

安宁河上游河流沉积物中镉的含量 及其形态特征

魏菲¹⁾, 施泽明^{1,2)}, 廖超¹⁾

1) 成都理工大学, 成都, 610059; 2) 地学核技术四川省重点实验室, 成都, 610059

安宁河流域矿产资源丰富, 是我国乃至世界上都罕见的资源富集、组合优越的聚宝盆, 其优势矿产钒、钛磁铁矿储量居全国第一、世界第一和第三, 铁矿储量居全国第二, 铅、锌及锡储量居四川省前列; 区内降雨充沛, 沟壑纵深的安宁河及其众多支流, 水资源、水能资源丰富; 气候条件独特, 光热水土资源优越, 具备发展立体农业的优势, 成为四川省继成都平原之后的第二个“西南粮仓”和中国西南农业发展的后备基地(许向宁等, 2004)。但是, 矿业开发对该区造成了一定的环境灾害、环境污染和生态破坏, 也严重影响了安宁河流域的生态环境质量。

镉是具有潜在危害的重要污染物, 与其他污染物类不同, 其威胁在于它不能被微生物所分解, 相反它可在生物体内富集, 成为持久性污染物。重金属元素的迁移、转化及其对生物的毒害和环境的影响程度, 除了与重金属的总量有关外, 还与重金属的赋存形态有密切的关系。沉积物中重金属的形态特征, 决定着沉积物中重金属的活性、生物毒性及迁移特征。沉积物中重金属是以各种形态存在于颗粒物上的, 形态分析能够在一定程度上反映自然与人为作用对沉积物中重金属来源的贡献, 并反映重金属的生物毒性, 对生物有效性也非常重要(黄思宇等, 2012)。

由于重金属的地球化学形态影响它们的化学行为、迁移方式和生物有效性, 故沉积物中重金属形态的分布特征、迁移转化规律的研究就成为了目前环境科学领域十分重要的研究内容和任务。因此, 很有必要对受污染沉积物中不同形态的重金属分离和测定, 以便更好的理解其潜在的和实际的环境效应, 对河流环境的分析具有重要意义。

1 采样与实验

1.1 样品采集

样品于 2011 年 12 月采集, 根据安宁河的污染特征及情况, 从冕宁至德昌沿河流设置采样点, 采集水系沉积物样品, 并用 GPS 进行定位。采集水样的同时采集水系沉积物样品。沉积物样品采自水样采集点的 5~10m 范围内, 采样点距湿岸 2 米以上。采样前用水清洗采样器, 采样时尽量避免搅动底部沉积物, 在同一个点采集 2~3 次, 然后混匀。样品用白色布样袋盛装, 外套聚乙烯塑料袋内密封好, 样品与其它类型的分开堆放、晾晒, 防止污染, 样品原始重量大于 0.5kg。将采集好的样品带回实验室进行分析。

1.2 实验室分析

部分样品送至测试中心进行分析, 元素的赋存形态则带回学校自行分析。待样品放置在实验室自然风干后, 拣去样品中的杂草、沙粒等杂物, 然后用玛瑙研钵研磨, 过 200 目尼龙筛。将处理好的样品用分析天平称取 1.00g (误差控制在 1%) 放入编好号的试管, 按表 1 中步骤平行分级提取(陈孝杨等, 2009)。

标准样品 GBW07301a、GBW07317、GBW07404、GBW07401、GSD-9。每批样品中做 2 个空样以及 5 个重复随机样品。最后样品中重金属各形态含量用 ICP-MS 进行测定。

重金属形态是指重金属的价态、化合态、结合态和结构态四个方面, 即某一重金属元素在环境中以某种离子或分子存在的实际形式(张豪等, 2011)。实验选取欧共体标准局于 1992 年提出的 3 级 4 步提取法 (BCR 法), 将沉积物重金属元素形

态分为四类：①酸提取态（水溶态、可交换态和碳酸盐结合态），②可还原态（铁-锰氧化物结合态），③可氧化态（有机物结合态），④残渣态。

表 1 BCR 分级提取步骤

分析形态	提取步骤
酸提取态	样品中加入 40mL 0.1mol/L 乙酸溶液，25℃ 频率 60Hz 下震荡 16 小时，3000 转离心 15 分钟。
可还原态	向上一步残渣中加入 pH 为 2 的 40mL 浓度为 0.1mol/L 盐酸羟胺，在 25℃ 频率 60Hz 条件下震荡 16 小时，3000 转离心 15 分钟
可氧化态	向上一步残渣中加入 10mL 浓度为 30% 过氧化氢溶液，水浴蒸干至 1mL，重复两次，再加入 pH 为 2 的 40mL 浓度为 1mol/L 乙酸铵，在 25℃ 频率 60Hz 条件下震荡 16 小时，3000 转离心 15 分钟
残留态	向上一步残渣中加入硝酸、高氯酸、氢氟酸、双氧水消解

根据形态连续提取的环境意义，通常将重金属的 4 种形态按照其迁移性和生物有效性由强到弱排序为：酸提取态>可还原态>可氧化态>残渣态。不同形态重金属具有不同的生物有效性及地球化学特性，酸提取态和可还原态被定义为有效态，生物有效性高，环境潜在风险强，可氧化态和残留态被定义为稳定态，其生物有效性低，环境潜在风险

弱，对评估其环境效应有一定参考意义（曹慧聪等，2006）。

2 结果与讨论

根据所得数据，采样点位置按从河流上游到下游的顺序排列，可知各重金属元素沿河流的空间分布特征，如图 1 所示。

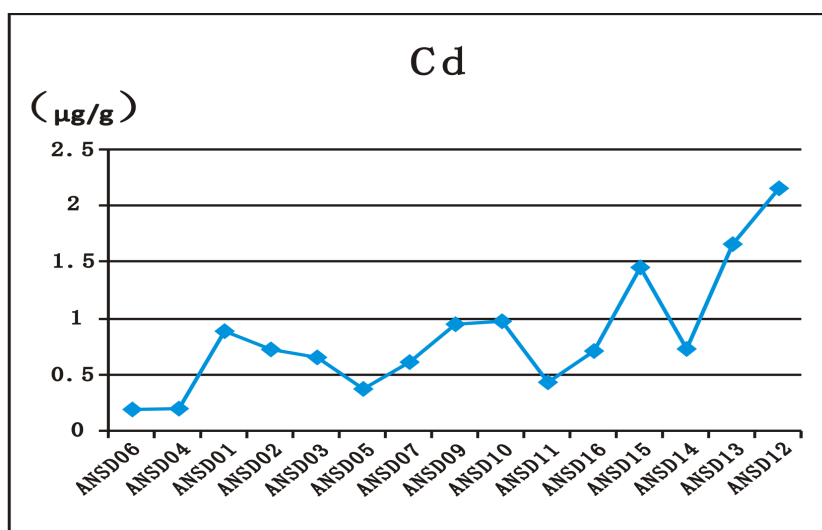


图 1 安宁河上游沉积物中 Cd 元素空间分布图

由图 1 可以看出，水系沉积物中，Cd 元素在安宁河上游流域含量范围波动较大，0.188~2.150µg/g，整体呈上升趋势，含量均高于四川地区背景值（0.075µg/g），变异系数达 64.25%。在冕宁地区（6、4 号采样点），Cd 元素含量相对较低，并沿河流含量变化形成三个峰，分别在牦牛坪稀土矿（1 号采样点）、泸沽铁矿（7 号采样点）和

太和钒钛磁铁矿（11 号采样点）三个矿床附近，含量远远高于背景值，受人为干扰较强，说明三个矿床对 Cd 元素均有一定程度的影响，污染较为严重。

图 2 反映了 Cd 元素各形态沿河流的空间分布特征。Cd 元素主要以可还原态形式存在，其在整个流域的分布规律为：可还原态>残留态>酸提取态>可氧化态。可还原态所占比例为 40.02%~71.36%，

残留态所占比例为 3.64%~47.63%，酸提取态所占比例为 9.67%~36.32%，可氧化态所占比例为 0.01%~12.73%。各形态沿河流分布波动很大，可还原态和酸提取态所占比例在研究区整体均呈上升

趋势，残留态和可氧化态则下降。酸提取态和可还原态较多，说明沉积物中 Cd 的活性较强，很容易发生迁移转化，被生物利用，释放出来造成二次污染。

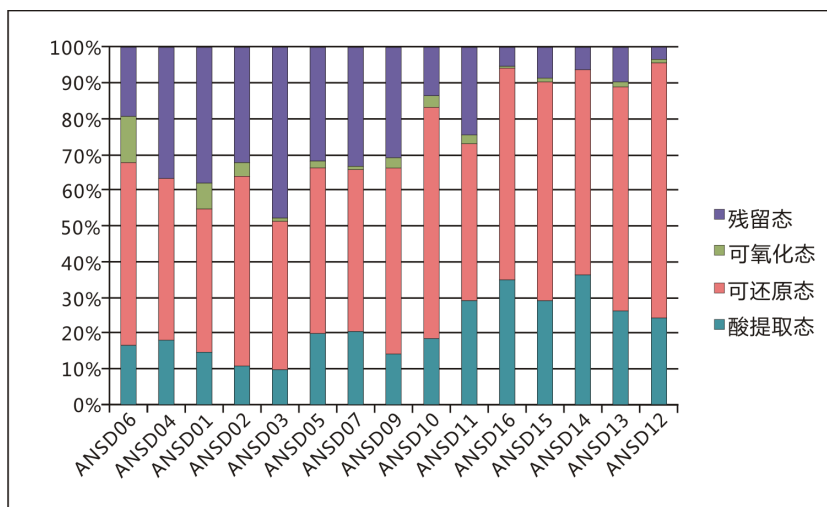


图 2 安宁河上游沉积物中 Cd 元素形态空间分布特征图

通过分析可知, Cd 元素在研究区的空间分布与研究区 pH 值有一定的关联, 研究区 pH 值为 7.8~8.7, 随着 pH 值升高, Cd 元素含量反而降低, 其原因一方面是由于 H^+ 离子的竞争吸附作用, 另一方面是由于金属在低 pH 环境下, 可导致金属难溶盐类以及络合物的溶解。元素形态特征方面, 在偏碱性条件下, 铁、锰易形成胶体, Cd 元素在铁、锰等胶体的吸附下快速进入水系沉积物中, 因此在水系沉积物中以铁锰氧化物结合态即可还原态存在的 Cd 元素所占比例较高。

3 结论

(1) 安宁河上游水系沉积物中, 镉元素含量变化波动较大, 变异系数达 64.25%, 与四川地区背景值相比, 均高于四川地区背景值, 受外界牦牛坪稀土矿、泸沽铁矿以及攀枝花钒钛磁铁矿三个矿床共同影响, 在其周围形成峰值;

(2) 镉元素可还原态和酸提取态所占比例较大且整体上呈上升趋势, 容易被生物利用, 造成二

次污染, 具有潜在生态危害。镉元素含量及其赋存形态在安宁河上游流域上的空间分布均与 pH 有一定关联, 研究区 pH 值为 7.8~8.7, 镉元素含量与 pH 值呈反比, 在偏碱性条件下, 铁、锰易形成胶体, 故镉元素的赋存形态以还原态为主。

参 考 文 献 / References

- 曹慧聪, 王金达, 张学林. 2006. BCR 法在污染农田黑土重金属形态分布研究中的应用. 水土保持学报, 20(6): 163~166.
- 陈孝杨, 严家平, 况敬静, 黄凯. 2009. 淮河流域安徽段水系沉积物中重金属的分布与赋存形态. 合肥工业大学学报(自然科学版), 32(3): 299~304.
- 黄思宇, 彭晓春, 吴彦瑜, 陈志良. 2012. 土壤中重金属形态分析研究进展. 广东化工, 39(2): 86~87.
- 许向宁, 黄润秋. 2004. 川西安宁河流域生态地质环境动态演化分析. 水文地质工程地质, 5: 31~34.
- 张豪, 张松林, 张威, 王旭. 2011. 重金属形态分析方法及研究进展综述. 甘肃农业, 2: 86~87.