

南沙群岛珊瑚礁生态系中稀土元素的 垂直转移过程研究^{*}

宋 金 明

(中国科学院海洋研究所)

海洋沉积物中稀土元素的分布、转移行为已有许多报道。地球环境中稀土元素的行为是当今地学研究的热门课题,稀土元素的分布特性和转移行为研究与环境有极大的相关性,通过研究环境中稀土元素的转移行为就可了解环境演变的信息,所以海洋环境中稀土元素的研究具有重要的意义(Fleet, 1984; Piper, 1974; Schijf *et al.* 1995; 赵一阳等, 1994; 王中刚等, 1989; 张丽洁等, 1995)。海洋中颗粒物质垂直转移过程研究对研究海洋在全球变化(特别是全球气候变化)中有重要意义,但目前的研究仅集中于以碳为核心的生源要素和某些微量元素(宋金明等, 1996; 宋金明, 1997),至今稀土元素在海水中垂直转移过程研究尚未见报道。珊瑚礁生态系是最重要的海洋生态系之一,研究珊瑚礁生态系中稀土元素的垂直通量,即热带海域稀土元素在海水中垂直转移过程,继而推测对全球气候变化的影响,为研究海洋在全球气候变化中的作用提供了新课题。

本文首次报道用沉积物捕捉器(ST)收集南沙珊瑚礁潟湖中颗粒物质,研究稀土元素的垂直通量和不同形态稀土的垂直通量,以及稀土元素垂直转移的控制因素。

一、取样与分析

中国科学院南沙综合科学考察队对南沙群岛海域进行了调查。1993 年 5 月(93-5)和 1994 年 3—4 月(94-4)在渚碧礁两次投放锚锭式沉积物捕捉器,捕捉时间分别为 10d8h 和 18d;1993 年 12 月至 1994 年 3 月(93-94)在永暑礁投放 ST,时间为 111d。颗粒物质 60℃烘干,研磨过 200 目筛,用 SCORPIO-3000 程控 γ 谱中子活化分析仪测定 La, Ce, Nd, Sm, Ed, Tb, Yb, Lu 等 8 种稀土元素,分析精密度为 $\pm 5\%$ 。在永暑礁内收集到的垂直沉降颗粒物先用 1mol/L NH_4Ac 浸取,再用 1mol/L HAc 浸取,残渣用 2mol/L $\text{HCl} + 0.1\text{mol/L}$ 盐酸羟胺浸取,最后再用 1:1 王水 + $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 100℃消解,分别得到离子交换态、碳酸盐结合态、水合铁锰氧化物态、硫化物 + 有机物态及碎屑硅酸盐态(用总量减去前 4 种形态的量而得)5 种结合形态的物质含量,继而得到不同形态元素的垂直通量。颗粒物质中的 C, N 用元素分析仪测定, P 用分光光度法测定,并测定 5 种不同形态中元素的含

^{*} 中国科学院海洋研究所研究报告第 3013 号。
国家自然科学基金资助项目, 49576291 号。
收稿日期: 1996 年 8 月 27 日。

量。沉积物捕捉器投放站位见图 1。

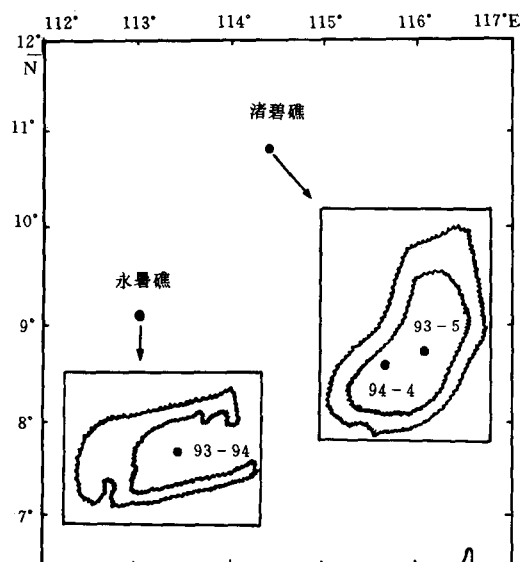


图 1 南沙群岛珊瑚礁生态系中沉积物捕捉器投放站位

二、稀土元素总的垂直通量

表 1 结果显示,稀土元素的垂直通量以 La 为最高,约占 8 种稀土元素垂直通量总量的 90%;其次为 Nd 或 Ce。本文中所用的总稀土元素系指 La 等 8 种稀土元素的总量;轻稀土(LREE)指 La、Ce、Nd、Sm、Eu 五种稀土元素的总和;重稀土(HREE)指 Tb、Yb、Lu 三种稀土元素的总和。垂直通量的 LREE/HREE 显示,轻稀土元素的垂直转移量远高于重稀土元素,即轻稀土元素更易从海水中迁出,并且比重稀土元素能更快地结合到生物和水成自生矿物中,这主要是由配位数效应优先于随原子序数增加的极化能效应决定的,即对离子半径较大的轻稀土元素其配位数最高,所以在海水中更易变成颗粒态向海底转移。从垂直转移量上看,渚碧礁两个航次的垂直通量相差不大,但远比永暑礁内稀土元素通量低,其原因在于:(1)地形差异,永暑礁为一半开放潟湖,其颗粒物可来自于潟湖内和邻近外海,而渚碧礁基本为一封闭潟湖,垂直沉降颗粒物基本全来自于潟湖,从颗粒物的形成、补充来看,显然渚碧礁潟湖要少于永暑礁潟湖;(2)永暑礁内颗粒沉降物采样时间是 1993 年 12 月至 1994 年 3 月,正值冬季,南海风浪大,表层沉积物可能被重新悬浮进入捕捉器内,而渚碧礁两个航次在 3—5 月,这时南海风浪小,底部沉积物再悬浮少,故收集到的颗粒物质亦少;(3)不同季节条件下稀土元素垂直转移量各异,主要表现在水温、生物种群、径流输入等的不同,稀土元素垂直通量亦不同。

表 1 稀土元素的垂直通量($\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$)及其相关参数

项 目	93-5	94-4	93-94	项 目	93-5	94-4	93-94
La	7.120	6.808	26.209	Yb	0.023	0.022	0.070
Ce	0.180	0.290	0.681	Lu	0.004	0.006	0.020
Nd	0.460	0.198	1.899	REE	7.855	7.415	29.283
Sm	0.046	0.069	0.330	LREE/HREE	237.0	210.9	280.6
Eu	0.016	0.015	0.060	PM($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$)	3.28	4.60	22.93
Tb	0.006	0.007	0.014	REE/PM($\times 10^{-6}$)	2.395	1.612	1.277

注:PM 表示沉积颗粒物。

三、不同形态稀土元素的垂直通量

表 2 显示,在永暑礁潟湖中稀土元素垂直转移颗粒物以碳酸盐结合态为主,约占 73.0%;次之为离子交换态和铁锰氧化物态,分别占 11.3%和 10.3%;有机物+硫化物态和硅酸盐态分别占 2.4%和 2.37%。从垂直通量 LREE/HREE 看,离子交换态稀土、通量与总通量的轻、重稀土元素比例相差不大,但碳酸盐态和有机物+硫化物态的比例则远大于总通量的 LREE/HREE,而在铁锰氧化物态和硅酸盐态中则完全相反。以上说明在永暑礁潟湖中轻稀土元素主要是以碳酸盐态和有机物+硫化物态从海水中迁出;而重稀土元素主要是以铁锰氧化物态和硅酸盐态从海水中迁出,也就是说轻稀土元素主要以碳酸盐态和有机物+硫化物态向底部沉积物输送,而重稀土元素主要以铁锰氧化物态和硅酸盐态向海底输送。

表 2 永暑礁潟湖内不同形态稀土元素的垂直通量[$\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$]

项 目	离子交换态		碳酸盐态		铁锰氧化物态		有机物+硫化物态		硅酸盐态	
	通量	相对比例 (%)	通量	相对比例 (%)	通量	相对比例 (%)	通量	相对比例 (%)	通量	相对比例 (%)
La	0	0	22.838	83.8	3.233	11.9	0.573	2.1	0.596	2.2
Ce	0.128	18.7	0.511	74.6	0	0	0.034	5.0	0.012	1.7
Nd	1.039	54.7	0.791	41.7	0.001	0.1	0.023	1.2	0.044	2.3
Sm	0	0	0.328	94.3	0.011	3.2	0.005	1.4	0.004	1.1
Eu	0.001	1.6	0.052	85.2	0.005	8.2	0.002	3.3	0.001	1.7
Tb	0	0	0.009	64.3	0.004	28.6	0	0	0.001	7.1
Yb	0.001	1.4	0.052	73.2	0.015	21.1	0.001	1.4	0.002	2.9
Lu	0.003	14.3	0.014	66.7	0.002	9.5	0.001	4.8	0.001	4.7
REE	0.147	11.3	0.307	73.0	0.409	10.3	0.080	2.4	0.083	2.4
LREE/HREE	292.0		326.9		162.5		318.5		164.3	

四、稀土元素垂直转移的主要控制因素

图 2 显示,三次调查的配分模式相似,都出现 Ce 亏损,这与南沙海区海水和碳酸盐沉积物中稀土元素配分模式是一致的(中国科学院南沙综合科学考察队,1993)。大量研究表明,南沙海区沉积物主要来自于陆源输入物,配分模式显示,显然在海水中由于生物地球化学作用而发生了重新分配,这种重新分配是影响该海域稀土元素垂直转移量的重要因素。

表 3 珊瑚礁生态系中稀土元素的沉积速率 $[\times 10^{-9} \text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{a})]$

项 目	La		Ce		Nd		Sm		Eu		Tb		Yb		Lu	
	U	比值 (%)	U	比值 (%)	U	比值 (%)	U	比值 (%)	U	比值 (%)	U	比值 (%)	U	比值 (%)	U	比值 (%)
93-5	259.88	530.4	6.57	18.3	16.79	36.5	1.68	21.0	0.58	29.0	0.22	22.0	0.84	21.0	0.15	15.0
94-4	248.47	507.1	10.59	29.4	7.23	15.7	2.52	31.5	0.55	27.5	0.26	26.0	0.80	20.0	0.22	22.0
93-94	956.63	1952.3	24.86	69.1	69.31	150.7	12.05	150.6	2.19	109.5	0.51	51.0	2.56	64.0	0.73	73.0
生物成因 CaCO_3	0.49	1.0	0.36	1.0	0.46	1.0	0.08	1.0	0.02	1.0	0.01	1.0	0.04	1.0	0.01	1.0

注: U 为稀土元素沉积速率,比值为潟湖中稀土元素 U 与生物成因 CaCO_3 中稀土元素 U 的比值。

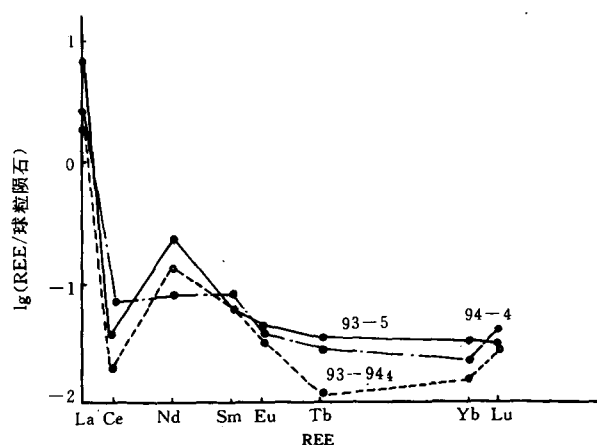


图 2 垂直沉降物中稀土元素的配分模式

统计结果显示,南海珊瑚礁生态系中稀土元素的垂直沉降量与总磷的垂直转移具有较好的正相关,尤其与有机磷垂直转移量有较好的正相关,说明稀土元素的垂直转移机理与磷(特别是有机磷)的垂直转移机理相似。磷为生物必需的营养素,生物体中富集了大量的磷,同时也富集了稀土元素,生物体死亡后及新陈代谢产物向下沉降时,稀土元素也随之向沉积物中转移,所以生物种群繁殖与分布亦是控制稀土元素垂直转移的另一重要因素。

表3 结果表示,在南沙珊瑚礁生态系中,稀土元素沉积速率高于单纯生物成因 CaCO_3 中稀土元素的沉积速率,说明该海域输入的碎屑物质(特别是极细粒物质)中稀土元素垂直沉降是其重要的影响因素,其矿物学特征证明了这一点^①。生物垂直转移稀土元素也是其重要的控制因素之一。

五、 结 论

通过对南沙永暑礁和渚碧礁潟湖生态系中稀土元素垂直转移过程的研究,得到以下主要结论:

1. 永暑礁潟湖的稀土元素垂直通量高于渚碧礁,轻稀土元素垂直通量高于重稀土元素;La 通量占 8 种稀土元素总通量的 90%,其次是 Nd 或 Ce。
2. 永暑礁内垂直沉降物中的稀土元素主要转移形态是碳酸盐结合态、离子交换态和铁锰氧化物结合态,分别占 73.0%,11.3%和 10.3%;有机物+硫化物结合态和硅酸盐结合态分别占 2.4%和 2.37%。
3. 海水中的生物地球化学过程、生物种群分布及岛礁地理位置等是影响南沙珊瑚礁生态系中稀土元素垂直转移的主要因素。

参 考 文 献

- 中国科学院南沙综合科学考察队,1993,南沙群岛及其邻近海区第四纪沉积地质学,湖北科技出版社,125—133。
- 王中刚等,1989,稀土元素地球化学,科学出版社,292—320。
- 宋金明、李鹏程,1996,南沙群岛沉积物环境与间隙水中的铁锰,环境科学学报,16(3):294—301。
- 宋金明,1997,中国近海沉积物-海水界面化学,海洋出版社,202—218。
- 张丽洁、刘季花、姚 德,1995,海底水-沉积物界面系统中稀土元素的变化及配分特征,海洋学报,17(1):52—58。
- 赵一阳、鄢明才,1994,中国浅海沉积物地球化学,科学出版社,130—150。
- Fleet, A. J., 1984, Aqueous and sedimentary geochemistry of the rare earth elements, In: Rare earth element geochemistry (Edited by Henderson), Elsevier Science Publisher, 343—421。
- Piper, D. Z., 1974, Rare earth elements in the sedimentary cycles: a summary, *Chem. Geol.*, 14(4): 285—304。
- Schijf, J. and H. J. W. De Baar, 1995, Rare earth element exchange through the Bosphorus: The Black Sea as a net source of REEs to the Mediterranean Sea, *FGeochem. Cosmochim. Acta.*, 59(7): 3503—3509。

^① 宋金明等,1997,永暑礁潟湖垂直沉降颗粒物的矿物学特征(内部资料)。

VERTICAL TRANSFORMATION PROCESSES OF RARE EARTH ELEMENTS IN THE CORAL REEF ECOSYSTEM OF NANSHA ISLANDS WATERS, SOUTH CHINA SEA*

Song Jinming

(Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences)

ABSTRACT

The vertical fluxes, vertical transformation forms and the controlling factors of rare earth elements in the coral reef ecosystem of Nansha Islands waters, South China Sea, were studied in 1993 to 1994 by using sediment trap and neutron active analysis. The main results were as follows: La has the highest vertical flux, accounting for 90% of the total flux of rare earth elements. The second is Nd or Ce. The vertical fluxes of rare earth elements are higher in Yongshu reef than in Zhubi reef. The transformations of light rare earth elements is easier than those of heavy rare earth elements. The main transformation forms of rare earth elements in Yongshu reef are carbonate, exchangeable-ion and Fe-Mn oxides, accounting for 73%, 11.3% and 10.3%, respectively. Organic matter + Sulfide and silicate amounted to 2.4% and 2.37%, respectively. Carbonate and organic matter + sulfide are the main vertical removal forms of light rare earth elements. Fe-Mn oxides and silicate are the main vertical removal forms of heavy rare earth elements. Biogeochemical Process, distribution of biocoenose and geographic location of coral reef etc. are the main controlling factors of vertical transformation of rare earth elements in the coral reef ecosystem of Nansha Islands waters, South China Sea.

* Contribution No. 3013 from the Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences.