

激光与光电子学进展

雷州半岛东部近岸水体溴质量浓度空间分布及其影响因素

刘维一, 熊正烨*, 郭竞渊, 廖小婷, 余果

广东海洋大学电子与信息工程学院, 广东 湛江 524088

摘要 利用X射线荧光光谱法检测海水中溴元素含量,研究雷州半岛东部近岸水体中溴元素空间分布特征,分析影响雷州半岛东部沿岸水体溴元素空间分布的原因。首先,利用小焦点X射线荧光光谱仪和直接进样法测量标准溶液并建立标准溶液校准曲线,根据特征X射线的荧光强度与标准溶液中溴元素质量浓度的线性关系建立线性拟合方程,反演待测海水中溴元素的质量浓度;然后依据各采样点水体中溴元素质量浓度的空间变化、地表径流的空间分布、潮汐信息及雷州半岛东部沿岸的环流空间结构,分析地表径流、潮汐及环流等因素对雷州半岛东部近岸水体溴元素质量浓度空间变化的影响。对雷州半岛东部18个站位点取样海水的X射线荧光光谱反演计算,结果表明该区域溴元素质量浓度范围在50.79~62.11 mg/L,均低于大洋水体中的平均溴元素质量浓度。研究区内溴元素质量浓度空间变化较大,大致呈离两湾一岛(湛江湾、雷州湾及硃洲岛)近海水中溴元素质量浓度低,离两湾一岛远溴元素质量浓度高的空间分布特征。此外,在研究区南部及琼州海峡入口处,由于复杂的环流结构影响,溴元素质量浓度呈现出明显的沿琼州海峡流向递增的趋势。雷州半岛东部近岸水体中各个采样点溴元素质量浓度随空间变化的现象表明雷州半岛东部近岸海水中的溴元素质量浓度分布是不均衡的。地表径流、潮汐、沿岸流、海峡流及气旋式环流是导致雷州半岛东部近岸水体溴元素质量浓度空间分布不均衡的主要因素。

关键词 X射线光学; X射线荧光光谱法; 粤西沿岸流; 琼州海峡流; 气旋式环流

中图分类号 P76; X834

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP223454

Spatial Distribution of Bromine and its Influencing Factors Near the Eastern Shore of Leizhou Peninsula

Liu Weiyi, Xiong Zhengye*, Guo Jingyuan, Liao Xiaoting, Yu Guo

College of Electronic and Information Engineering, Guangdong Ocean University,

Zhanjiang 524088, Guangdong, China

Abstract The content of Bromine was measured by X-ray fluorescence approach in order to study the spatial distribution characteristics of Bromine in seawater and analyze the reasons that affect the distribution of Bromine near the Eastern shore of Leizhou Peninsula. First, the calibration curve of standard solution is obtained by small-focus X-ray fluorescence spectrometer and direct injection method, and the linear fitting equation is derived from the relationship between the fluorescence intensity and the mass concentration of Bromine, to detect the mass concentration of Bromine in coastal waters. Then, we further analyze the influences of the land runoff, tide and the structure of circulation on the distribution of Bromine in seawater in the east of Leizhou Peninsula based on the spatial variation of Bromine mass concentration in water, the spatial distribution of land runoff, tide and the structure of circulation. The Bromine mass concentration of 18 stations in the east of Leizhou Peninsula is in the range of 50.79–62.11 mg/L derived by the X-ray fluorescence spectrometry approach, and the results indicate that the content of Bromine in this area is less than that in the ocean and varies greatly with space. In this area, the Bromine content almost increases with the distance between the sampling site and two-bays-one-island (Zhanjiang bay, Leizhou bay and Naozhou island) increasing. In addition, in the south of this area and the entrance of Qiongzhou Strait, for the complex influences of currents, the Bromine content increases along the flow direction of Qiongzhou Strait. The variation of Bromine mass concentration in coastal waters demonstrates that the

收稿日期: 2022-12-31; 修回日期: 2023-03-10; 录用日期: 2023-03-15; 网络首发日期: 2023-03-16

基金项目: 广东省科技计划项目(2015A020216020)、广东海洋大学项目(S202010566059)、湛江市科技计划项目(2022A05022)

通信作者: *xiongzhenye@139.com

distribution of Bromine is uneven, and the uneven distribution fact of Bromine is mainly caused by the land runoff, tide, alongshore current near Western Guangdong, Qiongzhou Strait current, and cyclonic circulation.

Key words X-ray optics; X-ray fluorescence spectrometry; alongshore current near Western Guangdong; Qiongzhou Strait current; cyclonic circulation

1 引言

溴元素在化工行业有重要的地位,主要应用于医药、农药、工业等领域^[1-3]。由于溴的重要性,前人对水溶液中溴的测量方法进行了广泛研究。目前,水中溴的测定方法主要包括分光光度法^[4-10]、离子色谱法^[4]、碘量法^[5]、电极法^[11-12]、次氯酸盐法^[11-12]、X射线荧光光谱法^[5,11,13-16]等。X射线荧光光谱法利用高能X射线照射样品,检测高能X射线激发原子内层电子后产生的待测原子特征的X射线强度,从而进行物质成分分析或化学态研究^[17-18]。不同原子的特征X射线不同,且X射线的穿透较强,因此,X射线荧光光谱法一般无须对样品进行特殊处理。在一定质量浓度范围内,原子被激发出的特征X射线强度与物质质量浓度呈线性关系,因此可用该线性关系定量计算微量元素的含量^[19]。与比色法测溴、原子吸收法测铷及原子荧光法测砷结果相比,X射线荧光光谱法测定痕量溴、铷、砷的结果基本一致,而且,样品中少量其他物质的变化对待测元素的校准曲线几乎无影响^[11]。目前X射线荧光法在土壤成分^[20]、合金组分^[17,21]、沉积物元素^[22-23]、水体重金属^[24]等测量领域已有广泛应用,甚至在元素原子序数的鉴定和测量领域也取得了进展^[18]。

溴元素在自然界的测定研究主要集中在卤水^[11]、地质样品(岩石)^[25]、土壤沉积物、水系沉积物^[26]及海湾和河口沉积物^[27]等领域。地球上99%的溴元素储存于海水中,溴元素是海水中稳定的元素之一^[5],大洋海水中的溴元素质量浓度约为65 mg/L^[5,28]。近年来,快速原位检测海水中的溴元素的方法^[29]得到了广泛的关注,同时,学者们也更加关注海水中多元素同步快速测定技术的研究^[30]。此外,Uraisin等^[7]在2006年还对冈山和冲绳附近海域8个海水样品中溴元素含量进行测定,表明海水中溴元素的含量分布区间为52.1~74.7 mg/L。由此可见,尽管大洋水体中溴元素质量浓度相对比较稳定,然而,近海海域海水中溴元素质量浓度并不是一成不变的。水体交换是影响海水中溴元素质量浓度变化的潜在因素,在近海海域,潮汐和环流是近海水体物质运输的两大主要动力,此外,近岸附近的近海海域水体还会受到地表径流及人为排放的影响。

目前,还未有学者对近岸水体中溴元素质量浓度空间分布进行测定和研究,影响近岸水体中溴元素空间分布的自然因素及人为因素研究领域仍为空白。本文首先在无盐情况下测定标准溶液校准曲线,并根据校准曲线的荧光强度和标准溶液中溴元素质量浓度之间的线性关系建立线性拟合方程;然后,基于X射线荧

光光谱法直接进样检测雷州半岛东部沿岸海水中溴元素的荧光强度,利用线性拟合方程计算反演待测海水样本中的溴元素质量浓度,归纳雷州半岛东部近岸水体溴元素空间分布特征;最后,基于雷州半岛东部陆地表面的地表径流、湛江湾的潮汐特征及粤西近海环流结构等进一步分析引起雷州半岛东部沿岸海水中溴元素质量浓度空间分布不均衡的原因。

2 数据与方法

2.1 研究区域概况

选取雷州半岛东部的湛江湾附近海域、雷州湾附近海域以及琼州海峡东侧入口处海域为研究区(N: 20.025°~21.510°、E: 110.143°~111.194°)。雷州半岛位于中国大陆最南端,外流河较多,东临粤西近海,西靠北部湾,南与海南省通过琼州海峡隔海相望。雷州半岛东部的主要地表径流位于湛江湾上部、雷州湾西部及雷州湾的湾口处,地表径流为雷州半岛东部海域提供了大量的淡水注入,同时,也是近岸水体悬浮颗粒物的重要来源。其中,湛江湾是封闭型海湾,受到环流的影响相对较弱,海湾内水体与外界水体交换主要通过两种方式:地表径流和潮汐。而与湛江湾相比,雷州湾相对更加开放,与外界水体交换更加通畅。此外,受季风胁迫、外海入侵及局地海面浮力强迫、地形作用及潮汐混合等复杂因素影响,粤西近海环流结构复杂,但前人对粤西沿岸流终年向西以及沿岸流外侧存在气旋式环流等定性特征已达成共识^[31]。对雷州半岛东部近岸海域水体的物质输运起到影响作用的主要有粤西沿岸流^[31]、琼州海峡流^[32-37]和环流^[31,34-37]。环流携裹近岸径流输送的大量营养物质和泥沙,可为海洋渔场提供天然养料^[38],并可改变海岸线的面貌,显著影响近岸的海洋工程建设^[39],对粤西近岸生态环境、水产养殖、海岸带变化有重要的影响^[31]。同时,环流还会扩散水体中的污染物,直接对近海海洋生态系统平衡及海洋环境污染净化等问题产生影响。2021年4月27日至5月3日,根据调查范围海域环境及其地理特点,依据《GBT 12763—2007 海洋调查规范》的要求,共设置18个采样站点,利用5 L的有机玻璃采水器采集表层海水水样,采样站点信息如表1所示。海水样品取样地点包括湛江湾附近海域、雷州湾附近海域以及琼州海峡东侧入口处海域,用以代表受不同地表径流、潮汐及环流条件影响的海洋水体。

湛江湾海域地形复杂,受海岛及地形影响,雷州半岛东部附近海域具有明显的不规则半日潮的特征,即一天内会出现两次高潮和低潮,并且两次高潮的潮高

表 1 采样站点信息

Table 1 Information of field stations

Station	Longitude / (°)	Latitude / (°)	Station	Longitude / (°)	Latitude / (°)
B1	110.496	21.081	B10	110.894	21.220
B2	110.730	21.234	B11	110.807	21.048
B3	110.595	21.065	B12	110.739	20.866
B4	110.549	20.896	B13	110.709	20.712
B5	110.593	20.787	B14	111.040	21.211
B6	110.603	20.663	B15	110.940	20.827
B7	110.557	20.476	B16	110.901	20.677
B8	110.409	20.264	B17	110.868	20.524
B9	110.161	20.185	B18	110.797	20.275

和低潮的潮高不同,涨落潮时也不同^[40-41]。潮汐的变化对近岸养殖和水体交换有积极和重要的作用,湛江湾(B1及附近采样点)和硃洲岛(B4及附近采样点)高

表 2 湛江湾和硃洲岛附近海域高低潮变化记录

Table 2 Information of high and low tides in the waters near Zhanjiang bay and Naozhou island

Station	Zhanjiang bay				Naozhou island			
Date	2021-04-27				2021-04-28			
High and low tides	Low tide	High tide	Low tide	High tide	Low tide	High tide	Low tide	
Time	04:39	11:16	17:07	23:47	05:04	11:47	17:50	

2.2 数据测量方法

2.2.1 实验仪器

使用德国斯派克分析仪器公司研发的小焦点 X 射线荧光光谱仪(SPECTRO MIDEX)测量标准溶液及海水样品的荧光光谱。该光谱仪将钨靶 X 光管作为激发源,并配有康普顿散射内标校正系统和半导体制冷的高分辨率 X 射线检测系统,仪器本身携带的变焦摄像机和样品放大成像系统与激光指位系统可以有效减少样品放置位置偏差。利用该仪器进行元素含量测量时,无须对待测样品进行预处理,可以对同一样品同时进行多种元素分析,测量过程无试剂添加,环保无污染。实验时使用该仪器内置的基本参数,即 X 射线照射光斑直径为 2 mm、工作电压为 48 kV、工作电流为 0.6 mA。

2.2.2 标准样品制备

溴标准溶液来自国家有色金属及电子材料分析测试中心,标准样品编号为 GSB 04-2838-2011,质量浓度为 1000 mg/L,稀释剂为超纯水。利用超纯水稀释溴标准溶液(质量浓度为 1000 mg/L)的方法,分别配置质量浓度为 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10.0, 20.0, 50.0, 100.0 mg/L 的标准溶液。以 100.0 mg/L 标准溶液为例,使用移液管将 5 mL 质量浓度为 1000 mg/L 的标准溶液移至容量瓶中,再加入 45 mL 超纯水定容。其他质量浓度的标准溶液配制方法同上。

2.2.3 数据测量与计算

利用小焦点 X 射线荧光光谱仪采用直接进样方式

低潮及潮时信息如表 2 所示,涨潮和落潮的潮汐变化如图 1 所示(潮汐数据来自国家海洋科学数据中心 <http://mds.nmdis.org.cn>)。

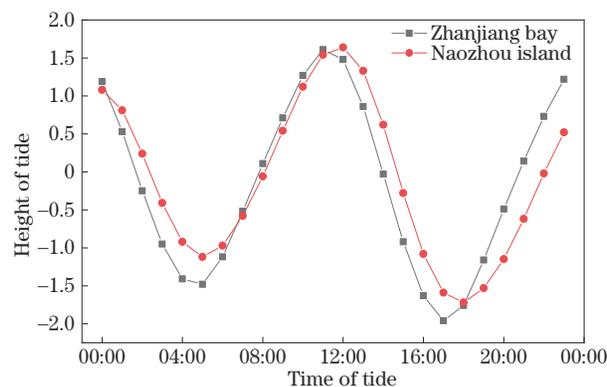


图 1 湛江湾和硃洲岛潮汐变化(基于平均海平面)

Fig. 1 Tidal variations based on average sea level in Zhanjiang bay and Naozhou island

测定标准溶液校准曲线及雷州半岛东部近岸海域各个采样点海水样品的荧光强度。具体测量操作流程是将配置好的标准溶液或海水样品移至杯口直径为 3.9 cm、容积为 20 mL 的量杯内,并用聚乙烯(PE)膜密封杯口,然后将制作好的样品放入仪器的手动调节平台,通过可视摄像头,将样品调整到合适的位置进行测量。

根据测量得到的标准溶液校正曲线能量值与溴元素质量浓度之间的线性关系建立线性拟合方程,再基于线性拟合方程及各个采样点海水样品的荧光强度回归反演各采样点海水中的溴元素质量浓度。

3 结果与分析

3.1 标准曲线与拟合方程

溴原子的 K_{α} 特征谱线的能量为 11.91 keV。不同质量浓度的标准溶液(GSB 04-2838-2011)的 X 射线荧光光谱曲线如图 2 所示(已去除超纯水的 X 射线荧光光谱本底)。由图 2 可知,溴元素的 X 射线特征谱线随着溴元素质量浓度的增加而升高,即溴元素质量浓度越高,溴原子的 K_{α} 特征谱线的能量所激发的荧光强度越强;溴元素质量浓度越低,溴原子的 K_{α} 特征谱线的能量所激发的荧光强度越弱。

对 9 种不同质量浓度的溴元素标准溶液进行重复平行测定(10 次),得到的相对标准偏差(RSD)范围在 0.66%~2.21% 之间,精度较高,能够满足实验测量的需求,如表 3 所示。

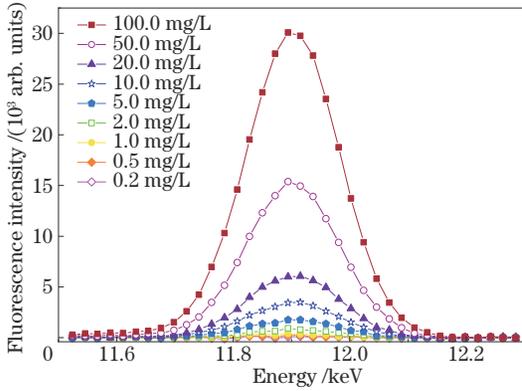


图 2 溴元素标准溶液的 X 射线荧光光谱

Fig. 2 X-ray fluorescence spectrum of Bromine standard solution

将图 2 中的溴标准溶液荧光光谱强度峰值和对应的溴元素质量浓度进行线性拟合,拟合参数如表 4 所示,其中: k 为拟合斜率; b 为截距; n 为自由度; R^2 为决定系数。表 4 表明标准溶液的荧光强度和质量浓度的线性拟合斜率为 299.08,截距为 283.31,自由度为 7,决定系数优于 0.999,拟合效果较好。

表 3 不同质量浓度溴元素标准溶液荧光强度测定的 RSD

Table 3 RSD of fluorescence intensity for Bromine standard solution with different mass concentrations

Mass concentration / (mg/L)	0.2	0.5	1.0	2.0	5.0	10.0	20.0	50.0	100.0
RSD / %	2.21	1.80	1.82	1.68	2.19	1.07	1.64	0.70	0.66

表 4 拟合的标准曲线相关参数

Table 4 Parameters of the fitting standard curves

Solution	k	b	n	R^2
Br	299.08	283.31	7	> 0.999

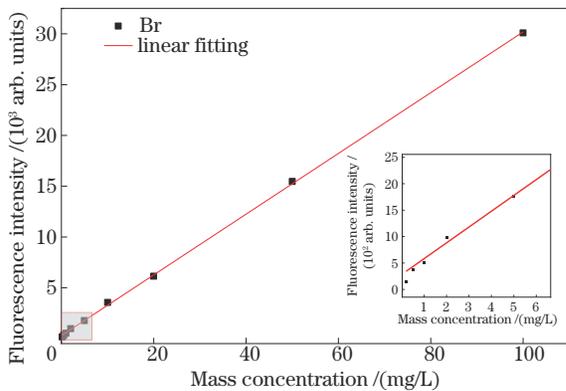


图 3 标准溶液的荧光强度与溴元素质量浓度之间的线性关系拟合结果

Fig. 3 Linear relationship between the fluorescence intensity and the mass concentration of Bromine

因此,利用小焦点 X 射线荧光光谱仪测定采样点海水样品 K_{α} 特征谱线的荧光强度,并根据线性拟合方程[公式(1)]反演各采样点海水中的溴元素质量浓度是可行的。

由此可知,标准溶液中溴元素质量浓度与荧光强度之间的线性关系可表示为

$$Y = 283.31 + 299.08X, \quad (1)$$

式中: Y 为荧光强度; X 为溴元素质量浓度。图 3 是利用式(1)对溴元素质量浓度与标准溶液荧光强度线性关系拟合的效果图。图 3 表明,溴元素质量浓度在 2~100 mg/L 范围内,溴元素质量浓度与荧光强度具有很好的线性关系。一般认为,检出限公式为 $D=3N/S$,其中: N 为白噪声; S 为灵敏度。在该测量方法中,仪器的噪声 $N=18$,由式(1)可知,灵敏度 $S=299.08 \text{ mg}^{-1}$,代入检出限公式计算得出,溴元素的最低检出限为 0.18 mg/L,当溴元素质量浓度在 0.2~2.0 mg/L (图 3 中小图部分)时,样本点与拟合曲线间存在微小的偏移,尤其接近检出限值时,样本点与拟合曲线间相对偏移较大。该现象表明随着样本质量浓度的降低,溴元素所激发的荧光强度减弱,小焦点 X 射线荧光光谱仪的灵敏度随着荧光强度的减弱而降低。尽管如此,总体上小焦点 X 射线荧光光谱仪测量的荧光强度与溴元素质量浓度之间仍然具有良好的线性关系。

3.2 海水样品荧光光谱及溴元素荧光特征谱线

图 4 是 18 个采样点的海水溴元素荧光光谱。由图 4 可知,溴元素的荧光光谱存在两个特征峰,主要位于 11~14 keV 能量区间内,其中 11~13 keV 能量之间的特征峰被称为溴元素的 K_{α} 特征谱线,溴元素 K_{α} 特征谱线荧光强度非常高。此外,在 13~14 keV 能量之间,存在一个溴的低峰,此处是溴元素的 K_{β} 特征谱线。由于 K_{β} 特征谱线的荧光强度较弱,因此,暂不采用 K_{β} 特征谱线作为分析对象。图 4 中的小图是所有采样点 K_{α} 特征谱线荧光光谱的峰值差异,表明各个站点海水

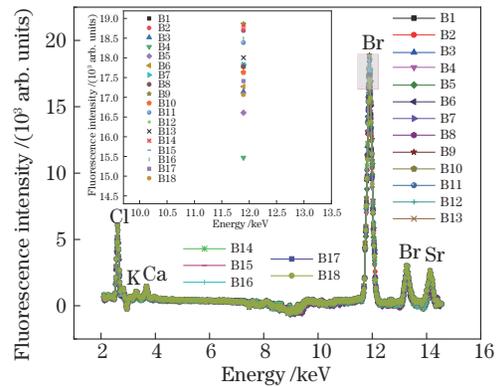


图 4 所有采样点海水的 X 射线荧光光谱

Fig. 4 X-ray fluorescence spectrum of seawater at all field stations

的 K_α 特征谱线荧光光谱的峰值变化比较明显,能够满足迅速检测海水样品中溴质量浓度的需求。

3.3 粤西近岸水体溴元素空间分布特征及影响因素分析

根据溴元素标准溶液校准曲线线性拟合方程[公

式(1)]计算雷州半岛东部近岸海域 18 个站点点海水中的溴元素质量浓度,结果如表 5 所示。表 5 表明,雷州半岛东部近岸海域 18 个采样点的水体溴元素质量浓度在 50.79~62.11 mg/L 范围内,各个采样点水体中溴元素质量浓度并不完全一致,变化范围较大。

表 5 X 射线荧光光谱法实测海水中溴元素的质量浓度

Table 5 Mass concentrations of Bromine measured by X-ray fluorescence spectrometry in the 18 field stations

Station	Date	Time	Sampling depth /m	Mass concentration of Br / (mg/L)	Absolute deviation / (mg/L)
B1	2021-04-27	11:28-11:41	0	58.63	0.58
B2	2021-04-27	15:25-15:38	2	61.56	0.59
B3	2021-04-27	12:55-13:06	2	56.38	0.56
B4	2021-04-28	06:05-06:18	2	50.79	0.53
B5	2021-04-28	07:44-08:05	2	54.60	0.55
B6	2021-04-28	10:22-10:42	2	56.80	0.57
B7	2021-04-28	12:01-12:15	2	58.66	0.58
B8	2021-04-28	13:47-14:05	2	58.49	0.58
B9	2021-04-28	16:53-15:05	2	62.11	0.60
B10	2021-04-27	16:45-16:55	2	58.00	0.57
B11	2021-04-27	20:14-20:27	2	60.53	0.59
B12	2021-05-03	10:15-11:05	0	62.07	0.60
B13	2021-04-28	09:16-09:26	2	59.25	0.58
B14	2021-04-27	18:12-18:20	2	61.96	0.60
B15	2021-05-03	09:16-09:31	0	61.43	0.59
B16	2021-05-03	07:55-08:06	0	60.90	0.59
B17	2021-05-03	06:05-06:17	0	57.27	0.57
B18	2021-05-02	20:38-20:50	0	56.11	0.56

3.3.1 溴元素空间分布特征

雷州半岛东部近岸海域各个采样点溴元素质量浓度随空间位置不同而变化的现象表明,在沿岸水体中,溴元素的空间分布具有不均衡性,且略低于大洋水体中的平均溴元素质量浓度(65 mg/L)^[5,28],但与王旭日等^[4]实测的海水中溴元素质量浓度(61.536 mg/L)较为一致。结合表 1,雷州半岛东部近岸水体中溴元素质量浓度呈现出离湛江湾、雷州湾及硇洲岛(两湾一岛)近(如采样点 B1、B3、B4、B5、B6)海水中溴元素质量浓度低,离两湾一岛远(如采样点 B11、B12、B13、B15、B16)海水水体溴元素质量浓度高的变化趋势。在研究区域南部及琼州海峡入口处,溴元素质量浓度在粤西沿岸流、气旋式环流、琼州海峡流交互作用的水体中(采样点 B8、B9、B18)呈现出明显的沿琼州海峡流流向递增的趋势。因此,雷州半岛东部近岸海域中溴元素质量浓度不均一旦低于大洋水体中溴元素质量浓度的现象与雷州半岛东部近岸水域的海陆间水循环、海洋水体交换等因素关联密切。

3.3.2 地表径流对雷州半岛东部近岸水体溴元素质量浓度的影响

如前所述,大量的地表径流入雷州半岛东部(主要包括湛江湾、雷州湾及硇洲岛附近)海域。地表径流

汇入研究区附近海域,淡水资源冲淡了雷州半岛东部海域附近采样站点(B1、B3、B4、B5、B6、B7 和 B8)海水水体中溴元素的含量。同时,随着离岸距离的增加(采样点 B11、B12、B13、B15、B16),地表径流流入海水对海水中的溴元素含量的影响减弱,溴元素质量浓度逐渐升高,并接近于近海海水中溴元素的质量浓度。因此,地表径流是影响粤西近岸水体中溴元素空间分布的要素之一。

3.3.3 潮汐对湛江湾近岸海域溴元素质量浓度的影响

湛江湾内的海水流动性差,水体交换主要依靠潮汐作用,湛江湾附近海域的潮汐具有明显的不规则半日潮特征^[40-41]。采样点 B1 在湛江湾内,其采样时间范围为 2021 年 4 月 27 日上午 11:28 至 11:41,此时段处于大潮高潮位,潮汐带来的大量湾外海水对冲地表径流对湾内海水的冲淡影响,使得湛江湾湾内表层海水的溴元素质量浓度基本接近近岸(采样点 B2 及 B11)海表海水中的溴元素质量浓度。采样点 B3 位于湛江湾湾口处,距湛江湾地表径流的距离大于采样点 B1 与地表径流之间的距离,但采样点 B3 的溴元素质量浓度为 56.38 mg/L,低于采样点 B1 的 58.63 mg/L。造成这种现象的主要原因在于采样点 B3 的采样时间为 4 月 27 日中午 12:55 至 13:06,此时为湛江湾潮汐落潮时

刻。湛江湾落潮时的平均流速为 69 cm/s,落潮最大流速可达到 123 cm/s,且表层流速更快^[40],当潮汐将大量的湾内海水带出时,湾口采样点 B3 处的溴元素质量浓度降低。采样点 B4 采样时间为 4 月 28 日上午 06:05 至 06:18,此时段处于干潮期,溴元素质量浓度主要受地表径流影响,为 50.79 mg/L。

湛江湾海域采样点 B1、B3 及 B4 的溴元素质量浓度空间分布表明,潮汐的涨潮及落潮也会影响到海水中溴元素质量浓度的变化,主要表现在涨潮期间外部海水的入侵会引起湾内水体中溴元素质量浓度的升高;落潮期间湾内混合地表径流冲淡水的外溢造成湾口处海水水体中溴元素质量浓度的降低。

3.3.4 环流对雷州半岛东部近岸水体溴元素质量浓度的影响

受粤西沿岸流的影响,湛江湾及雷州湾海域的水体被携带至采样点 B7 及 B8 附近海域。采样点 B7 及 B8 附近海域水体受冲淡水的影响,溴元素质量浓度分别为 58.66 mg/L 和 58.49 mg/L,明显低于雷州半岛东部离岸较远海水水体的溴元素质量浓度,而高于上游采样点 B4、B5 和 B6 附近水体的溴元素质量浓度。采样点 B9 位于琼州海峡中部,受琼州海峡流影响,该处水体交换能力强、水流流速快,大量的大洋水体可以削弱甚至消除湛江湾及雷州湾地表径流冲淡水的影响,致使采样点 B9 海水水体中溴元素质量浓度较高(62.11 mg/L),与其他离岸较远处海水水体中的溴元素质量浓度值一致。

雷州半岛以东沿岸的粤西沿岸流终年向西流动,此外,还存在一个气旋式环流。采样点 B13 位于气旋式环流结构中部稍偏上的位置,主要受到由东向西方向的气旋式环流影响,外海清洁的大洋水体对此采样点水体的溴元素质量浓度起主导作用,但雷州湾附近地表径流冲淡水也会对其产生影响,因此,采样点 B13 水体中的溴元素质量浓度(59.25 mg/L)稍低于采样点 B11 和 B12 水体中的溴元素质量浓度(60.53 mg/L 和 62.07 mg/L)。而采样点 B17 位于气旋式环流结构的中部偏下处,主要受到由西向东方向气旋式环流的影响,大量的地表径流冲淡水被携带至此,降低了该采样点水体中溴元素的质量浓度(57.27 mg/L),这是致使该采样点尽管离海岸较远,但水体中溴元素质量浓度却低于附近采样点 B13、B15 和 B16 水体中溴元素质量浓度(59.25, 61.43, 60.90 mg/L)的主要原因。

从粤西沿岸流、琼州海峡流及气旋式环流的结构与雷州半岛东部近岸海域水体中溴元素质量浓度的空间分布变化关系来看,环流对近岸水体的输运作用也是近岸水体中溴元素质量浓度空间变化的影响因素之一。

4 讨 论

地球的外部圈层主要包括大气圈、水圈和生物圈

等,各个圈层之间的物质组成不同,圈层间及圈层内的物质和能量交换是地球系统演化营力的重要组成部分,固然也是影响近岸水体溴元素质量浓度空间分布的重要驱动力。地表径流是海陆间水循环的重要途径之一,潮汐^[40]及环流^[31]是雷州半岛东部近岸水体物质运输的重要动力,因此,地表径流、潮汐及粤西近岸环流结构是海水中溴元素质量浓度空间不均衡的重要影响因素。

地表径流是近岸海水淡水注入的主要来源之一,根据地理学第一定律(即空间相关性),距离越近,地物之间的相关性越大;反之,距离越远,地物之间的差异性越明显,雷州半岛东部水体大体上呈现出离两湾一岛越近的海水中溴元素质量浓度越低、离两湾一岛越远的海水中溴元素质量浓度越高的空间分布趋势。

湛江湾属于半封闭型港湾^[40],湾内水体交换形式主要有两种,分别是地表径流和潮汐作用。地表径流为湛江湾提供了大量的淡水注入,冲淡了湾内海水中物质质量浓度,包括溴元素。同时,湛江湾半日潮又为湾内海水与湾外海水交换提供了主要动力条件:涨潮可以为湾内提供海水注入,补充水体中的溴元素含量;落潮将湾内淡水带走,影响湾口及近岸水体中溴元素质量浓度。湛江湾水体半封闭的特征保证了湾内水体主要受到地表径流和潮汐作用的影响,降低了环流对湾内水体的影响,因此,湛江湾及湾口附近水体的溴元素质量浓度是说明潮汐对水体溴元素质量浓度空间变化影响的有力证据。

除了潮汐作用会影响海水的空间分布之外,环流也会引起海洋中水体的流动及交换。雷州半岛东部海域海水主要受到粤西沿岸流^[31]、琼州海峡流^[32-37]及气旋式环流^[31,34-37]的影响。采样点 B7、B8、B17、B18 表明粤西沿岸流和气旋式环流是将两湾一岛淡水向南及东南方向驱动的主要动力,而采样点 B9 溴元素较高的质量浓度表明琼州海峡流为雷州半岛东西两岸水体交换提供了驱动力。研究区域南部及琼州海峡入口处的复杂环流结构是地理学第一定律在此处溴元素质量浓度与岸边距离关系上失效的主要原因。由此可见,环流结构也是导致近岸水体溴元素质量浓度空间不均衡的因素之一,同时,复杂的多环流交互作用是分析琼州海峡入口处及其东侧海水中溴元素质量浓度空间变化的关键。反过来说,除了利用传统的漂流瓶和定点海流观测方法研究环流外,溴元素质量浓度的空间变化也可以为近岸环流的时空特征研究起到一定的辅助和补充作用。

5 结 论

利用小焦点 X 射线荧光光谱仪和直接进样法快速且便捷地测量溴标准溶液的校准曲线,依据标准曲线 K_α 特征谱线的能量(荧光强度)与标准溶液溴元素质量浓度之间的关系建立了线性拟合方程,再利用该方程

及海水样品的荧光强度回归反演雷州半岛东部近岸水体 18 个采样点海水中的溴元素质量浓度,并分析了造成各个采样点海水中溴元素质量浓度随空间变化的客观因素。结果表明:

1) 粤西近岸海水中溴元素含量为 50.79~62.11 mg/L,大致呈离两湾一岛近溴元素质量浓度低、离两湾一岛远溴元素质量浓度高的空间分布特征。此外,在琼州海峡入口处附近,由于复杂的环流构成和流向影响,溴元素质量浓度沿琼州海峡流流向呈递增趋势。溴元素质量浓度空间变化现象表明研究区海水中溴元素质量浓度的空间分布具有不均衡性。

2) 通过分析各个采样点距海岸的距离、地表径流的分布、采样时刻的潮汐变化及雷州半岛东部近海几种环流结构可知,地表径流、潮汐及复杂的环流构成是影响雷州半岛东部近岸海水中溴元素质量浓度随空间变化的主要因素。此外,由于大洋水体中溴元素质量浓度基本稳定,而雷州半岛东部近岸海水中溴元素的空间分布不均一,也是前人分析粤西沿岸流、琼州海峡流及气旋式环流存在的又一有力证据,即在常用的漂流瓶、定点海流观测及数值模拟通用方法之外,海水中溴元素质量浓度的变化也可为近岸海水水体中环流的时空结构特征提供有力的证据支持。

参 考 文 献

- [1] 周伟,曾梦,王健,等. 熔融制样-X射线荧光光谱法测定稀土矿石中的主量元素和稀土元素[J]. 岩矿测试, 2018, 37(3): 298-305.
Zhou W, Zeng M, Wang J, et al. Determination of major and rare earth elements in rare earth ores by X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation [J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(3): 298-305.
- [2] Ni Z Y, Cheng D W, Liu M B, et al. The rapid detection of trace mercury in soil with EDXRF[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2021, 41(3): 734-738.
- [3] 林源,王浩宇,周亚蓉,等. 海水提溴技术的发展与研究现状[J]. 无机盐工业, 2012, 44(9): 5-7, 10.
Lin Y, Wang H Y, Zhou Y R, et al. Research and development status of bromine extracting technique from sea water[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2012, 44(9): 5-7, 10.
- [4] 王旭日,贾振亚,陈盛,等. 电感耦合等离子体质谱法测定水体中溴和碘量[J]. 理化检验-化学分册, 2015, 51(8): 1187-1190.
Wang X R, Jia Z Y, Chen S, et al. ICP-MS determination of bromine and iodine in waters[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2015, 51(8): 1187-1190.
- [5] 陈向楠. 水溶液中溴离子的测定方法研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2013: 5-11.
Chen X N. Research on the determination of bromide in water[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2013: 5-11.
- [6] Jones D R. Applying the phenol red colorimetric method for bromide analysis to reducing waters[J]. Talanta, 1993, 40(1): 43-51.
- [7] Uraisin K, Takayanagi T, Oshima M, et al. Kinetic-spectrophotometric method for the determination of trace amounts of bromide in seawater[J]. Talanta, 2006, 68(3): 951-956.
- [8] Jones D R. Improved spectrophotometric method for the determination of low levels of bromide[J]. Analytica Chimica Acta, 1993, 271(2): 315-321.
- [9] 史俊,张炯亮,李铭. 氧化-偶联光度法测定水中的微量溴离子[J]. 化学工程师, 2005, 19(5): 23-26.
Shi J, Zhang J L, Li M. Determination of micro-amounts of bromide by the oxidation and coupled reaction of hydroxylamine[J]. Chemical Engineer, 2005, 19(5): 23-26.
- [10] 沈敏. 卤水中溴离子的测定: 酚红分光光度法[J]. 中国井矿盐, 1993, 24(5): 42-43.
Shen M. Determination of bromine ion in brine: phenol red spectrophotometry[J]. China Well and Rock Salt, 1993, 24(5): 42-43.
- [11] 樊兴涛,詹秀春,巩爱华. 能量色散 X 射线荧光光谱法测定卤水中痕量溴铷钾[J]. 岩矿测试, 2004, 23(1): 15-18.
Fan X T, Zhan X C, Gong A H. Determination of trace elements (Br, Rb, As) in brines by energy dispersive XRF method[J]. Rock and Mineral Analysis, 2004, 23(1): 15-18.
- [12] 李俊玲,袁存光,唐仕明. 卤水中 Br 的快速测定方法[J]. 海湖盐与化工, 2004, 33(2): 26-29, 34.
Li J L, Yuan C G, Tang S M. Rapid determination of bromine in brine[J]. Sea-Lake Salt and Chemical Industry, 2004, 33(2): 26-29, 34.
- [13] Wehausen R, Schnetger B, Brumsack H J, et al. Determination of major and minor ions in brines by X-ray fluorescence spectrometry: comparison with other common analytical methods[J]. X-Ray Spectrometry, 1999, 28(3): 168-172.
- [14] 宋江涛,赵庆令. 粉末压片制样-波长色散 X 射线荧光光谱法测定卤水中的溴[J]. 岩矿测试, 2011, 30(4): 494-496.
Song J T, Zhao Q L. Determination of bromine in brine samples by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry with pressed powder preparation[J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(4): 494-496.
- [15] Pashkova G V, Aisueva T S, Finkelshtein A L, et al. Analytical approaches for determination of bromine in sediment core samples by X-ray fluorescence spectrometry[J]. Talanta, 2016, 160: 375-380.
- [16] Kozachuk M S, Sham T K, Martin R R, et al. Bromine, a possible marine diet indicator? A hypothesis revisited[J]. Archaeometry, 2020, 62(6): 1267-1279.
- [17] 宋海声,陈召,徐大诚,等. GA-BP 神经网络结合 EDXRF 技术实现对中低合金钢中 Cr、Mn 和 Ni 元素含量的预测[J]. 激光与光电子学进展, 2022, 59(12): 1234001.
Song H S, Chen Z, Xu D C, et al. Prediction of Cr, Mn, and Ni in medium and low alloy steels by GA-BP

- neural network combined with EDXRF technology[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2022, 59(12): 1234001.
- [18] 李卓越, 汪诚, 李秋良, 等. 基于 X 射线荧光和极端梯度提升的渗铝层厚度预测模型[J]. *激光与光电子学进展*, 2022, 59(21): 2134001.
- Li Z Y, Wang C, Li Q L, et al. Prediction model of aluminized layer thickness based on X-ray fluorescence and extreme gradient boosting[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2022, 59(21): 2134001.
- [19] 文宏明. X 射线荧光分析中的相关技术研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2010: 21-25.
- Wen H M. The research about the relevant technologies involved in X-ray fluorescence analysis[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2010: 21-25.
- [20] 陈素兰, 池靖, 陈波, 等. X 射线荧光光谱法测定土壤样品中铅的不确定度评定[J]. *中国环境监测*, 2008, 24(6): 43-47.
- Chen S L, Chi J, Chen B, et al. Uncertainty evaluation of measurement results for the determination of lead in soil samples by X-ray fluorescence spectrometry[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2008, 24(6): 43-47.
- [21] 谢秀琼, 霍红英. 粉末压片-能量色散 X 射线荧光光谱法测定高钛渣中 6 种组分[J]. *冶金分析*, 2021, 41(2): 34-39.
- Xie X Q, Huo H Y. Determination of six components in high titanium slag by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry with pressed powder pellet[J]. *Metallurgical Analysis*, 2021, 41(2): 34-39.
- [22] 黄威, 胡邦琦, 徐磊, 等. 基于便携式 X 射线荧光光谱法的深海沉积物现场成分快速检测及适用性评估[J]. *地质通报*, 2021, 40(S1): 423-433.
- Huang W, Hu B Q, Xu L, et al. Rapid in situ assaying of deep-sea sediments by portable X-ray fluorescence spectrometry and its applicability assessment[J]. *Geological Bulletin of China*, 2021, 40(S1): 423-433.
- [23] 汪虹敏, 张颖, 徐磊, 等. 能量色散 X 射线荧光光谱法测定海洋碎屑沉积物中 28 种元素[J]. *海洋科学进展*, 2020, 38(1): 70-80.
- Wang H M, Zhang Y, Xu L, et al. Determination of twenty-eight elements in marine clastic sediment samples by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry[J]. *Advances in Marine Science*, 2020, 38(1): 70-80.
- [24] 汪颖, 甘婷婷, 赵南京, 等. 蛋白核小球藻富集结合 XRF 光谱测量的水体重金属铬快速检测方法[J]. *光学学报*, 2022, 42(24): 2430004.
- Wang Y, Gan T T, Zhao N J, et al. Rapid detection method of heavy metal chromium in water by enrichment of *Chlorella pyrenoidosa* and XRF spectrometry[J]. *Acta Optica Sinica*, 2022, 42(24): 2430004.
- [25] 詹秀春, 陈永君, 郑妙子, 等. 地质样品中痕量氯溴和硫的 X 射线荧光光谱法测定[J]. *岩矿测试*, 2002, 21(1): 12-18.
- Zhan X C, Chen Y J, Zheng M Z, et al. Determination of trace Br, Cl and S in rock, soil and sediment samples by X-ray fluorescence spectrometry[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2002, 21(1): 12-18.
- [26] 张勤, 李国会, 樊守忠, 等. X 射线荧光光谱法测定土壤和水系沉积物等样品中碳、氮、氟、氯、硫、溴等 42 种主次和痕量元素[J]. *分析实验室*, 2008, 27(11): 51-57.
- Zhang Q, Li G H, Fan S Z, et al. Study on determination of 42 major, minor and trace elements in soil and stream sediment samples[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2008, 27(11): 51-57.
- [27] Mayer L M, Macko S A, Mook W H, et al. The distribution of bromine in coastal sediments and its use as a source indicator for organic matter[J]. *Organic Geochemistry*, 1981, 3(1/2): 37-42.
- [28] Vainikka P, Hupa M. Review on bromine in solid fuels. Part 1: natural occurrence[J]. *Fuel*, 2012, 95: 1-14.
- [29] Wang Q J, Zhou Y F, Zhou J X, et al. Doped PANI coated nano-Ag electrode for rapid *in-situ* detection of bromide in seawater[J]. *Coatings*, 2019, 9(5): 325.
- [30] Fukushi K, Ishio N, Urayama H, et al. Simultaneous determination of bromide, nitrite and nitrate ions in seawater by capillary zone electrophoresis using artificial seawater as the carrier solution[J]. *Electrophoresis*, 2000, 21(2): 388-395.
- [31] 谢玲玲, 曹瑞雪, 尚庆通. 粤西近岸环流研究进展[J]. *广东海洋大学学报*, 2012, 32(4): 94-98.
- Xie L L, Cao R X, Shang Q T. Progress of study on coastal circulation near the shore of western Guangdong [J]. *Journal of Guangdong Ocean University*, 2012, 32(4): 94-98.
- [32] Wang Q Y, Wang X W, Yan L. Role of wind-induced current through Qiongzhou Strait in summer[C]//2010 Second IITA International Conference on Geoscience and Remote Sensing, August 28-31, 2010, Qingdao, China. New York: IEEE Press, 2010: 135-137.
- [33] Shi M C, Chen C S, Xu Q C, et al. The role of Qiongzhou strait in the seasonal variation of the South China Sea circulation[J]. *Journal of Physical Oceanography*, 2002, 32(1): 103-121.
- [34] 严金辉, 陈达森. 粤西水东单点系泊海域潮流和低频流特征[J]. *海洋湖沼通报*, 2005(3): 8-15.
- Yan J H, Chen D S. The characteristics of low frequency currents in the area of Shuidong anchored floating wharf in the west of Guangdong coastal waters[J]. *Transaction of Oceanology and Limnology*, 2005(3): 8-15.
- [35] 孙湘平, 修树孟, 苏玉芬. “东、南海陆架暖流”的初步探讨[J]. *海洋通报*, 1996, 15(2): 1-10.
- Sun X P, Xiu S M, Su Y F. Preliminary study on “the continental shelf warm currents in the East China Sea and South China Sea”[J]. *Marine Science Bulletin*, 1996, 15(2): 1-10.
- [36] 杨士璞, 鲍献文, 陈长胜, 等. 夏季粤西沿岸流特征及其产生机制[J]. *海洋学报*, 2003, 25(6): 1-8.
- Yang S Y, Bao X W, Chen C S, et al. Analysis on characteristics and mechanism of current system in west coast of Guangdong Province in the summer[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2003, 25(6): 1-8.
- [37] 陈达森, 陈波, 严金辉, 等. 琼州海峡余流场季节性变化特征[J]. *海洋湖沼通报*, 2006(2): 12-17.
- Chen D S, Chen B, Yan J H, et al. The seasonal variation characteristics of residual currents in the

- Qiongzhou strait[J]. Transactions of Oceanology and Limnology, 2006(2): 12-17.
- [38] 庞海龙, 高会旺, 宋萍萍, 等. 夏季珠江冲淡水扩散路径分析[J]. 海洋预报, 2006, 23(3): 58-63.
- Pang H L, Gao H W, Song P P, et al. Analysis of diffuse route of the Zhujiang River diluted water in Summer[J]. Marine Forecasts, 2006, 23(3): 58-63.
- [39] 应秩甫. 粤西沿岸流及其沿岸沉积[J]. 中山大学学报(自然科学版), 1999, 38(3): 85-89.
- Ying Z F. On the coast current and its deposit along western coast in Guangdong[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni, 1999, 38(3): 85-89.
- [40] 李希彬, 孙晓燕, 宋军, 等. 湛江湾三维潮汐潮流数值模拟[J]. 海洋通报, 2011, 30(5): 509-517.
- Li X B, Sun X Y, Song J, et al. Three-dimensional numerical simulation of tidal current in Zhanjiang Bay[J]. Marine Science Bulletin, 2011, 30(5): 509-517.
- [41] 沙文钰, 吕新刚, 张文静, 等. 环台湾岛海域全日分潮的特征和潮汐、潮流的综合性质[J]. 海洋科学, 2002, 26(10): 62-69.
- Sha W Y, Lü X G, Zhang W J, et al. Synthetic property of diurnal constituent, tide and tidal current of the sea regions around Taiwan island[J]. Marine Sciences, 2002, 26(10): 62-69.