

周文清, 钟强强, 周曰华, 等. 长江口外东海赤潮暴发期间²¹⁰Po-²¹⁰Bi-²¹⁰Pb 的生物地球化学行为研究[J]. 海洋学报, 2025, 47(1): 25–35, doi:10.12284/hyxb2025020

Zhou Wenqing, Zhong Qiangqiang, Zhou Yuehua, et al. Biogeochemical behaviors of ²¹⁰Po, ²¹⁰Bi, and ²¹⁰Pb in the East China Sea close to the Changjiang River Estuary during a spring red tide event[J]. Haiyang Xuebao, 2025, 47(1): 25–35, doi:10.12284/hyxb2025020

长江口外东海赤潮暴发期间²¹⁰Po-²¹⁰Bi-²¹⁰Pb 的生物地球化学行为研究

周文清¹, 钟强强^{2,3*}, 周曰华⁴, 王求贵⁵, 王浩², 杜娟^{6*}

(1. 国家海洋技术中心 自然资源部海洋观测技术重点实验室, 天津 300112; 2. 自然资源部 第三海洋研究所, 福建 厦门 361005; 3. 华东师范大学 河口海岸学国家重点实验室, 上海 200062; 4. 厦门特殊教育学校, 福建 厦门 361008; 5. 广州大学 环境科学与工程学院, 广东 广州 510006; 6. 东莞理工学院 生态环境工程技术研发中心, 广东 东莞 523808)

摘要: ²¹⁰Bi-²¹⁰Pb 核素对被认为是一种新型的可以示踪海洋颗粒物动力学过程的良好示踪剂。由于 ²¹⁰Bi 半衰期较短以及分析难度较大等限制因素的存在, 人们对海洋中 ²¹⁰Bi 的生物地球化学行为如何以及是否存在 ²¹⁰Bi-²¹⁰Pb 活度不平衡现象这两个问题缺乏足够认知。本文于 2017 年 5 月 5 日至 15 日搭载国家自然科学基金委春季航次对长江口外东海赤潮暴发期间水体中溶解态和颗粒态 (溶解态+颗粒态=总态) ²¹⁰Po、²¹⁰Bi 和 ²¹⁰Pb 活度浓度及核素活度比进行了现场观测。结果显示, 总态 ²¹⁰Po/²¹⁰Pb 活度比在 0.20 到 2.08 之间变化, 平均值为 0.82 ± 0.58 ($n=15$); 总态 ²¹⁰Bi/²¹⁰Pb 活度比在 0.32 到 3.72 之间变化, 平均值为 1.38 ± 0.79 ($n=15$), 表明水体中普遍存在 ²¹⁰Po-²¹⁰Pb 和 ²¹⁰Bi-²¹⁰Pb 活度不平衡现象; 而深层水体中存在明显的 ²¹⁰Po 和 ²¹⁰Bi 相对于 ²¹⁰Pb 过剩的现象, 表明 ²¹⁰Po 和 ²¹⁰Bi 伴随颗粒物在中-深层水体中发生再溶出现象。通过计算 3 种核素的分配系数和分馏因子, 本文发现颗粒物在同时清除 ²¹⁰Po、²¹⁰Bi 和 ²¹⁰Pb 的过程中, 倾向于优先清除 ²¹⁰Po 和 ²¹⁰Bi; 与 ²¹⁰Po 类似, ²¹⁰Bi 表现出比 ²¹⁰Pb 更强的海洋颗粒物亲和活性特征, 浮游植物暴发 (生物量的增加) 能促进 ²¹⁰Bi 与 ²¹⁰Pb 之间的分馏行为, 支持了 ²¹⁰Bi-²¹⁰Pb 可用于示踪海洋颗粒物过程的观点。

关键词: 近海; ²¹⁰Bi-²¹⁰Pb 活度不平衡; 赤潮暴发; 分馏因子; 生物地球化学行为

中图分类号: P593

文献标志码: A

文章编号: 0253-4193(2025)01-0025-11

1 引言

海洋是地球最大的碳储库, 生物碳泵是海洋吸收大气 CO₂ 的一种重要机制, 评估输出生产力, 可以构建海洋生物碳泵过程^[1]。与沉积物捕获器法等其他评估方法相比, ²¹⁰Po-²¹⁰Pb 及 ²³⁴Th-²³⁸U 等示踪法具有成本低廉、可以评估不同时间尺度(月际或季节)海洋真光层颗粒有机碳(POC)输出通量(即输出生产力)等

优点^[2]。天然存在的 ²¹⁰Bi 是 ²¹⁰Pb 的子体, 其半衰期较短 ($T_{1/2}$: 5.01 d), 因此, ²¹⁰Bi-²¹⁰Pb 核素对被认为是一种新型的可以量化上层水体更短时间尺度(如日尺度/周尺度)的海洋颗粒物循环和输出过程(如赤潮暴发过程)的良好示踪剂^[3-4]。虽然有研究进行了 ²¹⁰Po-²¹⁰Bi-²¹⁰Pb 地化行为室内模拟实验^[4], 并观察到 ²⁰⁷Bi 具有较强的颗粒活性以及叶绿素 *a* (Chl*a*) 质量浓度的增加会促进 ²⁰⁷Bi-²¹⁰Pb 之间的分馏行为; 随后, Yang 等^[5]

收稿日期: 2024-04-03; 修订日期: 2024-10-29。

基金项目: 国家自然科学基金(42107251, 42206166); 中国博士后科学基金(2021M693780)。

作者简介: 周文清(1988—), 男, 山东省临沂市人, 主要从事海洋放射性监测技术研究。E-mail: sohottapple@163.com

* 通信作者: 钟强强, 副研究员, 主要研究方向为同位素海洋学。E-mail: zhongqiangqiang@tio.org.cn; 杜娟, 女, 博士, 主要研究方向为同位素环境地球化学。E-mail: duj@dgut.edu.cn

首次对南海东北部陆架区水柱中 ^{210}Bi - ^{210}Pb 活度不平衡开展了初步研究,观测了深层水柱中 ^{210}Bi - ^{210}Pb 活度不平衡特征并将之应用到南海上层水层 POC 输出的研究中,发现真光层中 ^{210}Bi 的亏损及真光层之下 ^{210}Bi 的过剩现象,建立了 ^{210}Bi - ^{210}Pb 不平衡示踪高颗粒物沉降通量海域颗粒动力学的方法,并提出为该核素对可为今后开展更短时间尺度上颗粒物相关生源要素和污染物的循环提供了新的技术。然而,人们对真实海洋环境中 ^{210}Bi 的地球化学行为研究和观测仍然非常有限,从近岸到远海乃至到极地海洋中 ^{210}Bi - ^{210}Pb 的地球化学行为及其活度不平衡特征如何仍并不清楚。因此非常有必要研究在海洋水体中 ^{210}Bi 的地球化学行为、 ^{210}Bi - ^{210}Pb 活度不平衡特征以及 ^{210}Bi - ^{210}Pb 分配/分馏行为的影响因素,并探究海洋中 ^{210}Bi 的地化行为与 POC 的关系,为其后续的示踪应用奠定坚实基础。

海洋中经典的 ^{234}Th 示踪法倾向于示踪海洋中总(无机和有机)颗粒物输出过程,相比 ^{234}Th , ^{210}Po 由于具有更强的生物亲和性,其更倾向于示踪海源生物有机颗粒物的输出过程。因此,当赤潮暴发时,海水中生源有机颗粒物将大大增加,此时为观测 ^{210}Po - ^{210}Bi - ^{210}Pb 地球化学行为的有利时机。长江口外东海海域 20 世纪 70 年代以后,随着沿江城市经济快速发展,人类活动加剧,经由长江输送的无机氮和活性磷酸盐通量上升,硅酸盐下降^[6],长江口及邻近海域富营养化问题日益凸显^[7],赤潮发生频率增加、规模扩大、成为中国赤潮暴发频率最高的区域之一^[8-10]。长江口及邻近海域赤潮多发期为 5-8 月,其中 5-6 月赤潮发生频率高达 65% 以上^[11]。因此,长江口外东海海域是研究赤潮期间 ^{210}Po - ^{210}Bi - ^{210}Pb 3 种核素地球化学行为以及核素活度不平衡特征十分合适的研究区域。搭载 2017 年 5 月国家自然科学基金委组织的春季共享航次,本文首次报道了长江口外东海近岸海域赤潮暴发期间水体中 ^{210}Po 、 ^{210}Bi 和 ^{210}Pb 3 种核素的活度浓度、 $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ 和 $^{210}\text{Bi}/^{210}\text{Pb}$ 活度比等的观测结果,进一步计算讨论了 ^{210}Po - ^{210}Bi - ^{210}Pb 3 种核素的生物地球化学行为[如核素分配行为-分馏行为及其与总悬浮颗粒物(TSM)质量浓度、POC 浓度、(Chl a)质量浓度的联系]。本文的研究结果将为后续在海洋中应用 ^{210}Bi - ^{210}Pb 核素对进行示踪应用提供前期的探索。

2 材料和方法

2.1 海水样品的采集和处理

于 2017 年 5 月搭载国家自然科学基金委春季长江口航次进行本文所需样品的采集和测量,具体采样

站位和有关采样信息如图 1 和表 1 所示。海水样品使用 30 L Go-Flo 采水器采集,原位海水的温度和盐度数据直接由科考船载 CTD 获取。于采集后的 2 h 内,将约 60 L 海水样品通过孔径为 0.45 μm 的醋酸纤维素膜(直径 142 mm)过滤,分成溶解态(<0.45 μm)和颗粒态(>0.45 μm)样品,用于分析 ^{210}Pb 、 ^{210}Bi 和 ^{210}Po 3 种核素活度浓度。另外分取约 4 L 海水使用预先在 450 $^{\circ}\text{C}$ 下灼烧过并称重的 GF/F 玻璃纤维滤膜(47 mm, 0.7 μm , Whatman 公司)过滤,过滤后的膜样置于-5 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中冷冻保存,待航次结束后带回实验室进行后续处理以获取 TSM 浓度和 POC 浓度等参数。

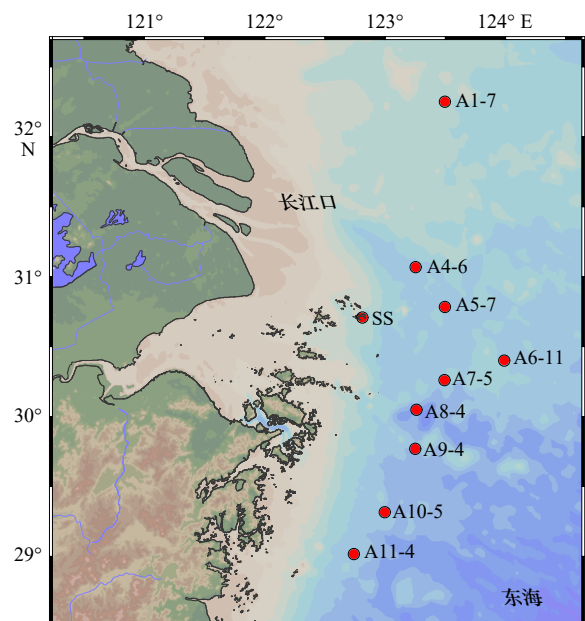


图 1 长江口外东海海水采样站位分布

Fig. 1 Seawater sampling stations off the Changjiang River Estuary in the East China Sea

2.2 溶解态和颗粒态样品处理与参数测量

海水样品中 ^{210}Po 、 ^{210}Bi 和 ^{210}Pb 活度的联合分析方法引自 Zhong 等^[12]发表的文章。由于 ^{210}Bi 的半衰期仅为 5.01 d,为降低 ^{210}Bi 的衰变损失和母体 ^{210}Pb 的内生长贡献,海水样品中 3 种核素的联合分析流程中许多步骤需要在科考船上完成,具体实验流程如图 2 所示^[12]。含有颗粒物的醋酸纤维素膜裁剪成碎片置于特氟龙烧杯中,依次加入定量的 ^{209}Po (2 dpm)、 ^{207}Bi (30 dpm)和稳定 Pb^{2+} (20 mg Pb^{2+} , 硝酸铅溶液)作为内标物,滤膜随后通过加入混合酸(氢氟酸:高氯酸:硝酸=1:1:1)进行消解处理(加热板温度控制小于 200 $^{\circ}\text{C}$),直到烧杯中出现无色残留物。通常类似消解操作需要 6~8 h 才能将颗粒态样品消解至澄清透明。

过滤后的海水溶解态样品通过加入浓缩的盐酸进行酸化,直到 pH 值小于 2。对于大体积容量的海

表 1 采样信息及水化学参数
Table 1 Information for sampling stations and hydrochemical parameters

站位	层位	纬度/°N	经度/°E	采样时间	站位水深/m	体积/L	盐度	温度/°C	TSM(mg·L ⁻¹)	Chla(ug·L ⁻¹)	POC(umol·L ⁻¹)	备注
A11-4	1 m	29.02	122.74	2017-05-05 17:41	56	53.8	29.9	19.1	4.4	2.4	59±2	轻微赤潮
A10-5	1 m	29.32	123.00	2017-05-06 6:00	57	53	30.4	18.9	2.1	1.6	NA	无明显赤潮
A9-4	1 m	29.77	123.25	2017-05-07 14:58	58	51	31.4	19.7	33.2	14.4	292±12	赤潮严重
A8-4	1 m	30.05	123.26	2017-05-08 19:30	67	46.6	30.7	19.3	2.1	0.89	63±3	赤潮严重
	10 m	30.05	123.26	2017-05-08 19:30	67	54.7	30.5	18.7	6.6	NA	200±8	赤潮严重
	20 m	30.05	123.26	2017-05-08 19:30	67	49.2	30.8	18.0	9.2	NA	64±3	赤潮严重
	30 m	30.05	123.26	2017-05-08 19:30	67	45.5	32.7	19.1	5.5	0.61	25±1	赤潮严重
	45 m	30.05	123.26	2017-05-08 19:30	67	54.9	33.8	19.6	2.9	NA	25±1	赤潮严重
	60 m	30.05	123.26	2017-05-08 19:30	67	55.3	33.7	19.5	14.1	0.10	NA	赤潮严重
A7-5	1 m	30.26	123.49	2017-05-13 13:42	64	52.1	32.3	22.3	8.8	10.8	286±11	赤潮严重
A6-11	1 m	30.40	123.99	2017-05-13 17:00	49	53.9	30.0	20.0	3.2	2.3	62±3	无明显赤潮
A5-7	1 m	30.78	123.49	2017-05-15 11:10	54	64.3	29.4	19.5	1.3	1.4	33±1	无明显赤潮
A4-6	1 m	31.07	123.25	2017-05-15 13:45	55	62.3	28.8	19.7	2.6	2.4	49±2	无明显赤潮
A1-7	1 m	32.25	123.49	2017-05-11 16:00	38	61.6	29.5	17.9	6.4	2.3	86±3	轻微赤潮
SS	1 m	30.71	122.81	2017-05-12 12:10	19	77.5	29.7	NA	3.9	NA	45±2	无明显赤潮

注: NA表示未获得。

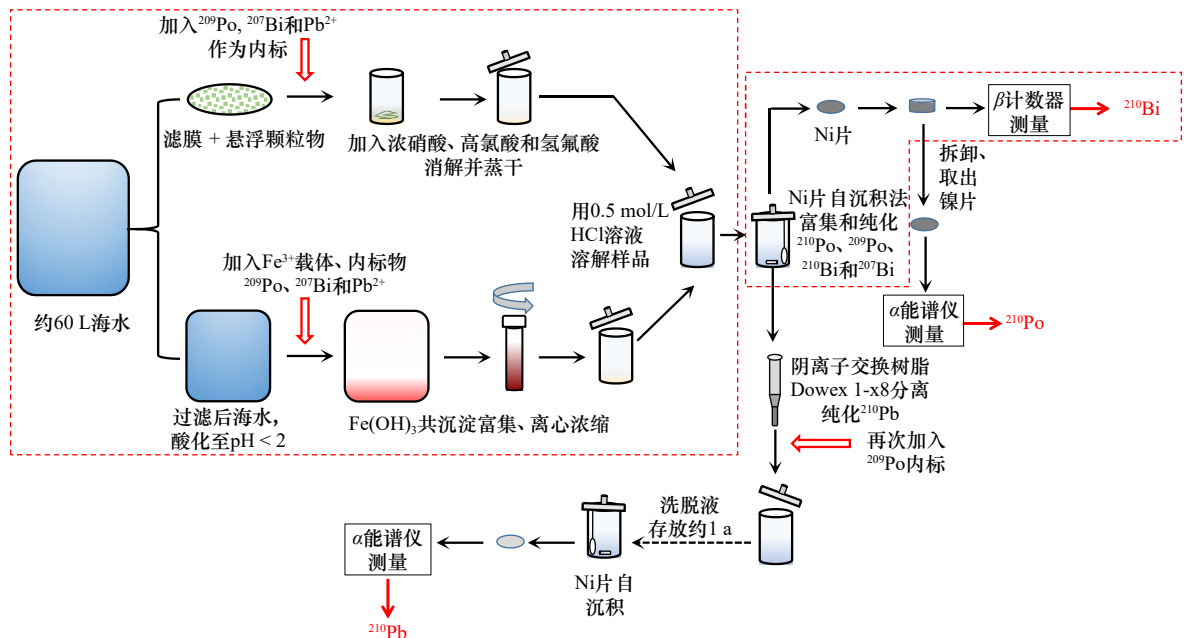


图 2 海水样品中溶解态和颗粒态 ²¹⁰Po、²¹⁰Bi 和 ²¹⁰Pb 分析流程(修改自 Zhong 等^[12])

Fig. 2 Joint analytical scheme for determination of dissolved and particulate ²¹⁰Po, ²¹⁰Bi and ²¹⁰Pb activity in seawater samples (modified from Zhong et al.^[12])

红框中的流程步骤需在科考船上完成

Procedures in red dashed boxes were accomplished on the scientific research ship

水样品(约 60 L),加入 200 mg Fe³⁺(FeCl₃ 溶液)。然后,在酸化的海水样品中加入 20 mg 的 Pb²⁺载体、2 dpm

的²⁰⁹Po 和 30 dpm 的²⁰⁷Bi 示踪剂。在水样中同位素达到分布平衡后(1~2 h 搅拌),通过加入浓氨水溶液并

混合均匀,调整溶液的 pH 值为 9 左右,使生成氢氧化物沉淀。静置过夜(8~10 h)后,沉淀物沉降在桶底部,随后将上清液小心地虹吸弃去。紧接着将氢氧化物浆液以 5 000 r/min 速度离心,丢弃剩余的离心后上清液。之后,将沉淀物在 60 mL 的 0.3 mol/L 盐酸溶液中溶解。然后,加入一定量抗坏血酸将溶液中 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,悬入一面贴有胶带的镍片,在 70℃ 磁力搅拌器上自沉积反应 4~5 h,最终将 ^{210}Po 、 ^{209}Po 、 ^{210}Bi 和 ^{207}Bi 等自沉积在镍片表面上。所有的实验操作流程都控制在样品采集的 36 h 内进行,以尽量减少 ^{210}Bi 的衰减和 ^{210}Pb 的内生长。颗粒态样品消解后用 60 mL 0.3 mol/L 盐酸溶液溶解后,按溶解态样品相似的操作进行 ^{210}Po 和 ^{210}Bi 的镍片自沉积反应。

之后将镍片封装,并放入超低本底五路 β 计数器(丹麦科技大学生产,型号为 GM-25-5A)进行多次测量获得 ^{210}Bi 的衰变曲线;回到陆地实验室后,再将镍片置于高纯锗 γ 能谱仪中测定 ^{207}Bi 的回收率并将其作为 ^{210}Bi 的化学回收率^[12],用已知活度的 ^{210}Pb - ^{210}Bi - ^{210}Po 平衡液自制 ^{210}Bi 标准源测量得到 ^{210}Bi 的探测效率。待 ^{210}Bi 测量 30 d 后,将镍片拆卸出来,镍片表面的 ^{210}Po 和 ^{209}Po 活度利用超低本底 alpha 能谱仪(型号为 7200-08, Canberra 公司)测量, ^{210}Po 的活度根据已知活度 ^{209}Po 作为内标示踪剂计算得到。

对于 ^{210}Pb 的分析测量,需要将自沉积后溶液中残存的 ^{210}Po 和 ^{209}Po 去除干净,本文使用 AG1-X8 阴离子交换树脂在 9 mol/L HCl 溶液中去除镀液中剩余的 ^{210}Po 和 ^{209}Po ^[13],然后将流出液样品重新添加已知量(2 dpm)的 ^{209}Po 内标示踪剂后密封保存约 12 个月,以确保母体 ^{210}Pb 生成足够量的 ^{210}Po 以达到测量要求。之后,再次进行镍片自沉积操作,将钋同位素自沉积到镍片表面并再次计数(图 2)。 ^{210}Pb 的全流程化学回收率通过初始添加的稳定 Pb 含量和原子吸收光谱法测定的 Pb 含量获得。样品中 ^{210}Po 、 ^{210}Bi 和 ^{210}Pb 的原位活度均进行衰变和内生长方程校正、核素的空白扣除^[13-15]。

TSM 和 POC 的测量:回到实验室后,将滤膜烘干至恒重,再次称重,减去空白膜的质量即为悬浮颗粒物样品的质量,除以过滤的海水体积,即可计算出 TSM 质量浓度。随后切取部分膜样,放在装有浓盐酸(37%,优级纯)的干燥器中熏蒸 2 d,除去可能含有的无机碳。再次干燥后将膜样包入小锡舟中,封紧压实。使用同位素比值质谱仪(IR/MS, Finnigan Delt plus XP, Thermo 公司,美国)进行测定,即可测出有机碳的百分含量(OC%),并进一步计算出 POC 浓度,分析精

度为 $\pm 4\%$ 。Chla 质量浓度数据由共享航次参航人员提供,其分析方法为:将 300 mL 原位海水经 QMA 石英纤维滤膜(购买自德国 Whatman 公司)低真空度缓慢过滤,随后立即用 10 mL 90% 丙酮溶液在低温、黑暗环境条件下萃取 12 h 以上。之后,溶液离心,取出上清液用 Hitachi F-4500 型荧光分光光度计测定。

2.3 ^{210}Po 、 ^{210}Bi 和 ^{210}Pb 活度的计算

采样时刻颗粒态和溶解态样品中 ^{210}Bi 的活度需要进行校正。第一次自沉积时刻(t_1)镍片上 ^{210}Bi 的活度($A_{210\text{Bi}}(t_1)$)为

$$A_{210\text{Bi}}(t_1) = \frac{N_{\text{Bi}}}{\eta_{\text{Bi}} Y_{\text{Bi}} V}, \quad (1)$$

式中: N_{Bi} 表示扣除背景计数率后的总 β 净计数率; V 表示海水样的过滤体积; η_{Bi} 表示 β 计数器对镍片上 ^{210}Bi 的探测效率; Y_{Bi} 是 γ 能谱仪测得 ^{207}Bi 的回收率,也即 ^{210}Bi 的化学回收率。采样时刻颗粒态和溶解态样品中 ^{210}Bi 的活度($A_{210\text{Bi}}(t_0)$)校正公式如下:

$$A_{210\text{Bi}}(t_0) = A_{210\text{Bi}}(t_1) - \frac{\lambda_{\text{Bi}}}{\lambda_{\text{Bi}} - \lambda_{\text{Pb}}} A_{210\text{Pb}}(t_0) e^{\lambda_{\text{Bi}} T_1} (e^{-\lambda_{\text{Pb}} T_1} - e^{-\lambda_{\text{Bi}} T_1}), \quad (2)$$

式中: $A_{210\text{Pb}}(t_0)$ 为采样时刻的 ^{210}Pb 活度,由第二次自沉积获得的 ^{210}Po 活度[公式(5)]可计算得到; λ_{Bi} 为 ^{210}Bi 的衰变常数(0.138 4 d^{-1}), λ_{Pb} 表示 ^{210}Pb 的衰变常数($8.54 \times 10^{-5} \text{d}^{-1}$); T_1 代表采样时刻与第一次自沉积结束时刻之间间隔的时间(通常在 36 h 以内)。

采样时刻海水样品中 ^{210}Po 的活度同样需要进行衰变和内生长校正。开始测量时刻镍片上 ^{210}Po 的活度($A_{210\text{Po}}(t_1)$)为

$$A_{210\text{Po}}(t_1) = \frac{N_{210\text{Po}}(t_1)}{N_{209\text{Po}}(t_1)} \times A_{209\text{Po}} \times \frac{1}{V}, \quad (3)$$

式中: $A_{209\text{Po}}$ 为消解或共沉淀时加入的 ^{209}Po 示踪剂活度; N 表示 α 能谱仪中特征峰面积。因此,采样时刻海水颗粒态或溶解态样品中 ^{210}Po 的活度为

$$A_{210\text{Po}}(t_0) = A_{210\text{Po}}(t_1) e^{\lambda_{\text{Po}} T_2} - A_{210\text{Bi}}(t_0) e^{\lambda_{\text{Po}} T_1} \times \left[\frac{\lambda_{\text{Po}}}{\lambda_{\text{Po}} - \lambda_{\text{Bi}}} e^{-\lambda_{\text{Bi}} T_1} + \frac{\lambda_{\text{Po}}}{\lambda_{\text{Bi}} - \lambda_{\text{Po}}} e^{-\lambda_{\text{Po}} T_1} \right] - A_{210\text{Pb}}(t_0) e^{\lambda_{\text{Po}} T_1} \lambda_{\text{Bi}} \lambda_{\text{Po}} \left[\frac{e^{-\lambda_{\text{Pb}} T_1}}{(\lambda_{\text{Bi}} - \lambda_{\text{Pb}})(\lambda_{\text{Po}} - \lambda_{\text{Pb}})} + \frac{e^{-\lambda_{\text{Bi}} T_1}}{(\lambda_{\text{Pb}} - \lambda_{\text{Bi}})(\lambda_{\text{Po}} - \lambda_{\text{Bi}})} + \frac{e^{-\lambda_{\text{Po}} T_1}}{(\lambda_{\text{Pb}} - \lambda_{\text{Po}})(\lambda_{\text{Bi}} - \lambda_{\text{Po}})} \right], \quad (4)$$

式中: T_2 表示第一次自沉积结束时刻至镍片送入 α 能谱仪中测量之间间隔的时间(通常在 30~40 d); λ_{Po} 代表 ^{210}Po 的衰变常数($2.01 \times 10^{-3} \text{d}^{-1}$)。其他变量的表示意义同上。

存放 1 a 后,流出液样品中 ^{210}Po 已经由母体

²¹⁰Pb 内生长到足够测量的活度, 此时²¹⁰Pb 的活度计算公式如下:

$$A_{210\text{Pb}}(t_0) = \frac{N_{210\text{Po}}(t_2)}{N_{209\text{Po}}(t_2)} \times A_{209\text{Po}} \times \frac{1}{V} \times e^{\lambda_{\text{Pb}}(t_2-t_0)} \times \frac{(\lambda_{\text{Po}} - \lambda_{\text{Pb}})}{Y_{\text{Pb}} \times \lambda_{\text{Po}} \times [1 - e^{-\lambda_{\text{Po}}t_s}]}, \quad (5)$$

式中: $A_{210\text{Pb}}(t_0)$ 表示采样时刻²¹⁰Pb 的活度浓度; $N_{210\text{Po}}(t_2)$ 和 $N_{209\text{Po}}(t_2)$ 分别代表第二次自沉积时样品谱图中²¹⁰Po 峰面积和²⁰⁹Po 的峰面积; t_2-t_0 分别代表样品第二次自沉积— α 能谱测量时刻(t_2) 和采样时刻(t_0) 之间间隔的时间(通常在 360~400 d); t_s 是流出液存放时长(通常在 330~360 d); Y_{Pb} 是原子吸收法测得²¹⁰Pb 的化学回收率; λ_{Pb} 表示²¹⁰Pb 的衰变常数($8.54 \times 10^{-5} \text{ d}^{-1}$)。其他变量的表示意义同上。

3 结果和讨论

3.1 长江口外东海赤潮暴发期间水化学参数分布特征

春季长江口外东海各观测站位采样信息和水化学参数列于表 1, 可以看到观测期间水体盐度在 28.8~33.8 之间变化, 呈现表层水体(1 m) 盐度低(29~30), 深层水体(30~60 m) 盐度更高(约 33) 的分布特征(表 1); 海水温度总体在 17.9~22.3℃ 之间变化, 由于表层海水受气温和光照影响显著, 海水表层温度空间分布规律性较差; 从 A8-4 站位水柱来看, 深层水温度(19.6℃) 高于表层水(18.7~19.3℃), 显示底层水受台湾暖流的影响(表 1); 各站位水体 TSM 的质量浓度的最小值为 1.3 mg/L, 出现在 A5-7 站位表层; TSM 的质量浓度的最大值为 33.3 mg/L, 出现在 A9-4 站位表层, 原因为该站位出现了严重的赤潮暴发现象。海水中 Chla 浓度的变化范围为 0.10~14.4 $\mu\text{g/L}$, 同样以赤潮暴发的 A9-4 和 A7-5 站位表层水体的 Chla 浓度为最高, 分别可达 14.4 和 10.8 $\mu\text{g/L}$ (表 1)。POC 浓度的变化范围为 25-292 $\mu\text{mol/L}$, 以赤潮暴发的 A9-4 和 A7-5 站位表层的 POC 浓度为最大, 分别为 292 和 286 $\mu\text{mol/L}$ (表 1)。

本次观测仅获得了一个全水柱站位(A8-4 站位) 样品, 从水柱来看, TSM 质量浓度表现为随水深先增加后降低的分布规律, 在 20 m 层位达到极大值(为 9.2 mg/L) 后又逐渐降低, 到近底层 TSM 质量浓度突然增加至 14.1 mg/L, 可能受到海底沉积物再悬浮过程的影响; Chla 质量浓度表现为随深度增加而逐渐降低的特征; POC 浓度随深度的变化表现为先增加后降低的分布特征, POC 浓度的最高值出现在 A8-4 站位的 10 m 水层。该站位同样为赤潮暴发严重的站位, POC 浓度的最大值[(200 \pm 8) $\mu\text{mol/L}$, 以 C 计] 出现在 10 m 层很可能是受光或其他因素影响所致。

3.2 长江口外东海海水中²¹⁰Po-²¹⁰Bi-²¹⁰Pb 活度浓度及活度不平衡特征

东海春季赤潮暴发期间水体中²¹⁰Po、²¹⁰Bi 和²¹⁰Pb 的活度浓度测量结果如表 2 所示, 其中溶解态²¹⁰Po (²¹⁰Po-D)、²¹⁰Bi(²¹⁰Bi-D) 和²¹⁰Pb(²¹⁰Pb-D) 的浓度变化范围分别为 0.84~15.4、2.59~19.7 和 1.10~29.7 dpm/(100 L), 平均值分别为(4.99 \pm 3.46)、(8.17 \pm 4.95) 和(7.72 \pm 7.60) dpm/(100 L), 表现出²¹⁰Po-D < ²¹⁰Bi-D < ²¹⁰Pb-D (活度浓度) 的特征; 颗粒态²¹⁰Po(²¹⁰Po-P)、²¹⁰Bi(²¹⁰Bi-P) 和²¹⁰Pb(²¹⁰Pb-P) 活度浓度变化范围分别为: 1.23~5.79、1.13~12.1 和 0.46~12.8 dpm/(100 L), 平均值分别为(2.75 \pm 1.41)、(5.90 \pm 3.13) 和(4.61 \pm 3.53) dpm/(100 L), 表明颗粒态样品中²¹⁰Po 活度最低的特征。总态²¹⁰Po(²¹⁰Po-T)、²¹⁰Bi(²¹⁰Bi-T) 和²¹⁰Pb(²¹⁰Pb-T) 的活度浓度的变化范围分别为 2.07~18.0、4.26~24.5 和 4.26~31.7 dpm/(100 L), 平均值分别为(7.74 \pm 3.93)、(13.7 \pm 5.91) 和(12.3 \pm 7.65) dpm/(100 L)(表 2), 呈现出总态²¹⁰Po 活度浓度最低的特征, 表明²¹⁰Po 相比母体核素被颗粒物优惠清除, 然而从总体平均值来看, 总态²¹⁰Bi 和总态²¹⁰Pb 的活度浓度基本接近平衡。

核素活度浓度之比可以表征核素之间的活度不平衡特征, 子母体核素活度之比大于 1 表明子体过剩, 反之表明子体核素亏损。春季长江口外东海赤潮暴发期间水体中总态²¹⁰Po/²¹⁰Pb 活度比和总态²¹⁰Bi/²¹⁰Pb 活度比的计算结果如表 2 和图 3 所示, ²¹⁰Po/²¹⁰Pb 活度比在 0.20 到 2.08 之间变化, 平均值为 0.82 \pm 0.58($n=15$); ²¹⁰Bi/²¹⁰Pb 活度比在 0.32 到 3.72 之间变化, 平均值为 1.38 \pm 0.79($n=15$)。从总态²¹⁰Po/²¹⁰Pb 活度比的频数分布直方图来看, 大部分样品(11/15) 中²¹⁰Po/²¹⁰Pb 活度比小于 1(²¹⁰Po/²¹⁰Pb 活度比主要集中在 0.5 附近, 图 3a), 只有少部分样品中出现²¹⁰Po/²¹⁰Pb 活度比大于 1 的特征, 说明春季浮游植物旺发期间水体中²¹⁰Po 和²¹⁰Pb 之间呈现较为强烈的²¹⁰Po 亏损的特征。然而²¹⁰Bi/²¹⁰Pb 活度比的频数分布直方图呈现出与²¹⁰Po/²¹⁰Pb 活度比的频数分布直方图完全不同的特征, 大多数样品(10/15) 中²¹⁰Bi/²¹⁰Pb 活度比位于 1.0 到 2.0 之间(图 3b), 所有样品中²¹⁰Bi/²¹⁰Pb 活度比的平均值为 1.38 (>1), 且明显高于²¹⁰Po/²¹⁰Pb 活度比(图 3c), 表现出²¹⁰Bi 与²¹⁰Pb 接近活度平衡或²¹⁰Bi 略微过剩的特征。综上, 本文总结认为春季浮游植物生长旺盛期间长江口外东海水体存在明显的²¹⁰Po-²¹⁰Pb 和²¹⁰Bi-²¹⁰Pb 活度不平衡现象, 具体表现为²¹⁰Po 相比²¹⁰Pb 明显亏损而²¹⁰Bi 相比²¹⁰Pb 呈现明显过剩的特征。

考虑到本次观测中获得的 Chla 数据较少, 本文

表 2 长江口外东海赤潮暴发期间海水中²¹⁰Po、²¹⁰Bi 和²¹⁰Pb 的活度浓度大小和核素活度比值
 Table 2 Activity concentrations and activity ratios of ²¹⁰Po, ²¹⁰Bi, and ²¹⁰Pb in seawater samples in the East China Sea close to the Changjiang Estuary during red tide

站位	层位	²¹⁰ Po-D	²¹⁰ Bi-D	²¹⁰ Pb-D	²¹⁰ Po-P	²¹⁰ Bi-P	²¹⁰ Pb-P	²¹⁰ Po-T	²¹⁰ Bi-T	²¹⁰ Pb-T	²¹⁰ Po-T / ²¹⁰ Pb-T	²¹⁰ Bi-T / ²¹⁰ Pb-T
		dpm/100 L										
A11-4	1 m	6.55±0.97	15.9±1.51	21.8±0.83	2.24±0.16	5.58±0.53	5.89±0.45	8.79±0.98	21.5±2.1	27.7±1.05	0.32	0.78
A10-5	1 m	6.27±0.76	3.44±0.41	2.33±0.13	2.54±0.18	3.37±0.40	12.8±0.84	8.81±0.78	6.82±0.68	15.1±0.86	0.58	0.45
A9-4	1 m	1.27±0.09	6.94±0.66	8.41±0.51	3.08±0.21	12.1±1.15	3.36±0.21	4.35±0.23	19.0±1.90	11.7±0.71	0.37	1.62
A8-4	1 m	0.84±0.06	7.38±0.89	8.34±0.48	1.23±0.07	7.63±0.92	1.98±0.13	2.07±0.10	15.0±1.50	10.3±0.60	0.2	1.46
	10 m	6.48±1.18	13.5±1.28	5.97±0.31	2.12±0.15	11.0±1.05	5.78±0.36	8.60±1.19	24.5±2.45	11.7±0.62	0.73	2.09
	20 m	6.13±0.42	19.7±2.37	29.7±1.40	2.09±0.12	2.09±0.25	2.03±0.15	8.22±0.44	21.8±2.18	31.7±1.50	0.26	0.69
	30 m	15.4±0.60	5.34±0.51	9.72±0.44	2.59±0.18	5.56±0.53	0.85±0.07	18.0±0.62	10.9±1.09	10.6±0.48	1.70	1.03
	45 m	4.66±0.93	13.4±1.60	3.95±0.23	4.51±0.28	3.04±0.36	0.46±0.03	9.18±0.97	16.4±1.64	4.41±0.25	2.08	3.72
A7-5	60 m	7.59±0.29	5.33±0.51	5.07±0.29	5.79±0.34	8.19±0.78	2.93±0.20	13.4±0.45	13.5±1.35	7.99±0.46	1.67	1.69
	1 m	4.31±0.30	2.59±0.31	6.08±0.26	5.21±0.33	8.65±1.04	11.3±0.52	9.53±0.44	5.62±0.56	17.4±0.74	0.55	0.32
A6-11	1 m	4.36±0.63	7.68±0.73	4.44±0.36	1.57±0.10	2.01±0.19	1.99±0.12	5.93±0.64	9.69±0.97	6.43±0.53	0.92	1.51
A5-7	1 m	2.81±0.34	8.28±0.99	1.10±0.07	1.35±0.08	6.38±0.77	7.02±0.56	4.15±0.35	14.7±1.5	8.12±0.53	0.51	1.81
A4-6	1 m	4.56±0.63	3.12±0.30	1.84±0.12	1.45±0.10	1.13±0.11	2.43±0.17	6.01±0.64	4.26±0.43	4.26±0.27	1.41	1.00
SS	1 m	1.74±0.15	5.06±0.48	2.72±0.18	3.91±0.24	5.74±0.55	6.69±0.41	5.65±0.28	10.8±1.08	9.41±0.64	0.6	1.15
A1-7	1 m	1.86±0.22	4.90±0.59	4.42±0.34	1.53±0.09	6.04±0.73	3.71±0.20	3.39±0.24	10.9±1.09	8.13±0.62	0.42	1.35
	最小值	0.84	2.59	1.1	1.23	1.13	0.46	2.07	4.26	4.26	0.2	0.32
	最大值	15.4	19.7	29.7	5.79	12.1	12.8	18	24.5	31.7	2.08	3.72
	平均值±SD	4.99±3.46	8.17±4.95	7.72±7.6	2.75±1.41	5.90±3.13	4.61±3.53	7.74±3.93	13.7±5.91	12.3±7.65	0.82±0.58	1.38±0.79

以 POC 浓度作为衡量海水中浮游动/植物生物量的指标,绘制了²¹⁰Po/²¹⁰Pb 和²¹⁰Bi/²¹⁰Pb 活度比与 POC 浓度的变化关系。如图 4a 所示,随着 POC 浓度(以 C 计)从 25 μmol/L 增加到 100 μmol/L, ²¹⁰Po/²¹⁰Pb 活度比从 2.1 下降至 0.2;而当 POC 浓度增加至 200~300 μmol/L 时, ²¹⁰Po/²¹⁰Pb 活度比在 0.3~0.7 之间波动。可见浮游植物生物量的增加能够促进²¹⁰Po 的优惠清除,进而导致²¹⁰Po 相对²¹⁰Pb 的活度亏损现象,然而浮游植物暴发并没有进一步促进水体中²¹⁰Po 的亏损。相对而言, ²¹⁰Bi/²¹⁰Pb 活度比随 POC 浓度的增加并没有呈现规律性的变化,不论是受赤潮暴发影响的高生物量表层水体还是低生物量的表层水体, ²¹⁰Bi/²¹⁰Pb 活度比的变化范围均局限在 0.5~2 之间(图 4b)。可见浮游植物生物量的增加并没有显著改变²¹⁰Bi-²¹⁰Pb 之间的活度不平衡特征。此外,针对图 4 中²¹⁰Po/²¹⁰Pb 和²¹⁰Bi/²¹⁰Pb 活度比随 POC 浓度变化呈现的差异,还有一种可能的解释,即赤潮发生前²¹⁰Po/²¹⁰Pb 活度比值很可能受前期

颗粒物沉降的影响而比值较低,由于²¹⁰Po 的半衰期长, ²¹⁰Po/²¹⁰Pb 比值的低值将会维持较长时间;但是由于²¹⁰Bi 半衰期较短,低²¹⁰Bi/²¹⁰Pb 比值维持的时间很短或者可能减弱甚至消失,随后发生的赤潮产生的颗粒物尚未来得及沉降,所以没有造成总²¹⁰Po 和总²¹⁰Bi 相对于²¹⁰Pb 明显减小。遗憾的是,我们并没有赤潮暴发前的观测结果,因此上述解释仅为一种较为合理的理论推断。

对²¹⁰Bi-²¹⁰Pb 和²¹⁰Po-²¹⁰Pb 活度不平衡来看,观测期间另一个特征表现为深层(45 m,以 A8-4 站位为例)水体中, ²¹⁰Po/²¹⁰Pb 和²¹⁰Bi/²¹⁰Pb 活度比均增加到 1.5 以上,但 POC 浓度却表现出较低水平。这种深层水中²¹⁰Po 和²¹⁰Bi 相对于²¹⁰Pb 过剩的类似现象也在南海北部被 Yang 等^[5]报道,这一现象表明²¹⁰Po 和²¹⁰Bi 被生源颗粒物从表层-上层透光带快速去除后,随之沉降并在深层水体中发生再溶出反应,进而使得深层水体中²¹⁰Po 和²¹⁰Bi 相对于²¹⁰Pb 过剩,这一点可以从 A8-

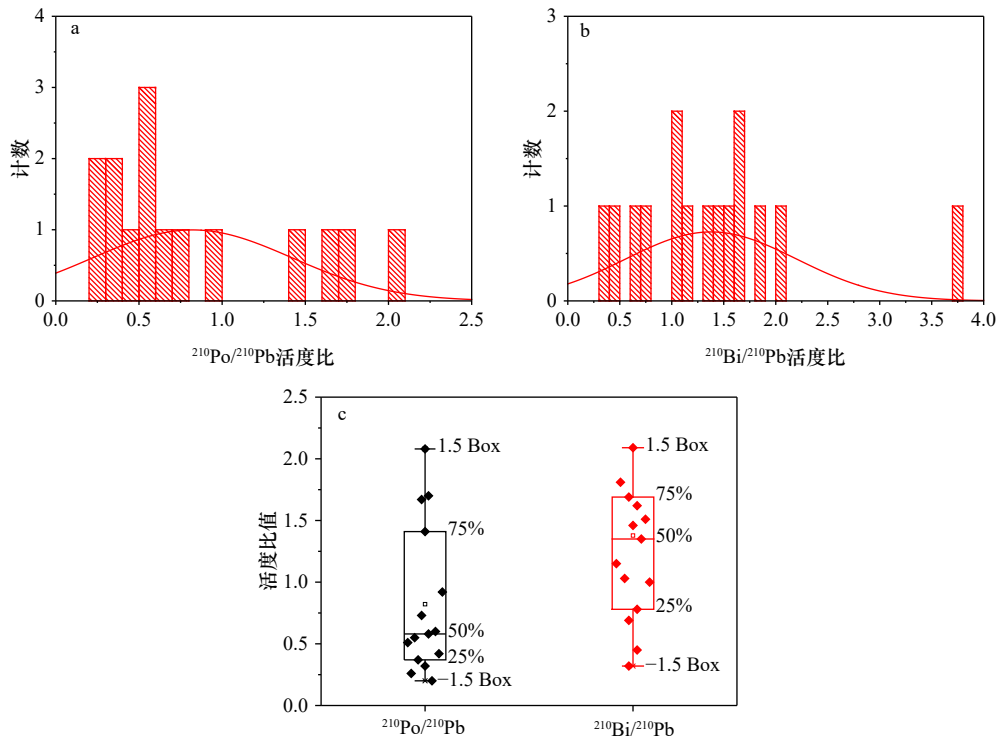


图3 长江口外东海赤潮暴发期间水体总态²¹⁰Po/²¹⁰Pb(a)和²¹⁰Bi/²¹⁰Pb(b)活度比频数分布直方图及核素活度比盒须图(c)
Fig. 3 Histograms of the total ²¹⁰Po/²¹⁰Pb activity ratio (a) and total ²¹⁰Bi/²¹⁰Pb (b) and the box plot of radionuclide activity ratios (c) during red tide outbreak in the East China Sea close to the Changjiang River Estuary

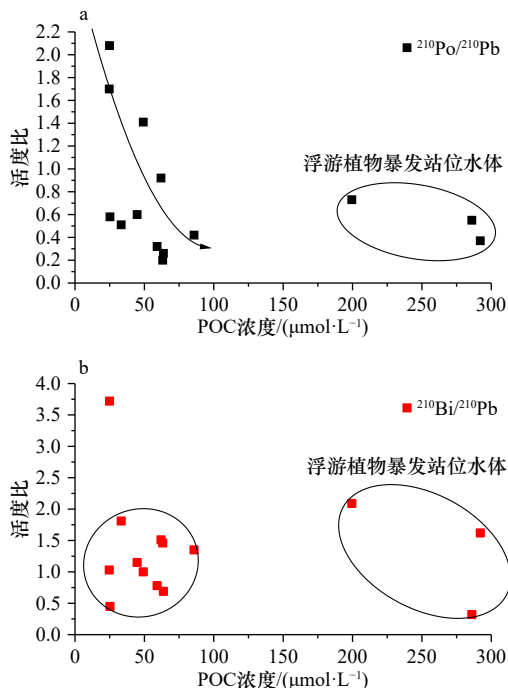


图4 ²¹⁰Po/²¹⁰Pb(a)和²¹⁰Bi/²¹⁰Pb活度比(b)随POC浓度的变化关系

Fig. 4 Relationships between ²¹⁰Po/²¹⁰Pb (a) and ²¹⁰Bi/²¹⁰Pb activity ratio (b) as a function of POC concentration

4 站 30~45 m 水层溶解态²¹⁰Bi 和²¹⁰Po 的浓度显著增加得到佐证。

3.3 ²¹⁰Po、²¹⁰Bi 和²¹⁰Pb 与海洋颗粒物亲和能力对比

核素的分配系数能很好地描述不同核素之间颗粒物亲和活性的强弱^[4,16]。基于实测的核素颗粒态和溶解态活度浓度和 TSM 浓度,可以计算出²¹⁰Po、²¹⁰Bi 和²¹⁰Pb 的分配系数(K_d 值)^[4,16]。表 3 给出了²¹⁰Po、²¹⁰Bi 和²¹⁰Pb 3 种核素的分配系数,其中 K_d -²¹⁰Po 的变化范围为 $3.06 \times 10^4 \sim 7.11 \times 10^5$ mL/g,平均值为 $(1.99 \pm 1.99) \times 10^5$ mL/g; K_d -²¹⁰Bi 的变化范围为 $1.15 \times 10^4 \sim 5.72 \times 10^5$ mL/g,平均值为 $(2.18 \pm 1.74) \times 10^5$ mL/g; K_d -²¹⁰Pb 的变化范围为 $7.43 \times 10^3 \sim 4.72 \times 10^6$ mL/g,平均值为 $(6.26 \pm 12.7) \times 10^6$ mL/g。目前文献中报道的同时测定水体中颗粒态和溶解态²¹⁰Po、²¹⁰Bi 和²¹⁰Pb 活度浓度及其分配系数的研究案例仅有 1 例,即 Waples^[17] 报道了密歇根湖 3 个水样中²¹⁰Po、²¹⁰Bi 和²¹⁰Pb 的分配系数,分别为 $(10.2 \pm 0.6) \times 10^5$ 、 $(9.3 \pm 1.7) \times 10^5$ 和 $(7.1 \pm 0.4) \times 10^5$ mL/g。对比来看,本文报道的 K_d -²¹⁰Po 和 K_d -²¹⁰Bi 略低于 Waples 的结果, K_d -²¹⁰Pb 略高于 Waples 的结果,尽管分配系数的数值大小在同一数量级。本文报道²¹⁰Po 的分配系数与²¹⁰Pb 的分配系数和其他近岸海域报道的结果比较接近,比如 Tateda 等^[18] 在地中海近岸的研究中测得²¹⁰Pb 和²¹⁰Po 分配系数变化范围分别为(约 $0.2 \sim 1.5$) $\times 10^5$ 和(约 $0.1 \sim 6.8$) $\times 10^5$ mL/g。虽然从 K_d 值的总体平均值来看, K_d -²¹⁰Pb > K_d -²¹⁰Bi \approx K_d -²¹⁰Po,呈现出²¹⁰Pb 的颗粒活性 >

表 3 水体中²¹⁰Po、²¹⁰Bi 和²¹⁰Pb 的分配系数以及²¹⁰Po-²¹⁰Pb 和²¹⁰Bi-²¹⁰Pb 的分馏因子

Table 3 Distribution coefficients of ²¹⁰Po, ²¹⁰Bi, and ²¹⁰Pb and fractionation factors of ²¹⁰Po-²¹⁰Pb and ²¹⁰Bi-²¹⁰Pb

站位	层位	K_d - ²¹⁰ X			$F_{Po/Pb}$	$F_{Bi/Pb}$	$F_{Po/Bi}$
		²¹⁰ Po	²¹⁰ Bi	²¹⁰ Pb			
		mL/g					
A11-4	1 m	7.71E+04	7.91E+04	6.08E+04	1.27	1.30	0.97
A10-5	1 m	1.93E+05	4.65E+05	2.61E+06	0.07	0.18	0.42
A9-4	1 m	7.29E+04	5.25E+04	1.20E+04	6.06	4.36	1.39
A8-4	1 m	7.11E+05	5.02E+05	1.15E+05	6.18	4.36	1.42
	10 m	4.95E+04	1.23E+05	1.46E+05	0.34	0.84	0.40
	20 m	3.70E+04	1.15E+04	7.43E+03	4.98	1.55	3.22
	30 m	3.06E+04	1.89E+05	1.59E+04	1.93	11.9	0.16
	45 m	3.31E+05	7.77E+04	3.97E+04	8.34	1.96	4.26
	60 m	5.43E+04	1.09E+05	4.11E+04	1.32	2.66	0.50
A7-5	1 m	1.37E+05	3.80E+05	2.11E+05	0.65	1.80	0.66
A6-11	1 m	1.13E+05	8.18E+04	1.40E+05	0.80	0.58	1.98
A5-7	1 m	3.56E+05	5.72E+05	4.72E+06	0.08	0.12	0.36
A4-6	1 m	1.20E+05	1.37E+05	5.01E+05	0.24	0.27	1.38
A1-7	1 m	1.28E+05	1.93E+05	1.31E+05	0.98	1.47	0.62
SS	1 m	5.75E+05	2.90E+05	6.27E+05	0.92	0.46	0.88
	最小值	3.06E+04	1.15E+04	7.43E+03	0.07	0.12	0.16
	最大值	7.11E+05	5.72E+05	4.72E+06	8.34	11.93	4.26
	平均值	1.99E+05	2.18E+05	6.26E+05	2.35	2.32	1.24
	标准偏差	1.99E+05	1.74E+05	1.27E+06	2.68	2.99	1.11

²¹⁰Bi 的颗粒活性 \approx ²¹⁰Po 的颗粒活性的特征; 因此, 如果从各站位现场实测的 K_d 值来看, 有 9 个样品 (A1-7、A7-5、A9-4、A11-4 和 A8-4 站位的 1 m 层、20 m 层、30 m 层、45 m 层和 60 m 层) 表现出 K_d -²¹⁰Bi $>$ K_d -²¹⁰Pb 的特征; 剩余 6 个样品 (A6-11、SS、A10-5、A5-7、A4-6 和 A8-4 站位的 10 m 层) 表现出 K_d -²¹⁰Pb $>$ K_d -²¹⁰Bi 的特征, 可见长江口外东海春季浮游植物生长-暴发期间大多数海水样品中仍然表现出²¹⁰Bi 的颗粒活性强于²¹⁰Pb 的特征。

图 5 对比分析了长江口外东海赤潮爆发水体中²¹⁰Po、²¹⁰Bi 和²¹⁰Pb 3 种核素分配系数与 TSM 浓度之间的关系。分析结果表明, 野外现场实测²¹⁰Po、²¹⁰Bi 和²¹⁰Pb 3 种核素的分配系数与 TSM 浓度之间存在明显的负相关关系, 表现出强烈的“颗粒物质量浓度效应”特征^[19-21]。²¹⁰Pb 与 TSM 质量浓度之间的相关系数(0.70) 大于²¹⁰Po(0.62) 和²¹⁰Bi(0.54), 表明²¹⁰Pb 分配行为受

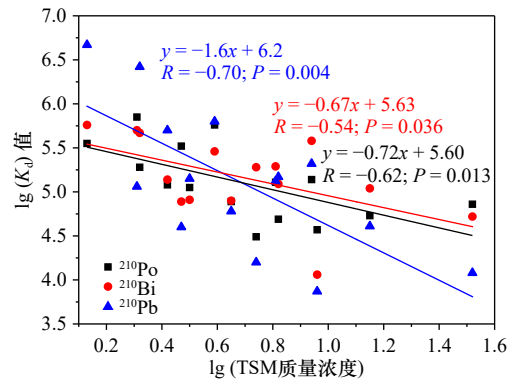


图 5 东海赤潮暴发期²¹⁰Po、²¹⁰Bi 和²¹⁰Pb 的分配系数与 TSM 质量浓度之间的相关性分析

Fig. 5 Correlation analysis between the distribution coefficients of ²¹⁰Po, ²¹⁰Bi, and ²¹⁰Pb and the TSM mass concentrations in the East China Sea during red tide

TSM 质量浓度变化的影响更为强烈; 此外²¹⁰Pb 分配系数与 TSM 质量浓度之间拟合曲线的斜率为-1.6, 显著低于²¹⁰Po 和²¹⁰Bi 分配系数与 TSM 质量浓度之间拟合曲线的斜率(-0.72 和-0.67), 表明²¹⁰Pb 分配行为的变化受 TSM 浓度的改变相比²¹⁰Po 和²¹⁰Bi 更为敏感。不论从斜率还是相关系数来看, ²¹⁰Po 和²¹⁰Bi 的分配系数与 TSM 质量浓度之间的关系均存在明显的相似性, 同时也说明²¹⁰Bi 具有类似于²¹⁰Po 的特性, 满足用于示踪海洋颗粒物动力学过程的基础条件。

分馏因子被定义为核素分配系数之比(例如 $F_{Po/Pb} = K_d$ -²¹⁰Po/ K_d -²¹⁰Pb 和 $F_{Bi/Pb} = K_d$ -²¹⁰Bi/ K_d -²¹⁰Pb), 是衡量某一核素相比另一核素与颗粒物亲和程度强弱的另一个重要参数^[20, 22]。如果分馏因子 $>$ 1, 表明核素在经受颗粒物清除过程中发生了分馏。春季长江口外东海赤潮暴发期间水体中²¹⁰Po-²¹⁰Pb 和²¹⁰Bi-²¹⁰Pb 之间分馏因子的计算结果列于表 3, $F_{Po/Pb}$ 和 $F_{Bi/Pb}$ 分别表示²¹⁰Po 和²¹⁰Pb 之间以及²¹⁰Bi 和²¹⁰Pb 之间的分馏因子。 $F_{Po/Pb}$ 的变化范围为 0.07~8.34, 平均值为 $2.35 \pm 2.68 (>1)$; $F_{Bi/Pb}$ 的变化范围为 0.12~11.93, 平均值为 $2.32 \pm 2.99 (>1)$ (表 3)。上述结果表明, 颗粒物在同时清除²¹⁰Po、²¹⁰Bi 和²¹⁰Pb 的过程中, 倾向于优惠清除²¹⁰Po 和²¹⁰Bi。而从具体站位来看, $F_{Bi/Pb}$ 大于 1 的样品数(9 个)明显多于 $F_{Bi/Pb}$ 小于 1 的样品数(6 个)(表 3), 从样品数量上同样能反映出春季赤潮爆发期间长江口外东海水体中颗粒物对²¹⁰Bi(相比²¹⁰Pb)的亲合活性更强。另外, 水体中 $F_{Po/Pb}$ 大于 1 和 $F_{Po/Pb}$ 小于 1 的样品数接近一致, 说明²¹⁰Po 和²¹⁰Pb 之间的分馏因子存在空间差异性。从平均值来看, 长江口东海赤潮暴发期间水体中 $F_{Po/Pb}$ (2.35 ± 2.68) 和 $F_{Bi/Pb}$ 平均值 (2.32 ± 2.99) 十分接近, 难以判断²¹⁰Po 和²¹⁰Bi 之间的颗粒物亲和活性强

弱。因此本文计算了 $F_{Po/Bi}$ 值, $F_{Po/Bi}$ 值的平均值虽然略微大于1(1.24±1.11,见表3),但这一结果显然是被部分样品的数值拉高所致。此外,从表3可以明显看到, $F_{Po/Bi}<1$ 的样品数(9个)也明显多于 $F_{Po/Bi}>1$ 的样品数(6个); $F_{Bi/Pb}$ 数值大于 $F_{Po/Pb}$ 数值的样品数(9个)也明显多于 $F_{Po/Pb}$ 大于 $F_{Bi/Pb}$ 数值的样品数(6个),因此,从样品数的角度来看,东海赤潮暴发期间水体中 $F_{Bi/Pb}>F_{Po/Pb}$,表明总体上²¹⁰Bi的颗粒活性稍强于²¹⁰Po。目前全球已有的相关研究案例报道仅有两个:Biggin等^[23]报道的结果表明爱尔兰海近岸水体中 $F_{Bi/Pb}(20.6)>F_{Po/Pb}(10.7)$;而Waples^[17]报道的结果表明美国密西根湖水中 $F_{Po/Pb}(1.4\sim 1.5)>F_{Bi/Pb}(1.2\sim 1.4)$ 。由此可见,不同研究区域报道的结果还存在差异,因此关于水环境中 $F_{Bi/Pb}$ 大于 $F_{Po/Pb}$ 还是 $F_{Po/Pb}$ 大于 $F_{Bi/Pb}$ 这个问题,目前来看仍然需要更多数据才能给出确切答案。综合表1中Chla质量浓度和POC浓度的结果,可以发现赤潮暴发的A9-4站位和A7-5站位 $F_{Bi/Pb}$ 均大于1,这表明海洋中生源有机颗粒物含量的增加能极大的促进水体中²¹⁰Bi和²¹⁰Pb之间的分馏行为。而A9-4站位的 $F_{Po/Pb}$ 为6.06(>1),A7-5站位的 $F_{Po/Pb}$ 为0.65(<1),虽然两个站位均受浮游植物暴发的影响,但 $F_{Po/Pb}$ 呈现完全相反的结果。可见浮游植物暴发是否促进²¹⁰Po和²¹⁰Pb之间的分馏行为,还需要进一步研

究和探讨。

图6展示了 $F_{Po/Pb}$ 和 $F_{Bi/Pb}$ 与TSM质量浓度、Chla质量浓度和POC浓度之间的变化关系。整体上来看,²¹⁰Po和²¹⁰Pb之间以及²¹⁰Bi与²¹⁰Pb之间的分馏因子均随着TSM质量浓度的增加而增加,尽管存在一些异常点具有较低的TSM和POC浓度和异常高的 $F_{Po/Pb}$ 和 $F_{Bi/Pb}$ 数值(如图6a和c中圈出的数据点)。相似地,随着Chla浓度和POC浓度的增加,²¹⁰Bi-²¹⁰Pb之间的分馏因子整体上也呈现增加的趋势(图6b和c),这种现象表明海水中浮游植物暴发能促进²¹⁰Bi与²¹⁰Pb之间的分馏行为,表明海洋颗粒物相对于²¹⁰Pb而言与²¹⁰Bi具有更好的亲和能力,这一点间接支持了“²¹⁰Bi在示踪海洋生源颗粒物过程具有可行性”这一观点。

4 总结

本文通过实测长江口外东海赤潮暴发期间海水中²¹⁰Po、²¹⁰Bi和²¹⁰Pb的活度浓度,分析了3种核素的分配行为、分馏因子及其与浮游植物生物量相关参数的关系,得到以下结论。

(1)赤潮暴发期间水体中存在明显的²¹⁰Po-²¹⁰Pb和²¹⁰Bi-²¹⁰Pb活度不平衡现象,具体表现为²¹⁰Po相对于²¹⁰Pb明显亏损而²¹⁰Bi相对于²¹⁰Pb呈现过剩的特征。

(2)深层水体中存在明显的²¹⁰Po和²¹⁰Bi相对于

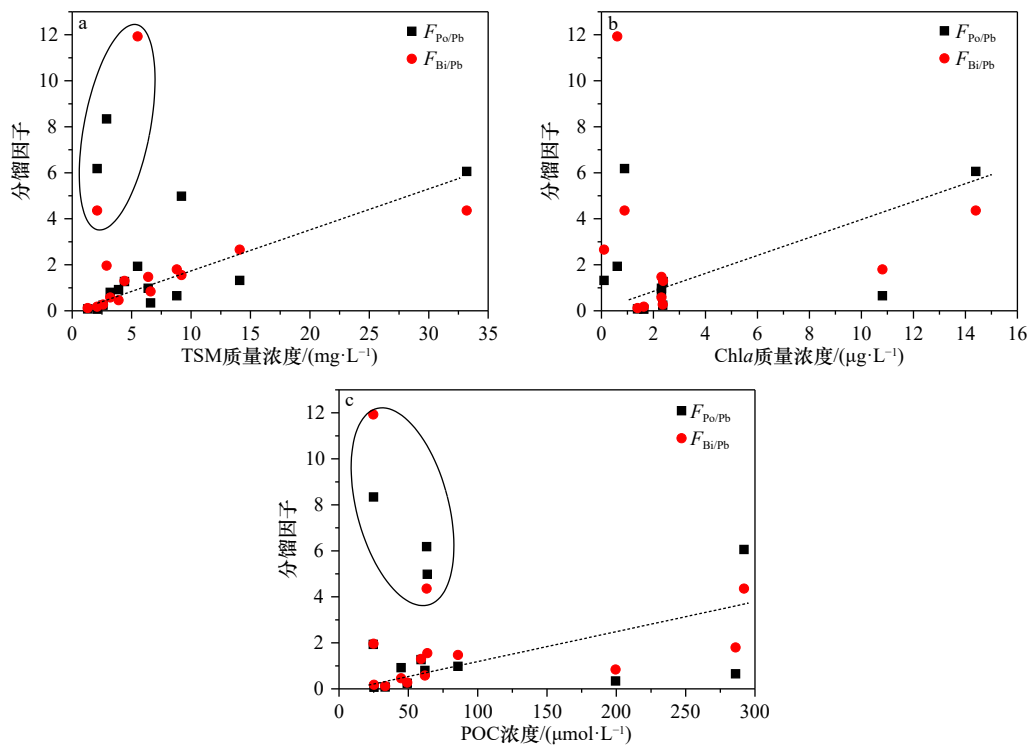


图6 ²¹⁰Po-²¹⁰Pb($F_{Po/Pb}$)和²¹⁰Bi-²¹⁰Pb分馏因子($F_{Bi/Pb}$)与TSM浓度(a)、Chla浓度(b)和POC浓度(c)之间的变化关系
Fig. 6 Relationship between ²¹⁰Po-²¹⁰Pb ($F_{Po/Pb}$) and ²¹⁰Bi-²¹⁰Pb fractionation factors ($F_{Bi/Pb}$) and TSM (a), Chla (b), and POC concentration (c)

^{210}Pb 过剩的现象,表明 ^{210}Po 和 ^{210}Bi 伴随颗粒物在深层水体中发生再溶出现象。

(3) 浮游植物生长旺盛期间, ^{210}Po 、 ^{210}Bi 和 ^{210}Pb 3种核素均同样表现出强烈的“颗粒物浓度效应”。

(4) 从分配系数和分馏因子来看,与 ^{210}Po 类似,

^{210}Bi 表现出比 ^{210}Pb 更强的颗粒物亲和活性的特征,支持了 ^{210}Bi 可用于示踪海洋颗粒物过程的观点。

致谢: 感谢华东师范大学河口海岸学国家重点实验室杜金洲教授 RIC 课题组研究生在测样中提供的帮助。

参考文献:

- [1] Liu Qian, Guo Xianghui, Yin Zhiqiang, et al. Carbon fluxes in the China Seas: an overview and perspective[J]. *Science China Earth Sciences*, 2018, 61(11): 1564–1582.
- [2] Zhou Kuanbo, Dai Minhan, Maiti K, et al. Impact of physical and biogeochemical forcing on particle export in the South China Sea[J]. *Progress in Oceanography*, 2020, 187: 102403.
- [3] Fowler S W, Teyssie J L, Church T M. Scavenging and retention of bismuth by marine plankton and biogenic particles[J]. *Limnology and Oceanography*, 2010, 55(3): 1093–1104.
- [4] Wang Jinlong, Zhong Qiangqiang, Baskaran M, et al. Investigations on the time-series partitioning of ^{210}Pb , ^{210}Bi and ^{210}Po between marine particles and solution under different salinity and pH conditions[J]. *Chemical Geology*, 2019, 528: 119275.
- [5] Yang Weifeng, Tian Jie, Chen Min, et al. A new radiotracer for particulate carbon dynamics: examination of ^{210}Bi - ^{210}Pb in seawater[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2022, 23(12): e2022GC010656.
- [6] 刘新成, 沈焕庭, 黄清辉. 长江入河口区生源要素的浓度变化及通量估算[J]. *海洋与湖沼*, 2002, 33(3): 332–340.
Liu Xincheng, Shen Huanting, Huang Qinghui. Concentration variation and flux estimation of dissolved inorganic nutrient from the Changjiang River into its estuary[J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 2002, 33(3): 332–340.
- [7] Zhu Jianrong, Wang Jinhui, Shen Huanting, et al. Observation and analysis of the diluted water and red tide in the sea off the Changjiang River mouth in middle and late June 2003[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2005, 50(3): 240–247.
- [8] 周名江, 颜天, 邹景忠. 长江口邻近海域赤潮发生区基本特征初探[J]. *应用生态学报*, 2003, 14(7): 1031–1038.
Zhou Mingjiang, Yan Tian, Zou Jingzhong. Preliminary analysis of the characteristics of red tide areas in Changjiang River estuary and its adjacent sea[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2003, 14(7): 1031–1038.
- [9] 于仁成, 张清春, 孔凡洲, 等. 长江口及其邻近海域有害藻华的发生情况、危害效应与演变趋势[J]. *海洋与湖沼*, 2017, 48(6): 1178–1186.
Yu Rencheng, Zhang Qingchun, Kong Fanzhou, et al. Status, impacts and long-term changes of harmful algal blooms in the sea area adjacent to the Changjiang River estuary[J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 2017, 48(6): 1178–1186.
- [10] Zhou Zhengxi, Yu Rencheng, Zhou Mingjiang. Seasonal succession of microalgal blooms from diatoms to dinoflagellates in the East China Sea: a numerical simulation study[J]. *Ecological Modelling*, 2017, 360: 150–162.
- [11] 赵艳民, 秦延文, 张雷, 等. 基于 GIS 的近 30 年长江口及其邻近海域赤潮时空分布特征研究[J]. *海洋科学*, 2021, 45(12): 39–46.
Zhao Yanmin, Qin Yanwen, Zhang Lei, et al. Temporal and spatial distribution of red tides in the Changjiang estuary and in adjacent waters from 1989 to 2019[J]. *Marine Sciences*, 2021, 45(12): 39–46.
- [12] Zhong Qiangqiang, Puigcorb  V, Sanders C, et al. Analysis of ^{210}Po , ^{210}Bi , and ^{210}Pb in atmospheric and oceanic samples by simultaneously auto-plating ^{210}Po and ^{210}Bi onto a nickel disc[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2020, 220–221: 106301.
- [13] Rigaud S, Puigcorb  V, C mara-Mor P, et al. A methods assessment and recommendations for improving calculations and reducing uncertainties in the determination of ^{210}Po and ^{210}Pb activities in seawater[J]. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2013, 11(10): 561–571.
- [14] Baskaran M, Church T, Hong G, et al. Effects of flow rates and composition of the filter, and decay/ingrowth correction factors involved with the determination of in situ particulate ^{210}Po and ^{210}Pb in seawater[J]. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2013, 11(3): 126–138.
- [15] Waples J T. Measuring bismuth-210, its parent, and daughter in aquatic systems[J]. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2020, 18(4): 148–162.
- [16] 钟强强. 核素大气沉降过程及其对上层海洋 POC 输出通量研究的启示[D]. 上海: 华东师范大学, 2020.
Zhong Qiangqiang. Atmospheric deposition of radionuclides and its application in POC export fluxes of the upper sea[D]. Shanghai: East China Normal University, 2020.
- [17] Waples J T. Bismuth-210, its parent, and daughter and their use as particle tracers in aquatic systems[J]. *Marine Chemistry*, 2022, 239: 104072.
- [18] Tateda Y, Carvalho F P, Fowler S W, et al. Fractionation of ^{210}Po and ^{210}Pb in coastal waters of the NW Mediterranean continental margin[J]. *Continental Shelf Research*, 2003, 23(3/4): 295–316.
- [19] Zhong Qiangqiang, Wang Jinlong, Du Jinzhou, et al. The $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ disequilibrium in a spring-blooming marginal sea, the Southern Yellow Sea[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2019, 207: 15–26.

- [20] Tang Yi, Stewart G, Lam P J, et al. The influence of particle concentration and composition on the fractionation of ²¹⁰Po and ²¹⁰Pb along the North Atlantic GEOTRACES transect GA03[J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2017, 128: 42–54.
- [21] Honeyman B D, Balistrieri L S, Murray J W. Oceanic trace metal scavenging: the importance of particle concentration[J]. *Deep Sea Research Part A: Oceanographic Research Papers*, 1988, 35(2): 227–246.
- [22] Mudbidre R, Baskaran M, Schweitzer L. Investigations of the partitioning and residence times of Po-210 and Pb-210 in a riverine system in Southeast Michigan, USA[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2014, 138: 375–383.
- [23] Biggin C D, Cook G T, MacKenzie A B, et al. Time-efficient method for the determination of ²¹⁰Pb, ²¹⁰Bi, and ²¹⁰Po activities in seawater using liquid scintillation spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2002, 74(3): 671–677.

Biogeochemical behaviors of ²¹⁰Po, ²¹⁰Bi, and ²¹⁰Pb in the East China Sea close to the Changjiang River Estuary during a spring red tide event

Zhou Wenqing¹, Zhong Qiangqiang^{2,3}, Zhou Yuehua⁴, Wang Qiugui⁵, Wang Hao², Du Juan⁶

(1. Key Laboratory of Ocean Observation Technology, National Ocean Technology Center, Ministry of Natural Resources, Tianjin 300112, China; 2. Third Institute of Oceanography, Ministry of Natural Resources, Xiamen 361005, China; 3. State Key Laboratory of Estuarine and Coastal Research, East China Normal University, Shanghai 200062, China; 4. Xiamen Special Education School, Xiamen 361008, China; 5. School of Environmental Science and Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China; 6. Research Centre for Eco-Environmental Engineering, Dongguan University of Technology, Dongguan 523808, China)

Abstract: The ²¹⁰Bi-²¹⁰Pb radionuclide pair is considered to be a new radiotracer for particulate carbon dynamics. Due to the very short half-life of ²¹⁰Bi and the difficulty of determination, we have very few knowledge about the biogeochemical behavior of ²¹⁰Bi in the ocean and whether there is a ²¹⁰Bi-²¹⁰Pb activity disequilibrium. This paper reported the observation results of dissolved and particulate ²¹⁰Po, ²¹⁰Bi, and ²¹⁰Pb and their activity ratios in seawaters in the East China Sea close to the Changjiang River Estuary during a red tide event on the spring scientific cruise organized by National Natural Science Foundation of China from May 5 to 15, 2017. The results showed that the ²¹⁰Po/²¹⁰Pb activity ratio varied from 0.20 to 2.08, with an average of 0.82 ± 0.58 ($n=15$) and the ²¹⁰Bi/²¹⁰Pb activity ratio changed between 0.31 and 3.72, showing an average of 1.38 ± 0.79 ($n=15$). This phenomenon indicates that the activity disequilibrium of ²¹⁰Po-²¹⁰Pb and ²¹⁰Bi-²¹⁰Pb was ubiquitous in the seawater. More specifically, there is an obvious excess of ²¹⁰Po and ²¹⁰Bi relative to ²¹⁰Pb in deep seawater, which implied that ²¹⁰Po and ²¹⁰Bi might be released from sinking particles in the middle and deep layer of water column. By calculating the distribution coefficients and fractionation factors of ²¹⁰Po, ²¹⁰Bi, and ²¹⁰Pb, it was found that suspended particles in seawater tended to preferentially scavenge and remove ²¹⁰Po and ²¹⁰Bi, comparing with ²¹⁰Pb. Similar to ²¹⁰Po, ²¹⁰Bi showed a stronger particle affinity for marine suspended particles than ²¹⁰Pb, and the increase of phytoplankton biomass can promote the fractionation behavior between ²¹⁰Bi and ²¹⁰Pb, supporting the idea that ²¹⁰Bi-²¹⁰Pb can be used to trace particle processes in the ocean.

Key words: coastal sea; ²¹⁰Bi-²¹⁰Pb disequilibrium; red tide; fractionation factor; biogeochemical behavior