

长江口稀土元素地球化学特征

李俊¹, 弓振斌^{1,2*}, 李云春¹, 温裕云¹, 汪霆¹, 姚剑敏¹

(1 厦门大学海洋与环境学院, 福建 厦门 361005; 2 厦门大学近海海洋环境科学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

关键词: 稀土元素; 悬浮颗粒物; 沉积物; 长江口区; 地球化学

中图分类号: P736.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4193(2005)05-0164-010

1 引言

河口地区是陆海相互作用最具特色的典型区域, 这里陆地与海洋之间的物质和能量交换迅速, 物理、化学和生物学过程之间的相互作用极其复杂, 对河流迁移的化学信号起着过滤器的作用^[1]. 利用稀土元素(REEs)化学性质相似而又有系统差别的特点可以进行河口区河海相互作用过程的地球化学研究^[2].

准确测定河口区溶解态、胶体态、悬浮颗粒态、沉积物态以及生物体中 REEs 是研究河海相互作用的关键. 随着现代仪器分析技术的发展, 准确测定河海相互作用过程中不同相态尤其是水体溶解态超痕量稀土元素含量成为可能^[3~7], 从而使稀土元素地球化学, 尤其是河口稀土元素地球化学的研究得以深入^[8~16]. 相对国际上研究较为系统的亚马孙河、弗莱河、塞皮克河^[11~17]等河口而言, 尽管国内研究者对长江口^[18~20]、珠江口^[21]、长江流域^[22]、我国大陆架沉积物^[23]稀土元素地球化学研究充分重视, 但研究内容主要集中在对水体、颗粒物或沉积物单一相态的研究、对稀土元素在各相之间的相互作用、相互影响的现象的研究、特别是河口地区河海混合地带的水体-悬浮颗粒物-沉积物-动态体系的系统研究尚处于起步阶段.

本文用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定了 2002 年 8~9 月航次采集的长江口水体、悬浮颗粒物、沉积物样品, 就长江口区河海混合过程中溶

解态、悬浮颗粒物、沉积物中稀土元素的含量分布、配分模式等进行了研究, 以揭示河海混合过程对稀土元素在水体-悬浮颗粒物-沉积物系统中的分配及相互关系所起的作用.

2 实验与方法

2.1 采样站位

样品于 2002 年 8~9 月在长江丰水期采集. 研究区域为 30°30'~31°15' N, 121°00'~122°45' E, 其中的表层海水盐度范围为 0.10~29.24.

航次站位设置面较广, 包括河端淡水、河海混合区、海端海水站位. 为了研究河海混合过程中稀土元素的地球化学行为, 站位设置从基本不受海水入侵影响的徐六泾附近水域^[24](01 站)到位于嵎泗岛附近的海端水域(20 站), 其中表层水样品采样站位为 21 个, 与这些站对应采集 21 个悬浮颗粒物样品; 沉积物样品采样站为 10 个, 其中有 6 个站与水样、悬浮颗粒物采样站相同, 另 4 个站在水样、悬浮颗粒物采样站附近. 采样站位如图 1 所示.

2.2 溶解态、悬浮颗粒物、沉积物样品采集及预处理

溶解态、悬浮颗粒物以及沉积物样品的采集按照海洋监测规范进行^[25].

水样采集于各站位的表层水体(0~0.5 m), 经 0.45 μm 的滤膜(使用前先用 HCl 浸泡, 过滤时用高纯水冲洗至中性)过滤. 滤液装入用硝酸预先处理后淋洗干净的 5.0 dm³ 高密度聚乙烯瓶中, 用优级

收稿日期: 2004-09-16; 修订日期: 2005-05-16.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40076023).

作者简介: 李俊(1979-), 男, 江西省上饶市人, 博士研究生, 从事海洋生物地球化学方面的研究. E-mail: lij1012@yanan.xmu.edu.cn

* 通讯作者: E-mail: zbgong@xmu.edu.cn

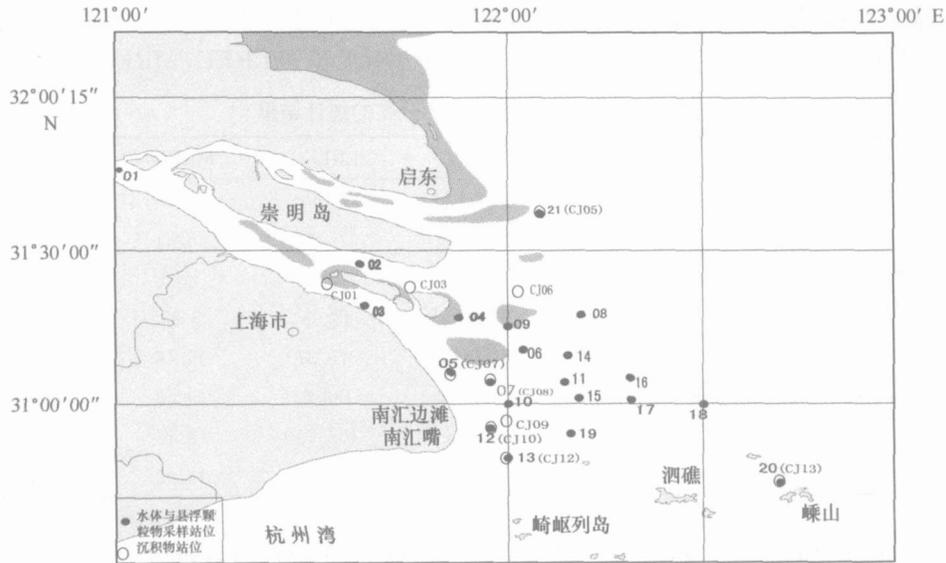


图1 采样站位

纯 HNO_3 酸化到 pH 为 1.5 左右密封保存, 用于溶解态 REEs 的测定。

悬浮颗粒物样品的采集与水样采集分开进行。用 HCl 处理过的滤膜对一定体积的样品进行过滤(过滤的体积取决于表观上悬浮颗粒物质的多少), 过滤后将滤膜和悬浮颗粒物样品一起装入用硝酸预洗干净的聚乙烯袋内, 封口后保存在 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 的冰库中, 用于悬浮颗粒物 REEs 的测定。

用抓斗式采泥器采集表层沉积物样品。采样时小心刮取表层部分, 装入用硝酸预洗干净的聚乙烯袋内, 封口保存在 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 的冰库中, 用于沉积物 REEs 的测定。

悬浮颗粒物与沉积物样品的处理过程如下: 先把载有颗粒物质的滤膜、沉积物样品在洁净实验室中风干至半干, 然后用预先洗净的塑料刀片小心地把滤膜上的悬浮颗粒物刮下来。沉积物和悬浮物样品均放在蒸发皿中于 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱中烘 2 h, 之后用研钵研细, 待硝化。

2.3 悬浮颗粒物、沉积物样品的硝解及 REEs 测定

称取干燥样品 $0.1\sim 0.2\text{ g}$, 置于 Teflon 烧杯中, 加入 $\text{HF}+\text{HNO}_3$ 混合酸反复硝化。待颗粒物完全硝解后, 冷却, 加入 $3\sim 5$ 滴 HClO_4 , 加热至近干, 待 HClO_4 白烟冒尽, 冷却至室温后加入 3 cm^3 0.42 mol/dm^3 HNO_3 溶液, 低温加热使盐类完全溶解, 用 0.42 mol/dm^3 HNO_3 将样品转入 10 cm^3 容量瓶, 加入 100 mm^3 的 $380\text{ }\mu\text{g/dm}^3$ 的铈内标, 最后用

0.42 mol/dm^3 的 HNO_3 溶液定容到刻度, 待测定。

对溶解态、悬浮颗粒物以及沉积物样品中 REEs 测定使用 Agilent 7500 a ICP MS (Agilent Technologies, USA)^[20]。

2.4 其他环境因子的测定

其他各重要环境因子 (pH, 盐度、总悬浮颗粒物等) 均采用海洋监测规范推荐方法测定^[25], 其中 pH, 盐度在现场测定, 在总悬浮颗粒物带回实验室测定。

3 结果与讨论

3.1 REEs 在各相态中的分布

表 1 所示为本航次采集到的溶解态、悬浮颗粒物、沉积物样品中 REEs 的统计结果, 其中轻稀土 (LREE) 包括镧、铈、镨、钕, 中稀土 (MREE) 包括钐、铕、钆、铽、镱, 重稀土 (HREE) 包括铈、铒、铥、镱、镱、铈, TREE 表示所有稀土元素的总和。表 1 结果表明, 长江口水体中溶解态 REEs 含量极低, 在 0.17 ng/dm^3 (镱) $\sim 182.2\text{ ng/dm}^3$ (铈) 之间。这一结果与其他学者^[18-20] 的结果基本一致。悬浮颗粒物质和表层沉积物中 REEs 含量较为接近, 处于同一数量级, 分别在 $0.11\text{ }\mu\text{g/g}$ (镱) $\sim 184.5\text{ }\mu\text{g/g}$ (铈) 和 $0.17\text{ }\mu\text{g/g}$ (镱) $\sim 78.9\text{ }\mu\text{g/g}$ (铈) 之间。在上述三个相态中, 单一稀土元素含量高低顺序均为: 铈 > 镧 > 钕 > 钐 > 铕、铈、铽、铈。相对于悬浮颗粒物质、沉积物而言, 水体中溶解态 REEs 的含量要低约 3~4 个数量级。水体、悬浮物和沉积物中单一稀土元素之间的

差别也较大,如表 1 所示:最小值为镱,最大值为铈,二者相差 400 倍以上。

通过对表 1 的分析还可以发现,水体与悬浮颗粒物中无论是 LREE, MREE, HREE 还是 TREE,

表 1 稀土元素在各相态中分布的统计结果

		REEs	LREEs	MREEs	HREEs	TREEs
水体中含量/ $\text{ng} \cdot \text{dm}^{-3}$	最小值	0.17(Lu)	27.85	7.74	3.99	39.58
	最大值	182.2(Ce)	275.48	28.21	10.98	311.89
	盐度为 0.00~2.30 的区域去除百分比(%)	89.9	72.6	51.3	87.3	
颗粒物中含量/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	最小值	0.11(Lu)	45.03	5.85	1.81	52.67
	最大值	184.5(Ce)	375.37	45.46	15.67	359.04
	盐度为 0.00~0.17 的区域添加百分比(%)	157.2	182.0	192.9	160.8	
沉积物中含量/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	最小值	0.17(Lu)	105.50	12.16	3.61	121.81
	最大值	78.9(Ce)	151.22	16.92	5.59	173.04

含量变化都较大,而沉积物则变化较小。表面上看,水体与悬浮颗粒物中 REEs 的含量变化虽然都比较大,但是两者在长江口的变化特征存在着较大的差异。溶解态 REEs 中 LREE 和 MREE 浓度的最大值均出现在盐度最小的河端区域(01 站),而 HREE 含量的最大值则出现在盐度最大的海端区域。溶解态所有 REEs 浓度的最小值均出现在盐度为 2.30 的 08 站。悬浮颗粒物 REEs 含量最大值和最小值分别出现在盐度为 0.17 的 04 站和盐度为 0.91 的 07 站。

表 1 中列出了水体中 REEs 含量在低盐度区(盐度为 0.00~2.30)的去除百分比,其中去除百分比为 $(\text{REE}_{s=0} - \text{REE}_{s=2.30}) / \text{REE}_{s=0}$ 。结果表明,溶解态 REEs 在长江口区水体的去除百分比基本上表现为 $\text{LREE} > \text{MREE} > \text{HREE}$ 的特点。为考察这部分去除的 REEs 对颗粒物质的影响,表 1 中同时还列出了颗粒物质中 REEs 在 01 站到出现含量最高值的 04 站之间区域(盐度为 0.00~0.17)的添加百分比,添加百分比为 $(\text{REE}_{s=0.17} - \text{REE}_{s=0}) / \text{REE}_{s=0}$ 。从表 1 可见,虽然水体中溶解态 REEs 的去除百分比基本上表现为 $\text{LREE} > \text{MREE} > \text{HREE}$ 的特点,但是颗粒物质中并没有类似的添加顺序出现,而是表现出略微的 $\text{HREE} > \text{MREE} > \text{LREE}$ 特征,同时考虑到水体中溶解态 REEs 的浓度相对悬浮颗粒物质中 REEs 的含量要低约 3~4 个数量级,虽然水体中溶解态 REEs 在低盐度区存在着大尺度的去除现象,但这部分去除水体的 REEs 仍不足以对悬浮颗粒物质中 REEs 的含量造成如此大的影响。综上所述,水体溶解态和悬浮颗粒态 LREE, MREE, HREE, TREE 去除与添加顺序的不一致以及各站位溶解态 REEs 浓度与颗粒态的 REEs 含量

变化趋势不存在明显对应关系的现象,表明长江口区悬浮颗粒物质含量变化可能与水体中溶解态 REEs 的变化无关,而与外来的其他输入有关。

3.2 溶解态 REEs 浓度和颗粒物、沉积物 REEs 含量在长江口的变化特征

图 2 和 3 为本航次采集到的样品中 REEs 在溶解态、颗粒物、沉积物中的含量(TREEs)随采样站位盐度的变化趋势。

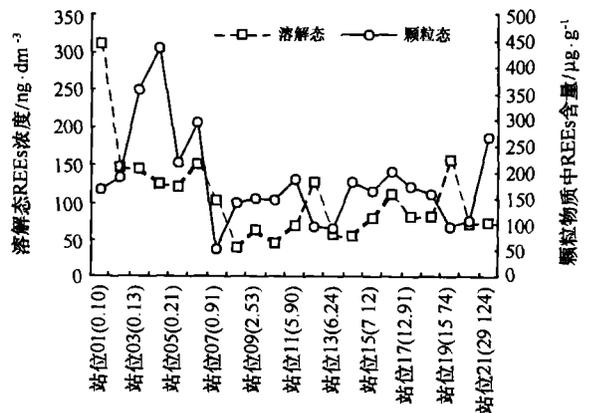


图 2 水体中溶解态 REEs 浓度和颗粒物中 REEs 含量随盐度的变化趋势

图中横坐标中括号内代表该站位的盐度

图中结果表明,长江河口溶解态 TREEs 在盐度为 0.10~0.91 的范围内,表现出了强烈去除特征,去除率大约为 60%;到盐度为 5.90 的中盐度地区,去除率达到 80% 以上,而后略微增加,并伴随小范围的浓度波动。颗粒物质中 TREEs 含量在进入河口区后就开始增加,最高值出现在盐度为 0.17 的 04 站,此后开始下降,到盐度为 2.30 的 08 站后,含量基本上保持恒定,含量只有少许波动。与水体中溶

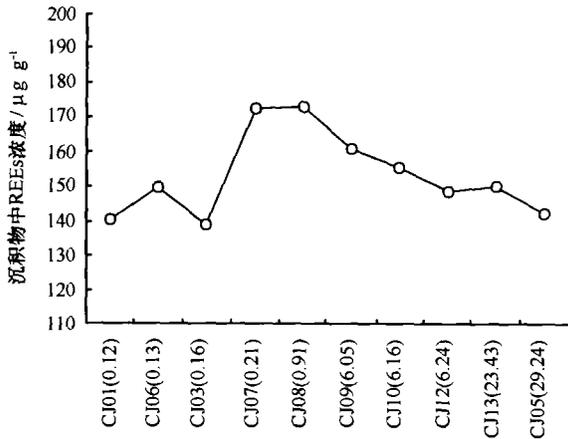


图3 沉积物中 REEs 随表层水体盐度变化趋势
横坐标中括号内代表该站位的盐度

解态 REEs 的浓度、颗粒物中 REEs 含量在中低盐度发生较大变化时略有不同, 沉积物中 REEs 浓度的最大值出现在 CJ07 和 CJ08 站, 然后随表层水体盐度的增加而逐渐变小. 造成这种现象的原因, 笔者认为可能与长江口颗粒物入海的沉降过程有关. 当来自于上游站位(如 04 站位)的那部分 REEs 含量较高的颗粒物进入九段沙附近海域后, 由于河流迅速变宽导致河水流速变缓, 此时部分颗粒物的沉降造成了该区域沉积物中 REEs 含量的迅速增加. 此后, 当河水继续向外扩散时, 水体所含高含量 REEs 的颗粒越来越少, 导致随表层水体盐度增加, 沉积物中 REEs 含量逐渐下降的趋势, 但总的来说, 在河海混合过程的河口地区, 表层沉积物中 REEs 含量始终要比河端高, 直至盐度为 30 左右的海端区域才达到与河端较接近的水平.

由图 2 还可发现, 悬浮颗粒物中 TREEs 含量最大值出现在低盐度的 03~06 站, 与河端相比颗粒物中 REEs 的添加量为 157.2%~192.9%. 虽然在这些站位的水体中溶解态 REEs 出现了强烈去除的特征, 但通过计算可以发现, 即使水体中所有的溶解态 REEs 全部从溶解相去除而进入颗粒相, 同时假设除 REEs 外没有任何物质进入颗粒相且颗粒相中的 REE 并不随着水体与颗粒相之间的交换而迁移出颗粒物, 颗粒相中 REEs 的增量也只有 0.3%~1.0%. 这一结果表明, 除水体向颗粒物中添加外, 颗粒物中 REEs 很可能还有另外的来源. 与本次研究结果一致, 张朝生等^[22]对该地区附近的沉积物 REEs 含量进行研究时也发现, 此区域 REEs 在沉积物中存在累计的现象. 这可能是由于

九段沙上游南岸靠近上海市南排口, 水体受到上游工农业发达地区轻度污染, 累积到悬浮颗粒物和沉积物中所致.

3.3 长江口水体中溶解态、颗粒物和沉积物中 REEs 的配分模式

图 4 所示为长江口溶解态 REEs 对标准化的配分曲线. 图中结果表明, 长江入海口的水体表现出在低盐度区 LREE 富集的同时, 逐渐由 MREE 富集型过渡到中高盐度区 HREE 富集型的特征. 由于河流中溶解态 REEs 在河口的行为存在两种截然不同的过程: 低盐度区的强烈去除和中高盐度区的强烈添加^[11]; 在去除和添加过程中, REEs 均发生分异现象. 在去除过程中依 LREE ≥ MREE > HREE 的顺序进行, 而添加过程的顺序为 HREE > MREE ≥

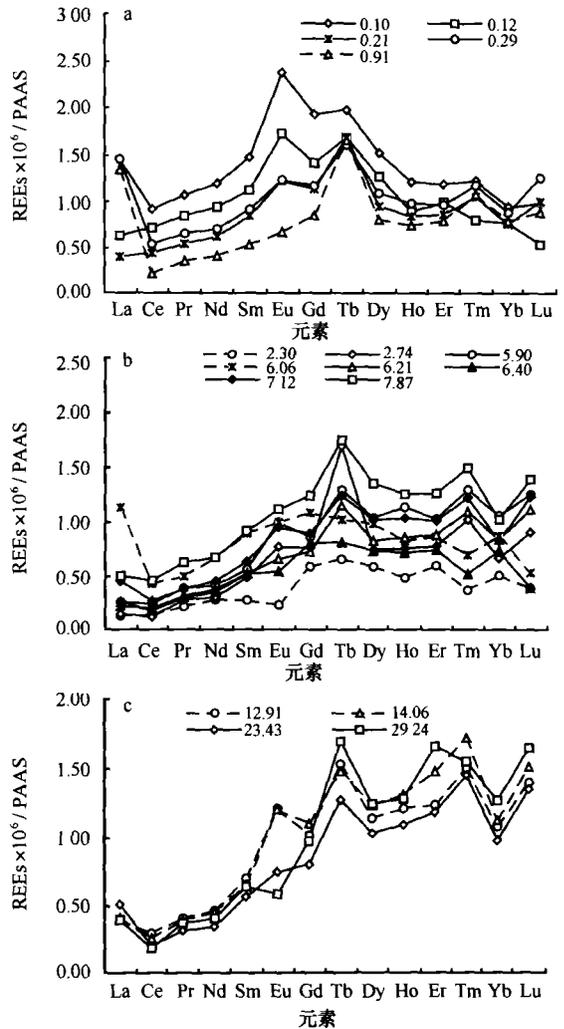


图4 长江口不同盐度区溶解态 REEs 对 PAAS 的标准化配分曲线

a. 盐度 0.00~1.00 区域, b. 盐度 2.00~10.00 区域,
c. 盐度 11.00~30.00 区域

LREE. 这些过程叠加的结果产生了一个“河流到海端的净通量”, 与此同时, 把河流中“正常” REEs 组成的水体转化成 HREE 富集的海水.

图 5a 所示为长江口颗粒物 REEs 的标准化配分曲线. 图中结果表明, 长江口区颗粒物 REEs 配分模式呈现 LREE 相对富集, 同时表现出 MREE 富集的特征. 这一结果与张朝生等人^[22]对长江口附近的研究结果一致.

图 5b 为长江口沉积物中 REEs 的标准化配分曲线. 图中的结果表明, 长江口区沉积物中 REEs 的配分模式与悬浮颗粒物质的形式基本一致, 呈现 LREE 和 MREE 相对富集的特征.

表 2 和 3 分别列出了本航次采集的部分站位颗粒物和沉积物样品中 REE 的分馏表征值, 其中:

$$\delta Ce = 3(Ce/ Ce_{PAAS}) / [2(La/ La_{PAAS}) + (Nd/ Nd_{PAAS})],$$

$$\delta Eu = 2(Eu/ Eu_{PAAS}) / (Sm/ Sm_{PAAS} + Gd/ Gd_{PAAS}),$$

$(La/ Yb)_N = (La/ Yb) / (La/ Yb)_{PAAS}$ (其他类同),
 δCe 和 δEu 指铈和铕的异常.

比较图 5 中悬浮颗粒物、沉积物 REEs 的标准化配分曲线可以发现, 虽然沉积物 REEs 的标准化值在错处出现了一定程度的增长, 但悬浮颗粒物和沉积物 REEs 标准化配分曲线的趋势基本一致. 表 2 和 3 中 REEs 的分馏表征值则表明: 悬浮颗粒

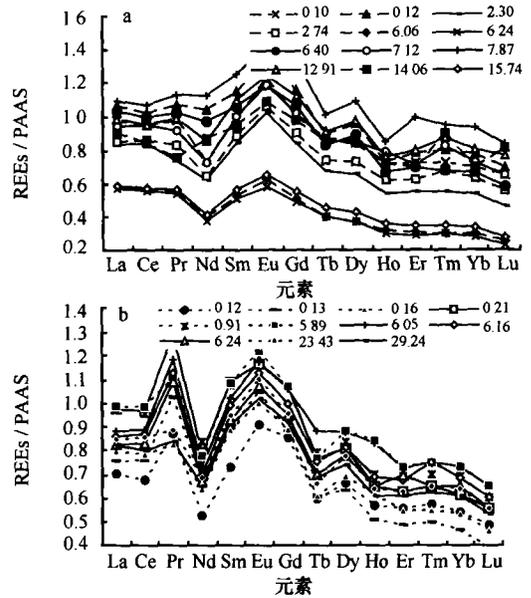


图 5 长江口悬浮颗粒物质和表层沉积物 REEs 对 PAAS 标准化配分曲线
 a. 悬浮颗粒物质, b. 沉积物

物中 δCe 的值为 0.95~ 1.05, 沉积物中 δCe 的值为 0.89~ 0.99; 颗粒物中 δEu 的值为 1.09~ 1.22, 沉积物中 δEu 的值为 1.07~ 1.18. 悬浮颗粒物和沉积物两个相态中 δCe 和 δEu 的值非常接近. 两个相态中其他分馏表征值 $(La/ Lu)_N$, $(La/ Yb)_N$, $(La/ Sm)_N$, $(Gd/ Yb)_N$ 亦非常接近. 表 1 列出的悬浮颗粒物质、沉积物中 REEs 含量的平均值也很接近, 浓度变化范围

表 2 悬浮颗粒物 REE 分馏表征值

站位	盐度	δCe	δEu	$(La/ Lu)_N$	$(La/ Yb)_N$	$(La/ Sm)_N$	$(Gd/ Yb)_N$
01	0.10	0.97	1.22	1.51	1.40	0.99	1.44
02	0.12	0.95	1.16	1.54	1.38	0.93	1.49
08	2.30	1.05	1.22	1.80	1.55	0.99	1.56
10	2.74	1.02	1.19	1.53	1.35	0.96	1.43
12	6.06	1.00	1.21	2.30	1.94	1.12	1.68
13	6.24	0.99	1.16	2.46	2.03	1.12	1.74
14	6.40	0.97	1.12	1.78	1.55	0.98	1.60
15	7.12	1.01	1.18	1.45	1.30	0.94	1.40
16	7.87	0.97	1.09	1.31	1.17	0.87	1.43
17	12.91	0.97	1.12	1.29	1.23	0.90	1.40
18	14.06	0.98	1.13	1.12	1.30	0.96	1.40
19	15.74	0.99	1.17	2.10	1.73	1.04	1.63
平均值		0.99	1.16	1.68	1.49	0.98	1.52

表3 沉积物中REE分馏表征值

站位	盐度	δCe	δEu	$(\text{La}/\text{Lu})_N$	$(\text{La}/\text{Yb})_N$	$(\text{La}/\text{Sm})_N$	$(\text{Gd}/\text{Yb})_N$
CJ 01	0 12	0 89	1 15	1 44	1 29	0 96	1 57
CJ 03	0 16	0 97	1 12	1 71	1 48	0 89	1 66
CJ 05	29 24	0 96	1 11	1 53	1 34	0 90	1 50
CJ 06	0 13	0 90	1 18	1 92	1 61	0 84	1 88
CJ 07	0 21	0 89	1 07	1 74	1 58	0 89	1 74
CJ 08	0 91	0 89	1 11	1 60	1 39	0 90	1 54
CJ 09	6 05	0 90	1 12	1 35	1 20	0 86	1 44
CJ 10	6 16	0 91	1 13	1 42	1 25	0 86	1 45
CJ 11	5 89	0 95	1 13	1 52	1 35	0 91	1 46
CJ 12	6 24	0 90	1 14	1 48	1 27	0 89	1 46
CJ 13	23 43	0 99	1 15	1 51	1 32	0 89	1 49
平均值		0 93	1 13	1 57	1 38	0 89	1 57

分别为 0.11(Lu) ~ 184.5(Ce) $\mu\text{g/g}$ 和 0.17(Lu) ~ 78.9(Ce) $\mu\text{g/g}$ 之间, 含量的大小顺序均为: $\text{Ce} > \text{La} > \text{Nd} > \text{Sm} > \text{Yb}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Lu}$. 这些证据都表明, 长江口沉积物与水体中悬浮颗粒物存在明显的“继承”关系.

3.4 长江口水体中溶解态与悬浮颗粒物中REEs配分模式的异常

在对整个长江口所有站位溶解态稀土元素浓度进行标准化时, 笔者注意到虽然大部分站位溶解态REEs的配分模式表现比较一致, 但仍有部分站位表现出异常的特征, 如图6所示. 它们是盐度分别为 0.13, 0.17 和 2.53 的 03, 04, 09 站, 如表4所示. 与长江口其他站位溶解态REEs的 δEu 平均值相比, 这些站位的 δEu 值较高, 分别为 1.82, 2.05 和 2.13. 由于Eu异常的发育需要高温(大于 200 $^{\circ}\text{C}$)、低氧化还原电位, 我们推测03, 04, 09站高 δEu

值的原因可能是其他来源所致. 这一猜测可通过研究这些站位颗粒物中REEs的配分曲线与其他站位的不同来进一步考证.

从图7可以看出, 03, 04, 09站颗粒物REEs的配分模式也表现出与其他站位不同的特征, 具有类似特征的站位还有05, 06, 07和10. 除04站外, 这些站位悬浮颗粒物中 δEu 值较高, 为 1.65~2.02(见表5), 比其他颗粒物站位(钜值的平均值(1.16)高出 42%~74%. 与此相对应, 这些站位水体中溶解态REEs的钜值也较高(见表4). 虽然从 $(\text{La}/\text{Lu})_N$ 等分馏表征值来看, 这些站位水体中溶解态、悬浮颗粒物中REEs表现出在LREE相对富集的基础上呈现MREE富集的特征, 但与其他站位相比, 这些站位的颗粒物中REEs的分馏程度更高, 即这些站位的LREE和MREE相对富集的趋势更明显.

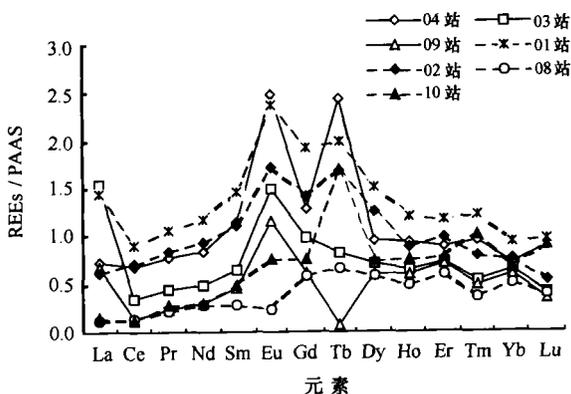


图6 部分站位水体中溶解态REEs标准化配分曲线比较

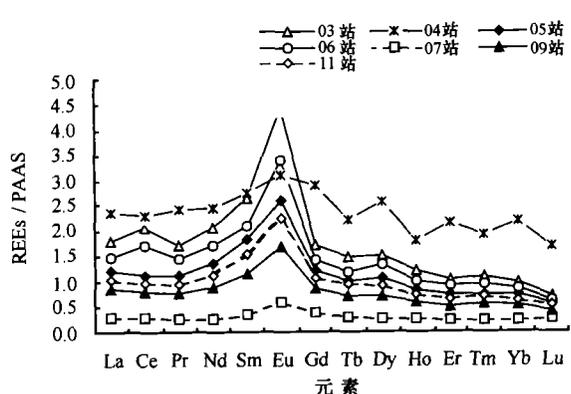


图7 部分站位悬浮颗粒物中REEs配分曲线比较

表 4 部分站位水体中溶解态 REEs 分馏表征值比较

站位	盐度	δEu	δCe	$(La/Lu)_N$	$(La/Yb)_N$	$(La/Sm)_N$	$(Gd/Yb)_N$
03	0.13	1.82	0.29	3.70	2.40	2.36	1.54
04	0.17	2.05	0.89	0.82	1.03	0.64	1.79
09	2.53	2.13	0.27	1.95	1.13	1.46	1.04
01	0.10	1.40	0.67	1.48	1.53	0.98	2.06
02	0.12	1.36	0.97	1.17	0.82	0.56	1.84
08	2.30	0.54	0.78	0.34	0.27	0.48	1.16
10	2.74	1.23	0.62	0.17	0.23	0.31	1.14

表 5 部分悬浮颗粒物站位样品 REEs 分馏表征值

站位	盐度	δEu	δCe	$(La/Lu)_N$	$(La/Yb)_N$	$(La/Sm)_N$	$(Gd/Yb)_N$
03	0.13	2.02	1.16	2.51	1.85	0.68	1.76
04	0.17	1.10	0.96	1.42	1.09	0.87	1.34
05	0.21	1.71	0.93	2.19	1.62	0.67	1.61
06	0.29	1.93	1.16	2.37	1.75	0.71	1.68
07	0.91	1.65	1.03	1.11	1.21	0.80	1.57
09	2.53	1.70	0.95	2.03	1.64	0.74	1.64
11	5.90	1.72	0.95	1.94	1.65	0.68	1.70
平均值		1.69	1.02	1.94	1.55	0.73	1.61

溶解态 REEs 在河口地区由于离子强度的骤然增加使得 REEs 在低盐度区去除出水体, 由水体去除而进入颗粒物质的顺序为 $LREE \geq MREE > HREE$; 随着盐度升高, 在高盐度区 REEs 从颗粒物解析而添加进入水体时呈 $HREE > MREE \geq LREE$ 的顺序^[10]. 因此, 与盐度变化密切相关的河口地区颗粒物吸附-解析平衡并不太可能作为河海混合过程中 MREEs 相对富集的主要原因. 同时由于悬浮颗粒物中 REEs 比水体高出几个数量级, 所以虽然盐的促絮凝作用会使大部分溶解态 REEs 去除出水体而进入悬浮颗粒物, 但这部分 REEs 相对悬浮颗粒物中 REEs 本身含量要小得多, 并不应对悬浮颗粒物中 REEs 总体的变化趋势造成像本航次在 03, 04, 09 站所发现的异常.

张朝生等^[22]对长江干流中的颗粒物与沉积物进行分相提取时发现, 由于铈、钆和铽易变价元素价态的变化使它们从伴生的矿物结晶态重新分离出来, 导致了颗粒物中不同稀土元素结晶态(惰性态)中稀土元素铈、钆、铽的百分含量明显低于左右两端的轻稀土(镧、铈、钕)和重稀土(镱、镱), 而有机物结合态、铁锰氧化物结合态以及碳酸盐结合态的

百分含量则表现为中稀土元素铈、钆、铽的百分含量明显高于左右两端的轻稀土(镧、铈、钕)和重稀土(镱、镱). Sholkovitz 等^[26]研究巴布亚新几内亚的弗莱河, 塞皮克河口区悬浮颗粒物对海水溶解态 REEs 的贡献时发现, 当把这两条河流的悬浮颗粒物与该地经 $0.22 \mu m$ 滤膜滤过后的海水进行淋洗试验, 混合 24 h 后, 海水的配分模式从平坦型转化为强烈的 MREEs 相对富集型, 而 LREEs 与 HREEs 的变化很小, MREEs 对 PAAS 的标准化值增加了 1.2~1.4 倍. 根据 Sholkovitz 等^[26]的估算, 这部分释放出的 REEs 只占总颗粒物质量的 1%~5%. 因此, 笔者认为在长江口河海混合过程中, 水-悬浮颗粒物-沉积物之间的交换并不足以形成颗粒物中 REEs 配分模式在中低盐度区出现不同于其他站位的异常现象, 即 03~07, 09, 10 站与其他盐度接近站位的水体中溶解态以及颗粒物中 REEs 配分模式的不相似的现象.

笔者通过对采样站位图的研究发现, 出现 REEs 配分模式异常的站位非常接近, 都位于长江口九段沙附近的南槽. 通过比较这些站位悬浮颗粒物中 REEs 配分曲线还能看出, 随着站位向海端

迁移, 悬浮颗粒物中 REEs 的配分曲线分布大致呈逐渐平坦的趋势. Nozaki 等^[14]在对日本的 Ara, Tama 和 Tone 三条河流以及东京湾的水体中溶解态稀土元素进行研究时发现, 流经高度工业化的水体以及核磁共振技术中使用的钆元素导致了溶解态稀土元素配分曲线的钆异常. 因此, 我们猜测该海域也可能有额外的稀土元素输入. 由于该海域附近只有少数站位的溶解态 REEs 配分曲线出现异常, 这种输入可能主要以颗粒态为主.

钆异常常伴随着大规模的大气输入、地下水输入或者其他非海源的输入. 考虑到这些输入形式呈规律性较强的特点, 这部分输入或多或少会随着颗粒物在河口区的沉降而使沉积物留下痕迹, 但图 4 中沉积物 REEs 配分曲线显示, 九段沙附近海域沉积物中 REEs 并没有想象中的异常出现. 由此我们推测, 造成水体中溶解态以及颗粒物中 REEs 配分曲线出现异常的输入可能来自偶然的人为输入抑或是较短时间尺度内的连续输入. 这种输入即使对沉积物 REEs 分布造成了一定的影响, 但由于采样手段的限制可能使这种变化被掩盖起来; 而沉积物中 T REE 在 CJ07, CJ08 站的九段沙附近出现的最高值, 则从另一侧面证明了这种看法.

4 结论

(1) 长江河口溶解态 REEs 在低盐度区表现出强烈去除的特征, 去除率大约为 60%, 在盐度为

5.90 左右的中盐度地区, 去除率最大, 为 80% 以上, 而后呈略微增加的趋势. 颗粒物中 REEs 含量在进入河口区后就开始增加, 最高值出现在盐度为 0.17 的 04 站, 此后开始下降, 到盐度为 1~2 的九段沙附近的站位后, 含量基本上保持恒定, 仅浓度有少许波动发生. 沉积物 REEs 含量由于颗粒物质的沉降, 其最大值出现在九段沙附近的 CJ07, CJ08 站, 而后随盐度的增加, 沉积物中 REEs 含量呈逐渐下降的趋势.

(2) 在长江口区域, 随着盐度逐渐增加导致的水体-颗粒之间的相互作用, 溶解态 REEs 的配分曲线由低盐度区的 LREE 富集, 同时表现出 MREE 富集型逐步过渡到中高盐度区的 HREE 富集型. 长江口颗粒物和沉积物中 REEs 的配分模式基本上表现为 LREE 相对富集, 同时表现出 MREE 富集的特征. 虽然沉积物的 REEs 标准化值在错处出现了一定程度的增加, 但是通过比较分馏表征值 ($(La/Lu)_N$, $(La/Yb)_N$, $(La/Sm)_N$ 和 $(Gd/Yb)_N$) 和 REEs 配分曲线可以说明, 长江口沉积物与水体中悬浮颗粒物存在明显的“继承”关系.

(3) 偶然的人为输入抑或是较短时间尺度内的连续输入, 它导致了长江口九段沙附近部分站位中溶解态和悬浮颗粒物的 REEs 配分曲线均出现了不同程度的异常.

国家海洋局东海环境监测中心在海上作业及样品采集、处理方面给予大力帮助, 在此深表感谢.

参考文献:

- [1] CHESTER R. Marine Geochemistry[M]. London: Unwin Hyman, 1990.
- [2] ELDERFIELD H, GREAVES M J. The rare earth elements in seawater[J]. Nature, 1982, 296(18): 214.
- [3] 张海政, 阎欣, 王秀丽, 等. 萃取色谱富集-等离子体质谱测定海水中的超痕量稀土[J]. 岩矿测试, 1997, 16(3): 201—206.
- [4] ZHANG Tian-hong, SHAN Xiao-quan, LIU Rui-xia, et al. Preconcentration of rare earth elements in seawater with poly (acrylamino-phosphonic dithiocarbamate) chelating fiber prior to determination by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Analytical Chemistry, 1998, 70(18): 3 964—3 968.
- [5] VICENTE O, PADRO A, MARTINEZ L. Determination of some rare earth elements in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry using flow injection preconcentration[J]. Spectrochimica Acta, (Part B), 1998, 53(9): 1 281—1 287.
- [6] WEN Bei, SHAN Xiao-quan, XU Shu-guang. Preconcentration of ultratrace rare earth elements in seawater with 8-hydroxyquinoline immobilized polyacrylonitrile hollow fiber membrane for determination by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Analyst, 1999, 124: 621—626.
- [7] WILLIES N, STURGEON R E. Determination of transition and rare earth elements in seawater by flow injection inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry[J]. Spectrochimica Acta, (Part B), 2001, 56(9): 1 707—1 716.
- [8] SHOLKOVITZ E R. The aquatic chemistry of rare earth elements in rivers and estuaries[J]. Aquatic Geochemistry, 1995, 1: 1—34.
- [9] LI Yuan-hui. Distribution patterns of elements in the ocean: a synthesis[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1991, 55: 3 223—3 240.
- [10] ELDERFIELD H, UPSTILL-GODDARD R, SHOLKOVITZ E R. The rare earth elements in rivers, estuaries and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1990, 54: 971—991.
- [11] SHOLKOVITZ E R, SZYMCAK R. The estuarine chemistry of rare earth elements: comparison of the Amazon, Fly, Sepik and the

- Gulf of Papua systems[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2000, 179: 299—309.
- [12] SHOLKOVITZ E R, WILLIAM M L, BRENT L L. Ocean particle chemistry: the fractionation of rare earth elements between suspended particles and seawater[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58: 1 567—1 579.
- [13] WANG Zhong-liang, LIU Cong-qiang. Two-stage correlation between pH and REE concentration and pattern in rivers[J]. *Chinese Science Bulletin*, 1999, 44(Supp): 106—107.
- [14] NOZAKI Y, LERCHE D, ALIBO D S, et al. Dissolved indium and rare earth elements in three Japanese rivers and Tokyo Bay: evidence for anthropogenic Gd and In[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2000, 64: 3 975—3 982.
- [15] SHOLKOVITZ E R. Rare earth elements in the sediments of the North Atlantic Ocean, Amazon Delta, and East China Sea: reinterpretation of terrigenous input patterns to the oceans[J]. *American Journal of Science*, 1988, 288: 236—281.
- [16] NOZAKI Y, LERCHE D, ALIBO D S, et al. The estuarine geochemistry of rare earth elements and indium in the Chao Phraya River, Thailand[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64: 3 983—3 994.
- [17] SHOLKOVITZ E. R. The geochemistry of rare earth elements in the Amazon River estuary[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57: 2 181—2 190.
- [18] 王中良. 长江口水体混合过程中水/粒作用地球化学——微量元素及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.
- [19] WANG Zhong-liang, LIU Cong-qiang. Distributions of dissolved rare earth elements during estuarine mixing at the Changjiang River mouth[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2000, 45: 1795—1799.
- [20] 李云春. 长江口稀土元素分析化学和地球化学研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2003.
- [21] 陈宗团. 珠江口陆海相互作用过程中稀土元素生物地球化学研究[D]. 厦门: 厦门大学, 1998.
- [22] ZHANG Chao-sheng, WANG Li-jun, ZHANG Shen, et al. Geochemistry of rare earth elements in the mainstream of the Yangtze River, China[J]. *Applied Geochemistry*, 1998, 13(4): 451—462.
- [23] 赵一阳, 王金土, 秦朝阳, 等. 中国大陆架海底沉积物中的稀土元素[J]. *沉积学报*, 1990, 8(1): 37—42.
- [24] 茅志昌, 沈焕庭, 徐彭令. 长江河口咸潮入侵规律及淡水资源利用[J]. *地理学报*, 2000, 55(2): 243—250.
- [25] GB17378—1998, 海洋监测规范[S].
- [26] SHOLKOVITZ E R, ELDERFIELD H, SZYMEZAK R, et al. Island weathering: river sources of rare elements to the Western Pacific Ocean[J]. *Marine Chemistry*, 1999, 68: 39—57.

Geochemical behaviors of rare earth elements in the estuary of Changjiang River in China

LI Jun¹, GONG Zhen-bin^{1,2*}, LI Yun-chun¹, WEN Yu-yun¹, WANG Ting¹, YAO Jian-min¹

(1. *College of Oceanography and Environmental Science, Xiamen University, Xiamen 361005, China*; 2. *State Key Laboratory for Marine Environmental Science, Xiamen University, Xiamen 361005, China*)

Key words: rare earth element; suspended matter; sediment; Changjiang Estuary; geochemistry