

# 东海沉积物中碳酸盐的初步研究\*

眭良仁 黄德佩

(国家海洋局第二海洋研究所, 杭州)

东海大陆架是世界上最宽广的陆架之一, 它有着广阔的沉积盆地, 沉积物巨厚, 沉积过程复杂, 油气资源丰富, 特别是钙质沉积物分布非常广泛。本文, 对东海沉积物中碳酸盐进行了研究, 其范围主要包括北纬 $26^{\circ}15'$ 至北纬 $34^{\circ}00'$ 、冲绳海槽以西的广大海域。采集和分析样品的站位计445个。

## 一、分析方法

### 1. 样品的处理

均匀地采取适量沉积物样品, 其中对细粒沉积物系采用均匀搅拌后取样, 贝壳砂则采用四分法, 将取得的样品经 $80^{\circ}\text{C}$ 烘干, 磨细, 全部过80目筛, 最后再将试样 $80^{\circ}\text{C}$ 烘干备用。

### 2. 测定方法

测定沉积物中碳酸盐含量时, 称取一定量的试样, 用定量的 $0.1N$ 盐酸加热分解。过剩的盐酸用 $0.1N$ 氢氧化钠溶液回滴, 从消耗了的盐酸来计算碳酸盐含量。由于东海底质中碳酸盐主要为碳酸钙, 所以计算时均以碳酸钙来表示。

测定沉积物中钙的含量时, 在 $\text{pH}$ 值为12.5的溶液中, 以钙试剂为指示剂, 用EDTA标准溶液滴定, 其结果以氧化钙来表示。

## 二、碳酸盐的含量及其分布

碳酸盐含量和分布取决于几个因素, 首先是随沉积物的补给程度而定, 其次是随水温以及相应的碳酸盐生产能力而定。一般讲, 在近岸或河口地区, 由于陆源沉积物的影响, 它不仅冲淡碳酸盐的颗粒, 而且还会掩埋造碳酸盐的生物, 因此碳酸盐含量相对较少。而在远岸地区, 碳酸盐含量往往占据优势<sup>[1]</sup>。特别是在陆架外缘和陆坡海槽, 由于受黑潮暖流影响, 沉积速率又极缓慢, 其含量更高一些。

东海沉积物中碳酸盐含量分布的总趋势是东南部高, 西北部低; 外海高, 而近岸较低, 其含量变化幅度亦较大。根据含量的变化趋势, 大致可将其划分为五个等级(图1)。

从图中可看出10%的含量等值线从东北向西南斜贯整个陆架, 走向大致与50米等深

\*参加该项工作的还有崔淑英、杨露庄、朱凤冠同志。

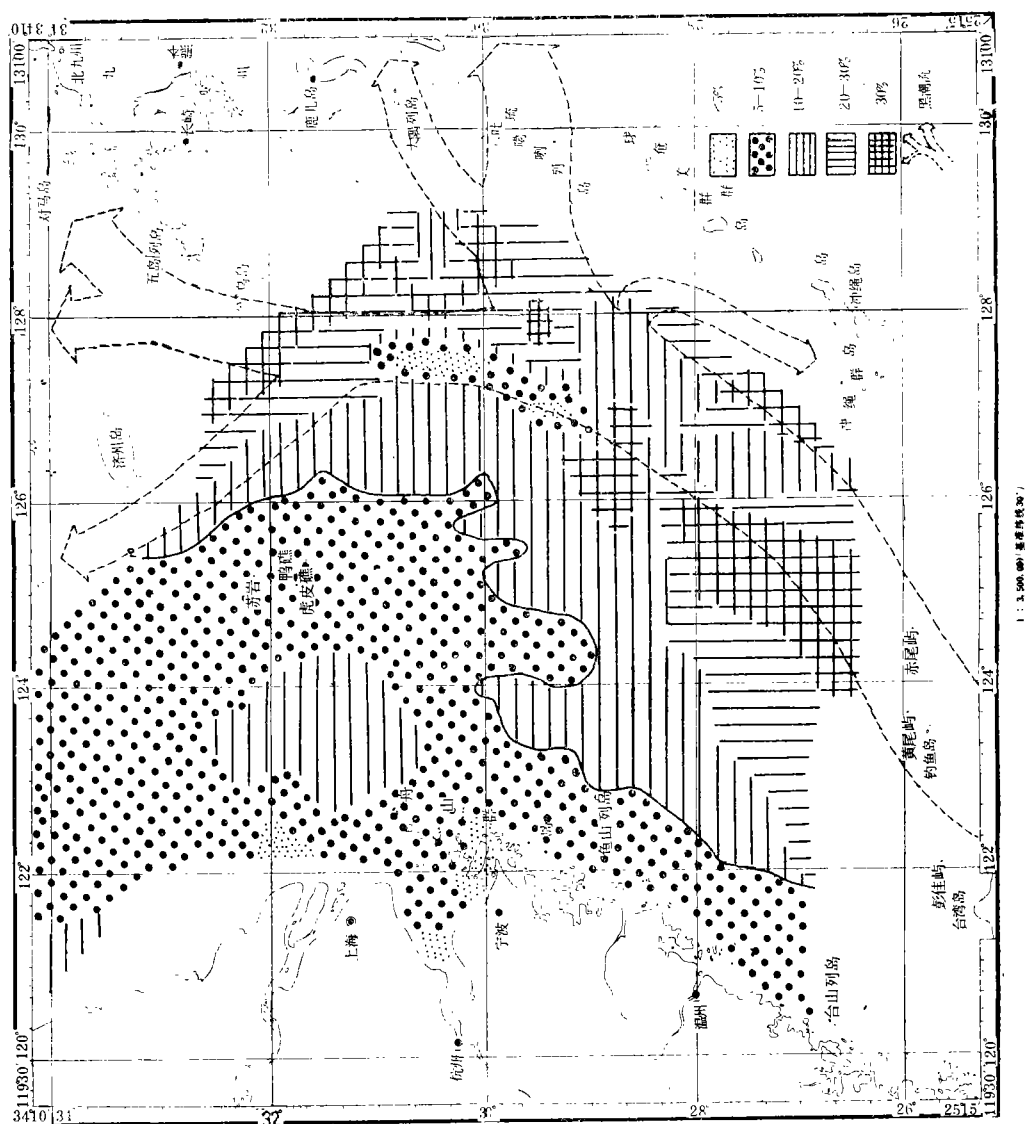


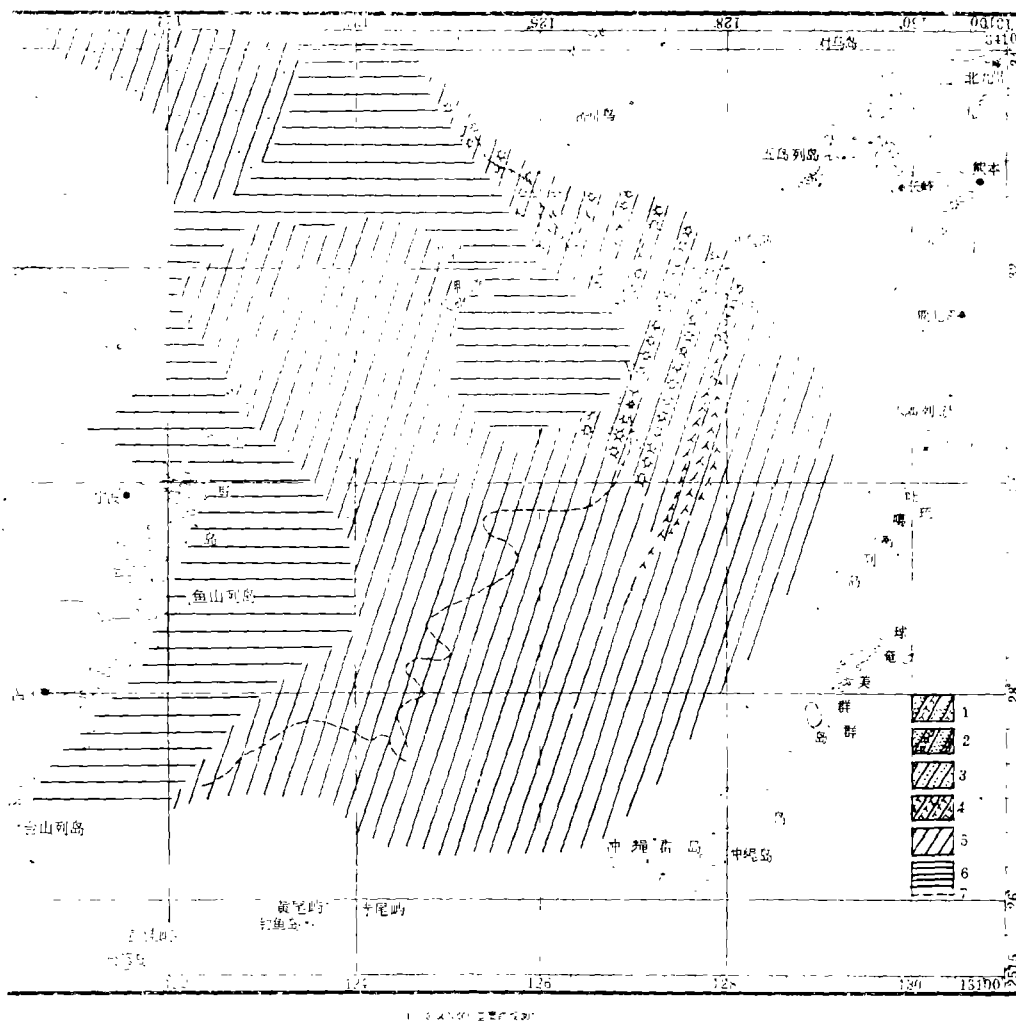
图1 碳酸盐含量分布图

Fig. 1 Distribution of carbonate contents

线相似，它把东海陆架分成东南向西北两大部分，其西北，含量多小于10%，仅在长江口外的残留砂地区含量较高，在10—20%之间。东南侧的含量多大于10%，尤其是陆架外缘的东北部和南部，含量更高，个别站可达50.3%。在陆坡海槽区，碳酸盐平均含量要高于陆架区，而海槽北部尤其高，最高含量可达58.3%。

### 三、碳酸盐的组分

碳酸盐的组成成分与含量分布有着密切的关系。由于水体和底质中的有机体与周围的介质相互作用，它们不断地吸收周围的钙质成分，使之成为自身的骨骼，当它们死亡



1. 斧足类、螺类、珊瑚、海胆、有孔虫 2. 斧足类、海胆、有孔虫 3. 斧足类、角贝、有孔虫 4. 有孔虫、珊瑚 5. 浮游有孔虫 6. 非骨骼碳酸盐 7. 100米等深线

图2 碳酸盐的组分

Fig. 2 Components of carbonate

后，其残骸便加入了沉积物中，成为沉积物的一个组成部分。另外，由于各种不同的生活环境，生长着各种不同的生物种群，而不同的生物壳体内，碳酸钙的含量也不尽相同，这也是造成含量分布差异的重要原因之一。

实测资料表明，东海沉积物中碳酸盐的组分主要为软体动物的贝壳、无脊椎动物的有孔虫介壳和非骨骼碳酸盐（包括陆源碳酸盐碎屑矿物和少量的无机沉淀碳酸盐等）（图2）。

在浅海细粒沉积区以非骨骼碳酸盐组分为主；而陆架中部、南部、陆架外缘以及长

江口外的砂质沉积区,则以软体动物的残骸为主,有孔虫为次。这些软体动物多为生活于浅水、淡水环境的牡蛎、螺类以及生活于滨岸、潮间带和近岸浅水区的藤壶、毛蚶、竹蛏、蛤蜊等,与目前所处环境并不相适应,显然是残留下来的古生物遗骸。这些碳酸盐遭受的碎解作用较甚,它们不仅受到机械侵蚀作用,而且还受到生物营力作用。生物侵蚀作用一方面能积极地碎解碳酸盐,另一方面还不断开拓和增加表面积,从而更有利于二次或多次穿孔生物的活动,同时,还有利于化学溶解作用的进行<sup>[1]</sup>;陆坡海槽区则以浮游有孔虫壳体占绝对优势。

#### 四、表层沉积物中碳酸盐的存在形式

实验分析证明,东海表层沉积物中的碳酸盐,主要是以碳酸钙的形式存在。

##### 1. 碳酸钙与碳酸盐的比值

表1 计算碳酸钙与实测碳酸盐的比值

Table 1 Ratio between computative calcium carbonate and measured carbonate contents

区域	项 目 代表站	以钙含量换算	实 测 碳 酸	计 算 碳 酸 钙
		成碳酸钙(%)	盐含量(%)	实测碳酸盐
现代沉积区	5129	6.07	6.41	0.95
	5163	6.34	6.38	0.99
	6323	4.91	6.95	0.71
	6426	5.37	7.02	0.76
	7236	8.77	9.09	0.96
	7248	8.79	9.36	0.94
混合沉积区	6568	6.62	7.02	0.94
	6658	10.50	11.71	0.90
	7267	6.89	6.97	0.99
	7234	6.39	6.79	0.94
	7209	7.16	7.79	0.92
	7180	6.07	6.09	1.00
残留沉积区	7254	26.09	24.06	1.08
	7216	10.03	10.15	1.03
	7171	11.18	10.04	1.11
	7065	21.02	20.76	1.01
	7077	17.95	16.83	1.07
	7092	25.77	23.66	1.09
现代半深海沉积区	7231	33.18	31.86	1.04
	7219	23.70	22.38	1.06
	7190	20.12	19.83	1.01
	7134	19.75	19.63	1.01
	7147	34.89	34.38	1.01
	7084	16.75	12.94	1.29

如果沉积物中碳酸盐几乎都以碳酸钙形式存在的话，那末，实验的结果应该是碳酸钙与实测的碳酸盐含量近乎相等，也就是说，两者的比值应当为 1。若比值小于 1，则表明除碳酸钙以外，还有其它形式的碳酸盐存在；若比值大于 1，则表明除碳酸钙以外，还有其它形式的钙盐存在。通过测定和计算，绝大部分比值都在 1 左右，平均为 1.08，即以碳酸钙形式占绝对优势（表 1）从分布区域上看，在浙闽近海及苏北外海部分地区以及陆架北部虎皮礁以东的泥质区域，除碳酸钙外，还存在少量其他的碳酸盐，通过 X 衍射分析，从图谱中见到少量的白云石、菱铁矿、锰方解石（图 3）。而在宽广的陆架砂沉积区和陆坡海槽区，则除碳酸钙外，还有少量其它钙盐存在，如显微镜下可见到磷灰石和石膏等。

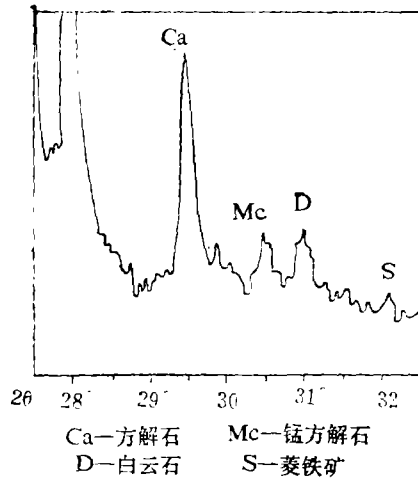


图 3 长江口外 5167 站碳酸盐矿物的 X 衍射图谱

Fig. 3 X-ray diffraction at Station No. 5167 (122°45'E, 31°00'N)

2. 碳酸盐与钙之间的线性关系

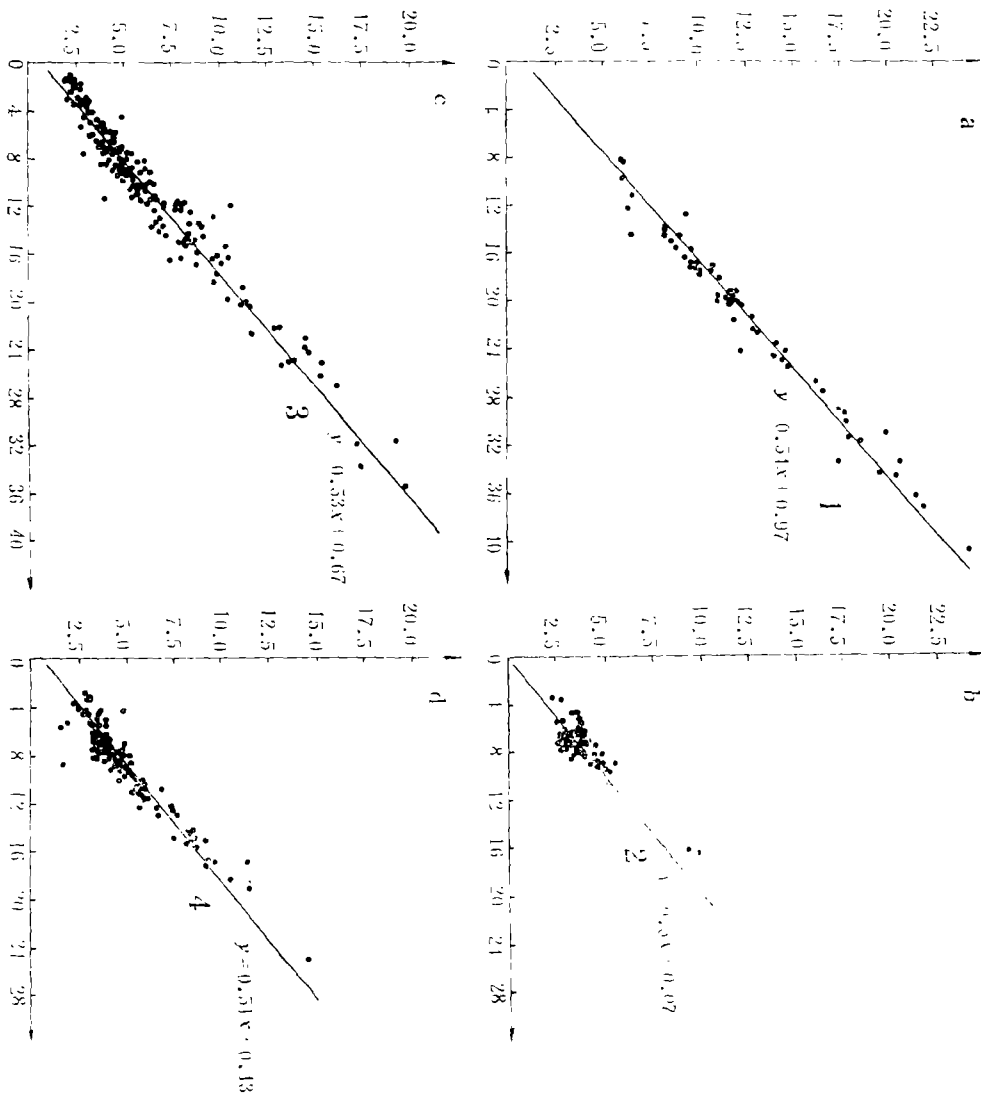
碳酸盐主要以碳酸钙形式存在还可从各沉积区中碳酸盐与钙之间有着极好的线性关系来证实。我们对 445 对实测数据，用最小二乘法求最佳拟合线及其线性关系（表 2、图 4）。

表 2 各沉积区中碳酸盐与钙之间的线性关系

Table 2 Linear relation between carbonate and calcium contents in various seabed areas

沉积区	沉积区				
	现代沉积区	混合沉积区	残留沉积区	现代半深海沉积区	全 洲 区
项目					
样品数	68	132	181	64	445
最佳拟合线	$y = 0.5x + 0.07$	$y = 0.51x + 0.43$	$y = 0.53x + 0.67$	$y = 0.54x + 0.97$	$y = 0.55x + 0.26$
线性关系程度系数(g)	0.22	0.21	0.04	0.04	0.08
备 注	x 为碳酸盐百分含量，用 $\text{CaCO}_3$ 含量表示；y 为 CaO 百分含量； g 为线性关系程度系数。g < 0.35 为优；g < 0.5 为良； g < 0.65 为可；g ≥ 0.65 为劣。				

由于实测点不可能完全落在最佳拟合线上，它们之间往往有一点误差，表 2 所列的误差均小于 0.35，说明东海沉积物中碳酸盐与钙之间有着极好的线性关系。最佳拟合线



a. 现代半深海沉积区 b. 现代沉积区 c. 古滨海残留沉积区 d. 混合沉积区

图4 各沉积区中碳酸盐与钙之间的线性关系

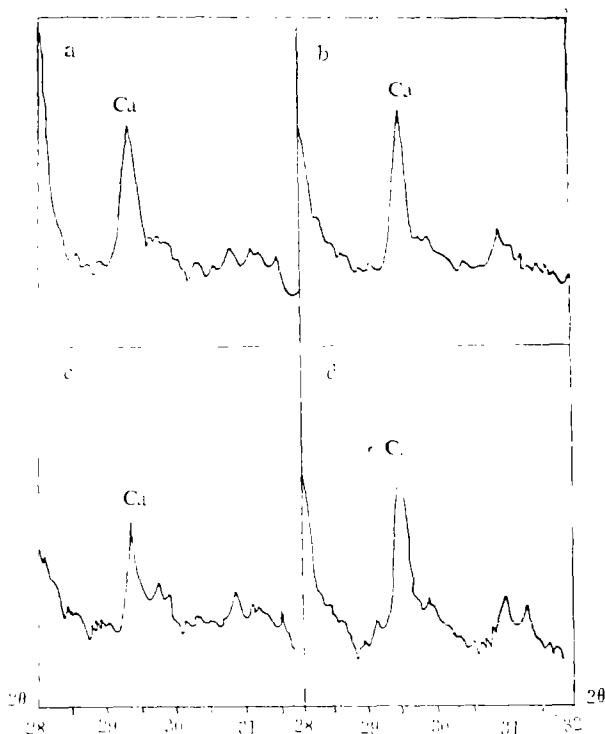
Fig. 4 Linear relation between carbonate and calcium contents in various sedimentary areas

的斜率与氧化钙和碳酸钙的分子量之比(0.56)近似,可见这里的钙质主要为碳酸钙形式。另外,从图表上也可清楚地看到,由于沉积环境的差异性,各沉积区的线性关系程度亦有着明显的差别。如残留砂区和陆坡海槽区,以碳酸钙形式存在的情况尤为明显,而现代沉积区以及现代沉积与残留沉积相混合的沉积区则稍差一些。

### 3. 碳酸盐的矿物形式

经镜下鉴定、茜素红染色及X衍射分析,得知近海泥质和粉砂质泥沉积区的碳酸盐矿物主要为陆源型,即主要由长江带来。这些矿物经X衍射分析,可看出以方解石为主

(图版 I, 1、2) 少量白云石、锰方解石和菱铁矿(图 3、5)。镜下还观察到土黄色、形如老鼠屎状的颗粒, 质地松软, 易破碎, 压散后滴入茜素红染色剂, 部分被染成红色。另外, 还见到土黄色粘糊及无色透明的矿物碎屑微晶。我们认为这些矿物是风化



a.6609站, 0.125—0.063mm b.6609站, 全粒级 c.5084站, 0.1—0.05mm d.5084站, 全粒级

图5 主要碳酸盐矿物的X衍射图谱

Ca—方解石 D—白云石

Fig. 5 X-ray diffraction of main carbonate mineral

后的长石、石英和其它微小矿物碎屑的集合体, 并有碳酸盐成分充填其中。(图版 I, 3)。在0.125—0.063毫米粒级中偶尔可发现数颗板状无色透明的碳酸钙晶体, 经茜素红染色后, 呈红色(图版 I, 4)。

在陆架广大的粗粒沉积区, 碳酸盐主要集中在较粗粒级中, 多为生物贝壳。经X衍射分析, 主要矿物成分为方解石, 也有少量白云石。结晶的碳酸钙在0.125—0.063毫米的轻矿物中居多, 晶形良好, 有板状、菱面体状、偏三角面体状, 有的棱角已磨圆(图版 I, 5)。这些矿物大多系冰期低海面时由河流直接携带而来, 后来在海洋环境的保护下, 被残存下来, 它们在水流等动力作用长期影响下, 不同程度地遭受了磨蚀。

海槽区沉积物中的碳酸盐, 以有孔虫壳体占绝对优势, 经X衍射分析, 主要矿物成分为方解石, 少量为锰方解石。结晶的碳酸钙在镜下间有发现(图版 I, 6)。矿物集合体性质与近岸细颗粒物中相似, 唯颜色不同, 呈灰色或浅灰色。

综上所述, 东海沉积物中碳酸盐的成分主要是碳酸钙, 其总的含量是随着离岸距离

的增加而增高。具体讲,外海以富含生物骨骼为其明显特征,而近岸浅海及河口区,则以非生物骨骼的陆源碎屑碳酸盐为主,外海相对减少。

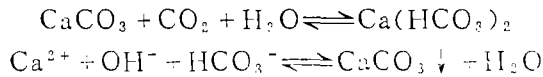
## 五、影响因素分析

### 1. 碳酸钙的形成条件

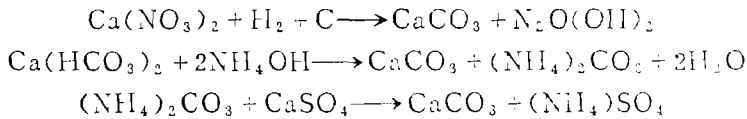
海洋沉积物中碳酸盐的含量和分布,受着多种因素的影响和制约。但无论是滨岸、浅海或是深海碳酸盐的含量分布都离不开生物生长、供给量与溶解破坏量这一对矛盾的总和。由于在不同的沉积区有着各自特定的环境条件,因此,碳酸盐的含量和分布亦不尽相同。

1)近岸浅海沉积物中碳酸钙的成因 江浙沿岸多淤泥质海岸,缺少碳酸盐岩对海洋的大量补给,唯长江才是近岸浅海及河口区碳酸盐的主要补给源泉。长江中下游流经灰岩地区,带来丰富的陆源碎屑物,但在长距离搬运过程中,部分碳酸盐岩屑受到溶解作用,特别是在偏中、酸性的介质条件下,溶解更易进行。因此,我们认为这里的碳酸盐一部分直接由长江带来沉积,另一部分则是以酸式碳酸钙的形式被带出,以无机化学沉淀作用和生物化学作用来完成的。

碳酸钙是自然界分布最广的一种碳酸盐,经化学风化、雨水、河水溶蚀后成为易溶于水的酸式碳酸钙,然后被江水带入海洋,在河口、海岸附近,接触碱性介质,又生成了难溶于水的碳酸钙细小颗粒,有的与有机质、粘土等一起,成为细小的集合体。



许多学者还指出碳酸盐沉淀的生物化学机理Drew, G.H. (1911年)第一个提出反硝化细菌起着直接沉淀碳酸钙的作用。后来又有人提出了还原硫酸盐细菌也能沉淀微粒碳酸钙。他们曾设想了三个主要反应式<sup>[1]</sup>:



在东海陆架的泥质沉积区,据统计,每克湿泥中细菌个数为十万个至数百万个,它们显然成了沉淀碳酸盐的积极分子,是一支不容忽视的力量。另外,生物骨骼和壳体也是区内碳酸盐的来源之一。

2)陆架区及陆坡上部的砂质沉积物中,碳酸盐含量较高,这里主要造碳酸盐生物是软体动物,其中主要是在滨岸浅水环境中生长的牡蛎、蛤蜊、蚌、螺类、藤壶等贝壳残骸,这些贝类相当大一部分是残留的滨岸浅水种,它们在波浪和海、潮流的长期作用下,经过破碎、分选和再富集,形成了贝壳砂,甚至形成较厚的贝壳层。另外,还有一定数量的现代种,如扇贝、角贝等,还有有孔虫等壳体。

3)陆坡海槽区,这里的碳酸盐来源主要为有孔虫残壳。由于本区有高温高盐的黑潮流通过,带来了大量富含营养盐的物质,同时,地形自南而北逐渐由深变浅,形成了上升流,将营养物集中到表层,致使浮游有孔虫得以大量生长繁殖,它们死亡后,造成大量壳体的堆积。经分析统计,海槽沉积物中生物含量一般均在15%以上,最大可达72%



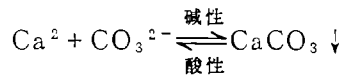
左右,其中浮游有孔虫约占生物含量的95%以上〔2〕。这里的有孔虫绝大多数为透明的钙质有孔虫,也有少量瓷质有孔虫,其矿物成分基本上都是方解石质的。

总之,海洋动物、海洋植物、微生物以及陆源碎屑物都是东海沉积物中碳酸钙的直接供给者。因此,碳酸钙供给量的多寡主要取决于物源和海区的生产力,而生产力又与水温、盐度、海水中的光合作用以及营养物质的丰度有关。

## 2. 碳酸钙的保存状况

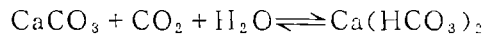
碳酸钙的保存、溶解和遭受破坏的程度是与酸碱度(pH值)、水温、水动力条件沉积速率以及水深压力等因素有着密切的关系。

1) pH值的影响 碳酸钙能被酸分解,放出CO<sub>2</sub>,即使在醋酸这样的弱酸条件下,也能分解,而在碱性条件下,则易于沉淀。



根据碳酸钙沉淀时钙离子浓度与pH值以及CO<sub>2</sub>之间的关系,可以计算出碳酸钙沉淀时的介质条件。在浅水地区,只考虑大气中CO<sub>2</sub>分压P<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 10<sup>-3.5</sup>,又当[Ca<sup>2+</sup>] = 10<sup>-2</sup> M时,碳酸钙沉淀的pH值为7.6,亦即在弱碱性介质环境就可沉淀碳酸钙〔3〕。我们根据1978年东海的实测资料,全年测区底层水的pH值变化范围在7.86—8.40,平均为8.11,绝大部分都在8以上,只是在长江口和钱塘江口外,东经124°00′以西少数几个站pH值略小于8,因此,东海全在弱碱性条件的控制下,有利于碳酸钙的沉淀和保存。

2) 温度和压力 温度和压力对碳酸钙含量影响很大。温暖的海水一方面有利于海洋生物的繁殖,这些生物残骸给海底沉积物增添了大量的碳酸盐。另一方面,温度升高又降低了CO<sub>2</sub>的溶解度。沉淀的碳酸钙和可溶性的酸式碳酸钙之间存在着下列平衡反应〔3〕:



经计算,碳酸钙的溶解度在10℃时为7.0 × 10<sup>-3</sup>克/100克水,在20℃时为6.5 × 10<sup>-3</sup>克/100克水。据调查,东海陆架底层水年平均温度为16.4℃,同时,陆架外部底层水年温差变化亦不大。只有在内陆架,特别是近岸浅水区变化较大,个别站年温差可达到24.4℃。因此,我们认为东海陆架底层沉积物中碳酸钙的溶解受水温影响不甚明显。另外,碳酸钙的溶解度受压力的影响在东海地区也不明显,这是因为东海水深较浅的缘故。

3) 纬度与碳酸钙的关系 在东海地区,碳酸钙的含量与纬度也有着密切的关系。根据445个站位的碳酸钙含量统计,可看出碳酸钙含量随纬度的升高而降低的趋势(图6)。这与全球性的碳酸盐分布规律相一致。美国学者Wiliman曾认为,亚洲东部沿海的沉积物碳酸盐含量随纬度降低而增高〔1〕,这是与实际相符的。

4) 沉积速率对碳酸钙含量的影响 在滨岸浅海水域,由于受现代陆源物的直接影响,沉积速率较高,经Pb<sup>210</sup>测定,长江口外沉积速率每年最高可达数厘米,济州岛西南的现代泥质区,沉积速率每年也在数毫米。而这些地区的碳酸钙含量却较低,大多小于10%,其原因主要是陆源物的快速沉积,稀释和冲淡了碳酸钙,而且还掩埋了部分造碳酸盐生物,因而生物遗骸的沉积就相对较少,造成了高速沉积区碳酸钙含量相对较低

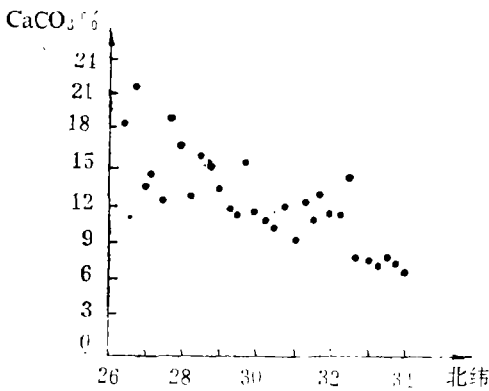


图6 碳酸钙含量与纬度的关系

Fig. 6 Relation between carbonate contents and latitude

的状况。反之，在低速沉积区或基本无沉积区，生物的生长、繁殖直至最后死亡、堆积，有充分的时间进行而受不到沉积物的掩埋，故相对含量要来得高，且组成成分更为多种多样。

5) 水动力作用的影响 在东海，有着复杂的东海环流系统，这对区内碳酸盐的分布和组成无疑是起着很大的作用，是一支不可忽视的重要因素。如陆地径流，长江、钱塘江等大河向东海倾注了大量的冲淡水，它直接影响到水体的介质、盐度、温度等，而且还带入了丰富的营养物质。同时，巨量的陆源物又对碳酸盐起着稀释作用。黑潮暖流及其分支自南而北，从低纬度带来高温高盐且富含营养盐的暖流水，大大有利于生物的发展和生长。因此，在暖流影响的范围内，微体生物、特别是浮游有孔虫的丰度就比其他地区来得高些，碳酸钙的含量也相对高些。反之，在冷水团影响的区域，由于水温较低，除生长一些冷水种的微体生物以外，其他数量较少，所以碳酸钙的含量亦较低。

## 六、小 结

1. 东海沉积物中有着丰富的碳酸盐组分，其含量分布趋势是陆架的南部高于北部，外海高于近岸，其中尤以陆坡海槽区为最高。
2. 东海沉积物中碳酸盐主要由碳酸钙组成，以生物骨骼及其残骸为主，其次是陆源碎屑碳酸盐矿物。由于各区域自然环境的差异性，因而物质来源、生物种群以及数量分布亦不尽一致，这是造成含量分布差异性的重要原因之一。
3. 东海碳酸盐的矿物成分主要为方解石，其分布情况因地而异。如生物碳酸钙的含量随着离岸距离的加大而增高；陆源碎屑碳酸盐的含量则随着离岸距离的加大而减少。
4. 区内碳酸钙的丰度和保存状况明显地受到陆源沉积物的数量和沉积速率、pH值、水温、水动力条件以及纬度诸因素的制约。沉积速率快的区域由于大量物质起着稀释和掩埋作用，故碳酸盐含量较低，而慢速沉积区，含量相对较高。弱碱性的环境条件利于区内碳酸钙的保存。黑潮流经区的碳酸盐含量明显增高。低纬度的碳酸盐含量也明显地高于高纬度。

(收稿日期: 1982年4月13日)

## 参 考 文 献

- [1] Milliman, J.D., 1974, 现代沉积碳酸盐, 第一卷, 海洋碳酸盐, 中国科学院地质研究所碳酸盐研究组译, 1978, 地质出版社。
- [2] 睦良仁, 1981, 冲绳海槽的几个沉积特征, 海洋地质研究, 第1卷, 第1期。
- [3] 殷纯嘏编著, 1980, 地质中的基础化学问题, 地质出版社。

## PRELIMINARY STUDY OF CARBONATE IN THE SEDIMENTS OF THE EAST CHINA SEA

Sui Liangren Huang Depei

(The Second Institute of Oceanography, National Bureau of Oceanography)

### Abstract

The total carbonate contents of the sediments in the East China Sea are abundant and widely distributed. The contents distribution and components vary with different environmental conditions.

It appears that among all the measured contents the contents of the offshore carbonate are greater than those of the near-coast carbonate and the contents of the southwestern area greater than those of the northwestern area, and the contents in the Okinawa Trough carbonate the greatest.

The components of the carbonate in the sediments of the East China Sea are mainly molluscan shell remains, foraminiferal scale and terrigenous fragmental carbonate etc. In the near coastal river mouth and inner continental shelf areas, there are mainly terrigenous fragmental carbonate, with a little bit of carbonate caused by chemical precipitation and biochemical processes. Also there are some organic remains. The carbonate in the offshore area is mainly made of the remains and newly growing organic skeleton.

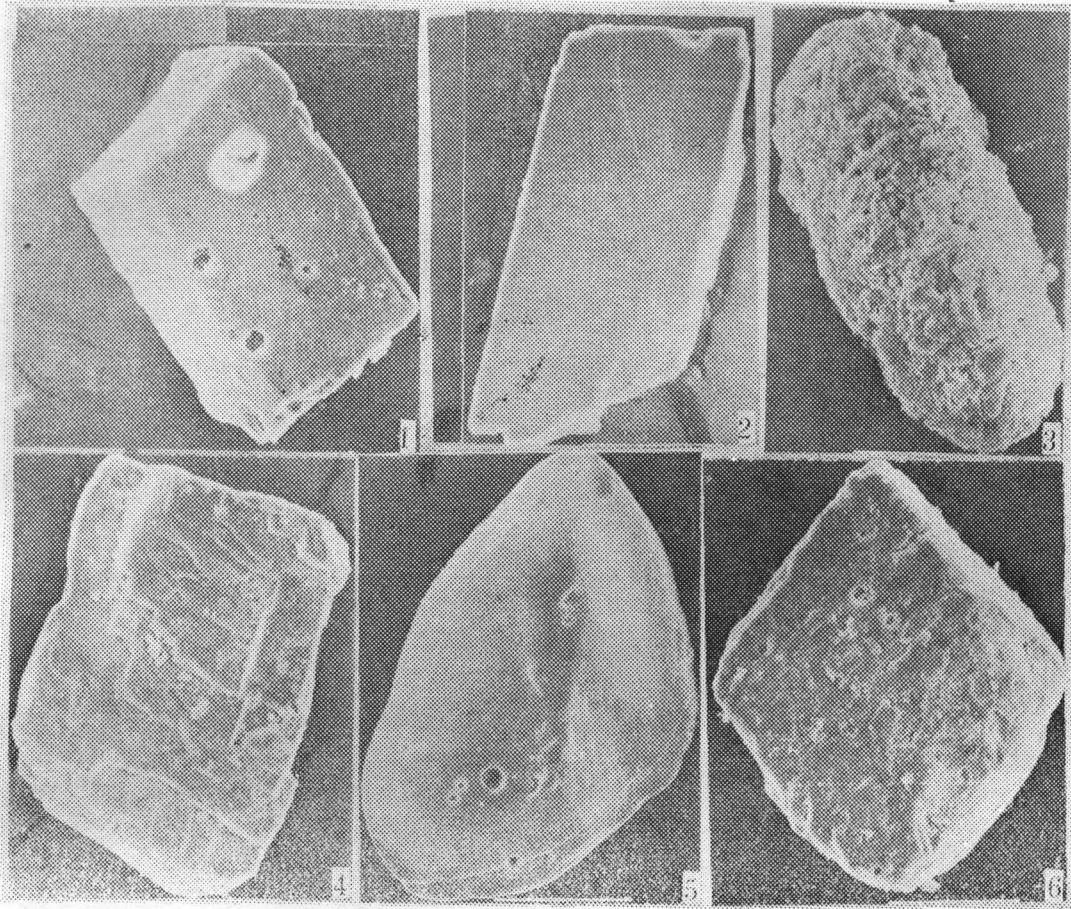
The major chemical constituent in the sediments is calcium carbonate. This has been proved by the ratio and linear relation between carbonate and calcium contents. The mineral composition in carbonate is mainly calcite.

As sea areas are different, the formation conditions of carbonate are also different. The carbonate in the near coastal river mouth area was formed mainly by the reprecipitation of the enormous terrigenous carbonate and acid carbonate carried by the Yangtze River. The biotic shells remains on the outershelf areas are the important source of carbonate, whereas in the outer shelf edge area and the Okinawa Trough, because the Kuroshio warm current passes through, the high temperature, salinity and nutrients of the Kuroshio current are suitable for organism, such as planktonic foraminifera, growing and breeding. After their death, their remains form a great quantity of deposits, which greatly increase the contents of carbonate. This results in a unique environment containing abundant organic carbonate.

The distribution of carbonate in the East China Sea is closely related with the latitude, that is their contents decrease as the latitude increases.

---

The conservational conditions of carbonate are also controlled by the factors of pH, water temperature, water pressure, hydrodynamic conditions and depositional rate etc. The East China Sea is in a weak alkaline environment and the temperature varies in a limited range. All these are favorable for the conservation of carbonate. The depositional rate is another important factor that affects the contents of carbonate. In the near coastal river mouth area with a high depositional rate, it is believed that the abundant terrigenous materials not only bury the carbonate forming organisms deeply, but also carry a large quantity of clay matter which causes relatively less contents of carbonate than those in the areas of low depositional rate where the organic remains can continuously deposit at the surface.



1. 晶形较好的方解石，表面有孔穴。(×440)近海区
2. 透明光洁的方解石。(×380)近岸海区
3. 风化了的长石、石英及碳酸盐等集合体(×460)近岸海区
4. 解理清楚的薄片状方解石。(×340)近岸海区
5. 经磨蚀的方解石。(×380)外海区
6. 菱形板状方解石(×360)冲绳海槽