

北部湾沉积物中自生针铁矿与菱锰矿团粒的研究*

陈丽蓉 张秀荣

(中国科学院海洋研究所)

关键词 针铁矿, 菱锰矿

提要 本文对富集于北部湾西部(红河口一带)12个测站表层沉积物中的红褐色、黑褐色、褐色与浅褐黄色团粒进行了矿物学特征的研究。分析资料说明,红褐色和黑褐色团粒为自生的针铁矿团粒。褐色与浅褐黄色团粒则为自生菱锰矿团粒。这两种团粒共生于同一地区,其所需的铁、锰物质来源于红河,当红河物质入海后,由于介质条件发生变化,其中的铁、锰离子发生凝聚而沉淀,形成上述各式团粒。

北部湾是一个半封闭的亚热带海湾,水温较高,通过对其沉积物的矿物组合的研究,发现其中生长着海绿石,黄铁矿,方解石,文石,针铁矿,菱铁矿、菱锰矿等种类繁多的自生矿物。本文仅对富集于北部湾西部表层沉积物中的自生针铁矿团粒与自生菱锰矿团粒的矿物学特征、分布状况、形成机理与沉积环境进行初步探讨。

一、针铁矿团粒的矿物学特征

针铁矿团粒按其形态可分球形、椭圆形(图版 I-1)与枣核形等三种。颗粒一般呈红褐色和黑褐色,具腊状光泽,大部分团粒的表面光滑,少部分表面有碎屑颗粒的镶嵌(图版 I-2)。团粒大约 0.5—2mm,硬度大。部分球粒破碎后,可见到圈层状构造(图版 I-3),有的小球体还具有极明显的同心圆结构(图版 I-4)。把这些针铁矿团粒用小刀压碎后,可见到有石英、云母、贝壳(图版 I-5)、有孔虫(图版 I-6),海胆刺与自生球粒状黄铁矿等碎壳混杂其间。

团粒经 X-射线粉晶分析证实其主要矿物

为针铁矿。从表 1 可知,针铁矿的主要谱线 4.17(100)—2.68(60)—2.44(90)—1.817(20),在 X-射线粉晶照相结果分析中均有明显的显示,另外还有混入物石英的谱线 3.34(90)和 4.26(40)等出现。这与东海北部铁质结核的矿物成分也十分相似,^[1]说明在浅海沉积物中形成的自生铁质球粒主要由针铁矿组成,并含有石英等碎屑物质混入物。

表 1 自生针铁矿团粒的 X-射线粉晶照相数据

Tab. 1 The x-ray powder diffraction data of the authigenic goethite pellet

$d(\text{\AA})$	I	$d(\text{\AA})$	I	$d(\text{\AA})$	I
4.94	30	2.44	90	1.796	20
4.26	40	2.275	20	1.714	60
4.17	100	2.24	35	1.56	50
3.34	90	2.18	40	1.54	20
2.68	60	1.91	10	1.504	40
2.57	60	1.817	20		

自生针铁矿团粒的化学组成(表 2, 3)是

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第 1561 号;图件由蒋孟荣同志清绘,特此致谢。

以 Fe_2O_3 为主,其含量可高达 60.40%,而 MnO 的含量很低,均小于 1%。从电子探针分析的结果看,也说明此种团粒铁的含量是在 40—60% 之间(图版 II-1) 而且其含铁量从团粒的外层向核心减少,这进一步说明此种团粒的自生特征,由于团粒的外表是暴露在海水与沉积物中,所以它可以不断地从海水与沉积物的间隙水中吸取铁而使其含量增高,这种含铁量在团粒内部的变化趋势在东海北部的铁质结核中也同样存在^[1]。另外,从调查区的自生针铁矿团粒的化学组成还可以说明,在浅海地区形成的自生铁质团粒,其含铁量高,而含锰量低。而在大洋中则多形成含锰量高,而含铁量低的菱锰矿团,其含铁量一般均 $<30\%$,而含锰量一般均 $>10\%$ ^[2]。

表 2 自生针铁矿团粒的化学全分析数据

Tab. 2 The chemical compositions of the authigenic goethite pellet

化学成分	百分含量	化学成分	百分含量
Si_2O	16.50	MnO	0.16
Al_2O_3	6.53	TiO_2	0.80
Fe_2O_3	60.40	K_2O	0.35
FeO	0.30	Na_2O	0.27
CaO	0.20	H_2O^+	12.40
MgO	0.93	CO_2	0.76
P_2O_5	0.44		

自生针铁矿团粒的差热曲线(图1)在 277°C 处呈现一吸热谷,这与东海北部铁质结核相比,北部湾针铁矿团粒的吸热谷温度较低,说明本

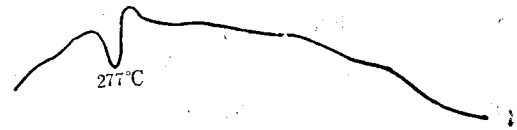


图 1 北部湾自生针铁矿团粒的差热曲线
Fig. 1 DTA curve of the authigenic goethite pellet in Beibu Gulf

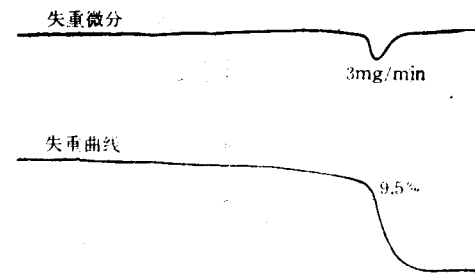


图 2 北部湾自生针铁矿团粒的失重曲线
Fig. 2 TGA curve of the authigenic goethite pellet in Beibu Gulf

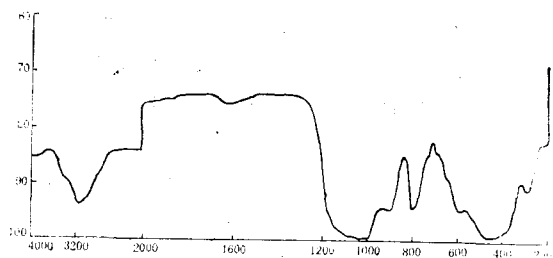


图 3 北部湾自生针铁矿团粒的红外光谱
Fig. 3 Infrared absorption spectrogram of the authigenic goethite pellet in Beibu Gulf

表 3 自生针铁矿团粒的电子探针分析数据

Tab. 3 The chemical compositions of the authigenic goethite pellet (analysed by microprobe)

样号	位置	化 学 成 分										
		SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	MnO	TiO_2	K_2O	Na_2O	Fe	Ni	CO
1	核心	2.77	6.21	0.42	5.05	0.78	0.22	0.27	0.06	47.56	0.10	0.15
	中间	1.96	3.73	0.10	0.39	0.18	0.21	0.12	0.04	57.40	0.09	0.15
	外围	2.93	2.03	0.11	0.44	0.18	0.12	0.11	0.04	59.91	0.08	0.18
2	核心	4.90	4.01	0.11	4.00	0.05	1.21	0.38	0.04	40.08	0.08	0.14
	中间	3.67	4.82	0.16	0.31	0.13	0.18	0.08	0.05	59.41	0.09	0.15
	外围	2.93	2.44	0.16	0.36	0.13	0.09	0.08	0.05	60.06	0.08	0.15

区的针铁矿团粒含水较多。它的失重曲线(图2)表明,其失水量为9.5%。

图3显示了针铁矿团粒的红外光谱的图谱特征,从中可以得知,该团粒的矿物成分为针铁矿(3380, 3140, 900, 800, 660, 580, 420, 280 cm^{-1}), 石英(1080, 796, 778, 690, 510, 460, 393, 370, 280 cm^{-1})和长石(1040, 725, 638, 582, 526, 460, 430 cm^{-1})。

根据以上对北部湾自生铁质团粒的矿物学特征研究结果,说明此团粒是由针铁矿组成的,并含有石英、长石、云母、贝壳、有孔虫、海胆刺与自生球粒状黄铁矿等混入碎屑物质。同时,由于存在有孔虫,海胆刺与自生球粒状黄铁矿等混入物,可进一步说明此种团粒是调查区海底自生物,因为有孔虫等生物体仅存在于海洋环境中,铁质胶体围绕这些海相生物壳体凝聚而形成了铁质团粒。此外,调查区铁质团粒的含铁量自外层向核心由多变少的趋势,也再一次说明此类铁质团粒目前还不断地从海水与沉积物的孔隙水中吸附铁质而使团粒外层的含铁量增加。以上种种迹象证实,北部湾西部沉积物中的铁质团粒是自生针铁矿团粒。

二、菱锰矿团粒的矿物学特征

与上述自生针铁矿团粒一起往往共生有褐色或浅褐黄色的瘤状(图版 II-2)、葡萄状、肾状或结核状体的自生菱锰矿团粒,有时还可见到两个颗粒的连生体(图版 II-3),在扫描电镜下可清楚见到此类团粒,往往具有一个或多个石英颗粒核心,有的石英颗粒还镶嵌在菱锰矿团粒的表面(图版 II-4),团粒大小为0.063—0.25mm,在偏光镜下其重屈折率高,干涉色为高级白, $N_o = 1.610$, $N_e > 1.80$ 。

X-射线粉晶分析数据(表4)证实此团粒主要矿物为菱锰矿,并含有少量的石英。

电子探针的分析结果(表5,图版 II-5, 6)

表4 自生菱锰矿团粒的X-射线粉晶照相数据

Tba 4. The x-ray powder diffraction data of the authigenic mangan spar pellet

d (Å)	I	d (Å)	I
3.60	70	2.18	50
3.30	50	1.99	60
2.84	100	1.76	80
2.38	50		

表5 自生菱锰矿团粒的电子探针分析数据

Tab. 5 The chemical compositions of the authigenic mangan spar pellet (analysed by microprobe)

样 号	化 学 成 分							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	MnCO ₃	CaCO ₃	MgCO ₃
1	0.02	0.03	0.01	0.00	0.08	74.67	10.74	3.24
2	1.27	0.71	0.00	0.05	0.04	36.69	47.38	1.59

说明此团粒的主要化学成分为MnCO₃与CaCO₃。

根据上述资料,说明此类团粒的矿物成分主要为菱锰矿,并含有少量的石英。

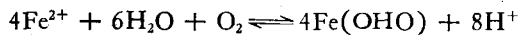
三、自生针铁矿与菱锰矿团粒的分布与形成环境

北部湾沉积物中的自生针铁矿与菱锰矿团

粒主要富集在湾西部红河口一带,在12个测站中均有发现,其中自生针铁矿团粒的含量较高,而自生菱锰矿团粒则为数不多。红河口外的湾西部沉积区中的沉积类型为粉砂质粘土软泥与粘土质软泥,其中粘土质软泥的分布轮廓呈带状并行于海岸^[3],完全显示了红河输入物质影响区。软泥对于各种化学元素具有较强的吸附作用,使之易于形成富集^[4],这些粘土质软泥中

含有丰富的有机质, 碳酸钙与铁, 并含有一定量的锰, 这就为自生针铁矿与菱锰矿团粒的形成提供了物质基础。

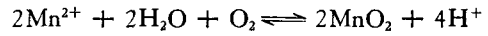
根据上述资料, 可以得知, 北部湾西部自生针铁矿团粒是海底形成的一种自生物质, 是含铁量极为丰富的红河物质入海后, 由于介质条件的改变, 由河水的 $\text{pH} \approx 6$ 上升到 $\text{pH} \approx 8$, 即: OH^- 浓度增大 100 倍, 而使 Fe^{3+} 形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (或 $\text{Fe}(\text{OHO})$) 胶体, 发生凝聚, 在这过程中可能混入各种矿物碎屑及贝壳, 随着体积的增大, 凝聚体逐渐下沉到海底。由于北部湾西部表层沉积物为粘土质软泥, 含有丰富的有机质, 而呈还原性环境, 当 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 下沉至海底后, 其部分 Fe^{3+} 便被还原成 Fe^{2+} 而重新溶解于海水中, 但当这些 Fe^{2+} 与含氧海水接触后, 又逐渐被氧化而沉淀:



这些新产生的沉淀物吸附于原沉淀的颗粒表面, 使其体积增大, 并且其中有一部分 Fe^{3+} 又将被还原溶解, 如此循环, 最后形成外壳致密、含铁量高的自生针铁矿团粒。

关于自生菱锰矿团粒的成因, 有与自生针铁矿类似之处, 从红河水带入海盆中的锰, 受海

水的氧化, 由二价锰形成四价锰:



所形成的 MnO_2 固体沉至海底; 在北部湾西部海底的还原性沉积环境中, MnO_2 中的部分 Mn^{4+} 易被还原成 Mn^{2+} , 因 Mn^{2+} 溶解于海水而重新回到海水里去, 被氧化后, Mn^{4+} 又将下沉, 这样, 在海底表层的锰离子浓度将逐渐增高, 尤其是 MnO_2 被还原的局部地区, 当 Mn^{2+} 浓度与 CO_3^{2-} 浓度大于其溶解度时, 即形成 MnCO_3 沉淀, 该种沉淀也往往先附着于某一质点, 而后逐渐增大, 在增大的过程中, 有可能将两个或多个 MnCO_3 颗粒凝结而成为一个大团粒或各式连生体。由于北部湾西部沉积物中的含铁量大大高于含锰量, 所以该区形成的自生针铁矿团粒的含量也比自生菱锰矿团粒要高得多。

参 考 文 献

- [1] 朱而勤, 1983. 东海北部铁质结核的研究. 山东海洋学院学报 13(3): 78—80.
- [2] 崔清晨等, 1981. 海洋资源. 商务印书馆, 157—169.
- [3] 秦蕴珊, 1963. 中国陆棚海的地形及沉积类型的初步研究. 海洋与湖沼 5(1): 71—86.
- [4] 赵一阳, 1983. 中国海大陆架沉积物地球化学的若干模式. 地质科学 4: 307—314.

图 版 说 明

图 版 I

1. 针铁矿团粒 $\times 70$; 2. 表面具碎屑颗粒镶嵌的针铁矿团粒; 3. 针铁矿的层状构造 $\times 45$;
4. 针铁矿团粒的同心圆结构; 5. 针铁矿中的生物贝壳 $\times 150$; 6. 针铁矿中的有孔虫。

图 版 II

1. 针铁矿团粒的 $\text{FeK}\alpha$ 面分布; 2. 自生菱锰矿团粒; 3. 自生菱锰矿团粒连生体; 4. 镶嵌在菱锰矿表面的石英颗粒; 5. 菱锰矿团粒的 $\text{MnK}\alpha$ 面分布 $\times 300$; 6. 菱锰矿团粒的 $\text{CaK}\alpha$ 面分布 $\times 300$ 。

**STUDY ON AUTHIGENIC GEOTHITE AND MANGAN SPAR
PELLETS IN THE SEDIMENT OF THE BEIBU
GULF OF TONKIN***

Chen Lirong and Zhang Xiurong
(*Institute of Oceanology, Academia Sinica*)

Key words Goethite, Mangan spar

Abstract

In this paper, mineralogy on the red-brown, black-brown, brown and light brown-yellow pellets from the western part of the Beibu Gulf of Tonkin (near the mouth of the Red, River) is studied. These pellets were collected from the 12 stations in this area. The results of our study showed that the red-brown and black-brown pellets are authigenic goethite while the brown and light brown-yellow pellets are authigenic mangan spar pellets. They are found in the same area. These iron and manganese are contributed from the Red River. After the materials of Red River were emptied into the Beibu Gulf the iron and manganese were condensed and deposited to form authigenic goethite and mangan spar pellets.

* Contribution No. 1561 from the Institute of Oceanology, Academia Sinica.

