

# 德兴矿区沉积物中铜的化学形态及其影响因素

滕彦国 徐 炜 崔艳芳 刘 晶 王金生  
(北京师范大学水科学研究院, 水沙科学教育部重点实验室, 北京, 100875)

**摘 要** 采用 BCR 三步提取法测定了德兴矿区沉积物中铜的化学形态, 并对铜化学形态的影响因素进行了研究. 结果表明, (1)铜的可氧化态 >残渣晶格态>酸可溶态>可还原态, 铜以硫化物结合态、有机结合态及残渣晶格态为主; (2)铜的潜在生物可利用形态的平均比例为 71.99%, 平均浓度为  $233.88\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 远高于全国沉积物铜的平均值, 威胁当地的水生生态系统安全; (3)铜的酸可溶态与阳离子交换量 CEC、有机质含量和氧化铁含量成正相关关系, 而与铁锰含量和 pH 值的关系不明显; 可氧化态与铁锰含量密切相关; 可还原态与有机质含量相关.

**关键词** BCR, 形态分析, 沉积物, 影响因素.

沉积物固态环境中污染物的环境行为、迁移能力和生物可利用性在很大程度上取决于元素化学形态<sup>[1]</sup>, 研究重金属在沉积物中的形态分布对于了解重金属的来源, 变化形式, 迁移规律和对生物的危害作用等十分必要<sup>[2]</sup>. BCR 三步形态分析方法由欧共体标准物质局提出, 由于重现性好且适于 ICP 分析<sup>[3-5]</sup>, 在国内外受到广泛应用. 该方法将样品中金属的形态经顺序提取, 分为酸可溶态 (包括水溶态、可交换态和碳酸盐结合态), 可还原态 (主要为铁锰氧化物结合态)、可氧化态 (主要为硫化物和有机结合态)和残渣晶格态.

本文采用 BCR 三步分级提取研究德兴矿区沉积物中铜的化学形态, 初步评估了重金属的生物有效性, 并探讨了沉积物 pH 值、氧化铁含量、有机碳 (TOC)、阳离子交换量 CEC、铁锰含量等对形态分布的影响.

## 1 样品分析

系统采集了德兴铜矿及周边地区表层沉积物样品 90 件, 有效样品 80 件. 室温条件下自然风干, 过 200 目筛, 装入样品袋冷藏保存待用.

沉积物中铜浓度采用电感耦合等离子原子发射光谱仪测定, 3 次测定计算平均值. 铜的形态分析采用改进的 SMT 原欧盟 BCR 方法<sup>[6-7]</sup>, 铜全量和形态分析中残渣态分量采用我国国家标准的土壤总铜测定方法, 以  $\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$  混合酸密闭消解提取. 沉积物铜元素提取过程进行全程同步试剂空白控制. 此外还测定了沉积物的 pH 值、总有机质、阳离子交换容量、Fe 和 Mn 的含量.

## 2 结果与讨论

### 2.1 铜的化学形态及分布

采用改进的 BCR 方法测定铜的化学形态, 其中酸可溶态的平均浓度为  $100.44\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 占总量的平均比例为 19.67%. 可还原态平均浓度为  $46.35\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 平均比例为 12.58%; 可氧化态平均浓度为  $87.09\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 平均比例为 39.7%; 残渣晶格态的平均浓度为  $34.10\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 平均比例为 28.01%. 德兴地区沉积物中铜的化学形态百分比为: 可氧化态 >残渣晶格态 >酸可溶态 >可还原态, 表明研究区沉积物中铜以硫化物结合态、有机结合态及残渣态为主.

酸可溶态是生物最容易吸收利用的部分. 德兴地区沉积物中酸可溶态比例在 10%—30% 之间的样品占全部样品的 73%, 意味着大部分地区处于中度的生态风险中, 部分样品酸可溶态所占比例和

浓度都很高，具有很大的生态风险，应予以重视。

残渣晶格态的铜主要存在于矿物晶格中，一般认为除残渣晶格态之外的三态在适当的条件下会转化为生物可利用的形态，会对当地的生态安全和人体健康构成威胁。德兴地区沉积物中这三态的平均浓度为  $233.88\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，平均比例为 71.99%，与 1983 年该地区沉积物中铜的背景含量为  $23\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 相比，增加了 10 倍多<sup>[8]</sup>。

不同化学形态铜的区域分布特征相似，高污染区域主要由于受到附近矿山开发或者选矿等相关活动。另外乐平市周围虽然不在矿产开发的中心，也具有一定污染程度，分析原因可能是由于上游重金属含量较高的污水在这附近汇合并沉积物中累积而导致的结果。

2.2 铜形态的影响因素

对铜形态的影响因素与四步形态分析结果的相关性分析如表 1 所示。由相关性分析结果可见，酸可溶态、可还原态和可氧化态的浓度与有机质百分比、阳离子交换量 CEC 浓度、氧化铁含量等都有较好的相关性，取相关系数比较大的影响因素作图分析，结果如图 1 所示。

表 1 各形态浓度和理化性质的相关系数

Table 1 Correlation coefficient of each speciation concentration and physicochemical properties

| 类别    | 有机质  | 阳离子交换量 | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 酸碱度   | 锰含量  |
|-------|------|--------|-------------------------|-------|------|
| 酸可溶态  | 0.86 | 0.82   | 0.91                    | 0.18  | 0.26 |
| 可还原态  | 0.83 | 0.80   | 0.91                    | 0.13  | 0.18 |
| 可氧化态  | 0.82 | 0.84   | 0.91                    | -0.14 | 0.42 |
| 残渣晶格态 | 0.84 | 0.80   | 0.94                    | 0.00  | 0.33 |

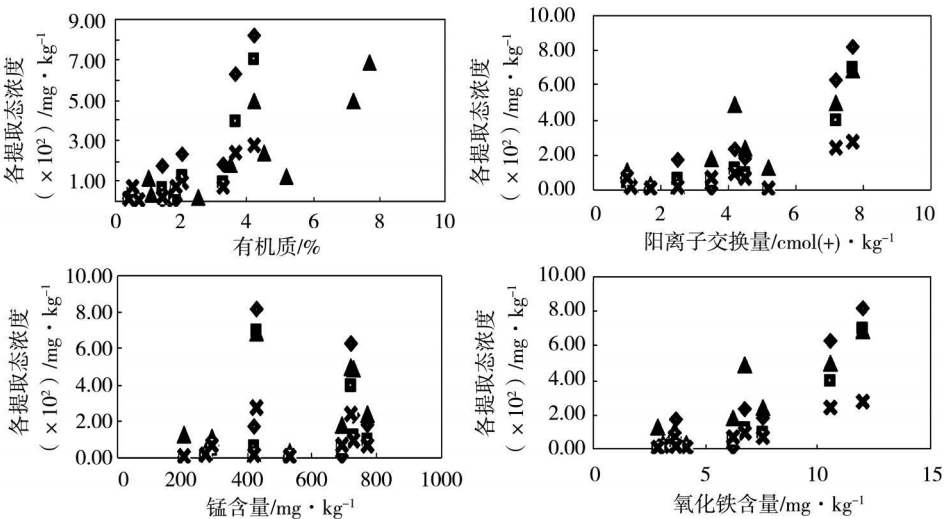


图 1 理化性质对 BCR 方法提取铜的影响

◆酸可溶液    ■可还原态    ▲可氧化态    ✕残渣晶格态

Fig 1 Impact of physicochemical properties upon BCR extraction of copper

2.2.1 铁、锰含量的影响

洎水河与乐安江交汇处酸碱度由酸性变成中性，重金属形态由上游排污河道大坞河中的溶解态转变为以铁水合氧化物沉淀状态沉淀下来。因此与氧化铁相关性必然较高，这与实验结果一致。研究中可氧化态的铜浓度与氧化铁含量相关系数为 0.93 与锰含量的相关系数为 0.42 与铁锰氧化物关系密切。

2.2.2 阳离子交换量的影响

第一步酸可溶态的提取结果包括可交换态，阳离子可交换态和碳酸盐结合态。阳离子交换态是由中性盐溶液即可提取的部分，这部分应该与沉积物的阳离子可交换量成正相关关系，实验结果也表明

第一步酸可溶态和阳离子交换量成良好的正相关，这说明沉积物中铜离子是主要离子成分。

2.2.3 有机质含量的影响

有机质易于吸附重金属使之富集而减低其活性，降低其生态影响。本研究中有有机质 (TOC)百分比与第三态有机结合-硫化物结合态相关系数为 0.82，说明第三态的提取浓度与沉积物有机质的含量和硫化物含量有较高的正相关关系，前人的研究结果也证明二者的相关性<sup>[9]</sup>。随着有机质的增加，其它三态的浓度都增加，相关性也很好。

2.2.4 pH 值的影响

按照一般的规律，酸可溶态应该与酸碱度成明显的负相关关系，水体酸性越强，则以离子态如  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{+}$  的存在越容易，然而结果表明二者的相关性却很低。分析原因，一是样品并非原状样，第二个原因可能是第一步提取中醋酸的酸碱度经测试，约为 2.20，远低于河流沉积物溶液本身的酸碱度 5—7。这便使得实验结果变为酸度为 2 的提取形态，同时使得河流沉积物溶液本身的酸碱度与酸可溶态提取值缺乏规律性。也可能由于研究区内碳酸根较少，因而酸溶态中碳酸盐结合态可以忽略，也就是以可交换的铜为主，离子态较少，故与酸碱度的关系不明显。

3 结论

(1) 德兴铜矿周边地区沉积物中铜可交换态和碳酸盐结合态所占的比例平均为 19.67%，可还原态平均含量为 12.6%，可氧化态平均比例为 39.7%，残渣晶格态的平均比例为 28.0%。四种铜的化学形态百分比顺序为可氧化态 > 残渣晶格态 > 酸可溶态 > 可还原态，研究区内的铜是以硫化物结合态、有机结合态及残渣态为主；可交换态和碳酸盐结合态的比例大部分在 10%—30% 之间，铜的生物有效性水平总体较低，处于中度风险，但个别点的浓度和所占总量比例却很高，需要引起重视；酸可溶态、可还原态和可氧化态三者所占的平均比例为 71.99%，平均浓度  $233.88\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，超出 1983 年该地区沉积物铜的背景值 10 倍多，且这部分铜易被生物利用而进入食物链，对当地的人群和生态构成威胁。

- (2) 不同形态铜的区域分布特征相似，各形态铜的高含量区主要位于采矿活动频繁的地带。
- (3) 铜形态的影响因素研究表明，酸可溶态与氧化铁含量、阳离子可交换量、总有机质百分比都成明显正相关关系，而与锰含量及酸碱度的相关性不大。

参 考 文 献

[ 1 ] 滕彦国, 倪师军, 林学钰等, 城市环境地球化学研究综述 [ J ]. 地质论评, 2005, 51 ( 1 ) : 64—76

[ 2 ] 王海, 王春霞, 王子健, 太湖表层沉积物中重金属的形态分析 [ J ], 环境化学, 2004, 21 ( 5 ) : 430—435

[ 3 ] Arain M B, Kazi T G, Janali M K et al, Time Saving Modified BCR Sequential Extraction for the Fraction of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in Sediment Samples of Polluted Lake [ J ]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 160: 235—239

[ 4 ] Ming Chen, Xiao-ming Li, Qi Yang et al, Total Concentrations and Speciation of Heavy Metals in Municipal Sludge from Changsha, Zhuzhou and Xiangtan in Middle-South Region of China [ J ]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 160: 324—329

[ 5 ] 王春霖, 张平, 陈永亨等, 黄铁矿及其烧渣中镉、铊和铅的形态及测定 [ J ], 环境化学, 2008, 27 ( 3 ) : 385—386

[ 6 ] Sutherland R A, Filip M G, Determination of Al, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn in Certified Reference Material Using the Optimized BCR Sequential Extraction Procedure [ J ]. *Analytical Chimica Acta*, 2002, 454: 249—257

[ 7 ] Pueyo M, Mateu J, Rigola A et al, Use of the Modified BCR Three-Step Sequential Extraction Procedure for the Study of Trace Element Dynamics in Contaminated Soils [ J ]. *Environmental Pollution*, 2008, 152: 330—341

[ 8 ] 滕彦国, 倪师军, 地球化学基线的理论与实践 [ M ]. 北京: 化学工业出版社, 2006, 150

[ 9 ] Yuan Chun-gang, Shi Jian-bo, Speciation of Heavy Metals in Marine Sediments from the East China Sea by ICP-MS with Sequential Extraction [ J ]. *Environment International*, 2004, 30: 769—783

# CHEMICAL SPECIATION AND ITS INFLUENCE FACTOR OF COPPER IN SEDIMENT IN DEXING MINING AREA

TENG Yan-guo    XU Wei    CUI Yan-fang    LIU Jing    WANG Jin-sheng

(College of Water Sciences, Ministry of Education Key Laboratory of Water and Sediment, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

## ABSTRACT

Environmental behavior, migration ability and bio-availability of copper all depend on its geochemical speciation in the sediment. After top sediment samples were collected around Dexing mining area, the geochemical forms of copper were determined by using the improved BCR extraction procedure. In addition, influence factor of copper speciation were discussed. The results of chemical speciation showed that (1) the chemical speciation of copper was oxidisable > residual > acid soluble > reducible in the Dexing mining area, it shows that the main forms of copper are bound-state sulfide, bound organic and residual. (2) The average ratio and concentration of potential bio-available form of copper was 71.99% and  $233.88 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  respectively, and was much higher than the average of national copper sediment. It threatens the aquatic eco-system safety. The investigation of factors influencing speciation showed that acid soluble species showed strong positive correlation with CEC, TOC,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , but the impact of Fe, Mn and pH was weak. Oxidisable was closely related to the content of Fe and Mn.

**Keywords** BCR, speciation, influencing factors, sediment.