

长江口及邻近海域水体主元素和锶同位素地球化学

Sivaji-Patra^{1,2}, 刘丛强^{1*}, 汪齐连¹, 王中良¹

(1. 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, 贵阳 550002;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 根据2005年6月对长江口及其邻近海域水体的现场调查, 分析探讨了长江口水体主元素、Sr及Sr同位素的组成变化。长江河水的Sr含量和⁸⁷Sr/⁸⁶Sr同位素比值分别为1.75 μmol/L和0.7105, 反映出长江流域以碳酸盐岩风化为主的化学风化特征; 河口区主元素与盐度的显著正相关关系显示出它们在河水与海水混合过程中的保守特性; ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr与1/Sr的非线性关系则暗示了长江口水体的Sr不是河水与海水的简单混合, 可能伴有其他端元水体的混入。

关键词: 长江; 河口; 水体混合; 主元素; Sr同位素

中图分类号: P595; P597 文献标识码: A 文章编号: 1672-9250(2009)04-0333-04

河口是陆源物质向海洋迁移的主要通道, 是全球元素地球化学循环的重要组成部分^[1]。河口区水体的元素含量既受河流流域风化过程及风化程度的影响, 也受河口区水/粒相互作用以及各种生物、化学作用的影响。因此, 元素的河口地球化学研究可以了解它们在河口混合过程中的迁移转化行为, 解释它们在河口所发生的各种物理、化学过程, 也可以反映河流流域的风化特征。长江是世界第三大河, 其河口的元素地球化学特征研究更是具有特殊的意义。为此, 本研究对长江口及邻近海域水体的主元素和Sr同位素组成进行了分析, 探讨它们的空间分布规律、可能来源以及它们在水体混合过程中的行为。

1 样品采集和分析

于2005年6月, 对长江口及其邻近海域的

水体进行了样品采集, 用预先洗干净的塑料瓶和聚乙烯桶采集水样, 共采集23个表层水样品(图1)。水样采集后, 立即用经过酸处理和称重的0.45 μm的微孔滤膜(Millipore)当场过滤。过滤后的滤膜用铝箔纸包好保存在干净的离心管中, 用于总悬浮物(TSM)的称重和计算。过滤的水样分成两部分保存, 一部分用于阴离子的测定, 另一部分加超纯HNO₃, 用于阳离子和Sr元素含量测定, 以及Sr同

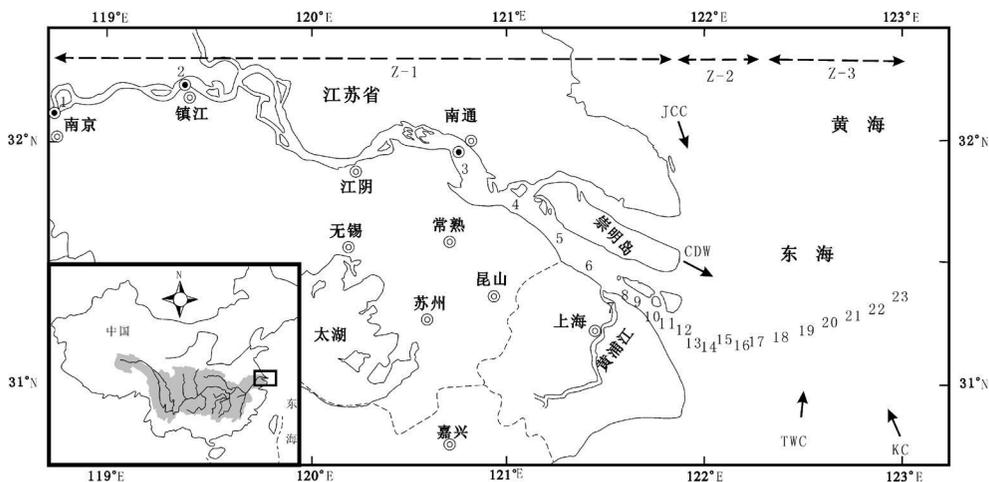


图1 长江口位置图和样品点分布

Fig. 1. Location map of the Yangtze River estuary and sampling stations

收稿日期: 2009-05-18; 改回日期: 2009-09-26

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(编号: 90610037)和中国科学院海外合作伙伴计划项目联合资助。

第一作者简介: Sivaji-Patra, 男, 博士研究生, 地球化学专业。主要从事环境地球化学研究。

*通讯作者: 刘丛强, 研究员。E-mail 地址: liucongqiang@vip.skleg.com

位素比值的测定。

K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Sr^{2+} 的浓度用等离子光谱仪(ICP-OES)测定, Cl^- 和 SO_4^{2-} 用离子色谱(IC)测定。 Sr 与其它元素的分离采用离子交换树脂分离法, 所用离子交换剂为 200~400 目的 AG-50W X8 树脂, Sr 同位素组成则采用热电质谱仪(TIMs)进行测定。分析过程的 Sr 同位素标准 NBS987 的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 为 0.710236 ± 0.000012 ($n=6$)。所有实验和测试工作均在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完成。

2 结果与讨论

2.1 主元素特征

表 1 给出了长江口及邻近海域水体的主要元素

表 1 长江口及邻近海域水体的主元素和 Sr 元素浓度以及 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 同位素比值

Table 1. Major elements and $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios of waters in the Yangtze River estuarine and adjacent areas

采样点	盐度 ‰	悬浮物 mg/L	Na^+ mmol/L	K^+ mmol/L	Ca^{2+} mmol/L	Mg^{2+} mmol/L	Cl^- mmol/L	SO_4^{2-} mmol/L	HCO_3^- mmol/L	Sr $\mu mol/L$	$^{87}Sr/^{86}Sr$
1	0	59.6	0.28	0.05	0.66	0.25	0.12	0.14	1.5	1.77	0.710542
2	0	85.2	0.26	0.05	0.66	0.25	0.13	0.14	1.5	1.74	0.710577
3	0	57.4	0.30	0.05	0.66	0.26	0.15	0.14	1.5	1.76	0.710578
4	0	13.4	0.27	0.05	0.67	0.27	0.13	0.16	1.5	1.87	0.710495
5	0	17.6	0.30	0.06	0.67	0.27	0.13	0.16	1.6	1.86	0.710938
6	0	38.1	0.28	0.05	0.67	0.27	0.14	0.16	1.6	1.87	0.710599
7	0	120.7	2.77	0.29	0.83	0.51	2.17	0.79	2.0	2.65	—
8	0	113.4	0.30	0.05	0.67	0.28	0.15	0.17	1.6	1.87	0.710506
9	0	49.6	1.26	0.05	0.66	0.38	1.15	0.21	1.6	1.96	0.710542
10	0	81.8	0.17	0.09	0.41	0.16	0.18	0.17	1.5	9.30	0.710545
11	0.1	88.4	6.24	0.93	0.35	0.59	0.31	0.18	1.6	60.73	—
12	1.3	160.3	16.63	1.20	0.67	1.36	14.92	0.75	1.6	88.55	0.709661
13	4.4	173.5	62.91	2.25	1.68	7.13	60.62	2.52	1.6	16.36	0.709337
14	7	80.6	106.64	3.18	2.59	12.37	103.07	4.32	1.7	23.31	0.709270
15	9.6	211.2	137.00	4.12	3.42	16.90	141.41	5.97	1.7	29.45	0.709243
16	13.6	130.7	188.96	5.67	4.68	24.02	202.34	8.66	1.8	38.54	0.709178
17	19.1	7.7	250.33	7.83	6.33	32.54	282.17	12.36	2.1	50.65	0.709186
18	17.1	12.4	227.21	7.13	5.97	29.97	269.79	11.80	2.1	47.67	0.709168
19	21.7	13.8	274.97	9.14	7.19	37.19	333.46	14.73	1.9	56.79	0.709164
20	19.3	7.4	251.97	7.97	6.82	33.34	308.72	13.59	2.1	53.64	0.709133
21	20.8	1.0	260.27	8.48	6.87	34.95	315.18	14.01	2.2	54.21	0.709158
22	21.9	0.3	275.67	9.38	7.72	37.94	356.78	15.89	2.1	58.48	0.709157
23	23.8	0.5	297.99	9.97	8.65	40.50	389.79	17.29	2.2	64.93	0.709177

除此之外, 长江口及邻近海域水体的主元素(K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 和 SO_4^{2-})浓度与水体盐度存在明显的正相关关系, 表现出它们在河水、海水混合过程中的保守特性(图 2)。与 Wang 和 Liu (2003)^[2] 的研究结果相比, 本次研究的数据出现了正向或负向偏移, 可能是受到人类活动、热效应以及不同年份长江流量的变化所引起长江从淡水向海扩

和 Sr 同位素组成数据。从中可以看出, 长江口及邻近海域水体的 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的离子浓度分别为 0.05~9.97 mmol/L、0.17~297.99 mmol/L、0.35~8.65 mmol/L 和 0.16~40.50 mmol/L, Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 HCO_3^- 的浓度则分别为 0.12~389.79 mmol/L、0.14~17.29 mmol/L 和 1.5~2.2 mmol/L。水体从河水经河口逐步过渡到海水, 水体离子浓度逐渐升高, 反映出海水与河水逐步混合的过程。但是, 10 号样品出现明显异常, 其 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的浓度低于长江河水的相应离子浓度, 而 K^+ 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 浓度高于长江河水的相应离子浓度, 可能是其他水体汇入引起的。

散范围差异的影响。因为 Wang 和 Liu (2003)^[2] 的研究采样为长江发生特大洪水的 1998 年, 与通常年份相比, 其流域物理和化学风化强度以及向海的冲淡水扩散范围都明显不同。

2.2 Sr 及其同位素

与世界河流平均值相比(Sr 浓度为 $0.89 \mu mol/L$, $^{87}Sr/^{86}Sr$ 为 0.7119)^[3], 长江河水具有较高的 Sr

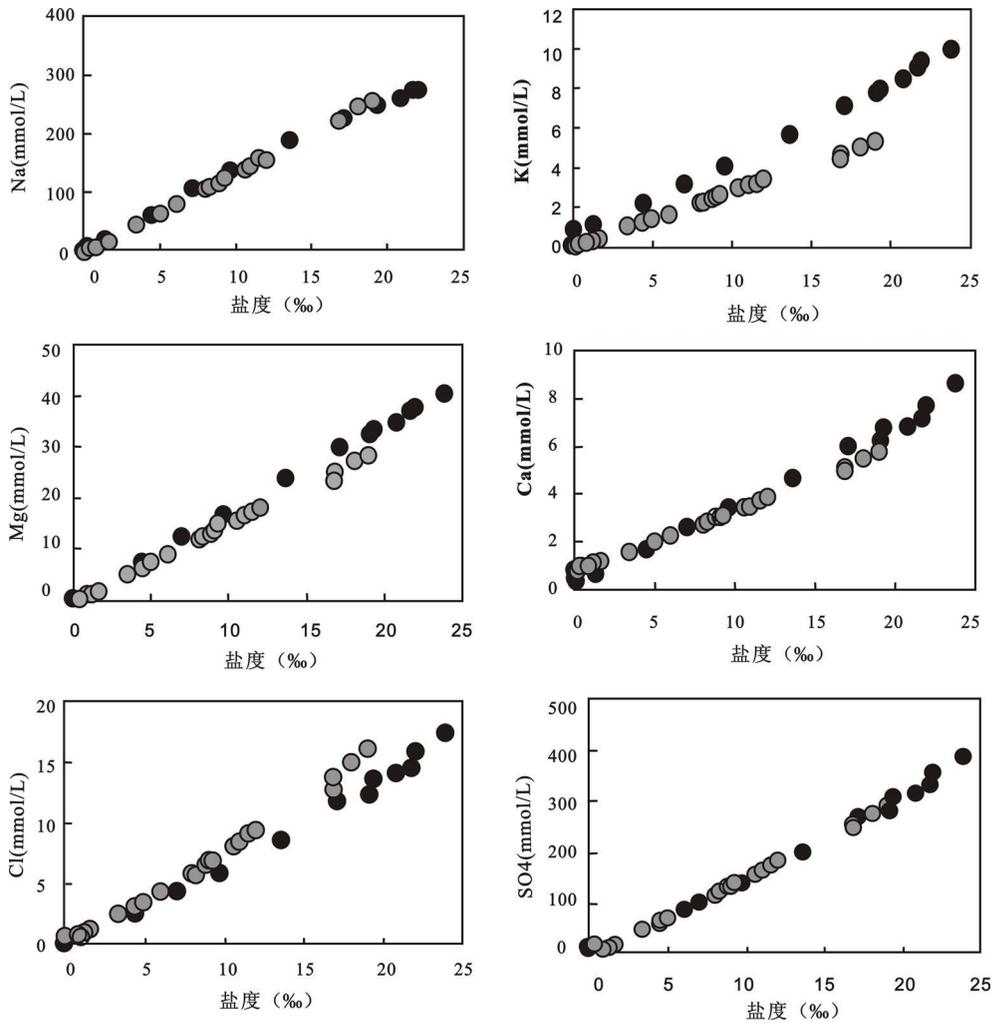


图 2 主要元素与盐度的关系

Fig. 2. Relationship between the major elements and salinity

含量 ($1.75 \mu\text{mol/L}$) 和较低的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值 (0.7105), 在一定程度上反映了长江流域以碳酸盐岩风化为主的特征, 即使作为长江主要汇水水源的汉江、洞庭湖和鄱阳湖 (汇入量相当于长江总径流量的 41.7%)^[4] 流域水体在一定程度上受到硅酸盐风化的影响而具有相对较高的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值。据研究, 长江流域以碳酸盐岩风化为主的河流具有相对低的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值, 如乌江河水的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值为 0.7082 左右^[5]。

许多研究显示 Sr 元素在河水、海水混合过程中呈保守性, 除盐度因素外, 基本不受其它地球化学过程的影响, 从而在 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ - $1/\text{Sr}$ 图解中呈现理想的线性关系^[6-9]。但是, 长江口及邻近海域水体的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ - $1/\text{Sr}$ 图解表现为不明显线性关系 (图 3), 与过去的研究结果相符^[4]。也就是说, 至少对于 Sr 元素来说, 长江口水体不是河水与海水的简单混合,

还可能受到了其他因素或水体端元的影响。实际上, 河口区的物理化学反应并不会引起河口水体的 Sr 同位素发生明显分馏, 只有 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 组成不同的物质的迁移和交换才可能使 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值发生明显变化。因此, 长江河口区的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值异常现象只能是物质迁移和交换过程引起的, 如其他水体端元的加入, 人为物质排放和水与颗粒物相互作用过程等^[10]。

从表 1 中可以看出, 长江口水体 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值异常的采样点 (10 号) 已经远离城市市区, 受到人为排放影响的可能性较小。水与颗粒物相互作用又很难产生如此明显的 Sr 同位素组成的变化, 而且元素的变化也没有反映出人为排放、水与颗粒物相互作用的痕迹。所以, 长江口水体的低 Sr、高 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值变化应该是来自于其他具有高 Sr 水体端元的混入, 推测可能是北港横切北槽的偏淡性水质。

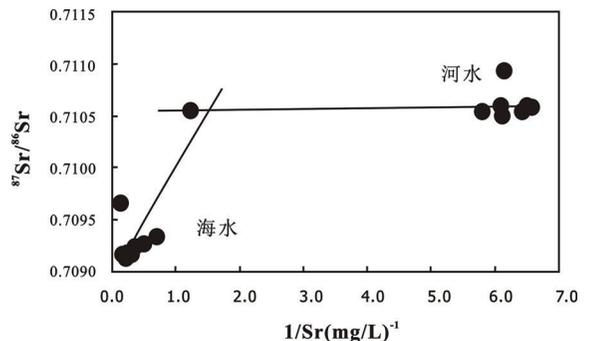


图 3 长江河口及邻近海域水体的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ - $1/\text{Sr}$ 图解

Fig. 3. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ - $1/\text{Sr}$ plot of waters in the Yangtze River estuarine and adjacent areas

3 结论

(1) K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 等主要元素与盐度呈明显的线性相关,表现出它们在河水、海水混合过程中的保守特性。

(2) 长江河水的低 Sr、高⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比值反映了长江流域以碳酸盐岩风化为主的风化特征,即以碳酸盐岩风化为主。

(3) 河口区水体⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 与 1/Sr 呈非显著线性相关,是河水、海水和其他水体三端元混合的结果。

致谢:中国科学院极地研究所(上海)的李院士研究员,贵州大学的吴攀教授,中国科学院地球化学研究所的郑厚仪和刘学炎博士在样品采集过程中提供了帮助,在此表示衷心的感谢!

参 考 文 献

- [1] Lisitsyn A P. The marginal filter of the ocean[J]. *Oceanology*, 1995, 34: 671—682.
- [2] Wang Z L, and Liu C Q. Distribution and partition behavior of heavy metals between dissolved and acid-soluble fractions along a salinity gradient in the Changjiang Estuary, eastern China[J]. *Chemical Geology*, 2003, 202(3—4): 383—396.
- [3] Palmer M R, Edmond J M. The strontium isotope budget of the modern ocean[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1989, 92(1): 11—26.
- [4] 王中良, 刘丛强. 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[J]. *地球与环境*, 2004, 32(2): 26—30.
- [5] Chetelat B, Liu C Q, Zhao Z Q, *et al.* Geochemistry of the dissolved load of the Changjiang basin Rivers: anthropogenic impact and chemical weathering[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(17): 4254—4277.
- [6] Andersson P S, Wasserburg G J, Ingri J. The sources and transport of Sr and Nd isotopes in the Baltic Sea[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1992, 113(4): 459—472.
- [7] Ingram B L, Sloan D. Strontium isotopic composition of estuarine sediments as Paleosalinity—Paleoclimate indicator[J]. *Science*, 1992, 255(5040): 68—72.
- [8] Brunskill G J, Zagorskis I, Pfitzner J. Geochemical mass balance for lithium, boron, and strontium in the Gulf of Papua, Papua New Guinea (Project TROPICS)[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(18): 3365—3383.
- [9] Sharma M, Balakrishna K, Hofmann A W, *et al.* The transport of Osmium and Strontium isotopes through a tropical estuary[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(20): 4856—4867.
- [10] 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.

Major Elements and Sr Isotopes of the Dissolved Loads in the Yangtze River Estuary and its Adjacent Areas

Sivaji-Patra^{1,2}, LIU Cong-qiang¹, WANG Qi-lian¹, WANG Zhong-liang¹

(1. State Key Laboratory of Environment Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract Variations in the concentrations and distribution of the major elements Sr and Sr isotopes in the Yangtze River Estuary were investigated based on the data obtained during field observations in June 2005. The river water is characterized with lower concentrations of Sr (1.75⁴ mol/L) and higher ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr (0.7105), showing the weathering characteristics of the Yangtze River draining basin, and it was controlled by the weathering of carbonates; the positive correlation between the concentrations of major elements and salinity showed that they were conservative in the mixing zone; non-linear behavior of 1/Sr and ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr at the estuary implies the dissolved Sr did not only come from the mixing of freshwater and seawater, but also from other sources.

Key words: the Yangtze River estuary; water mixing; major element; Sr isotope