

东海大陆架海水中铀的分布*

李培泉 朱校斌 王品爱 于银亭

(中国科学院海洋研究所)

铀和铀系元素在海洋地球化学, 海洋地质学以及资源利用的研究中占有十分重要的位置。许多国家很早就开始了海洋铀化学的研究。四十年代, 主要的任务是寻找适宜的化学测试方法; 五十年代之后侧重于调查和研究其分布规律和存在形态, 筛选各种提铀的吸附剂以及发展先进的物理测试技术和方法——中子活化技术、 α 谱仪和同位素稀释方法等。目前, 在化学分离方法和核子测试手段发展的基础上, 一方面精确地测定了不同海区海水和其它物质中铀的含量, 探讨了海洋中 ^{234}U 与 ^{238}U 之比, 阐明了它们之间的迁移特性, 初步确定了它们在海水中的存在形态。另一方面利用铀元素及其子体之间的关系测定了沉积速率和地质年龄等重要问题。

关于海水中铀的含量世界上已有大量报道。但是, 有关我国近海海水中铀的系统调查资料却很少。六十年代初, 莫金恒和马锡年曾报道过我国近海局部海区海水的铀含量。1977和1980年, 熊孝先等对黄海、渤海以及一些河口区作了调查, 获得了这些海区铀含量的部分资料。1978年7—8月, 我们在东海大陆架综合考察中, 对 $123^\circ\text{—}129^\circ\text{E}$ 和 $26.5^\circ\text{—}33^\circ\text{N}$ 之间的广阔海域进行了大面积调查, 共选站位22个, 分表、中、底三层取样, 较系统地了解了东海大陆架海水中铀的分布规律。

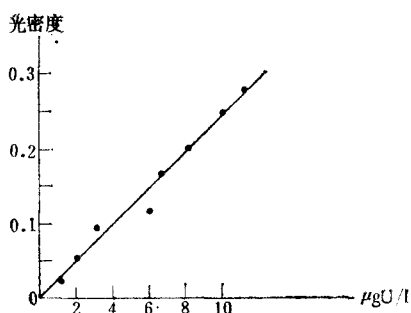


图1 铀的标准曲线

一、实验方法和仪器

使用方法为熊孝先等人提出的改进法^[3]。主要分析步骤是取1升用HCl酸化的海水, 加入15ml 0.2M 乙二胺四乙酸二钠盐之后, 立即加入5ml 浓度为0.04g/ml的 α 亚硝基- β 萘酸乙酸溶液, 调pH至6.0—6.3, 在大力搅拌下, 加入10ml浓度为0.2g/ml的 β -萘酚乙醇溶液, 形成共沉淀。过滤后, 沉淀用氯仿洗涤, 体积约为25ml, 然后用pH=0.5的HCl反萃取, 水相用2号玻璃砂芯漏斗过滤, 蒸干过滤液, 加5ml HCl再溶解残渣, 往溶液中加入2ml抗坏血酸, 转入25ml棕色瓶中, 最后加3ml铀试剂III, 用重蒸馏水稀释至刻度, 用72型分光光度计测定光密度。然后再往溶液中加入几滴饱和六偏磷酸钠, 消去螯和物的颜色, 再测一次光密度, 利用两次测定之差与标准曲线比较,

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第771号。
本文承纪明侯同志审阅, 并由任广法同志绘图, 在此表示感谢。
本刊编辑部收到稿件日期: 1982年2月2日。

以确定铀的总含量。本法相对误差 $< 6\%$ 。

其标准曲线是通过八氧化三铀确定的。图 1 是我们测定的标准曲线。

二、实验结果和讨论

1. 表层海水中铀的含量和分布

表 1 列出了东海大陆架三层海水中铀的含量。图 2 是东海大陆架海水铀样品的站位。

表 1 东海大陆架海水的铀含量

站号	东 经	北 纬	取样时间	水 深 (米)			铀含量 ($\mu\text{g/l}$)		
				表层	中层	底层	表层	中层	底层
01	125°59'	32°31'	1978.5.29		48	96	3.0	3.6	4.1
03	128°02'	32°33'	1978.5.30		92	184	3.4	3.6	2.9
05	128°00'	31°30'	1978.5.30		73.5	147	3.6	2.7	3.0
07	126°00'	31°31'	1978.7.2		36	72	2.6	3.0	2.8
09	124°00'	30°38'	1978.7.3		26.5	53	2.2	2.4	2.4
10	123°23'	30°23'	1978.7.3		31.5	63	3.0	2.4	2.4
11	126°00'	30°30'	1978.7.2		36	72	3.1	3.4	2.4
13	127°57'	30°31'	1978.7.1		190	380	2.7	3.1	2.6
14	129°00'	30°30'	1978.6.30		410	820	2.5	2.5	3.1
15	128°51'	29°34'	1978.6.30		475	950	3.2	2.2	2.8
16	128°00'	29°28'	1978.6.29		515	1030	2.8	2.9	3.2
18	126°00'	29°30'	1978.6.28		52.3	106	2.5	3.5	2.8
19	123°00'	29°31'	1978.6.4		24.5	59	2.4	3.2	3.5
21	125°01'	28°51'	1978.6.5		44	88	2.7	3.6	2.6
22	126°00'	28°31'	1978.6.5		56	112	3.7	3.9	2.9
24	127°59'	28°24'	1978.6.6		545	1090	2.6	3.4	3.2
25	128°20'	28°28'	1978.6.6		695	1390	3.3	3.6	2.9
26	127°31'	27°28'	1978.6.7		275	550	3.3	3.5	3.2
28	125°57'	26°30'	1978.6.9		1000	2000	3.1	2.9	2.8
29	125°00'	26°28'	1978.6.10		225	450	2.3	3.5	3.4
30	124°01'	26°30'	1978.6.11		72.5	145	2.7	2.0	
31	123°00'	26°28'	1978.6.11		60	120	3.1	3.0	3.0
平均值							2.9	3.1	2.95

从表 1 可以看出, 东海大陆架海水中铀的分布总的说来是比较均匀的。表层海水的铀含量波动在 $2.2\text{—}3.7\mu\text{g/l}$ 之间, 平均值为 $2.9\mu\text{g/l}$ 。如按水的深浅程度对表层海水的铀含量作统计, 则深度 $< 100\text{m}$ 的平均含量为 $2.7\mu\text{g/l}$; 深度在 $100\text{—}1000\text{m}$ 的为 $3.0\mu\text{g/l}$; 深度 $> 1000\text{m}$ 的近乎 $3\mu\text{g/l}$ 。如按经度划分, 在 124°E 以西表层海水铀含量为 $2.8\mu\text{g/l}$; 在 $126^\circ\text{—}129^\circ\text{E}$ 内为 $3\mu\text{g/l}$ 。不管怎样划分, 其共同点是浅水近岸区表层水的铀含量都低于外海深水区。很明显, 这种现象与河水的影响有关。中层海水波动在 $2.0\text{—}3.9\mu\text{g/l}$ 之间, 平均为 $3.1\mu\text{g/l}$ 。由于各站深度不同, 中层水的铀含量失去了相互之间的可比性。

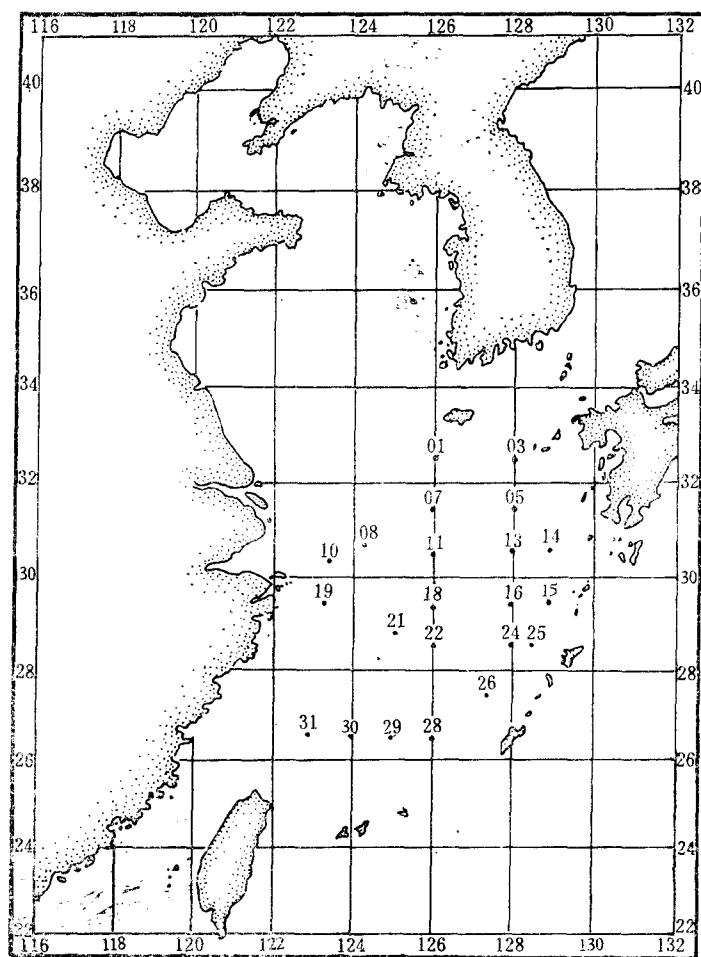


图2 东海大陆架海水铀的站位图

此值只在研究垂直分布时具有重要意义。虽然如此,中层水铀的含量仍然反映了它与表层水铀含量的一致性。底层水铀含量波动在 $2.4\text{--}4.1\mu\text{g/l}$ 之间,平均为 $2.95\mu\text{g/l}$ 。从三层海水的铀含量表明,在调查海区海水的铀含量是呈比较均匀状态分布的,其值约为 $3\mu\text{g/l}$ 。

据国外报道,海水的铀含量波动在 $1.8\text{--}3.6$ 或 $2.0\text{--}4.0\mu\text{g/l}$ 之间。这种差别一方面与使用的方法不同有关,另一方面与海水受大陆径流、降水、沉积物类型、火山活动以及其它因素的影响有关。在评定海水铀的平均含量时,一般认为 $3.0\text{--}3.3\mu\text{g/l}$ 是比较合理的。东海大陆架的海水铀平均值也在此范围内,但趋近下限。

铀在海水中均匀分布的特点除与存在形式有关外,也受水化学条件和水文结构等因素的影响。研究证明,铀在海水中主要以络阴离子 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{-4}$ 的形式存在,而颗粒状的铀是很少的^[3]。崔清晨计算指出:在海水 $\text{pH}=8$ 时,铀主要以 $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ 和 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{-4}$ 形式存在。其所占比例分别为 54% 和 45% 。当 pH 增大时, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{-4}$ 的浓度相应增加。不管这两种状态怎样随 pH 值变化,两者仍皆为离子状态。这一根本性质成了它

在海水中呈均匀分布状态的重要原因,这种认识正在被许多实验所证明。但从表 1 可以看出,不同海区不同深度铀的含量是有一定波动的。例如,在东海大陆架的相当大的海域中,表层海水的铀含量在 $2.5\mu\text{g}/\text{l}$ 左右。显然这是长江水影响的结果。从图 1 看到,在七、八月份长江和其它河水的影响甚至可以波及到 125°E 左右的海域。当然,七、八月份降水的影响也不可忽视。若以 31‰ 的盐度划界,长江表层冲淡水主要在 123°E 附近,仅夏季盐度分布外移。

一般河水的铀含量与海水相比都较低。世界所有河流的铀平均值估计为 $0.58\mu\text{g}/\text{l}$ 。长江水为 $0.5\mu\text{g}/\text{l}$ ^[4]。随着长江水的外流和盐度的增大,铀含量逐步升高,并最后达到一个平衡值 ($3\mu\text{g}/\text{l}$)。这种规律对于典型的长江水是适用的。因为江水流量大,沉积速度大于沉积物的溶解和悬浮速度,外海水的影响较小,而铀的浓度主要由江水和海水的混合程度所控制。已经得知长江每年的输沙量高达 48,300 万吨。即使这样一个量仍然不能满足河口及浅水区沉积的需要,当然更谈不上覆盖全部大陆架区¹⁾。这证明东海大陆架尤其是内陆架区沉积速度是比较大的。上述特征使我们相信在受长江水影响的海域铀的含量将会偏低,并且随着江水影响的减小而增高。但是,在不具备以上特点的河口区,海水浓度的变化就不一定服从上述规律。例如,1980 年在渤海蓟运河口和海河河口,海水的铀含量曾出现了高于 $3\mu\text{g}/\text{l}$ 的现象。这可能是由于外海作用力的影响使沉积物悬浮,从而提供了更多铀量造成的。我们知道,1980 年天津旱情十分严重,河水径流量很小,埋藏或吸附在沉积物上的铀有可能受潮汐力的作用通过悬浮过程进入海水。虽然河水的铀量大大低于海水,但是,近海沉积物中的铀含量大都高于外海沉积物。如果这些沉积物悬浮起来,就有可能使海水的铀含量增加,当然外海水的影响也很重要。

2. 铀的垂直分布

在这次东海大陆架调查中,我们取了表、中、底三层海水,大部分站位在几十米和几百米之间,只有 16, 24, 25 和 28 四个站位在 1000—2000m 左右。图 3 表示了水深在 200m 以内的站位中铀含量的垂直分布;图 4 表示了水深在 200—1000m 的站位中铀含量的垂直分布。图 5 表示了水深在 1000—2000m 的站位中铀含量的垂直分布。

由图 3—5 看出,铀在垂直方向上的分布没有显著的不同,同样比较明显地表现了均匀分布的特点。但图 3 表明在浅水区铀的含量波动比深水区更大一些。这可能与其垂直混合受近岸水和悬浮体的影响有较大关系。而在图 4 和图 5 表示的较深海区,由于不受上述条件的影响,铀的垂直分布就表现了更大的一致性。

国外报道过铀的垂直分布,曾指出在太平洋和大西洋中最高含量是在 1000m 处;在印度洋中部是在 1000—2000m 处,最低浓度是在大约 400m 处;在日本三陆近海的黑潮和亲潮区,铀含量随水深而增加,从表层到 4000m 处,铀含量依次从 $2.0-2.5-3.0-3.5-4.0-4.5\mu\text{g}/\text{l}$ 递增。这些资料说明铀在垂直方向上的分布并不是一致的。这与我们在东海大陆架区所得的资料不同,尚有待进一步研究探讨。不过我们认为,局部海区由于条件的不同(水体的混合程度,氧化还原电位的不同,生物群落及生物死亡后下沉的情况,火山活动,悬浮体的量和成分,沉积物重新悬浮的机率和程度等)而造成铀在垂直方向上的分

1) 秦蕴珊等,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,中国科学院海洋研究所,35—43 页。

布不同也是可能的。

3. 底层水铀含量的分布的不均一性

东海大陆架底层水的铀含量变动较大, 表现了高低不一的现象, 而且几乎所有极值

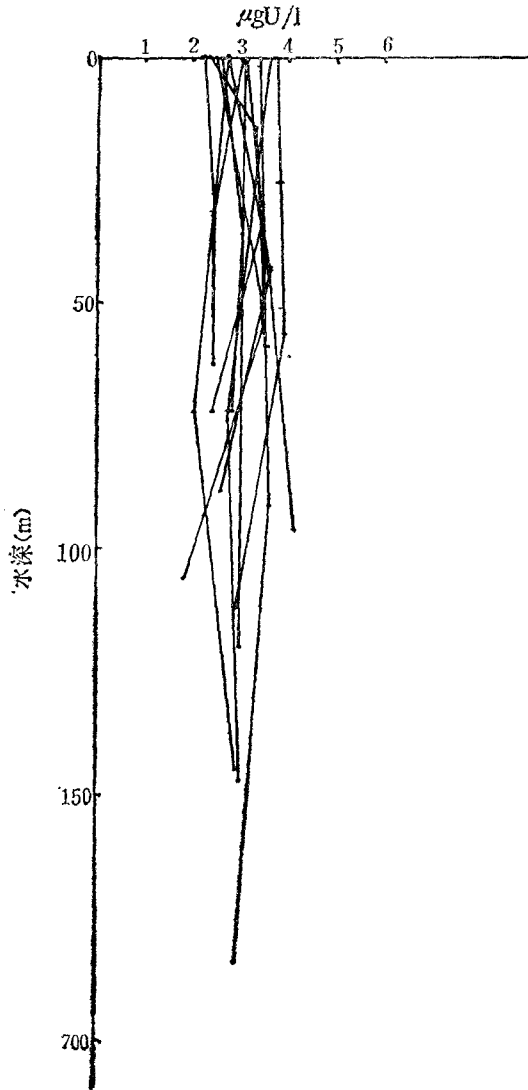


图3 海水中铀的垂直分布(水深200m以内)

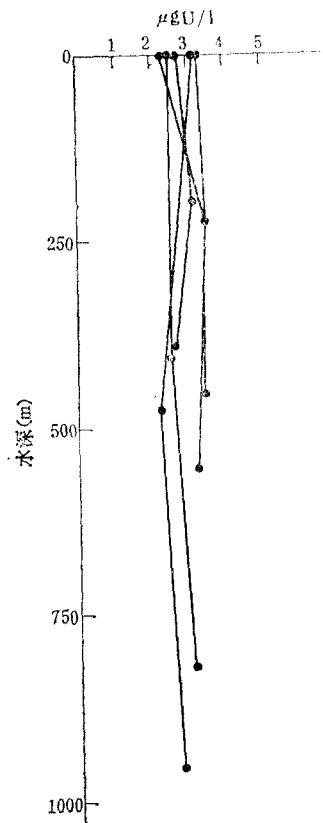


图4 海水中铀的垂直分布(水深200—1000m)

(最高和最低值)都出现在底层水。虽然如此, 底层海水铀的分布仍然显示了一定的规律性。图6表明, 铀的分布可以分成三个区带: (1) 近陆浅水区, 即内大陆架区, 在这里铀含量最高, 约 $3.5\mu\text{g}/\text{l}$ 以上; (2) 外大陆架区, 铀含量最低, 约 $2.6\mu\text{g}/\text{l}$ 以下; (3) 大陆架坡折处外侧至大陆斜坡区的细粒沉积带, 铀含量在 $3\mu\text{g}/\text{l}$ 左右, 比较接近海水的平均值。

为了解释这种现象, 我们对比了沉积物类型图, 如图7所示。

通过对比发现, 高铀值多数分布在粉沙、粉沙质软泥和软泥等类型的沉积海区中, 即长江口外沿着海岸向西南方向延伸的沉积带。这就是所谓的大陆架沉积带。这里的沉积

物主要由长江和钱塘江等带来的陆源物质所组成。由于长江水进入东海之后,在沿岸流的影响下向西南方向流动,水中的细粒物质即在大体与海岸平行地带沉积下来。与此同时,河水中陆源物质包含的铀也一起下沉到海底,使沉积物中铀的含量增加。一般说来,沉积物中铀的分布依次从近海向大洋逐步减低。大陆架区平均为 $3\mu\text{g/g}$; 亚远洋区为 $2.5\mu\text{g/g}$; 远洋区为 $1.5\mu\text{g/g}$ 。东海大陆架沉积物的铀含量约为 $3\mu\text{g/g}$ 左右。在由大量陆源沉积物组成的内大陆架区,沉积物的铀含量是较高的。在这些海域,因海水较浅,沉积物比较容易在河水和海水的作用下悬浮起来,其中吸附或包藏的部分铀可能进入液相,从而为底层水提供了较多的铀量。因此,在内大陆架区外缘底层水的铀含量达到 $3.8\mu\text{g/l}$ 左右。

在外大陆架区,沉积物主要由中砂和粗砂组成。人们通常称此为粗粒沉积带。因为沉积物中的铀含量随粒度增大而减小,使这一带沉积物中铀含量最低,因而不能向海水提供较多的铀。这可能是该区底层水铀含量偏低的原因之一。另外,长江等河流的冲淡水的影响也应予以考虑。

在外大陆架坡折处外侧的细粒沉积带中,底层水的铀值表现了比较正常的分布。在这里,沉积物主要是由粉沙质软泥所组成。它的来源包含了大量非陆源物质——在水介质或在海底中形成并转入沉积物的物质,包括生物残骸和自生矿物。它们主要分布在大陆架的细粒沉积物中。这些沉积物具有深海沉积物的特点。该区沉积速度大大低于近海区。底层海水铀的浓度很少受沉积物和悬浮体的影响,所以测定的数据与其表层数据相似。这种现象正好说明该区具有明显的外海特性,海水的铀含量主要由水团的性质控制。

关于底层水铀含量与沉积物和悬浮体的关系仍需作深入的研究。

4. 东海大陆架海水中铀的滞留时间

假定把长江水看作是东海大陆架铀的主要来源,则可以根据东海大陆架海水铀的平均含量和长江水的输铀量及其它一些假定来计算东海大陆架海水中铀的滞留时间。取东海大陆架面积为 75.2 万平方公里,平均深度为 350 米,则东海大陆架海水体积为 2.5×10^{17} 升¹⁾;取海水铀的平均含量为 $3.0\mu\text{g/l}$,则东海大陆架海水的总铀量为 7.5×10^{17} 微克;取长江水的平均年流量为 0.69×10^{15} 升,平均铀含量为 $0.5\mu\text{g/l}$ ^[4],则每年输出总量为 3.5×10^{14} 微克。若 60% 的长江水与外洋水交换,即江水中 60% 的铀转入大洋区, 02%

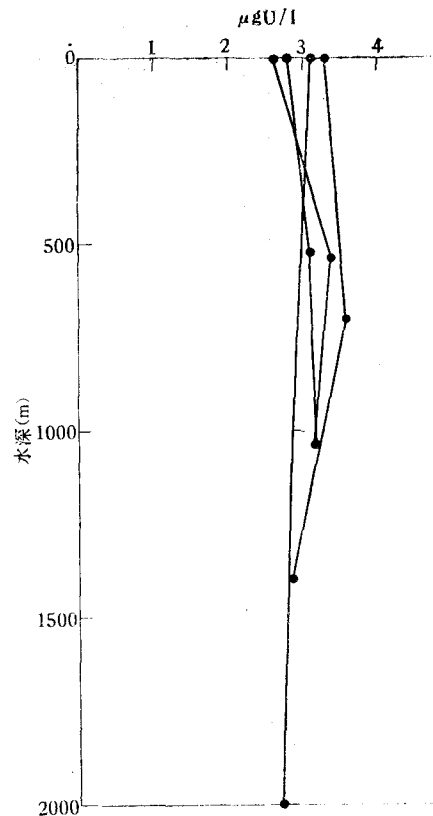


图5 海水中铀的垂直分布
(水深 1000—2000m)

1) 林美华, 1978. 东海海底地形基本特征. 东海大陆架论文集. 中国科学院海洋研究所, 1—9 页。

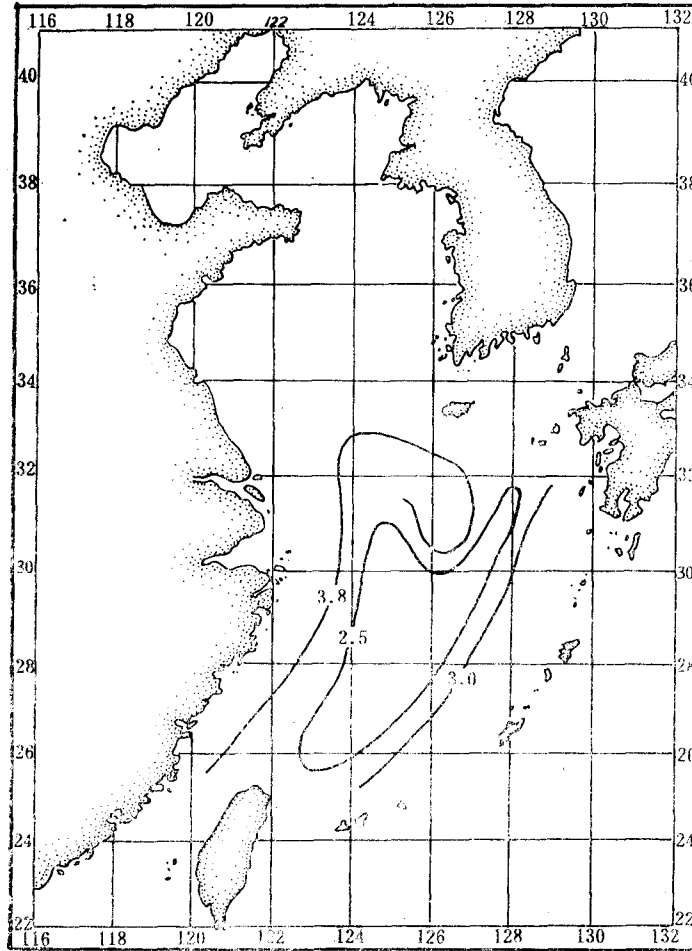


图 6 东海大陆架底层水铀的分布略图

的铀由于碳酸盐沉积、生物作用、悬浮体携带和气溶胶形成而进入沉积物和大气中，那么剩余的 20% 的铀就存留在东海大陆架水中。这样，我们可以根据以上数字和假定计算出东海大陆架海水中铀的滞留时间。

$$\begin{aligned}
 \text{铀的滞留时间} &= \frac{\text{海水的铀含量}}{\text{年输入量或年沉积量}} \\
 &= \frac{75.2 \times 10^4 \times 10^6 \times 350 \times 1000 \times 3.0}{0.69 \times 10^{15} \times 0.5 \times 20\%} \\
 &= 1.1 \times 10^4 \text{ 年}
 \end{aligned}$$

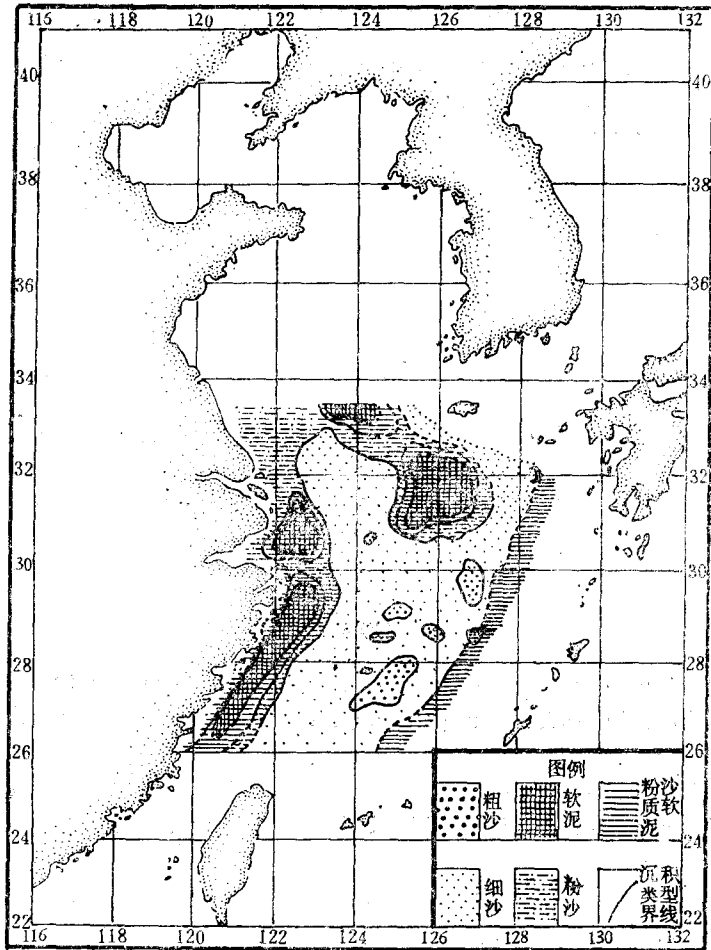


图7 东海大陆架基本沉积类型略图
(引自1977年12月中国科学院海洋研究所地质研究室)

几点看法

1. 东海大陆架海水铀的含量基本上保持均匀分布的特点，说明铀主要是以离子状态形式存在的。同时也说明大洋海水在该区占主导地位。

2. 表层水铀的水平分布也是比较均匀的，但由于长江水的影响而使相当大的海区铀含量偏低和波动。在夏季，这种影响可能达到 123°E 以远的海区。

3. 东海大陆架铀的垂直分布也较均匀，说明水体的混合良好。但在浅水区，不同海区的铀值却有较大的偏离度，这可能与河水及悬浮体等因素的影响有关。

4. 东海大陆架底层水的铀含量是不够均匀的，主要受沉积物的类型和悬浮体的铀含量等因素影响。在由粉沙和细沙组成的内大陆架区域铀含量最高。在由粗沙和中沙组成的外大陆架区域铀含量最低。在由粉沙质软泥组成的大陆架坡外区域铀含量介于二者之间。由此看来，不同铀含量的沉积物可能是影响底层水铀含量的因素之一。

5. 通过计算得出东海大陆架海水铀的滞留时间为 1.1×10^4 年。

参 考 文 献

- [1] 崔清晨, 1979. 海水中铀在水合氧化钛上的吸附机理. 海洋与湖沼 10(2): 119—123.
- [2] 熊孝先等, 1974. 用偶氮氯膦 III 测定海水中的铀. 分析化学 2(3): 171—174.
- [3] Miyake, Y. et al., 1972. A New Method of spectrophotometric Determination of Uranium in Sea Water and Uranium Content with $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ Ratio in the Pacific Water. *Rec. Oceanogr. Wks. Japan.* 11: 53—64.
- [4] Sackett, W. M. et al., 1973. A revaluation of the marine Geochemistry of uranium, in "Radioactive Contamination of the marine environment" pp. 757—769.

THE CONTENT OF URANIUM OF SEA WATER IN CONTINENTAL SHELF IN EAST CHINA SEA*

Li Peiquan Zhu Xiaobin Wang Pinai and Yu Yinting

(*Institute of Oceanology, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The content of uranium in seawater over continental shelf in the East China Sea had been determined in 1978. In generally, the distribution of uranium in seawater is uniform. The measured mean uranium concentration is about 2.98 $\mu\text{g}/\text{l}$, approximates 3 $\mu\text{g}/\text{l}$. The concentration of uranium in surface seawater in West of 124°E is lower than the areas of 126° — 129°E , it is 2.8 $\mu\text{g}/\text{l}$ and 3 $\mu\text{g}/\text{l}$ respectively, it may be related to influence of water of Changjiang River. This experiment indicates that vertical distribution of uranium is uniform in areas of great water depth too. But it varies in the shallow area. This variation may be caused by river water and seston. The distribution of uranium in bottom water is not uniform, it may be related to the kinds of sediment and uranium content of sestonic material. The high value is mainly shown inside continental shelf area where sediments are composed of powder sand and fine sand. The low value is mainly shown outside continental shelf area where sediments are composed of coarse and middle sand. The residence time (1.1×10^4 years) of uranium is calculated using the formula: residence time in years = uranium in ocean/annual input or deposit.

* Contribution No. 771 from the Institute of Oceanology, Academia Sinica.