

# 西太平洋海域海水和雨水的化学特征

杨绍晋 陈冰如 杨亦男 陈彬

(中国科学院高能物理研究所, 北京, 100080)

周明煜 郑月明 苏立荣 蓝友昌

(国家海洋环境预报研究中心)

## 摘 要

本工作测定了西太平洋海域中海水、海水悬浮物和海面上雨水的元素组成和浓度。通过富集因子的计算,探讨海面上雨水中微量元素的富集程度及其来源,讨论了海面上气溶胶粒子大小与洗出因子的关系,结果表明不同质量粒径大小的微量元素在公海上具有相似的洗出因子。

**关键词:** 气溶胶, 海面上雨水, 中子活化分析, 洗出因子

在海-气交换过程中,海洋通过海浪破碎和气泡破裂过程,产生大量组分与海水相似的海盐气溶胶。它与从陆地长距离输送来的地壳风化物以及人为来源排放的气溶胶粒子混合构成海面上气溶胶。这些气溶胶以干沉降或湿沉降的形式降落于海洋,成为非生物深海沉积物的一个重要部分。而海水的鼓泡运动又将部分沉积物输向大气,形成微量物质的循环。因此,研究海水、海水悬浮物及海上雨水的元素组成及化学特征,将有助于了解微量元素在海-气交换过程中的生物地球化学循环以及研究海洋气溶胶的干、湿沉降通量。

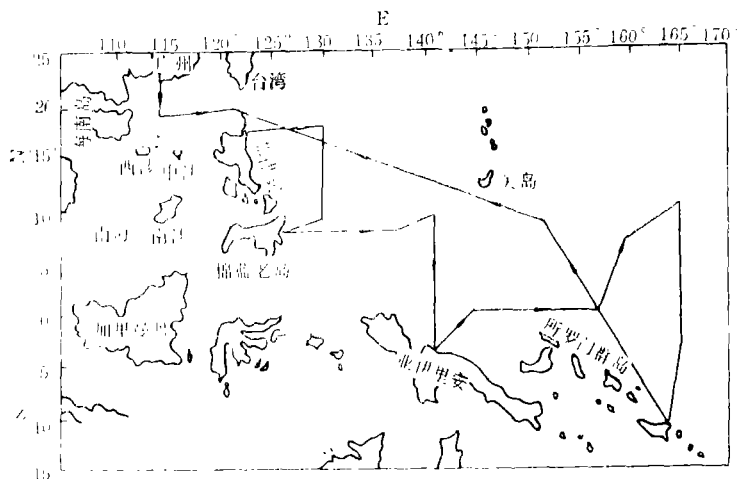


图1 西太平洋海域航线图

Fig.1 The cruise track of western pacific

本工作于1987年9月21日至11月4日海气相互作用研究第三次航行中,采集了西太平洋不同海域的海水和雨水样。本次航行路线见图1。

## 采样及分析方法

### 1. 样品的采集

雨水采样装置安装在科学考察船的前舱甲板上,采样过程中尽量防止海水溅入或船上烟尘的污染。雨水采集器由直径为30cm的漏斗下接一聚乙烯瓶组成。盛雨水和海水的聚乙烯容器均经稀硝酸浸泡洗净后,用去离子水多次冲洗以防止污染。采集雨水或海水的容器经密封后盛于聚乙烯袋内,存放在冰箱内,然后运至实验室进行分析测定。海水样品用 $0.45\mu\text{m}$ 的Millipore膜进行过滤,得到相应的海水悬浮物样品。分别移取100g和20g未经过滤的海水样品盛于石英烧杯内,在低温电炉板上加热蒸发除去大部分水份。冷至室温后,将烧杯放入LGJ-1B型冷冻干燥机。其工作条件为:真空度 $0.025\text{Torr}$ ,搁板温度 $25^\circ\text{C}$ ,8h后水份全部升华。将残渣转移至聚乙烯薄膜上,用少量去离子水冲洗烧杯,并将溶液也转移至薄膜上,然后在红外灯下缓慢将水份烘干,小心地将残渣包裹在薄膜内制成测试样品。

### 2. 雨水,海水及海水悬浮物中微量元素的测定

将样品、标准及作为分析质量监控的标准参考物,盛于同一照射铝筒内,放入重水型原子反应堆,照射24h,中子注量率为 $6\times 10^{19}\text{n/cm}^2\cdot\text{s}$ ,所用探测器为DD-8000型计算机程序控制Ge(Li) $\gamma$ 谱仪。根据各个被测元素的核性质,用不同的衰变时间测得各个放射性核素的 $\gamma$ 能谱,然后由计算机进行数据处理。中子活化分析法详见参考文献[1]。

## 结果与讨论

### 1. 海水的元素组分

在西太平洋不同海域( $19.5^\circ\text{N}$ ,  $117.8^\circ\text{E}$ ;  $18.3^\circ\text{N}$ ,  $125^\circ\text{E}$ ;  $16^\circ\text{N}$ ,  $130^\circ\text{E}$ ;  $7.9^\circ\text{N}$ ,  $137.5^\circ\text{E}$ ;  $0^\circ$ ,  $150^\circ\text{E}$ ;  $4^\circ\text{N}$ ,  $141.5^\circ\text{E}$ 及 $7^\circ\text{N}$ ,  $165^\circ\text{E}$ )采集海水样,测定其元素组分。共检出18个元素(表1),许多元素由于含量很低以及Na的放射性干扰很强而未能检出。分析结果表明,西太平洋不同海域海水中的各种元素浓度,随采样点的变化很小。取其平均值与Na的平均值之比( $C_x/C_{\text{Na}}$ )与文献值都很接近。而Al, Fe, Cr, Ti等地壳元素的( $C_x/C_{\text{Na}}$ )测定值均高于文献值,估计是否与陆地长距离输送的地壳风化物气溶胶粒子沉降于海洋有关。

### 2. 海水悬浮物的元素组成及其来源的探讨

海水悬浮物主要来自海洋气溶胶的沉降、江河排入、海底沉积物的上浮以及海洋中各类生物、化学反应产生的固体悬浮物。在远离大陆的西太平洋海域,由于海水较深,陆地江河的排入以及海底沉积物对表层海水悬浮物的贡献是很小的。所以开阔海域的海水悬浮物主要来自海面上气溶胶的干、湿沉降和生物、化学反应的产物。

海水悬浮物中的微量元素组分,被检出的有22个(见表2),其中浓度较高的元素

表 1 西太平洋海水中元素浓度及  $C_x/C_{Na}$  值  
Table 1 Elemental concentration and value of  $C_x/C_{Na}$  in  
pacific seawater samples

元 素	海水浓度 (g/ml)	西太平洋 $C_x/C_{Na}$ 值	海水平均 $C_x/C_{Na}$ 值*	元 素	海水浓度 (g/ml)	西太平洋 $C_x/C_{Na}$ 值	海水平均 $C_x/C_{Na}$ 值*
Cl	$1.69 \times 10^{-2}$	1.8	1.8	Rb	$9.0 \times 10^{-8}$	$9.56 \times 10^{-6}$	$1.11 \times 10^{-5}$
Na	$9.41 \times 10^{-3}$	1.0	1.0	In	$4.18 \times 10^{-8}$	$4.4 \times 10^{-6}$	$1.85 \times 10^{-5}$
Mg	$1.35 \times 10^{-3}$	0.14	0.12	Ba	$4.11 \times 10^{-8}$	$4.37 \times 10^{-6}$	$4.73 \times 10^{-6}$
Ca	$2.31 \times 10^{-4}$	$2.45 \times 10^{-2}$	$3.79 \times 10^{-2}$	Zn	$1.18 \times 10^{-8}$	$1.25 \times 10^{-6}$	$1.33 \times 10^{-6}$
Br	$4.3 \times 10^{-5}$	$4.56 \times 10^{-3}$	$6.15 \times 10^{-3}$	Cr	$5.29 \times 10^{-8}$	$5.62 \times 10^{-7}$	$4.63 \times 10^{-8}$
Ti	$3.98 \times 10^{-6}$	$4.23 \times 10^{-7}$	$9.26 \times 10^{-8}$	Sb	$2.21 \times 10^{-10}$	$2.35 \times 10^{-8}$	$2.78 \times 10^{-8}$
Sr	$5.38 \times 10^{-6}$	$5.72 \times 10^{-4}$	$7.31 \times 10^{-4}$	Th	$1.46 \times 10^{-10}$	$1.55 \times 10^{-8}$	$4.73 \times 10^{-8}$
Al	$4.24 \times 10^{-6}$	$4.51 \times 10^{-4}$	$1.8 \times 10^{-4}$	Cs	$1.24 \times 10^{-10}$	$1.32 \times 10^{-8}$	$3.7 \times 10^{-8}$
Fe	$1.03 \times 10^{-7}$	$1.09 \times 10^{-5}$	$1.89 \times 10^{-6}$	Ta	$1.33 \times 10^{-11}$	$1.41 \times 10^{-9}$	$2.31 \times 10^{-10}$

\* 来自文献[2], [6]

为 Cl, Na, Mg, Ca, Fe, 与海洋气溶胶的主要组分相似。从表 3 列出的海水、海水悬浮物及海洋气溶胶中各种元素对 Na 浓度之比, 可以看出海水元素 Cl, Mg, Ca 与 Na 的浓度比, 在三者之中的比值较为接近, 说明海水元素可能在海水气泡破裂过程中进入海面气溶胶, 然后又通过气溶胶的干、湿沉降而进入海水悬浮物。但是海水元素碘却与其它海水元素不同。它在悬浮物中的比值较气溶胶的高 5 倍左右, 但是都比海水中的浓度比值高 3 个数量级, 此结果说明海水中的碘富集在海水悬浮物上, 随着海水气泡破裂运动被带入大气。

表 2 海水悬浮物中元素含量(ng/g)  
Table 2 Elemental content of seawater-suspended matters(ng/g)

元 素	Al	Ca	Cl	I	In	Mg	Mn	Sm
含 量	0.48(1.4)	6.2(1.4)	26.6(1.6)	0.188(1.7)	0.002(3.2)	7.2(1.4)	0.047(2.0)	0.011(1.6)
元 素	Na	La	Ce	Cr	Cs	Sc	Fe	Zn
含 量	27.1(1.6)	0.014(1.1)	0.008(1.6)	0.44(1.7)	0.18(2.2)	0.0001 (1.8)	1.04(2.9)	0.048(1.8)
元 素	Ta	Co	Sb	Eu	Lu	Th		
含 量	0.002(1.9)	0.023(2.2)	0.002(1.9)	0.00004 (2.7)	0.0005(2.0)	0.00044 (1.0)		

注: ( ) 表示几何标准偏差

地壳元素和富集元素在海水悬浮物中的浓度比值与海洋气溶胶的较为接近, 相差很少, 但是还大于海水中的比值。这说明海水悬浮物中的地壳元素和富集元素主要不是来自海洋, 大部分来自海洋气溶胶的沉降物。

### 3. 海上雨水的化学特征

海面上气溶胶含有大量海盐, 它是良好的云凝聚核, 可以在成云过程中富集于云滴

表3 气溶胶、海水及悬浮物中元素与Na的浓度比。

Table 3 Concentration ratio of element to Na aerosol, seawater and suspended matters

元素	$(C_z/C_{Na})$ 海水	$(C_z/C_{Na})$ 气溶胶	$(C_z/C_{Na})$ 悬浮物	元素	$(C_z/C_{Na})$ 海水	$(C_z/C_{Na})$ 气溶胶	$(C_z/C_{Na})$ 悬浮物
Cl	1.8	1.46	0.982	Al	$4.53 \times 10^{-4}$	$2.79 \times 10^{-3}$	$1.77 \times 10^{-2}$
Mg	0.14	0.095	0.266	Zn	$1.25 \times 10^{-6}$	$4.64 \times 10^{-3}$	$1.77 \times 10^{-3}$
Ca	0.025	0.097	0.229	Sb	$2.34 \times 10^{-8}$	$4.79 \times 10^{-5}$	$7.38 \times 10^{-5}$
Fe	$1.09 \times 10^{-8}$	0.073	0.038	I	$4.73 \times 10^{-6}$ *	$1.37 \times 10^{-3}$	$6.94 \times 10^{-3}$
Th	$1.55 \times 10^{-8}$	$2.11 \times 10^{-5}$	$1.62 \times 10^{-5}$				

\* 摘自文献[6]

中。雨水可以从大气中洗出气溶胶颗粒或气体化合物。因此,研究雨水的元素组成将有助于了解海洋气溶胶的湿沉降过程及化学组分的变化情况。

本航次在不同海域的降水天气,收集到5份雨水样品,测定其pH值为5.2—5.7,偏酸性,反映了西太平洋海域的大气环境,已经受到陆地排放的 $SO_2$ ,  $NO_x$ 及其它酸性物质的影响。

雨水样品由于能收集到的量较少,而且其元素含量又很低,因此只检出16个元素(见表4)。从表4列出的分析结果可以看出,在西太平洋各海域采集的雨水样中所测

表4 西太平洋及其它海域雨水中的微量元素浓度(ng/g)

Table 4 Comparison of the concentration of trace elements in marine rain from different regions(ng/g)

元素	8°N, 139.5°E	2.3°S, 141.5°E	8.5°N, 165°E	0°, 165°E	10.5°S, 162.3°E	Enewetak	Bay of Bengal
Na	5370	700	3370	274	1490	1100	14000
Cl	—	1300	7000	—	—	2000	25000
Br	28.2	18.8	19.6	8.1	18.6	7.1	—
K	—	1570	677	1000	746	39	1400
Mg	—	319	—	—	—	170	1600
Ca	—	684	321	—	—	50	1700
Fe	2.25	8.75	—	4.82	5.53	1.0	30
Sc	0.00047	0.0063	0.00048	0.00073	0.00051	0.00023	0.016
Al	—	43	—	—	—	2.1	—
Cr	0.109	0.085	0.087	0.095	0.097	—	—
Co	0.092	0.091	0.062	0.040	0.024	—	0.95
Mn	—	4.66	1.29	—	—	0.012	—
Rb	—	0.679	0.471	0.302	0.279	—	—
Ba	3.2	8.0	2.77	4.37	2.9	—	—
Sb	—	0.186	0.044	0.029	0.026	—	—
Zn	18	60.8	11.5	16.8	7.9	0.052	100

出元素的浓度,绝大部分都高于太平洋海域Enewetak<sup>[3]</sup>,而低于Bengal孟加拉海湾雨水样中的浓度<sup>[4]</sup>。差别的主要原因估计是与陆地气溶胶的长距离输送有关。

海上雨水中微量元素的富集程度及其来源,可以用富集因子法予以判别:

$$EF_{地}(x) = (x/Al)_{雨水} / (x/Al)_{地壳}$$

式中,  $(x/Al)_{雨水}$  和  $(x/Al)_{地壳}$  分别代表雨水和地壳物质中的元素浓度比, 若  $EF_{地}(x)$  值等于或接近于 1, 说明元素主要来自地壳物质。可用同样方法计算与采集雨水相应时间内气溶胶中元素的富集因子, 计算结果列于表 5。富集因子表明雨水和气溶胶中的元素 Fe, Sc, Mn, Co 等主要来自陆地的地壳物质, 而其它元素的富集因子都远大于 10, 说明不是来自地壳物质。Na, Cl, Br, Mg, Ca 主要来自海洋; Sb, Zn 主要来自陆地的人为来源。为了进一步判别雨水和气溶胶中元素是否来自相同的来源, 我们又计算了雨水中的元素相对于气溶胶的富集因子为:

$$EF_{气}(x) = \frac{(x/Al)_{雨水}}{(x/Al)_{气溶胶}}$$

结果表明雨水中相对于地壳物质的富集因子, 易挥发元素及海水元素的 EF 值, 都由原来的远大于 10 而下降到接近于 1, 这说明雨水中的这些元素主要是从海洋气溶胶冲洗出来的。

湿沉降是开阔海域上空气溶胶粒子的主要去除过程之一。因此, 需要了解在雨水中的微量元素浓度与它们在大气中浓度的关系, 以及在开阔海域上空大气中气溶胶的粒径大小与洗出效率之间的关系。因为海洋气溶胶中各种微量元素来自自然的或人为的不同来源, 它们各自排放的气溶胶粒子的粒径是不同的。

气溶胶中元素的洗出率可以通过比较元素在大气中和雨水中的浓度进行计算, 通常都用洗出因子或洗出比例 (SR) 表示:

$$SR = \rho(C_{x,r} / C_{x,a})$$

式中  $C_{x,r}$  和  $C_{x,a}$  分别代表雨水 (g/kg) 中和气溶胶 (g/m<sup>3</sup>) 中元素的浓度;  $\rho$  是大气密度, 在 20°C, 1 atm 为 1.2 kg/m<sup>3</sup>。表 5 列出的数据表明各元素的洗出比例是不同的。但是没有观测到海洋气溶胶中具有不同质量中值直径 (MMD) 的海水、地壳和易挥发元素 (MMD: Na 3.7, Cl 3.5, Al 0.6, Mn 1.0, Sb 1.8, Zn 1.3) 显示出规律性的洗出比例特征。这与陆地观测到的, 雨水对粗颗粒的洗出效率高于细颗粒的结果不同<sup>[5]</sup>。导致在陆地与海洋上空, 雨水对气溶胶洗出效率的差别原因, Buat-Menard 和 Duce<sup>[7]</sup> 提出可能是由于在陆地和海洋大气中微量元素的垂直分布不同。我们根据实际观测结果, 推论可能有以下三个原因: (1) 雨水 (m-h) 和气溶胶 (h-d) 的采集时间不相同, 而

表 5 海面雨水中元素的富集因子及洗出因子

Table 5 Elemental enrichment factor and scavenging ratio for marine rain

元 素	EF =	EF =	EF =	SR	元 素	EF =	EF =	EF =	SR
	$\frac{(x/Al)_{雨}}{(x/Al)_{地}}$	$\frac{(x/Al)_{气}}{(x/Al)_{地}}$	$\frac{(x/Al)_{雨}}{(x/Al)_{气}}$			$\frac{(x/Al)_{雨}}{(x/Al)_{地}}$	$\frac{(x/Al)_{气}}{(x/Al)_{地}}$	$\frac{(x/Al)_{雨}}{(x/Al)_{气}}$	
Na	150	242	0.6	1038	Sc	0.15	0.4	0.4	644
Cl	60320	93750	0.6	1078	Cr	1.8	20	0.1	153
Br	14120	33838	0.4	699	Co	4.6	3.6	1.3	2145
Mg	29	25	1.2	1933	Mn	5.9	1.9	3.2	5243
Ca	26	13	2.0	3335	Sb	673	424	1.6	2692
Fe	0.2	2.5	0.1	137	Zn	1087	197	5.5	9261

且两者的采样状况有差别(如刚下雨或下雨结束等),直接对这二种不同采集方式的数据进行比较会产生一些问题;(2)降水的强度,暴雨和小雨可能对元素的洗出效果是不同的,(3)雨水中的微量元素有部分可能来自云中的过程。

根据我们的实验结果,没有明显的迹象表明在开阔海域气溶胶粒子的粒径大小与洗出效率存在着相关关系。因此,在估计全球海洋大气湿沉降率时,就不能用陆地的测量结果来进行推算。

#### 参 考 文 献

- [1] 杨绍晋,陈冰如,杨亦男,1985. 中子活化分析测定不同粒径大气颗粒物中的元素含量.4:10
- [2] Mason B, 1968. Principles of Geochemistry. 3rd., Wiley & Sons, Inc., New York
- [3] Duce R A, Arimoto R, Ray B J et al., 1983. Atmospheric Trace Elements at Enewetak Atoll. 1. Concentrations, Sources, and Temporal Variability. *J. Geophys. Res.*, **88**: 5321
- [4] Mahadevan T N, Sadasivan S, Mishra U C, 1982. Chemical Composition of Precipitation in Tropical Marine Atmosphere around Indian Subcontinent, *Sci. Total Environ.*, **24**:275
- [5] Lingberg S E, 1982. Factors Influencing Trace Metal, Sulfate and Hydrogen Ion Concentrations of SO<sub>2</sub> in Rain. **16**:1701.
- [6] Rosler H J, Lange H, 1972. Geochemical Tables. Edition Leipzig
- [7] Buat-Menard P, Duce R A, 1986. Precipitation Scavenging of aerosol particles over remote marine regions. *Nature*, **321**:508

1991年9月3日收到。

## CHEMICAL CHARACTERISTICS OF SEAWATER AND MARINE RAIN IN THE WESTERN PACIFIC REGIONS

*Yang Shaojin Chen Bingru Yang Yinan Chen Bin*

(Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100080)

*Zhou Mingyu Zheng Yueming Su Lirong Lan Yuchang*

(National Research Center for Marine Environment Forecasts)

#### ABSTRACT

The elemental composition and concentrations of trace elements in seawater, suspended matters, and marine rain are presented for samples collected at the Western Pacific Regions. The enrichment and sources for trace elements of marine rain are investigated through calculating enrichment factors. The relationship between the particle size of marine aerosol and scavenging ratio are discussed. These results showed that trace elements with distinctly different mass particle size distribution exhibited similar scavenging ratio at the open ocean.

**Keywords:** aerosol, marine rain, neutron activation analysis scavenging ratio