

长江(湖北段)沉积物中微量元素的 分布特征及镉的形态^{*}

闭向阳^{1 2* * 马振东³ 任利民³ 龚敏³ 金志升¹}

(1 中国科学院贵阳地球化学研究所, 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳, 550002)

2 中国科学院北京研究生院, 北京, 100039 3 中国地质大学, 地球化学研究所, 武汉, 430074)

摘 要 对长江(湖北段)不同时期沉积物中的微量元素(Cd, Zn, Pb, Cu, As, Hg, Cr, Ni, Mn)进行了研究. 结果表明, 从早期(一万年至两千年前)到现代(2002年), 长江沉积物中多数微量元素的含量有明显的增加, 尤其是 Cd, Pb 和 Hg. 由早期的 $0.25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $20.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $0.046 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 分别增加至现代的 $0.71 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $42.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $0.098 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 用连续提取法对沉积物中 Cd 赋存形态的测定结果显示, 从早期到现代, 碳酸盐结合态 Cd 所占比例有明显的增长, 由早期的 14.5% 增加至现代的 28.7%, 松结和紧结有机结合态 Cd 也有不同程度的增加; 铁锰氧化物结合态 Cd 的比例显著降低, 由早期的 31.3% 变为现代的 14.9%; 残渣态 Cd 的百分率也有一定程度的降低.

关键词 微量元素, 镉, 形态, 沉积物, 长江.

长江流域的生态环境长期以来一直是人们关注的重点. 对长江沉积物中元素的含量已有较多的研究^[1-4], 本文通过对长江(宜昌至武汉段)不同时期沉积物中 Cd, Hg, Cu, Pb, Zn, Cr, Ni, As 和 Mn 九种微量元素的分布特征、时空变化以及镉的赋存形态进行研究, 以期为了解和保护长江流域的生态环境提供基础的地球化学资料.

1 样品的采集和分析

于 2002 年 10 月在长江(湖北段)共采集了 13 份表层沉积物样品(0—20 cm); 在位于汉口水务局的江边采集了一个长江沉积物剖面(深度 0—3.0 m)样品 3 份; 在汉口位于长江一级阶地的一钻孔中采集长江早期沉积物样品 13 份(深度 6.0—30.0 m).

样品采集后, 在室内自然风干, 除去砾石等杂物, 研磨过筛(>200 目), 供元素全量和 Cd 形态分析. 样品经 HNO_3 , HF 和 HClO_4 消解后, 全量 Cd 用石墨炉原子吸收光谱法测定, Hg, As 用原子荧光光谱法, Cu, Pb, Zn, Cr, Ni 和 Mn 用原子吸收光谱法测定.

Cd 的形态分析参考 Tessier^[5]、韩凤祥等^[6] 逐级连续提取的方法将沉积物中的 Cd 划分为交换态(包括水溶态)、碳酸盐结合态、松结有机结合态、铁锰氧化物结合态、紧结有机结合态(包括硫化物)和残渣态. 称取 2.5 g 样品置于 250 mL 的聚乙烯烧杯中, 按如下步骤操作:

交换态 (Ex-Cd): 用 $25 \text{ mL } 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 MgCl_2 ($\text{pH}=7$) 提取, 在室温 (25°C) 振荡 2 h

碳酸盐结合态 (CAB-Cd): 用 $25 \text{ mL } 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的醋酸钠 ($\text{pH}=5$) 提取, 室温振荡 5 h

松结有机结合态 (LOM-Cd): 用 $50 \text{ mL } 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的焦磷酸钠 ($\text{pH}=10$) 提取, 振荡 3 h 离心分离. 取 10 mL 清液加入 10 mL $1.41 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 HNO_3 和 2 mL $1.66 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 HClO_4 , 置于电热板上加热至白烟冒尽, 再加入 1 mL $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 定容至 10 mL

铁锰氧化物结合态 (Fe Mn-Cd): 用 $50 \text{ mL } 0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸羟胺提取, 室温振荡 6 h

紧结有机结合态 (TOM-Cd): 先加入 $3 \text{ mL } 0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HNO_3 和 $5 \text{ mL } 30\%$ 的 H_2O_2 ($\text{pH}=2$), 在 $83 \pm 3^\circ\text{C}$ 下恒温 1.5 h, 再补加 $3 \text{ mL } 30\%$ 的 H_2O_2 , 继续恒温 1 h. 待冷却后加入 $5 \text{ mL } 3.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的醋酸铵-硝酸混合液, 于室温静置 10 h

残渣态 (RES-Cd): 残渣态 Cd 为全 Cd 含量与其它形态 Cd 含量总和之差. 在上述每个步骤后,

2004 年 7 月 10 日收稿.

*国家自然科学基金 (40473049) 和中国地质调查局 (200214200024) 资助项目. **通讯联系人.

均以 $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速离心 20 min 上清液 Cd 含量用等离子体发射光谱法测定, 残渣水洗后供提取下一项结合态.

所有样品测定的精密度和准确度分别由国家标准参考样和重复样控制.

2 长江不同时期沉积物中微量元素的分布特征

在汉口长江一级阶地的钻孔中采集了 13 件不同深度 (6—30m) 的沉积物样品, 其中, 位于 25m 深的螺壳 ^{14}C 同位素年龄为 7670 ± 60 年, 根据沉积速率, 推算出该钻孔 6—30m 的深度可大致代表两千年至一万年前的这一时间段. 表 1 列出了样品中微量元素的含量. 由表 1 可知, 在这一时间段内, 长江细粒沉积物 (粉砂) 中元素含量的变化较小, 同大陆地壳元素丰度和长江水系河流沉积物元素背景值相比较, 可以看出它们具有较好的一致性. 粗粒沉积物 (砂) 不同时期各元素含量也较为一致, 但相比细粒沉积物, 元素含量明显降低, 这可能与其主要成分为石英而粘土矿物含量少有关.

表 1 长江早期沉积物中元素含量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

Table 1 Elements content in early sediments of Yangtze river

样品	样品深度 h/m	沉积物类型	Cd	Zn	Pb	Cu	As	Hg	Cr	Ni	Mn
ZK1	6	粉砂	0.26	96	23.6	35.6	7.7	0.058	96.7	43.1	611
ZK2	7	粉砂	0.29	93	19.5	36.0	5.0	0.073	94.9	42.3	778
ZK3	9	粉砂	0.24	79	20.1	28.7	3.5	0.043	80.2	35.5	628
ZK4	10	粉砂	0.26	85	18.9	33.9	3.7	0.041	88.9	38.2	623
ZK5	12	砂	0.09	49	11.8	12.7	1.5	0.018	69.9	23.2	475
ZK6	13	粉砂	0.25	92	20.6	36.4	9.4	0.039	99.5	45.1	819
ZK7	16	粉砂	0.31	89	19.7	33.7	7.9	0.044	84.6	41.4	758
ZK8	17	粉砂	0.19	76	16.0	26.8	5.0	0.027	83.4	36.0	536
ZK9	20	砂	0.07	37	11.0	12.2	3.1	0.018	30.6	17.5	256
ZK10	21	砂	0.10	45	17.5	13.3	3.2	0.026	45.8	19.7	387
ZK11	23	砂	0.09	48	14.6	10.5	2.3	0.022	41.8	21.4	406
ZK12	25	粉砂	0.30	92	22.4	35.9	6.3	0.039	91.4	41.0	839
ZK13	30	砂	0.08	44	11.2	15.2	2.6	0.021	41.3	18.8	437
平均 (粉砂)			0.26	94	20.1	33.4	6.1	0.046	90.0	40.3	699
平均 (砂)			0.09	45	13.2	12.8	2.5	0.021	45.9	20.1	392
大陆地壳元素丰度 ^[7]			0.1	69	15	35	3.4	0.02	88	45	800
长江水系沉积物背景值 ^[8]			0.15	73.6	21.4	21.5	7.6	0.034	52.3	26.4	589

长江表层沉积物 (用其代表现代沉积物) 中 (粉砂) 各元素的含量见表 2. 由表 2 可知, 宜昌至武汉段长江表层沉积物中元素的含量与长江干流 21 个城市 (攀枝花至上海) 江段近岸水域沉积物中元素的平均含量相比^[3], 除 Cd 含量稍高外, 其它元素均显示出很好的一致性. 在空间分布上, 从宜昌至新厂, 绝大多数元素含量 (Hg 除外) 均有逐渐升高的趋势, 这一方面可能是由于从上游至下游, 沉积物粒度有逐渐变细的趋势^[3], 而细粒沉积物由于比表面积大和粘土矿物含量高, 因此, 对元素吸附能力也就较强^[9-10]; 另一方面, 则可能是受到了沿岸人为污染的叠加^[3-4].

与早期沉积物 (粉砂) 相比, 现代沉积物 (表层) 中微量元素已有不同程度的累积, 尤其是 Cd、Pb 和 Hg 含量增加了 2 倍以上 (图 1). 表明长江现代沉积物已受到了一定程度的人为污染.

在汉口水务局长江边采集的沉积物剖面 (深约 3m), 其堆积于长江 1930 年的老码头之上, 因此, 该剖面可近似代表 1930 年以来的长江沉积物. 由表 2 可知, 1930 年以来长江沉积物中微量元素的含量与现代沉积物基本一致, Cd、Pb、Hg 等元素也表现出了相对较高的含量.

表 2 长江现代沉积物中元素含量 (mg·kg⁻¹)

Table 2 Elements content in present sediments of Yangtze river

样品	采样位置及深度 m	沉积物类型 *	Cd	Zn	Pb	Cu	As	Hg	Cr	Ni	Mn
YC1	宜昌 (0-0.2)	粉砂 (1)	0.64	132	38.2	51.5	8.6	0.113	88.6	35.6	684
JZ1-4	荆州 (0-0.2)	粉砂 (4)	0.76	146	45.8	64.1	9.6	0.091	87.4	42.1	744
HX1	郝穴 (0-0.2)	粉砂 (1)	0.72	144	44.9	67.4	10.2	0.100	91.5	46.1	825
XC1-2	新厂 (0-0.2)	粉砂 (2)	0.76	150	45.1	75.1	13.0	0.086	96.4	50.8	978
WH1-6	武汉 (0-0.2)	粉砂 (6)	0.66	134	38.9	53.0	10.1	0.104	90.0	42.7	768
平均			0.71	140	60.2	10.3	0.098	90.2	43.4	788	
WHp1	汉口 0-0.2	粉砂	0.63	121	37.0	50.7	9.5	0.089	86.9	40.1	880
WHp2	水务局 1.8-2.0	粉砂	0.94	160	53.8	67.6	12.1	0.154	100.1	48.5	859
WHp3	2.8-3.0	粉砂	0.51	135	39.3	67.1	13.1	0.092	95.8	48.7	862
长江 21 个沿江城市平均值 ^[3]			0.45	158	39.8	54.4	9.8	-	83.8	43.5	742

* 括号内为样品数.

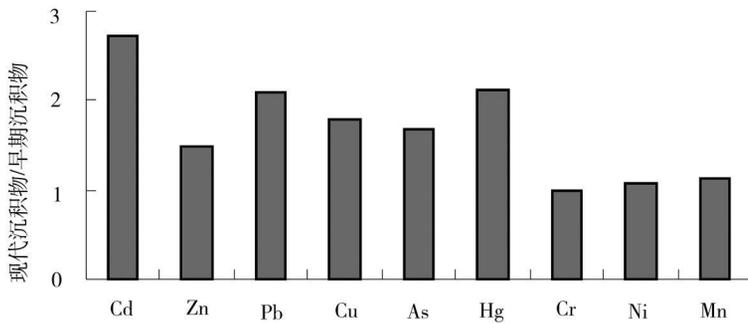


图 1 长江现代与早期沉积物元素含量比值

Fig 1 Comparison of element contents between present and early sediments of the Yangtze river

3 沉积物中 Cd的形态分布特征

用逐级连续提取法对不同时期长江沉积物中 Cd的形态进行分析, 结果列于表 3。由表 3 可知, 深层 (25m) 样品代表的早期沉积物中 Cd主要以交换态 (30.3%) 和铁锰氧化物结合态 (31.3%) 的形式存在, Cd的形态分布规律为: 铁锰氧化物结合态>交换态>残渣态>碳酸盐结合态>松结有机结合态>紧结有机结合态。而现代 (表层) 沉积物中的 Cd则以交换态 (26.8%) 和碳酸盐结合态 (28.7%) 为主, 这与长江口悬浮固体中 Cd的形态分布一致^[11]; Cd的形态分布规律为: 碳酸盐结合态>交换态>铁锰氧化物结合态>残渣态>紧结有机结合态>松结有机结合态。

表 3 沉积物中各形态 Cd的含量 (mg·kg⁻¹) 及其占总 Cd的百分率 (%)

Table 3 Contents of various forms of cadmium in the sediments and their percentages of the total cadmium

样号	深度	交换态		碳酸盐结合态		松结有机结合态		铁锰氧化物结合态		紧结有机结合态		残渣态	
		含量	百分比	含量	百分比	含量	百分比	含量	百分比	含量	百分比	含量	百分比
ZK12	25m	0.092	30.3	0.044	14.5	0.018	5.9	0.095	31.3	0.010	3.3	0.045	14.8
WHp2	2m	0.270	28.8	0.200	21.3	0.120	12.8	0.190	20.3	0.082	8.7	0.076	8.1
JZ1		0.190	27.8	0.210	30.7	0.010	1.5	0.110	16.1	0.066	9.7	0.098	14.3
XC2	表层	0.170	22.9	0.210	28.2	0.053	7.1	0.130	17.5	0.081	10.9	0.100	13.4
WH1	0-0.2m	0.270	31.3	0.280	32.4	0.087	10.1	0.093	10.8	0.055	6.4	0.079	9.1
WH2		0.130	25.3	0.120	23.4	0.059	11.5	0.077	15.0	0.055	10.7	0.073	14.2
表层样品平均		0.190	26.8	0.21	28.7	0.052	7.6	0.102	14.9	0.064	9.4	0.088	12.8

由从早期到现代, 长江沉积物中不同形态 Cd所占的比例呈现出一定的变化规律 (图 2)。其中交

换态在各时期的沉积物中变化不大, 含量比例波动在 25%左右; 而碳酸盐结合态 Cd有明显的增长, 由早期的 14.5%增至现代的 28.7%; 松结有机结合态和紧结有机结合态所占的比例也有不同程度的增加; 铁锰氧化物结合态的比例则显著降低, 由早期的 31.3%变为现代的 14.9%; 残渣态比例也有一定程度的降低。

长江沉积物中 Cd赋存形态的这一变化趋势在一定程度上暗示了长江流域生态环境的变迁: 早期长江中上游森林覆盖率高, 水土保持良好, 同时, 由于植被的保护, 基岩(碳酸盐岩)风化的强度也较弱, 因此, 长江早期的沉积物大多是未经长期化学风化和成壤作用的岩屑、砂粒, 这样 Cd的铁锰氧化物结合态和残渣态比例相对较大, 而碳酸盐结合态和有机结合态的比例就相应较少。到了现代, 大量的砍伐致使森林覆盖率锐减, 坡耕地面积迅速扩大, 水土流失急剧增加, 大量富含腐殖质的土壤被冲刷进入河流, 同时, 由于植被破坏, 基岩(碳酸盐岩)被暴露出来而遭受强烈的风化作用, 因此, 在河流沉积物中有机结合态和碳酸盐结合态 Cd的比例都有所增加。

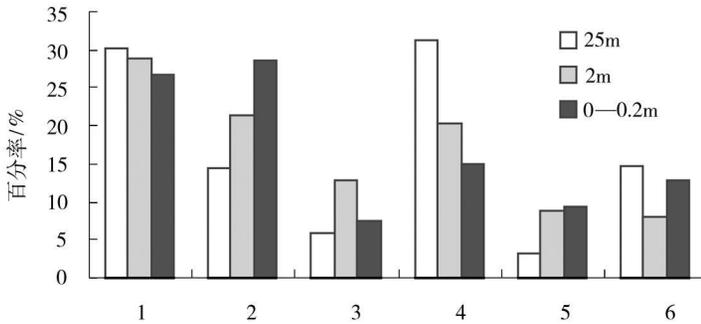


图 2 不同时期长江沉积物中 Cd形态的分布

1 交换态, 2 碳酸盐结合态, 3 松结有机结合态, 4 铁锰氧化物结合态, 5 紧结有机结合态, 6 残渣态

Fig 2 Various forms of cadmium distribution in Yangtze River sediment of different era

参 考 文 献

- [1] Jingsheng Chen, Feiyue Wang, Xinghui Xia et al., Major Element Chemistry of The Changjiang (Yangtze River) [J]. *Chemical Geology* 2002, **187**: 231—255
- [2] Zhang Jing. Heavy Metal Compositions of Suspended Sediments in The Changjiang (Yangtze River) Estuary. Significance of Riverine Transport to The Ocean [J]. *Continental Shelf Research*, 1999, **19**: 1521—1543
- [3] 朱圣清, 臧小平, 长江主要城市江段重金属污染状况及特征 [J]. *人民长江*, 2001, **32** (7) : 23—25
- [4] 徐小清, 邓冠强, 惠嘉玉等, 长江三峡库区江段沉积物的重金属污染特征 [J]. *水生生物学报*, 1999, **23** (1) : 1—10
- [5] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M, Sequential Extraction Procedure for The Speciation of Particulate Trace Metals [J]. *Analytical Chemistry*, 1979, **51** (7) : 844—851
- [6] 韩凤祥, 胡霏堂, 秦怀英, 不同土壤环境中镉的形态分配及活性研究 [J]. *环境化学*, 1990, **9** (1) : 49—53
- [7] 张朝生, 章申, 张立成等, 长江水系河流沉积物重金属元素含量的计算方法研究 [J]. *环境科学学报*, 1995, **15** (3) : 257—264
- [8] Wedepohl K H, Merian E. Metals and Their Compounds in The Environment — Occurrence, Analysis and Biological Relevance [M]. Weinheim (Federal Republic of Germany): VCH, 1991, 3—103
- [9] Whitney P R. Relationship of Manganese — iron Oxides and Associated Heavy Metals to Grain Size in Stream Sediments [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 1975, **4**: 251—263
- [10] Martincic D, Kwokal Z, Branica M. Distribution of Zinc, Lead, Cadmium and Copper Between Different Size Fractions of Sediments in The Limski Kanal (North Adriatic Sea) [J]. *The Science of The Total Environment*, 1990, **95**: 201—215
- [11] 戴维明. 长江口悬浮固体中重金属元素的形态研究 [J]. *上海环境科学*, 1994, **13** (11) : 7—9

DISTRIBUTION OF TRACE ELEMENTS AND CADMIUM FORMS IN SEDIMENTS FROM THE MIDDLE REACHES OF YANGTZE RIVER, HUBEI PROVINCE

BIXiang-yang^{1,2} *MA Zhen-dong*³ *REN Limin*³ *GONGMin*³ *JN Zhi-sheng*¹

(1 State Key Laboratory of Environment Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002

2 Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039

3 Institute of Geochemistry, China University of Geosciences, Wuhan 430074)

ABSTRACT

Nine trace elements in sediments of different horizons from Yangtze river along the reaches of Yichang to Wuhan were analyzed. Many elements had great increase in content from early time (2000 to 10000 year ago) to present especially for Cd, Pb and Hg which content was by early $0.25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $20.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and $0.046 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ increased to present $0.71 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $42.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and $0.098 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ respectively. Forms of cadmium in sediment were studied using sequential chemical extraction procedure, the result showed that from early to present Carbonate bonded state Cd had obvious growth in percentage which increased from 14.5% to 28.7%. Organic bonded state Cd also increased in various degrees. Fe/Mn oxide bonded state Cd in contrast appear to reduce notably which turn from 31.3% into 14.9%. The percentage of residual state Cd had reducing of a certain degree too.

Keywords trace elements, cadmium, forms, sediments, Yangtze river