

冲绳海槽东坡表层沉积物中 自生铁方解石的发现与研究*

李安春 陈丽蓉 申顺喜 王文正

(中国科学院海洋研究所, 青岛 266071) (青岛海洋大学测试中心, 青岛 266003)

主题词 铁方解石 成因环境 冲绳海槽

提 要 在冲绳海槽东坡水深 530 m 的海底表层沉积物中发现有大量致密、坚硬的自生方解石。它呈褐色生物状, 并以微体生物壳内充填物的形式产出, 大多数为有孔虫和腹足类, 少数为瓣腮类, 有的呈粪粒状。其 FeO 含量在 0.19%~13.43% 之间, 平均为 7.18%, 大部分在 9% 以上, 远大于 MgO 的含量, 即为铁方解石, 铁的多寡与自生非晶质粘土物质的含量关系密切。铁方解石以固溶体的形式与镁方解石共生, 特有的六方晶系、较高的 Sr 含量及碳、氧同位素特征说明, 生物化学过程对铁方解石的形成起着重要作用。

1 引言

碳酸盐是海洋沉积物的重要组成部分, 在海底的分布十分广泛。因此, 碳酸盐沉积环境与成因的研究是海洋沉积物早期成岩作用研究的重要内容。现代海洋沉积物中碳酸盐的主要矿物组分是文石和方解石, 在一定的物理化学条件下它们可相互转化, 文石的稳定性较差, 更容易转变成方解石。这类方解石大都含有 Mg, 被称为镁方解石, 并有低镁方解石和高镁方解石之分^[1]。现代海底的碳酸盐绝大部分是以生物壳的形式存在, 非介壳碳酸盐的分布远不如介壳碳酸盐普遍。现代或近代海生碳酸盐中的铁多以痕量元素出现^[2], 含铁较高的铁方解石很少见, 非介壳铁方解石更不多见。对现代或近代沉积物中形成的高铁端元的碳酸盐矿物(菱铁矿)已有报道^[3~5], 而对现代沉积成因的自生铁方解石则尚未见报道。作者在冲绳海槽东坡的表层沉积物中发现了一些褐色生物状和球粒状颗粒, 经分析测试证明是铁方解石。根据各种现场观测和室内分析资料, 本文对其矿物、化学和形态特征以及生成环境与成因进行了讨论。

2 研究方法

首先把沉积物放在 250 目铜筛中用水冲去细粒部分, 在 60℃ 恒温下烘干, 然后再放在实体显微镜下进行光性和物性观察, 并用油浸法测定折光率, 用悬浮法测定比重。在此基础

* 本研究得到国家重点基金项目(49736210)和中国科学院海洋研究所现代海底热液活动研究青年实验室的共同资助
第一作者简介 李安春, 男, 1954 年 11 月出生, 研究员, 理学博士, 海洋沉积学专业。
收稿日期 1998-04-07, 改回日期 1998-06-25

上提纯样品，并分别做X射线衍射、电子探针、中子活化分析及碳、氧同位素质谱分析和扫描电镜观察等。最后，根据各种分析结果，并结合现场观测资料和沉积物化学分析结果，对铁方解石的矿物、化学、微形貌及形成环境和成因等进行研究和探讨。

3 结果与讨论

3.1 形态与物性特征

样品的整体颜色为褐色，不同颗粒的颜色略有差别，有褐黄、褐和深褐色之分，部分颗粒带有黑色斑点。绝大多数为腹足类和有孔虫（包括浮游和底栖有孔虫）等生物壳内充填，少数为瓣腮类壳内充填，并继承和保留了原生物的形状（见照片）。个别颗粒为椭球状，这类颗粒可能是由生物粪粒转变而成。根据表面光泽和生物壳厚度的差别可将生物状颗粒分为3类：（1）生物壳薄，表面光滑，具较亮的珍珠光泽；（2）生物壳较厚，表面不很平滑，光泽较暗；（3）介于前两类之间。这反映了发育程度的不同，以第1类发育程度最高，第2类发育程度最差，第3类介于二者之间；腹足类和底栖有孔虫壳内充填的发育较好，浮游有孔虫壳内充填的颗粒发育较差。在扫描电镜下，铁方解石表面较致密，可见少量微小的孔洞，可能为溶蚀所致。在断面上，可以发现褐色的铁方解石沿着白色生物壳的微孔向外生长，形成毛发样放射状结构。样品具有电磁性，实测比重为 $2.66\sim2.76$ ，实测折光率： $N_e=1.571\sim1.575$ ， $N_o=1.626\sim1.649$ ，压破的碎片可见高级白干涉色和假吸收现象，电磁性、比重、折光率都随颜色的变深而增加。

3.2 晶体结构特征

自生方解石样品的X射线衍射分析结果显示，样品是铁方解石和镁方解石两种矿物的混合物（图1，表1），且以前者占优势，后者含量较低。铁方解石的特征谱线（ d 值）为 3.003 、 2.261 、 2.074 、 1.905 和 1.854\AA ，从而可知其 d 值介于方解石和菱铁矿之间，且更接近方解石。镁方解石的特征谱线（ d 值）为 3.041 、 2.287 、 2.097 、 1.914 和 1.876\AA ，几乎与纯方解石无异^[6]。大部分镁方解石为生物壳组分，少部分为自生的。据化学成分中低铁端元的存在（表3）和X射线衍射分析结果不难推测，它们既以独立矿物的形式存在（如生物壳），又呈固溶体的形式出现。从表1可知，铁方解石的X射线衍射谱线少于镁方解石，说明镁方解石的结晶程度较铁方解石高。结晶程度存在差别的原因是由于镁方解石主要是以生物壳的形式存在，其形成先于自生铁方解石，在位置上又处于颗粒外部而与周围环境的沟通较好。

铁方解石的晶胞参数略小于镁方解石，是铁替换钙的又一证据。铁方解石的 a 为 4.99307\AA ， c 为 16.984\AA ；镁方解石的 a 为 4.99647\AA ， c 为 17.07017 （表2），表明它们均属六方晶系，反映了生物成因特征。

3.3 化学成分

电子探针分析结果（表3）表明，样品的主要化学成分是 CaO ，其次是 FeO 和 MgO ，并混有 SiO_2 和 Al_2O_3 等杂质。 CaO 、 FeO 的含量变化较大，前者为 $39.00\%\sim60.40\%$ ，平均 49.59% ；后者为 $0.19\%\sim13.43\%$ ，平均 7.18% ，大部分的含铁量在9%以上，远大于 MgO 的含量，即为铁方解石，这里 FeO 的最高含量略高于文献中的最高值（ 13.1% ）^[7]。 MgO 含量较稳定，为 $3.36\%\sim5.56\%$ ，平均 4.90% 。杂质 SiO_2 和 Al_2O_3 的含量变化也较大， SiO_2

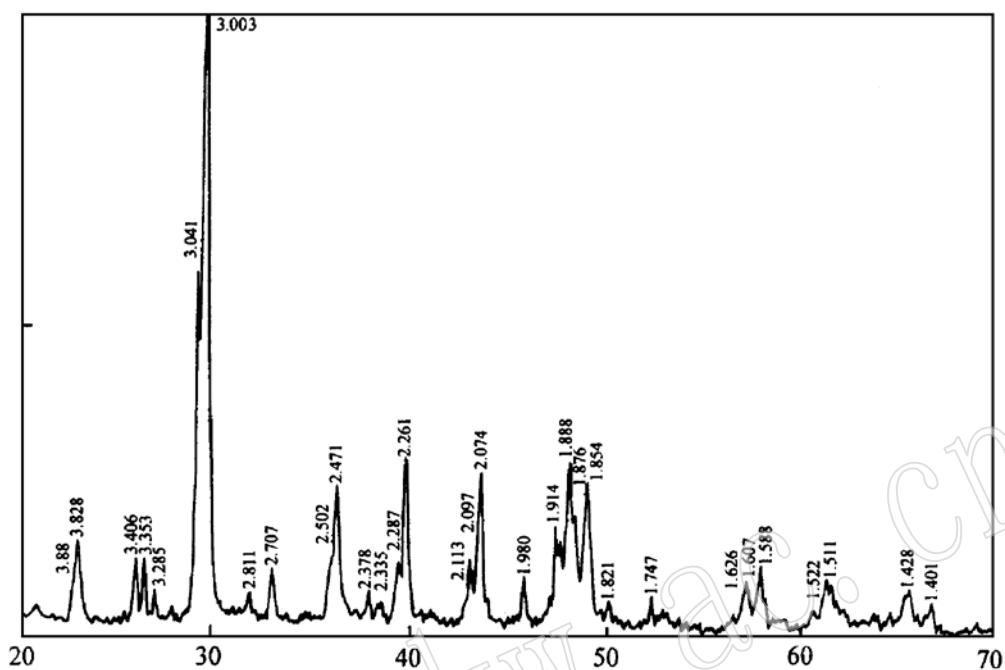


图1 自生方解石样品的X射线衍射谱

Fig. 1 X-ray diffraction spectrum of the authigenic calcite sample

表1 自生方解石样品的X射线衍射分析和计算结果

Table 1 X-ray diffraction analyses and calculations of the authigenic calcite sample

镁方解石				铁方解石			
<i>hkl</i>	<i>d_c</i> (Å)	<i>d_o</i> (Å)	<i>I</i> (强度)*	<i>hkl</i>	<i>d_c</i> (Å)	<i>d_o</i> (Å)	<i>I</i> (强度)
104	3.03843	3.042	39	104	3.02966	3.00300	100
114	2.49823	2.502	7	111	2.46999	2.47100	17
113	2.28747	2.28700	9	113	2.28430	2.26100	20
202	2.09720	2.09700	9	202	2.09522	2.07400	18
108	1.91374	1.91500	12	108	1.90574	1.90500	11
116	1.87722	1.85400	12	116	1.87238	1.85400	12
211	1.62802	1.62700	3	212	1.60491	1.60700	7
1010	1.58792	1.58800	8	214	1.52528	1.52200	3
214 R	1.52717	1.52200	3	300	1.44137	1.44200	3
119	1.51064	1.51100	7	0012	1.42251	1.42200	5

* 这里是指对混合样品所测得的相对强度。测试仪器型号: D/Max-RC型X射线衍射仪; 测试条件: Cu靶, 电压50kV, 电流80mA, 扫描速度8°/min; 测试单位及测试者: 中国地质大学岩矿室 廖立兵

d_c—计算值; *d_o*—观测值

表2 自生方解石样品的晶体结构特征

Table 2 Crystal structural characteristics of the authigenic calcite sample

镁方解石			铁方解石		
	<i>a</i>	<i>c</i>		<i>a</i>	<i>c</i>
晶胞参数	4.99647 Å	17.07017 Å	晶胞参数	4.99307 Å	16.984 Å
ΔR	0.00120	0.00497	ΔR	0.00388	0.03454

表3 自生方解石样品的电子探针分析结果

Table 3 Electron microprobe analyses of the authigenic calcite sample

元素	1	2	3	4	5	6	7	8	9	最小值	最大值	平均值
Na ₂ O	0.23	0.38	0.16	0.20	0.53	0.28	0.45	0.24	0.10	0.10	0.53	0.29
MgO	4.88	5.18	3.36	5.09	5.56	5.51	4.90	5.33	5.15	3.36	5.56	4.90
Al ₂ O ₃	3.92	1.57	0.00	1.06	2.57	4.47	4.22	3.86	0.71	0.00	4.47	2.44
SiO ₂	5.67	2.56	0.20	1.82	2.75	9.22	6.72	6.36	2.29	0.20	9.22	4.27
K ₂ O	0.37	0.20	0.12	0.06	0.10	0.75	0.59	0.39	0.11	0.06	0.75	0.32
CaO	43.68	58.7	60.4	57.25	47.79	39.00	39.52	40.80	58.95	39.00	60.40	49.59
TiO ₂	0.39	0.00	0.15	0.11	0.11	0.04	0.21	0.05	0.05	0.00	0.39	0.14
MnO	0.06	0.01	0.06	0.10	0.52	1.31	0.26	0.95	0.15	0.01	1.31	0.43
Cr ₂ O ₃	0.18	0.21	0.04	0.06	0.17	0.22	0.25	0.35	0.00	0.00	0.35	0.17
NiO	0.00	0.00	0.38	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.11	0.00	0.38	0.08
FeO	11.69	3.48	0.19	3.25	9.18	11.3	13.43	11.69	1.19	0.19	13.43	7.18
SrO	0.00	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.11	0.02
BaO	0.12	0.44	0.00	0.00	0.25	0.04	0.00	0.20	0.13	0.00	0.44	0.15
CuO	0.29	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.21	0.08	0.21	0.00	0.29	0.10
CoO	0.00	0.00	0.05	0.02	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11	0.03
Al/Fe	0.34	0.45	0.00	0.33	0.28	0.40	0.31	0.33	0.60	0.00	0.60	0.33
Al/Si	0.69	0.61	0.00	0.58	0.93	0.48	0.63	0.61	0.31	0.00	0.93	0.53

测试仪器型号: JCXA-733型电子探针; 测试条件: 加速电压 15kV, 电流 2×10^{-8} A, 束流直径 $0.5\mu\text{m}$;

测试单位及测试者: 中国地质大学电子探针实验室 陈进

为 0.2%~9.22%, 平均 4.27%, Al₂O₃ 为 0%~4.47%。此外, 含少量的 Na₂O、K₂O、TiO₂、MnO、Cr₂O₃ 等(表3)。多数元素间存在着明显的相关关系。其中, FeO 与 CaO 之间相关性最高, 呈显著负相关, 相关系数达 -0.977。FeO 与 MgO 的相关性不明显, 当 FeO 含量小于 5% 时, 略显正相关, 而当 FeO 含量大于 7% 时, 则趋向负相关(图2), 说明 FeO 在晶格中主要替代 CaO, 对 MgO 的替代微弱。值得指出的是, FeO 与 SiO₂、Al₂O₃、K₂O、Cr₂O₃ 也分别呈明显的正相关(表4), 似乎说明 FeO 的来源与粘土的混入有关。化学分析结果也证明样品是镁方解石和铁方解石的混合物, 与 X 射线衍射分析结果相一致。

另外, 分别选取自生方解石和生物壳样品做了碳、氧同位素分析, 结果显示方解石的 $\delta^{13}\text{C}$ (2.3‰) 和 $\delta^{18}\text{O}$ (1.4‰) 略高于生物壳的 $\delta^{13}\text{C}$ (1.5‰) 和 $\delta^{18}\text{O}$ (0.3‰)。前者分布在有孔虫、浅水碳酸盐和深海碳酸盐的分布区之间; 后者落在浅水软体动物和有孔虫的范围内^[2]。

用中了活化法测定了微量元素的含量, 分析结果列于表5。由表5可知, 除 La、Ce、Nd、Sm、Eu、Tb、Yb、Lu 8 种稀土元素以外, 还含有 As、Au、Ba、Co、Cr、Cs、Hf、Rb、Sb、Sc、Se、Sr、Th、U、Zr。其中, Sr 的含量最高, 为 $1800\mu\text{g/g}$, 在软体动物成因碳酸盐的 Sr 含量范围内^[1]。其它微量元素的含量普遍较低, 反映了碳酸盐具有的特点。Sr 的相对高含量跟它与

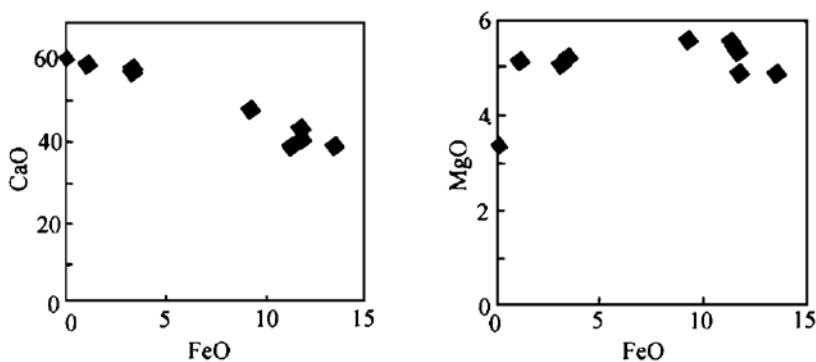


图2 FeO与CaO和FeO与MgO间的散点图
Fig. 2 Plot of FeO Versus CaO and FeO Versus MgO

表4 自生方解石样品的元素相关矩阵

Table 4 Correlation coefficients between elements of authigenic calcite

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Cr ₂ O ₃	NiO	FeO	SrO	BaO	CuO	CoO
Na ₂ O	1														
MgO	0.401	1													
Al ₂ O ₃	0.434	0.524	1												
SiO ₂	0.230	0.507	0.943	1											
K ₂ O	0.209	0.263	0.851	0.945	1										
CaO	-0.406	0.447	-0.976	-0.920	-0.837	1									
TiO ₂	-0.002	-0.309	0.286	0.115	0.117	-0.289	1								
MnO	0.141	0.491	0.625	0.734	0.657	-0.684	-0.364	1							
Cr ₂ O ₃	0.516	0.441	0.817	0.722	0.643	-0.783	-0.021	0.564	1						
NiO	-0.480	-0.901	-0.653	-0.571	-0.355	0.543	0.011	-0.303	-0.558	1					
FeO	0.517	0.481	0.978	0.864	0.762	-0.977	0.367	0.554	0.813	-0.630	1				
SrO	0.070	0.134	-0.338	-0.289	-0.253	0.502	-0.465	-0.362	-0.047	-0.104	-0.426	1			
BaO	0.376	0.407	-0.044	-0.143	-0.253	0.176	-0.379	-0.083	0.312	-0.329	-0.066	0.768	1		
CuO	-0.184	0.009	0.325	0.272	0.216	-0.296	0.669	-0.280	0.027	-0.168	0.342	-0.136	-0.185	1	
CoO	0.445	-0.090	-0.280	-0.456	-0.483	0.180	-0.011	-0.045	-0.227	0.235	-0.143	-0.265	0.087	-0.447	1

表5 自生方解石样品的中子活化分析结果

Table 5 Neutron activation analyses of the authigenic calcite sample

元素	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	U
含量	12	26	12	2.2	0.63	0.55	1.6	0.25	1.2
元素	As	Au	Ba	Ca%	Co	Cr	Cs	Fe%	Zr
含量	73	3.0×10^{-3}	65	34.1	11.2	42	1.2	3.1	70
元素	Hf	Na%	Rb	Sb	Sc	Se	Sr	Th	
含量	0.5	0.1	18	3.8	3.2	1.1	1800	2.0	

测试单位:中国科学院高能物理所应用部。除标明百分号的元素外,其余均为 $\mu\text{g/g}$ 。

Ca的化学相似性和生物富集作用有关。其球粒陨石标准化稀土元素分布模式为负斜率,具

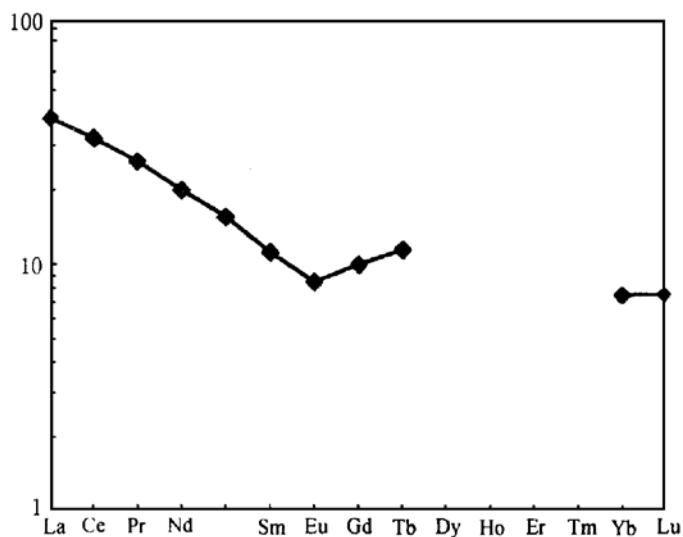


图 3 自生方解石样品的球粒陨石标准化稀土元素分布模式

Fig. 3 Chondrite-normalized REE pattern of the authigenic calcite sample

所处深度较大,但不大于 163m,常具有一些残留迹象,如穿孔、破碎、磨损等^[2]。本文所涉及的生物状自生铁方解石取自 C2-6 站(126°51'E, 25°39'N)的表层贝壳砂沉积物中,即冲绳海槽东侧、久米岛东南约 76km、水深 530m 处。样品本身及沉积物中的生物壳和矿物颗粒均无搬运、磨圆或改造等迹象,表明是在现代环境条件下就地形成的。根据观测和分析资料,对铁方解石的形成环境和成因作些探讨。

非介壳碳酸盐的成因虽然众说纷纭,但并不十分清楚,主要倾向于藻类成因、微生物成因和无机沉淀成因三种^[1,2]。铁方解石的寄主沉积物呈碱性和弱还原环境,pH 值、Eh 值分别为 7.95 和 -170。表层沉积物温度为 15.5℃(12 月份),沉积物的有机碳含量为 0.33%。这些物理化学条件对碳酸盐的沉淀想必起到了一定作用,但根据化学条件近似的相邻站位上没有发现自生方解石的事实判断,已知的沉积物物理化学条件并非关键因素,一定另有因素在起作用。铁方解石样品的六方晶体结构、较高的 Sr 含量及碳、氧同位素组成均反映出生物成因特征,表明生物化学过程对铁方解石的形成起着重要作用。众所周知,还原环境的产生在很大程度上取决于沉积物中有机质的多少,生物壳内相对封闭且稳定的环境以及由于壳内生物遗体的腐烂和分解,提供了比外部更加还原、更为稳定的环境,这为方解石的沉淀和生长发育营造了一个有利的微环境,似乎可以作为有利因素之一。另外,在铁方解石的形成中,特别是在铁的富集过程中,粘土物质可能起着重要作用。

在沉积物中,Fe 通常与 Si、K、Na 等元素呈负相关,而在铁方解石中则恰恰相反,铁与这些元素呈明显的正相关,这种异常现象可能是粘土物质吸附和供应铁所造成的。作为粘土矿物的主要成分 Al 和 Si 的比值是比较一致的,虽然不同种类的粘土矿物间有一定差别,但变化不大,其平均值从蒙脱石的 0.335 到高岭石的 0.841,绿泥石和伊利石的 Al/Si 比值介

Eu 负异常,Ce 无负异常(图 3)。这种轻稀士元素相对较富,而重稀士元素相对较贫的稀土元素模式为上地壳型模式,通常为陆源物质所具有,这里可能反映了当地岩石风化和溶解的结果,但不排除风远大陆粉尘的贡献。

4 形成环境和成因浅析

据文献报道,鲕状碳酸盐(非介壳碳酸盐的主要形式之一)常见于陆架和陆坡上部。现代碳酸盐鲕粒形成于水动力活跃、水深通常小于 2m 的暖水中。低海面时形成的残留鲕粒

于前二者之间^[8]。方解石样品的 Al /Si 比值最高为 0.93, 平均为 0.53(表 3), 与粘土矿物的该比值很接近, 这意味着粘土物质混入了铁方解石, 并对铁的供应和铁方解石的形成起了相当重要的作用。尽管有时蛋白石也含 Al, 但其 Al/Si 比值小于 0.16^[9]。一部分铁可能直接来自粘土物质, 但由于粘土物质的含量有限(从 Si/Al 的含量可知), 不能满足全部所需的铁, 其余的那部分铁必须从周围环境中的海水或沉积物空隙水中获取。因为粘土物质除本身含有铁以外, 还具有强的吸附阳离子的能力。显然, 粘土含量越高, 所含和吸附的铁就越多, 所以造成了铁与硅等元素间的正相关关系。从而推断, 粘土物质不仅提供了前一部分铁, 而且很可能还为铁在方解石中富集起了过滤器的作用。不难想象, 如果水体既能经常交换又不至于把颗粒冲走将更为有利, 但不利于更易产生的黄铁矿的形成。沉积物中富含暖水浮游和底栖有孔虫以及其它软体动物表明, 当地是在黑潮影响范围内, 具有一定的水体交换条件。自生铁方解石光滑的表面和较亮的珍珠光泽说明, 其生长发育过程中所需物质成分是来自其外部, 而不是表面的溶解。据 Bausch 报道^[10], 灰岩中粘土矿物的含量控制着基质中方解石晶体的大小, 当粘土含量小于 2% 时, 重结晶发生, 而当粘土含量大于 2% 时, 则限制重结晶的发生。根据化学成分估算, 铁方解石中粘土物质的平均含量约为 0.2% ~ 15%, 由此看来, 铁方解石晶体发育不良可能与粘土物质的含量较高有关。

许多研究表明, 海洋沉积环境中存在形成自生粘土的条件。海洋环境中来自河流、海底火山、冰川风化及沉积物空隙水的溶解硅是海洋环境中微体生物硅藻、放射虫、硅质海绵和硅鞭藻的生长和介壳形成的重要营养素, 当生物死亡后, 被吸收和迁移的硅便沉到海底, 使底层水的溶解硅含量升高。除生物硅以外, 来自表层水的颗粒硅和后成溶解硅的通量在海洋环境中对其它元素的循环也起重要作用^[9]。在次表层沉积物中, 溶解 Al 特别丰富, 它可大大降低硅的溶解度而使其低于蛋白石沉淀的浓度^[11]。Machin 认为^[12], 由生物硅和硅酸盐矿物溶解产生的硅酸及碎屑物质溶解产生的铝, 沉淀后可形成自生粘土。金属离子以表面沉淀或表面络合物的形式被吸附到层状硅酸盐上, 在低温条件下可形成具有粘土样结构的含水硅酸盐沉淀物^[13]。

在样品经 X 射线低角度($3^{\circ} \sim 45^{\circ}$)和慢速($1^{\circ}/\text{min}$)扫描所获得的衍射谱上, 未发现粘土矿物峰的出现, 说明粘土物质是与自生方解石同时形成的非晶质产物。

在粗粒级(大于 $250\mu\text{m}$)沉积物中, 有少量晶形完好、棱角分明的紫苏辉石和斜长石等火山型矿物颗粒, 说明附近有过基性火山活动。基性火山物质的风化或溶解可能为非晶质粘土的形成提供了必要的物质条件, 并成为铁方解石中铁、铝、钾、钠等元素的重要来源。

承蒙赵一阳研究员审阅全文并提出宝贵意见, 翁学传研究员和喻普之研究员分别在黑潮路径和琉球列岛地质方面给予了热情指导, 李铁钢博士帮助做有孔虫鉴定, 毛彦平高级实验师和袁巍实验师帮助清绘图件, 作者在此向他们深表谢意。

参 考 文 献

- 1 罗宾巴瑟斯特. 碳酸盐沉积物及其成岩作用. 北京: 科学出版社, 1977.
- 2 Milliman J D. Marine carbonates. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1974.
- 3 王琦, 朱而勤, 张建华, 冯伟文. 海南岛三亚湾表层沉积物中的自生铁矿物组合. 地质学报, 1985, 59(4): 293~303.
- 4 李安春, 陈丽蓉, 申顺喜. 长江水下三角洲 Ch1 孔自生菱铁矿和重晶石的特征、成因与沉积环境. 中国环境科学学

- 会、中国自然资源研究会等编. 资源环境与持续发展战略. 北京: 中国环境科学出版社, 1995, 94~97.
- 5 Mortimer R J G, Coleman M L and Rae J E. Effect of bacteria on the elemental composition of early diagenetic siderite: implications for palaeoenvironmental interpretations. *Sedimentology*, 1997, 44, 759~765.
 - 6 Mineral Powder Diffraction file Search Manual and Data Book. International Centre for Diffraction Data, 1986.
 - 7 王 漠, 潘兆橹, 翁玲宝等. 系统矿物学(下册). 北京: 地质出版社, 1987. 354.
 - 8 王 漠, 潘兆橹, 翁玲宝等. 系统矿物学(中册). 北京: 地质出版社, 1984, 380~465.
 - 9 DeMaster D J. The supply and accumulation of silica in the marine environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1981, 45: 1751~1732.
 - 10 Bausch W M. Clay content and calcite crystal size of limestones. *Sedimentology*, 1968, 10(1): 71~75.
 - 11 Bennekom A J, Fred Jansen J H and van der Gaast S J et al. Aluminium-rich opal: an intermediate in the preservation of biogenic silica in the Zaire (Congo) deep-sea fan. *Deep-Sea Research*, 1997, 36(2): 173~190.
 - 12 Mackin J E. Boron and silica behavior in salt-marsh sediments: Implication for paleo-boron distribution and the early diagenesis of silica. *American Journal of Science*, 1987, 287: 197~241.
 - 13 Charlet L and Manceau A. Evidence for the neoformation of clays upon sorption Co (II) and Ni(II) on silicates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58(11): 2577~2582.

The Discovery and Study of Authigenic Ferrocalcite in the Surface Sediments from the Eastern Slope of the Okinawa Trough

Li Anchun Chen Lirong Shen Shunxi

(Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071)

Wang Wenzheng

(Ocean University of Qingdao, Qingdao 266003)

Key words: ferrocalcite; genetic environment; Okinawa trough

Abstract

Compact and hard authigenic calcite was discovered in the surface sediments at the water depth of 530 m on the eastern slope of the Okinawa Trough. It has brown color and biological shapes, and occurs as infilling materials in microbiological crusts, most of which were formed in foraminifera and gastropoda, and a few of which were formed in lamellibranch. Less calcite occurs as fecal pellet. Analyses of mineral and chemical composition as well as carbon and oxygen isotopes were carried out with X-ray diffractometer, electron microprobe, neutron activation and mass spectrograph respectively. The analytical results indicate that the iron content of calcite ranges from 0.19% ~ 13.43% (mostly over 9%), with an average of 7.18%, much higher than the content of magnesium, suggesting ferrocalcite calcite; magnesium content is from 3.36% to 5.56%, averagely 4.9%. The calcite contains relatively high Si, Al, K, Na and Sr (1800 $\mu\text{g/g}$). Ferrocalcite coexists with magnesian calcite as solid solution. There are

(下转第 259 页)

李安春等:冲绳海槽东坡表层积物中自生铁方解石的发现与研究

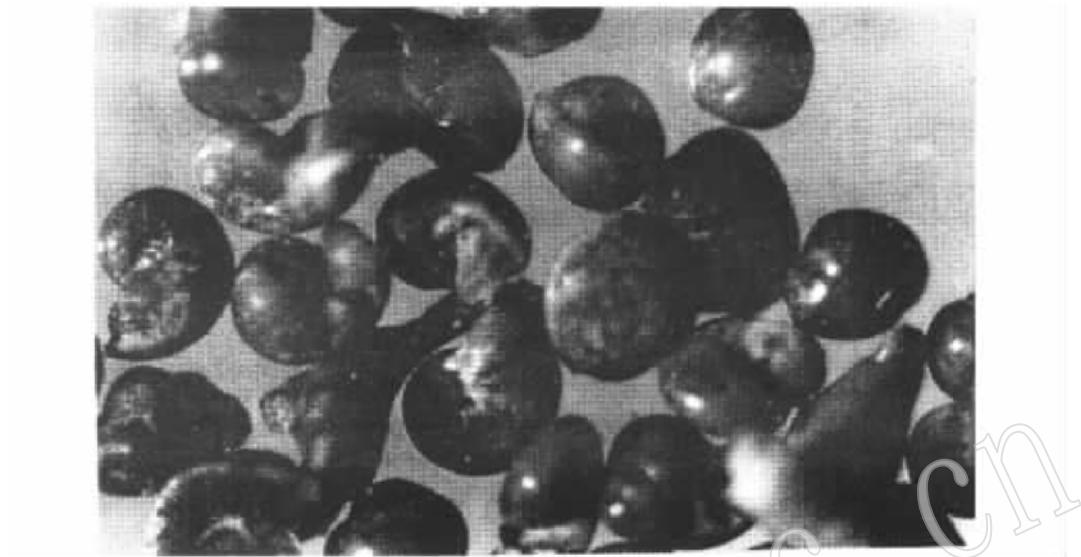


图 版 说 明
褐色生物状自生铁方解石的实体显微镜照片 $\times 100$

www.yskw.ac.cn

(上接第248页)

obvious correlations between most elements. It is worth mentioning that Fe is correlated not only with Si, but also with Si, Al, K and Na. The facts that the Al/Si ratio of ferrocalcite is similar to that of clay minerals and that no clay peaks have been found on the X-ray spectral lines indicate that Al, Si, K and Na in the calcite exist in the form of amorphous clay, which plays a role of filter in the enrichment of iron. $\delta^{13}\text{C}$ (2.3‰) and $\delta^{18}\text{O}$ (1.4‰) of the calcite fall between shallow water calcite and deep sea calcite, whereas $\delta^{13}\text{C}$ (1.5‰) and $\delta^{18}\text{O}$ (0.3‰) of the shells fall within the range of shallow water mollusk and foraminifera. Crystal and chemical characteristics of ferrocalcite, such as hexagonal system, relatively high content of Sr and isotopic composition of carbon and oxygen, show that the biochemical process play an important role in the formation of ferrocalcite. In addition to physical and chemical conditions in the sedimentary environment, the formation of ferrocalcite presumably has close relation to shells in which beneficial microenvironment has been formed.