

现代沉积碳酸盐

第一卷

海洋碳酸盐

地质出版社

现 代 沉 积 碳 酸 盐

第 一 卷

海 洋 碳 酸 盐

J. D. 米 利 曼

中国科学院地质研究所碳酸盐研究组译

地 质 出 版 社

Recent Sedimentary Carbonates

In Two Parts by

J. D. Milliman · G. Müller · U. Förstner

Part 1

J. D. Milliman

Marine Carbonates

Springer-Verlag Berlin·Heidelberg·New York

1974

现代沉积碳酸盐

第一卷

海洋碳酸盐

J. D. 米利曼

中国科学院地质研究所碳酸盐研究组译

*

国家地质总局书刊编辑室编辑

地质出版社出版

地质印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

1978年3月北京第一版·1978年3月北京第一次印刷

统一书号: 15038·新229·定价1.60元

译者序

我国古代石灰岩分布广泛，厚度巨大，并富含石油、天然气以及其他矿产资源。随着我国石油、天然气的勘探开发，特别是碳酸盐型油气田的寻找和勘探，迫切需要研究碳酸盐的理论与方法。而现代海洋碳酸盐的研究是了解古代碳酸盐的一个重要环节。本书作者从海洋地质学的角度出发，对现代海洋碳酸盐收集了大量文献资料，进行了综合分析和评述。

书中主要内容包括海洋碳酸盐的一般性质和研究方法，碳酸盐的基本组份（非生物组份和生物组份），海洋碳酸盐的沉积作用和成岩作用。为供我国从事碳酸盐研究的同志参考，特将此书翻译出版。

本书由我组集体翻译而成。华东石油学院冯增昭同志校对了一部分译稿，中国科学院南京地质古生物研究所、南京大学地质系古生物教研室校正部分译名，谨在此表示感谢！

中国科学院地质研究所碳酸盐研究组

1977年3月

前 言

地球科学中没有几个研究领域拥有如碳酸盐沉积物和岩石的研究那样多的资料 and 文献。尤其是过去25年，已见到有关现代海洋和淡水碳酸盐的研究大有增长。随着目前海洋学研究得到广泛注意，海洋碳酸盐遂受到重视，对于浅水沉积物来说更是如此。不过，就环境、成分和形成模式的变化来说，非海洋碳酸盐也许比海洋碳酸盐包含更为广泛的内容。

我们的目的是编写两卷海洋和非海洋碳酸盐沉积物和岩石的论著。我们规定只限于讨论现代（全新世）环境、沉积物和成分，并预定编纂这些资料不仅适应从事现代碳酸盐工作的需要，而且也能给关心古代碳酸盐的人们提供必要的参考文献。米利曼（Milliman）编写第一卷，几乎只论及海洋环境，而米勒（Müller）和弗斯特纳（Förstner）合写的第二卷，则专论非海洋碳酸盐。

J. D. 米利曼

G. 米 勒

U. 弗斯特纳

序 言

本书试图综合有关海洋环境的碳酸盐及其成分、沉积作用和成岩作用方面的现有知识。由于过去25年里海洋碳酸盐研究飞速进展,显然迫切需要这样一本书。碳酸盐岩的经典教程不仅早已绝版,而且就海洋碳酸盐沉积作用的内容来说,大部分已经过时了。已有的许多评论文章和一些书籍论述现代碳酸盐沉积作用,但多限于讨论热带生物礁和生物滩,而且常常局限于加勒比地区。同样,也没有碳酸盐岩类学最新发展方面的综合论述。马耶夫斯基(1969)以及霍罗维茨和波特(1971)的著作着重论述古代的而非现代的骨骼组份。

或许,在阐述碳酸盐组份和海洋石灰岩的矿物学和化学时,最明显不过地感到需要这样的综合著述。维诺格拉多夫编纂的各种海生生物的成分的巨著主要依据三十年前的资料,没有包括近25年来出现的理论模式和测试手段方面的最新成就。论及矿物学、微量元素和痕量元素以及稳定同位素的新资料以前所未有的速度出版。

为适应各方面的需要,本书作者试图概述有关海洋碳酸盐的已有资料。从海洋地质工作者的观点来看待这一领域,我既未牵涉古代石灰岩,也未论述淡水碳酸盐和大气下成岩作用。不过,这几个问题的讨论可在另外几本最近出版的书籍内找到。

本书分为四部分,分别论述海洋碳酸盐的某个方面。第一篇讨论海洋环境内的碳酸钙及其稳定性(第一章),也涉及研究碳酸盐所用的各种方法(第二章)。第二篇论述各种骨骼的和非骨骼碳酸盐组份的生态学、钙化作用、岩类学和成分(第三、四、五章),而第三篇论述这些组份在浅海(第六章)、陆架海(第七章)和深海(第八章)中的分布。第四篇探索(海洋环境里)碳酸盐的成岩作用变化,包括碎解作用(第九章)、胶结作用(第十章)和白云石化作用(第十一章)。

应当特别注意的是第三章和第四章内给出的成分表。本书作者没有罗列所有分析资料,因为已刊资料太浩瀚繁杂,而只是选择具有代表性的属种的平均成分。平均值所根据的数值变化范围放在平均值下的括号内。如果某属的成分在不同的已刊分析数据之间变化很大(大概是分析误差或不同的环境因素或不同的生理因素造成的)的话,就分别列出不同分析数据的平均值。对已刊资料稀缺的某些骨骼门类(特别是珊瑚藻和龙介)以笔者作的未刊资料来补足。

J. D. 米利曼

1973年10月于马萨诸塞州伍兹霍尔

目 录

第一篇 绪论	1
第一章 碳酸盐和海洋.....	3
第二章 研究方法.....	12
第二篇 碳酸盐的组份	25
第三章 非骨骼组份.....	27
第四章 骨骼组份.....	35
第五章 碳酸盐成分概述.....	87
第三篇 海洋碳酸盐沉积作用	95
第六章 滨海（浅水）沉积作用.....	97
第七章 过渡的（浅海的）碳酸盐沉积作用.....	127
第八章 深海碳酸盐.....	138
第四篇 碳酸盐成岩作用	157
第九章 碳酸盐的碎解作用.....	159
第十章 碳酸盐的胶结作用.....	170
第十一章 白云石化作用.....	187
附录 I	194
附录 II	195
图版	197

第一篇 绪 论

第一章 碳酸盐和海洋

碳酸盐矿物学

碳酸盐矿物包括由 CO_3^{2-} 和一个以上的阳离子组成的矿物。常见的碳酸盐中的阳离子列于表 1。大多数碳酸盐矿物的结晶习性是三方晶系或斜方晶系。三方晶系碳酸盐矿物具六次配位(每个氧结合二个阳离子)，而斜方晶矿物具九次配位(每个氧结合三个阳离子)。

表 1 碳酸盐中常见元素的原子量和离子半径

元 素	常见的离子状态	原 子 量	离 子 半 径 ($\text{\AA}$)
B		10.82	0.23
F	-1	19.00	1.36
Na	+1	22.99	0.95
Mg	+2	24.32	0.66
S	+6	32.07	0.30
Cl	-1	35.46	1.81
K	+1	39.10	1.33
Ca	+2	40.08	0.99
Mn	+2	54.94	0.80
Fe	+2	55.85	0.74
Ni	+2	58.71	0.69
Co	+2	58.94	0.72
Cu	+2	63.54	0.72
Zn	+2	65.38	0.74
Sr	+2	87.63	1.12
Ba	+2	137.36	1.34
Pb	+2	207.21	1.20

较小的阳离子，如 Mg、Fe、Mn、Zn 和 Cu 在能量上有利于六次配位，较大的阳离子，如 Sr、Pb 和 Ba 有利于较大的斜方晶系构造。钙的离子半径 ($0.99 \text{\AA}$) 介于大、小阳离子之间，位置特殊，因之可以形成三方晶系(方解石)或斜方晶系(文石)碳酸盐。文石是碳酸钙高压下的同质异象(图 1)，它在现在地表条件下是亚稳定的。钙也能形成很不稳定的球状六方的同质异象——球文石(vaterite)，有时称 $\mu\text{-CaCO}_3$ ，这种同质异象在自然界里很少

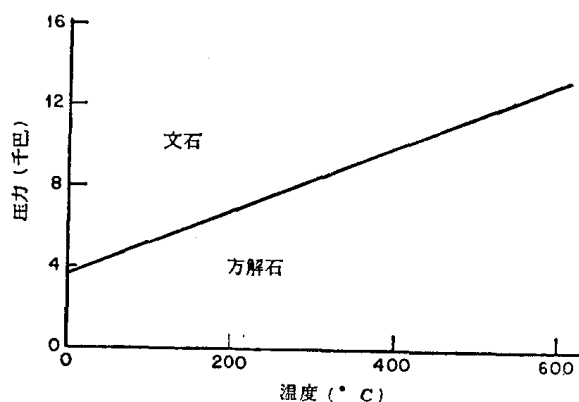


图 1 CaCO_3 的平衡曲线。文石是高压的同质异象

出现。其他常见的方解石型三方晶系碳酸盐有：菱镁矿(MgCO_3)、菱锰矿(MnCO_3)和菱铁矿(FeCO_3)。文石型的斜方晶系碳酸盐有菱锶矿(SrCO_3)、毒重石(BaCO_3)和白铅矿(PbCO_3)。

碳酸盐矿物很少是纯的，在它们的晶格中常含其他阳离子。在文石型矿物中，优先和较大的离子替换，而在方解石型的矿物中，偏于和较小的阳离子替换。例如，方解石很少含有多于2000到3000ppm的Sr，而文石含Sr可达3.3%。不过，在地表条件下，大阳离子经替换进入文石构造的数量很少超过百分之几。相反，Mg-Fe和Fe-Mn的完全替换可以出现在方解石族里。不过，在方解石本身的晶体构造中，在正常的地表温度和压力条件下被别的阳离子作完全的固溶体替换则不是常见的。

一般说来，方解石中Fe和Mn的浓度小于5克分子%。虽然热力学的计算表明，在地表条件下，少量的Mg会与钙替换，但是，在现代海洋沉积物中常见有含20克分子% MgCO_3 的方解石（见下面）。在海洋水中Mg的巨大经济意义说明了这个差异。那些含Mg大于1%（4克分子% MgCO_3 ）的方解石称高镁方解石或镁方解石。

白云石是三方晶系的碳酸盐，它具有钙与镁的交替层($(\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3$)。铁和锰可以替换镁而形成铁白云石($\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn})(\text{CO}_3)_2$)。因为镁离子半径比钙小，所以纯白云石的晶格间距要比方解石的小（如在211面，前者为2.84 Å，后者为3.04 Å）。

在现代地表温度下，方解石（包括镁方解石）、文石和白云石是常见的碳酸盐矿物。它们的一些岩石学特性列于表2。

表 2 方解石、文石和白云石的岩石学特征

	方 解 石 CaCO_3	文 石 CaCO_3	白云石 $(\text{CaMg})(\text{CO}_3)$
晶 系	三方晶系	斜方晶系	三方晶系
其他阳离子	一轴负晶 Mg, Fe, Mn, Zn, Cu	二轴负晶 Sr, Ba, Pb, K	一轴负晶 Fe, Mn, Zn, Cu
解 理	(10 $\bar{1}$ 1)		(10 $\bar{1}$ 1)
显著的双晶	滑动(01 $\bar{1}$ 2)	(110) (010)	滑动(02 $\bar{2}$ 1)
颜 色	无 色	无 色	无 色
比 重	2.72	2.94	2.86
n_o	1.658	n_x 1.530	1.679
n_e	1.486	n_y 1.681 n_z 1.685	1.502
重折率	0.172	0.155	0.177
硬 度	3	3.5—4	3.5—4

海 洋 的 化 学 系 统

海水中含九种主要元素：钠、镁、钙、钾、锶、氯、硫（主要是硫酸根）、溴和碳（主要是重碳酸根和碳酸根）。这九种元素在海洋总溶解盐中占99.9%以上（表3）。主要元素在整个海洋中的比例的恒定性是众所周知的，但在近岸地区（由于河流携带物的输入）（表4）以及大量生物活动和化学沉积的地区，这些比例会发生变化。主要阳离子是以离子形

表 3 海水中主要的阳离子和阴离子以及选择的一些少量阳离子

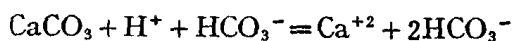
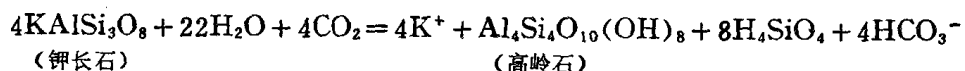
	毫克/千克	溶解的固体%	毫克分子/升	元素原子 钙原子
阳离子				
Na ⁺	10760	30.6	468	45.3
Mg ⁺²	1294	3.7	53.2	5.15
Ca ⁺²	413	1.2	10.3	1
K ⁺	387	1.1	9.95	0.96
Sr ⁺²	8			
Ba ⁺²	0.015			
Fe ⁺²	0.01			
Mn ⁺²	0.002			
Cu ⁺²	0.003			
Zn ⁺²	0.01			
P	0.01			
阴离子				
Cl ⁻	19353	55.2	545	
SO ₄ ⁻²	2712	7.7	28.2	
HCO ₃ ⁻	142	0.4	2.3	
Br ⁻	67	0.2	0.84	
B(H ₂ BO ₃)	26	0.07	0.43	
	35162	99.9*	1118.3	

表 4 平均的河水成分

	毫克/千克	溶解的固体	毫克分子/升
Na ⁺	6.3	5.3	0.274
Mg ⁺²	4.1	3.4	0.169
Ca ⁺²	15.0	12.5	0.374
K ⁺	2.3	1.9	0.059
Sr ⁺²	—	—	—
SiO ₂	13.1	10.9	0.218
Cl ⁻	7.8	6.5	0.220
SO ₄ ⁻	11.2	9.4	0.117
HCO ₃ ⁻	58.4	48.7	0.954
Br ⁻	—	—	—
H ₂ BO ₃ ⁻	—	—	—
总 计	118.2	98.6	2.385

式存在的，而绝大部分阴离子（硫酸根、重碳酸根和碳酸根）是与阳离子相结合的。

陆源侵蚀供应了海洋水中的大部分主要阳离子，并把大气中的 CO_2 转移到海洋形成 HCO_3^- 。风化旋迴可由下列反应式表示之：



许多著者认为 海洋处于稳态平衡，在那里输入的溶解的固体等于海水中沉淀的固体。已知现在海水和河水中各已溶种类的浓度，并估计河水向海洋的年平均排泄量，便可计算出

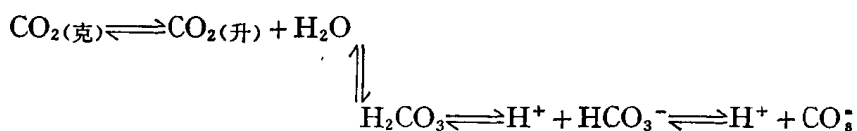
溶解的固体的平均停留时间（表 5）。这样的计算有误差，因为没有考虑溶解离子的其他来源，如火山的喷发，空气-海水的相互作用和悬浮的河水沉积物的成岩作用等。总的趋势还是能看出的：二氧化硅和重碳酸根停留的时间很短（ 10^4 — 10^5 年），氯和钠停留的时间非常长（ 10^7 — 10^8 年）。硅和碳酸根停留时间短的意义将在本章的后面及本书的其他地方讨论。

表 5 海洋中主要溶解固体的停留时间

	海水中的总量 ($\times 10^{18}$ 千克)	河水每年输送量 ($\times 10^{10}$ 千克)	停留时间 (年) (假定完全由河水补给)
Cl^-	26.1	25.4	1.0×10^8
Na^+	14.4	20.7	0.7×10^8
SO_4^{2-}	3.7	36.7	1.0×10^7
Mg^{+2}	1.9	13.3	1.0×10^7
Ca^{+2}	0.6	48.8	1.2×10^6
K^+	0.5	7.4	6.8×10^6
HCO_3^-	0.19	190.2	1.0×10^5
SiO_2	0.008	42.6	1.9×10^4

海洋中的 CO_2 系统

二氧化碳是大气圈中第四种最丰富的气体，数量约占大气圈的 3×10^{-4} 。假若 CO_2 在海水中的浓度象在大气圈那样与氮的比例同是 1:2400 的话，那么它只是海水中微量的组份。事实上，海水中溶解的 CO_2 大致与大气圈平衡，而 CO_2 总量要多得多（表 6）。在很大程度上增加的 ΣCO_2 浓度是与海水中 CO_2 的离解有关：



由于这些反应，海水 CO_2 总量中只有少量百分含量是以液态 CO_2 存在的。

表 6 海水中(氯度 = 20‰)大气圈各种气体的饱和值， $P_{\text{at}} = 1$ 大气压。可以看出 CO_2 比 O_2 和 N_2 的溶解度高

	O_2 (毫升/升)	N_2 (毫升/升)	CO_2 (毫升/升)
0°C	49.24	23.00	1715
12°C	36.75	17.80	1118
24°C	29.38	14.63	782

在静水情况下，气体 CO_2 扩散进入海洋相对地慢些；同样， CO_2 的水合作用也很慢。 CO_2 量的提高随水的搅动程度的增加而增加。韦尔 (1958) 发现，没搅动的水样须 210 分钟才与大气圈达到平衡，而搅动的水样只须 0.8 分钟。原因就是强烈的搅动(同时有低温)， CO_2 大量注入海洋的情况出现在多暴风的极海。大气 CO_2 的停留时间大约是 7 年，而在海洋里，平均停留时间是 600—1000 年。

H_2CO_3 与 HCO_3^- 的离解可以下列方程式表示:

$$K_1 = \frac{a_{\text{H}^+} \times a_{\text{HCO}_3^-}}{a_{\text{H}_2\text{CO}_3}} \quad (1)$$

$$K_2 = \frac{a_{\text{H}^+} \times a_{\text{CO}_3^{2-}}}{a_{\text{HCO}_3^-}} \quad (2)$$

式中 a = 各个离子的活度系数。为了实际应用, 就海水而言, 方程式可改成下列方程式:

$$K'_1 = \frac{a_{\text{H}^+} \times C_{\text{HCO}_3^-}}{a_{\text{H}_2\text{CO}_3}} \quad (3)$$

$$K'_2 = \frac{a_{\text{H}^+} \times C_{\text{CO}_3^{2-}}}{C_{\text{HCO}_3^-}} \quad (4)$$

式中 C = 各个离子的浓度, a_{H^+} 是以测量 pH 来计算的。公式 3 和 4 采用近似的离解常数 (K'), 而不用真正热力学常数。因此, K' 值随温度和压力 (象对真正热力学常数那样) 以及盐度的变化而变化 (图 2)。

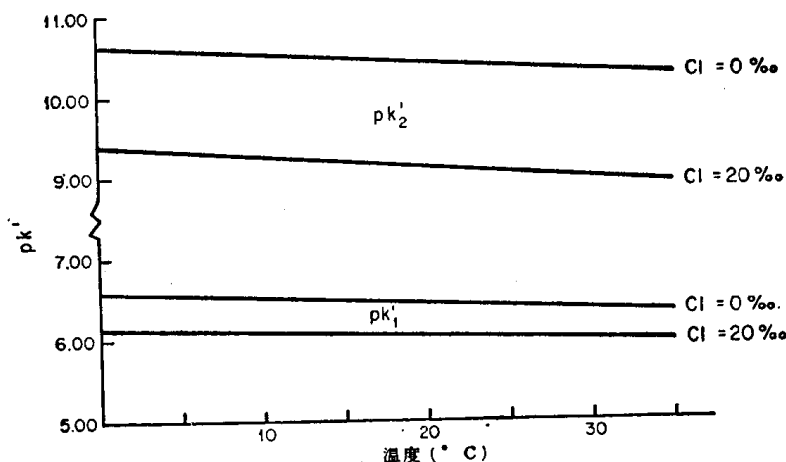


图 2 K'_1 和 K'_2 随温度和氯度的变化
 $\text{p}K' = -\log K'$

pH

pH 是表示氢离子活度的负对数:

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$$

在中性和温度 25°C 时, $\text{pH} = 7$ 。采用方程式 (3) 和 (4), pH 可与二氧化碳系统有关:

$$\text{pH} = \text{p}K'_1 + \log \frac{C_{\text{HCO}_3^-}}{a_{\text{H}_2\text{CO}_3}} \quad (5)$$

$$\text{pH} = \text{p}K'_2 + \log \frac{C_{\text{CO}_3^{2-}}}{C_{\text{HCO}_3^-}} \quad (6)$$

这样, 海水的 pH 则与 H_2CO_3 、 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 的活度和浓度互相联系。这些 CO_2 种类的离解和 H_2CO_3 快速离解使海水成了缓冲溶液。在 pH 低于 7.5 时, 主要的 CO_2 种类是 H_2CO_3 和 HCO_3^- (图 3), 方程式 (5) 接近这个系统。pH 高于 7.5 时, 主要的 CO_2 种类是 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} , 可用方程式 (6)。

近几年,一些作者断定海洋中基本缓冲容量与二氧化硅系统的关系比 CO_2 系统的大。其反应可表示为:

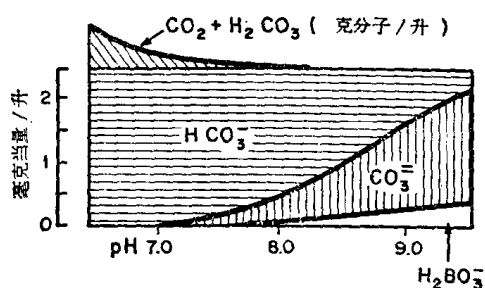
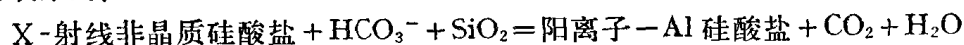


图 3 海水中 CO_2 、 H_2CO_3 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 和 H_2BO_3^- 随 pH 的改变而变化

这个“逆的风化作用”阻止碱性金属聚积,调节着来自河流的大量的 HCO_3^- 和 SiO_2 的作用,或许还调节着大气中 CO_2 的平衡。不过,这个过程会引起海相粘土大规模的成岩变化,这在现代大洋沉积物里还未曾发现过。这种变化在受限制沉积盆地里可能发生,但是,还不清楚这种变化是否充分地解释了所预测的系统。也许二氧化硅系统在大洋水中完全地或部分地造成了长期的平衡,但是必须把 CO_2 系统看成是

短期的 pH 变化的首要因素。

碱 度

虽然曾用过几种方式来规定碱度(包括缓冲容量、过量碱和滴定碱度),但就其最简单的含义来说,可把碱度看成优势的碱性效应超过酸性效应;就是说,在海水中碱类 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 和 HBO_3^- 比潜存的强酸,如 $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_x^+$ 、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_x^{+2}$ 和 $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_x^{+2}$ 更为有效。从化学角度可把海水的碱度规定为:

$$\text{碱度 (当量/升)} = C_{\text{HCO}_3^-} + C_{\text{CO}_3^{2-}} + C_{\text{H}_2\text{BO}_3^-} + (C_{\text{OH}^-} - C_{\text{H}^+}) \quad (7)$$

pH 在 5.5 到 8.5 的范围里, $(C_{\text{OH}^-} - C_{\text{H}^+})$ 一项可忽略不计,所以方程式可简化成:

$$\text{碱度 (当量/升)} = C_{\text{HCO}_3^-} + 2C_{\text{CO}_3^{2-}} + C_{\text{H}_2\text{BO}_3^-} \quad (8)$$

碳酸盐的碱度 (CA) 规定为:

$$\text{CA} = C_{\text{HCO}_3^-} + 2C_{\text{CO}_3^{2-}} = \text{碱度} - C_{\text{H}_2\text{BO}_3^-}$$

当 pH 下降时,硼酸含量也减少,碳酸盐碱度接近于碱度。布赫 (1933) 和莱曼 (1956) 提供了碳酸盐碱度鉴定表。这样测量了这个碱度,就能计算出碳酸盐的碱度,确定 $C_{\text{HCO}_3^-}$ 和 $C_{\text{CO}_3^{2-}}$ 的总量。

碱度也可用分析时中和海水 (pH=7.0) 所需酸的数量来表示;这一般叫滴定碱度。在正常海水中,滴定碱度的变化是从 0.18 到 0.25×10^{-3} 当量/升(决定于水的绝对氯度)。比碱度 (SA) 这一术语是指碱度与固定氯度之比:

$$\text{SA} = \frac{\text{滴定碱度} \times 10^3}{\text{Cl}\%} \quad (9)$$

比碱度随纬度和水深的变化而变化,但其数值一般是在 0.12 和 0.13 之间。最低的碱度通常出现在热带表层水,在那里碳酸盐的沉淀消耗了 CO_3^{2-} 。在深水里发生着溶解作用,碱度值高。

自然界 CO_2 的变化

海洋里的 CO_2 系统取决于五个主要参数:盐度,温度,压力,生物活动性和碳酸盐的沉淀作用(或溶解作用)。温度升高将增加各种 CO_2 的反应速度,但也将减少海水中气

态 CO_2 的溶解度。这样，在开放系统中 (CO_2 可以进入或逸出)，pH 将随温度的升高而增大；在封闭系统中 (如在深海中， CO_2 不易逸出)，pH 将随温度的升高而下降。pH 随 K'_1 和 K'_2 增加而减小， K'_1 和 K'_2 引起进一步离解，并放出氢。

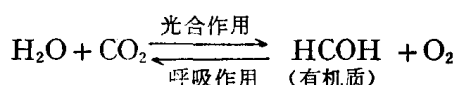
CO_2 和 H_2CO_3 的溶解度与盐度成逆的关系，而 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 的溶解度与盐度成正的关系。压力增加 CO_2 的溶解度，离解常数按下列比率增加，

$$\Delta p K'_1 = -0.48 \times 10^{-4} \Delta z \quad (10)$$

$$\Delta p K'_2 = -0.18 \times 10^{-4} \Delta z \quad (11)$$

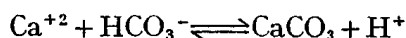
z = 深度 (米)。

生物活动性 (光合作用和呼吸作用) 在海洋 CO_2 系统中也许影响最大，



当进行光合作用时， CO_2 分压减低，pH 增加。呼吸作用进行时， CO_2 增加，pH 减小。这样的变化在浅水里表现日周期和年周期。浅水里 pH 值变化一般从 7.5 到 8.5，某些浅的有潮汐的水池可达 6 到 11。在海洋较深的无光带，光合作用可忽略不计。浮游动物的呼吸作用和下沉生物碎屑的氧化作用使氧消耗，并产生 CO_2 。因而可以理解，在水柱的纵向上，最小 pH 值常与氧的最小值层位在同一深度，一般是 300 到 600 米。

CO_2 的平衡也随碳酸钙的沉淀而变化，



当碳酸盐沉淀，氢离子浓度增加 (pH 减小)；当碳酸盐溶解，pH 增大。

海水中的碳酸钙

在任一与碳酸钙呈平衡状态的溶液里，碳酸钙的热力学溶度积 (K_{sp}) 是钙与碳酸根的离子活度积，

$$K_{sp} = a_{\text{Ca}^{+2}} \times a_{\text{CO}_3^{2-}}$$

当水溶液 $T=20^\circ\text{C}$ ， $P=1$ 气压时，方解石的 K_{sp} 约等于 $4-5 \times 10^{-7}$ 克分子²/升。 K_{sp} 是温度和压力的函数 (与盐度无关)。然而，为了把这个常数应用于海水，则必须了解海水中钙和碳酸根的活度，它与温度、压力和盐度都有关系。

为计算海水中碳酸钙溶解度更方便起见，通常使用近似的溶度积 (K'_{sp})。 CO_3^{2-} 的浓度可根据碱度和 pH 来确定。 K'_{sp} 是温度、压力和盐度的函数，海水中方解石和文石的 K'_{sp} 值的计算曾在各种各样的环境里进行过。计算值的范围总结在图 4 和 5 里。

计算出的 K'_{sp} 积比海水中钙和碳酸根离子积小几百倍。这就是说，海洋中碳酸钙是

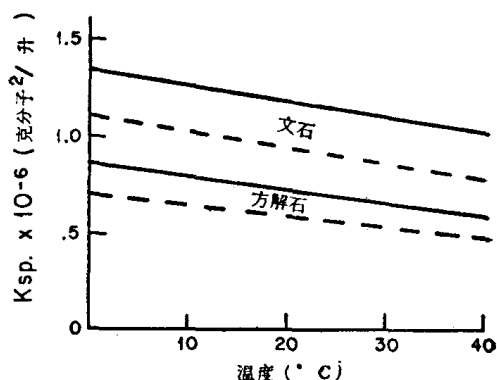


图 4 文石和方解石的 K'_{sp} 在 $\text{Cl}=19\%$ 时随温度的变化情况。虚线是根据莱曼 (1956) 的 K_2 计算的 K'_{sp} 值，实线是根据布赫 (1938) 的 K_2 值计算的。大多数计算值和观察值都落在这些区域里

通
信
号

超过饱和的，并到处发生着沉淀作用。我们知道，情况并不是这样，这个矛盾是由这样的事实引起的，即海水中钙和碳酸根的活度积比人们的直观印象要小得多。减小的活度系数（因为海水离子强度不是1）以及离子的络合（特别是 SO_4^{-2} 和 Mg^{+2} ）造成活度积减小。活度积相当高，说明在温暖气候条件下的表层水对于方解石和文石是过饱和的。然而，因为 CaCO_3 的溶解度随着水深（压力）的增加、温度和pH的减小而大大增加，所以大部分海洋水对于一种或两种同质异象是不饱和的。关于碳酸钙的溶解作用将在第八、九章详细讨论。

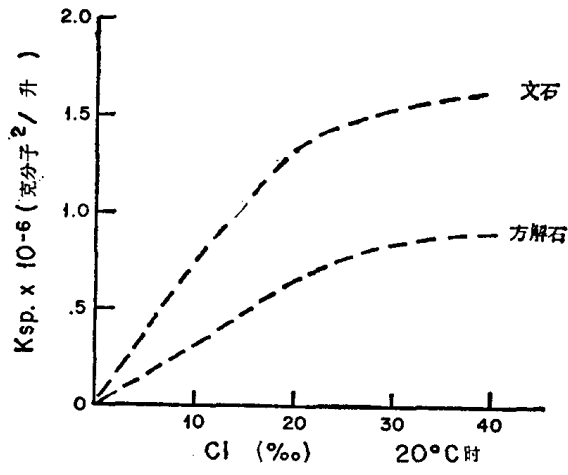


图 5 文石和方解石的 K_{sp} 在20℃时随氯度的变化而变化的情况

方解石是碳酸钙的稳定的同质异象，是留下来的最终的相。不过，观察到的情况表明，文石是从海水中以无机方式沉淀下来的最常见的相。海水中的许多阳离子可以抑制方解石沉淀。在这些阳离子中（按抑制力递降顺序排列）有Cu、Zn、Ni、Mn和Mg。虽然Mg的抑制力最小，但在海水里，它比别的元素多得多，因此，在抑制方解石成晶核作用方面起着重要作用。李普曼(1960)曾推断这种抑制作用是由于镁离子的水合作用引起的，

当方解石生长时，如有镁结合，它就容易附在羟基离子上，这样就妨碍了晶体生长。而文石的晶体生长就不受镁的抑制。

表 7 有利于文石和方解石沉淀的因素

有利于文石的因素	有利于方解石的因素
1. 溶液中有Mg	1. 无Mg
2. 高温	2. 低温
3. 高pH	3. 低pH
4. 丁二酸钠, 硫酸软骨素	4. SO_4^{2-}
5. Sr, Ba, Pb	5. NaCO_3 ; $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
	6. 有机化合物, 如柠檬酸钠和苹果酸钠

一些阳离子，特别是Sr、Ba和Pb有利于文石沉淀，但是，这是否是方解石被抑制的结果，就不清楚了。升高pH和温度也有利于文石沉淀(表7)。金斯曼和霍兰在用海水以无机方式进行沉淀碳酸钙的试验时，发现在温度15—17℃之间有50—100%的沉淀是文石，在30℃时，全部沉淀都是文石。

直到最近，许多作者同意了Mg的抑制效应妨碍着海水中方解石的无机沉淀。但是，试验资料表明，含有10—15克分子% MgCO_3 的镁方解石的溶解度与文石相似(图6)。以含这么多Mg的镁方解石占优势的细屑岩和胶结物说明它们可能是无机沉淀的。实际上，它们同无机沉淀的文石一样多，甚或多一些(见第六、八、十章)。

1