

- 13 Matsunaga T, Takeyama H. *J. Appl. Phycol.*, 1995, 7: 77~ 84
- 14 Muro-Pastor AM., Kuritz T. and Flores E. *et al.*, *J. Bact.* 1994, 176: 1 093~ 1 098
- 15 Qin, S. *et al.*. The Marine Biology of the South China Sea (B. Morton ed.), 1997, 3~ 11
- 16 Qin, S. *et al.*, Sino-Japan Symposium on Algal Genetic Engineering and Bioreactors, Aug. 21~ 23, 1997,
- 17 Sode K., Oozeki M. and Asakawa K, *et al.*. *J. Mar. Biotech.* 1994, 1: 189~ 192
- 18 Sode K., Tatara M. and Hatano N. *et al.*. *J. Biotech.* 1994, 33: 243~ 248
- 19 Stevens, SE., Murphy RC. *et al.*. *J. Appl. Phycol.* 1994, 6: 187~ 197

(待续)

河海水混合过程的稀土元素地球化学

GEOCHEMISTRY OF RARE EARTH ELEMENTS IN THE MIXING ZONE OF ESTUARY AND ADJACENT WATERS

洪华生¹ 陈宗团¹ 徐立¹ 张海政² 王淑红³

(¹厦门大学国家教委海洋生态环境开放研究实验室 361005)

(²中国科学院地质研究所岩石圈构造开放研究室 北京 100029)

(³集美大学水产学院养殖系 厦门 361021)

在陆地地质研究中,载体的稀土元素(Rare earth elements, 简称 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,海洋中稀土元素的研究尚属一个薄弱环节,主要原因之一就是海水中 REE 含量太低(10^{-12} g/L ~ 10^{-15} g/L),且海洋环境存在一系列物理、化学和生物相互作用的复杂过程,其应用明显受到采样技术与测试技术的限制。但是,REE 却以其独特特征可提供反映河口环境的物质来源与物质反应的信息而受到环境地球化学家的重视。此外,近年来由于稀土产品受到广泛应用,已给近海环境特别是河口生态环境带来了不利影响,已逐渐成为地球化学家、海洋学家、环境学家、政府和公众关注的生态和环境问题^[1]。近岸环境的 REE 生物地球化学过程与生态毒理效应也就成为近年来环境地球化学家和环境生态学家的研究热点项目之一,本文对近年来在河海水混合过程的稀土元素地球化学研究成果进行总结,在此基础上指出未来在该领域的研究趋势。

由于研究稀土环境问题的重要性,在过去几年里,美国和英国等一些设备较好的科研机构相继开展了海洋 REE 地球化学研究。最突出的表现在于改进取样技术和测试技术,因为阻碍海水中稀土的应用最主要原因是测试技术,这是由于海水中的稀土元素含量一般在 10^{-15} g/L ~ 10^{-12} g/L 之间,要求有极高精度的化学分析和极高感度的仪器。迄今为止海水 REE 的分析方法主要有中子活化和同位素稀释法^[1],但两种方法都有缺点:中子活化法不仅分析精度较低,而且对核素半衰期较短的 REE(如 Pr, Eu 等)进行分析时则显得相当困难;同位素稀释质谱法分析精度非常高,但对一些单同位素的 REE(如 Pr, Tb, Ho, Tm)通常无能为力。Shabani 等(1992)采用了化学萃取富集 ICP-MS 等离子质谱法,得到了比较理想的结果。但是该法在样品预处理过程中,其固定相易流失,为克服这一不足,对该法进行改进,建立了一个快速、简单、试剂用量少、本底低的方法,经试验其测量精度达

1 水体 REE 样品采集与分析技术进展

收稿日期: 1997-07-09

1%~5%,标准回收率在98%~100%之间^[5]。

取样技术的改进已使海洋中REE地球化学的研究引向深入,一改过去把 $<0.45\mu\text{m}$ 的部分称为溶解态的做法,而是细分为胶体态($0.2\sim 0.001\mu\text{m}$)和真溶液($<0.001\mu\text{m}$)两部分。目前有关胶体态在水环境中物质的迁移研究方面相当活跃,这种形态物质在重金属迁移和颗粒活性的放射性核素的移除中发挥重要作用^[10]。由于这一技术的应用,使作者不得不对过去的一些研究成果进行重新评估。Sholkovitz对美国Connecticut河的研究结果发现,胶体在河流、河口和近海痕量金属的移除方面起着极其重要的作用^[11]。

2 河海水混合过程的稀土元素地球化学

河海水混合作用过程的稀土元素地球化学历来受到广泛的重视^[10,13],有三项重要的认识已取得:第一,河水的REE配分不象过去认识的那样平坦,而是显示出重稀土富集^[1~10];第二,在河海水混合的最初阶段,大量的稀土被从水体中除去而转入沉积物中,从而导致沉积物中稀土得到大量的富集;第三,有许多因素诸如浮游生物的吸附,与Fe、Mn氧化物的共沉淀、沉积物类型、有机胶体的稳定性和絮凝作用控制河口的REE的分布。

2.1 河水稀土元素地球化学

相对北美页岩(NASC)来说,大多数河流显示轻稀土富集型, $(\text{La}/\text{Yb})_N = 1.6\sim 2.7$ 。Shabanic, M. B.等(1992)认为,河水中溶解态稀土相对于悬浮体来说显示重稀土富集型。河水的稀土含量变化范围大约在3个数量级(表1),且与阳离子浓度和pH值呈反比。某些河流水体REE的浓度与水体有机质的含量有密切关系,如Luce和Mullica河均富含有机质,Nd的含量分别高达1340 pmol/kg和3000 pmol/kg^[11]。此外,河水中胶体的性质对于REE的化学来说具有重要意义^[11],Elderfield等(1990)研究发现,影响河水中REE分布的主要因素为pH值和胶体的性质,在母岩风化阶段,重稀土主要进入水溶液中,而轻稀土主要以颗粒表面吸附和反应平衡。Elderfield等(1990)指出,在多数近岸水中发现的Ce异常,在河水中如Delaware河,Ohio河, Mississippi河, Nidd河和Susquehanna河也常见。

根据河水稀土的配分特征,可以把河流分成3种类型:(1)轻稀土(LREE)和中稀土(MREE)富集

型,如Connecticut河;(2)MREE相对富集,配分曲线向上凹,特征是Gd, Eu页岩标准化后相对于La, Lu富集2倍~5倍;(3)HREE富集型,如Delaware和Tamar河春季水体 $(\text{Lu}/\text{La})_N = 2.1\sim 2.9$

长江中下游河水的REE分布以悬浮体结合态为主,溶解态含量极微,悬浮体中REE的含量变化大,而溶解态相对比较均匀。各河段悬浮体与沉积物REE分布模式相似,均为轻稀土富集, Eu亏损型。各稀土元素存在形态均以结晶态为主。相对比例为结晶态>有机结合态和氧化物结合态>碳酸盐结合态>>可交换态^[4]。珠江入海口(盐度约为0.2)稀土分布模式也为轻稀土富集型(陈宗团,待刊)。

2.2 河口稀土地球化学

在河水和海水混合过程中,REE受到强烈清除(表2)如Gironde河, Luce河, Great Whale河, Susquehanna河,^[11] Connecticut和Mullica河。Elderfield(1990)认为多数河口区REE的去除发生在河口阶段,一般来说当盐度增加到5时,REE去除量达75%以上,这与实验室用富含有机质的河水进行试验结果相当一致。REE的去除机理可能与铁相似,在河水中铁一般以稳定的胶体态存在,而一旦进入河口区变为不稳定而沉淀^[11]。这主要与胶体的絮凝作用有关,一般来说,胶体含量比较高的河水,在河口区去除速率也要比低含量的相应河水快。在河口区,重稀土的相对富集可能与轻稀土的去除有关,特别是在一些稀土含量较低的河口。Elderfield于1990年研究得出,许多因素可能影响这种过程,在Delaware河口由于强浊流的作用造成河流入海口处的表层沉积物的再悬浮作用,其稀土的去除速率有一比较大的变化范围。在Amazon河口盐度为0~6区域里,稀土被大量去除。盐导胶体絮凝作用(Salt-induced coagulation)是稀土发生分离的最主要原因,这一去除系列为LREE>MREE>HREE。Elderfield(1990)在研究中还发现胶体的絮凝作用和生物介质的氧化作用是Ce价态发生变化的最主要原因。但对控制Ce分离过程了解甚少。

2.3 近岸水的稀土地球化学

绝大多数近岸水稀土的分布以重稀土中度富集和Ce中度异常为特征(表3) $(\text{Lu}/\text{La})_N$ 和 $(\text{Er}/\text{Nd})_N$ 分别为2.2~3.7和1.5~3.1(大洋水的稀土 $(\text{Er}/\text{Nd})_N$ 一般为1.2~6.7, Ce异常大约为0.4~0.75)。在河口的高盐度区与低盐度区相比,REE常有所增加,其增加的顺序是HREE>MREE>LREE,因为REE与颗粒表面的结合力从La到Lu由强到弱^[11]。

近岸水稀土分布介于河水与没有直接受稀土陆

源输入的正常大洋水之间。近岸水的稀土分布受河水的化学平衡、稀土分离作用和氧化作用、陆架水邻近

水域海水交换过程等因素所决定^[11]。

表 1 某些河流的稀土含量

状态	河流	稀土含量										
		Ce _异	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Er	Yb	Lu
溶解态 (pmol/kg)	Mississippi ^[11]	59.9	52.5	80.0	19.9	4.3	27.0	27.0	25.4	25.3	3.51	
	Amazon ^[11]	373	930	579	146	35	150	130	70.4	56.8	7.25	
	Sarg S W	15.5	15.0	15.6	3.4	90.9	25.1	26.0	24.7	14.0	70.56	
	珠江 ¹⁾	143.5	319	180.1	20.6	4.15	19.8	17.28	7.43	8.09	0.40	
悬浮体颗粒态 (pmol/mg)	Mississippi ^[11]	60.8	125.4	56.4	9.93	2.11	9.86	7.46	4.94	3.94	0.47	
	Amazon ^[11]	349	707	335	57.9	10.9	46.3	39.7	21.7	20.5	3.02	

1) 陈宗团等,待刊

表 2 河口环境溶解态稀土去除百分比(以盐度为 0 和 15 的样品为标准进行比较)

稀土元素	Amazon ^[12]	Gironde ¹⁾	Great Whale ¹⁾	Susquehanna ^[13]	Delaware ²⁾	Mullica ²⁾
La	95	90	73	/	/	74
Ce	97	85	60	85	95	74
Nd	95	75	60	80	80	73
Sm	94	85	54	75	78	70
Eu	94	75	39	75	/	69
Gd	92	80	/	80	60	70
Dy	91	/	53	70	80	60
Er	88	/	39	60	56	67
Yb	87	50	43	60	51	/
Lu	86	55	42	50	/	56

1) Goldsten S. J 等, 1988

2) Elderfield H 等, 1990

表 3 近岸水的 REE 含量 (pmol/kg)²⁾

河口	S	Filter	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Er	Yb	Lu
Amazon	19.7	0.40	131	309	128	28.5	6.97	40.0	21.51	6.6	22.2	3.35
Delaware	23.04	0.40	/	80.1	49.5	12.6	3.49	15.4	15.2	13.1	14.7	2.57
Mullica	24.4	0.45	59.1	83.3	53.9	11.2	2.54	20.1	16.6	11.5	15.4	2.6
Tamar	25.5	0.40	39.1	33.7	41.7	9.13	2.32	11.2	8.78	7.94	8.9	1.57
珠江 ¹⁾	24.7	0.45	83.8	73.0	58.3	13.0	3.88	22.6	21.3	17.1	16.8	1.94

1) 陈宗团等,待刊

2) Elderfield H 等, 1990

3 河口环境稀土元素的生理效应

稀土元素对陆生生物的生理效应研究较多^[1],但对海洋生物的生理效应研究相对较少,而对海洋底栖生物的生理效应的研究就更少。但是,少量的研究已表明适量的稀土元素对水生生物的生长有良好的促进作用,而水体中过量的稀土元素同样会对水生生物产生致毒作用^[8]。试验结果表明 REE 对鱼类的毒性不高,它在鱼类中的富集能力较弱。鲤鱼各部分器官对 REE 的富集能力为内脏 > 鳃 > 骨骼 > 肌肉,且对轻稀土元素的富集能力大于中稀土元素和重稀土元素。对

REE 在小球藻-大型水蚤-鲤鱼食物链上的迁移研究结果表明,水生生物对稀土的生物积累有直接从水体摄取,也有间接的从食物链上摄取的两种方式^[3]。在试验初期,低浓度的 REE 对小球藻有刺激作用,但随着时间的延长,这种作用变弱,增加浓度对其生长有明显的抑制作用,当水体 REE 浓度大于 100 mg/L 时,直接导致小球藻中毒死亡^[2]。总之,到目前为止,国内外对于 REE 的环境行为、评价、预测及其对生态环境的影响、控制和防治其污染的研究甚少。我国在海水稀土元素研究领域几乎是空白。

4 我国河口稀土元素地球化学研究现状

我国在 REE 水环境化学研究领域, 目前主要进行的是淡水环境和近海海洋沉积物的研究。近年来研究人员先后对洞庭湖水系、松花江水系、长江水系和乌江水系的淡水及悬浮体的 REE 背景值和分布, 中国大陆架的海底沉积物、南海表层沉积物、东海沉积物、深圳湾和大鹏湾近代沉积物的稀土元素进行了较为深入研究, 取得了显著的成果。但是, 由于取样条件的限制和分析手段的限制, 除张劲在日本东京大学海洋研究所完成了太平洋西北海域和东京湾的海水稀土元素地球化学研究外^[6], 一直未能开展中国近岸、特别是我国大河口的 REE 生物地球化学行为研究。在 REE 海水化学这一研究领域里, 与国外有比较大的差异。

5 河口稀土元素地球化学未来研究重点探讨

5.1 稀土的生理效应

由于稀土产品的广泛应用, 已给近海环境特别是河口生态环境带来一定的危害。稀土元素对海洋生物的生理效应研究相对较少, 这一工作亟待完成。由于海洋底栖生物有相对较固定的生活环境, 它比海洋浮游生物更能反映所处生活环境的变化。因此, 在特定的区域开展 REE 对海洋底栖生物的生理效应研究不仅对于研究稀土的环境地球化学行为有较重要的意义, 而且对于海岸带综合管理均具有较大的应用价值。然而, 我国在海水稀土元素研究领域几乎是空白。但是, 我国的实践也已证明, REE 微肥对水稻、小麦的增产率达 7%~9% 以上, 已成为世界上一项开创性大型农业生物工程^[6]。为了保持我国在该领域的世界先进地位, 同时又为防治或降低 REE 对环境的影响, 深入研究稀土元素的生物地球化学行为已成为当

务之急^[6]。目前亟待解决的重要的问题有河口的 REE 的区域水环境容量和对水生生物的生理效应。

5.2 胶体的作用

过去的研究已证明胶体在河口稀土元素地球化学迁移与转化中起着重要的作用, 但由于取样技术困难的原因, 在这一领域国外刚起步, 我国目前还没有进行这一方面的工作。

5.3 探索稀土作为污染物迁移与转化的示踪剂

有机污染物和重金属污染物入海后的归宿是人们密切相关的重要问题, 寻找这些污染物入海后的归宿是环境地球化学家的重要任务之一。稀土元素在陆地地质研究中早已被证明是研究某些物质运移过程极其有用的示踪剂, 但是, 到目前为止还没有人开展稀土元素对于污染物入海归宿的示踪作用研究, 今后有望在这一领域取得某些突破。

主要参考文献

- 1 邓艳东. 生物学通报, 1996, 31(4): 21~ 22
- 2 胡勤海、管丽莉等. 中国环境科学, 1996, 16(3): 204~ 207
- 3 王晓容. 环境化学, 1996, 31(4): 21~ 22
- 4 王立军、章 申等. 环境科学学报, 1995, 15(1): 57~ 65
- 5 张海政、陈宗团等. 岩矿测试, 1997, 16(3): 201~ 206
- 6 张 劲、天川裕史. 海洋与湖沼, 1996, 127(1): 51~ 59
- 7 章 申、王立军等. 见: “中子活化分析技术在稀土元素环境科学研究中的应用”项目组. 中子活化分析技术在稀土元素环境科学研究中的应用. 北京: 原子能出版社, 1994 200~ 242
- 8 朱伯清、徐明起. 中国水产学报, 1995, 2(20): 15~ 22
- 9 Greaves, M. J. and Sathan, P. J. et al.. *Marine Chemistry*, 1994, 46 255~ 260
- 10 Martin, J. M.. *Limnology & Oceanography*, 1995, 40 119~ 131
- 11 Sholkovitz, E. R.. *Aquatic Geochemistry*, 1995, 1 1~ 34