农业环境科学学报 2008,27(2):716-720
Journal of Agro-Environment Science

黄河包头段沉积物组成对重金属形态分布的影响研究

薛红喜,何　江,樊庆云,吕昌伟,孙　英,梁　英,萨茹莉,沈丽丽

(内蒙古大学生态与环境科学系,内蒙古 呼和浩特 010021)

摘　要:通过黄河包头段打不素、昆都仑河及昆都仑河入黄河口下游断面沉积物分层柱状样中 Cu、Pb、Zn 和 Cd 等 4 种重金属的 5 种形态与矿物组成及有机质的聚类分析,结合腐植酸对 Cu、Pb、Zn 和 Cd 在黄河包头段沉积物中吸附影响实验,进行了黄河包头段沉积物组成对重金属形态分布的影响分析。结果表明,伊利石和绿泥石是黄河包头段水环境中颗粒物携带重金属的主要矿物成分,并对重金属次生相的 4 种形态均有重要影响;碳酸钙(方解石)通过对水环境中 CO_3^{2-} 浓度的调节,间接对沉积物中重金属形态产生影响,并影响其他矿物对重金属的运移能力;石英、正长石、斜长石及钠闪石等 4 种矿物对水环境中重金属的固定作用较小,只对可交换态重金属产生影响;沉积物中有机质因易与水环境中的重金属结合及被沉积物矿物组分吸附,从而影响重金属有机质结合态含量。

关键词:沉积物;矿物组成;有机质;重金属;黄河包头段
中图分类号:X142　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1672-2043(2008)02-0716-05

The Impact of Sediment Composition on Species Distribution in Baotou Section of the Yellow River

XUE Hong-xi, HE Jiang, FAN Qing-yun, LU Chang-wei, SUN Ying, LIANG Ying, SA Ru-li, SHEN Li-li
(Department of Ecology and Environment Science, Inner Mongolia University, Huhhot 010021, China)

Abstract: Based on cluster analysis on the content of mineral constituent, organic matter and species of heavy metals (Cu, Pb, Zn and Cd) in sediment cores of the Dabusu section, the Kundulun River and the Kundulun estuary, and combining with the experiment of effect of humic acid on the adsorption of heavy metals on surface sediments, the influence of the sediment composition on the distribution of the heavy metals in Baotou section of the Yellow River was studied. The results were as follows: The strong adsorption ability of illite and chlorite which are major clay minerals in the Yellow River and important mineral compositions of carrying the heavy metals via particulates, had significant influence on species distribution of the heavy metals in secondary phase; The regulation effect of calcium carbonate (calcite) on the concentration of CO_3^{2-} had indirect influence on the species distributions of the heavy metals in sediment in aquatic environment, thus affecting the mobility of the heavy metals with other minerals; The quartz, orthoclase, plagioclase and riebeckite had a little effect on the fixation of the heavy metals and the fixed heavy metals were liable to release again, therefore only influencing exchangeable form but not that bound to carbonates, to Fe-Mn oxides and to organic matter; The organic matters in sediments were liable to combine with the heavy metals in aquatic phase and be adsorbed by the mineral constituents in sediments, which led to the strong adsorption of the heavy metals and affected the content of binding forms of the heavy metals bound to organic matter.

Keywords: sediment; minerals; organic matter; heavy metal; Baotou Section of the Yellow River

沉积物-水界面作为液/固两相间物质输送和交换的重要边界,其界面环境的物理、化学和生物特征存在显著差异[1]。河流、湖泊、河口与海湾中的污染沉积物在水-沉积物界面的迁移转化研究是当前环境地球化学研究的重大课题之一[2-8],通过对矿物及沉积物-水界面研究,了解界面反应机制以及污染物在沉积物中的赋存状态和迁移转化规律,建立环境污染物的质量传输模式,对污染物进行控制(或清理)已成为区域环境研究的重大问题与焦点。

沉积物中重金属以不同形态存在,深入了解沉积物的矿物组成及有机质对重金属在沉积物中形态分布的影响对研究水体重金属的迁移转化机理及污染

收稿日期:2007-04-23
基金项目:国家自然科学基金项目(40363001)
作者简介:薛红喜(1978—),男,博士研究生,主要研究方向为污染生态学、环境地球化学。E-mail: xue-hongxi@163.com
联系作者:何　江　E-mail: ndjhe@imu.edu.cn

防治具有重要意义。黄河包头段水体集典型高含沙水流水质环境和工业污染于一体,拥有宏大的沉积物群体比表面与周围水介质构成的微界面体系,同时包头市的工业污水排放使该段重金属污染严重,开展黄河包头段沉积物组成与重金属在沉积物上的吸附及赋存形态之间的关系研究具有典型性和代表性[9,10]。本研究以黄河包头段上游相对清洁河段打不素断面、重金属污染较严重的支流——昆都仑河断面及昆都仑河入黄河口下游断面的沉积物分层柱状样为研究对象,测定了各断面不同层位沉积物中 Cu、Pb、Zn 和 Cd 的 5 种形态含量、矿物组成和有机质含量,同时进行了重金属形态含量与矿物组成及有机质之间的聚类分析,并依据聚类分析结果探讨了黄河包头段沉积物组成对重金属形态分布的影响。

1　实验材料与分析

于 2004 年 5 月系统采集了黄河包头段干流打不素、昆都仑河入黄河口下游和昆都仑河 3 个断面的柱状沉积物样品。采样站位多布设于水流较缓,沉积较好的地带。沉积物柱状样用挪威 Swedaq 公司 KC mod A och B 型无扰动采样器采集,沉积物柱状样以 2 cm间隔(昆都仑河断面为自然分层) 分取装于聚乙烯塑料袋中,回实验室后于低温(<60 ℃)下烘干,筛取<63 μm 粒级部分备用。采样点用 GPS 仪准确定位。

矿物组成用 X 射线衍射仪测定, 有机质含量用重铬酸钾硫酸氧化法测定, 重金属形态分析采用 Tessier 连续法[11]提取,重金属的含量用日立公司产 Z-5000 型原子吸收(石墨炉)分光光度计测定,测试过程中以国家标准样品(Cu, GSB 02-1182-2000; Pb, GSB 02-1183-2000; Zn, GSB 02- 1184-2000; Cd, GSB 02-1185-2000)进行质量控制,相对误差 <5%。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,并用二次去离子水冲洗。实验分析所用试剂除各种酸为优级纯外,其余均为分析纯。黄河包头段干流表层沉积物平均矿物组成及其物理化学性质见表 1。

2　结果与讨论

重金属的 5 种形态与矿物组成及有机质的聚类分析结果(图 1、2、3)表明,打不素断面、昆都仑河断面和昆都仑河入黄河口下游断面的沉积物中重金属各形态与伊利石、绿泥石和碳酸钙(方解石)及有机质间的类间距离均较小,与石英、正长石、斜长石和钠闪石的类间距离则较大,直观地反映了伊利石、绿泥石和碳酸钙及有机质对黄河包头段重金属的形态分布具有重要影响。

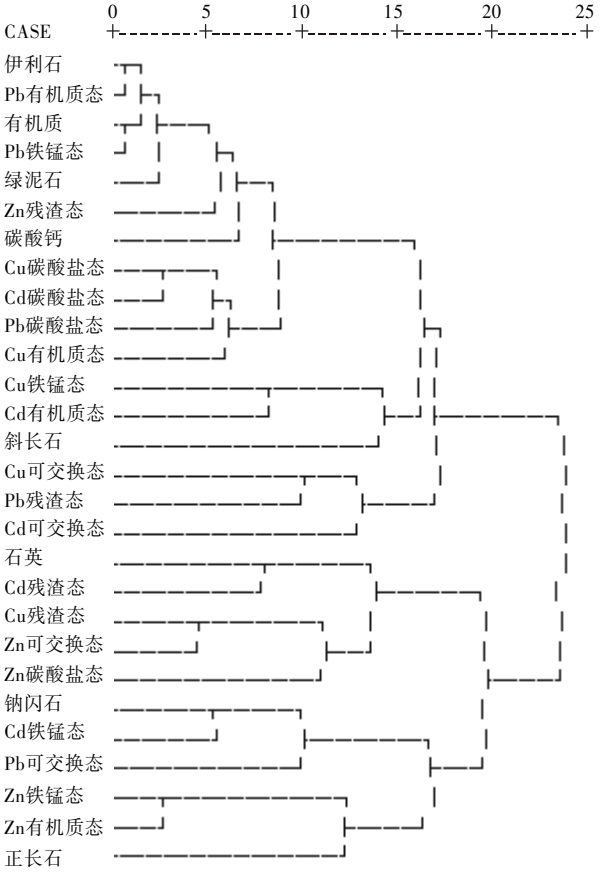

图 1　打不素断面矿物组成及有机物与重金属各形态的聚类分析图

Figure1　Cluster analysis of minerals, organic matters and heavy metal species in the Dabusu section

表 1　黄河包头段干流沉积物平均矿物组成及物理化学特性

Table 1　Physico-chemical characteristics of sediments at Baotou section of the Yellow River

	pH	伊利石	绿泥石	碳酸钙	钠闪石	斜长石	正长石	石英	CEC /cmol • kg^{-1}	比表面 /m^2 • g^{-1}
		%								
平均值	8.21	9.1	6.5	16.0	5.5	15.7	8.9	38.3	2.72	4.656
样品数	12	63	63	63	63	63	63	63	12	12
SD	0.25	4.4	2.6	3.5	2.8	2.9	2.5	8.6	0.18	0.204

2.1 伊利石、绿泥石对形态分布的影响

已有研究[12]表明,伊利石与绿泥石具有表面荷电能力强、结构通道多和比表面积大等特点,对重金属离子具有超强的吸附能力。伊利石和绿泥石除自身携带部分永久电荷外,还具有一定的净可变负电荷。根据电中性原理, 在黄河包头段的弱碱性水环境中,等量或近似量的阳离子会被吸附在伊利石与绿泥石的层间域或表面,同时,被吸附在伊利石与绿泥石层间域结构通道内的其他阳离子可与溶液中的同号重金属离子发生交换作用,进行选择性吸附。前者主要由伊利石与绿泥石自身携带的永久电荷控制,后者主要由受溶液 pH 影响的可变电荷控制,并且后者选择性吸附还与环境中重金属离子的离子半径、有效水合半径、水合能及电价等因素密切相关。

此外, 黄河包头段水体中富含各种阴阳离子,伊利石和绿泥石可以将由铁、铝等金属离子和羟基组成的亲水性的各种铁、铝等无定形水合氧化物和氢氧化物固定于表面,使伊利石和绿泥石表面上的羟基暴露于外界环境,具有一定的路易斯酸碱行为,并通过解离和缔合 H^+ 使伊利石和绿泥石表面带有一定量的表面电荷。这些具有可变电荷的表面可以让重金属离子进入矿物的金属原子配位壳, 并与配位壳中的 – OH 和 $–OH_2$ 配位基团进行交换,直接通过共价键或配位键结合在固体表面,并且这种路易斯碱(或酸)的电荷量会随介质的 pH 值变化而变化。

在昆都仑河入黄河口下游断面,伊利石、绿泥石与次生相重金属各形态间的类间距离均较小 (图 3),表现出很强的相关性。表明因多通道空间层间域而具有巨大比表面积的伊利石和绿泥石具有较强的吸附能力,在静电吸附重金属离子的同时,还可将各种碳酸盐、铁铝等无定形水合氧化物和氢氧化物及有机质吸附于表面,从而对可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态及有机质结合态的重金属起到一定的控制作用,揭示伊利石、绿泥石是次生相重金属存在的主要载体。昆都仑河断面沉积物中的伊利石、绿泥石则主要与 Pb、Zn 的次生相相关性强 (图 2),系因 Pb、Zn 为昆都仑河主要污染元素,Cu、Cd 污染较小;打不素断面沉积物中伊利石、绿泥石仅与 Cu、Pb 的有机质结合态、Pb 的铁锰氧化物结合态、Zn 的残渣态类间距离较小(图 1),这可能是因为天然河流中影响重金属形态的环境因子多种多样。

2.2 碳酸钙(方解石)对重金属形态的影响

碳酸钙(方解石)属半溶性矿物,黄河包头段的高碳酸钙含量对该段水体的 pH 和水环境中 Ca^{2+} 浓度起着重要的调节或缓冲作用。碳酸钙(方解石)溶于水后主要以 H_2CO_3、HCO_3^-、CO_3^{2-}、Ca^{2+}、$CaHCO_3^+$、$CaOH^+$、$Ca(OH)_{2(aq)}$和 $CaCO_{3(aq)}$等形式存在,并在液固两相间处于溶解和重结晶动态平衡状态。pH 值可有效增强(或减弱)重金属在沉积物上的吸附[13],而 Ca^{2+} 对重金属离子具有较强的竞争作用。碳酸钙 (方解石)通过影响水体环境的 pH 值和 Ca^{2+} 浓度,间接地影响黄河包头段沉积物对重金属的吸附。

在打不素断面,碳酸钙与 Cu、Pb、Cd 的碳酸盐结合态类间距离较小; 在昆都仑河断面碳酸钙与 Pb、Zn、Cd 碳酸盐结合态类间距离较小;而在昆都仑河入黄河口下游断面碳酸钙与 4 种重金属的碳酸盐结合态类间距离均较小,直观地反映了碳酸钙对重金属的碳酸盐结合态具有决定性影响。

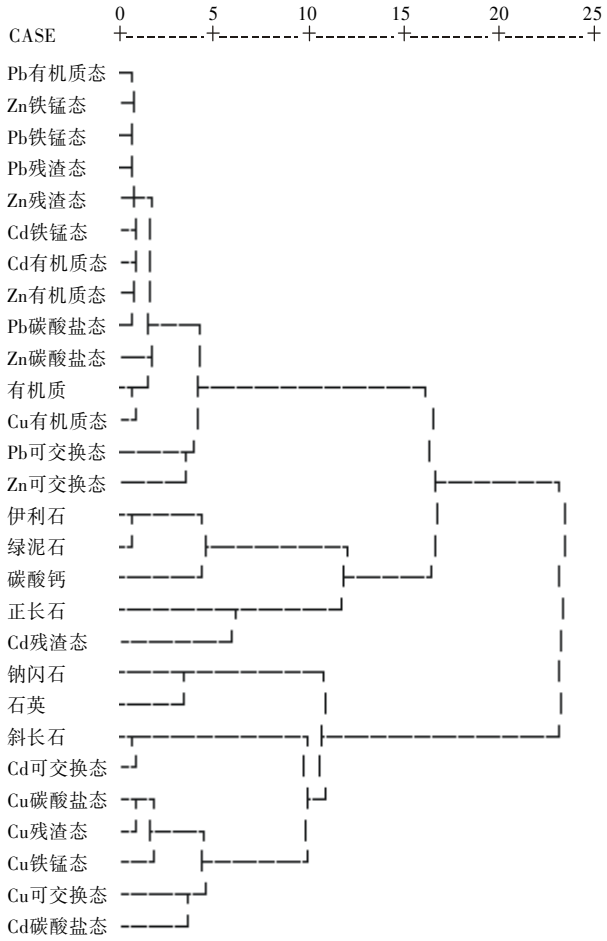

图 2 昆都仑河断面矿物组成及有机物与重金属各形态的聚类分析图

Figure 2 Cluster analysis of minerals, organic matters and heavy metal species in the Kundulun River

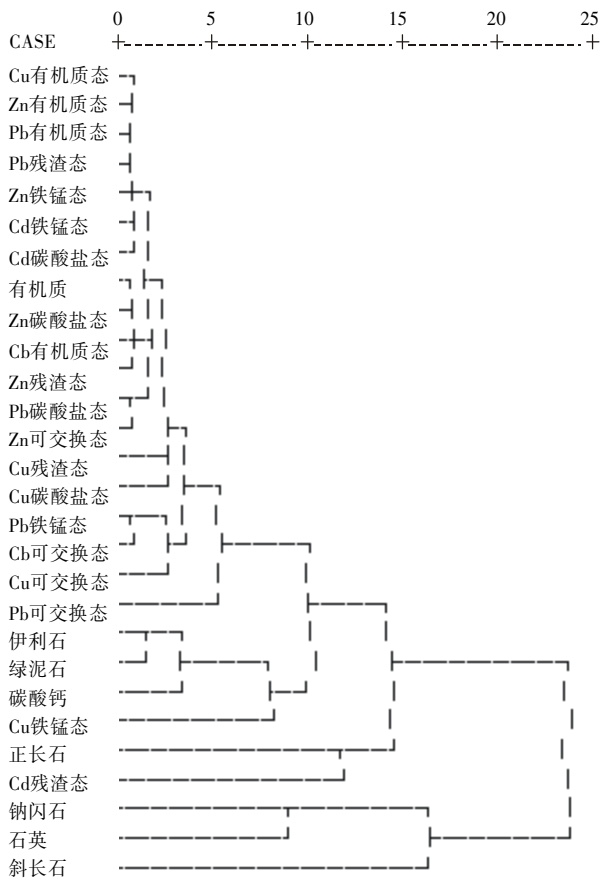

图 3 昆都仑河入黄河口断面矿物组成及有机物与重金属各形态的聚类分析图

Figure 3 Cluster analysis of minerals, organic matters and heavy metal species in the Kundulun estuary

2.3 石英、正长石、斜长石及钠闪石对重金属形态的影响

M.C.Fuerstenau 等[14]认为金属阳离子对石英具有活化作用,据此石英对重金属离子具有一定的吸附能力,但其吸附的能力与程度不如伊利石、绿泥石和碳酸钙。这是由于石英为硅氧四面体结构,结构空间内少有层间域等有利于重金属离子吸附的场所,且在石英硅氧四面体结构内形成的断键或氢键等较黏土矿物少的多。因此黄河包头段打不素、昆都仑河和昆都仑河入黄河口下游断面沉积物中的石英与各种重金属离子的类间距离均较大(相关性差)。

长石族矿物也是地壳中分布最广的矿物之一。长石矿物结构一般主要先由 4 个硅氧四面体围成一个四方环链,然后环链彼此间相连形成一个整体,在这种连接过程中,由于环链间结合键的密度较低,因此结合力较弱,并且中间存在较大的空隙,可以为金属阳离子所占据。因此,从理论上讲,长石的这种空间结构为重金属的进入提供了一定的场所,使重金属离子容易被吸附,但实际上由于该空间内缺乏恒定电荷或可变电荷的引力作用,因此滞留于此处的重金属离子不属真正意义的电性吸附。打不素断面和昆都仑河入黄河口下游断面的重金属离子与矿物聚类分析图中,正长石和斜长石与重金属各形态的类间距离很大(图 1 和图 3),即使在重金属离子浓度相当高的昆都仑河内,正长石和斜长石也仅与可交换态和残渣态重金属的类间距离较小(图 2);与可交换态类间距离较小恰反映出长石仅是提供了重金属离子滞留场所,与残渣态距离较小则反映了重金属离子可能进入了长石内部四面体形成的四方环链。

钠闪石属于角闪石族,为典型的双链结构,在形成钠闪石的过程中,其链与链之间的空间结构中较大的空隙均被 Ca^{2+}、Mg^{2+} 等离子占据,从而较同族类其它闪石的空隙小,这种空隙由于过小而不能容纳离子半径较大的水合重金属离子,同时由于钠闪石带有的永久性电荷少,不易对重金属进行静电选择性吸附,因此只能通过其内部的 Ca^{2+}、Mg^{2+} 与重金属离子进行交换,达到对重金属离子的固定作用,所以在打不素断面和昆都仑河内钠闪石仅与可交换态重金属类间距离较小(图 1、2)。

由于石英、正长石、斜长石及钠闪石 4 种矿物主要依赖结构空间滞留重金属,不具有效的静电吸附等作用较强的吸附,因此,这 4 种矿物主要对可交换态重金属影响较大,而对碳酸盐结合态、铁锰氧化物态、有机质结合态重金属的影响较小。

2.4 有机质对重金属形态的影响

在天然水体系中,颗粒物除了含有各种矿物、Fe 或 Mn 的氢氧化物等外,还是各种可以影响金属离子迁移和归宿的天然有机质(腐殖质,包括腐植酸、富里酸等,约占溶解态有机质的 70%)的载体[15]。黄河包头段水体沉积物中天然有机质含量非常低,一般低于 1%,但是对沉积物中重金属的形态分布仍起着重要作用。由于有机质在被吸附到矿物表面的过程中产生了分馏,被吸附到矿物表面的有机质比溶解腐殖质具有更强的与金属离子键合的能力。Warren 等[16]的工作显示,在碱性城市河流(pH≈8)区域内,有机质的存在能促进固相悬浮颗粒物中铁、锰氢氧化物对 Cu^{2+} 的吸附量;Zachara 等[17]报道,有机质覆盖层在矿物表面会形成开放的、多孔性的结构,但这种结构不会阻碍金属 – 矿物之间的配位作用,并且允许金属离子穿透有机覆盖层进入矿物表面的键合点位。因此,昆都

仑河中的有机质含量较高,在伊利石和绿泥石吸附重金属过程中,有机质可能起到了一定的桥梁作用。

腐植酸对重金属在沉积物中吸附的影响实验表明, 腐植酸的含量由 0%增加到 2%, 沉积物对 Cu^{2+}、Pb^{2+}、Cd^{2+} 的吸附百分率急剧升高,Zn^{2+} 在腐植酸达到 4%时,也达到较大的吸附百分率(图 4),表明水体环境存在少量的有机质时,即可以引起沉积物对重金属离子的强烈吸附。打不素断面沉积物中有机质含量平均为 0.37%,昆都仑河断面为 3.13%,昆都仑河入黄河口下游断面为 0.95%,因此昆都仑河中沉积物有机质的含量对重金属的迁移起着重要的携带(或架桥)作用。聚类分析结果恰与此相符,有机质与重金属有机质结合态的类间距离在昆都仑河断面与昆都仑河入黄河口下游断面均很小,而在打不素断面较大。

由于有机质中腐植酸等能有效的与重金属进行键合,且容易被矿物表面所吸附,因此有机质的中间架桥作用可以有效地控制沉积物中重金属的有机质结合态含量。

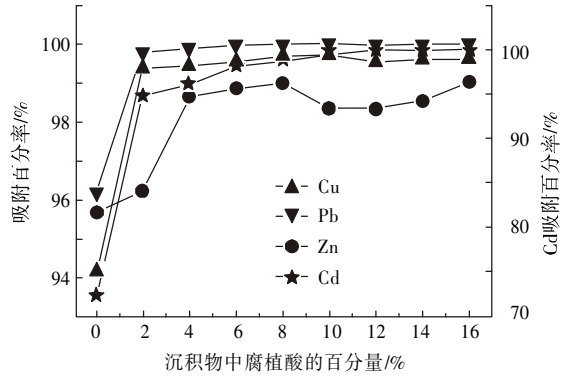

图 4 腐植酸对 Cu^{2+}、Pb^{2+}、Zn^{2+}、Cd^{2+}在黄河包头段沉积物上吸附的影响

Figure 4 Effect of humic acid on the adsorption of Cu, Pb, Zn and Cd on sediments at Baotou section of the Yellow River

3 结论

伊利石和绿泥石是黄河包头段沉积物中吸附重金属的主要载体,是水环境中颗粒物携带重金属的重要矿物成分,对重金属次生相的 4 种形态均有重要影响;碳酸钙(方解石)通过对水环境 CO_3^{2-} 浓度的调节,间接影响沉积物中重金属的形态分布特征;由于石英、正长石、斜长石及钠闪石 4 种矿物主要依赖空间滞留重金属,不具有效的静电吸附等较强的吸附作用,对水环境中重金属固定作用较小,且固定的重金属容易被释放,因此,这 4 种矿物主要影响可交换态重金属,而对重金属碳酸盐结合态、铁锰氧化物态、有机质结合态的影响则较小;沉积物中有机质与水环境中的重金属易于结合,并且有机质容易被沉积物矿物组分所吸附,因此有机质的中间架桥作用增强了沉积物对重金属的吸附能力,对重金属的有机质结合态有重要影响。

参考文献:

[1] 汤鸿霄. 环境纳米污染物与微界面水质过程[J]. 环境科学学报, 2003, 23(2): 146–155.

[2] 汤鸿霄. 环境科学中的化学问题环境水质学中的几个化学前沿问题[J].化学进展, 2000,12(4): 415–422.

[3] Lottermoser B G, Ashley P M, Lawie D C . Environmental geochemistry of the Gulf Creek copper mine area, north–eastern New South Wales [J]. *Australia Environmental Geology*, 1999, 39(1): 61–74.

[4] Malcolme Cox , Micaela Preda. Trace metal distribution within marine and estuarine sediments of Western Moreton Bay, Queensland, Australia: relation to land use and setting[J]. *Geographical Research*, 2005, 43(2): 173–193.

[5] Boyle J F, Mackay A W, Rose N L, et al. Sediment heavy metal record in Lake Baikal: natural and anthropogenic sources[J]. *Journal of Paleolimnology*, 1998, 20: 135–150.

[6] Kulahci F, Dogru M. Physical and chemical investigation of water and sediment of the Keban Dam Lake, Turkey: Part 2: Distribution of radioactivity, heavy metals and major elements[J]. *Journal of Radio Analytical and Nuclear Chemistry*, 2006, 38(3):529–537.

[7] 张效龙,徐家声,金永德,等.天津永定新河口海区海底表层沉积物的污染[J].海洋地质动态, 2006,22(5):11–14.

[8] 程晓东,郭明新. 河流底泥重金属不同形态的生物有效性[J].农业环境保护,2001,20(1):19–22.

[9] 孙卫玲, 倪晋仁. 泥沙吸附重金属研究中的若干关键问题[J]. 泥沙研究, 2002, 12:53–59.

[10] 赵沛伦,申献臣,夏 军,等. 泥沙对黄河水质影响及重点河段水污染控制[M]. 河南, 郑州:黄河水利出版社,1998.

[11] Tessier A, et al. Sequential extraction procedure fore the speciation of particulate trace metals[J]. *Anal Chem*,1979,51:844–851.

[12] 吴平霄. 黏土矿物材料与环境修复[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.

[13] 蒋 昊, 胡岳华, 蒋玉仁, 等. 固体浓度对方解石动电行为的影响[J]. 矿冶工程, 1999, 19(1): 38–40.

[14] Fuerstensu M C, et al. Flotation, A M Gaudin memorial volume[J]. *AIME*, 1976, 1: 148–196.

[15] 傅平青,刘丛强,万鹰昕,等. 水环境中腐殖质对重金属吸附行为的影响[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2002, 21(4): 277–281.

[16] Warren L A, Zimmerman A P. Suspended particulate oxides and organic matter interactions in trace metal sorption reactions in small urban river [J]. *Biogeochemistry*, 1994, 23: 21 – 34.

[17] Zachara J M , Resch C T , Smith S C. Influence of humic substances on Co^{2+} sorption by a subsurface mineral separate and its mineralogic components[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1994, 58: 533 –566.