

盐湖卤水及其沉积物中微量元素的初步研究^①

孙大鹏^② 马育华

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008)

李岫霞

(中国科学院高能物理研究所, 北京)

大井隆夫

(日本东京上智大学化学系)

摘要 用中子活化分析测定盐湖卤水及其沉积物中的微量元素仍是首次。从其测定结果来看, 一般盐湖卤水中的微量元素均高于南极海水和大洋水, 并随着卤水的浓度增高而增加着。其盐沉积物中的微量元素均高于其卤水, 主要是由于粘土的吸附作用所致。

关键词 微量元素 卤水 沉积物 盐湖

目前, 对盐湖中微量元素的研究尚少, 特别是稀土元素。因而开展此项研究对于阐明高盐度水体中微量元素的分布及其在盐湖资源的综合利用方面均有重要意义。

八十年代以来, 在我国, 钱杏珍、李岫霞和李培泉等人曾利用中子活化分析测定了海水及海底沉积物中的微量元素^[1-3]。在国外, T. Honda, T. Oi 等人用中子活化分析方法测定了日本温泉水和火山口湖湖水中的稀土元素和铀钍元素^[4-5]。然而对高盐度的盐湖卤水及其沉积物的研究, 至今尚未见到报导。我们原打算查明钾盐形成过程中各种卤水和盐类中这些微量元素的地球化学行为, 由于这些样品含有相当高的 Na^+ 盐难以处理, 因此这次仅选择一些高浓度低钠卤水和不含盐的沉积物样品进行了测定和研究。此项研究是国家自然科学基金委员会资助项目的组成部分, 也曾得到日本东京俱乐部的资助。

实 验

1 样品的采集:

我们所测定的样品分别来自于青海柴达木盆地的察尔汗盐湖、马海盐湖和大柴旦盐湖不同浓度阶段卤水及其湖底沉积物, 以及青海湖湖水和南极海水。其中水样 9 个, 沉积物样品 5 个。

2 实验方法:

2.1 样品的前处理

① 国家自然科学基金委员会资助项目

② 现任中国地质大学(北京)兼职教授

各水样分别取 200mL, 加入 1mL NaDDC 的水溶液(含铜试剂 1mg), 调至 pH=6.5, 加入 30mg 活性炭搅拌 15 分钟后过滤. 滤液调到 pH=8.5, 加入 1mL 打萨宗的丙酮溶液(含打萨宗 1mg), 搅拌 15 分钟后过滤. 将两次过滤出的活性炭合并, 红外灯下烤干, 包于纯铝箔制成照射用的样品.

粘土及碳酸盐结核等固体样品, 分别准确称取 20mg 左右, 用纯净铝箔包好以备照射.

2.2 标准

根据被测元素的核性质, 化学性质及测量条件, 配制若干组混合标准溶液. 准确移取各组溶液 20μL, 分别滴在有 6 层直径为 6mm 的滤纸叠上, 硅胶干燥器内晾干后包于纯铝箔.

2.3 中子活化分析

将制备好的上述样品及标准装入同一容器, 送入中国原子能研究院的重水反应堆中照射 24h, 中子注量率约为 8×10^{13} 中子 $\cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. 经过 6 天和 20 天冷却, 将样品和标准在相同几何条件下用高分辨率 Ge(Li) 探测器测量两次 γ 放射性, γ 射线能谱分析、各种干扰校正及元素含量的计算, 均由微机程控 γ 能谱仪系统自动完成.

为检验分析方法的可靠性, 在分析样品时同时照射和测定了国际原子能委员会的标准参考物 SD-N-1/2(河流沉积物), 结果表明绝大多数元素的测定值与鉴定值符合较好.

实验结果与讨论

我们采集的 9 个水样和 5 个沉积物样品用中子活化分析测定了 16 种元素, 其中有稀土元素, 包括轻稀土元素 La, Ce, Nd, Sm, Eu 和重稀土元素 Tb, Yb, Lu 以及铀、钍和其他元素. 其结果列于表 1 和表 2 中. 根据这些资料与海水和海底沉积物中微量元素进行对比讨论如下:

表 1 盐湖和海洋沉积物中的微量元素(ppm)

| 元素 | 察尔汗盐湖 红色粘土 | 马海盐湖 灰色淤泥 | 马海盐湖 红色粘土 | 大柴旦盐湖 碳酸盐结核 | 渤海湾大沽口 沉积物(1) | 东海大陆架 沉积物(2) |
|----|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|-----------------|
| La | 20 | 23 | 38 | 9 | 41 | 46 |
| Ce | 38 | 45 | 69 | 17 | 81 | 73 |
| Nd | 19 | 21 | 31 | 10 | 46 | 41 |
| Sm | 3.3 | 4.0 | 6.0 | 2.4 | 6.3 | 6.2 |
| Eu | 0.71 | 0.83 | 1.3 | 0.35 | 1.8 | 1.4 |
| Tb | 0.61 | 0.65 | 1.0 | 0.24 | 0.61 | 0.77 |
| Yb | 1.5 | 1.8 | 2.5 | 0.46 | 3.2 | 2.9 |
| Lu | 0.22 | 0.28 | 0.37 | 0.10 | | 0.36 |
| As | 10 | 8 | 15 | | 34 | 6.0 |
| Ba | 450 | 350 | 680 | 550 | 620 | 570 |
| Co | 8.5 | 8.3 | 18 | 11 | 22 | 14.4 |
| Cr | 37 | 43 | 88 | 16 | 97 | 79 |
| Cs | 5.9 | 4.9 | 8.4 | 1.3 | 11 | 8.3 |
| Fe | 2.2×10^4 | 2.2×10^4 | 4.6×10^4 | 3.0×10^3 | | |
| Hf | 4.5 | 3.7 | 8.1 | 0.4 | | 6.4 |
| Rb | 81 | 72 | 130 | 12 | 150 | 102 |
| Sb | 0.9 | 1.1 | 1.5 | 6.8 | 1.2 | 0.81 |
| Th | 8.1 | 7.8 | 13 | 2.3 | 15 | 13.5 |
| U | 6.5 | 1.4 | 4.9 | 19 | 2.3 | 2.0 |

1. 从表 2 可以看出, 一般盐湖卤水中的稀土元素和其他微量元素均高于青海湖湖水. 随着

其卤水浓缩程度的增高,微量元素含量亦随之增加.如大柴旦盐湖水中 La 为 0.12 $\mu\text{g}/\text{L}$, Ce 为 0.45 $\mu\text{g}/\text{L}$, 其浓缩卤水中分别增加为 240 $\mu\text{g}/\text{L}$ 和 270 $\mu\text{g}/\text{L}$. 这说明了在天然条件下在水体蒸发浓缩过程中,微量元素逐步富集.

表 2 盐湖卤水和海水中微量元素的对比($\mu\text{g}/\text{L}$)

| 元素 | 察尔汗盐湖 卤水 | 察尔汉盐湖 浓缩卤水 | 马海盐湖 卤水 | 马海盐湖 浓缩卤水 | 大柴旦 温泉水 | 大柴旦盐湖 卤水 |
|----|-------------|---------------|------------|--------------|------------|-------------|
| La | 0.17 | 0.38 | 0.22 | 0.24 | 0.07 | 0.12 |
| Ce | 0.33 | 2.2 | 0.68 | 1.6 | 0.16 | 0.45 |
| Nd | | | 0.36 | | | |
| Sm | 0.04 | 0.27 | 0.15 | 0.14 | 0.02 | 0.05 |
| Eu | 0.012 | 0.024 | 0.015 | 0.014 | 0.01 | 0.008 |
| Yb | 0.02 | 0.049 | 0.033 | 0.037 | 0.002 | 0.005 |
| Lu | 0.005 | 0.022 | 0.004 | 0.02 | | 0.002 |
| As | 2 | 15 | | 2 | | |
| Co | 1.6 | 13 | 1.3 | 4.7 | 0.1 | 0.5 |
| Cr | 0.1 | 0.4 | 0.2 | 0.7 | 0.3 | 0.4 |
| Fe | 100 | 400 | 50 | 40 | 60 | 100 |
| Sb | 0.3 | 0.8 | 0.4 | 0.4 | 0.1 | 1.2 |
| So | 0.02 | 0.03 | 0.01 | 0.02 | 0.005 | 0.006 |
| Th | 0.03 | 0.3 | 0.04 | 0.05 | 0.01 | 0.04 |
| U | 0.3 | 6.3 | 0.07 | 5 | 0.1 | 0.2 |
| Zn | 2600 | 3400 | 500 | 1400 | 460 | 600 |

| 元素 | 大柴旦盐湖 浓缩卤水 | 青海湖 湖水 | 南极海水 | 海洋水 | 渤海湾海水 (大沽口) | 渤海湾海水 (北塘口) |
|----|---------------|-----------|-------|--------|----------------|----------------------|
| La | 240 | 0.10 | | 0.0034 | 3.3±0.2 | 58±2 |
| Ce | 270 | 0.23 | 0.1 | 0.0012 | 14 | 210±16 |
| Nd | 210 | 0.15 | | 0.003 | | |
| Sm | 31 | 0.016 | 0.01 | 0.0005 | 0.5±0.003 | 7.3±0.3 |
| Eu | 2.3 | 0.008 | 0.003 | 0.001 | | |
| Yb | 7.3 | 0.011 | 0.005 | 0.0008 | 0.46±0.02 | 5.6±0.3 |
| Lu | 1.5 | 0.002 | 0.001 | 0.002 | | |
| As | | | | 2.6 | 8.2 | 526 |
| Co | 11 | 0.2 | 0.1 | 0.39 | 14 | 79±2 |
| Cr | 0.4 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 20 | 230±10 |
| Fe | 3200 | 50 | | 3.4 | | 10.9±10 ⁴ |
| Sb | 3.8 | 0.1 | 0.02 | 0.33 | | |
| So | 0.41 | 0.01 | 0.002 | 0.004 | 1.5 | 26±1 |
| Th | 3.2 | 0.01 | 0.01 | 0.0004 | 2.6±0.2 | 33±2 |
| U | | 0.05 | | 3.3 | 2.4±0.1 | 2.5±0.3 |
| Zn | 550 | 350 | 300 | 5 | | |

2. 一般盐湖卤水(大柴旦盐湖浓缩卤水除外)中的稀土元素及其他微量元素高于南极海水和一般海水,而低于渤海湾海水. 后者可能受着其外围陆源物质补给的影响. 这些水体中轻稀土元素含量一般均高于其重稀土元素含量,这与它们在地壳中的丰度是一致的.

3. 从表 1 可以看出, 盐湖沉积物中的稀土元素和其他微量元素的含量低于渤海湾和东海大陆架的海底沉积物. 这与盐湖卤水和渤海湾海水中微量元素分配浓度的差异是一致的. 然而盐湖沉积物和海水沉积物均高于其相应水体 3~4 个数量级, 这主要是由于沉积物中粘土的吸附作用所致.

4. 从表 1 和表 2 结合起来看, 各地区盐湖卤水、海水及其沉积物中微量元素的分配和浓度

均存在一定差异,这主要是由于它们各自外围补给物质来源差异所引起的.

以上所述,仅是我们初步研究的结果.由于盐湖卤水和盐类沉积中含有大量碱金属(尤其是 Na^+),因而对于采用中子活化方法分析和研究其中的微量元素(特别是稀土元素)带来了一定的困难.这也是今后在样品前处理方法的研究和改进过程中加以解决的.

致谢 在此项研究工作过程中曾得到国家自然科学基金委员会地球科学部马福臣和田兴有教授帮助和指导,日本东京俱乐部(Tokyo Club)的大力支持,王中山先生帮助打印了全文,在此一并致谢.

参 考 文 献

- 1 钱杏珍、毛雪瑛、柴之芳、李岫霞,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, 1983, (2): 25-28
- 2 李岫霞、钱杏珍、李培泉、卢光山,东海陆架沉积物的中子活化分析和地球化学研究,海洋学报, 1986, 8 (5): 566-572
- 3 李培泉、李岫霞、钱杏珍等,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, 1985, 16 (6): 461-474
- 4 T. Honda, T. Oi et al., Determination of Rare Earth Elements in Hot Spring Water and Crater Lake Samples by Neutron Activation Analysis Incorporating Coprecipitation Process Using Aluminium as a Collector, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles, 1989, 130 (1): 81-91
- 5 T. Oi, Y. Kikawada et al., Determination of the Lanthanoids in a Neutral Hot Spring Water by Neutron Activation Analysis, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles, 1990, 140 (2): 365-377
- 6 刘英俊、曹励明主编,元素地球化学导论,地质出版社, 1987, 57-80

A Preliminary Investigation on Trace Elements in the Brines and Sediments of Salt Lakes, China

Sun Dapeng, Ma Yuhua

(Qinghai Institute of Salt Lakes, Academia Sinica, Xining 810008)

Li Xiuxia

(Institute of High Energy Physics, Academia Sinica, Beijing 100083)

Takao Oi

(Department of Chemistry, Sophia University, Tokyo, Japan)

ABSTRACT

It is the first time that the trace elements in the brines and sediments of salt lakes have been determined by the neutron activation analysis. The result shows that the content of trace elements in those brines is higher than that in the Antarctic seawater and normal seawater, and is gradually enriched with the increase of the brine concentration. The content of trace elements in the sediments is far higher than that in those brines. It mainly results from the clay adsorption.

Keywords Trace element, Brine, Sediment, Salt lake