

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2022061706

高萌, 姜子元, 葛云聪, 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): 707-719.

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): 707-719.

长江口及其邻近海域表层水体 Co 的季节分布*

高萌¹ 姜子元¹ 葛云聪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 钴 (Co) 对海洋中的生物地球化学循环过程起着不可或缺的作用. 河口是陆源物质进入海洋的重要界面, 而 Co 在长江口界面的生物地球化学行为尚不明确. 本文使用自动固相萃取-电感耦合等离子体联用技术对长江口及其附近海域 2019 年 9 月 (秋季)、2021 年 3 月 (春季) 和 2021 年 7 月 (夏季) 的表层水中的溶解 Co 进行了分析. 结果显示, 秋季 Co 浓度的范围在 0.05—0.24 nmol·L⁻¹, 均值为 0.10 nmol·L⁻¹; 春季为 0.05—0.37 nmol·L⁻¹, 均值为 0.13 nmol·L⁻¹, 略高于秋季; 夏季为 0.03—0.54 nmol·L⁻¹, 均值高达 0.26 nmol·L⁻¹, 浓度最高. Co 与盐度、营养盐、叶绿素及溶解氧在不同季节表现出不同的相关性, 表明长江口 Co 的行为受多因素的影响. 长江口溶解 Co 浓度自河口向外海逐渐降低, 整体表现为移除型分布类型. 长江口 Co 移除率秋季>夏季>春季, 向海有效输送通量夏季>春季>秋季.

关键词 长江口, Co, 季节分布, 河口行为.

Seasonal distribution of Co in the surface waters of the Changjiang Estuary and its adjacent waters

GAO Meng¹ JIANG Ziyuan¹ GE Yuncong¹ ZHANG Ruifeng^{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)

Abstract Cobalt (Co) plays a crucial role in biogeochemical cycling processes in the ocean. Estuaries are the important interface for terrigenous materials to enter the ocean, and the biogeochemical behavior of Co at the interface of the Changjiang (Yangtze) estuary remains unclear. In this study, dissolved Co in the surface waters of the Changjiang River Estuary and its adjacent waters in September 2019 (autumn), March 2021 (spring) and July 2021 (summer) was analyzed by automatic solid phase extraction and inductively coupled plasma technology. The results show that the concentration of Co ranges from 0.05 to 0.24 nmol·L⁻¹ with an average of 0.10 nmol·L⁻¹ in autumn; 0.05 to 0.37 nmol·L⁻¹ with an average of 0.13 nmol·L⁻¹ in spring, slightly higher than that in autumn; 0.03 to 0.54 nmol·L⁻¹ with an average of 0.26 nmol·L⁻¹ in summer, which was the highest concentration. Co shows different correlations with salinity, nutrients, chlorophyll and dissolved oxygen in different seasons, indicating that the behavior of Co in the Changjiang Estuary is affected by multiple factors. The dissolved Co concentration in the Changjiang River Estuary gradually

2022 年 6 月 17 日收稿 (Received: June 17, 2022).

* 国家自然科学基金委员会国际合作研究项目 (41861134040), 国家自然科学基金委员会共享航次计划项目 (42049903) 和同济大学海洋地质国家重点实验室开放基金课题 (MGK202005) 资助.

Supported by International Cooperation Research Project of Natural Science Foundation of China (41861134040), NSFC Shiptime Sharing Project (42049903) and State Key Laboratory of Marine Geology, Tongji University (MGK202005).

** 通信联系人 **Corresponding author**, Tel: 021-62932715, E-mail: ruifengzhang@sjtu.edu.cn

decreases from the estuary to the sea, showing a general removal-type distribution. The removal rate of Co in the Changjiang Estuary behaves as autumn > summer > spring, and the effective transport flux to the sea follows the order of summer > spring > autumn.

Keywords Changjiang Estuary, Co, seasonal distribution, estuarine behavior.

钴(Cobalt, Co)是海洋中一种关键的无机痕量金属,在海洋生物地球化学过程中扮演着重要角色. Co是海洋浮游生物的必需元素. 浮游生物可利用Co作为金属因子构成体内一些有机结构,如作为维生素B₁₂的中心原子在海洋生物中广泛存在^[1-3];或利用Co作为辅基参与形成生物体内的金属酶,如替代锌参与碳酸酐酶的辅酶或利用Co胺素在体内合成蛋氨酸等^[4-9]. 生物吸收实验表明,在海洋环境中浮游生物对Co的需求可能介于锰和营养型金属元素(如锌等)之间^[10],且与浮游生物的需求相比,海水中的生物可利用Co处于匮乏状态^[11-12]. 溶解态Co在海水中主要以自由离子或络合物的形态存在,且活性Co相对稳定络合态有着更高的生物活性^[13].

开阔大洋Co分布大多为营养盐型分布模式,表层的溶解态Co被生物消耗而浓度较低,随着再矿化作用浓度从表层到中深度呈上升趋势,中深度到深海呈稳定或下降的趋势. 海盆尺度上的Co分布状况为:北冰洋表层Co的浓度极高,可达0.80 nmol·L⁻¹,10倍于北大西洋和南太平洋的表层浓度;北冰洋深层水Co含量约为0.05—0.06 nmol·L⁻¹,略高于太平洋深层水(0.03—0.04 nmol·L⁻¹),而略低于大西洋深层水(0.01—0.09 nmol·L⁻¹)^[14-20]. 大洋中Co的主要来源是陆地径流、沉积物再悬浮、热液活动及大气沉降^[13,15,17-18]. Co从大洋的移除过程主要包括清除作用、生物吸收作用以及随铁锰氧化物等的共沉降^[10,18,21-23]. 全球大洋Co的通量模型估算结果表明:每年海底沉积物向海输送量达4.0×10¹⁰ g,大气沉降为3.8×10⁹ g,河流输送为3.4×10⁸ g. Co在大洋的平均停留时间约为70 a,其中上层海洋受到强烈的生物消耗、颗粒物沉降及再生等共同作用停留时间仅7 a,而深层海洋可长达250 a^[24].

河流是大洋Co的一个重要来源,并显著影响河口及近海Co的分布. 例如,北冰洋在极点处受到穿极流携带的河流输入的补充,Co浓度高达0.21 nmol·L⁻¹^[22];地中海和墨西哥湾表层水Co与盐度的显著负相关关系也表明河流输入对河口或边缘海Co分布的重要影响^[15,25-27]. 人类活动会导致河流中Co含量的增加,例如伊比利亚半岛南部工业区附近的河流体系中Co含量可达背景值的17700倍. 这也意味着随着人类活动程度的加剧,河流向大洋输送Co的通量可能会增加^[28].

河口是河流向海物质输送的通道和关键界面,是生物地球化学循环中一种重要的环境体系^[29-31]. 河流中携带的Co在河口区域受移除作用、颗粒物解吸及悬浮颗粒物再生等作用的影响,并非完全参与全球海洋的生物地球化学循环. 因此,Co在河口的行为决定了河流向海洋Co输送的最终通量. 例如对圣劳伦斯河的研究指出,由于河口的移除效应,河流中携带的Co最终只有约8%能进入开阔大洋^[23,32]. 目前,河口区域Co的生物地球化学的行为及其影响因素尚未得出明确的结论,例如:韩国Geum河口Co表现为移除型^[33];日本Sagami湾和Wakasa湾的河口区域在低/中盐度区域呈现出溶解态Co的最大值,且保守性随季节变化^[34];加拿大Mackenzie河口区域Co则表现出非保守的添加行为^[35]. 河口Co的行为的不确定性限制了对河流向海洋Co输送通量的估算.

长江是我国第一大河,世界第三长河,河流总长度达6300 km,流域覆盖面积达180万 km²,多年径流量平均值达9000亿 m³^[36-37]. 长江贡献了东海90%以上的淡水输入量,也是我国近海痕量金属的重要来源^[37-38]. 长江中的Co主要来自于流域岩石矿物的风化与侵蚀^[39-40],已有报道长江上、中、下游水体中Co的平均浓度分别为1.53、0.85、0.85 nmol·L⁻¹,若忽略河口的过滤器效应,长江每年向东海Co的输送通量可达40吨^[41]. 而Co在长江口行为研究的缺失,限制了对长江向大洋Co输送通量及其生物地球化学规律的认识. 为此,本文通过对长江口盐度梯度变化下Co浓度的观测,结合水文和化学辅助参数探讨长江口及其附近海域海水中痕量金属Co的生物地球化学行为及其季节变化.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 采样区域

本研究通过搭载同济大学海洋地质国家重点实验室共享航次(KECES-2019)和国家自然科学基金

委员会共享航次, 分别于 2019 年 9 月(秋季), 2021 年 3 月(春季)和 2021 年 7 月(夏季), 在 121.05°E—124.00°E, 29.60°N—31.77°N 的长江口区域, 搭载“浙渔科 2 号”和“润江 1 号”科考船开展长江口及其附近海域痕量金属 Co 的季节性分布的研究. 分别获取了 24 个秋季、32 个春季和 24 个夏季长江口的表层水样品(图 1).

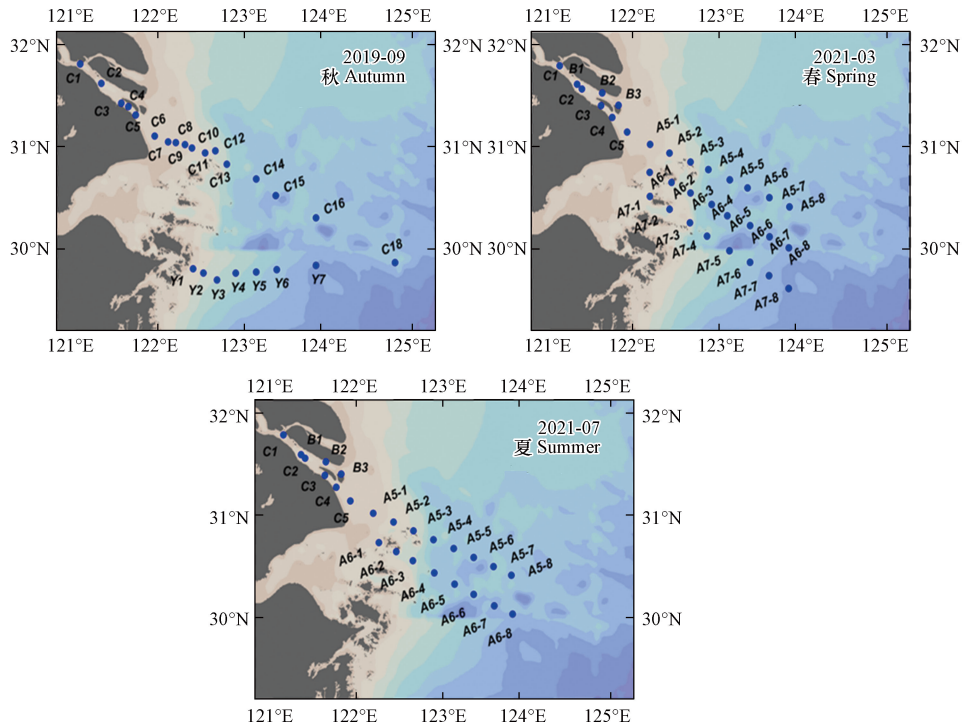


图 1 长江口及其邻近海域站位设置

Fig.1 The sampling stations in the Changjiang Estuary and its adjacent waters

1.2 样品采集

表层水样品采用实验室自制的痕量采水器, 在船头位于水流的上游区域采集表层水样品. 所取水样立即在船舱内搭建的洁净环境中使用蠕动泵经 Pall® 0.8/0.2 μm 的囊式滤器过滤后装入 60 mL 低密度聚乙烯(Nalgene)样品瓶, 并装入 3 层自封袋后封入样品箱, 常温保存带回.

1.3 材料与方法

1.3.1 试剂与材料

样品带回后的所有实验操作均在上海交通大学 1000 级微量金属洁净实验室的 100 级高效微粒空气(high efficiency particulate air, HEPA)过滤通风橱中进行. 实验所用试剂及材料见表 1.

表 1 试剂与材料

Table 1 Reagents and materials

类别 Category	名称 Name	纯度 Purity	公司 Company	用途 Application
试剂	硝酸	Optima级别	Thermo Fisher	配置洗脱液及润洗液等
	盐酸1	Optima级别	Thermo Fisher	样品及超纯水酸化等
	醋酸	Optima级别	Thermo Fisher	配制缓冲液等
	氨水	Optima级别	Thermo Fisher	配制缓冲液等
	盐酸2	Trace Metal级别	Thermo Fisher	实验用具清洗
	钴标准溶液	ICP-MS级别	Inorganic Ventures	配置外标
	Citranox酸性清洁剂	—	Alconox	清洁实验所需用具
材料	低密度聚乙烯瓶	—	Nalgene	样品采集及酸化
	聚乙烯离心管	—	VWR Scientific	样品预处理
	低密度聚乙烯背板	—	ESI	洗脱液收集

seaFAST 使用的缓冲液由氨水和醋酸按比例混合制备 ($\text{pH}=6.0\pm 0.2$), 使用的洗脱液为 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸. ICP-MS 自动进样器和 seaFAST 的润洗液均为 0.5% 的硝酸. 小瓶、离心管和背板均在洁净实验室中按照以下步骤进行清洗^[42-43]: 在 2% Citranox 清洁剂中浸泡 24 h, 用超纯水冲洗 7 次, 然后在 10% 盐酸中浸泡 7 d, 用超纯水冲洗 7 次, 使用三层塑料自封袋密封. 用于 ICP-MS 的氩气和氦气为超纯级 ($>99.999\%$).

1.3.2 仪器设备

Milli-Q 纯水机: Merck 公司. seaFAST S2: Elemental Scientific 公司. ESI-2DX 自动进样器: Elemental Scientific 公司. ICP-MS/MS: Thermo Fisher iCAP TQ 电感耦合等离子质谱仪. ICP-MS/MS 的工作条件见表 2.

表 2 ICP-MS/MS 的运行条件

Table 2 Operating conditions of ICP-MS/MS

运行参数 Operating parameters	取值 Value
聚焦透镜 Focus Lens/V	1.25
透镜 1 Lens/V	-350
透镜 2 Lens/V	-148
碰撞/反应气体流速/ ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	4.5
偏转透镜 Deflection lens/V	-30
雾化室温度 Spray Chamber temperature/ $^{\circ}\text{C}$	2.7
蠕动泵转速/ ($\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$)	40
冷却气流速 Cool flow / ($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	14
采样深度 Sampling depth/mm	5
功率 Plasma power/W	1550
辅助气流速 Auxilliary flow/ ($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	0.8
提取透镜电压 Extraction lens /V	-120
载气流速 Nebulizer flow/ ($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	1.08

1.3.3 样品分析流程

样品带回实验室后使用盐酸 1 按照 1:1000 的比例进行酸化并摇匀, 静置保存 3 个月及以上, 使未络合的各种形态的 Co 在酸介质中充分分解^[44]. 静置后的样品先使用以盐酸 1 酸化至 $\text{pH}=2$ 的 Milli-Q 水进行适当稀释, 以盐度 (Salinity, S) 为划分标准进行稀释, $0\leq S<1\%$ 稀释 100 倍, $1\%\leq S<15\%$ 时稀释 20 倍, $S\geq 15\%$ 时稀释 10 倍, 以避免金属浓度过高而污染 seaFAST 系统. 稀释后的样品使用 seaFAST 进行分离和富集^[45-46], 主要经过如下步骤. 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 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸通过预富集柱, 将被分析物从螯合树脂上洗脱至低密度聚乙烯背板, 供 ICP-MS/MS 分析.

本研究用西太平洋表层标准海水 (LEMON) 为基体配制浓度梯度为 0、0.001、0.005、0.01、0.05、0.1、0.2、 $0.5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的标准曲线进行定量. 本方法经过严格的验证, Co 的方法检出限为 $0.003 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 流程空白低于检测限. 对加拿大国家研究委员会 (National Research Council, Canada) 认证的标准样品 SLEW-3, SLR-6, CASS-6 和 NASS-7 的分析结果见表 3.

1.4 辅助参数与数据处理

本文用于认识长江口 Co 生物地球化学规律的辅助参数, 例如温度、盐度、营养盐、溶解氧及叶绿素等环境参数, 通过同济大学海洋地质国家重点实验室共享航次和国家自然科学基金委共享航次的数据共享获取. 所得数据以 Ocean Data View 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 Pearson 相关系数, 显著性检验采用双尾检验.

表 3 标准参考物质 Co 分析结果($\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$)Table 3 Reported analytical results of certified reference seawater($\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$)

国际标准物质 Certified reference seawater	NASS-7($n=10$)	CASS-6($n=10$)	SLEW-3($n=10$)	SLRs-6($n=10$)
测试值	0.0007±0.0001	0.0036±0.0004	0.002±0.000	0.003±0.000
标准值	0.0009±0.0001	0.0040±0.0003	0.002±0.001	0.003±0.001

注: n 为测试样本数, 标准值由加拿大国家研究委员会发布.

Note: n is the number of test samples, and the standard value is published by the National Research Council of Canada.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 不同季节长江口表层水的水文特征

本研究 3 个季节长江口及其邻近水域各站位表层水的盐度(S)、温度(T)及 Co 浓度详细数据见表 4. 2019 年 9 月秋季航次的水温范围为 26.39—29.46 °C, 盐度范围为 0.00—32.10‰; 2021 年 3 月春季航次水温范围为 10.10—17.00 °C, 盐度范围为 0.19‰—34.82‰; 2021 年 7 月夏季航次水温范围为 22.89—28.77 °C, 盐度范围为 0.11‰—31.39‰. 春季航次中长江口的水温偏低, 而研究范围表层水整体盐度较高. 在 2021 年 7 月和 9 月的夏秋两季, 观测到的温盐范围接近.

表 4 本研究三个航次表层水温度(T)、盐度(S)和钴浓度(Co)Table 4 Temperature (T), salinity (S) and cobalt concentration(Co) in surface water of the three cruises in this study

2019年9月(秋季) Autumn				2021年3月(春季) Spring				2021年7月(夏季) Summer			
站位 Site	盐度/‰ Salinity	温度/°C Temperature	Co/ ($\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	站位 Site	盐度/‰ Salinity	温度/°C Temperature	Co/ ($\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	站位 Site	盐度/‰ Salinity	温度/°C Temperature	Co/ ($\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$)
C1	0.00	28.92	0.15	B1	0.20	12.41	0.22	B1	0.13	28.41	0.45
C2	0.00	28.67	0.19	B2	0.25	12.08	0.23	B2	0.14	28.62	0.46
C3	0.10	28.79	0.15	B3	1.17	11.88	0.22	B3	0.14	28.49	0.42
C4	0.10	28.87	0.24	C1	0.19	12.73	0.37	C1	0.14	28.39	0.40
C5	0.00	28.92	0.19	C2	0.20	12.45	0.28	C2	0.14	28.46	0.54
C6	2.80	27.77	0.10	C3	0.24	12.24	0.27	C3	0.15	28.48	0.52
C7	12.50	27.25	0.06	C4	1.00	11.97	0.26	C4	0.11	28.43	0.48
C8	15.10	27.47	0.06	C5	6.37	11.24	0.25	C5	2.84	28.30	0.41
C9	18.80	—	0.08	A5-1	23.69	10.10	0.13	A5-1	15.98	24.62	0.21
C10	22.10	26.88	0.05	A5-2	28.93	11.04	0.13	A5-2	21.45	25.06	0.19
C11	24.60	26.39	0.05	A5-3	30.64	11.90	0.12	A5-3	31.39	22.89	0.22
C12	22.10	—	0.12	A5-4	30.36	11.37	0.12	A5-4	29.77	26.69	0.27
C13	25.80	26.40	0.09	A5-5	31.63	12.08	0.08	A5-5	30.92	27.61	0.03
C14	23.10	27.42	0.09	A5-6	32.49	12.36	0.09	A5-6	30.06	28.03	0.10
C15	25.60	27.13	0.09	A5-7	32.71	12.52	0.08	A5-7	29.61	28.20	0.09
C16	25.60	27.43	0.06	A5-8	34.07	12.74	0.06	A5-8	29.08	28.24	0.11
C18	32.10	—	0.06	A6-1	21.09	10.66	0.12	A6-1	19.78	26.44	0.22
Y1	28.80	27.14	0.11	A6-2	26.89	11.09	0.07	A6-2	27.49	23.92	0.28
Y2	27.80	29.07	0.06	A6-3	31.37	12.12	0.13	A6-3	27.66	24.22	0.21
Y3	29.50	29.46	0.10	A6-4	33.20	14.14	0.05	A6-4	29.56	28.29	0.19
Y4	28.40	28.82	0.05	A6-5	33.51	14.17	0.06	A6-5	28.19	28.37	0.11
Y5	28.40	28.84	0.12	A6-6	33.94	14.01	0.07	A6-6	28.46	28.53	0.11
Y6	30.40	29.00	0.15	A6-7	34.01	13.49	0.06	A6-7	29.91	28.22	0.09

续表 4

2019年9月(秋季)				2021年3月(春季)				2021年7月(夏季)			
Autumn				Spring				Summer			
站位	盐度/‰	温度/℃	Co/	站位	盐度/‰	温度/℃	Co/	站位	盐度/‰	温度/℃	Co/
Site	Salinity	Temperature	(nmol·L ⁻¹)	Site	Salinity	Temperature	(nmol·L ⁻¹)	Site	Salinity	Temperature	(nmol·L ⁻¹)
Y7	30.60	27.63	0.07	A6-8	34.28	14.89	0.05	A6-8	29.97	28.77	0.13
				A7-1	25.89	11.08	0.12				
				A7-2	27.44	11.24	0.12				
				A7-3	29.62	12.28	0.12				
				A7-4	31.53	12.41	0.06				
				A7-5	34.29	15.62	0.10				
				A7-6	34.50	16.26	0.07				
				A7-7	34.82	16.74	0.12				
				A7-8	34.52	17.00	0.05				

注:“—”表示数据缺失. Note:“—” means data missing.

本研究采取咸淡水划分模式,将研究区域划分为淡水区、冲淡水区及海水区.具体以盐度(S)1和30为界限^[47-48],将 $S < 1‰$ 划分为淡水区域, $1‰ \leq S \leq 30‰$ 为冲淡水区域, $S > 30‰$ 为海水区域,对各站位所属海域进行详细区分可知,2019年9月航次C1—C5位于淡水区,C18、Y6和Y7位于海水区,其余在冲淡水区;2021年3月航次B1—B2、C1—C3位于淡水区,A5的3—8号站、A6的3—8号站及A7的4—8号站位于海水区,其余站位在冲淡水区;2021年7月B1—B3、C1—C4位于淡水区,A5—3/5/6位于海水区,其余在冲淡水区.

2.2 Co的浓度范围和季节变化

长江口金属Co的浓度在不同季节有所差异:秋季Co浓度分布范围0.05—0.24 nmol·L⁻¹,均值0.10 nmol·L⁻¹;春季Co浓度分布范围为0.05—0.37 nmol·L⁻¹,均值为0.13 nmol·L⁻¹;夏季Co浓度较高,其分布范围在0.03—0.54 nmol·L⁻¹,均值高达0.26 nmol·L⁻¹,几乎达到春秋季节的最高值;以Co含量的均值来看,Co在长江口浓度的季节变化表现为夏季>春季>秋季.

从季节变化的角度对本研究中各水域的盐度、温度及Co浓度进行统计(表5).对于全水域,秋季Co的平均浓度淡水>海水>冲淡水;春夏两季趋势一致Co浓度表现为淡水>冲淡水>海水的规律.区分咸淡水域后观察其在不同季节的浓度数据可知,淡水Co浓度随季节变化幅度最大,表现为秋季<春季<夏季;海水Co浓度随季节变化幅度较小,其含量春季<秋季<夏季;冲淡水中Co含量受到淡水及海水的共同作用,其浓度介于二者之间,表现为秋季<春季<夏季.

表5 长江口及其临近水域的钴浓度、盐度及温度

Table 5 Co, salinity and temperature of the Changjiang Estuary and its adjacent waters

季节	水域	盐度/‰				温度/℃				Co/(nmol·L ⁻¹)			
		样本数	最小值	最大值	均值	样本数	最小值	最大值	均值	样本数	最小值	最大值	均值
Season	Area	Number	Min	Max	Mean	Number	Min	Max	Mean	Number	Min	Max	Mean
秋	全水域	24	0.00	32.10	18.93±11.82	21	26.39	29.46	28.01±0.97	24	0.05	0.24	0.10±0.05
	淡水	5	0.00	0.10	0.04±0.05	5	28.67	28.92	28.83±0.10	5	0.14	0.24	0.18±0.04
	冲淡水	16	2.80	29.50	22.56±7.20	14	26.39	29.46	27.68±0.99	16	0.05	0.12	0.08±0.02
	海水	3	30.40	32.10	31.03±0.93	2	27.63	29.00	28.31±0.97	3	0.06	0.15	0.09±0.05
春	全水域	32	0.19	34.82	23.60±13.56	32	10.10	17.00	12.76±1.76	32	0.05	0.37	0.13±0.08
	淡水	5	0.19	0.25	0.22±0.03	5	12.08	12.73	12.38±0.24	5	0.22	0.37	0.27±0.06
	冲淡水	10	1.00	29.62	19.21±11.64	10	10.10	12.28	11.26±0.64	10	0.07	0.26	0.16±0.06
	海水	17	30.36	34.82	33.05±1.46	17	11.37	17.00	13.75±1.80	17	0.05	0.13	0.08±0.03

续表 5

季节 Season	水域 Area	盐度/‰ Salinity			温度/℃ Temperature				Co/(nmol·L ⁻¹)				
		样本数 Number	最小值 Min	最大值 Max	均值 Mean	样本数 Number	最小值 Min	最大值 Max	均值 Mean	样本数 Number	最小值 Min	最大值 Max	均值 Mean
夏	全水域	24	0.11	31.39	18.46±13.48	24	22.89	28.77	27.3±1.8	24	0.03	0.54	0.26±0.16
	淡水	7	0.11	0.14	0.13±0.01	7	28.39	28.62	28.47±0.08	7	0.40	0.54	0.47±0.05
	冲淡水	14	2.84	29.97	24.98±7.73	14	23.92	28.77	26.99±1.80	14	0.09	0.41	0.19±0.09
	海水	3	30.06	31.39	30.79±0.68	3	22.89	28.03	26.18±2.8	3	0.03	0.22	0.12±0.10

2.3 驱动长江口 Co 分布变化的因素解析

海水中 Co 的生物地球化学循环受到水团运输混合、盐度变化、吸附与解吸、生命活动等过程的影响。为解析驱动长江口 Co 生物地球化学行为的主要因素,在不考虑季节变化的前提下,将长江口所采样品按水域分析 Co 浓度与盐度(salinity, *S*)、温度(temperature, *T*)、溶解无机氮(dissolved inorganic nitrogen, DIN)、溶解无机磷酸盐(dissolved inorganic phosphates, DIP)、溶解态无机硅酸盐(dissolved inorganic silicate, DSi)、溶解氧(dissolved oxygen, DO)及叶绿素(chlorophyll, Chl)等环境因子的皮尔逊相关性(表 6)。结果表明,在统计学上 Co 的浓度与环境参数之间存在一定程度上的相关,且不同水域和不同季节的相关性存在差异。

表 6 各水域 Co 浓度与其它环境因子的皮尔逊相关性

Table 6 Pearson correlation between Co and other environmental factors in different areas

水域 Area	盐度 Salinity	温度 Temperature	氮盐 DIN	磷盐 DIP	硅盐 DSi	叶绿素 Chlorophyll	溶解氧 Dissolved oxygen
全水域	-0.73**	0.2	0.76**	0.33**	0.51**	-0.22*	-0.36**
淡水	0.27	0.25	0.70*	-0.13	-0.72*	-0.71**	-0.75**
冲淡水	-0.44**	-0.17	0.63**	0.22	0.39*	-0.38*	-0.57**
海水	-0.39	0.18	0.40	0.74**	-0.06	0.36	0.02

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)。

Note:** indicates a very significant correlation at the 0.01 level (two-sided), and * indicates a significant correlation at the 0.05 level (two-sided).

较好的相关性可以证明来源上的相关或生物地球化学行为上的相似^[49],长江口及其邻近海域 Co 与盐度、3 种营养盐及溶解氧表现出极显著相关,与叶绿素显著相关;相较于其他因子,盐度和氮营养盐与 Co 相关性较强。着眼于不同水域,淡水区域 Co 与水体中 Chl 和 DO 含量极显著正相关,与 DIN、DSi 显著相关;冲淡水区域 Co 与环境因子的相关性则较为复杂,与 *S*、DIN 及 DO 极显著相关,与 DSi 和 Chl 含量呈现显著相关;海水区域 Co 的生物地球化学行为与环境因子的关系较为单一,仅与 DIP 表现出极显著的正相关关系。

DSi 与 Co 的相关性或为来源上的相关。有研究表明,上游岩石矿物的强烈风化剥蚀或为长江中 Co 的主要来源^[50-53],且 Co 与铝硅酸盐和其他风化条件等有着较好的相关性^[54-55],因此越靠近淡水区二者相关性越强。DIP 与 Co 则主要为生物地球化学行为上的相似,溶解态 Co 和可溶性活性磷酸盐(Co: DIP)在海洋透光带内表现为正相关,可以解释为该区域主要浮游生物群落对 Co 的利用程度及其随后从生物颗粒相再矿化在时间尺度上的综合积累信号^[56-57];同时在海洋环境中浮游植物对 Co 的比吸收率高于锰,这可能使得 Co 成为具有介于锰和更多营养类型元素(如锌)之间的生物地球化学效应的中间体,从而被更多浮游生物利用^[10],因此 Co 与 DIP 的相关性在海水区域明显高于淡水区和冲淡水区。

当忽略地理位置,仅对 Co 随季节变化加以讨论,对长江口及其邻近海域 Co 浓度与环境因子做皮尔逊相关性分析(表 7),以分析不同季节、水域条件下 Co 的生物地球化学循环可能的驱动因素。

表 7 Co 浓度在不同季节与其他环境参数的皮尔逊相关性

季节 Season	盐度 Salinity	温度 Temperature	氮盐 DIN	磷盐 DIP	硅盐 DSi	叶绿素 Chlorophyll	溶解氧 Dissolved oxygen
秋季	-0.65**	0.55**	0.61**	0.10	0.62**	-0.40	-0.15
春季	-0.93**	-0.34	0.92**	0.56**	0.92**	0.83**	-0.30
夏季	-0.92**	0.18	0.78**	0.67*	0.58*	0.15	-0.76**

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)。

Note: ** indicates a very significant correlation at the 0.01 level (two-sided), and * indicates a significant correlation at the 0.05 level (two-sided).

盐度与 Co 在每个季节都表现出极显著的负相关, 可以认为盐度是主导河口 Co 的重要影响因子, 对墨西哥湾的研究也指出 Co 浓度与水体盐度有很强的线性关系^[15, 25], 且盐度升高时颗粒态 Co 更容易被移除^[34], 因此盐度升高时通常伴随着 Co 的浓度的降低. 对于营养盐, DIN 与 Co 始终表现出较好的相关性, 且春季 > 夏季 > 秋季; DSi 次之, 春季 > 秋季 > 夏季; DIP 与 Co 的相关性在 3 种营养盐中相对较低, 仅在春夏季节表现出相关性, 秋季相关性不显著. 春秋两季 Co 与 DSi 的相关性大于夏季, 或为 Co 随铝硅酸盐的风化侵蚀作用较强所致.

对于各季节的特殊影响因子, 秋季 Co 与温度存在较好的相关性, 或为温度影响水体中的氧化细菌的活性所致^[24]; 结合盐度及营养盐数据, 温度也可以通过咸淡水混合程度或浮游生物消耗程度产生影响. 春季时 Co 与营养盐相关性更强, 同时与 Chl 也有着极显著的相关性, 表现出生物吸收作用的主导地位. 夏季与 DO 的极显著的负相关关系, 可能是因为溶解氧会影响水体中 Co 的存留状态^[18], 由于夏季水温较高使得水体中溶氧较低, 伴随氧化颗粒物的移除的 Co 减少, 此外当沉积物中氧化颗粒物被还原时 Co 也将随之释放到水体中^[26]; 夏季 Co 与 DSi 的强相关性或也指示来源上的增多.

2.4 Co 跨越长江口盐度梯度的行为分析

Co 在长江口及其邻近海域的浓度随盐度梯度的上升呈现降低趋势(图 2). 西班牙 Vigoria 河口的研究指出河流输送是该区域 Co 的主要来源^[26], 本研究表明长江携带的 Co 也是影响河口 Co 分布的重要因素. 其中, 长江口的春季淡水端元 Co 浓度明显高于秋季, 夏季的 Co 分布类似春季, 但其浓度显著高于秋季与春季, 河口处浓度可达 $0.5 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

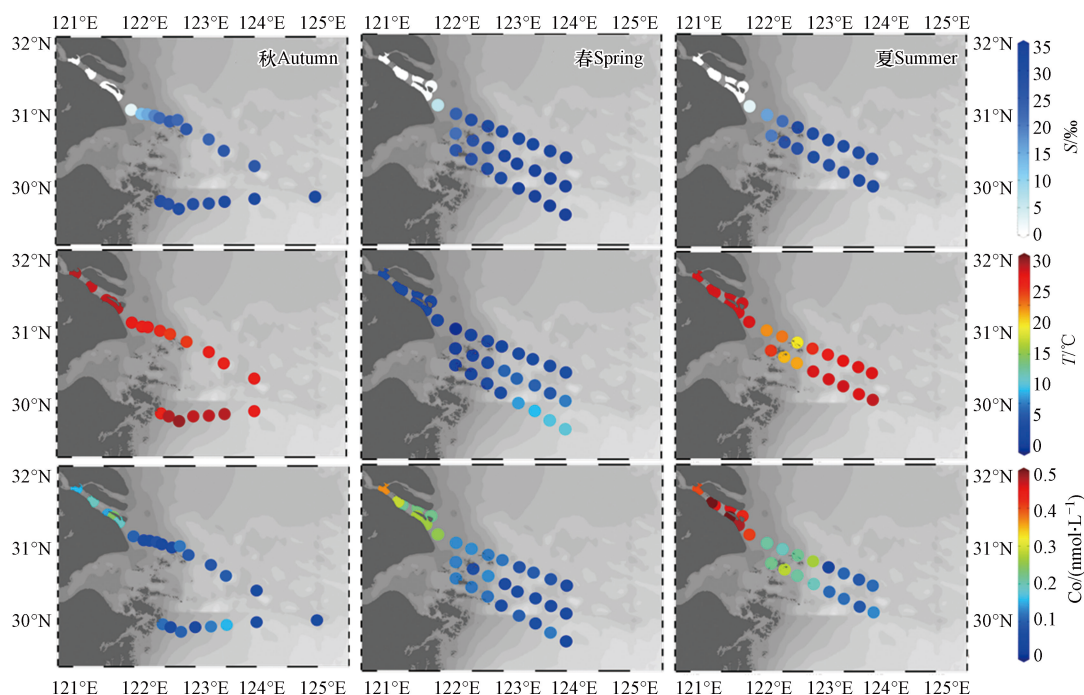


图 2 长江口及其邻近海域盐度、温度及钴浓度分布图

Fig.2 The distribution of salinity, temperature and Co in the Changjiang Estuary and its adjacent waters

对不同季节 Co 浓度随盐度梯度的变化进行分析(图 3), 可见 Co 在长江口的生物地球化学行为除物理意义上的咸淡水混合导致的稀释作用外还存在其它因素的干扰, 总体表现为移除型分布. 相较而言, 锦江(韩国)河口及麦肯齐河河口处 Co 在盐度为 9‰—12‰ 范围内存在一个 Co 的峰值^[33,35], 加尔沃斯顿湾 Co 在河口盐度区域表现出非保守的补充行为^[58], 但本研究在中盐度范围的样品量有限, 导致对长江口中盐度 Co 行为的认识尚不清晰.

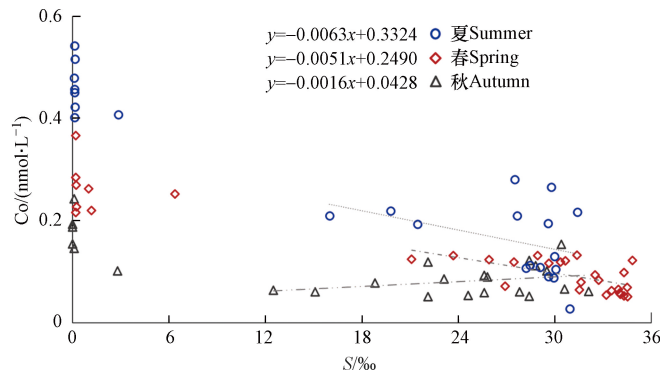


图 3 长江口 Co 跨越盐度梯度的分布状况

Fig.3 Distribution of Co across the salinity gradient in the Changjiang Estuary

采用 Vieira 的方法^[59] 计算 3 个季节的 Co 移除率: 对各航次中高盐度站位数据点进行线性拟合, 拟合线见图 3 中 3 条虚线, 拟合回归方程如图所示; 取其截距(y_0) 与本研究在河口处 0 盐度区域的 Co 浓度平均值(C_0) 进行对比, 最终对其移除率(removal rate, RR) 进行量化(式 1, 表 8).

表 8 各季节长江口 Co 移除率及有效输送通量

Table 8 Removal rate and effective flux of cobalt in the Changjiang Estuary in different seasons

时间 Time	季节 Season	$C_0 / (\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1})$	$y_0 / (\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1})$	移除率/% RR	径流量/亿 m^3 Runoff	有效通量/g effective flux
19年9月	秋	0.17	0.04	74.82	632.4	1.60×10^5
21年3月	春	0.26	0.25	4.23	530.3	7.78×10^5
21年7月	夏	0.46	0.33	27.74	1 178	2.31×10^6

$$\text{RR} = (1 - y_0/C_0) \times 100\% \quad (1)$$

基于本研究 3 个季节的河口端 Co 浓度及移除率, 采用长江水利网发布的《长江流域重要控制断面水资源监测通报》(数据来源: www.cjw.gov.cn) 所报道的大通站各季节长江向海输水量(Q), 对 3 个季节长江向海输送的有效 Co 通量(flux) 进行计算(式 2), 结果见表 8. 如表 8 所示, Co 在长江口的移除效果秋季最为明显, 夏季次之, 春季较微.

$$\text{flux} = C_0 \times (1 - \text{RR}) \times Q \quad (2)$$

表 8 展示了由 3 个航次长江口 Co 分布推算出的移除率, 表现为秋季>夏季>春季. 夏季移除率较高, 但由于夏季淡水端元 Co 浓度最高且径流量极高, 夏季向海输送 Co 通量最高; 秋季移除率最高且淡水端元浓度最低, 因此向海洋输送 Co 最少; 春季虽径流量较低, 但淡水端元 Co 浓度高于秋季, 且移除率最低, 因此 Co 的向海输送通量高于秋季, 但受径流量及淡水端浓度限制, 输送通量仍然低于夏季. 综上所述, 长江口 Co 的有效入海通量表现为夏季>春季>秋季.

2.5 世界河流 Co 的入海通量初步估算

目前对河流中 Co 的研究主要集中在重工业区域, 人为因素造成的影响愈发显著, 在工业区或点源污染的河流区域所采样品浓度显著高于本研究报道数据, 如汉江^[60] 污染区 Co 浓度达 $38.01 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 印度 Mahanadi 河^[61] 污染区达 $57.35 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$, Manjira 河^[62] 达 $47.51 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 意大利的 Po 河^[63] 甚至可达 $103 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$. 全球河流向海输送 Co 通量估算见表 9. Co 浓度采用河流或河口处溶解态 Co 浓度的平均值, 同时以河流径流量对各区域 Co 浓度进行归一化得 C_n , 计算其在全球各河流向海输送 Co 浓度的平均值. 归一化系数即为河流径流量在给出的全部河流径流量之和中的占比.

表 9 世界大河 Co 浓度、径流量及归一化浓度(C_n)Table 9 Cobalt concentration, runoff and normalized concentration(C_n) in several worldwide rivers

河流 River	注入海洋 Sea areas	Co/ (nmol·L ⁻¹)	径流量/亿m ³ Runoff	归一化系数 Normalization coefficient	C_n / (nmol·L ⁻¹)	参考文献 References
亚马逊河(Amazon River)	大西洋	2.01	47462	0.47	0.94	[64-65]
密西西比河(Mississippi River)	墨西哥湾	0.16	6307	0.06	0.01	[66-67]
长江(Changjiang River)	东海	0.16	9282	0.09	0.01	本研究, [68]
黄河(Yellow River)	渤海	0.43	443	0.00	0.00	[42,68]
珠江(Pearl River)	南海	4.85	4821	0.05	0.23	[68-69]
锦江(韩国)(Geum River)	黄海	1.2	64	0.00	0.00	[33,70]
加尔沃斯顿湾(Galveston Bay)	大西洋	1.6	13600	0.13	0.22	[58]
万泉河(Wanquan River)	南海	1.16	52	0.00	0.00	[71]
文昌/文教河(Wenchang/Wenjiao River)	南海	3.07	6	0.00	0.00	[71]
麦肯齐河(Mackenzie River)	北冰洋	1.1	3160	0.03	0.03	[35]
淡水河(Tanshui River)	台湾海峡	0.3	70	0.00	0.00	[72]
刚果河(Congo River)	大西洋	1	12331	0.12	0.12	[73-74]
圣劳伦斯河(Saint Lawrence River)	大西洋	1.1	3374	0.03	0.04	[74-75]

对上述河流基于流量归一化估算出全球河流向海输送平均 Co 浓度为 $1.61 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$. 河流向海年输水量以 $3.80\times 10^{19} \text{ g}$ 计^[76-77], 在不考虑移除效果时, 全球河流年向海输送 Co 通量可达 $3.60\times 10^9 \text{ g}$. 当考虑移除效果时, 假设移除率采用本研究长江口 3 个季度移除率的平均值(36%), 计算可得河流有效年向海输送通量仅为 $2.32\times 10^9 \text{ g}$.

Gaillardet 等根据全球河流溶解 Co 浓度计算所得的年通量为 $5.5\times 10^9 \text{ g}$ ^[74], 而 Tagliabue 等基于 Co/C 为 $12 \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[24] 估算出河流对全球大洋的 Co 年贡献值为 $3.4\times 10^8 \text{ g}$. 两种估算方法得到的通量相差 1 个数量级. 在不考虑移除效果时, 本研究的估算通量与 Gaillardet 的估算结果类似, 但考虑到 Co 在河口区域的移除, Gaillardet 估算的河流向海年输送 Co 的通量可能被高估. 本研究表明了河口界面 Co 行为研究的重要性. 如果考虑到河流携带颗粒物可能通过输运和解吸向海洋输送, 河流向海年输送 Co 的通量达 $2.48\times 10^{10} \text{ g}$ ^[23,32,78]. 本文目前的数据无法对长江颗粒态 Co 的贡献进行定量, 相关结论需待进一步研究.

3 结论(Conclusion)

本研究对 Co 在长江口的生物地球化学行为及其可能存在的机理做出如下阐释: (1)长江口及其临近海域的 Co 浓度分布呈现出明显的自河口向远海降低的趋势, 整体表现出河口的移除行为; (2)从季节来看, 长江口表层水 Co 浓度夏季>春季>秋季, 春秋两季较为接近; (3)相关性分析表明 Co 浓度与盐度表现出强烈的相关性, 表明咸淡水混合是调控长江口 Co 分布的主要因素; (4)长江口表层水 Co 在不同季节与不同营养盐种类呈现了不同的相关性, 在春季显现出与叶绿素的相关性, 夏季则与水体中溶解氧显著负相关; (5)长江口 Co 的移除率秋季>夏季>春季, 向海有效输送通量夏季>春季>秋季; (6)河口的行为影响河流向海输送 Co 的通量, 本研究表明了河口界面 Co 行为研究的重要性.

致谢: 感谢国家自然科学基金委员会共享航次计划项目提供的共享航次(航次编号: NORC2021-03), 以及同济大学海洋地质国家重点实验室共享航次(航次编号: KECES-2019)的资助. 感谢“浙渔科 2”号/“润江 1”号科考船的船员帮助样品采集. 感谢航次期间协助完成采样的同事和同学. 感谢在样品分析、数据分析等方面提供帮助的同学.

参考文献 (References)

- [1] GUILLARD R R L, CASSIE V. Minimum cyanocobalamin requirements of some marine centric diatoms I [J]. *Limnology and*

- Oceanography*, 1963, 8(2): 161-165.
- [2] RAUX E, SCHUBERT H L, WARREN M J. Biosynthesis of cobalamin (vitamin B12): A bacterial conundrum [J]. *Cellular and Molecular Life Sciences: CMLS*, 2000, 57(13/14): 1880-1893.
- [3] MARTENS J H, BARG H, WARREN M J, et al. Microbial production of vitamin B12 [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2002, 58(3): 275-285.
- [4] SUNDA W G, HUNTSMAN S A. Cobalt and zinc interreplacement in marine phytoplankton: Biological and geochemical implications [J]. *Limnology and Oceanography*, 1995, 40(8): 1404-1417.
- [5] YEE D, MOREL F M M. *In vivo* substitution of zinc by cobalt in carbonic anhydrase of a marine diatom [J]. *Limnology and Oceanography*, 1996, 41(3): 573-577.
- [6] LANE T W, MOREL F M M. Regulation of carbonic anhydrase expression by zinc, cobalt, and carbon dioxide in the marine diatom *Thalassiosira weissflogii* [J]. *Plant Physiology*, 2000, 123(1): 345-352.
- [7] KELLOGG R M, MCILVIN M R, VEDAMATI J, et al. Efficient zinc/cobalt inter-replacement in northeast Pacific diatoms and relationship to high surface dissolved Co: Zn ratios [J]. *Limnology and Oceanography*, 2020, 65(11): 2557-2582.
- [8] ZHANG Y, RODIONOV D A, GELFAND M S, et al. Comparative genomic analyses of nickel, cobalt and vitamin B12 utilization [J]. *BMC Genomics*, 2009, 10: 78.
- [9] HEAL K R, QIN W, RIBALET F, et al. Two distinct pools of B12 analogs reveal community interdependencies in the ocean [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2017, 114(2): 364-369.
- [10] MOFFETT J W, HO J. Oxidation of cobalt and manganese in seawater via a common microbially catalyzed pathway [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(18): 3415-3424.
- [11] SAITO M A, GOEPFERT T J, RITT J T. Some thoughts on the concept of colimitation: Three definitions and the importance of bioavailability [J]. *Limnology and Oceanography*, 2008, 53(1): 276-290.
- [12] MOORE C M, MILLS M M, ARRIGO K R, et al. Processes and patterns of oceanic nutrient limitation [J]. *Nature Geoscience*, 2013, 6(9): 701-710.
- [13] CHMIEL R, LANNING N, LAUBACH A, et al. Major processes of the dissolved cobalt cycle in the North and equatorial Pacific Ocean [J]. *Biogeosciences*, 2022, 19(9): 2365-2395.
- [14] NOBLE A E, LAMBORG C H, OHNEMUS D C, et al. Basin-scale inputs of cobalt, iron, and manganese from the Benguela-Angola front to the south Atlantic Ocean [J]. *Limnology and Oceanography*, 2012, 57(4): 989-1010.
- [15] DULAQUAIS G, BOYE M, MIDDAG R, et al. Contrasting biogeochemical cycles of cobalt in the surface western Atlantic Ocean [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2014, 28(12): 1387-1412.
- [16] DULAQUAIS G, BOYE M, RIJKENBERG M J A, et al. Physical and remineralization processes govern the cobalt distribution in the deep western Atlantic Ocean [J]. *Biogeosciences*, 2014, 11(6): 1561-1580.
- [17] HAWCO N J, OHNEMUS D C, RESING J A, et al. A dissolved cobalt plume in the oxygen minimum zone of the eastern tropical South Pacific [J]. *Biogeosciences*, 2016, 13(20): 5697-5717.
- [18] NOBLE A E, OHNEMUS D C, HAWCO N J, et al. Coastal sources, sinks and strong organic complexation of dissolved cobalt within the US North Atlantic GEOTRACES transect GA03 [J]. *Biogeosciences*, 2017, 14(11): 2715-2739.
- [19] SCHLITZER R, ANDERSON R F, DODAS E M, et al. The GEOTRACES intermediate data product 2017 [J]. *Chemical Geology*, 2018, 493: 210-223.
- [20] BUNDY R M, TAGLIABUE A, HAWCO N J, et al. Elevated sources of cobalt in the Arctic Ocean [J]. *Biogeosciences*, 2020, 17(19): 4745-4767.
- [21] BRULAND K W, LOHAN M C. Controls of trace metals in seawater [M]//Treatise on Geochemistry. Amsterdam: Elsevier, 2003: 23-47.
- [22] NOBLE A E, SAITO M A, MAITI K C, et al. Cobalt, manganese, and iron near the Hawaiian Islands: A potential concentrating mechanism for cobalt within a cyclonic eddy and implications for the hybrid-type trace metals [J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2008, 55(10/11/12/13): 1473-1490.
- [23] HAWCO N J, LAM P J, LEE J M, et al. Cobalt scavenging in the mesopelagic ocean and its influence on global mass balance: Synthesizing water column and sedimentary fluxes [J]. *Marine Chemistry*, 2018, 201: 151-166.
- [24] TAGLIABUE A, HAWCO N J, BUNDY R M, et al. The role of external inputs and internal cycling in shaping the global ocean cobalt distribution: Insights from the first cobalt biogeochemical model [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2018, 32(4): 594-616.
- [25] SAITO M A, MOFFETT J W. Temporal and spatial variability of cobalt in the Atlantic Ocean [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, 66(11): 1943-1953.
- [26] SANTOS-ECHEANDIA J, PREGO R, COBELO-GARCÍA A, et al. Porewater geochemistry in a Galician Ria (NW Iberian Peninsula): Implications for benthic fluxes of dissolved trace elements (Co, Cu, Ni, Pb, V, Zn) [J]. *Marine Chemistry*, 2009, 117(1/2/3/4): 77-87.
- [27] DULAQUAIS G, PLANQUETTE H, L'HELGUEN S, et al. The biogeochemistry of cobalt in the Mediterranean Sea [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2017, 31(2): 377-399.

- [28] BARRIO-PARRA F, ELÍO J, de MIGUEL E, et al. Environmental risk assessment of cobalt and manganese from industrial sources in an estuarine system [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2018, 40(2): 737-748.
- [29] BECK M W, HECK K L, ABLE K W, et al. The Identification, Conservation, and Management of Estuarine and Marine Nurseries for Fish and Invertebrates A better understanding of the habitats that serve as nurseries for marine species and the factors that create site-specific variability in nursery quality will improve conservation and management of these areas [J]. *BioScience*, 2001, 51(8): 633-641.
- [30] ELSDON T S, de BRUIN M B N A, DIEPEN N J, et al. Extensive drought negates human influence on nutrients and water quality in estuaries [J]. *Science of the Total Environment*, 2009, 407(8): 3033-3043.
- [31] WETZ M S, YOSKOWITZ D W. An 'extreme' future for estuaries? Effects of extreme climatic events on estuarine water quality and ecology [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2013, 69(1/2): 7-18.
- [32] BEWERS J M, YEATS P A. Oceanic residence times of trace metals [J]. *Nature*, 1977, 268(5621): 595-598.
- [33] BYRD J T, LEE K W, LEE D S, et al. The behavior of trace metals in the *Geum* estuary, Korea [J]. *Estuaries*, 1990, 13(1): 8.
- [34] TAKATA H, AONO T, TAGAMI K, et al. Processes controlling cobalt distribution in two temperate estuaries, Sagami Bay and Wakasa Bay, Japan [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2010, 89(4): 294-305.
- [35] KIPP L E, HENDERSON P B, WANG Z A, et al. Deltaic and estuarine controls on Mackenzie River solute fluxes to the Arctic Ocean [J]. *Estuaries and Coasts*, 2020, 43(8): 1992-2014.
- [36] YANG S L, XU K H, MILLIMAN J D, et al. Decline of Yangtze River water and sediment discharge: Impact from natural and anthropogenic changes [J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 12581.
- [37] SUN X S, FAN D J, LIU M, et al. Persistent impact of human activities on trace metals in the Yangtze River Estuary and the East China Sea: Evidence from sedimentary records of the last 60 years [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 654: 878-889.
- [38] DONG A G, ZHAI S K, ZABEL M, et al. Heavy metals in Changjiang estuarine and offshore sediments: Responding to human activities [J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2012, 31(2): 88-101.
- [39] ZHANG J, HUANG W W, LIU M G, et al. Drainage basin weathering and major element transport of two large Chinese rivers (Huanghe and Changjiang) [J]. *Journal of Geophysical Research:Oceans*, 1990, 95(C8): 13277-13288.
- [40] 夏星辉, 张利田, 陈静生. 岩性和气候条件对长江水系河水主要离子化学的影响 [J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 2000, 36(2): 246-252.
XIA X H, ZHANG L T, CHEN J S. The effect of lithology and climate on major ion chemistry of the Yangtze River system [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2000, 36(2): 246-252 (in Chinese).
- [41] 吴文涛, 冉祥滨, 李景喜, 等. 长江水体常量和微量元素的来源、分布与向海输送 [J]. *环境科学*, 2019, 40(11): 4900-4913.
WU W T, RAN X B, LI J X, et al. Sources, distribution, and fluxes of major and trace elements in the Yangtze River [J]. *Environmental Science*, 2019, 40(11): 4900-4913 (in Chinese).
- [42] LI L, LIU J H, WANG X J, et al. Dissolved trace metal distributions and Cu speciation in the southern Bohai Sea, China [J]. *Marine Chemistry*, 2015, 172: 34-45.
- [43] CUTTER G, ANDERSSON P, CODISPOTI L, et al. Sampling and sample-handling protocols for GEOTRACES cruises [R]. GEOTRACES Standards and Intercalibration Committee, 2010.
- [44] FLORENCE T M, BATLEY G E. Trace metals species in sea-water—I: Removal of trace metals from sea-water by a chelating resin [J]. *Talanta*, 1976, 23(3): 179-186.
- [45] LI L, WANG X J, LIU J H, et al. Dissolved trace metal (Cu, Cd, Co, Ni, and Ag) distribution and Cu speciation in the southern Yellow Sea and Bohai Sea, China [J]. *Journal of Geophysical Research:Oceans*, 2017, 122(2): 1190-1205.
- [46] WUTTIG K, TOWNSEND A T, van der MERWE P, et al. Critical evaluation of a seaFAST system for the analysis of trace metals in marine samples [J]. *Talanta*, 2019, 197: 653-668.
- [47] 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(中文版)*, 1996, 18(6): 1-7.
SUN Y H, LI F Q, WANG F Q. Distribution and division of water systems in Bohai, Yellow Sea and East China Sea [J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 1996, 18(6): 1-7 (in Chinese).
- [48] 李健华. 近海与河口区域沉积层与上覆水体间水动力的数学模型及特性研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2018.
LI J H. Study on hydrodynamic mathematical model and its characteristics between sediment and overlying water in the offshore and estuarine areas [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2018 (in Chinese).
- [49] 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(1/2/3): 213-225.
- [50] KLAVINŠ M, BRIEDE A, RODINOV V, et al. Heavy metals in rivers of Latvia [J]. *Science of the Total Environment*, 2000, 262(1/2): 175-183.
- [51] CHEN J S, WANG F Y, XIA X H, et al. Major element chemistry of the Changjiang (Yangtze River) [J]. *Chemical Geology*, 2002, 187(3/4): 231-255.
- [52] MENDIGUCHÍA C, MORENO C, GARCÍA-VARGAS M. Evaluation of natural and anthropogenic influences on the Guadalquivir

- River (Spain) by dissolved heavy metals and nutrients [J]. *Chemosphere*, 2007, 69(10): 1509-1517.
- [53] 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(1/2/3/4): 301-313.
- [54] RUBIO B, NOMBELA M A, VILAS F. Geochemistry of major and trace elements in sediments of the ria de Vigo (NW Spain): An assessment of metal pollution [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2000, 40(11): 968-980.
- [55] ROJAS J C, VANDECASTEELE C. Influence of mining activities in the North of Potosi, *Bolivia* on the water quality of the Chayanta River, and its consequences [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2007, 132(1/2/3): 321-330.
- [56] STERNER R W, ELSER J J. Ecological Stoichiometry: The biology of elements from molecules to the biosphere[M]//HARRIS G. *Ecological Stoichiometry: Biology of Elements from Molecules to the Biosphere*[M]. Princeton University Press, 2002.
- [57] SAITO M A, NOBLE A E, HAWCO N, et al. The acceleration of dissolved cobalt's ecological stoichiometry due to biological uptake, remineralization, and scavenging in the Atlantic Ocean [J]. *Biogeosciences*, 2017, 14(20): 4637-4662.
- [58] WEN L S, SANTSCHI P, GILL G, et al. Estuarine trace metal distributions in Galveston Bay: Importance of colloidal forms in the speciation of the dissolved phase [J]. *Marine Chemistry*, 1999, 63(3/4): 185-212.
- [59] VIEIRA L H, KRISCH S, HOPWOOD M J, et al. Unprecedented Fe delivery from the Congo River margin to the South Atlantic Gyre [J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 556.
- [60] LI S Y, ZHANG Q F. Spatial characterization of dissolved trace elements and heavy metals in the upper Han River (China) using multivariate statistical techniques [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 176(1/2/3): 579-588.
- [61] SUNDARAY S K, NAYAK B B, KANUNGO T K, et al. Dynamics and quantification of dissolved heavy metals in the Mahanadi River estuarine system, India [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2012, 184(2): 1157-1179.
- [62] KRISHNA A K, SATYANARAYANAN M, GOVIL P K. Assessment of heavy metal pollution in water using multivariate statistical techniques in an industrial area: A case study from Patancheru, Medak District, Andhra Pradesh, India [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 167(1/2/3): 366-373.
- [63] DAVIDE V, PARDOS M, DISERENS J, et al. Characterisation of bed sediments and suspension of the river Po (Italy) during normal and high flow conditions [J]. *Water Research*, 2003, 37(12): 2847-2864.
- [64] ESPINOZA VILLAR J C, GUYOT J L, RONCHAIL J, et al. Contrasting regional discharge evolutions in the Amazon Basin (1974-2004) [J]. *Journal of Hydrology*, 2009, 375(3/4): 297-311.
- [65] HOLLISTER A, de CARVALHO L M, GLEDHILL M, et al. Distribution and size fractionation of dissolved cobalt and nickel along the Amazon Estuary and mixing plume[C]//Goldschmidt Abstracts. Geochemical Society, 2020.
- [66] SHILLER A M, BOYLE E A. Trace elements in the Mississippi River Delta outflow region: Behavior at high discharge [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1991, 55(11): 3241-3251.
- [67] SHIM M J, SWARZENSKI P W, SHILLER A M. Dissolved and colloidal trace elements in the Mississippi River delta outflow after Hurricanes Katrina and Rita [J]. *Continental Shelf Research*, 2012, 42: 1-9.
- [68] ZHANG J. Biogeochemistry of Chinese estuarine and coastal waters: Nutrients, trace metals and biomarkers [J]. *Regional Environmental Change*, 2002, 3(1/2/3): 65-76.
- [69] OUYANG T P, ZHU Z Y, KUANG Y Q, et al. Dissolved trace elements in river water: Spatial distribution and the influencing factor, a study for the Pearl River Delta Economic Zone, China [J]. *Environmental Geology*, 2006, 49(5): 733-742.
- [70] KIM D, CHO H E, WON E J, et al. Environmental fate and trophic transfer of synthetic musk compounds and siloxanes in Geum River, Korea: Compound-specific nitrogen isotope analysis of amino acids for accurate trophic position estimation [J]. *Environment International*, 2022, 161: 107123.
- [71] FU J, TANG X L, ZHANG J, et al. Estuarine modification of dissolved and particulate trace metals in major rivers of East-Hainan, China [J]. *Continental Shelf Research*, 2013, 57: 59-72.
- [72] FANG T H, LIN C L. Dissolved and particulate trace metals and their partitioning in a hypoxic estuary: The Tanshui Estuary in Northern Taiwan [J]. *Estuaries*, 2002, 25(4): 598-607.
- [73] DUPRÉ B, VIERS J, DANDURAND J L, et al. Major and trace elements associated with colloids in organic-rich river waters: Ultrafiltration of natural and spiked solutions [J]. *Chemical Geology*, 1999, 160(1/2): 63-80.
- [74] GAILLARDET J, VIERS J, DUPRÉ B. Trace elements in river waters[M]//Treatise on Geochemistry. Amsterdam: Elsevier, 2003: 225-272.
- [75] CHABAUX F, RIOTTE J, DEQUINCEY O. 13. U-Th-Ra fractionation during weathering and river transport [J]. *Reviews in Mineralogy and geochemistry*, 2003, 52(1): 533-576.
- [76] BERNER E K, BERNER R. *Global environment: Water, air, and geochemical cycles*[M]. Princeton University Press, 1996.
- [77] 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.
- [78] MILLIMAN J D, FARNSWORTH K L. *River Discharge to the Coastal Ocean: a global synthesis* [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2013.