

中太平洋北部锰结核和沉积物中痕量铯的分布*

秦学祥 邹本川 张振生 乔聚海 杜春艳

(国家海洋局第一海洋研究所)

自发现大洋锰结核以来, 围绕着分散于洋底的巨量锰结核的动向、探究其化学成分各组成部分的来源、锰结核的生长速率及开发利用等问题, 引起了许多国家科学家的关注。根据过去大洋锰结核的化学成分分析, Mekelvey(1983)指出, 在锰结核中可测出56种化学元素的含量, 他列举了其中含有率超过0.01%的28种元素^[4]。但锰结核中痕量铯的含量分布迄今尚未见到报道。Folsom曾研究过太平洋(28°N, 122°W)中溶解铯的垂直分布, 提出铯在表层水和深层水中的浓度差很小^[5]。1968年C. Sreekumaran等人报道过太平洋中央三个站位深海沉积物样品中痕量铯的含量^[5]。1984年我们分析了从中太平洋北部(7°—13°N, 167°—178°W)洋域所采集的锰结核样品(13个站位)及14个测站的沉积物样品共27份(图1)^[1], 通过对中太平洋北部锰结核和沉积物中痕量铯含量的测定及放射性铯(¹³⁷Cs)强度的测量, 发现铯的分布也同锰结核中所含的主要化学成分和微量成分一样, 因锰结核的成因、沉积环境、沉积物类型不同而呈现一定差异。¹³⁷Cs

因低于仪器探测下限、基本上全部样品均未检出。在样品分析工作中我们探讨了锰结核和沉积物样品中痕量铯分析的前处理方法, 通过试验筛选出较简便有效的用高氯酸-浓硫酸-浓硝酸的消解方法, 然后经磷钼酸铵(AMP)浓集, 碱溶后, 用含四苯硼钠(TPB)的有机溶剂萃取。

原子吸收分光光度法测定铯, 方法快速, 准确, 铯的化学回收率达95%左右。¹³⁷Cs系先用Y-能谱法直接定性测量, 然后采用磷钼酸铵-碘铯酸铯-β计数法测量^[2,3]。

一、实验方法

(一) 主要仪器及试剂

1. 仪器及测定条件: 见表1。
2. 试剂: (1) 标准液。称取1.267克氯

表1 测定铯的工作条件

Table 1 Operating conditions of measurement Cesium

仪 器	WFD-Y ₂ 型原子吸收分光光度计
波 长	8521Å
狭 缝	0.1mm
灯 电 流	8mA
光电倍增管高压	500V
空 气 流 量	300l/h
乙 炔 流 量	25l/h

* 本工作承地质室韩树桥主任和陈穗田副主任的热情支持并提供样品, 特此致谢。

1) 克分子浓度M非许用单位, 1M=1mol/L=10³mol/m³。

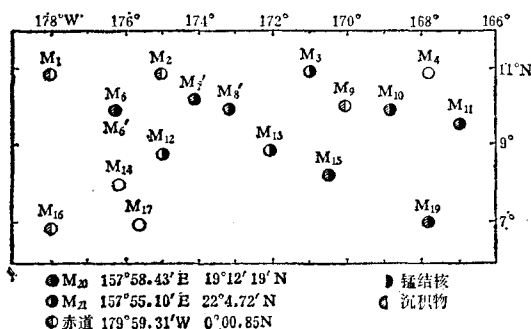


图1 站位

Fig. 1 Sampling locations

化铯（光谱纯）溶于水，加入几滴浓 HCl，转移入 1000 毫升容量瓶中，稀释至标线，贮于试剂瓶中。此溶液 1.00 毫升含 1.00 毫克铯。用时需标定^[2]。（2）0.1M^[1] 四苯硼钠（TPB）的 4-甲基-戊酮-2-环己烷（3:1）溶液。

其他磷钼酸铵（AMP）、硫酸、高氯酸、硝酸、氢氧化钠等试剂均为分析纯。

（二）样品来源

锰结核及沉积物样品系由国家海洋局第一海洋研究所地质室提供。这些样品是由国家海洋局东海分局“向阳红 16”调查船和海洋局第一海洋研究所，第二海洋研究所有关科技人员于 1983 年 5 月 7 日—7 月 11 日在太平洋 7°—13°N，167°—178°W 的洋域进行锰结核调查时采集的^[1]。

（三）分析程序

1. 样品中痕量铯的测定：程序见图 2。

2. 制定工作曲线：称取 0.4 克 AMP，分别放入 8 个 60 毫升分液漏斗中，各加 3.4 毫升 6M NaOH 溶液，待 AMP 溶解后，分别加入铯标准溶液 0.0, 2.5, 5.0, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0, 30.0 微克用水稀释至 10 毫升；用 10 毫升 0.1M TPB 溶液萃取（分两次），萃取后的有

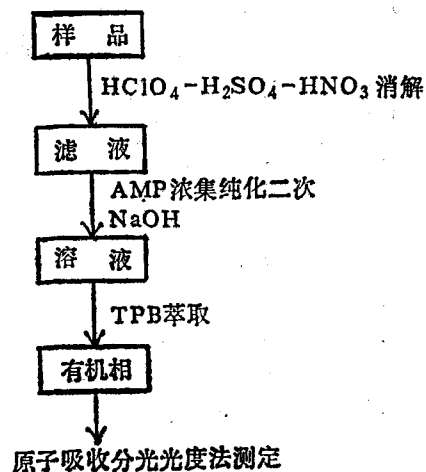


图 2 铯的分析流程

Fig. 2 Block diagram of analytical procedure of Cesium

机相与试样同时在原子吸收分光光度计上测定。工作曲线见图 3。

3. 样品中 ^{137}Cs 的分析：程序见图 4。

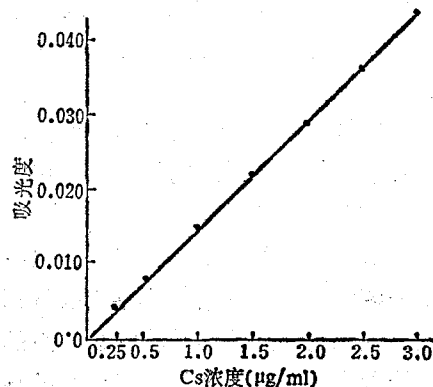


图 3 工作曲线

Fig. 3 Operating curve

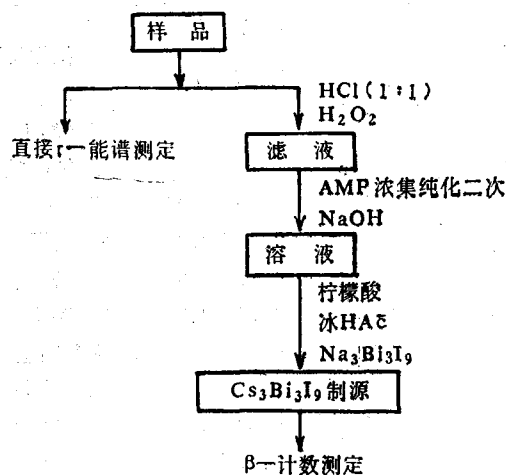


图 4 ^{137}Cs 的分析流程

Fig. 4 Block diagram of analytical procedure of Cesium-137

二、结果与讨论

1. 对 13 个测站的锰结核样品采用原子吸收分光光度法进行痕量铯的含量测定，分析结果 Cs 含量范围为 0.3—1.2 $\mu\text{g/g}$ ，平均值为 0.6 $\mu\text{g/g}$ ，其中 M_3 、 M_6' 、 M_7' 、 M_{11} 等测站 Cs 含量高于平均含量，尤以 M_3 测站 Cs 含量较高，

为 $1.2\mu\text{g/g}$ 。M₁₀、M₁₉两个测站Cs含量较低。在所测的14个站位的沉积物样品中,Cs含量范围为 $0.8\text{--}13.0\mu\text{g/g}$,平均值为 $4.0\mu\text{g/g}$,其中M₁、M_{8'}、M₁₀、M₂₀、M₂₁等测站Cs含量高于平均含量;M₂₁测站Cs含量较高为 $13.0\mu\text{g/g}$ 。M₁₉测站Cs含量较低为 $0.8\mu\text{g/g}$ (见表2)。

2. 锰结核中Cs的含量和沉积物中Cs含量的分布关系,从图5对应的测站可看出锰结核中Cs含量与沉积物Cs含量呈一定正相关关系($\gamma = +0.34$),尤以M₁₉、M₂₀、M₂₁测站较明显。个别测站有锰结核样品而缺沉积物样品,或有沉积物样品缺锰结核样品。总的来看,痕量铯含量的分布趋势尚无明显的规律

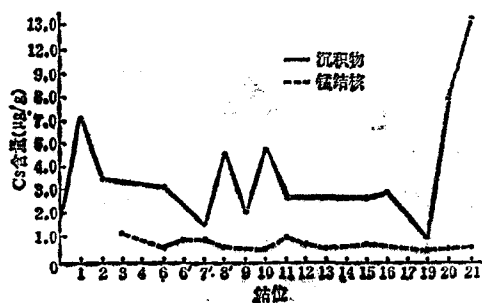


图5 锰结核与沉积物中Cs的分布关系
Fig.5 Relationship of distribution of Cesium in manganese nodules and sediments

性。从已有资料来看,与其他化学成分,如Mn、Fe、Cu、Ni、Co之间亦无明显的相关关系。

3. 深海沉积物不同于近岸和近浅海沉积。它们除浊流或特殊类型沉积物外,颗粒均较细小,以硅质、钙质的生物沉积、自生矿物及火山喷出物为主。在同等程度的细粒沉积物中,不同类型的沉积物对Cs的积累能力亦不同。从分析结果可以看出,痕量铯含量的分布趋势大体是:褐色软土>褐色粘土>硅-钙质软泥>钙质软泥(表3)。

4. 锰结核和沉积物样品中放射性铯(^{137}Cs)的含量极低,近似天然本底水平。通过采用磷钼酸铵-碘铋酸铯-β计数法测量锰结核样品中 ^{137}Cs 的放射性强度,皆因低于仪器探测下限而检测不出。沉积物样品中 ^{137}Cs 含量仅在M₁₁、M₁₉两测站发现稍高于探测下限,但放射性强度仍很低,约

表2 锰结核、沉积物中铯含量分析结果

Table 2 Results of analyses for Cesium content in manganese nodules and sediments

站 号	水 深 (m)	锰结核中Cs 含量($\mu\text{g/g}$)	沉积物类型	沉积物中Cs含量 ($\mu\text{g/g}$)
M ₁	4769.5		褐色粘土	7.0 ± 0.0
M ₂	4552.6		硅-钙质软泥	3.3 ± 0.02
M ₃	5478.9	1.10 ± 0.02	褐色粘土	
M ₆	5188.5	0.45 ± 0.0	硅-钙质软泥	2.8 ± 0.08
M _{6'}	5915.2	0.75 ± 0.0	褐色粘土	
M _{7'}	4680.0	0.75 ± 0.0	硅-钙质软泥	1.5 ± 0.02
M _{8'}	5265.0	0.50 ± 0.0	褐色粘土	4.5 ± 0.02
M ₉	4342.8		钙质软泥	1.8 ± 0.0
M ₁₀	5227.0	0.30 ± 0.0	硅-钙质软泥	4.6 ± 0.0
M ₁₁	4928.0	0.80 ± 0.0	硅-钙质软泥	2.4 ± 0.7
M ₁₂	5932.5	0.60 ± 0.02	褐色粘土	
M ₁₃	5497.5	0.35 ± 0.0	褐色粘土	
M ₁₄	3991.3		钙质软泥	
M ₁₅	5430.8	0.45 ± 0.0	褐色软土	3.1 ± 0.18
M ₁₆	5201.1		硅-钙质软泥	2.8 ± 0.08
M ₁₇	5232.1		钙质软泥	
M ₁₉	4866.5	0.30 ± 0.0	硅-钙质软泥	0.8 ± 0.0
M ₂₀	4874.3	0.60 ± 0.02	褐色粘土	7.8 ± 0.98
M ₂₁	5390.0	0.75 ± 0.0	褐色软土	13.0 ± 0.0
赤 道	5228.4		褐色粘土	1.4 ± 0.08
含量范围		$0.30\text{--}1.10$		$0.80\text{--}13.0$
平均值		0.60		4.0

表3 不同沉积物类型中铯的水平
Table 3 Levels of cesium in various sedimental types

沉积物类型	样品数	Cs含量($\mu\text{g/g}$)
褐色粘土	4	5.2
硅-钙质软泥	7	2.6
褐色软土	2	7.8
钙质软泥	1	1.8

1.44 pCi/kg (干)。由于1943年以前, 海洋环境中只存在天然放射性, 1943年后一些国家的原子能工厂开始把放射性废物排入太平洋, 继此之后一系列大规模核武器试验, 其大量人工放射性物质注入海洋, 使整个地球的海洋都受到了放射性物质的污染。海底锰结核首次是由英国“挑战者”号考察船于1873年在加那利群岛西南约300公里处采得, 说明它的存在更早, 在其近期生长过程中虽吸附海水中的 ^{137}Cs ,

但比起整个生长期, 其量是微乎其微的。所以锰结核中 ^{137}Cs 含量检不出是符合锰结核天然客观生长情况的。另外海水中 ^{137}Cs 含量极低(西北太平洋 ^{137}Cs 含量范围: 0.11—5.0 pCi/l), 加之停留时间长达40000年左右, 因此深海沉积物对 ^{137}Cs 的累积是极其缓慢的; 目前对其影响甚微, 基本仍属天然本底水平。

主要参考文献

- [1] 国家海洋局, 1983年。北太平洋锰结核调查报告。海洋出版社。
- [2] 秦学祥等, 1984年。原子吸收分光光度法测定海水中的痕量铯。海洋环境科学, 3(4): 26—31。
- [3] 陈宪满等, 1982年。火焰原子吸收法测定低含量铷和铯。中国海洋化学学会论文摘要, 第144页。
- [4] 盛谷 智之, 1984年。锰结核留给人类的最后的矿物资源宝库。日本的科学与技术, 4: 21—32。
- [5] Broecker, W. S., 1974. Chemical Oceanography. 89—122.

THE DISTRIBUTION OF TRACE CESIUM IN THE MANGANESE NODULES AND SEDIMENTS IN THE NORTH MID-PACIFIC

Qin Xuexiang Zou Benchuan Zhang Zhensen

Qiao Juhai Du Chunyan

(First Institute of Oceanography, National Bureau of Oceanography, Qingdao)

Abstract

The levels of trace cesium and activity of cesium-137 in twenty-seven manganese nodule and sediment samples collected from the North Mid-Pacific were measured by atomic absorption spectrophotometry and beta counting respectively.

The analytical results indicated that the distributions of cesium in the manganese nodules and sediments showed definite differences due to different formations of manganese nodules, depositional environments and sediment types.

The contents of cesium in manganese nodules and sediments ranged from 0.3 to 1.2 $\mu\text{g/g}$ and 0.8 to 13.0 $\mu\text{g/g}$ respectively. The activity of cesium-137 was lower than the instrument detective limit, and was therefore not detected in all the samples.

From our analytical results it can be seen that the contents of trace cesium in the sediment samples are in the following sequence: brownish mud > brownish clay > siliceous calcareous ooze > calcareous ooze.