

从 ^{234}Th 的固/液分配看海洋胶体的作用*

陈敏 黄奕普 邱雨生

(厦门大学海洋系 厦门 361005)

摘要 1994—1995年期间,利用 β 计数法实测了南沙群岛海域、南海东北部海域、厦门湾塔角附近海域和九龙江河口区共计116份海水样品中溶解态与颗粒态 ^{234}Th 的放射性比活度。结果表明,颗粒态 ^{234}Th 占总 ^{234}Th 的份额大小顺序为:九龙江河口区 > 厦门湾塔角附近海域 > 南沙海域 \approx 南海东北部海域。 ^{234}Th 的条件分配系数 K_d 介于 1.1×10^4 — $2.0 \times 10^6 \text{dm}^3/\text{kg}$ 之间,平均为 $2.2 \times 10^5 \text{dm}^3/\text{kg}$ 。 K_d 与总悬浮颗粒物含量(TSM)呈负相关关系: $\lg(K_d) = -0.59 \cdot \lg(\text{TSM}) + 5.67$,这一“颗粒物浓度效应”可归因于海洋胶体物质的存在。由上述关系获得4个研究海区胶体浓度与悬浮颗粒物浓度的函数关系: $C_c = f(\text{TSM}^{0.59})$ 。

关键词 ^{234}Th 颗粒态 溶解态 条件分配系数 海洋胶体

学科分类号 P734.2

Bacon等(1982)的研究表明,海洋颗粒物质在控制海洋痕量金属清除方面起着重要的作用,也就是说,影响颗粒活性化学组分在固/液相之间分配状况的生物地球化学过程决定着该组分在海洋中的浓度、分布及清除、迁出状况。在颗粒活性化学组分固/液分配机制的研究中,元素钍由于具有很强的颗粒活性,已被广泛地用作此类研究的类似物,通过对钍同位素固/液分配状况的研究,可进一步了解海洋中颗粒活性化学组分清除、迁出作用的本质。但迄今为止大多数相关的研究仍以实验室内的模拟实验为主,基于海区实测数据所进行的研究仍不多见,为此,本研究利用在中国4个海域(116份样品)实测的溶解态 ^{234}Th 和颗粒态 ^{234}Th 的放射性比度,计算出 ^{234}Th 的条件分配系数 K_d ,揭示了 K_d 与悬浮颗粒物浓度之间的关系,并进一步探讨颗粒物浓度效应的成因机制。

1 样品的采集与分析

文中的数据来自南沙群岛海域、南海东北部海域、厦门湾塔角附近海域和九龙江河口4个不同海域的研究结果(陈敏,1996)¹⁾。海水样品的采集详见表1。溶解态及颗粒态 ^{234}Th 的富集、分离、纯化与测定见陈敏等(1997)。悬浮颗粒物用预先恒重的、孔径为 $0.45\mu\text{m}$ 的混合纤维素酯膜过滤收集,通过称重计算总悬浮颗粒物浓度(TSM)。被 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜所滞留的物质视为颗粒相,滤液即为溶解相。

* 国家“八五”科技攻关项目,85-927-04-04号;国家自然科学基金资助项目,49706069号。陈敏,男,出生于1970年4月,博士,副研究员, E-mail:mchen@jingxian.xmu.edu.cn

收稿日期:1998-10-08,收修改稿日期:1999-05-16

1) 陈敏,1996. 真光层的颗粒动力学—— $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 不平衡的应用. 厦门大学博士学位论文,1—154

表1 样品的站位分布及采样时间

Tab. 1 Sampling locations and date of sampling in four sea areas

| 研究海区 | 站号 | 站位 | 水深(m) | 采样日期(年.月.日) | 样品数(份) |
|-------------|----------|--|----------|------------------------|--------|
| 南沙群岛 | 26 | 9° 00.00' N, 113° 00.00' E | 620 | 1994.09.15 | 11 |
| 海域(NS) | 71 | 5° 50.00' N, 112° 00.00' E | 350 | 1994.09.24 | 11 |
| | 102 | 7° 25.00' N, 115° 50.30' E | 550 | 1994.09.27 | 11 |
| 南海东北部 | 36 | 19° 45.00' N, 115° 50.10' E | 1500 | 1994.09.03 | 11 |
| 海域(NH) | 49 | 18° 00.00' N, 119° 59.90' E | 1900 | 1994.09.04 | 11 |
| | 76 | 19° 55.00' N, 118° 15.00' E | 2800 | 1994.09.08 | 10 |
| 厦门湾塔角 | 1 | 24° 21.04' N, 118° 08.90' E | 33 | 1995.07.06 | 5 |
| 附近海域(TJ) | 13 | 24° 18.28' N, 118° 10.00' E | 27 | 1995.07.06 | 5 |
| | 1A—1D | 24° 21.04' N, 118° 08.90' E | 33 | 1995.07.19.—1995.07.20 | 20 |
| 九龙江河口区(JLJ) | JA1—JA9 | 24° 25' —24° 29' N, 117° 50' —118° 05' E | 0.9—14.5 | 1995.07.10 | 9 |
| | JB1—JB13 | 24° 25' —24° 29' N, 117° 50' —117° 56' E | 4.0—18.0 | 1995.12.18 | 12 |

2 结果与讨论

2.1 研究海域海水中²³⁴Th在溶解相与颗粒相间的分配

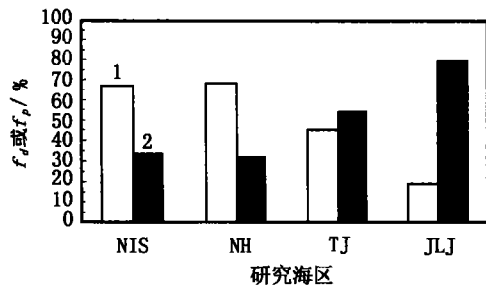
从图1可明显看出,从近岸至深海²³⁴Th固/液分配的变化情况。在九龙江河口区,海水中约80%的²³⁴Th以颗粒物的状态存在,至厦门湾塔角附近海域(那里较靠近外海)时,颗粒态²³⁴Th占总²³⁴Th的比例下降至60%,对于性质接近开阔大洋水的南沙群岛、南海东北部海域,溶解态是²³⁴Th的主要存在相(平均约占70%),与近岸水的²³⁴Th主要以颗粒态存在有明显相区别。这种变化趋势与其他研究的结果相吻合。Mckee等(1984)研究证实,长江口东海陆架区表层海水中颗粒态²³⁴Th所占比例高于60%;在达波布湾更是高达90%(Wei *et al.*, 1992),而在开阔大洋水中则往往呈现另一种情形,²³⁴Th主要以溶解态存在,颗粒态²³⁴Th所占比例通常不超过20%(Buesseler *et al.*, 1992)。

2.2 条件分配系数 K_d

量度某一元素在溶解相与颗粒相之间的分配状况,通常用分配系数 K_d 来表示,对于²³⁴Th,计算公式如下:

$$K_d = (A_{\text{PTh}} \cdot 10^6) / (A_{\text{DTh}} \cdot TSM) \quad (1)$$

式(1)中, A_{PTh} 、 A_{DTh} 分别代表颗粒态、溶解态²³⁴Th的放射性比度(Bq/dm³), TSM 代表总悬浮颗粒物浓度(mg/dm³),由此得出的分配系数 K_d 的单位为dm³/kg。不难看出, K_d 所代表的

图1 ²³⁴Th在溶解相、颗粒相间的分配状况Fig.1 Partitioning of ²³⁴Th between dissolved and particulate phases

1. f_d (溶解态²³⁴Th占总²³⁴Th的份额);
2. f_p (颗粒态²³⁴Th占总²³⁴Th的份额)

仅是某一特定时空范围内所观察到的 ^{234}Th 固/液分配状况,此时可能并未达到分配平衡。另外, K_d 显然还与温度、pH、离子强度等物理、化学条件有关,但式(1)并未对这些参数的效应进行校正。为此,作者将计算得出的 K_d 称为条件分配系数(Baskaran *et al.*, 1993),以南沙海域 > 厦门湾塔角附近海域 > 南海东北部海域; ^{234}Th 条件分配系数介于 $1.1 \times 10^4 - 2.0 \times 10^6 \text{ dm}^3/\text{kg}$ 之间,平均为 $2.2 \times 10^5 \text{ dm}^3/\text{kg}$;已报道的 ^{234}Th 条件分配系数从近岸沉积物间隙水中的 $10^{3.5} \text{ dm}^3/\text{kg}$ 变化到深海的 $10^7 \text{ dm}^3/\text{kg}$ (Honeyman *et al.*, 1988),本文实测的数值落在这一范围内。

表2 研究海域 K_d 的变化范围与平均值

Tab. 2 The range and mean values of K_d in four sea areas

| 研究海区 | 样品数 | $\lg(K_d)(\text{dm}^3/\text{kg})$ | |
|-----------|-----|-----------------------------------|------|
| | | 变化范围 | 平均值 |
| 南沙群岛海域 | 33 | 4.05—5.59 | 4.86 |
| 南海东北部海域 | 32 | 4.60—6.31 | 5.68 |
| 厦门湾塔角附近海域 | 30 | 5.12—6.21 | 5.69 |
| 九龙江河口区 | 21 | 4.31—5.97 | 5.14 |

2.3 颗粒物浓度效应

Balistreri 等 (1981) 的研究表明,海洋颗粒物质表面结合格点浓度范围为 $0.1 - 10 \text{ mol/kg}$,利用这一范围的低限值,可以计算出 $1 - 100 \text{ mg/dm}^3$ 悬浮颗粒物质表面官能团

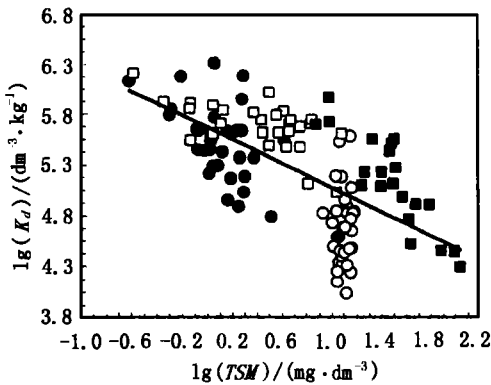


图2 $\lg(K_d)$ 与 $\lg(TSM)$ 的关系

Fig. 2 Relationship between $\lg(K_d)$ and $\lg(TSM)$

■ 九龙江河口区; □ 厦门湾塔角附近海域;

● 南海东北部海域; ○ 南沙群岛海域

线性拟合关系为: $\lg(K_d) = -0.59 \cdot \lg(TSM) + 5.67$

($n = 116, r = -0.64$)

浓度为 $(1 - 100) \times 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$,这比海水中天然 ^{234}Th 的浓度(约 $10 - 13 \text{ mol/dm}^3$)要大许多个数量级,从这点看, ^{234}Th 的条件分配系数 K_d 似乎应与颗粒物浓度无关。但利用在4个研究海域获得的 K_d 、 TSM 数据进行分析却发现, K_d 与 TSM 两者的对数值之间存在着显著的负相关关系(图2),随着悬浮颗粒物浓度的增加, ^{234}Th 的条件分配系数不断降低,这种异常的现象被称为“颗粒物浓度效应”(Benoit, 1995)。作者认为这一现象产生的机制与海洋胶体有着密切的联系。

本研究采用膜过滤(孔径为 $0.45 \mu\text{m}$)方法来区分溶解相和颗粒相,这样在滤液中就包括了胶体大小的颗粒物质。考虑到这类颗粒物的影响时,式(1)应改写为:

$$K_d = A_{\text{PTh}} / (A_{\text{STh}} + A_{\text{CTh}}) \cdot 10^6 / TSM \quad (2)$$

^{234}Th 在胶体与真溶液相间的分配系数 K_c 为:

$$K_c = A_{\text{CTh}} / (A_{\text{STh}} \cdot C_c) \quad (3)$$

这里 A_{CTh} 、 A_{STh} 分别为胶体态、真溶液态 ^{234}Th 的比度(Bq/dm^3), C_c 为胶体浓度(kg/dm^3),对于 K_p (^{234}Th 于颗粒相与真溶液相之间的分配系数)同样有:

$$K_p = A_{\text{PTh}} \cdot 10^6 / (A_{\text{STh}} \cdot TSM) \quad (4)$$

由(2)、(3)、(4)三式可得:

$$K_d = K_p / (1 + K_c \cdot C_c) \quad (5)$$

从式(5)可见,在 C_c 很低的条件下,以致于 $K_c \cdot C_c \ll 0.05$ 时, K_d 与 C_c 无关,并等于 K_p ;而在高 C_c 的条件下, K_d 与 C_c 呈反相关关系。如果 $K_c \cdot C_c \gg 1$,则:

$$K_d = K_p / (K_c \cdot C_c) \quad (6)$$

$$\lg(K_d) = -\lg(C_c) + \lg(K_p/K_c) \quad (7)$$

显然, K_d 对 TSM 的依赖关系实质上反映的是 C_c 与 TSM 之间的关系,当 C_c/TSM 为一常数时, $\lg(K_d)$ 对 $\lg(TSM)$ 作图所得直线斜率为 -1 ,如果 C_c 与 TSM 存在协变关系的话,那么 $\lg(K_d)$ 与 $\lg(TSM)$ 的关系就取决于 C_c 与 TSM 具体的协变关系。本研究数据表明: $\lg(K_d) = -0.59 \cdot \lg(TSM) + 5.67$ (图2),因此,对于4个研究海域,胶体浓度与悬浮颗粒物浓度之间的关系为: $C_c = f(TSM^{0.59})$ 。Honeyman等(1988)分析了文献中若干²³⁴Th数据,得出的线性方程斜率为 -0.42 ;Honeyman等(1989)利用胶体泵模型预测出的关系为: $C_c = f(TSM$ 为 $0.7)$,本文结果与二者的平均值(-0.56)相一致。由(5)式可知, K_p 等于低悬浮颗粒物浓度时的 K_d 值,令 $TSM = 0.01 \text{ mg/dm}^3$,由作者所确立的 $\lg(K_d) - \lg(TSM)$ 关系方程可得: $K_p = 106.85$,与文献值($K_p = 107.0$) (Honeyman *et al.*, 1989)基本吻合。如此之高的 K_p 值表明颗粒物对元素钍的亲合力是很强的,钍是典型的颗粒活性元素。

3 结语

对南沙群岛海域、南海东北部海域、厦门湾塔角附近海域及九龙江河口区海水中²³⁴Th的固/液分配研究表明,海水中溶解态²³⁴Th占总²³⁴Th的份额从近岸海域往开阔大洋海域逐渐增加。²³⁴Th的条件分配系数与总悬浮颗粒物浓度之间存在负相关关系,该“颗粒物浓度效应”可归因于海洋胶体的影响。胶体理论不仅确认了分析中人为因素的影响,而且描述了控制元素在固/液相分配的物理过程。颗粒物浓度效应的存在进一步证实海洋胶体在元素生物地球化学循环中起着重要的作用,今后有必要深入开展这方面的研究。

参 考 文 献

陈 敏,黄奕普,邱雨生,1997. 天然海水中²³⁸U、²³⁴Th的富集、纯化与测定. 同位素,10(4):199—204

Bacon M P, Anderson R F, 1982. Distribution of thorium isotopes between dissolved and particulate forms in the deep sea. *J Geophys Res*, 87:2 045—2 056

Balistreri L S, Brewer P G, Murray J W, 1981. Scavenging residence times of trace metals and surface chemistry of sinking particles in the deep ocean. *Deep-Sea Res*, 28:101—121

Baskaran M, Santschi P H, 1993. The role of particles and colloids in the transport of radionuclide in coastal environments of Texas. *Mar Chem*, 43:95—114

Benoit G, 1995. Evidence of the particle concentration effect for lead and other metals in fresh water based on ultraclean technique analyses. *Geochim Cosmochim Acta*, 59(13):2 677—2 687

Buesseler K O, Bacon M P, Cochran L K *et al.*, 1992. Carbon and nitrogen export during the fresh water based on ultraclean technique analyses. *Geochim Cosmochim Acta*, 59(13):2 677—2 687

Buesseler K O, Bacon M P, Cochran L K *et al.*, 1992. Carbon and nitrogen export during the JGOFS North Atlantic Bloom Experiment estimated from ²³⁴Th-²³⁸U disequilibria. *Deep-Sea Res*, 39:1 115—1 137

Honeyman B D, Balistreri L S, Murray J W, 1988. Oceanic trace metal scavenging: the importance of particle concentration. *Deep-Sea Res*, 35:227—246

Honeyman B D, Santschi P H, 1989. A Brownian-pumping model for trace metal scavenging: evidence from Th isotopes. *J Mar Res*, 47(4):950—995

McKee B A, DeMaster D J, Nittrouer C A, 1984. The use of $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ disequilibrium to examine the fate of particle-reactive species on the Yangtze continental shelf. *Earth Planet Sci Lett*, 68:431—442

Wei C L, Murray J W, 1992. Temporal variations of ^{234}Th activity in the water column of Dabob Bay: particle scavenging. *Limnol Oceanogr*, 37(2):296—314

THE ROLE OF MARINE COLLOIDS ELUCIDATED BY THE PARTICLE/SOLUTION DISTRIBUTION OF ^{234}Th

CHEN Min, HUANG Yi-pu, QIU Yu-sheng

(Department of Oceanography, Xiamen University, Xiamen, 361005)

Abstract ^{234}Th ($T_{1/2} = 24.1\text{d}$), a particle-reactive radionuclide, is a useful tracer of particle dynamics in the upper ocean. In this study, measurements of activities of dissolved and particulate ^{234}Th by (counter were made for 116 samples collected from the Nansha sea area, the northeastern South China Sea, the Xiamen Bay and the Jiulongjiang estuary during 1994—1995. The order of the percentage of particulate ^{234}Th in the total is as follows: the Jiulongjiang estuary > the Xiamen Bay > the Nansha sea area \approx the northeastern South China Sea, which shows that the dissolved form is the dominant phase of ^{234}Th in the open ocean, but in the nearshore sea area, especially in an estuary, ^{234}Th is mainly in the particulate form. The partitioning of elements between the particulate and the dissolved can be expressed as a conditional distribution coefficient. The conditional distribution coefficients, K_d' 's, for ^{234}Th in the studied sea area range from 1.1×10^4 to $2.0 \times 10^6 \text{ dm}^3/\text{kg}$, with an average $2.2 \times 10^5 \text{ dm}^3/\text{kg}$. There is a negative correlation between the $\lg(K_d')$ and the $\lg(TSM)$. This so called "particle concentration effect" may a result from the presence of colloidal ^{234}Th in the filter-passing fraction. The slope of the $\lg(K_d')$ versus $\lg(TSM)$ plot indicates that $C_c = f(TSM^{0.59})$, where C_c represents the concentration of marine colloids in this study area. Assuming that TSM is as low as $0.01 \text{ mg}/\text{dm}^3$, K_p , the distribution coefficient between particle and truly solution, for ^{234}Th is $10^{6.85}$, shows that ^{234}Th is a strong particle-reactive element. The particle concentration effect confirms the importance of marine colloids in the biogeochemical cycle of elements in marine environments. It is necessary to study marine colloids directly in the future' to reveal the role of marine colloids accurately.

Key words ^{234}Th Particulate Dissolved Conditional distribution coefficient Marine colloids

Subject classification number P734.2