

黄河包头段水环境中稀土元素的形态及分布特征

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 E-mail: ndjhe@imu.edu.cn; 2. 包头市环境监测站, 包头 014030)

摘要:把干流和接纳工业污水的支流的上覆水、悬浮物及表层沉积物作为整体, 利用等离子质谱法, 对黄河包头段有关环境要素中稀土元素的形态及分布特征进行了系统研究。结果表明, 干流上覆水中稀土元素主要以悬浮态形式存在, 溶解态含量极微; 接纳工业污水的支流上覆水中稀土元素主要以溶解态为主, 且悬浮态 ΣREE 和溶解态 ΣREE 明显高于干流; 干流悬浮态 ΣREE 和溶解态 ΣREE , 以及表层沉积物和悬浮物中稀土元素含量沿程变化均表现自对照断面至重点排污河段逐渐升高, 于四道沙河入黄河口后的下游 D 站位达到极值, 又至削减断面下降的趋势。包头市工业废水对黄河包头段干流稀土元素, 特别是轻稀土元素具有明显的迭加作用。干流颗粒物中稀土元素分布模式均属于轻稀土富集, Eu 中度亏损型。四道沙河入黄口后的下游 D 站位颗粒物中轻稀土元素分布模式曲线形状与中国黄土及其他站位均有一定差别, 显示有来自包头市工业废水的外源稀土, 特别是轻稀土元素的加入; 其他站位稀土元素分布模式曲线形状与中国黄土基本一致。干流和接纳工业污水的支流表层沉积物与悬浮物中稀土元素各形态含量分布的顺序均为残渣态 > 碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态 > 有机质结合态 > 可交换态; 接纳工业污水的支流表层沉积物与悬浮物中稀土元素的可交换态明显高于干流。

关键词:黄河包头段; 稀土元素; 形态分析; 分布特征

中图分类号: X522 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2004)02-0061-06

Speciation and Distribution Characters of Rare Earth Elements in the Baotou Section of the Yellow River

HE Jiang¹, MI Na¹, KUANG Yun-chen², FAN Qing-yun², WANG Xia², GUAN Wei¹, LI Gu-hai¹, LI Chao-sheng¹, WANG Xi-wei¹

(1. Department of Ecology and Environment Science, Inner Mongolia University, Huhhot 010021, China, E-mail: ndjhe@imu.edu.cn; 2. Baotou Environmental Monitoring Center, Baotou 014030, China)

Abstract: As a whole of water column, suspended matter and surface sediment in the mainstream and the branch taking up industry wastewater, speciation and distribution characters of rare earth elements (REEs) were investigated systemically in the Baotou section of the Yellow River. This study shows that rare earth elements in the mainstream of the Baotou section of the Yellow River mainly exist in suspended particles, and the dissolved contents are in extremely minute quantities. REEs mainly exist in dissolved particles in the branch taking up industry wastewater, and suspended ΣREE and dissolved ΣREE are obviously higher than those in the mainstream. The change of ΣREE of dissolved particles in water phase along the Baotou section of the Yellow River is very similar to that of ΣREE of suspended particles, and consistent along the main river, it is that ΣREE increase appreciably from the control profile to the keystone discharged section, come to a head in the D site and reduce in the E site. This distribution pattern indicates pile industry wastewater of Baotou to rare earth elements in the mainstream of the Yellow River, particularly LREE. The REE distribution in the mainstream of the Baotou section of the Yellow River is the same, with LREE enrichment and Eu depletion. But LREE origin of D site is different from the other sites by excursion of LREE distribution curve and other geochemical parameters, they are origin of industry wastewater piled, otherwise the other four sites are origin of loess altiplano. And HREE are origin of loess altiplano in all the sites. The speciation characteristics of REE in the sediments and suspended matter are quite similar with the amount in as follows: residual > bound to carbonates, bound to Fe-Mn oxides > bound to organic matter > exchangeable. REEs exchangeable in surface sediment and suspended matter in the branch taking up industry wastewater are higher than those in the mainstream, it confirms that REEs in the mainstream mainly exist in suspended particles, and mainly exist in dissolved particles in the branch.

Key words: the Baotou section of the Yellow River; rare earth element; speciation analyzed; distribution characters

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。包头市稀土工业的特殊地位, 决定了开展包头市稀土工业废水对黄河干流稀土元素迭加作用及其机理研究的特殊意义。近年来, 国内学者

收稿日期: 2003-04-05; 修订日期: 2003-06-20

基金项目: 内蒙古自治区自然科学基金资助项目(200308020104); 内蒙古人才开发基金和内蒙古自治区“111 工程”基金资助项目。

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。

对土壤和植物系统中稀土元素的环境地球化学行为开展了较多的研究^[1~4],同时对长江^[5]、金沙江^[6]、岷江^[7]和珠江^[8]等水系稀土元素的地球化学特征也进行了较为系统的研究,但对我国第二大河流——黄河各要素中稀土元素的地球化学特征研究甚少.本文把昆都仑河入黄河口至磴口段作为重点研究区段,把干流和接纳工业污水的支流(昆都仑河、四道沙河)的上覆水、悬浮物及表层沉积物作为整体,利用等离子质谱法,对溶解态和悬浮态稀土元素的含量、颗粒态稀土元素的含量和形态,以及它们在体系中的相互响应关系进行了研究.本项研究对丰富和发展黄河中上游水体环境地球化学的研究内容,以及黄河包头段水资源的保护与合理利用都具有一定的理论和实践意义.

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2条接纳工业污水的主要支流(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.上覆水样现场过 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜后获得过滤水样和悬浮物样.上覆水和过滤水样用硝酸酸化.悬浮物及沉积物样在实验室于低温下($<60^\circ\text{C}$)烘干,搅匀后筛取 $<63\mu\text{m}$ 粒级部分备用.

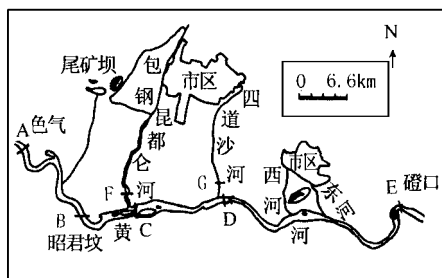


图1 采样站位示意图

Fig.1 The location of sampling

1.2 实验及分析方法

形态分析采用分级连续提取法^[9].悬浮物和沉积物均用 $\text{HF}-\text{HClO}_4-\text{HNO}_3$ 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 HNO_3 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 上覆水中稀土元素的分布特征

在重点研究区段内,干流上覆水中各稀土元素溶解态的含量均较低($n \times 10^{-3} \sim n \times 10^{-1} \mu\text{g/L}$ 范围内),并变异系数多在20%以下(表1);自对照断面(A站位)至重点排污河段(B~D站位),溶解态 ΣREE 略有升高之势,并在D站位达到极值,至削减断面(E站位)又有所下降(图2).接纳工业污水的支流(F和G站位)溶解态 ΣREE 分别比干流高3~4个数量级(表1).与长江相比,黄河包头段干流La、Ce、Nd、Sm、Eu、Tb、Yb、Lu等8种稀土元素的溶解态之和(0.53)是长江(0.29)的2倍.上述干流和接纳工业污水的支流上覆水中稀土元素溶解态的分布特征表明,包头市工业废水对黄河干流稀土元素具有一定的迭加作用,同时黄河干流又具有较强的自净能力.

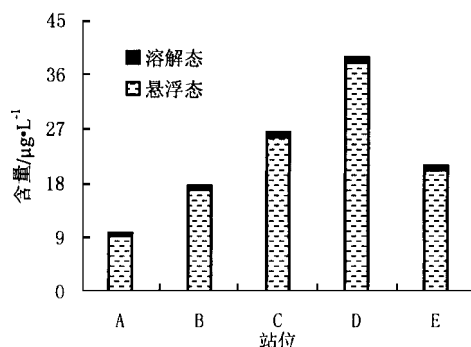


图2 黄河干流溶解态和悬浮态 ΣREE 沿程分布

Fig.2 The distribution of soluble and suspended ΣREE along the river in the mainstream

干流上覆水中稀土元素含量在 $n \times 10^{-2} \sim n \times 10 \mu\text{g/L}$ 之间,变异系数最高可达59.23%(表1),各站位上覆水中稀土元素含量分布极不均匀.干流各站位悬浮态稀土元素占总量百分比均明显高于溶解态(图1),主要以悬浮态存在.接纳工业污水的支流上覆水中,除个别稀土元素外,溶解态所占的比例均高于50%(见表1),主要以溶解态为主.可能的原因是昆都仑河,特别是四道沙河($\text{pH} = 3.70 \sim 6.93$)属于偏酸性缺氧环境,在此条件下F和G站位颗粒物表面带正电荷,排斥水体中带正电荷的三价稀土元

素离子,使稀土元素较易从颗粒物相向水相迁移。

干流中悬浮态 ΣREE 和溶解态 ΣREE 的沿程变化趋势极为一致,均表现为从上游到下游悬浮态 ΣREE 略有升高,并在 D 站位达到极值,至 E 站位又有所下降。有学者指出,上覆水中悬浮泥沙含量是引起其悬浮态含量差异的主导因素,但我们的研

究结果表明(表 2),干流中 B、D、E 3 个站位泥沙含量极为接近,说明上覆水中悬浮泥沙含量不是控制干流各站位稀土元素总量和悬浮态含量差异的唯一主导因素。包头市工业废水向黄河的大量排放,从而对黄河干流悬浮态稀土元素产生明显的迭加作用,可能是造成黄河包头段干流各站位稀土元素总量和

表 1 黄河包头段上覆水中稀土元素的含量分布¹⁾/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 1 Contents of REEs in water column of Baotou section of the Yellow River/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

稀土元素	过滤水(溶解态)					长江武汉段 ^[10]	上覆水(总量)					长江武汉段 ^[10]	溶解态(总量)/ %		
	干流			支流			干流			支流			干流	F 站位	G 站位
	CR	Mean	C. V / %	F 站位	G 站位		CR	Mean	C. V / %	F 站位	G 站位				
La	0.083 ~ 0.12	0.10	17.83	140	988	0.035	1.82 ~ 8.50	4.74	47.22	170	3330	2.0	2.12	82.35	29.67
Ce	0.17 ~ 0.26	0.22	15.41	152	1149	0.19	2.34 ~ 17.00	9.33	52.71	200	3380	4.1	2.36	76.00	33.99
Pr	0.03 ~ 0.04	0.034	16.11	16.08	294		0.57 ~ 1.80	1.15	37.70	22.00	330		2.95	73.09	89.09
Nd	0.08 ~ 0.11	0.095	14.68	52.01	1193	0.02	2.15 ~ 4.40	2.75	30.47	68.00	1260	1.8	3.46	76.49	94.68
Sm	0.044 ~ 0.056	0.054	18.59	6.91	62.35	0.017	0.64 ~ 1.01	0.87	14.54	7.89	68.00	0.34	6.28	87.58	91.69
Eu	0.018 ~ 0.018	0.018	0	1.52	5.59	0.007	0.04 ~ 0.08	0.052	28.26	2.57	8.50	0.084	34.6	59.14	65.76
Gd	0.023 ~ 0.034	0.028	18.40	7.22	67.33		0.18 ~ 0.35	0.26	21.78	13.00	93.00		10.8	55.54	72.40
Tb	0.003 ~ 0.009	0.006	38.51	0.88	5.58	0.01	0.013 ~ 0.019	0.015	13.42	1.00	6.50	0.053	40.8	88.00	85.85
Dy	0.05 ~ 0.09	0.08	21.65	3.80	9.08		0.18 ~ 0.42	0.30	29.13	5.90	11.24		26.8	64.41	80.78
Ho	0.009 ~ 0.019	0.014	27.90	0.78	1.35		0.037 ~ 0.057	0.043	16.91	1.50	1.89		32.7	52.00	71.43
Er	0.025 ~ 0.035	0.03	17.25	2.34	9.79		0.10 ~ 0.15	0.13	15.93	3.50	10.89		23.8	66.86	89.90
Tm	0.006 ~ 0.008	0.007	12.26	0.24	0.36		0.014 ~ 0.45	0.25	59.23	0.85	0.85		2.91	28.24	42.35
Yb	0.023 ~ 0.036	0.032	16.34	1.48	1.92	0.006	0.09 ~ 0.35	0.21	46.82	2.65	3.00	0.14	15.6	55.85	64.00
Lu	0.005 ~ 0.008	0.006	17.82	0.21	0.22	0.003	0.02 ~ 0.055	0.031	39.30	1.50	2.80	0.025	20.3	14.00	7.86
Σ	0.623 ~ 0.945	0.80	14.94	406	3826	0.29	9.85 ~ 38.99	17.82	42.74	528	8547	8.54			

1) 过滤水和上覆水的样品数均为 21;长江武汉段 Σ 为 8 种元素加和,其余均为 14 种元素加和。CR 代表含量范围,Mean 代表平均值,C. V. 代表变异系数。

悬浮态含量差异的主导因素。

接纳工业污水的支流上覆水中(F 站位和 G 站位)稀土元素含量远远高于干流;与长江相比,干流上覆水中 La、Ce、Nd、Sm、Eu、Tb、Yb、Lu 等 8 种稀土元素之和(17.82)是长江武汉段(见表 1)的 2 倍。这进一步说明包头市稀土工业废水对黄河的迭加贡献,黄河与长江含沙量的差异也可能是导致黄河上覆水中稀土元素含量高于长江的一个主要原因。

表 2 黄河包头段干流若干站位泥沙含量/ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$

Table 2 Silt content of some sites in the mainstream of the Baotou section of the Yellow River/ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$

站位	B 站位	D 站位	E 站位
泥沙含量	2.44	2.38	2.34

2.2 颗粒物中稀土元素的含量和分布

2.2.1 颗粒物中稀土元素的含量

干流悬浮物中 ΣREE 和单一稀土元素含量(除个别元素外)均高于相应站位表层沉积物,这可能是在流水动力作用下,河流悬浮物与表层沉积物相互

转化的结果。接纳工业污水的支流(F 和 G 站位)悬浮物中单一稀土元素的含量和 ΣREE 与表层沉积物无显著性差异,可能是接纳工业污水的支流水动力条件较为稳定的结果。F 站位颗粒物中单一稀土元素含量和 ΣREE 均高于干流,特别是 G 站位比干流颗粒物中 ΣREE 高 2 个数量级,与这两个站位上覆水中稀土元素的高含量相对应,也说明接纳工业污水的支流本身具有很强的自净能力(表 3)。

干流表层沉积物和悬浮物中稀土元素含量的沿程变化趋势相同,表现为轻稀土元素从 A 站位到 C 站位含量较为恒定,至 D 站位达到最高点,到 E 站位又有所下降,以及重稀土元素含量全程分布均匀的特点(表 3)。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);由于白云鄂博超大型稀土矿床以富集轻稀土元素为特征,这些企业主要生产轻稀土产品。这可能是颗粒物中轻稀土元素含量在 D 站位达到极值的主要原

因,同时也说明,在几条主要接纳工业污水的支流中,以四道沙河对干流水体稀土元素迭加的贡献率最大,并包头市稀土工业废水对干流稀土元素的迭加以轻稀土元素为主.

表 3 黄河包头段表层沉积物和悬浮物中稀土元素的含量¹⁾/ mg·kg⁻¹
Table 3 REEs contents in the surface sediment and in suspended matter/ mg·kg⁻¹

站位	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Σ	L/ H	δEu	
沉积物	A	25.68	51.86	6.73	22.20	4.25	0.87	4.00	0.57	2.74	0.60	1.50	0.22	1.60	0.22	123	9.41	0.654
	B	27.47	55.94	6.74	24.20	4.48	0.9	4.15	0.50	2.50	0.50	1.50	0.14	1.30	0.16	130	11.15	0.644
	C	30.11	62.50	6.83	24.60	4.88	1.00	4.99	0.59	2.93	0.51	1.76	0.20	1.41	0.18	142	12.84	0.626
	D	49.10	101.8	7.15	25.20	5.18	1.04	5.25	0.62	2.71	0.59	1.63	0.22	1.41	0.21	202	14.99	0.613
	E	29.60	57.28	6.74	24.10	4.78	1.00	4.93	0.54	2.86	0.57	1.60	0.21	1.43	0.21	136	9.90	0.638
	F	50.77	116.6	13.30	47.00	7.04	1.26	6.79	1.01	3.52	0.73	2.01	0.24	1.18	0.22	251	15.03	0.563
	G	7823	14074	1403	5919	497	99.3	423	43.5	82.4	8.97	38.6	6.06	38.3	5.98	30461	46.10	0.669
悬浮物	A	30.89	66.84	8.20	28.30	5.57	1.23	6.76	0.89	3.38	0.77	2.03	0.27	1.71	0.24	157	8.79	0.618
	B	33.16	68.26	8.47	28.70	5.79	1.31	6.29	0.82	3.39	0.77	2.25	0.25	1.76	0.25	161	9.22	0.669
	C	33.62	70.23	8.67	28.91	5.90	1.36	6.74	0.79	3.37	0.73	1.99	0.25	1.85	0.26	165	9.31	0.839
	D	50.87	108.9	8.59	27.39	6.26	1.30	5.54	0.72	3.37	0.55	1.83	0.22	1.40	0.20	217	14.70	0.681
	E	32.30	66.85	8.50	28.50	5.68	1.32	6.39	0.77	3.31	0.71	2.09	0.25	1.75	0.26	159	9.21	0.677
	F	86.16	139.3	15.8	51.98	6.61	1.20	4.31	0.97	1.87	0.68	1.36	0.22	1.01	0.22	312	28.29	0.694
	G	7746	14472	1162	6901	478	98.59	423	63.38	88.03	12.32	33.45	5.63	35.21	5.28	31524	46.34	0.678

1) 沉积物和悬浮物样品数均为 18; Σ代表 14 种稀土元素含量之和, L/H 代表轻重稀土比值, δEu 代表 Eu 的亏损程度.

2.2.2 干流颗粒物中稀土元素的分布

A、B、C、E 4 个站位颗粒物中轻、重稀土元素比值 (L/H) 约为 10, Eu 亏损程度 (δEu) 约为 0.65 (表 3), 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^[11]基本一致, 而与世界页岩存在一定差别 (图 3, 图 4), 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.

线形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 5, 表 3), 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. 结合前述包头市稀土工业废水的排放情况, 我们认为, 造成 D 站位与其他 4 个站位稀土元素分布模式差异的主要原因可能是包头市稀土工业废水中外源稀土的加入.

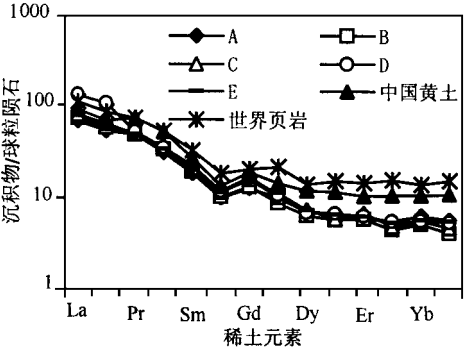


图 3 黄河表层沉积物稀土元素分布模式
Fig.3 The distribution pattern of REEs in the Yellow River surface sediment

D 站位表层沉积物和悬浮物稀土元素的分布模式曲线相似. 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, δEu 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

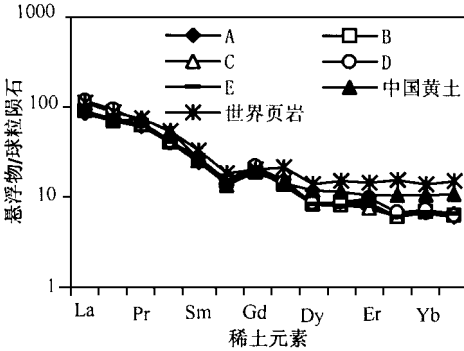


图 4 黄河悬浮物稀土元素分布模式
Fig.4 The distribution pattern of REEs in the Yellow River suspended matter

2.3 颗粒物中稀土元素的形态分布特征

总的看来, 黄河包头段颗粒物中稀土元素各形态

含量分布的顺序为残渣态 > 碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态 > 有机质结合态 > 可交换态(图 6 ~ 9), 与长江武汉段形态含量分布顺序^[10]有一定的差异。

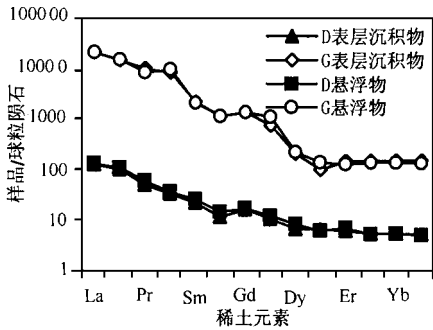


图 5 黄河 D 站位和 G 站位分布模式对比

Fig.5 The distribution pattern in site D and site G

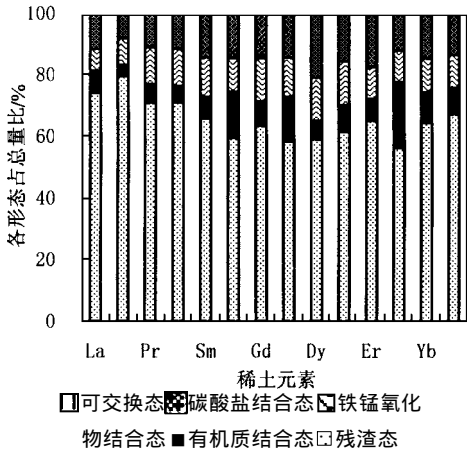


图 6 黄河包头段干流表层沉积物中稀土元素各形态分布

Fig.6 The percentage of REEs speciation in surface sediment in Baotou section mainstream of the Yellow River

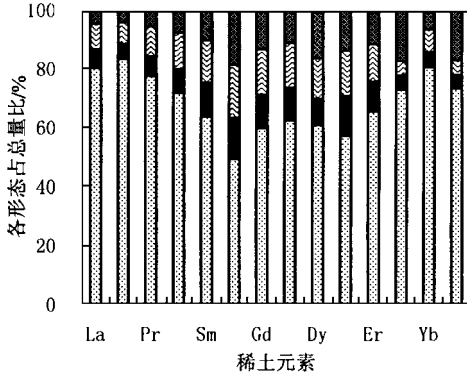


图 7 黄河包头段接纳工业污水的支流表层沉积物中稀土元素各形态分布(图注同图 6)

Fig.7 The percentage of REEs speciation in surface sediment in Baotou section branch of the Yellow River

干流颗粒物中稀土元素可交换态(I)含量极微, 仅有部分样品中检出少数几个稀土元素如 Eu、Gd 和 Dy; 接纳工业污水的支流颗粒物中大部分稀土元

素的交换态都有检出, 特别是轻稀土元素全部检出, 可交换态含量占总量的百分比在 0.00 % ~ 0.43 % 之间。这与接纳工业污水的支流上覆水中各稀土元素溶解态含量明显高于干流相对应。相对其它元素而言, Eu 的可交换态百分率无论在干流还是接纳工业污水的支流颗粒物中均最高, 可能的原因是 Eu 为变价元素, 比其他元素更易游离出来被交换吸附。

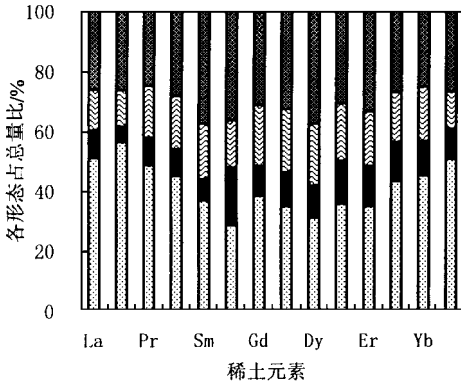


图 8 黄河包头段干流悬浮物中稀土元素各形态分布(图注同图 6)

Fig.8 The percentage of REEs speciation in suspended matter in Baotou section mainstream of the Yellow River

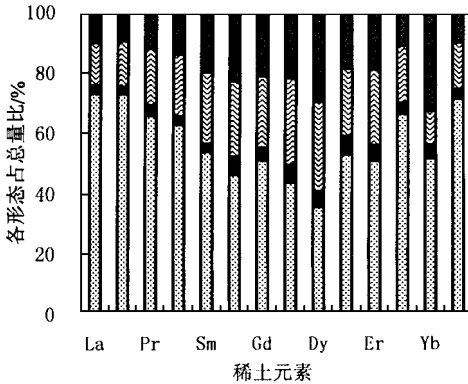


图 9 黄河包头段接纳工业污水的支流悬浮物中稀土元素各形态分布(图注同图 6)

Fig.9 The percentage of REEs speciation in suspended matter in Baotou section branch of the Yellow River

干流和接纳工业污水的支流颗粒物中大部分稀土元素碳酸盐结合态(II)的百分比在 10 % ~ 30 % 之间, 明显高于长江碳酸盐结合态的百分比, 这与黄河泥沙中碳酸盐含量比长江泥沙碳酸盐含量明显偏高^[12]相一致。

干流和接纳工业污水的支流表层沉积物中各稀土元素碳酸盐结合态所占比例均较悬浮物中低, 这可能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^[12]。

干流表层沉积物和悬浮物中各稀土元素碳酸盐结合态所占比例都相应高于接纳工业污水的支流,可能的原因之一是接纳工业污水的支流中 $\text{pH} < 7$,而碳酸盐结合态对环境条件特别是 pH 最敏感,在酸性条件下易重新释放出来。

干流和接纳工业污水的支流颗粒物中各稀土元素铁锰氧化物结合态(III)的百分比与碳酸盐结合态所占比例大致相当,与长江相比偏低。黄河包头段地处典型的中温型大陆性气候区,气温较低,雨量较少,风化作用较弱,生成的游离铁锰氧化物也相应减少,因之各稀土元素铁锰氧化物结合态比例也随之降低^[13]。干流和接纳工业污水的支流颗粒物中各稀土元素铁锰氧化物结合态所占比例相差不大,但悬浮物中各稀土元素铁锰氧化物结合态所占比例仍较表层沉积物为高。各稀土元素相互比较,Ce 的铁锰氧化物结合态所占比例在干流和接纳工业污水的支流颗粒物中均是最高值,这可能与 Ce 对铁锰结核具有高度的亲合性有关。

干流和接纳工业污水的支流颗粒物中稀土元素有机质结合态(IV)所占比例较为恒定,多在 10% 左右,并低于相应颗粒物中碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态所占比例,高于可交换态百分比。与长江相比,黄河包头段颗粒物中有机质结合态所占比例明显偏低。这一方面与黄河颗粒物中有机质含量显著低于长江相对应^[13],另一方面可能与黄河水体中泥沙含量高常常使得颗粒物中有机质遭到稀释^[14],并黄河水体的碱性条件($\text{pH} \approx 8$)使稀土元素可能发生水解沉淀,导致有机质结合态稀土元素含量减少。

干流和接纳工业污水的支流表层沉积物中残渣态(V)所占比例在 50% ~ 83%,是表层沉积物中稀土元素最重要的赋存形态;悬浮物中残渣态所占比例较表层沉积物低。研究揭示,黄河包头段干流和接纳工业污水的支流颗粒物中各稀土元素残渣态比例有一定的相似性和差异性。随原子序数的增加,稀土元素残渣态百分率曲线呈“V”字形变化,从轻稀土到中稀土残渣态比例有缓慢降低的趋势,至 Eu、Tb、Dy、Ho 残渣态百分率最低,均低于两端的轻稀土 La、Ce、Nd 和重稀土 Yb、Lu,而重稀土又低于轻稀土。这一变化趋势可能与中、重稀土比轻稀土活性更强,更易转化为不稳定态有关。

3 结论

(1)干流上覆水中稀土元素主要以悬浮态形式存在,溶解态含量极微;接纳工业污水的支流上覆水

中稀土元素主要以溶解态为主,且悬浮态 ΣREE 和溶解态 ΣREE 明显高于干流;干流悬浮态 ΣREE 和溶解态 ΣREE ,以及表层沉积物和悬浮物中稀土元素含量的沿程变化均表现自对照断面至重点排污河段逐渐升高,于 D 站位达到极值,又至削减断面下降的趋势。包头市工业废水对黄河包头段干流稀土元素,特别是轻稀土元素具有明显的迭加作用。

(2)干流颗粒物中稀土元素分布模式均属于轻稀土富集, Eu 中度亏损型。四道沙河入黄河口处(D 站位)颗粒物中轻稀土元素分布模式曲线形状与中国黄土及其他站位均有一定差别,显示有来自包头市工业废水的外源稀土,特别是轻稀土元素的加入。其他站位稀土元素分布模式曲线形状与中国黄土基本一致。

(3)干流和接纳工业污水的支流表层沉积物与悬浮物中稀土元素各形态含量分布的顺序均为残渣态 > 碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态 > 有机质结合态 > 可交换态,与长江武汉段形态含量分布顺序有一定的差异。接纳工业污水的支流表层沉积物与悬浮物中稀土元素的可交换态明显高于干流。

参考文献:

- [1] 陈照喜,朱建兵,童爱萍,等.水生生态系统对稀土元素富集作用的模拟研究[J].环境科学,1996,17(2):29~31.
- [2] 王芹,孙昊,王华婷,等.2种形态稀土在水稻幼苗体内的富集规律研究[J].环境科学,1997,18(6):50~52.
- [3] 高效江,章申,王立军,等.赣南稀土矿区环境地球化学景观中稀土元素的迁移特征[J].环境科学,1999,20(3):1~4.
- [4] 顾雪元,王晓蓉,顾志忙.稀土在土壤-植物系统中的分馏效应及影响因素[J].环境科学,2002,23(6):74~78.
- [5] 章申,唐以剑,毛雪瑛,等.京津地区主要河流的稀有分散元素的水化学特征[J].科学通报,1983,28(3):175~177.
- [6] 王晓蓉,陆季鸿,彭峰,等.金沙江水系稀土元素环境背景值和地球化学特征[J].环境科学学报,1994,14(2):168~176.
- [7] 杨吉忠.岷江水系河水与沉积物中稀土、稀有元素背景值及其特征初探[J].重庆环境科学,1994,16(6):1~6.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 王立军,李柚霞,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.
- [11] 文启忠,等.中国黄土地球化学[M].北京:科学出版社,1989.95~106.
- [12] 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[J].海洋地质与第四纪地质,2001,21(4):8~12.
- [13] 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[J].地理学报,2000,55(4):417~427.
- [14] 陈静生,周家义编.中国水环境重金属研究[M].北京:中国环境科学出版社,1992.261~263.