

PO₄³⁻ 对巢湖溶解态稀土元素的影响研究

朱兆洲^{1,2}, 王中良¹, 王仕禄¹, 李 军^{1,2}, 周志华^{1,2}, 白 莉^{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, 贵阳 550002;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039

摘 要:运用 MINTEQ 化学平衡软件研究了巢湖磷酸盐络和形式的稀土元素。结果表明,与一般淡水体系不同,在富营养化水体中磷酸根络合形式的稀土元素在湖水中占有非常重要的地位,平均含量为 2.12%。从轻稀土 LaPO₄ 到重稀土 LuPO₄ 的含量逐渐增加,平均增加 4.34 倍。丰水期 LnPO₄ 的含量高于枯水期,丰水期 LnPO₄ 的百分含量平均是枯水期的 4.35 倍,湖泊的富营养化程度对溶解态稀土的地球化学行为有着很大的影响。巢湖所有样点 LREE 的 LnPO₄ 都处于过饱和状态,富营养化极其严重的西半湖区丰水期 HREE 的 LnPO₄ 的也处于过饱和状态,湖泊的富营养化状态对稀土的存在有很强的限制作用。

关 键 词:MINTEQ; 稀土元素; 饱和指数; PO₄³⁻

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,因而地表环境中稀土元素的地球化学研究受到环境科学和地球化学家们的关注。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],因而对稀土元素化合形态及其控制因素的研究有助于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],但针对富营养化湖泊中稀土元素的形态学及稀土元素与湖泊环境变化的关系的研究目前较少。本文以富营养化湖泊——巢湖为研究对象,用 MINTEQ 2.30 版软件模拟分析了湖泊中 PO₄³⁻ 对溶解态稀土的影响,以探讨湖泊的富营养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

根据巢湖的水文特点和富营养化程度,从西向东选取 4 个(C1~C4)代表性采样点,先后于 2003 年 1 月(枯水期)和 2003 年 7 月(丰水期)利用 GPS 分别采样,并现场滴定碱度。样品过滤后加酸冷藏保存。实验室采用国际通用方法处理样品:溶解态稀土采用液-液萃取和 ICP-MS 法进行分析^[14];主要阳离子和阴离子分别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 MINTEQ 2.30 版详细研究了 LnPO₄, Ln³⁺, Ln(CO₃)₂⁻, LnCO₃⁺, LnOH²⁺, LnSO₄⁺, LnCl²⁺ 等形态的相对含量及饱和状况。同时考虑了 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 对各种无机配体的影响。

2 结 果

(1)磷酸根络合形态稀土的相对含量:在中性和偏碱性的水体中, Ln(CO₃)₂⁻ 和 LnCO₃⁺ 为溶解态稀土的主要形式,一般占 70% 以上,其次为 Ln³⁺ 和 LnSO₄⁺; LnPO₄ 通常可以忽略。巢湖是一个富营养化型湖泊,水体偏碱性, pH 值为 7.19~8.58, 碳酸盐络合形态的稀土是溶解态稀土的主要存在形式,含量为 69.2%~99.4%。与一般淡水湖泊不同的是 LnPO₄ 形态的稀土元素在巢湖中非常重要,在湖水中的平均含量为 2.12% (表 1)。由表 1 可见,磷酸根络合的稀土元素的含量为 0.21%~6.57%, 平均为 2.12%。其中平均含量最高的 C1-7 高达 6.57%, 最低的 C3-1 点为 0.21%, 两者相差 31.29 倍之多。丰水期的 LnPO₄ 的平均含量为 3.45%, 枯水期为 0.79%, 两者相差 4.35 倍。轻重稀土元素在与磷酸根的络合过程化学行为也有很大差别。从轻

收稿日期:2006-03-28 收到

基金项目:中国科学院创新工程重要方向项目资助(KZCX3-SW-140, KZCX1-SW-12);国家自然科学基金资助(40573005)

第一作者简介:朱兆洲(1978-),男,博士研究生,主要从事微量元素环境地球化学。E-mail:zhuzhaozhou@gmail.com.

稀土元素 La 的磷酸盐络合物到重稀土元素 Lu 的络合物,其含量是递增的,平均含量增加了 3.34 倍。增幅最小的为 C1-1 点,La 的含量为 0.73%,Lu 的含量为 1.12%, LnPO_4 的含量增加了 0.53 倍。增幅最大的 C1-7 La 的含量为 1.49%,Lu 的含量为 12.57%, LnPO_4 的百分含量增加了 7.45 倍。从丰水期和枯水期的两次样品来看,溶解态稀土的磷酸盐络合形态从季节上和单个稀土元素的化学性质发

生了较大的变化,它们的行为对稀土的含量和分异都会产生影响。从分布看,从富营养化严重的西半湖区到程度较轻的东半湖区,磷酸根络合的溶解态稀土含量逐渐降低。从 C3 到 C4 点,趋近巢湖市,磷酸根络合的稀土元素含量又趋增高,可见人为活动造成的富营养化对稀土元素的地球化学行为有着很大的影响。

表 1 磷酸根络和形式的稀土在总溶解态稀土中的含量(%)

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Yb	Lu	平均
C1-1	0.73	1.68	0.69	0.85	0.88	1.53	1.19	1.03	1.10	1.10	1.17	1.05	1.12	1.09
C2-1	0.47	1.20	0.54	0.70	0.81	1.30	1.11	1.08	1.23	1.15	1.23	1.19	1.33	1.03
C3-1	0.10	0.24	0.11	0.14	0.16	0.26	0.22	0.21	0.26	0.28	0.26	0.23	0.25	0.21
C4-1	0.24	0.69	0.34	0.45	0.59	0.87	0.81	0.92	1.12	1.29	1.29	1.13	1.36	0.85
C1-7	1.49	4.55	2.44	3.26	4.51	5.20	6.02	7.49	8.32	9.55	10.00	10.05	12.57	6.57
C2-7	1.13	3.10	1.52	2.01	2.56	2.79	3.49	3.88	4.27	4.68	4.68	4.67	5.52	3.41
C3-7	0.67	1.81	0.87	1.13	1.41	1.51	1.93	2.06	2.09	2.24	2.24	2.41	2.79	1.78
C4-7	0.71	1.96	0.95	1.25	1.57	1.72	2.16	2.37	2.51	2.51	2.69	2.82	3.31	2.04

注:C1-1、C2-1、C3-1 和 C4-1 为 1 月份取样,C1-7、C2-7、C3-7 和 C4-7 为 7 月份取样

(2) LnPO_4 的饱和指数:在用 MINTEQ 软件模拟巢湖的溶解态稀土元素时发现, PO_4^{3-} 对稀土有很强的限制作用。该软件将稀土元素的 $\text{LnPO}_4(\text{s})$ 饱和状况用饱和指数(SI)表述为:

$$\text{Sat Index} = \log \text{IAP} - \log K_s = \log \{ \text{Ln}^{3+} \} \{ \text{PO}_4^{3-} \} - \log [\text{Ln}^{3+}] [\text{PO}_4^{3-}],$$

式中 $\log \text{IAP}$ 代表溶液中离子的活度积, $\log K_s$ 代表溶度积。当 $SI > 0$ 时,溶液已达到过饱和,就可能发生沉淀;当 $SI < 0$ 时,溶液未达饱和。从图 1 可见,巢湖稀土磷酸盐的饱和指数曲线保留了稀土元素原溶液中的特征:轻稀土的饱和指数大于重稀土,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。

3 讨论

稀土元素在水体中的含量非常低,为什么还能在水体中达到饱和呢?其主要原因是稀土的磷酸盐相的溶度积非常低,通常为 $10^{-26} < K_{sp}^0 < 10^{-24}$,而富营养化的湖水中磷酸根浓度却较高。

使用 MINTEQ 模拟稀土元素的形态结果显示,巢湖的 LREE 均处于过饱和状态,而 HREE 大多未达饱和。从图 1 可以看出 LREE 比 HREE 的磷酸盐更易达到饱和状态。在考虑稀土元素的磷酸盐过饱和行为时,必须首先注意到以下三点:1)

LREE 的溶度积小于 HREE 的溶度积。轻稀土的溶度积非常相近;随着原子序数的增大,从 Sm 到 Lu 的溶度积急剧增大。因此轻稀土的磷酸盐在一定程度上比重稀土更加难溶^[10~13];2)重稀土比轻稀土具有更强的络合作用,进一步降低了它的活度,因此轻稀土的活性大于重稀土^[13~15];3)湖水中 LREE 的丰度远远大于 HREE。从上述三个方面可以得出结论,轻稀土更易达到过饱和状态。

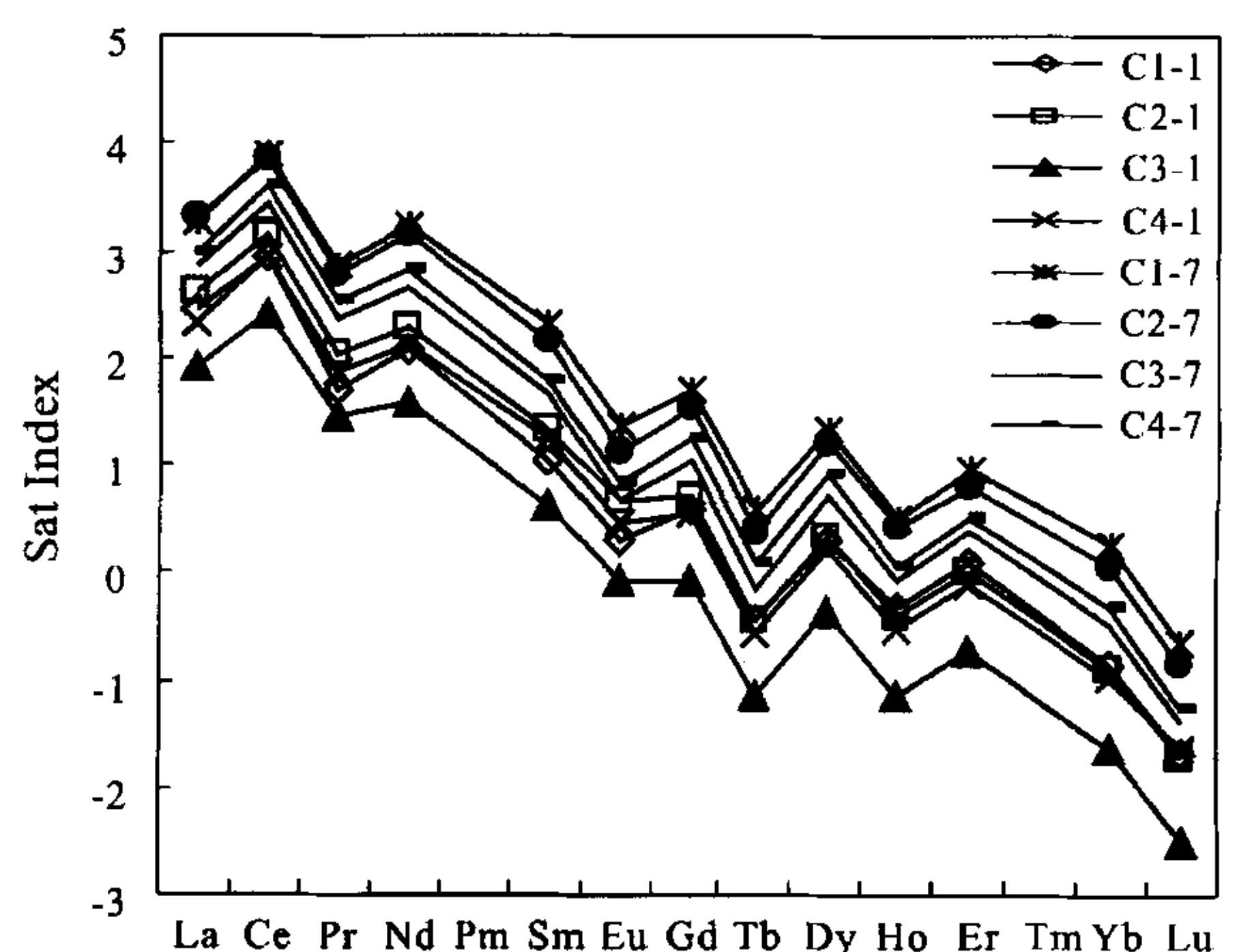


图 1 磷酸根饱和指数图

由于巢湖稀土元素的 LnPO_4 处于过饱和状态, LnPO_4 的溶解度又非常小,因此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, LnPO_4 通常可能以无定形沉淀(颗粒直径小于 0.02

μm)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。

4 结 论

(1)巢湖稀土的磷酸盐络合形式占溶解态稀土含量的 2.12% (平均),丰水期的 LnPO_4 含量是枯水期 LnPO_4 含量的 4.35 倍。从轻稀土 La 到重稀土 Lu,磷酸盐的络合含量逐渐增加,平均含量增加 3.34 倍。富营养化的程度对稀土的地球化学行为有着很大的影响。

(2)巢湖 LREE LnPO_4 形态均呈主饱和状态。在丰水期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作用。

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: 1781-1790.
- [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: 12-36.
- [3] Wood S A. The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium 1. review of available low-temperature data for inorganic complexes and the inorganic REE speciation of natural waters [J]. Chem. Geol. 1990, 82: 159-186.
- [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: 209-223.
- [5] Johannesson K H, Tang J, Daniels J M, Bounds W J, Burbige B J. Rare earth element concentrations and speciation in organic-rich blackwaters of the Great Dismal Swamp, Virginia, USA [J]. Chem. Geol., 2004, 209: 271-294.
- [6] Tosiani T, Loubet M, Viers, Valladon M, Tapia J, Marreao S, Yanes C, Ramires A, Dupre B. 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: 305-344.
- [7] Johannesson K H, Stetzenbach K J, Hodge V F, Lyons W B. Rare earth element complexation behavior in circumneutral pH ground waters: assessing the role of carbonate and phosphate ions [J]. Earth Planet Sci. Let., 1996, 139: 305-319.
- [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: 519-526.
- [9] Frisching F H, Brune S N. Solubility products of the trivalent rare-earth phosphates [J]. J. Chem. Eng. Data, 1991, 36: 93-95.
- [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: 1127-1137.
- [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: 3123-3132.
- [12] 刘丛强,吴家红,于文辉. 氢氧化铁胶体/水界面作用与地表水中稀土元素的分异——pH 控制机理的实验研究 [J]. 中国科学(D辑), 2001, 31(10): 873-880.
- [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: 691-699.
- [14] Shabani M B, Akagi T, Shimizu H, Masuda A. 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: 2709-2714.
- [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. 216-326.