

文章编号: 1000-0550(2009) 03-0529-08

湘江悬浮物的稀土元素地球化学研究¹

龚玲兰 奚小双 孔 华 戴塔根

(中南大学地学与环境工程学院 长沙 410083)

摘 要 在湘江及其支流采集了 44 件悬浮物样品进行稀土元素 EP-MS 分析。研究表明, 湘江悬浮物中稀土总量 (Σ REE)、轻稀土 (LREE) 和重稀土 (HREE) 含量分别为 63~387 $\mu\text{g/g}$ 、58.2~353 $\mu\text{g/g}$ 和 4.8~34 $\mu\text{g/g}$ 。尽管湘江悬浮物中稀土分布不均匀, 稀土含量相差很大, 所有样品的球粒陨石标准化曲线均呈向右倾斜的富 LREE 的模式, 北美页岩标准化模式为 LREE 稍富集的平坦型。湘江中下游河心与两岸水体悬浮物中稀土发生了明显分异。湘江悬浮颗粒物中 REE 受多方面因素控制, 其源区控制了 REE 分配模式, 而其稀土元素含量与颗粒中粘土矿物及重矿物有关。支流捞刀河悬浮物稀土的分布模式为 E_u 正异常型, 与北美页岩有显著差别, 捞刀河的悬浮物物源及成因有待进一步研究。

关键词 稀土元素 地球化学 湘江 悬浮沉积物

第一作者简介 龚玲兰 女 1968 年出生 博士 矿产普查与勘探 E-mail: gonglinglan@163.com

中图分类号 P595 **文献标识码** A

0 前言

REE 在表生环境中非常稳定, 在河流中主要以碎屑搬运, 沉积物中 REE 组成及分布模式主要取决于源岩, 而受风化剥蚀、搬运、沉积、成岩及变质作用影响小。因而 REE 常用作沉积物的物源示踪剂^[1~3], 河流沉积物中 REE 也被常用来示踪上陆壳的稀土组成^[4~7]。目前国内对如长江、黄河等大河稀土元素地球化学研究很多^[13~18], 但对湘江流域尚未开展类似研究工作。鉴于湘江悬浮物元素地球化学研究对于了解洞庭湖及长江物质来源、扩散特点、沉积特征等均具有重要意义, 因此本文研究了湘江及支流悬浮物的 REE 地球化学特征, 探讨城市化江段稀土变化特征、稀土组成的制约因素及其示踪意义。

以 Cullers 为代表的一批学者详细地研究了 REE 在粘土粒级中及其它粒级中富集规律^[4~5, 8, 9], 认为沉积物中粘土粒级具有与物源最近似的 REE 组成, 其 REE 配分形式可近似地代表源岩中 REE 组成特征, 而粉砂粒级尽管其矿物组成与源岩最相近, 但由于重矿物的存在而使其表征源岩 REE 特征的意义下降, 砂粒级中因石英、长石及碳酸盐矿物等稀释作用而使得 REE 模式偏离源岩中 REE 特征。由于本文分析选用平、枯水期通过 0.45 μm 滤膜截获的悬浮物, 粒径在 0.45~100 μm , 属极细沙、淤泥和粘土, 其矿物

组成以粘土矿物中的伊利石、绿泥石为主, 其来源与细粒沉积物 (< 63 μm) 一致, 只是悬浮物粒径分布的相对变化范围比细粒沉积物小, 而且悬浮物的平均粒径比细粒沉积物更细, 对元素的吸附作用更强^[10]。因此可基本排除全岩样因水动力分选造成粒级及矿物组成不同而对沉积物的 REE 组成产生的影响^[4, 5, 8, 9, 11, 12], 应能准确地反映沉积物物源信息。

研究区处于湘中丘陵与洞庭湖冲积平原过渡地带, 地貌主要为山地、丘陵、岗地、平原等; 区内地形起伏不大。研究区为东亚季风湿润气候, 气候温和, 雨量充沛, 四季分明。年均气温 16~17 $^{\circ}\text{C}$, 雨量较丰, 全年降水量为 1200~1450 mm。湘江支流有捞刀河、浏阳河、涟水、涓水等。流域内石灰岩分布很广, 变质岩广泛存在, 尤其是板岩、千枚岩、大理岩和变质碎屑岩。土壤类型多, 以红壤、黄壤、水稻土为主。

研究区是湖南省经济带的核心地区, 有长沙、湘潭、株洲和浏阳等城市, 工农业生产较快增长。城市的工业废水和生活污水多采用沿岸直排方式处置, 使湘江受到不同程度的污染。

1 样品的采集与分析

1.1 样品的采集及预处理

2004 年 12 月至 2005 年 1 月在湘江中下游段设立 7 个断面及湘江支流 4 个断面, 共采取 44 个悬浮

¹ 湖南洞庭湖生态地球化学调查项目资助

收稿日期: 2008-06-24 收修改稿日期: 2008-07-18

颗粒样品。水系布置点分别为江心、距岸 50 m 处和江心至两岸的 1/2 处; 悬浮颗粒样品以过滤法采集, 用孔径为 0.45 μm 孔径聚酯纤维膜, 加压过滤; 收集滤膜上颗粒物, 自然风干, 样品干重大于 100 mg 进行样品登记。记录悬浮物浓度 (mg/L)。

1.2 分析方法

本文悬浮物样品采用 $\text{HF-HClO}_4\text{-HNO}_3$ 进行消解, 在天津矿产地质研究所和中南大学地学院采用 ICP-MS (Inductively coupled plasma-mass spectrometry) 方法检测悬浮颗粒物中 REE 及微量元素含量。天津矿产地质研究所仪器为美国热电公司 X-7 型等离子质谱分析仪。中南大学地学院实验室所用仪器为美国 VG Plasma Quad PQ3 Turbo 型等离子质谱分析仪。监控测试精度与准确度, 分析过程中进行了重复样与标样分析, 绝大部分元素分析的相对偏差小于 5%, 表明分析结果可靠。采样及分析过程中所用聚乙烯和玻璃容器均在 14% 的 HNO_3 溶液中浸泡 24 h 以上, 并用超纯水冲洗后低温烘干。分析所用试剂除各种酸为优级纯外, 其余均为分析纯, 水为超纯水。

2 结果与讨论

2.1 REE 组成

测试结果表明: 湘江及支流稀土总量 ($\sum\text{REE}$)、轻稀土 (LREE)、重稀土 (HREE) 含量分别为 63~387 mg/kg 、58.2~353 mg/kg 和 4.8~34 mg/kg (表 1)。悬浮物中稀土含量大体遵循以下顺序: $\text{Ce} > \text{La} > \text{Nd} > \text{Pr} > \text{Sm} > \text{Gd} > \text{Dy} > \text{Er} > \text{Yb} > \text{Eu} > \text{Ho} > \text{Th} > \text{Tm} > \text{Lu}$ 。此排序与长江、珠江等大致相似^[15-19], 且与稀土元素在地壳中丰度的排序基本一致, 说明河流悬浮物中稀土元素含量分布主要受元素的地壳丰度控制。

为了避免污染影响, 取湘江各断面河心稀土含量统计, 湘江主流 7 个江段稀土总量平均为 140.68 mg/kg 、LREE 平均值为 128.95 mg/kg 、HREE 平均值为 11.73 mg/kg 、LREE/HREE 比值为 10.99 (表 2), 表明悬浮颗粒物中轻稀土较重稀土富集。除三叉矶断面河心与两岸水体悬浮物稀土含量分布较均匀外 (其变异系数小于 20%), 湘江长、株、潭各断面河心与两岸水体悬浮物中稀土分布不均匀, 发生明显分异, 变异系数分布于 20%~52%, 均超过 20%。长沙断面右岸稀土含量相对左岸大多数样品较高, 这是因为右岸比左岸工业发达、人口集中而产生的大量的生活废水及工业污水引起。湘潭左岸稀土含量较右岸

高, 可能也是由于湘潭左岸工业和城市人口集中引起的生活和工业废水引起; 株洲段在霞湾窑段水体左岸较河心和右岸含量高, 在马家河口湘江右岸含量较高, 株洲渌水河口上游 100 m 处河心稀土含量高, 与生活污水及工业废水排放有关。湘江支流河心与两岸稀土含量变异小, 涟水稀土变异系数界于 13.5%~19%, 渌水稀土变异系数界于 0.9%~6.6%, 表明渌水河心与两岸悬浮物中稀土基本均匀分布; 浏阳河河心与两岸稀土含量差异大, 变异系数界于 30%~52%, 分布不均匀, 说明浏阳河两岸可能受到浏阳市烟花鞭炮生产废水的影响。长、株、潭段不同断面悬浮颗粒物中稀土含量变化明显, 长沙暮云镇江段稀土含量较高, 湘潭段含量较低, 稀土变化明显, 其变异系数处于 20%~30% 之间, 说明沿湘江悬浮粒子的化学组成发生了变化, 长、株、潭段湘江水体受到了稀土环境污染, 可能是长、株、潭城市群人口稠密、工农业发达引起的。有些样品稀土含量高, 可能受到人类活动污染。与我国不同地带的其他河流如珠江、长江、松花江、世界沉积物平均值沉积物相比, 湘江悬浮物中的稀土含量均明显偏低, 这可能与物源有关。

2.2 REE 分布模式

湘江各河段及支流颗粒悬浮物的稀土元素分布模式都是相似的, 均呈斜率负值的模式, La-Eu 段较陡, Eu-Lu 段较平缓 (图 1)。 δCe 界于 0.68~0.86 之间, Ce 表现为弱至中等的负异常; Eu 除捞刀河为正异常外, 其他均为中等亏损 (δEu 为 0.46~0.62)。湘江及支流悬浮颗粒的稀土元素配分球粒陨石标准化模式同世界其他河流一样 (图 3), 均呈轻稀土元素相对富集的右倾模式。

相同的沉积物样品进行不同的 REE 标准化可得到不同的表现分异模式, 由于北美页岩 (North American Shale Composite, NASC) 与上陆壳 (the Upper Continental Crust UCC) 同沉积物的 REE 含量接近, 相对来说, 更适合作标准化物质, 来揭示不同沉积物的 REE 组成和分异特征差异, 本文上陆壳 (UCC) 标准化采用具有广泛代表性的 Taylor 和 McLennan^[24] 的数据, 避免了选用不同标准化数据而造成的 REE 模式解释和物源判别偏差。由图 4 可知, 湘江中下游悬浮物稀土北美页岩标准化模式为 LREE 稍富集的直线型, 其上陆壳 (UCC) 标准化模式表现为 LREE 明显富集而重稀土元素相对亏损。通常用 $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{UCC}}$ 表征轻稀土元素内部的分异程度, $(\text{Gd}/\text{Yb})_{\text{UCC}}$ 表征重稀土元素的分异程度, 从图 2 知, 从株洲经湘潭至长

沙段, 各河段 (La/Sm)_{UCC}值相近, 表明其轻稀土分异程度差不多; 长沙三叉矾 (Gd/Yb)_{UCC}值最大, 重稀土分异最明显。

从表 2 可以看出, 湘江 (La/Sm)_{UCC}值为 1.14 与

长江^[14]、黄河^[13]、世界河流颗粒物平均值、Missi Amazon河等 (La/Sm)_{UCC}值相近, 表明其轻稀土分异程度差不多; 与长江和世界河流比较(表 2 图 5), 湘江 LREE 含量相对较低, 但湘江与黄河 LREE 含量基本

表 1 湘江河段水体悬浮物中稀土元素的含量分布 (mg/kg)

Table 1 Contents of REEs in suspended matter of the Changzhutan section of Xiangjiang River (mg/kg)

Table with 20 columns: 样号, 位置, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, TREE, LREE, HREE, LREE/HREE, δCe, δEu. Rows include samples H-1 to LS-44 with their respective locations and concentrations.

注: H-长沙猴子石大桥, ID-6, 7, 8长沙东屯渡, ID-14捞刀河, S-长沙三叉戟, Y-湘潭易家湾, X-株洲霞湾, MJ-株洲马家河, XL-株洲湘江口水口,

LS38, 39, 40-湘潭谭水河口, LS42, 43, 44-株洲渌水。

表 2 湘江悬浮物中稀土与其他河流比较 (m g/kg)

Table 2 Comparison of REE concentrations in sediments of various rivers(m g/kg)

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣREE	LREE	HREE	L/H	(La/Sm) (Gd/Yb) (La/Yb)			δC _{εN}	εEu _N
	UCC	UCC	UCC	UCC	UCC	UCC	UCC	UCC	UCC	UCC	UCC	UCC	UCC	UCC	UCC	UCC	UCC	UCC	UCC	UCC	UCC		
湘江平均值	31.18	57.83	6.75	27.53	4.87	0.79	4.21	0.6	2.77	0.8	1.46	0.25	1.42	0.21	140.68	128.95	11.73	10.99	1.14	1.76	2.13	0.8	0.57
长江 ^[13]	53.35	86.79	11	34.36	6.22	1.47	5.68	0.84	4.64	0.94	2.67	0.39	2.38	0.37	211.1	193.19	17.91	10.79	1.53	1.42	2.17	0.71	0.81
黄河 ^[13]	33.45	54.12	6.47	21.15	3.96	0.85	3.68	0.55	3.04	0.61	1.67	0.25	1.5	0.26	131.56	120	11.56	10.38	1.5	1.46	2.16	0.73	0.74
长江 ^[14]	36.09	65.08	8.33	32.6	6.09	1.3	5.58	0.85	4.71	0.98	2.56	0.37	2.23	0.33	167.1	149.49	17.61	8.49	1.06	1.49	1.57	0.76	0.74
黄河 ^[14]	28.97	53.92	7.07	26.67	4.99	1.04	4.65	0.75	3.92	0.84	2.23	0.35	2.05	0.31	137.76	122.66	15.1	8.12	1.03	1.35	1.37	0.77	0.71
UCC ^[20]	32	73	7.9	33	5.7	1.24	5.21	0.85	5.8	1.04	3.4	0.5	3.1	0.48	173.22	152.84	20.38	7.5	1	1	1	0.94	0.75
NASC ^[21]	30	64	7.1	26	4.5	0.88	3.8	0.64	3.5	0.8	2.3	0.33	2.2	0.32	146.37	132.48	13.89	9.54	1.19	1.03	1.32	0.89	0.69
世界河流 ^[22]	45	95	8	35	7	1.5	5	1		1	3	0.4	3.5	0.5	205.9	191.5	14.4	13.3	1.15	0.85	1.25	0.98	0.80
M issi ^[23]	43.7	92.5		39.8	7.52	1.52	5.93		5.05		2.44		2.09	0.29	200.84	185.04	15.8	11.71	1.04	1.69	2.03		0.73
Am azon ^[23]	35	72.9		32.6	5.98	1.1	4.18		2.64		1.23		1.02	0.15	156.75	147.53	9.22	16	1.05	2.44	3.32		0.7

注: La—Lu数据: 世界河流为颗粒物平均值, UCC为平均上陆壳, NASC 据文献 21. 长江、黄河根据文献 13 14 其他数据为本文计算。

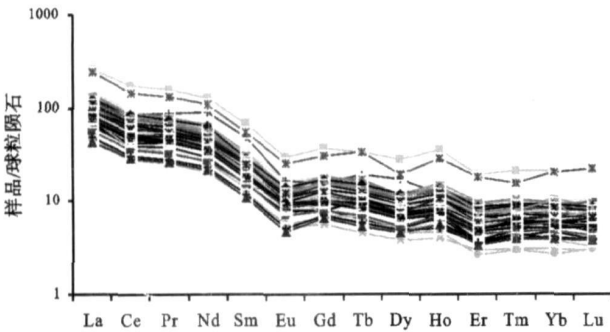


图 1 湘江及支流悬浮颗粒物稀土元素球粒陨石标准化模式
Fig. 1 Chondrite-normalized patterns of the suspended matter in the Xiangjiang River and its tributaries.

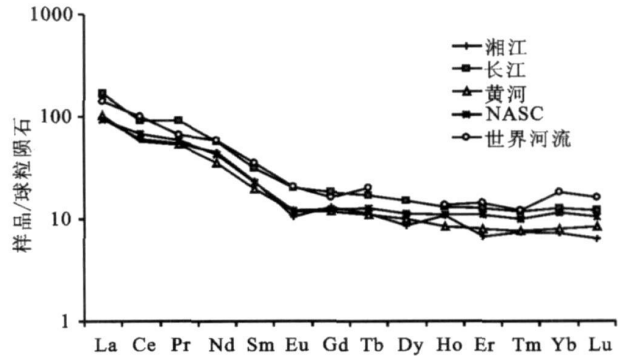


图 3 球粒陨石标准化曲线 (图中湘江稀土为本文平均值, 其他数据见表 2)

Fig 3 Chondrite-normalized patterns of the suspended matter in the Xiangjiang River and other rivers

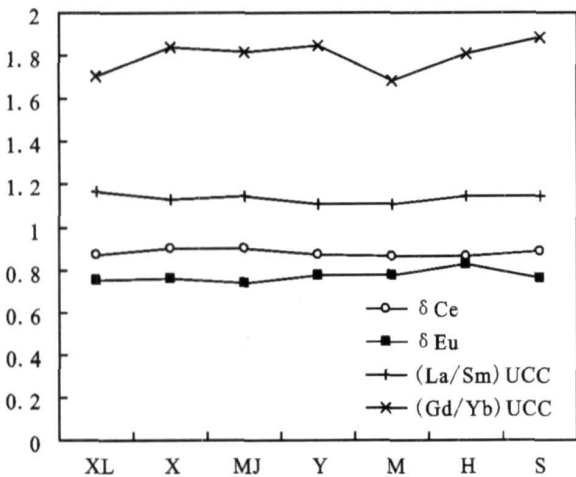


图 2 δCe、δEu、(La/Sm)_{UCC}和(Gd/Yb)_{UCC}变化图
Fig. 2 Variation diagrams of δCe, δEu, (La/Sm)_{UCC} and (Gd/Yb)_{UCC}

XL - 株洲渌水河口上; X - 株洲霞湾窑; MJ - 株洲马家河;
Y - 湘潭易家湾; M - 长沙暮云市; H - 长沙猴子石; S - 长沙三义矶

一致, 甚至稍高于黄河。湘江 (Gd/Yb)_{UCC} 为 1.76 长江为 1.42~1.49 黄河为 1.35~1.46 世界河流 0.85 M issi 河为 1.69 表明湘江重稀土分异比长江、黄河及世界河流明显。

湘江中下游及支流 (La/Yb)_{UCC} 处于 1.84~3.33 之间, 湘江 (La/Yb)_{UCC} 平均值为 2.13 与长江、黄河^[13]、M issi 河相近, 高于世界河流颗粒物平均值, 低于 Am azon 河。说明湘江中轻、重稀土之间的分异与长江、黄河^[13]、M issi 河相似, 与世界河流相比, 湘江稀土分异较大。

湘江中下游及支流悬浮物中稀土的分布模式均与北美页岩相似, 均为轻稀土富集、Eu 负异常型, 表明它们均直接来源于沉积岩的风化产物。而捞刀河悬浮物稀土的分布模式为 Eu 正异常型, 与北美页岩有显著差别。由此可判断捞刀河的悬浮物不是直接来源于受人为因素影响较小的沉积岩风化产物。

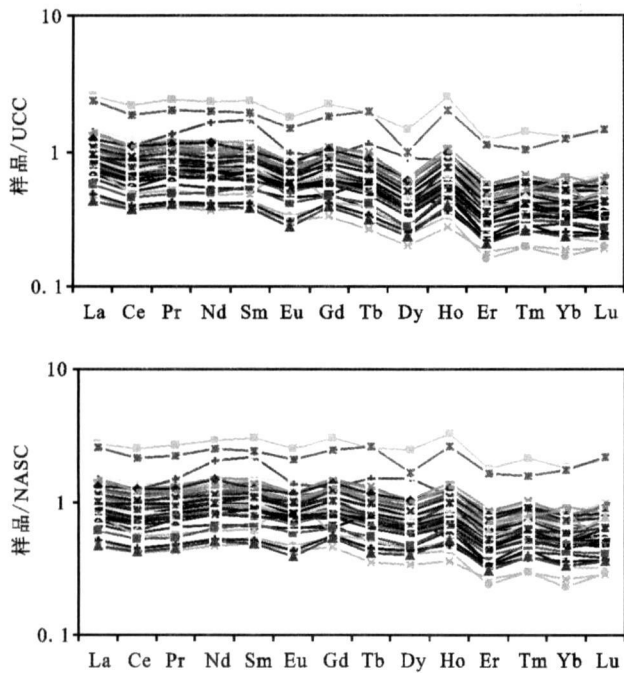


图 4 湘江及支流悬浮颗粒物稀土元素标准化分配模式
Fig. 4 The UCC- and NASC-normalized patterns of the suspended matter in the Xiangjiang River and its tributaries

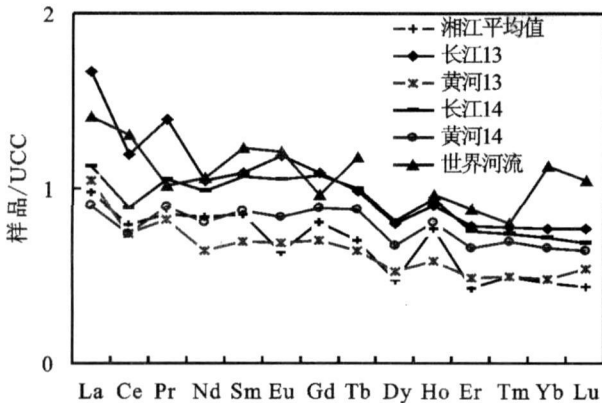


图 5 湘江及其他河流悬浮颗粒物稀土元素 UCC 标准化分配模式

Fig. 5 The UCC-normalized patterns of the suspended matter in the Xiangjiang River and other river

王立军^[15]等把天津沿海南北排污河中沉积物、悬浮物中的正 Eu 异常型解释为排污水体中大量有机质的存在是造成其稀土元素地球化学特征与天然河流显著差别的主要原因之一, 有机质的大量增加可能引起 Eu 的正异常和重稀土的相对亏损。捞刀河的悬浮物物源及成因有待进一步研究。水体及其沉积物中 Gd 正异常也被认为是人类活动污染的结果^[25-26]。湘江悬浮物中 Gd 均表现相对富集的现象

表明其有可能受到一定程度的污染影响。

2.3 悬浮物 REE 组成特征的控制因素

尽管本次研究的样品其稀土元素含量变化大, 但其所有样品的分布模式相似。湘江长、株、潭段及支流(除捞刀河外)悬浮物的物质来源应相同。除源区岩石外, 河流悬浮物中的 REE 组成可能还受到风化作用、矿物组成、吸附和解吸, 以及人类活动影响^[26]。因此, 下面笔者对这些因素对湘江悬浮物 REE 组成可能产生的影响进行逐一评价。

湘江流域物理化学风化强烈, 湘江流域强的化学风化作用使土壤呈弱酸性, pH 低使河流中胶体含量较高而吸附较多的 REE, 尤其是 LREE, Ce 易于则易迁移。稀土矿物具有明显的碱性, 当水的 pH 较低时, 稀土元素以三价自由离子形式存在; pH 值较高时, 稀土元素与 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 可产生共沉淀, 且重稀土与水中 CO_3^{2-} 、 OH^- 等还可形成更稳定的配合物, 所以高 pH 的水中相对富重稀土元素^[28]。我们测得湘江水体 pH 平均为 7.3~8 为弱碱性。这些因素决定了湘江悬浮物 REE 的组成特征: REE 含量变化大, 球粒陨石标准化模式表现为 LREE 明显富集、重 REE 相对亏损和明显的铈亏损。

矿物组成是控制沉积物中 REE 组成的另一重要因素^[4]。湘江沉积物组成轻矿物主要为石英(重量百分比 75.8%~79.2%)、长石(4.0%~6.3%)和岩屑(14.5%~20.2%)^[29]; 重矿物主要有褐铁矿、磁性矿物、锆石、钛铁矿、石榴子石、绿帘石、榍石和电气石等。

重矿物对 REE 组成特征的影响受到许多关注^[4, 5, 8, 11, 12], 重矿物含量即使是微小的变化也会对整个沉积物的 REE 组成及模式产生较大影响。榍石是主要的重矿物, 众所周知沉积物中几种含钛矿物(如黑云母、钛铁矿、榍石、钛磁铁矿)中, 只有榍石稀土含量高^[30], 榍石可能控制沉积物中 REE 含量^[9]。榍石易风化, 甚至比花岗岩类中斜长石更易风化^[31], 在风化过程中, 榍石可能发生变化形成新的次生矿物, 或者分解为其组成元素如 Ca, Ti, Si 和 REE, 这些组分薄层覆盖在沉积物颗粒表面, Ti 和 REE 相对不活泼, 无论榍石发生变化还是分解, Ti 和 REE 相关性好(图 4d), REE、HREE、LREE 与 Ti 相关分析结果为 0.86, 0.89, 0.85 说明结果是一致的。其他重矿物如锆石、石榴子石、磷灰石对稀土地球化学影响小^[30]。

悬浮物矿物组成以粘土矿物为主, 其次为石英

和长石。粘土矿物是 REE 的主要载体^[32], 其中大部分 REE 存在于粘土矿物的晶格里, 小部分被粘土矿物表面所吸附。因此, 粘土矿物对 REE 的控制可能比重矿物的控制更重要^[32]。

湘江悬浮物 REE 与 Fe_2O_3 线性相关 (图 6), 相关性为 0.97, 这是因为悬浮颗粒粒度小, 表面积大, 可以吸附更多的矿物。铁的氢氧化物是角闪石的风化产物, 以外壳沉淀在矿物颗粒上。许多文献也表明 REE 与 Fe 的氢氧化物有强的亲缘性^[33-34, 9]。REE 和 Th 相关性好 (图 6), 相关系数高达 0.95, 含沉积物中大部分 Th 赋存于独居石^[35], 磷灰石中也含有 Th^[36], 但 REE 和 P 相关性差, 说明独居石对 REE 含量贡献大。

稀土元素属于过渡类元素, 金属性很强, 又是亲石元素, 多呈氧化物或硅酸盐、磷酸盐、碳酸盐等形式存在。可与 Ca, Sr, Ti, Zr, Th, Fe, K 等发生类质同象置换。

3 结论

(1) 湘江及支流悬浮物中稀土组成变化很大, 其稀土总量、轻稀土和重稀土含量变化范围分别为 63~387 mg/kg, 58.2~353 mg/kg 和 4.8~34 mg/kg。湘江中下游河心与两岸水体悬浮物中稀土分布不均匀, 发生了明显分异, 研究段湘江水体可能受到了稀土污染。

(2) 湘江及支流悬浮物中稀土含量变化很大, 但其稀土元素标准化分布模式基本一致 (除捞刀河外)。球粒陨石标准化曲线均轻稀土富集型, 负 E_u 异常明显, 北美页岩标准化模式为 LREE 稍富集的平台型。

(3) 捞刀河悬浮物稀土的分布模式为 E_u 正异常型, 表明捞刀河的悬浮物不是直接来源于受人为因素影响较小的沉积岩风化产物, 而是可能与人为污染导致的有机质大量增加有关, 捞刀河的悬浮物物源及成因有待进一步研究。

(4) 湘江悬浮颗粒物中 REE 地球化学特征受风化作用、矿物组成、吸附和解吸等多种方面因素控制, 其稀土元素含量与悬浮物颗粒中粘土矿物及重矿物密切相关。

致谢 感谢中南大学吴哲虹教授、湖南省环境监测中心等专家的帮助与指导。

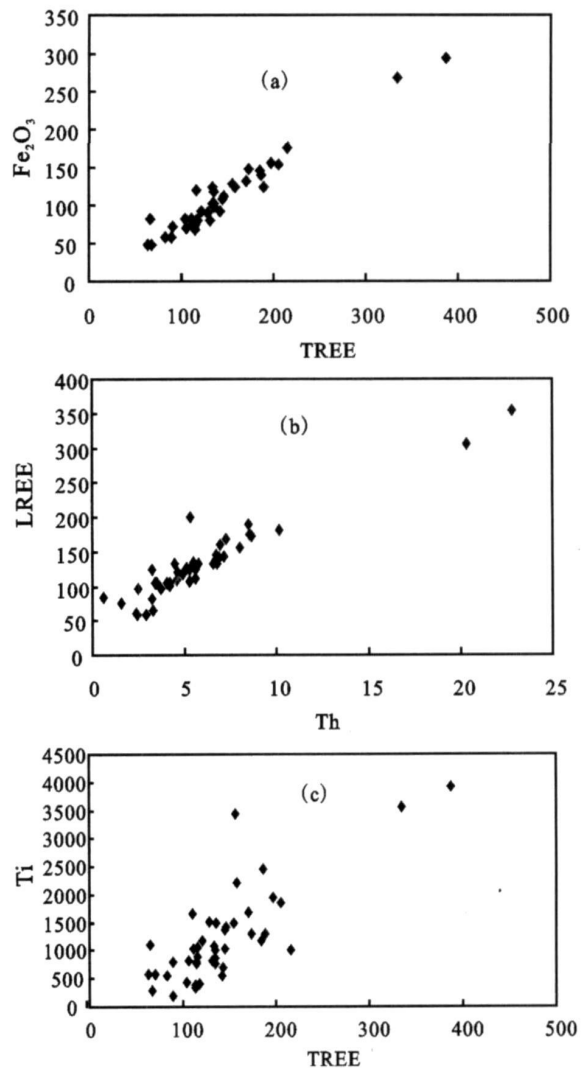


图 6 Fe_2O_3 与 TREE, Ti 与 TREE, LREE 与 Th 变化图

Fig. 6 Variation diagrams of Fe_2O_3 -TREE, Ti+TREE and LREE-Th

参考文献 (References)

- 1 Klaver G Th, Van Weering T C E. Rare earth element fractionation by selective sediment dispersal in surface sediments: the Skagerrak [J]. *Marine Geology*, 1993, 111: 345-359
- 2 Vital H, Statterger K, Gabe-Schonberg C D. Composition and trace-element geochemistry of detrital clay and heavy-mineral suites of the lowmost Amazon River: a provenance study [J]. *Journal of Sedimentary Research*, 1999, 69: 563-575
- 3 Niek Crosby Munksgaard, Kezia Lin, David Livingstone Pany. Rare earth elements as provenance indicators in North Australian estuarine and coastal marine sediments [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2003, 57: 399-409
- 4 Cullers R L, Barre T, Carlson R. REE and mineralogic changes in

- Holocene soil and stream sediment [J]. *Chemical Geology*, 1987, 63: 275-297
- 5 Cullers R L, Basu A, Suttner L J. Geochemical signature of provenance in sand-size mineral in soil and stream near the labacco rool barolith Mon tana USA [J]. *Chemical Geology*, 1988, 70: 335-348
 - 6 McLennan S M, Taylor S R. Sedimentary rocks and crustal evolution tectonic setting and secular trends [J]. *Journal of Geology*, 1991, 99: 1-21
 - 7 McLennan S M. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes [J]. *Reviews in Mineralogy*, 1989, 21: 169-200
 - 8 Condie K C. Another look at REEs in shales [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1991, 55: 2527-2531
 - 9 Pramod Singh V, Rajamani. REE geochemistry of recent clastic sediments from the Kaveri floodplains southern India: implication to source area weathering and sedimentary processes [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65(18): 3093-3108
 - 10 杜青, 文湘华, 李莉莉, 等. 天然水体沉积物对重金属离子的吸附特性 [J]. *环境化学*, 1996, 15(3): 199-206 [Du Qing, Wen Xianghua, Li Lili, *et al.* Adsorption behaviors of the natural sediment on heavy metals [J]. *Environmental Chemistry*, 1996, 15(3): 199-206]
 - 11 Sholkovitz E R. Rare earth elements in the sediments of the North Atlantic Ocean, Amazon Delta, and East China Sea: Reinterpretation of terrigenous input patterns to the oceans [J]. *American Journal of Science*, 1988, 288: 236
 - 12 Sholkovitz E R. Rare earth elements in marine sediments and geochemical standards [J]. *Chemical Geology*, 1990, 88: 333-347
 - 13 杨守业, 李从先, Lee C B, 等. 黄海周边河流的稀土元素地球化学及沉积物物源示踪 [J]. *科学通报*, 2003, 48(11): 1233-1236 [Yang Shouye, Li Congxian, Lee C B, *et al.* The trace-element geochemistry and source tracing of sediments from rivers around Huangha [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2003, 48(11): 1233-1236]
 - 14 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 [Yang Shouye, Li Congxian. REE geochemistry and tracing application in the Yangtze River and the Yellow River sediments [J]. *Geochimica*, 1999, 28(4): 374-380]
 - 15 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 [Wang Lijun, Liang Tao, Ding Liqiang, *et al.* Geochemical characteristics of rare earth elements in sewage discharge channels in Tianjin [J]. *Journal of the Chinese Rare Earths*, 2003, 21(6): 699-705]
 - 16 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 [Wang Lijun, Zhang Chaosheng, Zhang Shen. Geochemical characteristics of rare earth elements the Zhujiang River in Guangzhou [J]. *Acta Geographica Sinica*, 1998, 53(5): 453-462]
 - 17 Chaosheng Zhang, Lijun Wang, Shen Zhang. Geochemistry of rare earth elements in the mainstream of the Yangtze River, China [J]. *Applied Geochemistry*, 1998, 13(4): 451-462
 - 18 王立军, 章申, 张朝生, 李岫霞. 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): 57-65 [Wang Lijun, Zhang Shen, Zhang Chaosheng, Li Xiuxia. Aquatic environmental geochemistry characteristics of rare earth elements in the middle-lower reaches of Changjiang (Yangtze) river [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1995, 15(1): 57-65]
 - 19 Zhu W, Kennedy M, de Leer E W B, *et al.* Distribution and modeling of rare earth elements in Chinese river sediments [J]. *The Science of the Total Environment*, 1997, 204: 233-243
 - 20 Taylor S R, Srttike. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution* [M]. Oxford: Blackwells, 1985: 29-45
 - 21 Peter Gramet, Larry A Haskin, Randy L Korotex, *et al.* The "north American Shale Composite": its compilation, major and trace element characteristics [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1984, 48: 2469
 - 22 Chester R. *Marine Geochemistry* [M]. Oxford: Blackwell, 2000: 353
 - 23 Steven J Goldstein, Stein B Jacobsen. Rare earth elements in river waters [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1988, 89(1): 35-47
 - 24 Condie K C. Another look at REEs in shales [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1991, 55: 2527-2531
 - 25 Francoise Elbaz Pouliche, Jean Luc Seidel, Clara Othoniel. Occurrence of an anthropogenic gadolinium anomaly in river and coastal waters of Southern France [J]. *Water Research*, 2002, 36: 1102-1105
 - 26 Bau M. Anthropogenic origin of positive Gadolinium anomalies in river waters [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1996, 143: 245
 - 27 Egashira K, Fujii K, Yanasaki S, *et al.* Rare earth element and clay minerals of paddy soils from the central region of the Mekong River [J]. *Laos Geodema*, 1997b, 78: 237-249
 - 28 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): 10-151 [Chen Ying, Wang Xiaorong, Pen An. The research progress of fractionation among the rare earth elements [J]. *Advances in Environmental Science*, 1999, 7(1): 10-151]
 - 29 王中波, 杨守业, 李萍, 等. 长江水系沉积物碎屑矿物组成及其示踪意义 [J]. *沉积学报*, 2006, 24(4): 570-578 [Wang Zhongbo, Yang Shouye, Li Ping, *et al.* Detrital mineral compositions of the Changjiang River sediments and their tracing implications [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2006, 24(4): 570-578]
 - 30 Basir S R, Balakrishnan S. Geochemistry of sphene from granodiorites surrounding the Huttimaski Schist Belt: Significance to rare earth element (REE) modeling [J]. *Journal of Geology Society of India*, 1999, 54: 107-120
 - 31 Condie K C, Dengate J, Cullers R L. Behaviour of rare earth elements in a palaeoweathering profile on granodiorite in the Front Range, Colorado, U. S. A [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59: 279-274
 - 32 Condie K C. Another look at REEs in shales [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1991, 55: 2527-2531
 - 33 Fleet A J. Aqueous and sedimentation geochemistry of the rare

- earths[C]// Henderson P, ed. Rare Earth Element Geochemistry. Elsevier, Amsterdam, 1984. 343-373
- 34 Baum, Duiski P. Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in riverwaters[J]. Earth and Planetary Science Letters. 1996. 143(1-4): 245-255
- 35 Gron et L P, Silver S T. Rare earth element distributions among minerals in a granodiorite and their petrogenetic implications [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta. 1983. 47. 925-939
- 36 Weber H E T, Owen R M, Dickens G R, et al. Causes and implication of the middle rare earth element depletion in the eolian component of North Pacific sediment [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta. 1998. 62. 1735-1744

Geochemistry of Rare Earth Elements in the Suspended Particulate Matters of Xiangjiang River

GONG Ling-lan XIXiao-shuang KONG Hua DAITa-gen

(School of Geosciences and Environmental Engineering of Central South University, Changsha 410083)

Abstract Forty-four sediment samples were collected from the Xiangjiang River and its tributary, and its REE concentrations were analyzed using Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS). The total REE concentration (\sum REE), light REE (LREE) and heavy-REE concentration (HREE) were 63~387, 58.2~353 and 4.8~34 mg·kg⁻¹, respectively. In spite of district differences in REE concentrations, the chondrite-normalized REE patterns are characterized by LREE-rich right curves in the suspended matter of all samples. The REE curve normalized by North America shales (NASC) is a horizontal one. REE in suspended matter of Xiangjiang River are controlled by many kinds of factors, probably associated with clay minerals and heavy minerals. The chondrite-normalized REE patterns in suspended matter of Laodao river displayed positive Eu anomaly, which is distinctly different from North America shales and its sources and origin need to be further studied in the future.

Key words rare earth elements, geochemistry, Xiangjiang River, suspended sediment