

东海沉积物间隙水中的碳酸盐及铁、锰的控制体系*

宋金明 李延

(中国科学院海洋研究所, 青岛, 266071)

提要 本文根据1987年所采样品研究了东海沉积物间隙水中的碳酸盐、铁和锰。结果表明: 长江口外区沉积物中的方解石有一定程度的白云石化; 冲绳海槽区及台湾海峡北沉积物中有比较强的 CaCO_3 溶解作用, CaCO_3 溶解产生的 Ca^{2+} 占间隙水中总钙的20—53%; 三个区域均有部分的方解石转化为磷灰石; 在东海沉积物间隙水中铁由“ Fe_2O_3 - SO_4^{2-} - FeS_2 ”体系控制, 高价铁被还原生成的 Fe^{2+} 和 SO_4^{2-} 还原产生的 S^{2-} 可形成黄铁矿 (FeS_2) 沉淀; 而锰受 MnCO_3 溶解和沉淀控制, MnCO_3 溶解产生的 Mn^{2+} 可占间隙水中总 Mn^{2+} 浓度的60—80%。锰受氧化还原作用影响小。

本文主要从方解石的白云石化作用、 CaCO_3 的溶解及方解石的磷灰石化等方面对东海沉积物间隙水中的碳酸盐体系进行研究, 并通过对铁锰和其他参数的研究, 提出了间隙水中铁、锰的控制体系。

一、取样与分析

在东海的三个不同区域(长江口外、冲绳海槽、台湾海峡北), 用XD箱式取样器取长约50—60cm的柱状样9根, 立即分层, 插入玻璃电极、铂片电极和饱和甘汞电极测得沉积物的pH和Eh, 并尽快压出间隙水。测定磷酸盐的样品盛于玻璃瓶中, 其它盛于高压聚乙烯塑料瓶中, 在船上实验室完成磷酸盐和亚铁的分析测定(一般在取得样品后2天内完成)。其它样品放于 -17°C 冰箱内保存, 用以测定钙、镁、硫酸根、ALK及锰。取样是随“科学一号”考察船于1987年6—7月间进行的。取样站位见图1。

间隙水中的钙、镁采用EDTA滴定法测定, 硫酸根采用加入过量 BaCl_2 , 再用EDTA反滴剩余钡, 从而求得 SO_4^{2-} 含量, ALK

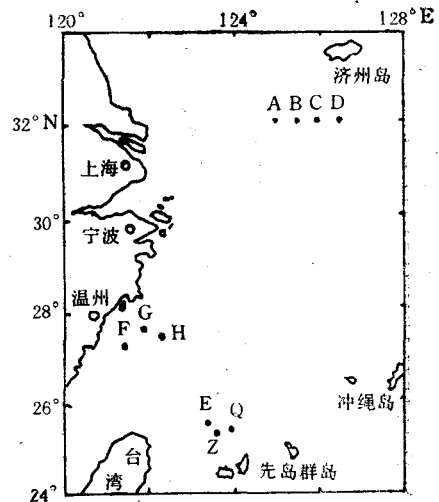


图1 取样站位

Fig. 1 Location of sampling sites

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第1554号。

收稿日期: 1988年10月12日。

采用酸碱中和法测定,亚铁(Fe^{2+})用邻菲罗啉分光光度法测定,锰采用甲醛肟分光光度法测定,误差均小于5%,磷酸盐采用磷钼蓝分光光度法测定。

二、结果与讨论

1. 方解石的白云石化作用

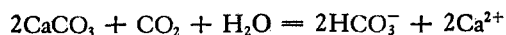
方解石的白云石化作用常被认为是间隙水中钙浓度升高、镁浓度降低的重要因素^[1-3,6]。



在 pH 较高时 ($\text{pH} > 8.0$), 海洋沉积物环境中白云石比方解石更稳定^[7]。根据有关文献^[2]和本实验所测, 长江口外区沉积物间隙水中钙镁具有一定的负相关性, 我们推测在长江口外区 ($\text{pH} = 8.05-8.85$), 可能有相当部分的方解石已经白云石化。

2. 碳酸钙的溶解作用

由计算得知, 东海沉积物间隙水中的钙与碳酸根的离子积对 CaCO_3 是不饱和的, CaCO_3 倾向于溶解:



式中, CO_2 来自有机质的分解。因此 HCO_3^- (ALK) 和 Ca^{2+} 应呈正相关关系。由图 2 可以看出冲绳海槽区 (E 柱) 和台湾海峡北 (F 柱) 确有一定的正相关性, 而长江口外 (C 柱) 较差, 由表 1 可见, 在 E, F 柱中 CaCO_3 溶解产生的钙占间隙水中总钙的 20—53%, 而在 C 柱中仅占 2—7%, 说明在东海的冲绳海槽和台湾海峡北沉积物中有较强的 CaCO_3 溶解作用, 而长江口外区这个作用较弱。

表 1 CaCO_3 溶解的计算①

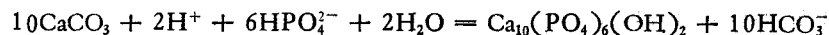
Tab. 1 Calculation of CaCO_3 (S) dissolution

样品号	百分数	样品号	百分数	样品号	百分数
C ₁	3.98	E ₁	38.9	F ₁	50.1
C ₂	4.17	E ₂	40.7	F ₂	40.7
C ₃	4.07	E ₃	34.7	F ₃	32.4
C ₄	4.90	E ₄	47.9	F ₄	31.6
C ₅	6.60	E ₅	52.5	F ₅	33.1
C ₆	3.63	E ₆	20.9	F ₆	39.8
C ₇	5.75	E ₇	33.9	F ₇	40.7
C ₈	3.24	E ₈	21.9	F ₈	43.7
C ₉	3.31	E ₉	29.5	F ₉	21.9
C ₁₀	2.04	E ₁₀	20.0	F ₁₀	27.5
C ₁₁	3.63	E ₁₁	22.9	F ₁₁	28.5

① $\text{CaCO}_3(\text{calcite}) + \text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^- \quad \log[\text{Ca}^{2+}] = 1.92 - \log[\text{HCO}_3^-] - \text{pH}$

3. 方解石的磷灰石化作用

在条件合适时, 方解石还可转化为磷灰石, 磷灰石可以在方解石的表面上生成^[7], 这种交代作用更易发生在沉积物-水界面以下的间隙水中^[4], 反应式为:



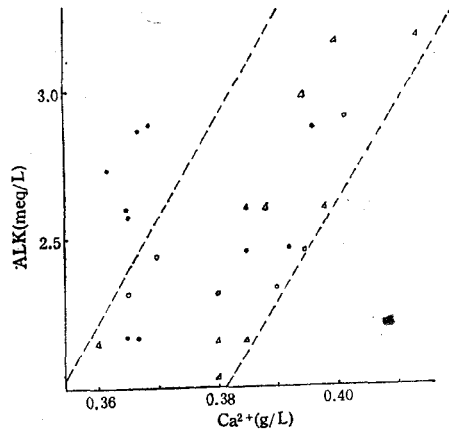


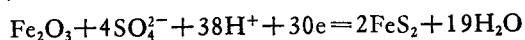
图2 东海沉积物间隙水中 ALK-Ca²⁺ 相关图
Fig. 2 Correlation between alkalinity and calcium in sediment interstitial water of the East China Sea

• C 柱; ○ E 柱; ▲ F 柱。

从方解石与磷灰石的稳定图中^[7](图3)可以看出, pH = 7—9时, 如磷酸盐浓度在 $10^{-6.6}$ — $10^{-7.5}$ mol/L 之间, 方解石有部分转化为磷灰石, 两者共存; 如磷酸盐浓度在 $10^{-5.3}$ — $10^{-6.5}$ mol/L 之间, 方解石可完全转化为磷灰石。在东海沉积物间隙水中, 磷酸盐浓度一般在 10^{-6} — $10^{-4.5}$ mol/L, 所以可以推断有部分方解石转化为磷灰石。C、F 柱磷灰石沉淀达平衡时磷的浓度分别为 0.12 mg/L 和 0.28 mg/L, 与文献[4]一致, 从而证实了上述结论。由图4可见, ALK-磷酸盐有一定的负相关性, 也证实了东海沉积物中部分的方解石转化为磷灰石这个结论。

4. 铁的控制体系

铁主要和氧、硫体系有关, 在氧、硫作用下, 铁可形成新的化合物。由图5可以看出, 东海沉积物间隙水中的测试点落在 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_4^{2-}$ 及 $\text{FeS}_2\text{-SO}_4^{2-}$ 作用区, 说明有相当部分的高价铁还原生成了黄铁矿 (FeS_2)。对此, 主要考虑以下电对:



$$E_h = 0.380 - 0.075\text{pH} + 0.0079 \log [\text{SO}_4^{2-}]$$

将该电极反应达到平衡时的 E_h^0 与实测 E_h

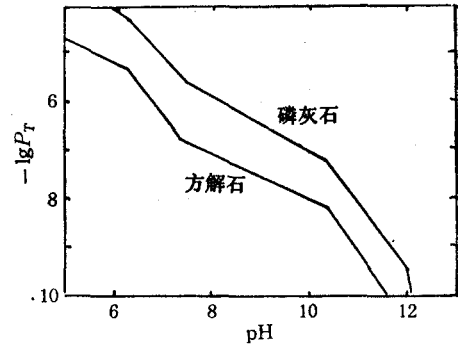


图3 方解石与磷灰石稳定性比较
Fig. 3 Comparison of the stability of $\text{CaCO}_3(\text{S})$ with $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2(\text{S})$

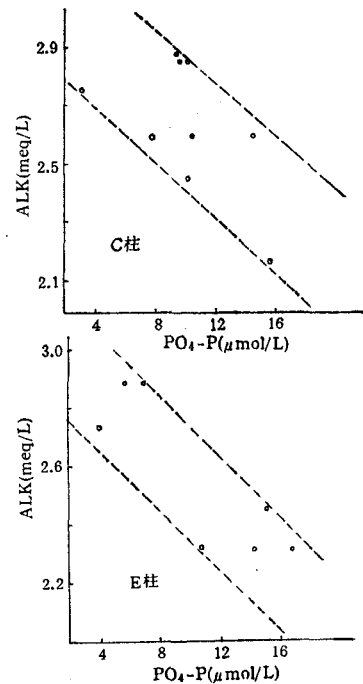


图4 东海沉积物间隙水中 ALK-磷酸盐相关图

Fig. 4 Relationship between alkalinity and phosphate in sediment interstitial water from the East China Sea

表 2 电极反应平衡时 Eh^0 的计算 (mV)

Tab. 2 Comparison between measured Eh and theoretical Eh^0

样品号	Eh^0	$Eh_{测}$	样品号	Eh^0	$Eh_{测}$	样品号	Eh^0	$Eh_{测}$
C ₁	-263	-211	E ₁	-188	93	F ₁	-187	-176
C ₂	-259	-116	E ₂	-189	86	F ₂	-180	-150
C ₃	-264	-136	E ₃	-189	38	F ₃	-192	-163
C ₄	-262	-63	E ₄	-191	23	F ₄	-196	-184
C ₅	-255	-259	E ₅	-188	-63	F ₅	-187	-191
C ₆	-270	-216	E ₆	-201	-87	F ₆	-189	-192
C ₇	-262	-141	E ₇	-199	-107	F ₇	-195	-189
C ₈	-274	-151	E ₈	-207	-142	F ₈	-194	-171
C ₉	-270	-71	E ₉	-205	-164	F ₉	-195	-191
C ₁₀	-286	-156	E ₁₀	-216	-140	F ₁₀	-201	-188
C ₁₁	-270	-71	E ₁₁	-210	-165	F ₁₁	-194	-134

的比较结果见表 2。从表 2 可以看出,随着深度的增加, Eh^0 , Eh 愈接近,说明在较深的沉积物中水扰动小,生物活动也少,电极反应更接近平衡。基于对此体系的平衡考虑及计算结果,我们推知在东海区域的沉积物中, SO_4^{2-} 是一重要氧化剂(当然会有其它氧化剂)。对所测的冲绳海槽区沉积物中,黄铁矿含量为 1—10%^[1],冲绳海槽区含黄铁矿的 Eh 明显高于大陆架区(长江口外 C 柱,台湾海峡北 F 柱)黄铁矿沉积的 Eh ,反映了不同的地质构造,早期成岩环境的不同。冲绳海槽区构造断裂发育,火山活动比较频繁,造成沉积环境偏酸性, pH 值降低, Eh 升高。

从以上讨论得知,“ $Fe_2O_3-SO_4^{2-}-FeS_2$ ”氧化还原体系是控制东海沉积物间隙水中铁

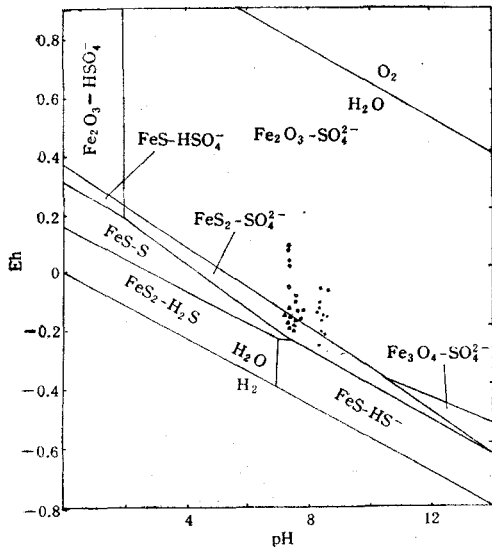


图 5 铁与硫体系的 Eh-pH 图

Fig. 5 Eh-pH diagram for the “ $Fe-SO_4^{2-}-H_2O$ ” systems

● C 柱; ○ E 柱; ▲ F 柱。

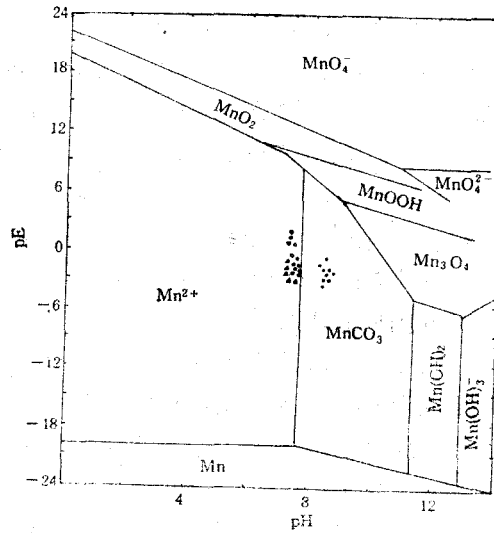


图 6 锰体系的 pE-pH 图

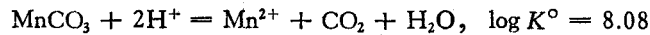
Fig. 6 pE-pH diagram for the Mn- CO_2 systems

● C 柱; ○ E 柱; ▲ F 柱。

的主要体系。

5. 锰的控制体系

锰也是氧化还原体系中的一个典型^[5,7], 对此考虑的主要矿物有羟锰矿 ($Mn(OH)_2$)、菱锰矿 ($MnCO_3$)、黑锰矿 (Mn_3O_4)、水锰矿 (γ - $MnOOH$) 及 γ - MnO_2 。从图 6 中可以看出东海沉积物间隙水长江口外区 (C 柱) 落于 $MnCO_3$ 区, 冲绳海槽 (E 柱) 和台湾海峡北 (F 柱) 落于 Mn^{2+} 及 Mn^{2+} - $MnCO_3$ 边界区。故考虑以下反应:



从表 3 可以看出, 根据 Mn^{2+} - $MnCO_3$ 平衡计算出的 Mn^{2+} 浓度与实测值比较接近, $MnCO_3$ 的溶解可提供给间隙水中锰的 60—80%, 说明 $MnCO_3$ 的溶解和沉淀控制着间隙水中 Mn^{2+} 的浓度。在沉积物的上层 pH 较低, $MnCO_3$ 则溶解, 间隙水中锰浓度升高; 往下 pH 升高, Mn^{2+} 以 $MnCO_3$ 的形式沉淀, 使间隙水中 Mn^{2+} 有所减少。

表 3 平衡计算出的 Mn^{2+} 与实测 Mn^{2+} 浓度的比较

Tab. 3 Comparison of measured Mn^{2+} concentrations with Mn^{2+} values calculated from $MnCO_3(S)$

样品号	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁
Mn^{2+} 计算	0.99	1.31	0.95	1.04	1.65	0.66	1.14	0.52	0.66	0.25	0.67
Mn^{2+} 实测	1.58	1.40	2.02	1.52	2.18	3.12	1.08	1.66	1.62	1.58	1.12

三、结 语

1. 长江口外区沉积物中, 方解石有一定程度的白云石化, $CaCO_3$ 溶解作用不明显; 而在冲绳海槽和台湾海峡北的沉积物中 $CaCO_3$ 的溶解比较强烈。三个区域均有部分的方解石转化为磷灰石。

2. 在东海沉积物中, 随着深度的增加, pH 升高, Eh 降低, 沉积物基本呈还原性 (+93—259mV)。铁与硫的体系是东海沉积物间隙水中的重要氧化还原体系, 间隙水中的铁由“ Fe_2O_3 - SO_4^{2-} - FeS_2 ”氧化还原体系控制。

3. 间隙水中的 Mn^{2+} 及 Eh 测试点落于锰优势图中的 Mn^{2+} - $MnCO_3$ 区, 在东海沉积物间隙水中 Mn^{2+} 由 $MnCO_3$ 的溶解与沉淀控制, 和氧化还原作用的关系较小。

参 考 文 献

- [1] 中国海洋地质调查总局, 1985. 冲绳海槽地貌及沉积物研究. 海洋地质专刊 2(1): 35.
- [2] 山东海洋学院, 1986. 长江口及济州岛邻近海域综合调查报告. 山东海洋学院学报 16(2): 147—150.
- [3] 李延、胡兆彬、朱校斌, 1983. 长江口邻近海域沉积物间隙水的地球化学. 海洋与湖沼 14(5): 460—472.
- [4] Baturin, G. N., 1981. Phosphorites on the sea floor. Developments in sedimentology 33. Elsevier Sci. Pub. Col. pp. 34—50.
- [5] Edenborn, H. M., Y. Paquin and G. Chateaufneuf, 1985. Bacterial contribution to manganese oxidation in a deep coastal sediment. *Estuar, Coast. Shelf Sci.* 21(6): 801—815.
- [6] Gunatilaka, A., A. Saleh, A. Al-Temeemi et al., 1984. Occurrence of subtidal dolomite in a hypersaline lagoon, Kuwait. *Nature* 311: 450—452.
- [7] Stumm, J. and J. J. Morgan, 1981. Aquatic Chemistry: Equilibria in natural water. 2nd Ed. John Wiley & Sons Inc. pp. 446—447.

CARBONATE AND THE CONTROL SYSTEMS OF IRON AND MANGANESE IN SEDIMENT INTERSTITIAL WATERS OF THE EAST CHINA SEA*

Song Jinming and Li Yan

(Institute of Oceanology, Academia Sinica, Qingdao, 266071)

ABSTRACT

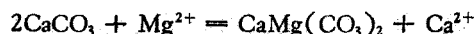
The study on carbonate systems is a very important subject of early diagenesis in interstitial water chemistry. But in general, the behavior of iron and manganese in marine sediment interstitial water are the typical examples in oxidation-reduction systems, so iron and manganese in marine sediment interstitial waters are controlled by their oxidation-reduction systems.

This paper lays emphasis on dolomitization of calcite, dissolution of CaCO_3 and phosphatization of calcite, as well as on the control systems of iron and manganese in interstitial waters of the East China Sea.

Nine cores about 60 cm depth were obtained by using box corer from three regions of the East China Sea (the outer region off Changjiang River Estuary TORCRE, the Okinawa Trough TOT, and Taiwan Strait North TSN) (Fig. 1). The pH values, Eh, dissolved phosphate, calcium, magnesium, total alkalinity (ALK), sulfate, iron and manganese in interstitial water were determined. The results are as follows.

1. Dolomitization of calcite

Calcite can be transformed into dolomite in high pH value^[10]



The pH values are from 8.05 to 8.85 in TORCRE. Calcium concentration is inversely correlative with magnesium concentration in some degree. Other researchers have pointed out that magnesium-rich calcite exist in the region, the mole values of magnesium is 21—31%^[2].

2. Dissolution of CaCO_3

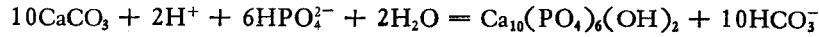
Calcium concentration is unsaturated in interstitial water. CaCO_3 has a tendency to dissolve. Calculation shows that the dissolution of calcite (CaCO_3) can provide 20—50% calcium of total calcium in interstitial waters in TOT and TSN, but in TORCRE, there is only 2—7% calcium produced by dissolution of CaCO_3 (Tab. 1).

3. Phosphatization of calcite

Phosphorite can be formed on the surface of the calcite. Marine phosphate-carbonate metasomatism does not occur at the water-bottom interface, but it does in

* Contribution No. 1554 from the Institute of Oceanology, Academia Sinica.

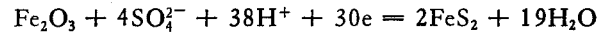
the sedimentary layer because phosphorus is better preserved in interstitial water than in sea water^[4].



In the sediment interstitial waters of the East China Sea, dissolved phosphate concentrations are obviously inversely correlative with $\text{ALK}(\text{HCO}_3^-)$ (Fig. 4), phosphatization of calcite can thus easily take place.

4. The control system of iron

pH and Eh are the main factors affecting the behaviour of iron in interstitial waters. Acidic environment is advantageous to the dissolution of iron. Anoxic environment can speed up the production of dissolved iron. In interstitial water of the East China Sea, measured data are placed on the " $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_4^{2-}$ " region and " $\text{FeS}_2\text{-SO}_4^{2-}$ " region in Eh-pH diagram for the " $\text{Fe-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ " systems (Fig. 5.). It has shown that ferrons produced by ferric reduction and sulphide (S^{2-}) by sulfate reduction can form pyrite (FeS_2). Comparison of theoretical Eh^0 with measured Eh was also made (Tab. 2).



Eh is in keeping with Eh^0 in some sites, so the conclusion is that iron is controlled by " $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_4^{2-}\text{-FeS}_2$ " system in interstitial water of the East China Sea.

5. The control system of Manganese

Manganese is controlled by its oxidation-reduction system in many regions, but measured manganese data in interstitial water of the East China Sea are in Mn^{2+} and MnCO_3 regions on the pE-pH diagram of Mn-CO_2 systems (Fig. 6). Calculation of MnCO_3 dissolution also verified this fact. (Tab.3). Measured Mn^{2+} concentration approximates to the calculated values of Mn^{2+} from MnCO_3 dissolution, so dissolution and precipitation of MnCO_3 control the Mn^{2+} concentration in interstitial water of the East China Sea.