

有机粘土复合体与东海大陆架 细粒沉积区的关系*

林茂福 李太俊

(中国科学院地球化学研究所)

我国东海大陆架沉积类型分布状况, 经过有关部门和单位的多次海洋地质调查, 已获得了丰富的资料和成果。秦蕴珊等同志根据沉积物的中位直径 (Md), 将东海沉积物大体分成三带: 第一带是近陆浅水区的细粒沉积物带; 第二带是外陆架的粗粒沉积物带; 第三带是大陆坡细粒沉积物带^[1]。他们认为这种分布是与东海大陆架所经历的海陆变迁有关, 并详尽地讨论了外陆架粗粒沉积区 (即残留沉积区) 的形成。

近岸浅水区细粒沉积物带, 即从长江口外沿着海岸向西南方向延伸, 在台湾海峡附近变窄。其分布区的海水深度一般在50米以内。在广阔的外陆架, 从长江口大沙滩以东, 济州岛以南, 出现一大片细粒沉积物分布区, 水深为50—150米。在大陆坡细粒沉积区, 水深超过400米。从这些细粒沉积区所处的位置来看, 显然与离岸距离和海水深度没有直接关系。为了探索细粒组分的迁移、扩散、聚凝的控制因素, 我们开展了现代海洋沉积物中有机粘土复合体的研究。

一、细粒沉积区粘土组分电化性质的测定及其影响因素

根据胶体分散矿物的电化原理, 认为粘土矿物的分散性和聚凝性取决于粘粒的双电层结构^[2]。由于 ξ 电位是表征双电层特征的重要指标, 因此在研究双电层结构中, 通常需要测定其动电位 (ξ)。根据 Smoluchowski-Perrin 公式 $\xi = \frac{4\pi\sigma d}{D}$ 和 Helmholtz-Perrin 公式

$\xi = \frac{4\pi\eta v}{H \cdot D} \cdot 300^2$ 表明, 通过电泳速度的测定,

可以了解粘粒的双电层情况。在实验中, 为了对比方便, 我们采用显微电泳仪测得粘土胶粒的电泳迁移率 (微米·秒⁻¹/伏特·厘米⁻¹)。其值的大小可反映粘粒迁移扩散的能力, 即值大易于迁移和扩散, 反之则易于聚凝。

我们测定了由中国科学院海洋研究所提供的东海沉积物样品 (图1), 发现沉积物中粘土组分的电泳迁移率, 近河口区陆架沉积物反而比远离河口区的大 (见表1)。这在理论解释上是有矛盾的, 而且这种反常现象也难以从物源或粘土矿物组成上找出满意的解释。因为东海近岸的细粒沉积物分布区, 明显受长江物源供给区的控制 (见表2)。

然而, 在综合分析了沉积物中粘土组分和

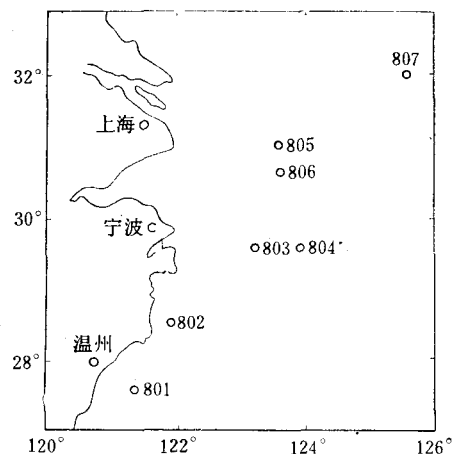


图1 采样站位

* 在工作中得到陈毓蔚、付家谟等同志的指导及有关同志的支持帮助, 在此一并致谢。

表1 粘土矿物组分处理前后的电泳迁移率和阳离子交换容量

样号	电泳迁移率 (微米·秒 ⁻¹ /伏特·厘米 ⁻¹)		阳离子交换容量 (毫克当量/100克)	
	处理前	处理后	处理前	处理后
801	2.56	5.66	36.31	20.89
802	2.86	4.35	39.81	23.99
803	3.14	5.20		
804	3.25	5.71	38.02	23.99
805	3.24	4.54	38.02	
806	3.05	4.30		
807	2.96	6.60	38.02	21.88

表2 沉积物中粘土矿物和有机质的含量 (%)

样号	绿泥石	伊利石 +J-M	高岭石	M-C 混层	有机质
801	25	59	13	< 2	1.44
802	26	60	12	< 2	
803	24	63	10	- 1	0.86
804	24	63	11	< 2	
805	25	62	11	< 2	0.53
806	25	61	8	- 3	0.55
807	23	58	-11	< 1	1.16

注：粘土组分中粘土矿物的相对含量，计算方法见任磊夫，1980。长庆油田粘土矿物研究总结（内部）。

有机质含量以及粘土组分电泳迁移率后，我们发现沉积物中粘土组分与有机物之间具有明显的正相关性（图2）；而电泳迁移率与沉积物中有机物含量间却为明显的负相关性。即随沉积物中有机物含量增高，其粘土组分的电泳迁移率则降低（图3）。由此可见，沉积物中有机物含量对电泳迁移率产生直接的影响。为此，有必要弄清沉积物中有机物的类型及与粘土组分间的关系。

二、有机粘土复合体与电泳迁移率的关系

通过对现代海洋沉积物中有机物赋存形式的研究表明，主要有三种类型：（1）可溶有机物。这是用有机溶剂直接抽提所得的有机物。

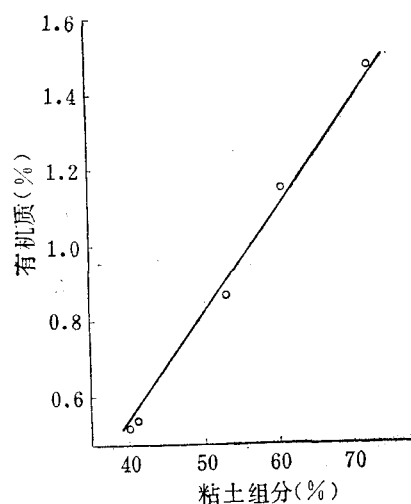


图2 沉积物中粘土组分含量与有机质含量的关系

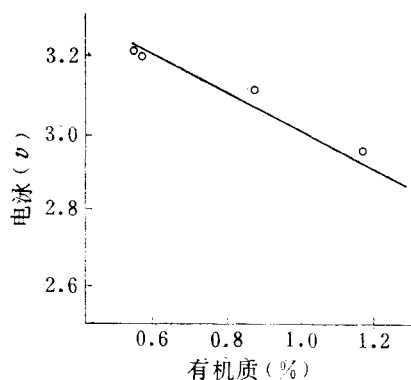


图3 沉积物粘土组分的电泳迁移率与沉积物中有机质含量的关系

这种有机物的存在或除去，对粘土组分的电泳迁移率没有明显的影响。（2）生物碎屑和腐植碎片。它在现代海洋沉积物中普遍存在；在

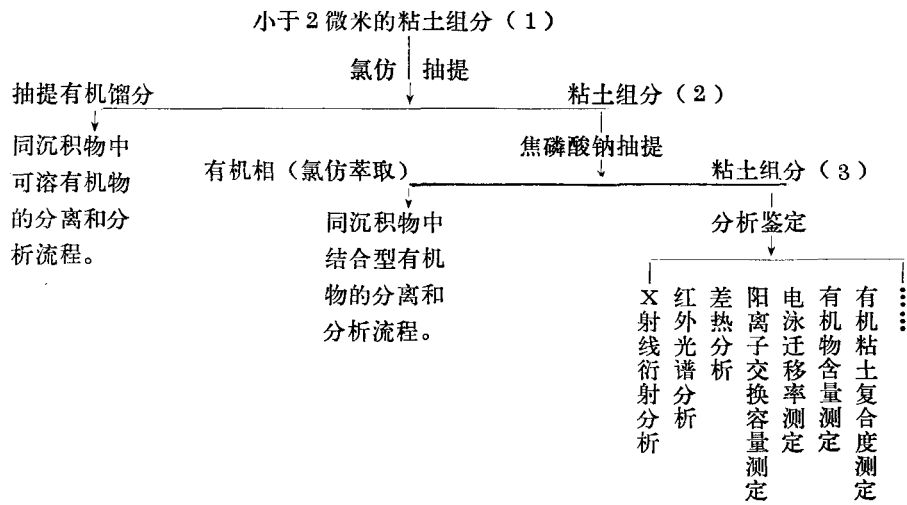


图4 粘土组分的处理流程

表3 沉积物中可溶和结合型有机物

样号	类型	胡敏酸	氯仿“A”	烷 烃	脂肪酸	脂肪酸	烷+脂	电泳
		毫克/100克	毫克/100克	毫克/100克	毫克/100克	氯仿“A”%	氯仿“A”%	
802	可溶 结合	589	16.50	4.86	3.28	19.9	49.33	1.49
			11.30	3.50	0.45	4.0	35	
805	可溶 结合	214	12.18	2.99	2.08	17.0	41.6	1.30
			18.30	3.66	0.45	2.5	22.45	
807	可溶 结合	845	13.32	2.04	0.93	7.0	22.3	3.64
			12.37	6.00	2.45	19.8	68.31	

显微镜下观察，它主要呈离散状态分布。它对粘土组分的电泳迁移率亦无明显的影响。(3) 结合型有机物。这是与粘土矿物结合的有机物，即以有机粘土复合体形式存在的有机物。由于这种复合体在海洋沉积物中广泛发育，所以它就成为我们研究粘土组分电泳迁移率与有机物关系的重要对象。

首先根据有机粘土复合体的结合模式，采用有机粘土化学的分离方法，对粘土进行处理，即除去结合型有机物的方法。其处理流程见图4。

粘土组分经图4流程处理后，测定其电泳迁移率，结果表明(表1)其值有个明显的变化，与未处理的粘土组分相比都有不同程度的

增加，并且出现了粘土组分电泳迁移率离河口较远的陆架区要比近河口区的陆架区高。粘土组分经处理后所引起电泳迁移率的这种变化，显然与除去结合型有机物有关。粘土组分电泳迁移的变化值 Δv (即处理后的电泳迁移率减去未经处理的电泳迁移率)，也明显受结合型有机物的量和类型的控制(表3、4，图5、6)。

由此可见，粘土矿物一经与有机物结合，就会明显改变其表面性质，即有机粘土复合体与原来的粘土矿物表面行为是不同的。所以，用粘土组分的电泳迁移率讨论其迁移和聚凝作用时，必须重视有机物与粘土矿物之间关系的研究。

表4 有机复合度与电泳 Δv 关系

样号	样重 (克)	C有(未) %	C有(已) %	有机复合度 %	电泳 Δv
801	0.2887	0.838	0.53	36.8	3.1
805	0.2645	0.31	0.25	19.35	1.3
807	0.3303	0.67	0.436	34.9	3.64

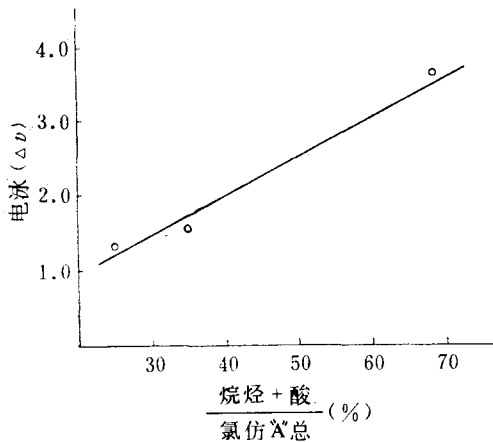


图5 电泳 Δv 与结合型的烷+脂/氯仿“A”的关系

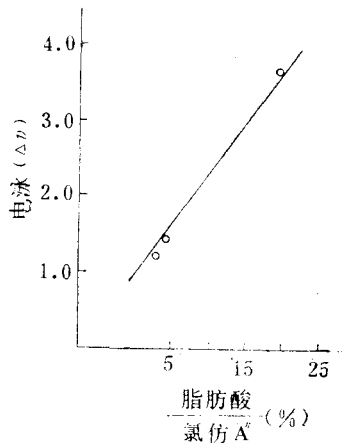


图6 电泳 Δv 与结合型的脂肪酸/氯仿“A”的关系

三、有机粘土复合体与细粒组分的迁移、扩散和聚凝的关系

根据对结合型有机物的测定表明, 本区与粘土组分复合的有机物主要是一种含长链烷基

的聚合物(见表3)。沉积物中与粘土结合的聚合物可归纳为三种类型: 不带电荷的聚合物(如聚乙烯醇, 以下简称PVA); 带正电荷的阳离子型的聚合物(如阳离子矾); 聚合阴离子(如富啡酸)^[3]。这些有机聚合物与粘土矿物的结合方式及其所显示的性质是各不相同的。

在粘土与带电荷的有机聚合物的作用过程中, 会产生一种驱动力而解析粘土表面的大量溶剂(这里主要指水), 同时有机聚合物进入粘土矿物的层间。然而, 据X射线衍射分析结果, 本海区的蒙脱石(以钙蒙脱石为主)很少出现大于17Å的辐射峰。可见粘土矿物与PVA型聚合物复合的可能性小。在粘土与有机聚合阳离子作用中, 这种聚合物一般均与处在粘土表面的负电荷相互作用而结合, 并伴随一部分电荷被中和及链的断裂, 使粘土矿物的阳离子交换容量(CEC)降低。根据本区粘土组分CEC测定(表1), 粘土组分经除去结合有机物后, CEC不是升高而是降低。说明粘土矿物与阳离子聚合物结合的可能性也小。在排除上述两种聚合物与粘土矿物复合的情况后, 可以认为本区粘土矿物可能主要是与阴离子型聚合的有机物(主要是腐植酸类, 其次是蛋白质类等)。这根据粘土组分的CEC测定结果获得证实。

腐植酸是一种带负电荷的聚合物, 它可通过水桥或多价阳离子与粘土矿物表面结合, 形成稳定的有机粘土复合体。这是一种专性吸附, 其粘土矿物的 ζ 电位随专性吸附的增加而迅速减小, 故测得电泳迁移率小。然而, 在除去这种专性吸附后, 其电泳迁移率则升高。

虽然这种专性吸附有机聚合物可使 ζ 电位降低, 但由于粘土矿物与这种含有烷基的聚合物结合较为牢固, 并具有憎水性, 因此这种有机粘土复合体在水体系中是稳定的, 从而能在水动力的作用下远距离迁移。据有机复合度的测定结果(表4)表明, 有机复合度随离河口距离的增加而增加, 即粘土表面复合有机物量愈大则其愈加稳定, 并愈能远距离迁移和扩

散。

当然，有机粘土复合体在海水中的迁移扩散，不仅与有机复合度有关，而且也受介质环境的控制。据现有资料认为，当介质中多价金属阳离子浓度增高时，有机粘土复合体又会降低其稳定性，并在一定条件下聚凝下沉。例如，钙镁离子浓度增加，使离子更接近粘粒表面而压缩双电层厚度；在粘粒表面发生有机物的解析作用而降低其稳定性；同时在多价金属阳离子的介质里，这种类型的有机粘土复合体的“尾巴”显示出抓捕周围粘粒的能力，使粘土“粗化”而聚凝下沉^[4]。

从上所述，不难看出在无有机物的介质里，粘土矿物的迁移、扩散、聚凝行为，主要取决于其表面的金属阳离子类型和饱和度，即双电层厚度；而在有机物作用下，其行为则决定于其表面的有机复合度和有机粘土复合体类型及其在一定环境介质条件下所显示的性质。

四、东海大陆架细粒沉积区形成的控制因素

东海大陆架与河口细粒沉积区二者的形成过程可能是有差异的。由于我们未作河口区的样品，仅根据有关河口区泥沙运移资料¹⁾，认为在河口区的细粒沉积明显受粘粒表面的金属离子的类型及其双电层结构的控制，即河水与海水相遇时，双电层厚度则减小，颗粒间相互作用加强，在一定动力条件下（如潮汐）而聚凝下沉。而大陆架各区出现的细粒沉积，根据上述分析结果，我们认为可能主要是受粘粒的有机复合度、有机粘土复合体类型及海流的控制（图7）。

内陆架细粒沉积区沿东海海岸呈长条状分布，明显受由长江口向西南的沿岸流和自西南向东北的台湾暖流的控制。长江及沿岸河流的细粒物质，除河口沉积外，有一部分仍可扩散入海，沿着岸流向西南运移。在运移过程中，一部分粘粒组分不断捕获水体中的有机物，并相互作用形成一种亲水性低的有机粘土复合

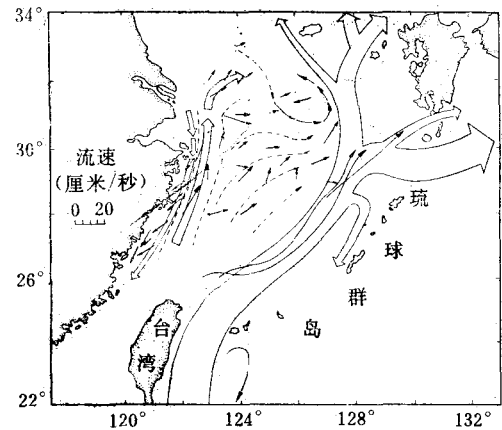


图7 东海冬半年各层平均余流矢量及流系示意

（据管秉贤，1978。东海大陆架论文集（内部），126—134页）

体，长距离迁移扩散。当这种沿岸流所携带的有机粘土复合体，与本区存在的一股流速大、温度高、盐度高（特别是含钙、镁离子浓度高）的台湾暖流相遇时，它的性质则受到重要影响。有机粘土复合体外表面所复合的有机物的“尾巴”（烷基等）与相邻的复合有机物相连接，使粘粒悬浮物粗化而聚凝沉降。因此，浅水区的细粒沉积区是在粘粒复合有机物和有机粘土复合体相互交联的过程中形成的。

济州岛南面一片细粒沉积区，呈不规则的蹄形分布，明显受苏北沿岸流和黑潮的控制（参看图7及文献[1]的图1）。苏北沿岸流所携带的细粒组分在运移过程中不断与水体中的有机物复合，形成亲水性低的稳定有机粘土复合体。通过对苏北沿岸悬浮体有机物含量的测定，提供了这种认识的佐证。沿岸流由西北向东南方向流动，而黑潮在济州岛东南方向分叉产生一股由东南向西北方向流动的黑潮支流。在黑潮分叉的西侧，黑潮与苏北岸流产生剪切力，使沿岸流发生反向环流，流速减小。此外，高温、高盐（特别 Ca^{++} 、 Mg^{++} 离子浓度高）的黑潮，使沿岸流所携带的有机粘土复合

1) 张志忠等，1981。长江口细粒泥沙的絮凝试验研究（内部资料）。

体间交联“粗化”而聚凝沉降。因此，济州岛南面一大片细粒沉积区，也是粘粒复合有机体与有机粘土复合体在相互交联的过程中形成的。

综上所述，东海大陆架细粒沉积区的形成，可能直接受有机粘土复合体的扩散、迁移和聚凝规律的控制。因此，详尽地研究海洋沉积物中有机粘土复合体的性质和形成，不仅有助于对东海大陆架沉积区的形成过程的了解，而且对大陆架沉积演化模式的研究也具有一定的意义。

主要参考文献

- [1] 秦蕴珊、郑铁民，1982。黄东海地质。科学出版社，39—51。
- [2] 于天仁，1965。土壤电化学的研究及其方法。科学出版社。
- [3] Theng, B. K. G., 1982。Clays and Clayminerals, 30 (1): 1—10。
- [4] Theng, B. K. G., 1979。Formation and Properties of Clay-polymer Complexes, Elsevier.

RELATIONSHIP BETWEEN THE ORGANOCCLAY COMPLEXES AND THE FORMATION OF THE FINE GRAINED SEDIMENTS ON THE CONTINENTAL SHELF OF THE EAST CHINA SEA

Lin Maofu and Li Taijun

(*Institute of Geochemistry, Academia Sinica*)

Abstract

There are three areas with fine grained sediments in the East China Sea. Their clay mineral composition, electric chemical property of surface, contents of organic matter were examined.

The formation of the fine grained sediments is controlled by the law of dispersion, transportation and conservation of the organoclay complexes under the hydrokinetical action of the Taiwan Warm Current or that of the Kuroshio and the coastal current.