

# 南黄海沉积物中自生黄铁矿的 形态标型研究\*

初凤友 陈丽蓉 申顺喜 石学法

(中国科学院海洋研究所, 青岛 266071)

**提要** 利用1989年采于南黄海的样品,通过实体显微镜、反光显微镜和电子显微镜对自生黄铁矿的集合体形态和晶体形态进行研究,结合前人成果,对现代海底沉积物中自生黄铁矿集合体进行形态分类和成因-形态分类,在此基础上讨论其特征形态的成因及标型意义。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,其中前二者可作为沉积物中自生黄铁矿和层控或沉积成因矿床黄铁矿集合体形态标型;成因-形态分类将黄铁矿集合体分为两种,即I型充填作用为主和II型充填、交代作用两种形成方式;所形成的3种集合体形态间可按一定方式演化,其演化特征能够反映形成条件及经历的后期变化;沉积物中矿物形成的地质背景是氧化水体中局部的还原环境,形成层段为表层或次表层,其中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;黄铁矿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,是生物体或沉积物以五次对称抗拒“石化”的表现形式。

**关键词** 南黄海沉积物 自生黄铁矿 形态标型

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。由于黄铁矿具有较强的结晶能力,其形态标型历来受到特别的重视。现代海底沉积物中自生黄铁矿具有特征的集合体形态和晶体形态,很多学者都进行过描述和研究(陈庆,1981;秦蕴珊,1989;李安春,1991),但因这些研究大多是针对特定海区,所采用的术语也不够统一,给进一步做对比研究和提取形态标型的成因指示意义带来一定困难。本文以南黄海为例,针对自生黄铁矿形态及形态标型进行了初步研究。

## 1 研究方法

利用1989年采于南黄海的沉积物样品,分选出粒径大于0.063mm的黄铁矿集合体,制成砂光片和扫描电镜样品,在实体显微镜、反光显微镜和电子显微镜下进行观察。在此基础上进行了形态分类和成因-形态分类,并讨论了其特征形态的成因及标型意义。

## 2 结果与讨论

### 2.1 集合体形态

\* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第2345号。国家自然科学基金资助,49376263号。中国科学院院长基金资助。李安春研究员提供部分资料并提出宝贵意见,黄秋获同志协助进行电镜照相,袁巍同志清绘图件,谨志谢忱。

收稿日期:1993年12月20日,接受日期:1994年4月15日。

### 2.1.1 集合体形态分类

利用重矿物分选出粒径大于 0.063mm 的黄铁矿集合体,制成砂光片和扫描电镜样品在实体镜、反光显微镜和电子显微镜下进行观察。根据观察结果,将聚莓、单莓和细粒作为黄铁矿集合体的 3 种基本形态,对其进行集合体形态分类(图 1)。

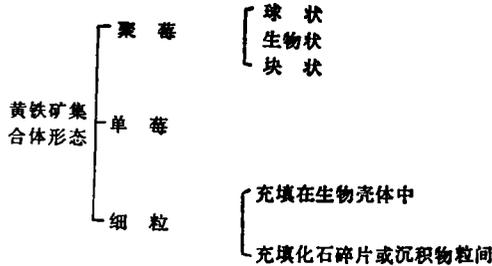


图 1 现代海底自生黄铁矿集合体形态分类

Fig. 1 Aggregatye morphology classification of authigenic pyrite form modern sediments in south Yellow Sea

**聚莓** 系指黄铁矿集合体,呈显微莓群产出。一般呈球状、生物状和块状产出(图版 I:1,2,3),单莓球(为由更小的莓球组成)粒度在 0.005mm 左右,前两者单莓粒度有时较大,可达 0.010mm 左右。聚莓状黄铁矿是最常见的集合体形态,其中黄铁矿生物组构<sup>1)</sup>(图版 I:1,2)是聚莓状黄铁矿生物成因的最有利证据。

**单莓** 系指黄铁矿集合体,呈单个莓球产出。直径为 0.01—0.50mm,一般为 0.10mm 左右;外表光亮,铜黄色,有时包有粘土或生物壳。球状聚莓与单莓间存在过渡关系(图版 I:4),二者没有明确界限,一般后者在 250 倍实体镜下不能识别显微莓群。

**细粒** 系指黄铁矿集合体,呈自形等粒结构。一般充填在有孔虫、介形虫等生物房室中或生物化石碎片中(图版 I:5,6,7),粒径为 0.001mm 左右。常见生物为有孔虫类的背卷转虫 (*Ammonia convexidorsa*)、结缘寺卷转虫 (*Ammonia ketirnzsiensis*)、毕克卷转虫 (*Ammonia beccarii*)、压扁卷转虫 (*Ammonia compressiuscula*)、异地希望虫 (*Klphidium advenum*) 和介形虫类的中华丽花介 (*Sinocytheridea latiovatall*)、芽克利特介 (*Krithe papillosa*)、日本穆赛介 (*Munseyella japonica*) 等(陈庆等,1981)。

由上可见,现代海底自生黄铁矿集合体形态明显有别于岩浆、热液和变质成因黄铁矿,而与层控或沉积矿床中黄铁矿有极大相似性,即出现莓状黄铁矿和金属矿物生物组构。这对研究多金属矿床的成因具有重要参考价值。

### 2.1.2 集合体成因-形态分类

现代海底自生黄铁矿集合体形态分类将聚莓、单莓和细粒作为 3 种基本形态,可以此来进行形态标型对比研究,但这一形态分类不能很好地反映其形成机制和 3 种类型间的演化关系,故本文尝试进行集合体成因-形态分类(图 2)。

根据黄铁矿形成机制将其分为两类:一类是 I 型充填作用为主,即黄铁矿以粒间生长方式充填掘穴动物孔穴或生物化石碎片及沉积物粒间(图版 I:7,8); 另一类是 II 型充

1) 帅德权,1989,金属矿物生物组构中黄铁矿显微莓群中的一些问题,矿物岩石地球化学通讯,4: 156—250。

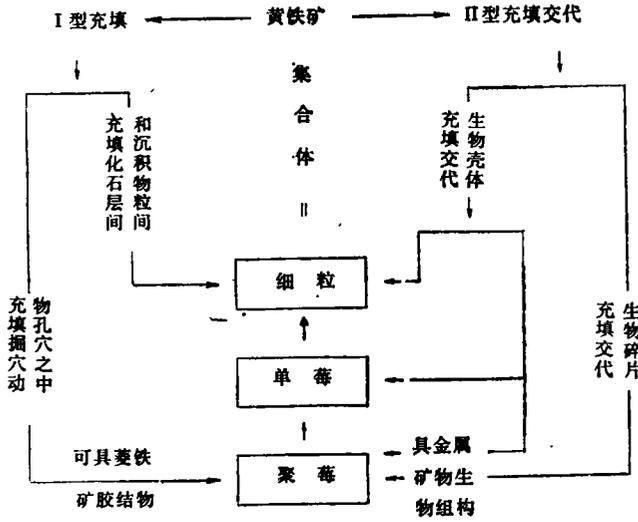


图2 现代海底自生黄铁矿成因-形态分类

Fig. 2 Genesis-morphology classification of authigenic pyrite form the modern seafloor in south Yellow Sea

填、交代作用形成,即黄铁矿充填、交代生物壳体或碎片(图版 I:1,2,5,6)。不同成因黄铁矿集合体形态如图 2 所示, 3 种基本形态间可以按一定方式演化, 如聚莓向单莓演化(图版 I:4)。现代海底沉积物中尚未发现聚莓或单莓演化为细粒, 但在煤层或层控矿床中可以见到(余江滨等,1988)。

黄铁矿集合体成因-形态分类较好地反映了黄铁矿形成方式和 3 种基本形态间的演化趋势,但其演化机理目前研究程度不够。南黄海两个柱状样品中黄铁矿研究结果表明,现代沉积物中黄铁矿集合体形态以聚莓类为主,占总量的 80% 以上,而单莓和细粒类含量均在 10% 以下: 3 种黄铁矿集合体形态的相对含量与柱状样品的深度不具相关性。所研究的柱状样品之一——H-106 柱全长 6.01m, 0—350cm 层段黄铁矿含量高达 90% 以上(占全部重矿物比例),样品所在区域的沉积速率为 0.09—0.17cm/a, 平均为 0.12cm/a (Zhao Yiyang, et al. 1990), 即黄铁矿富集层段沉积物形成所需时间较长, 据古地磁和 <sup>14</sup>C 测年资料估算约为 12 000 年(秦蕴珊,1989), 这说明黄铁矿集合体形态间的演化不仅与埋藏时间有关系, 还可能与所在层段的介质条件等因素有关。层控多金属矿床和煤层中出现黄铁矿集合体由莓状向粒状的演化,可能不属于早期成岩阶段的变化,而可能是成岩期后由压实,重结晶等作用或热液活动所致。因此,黄铁矿集合体形态与各种形态间的演化特征,可以反映矿物的形成条件及经历的后期变化。

### 2.2 黄铁矿晶体形态

天然形成的黄铁矿晶体主要单形是立方体  $a\{100\}$ 、五角十二面体  $e\{210\}$  和八面体  $o\{111\}$ , 通过这 3 组主要晶面的不同组合形成一系列不同的晶体形态。根据共价键晶体表面自由能的计算模型-共价键模型计算的黄铁矿立方体和八面体晶面的自由能分别为  $3\ 155\text{erg/cm}^2$  和  $4\ 733\text{erg/cm}^2$ , 因此,天然产出的黄铁矿大量出现立方体及其聚形。但是,

现代海底自生黄铁矿与这一理论推导的平衡形态有较大差别,主要是八面体  $o\{111\}$  和以八面体为主的  $\{111\}+\{100\}$  聚形。

南黄海自生黄铁矿晶体形态研究结果表明,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(图版 I:9),外壳结晶程度较差(图版 I:10),为由更小的莓球构成的六边形(和五边形,下述)封闭壳;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(图版 I:11)。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、晶面的黄铁矿为主,这是因为黄铁矿单体形态主要与集合体形态有关。根据结晶学原理,在相同的物理化学条件下,晶体较之同种物质的非晶质体相具有更小的内能,因此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分布特征说明,在早期成岩阶段这种演化趋势是不明显的,矿物的晶体形态和集合体形态主要受介质条件影响,更多地保留形成时的特征。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 黄铁矿形态标型的成因指示意义

### 2.3.1 黄铁矿的形成条件

**地质背景** 自生黄铁矿与产在层控或沉积矿床中的黄铁矿集合体形态相似,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。根据地质地球化学资料和实验资料,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莓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的缺氧微环境。

**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。黄铁矿产出的最浅层段小于 2cm,说明其形成是在沉积物表层或次表层。这与硫同位素研究结果一致。南黄海 H-106 柱状样中 12 个不同层段黄铁矿硫同位素值在  $-28.9\text{‰}$ — $-39.5\text{‰}$  之间,平均为  $-36.0\text{‰}$ ,均方差为 3.0。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。

**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)。菱铁矿在自然界中很少与黄铁矿一同产出,在沉积物中其形成需要特定的 Eh, pH 范围,

而且受 S 浓度和 CO<sub>2</sub> 分压控制,只有当硫还原细菌活动受到限制,溶解的低铁量很大、超过 S<sup>2-</sup>生成速度时才能在弱碱性还原条件下与黄铁矿等硫化物一同产出(朱而勤等,1988;王濮等,1987)。成因-形态分类中的 II 型与煤层中常见的黄铁矿集合体形态相似,出现金属矿物生物组构或“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<sub>2</sub>S 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<sub>2</sub>S,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。

### 2.3.2 黄铁矿莓体成因

1932 年史奈洪德首次发现黄铁矿莓体,迄今,人们已证实在层控或沉积矿床及现代海底、湖底沉积物中这种莓体是广泛存在的。但是,对其成因有所谓“生物成因”与“无机成因”的争论。生物成因说,以黄铁矿交代细胞集合体或小球状生物形成假象来解释莓体成因;无机成因说,则以在显然与生物作用无关的矿石中发现黄铁矿莓体和真空无水及水溶液中合成了黄铁矿莓体为据,来否认生物成因观点(朱而勤等,1988)。笔者根据黄铁矿集合体及晶体形态观察结果,从结晶学及随机堆积角度来讨论莓体特征的外形与内部结构。

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)推测,生物体中普遍存在 5 次对称和 5 次对称信息与此有关。在球状细菌和病毒中这种 5 次对称通常以三角二十面体形式表现出来,因为这一形态具有最佳的体积/表面积。如果将二十面体的每个面划分为 T 个三角形,则三角形总数为 20T,这样得到的二十面体多面体称为三角形多面体 ( $T = N^2$  或  $3N^2$ , N 为正整数),生物蛋白分子对形成这种多面体壳具有高度适应性(伐因斯坦, 1990)。

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黄铁矿,这些球状物构成六边形的封闭壳。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  $6L^3 \cdot 10L^2 \cdot 15L^2$  (532 或  $m\bar{3}m$ ) 对称轴。这些非晶体学群能描述封闭的赝球状物。

单莓外壳的六边形物(六聚物)可以看作是随机堆积物,它本身也存在 5 次对称。由图 3 可见,二十面体由于属于非晶体学群,随结晶作用增强将向晶体学群演化,当五角十二面体面消失便形成八面体晶形。在南黄海黄铁矿莓体中可以看到这种演化的趋势,即出现晶棱弯曲的八

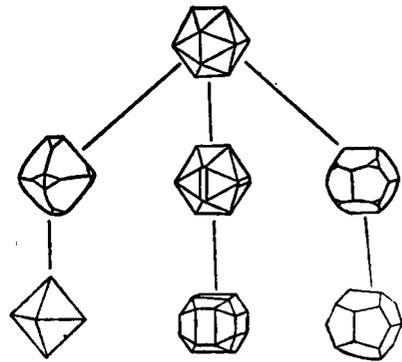


图 3 黄铁矿晶形演化  
Fig. 3 Crystal form evolution of Pyrite in south Yellow Sea

面体(以八面体{111}为主的{111}+{210}聚形)。由此可见,黄铁矿莓体是早期成岩作用阶段沉积物随机堆积的结果,是生物体或沉积物以5次对称抗拒“石化”的表现形式(Белов, 1988)。

### 3 结论

**3.1** 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物中自生黄铁矿和层控或沉积成因矿床黄铁矿集合体形态标型。

**3.2** 成因-形态分类将黄铁矿集合体分为两种,即I型充填作用为主和II型充填、交代作用两种形成方式。所形成的3种集合体形态间可按一定方式演化,其演化特征能够反映形成条件及经历的后期变化。

**3.3** 沉积物中矿物形成的地质背景是氧化水体中局部的还原环境,形成层段为表层或次表层,其中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。

**3.4** 黄铁矿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,是生物体或沉积物以5次对称抗拒“石化”的表现形式。

### 参 考 文 献

- 王濮等,1987,结晶矿物学(下册),地质出版社(北京),365。  
 朱而勤、王琦,1988,海洋自生矿物,海洋出版社(北京),46—47,247—254。  
 庄军,1985,煤层中硫化铁矿物及其成因,矿物学报,9: 245—250。  
 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。  
 陈庆,1981,南黄海沉积物中自生黄铁矿的研究,地质学报,3: 22—245。  
 秦蕴珊等,1989,黄海地质,科学出版社(北京),110,194—197。  
 董麒、叶大年,1993,等大圆二维随机堆积的配位数,科学通报,11: 1 028—1 031。  
 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。  
 伐因斯坦,Б. К. 吴自勤译,1990,现代晶体学(2),中国科学技术大学出版社(合肥),295—309。  
 Tsuneo Shiba, 1986, Microbial interactions in marine sediments, *Limer*, 24:97—103。  
 Zhao Yiyang et al., 1990, On the source and genesis of the Mud in the central area of the south Yellow Sea, *Chin. J. Oceanol. Limnol.*, 8(1): 66—73  
 Белов, Н. В., 1962, Минерал Сборник, Геол. О-Ва (Львов) 16:41—42。

## MORPHOLOGICAL FEATURES OF AUTHIGENIC PYRITE FROM SOUTH YELLOW SEA SEDIMENTS\*

Chu Fengyou, Chen Lirong, Shen Shunxi and Shi Xuefa

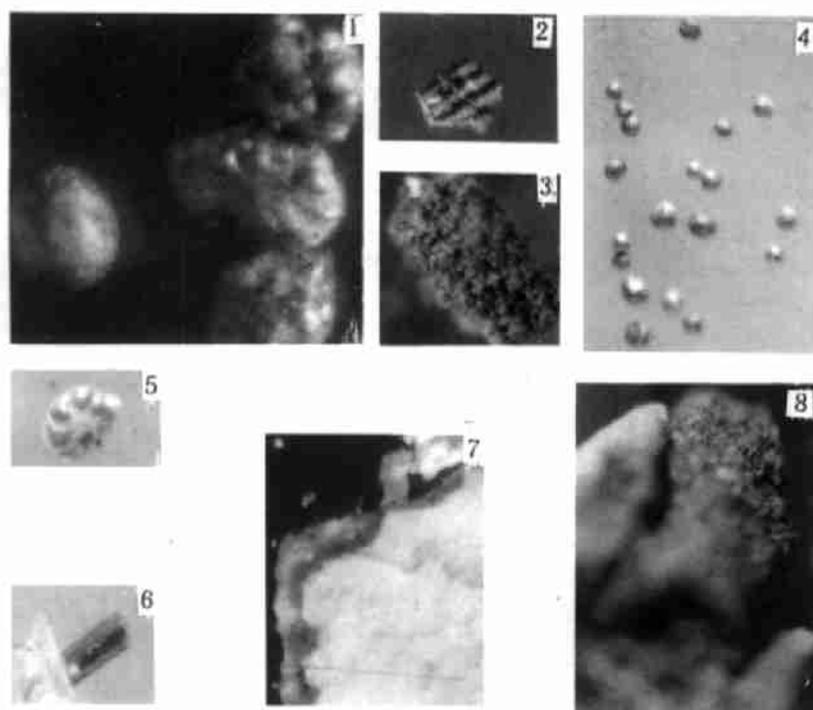
(*Institute of Oceanology Academia Sinica, Qingdao 266071*)

### ABSTRACT

Aggregate and crystal morphology of authigenic pyrite collected in 1989 from the South Yellow Sea were studied with a binocular microscope, reflecting microscope and an electron microscope. The author combined the research results of others in his classification of the authigenic pyrite aggregate of the recent sediments by morphology and morphology-genesis. The genesis-morphology and typomorphic significance of pyrite are discussed. Aggregate morphology of pyrite can be classified into three types, i.e., aggregate framboids, single framboids and tiny grain types. The former two types can be represented by aggregate typomorphic features of authigenic pyrite from sediments and sedimentary deposit. According to genesis-morphology, pyrite aggregate can be classified into two types, filling predominates in type I, filling and replacement in type II. Evolution of the three types of pyrite aggregate in a certain way can reflect the formation condition and deutervariation. The geological background of the mineral formation in the sediments is local reducing environment in an oxidized water body. The layer member of formation is surface and subsurface. Type I was formed under weak alkaline-alkaline condition. Type II was formed under weak acid-weak alkaline conditions. Characteristic morphology of pyrite framboids is the result of random accumulation of sediment in the early diagenetic period.

**Key words** Sediment from south Yellow Sea Authigenic pyrite Morphological features

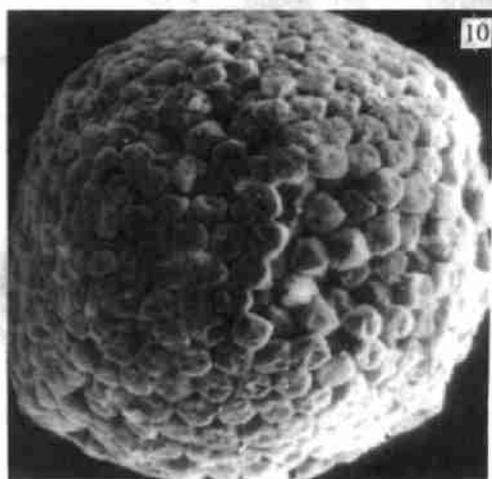
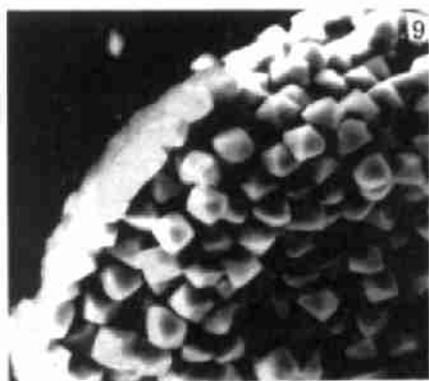
\* Contribution No. 2345 from the Institute of Oceanology, Academia Sinica.



图版 I 自生黄铁矿集合体形态实体显微镜观察结果

Plate I The research results of the aggregate morphology of authigenic pyrite under binocular microscope

1. 聚晶，左为球状聚晶，右上为黄铁矿交代充填有孔虫形成的金属矿物生物结构， $\times 50$ ；
2. 聚晶，黄铁矿交代充填生物碎片形成的金属矿物生物结构， $\times 1.2$ ；3. 块状聚晶， $\times 25$ ；
4. 单晶及球状聚晶， $\times 12$ ；5. 细粒黄铁矿充填有孔虫壳体， $\times 12$ ；6. 细粒黄铁矿充填蠕虫管， $\times 12$ ；
7. 细粒黄铁矿充填化石碎片， $\times 12$ ；8. 黄铁矿充填生物孔穴， $\times 12$ 。



图版 II 自生黄铁矿晶体形态电子显微镜观察结果 ( $\times 1000$ )

Plate II The research results of the crystal morphology of authigenic pyrite under electron microscope ( $\times 1000$ )

9. 单晶内部自形黄铁矿规则排列；10. 单晶黄铁矿外壳黄铁矿；11. 聚晶内部黄铁矿。