

巢湖、龙感湖水体中稀土元素的无机形态研究

朱兆洲^{1,2*}, 刘丛强¹, 王中良¹, 李 军^{1,2}, 周志华^{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 100039)

摘要: 运用 MINTEQA2 化学平衡软件对巢湖、龙感湖中溶解态稀土的形态进行模拟。模拟结果表明, 在巢湖和龙感湖中 $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$, LnCO_3^+ 是溶解态稀土的最主要的存在形式, 当 $8 > \text{pH} > 7.19$ 时, REE 主要以 LnCO_3^+ 形式存在, 当 $\text{pH} > 8$ 时, REE 主要以 $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ 形式存在, 并且 $\sum \text{Ln}(\text{CO}_3)_n^{3-2n}$ ($n = 1$ 和 2) 形态的稀土基本上占溶解态稀土总含量的 93% 以上。 Ln^{3+} 在巢湖和龙感湖水体中平均丰度为 5.03%, Ln^{3+} 的丰度和 pH 值成反相关关系。 LnPO_4 在湖水中平均丰度为 1.61%, 但这种形式的稀土在巢湖和龙感湖中非常重要。巢湖和龙感湖中 LREE 的 LnPO_4 均处于过饱和状态, 甚至巢湖西半湖区丰水期 HREE 的 LnPO_4 的也都处于过饱和状态, PO_4^{3-} 对稀土的存在有很强的限制作用。 LnSO_4 , LnF^{2+} , LnOH^{2+} , LnCl^{2+} 等形态的各元素平均丰度均小于 1%, 在富营养化的淡水中通常可以忽略不计。

关键词: MINTEQA2; 形态; CO_3^{2-} ; PO_4^{3-} ; 稀土**中图分类号:** X142; P592 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4343(2006)01-0110-06

稀土元素在地表河流和湖泊水体中的地球化学行为受水化学等因素的控制, 在水体中的含量和组成变化反映了环境参数的变化, 因而有关地表环境中稀土元素的地球化学研究受到目前环境科学和地球化学家们的积极关注。在环境中任何元素的生物地球化学行为决定于它的构成物种^[1,2], 因而对稀土元素存在化合形态及其控制因素的研究有助于我们深入了解天然水体中稀土元素的生物地球化学循环特征。国内外学者已经在这一领域做了一定的研究工作^[3-13]。本文以长江中下游富营养化的湖泊巢湖和龙感湖为研究对象, 运用 MINTEQA2.30 版软件对湖泊中稀土的无机形态进行较全面的模拟分析, 希望通过稀土元素络合形态的模拟研究来探讨湖泊生态与环境变化与湖泊水体稀土元素组成和生物地球化学行为的关系。

1 样品采集与分析

根据各湖的水文特点和富营养化程度, 分别在巢湖、龙感湖从西向东各选取 4 个(C1, C2, C3, C4)和 2 个(L1, L2)代表性采样点, 先后于 2003 年 1 月(冬季)和 2003 年 7 月(夏季)利用全球定位系

统(GPS)分别对以上两个湖泊水样进行采集, 并现场滴定碱度。样品过滤后加酸冷藏保存。回实验室后采用国际通用方法对样品进行处理。溶解态稀土采用液液萃取和 ICP-MS 法进行分析^[14]。主样阳离子和阴离子分别采用原子吸收法和高效液相色谱法测量。溶解性正磷酸盐钼锑抗分光光度法测定^[15]。

使用美国环保署开发的化学平衡软件 MINTEQA2.30 版对 $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$, LnCO_3^+ , LnPO_4 , Ln^{3+} , LnOH^{2+} , LnSO_4 , LnF^{2+} , LnCl^{2+} 等形态进行了较详细的研究。形态模拟过程中, 同时考虑了 Ca^{2+} , Mg^{2+} 两种离子对各种无机配体的影响。

2 结 果

2.1 形态分布

巢湖和龙感湖的形态模拟结果分别见图 1 和 2。在富营养化型的湖泊中, 水体偏碱性, 巢湖和龙感湖的 pH 值处于 7.19 ~ 8.58 之间。从图中可以看出在富营养化的湖泊中, 稀土主要是以碳酸根络合态的形式存在。与碳酸根络合的轻稀土元素都在 69% 以上: 以 La 为例, 和碳酸根化合的百

收稿日期: 2005-06-01; 修订日期: 2005-08-20

基金项目: 中国科学院创新工程重要方向项目(KZCX3-SW-140 和 KZCX1-SW-12)联合资助

作者简介: 朱兆洲(1978-), 男, 安徽寿县人, 博士研究生; 研究方向: 表生水体微量元素地球化学研究

* 通讯联系人(E-mail: zhuzhaozhou78@163.com)

分含量最小的为 C1-7 点样品, 为 69.19%, 最大的 L1-7 点样品为 98.04%。而与碳酸根络合的重稀土元素的比例更大: 以 Lu 为例, 和碳酸根络合的百分含量最小的为 C1-7 样品, 为 83.83%, 最大值为 C3-1 样品为 99.39%。大多数样品的 LREE 主要以 LnCO_3^+ 形式存在, HREE 则以 $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ 形式为主。C4-1 和 C1-7 样品中的稀土元素主要以 LnCO_3^+ 形式存在, 而 C1-1, L1-7, L2-7 样品的溶解态稀土主要以 $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ 形式存在。

除了 $\text{Ln}(\text{CO}_3)_n^{3-2n}$ ($n = 1$ 或 2) 形式存在的稀土外, 自由态的 Ln^{3+} 在湖水中所占比例最高。湖水中 La^{3+} 的含量范围从最小的 C1-1 样品的 0.52% 到最高的 C1-7 点的 17.88%, 平均含量为 5.03%。随着原子系数的增加, 自由离子态稀土含量的重要性急剧减小, C1-1 样品的 Lu^{3+} 仅为 0.007%, Lu^{3+} 所占 Lu 元素浓度总量的平均比例为 0.26%。

在与稀土元素络合的配体中, $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ 的平衡常数 $\log K$ 是最大的, LnPO_4 的稳定常数次之,

但与 $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ 在同一个数量级上。而 LnCO_3^+ 等络合物平衡常数则明显小于上述各种络合物。在一般水体中, 由于 PO_4^{3-} 的含量极少, LnPO_4 在水体中的作用并不明显。巢湖和龙感湖是富营养化湖泊, 它们水体中 PO_4^{3-} 含量相对较高, LnPO_4 形式存在的稀土在水体中占有重要比例。这两个湖的湖水中 LnPO_4 所占比例平均约为 1.61%, 最低的 C3-1 点 LaPO_4 比例约为 0.095%, 最高的 C1-7 点则高达 12.57%。 LnPO_4 的稳定常数从轻稀土到重稀土逐渐增大, $K_{\text{LnPO}_4}/K_{\text{LaPO}_4} > 200$, 但是每一个样品的中 LnPO_4 含量变化并不相同, PO_4^{3-} 含量较低的水体中 LuPO_4 丰度大约只有 LaPO_4 丰度的 3 倍, 而 PO_4^{3-} 含量较高的样品中 LuPO_4 丰度大约是 LaPO_4 的 5 倍, 而 C1-7 样品高达 8.4 倍。这说明 PO_4^{3-} 的大量存在不仅对水体中稀土的形态分布产生很大影响, 而且对稀土在水体中的分异变化有重要的影响。

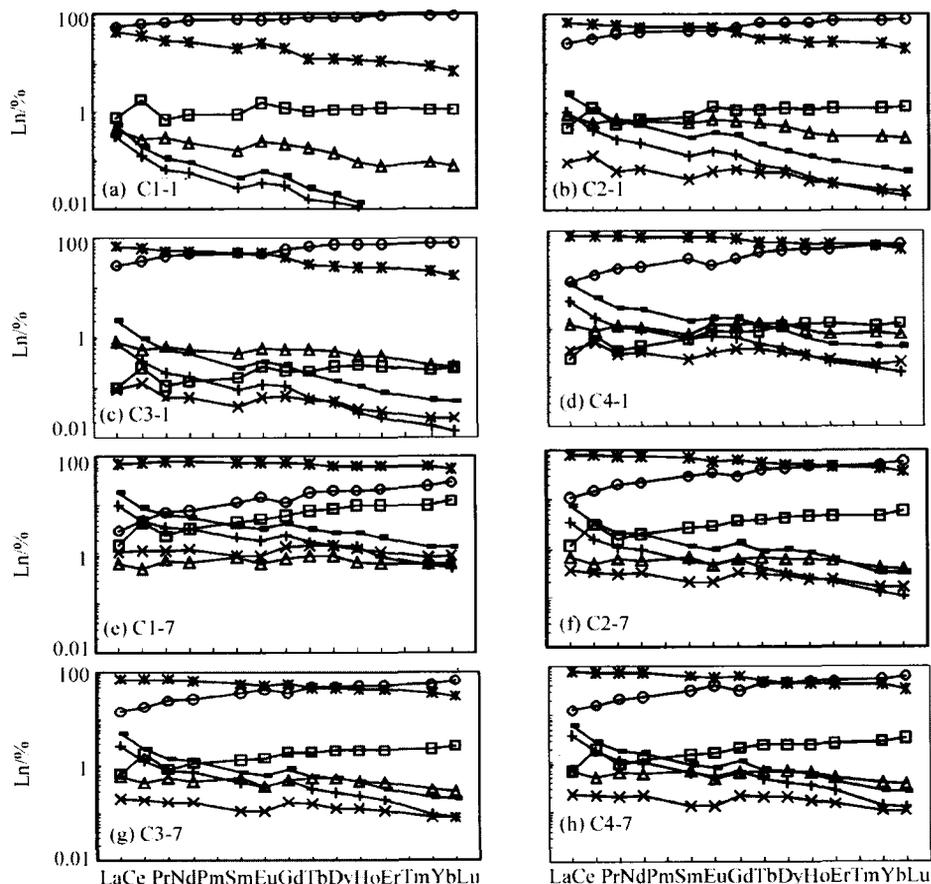


图 1 巢湖各无机形态稀土百分比图

—■— Ln^{3+} ; —□— LnPO_4 ; —△— LnOH^{2+} ; —×— LnF^{2+} ; —○— LnSO_4^+ ; —◇— $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$; —*— LnCO_3^+

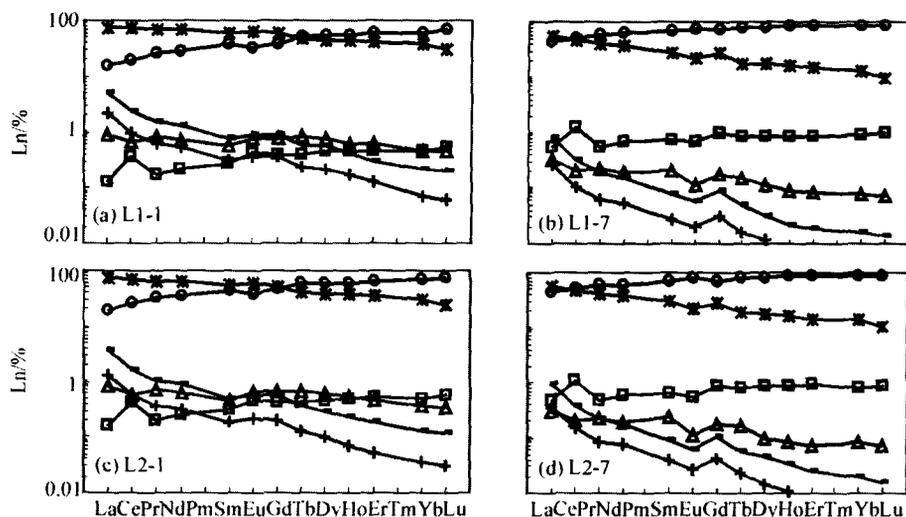


图2 龙感湖各无机形态百分比图

—Ln³⁺; -□-LnPO₄; -△-LnOH²⁺; -|-LnSO₄⁺; -* -LnCO₃⁺; -○-Ln(CO₃)₂⁻

巢湖和龙感湖水中 LnSO₄ 的相对比例小于 Ln(CO₃)_n³⁻²ⁿ, Ln³⁺ 和 LnPO₄ 这几种形态, 平均丰度为 0.58%。在碱性较强的水体中, 从轻稀土到重稀土它们的丰度变化很大, C1-1 样品 (pH = 8.58) 中 LaSO₄ 的丰度为 0.31%, 而 LuSO₄ 的丰度仅为 0.003%, 相差达 100 倍。但随着 pH 值的降低, 这种差异越来越小, C1-7 样品 (pH = 7.19) 中 LaSO₄ 的丰度仅为 LuSO₄ 的 16.6 倍。而在加拿大的 Colour 湖 (湖水 pH = 3.6) 中, 轻重稀土 LnSO₄ 的丰度几乎相同^[4]。LnOH²⁺ 在水体中的含量不高, 巢湖和龙感湖的 LnOH²⁺ 的平均丰度为 0.52%, 轻稀土的丰度略高于重稀土, 在酸性水体中不存在这种形态的稀土^[4]。LnF²⁺ 的平均丰度为 0.18%, 在碱性水体中它们对元素产生的影响可以忽略, 但在酸性湖泊中它们的重要性仅次于 LnSO₄⁺ 和 Ln³⁺。LnCl²⁺ 的丰度几乎都在 0.01% 以下, 在 L1-7 样品中 LuCl²⁺ 的含量仅占 4.36 × 10⁻⁶%, LnCl²⁺ 的稳定常数从 La 到 Lu 变化范围为 0.48 ~ 0.23, 这样低的稳定常数使得这种形式的稀土元素在任何淡水中的所起的作用都可以完全忽略。

2.2 LnPO₄ 的饱和指数

在用 MINTEQ 软件研究富营养化巢湖和龙感湖时发现, PO₄³⁻ 对稀土的存在有着很强的限制作用。MINTEQ 软件将稀土元素的 LnPO₄(s) 饱和状况用饱和指数 (SI) 表述出来

$$\text{Sat Index.} = \log \text{IAP} - \log K_s$$

$$= \log \{ \text{Ln}^{3+} \} \{ \text{PO}_4^{3-} \} - \log [\text{Ln}^{3+}] [\text{PO}_4^{3-}]$$

上式中 logIAP 代表溶液中离子的活度积, logK_s 代表是溶度积。当 SI > 0 时, 说明溶液已经达到过饱和, 就可能发生沉淀; 当 SI < 0 时, 说明溶液未达到饱和。由图 3 可以看出巢湖和龙感湖的稀土磷酸盐的饱和指数曲线保留了稀土原溶液中的特征: 轻稀土的饱和指数大于重稀土, 并且原子序数为偶数的元素的饱和指数大于相邻的奇数的元素。巢湖和龙感湖的 LREE 均处于过饱和状态, 其中, 富营养化较重的丰水期的饱和指数大于枯水期, 西半湖区大于东半湖区。其他的无机配体均处于未饱和状态。

令人遗憾的是由于缺少精确的 Ln-DOC 的络合常数及合理的化学计量方法, 软件中无法模拟

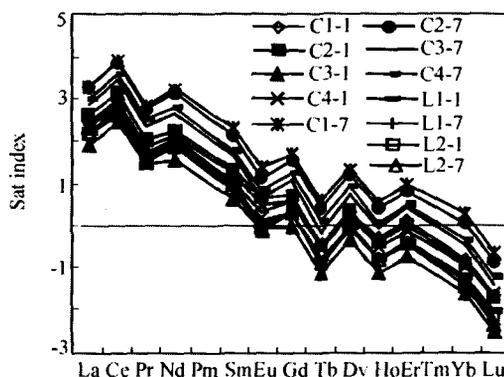


图3 LnPO₄ 饱和指数图

它们的形态,但它们通常在水体也起着重要的作用^[5,6]。

3 讨论

3.1 pH 值对稀土元素形态的影响

在地表水体中, pH 值不仅与溶解态稀土元素的丰度及分异密切相关,而且对溶解态稀土的赋存形态有着重要影响。在巢湖和龙感湖中,溶解态稀土元素的赋存形式均以碳酸络合形式为主,从图 4 中可以看出 $\sum \text{Ln}(\text{CO}_3)_n^{3-2n}$ 的丰度随着 pH 的增加而增加,当 pH 值较高时 $\sum \text{Ln}(\text{CO}_3)_n^{3-2n}$ 的丰度增长而变得缓慢。相反, pH 值和 $\sum \text{LnCO}_3^+ / \sum \text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ 成反相关关系,相关系数为 -0.882 。当 $\text{pH} < 8$ 时 $\sum \text{LnCO}_3^+$ 的丰度大于 $\sum \text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$, 当 $\text{pH} > 8$ 时, $\sum \text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ 是巢湖和龙感湖中最重要的赋存方式。通过图 5 可以看出 pH 值和 LaSO_4^+ , LuSO_4^+ , La^{3+} , Lu^{3+} 均呈现很好的反相关关系,它们的相关系数分别为 -0.885 , -0.799 , -0.894 和 -0.804 。这说明,随着 pH 值的减小,水体中的 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 逐渐减少,而 SO_4^{2-} 的含量却不变,它们在水体中络合形式逐渐变得越来越重要。与此同时与碳酸根络合的部分稀土元素在 H^+ 的作用下变成自由态的离子,自由态的 Ln^{3+} 丰度也随着 PH 值的降低逐渐增多。当 pH 降至 6 以下时,水体中 REE 的主要存在形式为 Ln^{3+} 和 LnSO_4^+ ^[3,4]。

3.2 PO_4^{3-} 对湖泊溶解态稀土的影响

稀土元素在水体中的含量非常低,产生过饱和的主要原因是稀土的磷酸盐相的溶度积非常低,通常处于 $1 \times 10^{-26} < K_{\text{sp}}^0 < 1 \times 10^{-24}$ 之间,而富营养

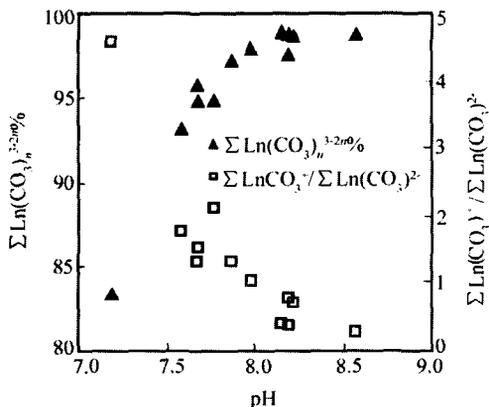


图 4 pH 与 $\sum \text{LnCO}_3^+ / \sum \text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$, $\sum \text{Ln}(\text{CO}_3)_n^{3-2n}$ 关系图

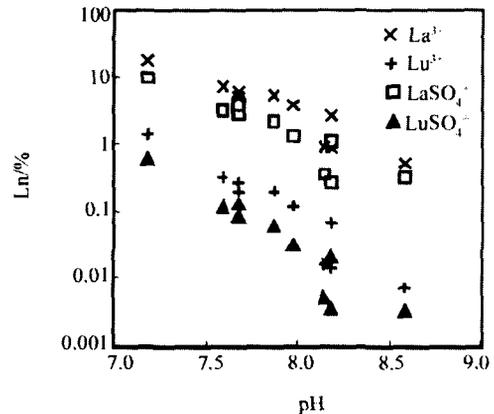


图 5 Ln^{3+} , LnSO_4^+ 与 pH 关系图

化的湖水中磷酸根的浓度却较高的缘故。

使用 MINTEQ 模拟稀土的形态结果显示:巢湖和龙感湖的 LREE 均处于过饱和状态,而 HREE 大多还未达到饱和。从图 3 中,可以看出 LREE 比 HREE 的磷酸盐更易达到饱和状态。当考虑稀土的磷酸盐过饱和和行为时,必须首先注意到以下 3 点: (1) LREE 的溶度积小于 HREE 的溶度积。轻稀土的溶度积非常相似;随着原子序数的增大,从 Sm 到 Lu 它们的溶度积急剧的增大。因此轻稀土的磷酸盐在一定程度上比重稀土更加难溶^[8-11]; (2) 重稀土比轻稀土具有更强的络合作用进一步较少了它的活度,因此轻稀土的活性大于重稀土^[11-13]; (3) 在湖水中, LREE 的丰度远远大于 HREE。从上述 3 个方面可以得出结论,轻稀土更易达到过饱和状态。

由于巢湖和龙感湖稀土的 LnPO_4 处于过饱和状态, LnPO_4 本身的溶解度又非常小,因此 LnPO_4 在湖水中难以形成晶形沉淀(颗粒直径 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$)。加上浅水湖泊的水动力条件非常强烈,水体的再悬浮作用明显,REE 的 LnPO_4 通常可能以无定形沉淀(颗粒直径小于 $0.02 \mu\text{m}$)和胶体态的形式保留在溶液中。湖泊的富营养化对溶解态稀土的存在有很强的限制性作用,反过来溶解态稀土可以通过共沉淀作用影响 PO_4^{3-} 的含量。

4 结论

1. 巢湖和龙感湖的溶解态稀土主要是以碳酸盐形式存在,它们的总含量通常在 93% 以上(C1-7 点除外)。 Ln^{3+} 和 LnPO_4 形态的稀土含量层次,但

在水体中的作用非常重要。其他化合形态的稀土含量通常小于 1%，它们在富营养化湖泊中的作用可以忽略。

2. pH 值对稀土的存在形式有着至关重要的影响。 Ln^{3+} , LnSO_4^+ 的丰度 pH 值的增大而减少。而 $\sum \text{Ln}(\text{CO}_3)_n^{3-2n}$ ($n = 1$ 或 2) 含量随着 pH 增大而增大, 并且当 $\text{pH} > 8$ 时, 稀土的主要存在形式为 $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$; 当 $8 > \text{pH} > 7.19$ 时, 稀土的主要形式为 LnCO_3^+ 。

3. 巢湖和龙感湖中, LREE 的 LnPO_4 形态均为过饱和状态。在巢湖丰水期的严重富营养化的西半湖区, HREE 的 LnPO_4 也达到饱和状态。 PO_4^{3-} 的大量存在对溶解态稀土有很强的限制性作用, 反过来溶解态稀土可以通过共沉淀作用影响 PO_4^{3-} 的含量。

参考文献:

- [1] Phinney J T, Bruland K W. Uptake of lipophilic organic Cu, Cd, and Pb complexes in coastal diatom *Thalassiosira weissflogii* [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1994, 28: 1781.
- [2] 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. 12.
- [3] 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.
- [4] Johannesson K H, Lyons W B. Rare-earth element geochemistry of Colour Lake, an acidic freshwater lake on Axel Heiberg Island, Northwest Territories, Canada [J]. *Chem. Geol.*, 1995, 119: 209.
- [5] Johannesson K H, Tang J, Daniels J M, et al. Rare earth element concentrations and speciation in organic-rich blackwaters of the Great Dismal Swamp, Virginia, USA [J]. *Chem. Geol.*, 2004, 209: 271.
- [6] Tosiani T, Loubet M, Viers J, et al. Major and trace elements in river-borne materials from the Cuyuni basin (southern Venezuela): evidence for organic-colloidal control on the dissolved load and element redistribution between the suspended and dissolved load [J]. *Chem. Geol.*, 2004, 211: 305.
- [7] Johannesson K H, Stetzenbach K J, Hodge V F, et al. Rare earth element complexation behavior in circumneutral pH ground waters: assessing the role of carbonate and phosphate ions [J]. *Earth Planet Sci. Lett.*, 1996, 139: 305.
- [8] Byrne R H, Kim K H. Rare earth precipitation and coprecipitation behavior: the limiting role of PO_4^{3-} on dissolved rare earth concentrations in seawater [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1993, 57: 519.
- [9] Frisching F H, Brune S N. Solubility products of the trivalent rare earth phosphates [J]. *J. Chem. Eng. Data*, 1991, 36: 93.
- [10] Lee J H, Byrne R H. Examination of comparative rare earth element complexation behavior using linear free-energy relationships [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1992, 56: 1127.
- [11] Millero F J. Stability constants for the formation of rare earth inorganic complexes as a function of ionic strength [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1992, 56: 3123.
- [12] Liu X W, Byrne R H. Rare earth and yttrium phosphate solubilities in aqueous solution [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1997, 61: 1625.
- [13] Luo Y R, Byren R H. Carbonate complexation of yttrium and the rare earth elements in natural Waters [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2004, 68: 691.
- [14] Shabani M B, Akagi T, Shimizu H, et al. Determination of trace lanthanides and yttrium in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry after pre-concentration with solvent extraction and back-extraction [J]. *Anal. Chem.*, 1990, 62: 2709.
- [15] 国家环境保护总局和废水监测分析方法编委会. 水和废水监测分析方法(第三版) [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 216.

Inorganic Speciation of Rare Earth Elements in Chaohu Lake and Longganhu Lake, East China

Zhu Zhaozhou^{1, 2*}, Liu Congqiang¹, Wang Zhongliang¹, Li Jun^{1, 2}, Zhou Zhihua^{1, 2} (1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: Inorganic speciation of dissolved rare earth elements (REEs) were calculated for Chaohu and

Longganhu Laks by using the program MINTEQ 2.30. The result shows that REE-Carbonate complexes,

which account for more than 93% of total REE are the dominate and typically species in solution. Moreover, carbonator complexes (LnCO_3^+) were predicted to be the dominant species when pH between 7.2 and 8.0 and bicarbonate complexes ($\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$) were predicted to be the dominant species when $\text{pH} > 8.0$. The free ion specie (i.e., Ln^{3+}) increases in these waters with pH decreasing and accounts for about 5.03%. The percentage of REE-phosphate complexes account

Key words: MINTEQ; speciation; CO_3^{2-} ; PO_4^{3-} ; rare earths

for 1.61% of the dissolved REEs. REE-phosphate for light REEs complexes are supersaturated in Lake Chaohu and Longganhu. Furthermore, LnPO_4 for Heavy REEs are supersaturated in west of Lake Chaohu in high water period. PO_4^{3-} is responsible for limiting the dissolved REEs concentrations. REE-sulfate, REE-chloride, REE-fluoride and REE-hydroxide complexes, are negligible and generally account for less than 1% of the total dissolved REEs.

* * * * *

稀土纳米薄膜摩擦学性能研究

王 梁¹, 程先华^{1,2*}

(1. 上海交通大学机械与动力工程学院, 上海 200030; 2. 中科院兰州化学物理研究所固态润滑国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 用自组装方法可以在单晶硅表面获得稀土纳米薄膜, 得到的薄膜通过 XPS, 偏振光椭圆率测量仪、角接触仪、AFM 等手段表征。通过滑动摩擦实验, 可以测试稀土薄膜的界面粘附力。通过 DF-PM 型复复摩擦磨损试验机, 考察稀土纳米薄膜的摩擦磨损特性。实验结果表明, 稀土纳米薄膜具有低摩擦系数和高抗磨损特性。稀土纳米薄膜具有纳米级尺度、强界面结合力和低表面能, 使其成为 MEMS 装置固体润滑的理想选择。

关键词: 纳米薄膜; 摩擦学特性; MEMS; 单晶硅片

(全文见: *Journal of Rare Earths*, 2006, 24(1): 44)