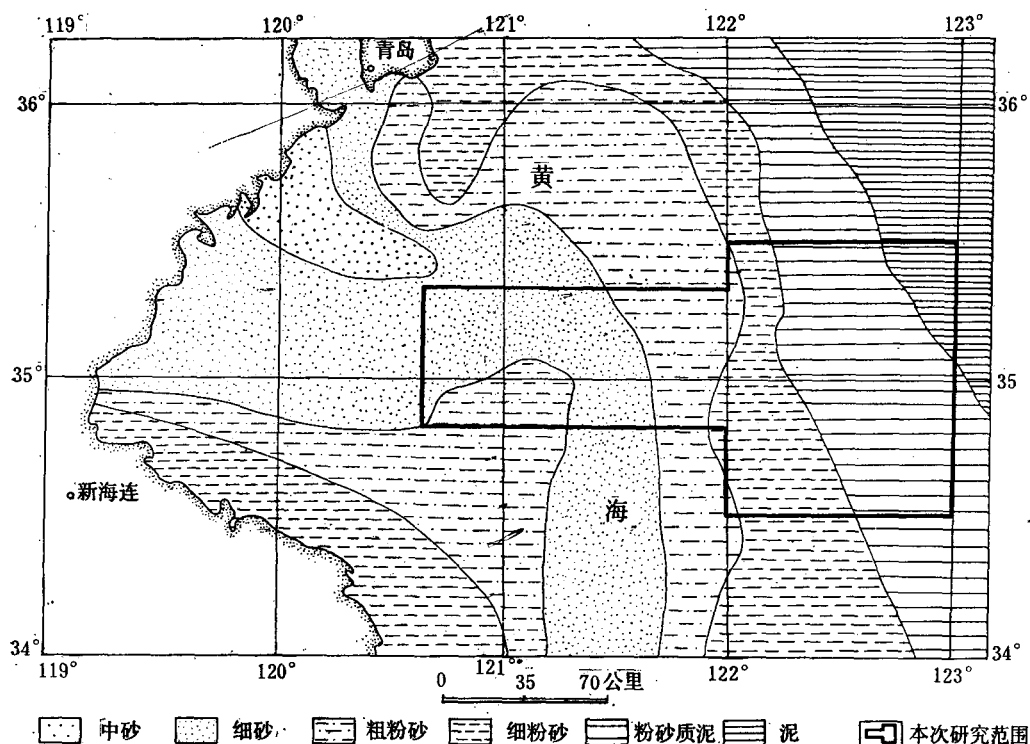


黄海南部表层沉积中的自生黄铁矿

王琦 杨作升
(山东海洋学院)

陆架、陆坡以及深海沉积物中,都已发现有自生黄铁矿的存在^[4,6]。我们于1972年研究黄海南部的表层沉积时,观察到其中较普遍地出现这种自生矿物。东海表层沉积中也有^[1]。自生矿物是在沉积物堆积的同时或稍后形成的,研究它对于了解同生阶段以及成岩阶段海洋环境的特征及变化有重要意义。

对黄海南部(东经120°40′—123°,北纬34°30′—35°30′,水深40—70米)的73个样品(挖泥斗样38个,柱样35个,柱长不超过1.5米)的矿物成分进行了分析,在约1/3的样品中发现了自生黄铁矿(图1)。以后又对该矿物进行了X射线分析、电子探针分析、光片、薄片以及扫描电镜^[2]的研究。



- 1) 根据陈丽蓉, 1978。东海沉积物中海绿石的研究。中国科学院海洋研究所《东海大陆架论文集》, 44—56 页。
 - 2) 扫描电镜照片由石油勘探开发科学院实验中心拍摄。
- 本刊编辑部收到稿件日期: 1979 年 9 月 29 日。

一、分 布

自生黄铁矿在黄海南部的表层沉积中所占含量很低,为 0.001—0.1%,但在样品的重矿物部分中可占 0.7—9.5%。其分布受沉积物岩性的控制,与泥质沉积有密切关系,砂含量高的沉积物中往往就没有。如工作区东部的沉积物主要为粉砂质泥及泥,其中就普遍含有自生黄铁矿;而西部以细砂沉积为主就不含此矿物(图 1),但当西南角的粉砂中夹有小块粉砂质泥时,其中就有自生黄铁矿。然而影响黄铁矿分布的因素是复杂的,并不是所有的泥质沉积都同样富含黄铁矿,与富含黄铁矿的站位相毗邻而底质条件又相似的一些站位,其中有机碳的含量较高就不含此种矿物。

在沿垂直方向上的 1.50 米深度内,如岩性条件相同时,自生黄铁矿的含量由表面向下有增高的趋势(见表 1)。

表 1 两个柱样的自生黄铁矿含量

站 位	样品在柱样上的位置 (cm)	沉 积 物 特 征				沉积物中有机碳的含量(%)	自生黄铁矿的重量百分含量(%)				
		类型	粒度组成(%)				在各粒级重矿物部分中的含量				在总样中的含量
			砂	粉砂	泥		>0.25mm	0.25—0.1mm	0.10—0.05mm	0.05—0.01mm	
2011 120°50'E 35°04'N	0—14	砂(细)	84.43	15.57	0.00	0.265	45.9	0.1	—	—	0.001
	14—54	粉砂质泥	5.90	42.94	51.16	1.137	27.2	91.1	83.8	92.5	0.02
	100—140	粉砂质泥	2.86	37.20	59.94	2.251	93.5	99.0	96.1	100.0	0.10
2022 120°55'E 34°56'N	0—50	粉砂质泥	7.00	46.02	46.98	1.223	97.3	95.4	54.8	—	0.04
	50—98	粉砂质泥	15.56	40.26	44.18	1.216	87.4	93.1	40.6	40.3	0.03
	98—140	砂-粉砂-泥	29.00	41.43	29.84	0.775	90.1	99.6	19.3	38.6	0.05

二、自生黄铁矿的特征

(一) 形 态

黄海表层沉积中的自生黄铁矿有三种形态:

1. 生物介壳内模状 自生黄铁矿为微体生物介壳的充填物,其中以充填有孔虫房室者为主(图版 II:1),少量的充填介形虫壳(图版 I:1)及蠕虫管(图版 I:2)。大都填满其内部空间,以稀盐酸溶解钙质壳后可得一具有完整生物形态的黄铁矿内模(图版 II:2)。此种黄铁矿可呈金黄色,具有明显的金属光泽,但也可呈绿黑色粉末状。另外还有交代介壳碎片的,介壳的形态及花纹仍保存(图版 I:3)。

2. 球粒状 (framboid) 呈直径 100—10 微米的金黄色小圆球体(图版 I:8a),个别稍变形(图版 I:7a)。

3. 胶结物状 在碎屑颗粒间组成胶结物,形态不规则,当样品解离后这种黄铁矿成不规则团块状,有时并见其中胶结了石英、长石颗粒(图版 I:4, I:5)。此种黄铁矿多呈黑

绿色致密状,很疏松。

(二) 颗粒大小

黄铁矿球粒的粒径范围一般为 10—100 微米,个别可大于 100 微米。系统测量了 385 颗粒的直径,其分布频率如表 2,从中可以看出,球粒粒径集中在 32—80 微米之间(占 81.9%),向两端显著减少。在黄铁矿最富集的站位中(2011-3),300 克湿样内含球粒约 10^5 个。

表 2 球粒状黄铁矿粒径的频率分布

粒径(μ)	10—16	16—24	24—32	32—40	40—50	50—65	65—80	80—100
频率(%)	0.8	6.0	8.7	16.8	19.7	24.1	21.3	2.6

生物介壳内模状黄铁矿的粒径决定于生物介壳的大小。本海区有孔虫的壳直径变化在 50—500 微米之间,主要为 50—250 微米。从充填的机率来看,50—100 微米的有孔虫壳常常都被自生黄铁矿充填,而被充填的 100—250 微米的个体在绝对数量上虽较 50—100 微米的多得多,但却有相当一部分未被充填(表 3),故相对小的微体生物介壳更有利

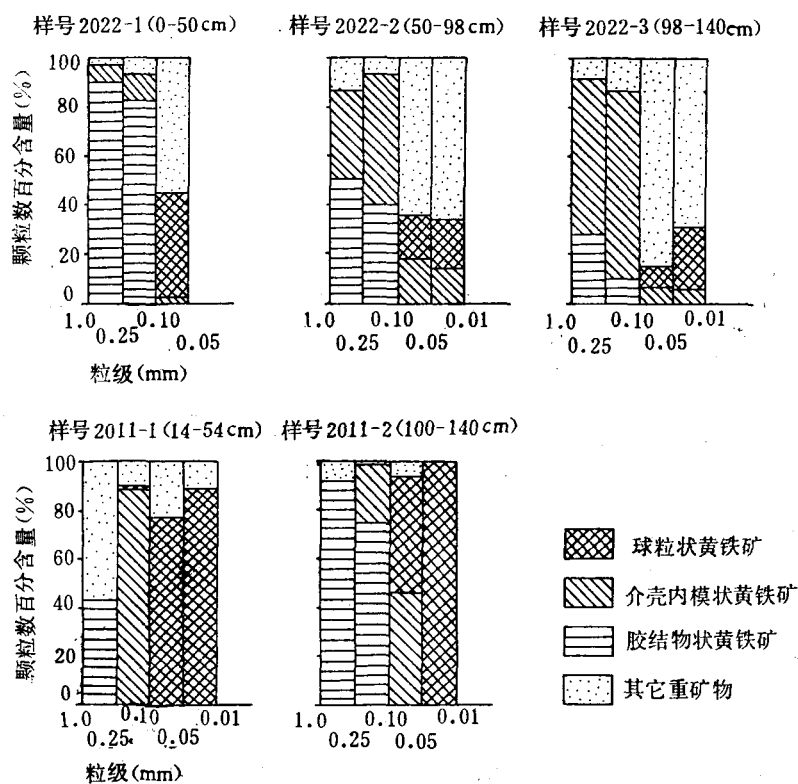


图 2 各种形态自生黄铁矿的相对含量

表 3 有孔虫个体充填自生黄铁矿的机率

样 号	粒 级 (mm)	充填黄铁矿的有孔虫在重矿物部分中的含量(%)	未充填黄铁矿的有孔虫在轻矿物部分中的含量(%)
2011-2 (14—54cm)	0.25—0.10	89.0	23.0
	0.10—0.05	3.3	0.5
2011-3 (100—140cm)	0.25—0.10	24.5	37.5
	0.10—0.05	46.0	1.0

于自生黄铁矿的集聚。

组成胶结物的黄铁矿不规则团块其粒径可大可小,从 50—1000 微米的都有,但以 > 100 微米的为多,尤其是大于 250 微米的黄铁矿颗粒都属于此种类型。

三种形态类型在样品中的相对含量如图 3 所示,在较粗的粒级中 (> 0.10 毫米)以胶结物状和生物内模状黄铁矿为主,在较细的粒级中 (0.10—0.01 毫米)以球粒状和内模状占优势。

本区自生黄铁矿的形态及粒度与世界其它海区的相似,但相对丰度有差异。如南非西岸陆坡表层沉积中 (Siesser, 1976)^[6] 含有的自生黄铁矿,其形态呈: 不规则粒状块,粒径为 250—1000 微米;蠕虫管的充填物,长 5 毫米;有孔虫壳的充填物;及球粒 (粒径 60—100 微米),它们的丰度依次递减。

(三) 成 分

不同形态的黄铁矿微晶集合体经光片鉴定及 X 射线粉晶、衍射分析 (表 4, 图 3) 后确定,它们的矿物成分是相同的。由粉晶数据可以看出,它们的结晶度稍有差别,球粒状及胶结物状结晶度较有孔虫内模状的为好,但总的看来,结晶度都不高。

表 4 自生黄铁矿 X 射线粉晶数据 (相机直径 5.73mm, Cu 靶, K_{α} 射线, 35KV, 12mA, 1.5 小时)

有孔虫内模状黄铁矿		球粒状黄铁矿		胶结物状黄铁矿	
I	d(hkl)	I	d(hkl)	I	d(hkl)
3	3.130	3	3.130	4	3.130
10	2.702	10	2.711	10	2.713
7	2.420	8	2.431	6	2.427
5	2.201	7	2.221	5	2.712
4	1.921	4	1.918	6	1.918
10	1.631	10	1.640	10	1.636
2	1.562	2	1.558	2	1.565
1	1.508	3	1.504	2	1.503
3	1.448	4	1.443	3	1.445
1	1.247	1	1.241	1	1.245
以 下 略		以 下 略		以 下 略	

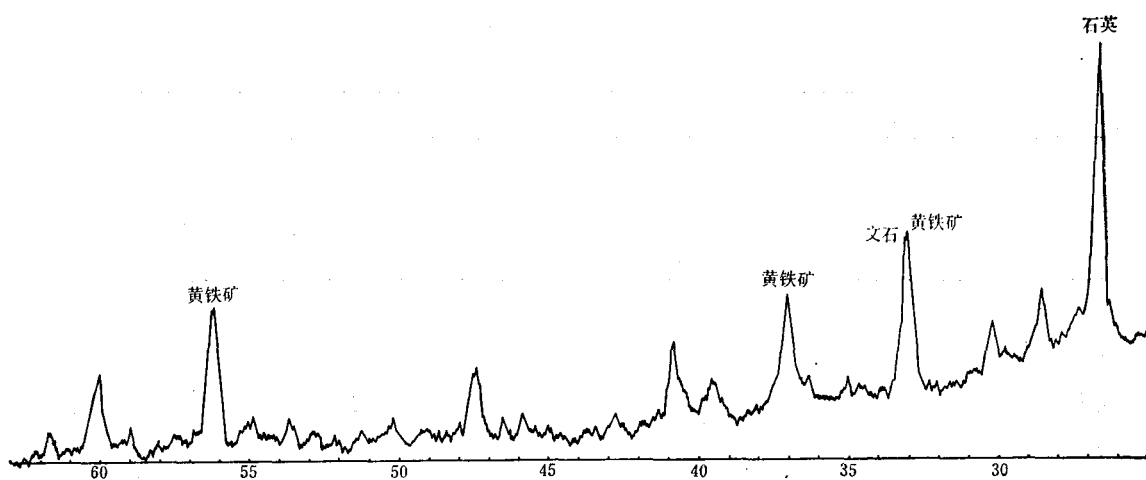


图3 胶结物状黄铁矿X射线粉末衍射谱,此图显示主要成分为黄铁矿,另外还有石英、文石等

对本区的三种形态的黄铁矿进行了电子探针的定性分析¹⁾(共做了15个样品),得知其组成元素以S和Fe为主。又对二个胶结物状黄铁矿样品作了定量分析,结果如下(表5)。

表5 自生黄铁矿的化学成分

样 品 号	化 学 成 分 (%)		备 注
	S	Fe	
2011-3	53.38	46.20	无其它杂质
2035-1	52.76	45.52	无其它杂质
理 论 值	53.45	46.55	

(四) 结 构

根据薄片、光片、扫描电镜的观察,本海区的生物介壳内模状和球粒状自生黄铁矿都是由紧密簇集的微晶组成的。由扫描电镜的两组照片(图版 II:3a, 3b, 4a, 4b)可以看出,充填生物介壳的内模状黄铁矿实际是由球粒群(framboids),即许多I级小球组合而成的,球的直径为5—20微米。不同的有孔虫壳中球的大小有差异,如图版 II:3a中球直径为10—20微米,图版 II:4a中的为5—10微米。在有些有孔虫壳内(图版 II:3b)的I级小球又为II级小球组成,II级小球的直径为1—1.5微米,II级小球又为更小的八面体晶体(III级)组成。但有的I级小球可以直接由八面体(II级)组成(表6)。

I级小球可以独立出现,而成为单个的球粒状黄铁矿,每个球也由许多八面体的微晶(II级)组合而成(图版 I:7a)。八面体微晶多呈无规律的紧密排列,但也可呈同心环状(图版 I:6)或平行带状的规则排列。八面体微晶长约4—8微米(图版 I:7a, 7b); (I:8a, 8b),

1) 能谱分析由地质科学研究所的地质矿产所协助进行。

表 6 南黄海表层沉积中自生黄铁矿的形态系列

类 型	形 态 特 征		
	形态系列	形 状	粒径(μ)
生物介壳 内 模 状 黄 铁 矿	宏观形态	有孔虫或其他微体生物介壳的内模	50—500
	I	球状体群	50—20
	II	球状体群或八面体微晶集合体	1—1.5
	III	八面体微晶集合体	<0.2
球 粒 状 黄 铁 矿	宏观形态(=I 级)	球状体	10—100
	II	八面体微晶集合体	<8

在同一球内大小近于相等。不同球体内八面体的自形程度及大小不相同,大的八面体自形程度要好些(图版 I:7b),小的自形程度则差些(图版 I:8b)。有的八面体晶面上还生长了次一级的小八面体(1—2 微米)。球粒的外貌看起来好像是一个单一的晶体,就是由于同样大小微晶高度组织的结果。

本区大部分自生黄铁矿不管宏观形态如何,最小的构成单位都是八面体微晶,但微晶的大小相差甚远(< 0.2—8 微米)。球可以构成过渡形态,也可独立出现。不同的宏观外形有着不同的形态系列,反映了不同的结晶机制。显然,相对开放的环境中(形成球粒状自生黄铁矿)较相对封闭的壳内环境更有利于结晶作用的进行,形成的形态系列要简单些,结晶度要好些,X 射线分析资料也说明这一点。正如 Sweeney (1973)^[7] 所认为的,各个球中微晶大小的变化可以解释为是不同环境形成的结果。

根据扫描电镜照片可以看出,无论是有孔虫内 I、II 级小球和 III 级八面体之间都不存在胶结基质,球粒状黄铁矿的 II 级八面体之间也是空的,没有其他物质相联结,故这些自生黄铁矿颗粒都比较疏松易碎。这与世界其它地区的情况一致。如巴伦支海西北部全新世沉积中的球粒内也没有基质,而该处的侏罗纪页岩中所含黄铁矿球粒间就有, Sweeney 认为^[7]是后来的间隙溶液带进去的物质沉淀而成的,基质是石化沉积物内的球粒所特有的。

三、成因讨论

有关海洋沉积中自生黄铁矿的成因问题,许多学者从不同角度进行了讨论,如根据地质资料来探讨影响其形成和分布的控制因素,以实验合成为依据阐述其形成过程和环境特征以及从生物化学的角度出发解释硫、铁的来源和作用机理等等。近年来,对这些问题的研究都取得了不同程度的进展。

本区的黄铁矿呈未受磨损的生物内模状、球体状及胶结物状,并且疏松易碎,这些特征说明它们是在海洋环境下未经搬运自生形成的。而且黄铁矿充填在生物介壳内,甚至交代苔藓虫成为假像,必然是在沉积物堆积以后才生成的。因此,黄铁矿是早期成岩阶段的自生矿物。

黄铁矿在黄海表层沉积中的水平、垂直分布都表现了明显的规律性,即主要富集在泥质沉积中,而在砂和粉砂中则含量很少或完全缺乏。黄铁矿必须形成在还原环境下,根据实验资料^[3]在 $\text{pH} = 8$ 的条件下黄铁矿生成时的 Eh 值约为 -200 毫伏。但本区富含此矿

物的泥及粉砂质泥的 Eh 值却在 30—100 毫伏之间,极个别地段可出现负值,故应属弱氧化-弱还原介质,显然这与黄铁矿的形成环境有差异。黄铁矿能在这种介质中局部富集,可能是其中存在了适合它生成的微环境,也就是局部部位的氧化还原状况不同于整个沉积物的氧化还原状况,该微环境是在早期成岩阶段造成的。泥沉积的特点是含有机质的丰度较砂、粉砂高(表 7)。有机质是厌氧菌生存的基础,是控制沉积物内氧化还原状况的决定性因素。有机质发生代谢变化,消耗了周围的氧,造成缺氧环境,有利于厌氧菌的大量繁殖,从而使 SO_4^{2-} 还原成 S^{2-} , Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} , 为黄铁矿的形成提供了物质来源。

表 7 黄海南部各种沉积物的化学特征

沉积物类型	有机碳含量 (%)
砂	0.2—0.8
粉 砂	0.6—1.2
泥	1.0—2.5

关于球粒状黄铁矿的成因有不同的说法。Love (1967)^[1] 认为是硫化铁凝胶球发育而成的。Ricknard (1970) 认为球状形态是继承来的,由铁硫化物交代和充填了细菌的腔房和细胞造成的。Berner (1970)^[2] 及 Sweeney, Kaplan (1973)^[3] 认为是由单硫化铁(FeS)在硫过量的环境中与元素 S 反应而形成黄铁矿。Sweeney 根据实验及对现代海洋沉积物黄铁矿胶结物的成因研究认为,在反应的初期形成非晶质硫化铁,以后又进一步反应成等轴硫铁矿等单硫化铁,即出现球状结构,单硫化铁转变为黄铁矿时继承了这种结构。球粒结构的产生可能主要是一个无机过程,意大利武尔卡诺岛的火山喷气活动亦形成了球粒状黄铁矿。本区自生黄铁矿普遍具有球状形态,一些球中发育了非常自形的八面体微晶,这可能是球形成后在球内部又出现了许多结晶中心,沿着这些结晶中心生长出了八面体。介壳充填物状黄铁矿内出现 I、II 级球及 III 级八面体的生长情况就更复杂了。

四、结 论

1. 黄海南部富含泥质的表层沉积中较广泛地存在着黄铁矿。在不大的取样深度内由表面向下其丰度亦稍有增加。这些黄铁矿系早期成岩阶段的自生矿物。
2. 本区自生黄铁矿主要呈微体生物介壳内模状、胶结物状、球粒状三种形态,它们的相对丰度以前两者较多,球粒状者较少,粒度也较细。
3. 八面体微晶是自生黄铁矿的最基本构成单位,充填介壳的黄铁矿的形态系列较复杂,为生物内模状-球-(球)-八面体,球粒状的形态系列为球-八面体。各个黄铁矿颗粒在微晶的自形程度、大小和形态系列方面的差异意味着控制结晶机制的微环境有所不同。

参 考 文 献

- [1] 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—85.
- [2] Berner, R. A., 1970. Sedimentary pyrite formation. *Am. J. Sci.* 268: 1—23.
- [3] Garrel, R. M., Christ, C. L., 1965. Solutions, minerals, and equilibria. Harper & Row Publishers.

- New york, 450pp.
- [4] Hein, J. R., Griggs, G. B., 1972. Distribution and scanning electron microscope (SEM) observation of authigenic pyrite from a Pacific deep-sea core. *Deep-Sea Res.* 19: 133—138.
 - [5] Love, L. G., 1967. Early diagenetic iron sulphide in recent sediments of Wash. *Sedimentology* 9: 327—352.
 - [6] Siesser, W. G., Rogers, J., 1976. Authigenic pyrite and gypsum in South West African continental slope sediments. *Sedimentology* 23: 567—577.
 - [7] Sweeney, R. E., 1973. Pyrite framboid formation: Laboratory synthesis and marine sediments. *Econ. Geol.* 68: 618—634.

AUTHIGENIC PYRITE IN THE SURFACE SEDIMENTS OF THE SOUTHERN HUANGHAI SEA

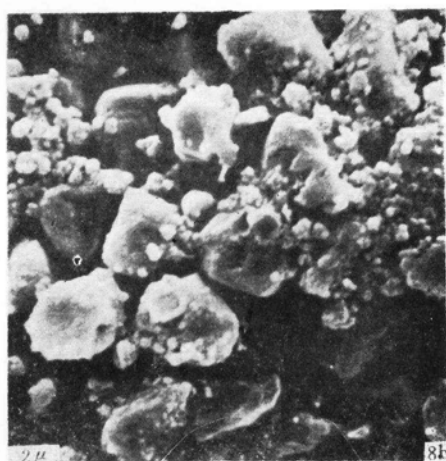
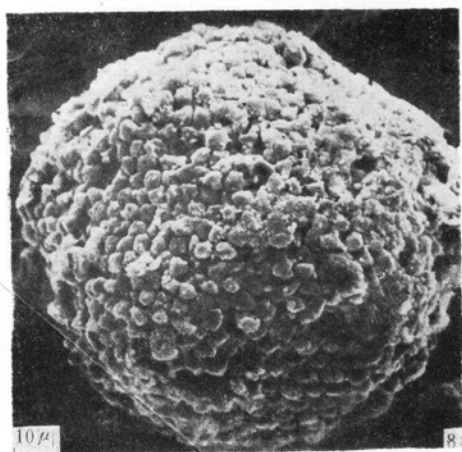
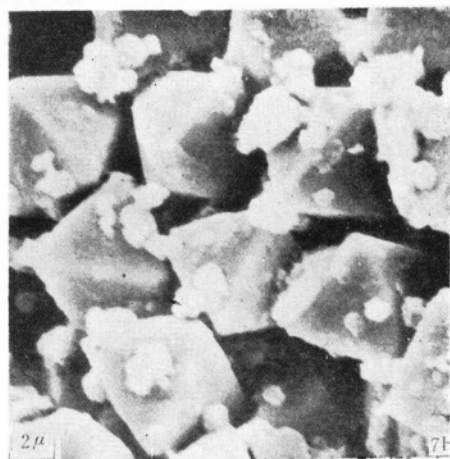
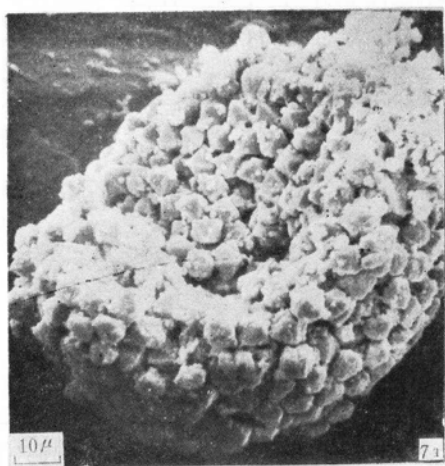
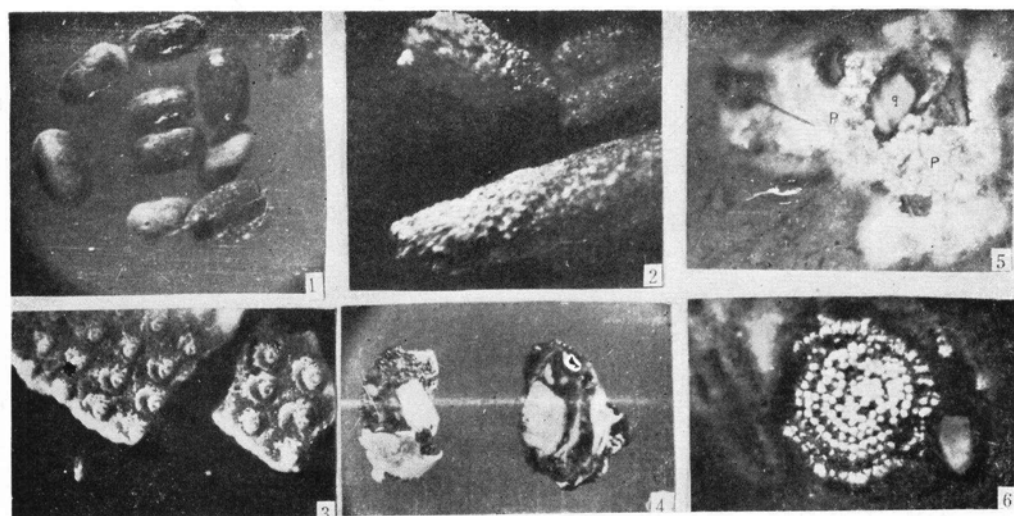
Wang Qi and Yang Zuosheng

(Shandong College of Oceanology)

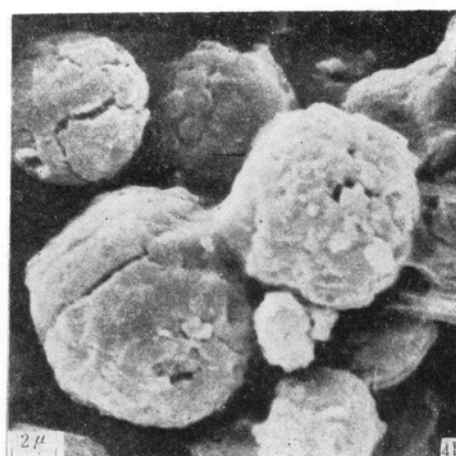
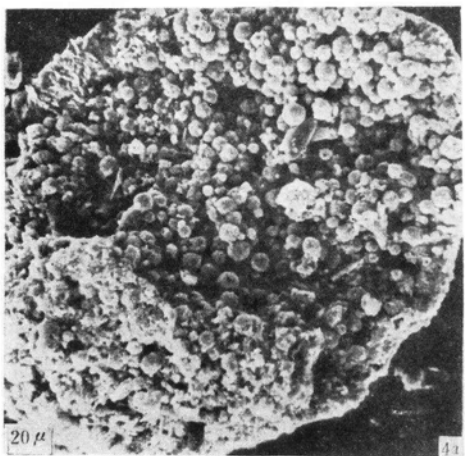
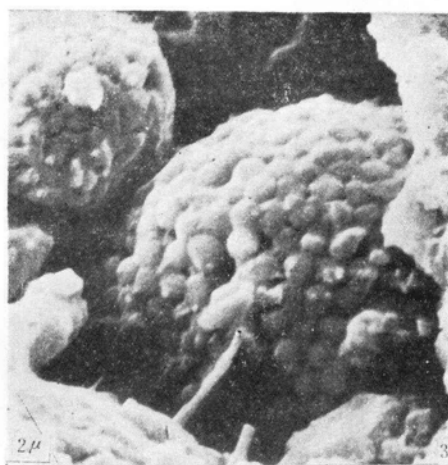
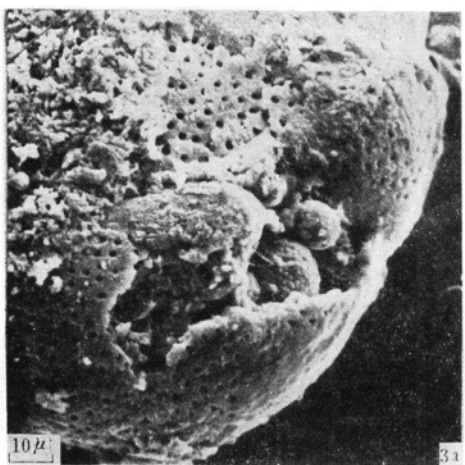
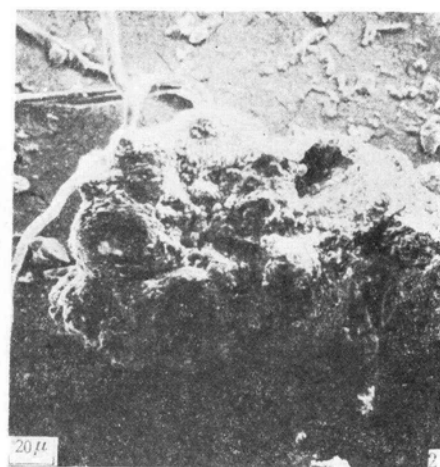
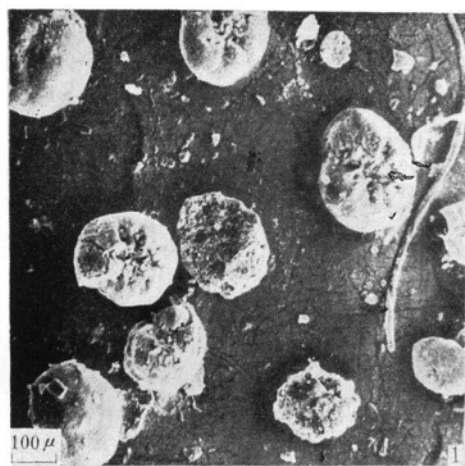
Abstract

73 Surface sediment samples taken from the southern Huanghai sea (Yellow sea) have been studied. The result shows that the authigenic pyrite is present extensively in the muddy sediments of the Southern Yellow Sea. Within a little sampling depth (1.5 m), the abundance of the pyrite increases slightly from top to bottom. There are mainly three different forms of the authigenic pyrite in the samples: The fillings within the shells of microscopic organism, the cements among the sedimentary fragments, and the framboid, the first two of which are more in abundance than the third.

Octahedromicrocrystals are the basic unit to build these forms of the authigenic pyrite. The shape system of the shell-filling pyrite is more complicate than those of the others. The differences between the euhedral degree and size of octahedromicrocrystals and the shape system among the pyrite grains indicate that the characters of microenvironment controlling the mechanism of crystallization are unlike.



1. 黄铁矿充填在介形虫壳内 ($\times 80$) 2. 充填蠕虫管的黄铁矿内模 ($\times 80$) 3. 交代苔藓虫遗体的黄铁矿 ($\times 80$) 4. 黄铁矿 (深色) 胶结长石、石英碎屑 (浅色) ($\times 80$) 5. 黄铁矿 (p) 胶结石英碎屑 (q) (光片 $\times 450$) 6. 黄铁矿球粒中八面体微晶成环状排列 (光片 $\times 600$) 7a. 黄铁矿球粒 (扫描电镜照片) 7b. 黄铁矿球粒中的 II 级八面体微晶 (III:2a 放大) 8a. 黄铁矿球粒 (扫描电镜照片) 8b. 黄铁矿球粒中的 II 级八面体 (III:3a 放大)



1. 充满了黄铁矿的有孔虫(扫描电镜照片) 2. 有孔虫壳内的黄铁矿内模(扫描电镜照片) 3a. 充填有孔虫壳的黄铁矿球粒群(扫描电镜照片) 3b. 黄铁矿的 I 级球粒由 II 级球粒群组成 (II:3a 放大) 4a. 充填有孔虫壳的 I 级球粒群(扫描电镜照片) 4b. 有孔虫壳内 I 级球粒群 (II:4a 放大)