

南黄海自生黄铁矿成因及其环境指示意义*

初凤友 陈丽蓉 申顺喜 李安春 石学法

(中国科学院海洋研究所, 青岛 266071)

提 要 样品为1989年采自南黄海,利用显微镜、电子显微镜、电子探针和化学分析方法,对自生黄铁矿的形态、成份和同位素特征进行研究,在此基础上就其成因与形成环境的关系进行初步探讨。研究表明,自生黄铁矿集合体形态可以分为聚莓、单莓和细粒3种,莓体特征的形态是早期成岩作用阶段沉积物随机堆积的结果,可以作为沉积成因黄铁矿的形态标型;黄铁矿微量成份特征显示其沉积成因,同时亦表现出对泥质沉积物地球化学背景值的继承性,黄铁矿晶体与胶状黄铁矿在形态及化学成份上的差异说明了自生黄铁矿在形成过程中经历过 FeS—胶黄铁矿—黄铁矿的成份演化和胶体—胶状—晶体的结构演化;黄铁矿形成的层段为表层或次表层, I 型为弱碱—碱性条件下形成, II 型为弱酸—弱碱性条件下形成;莓状黄铁矿的大量出现代表一种富氧水体和局部还原微环境的存在,指示有较强的上升流活动和不同水体的混合作用;黄铁矿与泥质沉积物在空间上共存,二者在成因上互相依存,黄铁矿的最终形成决定于局部微环境,而其富集条件则为总体地质背景。

关键词 自生黄铁矿 标型 成因 环境

黄铁矿在自然界中广泛出现,并与多种矿产有关,作为海洋自生矿物,它是早期成岩作用的重点研究对象。虽然近年来一些学者已经注意到了海洋自生黄铁矿的特征形态,并就其成份、X光衍射、硫同位素特征及沉积物中孔隙水特征与黄铁矿形成关系进行了较为深入的研究(陈庆,1981;秦蕴珊等,1989;李安春等,1991;段伟民等,1993),但对黄铁矿特征形态的成因问题,特别是黄铁矿成因与水动力条件、沉积物类型之间的关系研究还较少。本文通过黄铁矿的特征研究分析其成因,并就黄铁矿的环境指示意义进行初步探讨。

1 研究方法

利用重矿物分选出粒径大于 0.063mm 的黄铁矿,采用实体显微镜、矿相显微镜和电子显微镜研究黄铁矿集合体形态和晶体形态;采用电子探针进行成份分析;利用 Cu_2O 作氧化剂制样,在 MAT-230C 型质谱计进行硫同位素分析。

2 研究结果

2.1 黄铁矿集合体形态特征

* 自然科学基金(49376263)和中国科学院院长基金资助。初凤友,男,出生于1964年1月,博士后。袁巍同志清绘图件,谨志谢忱。
收稿日期:1993年12月5日,接受日期:1994年10月24日。

黄铁矿集合体形态可以划分出聚莓、单莓和细粒 3 种基本类型,根据其产出形式和组构特征,可将其形成方式分为 2 种,即 I 型以充填作用为主,II 型为充填、交代作用(初凤友,1994),其特征如表 1 所示。

表 1 南黄海黄铁矿形成方式及其特征

Tab. 1 Forming way and It's features of the South Yellow (Huanghai) Sea pyrite

黄铁矿	形成方式	产出形式	组构特征
I 型	充填作用	充填在掘穴动物孔穴、沉积物粒间及化石层间	见有菱铁矿胶结物,与粘土矿物互相包裹
II 型	充填、交代作用	充填、交代生物壳体或生物碎片	黄铁矿交代生物组织,出现金属矿物生物组构

2.2 黄铁矿晶体形态

南黄海自生黄铁矿晶体形态研究表明,自生黄铁矿晶体形态与集合体形态存在密切关系。

细粒集合体中黄铁矿晶体呈理想八面体 $O\{111\}$ 单形晶;单莓集合体中黄铁矿以八面体 $O\{111\}$ 单形晶为主,有时出现歪晶,晶体排列规则,外壳结晶程度较差;聚莓集合体中黄铁矿一般不具明显晶棱、晶面,类似单莓状集合体外壳黄铁矿,为由更小莓球组成。即,聚莓中一般为不具晶棱、晶面的黄铁矿,在单莓和细粒集合体中矿物结晶程度增高;由聚莓—单莓—细粒集合体中黄铁矿晶体八面体 $O\{111\}$ 单形趋向发育,并接近理想形态。

由黄铁矿形态在柱状样中随深度的变化发现,二者并不存在简单的相关关系,均以不具明显晶棱、晶面的胶状黄铁矿为主。根据结晶学原理,不具规则外形的非晶质体相随时间推移有自发地向具有规则外形的晶体转变的趋势,南黄海柱状样中不同层段黄铁矿形态的分布特征说明,在早期成岩阶段这种演化趋势是不明显的,而是更多地保留了形成时的特征。在层控或沉积矿床中见有不等粒黄铁矿集合体出现(余江滨等,1988;庄军,1985),此系莓体破碎所致,反映构造应力作用和重结晶特征。

2.3 黄铁矿化学成份及同位素特征

2.3.1 化学成份 自生黄铁矿的 S/Fe 比值较小,总体显示亏硫特征(表 2);Co/Ni 比值为 0.37 远小于 1.0,相对富 Te 而贫 Se。自生黄铁矿的微量元素特征与沉积物的地球化学背景值有关,如黄海粘土沉积物的 Co/Ni 比值为 0.5($CV = 0.1$),较一般深海粘土(0.329)和大陆页岩(0.007—0.279)偏高(秦蕴珊等,1989;陈光远等,1989),从而使南黄海自生黄铁矿的 Co/Ni 比值较一般沉积成因的黄铁矿(0.01—0.37)偏高(王奎仁,1988),这体现了矿物标型的继承性。总体上自生黄铁矿的 Co/Ni 比值较之岩浆和热液成因黄铁矿偏低,这是因为 Co 具有更强的亲硫性,在高温时更易进入黄铁矿晶格代替 Fe 所致。王奎仁(1988)指出,Co/Ni 比值较小,S/Se 比值较大是沉积成因黄铁矿的两个基本标型特征。

单莓中的黄铁矿晶体与聚莓中的胶状黄铁矿在 S/Fe 比值和总量上存在较大差别。前者 S/Fe 比值平均为 1.962, S + Fe 总量平均为 98.23,接近理想值;而胶状黄铁矿的 S/Fe 比值平均仅为 1.628, S + Fe 总量平均仅为 90.28,与理想值差别较大。究其原因,

胶状黄铁矿总量较低说明含水, 可能为含有水的胶黄铁矿 (Melnikovite-Pyrite), S/Fe 比值偏低也说明这一点。朱而勤等(1988)提出自生黄铁矿形成过程中经历过 FeS 阶段, 其莓状结构的产生也与此有关。本文研究结果表明, 自生黄铁矿的形成可能确实经历过 FeS—胶黄铁矿—黄铁矿的成份演化和胶体—胶状—晶体的结构演化。

表 2 南黄海自生黄铁矿成份特征 (W_B%)¹⁾

Tab. 2 Composition Features of the South Yellow (Huanghai) Sea pyrite

元 素	黄 铁 矿 晶 体					胶 状 黄 铁 矿		
	D2-1-1	D2-1-3	D1-1-1	D1-1-2	平 均	D2-3	D2-1-2	平 均
S	51.69	51.90	52.91	51.63	52.03	44.60	42.56	43.58
Fe	45.79	46.38	47.13	45.53	46.21	45.13	48.27	46.70
Co	0.00	0.00	0.20	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00
Ni	0.00	0.24	0.08	0.16	0.12	0.05	0.00	0.03
Cu	0.12	0.00	0.00	0.06	0.05	0.01	0.00	0.01
Zn	0.23	0.00	0.00	0.30	0.13	0.00	0.20	0.10
As	0.09	0.00	0.15	0.27	0.13	0.05	0.04	0.05
Sb	0.14	0.08	0.12	0.00	0.09	0.04	0.00	0.02
Se	0.13	0.03	0.03	0.00	0.05	0.05	0.07	0.06
Te	0.32	0.00	0.09	0.18	0.12	0.45	0.00	0.23
Cr	0.10	0.00	0.16	0.29	0.14	0.52	0.13	0.33
P	0.19	0.12	0.14	0.12	0.14	0.21	0.34	0.26
Mn	0.09	0.20	0.00	0.29	0.15	0.00	0.00	0.00
总量	98.89	98.95	101.01	98.84	99.42	91.11	91.61	91.36
S/Fe	1.967	1.949	1.956	1.976	1.962	1.722	1.534	1.628

1) 中国地质大学电子探针室分析, 1993。

2.3.2 同位素特征 分析结果表明(表 3), 在柱状样的不同层段上 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化不大, 总体表现出富集轻硫同位素特征。这说明黄铁矿是形成于 $\delta^{32}\text{S}$ 供应充足的开放环境, 即与海水交换充分的表层或次表层。混合样分析结果表明, 浅部 20—260cm 层段较之深部 260—350cm 层段的黄铁矿相对富集轻硫同位素, 这可能与孔隙水的作用有关。聚莓黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值低于其它样品的平均值, 可能与前述聚莓黄铁矿中含 FeS 有关。即在沉积物的表层或次表层黄铁矿形成时, 海水硫同位素发生动力分馏且轻硫同位素优先进入黄铁矿晶格, 故黄铁矿表现出富集轻硫同位素特征; 随埋藏深度加大, 进入封闭环境, 残存于孔隙水中的重硫增加, 并与 FeS 反应可使 $\delta^{34}\text{S}$ 值增高。值得注意的是, 在连续稳定的沉积环境中, 早期成岩阶段形成的黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化可能不会很大, 因为深部形成的黄铁矿量很小。Hartmann 等(1969)在波罗的海基尔海湾的工作说明了这一点。现代沉积物和层控矿床中硫同位素在不同层位上有时变化很大, 但这可能是沉积不连续和后期改造的结果。

3 黄铁矿成因讨论

3.1 黄铁矿的形成条件

3.1.1 产出层段 沉积物柱状样研究结果表明, 黄铁矿集合体形态和晶体形态及化学成份在不同层段上无大的差异, 集合体均以聚莓状为主, 晶体形态与集合体形态关系密

切。10 个不同层段黄铁矿硫同位素值在 -28.9×10^3 — -39.5×10^3 之间, 平均为 -36.0×10^3 。轻硫同位素如此富集且稳定, 说明矿物是形成于相对开放、孔隙水与海水硫酸盐能充分交换的环境, 这种环境只有在沉积物表层和次表层才具备。黄铁矿出现的最小层段为 2cm, 且上下特征相近, 也说明了这一点。

表 3 南黄海柱状样中黄铁矿硫同位素特征¹⁾

Tab. 3 Sulfur isotope features of pyrite in the core sediments from the South Yellow (Huanghai) Sea

样号	深度 (cm)	$\delta^{34}\text{S}(\times 10^{-3})$	分馏系数
1	25—30	-38.8	1.062
2	45—50	-39.2	1.062
3	55—60	-35.7	1.058
4	65—70	-33.0	1.055
5	105—110	-38.9	1.062
6	165—170	-37.2	1.060
7	255—260	-39.5	1.063
8	315—320	-28.9	1.051
9	325—330	-36.8	1.060
10	345—350	-38.5	1.062
11	20—260 混样	-36.2	
12	260—350 混样	-33.7	
13	全样(聚莓样)	-37.3	

1) 地质部矿床地质研究所测试, 1989, 1993。

3.1.2 介质条件 海洋泥质沉积物中一般为弱碱—碱性环境, 南黄海泥质沉积物 pH 值在 7.8—8.2 之间 (10 个样品), 这在矿物集合体中亦有所体现, 即出现菱铁矿胶结物——I 型黄铁矿。II 型黄铁矿与煤层中常见的集合体形态相似, 出现金属矿物生物结构或“细菌化石”。根据煤层产出环境和有利于细菌繁殖的环境推断, II 型黄铁矿形成于弱酸—弱碱微环境。这可以用 Tsuneo (1986) 的团粒构造来解释: 在表层和次表层沉积物的团粒构造发育, 团粒内部分布硫还原细菌, 外部分布硫氧化细菌, 二者通过互相消耗代谢物和提供消耗物质互相促进增殖; 硫氧化细菌活动可导致 pH 值下降, 在其周围形成弱酸—中性微环境; 硫还原细菌活动形成的 H_2S 被硫氧化细菌氧化成单质硫或与单质硫反应形成黄铁矿。这与实际观察到的“细菌化石”多为硫氧化细菌(潘光等, 1986; 余江滨等, 1988)是一致的。由于硫还原细菌活动形成的 H_2S 扩散至弱碱—碱性环境可以直接形成黄铁矿, 故 I 型和 II 型黄铁矿在空间上常一同产出。

3.2 黄铁矿莓体成因

等大圆二维随机实验证实, 随机堆积圆片的配位数是 5, 即存在统计 5 次对称 (董麒等, 1993)。黄铁矿莓体中这种 5 次对称亦有所体现。以单莓为例, 外壳的基本组成单元是非晶态的球状或近似球状的黄铁矿, 这些球状物构成六边形的封闭壳 (初凤友, 1994)。根据结晶学原理, 正六边形不能单独构成封闭壳, 其中应存在五边形 (共 12 个), 五边形中心为 5 次轴出露点, 这样的封闭壳体属于非晶体学点群, 具 $6L^2 10L^2 15L^2$ (532 或

m5m) 对称轴。这些非晶体学群能描述封闭的囊球状物。

单萼外壳的六边形物(六聚物)可以看作是随机堆积物,它本身也存在5次对称。如最接近球形的多面体为二十面体,因其属于非晶体学群,随结晶作用增强将向晶体学群演化,当其中的五角十二面体面消失便形成八面体晶形。在南黄海黄铁矿萼体中可以看到这种演化的趋势,即出现晶棱弯曲的八面体(以八面体{111}为主的{111}+{210}聚形)晶形。由此可见,黄铁矿萼体是早期成岩作用阶段沉积物随机堆积的结果。

3.3 黄铁矿成因的环境指示意义

3.3.1 地质背景 自生黄铁矿与产在层控或沉积矿床中的黄铁矿相似,而这些沉积硫化物(矿床)大多形成于充气富氧带,如自生黄铁矿形成于海水深度在百米以内的海底;不整合面上砂砾岩型硫化物矿床和碳酸岩中层状硫化物矿床形成于浅水区;热水沉积矿床可以形成于深水区,但有充分证据表明深水区并非完全是还原环境(如存在铁锰结核);南黄海中部泥受控于黄海暖流,水体富氧。因硫化物应形成于缺氧环境,这说明富氧水体中局部还原环境是形成硫化物(矿床)的重要条件之一。即,自然界黄铁矿集合体萼状结构和生物组构大量出现指示一种充气富氧带背景和局部缺氧微环境。

3.3.2 水动力条件 黄铁矿主要出现在泥质沉积物中,泥质沉积物的分布特征基本代表了黄铁矿的富集特征(图1)。由图1可见,自生黄铁矿主要分布在近岸带和南黄海中部与济州岛南部等陆架中部,二者的相同之处在于,都存在较强的上升流和不同性质水体的混合作用。

近岸带为长江等河流入海处,是河流淡水与海水的混合处;陆架中部为黄海暖流经过区,其水体性质与海水有较大差异。上升流的存在将会加剧不同水体的混合作用,而这不同水体的混合作用可能是导致金属沉淀的重要原因之一,其机理主要是絮凝作用。溶解态的金属离子如 Fe^{2+} 由于 pH 值升高可转化为 $Fe(OH)_3$,在海洋水电解质作用下发生凝聚,部分吸附到悬浮体上而发生沉降。Sholkovitz (1978) 研究苏格兰 Luce 河水与海水在河口—海湾地带的混合作用结果表明,河水与海水的混合作用可导致大量金属絮凝沉淀,并以此保持海水的化学组成相对稳定;赵伦山等(1986)指出在潮下海湾带可以构成聚集陆源物质的一种“地球化学阱”;王方正(1990)研究长江口海域铜的地球化学行为和顾宏堪(1992)研究长江口附近海域 Fe 等的分布都证明了混合作用对金属沉淀起着重要作用。颗粒状金属常吸附在粘土矿物

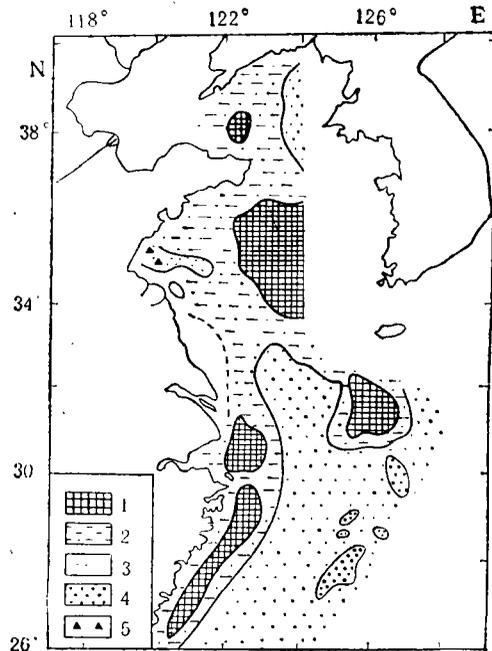


图1 黄东海泥质沉积物的分布特征
Fig. 1 Distribution features of muddy sediment of the Yellow (Huanghai) Sea and the East China Sea

1. 粘土质泥; 2. 粉砂; 3. 细砂; 4. 中砂; 5. 砾石。

等的分布都证明了混合作用对金属沉淀起着重要作用。颗粒状金属常吸附在粘土矿物

中,絮凝作用也将加剧其沉淀作用。

3.3.3 黄铁矿与沉积物类型之间的关系 黄铁矿与泥质沉积物在空间上密切共存,以往多以泥质沉积物中含有较多的金属离子和有机质利于黄铁矿的形成来解释,认为泥质沉积物控制着黄铁矿的产出。通过絮凝作用的沉淀机理分析可知,二者在成因上应属于互相依存,同受水动力条件的控制。即不同性质水体的混合作用导致絮凝作用的发生,上升流的存在加大了混合及絮凝作用的强度,使金属离子和粘土矿物有更多絮凝和吸附机会,并且粒径逐渐加大,最终一同沉积下来。

3.2.4 黄铁矿形成与富集 黄铁矿的形成可以分为两个阶段,首先是絮凝作用导致 Fe 以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体的形式沉淀,而后在早期成岩阶段与 H_2S 相互作用形成黄铁矿。黄铁矿特征集合体形态的形成与此有关,其组构特征(与粘土矿物和生物壳互相包裹)和莓球的形成在很大程度上是继承了沉积作用阶段的特征。可见,黄铁矿的形成仅决定于微环境(氧化-还原条件),而黄铁矿的富集因受铁质来源和沉淀作用影响,很大程度上受控于总体的地质背景(氧化水体和有利于絮凝作用的水动力条件等),因此黄铁矿可以在极为广泛的区域出现,而其富集区则会相对集中。这与实际观察到的地质情况是一致的,如泥质沉积区为黄铁矿的富集区,而在某些泥质粉砂和粉砂质泥中有时也见有黄铁矿,甚至出现局部高含量点。

4 结论

4.1 自生黄铁矿集合体形态可以分为聚莓、单莓和细粒 3 种。其中前二者可作为沉积成因黄铁矿的集合体形态标型。莓体特征的形态是早期成岩作用阶段沉积物随机堆积的结果。

4.2 黄铁矿微量成份特征(如 Co/Ni 较小)显示其沉积成因,同时亦表现出对泥质沉积物地球化学背景值的继承性。黄铁矿晶体与胶状黄铁矿在形态、化学成份和同位素的差异说明了自生黄铁矿在形成过程中经历过 FeS —胶黄铁矿—黄铁矿的成份演化和胶体—胶状—晶体的结构演化。

4.3 沉积物中黄铁矿形成的层段为表层或次表层, I 型为弱碱—碱性条件下形成, II 型为弱酸—弱碱性条件下形成。

4.4 莓状黄铁矿的大量出现代表一种富氧水体和局部还原微环境的存在,指示有较强的上升流活动和不同水体的混合作用。

4.5 黄铁矿与泥质沉积物在空间上共存,二者在成因上互相依存,黄铁矿的最终形成决定于局部微环境,而其富集条件则为总体地质背景。

参 考 文 献

- 王方正,1990,长江口海域铜的地球化学初步讨论,地球化学,1: 90—97。
 王奎仁,1988,地球与宇宙成因矿物学,安徽出版社(合肥),100—108。
 庄军,1985,煤层中硫化铁矿物及其成因,矿物学报,9: 245—250。
 朱而勤、王琦,1988,海洋自生矿物,海洋出版社(北京),46—47,247—254。
 李安春等,1991,南黄海 H-106 岩柱中自生黄铁矿的硫同位素研究,科学通报,12: 928—930。
 余江滨、潘光,1988,原始黄铁矿莓体的发现与研究,矿物学报,4: 357—364。
 初凤友等,1994,南黄海沉积物中自生黄铁矿的形态标型研究,海洋与湖沼,25(4): 349—353。
 陈庆,1981,南黄海沉积物中自生黄铁矿的研究,地质学报,3: 232—245。

- 陈光远等, 1989, 胶东金矿成因矿物学与找矿, 重庆出版社(重庆), 295—302。
- 赵伦山等, 1986, 沉积硫化物矿层形成的构造地球化学机制, 地球科学, 11(4): 381—388。
- 段伟民、陈丽蓉, 1993, 黄东海早期成岩过程中黄铁矿的成因探讨, 中国科学(B辑), 23(5): 545—551。
- 顾宏堪, 1992, 渤海东海海洋化学, 科学出版社(北京), 171—191。
- 秦蕴珊等, 1989, 黄海地质, 科学出版社(北京), 110—113。
- 董麒、叶大年, 1993, 等大圆二维随机堆积的配位数, 科学通报, 11: 1028—1031。
- 潘光等, 1986, 晋东南煤系沉积黄铁矿层硫磺细菌的发现和扫描电镜研究, 电子显微学报, 1: 67—70。
- Hartmann, M. and Nielsen, H., 1969, $\delta^{34}\text{S}$ -Werte in rezenten Meeressedimenten und ihre Deutung am Beispiel einiger Sedimentprofile aus der westlichen Ostsee, *Geol. Rundsc.*, 58: 621—655。
- Sholkovitz, E. R., 1978, The flocculation of dissolved Fe, Mn, Al, Cu, Ni, Co, Cd during estuarine mixing, *Earth & Planct. Sci. Lett.*, 41: 77—86。
- Tsuneeo Shiba, 1986, Microbial interactions in marine sediments, *La mer*, 24: 97—103。

ORIGIN AND ENVIRONMENTAL SIGNIFICANCE OF AUTHIGENIC PYRITE FROM THE SOUTH YELLOW (HUANGHAI) SEA SEDIMENTS

Chu Fengyou, Chen Lirong, Shen Shunxi Li Anchun and Shi Xuefa

(*Institute of Oceanology Academia Sinica, Qingdao 266071*)

ABSTRACT

Preliminary results of optical microscope, electron microscope and electron probe study of the morphology, composition and isotopes of authigenic pyrite sampled from the South Yellow (Huanghai) Sea in 1989 and the relationship between the origin and formation environment suggest that the aggregate morphology of the authigenic pyrite can be classified as framboids, single framboid and fine grain. The morphology characteristic of framboids was the result of sediment random accumulation in the early diagenetic period, and can serve as morphological feature of sedimentary pyrite. The rare composition characteristic of pyrite shows its sedimentary origin, as inferred from the geochemical background value of muddy sediment. The difference between pyrite crystals and colloid pyrite in morphology and chemical composition suggested that in the forming processes, authigenic pyrite changed in composition from FeS to colloid pyrite and then to pyrite, and changed in structure from colloid to colloid state and then to crystal. The segment pyrite formed in surface or subsurface sediment. The first type of pyrite was formed at wick alkaline or alkaline condition. The second type of pyrite was formed at wick acid or wick alkaline condition. The abundance of pyrite reflects rich oxygen and locally reducing microenvironment, with strong upwelling activity and mixing of different water masses. Pyrite and mud sediments spatially coexisted and were interdependent in origin. Final formation of pyrite depended on the local environment, while its abundance reflected the general geological background.

Key words Authigenic pyrite Morphological features Origin Environment