第9卷 第4期 海 洋 学 报 Vol.9, No.4
1987年7月 ACTA OCEANOLOGIGA SINICA July, 1987

黄渤海镍的沉积地球化学特征及环境信息

吴 景 阳

(中国科学院海洋研究所，青岛)

摘 要

本文着重从两方面对黄渤海镍的沉积地球化学进行讨论，一方面从Ni在沉积物中的分布特点及与其他重金属和元素间的关系，提出用Ni作为参比元素来检验其他元素，提供环境信息的可能性和方法；另方面从沉积物中Ni形态在垂向上的某些变化与一些有机组分的变化，探讨沉积后、成岩作用初期Ni与这些组分及沉积环境变化的关系.

本文主要根据南黄海北部和渤海湾的资料整理而成. 南黄海北部的沉积物样品取自35°—38°N、121°—124°E的海域. 渤海湾的沉积物样品主要取自119°30′E以西的海域及北塘口—大沽口一带的河口潮间带. 此外，还分析了渤海中心区的一个深柱状岩心样(38°21′N，120°03′E). 关于样品采集的站位及分析方法等资料，可参阅文献〔1—3，5〕.

一、Ni的含量分布特征及在环境背景值研究中的应用

(一) 细粒沉积物和悬浮体中Ni的平均含量

表1列出了南黄海及渤海湾细粒沉积物(包括粘土软泥、粉砂质粘土和粘土质粉砂)和悬浮体中Ni的平均含量. 从中可看出黄渤海细沉积物中Ni的含量与华北的土壤含量相近，其来源主要是陆源的悬浮泥沙. 其值略低于全球的页岩标准值.

表1 细粒沉积物中Ni的平均含量

地区和样品	含量(ppm)	地区和样品	含量(ppm)
南黄海北部细粒沉积物中的平均含量	49.4	北京地区土壤中元素背景值	45.5〔4〕
渤海湾细粒沉积物的背景值*	44	页岩平均值	68〔6〕
渤海湾悬浮体*	48.5		

* 根据文献〔5〕的数据经过溶样方法校正.

本文于1985年4月30日收到，修改稿于1985年6月22日收到.

（二）不同类型沉积物中Ni的含量

从表2可看出，Ni 和许多重金属一样，其在沉积物中的含量分布随沉积物类型的变细而增高.

表2　南黄海北部不同沉积物类型中Ni的含量

沉积物类型	平均含量（ppm）
粉砂质粘土	54.2
粘土质粉砂	36.3
细砂	24.2

（三）Ni含量与沉积物中粘土粒级含量及有机碳含量的相关性

沉积物中Ni的含量与沉积物中粘土粒级(Y)的含量以及与有机碳（C_{org}）的含量有密切的正相关关系. 南黄海沉积物中其相关性可用下列线性回归方程表示：

$$Ni\ (ppm) = 20.3 + 0.59Y\ (\%) \qquad r = 0.96 \quad (n = 25),$$

$$Ni\ (ppm) = 22.8 + 31.04C_{org}\ (\%) \qquad r = 0.87 \quad (n = 57).$$

（四）沉积物中Ni与其他重金属在含量分布上的相互关系

1. 含量顺序

在沉积物重金属含量顺序中，Ni的含量居于中间部分. 例如，研究的海域内重金属的含量顺序（表3）一般为：

$$Fe > Mn > Zn > Cr > Ni > Cu > Pb > Co > Cd > Hg.$$

表3　沉积物中重金属的含量顺序（除Fe外，单位ppm）

海区	Fe%	Mn	Zn	Cr	Ni	Cu	Pb	Co	Cd	Hg
渤海湾细沉积物背景值[6]	4.15	750	80	60	40	30	25	15	0.15	0.05
南黄海北部柱状样中细沉积物的平均含量[1]	3.5	578	85.5	65	43.1	19.9	24.5		0.16	

2. 相关性

在正常的自然沉积作用下，Ni与Fe在含量上有较密切的正相关关系. Ni与其他重金属之间也存在着较密切的正相关关系，其相关性一般可用线性回归方程描述. 例如，渤海湾其相关方程可表示如下：

$$Y = a(\pm 2s) + b\mathrm{Ni}$$

其中，Y——某元素含量（Fe为%，其余皆为ppm）；a，b——系数；s——剩余标准离差.

$$Fe = 0.3(\pm 0.50) + 0.0919\mathrm{Ni} \qquad r = 0.90\ (n = 43)$$

1）所用Cr含量值较Cr全量值偏低较多[5].

$Zn=12.29(\pm 8.02)+1.63Ni$ $r=0.92$ $(n=43)$,

$Cr=7.46(\pm 7.61)+1.14Ni$[1)] $r=0.86$ $(n=43)$,

$Pb=6.2(\pm 4.48)+0.4Ni$ $r=0.70$ $(n=43)$,

$Cu=5.1(\pm 4.8)+0.56Ni$ $r=0.79$ $(n=43)$,

$Cd=0.01(\pm 0.053)+0.004Ni$ $r=0.67$ $(n=43)$,

$Hg=0.009+0.000712Ni$ $r=0.81$ $(n=48)$[7],

3. 区域分布图式的相似性

由于Ni与多数重金属及有机质的含量分布，在很大程度上都受沉积物类型分布所控制，因此在区域分布图式上Ni与这些重金属也往往相似，且其分布图有时可作为若干重金属区域分布的代表模式[1, 5].

（五）在研究环境背景值方面的应用

基于上述相关性和特点，就为在沉积物中没有Ni污染积累的海区，以Ni作为自然参比元素来检验其他重金属和有机碳等成分的异常和污染状况，以及检验环境背景值提供了可能. 又由于在河口浅海自然沉积物中Ni与数种污染较普遍的重金属的含量同为一数量级，而许多仪器分析手段（如原子吸收、原子发射，X萤光等）又都便于在分析沉积物其他重金属的同时分析Ni的含量，从而使以Ni为指标的方法比用其他元素更便于实际应用. 在渤海湾的工作中，我们先以Pb、Zn、Cu、Cd和有机碳等元素为例，研究了利用元素相关关系来检验背景值的可能性和方法[3]. 基本作法是先绘制Ni与其他元素的背景相关图，用此图来检查待查海区的污染状况，再利用岩心深部样品的资料来检验表层沉积的背景区和背景值是否反映自然本底状况. 为了简化数理统计和作图的手续，背景相关图的绘制是根据渤海湾表层沉积物区域分布模式初步划分出的“背景区”[5]的资料作出的. 现再以Zn和Pb为例，它们的背景相关图及用其来检验河口潮间带污染状况的图，示于图1和图2上. 如图所见，我们不仅能得到有关污染区（北塘口—大沽口河口潮间带）、污染点和污染元素（例如Pb、Zn、Cu和C_{org}在河口潮间带的含量皆偏高）的总信息，而且可以看出不同河口污染的不同特点，例如大沽口的污染以Zn较为突出（T-16号站），北塘口（T-4号站）则以Pb的污染更为明显. 表4是用渤海中心区的一个较深的沉积物

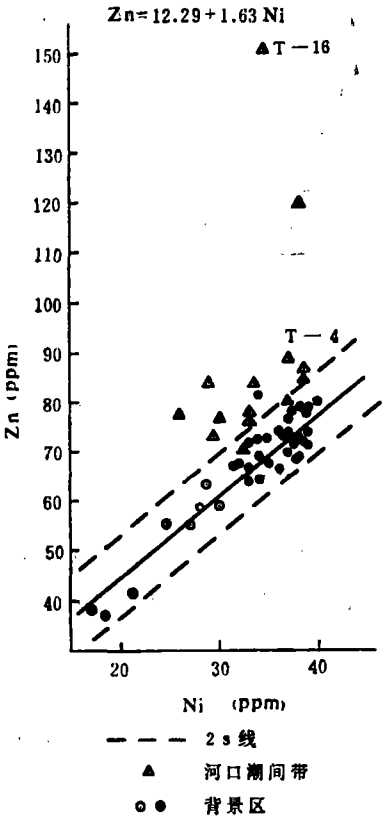

图1 Zn-Ni背景相关图及其应用

岩心样及两个渤海湾背景区中的岩心中不同层次的沉积物样来检验表层沉积的背景区和背景值是否反映自然本底状况的例子，图 3 是以Pb为例画出的检验图．从表4可看出绝大部分这些层中元素的相关点都落在±2s线的范围之内，少数点略超出±2s线的范围，这一个

表4　三个岩心深部沉积物中重金属与Ni相关点的分布

元　　素	Pb	Zn	Cu	Cd
落于±2s范围内之点数	48	44	46	55
略大于＋2s的点数	1	4	8	0
略小于－2s的点数	9	4	3	3
大于＋3s的点数	0	4	1	0
小于－3s的点数	0	2	0	0

结果也就反过来证明了所选用的“背景区”和“背景值”是接近自然本底状况的．同时也示出象渤海湾这样的海域，若有相当数量深部柱状样品资料时，可直接用其来绘制自然背景相关图．其中只有象Zn这样的元素，有时有较明显的自然异常，而这种异常本身又提供了该层位沉积时自然环境和物质来源等情况变化的信息．从图3反映出的Pb-Ni相关点大多集中在－2s线这一现象暗示出Pb在河口排污直接影响区之外的“背景区”也有一定程度的积累这一环境信息，这种积累很可能是来自非点源的大气污染．

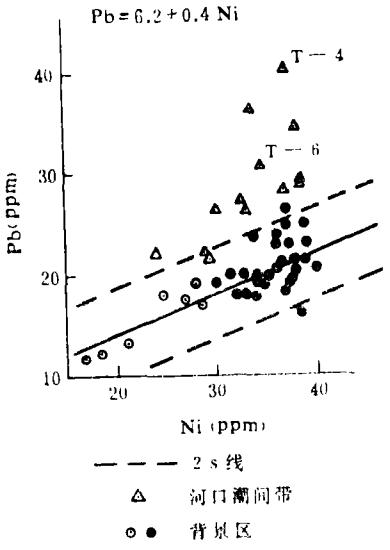

图2　Pb-Ni背景相关图及其应用

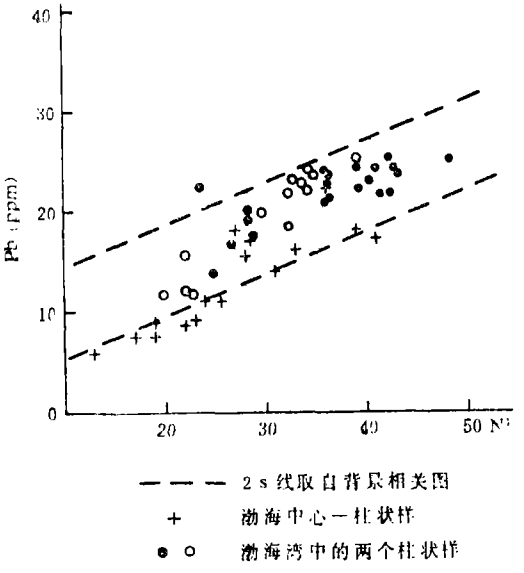

图3　岩心样中Pb-Ni相关点在背景相关图上的分布

根据同样的原理，文献〔7〕也采用了Ni作为参比元素来分析柱状样品中总汞含量的污染状况，确定其本底值，并用柱状样中深层次的资料绘制的元素背景相关图来检验总汞的本底值，文献〔8〕用此法来确定了As的背景值都获得了满意的结果，

二、沉积物中Ni存在形态的某些特点

（一）选择浸提不同地球化学相中Ni的相对含量

为了粗略地了解沉积物中Ni的存在形态，曾对南黄海的30个样品用含有盐酸羟胺的醋酸溶液及过氧化氢溶液连续提取，分别测定提取液中Ni的含量，再根据每个样品中总含N量计算出上述两级分中Ni的相对含量及残余Ni的含量．3种级分中Ni相对含量的变化范围见表5．

表5 不同级分中Ni的相对含量

级 分	还原性醋酸浸提液中Ni的含量（占总Ni%）	过氧化氢浸提液中Ni的含量（占总Ni%）	残余Ni（占总Ni%）
含量范围	8.0—23.3	4.0—18.4	60.7—88

从总的情况来看，在该海区沉积物中用还原性醋酸溶液提取的Ni（主要包括吸附态、碳酸盐态及Fe、Mn氧化物结合态的Ni），多数约占总Ni量的10%，最高达23.3%．用过氧化氢溶液提取的Ni（主要为有机结合态及部分硫化物态），在沉积物中一般略小于总Ni量的10%，最高为18.4%．除去以上两个级分，残余的Ni被看作为包含在粘土和碎屑矿物晶格中的Ni．可以看出在此海区Ni的主要含量（60%以上）仍然是赋存于粘土和碎屑矿物结晶之中的．

（二）柱状样品中不同提取级分的Ni含量在垂向上的变化

8个柱状样品的表、中、下层不同深度沉积物中，两种提取级分的Ni的相对含量列于表5．可以看出，还原性醋酸级分中，Ni的相对含量在大多数站位上相当稳定，随沉积物埋藏深度的改变其值变化不大，少数站随深度加深Ni的相对含量略有增加，仅20号站的60—100cm层次中的Ni含量比表层沉积物中的低．过氧化氢级分中Ni的相对含量则除了20号站的情况也反常（表层含量高于深层）外，所有其余的站都表现出随沉积物深度的加深，Ni的相对含量有所增加的趋势．

因此，除造成20号站情况特殊的原因需要进行探讨外，值得注意的是，Ni的形态在垂向上变化的主要特征是有机和硫化物结合态Ni的相对含量随沉积物埋藏深度的加深而增加．

三、沉积后Ni存在形态的变化与某些有机组分变化之间的关系

比较一下沉积物过氧化氢提取级分（有机结合态和部分硫化物结合态）中Ni的相对含量在垂向上的变化和沉积物中某些有机组分含量的变化(表6)，可以看出以下几点：（1）在此海区内有机碳在柱状样品中的总量主要决定于取样的站位，高含量的站位（如17和18号站）表层和深部有机碳含量都较高，反之，贫有机质的站位表层和深部含量都低．而每

一站位上有机碳含量在垂向上的相对变化没有明显的规律.因此,沉积物中有机和硫化物结合态的Ni含量在垂向上的增加趋势与有机碳总量的变化间也看不出有什么联系.（2）然而沉积物中烃类的含量和游离卟啉的含量在垂向上也表现出随埋藏深度增加而增大的趋势,而有机和硫化物态Ni含量变化异常的20号站,烃类也出现表层含量高于深层的情况.因此，有机和硫化物态的Ni在垂向上的变化与烃类和游离卟啉的含量变化呈正相关关系.（3）沉积物中有机碳可溶量（沥青总量/有机碳）在垂向上的分布情况则相反，其总的

表6　沉积物不同级分中Ni及某些有机组分含量在垂向上的变化

站号	层次 (cm)	还原性醋酸提取液中Ni含量(占总Ni量%)	过氧化氢提取液中Ni含量（占总Ni量%）	有机碳含量 %	可溶有机碳含量（沥青总量/有机碳×100）	烃类含量 (ppm)	卟啉含量 (ppm)
5	表	8.9	6.5	0.53	3.77	146	8.5
	95—135	12.3	8.8	0.49	1.46	592	28.0
	175—215	14.6	10.3	0.65	2.86	69	
16	表						
	80—120	13.3	10.6	0.32	3.33	52	17.1
	160—200	12.1	18.4	0.16	1.33	61	130.5
17	表	13.0	7.1	1.01	1.66	49	17.0
	110—150	13.4	12.3	1.13	2.73	77	
	190—230	13.4	11.6	1.21	1.66	68	
18	表				6.55	39	
	95—135	15.1	10.1	1.12	2.63	86	
	215—255	15.7	14.5	1.28	1.53	97	
19	表	10.0	8.4	0.50	7.84	53	5.0
	80—120	10.9	12.0	0.17	6.25	52	
20	表	14.2	12.2	0.39	2.78	64	8.5
	60—100	9.8	6.7	0.13	6.15	52	
21	表	8.0	6.5	0.45	3.70	60	2.5
	<50	14.7	8.0	0.11	1.00	70	
22	表				28.49	31	1.2
	80—120	13.3	10.0	0.20	5.0	75	
	180—226	13.4	13.4	0.42	3.33	74	

• 卟啉的资料由中国科学院贵阳地球化学研究所提供.

趋势是上层沉积物中含量较高，而深层沉积物中的含量反而减少．仅20号站也是反常，出现深层沉积物含量高于表层沉积物的情况．因此可以认为，有机和硫化物态的Ni在垂向上的变化与沉积物中有机碳可溶量呈现出负相关的关系．

另外一个事实是，在所研究的沉积层中未发现有镍卟啉．因此，虽然有机（和硫化物）态的Ni含量和卟啉含量在垂向分布上有正相关关系，但在所研究的沉积层深度范围内（<2.5m），看来尚不存在有部分Ni转入稳定的金属卟啉化合物中去的环境条件．

作为一种地球化学标志物的卟啉化合物，在几十年前就引起了人们的注意，但是对导致原油和沉积岩中镍卟啉和钒卟啉广泛聚集，而不形成其他金属卟啉化合物的过程却尚不清楚．本工作虽未提供用过氧化氢提取的深部沉积物的Ni的确切形态，但据以上的一些相关因素来看，似乎可以得到以下推论：泥质沉积物沉积以后伴随着沉积环境的还原性逐渐加强，产生了更多的烃类和游离卟啉等有机化合物，同时引起了镍的某些结合形态的变化，使过氧化氢提取级分中的Ni的相对含量有所增加．这样一种转变趋势有利于在以后的成岩过程中，逐渐形成稳定的镍卟啉这种有重要地球化学意义的化合物．而由游离卟啉演化为稳定的镍卟啉的过程，可能也不是简单的金属离子直接取代的过程．

参加本文所用资料调查区工作的还有李云飞、张湘君、廖先贵、栾作峰、李健博，特此致谢．

参 考 文 献

〔1〕 吴景阳、李云飞、张湘君，环境中若干元素的自然背景值及其研究方法，科学出版社，1982，142—148．

〔2〕 廖先贵、栾作峰、张湘君、吴景阳、李健博、李云飞，黄东海地质，科学出版社，1982，160—173．

〔3〕 吴景阳，用镍的含量来检验海洋沉积物中某些重金属的背景值，科学通报，**28**（1983），11：689—688．

〔4〕 中国科学院土壤背景值协作组，北京、南京地区土壤中若干元素的自然背景值，土壤学报，**16**（1979），**4**：324．

〔5〕 吴景阳、李云飞，渤海湾沉积物中若干重金属的环境地球化学Ⅰ，海洋与湖沼，**16**(1985)，2：92—101．

〔6〕 Förstner, U., G. Wittmann, *Metal Pollution in the Aquatic Environment*, Second Revised, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1981, 134.

〔7〕 张湘君、廖先贵，渤海湾沉积物中总汞的分布及本底质，海洋科学，**9**（1985），1：22—37．

〔8〕 廖先贵，渤海湾底质中砷的地球化学特征，海洋学报，7（1985），4：453—459．