

东海沉积物中几种微量元素的分布和 变化规律的研究*

华文贞 刘宝善 王奇
李明兹 李荷芳 杨惠敏
(中国科学院海洋研究所)

东海海底覆盖着一层疏松的沉积物,大体上在内陆架为细粒沉积,外陆架为粗粒沉

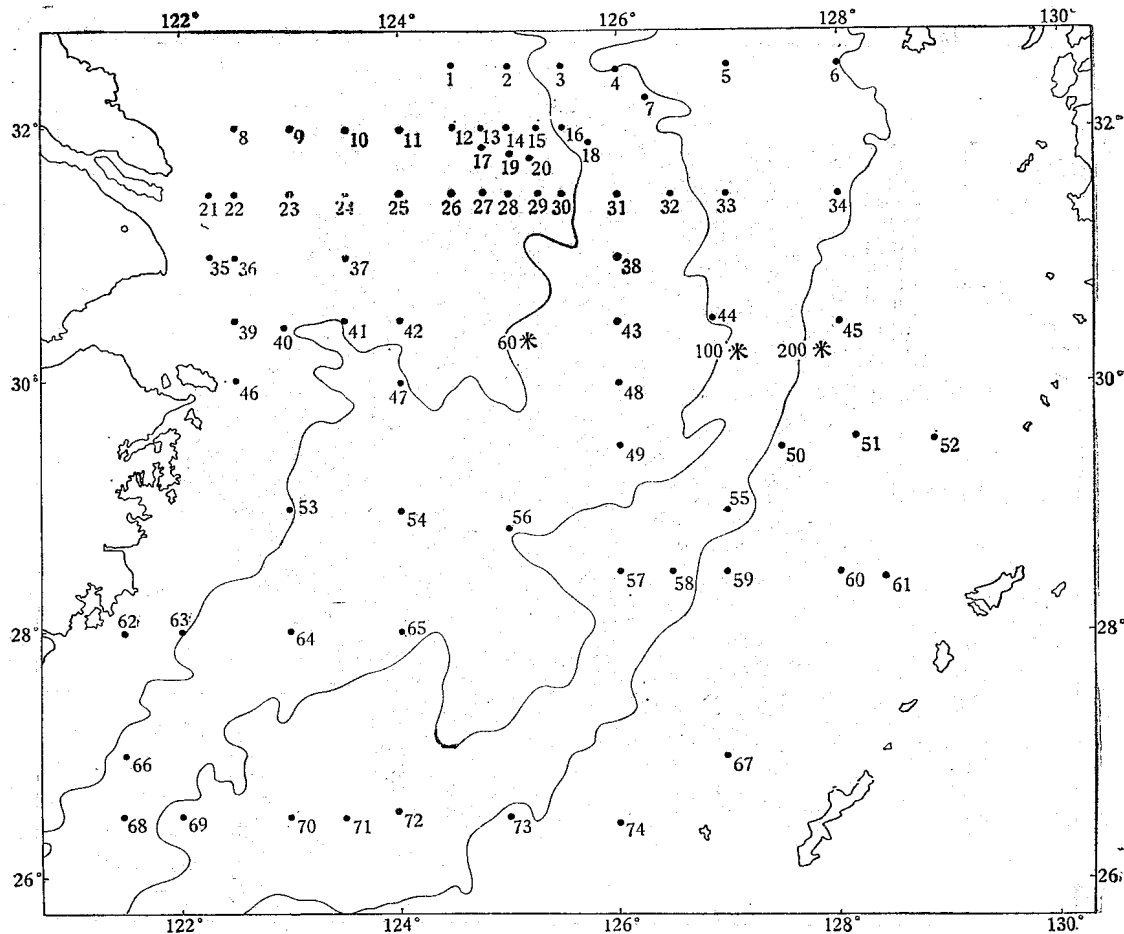


图1 东海沉积物取样站位图

●——取样站位

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第708号。

本文承纪明侯教授审阅和指正;赵一阳、黄华瑞和马锡年等同志提出宝贵意见;图件由蒋孟荣等同志清绘,谨此致谢。

收稿日期:1981年12月24日。

积¹⁾,陆坡和海槽区又分布着细粒沉积。从地球化学的角度来看,这些沉积物的组成与海洋中无机悬浮物的组成有着密切的关系。沉积物通过其沉淀和吸附,从海水中吸取微量金属元素。沉积物中,特别是沉积物表面的微量元素的氧化物,对海水中颗粒物质的化学行为有着很大的影响,其化学效应远比沉积物本身的大量化学组成所起的作用要大的多。所以,对沉积物中微量元素的组成及其分布和变化规律的研究,越来越引起地球化学工作者的重视²⁾。

本文根据近几年在东海海域采集的 74 个地质样品,用原子发射光谱法对沉积物中 Ti, Cr, Mn, Ni, Cu, Ga 和 Ba 等元素含量测定的数据,对它们的地球化学分布特征和变化规律进行了初步研究和探讨。研究区域位于北纬 26°30' 至 32°30' 和东经 121°30' 至 129°00' 之间,取样站位如图 1 所示。大部分样品是 1977 年和 1978 年取的样,少数是 1974 年和 1975 年取的样³⁾。本文所用测定方法与设备同参考文献[1]。

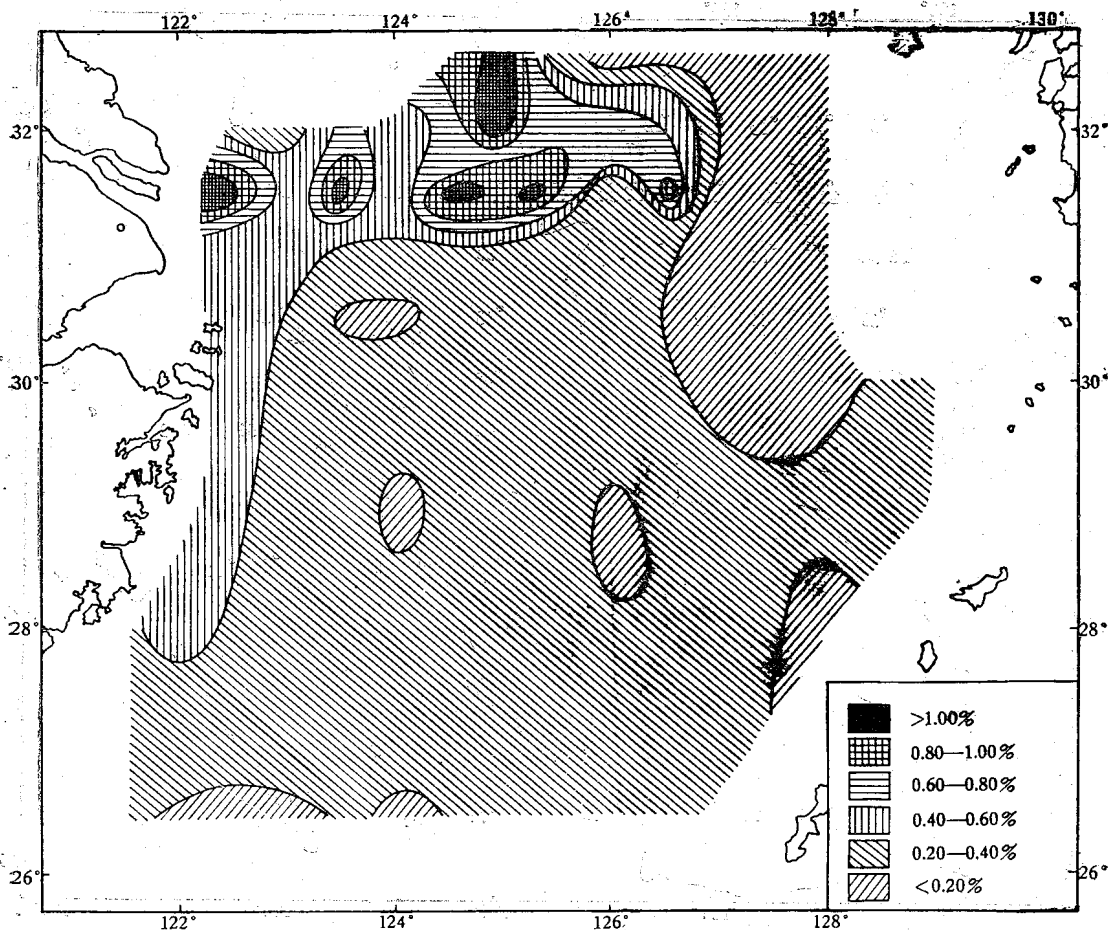


图 2 东海沉积物中钛 (Ti) 的含量分布图

1) 秦蕴珊、郑铁民, 1978。东海大陆架沉积物分布特征的初步探讨。东海大陆架论文集, 第 35—43 页。

2) 赵一阳等, 1978。东海外大陆架沉积物地球化学的初步研究。东海大陆架论文集, 第 69—84 页。

3) 1977 和 1978 年的样品由中国科学院海洋所地质室提供, 1974 和 1975 年的样品由该所化学室水化组刘明星同志提供, 谨此志谢。

一、东海沉积物中 Ti, Cr, Mn, Ni, Cu, Ga 和 Ba 等元素的含量和区域分布

我们测定了东海沉积物中上述七种元素，它们的含量变化范围和平均值如表 1 所示。

表 1 东海沉积物中几种元素含量(%)的变化范围和平均值

元素 含量	Ti	Cr	Mn	Ni	Cu	Ga	Ba
变 化	0.044	0.001	0.016	<0.001	<0.001	<0.001	0.042
范 围	—	—	—	—	—	—	—
	1.000	0.018	0.524	0.004	0.014	0.003	0.173
平 均							
值(%)	0.545	0.008	0.091	<0.002	<0.002	<0.001	0.091

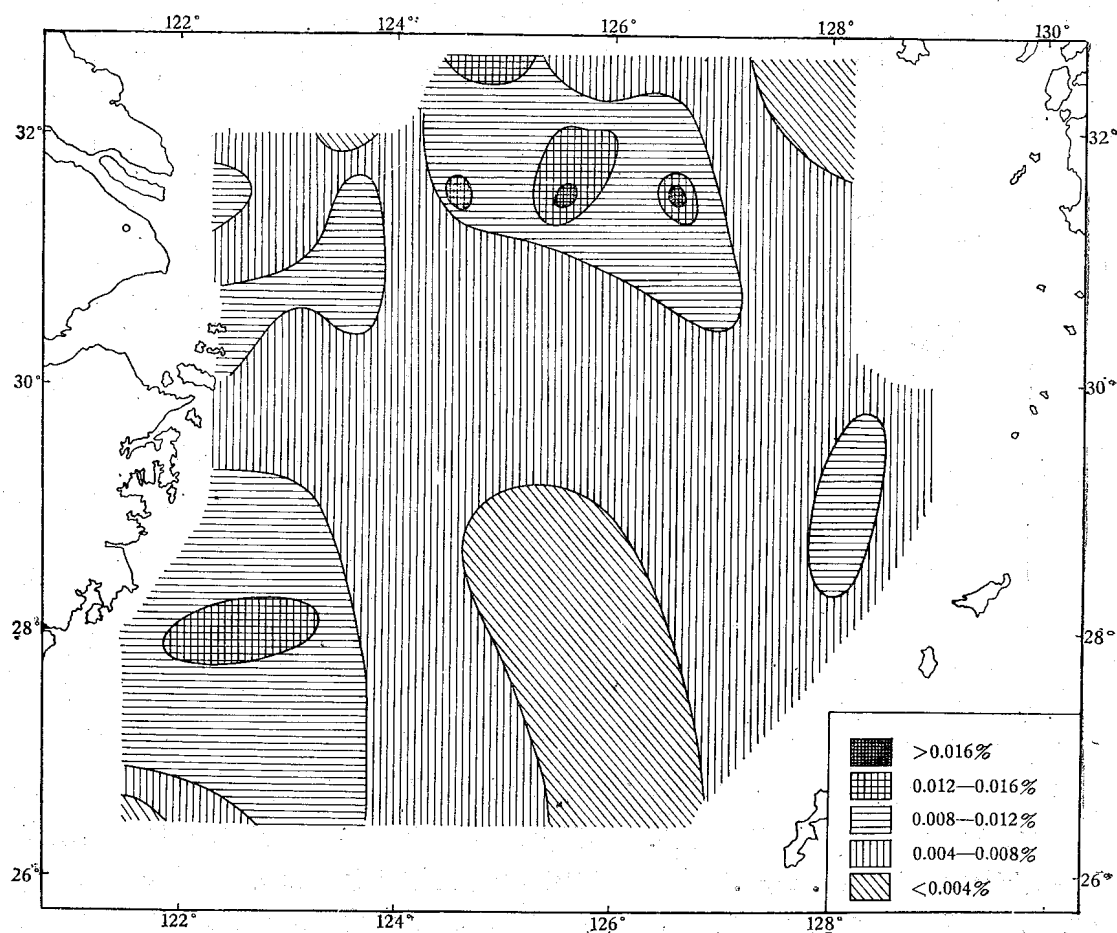


图 3 东海沉积物中铬 (Cr) 的含量分布图

由表 1 可见,这几种元素的重量百分比含量的平均值均在 1% 以下,所以, Ti, Cr, Mn, Ni, Cu, Ga 和 Ba 等皆为东海沉积物中的微量元素。其区域分布如图 2 至图 8 所示。

Ti 的分布如图 2,其高含量 (0.80% 以上)区都在北纬 31° 以北,呈舌状和斑块状分布于长江口外、长江口大沙滩中部、东海北部的苏岩、虎皮礁和鸭礁周围以及鸭礁东侧等数块小面积上;中等含量 (0.40—0.80%) 区除呈环状分布于高含量区的周围之外,主要呈条带状分布于浙江沿岸一带;低含量 (0.40% 以下)区连续分布于东海中部和西南部,占整个分布区域的大部分面积。

Cr 的分布如图 3,其高含量 (0.012% 以上)区亦呈斑块状分散地分布于东海北部的苏岩以北和鸭礁周围及其东西两侧,以及温州湾外若干小块面积上;中等含量 (0.008—0.012%) 区除围绕上述高含量区分布之外,还分布于长江口外和杭州湾以及日本奄美群岛的西北部等小块面积上;低含量 (0.008% 以下)区则广泛分布于东海其余大片地区,占研究海区的大部分面积。

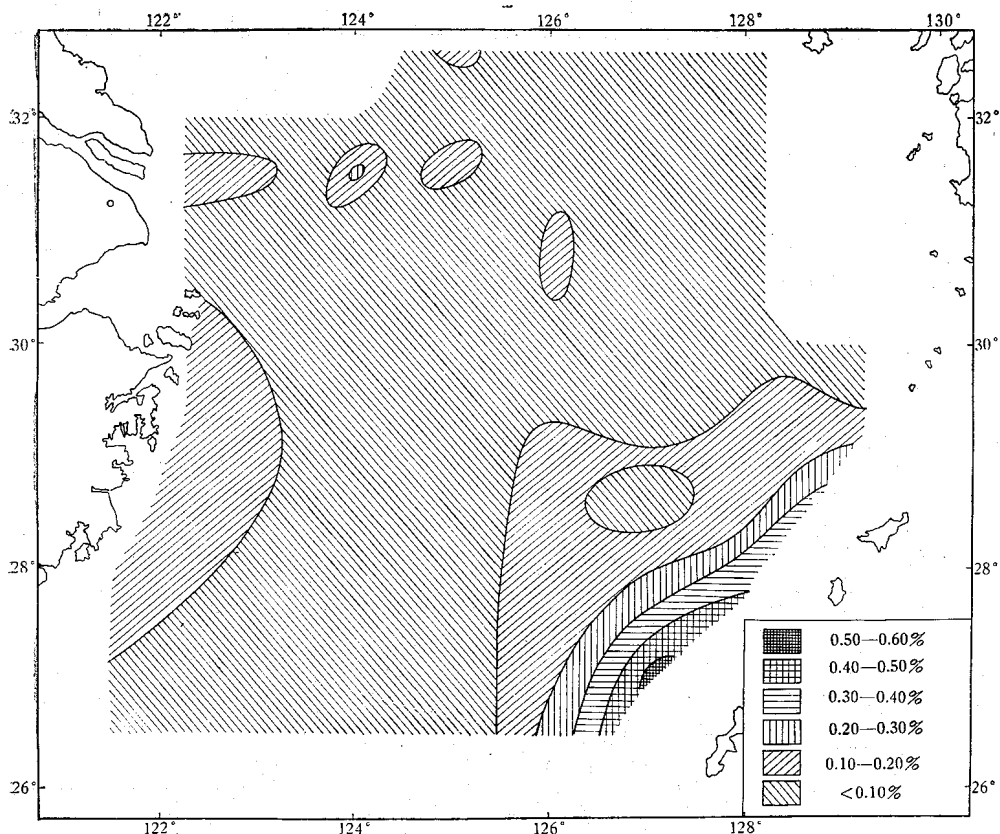


图 4 东海沉积物中锰 (Mn) 的含量分布图

Mn 的分布如图 4,其高含量 (0.40% 以上)区分布于日本冲绳群岛的西北一带,所占面积不大;中等含量 (0.20—0.40%) 区呈带状分布于上述高含量区的西北侧地带;低含量 (0.20% 以下)区遍布绝大部分地区,但在长江口外、长江口大沙滩、浙江沿岸、虎皮礁周围以及鸭礁东南部等斑块地区,其含量稍高于最低含量,为中低含量区。

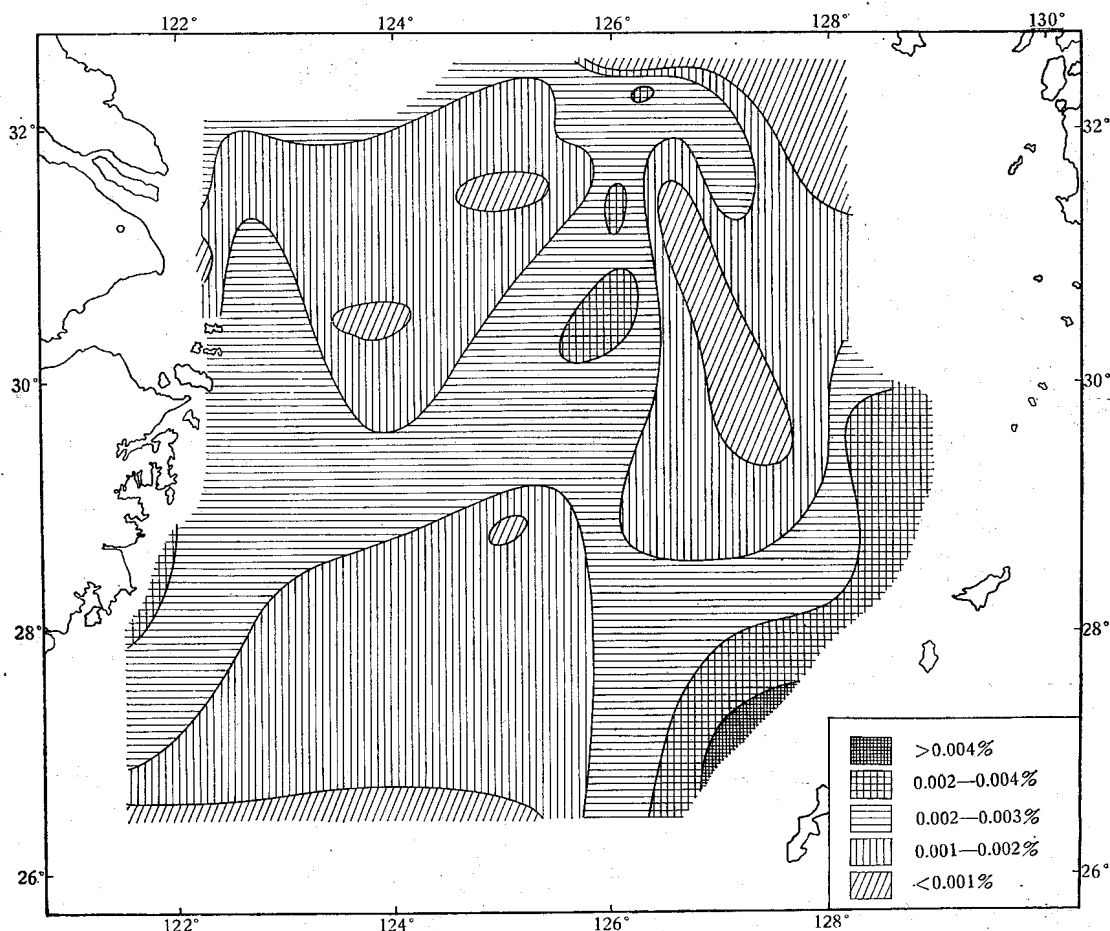


图5 东海沉积物中镍(Ni)的含量分布图

Ni 的分布如图 5, 其高含量 (0.003% 以上) 区分布于冲绳群岛和奄美群岛西侧一带、温州湾外台州列岛一带以及东经 126° 附近从北纬 30°15' 到 32°15' 的范围内三块圆形小面积上; 中等含量 (0.002—0.003%) 区连贯分布于上述高含量区的周围, 横贯东海大片海区, 把鼎立的高含量区连在一起; 低含量 (0.002% 以下) 区则分布于其余海域, 所占面积较大。

Cu 的分布如图 6, 其高含量 (0.012% 以上) 区仅分布于长江口外以及虎皮礁和鸭礁之间两块很小的面积上; 中等含量 (0.004—0.012%) 区除分布于高含量区周围的小块面积上外, 还分布于苏岩以北、鸭礁以东以及杭州湾外和温州湾外三块小面积上; 最低含量 (0.004% 以下) 区则广泛分布于东海绝大部分海域。

Ga 的分布如图 7, 其高含量 (0.003% 以上) 区分散地分布于温州湾外一块很小的面积以及鸭礁的东南部和奄美群岛的西北部两块较大的面积上, 并在长江口和杭州湾的交连处和日本冲绳群岛西北部两处各有一小块面积; 中等含量 (0.001—0.002%) 区明显地分布于东海的中部, 所占面积最大; 低含量 (0.001% 以下) 区分布于东海南部和北部, 面积较大。

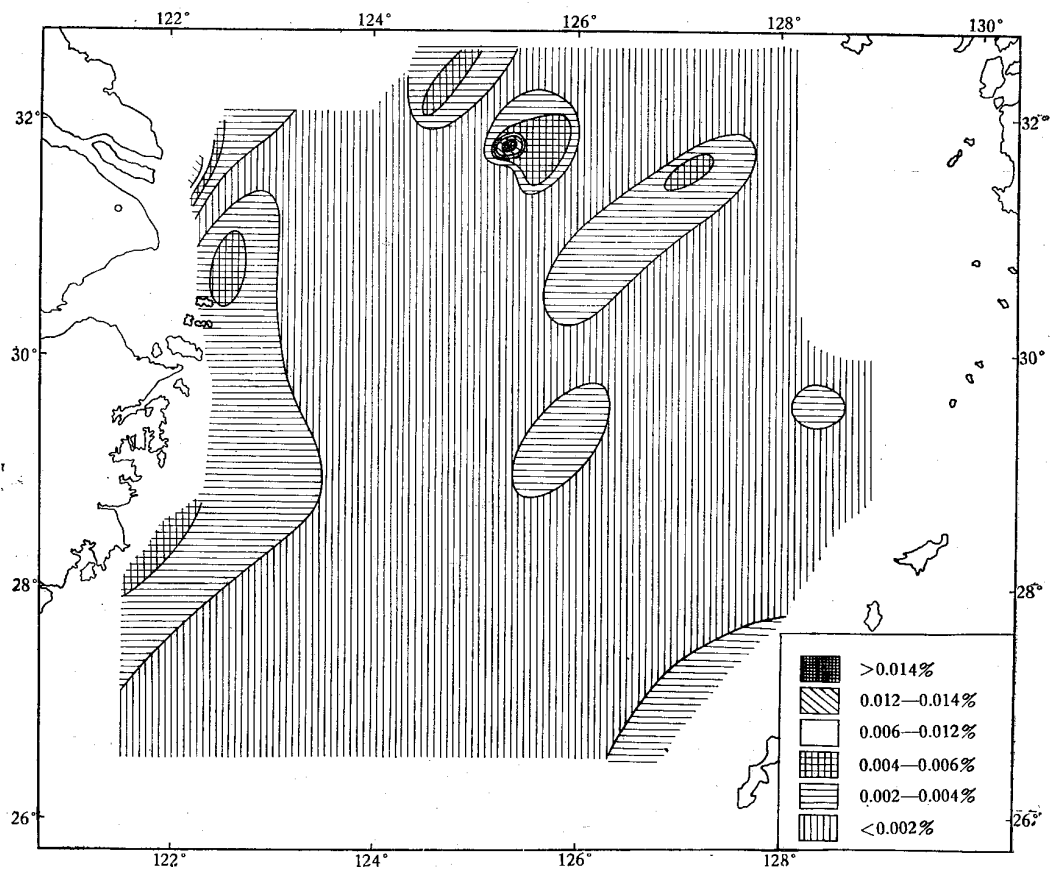


图 6 东海沉积物中铜 (Cu) 的含量分布图

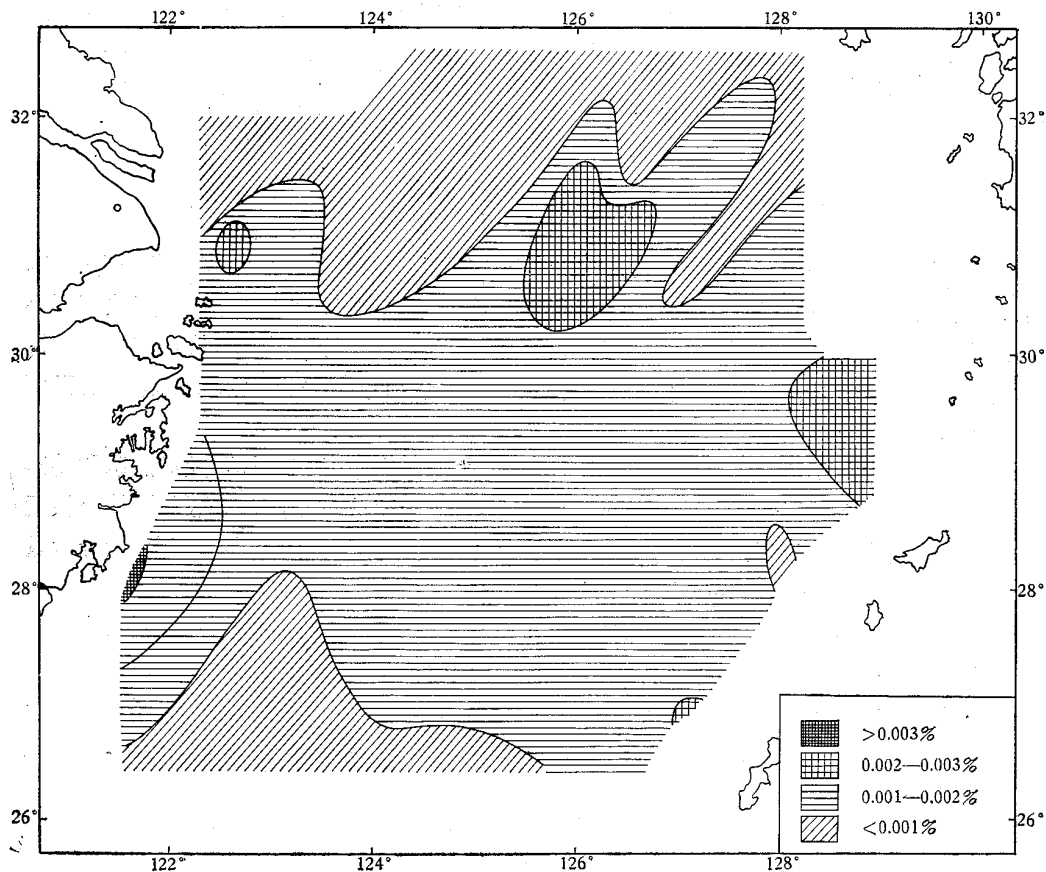


图 7 东海沉积物中镓 (Ga) 的含量分布图

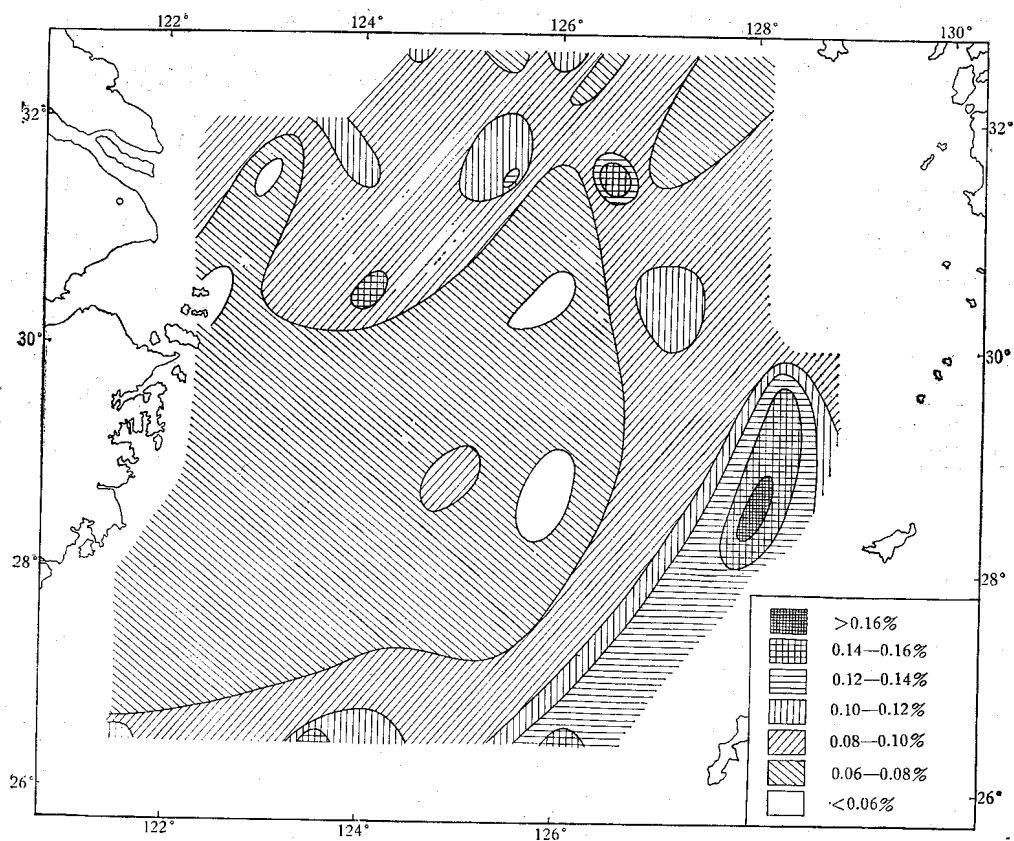


图 8 东海沉积物中钡 (Ba) 的含量分布图

Ba 的分布如图 8, 其高含量 (0.14% 以上) 区主要分布于奄美群岛西北侧的一小块面积上, 另外, 在冲绳群岛西南和鸭礁东南亦有两块很小的面积; 中等含量 (0.10—0.14%) 区除呈带状分布于上述高含量区周围的较大面积上外, 还分布于长江口大沙滩北部、济州岛西南、虎皮礁和鸭礁周围以及东经 127°00′、北纬 30°15′、东经 124°00′、北纬 30°30′和北纬 28°30′以及东经 121°30′、北纬 26°30′等七、八个较小的斑块状地区; 低含量 (0.06—0.10%) 区则连贯分布于东海其余大片海域; 还有四小块最低含量 (0.06% 以下) 区分散地分布在杭州湾东南和东经 126°00′ 线附近。

由上述可见, Ti, Cr 和 Cu 的区域分布特征相似, Mn 和 Ni 的相似, 而 Ga 和 Ba 的分布特征各异。

把以上微量元素的区域分布和东海大陆架沉积物的分布进行比较可以看出, 微量元素的高含量区多和东海的细粒沉积区 (包括粉砂、粉砂质泥和软泥) 相对应, 只是不同微量元素的高含量区各有不同而已。Ti, Cr, Cu 和 Ga 的高含量区主要集中在内陆架的细粒沉积区, 而 Mn, Ni 和 Ba 的高含量区主要集中在陆坡和海槽的细粒沉积区。但如前所述, 在长江口外的舌状粗粒沉积 (细砂) 区, 对应着 Ti 和 Cu 的高含量区; 另外, Ti 的高含量区还处在长江口外大沙滩中部的小块面积上。Ti, Cr, Mn, Cu, Ga 和 Ba 六种微量元素的含量在东海大陆架广阔的粗粒沉积区中多为最低值或次最低值。只有 Ni 在

这一区域有着中等含量区,它把内陆架和海槽的高含量区连起来。

二、东海沉积物中几种微量元素含量的变化规律

如前所述,东海沉积物中七种微量元素的分布与沉积类型有密切的关系。因此,我们把东海沉积物分为三大类:砂、粉砂和泥。砂类包括中砂、中细砂和细砂;粉砂类包括混合沉积和粉砂;泥类包括泥质砂、砂质泥和软泥。这三种不同沉积物中微量元素的平均含量的变化规律如图9所示。由图可见,随着沉积物的粒度由粗变细,即由砂、粉砂到泥,Ti, Cr, Mn, Ni, Ga 和 Ba 的含量逐级升高;Mn 的含量由粉砂到泥剧增;Cu 的含量则不同,由粉砂到泥与其他六种元素呈相反的变化。当然,不同元素的含量或同一元素在不同沉积类型中的含量随着沉积物由粗到细的变化,其增减幅度是各不相同的。Mn 和 Cu 的变化幅度较大, Ba 和 Cr 以及 Ga 和 Ni 居中, Ti 较小。

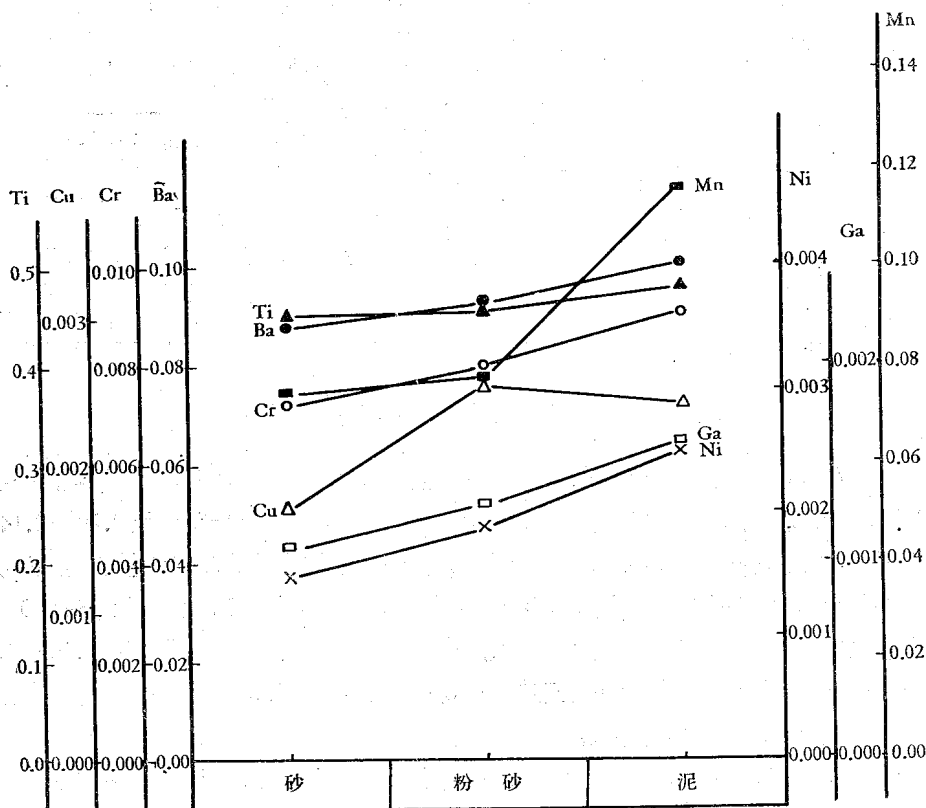


图9 东海不同类型沉积物中几种微量元素含量(%)的变化

细粒沉积物可以通过吸附和共沉淀作用从海水中移走微量元素。上述不同沉积物类型中微量元素含量的变化规律表明,这几种元素较易被细粒沉积物,主要是粘土所吸附和共沉淀。在研究海区,这几种元素主要是伴随海洋的细粒沉积而沉析到海底的。因为沉积物从海水中移走微量元素时,在其他条件相同的情况下,沉积物的粒度越小,其总的表面积越大,则从海水中吸附的量就越大,沉积物所含微量元素的浓度也越高。

我们根据1959年全国海洋综合调查东海资料,绘制了东海大陆架在东经124°以西

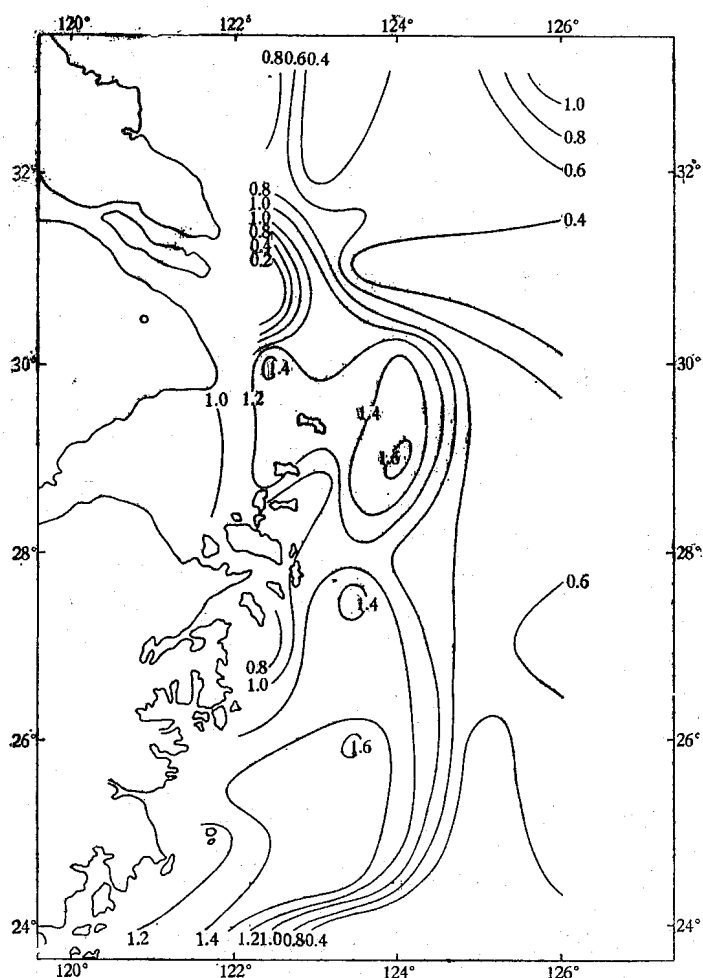


图 10 东海沉积物中有机质含量(%)的分布图

的沉积物中有机质含量的等值线图(图 10)。由图可见,有机质含量的分布规律与陆架沉积类型极为类似。有机质含量在 1% 以上的区域与粉砂粒度以下的沉积类型相应,含量在 1.2% 以上的区域与软泥沉积类型相应。因此,微量元素在细粒沉积物中的富集,可说是由于有机质的吸附作用而加强。和微量元素的区域分布图(图 2—8)对比,可以看出, Ni 和 Ga 受有机质的影响较明显。

为了进一步阐明东海沉积物中微量元素含量的变化规律,我们对不同水深的沉积物中几种微量元素的含量作了统计。沉积物按其水深分为四个范围,即 0—60 米, 60—100 米, 100—200 米和 200—2000 米。不同水深范围的沉积物中元素平均含量的变化如图 11 所示。由图可清楚地看出,随着水深范围由浅到深的变化,沉积物中 Ti, Cr, Mn 和 Cu 四种元素在 100—200 米范围以浅,其含量都逐级减少;但在该范围以深,其含量皆又增高,其中 Mn 剧增。但 Ti, Cr 和 Cu 在 200—2000 米范围内的含量都未超过其在 60—100 米范围的含量;只有 Mn 却远远超过其在浅水深范围的含量,为其 0—60 米水深范围含量的 1.7 倍。Ni 和 Ga 的含量从 0—60 米范围到 60—100 米范围增高;从 60—

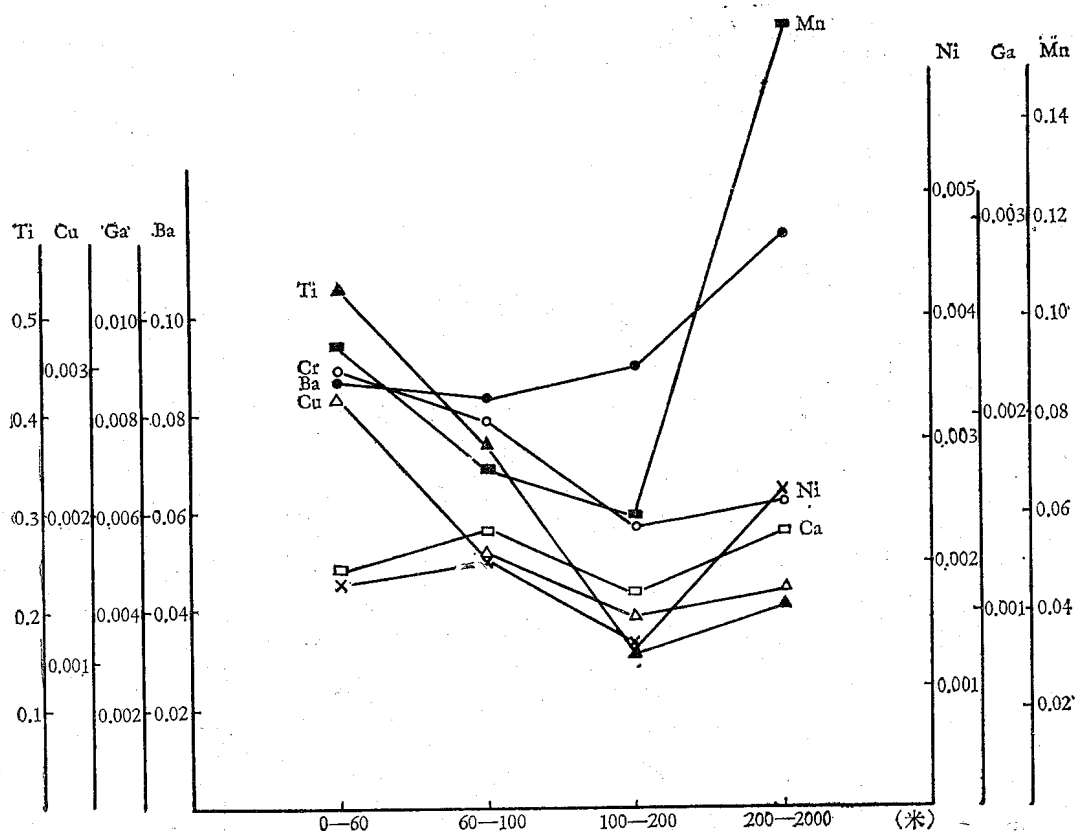


图 11 东海不同水深的沉积物中微量元素的含量 (%)

100 米范围到 100—200 米范围降低, 在 100—200 米范围的值都低于其在 0—60 米范围的值。这两种元素从 100—200 米范围到 200—2000 米范围的含量都增高, 且超过其他水深范围的含量, 但仅为 60—100 米范围的 1.3 倍。Ba 的含量从 0—60 米范围到 60—100 米范围略有减少; 从 60—100 米直到 200—2000 米范围其含量又逐级增高, 其最高值为最低值的 1.4 倍。

我们还把东海沉积物中几种微量元素的含量随原子序数的变化绘成图 12。在图中以元素百分含量平均值的对数为纵座标, 以元素的原子序数为横座标。由图可见, 在第四周期中 Ti, Cr, Mn, Ni, Cu 和 Ga 各元素的含量, 除 Mn 元素外, 大体上都依其原子序数的递增而递减。Mn 可能由于其来源不同 (见下节), 所以含量较高。Ba 是第六周期的元素, 其含量应是该周期中较高者。在同一周期中, 自左至右, 元素的含量由多到少地变化, 这和化学元素在地壳中分布量的一般规律相一致。

三、东海沉积物中几种微量元素的来源和它们在东海中的迁移

众所周知, 东海大陆架的沉积物主要是由长江等大小河流携带入海的陆源风化产物所组成。它们入海后, 在海洋环境的综合作用下沉积到海底, 并且在物理化学的分选作用

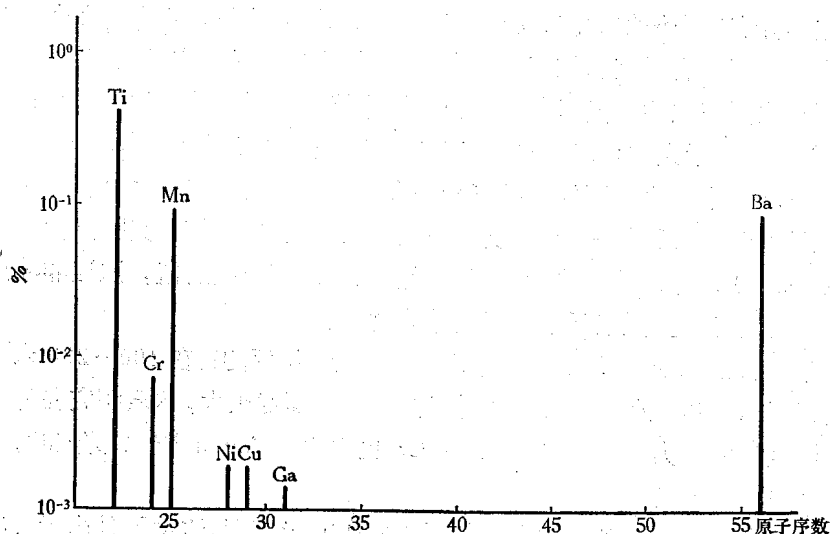


图 12 东海沉积物中几种微量元素的含量随原子序数的变化

下形成不同的类型。由上节分析知道,微量元素的含量和这些沉积物的类型密切相关,它们随沉积物的由细变粗而不同程度地由高到低。在东海,细粒沉积物带为内陆架沉积,粗粒沉积物带为外陆架沉积,而内陆架沉积多为陆源组分。这就表明,这些微量元素主要是伴存于陆源风化产物中,来源于我国内陆。当然,工矿排污也是沉积物中微量元素的来源之一。另外,由微量元素的区域分布图看出,沉积物中多数微量元素的含量等值线在河口处,尤其在长江口处是密集地呈舌状向外推移的,这也说明它们是由大陆径流注入海洋的。因为微量元素在海水中的含量低微,它们在迁移和向沉积圈转移的过程中,不可能主要是由于直接的化学沉淀作用,即不可能是由于它们所组成的难溶化合物的饱和而沉淀。所以,它们在向沉积圈转移时,主要是作为被胶体所吸附的物质或者是存在于陆源矿物碎屑的晶格中,伴随海洋沉积物而沉到海底的。如果某元素作为陆源碎屑的携带者被径流输送到河口,那里水流较缓,由于颗粒本身重力的作用而首先沉积下来。因此,当某种微量元素在河口区的粗粒沉积物中有较高含量时,则表明该元素是以这种形式转入沉积圈的。如 Ti 和 Cu 在长江口的细砂沉积物中有较高含量,可知就是这种原因。如果某元素作为被粘土胶体所吸附的物质进行迁移,由于颗粒较小,在河口水流较缓处仅由本身重力的作用是不会沉积下来的;只有当它们在河口以外的海区和电解质浓度较高的海水混合之后,胶体微粒将吸附带异性电荷的电介质离子,结果将减少胶体微粒的电荷,使微粒结合成更大的聚集体,即凝结而沉降到海底,转入沉积圈。因此,当某种微量元素在河口外的细粒沉积物中有较高含量时,则表明该元素是以这种形式转入沉积圈的。如 Ti, Cu, Ga, Ni 和 Cr 等元素在细粒沉积物中有较高含量,可知就是这种原因。由不同沉积物中几种元素含量的变化图(图 9)可以看出, Cu 在粉砂粒级中的含量较高,这表明 Cu 主要是以存在于陆源矿物碎屑的晶格中的形式来进行迁移的。但 Ti 在砂、粉砂和泥三种类型的沉积物中的含量相差较少,这说明 Ti 的迁移形式有多种。

入海后来不及凝聚的粘土物质将被海流搬运至远离海岸的陆架外缘地区。但在东海大陆架上由于黑潮的存在,海水流速较大,部分物质难于沉积;而在东海海槽区,因与黑潮

东侧的逆流小分支的流域相对应,流速较低,容易形成沉淀和富集微量元素,如 Ni, Cu 和 Ga 等在海槽区都有最高和较高的含量。当然这还和元素本身的特性和内部结构有关。上述不同水深沉积物中元素含量的变化规律首先表明,东海沉积物中 Ti, Cr, Cu 和 Ga 等元素主要来源于大陆; Mn、Ba 和 Ni 等元素主要来源于深海。因为前四种元素尽管在 200—2000 米深水范围的含量有所回升,但那是由于在那里具有较高的富集能力所致,它们的数值却都低于 0—60 米或 60—100 米范围,这是符合其陆源性质的。后三种元素在 200—2000 米深水范围的含量都高于前三个水深范围的值,这远非陆源物质所能输送得到的,它们必是主要来源于深海大洋的物质。

由上节所述不同水深沉积物中元素含量的变化幅度看出,在 100—200 米水深以浅的区域(即陆架区),Ti 随水深增加而含量降低的变化幅度最大,这表明它在海水中的沉积速率最大,而其迁移能力最小。Cu 次之, Cr 更次之。Mn 的陆源部分也有较大的沉积速率和较小的迁移能力。

Ni 和 Ga 在 0—60 米范围的含量低于 60—100 米范围,这主要是由于 Ni 在长江口大沙滩和虎皮礁周围地区含量较低, Ga 在整个东海北部含量特别低所致。

从 Ba 的区域分布图看出,在东海南部有三处高或中等含量的舌状等值线由南向北推移。这可能是东海以南的太平洋表面沉积中高含量区的边缘。

还有 Ti, Cu, Cr 和 Ba 在长江口大沙滩以东的细粒沉积中有最高和较高含量,这是因为那里有一弱环流存在的缘故。这种水动力条件更适合于细粒沉积的形成和微量元素的富集。在那里能形成上升流,把富有营养盐的底层水带到该处,有利于生物的生长,使有机质的含量提高,增强了富集能力。从元素的区域分布图看出, Ti, Cu 和 Cr 的等值线在这弱环流区有由北向南的舌状分布。这表明这里的元素含量分布主要是和黄海以及黄海沿岸流的输送有关,它受黄海沿岸中国大陆陆源风化产物和工矿排污的影响很大。

四、东海沉积物中微量元素的组合

在研究沉积物的地球化学过程中,往往会发现许多元素在沉积物中形成有规律的组合。这种组合表示它们在水中搬运的形式和自然地理环境有相近之处。因此我们通过数学处理来确定所研究的各对元素的组合状态,依此对其进行分群划类,进一步阐明其统计特性。

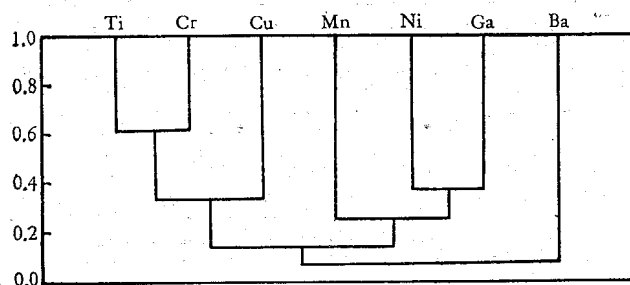


图 13 东海沉积物中七种微量元素的枝状组合图

利用点群分析方法,根据样品对元素进行分类。先算出元素对之间的相关系数,再按相关系数的大小,将其分别并入不同的分组。这样逐步形成一个由亲到疏的组合系数,最后按相关系数的大小作成枝状图。按计算结果,我们根据 Ti, Cr, Mn, Ni, Cu, Ga 和 Ba 等各元素对或组合对之间的相关系数 r , 作成枝状组合图,如图 13。

从组合图可以清楚地看出,在相关系数 $r = 0.1$ 的程度上可将元素分成 Ba 以及 Ti, Cu, Mn, Ni, Cr 和 Ga 两组;在 $r = 0.2$ 的程度上可将其中一组分成 Ti, Cr 和 Cu 以及 Ni, Ga 和 Mn 两组;在 $r = 0.3$ 的程度上可将其中一组再分成 Ni 和 Ga 以及 Mn 两组;在 $r = 0.4$ 的程度上可将另一组再分成 Ti 和 Cr 以及 Cu 两组。

尽管东海沉积物中这七种微量元素之间的相关系数较小,彼此相关程度较弱,但枝状图表明的组合情况除与前述的区域分布特征完全符合之外,还表明 Ti, Cr 和 Cu 以及 Ni, Ga 和 Mn 的组合相关比较明显, Ba 为相对分散的元素。

五、小 结

1. 在东海沉积物中 Ti, Cr, Mn, Ni, Cu, Ga 和 Ba 等元素的含量和分布与沉积物的类型有密切的关系,随着沉积物的粒级由粗到细的变化, Ti, Cr, Mn, Ni, Ga 和 Ba 的含量由低到高地变化; Cu 有所不同,由粉砂到泥,其含量由高到低地变化。不同元素之间或同一元素不同沉积物类型之间,元素含量随着沉积物由粗到细而变化的幅度各异。

2. 微量元素在东海细粒沉积物中的富集,随其中有机质含量的增加而加强。在内陆架区, Ni 和 Ga 受有机质的影响较明显。

3. 在东海陆架区随着水深由浅到深的变化,沉积物中 Ti, Cr, Mn 和 Cu 等元素的含量都逐级减少; Ni 和 Ga 先增后减; Ba 先减后增。从陆坡到海槽区,它们的含量都增加,其中 Mn 剧增。

4. 在东海沉积物中 Ti, Cr, Cu 和 Ga 主要来源于中国大陆; Mn, Ba 和 Ni 主要来源于深海大洋。

5. Ti 在海水中的迁移能力较低,沉积速率较大; Ni 相反;其他五种元素居中。

6. 海流速度较小和有上升流的海域的水动力条件,有利于微量元素的富集。

7. Ti, Cr 和 Cu 以及 Ni, Ga 和 Mn 的组合相关比较明显, Ba 为相对分散的元素。

参 考 文 献

- [1] 刘宝善, 1980. 海洋沉积物中某些微量元素的光谱定量分析方法研究. 海洋科学集刊 16: 67—70.
- [2] 南京大学地质学系, 1979. 地球化学. 科学出版社, 第 514 页.
- [3] Riley, J. P. and R. Chester, 1976. Chemical Oceanography, V. 6. London, Academic. pp. 187—280.
- [4] Kolla, V., L. Nadler and E. Bonatti, 1980. Clay mineral distributions in surface sediments of the Philippine Sea. *Oceanol. Acta* 3(2): 245—250.

STUDIES ON THE DISTRIBUTION AND VARIATION OF TRACE ELEMENTS IN THE SURFACE SEDIMENTS OF THE EAST CHINA SEA*

Hua Wenzhen, Liu Baoshan, Wang Qi,
Li Mingzi, Li Hefang and Yang Huimin
(*Institute of Oceanology, Academia Sinica*)

ABSTRACT

In the present paper, the elements Ti, Cr, Mn, Ni, Cu, Ga and Ba in 74 surface sediment samples from the East China Sea were determined by atomic emission spectrophotometry of Model HCL-28. The error in these determinations was $< 25\%$. The concentration of these elements in the sediments was less than 1%.

The results of the study are shown as follows.

The average concentrations of Ti, Cr, Mn, Ni, Ga and Ba in the sediments appear to increase gradually with the decrease of grain size of sediments. However, the concentration of Cu varies inversely with the grain size. In the region of the continental shelf of the East China Sea, the average concentrations of Ni and Ga in the sediments appear to increase obviously with the increase of biogenous sediments. With the increase of the depth of sea water over the continental shelf, the concentrations of Ni and Ga increase at first and then decrease, while the concentration of Ba first decreases and then increases. From the continental slope to Okinawa Trough, the concentrations of all these elements increase, and among them, Mn increases more obviously than others.

The elements Ti, Cr, Cu and Ga in the sediments were derived primarily from the mainland of China, while Mn, Ba and Ni came primarily from the open ocean adjacent to the East China Sea. The elements Ti in the sediments appeared to be transported in several different forms. However, the element Cu was transported within the crystal lattice of rock detritus. The rate of the transportation of Ti in the East China Sea was low, and its sedimentary rate was higher than those of other elements, but for Ni it was to the contrary.

In the upwelling area, the trace elements were abundant.

*Contribution No. 708 from the Institute of Oceanology, Academia Sinica.