

秋季浙闽沿岸溶解态 Cu 分布特征及其影响因素

阮雅青¹, 张瑞峰^{1,2}

(1. 上海交通大学 海洋学院, 上海 200030; 2. 中国极地研究中心自然资源部极地科学重点实验室, 上海, 200136)

摘要: 围为 3.38~26.28 nmol·L⁻¹, 平均浓度为 11.66±5.83 nmol·L⁻¹。在研究区域内, dCu 的空间分布呈北高南低, 近岸高、远岸低的特征。此外, dCu 在浙闽沿岸表现出较高的保守性, 其与盐度呈显著负相关关系, 表明 dCu 在一定程度上可用于指示人为影响。相关性分析表明, 浙闽沿岸及其邻近水域表层 dCu 的生物地球化学行为和分布可能受到陆源输入、水团输运混合、化学絮凝与吸附等过程的影响。本研究结果有助于进一步理解 Cu 在海洋中的生物地球化学过程, 为探究该区域的生态环境变化提供科学依据。

关键词: 浙闽沿岸; 溶解态铜; 盐度; 水域; 人为影响

中图分类号: P734.2 文献标识码: A 文章编号: 1000-3096(2023)11-0035-10

DOI: 10.11759/hyxx20230326001

铜(Cu)在海洋生物地球化学循环中扮演着重要角色。首先, Cu 是生命必需元素, 是细胞内蛋白质和酶的重要金属辅基, 参与了海洋生物的许多生理过程, 可作为微量营养元素在真光层被浮游生物和浮游植物循环利用[1]。而过量的 Cu 会对海洋生物产生毒性, 故具有生物可用性和毒性的双重性质。其次, Cu 在海水中具有氧化还原的特性^[2], 作为过渡变价金属的 Cu 能指示缺氧海底沉积物中黑色页岩的氧化还原转化过程以及有机物的再矿化^[2-3]。Cu 在氧化还原过程中产生的同位素分馏效应也被应用于指示大氧化事件等古海洋学过程^[4]。因此, Cu 不仅作用于初级生产力从而对全球碳、氮循环和气候变化产生影响, 也能指示古海洋学过程, 具有重要的研究意义。

大洋海水中的溶解态铜(dCu)浓度普遍在 0.4~5 nmol·L⁻¹ 范围内, 在远离其来源的开阔大洋表层海水, dCu 浓度通常小于 1 nmol·L⁻¹^[5]。dCu 在大洋中的剖面为混合型, 受到水体中活化再生过程和相对较强的清除过程的共同影响^[6]。河流、大气沉降、沉积物和热液喷口等是海洋中 Cu 的主要来源, dCu 主要通过被下沉颗粒物络合、吸附等过程随颗粒物沉降离开海水^[7]。具体而言, 河流每年向海洋输送约 7.2×10⁸ mol dCu, 约占 dCu 总输入通量的 93.5%^[8]。其次是大气沉降, 每年向海洋输送 5.4×10⁷ mol dCu。但由于气溶胶溶解度的差异性, 大气沉降输送 dCu 的通量存在很大的不确定性^[8]。研究表明, 热液可能不是大洋 Cu 的重要来源, 因为大量热液输送的

dCu 在接近喷口处沉淀而被清除, 可能只贡献了深海约 14%的 dCu^[9]。海水中 dCu 的汇主要以被铁锰氧化物和碳酸盐岩吸附清除为主, 每年分别输出约 4.9×10⁸ mol 和 1.1×10⁶ mol^[8]。目前海洋铜的源和汇之间存在极大的不平衡, 总输入通量(7.7×10⁸ mol·y⁻¹) 远大于总输出通量(4.9×10⁸ mol·y⁻¹), 推测缺失的汇可能与沉积硫化环境的硫化铜沉淀以及下沉的颗粒物有机物的清除有关^[8]。

河流是海洋 dCu 的主要来源, 而位于陆地和海洋的交界处的河口和边缘海会对河流向海输送的 dCu 发挥着重要的改造作用。河流淡水在这里与高盐度海水混合, dCu 在河口随盐度梯度受化学絮凝、物理沉降、外源添加等过程的影响, 在不同盐度的河口区域表现出保守或添加的行为^[8]。例如, 在高浊度的低盐度水域往往观测到较低的 dCu 浓度^[10]; 在中盐度的河口区域, 由于有机金属络合物的解絮凝、底部沉积物的再矿化和沉积物扩散通量等过程, dCu 往往

收稿日期: 2023-03-26; 修回日期: 2023-04-19

基金项目: 国家自然科学基金委重大项目课题“海洋荒漠区常量和微量营养物质的来源、通量及其时空分布格局”(编号: 41890801)

[Foundation: National Natural Science Foundation of China "The sources, fluxes and spatial-temporal structures of macro-and micro-nutrients in the oligotrophic ocean", No. 41890801]

作者简介: 阮雅青(1997—), 女, 福建莆田人, 硕士研究生, 主要从事化学海洋学研究, 电话: 13859822859, E-mail: ruanyaqing@sjtu.edu.cn; 张瑞峰(1981—), 通信作者, 男, 河南郑州人, 研究员, 主要从事痕量金属及其同位素的海洋化学研究, 电话: 021-62932715, E-mail: rui-fengzhang@sjtu.edu.cn

呈现出添加行为^[11-12]；而在高盐度水域，dCu 呈现出近似保守的行为^[13-14]。近期的研究发现，在受河流冲淡水影响的边缘海，甚至在大洋水体，dCu 也表现出了良好的保守行为。例如，Roshan 等^[15]发现 dCu 浓度与盐度在北美沿岸到北大西洋中部海域中呈现极显著的负相关关系；Zhang 等^[16]观察到我国近海黄、东海水团中 dCu 浓度与盐度具有显著的负相关关系，体现 dCu 作为自然侵蚀和污水示踪剂的潜在可能性。

浙闽沿岸位处东海陆架海域环流体系复杂，长江冲淡水、浙闽沿岸流、黑潮和台湾暖流一同控制该区域的流场和水文特征^[17]。我国华东城市的工农业发展和人口增长导致浙闽沿岸人类活动日益增加，长江携带的大量陆源物质、沿岸流输运及再悬浮的影响，高浓度悬浮颗粒物集中在近岸海域^[18]。浙闽沿岸海区受人类活动和自然过程等多重过程的综合影响，这也为研究 dCu 的分布特征及其影响因素提供了良好的试验场。因此，本文对浙闽沿岸及其邻近水域的 dCu 展开调查研究，以期望对 dCu 在该区域的分布特征、指示意义及其影响因素有更深入的了解。

1 材料与方法

1.1 采样区域

浙闽沿岸位处东海陆架海域，该海域环流由沿岸流系和外海流系组成(图 1a)。东海沿岸流主要分布

在长江口以南的浙、闽沿岸。长江是我国第一大河，按长度和流量而言，均居世界第三。年入海径流总量为 9 240 亿立方米，年平均输沙量为 4.86 亿吨。其流量之大占我国渤海、黄海、东海总入海径流量的 80% 以上^[19]。如此大径流的长江淡水一出口门就立即和海水发生混合，使海水盐度降低。因此，东海沿岸流的水文特呈现出盐度低、水温年变幅大、水色混浊。它与台湾暖流交接的地带，各水文要素的水平梯度大，形成锋面。台湾暖流基本上由南向北流动，由低纬流向高纬，流向比较稳定；而东海沿岸流则不同，流向随季风而变。冬季，在强劲偏北风的作用下，长江径流入海后不久就转而顺岸南下，成为冬季浙闽沿岸流的主要淡水源，且流幅狭窄^[20]。上升流是东海的另一类重要的海洋水文现象。同时，黑潮及其分支不仅控制着东海及其邻近海域的流场和水文特征，同时还对我国东南沿海的气候、降水等产生重要影响^[19]。因此，东海复杂的环流会对浙闽沿岸的水文环境和生化参数分布产生明显的影响。

本研究通过自然资源部第二海洋研究所-上海交通大学海洋学院深蓝计划共享航次，于 2021 年 11 月搭载“浙渔科 2 号”科考船，在 121.5°E~123.5°E，28.5°N~31.5°N 水域的 B、C、D、E 和 F 五个断面共采集 49 个表层水样品，以开展浙闽沿岸及其邻近海域 dCu 的分布特征及其影响因素的研究。采样站位分布如图 1b 所示。

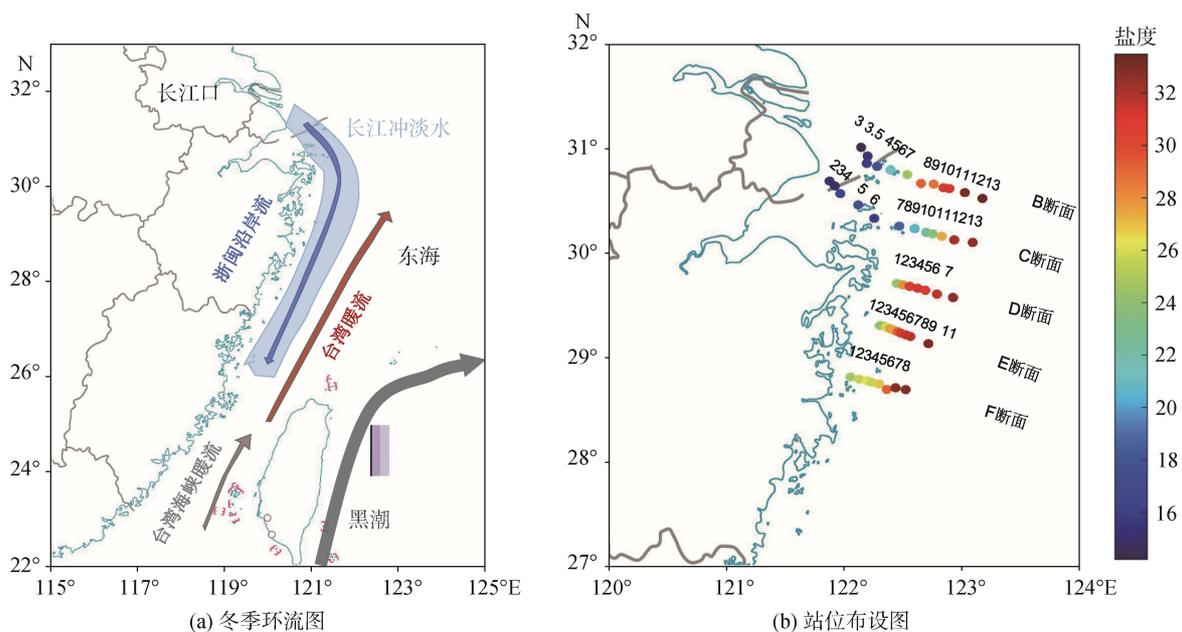


图 1 浙闽沿岸的冬季环流图及站位布设图[根据审图号 GS(2020)4619 号地图制作]

Fig. 1 General circulation in the Zhe-Min coastal region in winter and the sampling stations [On drawing No. GS (2020) 4619]

1.2 样品采集

采用实验室自制的简易痕量采水装置,即使用一段凯夫拉缆绳底端固定一个 5 kg 重塑料重锤,并在距离重锤上端约 2 m 处固定一个经过酸洗的 4 L 高密度聚乙烯瓶(Nalgene, 美国),通过手动在船头位于水流的上游区域下放缆绳采集表层水(约 0.5 m 水深处)。水样采集上甲板后,迅速盖上瓶盖,并立即在船舱内搭建的洁净环境里使用蠕动泵经囊式过滤器(AcroPak[®] 0.2 μm, Pall)过滤后装入事先酸洗过的 60 mL 低密度聚乙烯(LDPE)瓶(Nalgene, 美国)中,装入 3 层自封袋后装入样品箱,常温保存用于痕量金属分析。营养盐样品分样经过囊式过滤器过滤后装入实现酸洗过的 60 mL LDPE 瓶中,经双层自封袋密封,冷冻保存。

1.3 溶解态铜浓度分析

样品的前处理和分析操作均在上海交通大学海洋学院千级洁净实验室中的百级高效微粒空气(high efficiency particulate air, HEPA)过滤通风橱中进行。所有实验塑料用具均在洁净实验室中按照以下步骤进行严格清洗:在 2% Citranox 清洁剂中浸泡 24 h,用超纯水冲洗 7 次,然后在 10% 盐酸(优级纯,国药)中浸泡 1 周,用超纯水冲洗 7 次后,使用 3 层塑料自封袋密封储存。

经过滤的表层水样品首先使用 Optima 级盐酸(Thermo Fisher[®])酸化至 pH~2,然后储存约 8 个月。接着,使用 seaFAST S2(ESI)对样品进行分离和富集,主要经过如下步骤^[21-22], (1)上样:10 mL 样品进入定量环,样品和缓冲液在线混合进入预浓缩柱,在这个过程中,元素被螯合树脂选择性吸附;(2)基质淋洗:超纯水和缓冲液在线混合后通过预富集柱后弃去,从而去除干扰离子和未被螯合的离子;(3)柱洗脱:0.5 mL 的 0.5 mol·L⁻¹ 硝酸(Optima 级, Thermo Fisher)通过预富集柱,利用氮气的压力将被分析物从螯合树脂上洗脱至 LDPE 背板中,供 ICP-MS 分析。其中, seaFAST 使用的缓冲液是由氨水和醋酸(Optima 级, Thermo Fisher)按比例配制而成的, pH 为 6.0±0.2。

本研究使用电感耦合等离子质谱仪 ICP-MS (PE5000)进行 dCu 浓度测定。使用西太平洋表层标准海水(LEMON)为基体配制 Cu 浓度梯度为 0、0.1、1、5、10、50、100、500 ng·L⁻¹ 的标准曲线进行定量。ICP-MS/MS 的工作条件设定见 Ge 等^[23],分析过程中使用的氩气和氦气均为超纯级(>99.999%)。本方法的准确性经过严格的验证^[23], Cu 的方法检出限为 0.21 ng·L⁻¹,对 GEOTRACES 认证的标准样品 NASS-7, CASS-6, SLEW-3 和 SLRs-6 的分析结果见表 1。

表 1 标准参考物质 Cu 分析结果

Tab. 1 Cu concentration analysis of standard reference materials

标准海水/(μg·L ⁻¹)	NASS-7 (n=10)	CASS-6 (n=10)	SLEW-3 (n=10)	SLRs-6 (n=10)
测试值	0.198±0.004	0.541±0.003	1.54±0.07	22.4±0.3
标准值	0.199±0.001	0.530±0.032	1.55±0.12	23.9±1.8

1.4 辅助参数

营养盐使用 QuAAtro 型连续流动营养盐分析仪(Seal)进行测定,方法检出限为硝酸盐 0.003 mg·L⁻¹;亚硝酸盐 0.2 μg·L⁻¹;铵盐 0.04 μg·L⁻¹;磷酸盐 0.464 μg·L⁻¹;硅酸盐 0.016 mg·L⁻¹。其余用于认识浙闽沿岸溶解态 Cu 生物地球化学规律的辅助参数,例如温度(T)、盐度(S)、荧光、浊度等环境参数数据用 SBE911 型 CTD 采水器(sea-Bird Inc.)进行采集,通过自然资源部第二研究所共享航次的数据共享获取。

1.5 数据处理

所得数据使用 Ocean Data View^[24]和 MATLAB 软件进行平面图绘制。使用 IBM SPSS statistics 数据编辑

器对样品各参数之间进行双变量相关性检验,相关性采用皮尔逊(Pearson)相关系数,显著性检验采用双尾检验;两组间的差异性分析通过独立样本 T 检验进行;多组间的差异性分析通过单因素 ANOVA 的邓肯检验进行。

2 结果与讨论

2.1 浙闽沿岸表层铜的分布特征

本研究中浙闽沿岸及其邻近水域各站位的表层水温、盐度及 dCu 浓度详细数据见表 2。该秋季航次的水温范围为 14.17~21.53℃,平均水温为 18.28±2.00℃;盐度范围为 14.19~33.49,平均盐度为 25.97±5.93。

表 2 浙闽沿岸表层水的水温、盐度和 dCu 浓度

Tab. 2 Temperature, salinity, and dCu concentrations in the surface water of the Zhe-Min coastal region

站位	水温/°C	盐度	$C_{dCu}/(\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1})$	站位	水温/°C	盐度	$C_{dCu}/(\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1})$
B3	14.17	14.19	24.76	D1	17.06	24.27	10.82
B3.5	14.68	15.38	22.42	D2	17.77	27.99	9.38
B4	14.65	15.81	31.46	D3	18.68	30.53	7.48
B5	15.06	17.89	15.93	D4	18.80	31.03	6.66
B6	15.49	21.24	15.49	D5	18.61	30.72	7.58
B7	16.36	24.52	11.15	D6	18.86	31.66	8.02
B8	18.18	29.24	9.88	D7	19.51	32.75	-
B9	17.69	28.79	9.66	E1	19.33	24.14	-
B10	18.36	30.57	8.30	E2	19.54	24.46	11.39
B11	18.48	31.22	7.67	E3	19.85	26.17	12.86
B12	19.46	33.08	4.52	E4	20.10	27.67	12.96
B13	19.42	33.49	3.97	E5	19.90	27.57	10.91
C2	15.67	15.09	18.43	E6	20.15	29.31	10.60
C3	15.56	14.86	20.95	E7	20.46	30.80	10.32
C4	16.08	16.90	17.23	E8	20.75	31.46	6.09
C5	16.26	17.65	18.71	E9	21.04	31.74	6.00
C6	15.67	15.88	22.96	E11	21.53	33.14	3.58
C7	16.07	18.53	15.41	F1	19.41	24.82	11.34
C8	16.22	20.58	14.93	F2	19.63	25.51	10.27
C9	16.46	22.26	13.71	F3	19.63	26.19	8.56
C10	16.57	23.62	12.07	F4	19.50	25.58	10.26
C11	17.71	27.39	10.95	F5	19.87	26.92	9.63
C12	18.92	32.24	7.39	F6	20.53	29.20	8.96
C13	18.96	32.59	5.97	F7	21.49	32.83	4.28
				F8	21.43	32.92	6.27

注：“-”代表无数据， C_{dCu} 表示 dCu 的浓度。

本研究根据苏育嵩等对东海水系的划分模式^[25]，将研究区域划分为长江冲淡水区域和海水区域，以便从两个水文性质不同的研究区域展开对比与讨论。以盐度 30 为界限^[25]，将 $1 \leq S \leq 30$ 划分为长江冲淡水区域， $S > 30$ 为海水区域。对各条断面站位进行详细区分可知，B3-B9，C2-C11，D1-D2，E1-E6 和 F1-F6 站位位于长江冲淡水区域；B10-B13，C12-C13，D3-D7，E7-E11 和 F7-F8 站位位于海水区域。

dCu 在浙闽沿岸及其邻近水域表层的浓度范围为 $3.38 \sim 26.28 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，平均浓度为 $11.66 \pm 5.83 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。从不同采样断面来看，B 断面的 dCu 浓度范围为 $3.97 \sim 31.46 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，C 断面的 dCu 浓度范围为

$5.97 \sim 22.96 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，D 断面的 dCu 浓度范围为 $6.66 \sim 10.82 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，E 断面的 dCu 浓度范围为 $3.58 \sim 12.96 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，F 断面的 dCu 浓度范围为 $4.28 \sim 11.34 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。差异性分析结果显示，dCu 浓度在 D、E、F 断面之间没有显著性差异($P=0.060$)，但和 B、C 断面之间有显著性差异，同时 dCu 浓度在 B 和 C 断面之间无显著性差异($P=0.051$)。具体从 dCu 浓度均值来看，dCu 浓度在浙闽沿岸区域的变化表现为 B 断面($13.77 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$) \approx C 断面 ($14.89 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$) $>$ D 断面 ($8.32 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$) \approx E 断面($9.41 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$) \approx F 断面($8.70 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$)。dCu 在浙闽沿岸的分布大体上表现为：浓度从北纬往南纬减少，并随离岸距离的增加而降低(图 2)。

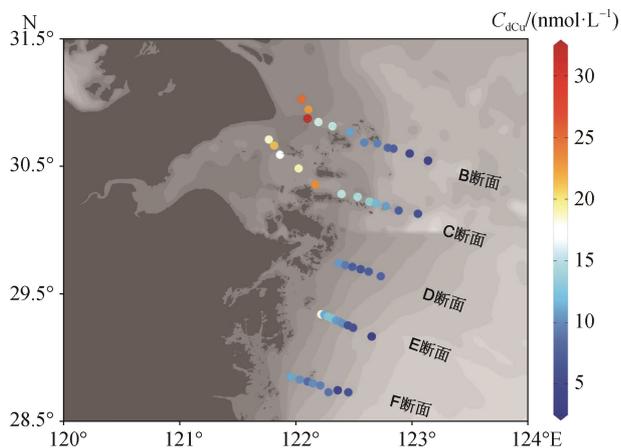


图 2 浙闽沿岸表层水的 dCu 浓度

Fig. 2 Dissolved copper concentrations in the surface water of the Zhe-Min coastal region

依据上文的区域划分, 本文以长江冲淡水 and 海水两个区域分布差异的角度对表层水的温度、盐度和 dCu 浓度进行分析(表 3)。结果表明, 浙闽沿岸及其邻近水域表层 dCu 浓度在不同区域中有所差异: 长江冲淡水区域中 dCu 浓度分布范围为 8.56~24.76 nmol·L⁻¹, 均值为 14.32±5.41 nmol·L⁻¹; 海水区域中 dCu 浓度分布范围为 3.58~10.32 nmol·L⁻¹, 均值为 6.51±1.75 nmol·L⁻¹。

表 3 浙闽沿岸不同水域的表层水度、盐度和 dCu 浓度

Tab. 3 Surface temperature, salinity, and dCu concentrations in different areas of the Zhe-Min coastal region

		全水域	长江冲淡水区域	海水区域
水温/°C	样本量	47	31	16
	范围	14.17-21.53	14.17-20.53	18.36-21.53
盐度	均值	18.28±2.00	17.53±1.96	19.60±1.12
	范围	14.19-33.49	14.19-29.31	30.53-33.49
dCu 浓度/(nmol·L ⁻¹)	均值	25.97±5.93	22.80±4.95	31.93±0.98
	范围	3.58-26.28	8.56-24.76	3.58-10.32
	均值	11.66±5.83	14.32±5.41	6.51±1.75

我们选择紧邻长江口的 B 断面, 外推 dCu 浓度随盐度的线性关系得到 2021 年秋季长江的河流 dCu 端元值为 40 nmol·L⁻¹(图 3b), 该值高于上世纪 80 年代在长江口观察到的 dCu 淡水端元值(18~21 nmol·L⁻¹)[¹³], 然而与近年观测到的长江淡水端元 dCu 值相接近, 例如 Yin 等[²⁸]观测到长江口区域的 dCu 浓度范围为 47~63 nmol·L⁻¹, Zhang 等[¹⁶]外推东海 dCu 浓度到零盐度得到长江淡水端元 dCu 浓度为 53 nmol·L⁻¹。我国在上世纪 80 年代末广泛开展工业化和城市化活动, 经济快速增长导致环境污染排放显著增加, 与文献中近

差异性分析结果也显示, dCu 浓度在长江冲淡水和海水 2 个区域内存在显著性差异($P \leq 0.01$)。总体而言, dCu 浓度在 2 个研究区域内表现为长江冲淡水区域 > 海水区域的规律, 体现了陆地径流输入对近岸水域的补充。

2.2 浙闽沿岸表层铜与盐度关系的指示意义

dCu 浓度在本研究的浙闽沿岸水域随盐度呈线性分布(图 3a, $R^2=0.84$), 体现了 dCu 的保守性质, 与前人文献中 dCu 在河口和边缘海区域随盐度呈现近似保守分布的现象[^{13, 16, 26-27}]相同。Zhang 等[¹⁶]发现了黄、东海 dCu 作为人为过程和自然地球化学过程的潜在示踪特征的, 本研究也尝试用 dCu 浓度随盐度的关系来探讨浙闽沿岸 dCu 的指示意义(图 3)。应用所有站位的 dCu 浓度与盐度的线性关系外推到零盐度, 能得到近岸陆源输入的 dCu 端元值(图 3a, 35±1 nmol·L⁻¹)。同样地, 图 3b 和 c 对五条断面分别得到零盐度 dCu 端元值, dCu 端元值大体上遵循从北到南降低的趋势。在整体体现 dCu 的保守性的情况下, 这样缓慢降低的趋势, 表明长江冲淡水沿浙闽沿岸可能存在自北向南 dCu 缓慢的移除, 或者表明有其他的低浓度的淡水端元的输入。

30 年来长江口及其邻近水域的 dCu 浓度的增加相对应, 表明 dCu 淡水端元值可以用于指示人类活动对近岸水体的影响。Abe[²⁹]在 1995 年观测到的长江口约 43 nmol·L⁻¹的 dCu 端元值, 以及本研究和近年来关于 dCu 端元的外推值, 表明了近 30 年人类活动输送的 dCu 在我国边缘海的记录。我们外推 2021 年东海 dCu 浓度到零盐度得到的 dCu 淡水端元值(52 nmol·L⁻¹)接近于 2004 年的观测数据(54 nmol·L⁻¹)[³⁰]但低于 2015 年的观测数据(74 nmol·L⁻¹)[¹⁶]。近 15 年来的观测结果对比(图 4a), 表明了东海作为一个较大的边缘海, 可

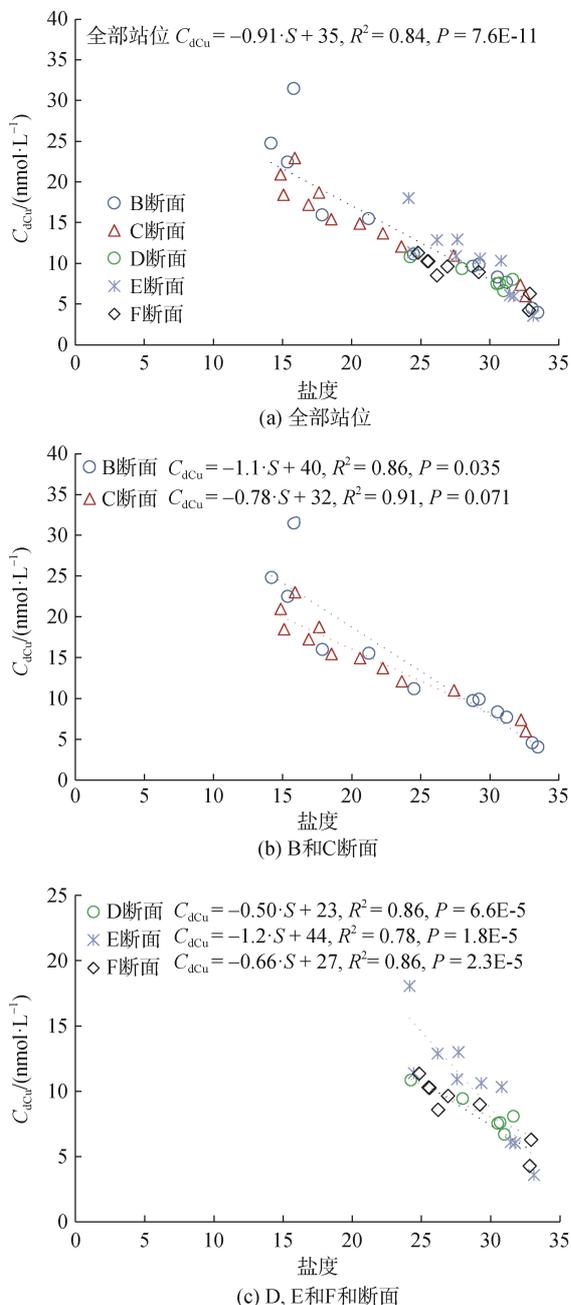


图 3 浙闽沿岸表层 dCu 浓度与盐度的关系

Fig. 3 Relationships between surface dissolved copper concentrations and salinity in the Zhe-Min coastal region

能对人为输入污染具有较强的容纳和自除机制；抑或表明了人类活动通过长江输送入东海的 dCu 从 2015 年的高值回落到 2004 年的水平；抑或表明了 2021 年观测的浙闽沿岸 dCu 分布体现的与东海观测数据的差异。dCu 浓度与盐度在长江口历年观测数据中均呈现较好的线性关系(图 4b)，再次验证了 Cu 在咸淡水交汇时保守的混合行为。不同的采样时间可

能也会对 dCu 浓度和盐度拟合关系的斜率产生影响。例如，本研究 and Zhang^[31]在枯水期时节的观测结果比 Koshikawa 等^[32]和 Zhang^[31]在丰水期时的观测结果有更小的斜率(图 4b)，同样可能是径流的稀释作用造成的。先前的研究表明，铜同位素可应用于指示水团动力学^[33]，本研究也表明了铜浓度也可以指示自然过程和人类活动影响在海水中的记录，体现了 dCu 的保守性质。

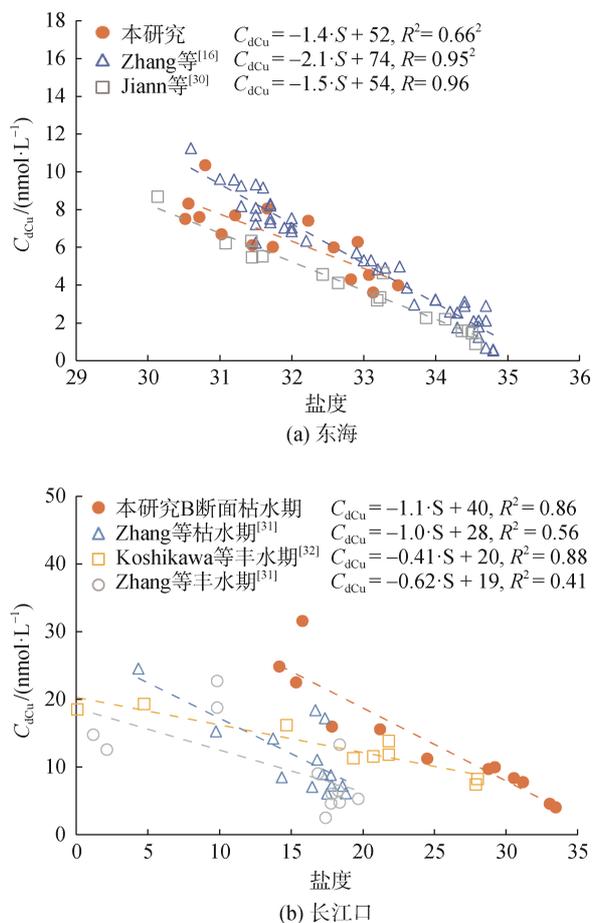


图 4 东海及长江口表层 dCu 浓度与盐度的历史关系

Fig. 4 Historical relationships of surface dissolved copper concentrations and salinity in the East China Sea and Changjiang Estuary

注：分别来自 Zhang 等(2022)于 2015 年 10 月在东海采样数据^[16]；Jiann 等(2009)于 2004 年 4 月在东海采样数据^[30]；Zhang 等(1985)于 1981 年 11 月在长江口采样数据^[31]；Koshikawa 等(2007)于 2001 年 5 月在长江口采样数据^[32]。

2.3 浙闽沿岸表层铜分布的受控因素

为具体解析驱动浙闽沿岸及其邻近水域表层 dCu 分布的主控因素，将于浙闽沿岸所采样品按不同水域来比较 dCu 浓度与温度、盐度、水体荧光(指示生物量)、油

度(指示水体中悬浮颗粒物密度)、硝酸盐、亚硝酸盐、铵盐、磷酸盐、硅酸盐等环境因子的皮尔逊相关性(表 4)。

结果表明, dCu 浓度与环境参数之间在统计学上存在一定程度上的相关, 且不同水团的相关性存在差异。

表 4 浙闽沿岸 dCu 浓度与环境因子的 Pearson 相关性

Tab. 4 Pearson correlation between dCu concentrations and environmental factors in the Zhe-Min coastal region

	温度	盐度	水体荧光	浊度	硝酸盐	亚硝酸盐	铵盐	磷酸盐	硅酸盐
全水域	-0.81**	-0.92**	-0.093	0.61**	0.89**	-0.61**	-0.52**	0.70**	0.89**
长江冲淡水区域	-0.77**	-0.88**	0.17	0.57**	0.82**	-0.51**	-0.40**	0.54**	0.83**
海水区域	-0.45	-0.81**	-0.37	0.37	0.63*	-0.074	-0.026	0.35	0.63*

注: **指相关性在 0.01 级别上显著(双尾检验); *指相关性在 0.05 级别上显著(双尾检验)。

从整个研究区域来看, 表层 dCu 浓度与温度、盐度、浊度及 3 种营养盐都表现出极其显著的相关关系; 相较于其他因子, 盐度和硅酸盐等与 dCu 浓度的相关性较强。较好的相关性可以证明来源上的相关或者生物地球化学行为上的相似^[22, 34]。盐度是主导浙闽沿岸及其邻近水域表层 dCu 分布的重要影响因子, 之前对长江口及其邻近水域的研究也指出 dCu 浓度与水体盐度具有很强的线性关系^[13, 16], 反映了 dCu 的保守特性。硅酸盐等营养盐与 dCu 的相关性可能体现了陆源输入为主的元素在河口近似保守行为的相似性。有研究表明, 长江的 dCu 浓度可能受到岩石类型和风化机制的影响, 上游岩石矿物的强烈风化剥蚀是长江中 Cu 和硅酸盐等物质的主要来源^[35-36]。

着眼于不同区域, 长江冲淡水区域中 dCu 浓度与环境因子的相关性较为复杂, 与温度、盐度、亚硝酸盐和铵盐相关性分析显示为极显著负相关(0.01 级别), 与浊度、硝酸盐、磷酸盐和硅酸盐的相关性分析显示为极显著正相关(0.01 级别), 反映了 dCu 浓度在长江冲淡水区域内主要受控于咸淡水混合、水体浑浊程度和上游岩石矿物风化等因素。而在海水区, dCu 浓度与盐度极显著负相关(0.01 级别), 与硝酸盐和硅酸盐显著正相关(0.05 级别)。dCu 浓度与环境因子的相关性在 2 个区域之间有着显著区别。例如, 在离岸距离近的长江冲淡水区域中, dCu 浓度与温度和盐度的相关性强于其在离岸较远的海水区域, 反映了低温低盐的陆源径流输入对近岸水域 dCu 浓度的较强的主控作用, 相似的 dCu 浓度与盐度的弱相关性在离岸较远的黄、渤海水域中也被观察到^[37]; 同时, dCu 浓度与浊度的相关性在离岸距离近、水体相对浑浊的长江冲淡水区域比较显著, 反映了悬浮颗粒物对痕量金属的吸附和解吸附作用^[30]; 而 dCu 浓度与磷酸盐浓度在海水区域解耦, 反映了浙闽沿岸外海区域可能存在磷酸盐限制, 较低的磷酸盐浓度

伴随着较快的周转。但 dCu 浓度与环境因子的相关性在 2 个区域之间也有统一性。例如, 2 个水团中 dCu 浓度与指示生物量的水体荧光均无相关性, 反映了生物活动在浙闽沿岸水体中较弱的主导作用^[38]。

总体而言, 浙闽沿岸及其邻近水域的表层 dCu 的生物地球化学行为和分布可能受到陆源输入、水团输运混合、化学吸附与絮凝等过程的影响, 而生物活动影响较小。

3 结论

本研究分析了浙闽沿岸及其邻近水域的溶解态铜浓度, 发现 dCu 浓度呈现北高南低, 近岸高、远岸低的特征。考虑到长江冲淡水区域和海水区域在浙闽沿岸的水文和空间差异, 本研究从不同研究区域角度解释 dCu 在浙闽沿岸的分布特征, 指示意义及其影响因素。

(1)dCu 浓度在低盐度水域和高盐度水域之间有着显著区别, 表现为长江冲淡水区域 > 海水区域的规律, 这在一定程度上反映了陆源物质输入对近岸水体的补充作用。

(2)dCu 可作为浙闽沿岸自然侵蚀过程和人为影响的示踪剂, dCu 浓度与盐度的拟合关系的斜率和在零盐度时的截距可以充当区分水团的指标和用于评估人类活动的影响。

(3)相关性分析表明浙闽沿岸及其邻近水域表层 dCu 的生物地球化学行为和分布主要受到陆源输入, 因其近乎保守的行为, 咸淡水混合是调控 dCu 分布的主要因素。

致谢: 感谢自然资源部第二研究所-上海交通大学海洋学院深蓝计划共享航次。感谢“浙渔科 2”号科考船全体船员的协助, 感谢航次首席周锋、首席助理张乾江和曾聪老师及所有同学们的帮助, 感谢在数据共享上提供帮助的老师同学们。感谢葛云聪和姜子元对测样的帮助。

参考文献:

- [1] 阮雅青, 张瑞峰. 海水中铜的生物地球化学研究进展[J]. 地球科学进展, 2020, 35(12): 1243-1255.
RUAN Yaqing, ZHANG Ruifeng. Review of the copper biogeochemistry in seawater[J]. *Advances in Earth Science*, 2020, 35(12): 1243-1255.
- [2] SMRZKA D, ZWICKER J, BACH W, et al. The behavior of trace elements in seawater, sedimentary pore water, and their incorporation into carbonate minerals: a review[J]. *Facies*, 2019, 65(4): 41.
- [3] WELLS M L, KOZELKA P B, BRULAND K W. The complexation of “dissolved” Cu, Zn, Cd and Pb by soluble and colloidal organic matter in Narragansett Bay, RI[J]. *Marine Chemistry*, 1998, 62(3): 203-217.
- [4] FRU E C, RODRIGUEZ N P, PARTIN C A, et al. Cu isotopes in marine black shales record the Great Oxidation Event[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2016, 113(18): 4941-4946.
- [5] SCHLITZER R, ANDERSON R F, DODAS E M, et al. The GEOTRACES intermediate data product 2017[J]. *Chemical Geology*, 2018, 493: 210-223.
- [6] BRULAND K, MIDDAG R, LOHAN M. *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*, Chapter: 8.2 Controls of Trace Metals in Seawater[M]. Netherlands: Elsevier, 2013.
- [7] ANDERSON R F. GEOTRACES: Accelerating research on the marine biogeochemical cycles of trace elements and their isotopes[J]. *Annual Review of Marine Science*, 2020, 12(1): 49-85.
- [8] LITTLE S H, VANCE D, WALKER-BROWN C, et al. The oceanic mass balance of copper and zinc isotopes, investigated by analysis of their inputs, and outputs to ferromanganese oxide sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 125: 673-693.
- [9] SANDER S G, KOSCHINSKY A. Metal flux from hydrothermal vents increased by organic complexation[J]. *Nature Geoscience*, 2011, 4(3): 145-150.
- [10] ACKROYD D R, BALE A J, HOWLAND R J M, et al. Distributions and behaviour of dissolved Cu, Zn and Mn in the Tamar Estuary[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 1986, 23(5): 621-640.
- [11] KRAEPIEL A M L, CHIFFOLEAU J F, MARTIN J M, et al. Geochemistry of trace metals in the Gironde estuary[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(7): 1421-1436.
- [12] TANG D, WARNKEN K W, SANTSCHI P H. Distribution and partitioning of trace metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) in Galveston Bay waters[J]. *Marine Chemistry*, 2002, 78(1): 29-45.
- [13] EDMOND J M, SPIVACK A, GRANT B C, et al. Chemical dynamics of the Changjiang estuary[J]. *Continental Shelf Research*, 1985, 4(1): 17-36.
- [14] BOYLE E A, HUESTED S S, GRANT B. The chemical mass balance of the amazon plume—II. Copper, nickel, and cadmium[J]. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 1982, 29(11): 1355-1364.
- [15] ROSHAN S, WU J F. The distribution of dissolved copper in the tropical-subtropical north Atlantic across the GEOTRACES GA03 transect[J]. *Marine Chemistry*, 2015, 176: 189-198.
- [16] ZHANG R F, REN J L, ZHANG Z R, et al. Distribution patterns of dissolved trace metals (Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb) in China marginal seas during the GEOTRACES GP06-CN cruise[J]. *Chemical Geology*, 2022, 604: 120948.
- [17] LIU Z Q, GAN J P, HU J Y, et al. Progress on circulation dynamics in the East China Sea and southern Yellow Sea: Origination, pathways, and destinations of shelf currents[J]. *Progress in Oceanography*, 2021, 193: 102553.
- [18] 刘鹏, 乔璐璐, 仲毅, 等. 秋季东海内陆架悬浮体分布特征[J]. 海洋科学, 2022, 46(1): 56-66.
LIU Peng, QIAO Lulu, ZhONG Yi, et al. Distribution characteristics of suspended sediments over the inner shelf of the East China Sea in autumn[J]. *Marine Sciences*, 2022, 46(1): 56-66.
- [19] 乔方利. 中国区域海洋学——物理海洋学[M]. 北京: 海洋出版社, 2012.
QIAO Fangli. *Regional Oceanography of China Seas: Physical Oceanography*[M]. Beijing: Ocean Press, 2012.
- [20] 苏纪兰, 袁业立. 中国近海水文[M]. 北京: 海洋出版社, 2005.
SU Jilan, YUAN Yeli. *Offshore Hydrology of China*[M]. Beijing: Ocean Press, 2005.
- [21] RAPP I, SCHLOSSER C, RUSIECKA D, et al. Automated preconcentration of Fe, Zn, Cu, Ni, Cd, Pb, Co, and Mn in seawater with analysis using high-resolution sector field inductively-coupled plasma mass spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2017, 976: 1-13.
- [22] 高萌, 姜子元, 葛云骢, 等. 长江口及其邻近海域表层水体 Co 的季节分布[J]. 环境化学, 2023, 42(3): 1-13.
GAO Meng, JIANG Ziyuan, GE Yuncong, et al. Seasonal distribution of Co in the surface waters of the Changjiang Estuary and its adjacent waters[J]. *Environmental Chemistry*, 2023, 42(3): 1-14.
- [23] GE Y C, ZHANG R F, JIANG Z Y, et al. Determination of Fe, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in seawater by isotope dilution automatic solid-phase extraction—ICP-MS[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2022, 41: 129-136.
- [24] SCHLITZER R. Ocean Data View[CP/DK]. odv.awi.de, 2020.
- [25] 苏育嵩, 李凤岐, 王凤钦. 渤、黄、东海水型分布与

- 水系划分[J]. 海洋学报, 1996, 18(6): 1-7.
- SU Yusong, LI Fengqi, WANG Fengqin. Distribution and division of water systems in Bohai, Yellow Sea and East China Sea[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 1996, 18(6): 1-7.
- [26] WINDOM H, SMITH R, RAWLINSON C, et al. Trace metal transport in a tropical estuary[J]. *Marine Chemistry*, 1988, 24(3): 293-305.
- [27] YEATS P A. The distribution of trace metals in ocean waters[J]. *Science of the Total Environment*, 1988, 72: 131-149.
- [28] YIN S, FENG C H, LI Y Y, et al. Heavy metal pollution in the surface water of the Yangtze Estuary: A 5-year follow-up study[J]. *Chemosphere*, 2015, 138: 718-725.
- [29] ABE K, ISHIHI Y, WATANABE Y. Dissolved copper in the Yellow Sea and the East China Sea—Cu as a tracer of the Changjiang discharge[J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2003, 50(2): 327-337.
- [30] JIANN K T, WEN L S, GONG G C. Distribution and Behaviors of Cd, Cu, and Ni in the East China Sea Surface Water off the Changjiang Estuary[J]. *Terrestrial Atmospheric and Oceanic Sciences*, 2009, 20: 433-443.
- [31] ZHANG J. Geochemistry of Trace Metals from Chinese River/Estuary Systems: An Overview[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 1995, 41(6): 631-658.
- [32] KOSHIKAWA M K, TAKAMATSU T, TAKADA J, et al. Distributions of dissolved and particulate elements in the Yangtze estuary in 1997–2002: Background data before the closure of the Three Gorges Dam[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2007, 71(1): 26-36.
- [33] LIU J H, ZHOU L, WANG Q, et al. Copper isotope evidence of particulate shuttle dynamics in the Late Pennsylvanian North American Midcontinent Sea, with implications for glacio-eustatic magnitude[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2021, 297: 1-23.
- [34] KUCUKSEZGIN F, ULUTURHAN E, BATKI H. Distribution of heavy metals in water, particulate matter and sediments of Gediz River (Eastern Aegean)[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2008, 141(1): 213-225.
- [35] CHEN J S, WANG F Y, XIA X H, et al. Major element chemistry of the Changjiang (Yangtze River)[J]. *Chemical Geology*, 2002, 187(3): 231-255.
- [36] WANG L, WANG Y P, XU C X, et al. Analysis and evaluation of the source of heavy metals in water of the River Changjiang[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2011, 173(1): 301-313.
- [37] 甄晓桐, 李力, 王小静, 等. 黄、渤海几种溶解态痕量金属(Cu、Ni、Co、Zn)分布特征及其影响因素[J]. *海洋与湖沼*, 2019, 50(5): 1022-1032.
- ZHEN Xiaotong, LI Li, WANG Xiaojing, et al. Distribution characteristics and influencing factors of several dissolved trace metals (Cu, Ni, Co, Zn) in the Yellow Sea and the Bohai Sea[J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 2019, 50(5): 1022-1032.
- [38] 泮枫敏, 袁华茂, 宋金明, 等. 胶州湾海水痕量金属-溶解有机质分配特征及其影响因素探讨[J]. *海洋学报*, 2020, 42(12): 1-13.
- PAN Fengmin, YUAN Huamao, SONG Jinming, et al. Size distribution characteristics and influence factors of trace metals in seawater of the Jiaozhou Bay[J]. *Haiyang Xuebao*, 2020, 42(12): 1-13.

Distributions and controlling factors of dissolved Copper in the Zhe-Min coastal region in autumn

RUAN Ya-qing¹, ZHANG Rui-feng^{1, 2}

(1. School of Oceanography, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200030, China; 2. Key Laboratory of Polar Science, Ministry of Natural Resources, Polar Research Institute of China, Shanghai 200136, China)

Received: Mar. 26, 2023

Key words: Zhe-Min Coast; copper, salinity; water area; anthropogenic influence

Abstract: Copper (Cu) is an essential trace metal for marine phytoplankton and plays a critical role in primary marine productivity. Rivers are an important source of Cu for the ocean, and estuaries and marginal seas play an important role in modifying the transport of riverine Cu to oceans. However, the biogeochemical behavior of Cu in the Zhe-Min coastal region is not yet fully understood. This study aims to investigate dissolved Cu (dCu) concentrations and spatial distribution in the surface waters of the Zhe-Min coastal region and adjacent waters in November 2021 using automatic solid phase extraction coupled with inductively coupled plasma technology. The results show that the dCu concentrations ranged from 3.38 to 26.28 nmol·L⁻¹, with an average dCu concentration of 11.66±5.83 nmol·L⁻¹. The spatial distribution of dCu was higher in the north and lower in the south, higher near the shore, and lower far from the shore. Further, dCu exhibited highly conservative behavior in the Zhe-Min coastal region and exhibited a significantly negative correlation with salinity, indicating its potential use as an indicator of anthropogenic influence. Finally, correlation analysis showed that the biogeochemical behavior and distributions of dCu in the surface waters of the Zhe-Min coastal region and adjacent waters may be affected by terrigenous input, water mass mixing, chemical flocculation and adsorption, and other processes. These findings contribute to a better understanding of the biogeochemical processes of Cu in oceans and provide a scientific basis for exploring the ecological and environmental changes in the Zhe-Min coastal region.

(本文编辑: 赵卫红)