

云南星云湖中 蓝铁矿结核的发现及环境意义

赵永胜 赵霞飞

(成都地质学院)

提要 本文从矿物学、物理性质和化学组成等方面确定了首次在云南星云湖沉积物中发现的蓝铁矿结核, 提供了蓝铁矿的 X 射线的峰值特征和红外光谱图; 在讨论铁质和磷质来源及还原环境产生的基础上, 提出了蓝铁矿的形成机理。

认为蓝铁矿结核可以反映原始沉积环境, 是一种内陆淡水湖泊的沉积标志, 仅存在于淡水浅湖及湖湾沉积物中, 反映一种浅湖及湖湾的低能环境。

关键词 蓝铁矿结核 形成机理 沉积环境 现代星云湖 云南

第一作者简介 赵永胜 男 26岁 硕士 储层沉积学与石油地质学

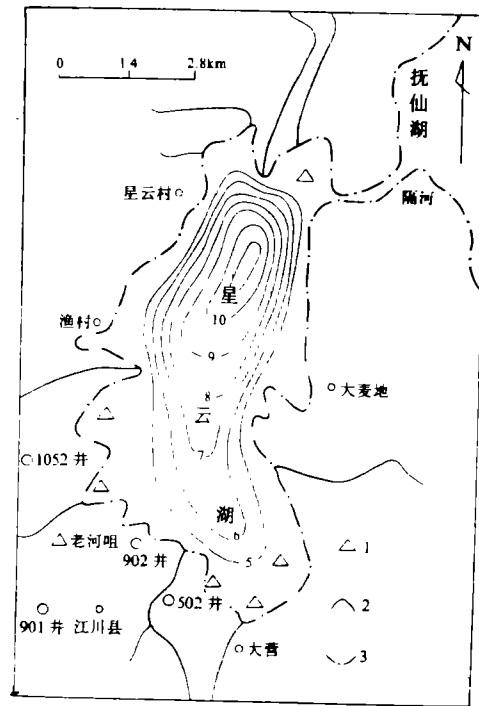
湖泊沉积物中的蓝铁矿, 据报道, 国外在 Luzm 湖、Walensee 湖、Malawi 湖 (Rosenqvist, 1970)、Gveifensee 湖及 Switzerland 湖 (Emerson and Widmer, 1978) 沉积物中发现了蓝铁矿; 国内在这方面的报道极少, 对蓝铁矿及其性质的了解和成因的研究几乎还是空白。笔者在云南江川野外工作期间, 首次在星云湖湖底沉积物及第四系表层沉积物中发现了蓝铁矿结核, 并对其进行物理性质和化学组成的测试, 提出了蓝铁矿结核的形成机理及环境意义。

一、湖区自然地理和蓝铁矿结核的分布

星云湖位于云南高原东南部, 湖面积 38km^2 , 流域面积 325km^2 , 是一个受小江断裂控制的半地堑型湖泊, 在云南高原隆起过程中因拉张断裂而形成。湖泊东侧湖底较陡, 西侧较为平坦, 湖水最深为 11.3m, 平均水深 7m, 湖泊呈南北向, 长 10.5km, 宽 3.8km, 湖岸线长 36km, 是一个淡水浅湖 (图 1)。

湖水主要由大气降水和 10 余条河流汇集而成, 湖东岸隔河是湖水出口处, 经抚仙湖流入南盘江, 属珠江流域西江水系。湖区属亚热带季风气候, 年平均温度 16.8C , 年平均降雨量为 976mm。湖泊四周发育的富铁型红色风化壳, 为湖泊沉积提供了物源。

蓝铁矿在星云湖沉积物中分布如图 1 所示, 在 20 多个矿物样品中, 6 个样品取自于水下湖底沉积物, 呈粉末状, 502 井、902 井、1052 井、901 井等钻井岩心中发现蓝铁矿, 以结核状为主, 晶体明显, 少量属粉末状, 晶形不明显。寄生的沉积物主要是褐色粉砂质泥和泥质粉砂。



1. 矿物取样点; 2. 星云湖等深线; 3. 湖岸线

图 1 星云湖等深线及蓝铁矿分布图 (1985 年实测及参考玉溪环测站资料合成)

Fig. 1 Distribution of vivianite and isobathymetry line in Xinyun Lake

二、 蓝铁矿的物理性质

蓝铁矿 ($\text{Fe}^{2+}(\text{PO}_4) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) 是一种自生的单斜磷酸盐矿物, 呈粉末状或结核状广泛存在于星云湖细粒沉积物中。刚从湖底沉积物中取出的样品呈白色, 样品暴露于大气中氧化迅速, 数小时后变为浅蓝色, 绿蓝色, 最后变成深蓝色。

蓝铁矿常呈蓝色, 深蓝色; 结核状蓝铁矿表面硬度较大, 晶形较为明显, 呈金属光泽和玻璃光泽; 粉末状蓝铁矿的硬度较小, 表面呈土状光泽; 蓝铁矿的形状极不规则, 单体呈柱状、片状和浑圆状, 集合体呈放射状, 球状、管状、结核状及粉末状, 蓝铁矿结核粒径 1—2cm, 最大可灰 $4.0 \times 2.5 \times 1\text{cm}$, 小者为 $0.2 \times 0.3 \times 0.5\text{cm}$ 。

三、 蓝铁矿的矿物学特征及化学成分

对所取的样品作 X 射线粉晶照相, 主要参数见表 1。

从表可以看出, 星云湖沉积物中样品的参数与标准蓝铁矿的参数相比, 其物征参数值基本一致, 因此, 可以认为该样品为蓝铁矿。

表 1 蓝铁矿的 X 射线粉晶照相数据

Table 1 Data of X-ray photograph of vivianite from Xinyun Lake

参 数 A	样 品	星 云 湖 蓝 铁 矿	标 准 蓝 铁 矿
a		10.0958	10.08
b		13.4967	1343
c		4.7023	4.70
β		104° 34'	104° 30'
a: b: c		0.748: 1: 0.348	0.75: 1: 0.35

实验条件: 铁靶辐射 电压 35kV 电流 15mA 曝光时间 3 小时

样品的 X 射线衍射分析, 具有明显的衍射峰: 粉末状的蓝铁矿的特征峰为, 7.797 Å, 6.745 Å, 4.922 Å, 2.978 Å, 2.723 Å。而结核状蓝铁矿的特征峰为: 7.899 Å, 6.691 Å, 4.896 Å, 4.062 Å, 2.917 Å, 2.702 Å (图 2), 粉末状蓝铁矿的 d 值高于结核状的 d 值, 但结核状蓝铁矿在 {130} 面有一衍射峰为 4.062, 2θ 为 22° (图 2)。

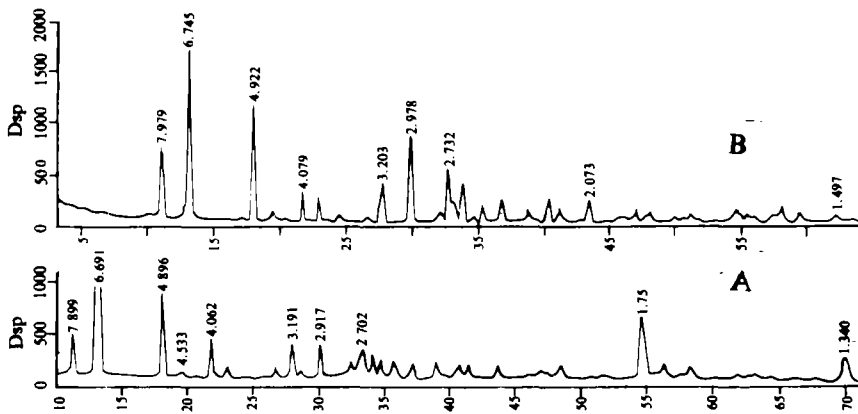


图 2 星云湖蓝铁矿的 X 射线衍射曲线

Fig. 2 X-ray diffraction illustration of vivianite from Xinyun Lake

蓝铁矿的红外光谱曲线测试, 具有明显的 3170^{-1}cm , 1660^{-1}cm 弱 (H_2O), 1090^{-1}cm 中弱宽, 940^{-1}cm 尖弱, 540^{-1}cm 宽中和 470^{-1}cm 弱宽的光谱曲线特征 (图 3)。

蓝铁矿的化学组成通过全化学分析及电子探针分析, 分析结果见表 2。

从表可知, 蓝铁矿样品的分析值与理论值相比, FeO 、 P_2O_5 和 H_2O 的含量均低, 究其原因是在沉积物中 Mn^{2+} 、 Mg^{2+} 等置换 Fe^{2+} 及由于氧化作用, 部分氧化亚铁转化为三氧化二铁。蓝铁矿的化学组成和与之伴生的沉积物化学成分相比, 具有 FeO 和 P_2O_5 含量极高,

SiO₂ 及 Al₂O₃ 含量极低的特征。

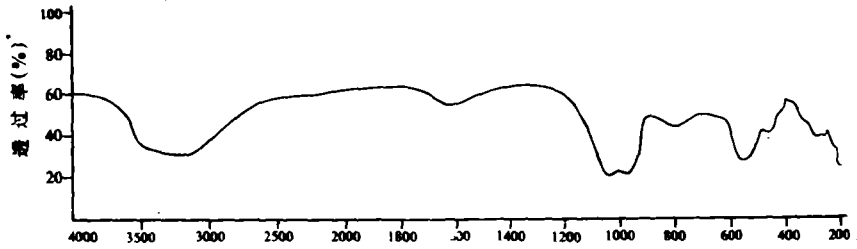


图 3 星云湖蓝铁矿的红外光谱曲线

Fig. 3 Infrared spectrogram of vivianite from Xinyun Lake

表 2 蓝铁矿与湖泥化学组成对比 (%)

Table 2 Comparison of chemical compositions of vivianite from Xinyun Lake with those of Sediments

样品号	矿物	Fe ₂ O ₃	FeO	P ₂ O ₅	H ₂ O ⁺	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO ₂	TiO ₂
V-6	蓝铁矿		39.80	26.61					2.75		
V-2	蓝铁矿	14.59	32.63	30.56	19.81	1.28	0.42	0.00	0.46	0.19	0.02
A-6	湖泥	7.16	4.44	0.31	6.71	51.36	15.34	2.09	1.47	0.12	1.45
A-2	湖泥	3.34	3.74	0.26	7.58	54.46	14.19	3.01	1.54	0.48	1.28

注: V-6 电子探针不能分析出结晶水含量 V-2 全化学分析

四、蓝铁矿的成因机理

1. 铁质来源

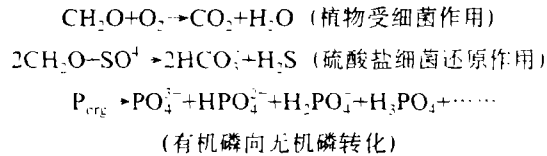
现代河流前卫河河水的铁质为 0.1053ppm, 星云湖湖水铁质含量为 0.0923ppm, 故直接从河、湖中沉淀出铁质很少。铁质在天然水中常以两种形式存在, 一类可以通过孔径为 0.5 μ 隔膜的铁, 称为可溶铁; 另一类是不能通过的铁称为粉铁即不溶铁。可溶铁在水中分散均匀, 粉铁则以聚集状态不均匀地分布在水中。据世界上 900 多条大小河流的资料表明 (Gpaxo B.H.M., 1961), 河水中铁以胶体或细悬浮状态迁移, Fe(OH)₃ 可被迁移到深水低能区。进入湖泊的铁组分, 部分未被彻底化学分解的矿物颗粒, 即为碎屑组分为不可溶铁; 另一部分水溶液中的自由离子 (如 Fe²⁺ 和 Fe³⁺) 和络合物 (如无机的、有机的以及胶体形式搬运) 在环境变化下形成铁的化合物发生沉淀, 产生自生组分 (为可溶铁), 富集于浅湖淤泥中。

星云湖周围的河流携带盆地四周山地的风化残积物, 其中的铁质以高价氢氧化铁胶体形

式移至浅湖或湖湾低能区, 为蓝铁矿的形成提供了物质基础。对江川盆地沉积物中 Fe_2O_3 含量统计, 其量大于 8%, 加之由于二价铁易溶解于地下水和沉积物中的孔隙水, 增大了孔隙水和地下水中铁质的浓度, 故蓝铁矿结核的铁质主要来源于沉积物本身。

2. 磷质

星云湖有丰富的生物及植物。湖围的河流带来的植物残屑、水生生物能够吸收和固定湖水中的磷, 不同时期湖水中磷含量不一样, 以 6 月含量最高, 这与湖水中生物繁殖程度有关。磷作为生物残体及生物本体的组成部分, 以有机形式沉积于湖底, 随着生物的腐烂分解, 有机磷转化为无机磷释解在沉积物的孔隙水中。此过程可表示为:



随着这一过程进行, 孔隙水中磷的浓度不断增加而发生饱和和沉淀。

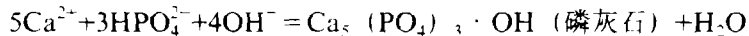
因此生物残体及植物碎屑和细菌的还原作用提供了磷和磷酸: 生物残体及植物大量堆积和腐烂分解构成了还原环境。

3. 蓝铁矿的形成机制

河流携带的铁质和生物残体、植物碎屑及细菌还原作用提供的磷沉积于静水低能区(如浅湖、湖湾环境), 随即被沉积物埋藏起来, 同时封存了大量的同生水, 随着埋深到一定程度, 在厌氧细菌和发酵等作用影响下, 有机质被分解产生 CO_2 , 同时消耗了氧形成还原环境。此时, 高价铁 ($\text{Fe}^{3+}(\text{OH})_3$) 被还原成二价铁, 生物残体等提供的有机磷转变为无机磷, 同时产生磷酸, 随着沉积物中铁质 (Fe^{2+}) 和 HPO_4^{2-} 增加, 产生过饱和状态, 形成蓝铁矿, 埋藏于沉积物中。

由此可以认为:

- (1) 在还原条件下, 沉积物中丰富的铁质还原成二价铁, 以及富磷生物、植物及有机质的分解和细菌作用使有机磷转变为无机磷, 是形成蓝铁矿的物质基础。
- (2) 丰富的有机质及富磷的生物植物残体是蓝铁矿形成的有利条件。
- (3) 增加孔隙水的 pH 值, 可增大蓝铁矿的稳定性, 沉积物及孔隙水中钙含量增加, 影响蓝铁矿的形成, 其原因在于:



- (4) 在淡水中缺少硫酸盐类, 其有限的硫多来自生物, 生物作用生成部分硫化铁类矿物, 如与煤层共生的黄铁矿。在此条件下, 由高的二氧化碳分压, 低硫而出现自生菱铁矿、蓝铁矿组合。

五、蓝铁矿结核的环境意义探讨

1. 从蓝铁矿形成的自身条件要求来看, 只有在星云湖的浅湖区或湖湾低能区才有可能满足这种条件。

2. 从蓝铁矿富集的沉积物的成岩程度来考虑, 901 井、502 井、902 井、503 井等含有蓝铁矿的钻井岩心, 岩性为粉砂质粘土, 含粉砂泥, 这些沉积物均处于半固结状态, 粉砂泥中

夹的细砂层处于疏散状态, 湖底含蓝铁矿的淤泥无固结迹象, 属同生期沉积。另一方面蓝铁矿通常形成于淡水湖缺氧底积物上部, 是早期成岩阶段的一种自生矿物。因此无论从沉积物的成岩程度还是蓝铁矿形成的地球化学背景, 可以认为蓝铁矿结核为同生期形成, 能反映沉积环境。

3. 含有蓝铁矿结核的钻井岩心, 岩性为绿灰色、褐灰色含砂泥和砂质粘土, 富含植物碎片及贝壳化石和碎片, 沉积构造为块状均匀层理, 微波状层理及毫米级水平层理等均反映浅湖或湖湾低能区沉积环境。

4. 含蓝铁矿的沉积物, 其粘土矿物主要以伊利石、高岭石、绿泥石和蒙脱石为主, 是一种浅湖沉积的特征, 而在高岭石和蒙脱石组合的沉积物中则没有发现蓝铁的形成。¹。

5. 蓝铁矿寄生的沉积物的微量元素分析, $Sr/Ba=0.20$, Ni 为 $30-50ppm$, B 为 $30-80ppm$, 据 C.M. 卡特钦科夫资料, 在淡水沉积物中, Sr/Ba 比值小于 1, 陆相沉积中, 硼含量小于 $100ppm$, 因此该区沉积环境为内陆淡水湖泊沉积。

6. 与蓝铁矿结核伴生的沉积物中贝壳碎片的同位素资料 $\delta^{13}C$ 为 $-2.34-6.42\text{‰PDB}$, $\delta^{18}O$ 为 $-12.10-11.70\text{‰PDB}$, 据 J.D. Milliman 资料 (1974), 现代淡水中, $\delta^{13}C$ 为 $-0.6--15.2\text{‰PDB}$, 故该区贝壳为淡水型, 属于淡水沉积。对该区的沉积物中贝壳的稳定同位素计算结果表明, Z 值一般为 $104.9-117.5$, 均小于 120, 为淡水沉积。

野外工作期间, 承蒙云南煤田勘探公司、143 地质队的大力支持, 成都地质学院测试中心分析了样品的 X 射线粉晶照相, 红外光谱及化学分析, 成都地矿所提供了稳定同位素分析, 峨眉综合所作了电子探针分析, 特此致谢。

收稿日期: 1989 年 4 月 11 日

参 考 文 献

- (1) 赵永胜等, 1988, 成都地质学院学报, 15卷, 3期, 83—91页。
- (2) Berner A.R., 1980, Early Diagenesis: A theoretical approach, p.210—214.
- (3) Emerson S., 1976, Geochem et Cosmochim Acta. Vol.40, p.925—934.
- (4) Roseqvist I.TH., 1970, Liths. vol.3, p.327—334.

¹ 赵永胜, 1986, 云南江川盆地现代及晚新生代沉积特征, 成都地质学院硕士研究生论文

The Discovery and Environmental Significance of Vivianite Nodule in Xingyun Lake, Yunnan

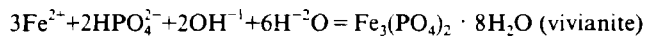
Zhao Yongsheng Zhao Xiafei

(Chengdu College of Geology)

Abstract

Xingyun Lake is a faulted trough lake which measures 10.5 by 3.8 km. The formation of vivianite nodule in which has been systematically researched by field observation and the using of the techniques of x-ray diffraction and x-ray photograph, infrared spectrogram, stable isotope analysis, chemical composition analysis and electron microprobe analysis, etc. The vivianite which is first discovered in Xingyun Lake has been determined and its physical properties, chemical composition, mineralogical parameters have been described in detail. A typical x-ray peaks (7.8899 Å, 6.691 Å, 4.896 Å, 4.062 Å, 2.917 Å, 2.702 Å,) and infrared spectrograms (3137⁻¹cm, 1600⁻¹cm, 1090⁻¹cm, 940⁻¹cm, 540⁻¹cm, and 470⁻¹cm.), x-ray photograph data (a = 10.096 Å, b = 13.50 Å, c = 4.70 Å, β = 104 ° 34') of vivianite have been supplied.

The origin model of vivianite in Xingyun Lake has been put forward based on the discussion of the sources of phosphorus and ferric matter and the formation of reducing environment. The ferric matter was carried by river and the phosphorus matter by animal, vegetation and bacterial reduction, and then deposit in low energy areas. The organic matter and organisms are buried by sediments, and pore water is enclosed in it. The organic matter is decomposed and carbon dioxide is produced by the bacteria action and fermentation. Under the reducing environment, ferrous (Fe³⁺) is reduced to ferric (Fe²⁺). Vivianite is supersaturated and precipitated from sediments as the contents of ferric and phosphated ion of pore water increase. The chemical reaction equation is as follows.



The condition of the formation of vivianite itself, diagenesis of sediments, trace elements, stable isotopes, rock properties and sedimentary structures as well as clay mineral assemblages of welling core burying in vivianite have been studied. It can be deduced that the vivianite nodules may stand for the primary sedimentary environment, i. e., a sedimentary symbol of inland fresh lake and it is only discovered in sediments of fresh shallow lake and lake bay. That is, it formed in a low energy environment of fresh shallow lake or lake bay.