

人类扰动下太湖入湖河道的稀土元素及环境指示意义

袁旭音^{1,2}, 单丽丽², 陈颖^{1,2}, 许薇薇²

(1. 河海大学水文水资源与水利工程科学国家重点实验室, 江苏 南京 210098 ;

2. 河海大学环境科学与工程学院, 江苏 南京 210098)

摘要 采集了接纳不同类型污染物的 3 条太湖入湖河道的水体、悬浮物和沉积物, 分析了其中稀土元素的含量分布特征. 结果表明, 水体中的稀土总量, 漕桥河最大, 大浦河其次, 梁溪河最小; 悬浮物与沉积物中的稀土总量, 大浦河最大, 漕桥河其次, 梁溪河最小. 河流不同介质稀土元素标准化曲线差别明显, 水体富集重稀土, 悬浮物主要富集于中稀土, 而沉积物主要为平坦型曲线, 但标准化曲线中均有离群的曲线, 沉积物中尤为明显, 而且污染河道样品页岩标准化曲线不同于周边土壤和湖泊沉积物, 说明太湖入湖河道的稀土元素明显地受到了人类活动物质输入的影响, 而且显示了不同污染源的特点.

关键词 稀土元素; 河道; 悬浮物; 沉积物; 太湖

中图分类号: X142

文献标识码: A

文章编号: 1000-198X(2008)04-0438-05

稀土元素是一组性质相似的元素, 是许多宏观过程(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)研究中非常重要的天然示踪工具, 了解河流系统中稀土元素的行为对研究河流地球化学过程具有十分重要的意义.

太湖是中国东部的重要湖泊, 位于经济发展、人口稠密的长江三角洲, 它的入湖河道是湖泊污染物的主要输送通道. 太湖周边有工业区、居民生活区, 也有农田分布, 不同类型的污染物质直接排入河道, 会直接影响河道物质的化学成分, 包括稀土元素. 本文针对河流水体、悬浮物和沉积物的稀土元素, 研究不同污染物质对稀土元素的影响, 探讨太湖平原水网区河道的污染物特征以及不同污染源对河道的影响.

1 样品与分析方法

太湖西部的入湖河道是太湖污染物的主要来源地, 也是湖水污染最严重的区域之一. 样品来自该区域 3 条具有代表性的河道, 即梁溪河、漕桥河和大浦河. 梁溪河靠近无锡市区, 居民排出的污水较多, 主要属于生活污水来源; 漕桥河主要流经常州武进区, 附近是工业企业集中区, 可见多处工业废水排放口, 因此受工业污染的影响最大; 大浦河则位于宜兴市境内, 下游流经大片的农田, 面源污染成为其主要污染源.

水体样品采集后送到实验室过滤掉杂质, 然后进行分析. 悬浮物采用水体过滤方法, 通过 $0.45\ \mu\text{m}$ 的滤纸过滤获得. 悬浮物和沉积物在 40°C 下烘干, 再用 ICP-MS 进行稀土元素分析. 每批样品分析均有空白样和标准样品, 每个样品做 3 次平行分析, 取平均值, 误差均小于 10%. 沉积物 C、N 和 P 均用标准方法测定^[1].

2 分析结果

2.1 不同河道的营养元素差异分析

不同河道的营养元素与外源物质的输入密切相关, 河道沉积物中 C、N、P 的质量分数不仅可以反映营养水平的差异, 也可以反映输入污染物质的差别^[2]. 表 1 是 3 条河道的营养元素统计结果. 由表 1 可知, 3 条河道的沉积物营养元素存在明显差别, 总体情况是漕桥河的 C 质量分数较高, 梁溪河的 N、P 质量分数较高. 因此, 不同河道输入物质的组成存在差异.

收稿日期: 2007-09-06

基金项目: 河海大学水文水资源与水利工程科学国家重点实验室开放基金(2005406711); 江苏省自然科学基金(BK2002189)

作者简介: 袁旭音(1964—)男, 江苏无锡人, 教授, 博士, 主要从事环境地球化学研究.

2.2 水体的稀土元素

水体的稀土元素一般会随着水体的流动而发生变化.实测数据表明,水体中的稀土总量为大浦河最大,漕桥河次之,梁溪河最小,其变化范围为 0.192 ~

4.199 $\mu\text{g/kg}$,其中梁溪河几个样品 Nd 的质量分数特别高,比一般样品高出几倍.稀土元素分为轻稀土(La~Nd)、中稀土(Sm~Dy)和重稀土(Ho~Lu)3种.3种稀土元素的总量均以漕桥河最大,轻重稀土的质量比以漕桥河最大,大浦河最小,最小值相差不大,而最大值差别较大.虽然大浦河的稀土总量大于梁溪河,但 $m(\text{LR})/m(\text{MR})$ 和 $m(\text{LR})/m(\text{HR})$ (LR表示轻稀土,MR表示中稀土,HR表示重稀土)均小于梁溪河.页岩标准化曲线显示重稀土富集,但3条河流的富集程度稍有差别,漕桥河的富集程度最高,其次为大浦河,梁溪河的相对较低(图1).曲线显示了一些元素的正异常,其中 $\delta m(\text{Eu})$ 的正异常特别显著.梁溪河、漕桥河和大浦河的 $\delta m(\text{Eu})$ 值分别为 4.49~48.53,11.52~51.38和 9.56~29.53,平均为 16.25,28.24和 21.38,明显大于正常河流^[3-4]. $\delta m(\text{Ce})$ 分别为 0.70~4.39,0.69~18.96和 1.09~6.08,平均为 1.78,7.35和 3.17,它们反映了外源物质的特点.

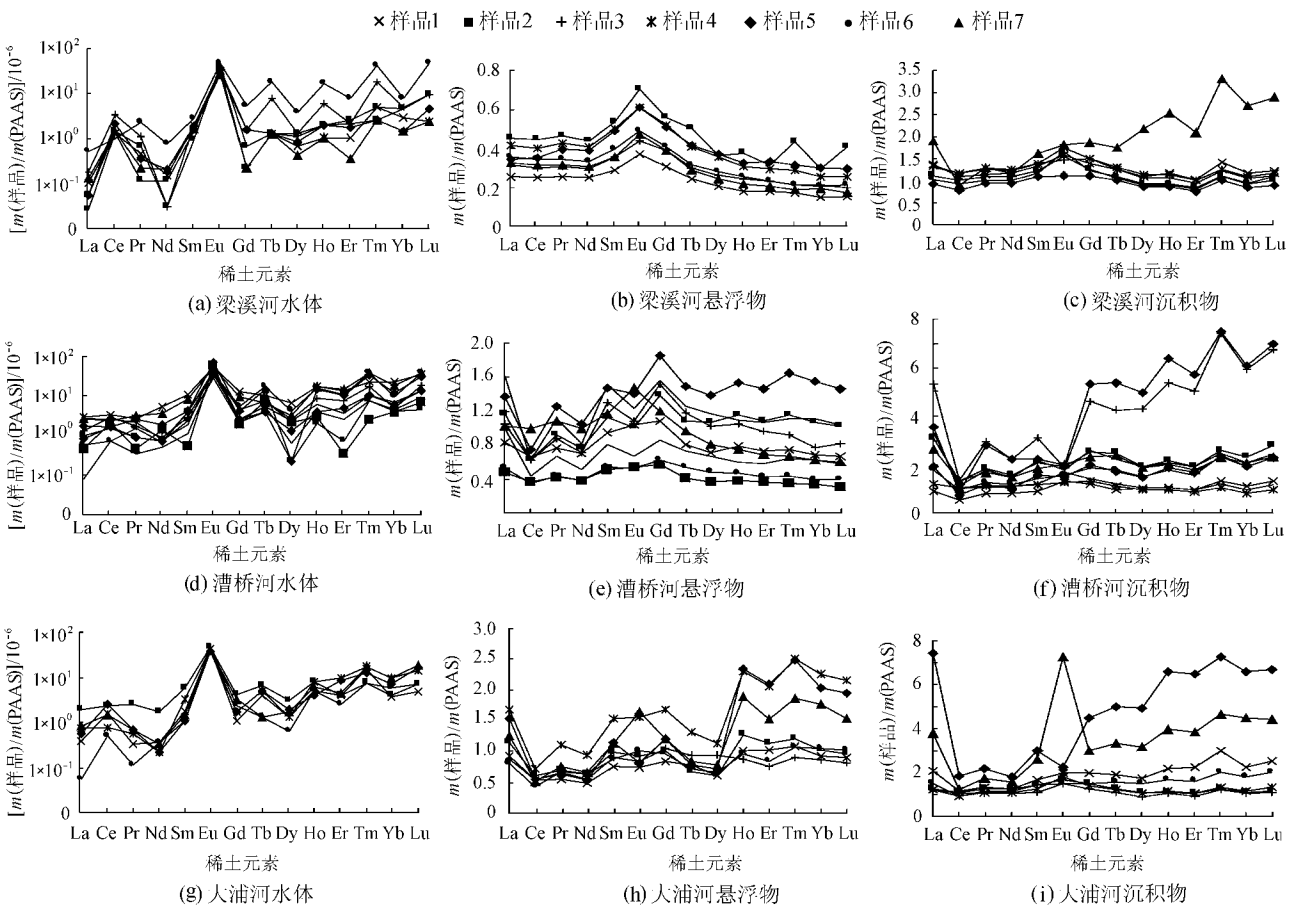


图 1 3条河流水体、悬浮物和沉积物中稀土元素的澳大利亚页岩(PAAS)标准化曲线

Fig.1 Shale-normalized REE curves of the water column, suspended particulate matter and sediments in three rivers

2.3 悬浮物的稀土元素

河流悬浮物既具有源区物质特征,又能体现迁移中的均一化趋势,是研究区域环境演化的有效指示物.由于不同河流输入物质存在差异,水体所含颗粒物质并不相同.从稀土元素总量可以看出,梁溪河的稀土总量最小,为 49.60~89.30 mg/kg ;漕桥河的稀土总量为 82.59~217.17 mg/kg ;大浦河的稀土总量最大,为 128.15~226.43 mg/kg .这3条河流不同采样点稀土总量的差别相对较大,但普遍低于长江的稀土总量^[5],而高于相邻湖泊的稀土总量^[6].梁溪河虽然稀土总量最小,但 $m(\text{La} \sim \text{Nd})/m(\text{Ho} \sim \text{Lu})$ 却最大(24.54~33.88 mg/kg),而大浦河的 $m(\text{La} \sim \text{Nd})/m(\text{Ho} \sim \text{Lu})$ 最小(7.93~16.36 mg/kg).稀土标准化曲线有2种形式:一种是中稀土富集型,另一

种是相对平缓型(大浦河的部分样品)。其中,梁溪河样品的中稀土富集非常明显,漕桥河的绝大部分样品以及大浦河的部分样品显示了 Gd 的正异常。标准化曲线中 Gd 呈现明显的正异常,这与含 Gd 的物质输入有关^[7-8],而且漕桥河和大浦河的部分样品显示 Eu 和 Ce 的负异常,尤其是这些样品的 Ce 负异常非常显著。

2.4 沉积物的稀土元素

河流沉积物是相对稳定的组分,稀土元素的总量也较大。梁溪河沉积物中稀土的总量为 160.01 ~ 243.20 mg/kg,页岩标准化曲线主要为平坦型,中稀土略微富集,只有 1 个样品出现重稀土富集,Ce 有轻度负异常,Eu 则为轻度正异常。漕桥河的稀土总量为 137.91 ~ 518.58 mg/kg,有 2 个样品出现明显的重稀土富集现象,而且富集程度较大,明显区别于其他样品;Eu 和 Ce 大多为负异常,而 Gd 的正异常显著。大浦河的稀土总量为 197.26 ~ 623.64 mg/kg,变化较大,Ce 为轻度的负异常,Eu 为轻微的正异常,有 1 个样品的 Eu 正异常特别显著。除少数样品外,Gd 基本上未显示正异常。梁溪河沉积物的中稀土元素显示轻微的富集,而 Eu 的正异常较显著(图 1)。

3 讨 论

从上述数据可以看出,3 条河流的稀土元素不仅总量上有区别,轻、中、重稀土组成也有明显的不同。

3.1 稀土元素的背景特征分析

3 条河流相距不远,基本上属于同一地质背景,其周边土壤的稀土元素应该能反映区域背景。为便于与河道物质稀土元素进行对比,在每条河流附近采集了人工干扰较弱的土壤样品,在太湖开阔湖区中获得了沉积物样品,并对这些样品进行了稀土元素测定。从标准化曲线分布形式来看,土壤与湖泊沉积物的曲线形式大体相似,只是土壤曲线有轻微的 Ce 正异常,而沉积物的 Eu 负异常较显著(图 2)。因此,总体而言,水体沉积物具有周边土壤的稀土元素特征。但是,研究区河流无论是水体还是沉积物,稀土标准化曲线与背景土壤和沉积物曲线都有明显的差异,表明外源稀土的影响相当显著。

3.2 不同介质稀土元素的主要特征值

研究区河流具有相同的地质背景,理论上应有相似的稀土元素含量,但实际上同一条河流的稀土元素含量变化较大,不同河流的稀土元素不仅总量有差别,页岩标准化曲线也有明显差异。表 2 列出了入湖河道的主要特征指标。这些特征显示,研究河流的物质来源和组成是复杂的。

表 2 每个介质的前 2 项显示了特征化值,后 2 项显示了轻稀土、中稀土和重稀土的相对富集程度。从表 2 可以看出,水体中重稀土富集明显,其中梁溪河的富集程度最高;水体中 Eu 和 Ce 都是明显的正异常,其中 Eu 的正异常特别显著,显示出 Eu 在水体中的富集趋势。本地区河流水体的稀土组成的一个显著特点是 Eu、Ce 均为正异常,与文献[10]所述的世界多数地区河流的情况有所不同。悬浮物样品显示出中稀土富集的趋势,梁溪河和漕桥河的富集趋势较明显,大浦河的富集趋势较弱;多数样品 Eu 出现正异常,而 Ce 出现负异常,尤其是漕桥河和大浦河,与长江沉积物的 Eu 负异常也形成鲜明的对照^[5],也不同于周边土壤和湖泊沉积物的稀土标准化曲线。沉积物的页岩标准化曲线基本上属于平坦型,数值显示大多数样品的轻稀土略微富集。沉积物的页岩标准化曲线有 2 个比较明显的特点:一是少数样品的重稀土富集显著,与其他样品明显不符;二是 La 的含量相对较高,导致 Ce 负异常明显,特别是大浦河表现突出。

总的来看,3 条河道的稀土元素在水体中的差异较小,在悬浮物中的差异较显著,这显然是由于不同物质的混合引起的。从表 2 可以看出,水体中重稀土富集明显,其中梁溪河富集程度最高;水体中 Eu 和 Ce 的正异常显著,其中 Eu 正异常特别显著,显示了 Eu 在水体中的富集趋势;本地区河流水体稀土组成的一个显著特点是 Eu、Ce 均为正异常,与文献[10]所述的世界多数地区河流的情况有所不同。悬浮物样品显示了中稀土富集的趋势,梁溪河和漕桥河富集趋势较明显,大浦河富集趋势较弱;多数样品 Eu 出现正异常,而 Ce 出现负

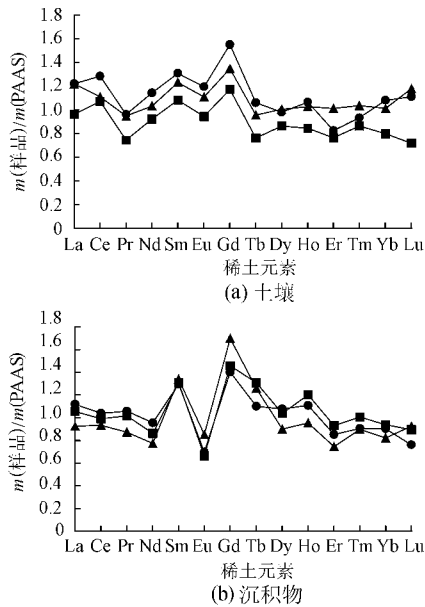


图 2 入湖河道周边土壤和湖泊沉积物中稀土元素的澳大利亚页岩(PAAS)标准化曲线
Fig.2 Shale-normalized REE curves of soils near three rivers and sediments in Taihu Lake

表 2 水体、悬浮物、沉积物中稀土元素的主要特征指标

Table 2 Characteristic indices of REEs in the water column , suspended particulate matter and sediments													
河道名称	介 质	$\delta n(Eu)$			$\delta n(Ce)$			$n(La)/n(Gd)$			$n(La)/n(Yb)$		
		最大值	最小值	中位值	最大值	最小值	中位值	最大值	最小值	中位值	最大值	最小值	中位值
梁溪河	水 体	51.38	11.52	28.14	18.96	0.69	4.47	0.61	0.03	0.12	0.09	0.01	0.04
	悬浮物	1.29	1.19	1.22	0.98	0.94	0.97	0.88	0.68	0.81	1.75	1.16	1.61
	沉积物	1.41	1.01	1.16	0.92	0.57	0.89	1.01	0.81	0.88	1.24	0.70	1.17
漕桥河	水 体	48.53	4.49	13.25	4.39	0.70	1.37	1.03	0.03	0.28	0.38	0.02	0.14
	悬浮物	1.25	0.77	0.83	0.94	0.46	0.62	1.16	0.69	0.84	1.62	0.89	1.40
	沉积物	1.28	0.48	0.91	0.93	0.27	0.57	1.29	0.67	0.95	1.59	0.58	1.11
大浦河	水 体	29.53	9.56	22.88	7.35	1.09	4.03	0.46	0.02	0.26	0.48	0.01	0.07
	悬浮物	1.40	0.70	0.92	0.72	0.50	0.60	1.28	0.83	1.04	1.12	0.71	0.77
	沉积物	2.63	0.60	1.15	0.95	0.38	0.60	1.66	0.85	0.99	1.19	0.84	1.07

注 $\delta n(Eu) = \frac{1}{2}(n(Sm) + n(Gd))n(Eu)$ $\delta n(Ce) = \frac{1}{2}(n(La) + n(Pr))n(Ce)$ $n(La)/n(Gd)$ $n(La)/n(Yb)$ 为澳大利亚页岩 (PAAS) 标准化比值^[9].

异常,尤其是漕桥河和大浦河,与长江沉积物的 Eu 负异常也形成鲜明的对照^[5],也不同于周边土壤和湖泊沉积物的稀土标准化曲线.沉积物的页岩标准化曲线基本上属于平坦型,数值显示大多数样品的轻稀土略微富集,沉积物页岩标准化曲线的特点有 2 个:一是少数样品的重稀土富集显著,与其他样品明显不符;二是 La 的含量相对较高,导致 Ce 负异常显著,特别是大浦河表现突出.

总的来看,3 条河道的稀土元素,水体中的差异较小,悬浮物中的差异较显著,这显然是由于不同物质的混合引起的.

3.3 稀土元素组成变化的原因分析

如上所述,研究区河流的稀土页岩标准化曲线分布形式不仅与区域背景物质存在差异,而且同一河流不同采样点之间也存在差异.同一条河流稀土元素产生如此分异,这在自然河流中并不多见,表明太湖流域的人类活动非常频繁.

水体的标准化曲线与悬浮物和沉积物的标准化曲线有明显的区别,它显示了重稀土富集的趋势,这可能与重稀土比轻稀土易形成络合物而易溶于水有关^[11].我国稀土元素利用的一个主要特点是,为了提高农作物产量,在有些农业肥料中掺杂稀土元素,致使一部分稀土元素进入水体环境,造成 Eu 和 Ce 在水体中相对富集.

悬浮物的中稀土富集程度较高,特别是梁溪河和漕桥河,可能与悬浮物的矿物组成有关.据研究,磷酸盐的中稀土富集显著^[12],可以推测,悬浮物中含有较多的磷酸盐,并且这种现象梁溪河最为明显,与梁溪河流经无锡市区有关.大浦河的中稀土富集不显著,但 3 个样品呈现重稀土富集趋势(采样点河流附近均有大片的农田).农用复合肥料中添加的稀土造成了土壤中稀土的不均匀分布,并流失到河道中,导致悬浮物中 Ce 和 Eu 相对富集^[13].

沉积物的稀土分布曲线以平坦型为主,但每条河流都有重稀土富集的样品.梁溪河有 1 个样品,漕桥河和大浦河各有 2 个样品,表明每一条河流都有不同来源的稀土元素.悬浮物和沉积物稀土组成差异主要来自于颗粒大小不同引起的不同分布,沉积物可能更多地来自于河流附近的物质,因此不同地点的稀土元素分布曲线有较大差异.漕桥河出现了重稀土显著增高的样品,可能与工业废渣入河有关.

从长江、珠江的稀土分布曲线和太湖沉积物的稀土分布曲线形式来看,不同采样点之间没有出现明显差异,仅在含量上有所区别^[3,14-15].显然,平原水网区河道与大江大河的稀土配分特征有明显的差别.

研究区河道两岸频繁的人类活动造成了多源物质的混合,同一条河流不同采样点的稀土元素配分并不一致.研究表明,稀土元素的组成与矿物组成密切相关,在含 Ca、K、Th、Sr 的矿物中相对富集较轻的稀土,而在含 Zr、Mn、Fe、U 的矿物中相对富集较重稀土^[16-17].本研究的分析数据显示,大浦河下游悬浮物和沉积物中的 Fe、Mn 质量分数均高于其他 2 条河流,这与其重稀土质量分数较高密切相关.

入湖河道稀土元素含量的变化,不仅与稀土元素的种类、外源物质的性质有关,而且还与稀土的水化学性质有关.而物质进入湖体以后,沉积物稀土元素标准化形式又逐步与背景土壤接近,表明河流中外源物质进入湖泊后会逐步被稀释.

4 结 论

由于受人类活动的影响,太湖入湖河道的稀土元素含量在小范围内发生了很大变化,并且在水体、悬浮

物和沉积物中元素出现了不同的配分,水体中的稀土标准化曲线为重稀土富集型,而悬浮物中的则为中稀土富集型,沉积物中的稀土标准化曲线主要为平坦型。生活污染源为主的河道稀土元素总量较小,中稀土相对富集;工业污染源为主的河道稀土元素水体中较多,水体中轻稀土的含量略高于重稀土;农业面源污染为主的河道稀土元素总量最大,轻、中、重稀土元素分布相似。污染河道不同介质、不同地点的稀土总量和标准化曲线均有明显差别,说明太湖流域人类活动对河流地球化学特征有显著影响。

参考文献:

- [1] 鲁如坤.土壤农业分析化学方法[M].北京:科学出版社,2000.
- [2] RUIZ-FEMANDEZ A C, HILLAIRE-MARCEL C, GHALEB B, et al. Recent sedimentary history of anthropogenic impacts on the Culiacan River Estuary, northwestern Mexico: geochemical evidence from organic matter and nutrients[J]. Environmental Pollution, 2002, 118(3): 365-377.
- [3] 王立军, 张朝生, 章申, 等. 珠江广州江段水体中稀土元素的地球化学特征[J]. 地理学报, 1998, 53(5): 453-462.
- [4] 杨守业, 李从先. 长江与黄河沉积物 REE 地球化学及示踪作用[J]. 地球化学, 1999, 28(4): 374-380.
- [5] ZHANG C S, WANG L J, ZHANG S. Geochemistry of rare earth elements in the mainstream of the Yangtze River, China[J]. Applied Geochemistry, 1998, 13(4): 451-462.
- [6] 朱兆洲, 刘丛强, 王中良, 等. 巢湖悬浮物中稀土元素(REE)的物源精确示踪作用[J]. 湖泊科学, 2006, 18(3): 267-272.
- [7] EIBAZ-POULICHET F, SEIDEL J L, OTHONIEL C. Occurrence of an anthropogenic gadolinium anomaly in river and coastal waters of Southern France[J]. Water Research, 2002, 36: 1102-1105.
- [8] MUNKSGAARD N C, LIM K, PANY D L. Rare earth elements as provenance indicators in North Australian estuarine and coastal marine sediments[J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2003, 57: 399-409.
- [9] NOZAKI Y, LERCHE D, ALIBO D, et al. Dissolved indium and rare earth elements in three Japanese rivers and Tokyo Bay: evidence for anthropogenic Gd and In[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2000, 64(23): 3975-3982.
- [10] 王中良, 刘丛强, 徐志芳, 等. 河流地球化学研究进展[J]. 地球科学进展, 2000, 15(5): 553-558.
- [11] 王立军, 梁涛, 丁立强, 等. 天津沿海排污河中稀土元素的地球化学特征[J]. 中国稀土学报, 2003, 21(6): 699-705.
- [12] HANNIGAN R E, SHOLKOVITZ E R. The development of middle rare earth element enrichments in freshwaters: weathering of phosphate mineral[J]. Chemical Geology, 2001, 175: 495-508.
- [13] 周光理. 稀土微肥在土壤中残留问题的研究[J]. 微量元素与健康, 2003, 20(3): 6-7.
- [14] 王立军, 章申, 张朝生, 等. 长江中下游稀土元素的水环境地球化学特征[J]. 环境科学学报, 1995, 15(1): 64.
- [15] 闫百兴, 何岩. 汉水水系水环境中稀土元素的分布特征[J]. 地理科学, 2001, 21(2): 130-134.
- [16] 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 等. 元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1984.
- [17] 王中刚, 于学元, 赵振华. 稀土元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1989.

Rare earth elements affected by anthropogenic inputs in rivers entering Taihu Lake and their significance

YUAN Xu-yin^{1,2}, SHAN Li-li², CHEN Ying^{1,2}, XU Wei-wei²

(1. State Key Laboratory of Hydrology-Water Resources and Hydraulic Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China;

2. College of Environmental Science and Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: The content distribution patterns of rare earth elements (REEs) in the water column, suspended particulate matter and sediments, collected from three rivers receiving different pollutants in the west of Taihu Lake, were analyzed. The results show a ranking of the total REE (TREE) content in water as follows: Caoqiao River > Dapu River > Lianxi River. The ranking of the TREE content in suspended particulate matter and sediments, however, is as follow: Dapu River > Caoqiao River > Lianxi River. Shale-normalized REE curves show heavy REE enrichment in water, moderate REE enrichment in suspended particulate matter and flat pattern in sediments, but a few samples deviate from these patterns, particularly in sediments. The REE distribution patterns in polluted rivers are different from those in ambient unpolluted soils and sediments, indicating that the REE content and patterns are influenced by anthropogenic inputs and there are different pollution sources for different rivers.

Key words: rare earth element; river; suspended particulate matter; sediment; Taihu Lake