

沉积磷酸盐法的古盐度意义

王子玉 姚琬圭 陈晓明

(中国科学院南京地质古生物研究所)

提要 本文根据泥质沉积物中的磷酸盐组份比值与水体盐度密切相关的“沉积磷酸盐法”理论,采用土壤中磷酸盐的分级测定方法,对我国不同地区的早第三纪和第四纪沉积,进行了试验和沉积相的研究。结果是这些沉积物的古盐度与现代海洋沉积的盐度十分接近,而与现代淡水湖的盐度有明显差异,此结论与古生物及岩石地层沉积环境的综合分析结论是吻合的。由此证实沉积磷酸盐法作为古盐度指标具有一定的可靠性。

主题词 沉积磷酸盐法 磷酸钙组份 沉积相 沉积环境 古盐度

第一作者简介 王子玉 男 48岁 工程师 岩矿分析

磷酸盐是一种难溶盐,在沉积物中对于次生变化比较稳定。现代或古代的泥质沉积物中均含有少量的沉积磷酸盐,它的化学组成在一定程度上可以反映沉积物水体的环境特点。自美国学者 Nelson (1967) 提出沉积磷酸盐法估价古盐度后,便逐渐地被应用于沉积相的研究,并已取得一定进展。在缺乏可靠的指相化石或不含化石的情况下,此法在辨认海相、陆相和过渡相以及对沉积环境和古地理条件的认识上,是一项重要的地球化学指相标志。本文从化学角度出发就磷酸盐的分离系统进行对比试验,并对其古盐度意义进行讨论。

一、沉积磷酸盐法的古盐度依据

Nelson (1967) 指出,在自然体系中,沉积物起着磷的储存库的作用,并与水体之间进行着交换。他提到 Mortimer 曾论证,在湖泊沉积物中,磷酸根与铁结合在一起,而在河口及海洋沉积物中,磷酸根则不同程度地与钙相结合。这是因为从淡水到海水沉积,随着盐度的增加,铁和钙的迁移和聚集发生相应变化,钙的含量大大增长,而铁相对地减少,导致磷酸根与铁结合逐渐转为与钙结合。因此在河、湖相淡水沉积物中磷酸盐成分主要是磷酸铁,而海相沉积物中则几乎全属磷酸钙。不难理解,沉积物中磷酸铁和磷酸钙含量的相对变化同水体的盐度密切相关。Nelson 根据 Chang 和 Jackson (1957) 对土壤磷酸盐的分离原理,系统地分析了 Rappahannock 河口和 Chesapeake 海湾的现代沉积物,发现磷酸钙组份变化与已知盐度变化呈线性关系(图1),相关系数为 0.97,并得出相关公式如下:

$$\text{磷酸钙组份} = 0.09 + 0.026 \times \text{盐度 (S\%)}$$

其中,磷酸钙组份 = $\frac{\text{磷酸钙克分子数}}{\text{磷酸铁克分子数} + \text{磷酸钙克分子数}}$ 根据此式测出磷酸铁和磷酸钙的含量及算出灵敏盐度指标 $\text{Ca} / \text{Fe} + \text{Ca}$ 的相对比值,即可求出沉积物水体的盐度。这就是测定古盐度的“沉积磷酸盐法”(SPM)。此法问世后,在欧美和南极洲的许多地区中,从古生代到全新世地层中都曾得到大量的应用。我国同济大学海洋地质系^①,孙顺才(1980),郭文

^①同济大学海洋地质系,1978. 沉积磷酸盐古盐度分析法初步试验报告。

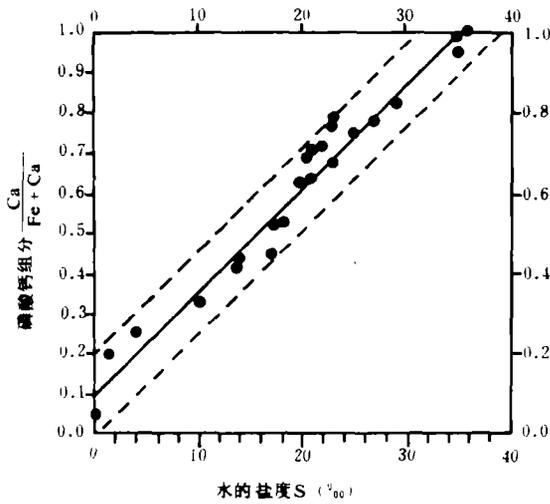


图1 若干现代沉积物磷酸钙组份与底水盐度 (据 Nelson, 1967)

Fig.1 Relation between calcium-phosphate fraction and bottom water salinity (per mille) for some recent sediments.

莹等^①也都曾相继应用此法获得一定的成果。王英华^②(1980)曾报道了此古盐度法的指相意义(表1)。唐天福^③也指出沉积磷酸盐法在研究沉积环境方面得到应用,并提出应用时的注意事项。因此,此法可以作为区分海、陆相沉积及同一沉积区小层对比的标志。

二、磷酸盐分离系统的对比实验

土壤中磷酸盐化合物主要是磷铝石 $AlPO_4 \cdot 2H_2O$, 红磷铁矿 $FePO_4 \cdot 2H_2O$ 和羟磷灰石 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (Nelson, 1967)。1957年 Chang 和 Jackson 曾提出土壤中磷酸盐的分级测定

表1 磷酸盐含量对比表

Table 1 Comparison of the phosphate contents

沉积相	磷酸铁中磷的含量 (ppm) 或相应的磷酸铁克分子数	磷酸钙中磷的含量 (ppm) 或相应的磷酸钙克分子数	$\frac{Ca}{Fe+Ca}$	资料来源
海相	低	高	> 0.8	王英华 1980
陆相	高	低	< 0.6	

表2 磷分离为不同的化学形式

Table 2 Phosphorus fractionation into discrete chemical forms

磷的分离	提取法	可提取的磷酸盐形式	资料来源
磷酸铝	中性 0.5N NH_4F	磷酸铝完全 磷酸铁少量	Chang and Jackson 1957
磷酸铁	0.1N NaOH	磷酸铝、磷酸铁、有机磷	
磷酸钙	0.5N H_2SO_4	磷酸钙完全 磷酸铝和铁大量	
可溶于还原剂的磷酸铁 (包藏氧化铁)	柠檬酸-连二亚硫酸钠	磷酸铁完全 磷酸铝忽略不计	
包藏的磷酸铝	中性 0.5N NH_4F	磷酸铝完全	
包藏的磷酸铁铝	0.1N NaOH	磷酸铁、铝完全	

①郭文莹、吴萍, 1982, 珠江三角洲沉积磷酸盐的地球化学标志

②唐天福, 1984, 略谈沉积环境研究。

表3 "SPM" FePO_4 对比试验
Table 3 Comparison test of "SPM" FePO_4

样品	磷酸铁中含磷量 (ppm)	
	提取 17 小时	提取 2 小时
ADF _{原-42}	6.72	6.93
都 1	145	145

系统(表2)。根据此分离系统的第一步, 分离除去磷酸铝。从二、三两步所测得的磷数据, 即可换算出磷酸铁和磷酸钙的含量。蒋柏藩(1983)认为, 用 0.5N 硫酸提取磷酸钙时, 会有一部分包藏的磷酸盐也被溶出(从表2可看出, 磷酸钙、铁和铝三者均能溶于硫酸)。在计算过程中, 这部分磷酸盐也被换算

表4 "SPM" $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 对比试验
Table 4 Comparison test of "SPM" $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

样 品		FePO_4		$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$				$\frac{\text{Ca}}{\text{Fe} + \text{Ca}}$		S%	
		P (ppm)	微克分子数	P (ppm)		微克分子数		原法	现法	原法	现法
				原法	现法	原法	现法				
海相 沉积①	ADF _{原-42A}	25	0.81	475	423	7.66	6.82	0.90	0.89	31.1	30.9
	ADF _{原-25A}	34	1.10	520	514	8.39	8.29	0.88	0.88	30.4	30.4
陆相 沉积②	23-12	119	3.84	240	203	3.87	3.27	0.50	0.47	15.8	14.6
	48088-17	139	4.48	208	181	3.35	2.92	0.43	0.39	13.1	11.5
	11-12	516	16.65	625	487	10.08	7.85	0.38	0.32	11.2	8.8

①样品为新疆塔里木盆地早第三纪阿尔塔什组泥岩 ②样品为太湖和淀山湖现代泥质沉积物

成磷酸钙的形式, 而导致磷酸钙值偏高。他建议把这种分离系统的步骤进行改进, 即在提取磷酸铝和磷酸铁后, 先分离被包藏的磷酸盐(这过程中, 磷酸钙是不会溶解的), 而后再用 0.5N 的硫酸提取磷酸钙。并把用 0.1N 氢氧化钠提取磷酸铁的时间由 17 小时改为 2 小时(两次)。依此, 笔者对上述两种条件分别进行了磷酸铁和磷酸钙的测定对比试验, 结果见表3和表4。

从表3可知, 样品在 0.1N 的氢氧化钠溶液中振荡提取 17 小时与 2 小时所得磷酸铁中的含磷量结果是一致的。可见在提取磷酸铁时不必化费长达 17 小时的时间, 而只需 2 小时(两次)已能达到同样效果。从表4结果可看出, 在海相沉积物中, 原法与现在的方法所得磷酸钙的含磷量基本接近, 且 $\text{Ca}/\text{Fe} + \text{Ca}$ 和 S% 的盐度定性和定量数据也是一致的。在陆相沉积物中, 不仅两种方法所得磷酸钙的含量有明显差异, 而且 $\text{Ca}/\text{Fe} + \text{Ca}$ 和 S% 的数值也显出差异, 盐度误差在 1—2.5%。可见本文采用的磷酸钙提取法从陆相沉积物来看, 更能说明测得的磷酸钙是排除了包藏的磷酸盐的引入, 而接近于真实值。否则会由于磷酸钙值偏高而引起盐度的偏高。

三、 沉积磷酸盐法的古盐度意义

对于已知沉积相与沉积环境的沉积物进行磷酸盐分析测定古盐度, 可以明显看到该指标的可靠性及指相意义。

笔者曾采集不同地区的已知沉积相的泥质沉积物和岩石进行对比试验。先将试样经过磨细、过筛, 以本文采用的分离方法, 应用振荡机、离心机、搅拌机、恒温水浴和分光光度计

表5 “SPM”的古盐度与生物相沉积相分析对比
Table 5 Analytical comparison between Paleosalinity of “SPM” and the deposits of biofacies and sedimentary facies

样品产地及地层	样品数	岩性	$\frac{Ca}{Fe+Ca}$	S‰	生物和化石	沉积相或沉积环境 ^①	
南海现代沉积	1	淤泥	0.94	33	海相 有孔虫、瓣鳃类、腕足类、苔藓虫	海相	
黄海现代沉积	1	淤泥	0.94	33	海相 瓣鳃类、腕足类	海相	
江苏洪泽湖现代沉积 ^②	4	淤泥	0.26	6.5	淡水 瓣鳃类、腕足类	淡水湖相	
江西鄱阳湖现代沉积 ^②	2	淤泥	0.21	4.6		淡水湖相	
新疆塔里木盆地 下第三系 ^③	巴什布拉克组	6	泥岩	0.96	33	海相 有孔虫、介形虫	海相
	乌拉根组	5	泥岩	0.97	34	海相 有孔虫、介形虫	海相
	齐姆根组	8	泥岩	0.96	33	海相 有孔虫、介形虫	海相
	阿尔塔什组	3	泥岩	0.93	32	海相 有孔虫 ^④ 、介形虫	海相
河南东濮凹陷下第三系沙河街组一段	11	泥岩		>35	沟鞭藻、颗石藻、介形类等	与海有关的高盐咸水环境	

①样品由中国科学院南京地理研究所提供。 ②样品中含钙质、部分含石膏。 ③含有石膏夹层的白云岩中。 ④样品中含石膏或碳酸盐。

等设备，以“钼锑抗”（钼酸铵—酒石酸锑—抗坏血酸试剂的简称）为显色剂，进行磷钼蓝比色法测定之（表5）。

表5列出了不同地区、不同地层沉积物的Ca/Fe+Ca和S‰的测定值，结果说明河南东濮凹陷下第三系沙河街组一段和新疆塔里木盆地第三系的古盐度与现代海洋沉积的盐度十分接近，而与鄱阳湖和洪泽湖等淡水湖的盐度值有明显差异。这一结论与古生物及岩石地层沉积环境的综合分析结论是吻合的。这就证实了本法作为古盐度指标及辨认海、陆相地层具有一定的可靠性。下文列举几个实例进一步说明沉积磷酸盐法作为古盐度指标的情况。

(1) 河南东濮凹陷下第三系沙河街组一段

样品采自中原油田新濮44井2380.06—2690.04m的泥岩，属于下第三系沙河街组一段。表5中磷酸盐法分析古盐度大于35%。此层段古生物主要有沟鞭藻、颗石藻、介形类等，反映了与海有关的高盐咸水环境。在此段底部的样品，其CaO含量为29.57%，Sr含量为875ppm，Sr/Ca为 4.1×10^{-3} ，属超盐度环境。沉积磷酸盐法与古生物、锶钙比值所指示的古盐度是基本接近的。

(2) 新疆塔里木盆地第三系

该地层为正常海相及泻湖相沉积，含有海相瓣鳃类、介形虫和有孔虫为主的生物群。表5列出的该地层各组经磷酸盐分析测得的古盐度结果为32—34%，属正常海水的盐度，与古生物反映的环境一致。

(3) 江苏太湖第四纪晚更新世沉积物

样品采自苏州渡村825号钻孔，井深从5.5—21m，属第四纪晚更新世最末期海侵沉

积。表6列出了此一钻孔剖面的磷酸盐分析结果, 古盐度为27—34%, 属半咸水—咸水环境, 与古生物及沉积环境所反映的特征基本吻合。井深13.5—21m的层位中, 岩性以深灰色粘土为主, 无波浪及水动力扰动痕迹。含广盐性介形虫, 要求一定的水深和盐度。测得古盐度为33%, 说明可能是处于较稳定的浅海环境。井深9.5—13.5m的层位中, 沉积物具有潮间带沉积特征的层理扰动及含激浪带泥砾。古生物含海相介形虫。测得古盐度值为32—33%, 为滨海环境。井深7.5—9.5m的层位中, 古生物含海相介形虫及半咸水腹足类, 说明受到淡水的影响, 使盐度逐渐下降为半咸水(27‰), 可能是处于近岸的海滨或滨海河口环境。井深5.5—7.5m的层位中, 含有海相介形虫和陆相介形虫(土星介), 说明已经临岸, 但古代潮水还可沿河道倒灌到苏州一带, 为海陆过渡相。古盐度出现34‰的现象, 可能是由于样品采自上更新统顶部, 在海侵后即被黄土复盖, 碳酸盐含量高, 造成沉积物中磷酸钙也增高而所致。根据磷酸盐法的古盐度分析及古生物等资料的综合分析, 晚更新世的太湖可能是泻湖性质的浅海环境。

表6 江苏太湖第四纪晚更新世“SPM”的古盐度与生物相沉积相分析对比

Table 6 Analytical comparison between paleosalinity of “SPM” and the deposits of biofacies and sedimentary facies for the Late Pleistocene of Quaternary of Tai Lake in Jiangsu Province

样品产地	井深(m)	岩性	磷酸铁	磷酸钙	$\frac{Ca}{Fe + Ca}$	S‰	生物与化石	沉积相
苏州渡村 825 钻孔剖面	5.5	淤 泥	0.35	10.53	0.97	34	海相介形虫 陆相介形虫	海陆过渡相
	7.5		1.85	7.47	0.80	27	海相介形虫 半咸水腹足类	滨海相
	9.5		0.59	7.39	0.93	32	海相介形虫	
	13		0.35	9.10	0.96	33		
	21		0.36	9.39	0.96	33	广盐性介形虫	浅海相

(1) 样品由中国科学院南京地理研究所提供。

四、小 结

(1) 根据前人和本文所作工作, 证明沉积磷酸盐法作为古盐度指标具有一定的可靠性。盐度反映环境的水介质条件, 它是影响生物生活的重要因素。应用此法分析古盐度, 可以有助于对沉积环境的认识, 为沉积相的研究提供某些定性和定量的标志。同时对古生态的研究也具有一定的意义。

(2) Nelson的“SPM”定量公式, 是在对Rappahan-nock河口和Chesapeake海湾的沉积物分析基础上得出的, 它可能适合于淡水—正常海水的盐度范围。从公式

$$S‰ = \frac{Ca / Fe + Ca - 0.09}{0.026} \text{ 可知, 即使在 } \frac{Ca}{Fe + Ca} = 1, \text{ 也就是说沉积物中磷酸铁的成分为}$$

零的情况下, $S‰ = 35$ 。故此公式对于高盐度——超盐度的范围是不适用的, 不能定量表示。

(3) 自Nelson(1967)提出用“SPM”估价古盐度后, 有些学者提出了一些不同的看

法。归纳起来,主要是此法存在着来自无机或有机两方面的局限性,即沉积物中混有碎屑磷灰石,或者是含有磷酸钙的生物化石,如海豆芽、牙形石以及脊椎动物的牙齿、骨骼、鳞片等,都会使磷酸钙组分值增高,造成虚假的古盐度值,而影响了此法使用的普遍性。为此必须是选择纯泥质和不含此类化石的样品为分析对象。同时应用时必须和古生物、其它地球化学指标及岩矿鉴定等资料结合起来进行综合分析。

本工作中,得到唐天福、蒋柏藩、薛耀松的具体帮助,勾韵娴、孙顺才、俞从流、王宗哲、何承全提供样品和资料。笔者谨表谢意。

收稿日期 1987年7月15日

参 考 文 献

- (1) 王英华, 1980, 石油实验地质, 第4期, 18—26页。
- (2) 孙顺才, 1980, 石油实验地质, 第4期, 58—62页。
- (3) 周仰康、何锦文、王子玉, 1984, 翻作为古盐度指标的应用, 沉积学和有机地球化学学术会议论文选集, 科学出版社。
- (4) 顾益初、蒋柏藩, 1983, 土壤无机磷形态的分级测定, 土壤农业化学常规分析方法, 科学出版社。
- (5) Chang, S.C and Jackson, M.L. 1957, Soil Science, V.84, N.2, p.133-144.
- (6) Nelson, B.W., 1967, Science, V.158, N.3803, p.917-920.

PALEOSALINITY OF SEDIMENTARY PHOSPHATE METHOD(SPM) AND ITS SIGNIFICANCE

Wang Ziyu Yao Wangui Chen Xiaoming

(Nanjing Institute of Geology and Palaeontology, Academia Sinica)

Abstract

This article gives an account of an experiment which was carried out according to a theory of Sedimentary Phosphate Method (SPM) advanced by Nelson (1967), a theory which was closely related to the ratio of phosphate fractions in argillaceous sediments and to the water salinity. While applying Jackson's (1957) system of phosphate fractionation determined in soil, the writers made some necessary improvements and simplification. Qualitative and quantitative appraisals of salinity and studies of sedimentary facies have been done on the modern deposits in regions of the South China Sea, the Yellow Sea, the Poyang Lake and the Hongze Lake as well as the deposits in different regions and in different periods ranging from the Quaternary of Tai Lake to the Early Tertiary of Tarimu Basin in Xinjiang and the Dongpu Depression in Henan Province. Experimental results revealed that the paleosalinity of the first mem-

ber of the Early Tertiary Shahejie Formation at the Dongpu Depression in Henan and the Early Tertiary Tarimu Basin in Xinjiang was most similar to the salinity of the modern marine deposits, differing notably, however, from that of the freshwater of the Poyang Lake and Hongze Lake. This conclusion tallies with what has been synthetically analysed with respect to paleontology and the rock-forming depositional environments, thus testifying to the fact that the sedimentary phosphate method (SPM) as an indicator of paleosalinity may be regarded as something to be relied or depended upon. In this paper are also discussed the limitations of the method mentioned above as well as the points for attention while it is in use.