

## 重金属形态连续萃取法对沉积物矿物相态的影响

王畅<sup>1</sup> 杜虹<sup>2</sup> 杨运云<sup>1</sup> 郭鹏然<sup>\*1</sup>

<sup>1</sup>(中国广州分析测试中心 广东省分析测试技术公共实验室 广州 510070) <sup>2</sup>(汕头大学理学院 汕头 515063)

**摘要** 采用 X-射线衍射法(XRD)对海水养殖区沉积物中重金属形态的连续萃取法进行了考察,并与 BCR 法萃取能力进行了比较。根据 XRD 分析结果,连续萃取法和 BCR 法的非残留态萃取对其结合矿物有较强的提取能力,对残留态的结合矿物影响很小。相比 BCR 法,连续萃取法的可还原态萃取对其所结合的铁氧化物矿物溶解释放能力较强,对弱酸提取态的结合矿物影响较小。连续萃取法的有机质结合态和 BCR 法的可氧化态萃取皆对沉积物中可还原态的结合矿物有明显影响,而 BCR 法的可氧化态萃取对弱酸提取态的结合矿物有较大影响。连续萃取法对可还原态和有机质结合态重金属的萃取能力和选择性优于 BCR 法,且连续萃取法可分别评价沉积物中重金属有机质结合态和硫化物结合态。

**关键词** 沉积物; 重金属形态; 连续萃取法; 矿物相态; X-射线衍射法

### 1 引言

连续萃取方法作为分析沉积物中重金属化学形态的标准技术而被广泛应用<sup>[1,2]</sup>。目前,多数萃取方法都是以沉积物中主要矿物类型为基础建立的,沉积物中重金属被认为分布在相应的专属相态中。研究表明,针对自然沉积物发展和建立的重金属形态连续萃取方法不完全适用于受人为活动影响的沉积物<sup>[3]</sup>。根据海水养殖区沉积物主要矿物类型特点,本研究组建立了养殖区沉积物中重金属形态分析方法<sup>[4,5]</sup>。

受人为活动影响,在连续萃取的每个萃取阶段,沉积物中何种矿物相态和何种重金属形态溶解具有不确定性。同时,沉积物的前处理和萃取操作可能会改变矿物相态,从而使重金属的形态发生变化并出现再分配现象<sup>[6,7]</sup>。对于受人为影响较大的海湾、河口和河流沉积物,在没有考察萃取过程中沉积物矿物相态时,沉积物中碳酸盐、金属氧化物、硫化物和硅酸盐等矿物对重金属萃取形态的贡献在很大程度上是推测的<sup>[3]</sup>。本研究采用 X-射线衍射法(X-ray diffraction, XRD)考察了所建连续萃取方法对沉积物矿物相态的影响。

### 2 实验部分

#### 2.1 仪器与试剂

PW 1700 型衍射仪(荷兰 Philips 公司)配有 Cu K $\alpha$  靶,操作电压 40 kV,操作电流 40 mA;滤波:石墨单色器,角度分辨率:0.001 $^\circ$ 。实验所用酸均为优级纯,连续萃取方法和 BCR 法中所用萃取剂均为分析纯。实验用水是由超纯水系统(美国 Millipore 公司)制得 18.2 M $\Omega$  二次去离子水(DDW)。所用容器均在 32% HNO<sub>3</sub> 溶液中浸泡 24 h 以上。

#### 2.2 样品采集和性质

沉积物样品于 2008 年 11 月采自粤东柘林湾海水养殖区。用塑料勺取底泥采样器中央未受干扰的沉积物,过 0.9 mm 孔径尼龙筛后装入充满 N<sub>2</sub> 的聚乙烯袋中密封,用保冷箱运回实验室后冷冻干燥。沉积物中有机质含量 1.04% ~ 1.50%; 硫化物含量 0.60 ~ 1.04  $\mu\text{mol/g}$ ; Ca, Fe 和 Al 含量分别为 0.65% ~ 4.08%, 1.21% ~ 2.47% 和 4.49% ~ 7.88%。

#### 2.3 海水养殖区沉积物样品中重金属形态的连续提取方法

欧洲标准化的 BCR 法分别采用 0.11 mol/L 乙酸、0.1 mol/L 盐酸羟胺(pH 2.0)和 8.8 mol/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

2011-03-31 收稿; 2011-06-14 接受

本文系中国博士后基金(No. 201003372)和广东省科技计划项目(No. 2010B031000015)资助项目

\* E-mail: prguo@fenxi.com.cn

+1 mol/L 醋酸铵 (pH 2.0) 顺序提取沉积物中酸溶态、可还原态和可氧化态(包括有机质结合态和硫化物结合态)的重金属<sup>[2]</sup>。本研究组所建连续萃取法采用表 1 操作提取海湾养殖区沉积物中重金属的弱酸提取态、可还原态、有机质结合态、硫化物结合态和残渣态。

表 1 连续提取方法的目标形态、萃取剂和操作条件<sup>[5]</sup>

Table 1 Fraction, extractant and operation condition in sequential extraction procedure

萃取步骤 Step	目标形态 Fraction	萃取剂 Extractant	操作条件 <sup>*</sup> Operation condition
Step 1	F1 弱酸提取态 Weak acid soluble	1 mol/L NaOAc (pH 5.0), 样液比(Sample: Extractant solution, S: E) = 1 g: 15 mL	回旋振荡 6 h Rotary shake for 6 h
Step 2	F2 可还原态 Reducible	0.1 mol/L NH <sub>2</sub> OH · HCl + 0.1 mol/L (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (pH 2.7), S: E = 1 g: 15 mL	回旋振荡 4 h Rotary shake for 4 h
Step 3	F3 有机质结合态 Bound to organic matter	0.1 mol/L Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (pH 9.8), S: E = 1 g: 10 mL	回旋振荡 2 h Rotary shake for 2 h
Step 4	F4 硫化物结合态 Bound to sulfid	6 mol/L Cool HCl S: E = 1 g: 10 mL	回旋振荡 1 h Rotary shake for 1 h
Step 5	F5 残渣态 Residual	HNO <sub>3</sub> + HClO <sub>4</sub>	加热消解 Heating digestion

\* 注: 回旋振荡是在 20 °C 室温和黑暗环境中进行(Rotary shake was performed at 20 °C in dark environment)。

## 2.4 沉积物样品的 XRD 分析

为考察连续萃取方法中各形态萃取操作对沉积物矿物相态影响, 对非残留态(F1 ~ F4) 萃取后的残渣进行 XRD 分析, 包括 Step 1 ~ Step 4 连续萃取和 Step 2, Step 3, Step 4 单一萃取。为了与 BCR 法萃取性能进行比较, 对 BCR 法中非残留态萃取后的残渣进行 XRD 分析, 包括连续萃取和可还原态、可氧化态的单一萃取。

将冷冻干燥后的沉积物原样和萃取残渣装载到标准铝样品架上, 进行 XRD 分析。在 5° ~ 90° 的 2θ 衍射角范围内对压膜后的沉积物粉末进行扫描, 扫描速率 0.048°/Step, 扫描时间 576 s。采用 Jade 5.0 软件(PDF 2004 卡片) 分析衍射数据。

## 3 结果与讨论

### 3.1 柘林湾养殖区沉积物中主要矿物相态分析

沉积物样品的 X 射线衍射分析结果见图 1。衍射峰(晶面距离 d) 所对应的矿物相态见表 2。石英、伊利石、蒙脱石、高岭石和铁氧化物矿物是沉积物样品的主要矿物相态, 此外还存在少量绿泥石、斜长石和方解石。本研究未明显观察到硫铁矿和含硫矿物存在, 这与 Martínez-Sánchez 等对沉积物 XRD 测定结果相同<sup>[8]</sup>。

表 2 沉积物中矿物相态

Table 2 Mineral phases of sediment

矿物相态 Mineral Phase	衍射峰 Diffraction peak (nm)	所结合的金属形态 <sup>[9]</sup> Metal fractions bound
石英 Quartz	0.33367, 0.42398, 0.24504, 0.22789, 0.21230, 0.18156, 0.16672, 0.15390	F5
伊利石 Illite	0.99954, 0.49722, 0.44518, 0.33367, 0.32330, 0.19910	F5
蒙脱石 Montmorillonite	0.99954, 0.44518	F1, F2
高岭石 Kaolinite	0.71097, 0.35514, 0.32330, 0.15390	F1, F2
铁氧化物矿物 Ferric mineral	0.28110, 0.25991, 0.19457	F2
方解石 Calcite	0.29853, 0.47065	F1
绿泥石 Chlorite	0.71087, 0.49772, 0.35514	
斜长石 Plagioclase	0.31857	

### 3.2 重金属非残留态连续萃取后沉积物矿物相态变化

采用连续萃取法提取非残留态重金属后, 沉积物矿物相态 XRD 分析结果见图 2a。在图 2a 中, 方解石矿物衍射峰消失, 高岭石、蒙脱石矿物和铁氧化物矿物衍射峰强度明显降低, 而伊利石衍射峰强度未变, 这表明对非残留态的连续萃取, 可将沉积物中方解石完全溶解, 使高岭石、蒙脱石矿物和铁氧化物矿物被提取, 而对伊利石没有影响。根据沉积物矿物所结合的金属形态<sup>[9]</sup>, 前 4 步萃取操作对非残留态结

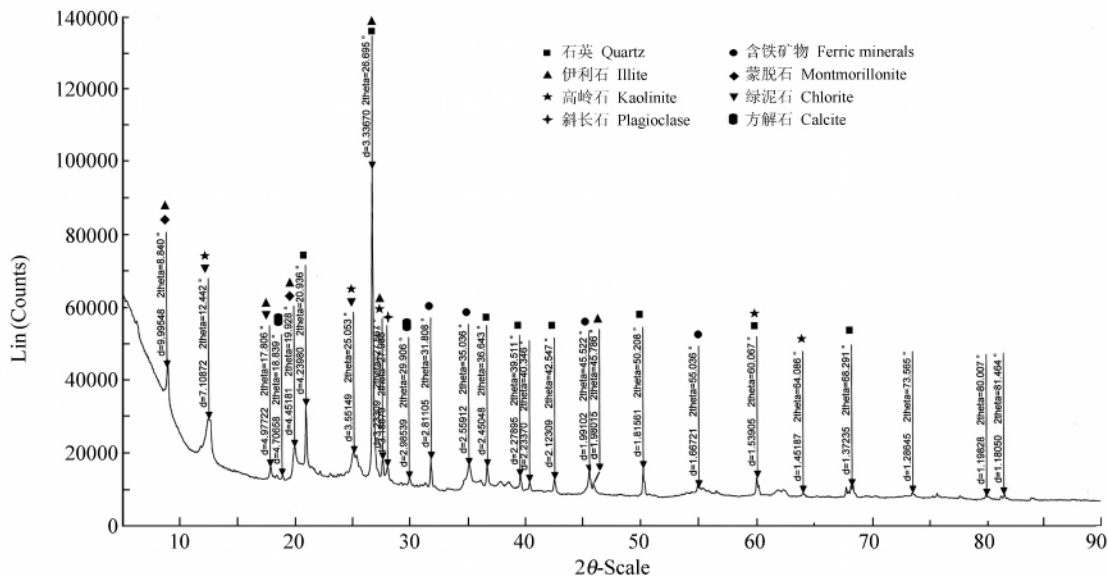


图 1 萃取前沉积物样品 X 射线衍射谱图

Fig.1 X-ray diffraction spectra for sediment sample without extraction treatment

合矿物的提取能力很强,而对残留态结合矿物的提取能力很低。

采用 BCR 法提取非残留态重金属后,沉积物矿物相态 XRD 分析结果见图 2b。非残留态萃取操作将沉积物中方解石与铁氧化物矿物萃取,而对高岭石和蒙脱石的提取能力相比连续萃取法较低,表明 BCR 法可能存在对碳酸盐结合态或者 Fe/Mn 氧化物结合态重金属提取不完全问题,此结果与文献 [3] 研究结论相似。

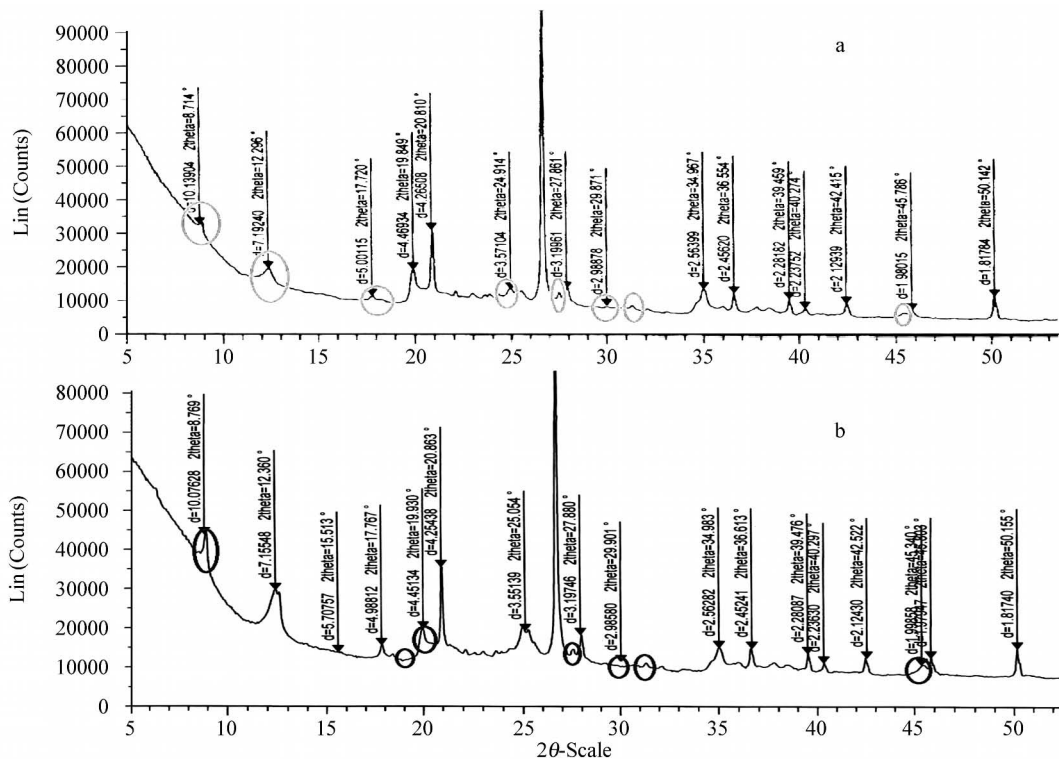


图 2 连续萃取法和 BCR 法中非残留态萃取后沉积物矿物相态变化

Fig.2 Variation of mineral phase of sediment after extraction for non-residual fractions by sequential extraction method and BCR method (European community Bureau of Reference sequential extraction method)

a. 连续萃取法(Sequential extraction method); b. BCR 法(BCR method)。

### 3.3 连续萃取法中单一萃取对沉积物矿物相态的影响

连续萃取法中 Step 2、Step 3 和 Step 4 对沉积物中重金属单一萃取后矿物相态变化见图 3。Step 2 单一萃取可还原态后(图 3a), 沉积物中铁氧化物矿物衍射峰基本消失。高岭石、蒙脱石和方解石衍射峰强度也明显降低, 表明可还原态萃取操作不仅对铁氧化物矿物具有很好的溶解能力, 对沉积物高岭石、蒙脱石和方解石矿物有一定的提取能力。根据沉积物矿物所结合的金属形态<sup>[9]</sup>, Step 2 萃取对沉积物中可还原态重金属有很强的释放能力, 然而对弱酸提取态(包括可交换态和碳酸盐结合态)重金属存在影响, 这与通过各形态特征元素对萃取剂选择性的研究结果<sup>[5]</sup>一致。

Step 3 单一萃取有机质结合态后(图 3b), 方解石衍射峰强度降低, 表明此单一萃取操作对碳酸盐结合态重金属有提取影响。铁氧化物矿物衍射峰强度明显降低, 然而出现了新的铁磷酸盐矿物衍射峰(0.86238 nm), 表明 Step 3 萃取改变了沉积物中铁氧化物矿物相态, 对沉积物中可还原态重金属有明显影响。由于 Fe 元素是矿物相态发生变化而并未溶出, 因此在特征元素分析中没有体现对可还原态影响<sup>[5]</sup>。

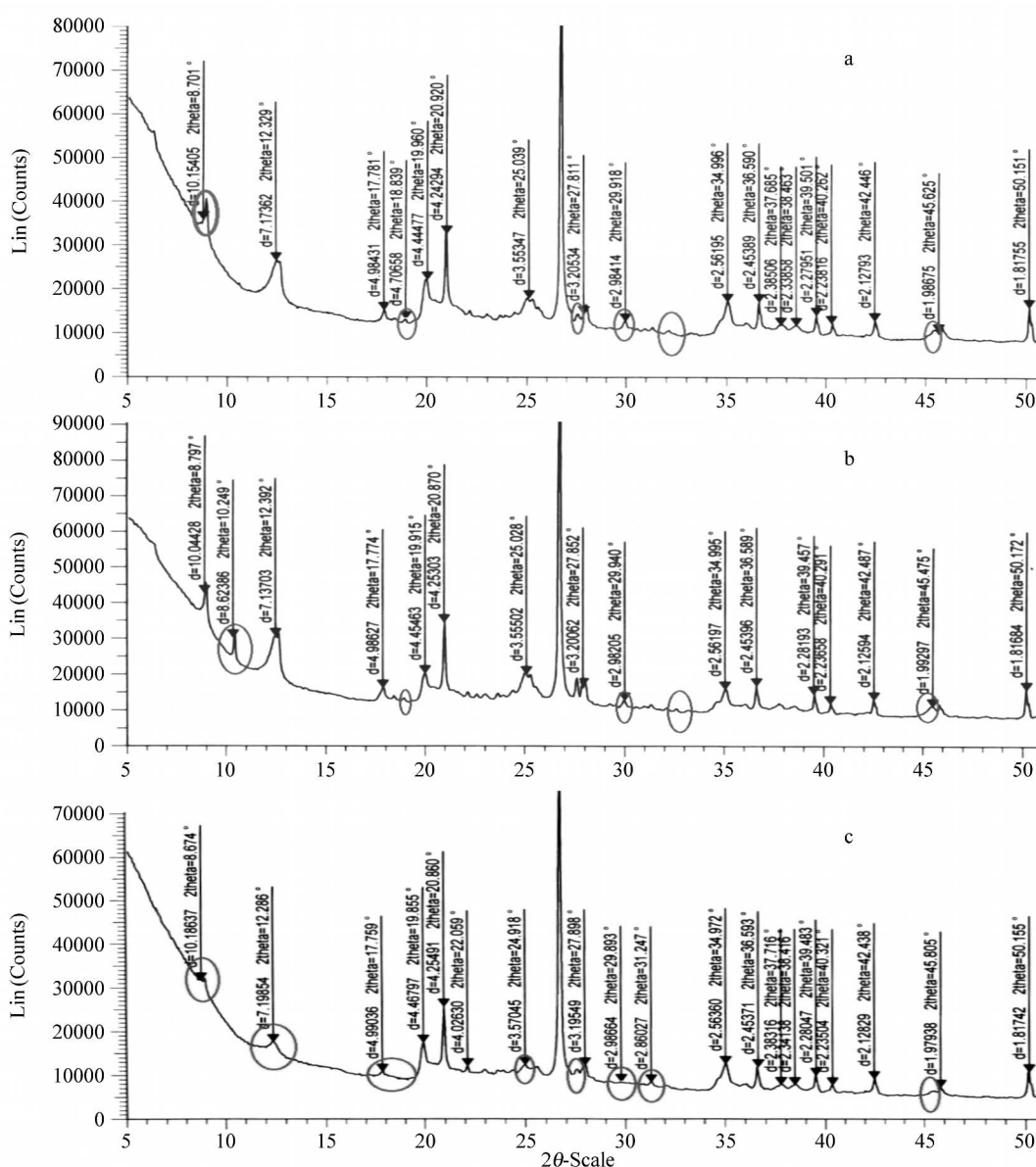


图 3 连续萃取法中各形态单一萃取后沉积物矿物相态变化

Fig. 3 Variation of mineral phase of sediment after single extractions from sequential extraction method

a、b 和 c 分别为可还原态、有机质结合态和硫化物结合态萃取后矿物相态(a, b and c are mineral phases after single extraction for reducible fraction, fraction bound to organic matter and fraction bound to sulfide, respectively)。

Step 4 单一萃取硫化物结合态后(图 3c) 衍射峰变化与非残留态萃取后基本一致(图 2)。沉积物中高岭石、蒙脱石和铁氧化物矿物衍射峰强度降低,方解石衍射峰消失,伊利石衍射峰没有明显变化。这表明 Step 4 萃取对弱酸提取态、可还原态有很强的释放能力,而对残留态影响很小,这与酸挥发性硫化物提取时对重金属形态影响的研究结果<sup>[10]</sup>一致。

### 3.4 BCR 法中单一萃取对沉积物矿物相态的影响

BCR 法中 Step 2 和 Step 3 对沉积物中重金属单一萃取后的矿物相态变化见图 4。Step 2 单一萃取可还原态后(图 4a),铁氧化物矿物衍射峰强度降低明显,但衍射峰并未消失,表明 BCR 法中 Step 2 萃取对铁氧化物矿物结合的重金属具有较强释放能力,但并不能完全提取。方解石、高岭石和蒙脱石衍射峰强度的明显降低表明 Step 2 萃取对弱酸提取态重金属存在影响。

Step 3 单一萃取可氧化态后(图 4b),铁氧化物矿物衍射峰基本消失和高岭石衍射峰强度明显降低,表明 Step 3 萃取使可还原态重金属完全释放和弱酸提取态重金属部分溶解。相比连续萃取法,BCR 法 Step 3 萃取对可还原态和弱酸提取态重金属存在较大影响。

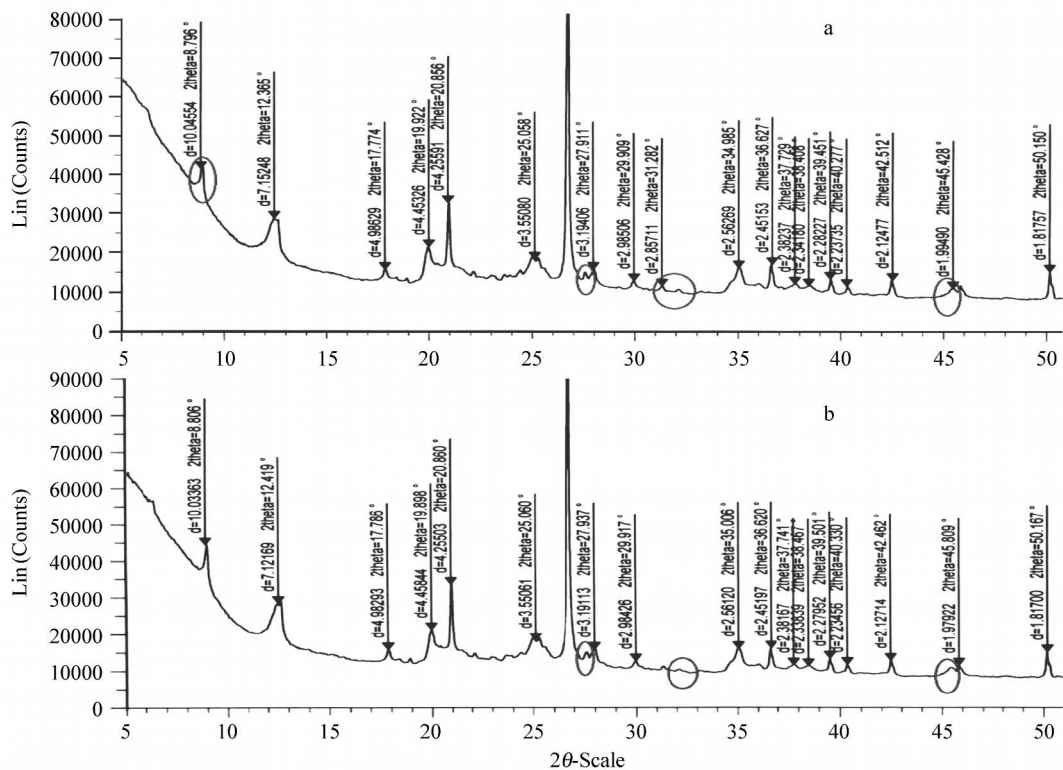


图 4 BCR 法中各形态单一萃取对沉积物矿物相态影响

Fig. 4 Effect of single extractions on mineral phase of sediment in BCR method

a 和 b 分别为可还原态和可氧化态萃取后矿物相态(a and b are mineral phases after single extraction for reducible fraction and oxidizable fraction, respectively)。

## 4 结 论

根据沉积物 XRD 研究结果,采用连续萃取法和 BCR 法对非残留态重金属的连续萃取时,两种方法对非残留态结合矿物有较强的溶解能力,对残留态结合矿物影响很小。相比 BCR 法,连续萃取法中可还原态萃取对铁氧化物矿物溶解释放能力较强,然而它们可还原态萃取皆对弱酸提取态结合矿物存在影响。连续萃取法中有机质结合态的萃取和 BCR 法中可氧化态的萃取,皆对沉积物中铁氧化物矿物有明显提取影响,且可氧化态萃取对弱酸提取态结合矿物的释放影响较大。连续萃取法中硫化物结合态萃取对矿物相态影响与非残留态萃取影响基本相同。

连续萃取方法中可还原态和有机质结合态的萃取剂对目标形态的选择性相比 BCR 法较好,且连续萃取方法可将有机质结合态和硫化物结合态分别评价。

## References

- 1 Ure A M , Quevanviller Ph , Muntau H , Griepink B. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* , **1993** , 51( 1-4) : 135 ~ 151
- 2 Quevanviller Ph. *TrAC Trends Anal. Chem.* , **1998** , 17( 5) : 289 ~ 298
- 3 Dodd J , Large D J , Fortey N J , Milodowski A E , Kemp S. *Environ. Geochem. Health* , **2000** , 22( 4) : 281 ~ 296
- 4 GUO Peng-Ran , MOU De-Hai , WANG Chang , QIU Rong-Liang , DU Hong ( 郭鹏然 ,牟德海 ,王 畅 ,仇荣亮 ,杜 虹) . *Chinese J. Anal. Chem.* ( 分析化学) , **2009** , 37( 11) : 1645 ~ 1650
- 5 GUO Peng-Ran , WANG Chang , FANG Jun , MOU De-Hai , QIU Rong-Liang , WANG Zhao-Hui ( 郭鹏然 ,王 畅 ,方 军 ,牟德海 ,仇荣亮 ,王朝晖) . *Chinese Journal of Instrumental Analysis*( 分析测试学报) , **2009** , 28( 12) : 1384 ~ 1388
- 6 Wallmann K , Kersten M , Gruber J , Förstner U. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* , **1993** , 51( 1-4) : 187 ~ 200
- 7 Tipping E , Hetherington N B , Hilton J , Thompson D W , Bowles E , Hamilton-Taylor J. *Anal. Chem.* , **1985** , 57 ( 9) : 1944 ~ 1946
- 8 Martínez-Sánchez M J , Navarro M C , Pérez-Sirvent C , Marimón J , Vidal J , García-Lorenzo M L , Bech J. *J. Geochem. Explor.* , **2008** , 96 ( 2-3) : 171 ~ 182
- 9 GUO Peng-Ran , JIA Xiao-Yu , DUAN Tai-Cheng , QIU Rong-Liang , CHEN Hang-Ting ( 郭鹏然 ,贾晓宇 ,段太成 ,仇荣亮 ,陈杭亭) . *Chinese Ecology and Environmental Sciences* ( 生态环境学报) , **2009** , 18( 4) : 1274 ~ 1278
- 10 Fang T , Li X D , Zhang G. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* , **2005** , 61( 3) : 420 ~ 431

## Effect of Sequential Extraction for Heavy Metals Speciation on Mineral Phases of Sediment

WANG Chang<sup>1</sup> , Du Hong<sup>2</sup> , YANG Yun-Yun<sup>1</sup> , GUO Peng-Ran<sup>\* 1</sup>

<sup>1</sup>( Guangdong Provincial Key Laboratory of Emergency Test for Dangerous Chemicals , China National Analytical Center ( Guangzhou) , Guangzhou 510070)

<sup>2</sup>( College of Science , Shantou University , Shantou 515063)

**Abstract** X-ray diffractometry ( XRD) was applied to investigate the extraction ability of the proposal sequential extraction ( PSE) procedure for heavy metals speciation in sediments from mariculture area , and compare PSE procedure with European Community Bureau of Reference Sequential extraction method ( BCR method) . According to the results of XRD , the sequential extraction for non-residual fractions by PSE procedure and BCR method could strongly liberate their bound minerals to solutions , however , could hardly affect the minerals of residual fraction. The extraction for reducible fraction by PSE procedure could more strongly dissolve ferric oxides that bound reducible fraction than by BCR method; moreover , more slightly affect the minerals that bound weak acid soluble fraction. Except effect on the minerals that bound reducible fraction , the extraction for oxidizable fraction by BCR method had a more significant effect on the minerals that bound weak acid soluble fraction than the extraction for organic matter bound fraction by PSE procedure. PSE procedure has the stronger extraction ability and better selectivity for reducible fraction and organic matter bound fraction than BCR method , and can separately evaluate organic matter bound fraction and sulfide bound fraction.

**Keywords** Sediment; Heavy metal speciation; Sequential extraction procedure; Mineral phase; X-ray diffractometry

( Received 31 March 2011; accepted 14 June 2011)