

喀斯特河流溶解态稀土元素组成变化及其控制因素

韩贵琳, 刘丛强

(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, 贵州 贵阳 550002)

摘要:以化学萃取—反萃取分离法为手段,结合等离子质谱分析仪测量了喀斯特地区乌江、沅江两大水系的枯水期河流的溶解态稀土元素含量。该两河流的化学组成代表了流经碳酸盐岩地层的河水的化学组成。与世界其它地区低pH的河水不同,喀斯特地区河水溶解态稀土元素含量较低,页岩标准化配分模式并不平坦,轻、重稀土元素分异因河流的不同而不同,乌江水系上游轻稀土元素(LREE)相对重稀土元素(HREE)富集,中下游HREE相对于LREE富集,沅江水系河水HREE相对于LREE富集,页岩标准化配分模式具明显的Ce、Eu负异常。乌江、沅江及其支流有高的溶解盐,含有较高的溶质浓度,河水水化学(高碱度、高离子含量、高pH值)和水/粒相互作用控制了喀斯特河水中溶解态稀土元素的含量和轻、重稀土元素的分异。

关键词:喀斯特;水化学;河水;溶解态;稀土元素

中图分类号:P592 **文献标识码:**A

0 前言

稀土元素(REE)是指原子序数57~71(La—Lu)的一组元素,它们具有相似的化学性质(离子半径、电价、络合行为)而又具有系统差异的化学性质,被广泛用于许多地球科学研究领域中的物质来源和演化过程的示踪研究,利用稀土元素在不同岩石中的含量和配分模式,可以演绎出不同的地质过程和物质来源^[1~4]。在陆地地质研究中,载体的REE信息已被广泛应用于指示物质来源、岩石矿物的形成条件、地球化学分异作用及沉积环境变化等。相比之下,河流中REE的研究尚属一个薄弱环节,主要原因之一就是河水中REE含量很低。这是因为天然水体中稀土元素主要来源于土壤及岩石中稀土的溶出,一般土壤中REE的溶解度是很低的,可溶部分约占总量的10%或更低。土壤及岩石中可溶态的稀土元素进入水体后,还会发生化学反应而沉降,或被水中的悬浮颗粒物所吸附,因此,水中溶解态稀土元素含量较低,一

一般在 10^{-12} ~ 10^{-15} g/l之间。此外,由于不同的表生水源具有不同酸碱度和含有不同的离子及有机质成分,以及物源环境和岩性的差异,这对稀土元素的溶解、迁移和再分配起着决定性的作用,从而限制了采样技术和测试技术。迄今为止,河水稀土元素浓度的分析方法主要有中子活化法和同位素稀释法。但这两种方法各有优缺点,中子活化法不仅分析精度低,而且对核素半衰期较短的稀土元素(Pr、Er等)则显得困难;同位素稀释法虽然分析精度非常高,但对某些单同位素的稀土元素(Pr、Tb、Ho和Tm)则通常无能为力。Shabani等^[5]最早用化学萃取富集—ICP—MS分析了模拟海水和3个太平洋深层海水的稀土元素浓度,得到了较理想的结果。本文以贵州喀斯特地区河流为研究对象,大量地和成功地测定了河水中溶解态稀土元素的浓度分布。

近年来,由于微量元素分析技术和设备的改进而使微量元素浓度分析精度显著提高,国内外许多学者对河流中溶解态REE进行了一系列的研究。研究河

基金项目:国家自然科学基金(40372108)、中国科学院创新项目(KZCX3-SW-140,KZCX2-105)

第一作者简介:韩贵琳(1971-),女,副研究员,环境地球化学专业。

收稿日期:2004-04-04

水中溶解态 REE 的丰度和配分模式可以为了解 REE 在海水中的循环及 REE 在大陆壳中的丰度提供信息,可以了解风化过程及河流运移过程中 REE 的行为、REE 在海相地球化学循环中的行为和大陆表生作用过程中 REE 的行为^[3]。地表、近地表水体的 REE 地球化学研究^[3]表明,不同水体中溶解态的 REE 组成变化极大,REE 浓度对水体物理化学条件变化比较敏感,不但有季节性变化,而且在同一条河流的同一地点几天内也可能有较大变化^[6],但其控制因素主要是源区物质及其化学风化作用。水体中的不同微粒分布、pH 和水化学类型以及微生物作用,特别是水体中微粒/水界面作用对水体中溶解态稀土元素(REE)的分布起着关键性的控制作用^[7]。Zhong 和 Mucci^[8]利用实验证明了稀土元素在碳酸盐岩和水之间的分馏和交换,其中稀土元素主要通过三价离子与 Ca^{2+} 的相互替代来实现这一过程,从而使溶液的重稀土(HREE)相对富集,碳酸盐岩相对富集轻稀土(LREE)。REE 在地表水体中还和许多有害的重金属元素有相对一致的水化学性质,所以 REE 又是有效的环境指示元素,此外,REE 本身也属于重金属元素的一部分,其浓度及赋存状态的变化会对生态系统产生一定的影响。因此,本文的研究目的是研究流经典型喀斯特地层的河水的稀土元素含量及配分模式:①阐明小流域河水中 REE 的来源和行为(就大陆尺度而言,是大江大河 REE 研究的补充,目前人们对大江大河的溶解态、悬浮态的稀土元素有很多报道,但对流经单一岩性地层的小河流的报道较为少见);②了解控制河水中稀土元素丰度和配分模式的因素(如有机质的稳定性、pH、吸附/沉积过程)。

1 流域地质地理

贵州省地处世界岩溶发育最复杂、类型最齐全、分布面积最大的东亚岩溶区域中心。乌江发源于云贵高原的乌蒙山脉,流经滇、黔、川、鄂四省。乌江是长江上游最大的支流,也是贵州省境内第一大河,贵州省境内全长 874km,流域面积 66849 km²,多年平均流量为 1690m³/s,实测的最大流量为 21000 m³/s。沅江水系是贵州省境内第二大河流,主要支流包括清水江和舞阳河。清水江和舞阳河长度分别为 459km 和 258km,流域面积分别为 17086km² 和 6480 km²,多年平均流量为 350m³/s 和 113m³/s^[9]。

乌江流域地势处于我国第二阶梯——云贵高原向湖南丘陵过渡的斜坡地带,总的趋势是西部地势较

高(图 1),海拔 1400~2400m;中部较低,海拔 800~1400m,往北穿越娄山与四川盆地衔接;东北部边缘海拔 500~800m。上游最高点为韭菜坪,海拔 2900m,乌江口最低,海拔 117.5m。流域地势起伏较大,地形复杂,岩溶发育广泛,是典型的峡谷型河流。乌江流域岩性分布特征以前侏罗系为主。上游二叠系、三叠系碳酸盐岩、含煤岩组及玄武岩分布广泛。乌江中游,二叠系、三叠系石灰岩、白云质灰岩、白云岩分布广泛(见图 1)。乌江下游,在大片分布的碳酸岩盐类岩组中,分布有泥岩、页岩、粉沙岩,局部地段有前震旦系的基性超基性火山碎屑岩及岩浆岩出露。

沅江水系位于贵州东北部,包括沅江上游、清水河及其主要支流舞阳河、锦江、松桃河和洪州河。清水江流域地质绝大部分为江南古陆侵蚀区,仅在上游施洞(样品 990101-41)以上为华南沉积区。施洞以上河段出露地层较齐全,有震旦系、寒武系、奥陶系、志留系、泥盆系、石炭系、二叠系、三叠系,石灰岩分布广泛,岩溶发育;施洞以下为板溪群,仅在台江、黎平、三穗、天柱的局部地带有少量的震旦系、寒武系、石炭系、二叠系、老第三系出露。舞阳河流域位于江南古陆边缘的扬子沉积区黔东大褶皱带、武陵山背斜与雪峰山背斜之间,出露地层有震旦系、寒武系、奥陶系、志留系、老第三系等,以寒武系为主,老第三系仅在旧州和施秉盆地出现,并有局部的第四纪沉积。

2 样品采集与分析

1999年1月7日至2月11日对乌江水系河流进行了系统的河水样品采集,采样点布置见图 2。本工作主要分析了河水中溶解态主元素(Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^-)的浓度及溶解态 REE 含量。现场测定了水温、电导(EC)、pH 值、溶解氧(DO)值。用 HCl 滴定法分析了河水中 HCO_3^- 含量。河水样品在现场进行过滤($<0.22\mu\text{m}$ Millipore 滤膜)后再装入 2000ml 高致密聚乙烯瓶中,尽管这部分水中包括通过 $0.22\mu\text{m}$ 滤膜的胶体,但我们仍然将之视为溶解态稀土元素。用于测定阳离子和稀土元素的样品立即加入超纯 HCl,将样品酸化至 $\text{pH}<2$,密封于暗箱中保存;用于测定阴离子的样品直接密封于暗箱中保存。样品带回实验室后,随即用分光光度计测定样品的 Si 含量,用 AAS(原子吸收光谱 PE-601)测定其中阳离子含量,用高效液相色谱(HP1100)测定阴离子含量。

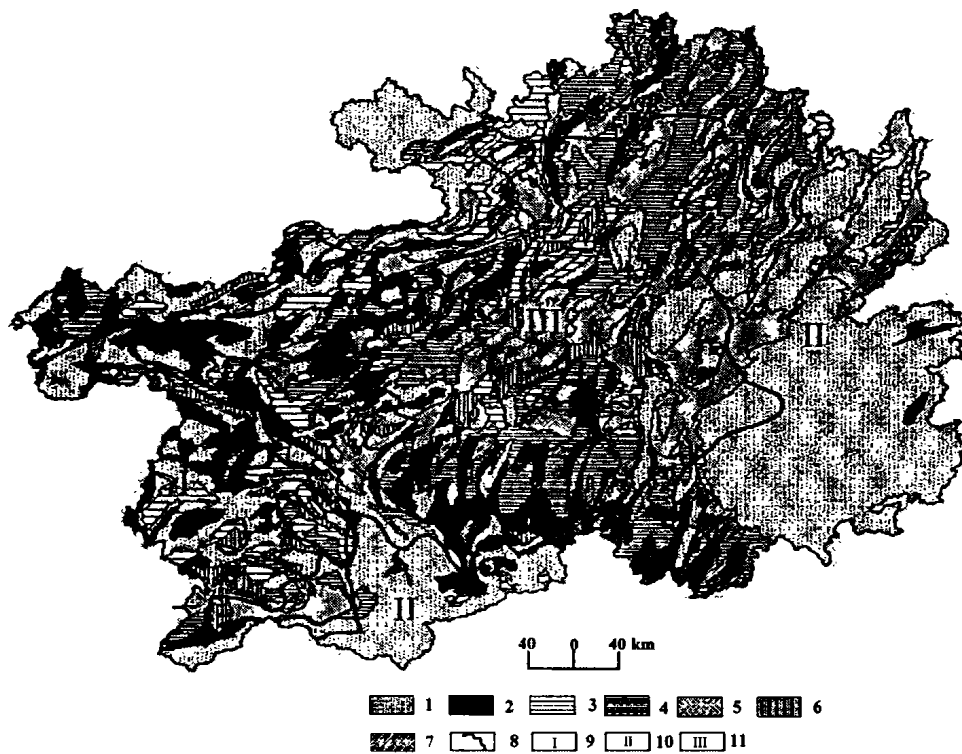


图 1 贵州喀斯特流域岩组类型及海拔分区图

Fig. 1 Sketch map showing the altitude division for the karst drainage basins in Guizhou Province and their lithologic types

- 1. 碎屑岩; 2. 石灰岩; 3. 石灰岩夹碎屑岩; 4. 石灰岩/碎屑岩互层; 5. 白云岩; 6. 白云岩/碎屑岩互层; 7. 石灰岩、白云岩混合;
- 8 海拔分区界线; 9. 海拔高度 > 1500m; 10. 海拔高度 700~1500m; 11. 海拔高度 < 200m

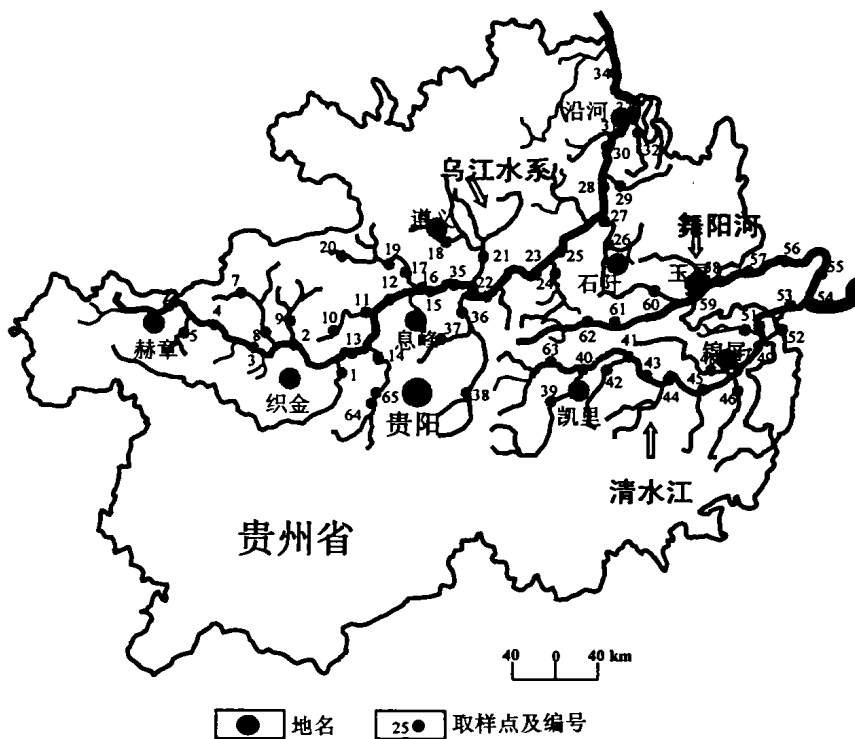


图 2 稀土元素水样点位置图

Fig. 2 Sketch map for the locations of rare-earth elements sampling

溶解态 REE 浓度分析过程如下:先用 HDEHP 和 H₂MEHP 混合萃取剂将 REE 从水溶液中萃取出来,然后再用 6N 超纯 HCl 将 REE 从萃取剂中反萃出来并转化为硝酸盐,再用 ICP-MS 测定,所有样品至少富集 100 倍。铟作为整个分离流程的内标在实验一开始就被加入到分液漏斗中。为了控制等离子质谱仪分析时的感度摆动,将 Rh 加入到样品溶液中作为第二个内标,试剂空白、标准与样品同时进行,具体分析方法见文献^[5]。用于等离子质谱分析的各元素的同位素是⁸⁹Y、¹³⁹La、¹⁴⁰Ce、¹⁴¹Pr、¹⁴⁶Nd、¹⁴⁷Sm、¹⁵¹Eu、¹⁵⁷Gd、¹⁵⁹Tb、¹⁶³Dy、¹⁶⁵Ho、¹⁶⁷Er、¹⁶⁹Tm、¹⁷³Yb 和¹⁷⁵Lu。分析过程经确认无同位素等质量干扰效应,而且 BaO⁺和 REEO⁺的影响也完全可以忽略。

整个化学分离流程在 100 级超净实验室完成,所用试剂均经过亚沸蒸馏三次的超纯试剂。整个化学分离流程的平均回收率均大于 95%。整个实验用水均

为 Millipore 纯水系统生产的超纯水(电阻为 18.2MΩ)。ICP-MS 检测限为⁸⁹Y 0.022μg/l,¹³⁹La 0.018μg/l,¹⁴⁰Ce 0.028μg/l,¹⁴¹Pr 0.005μg/l,¹⁴⁶Nd 0.076μg/l,¹⁴⁷Sm 0.009μg/l,¹⁵¹Eu 0.002μg/l,¹⁵⁷Gd 0.021μg/l,¹⁵⁹Tb 0.002μg/l,¹⁶³Dy 0.009μg/l,¹⁶⁵Ho 0.003μg/l,¹⁶⁷Er 0.005μg/l,¹⁶⁹Tm 0.002μg/l,¹⁷³Yb 0.003μg/l 和¹⁷⁵Lu 0.0005μg/l。重稀土元素以及 Y 的等离子质谱分析精度为 2%~3%,轻稀土元素则为 5%左右。

3 结果

3.1 稀土元素组成变化

乌江水系河水溶解态 REE 含量列于表 1 中(河水主成分含量、pH 值见文献^[10],页岩标准化配分模式见图 3(PAAS(页岩标准化配分模式)数据来源于文献^[11])。

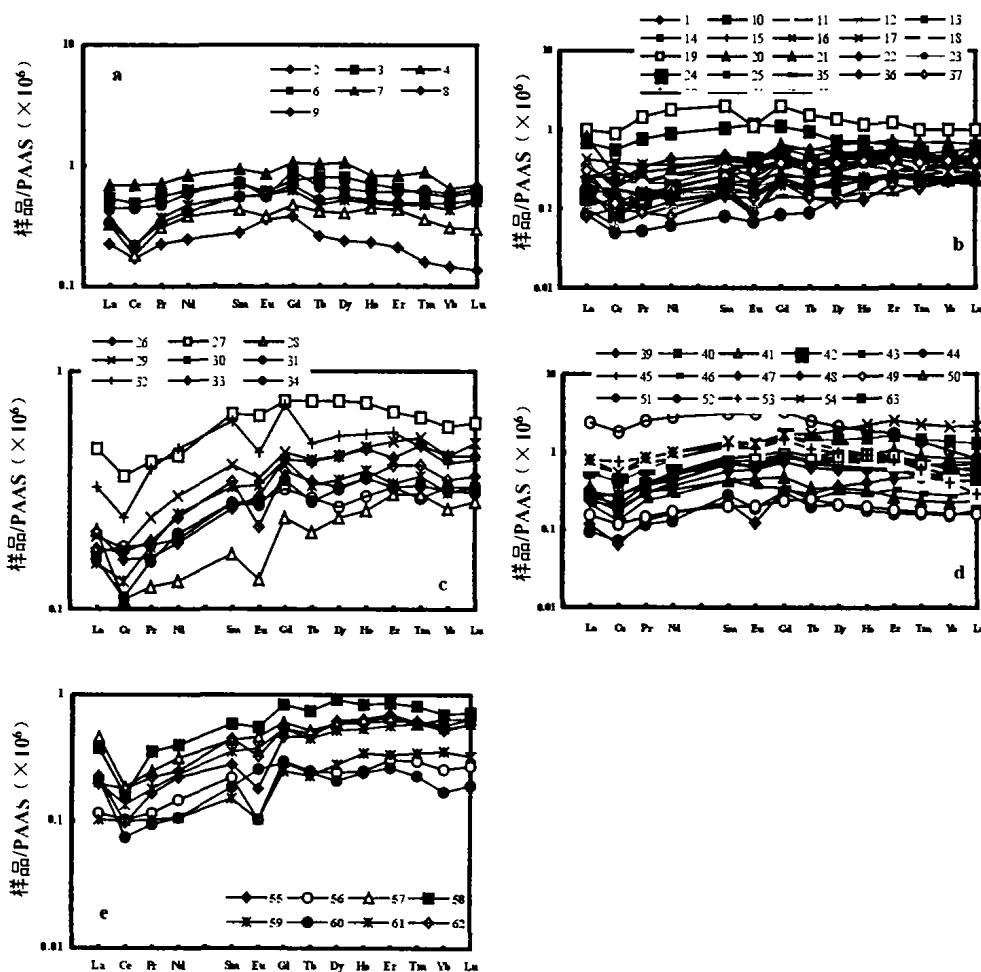


图 3 枯水期河水溶解态稀土元素页岩标准化配分模式

(图例中的数字为样品编号)

Fig. 3 REE abundance patterns of the river waters in low water normalized to shale
a. 乌江水系上游; b. 乌江水系中游; c. 乌江水系下游; d. 清水江; e. 舞阳河

表 1 贵州喀斯特地区河水中溶解态稀土元素含量($\times 10^{-9}g/l$)
Tab. 1 The content of dissolved REE in the karst river waters of Guizhou

采样日期及样品编号	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	REE 总	Y	
990107-2	8.48	13.57	1.99	8.27	1.54	0.39	1.76	0.20	1.12	0.23	0.60	0.07	0.42	0.06	38.68	9.87	
乌江水系上游	990108-3	20.57	38.33	4.85	21.56	3.98	0.66	3.53	0.62	3.71	0.71	1.84	0.24	1.58	0.26	102.44	20.52
	990108-4	12.34	14.36	2.72	12.99	2.39	0.42	2.21	0.33	1.89	0.44	1.22	0.14	0.87	0.13	52.45	18.27
	990108-6	14.74	16.65	3.30	15.95	3.05	0.62	2.91	0.37	2.43	0.49	1.35	0.19	1.23	0.22	63.51	20.67
	990109-7	26.22	54.35	6.23	28.05	5.20	0.93	4.89	0.81	4.98	0.83	2.34	0.36	1.80	0.30	137.29	29.30
	990109-8	16.87	35.80	4.12	20.18	4.07	0.59	4.23	0.52	3.01	0.61	1.74	0.25	1.64	0.28	93.91	25.78
	990109-9	12.86	17.34	2.98	13.99	3.12	0.63	3.25	0.41	2.56	0.51	1.40	0.20	1.40	0.22	60.86	23.68
990107-1	13.11	16.64	2.98	14.70	2.65	0.47	2.73	0.37	2.42	0.50	1.53	0.19	1.22	0.19	59.71	28.95	
990109-10	26.60	44.79	6.68	30.34	5.93	1.27	5.31	0.75	3.45	0.70	1.77	0.23	1.10	0.27	129.19	22.52	
990110-11	14.89	14.41	2.62	11.12	2.22	0.42	2.33	0.30	1.61	0.39	1.08	0.12	0.84	0.16	52.47	17.38	
990110-12	9.21	23.06	1.94	9.42	2.03	0.37	2.68	0.45	2.49	0.52	1.49	0.18	1.17	0.16	55.18	21.10	
990110-13	8.67	28.56	1.88	7.12	1.80	0.36	1.92	0.29	1.86	0.46	1.34	0.20	1.45	0.25	56.16	20.65	
990110-14	2.95	3.98	0.47	2.12	0.45	0.07	0.41	0.07	0.66	0.19	0.79	0.13	1.21	0.21	13.71	5.64	
990122-15	6.45	6.35	1.24	5.98	0.99	0.09	1.11	0.15	1.08	0.24	0.76	0.11	0.67	0.12	25.35	10.88	
990122-16	16.64	31.09	3.27	12.44	2.07	0.27	1.91	0.30	2.04	0.41	1.36	0.18	1.22	0.18	73.38	16.87	
990122-17	8.57	9.43	1.45	6.05	1.07	0.16	1.15	0.15	0.90	0.23	0.70	0.10	0.71	0.11	30.80	9.23	
乌江水系中游	990122-18	10.38	19.18	1.92	8.77	1.74	0.22	1.82	0.24	1.58	0.35	0.88	0.13	1.01	0.16	48.39	12.27
	990123-19	38.23	73.09	12.70	59.66	10.94	1.22	9.54	1.17	6.30	1.18	3.56	0.42	2.82	0.44	221.28	47.68
	990123-20	30.27	20.54	2.58	11.30	2.42	0.41	3.05	0.43	3.10	0.68	2.01	0.28	1.94	0.28	79.31	26.23
	990123-21	7.02	5.99	1.12	5.11	1.18	0.20	1.55	0.29	2.21	0.51	1.61	0.21	1.22	0.21	28.44	20.35
	990123-22	9.68	10.98	1.16	5.46	1.13	0.10	1.23	0.19	1.37	0.36	1.09	0.13	0.97	0.14	33.98	13.58
	990124-23	5.75	13.58	1.19	6.05	1.19	0.23	1.42	0.17	1.09	0.27	0.81	0.12	0.81	0.14	32.81	11.02
	990124-24	5.91	8.11	1.30	6.48	1.42	0.45	2.04	0.30	2.04	0.48	1.39	0.20	1.29	0.20	31.61	22.10
	990124-25	4.34	10.32	0.83	4.21	0.84	0.09	1.00	0.14	1.12	0.25	0.75	0.11	0.82	0.13	24.93	9.56
	990127-35	3.84	4.83	0.77	3.54	0.82	0.11	0.66	0.11	0.63	0.16	0.45	0.08	0.61	0.09	16.71	6.44
	990127-36	3.04	8.13	0.78	2.68	0.79	0.15	1.03	0.11	0.58	0.13	0.56	0.07	0.62	0.11	18.78	5.36
990127-37	11.56	9.31	1.09	6.06	1.46	0.32	1.77	0.28	1.75	0.40	1.21	0.15	1.14	0.17	36.66	16.10	
990131-38	5.62	14.16	1.36	5.26	1.20	0.25	1.30	0.19	1.31	0.23	0.73	0.10	0.67	0.11	32.49	9.85	
990211-64	6.07	12.00	1.00	5.19	0.96	0.20	1.12	0.14	0.99	0.22	0.69	0.10	0.64	0.11	29.42	10.62	
990211-65	7.13	14.10	1.29	4.50	0.89	0.18	0.91	0.15	0.94	0.23	0.72	0.09	0.64	0.10	31.85	9.42	
990124-26	8.04	12.76	1.44	6.47	1.48	0.32	2.00	0.32	2.08	0.47	1.25	0.20	1.24	0.19	38.28	20.32	
990124-27	18.14	28.97	3.72	15.13	3.70	0.70	3.54	0.58	3.54	0.73	1.92	0.26	1.65	0.27	82.85	31.93	
乌江水系下游	990125-28	8.21	8.65	1.10	4.44	0.95	0.14	1.14	0.16	1.13	0.26	0.87	0.12	0.75	0.12	28.03	12.37
	990125-29	7.79	14.37	2.15	10.20	2.25	0.39	2.15	0.33	2.08	0.48	1.46	0.21	1.25	0.22	45.32	18.14
	990125-30	5.90	10.37	1.60	8.45	1.80	0.36	1.98	0.26	1.63	0.38	0.97	0.15	0.88	0.14	34.89	14.92
	990125-31	6.15	8.79	1.40	7.07	1.54	0.30	1.64	0.22	1.52	0.35	0.93	0.13	0.89	0.14	31.07	13.45
	990125-32	12.52	19.45	3.44	16.06	3.44	0.49	3.36	0.39	2.51	0.54	1.58	0.19	1.15	0.19	65.33	20.61
	990126-33	6.87	13.72	1.69	8.17	1.92	0.24	1.81	0.27	1.54	0.35	1.16	0.16	0.99	0.16	39.04	14.78
	990126-34	6.61	14.42	1.64	6.69	1.55	0.31	1.50	0.23	1.25	0.30	0.93	0.12	0.92	0.14	36.61	12.23

续表 1

采样日期及样品编号	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	REE 总	Y
990131-39	4.52	5.21	1.14	5.65	1.27	0.14	1.57	0.23	1.71	0.42	1.31	0.20	1.22	0.19	24.78	18.38
990131-40	21.05	33.02	5.38	27.51	7.18	1.37	7.56	1.15	7.01	1.54	4.61	0.59	3.85	0.57	122.38	60.85
990201-41	10.88	21.97	3.57	18.33	5.06	0.97	4.87	0.69	4.75	0.94	2.97	0.37	2.40	0.37	78.14	38.12
990201-42	25.60	42.90	6.51	28.30	6.46	1.20	7.79	1.01	5.15	0.92	2.36	0.26	1.48	0.22	130.16	28.91
990201-43	10.02	22.08	3.21	16.69	4.59	0.96	4.83	0.68	3.93	0.86	2.21	0.29	1.95	0.31	72.59	34.51
990201-44	3.65	5.83	1.06	4.46	1.56	0.20	1.51	0.16	1.00	0.18	0.46	0.07	0.45	0.08	20.65	9.10
990201-45	9.71	13.86	2.64	13.81	3.93	0.71	3.85	0.61	3.75	0.84	2.43	0.27	2.09	0.32	58.83	33.31
清水江 990201-46	8.02	10.35	2.11	9.40	2.38	0.40	1.66	0.20	1.47	0.29	0.97	0.12	0.79	0.14	38.29	5.71
990201-47	10.00	16.98	3.21	14.76	4.00	0.73	4.19	0.60	3.53	0.76	2.15	0.30	1.71	0.28	63.21	30.97
990202-48	9.18	15.43	2.63	12.89	3.28	0.66	3.51	0.51	2.86	0.61	1.68	0.22	1.38	0.24	55.07	25.81
990202-49	5.88	9.34	1.30	5.94	1.16	0.22	1.14	0.19	0.98	0.20	0.53	0.07	0.47	0.07	27.49	5.81
990202-50	13.69	13.97	2.75	11.15	2.39	0.50	2.35	0.28	1.63	0.34	0.78	0.10	0.63	0.10	50.66	12.03
990202-51	12.05	21.25	3.63	17.09	4.00	0.73	4.56	0.56	3.23	0.65	1.72	0.20	1.24	0.19	71.10	24.87
990202-52	91.33	143.22	21.97	94.52	17.52	3.34	15.56	2.00	10.34	1.90	4.83	0.56	3.01	0.37	410.45	58.63
990202-53	30.69	61.46	7.43	33.50	6.85	1.22	6.85	0.85	4.64	0.92	2.35	0.25	1.15	0.13	158.29	33.15
990202-54	31.28	43.72	7.36	34.53	7.70	1.45	8.16	1.30	8.90	2.21	7.30	0.92	5.96	0.93	161.72	115.16
990203-63	10.88	15.86	3.48	18.13	4.26	0.86	4.31	0.63	4.19	0.92	2.49	0.30	1.82	0.25	68.39	37.40
990202-55	8.72	7.71	1.47	7.53	1.54	0.20	2.19	0.36	2.92	0.64	2.03	0.25	1.46	0.26	37.26	36.29
990203-56	4.42	8.29	1.01	4.95	1.22	0.11	1.40	0.19	1.14	0.25	0.87	0.12	0.73	0.12	24.82	11.22
990203-57	17.63	14.94	2.19	10.68	2.43	0.51	2.83	0.41	2.78	0.63	1.89	0.24	1.81	0.28	59.23	25.51
舞阳河 990203-58	14.48	12.90	3.10	13.76	3.24	0.60	3.85	0.58	4.30	0.82	2.44	0.33	1.98	0.32	62.69	37.10
990203-59	7.81	10.75	1.61	8.10	1.97	0.40	2.48	0.35	2.48	0.54	1.61	0.24	1.53	0.26	40.13	23.72
990203-60	8.30	5.94	0.84	3.60	1.03	0.27	1.34	0.19	0.99	0.24	0.77	0.09	0.48	0.08	24.17	10.43
990203-61	3.91	7.98	0.90	3.55	0.83	0.11	1.15	0.18	1.32	0.34	0.95	0.14	1.00	0.14	22.50	14.23
990203-62	7.50	14.57	1.95	8.56	2.50	0.35	2.49	0.38	2.72	0.60	1.76	0.25	1.60	0.28	45.51	24.04

从表 1 中可以看出,整个乌江水系河水的溶解态 REE 含量极低,大多为 $40 \times 10^{-9} \sim 60 \times 10^{-9} \text{g/l}$,其含量分布没有明显的地带性差异,但轻、重稀土元素含量变化较大。乌江水系上游河水的溶解态 REE 平均浓度为 $78.45 \times 10^{-9} \text{g/l}$,La 的浓度变化范围为 $8.48 \times 10^{-9} \sim 26.22 \times 10^{-9} \text{g/l}$,Yb 的变化范围为 $0.42 \times 10^{-9} \sim 1.80 \times 10^{-9} \text{g/l}$;乌江水系中游河水的溶解态 REE 平均浓度为 $50.55 \times 10^{-9} \text{g/l}$,La 的浓度变化范围为 $2.95 \times 10^{-9} \sim 38.23 \times 10^{-9} \text{g/l}$,Yb 的变化范围为 $0.61 \times 10^{-9} \sim 2.82 \times 10^{-9} \text{g/l}$;乌江水系下游河水的溶解态 REE 平均浓度为 $44.60 \times 10^{-9} \text{g/l}$,La 的浓度变化范围为 $5.90 \times 10^{-9} \sim 18.14 \times 10^{-9} \text{g/l}$,Yb 的变化范围为 $0.88 \times 10^{-9} \sim 1.65 \times 10^{-9} \text{g/l}$ 。清水江河水的溶解态稀土元素平均浓度为 $94.84 \times 10^{-9} \text{g/l}$,La 的浓度变化范围为 $3.65 \times 10^{-9} \sim 91.33$

$\times 10^{-9} \text{g/l}$,Yb 的变化范围为 $0.45 \times 10^{-9} \sim 5.96 \times 10^{-9} \text{g/l}$;舞阳河河水的溶解态稀土元素平均浓度为 $39.54 \times 10^{-9} \text{g/l}$,La 的浓度变化范围为 $3.91 \times 10^{-9} \sim 17.63 \times 10^{-9} \text{g/l}$,Yb 的变化范围为 $0.48 \times 10^{-9} \sim 1.98 \times 10^{-9} \text{g/l}$ 。

3.2 轻/重稀土的分异

由表 1 可知。乌江水系河水中 REE 的页岩标准化配分模式并不平坦,乌江上游相对富集轻稀土元素, $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{SN}} = 0.68 \sim 1.05$,平均值为 0.99;而中游重稀土元素含量高于上游, $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{SN}} = 0.34 \sim 1.78$,平均值为 0.73;下游相对富集重稀土元素, $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{SN}} = 0.46 \sim 0.81$,平均值为 0.60。清水江河水中稀土元素的页岩标准化配分模式相对较平坦, $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{SN}} = 0.27 \sim 1.96$,平均值为 0.80;舞阳河河水中稀土元素的页岩标准化配分模式相对富集重稀

土元素, $(La/Yb)_{SN} = 0.29 \sim 1.28$, 平均值为 0.55。

3.3 Ce、Eu 异常

鉴于 Ce 和 Eu 在稀土元素中的独特性, 它们在水中的迁移较难, 一般与生物活动较密切^[12], $CePO_4$ 和胶体吸附可能是 Ce 的主要迁移形式^[13]。因此环境中 Ce、Eu 常表现出亏损或过剩的异常现象。前人研究^[14,15]给出了异常计算公式:

$$Ce_N/Ce_{SN}^* = 2Ce_N / (La_{SN} + Pr_{SN}) = 3Ce_{SN} / (La_{SN} + Nd_{SN})$$

$$Eu_{SN}/Eu_{SN}^* = 2Eu_{SN} / (Sm_{SN} + Gd_{SN})$$

Ce_{SN} 为实测值与标准值之比, Ce_{SN}^* 为推算的 Ce 的理论值与标准值之比; 其余依此类推。

由表 1 可知, 乌江水系河水溶解态稀土元素页岩标准化配分模式中大部分样品表现出 Ce 负异常 ($Ce_{SN}/Ce_{SN}^* < 1$), 但有少部分样品 (12, 13, 23, 36, 38) 表现出 Ce 正异常 ($Ce_N/Ce_{SN}^* > 1$)。而清水江和舞阳河河水溶解态稀土元素页岩标准化配分模式均表现出 Ce 负异常, 未出现 Ce 正异常。

乌江水系河水大部分样品溶解态 REE 页岩标准化模式均显示 Eu 负异常 ($Eu_{SN}/Eu_{SN}^* < 1$), 乌江上游 Eu 负异常变化范围为 0.63~1.03, 平均值为 0.83; 中游 Eu 负异常变化范围为 0.39~1.13, 平均值为 0.71; 下游 Eu 负异常变化范围为 0.56~0.88, 平均值为 0.75。清水江河水溶解态稀土元素页岩标准化模式表现明显的 Eu 负异常, Eu 负异常变化范围为 0.42~0.93, 平均值为 0.79; 舞阳河河水溶解态稀土元素的页岩标准化模式表现明显的 Eu 负异常, Eu 负异常变化范围为 0.37~1.00, 平均值为 0.66。

4 讨论

4.1 REE 分布与流域地质环境

河水中 REE 主要来源于大气输入、水/岩相互作用及人为活动的影响。由于本次样品采于冬天, 乌江水系河水具有最小的流量和降雨量, 河水补给主要来源于地下水, 因此我们认为水/岩反应是控制河水溶质的重要因素, 但河水本身是相对独立的体系, 具有短时平衡的特征, 特定的水化学组成在一定程度上限定了水体中 REE 的赋存状态和含量等。本次工作所研究的三条河河水样品均具有较高的 pH 值 (7.6~8.9, 平均 8.4), 大多数样品的 pH 值高于 8.0, 这是流域内碳酸盐岩溶解的结果。河水中溶解态 REE 浓度与世界河水相比, 其浓度低于欧美一些发达国家河水溶解态 REE 浓度^[16]。其主要原因可能是: 较高的 pH (7.6~8.9) 和较高的常量阳离子 ($Na^+ + Ca^{2+}$),

使胶体物质在水体中的大量存在变得困难, 从而降低了河水中溶解态 REE 的浓度。美国的俄亥俄河、密西西比河、巴基斯坦的印度河等也具有较高的 Na^+ 、 Ca^{2+} 浓度和较高的 pH 值, 而其溶解态 REE 浓度也相对较低。

4.2 轻/重稀土元素分异及其控制因素

不同出露区河水溶解态 REE 轻、重稀土元素总量比值 ($\Sigma LREE/\Sigma HREE$) 均有分异。化学风化过程中, REE 行为相对惰性, 不易迁移, 倾向于留在风化壳中, 以溶解方式进入河流的 REE 很少, 所以河流溶解态 REE 浓度非常低, REE 在水相和颗粒物之间有较小的分配系数 ($K=6$)^[4], REE 在风化和迁移过程中产生分异, HREE 优先进入水相; 此外, 溶液中 HREE 与配位体的络合能力大于 LREE, 导致 ① HREE 在风化过程中优先从源岩释放到溶液中; ② 在河水的吸附/平衡反应中, LREE 被优先吸附到粒子表面^[6]。因此, 风化作用奠定了河流溶解相 REE 浓度较低以及水体富 HREE 而悬浮物富 LREE 的基本配分模式。天然水体中稀土元素的分馏作用与其它金属元素一样, 遵循溶液化学机理, 稀土元素与无机和有机配位体形成的络合物其稳定性从 La 到 Lu 逐渐增加, 在海水和河水中轻、重稀土元素的分布分异正是这一性质的反映, 稀土络合物的稳定性因金属配位数的改变、配体的位阻因素、水合程度以及价键成分的变化等而受到影响。

乌江流域气候潮湿多雨, 河水中富含 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} , 河水偏碱性, 可溶性络合物易于形成。再者, 由于山区河流湍急, 河床比降大, 冲刷力强, 故而水中常含有相当数量的固相悬浮物质。这就构成了稀土元素在水体中的搬运形式主要以固态悬浮物和可溶态络合物为特征, 从而导致轻、重稀土元素的分异。由表 1、图 3 可知, 从上游到下游河水 (pH=7.6~8.9) 均具有较低的 LREE 浓度, 乌江上游河水相对富集 LREE, 其页岩标准化配分模式为重稀土亏损型; 中下游河水相对富集 HREE, 其页岩标准化配分模式为轻稀土亏损型。碳酸盐岩矿物^[17,18]的 $(La/Yb)_{SN}$ 接近于 1。因此河水中溶解态 HREE 的富集不可能是由于易溶矿物的优先风化而形成的。此外, 乌江上游河水中 Fe 含量远低于乌江中游、下游河水。这有可能是由于中、下游 $Fe(OH)_3$ 胶体的增多, 优先吸附 LREE, 从而导致中、下游河水相对富集 HREE。而清水江和舞阳河河水页岩标准化配分模式均表现出重稀土富集, 主要是由于相对于乌江流域而言, 河流较平缓, 植被覆盖较好, 水中的固相悬浮物含量较

少,而溶液中重稀土元素与配位体的络合能力大于轻稀土元素,从而导致河水中重稀土富集。

此外,我们认为河水的 pH 也是控制河水溶质中 LREE 的绝对丰度和溶解态 REE 的配分模式的主要因素。由于稀土元素兼具金属离子和共价亲和力的双重性,决定了稀土元素在溶液中既可以单独金属离子出现,又可以络合离子和吸附态的形式存在。而稀土元素的溶解态主要表现为络合离子和正的金属离子两种形式。由于大部分稀土元素次外层的电子处于未充满状态,一般情况下不容易失去电子表现为纯粹的阳离子,只有在高氧化的酸性状态下才能表现出来。整个乌江水系、清水江、舞阳河河水表现出弱碱性,所含的阴离子成分以 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 等为主,同时溶解有少部分的 HPO_4^{2-} 、 F^- 等离子。Wood^[19]和

Byrne^[20]指出, pH 介于 7~9 之间时,水中阴离子与 REE 主要以 $[\text{REE}(\text{PO}_4)]$ 和 $[\text{REE}(\text{CO}_3)]^+$ 为主,但河水中 HCO_3^- 比 HPO_4^{2-} 浓度高得多,因此,水体中以 REE 的碳酸络合物为主。笔者用 MINEQL 软件计算了 REE 在溶液中的各种络合形式的含量, $[\text{REECO}_3]^+$ 和 $[\text{REE}(\text{CO}_3)_2]^-$ 在溶液中所占的比例如图 4 所示。虽然乌江水系、清水江、舞阳河的 $[\text{REE}(\text{CO}_3)_2]^-$ 和 $[\text{REECO}_3]^+$ 的含量不同,但这三条河水中的 $[\text{REECO}_3]^+$ 和 $[\text{REE}(\text{CO}_3)_2]^-$ 之和几乎占了 100%,而且主要以 $[\text{REE}(\text{CO}_3)_2]^-$ 为主。REE 与碳酸根络合强度自 La 至 Lu 递增,使 HREE 在溶解态河水中相对富集,因此 HCO_3^- 浓度是控制溶解态 HREE/LREE 分异的另一重要原因。

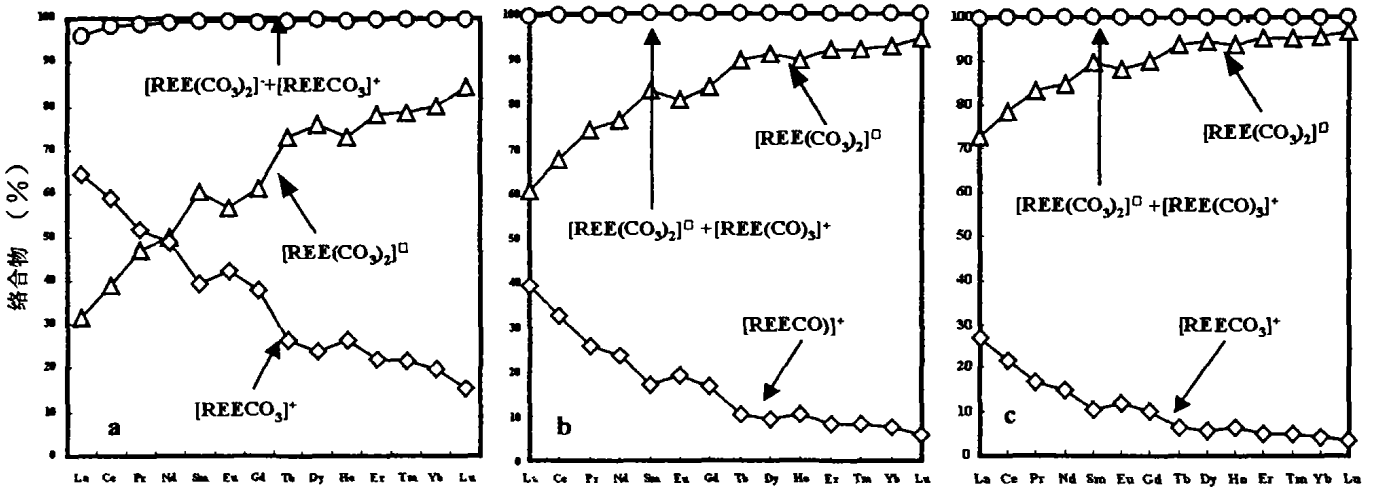


图 4 河水中稀土元素不同络合形态分布

Fig. 4 Distribution of different complexing-forms of REE in the river waters

a. 乌江水系; b. 清水江; c. 舞阳河

4.3 Ce/Ce* 和 Eu/Eu*

Ce 负异常与流域源岩(碳酸盐岩)岩性无关,主要受 pH 控制。这种行为可以用 Ce 的氧化还原性来解释^[3]。水体中 Ce 由于具有两种化学价态而显示出与相邻 REE 不同的化学性质,在 pH=7~9 时,Ce 在水中常从可溶态的三价态被氧化成不溶性的四价,最后以 CeO_2 形式从水中沉淀下来。本文研究的三条河河水的 pH 在 7~9 之间,因此大部分河水样品溶解态稀土元素配分模式表现出 Ce 负异常。

通常河水中溶解态 Eu 对源区岩石具有继承性^[21],即源区岩石表现出 Eu 正异常,则该地区岩石风化的水溶液 Eu 也表现出正异常;反之亦然。贵州喀斯特地区从基岩→风化基岩→过渡带层土样,稀土元素配分模式均表现出 Eu 负异常^[22],因此河水中的

Eu 也表现出负异常。

4.4 非球粒陨石标准化的 Y/Ho 比值

Y 和 Ho 具有相同的电价,相似的离子半径,而且具有几乎相等的碳酸盐岩络合物稳定常数^[23],因此它们在各种地质过程中具有非常相似的地球化学行为,即如果 Y/Ho 不发生分异,其比值应相似于球粒陨石的比值($\text{Y}/\text{Ho}=28$)。现在有大量的研究表明这两个元素在含水体系中发生显著分异,海水的平均 Y/Ho 比值为 100^[24],远洋沉积物^[25]和页岩^[24]大约小于 400,锰结核中为 20^[26],Y/Ho 比值表明重稀土元素比 Y 更容易被离子吸附。由图 5 可知,乌江水系上游河水样品中溶解态 $\text{Y}/\text{Ho}=53.30\sim 86.52$;中游河水样品中溶解态 $\text{Y}/\text{Ho}=59.28\sim 107.25$;下游河水样品中溶解态 $\text{Y}/\text{Ho}=69.70\sim 88.84$ 。清水江河水

样品中溶解态 $Y/Ho=36.41\sim96.52$, 舞阳河河水样品中溶解态 $Y/Ho=74.35\sim105.55$ 。它们均显著大于球粒陨石的 Y/Ho 比值, Y 和 Ho 发生显著的分异。关于 Y/Ho 分异机制的报道较为少见, 前人提出几种 Y/Ho 分异的机制来解释环境 Y 相对于 Ho 的富集。Lee 和 Byrne^[23]指出, 在与有机配位体络合时, 相对于 Ho 来说, Y 的络合行为其实更接近轻稀土的 Sm , 这就暗示了离子吸附 Y 或 Ho 的行为实际上反映了 Y/Ho 与离子表面的有机质或河水中的碳酸盐离子形成时相互竞争的结果; Nozaki 等^[27]指出 Y 与 Ho 和其它稀土元素行为不同可能主要是水/粒相互作用。因此对这三条河的 Y/Ho 的明显分异, 我们可以认为是水/粒相互作用的结果。

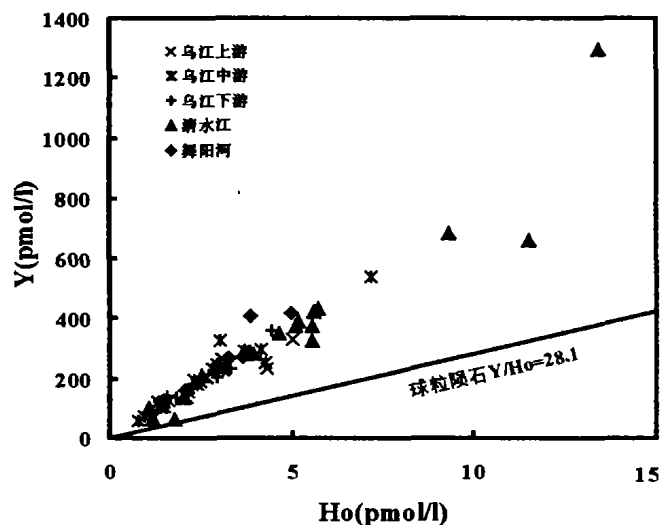


图 5 河水中 Y 与 Ho 的变化关系

Fig. 5 Plots showing the relationship of Y and Ho variation in the river waters

5 结论

(1) 本文以化学萃取—反萃取分离法为手段, 结合等离子质谱分析仪, 大量测定了喀斯特地区河水中溶解态稀土元素的含量。喀斯特地区河水溶解态 REE 含量较世界一般河流低, 乌江水系河水溶解态稀土元素浓度变化范围为 $25.35\times 10^{-9}\sim 221.28\times 10^{-9}g/l$, 清水江河水溶解态稀土元素浓度变化范围为 $24.78\times 10^{-9}\sim 410.45\times 10^{-9}g/l$, 舞阳河河水溶解态稀土元素浓度变化范围为 $22.50\times 10^{-9}\sim 62.69\times 10^{-9}g/l$ 。

(2) 喀斯特地区河水中溶解态稀土元素页岩标准化配分模式并不平坦, 乌江水系上游河水 LREE 相对于 HREE 富集, 中下游河水 HREE 相对于 LREE

富集, 清水江和舞阳河河水中 HREE 相对于 LREE 富集, 轻、重稀土元素分异因河流的不同而不同, 页岩标准化配分模式具有明显的 Ce 、 Eu 异常。Ce 负异常与氧化还原条件有关, 而 Eu 负异常主要与流域内广布的碳酸盐岩风化有关。

(3) 不仅碳酸盐岩风化对河水溶解态稀土元素的贡献不小, 而且河水化学(高碱度、高离子含量、高 pH 值)和水/粒相互作用也控制了喀斯特河水中溶解态稀土元素的含量和轻、重稀土元素的分异。

(4) 乌江水系河水中溶解态 Y/Ho 比值变化范围为 $53.30\times 10^{-9}\sim 107.25\times 10^{-9}mol/l$, 清水江河水中溶解态 Y/Ho 比值变化范围为 $36.41\times 10^{-9}\sim 96.52\times 10^{-9}mol/l$, 舞阳河河水中溶解态 Y/Ho 比值变化范围为 $74.35\times 10^{-9}\sim 105.55\times 10^{-9}mol/l$, 均远高于球粒陨石的 Y/Ho 比值, 这么高的 Y/Ho 比值可能主要来源于碳酸盐岩矿物风化或水/粒相互作用过程中 Y 与 Ho 的分异。

参考文献

- [1] Bau, M. and Dulski, P. Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1996, 143: 245-255.
- [2] Dupre, B., Gaillardet, J., Rousseau, D. and Allegre, C. J. Major and trace elements of river-borne material: The Congo Basin [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60: 1301-1321.
- [3] Goldstein, S. J., Jacobsen, S. B. Rare earth elements in river waters [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1988, 89: 35-47.
- [4] Sholkovitz, E. R., Shaw, T. J. and Schneider, D. L. The geochemistry of rare earth elements in the seasonally anoxic water column and pore waters of Chesapeake Bay [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1992, 56: 3389-3402.
- [5] Shabani, M. B., Akagi, T., Shimizu, H. and Masuda, A. Determination of trace lanthanides and yttrium in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry after preconcentration with solved extraction and back-extraction [J]. *Anal. Chem.*, 1990, 62: 2709-2714.
- [6] Elderfield, H., Upstill-Goddard, R., Sholkovitz, E. R. The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54: 971-991.
- [7] Sholkovitz, E. R., Landing, W. M. and Lewis, B. L. Ocean particle chemistry: The fractionation of rare earth elements between suspended particles and seawater [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58: 1567-1579.
- [8] Zhong, S. and Mucci, A. Partitioning of rare earth elements (REEs) between calcite and seawater solution at 25°C and 1 atm, and high dissolved REE concentrations [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(3): 443-453.
- [9] 张立成, 余中盛, 章申, 等著. 水环境化学元素研究 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1996. 119.

- [10] Han, G. and C. -Q. Liu. Water geochemistry controlled by carbonate dissolution: a study of the river waters draining karst - dominated terrain, Guizhou Province, China [J]. *Chem. Geol.*, 2004, 204(1-2): 1-21.
- [11] McLennan, S. M. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes [J]. *Rev. Mineral*, 1989, 21: 169-200.
- [12] Sholkolitz, E. R. The aquatic chemistry of rare earth elements in rivers and estuaries [J]. *Aquat. Geochem.*, 1995, 1: 1-34.
- [13] Byrne, R. H. and Li, B. Comparative complexation behavior of the rare earths [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, (3): 443-453.
- [14] De Baar, H. J. W., Bacon, M. P., Brewer, P. C. and Bruland, K. W. Rare earth elements in the Pacific and Atlantic Oceans [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1985, 49: 1943-1959.
- [15] Elderfield, H. The oceanic chemistry of the rare - earth elements [M]. *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, 1988, A325, 105-126.
- [16] 王中良, 刘丛强, 徐志方, 等. 河流稀土元素地球化学研究进展 [J]. *地球科学进展*, 2000, 15(5): 553-558.
- [17] Parekh, P. P., Moller, P., Duliski, P., and Bausch, W. M. Distribution of trace elements between carbonate and non - carbonate phases of limestone [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1977, 34: 39-50.
- [18] Palmer, M. R. Rare earth elements in foraminifera tests [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1985, 73: 285-298.
- [19] Wood, S. A. The aqueous geochemistry of the rare - earth elements and yttrium: 1. Review of available low - temperature data for inorganic complexes of the inorganic REE speciation of natural waters [J]. *Chem. Geol.*, 1990, 82: 159-186.
- [20] Byrne, R. H. and Lee, J. H. Rare earth element complexation by PO_4^{3-} ions in aqueous solution [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1991, 55: 2729-2735.
- [21] Talyor, S. R. and McLennan, S. M. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution* [J]. Blackwell Scientific Publication, 1985, 9-52.
- [22] 王世杰, 季宏兵, 欧阳自远, 等. 碳酸盐岩风化成土作用的初步研究 [J]. *中国科学*, 1999, 29(5): 441-449.
- [23] Lee, J. H. and Byrne, R. H. Complexation of trivalent rare earth elements (Ce, Eu, Gd, Tb, Yb) by carbonate ions [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57: 295-302.
- [24] Nance, W. B. and Taylor, S. R. Rare earth element patterns and crustal evolution - I. Australian post - Archean Sedimentary rocks [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1976, 40: 1539-1551.
- [25] Rankin, P. C., et al. *Marine Geology and Oceanography of the Pacific Manganese Nodules Province* [M]. New York: Plenum Publ. 1979, 681-697.
- [26] Kawabe, I., Kitahara, Y. and Naito, K. Nonchondritic yttrium/holmium ratio and lanthanide tetrad effect observed in pre Cenozoic limestones [J]. *Geochem. J.*, 1991, 25: 31-44.
- [27] Nozaki, Y., Zhang, J. and Amakawa, H. The fractionation between Y and Ho in the marine environment [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1997, 148: 329-340.

CONTROLLING FACTORS FOR VARIATION IN DISSOLVED RARE-EARTH ELEMENTS IN KARST DRAINAGE BASIN

HAN Gui-lin, LIU Cong-qiang

(The State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang, Guizhou 550002, China)

Abstract: Concentrations of dissolved rare-earth elements (REE) in two major rivers (the Wujiang river and the Yuanjiang river) in karst-dominated region are measured by means of solvent extraction and back-extraction and subsequent measurements on ICP-MS during winter. The rivers and their tributaries have very low dissolved REE concentration, which are lower than those in most large rivers in the world. The high pH and high ion concentration in the rivers are the most important factors controlling the concentration of dissolved REE in the river water. The shale (PASS)-normalized REE patterns for the dissolved loads are shaped with from light REE-enriched to heavy REE-enriched features. The light REE is more enriched than the heavy REE in the upper reaches of the Wujiang, while the heavy REE is more enriched than the light REE in the middle and lower reaches. The heavy REE is more enriched than the light REE in the Yuanjiang. A number of river water samples assume the shale-normalized REE patterns with negative Ce and Eu anomaly. The fractionation between heavy and light REE can be ascribed to several factors, such as source, water chemistry and water/particle interaction, among which the water/particle interaction might have played an important role.

Key words: Karst; Water chemistry; River water; Dissolved load; REE