

九龙江河口区稀土元素地球化学特征

金贵娥^{1,2}, 洪小燕², 汪厦霞², 姚文松², 张俊艳², 弓振斌^{1,2}

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

摘要:用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)对 2007 年 10 月航次采集的九龙江河口区溶解态、悬浮颗粒态、沉积物样品中的稀土元素(REEs)进行了测定,对 REEs 的地球化学特征进行研究.结果表明,REEs 在各相态中的含量范围如下:溶解态的为 $0.1 \text{ ng/dm}^3 (\text{Eu}) \sim 1.96 \text{ } \mu\text{g/dm}^3 (\text{Ce})$,悬浮颗粒态的为 $0.28 (\text{Tm}) \sim 142.83 (\text{Ce}) \text{ mg/kg}$,沉积物的为 $0.25 (\text{Tm}) \sim 99.65 (\text{Ce}) \text{ mg/kg}$;溶解态、悬浮颗粒态及沉积物中 REEs 球粒陨石标准化配分曲线均表现为负斜率型,九龙江河口为 LREE 相对 HREE 富集型河口.九龙江河口溶解态、悬浮颗粒态、沉积物三相态中 REEs 含量受流域土壤、地表径流等源区因素影响较大. Ce 异常值在各相态中表现为负异常.

关键词:海洋化学;稀土元素;溶解态;悬浮颗粒物;沉积物;九龙江河口

DOI 10.3969/J. ISSN. 1000-8160. 2010. 03. 002

中图分类号: P734.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-8160(2010)03-0304-10

河口区是河水至海水的过渡地带,在此区域的水体由于物理化学性质变化引起强烈的水体和颗粒物相互作用,使河口区河海水混合过程中稀土元素地球化学研究广受重视^[1-5]. 稀土元素的丰度、分布模式以及一些稀土元素间的比值可示踪和反演宏观与微观地球化学过程的物质来源及演化过程. 对长江^[6-9]、珠江^[10-11]等主要河流河口区稀土元素的地球化学特征的研究已经取得很多成果,对黄海^[12]、东海^[13-14]、南海^[15]等近海沉积物中稀土元素地球化学研究也有较多报道^[16-17]. 九龙江是福建省南部重要的入海河流,其径流输入直接进入我国南部重要对外港口—厦门港. 对九龙江河口区稀土元素地球化学研究可揭示河口区沉积物来源及演变特征,为港口合理使用及管理提供科学依据.

本文在前期研究工作^[18-22]建立的河口及近岸海水中稀土元素测定方法^[19]的基础上,以河海水混合过程为重点,研究九龙江河口海水混合过程中稀土元素在溶解态、悬浮颗粒态以及沉积物相态中的分布、迁移,揭示九龙江河口区稀土元素地球化学特征.

1 材料与方法

1.1 站位布设

研究中的沉积物、溶解态及悬浮颗粒物样品于 2007 年 10 月高平潮时采集. 采样站位分布于 $24^{\circ}00' \sim 25^{\circ}00' \text{ N}$, $117^{\circ}00' \sim 118^{\circ}00' \text{ E}$,共布设 15 个站位(图 1).

样品采集区域上覆水盐度在 7.0~30.5 之间. 15 个站位分布于九龙江河口混合区及口外海水区,站位按盐度梯度剖面布设. 受采样条件限制,站位布设时未采集到盐度接近零的淡水端源.

1.2 样品采集

水样采集于各站位表层(0.0~1.0 m)水体,经 $0.45 \text{ } \mu\text{m}$ 醋酸纤维微孔滤膜(使用前用 HCl 浸泡,使用时用超纯水冲洗至中性)过滤,用超纯硝酸酸化至 pH 值为 1.5,保存于预先用硝酸浸泡并淋洗干净的高密度聚乙烯瓶中,用于测定水体溶解态稀土元素.

用 $0.45 \text{ } \mu\text{m}$ 醋酸纤维微孔滤膜(经 HCl 浸泡,同溶解态样品)过滤 3~5 dm^3 水样,所得悬浮颗粒物装入用硝酸预淋洗干净的高密度聚乙烯滤膜盒内,封口后保存于 4℃ 冰箱中,用于测定悬浮颗粒物中的稀土元素.

用抓斗式采泥器采集表层沉积物样品,装入预洗净的高密度聚乙烯塑料袋内,排出气体,密封保存在 4℃ 冰箱

收稿日期: 2009-05-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40076023)

作者简介: 金贵娥(1980~),女,硕士研究生; E-mail: guiejie@xmu.edu.cn

通讯作者: 弓振斌(1964~),男,教授; E-mail: zhong@xmu.edu.cn

中,用于测定沉积物中的稀土元素.

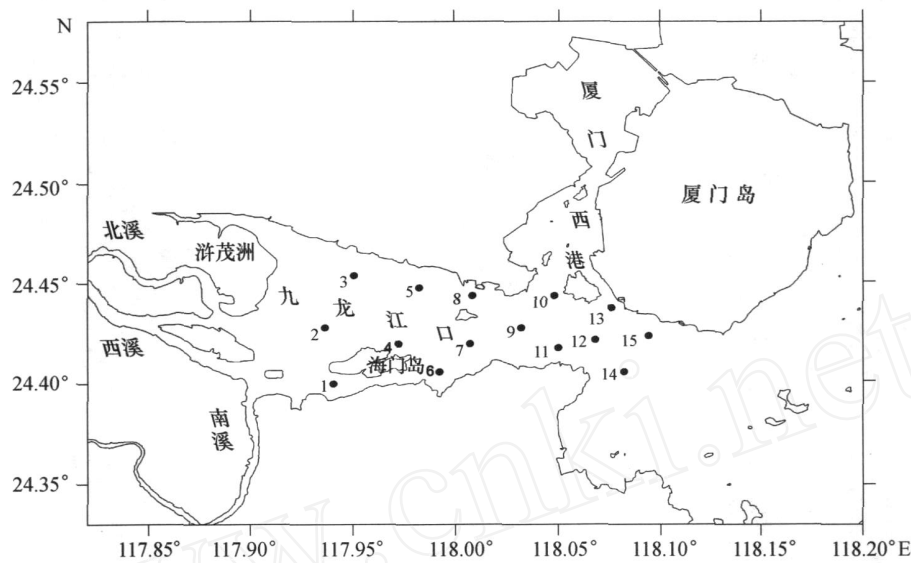


图 1 九龙江口采样站位布设
Fig 1 Sampling sites in Jiulongjiang Estuary

1. 3 样品预处理及 REEs测定

取 1. 0 dm³经过滤、酸化后保存的海水样品,加入 0. 8 cm³含 In³⁺ 100 mg/cm³的 InCl₃溶液,然后用 pH 值为 9. 5 的 NH₃·H₂O-NH₄Cl 缓冲溶液调节溶液酸度(边加边搅拌),沉淀完全后放置约 0. 5 h;再用 0. 45 μm 微孔滤膜真空抽滤,用 pH 值为 9. 5 的 NH₃·H₂O-NH₄Cl 缓冲溶液洗涤,一并过滤,并洗涤沉淀;用 3% 的硝酸把沉淀转移至聚四氟乙烯(PTFE)烧杯中,在电热板上缓慢加热至沉淀完全溶解;最后将溶液转移到 10 cm³容量瓶中,用 3% 的硝酸定容,摇匀,测定时加入 Re 内标,含量为 1. 0 μg/dm³.

称取 0. 1 ~ 0. 2 g 干燥后的沉积物或悬浮颗粒物样品于聚四氟乙烯烧杯中,加入 HF HNO₃ HClO₄ = 3 2 1 (体积比)的混合酸后于电热板上低温加热消解,至样品全部溶解,然后缓慢加热至白烟冒尽;加入 3% 的硝酸,低温加热使盐类完全溶解,最后将溶液转入 10 cm³容量瓶,用 3% 的硝酸定容至刻度;测定时加入 Re 内标,含量为 1. 0 μg/dm³.

REEs 测定使用 Elan 6000 ICP-MS (Perkin Elmer, USA). 溶解态、悬浮颗粒物、沉积物样品分析的数据质量采用平行样以及全流程空白进行监控. 溶解态样品测定的全流程空白为 0. 4 (Tb) ~ 10. 17 (La) ng/dm³,检出限 0. 17 (Yb) ~ 1. 46 (La) ng/dm³ (10⁻³, n = 10),平行样测定的相对偏差小于 8. 6%;沉积物、悬浮颗粒物样品测定的流程空白为 0. 15 (Tb, Er) ~ 8. 0 μg/kg (La),检出限 0. 01 (Tb, Ho, Er) ~ 0. 31 (La, Ce) μg/kg (10⁻³, n = 10),平行样测定的相对偏差小于 2. 4%.

1. 4 其他理化因子的测定

其他重要理化因子 (pH 值、盐度、总悬浮颗粒物等)均采用海洋监测规范推荐方法^[23]测定. 其中上覆水盐度、pH 值现场测定,总悬浮颗粒物带回实验室测定;采样站位坐标使用 GPS 定位仪现场确定并记录. 结果如表 1 所示.

表 1 采样站位、表层水体盐度、pH 值及悬浮颗粒物含量

Tab 1 Salinity, pH value, and suspended particulates for surface water at the sampling sites

站位	盐度	悬浮物含量 /mg · dm ⁻³	pH 值
2	7. 0	358. 0	7. 64
1	12. 0	485. 2	7. 53

续表 1

站位	盐度	悬浮物含量 /mg · dm ⁻³	pH值
6	18.0	154.0	7.75
7	20.0	26.4	7.76
4	22.5	135.8	7.87
11	23.0	17.1	7.89
3	25.2	261.3	7.91
5	25.2	177.6	7.99
12	27.0	17.1	7.92
8	27.5	117.0	7.98
15	28.0	20.4	7.90
9	28.0	86.8	8.06
10	28.3	41.4	8.04
14	29.0	20.4	7.94
13	30.5	126.0	8.14

2 结果与讨论

2.1 溶解态、悬浮颗粒态及沉积物中 REEs 含量及分布特征

2.1.1 溶解态 REEs 含量及分布特征 表 2 为所研究的九龙江河口区域溶解态 REEs 测定结果. 九龙江河口表层水体的 pH 值在 7.53 ~ 8.14 之间. 从九龙江口内的淡水混合区至口外的海水区, 水体 pH 值具有明显的自弱碱性向碱性过渡的特征. 九龙江河口表层水体中溶解态稀土元素含量在 0.1 ng/dm³ (Eu) ~ 1.96 μg/dm³ (Ce) 之间; 稀土元素总量 (TREE) 范围为 0.13 ~ 4.49 μg/dm³, 主要集中在 0.13 ~ 0.26 μg/dm³; 与长江口、珠江口^[22, 24] TREE 含量相比明显要高, 与我国松花江等研究结果^[10]一致; 而与世界其他河口^[25]溶解态稀土元素含量相比, 九龙江口稀土元素含量处于中间水平, 与世界河水 TREE 平均值^[26]相近.

表 2 九龙江口溶解态稀土元素含量

Tab 2 Contents of dissolved REEs in Jiulongjiang Estuary

站位	稀土元素含量 /ng · dm ⁻³																
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	LREE	HREE	TREE
1	907.4	1960.8	204.6	775.7	154.3	24.1	153.0	23.0	120.8	22.4	64.5	10.2	62.6	9.2	4027.0	465.8	4492.8
2	57.2	115.2	9.2	40.3	6.5	1.5	8.0	1.3	6.9	1.7	6.5	1.0	5.5	1.0	229.9	31.9	261.8
3	30.7	56.7	4.0	17.8	3.1	0.6	5.1	0.9	7.0	2.1	7.6	1.3	8.7	1.4	112.9	33.9	146.9
4	58.9	86.2	6.9	27.4	3.1	0.7	5.9	1.0	6.8	2.3	8.4	1.0	6.5	0.9	183.1	32.7	215.8
5	32.2	55.7	4.4	19.8	4.4	1.0	5.1	0.9	6.7	1.8	6.9	1.1	7.5	1.2	117.6	31.2	148.8
6	76.6	82.5	9.2	37.3	7.1	1.0	7.8	1.4	8.6	2.3	7.4	1.2	7.6	1.4	213.7	37.7	251.4
7	326.3	710.5	69.8	267.1	57.3	7.8	55.9	7.8	42.9	9.2	29.2	4.1	25.8	4.2	1438.8	179.1	1617.9
8	24.9	53.9	3.4	15.3	3.1	1.7	4.9	0.8	5.9	1.7	6.0	1.0	7.7	1.1	102.3	29.1	131.4
9	29.9	77.7	4.1	22.1	2.6	1.8	4.5	0.6	4.9	1.6	8.0	0.7	4.3	0.7	138.2	25.3	163.5
10	25.6	59.9	3.4	14.0	2.3	1.6	3.8	0.7	5.0	1.5	5.4	0.9	6.4	1.1	106.8	24.9	131.7
11	48.4	66.4	6.6	25.6	4.1	1.9	7.5	1.1	8.0	2.1	7.1	1.2	7.6	1.3	153.0	36.0	189.0
12	49.9	92.1	6.2	24.7	4.4	1.6	6.4	1.0	7.0	2.0	7.1	1.1	6.8	1.2	178.9	32.8	211.6
13	30.0	85.3	4.3	16.6	2.0	0.1	4.0	0.4	3.8	1.1	5.0	0.4	2.2	0.3	138.3	17.2	155.5
14	53.4	94.0	7.4	31.2	5.3	1.6	8.1	1.2	7.5	2.0	7.1	1.0	6.8	1.0	193.0	34.7	227.7
15	36.0	70.4	4.3	19.8	0.7	0.1	3.5	0.6	3.7	1.0	3.0	0.5	3.3	0.5	131.4	16.0	147.4

在九龙江口表层水体中,随着盐度的增加,溶解态的单一稀土元素及 TREE 含量基本呈下降趋势.与目前已经报道的世界上其他十几个河口的稀土元素变化趋势一致^[5,25-26].尽管有些河口的稀土元素随盐度增加有一升高过程,如亚马逊、特拉华、切撒波克、弗莱等河口,但其原因还存在分歧;有些研究者认为主要是颗粒物的解吸或部分溶解造成;但 Sholkovtitz 在比较不同水体深度的河口时发现,溶解态稀土元素在中高盐度区含量的升高很可能是水体与沉积物相互作用即底质释放引起,而在极高盐度区水体中稀土元素的降低过程,主要是由于被稀土元素含量极低的海水稀释形成^[27].不同河口由于区域地质环境、水文条件存在差异,致使 pH 值、盐度等水化学因素对稀土元素在河口区分布规律的影响存在差异.

2.1.2 悬浮颗粒态 REEs 含量及分布特征 表 3 为九龙江河口区颗粒态 REEs 测定结果.悬浮颗粒物中 REEs 测定结果表明,REEs 含量在 0.28 (Tm) ~ 142.83 (Ce) mg/kg 之间, TREE 含量为 150.92 ~ 256.99 mg/kg 与溶解态稀土元素含量相比,水体中稀土元素主要存在于悬浮颗粒物中.

表 3 九龙江河口悬浮颗粒物中稀土元素含量
Tab 3 Contents of REEs in suspended particulates in Jiulongjiang Estuary

站位	稀土元素含量 /mg · kg ⁻¹																
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	LREE	HREE	TREE
1	46.92	91.81	13.24	47.61	9.32	1.54	8.92	1.27	6.56	1.33	3.95	0.56	3.82	0.59	210.44	27.02	237.46
2	48.24	75.38	11.02	39.38	7.30	1.22	6.78	0.99	5.10	1.03	3.06	0.44	3.05	0.48	182.54	20.91	203.45
3	40.66	67.32	9.21	33.02	6.20	1.15	5.64	0.83	4.42	0.87	2.87	0.38	2.68	0.42	157.56	18.13	175.69
4	46.15	73.48	10.91	39.31	7.73	1.31	7.39	1.05	5.45	1.11	3.36	0.47	3.22	0.49	178.88	22.55	201.43
5	34.34	59.16	8.36	30.20	5.93	1.04	5.32	0.78	4.19	0.86	2.62	0.39	2.65	0.41	139.04	17.22	156.26
6	34.07	72.67	8.41	30.76	6.03	1.01	5.43	0.84	4.48	0.92	2.86	0.41	2.81	0.43	152.96	18.17	171.13
7	44.69	77.40	9.74	34.23	6.33	1.03	5.70	0.86	4.41	0.88	2.98	0.38	2.61	0.43	173.43	18.23	191.67
8	36.44	70.65	8.03	28.60	5.33	0.97	5.05	0.73	3.70	0.80	2.28	0.33	2.19	0.34	150.01	15.41	165.43
9	46.05	70.93	10.38	37.50	7.03	1.27	6.60	0.91	4.53	0.90	2.66	0.38	2.56	0.39	173.17	18.94	192.11
10	34.24	61.62	7.70	27.24	5.17	0.92	4.57	0.66	3.34	0.64	2.21	0.28	1.98	0.31	136.91	14.01	150.92
11	45.83	142.83	9.42	32.66	6.07	1.07	5.71	0.82	4.32	0.92	3.08	0.44	3.25	0.55	237.89	19.10	256.99
12	41.57	85.20	9.19	32.15	5.78	1.03	5.42	0.77	3.92	0.80	2.60	0.35	2.37	0.36	174.92	16.59	191.52
13	27.44	74.29	6.68	24.93	4.92	0.91	4.43	0.65	3.49	0.71	2.28	0.33	2.32	0.37	139.16	14.57	153.73
14	25.88	140.65	5.76	20.26	3.84	0.71	3.54	0.57	3.05	0.69	2.33	0.35	2.53	0.42	197.11	13.48	210.58
15	36.84	106.04	8.40	29.83	5.66	0.96	5.00	0.76	4.01	0.82	2.65	0.36	2.44	0.44	187.74	16.48	204.22

图 2 所示为九龙江河口区盐度与悬浮颗粒物 TREE 含量、总悬浮颗粒物 (TSM) 含量间的关系.随着盐度增加,悬浮颗粒态 TREE 含量呈逐渐降低的趋势,而水体中 TSM 含量亦呈下降趋势,二者呈正相关关系.但图 2 的结果也表明,随着盐度增加 TREE 含量下降趋势要比 TSM 含量小得多,在盐度 20 时 TSM 的含量大约为盐度 7 时的十分之一,而 TREE 含量仅减少 30%.

2.1.3 沉积物中 REEs 含量及分布特征 表 4 所示为九龙江河口沉积物中稀土元素测定结果.结果表明,九龙江口沉积物中 REEs 的含量在 0.25 (Tm) ~ 99.65 (Ce) mg/kg 之间;稀土元素总量 (TREE) 为 119.83 ~ 251.10 mg/kg, TREE 的结果接近全球沉积物稀土总量范围 150 ~ 300 mg/kg 的下限^[28],略高于中国陆架海区稀土元素总量平均值 156 mg/kg^[16].

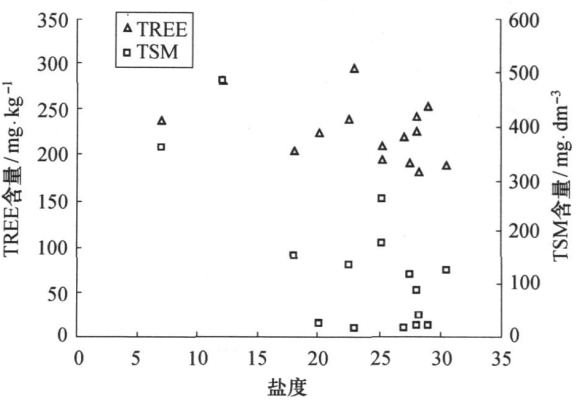


图 2 悬浮颗粒物中 TREE、TSM 含量随盐度变化趋势
Fig 2 Variation in TREE and TSM contents in suspended particulates under different salinity conditions

表 4 九龙江河口表层沉积物中稀土元素含量

Tab 4 Contents of REEs in sediments in Jiulongjiang Estuary

站位	稀土元素含量 /mg · kg ⁻¹																
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	LREE	HREE	TREE
2	39.70	75.05	11.24	40.66	7.99	1.32	7.64	1.09	5.63	1.14	3.41	0.50	3.39	0.51	175.95	23.30	239.23
3	39.26	74.84	11.03	40.21	7.84	1.29	7.63	1.06	5.45	1.12	3.36	0.49	3.42	0.52	174.46	23.05	233.15
4	51.70	99.65	14.01	48.91	9.23	1.40	8.96	1.23	6.15	1.25	3.74	0.54	3.77	0.56	224.90	26.20	291.28
5	34.96	63.77	9.66	34.59	6.56	1.02	6.13	0.84	4.23	0.84	2.54	0.39	2.80	0.45	150.57	18.22	196.94
6	38.94	74.67	11.39	41.49	8.06	1.33	7.50	1.11	5.84	1.19	3.56	0.52	3.61	0.53	175.88	23.84	238.48
7	27.78	44.94	6.73	23.74	4.34	0.66	4.04	0.54	2.70	0.53	1.64	0.25	1.69	0.26	108.18	11.64	137.04
8	31.92	61.58	8.90	32.17	6.25	1.10	6.01	0.86	4.34	0.88	2.60	0.38	2.58	0.39	141.91	18.04	189.73
9	30.68	56.74	8.66	31.56	6.09	1.11	5.76	0.80	4.08	0.81	2.45	0.35	2.37	0.35	134.83	16.97	180.75
10	31.16	60.22	8.31	30.99	5.73	0.98	5.47	0.73	3.64	0.70	2.08	0.31	2.24	0.36	137.38	15.52	178.40
11	34.46	65.49	9.63	35.36	6.86	1.19	6.69	0.94	4.71	0.94	2.84	0.42	2.83	0.42	152.98	19.78	205.95
12	33.70	64.53	9.42	35.21	6.84	1.19	6.41	0.88	4.47	0.90	2.60	0.39	2.64	0.39	150.88	18.69	202.93
13	31.94	64.23	9.10	33.74	6.68	1.12	6.23	0.85	4.22	0.84	2.46	0.36	2.51	0.39	146.80	17.86	194.56
14	42.35	80.20	12.22	43.83	8.53	1.22	7.77	1.03	5.09	0.98	2.85	0.41	2.78	0.42	188.34	21.33	242.11
15	33.44	60.95	8.98	32.97	6.33	1.16	5.97	0.81	4.07	0.81	2.40	0.35	2.31	0.35	143.83	17.07	191.98

与其他河口相比,九龙江河口沉积物中稀土元素含量高于亚马逊三角洲和加利福尼亚南部陆架区沉积物中稀土元素的平均含量^[11, 16, 29],低于珠江口、渤海的稀土元素含量.河口区稀土元素含量主要与河流所经流域输送的物质有关.我国南方地区稀土元素含量高达 259.4 mg/kg^[30],且波动范围较小,而九龙江流经的福建省南部的漳州地区广泛分布红壤和赤红壤,其中红壤约占流域总面积的 62%,赤红壤占流域总面积的 16%,两种类型土壤中稀土元素总量分别为 209.9 mg/kg和 206.3 mg/kg;而本文研究的九龙江河口区所处的厦门地区,土壤多发育在酸性火成岩母质,稀土元素总量为 235.6 mg/kg^[31],较九龙江流经的漳州地区的红壤和赤红壤中稀土元素总量要高.本研究工作采集的 15 个站位沉积物中稀土元素总量平均值 177.03 mg/kg更接近漳州地区红壤、赤红壤的结果,说明九龙江口沉积物中的稀土元素来源于河流流经的地区.

图 3所示为 TREE随采样站位表层水体盐度的变化.结果表明,TREE在九龙江河口区基本上不随盐度变化而改变.这一结果与一般河海水相互作用强烈的河口区的结果并不相同,即存在河海水相互作用对河口区沉积物的改造,原因可能是研究区域过小;还有可能是九龙江口表层沉积物主要来源于河流的径流输送,而采样站位的布设未能采集到淡水端源低盐度站位的样品,盐度小于 18的站位仅有 3个,导致沉积物中 REEs尤其是 TREE的变化不明显,以至无法清晰地看到河海水相互作用对沉积物中 TREE的影响.

2.2 九龙江口稀土元素的标准化配分模式

图 4a - f所示为九龙江河口表层水体中溶解态、悬浮颗粒态以及表层沉积物中稀土元素球粒陨石标准化配分曲线.图 4 a、b所示的溶解态稀土元素配分曲线表明,九龙江河口区稀土元素配分模式为负斜率型,轻稀土元素相对重稀土元素富集.图 4c、d和 4e、f所示的九龙江河口颗粒态、沉积物中稀土元素的标准化配

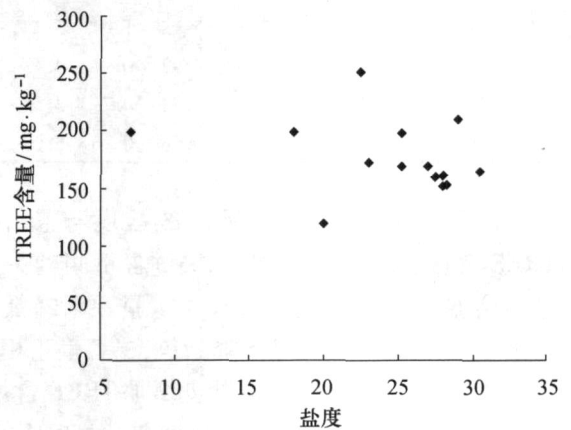


图 3 沉积物中 TREE含量随盐度变化趋势

Fig 3 Variation of TREE contents in sediment under different salinities

分曲线表明,两相中稀土元素配分曲线均表现为轻稀土相对富集的负斜率型曲线;在研究区域内,各站位稀土元素在两相均表现出一致的配分模式。

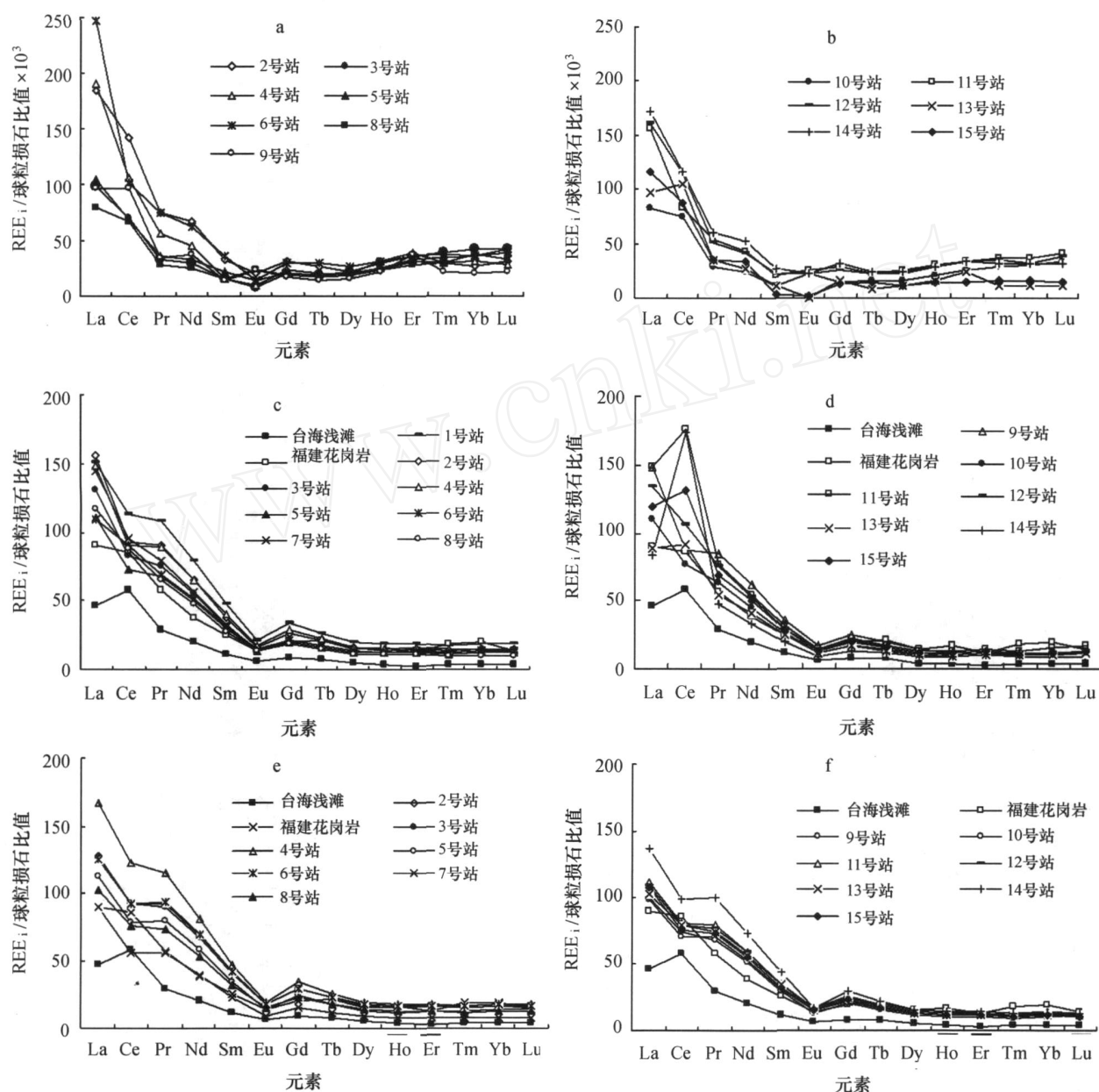


图 4 九龙江口稀土元素标准化配分模式

Fig 4 Chondrite-normalized curves of REEs in Jiulongjiang Estuary

a, b: 溶解态, c, d: 颗粒态, e, f: 沉积物

九龙江河口悬浮颗粒物中 REEs 的球粒陨石标准化配分曲线与沉积物具有极高的相似性,与南卡莱罗纳陆架、亚马逊三角洲等世界其他河口或近海沉积物的标准化配分曲线基本一致^[29],而与中国东海^[32]、南海^[33]、台湾浅海沉积物^[34]及福建花岗岩^[35]稀土元素标准化模式曲线也极为相似。

表 5 列出了九龙江河口 REEs 的分馏表征值。结果说明,九龙江河口溶解态、悬浮颗粒态、沉积物中稀土元素的 $(\text{Lu})_n / (\text{La})_n$ 、 $(\text{Yb})_n / (\text{La})_n$ 比值均小于 1,轻稀土相对重稀土富集,为轻稀土富集型河口。溶解态稀土元素的分馏值 $(\text{Lu})_n / (\text{La})_n$ 、 $(\text{Yb})_n / (\text{La})_n$ 随盐度增加呈逐渐升高后再降低的趋势,这一变化趋势的原因可能是,REEs 在河口区随盐度升高逐渐从溶解态迁出进入悬浮颗粒态,而在较高盐度的海水区域 REEs 从悬

浮颗粒态迁出至溶解态,但在这一过程中轻、重稀土元素迁出的绝对量相差较大,使得溶解态稀土元素分馏值产生变化. 悬浮物、沉积物中 $(Yb)_n / (La)_n$ 、 $(Lu)_n / (La)_n$ 的比值基本一致,不随盐度变化; $(Yb)_n / (La)_n$ 在 0.09~0.13 之间, $(Lu)_n / (La)_n$ 比值在 0.08~0.16 之间,二者的平均值大致在 0.10,与台湾浅滩沉积物中 REEs 的分馏值 0.09^[34]以及东海沉积物 0.11^[32]一致,但低于福建花岗岩 0.22 的分馏值^[34].

表 5 九龙江河口 REEs 的分馏表征值

Tab 5 REEs fractionation factors for Jiulongjiang Estuary

站位	盐度	$(Lu)_n / (La)_n$ 比值			$(Yb)_n / (La)_n$ 比值		
		溶解态	颗粒态	沉积物	溶解态	颗粒态	沉积物
2	7.0	0.17	0.09	0.12	0.14	0.09	0.13
1	12.0	0.10	0.12	-	0.10	0.12	-
6	18.0	0.17	0.12	0.13	0.15	0.12	0.14
7	20.0	0.12	0.09	0.09	0.12	0.09	0.09
4	22.5	0.15	0.10	0.10	0.16	0.10	0.11
11	23.0	0.27	0.12	0.12	0.23	0.11	0.12
3	25.2	0.43	0.10	0.13	0.42	0.10	0.13
5	25.2	0.37	0.11	0.12	0.34	0.11	0.12
12	27.0	0.24	0.08	0.11	0.20	0.08	0.12
8	27.5	0.42	0.09	0.12	0.46	0.09	0.12
9	28.0	0.23	0.08	0.11	0.21	0.08	0.11
15	28.0	0.13	0.11	0.10	0.13	0.10	0.10
10	28.3	0.41	0.09	0.11	0.37	0.09	0.11
14	29.0	0.18	0.16	0.10	0.19	0.14	0.10
13	30.5	0.11	0.13	0.12	0.11	0.13	0.12

注: - 表示未检出; $(REE)_n$ 为稀土元素球粒陨石标准化值

2.3 Ce 异常

Ce 为变价元素,在岩石风化过程中 Ce^{4+} 在酸性条件下极易发生水解而停留在原地,致使淋洗出的溶液产生 Ce 异常. 在海水的 pH 和 Eh 条件下, Ce 主要以 Ce^{4+} 存在,但由于其氧化物或氢氧化物的溶解度极小,易造成海水中 Ce 亏损,为负异常,而沉积物中则多表现为 Ce 正异常. Ce 异常值 (c_e) 计算为 Ce 标准化含量值与其相邻元素 (La 和 Nd) 的算术平均值的比. 即:

$$c_e = \frac{3/[Ce]_n}{2/[La]_n + [Nd]_n}$$

根据上述公式对采集的九龙江河口区各相态样品中的 Ce 异常值进行计算. 表 6 列出了九龙江河口区溶解态、悬浮颗粒物以及沉积物样品的 c_e .

表 6 的结果表明,九龙江河口区表层海水中溶解态 c_e 范围在 0.55~1.43 之间,平均值 0.97,大部分站位表层水体表现为 Ce 的弱负异常. 与世界大多数河流溶解态 Ce 异常值相比,九龙江口 Ce 异常值及其变化范围处于正常状态.

表 6 九龙江口稀土元素 Ce 异常值

Tab 6 Rare earth element Ce anomaly values in Jiulongjiang Estuary

站位	盐度	Ce		
		溶解态	悬浮颗粒物	沉积物
2	7.0	0.98	0.89	0.86
1	12.0	1.02	0.74	-
6	18.0	0.55	1.51	0.87
7	20.0	1.03	0.79	0.76
4	22.5	0.75	0.83	0.89
11	23.0	0.70	0.73	0.86
3	25.2	0.92	1.00	0.87
5	25.2	0.86	0.75	0.84
12	27.0	0.94	1.37	0.87
8	27.5	1.08	0.81	0.88
9	28.0	1.26	0.98	0.84
15	28.0	0.99	1.26	0.84
10	28.25	1.18	0.93	0.89
14	29.0	0.88	2.60	0.86
13	30.5	1.43	0.86	0.91

注: - 表示未检出

除个别站位外,九龙江河口悬浮颗粒物样品 c_e 在 0.73 ~ 1.51 之间,平均值为 1.07,表现为弱正异常,接近地壳 c_e 值的平均水平,可见九龙江口 c_e 具有亲陆性特征。悬浮颗粒物 c_e 值的变化范围与溶解态相基本一致,且水体盐度对溶解态、悬浮颗粒态样品 c_e 值影响较小。

九龙江口表层沉积物 c_e 值在 0.76 ~ 0.91 之间,在所有研究的站位均表现为负异常,盐度对沉积物中 c_e 值影响较小。文献也表明,Ce 正异常一般在远洋沉积物中,在河流、陆架、河口沉积物中 Ce 正异常不是很突出,如长江、黄河沉积物均表现出 Ce 弱亏损现象^[36],珠江口 Ce 异常变化范围是 0.91 ~ 1.11^[11],阿拉伯海 Ce 异常变化范围 0.85 ~ 1.08^[37],渤海、南海均表现 Ce 负异常^[16]。

3 结论

研究工作主要得到以下结论:

(1)九龙江口稀土元素在各相态中含量变化范围如下:溶解态的为 0.1 ng/dm³ (Eu) ~ 1.96 μg/dm³ (Ce),悬浮颗粒物的为 0.28 (Tm) ~ 142.83 (Ce) mg/kg,沉积物的为 0.25 (Tm) ~ 99.65 (Ce) mg/kg。九龙江河口溶解态 REEs 的分布受九龙江径流输入影响较大,变化趋势带有明显的源区特征;颗粒态 REEs 分布特征大致与 TSM 的分布一致;沉积物 REEs 分布呈现 LREE 富集型,与珠江口、黄河口、亚马逊河口等沉积物 REEs 含量分布一致。

(2)九龙江口稀土元素在各相态中的球粒陨石标准化配分曲线为负斜率型,与世界其他河口及近海稀土元素变化趋势一致。 c_e 在各相态多表现为负异常,但高盐度的海水区域悬浮颗粒物及溶解态 c_e 值略显正异常。

(3)在研究源区因素和水化学因素共同主导稀土元素分布时,通过与世界其他河口及近海稀土元素含量、分布及配分模式比较,发现九龙江口表层水体及沉积物 REEs 含量、分布及其配分模式受九龙江流域土壤及地表径流等源区因素影响较大,这也在一定程度上决定了九龙江河口为轻稀土相对重稀土富集型河口的特征。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] De-baar H J W, German C R, Elderfield H, et al. Rare earth element distributions in anoxic waters of the Cariaco Trench[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1988, 52 (5): 1 203-1 219.
- [3] Goldstein S J, Jacobean S B. The Nd and Sr isotopic systematic of river water dissolved material, implications for sources of Nd and Sr in seawater[J]. *Chemical Geology*, 1987, 66: 245-272.
- [4] Silker W B. Variation of elements concentrations in the Columbia River[J]. *Limnology and Oceanography*, 1964, 9: 540-545.
- [5] Martin J M, Hogdahl O, Philippot J C. Rare earth elements supply to the ocean[J]. *Geophysical Research*, 1976, 81: 3 119-3 124.
- [6] 王立军,章申,张朝生,等. 长江中下游稀土元素的水环境地球化学特征[J]. *环境科学学报*, 1995, 15 (1): 57-65.
- [7] 王中良,刘丛强. 长江口水体混合过程中溶解态稀土元素分布特征[J]. *科学通报*, 2000, 45 (12): 1 322-1 326.
- [8] Zhang C S, Wang L J, Zhang S. Geochemistry of rare earth elements in the mainstream of the Yangtze River, China[J]. *Applied Geochemistry*, 1998, 13 (4): 451-462.
- [9] 李俊,弓振斌,李云春,等. 长江口稀土元素地球化学特征[J]. *海洋学报*, 2005, 27 (5): 164-172.
- [10] 王立军,章申,张朝生,等. 珠江广州段水体中稀土元素的地球化学特征[J]. *地理学报*, 1998, 53 (5): 453-462.
- [11] 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: 3.
- [12] 王金土. 黄海表层沉积物稀土元素地球化学[J]. *地球化学*, 1990 (1): 44-53.
- [13] 李双林. 东海陆架 HY126EA1 孔沉积物稀土元素地球化学[J]. *海洋学报*, 2001, 23 (3): 127-132.
- [14] 吴明清,王贤觉. 东海沉积物的稀土和微量元素[J]. *地球化学*, 1991 (1): 40-46.
- [15] 刘宝林,王亚平,王吉中,等. 南海北部陆坡海洋沉积物稀土元素及其物源和成岩环境[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2004, 24 (4): 17-23.

- [16] 赵一阳,王金士,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): 37-43.
- [17] 杨守业,李从先. 长江与黄河沉积物 REE地球化学及示踪作用[J]. 地球化学, 1999, 28(4): 375-379.
- [18] 李俊,弓振斌,李云春,等. 近岸和河口地区稀土元素地球化学研究进展[J]. 地球科学进展, 2005, 20(1): 64-73.
- [19] 李云春,弓振斌,李俊,等. 河口水体中痕量稀土元素的共沉淀预富集 电感耦合等离子体质谱法测定研究[J]. 分析测试学报, 2005, 24(1): 12-16.
- [20] 姚剑敏,弓振斌,李云春,等. 海洋生物体中稀土元素的微波消解电感耦合等离子体质谱测定研究[J]. 分析测试学报, 2007, 26(4): 473-477.
- [21] 李俊,汪霆,弓振斌,等. 长江口表层沉积物中稀土元素地球化学特征[J]. 台湾海峡, 2008, 27(3): 356-361.
- [22] 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: 7.
- [23] 国家海洋局. GB 17378-1998 海洋监测规范[S]. 北京:中国标准出版社, 1999.
- [24] 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: 7.
- [25] 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(4): 971-991.
- [26] Goldstein S J, Jacobsen S B. Rare earth elements in river waters[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1988, 89(1): 35-47.
- [27] Sholkovitz E R, Szymczak 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.
- [28] Haskin L A. Rare earth elements in sediments[J]. *Geophysical Research*, 1966, 71(24): 6 091-6 105.
- [29] Sholkovitz E R. Filtration techniques for river and coastal water with emphasis on trace elements in anoxic waters, in marine particle: analysis and characterization[J]. *Amer Geophy Union Geophys Monogr*, 1988, 63: 295-301.
- [30] 孙景信,王玉琦,朱惠民. 离子吸附型稀土矿床中土壤元素地球化学找矿标志[J]. 中国稀土学报, 1993, 11(1): 73-77.
- [31] 魏复盛,刘延良,腾恩江,等. 我国土壤中的稀土元素背景值特征[J]. 环境科学, 1983, 12(5): 99-109.
- [32] 王贤觉,陈敏蔚,雷剑泉. 东海大陆架海底沉积物稀土地球化学研究[J]. 地球化学, 1982(1): 57-65.
- [33] 蓝先洪. 中国海区海底沉积物稀土元素地球化学[J]. 海洋地质动态, 2000, 16(10): 4-6.
- [34] 吴明清. 我国台湾浅滩海底沉积物稀土元素地球化学[J]. 地球化学, 1983(3): 303-313.
- [35] 王中刚,于学元,赵振华,等. 稀土元素地球化学[M]. 北京:科学出版社, 1989.
- [36] 杨守业,李从先. REE示踪沉积物物源研究进展[J]. 地球化学进展, 1999, 14(2): 164-167.
- [37] Nath B N, Bau M, Rao B R. Trace and earth elemental variation in Arabian Sea sediments through a transect across the oxygen minimum zone[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(12): 2 375-2 388.

Geochemical characteristics of rare earth elements in Jiulongjiang Estuary

JIN Gui-e^{1,2}, HONG Xiao-yan², WANG Xia-xia², YAO Wen-song², ZHANG Jun-yan², GONG Zhen-bin^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Marine Environmental Science, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. College of Oceanography & Environmental Science, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: The concentrations of rare earth elements (REEs) in estuarine water, suspended particulate materials and sediment samples collected from Jiulongjiang Estuary (24°00' ~ 24°00' N, 117°00' ~ 118°00' E) in October, 2007 were obtained by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICPMS). The concentrations of REEs ranged from 0.1 ng/dm³ (Eu) ~ 1.96 µg/dm³ (Ce) for dissolved total REEs in water, 0.28 (Tm) ~ 142.83 (Ce) mg/kg for total REEs in suspended particulates, and 0.25 (Tm) ~ 99.65 (Ce) mg/kg for total REEs in sediments. The chondrite-normalized REE distribution patterns for estuarine water, suspended particulate matter, and sediment was characterized by a profile of light REEs enrichment when compared with heavy REEs and a negative slope.

Negative Ce anomalies have been observed in areas of Jiulongjiang Estuary.

Key words: marine chemistry; rare earth element; dissolved; suspended particulate matter; sediment; Jiulongjiang Estuary

DOI 10.3969/J. ISSN. 1000-8160. 2010. 03. 002

(责任编辑:杜俊民)

www.cnki.net