南海东北部 HD196A 岩心的自生条状黃铁矿

陆红锋^{1,2)},陈芳¹⁾,廖志良¹⁾,孙晓明²⁾,刘坚¹⁾,程思海¹⁾,付少英¹⁾ 1)广州海洋地质调查局,510760;2)中山大学,广州,510275

内容提要:自生黄铁矿是海洋沉积物缺氧硫酸盐还原过程的主要产物。南海东北部的 HD196A 岩心中发现大 量条状的自生黄铁矿,以中空或实心为主。含量分析表明,岩心 500 cm 附近为黄铁矿富集带,与沉积物有机碳 (Corg)、硫酸盐[SO4]²⁻、甲烷(CH4)以及碳酸钙(CaCO₃)的地球化学特征分界一致,是岩心的沉积边界,反映了沉 积物所处的缺氧环境。岩心沉积物地球化学剖面表明,有机质参与的硫酸盐还原过程和甲烷厌氧氧化作用是黄铁 矿形成的主要因素。黄铁矿异常可以作为指示沉积物甲烷异常的标志之一。

关键词:南海;自生黄铁矿;硫酸盐还原过程;甲烷厌氧氧化作用

大陆边缘海相沉积物中普遍存在自生黄铁矿, 它们是沉积物发生缺氧硫酸盐还原作用的产物。在 海洋环境中,由于细菌和其他微生物在海底的"沉积 物一海水"界面消耗大量氧气,阻止了氧气向沉积物 深部迁移,使得细粒级沉积物深部,往往处于缺氧状 态,易于发生缺氧硫酸盐还原过程。沉积物中黄铁 矿形成主要受三大物质的控制:①有机质;②溶解硫 酸盐;③易活化的铁矿物(Berner, 1985)。缺氧环 境下有机质参与缺氧硫酸盐还原过程,产生的 H₂S 与沉积物中的碎屑铁质矿物作用,最终形成黄铁矿。 因此,黄铁矿可以反演沉积有机质埋藏环境及其成 岩作用。

从古老的沉积层到现代海洋沉积层,黄铁矿都 广泛地记录了沉积环境的变化。在缺氧环境下,有 机质参与的硫酸盐还原过程有利于自生黄铁矿的形 成(Berner, 1985;Schenau et al., 2002),而甲烷通 量比较高的海洋沉积物中发生的甲烷厌氧氧化作 用,同样为黄铁矿的形成提供了丰富的S源。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)。Wilkin等(1996a, 1997)在 研究黑海沉积物中的黄铁矿后认为,现代海洋沉积 物中莓球状黄铁矿粒度大小和含量变化特点反映了 环境的氧化还原状态,甚至包括沉积环境的演化。

HD196A 岩心采自南海东北部,岩心的深部出

现较多自生黄铁矿。本文针对该岩心的自生黄铁矿 及沉积物地球化学特征进行对比研究,目的是探讨 黄铁矿的分布、成因控制和埋藏环境。

1 样品和处理方法

南海位于欧亚板块、太平洋板块和印度洋板块 交汇处,东北部由断裂发育的水下阶地和大中型沉 积盆地组成,最大厚度超过 11000 m 的富含有机质 的陆源物质沉积于这些盆地里面(Guo et al., 2004)。HD196A 岩心是 2003 年广州海洋地质调 查局"海洋四号"调查船在南海东北部进行科学调查 时,用大型重力活塞取样器获得。岩心位置位于南 海东北部靠近台湾岛的陆坡坡脚(图 1),水深 2420 m。岩心总长 774 cm,样品顶部 10 cm 呈浅黄灰色, 无味,半流动,弱粘性; 10 cm 之下呈灰色,具强粘 性,在 400~774 cm 段具 H_2S 气味。粒度分析表 明,岩心主要由粉砂和粘土组成,粉砂含量在 70% 左右,粘土约 30%,上部 0~380 cm 为粘土质粉砂, 380~774 cm 为含钙质生物粘土质粉砂,钙质生物 含量约 10%~15%。

钻取的岩心在现场立刻从顶部开始,按1m间 隔依次进行沉积物顶空气取样,沉积物样品约取10 mL(重量18g左右),装入20mL顶空气瓶中,盖上 橡胶瓶塞,用铝箔和封盖器密封顶空气瓶。共制得 8个顶空气分析样品。剩余保存完好的岩心归岸后 按20cm间隔进行取样,样品分为若干份,分别用于

注:本文为中国地质调查局"天然气水合物资源评价及勘探开发战略研究"项目子课题(编号 GZH200200203-02-01)资助成果。 收稿日期:2006-10-16;改回日期:2007-01-22;责任编辑:周健。

作者简介:陆红锋,男,1976年生,在职博士生。从事岩矿测试和地球化学研究。电话:020-82250359;Email: arloo@hydz.cn。





黄铁矿矿物鉴定、有机碳、 Σ CaCO₃、总铁 TFe 含量 和孔隙水中[SO₄]²⁻分析。

黄铁矿鉴定采用 LEICA MZ8 实体显微镜,对 洗去粘土的样品进行分析,结果以占沉积物干重质 量百分比表示;黄铁矿 SEM 形貌和成分分析在中 山大学测试中心完成,采用 S-520/INCA 300 型扫 描电镜-X射线能谱仪,放大倍数为20~200000 倍,元素分析范围 11 Na~92 U,含量要求大于 0.5%;有机碳分析采用重铬酸钾氧化-还原容量法; 总 CaCO3含量采用 EDTA 容量法; TFe 采用 ICP-AES法,分析仪器为 OPTIMA 4300DV 等离子体 发射光谱仪;上述项目分别在广州海洋地质调查局 实验测试所完成。现场顶空气气态烃分析采用 Agilent 6890N 型气相色谱仪。色谱柱为 HP-PLOT 型毛细管柱,测试条件:进样口温度为 150℃,压力为100 kPa,进样方式为不分流;炉温为 100℃;检测器为氢火焰检测器(FID),温度 170℃, H₂流量 40mL/min, Air 流量 350 mL/min。孔隙水 用负压装置抽取后,装进清洗烘干的聚丙烯瓶中,在 南京大学海洋地球化学研究中心进行[SO4]²⁻离子 浓度分析,采用离子色谱法测定,测试仪器为 Dionex DX-100, $[SO_4]^2$ 离子分析精度 $< 1\%(1\sigma$ 标准偏差)。

2 结果

黄铁矿含量、总铁 TFe、有机碳、 Σ CaCO₃ 和 [SO₄]²⁻离子及甲烷含量见图 2。黄铁矿含量在岩 心上部 0~440 cm 层位含量极低,小于0.008%(除 在 400 cm 处为 0.03% 外);在 460~660 cm 层位, 黄铁矿含量最高,为0.05%~0.48%,并在500 cm 达到最大值(0.48%);680cm之下,黄铁矿的含量突 然降低,小于 0.008%(图 2a)。岩心中总铁 TFe 的 含量变化基本上与黄铁矿变化的趋势一致,在500 cm 附近含量增加,最高为 4.97%,总体上 TFe 在整 个岩心中比较稳定(图 2a),反映了陆源的含铁碎屑 的输入保持相对稳定,而 TFe 在 500 cm 附近的波 动与黄铁矿在该层位的增加相对应,因此 TFe 的增 加是黄铁矿含量变化的反映。岩心的有机碳明显有 两个不同分带(图 2b),在 0~480 cm,有机碳含量 0.71%~1.07%,平均为0.92%;500 cm之下,有 机碳为 1.13 %~1.91 %,平均为1.35 %,并在 500 ~540 cm 之间达到最高,与黄铁矿最高值层位保持 一致。总碳酸钙含量总体较低,在2.93%~7.22% 之间,在500 cm之下略有增加(图2b)。同样,岩心 顶空气中的甲烷含量和孔隙水中[SO4]2-离子也具 有规律性的变化(图 2c):甲烷在 0~ 420 cm 区段含 量非常低,小于 7 μL/kg,500 cm 之下开始明显增 加,在岩心底部为7468 µL/kg;孔隙水[SO4]²⁻离子 从 500 cm 层位开始,逐渐降低,在 754 cm 附近降低 到 1. 31 mM/L。500cm 至岩心底部为 CH₄ 和 [SO4]²⁻含量发生变化的异常层位。

HD196A 岩心中的碎屑主要为长英质矿物、有 孔虫、黑云母、风化矿物,此外还有少量绿帘石和褐 铁矿。黄铁矿是岩心中主要的自生矿物,显微镜下 外型为长条状,少量充填有孔虫房室。长条状黄铁 矿的长度在 0.10~6.00 mm 之间,外直径大小比较 均匀,集中在 0.25~0.30 mm 之间,条状黄铁矿主 要包括中空管状或实心棒状两种类型(图 3a、b)。 黄铁矿的表面为褐黑色、灰黄色,中间管道壁则显示 新鲜的黄铜色。不同的表面氧化程度可能影响了黄 铁矿的颜色,由于表面接触沉积物使其容易形成氧 化膜而颜色变暗,而内部则新鲜。SEM 扫描电镜一 X射线能谱仪分析显示了黄铁矿的谱图特征(图 4),主成分为 Fe 和 S,平均含量分别为 44.63% 和 51.69%,按Fe/(Fe+S)×100%,S/(Fe+S)×



图 2 HD196A 岩心黄铁矿及沉积物化学特征剖面

Fig. 2 Profiles of pyrite, total Fe, organic carbon, total carbonate, sulfate and methane at core HD196A
(a) 一黄铁矿、总铁含量曲线;(b) 一有机碳、总碳酸钙含量曲线;(c) 一硫酸盐、甲烷含量曲线

(a)—Pyrite and total Fe; (b)—Organic carbon and total carbonate;

(c)—Sulfate of pore water and head-space methane



图 3 HD196A 岩心黄铁矿形貌 Fig. 3 Morphologies of pyrites at core HD196A (a)(b)-条状黄铁矿的显微镜照片;(c)-条状黄铁矿的扫描电 子显微镜(SEM)形貌,主要由莓球状黄铁矿组成;(d)--莓球状 黄铁矿的 SEM形貌,主要由无数的八面体紧密堆积。

(a) and (b) are microscope pictures of pyrite rods; (c) is SEM image, showing a framboidal structure; (d) is a close-up of pyrite framboid, consisting of octahedral crystals

100%换算后,Fe、S值分别为46.33%、53.66%,与标准理论值(Fe:46.55%,S:53.45%)相比,显示多

硫亏铁特征,表明其主要为沉积成因(蒙义峰等, 2002)。从 SEM 观察可以看出(图 3c、d),长条状黄 铁矿由无数的莓球状颗粒构成,颗粒比较均匀,莓球 状集合体主要由自形的八面体晶粒组成。莓球状形 貌表明黄铁矿经历了胶黄铁矿(Fe₃S₄)阶段转变 (Wilkin et al., 1996a, 1997; Wignall et al., 2005),并在沉积物缺氧环境下形成(Wilkin et al., 1997)。

3 讨论

3.1 黄铁矿的成因

正常海相沉积物中黄铁矿形成的第一步,是有



图 4 HD196A 黄铁矿能谱图 Fig. 4 Energy Dispersive X-ray Spectrogram of pyrite from core HD196A

机质参与的缺氧硫酸盐还原过程(等式 1),产生的 H_2S 与沉积物中活性铁质矿物作用,形成单硫化物 FeS,最后转变成黄铁矿(FeS₂)。这是普遍认同的 海洋沉积物中黄铁矿形成的主要机理(Berner, 1985; Lin et al.,2000; Schoonen,2004)。

HD196A 岩心的黄铁矿含量与有机质的变化 趋势一致(图 2a、b),显示有机质含量在一定程度上 影响黄铁矿分布。海洋环境中,大多数中细粒级的 沉积物顶部几厘米以下,处于贫氧状态(Berner, 1982)。因此 HD196A 岩心 500 cm 以下,有机质与 硫酸盐容易发生缺氧过程(等式 1),形成丰富的 H₂S。HD196A 岩心水深远在南海碳酸钙溶跃面 2900 m(钱建兴,1999)之上,但 Σ CaCO₃含量却很 低,这表明存在大量陆源物质输入,稀释了碳酸钙总 含量。可见,陆源物质的输入,为黄铁矿的形成提供 了丰富的碎屑矿物,有机质一硫酸盐缺氧过程产生 的 H₂S 与碎屑物质作用,对岩心中黄铁矿形成具有 贡献。

另外,图 2c 显示,岩心在 500 cm 以下,甲烷含 量逐渐升高,而海水下渗的[SO₄]²⁻开始显著降低。 这是存在甲烷厌氧氧化过程的标志(Borowski et al.,1996; Niewohner et al.,1998; Dickens, 2001)。据此可以看出,HD196A 岩心 500~774 cm 为甲烷厌氧氧化带,是甲烷和硫酸盐互相消耗的前 缘。甲烷厌氧氧化过程如下(等式 2):

 $CH_4 + [SO_4]^2 \rightarrow [HCO_3]^- + [HS]^- + H_2O \qquad (2)$

该过程形成的[HS]⁻,同样有利于黄铁矿的形成。Sassen等(2004)在研究墨西哥湾北部陆坡水 合物区时,发现强烈的甲烷厌氧氧化是形成黄铁矿 的原因。刘坚等(2005)认为甲烷的缺氧氧化反应是 东沙海域沉积物中硫化物含量增加的主要原因。因 此,除了有机质降解外,甲烷厌氧氧化过程也是 HD196A 岩心沉积物中自生黄铁矿形成的原因。

可见,HD196A 岩心深部有机质参与的缺氧硫酸盐还原和甲烷厌氧氧化过程控制了黄铁矿的形成,这两个过程产生的 H₂S 或[HS]⁻,汇集于沉积物微小通道(排气通道或生物觅食虫孔)、管状海洋生物和植物碎片的微细空间中(甲烷甚至可以汇集于这些相对封闭空间发生甲烷厌氧氧化),与岩屑提供的大量铁质作用,经过多个硫化物阶段的转变结晶,最后随结晶生长程度不同而形成空心或实心的条状黄铁矿集合体(图 5)。HD196A 岩心中可以观

察到黄铁矿矿化的微小通道、管状生物(图 6),记录 了从未充填至完全矿化的完整过程,证实了图 5 描 述的条状黄铁矿的形成过程的可能性。随着 H₂S 或[HS]⁻继续向周围扩散能力的减弱,在远离 500 cm 处形成的黄铁矿也随之减少。HD196A 岩心表 明,异常高的甲烷含量同样有利于陆缘海相沉积物 中黄铁矿的形成,黄铁矿分布可以指示陆缘沉积物 的甲烷通量,预示甲烷异常区,有助于天然气水合物 勘探。



图 5 条状黄铁矿形成示意图 Fig. 5 Schematic diagram of rod pyrite formation

3.2 黄铁矿的埋藏环境

研究黄铁矿的形成,有助于识别有机质埋藏环 境、沉积物的缺氧事件。Wilkin等(1997)在研究黑 海黄铁矿时认为,黄铁矿含量的变化带可以作为沉 积地层界定的标志。根据黄铁矿含量变化,把 HD196A以500 cm为界线划分了上部单元 I 和下 部单元 II(图7)。单元 I 的黄铁矿、有机质和甲烷 含量相对较低,单元 II 含较高的黄铁矿、有机质和甲 烷。根据该岩心有孔虫氧同位素地层划分,500 cm 处为岩心的氧同位素第 1/2 期分界线(图 7a)(陈芳 等,2006),年代为 12 ka BP 左右,为晚更新世和全 新世的分界线。对照黄铁矿含量变化界线,可以发 现两者非常吻合。因此,根据黄铁矿含量划分的沉 积单元 I 和单元 II 正好对应全新世和晚更新世地 层。

岩心沉积单元Ⅱ所处的氧同位素 2 期,代表冰期环境,该时期海平面下降,出露的陆地表面增加, 陆源物质大量输入,带来了丰富的陆源有机质。单



图 6 HD196A 岩心条状黄铁矿矿化照片 Fig. 6 Pyritization of sediments pores and tube organisms at core HD196A (a)—未充填及充填黄铁矿的沉积物微小通道;(b)—管状生物黄铁矿矿化程度照片 (a)—Sediments pores without/with pyrite-filling; (b)—pyritized tube organisms

元 I 属于间冰期沉积,海平面上升,但由于其靠近台 湾岛,根据其碳酸钙含量被陆源物质稀释程度来推 测(图 2b),该时期陆源碎屑物质的供应依然增加, 相似于南海 17940 站位碳酸钙含量反映的情况(汪 品先等,1995)。因此,HD196A 岩心整体处于较高 沉积速率的环境。在冰期高的沉积速率下,单元 Ⅱ 中有机质被氧化破坏之前就埋藏保存在地层中,单 元 Ⅰ则由于稀释效应和相对氧化(埋深较浅),有机 质保存条件比单元 Ⅱ 差。同时,单元 Ⅱ 有机质降解 也使得甲烷含量增高,容易发生甲烷厌氧氧化(图 2c)。因此,单元 Ⅱ 比较有利于 HD196A 黄铁矿的 形成和富集,是岩心中有机质丰富、缺氧程度高和甲 烷厌氧氧化强烈的沉积单元。单元 Ⅱ 和单元 Ⅰ 接触 带附近黄铁矿从增加向递减的变化,表明了沉积环



图 7 HD196A 岩心氧同位素记录与黄铁矿、有机质、甲烷剖面对比

Fig. 7 Profiles of oxygen isotope of foraminifer, pyrite, organic carbon, and methane at core HD196A
(a)—有孔虫氧同位素地层划分曲线(据陈芳等,2006);(b)—黄铁矿含量变化曲线;(c)—有机质含量变化曲线;(d)—甲烷含量变化曲线
(a)—Oxygen isotope stratigraphy of foraminifers (after chen et al.,2006);

(b)—pyrite;(c)—organic carbon;(d)—methane

境转变、缺氧还原氛围演化:单元 II 在冰期海平面下降时,埋藏了大量陆源有机质,随着间冰期海平面上升,HD196A 所处水深增加,单元 II 深部缺氧程度加剧,有机质更易于参与硫酸盐缺氧还原过程,产生H₂S汇集于单元 II 浅层。随着间冰期的持续沉积堆积,逐渐埋葬单元 II 顶界,封存了一条富含 H₂S 的缺氧带。由于沉积物继续增加,海水中硫酸盐下渗能力降低使得其可利用率减少,单元 II 深部的硫酸盐缺氧还原过程变得很难发生,此时有机质主要以降解方式产生甲烷(Berner,1985),甲烷继续向上逃逸到单元 II 顶层与下渗的硫酸盐继续发生作用(等式 2),延续了黄铁矿的形成过程。可以设想,有机质参与的缺氧硫酸盐还原过程和甲烷的缺氧氧化过程分别在 HD196A 黄铁矿早期和后期形成中起主要作用。

4 结论

HD196A 岩心黄铁矿以条状为主,主要在岩心 500 cm 附近富集。岩心的自生黄铁矿清晰地记录 了全新世和晚更新世的沉积物中缺氧成岩过程。岩 心 500 cm 层位大致是岩心的沉积分界,同时也是岩 心的有机碳(Corg)、硫酸盐[SO4]²⁻、甲烷(CH4)以 及碳酸钙(CaCO3)的地球化学特征分界。

有机质参与的硫酸盐还原过程和甲烷厌氧氧化 作用控制了 HD196A 黄铁矿的形成,在缺氧环境中 矿化沉积物中的微小排气通道、生物觅食虫孔、管状 生物,形成管状特征。高含量的黄铁矿分布可以作 为沉积物甲烷异常的标志,有助于陆缘海区天然气 水合物调查研究。

致谢:感谢广州海洋地质调查局"海洋四号" 2003年水合物航次所有人员,本文研究的岩心是他 (她)们野外工作的成果;同时也感谢广州海洋地质 调查局实验测试所相关分析部门的全力支持以及中 山大学测试中心、南京大学海洋地球化学研究中心 相关测试人员!

参考文献

- 陈芳,苏新,Nurnberg D,等. 2006. 南海东沙海域末次冰期最盛期 以来的沉积特征. 海洋地质与第四纪地质,26(6);9~17.
- 刘坚,陆红锋,廖志良,等.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.地学前缘,12(3):258~ 262.
- 蒙义峰, 翟裕生, 崔彬, 等. 2002. 广西大瑶山一西大明山地区寒武 纪黄铁矿成分标型特征. 矿床地质, 21: 910~913.
- 钱建兴. 1999. 晚第四纪以来南海古海洋学研究. 北京:科学出版 社,79~111.

- 汪品先,等. 1995. 十五万年来的南海. 上海:同济大学出版社,109 ~112.
- Berner R A. 1982. Burial of organic carbon and pyrite sulfur in the modern ocean: its geochemical and environmental significance. American Journal of Science, 282: 451~473.
- Berner R A. 1985. Sulphate reduction, organic matter decomposition and pyrite formation. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, A315: 25~38.
- Borowski W S, Paull C K, Ussler Ⅲ W. 1996. Marine pore-water sulfate profiles indicate in situ methane flux from underlying gas hydrate. Geology, 24(7): 655~658.
- Dickens G R. 2001. Sulfate profiles and barium fronts in sediment on the Blake Ridge: present and past methane fluxes through a large gas hydrate reservoir. Geochimica et Cosmochimica Acta, 65(4): 529~543.
- Guo T M, Wu B H, Zhu Y H, et al. 2004. A review on the gas hydrate research in China. Journal of Petroleum Science and Engineering, 41: 11~20.
- Lin S, Huang K M, Chen S K. 2000. Organic carbon deposition and its control on iron sulfide formation of the southern East China Sea continental shelf sediments. Continental Shelf Research, 20: 619~635.
- Niewohner C, Hensen C, Kasten S, et al. 1998. Deep sulfate reduction completely mediated by anaerobic methane oxidation in sediments of the upwelling area off Namibia. Geochimica et Cosmochimica Acta, 62(3): 455~464.
- Sassen R, Roberts H H, Carney R, et al. 2004. Free hydrocarbon gas, gas hydrate, and authigenic minerals in chemosynthetic communities of the northern Gulf of Mexico continental slope: relation to microbial processes. Chemical Geology, 205: 195~ 217.
- Schenau S J, Passier H F, Reichart G J, et al. 2002. Sedimentary pyrite formation in the Arabian Sea. Marine Geology, 185: 393 \sim 402.
- Schoonen M A A. 2004. Mechanisms of sedimentary pyrite formation. In: Amend J P, Edwards K J, Lyons T W, eds. Sulfur Biogeochemistry: Past and Present. Colorado, The Geological Society of America, Inc., 117~134.
- Wilkin R T, Barnes H L, Brantley S L. 1996 (a). The size distribution of framboidal pyrite in modern sediments: An indicator of redox conditions. Geochimica et Cosmochimica Acta,60(20): 3897~3912.
- Wilkin R T, Barnes H L. 1996(b). Pyrite formation by reactions of iron monosulfides with dissolved inorganic and organic sulfur species. Geochimica et Cosmochimica Acta, 60(21): $4167 \sim 4179$.
- Wilkin R T, Arthur M A, Dean W E. 1997(a). History of watercolumn anoxia in the Black Sea indicated by pyrite framboid size distributions. Earth and Planetary Science Letters, 148: 517~ 525.
- Wilkin R T, Barnes H L. 1997 (b). Formation processes of framboidal pyrite. Geochimica et Cosmochimica Acta, 61(2): 323~339.
- Wignall P B, Newton R, Brookfield M E. 2005. Pyrite framboid evidence for oxygen-poor deposition during the Permian-Triassic crisis in Kashmir. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 216: 183~188.

Authigenic Pyrite Rods from the Core HD196A in the Northeastern South China Sea

LU Hongfeng^{1, 2)}, CHEN Fang¹⁾, LIAO Zhiliang¹⁾, SUN Xiaoming²⁾,

LIU Jian¹⁾, CHENG Sihai¹⁾, FU Shaoying¹⁾

1) Guangzhou Marine Geological Survey, Guangzhou, 510760

2) Department of Earth Sciences, Sun Yat-sen University, Guangzhou, 510275

Abstract

Authigenic pyrite is the normal product of anoxic sulfate reduction in marine sediments. Core HD196A, recovered from the seafloor of the northeastern South China Sea, has large amount of pyrites. The morphologies of pyrites are as the form of rod with hollow or not. The intervals around 500 cm of Core HD196A are enriched in authigenic pyrites, showing a rich zone of pyrites. Further studies show that the pyrite-enriched zone is consistent with the content boundaries of organic carbon, sulfate, methane and carbonate, where organic carbon, methane and carbonate increase downward, but sulfate starts to decrease sharply. The pyrite-enriched zone, combined with the content boundaries of organic carbon, methane, sulfate, and carbonate, show a sedimentary or geochemical change of Core 196A. Anaerobic methane oxidation and anoxic sulfate reduction contributed to pyrite formation, respectively. Large amount of pyrites occurrence can be a possible evidence of methane anomaly in marine sediments.

Key words: South China Sea; authigenic pyrite; anoxic sulfate reduction; anaerobic methane oxidation