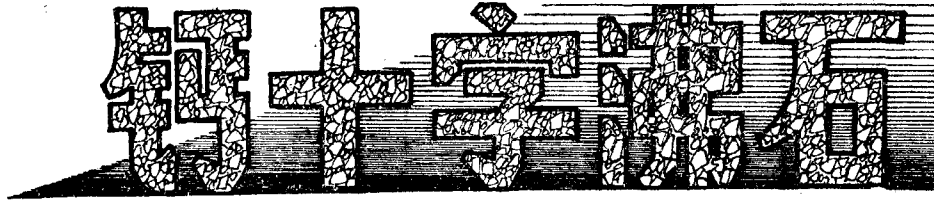


介绍海洋自生矿物



赵其渊 张建华
(山东海洋学院地质系)

钙十字沸石是 J. Murray 和 A. F. Renard 于 1891 年首次在深海沉积物中发现的。以后,海洋沉积工作者对这一矿物很重视是有多方面原因的。首先,已经查明,钙十字沸石作为典型的海洋自生矿物之一,在远洋、深海沉积中分布很广,形成了所谓的钙十字沸石区,钙十字沸石含量可高达 70—80%,构成了真正的所谓“钙十字沸石岩”。其次,查明钙十字沸石的成因和形成过程有助于阐明深海沉积环境和沉积条件。海洋中的钙十字沸石属富 Na、K 的异种,有人认为它的形成影响着底部流水中 K、Na 和 Si 的组成,同时由硅酸形成钙十字沸石时有 (H^+) 放出,会降低底部海水和沉积物间隙水的 pH 值(而要保持 pH 值恒定,需从其他方面得到补偿),总之,钙十字沸石的形成无疑会影响到底部海水和沉积物间隙水的化学组成和整个化学系统的平衡。钙十字沸石还以其很大的吸附容量在形成过程中可自海水吸附 Ba、Zn、Th、Cs 及 Sr 等元素,形成这些元素的局部富集。考虑到钙十字沸石在工、农业上有着广泛的用途,本身又吸附有多种稀有金属元素以及分布广和与铁锰结核的共生情况,在未来的海洋开发中也会有重要意义。

一、钙十字沸石的矿物学特征

钙十字沸石属于架状硅酸盐的沸石类,钙十字沸石—钡交沸石系列。

钙十字沸石的理想晶胞组成为 $(K, Na)_{10} (Al_{10} Si_{22} O_{64}) \cdot 20H_2O$, 钙可取代碱金属进入晶格。

斜方晶系;空间群 B_2mb ;晶胞参数: $a = 9.96 \text{ \AA}$, $b = 14.25 \text{ \AA}$, $c = 14.25 \text{ \AA}$;主通道方向:平行 a 孔径为 4.2—4.4 \AA ,平行 b 孔径为 2.8—4.8 \AA ,平行 c 孔径为 3.3 \AA 。常形成十字形的穿插双晶;两组解理清楚;比重 2.2,硬度 4—4.5。折光率 $N_g = 1.503$, $N_m = 1.500$, $N_p = 1.498$ 。

海洋钙十字沸石的晶体很细小,一般只有 0.05 毫米,个别情况可达数毫米。化学组成一般为 $SiO_2 44—48\%$, $CaO 3—8\%$, $Al_2O_3 22—24\%$, $K_2O 4—11\%$, $Na_2O < 6\%$, $H_2O 15—17\%$ 。

二、钙十字沸石在海洋沉积中的分布

钙十字沸石广泛分布于三大洋中。

在南太平洋社会群岛附近海底沉积物中钙十字沸石十分丰富。该区域广泛分布有玄武岩火山玻璃。与钙十字沸石密切伴生的矿物主要为绿脱石、蒙脱石、长石、石英和斜发沸石等。钙十字沸石多形成十字状和交叉状穿插双晶,并与绿脱石相交生。钙十字沸石的含量在红粘土、褐粘土或棕色粘土中往往可达 50% 以上,形成了所谓的“沸石岩”。钙十字沸石

为海底最丰富的矿物之一。在陆源沉积速率较高的阿拉斯加湾地区也发现有钙十字沸石，它们有时构成了大的锰结核的核心。在北太平洋中部的第三纪沉积物中也发现富含蒙脱石和钙十字沸石，表明那里第三纪时期具有与现今南太平洋相类似的沉积环境。

在印度洋，钙十字沸石分布也很普遍。

在北美沿岸和大西洋中央海脊两侧的深水海盆底部也覆盖着有含钙十字沸石的深棕色或红棕色粘土质泥，但总的说来，大西洋钙十字沸石分布较少。

在北极盆地的沉积物中也发现有钙十字沸石的存在。

钙十字沸石所在围岩基本上属红粘土或褐粘土、棕粘土。在放射虫软泥中也发现有钙十字沸石。

有利于大量钙十字沸石形成的环境为：①深海和缓慢的沉积速度（它保证了钙十字沸石有足够长的生长时间）；②硅质岩，这是指基性玄武岩质火山碎屑物质的大量存在。对于流纹岩质海区，沉积物含有大量石英、长石类，这样的海区没有蒙脱石和钙十字沸石的形成；③适当的酸碱度，因为pH值过高或过低都会引起物相的转变，而维持一定范围的酸碱度是依靠各种因素实现的。

三、关于钙十字沸石形成的几种意见

1. 一般认为钙十字沸石不是由溶解于海水中的离子直接沉淀而成的。它的形成与海底火山物质有关，是在海水和沉积物界面之间，海水与橙玄玻璃相互作用的结果，后者是海底火山喷发时，热的玄武岩浆与冷的海水相互作用的产物。也即由于橙玄玻璃的分解，沉积物间隙水中形成了某些元素的富集，并借以形成了沸石。有时，见到在球状集合体的钙十字沸石表面蒙有一层铁锰氧化物薄膜，或成为铁锰结核的核心，表明它们在形成条件上有类似之处。

2. 第二种意见认为钙十字沸石的形成与

生物作用有关。因为在沉积物内受溶解的硅质生物骨骼中曾发现有微晶钙十字沸石，因此可设想在海水和沉积物界面间，由于硅质生物溶解形成的高浓度硅促成了钙十字沸石的形成。

3. 在海底环境下形成钙十字沸石的第三种可能系由于海水或沉积物间隙水与海底喷发的灼热的玄武岩流直接作用的结果，与此同时玄武岩火山玻璃广泛转变为橙玄玻璃和橄欖石发生蛇纹石化作用。

总之，一般认为远洋深海和缓慢的沉积速率有利于钙十字沸石的形成，这将使海底沉积物能与海水长期接触，保证了钙十字沸石有足够长的生长时期。其次必需维持适当的酸碱度。有人曾按深海条件，取 t 为 $0-1^{\circ}\text{C}$ ，底部海水或沉积物间隙水的pH值为8.1，硅的浓度根据海水深度不同为2ppm到8ppm，计算了钙十字沸石的热力学参数：热函 ΔH° 和吉氏函数 ΔZ° ，表明在该条件下钙十字沸石处于稳定状态，是最终的稳定产物。

四、钙十字沸石的生成机理

钙十字沸石有典型的自生成因特征，有不少人对它的形成过程作了研究。E. Bonatti曾报导了对系统样品的仔细显微镜观察，通过系统观察可追索到钙十字沸石的整个形成过程：从橙玄玻璃颗粒上形成钙十字沸石雏晶，到逐渐发育成长，最后在消耗橙玄玻璃的基础上形成 $20-50\mu$ 的完好的钙十字沸石晶体。经X射线衍射分析，小于 5μ 碎屑由绿脱石、蒙脱石和针铁矿组成。经电子探针分析，钙十字沸石具有很高吸附容量，在形成过程中，自海水吸附了钡、锌、钍等元素，形成这些元素局部富集。

Czyslnoski, K. 通过对采自印度洋和赤道太平洋的沉积柱样的研究，提出钙十字沸石成核于海水和沉积物界面之间或沉积物上部大致10cm左右的范围内，且成核速度较快，接着为生长期，几乎以恒速进行生长，直到上覆沉积物至一定厚度（1—2m）时才停止生长。生长延续时间可达数十万年到一百万年左右。

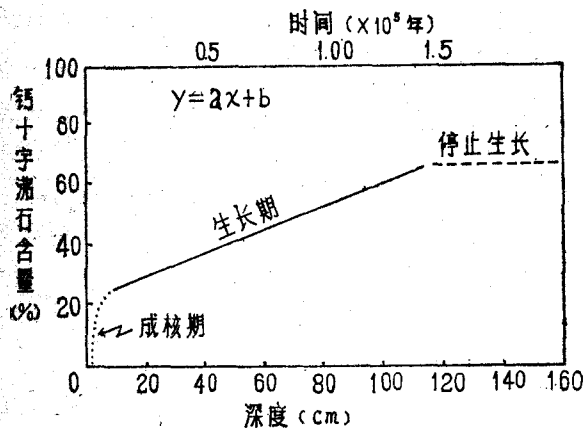


图1 钙十字沸石生长过程

如果把上述研究得出的图表加以综合、概括，则可得出如图1所表示的钙十字沸石的生长模式。

上图纵座标代表海底沉积物中钙十字沸石含量（重量百分比），横座标为沉积物深度（cm）或时间（ 10^5 年）。图上表示出在柱状样品中，沉积物在下达到一定深度以前，钙十字沸石含量随深度而逐渐增加。在柱样大约10cm以上部分，随着深度增加，钙十字沸石含量增加很快，反映了其成核阶段的情况。在成核期以后，钙十字沸石含量随深度而增长表现出相当好的线性关系，表明在此时期，钙十字沸石几乎以恒速进行生长。因此沉积物中钙十字沸石含量是深度和时间的函数，可用直线方程 $y=ax+b$ 来表示。式中y代表沉积柱样中钙十字沸石含量，x代表沉积柱样的深度（或年代）。

按印度洋和赤道太平洋几个柱样的研究结果，b所代表的成核期钙十字沸石含量最高值由20—30%左右；而直线斜率a由0.08到0.54，表明随着取样地区不同、钙十字沸石的生长速度也不同，它反映了具体地点在沉积速率、母岩物质和成核数量等方面的差别。而根据不同斜率，计算出钙十字沸石随深度的重量百分比增长率为0.06—0.3%/10³年。当钙十字沸石处于积极生长的深度范围时，因为它的含量随深度而增加，故钙十字沸石的含量可作为海洋沉积物深度的指标。

当上覆沉积物下达到一定深度时，钙十字沸石含量不再随深度而增加，表明这时它已停止生长。停止生长时，上覆沉积物厚度一般为1—2m。在钙十字沸石生长深度以下，它的含量几乎保持恒定，为70—80%，其粒径也差不多一样，它代表了所研究的海洋沉积物中钙十字沸石含量的上限。

如果以钙十字沸石的中值粒径对深度作图（见图2），同样可表现出有趣的情况。在钙十字沸石的生长深度范围内，它的中值粒径随深度而增大，而在一定深度以下，中值粒径几乎保持恒定，表明钙十字沸石在这样的深度已停止生长，这时中值粒径大小约为45 μ ，它代表了钙十字沸石停止生长时的粒径大小，或称最终粒径。

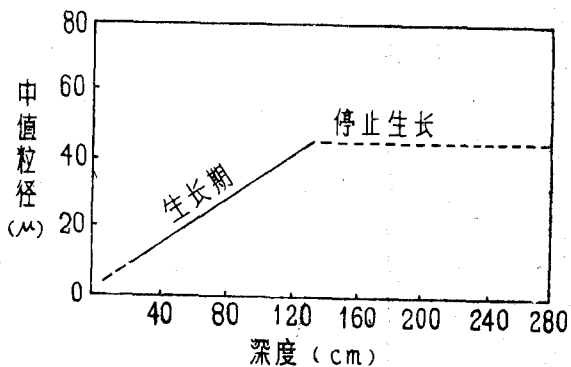


图2 钙十字沸石粒径与深度的关系

地区不同，钙十字沸石停止生长的深度也不同。根据钙十字沸石停止生长的深度并参照该地区的沉积作用速率可求出相应的时间范围，即求出钙十字沸石的生长时期，在所引用诸例中为150,000—650,000年。

根据Czyscioski, K.的研究结果所归纳出的上述生长模式似过于理想化，但它正可能反映了一种远洋、深海、缓慢沉积以及钙十字沸石基本上形成于原地，而且基本上未受到或很少受到搬运、破碎及上下扰动。同时也正说明钙十字沸石的形成系发生于海底和海底沉积物上部的一种自生成矿作用，而且在此作用中，沉积物间隙溶液起着极为重要的作用。