

巢湖的稀土元素地球化学特征

朱兆洲^{1,2*}, 王中良¹, 高博^{1,3}, 王仕禄^{1,2}

(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, 贵州 贵阳 550002; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049; 3. 云南大学 资源环境与地球科学学院, 云南 昆明 650091)

摘要: 采用液-液萃取法和 ICP-MS 测试技术对巢湖的溶解态稀土元素进行了分析。结果表明, 巢湖的溶解态稀土的含量与世界淡水相当, 丰水期的样品含量高于其他季节。pH 值和悬浮物、胶体是控制巢湖水体中溶解态稀土含量的主要因素。巢湖的溶解态稀土的分布模式以平坦型为主, 少数呈现重稀土富集。丰水期和枯水期的溶解态稀土的 $(La/Yb)_N$ 值从西半湖区到东半湖区呈现有规律性的逐渐增大, 并且丰水期的 $(La/Yb)_N$ 值低于枯水期。在富营养化湖泊中, 胶体和水生生物可能是造成这一现象的主要原因。

关键词: 稀土元素; pH 值; 胶体; 悬浮物; 富营养化; 巢湖

中图分类号: P595; X142 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2006)06-0639-06

Geochemical characteristics of rare earth elements in Lake Chaohu, East China

ZHU Zhao-zhou^{1,2*}, WANG Zhong-liang¹, GAO Bo^{1,3} and WANG Shi-lu^{1,2}

1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;
2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
3. College of Resource, Environment and Earth Sciences, Yunnan University, Kunming 650091, China

Abstract: The dissolved rare earth elements (REEs) in the aquatic environment of Lake Chaohu were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) after solvent extraction and back-extraction. The results show that the concentrations of dissolved REEs in Lake Chaohu are similar to those in freshwater of the world. Furthermore, these concentrations of dissolved REEs during high-water period are clearly higher than those during low-water season. The concentrations of dissolved REEs are mainly controlled by pH and the concentration of suspended and colloidal particles. The dissolved REEs in most lake waters show flat NASC-normalized REE patterns, but a few samples showing heavy REE enrichment relative to NASC. The values of $(La/Yb)_N$ in high-water period and low-water season increase from west to east, and they in high-water period are larger than those in low-water season. These phenomena might be mainly resulted from colloidal particles and hydrophytes in the eutrophication lake.

Key words: rare earth elements; pH; colloid; suspended particles; eutrophication; Lake Chaohu

0 引言

稀土元素 (REE) 是指原子序数为 57~71 的镧系和 Y 的一组元素, 因其具有相似而又有系统差异的化学性质而被广泛用来追踪各类地球化学体系的物质来源与演化过程。它们的地球化学特征对于揭

示湖泊水体的物质来源和演化、水粒相互作用和物源区特征等具有重要意义, 是当前元素地球化学领域的研究重点之一^[1-8]。湖泊是陆地水体系统的重要组成部分, 是影响流域气候与生态环境的重要因素。与海洋、河流、浅层地下水相比, 湖泊有其自身的演化方式和物质组成特点, 如氧化还原条件定期转换、易受沉积物再迁移影响、季节性变化等, 同时发生

收稿日期 (Received): 2005-12-11; 改回日期 (Revised): 2006-04-25; 接受日期 (Accepted): 2006-04-30

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目 (KZCX3-SW-140 和 KZCX1-SW-12); 国家自然科学基金 (40573005)

作者简介: 朱兆洲 (1978-), 男, 博士, 主要从事表生水体微量元素的环境地球化学研究。

* 通讯作者 (Corresponding author): ZHU Zhao-zhou, E-mail: zhuzhaozhou78@163.com, Tel: +86-851-5891698

在其他水体的地球化学过程如生物作用、微生物作用、水岩作用、水粒作用等在湖泊中同样发生。因此,湖泊体系的稀土元素环境地球化学行为,在一定程度上比海洋、河流及地下水更加复杂,更值得研究。

巢湖是我国“五大淡水湖”之一,位于长江、淮河之间,对我国的气候及长江流域的水环境有着极大的影响。近年来,国内外学者对巢湖流域的富营养化进行了大量的研究^[9],但针对湖泊水体的稀土元素地球化学行为的研究还未见相关报道。本文拟从稀土元素地球化学的角度出发,较为系统地研究不同季节巢湖水体的稀土元素的含量、分布模式、赋存状态和重富营养化条件下的稀土元素的环境行为特征及其主要影响因素,并通过稀土元素含量和分布模式特征探讨巢湖溶解态稀土元素的来源。

1 巢湖自然地理背景与样品采集分析

1.1 巢湖自然地理背景

巢湖流域位于安徽省中部,湖体位于 117°16'54" ~ 117°51'46"E, 30°25'28" ~ 31°43'28"N, 属长江下游左岸水系。流域内大面积出露第四系上更新统和全新统粘土、亚粘土,裸露岩石分布于巢湖四周山区。巢湖水域周围分布有下古生界泥盆系红色石英砂岩,中生界侏罗系灰色砂岩及白垩系红色砂岩,上更新统黄褐色至棕黄色含 Fe、Mn 结核粘土或亚粘土,全新统灰色亚砂土。此外,还有新生代红色虫状粘土砾石等,燕山期花岗岩也有零星分布^[10]。巢湖长 61.7 km,最大宽 20.8 km,平均宽 12.47 km,现有湖面面积约 769.55 km²,巢湖多年平均水位为 8.37 m,蓄水量 20.7 × 10⁸ m³。巢湖地理位置构成“滨江环河”的地形特征,是一个半封闭型的湖泊,沿湖河流呈向心状分布,主要入湖河道北有南淝河、十五里河、店埠河、柘皋河,西有派河、丰乐河、杭埠河,南有白石山河、兆河等。汇入的湖水在巢湖市城关出湖向南经裕溪河注入长江^[11]。

1.2 采样与分析

沿巢湖中心附近,按 C1、C2、C3、C4 点(图 1)分别于 2002 年 10 月、2003 年 1 月、2003 年 7 月进行 3 次采样。用硝酸预洗干净的聚乙烯采水器采集水样用 0.22 μm 的 Millipore 混合纤维滤膜(滤膜用超纯盐酸浸泡,洗净并烘干)过滤并保存于聚丙烯样品瓶(用盐酸和硝酸预洗干净)中,取出 10 mL 样品不加

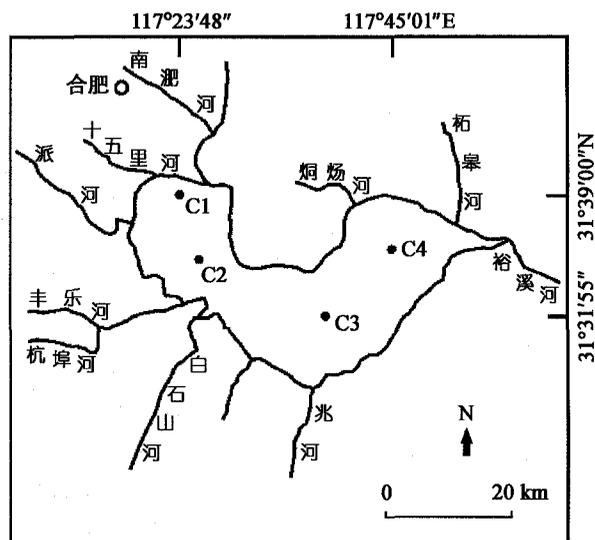


图 1 巢湖采样点示意图

Fig. 1 Sampling locations in Lake Chaohu

任何试剂保存于冰柜中用于测定主要阴离子。其余样品酸化至 pH < 2,放入冰柜运回实验室后用于溶解态稀土、重金属、主要阳离子、Si、P 等测试分析。另采集部分水样,现场测定 pH 值、温度、溶解氧、TDS 和盐度等。

溶解态稀土元素分离富集步骤主要包括^[12]:先用 65% HDEHP + 35% H₂MEHP 混合萃取剂将 REE 自水溶液中萃出,然后用 18.5% 的盐酸将 REE 自有机相中反萃出,最后转化为硝酸盐上 ICP-MS 测定。整个流程在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超净实验室内完成,所用试剂皆经纯化,实验用水为 Millipore 纯水系统生产的超纯水(18.2 MΩ · cm)。In 作为整个分离流程的内标一开始就被加入分液漏斗中。为了控制等离子质谱仪分析时的信号漂移,将 Rh 加入到样品溶液中作为第二个内标,流程空白实验与标样及样品测试过程同时进行。用于等离子质谱分析的各元素的同位素是 ¹³⁹La、¹⁴⁰Ce、¹⁴¹Pr、¹⁴⁶Nd、¹⁴⁷Sm、¹⁵¹Eu、¹⁵⁷Gd、¹⁵⁹Tb、¹⁶³Dy、¹⁶⁵Ho、¹⁶⁷Er、¹⁶⁹Tm、¹⁷³Yb 和 ¹⁷⁵Lu。所有样品采用 ICP-MS(GV Instrument Platform ICP 型电感耦合等离子体质谱分析仪)测试,空白和标准与样品同时进行。仪器检测限为 10⁻¹¹,相对标准偏差 < 5%。

2 结果

2.1 稀土元素的含量及分布

从表 1 中可以看出巢湖不同季节不同点位的稀

表 1 巢湖中溶解态稀土元素含量 (ng/L)

Table 1 Concentrations (ng/L) of dissolved rare earth elements in Lake Chaohu

样品	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣREE	δCe
C1-10	14.9	32.7	3.53	13.9	3.29	0.70	2.53	0.41	2.22	0.50	1.61	0.26	1.45	0.33	78.3	0.98
C2-10	8.18	16.1	1.81	7.63	1.48	0.29	1.49	0.23	1.42	0.35	1.21	0.17	1.23	0.24	41.8	0.91
C3-10	21.0	43.3	4.96	18.2	3.43	0.86	2.96	0.60	3.33	0.69	2.02	0.31	1.86	0.31	104	0.92
C4-10	7.29	14.8	1.64	6.77	1.44	0.33	1.60	0.23	1.40	0.35	1.11	0.17	1.10	0.23	38.4	0.93
C1-1	8.18	19.8	1.59	7.90	1.54	0.38	1.94	0.49	3.34	0.78	2.42	0.48	2.36	0.49	51.7	1.19
C2-1	19.4	43.6	4.42	14.8	3.42	0.78	2.74	0.51	2.61	0.64	2.08	0.33	1.81	0.30	97.4	1.02
C3-1	19.8	40.4	4.61	17.4	3.41	0.76	2.78	0.49	2.51	0.61	1.92	0.30	1.72	0.29	97.1	0.82
C4-1	19.5	45.8	4.84	16.5	3.88	0.87	2.76	0.46	2.72	0.62	1.99	0.32	1.64	0.28	102	1.03
C1-7	28.5	65.3	6.55	28.8	5.57	1.28	5.12	0.81	4.92	1.06	3.44	0.49	3.08	0.47	155	1.04
C2-7	38.7	83.0	8.46	36.7	6.74	1.32	6.19	1.03	6.34	1.28	4.08	0.55	3.53	0.59	199	1.00
C3-7	24.3	57.8	5.83	21.3	4.05	0.82	3.62	0.54	3.34	0.80	2.86	0.37	2.30	0.39	128	1.06
C4-7	31.0	75.9	7.68	28.1	4.80	1.08	4.97	0.84	5.05	0.94	3.25	0.45	2.81	0.46	167	1.07
平均值	20.1	44.9	4.66	18.2	3.59	0.79	3.23	0.55	3.27	0.72	2.33	0.35	2.07	0.37	105	1.00
变异系数	0.48	0.50	0.49	0.51	0.45	0.43	0.46	0.43	0.46	0.39	0.39	0.35	0.36	0.31		

土元素具有以下几个特点:(1)巢湖的溶解态稀土总量介于 38.4~199 ng/L 之间, 与世界淡水相当^[2-4,13-16]。(2)巢湖丰水期的溶解态稀土含量明显要高于平水期和枯水期的溶解态稀土元素含量。丰水期稀土元素的平均含量为 163 ng/L, 枯水期和平水期稀土的平均含量为 76 ng/L。(3)从 REE 变异系数来看单个的稀土元素在巢湖的变化幅度不同, 总体来说是轻稀土到重稀土变化幅度逐渐减小。

2.2 稀土元素的页岩标准化分布模式

采用北美页岩 (NASC) 的平均值对稀土元素进行标准化, 结果见图 2。巢湖溶解态稀土的分布模式以“平坦型”为主, 少数属重稀土富集型。(La/Yb)_N 值平均为 0.91, 大部分样品的范围在 0.90~1.15 之间。C2-10、C4-10、C1-1 三个样品的 (La/Yb)_N 值分别为 0.65、0.64 和 0.34, 属于重稀土富集型。主要是因为这几个样品中 HCO₃⁻ 的含量较高, 水体中的碳酸根离子和稀土元素有很强的络合作用, 因此它们在水体中主要是以无机碳酸盐 [REE(CO₃)₂ 和 REE(CO₃)₃]⁻ 的形式存在^[16-17]。这两种化合物的络合常数从 La 到 Lu 逐渐增大^[18-19], 因此重稀土与轻稀土相比更容易形成这些络合物存在于溶液中, 从而造成溶解态稀土的重稀土富集。丰水期和枯水期的溶解态稀土的轻重分异出现了很好的规律性: 从 C1 点到 C4 点, (La/Yb)_N 值呈现递增趋势, 并且枯水期的 (La/Yb)_N 值大于丰水期的 (La/Yb)_N 值。同时, 从表 1 可知巢湖的溶解态稀土 δCe 值的变化范围为

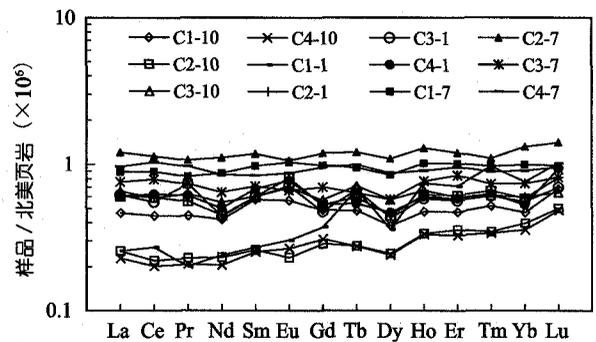


图 2 巢湖溶解态稀土元素页岩标准化分布模式
Fig. 2 NASC-normalized REE patterns of dissolved REEs in Lake Chaohu

0.82~1.19, 平均值为 1.00, 巢湖的溶解态稀土的 Ce 异常不明显。

3 讨论

3.1 稀土含量的控制因素

3.1.1 pH 值的影响

从图 3 中可以看出, 巢湖湖水中的溶解态稀土含量随着 pH 值的降低而增高, 稀土含量和 pH 值呈现很好的反相关关系, 相关系数 $r = -0.7965$ 。这说明水体 pH 值是控制水体溶解态稀土含量的主要因素之一。对世界多条河流的统计结果也显示, 溶解态稀土的含量和轻重稀土的分异与河水 pH 值呈现很好的相关关系^[20]。湖泊水体中除了液相外, 还包

括大量的悬浮物和胶体。在正常的水体环境中,大部分胶体(粘粒矿物和有机胶体等)和颗粒物均带有负电荷,对水体中的阳离子产生吸附。随着水体 pH 值降低,胶体的负电性通常会减小,这时吸附在颗粒物和胶体上的 REE 有一部分向水体释放。pH 值通过调节悬浮颗粒物和胶体的吸附解吸性质来控制水体的稀土元素的含量。随着 pH 的增加,稀土吸附到湖泊颗粒物上的顺序是:轻稀土 > 中稀土 > 重稀土。随着 pH 值的降低,稀土被释放有着同样的顺序^[3]。因此,pH 值的变化不但是稀土含量的控制因素之一,同时对稀土的分异也产生很大的影响。一般来说,较高 pH 值的水体有着较低的稀土含量。

解态稀土的含量影响也非常大。通常在研究水体溶解态物质时,采用的滤膜为 0.22 μm 或 0.45 μm,因此过滤后的溶解态物质除了“真溶液态”(自由离子态稀土,有机的和无机的化合态)稀土外,还包括细微的胶体态稀土,这一部分通常在水体中占非常重要的部分^[4]。巢湖流域是一个受人为活动影响较大的地区,每年经地表冲刷进入水体及水体生物尤其是藻类的新陈代谢活动均能使湖水含有大量有机的或无机的胶体,在强的水动力条件下,这些细微胶体通常很难沉降,它们吸附的大量稀土元素也是造成水体溶解态稀土含量增加的重要因素之一。

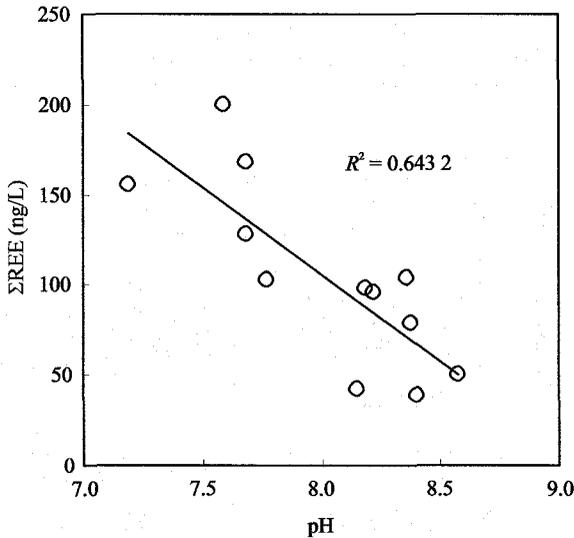


图3 稀土含量与 pH 相关关系图

Fig. 3 Correlation between concentrations of dissolved REEs and pH

3.1.2 悬浮颗粒物和胶体的影响

从图 4 中看出,当湖水中颗粒物的含量(指过滤的每升湖水中所含颗粒物的质量)很小时 ($C < 0.04$ mg/L),溶解态稀土的含量和颗粒物的含量呈反相关关系;当浓度增加时 (0.04 mg/L $< C < 0.08$ mg/L),它们呈曲线关系;当颗粒物含量大于 0.08 mg/L 时,溶解态稀土的含量随着颗粒物的增大而只有很小的变化,这说明颗粒物上吸附的稀土含量和水体中溶解态稀土的含量已达到一种动态的平衡,这种变化趋势符合 Langmuir 吸附定律。溶解态稀土的含量起初随着颗粒物的增加而减少,但随着颗粒物含量的增加,颗粒物对溶解态稀土的含量影响越来越小,除非颗粒物的类型或 pH 值发生改变。

除了 pH 值和颗粒物外,细微胶体的含量对溶

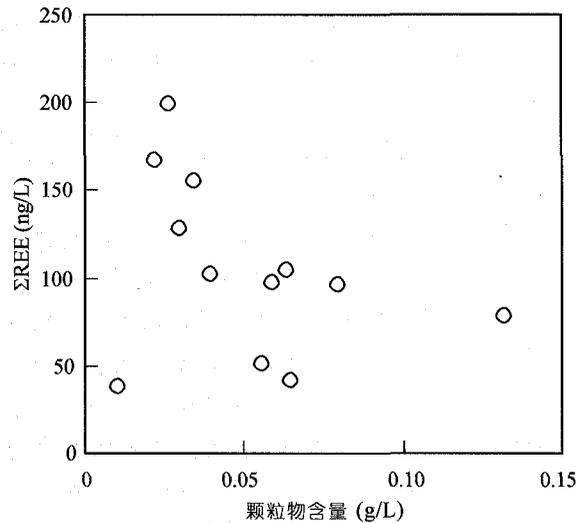


图4 稀土含量与颗粒物含量相关关系图

Fig. 4 Correlation between concentrations of dissolved REEs and those of suspended particles

3.2 稀土元素的分馏

3.2.1 胶体的影响

由图 2 中各曲线比较可知,巢湖大部分样品溶解态稀土的分布模式与 NASC 相比极其相似,REE 的页岩标准化曲线近乎平直, $(La/Yb)_N \approx 1$ 。从巢湖体系的地球化学特征来考虑,区域地质背景、风化作用、水化学等因素都无法解释巢湖的 REE 为什么呈现出平坦型分布模式^[19, 21-23]。胶体的表面化学成为解答这一问题的核心。通常我们所说的溶解相是指能通过 0.22 μm 或 0.45 μm 微孔滤膜的水体部分,但它们也不是真正意义上的“溶解相”,它们还包括大量的有机的和无机的胶体。因此,可以将湖水中的 REE 用下面这个简单的方程式来表达:

$$(REE)_w = (REE)_{col} + (REE)_{diss} \quad (1)$$

式中: $(REE)_w$ 、 $(REE)_{col}$ 和 $(REE)_{diss}$ 分别代表水体

中的测得的溶解态稀土含量、胶体中的稀土含量和“真溶解态”的稀土含量。用 La 和 Yb 举例,从式(1)中进一步推出:

$$(La/Yb)_w = \alpha(La/Yb)_{col} + (1 - \alpha)(La/Yb)_{dis} \quad (2)$$

此处,令 $\alpha = (Yb)_{col}/(Yb)_w$, α 代表湖水中胶体所占的比例。

将式(2)中 $(La/Yb)_w$ 、 $(La/Yb)_{col}$ 和 $(La/Yb)_{dis}$ 分别用悬浮物标准化后得:

$$(K_{La/Yb})_w = \alpha K_{La/Yb}^{col} + (1 - \alpha)K_{La/Yb}^{dis} \quad (3)$$

胶体中的稀土分布模式和页岩近似平行, $K_{La/Yb}^{col} = 1$; 真溶液态中 $K_{La/Yb}^{dis} = 0.05$, 这样溶解态稀土中胶体态的 Yb 含量就可以估算出来,其他稀土元素的胶体态含量都可以通过这个方程式的变化来求出^[2-3]。计算得出,巢湖水体中细微胶体态的 Yb 占总溶解态的 33%~80%,而 La 则占 91%~99%。由于胶体中的稀土分布模式和页岩近似平行,因此湖水细微胶体态稀土含量越高,其分布模式越平坦^[24-25]。

3.2.2 现代富营养化对稀土分异的影响

从丰水期和枯水期的样品来看,巢湖的溶解态稀土的分异在整个湖泊中具有一定的规律性:从西到东 $(La/Yb)_N$ 的值逐渐增大,即轻稀土的相对含量逐渐增高。

巢湖水体中的颗粒物含量(单位: g/L)在丰水期和枯水期分别为: $C_1(0.034, 0.056)$ 、 $C_2(0.026, 0.059)$ 、 $C_3(0.029, 0.080)$ 和 $C_4(0.022, 0.039)$, 颗粒物的含量和这种分异规律显然不符合,单一的颗粒物吸附机制显然无法解释这种有趣的现象。巢湖是一个严重的富营养化湖泊,靠近合肥的西半湖区接受大量的工业、生活污染物, NO_3^- 和 PO_4^{3-} 的含量都大于东半湖。而磷酸根的络合常数从轻稀土到重稀土是逐渐增加的^[17],因此,磷酸根络合也不能造成超出的溶解态稀土分异出现这种规律性。碱度、硝酸根和氯离子在湖泊中也没有相似的规律,它们的络和作用也可以忽略。造成这种分布的可能原因:室内实验表明,可溶性稀土元素进入富营养化水体后,水生生物(尤其藻类和浮萍)对其表现出很强的吸收作用^[26-27]。在水生微宇宙中各组分对轻、中、重稀土的吸收存在差异性,其基本的富集和积累趋势是轻稀土 > 中稀土 > 重稀土,其中以 La 和 Ce 的富集值最高^[26-28]。巢湖是一个富营养化湖泊,从东半湖区到西半湖区的富营养化逐渐严重,藻类的生长也越来越旺盛^[9]。从以上理论可以推论出:藻类及其他生物的对轻重稀土不同的吸收作用,使巢湖的溶解态稀土呈现出这种规律性的变化。同样,由于

巢湖丰水期的藻类、浮萍等水生生物的生物量大于枯水期,丰水期溶解态的稀土被水生生物吸收的轻稀土比例也要高于枯水期,丰水期的 $(La/Yb)_N$ 值低于枯水期。

4 结 论

(1) 巢湖的 REE 含量与世界淡水相当,REE 总量在 38.4~199 ng/L 之间,并且丰水期的稀土含量高于枯水期。溶解态稀土以平坦型分布模式为主,少数为重稀土富集型。

(2) pH 值和悬浮物可能是控制水体稀土含量的主要因素。当颗粒物含量很低时,REE 含量与其呈反相关关系,随着含量增多,它们之间呈现曲线关系,当颗粒物含量足够大时,稀土含量与其达到吸附解吸的平衡状态。pH 值与 REE 含量呈明显的反相关关系。

(3) 溶液中存在的大量细微胶体一方面对稀土的含量产生影响,另一方面对稀土的分异产生影响,从巢湖来看,胶体物质可能是造成其分布模式呈现平坦型的主要因素。

(4) 巢湖从西半湖区到东半湖区的 $(La/Yb)_N$ 值逐渐增大,藻类和其他的水生生物的吸收作用可能是造成这种现象的主要原因。

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悉心指导;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。

参考文献(References):

- [1] Elderfield H, Greaves M J. The rare earth elements in seawater [J]. *Nature*, 1982, 296(5854): 214-219.
- [2] 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]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1990, 54(4): 971-991.
- [3] Sholkovitz E R. The aquatic chemistry of rare earth elements in rivers and estuaries [J]. *Aquat Geochem*, 1995, 1(1): 1-34.
- [4] Goldstein S J, Jacobsen S B. Rare earth elements in river waters [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1988, 89(1): 35-47.
- [5] Zhang Jing, Liu Cong-Qiang. Major and rare earth elements in rainwaters from Japan and East China Sea: Natural and anthropogenic sources [J]. *Chem Geol*, 2004, 209(3/4): 315-326.
- [6] 黄舜华, 章钟岷, 何松裕, 王中刚. 稀土元素在海水中的运移形式与沉淀条件的某些实验研究 [J]. *地球化学*, 1981, 10(4): 398-406.

- Huang Shun-hua, Zhang Zhong-mei, He Song-yu, Wang Zhong-gang. Experimental studies on transportable forms and precipitation conditions for REE in sea water[J]. *Geochimica*, 1981, 10(4): 398-406 (in Chinese with English abstract).
- [7] 吴梅贤, 李献华, 刘颖, 卫克勤. 广东英德白沙佛冈花岗岩风化壳地下水中的稀土元素[J]. *地球化学*, 2003, 32(4): 335-342.
- Wu Mei-xian, Li Xian-hua, Liu Ying, Wei Ke-qin. Rare earth elements in groundwaters from Fogang granitoid weathering crust of Baisha, Yingde, Guangdong Province, China[J]. *Geochimica*, 2003, 32(4): 335-342 (in Chinese with English abstract).
- [8] 梁涛, 王立军, 张朝生, 丁立强, 丁士明, 阎欣. 潮间带水体各要素中稀土元素的含量及其分布模式[J]. *中国稀土学报*, 2005, 23(1): 68-74.
- Liang Tao, Wang Li-jun, Zhang Zhao-sheng, Ding Li-qiang, Ding Shi-ming, Yan Xin. Contents and their distribution pattern of rare earth elements in water and sediment of intertidalite[J]. *J Chinese Rare Earth Soc*, 2005, 23(1): 68-74 (in Chinese with English abstract).
- [9] 韩小勇. 巢湖水质调查与研究[J]. *水资源保护*, 1998(1): 24-28.
- Han Xiao-yong. Research of water quality in Lake Chaohu[J]. *Water Resour Protect*, 1998(1): 24-28 (in Chinese with English abstract).
- [10] 阎伍玖, 张建春, 纪敏. 巢湖流域河水中 N, P 盐分组成特征分析[J]. *土壤侵蚀与水土保持学报*, 1999, 5(2): 35-38.
- Yan Wu-jiu, Zhang Jian-chun, Ji Min. Characteristics of N, P formation in main rivers of Chaohu Lake valley[J]. *J Soil Erosion Soil Water Conservat*, 1999, 5(2): 35-38 (in Chinese with English abstract).
- [11] 王苏民, 窦鸿身. *中国湖泊志*[M]. 北京: 科学出版社, 1998: 230-235.
- Wang Su-min, Dou Hong-shen. *Records of Lakes in China*[M]. Beijing: Science Press, 1998: 230-235 (in Chinese).
- [12] Shabani M B, Akagi T, Shimizu H, Masuda A. Determination of trace lanthanides and yttrium in seawater by inductively coupled plasma mass spectroscopy after preconcentration with solvent extraction and back-extraction[J]. *Anal Chem*, 1990, 62(24): 2709-2714.
- [13] Dia A, Gruau G, Olivie-Lauquet G, Riou C, Molenat J, Curmi P. The distribution of rare earth elements in groundwaters: Assessing the role of source-rock composition, redox changes and colloidal particles[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2000, 64(24): 4131-4151.
- [14] De Carlo E H, Green W J. Rare earth elements in the water column of Lake Vanda, McMurdo dry valleys, Antarctica[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2002, 66(8): 1323-1333.
- [15] Dupre B, Gaillardet J, Rousseau D, Allegre C J. Major and trace elements of river-borne material: The Congo Basin[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1996, 60(8): 1301-1321.
- [16] Johannesson K H, Lyons W B, Bird D A. Rare earth element concentrations and speciation in alkaline lakes from the Western U. S. A. [J]. *Geophys Res Lett*, 1994, 21(9): 773-776.
- [17] Zhu Zhaozhou, Liu Congqiang, Wang Zhongliang, Li Jun, Zhou Zhihua. Inorganic speciation of rare earth elements in Chaohu Lake and Longganhu Lake, east China[J]. *J Rare Earth*, 2005, 23(6): 768-772.
- [18] Luo Yu-ran, Byrne R H. Carbonate complexation of yttrium and the rare earth elements in natural waters[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2004, 68(4): 691-699.
- [19] Wood S A. The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium: 1. Review of available low-temperature data for inorganic complexes and the inorganic REE speciation of natural waters[J]. *Chem Geol*, 1990, 82(1/2): 159-186.
- [20] Wang Zhongliang, Liu Congqiang. Two stage correlation between pH and REE concentration and pattern in rivers[J]. *Chinese Sci Bull*, 1999, 44(suppl 2): 106-107.
- [21] Hannigan R E, Sholkovitz E R. The development of middle rare earth element enrichments in freshwaters; weathering of phosphate minerals[J]. *Chem Geol*, 2001, 175(3/4): 495-508.
- [22] Koeppenkastrup D, De Carlo E H. Uptake of rare earth elements from solution by metal oxides[J]. *Environ Sci Technol*, 1993, 27(9): 1796-1802.
- [23] Bozau E, Leblanc M, Seidel J-L, Staerk H-J. Light rare earth elements enrichment in an acidic mine lake (Lusatia, Germany) [J]. *Appl Geochem*, 2004, 19(3): 261-271.
- [24] Nelson B J, Wood S A, Osiensky J L. Partitioning of REE between solution and particulate matter in natural waters: A filtration study[J]. *J Solid State Chem*, 2003, 171(1/2): 51-56.
- [25] Gammons C H, Wood S A, Jonas J P, Madison J P. Geochemistry of the rare-earth elements and uranium in the acidic Berkeley Pit lake, Butte, Montana[J]. *Chem Geol*, 2003, 198(3/4): 269-288.
- [26] 尹大强, 杨兴辉, 孙昊, 王晓蓉, 戴乐美, 陈逸君, 曹密. 用微宇宙法研究稀土元素在富营养化水体中的归趋[J]. *环境化学*, 1998, 17(3): 250-253.
- Yin Da-qiang, Yang Xing-ye, Sun Hao, Wang Xiao-rong, Dai Le-mei, Chen Yi-jun, Cao Mi. Study on the fate of rare earth elements (REEs) in eutrophic waters using laboratory microcosm method[J]. *Environ Chem*, 1998, 17(3): 250-253 (in Chinese with English abstract).
- [27] 石谦, 郭卫东, 胡明辉, 杨逸萍, 吴玉梅, 弓振斌. 厦门湾底栖生物稀土元素的含量及其分布与环境意义[J]. *海洋学报*, 2004, 26(2): 87-94.
- Shi Qian, Guo Wei-dong, Hu Ming-hui, Yang Yi-ping, Wu Yumei, Gong Zhen-bin. The content of rare earth elements in benthic organisms from the Xiamen Bay and their distribution and environmental implications[J]. *Acta Oceanol Sinica*, 2004, 26(2): 87-94 (in Chinese with English abstract).
- [28] 彭安, 朱建国. 稀土元素的环境化学及生态效应[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2003: 142-157.
- Peng An, Zhu Jian-guo. *Environmental Chemical Behavior and Ecological Effects of Rare Earth Elements*[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2003: 142-157 (in Chinese).