

冲绳海槽沉积物的活化分析及 元素地球化学研究

I. 元素的含量及分布*

李培泉 李岫霞[†] 钱杏珍[†] 于银亭 毛雪瑛[†] 任广法

(中国科学院海洋研究所, 青岛)

提要 用中子活化方法测定了冲绳海槽表层沉积物的29种元素的含量。中子通量约为 $1 \times 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, 探测器为 SCORPIO-3000 程控 Ge(Li) γ 谱仪。本文着重介绍了样品制备、标准制备、反应堆照射、放射性测定及数据处理等方法, 同时根据所测数据也讨论了元素的分布。按照 A. 查瓦里茨基分类法将29种元素分成7大类加以讨论。

元素在海洋中的含量、分布、形态及转移机制的研究对于揭示海洋中物质的运动规律、沉积组成及其变化、海洋与陆地之间的关系、海底沉积物成分与覆盖水之间的关系, 以及由于工业发展而带来的海洋污染问题都是很重要的。更新和发展元素的分析测试方法是解决上述问题的关键之一。中子活化法具有灵敏度高、选择性强和对单一样品可做多元素测定等特点, 在海洋研究中已成为一种有效的分析手段^[5-7,9]。近年来, 这方面的工作在我国也有所开展^[4,11]。最近我们用此法测定了冲绳海槽沉积物中29种元素的含量, 并在此基础上对元素的相关性、沉积类型对元素含量的影响、沉积来源与大陆物质的关系, 富集系数与元素滞留时间的关系以及影响元素分布的有关因素进行了初步讨论。

一、分析方法

1. 样品的制备

冲绳海槽的沉积物样品, 经过磨细过筛(200目筛孔)和混匀并在 $85^{\circ}\text{--}90^{\circ}\text{C}$ 烘干后, 放入干燥器内保存。分析前将各样品分别准确称取两份(约20mg左右), 用两层纯铝箔包紧。

2. 标准的制备

根据待测元素的化学性质和核性质, 将元素分为10组。定量称取各元素的光谱化合物或金属, 用适当的优级纯酸或碱溶解, 配成混合标准溶液, 元素的分组及配制浓度列于表1。照射用的标准是将各组混合标准溶液分别滴在已知重量的聚乙烯膜($\phi 6\text{mm}$)上, 再准确称重, 放入干燥器内晾干后, 包于纯铝箔内。由溶液的重量和溶液中元素的浓度可

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第1239号。

[†] 中国科学院高能物理研究所, 北京。

收稿日期: 1983年3月15日。

表1 混合标准溶液的浓度和分类

分 组	元素	照射量 (g)	化 合 物	介 质	浓度 (g/ml)
1	As	3.17×10^{-7} , 3.21×10^{-7}	As ₂ O ₃	HNO ₃	1.84×10^{-5}
	Na	1.26×10^{-5} , 1.28×10^{-5}	NaCl	H ₂ O	7.32×10^{-4}
	K	5.54×10^{-4} , 5.61×10^{-4}	KCl	H ₂ O	3.22×10^{-2}
2	Fe	3.10×10^{-4} , 2.69×10^{-4}	Fe 粉	HCl	2.01×10^{-2}
	Co	1.01×10^{-6} , 8.76×10^{-7}	Co 粒	HCl, H ₂ O ₂	6.53×10^{-5}
	Ni	1.55×10^{-4} , 1.35×10^{-4}	海绵 Ni	HNO ₃	1.00×10^{-2}
	Sb	4.74×10^{-6} , 4.12×10^{-6}	Sb 金属	HCl, HNO ₃	3.07×10^{-4}
	Th	1.54×10^{-7} , 1.34×10^{-7}	—	50%HCl	1.00×10^{-5}
3	Rb	2.13×10^{-5} , 1.99×10^{-5}	RbCl	H ₂ O	1.11×10^{-3}
	Cs	5.20×10^{-7} , 4.86×10^{-7}	CsCl	H ₂ O	2.71×10^{-5}
	Sr	1.37×10^{-4} , 1.28×10^{-4}	SrCl ₂ ·6H ₂ O	H ₂ O	7.15×10^{-3}
	Sc	6.06×10^{-8} , 5.67×10^{-8}	Sc ₂ O ₃	HNO ₃	3.16×10^{-6}
	Ba	5.51×10^{-5} , 5.16×10^{-5}	BaCl ₂	HNO ₃	2.87×10^{-3}
4	Zn	2.96×10^{-5} , 2.94×10^{-5}	Zn 粒	HNO ₃	1.89×10^{-3}
	Cd	3.66×10^{-7} , 3.64×10^{-7}	Cd 粒	HCl	2.33×10^{-5}
	Se	3.31×10^{-6} , 3.30×10^{-6}	Se 粉	HNO ₃	2.11×10^{-4}
5	Ta	3.91×10^{-7} , 4.18×10^{-7}	Ta 片	2%HF	2.28×10^{-5}
	Hf	2.74×10^{-7} , 2.93×10^{-7}	HfO ₂	HF, H ₂ SO ₄ , HNO ₃	1.60×10^{-5}
	Cr	4.24×10^{-6} , 4.53×10^{-6}	Cr 粉	HCl	1.97×10^{-4}
6	La	4.24×10^{-7} , 4.15×10^{-7}	La ₂ O ₃	HNO ₃	2.18×10^{-5}
	Nd	2.26×10^{-5} , 2.21×10^{-5}	Na ₂ O ₃	HNO ₃	1.16×10^{-5}
	Eu	3.78×10^{-7} , 3.70×10^{-7}	Eu ₂ O ₃	HNO ₃	1.94×10^{-5}
	Yb	2.03×10^{-7} , 1.98×10^{-7}	Yb ₂ O ₃	HNO ₃	1.04×10^{-5}
	Lu	4.86×10^{-8} , 4.75×10^{-8}	Lu ₂ O ₃	HNO ₃	2.49×10^{-6}
7	Ce	3.07×10^{-6} , 2.83×10^{-6}	CeO ₂	HNO ₃	1.49×10^{-4}
	Sm	2.93×10^{-8} , 2.69×10^{-8}	Sm ₂ O ₃	HNO ₃	1.42×10^{-6}
	Tb	2.87×10^{-7} , 2.64×10^{-8}	Tb ₄ O ₇	HNO ₃	1.39×10^{-5}
8	U	1.01×10^{-6} , 1.11×10^{-6}	—	1%HCl	5.57×10^{-5}
9	Zr	1.44×10^{-4} , 1.32×10^{-4}	ZrOCl ₂ ·8H ₂ O	H ₂ O	6.85×10^{-3}
10	Ca	8.59×10^{-3} , 4.62×10^{-3}	Ca(OH) ₂	固体	

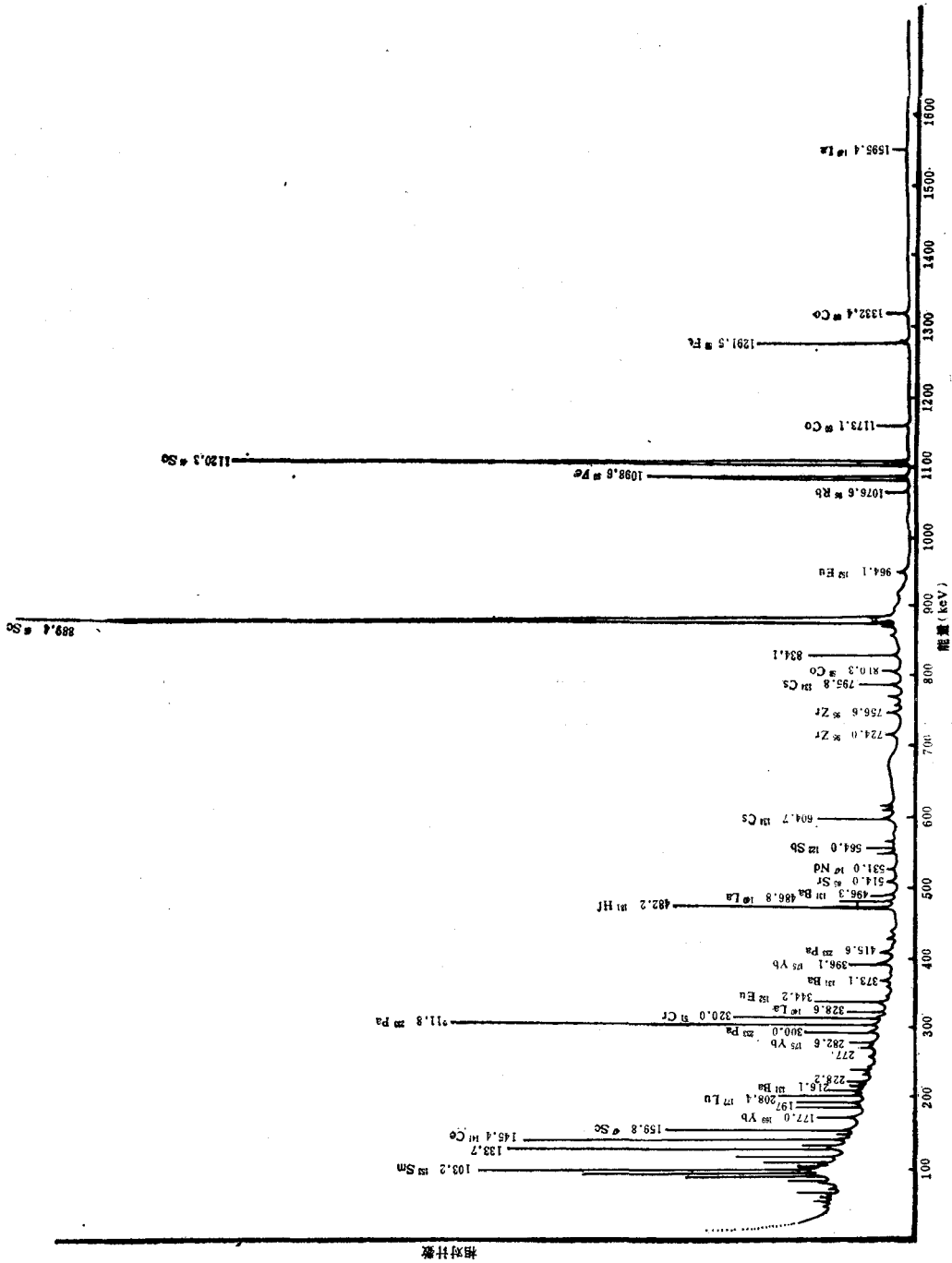


图 1 冲绳海槽沉积物的 γ 射线谱
(样品冷却 15 天后的谱线)

计算出各元素的照射量。

3. 照射

将两套标准紧贴在样品的上方和下方,用铝箔包紧,放在照射容器内。在清华大学的反应堆的中心孔道照射 15 小时,中子通量约 $1 \times 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

4. 放射性测量

照射后冷却三天,将样品和标准去掉铝箔,转移至聚乙烯测量瓶中,置于 Ge(Li) 探测器上测 γ 谱。所用探测器为 SCORPIO-3000 程控 γ 谱仪,Ge(Li) 探测器灵敏体积 136 cm^3 , 能量分辨率 1.85KeV 相对效率 28%, 峰康比 55:1 (以上均对 ^{60}Co 的 1332KeV γ 射线而言)。样品与标准在同样条件下测量,由两者放射性强度之比可计算出各元素的含量。冷却三天测量较短半衰期的核素,可得到 K, Na, As, Br, La, Sm, U 等元素的含量;冷却 15 天左右进行第二次测量(每个样品测 3000 秒),可得到 Rb, Ba, Ca, Lu 和 Nd 的含量;冷却 30 天后进行第三次测量(每个样品测 5000 秒),此时可根据长寿命同位素得到 Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, Ni, Sb, Sc, Sr, Ta, Tb, Th, Yb, Zn 和 Z 等元素的含量。图 1 为冷却 15 天测量时的一个典型 γ 能谱图。

5. 数据处理

由 SCORPIO 处理机获取的能谱数据传送到系统硬磁盘中,然后由 PDP 11/04 计算机

表 2 标准参考物煤粉 1632a 的测定结果与文献值比较

元 素	测定值 (g/g)	文献值 (g/g)
Ba	1.35×10^{-4}	1.00×10^{-4}
Ce	3.03×10^{-5}	2.85×10^{-5}
Co	6.98×10^{-6}	6.53×10^{-6}
Cs	2.4×10^{-6}	2.3×10^{-6}
Eu	5.9×10^{-7}	5.1×10^{-7}
Fe	1.29×10^{-2}	1.11×10^{-2}
Gd	4.06×10^{-6}	4.41×10^{-6}
Hf	2.00×10^{-6}	1.44×10^{-6}
La	1.71×10^{-5}	1.46×10^{-5}
Lu	1.65×10^{-7}	1.9×10^{-7}
Nd	1.61×10^{-5}	1.56×10^{-5}
Pa	4.6×10^{-6}	4.5×10^{-6}
Rb	3.18×10^{-5}	2.82×10^{-5}
Sb	6.3×10^{-7}	6.2×10^{-7}
Sc	7.4×10^{-6}	6.7×10^{-6}
Se	2.36×10^{-6}	2.67×10^{-6}
Ta	3.87×10^{-7}	4.5×10^{-7}
Tb	3.4×10^{-7}	2.9×10^{-7}
U	1.34×10^{-6}	1.28×10^{-6}
Yb	1.06×10^{-6}	9.8×10^{-7}

按 Ge(Li)-F 程序自动完成标准和样品的能谱分析、峰面积计算和各种校正,最后由打印机列出样品中各样品的含量。

为验证方法的准确度,还与样品同时照射了美国国家标准局的标准参考物煤粉(NBS SRM 1632a),测定结果见表 2。由表 2 可见,本实验中所测得的数据是可信的。

二、结果与讨论

1. 冲绳海槽沉积物中元素的含量及分布

图 2 为冲绳海槽沉积物的采样站位,903 站不在海槽区,所测数据只作参考。这些站位主要分布在 26° — 31° N 和 124° — 129° E 之间。样品均为表层沉积物。表 3 为冲绳海槽沉积物中 29 种元素的测定结果。

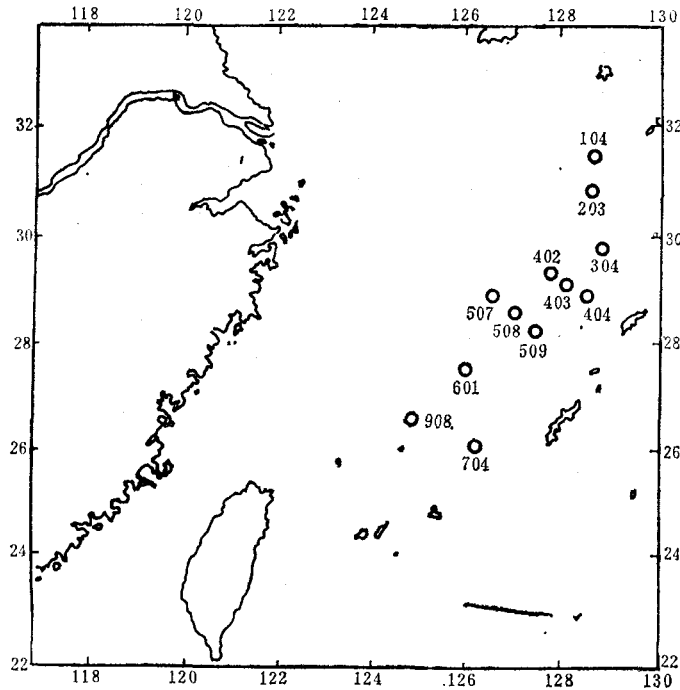


图 2 冲绳海槽沉积物取样站位

中子活化的测定主要包括了沉积物中金属部分的常量元素和微量元素。

元素在自然界中的活动规律与其本身的原子结构有着密切的关系,而周期表又是以原子结构为基础建立起来的,因此,多数分类均以周期表作为依据。我们认为 A. 查瓦里茨基分类法比较好^[2]。这一方法是根据元素的结晶化学特征、电子层结构、离子半径与元素地球化学性质的关系以及元素在自然界中的组合情况,并以周期表为基础进行分类的。这个方法共分 12 类,而我们的测定工作包括了其中的下列 7 大类。

- (1) 亲石性元素: 包括 Na, Ca, K, Sr, Rb, Cs, Ba 等;
- (2) 铁族元素: Cr, Fe, Co, Ni;
- (3) 亲硫性元素: Zn;

表 3 冲绳海槽沉积物中 29 种

元素	断面编号					
	104	203	304	402	403	404
As	3.5	—	3.9	3.5	3.1	8.6
Ba	$(4.5 \pm 0.4) \times 10^2$	$(4.8 \pm 0.8) \times 10^2$	$(5.0 \pm 0.1) \times 10^2$	$(5.6 \pm 0.8) \times 10^2$	$(5.0 \pm 0.1) \times 10^2$	$(6.6 \pm 0.6) \times 10^2$
Br	12	7.4	7.6	9.4	7.2	7.5
Ca(%)	9.4 ± 0.2	9.8 ± 0.4	7.0 ± 0.1	5.8 ± 0.6	8.6 ± 0.2	6.8 ± 0.4
Ce	53 ± 1	47 ± 1	76 ± 16	61 ± 1	52 ± 1	57
Co	10.5 ± 0.1	9.0 ± 0.4	14.1 ± 2.4	12.7 ± 0.1	10.4 ± 0.2	19.1 ± 0.2
Cr	59 ± 0.1	45 ± 0.1	79 ± 1.9	69 ± 0.1	55 ± 0.1	69 ± 0.1
Cs	6.7 ± 0.1	6.2 ± 0.1	9.2 ± 0.9	8.8 ± 0.1	6.8 ± 0.1	8.6 ± 0.2
Eu	0.95 ± 0.02	1.01 ± 0.01	1.34 ± 0.38	1.11 ± 0.01	1.12 ± 0.03	1.13 ± 0.01
Fe(%)	2.94 ± 0.02	2.87 ± 0.11	3.93 ± 0.50	3.54 ± 0.01	3.13 ± 0.08	3.86 ± 0.05
Hf	4.9 ± 0.1	4.5 ± 0.2	8.1 ± 4.3	5.1 ± 0.4	5.5 ± 0.2	4.5 ± 0.8
K(%)	1.5	1.5	1.5	1.7	1.3	1.4
La	24 ± 1	20 ± 1	28 ± 1	27 ± 1	24 ± 1	27 ± 1
Lu	0.32 ± 0.03	0.34 ± 0.01	0.48 ± 0.20	0.36 ± 0.02	0.38 ± 0.01	0.36 ± 0.02
Na(%)	1.03	1.35	1.11	1.34	1.16	1.06
Nd	27 ± 7	23 ± 1	47 ± 1	28 ± 0	28 ± 0	26 ± 3
Ni	65 ± 4	51 ± 2	65 ± 6	74 ± 13	120 ± 20	93 ± 1
Rb	$(0.95 \pm 0.4) \times 10^2$	$(0.96 \pm 0.01) \times 10^2$	$(1.31 \pm 0.01) \times 10^2$	$(1.26 \pm 0.02) \times 10^2$	$(1.05 \pm 0.01) \times 10^2$	$(1.16 \pm 0.02) \times 10^2$
Sb	1.0 ± 0.3	1.0 ± 0.2	1.6 ± 0.3	1.6 ± 0.1	1.2 ± 0.2	3.8 ± 0.4
Sc	9.2 ± 1.3	7.9 ± 0.1	13.0 ± 0.5	15.0 ± 0.1	13.4 ± 0.1	15.8 ± 0.2
Sm	3.2	2.5	3.6	3.4	3.3	3.6
Sr	$(4.9 \pm 0.1) \times 10^2$	$(4.6 \pm 0.2) \times 10^2$	$(2.4 \pm 2.1) \times 10^2$	$(2.9 \pm 0.6) \times 10^2$	$(3.9 \pm 0.4) \times 10^2$	$(4.3 \pm 0.4) \times 10^2$
Ta	0.64 ± 0.03	0.56 ± 0.06	1.5 ± 1.2	0.80 ± 0.04	0.63 ± 0.08	0.67 ± 0.08
Tb	0.66 ± 0.04	0.63 ± 0.02	0.92 ± 0.30	0.68 ± 0.10	0.64 ± 0.08	0.66 ± 0.10
Th	9.2 ± 0.6	8.4 ± 0.2	13.5 ± 4.0	11.1 ± 0.3	9.36 ± 0.06	10.3 ± 0.03
U	2.3 ± 0.1	1.6 ± 0.1	2.2 ± 0.1	2.1 ± 0.1	1.3 ± 0.1	1.5 ± 0.2
Yb	2.1 ± 0.1	2.4 ± 0.1	3.3 ± 1.5	2.5 ± 0.1	2.5 ± 0.1	2.4 ± 1.6
Zn	76 ± 1	67 ± 1	89 ± 2	110 ± 1	74 ± 2	99
Zr	$(2.4 \pm 0.1) \times 10^2$	$(1.7 \pm 0.2) \times 10^2$	$(3.4 \pm 1.8) \times 10^2$	$(2.3 \pm 0.1) \times 10^2$	$(2.5 \pm 0.3) \times 10^2$	$(3.3 \pm 0.1) \times 10^2$

注：断面编号即为本文插图中所使用的断面号；4, 5 为几个站位的平均值。

元素的测定结果 (ppm 或%)

507	508(1)	508(2)	509	601	704	908	平均
5				6	7	9	
3.0	9.5	2.7	6.1	3.7	3.3	12	5.5
$(3.8 \pm 0.1) \times 10^2$	$(6.7 \pm 0.1) \times 10^2$	$(4.8 \pm 0.2) \times 10^2$	$(5.2 \pm 0.1) \times 10^2$	$(2.8 \pm 0.5) \times 10^2$	$(4.4 \pm 0.1) \times 10^2$	$(6.8 \pm 0.2) \times 10^2$	5.1×10^2
6.6	8.0	11	6.2	6.4	3.8	6.5	7.7
10.0 ± 0.2	7.1 ± 0.8	7.3 ± 0.5	8.8 ± 0.4	15 ± 1	3.3 ± 0.3	2.5 ± 0.1	7.8
74 ± 5	54 ± 1	68 ± 1	57 ± 1	59	86 ± 1	63 ± 1	62.1
10.4 ± 0.2	18.6 ± 0.1	12.2 ± 0.1	12.5 ± 0.1	7.3 ± 0.1	10.4 ± 0.1	21.2 ± 0.1	12.9
6.5 ± 0.1	6.4 ± 0.1	70 ± 0.1	6.5 ± 0.1	67 ± 1.2	6.9 ± 0.1	7.8 ± 0.1	65.7
7.5 ± 0.1	8.3 ± 0.1	8.7 ± 0.1	7.6 ± 0.1	3.2 ± 0.1	5.7 ± 0.1	9.0 ± 0.1	7.4
1.14 ± 0.03	1.17 ± 0.02	1.19 ± 0.04	1.12 ± 0.04	0.96 ± 0.32	1.39 ± 0.13	1.36 ± 0.02	1.2
3.11 ± 0.08	3.81 ± 0.04	3.51 ± 0.02	3.62 ± 0.01	2.35 ± 0.03	3.04 ± 0.03	4.28 ± 0.09	3.4
6.9 ± 0.7	4.4 ± 0.1	6.0 ± 0.7	5.2 ± 0.5	9.6 ± 2.3	10.5 ± 0.5	5.1 ± 0.3	6.2
1.5	1.5	1.5	1.4	1.0	1.5	1.6	1.5
32 ± 2	27 ± 1	33	29	—	—	27	27.1
0.33 ± 0.03	0.34 ± 0.01	0.30 ± 0.01	0.34 ± 0.01	0.30 ± 0.03	0.39 ± 0.01	0.39 ± 0.21	0.36
0.94	1.04	1.00	0.95	1.26	1.02	1.14	1.11
37 ± 10	32 ± 1	36 ± 5	39 ± 1	29 ± 4	47 ± 2	37 ± 2	33.54
53 ± 5	91 ± 3	61 ± 6	55 ± 1	36 ± 8	54 ± 1	92 ± 5	70.0
$(1.12 \pm 0.04) \times 10^2$	$(1.20 \pm 0.01) \times 10^2$	$(1.31 \pm 0.01) \times 10^2$	$(1.13 \pm 0.01) \times 10^2$	$(0.59 \pm 0.01) \times 10^2$	$(1.06 \pm 0.01) \times 10^2$	$(1.26 \pm 0.02) \times 10^2$	1.10×10^2
0.84 ± 0.21	3.8 ± 0.1	0.84 ± 0.01	1.2 ± 0.3	0.61 ± 0.01	0.62 ± 0.06	4.2 ± 0.1	1.72
12.4 ± 0.2	15.7 ± 0.1	13.9 ± 0.1	14.4 ± 0.1	8.0 ± 0.1	12.1 ± 0.4	17.1 ± 0.1	12.92
4.1	3.4	3.9	3.4	3.2	4.7	4.1	3.57
$(6.4 \pm 0.4) \times 10^2$	$(4.1 \pm 0.3) \times 10^2$	$(3.9 \pm 0.2) \times 10^2$	$(4.5 \pm 0.4) \times 10^2$	$(7.6 \pm 0.5) \times 10^2$	$(1.9 \pm 0.4) \times 10^2$	$(2.6 \pm 0.1) \times 10^2$	4.15×10^2
0.81 ± 0.05	0.70 ± 0.04	0.89 ± 0.05	0.67 ± 0.06	0.80 ± 0.10	1.7 ± 0.8	0.79 ± 0.05	0.80
0.76 ± 0.10	0.73 ± 0.04	0.34 ± 0.06	0.76 ± 0.03	0.60 ± 0.18	0.92 ± 0.01	0.77 ± 0.07	0.69
12.0 ± 0.5	10.5 ± 0.2	12.1 ± 0.5	10.3 ± 0.4	9.7 ± 0.6	14.8 ± 0.1	11.5 ± 0.3	10.98
1.3 ± 0.4	1.3 ± 0.3	2.5	1.8	—	—	2.4	1.85
2.2 ± 0.1	2.5 ± 0.2	2.3 ± 0.1	2.5 ± 0.1	2.0 ± 0.1	3.0 ± 0.3	2.7 ± 0.1	2.49
69 ± 1	82	86 ± 7	120 ± 1	210	91 ± 6	97 ± 11	97.69
$(2.9 \pm 0.3) \times 10^2$	$(2.1 \pm 0.3) \times 10^2$	$(2.7 \pm 0.3) \times 10^2$	$(2.2 \pm 0.1) \times 10^2$	$(4.0 \pm 1.3) \times 10^2$	$(4.5 \pm 0.7) \times 10^2$	$(1.6 \pm 0.3) \times 10^2$	2.74×10^2

(4) 稀有和稀土元素族: Sc, TR, Zr, Hf, Ta 等;

(5) 放射性元素: U, Th;

(6) 半金属和重矿化剂族: As, Sb;

(7) 重卤素族: Br。

现在分别简述如下:

(1) 亲石性元素的含量和分布

Na: 在海水中 Na 是重要的常量元素,其浓度约为 10g/kg。在冲绳海槽沉积物中, Na 的分布比较均匀其平均含量为 10.9g/kg·d·W (波动在 9.4—13.5g/kg),与海水中的浓度在数量上相当。但其中某些数值的波动可能与沉积物类型及含水量有关。

K: 在冲绳海槽沉积物中, K 的平均浓度约为 14.7g/kg (波动在 10—17 g/kg)。K 在该区沉积物中的浓度变化是很小的,在整个海区呈均匀状态分布。与 Na 不同, K 在沉积物中的含量比海水高 39 倍。这说明两个元素的化学性质及转移过程是不同的, K 更易富集在沉积物中。

Cs 和 Rb: 属于海水的微量元素, Cs 在海水中的含量是 5.5×10^{-4} mg/l, 在冲绳海槽沉积物中的平均含量为 7.4mg/kg (波动在 3.2—9.2mg/kg)。Rb 在海水中的含量为 0.12 mg/l, 在冲绳海槽沉积物为 110mg/kg (波动在 59—131mg/kg 之间)。这两种元素在该区的分布如图 3 所示。

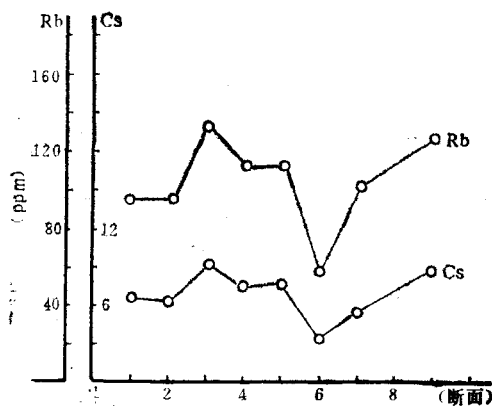


图 3 冲绳海槽沉积物中 Cs 和 Rb 的含量变化
(从东北向西南方向)

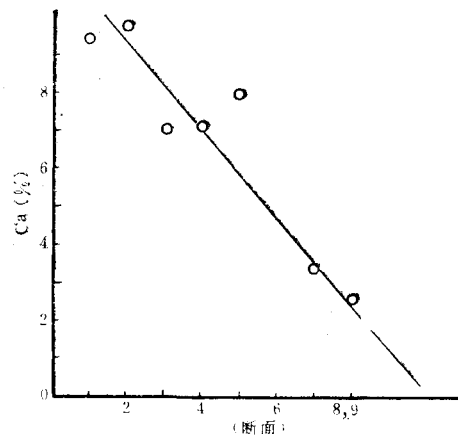


图 4 冲绳海槽沉积物中 Ca 含量的变化
(从东北向西南方向)

从图 3 看出,在冲绳海槽沉积物中 Cs 和 Rb 的变化规律非常相似。它们并不受 K, Na 元素的控制,这表明元素 Cs 和 Rb 还可能受其它的某些因素所制约(如粘土成分等)。

Ca 和 Sr: 在海槽沉积物中 Ca 的平均含量为 78g/kg。图 4 为该区沉积物中 Ca 含量的变化曲线(沿海槽东北-西南方向)。

由图 4 看出,海槽沉积物中 Ca 的分布特点呈东北高西南低的趋势,这是由于东北区生物量高于西南区所造成的。在东北区由于上升流的影响而使其海水中具有丰富的营养盐,致使生物大量繁殖,死后可以造成海底的生物沉积,从而增加了 Ca 含量。而在西南

区,由于火山活动和营养盐不丰富,因而生物生长及其尸体下沉相对减少,故沿着海槽从东北到西南方向 Ca 含量降低。据睦良仁调查^[3],海槽东北区沉积物中生物含量可达 15—72% 左右,每克沉积物中含有 $n \times 10^3$ — $n \times 10^4$ 个生物个体,它们主要是有孔虫和放射虫。与东北区比较,在西南区生物量明显下降。

海槽沉积物中的 Sr 含量平均为 415mg/kg。图 5 是该区沉积物沿海槽东北—西南方向 Sr 含量的变化。

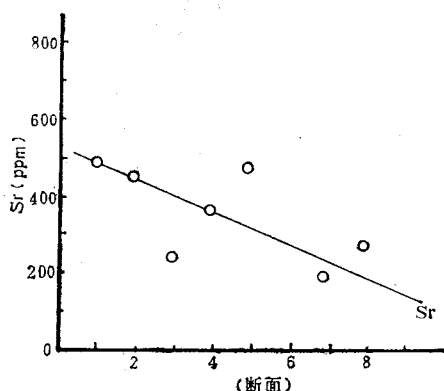


图 5 冲绳海槽沉积物 Sr 含量的变化
(沿调查断面从东北向西南方向延伸)¹⁾

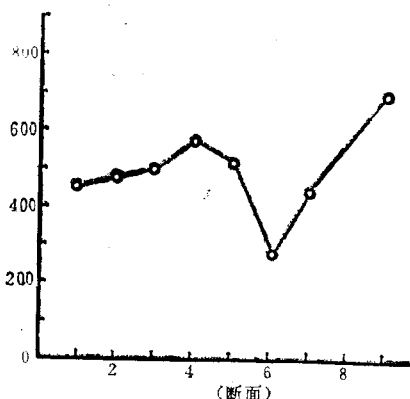


图 6 冲绳海槽沉积物中 Ba 含量的变化
(从东北向西南方向)

对比图 4 与 5 看出, Sr 与 Ca 的变化规律非常相似。这说明它们是亲密的伴生元素,而且在海洋中的转移机制和地球化学过程也是相似的,不过 Sr 的变化比 Ca 缓慢一些。

Ba: 图 6 是冲绳海槽沉积物中 Ba 的分布曲线(沿东北—西南方向)。

由图 6 看出, Ba 的变化与 Ca, Sr 不同,它几乎经历着与 Ca, Sr 相反的地球化学过程。在海槽中 Ba 从东北向西南逐步增高的趋势可能与南部 S 的逐步增加有关。在南部火山区,其较多的 SO_4^{2-} 易和水中 Ba^{2+} 结合而下沉。601 站的低值可能与沉积类型有关,这是海槽的最浅(140m)边缘区,许多元素在这里都出现低值。

(2) 铁族元素: 主要包括 Ti, Mn, Cr, Fe, Co, Ni 等元素,我们测定了 Fe, Co, Ni 和 Cr 在海槽沉积物中的平均含量,分别依次为 3.4%, 12.9mg/kg, 70.0mg/kg 和 65.7 mg/kg。图 7 是海槽沉积物中几种元素的变化曲线。

从图 7 看出, Fe, Co, Ni, Cr 在海槽区略有从东北向西南方向增高的趋势(601 站例外),而且它们在不同站位中的含量变化彼此较为吻合,这表明了它们的性质及其变化有一定的相似性。Fe 在这几种元素中含量最高,其它元素的变化大都受 Fe 含量变化的影响。可以推测, Fe 对它们的吸附可能起了重要作用。

(3) 亲 S 性元素: 只测定了 Zn, 并把它的变化与 Fe, Co, Ni, Cr 放在一起研究(见图 7)。它的含量平均为 97.69mg/kg。沿东北—西南方向, Zn 也有增高的趋势,可能与南区易形成 ZnS 有关。

(4) 稀有和稀土元素: 包括 Sc, TR (57—71 号元素), Zr, Hf, Nb 和 Ta 等元素,

1) 调查断面是指原出海计划中规定的西北—东南走向的几个站位构成的调查海域。实际上由于条件所限没能取到所有站位的样品,多数只有一个站位,这里仍习惯作一断面处理。

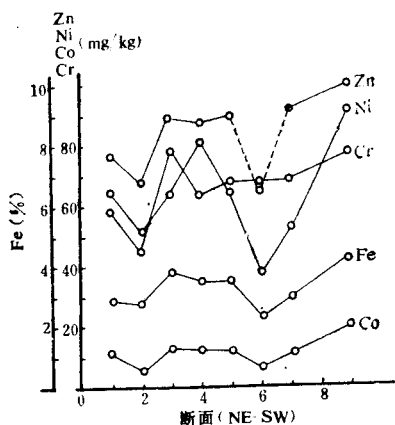


图7 冲绳海槽沉积物中 Fe, Co, Ni, Cr, Zn* 的变化曲线 (从东北向西南方向)

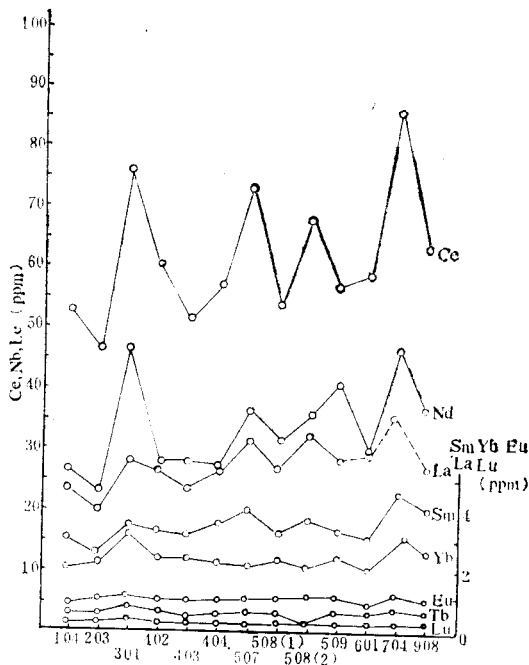


图8 冲绳海槽沉积物中 8 种稀土元素的含量变化 (从东北向西南方向)

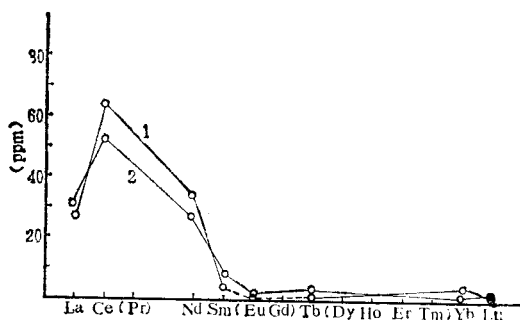


图9 冲绳海槽沉积物中部分稀土元素的平均含量分布 (1) 实验值; (2) 为克拉克值

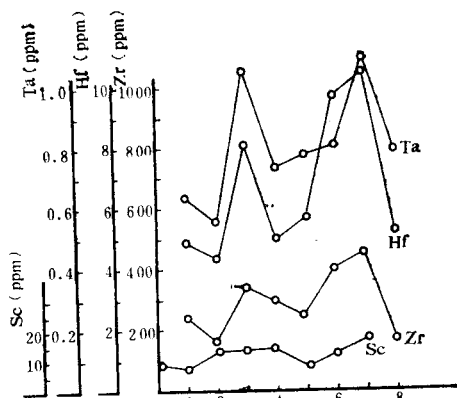


图10 冲绳海槽沉积物中 Sc, Ta, Hf, Zr 的变化 (从东北向西南方向)

我们测定了 4 个稀有元素和 8 个稀土元素。由于稀土元素外围电子层的排布为 $4f^{0-14} 5d^{0-1} 6s^2$, 所以其性质非常相似。为此, 把它们放在一起讨论。图 8 是冲绳海槽采样站位中 8 种稀土元素的含量变化。

图 8 表明, 8 种稀土元素在海槽沉积物中的变化规律是相当一致的, 它们都随 Ce (或 La) 的变化而变化。因此, 研究沉积物中 Ce 的分布变化就可以大体了解其它稀土元素

* Zn 属亲 S 性元素, 放在这里便于比较。

的变化规律。据我们分析,在海槽区稀土元素分异现象是不明显的。

图 9 是冲绳海槽所测站位沉积物中 8 种稀土元素平均含量的分布情况。

从图 9 看出, Ce 含量最高,平均为 62mg/kg, (波动在 52—86mg/kg 之间); Nd 占第二位,平均为 34mg/kg (波动在 23—47mg/kg 之间); La 平均为 27mg/kg (波动在 20—30 mg/kg 之间)。另外, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu 含量都很低,其中 Lu 最低,平均为 0.36 mg/kg(0.30—0.48)。Sc, Zr, Hf, Ta 在海槽中含量分别为 13mg/kg(8—17); 274mg/kg (160—450); 6mg/kg(4—11); 0.80mg/kg(0.56—1.7)。图 10 为它们在海槽沉积物中的变化。

由图 10 看出,这 4 种元素经历着非常相似的地球化学过程,尤其是 Ta, Hf, Zr, 实验发现其高值均与粘土质沉积和粉沙质软泥有关;其低值与砂、细砂或粉砂粘土有关。显然,它们受沉积物的粒度影响较明显。同时也可推知,它们在海水中的运动受悬浮体的影响较大。

(5) 放射性元素 U 和 Th: 在海槽沉积物中, U 和 Th 的平均含量分别为 1.9mg/kg 和 11.0mg/kg。这一值与我们用 γ 谱仪直接测定值相近, 用直测法所得的值分别为 2.2 mg/kg 和 9.1 mg/kg。图 11 和 12 为海槽沉积物中 U, Th 含量的变化。

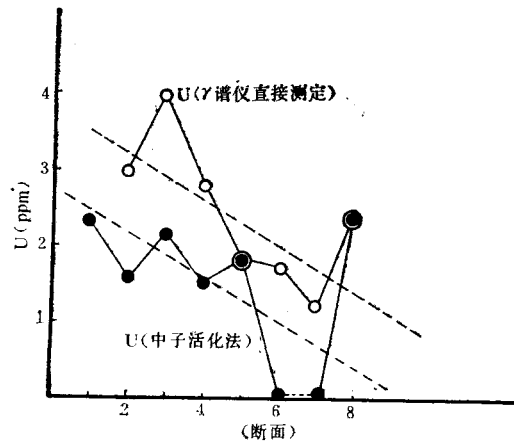
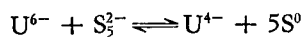


图 11 冲绳海槽沉积物中 U 含量的变化
(两种方法测定值;从东北向西南方向)

从图 11 和 12 看出, U 和 Th 相反, U 从海槽东北向西南方向逐步减少, Th 从东北向西南方向逐步增加。前者可能因东北区生物较多和还原性较强, 从而更容易富集 U 和使六价 U 变为四价 U, 使沉积物中 U 量增高。



在海槽西南区由于火山活动而成为氧化区或弱氧化区。这样,一方面火山产生的铁锰氧化物使 S^{2-} 氧化成 S^0 , 另一方面火山本身也放出 S^0 。 S^0 的存在和增加促使沉积物中的四价 U 变为六价 U 并溶解在海水中,这就可能造成了西南区 U 量的降低。

Th 则不受氧化还原环境的影响,在西南区 Th 含量偏高可能与火山活动有关,当海

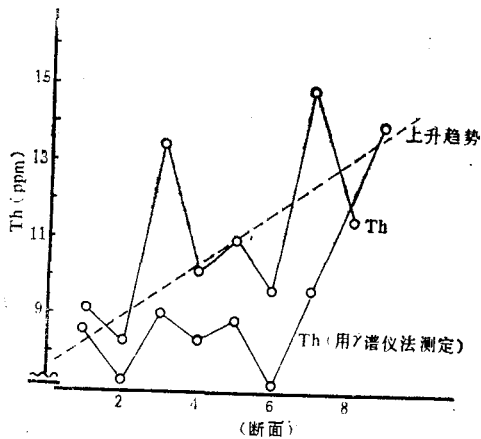


图12 冲绳海槽沉积物中 Th 含量的变化
(两种方法测定值; 从东北向西南方向)

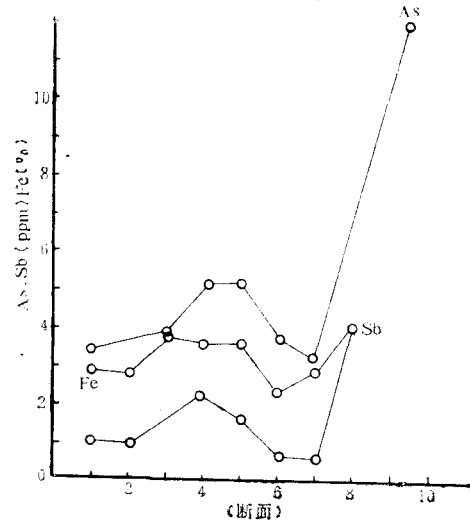


图13 冲绳海槽沉积物中 As, Sb 的含量变化
(从东北向西南方向)

底有熔岩和热液喷出时,其悬浮体的数量大大增加,有利于将海水中的 Th 吸附并下沉至海底。当然火山物质中也有一定量的 Th。关于这方面的机制仍然有待于进一步的研究。图中的虚线部分是根据用 γ 谱仪直接测定法得到的数据绘制的。对比看出,两种方法所得规律和趋势是一致的。

(6) 半金属和重矿化剂族: 我们只测定了 As 和 Sb 两种元素。图 13 是海槽沉积物中 As, Sb 的含量变化。为了便于比较也划出了各站位中 Fe 的变化。As 的含量为 5.5 mg/kg(2.7—12); Sb 的含量为 1.7mg/kg(0.6—4.0)。

从图 13 看出,这两种元素的变化有很多相似之处,并且与 Fe 有一定关系,随 Fe 量增减而涨落。S. Kanamori 发现 As 的变化与 Fe 成正比关系^[8]。

(7) 重卤化族: 我们仅仅测定了沉积物中的 Br, 其平均含量为 7.7mg/kg (3.8—12)。Br 的含量沿海槽东北—西南走向,有逐步降低的趋势。我们知道,不同海区的 Br⁻亦不同,其迁移能力也比较大,目前尚无充分理由解释沉积物中的 Br 从东北向西南方向降低的现象,因为沉积物可能存在着海水大量 Br 的沾污问题。

2. 冲绳海槽沉积物中元素的平均含量与克拉克值的比较

表 4 列出了海槽调查区沉积物中元素的平均含量和克拉克值^[2]。

从表 4 看出,在所测定的 29 种元素中,有 28 种可以比较,有 22 种接近或相当于克拉克值; 2 种 (Na, Ta) 小于克拉克值; 4 种 (Zr, Hf, As, Sb) 大于克拉克值。显然差别不大。80% 以上的元素与克拉克值接近或吻合,说明该区沉积物具有比较典型的陆源物质的特点。其中出现的几种偏高或偏低的现象或许与元素的性质和环境的影响有关,或许与测定值(包括克拉克值)的偏差有关。对于某些元素出现的反常现象需在进一步研究之后再解释。但对其中某些元素偏高或偏低的原因,目前可根据有关资料加以分析,如 Ca 含量增高可能是生物沉积造成的; U 的变化可能与还原条件和生物存在等有关。

表 4 冲绳海槽沉积物中 29 种元素的平均含量与克拉克值的比较

元素	平均含量 (mg/kg)		克拉克值 (mg/kg)	元素	平均含量 (mg/kg)		克拉克值 (mg/kg)
Na	10009	<	22000—25000	Zn	97.7	≅	40—150
K	15000	≈	16000—28200	As	5.5	>	1.8—3
Rb	110	≅	90—150	Br	7.7	≈	2.1—5.7
Cs	7.48	≅	1.1—10	La	27.1	≅	20—44
Ca	78000	≈	28000—60000	Ce	62	≅	32—75
Sr	415	≅	100—480	Nd	33.5	≅	19—37
Ba	510	≅	250—650	Sm	3.6	≈	4.7—8.6
Sc	12.9	≅	10—42	Tb	0.69	≈	0.9—7.2
Zr	274	>	130—170	Eu	1.15		
Hf	6.2	>	0.87—3	Yb	2.5	≅	0.16—3.4
Ta	0.80	<	2—7.5	Lu	0.36	≈	0.50—1.1
Cr	66	≅	70—110	Th	11	≅	2.6—13
Fe	34000	≈	35000—65000	U	1.85	≅	0.76—3.5
Co	12.9	≅	17—27	Sb	1.72	>	0.2—0.53
Ni	70.0	≅	44—89				

三、结 语

1. 用中子活化技术研究海洋沉积物中的元素含量和分布规律是快速而准确的先进方法,其特点是在不破坏样品的情况下,能同时完成多种元素的分析。

2. 讨论了冲绳海槽中 29 种元素的含量和分布;实验发现:(1) 80% 以上的元素含量接近克拉克值;20% 以下的元素大于和低于克拉克值;(2) 部分元素的分布呈均匀或比较均匀状态,如 Na, K, Cs, Rb 等,虽属同一族,但在分布规律上并非完全一样,Cs 和 Rb 更相近;(3) 元素的分布不够均匀,但相互之间的变化有明显地相依关系,如 Fe, Co, Ni, Cr; Sc, Ta, Hf; 稀土元素等;(4) 元素的分布有较明显的规律,如 Ca, Sr, U 和 Th 等元素。上述现象,可能与氧化还原状态、生物沉积、火山运动、元素的化学性质和沉积类型等不同条件的影响有关。

参 考 文 献

- [1] 李岫霞、钱杏珍、毛雪瑛, 1984. 海水悬浮物和沉积物的多元素中子活化分析. *海洋与湖沼* 15(4): 365—370.
- [2] 南京大学地质系编, 1979. 地球化学(修订本). 科学出版社, 123—125 页.
- [3] 睦良仁, 1981. 冲绳海槽的几个沉积特征. *海洋地质研究* 1(1): 69—74.
- [4] 钱杏珍、毛雪瑛、柴之芳等, 1983. 海水中微量元素的活性炭吸附预浓集和中子活化分析. *海洋科学* 2: 25—27.
- [5] 日下 让、辻治雄、今井佐金吾、大森佐与子, 1979. 海水中的微量元素の中子放射化分析. *Radioisotopes* 28(3): 139—145.
- [6] 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.
- [7] Hirose, A., D. Ishii, 1978. Determination of Uranium in sea water by preconcentration on chelex 100 and Neutron Activation. *J. Radioanal. Chem.* 46: 211—215.
- [8] Satorn Kanamori, 1965. Geochemical study of arsenic in natural water. The signification and sedimentation of arsenic in lake water. Reprinted from *J. Earth Sci.* 13(1): 46—57.
- [9] Wijkstra, J., H. A. Van Der sloot, 1978. The determination of manganese in seawater, surface water and rainwater by neutron activation analysis. *J. Radioanal. Chem.* 46: 379—388.

NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS OF THE SEDIMENTS AND GEOCHEMISTRY STUDY OF ELEMENTS IN OKINAWA TROUGH

I. THE CONTENTS AND DISTRIBUTIONS OF 29 ELEMENTS*

Li Peiquan Li Xiuxia⁺ Qian Xingzhen⁺
Yu Yinting Mao Xueying⁺ and Ren Guangfa
(Institute of Oceanology, Academia Sinica, Qingdao)

ABSTRACT

The contents of 29 elements in sediment in Okinawa Trough have been determined with the neutron activation analysis. The distributions of all elements have also been discussed. The elements can be divided into seven sorts. The contents of more than 80% of the elements approximate to that of clarke's value. The distribution of above mentioned elements may be related to their physicochemical property, redox state, biotic action, volcanic activity and sedimentation type.

The analysis of procedure including the preparation of the samples and the standard samples, radioactive determination and data processing are described in detail.

The neutron activated samples are counted directly by Ge (Li) gamma spectrometer with a large volume and high resolution after optimizing decay periods.

*Contribution No. 1239 from the Institute of Oceanology, Academia Sinica.

⁺ Institute of High-Energy Physics, Academia Sinica, Beijing.