

文章编号:1000-0550(2011)04-0776-07

黄河包头段不同粒级沉积物中重金属形态分布特征^①

田慧娟^{1,2} 何江^{1,3} 吕昌伟^{1,3} 樊庆云^{1,3}

(1. 内蒙古大学环境与资源学院 呼和浩特 010021; 2. 淮海工学院 江苏连云港 222000; 3. 内蒙古大学环境地质研究所 呼和浩特 010021)

摘要 以黄河包头段为研究对象,探讨了该河段不同粒级沉积物中重金属的形态分布特征,并估算了各粒级沉积物对各形态重金属的贡献率。结果表明,铁锰氧化物结合态是黄河干流各粒级沉积物中 Cu、Pb 和 Zn 非稳定态的主导形态;总体上,黄河干支流沉积物中 3 种重金属各形态含量均随粒级增大而减小,表现明显的粒度效应;重金属形态分布的粒度效应是沉积物粒径大小与沉积物中有机质、碳酸盐、铁氧化物和锰氧化物等活性组分含量共同作用的结果,粒径是主控因素;Fe 的含量是影响不同粒级黄河包头段沉积物中重金属的主导形态——铁锰氧化物结合态的主要因素;同一粒级沉积物中,不同重金属同一形态的含量总体有 Zn > Pb > Cu 的规律,与黄河中游沉积物重金属背景值 Zn > Cu > Pb 的研究结果不尽一致,揭示来自包头市工业废水的外源重金属对黄河水体沉积物的叠加影响。有机质结合态和铁锰氧化物结合态分别为支流各粒级沉积物中 Cu 及 Pb、Zn 的主导形态。不同粒级沉积物质量分数的差异导致不同粒级沉积物对重金属形态分布的实际贡献率不同。总体上,D5 和 D3 粒级对黄河包头段沉积物重金属的形态贡献率为大,其潜在生态风险不容忽视。

关键词 黄河包头段 沉积物粒级 重金属形态 粒度效应

第一作者简介 田慧娟 女 1979 年出生 硕士研究生 环境地球化学

通讯作者 何江 E-mail: ndjhe@imu.edu.cn

中图分类号 P512.2 P595 **文献标识码** A

水体颗粒物的基本特征为不均一性或非均质性,不同粒级颗粒物在矿物组成、比表面积、反应活性点、带电荷数等方面均有较大差异^[1~8]。由粒径大小导致的上述性质的差异也必将影响不同粒径颗粒物中重金属的形态分布特征。尽管沉积物中重金属的形态表现一定的粒度效应规律,但因不同研究者在研究粒度效应时采用的粒径范围不尽一致,使研究结果存在差异且没有可比性。研究业已证明,重金属主要富集在 <63 μm 的沉积颗粒物中且 <63 μm 的颗粒物代表了水体沉积物中可被再悬浮部分^[9],因而 <63 μm 的颗粒物是学者们普遍接受和公认的研究介质。以往研究中,研究者们对 >50 μm 颗粒物的分级提取和形态分析给予了更多关注,而对 <50 μm 的颗粒物再行分级进行形态分析研究则为数较少。本研究采用沉降法,从 <63 μm 的颗粒物中依次提取 <4 μm、4~16 μm、16~32 μm、32~50 μm 和 50~63 μm 等 5 个粒级的颗粒物,在此基础上,系统开展了不同粒级黄河颗粒物中重金属的形态分析实验研究,阐述了重金属形态在不同粒级沉积物中的分布特征,探讨了不

同粒级沉积物中重金属形态分布的差异,以期揭示不同粒级沉积物中重金属的污染程度及其生物危害性。

1 样品采集与分析方法

于 2004 年 9 月在黄河包头段干流打不素(A 站位)、昆都仑河入黄河口下游(B 站位)、四道沙河入黄河口下游(C 站位)和磴口(D 站位)及两条接纳工业污水的支流昆都仑河(E 站位)和四道沙河(F 站位)系统采集了柱状沉积物样品(图 1)。采样站位布

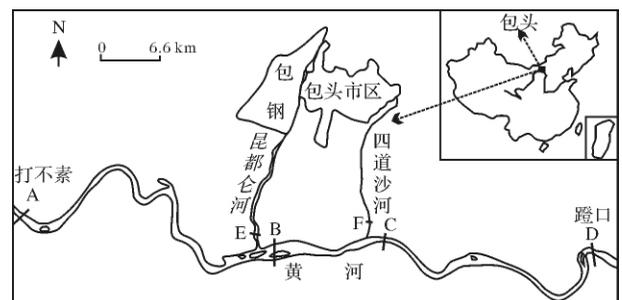


图 1 黄河包头段采样点示意图

Fig. 1 Location of sampling points in the Yellow River

①国家自然科学基金项目(批准号:40363001)、内蒙古自然科学基金(编号:990303-1)、内蒙古教育厅重点项目基金(编号:ZD9901)、内蒙古"321 人才工程"基金(内人(99)51)和教育部高等院校骨干教师项目基金联合资助。
收稿日期:2010-04-06; 收修改稿日期:2010-09-25

设在水流较缓,沉积较好的地带。沉积物用挪威 Swedaq 公司产 KC mod A och B 型无扰动沉积物采样器采集,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,装入聚乙烯塑料袋,回实验室自然风干,搅匀筛取 $<63 \mu\text{m}$ 部分备用。

依据国际通用的伍登—温德华氏(Udden-Wentworth)等比制 Φ 值粒级标准,根据 Stokes 定律^[10],采用沉降法,从 $<63 \mu\text{m}$ 的颗粒物中依次提取 $<4 \mu\text{m}$ (D1)、 $4 \sim 16 \mu\text{m}$ (D2)、 $16 \sim 32 \mu\text{m}$ (D3)、 $32 \sim 50 \mu\text{m}$ (D4) 和 $50 \sim 63 \mu\text{m}$ (D5) 等 5 个粒级的颗粒物。黄河沉积物的实测平均比重为 2.65 g/cm^3 。

形态分析采用 Tessier 的连续提取法^[11]。Cu、Pb、Zn 均用火焰原子吸收分光光度法(日立公司产 Z-5000 型)测定,所有重金属测定均以中国国家标准样品(Cu, GSB 02-1182-2000; Pb, GSB 02-1183-2000; Zn, GSB 02-1184-2000)为质控样,相对误差 5%。实验所用药品除各种酸为优级纯外,其余均为分析纯,水为二次去离子水。实验及采样所

用玻璃及聚乙烯容器均在 14% 的硝酸中浸泡 24 h 以上,并用二次去离子水冲洗后低温烘干。

2 结果与讨论

2.1 干流不同粒级沉积物中重金属形态分布特征

表生环境下,沉积物中原生相(残渣态)重金属一般不再参与水—沉积物系统的再平衡分配,外源金属元素主要叠加于沉积物次生相(非稳定态)中。因此,本文着重讨论非稳定态重金属的分布。

黄河包头段各粒级沉积物中,Cu 和 Pb 非稳定态含量的大致顺序为铁锰氧化物结合态 > 碳酸盐结合态 > 有机质结合态; Zn 的非稳定态含量大致顺序为铁锰氧化物结合态 > 有机质结合态 > 碳酸盐结合态,(图 2)。Zn 的非稳定态含量顺序与 Cu、Pb 有一定差别,在 B、C 站位其有机质结合态的含量有所升高,尤其在 D2-D5 粒级颗粒物中。总体上,3 种重金属各形态含量均随粒级增大而减小,表现明显的粒度效应。

同一粒级沉积物中,不同元素同一形态的含量总

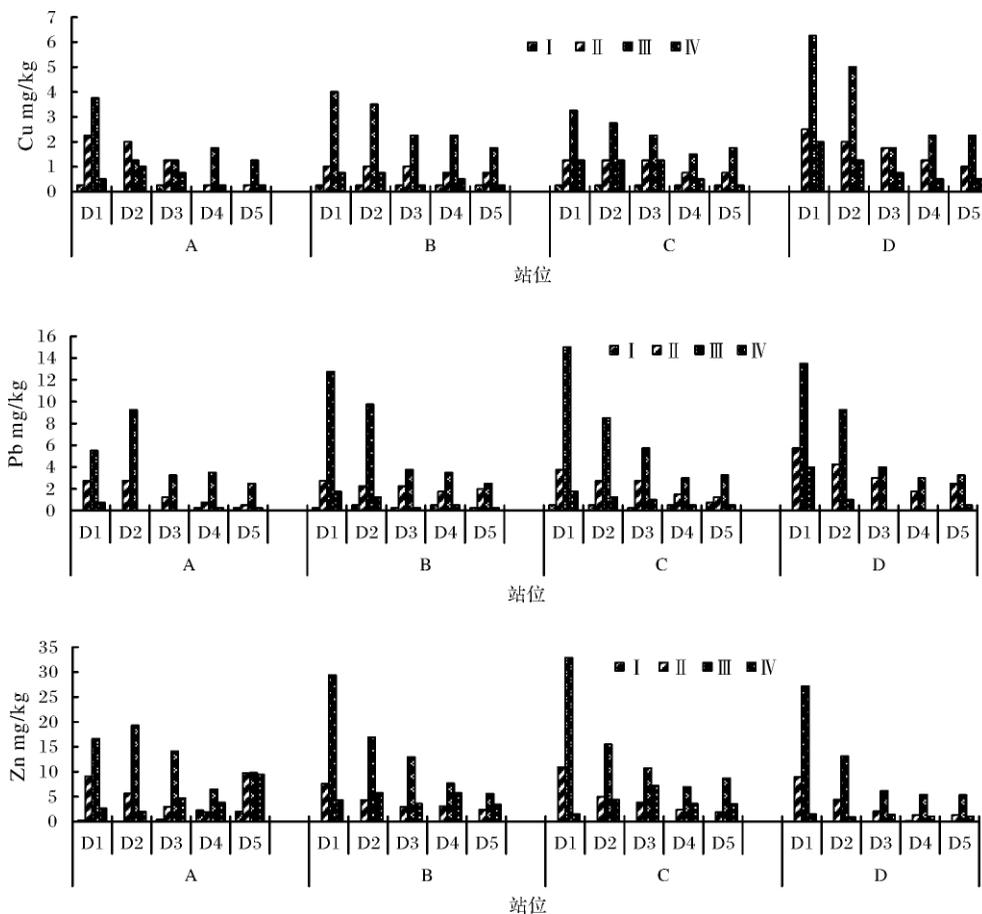


图 2 干流表层沉积物(0~10 cm)中重金属形态含量的分布特征

Fig. 2 The speciation distribution character of heavy metal in the surface sediments from the mainstream

注:图中的 I、II、III、IV 分别指重金属的可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机质结合态。

体有 $Zn > Pb > Cu$ 的规律,与黄河中游沉积物重金属背景值 $Zn > Cu > Pb$ 的研究结果^[12] 不尽一致。据包头市环境监测站监测资料显示,2002—2004年包头市排污河流污染物入黄量平均值以 Zn 为最(132.63 t/a), Pb 入黄量(22.67 t/a) 约是 Cu (4.68 t/a) 的5倍,这可能是导致黄河包头段沉积物中 Pb 含量高于 Cu 的直接原因,同时揭示了来自包头市工业废水的外源重金属对黄河水体沉积物的叠加影响。

2.2 支流不同粒度沉积物中重金属形态分布特征

昆都仑河(E站位)和四道沙河(F站位)沉积物中(图3),各粒度沉积物 Cu 的非稳定态含量顺序为有机质结合态 > 铁锰氧化物结合态 > 碳酸盐结合态; Pb 和 Zn 的非稳定态含量顺序均为铁锰氧化物结合态 > 碳酸盐结合态 > 有机质结合态; 有机质结合态和铁锰氧化物结合态分别为支流各粒度沉积物中 Cu 及 Pb 、 Zn 的主导形态。有机质结合态在 Cu 的非稳定态中占绝对主导地位,这既与支流中有机质的含量高直接相关,又进一步说明了有机质对 Cu 的地球化学亲合性比 Pb 和 Zn 强。支流沉积物中, Cu 和 Zn 的各非稳定态含量及 E 站位 Pb 的各非稳定态含量均随粒度增大而减小,表现显著的粒度效应。F 站位

Pb 的铁锰氧化物结合态和碳酸盐结合态的含量尽管也表现出粒度效应,但不及 E 站位明显。有趣的是, F 站位 Pb 的有机质结合态含量表现出随粒度增大而增大的现象,这可能与四道沙河稀土行业酸性废水的粗粒悬浮沉积物(细小颗粒的固结体)本身含有较高 Pb 的硫化物有关。E 站位沉积物中, Cu 、 Pb 和 Zn 各非稳定态的含量及非稳定态含量之和均远较 F 站位高,这与昆都仑河是接纳城市工业废水的主要河流的监测结果相一致(表1)。此外,黄河包头段干支流不同粒度沉积物中3种重金属的形态含量对比表明(图2和图3)2条支流沉积物中各形态重金属的含量均远高于干流,也表明接纳大量工业废水的2条支流对黄河包头段重金属的污染迭加作用。相较而言,昆都仑河对黄河包头段 Pb 和 Zn 的贡献较大,四道沙河对 Cu 的贡献较大。

2.3 不同粒度沉积物对重金属形态分布的贡献率

黄河沉积物受外界环境如水动力条件, pH , Eh 等因素影响颇大,沉积物—水界面间的交换反应频繁复杂。不同粒度沉积物中各形态重金属含量的分布特征尚不能全面反映沉积物中各形态重金属对水环境及水生生态系统的影响。不同粒度颗粒物的质量

表1 排污河污染物入黄量

Table 1 The discharge amount of pollution from the two branches

	昆都仑河污染物排放量/(t/a)			污染物入黄量平均值 /(t/a)	四道沙河污染物排放量/(t/a)			污染物入黄量平均值 /(t/a)
	2002年	2003年	2004年		2002年	2003年	2004年	
Cu	5.37	4.35	4.33	4.68	1.21	0.87	2.18	1.42
Pb	29.02	10.88	28.1	22.67	0.36	0.68	0.7	0.58
Zn	152.44	57.56	187.9	132.63	35.00	8.63	39.4	27.68

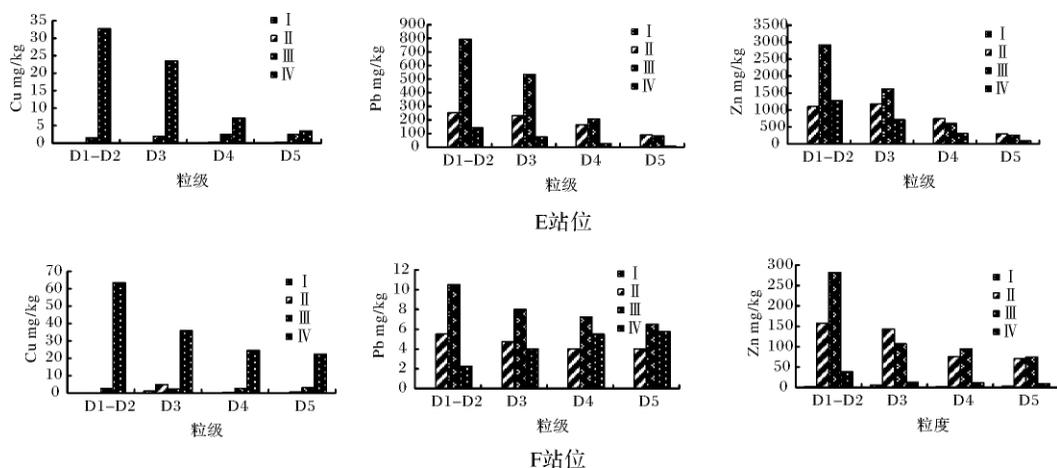


图3 支流表层沉积物(0~10 cm)中重金属形态含量的分布特征

Fig. 3 The speciation distribution character of heavy metal in the surface sediments from the branch

注:图中的 I、II、III、IV 分别指重金属的可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机质结合态。

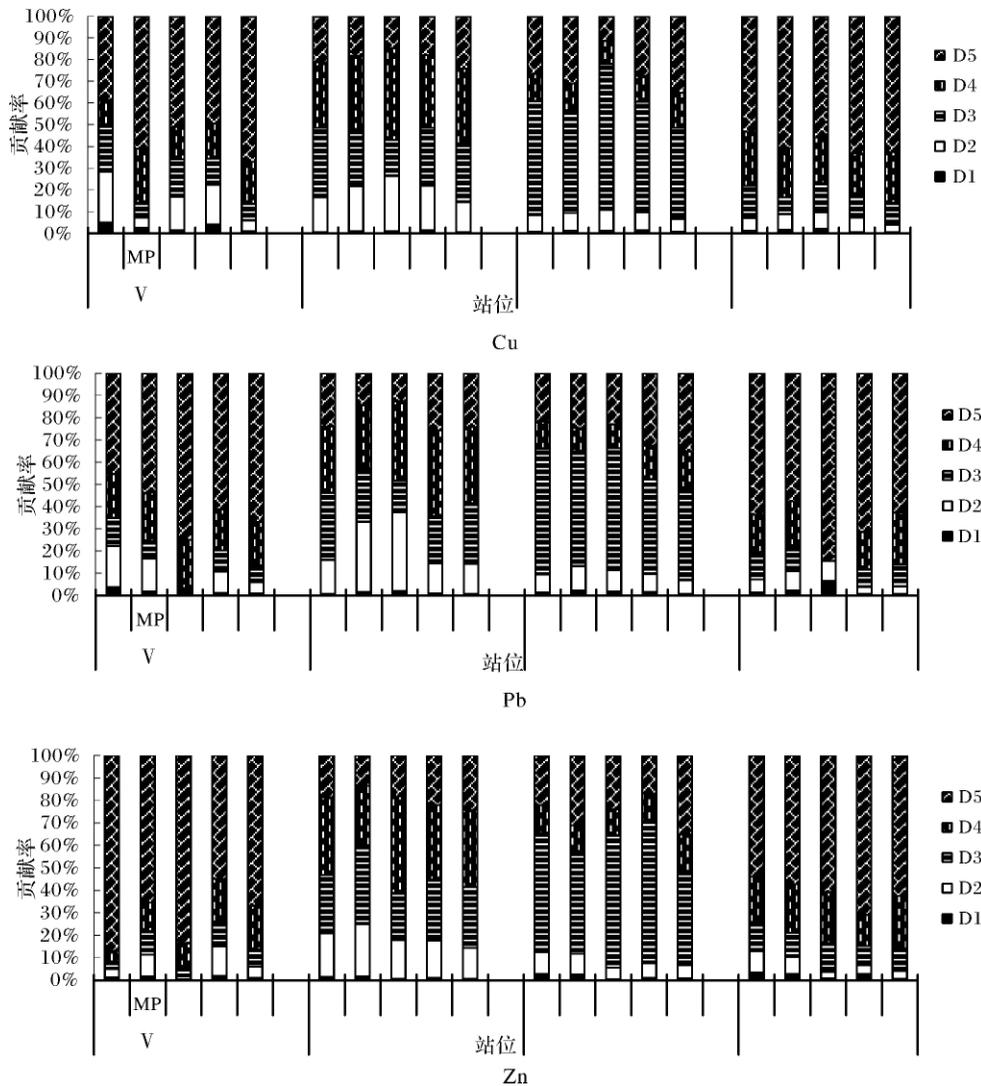


图 4 各粒级对重金属形态的贡献率

Fig. 4 Contribution rate of grain size fractions to heavy metal

注: 图中的 I、II、III、IV 分别指重金属的可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机质结合态; MP 为不同粒级沉积物的质量百分比。

分数直接影响重金属形态分布的质量分数,进而影响对重金属潜在危害评价的客观性。探寻颗粒物粒级对重金属形态,特别是对非稳定态分布的影响,揭示不同粒级颗粒物中重金属的潜在危害性,对黄河包头段水体重金属污染防治更具实际意义。

由图 4 可看出,不同粒级颗粒物质量分数的变化趋势与各形态重金属的质量分数基本相同,亦即质量分数大的颗粒物粒级对重金属各形态的贡献率也大。A 站位中各粒级对重金属形态的贡献率依序为 D5 > D4、D2 > D3 > D1; B 站位为 D4 > D3、D2 > D5 > D1; C 站位为 D3 > > D5 > D4、D2 > D1; D 站位为 D5 > > D4 > D3 > D2 > D1。

A 站位中对重金属形态贡献率最大的粒级为

D5, B 站位为 D3、D4、D5, C 站位为 D3、D5, D 站位为 D5。总体上, D5 和 D3 粒级对黄河包头段沉积物重金属的形态贡献率为大。这既反映了黄河水动力条件的复杂多变,从而导致沉积粒序旋回的复杂多变,使得黄河包头段不同区段沉积物粒度组成有较大差异,同时也揭示沉积物的粒度组成对重金属的含量及其形态分布有重要影响。颗粒物的粒级不同,其矿物组成、比表面积、反应活性点、带电荷数等均不同,从而导致不同粒级颗粒物表面与重金属离子的结合力不同。一般而言,颗粒物的粒级越大,其与重金属离子的结合力越弱,赋存其中的重金属就越有可能重新释放返回水体而造成二次污染。因此,在评价重金属的潜在危害时,既要考虑重金属的形态含量和分布,

又要考虑各粒级颗粒物质量分数的影响,方可能做出无偏见的评价。就黄河包头段本身而言,因D5和D3粒级对重金属形态的贡献率较大,其潜在生态风险不容忽视。

2.4 重金属形态分布的粒度效应

研究表明,干流4个站位不同粒径沉积物中有机质、碳酸盐、铁氧化物和锰氧化物等活性组分含量与平均粒径呈负相关关系(图5)。有机质与沉积物粒径呈显著相关,相关系数为 -0.975 ($p < 0.005$);碳酸盐与沉积物粒径亦呈显著相关,相关系数为 -0.944 ($p < 0.05$)。4种活性组分的含量均随粒径增大而明显降低,揭示颗粒物理化性质自身表现的粒度效应特征导致了颗粒物对重金属形态分布的粒度效应,粒度效应是沉积物粒径大小与活性组分含量共同作用的结果,粒径是主控因素。

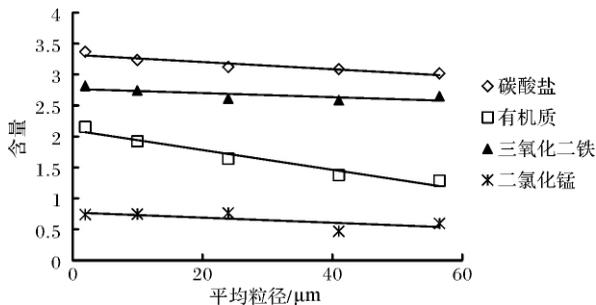


图5 碳酸盐、有机质、三氧化二铁和二氧化锰与平均粒径的相关关系

Fig. 5 Correlation between the contents of carbonate, organic matter, ferric oxide, manganese dioxide and the mean grain size

注:图中纵坐标为碳酸盐、有机质、三氧化二铁和二氧化锰的含量乘以10 000再取10的对数

表2 Cu、Pb、Zn各形态及总量与碳酸盐、有机质、铁锰氧化物含量的相关性分析

Table 2 Correlation between the contents of carbonate, organic matter, ferric oxide, manganese dioxide and speciation and total concentration of heavy metal

	碳酸盐		Fe(Fe ₂ O ₃)		Mn(MnO ₂)		有机质	
	Pearson Correlation	Sig. (2-tailed)	Pearson Correlation	Sig. (2-tailed)	Pearson Correlation	Sig. (2-tailed)	Pearson Correlation	Sig. (2-tailed)
Cu(II)	0.894*	0.041	0.81	0.097	0.855	0.065	0.907*	0.034
Cu(III)	0.985**	0.002	0.965**	0.008	0.505	0.385	0.986**	0.002
Cu(IV)	0.898*	0.038	0.816	0.092	0.795	0.108	0.905*	0.035
Pb(II)	0.957*	0.011	0.921*	0.026	0.778	0.121	0.974**	0.005
Pb(III)	0.971**	0.006	0.958*	0.01	0.622	0.263	0.978**	0.004
Pb(IV)	0.963**	0.009	0.953*	0.012	0.452	0.445	0.966**	0.007
Zn(II)	0.918*	0.028	0.966**	0.007	0.501	0.39	0.939*	0.018
Zn(III)	0.987**	0.002	0.952*	0.012	0.647	0.238	0.997**	0
Zn(IV)	-0.924*	0.025	-0.828	0.083	-0.255	0.679	-0.893*	0.042

** . Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed).

* . Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed).

相关分析表明(表2),干流4个站位沉积物中,碳酸盐和有机质两种活性组分均与3种重金属呈显著相关;铁氧化物除与个别重金属形态相关性不显著外,也表现出显著相关关系;锰氧化物与所有重金属形态均不存在显著相关关系。

尽管随粒度变化,碳酸盐和有机质与Cu、Pb的相应相态表现显著正相关,但因有机质在各粒级黄河沉积物中的含量(一般小于1%)远低于碳酸盐,故各粒级沉积物中有机质结合态的含量均低于碳酸盐结合态。3种重金属的铁锰氧化物结合态与碳酸盐、有机质及铁的氧化物相关性均较好,说明黄河包头段沉积物中3种重金属非稳定态的主导形态—铁锰氧化物结合态是碳酸盐、有机质和铁的氧化物共同作用的结果。黄河包头段不同粒级沉积物中Fe、Mn的百分含量分别介于3.8%~6.5%和0.03%~0.06%之间,Fe的含量远高于Mn。相关分析结果表明,铁氧化物与3种重金属铁锰氧化物结合态的相关系数为0.95~0.96,而锰氧化物与3种重金属铁锰氧化物结合态的相关系数仅为0.50~0.64,铁氧化物与3种重金属铁锰氧化物结合态的相关性远好于锰氧化物。由此可知,与Mn相比,Fe的含量是影响不同粒级黄河包头段沉积物中铁锰氧化物结合态重金属含量的主要因素。

3 主要结论

总体上,黄河干支流沉积物中3种重金属各形态含量均随粒度增大而减小,表现明显的粒度效应。重金属形态分布的粒度效应是沉积物粒径大小与沉积物中有机质、碳酸盐、铁氧化物和锰氧化物等活性组

分含量共同作用的结果,粒径是主控因素。Fe 的含量是影响不同粒级黄河包头段沉积物中重金属的主导形态—铁锰氧化物结合态的主要因素。同一粒级沉积物中,不同重金属同一形态的含量总体有 $Zn > Pb > Cu$ 的规律,与黄河中游沉积物重金属背景值 $Zn > Cu > Pb$ 的研究结果不尽一致,揭示来自包头市工业废水的外源重金属对黄河水体沉积物的叠加影响。

不同粒级沉积物质量分数的差异导致不同粒级沉积物对重金属形态分布的实际贡献率不同。在评价重金属的潜在危害时,既要考虑重金属的形态含量和分布,又应考虑各粒级颗粒物质量分数的影响,才可能做出无偏见的评价。总体上,D5 和 D3 粒级对黄河包头段沉积物重金属的形态分布贡献率为大,其潜在生态风险不容忽视。

参考文献 (References)

- 1 范德江,杨作升. 长江、黄河沉积物中碳酸盐组成及差异[J]. 自然科学进展,2002,12(1): 60-64 [Fan Dejiang, Yang Zuosheng. The differences in the composition of carbonate sediments from Yangtze River and Yellow River [J]. Progress in Natural Science, 2002, 12(1): 60-64]
- 2 陈静生,王飞越. 中国东部河流沉积物中重金属含量与沉积物主要性质的关系[J]. 环境化学,1996,25(1): 8-14 [Chen Jingsheng, Wang Feiyue. Relation of geochemical and surface properties to heavy metal concentrations of sediments from Eastern Chinese rivers [J]. Environmental Chemistry, 1996, 25(1): 8-14]
- 3 陈静生,陈江麟,王飞跃. 中国东部主要河流沉积物的比表面积及其地域差异研究[J]. 环境化学,1994,13(6): 479-485 [Chen Jingsheng, Chen Jianglin, Wang Feiyue. Specific surface areas of the sediments from the main rivers in the Eastern China [J]. Environmental Chemistry, 1994, 13(6): 479-485]
- 4 王飞越,陈静生. 中国东部河流沉积物样品表面性质的初步研究[J]. 环境科学学报,2002,20(6): 682-687 [Wang Feiyue, Chen Jingsheng. Preliminary research on surface properties of river surface sediment in eastern China [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2002, 20(6): 682-687]
- 5 王波,张耀明,鲍士旦. 不同土壤不同粒级颗粒供钾能力的研究[J]. 苏州大学学报,2004,20(1): 77-81 [Wang Bo, Zhang Yaoming, Bao Shidan. Evaluation of potassium supplying power of soils and its particles [J]. Journal of Suzhou University. 2004, 20(1): 77-81]
- 6 杨毅,刘敏,侯立军. 长江口潮流含氯有机物的分布及与 TOC、粒度的相关性[J]. 上海环境科学,2002,21(9): 530-535 [Yang Yi, Liu Min, Hou Lijun. Distribution of polychlorinated organic compound in Yangtze Estuary and its correlation with TOC and particle size [J]. Shanghai Environmental Science, 2002, 21(9): 530-535]
- 7 徐阳春,沈其荣,薛泽圣. 长期施用有机肥对土壤及不同粒级中有机磷含量与分配的影响[J]. 土壤学报,2003,40(4): 593-598 [Xu Yangchun, Shen Qirong, Mao Zesheng. Influences of long-term fertilization on the content and distribution of organic P in soil and soil particle size [J]. Acta Pedologica Sinica, 2003, 40(4): 593-598]
- 8 汪景宽,张继宏,王雷,等. 棕壤不同粒级微团聚体中磷素的保持与供应[J]. 土壤通报,2001,32(3): 113-115 [Wang Jingkuan, Zhang Jihong, Wang Lei, et al. Phosphorous retention and supply in microaggregates of brown earth with different fertility levels in Liaoning province [J]. Chinese Journal of Soil Science, 2001, 32(3): 113-115]
- 9 陈静生,王飞跃. 论小于 $63\mu\text{m}$ 粒级作为水体颗粒物重金属研究介质的合理性及有关粒级转换模型研究[J]. 环境科学学报,1994,14(4): 419-425 [Chen Jingsheng, Wang Feiyue. On reasonability of grain size less than $63\mu\text{m}$ as research media of granular heavy metal in water body and conversion model of grain grade [J]. Journal of Environmental Science, 1994, 14(4): 419-425]
- 10 中国科学院南京土壤研究所. 土壤理化分析[M]. 上海: 上海科学技术出版社,1978: 4-7, 474-480 [Nanjing Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences. Physical and Chemical Analysis of Soil [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1978: 4-7, 474-480]
- 11 Tessier A, Campbell P G C, Sisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. Analytical Chemistry, 1979, 51(7): 844-851
- 12 蒋廉洁,李学梦. 黄河中游干流泥沙中的金属元素背景值及污染评价[J]. 郑州工学院学报,1994,15(4): 82-89 [Jiang Lianjie, Li Xuemeng. Heavy metal element background values on the sediment in the middle reach of the yellow river and assess present level of pollution [J]. Journal of Zhengzhou University of Technology, 1994, 15(4): 82-89]

Species and Distribution of Heavy Metals in Different Size Fractions of Sediments from the Baotou Section of the Yellow River

TIAN Hui-juan^{1,2} HE Jiang¹ LÜ Chang-wei¹ FAN Qing-yun¹

(1. College of Environment and Resources, Inner Mongolia University, Huhhot 010021; 2. Huaihai Institute of Technology, Lianyungang, Jiangsu 222005; 3. Institute of Environmental Geology, Inner Mongolia University, Huhhot 010021)

Abstract The Yellow River contains large amounts of sands, resulting in a peculiar hydraulic condition which is

characterized by a magnificent interface between the particulates and water. In addition, Baotou section of the Yellow River suffers from severe heavy metal pollution receiving the industrial discharges from the Baotou city. Therefore, this study was carried out on Baotou section of the Yellow River based on its representativeness on the mechanism of heavy metal adsorption on water-sediment interface, and on the heavy metal spatial distribution, mobilization, transformation, and accumulation effects in sediments. Because of their persistence in the environment, heavy metals often pose threats to aquatic lives and plants in the environment. Based on the theories and methods of environmental geochemistry, biogeochemistry, pollution ecology and modern sedimentology, the speciation distribution characters of heavy metals such as Cu, Pb, Zn in the different grain sizes sediments and the contribution of the different grain sizes sediments on the concentrations of different heavy metals speciation were discussed in this work. The results indicated that the bound to Fe-Mn oxide was the dominant form of non-steady-state of Cu, Pb, and Zn in different grain sizes sediments from the Yellow River, and there were the concentration order of the bound to Fe-Mn oxide > the bound to carbonate > the bound to organic matter for Cu and Pb, while the bound to Fe-Mn oxide > the bound to organic matter > the bound to carbonate for Zn. The grain-size effects of the different species for the selected heavy metals were observed in this work which was the results of particle size and active components such as organic matter, carbonate and Fe-Mn oxides in different grain sizes sediments from the studied section of the Yellow River. In all of the factors, the particle sizes played a key role in affecting the concentration of different species of the selected heavy metals. Based on the experiments, it was found that the bound to Fe-Mn oxides was the dominant form in different size fractions of sediments from Baotou Section of the Yellow River, and its concentration was mainly influenced by the content of Fe oxide in different grain sizes sediments from the studied section of the Yellow River. The results also showed that the concentrations of each species were ranked as Zn > Pb > Cu in the same size fraction sediments, which was not consistent with the background values of heavy metals in sediment from the midstream of the Yellow River. The differences found in this work indicated that there were exogenous heavy metals inputs from the industrial wastewater of the Baotou City from another point of view. The dominant forms of Cu, Pb and Zn are Fe-Mn oxides bound and bound to organic matter in sediments from the tributaries of the Yellow River. From the comparison between the main stream and the tributaries of the Baotou Section of the Yellow River, it could be found that the concentration of each species for the selected heavy metals in the tributaries were obviously high than those in the main stream which was also indicated the exogenous heavy metals inputs from the industrial wastewater of the Baotou City. By the comparison of the two tributaries, the pollution superposition of Pb and Zn from the Kundulun River were higher than those from the Sidaosha River, while the pollution superposition of Cu from the Sidaosha River was higher than those from the Kundulun River. The correlation analysis indicated that there were negative correlation between the mean grain sizes and the concentrations of organic matter, carbonate, Fe oxide and Mn oxide in the sediments with different grain sizes from the main stream of the Yellow River. The results showed that there were significant negative correlation found between the organic matter and the mean grain sizes with the correlation coefficient of -0.975 ($p < 0.005$); and there were significant negative correlation found between the carbonate and the mean grain sizes with the correlation coefficient of -0.944 ($p < 0.05$). The contribution of mass fraction for different size sediments to speciation distribution was different. The order of contribution rate for different grain sizes sediments was $D5 > D4, D2 > D3 > D1$ at Site A; $D4 > D3, D2 > D5 > D1$ at Site B; $D3 \gg D5 > D4, D2 > D1$ at Site C; $D5 \gg D4 > D3 > D2 > D1$ at Site D. Overall, the contribution on heavy metal speciation in sediments from Baotou Section of the Yellow River was mainly caused by the size fractions of D5 and D3. Thus, the potential ecological risk caused by the different grain size sediments can not be ignored, especially the size fractions of D5 and D3.

Key words Baotou section of Yellow River; size fraction of sediment; speciation of heavy metal; grain-size effect