

黄河下游及黄河口表层沉积物中39种元素的中子活化分析及地球化学研究

I. 分析方法、元素含量及分布

李培泉

张树莘

(中国科学院海洋研究所, 青岛)

(中国原子能研究院, 北京)

摘 要

用堆中子活化技术测定了黄河下游(济南以下)和黄河表层沉积物中的39种元素含量。所用中子通量为 $1 \times 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, 数据的获取和处理是通过S40多道分析器和PDP 11/34A程控 γ 谱仪完成的。本文除概述了样品的采集处理, 标准制备, 照射测定和数据处理等方法外, 同时根据元素地球化学特点和化学性质将其分组, 并依照所得数据讨论了元素的分布。

黄河是我国第二条大河, 流经9个省份, 西自昆仑山, 东止山东半岛东海岸。河水携带着黄土高原的大量泥沙倾泻于渤海之滨, 大约以平均每年淤积 20 km^2 的速度向渤海湾迅速发展(指形成陆地)。研究黄河口的物理、地质、化学特征以及生物变异规律, 探索开发利用黄河口资源已成为当前急需解决的重要研究课题。近年来, 中美、中法合作开展了该区沉积动力学等方面的研究; 山东省也进行过黄河口污染调查。为了配合这一工作, 我们应用了中子活化技术完成了黄河下游(济南以下)和黄河口表层沉积物39种元素的分析, 测定了它们的含量, 从地球化学的角度讨论了元素分布的有关问题; 探讨了元素运动的内在联系; 分析了控制元素分布的相关因子, 比较了黄河下游、河口以及渤海湾元素含量变化特点, 并根据实际资料分析进行了地球化学分组。

一、实验方法

(一) 样品采集和处理

用大洋50采泥器取表层沉积物(采样站位见图1)装入 500 cm^3 塑料瓶, 封好, 带回实验室, 在 110°C 以下烘干样品, 研磨, 过200目尼龙筛, 混匀样品以备分析之用。照射前将样品进一步烘干, 并准确称取60—90mg样品装入聚乙烯袋(对短期照射样品)或铝箔袋(对长期照射样品)。

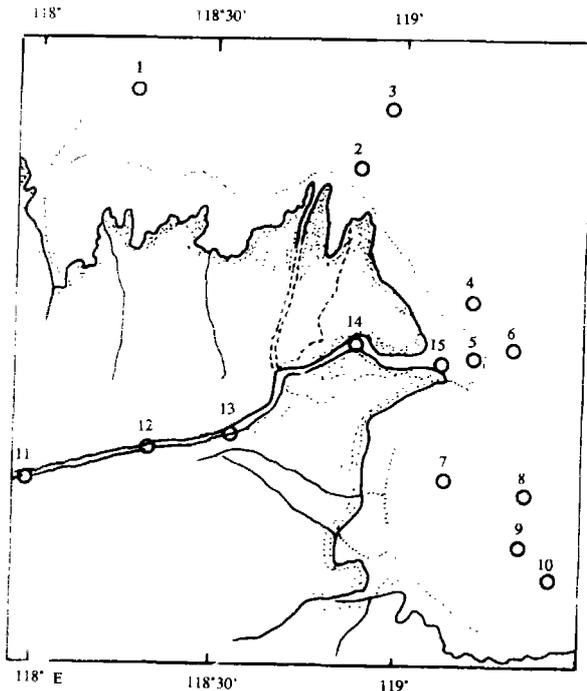


图1 黄河下游和黄河口沉积物取样站位

分析,作者编制的AAP中子活化分析软件用于元素的定性和定量分析,对于Gd和Tm的测定使用了 $\phi 19.5(\text{mm}) \times 10(\text{m})$ 平面高纯Ge探测器。 γ 谱的的干扰均以半衰期和伴随 γ 线的数据进行校正。对快中子阈反应干扰和 ^{235}U 裂变干扰的估计也进行了修正,Ge(Li)探测器的效率为31%,FWHM=2.0keV。对所得资料进行了重复性分析,证明精密度是好的,除计数统计外的统计误差总和(包括60—90mg取样量引入的样品不均匀性误差,样品和标准在照射和测量条件上的不一致引入的误差和数据处理误差等)均在3—5%。

二、元素含量

(一) 黄河下游和黄河口表层沉积物中元素的含量

表1详细说明了在黄河下游和黄河口所取表层沉积物中的近40种元素的含量,同时分别列出了黄河口和黄河下游的平均值以及上述两区域的总平均值,读者可以自行查阅。

(二) 元素分组、含量、分布及其讨论

为了探索元素的地球化学特征,我们将所测元素先按周期表次序逐一讨论,然后,根据它们的分布特点及相关性加以归纳,再进行地球化学分组。

(二) 标准制备

对大部分元素均以自行配制的化学标准物为第一标准,而以NBS SRM 1632 a、1633 a、1571和USGS BCR-1等国际标准参考物用来作样品准确度检验,少数元素以一种标准参考物质作为第一标准,个别元素没有作标准度检验。

(三) 照射测量和数据处理

所有样品进行了2次照射,5次测量,照射一次测量时间表、分析使用的指示核素,半衰期, γ 射线能量以及可能的 γ 谱干扰见文献[3]。

本工作所使用的反应堆中子通量为 $1 \times 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$,数据的获取和处理是通过S 40多道分析器和PDP11-34 A程控 γ 谱仪完成的,Canberra公司的Spectran F软件用于 γ 谱

表1 黄河下游及黄河口表层沉积物中的元素含量 (以 $\times 10^{-6}$ 或%表示)

元素	站 位							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Na(%)	1.687 ± 0.051	1.399 ± 0.043	1.462 ± 0.041	1.246 ± 0.038	1.438 ± 0.044	1.445 ± 0.041	1.241 ± 0.038	1.500 ± 0.046
Mg(%)	1.90 ± 0.21	2.44 ± 0.24	2.32 ± 0.25	2.13 ± 0.24	2.06 ± 0.22	6.84 ± 0.68	2.41 ± 0.25	1.54 ± 0.22
Al(%)	7.43 ± 0.23	6.75 ± 0.21	7.26 ± 0.22	7.10 ± 0.22	5.86 ± 0.18	6.65 ± 0.34	7.17 ± 0.22	6.13 ± 0.19
Cl(%)	0.413 ± 0.044	0.349 ± 0.016	0.693 ± 0.025	0.549 ± 0.021	0.265 ± 0.011	0.372 ± 0.021	0.152 ± 0.025	0.497 ± 0.023
K(%)	2.55 ± 0.12	2.17 ± 0.11	2.24 ± 0.11	2.23 ± 0.11	1.671 ± 0.089	2.28 ± 0.11	2.07 ± 0.11	2.06 ± 0.10
Ca(%)	1.79 ± 0.30	1.99 ± 0.32	1.15 ± 0.27	5.26 ± 0.33	1.29 ± 0.28	1.32 ± 0.10	5.41 ± 0.33	1.56 ± 0.28
Sc	12.39 ± 0.37	12.36 ± 0.37	13.87 ± 0.42	14.40 ± 0.43	10.90 ± 0.33	12.7 ± 0.38	14.30 ± 0.43	12.05 ± 0.36
Ti	4080 ± 520	4810 ± 530	4660 ± 540	4450 ± 520	4360 ± 490	3510 ± 360	3430 ± 490	3320 ± 450
V	97.5 ± 1.5	75.1 ± 3.7	93.0 ± 4.2	88.8 ± 4.1	59.6 ± 3.2	86.4 ± 7.0	94.2 ± 4.3	75.2 ± 3.6
Cr	69.8 ± 2.3	69.9 ± 2.3	76.8 ± 2.5	77.6 ± 2.5	69.4 ± 2.2	77.2 ± 2.5	77.6 ± 2.5	75.5 ± 2.4
Mn	779 ± 23	681 ± 21	66 ± 23	816 ± 25	576 ± 17	727 ± 22	843 ± 25	695 ± 21
Fe(‰)	3.51 ± 0.11	3.38 ± 0.10	3.89 ± 0.12	4.02 ± 0.12	2.960 ± 0.089	3.50 ± 0.11	3.96 ± 0.12	3.22 ± 0.97
Co	13.53 ± 0.12	12.72 ± 0.39	14.62 ± 0.45	15.31 ± 0.47	10.62 ± 0.33	13.14 ± 0.40	15.11 ± 0.47	11.16 ± 0.35
Zn	88.8 ± 5.0	85.0 ± 4.7	116.0 ± 6.3	111.1 ± 5.8	80.1 ± 4.3	111.5 ± 6.2	83.0 ± 5.0	90.4 ± 5.0
As	14.33 ± 0.56	14.83 ± 0.59	16.58 ± 0.63	19.81 ± 0.73	11.94 ± 0.51	14.47 ± 0.56	16.66 ± 0.62	14.72 ± 0.57
Br	127.2 ± 3.8	91.3 ± 2.8	185.4 ± 5.6	205.0 ± 6.2	63.7 ± 1.9	117.3 ± 3.5	157.8 ± 4.8	141.3 ± 4.3
Rb	132.9 ± 8.2	125.3 ± 7.9	143.5 ± 8.7	142.7 ± 8.7	110.3 ± 6.8	121.8 ± 8.3	141.0 ± 8.8	116.5 ± 7.7
Sr								
Zr	373	271			423	254	181	119
Sb	1.336 ± 0.047	1.605 ± 0.056	1.457 ± 0.051	1.741 ± 0.061	1.493 ± 0.056	1.418 ± 0.050	1.611 ± 0.056	1.414 ± 0.051
Cs	8.63 ± 0.36	7.26 ± 0.31	10.12 ± 0.42	10.77 ± 0.44	5.88 ± 0.25	8.94 ± 0.37	11.06 ± 0.45	7.53 ± 0.31
Ba	480 ± 23	441 ± 22	413 ± 21	397 ± 21	422 ± 20	422 ± 20	467 ± 23	426 ± 21
La	34.9 ± 1.1	35.8 ± 1.1	37.1 ± 1.1	38.3 ± 1.2	36.9 ± 1.1	38.0 ± 1.1	37.2 ± 1.1	41.0 ± 1.2
Ce	73.3 ± 2.7	72.3 ± 2.1	73.6 ± 2.6	76.8 ± 2.7	75.8 ± 2.5	75.0 ± 2.5	76.5 ± 2.7	82.0 ± 2.7
Nd	29.8 ± 1.2	25.5 ± 1.5	32.6 ± 1.3	32.3 ± 1.1	33.1 ± 3.7	28.0 ± 3.8	41.6 ± 1.6	34.8 ± 1.0
Sm	6.03 ± 0.19	6.21 ± 0.20	6.31 ± 0.20	6.50 ± 0.21	6.75 ± 0.22	6.39 ± 0.20	6.28 ± 0.20	6.83 ± 0.22
Eu	1.212 ± 0.056	1.193 ± 0.058	1.196 ± 0.056	1.327 ± 0.059	1.159 ± 0.052	1.315 ± 0.057	1.227 ± 0.056	1.243 ± 0.55
Gd	4.12	4.89	5.08	2.71	4.95	5.13	4.14	5.22
Tb	0.523 ± 0.074	0.603 ± 0.074	1.021 ± 0.081	0.717 ± 0.079	0.700 ± 0.067	0.566 ± 0.068	1.042 ± 0.095	1.051 ± 0.071
Dy	4.38 ± 0.14	3.53 ± 0.39	3.52 ± 0.40	4.11 ± 0.41	3.79 ± 0.53	3.27 ± 0.11	3.49 ± 0.43	4.73 ± 0.15
Tm	0.390	0.360	0.371	0.495	0.441	0.435	0.512	0.450
Yb	2.650 ± 0.090	2.650 ± 0.091	2.600 ± 0.092	2.640 ± 0.091	3.08 ± 0.10	3.02 ± 0.10	2.540 ± 0.090	3.41 ± 0.11
Lu	0.399 ± 0.011	0.424 ± 0.015	0.388 ± 0.014	0.428 ± 0.015	0.470 ± 0.016	0.440 ± 0.017	0.397 ± 0.015	0.531 ± 0.018
Hf	4.40 ± 0.15	5.46 ± 0.17	4.30 ± 0.14	4.12 ± 0.14	8.60 ± 0.27	5.78 ± 0.18	4.17 ± 0.14	9.52 ± 0.30
Ta	0.443 ± 0.011	0.462 ± 0.015	0.515 ± 0.016	0.528 ± 0.017	0.400 ± 0.013	0.470 ± 0.015	0.527 ± 0.017	0.436 ± 0.014
W	24.4 ± 7.8	16.1 ± 5.3		25 ± 10	15.2 ± 5.5	16.4 ± 4.9	11.3 ± 5.0	33.6 ± 5.7
Th	11.0 ± 0.35	12.04 ± 0.38	12.47 ± 0.29	13.07 ± 0.41	11.53 ± 0.36	12.96 ± 0.41	12.74 ± 0.40	12.93 ± 0.40
U	1.881 ± 0.087	2.360 ± 0.097	2.100 ± 0.090	1.930 ± 0.095	2.52 ± 0.10	2.320 ± 0.091	2.14 ± 0.10	252 ± 0.11
Mo	4.17					5.99		5.53
Se		0.976						

续表

站 位									
9	10	11	12	13	14	15	河 口 下 游	总 平	均 值
							平 均 值	平 均 值	均 值
1,176 ± 0.030	1,389 ± 0.042	1,502 ± 0.03	1,532 ± 0.047	0,964 ± 0.032	0,863 ± 0.023	1,343 ± 0.041	1.51	1.23	1.39
1,178 ± 0.21	1,79 ± 0.36	1,44 ± 0.25	1,35 ± 0.19	1,64 ± 0.21	2,12 ± 0.24	1,94 ± 0.23	2,33	1,30	1,698
1,199 ± 0.23	6,59 ± 0.33	5,42 ± 0.15	5,30 ± 0.16	6,72 ± 0.21	4,51 ± 0.22	6,50 ± 0.20	6.83	6.24	6.54
0,593 ± 0.024	0,714 ± 0.030					0,176 ± 0.016	0,50	0.18	0.34
2,12 ± 0.11	2,01 ± 0.11	1,576 ± 0.08	1,605 ± 0.083	2,18 ± 0.11	1,89 ± 0.10	2,19 ± 0.11	2,14	1.91	2.01
1,24 ± 0.12	5,93 ± 0.51	4,19 ± 0.26	3,47 ± 0.22	5,26 ± 0.32	3,36 ± 0.34	4,73 ± 0.30	4.81	4.69	4.75
15,11 ± 0.16	13,77 ± 0.11	9.19 ± 0.28	8.89 ± 0.27	13,42 ± 0.10	11,54 ± 0.14	12,15 ± 0.37	13,19	11,61	12,44
9630 ± 190	3160 ± 250	1240 ± 450	2960 ± 390	3310 ± 450	1210 ± 500	4300 ± 490	3973	3044	3507
101.1 ± 1.1	85.4 ± 6.9	57.8 ± 2.9	61.4 ± 3.0	84.1 ± 3.8	100.1 ± 4.1	78.3 ± 3.7	85.76	76.51	81.15
81.23 ± 1.6	79.49 ± 2.6	69.1 ± 2.2	62.0 ± 2.0	71.0 ± 2.1	76.73 ± 2.7	68.8 ± 2.2	75.50	70.08	
304 ± 28	836 ± 25	470 ± 14	417 ± 13	728 ± 22	842 ± 24	673 ± 20	753.3	626.0	695.7
3,24 ± 0.13	3,83 ± 0.12	2,380 ± 0.072	2,320 ± 0.076	3,73 ± 0.11	3,07 ± 0.12	3,31 ± 0.10	3.85	3.17	3.41
16,08 ± 0.50	11,54 ± 0.45	8,91 ± 0.25	7,76 ± 0.24	11,25 ± 0.47	15,43 ± 0.48	12,61 ± 0.39	13,69	11,61	12,65
112.1 ± 0.8	105.6 ± 5.7	60.4 ± 3.4	59.9 ± 3.5	98.3 ± 1.1	105.5 ± 5.5	83.7 ± 4.7	98.38	81.56	89.97
29,9 ± 0.74	47,79 ± 0.61	8,10 ± 0.45	8,45 ± 0.42	47,54 ± 0.74	18,42 ± 0.77	13,83 ± 0.60	16,42	13,23	14,67
261.1 ± 6.1	254 ± 1.0	25,20 ± 0.77	24,20 ± 0.74	9,28 ± 0.29	19,02 ± 0.58	12,8 ± 1.3	154.4	24.1	89.25
114.8 ± 8.9	134.3 ± 8.2	86.3 ± 5.9	99.5 ± 6.4	128.0 ± 8.7	130.1 ± 7.9	129.2 ± 7.8	32.17	114.6	123.39
5.1 ± 0.1				164 ± 36					
200	260	194	189	150		200	4.18	334.8	289.8
1,878 ± 0.064	1,680 ± 0.058	1,119 ± 0.049	1,145 ± 0.047	1,659 ± 0.06	1,32 ± 0.070	1,636 ± 0.065	1,564	1,462	1,513
11,14 ± 0.45	9,90 ± 0.41	3,76 ± 0.17	3,58 ± 0.17	9,70 ± 0.39	9,92 ± 0.41	8,41 ± 0.35	9.12	7.07	8.09
1,84 ± 0.23	464 ± 22	426 ± 19	404 ± 18	505 ± 27	386 ± 23	436 ± 20	447.8	449.6	445.7
38,77 ± 1.2	38,49 ± 1.2	38,2 ± 1.2	38,8 ± 1.2	36,4 ± 1.1	39,1 ± 1.2	36,4 ± 1.1	37,68	33,78	37,76
58,4 ± 2.7	57,0 ± 2.6	57,1 ± 2.6	59,3 ± 2.6	52,7 ± 2.4	80,8 ± 2.8	78,0 ± 2.8	6.01	73.58	76.80
57,3 ± 1.0	33,0 ± 1.3	33,5 ± 1.5	36,6 ± 1.5	35,6 ± 1.4	35,0 ± 1.2	36,4 ± 1.3	32.8	35.44	34.12
6,45 ± 0.20	7,06 ± 0.23	6,27 ± 0	6,87 ± 0.23	6,50 ± 0.21	6,32 ± 0.20	6,01 ± 0.19	6.48	6.39	6.44
1,168 ± 0.054	1,244 ± 0.053	1,137 ± 0	1,112 ± 0.048	1,221 ± 0.052	1,285 ± 0.055	1,222 ± 0.053	1,229	1,194	1,212
1,80	5,28	4,27	5,44	5,07	6,20	4,42	4.69	5.00	4.85
0,990 ± 0.086	0,615 ± 0.074	0,736 ± 0	0,717 ± 0.061	0,578 ± 0.070	0,820 ± 0.073	0,747 ± 0.071	0,835	0,680	0,758
4,27 ± 0.45	3,44 ± 0.44	4,54 ± 0	4,10 ± 0.40	4,18 ± 0.39	3,36 ± 0.42	4,00 ± 0.44	4.85	4.03	3.94
0,423	0,422	0,508	0,489	0,412	0,380	0,448	0,431	0,447	0,439
2,860 ± 0.087	2,630 ± 0.092	3,07 ± 0	3,05 ± 0.10	2,450 ± 0.087	2,460 ± 0.087	2,880 ± 0.095	2,81	2,84	2,83
0,433 ± 0.017	0,438 ± 0.016	0,489 ± 0	0,496 ± 0.016	0,407 ± 0.014	0,415 ± 0.015	0,438 ± 0.015	0,435	0,448	0,444
1,64 ± 0.15	5,71 ± 0.18	12,26 ± 0	10,98 ± 0.34	4,45 ± 0.13	3,89 ± 0.13	5,29 ± 0.17	5.67	7.31	6.49
0,550 ± 0.017	0,508 ± 0.016	0,334 ± 0	0,322 ± 0.010	0,791 ± 0.060	0,539 ± 0.017	0,453 ± 0.014	0,491	0,488	0,489
26,7 ± 6.7		25,2 ± 0	42,3 ± 5.4			19,3 ± 5.7	16,81	18,93	17,87
13,82 ± 0.43	13,95 ± 0.47	10,71 ± 0	11,86 ± 0.37	11,90 ± 0.47	12,80 ± 0.40	11,33 ± 0.35	12,63	11,72	12,18
1,981 ± 0.094	2,050 ± 0.093	2,94 ± 0	2,73 ± 0.10	2,36 ± 0.10	2,62 ± 0.11	2,200 ± 0.093	2,18	2,57	2,38
				5,97	7,25	1,50	5,33	6,24	5,79

第一组元素 (I A 族) Na、K、Rb、Cs 的含量分布。

在以下讨论中, 我们均将黄河下游和黄河口区分开, 称黄河下游和河口区。

Na: 在黄河下游含量为0.8%—1.5%, 平均为1.2%, 在河口区Na含量波动在1.2%—1.7%, 平均为1.5%。两个区域总平均为1.4%。很明显, 河口区Na含量高于黄河下游, 因为河口已受海水的影响。

K: 在黄河下游含量为1.9%; 河口区为2.1%, 平均为2.0%。总的波动在1.6%—2.5%之间, 黄河下游与河口区K含量基本变化不大。

Rb: 在黄河下游含量均为 115×10^{-6} ; 河口区为 132×10^{-6} 。黄河下游含量低于河口区, 表明Rb入海后有一定富集。

Cs: 在黄河下游含量平均为 7×10^{-6} ; 河口区为 9×10^{-6} , 表明在河口区Cs在沉积物中也有一定的富集。

显然, 含有大量Na、K、Rb、Cs的海水和K、Rb、Cs的亲粘土性对其河口沉积物含量的增高趋势是有影响的。

以上4个元素在各站位中的分布状况如图2所示。

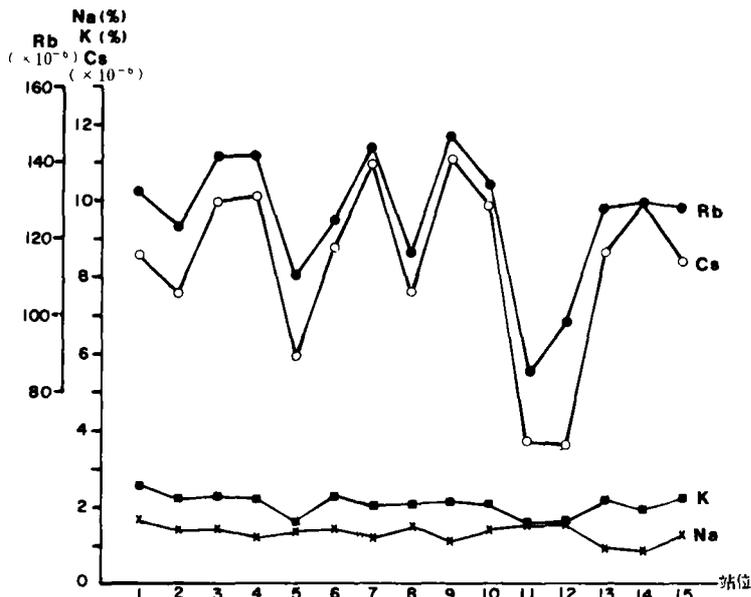


图2 黄河下游和黄河口表层沉积物中第一组元素的分布

从图2看出: Rb和Cs的含量虽然在各站位有起伏, 但它们之间的变化趋势完全相似, 说明这两个元素的地球化学特性是相同的。对比看出: 这两个元素的变化趋势与K也较为相似, 但与Na的变化是不一致的。因此, 把K、Rb、Cs尤其是Rb和Cs放在一起研究是恰当的。

第二组元素 (II A 和 III A 族):

它包括Mg、Ca、Ba和Al等元素。

Mg: 黄河下游含量平均为1.7‰; 河口区含量为2.5‰, 河口区明显高于黄河下游区, 因河口区有海水影响, 其值大都波动在1.4‰—2.4‰之间, 6号站位例外, 原因尚待研究. 在两个区其分布仍是较均匀的.

Ca: 黄河下游含量平均为4.7‰; 河口区含量为4.8‰, 波动在3.0‰—5.0‰之间, 总的分布仍较均匀.

Ba: 黄河下游含量平均为 450×10^{-6} ; 河口区含量平均为 442×10^{-6} , 波动在 400×10^{-6} — 50×10^{-6} 之间, 黄河下游含量略高于河口区, 但仍可视为均匀状态.

Al: 黄河下游含量平均为6.2‰; 河口区为6.8‰, 分布也较均匀.

4个元素在各站位中的分布如图3所示:

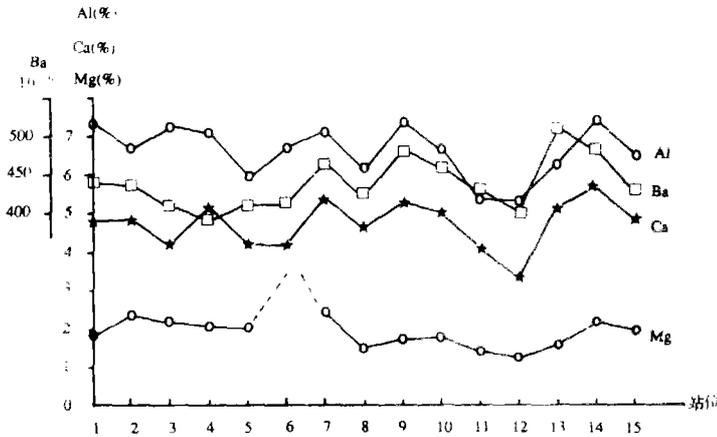


图3 黄河下游和黄河口表层沉积物中Al、Mg、Ca和Ba的分布

从图3看出: Al、Ba、Ca三个元素的变化趋势非常相似, 尤其是Ca和Ba. 虽然Ba、Ca、Al不属于同一族, 但它们的地球化学行为是相近的. Mg虽与Ca、Ba在同一族, 但它们的地球化学行为却不同. Al是陆源物质中的重要成份, 它是大陆物质的风化产物, 由于Al的两性特点, 容易形成 $Al(OH)_3$ 胶体. Al的存在及胶体的形成可能影响到Ca、Ba的分布. 由此看出, 地球化学的分组并非和周期表相同.

第三组: 包括As和Sb(VA族); Ta和V(VB族); Cr(VIB族); Mn(VII族); Sc(IIIB族); Zn(IIIB族)和过渡元素Fe、Co(VIIB族). 它们在各站位中的含量变化如图4所示.

对于这10个元素, 我们不去叙述它们的含量变化, 这些数据读者可以从表1中查阅. 我们想要说明的是这些元素在15个站位中的分布变化规律. 从图4可清楚地看出, 这10个元素在各站位中起伏变化是非常一致的. 这种现象, 一方面说明它们在地球化学行为有极为相似之处; 一方面说明它们受Fe、Mn等元素所制约. 从含量上来说, Fe和Mn含量很高, 前者平均每kg含量为34g(波动在2.3‰—4.2‰之间); 后者为 696×10^{-6} (波动在 440×10^{-6} — 931×10^{-6} 之间). 这些含量较高的Fe和Mn在水体中容易形成 $Fe(OH)_3$ 的胶体活性物

质和 $Fe(OH)_3$ 与 MnO 的复合物，它们可以直接吸附许多微量元素，也可以通过自身吸附的有机物再去吸附一些微量元素，许多带正电性的离子(Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} 等)均易被吸附；As往往以 $HAsO_4^{2-}$ 和 H_2AsO_4 形式存在，但它们也可通过胶体或其复合物进行吸附；Sc则多以 $Sc(OH)_3$ 形式存在，其性质类似 $Fe(OH)_3$ 及 $Al(OH)_3$ ，当然也易随Fe及Al而变化。V主要以 $VO_2(OH)_3^{2-}$ 形式存在，它的地球化学行为可能类似 $HAsO_4^{2-}$ 。Ta和V相似，故变化非常一致。由此看出，搞清Fe(Mn)元素的变化就可以预测许多元素的地球化学转移规律。

第四组：Cl和Br(VIIA族)

Cl：黄河下游沉积物的Cl含量数据很少，测得数据每kg含量为18g，其变化如图5所示。

从图5看出：Cl和Br的分布是不均匀的，这与它们的离子性质(Cl^- 和 Br^-)以及取样时的水分多少等均有关。尽管分布如此不均，但两者变化规律很相似，同时也看出，在河口中的Cl和Br含量明显高于河水之含量，当然与海水覆盖有密切关系。

第五组：Ti、Zr、Hf(IVB族)

Ti在黄河下游平均含量为 3044×10^{-6} ；在河口区含量为 3973×10^{-6} ，河口区高于黄河下游，表明在河口区有富集现象。我们知道Ti主要以 $Ti(OH)_4$ 的形式存在，很易在悬浮体多的河口区下沉，从而在河口得到富集，这是原因之一，另外Ti在河口区富集可能也与重砂之沉积有重要关系。

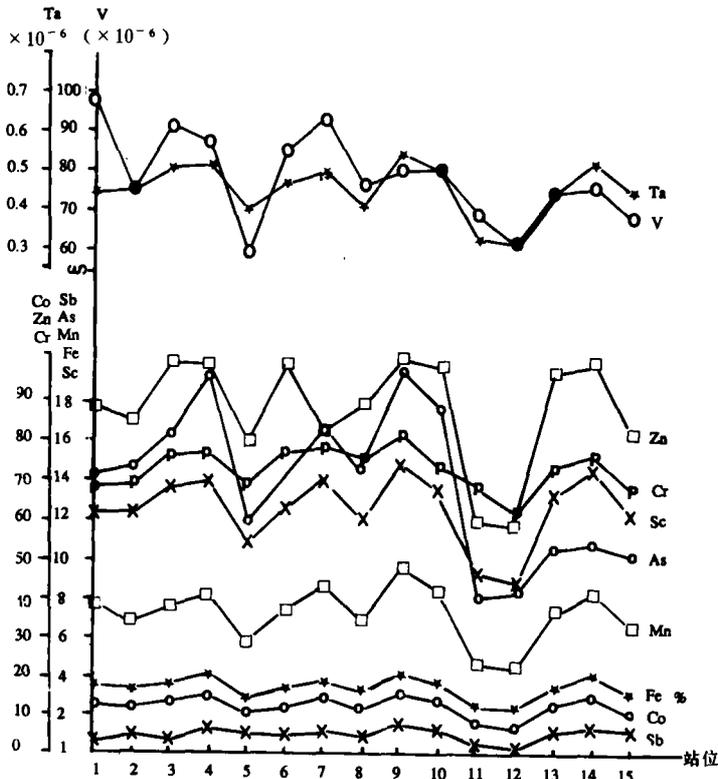


图4 黄河下游和黄河口表层沉积物中10种元素的分布

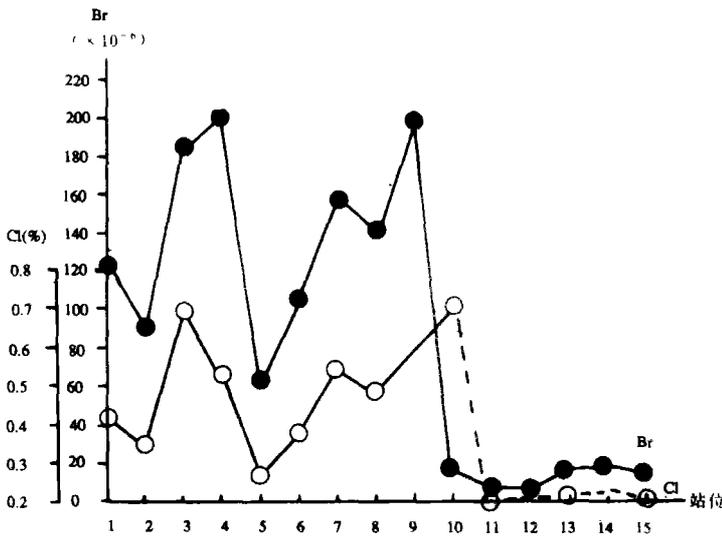


图 5 黄河下游和黄河口表层沉积物中Cl和Br的分布

Zr 在黄河下游平均含量为 335×10^{-6} ，在河口区为 245×10^{-6} ，下游区明显高于河口区，说明Zr在河口被稀释。

Hf 在黄河下游平均含量为 7.3×10^{-6} ；在河口区为 5.7×10^{-6} 和Zr一样，黄河下游区高于河口区。

三个元素在各站位的分布如图 6 所示。

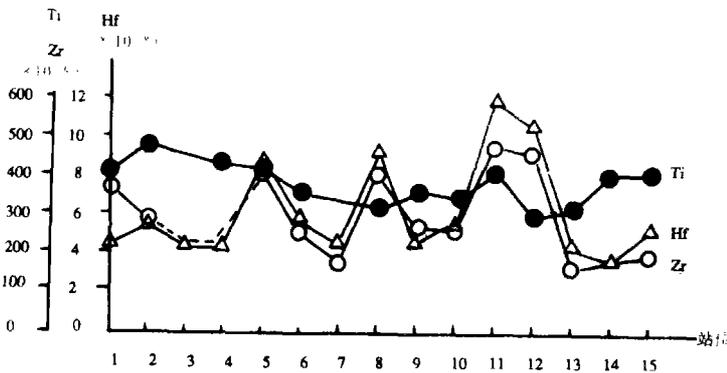


图 6 黄河下游和黄河口表层沉积物中Ti、Zr和Hf的分布

从图 6 看出，Zr和Hf的分布规律极为相似，但与Ti截然不同。说明它们虽属同一族，但地球化学性质是不相同的。

另外，需要指出的是Zr和Hf在11、12站位呈现了最高值，其变化随河道向上呈增高现象，这和Fe、Mn、Co、Zn等元素的分布是不同的。这种现象可能与Zr、Hf和重矿物组结合有关，这些物质随河水从大陆向外逐步降低。

第六组：稀土元素（从57—71号元素）

这次分析共测定了10个元素, 因多种原因尚有5个元素未有数据。所测元素的含量变化见表1, 其分布如图7所示。

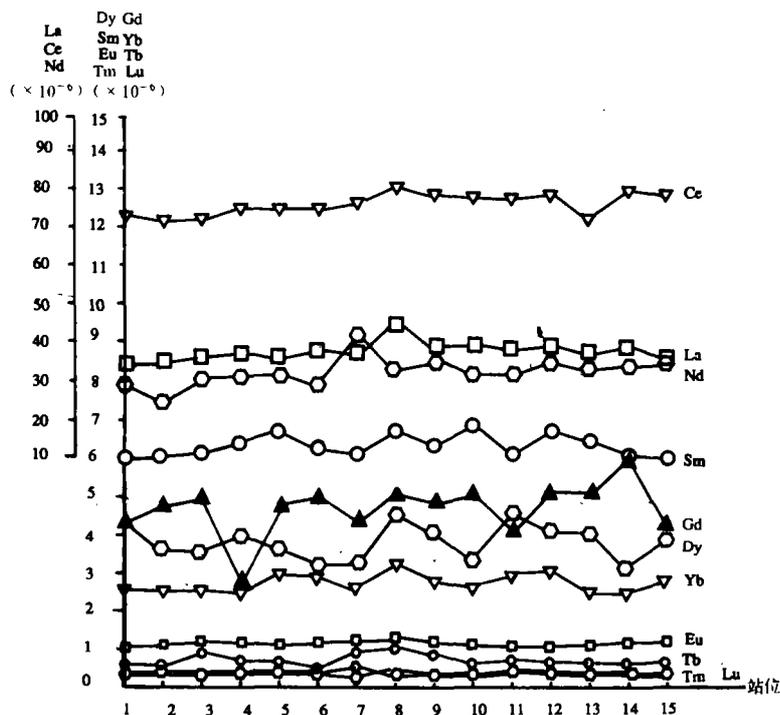


图7 黄河下游和黄河口表层沉积物中稀土元素的分布

从图7看出, 这10个元素虽然在不同站位中的变化有起伏, 但基本趋势是相似的。应当指出, 许多低含量的稀土元素的变化并不完全和含量最高的Ce、Nd、La等元素的变化相一致, 表明在研究的河区和海区、稀土元素之间的依从关系并不理想, 例如图8所示的那样, Ce/Sm比值在15个站位中离散性就较大, 从10.90波动到12.97, (在河口为11.73, 在黄河下游为12.14, 其他含量很低的稀土元素与Ce的比值也是如此, 但是三个含量高的元素之间的比值却十分稳定, 正像图8所表示的那样, $Ce/La = 2.01$ (在河口为2.01, 在黄河下游为2.05); $Ce/Nd = 2.3$ (在河口为2.32, 在黄河下游为2.19)。可以看出这三个元素的离散性很小。

另外, 我们按元素排列次序绘出稀土元素的含量分布模式如图9所示。

这个分布模式和其它海区以及地壳中的模式都是相似的, 说明稀土元素的分布不易受其它因素的影响而有自己独特的稳定规律。

第七组: U和Th

在黄河下游, U的平均含量为 2.57×10^{-6} , 在河口区为 2.18×10^{-6} , 黄河下游略高于河口区, 表明U随着河道的延长而有所损失。

在黄河下游, Th的平均含量为 11.72×10^{-6} , 在河口区为 12.63×10^{-6} , 河口区的含量高

于海区，表明Th在河口区有一定的富集。

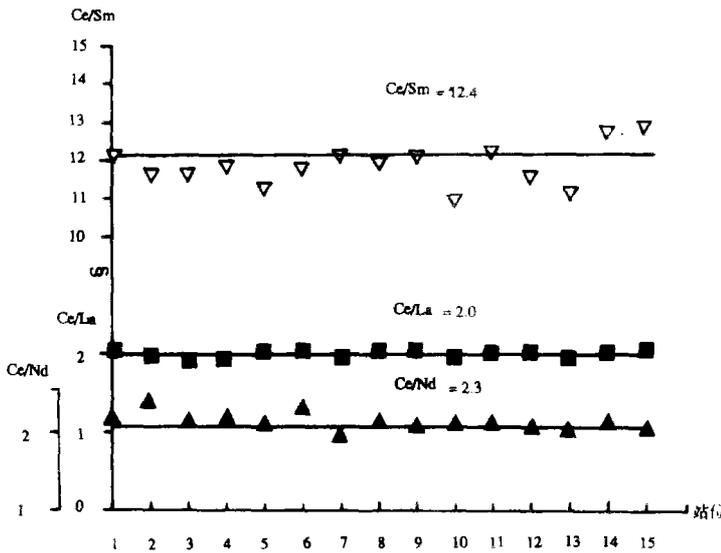


图 8 黄河下游和黄河口表层沉积物中Ce/Sm、Ce/La和Ce/Nd的比值

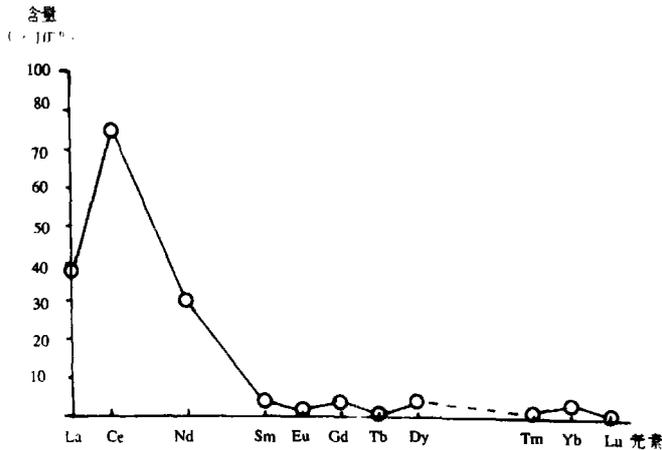


图 9 黄河下游和黄河口表层沉积物中稀土元素的分布模式

Th/U 比值在河口区为5.79，在黄河下游为4.56，也表明两个元素在不同区域有变化。在河口区Th的富集和U的损失是与Th的颗粒性和U的溶解性有关，当然与沉积物的矿物组成也有十分密切的关系。U、Th在各站位中的含量变化如图10。

从图10看出：这两个元素之间并没有明显的依从关系，它们的分布也比较均匀。

第八组：W和Mo

Mo和W为VI B族，与Cr处于同一副族。为此，我们将三个元素的分布一起绘于图11。从图11看出：W和Mo、Cr的分布没有相似之处，W和Mo二元素虽然原子和离子半径相似，且又处在同一族中，但它们的地化性质有所区别，由于Mo的数据不足，难于在此比较，这

三个元素之间的关系以及它们的地球化学特点仍需要再进行更多分析之后才能弄清楚。Cr、Mo、W的分析如图11所示。

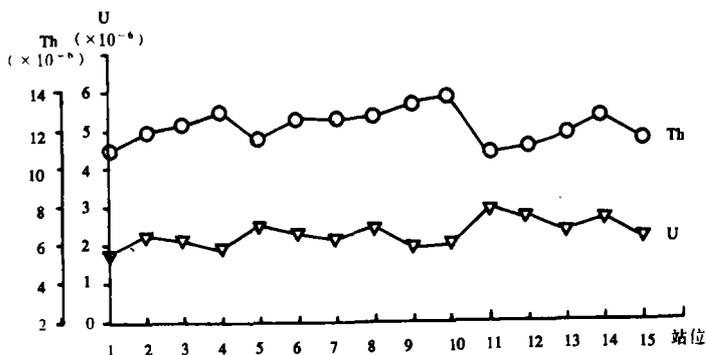


图10 黄河下游和黄河口表层沉积物中U和Th的分布

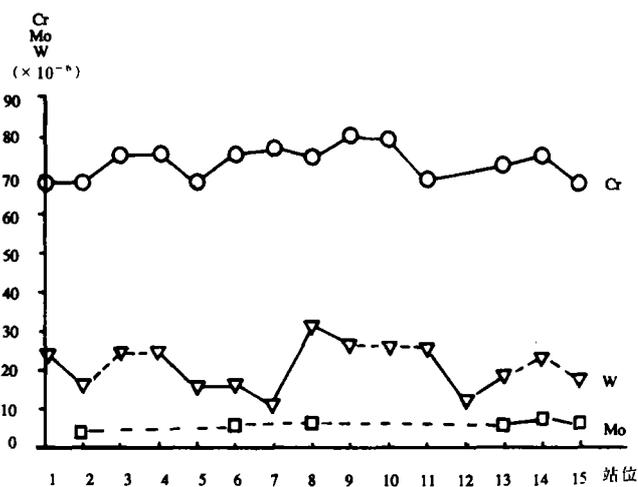


图11 黄河下游和黄河口表层沉积物中Cr、W和Mo的分布

W在黄河下游平均含量为 18.93×10^{-6} ，波动在 $12 - 25 \times 10^{-6}$ 之间；在河口区平均为 16.81×10^{-6} ，波动在 $11 \times 10^{-6} - 34 \times 10^{-6}$ 之间，表明在河口区不被富集，这与Cr是不同的。Mo的数据不多，但可以大体知道它的含量范围，在黄河下游平均为 6.25×10^{-6} ，在河口区为 5.33×10^{-6} ，两区比较接近。

Cr的含量分布已在前面讲过，不再赘述。

三、结 论

1. 堆中子活化技术可以同时快速准确地测定河流海洋沉积物中多种元素的含量，它是综合全面研究元素地球化学问题的先进方法。

2. 测定和研究了黄河口和黄河下游（济南以下）表层沉积物39种元素的含量和分布，为了解该区元素的变化规律和黄河搬运物质对河口及渤海湾地质成分的影响提供了重要资料，同时对未来开发黄河口及生态学研究也将起积极作用。

3. 为了深入研究元素的分布规律, 必须根据元素的化学性质和地球化学特点将其分组讨论, 以期了解元素分布的内在联系和相关特点。

4. 黄河口对于许多微量元素有一定的富集作用, 其富集机制主要是Fe、Al等氢氧化物的胶体吸附, 悬浮物的载带以及同类化合物的形成(如 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Sc}(\text{OH})_3$ 等)

5. 同一族元素虽化学性质相同或接近, 但地球化学性质可能不同, 如Cs、Rb和Na; Zr、Hf与Ti; Ca、Ba与Mg等。不同族元素虽然化学性质不同, 但地球化学性质可能相似, 如Al与Ca和Ba等。

参 考 文 献

- [1] 李培泉、李岫霞、钱杏珍、于银亭、任广法、毛雪瑛, 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, *海洋与湖沼*, **16** (1985), 6: 461—474。
- [2] 李培泉、李岫霞等, 东海北部气旋型涡旋边缘区沉积物的中子活化分析及地球化学研究, *海洋湖沼通报*, 1982, 2: 27—35。
- [3] 张树萼、田伟之、李培泉, 海洋沉积物中多种元素的堆中子活化方法研究, *海洋湖沼通报*, 1990, 1: 25—32。
- [4] NAS, *Radioactivity in the Marine Environment*, 1971, 1—272。
- [5] Satomi Kanamori, Geochemical study of arsenic in natural water, *J. Earth. Sci.*, **13** (1965), 1: 46—57。