

文章编号:1672-9250(2004)02-0026-05

# 长江河口区水体的锶同位素地球化学 ——对水与沉积物相互作用过程的反映

王中良, 刘丛强

(中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002)

**摘要:**为了解长江河口区的水体混合过程和水与沉积物或颗粒物的相互作用过程,对长江河口水的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 及Sr元素浓度进行了测定,结果显示:与世界河流平均值(Sr为 $78\ \mu\text{g}/\text{L}$ , $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 为0.7119)相比,长江水具有明显的高Sr( $130\ \mu\text{g}/\text{L}$ )低 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值(0.7105)的特点。在长江口水体混合过程中,锶同位素没有象其它河口那样显示简单的两端理想混合模式,而是在距河口约30~40 km的地点出现 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的突然升高,水体悬浮颗粒物(SPM)浓度也在同一区域出现升高现象。这可能是该区水体和沉积物相互作用比较强烈而引起沉积物与上覆水体发生物质交换。

**关键词:** $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ; 长江河口; 水体混合; 水/沉积物作用

**中图分类号:**X142 **文献标识码:**A

锶同位素在地球化学研究中是非常有用的物源指示器<sup>[1~4]</sup>。河流的锶同位素组成可以很好地反映流域岩性、气候、风化速率及水岩相互作用等方面的信息<sup>[4~7]</sup>。本文希望利用锶同位素对长江口的水体来源(河水、地下水、孔隙水、海水等)<sup>[8]</sup>及颗粒物来源进行示踪,以确定该区的水体混合过程和水与沉积物或颗粒物相互作用过程。

## 1 样品采集与分析

水样于1998年11月4日和5日采于长江口盐度0.15~19 mg/L的水域(图1)。用硝酸预洗干净的聚乙烯桶采集水样,用 $0.45\ \mu\text{m}$ 孔径滤膜(Millipore)当场过滤,并用超纯盐酸将pH值调至1.6左右存放于100 mL高致密聚乙烯瓶中。盐度、pH值、温度等当场进行测定。另有水样过滤后分别封装,用于主要阴阳离子浓度的检测。Sr元素浓度用原子吸收分光光度计测定。Sr同位素分离及测定步骤简述如下:先将20 mL水样蒸干并加入几滴浓盐酸后转移到离子交换柱上(200至400目的

Dowex50 W-8X树脂),然后用5%的稀盐酸冲洗交换柱,待Sr出来时将其收集,最后将含Sr溶液蒸干并转化为硝酸盐用于质谱测定。分离步骤在中科院地化所流体部超净室完成, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的测定在中科院地质与地球物理研究所VG354质谱上完成,精确度(2sigma)和准确度(NBS987标样)见表1。

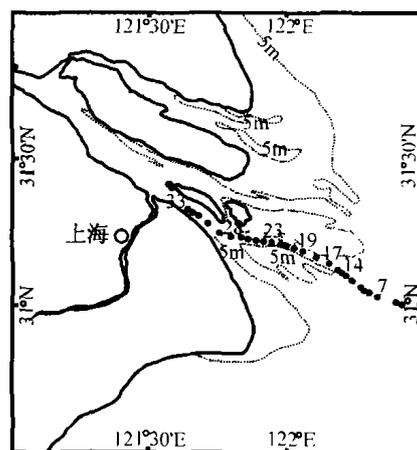


图1 长江河口简图及采样站点分布

Fig. 1. The map of the Changjiang estuary and sampling stations.

## 2 结果与讨论

长江口 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值以及对应的Sr元素浓度、采样点距河口的距离和水体悬浮颗粒物(SPM)浓度等详见表1。

收稿日期:2000-10-07; 修回日期:2002-02-04

基金项目:国家杰出青年科学家基金(49625304); 国家攀登计划项目(95-预-39)

第一作者简介:王中良(1970),男,副研究员,博士,从事水环境地球化学研究。

表 1 长江河口区水体的<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr、Sr 元素浓度、SPM 浓度以及采样点离河口的距离  
Table 1. <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr ratios, Sr and SPM concentrations in the Changjiang estuarine waters and the distance of sampling locations from the mouth of the estuary

样品号	距离(km)	Sr(g/L)	SPM(mg/L)	<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr	2sigma	1/Sr
33	0.0	130.03	238.53	0.710 514	10	0.007 691
32	1.5	160.04	206.03	0.710 430	15	0.006 249
31	4.5	150.03	137.14	0.710 408	12	0.006 665
31*	4.5	150.04	137.14	0.710 443	16	0.006 665
29	13.5	170.04	120.42	0.710 424	11	0.005 881
28	17.5	140.03	97.96	0.710 364	15	0.007 141
27	21.0	170.04	74.09	0.710 415	11	0.005 881
26	23.5	140.03	82.72	0.710 422	8	0.007 141
25	26.0	270.06	74.14	0.709 971	10	0.003 703
24	29.0	400.09	82.61	0.709 771	12	0.002 499
23	31.5	340.08	88.84	0.709 877	13	0.002 941
22	34.5	290.07	78.03	0.710 024	11	0.003 447
21	36.5	280.06	129.10	0.710 360	16	0.003 571
20	39.5	280.06	93.41	0.710 081	11	0.003 571
19	42.0	665.91	43.65	0.709 517	8	0.001 502
18	48.0	823.63	27.92	0.709 501	9	0.001 214
17	52.5	920.21	23.76	0.709 452	16	0.001 087
16	56.0	1 090.25	38.43	0.709 418	14	0.000 917
15	58.0	1 400.32	31.13	0.709 343	12	0.000 714
14	59.8	1 440.33	28.26	0.709 354	12	0.000 694
14*	59.8	1 440.92	28.26	0.709 416	9	0.000 694
13	61.0	1 640.37	28.39	0.709 264	14	0.000 610
12	62.5	1 524.59	25.16	0.709 344	12	0.000 656
10	66.0	1 920.44	25.18	0.709 344	15	0.000 521
9	67.5	2 010.46	30.34	0.709 310	10	0.000 497
8	70.0	1530.35	14.82	0.709 359	12	0.000 653
7	72.5	2 040.47	17.71	0.709 212	17	0.000 490
5	81.5	3 130.71	19.51	0.709 272	18	0.000 319
5*	81.5	3 134.80	19.51	0.709 230	13	0.000 319
NBS987				0.710 264	11	
NBS987*				0.710 285	9	
NBS987*				0.710 266	10	
NBS987*				0.710 263	12	
NBS987*				0.710 261	15	

注：“\*”是指重复测定值；NBS987 为标样。

### 2.1 长江口淡水端员的<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 组成特征

本次研究中,淡水样品虽然采自长江口附近,但由于长江下游汇水主要来自中游和中下游,下游汇水仅占长江干流总径流量的 5.7%<sup>[9]</sup>,加之 Sr 元素作为易溶元素在河水中的相对均一性,所以长江河口淡水端员的<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值在一定程度上反映了长江中下游汇水区的 Sr 同位素组成特点。从表 1 可以看出,与世界河流平均值(<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 为 0.711 9, Sr 浓度为 78 μg/L)<sup>[10]</sup>相比,长江水具有较高的 Sr 浓度(130 μg/L)和相对较低的<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr(0.710 5),这与长江中下游流域所分布的岩石性质和相应的化学风化强度有关。在中下游平原区,长江水主要来自

洞庭湖、鄱阳湖和汉江,三者约占长江总径流量的 41.7%。由于两湖流域广泛分布有 Sr 含量较低的砂页岩、花岗岩和变质岩,所以两湖湖水的 Sr 浓度较低(洞庭湖为 85.5 μg/L,鄱阳湖仅为 34 μg/L)<sup>[9]</sup>,按水量加权平均计算,洞庭、鄱阳和汉水供给长江中下游干流的 Sr 平均浓度应为 83.7 μg/L 左右,显然比实际测定的长江中下游干流的 Sr 浓度(150 μg/L)低许多,说明长江中下游干流中有含 Sr 浓度较高的中游水的加入。因长江中游河水含较低的<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr,如乌江<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值为 0.707 7~0.711 0 左右<sup>[11]</sup>,也使得下游河<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 明显降低。而湘赣境内广泛分布的含<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值(0.72以

上)<sup>[12]</sup> 相对较高的砂页岩、花岗岩和变质岩等的岩性特征并没有在长江下游水体中表现出来,这可能与该区强烈的化学风化过程以及活跃的人类活动带来的水土流失有关,风化作用强烈会明显降低流域水体的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ <sup>[1,7]</sup>。

另外,长江水 Sr 的浓度和 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  与黄河和珠江也明显不同;黄河因其流域水土流失强烈而具有世界上最高的 Sr 元素浓度(650  $\mu\text{g}/\text{L}$ ),而其 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (0.7111)也主要反映了黄土 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  比值特征(0.72 左右)<sup>[10]</sup>。相对而言,珠江水的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  比值(0.7119)和 Sr 元素浓度(67  $\mu\text{g}/\text{L}$ )都与世界河流平均值非常一致<sup>[10]</sup>。

## 2.2 长江口水体混合过程中 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 变化特征及主要控制因素

根据 Faure 对两端员组分理想混合过程中 Sr 同位素组成变化的解释<sup>[13]</sup>,在没有其它水体端员加入时,河水和海水理想混合的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}-1/\text{Sr}$  图解应为线性关系。许多研究也显示 Sr 元素在河/海混合过程中呈保守性<sup>[6,14]</sup>,除盐度因素外,基本不受其它地球化学过程的影响。但是在长江河口, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}-1/\text{Sr}$  图解并没有显示应有的线性关系,却更象是三端员混合模式(两条混合线),其主要原因是在离河口约 32~42 km 的区域出现明显的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  升高现象,同一区域水体颗粒物(SPM)浓度也出现升高(图 2)。我们知道, $^{87}\text{Sr}$  和 $^{86}\text{Sr}$  同位素在物相分离、化学反应、蒸发、以及生物同化作用等物理化学过程中不会发生分馏<sup>[1~4]</sup>,只有物理过程引起的物质迁移和交换才可使 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  发生明显变化,所以 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  比值和 SPM 浓度在该区的升高显然是由其它物质的加入引起。在该区域,物质的加入有两种可能的途径:一是除河水和海水外,有含 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  和 SPM 较高的第三水体端员的侵入;另一解释就是该区域水体与底层沉积物相互作用而发生物质交换,从而引起 SPM 浓度的升高,并将含 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  较高的物质带入。我们倾向于第二种解释,因为从盐度及主要阳离子浓度等用来确定水体端员的常用数值的变化来看<sup>[15]</sup>,并没有发现有水体的异常现象,在前人的研究中,也没有其它水体端员侵入该区的报道。相反,水与沉积物相互作用引起的物质交换说法较为合理,在以前的研究中多有表述<sup>[16~19]</sup>。

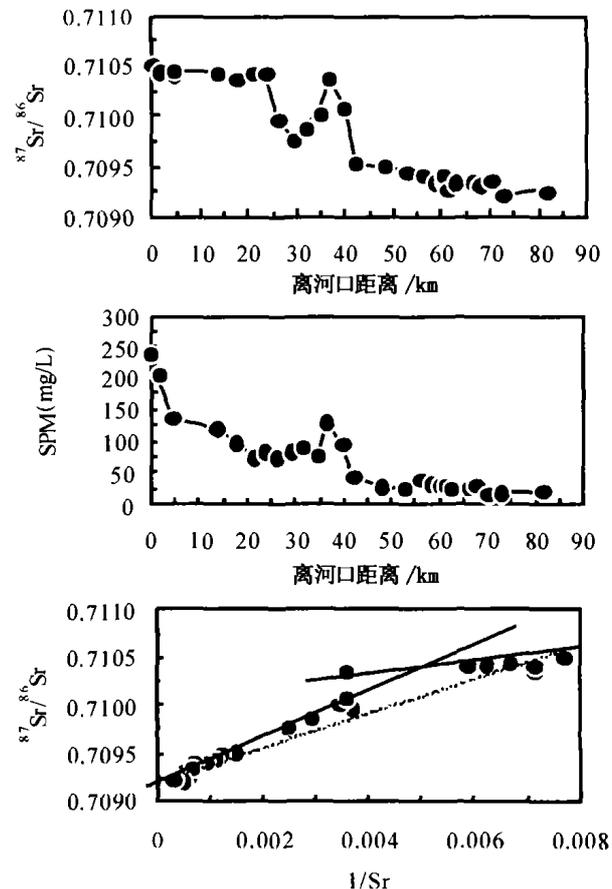


图 2 长江口水体的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 、SPM 浓度随距离变化趋势及 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}-1/\text{Sr}$  图解

Fig. 2. Variations in  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratio and SPM concentration in the Changjiang estuarine waters, and the  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  vs  $1/\text{Sr}$  plot.

(注:实线为实际混合线,虚线为理想混合线。)

(solid line indicates the practical mixing line, and dashed line is the conservative mixing line.)

长江口地形复杂,长江来水被崇明、长兴、横沙等岛屿及九段沙等水下沙坝分隔开来,形成三级分汊四口入海的河口格局,而每条汊道又在口门附近存在数十公里长的航道拦门沙,滩顶年平均水深 6 m 左右<sup>[16,18]</sup>。加之长江河口的潮汐和径流作用都比较强烈,较浅的水深及强烈的潮汐和径流作用使得航道拦门沙有明显的季节性和潮周期性冲淤变化<sup>[16,18,19]</sup>,水与沉积物相互作用剧烈并有沉积物再悬浮现象发生,使床沙与悬沙交换频繁<sup>[18]</sup>。在枯水季节(10 月至次年 5 月),由于径流减弱,流域来沙减小,而潮流增强,所以拦门沙附近处于持续冲刷期,河段平均冲深为 0.6 m 左右,部分河段可达 1.4 m 至 2.4 m。丰水期(5 月至 10 月)相反,径流作用的增强和水体泥沙含量的增多使得泥沙沉积作用占优势<sup>[18]</sup>。所以,长江口上段(盐度 0~20 mg/L 左

右)表层沉积物常年处于悬浮和沉降交互状态。我们采样在 1998 年 11 月初进行,正值长江枯水季节,又赶上百年不遇的大洪水刚刚过去,大量的松散沉积堆积在上河口表层,沉积物冲刷过程可能比平常年份更为剧烈。

水与沉积物的相互作用不但可以使水体悬浮颗粒物的物质组成发生变化,还可能影响到溶解态物质的组成。因为在天然水体中,颗粒物和溶解态物质本没有截然的界限,只是为了研究的方便,人为地用 0.45 或 0.22  $\mu\text{m}$  的滤膜将水体分为“溶解态”和“颗粒物”两部分。事实上,天然水体“溶解态”的组成不是我们通常认为的“真溶液”状态,它是由微细粒胶体、有机络合物、无机络合物、自由离子以及水分子团等组成。这四部分组成(水分子团除外)通常具有不同的粒径、结构、化学组成和表面特性。当上述组成部分的相对比例发生变化时,溶解态元素的浓度和同位素组成都可能发生变化。Douglas 等人曾将河水溶解态样品分成不同的粒级(1~0.2  $\mu\text{m}$ , 0.2~0.006  $\mu\text{m}$ , 0.006~0.003  $\mu\text{m}$ , <0.003  $\mu\text{m}$ )并对每一部分的  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  比值和 Sr 元素浓度进行了测定<sup>[3]</sup>。结果显示  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  比值和 Sr 元素浓度是粒级的线性函数,当粒级降低时,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  比值明显降低,而 Sr 元素浓度相应升高<sup>[3]</sup>。这说明,处于同一水体的悬浮颗粒物质,哪怕是小于 0.22 或 0.45  $\mu\text{m}$  的胶体物质,其来源和组成都可能明显不同。同样的 Sr 同位素粒度效应在沉积物和悬浮物研究中也很明显<sup>[1~2]</sup>。

因此,当水与沉积物发生物质交换时可以改变长江口表层水体 SPM 的粒度和成分,并影响到溶解态物质的组成,从而改变河口水的  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  和 SPM 浓度。

### 2.3 Sr 自长江的入海通量及对海水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 组成的影响

根据长江水的 Sr 元素浓度(130  $\mu\text{g}/\text{L}$ )和长江年平均径流量( $9.282 \times 10^{11}$   $\text{kg}/\text{a}$ ),我们计算出 Sr 元素自长江的入海通量为  $1.2 \times 10^8$   $\text{kg}/\text{a}$ 。由于河流是海水 Sr 元素的最主要来源,所以河水的  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  组成对海水  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  组成的影响很大<sup>[10]</sup>,但是这种影响在短时期内难以观察到,因为海洋是地球上最大的 Sr 元素储库。同样,长江水较低的  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  对东中国海及西太平洋海水  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  组成的影响在短时期内也是难以估测的。

## 3 结论

(1) 与世界较大河流及世界河流平均值相比,长江水具有较高的 Sr 元素浓度和较低的  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  同位素比值。

(2) 受水与沉积物相互作用过程的影响,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  比值在长江口水体混合过程中显示了一定区域内的异常升高现象,而不是简单的两端理想混合模式。

致谢:乔广生教授对  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  比值进行了测定,徐志方博士、韩贵琳博士和张云潮先生协助野外采样,在此表示衷心感谢。

## 参 考 文 献

- [1] Eisenhauer A, Meyer H, Rachold V, *et al*. Grain size separation and sediment mixing in Arctic Ocean sediments: evidence from the strontium isotopes systematic[J]. *Chem. Geology*, 1999, 158: 173.
- [2] Asahara Y, Tanaka T, Kamioka H, *et al*. Provenance of the north Pacific sediments and process of source material transport as derived from Rb-Sr isotopic systematics[J]. *Chem. Geology*, 1999, 158: 271.
- [3] Douglas G B, Gray C M, Hart B T, *et al*. A Strontium isotopic investigation of the origin of suspended particulate matter (SPM) in the Murray-Darling River system, Australia[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, 59: 3 799.
- [4] Palmer M R, Edmond J M. Controls over the strontium isotope composition of river water[J]. *Geochimica. Cosmochimica. Acta*, 1992, 56: 2 099.
- [5] Semhi K, Clauer N, Probst J L. Strontium isotope compositions of river waters as records of lithology-dependent mass transfers: the Garonne river and its tributaries (SW France)[J]. *Chem. Geology*, 2000, 168: 173.
- [6] Ingram B L, Sloan D. Strontium isotopic composition of estuarine sediments as paleosalinity-paleoclimate indicator[J]. *Science*, 1992, 255: 68.
- [7] Aberg G, Jacks G, Joseph H P. Weathering rates and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios: an isotopic approach[J]. *J. Hydrology*, 1989, 109: 65.

- [8] Neumann K, Dreiss S. Strontium  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios as tracers in groundwater and surface waters in Mono basin, California[J]. *Water Resources Res*, 1995, 31: 3 183.
- [9] 张立城,余中盛,章申,等.水环境化学元素研究[M].北京:中国环境科学出版社,1996.
- [10] Palmer M R, Edmond, J M. The strontium isotope budget of the modern ocean[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1989, 92: 11.
- [11] Han G, Liu C Q. Water geochemistry controlled by carbonate dissolution; a study of the river waters draining karst-dominated terrain, Guizhou Province[J]. *China Chem Geol*, 2004, 204: 1.
- [12] 陈好寿.同位素地球化学[M].浙江:浙江大学出版社,1996.
- [13] Faure G. Principles of isotope geology[M]. New York: John Wiley & Sons, 1986, 141.
- [14] 陈国华,王渊,金建成,等.杭州湾海水中的硼和锶的研究[J].青岛海洋大学学报,1999,增刊:25~35.
- [15] 王中良.长江口水体混合过程中的水/粒作用地球化学—微量元素和同位素地球化学研究[D].贵阳:中国科学院地球化学研究所,2001.
- [16] 潘定安,孙介民.长江口拦门沙地区的泥沙运动规律[J].海洋与湖沼,1996,27(2):279~286.
- [17] 高抒,程鹏,汪亚平,等.长江口外海域1998年夏季悬沙浓度特征[J].海洋通报,1999,18(6):44~50.
- [18] 李九发,何青,张琛.长江河口拦门沙河床淤积和泥沙再悬浮过程[J].海洋与湖沼,2000,31(1):101~109.
- [19] 张志忠,阮文杰,蒋国俊.长江口动水絮凝沉淀与拦门沙淤积的关系[J].海洋与湖沼,1995,26(6):632~637.

## STRONTIUM ISOTOPE GEOCHEMISTRY OF CHANGJIANG (YANGTZE RIVER) ESTUARINE WATERS: IMPLICATIONS FOR WATER—SEDIMENT INTERACTION

WANG Zhong-liang, LIU Cong-qiang

(State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry,  
Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

### Abstract

The Sr concentrations and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios of the Changjiang estuarine waters were measured. The results showed that the Changjiang River water has higher Sr concentrations ( $130\mu\text{g}/\text{L}$ ) and lower  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios (0.7105) as compared with the average values (0.7119 for  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  and  $78\mu\text{g}/\text{L}$  for Sr) of global rivers. Strangely, no conservative mixing process of Sr isotopes was observed between fresh water and seawater during estuarine mixing, as the same as in other estuaries throughout the world, and there is an abrupt rise of  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios at the salinity region about 32 to 42 km from the mouth of the estuary. This abrupt rise of  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  is mostly ascribed to the strong water-sediment interaction, because there exists the same rise of suspended particulate materials at the same sampling stations.

**Key words:**  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ; Changjiang estuary; water mixing; water-sediment interaction