

渤海湾表层沉积物的中子活化分析*

李培泉 卢光山

(中国科学院海洋研究所, 青岛)

扈治安

(奥列岗大学海洋学院, 美国)

收稿日期 1989年4月4日

关键词 中子活化, 稀土元素, 中子通量

提要 本文用中子活化技术分析了渤海湾表层沉积物的29种元素含量, 根据地球化学分类法, 将其分为6大类, 分析结果是, 其分布比较均匀, 且同类元素的分布大都有相似的变化规律, 表明原子结构的相似性对元素的地球化学行为有重要影响; 4号站位多数元素的偏低值与沉积物含砂质较多和铁含量较低有关; 该区8个稀土元素的分布模式与地壳中的相似; 可以认为该区没有As和Cr的污染; 该区沉积物化学组成与大陆地壳尤其与页岩相似, 表明该区沉积物主要由大陆物质组成。

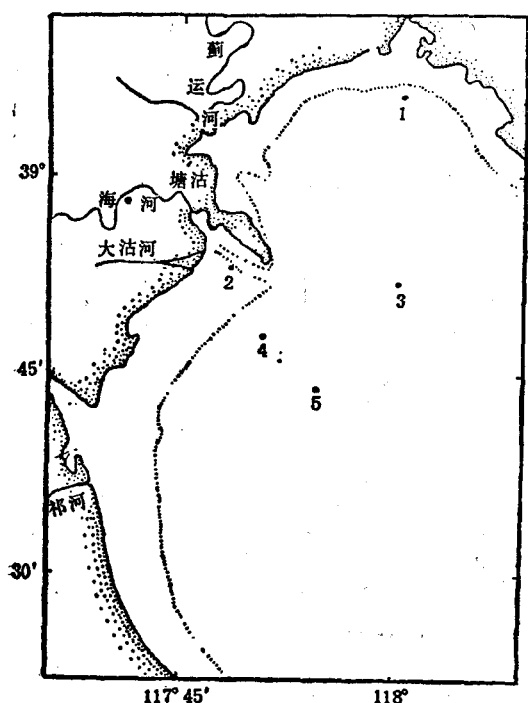


图1 渤海湾沉积物采样站位

Fig. 1 Sampling stations in Bohai Bay

研究海洋沉积物的元素组成, 含量变化及分布规律, 对探讨沉积物的来源、污染物质的迁移和积累以及影响物质运动的有关因素至关重要。我们于1983年8月在渤海西部近岸区设了5个站位, 调查了29种元素的含量。中子活化技术具有不破坏样品、不进行繁琐化学分离、同时快速分析几十种元素的特点, 因此利用这一技术进行海洋元素地球化学研究是非常有利的。目前, 这一方法在国内外已得到了迅速发展^[1-3, 5]。本文用中子活化技术测定渤海湾表层沉积物中29种元素的含量, 并讨论它们的分布规律、沉积物的来源及其它有关问题。

取样站位见图1。

I. 实验设备及方法

沉积样品风干后, 研磨、过200目筛, 照射前在100℃下烘干1.5h, 准确称取30—40mg样品, 用纯铝箔包好, 然后送入反应堆照射20h,

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第1762号。

表 1 渤海湾表层沉积物的元素浓度($\times 10^{-6}$)Tab. 1 Elemental concentrations in surficial sediments from offshore area of Bohai Bay ($\times 10^{-6}$)

浓度 元素	1	2	3	4	5	平均值
As	9.6 $\pm$ 0.03	10.1 $\pm$ 0.4	12.4 $\pm$ 0.5	9.5 $\pm$ 0.4	12.4 $\pm$ 0.5	10.8 $\pm$ 0.04
Ba	600 $\pm$ 10	570 $\pm$ 10	560 $\pm$ 20	580 $\pm$ 10	580 $\pm$ 10	578 $\pm$ 10
Br	28 $\pm$ 0.6	26 $\pm$ 0.8	28 $\pm$ 0.6	16 $\pm$ 0.3	25 $\pm$ 0.5	24.6 $\pm$ 0.5
Ce	93 $\pm$ 1	80 $\pm$ 1	79 $\pm$ 4	69 $\pm$ 6	82 $\pm$ 1	80.6 $\pm$ 2.6
Co	15.0 $\pm$ 0.6	15.7 $\pm$ 0.2	15.9 $\pm$ 0.2	12.3 $\pm$ 0.4	16.1 $\pm$ 0.1	15.0 $\pm$ 0.3
Cr	78 $\pm$ 3	86 $\pm$ 2	81 $\pm$ 4	68 $\pm$ 2	81 $\pm$ 1	78.8 $\pm$ 2.8
Cs	8.2 $\pm$ 0.3	8.6 $\pm$ 0.1	9.1 $\pm$ 0.1	7.0 $\pm$ 0.1	9.5 $\pm$ 0.2	8.48 $\pm$ 0.16
Eu	1.51 $\pm$ 0.07	1.52 $\pm$ 0.11	1.42 $\pm$ 0.04	1.35 $\pm$ 0.02	1.68 $\pm$ 0.24	1.50 $\pm$ 0.09
Fe(%)	4.22 $\pm$ 0.10	4.30 $\pm$ 0.17	4.29 $\pm$ 0.01	3.40 $\pm$ 0.01	4.39 $\pm$ 0.07	4.12 $\pm$ 0.07
Hf	10.8 $\pm$ 1.10	7.9 $\pm$ 0.4	6.3 $\pm$ 0.2	6.4 $\pm$ 0.2	6.5 $\pm$ 0.2	7.58 $\pm$ 0.42
K(%)	2.0	1.9	1.8	1.7	1.8	1.84
La	37 $\pm$ 2	32 $\pm$ 1	31 $\pm$ 1	30 $\pm$ 1	34 $\pm$ 1	32.8 $\pm$ 1.2
Lu	0.59 $\pm$ 0.01	0.52 $\pm$ 0.01	0.51 $\pm$ 0.02	0.47 $\pm$ 0.01	0.50 $\pm$ 0.02	0.52 $\pm$ 0.01
Na(%)	1.09	1.04	0.94	1.01	0.94	1.00
Nd	34 $\pm$ 4	31 $\pm$ 2	43 $\pm$ 4	44 $\pm$ 7	40 $\pm$ 5	38.4 $\pm$ 4.4
Ni	60 $\pm$ 1	61 $\pm$ 1	57 $\pm$ 1	52 $\pm$ 1	65 $\pm$ 1	59 $\pm$ 1
Rb	134 $\pm$ 1	135 $\pm$ 6	136 $\pm$ 2	116 $\pm$ 4	137 $\pm$ 2	132 $\pm$ 3
Sb	1.21 $\pm$ 0.21	1.21 $\pm$ 0.13	1.26 $\pm$ 0.16	1.24 $\pm$ 0.13	1.36 $\pm$ 0.09	1.26 $\pm$ 0.14
Sc	15.4 $\pm$ 0.4	15.6 $\pm$ 0.6	15.7 $\pm$ 0.1	12.6 $\pm$ 0.1	16.2 $\pm$ 0.1	15.1 $\pm$ 0.3
Se	—	—	2.5	—	1.7	2.1
Sm	5.9 $\pm$ 0.10	5.4 $\pm$ 0.1	5.2 $\pm$ 0.1	4.8 $\pm$ 0.1	5.3 $\pm$ 0.1	5.3 $\pm$ 0.1
Sr	—	130	—	—	80	105
Ta	1.01 $\pm$ 0.03	0.94 $\pm$ 0.04	0.93 $\pm$ 0.02	0.83 $\pm$ 0.02	0.98 $\pm$ 0.07	0.94 $\pm$ 0.04
Tb	1.01 $\pm$ 0.16	0.97 $\pm$ 0.09	0.87 $\pm$ 0.4	0.85 $\pm$ 0.04	1.01 $\pm$ 0.05	0.94 $\pm$ 0.08
Th	16.4 $\pm$ 0.80	13.4 $\pm$ 0.1	13.5 $\pm$ 0.1	11.4 $\pm$ 0.1	14.1 $\pm$ 0.1	13.8 $\pm$ 0.2
U	1.7 $\pm$ 0.5	1.2 $\pm$ 0.4	1.3 $\pm$ 0.1	1.3 $\pm$ 0.2	2.0 $\pm$ 0.1	1.5 $\pm$ 0.3
Yb	3.4 $\pm$ 0.5	3.0 $\pm$ 0.2	2.5 $\pm$ 0.1	2.4 $\pm$ 0.1	2.9 $\pm$ 0.4	2.66 $\pm$ 0.26
Zn	80.0 $\pm$ 4.0	75.0 $\pm$ 3.8	72.0 $\pm$ 3.6	64.0 $\pm$ 3.2	81.0 $\pm$ 5.0	74.4 $\pm$ 3.9
Zr	500 $\pm$ 10	320 $\pm$ 10	240 $\pm$ 60	220 $\pm$ 10	220 $\pm$ 10	300 $\pm$ 20

中子通量为 $6 \times 10^{13} \text{n/cm}^2 \cdot \text{s}$ 。工作中使用的标准物质为：(1) 用光谱纯试剂配制的含已知量待测元素的混合标准物质；(2) 美国国家标准局 (NBS) 的标准参考物质 SRM-1646。照射时，样品和标准同装在一个照射容器中，照射后用 Ge(Li) γ 谱仪测定 3 次，其时间间隔为 6d, 15d 和 30d，所使用的仪器为 scorpio-3 000 γ 谱仪 Ge(Li) 探测器灵敏体积为 136cm³，能量分辨率为 1.97keV。用 PDP 11/04 计算机处理分析数据，所得样品结果与标准相比较，进而计算出各元素的含量。

II. 渤海湾表层沉积物的含量及分布

II. 1. 元素含量

表 1 列出了渤海湾表层沉积物的元素含量。

从表 1 看出，沉积物中 Fe, K 和 Na 含量最高；其余 26 种元素的含量分别是：在 100×10^{-6} 以上的有 Ba, Zr, Rb 和 Sr；在 $20-100 \times 10^{-6}$ 之间的有 Ce, Cr, Zn, Ni, Nd, La 和 Br；在 $5-20 \times 10^{-6}$ 之间的有 Co, Sc, Th, As, Hf 和 Cs；在 5×10^{-6} 以下的有 Sm, Yb, U, Se, Eu,

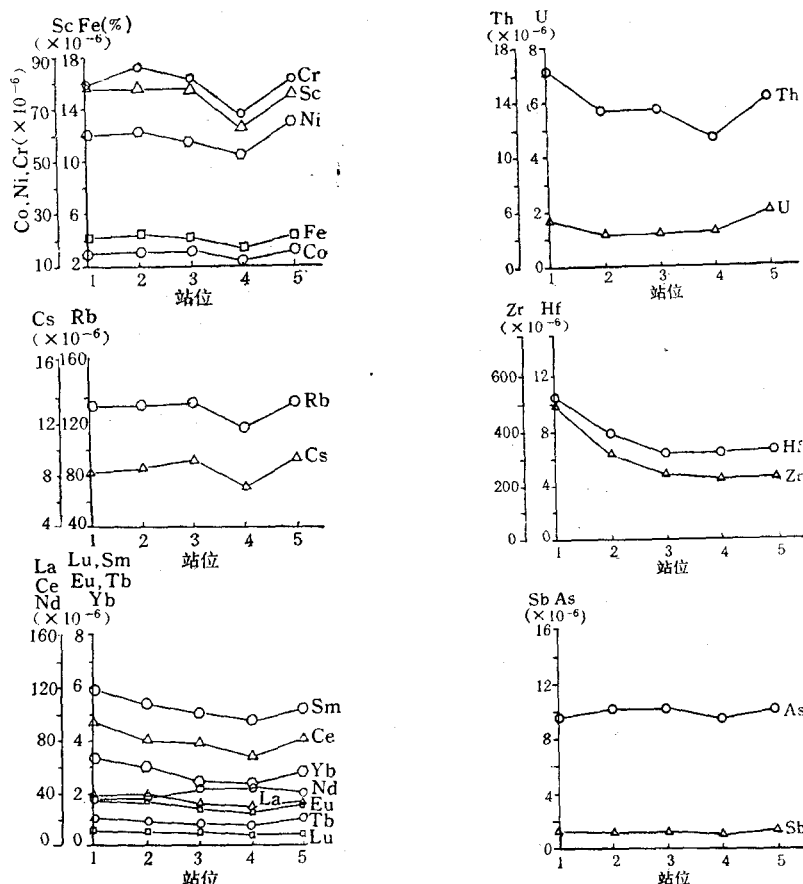


图 2 渤海湾沉积物中各类元素在不同站位的含量分布

Fig. 2 Inter-site distribution of elements in sediments from Bohai Bay

Sb, Tb, Ta 和 Lu。很明显, 沉积物中含量高的元素主要是周期表中的一、二组元素和个别过渡元素, 多数过渡元素和稀土元素的含量处于中间状态, 低含量的主要是稀土元素, 放射性元素和其它几个元素, 而 Lu 含量最低。这些结果与地壳元素的组成非常相似。

II. 2. 沉积物中各元素在不同站位的分布

我们根据查瓦里茨基分类法, 以原子结构 (主要是外层和次外层电子) 决定元素化学性质为基础, 将 29 种元素分成: (1) 岩石组 (Rb, Cs); (2) 铁族元素 (Ni, Fe, Co, Cr); (3) 稀土元素 (Ce, La, Sm, Yb, Nd, Eu, Tb, Lu); (4) 稀有元素 (Hf, Zr); (5) 放射性元素 (U, Th); (6) 两性元素 (As, Sb) 等 6 大类。图 2 分别表示

各类元素在不同站位的含量分布。

图 2 表明:

II. 2. 1. 调查区内各类元素基本上呈均匀状态分布, 同族元素都具有相似的变化规律。

II. 2. 2. 几乎所有元素在 4 号站位呈现偏低的趋势, 其原因可能是 4 号站位砂质成份较大, 相对粘土含量降低 (采样时发现该站砂量较大, 不全是粘土性物质)。因为大部分元素都包在粘土之中, 粘土比例降低, 元素含量也降低。受铁量影响的一些元素如 Co, Ni, Cr 和稀有元素等也因铁量降低而呈低值, 4 号站位含铁量最低。

II. 2. 3. Hf 和 Zr 在 4 号站位无降低趋势, 在 1, 2 号站位高于其它区, 这表明 Hf, Zr 不受

沉积物组成(粘土组份)或铁含量的影响,而有其自身的地球化学特点,这种现象或许也与重砂有关系。

II.2.4. 地壳中的 Th/U 值为 4, 地壳中不同介质的 Th/U 值变化不大,如花岗岩中 Th/U 值为 14;在辉绿岩中为 4.6;页岩中为 3.2。但 U 和 Th 的化学性质不同, Th 具有明显的颗粒性,易被悬浮体吸附而下沉,而 U 具有显著的溶解性,易随海水迁移他地,因此,在海洋环境中, Th/U 值是有变化的,且普遍高于地壳。沉积物的矿物组份也影响 Th 的分布。渤海湾 Th 含量为 $13.8 \times 10^{-6}g$,表明有富 Th 的现象,或存在富 Th 的矿物组份,同时也表明该区属氧化环境, U 易迁移(U 含量为 1.5×10^{-6})。

II.2.5. 稀土元素中大部份低含量元素的变化受高含量元素 Ce, La 所控制。因为许多低含量的稀土元素总是紧密地与大量的 Ce 结合在一起。

表 2 渤海湾、东海沉积物和地壳中稀土元素的含量 ($\times 10^{-6}$) 及与 Ce 的比值

Tab. 2 Rare earth elements contents and ratio with Ce in sediments from Bohai Bay and East China Sea as compared with the Earth Crust ($\times 10^{-6}$)

含量($\times 10^{-6}$) 比值 元素	区域	渤海湾	东海陆架 ^[3]	地壳 ^[4]
Ce*		80.6	81.0	60.0
La		32.8	39.0	30.0
Nd		38.4	41.0	28.0
Sm		5.3	6.1	6.0
Eu		1.5	1.5	1.2
Tb		0.94	0.85	0.90
Yb		2.66	2.80	3.40
Lu		0.52	0.43	0.50
La/Ce		0.41	0.48	0.50
Nd/Ce		0.48	0.51	0.47
Sm/Ce		0.066	0.075	0.10
Eu/Ce		0.019	0.019	0.02
Tb/Ce		0.012	0.010	0.015
Yb/Ce		0.033	0.035	0.057
Lu/Ce		0.006	0.005	0.008

* 8 个稀土元素的含量为 5 个站位的均值。

表 2 列出了渤海湾、东海陆架沉积物和地壳中 8 个稀土元素的含量及其与 Ce 的比值,图 3 为稀土元素的分布模式。

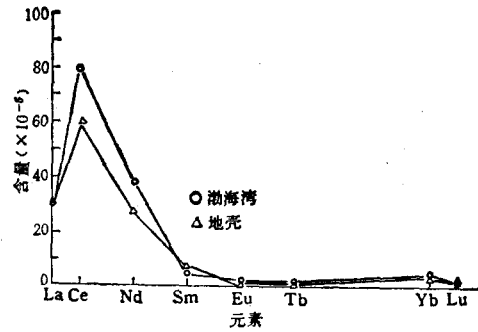


图 3 渤海湾和地壳中稀土元素分布模式的比较
Fig. 3 Comparison of the distribution pattern of rare earths between Bohai Bay sediments and the earth crust

从表 2,图 3 看出, Ce 含量最高, La 和 Nd 次之, Lu 最低。渤海湾和东海大陆架 Ce, La, Nd 的含量普遍高于地壳中的含量,其他 5 个元素非常接近地壳中的含量。这一现象表明, Ce, La, Nd 从大陆通过河水搬运到海洋之后,可能在水动力作用和其他物理化学过程作用下发生富集现象,而另外 5 个元素因含量太低而变化不明显。从各元素与 Ce 的比值看出,渤海湾和东海陆架非常一致,同时与地壳比值也相近,仅仅后者略微有高的趋势,这与地壳中 Ce 含量偏低有关。

III. 渤海湾沉积物元素组成 与其他海区 and 物质的比较

表 3 列出了渤海湾、冲绳海槽、东海陆架沉积物、地壳和页岩中元素含量。

从表 3 看出,不同海区沉积物中各元素的含量有一定的波动,这与海区的地理位置、受大陆河水影响的程度、水文物理条件及氧化还原状态、沉积物矿物组成等因素的影响有关。与几个海区比较,渤海湾沉积物中大部分元素的含量较高,如 As, Ba, Br, Ce, Co, Cr, Fe, Hf,

表 3 渤海湾、东海陆架、冲绳海槽沉积物和地壳页岩中 29 种元素含量($\times 10^{-6}$)Tab. 3 29 elements contents in sediments from Bohai Bay, East China Sea, Okinawa Trough, earth crust and shale ($\times 10^{-6}$)

元 素	冲绳海槽 ^[3]	东海陆架 ^[3]	地壳 ^[4]	渤海湾	页岩 ^[4]
As	5.5	6.0	1.8	10.8	13
Ba	510	570	425	578	582
Br	7.7		2.5	24.6	
Ce	62.1	73	60	80.6	59.3
Co	12.9	14.4	25	14.98	18.9
Cr	65.7	79	100	78.8	89.8
Cs	7.4	8.3	3	8.48	5.1
Eu	1.2	1.4	1.2	1.5	1
Fe(%)	3.4	3.7	5	4.12	3.8
Hf	6.2	6.4	3	7.58	2.8
K(%)	1.5	2.0	2.59	1.84	2.7
La	27	46	30	32.8	79.3
Na(%)	1.11	1.8	2.83	1.0	0.95
Lu	0.36	0.36	0.50	0.52	0.71
Nd	33.54	41	28	38.4	24
Ni	70	55	75	59	67.9
Rb	110	102	90	131.6	139.7
Sb	1.72	0.81	0.2	1.26	1.4
Sc	12.92	11.3	22	15.1	12.98
Sm	3.57	6.2	6.0	5.3	6.4
Sr	415	200	375	110	298.5
Ta	0.80	0.94	2	0.94	0.78
Tb	0.69	0.77	0.9	0.94	1
Th	10.98	13.5	7.2	13.76	12.3
U	1.85	2.0	1.8	1.5	3.7
Yb	2.49	2.9	3.4	2.66	2.64
Zn	97.69	77	3.0	74.4	95.1
Zr	274	318	165	300	68.4

Rb, Sc, Tb, Th, Lu 等元素, 这可能与调查区直接接受大陆河水的强烈影响有关。Ta, Cs 等在各海区变化不大。Na, Sr, U, Zn 等有降低现象, 这与盐度较低, 氧化环境以及物质的不同来源等因素有关。

与地壳相比, 渤海沉积物中含量较高的有 As, Cs, Nd, Rb, Sb, Zn, Zr 等元素, 其含量比较低的有 Cr, Co, Sr 等。与页岩相比, 渤海湾沉积物中含量比较高的是 Ce, Cs, Hf, Nd, Zr; 含量比较低的是 Co, Cr, Sr, La, Ni, U, Zn。较一致的是渤海湾的 Cs, Nd, Zr 都比较高, 而 Cr,

Co, Sr 都比较低, 前 3 个元素可能与河水携带的物质富有高岭土和伊利石在内的粘土组分和锆石(占矿物组分的 2%)组分有关, 后 3 个元素说明有随海水转移的现象。

从表 3 比较得知, 渤海湾沉积物中的 As 含量高于陆架、冲绳海区以及地壳中的含量, 低于或接近于页岩。渤海湾的 Cr 含量高于外海, 但低于地壳和页岩。可以认为 As 和 Cr 在渤海湾仍有所富集, 但与页岩相比, 不能认为存在污染。地壳中的风化物质通过河水进入海洋之后发生了粒度分级, 一些颗粒较大或较重的物质沉积在近区, 一些颗粒细的较轻物质沉积在远区, 而这些物质主要是由高岭土、伊利石, 蒙脱石等粘土矿物所组成的页岩型沉积物, 也包含一些如辉石、榍石、白云母、碳酸盐等非粘土矿物。既然主要是页岩型沉积物, 则其 As 和 Cr 的含量也应接近于页岩, 然而 As 和 Cr 都低于页岩的含量, 因此, 可认为本调查区不存在 As 和 Cr 的污染, 至少是不严重。

IV. 渤海湾沉积物的主要来源

海洋沉积物有陆源物质形成的浅海地区沉积物、浅海区形成的碳酸盐沉积物和洋底深海沉积物等几种类型。由于所测站位都在近陆区, 因此其沉积物来自大陆。

从表 3 看出, 渤海湾沉积物的组成大都与页岩组成相似, 而这些页岩都是由大陆物质中的粘土成分形成的, 可以认为该区沉积物是由蓟运河、海河、大沽河等几大河流长期搬运的大陆物质组成的。当然黄河的影响也是不可忽视的。

V. 初步结论

V. 1. 渤海湾 29 种元素的分布呈均匀状态, 各元素在不同站位中的含量变化不大, 表明该区物质来源基本相同, 水文动力条件相似;

V. 2. 性质相似的各种元素在不同站位中, 其变化规律非常相似, 说明原子结构(外层和次外层电子)决定着元素在海洋中的地球化学行

为;

V.3. 渤海湾沉积物中的 As, Cr, Ba, Ce, Co, Fe, Hf, Rb, Sc 等元素高于东海陆架和冲绳海槽, 可能与该区受河水携带物质的强烈影响有关。从对比看出, 渤海湾没有 As 和 Cr 的污染;

V.4. 稀土元素的地化行为极为相似, 其分布模式与地壳中的相同;

V.5. 渤海湾沉积物的组成与大陆地壳元素组成尤其与页岩组分基本相似, 表明该区沉积物主要由陆源物质所组成。

主要参考文献

[1] 李培泉、李岫霞、钱杏珍、于银亭、毛雪瑛、任广法,

1985. 冲绳海槽沉积物的活化分析及元素地球化学研究。I. 元素的含量分布。海洋与湖沼 16(6): 461—474。

[2] 李培泉、李岫霞、钱杏珍、毛雪瑛, 1986. 冲绳海槽沉积物的中子活化分析及元素地球化学研究。II. 元素相关性, 浓缩系数等问题的讨论。海洋与湖沼论文集。科学出版社, 91—100。

[3] 李岫霞、钱杏珍、李培泉、卢光山, 1986. 东海陆架沉积物的中子活化和地球化学研究。海洋学报 8(5): 566—572。

[4] 南京大学地质系编, 1987. 地球化学。科学出版社, 78—90。

[5] Grancini, G. M. B., Stievano, F. Girardi et al., 1976. The capability of Neutron activation for trace element analysis in sea water and Sediment samples of the northern adriatic sea. *J. Radioanal. Chem.* 34: 65—78.

NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS OF SURFACE SEDIMENTS FROM BOHAI BAY

Li Peiquan and Lu Guangshan

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

Chih-An Huh

(*College of Oceanography, Oregon State University, USA*)

Received: Apr. 4, 1989

Key Words: Neutron activation analysis, Rare earth elements, Flux of neutron

Abstract

The contents of 29 elements in surface sediments from Bohai Bay were determined by neutron activation analysis. Based on a classification scheme, we divided these elements into six geochemical groups and discussed their distributions. Elements in the same group show similar distribution pattern. The chemical data of Bohai Bay sediments were compared with those of East China sediments, Okinawa Trough sediments, crust and continental shale. The correlation or difference were discussed with reference to their source terms and geochemical processer. The REE pattern based on eight rare earth elements we determined is very similar to the REE pattern of crustal materials. The present data indicate that the sediments are derived from continental materials carried and discharged by rivers. Based on As and Cr data, there is no noticeable contamination of the sediments.

* Contribution No. 1762 from the Institute of Oceanology, Academia Sinica.