

磁绿泥石成分、结构及其形成环境研究进展

李晓光, 刘钦甫, 程宏飞, 康艳霞, 孙 波

中国矿业大学(北京) 地球科学与测绘工程学院, 北京 100083

摘 要:磁绿泥石化学成分类似于绿泥石,但属于蛇纹石结构。研究中常将其误认为是高岭石或鲕绿泥石,国内相关研究极为有限。作者综述了各地发现的磁绿泥石及其形成环境特点,将其形成环境分为两类:①海相环境,常在海相鲕粒铁质岩中以鲕粒形式产出,海相磁绿泥石多指示温暖、富铁且为还原环境的海域;②非海相环境,在北极荒漠土、煤炭沼泽、红土带、淡一半咸水的河漫滩和河口湾、火山成因块状硫化物矿床、三角洲、燧石黏土、花岗岩和变质岩中产出,多由海绿石、绿泥石、高岭石、钛云母、或红土转化形成。对磁绿泥石进行矿物学以及成因环境研究,有助于黏土矿物学研究的完善,对磁绿泥石产区的古环境分析也将大有裨益。

关 键 词:磁绿泥石; 0.7 nm 绿泥石; 化学组成; 结构; 形成环境

中图分类号:P571;P575 **文献标志码:**A **文章编号:**1007-2802(2014)01-0116-08 **doi:**10.3969/j.issn.1007-2802.2014.01.004

Chemical Constituent, Structure and Formation Environment of Berthierine

LI Xiao-guang, LIU Qin-fu, CHENG Hong-fei, KANG Yan-xia, SUN Bo

School of Geoscience and Surveying Engineering, China University of Mining & Technology (Beijing), Beijing 100083, China

Abstract: Berthierine is a kind of clay mineral that similar to chlorite, having the serpentine-type structure. It was often mistaken for kaolinite or chamosite in former studies. This paper discussed the characteristics of berthierine formation in different environments around the world. The formation environment of berthierine can be divided into two categories: ①marine environment, in which berthierine often has a relationship with marine oolitic ironstones. It can be authigenic as spherical particles in tropical waters. Berthierine often indicates a reducing marine environment of warm and Fe-rich. ②non-marine environment including arctic desert soil, coal swamp, laterite, fresh to brackish floodplain and estuarine, massive sulfide deposit, delta, flint clay, exhalative-sedimentary ores and granitic pegmatite. These kinds of berthierine can be transformed from glauconite, chlorite, kaolinite, odinite or laterite. It is of great significance for the study of clay mineralogy and paleoenvironmental analysis of the research area to study the mineralogy characteristics and forming environment of berthierine.

Key words: berthierine; 0.7nm chlorite; chemical constituents; structure; formation environment

磁绿泥石是一种富铁、铝的 1:1 型三八面体层状硅酸盐矿物,具有 0.7 nm 的基面间距,属于蛇纹石族^[1~4]。最早在 1820 年,法国矿物学家 Berthier 在瑞士 Chamoson 地区发现了鲕绿泥石(Chamosite)之后,1832 年法国矿物学家 Beudant 将这种在法国 Hayanges 地区发现的与鲕绿泥石化学组成相似的矿物命名为(Berthierine 磁绿泥石)。

在较早的研究中^[5],磁绿泥石曾被称为高岭石型鲕绿泥石(kaolin-type chamosite),0.7 nm 绿泥石(septechlorite),镁铁蛇纹石(septechamosite),鲕绿泥石(chamosite),0.7 nm 鲕绿泥石(0.7 nm-chamosite)和 0.7 nm 绿泥石(0.7 nm-chlorite)。现在其规范的英文名称为 Berthierine^[6]。由于其化学组成与鲕绿泥石极为相似,相当长时期内,研究者认

收稿日期:2013-01-15 收到,02-13 改回

基金项目:国家自然科学基金资助项目(41072119);中国博士后科学基金资助项目(2011M500034)

第一作者简介:李晓光(1989—),男,硕士研究生,专业方向:矿物学,矿物综合利用。E-mail: lxx0531@126.com

通讯作者:刘钦甫(1964—),男,教授,博士生导师,研究方向:矿物学,岩石学。E-mail: lqf@cumtb.edu.cn

为鲕绿泥石和磁绿泥石为同一种矿物,后来随着研究的深入,逐渐认识到这是两种不同的矿物,鲕绿泥石是一种常出现于海相铁质岩中的富铁绿泥石,而磁绿泥石是结构上类似于高岭石-蛇纹石族矿物,其X射线衍射特征与高岭石相似,故其鉴定较为困难。根据《国际黏土研究协会(AIPEA)命名委员会关于黏土矿物推荐名称的纪要》,磁绿泥石一名称,对于含有一定数量四面体Al的富铁1:1型层状硅酸盐来说,具有优先权。它常见于泥铁矿和铁建造中。Brindleyite是磁绿泥石的富镍类似矿物。鲕绿泥石一名称,对成分类似于磁绿泥石的2:1型绿泥石来说,具有优先权^[7]。



(<http://www.mindat.org/photo-34411.html>)

图1 伟晶岩中自形粒状的磁绿泥石
(加拿大魁北克省)

Fig. 1 Berthierine in Québec, Canada

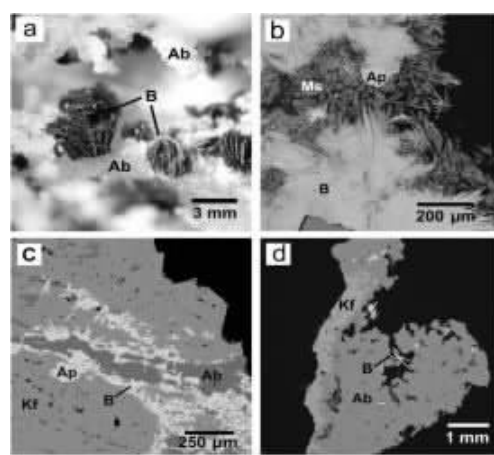
1 结构特征与化学组成

磁绿泥石有两种结构形式:六方晶系和单斜晶系。前者较常见^[5],为1M和1H两种多型。单斜多型其晶胞参数为 $a=0.540\text{ nm}$, $b=0.936\text{ nm}$, $c=0.71\text{ nm}$, $\beta=104.5^\circ$ ^[1]。化学通式为 $(R_a^{2+}R_b^{3+}\square_c)(\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x)\text{O}_5(\text{OH})_4$ (R^{2+} 、 R^{3+} 代表八面体位置的占位, $\square$ 代表八面体空位, $a+b+c=3$), R^{2+} (Fe, Mg, Mn)和 R^{3+} (Fe, Al)占据八面体位置。八面体 R^{3+} 离子超过了四面体 Al^{3+} 数量, R^{3+}/Al^{3+} 约为1.30。 Al_2O_3 含量为12%~28%, SiO_2 含量为19%~27%之间, FeO 含量为32%~37%, Fe_2O_3 和MgO含量均较少^[5, 13]。

磁绿泥石为三八面体结构,其化学式为: $(\text{Fe}_{1.5}^{2+}$

直至今日,鲜有研究涉及这种黏土矿物,尤其是国内仅有山东、广西、陕西有过发现磁绿泥石的报道。国际范围内报道磁绿泥石产出地区有英国、日本、加拿大、美国、法国等。

磁绿泥石晶体呈绿黄色、棕绿色或墨绿色,密度 3.06 g/cm^3 ,半透明,良好结晶时显微镜可见(图1),一般呈片状集合体或者放射状(图2),硬度2.5,珍珠光泽,绿白色条痕。最常出现在浅海环境,特别是铁质岩中^[8~10]。随着研究的深入,在半咸水到非海相环境中也有发现。一般是直接沉淀结晶或来自先存物质(高岭石、铝针铁矿、钛云母)的转化^[11]。



A-自形的磁绿泥石;B-磁绿泥石与白云母的羽状聚集体;C-磁绿泥石充填于长石中;D-磁绿泥石在钠长石中发生重结晶

图2 美国缅因州 Pulsifer 花岗岩中磁绿泥石及其相关矿物^[12]

Fig. 2 Textural relationships of berthierine and associated minerals in the Pulsifer pegmatite^[12]

$\text{Mg}_{0.375}\text{Al}_{1.0}\square_{0.125})(\text{Si}_{1.25}\text{Al}_{0.75})\text{O}_5(\text{OH})_4$ ^[15]。加拿大 Alberta 的油砂中存在二-三八面体结构的磁绿泥石,化学式为: $(\text{Fe}_{1.01}^{2+}\text{Al}_{0.82}\text{Mg}_{0.46}\text{Fe}_{0.28}^{3+}\text{Mn}_{<0.01}\square_{0.43})(\text{Si}_{1.74}\text{Al}_{0.26})\text{O}_5(\text{OH})_4$ ^[11]。其组成说明从磁绿泥石到钛云母之间存在一系列过渡矿物。钛云母是 verdine facies 的一种,一般在正常盐度的海洋中产出,外形与海绿石相似。verdine facies 是一种存在于热带地区浅海大陆架、礁潟湖的绿色黏土矿物^[16, 17]。钛云母与磁绿泥石同样富铝、铁,同为1:1的层型,并且有许多共同的X射线衍射峰,然而,比起磁绿泥石,它的 Fe^{3+} , Mg 和 Si 的含量更多,而 Fe^{2+} 、Al 的含量更少,其典型化学式为^[15]: $(\text{Fe}_{0.8}^{3+}\text{Mg}_{0.8}\text{Al}_{0.53}\text{Fe}_{0.3}^{2+}\square_{0.57})(\text{Si}_{1.8}\text{Al}_{0.2})\text{O}_5(\text{OH})_4$ 。

Bailey^[1, 18]和 Brindley^[2]进行了磁绿泥石的X

射线衍射鉴定,认为磁绿泥石以 $0.7 \text{ nm} [d_{(001)} = 0.7 \text{ nm}]$ 的衍射峰为特征^[14], $d_{(060)} = 0.16 \text{ nm}$ 。在 X 射线衍射曲线上,磁绿泥石与高岭石的 0.7 nm 峰重合,混合后不易区分,但当其含量高的时候可分开。磁绿泥石峰值比高岭石稍低,一般高岭石 $d_{(001)} = 0.715 \text{ nm}$, $d_{(002)} = 0.356 \text{ nm}$,而磁绿泥石的 $d_{(001)} = 0.708 \text{ nm}$, $d_{(002)} = 0.351 \text{ nm}$ 。通过水合联胺处理可将两者区分开,由于高岭石极易与水合联胺结合导致其晶面间距由 0.7 nm 膨胀到 1 nm ,而磁绿泥石是不与水合联胺反应的,仍然保持 0.7 nm 晶面间距。此外,因磁绿泥石含有的铁、镁会与盐酸反应而产生结构发生塌陷,进而使其特征衍射峰消失,故盐酸处理也是区分两者的方法^[19]。由于其 2 种多型的存在以及与鲕绿泥石的相似性,仅仅靠 XRD 很难将其鉴定出来。Velde 指出,鲕绿泥石与铁氧化物的富集有关系,而磁绿泥石与正常的钙质或者砂质滨海沉积有关^[20],根据 $d_{(001)} = 1.4 \text{ nm}$ 将其区别开来。然而,鲕绿泥石的这个衍射峰强度较弱,并且其(002)的衍射峰和磁绿泥石的(001)衍射峰都是在 0.7 nm 。磁绿泥石又容易和鲕绿泥石伴生(作为夹层或者间层出现),难以鉴定^[5]。要做到磁绿泥石的准确识别,需要在透射电子显微镜(TEM)的晶格条纹图像上确定出单层厚度^[21]。

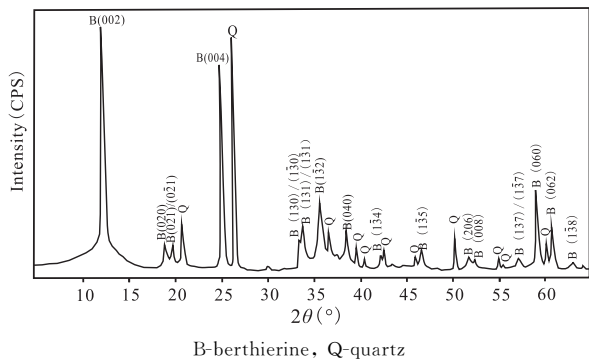


图 3 X 射线衍射特征^[14]

Fig. 3 XRD pattern of berthierine^[14]

Mossbauer 谱显示, $\text{Fe}^{3+}/\text{总 Fe} = 0.15$ ^[22]。Toth 和 Fritz^[3]统计了人们研究的结果,做出了磁绿泥石的阳离子分布端元图(图 4)。从世界各地已经报道的磁绿泥石来看,海相成因的磁绿泥石相对富镁、铁,而非海相成因(尤其是红土带、铝土矿中)的磁绿泥石相对富铝、硅^[23]。

此外,还有磁绿泥石化学成分类似矿物的报道,1955 年 Bannister 等在北威尔士发现了 MnO 含量达到 43.4% 的锰绿泥石(Grovesite)^[24], Coombs 等^[25]于 2000 年在新西兰发现了深海结核中的含锰

磁绿泥石,其中锰占据了 11% 的八面体位置。镍铝蛇纹石^[26](Brindleyite)以纪念 Brindley 而得名,其 NiO 含量可达 30% 。在加拿大 Picton 地区发现 TiO_2 含量达到 20% 的富钛磁绿泥石^[27]。

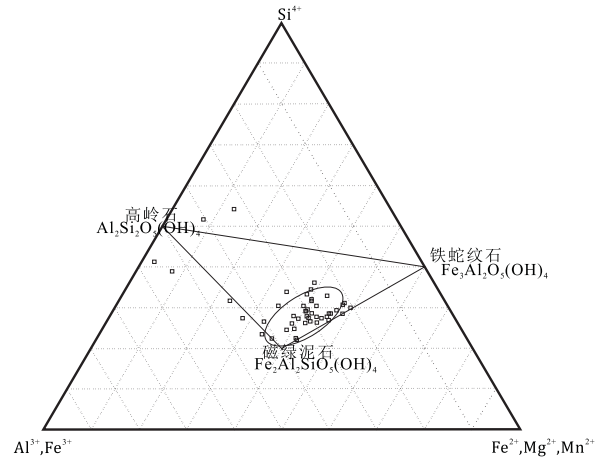


图 4 磁绿泥石 $\text{Si}^{4+}-(\text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+})-(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+})$ 离子成分分布图^[3]

Fig. 4 Plot of compositions of reported berthierines^[3]

2 产出特点与形成环境

2.1 海相铁质岩

磁绿泥石最常在相铁质岩中产出,鲕粒铁质岩通常形成于低能的热带或亚热带边缘海、大陆架,鲕绿泥石是海相铁质岩中最为常见的矿物^[28, 29],故在这种环境中磁绿泥石和鲕绿泥石常共生在一起,在其中的豆粒或者鲕粒或者在化石碎片和石英颗粒中出现。

在海相环境中,磁绿泥石的形成过程一般与海绿石化作用的过程类似,海绿石化作用是通过底层孔隙中的自形锥晶重新自生长大并伴随看底层的逐渐蚀变和交代完成的。这种演化造成了粒状底层、大型化石和硬土的“绿色化”(Verdissement)^[30]。据 Gaertner 等^[31]和 Hardjoesastro 等^[32]描述,海相环境中的与海绿石外观非常相似而肉眼常不能与海绿石区分的绿色到赭色的颗粒。而后来的 X 射线衍射分析表明,这些颗粒的颜色是由磁绿泥石的存在引起的^[30, 33]。在俄罗斯 Anabar 隆起 Kotu-ikan 河 Ust-Ilya 组岩层中,存在由于岩脉接触而导致绿泥石-磁绿泥石代替颗粒状海绿石产生的假象,铝质海绿石被铁镁质绿泥石—磁绿泥石代替,仍保留有海绿石的假象^[34]。透射电镜结果显示,富铁磁绿泥石和绿泥石在高变质阶段的样品中很常见,磁绿泥石能形成几十纳米级别的良好结晶^[35]。

海相铁质岩相关环境中产出的磁绿泥石具有如下特征^[20, 36]：

①通常与海绿石、鲕绿泥石的产出有关。多为生物有机成因，呈颗粒状，磁绿泥石的产出带经常和海绿石相邻，磁绿泥石形成带和海绿石形成带是与高岭石和蒙脱石沉积带平行分布。磁绿泥石在大陆架上占优势，而海绿石是形成于外陆架和陆坡上部的深水中。

②多在铁离子供应充足的条件下形成。绿色程度随着矿物中 Fe、Al 元素含量的增加而加深。

③大多限于浅水岩系(<200 m)产出。形成温度大概在 6~20 °C；尤其是在局限的海岸环境，在沉积饥饿区最为容易产出。

④在一定条件下可由碎屑高岭石、煤系高岭石、鲕绿泥石转化而来；故常与所列几种矿物共生。Bhattacharyya^[36]在 1983 年验证了海相鲕粒铁质岩中的磁绿泥石由碎屑高岭石在早期成岩阶段转化而来的假设，氢氧化物中的铁元素经再活化作用后会与碎屑高岭石反应而在海水中形成磁绿泥石。1997 年，刘钦甫等^[19]在鲁西地区煤系中发现高岭石和磁绿泥石共生。1988 年，孙和平等^[37, 38]在广西发现了磁绿泥石和鲕绿泥石共生于三角洲环境。

1986 年，Maynard^[39]利用电子显微镜观察了鲕粒铁质岩，结果表明，研究区铁质岩中的硅酸盐多为磁绿泥石和鲕绿泥石。相对年轻的沉积中含有磁绿泥石，而较老(古生代之前)的仅有鲕绿泥石。硅酸盐矿物和碳酸盐矿物的存在说明，铁质岩的形成似乎仅仅需要充足的铁元素而并非苛刻的条件，在这个过程中，高岭石可转化为磁绿泥石。

Van Houten 和 Purucker^[10]在浅海环境发现了全新世的球粒状磁绿泥石，这种磁绿泥石主要含有 Fe³⁺，而相对古老的岩石中则主要为 Fe²⁺，其 pH 值比一般开放海域要低^[10]。Odin 等^[16]认为在早期成岩作用中钛云母可以形成磁绿泥石。但是颗粒状的钛云母一般是起源于早期的粪球粒，并不会形成空隙内衬或者空隙充填，这是本理论的一个局限^[40]。

孙和平和 Curtis^[37]用分析透射电镜对广西南流江三角洲地区的海绿石相蒙皂石和磁绿泥石和鲕绿泥石 2 种绿色颗粒进行了研究。南流江输出河口附近和海水中的 Fe 元素，由于水深及沉积物类型不同，地球化学条件发生变化，在不同地带形成了不同的富铁自生矿物。由岸向海，潮间浅滩形成针铁矿和赤铁矿，三角洲前缘斜坡及残留带形成磁绿泥石—鲕绿泥石，前三角洲形成海绿石相矿物及黄铁

矿。它的分布规律与尼日尔河口外地区富铁自生矿物相似^[41]。虽然两者的分布深度不同，但其自生矿物生成的微环境的一致性，即随着水深增加，氧化还原电位降低，依次生成氧化铁、磁绿泥石—鲕绿泥石和海绿石相矿物^[37, 38]。

刘钦甫等^[19]对中国鲁西地区新汶矿务局泉沟煤矿 A 层高岭岩中的磁绿泥石的分析发现，在剖面上，随着鲕粒自下而上逐渐增多，磁绿泥石含量减少而高岭石含量增加。同时，Fe 元素含量减少，其鲕粒结构特征说明此段地层形成于大气渗流带环境。此区富含磁绿泥石的鲕状铁质岩主要形成于陆源输入减少或无沉积的海退末期，热带—亚热带温暖潮湿气候条件下。在高位体系域的河控三角洲内，容易发生磁绿泥石及钛云母等矿物形成。因此，在高位体系域河控三角洲沉积中，三角洲砂岩黏土包裹层转变为绿泥石，在沉积物高埋藏速率沉积环境下，在海(湖)底的还原环境中，有丰富的 Fe²⁺ 离子存在，有利于磁绿泥石的形成。在进入埋藏成岩期或者沉积物暴露地表之后，晚高位体系域和低位体系域楔状体砂岩中磁绿泥石就转化为绿泥石或者高岭石^[19, 42]。

Ryan 和 Hillier 于 2002 年研究了 Wyoming 下侏罗系砂岩中海相绿色岩系以及蒸发岩相关相的磁绿泥石、鲕绿泥石、绿泥间蛭石、离散状绿泥石，显示发现自生绿泥石呈玫瑰花状作为绿泥间蛭石和离散绿泥石的空隙填充物和蜂巢状空隙衬里存在。磁绿泥石仅在 Sundance 砂岩上部缺失，其余各部均存在，绿泥间蛭石仅存在于最上部，海绿石可以以正常状态或者穿层存在，说明是在潮坪下受到再改造所致。磁绿泥石和绿泥间蛭石的矿物学、化学及物理形态显示它们是在埋藏成岩过程中由先前矿物而自生的。X 射线衍射结果表明，磁绿泥石在磁绿泥石—鲕绿泥石中占的比例为 5%~28%。化学分析也显示，磁绿泥石所占的比例与 Fe/(Fe+Mg) 相关^[43]。

2006 年，墨西哥地质学家 Rivas 等^[23]在墨西哥 Colima 地区发现了磁铁矿中的磁绿泥石和鲕绿泥石。当地磁铁矿为海相环境中形成，磁绿泥石是在喷气沉积矿床中形成，且与菱铁矿、有机质、葡萄状磁铁矿相关而产生，一般为非晶质、暗绿色，为填隙物或胶体状。鲕绿泥石一般与绢云母、绿帘石相关，呈圈层状产出，结晶较好。磁绿泥石和鲕绿泥石对当地成矿地质作用的理化条件起到了记录指示作用。从地壳中溢出的热液释放入海洋中，在洋底形成气成岩。而后，磁绿泥石便在热液的作用下于海

底形成。2009年, Antoni和Carles^[44]对Rivas此次的研究做出了评论, 他们认为Rivas等人并未对研究区的区域地质和成矿作用进行合理的研究解释。他们认为此区磁铁矿在多期岩浆热液事件之后形成, 而不是Rivas等所认为的喷流沉积模式, 因为Rivas并未给出其构造或者矿物的相关证据。Rivas等所依据磁绿泥石和鲕绿泥石的产出就得出其喷流沉积模式是片面的, 磁绿泥石在世界各地不同环境中都有产出, 故不足以作为指相矿物。典型的喷流沉积矿床形成于被动大陆边缘, 是与火山作用无关的一种同生沉积矿床, 成矿与成岩几乎同时形成, 而研究区应为矽卡岩型、正岩浆型或铁氧化物铜金型矿床。Rivas等将磁绿泥石划归为绿泥石族, 是不合理的, 但Rivas等对磁绿泥石和鲕绿泥石所作出的矿物学研究是有意义的。

2010年, Huggett与McCarty^[45]对Texas东北部的中始新世Claiborne组的自生黏土、碳酸盐岩、磷灰石的岩石学与古环境意义进行了分析。此处岩层主要为海相泥质粉砂岩和泥岩组成。暗绿色的片状矿物与海进、生物扰动、以及海相沉积有关。钛云母可能是经过部分的转化成为磁绿泥石, 其颗粒成熟度与簸选和沉积速率有关, 似乎与全球的气温波动无关, 值得怀疑的是, 蛇纹石族矿物比海绿石对温度更敏感。

2.2 非海相成因

由于磁绿泥石在非海相环境相对于海相环境的特殊性, 近年来, 研究者在世界不同地区和国家报道了非海相成因的磁绿泥石。其产出环境包括北极荒漠土^[46], 煤炭沼泽^[47], 红土带^[3, 4], 火山成因块状硫化物矿床^[48], 河漫滩和河口湾、三角洲沉积^[11, 49], 燧石黏土^[50], 花岗岩晶洞^[12], 变质岩系中^[35, 48, 51]。

1981年, Kodama和Foscolos研究了加拿大Ellef Ringnes岛上的北极荒漠土, 发现了一种0.7 nm基面间距的黏土矿物, 这是第一次在土壤中发现磁绿泥石。对样品加热300℃之后, $d_{(060)}$ 衍射峰从1.548 nm降低至1.513 nm, 说明随着 Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} , 磁绿泥石的三八面体结构向二八面体进行了转化。550℃时, 0.7 nm的峰变的极其微弱, 650℃时磁绿泥石的衍射峰全部消失。说明磁绿泥石的分解温度为550~650℃之间。从 $d_{(060)}$ 与未经加热的样品的比较来看, 土壤中的磁绿泥石是由单斜、六方正交晶系的一系列 Fe^{2+} - Fe^{3+} 的多型的中间物组成的。而北极地区的环境恰好使在Jaeger土壤中磁绿泥石未受强烈的风化而保存下来^[46]。

1982年, 日本地质学家Iijama和Matsumoto^[47]报道了发现于晚三叠世煤层中的磁绿泥石, 它不同于其他已经发现的磁绿泥石, 它以结核状、透镜状、条带状存在于碳酸盐岩中, 以及淡水泥炭沼泽中的高岭石页岩中, 在早古生代岩层中存在菱铁矿—高岭石—磁绿泥石—石英的序列。在65~150℃的还原环境下, 埋藏在2~5 km深度, 菱铁矿与高岭石反应生成了磁绿泥石和石英, 在这个反应过程中, 体积减少了18%。Utatsu磁绿泥石与其它海洋性铁质岩和河口湾环境生成的磁绿泥石, 相对富铝而低镁, 这是由于没有海水中镁的影响所致。铁是主要为八面体离子, 且 Fe^{2+} 含量远大于 Fe^{3+} , 数量之比大致为8.15~10.20。这种情况说明, 大量植物残积形成的还原环境起了比较重要的作用。大部分淡水泥炭沼泽中的菱铁矿形成于早期成岩过程中, 形成深度大致在300 m, 由此看来, 菱铁矿向磁绿泥石的转化, 应发生于更大的深度。当高岭石在页岩中转化为叶蜡石, Utatsu磁绿泥石转化为含有 Fe^{2+} 的鲕绿泥石, 反应在低于160℃和埋深在3 km以下进行。Nelson和Roy^[52]曾证明, 在高于400~500℃时, 磁绿泥石可以转化为鲕绿泥石, 高岭石可以转化为叶蜡石, 反应发生在160℃, 而Bostick^[53]认为是190℃。

Taylor^[49]在1990年报道了发现于英格兰东南部Weald盆地下石炭统的Weald黏土中的磁绿泥石, 与其他地点不同的是, 此地的磁绿泥石存在于豆粒和鲕粒中, 在淡水一半咸水的环境下沉积, 多呈发育或半发育的圈层状。该地区土壤中的丰富的铁氧化物和高岭石在埋藏成岩过程中形成了磁绿泥石。

Madon^[54]于1992年在马来西亚Peninsular Tenggara地区发现了存在于“Tegregganu页岩”中的鲕状磁绿泥石铁质岩, 其沉积发生在气候较干燥时。磁绿泥石起源于陆地上的红土, 在还原早期的成岩条件下, 红土经过钛云母这一中间产物形成磁绿泥石。同年, Slack和Jiang等^[21, 48]在Ontario Timmins地区的火山成因块状硫化物矿床中发现了热液和变质成因的磁绿泥石。此区白云母或绿泥石等富铝矿物在约350℃的热液作用形成了磁绿泥石。扫描电镜图片显示, 磁绿泥石是与绿泥石同生或来自于其变质过程。同一样品中可存在不同化学组分的绿泥石多型和磁绿泥石多型。富铁绿泥石在变质过程中提供了铁元素导致了磁绿泥石的形成。

1993年, 张立飞、王启明、任磊夫^[55, 56]对鄂尔多斯盆地的三叠纪内陆河湖相泥岩中黏土矿物在埋

藏成岩过程中的转化进行了研究。观察证明,磁绿泥石主要存在于铜川组以上,随着埋深的增加,早期成岩序列中的蒙脱石和高岭石变为磁绿泥石和伊利石的混合物,同时磁绿泥石也渐渐转化为绿泥石。鄂尔多斯盆地镇泾区块上三叠统延长组砂岩中成岩绿泥石与磁绿泥石共生,磁绿泥石是沉积时期絮凝含铁镁沉积物迅速重结晶形成的,其在 100 °C 以下稳定存在^[57],长 8 油层组砂岩的母岩中含有富铁镁的岩石,如中基性火山岩,这些母岩在风化和搬运过程中水解形成大量的铁镁离子,并随河水流入鄂尔多斯微咸-半咸水湖盆,在河口附近与湖水电解质相互作用发生絮凝,形成包绕碎屑颗粒分布的含铁镁沉积物,这些富含铁镁沉积物不稳定,在成岩初期即发生溶解—重结晶作用,形成磁绿泥石^[58]。

Toth 和 Fritz^[3, 4] 在美国 Minnesota 西南部的晚石炭世褐煤层下面的红土带中发现原地形成的磁绿泥石。因此,磁绿泥石的形成被归因于淡水在还原条件下对于豆粒红土(主要矿物成分为三水铝石,高岭石,针铁矿)的淋滤作用,一般在渗流带呈放射状产出。其中含有散乱的褐煤和木质碎片以及非海相的化石,稳定同位素也证明这种作用发生于低地势的准平原。有机碳氧化为 CO₂ 从而利于菱铁矿的形成,同时 Fe³⁺ 离子的减少, Mg²⁺ / Fe²⁺ 较低,从而有利于磁绿泥石形成。其化学式为: Fe₂Al₂SiO₅(OH)₄, 这是首次报道不含 Mg 的磁绿泥石。晚白垩世西部内陆海道的海侵导致潜水面的上升,土壤中豆粒之间的空隙就会沉淀出铁质磁绿泥石的粗晶。这种非海相的磁绿泥石和菱铁矿的存在与层序或准层序边界相关^[5]。

Xu 和 Veblen^[51] 讨论了蒙大拿州变质岩系中绿泥石—磁绿泥石的间层作用。他们运用透射电镜在低温“绿泥石”中观察到一系列磁绿泥石和绿泥石的间层,解释了绿泥石和磁绿泥石的相互转化。磁绿泥石可以由绿泥石转化而来,也可以因为流体的存在由新生作用产生。

Hornibrook 和 Longstaffe^[11] 在加拿大 Alberta 的早白垩世 Clearwater 组的油砂中发现了结晶良好的磁绿泥石、富铁蒙脱石和鲕绿泥石,它们存在于早期成岩作用的砂砾孔隙衬里和颗粒包壳中,这次发现的磁绿泥石的化学成分含量介于磁绿泥石和钛云母之间,说明在“纯质磁绿泥石”和钛云母端元之间存在一系列中间成分的矿物^[5, 11]。在淡水河口,这些砂岩中的附着氢氧化物或者钛云母的颗粒的火成岩岩屑提供了可淋滤出的铁元素。高沉积速率有助于在河口产生还原条件,有利于铁矿物转化磁绿

泥石。但此区存在方解石而没有菱铁矿,方解石的沉淀和烃类的产生应该在磁绿泥石的形成之后,表明大部分铁元素是被铁质黏土所消耗的。成岩过程中的温度未超过 70 °C,同时有烃类的保护作用使磁绿泥石得以保存而未发生转化^[5, 11]。

Moore 和 Hughes^[50] 在 2000 年首次报道了存在于奥陶纪燧石黏土(主要矿物成分为高岭石)中的磁绿泥石,它含有一个磁绿泥石-高岭石-软水铝石的组合。其平均的化学式为: (Fe_{1.8}²⁺ Al_{0.87} Fe_{0.16}³⁺ Mg_{0.15} Li_{0.06}) (Si_{0.95} Al_{1.05}) O₅ (OH)₄。Kentucky 东北部的 Pennsylvanian 燧石黏土更具有典型性,因为它是与煤系地层相关联的,作者对此提出了 3 种可能成因:①上层为富含氧化铁的红土或耐火黏土,具有良好的氧化环境和淋滤条件。燧石黏土在潜水面以下经淋滤形成磁绿泥石;②富含氧化铁的红土或耐火黏土在志留纪海进中发生的成岩作用中形成磁绿泥石;③燧石黏土可能仅是埋藏后成岩作用的产物,或者仅是埋藏作用和热液作用联合作用下的产物,同时形成了磁绿泥石。

Sheldon 和 Retallack^[59] 在 2002 年报道了在澳大利亚以及南极洲早三叠世土壤中发现的磁绿泥石。作者从古气候出发,利用磁绿泥石产出的环境信息,进而引证到 P-T 界限的气候对大灭绝造成的影响。在大灭绝之后,南极洲风化古土壤中主要的黏土矿物为伊利石,但也含自生的粗粒结晶磁绿泥石。由于磁绿泥石的产生需还原环境,在研究区土壤中的出现说明大气中甲烷氧化产生了 CO₂ (消耗了氧气),进而使早二叠世的温室效应加强,加速了生物的灭绝。而考虑到磁绿泥石产出环境的多样性以及大灭绝的广泛性,笔者认为,此文观点值得继续深入研究。

2007 年, Wise^[12] 在美国东北部缅因州花岗岩中发现了晶洞中的磁绿泥石,它与钠长石呈片状集合体或者放射状存在,样品中磁绿泥石普遍缺少铝,但是富含锰。研究表明,它们形成于低温、中性到碱性的环境,与富铁流体有关。这种在晶洞花岗岩中后来形成的磁绿泥石与堇青石、黑云母或者绿泥石矿物的转化似乎关系不大,在裂缝中出现的磁绿泥石应为后来流体相的产物。其中多数磁绿泥石应该是来源于后期花岗岩的侵入,在富铁的碱性的流体作用下(300~400 °C)而产生。

3 结 语

(1) 磁绿泥石常在温暖的热带海域环境自生,与海相环境中常见的鲕绿泥石、海绿石、钛云母共生。

(2)非海相成因的磁绿泥石形成环境包括北极荒漠土、煤炭沼泽、红土带、火山成因块状硫化物矿床、淡一半咸水的河漫滩和河口湾、三角洲沉积、燧石黏土、花岗岩晶洞和变质岩系。

(3)不同埋藏环境下,磁绿泥石的形成与转化遵循一定规律。富铁离子环境中,磁绿泥石可由绿泥石、高岭石、海绿石、钛云母在成岩过程中转化形成;磁绿泥石也可作为鲕绿泥石、绿泥石的前身矿物。

目前为止,关于磁绿泥石的成因及其转化方向尚缺乏系统性的研究,未来的研究方向应集中于其转化形成机制(尤其是非海相环境中)。

参考文献 (References):

- [1] Bailey S W. Structures of layer silicates[A]. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification[Z]. 1980, 5: 1—123.
- [2] Brindley G W. Order-disorder in clay mineral structures[J]. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification[Z]. 1980, 5: 125—196.
- [3] Toth T A, Fritz S J. An Fe-berthierine from a cretaceous laterite; Part I. Characterization[J]. Clays and Clay Minerals, 1997, 45(4): 564—579.
- [4] Fritz S J, Toth T A. An Fe-berthierine from a cretaceous laterite; Part II. Estimation of Eh, pH and p_{CO_2} conditions of formation[J]. Clays and Clay Minerals, 1997, 45(4): 580—586.
- [5] Longstaffe F. Berthierine[A]. Sedimentology[M]. Berlin, Heidelberg: Springer, 2003:104.
- [6] Brindley G W, Bailey S W, Faust G T, Forman S A, Rich C I. Report of the Nomenclature Committee (1966-67) of the clay minerals society[J]. Clays and Clay Minerals, 1968, 16(4): 322—324.
- [7] Bailey S W. 国际黏土研究协会(AIPEA)命名委员会关于黏土矿物推荐名称的纪要[J]. 杨殿范,译.世界地质, 1983, (1): 198—205.
- [8] Van Houten F, Purucker M. On the origin of glauconitic and chamositic granules[J]. Geo-Marine Letters, 1985, 5(1): 47.
- [9] Weaver C E. Clays, muds, and shales[M]. Elsevier Science, 1989: 387—399.
- [10] Van Houten F B, Purucker M E. Glauconitic peloids and chamositic ooids-favorable factors, constraints, and problems[J]. Earth Science Reviews, 1984, 20(3): 211—243.
- [11] Hornibrook, Longstaffe F. Berthierine from the lower cretaceous clearwater formation, Alberta, Canada[J]. Clays and Clay Minerals, 1996, 44(1): 1—21.
- [12] Wise M A. Crystallization of 'Pocket' Berthierine from the Pulsifer Granitic Pegmatite, Poland, Maine, USA [J]. Clay and Clay minerals, 2007, 55(6): 583—592.
- [13] Brindley. Chemical compositions of Berthierines; A review [J]. Clays and Clay Minerals, 1982, 30(2): 153—155.
- [14] Bertoldi C, Dachs E, Cemic L, Theye, T, Wirth, R, Groger, W. The heat capacity of the serpentine subgroup mineral berthierine ($\text{Fe}_{2.5}\text{Al}_{0.5}\text{[Si}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_5\text{](OH)}_4$) [J]. Clays and Clay Minerals, 2005, 53(4): 380—388.
- [15] Moore D M, Reynolds J R C. X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals[M]. Oxford University Press;1989.
- [16] Odin G S. Green marine clays: Oolitic ironstone facies, verdine facies, glaucony facies, and celadonite-bearing facies: A comparative study[M]. Elsevier Science Ltd, Amsterdam, 1988.
- [17] Bailey S W. Odinite, a new dioctahedral-trioctahedral Fe^{3+} -rich 1:1 clay mineral[J]. Clay Minerals, 1988, 23(3): 237—247.
- [18] Bailey S W. Structures and compositions of other trioctahedral 1:1 phyllosilicates[J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 1988, 19(1): 169—188.
- [19] 刘钦甫, 张鹏飞. 华北晚古生代煤系高岭岩物质组成和成矿机理研究[M]. 北京: 海洋出版社, 1997: 43—46.
- [20] Velde B, Raoult J F, Leikine M. Metamorphosed berthierine pellets in mid-Cretaceous rocks from north-eastern Algeria [J]. Journal of Sedimentary Research, 1974, 44(4): 1275—1280.
- [21] Jiang W T, Donald R P, John F. Slack. Microstructures, mixed layering, and polymorphism of chlorite and retrograde berthierine in the Kidd Creek massive sulfide deposit, Ontario [J]. Clays and Clay Minerals, 1992, 40(5): 501—514.
- [22] Mackenzie K J D, Berezowski R M. Thermal and Mössbauer studies of iron-containing hydrous silicates V. Berthierine [J]. Thermochemica Acta, 1984, 74(1-3): 291—312.
- [23] Rivas-Sanchez M L, Alva-Valdivia L M, Arenas-Alatorre J, Urrutia-Fucugauchi J, Ruiz-Sandoval M, Ramos-Molina M A. Berthierine and chamosite hydrothermal: Genetic guides in the Pena Colorada magnetite-bearing ore deposit, Mexico [J]. Earth Planets and Space, 2006, 58: 1389—1400.
- [24] Bannister F A, Hey M H, Smith W C. Grovesite, the manganese-rich analogue of berthierine[J]. Mineralogical Magazine, 1955, 30(229): 645—647.
- [25] Coombs D S, Zhao G, Peacor D R. Manganoan berthierine, Meyers Pass, New Zealand: Occurrence in the prehnite-pumpellyite facies [J]. Mineralogical Magazine, 2000, 64(6): 1037.
- [26] Maksimovic Z, David L B. Brindleyite, a nickel-rich aluminous serpentine mineral analogous to berthierine[J]. American Mineralogist, 1978, 63: 484—489.
- [27] Arima M, Fleet M E, Barnett R L. Titanian berthierine: A Ti-rich serpentine-group mineral from the Picton ultramafic dyke, Ontario[J]. The Canadian Mineralogist, 1985, 23(2): 213.
- [28] Dai S F, Tian L W, Chou C L, Zhou Y P, Zhang M Q, Zhao Lei, Wang J M, Yang Zong, Cao H Z, Ren D Y. Mineralogical and compositional characteristics of Late Permian coals from an area of high lung cancer rate in Xuan Wei, Yunnan, China: Occurrence and origin of quartz and chamosite[J]. International Journal of Coal Geology, 2008, 76(4): 318—327.
- [29] Chauvel J. Chamosite and berthierine: Is it possible to make

- clear the terminology[C]. 13th International Sedimentological Congress, Nottingham, England, 1990: 87—88.
- [30] Gilles, 曲高生. 海绿石的成因[J]. 海洋地质译丛, 1983, (3): 40—48.
- [31] von Gaertner H R, Schellmann W. Rezente sedimente im Küstenbereich der Halbinsel Kaloum, Guinea[J]. Mineralogy and Petrology, 1965, 10(1): 349—367.
- [32] Hardjoesastro R. Note on chamosite in sediments of the Surinam shelf[J]. Geol. Mijnbouw, 1971, 50: 29—33.
- [33] 曲高生. 海绿石的成因(续)[J]. 海洋地质译丛, 1983, (4): 71—79.
- [34] Drits V A, Ivanovskaya T A, Sakharov B A, Gorkova N V, Karpova G V, Pokrovskaya E V. Pseudomorphous Replacement of Globular Glauconite by Mixed-Layer Chlorite - Berthierine in the Outer Contact of Dike: Evidence from the Lower Riphean Ust'-Il'ya Formation, Anabar Uplift[J]. Lithology and Mineral Resources, 2001, 36(4): 337.
- [35] Mata M P, Lopez-Aguayo F. A TEM study of berthierine/chlorite in metapelites of Cameros basin (Northeastern Spain) [J]. Diagenesis and Low-Temperature Metamorphism 2004: 109.
- [36] Bhattacharyya D P. Origin of berthierine in ironstones[J]. Clays and Clay Minerals, 1983, 31(3): 173—182.
- [37] 孙和平, Curtis C D. 广西南流江三角洲地区绿色自生矿物颗粒的透射电镜初步研究[J]. 矿物学报, 1988, (2): 97—103.
- [38] 孙和平, 李从先. 我国某些三角洲地区绿色自生矿物颗粒的研究[J]. 矿物岩石地球化学通讯, 1988, (1): 43—45.
- [39] Maynard J B. Geochemistry of oolitic iron ores: An electron microprobe study[J]. Economic Geology, 1986, 81: 1473—1483.
- [40] Van Houten F, Purucker M. On the origin of glauconitic and chamositic granules[J]. Geo-Marine Letters, 1985, 5(1): 47.
- [41] Porrenga D H. Clay mineralogy and geochemistry of recent marine sediments in tropical areas; as exemplified by the Niger Delta, the Orinoco shelf and the shelf off Sarawak[M]. Publ. Fysisch-Geographisch Labor. Univ. Dort Stolk, Amsterdam, 1967.
- [42] 周宗良, 蔡明俊, 石占中, 朱敏. 碎屑岩层序地层与成岩作用时空关系研究新进展[J]. 新疆地质, 2009, (4): 377—382.
- [43] Ryan H. Berthierine / chamosite, corrensite, and discrete chlorite from evolved verdine and evaporite-associated facies in the Jurassic Sundance Formation, Wyoming[J]. American Mineralogist, 2002: 1607—1615.
- [44] Camprubi A, Canet C. Comment on "Berthierine and chamosite hydrothermal: genetic guides in the Pena Colorada magnetite-bearing ore deposit, Mexico" [J]. Earth, Planets and Space, 2009, 61(2): 291—295.
- [45] Huggett J M, Gale A S, McCarty D. Petrology and palaeo-environmental significance of authigenic iron-rich clays, carbonates and apatite in the Claiborne Group, Middle Eocene, NE Texas[J]. Sedimentary Geology, 2010, 228(3-4): 119—139.
- [46] Kodama H, Foscolos A E. Occurrence of Berthierine Canadian Arctic Desert soils[J]. Canadian Mineralogist, 1981, 19: 279—283.
- [47] Iijima A, Matsumoto R. Berthierine and chamosite in coal measures of Japan[J]. Clays and Clay Minerals, 1982, 30(4): 264—274.
- [48] Slack J F, Jiang W T, Peacor D R, Okita P M. Hydrothermal and metamorphic berthierine from the Kidd Creek volcanogenic massive deposit, Timmins, Ontario [J]. Canadian Mineralogist, 1992, 30: 1127—1142.
- [49] Taylor K G. Berthierine from the non-marine Wealden (Early Cretaceous) sediments of south-east England[J]. Clay Minerals, 1990, 25(3): 391—399.
- [50] Moore D M, Hughes R E. Ordovician and Pennsylvanian berthierine-bearing flint clays[J]. Clays and Clay Minerals, 2000, 48(1): 145—149.
- [51] Xu H, Veblen D R. Interstratification and other reaction microstructures in the chlorite-berthierine series[J]. Contrib. Mineral Petrol. 1996, 124(3): 291.
- [52] Nelson B W, Roy R. Synthesis of the chlorites and their structural and chemical constitution[J]. American Mineralogist, 1958, 43: 707—725.
- [53] Bostick N H, Cashman S M, McCulloh T H, Waddell C T. Gradients of vitrinite reflectance and present temperature in the Los Angeles and Ventura Basins, California[J]. Pacific Section SEPM, 1978: 65—96.
- [54] Madon M B H. Depositional setting and origin of berthierine oolitic ironstones in the lower Miocene Terengganu Shale, Tenggol Arch, offshore peninsular Malaysia[J]. Journal of Sedimentary Research, 1992, 62(5): 899—916.
- [55] Wang Q M, Zhang L F, Ren L F. The transformation of clay minerals in triassic mudstone of north Shaanxi Province during burial metamorphism[J]. Science in China (B), 1993, 36(6): 729—739.
- [56] Zhang L F, Wang M, Ren L F. Clay minerals in triassic mudstone of north Shaanxi Province during burial metamorphism [J]. Science in China (B), 1993, 36(6): 729—739.
- [57] Hillier S, Velde B. Chlorite interstratified with a 7 Å mineral: An example from offshore Norway and possible implications for the interpretation of the composition of diagenetic chlorites[J]. Clay Minerals, 1992, 27: 475.
- [58] 张霞, 林春明, 陈召佑. 鄂尔多斯盆地镇泾区块上三叠统延长组砂岩中绿泥石矿物特征[J]. 地质学报, 2011, 85(10): 1659—1671.
- [59] Sheldon N D, Retallack G J. Low oxygen levels in earliest Triassic soils[J]. Geology, 2002, 30(10): 919.