

黄海沉积物硼、氟、铷、锶地球 化学及地球化学分类*

王金土

(中国科学院海洋研究所, 青岛)

提要 对黄海沉积物中 B, F, Rb, Sr 地球化学研究表明, B, F, Rb, Sr 含量受沉积物粒度控制。B, F, Rb 随沉积物粒度变小含量增高, 富集于粘土矿物中; Sr 则相反, 富集于碳酸盐中。R 型聚类分析表明, 黄海沉积物元素基本可分为两大类, 即与陆源碎屑有关的 B, F, Rb 等元素及与自生生物作用有关的 Sr, Ca, Mn 等元素。Q 型聚类分析表明, 黄海沉积物可分为三大类, 一是现代细粒沉积物, 二是残留粗粒沉积物, 三为现代粗粒沉积物。

黄海是一个典型的半封闭海。黄河、长江等大河流每年携带大量物质进入黄海, 使黄海陆架沉积了不同类型的沉积物, 其特殊的地质地理环境吸引了大批学者进行研究, 秦蕴珊¹⁾、赵一阳^[7]等学者对黄海沉积物一些常量和微量元素进行了研究, 本文试图根据有代表性的样品对迄今未研究过的 B, F, Rb, Sr 元素进行较详细的地球化学研究, 并利用统计分析方法对黄海沉积物及其中的元素进行地球化学分类。

B, F 的测定采用碱熔样, 提取澄清液后, 一份用 H₂SO₄ 溶液调 pH 至 5.7—6.5, 用氟离子选择电极测定 F 的含量; 另一份溶液经酸化和氟化后, 用氟硼酸根电极测定 B 含量, Rb, Sr 的测定用粉末压片法, 以 X 射线荧光能谱仪分别测定。所测定的 B, F, Rb, Sr 含量的相对误差均小于 20%。

图 1 为本文研究的海区范围、样品分布位置及沉积物分布略图。

黄海表层沉积物, 基本可分为现代沉积和残留沉积两大类^[3]。现代沉积主要分布在南黄海中部、老黄河口外及威海以北等海域, 沉积物以细粒泥质和粉砂质沉积为主, 仅在北黄海中部和南黄海南部有砂质沉积。现代沉积构成了黄海沉积的主体。残留沉积仅有三处, 即海州湾、成山角以东海域及渤海海峡北部, 占据面积不大, 沉积物主要为砂, 多含生物贝壳碎屑和钙质结核。

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第 1663 号。

本文是在赵一阳教授的全面指导下完成的; 中科院地球化学研究所的高思登、李乙雨、潘景瑜同志, 中科院海洋研究所的陈丽蓉、何丽娟、张秀莲、车承惠、李常珍同志给予了具体帮助; 李清、张弘、蒋孟荣、高淑贤同志协助清绘部分图件, 均此一并志谢。

收稿日期: 1987 年 10 月 6 日。

1) 全国海洋综合调查报告。

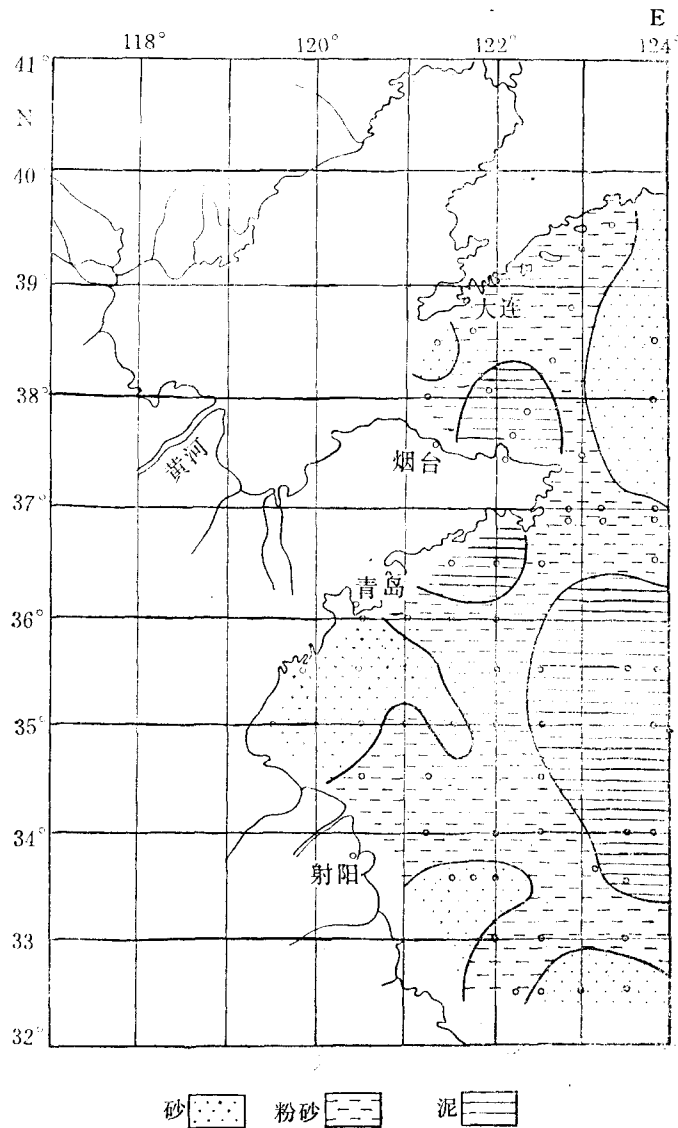


图1 黄海取样站位及沉积物分布略图

Fig.1 Sampling stations and sediment distribution in the Yellow Sea (Huanghai Sea)

一、元素的含量

表1列出了黄海不同类型沉积物中元素 B, F, Rb, Sr 的平均含量, 标准偏差 (SD) 和变异系数 (CV)。可以看出, 元素 B, F, Rb 的含量随沉积物粒度变细而增高, 而 Sr 恰相反, 随沉积物粒度变细而降低, 和黄海沉积物中其他元素 Al, Fe, Ni 等一样遵循“元素的粒度控制律”^{[4], [5]}。再从它们的 CV 来看, 砂中各元素含量的 CV 都明显高于粉砂和泥中各元素含量相应的 CV, 表明砂中元素含量变化幅度较大, 其中 Sr 尤为明显。各元素含量在粉砂和泥中的变异系数比较相近, 反映了这些元素在粉砂和泥中的含量变化幅度较小。

由表 2 可知, (1) 黄海沉积物中元素 B 的含量和其他陆架海区相应沉积物中 B 的含量差别不大, 但远低于深海粘土中的 B 含量; (2) 黄海沉积物砂和泥中 F 的含量同沉积岩中砂岩和页岩中 F 的含量相近, 同样远低于深海粘土; (3) 各海区沉积物中 Rb, Sr 的含量分布不均匀, 但黄海、东海的相近, 表明其物质来源具一定的亲缘性。

表 1 黄海沉积物中 B, F, Rb, Sr 的含量

Tab. 1 The contents of elements B, F, Rb and Sr in the Yellow Sea (Huanghai Sea) sediments

元素	沉积物类型	样品数	变化范围 (10^{-6})	平均含量 (10^{-3})	标准偏差 SD	变异系数 CV
B	砂	16	44—118	75	18.99	0.25
	粉砂	32	76—120	97	12.61	0.13
	泥	12	94—130	108	14.31	0.13
	沉积物	60	44—130	93	18.95	0.20
F	砂	16	190—580	367	123.97	0.34
	粉砂	32	300—740	524	122.34	0.23
	泥	12	340—900	672	148.56	0.22
	沉积物	60	190—900	512	163.91	0.32
Rb	砂	17	69—122	97	14.97	0.15
	粉砂	32	92—139	115	12.68	0.11
	泥	12	100—175	140	20.68	0.15
	沉积物	61	69—175	115	20.96	0.18
Sr	砂	17	154—427	245	80.79	0.33
	粉砂	32	150—234	184	26.13	0.14
	泥	12	131—213	162	22.74	0.14
	沉积物	61	131—427	197	56.36	0.29

表 2 不同区域的 B, F, Rb, Sr 含量比较

Tab. 2 Comparison of B, F, Rb, Sr contents in different areas

海 域	沉积物类型	元素含量(10^{-6})			
		B	F	Rb	Sr
黄海	砂	75	367	97	245
	粉砂	97	524	115	184
	泥	108	672	140	162
东海 ^[6]	砂	99	—	87	300
	粉砂	123	—	116	171
	泥	137	—	134	147
帕里亚湾 ^[8]	砂	60	—	47	147
	粘土	81	—	76	210
巴伦支海 ^[4]	粉砂	—	—	65	280
	粘土	—	—	173	177
沉积岩 ^[2]	页岩	100	740	140	300
	砂岩	35	270	60	20
深海沉积物 ^[2]	粘土	230	1300	111	180

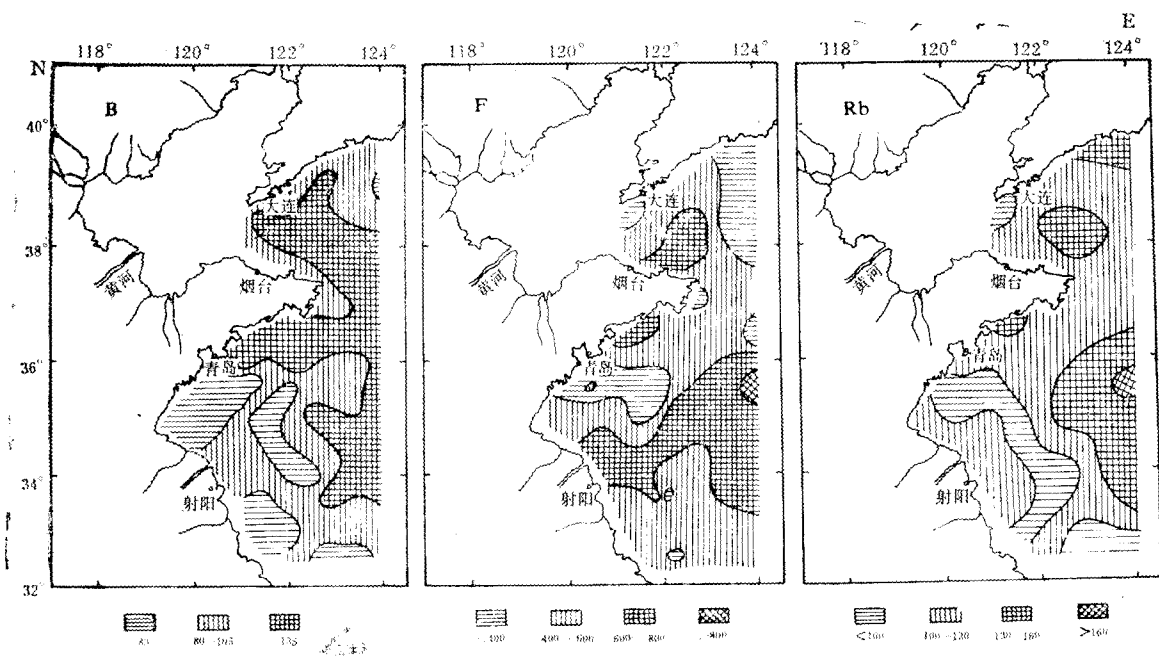


图2 B,F,Rb 含量(10⁻⁶)区域分布图
Fig. 2 The content (10⁻⁶) distribution of B, F and Rb

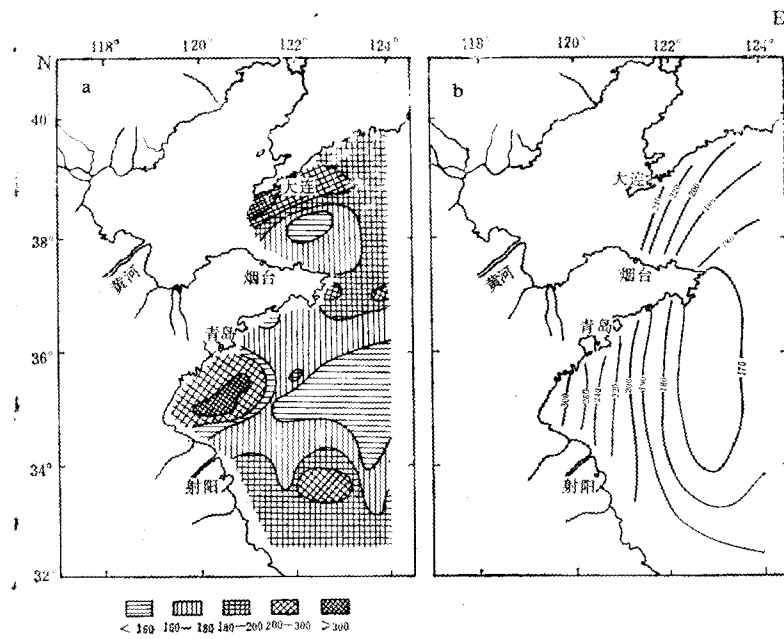


图3 Sr 含量(10⁻⁶)区域分布及四次趋势面图
Fig. 3 Sr content (10⁻⁶) distribution and its four trend distributions
a. Sr 含量区域分布; b. 四次趋势面图。

二、元素的区域分布

从元素的区域分布图(图 2, 图 3a)可以看出, B, F, Rb, Sr 的区域分布明显地分为两类。第一类是 B, F, Rb 元素的含量分布, 其高含量区主要分布于现代细粒沉积区, 如南黄海中部, 威海以北海域以及海阳近海; 低含量区主要分布于粗粒沉积区。第二类是 Sr 的分布, 特点是残留沉积区为其高值区, 现代沉积区则为其低值分布区, 并且从近岸到黄海中部 Sr 含量明显降低, 这在 Sr 含量的四次趋势面图上(图 3b)显得尤其清晰, 这主要是由于在残留区多含生物贝壳及钙质结核所致。由于 Sr 和 Ca 的地球化学性质相似, 两者密切共生, 而使得 Sr 明显高于其他低 Ca 含量区中的 Sr 含量。

三、元素的存在形式

用 H₂O 浸泡样品而测量进入 H₂O 中的 B, F 含量, 发现其含量甚微(表 3), 可见黄

表 3 水溶性及生物贝壳中 B, F 的含量

Tab. 3 The solubility and shells' contents of B and F

样 号	样品说明	元素含量 (10 ⁻⁶)	
		B	F
2020 液	用 200ml H ₂ O 浸泡 10g 原始样品后所得的可溶盐溶液	微	微
3017 液		微	微
3033 液		微	微
3063 液		微	微
3008 贝壳	从原始样品中选出的生物贝壳	2	167
4027 贝壳		2	414

表 4 沉积物不同组分中 B, F 的含量

Tab. 4 The contents of B and F in different sediment components

样品	沉积物类型	组 分	占有率 (%)	元素含量(10 ⁻⁶)	
				B	F
2060	砂	轻矿物	98.3	29	
		重矿物	1.7	3 500	
4006	砂	轻矿物	84.5	64	243
		重矿物	15.5	220	1 000
2020	泥	>2 μ m	80.7	71	553
		<2 μ m	19.3	195	900
3017	泥	>2 μ m	79.0	65	
		<2 μ m	21.0	289	
3033	粉砂	>2 μ m	83.3	54	420
		<2 μ m	16.7	329	360
3063	泥	>2 μ m	59.9	103	710
		<2 μ m	40.1	170	860

海沉积物中 B, F 主要是非水溶性的, 而生物贝壳残骸中 B, F 的含量也相对比其他海相生物的要低^[5]。表 4 表明, 重组分中 B, F 的含量远高于轻组分的含量。重组分的主要成分是角闪石、帘石、辉石、石榴石、榍石、电气石等矿物, 而轻组分主要是大量的石英及少量的长石、绿泥石等矿物^[1]。显然, 电气石等矿物含有较高含量的 B, F。从粘土粒级的 B, F 含量来看, 小于 2 μm 粒级的 B 含量明显地高, 说明两者有相当部分赋存于粘土矿物中。Hirst^[11] 在研究 Paria 湾沉积物地球化学时也得出类似结论。

四、元素的相关分析

相关分析表明, (1) B, F, Rb 和 Al 等富集于粘土矿物中的元素密切相关(表 5)。(2) B 还与有机碳呈正相关, 这是因为 B 在海水体中很活跃, 能与海水中的有机物形成络合物, 或被有机质吸附, 进而形成有机粘土复合体。Lerman^[12], Fleet^[9] 等都注意到粘土对 B 的重要关系。(3) Al, Rb, K 三者相关, 但 Al 与 Rb 的相关系数高于 K 与 Rb 的相关系数, 这一般是由于 Rb 的离子半径比 K 的离子半径大, 因而更易于被粘土所吸附; 另外, 粘土矿物本身是由云母、长石蚀变而来, 而在这一转变过程中, 形成了 K 和 Rb 的分异, 使 Rb 优先进入到粘土矿物的晶格中; 再者, Rb 可能和 B 一样易形成有机复合体被粘土所吸附。

为了更好地揭示 B, F, Rb, Sr 和其他元素的多元相关关系, 对这些元素进行了多元逐

表 5 元素的相关系数

Tab. 5 The elemental correlation coefficients

	B	F	Rb	Sr
B	1			
F	0.46	1		
Rb	0.71	0.58	1	
Sr	-0.36	-0.39	-0.53	1
Al	0.70	0.66	0.90	-0.59
K	0.46	0.13	0.74	-0.28
Ca	-0.26	-0.01	0.43	0.60
Fe	0.64	0.73	0.62	-0.37
Mn	0.28	0.11	0.14	0.01
Ti	0.46	0.58	0.29	-0.46
P	0.15	0.48	-0.07	0.16
REE	0.28	0.10	0.06	-0.21
Cu	0.60	0.72	0.65	-0.38
Ni	0.61	0.87	0.66	-0.50
Li	0.73	0.73	0.84	-0.62
V	0.45	0.55	0.49	-0.37
Co	0.64	0.72	0.60	-0.38
Zn	0.60	0.73	0.64	-0.39
Cr	0.54	0.79	0.49	-0.44

1) 资料由陈丽蓉提供。

步回归分析, 所得结果如下:

$$Y_B = 30.58 + 0.07X_{REE} + 9.16X_K + 70.72X_{Mn} + 0.92X_{Li}$$

复相关系数为 0.793 7, 剩余标准差为 11.944 0。

$$Y_F = 178.32 + 4.46X_{Cr} + 11.57X_{Ni} - 1.04X_{REE}$$

复相关系数为 0.903 6, 剩余标准差为 71.901 2。

$$Y_{Rb} = 21.96 + 8.54X_{Al} + 0.59X_{Li} + 14.10X_K + 0.18X_{Zn} - 44.96X_{Ti}$$

复相关系数为 0.958 6, 剩余标准差为 6.286。

$$Y_{Sr} = 138.16 + 12.74X_{Ca} + 32.81X_K + 1871.35X_{Mn} - 4.99X_{Ni}$$

复相关系数为 0.822 5, 剩余标准差为 34.912 2。

其中常量元素 K, Ca, Mn, Ti 的含量以 % 表示, 微量元素 B, F, Li, Zn, Ni, Cr, Rb 及 REE 的含量以 10^{-6} 表示。

由图 4 可以看出, 回归值和实际含量比较接近, 说明回归效果相当理想。

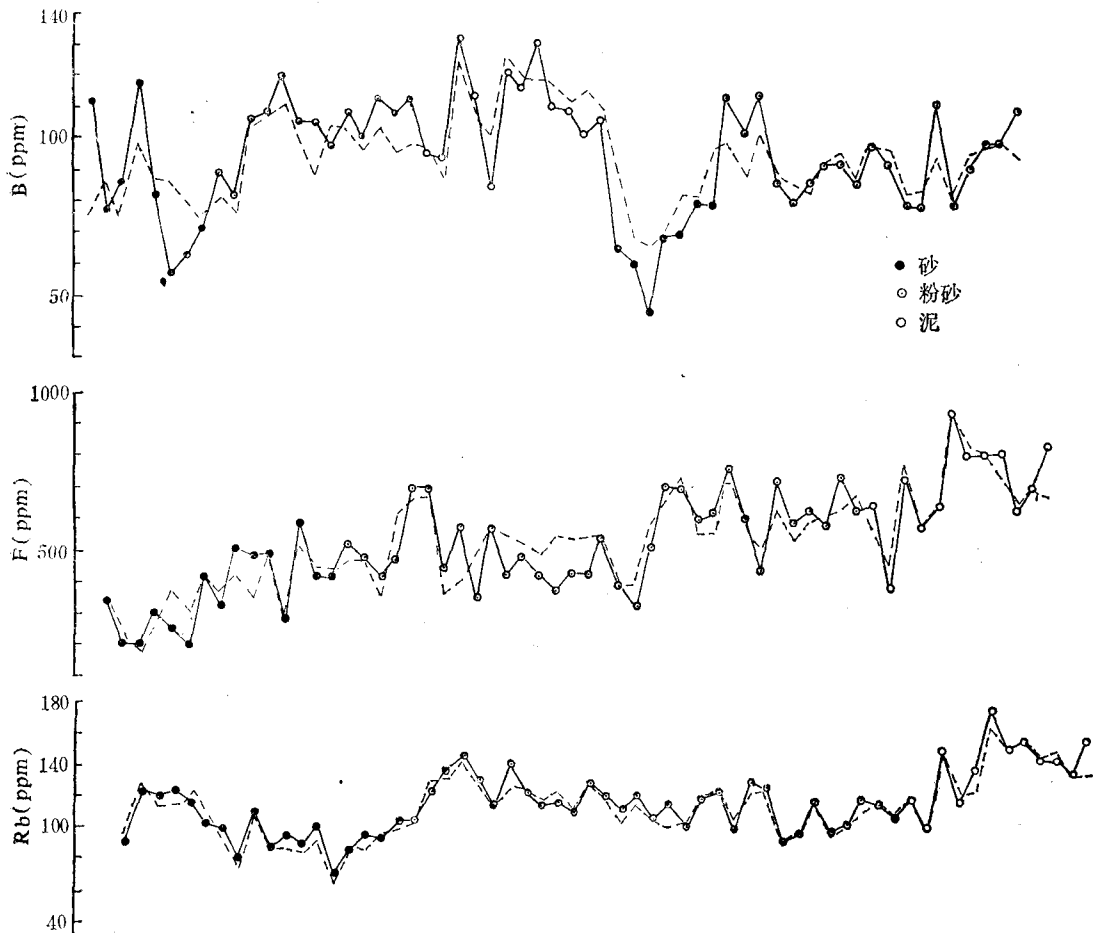


图 4 B, F, Rb 实际含量和回归值的比较

Fig. 4 Comparison of B, F, Rb contents with their regressive values

实线连结的是实际含量, 虚线连结的是回归值。

五、聚类分析

黄海沉积物中各元素的地球化学行为受多种因素的控制,为了从总体特征上对沉积物及其元素进行探讨并作地球化学分类,笔者进行了R型和Q型的聚类分析^[4]。

关于数据处理,本文采用标准差标准化处理方法以消除因选用单位不同而引起的差异。

1. R 型聚类分析

R型聚类分析所得聚类图,如图5所示,在 $r = 0.24$ 的相似性水平上,初步分成了两个类群,类群(1)主要是和陆源碎屑有关的元素,如Al, K, Fe, Ti, Cr, Ni, Co, Cu, Zn, V, Li, Rb, B, F, REE。这些元素的高含量大多出现在细粒物质和重矿物中,自生作用和生物作用对它们影响不大;类群(2)为P, Ca, Sr, Mn 4个元素,该类元素除部分来自陆源外,还受自生作用和生物影响。这些元素的高含量一般出现在氧化条件下,这里水动力活跃,生物活动频繁。

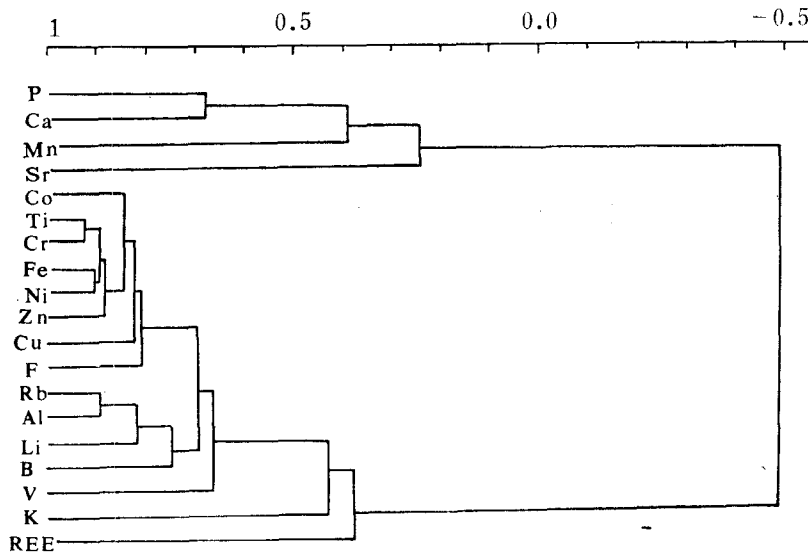


图5 元素的R型聚类分析图

Fig. 5 Elemental groups analysed with R-Cluster statistical method.

在 $r = 0.7$ 的相似性水平上,则出现了9个类群,类群(1)为Al, Rb, Li, B;类群(2)为Fe, Ti, Cr, Ni, Co, Zn, F;其余P, Ca, Mn, Sr, V, K和REE为单类。类群(1)主要反映了亲Al元素的组合;类群(2)反映了亲Fe元素的组合,这些元素常和有机质结合形成络合物进而被粘土矿物所吸附^[13,10],因而类群(1)和类群(2)关系密切,都富集在细粒沉积物中。

单类的情况值得讨论一下。Ca和P的关系较为密切(相似性水平 $r = 0.68$),它们主要同生物化学和自生沉淀作用有关。V同类群(1)、类群(2)关系密切($r = 0.69$),表明V受到了类群(1)和类群(2)的双重控制。K作为一个单类是很有意义的, K未能和Al,

Li, Rb 等构成一类,但又有一定的联系 ($r = 0.42$),反映了K和这些元素的某些差异性,这可能是部分K为粘土所吸附,另一部分则作为长石矿物成分存在于砂、粉砂中,由于这两部分的迭加作用而造成了K偏离类群(1)的现象。Sr 和 Ca 未能在高相似性水平上构成一类,而未经规格化处理的原始数据表现为两者之间的相关,这是因为碳酸盐中高含量的 Sr 和高含量的 Ca 有关,而陆源碎屑中也有一部分 Sr^{III} 。此外,粘土对 Sr 的吸附力也比对 Ca 的吸附力要大,由于这三种作用的迭加和不一致性,就造成了 Sr 和 Ca 的差异。REE 除受粘土矿物控制外,还受沉积物中重矿物的控制。而 Mn 作为单类是因为 Mn 的自生作用在某种程度上有别于 P 和 Ca,以及部分 Mn 和亲 Fe 元素一起存在于粘土中所致。

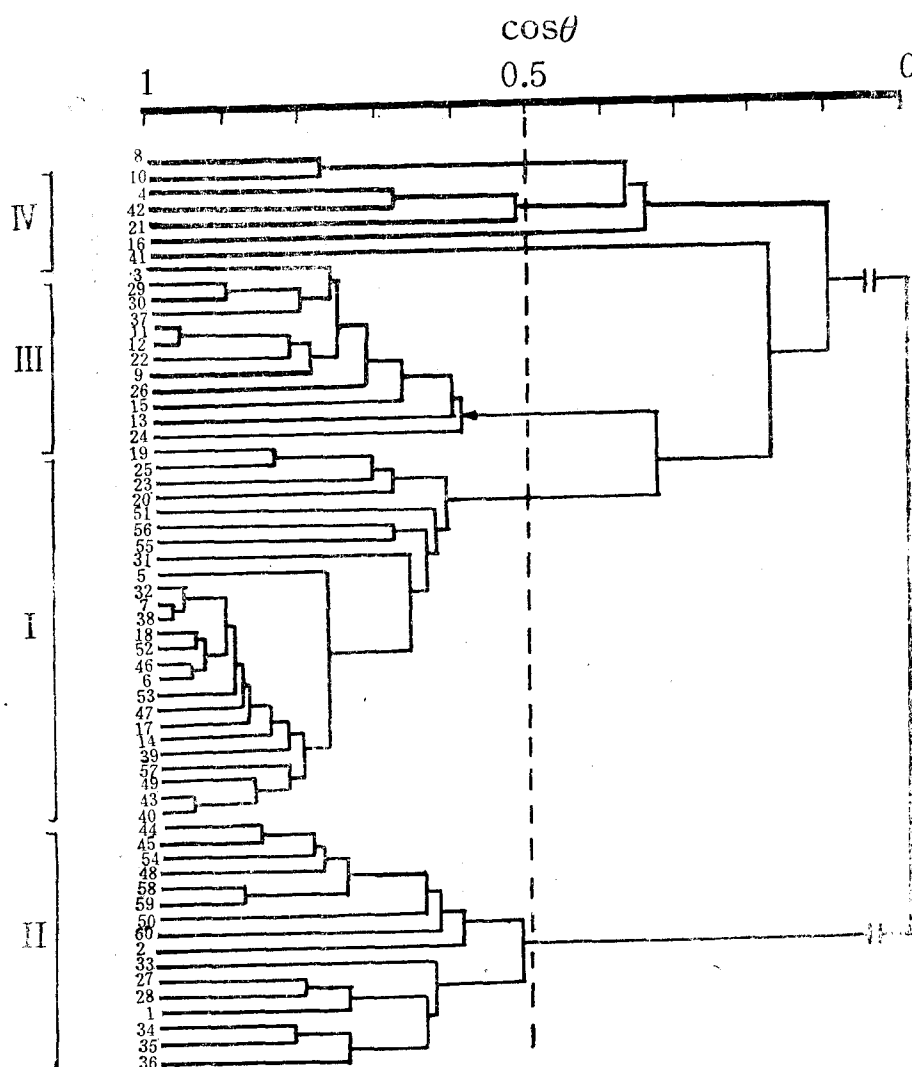


图6 样品的 Q 型聚类分析图

Fig. 6 Sediment groups analysed with Q-Cluster statistical method

2. Q 型聚类分析

图 6 是根据 19 个元素进行 Q 型聚类分析的结果,在 $\cos \theta = 0.5$ 的相似性水平上,黄海沉积物主要分为四类。类群 I 主要由较细的泥质和粉砂质沉积物组成,分布于威海以北及南黄海中部的广大区域,以富 Al, B, F, Rb 及亲 Fe 元素为特征,是弱水动力和还原条件下的现代细粒沉积区;类群 II 系由较粗的砂质和粉砂质沉积物组成,主要分布于渤海海峡北端,海州湾等残留沉积区和南黄海南部的某些区域,以高 Ca, Sr, Mn 及低 Al, B, F 和亲 Fe 元素为特征,为高能氧化环境产物;类群 III 主要由现代沉积物中的较粗的砂和粉砂物组成,主要分布于北黄海中部及南黄海中西部的某些区域,以低 Al, Rb, B, F, 亲 Fe 元素以及低 Ca, Sr, Mn 为特征,是强水动力环境的产物;类群 IV 由二个或单个样品组成的零散类群构成,它们实为上述三个大类的过渡。

六、几点认识

据以上对黄海沉积物中 B, F, Rb, Sr 元素的分布、含量分布、元素相关和回归、趋势面分析等多角度的探讨,以及应用聚类分析对黄海沉积物及其元素的分类分析结果,初步得出以下几点认识:

1. 元素 B, F, Rb 明显受沉积物粒度控制,随粒度变细而含量有规律增加。B, Rb 和 Al 元素关系密切, F 主要和亲 Fe 元素关系密切, B, F 在重矿物中含量明显高于轻矿物。

2. 元素 Sr 同样受沉积物粒度控制,但属另一类型,随粒度粗含量增加。Sr 和 Ca 关系密切,在残留沉积区达到了最大值。

3. R 型聚类分析表明,黄海沉积物可分为同陆源碎屑有关的元素、与自生作用和生物有关的元素两大类。同后者有关的元素为 Ca, Sr, Mn 和 P; 同前一类有关的元素为 Al, K, Fe, Ti, Co, Ni, Cr, Cu, Zn, V, Rb, Li, B, F 和 REE, 这些元素大部分富集于粘土矿物。

4. Q 型聚类分析表明, 黄海沉积物可分为三大类。第一类是细粒现代沉积物, 以富 Al, Rb, B, F 及亲 Fe 微量元素为特征, 处于弱水动力环境; 第二类是粗粒沉积物, 主要分布于残留区, 以富 Ca, Sr, Mn 为特征, 处于高能水动力条件和氧化环境; 第三类为现代粗粒沉积物, 以低 Ca, Sr, Mn 及低 Al, B, F, Rb 和亲 Fe 微量元素为特征。介于这三类沉积物之间的为过渡类型, 这类物质一般为粉砂质, 元素含量亦呈过渡现象。沉积物的这种分布特征反映了沉积物的物源、水动力条件、沉积物类型及物理化学环境等因素的综合特征。

参 考 文 献

- [1] 王学仁, 1982. 地质数据的多变量统计分析. 科学出版社, 75—215 页。
- [2] 中国科学院地球化学研究所, 1977. 简明地球化学手册. 科学出版社, 60—81 页。
- [3] 吴世迎, 1981. 黄海沉积特征的综合研究. 海洋学报 3(3): 460—471。
- [4] 武汉地质学院, 1977. 地球化学. 地质出版社, 337—353 页。
- [5] 赵一阳, 1983. 论大陆架沉积物地球化学的若干模式. 地质科学 4: 307—314。
- [6] 赵一阳、车承惠、杨惠兰等, 1982. 东海沉积物中若干元素的地球化学. 黄东海地质. 科学出版社, 141—159 页。
- [7] 赵一阳、俞德科, 1983. 黄海沉积物地球化学分析. 海洋与湖沼 14(9): 432—447。

- [8] 戈尔德司密特, V. M., 1959. 地球化学。沈永直等译。科学出版社, 219—228, 439—452页。
- [9] Fleet, M. E. L., 1965. Preliminary investigation into the sorption of boron by clay mineral. *Clay Miner.* 6: 1—16.
- [10] Hallberg, K. O., 1974. Metal distribution along profile of an intertidal area. *Estuarine Coastal Mar. Sci.* 2: 153—170.
- [11] Hirst, D. M., 1974. The Geochemistry of modern sediments from the gulf of paria II. The location and distribution of trace elements. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 26: 1147—1187.
- [12] Lerman, A., 1966. Boron Clay and estimation of paleosalinities. *Sedimentology* 6: 267—286.
- [13] Slaat, R. M., 1974. Geochemistry of bottom sediments, conception bay, Southeastern Newfoundland. *Can. J. Earth Sci.* 11: 768—784.

STUDY ON GEOCHEMISTRY AND GEOCHEMICAL CLASSIFICATION OF ELEMENTS B, F, Rb AND Sr IN YELLOW SEA (HUANGHAI SEA) SEDIMENTS*

Wang Jintu

(Institute of Oceanology, Academia Sinica, Qingdao)

ABSTRACT

The abundance of the elements B, F, Rb, their distributional characteristics and the correlative relationships, and other geochemical characteristics were studied. (1) The element contents are controlled by sediment grain size. The contents of B, F, and Rb increase with the decrease in sediment grain size. On the contrary, Sr contents decrease as sediment grain size decreases. (2) B, F and Rb are mainly related to clay minerals. Contents of B and F in heavy minerals are much higher than those in light minerals. B and Rb have a close relationship with Al and F with siderophile elements. Sr has a close relationship with Ca and enriches in carbonates. (3) R-Cluster analysis showed that the 19 analysed elements in the Yellow Sea sediments can basically be divided into two groups. One of them comes mainly from terrigenous materials and the other group comes mainly from authigenic and biogenic accumulation. (4) Q-Cluster analysis suggests that the Yellow Sea sediments can basically be divided into three types. The first one is mainly composed of fine and current sediments and enriches B, F, Rb and other phlo-clay elements. This type sediments are mainly formed in a weakly hydrodynamic and reduction environment. The second type sediments basically consist of large grain sized and residual sediments. They enrich Sr and Ca and form in a strongly hydrodynamic and residual sedimentary environment. The rest are mainly composed of large grain sized and current sediments and have a characteristic of low contents of Sr, Ca, B, F, Rb and other elements. This type sediments are mainly formed in a strongly hydrodynamic and temporal sedimentary environment. The main factors controlling geochemical characteristics of the elements in the Yellow Sea sediments are elemental properties, their material sources, the sediment types and the hydrodynamic condition as well as the physicochemical conditions.

* Contribution No. 1663 from the Institute of oceanology, Academia Sinica.