Laboratory of Marine Mineral Resources, Guangzhou Marine Geological Survey, Guangzhou 510075, China

Abstract: During the formation of seep carbonates, variations in fluid seepage affect the biogeochemical processes that drive the cycling of various elements, such as carbon and sulfur. However, such an influence on iron (Fe) and phosphorus (P) cycling and related biogeochemical processes remains unclear. In this study, mineral compositions, carbon and sulfur geochemistry, Fe and P component were investigated on a cross section of a chimney-like seep carbonate sample collected from the Dongsha area of the South China Sea. Results reveal that the anaerobic oxidation of biogenic methane led to the formation of the extremely ¹³C-depleted authigenic carbonate rocks ($\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} < -55.5\text{‰}$), and the addition of enriched ¹⁸O fluids from the dissociation of gas hydrates results in abnormally high oxygen isotope composition (5.5‰–5.8‰) observed in the chimney carbonates. Combined with the dominant minerals with calcite in the outer layer of the chimney carbonates and aragonite in the inner layer, we inferred that the carbonates in the inner layer were formed at the later stage under stronger methane seepage condition. The most significant P-bearing mineral in the samples is authigenic phosphate (P_{Auth}), and the highest content is in the inner layer of the chimney carbonates. Compared with the outer chimney sample, the inner layer has lower Fe oxide content, but higher Fe-bound P (P_{Fe}) content, indicating the formation of vivianite. Therefore, we believe that under a stronger seepage condition during the formation of seep carbonates, an enhanced intensity of methane seepage can affect the abundance of P_{Auth} and P_{Fe} , which may favor the formation of vivianite and authigenic phosphates, thereby influencing Fe and P cycling in cold-seep environments.

Key words: methane seepage; phosphorus component; iron component; phosphorus cycle; seep carbonate

资助项目: 国家自然科学基金面上项目“南海海马冷泉区硫化环境中蓝铁矿的形成机制及其对海洋磷循环的指示”(42472145)

作者简介: 高宇(1999—), 男, 硕士研究生, 海洋地质专业, E-mail: M220200625@st.shou.edu.cn

通讯作者: 胡钰(1988—), 男, 博士, 副教授, 从事海底生物地球化学研究, E-mail: huyu@shou.edu.cn

收稿日期: 2023-10-08; 改回日期: 2023-11-23. 张现荣编辑

海底冷泉活动中广泛发育自生碳酸盐岩^[1], 其往往指示强度很高、同时伴随沉积环境和氧化还原条件剧烈变化的流体渗漏活动^[1-2]。不同的沉积条件下形成的冷泉碳酸盐岩有着不同的形态学、矿物学和地球化学特征^[3-5], 可以很好地反映沉积时的冷泉流体类型、活动强度、流体来源及生物地球化学信息^[6-11], 是研究深海冷泉环境必不可少的研究对象。冷泉碳酸盐岩烟囱以其独特的流体管道和圆柱形的形貌成为冷泉流体渗漏活动最显著的证据之一, 使其受到了特别关注, 包括成岩环境、流体来源以及成岩模式的研究都较多^[12-17]。

中国南海北部广泛发育冷泉区^[18-30], 其中不同海域的冷泉碳酸盐岩的碳、氧同位素组成变化范围较大, 反映了冷泉流体的来源、渗漏速率及沉积环境均有较大差异^[2]。南海东沙东北陆坡发育大量冷泉碳酸盐岩烟囱^[31-36], 这些烟囱的形成除了与海底天然气水合物分解释放的流体有关外, 其烟囱内外层具有明显不同的矿物学和地球化学特征, 呈现由外向内的生长模式, 表明冷泉中渗漏流体扩散作用的影响, 这使得烟囱状冷泉碳酸盐岩成为了记录时间和空间上冷泉流体渗漏组成和强度等特征变化的良好载体^[32-34]。

尽管冷泉碳酸盐岩烟囱样品中渗漏流体强度变化对碳、硫、氧化还原敏感的微量元素的影响已经有相关研究^[32-35], 但目前对这种强渗漏环境下, 渗漏流体强度变化对铁(Fe)和磷(P)元素循环及相关生物地球化学过程的影响还不清楚。在海底甲烷渗漏环境中, 碳-铁耦合的相关生物地球化学过程可能会驱动磷元素循环过程, 即 Fe 驱动的甲烷厌氧

氧化过程有可能导致了含磷矿物蓝铁矿的形成^[37-44]。前人对南海块状冷泉碳酸盐岩的磷组分和磷循环进行了分析和研究^[42], 但块状冷泉碳酸盐岩样品相比烟囱状冷泉碳酸盐岩样品而言, 无法提供甲烷渗漏流体强度变化信息, 导致无法探讨渗漏流体强度变化对 Fe 和 P 元素循环和相关生物地球化学过程的影响。

因此, 南海东沙海域广泛发育的烟囱状冷泉碳酸盐岩样品是研究不同流体渗漏强度对不同磷组分和铁-磷耦合影响的绝佳材料。本文将以南海东沙海域典型的烟囱状冷泉碳酸盐岩为研究对象, 进行相应的磷组分和铁组分的分步提取和其他相关基本地球化学参数分析, 鉴别不同形态磷和铁的来源和特征, 阐明不同形态磷和铁可能参与的生物地球化学循环过程, 揭示不同甲烷渗漏强度环境中甲烷渗漏活动对不同磷组分和铁-磷耦合关系影响, 从而加深甲烷渗漏活动对海底磷、铁循环影响的认识。

1 样品与分析方法

本文将以由“海洋四号”科考船于 2015 年在九龙甲烷礁“Site 3”通过海底拖网采集获得的南海东沙海域典型的烟囱状冷泉碳酸盐岩为研究对象, 将采集到的冷泉碳酸盐岩样品用切割机沿着烟囱横截面切割, 总体上烟囱样品直径约 10 cm, 外层呈现的颜色要比内层颜色深, 内层烟囱孔洞发育。沿横截面从外向内对冷泉碳酸盐岩烟囱用牙钻取 10 个样品(图 1), 进行相应的磷组分和铁组分的分步提取和其他相关地球化学分析。

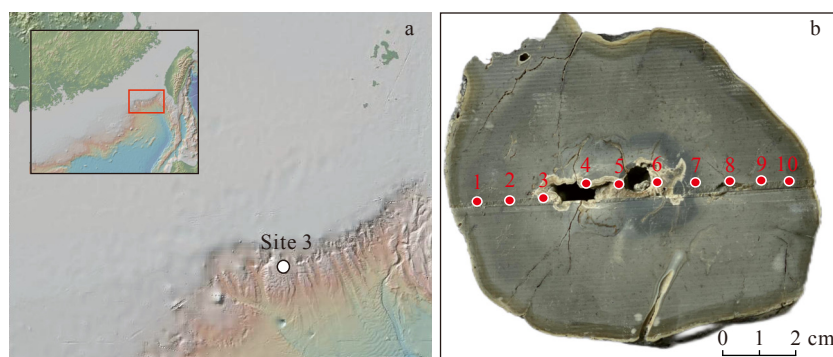


图 1 采样位置和样品情况

a: 位于东沙海域的采样站位九龙甲烷礁 site 3; b: 冷泉碳酸盐岩烟囱样品横切面和取样点 S1 到 S10。冷泉碳酸盐岩烟囱的横截面直径约 10 cm, 用牙钻间隔约 0.8 cm 取一个点, 共取 10 个点。

Fig.1 Sampling location and subsamples

a: The sampling site located in the Dongsha sea area, known as Methane Reef Site 3; b: the subsample of seep carbonates chimneys from S1 to S10. The cross-section diameter of the seep carbonates chimneys is about 10 cm, and one point was taken about 0.8 cm apart for 10 points in total.

1.1 矿物含量、碳硫含量及碳氧同位素分析

冷泉碳酸盐岩烟囱物相分析(XRD)在上海海洋大学完成。用德国 BRUKER D8 ADVANCE X 射线衍射仪进行分析,工作参数为铜靶 $K\alpha$ 射线,功率为 40 kV, 30 mA, 扫描范围 $2\theta = 3^\circ \sim 85^\circ$, 入射狭缝为 1 mm, 扫描速度为 $4^\circ/\text{min}$ 。矿物百分含量以 $d[104]$ 峰作为校准曲线计算方解石、镁方解石的比例,以 $d[111]$ 峰高计算文石的相对含量。通过 $d[104]$ 峰高计算碳酸盐岩矿物中镁的含量。

冷泉碳酸盐岩烟囱中碳和硫含量在上海海洋大学 Elementar 型元素分析仪测定。用超精密天平取其中约 25 mg 粉末样品进行上机测试。得到的数据是冷泉碳酸盐岩烟囱中总碳(TC)和总硫(TS)含量。采用正磷酸法测定碳酸盐岩中碳酸盐相的碳氧同位素组成,具体做法在 75 °C 条件下,利用正磷酸与样品反应释放的 CO_2 , 通过 Thermo Finnigan Delta V Advantage 稳定同位素质谱仪对释放的 CO_2 进行分析获得碳氧同位素组成。以 VPDB 国际标准为参考标准, $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 分析精度均优于 $\pm 0.1\text{‰}$ 。

1.2 铁组分化学连续提取

参照经典文献和最新文献^[45-47]中所示方法进行冷泉碳酸盐岩中不同铁组分化学连续提取。不同铁组分提取步骤和相应条件如下:①碳酸盐相的铁(Fe_{Carb}), 约 50 mg 样品与 1 M 乙酸钠溶液反应 24 h, $\text{pH}=4.5$;②易还原铁氧化物的铁(Fe_{Ox1}), 上一步离心后的残渣与溶于体积分数为 25% 乙酸的 1 M 盐酸羟胺溶液反应 48 h;③可还原性铁氧化物的铁(Fe_{Ox2}), 上一步离心后的残渣与 50 g/L 连二亚硫酸钠溶液反应 2 h, $\text{pH}=4.8$ (用 0.35 M 乙酸/0.2 M 乙酸钠调节 pH 值);④磁铁矿的铁(Fe_{Mag}), 上一步离心后的残渣与 0.2 M 草酸铵/0.17 M 草酸混合溶液反应 6 h, $\text{pH}=3.2$ 。上述操作均在室温下进行, 每步提取完成后离心并用 0.2 μm 滤膜过滤取上清液待测。 Fe_{Carb} 、 Fe_{Ox1} 和 Fe_{Ox2} 含量测试按照 Alcott 等^[47]所示方法, 使用分光光度法进行测试, Fe_{Mag} 的含量用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测试。实验室内部标样和平行样用于整个提取实验的质量监控, 结果显示不同铁组分分析的相对误差通常小于 5%。

1.3 磷组分化学连续提取

冷泉碳酸盐样品中不同形态磷的提取及含量

测定参照化学连续提取法^[48](即 SEDEX 法)进行。约 50 mg 样品依次与相应提取液反应, 主要步骤如下:①可交换态磷(P_{Ex})提取。使用 1 M MgCl_2 提取液($\text{pH}=8$), 提取 0.5 h;②铁氧化物结合态磷(P_{Fe})提取。使用 0.3 M 柠檬酸钠和 25 g/L 连二亚硫酸钠作为提取液($\text{pH}=7.5$), 反应 8 h。过滤后的样品接着用 1 M 氯化镁提取液($\text{pH}=8$)清洗半小时并离心过滤取上清液;③自生磷酸盐的磷(P_{Auth})提取。使用 1 M 醋酸钠-醋酸缓冲液提取(醋酸调节 pH 至 4), 反应 6 h。接着过滤的沉积物同样用 1 M 氯化镁提取液($\text{pH}=8$)清洗半小时并离心过滤取上清液;④陆源碎屑磷(P_{Detr})提取。使用 1 M 盐酸溶液提取, 反应 24 h;⑤有机磷(P_{Org})提取。为了防止化学连续提取过程中 P_{Org} 的损失, 采用差值法进行 P_{Org} 的提取。具体步骤包括:(a)冷泉碳酸盐岩样品与 1 M 盐酸溶液反应 24 h; (b)样品经过 550 °C 灼烧 2 h 后, 与 1 M 盐酸溶液反应 24 h。上述步骤(b)与(a)磷含量的差值即 P_{Org} 。上述所有提取实验均在室温下进行, 其中, P_{Ex} 和 P_{Fe} 的提取应在无氧的、充满氮气的手套箱中进行操作, 以防止黄铁矿的氧化对 P_{Ex} 和 P_{Fe} 含量的干扰^[43-44]。采用分光光度法测试提取液中 P_{Ex} 、 P_{Auth} 、 P_{Detr} 、 P_{Org} 的含量。为了使得提取液中 P_{Fe} 含量能够用分光光度法测试、消除提取液对分光光度法的干扰, 按照 Huerta-Diaz 等^[49]前处理方法, 对含 P_{Fe} 的提取液使用 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 共沉淀法消除干扰, 然后用弱碱性溶液清洗干净后用盐酸溶解, 最后用分光光度法测试 P_{Fe} 含量。根据实验室内部标样和平行样结果, 不同磷组分含量分析相对误差一般小于 10%。

2 结果

2.1 冷泉碳酸盐岩烟囱的矿物组成

冷泉碳酸盐岩烟囱的矿物成分主要有 4 种, 包括石英、长石、方解石和文石(图 2)。结合取样点, 可以把样品分成内外两层, 其中编号 S1—S3 和 S8—S10 为烟囱外层, 编号 S4—S7 为烟囱内层。除内层的 S5 和 S7 碳酸盐岩矿物主要为文石外(文石含量在 70% 以上), 其余编号的碳酸盐矿物主要由方解石组成, 方解石含量为 70.2%~84.1%。烟囱内外层都含有较高的陆源碎屑矿物, 主要包括石英、长石, 含量为 10.7%~29.8%, 总体上来看, 大致具有外层陆源碎屑矿物含量普遍高于内层的规律。

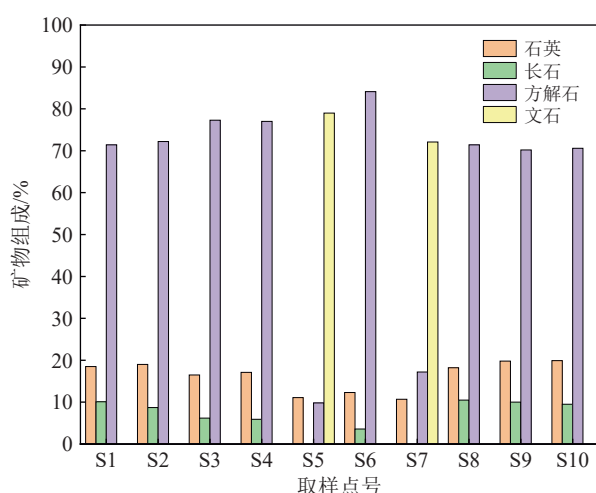


图2 冷泉碳酸盐岩烟囱的矿物组成

Fig.2 Mineral composition of seep carbonate chimneys

2.2 冷泉碳酸盐岩烟囱的碳和硫元素含量及碳和氧稳定同位素组成

冷泉碳酸盐岩烟囱样品总碳含量为 0.21%~11.70%, 变化较大, 平均含量约 7.62% (图 3a)。随外层向内层有微弱的减少趋势, S5 点总碳含量最低, 而 S2 出现了相对较高的总碳含量。样品中总硫 (TS) 含量变化较小, 平均含量约 0.11%, 其中 S1 出现了极高的总硫含量, S5 和 S10 出现了相对较高的总硫含量, 总体来看硫含量偏高。

冷泉碳酸盐岩烟囱的碳氧同位素变化范围较大 (图 3b)。 $\delta^{13}\text{C}$ 为 -61.73‰ ~ -55.53‰ , 平均值约为 -58.78‰ , $\delta^{18}\text{O}$ 为 5.45‰ ~ 5.83‰ , 平均值约为 5.61‰ 。其中编号 S5、S6、S7 的碳同位素组成较其他编号明显偏负, 而氧同位素组成则呈波动性, 编号 S2、S6、S10 的氧同位素组成明显偏正。

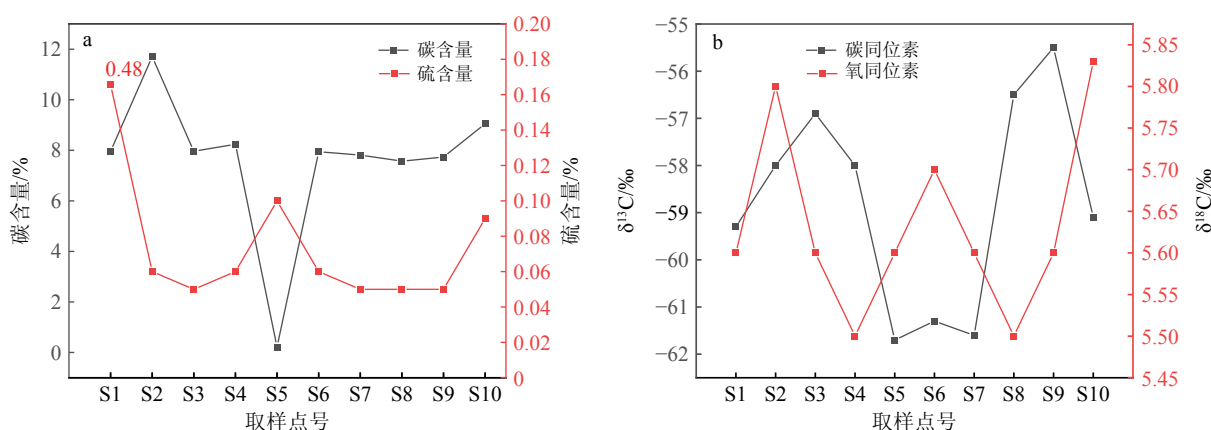


图3 冷泉碳酸盐岩烟囱样品的碳、硫含量 (a) 以及碳和氧稳定同位素组成 (b)

Fig.3 Carbon and sulfur content (a), and carbon and oxygen stable isotope compositions (b) of the seep carbonate chimney samples

2.3 冷泉碳酸盐岩烟囱不同铁和磷组分含量

碳酸盐岩烟囱样品各铁组分含量分析结果见图 4a。结果显示, Fe_{Carb} 含量总体变化不大, 内层略低, 其中 S5 处 Fe_{Carb} 含量仅有 0.02 mg/g, 而烟囱外层 Fe_{Carb} 平均含量为 3.97 mg/g。 Fe_{Mag} 含量从烟囱内层到外层逐渐升高, 其变化范围为 0.05~0.90 mg/g, 平均为 0.58 mg/g, 在 S5 处含量最低。 Fe_{Ox} 含量为 Fe_{Ox1} 和 Fe_{Ox2} 含量之和, 其含量靠近烟囱内层同样逐渐减少, S5 和 S7 处 Fe_{Ox} 含量很低, 其中 S7 处为 0.80 mg/g, 外层平均 5.99 mg/g。由于冷泉碳酸盐岩样品中的硫一般由黄铁矿的硫构成, 因此黄铁矿的铁 (Fe_{py}) 含量可以根据样品中总硫含量进行粗略估算。 Fe_{py} 含量除 S1、S5 和 S10 以外 7 个点含量大致相同, 平均为 1.01 mg/g。而 S1 处测出含量值 8.94 mg/g, 明显高于其他点位, S5 和 S10 的含量分别为 1.94 mg/g 和 1.76 mg/g, 略高于另外 7 个点位。整体来看, Fe_{py} 含量外层外围高于内层, 向内含量逐渐降低, 到内层中心又重新增加。

碳酸盐岩烟囱样品各取样点铁组分相对含量分析结果见图 5a。结果显示, Fe_{Carb} 内层占比略高于外层, 但是在 S5 处出现极低值 (0.995%); Fe_{Mag} 占比内外层相当, 都较低; Fe_{Ox1} 内外层差异不大, S5 未测出 Fe_{Ox1} , 占比为 0; Fe_{Ox2} 内层低于外层, 向内占比逐渐降低, 特别是 S5 和 S7 均为 0; Fe_{py} 内层占比高于外层, 特别是 S5 处占比为 96.5%, 明显高于其他点位, S1 (37.8%) 和 S10 (34.9%) 也较其他点位占比高。整体而言, S1、S5 和 S7 三点 Fe_{py} 占比更高, 其他点位 Fe_{Ox1} 和 Fe_{Carb} 占比更高。以 Fe_{py} 与烟囱样品高活性铁 Fe_{HR} ($\text{Fe}_{\text{HR}} = \text{Fe}_{\text{Carb}} + \text{Fe}_{\text{Ox1}} +$

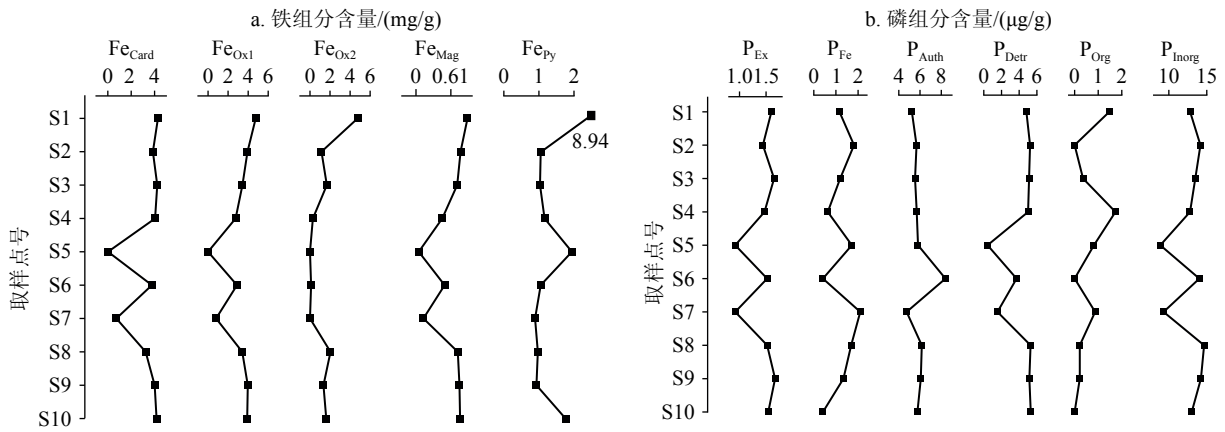


图 4 冷泉碳酸盐岩烟囱的不同铁和磷组分含量

Fig.4 Contents of different iron and phosphorus component of seep carbonates chimneys

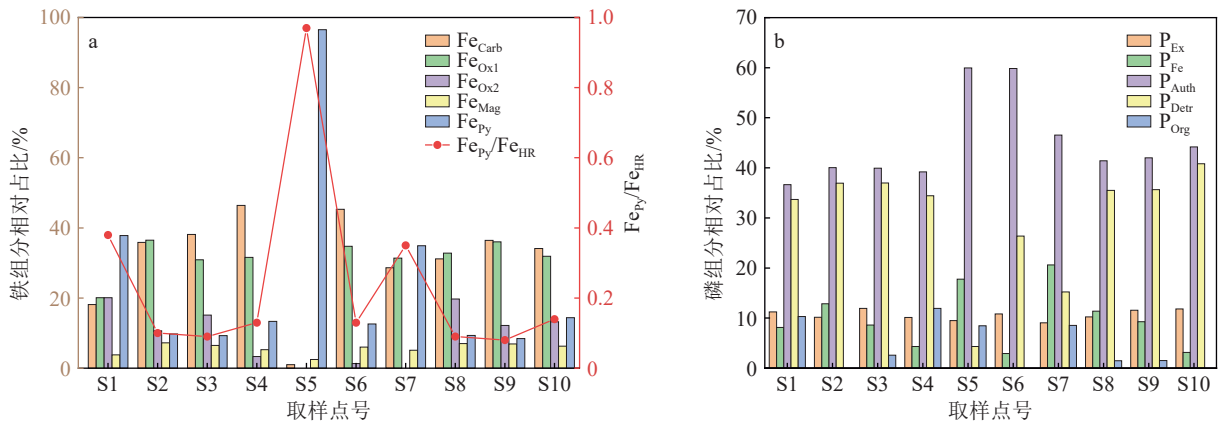


图 5 冷泉碳酸盐岩烟囱样品各铁组分和磷组分相对百分占比

a: 铁组分相对百分占比, b: 磷组分相对百分占比。

Fig.5 Relative proportions of iron and phosphorus component in the seep carbonate chimney samples

a: Relative proportions of the iron component, b: relative proportions of the phosphorus component.

$\text{Fe}_{\text{Ox2}} + \text{Fe}_{\text{Mag}} + \text{Fe}_{\text{Py}}$) 比值表征样品黄铁矿化程度, 结果显示, 烟囱外围黄铁矿化度较高, 向内有所降低, 内层又有所增高, 特别是 S5, $\text{Fe}_{\text{Py}}/\text{Fe}_{\text{HR}}$ 值为 0.964。

烟囱样品中各取样点磷组分含量见图 4b。P_{Org} 平均为 0.57 μmol/g, 内外层差异不大。P_{Ex} 含量外层比内层稍高, S5 和 S7 点 P_{Ex} 含量最低, 为 0.92 μmol/g。P_{Detr} 含量内层明显比外层低, 外层平均含量为 5.15 μmol/g, 而 S5 处含量最低, 仅为 0.42 μmol/g。P_{Fe} 和 P_{Auth} 含量内层与外围含量相当, 特别是 S6 处 P_{Auth} 明显较其他点位大、出现极大值 8.39 μmol/g。从样品的总无机磷(P_{Inorg}, $\text{P}_{\text{Inorg}} = \text{P}_{\text{Ex}} + \text{P}_{\text{Fe}} + \text{P}_{\text{Auth}} + \text{P}_{\text{Detr}}$) 含量上看, 外层含量相当, 平均值为 13.73 μmol/g。而内层含量则相对较少, 特别是 S5 (8.87 μmol/g) 和 S7 (9.31 μmol/g), 含量明显较其他点位小。

碳酸盐岩烟囱样品各取样点磷组分相对含量分析结果见图 5b。结果显示, P_{Ex} 和 P_{Fe} 内外层相

当, 占比均较低; P_{Auth} 占比内层高于外层, 特别是 S5 和 S6, P_{Auth} 占比约 60%; 而 P_{Detr} 占比则外层高于内层, S5 处 P_{Detr} 占比最小, 仅为 4.33%。P_{Org} 占比均较低, 个别点占比为 0。整体而言, 烟囱样品内外层磷组分占比中 P_{Auth} 最高, 其次为 P_{Detr}。

3 讨论

3.1 冷泉碳酸盐岩记录的渗漏流体组成与演化信息

碳酸盐岩烟囱极端负偏的碳同位素组成 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} < -55.53\text{‰}$, 图 3) 表明甲烷的厌氧氧化作用导致了该碳酸盐的形成。由于样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 值均低于 -50‰ , 可以推断形成烟囱的流体中甲烷来源为生物成因。根据前人在相同站位冷泉碳酸盐岩的年代学数据和当时的海底温度 (3.3~4.1 °C) 和海

水氧同位素组成(0.64‰~0.97‰)^[32],假定本文冷泉碳酸盐岩样品也在同期形成,通过方解石/文石-水体系的氧同位素分馏方程计算它们与海水平衡时的氧同位素组成变化范围分别为2.5‰~2.7‰和3.2‰~3.4‰。对比发现冷泉碳酸盐岩烟囱表现出异常高的氧同位素组成(5.45‰~5.83‰),这说明其形成时有富¹⁸O流体的加入。天然气水合物分解和黏土矿物脱水反应均有可能导致冷泉流体中的水富含¹⁸O。考虑到本研究区附近表层沉积物发育水合物^[50],并且表层沉积物孔隙水中也没有黏土矿物脱水反应导致孔隙水浓度异常的报道^[51-53],因此推测烟囱的¹⁸O富集主要来源于富含¹⁸O水合物的分解。

前人研究结果显示本研究区冷泉碳酸盐岩烟囱样品的生长是由外向内,即外层先形成,内层后形成^[32-34]。冷泉碳酸盐岩烟囱外层具有较高含量的石英、长石等陆源碎屑物质以及铁氧化物以及碎屑磷(图2、4),说明其在早期形成过程中受到较大的背景沉积的影响,在形成过程中捕获了更多背景沉积物,这些陆源碎屑物质中的TOC可能会影响烟囱的 $\delta^{13}\text{C}$ 值。另外,根据之前对本区冷泉碳酸盐岩烟囱的研究,烟囱由外层向内层形成的过程中,由于渗漏通道空间越来越小,导致流体渗漏强度越来越大^[31]。本文研究的碳酸盐岩烟囱内层S3和S5点位以文石为主,而其余样品均以方解石为主(图2),同时一般认为文石相比方解石形成时的环境中硫酸盐浓度更高^[16,54],因此推测本文碳酸盐岩烟囱形成过程中流体渗漏强度内层要高于外层。这种内层渗漏强度高的特征,会使得形成于内层的自生沉积矿物更容易受到甲烷流体的影响,导致本文和类似的烟囱状碳酸盐岩样品中 $\delta^{13}\text{C}$ 组成普遍出现两边高、中心低的分布特征^[34,55](图3b)。

3.2 强渗漏环境下冷泉流体演化对不同形态铁和磷的影响

在大陆边缘环境中,铁、磷的耦合循环是一个动态过程^[39,42-43,56-61]。铁氧化物还原、有机质氧化或甲烷厌氧氧化等过程中铁氧化物伴生的磷会被释放出来。碎屑磷在沉积于海底之前无法被利用,在埋藏后也不会发生相变^[40]。烟囱样品磷组分提取结果显示碎屑磷含量内层比外层低(图5b),表明烟囱形成前期陆源碎屑输入较多,受到陆源碎屑输入的影响,可能导致陆源输入的铁氧化物从外层向内层含量降低。随着流体强度变化,冷泉渗漏环境中较强的微生物硫酸盐还原作用,不仅导致更加还原

的环境和更多活性铁(主要是铁氧化物)的消耗,影响了烟囱内外层黄铁矿化度,也抑制了Fe的异化还原^[33]。这些叠加因素可能最终导致了碳酸盐岩烟囱样品中铁氧化物含量内层低于外层。同时,铁氧化物的还原也会伴随其吸附无机磷的释放^[39],也有可能影响样品中磷的分布。

由冷泉碳酸盐岩烟囱磷组分占比(图5b)可知, P_{Auth} 所占比例最大,其次是 P_{Detr} 、 P_{Fe} 、 P_{Ex} 和 P_{Org} 。烟囱样品中磷的分配表明,流体中最主要的一部分磷以自生磷酸盐(P_{Auth})的形式沉淀。磷从不稳定形态转移到 P_{Auth} ,被认为是导致磷在全球海洋沉积物中埋藏的主要过程^[62]。 P_{Auth} 的形成是海洋沉积物中普遍存在的现象,但其具体机制尚不清楚^[42]。冷泉渗漏流体中的磷来源于硫酸盐-甲烷过渡带下方,并在自生碳酸盐岩矿物中被化学吸附^[42]。硫酸盐驱动的甲烷厌氧氧化可通过增加冷泉渗环境中孔隙水的碱度,导致沉积物或海底自生钙碳酸盐岩的沉淀^[39,63]。这些形成的碳酸钙可能是自生 P_{Auth} 沉淀的成核位点^[42]。冷泉碳酸盐岩烟囱中 $P_{\text{Fe}}/\text{Fe}_{\text{Ox}}$ 比值内层明显高于外层(图6),显示冷泉碳酸盐岩烟囱内层更富集 P_{Fe} ,表明内层有额外的磷加入。 P_{Fe} 的含量内层稍高,可能与铁氧化物吸附磷和铁(II)磷矿物有关,而铁(II)磷矿物主要为蓝铁矿类矿物^[39],在铁的不断提取过程在第②步被提取,从而

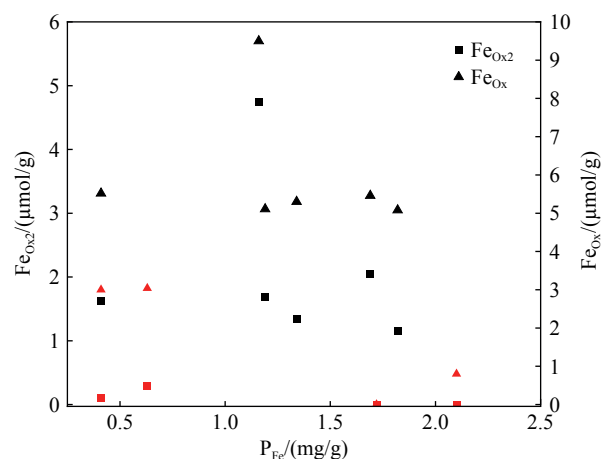


图6 冷泉碳酸盐岩烟囱样品的晶质铁氧化物(Fe_{Ox2})和非晶质氧化铁含量(Fe_{Ox1})分别与铁结合态磷(P_{Fe})的投点图

图中红色点为冷泉碳酸盐岩烟囱内层样品,黑色点为冷泉碳酸盐岩烟囱外层样品。

Fig.6 The cross-plot of crystalline iron oxides (Fe_{Ox2}) and amorphous iron oxide content (Fe_{Ox1}) from cold seep carbonate chimney samples vs iron-bound phosphorus (P_{Fe}), respectively

The red dots are seep carbonate chimney samples. The black dots are samples from the outer layers of seep carbonates.

被包含在化学提取的 P_{Fe} 中。结合碳酸盐岩烟囱内层 Fe_{Ox} 含量低和相应吸附磷含量也低的特征^[39], 推测烟囱内层可能有蓝铁矿形成。烟囱样品 S6 中铁结合态磷含量低可能与后期蓝铁矿发生蚀变转变成自生磷灰石有关。综上所述, 通过对烟囱状冷泉碳酸盐岩不同的磷和铁组分分析, 发现在强渗漏条件下甲烷渗漏强度的改变会影响样品中铁结合态磷和自生磷灰石含量, 更强的甲烷渗漏强度更有利于蓝铁矿和自生磷灰石的形成, 从而对冷泉环境中的磷和铁循环产生影响。

4 结论

通过对南海东沙海域九龙甲烷礁 site 3 站位的冷泉碳酸盐岩烟囱进行矿物组成、碳氧同位素、碳和硫占比, 以及不同铁组分和磷形态分析, 确定了碳酸盐岩烟囱从外向内沉积过程中曾发生过强烈的、可能由天然气水合物分解导致的甲烷渗漏活动。但该甲烷渗漏活动并不稳定, 且随着流体通路变窄甲烷渗漏活动增强。较强的甲烷渗漏活动会导致烟囱碳同位素值大幅负偏, 氧同位素值轻微偏正, 并会导致大量沉淀碳酸钙和黄铁矿的生成。在甲烷强渗漏条件下, 烟囱内层明显富集铁结合态磷和自生磷灰石, 说明更强的甲烷渗漏强度和更接近海底的环境有利于蓝铁矿和自生磷灰石的形成, 进而影响冷泉环境中的磷和铁循环, 但对于其中可能形成的蓝铁矿机制和微环境等还有待未来进一步研究。

致谢: “海洋四号”科考船组织者、船员和科考人员在样品采集过程中给予的帮助。感谢审稿人提出的宝贵意见。

参考文献 (References)

- [1] Peckmann J, Thiel V. Carbon cycling at ancient methane-seeps[J]. *Chemical Geology*, 2004, 205(3-4): 443-467.
- [2] 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.
- [3] Lu Y, Sun X M, Lin Z Y, et al. Cold seep status archived in authigenic carbonates: Mineralogical and isotopic evidence from Northern South China Sea[J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2015, 122: 95-105.
- [4] 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.
- [5] Feng D, Chen D F, Roberts H H. Petrographic and geochemical characterization of seep carbonate from Bush Hill (GC 185) gas vent and hydrate site of the Gulf of Mexico[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2009, 26(7): 1190-1198.
- [6] Mazzini A, Svensen H, Hovland M, et al. Comparison and implications from strikingly different authigenic carbonates in a Nyegga complex pockmark, G11, Norwegian Sea[J]. *Marine Geology*, 2006, 231(1-4): 89-102.
- [7] Ritger S, Carson B, Suess E. Methane-derived authigenic carbonates formed by subduction-induced pore-water expulsion along the Oregon/Washington margin[J]. *GSA Bulletin*, 1987, 98(2): 147-156.
- [8] Roberts H H, Aharon P. Hydrocarbon-derived carbonate buildups of the northern Gulf of Mexico continental slope: A review of subsurface investigations[J]. *Geo-Marine Letters*, 1994, 14(2-3): 135-148.
- [9] 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.
- [10] Paull C K, Chanton J P, Neumann A C, et al. Indicators of methane-derived carbonates and chemosynthetic organic carbon deposits: Examples from the Florida Escarpment[J]. *Palaos*, 1992, 7(4): 361-375.
- [11] Feng D, Chen D F. Authigenic carbonates from an active cold seep of the northern South China Sea: New insights into fluid sources and past seepage activity[J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2015, 122: 74-83.
- [12] Wirsig C, Kowsmann R O, Miller D J, et al. U/Th-dating and post-depositional alteration of a cold seep carbonate chimney from the Campos Basin offshore Brazil[J]. *Marine Geology*, 2012, 329-331: 24-33.
- [13] Peng X T, Guo Z X, Chen S, et al. Formation of carbonate pipes in the northern Okinawa Trough linked to strong sulfate exhaustion and iron supply[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 205: 1-13.
- [14] Takeuchi R, Matsumoto R, Ogihara S, et al. Methane-induced dolomite “chimneys” on the Kuroshima Knoll, Ryukyu islands, Japan[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2007, 95(1-3): 16-28.
- [15] Magalhães V H, Pinheiro L M, Ivanov M K, et al. Formation processes of methane-derived authigenic carbonates from the Gulf of Cadiz[J]. *Sedimentary Geology*, 2012, 243-244: 155-168.
- [16] Peckmann J, Reimer A, Luth U, et al. Methane-derived carbonates and authigenic pyrite from the northwestern Black Sea[J]. *Marine Geology*, 2001, 177(1-2): 129-150.
- [17] Novikova S A, Shnyukov Y F, Sokol E V, et al. A methane-derived carbonate build-up at a cold seep on the Crimean slope, north-western Black Sea[J]. *Marine Geology*, 2015, 363: 160-173.
- [18] 苏新, 陈芳, 陆红锋, 等. 南海北部深海甲烷冷泉自生碳酸盐岩显微结构特征与流体活动关系初探 [J]. 现代地质, 2008, 22(3): 376-381. [SU Xin, CHEN Fang, LU Hongfeng, et al. Micro-textures of methane seep carbonates from the northern South China Sea in correlation with fluid flow[J]. *Geoscience*, 2008, 22(3): 376-381.]
- [19] 杨克红, 初凤友, 赵建如, 等. 南海北部冷泉碳酸盐岩矿物微形貌及其意义探讨 [J]. 矿物学报, 2009, 29(3): 345-352. [YANG Kehong, CHU Fengyou, ZHAO Jianru, et al. Minerals' Micro-Shape and Its

- Significance of Seep Carbonates in the North of the South China Sea[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2009, 29(3): 345-352.]
- [20] Liang Q Y, Hu Y, Feng D, et al. Authigenic carbonates from newly discovered active cold seeps on the northwestern slope of the South China Sea: Constraints on fluid sources, formation environments, and seepage dynamics[J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2017, 124: 31-41.
- [21] 郭黛黛, 吴能友, 叶瑛, 等. 南海北部陆坡九龙甲烷礁冷泉碳酸盐岩沉积岩石学特征 [J]. *热带海洋学报*, 2009, 28(3): 74-81. [WU Daidai, WU Nengyou, YE Ying, et al. Petrographic characteristics of authigenic carbonates from Jiulong methane reef of northern South China Sea[J]. *Journal of Tropical Oceanography*, 2009, 28(3): 74-81.]
- [22] Guan H X, Feng D, Wu N Y, et al. Methane seepage intensities traced by biomarker patterns in authigenic carbonates from the South China Sea[J]. *Organic Geochemistry*, 2016, 91: 109-119.
- [23] Ge L, Jiang S Y, Yang T, et al. Glycerol ether biomarkers and their carbon isotopic compositions in a cold seep carbonate chimney from the Shenhu area, northern South China Sea[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2011, 56(16): 1700-1707.
- [24] 佟宏鹏, 冯东, 陈多福. 南海北部冷泉碳酸盐岩的矿物、岩石及地球化学研究进展 [J]. *热带海洋学报*, 2012, 31(5): 45-56. [TONG Hongpeng, FENG Dong, CHEN Duofu. Progresses on petrology, mineralogy and geochemistry of cold seep carbonates in the northern South China Sea[J]. *Journal of Tropical Oceanography*, 2012, 31(5): 45-56.]
- [25] Ge L, Jiang S Y, Swennen R, et al. Chemical environment of cold seep carbonate formation on the northern continental slope of South China Sea: Evidence from trace and rare earth element geochemistry[J]. *Marine Geology*, 2010, 277(1-4): 21-30.
- [26] Han X Q, Suess E, Huang Y Y, et al. Jiulong methane reef: Microbial mediation of seep carbonates in the South China Sea[J]. *Marine Geology*, 2008, 249(3-4): 243-256.
- [27] 陈多福, 黄永祥, 冯东, 等. 南海北部冷泉碳酸盐岩和石化微生物细菌及地质意义 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2005, 24(3): 185-189. [CHEN Duofu, HUANG Yongyang, FENG Dong, et al. Seep carbonate and preserved bacteria fossils in the northern of the South China Sea and their geological implications[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2005, 24(3): 185-189.]
- [28] 陈忠, 杨华平, 黄奇瑜, 等. 南海东沙西南海域冷泉碳酸盐岩特征及其意义 [J]. *现代地质*, 2008, 22(3): 382-389. [CHEN Zhong, YANG Huaping, Huang C Y, et al. Diagenetic environment and implication of seep carbonate precipitations from the southwestern Dongsha Area, South China Sea[J]. *Geoscience*, 2008, 22(3): 382-389.]
- [29] 陈忠, 黄奇瑜, 颜文, 等. 南海西沙海槽的碳酸盐结壳及其对甲烷冷泉活动的指示意义 [J]. *热带海洋学报*, 2007, 26(2): 26-33. [CHEN Zhong, Huang C Y, YAN Wen, et al. Authigenic carbonates as evidence for seeping fluids in Xisha Trough of South China Sea[J]. *Journal of Tropical Oceanography*, 2007, 26(2): 26-33.]
- [30] 葛璐, 蒋少涌, 杨涛, 等. 南海北部神狐海区冷泉碳酸盐岩的地球化学特征 [J]. *矿物学报*, 2009, 29(S1): 370. [GE Lu, JIANG Shaoyong, YANG Tao, et al. Geochemical characteristics of seep carbonates from Shenhu area, northern South China Sea[J]. *Acta Mineral Sinica*, 2009, 29(S1): 370.]
- [31] 刘关勇, 王旭东, 黄慧文, 等. 南海北部烟囱状碳酸盐岩记录的冷泉流体活动演化特征研究 [J]. *地球化学*, 2017, 46(6): 567-579. [LIU Guanyong, WANG Xudong, HUANG Huiwen, et al. Variations in fluid sources and seepages archived in carbonate chimneys from the northern South China Sea[J]. *Geochimica*, 2017, 46(6): 567-579.]
- [32] 韩喜球, 杨克红, 黄永祥. 南海东沙东北冷泉流体的来源和性质: 来自烟囱状冷泉碳酸盐岩的证据 [J]. *科学通报*, 2013, 58(19): 1865-1873. [HAN Xiqiu, YANG Kehong, HUANG Yongyang. Origin and nature of cold seep in northeastern Dongsha area, South China Sea: Evidence from chimney-like seep carbonates[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2013, 58(30): 3689-3697.]
- [33] 陈选博, 韩喜球. 南海东北陆坡烟囱状冷泉碳酸盐岩生长剖面的碳、氧同位素特征与生长模式 [J]. *沉积学报*, 2013, 31(1): 50-55. [CHEN Xuanbo, HAN Xiqiu. Carbon and oxygen isotope characteristics of the growth profile of a seep carbonate chimney from the northeastern slope of the south China sea and its formation model[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2013, 31(1): 50-55.]
- [34] 杨克红, 初凤友, 赵建如, 等. 南海北部烟囱状冷泉碳酸盐岩的沉积环境分析 [J]. *海洋学报*, 2013, 35(2): 82-89. [YANG Kehong, CHU Fengyou, ZHAO Jianru, et al. Sedimentary environment of the cold-seep carbonate chimneys, North of the South China Sea[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2013, 35(2): 82-89.]
- [35] Sun Y D, Peckmann J, Hu Y, et al. Formation of tubular carbonates within the seabed of the northern south China sea[J]. *Minerals*, 2020, 10(9): 768.
- [36] Jin M, Feng D, Huang K J, et al. Behavior of Mg isotopes during precipitation of methane-derived carbonate: Evidence from tubular seep carbonates from the South China Sea[J]. *Chemical Geology*, 2021, 567: 120101.
- [37] Hsu T W, Jiang W T, Wang Y. Authigenesis of vivianite as influenced by methane-induced sulfidization in cold-seep sediments off southwestern Taiwan[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2014, 89: 88-97.
- [38] Egger M, Rasigraf O, Sapart C J, et al. Iron-mediated anaerobic oxidation of methane in brackish coastal sediments[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(1): 277-283.
- [39] Egger M, Jilbert T, Behrends T, et al. Vivianite is a major sink for phosphorus in methanogenic coastal surface sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 169: 217-235.
- [40] Liu J R, Izon G, Wang J S, et al. Vivianite formation in methane-rich deep-sea sediments from the South China Sea[J]. *Biogeosciences*, 2018, 15(20): 6329-6348.
- [41] Wu D D, Xie R, Liu J, et al. Zone of metal-driven anaerobic oxidation of methane is an important sink for phosphorus in the Taixinan Basin, South China Sea[J]. *Marine Geology*, 2020, 427: 106268.
- [42] Zhou J L, Du M R, Li J W, et al. Phosphorus species in deep-sea carbonate deposits: implications for phosphorus cycling in cold seep environments[J]. *Minerals*, 2020, 10(7): 645.
- [43] 胡钰, 刘春阳, 陈庆王, 等. 南海东沙海域甲烷渗漏活动对不同 Fe 组分和 P 形态组成的影响 [J]. *地球化学*, 2023, 52(4): 439-447. [HU Yu, LIU Chunyang, CHEN Qingwang, et al. Methane seepage impacts the compositions of different iron speciations and phosphorus fractions in the Dongsha area of the South China Sea[J]. *Geochimica*,

- 2023, 52(4): 439-447.]
- [44] Chen Q W, Hu Y, Peckmann J, et al. The formation of authigenic phosphorus minerals in cold-seep sediments from the South China Sea: Implications for carbon cycling below the sulfate-methane transition[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2023, 155: 106425.
- [45] Poulton S W, Canfield D E. Development of a sequential extraction procedure for iron: implications for iron partitioning in continentally derived particulates[J]. *Chemical Geology*, 2005, 214(3-4): 209-221.
- [46] Henkel S, Kasten S, Poulton S W, et al. Determination of the stable iron isotopic composition of sequentially leached iron phases in marine sediments[J]. *Chemical Geology*, 2016, 421: 93-102.
- [47] Alcott L J, Krause A J, Hammarlund E U, et al. Development of iron speciation reference materials for palaeoredox analysis[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2020, 44(3): 581-591.
- [48] Ruttenger K C. Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments[J]. *Limnology and Oceanography*, 1992, 37(7): 1460-1482.
- [49] Huerta-Diaz M A, Tovar-Sánchez A, Filippelli G, et al. A combined CDB-MAGIC method for the determination of phosphorus associated with sedimentary iron oxyhydroxides[J]. *Applied Geochemistry*, 2005, 20(11): 2108-2115.
- [50] Chen F, Hu Y, Feng D, et al. Evidence of intense methane seepages from molybdenum enrichments in gas hydrate-bearing sediments of the northern South China Sea[J]. *Chemical Geology*, 2016, 443: 173-181.
- [51] Hu Y, Feng D, Peckmann J, et al. The crucial role of deep-sourced methane in maintaining the seafloor sulfate budget[J]. *Geoscience Frontiers*, 2023, 14(3): 101530.
- [52] Hu Y. Pore water geochemistry and quantification of methane cycling[M]//Chen D F, Feng D. South China Sea Seeps. Singapore: Springer, 2023: 129-148.
- [53] Hu Y, Luo M, Peckmann J, et al. Quantifying the extent of authigenic carbonate formation in shallow marine sediments through a correlation between carbonate precipitation rate and sulfate flux[J]. *Geophysical Research Letters*, 2023, 50(19): e2023GL104296.
- [54] Bohrmann G, Greinert J, Suess E, et al. Authigenic carbonates from the Cascadia subduction zone and their relation to gas hydrate stability[J]. *Geology*, 1998, 26(7): 647-650.
- [55] 杨克红, 于晓果, 初凤友, 等. 南海北部甲烷渗漏系统环境变化的碳、氧同位素记录 [J]. 地球科学, 2016, 41(7): 1206-1215. [YANG Kehong, YU Xiaoguo, CHU Fengyou, et al. Environmental changes in methane seeps recorded by carbon and oxygen isotopes in the northern South China Sea[J]. *Earth Science*, 2016, 41(7): 1206-1215.]
- [56] Ruttenger K C. The global phosphorus cycle[J]. *Treatise on Geochemistry*, 2014, 10: 499-558.
- [57] Egger M, Hagens M, Sapart C J, et al. Iron oxide reduction in methane-rich deep Baltic Sea sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 207: 256-276.
- [58] Slomp C P, Mort H P, Jilbert T, et al. Coupled dynamics of iron and phosphorus in sediments of an oligotrophic coastal basin and the impact of anaerobic oxidation of methane[J]. *PLoS One*, 2013, 8(4): e62386.
- [59] Egger M, Kraal P, Jilbert T, et al. Anaerobic oxidation of methane alters sediment records of sulfur, iron and phosphorus in the Black Sea[J]. *Biogeosciences*, 2016, 13(18): 5333-5355.
- [60] Kraal P, Burton E D, Rose A L, et al. Sedimentary iron-phosphorus cycling under contrasting redox conditions in a eutrophic estuary[J]. *Chemical Geology*, 2015, 392: 19-31.
- [61] 张劼, 雷怀彦, 杨鸣, 等. 南海北部陆坡沉积物中 P-S-Fe 的相互作用及其对划分硫酸盐-甲烷转换带的指示意义 [J]. 地学前缘, 2018, 25(3): 285-293. [ZHANG Jie, LEI Huaiyan, YANG Ming, et al. The interactions of P-S-Fe in sediment from the continental slope of northern South China Sea and their implication for the sulfate-methane transition zone[J]. *Earth Science Frontiers*, 2018, 25(3): 285-293.]
- [62] Filippelli G M. The global phosphorus cycle: past, present, and future[J]. *Elements*, 2008, 4(2): 89-95.
- [63] März C, Riedinger N, Sena C, et al. Phosphorus dynamics around the sulphate-methane transition in continental margin sediments: Authigenic apatite and Fe(II) phosphates[J]. *Marine Geology*, 2018, 404: 84-96.