

综述与评述

河流稀土元素地球化学研究进展^{*}

王中良^①, 刘丛强^①, 徐志方^②, 韩贵琳^①, 朱建明^①, 张 劲^③

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 中国科学院地质与地球物理研究所, 北京 100101)

③ Department of Environmental Biology and Chemistry, Faculty of Science,
Toyama University, Gofuku 3190, Toyama 930-8555, Japan)

摘 要: 河流系统中, 稀土元素 (REE) 受区域地质背景、风化作用、溶液化学以及水与颗粒物相互作用等因素的影响发生分异。河流悬浮物显示轻稀土 (LREE) 适度富集; 河水显示重稀土 (HREE) 富集, 或在 HREE 富集的基础上又有适度的中稀土 (MREE) 富集; 与其它微量元素相比, REE 在河水与颗粒物之间有较小的分配系数 ($K \approx 10^{-6}$); 河流沉积物多显示平坦的 REE 配分模式。

关 键 词: 河流; 稀土元素; 风化; 溶液化学; 水粒作用

中图分类号: X142 文献标识码: A 文章编号: 1001-8166(2000)05-0553-06

稀土元素 (REE) 是指原子序数为 57~71 (La-Lu) 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示踪各类地球化学体系的物质来源与演化过程。它们在许多宏观过程 (如河流及海洋物质来源与演化等) 和微观过程 (水粒作用及水体元素迁移机制等) 的研究中都是非常重要的天然示踪工具^[1~7]。了解河流系统中 REE 的行为对研究河流地球化学过程十分重要。

1 河流系统中稀土元素的分布特征与配分模式

河流物质主要由河流溶解相 (0.45 或 0.22 μm 孔径滤膜可滤过物质)、河流悬浮物 (0.45 或 0.22 μm 孔径滤膜不可滤过物质) 和河流沉积物等组成。

1.1 河流溶解相

河水中溶解态 REE 的浓度非常低, 而且各河流之间差别很大, 从 0.1 到 300 ng/kg 都有出现, 相差达 2~3 个数量级, 世界河水 REE 平均含量为 50

ng/kg 左右 (见图 1)。其中, 东亚、东南亚及南亚地区河流 (如长江、印度河等) 的溶解态 REE 浓度相对偏低, 仅为 5 ng/kg 左右; 欧美一些国家的河流溶解态 REE 浓度相对偏高, 可达 100~300 ng/kg。这是因为东亚及东南亚地区河流流域盆地的物理-化学侵蚀剧烈, 河水多显碱性, 较高的 pH 值和常量阳离子浓度使富 REE 的胶体物质在河水中存在比较困难, 加之泥沙大量沉降过程也会带走部分胶体物质, 增加了河流的自净能力, 所以中国河流的重金属污染程度相对较轻。另外, 丰沛的水量和较短的水体驻留时间也会使溶解态 REE 浓度降低。欧美一些国家的河流泥沙含量少, 河水中有有机物和胶体成分丰富, 水体多偏酸性, 所以欧美国家的河流溶解态 REE 浓度相对较高, 工业化程度较高所带来的工业与生活污染也可能是原因之一。

绝大多数河流的溶解态 REE 相对于页岩 (代表上地壳平均组成) 发生显著分异, HREE 相对富集是世界范围河流溶解态 REE 配分模式的主要特征,

* 基金项目: 国家杰出青年科学家基金项目“流体-岩石反应体系中稀土元素和钇的地球化学” (编号: 49625304) 和攀登计划项目“地质流体作用及其成矿效应研究” (编号: 95-预-39) 资助。

第一作者简介: 王中良 (1970-), 男, 山东省巨野县人, 博士研究生, 主要从事环境地球化学和地表水体地球化学研究。

收稿日期: 1999-11-08 修回日期: 2000-02-29

页岩标准化的轻重稀土比值 $(La/Yb)_{SN}$ (SN 是指页岩标准化) 小于 1 (见图 1)。根据溶解态 REE 组成可将世界河流分为 4 类: 第一类为“HREE 线性富集型”, 自 La 至 Lu 基本呈线性递增方式富集, 巴基斯坦的印度河 (Indus)、美国的康涅狄格河 (Connecticut) 和密西西比河 (Mississippi)、德国的易北河

(Elbe) 和莱茵河 (Rhine) 等即属于这类河流, 这部分河流多偏碱性, pH 值较高而 REE 含量相对偏低。第二类为“中稀土 (MREE) 相对富集型”, 这部分河流在 HREE 富集的基础上又显示明显的 MREE 富集, 曲线呈“凸型”, 巴西的亚马孙河 (Amazon)、扎伊尔的扎伊尔河 (Zaire) 等即属于这一类型, 这部分河

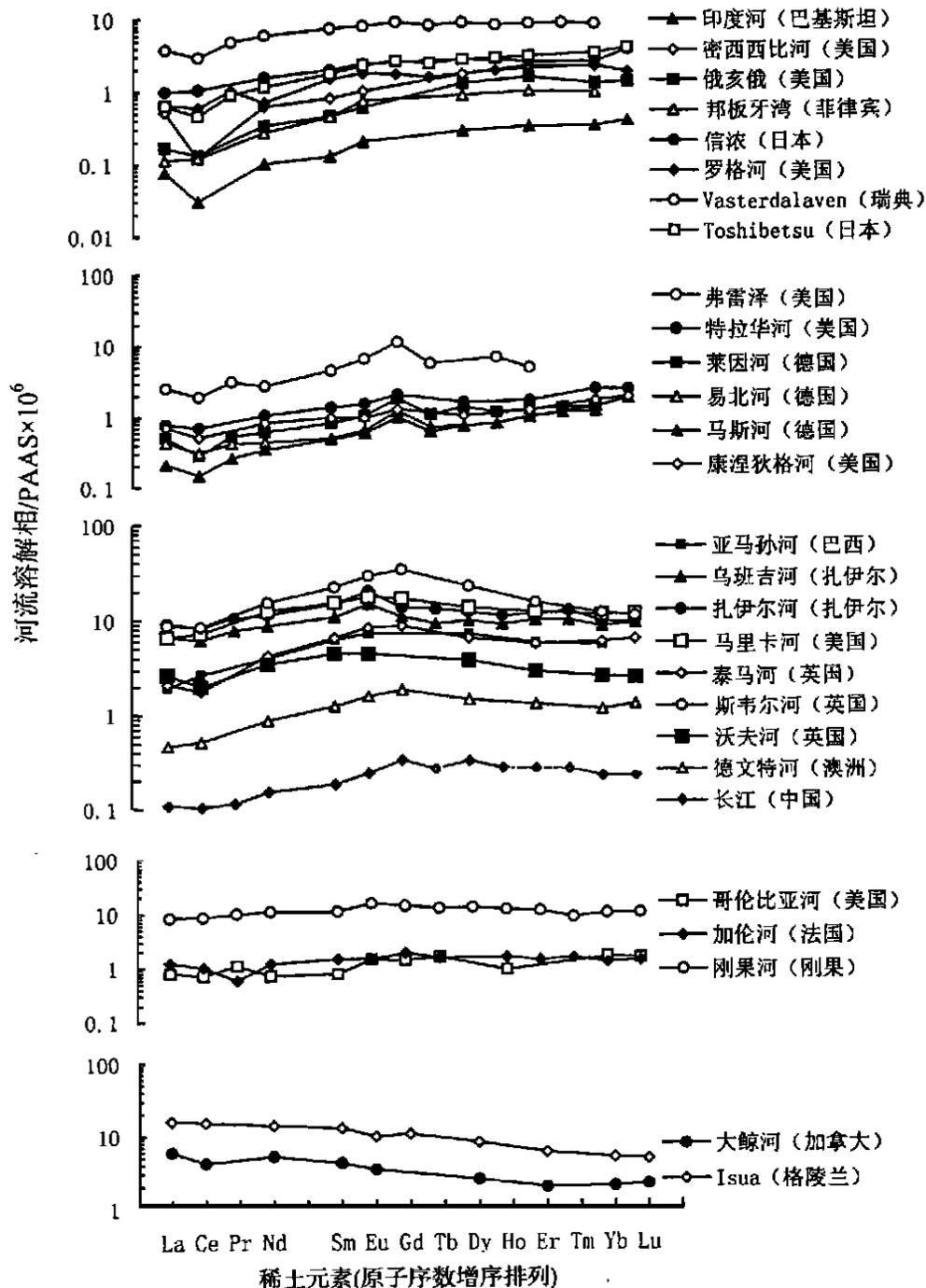


图 1 页岩标准化的河流溶解相稀土元素配分模式

Fig. 1 Shale-normalized REE patterns of dissolved phase in rivers

流多偏酸性, pH 值偏低而 REE 浓度偏高。中国的长江也属于这一类型, 但长江的 pH 值偏高而 REE 浓度偏低。第三类为“REE 平坦型”河流, 页岩标准化曲线近乎平直, $(La/Yb)_{SN} \approx 1$ 这部分河流有法国的加伦河 (Garonne) 美国的哥伦比亚河 (Columbia) 刚果的刚果河 (Congo) 等。第四类为“轻稀土 (LREE) 相对富集型”, 页岩标准化曲线显示明显的 LREE 富集特征, $(La/Yb)_{SN} > 1$ 加拿大的大鲸河 (Great Whale) 格陵兰岛上的 Isua 河即属于这一类型。第一和第二类河流占了世界河流的绝大多数, 具有较广泛代表性, 第三和第四类河流为数不多, 又是较小的或流经干旱地区的河流, 代表性较差

河水溶解态 REE 浓度对水体物理化学条件的变化比较敏感, 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^[3]。过滤孔径的大小对河水 REE 浓度也有较大影响, 过滤孔径越小, REE 浓度越低而 HREE 富集程度越高^[6, 8]。

1.2 河流悬浮物

相对于河流溶解态 REE 而言, 河流悬浮物的 REE 浓度要高的多, 基本分布于 20~60 mg/kg 之间, 平均含量为 40 mg/kg, 与上地壳 REE 平均丰度 (38 mg/kg) 比较接近, 而且各河流之间差别很小 (见图 2)。绝大多数河流的悬浮物质相对于页岩显示一定程度的 LREE 富集, 也有极个别河流的悬浮物 (如菲律宾的 Pampanga 河) 显示 HREE 富集特征。绝大多数河流悬浮物的 $(La/Yb)_{SN}$ 比值落在一个较小的范围内 (1.5~2.5), 其特征曲线的变化也大致相同, 说明世界范围内河流悬浮物 REE 配分模式具有相对一致的性质, 反映了河流颗粒物在运输过程中有均一化趋势。

河流悬浮物的物质组成和粒度受流域岩石类型、水土流失强度和风化作用程度等因素的影响而不同, 其 REE 含量和模式均有差别。如东亚、东南亚及南亚地区的河流 (长江、湄公河、印度河等) 悬浮物 REE 含量相对偏低, 主要是由于该地区水土流失严重, 悬浮物中贫 REE 的泥沙含量高而富 REE 的胶体与有机物比例相对偏低造成的 (见图 2)^[2, 4, 9]。

河流悬浮物既有源区物质特征, 又体现迁移中的均一化趋势, 是研究区域地质演化的有效指标。

1.3 河流沉积物

河流沉积物由矿物碎片、生物物质及有机物质组成, 各部分都有其特征的 REE 组成。河流沉积物 REE 平均含量一般为 60 mg/kg 左右, 比页岩及河

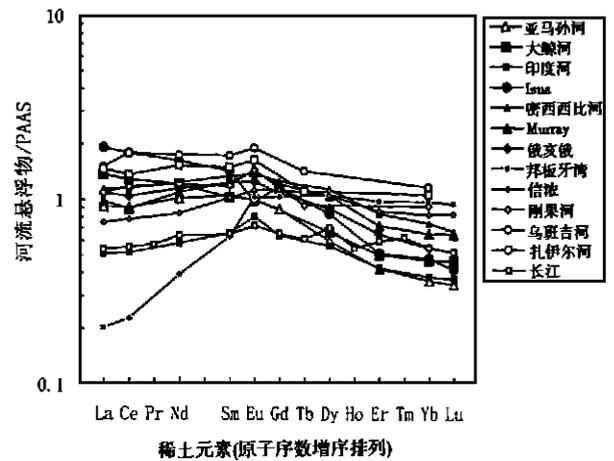


图 2 页岩标准化的河流悬浮物稀土元素配分模式

Fig. 2 Shale-normalized REE patterns of suspended materials in rivers

流悬浮物的 REE 含量稍高, 这是沉积物含有机物较多的缘故。页岩标准化的河流沉积物 REE 配分模式多为平坦型或近平坦型, 或有微弱的 MREE 亏损^[10-12]。自源头至河口演化过程中, 随着物质来源和成分越来越复杂, 河流沉积物 REE 组成会发生一定的改变。不同粒级的河流沉积物其 REE 组成也不相同。由于 REE 的相对不活动性, 沉积物 REE 一般不易进入上层水体。但在沉积物压实过程中, REE 会随空隙水的释放而进入上覆水体, 从而引起上覆水体乃至表层水体 REE 浓度的升高^[12]。

2 河流系统稀土元素配分模式的主控因素

2.1 区域地质背景与风化作用

河流悬浮物和沉积物多由流域岩石风化而来, 源区特征比较明显, 所以河流悬浮物及沉积物的 REE 组成在很大程度上受流域区域地质背景和水文条件的控制, 对于较小的河流来说更是如此^[13, 14]。例如页岩标准化的菲律宾 Pampanga 河的悬浮物 REE 为 HREE 富集型, 这和世界上大多数河流悬浮物的 REE 配分模式相反, 但和其流域岩石的 REE 配分模式一致。加拿大的大鲸河和格陵兰岛上的 Isua 河的悬浮物 REE 显示 LREE 强烈富集, 这与其流域内广泛分布的太古代花岗岩和片麻岩的 REE 配分模式是一致的^[4]。有意思的是后两条河流的溶解态 REE 也显示明显的 LREE 富集特征, 说明区域地质背景不但可以影响河流悬浮物及沉积物的 REE 组成, 还可以通过水粒作用影响到水体溶解态 REE 组成。

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 ($K \approx 10^{-6}$)^[12, 15, 16]。REE 在风化和迁移过程中产生分异, HREE 优先进入水相。风化过程奠定了河流溶解相 REE 浓度较低以及水体富 HREE 而悬浮物富 LREE 的基本配分模式

2.2 水化学因素与水粒相互作用

我们通常说的河流“溶解相”也不是真正意义上的溶液, 它主要有“微细粒胶体”、“有机络合物”、“无机络合物”和“自由离子”等方式组成。REE 在河水中主要以前 3 种方式存在, 以自由离子 (REE^{3+}) 方式存在的比例非常少。

河水中一类重要的胶体是 Fe、Mn、Al 等的金属氧化物胶体。它们具有较大的比表面积, 而且其表面含有大量的 OH、COOH 等不饱和基团, 胶体对 REE 的吸附就是 REE^{3+} 离子与这些基团的反应。研究证实, 金属氧化物胶体自水溶液中对 REE 的吸附非常快, 大约在 40 分钟内就可达到平衡, 溶液中 90% 的 REE 被吸附到胶体上, 整个过程 LREE 优先被吸附, 络合强度自 La 至 Lu 线性递减^[17, 18]。有机质在河水中以有机胶体或溶解性有机物方式存在, 溶解的有机质可以覆盖在颗粒物表面形成一层天然有机质薄膜, 对颗粒物的吸附作用有很大影响^[19]。有机质表面含大量不饱和基团, 可以广泛络合 REE 离子, 形成非常稳定的有机络合物。河水中有机质对 REE 的行为起着至关重要的作用, 含溶解态 REE 较高的河流大都含较多有机质, 有机物含量高会引起水体偏酸性, 所以较高的 REE 浓度常常出现在 pH 值偏低的河水中。有研究显示有机物在水体中优先结合 HREE^[3]。

水体中对 REE 行为影响较大的无机配位剂主要有 CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 、OH、 SO_4^{2-} 、F 等络阴离子, 它们与 REE 广泛络合而形成稳定的阴离子络合物。在中性和碱性水体中, 以 REE 的碳酸络合物为主, 可占 REE^{3+} 阴离子络合物总量的 86% (La)~98% (Lu), 主要以 $REECO_3$ 和 $REE[CO_3]_2$ 方式存在。REE 与碳酸根的络合强度自 La 至 Lu 递增, 使 HREE 在水相中相对富集, 所以在较碱性的河流中常常出现“HREE 线性富集型”REE 配分模式^[20-22]。REE 的 PO_4^{3-} 络合物也非常重要, REE^{3+} 与磷酸根的络合强度比与碳酸根的络合强度大, 只是由于地表水体中碳酸根离子比磷酸根离子浓度高

的多, REE 的磷酸络合物才没有碳酸络合物重要^[22, 23]。酸性水体中, REE 主要以自由 REE^{3+} 离子和 REE 的 SO_4^{2-} 络合物方式存在, 这方面研究主要集中在对地下水的研究中, 有关酸性河流的研究比较少, 因为河流 pH 值一般不低于 5.0, 除非受酸雨或人为因素影响比较强烈^[22, 24]。卤族元素与 REE 的络合作用非常弱, 其中以 F 络合相对重要, Cl 与 REE 的络合即使在 Cl 浓度非常高的海水中也可以忽略^[22]。

溶解态 REE 的行为受河水主成分和水体物化条件的影响, 河水主成分及物化条件改变时, 溶液相与颗粒物之间发生相互作用, 从而引起 REE 的再分配和分异。例如对世界多条河流的统计结果显示: LREE 和 HREE 的浓度、轻重稀土分异程度以及河水 Ce 负异常的大小等都与河水的 pH 值呈现有趣的双段式相关性关系^[25]。水体氧化还原电位对 Ce 元素的行为有较大影响, 在氧化性河水中有明显的 Ce 的负异常。pH 值和离子强度的大小还会影响到胶体和阴离子络合物在水中的稳定性^[26]。在河流物化条件变化剧烈的区段(如两河交汇、河道变宽或变窄处以及河流入海口等), 水体中的胶体与有机物会脱稳聚合并沉降, 从而使水体溶解态 REE 浓度显著降低^[3, 7]。

综上所述, REE 在风化过程和河水运移过程中连续发生分异, 最终使河流溶解态 REE 相对河流颗粒物显示明显的 HREE 相对富集(图 3)。此外, 微生物作用、水气界面及水与沉积物界面的物质交换过程等也都会影响到河流 REE 的行为^[27]。

3 问题与展望

(1) 河水中溶解态 REE 浓度非常低, 准确测定比较困难, 这一直是制约河流稀土元素地球化学研究的一大障碍, 在我国更是如此。国际上通行的比较有效的测定水体 REE 含量的同位素稀释法 (IDMS) 和等离子体质谱法 (ICP-MS) 在我国还没有普遍应用^[28, 29], 研究潜力很大。

(2) 有关 REE 的络合、水解、吸附与解吸等性质的了解还很少, 对天然水体中混合络合剂络合作用的研究(天然水体中都属混合络合剂)基本处于空白状态。对 REE 在地表的分异行为及机制的研究有待深入。这些都是地表水体稀土元素地球化学研究的最基础的工作。

(3) 有关部分河流溶解态 REE 显示的 MREE 相对富集的解释各有说法, Johannesson 等^[24]认为

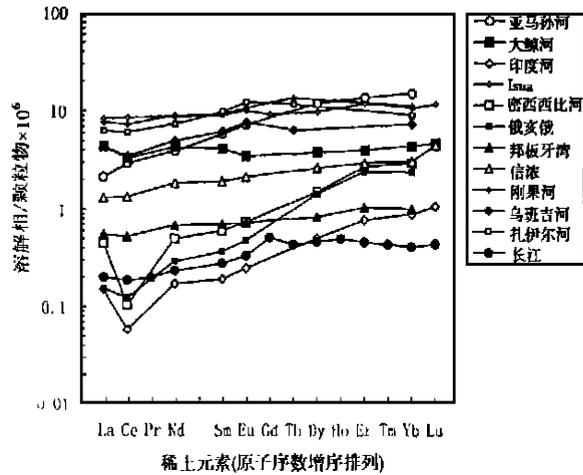


图 3 河流颗粒物标准化的河流溶解态稀土元素配分模式

Fig. 3 Dissolved REE patterns normalized by suspended particles in rivers

PO_4^{3-} 络合、 SO_4^{2-} 络合、Fe 和 Mn 的氧化物吸附等是产生 MREE 富集的主导因素,但这些说法并没有很强的说服力,也没有得到广泛的认可。我们认为这可能是具有 LREE 富集特征的粗粒颗粒物或铁锰氧化物胶体与具有 HREE 富集特征的有机胶体混合所表现出来的综合结果。为证实这种推想,对水体颗粒物进行分级测定以及对水体胶体进行分类测定十分必要。应该说,对水体 MREE 异常的探讨可能是对一个新的微观地球化学过程的探讨。

参考文献

[1] Bau M, Dulski P. Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1996, 143: 245-255.

[2] Dupé B, Gaillardet J, Rousseau D, *et al.* Major and trace elements of river-borne material the Congo Basin [J]. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 1996, 60: 1301-1321.

[3] 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 [J]. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 1990, 54: 971-991.

[4] Goldstein S J, Jacobsen S B. Rare earth elements in river waters [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1988, 89: 35-47.

[5] Keasler K M, Loveland W D. Rare earth elemental concentrations in some Pacific Northwest rivers [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1982, 61: 68-72.

[6] Sholkovitz E R. Chemical evolution of rare earth elements: fractionation between colloidal and solution phases of filtered river water [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1992, 114: 77-84.

[7] Sholkovitz E R. The geochemistry of rare earth elements in

the Amazon river estuary [J]. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 1993, 57: 2181-2190.

[8] Tanizaki Y, Shimokawa T, Nakamura M. Physicochemical speciation of trace elements in river waters by size fractionation [J]. *Environ Sci Technol*, 1992, 26: 1433-1444.

[9] 王琦, 于志刚, 吴莹, 等. 罗纳河中悬浮物质的痕量元素的研究 [J]. *海洋与湖沼*, 1998, 29(2): 197-205.

[10] Gouveia M A, Araújo M F D, Dias J M A. Rare earth element distribution in sediments from the Minho river and estuary (Portugal)—a preliminary study [J]. *Chem Geol*, 1993, 107: 379-383.

[11] Ross G R, Guevara S R, Arrié re M A. Rare earth geochemistry in sediments of the Upper Manso River Basin, Río Negro, Argentina [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1995, 133: 47-57.

[12] Sholkovitz E R, Piepgras D J, Jacobsen S B. The pore water chemistry of rare earth elements in Buzzards bay sediments [J]. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 1989, 53: 2847-2856.

[13] Bluth G J S, Kump L R. Lithologic and climatic controls of river chemistry [J]. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 1994, 58: 2341-2359.

[14] 陈衍景, 邓健, 胡桂兴. 环境对沉积物微量元素含量和配分型式的制约 [J]. *地质地球化学*, 1996, 3: 97-105.

[15] Gouveia M A, Prudêncio M I, Figueirido M O, *et al.* Behavior of REE and other trace and major elements during weathering of granitic rocks, Evora, Portugal [J]. *Chem Geol*, 1993, 107: 293-296.

[16] Prudêncio M I, Braga M A S, Gouveia M A. REE mobilization, fractionation and precipitation during weathering of basalts [J]. *Chem Geol*, 1993, 107: 251-254.

[17] Koeppenkastrup D, De Carlo E H. Uptake of rare earth elements from solution by metal oxides [J]. *Environ Sci Technol*, 1993, 27: 1796-1802.

[18] Koeppenkastrup D, De Carlo E H, Roth M. A method to investigate the interaction of rare earth elements in aqueous solution with metal oxides [J]. *J Radi Nucl Chem*, 1991, 152: 337-346.

[19] Davis J A. Adsorption of natural dissolved organic matter at the oxide/water interface [J]. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 1982, 46: 2381-2393.

[20] Cantrell K J, Byrne R H. Rare earth element complexation by carbonate and oxalate ions [J]. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 1987, 51: 597-605.

[21] Johannesson K H, Berry Lyons W. The rare earth element geochemistry of Mono Lake water and the importance of carbonate complexing [J]. *Limnol Oceanogr*, 1994, 39: 1141-1154.

[22] Wood S A. The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium I: review of available low-temperature data for inorganic complexes and the inorganic REE speciation of natural waters [J]. *Chem Geol*, 1990, 82: 159-186.

- [23] Byrne R H, Lee J H, Bingle L S. Rare earth element complexation by PO_4^{3-} ions in aqueous solution [J]. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 1991, 55 2 729- 2 735.
- [24] Johansson K. H. Berry Lyons W, Yelken M A. Geochemistry of rare-earth elements in hypersaline and dilute acidic natural terrestrial waters: complexation behavior and middle rare-earth elements enrichments [J]. *Chem Geol*, 1996, 133 125- 144.
- [25] Wang Z L, Liu C Q. Two-stage correlation between pH and REE concentrations and patterns in rivers [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1999, 44(Sup 2): 106- 107.
- [26] Millero F J. Stability constants for the formation of rare earth inorganic complexes as a function of ionic strength [J]. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 1992, 56 3 123- 3 132.
- [27] Sholkovitz E R, Church T M, Arimoto R. Rare earth element composition of precipitation, precipitation particles, and aerosols [J]. *J Geophys Res*, 1993, 98 20 587- 20 599.
- [28] Thirlwall M F. A triple-filament method for rapid and precise analysis of rare-earth elements by isotope dilution [J]. *Chem Geol*, 1982, 35 155- 166.
- [29] Shabani M B, Akagi T, Shimizu H, *et al.* Determination of trace Lanthanides and Yttrium in seawater by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry after preconcentration with solvent extraction and back-extraction [J]. *Anal Chem*, 1990, 62 2 709- 2 714.

ADVANCES IN RESEARCH ON GEOCHEMISTRY OF RARE EARTH ELEMENTS IN RIVERS

WANG Zhong-liang^①, LIU Cong-qiang^①, XU Zhi-fang^②
HAN Gui-lin^①, ZHU Jian-ming^①, ZHANG Jin^③

① *State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, CAS, Guiyang 550002, China;* ② *Institute of Geology and Geophysics, CAS, Beijing 100101, China;* ③ *Department of Environmental Biology and Chemistry, Faculty of Science, Toyama University, Gofuku 3190, Toyama 930-8555, Japan*

Abstract Rare earth elements (REE) patterns of dissolved phase, suspended materials and sediments in rivers were established based on data referred from recent studies and our work. There are a number of factors or processes such as basin geology, weathering, solution chemistry and water-particle interaction controlled the geochemical behavior of REE in rivers. These factors and processes induced partition and fractionation of REE between suspended particles and solution. The shale-normalized REE patterns of suspended particles in rivers showed moderate light-REE (LREE) enrichment, and the solution of river waters showed significant heavy-REE (HREE) enrichment or convex curves that middle-REE (MREE) slight enrichment piled upon the HREE enrichment. The partition coefficient of REE between the suspended particles and solution ($K \approx 10^{-6}$) was smaller comparing with most of other trace metals in rivers. The sediments in rivers showed a flat shale-normalized REE patterns.

Key words River; Rare earth elements; Weathering; Solution chemistry; Water-particle interaction.