长江口可溶态²¹⁰Pb 的来源、 分布和逗留时间^{*}

林以安

(国家海洋局第二海洋研究所,杭州 310012)

Martin, J. M., Thomas, A. J.

(法国国家科研中心与高等师范学校联合海洋生物地球化学研究所,巴黎 92120)

提要 于 1986 年 1 月,采取大体积取样,Co-APDC 螯合共沉淀富集分离,银片上自沉 积和 ☞ 计算分析,研究长江口区可溶态²¹⁰Pb 的来源、分布和逗留时间。结果表明,全区平 均放射性比度为 7.5dpm/m³,从河向海纵向分布呈口内段和近外海两端高,而低谷出现在 中间的口门外最大浊度及稀释带高生产力区。²¹⁰Pb 明显因悬浮颗粒物的吸附絮凝沉降 和浮游生物的吸收利用被清除。经探析,该区²¹⁰Pb 主要来源是大气气溶胶的沉降;水体中 ²²⁶Ra 母体衰变的仅占 0.68%;径流水携带的几乎可以忽略。全区可溶态的²¹⁰Pb 和稳定 Pb 的逗留时间为 3.33d,而在最大浊度带仅为 2.65d,比大洋区小 3 — 4 个数量级。说明该区 水体对可溶态 Pb 及其性质类似的重金属和污染物质具很强的自净能力。 关键词 可溶态²¹⁰Pb 来源 分布 逗留时间 长江口

60 年代后期,尤其是在 GEOSECS 调查期间,对海洋中的溶解态²¹⁰Pb 进行了较多 的研究,并以之示踪海水中 Pb 和与其类似性质的若干重金属的迁移和去除过程,对了 解其地球化学行为起重要作用。然而,由于河口区大量的悬浮物质絮凝沉降,使可溶性 ²¹⁰Pb 的迁出速率增大,浓度降低到极低的水平,测试难度大。因此,大多采用测试沉积 物的含量和行为来间接推测水体中物质的变化,但其结果往往较难确切反映其真实状 况。为更好了解长江口区²¹⁰Pb 与稳定 Pb 及其类似物质的生物地球化学行为,采用大 体积取样,络合共沉淀富集分离对该区水体中²¹⁰Pb 可溶态进行初步研究,描述其分布 并讨论其来源和估算逗留时间。

1 样品和方法

于 1986 年 1 月,在"向阳红 9 号"调查船上使用玫瑰型组合的 niskin 采样器采取水 样,采样器内壁与弹簧表面均用聚四氟乙烯涂覆,采样时同步自动测式相应的盐度、pH 值、水深等有关物理和化学参数。采样站位见图 1。样品过滤 、分离等在船上临时洁净 室进行。样品的分离分析测试方法参照 Fleer 等 (1984)测试海水 ²¹⁰Pb 的方法,并做了 适当的改进。全程产率在 56% — 83%。残液的稳定 Pb 浓度用原子吸收分光光度法测 量。样品分离、富集、分析程序如下:

^{*} 中法合作长江口生物地球化学研究项目。林以安, 男, 出生于1943 年 12 月, 高级工程师。 收稿日期: 1994 年 7 月 14 日, 接受日期: 1995 年 6 月 5 日。



2 结果与讨论

2.1 长江口区可溶态²¹⁰Pb的浓度分布



图1 站位图





长江口区水体中可溶态²¹⁰Pb测试结果列于表 1。全区平均为 7.5dpm /m³,约为西 北太平洋(北纬 30°N 左右)的表层水浓度(190±30dpm /m³)(Nozaki et al., 1984) 的1 /25。其水平分布从河向海方向随氯度增大成"鞍型"变化的趋势(图 2),呈现河流 段表层和近外海高而最大浊度带及咸淡水锋区低。低值区分别恰是高浓度悬浮颗粒物质 存在、高沉积速率区(Xie et al., 1990)和浮游生物密集的区域(Daniel et al., 1990)。 这是因悬浮颗粒物质含有大量的细颗粒粘土矿物,并且颗粒表面覆盖着有机质和 Fe,

Tab.1 The activity of soluble ²¹⁰ Pb and the environmental parameters in the Changiang River Estuary				
站位	采样深度 (m)	pH	Cl ⁻ (g /L)	²¹⁰ Pb(dpm /m ³)
R ₃	表层	8.17	0.62	17.0
R ₃	10	8.16	4.13	7.0
Ci	8	8.16	14.48	9.2
C ₂	9	8.20	15.62	4.8
C3	表层	8.25	9.76	5.0
C3	8	8.20	17.75	5.6
C4	2.3	8.15	16.40	7.0
1 ⁼⁼	10	8.20	17.75	5.6
5#	25	8.20	18.81	4.9
19#	12	8.19	17.22	5.4
12 ^{##}	12	8.22	17.75	13.4
13#	7	8.20	13.84	4.6

表1 长江口区可溶态²¹⁰Pb的放射性比值和取样的环境参数

Mn 的水合氧化物,而Pb²⁺ 对粘土矿物和有机物均有很强的亲合性,其经验顺序分别为: Pb>Ni>Cu>Zn (Michell, 1964),和 Pb>Cu>Ni>Co>Zn>Ba>Ca>Mg (Scheffer et al., 1966)¹⁾。

这是因为无论在与粘土颗粒表面吸附中心结合或与有机质的活性基团的离子交换及 络合配位,Pb均有很强的竞争性,直至可优先发生强烈的专性吸附。同时,可溶态 Pb 易被浮游生物所摄取,并且具有相当长的生物半衰期(Knauer et al., 1983)。因此, 可溶态的²¹⁰Pb 和稳定性 Pb 在最大浊度带悬浮颗粒物质的吸附絮凝沉降作用下和由于 高生产力区的浮游生物的吸收利用时可大量地从水体中被迁移。

2.2 长江口区²¹⁰Pb的来源

2.2.1 大气沉降 长江口地处北纬30 — 32°N,属全球²¹⁰Pb沉降量最大的地带范 围之内,据对东海之滨尚未被扰动的土壤实测,得²¹⁰Pb在该区的大气沉降通量为2.05 dpm /(cm² · a)(钱江初等,1986)。这与据 Turekin (1988)提出的全球大气²¹⁰Pb 循 环模式计算,理论上²¹⁰Pb 通量为2dpm /(cm² · a)左右较为一致。若按实测通量计算, 暂不考虑进入水中形态的其它变化和水平方向的水体交换因素,则大气沉降的输入对该 区贮量贡献的平均值可用下式计算: $F = \lambda \sum I_n$,其中, F为大气沉降通量; λ 为²¹⁰Pb 衰 变常数: $\sum I_n$ 为单位水柱的平均贮量(dpm /m²):

$$\sum I_n = \frac{F}{\lambda} = 6.59 \times 10^5 \text{dpm} \ /\text{m}^2$$

2.2.2 产生于水体中²²⁶Ra 母体的衰变 根据近年来的调查检测结果,长江口区水体中的²²⁶Ra 平均含量为178dpm /m³ (= 0.09pCi /L)(冯忠良,1987)。这一含量是西太平 洋表层 0 — 100m 深水体中²²⁶Ra 的含量 (67 — 86dpm /m³)(Tsunogai et al., 1980) 的 2 倍。若按长江口区水深平均为 25m 计,则由²²⁶Ra 母体衰变所产生的²¹⁰Pb 的贮量 的贡献单位水柱平均为4.45×10³(dpm /m²)。这一部分与大气沉降相比,前者仅为

¹⁾ Scheffer, F. et al., 1966, Lehrbuch der Bodenkunde. Stuttgart: Enke.

后者0.68%。

2.2.3 径流的输入 陆源的输入主要是通过长江巨大的径流,其年平均径流量达 9.24×10¹¹m³/a。河口区水深平均约为25m,混合水体的淡水/海水比例,若按输入径 流体积比或按平均盐度值推算,两者粗略估计均为50%。径流输入的²¹⁰Pb浓度以 R₃ 站的表、底平均值为13dpm/m³计。那么,径流输入对河口区水体贮量的贡献单位水柱 约为1.50×10²dpm/m²。这仅是大气沉降对贮量贡献的0.022%,几乎小到可以忽略的 程度。

因此,长江口区水体可溶态²¹⁰Pb 主要来源于大气气溶胶的沉降是十分明显的;次 之为水体中²²⁶Ra 母体的衰变,但仅占极少的比例。而径流水输入的²¹⁰Pb 更少,可以认 为对该区水体²¹⁰Pb 贮量的贡献没有实际的意义。这与一些学者对北美东海岸的一些河 口及沿岸水域的研究结果(Benninger et al., 1975)极为相似。

2.3 可溶态的²¹⁰Pb 和稳定 Pb 的逗留时间

若暂不考虑季节变化,以年为时间尺度,河口区域可看成一准稳态,即该体系的输入和输出基本保持平衡。以稳态箱式模型粗略计算,则可用方程(1)描述:

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} = 0 = P + Q - \lambda N - K \tag{1}$$

式中, N 表示²¹⁰Pb 原子的数目; P 表示从水体中²²⁶Ra 产生²¹⁰Pb 的速率; Q 表示外部 输入(大气沉降和径流输入)的速率; λN 为²¹⁰Pb 本身的衰变速率; K 表示²¹⁰Pb 迁出的 速率。由此,其平均逗留时间 T 可由下述关系式计算:

$$T = \frac{N}{\lambda N + K} = \frac{N}{P + Q}$$
(2)

对于稳定 Pb 其平均逗留时间 T_1 则可表达为: $T_1 = \frac{N}{K} = \frac{N}{P+Q-\lambda N}$ (3)

由上文所给出的结果可计算 T 和 T₁。因径流的输入和河口区水体本身²¹⁰Pb 衰变 均很小,所以可认为 T ≈ T₁。得 T₁≈ T = 9.12×10⁻³a = 3.33d,若把处于最大浊度带 站位的放射性比值代入计算,则: T' = T₁'= 7.26×10⁻³a = 2.65 d,与大洋区比较,长 江口区和最大浊度带²¹⁰Pb 的逗留时间分别为西北太平洋表层水(τ =0.63a)的1/69 和 1/87,是西北太平洋1000m 以浅水体(τ =15.0a)的1/1655 和1/2066。这种差别的 产生主要可归因于悬浮颗粒物质的吸附絮凝沉降、生物的吸收利用和有机颗粒表面螯合 作用的差异。Shannon 等(1970),Benninger等(1975)¹⁾,Smith 等(1982),Fleer 等 (1984)²⁾的研究结果亦证明这种机制。长江口水体的悬浮体含量高,近海区又是高生产 力区域,界面作用和生物地球化学作用强烈,加上向外海的平流扩散,使该区对可溶态 的²¹⁰Pb 和稳定 Pb 具有比大洋区高得多的迁移清除能力。同样,由此可推及其他与 Pb 有类似生物地球化学行为的重金属和污染物质在该区水体中也可能被大最迁出。正因为 长江口区水体有如此之大的自净能力,所以多年来虽接纳了大量陆源排入的污染物质, 但至今仍能保持其水体的清洁状态。

1) Benninger, L. K. et al., 1975, Marine Chemistry in the Coastal Environment, ed. by T. M. Church, pp. 202-210.

2) Fleer, A. P. et al., 1984, Nuclear Instruments and methods in Physis Research, pp. 223, 243 - 249.

3 结语

3.1 长江口区可溶态²¹⁰Pb的放射性比度平均为7.5dpm /m³,浓度很低,随盐度增大 从河流段向外海方向呈口内段高、最大浊度带及稀释带高生产力区低、近外海高的"鞍 型"趋势变化。

3.2 该区水体的²¹⁰Pb 主要来自大气气溶胶的沉降,水体中²²⁶Ra 母体衰变产生的²¹⁰Pb 仅 占极小的比例,而径流水体携带的²¹⁰Pb 浓度很低,几乎可认为对该区²¹⁰Pb 的贮量贡献 没有实际的意义。

3.3 粗略估算该区水体中可溶态²¹⁰Pb 和稳定 Pb 的逗留时间平均为 3.33d,在最大浊度 带仅为 2.65d。说明该区水体对 Pb 及与其性质类似的重金属和其他污染物质有很强的 自净能力。但也必须指出,当人们与利用其环境容量来接纳污染物质时,应当注意到该 环境的自净能力仍是有限度的。

参考文献

钱江初等, 1986, 东海海洋, 4(1): 27 - 33。

冯忠良, 1987, 中国近海放射性水平, 海洋出版社(北京), 95 - 102。

Tsunogai、S. et al.、1980, 黄奕普等译、1990、"同位素海洋化学",海洋出版社 (北京), 102-117。

- Daniel, V. et al., 1990, Biogeochemical Study of the Changjiang Estuary, ed. by Yu Guohui et al., China Ocean Press (Beijing), pp. 136 149.
- Mitchell, R. L., 1964, Techn. Bull. Minist. Agric. Fish. Fd., 21: 8-20.

Nozaki, Y., et al., 1984, Earth Plant. Sci. Lett., 223: 243-249.

Shannon, L. V., et al., 1970, Geochimica et Cosmochimica Acta, 34: 701 - 711.

Smith, J. N., et al., 1982, Geochimica et Cosmochimica Acta, 46: 941 - 954.

Turekian, K. K., et al., 1988, Annu. Rev. Earth Planet. Sci., 5: 227 - 255.

Xie Qinchun et al., 1990, Biogeochemical Study of the Changjiang Estuary, ed. by Yu Guohui, et al., China Ocean Press (Beijing), pp. 88 – 98.

SOURCE, DISTRIBUTION AND RESIDENCE TIME OF SOLUBLE ²¹⁰Pb IN THE CHANGJIANG RIVER ESTUARY AREA

Lin Yian

(Second Institute of Oceanography, SOA, Hangzhou 310012)

Martin, J. M., Thoms, A. J.

(Institut De Biogeochimie Marine Ecole Nomale Superieure Unite Associee Au CNRS, Paris, France 92120)

Abstract In January 1986, Changjiang River Estuary area ²¹⁰Pb was studied by using separation and enrichment with Co-APDC co-precipitating from 20 liter filtrate water, followed by electrodeposition and alpha counting. The average ²¹⁰Pb activity was 7.5dpm/m³ in the Changjiang River Estuary area. The high concentration appears in the river section and near-water area; the low activity was in the maximum turbidity band and diluted water-seawater front band (i. e., high primary productivity area). It was obvious that the ²¹⁰Pb in water was scavenged efficiently because Pb2+ can be absorbed, flocculated and settled by particles and can be assimilated and utilized by plankton. The source of ²¹⁰Pb in the Changjiang River Estuary primarily comes from the decay of ²²²Rn in the atmosphere; the second the decay of ²²⁶Ra in water mass, but the latter only is 0.68 percent in gross ²¹⁰Pb. The residence times of the soluble ²¹⁰Pb and stable Pb were estimated to be 3.33 days in the whole Estuary and only 2.65 day in the maximum turbidity band, three to four orders of magnitude shorter than that in the ocean. The results showed that the water mass of the Changjiang River Estuary area has larger capacity for scavenging soluble Pb.

Key words Soluble ²¹⁰Pb Source Distribution Residence time Changjiang River Estuary