

生物状海绿石的成因

陈丽蓉 段伟民

(中国科学院海洋研究所, 青岛)

内容提要 本文探讨了南海与东海的生物状海绿石成因, 研究结果说明, 在其形成与发育过程中, 生物壳类弱还原的微环境是十分重要的。它有利于二价铁氢氧化物向生物壳内迁移与富集, 和Al、Mg的氢氧化物一起, 吸附带负电的SiO₂胶体, 发生胶凝沉淀, 进一步陈化结晶成为含膨胀层63—68%的浅黄色生物状海绿石, 随着凝胶陈化作用的进行, 大部分生物壳壁脱落, 颗粒从海底表层软泥水中吸附大量钾离子, 最后形成了膨胀层25—35%的黑色生物状海绿石。

主题词 生物状海绿石 X射线衍射分析膨胀层 混层矿物 软泥水

第一作者简介 陈丽蓉 女 52岁 研究员 海洋矿物

在我国大陆架表层沉积物中海绿石的分布比较广泛, 尤其在外陆架的残留沉积区, 往往形成海绿石砂的富集。对于它们的矿物学特征和分布规律, 已有详细研究^[1-4], 而对生物状海绿石的形成机制, 及其与沉积作用的关系, 研究不够。本文通过X射线衍射分析的新资料和人工模拟成因实验的结果, 试图对生物状海绿石的成因机制作进一步的探讨。

一、形貌特征

生物状海绿石样品分别取自南海北部陆架(116°08'—116°17'E, 21°20'—21°35'N)和东海陆坡(128°00'E, 30°00'N)。南海站位的水深为210—240米, 东海站位水深为360米。沉积类型均为分选良好的含大量生物贝壳的沙质沉积。选取沉积物的0.063—0.25毫米和0.25—0.5毫米两个粒级, 经重液分离、磁选与实体显微镜下手工挑选, 将生物状海绿石提纯。生物状海绿石呈不同形态的生物铸模外貌(图版I, 1), 如有孔虫类、介形虫类和瓣鳃类等, 但大部分为浮游有孔虫铸模外貌。颜色从黑、褐灰、黄绿至浅黄色, 呈连续过渡。较浅色的颗粒往往保留有生物碳酸盐的外壳(图版I, 2)。生物状海绿石的磁性和比重, 随颜色的变深增大, 在偏光镜下, 呈集合消光, 由许多细小的鳞片状晶体组成, 深色海绿石的小鳞片边缘整齐, 而浅色的边缘模糊, 可见少量石英碎屑。扫描电镜下, 浅色海绿石结构疏松, 由许多呈不规则状的弯曲小叶片组成, 深色颗粒的内部结构致密, 边缘弯曲的小叶片聚集紧密, 稍呈规律排列。现将四种颜色的生物状海绿石物性特征列于表1。

表1 各色生物状海绿石的物理特性
Table 1 Physical characteristics of biogenetic glauconite

样品号	颜色	条痕	光泽	比重	薄片颜色	表面特性
NB-4	浅黄	浅黄	土状	2.30	褐黄	多包于生物壳中, 粗粒、疏松, 无龟裂
ZB-4				2.40		
NB-3	浅绿	浅黄绿	蜡状	2.39	褐黄	少量的裂纹
ZB-3				2.45		
NB-2	褐绿	黄绿	腊状	2.45	黄绿	具龟裂纹
ZB-2				2.50		
NB-1	黄	绿	蜡状	2.52	绿	龟裂发育; 裂隙中有充填有白色物质
ZB-1				2.52		

* NB——南海样品, ZB——东海样品

二、X射线衍射特征

用一般研究粘土矿物所用的玻璃自然定向片, 乙二醇蒸气饱和加热处理等方法, 首先将现代大陆架上发育最好的黑色生物状海绿石(NB-1)与古代寒武纪的矿物海绿石作对比(图1)。存在三点区别: 1)现代海绿石的晶面反射不及寒武纪海绿石的尖锐、对称, 尤其是一级基面反射(001)呈一宽化的丘状峰, 而且峰的位置偏向低角度一侧。2)晶面发育不完全, 一般云母类粘土矿物, 随着结晶程度的变差, 首先是(11 $\bar{3}$)面(2.89 Å)消失, 然后是(11 $\bar{1}$)面(4.35 Å)和(021)面(4.12 Å)消失, 同时(11 $\bar{2}$)面(3.63 Å)和(112)面(3.09 Å)的强度减弱, 最后是(023)面(2.67 Å)的消失^[8], 在图1可见, 现代海绿石的上述若干晶面反射均很弱甚至缺失, 说明结晶程度较差。3)现代成熟生物状海绿石(NB-1)的(060)面为(1.525 Å), 说明它的八面体中二价与三价阳离子的类质同相十分普遍, 呈二八面体与三八面体的过渡类型。

如将现代生物状海绿石按不同发育程度做一系列的衍射图谱进行对比, 则可清楚地看到它们在矿物结构特征上的变化趋势。图2是南海生物状海绿石自然定向片的X射线衍射图谱, 从图可见, 颜色较浅的初级阶段海绿石在低角度区(15 Å附近)呈一圆丘状的弥散峰, 10 Å处的小尖峰是伊利石的峰, 同时含有一定量的杂质, 如高岭石(7.12 Å), 石英(3.35 Å)和碳酸盐(3.04 Å)等矿物, 随着海绿石向成熟方向发育演化, 低角度的丘峰渐渐向高角度移动, 伊利石小峰渐渐被大峰所掩盖, 其它杂质的含量也相对减少。此外, 现代生物状海绿石在低角度区反射峰呈缓丘状, 而且对称性不好, 说明是无序混层结构, 由膨胀性的蒙皂石晶层与非膨胀性的云母晶层组成。混层矿物对X射线的衍射效应是不同晶层的层间距的“和效果”, 所以, 一级基面反射由15 Å的蒙皂石与10 Å

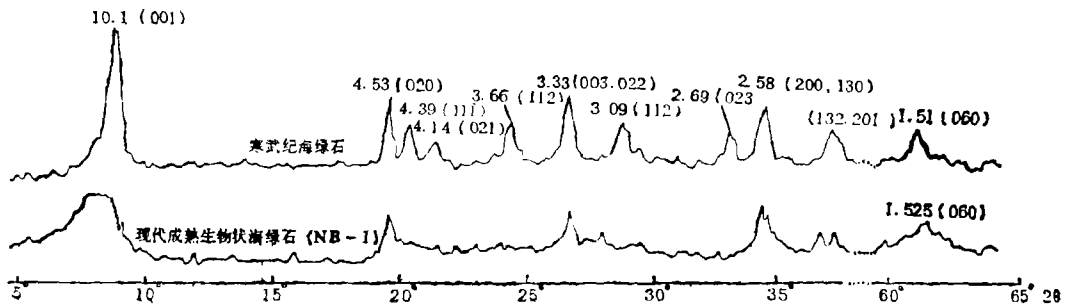


图1 现代成熟生物状海绿石与寒武纪海绿石的X射线衍射特征对比

Fig.1 Comparison of X-ray diffraction patterns between the modern mature biogenetic glauconite and Cambrian mineral glauconite

的云母结构叠合为一宽化的丘状峰，随蒙皂石层含量的多寡在 15Å — 10Å 之间变化。生物状海绿石系列，由浅色演化到深色，膨胀层含量减少；一级基面反射由 15Å 左右向 10Å 方向变化，趋势很明显。因此，根据此峰的位置，可以估计膨胀层的含量，但此峰的位置极易受相对湿度的影响，误差较大。所以定量解决混层含量的问题本文仍采用乙二醇饱和处理的方法。

根据Brindley (1980) 含有不同比例膨胀层的无序混层海绿石，经乙二醇(EG)饱和处理的理论计算曲线^[5]，可以看出，当混层矿物以蒙皂石(S_m)为主时，在低角度 17Å 处有一明显的峰，随膨胀层含量的减少，峰的强度减弱，但位置不移动。当膨胀层含量减至40%时，此峰呈一肩状，再减少时，低角度峰便消失了。混层的二级视反射(001) 10Å (002) 17Å 的强度和位置均随膨胀层含量的多少而变化。由此可以较精确地计算混层中不同组分的相对含量。Brindley (1980) 对此做了详细的理论计算。本文根据他的研究结果，建立(001) 10Å /(002) 17Å 与膨胀层含量的关系曲线，系统计算了生物状海绿石中膨胀层的含量($S_m\%$)。

图3是东海生物状海绿石经乙二醇饱和处理的衍射图谱，表现出无序混层的性质。浅黄色颗粒(ZB-4)以含膨胀性晶层为主，含 S_m 为63% 随着海绿石向深色发育， $d(001)/(002)$ 逐渐向 10Å 移动，当颗粒呈绿色时(ZB-3)，含蒙皂石48%，颜色愈深，膨胀层含量愈少，黑色海绿石以非膨胀性晶层为主，蒙皂石含量在25%左右。

与生物状海绿石伴生的沉积物中有少量细粒沉积物(粘土为主)。它们的X射线衍射特征见图4。它们主要由结晶良好的 10Å 伊利石、 14Å 绿泥石、 7Å 高岭石以及蒙脱石、石英等组成，而与之共生的生物状海绿石的初级阶段(NB-4, ZB-4)为富含膨胀层的混层矿物，两者的差导明显，因此，它们在成因上关系不大。

通过系统对比不同颜色的生物状海绿石以及与之伴生的粘土矿物的X射线衍射资料，可以看出生物状海绿石的初级阶段由以膨胀性晶层为主的混层矿物组成，其结晶程度较差，含有少量杂质。在海绿石化过程中，随着矿物颜色的变绿，膨胀层减少，杂质也相对减少，说明在生物壳中的海绿石化作用主要是富含膨胀层的混层矿物矿物结构上无序不断向有序变化的作用。由混层矿物的膨胀性端元向非膨胀性端元演化。当发育为黑色绿

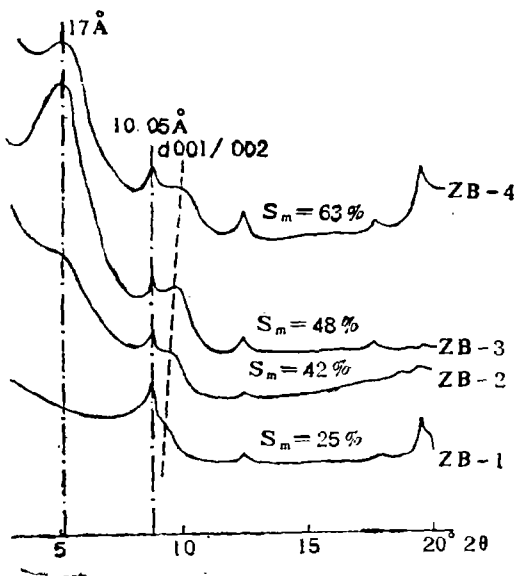


图2 南海生物状海绿石自然定向片X射线衍射图谱

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of biogenetic glauconite samples from South China Sea (oriented slides without treatment)

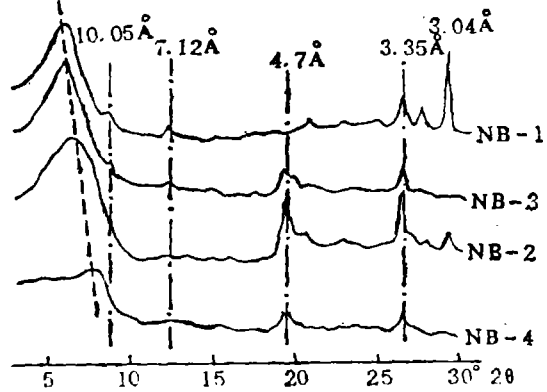


图3 东海生物状海绿石经膨胀处理的X射线衍射图谱

Fig. 3 Diffractograms of biogenetic glauconite treated by saturated (from East China Sea)

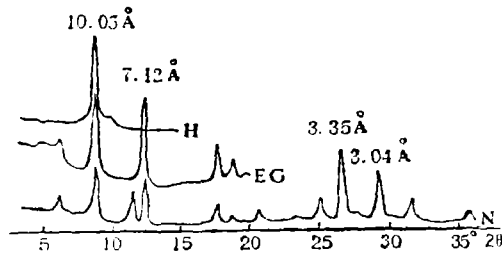


图4 东海海绿石伴生粘土的X射线衍射图谱

Fig. 4 Diffractogram showing clay associated with glauconite from East China Sea N; untreated H; heated EG; subjected to ethylene glycol

海石时，仍含有30%左右的膨胀层。又根据生物状海绿石初始阶段结晶程度差和与伴生粘土的差异，可进一步判断这部分原始混层物质系由自生胶凝陈化而成，而不是陆源粘土的填充。

三、化学特征

生物状海绿石的化学全分析数据列入表2。与寒武纪海绿石相比，现代生物状海绿

表 2 海绿石的化学组成

Table 2. The chemical composition of biogenetic glauconite, comparison with Cambrian mineral glauconite

样 品 化学成分	NB-4	NB-3	NB-2	NB-1	ZB-4	ZB-3	ZB-2	ZB-1	寒武纪 海绿石 ^[6]
SiO ₂	46.6	46.7	43.85	45.05	43.6	47.65	48.5	48.2	47.1
Al ₂ O ₃	5.87	4.77	4.56	4.39	7.16	5.13	5.60	5.06	11.5
Fe ₂ O ₃	18.29	23.73	23.38	24.26	15.25	21.95	22.58	21.87	16.0
FeO	2.38	1	1	1.8	1	1	1.1	1.4	8.0
MgO	4.63	5.3	5.1	5.16	3.12	3.76	3.94	4.2	3.6
MnO	0.125	0.075	0.069	0.004	0.056	0.031	0.031	0.025	—
CaO	2.2	0.7	1.8	1.1	9.77	3.14	1.83	1.85	1.3
K ₂ O	1.73	2.45	3.15	5.16	2.04	3.16	4.32	5.36	8.2
Na ₂ O	0.68	0.42	0.38	0.3	0.27	0.3	0.23	1.19	0.2
P ₂ O ₅	0.137	0.118	0.098	0.089	0.12	0.11	0.11	0.21	—
TiO ₂	0.45	0.45	0.44	0.36	0.56	0.62	0.58	0.54	—
CO ₂	2.61	1	3.18	2.14	7.94	3.52	2.3	2.71	—
H ₂ O ⁺	13.8	12.8	12.6	9.9	8.7	9.1	8.5	7.4	6.44

石以富Fe₂O₃、MgO、H₂O⁺，贫K₂O、Al₂O₃为特征。在生物状海绿石化过程中，随着膨胀层的减少，Fe₂O₃与K₂O含量明显增加（图5），MgO的含量也有增加的趋势，而H₂O⁺（图5）、Al₂O₃和CaO含量逐渐减少。说明海绿石化过程中存在两种离子交换作用，一是层间钾对水的交换（或层间钾的吸附作用）二是八面体中铁、镁对铝的交代作用。钙的减少则是由于生物状海绿石在发育过程中生物壳的溶解和破碎而消失所致。

四、人工模拟合成实验

Harder (1980)^[7]曾从溶液中合成过海绿石，作者参照他的实验条件，重新进行了实验设计。选择了2 ppm铁，1000ppm钾的碱性还原溶液（pH=8.5—9.0，Eh=-0.6-0.7），将南海初级阶段的浅黄色生物状海绿石（NB-4）封闭于此溶液中，100

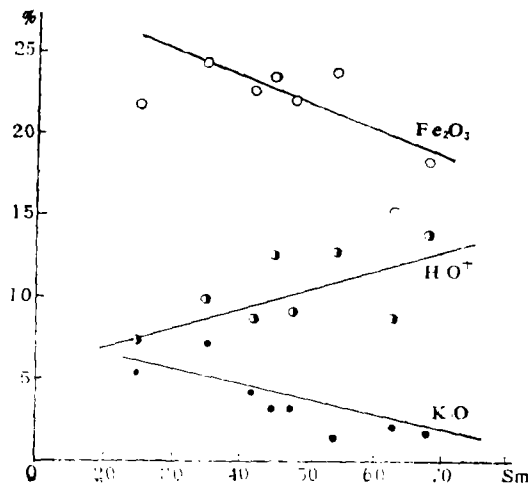


图5 海绿石中膨胀层含量与 H_2O^+ 、 K_2O 、 Fe_2O_3 含量的关系

Fig. 5 Relationship between the content of expandable layer (Sm%) and of H_2O^+ , K_2O and Fe_2O_3 (%) in glauconite

天后，浅黄色就转变为灰绿色，膨胀层含量也由68%减少到48%左右，这说明这种环境体系有利于海绿石化作用，从而也为探讨其形成机理提供了实验参考数据。

五、成因

根据上述研究资料，生物状海绿石形成的宏观环境是在大陆架外缘与大陆坡上部地区，水深为200—400米左右，温度、盐度和pH值为正常海水的数值，底质沉积物类型均为分选良好的含大量生物贝壳的砂质沉积，现代陆源沉积作用在该区极为微弱，是属残留沉积区，从而在该区形成了一个长期稳定的沉积物-水介面，并为氧化环境，致使生物状海绿石中有高含量的三价铁。值得指出的是，在生物状海绿石的形成及发育过程中，生物壳内的微环境是非常重要的，它即不同于上覆的海水，也不同于下覆的软泥水。一般情况下，由大陆迳流带入海洋或海底风化作用产生的铁、铝、硅等元素在海水中呈 $Fe(OH)_2$ 、 $Fe(OH)_3$ 、 $Al(OH)_3$ 、 H_2SiO_3 等胶体状态或溶液状态，但浓度很低，难以聚集形成自生硅酸盐矿物。当有孔虫等微体生物死亡沉落海底后，由于这些生物壳内有机质的作用，促使壳内形成一个与外界环境不同的弱还原性微环境，这样就有利于沉积物-水介面附近化学特性比较活泼的二价铁氢氧化物向生物壳内迁移和富集，和Al、Mg的氢氧化物一起，吸附带负电的 SiO_2 胶体，发生胶凝沉淀，并进一步陈化结晶成为富铁的水合层状硅酸盐雏晶，它们呈絮状或边缘弯曲的不规则叶片，排列杂乱（图版I，3）。此时钾含量不足（海水中钾离子的浓度大约为380ppm）。Harder（1980）的实验也证明海绿石的形成要保证有560ppm的钾离子，所以此时形成的浅黄色生物状海绿石（NB-4，ZB-4）是以膨胀性晶层（63—68%）为主的混层矿物。这一过程所需的物质，主要由通过壳壁微孔及壳体破碎口而进入的富铁胶体溶液来维持，

当然，也会有陆源粘土物质的填充，如高岭石、伊利石、蒙脱石、石英等。所以，这一阶段是以富铁贫钾的初始基质的形成为特征。随着胶凝陈化作用的进行，壳内自生雏晶的小叶片趋于有规则地聚合成玫瑰花朵状的集合体（图版 I，4），这时已发育到黄绿色生物状海绿石（NB-3，ZB-3）阶段，进而大部分壳壁脱落，呈现生物铸模状形态，并呈现绿色色调。由于颗粒处于开放环境，有机质作用减弱，铁的增加基本停止，颗粒这时所处的环境已属海底宏观环境，从而导致了黄绿色生物状海绿石颗粒与表层软泥水的广泛接触，使钾的吸附和元素的交代置换作用占具主导地位。而软泥水中的钾离子浓度又大大高于海水中的浓度，所以黄绿色生物状海绿石颗粒不断吸附钾离子，使膨胀层含量（48—54%）减少，由于不断排出层间水，表面产生干裂纹。这种干裂纹增加了交代作用的范围，从而发育到褐绿色生物状海绿石（NB-2，ZB-2）的阶段。由于杂质基本消失、颗粒内部的小叶片紧密聚集，显定向排列趋势（图版 I，5），膨胀层含量（42—45%）减少，最终导致绿色加深。由于颗粒进一步对钾盐吸附，晶体结构由膨胀性晶层为主的混层转化为非膨胀层为主的混层结构，膨胀层含量减少到25—35%，颗粒内部小叶片的排列更加紧密（图版 I，6），表面强烈地干裂（图版 I，7），最后形成黑色生物状海绿石（NB-1，ZB-1）。此种海绿石还停留在沉积物表面，或刚刚埋藏，尚未发育到成熟的矿物海绿石程度。若要进一步向矿物海绿石发育，则要在埋藏之后，海绿石颗粒进入成岩作用阶段，海绿石中Fe-Al-Si-K重新调整，晶体逐渐趋于完善，经过漫长的地质作用，最终成为含膨胀层少于10%的矿物海绿石。

参 考 文 献

- [1] 陈丽蓉等，1980，地质科学，3期，205—217页。
- [2] 陈丽蓉等，1982，海洋与湖沼，3卷1期，35—47页。
- [3] 黄杏珍等，1982，中国科学（B辑），11期，1027—1039页。
- [4] 朱而勤，1982，山东海洋学报，12卷4期，61—67页。
- [5] Brindley G.W. & Brown G., 1980, Crystal structures of clay minerals and their identification, Min. Soc. London, p. 281-290.
- [6] Burst J.F., 1958, Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol., V. 42, N. 2, p. 310-327.
- [7] Harder H., 1930, Clays and Clay Minerals, V. 28, p. 217-222.
- [8] Odin G.S. & Matter A., 1981, Sedimentology, V. 28, p. 611-641.

FORMATION OF GLAUCONITE AS INFILLINGS OF ORGANISM

Chen Lirong

Duan Weimin

(Institute of Oceanology, Academia Sinica, Qingdao)

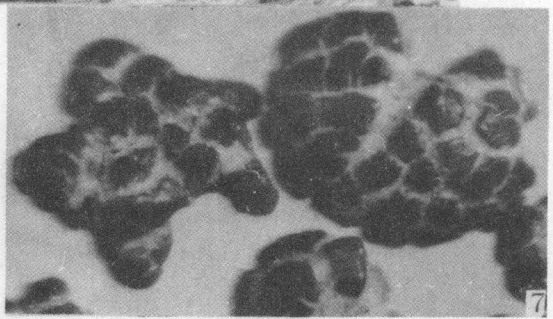
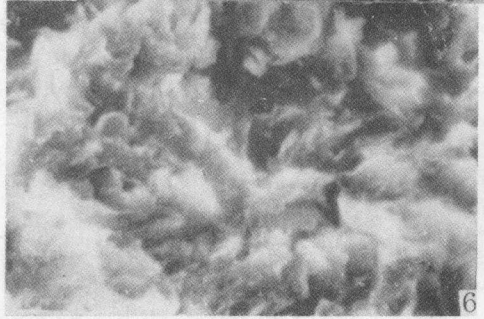
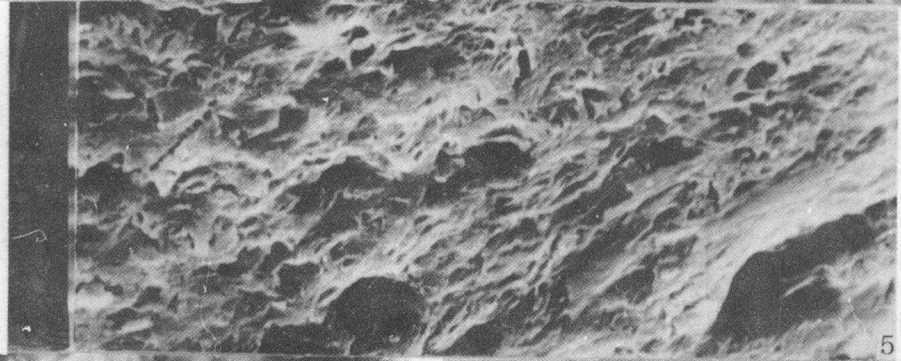
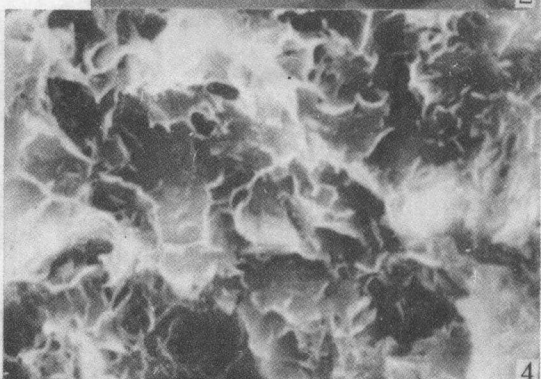
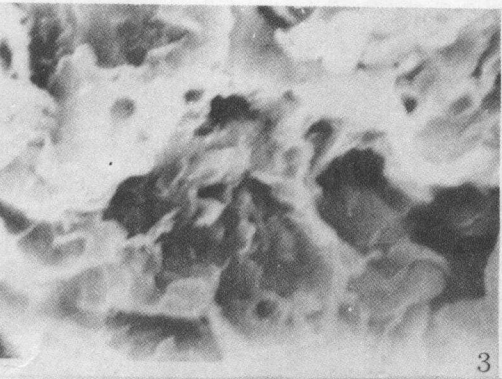
Abstract

The mechanism and process of glauconite formation are discussed in this paper. The glauconite grains, sampled from the continental shelf of north part of South China Sea ($116^{\circ}08'-116^{\circ}17'E$, $21^{\circ}20'-21^{\circ}35'N$) and from the upper slop of East China Sea ($128^{\circ}00'E$, $30^{\circ}00'N$), have various kinds of morphologies, most of them are as the infillings of foraminiferal shells. Their colour ranges continuously from dark, through greenish-black and greenish-yellow, to light yellow. The light colour grains usually contain the remains of organic shells. It can be divided into four stages for glauconite formation according to their colours and morphologies. By using the quantitative analysis of X-ray diffraction, the SEM photomicrographic observation, the chemical analysis and the synthetic experiment, in order to reveal the genesis of the glauconite within the shells of organism.

From the analysis of sedimentary environment it is obvious that the biogenetic glauconite grains were formed in the sediments of outer continental shelf and the upper part of continental slop, water depth from 200-400m. The temperature, salinity and pH value favourable for the glauconite formation were the same as those value of normal sea water. The type of sediments in which the glauconite were found was well sorted sand with plenty of organic shells. In this region a steady sediment/sea-water interface was occurred, due to the absence of recent terrigenous sedimentation, which was known as the relict sedimentary region. It should be emphasized, however, that the most important factor for the glauconization was the microenvironment within the organic shells. The microenvironment was established by the decomposition of organisms after they had died and sunk to the sea bottom. The process of glauconization began in the shell where was a slightly reducing condition which was certainly favourable for the migration of active ferrous hydroxide from nearby sediment/sea-water interface into the organic shells. The ferrous hydroxide with Al-Mg hydroxides, and absorbing gelatinous silica, precipitated in the shells and subsequently crystallized into iron-rich hydrous phyllosilicate. Its internal structure shown by SEM photomicrographs appeared to be an aggregate of random folia with curved edges or/and flake. The crystal structure was disorderly interstratified glauconite with

the expansion layer about 63-68% because of the shortage of potassium in the structure. It was the initial stage of glauconization that was characterized by the enrichment of iron and lack of potassium in composition and light yellow in colour (NB-4, ZB-4). With the process of aging and gelatination, the authigenic crystallites tended to get arranged as roselike flakes. The break-down of organic shells around the authigenic mineral led to the contact of the grains with sea-water of/and interstitial water. The absorption of potassium reduced the expansible layer to 48-54%. At this stage the grains began to appear green resulting in yellow-green glauconite (NB-3 and ZB-3). During the growth further the interlayered water was driven out owing to the absorption and fixation of potassium in the structure. As a result, cracks occurred on the surface of the grains. The cracks, in turn, enlarged the extent of metasomatism. The folia got orientedly and closely arranged. The impurities in the grains almost diminished. The grains got greener and dark and the expansion layer decreased to 42-45% at this stage (NB-2 and ZB-2). Finally, the authigenic growth of crystallite, the progressive absorption of potassium, the metasomatism of impurities made the structure of the grains more closely and oriented arranged, the surface of the grains more cracked. The crystal structure was changed from mainly expansible to nearly non-expansible (25-35% for NB-1 and ZB-1). Such dark glauconite grains are the well evolved glauconite in the modern marine sediments.

FORMATION GLAUCONITE INFILLINGS ORGANISM



1. 生物状海绿石 ×100 2. 浅黄色生物状海绿石, 仍保留有生物外壳 ×150 3. 浅黄色生物状海绿石 (NB-4) 呈不规则叶片的杂乱松散排列 (断面) (扫描电镜) ×4000 4. 黄绿色生物状海绿石 (NB-3), 呈小叶片的玫瑰花状集合体 (断面) (扫描电镜), ×4000 5. 褐绿色生物状海绿石 (NB-2) (断面), 小叶片呈定向排列, ×4000 (扫描电镜) 6. 黑色生物状海绿石 (NB-1) (断面) 小叶片排列紧密 (扫描电镜) ×3000 7. 黑色生物状海绿石 (表面) 具强烈龟裂纹 ×72