

沉积磷酸盐方法对古盐度的测定及其意义

孙 顺 才

(中国科学院南京地理研究所)

近年来,沉积磷酸盐方法对古盐度的测定,开始运用于沉积相方面的研究。古盐度的含量及其变化,在一定程度上有助于识别海相、陆相和过渡相地层,提供对沉积环境和古地理的认识,特别在古生物和古生态资料欠缺的情况下,将更有助于岩相的划分。

为了摸索沉积磷酸盐方法测定古盐度在沉积相方面研究的运用,我们曾用这一方法,对长江三角洲近代(全新世)沉积和苏北高邮凹陷戴南组上段以及三垛组下段等沉积进行研究和探讨。由于分析样品不多,同时经验不足,不妥之处在所难免,盼批评指正。

一、原 理

现代和古代粘土沉积物中,均含有一定量的磷酸盐,不同的沉积环境,其含量大不相同。Morfimer在研究湖泊时曾经论证,磷酸盐在湖泊沉积中,与铁结合在一起,在某些情况下,含量可以高于湖水;相反地在河口和海洋环境中,则不同程度的与钙结合从淡水到海相咸水沉积,随着PH值、盐分含量和沉积环境的改变,磷酸根与铁的结合逐步减弱,与钙的结合相应增强。因此分析沉积物中磷酸盐类型及其含量的相对变化,在一定程度上能灵敏的反映沉积时的盐份状态。美国学者B·Nelson运用了M·L·Jackson对土壤磷酸盐的分离原理,系统的测定了York河的河口段和Chesapeake海湾

等地的现代沉积物,发现磷酸盐含量变化和盐度变化呈线性关系(相关系数为0.97),并求得了它们之间的相关公式。

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 $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$ 。我们参考了M·L·Jackson对土壤磷酸盐的测定方法,稍加改进。首先分别用0.5N的氟化铵提取磷铝石中的磷,用0.1N的氢氧化钠提取红磷铁矿中的磷,用0.5N的硫酸提取羟磷灰石中的磷,然后测定各提取液的磷含量,最后用相关公式求出盐度含量:

$$\text{盐度 } S\% = \frac{\text{磷酸钙组份} - 0.09}{0.26}$$

$$\text{磷酸钙组份} = \frac{M_1}{M_1 + M_2}$$

(M_1 为磷酸钙克分子数、 M_2 是磷酸铁克分子数)

二、分析方法(钼兰比色法)

1.样品处理:将野外采集的泥质沉积样品,在室内阴干,研碎,现代沉积应除去根茎残体和贝壳片,然后研磨过320目筛(孔径0.048毫米)。依对角弃置法选取一定数量,置于干燥器备用。

2.方法提要:按磷酸盐分离方法依次分离磷酸铝、磷酸铁和磷酸钙,分离所得的各种磷酸盐在酸性条件下(PH值3左右),与钼酸铵反应并在还原剂作用下生成一种深

兰色的磷钼兰，进行比色法测定。

3. 仪器：

- 1) 72型分光光度计
- 2) L×Jπ型离心沉淀机
- 3) 国际型振荡机

4. 主要试剂：

1) 1 N 氯化铵溶液：取分析纯氯化铵 53.5克，溶于水配成一升溶液。

2) 中性0.5N 氟化铵溶液：取 18.5 克分析纯氟化铵溶于水，滴入4N氢氧化钠将PH调节至7，然后再加水至 1 升。

3) 0.1N 氢氧化钠溶液：称取4克的分析纯固体氢氧化钠溶于水，配成一升。

4) 0.5N 硫酸：取15毫升优质纯浓硫酸，溶于水，最后稀至 1 升。

5) 氧化亚锡还原剂：取2.5克分析纯氯化亚锡溶于10毫升浓盐酸中，稀释至100毫升贮于棕色瓶中（最好随用随配）。

6) 酸化的钼酸铵溶液：称取25克钼酸铵 $[(NH_4)_2MoO_4]$ 溶于200毫升水中，加热至60 °C 再过滤；另取275毫升优质纯浓硫酸，稀至800毫升。待此两溶液冷却后，将硫酸溶液慢慢加入钼酸铵溶液中去，并不断振荡，等冷却后定容至 1 升。

7) 2,6—二硝基酚指示剂：配制成0.25%的水溶液（亦可用2,4—二硝基酚代替）。

5. 操作步骤：

1) 磷酸铝的分离：

取双份 1 克样品各放入100毫升离心杯中，加50毫升 1 N 氯化铵溶液，放在振荡机上振荡30分钟，然后进行离心，离去上面清液，再加50毫升中性氟化铵溶液于离心杯中，振荡 1 小时，再离心，所得上面清液可用来测定磷酸铝。（测定略）

2) 磷酸铁的提取和测定：

样品经除去磷酸铝以后，用25毫升饱和氯化钠溶液洗二次，再用50毫升 0.1 N 氢氧化钠提取，振荡17小时，离心取其清液，供

分析磷酸铁用。如果倾出的提取液混浊或颜色较深（这是由于氢氧化钠提取磷酸铁过程中也提取了各种有机—无机胶体），则用 2 N 硫酸中和（中性或微酸性）至有机质开始凝集，再离心，取其清液以备测定磷酸铁。

取 2 毫升提取的清液于50毫升容量瓶中，加水约18毫升，加入 2 滴2,6—二硝基酚溶液，溶液呈黄色，再滴入 2 N 硫酸至溶液无色为止，此时溶液的PH值约为 3 。然后加入 2 毫升酸化钼酸铵溶液和蒸馏水，使整个溶液体积约为48毫升，加入 3 滴氯化亚锡还原剂使显兰色，稀至50毫升，5—10分钟内在分光光度计（660mμ 波长）进行测定。

3) 磷酸钙^铁的提取和测定：

将分离磷酸~~铁~~剩下的样品，用25毫升饱和氯化钠溶液洗涤两次，再用50毫升 0.5 N 硫酸提取，振荡 1 小时，离心取其清液。

取 2 毫升清液，置于50毫升容量瓶中，加水约25毫升，调节PH值，加 2 滴2,6—二硝基酚指示剂，滴入2N氢氧化钠溶液，使溶液呈黄色，再滴入 2 N 硫酸溶液，至恢复无色。然后加 2 毫升酸化钼酸铵溶液和蒸馏水，使近48毫升，加 3 滴氯化亚锡还原剂，显蓝色，稀至50毫升，进行比色测定。

6. 计算：每分析一批样品，必须做磷酸钙、磷酸铁标准系列，绘制标准曲线，然后根据标准曲线分别求出样品中磷酸钙和磷酸铁的含量。

三、长江三角洲近代沉积物样品的测定

样品采自启东县向阳公社钻孔和海安县烈士公社红星大队、青墩公社青墩大队（图 1），对比样品有鄱阳湖、骆马湖等现代湖泊沉积。测定结果列于表 1。

1. 启东钻孔剖面均属于长江三角洲近代沉积，含盐量27—31‰，属半咸水—咸水环境。这一判断是否正确，根据对现代黄海和

长江口底层水的盐度测定(图2), 黄海盐度为33—35‰, 向长江口方向逐渐下降到14‰以下, 北岸启东县境内海域, 受自北而南的沿岸流影响, 盐度又逐渐上升到25—30‰, 与剖面盐度基本一致。对比样品包括鄱阳湖、骆马湖等

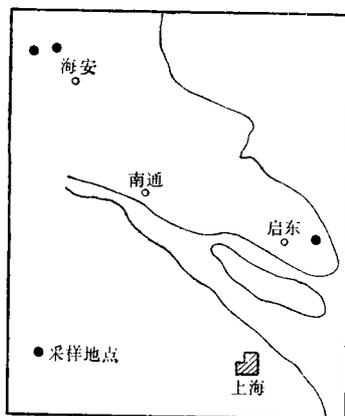


图1 采样位置图

沉积物, 盐度均<10‰, 属淡水沉积。

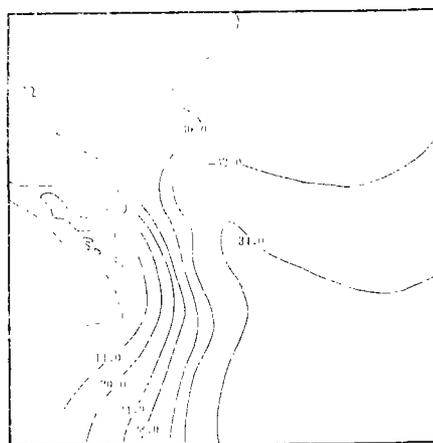


图2 长江口盐度(底层)分布图(1959.7)

表1 长江三角洲现代沉积物盐度表

采样地点	深度(米)	岩性	磷酸铁	磷酸钙	磷酸钙组分	盐度 S‰
启东县向阳公社钻孔剖面	4.7	棕褐色粉砂质粘土	0.545	2.37	0.81	27
	9.4	棕褐色粘土夹粉砂	0.26	1.83	0.88	30
	11.4	”	0.28	2.42	0.89	31
	19.0	灰色粉细砂	0.49	3.83	0.84	28
	21.5	灰色粘土	0.45	3.01	0.87	30
	25.0	”	0.4	2.36	0.85	29
	28.9	含贝壳中细砂	0.426	1.79	0.81	27
海安县烈士公社红星一队	2	褐色泥炭	0.56	0.69	0.55	18
”	2.5	青灰色粘土	0.44	1.18	0.72	24
海安县青墩公社青墩大队	2—2.5	褐色粘土夹泥炭	0.71	1.4	0.66	21
鄱阳湖		灰色粘土	1.96	1.16	0.37	10

2. 启东县向阳公社钻孔剖面中微体古生物分析, 在9—17米和20—28米层位中, 所含介形虫中有艳花虫(Cytheris SP)、巴斯奎特虫(Bosquelina SP), 有孔虫中有块虫(Quinqueloculina SP)、箭头虫(Bolivina SP)、希望虫(Flphidium SP)等组合。这些微体生物一般的要求水域开扩、水深20—50米的生活环境, 沉积物中

相应盐度为29—31‰, 恰与现在黄海海域中的盐度(30—32‰)和深度的生物群组合相一致。

深度17—19米与28—31米的层位中, 除富含海相介形虫、有孔虫外, 尚出现瓣鳃类中的兰蛤(Corbicula SP)和兰蚬(Corbula SP)等半咸水属种, 个别的还见有淡水介形虫(土星介Dleyocypris SP)。

可见其离海滨不远，属滨海河口环境，其盐度较前者亦相应下降。

从整个剖面中盐度含量的变化情况看，恰与全新世以来海面波动的情况相一致。即海浸过程中曾出现的局部停顿甚至后退，沉积物中盐度亦有相应变化（图3）。

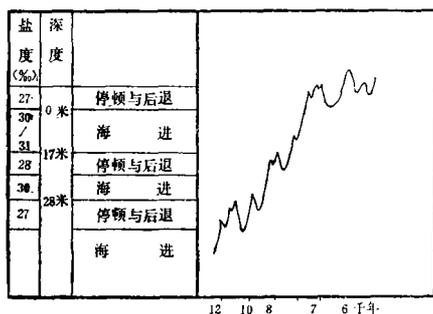


图3 海浸示意图

3. 海安县烈士公社属于里下河湖沼沉积区。红星一队剖面（图4）：下部为灰绿色粘上层，盐度为24‰；粘土层之上为泥炭层，层顶尚见有中华青蛤（*Cyclina Sme-nis*）、带脊梯蛤（*Trapezium Lirafum*）等

化石，沉积物中盐度为18—21‰。盐度和化石均同样反映了这一地区属半咸水性质的湖沼沉积过程，且逐步淡化。

层位	厚度	岩性	古盐度
	1米	耕作土	
	1.5米	棕黄色粉砂质粘土	
	0.5米	灰绿色粘土夹泥炭含半咸水瓣鳃类	18‰
	0.3米	泥炭层	21‰
	>1米	灰绿色粘土	24‰

图4 海安烈士公社红星一队剖面示意图

四、苏北高邮凹陷早第三纪沉积岩样品分析

样品产自苏北高邮凹陷真19井，地层分属第三系戴南组上段（ ED^2 ）和三垛组下段（ ES^1 ）测定结果见表2。盐度含量较高，属半咸水甚至咸水。

表2 高邮凹陷真19井部分泥岩样品磷酸盐分析

地层时代	深度(米)	岩性	磷酸铁	磷酸钙	磷酸钙组份	盐度 S‰
三垛组下段 (ES^1)	1990	暗咖啡色泥岩	0.161	4.62	0.97	33.8
	2015	棕红色泥岩	0.141	2.37	0.94	32.7
	2034	棕红色粉砂质泥岩	0.161	1.51	0.90	31.1
	2129	黑色泥岩	0.363	3.33	0.90	31.1
戴南组上段 (ED^2)	2229	深绿色泥岩	0.182	2.10	0.92	31.9
	2250	暗咖啡色泥岩	0.081	3.55	0.98	34.2
	2288.5	暗咖啡色泥岩	1.413	2.69	0.66	21.9
	2291	灰褐色泥岩	0.23	2.47	0.91	31.5
	2331	深绿色泥岩	0.173	3.55	0.95	33.1
	2368	灰绿色泥岩	1.113	2.58	0.65	21.5

1. 沉积物中常见有钙质鲕粒和钙质结核，甚至有钙质和白云质胶结；
2. 粘土矿物分析，主要为伊利石，有

的层段（如三垛组下部黑色泥岩中）含多量蒙脱石，反映了属PH值较高的碱性环境沉积；

3. 根据孢粉资料, 沉积物中尚见有 *Pteris* Lauraceae、Magnoliaceae 及 Rhododendraceae 等热带、亚热带花粉。

4. 地层中夹有含膏泥岩及石膏层沉积。这些迹象表明当时的气候条件较干、热、蒸发量大, 水介质中PH值高, 碱性大等, 因此可以设想, 盐度也应该是较高, 至少不会是完全淡水的湖泊沉积环境。

五、几点认识

1. 运用沉积磷酸盐方法分析古盐度有助于区分海陆相地层和地层的含盐度, 认识沉积环境, 为沉积相的研究提供某些定性的或定量的标志。但是必须考虑自然环境因素的复杂性, 应尽量防止干扰因素造成错觉,

因此在应用时必须和其他指标结合在一起进行综合分析。

2. 分析的样品必须是泥质样品。如果样品中混有碎屑的磷灰石, 或者沉积物有含磷酸钙的生物化石, 如海豆芽 (*Lingula*)、鱼骨等。将使磷酸钙组份值增高, 造成虚假的古盐度值。

样品分析是在余源盛同志帮助下进行的, 朱莉莉、吴素华两位同志一起加参分析, 在此谨致谢意。

收稿日期: (1980.1.12)

参 考 文 献

- [1] B. Nelson 1967, Sedimentary phosphate method for estimating paleosalinity. Science Vol. 158 № 3803, p. 917—920.

(上接第57) 页

谱分析法。分析化学, 1977年第五期

- [3] C.W. Gehrke, and D. Roach, (1969): Direct esterification of the protein amino acids gas-liquid chromatography of N-TFA-n-butyl esters. J. Chromatogr., Vol. 44, pp. 269—278
- [4] K.A. Kvenvalden, E. Petersen, and G.E. Pollock, (1972): Geochemistry of amino acid enantiomers, gas chro-

matography of their diastereomeric derivatives. In: H.R. von Gaerther and H. Wehner (Editors), Advances in Organic Geochemistry, 1971, Pergamon, Oxford, pp. 387—401.

- [5] J.K. Whelan, (1975): Gas chromatographic confirmation of amino acid structure via diastereomeric preparation. J. Chromatogr. Vol. 111, No. 2, pp. 337—346.