

文章编号: 1000-0550(2004)03-0500-07

黄河包头段颗粒物中轻稀土元素的分布特征

何江¹ 米娜¹ 匡运臣² 樊庆云² 王霞²
关伟¹ 李桂海¹ 李朝生¹ 王新伟¹

1(内蒙古大学生态与环境科学系 呼和浩特 010021) 2(包头市环境监测站 内蒙古包头 014030)

摘要 干流表层沉积物和悬浮物中各轻稀土元素的总量、非稳定态及非稳定态之和的横向分布特征,以及稀土元素的配分模式和地球化学特征参数均揭示,来自包头市工业废水的外源轻稀土元素对黄河包头段干流具有一定的迭加作用;柱状沉积物中各轻稀土元素的含量、非稳定态及其非稳定态之和的纵向变化规律则揭示,这种迭加作用呈逐年递减之势,但又由于支流柱状沉积物中非稳定态稀土元素的含量较高,从而仍有对干流产生进一步迭加的潜势。

关键词 黄河包头段 表层沉积物 悬浮物 轻稀土元素

第一作者简介 何江 男 1958年出生 教授 博士生导师 环境地球化学和污染生态学

中图分类号 X522 **文献标识码** A

近年来,国内学者对黄河沉积物中重金属元素的地球化学特征进行了较为系统的研究^[1~3],但对黄河各要素中稀土元素的地球化学特征研究甚少。包头市重点稀土企业达34家之多(还不包括许多小型企业),这些企业通过昆都仑河、四道沙河等排污河沟将稀土工业废水全部排向黄河。鉴于黄河包头段干流和支流沉积物富集轻稀土元素的特征,并结合包头市稀土企业主要生产轻稀土元素的实际情况,本文开展了黄河包头段颗粒物中轻稀土元素的含量、形态及其时空变化规律的研究,以期探讨来自包头市工业废水的外源轻稀土对黄河包头段干流迭加作用过程及其历史,并为包头市工业废水的综合治理提供科学依据。

1 研究方法

1.1 样品采集

于2002年10月在黄河包头段干流(色气、昭君坟、昆都仑河入黄河口、四道沙河入黄河口、磴口断面)及两条主要支流(昆都仑河、四道沙河)下游入黄河口前的河段进行了系统的样品采集(图1)。采样站位多布设于水流较缓,沉积较好的地带。在同一站位同时采集上覆水样与沉积物样。沉积物柱状样利用无扰动采样器^[4]采集,沉积物柱和上覆水柱界面清晰,现场用胶管将上层水相吸弃后,以2cm为间隔分层取沉积物样于50ml聚乙烯螺口离心管中。上

覆水样现场过0.45 μm滤膜后获得悬浮物样。悬浮物及沉积物样在实验室于低温(<60℃)下烘干,搅匀后筛取<63 μm粒级部分备用。

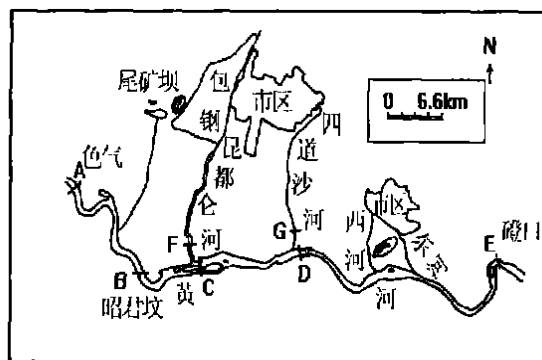


图1 采样站位示意图

Fig. 1 The sampling location

1.2 实验及分析方法

形态分析采用分级连续提取法^[5]。悬浮物和沉积物均用HF-HClO₄-HNO₃消解。稀土元素用等离子质谱法(ICP-MS,美国Perkin Elmer公司,E-LAN5000型)测定。分析过程中进行了重复样和标样分析,绝大部分分析元素的相对偏差小于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HNO₃溶液中浸泡24h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(10N 型 UPW 超纯水器)。

2 结果与讨论

2.1 轻稀土元素的含量分布特征

2.1.1 轻稀土元素含量的横向分布特征

干流表层沉积物和悬浮物中 La、Ce、Nd、Sm 等 4 种轻稀土元素的含量均表现由上游而下游含量逐渐升高,并于四道沙河入黄河口处达到极值,又至磴口断面下降的趋势(图 2)。这一变化趋势揭示,包头市

稀土工业废水所携带的外源轻稀土元素对黄河包头段干流具有一定的迭加作用,同时也说明黄河沉积物对轻稀土元素具有较强的自净能力。

四道沙河流域两侧稀土企业众多,在包头市 34 家重点稀土企业中就有 20 家将稀土工业废水全部排向四道沙河(还不包括许多小型企业)。这既是导致表层沉积物和悬浮物中轻稀土元素含量同时在 D 站位达到极值的主要原因,同时也说明,几条主要支流排污沟中,以四道沙河对干流水体稀土元素迭加的贡献率为最大。

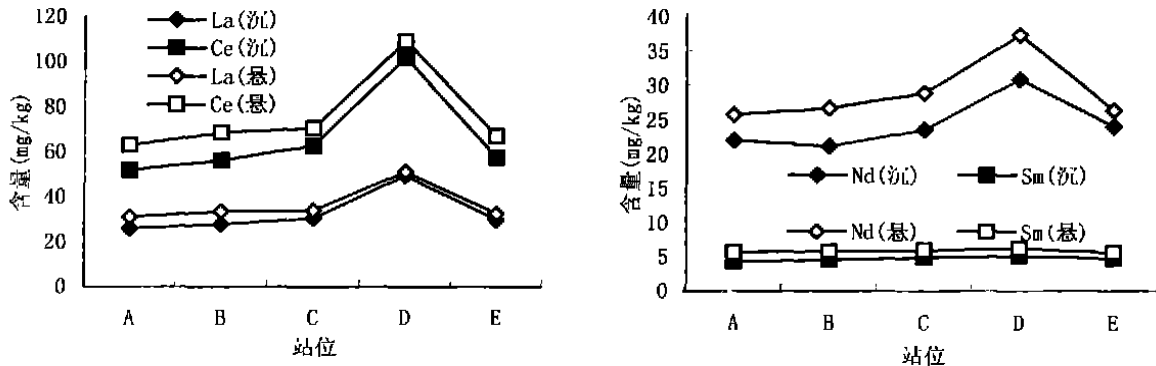


图 2 各稀土元素含量的沿程分布

Fig. 2 The distribution of contents of every REE along the river

研究得知,悬浮物与表层沉积物中各轻稀土元素含量的相关系数均达 0.99,揭示了稀土元素通过沉降和再悬浮过程在悬浮物和表层沉积物中进行交换和再分配。通常情况下,悬浮物的粒径和粒径范围均较沉积物小^[6],因之悬浮物的比表面、表面吸附位数等都强于沉积物,这可能是导致各站位悬浮物中轻稀土元素含量高于相应站位表层沉积物的主要原因(图 2)。

2.1.2 轻稀土元素含量的纵向分布特征

垂向上干流沉积物中各轻稀土元素的含量均表现一定的起伏变化(图 3),但总体表现出自下而上递减的变化趋势。这一变化趋势可能反映了黄河干流动力学条件的复杂多变,以及沉积物的性质如粒度、有机碳含量和矿物组成的垂向变化对稀土元素分布的影响,同时也可能说明来自包头市工业废水的外源轻稀土元素对黄河包头段干流迭加有逐步递减之势。导致这一变化趋势的确切原因还有待进一步的工作查明确正。

支流柱状沉积物中各轻稀土元素的含量较干流

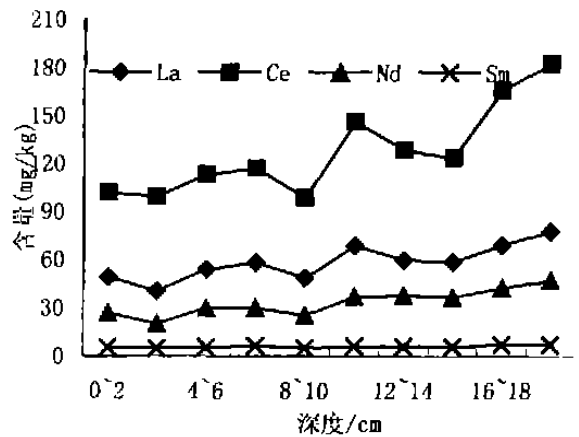


图 3 干流沉积物中各稀土元素总量的垂向分布

Fig. 3 The vertical distribution of total contents of every REE in the sediment cores in the mainstream

高 2 个数量级,显示轻稀土元素高倍富集的特点。支流柱状沉积物中各轻稀土元素的含量在 8~14 cm 深度范围内出现含量高峰,在 8cm 以上的深度范围内含量有所降低,纵向变化趋势与干流基本相似(图 4),揭示出支流与干流沉积物中轻稀土元素在地球

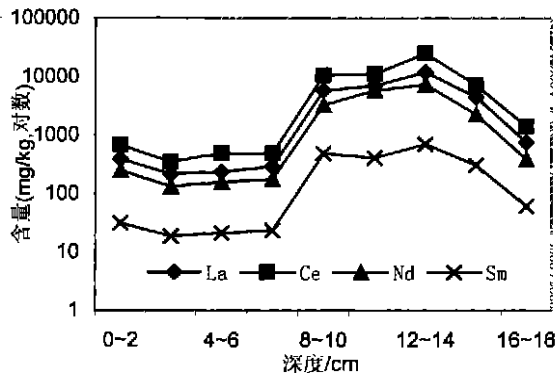


图4 支流沉积物中各稀土元素总量的垂向分布
Fig. 4 The vertical distribution of total contents of every REE in the sediment cores in the branch

化学上的继承性和同源性。这一变化趋势可能反映了包头市稀土工业排放废水量的变化,也可能反映了支流沉积物的性质如粒度、有机碳含量和矿物组成的垂向变化对稀土元素分布的影响。早期由于包头市稀土工业的迅猛发展,大量未经处理的稀土工业废水直接排入支流,再加上支流水动力条件比较稳定,大

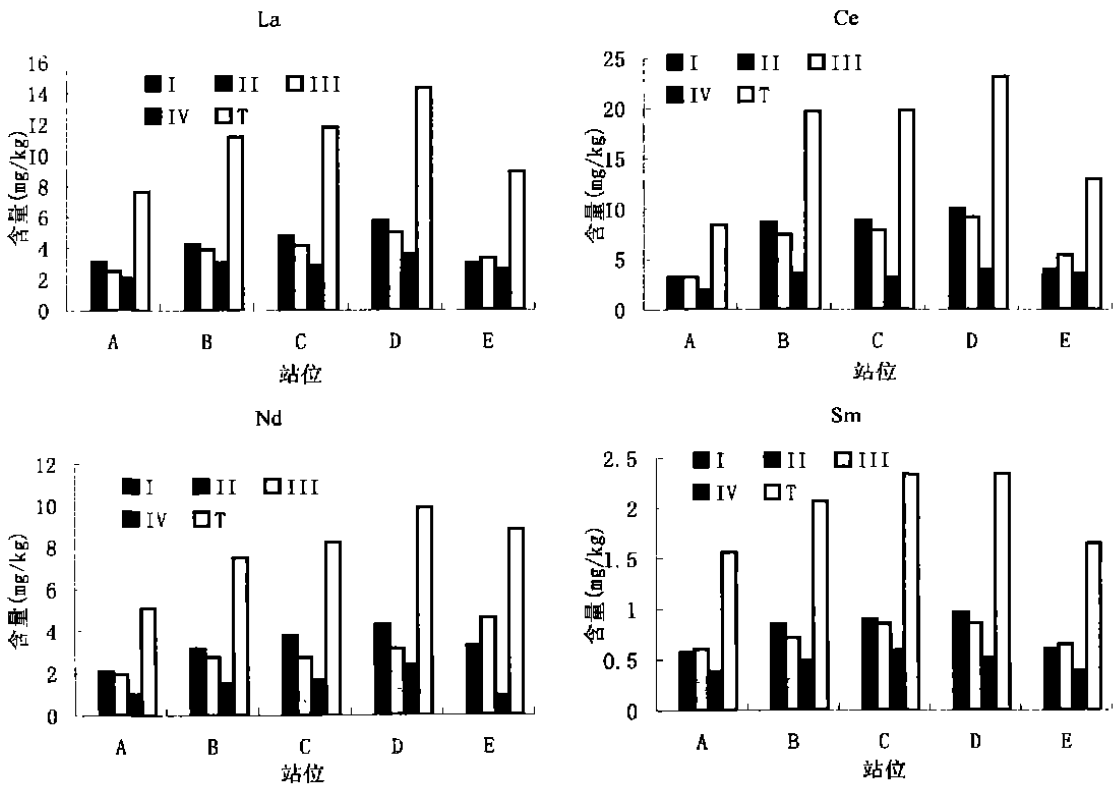
量稀土元素在支流河床底部沉积,导致某一层位出现峰值;近几年来随着对稀土企业管理力度的加大,稀土企业正在对其产生的废水进行治理,使排入支流的稀土元素得到有效的控制,因此稀土元素总量也随之降低。但导致这一变化趋势的确切原因仍需进一步查明。

2.2 轻稀土元素的形态分布特征

颗粒物中可交换态()、碳酸盐结合态()、铁锰氧化物结合态()和有机质结合态(),在某些特定条件下是不稳定的,易转化为生物可给态,统称为“非稳定态”;而残渣态()因保持在矿物晶格中,非常稳定,称为“稳定态”。表生环境下,沉积物中原生相(残渣态)稀土元素一般不再参与水-沉积物系统的再平衡分配,外源稀土元素主要迭加在沉积物次生相(非稳定态)中,因此本文主要讨论 La、Ce、Nd、Sm 4 种轻稀土元素非稳定态的分布特征。

2.2.1 轻稀土元素形态的横向分布特征

碳酸盐结合态()和铁锰氧化物结合态()是干流表层沉积物和悬浮物中非稳定态的主导形态,有



注: 为可交换态(含量极微,图上基本显示不出), 为碳酸盐结合态, 为铁锰氧化物结合态, 为有机质结合态,T为 、 和 含量之和(下同)

图5 稀土元素在各站点表层沉积物中的形态分布

Fig. 5 Speciation of REEs in the surface sediment of every site

机质结合态()次之,可交换态()的含量极微(图 5,图 6),各站位所有样品基本均未检出。

研究表明,表层沉积物中碳酸盐结合态含量低于相应站位悬浮物,这与悬浮物的平均粒径比表层沉积物细,以及黄河沉积物中碳酸盐含量随粒级变细而增加有关^[7];表层沉积物和悬浮物中铁锰氧化物结合态含量与碳酸盐结合态一致,这是由于悬浮物中铁锰氧化物的含量高于表层沉积物所致的;悬浮物中有机质结合态含量高于表层沉积物,则与黄河悬浮物中有

机质含量显著高于表层沉积物相一致^[6]。

表层沉积物和悬浮物中,无论是碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机质结合态,还是各非稳定态的和,均表现为由上游而下游逐渐升高,在 D 站位达到峰值,又至 E 站位降低的总体变化趋势(图 5,图 6),进一步揭示了包头市稀土工业废水所携带的外源轻稀土元素对黄河包头段干流具有一定的迭加作用,以及外源稀土元素主要迭加在沉积物次生相(非稳定态)中的规律。

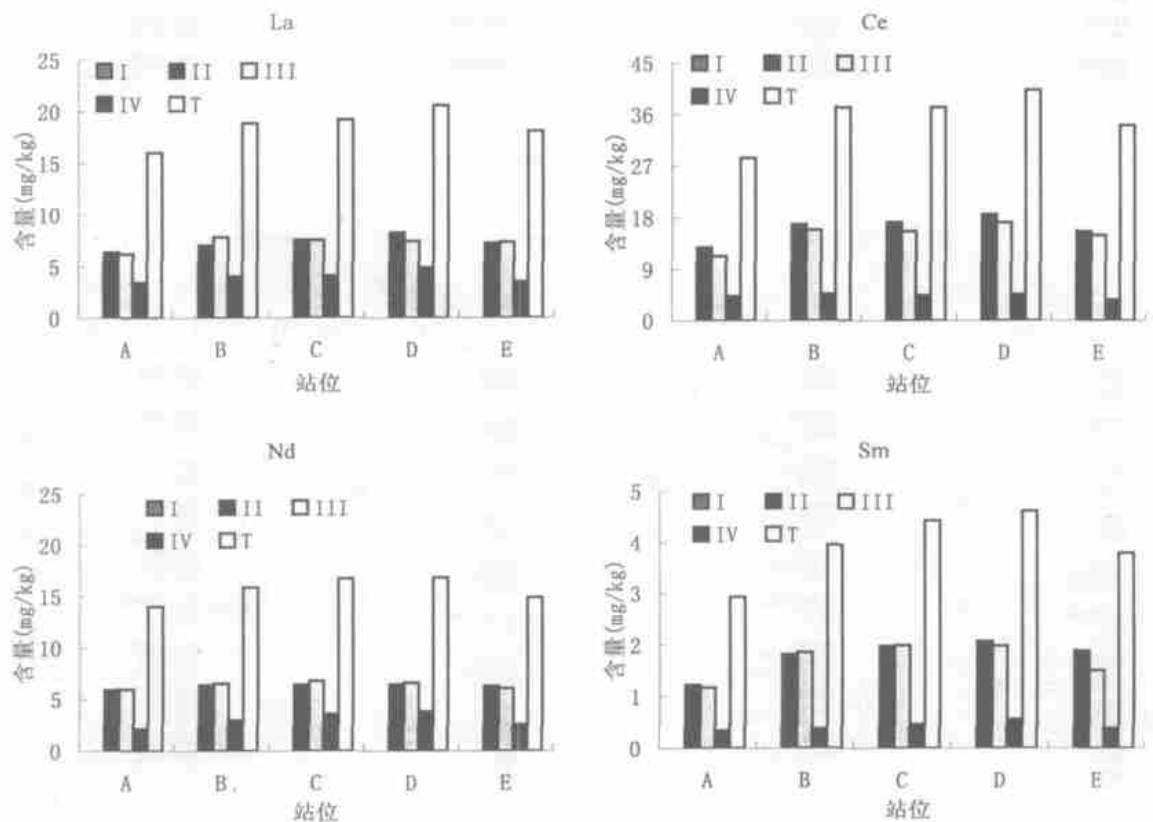


图 6 稀土元素在各站位悬浮物中的形态分布

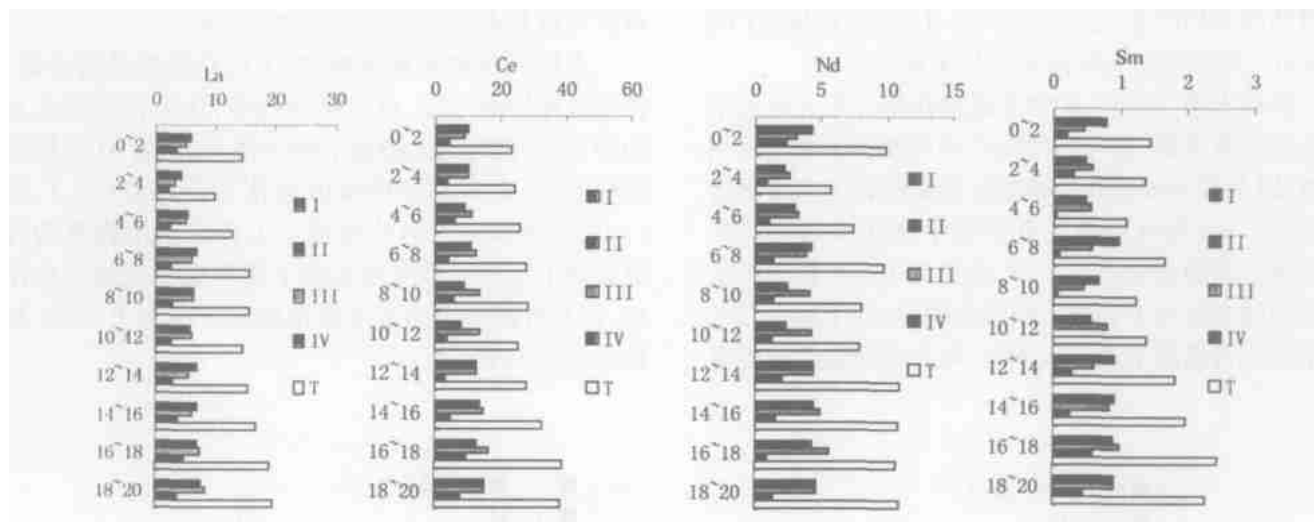
Fig. 6 Speciation of REEs in the suspended matter of every site

2.2.2 轻稀土元素形态的纵向分布特征

干流柱状沉积物各层位中非稳定态稀土元素仍以碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态为主导形态,所有样品中可交换态亦基本未检出(图 7)。纵向上,各轻稀土元素的碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机质结合态,特别是各轻稀土元素非稳定态的和,总体上均表现出随深度的递减而减小的变化趋势,揭示尽管来自包头市工业废水的外源轻稀土元素对黄河水体沉积物有一定的迭加作用,但有逐步递减的趋势。与干流相比,支流柱状沉积物中绝大部分轻稀土

元素的可交换态都有检出,同时碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态含量有所增加,有机质结合态含量明显增加。这与支流水动力条件相对稳定,水体的还原程度较高,从而有利于有机质的富集有关。研究揭示,支流上覆水中溶解态稀土元素的含量明显高于干流,这与上述支流柱状沉积物中各轻稀土元素非稳定态所占比例高于干流相一致。

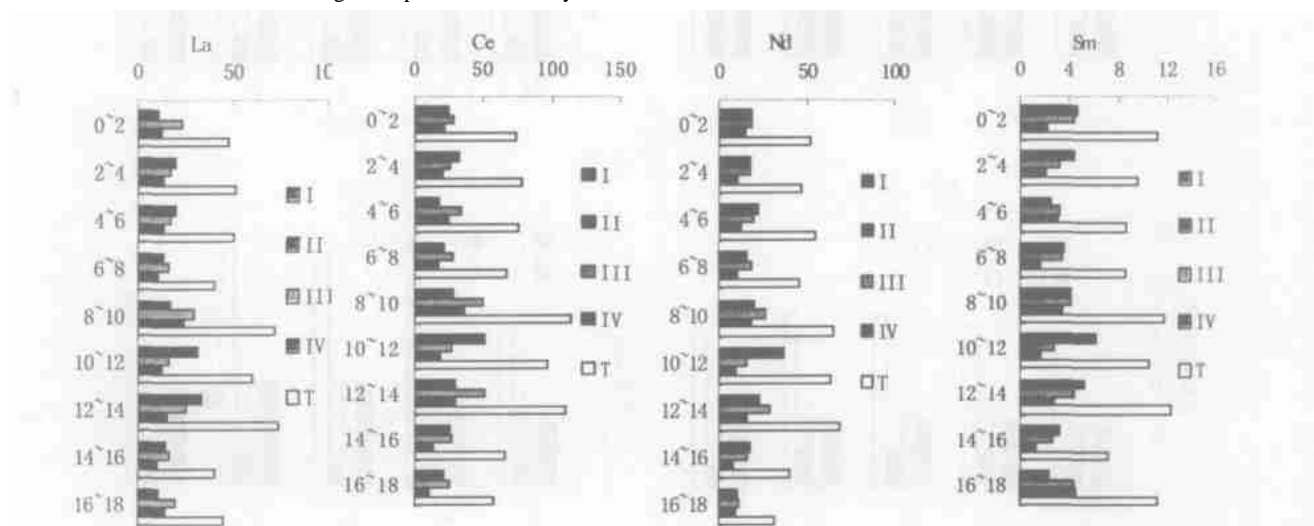
纵向上支流柱状沉积物中轻稀土元素的碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机质结合态的含量及非稳定态的含量之和虽有波动,但总体上仍表现出随



注:纵轴为深度(单位:cm),横轴为各态含量(单位:mg/kg)

图7 干流柱状沉积物中各稀土元素非稳定态的分布

Fig. 7 Speciation of every REE in the sediment cores in the mainstream



注:纵轴为深度(单位:cm),横轴为各态含量(单位:mg/kg)

图8 支流柱状沉积物中各稀土元素非稳定态的分布

Fig. 8 Speciation of every REE in the sediment cores in the branch

深度的递减而减少的变化趋势,并均在8-16cm的深度范围内达到峰值(图8),与前述支流柱状沉积物中轻稀土元素总量的垂向变化规律基本一致。这进一步说明包头市工业废水所携带的外源稀土对支流具有明显的迭加作用,进而对黄河包头段干流具有一定的现实和潜在迭加作用。

2.3 稀土元素配分模式与黄河干流轻稀土元素的来源

研究揭示,A、B、C、E 4个站位(图1)悬浮物和表层沉积物中稀土元素分布模式相似,均属于轻稀土富集,Eu中度亏损型;稀土元素各地球化学特征参数及

分布模式与中国黄土基本一致,而与世界页岩存在一定差异(图9,图10),表明上述站位的颗粒物主要来源于水土流失严重的黄土高原。

D站位表层沉积物和悬浮物稀土元素的分布模式曲线亦相似。但与上述4个站位相比,La~Eu段相对陡,特别是La和Ce明显漂移,Eu~Lu段基本重合,L/H分别为14.99和14.70,Eu分别为0.61和0.68,轻稀土元素更加富集。说明D站位轻稀土元素来源与其它4个站位有一定差别,重稀土元素来源一致。D站位颗粒物中轻稀土元素分布模式曲线形

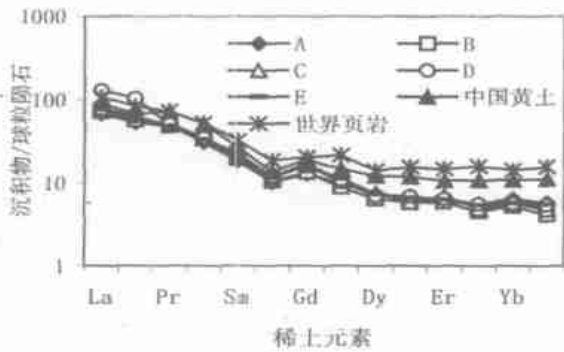


图 9 黄河表层沉积物稀土元素分布模式
Fig. 9 The distribution pattern of REEs in the Yellow River surface sediment

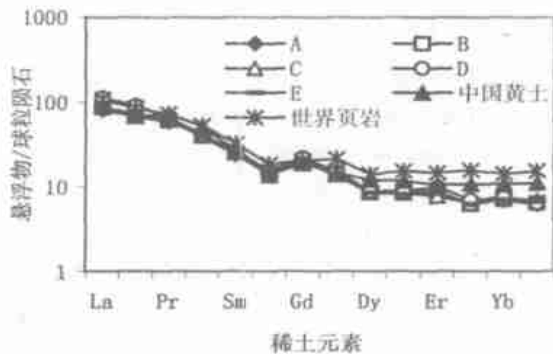


图 10 黄河悬浮物稀土元素分布模式
Fig. 10 The distribution pattern of REEs in the Yellow River suspended matter

状与中国黄土亦有一定的差别, L/H 明显高于中国黄土, 悬浮物和表层沉积物的 $(La/Sm)_N$ (分别为 5.22 和 5.77) 大于中国黄土 (3.60), 而重稀土分布模式则与中国黄土基本一致。这说明 D 站位颗粒物中轻稀土元素并非完全来源于中国黄土, 而有外源稀土元素的加入。与世界页岩稀土元素分布模式的明显差异说明, 稀土元素的来源与上游集水区沉积岩的风化产物也无直接关系。与 G 站位相比 (图 11), 两者轻稀土元素的地球化学特征参数和分布模式曲线都极为相近。这进一步揭示了黄河包头段干流与支流沉积物中轻稀土元素的继承性和同源性, 以及来自包头市稀土工业废水的外源轻稀土 La、Ce、Nd、Sm 对黄河包头段干流的迭加作用。

3 结论

(1) 横向上, 干流表层沉积物和悬浮物中, 无论是各轻稀土元素的总量, 还是各非稳定态及其非稳定态的和, 均表现为由上游而下游含量逐渐升高, 并于

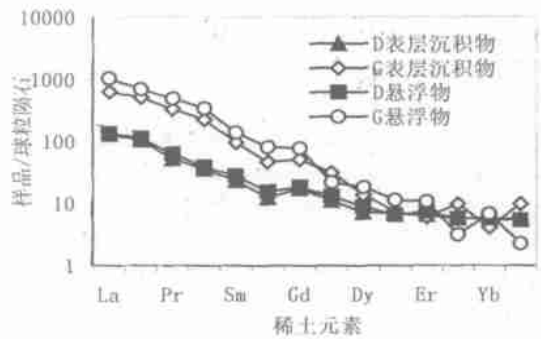


图 11 黄河 D 站位和 G 站位分布模式对比图
Fig. 11 The distribution pattern in site D and G

四道沙河入黄河口处达到极值, 又至磴口断面下降的趋势, 揭示出来自工业废水的外源轻稀土对黄河包头段干流具有一定的迭加作用以及黄河沉积物对轻稀土元素具有较强的自净能力。

(2) 垂向上, 干流与支流柱状沉积物中各轻稀土元素的含量总体表现为自下而上递减的变化趋势。可能反映了黄河干流水动力学条件的复杂多变, 以及沉积物的性质如粒度、有机碳含量和矿物组成的垂向变化对稀土元素分布的影响, 同时也可能说明来自包头市工业废水的外源轻稀土元素对黄河包头段干流迭加有逐步递减之势。干流和支流柱状沉积物中各轻稀土元素非稳定态及其非稳定态的和总体上呈现随深度的递减而减小的变化趋势。这一方面进一步反映了来自工业废水的外源轻稀土元素对黄河包头段干流迭加有逐步递减之势, 又反映了支流对干流具有潜在迭加作用。

参考文献 (References)

- 李任伟, 李禾, 李原, 等. 黄河三角洲沉积物中重金属、氮和磷污染研究. 沉积学报, 2001, 19(4): 622 ~ 629 [Li Renwei, Li He, Li Yuan, et al. Study of the heavy metal, nitrogen and phosphorus contaminants in the sediments of the Yellow River Delta. Acta Sedimentologica Sinica, 2001, 19 (4): 622 ~ 629]
- 何江, 李朝生, 王新伟, 等. 多离子体系中黄河沉积物对重金属的竞争吸附研究. 沉积学报, 2003, 21 (3): [He Jiang, Li Chaosheng, Wang Xinwei, et al. A study on the competition adsorption on heavy metals of the Yellow River sediments in the polyion co-existing system. Acta Sedimentologica Sinica, 2003, 21(3):]
- 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. 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. Environmental Chemistry, 1996, 15(3): 199 ~ 206]
- 王雨春, 黄荣贵, 万国江. SWB-1 型便携式湖泊沉积物-界面水取

- 样器的研制. 地质地球化学, 1998, (1): 94 ~ 96 [Wang Yuchun, Huang Ronggui, Wan guojiang. A newly developed sampler for collecting samples near the lacustrine sediment-water interface. *Geology Geochemistry*, 1998, (1): 94 ~ 96]
- 5 Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7): 844 ~ 851
- 6 陈静生, 洪松, 王立新, 等. 中国东部河流颗粒物的地球化学性质. 地理学报, 2000, 55(4): 417 ~ 427 [Chen Jingsheng, Hong Song, Wang Lixin, *et al.* Geochemical parameters of river particulate in Eastern China. *Acta Geographica Sinica*, 2000, 55(4): 417 ~ 427]
- 7 范德江, 杨作升, 毛登, 等. 长江与黄河沉积物中粘土矿物及地化成分的组成. 海洋地质与第四纪地质, 2001, 21(4): 8 ~ 12 [Fan Dejiang, Yang Zuosheng, Mao Deng, *et al.* The components of clay minerals and geochemical minerals in the Yangtze river and the Yellow river sediment. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2001, 21(4): 8 ~ 12]

Distribution Characteristics of LREE in Particulates of the Baotou Section of the Yellow River

HE Jiang¹ Mi Na¹ KUANG Yun-chen² FAN Qing-yun²
WANG Xia² GUAN Wei¹ LI Gui-hai¹ LI Chao-sheng¹ WANG Xin-wei

1(Department of Ecology and Environment Science, Inner Mongolia University, Huhhot 010021)

2(Baotou Environmental Monitoring Center, Baotou, Inner Mongolia 014030)

Abstract The study showed that the change of LREE total content in the suspended matter and surface sediment along the Baotou section of the Yellow River was very similar to that of every unstable speciation content, sum of unstable speciation content and distribution pattern and geochemistry parameters of rare earth elements, which all indicated that obviously pile-effect brought about by the REE industrial wastewater onto REE in the Yellow River mainstream, particularly LREE, but the pile-effect weakened gradually in recent years. The tendency of LREE total content, every unstable speciation content and sum of unstable speciation content was decreasing from bottom to top, which indicated that pile-up of external LREE from industry wastewater was in a fall trend on LREE of the Yellow River mainstream. And speciation and content of REE in the branch still showed that there was potential pile-up of REE, particularly LREE in the mainstream.

Key words the Baotou section of the Yellow River, surface sediment, suspended matter, LREE