

巢湖悬浮物中稀土元素(REE)的物源精确示踪作用*

朱兆洲^{1,2}, 刘丛强^{1**}, 王中良¹, 李 军^{1,2}, 周志华^{1,2}, 王仕禄¹

(1: 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002)

(2: 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 采用化学连续提取和等离子质谱仪(ICP-MS)测定法, 对安徽巢湖悬浮颗粒物中稀土元素的含量、赋存形态和配分模式进行了研究。结果表明: 巢湖悬浮物中稀土总量在 19.20–174.82 mg/kg 之间, 东西两个湖区含量差异明显, 东半湖区高于西半湖区。巢湖东西湖区悬浮物残渣态稀土元素具有截然不同的页岩标准化配分模式, 东半湖区为轻稀土富集型, 西半湖区为重稀土富集型, 说明巢湖东西湖区具有明显不同的物质来源。巢湖东半湖区和西半湖区悬浮物稀土元素赋存形态比例也不同, 东半湖区为残渣态 > 铁锰氧化物结合态 >> 有机结合态、AEC 态; 西半湖区为铁锰氧化物结合态 > 残渣态 >> 有机结合态、AEC 态, 这是由于巢湖水体从西到东受到的污染强度减轻造成的, 稀土元素赋存形态可以作为判别湖泊污染程度的新依据。

关键词: 巢湖; 悬浮物; 稀土元素; 物质来源

Rare earth element for tracing the source of suspended particulate matter of Lake Chaohu

ZHU Zhaozhou^{1,2}, LIU Congqiang^{1**}, WANG Zhongliang¹, LI Jun^{1,2}, ZHOU Zhihua^{1,2} & WANG Shilu¹

(1: State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, P. R. China)

(2: The Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, P. R. China)

Abstract: The concentration, speciation and distribution of rare earth elements (REEs) in the suspended particulate matter (SPM) of Lake Chaohu were studied by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) after sequential extraction in order to investigate the source of matters in the aquatic environment. The result shows that the total REE concentrations in SPM have a wide range with the value varying between 19.2–174.82 mg/kg. These concentrations in the east part of lake were clearly higher than that in the west part of lake. Shale-normalized REEs of residual fraction of SPM show the light REE enrichment pattern in the east part of lake, while it is heavy REE enrichment in the west part of lake. The results indicate that the SPM in the lake Chaohu have different materials source. The solid speciation characteristics of REE in the SPM are also very different from the east part of lake to the west part of lake. The percent of four forms of SPM obey the following order: residual > bound to Fe-Mn oxides >> adsorbed-exchangeable-carbonate (AEC) or bound to organic matter in the east part of lake Chaohu, and Fe-Mn oxides > residual >> AEC or bound to organic matter in the west part of lake Chaohu. It is because the pollution intensity has a decreasing tend from the west part to the east part of the lake. The speciation characteristics of REE in SPM may can as a new indicator of water pollution.

Keywords: Lake Chaohu; suspended particulate matter; rare earth elements; source

上世纪八十年代以来, 稀土元素(REE)因其具有相似而又有系统差异的特殊的化学性质而被广泛的用

* 中国科学院知识创新工程重大项目(KZCX1-SW-12)和中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX3-SW-140)联合资助。2005-06-24 收稿; 2005-11-14 收修改稿。

朱兆洲, 男, 1978 年生, 博士研究生; E-mail: zhuzhaozhou78@163.com;

** 通讯联系人: 刘丛强; E-mail: Liucongqiang@vip.skleg.cn.

来研究表生水体的地球化学行为,它在表生水体中的分布特征可以很好的反映物质来源、水粒相互作用和水岩相互作用等地球化学过程^[1-9]. 目前,国内外学者已经对水和沉积物中稀土元素进行了较多的研究,但针对富营养化湖泊中悬浮物稀土元素的地球化学研究尚未见报道. 湖泊悬浮物是一个由无机、有机和生物碎屑、浮游动植物、细菌和别的能够被 0.22 μm 或 0.45 μm 滤膜截留下来的颗粒物组成的混合体^[9],它包含了大量水中溶解态物质难以凸现的环境和地球化学信息,具有特殊的指示意义. 研究它,对进一步揭示稀土元素在湖泊中的环境效应及其地球化学行为有着重要作用^[5-10]. 本文采用化学连续提取法和 ICP-MS 测试技术,较为系统的研究了巢湖不同季节不同点位悬浮物中稀土元素的环境地球化学行为及其主要影响因素,并对巢湖的物质来源问题进行了探讨.

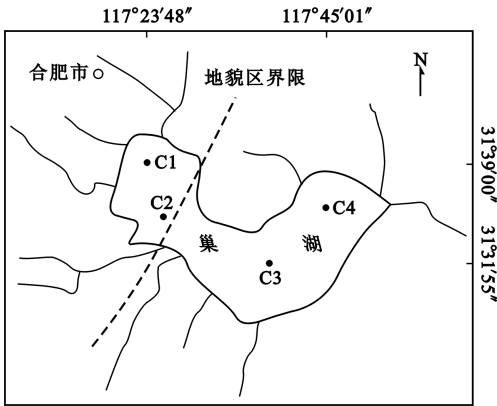


图 1 巢湖采样图

Fig. 1 Sampling locations in the Lake Chaohu

3% 的 HNO_3 溶液上 ICP-MS (GV instrument platform) 进行稀土元素浓度测定. 空白、标准与样品同时进行测试, 仪器分析结果与标准给定值的相对标准偏差小于 5%.

表 1 悬浮物中稀土元素形态连续提取方法

Tab. 1 sequential extraction method of REEs in suspended matter

形态	提取剂	提取条件
AEC 态	超纯 HCl (pH = 2) 10 ml 超纯水	振荡 8 h, 3500 转 离心 30min 重复操作一次
铁锰氧化物结合态	0.04mol/L $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 的 25% HAC 溶液 10 ml 超纯水	95 度左右, 间歇性振荡 5h, 3500 转 离心 30min 重复操作一次
有机结合态	30% H_2O_2 (pH = 2) 10 ml 超纯水	85 度左右, 间歇性振荡 8 h. 3500 转离心 30min 重复操作一次
残渣态	$\text{HF}\text{-}\text{HNO}_3\text{-}\text{HClO}_4$	消解

2 结果与讨论

2.1 颗粒物各相态物质中稀土元素的含量分布

从表 2 中可知, 巢湖悬浮物中稀土元素的总含量在 19.20 - 174.82 mg/kg 之间, 平均值为 89.59 mg/kg, 低于世界页岩平均值^[15] 和长江中下游河水悬浮物平均值^[16]. AEC 态与有机结合态的稀土含量相对较低, 分别为 0.88 - 2.95 mg/kg 和 0.16 - 4.82 mg/kg, 铁锰结合态和残渣态的稀土含量明显高于 AEC 态和有机态, 分别为 14.95 - 46.26 mg/kg 和 2.2 - 174.82 mg/kg.

1 研究方法

沿巢湖中轴线附近, 自西向东布置 C1 (117°23'48" E, 31°39'00" N), C2 (117°24'24" E, 31°35'48" N), C3 (117°36'13" E, 31°31'55" N), C4 (117°45'01" E, 31°35'30" N) 四个采样点 (图 1), 分别于 2002 年 10 月、2003 年 1 月和 2003 年 7 月进行了三次采样. 所取水样现场用 0.22 μm 的 Millipore 混合纤维滤膜过滤, 滤膜上截留物作为悬浮物样品.

悬浮物相态提取主要参照 Tessier 等人的重金属形态提取方法, 并根据本研究的具体目的进行了适当改进^[11-14]. 将颗粒物样品分为 4 种形态进行连续提取, 包括 AEC 态 Adsorbed-Exchangeable- Carbonate)、铁锰氧化物态、有机结合态和残渣态, 具体提取方法见表 1. 提取后的颗粒物形态经消解或蒸干处理后, 最后都转化为

处于西半湖区的 C1 点悬浮物稀土含量明显低于处于东半湖区的 C3、C4 两点。由于浅水湖泊悬浮物的地球化学性质和表层沉积物非常相似,取 C1 点和 C3 点的表层沉积物替代悬浮物作 X-粉晶衍射分析^[17]。粘土矿物含量如下: C1 点绿泥石、蒙脱石、伊利石含量分别占 4.82%、3.96%、6.26%; C3 点绿泥石和伊利石分别占 2.73% 和 5.04%, 无蒙脱石。C1 点与 C3 点相比具有较高的粘土矿物含量和较小的粒径^[18]。当悬浮物来源相同时,随着颗粒物粒径的降低和粘土矿物含量的增加,稀土元素含量应该逐渐增高^[16,19,20]。但巢湖 C1 和 C3 点的稀土含量和粒径及粘土矿物含量之间没有上述相关关系,说明西半湖 C1 点和东半湖 C3 点的物质来源不同。从地貌学上考虑,巢湖从 C2 点附近被分为两种截然不同的地貌类型,地貌分界线西北为江淮波状平原,东南为沿江丘陵平原^[21,22]。界线两边覆盖的岩石、土壤经过长期不同的地质、化学和生物作用过程,产生了不同

特征的无机的和有机的颗粒,在反复的水力搬运作用下进入巢湖,形成了巢湖东西半区不同的悬浮物和沉积物类型。另一方面,巢湖是一个严重富营养化湖泊,西半湖区氮、磷含量很高,而且氮、磷比也处于 1:(10-15) 之间,非常适合藻类生长。在东半湖区,对富营养化起主要作用的磷含量远远低于西半湖区,并且氮磷比处于 1:(25-90) 之间,藻类的生长趋势相对西半湖区较弱^[23]。因此,藻类本身及其死亡后产生的生物碎屑构成了 C1 点悬浮物的主体部分。C1 点残渣态稀土的浓度和 C3、C4 点的浓度相差达 15.5-56.7 倍,这种浮游植物产生的稀释作用可能是造成 C1 点稀土含量低于 C3、C4 点的主要原因。

2.2 稀土元素的配分模式

为进一步探讨巢湖的物质来源问题,将悬浮物中的稀土元素分为 AEC 态、Fe-Mn 结合态、有机结合态和残渣态四种形态来分析。按照地球化学通用的分类方法,将悬浮物中各形态的稀土元素页岩标准化,配分模式见图 2。

AEC 态,有机结合态属于中稀土富集型;Fe-Mn 氧化物结合态属于轻稀土富集型;残渣态在 C1、C2 点为重稀土富集,在 C3、C4 点为轻稀土富集(图 2)。AEC 态、Fe-Mn 氧化物结合态和有机结合态在不同的物理化学条件下可以和水体产生相互作用,通常被称为颗粒物非稳定态。残渣态主要包括矿物碎屑和部分次生矿物,它们把微量元素包含在晶体内,在自然水生生态条件下一般不会向水体释放,主要反应了颗粒物来源的原始特征^[11]。巢湖悬浮物残渣态的稀土元素在不同采样点呈现出不同的配分模式,并且从西半湖区到东半湖区轻重稀土分异有明显的规律性: C1、C2 点(La/Yb)_{SN} 值分别为 0.23 和 0.55,属于重稀土富集型; C3、C4 点值处于 1.33-1.49 之间,属于轻稀土富集型,并且(La/Yb)_{SN} 值 C1 < C2 < C3、C4。巢湖 C1 点位的颗粒物的残渣态为重稀土富集型,反应了西北部山地丘陵区下蜀土侵蚀搬运的进入湖泊陆源碎屑颗粒物的原始特征^[10]。东部湖区 C3、C4 呈轻稀土富集型,其颗粒物主要来自于北部被侵蚀的变质岩山地外, C4 点颗粒物有部分长江倒灌泥沙,东半湖区残渣态稀土元素地球化学性质继承了长江中下游流域的母岩特征:页岩标准化后呈现出轻稀土富集^[10,24]。巢湖流域地势西高东低,中间低洼平坦,入湖河流向心状分布。C2 点受湖泊的地形及水体动力因素影响,其颗粒物来源具有明显 C1 点和 C3 点的混合特征。巢湖东西湖区残渣态稀土元素的配分特征进一步验证了东西湖区有着不同的物质来源的观点。

2.3 稀土元素在悬浮物各相态中的赋存特征

从巢湖悬浮物中稀土元素的丰度及分异特征可以判断出巢湖东西湖区有着不同的物质来源,而它们的

表 2 巢湖悬浮物各相态物质中稀土总含量的分布(mg/kg)

Tab.2 Total REEs concentrations of different forms in SPM of the Lake Chaohu

	颗粒物 含量	AEC 态	铁锰 结合态	有机 结合	态残 渣态	TREE
C1-10	131.66	0.88	15.91	0.21	2.20	19.20
C2-10	64.76	2.19	37.41	2.82	18.24	60.66
C3-10	63.17	1.67	14.95	0.16	34.20	50.99
C4-10	10.24	2.95	46.26	0.90	124.71	174.82
C1-1	55.63	1.31	23.47	1.03		
C2-1	58.86	1.20	33.43	0.38		
C3-1	79.60	1.40	29.91	4.82		
C4-1	39.15	2.05	41.53	1.74	71.84	107.97
C1-7	34.10	1.67	25.27	0.44		
C2-7	26.56	2.26	20.99	3.25		
C3-7	29.48	2.20	45.16	1.43	75.11	123.91
C4-7	21.79	2.08	38.96	1.01		
平均值	51.25	1.82	31.11	1.52	54.38	89.59

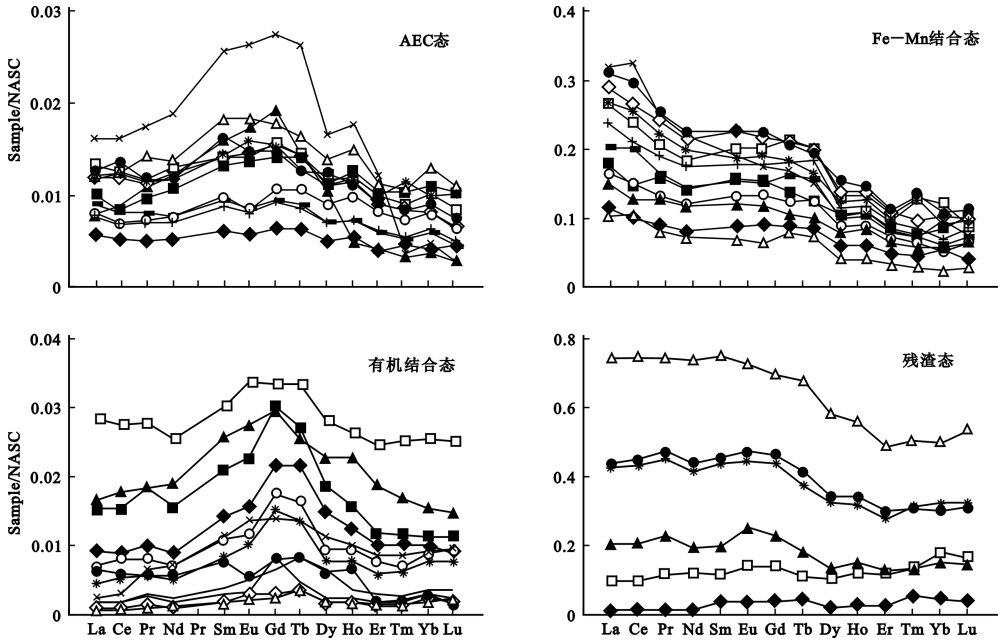


图2 巢湖悬浮物中各相态稀土元素配分模式

Fig. 2 Shale-normalized REE distribution patterns of different forms of SPM from Lake Chaohu

赋存状况则很好的反应出人为活动对湖泊产生的改造作用。

由图3可知,不同点位的稀土元素赋存形态具有很大的差异性,C1点和C2点悬浮物中各形态稀土含量分布的顺序为Fe-Mn氧化物>残渣态>>AEC态和有机结合态。其中C1点铁锰氧化物结合态含量高达82.76%,残渣态稀土只占11.44%,Fe-Mn结合态的稀土含量为残渣态的7.24倍。C2点悬浮物中的稀土含量与C1点相比发生了很大的变化,Fe-Mn氧化物含量为61.72%,残渣态为30.01%,Fe-Mn氧化物结合态与残渣态的稀土含量比例已从7.24降为2.06。C3和C4点具有比较相似分布特点,稀土含量分布为残渣态>Fe-Mn氧化物结合态>>AEC态、有机结合态,C3、C4点的残渣态稀土占60.28%–71.16%之间,铁锰结合态26.68%–36.78%之间,Fe-Mn结合态与残渣态稀土含量的比例从C2点的2.06降到0.5左右。从图3可以直接看出,巢湖从西半湖区到东半湖区稀土各形态的百分含量发生了规律的变化:AEC态的稀土比例从C1点到C4点逐渐降低,分别为4.60%、3.60%、2.88%、1.69%。不仅各形态稀土总量的相对比例从西半湖区到东半湖区发生很大的变化,各形态单个稀土元素也存在着这种变化。C1点、C2点铁锰结合态中轻稀土含量明显大于重稀土、残渣态则是重稀土大于轻稀土,而C3、C4点悬浮物中各元素的含量相对变化不大。

将10月采集的悬浮物样品中各形态的稀土含量与1月和7月采集的悬浮物样品中各形态的稀土含量对比发现,它们的含量并没有发生统一的变化特征,这说明气候、温度等季节性变化因素对悬浮物中稀土含量及配分模式影响甚微。由于稀土元素受温度、气候等物理条件影响较小,它在表生水体中通常被视为“保守元素”。稀土元素在水体中的存在形式直接受pH值、胶体吸附及无机、有机配体络合等作用影响,当水体COD较高时,有机物的作用是决定其存在的主要因素^[2-4]。而颗粒物是水体中稀土元素的主要载体,因此研究稀土在颗粒物各相态间的分布能很好的反映湖泊环境的有机物污染状况。由于巢湖从C1点到C3、C4点污染程度(有机物污染)越来越轻^[23],从巢湖的稀土元素的赋存特征可以得出结论:水体污染程度的越大,轻重稀土相对比例在不同相态中变化越明显,并且残渣态稀土的所占相对比例越低;悬浮物中不同形态的稀土元素的赋存方式可以作为判断水体污染程度的重要标志。

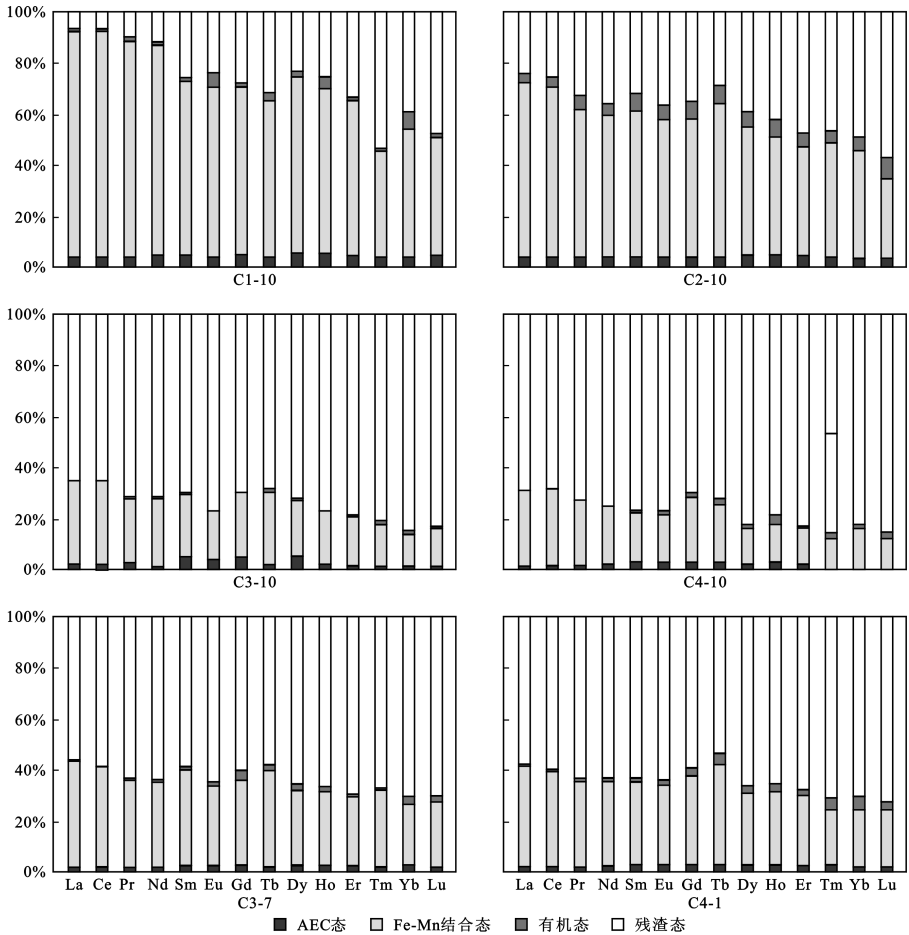


图3 巢湖悬浮物中稀土元素比例

Fig. 3 Proportions of REE forms in the suspended matter from Lake Chaohu

3 结论

(1) 巢湖西北湖区(C1点)颗粒物中的稀土含量远低于东半湖区. 不同的地貌类型以及藻类的稀释作用是造成这种现象的主要原因.

(2) 从悬浮物中稀土含量和残渣态稀土的分配模式可以判断出, 巢湖的东西湖区具有不同的物质来源.

(3) 从颗粒物中稀土元素赋存形态来看, 巢湖西北湖区接纳了大量通过各种点源和非点源渠道进入水体的污染物, 并通过水力作用向东部扩散. 由于水体污染程度越重, 轻重稀土相对比例在不同相态中变化越明显, 残渣态稀土的所占相对比例越小, 因此颗粒物中不同形态稀土的相对比例可以用来判断水体的污染轻重的新标准.

致谢: 感谢中国科学院地球化学研究所张国平研究员在样品测试过程中给予的精心指导, 同时感谢中国科学院南京地理与湖泊研究所太湖生态系统研究站等单位在野外工作中提供的帮助.

4 参考文献

- [1] Elderfield H R, Greaves M J. The rare earth elements in seawater. *Nature*, 1982, **296**:214 - 219.
 [2] Elderfield H R, Upstill-Goddard, Sholkovitz E R. The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal

- seas and their significance to the composition of ocean waters. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 1990, **54**: 971 – 991.
- [3] Sholkovitz E R. The aquatic chemistry of rare earth elements in rivers and estuaries. *Aquatic Geochemistry*, 1995, **1**: 1 – 34.
- [4] Goldstein S J, Jacobsen S B. Rare earth elements in river waters. *Earth Planet Sci Lett*, 1988, **89**: 35 – 47.
- [5] Gordeeva V V, Racholdb V, Vlasovaa I E. Geochemical behavior of major and trace elements in suspended particulate material of the Irtysh river, the main tributary of the Ob river, Siberia. *Applied Geochemistry*, 2004, **19**: 593 610.
- [6] Aström M, Corin N. Distribution of rare earth elements in anionic, cationic and particulate fractions in boreal humus-rich streams affected by acid sulphate soils. *Water Research*, 2003, **37**: 273 280.
- [7] Tosiania T, Loubetb M, Viersb J, *et al.* Major and trace elements in river-borne materials from the Cuyuni basin (southern Venezuela); evidence for organo-colloidal control on the dissolved load and element redistribution between the suspended and dissolved load. *Chemical Geology*, 2004, **211**: 305 334.
- [8] Olíasa M, Cerón J C, Fernández I, *et al.* Distribution of rare earth elements in an alluvial aquifer affected by acid mine drainage: the Guadiamar aquifer (SW Spain). *Environmental Pollution*, 2005, **135**: 53 64.
- [9] Ödman F, Ruth T, Pontér C. Validation of a field filtration technique for characterization of suspended particulate matter from freshwater. Part I. Major elements. *Applied Geochemistry*, 1999, **14**: 301 – 317.
- [10] 王苏民, 窦鸿身. 中国湖泊志. 北京: 科学出版社, 1998: 22 – 40, 230 – 234.
- [11] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 1979, **51**(7): 844 – 851.
- [12] Johannesson K H, Zhou X P. Origin of middle rare earth element enrichments in acid waters of a Canadian High Arctic lake. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 1999, **63**: 153 – 165.
- [13] Robyn E H, Schlkovitz E R. The development of middle rare earth element enrichments in freshwaters: Weathering of phosphate minerals. *Chemical Geology*, 2001, **175**: 495 – 508.
- [14] Yan X P, Kerrich R, Hendry M J. Distribution of the rare earth elements in porewaters from a clay-rich aquitard sequence, Saskatchewan, Canada. *Chemical Geology*, 2001, **176**: 151 – 172.
- [15] Taylor S R, McLennan S M. The Continental crust: its composition and evolution. Oxford; Blackwell, 1985: 312.
- [16] Zhang C S, Wang L J, Zhang S, *et al.* Geochemistry of rare earth elements in the mainstream of the Yangtze River, China. *Applied Geochemistry*, 1998, **13**: 451 – 462.
- [17] Hart B T. Uptake of trace metals by sediments and suspended particles: a review. *Hydrobiologia* (Historical Archive), 1982, **91 – 92**(1): 299 – 313.
- [18] 杜磊, 易朝路, 潘少明. 长江下游巢湖湖泊沉积物的粒径特征与沉积环境. 安徽师范大学学报(自然科学版), 2004, **27**(1): 101 – 104.
- [19] Caggianelli A, Fiore S, Mongelli G, *et al.* REE distribution in the clay fraction of petites from the southern Apennines, Italy. *Chemical Geology*, 2003, **99**: 253 – 263.
- [20] 王贤觉, 陈毓蔚, 雷剑泉等. 东海大陆架海底沉积物稀土元素地球化学研究. 地球化学, 1982, **1**: 56 – 65.
- [21] 程言新, 张幅生, 王婉茹等. 安徽省地貌分区与分类. 安徽地质, 1996, **6**(1): 63 – 69.
- [22] 齐跃明, 陈启国. 安徽南部东西向断裂构造的遥感研究. 西部探矿工程, 2003, **90**: 77 – 79.
- [23] 韩小勇. 巢湖水质调查与研究. 水资源保护, 1998, **1**: 24 – 28.
- [24] 张荣华, 胡书敏, 王军等. 长江中下游典型火山岩区水 – 岩相互作用. 北京: 中国大地出版社, 2002: 26 – 66.