

巢湖表层沉积物稀土元素分布特征及环境意义

王继忠^{1,2*}, 吴盾³, 朱署光², 谢发之⁴

¹广电计量检测(合肥)有限公司, 安徽 合肥

²安徽建筑大学能源与环境学院, 安徽 合肥

³安徽省煤田地质局勘查研究院, 安徽 合肥

⁴安徽建筑大学材料与化学工程学院, 安徽 合肥

Email: wangjz2@grgtest.com

收稿日期: 2021年3月18日; 录用日期: 2021年5月20日; 发布日期: 2021年5月27日

摘要

随着我国城市化和工业化的快速发展, 大量污染物质排入水体, 湖泊沉积物污染的问题也越来越严重。为认识巢湖流域沉积物污染状况和来源, 本研究选取全湖区47个表层沉积物样品, 以稀土元素为评价要素, 分别研究其含量特征、空间分布、轻重稀土元素的分馏和Ce和Eu元素异常, 并探讨了污染来源。研究表明: 巢湖流域全湖区表层沉积物稀土元素平均含量明显高于环境背景值。东半湖稀土元素含量高于西半湖, 总体配分模型为右倾型, 轻稀土富集明显, 但西半湖稀土元素分馏及轻稀土元素富集程度更为显著, 农业面源污染和市政污水排放等人为活动影响是造成这一现象的原因。

关键词

稀土元素, 巢湖, 表层沉积物

Spatial Distribution and Environmental Significance of Rare Earth Elements in Surface Sediment in Chaohu Lake

Jizhong Wang^{1,2*}, Dun Wu³, Shuguang Zhu², Fazhi Xie⁴

¹Guangzhou GRG Metrology & Test (Hefei) Co., Ltd., Hefei Anhui

²School of Environment and Energy Engineering, Anhui Jianzhu University, Hefei Anhui

³Exploration Research Institute, Anhui Province Bureau of Coal Geology, Hefei Anhui

⁴School of Materials and Chemical Engineering, Anhui Jianzhu University, Hefei Anhui

Email: wangjz2@grgtest.com

*通讯作者。

文章引用: 王继忠, 吴盾, 朱署光, 谢发之. 巢湖表层沉积物稀土元素分布特征及环境意义[J]. 地球科学前沿, 2021, 11(5): 690-700. DOI: 10.12677/ag.2021.115064

Received: Mar. 18th, 2021; accepted: May 20th, 2021; published: May 27th, 2021

Abstract

With the rapid development of urbanization and industrialization in China, a large number of pollutants are discharged into the water, and the problem of lake sediment pollution is becoming more and more serious. In order to reflect pollution status of sediments in Chaohu Lake, in the present study, forty-seven surface sediment samples were selected to analyze REE concentrations, further to estimate spatial distribution, REEs fraction, Ce-anomalies and Eu-anomalies, and potential contamination sources. Results are shown as below: the average concentration of REE in Chaohu Lake was found higher than the background value. REEs show right-tilting pattern and Σ LREE significantly enriched. Σ REE was found higher in the eastern Chaohu Lake; however, a higher level of REEs fraction was found in the western Chaohu Lake, which means extensively anthropogenic activities.

Keywords

Rare Earth Element (REE), Chaohu Lake, Surface Sediment

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着我国城市化和工业化进程加快,人类向环境中排放的污染物质日渐增多,湖泊尤其底部沉积物污染问题也越来越严重,而湖泊沉积物是环境演化的指示剂,它既是污染物的“汇”(接纳污染物),也是污染物的“源”(再次向水体释放污染物,形成二次污染)[1][2][3]。为加强对各种污染物质排放的管控力度,准确把握污染物的来源与污染机理则尤其重要。目前用来示踪污染物来源的方法很多,其中有矿物学方法、古生物方法、地球化学方法等[4]。对沉积物而言,元素地球化学方法的运用较为常见,其原理是利用地球化学环境中各元素性质的差异,即部分元素在母岩风化、剥蚀、搬运、沉积及成岩过程中不发生迁移,能被等量地转移到碎屑沉积物中,因此可作为沉积物物源的示踪物。这部分元素包含稀土元素(以下简称 REE)及 Th、Hf、Ga、Nb 等,其中 REE,因其特殊的地球化学性质在物源示踪中应用较广[5]。

REE 是指原子序数为 57~71 的镧系元素,又可以分为轻稀土元素(简称 LREE,即 La 到 Eu)和重稀土元素(简称 HREE,从 Gd 到 Lu)。REE 因化学性质相似但又有系统差异性,如 REE 在环境风化、搬运、沉积等自然过程中其组成的变化较小,几乎能被等量地转移到其他载体中,所以通常认为 REE 携带的物源区信息不会丢失,这也是目前被广泛用作物源示踪物的原因[5][6][7][8]。REE 在环境中一般呈现+3 价,其中 Eu 会呈现+2 价,Ce 可被氧化成+4 价,因此在不同的地球化学环境中又会产生 Ce 和 Eu 的异常,通过对 Ce 和 Eu 异常的研究,能够准确地反映出研究体系的地球化学特征[4][9]。因此 REE 可以广泛用于示踪各类地球化学体系的物质来源与环境演化过程[10],尤其对表征湖泊水体、沉积物中污染物质来源和演化、物源区等具有重要意义,是当前元素地球化学的热点领域[11]-[16]。

湖泊作为陆地水体系统的重要组成部分,是影响流域周边地区气候与生态环境的重要因素。湖泊有

自身独特的演化方式和物质组成,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,与此同时,其他水体中出现的地球化学过程(如生物作用、微生物作用等)在湖泊环境中也同样存在。因此,从一定程度上讲,关于湖泊 REE 的环境地球化学行为研究,比海洋、河流等更加复杂,更值得重视[10]。目前,国内外学者对海洋及河流系统沉积物中的 REE 含量、分布及其特征予以了大量研究。有研究发现 REE 与 Al、Ti 等金属相关性较强,表明 REE 主要结合在次生矿物中,岩石风化并未对 REE 的配分模型产生显著影响,总体上 LREE 富集而 HREE 平稳,但 Eu 受城市污染影响呈现出显著正异常[17]。REE 经标准化后能够消除奇偶效应,因而大多数研究对 REE 的配分模型比较关注。王中良等研究发现世界上绝大多数河流悬浮颗粒物中 REE 经页岩标准化后呈现出相似的配分模型,即 LREE 表现出一定程度富集,反映了颗粒物相同的陆源特性[8]。孟加拉湾中部表层沉积物整体表现出 LREE 富集、HREE 含量相对均匀的特征, Eu 呈明显负异常,无明显 Ce 异常,物源区判断可证实研究区沉积物主要为喜马拉雅山和青藏高原来源,另一部分物质则来自中印度半岛[18]。Fiket *et al.* 研究发现了 Zrmanja River 沉积物及周边土壤样品的 REE 总量较标准物质高,在铝土质的土壤样品中含量最高,而近河口沉积物的 REE 总量较河流其他沉积物含量高,结合物源分析可知河口沉积物较高的 REE 主要由铝质土周边的人为活动导致,而且沉积物 REE 标准化配分模型与土壤 REE 的配分模型相似[19]。Diaz Rizo 等研究发现 Havana Bay 沉积物 REE 受到明显人为因素的影响,且主要来源为古巴西北海岸[20]。因此,研究 REE 可以明确区域环境过程和物质来源,但同时,这些研究主要围绕海洋和河流系统开展,对湖泊沉积物中 REE 的研究相对缺乏。本研究拟通过对巢湖流域表层沉积物 REE 地球化学特征的分析,掌握它们在湖泊沉积物中的富集特征、分布情况及其物源指示意义。

2. 研究区域与样品采集

2.1. 研究区域概况

巢湖是我国五大淡水湖之一,位处安徽省中部,流域面积大约 13,300 平方千米,其中水域面积 760 平方千米。由于人类活动的影响,目前巢湖流域生态环境已受到严重破坏,湖盆淤积,水质恶化,已经是长江中下游地区典型的富营养化湖泊。巢湖的入湖河流有 35 条之多,其中主要支流有杭埠河、南淝河、裕溪河等,南淝河贯穿合肥市,杭埠河流经农业面源污染区域,裕溪河流经巢湖市区,也是独有的巢湖出水河流,是连接巢湖和长江的重要支流[21]。近几十年以来,巢湖流域周边地区人口快速增长,城市化及经济建设的快速发展,使得大量的工业废水未经处理排入巢湖,导致入湖污染物不断增多,巢湖水质日趋恶化[22]。除城镇外,巢湖流域周边主要用途是农业生产,耕地面积达到 60%。随着农业化的发展,尤其是在七八十年代,为使农作物产量增加,化肥农药被广泛投入使用,大量的有机和无机污染物随着迁移扩散径流等过程流入巢湖,致使湖泊环境遭到污染。

2.2. 样品采集

本研究表层沉积物采样点如图 1 所示。于 2009 年 10 月份用抓斗采集了 48 个代表性样品,其中 35 个采样点按 $0.05^{\circ} \times 0.05^{\circ}$ (经度 \times 纬度) 网格法覆盖全湖区,6 个样品采集于南淝河入湖口,4 个样品采集于杭埠河入湖口,3 个样品采集于裕溪河入湖口。采样点平均水深约为 1.5~2 m,所采得的表层沉积物样品深度约为 5 cm。在进行实验分析以前,将采集好的表层沉积物样品于塑料密封袋装好,并做好相应标记,带回实验室后,于 -20°C 环境下冷冻保存。

2.3. 分析方法

沉积物样品冷冻干燥后,在玛瑙研钵中磨碎,并过 100 目尼龙筛后,采用 $\text{HNO}_3\text{-HCl-HF-HClO}_3$ 全样

消解, 即: 取 0.2000 ± 0.0005 g 样品, 于聚四氟乙烯坩埚内, 用少量去离子水湿润过筛样品, 加入 10 mL 浓 HCl, 放在电热板上敞开低温($140^{\circ}\text{C} \sim 160^{\circ}\text{C}$)加热 1 h 左右, 使样品初步分解, 待蒸发至约剩 3 mL 左右时, 取下稍冷, 然后沿坩埚壁依次加入 5 mL 浓 HNO_3 、5 mL HF 和 5 mL HClO_3 , 加盖后于电热板上中温($200^{\circ}\text{C} \sim 240^{\circ}\text{C}$)加热 1 h 左右, 然后开盖, 继续加热除硅, 消解过程中应经常摇动坩埚。当加热至冒浓厚 HClO_3 白烟时。加盖, 使黑色有机碳化物分解。待坩埚壁上的黑色有机物消失后, 开盖, 驱赶白烟的同时将内溶物蒸干至呈粘稠状。取下坩埚稍冷加入 3 mL (1 + 1)浓 HCl 溶解残渣至澄清, 用 0.2% HNO_3 转移至 50 mL 容量瓶中, 定容后摇匀。静置一段时间后用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定样品的稀土元素含量。

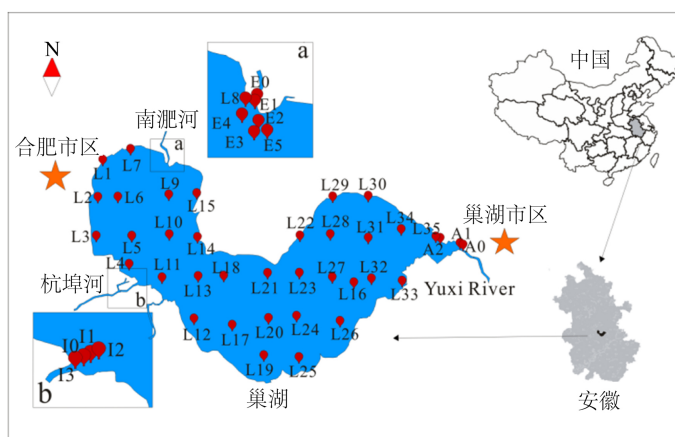


Figure 1. Surface sediments sampling sites
图 1. 表层沉积物采样点

2.4. 质量控制

整个实验过程中, 同时做空白平行样品实验。通过对标准样品的分析发现, 仪器分析部分所有测定元素的误差均小于 5%。所有实验部分涉及的玻璃仪器和聚四氟乙烯坩埚在使用前都在 10% 的硝酸溶液中浸泡 24 h, 然后用自来水、超纯水冲洗干净后使用。金属元素检测采用美国安捷伦公司生产的等离子体质谱仪(ICP-MS, agilent 7500a)。

2.5. 数据分析

数据计算在 Excel 2010 中完成, 本研究所有涉及元素的浓度单位均为 $\mu\text{g/g}$ 。所有数据分析包括: 均值比较、一元线性回归、相关性分析和聚类分析等均在 SPSS 20.0 software (Chicago, IL, USA)中完成。本研究还借助 Arcgis10.2 软件对巢湖表层沉积物中 REEs 的分布进行了模拟, 空间分布采用克里格(Original Kriging)插值法。

3. 结果与讨论

3.1. 稀土元素含量特征

巢湖流域表层沉积物中 REE 含量水平及各元素离散情况如下图 2 所示。分析发现, 研究区域表层沉积物样品的 REE 总量(ΣREE)在 $77.6 \sim 559 \mu\text{g/g}$ 范围内, 平均含量为 $330 \pm 136 \mu\text{g/g}$ ($n = 48$), 总量略低于深海黏土 REE 含量($411 \mu\text{g/g}$) [23], 但高于中国黄土($171 \mu\text{g/g}$) [24]、中国土壤($186.8 \mu\text{g/g}$)及地壳($207 \mu\text{g/g}$)的含量均值[25]。由此可见, 巢湖底部沉积物中明显富集较高浓度的 REE。La、Ce 和 Nd 为主要元素, 分别占 ΣREE 的 $20.1\% \pm 2.7\%$ 、 $24.4\% \pm 6.8\%$ 和 $23.2\% \pm 6.5\%$ 。整体上, 全湖泊表层沉积物采样点($n = 48$)

的 Σ HREE 丰度均低于 Σ LREE, 表明 Σ REE 主要以 Σ LREE 贡献为主, 亦反映了巢湖流域人为活动对下游湖泊已造成明显的污染。

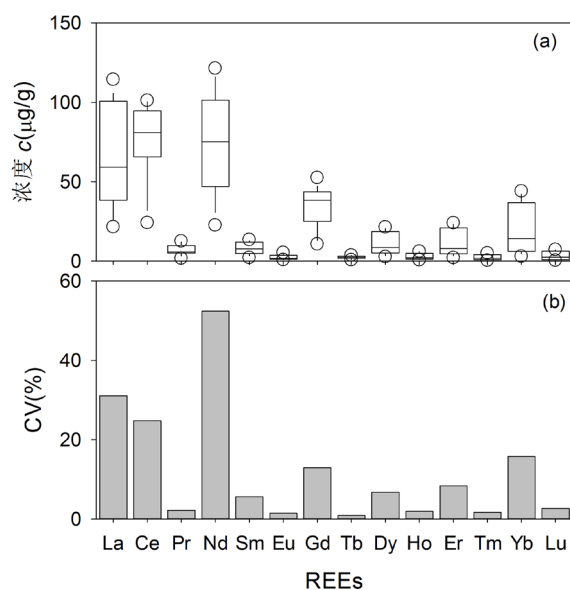


Figure 2. Contents and coefficients of Variation (CV) of RREs in surface sediments of Chaohu Lake

图 2. 巢湖表层沉积物稀土元素浓度及其变异系数 CV 值

金属元素含量的变异系数(CV 值), 一般用来表示采样点间元素含量的离散程度, 含量的 CV 值越大, 表示受外界的影响因素越为复杂。当 $CV \leq 20\%$ 时; 表示较低的离散程度, 当 $20\% < CV \leq 50\%$ 时, 表示中等离散程度; $CV > 50\%$ 时, 表示明显的离散[26]。本研究显示: 部分 REE (La、Nd) 含量的 CV 值高于 50%, 明显受到较强的人为活动影响。Ce 和 Pr 含量的 CV 值在 20% 到 50% 之间, 受到中等程度外界因素的影响, 而其余 REE 在巢湖表层沉积物中的分布较为平均, 离散程度较低。综合比较所有采样点表层沉积物中 REE 含量的 CV 值不难发现, 处于 20%~50% 及大于 50% 元素均属于 LREE, 而 HREE 的 CV 值均较小。先前研究表明: 人为活动污染导致的 REE 其地球化学性质与自然稀土含量组成上有着明显区别, 一般人为活动释放的 REE 比自然源更易于富集 LREE [27] [28] 总体而言, 巢湖底部沉积物富集高浓度 REE, 尤其 LREE, 且这些 LREE 离散程度较高, 反映了当地人为活动(包括工业废水、生活废水、农业生产等)对研究区域 REE 的影响。

利用 SPSS 软件, 对三大河口及东、西半湖的含量进行差异性检验可得, Σ REE 在杭埠河(分别为 $120 \pm 23.3 \mu\text{g/g}$)与裕溪河河口处($251 \pm 33.6 \mu\text{g/g}$)的含量总体而言较低, 位于南淝河口处的 Σ REE 含量($311 \pm 35.8 \mu\text{g/g}$)表现为中等水平, 但东半湖区的含量较高($371 \pm 137 \mu\text{g/g}$), 高于西半湖($318 \pm 130 \mu\text{g/g}$), 但东西湖含量差异性表现不明显($p > 0.05$); 同样南淝河与东西半湖无显著性差异($p > 0.05$)。而杭埠河与裕溪河河口处采样点则明显低于东西半湖含量($p < 0.05$)。

结合巢湖流域所处地理位置分析, 西半湖所在的区域主要是合肥市区, 而东半湖则是邻近巢湖市区, 前人有研究报道, 南淝河和杭埠河主要通往西半湖, 而裕溪河连接东半湖, 这三条主要入湖口是影响巢湖湖区水质状况的关键所在。南淝河流经合肥市区, 不可避免受到各类污水排放影响; 杭埠河流经农业区, 是通往巢湖湖区的最大支流; 裕溪河是巢湖唯一的出水通道, 连接巢湖湖区和长江。巢湖的北部和南边土地的使用性质主要为农业生产, 因此东半湖泊除受到一定程度工业生产及巢湖市区排放影响之外,

主要的污染来源为高强度的农业生产活动。对西半湖而言,南淝河入湖口采样点的 ΣREE 含量要明显高于西半湖的总体均值,因此由南淝河带入的污染物(城市生活污水排放以及工业排放等)是西半湖污染的首要来源,也是造成西半湖 ΣREE 含量较高的主要原因。杭埠河所流经的区域土地利用性质同样有高强度农业生产区,但杭埠河 ΣREE 含量明显小于西半湖 ΣREE 含量,由此可知,这部分区域农业生产对河口及湖区造成污染的影响程度较低。至于东半湖,裕溪河口处 ΣREE 含量比东半湖均值及全湖均值都要低,因此对东半湖而言,城市生活及工业活动排放对湖泊造成的污染程度比农业生产造成的污染轻微。综合可知,东半湖所受到的污染,即 ΣREE 的富集主要来源为农业生产活动。东半湖和西半湖相比较而言,东半湖 ΣREE 的含量要高于西半湖,结合周边地区的土地使用性质可知,东半湖 ΣREE 富集受农业面源污染的影响程度更为明显。

同时,沉积物中 REE 的赋存与沉积物类型[29]、粒度[30]和矿物成分[31]等多种因素相关。巢湖底部沉积物主要以粉砂为主[32],易于沉积物富集 REE。巢湖底部沉积物中 REE 与 Ti 和 Mn 无显著相关性($p > 0.05$, 图 3(a)和图 3(b)),说明 REE 元素与 Fe-Mn 氧化物并不是巢湖表层沉积物 REE 组成的控制因素。REE 与 Zr 呈现明显的正相关(图 3(c), $p < 0.01$),反映了锆石等影响着 REE 的赋存[33]。

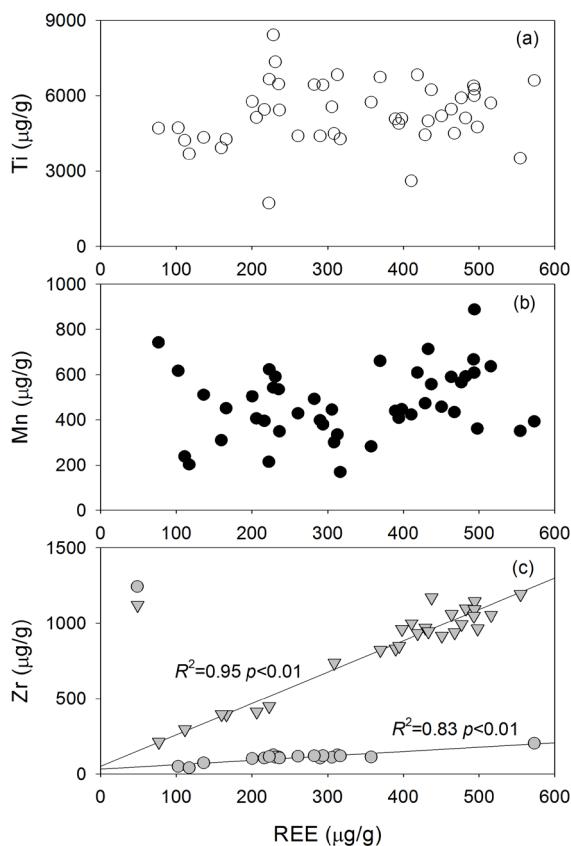


Figure 3. The correlation between ΣREE and Ti (a); Mn (b) and Zr (c) in surface sediments of Chaohu Lake

图 3. 巢湖表层沉积物 ΣREE 与 Ti (a)、Mn (b) 和 Zr (c) 的相关关系

3.2. LREE/HREE 的空间差异性

由于不同的 REE 在氧化还原性能、水解反应常数、配合物的稳定常数、吸附能力等物理化学性质上

存在一些差别,因此湖泊沉积物 REE 易受到外界环境因素如: pH 值、温度、外界氧化还原条件等的影响,从而造成湖泊沉积物中 REE 的分布不均,导致不同区域出现明显的分馏[34] [35] [36]。由于人为污染排放的稀土元素其地球化学性质与自然稀土有着明显区别,所以人为活动释放的 REE 比自然源更易于富集 LREE,如: 燃煤、汽油助燃剂、飞灰、工业、生活废水排放等都会释放 LREE 的颗粒物[28] REE 进入到纳污水体之后,同样可以在鱼类体内富集,富集系数可达 10^3 ,倘若没有人为捕捞活动,这部分稀土最终通过生物地球化学循环,同湖泊颗粒物一样,进入到沉积物中[37]。因此湖泊沉积物 LREE 总量(以下简称 Σ LREE)与 HREE 总量(以下简称 Σ HREE)的比值不仅能表现稀土元素的分馏情况,同时也能表征人为活动对稀土元素含量影响程度。

总体而言,巢湖表层沉积物 Σ LREE/ Σ HREE 比值的变化范围为 2.86~6.88,算术均值为 4.20 ± 1.32 ,说明了巢湖底部沉积物明显富集 LREE,与先前的研究结论一致[28]。同时发现,西半湖、南淝河入湖口、杭埠河入湖口和裕溪河入湖口沉积物 Σ LREE/ Σ HREE 比值(均值为 3.76 ± 1.73)显著高于巢湖东半湖(均值为 2.22 ± 0.10 , $p < 0.01$),可能反映了两种不同类型的物源输入。且两个区域 Σ LREE 与 Σ HREE 均呈现显著相关(图 4),说明在每种具有不同物源指示意义的区域受到影响较为相似。

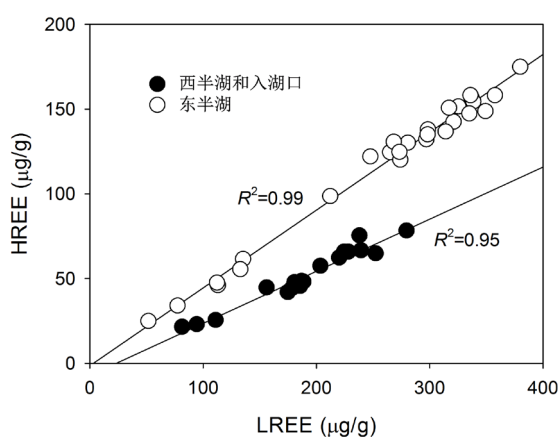


Figure 4. Correlation of Σ LREE and Σ HREE
图 4. Σ LREE 和 Σ HREE 相关关系

利用 Arcgis 模拟表层沉积物样品的 Σ LREE/ Σ HREE 计算值在全湖区的分布情况(图 5), Σ LREE/ Σ HREE 比值呈现出从西北向东南方向逐渐降低的趋势,西半湖 Σ LREE/ Σ HREE 比值明显高于东半湖($p < 0.01$),并呈现出从西北向东南方向递减的趋势,与先前研究的多种有机污染物如多环芳烃[38]、直链烷基苯[39]和拟除虫菊酯[21]等在巢湖沉积物中空间分布规律一致,反映了这一区域明显受到地人为活动的影响,因此高 Σ LREE/ Σ HREE 比值可以指示人为污染。如前所述,西半湖邻近合肥市,通过南淝河等河流接纳各类污水,三个河流入湖口处易容易接纳和沉积外来输入的污染物,因此亦呈现出高的 Σ LREE/ Σ HREE 比值。东半湖主要受到农业生产影响,较小的 Σ LREE/ Σ HREE 比值反映农业影响较城市污染小。同时南淝河入湖口、杭埠河入湖口和裕溪河入湖口处沉积物 Σ LREE/ Σ HREE 比值较大亦较大,反映了河流入湖口出易于富集人为活动排放的污染物。

Σ LREE/ Σ HREE 比值空间分布不仅与 REE 的来源有关,亦与外界诸多环境因素有关。先前的研究指出 PO_3^{4-} 络合常数从 LREE 到 HREE 逐渐增加[40]巢湖是一个严重的富营养化湖泊,靠近合肥市区的西半湖区接受大量的工业和生活污染物, NO_3^- 和 PO_3^{4-} 的含量都大于东半湖[41],因此富营养化亦是造成西半湖 Σ LREE/ Σ HREE 计算值比东半湖高的重要因素之一。另外,沉积物的矿物组分和粒径分布也影响着 REE

在沉积物中的赋存,一般而言,粘土较粉砂更易于吸附 REE,REE 在细颗粒中富集,粗颗粒中亏损[28] [33]。同时, LREE 在胶体和粘土矿物表层的吸附能力较 HREE 强。巢湖西半湖表层沉积物的粘土含量明显高于东半湖[32]。因此,西半湖沉积物中更倾向于富集 LREE,从而造成该区域 $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 比值较东半湖大。

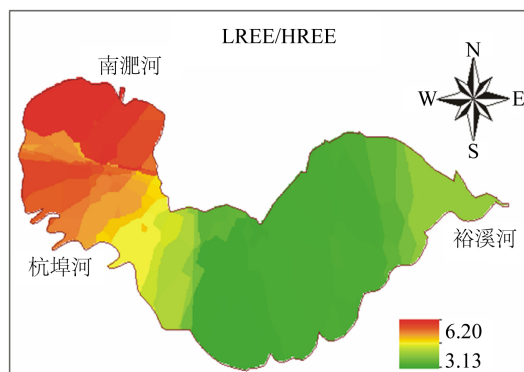


Figure 5. Spatial distribution of $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ ratio in Chaohu Lake

图 5. $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 比值空间分布

3.3. δCe 和 δEu 异常

为了进一步分析研究区样品 REE 的分异程度,分别计算各样品的 δCe 和 δEu 值, δCe 和 δEu 的计算方法如下[42]:

$$\delta\text{Ce} = \frac{\text{Ce}_N}{\sqrt{\text{La}_N \times \text{Pr}_N}} \quad (1)$$

$$\delta\text{Eu} = \frac{\text{Eu}_N}{\sqrt{\text{Sm}_N \times \text{Gd}_N}} \quad (2)$$

式中 Ce_N 、 La_N 、 Pr_N 、 Eu_N 、 Sm_N 以及 Gd_N 为球粒陨石标准化值,本研究采用球粒陨石的平均值作参考对稀土元素进行标准化[43]。如果计算值小于 1.0 分别表示 Ce 和 Eu 的负异常,相反大于 1.0,则表示 Ce 和 Eu 的正异常。巢湖表层沉积物样品 δCe 和 δEu 均值分别为 0.87 ± 0.08 (0.72~1.0 之间)和 0.63 ± 0.23 (0.25~1.1 之间),反应了 Ce 在巢湖流域整体表现出弱负异常,而 Eu 则表现出明显的负异常。同时 δCe 在整个湖区变化较小,反应了巢湖表层沉积物 Ce 负异常的影响因素较为一致。与 δCe 相比较, δEu 计算所得的 CV 值(71.45%)较高。由此可知, Eu 负异常所受到的外界环境因素影响更为复杂,人为活动类型也更多。一般认为,球粒陨石是地球的原始物质,不存在 LREE 和 HREE 之间的分馏,因而计算的 δCe 和 δEu 明显小于 1.0,表明相对于球粒陨石沉积物已经产生明显的分异。本研究结果与先前巢湖沉积柱中 REE 结果相似,其研究结果显示 Ce 为无异常,但 Eu 呈现出负异常[28],长江主要支流和干流表层沉积物中 REE 亦显示出 Ce 弱负异常,但 Eu 为中等程度异常[44]。

结果亦表明, δCe 在整个湖区和入湖口处无明显的空间差异性(图 6),但西半湖和入湖口样品中 δEu 显著较东半湖高($p < 0.01$),反应了西半湖和入湖口处 Eu 负异常程度较东半湖高。研究指出, Ce 和 Eu 都是变价元素, Ce 有+3 和+4 两种存在价态, Eu 有+2 和+3 两种价态。弱酸性条件下 Ce^{4+} 极易水解导致出现正异常。而 Eu 在正常情况下呈+3 价,其性质与其它 REE 相似,共同迁移,但在还原条件下,部分 Eu^{3+} 还原成 Eu^{2+} 。因此碱性程度和氧化还原条件影响着 Ce 和 Eu 的分异[9] [45]。巢湖流域由于严重的富营养化导致底部沉积物呈现严重的厌氧环境和弱碱性[46],同时西半湖和入湖口处富营养化较东半湖高,所以

Ce 在巢湖表层沉积物中呈现弱负异常，且无明显的空间差异性，而 Eu 在厌氧条件下，发生明显的负异常，且西半湖和入湖口处较东半湖严重。

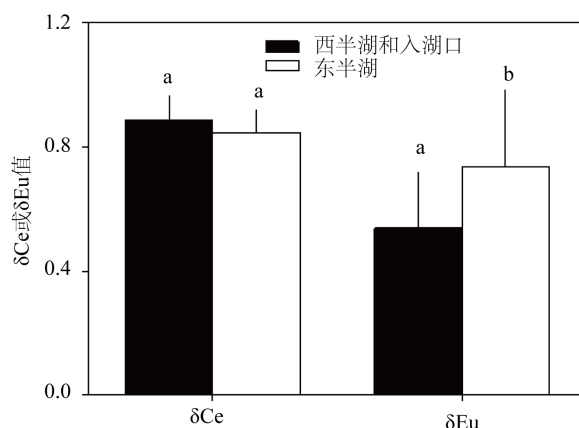


Figure 6. The values of δCe and δEu in surface sediments of western lake and inflowing river estuaries (black column) and eastern lake (white column) in Chaohu Lake

图 6. 巢湖西半湖和入湖口(黑色柱子)和东半湖(白色柱子)表层沉积物中 δCe 和 δEu 值

3.4. 稀土元素的配分模型

为研究稀土元素的分布模式，分别计算了 $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 、 $(\text{La}/\text{Sm})_N$ 和 $(\text{Gb}/\text{Yb})_N$ ，计算结果如图 7 所示。标准化后的 $(\text{La}/\text{Sm})_N$ 值在 3.87~13.1，均值为 7.11 ± 1.13 ， $(\text{La}/\text{Sm})_N$ 的值反映轻稀土之间的分馏特性，该值越大，轻稀土越富集，由图 7(a)可见，巢湖流域全湖区均呈现轻稀土明显富集。 $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 及 $(\text{Gb}/\text{Yb})_N$ 均能表征稀土元素球粒陨石标准化图解中分布曲线的斜率，反映曲线的倾斜程度，且当计算值大于 1.0 时，曲线为右倾型，轻稀土富集明显。由图 7(b)，图 7(c)可知， $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 及 $(\text{Gb}/\text{Yb})_N$ 计算值均大于 1.0，因此表层沉积物 REEs 配分总体呈现右倾型，轻稀土明显富集，而且相比较而言，轻稀土富集程度更高的区域主要出现在巢湖流域西半湖。稀土元素的这种配分模型与贝加尔湖沉积物和长江中游河流沉积物的配分模型相似[47] [48]。

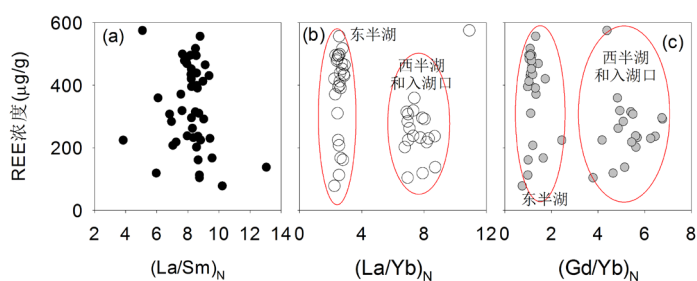


Figure 7. The relationship of REE content with $(\text{La}/\text{Sm})_N$ (a), $(\text{La}/\text{Sm})_N$ (b), $(\text{Gb}/\text{Yb})_N$ (c)

图 7. REE 浓度与 $(\text{La}/\text{Yb})_N$ (a)、 $(\text{La}/\text{Sm})_N$ (b)、 $(\text{Gb}/\text{Yb})_N$ (c) 值关系

4. 结论

巢湖表层沉积物的 ΣREE 含量较高，总量与深海黏土 REE 含量相当，总体配分模型为右倾型，表现

为轻稀土明显富集。城市生活污水，工业生产以及农业面源污染等排放是引起 ΣREE 含量增加的重要因素，而巢湖流域东半湖的 ΣREE 总量大于西半湖含量。与城市生活污水和工业生产排放相比较而言，农业面源污染对 ΣREE 含量增加的影响尤其显著。pH 值和富营养化等因素是造成 REE 出现分馏的重要原因，本研究中，城市生活污水及工业生产的排放对 REE 的分馏影响显著。

基金项目

国家自然科学基金(41773096 和 41471422)。

参考文献

- [1] Bradshaw, C., Naslund, J., Hansen, J., *et al.* (2015). Hexabromocyclododecane Affects Benthic-Pelagic Coupling in an Experimental Ecosystem. *Environmental Pollution*, **206**, 306-314. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.07.012>
- [2] Rabodonirina, S., Net, S., Ouddane, B., *et al.* (2015) Distribution of Persistent Organic Pollutants (PAHs, Me-PAHs, PCBs) in Dissolved, Particulate and Sedimentary Phases in Freshwater Systems. *Environmental Pollution*, **206**, 38-48. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.06.023>
- [3] 杜雯翠, 朱松, 张平淡. 我国工业化与城市化进程对环境的影响及对策[J]. 财经问题研究, 2014(5): 22-29.
- [4] 杨守业, 李从先. REE 示踪沉积物物源研究进展[J]. 地球科学进展, 1999, 14(2): 164-167.
- [5] Cullers, R.L., Basu, A. and Suttner, L.J. (1988) Geochemical Signature of Provenance in Sand-Size Material in Soils and Stream Sediments near the Tobacco Root Batholith, Montana, USA. *Chemical Geology*, **70**, 335-348. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(88\)90123-4](https://doi.org/10.1016/0009-2541(88)90123-4)
- [6] Dupré, B., Gaillardet, J., Rousseau, D. and Allègre, C.J. (1996) Major and Trace Elements of River-Borne Material: The Congo Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**, 1301-1321. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(96\)00043-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00043-9)
- [7] Zhang, H.C., Zhang, W.X., Chang, F.Q., *et al.* (2009) Geochemical Fractionation of Rare Earth Elements in Lacustrine Deposits from Qaidam Basin. *Science in China Series D: Earth Sciences*, **52**, Article No. 1703. <https://doi.org/10.1007/s11430-009-0097-9>
- [8] 王中良, 刘从强, 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.
- [9] 庞守吉, 叶思源, 苏新, 等. 黄河三角洲滨海湿地表层土壤稀土元素分布特征[J]. 地球学报, 2008, 29(5): 607-612.
- [10] 朱兆洲, 王中良, 高博, 等. 巢湖的稀土元素地球化学特征[J]. 地球化学, 2006, 35(6): 639-644.
- [11] Sholkovitz, E.R. (1995) The Aquatic Chemistry of Rare Earth Elements in Rivers and Estuaries. *Aquatic Geochemistry*, **1**, 1-34. <https://doi.org/10.1007/BF01025229>
- [12] Zhang, J. and Liu, C.Q. (2004) Major and Rare Earth Elements in Rainwaters from Japan and East China Sea: Natural and Anthropogenic Sources. *Chemical Geology*, **209**, 315-326. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.06.014>
- [13] 符颖, 季宏兵. 稀土元素的环境生物地球化学研究现状与展望[J]. 首都师范大学学报, 2014, 35(1): 85-100.
- [14] 梁涛, 王立军, 张朝生, 等. 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.
- [15] 王孟, 王冬艳, 李月芬, 等. 吉林延边地区土壤稀土元素的活化特征及其影响因素[J]. 世界地质, 2012, 31(1): 224-230.
- [16] 吴梅贤, 李献华, 刘颖, 等. 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(2): 335-341.
- [17] Lin, C., He, M., Li, Y., *et al.* (2008) Rare Earth Element Content in the SPM of Daliao River System and Its Comparison with That in the Sediments, Loess and Soils in China. *Journal of Rare Earths*, **26**, 414-420. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(08\)60108-8](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(08)60108-8)
- [18] 李景瑞, 刘升发, 冯秀丽, 等. 孟加拉湾中部表层沉积物稀土元素特征及其物源指示意义[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2016, 36(4): 41-50.
- [19] Fiket, Ž., Mikac, N. and Kniewald, G. (2017) Influence of the Geological Setting on the REE Geochemistry of Estuarine Sediments: A Case Study of the Ziananja River Estuary (Eastern Adriatic Coast). *Journal of Geochemical Exploration*, **182**, 70-79. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.09.001>
- [20] Diaz Rizo, O., Gelen, A., Figueredo, A.M.G., *et al.* (2012) REE Enrichment in Havana Bay Surface Sediments Using INAA. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **292**, 81-84. <https://doi.org/10.1007/s10967-011-1440-0>

- [21] Wang, J.-Z., Li, H.-Z. and You, J. (2012) Distribution and Toxicity of Current-Use Insecticides in Sediment of a Lake Receiving Waters from Areas in Transition to Urbanization. *Environmental Pollution*, **161**, 128-133. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.10.020>
- [22] 韩小勇. 巢湖水质调查与研究[J]. 水资源保护, 1998(1): 24-28.
- [23] 沈华梯. 深海沉积物中的稀土元素[J]. 地球化学, 1990(4): 340-348.
- [24] 吴明清. 我国台湾浅滩海底沉积物稀土元素地球化学[J]. 地球化学, 1983, 12(3): 303-313.
- [25] 魏富盛, 刘廷良, 滕恩江, 等. 我国土壤中稀土元素背景值特征[J]. 环境科学, 1991, 12(5): 78-82, 97.
- [26] Karimi Nezhad, M.T., Tabatabaie, S.M. and Gholami, A. (2015) Geochemical Assessment of Steel Smelter-Impacted Urban Soils, Ahvaz, Iran. *Journal of Geochemical Exploration*, **152**, 91-109. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2015.02.005>
- [27] Zhang, Y. and Gao, X. (2015) Rare Earth Elements in Surface Sediments of a Marine Coast under Heavy Anthropogenic Influence: The Bohai Bay, China. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, **164**, 86-93. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2015.07.017>
- [28] 郭敏, 徐利强. 巢湖沉积物稀土元素地球化学特征及环境意义[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2016, 36(4): 137-144.
- [29] 黄牧, 刘季花, 石学法, 等. 东太平洋 CC 区沉积物稀土元素特征及物源[J]. 海洋科学进展, 2014, 32(2): 175-186.
- [30] 蓝先洪, 徐晓达, 王中波, 等. 渤海西部表层沉积物的稀土元素分布特征与物源约束[J]. 地球学报, 2018, 39(1): 37-44.
- [31] 王金土. 黄海表层沉积物稀土元素地球化学[J]. 地球化学, 1990, 3(1): 44-53.
- [32] Zhang, M., Xu, J. and Xie, P. (2007) Metal in Surface Sediments of Large Shallow Eutrophic Lake Chaohu, China. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **79**, 242-245. <https://doi.org/10.1007/s00128-007-9191-x>
- [33] 窦衍光, 李军, 李炎. 北部湾东部海域表层沉积物稀土元素[J]. 地球化学, 2012, 41(2): 147-157.
- [34] 陈江, 毕京博, 许健, 等. 湖州表层土壤稀土元素含量及分布特征[J]. 中国无机分析化学, 2011, 1(4): 68-71.
- [35] 陈莹, 王晓蓉, 彭安. 稀土元素分馏作用研究进展[J]. 环境科学进展, 1999, 7(1): 10-17.
- [36] 黄成敏, 王成善. 风化成土过程中稀土元素地球化学特征[J]. 稀土, 2002, 23(5): 46-49.
- [37] 郭卫东, 胡明辉, 杨毅萍, 等. 厦门海域鱼体稀土元素的生态化学特征[J]. 海洋与湖沼, 2003, 34(3): 241-248.
- [38] Wang, J.-Z., Zhang, K., Liang, B. and Zeng, E.Y. (2011) Occurrence, Source Apportionment and Toxicity Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediments of Chaohu, One of the Most Polluted Lakes in China. *Journal of Environmental Monitoring*, **13**, 3336-3342. <https://doi.org/10.1039/c1em10599j>
- [39] Wang, J.-Z., Zhang, K. and Liang, B. (2012) Tracing Urban Sewage Pollution in Chaohu Lake (China) Using Linear Alkylbenzenes (LABs) as a Molecular Marker. *Science of the Total Environment*, **414**, 356-363. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.11.048>
- [40] 朱兆洲, 王中良, 王仕禄, 等. PO3-4 对巢湖溶解态稀土元素的影响研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2006, 25(z1): 74-76.
- [41] Li, G., Xie, F., Zhang, J., et al. (2016) Occurrence of Phosphorus, Iron, Aluminum, Silica, and Calcium in a Eutrophic Lake during Algae Bloom Sedimentation. *Water Science and Technology*, **74**, 1266-1273. <https://doi.org/10.2166/wst.2016.277>
- [42] 邢光熹, 朱建国. 土壤微量元素和稀土元素化学[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 85.
- [43] Sun, S.S. and McDonough, W.F. (1989) Chemical and Isotopic Systematics of Ocean Basalts: Implications for Mantle Composition and Processes. *Geological Society, London, Special Publications*, **42**, 313-345. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1989.042.01.19>
- [44] 杨守业, 王中波. 长江主要支流与干流沉积物的 REE 组成[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2011, 30(1): 31-39.
- [45] Condie, K.C., Dengate, J. and Cullers, R.L. (1995) Behavior of Rare Earth Elements in a Paleoweathering Profile on Granodiorite in the Front Range, Colorado, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**, 279-294. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)00280-Y](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)00280-Y)
- [46] 孔明, 张路, 尹洪斌, 等. 蓝藻暴发对巢湖表层沉积物氮磷及形态分布的影响[J]. 中国环境科学, 2014, 34(5): 1285-1292.
- [47] Tanaka, K., Akagawa, F., Koshi, Y., et al. (2007) Rare Earth Element Geochemistry of Lake Baikal Sediment: Its Implication for Geochemical Response to Climate Change during the Last Glacial/Interglacial Transition. *Quaternary Science Reviews*, **26**, 1362-1368. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2007.02.004>
- [48] 张仁. 湘江株洲 - 长沙段河床沉积物稀土元素地球化学特征[D]: [硕士学位论文]. 长沙: 湖南师范大学, 2014.