

黄河包头段柱状沉积物中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, 内蒙古 呼和浩特 010021; 2. 包头市环境监测站, 内蒙古 包头 014030)

摘要:采用室外现场采样及室内分析方法,研究了黄河包头段柱状沉积物中稀土元素的分布特征。结果表明,黄河包头段干流及支流柱状沉积物均以富集轻稀土元素为特征,分布模式的相近以及轻稀土元素的富集共同反映了干流与支流轻稀土元素的继承性和同源性。干流柱状沉积物中轻稀土元素的含量及非稳定态轻稀土元素的形态分布变化趋势均揭示,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的叠加有递减之势。碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态同时是干流和支流柱状沉积物中非稳定态稀土元素的主导形态,干流与支流非稳定态稀土元素形态分布的主要差异表现在支流中稀土元素的可交换态和有机质结合态均明显高于干流。支流柱状沉积物中稀土元素的形态分布及含量仍然表明,其中的稀土,特别是轻稀土元素对黄河包头段干流具有一定的潜在叠加性。

关键词: 黄河包头段; 柱状沉积物; 稀土元素; 形态

中图分类号: X833 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672 – 2043(2004)02 – 0250 – 05

Distribution Characters of Rare Earth Elements (REEs) in Sediment Cores from 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-wei¹

(1. Department of Ecology and Environment Science, Inner Mongolia University, Huhhot 010021, China; 2. Baotou Environmental Monitoring Center, Baotou 014030, China)

Abstract: A survey was conducted to reveal rare earth elements (REEs) in sediments from Baotou section of the Yellow River. Our study showed that the region was characterized by a similar distribution pattern and (light rare earth elements) LREE enrichment at either the mainstream or the branches. It has been indicated that the pile – up of external LREEs from industrial wastewater decreased, resulting in tendency of reduction for both LREEs and unstable LREEs elements. The main elements were bond to either carbonates or Fe – Mn oxides in both the mainstream and the branches. However, the difference between them was that the elements bound to organic matter and exchangeable contents in the branches were obviously more than those in the mainstream. And forms and contents of REEs in the branches still showed that there was potential pile – up of REEs, particularly LREEs on the mainstream.

Keywords: Baotou section of the Yellow River; sediment cores; rare earth element; forms

柱状沉积物中稀土元素的含量和形态分布规律不仅是不同时期稀土元素叠加的历史记录,对揭示稀土元素的生物有效性也有一定意义。前人对颗粒物中稀土元素含量和形态分布特征的研究较多,而对颗粒

物中稀土元素的叠加历史研究较少^[1~10]。包头市有34家重点稀土企业,其中的20家(还不包括许多小型企业)通过四道沙河将稀土工业废水全部排向黄河。本文对有代表性的四道沙河入黄河口之前的支流柱状沉积物和入黄河口之后的下游干流柱状沉积物进行了比较研究,以期揭示包头市稀土工业废水的排放对黄河包头段干流稀土元素的叠加历史及其规律,为包头市工业废水的综合治理提供基础资料和科学依据。

收稿日期: 2003 – 06 – 10

基金项目: 内蒙古自然科学基金(200308020104); 内蒙古人才开发基金和内蒙古“111工程”基金

作者简介: 何江(1958—),男,教授,博士生导师,主要从事环境地球化学和污染生态学的教学与科研工作。

E – mail: ndjhe@imu.edu.cn

1 研究方法

1.1 样品采集

于 2002 年 10 月对四道沙河入黄河口之前的支流柱状沉积物和入黄河口之后的下游干流柱状沉积物进行了样品采集。采样站位多布设于水流较缓,沉积较好的地带。沉积物柱状样利用无扰动采样器^[11]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 2 cm 为间隔分层取沉积物样于 50 mL 聚乙烯螺口离心管中。样品在实验室内于低温(<60℃)下烘干,搅匀后筛取<63 μm 的粒级部分备实验用。

1.2 实验及分析方法

形态分析采用分级连续提取法^[12]。稀土元素用 ICP-MS 法(美国 Perkin Elmer 公司产 ELAN5000 型)测定。测试过程中进行了重复样和标样分析,结果表明分析数据可靠。采样及分析过程中所用的聚乙烯和玻璃容器均在 14% 的硝酸溶液中浸泡 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(10N 型 UPW 超纯水器)。

2 结果与讨论

2.1 柱状沉积物中稀土元素总量的分布特征

干流柱状沉积物各层位中轻稀土元素均占稀土元素总量的 90% 以上,反映了黄河包头段干流沉积物中以轻稀土富集为主的特征。研究表明,不同层位稀土元素的分布模式均为轻稀土富集, Eu 中度亏损型,说明干流各层位稀土元素具有同源性。尽管垂向上各稀土元素总量均表现一定的起伏变化,见表 1,但总体而言, La、Ce、Nd 和 Sm 等轻稀土元素的含量仍有自下而上递减的变化趋势。这既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沉积物粒度、有机碳含量和矿物组成的垂向变化对稀土元素分布的可能影响,又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叠加作用逐步减弱。

支流柱状沉积物中富集轻稀土元素的特征较干

表 1 干流和支流沉积物中各稀土元素总量的垂向分布

Table 1 Vertical distribution of total contents of REEs in sediment cores in the mainstream and the branches from the River

深度 /cm	干流/mg·kg ⁻¹								支流/mg·kg ⁻¹							
	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu
0~2	49.05	101	27.96	5.27	1.10	0.61	1.42	0.21	392	680	248	31.34	7.22	2.36	0.55	0.09
2~4	40.37	99	19.85	4.73	1.17	0.71	1.44	0.20	214	346	132	18.72	4.21	1.47	0.41	0.08
4~6	53.78	113	29.53	5.37	1.21	0.56	1.14	0.15	239	502	160	21.64	4.52	1.75	0.34	0.10
6~8	57.89	117	29.73	6.17	0.69	0.43	1.19	0.13	295	496	179	23.80	5.30	1.84	0.46	0.19
8~10	48.37	98	25.05	4.80	1.11	0.51	0.91	0.14	5913	10823	3352	497	99.27	29.38	4.96	0.52
10~12	68.69	146	36.97	6.12	1.18	0.45	1.41	0.28	7092	11324	5919	414	82.03	30.40	4.31	0.62
12~14	59.61	128	37.70	5.83	1.17	0.58	1.31	0.24	12202	25508	7469	714	148	86.94	5.24	0.63
14~16	58.65	124	36.68	5.80	0.92	0.46	0.86	0.13	4601	7288	2312	310	119	11.19	4.19	0.32
16~18	68.88	166	42.40	7.11	1.21	0.62	1.46	0.18	768	1438	390	62.09	12.70	3.25	2.01	0.25
18~20	77.82	183	47.27	7.32	0.97	0.55	1.02	0.13								

流更加明显,反映了干流与支流轻稀土元素的继承性和同源性。支流柱状沉积物中各稀土元素总量的分布特征较为相似,见表 1,符合元素分布的 Oddo-Harkins 规则,反映了稀土元素由于其地球化学性质的相似性而具有相似的分布规律。支流柱状沉积物中各稀土元素总量在 8~14 cm 深度范围内出现含量高峰,表层至 6~8 cm 深处范围内稀土元素含量明显偏低。支流柱状沉积物稀土元素总量的变化可能反映了包头市稀土工业排放废水量的变化。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。研究同样表明,支流柱状沉积物中各层位各稀土元素的分布模式均表现为轻稀土高倍富集, Eu 中度亏损型,说明各层位稀土元素也具有同源性。

2.2 柱状沉积物中稀土元素的形态分布特征

已有的研究表明,可交换态(Ⅰ)、碳酸盐结合态(Ⅱ)、铁锰氧化物结合态(Ⅲ)和有机质结合态(Ⅳ)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(Ⅴ)因保持在矿物晶格中,非常稳定,在正常环境条件下,不会再进入水体,

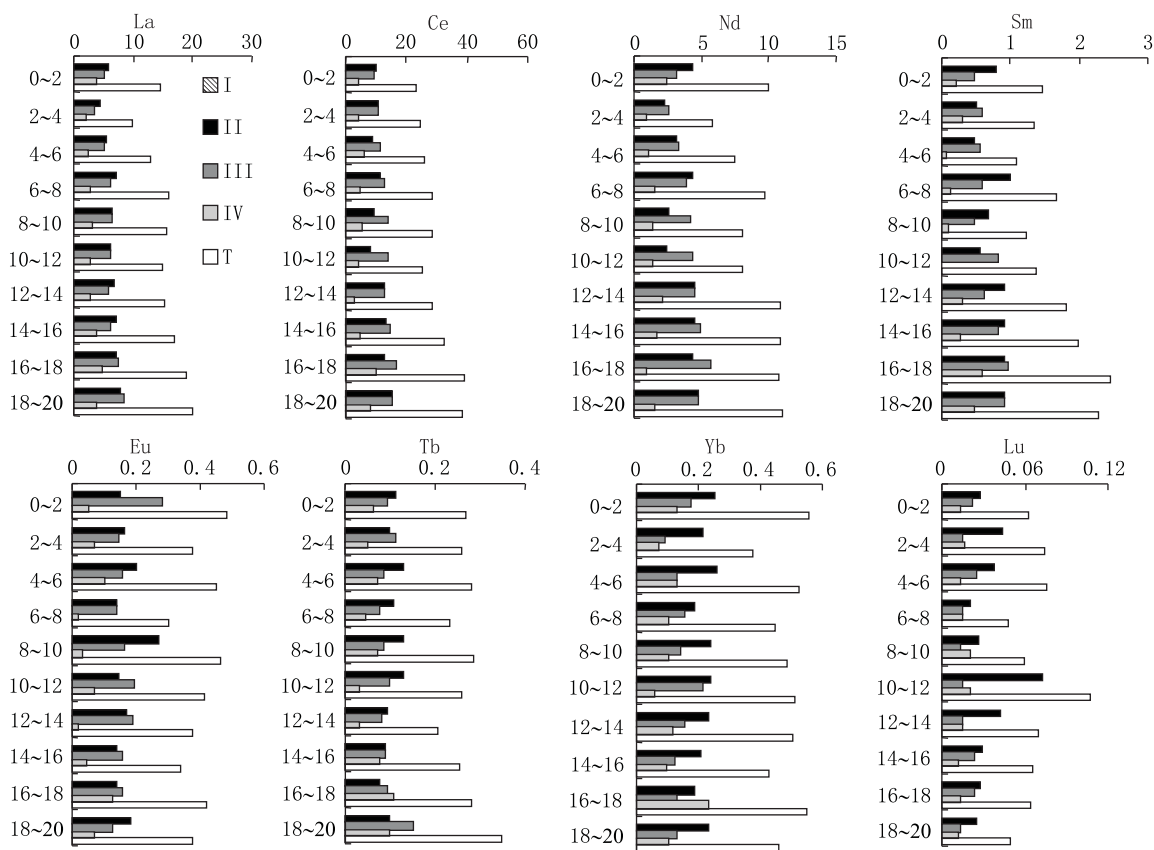
称为“稳定态”。

2.2.1 干流柱状沉积物中稀土元素的形态分布特征

在干流柱状沉积物的非稳定态稀土元素中,可交换态含量最低有机质结合态次之,碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态是各非稳定态稀土元素的主导形态。纵向上,La、Ce、Nd、Sm等各轻稀土元素无论是碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态的含量,还是各轻稀土元素的非稳定态含量之和,总体上均表现出随深度的递减而减小的变化趋势,同样揭示出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的迭加作用在逐步减弱的规律,见图1。而中、重稀土元素的

各形态以及非稳定态之和随深度的增加均未表现出明显的变化规律。此外,柱状沉积物中不同稀土元素碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态所占比例也存在一定的差异,并分别有 Tb> Lu> Yb> Sm> Eu> Nd> La> Ce 及 Tb、Eu、Sm> Nd> Yb> Ce> La 的比例顺序,显示出中、重稀土元素较轻稀土元素有在碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态中相对富集的规律,揭示中、重稀土元素较轻稀土元素更容易活化迁出,并与中、重稀土元素的性质较轻稀土元素活泼的规律相一致。

2.2.2 支流柱状沉积物中稀土元素的形态分布特征



注:纵轴为深度(cm),横轴为各态含量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), T 为 I、II、III 和 IV 含量之和。

图1 干流柱状沉积物中各稀土元素非稳定态的分布

Figure 1 Distribution of various REEs as unstable forms in the sediment cores from the mainstream

与干流相比,支流柱状沉积物各层位中绝大部分稀土元素的可交换态都有检出,同时碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态及有机质结合态的含量也均有所增加。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稀土元素非稳定态的含量及含量之和均高于干流相一致,同时也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程度的现实和潜在叠加作用。支流柱状沉积物中

各稀土元素碳酸盐结合态的百分比顺序为 Lu> Eu> Tb> Yb> Sm> Nd> La> Ce, 铁锰氧化物结合态的百分比顺序为 Yb> Lu> Tb> Eu> Sm> Nd> La> Ce, 有机质结合态的顺序为 Tb> Lu, Yb> Eu> Sm> Nd> La> Ce, 与干流相比,中、重稀土元素在碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和有机质结合态,特别是在有机质结合态中富集的倾向更加明显,这可能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。

纵向上, La、Ce、Nd、Sm 等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均在 8~16 cm 的深度范围内达到峰值,而在 8 cm 以上的深度范围内相对稳定,但总体上仍表现出随深度的递减而递减的变化趋势; Eu、Tb、Yb、Lu 等中、重稀土元素的对应形态及非稳定态的含量之和在纵剖面上则呈较明显的交错变化;非稳定态占稀土元素总量的百分比则表现出随深度的递减而增加的变化规律,见图 2,表 2。上述变化规律可能一方面反映了支流柱状沉积物粒序的多旋回以及有机质含量和沉积物矿物组成的变化对稀土元素形

态分布的影响,另一方面也反映了支流接纳包头市稀土工业废水量以及工业废水中所携带的稀土元素形态上的变化。轻稀土元素非稳定态含量高峰所对应的时间可能是包头市稀土工业相对繁荣的一段时期。非稳定态占稀土元素总量的百分比随深度的递减而增加则可能与近年来包头市工业废水在排入支流之前先行沉降,从而使排入支流的以含残渣态稀土元素为主的矿渣量减少所导致的,这也是 8 cm 以上的深度范围内非稳定态含量相对稳定的原因之一;同时也揭示,用非稳定态含量及其含量之和评价稀土元素叠加及其历史远较用稀土元素总量更为可靠。

表 2 支流柱状沉积物中各稀土元素的形态分配

Table 2 Percentage of forms for various REEs in the sediment cores from the branches

深度 /cm	La					Ce					Nd					Sm				
	I%	Ⅱ%	Ⅲ%	Ⅳ%	T%	I%	Ⅱ%	Ⅲ%	Ⅳ%	T%	I%	Ⅱ%	Ⅲ%	Ⅳ%	T%	I%	Ⅱ%	Ⅲ%	Ⅳ%	T%
0~2	0.06	5.30	8.61	5.87	19.85	0.03	5.03	8.59	6.02	19.67	0.11	9.05	13.38	10.00	32.56	0.11	14.82	17.16	10.18	42.27
2~4	0.11	9.36	8.02	6.44	23.93	0.06	9.15	7.50	5.70	22.42	0.21	17.32	13.18	8.07	38.79	0.18	23.63	16.68	10.84	51.34
4~6	0.09	4.11	7.81	5.65	17.66	0.03	3.52	6.56	4.70	14.81	0	7.54	12.31	8.00	27.85	0	11.36	14.77	13.64	39.77
6~8	0.08	4.46	5.59	3.76	13.89	0.04	4.41	5.61	3.48	13.55	0.16	9.06	10.36	6.04	25.62	0.14	15.16	14.08	6.71	36.10
8~10	0.004	0.29	0.51	0.42	1.21	0.002	0.26	0.46	0.33	1.05	0.008	0.60	0.79	0.57	1.96	0.007	0.83	0.83	0.69	2.36
10~12	0.003	0.45	0.23	0.17	0.86	0.002	0.44	0.24	0.16	0.85	0.004	0.63	0.28	0.17	1.08	0.008	1.49	0.65	0.40	2.54
12~14	0.002	0.19	0.21	0.12	0.53	0.001	0.12	0.20	0.11	0.43	0.003	0.31	0.39	0.21	0.92	0.005	1.57	0.62	0.38	2.57
14~16	0.005	0.31	0.34	0.22	0.87	0.003	0.34	0.38	0.18	0.90	0.012	0.75	0.67	0.33	1.77	0.01	1.02	0.85	0.39	2.27
16~18	0.04	1.63	2.85	2.09	6.61	0.02	1.59	1.91	0.84	4.36	0.08	3.23	3.27	2.89	9.48	0.05	3.69	7.01	7.38	18.13

深度 /cm	Eu					Tb					Yb					Lu				
	I%	Ⅱ%	Ⅲ%	Ⅳ%	T%	I%	Ⅱ%	Ⅲ%	Ⅳ%	T%	I%	Ⅱ%	Ⅲ%	Ⅳ%	T%	I%	Ⅱ%	Ⅲ%	Ⅳ%	T%
0~2	0.17	17.61	20.66	14.13	52.58	0	18.52	23.67	13.05	55.75	0	22.40	25.10	15.98	63.48	0	29.26	27.94	14.86	72.06
2~4	0.31	29.71	17.16	10.56	57.75	0.83	26.33	19.31	11.41	57.88	7.79	14.87	32.72	11.90	67.28	0	32.12	29.62	8.64	70.38
4~6	0	22.50	20.00	13.75	56.25	0	12.68	16.90	14.08	43.66	0	10.85	25.33	10.85	47.03	0	24.17	12.38	9.06	45.62
6~8	0.33	18.00	18.69	9.69	46.71	0.67	15.28	15.28	10.42	41.65	6.85	12.94	31.05	7.76	58.60	0	10.86	21.72	15.16	47.75
8~10	0.01	1.35	1.05	0.74	3.15	0.04	1.20	1.29	0.61	3.14	0	2.70	1.97	1.97	6.63	0	2.34	2.34	1.54	6.23
10~12	0.02	1.56	0.72	0.55	2.85	0	1.85	0.88	0.53	3.29	0.78	3.38	2.46	1.23	7.85	1.97	4.25	3.81	1.91	11.94
12~14	0.00	91.25	0.85	0.50	2.60	0	0.56	0.48	0.65	1.70	0	1.86	1.86	1.40	5.12	0	3.59	1.93	1.58	7.11
14~16	0.01	0.77	0.37	0.19	1.34	0	2.82	1.88	1.06	5.88	0	2.83	2.36	0.63	5.81	3.69	3.94	3.28	2.54	13.45
16~18	0.11	8.68	3.94	2.89	15.64	0.38	5.61	9.82	14.03	29.84	1.78	7.18	4.18	3.13	16.27	0	4.50	4.50	4.50	13.50

注:上述数据为各形态占稀土元素总量的百分比,T%为 I、Ⅱ、Ⅲ和Ⅳ含量之和占稀土元素总量的百分比。

3 结论

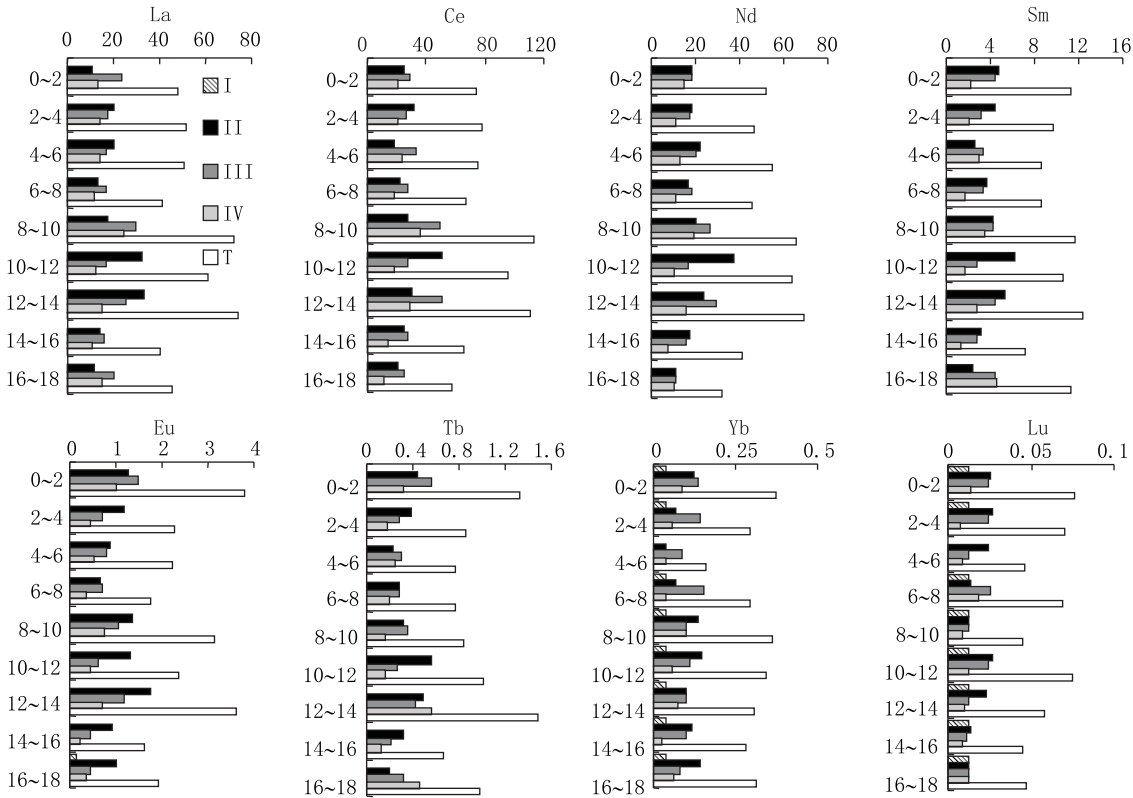
(1)黄河包头段干流及支流柱状沉积物均以富集轻稀土元素为特征,分布模式的相近以及轻稀土元素的富集共同反映了干流与支流轻稀土元素的继承性和同源性。干流柱状沉积物中轻稀土元素的含量变化趋势揭示,来自包头市工业废水的外源轻稀土元素对黄河包头段干流的叠加有递减之势。

(2)碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态既是干流也是支流柱状沉积物中非稳定态稀土元素的主导形态,干流与支流非稳定态稀土元素形态分布的主要差

异表现在支流中稀土元素的可交换态和有机质结合态均明显高于干流。纵向上,干流及支流柱状沉积物中轻稀土元素的形态分布及含量变化趋势仍然揭示外源轻稀土元素对黄河包头段干流的叠加有递减之势。支流柱状沉积物中稀土元素的形态分布及含量则标明,其中的稀土,特别是轻稀土元素对黄河包头段干流具有一定的潜在叠加性。

参考文献:

[1] 杨元根,刘丛强,袁可能,等.红壤中稀土元素的有效性及其环境意义[J].农村生态环境,1998,14(4):19-23.



注:纵轴为深度(cm),横轴为各态含量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), T 为 I、II、III 和 IV 含量之和。

图 2 支流柱状沉积物中各稀土元素的形态分布

Figure 2 Distribution of forms for various REEs in the sediment cores from the branches

[2] 王 芹,等. 外源稀土 La 在沉积物中的形态及其生物可利用性[J]. 环境化学, 1997, 16(2):109 – 111.

[3] 王玉崎,孙景信,陈红民,等. 土壤中稀土元素赋存形态的研究[J]. 核化学与放射化学, 1996, 18(3): 146 – 151.

[4] 王立军,王玉崎,章 申,等. 中国不同类型土壤中稀土元素的形态分布特征[J]. 中国稀土学报, 1997, 15(1): 64 – 70.

[5] 王晓蓉. 稀土元素的环境化学研究现状及发展趋势[J]. 环境化学, 1991, 10(6): 73 – 74.

[6] 陈照喜,王晓蓉,田笠卿,等. 模拟酸雨下土壤中稀土元素的环境化学行为和植物可利用性研究[J]. 环境科学学报, 1995, 15(1): 32 – 37.

[7] 王立军,李袖霞,章 申,等. 长江武汉江段水体中稀土元素的含量和形态[J]. 地理学报, 1994, 49(4): 353 – 362.

[8] 王立军,章 申,张朝生,等. 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.

[9] 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.

[10] 王立军,张朝生,梁 涛,等. 天津沿海潮间带沉积物中稀土元素的地球化学特征[J]. 中国稀土学报, 2001, 19(5): 457 – 460.

[11] 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[J]. 地质地球化学, 1998, (1): 94 – 96.

[12] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7): 844 – 851.