

网络出版时间:2012-04-16 15:38

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/61.1390.S.20120416.1538.014.html>

包头市四道沙河流域污灌区稀土元素的分布特征

张庆辉¹, 王 贵², 赵 捷¹, 朱 晋¹, 程 莉¹, 同丽嘎¹

(1 包头师范学院 资源与环境学院, 内蒙古 包头 014030; 2 鄂尔多斯职业学院, 内蒙古 鄂尔多斯 017000)

[摘要] **【目的】**研究包头四道沙河流域污灌区水系沉积物、表层土壤中的稀土元素分布特征,旨在为污灌区的土壤环境质量评价及土壤重金属污染修复提供依据。**【方法】**采集包头市南郊四道沙河流域污灌区的水系沉积物、农田土壤样品,测定样品中不同稀土元素含量,系统分析污灌区水系沉积物、农田土壤中的稀土元素分布特征和分馏特征。**【结果】**污灌区的轻稀土元素总量是重稀土元素的42.43倍,轻稀土元素与重稀土元素总量的比值为12.36~128.72。研究区轻、重稀土元素分馏非常明显,且以轻稀土元素的富集度较高, Eu元素有相对微弱亏损, Ce元素在局部地区分布明显异常。**【结论】**研究区轻稀土元素高度富集,人类活动导致外源轻稀土在污灌区环境中超量积累,外源轻稀土元素对包头市污灌区的农田土壤生态环境具有重大影响。

[关键词] 稀土元素; 分布特征; 污灌区; 四道沙河流域; 包头市

[中图分类号] X833

[文献标识码] A

[文章编号] 1671-9387(2012)05-0186-05

REE distribution characteristics of sewage irrigation in Sidaoshahe basin of Baotou City

ZHANG Qing-hui¹, WANG Gui², ZHAO Jie¹, ZHU Jin¹, CHENG Li¹, TONG Li-ga¹

(1 College of Resources and Environmental Science, Baotou Teachers College, Baotou, Inner Mongolia 014030, China;

2 Ordos Vocational College, Ordos, Inner Mongolia 017000, China)

Abstract: **【Objective】** The research was to study characteristics of rare earth elements (REE) distribution in stream sediment and farmland surface soil of sewage irrigation in Sidaoshahe basin of Baotou, providing a scientific basis to evaluate the soil environmental quality of sewage irrigation area and repair of heavy metal pollution in soil. **【Method】** Stream sediments and farmland soils samples were collected in Sidaoshahe basin in the southern suburbs of Baotou to determine the content of REE. Distribution characteristics and fractionation characteristics were analyzed systematically in stream sediments and farmland soils. **【Result】** The results indicated that the average total content of light rare earth elements (LRE) was 42.43 times of heavy rare earth elements (HRE). The value of $\sum \text{LRE} / \sum \text{HRE}$ was 12.36—128.72, LRE and HRE separated obviously, showing LRE relatively rich. Eu was relatively slightly lost and Ce showed significantly abnormal in some places. **【Conclusion】** Full enrichment LRE was found in the study area because human activities lead to excess accumulation of exogenous LRE in the environment of sewage irrigation, external LRE to soil ecological environment in sewage irrigation in the southern suburbs of Baotou City has a significant impact.

Key words: REE; distribution characteristics; sewage irrigation area; Sidaoshahe basin; Baotou City

* [收稿日期] 2011-11-11

[基金项目] 内蒙古自治区高等学校科学研究项目“包头市四道沙河流域工业废水对生态环境的影响”(NJ09142)

[作者简介] 张庆辉(1961—),男,甘肃定西人,教授,主要从事自然资源开发与环境影响评价研究。E-mail: zqh200549@126.com

随着稀土应用的日益广泛,越来越多的稀土元素进入环境,并通过食物链的放大效应影响人体健康,因此,稀土元素对环境 and 人体健康的影响引起了人们的密切关注^[1-4]。目前,有关稀土工业城市内蒙古包头工业污水中外源稀土元素对生态环境影响的研究已有很多,如何江等^[5-6]证实,黄河干流与支流稀土元素的含量具有继承性和同源性;徐清等^[7]在包头市郊区农业区研究了稀土元素的扩散富集特征;但尚未见对包头郊区农业污灌区稀土元素分布特征的详细报道。因此,本试验分析了包头南郊四道沙河中、下游流域污灌区水系沉积物和表层土壤中的稀土元素含量,研究污灌区稀土元素的分布特征,分析其对农田土壤环境的影响,旨在为污灌区的土壤环境质量评价及土壤重金属污染修复提供依据。

1 研究区概况

包头市是以冶金、稀土、机械工业为主的综合性工业城市,研究区位于包头市南郊四道沙河流域污灌区。污灌区土质多为砂壤土和砂土,渗透力强,地下水易受污染。表层土(0~25 cm) pH 值为 7.02^[8]。研究区内种植农作物的灌溉用水都是污水渠的污水。研究区内种植的粮食作物主要有玉米、

小麦等。

2 研究方法

2.1 样品采集

在平行于主污水渠东边的小污水渠道中,点状采取水系沉积物样 T1,并从中挖一剖面自上向下取 3 个水系沉积物样,分别命名为 PM1、PM2、PM3,厚度分别为 28,18,20 cm,因再向下为砂岩层,故没有取样;于四道沙河中游的河槽中沿宽度方向线状布样,采取水系沉积物样 T2,河槽宽度 19 m,采样时为春季,槽底干燥无水,沿宽度方向的泥沙成分都基本相同,从起点到终点每隔 1 m 取 1 个小样(采样深度 10~30 cm),将所取 19 个小样组合为 1 个大样,均匀混合后采用四分之一缩分法,最后取 1.5 kg 带回实验室;在主污水渠滨岸漫水地农田(属于重点取样研究区外边缘污水“泛滥带”)中按“梅花形”^[9]取表层土样 T3。并选定有代表性的污灌区农田进行重点取样,在重点取样区,于每 2 000 m² 的农田田块内,按“梅花形”布置采取 10 个土壤小样(采样深度 0~20 cm),每 10 个土壤小样采用四分之一缩分法组合成 1 个土壤大样,共采集 8 个土壤大样。各取样点范围如图 1 所示。



图 1 研究区取样点分布图

Fig. 1 Distribution of sampling points in study area

2.2 分析方法

将所有样品带回实验室后自然阴干,用尼龙筛

截取 0.15 mm(100 目)粒级的样品。将截取的样品置于烘箱中 110 ℃下烘烤 2 h 以上,待样品冷却后,

称取 2.0 g 土壤样品置于聚四氟乙烯小烧杯中,先逐步滴入三重蒸馏水浸湿样品,再滴入浓盐酸以除去 CO_3^{2-} 和其他易挥发性气体;待样品不冒气泡时加入 10 mL 王水,然后进行水浴加热,浴干后再加入 10 mL HClO_4 ,用玻璃棒将样品与 HClO_4 搅匀,并将小烧杯放入电热套加热(工作温度控制在 110℃左右),直至将样品烘烤成灰白色。灰白色样品稍冷却后,加入 10 mL HClO_4 和 40 mL 三重蒸馏水,用玻璃棒充分搅动,对样液抽滤、定容,以备分析测定稀土元素(REE)。其中,轻稀土元素(LRE)包括镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钐(Sm)、铕(Eu),重稀土元素(HRE)包括钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、钬(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)、镱(Lu),共 14 种稀土元素。稀土元素分析采用等离子质谱法,在中国科学院广州地球化学研究所 Perkin-Elmer Elan 6000 型等离子质谱仪(ICP-MS)上完成,对每个样品的目标元素进行 7 次平行测定,稀土元素含量的相对标准偏差(RSD)范围均小于 5%,分析精度达到试验要求。

2.3 主要参数计算

分析土壤、水系沉积物样品中的稀土元素特征时,常用的化学指标^[10]包括 LRE/HRE 、 $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 、 $(\text{La}/\text{Sm})_N$ 、 $(\text{Gd}/\text{Yb})_N$ 、 $\delta(\text{Ce})$ 、 $\delta(\text{Eu})$ 等。

(1) $\text{LRE}/\text{HRE} = \sum (\text{La} + \text{Ce} + \text{Pr} + \text{Nd} + \text{Sm} + \text{Eu}) / \sum (\text{Gd} + \text{Tb} + \text{Dy} + \text{Ho} + \text{Er} + \text{Tm} + \text{Yb} + \text{Lu})$ 。

LRE/HRE 可以反映轻重稀土元素之间的分馏

程度, $\text{LRE}/\text{HRE} \geq 1$,说明轻稀土元素富集; $\text{LRE}/\text{HRE} < 1$,说明重稀土元素富集。

(2) $(\text{La}/\text{Yb})_N = [(\text{La})_s/(\text{La})_c]/[(\text{Yb})_s/(\text{Yb})_c]$ 。

式中: s 为样品中的稀土元素含量, c 为球粒陨石中的稀土元素含量。 $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 通常用来反映曲线的倾斜程度。当 $(\text{La}/\text{Yb})_N \geq 1$ 时,曲线为右倾斜,轻稀土元素富集; $(\text{La}/\text{Yb})_N < 1$ 时,曲线为左倾斜,重稀土元素富集。

(3) $(\text{La}/\text{Sm})_N$ 。 $(\text{La}/\text{Sm})_N$ 反映轻稀土元素之间的分馏程度,该值越大,轻稀土元素越富集。

(4) $(\text{Gd}/\text{Yb})_N$ 。 $(\text{Gd}/\text{Yb})_N$ 反映重稀土元素之间的分馏程度,该值越小,重稀土元素越富集。

(5) $\delta(\text{Ce}) = (\text{Ce})_N/[(\text{La})_N(\text{Pr})_N]^{1/2}$; $\delta(\text{Eu}) = (\text{Eu})_N/[(\text{Sm})_N(\text{Gd})_N]^{1/2}$ 。

式中: $(\text{Ce})_N$ 、 $(\text{La})_N$ 、 $(\text{Pr})_N$ 、 $(\text{Eu})_N$ 、 $(\text{Sm})_N$ 、 $(\text{Gd})_N$ 均为标准化值。 $\delta(\text{Ce})$ 值表示 Ce 异常的程度, $\delta(\text{Ce}) > 1.05$ 为正异常, $\delta(\text{Ce}) < 0.95$ 为负异常; $\delta(\text{Eu})$ 值表示 Eu 异常的程度, $\delta(\text{Eu}) > 1.05$ 为正异常, $\delta(\text{Eu}) < 0.95$ 为负异常。

试验数据使用 Excel 软件进行处理和分析。

3 结果与分析

四道沙河流域污灌区不同采样点的稀土元素含量测定结果见表 1。

表 1 四道沙河流域污灌区不同采样点稀土元素含量的测定结果

Table 1 Determination results of REE contents in different sampling sites of sewage irrigation area in Sidaoshahe basin

样品 Sampling	编号 Sample No.	轻稀土元素 Light rare earth	重稀土元素 Heavy rare earth	合计 Total rare earth
水系沉积物 Stream sediment	T1	834.30	19.83	854.13
	T2	1 193.80	23.26	1 217.06
	PM1	220.04	15.45	235.49
	PM2	297.27	16.69	313.96
	PM3	544.44	17.86	562.30
土壤 Soil	T3	9 778.66	75.97	9 854.63
	Nave	189.48	15.26	213.11

注:Nave 为 8 个土壤大样中稀土元素含量的平均值。下表同。

Note:Nave is the average of REE contents in eight soil samples of farmland sewage irrigation. The same below.

表 1 显示,在四道沙河流域,各采样点轻稀土元素、重稀土元素及稀土元素总量的排序均为 $\text{T3} > \text{T2} > \text{T1} > \text{Nave}$,其中轻稀土元素总量占稀土元素总量的比例排序为 $\text{T3}(99.22\%) > \text{T2}(98.01\%) > \text{T1}(97.68\%) > \text{Nave}(88.91\%)$,轻稀土元素含量明显高于重稀土元素,该地区土壤中的轻稀土元素含

量平均值是河套地区土壤轻稀土元素含量(135.53 mg/kg)^[7] 的 22.13 倍,说明轻稀土元素在试验区内具有很高的富集度。

上述结果表明,在研究区,稀土元素总量以土样 T3 中的最高,说明污水在此处多次漫流浸泡,农田土壤因含有丰富的有机质和水稳性团聚体等物

质^[11],而对污水中的外源稀土具有淋滤、吸附和富集作用,同时也说明污水中含有大量的稀土元素;四道沙河中游河道水系沉积物(T2)对稀土的富集优于工厂排水沟(T1),其具体原因有待于进一步详细研究;农田土壤中的稀土元素平均值最低,这可能是由以下 3 种原因造成的:一是用污水灌溉农田时,水中携带的外源稀土被均匀分散至表层土壤中而得到“稀释”;二是在施用有机肥含量增多时,农田中存在的外源稀土元素溶入水的能力增强^[12],在农田灌溉或雨季来临时,这些溶解的稀土元素随着灌溉水或降水在水平方向迁移扩散,造成污灌区外源稀土元

素的面源污染,溶入表层水的外源稀土元素还可随表层水的下渗向地下扩散,从而使稀土元素总量减少;三是部分外源稀土可能被每年种植在农田中的农作物吸收。农田污灌区内轻稀土的高度富集说明土壤、水系沉积物中的稀土元素与工业污水中的外源轻稀土元素具有同源性和继承性。

对不同采样点稀土元素含量进行球粒陨石标准化^[13],计算稀土元素的主要参数值,结果见表 2。并以标准化数据的对数[lg(稀土元素)_N]为纵坐标,编制研究区不同采样点稀土元素球粒陨石标准化的分布模式图,结果见图 2。

表 2 四道沙河流域污灌区不同采样点稀土元素的主要参数

Table 2 Main parameters of REE in each sampling site of sewage irrigation area in Sidaoshahe basin							
样品 Sampling	编号 Sample No.	LRE/HRE	(La/Yb) _N	(La/Sm) _N	(Gd/Yb) _N	δ(Ce)	δ(Eu)
水系沉积物 Stream sediment	T1	42.07	91.10	18.18	2.89	1.14	0.99
	T2	51.32	122.21	18.31	3.56	1.02	0.97
	PM1	14.24	20.33	6.80	1.79	0.96	0.98
	PM2	17.81	20.99	5.92	2.20	1.06	0.97
	PM3	30.49	57.73	13.72	2.52	1.01	0.98
土壤 Soil	T3	128.72	653.41	20.28	12.93	0.99	1.02
	Nave	12.36	13.65	4.82	1.74	1.00	0.98
平均值 Average		42.43	139.92	12.58	3.95	1.03	0.98

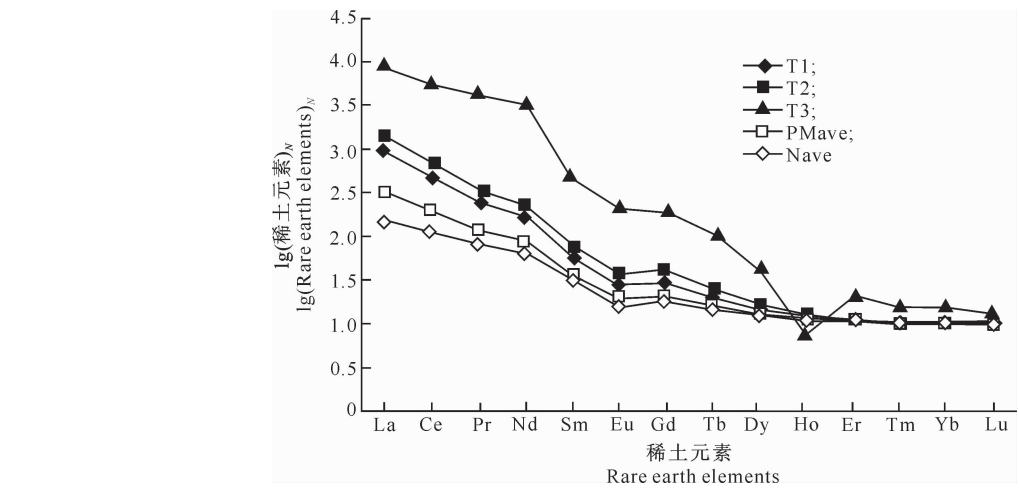


图 2 四道沙河流域污灌区不同采样点稀土元素的球粒陨石标准化分布模式

PMave 是 PM1、PM2、PM3 的平均值;Nave 是农田污灌区 8 个土壤大样中稀土元素含量的平均值

Fig. 2 Chondrite-normalized REE distribution patterns in each sampling site of sewage irrigation area in Sidaoshahe basin
PMave is the average of PM1, PM2, PM3; Nave is the average of REE contents in eight soil samples of farmland sewage irrigation

由表 2 和图 2 可以看出,研究区各采样点的 (La/Yb)_N 为 13.65~653.41,平均值为 139.92。从图 2 可以看出,稀土元素的球粒陨石标准化分布模式曲线均呈右倾斜,其中轻稀土元素的曲线斜率大,而重稀土元素的曲线斜率小,表明轻稀土元素高度富集,且轻稀土与重稀土元素含量差异明显。不同采样点的 (La/Sm)_N 为 4.82~20.28,平均值为 12.58,各轻稀土元素含量差异明显,不同采样点的

(Gd/Yb)_N 为 1.74~12.93,平均值为 3.95,各重稀土元素含量差异不明显。

δ(Ce)值为 0.96~1.14,平均值为 1.03,说明 Ce 元素含量在局部地区分布明显异常;δ(Eu)值为 0.97~1.02,平均值为 0.98,即处在 0.95<δ(Eu)<1.05 的过渡区,且较接近 0.95,说明 Eu 元素有微弱亏损。

综上所述可知,本研究区中轻稀土元素的富集

度较重稀土元素高, Eu 元素有相对微弱亏损, Ce 元素在局部地区分布明显异常, 表明污水对四道沙河流域污灌区土壤轻稀土元素含量的累积性增长可能具有较大贡献。

4 讨论与结论

农田土壤中过量的稀土元素不仅会影响农作物的生长, 而且还会通过食物链影响人体健康。如陈祖义^[14]对赣南稀土区自然人群的流行病调查表明, 该区人群因长期摄入低剂量稀土元素, 导致儿童智商和成人中枢神经传导速度显著下降。梁涛等^[15]证实, 稀土元素在小麦叶片的果胶质、淀粉、半纤维素、蛋白质和纤维素中均有分布, 且其主要与蛋白质和纤维素结合, 在外源稀土元素影响较小时, 小麦根部的不同稀土元素未出现分异, 但小麦地上各组织中的 Eu 表现为正异常, 其中籽粒有富集重稀土元素的特性。曹睿等^[16]证实, 用高浓度 Nd 处理油菜后, 油菜叶片中的叶绿体片层结构变薄且模糊不清, 细胞壁薄、质壁分离严重, 导致光合作用减弱; 高浓度 La 对黄瓜幼苗的抑制作用表现在破坏类囊体膜结构, 进而导致光系统Ⅱ的光合活性下降, 并最终抑制黄瓜生长。本研究结果表明, 轻稀土元素在包头四道沙河流域污灌区高度富集, 稀土元素污染有面源污染的趋势, 这与徐清等^[7]的研究结果一致。因此, 在探明污灌区农田土壤稀土总量的情况下, 对于稀土元素的有效态含量、稀土元素在污灌区农田农作物中的含量及分异特征等, 还需进行详细研究, 以便查明稀土元素对研究区人体健康的影响。污水中稀土元素扩散对当地地下水及黄河下游灌溉区的影响程度、生态环境的影响范围等, 也有待于进一步研究。

本研究结果显示, 四道沙河流域污灌区轻稀土元素总量是重稀土元素的 42.43 倍, 农田污灌区的轻稀土元素与污水中的外源轻稀土元素具有同源性和继承性。轻稀土元素中各元素分异较明显, 重稀土元素中各元素分异不明显。轻稀土元素较重稀土元素的富集度高, Ce 元素在局部地区分布明显异常, Eu 元素有相对微弱亏损。人类活动导致了外源轻稀土元素在污灌区环境中的超量积累, 因此应重视外源轻稀土元素在污灌区环境中的累积性变化。外源轻稀土元素对污灌区的生态环境存在着重大的潜在的生态风险, 应引起全社会的广泛关注, 并提前进行治理和预防。

同时感谢 2009 级地理科学班高将、张伟、郭力文、刘智杰、张东升、张利荣、杜丽君和资源环境与城乡规划管理班胡洪樑等同学在采样、加工样品过程中的帮助! 感谢中国科学院广州地球化学研究所涂湘林研究员在样品化验中给予的热忱帮助!

【参考文献】

[1] 高效江, 章 申, 王立军. 赣南富稀土矿区农田土壤中稀土元素的环境化学特征 [J]. 土壤与环境, 2001, 10(1): 11-13.
Gao X J, Zhang S, Wang L J. Environmental chemistry of rare earth elements (REEs) in the cultivated soil of typical REE mine in the Southern Jiangxi [J]. Soil and Environmental, 2001, 10(1): 11-13. (in Chinese)

[2] 丁友超. 稀土元素在土壤中环境化学行为及生物效应的数学模型研究 [D]. 南京: 南京工业大学, 2003.
Ding Y C. Study on mathematical models of environmental chemical behavior and biological effects of rare earth elements in the soil [D]. Nanjing: Nanjing University of Technology, 2003. (in Chinese)

[3] 陈祖义. 蔬菜作物对稀土元素的选择性吸收及其潜在的危害性 [J]. 中国蔬菜, 2005(8): 31-33.
Chen Z Y. Selective absorption and the potential harm of vegetable on rare earth elements [J]. Chinese Vegetables, 2005(8): 31-33. (in Chinese)

[4] 王瑞兵, 韩 冰. 稀土元素生物有效性综述 [J]. 阴山学刊, 2009, 23(3): 49-52.
Wang R B, Han B. Review of rare earth elements bioavailability [J]. Yinshan Academic Journal, 2009, 23(3): 49-52. (in Chinese)

[5] 何 江, 米 娜, 匡运臣, 等. 黄河沉积物对稀土元素的吸附特性研究 [J]. 环境科学学报, 2004, 24(4): 607-612.
He J, Mi N, Kuang Y C, et al. Study on the adsorption characteristics of REE on the Yellow River sediment [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2004, 24(4): 607-612. (in Chinese)

[6] 何 江, 米 娜, 匡运臣, 等. 黄河包头段水环境中稀土元素的形态及分布特征 [J]. 环境科学, 2004, 25(2): 61-66.
He J, Mi N, Kuang Y C, et al. Speciation and distribution characters of rare earth elements in the Baotou Section of the Yellow River [J]. Environmental Science, 2004, 25(2): 61-66. (in Chinese)

[7] 徐 清, 刘晓端, 汤奇峰, 等. 包头市表层土壤多元素分布特征及土壤污染现状分析 [J]. 干旱区地理, 2011, 34(1): 91-99.
Xu Q, Liu X D, Tang Q F, et al. A multi-element survey of surface soil and pollution estimate in Baotou city [J]. Arid Land Geography, 2011, 34(1): 91-99. (in Chinese)

[8] 郭鹏然, 贾晓宇, 段太成, 等. 稀土工业污染土壤对外源钍的吸附行为研究 [J]. 环境科学, 2009, 30(10): 3060-3066.
Guo P R, Jia X Y, Duan T C, et al. Adsorption behavior of exogenous thorium on soil contaminated by rare earth industries [J]. Environmental Science, 2009, 30(10): 3060-3066. (in Chinese)