

中国东部主要入海河流 As 元素分布、来源及影响因素分析

柳青青¹, 杨忠芳¹, 周国华², 夏学齐¹, 侯青叶¹, 余涛¹, 翟大兴³

(1. 中国地质大学 地球科学与资源学院, 北京 100083; 2. 中国地质科学院 地球物理地球化学勘查研究所, 河北 廊坊 065000;
3. 浙江省地质调查院, 浙江 杭州 311203)

摘要: 为查明中国河流中 As 等重金属元素的分布规律, 于 2007—2008 年分丰水期和枯水期对中国东部 30 余条入海河流水体、悬浮物统一进行采样分析。结果表明: 东部河流中 As 元素溶解态含量均值为 $3.1 \mu\text{g/L}$, 同世界河流相比, 明显偏高; 且频率分布直方图具有多个峰值, 反映出明显的人为污染。利用富集系数的研究表明, 悬浮物同样受到较明显的人为污染。As 在河水中的迁移形式以溶解态为主, pH 值和温度对 As 的迁移形式有明显影响。流域内岩石类型对河流中 As 含量影响显著, 火山岩、火山碎屑岩类广泛分布的流域河水中 As 含量明显偏高, 花岗岩及中、深变质岩广泛分布的流域河流中 As 含量则偏小。利用生活、工业污水作为 As 元素人为来源端元, 对海河、黄河、长江、珠江等河流人为源进行了估算, 分别为 46.7%、18.7%、13.5%、8.3%。

关键词: 砷元素; 分布; 来源; 人为污染; 中国东部河流

中图分类号: X142; P59

文献标志码: A

文章编号: 1000-8527(2012)01-0114-11

Distribution, Sources and Impact Factors of Arsenic in the Major Rivers of Eastern China

LIU Qing-qing¹, YANG Zhong-fang¹, ZHOU Guo-hua², XIA Xue-qi¹,
HOU Qing-ye¹, YU Tao¹, ZHAI Da-xing³

(1. School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China;

2. Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang, Hebei 065000, China;

3. Zhejiang Institute of Geological Survey, Hangzhou, Zhejiang 311203, China)

Abstract: This paper aims to investigate the concentration, partitioning and sources of As in the major rivers of eastern China. Samples of filtered water and suspended particulate matter were sampled, from more than 30 rivers at the lower reaches in 2007 and 2008. The results indicated that the concentration of dissolved As is averaged to $3.1 \mu\text{g/L}$, significantly higher than most other rivers in the world. The frequency distribution histogram with more than one peak showed that most of the rivers have been obviously polluted by anthropogenic activities, which was also confirmed by the enrichment factors (EF) of the suspended particulate matter samples. The partitioning of As in the river was dominated by the dissolved phase other than the particulate one. The distribution of As in the two phases was controlled by water pH and temperature. The concentration of As is also influenced by rock type in the river basins and is significantly higher in the rivers whose catchments were mostly covered by volcanic and pyroclastic rocks, whereas the content was relatively lower in the rivers with their catchments covered by the granite and metamorphic rocks. The sources of anthropogenic pollution of typical rivers

收稿日期: 2011-10-28; 改回日期: 2011-12-21; 责任编辑: 楼亚儿。

基金项目: 国家专项“全国土壤现状调查及污染防治”下属工作项目“沿海经济带区域生态地球化学评价”项目(GZTR20060206)。

作者简介: 柳青青, 女, 硕士研究生, 1986 年出生, 地球化学专业, 主要从事环境地球化学与生态地球化学研究工作。

Email: liuxuxuan221@sina.cn。

通信作者: 杨忠芳, 女, 教授, 博士生导师, 1961 年出生, 地球化学专业, 主要从事环境地球化学与生态地球化学研究工作。

Email: zfyang@up-point.com。

were presumed mainly coming from industrial and domestic waste water. The order of main four rivers' contribution was that, Haihe(46.7%) > Huanghe(18.7%) > Changjiang(13.5%) > Zhujiang(8.3%).

Key words: arsenic(As); distribution; source; anthropogenic pollution; rivers of eastern China

0 引言

As 是剧毒性元素, 具有致癌、诱变、致畸的作用, 能够引起皮肤及内脏的癌变, 它是否对人体必须的微量元素及安全剂量的基线值尚未知^[1]。近年来, 在我国台湾、新疆、贵州、内蒙古、山西等地陆续发现了地方性砷中毒病例, 研究表明, 与当地的饮水或燃煤中 As 含量过高有关^[2-5]。因此, As 在表生环境中的地球化学性质及迁移转化特征引起了广泛关注。河流是地球表生物物质循环的重要载体, 其输送碎屑物质入海通量(20×10^{12} kg)为冰川(0.8×10^{12} kg)与大气($0.5 \times 10^{12} \sim 0.9 \times 10^{12}$ kg)输送通量总和的 10 倍以上^[6]。我国河流众多, 溶解及悬浮物质在世界河流物质输送通量中占据重要地位。依照全国多目标地球化学工作部署^[7-13], 河流生态系统是其基本评价单元之一, 它沟通了流域生态系统及沿海经济带两个基本评价对象。因而, 查明我国河流中 As 及其他元素的分布规律、物质来源和影响因素, 有益于 As 的生态效应评价及其地球化学循环研究。

As 的原子序数为 33, 自然界中仅存在一个稳定性同位素⁷⁵As。其地壳丰度值为 $1.5 \sim 2.5$ mg/kg^[14-15], 其中约 60% 为砷酸盐矿物, 20% 为硫化物或硫酸盐, 其余 20% 以砷化物、氧化物、砷单质等形式存在^[1]。三大类岩石中, 沉积岩的 As 含量相对较高, As 富集于页岩中(13 mg/kg^[16])。As 极易在富含硫化物、有机质的岩石中富集, 其次易与铁的氧化物及磷酸盐结合^[1]。As 在表生环境中活动性高, 一般以溶解态形式迁移^[17-19]。自然状态下, 河流中的 As 含量一般为 $0.1 \sim 2.0$ μ g/L^[1,17], 但局部区域受高背景值及盐碱化影响, 含量可达 $5\,000$ μ g/L 以上^[20]。河流中 As 元素不仅来自于岩石、矿物的风化, 更易受到人为活动的影响, 如采矿、冶金、工业和生活污水, 以及农耕使用的农药和化肥等^[21]。前人对我国河流 As 的研究, 集中于长江^[22-25]、黄河^[22,24,26-28]、珠江^[22]等大河河口区及部分受矿山或人为活动影响较大的河流^[18,29]; 国外则局限于个别小流域范围或部分受人为污染的河

流^[21,30-34], 缺乏大范围多条河流统一采样分析, 以及对河水中 As 元素来源的定量分析。因此, 本研究选择我国东部入海河流, 对 As 元素含量特征、空间分布规律和存在形式进行研究, 并对河流 As 元素来源估算方法做了有益探索。

1 研究区概况

本研究较系统地覆盖了我国东部主要入海河流, 共计 35 条(图 1)。这些河流流域跨越 $18^\circ \sim 45^\circ$ N 的范围, 年均气温 $8 \sim 27$ $^\circ$ C, 年均降雨量南方如海南岛(南渡江、昌化江、万泉河流域)为 $1\,600 \sim 2\,000$ mm, 北方如黄河流域为 $100 \sim 600$ mm。长期监测数据表明, 我国北方河流, 包括环渤海及部分入黄海河流, 每年约 70% ~ 80% 的径流量及悬浮物载荷主要由丰水期(7—9 月)输送入海^[35]。研究区囊括了众多大地构造单元, 陆块区如佳木斯陆块、华北陆块、扬子陆块等, 造山带如天山—兴蒙造山带、中央造山带、华南造山带等^[36-37]。各流域地质背景如岩石类型、化学组成^[16], 地理条件如地貌、气候、降水、植被等, 以及人为活动干扰程度差异较大, 这些均会对河水中 As 分布状况及含量特征产生影响。

2 样品采集及分析

关于样品采集及分析测试方法, 孙彬彬等^[19]已经做过详细介绍, 本文只作简单叙述。本次样品分丰水期(2007 年 6—8 月)和枯水期(2007 年 11 月—2008 年 1 月)采集。样点分布见图 1, 布设于各条河流近河口区淡咸水混合作用带以上。样点选择在河流平直水缓部位中心线附近, 于水面下 30 cm 左右采样。采样时避开排污口等明显人为污染点。部分河流于城市上下游分别布点采样。

现场测试水温、pH 值等指标。样品用经过处理的聚乙烯塑料水桶盛装。同一样点一般取水 $80 \sim 300$ L, 带回驻地用 0.45 μ m 尼龙质滤膜抽滤提取悬浮物, 水样放置不超过 24 h。每个样点取 $8 \sim 10$ 张滤膜, 同时采集滤液。按样点 10% 比率采集重复样, 重复样样点采集水量及滤膜数量加倍。过滤水用免洗聚乙烯塑料瓶盛装, 按取样水量 1%

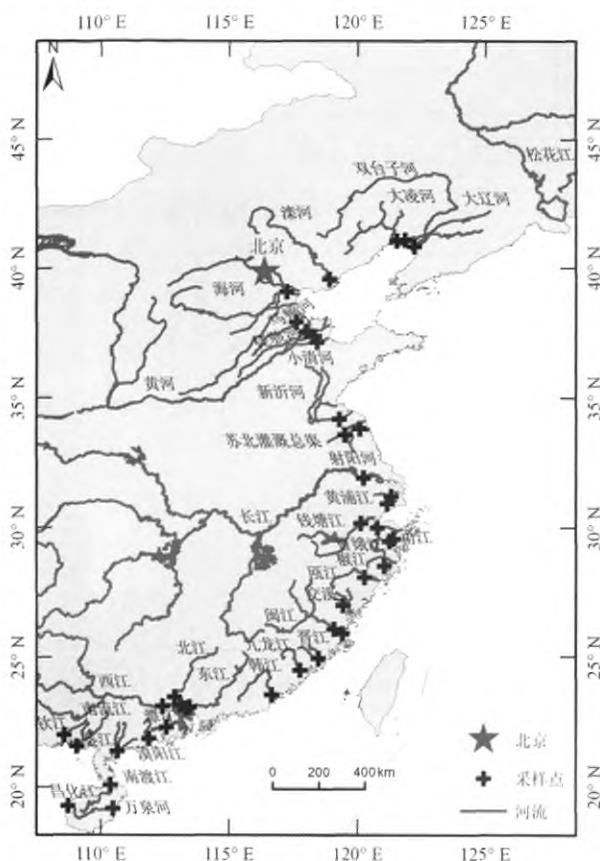


图1 中国东部主要入海河流采样点位分布图

Fig. 1 Sketch map for the sampling locations

加入 1:1 的 HNO_3 酸化, 用于测定 As 等重金属元素。样品采集后低温保存, 并尽快送实验室鉴定。

样品分析测试工作由中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所中心实验室测定。样品分析测试按照 DD2005—03《生态地球化学样品分析技术要求》规定执行。本批样品共分析 As 等 48 种元素, 其中 As 以原子荧光光谱法 (AFS) 测定,

其精密度见表 1。根据《生态地球化学样品分析技术要求》, 误差 $\leq 40\%$ 即为合格。表 1 显示, YHJJ21 悬浮物样品误差值精密度超限, 认为其误差主要由样品采集过程中引入。测试分析指标基本可以满足分析要求。样品测试分析结果见表 2。

3 结果分析与讨论

3.1 As 在河水中的分布特征及影响因素

我国东部主要河流丰水期和枯水期 As 元素含量数据见表 2。不同河流 pH 值介于 6.5 ~ 8.6 之间, 河水呈中性到弱碱性。不同河流中 As 元素含量相差悬殊, 变化范围为 0.07 ~ 101.68 $\mu\text{g/L}$, 算术均值为 6.4 $\mu\text{g/L}$, 其中最小值为万泉河, 最大值为椒江。排除椒江偶然样点, 丰水期和枯水期的 As 元素含量均值分别为 5.1 $\mu\text{g/L}$ 、3.8 $\mu\text{g/L}$, 丰水期值略高。

3.1.1 溶解态

河流中 As 溶解态含量分布范围 0.02 ~ 13.24 $\mu\text{g/L}$, 丰水期和枯水期含量均值分别为 3.5 $\mu\text{g/L}$ 和 2.7 $\mu\text{g/L}$, 季节变化对其含量特征略有影响。丰水期和枯水期 As 元素含量变化特征如图 2 所示。由图中可知, 大凌河、鉴江在丰水期、枯水期, 以及马颊河、徒骇河在丰水期有比较明显的峰值。笔者认为, 人为污染是造成这几条河流 As 元素含量高的的重要原因。据相关统计数据显示: 大凌河流域, 工业和生活污水的排放量达到径流量 (污径比) 5.51% ~ 19.54%^[38]; 马颊河流域, 受上游造纸厂、化工厂及生活污水排放的影响, 山东无棣段 (马颊河入海口) 水质长期处于超 V 类水; 鉴江流域, 受到地质因素及人为影响的双重

表 1 中国东部部分入海河流 As 元素溶解态及悬浮态含量相对误差及精密度判定结果 ($\rho_B/(\mu\text{g/L})$)

Table 1 RE calculated by the duplicate samples for the dissolved and suspended As in some rivers of eastern China

样号	溶解态				悬浮态			
	原样	重复样	误差/%	判定结果	原样	重复样	误差/%	判定结果
YHJJ05FS	3.56	4.45	11.11	合格	0.33	0.42	11.58	合格
YHJJ08FS	2.80	2.55	4.76	合格	8.25	7.42	5.34	合格
YHJJ17FS	2.67	2.67	0.00	合格	1.05	1.23	5.94	合格
YHJJ21FS	3.05	2.55	9.09	合格	3.77	1.55	41.67	超限
YHJJ26FS	1.78	1.65	3.70	合格	0.15	0.24	21.98	合格
YHJJ05KS	1.32	1.85	16.67	合格	0.39	0.35	5.16	合格
YHJJ16KS	0.26	0.53	33.33	合格				
YHJJ26KS	4.62	2.77	25.00	合格				

表2 中国东部主要入海河流中 As 元素溶解态和悬浮态含量及 pH 值

Table 2 Dissolved and suspended As concentrations and pH value in the rivers of eastern China

河流	丰水期			枯水期			河流 类型
	pH 值	As/(μg/L)		pH 值	As/(μg/L)		
		溶解态	悬浮态		溶解态	悬浮态	
大辽河	7.3	3.44	0.56	7.8	0.79	1.03	A
双台子河	7.6	3.69	1.13	7.6	2.11	1.23	B
大凌河	7.2	13.24	19.43	7.7	12.94	5.36	BC
滦河	8.1	1.91	0.11	7.8	1.58	0.88	CBAD
海河	8.0	3.56	0.33	7.8	1.32	0.39	D
马颊河	8.7	8.91	1.17	8.3	4.23	0.37	D
徒骇河	8.6	8.65	1.24	8.1	3.43	0.25	D
黄河	8.3	2.80	8.25	8.2	2.25	4.81	
小清河	7.5	3.95	3.43	7.6	1.32	0.87	D
新沂河	7.6	3.82	0.50	7.9	1.32	0.28	D
苏灌总渠	7.5	4.20	0.92	8.7	5.02	0.19	D
射阳河	7.6	5.60	0.64	7.9	1.45	0.49	D
长江	7.8	2.42	0.58	7.8	0.53	0.24	
黄浦江*	7.3	4.33	0.46	7.8	0.79	0.39	D
黄浦江**	7.2	3.95	0.39	7.8	1.19	0.89	D
钱塘江	7.2	2.80	0.30	7.3	0.26	0.34	BC
曹娥江	7.5	2.67	1.09	8.0	8.72	3.50	B
甬江	7.4	2.16	9.05	8.5	1.06	6.88	BD
椒江(灵江)	8.1	8.40	27.93	8.2	2.25	99.43	B
瓯江	8.0	3.05	3.77	7.9	2.38	0.42	B
交溪	6.8	2.16	0.10	7.7	1.72	0.27	AB
闽江*	6.6	1.27	0.16	7.1	1.19	0.18	A
闽江**	6.5	2.04	0.14	7.6	0.92	0.23	A
晋江	6.8	0.76	0.10	7.9	3.83	0.06	B
九龙江	6.9	1.78	0.15	7.8	4.62	0.21	A
韩江	8.1	1.78	0.14	8.1	4.23	0.18	A
东江	6.5	1.78	0.26	7.6	2.77	0.44	
珠江*	6.7	3.44	0.84	7.5	3.70	1.27	
珠江**	6.7	4.58	0.43	7.5	1.19	0.47	
北江	6.5	4.45	0.42	7.8	1.32	0.77	
西江	6.6	2.55	0.25	8.0	3.04	0.25	
潭江	6.5	2.29	0.40	7.7	3.17	0.23	A
漠阳江	6.8	2.80	0.39	6.9	3.04	0.24	C
鉴江	7.7	7.25	1.01	7.3	11.36	1.44	A
南流江	6.9	2.93	0.29	-	3.43	0.29	CA
钦江	7.0	1.15	0.30	7.6	1.98	0.17	C
南渡江	7.3	1.29	0.89	7.4	0.06	0.08	CA
昌化江	6.9	1.46	0.42	7.0	0.11	0.06	A
万泉河	6.7	0.24	0.09	7.0	0.02	0.05	AC

注: * 河流入城市前样点; ** 河流出城市后样点; - 无数据; 河流类型见 3.2.1 标题中论述。

因素作用,流域内油页岩分布较广,造成高的背景值,再者该流域化工厂密布,许多企业污水未经过严格处理,排入江中。其次,椒江丰水期及曹娥江枯水期各有一个比较明显的峰值。一般认为,当水体长期受到人为污染时,悬浮物或沉积物的重金属含量较高。从表 3 看出,椒江丰水期、曹娥江枯水期中 As 元素含量分别为 11.9、5.0 mg/kg,与当地土壤本底值 9.2 mg/kg^[39] 相差较小,因而,这两个样点高的异常值主要与采砂以及潮汐等扬起的悬浮物中 As 的再溶解作用有关。再次,海南省河流,如南渡江、昌化江、万泉河河水中 As 元素含量较低,主要与地质背景、气候以及人为影响较小有关。岛上砂岩、花岗岩广布,不利于 As 元素的富集;该区植被茂盛,地表积存的有机质的吸附作用不利于 As 的迁移;该区工农业同其他流域相比不够发达,产生废水较少,且气候炎热、雨量充沛,使排放的污水在河水中得到稀释。

图 3 为我国东部河流同世界部分河流中 As 元素溶解态含量频率分布直方图的对比。其中,世界河流一般为未受明显污染的非洲或美洲河流^[17],而明显受到人为污染影响的欧洲河流未列入图中。由图 3 可知,世界河流中 As 含量一般小于 1.0 $\mu\text{g/L}$,我国东部河流一般为 0.5~4.5 $\mu\text{g/L}$ 之间。世界河流 As 元素分布呈较明显的单峰分布模式,而我国东部河流具有明显的多峰分布模式。As 在自然界不仅易受岩石风化的影响,也容易受土壤、沉积物中 As 含量及人为污染的影响。上地壳中 As 含量为 4.8 mg/kg^[15-16],在各类岩石中 As 含量一般为 0.6~13.0 mg/kg^[16],我国东部土壤(A 层)As 含量为 11.2 mg/kg^[39],美国土壤(A 层)As 含量为 7.2 mg/kg^[16]。同非洲及美洲河流流域相比,中国东部人口密度较大、地形条件复杂,人为活动对地表及植被干预较大,且我国正处于工业化初期,工业及生活污水排放量较大,造成了中国东部河流 As 元素的多峰分布特征且溶解态含量高于世界河流均值。

3.1.2 悬浮物

东部河流悬浮物中 As 含量见表 3,其分布范围为 3.3~377.0 mg/kg,丰水期和枯水期 As 含量最大值分别为 118.7 mg/kg、377.0 mg/kg,剔除最大值后,丰水期和枯水期平均含量为 24.0 mg/kg、28.7 mg/kg。根据表中所列数据,As 元素在大凌河、马颊河、徒骇河、射阳河、钱塘江、

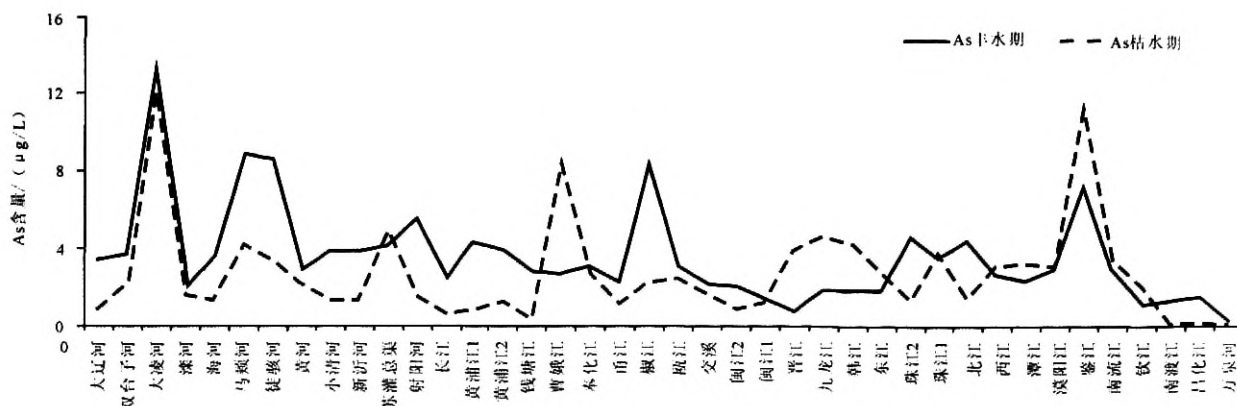


图2 中国东部主要入海河流丰水期、枯水期 As 元素溶解态含量对比图
(苏灌总渠为苏北灌溉总渠)

Fig. 2 Dissolved As concentrations from the wet and dry seasons in the rivers of eastern China

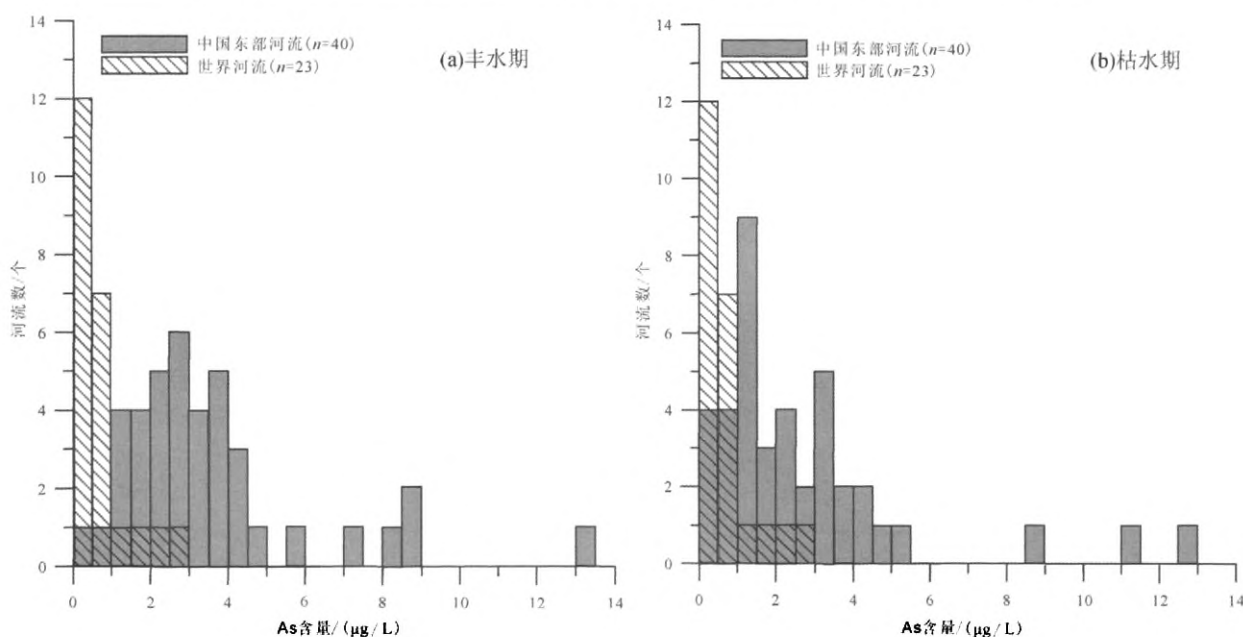


图3 中国东部主要入海河流与世界部分河流中 As 元素溶解态含量频率分布直方图对比
(数据来源: 中国东部主要入海河流为本文研究; 世界河流据文献[17, 20])

Fig. 3 Comparison between the frequency distribution histograms of dissolved As concentration in the major rivers of eastern China and some rivers in the world

闽江、北江、西江、漠阳江、鉴江、南流江、昌化江和万泉河含量值较高。

3.1.3 人为活动对悬浮物中 As 含量的影响

为查明河水悬浮物中 As 元素受人类影响的程度, 本文采用富集系数(EF)来标示。而在使用富集系数的时候, 一般采用 Al 作为参考元素^[35]。富集系数是利用河流悬浮物或沉积物中某种重金属元素(M)与 Al 元素的比值 $[(M/Al)_{\text{悬浮}}]$ 同该流域土壤或基岩中该重金属元素同 Al 的比值 $[(M/Al)_{\text{土壤}}]$ 得出, 公式如下:

$$EF = \frac{(M/Al)_{\text{悬浮物}}}{(M/Al)_{\text{土壤}}}$$

本研究河流主要位于东部平原区, 受平原区土壤组成的影响显著, 因而采用中国东部土壤组成数据^[16], 结果如图 4 所示。悬浮物中重金属 EF 正常变动值一般在 0.5~1.5 之间, 在此范围内认为重金属主要受岩石风化或水土流失影响; 若 $EF > 1.5$, 则认为有较大部分的重金属来自非风化物质, 如生物或/和人为活动所致^[35]。由图 4 中可知, 大部分河流如大凌河、海河、马颊河、徒

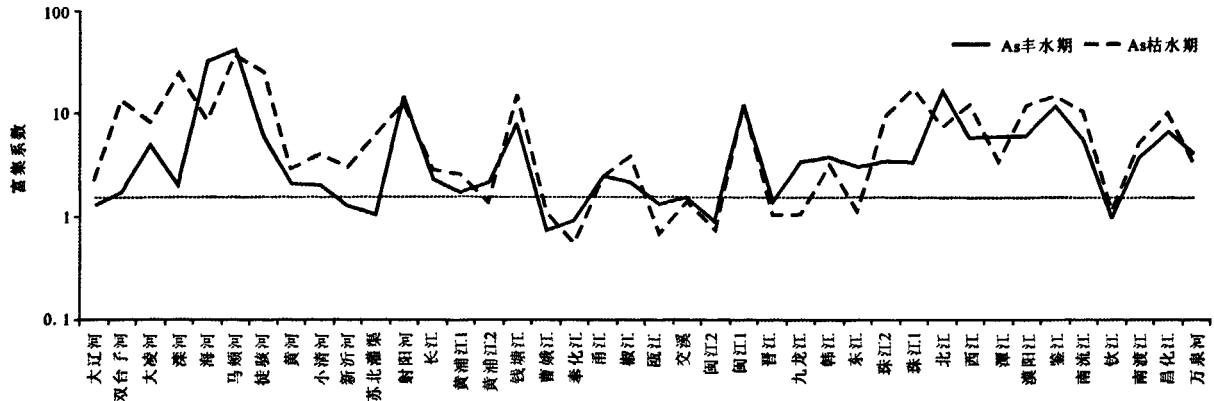


图4 河流悬浮物 As 的富集系数图

(苏灌总渠为苏北灌溉总渠；图中水平虚线表示富集系数的值为1.5)

Fig. 4 Enrichment factor(EF) of As in the suspended sediments of the rivers

表3 中国东部主要入海河流悬浮物中 As 元素含量

Table 3 Concentrations of As in the suspended sediments of rivers in eastern China

河流	As/(mg/kg)		河流	As/(mg/kg)	
	丰水期	枯水期		丰水期	枯水期
大辽河	7.2	7.8	交溪	10.2	8.7
双台子河	6.8	37.6	闽江*	73.6	60.9
大凌河	29.2	23.9	闽江**	3.6	4.3
滦河	10.3	45.2	晋江	9.5	5.2
海河	32.2	16.5	九龙江	24.6	6.0
马颊河	44.0	42.5	九龙江(西溪)	-	-
徒骇河	21.9	69.5	韩江	32.3	16.4
黄河	7.8	11.3	东江	20.3	6.6
小清河	9.2	8.9	珠江*	16.2	53.0
新沂河	8.8	14.5	珠江**	14.1	23.7
苏灌总渠	6.7	41.9	北江	95.1	43.4
射阳河	118.7	77.3	西江	31.1	49.1
长江	11.9	14.8	潭江	29.8	13.9
黄浦江*	11.1	9.2	漠阳江	55.8	81.3
黄浦江**	12.9	6.6	鉴江	81.6	79.6
钱塘江	41.9	80.6	南流江	45.1	54.5
曹娥江	4.1	5.0	钦江	6.4	6.8
甬江	11.9	14.8	南渡江	12.5	12.4
椒江(灵江)	11.9	21.6	昌化江	45.2	377.0
瓯江	6.3	3.3	万泉河	30.1	37.2

注：* 河流入城市前样点；** 河流出城市后样点；- 无数据。

骇河、射阳河、钱塘江、闽江、珠江、漠阳江、鉴江等富集系数远大于1.5，表明这可能是由较明显的人为污染造成的。

3.1.4 As 在河水中的迁移形式及影响因素

图5示出了我国东部河流 As 元素含量值及其悬浮态和溶解态迁移的比例。As 在河水中的迁移

形式以溶解态为主，丰水期和枯水期溶解态比例的均值分别为78%、71%。少数河流，如黄河、甬江、椒江河水中 As 主要以悬浮态形式迁移，其悬浮态所占比例分别为71.4%、83.7%、87.3%；这主要由河水中悬浮物含量过高所致，黄河悬浮物主要来自中上游黄土高原土壤侵蚀，甬江主要由河流及潮汐交互带引起(河水中盐度为8.3‰，电导率>100 S/m，明显受到海水影响)，而椒江可能由上游淘沙引起。海南的南渡江、万泉河虽然枯水期河水 As 含量较低(<0.15 μg/L)，但 As 悬浮态含量可达60%、69%，这是由于悬浮物中含有大量 Fe、Al 质矿物以及有机物，对 As 的吸附作用明显。

K_D 能够反映固液平衡时元素在两相之间的分配程度，能够揭示重金属等元素在两相间的迁移转化规律，其表达式为：

$$K_D = \frac{C_D}{C_w}$$

式中： K_D 为分配系数； C_D 和 C_w 分别为某重金属元素在悬浮物和水中的溶解态的含量，单位均为 μg/L。 K_D 值越大，表明元素越倾向进入固相， K_D 值越小，越倾向进入液相。As 在丰水期及枯水期 lg K_D 均值分别为3.8、4.1，枯水期明显较丰水期值高。

pH 值是影响分配系数的重要方面，由图6可以看出，随着 pH 值的增加，As 的 lg K_D 明显降低，pH 值升高，有利于 As 的溶解(图6(a))。即在碱性条件下，As 偏向于以溶解态形式存在，As 的活动性增加，生态危害性增强。温度与 As 分配系数呈正相关(图6(b))，即随着温度的升高，悬浮颗粒物表面吸附的 As 离子比例趋向增高。

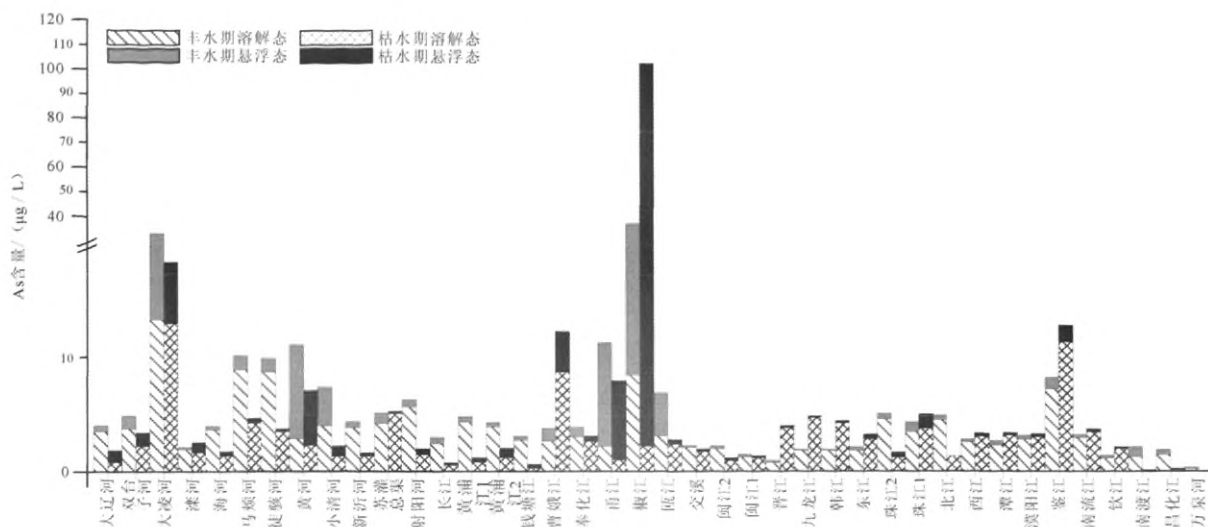


图5 中国东部河流 As 元素丰水期、枯水期悬浮态及溶解态分布对比柱状图
(苏灌总渠为苏北灌溉总渠)

Fig. 5 Comparison between As concentrations in the suspended and dissolved phase from the wet and dry seasons in the rivers of eastern China

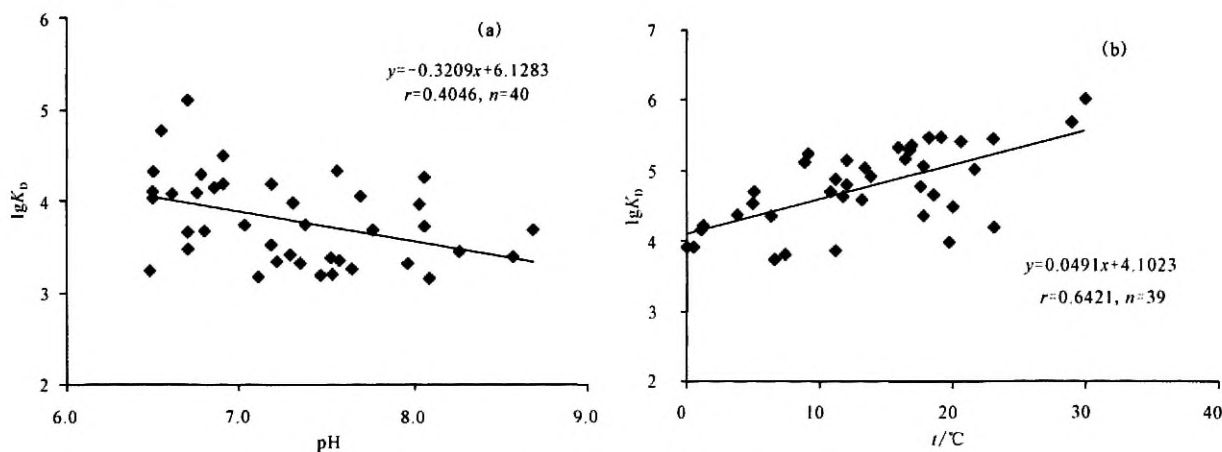


图6 As 的分配系数与 pH 值和温度相关图

Fig. 6 Relationship of the As partition coefficient with pH and temperature

3.2 河水中 As 的物质来源

3.2.1 岩石风化

由从表 4 可见, As 在基性—酸性岩浆岩中的含量较低, 其变化范围一般为 1.0 ~ 3.7 mg/kg, 但在碳酸岩中强烈富集, 含量可达 22 mg/kg; 火山碎屑岩中 As 含量一般在 4 mg/kg 以上; 各类沉积岩中, 碳酸盐岩 As 含量相对较低, 各类碎屑岩中砂岩中 As 含量相对较低; 浅变质岩中 As 含量一般较深变质岩高, 中深程度变质岩中 As 含量一般 < 5 mg/kg, 浅变质的板岩及千枚岩中 As 含量一般为 8 mg/kg 左右; 中国东部土壤及各类沉积物中含量值一般在 7.7 ~ 12 mg/kg 之间。

为了研究流域内岩石类型及地表介质分布特

征对河流中 As 含量的影响, 本文依据岩石及介质中 As 含量(C_i , 单位为 mg/kg)、易风化程度及风化残积物中 As 的滞留量(C_j , 单位为 mg/kg)将其划分为 4 种类型(表 4), 其中岩石易风化程度利用单一岩石组成流域河水中阳离子总量(Σ^+ , 单位为 $\mu\text{eq/L}$)来衡量^[40], 分别为: A 类: $C_i = 0.8 \sim 4.28 \text{ mg/kg}$, $\Sigma^+ = 130 \sim 300 \mu\text{eq/L}$ ^[40], $C_j = 4.68 \sim 8.32 \text{ mg/kg}$ ^[41]; 岩石中 As 含量低, 岩石不易风化, 风化残积物 As 含量为低到中等; 主要为花岗岩类及中深变质岩类。B 类: $C_i = 1.1 \sim 8 \text{ mg/kg}$, $\Sigma^+ = 500 \sim 1\,600 \mu\text{eq/L}$ ^[40], $C_j = 6.12 \sim 6.48 \text{ mg/kg}$ ^[41]; 主要为各类火山岩、中基性侵入岩及火山碎屑岩类, 其中火山碎屑岩^[40]未给出其 Σ^+

表4 中国东部主要岩石类型及松散沉积物中 As 含量(据迟清华等^[16]整理)

Table 4 Concentration of As in rocks and sediments from eastern China

岩石及介质类型	As 含量/ (mg/kg)	岩石及介质类型	As 含量/ (mg/kg)	岩石及介质类型	As 含量/ (mg/kg)	岩石及介质类型	As 含量/ (mg/kg)
花岗岩	1.2	流纹岩	3.5	石灰岩	3.0	中国土壤	10.0
碱长花岗岩	1.6	安山岩	3.7	白云岩	3.7	中国黄土	11.0
二长花岗岩	1.0	玄武岩	1.6	硅质岩	8.8	D 类 中国土壤 A 层	11.2
花岗闪长岩	2.0	粗面岩	2.2	砂岩	5.0	类 水系沉积物	12.0
A 类 片岩	4.2	闪长岩	1.1	C 类 泥岩	7.8	泛滥平原沉积物	9.9
片麻岩	1.3	二长闪长岩	1.3	类 炭质泥岩	22.0	浅海沉积物	7.7
变粒岩	1.3	B 类 正长岩	1.2	富铝泥岩	6.9		
麻粒岩	0.8	辉长岩	1.4	铁铝质泥岩	10.0		
斜长角闪岩	1.6	橄榄岩	1.0	板岩	8.6		
绿片岩	2.6	辉石岩	1.2	千枚岩	7.8		
石英岩	2.2	角闪石岩	1.0	大理岩	2.5		
		碳酸岩	22.0				
		流纹质岩	4.0				
		英安质岩	4.3				
		安山质岩	8.5				
		粗面质岩	8.0				

值,根据野外露头易风化程度及风化残积物含量(6.71 mg/kg^[41])与本类相近,归入本类。C类:碎屑岩及浅变质岩类, C_i 值一般为5~8.6 mg/kg, C_j 为8.32~10.3 mg/kg^[41], Σ^+ 值一般400~500 $\mu\text{eq/L}$ ^[40];碳酸盐岩及大理岩, C_i 为2.5~3.7 mg/kg, Σ^+ 为3 400~5 900 $\mu\text{eq/L}$ ^[40], C_j 为20.7 mg/kg^[41],岩石中As含量较低,岩石极易风化,风化残积物中As强烈富集,其风化所产生的As不易迁移;因而将碎屑岩、浅变质岩、碳酸盐岩及大理岩共同归为C类。D类则为各类松散沉积物, C_i 值一般为9.9~12.0 mg/kg。

依据全国1:2 500 000地质图,统计出流域内各类型岩石及介质类型分布面积所占比例,并以各流域占主导地位的岩石及介质类型作为该河流类型,长江、黄河、珠江(含西江、北江、东江),流域面积较大,地质条件复杂,故不作分类。根据我国河流径流量分配特征,按丰水期、枯水期径流量之比为70%、30%^[35],计算As全年平均径流浓度,并求得各类型河流As算术平均浓度:A型,1.96 $\mu\text{g/L}$ (其中鉴江受人为影响较大,不参与计算);B型,3.89 $\mu\text{g/L}$;C型,2.13 $\mu\text{g/L}$;D型,4.33 $\mu\text{g/L}$ 。因而,B、D类介质分布区有利于河水中As的富集,而A、C类介质不利于As富集。对于花岗岩及中、深变质岩,表生环境中一

般风化速率较慢,且该类岩石中As含量较低,因而向河水中释放的As量较少。火山岩、火山碎屑岩及中、基性侵入岩分布区,一方面,岩石易风化,能够释放出较多的As元素,另一方面岩石中产生较多的Ca、Na离子,使得水体中pH值增高,有利于As的迁移。C类岩石风化能力介于A、B类之间,虽然岩石中As含量较高,但风化残积物中含有较多的粘土矿物,对As具有较强的吸附性,不利于As的迁移。D类河流则多为第四系覆盖,流域内地势平坦,人口密度大,工农业生产发达,污染物质排放量多,对河水中As含量影响较大。

3.2.2 人为影响

工业、生活及矿山污水排放入河是河水中As的直接来源。2009年7—9月,分别采集了松花江、辽河、长江等9条入海河流的工业污水、生活污水,并测定了As等重金属的含量。以辽河、松花江流域共5个生活污水样点As含量的均值(4.225 2 mg/L)代表生活污水中As含量值。以河北迁安某化工厂(滦河流域)As含量值作为工业污水的含量均值(8.551 mg/L)。

3.2.3 物质来源估算与讨论

本文将As物质来源端元划分为化学风化来源以及工业、生活污水来源。化学风化物质来源于

表5 中国东部部分河流中 As 各端元来源的计算结果

Table 5 Natural and anthropogenic sources of As for the typical rivers of eastern China

河流	流域面积 A/km^2	径流量 $R_f/10^9 \text{ m}^3$	风化速率 $R/(t \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1})$	污水排放量			河水中 As 含量 $C_k/(\mu\text{g/L})$	As 溶解态 径流通量 M_r/t	化学风化 来源 As 总 量 M_w/t	污水来源的 As 量 M_e	
				生活污水 $Q_{c,l}/10^8 \text{ m}^3$	工业污水 $Q_{c,i}/10^8 \text{ m}^3$	来源 年代				生活 污水/t	工业 污水/t
滦河	44 900	4.790	38.10	0.152 40	0.435 55	2002	1.811	8.67	8.21	0.06	0.37
海河	318 000	23.300	28.16	21.180 00	26.290 00	2007	2.888	67.29	42.98	8.95	22.48
黄河	750 000	58.020	33.60	12.900 00	27.150 00	2008	2.635	152.88	120.96	5.45	23.22
长江	1 088 500	928.000	112.00	106.300 00	218.800 00	2008	1.853	1 719.58	585.18	44.91	187.10
珠江	453 960	336.000	128.81	53.480 00	88.340 00	2008	3.518	1 182.05	280.68	22.60	75.54
西江	351 500	221.500	120.00	5.260 00	8.970 00	2008	2.697	597.39	202.46	2.22	7.67
南流江	8 635	7.350	174.00	0.491 05	0.216 49	2005	3.080	22.64	7.21	0.21	0.19

注:表中 $M_w = A \times R \times C_i$, 其中 C_i 为流域基岩值, 用土地壳含量均值 $C_{\text{upper crust}}$ (4.8 mg/kg)^[15] 代替; $M_e = \sum C_l \times Q_{c,l}$, l 表示污水类型, C_l 为 l 污水中 As 含量, 生活污水 $C_l = 4.225 2 \text{ mg/L}$, 工业污水 $C_l = 8.551 \text{ mg/L}$; $M_r = C_k \times R_f$, C_k 为 As 溶解态含量, 按丰水期、枯水期径流比例 70%、30%^[42] 求得; 河流流域面积、径流量及风化速率的资料来源: 滦河^[43], 海河^[43], 黄河^[46], 长江^[48], 珠江^[50-51], 西江^[48], 南流江^[53]; 河流流域污水排放量资料来源: 滦河^[44], 海河^[45], 黄河^[47], 长江^[49], 珠江^[52], 西江^[52], 南流江^[54]。

岩石风化, 可依据各流域盆地内岩石化学组成及风化速率来估算。各污水端元 As 的量可由各污水端元中 As 含量与污水排放量乘积求得, 以下 7 条河流的污水数据来源年份与采样年份相近, 计算结果见表 5。

根据计算结果, M_r 与 M_w 、 M_e 对比, 北方河流如滦河、海河、黄河吻合程度相对较好, 但化学风化来源物质相对偏高, 而南方河流如长江、珠江、西江、南流江等相差较大, 化学风化来源物质偏低。这与北方河流流域面积大而径流量小, 而南方河流径流量较大有关。海河、黄河、长江、珠江 4 条大河的 M_e/M_r 值分别为 46.7%、18.7%、13.5%、8.3%, 均值为 21.8%。人为因素对 As 的影响除生活污水、工业污水外, 还有矿山污水、干湿沉降中人为源。从世界范围讲, 人为源及自然源向大气输入 As 通量之比约 40: 60^[42]。假定进入大气 As 的通量与其沉降通量基本保持平衡, 那么可以认为干湿沉降中人为源与自然源之比为 40: 60。因而, 河水中人为源应高于上述计算结果。

模型误差主要来源于: (1) As 的表生地球化学性质与河水中主量离子有一定差异, As 易与有机质、铁的氧化物结合^[1], 造成迁移形式或迁移量的改变, 模型未做充分考虑; (2) 河水中 As 的人为来源不仅有工业、生活污水, 还有矿山污水、干湿沉降来源等, 模型中未作计算; (3) As 在各来源端元的分布, 如流域的基岩、工业和生活污

水, 需测量尽量多的数据来控制其含量特征。以上为本文采用模型的误差的主要来源, 在今后工作中还需做进一步细致的研究。

4 结 论

(1) 我国东部河流中 As 元素溶解态含量均值为 $3.1 \mu\text{g/L}$, 同世界河流相比, 其含量值明显偏高, 频率分布直方图具有多个峰值, 反映出明显的人为污染。

(2) 悬浮物中 As 含量均值为 26.3 mg/kg , 利用中国东部土壤做参照, 用富集系数方法求得大部分河流悬浮物中 As 含量 > 1.5 , 表明其受到较明显的人为污染。

(3) As 在河水中的迁移形式以溶解态为主, 在部分悬浮物含量较高河流, 如黄河则以悬浮态迁移为主。利用分配系数 K_D 来研究 As 元素在河水中迁移影响因素, 研究表明, K_D 受 pH 值和温度影响较大。当 pH 值、 t 降低时, K_D 值减小, As 趋向进入液相。

(4) 依据各流域岩石分布状况与该河流中 As 含量做比较, 认为火山碎屑岩及中、基性岩石分布流域有利于河水中 As 元素的富集, 而花岗岩类及中、深程度变质岩分布区不利于河水中 As 元素的富集。

(5) 采用化学风化、工业和生活污水作为河流中 As 元素来源端元, 并进行了典型河流 As 元素来源估算, 结果显示海河、黄河、长江、珠江等

河流As的径流通量中人为源分别为46.7%、18.7%、13.5%、8.3%。由于人为源中尚存在其他因素,因而,应高于以上值。

致谢:中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所孙彬彬等提供了中国东部主要入海河流河水及悬浮物等数据资料,中国地质科学院应用地球化学开放实验室完成了河水及悬浮物的元素分析测试工作,安徽省地质实验研究所完成了生活及工业污水的元素分析测试工作,在此一并表示感谢。

参考文献:

- [1] Plant J A, Kinniburgh D G, Smedley P L, et al. Arsenic and selenium [M] // Lollar B S. Environmental Geochemistry. Oxford: Elsevier-Pergamon, 2003: 17-66.
- [2] 安东,何光煜,胡小强,等.室内燃用高硫煤引起的地方性砷中毒[J].中国地方病学杂志,1994,13(4):245-247.
- [3] 杨忠芳,朱立,陈岳龙.现代环境地球化学[M].北京:地质出版社,1999:185-190,300-301.
- [4] 赵伦山,武胜,周继华,等.大同盆地砷、氟中毒地方病生态地球化学研究[J].地学前缘,2007,14(2):225-235.
- [5] 潘洪捷,刘俊廷,赵锁志,等.地下水中砷赋存状态与砷中毒地方病——以内蒙古河套地区为例[J].地质与资源,2011,20(2):155-157.
- [6] Hay William W. Detrital sediment fluxes from continents to oceans [J]. Chemical Geology, 1998, 145: 287-323.
- [7] 杨忠芳,陈岳龙,汪明启,等.地球化学填图的国际研究现状及建议[J].地球科学进展,2002,17(6):826-832.
- [8] 杨忠芳,成杭新,陈岳龙,等.进入21世纪的勘查地球化学:对生态地球化学的展望[J].地学前缘,2004,11(2):600-605.
- [9] 杨忠芳,奚小环,成杭新,等.区域生态地球化学评价核心与对策[J].第四纪研究,2005,25(3):275-284.
- [10] 杨忠芳,成杭新,奚小环,等.区域生态地球化学评价思路与建议[J].地质通报,2005,24(8):687-693.
- [11] 奚小环.生态地球化学与生态地球化学评价[J].物探与化探,2004,24(1):7-15.
- [12] 谢学锦,程志中,成杭新.应用地球化学在中国发展的前景[J].中国地质,2004,31(增刊):16-29.
- [13] 成杭新,杨忠芳,奚小环,等.新一轮全球地球化学填图:中国的机遇与挑战[J].地学前缘,2008,15(5):9-22.
- [14] Taylor S R, McLennan S M. The geochemical evolution of the continental crust [J]. Reviews of Geophysics, 1995, 33(2): 241-265.
- [15] Rudnick R L, Gao S. Composition of the continental crust [M] // Rudnick R L. The Crust. Oxford: Elsevier-Pergamon, 2003: 1-64.
- [16] 迟清华,鄯明才.应用地球化学元素丰度数据手册[M].北京:地质出版社,2007:1-148.
- [17] Gaillardet M. Trace element in river waters [M] // Drever J L. Surface and Ground Water, Weathering, and Soils. Oxford: Elsevier-Pergamon, 2003: 224-272.
- [18] 杨忠芳,夏学齐,余涛,等.湖南洞庭湖水系As和Cd等重金属元素分布特征及输送通量[J].现代地质,2008,22(6):897-908.
- [19] 孙彬彬,周国华,魏华铃,等.河流活性物质入海通量:初步成果[J].地学前缘,2009,16(2):361-368.
- [20] Smedley P L, Kinniburgh D G. A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters [J]. Applied Geochemistry, 2002, 17(5): 517-568.
- [21] Barringer J L, Bonin J L, Deluca M J, et al. Sources and temporal dynamics of arsenic in a New Jersey watershed, USA [J]. Science of the Total Environment, 2007, 379: 56-74.
- [22] 屈翠辉,郑建勋,杨绍晋,等.黄河、长江、珠江下游控制站悬浮物的化学成分及其制约因素的研究[J].科学通报,1984,29(17):1063-1066.
- [23] 曾北危,李健.洞庭湖水系水环境中微量元素的地球化学特征[M]//《环境中重金属研究文集》编辑组.环境中重金属研究文集.北京:科学出版社,1988:105-121.
- [24] 霍文毅,陈静生.我国部分河流重金属水-固分配系数及在河流质量基准研究中的应用[J].环境科学,1997,18(4):10-14.
- [25] 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.
- [26] 黄薇文.黄河口的重金属及其地球化学行为[M]//陈静生,周家义.中国水环境重金属研究.北京:中国环境科学出版社,1992:231-270.
- [27] 张经.痕量化学元素在黄河及其河口中的迁移[M]//张经.中国主要河口的生物地球化学研究——化学物质的迁移与环境.北京:海洋出版社,1997:187-204.
- [28] 赵锁志,刘丽萍,王喜宽,等.黄河内蒙古段上覆水、悬浮物和底泥重金属特征及生态风险研究[J].现代地质,2008,22(2):304-312.
- [29] 黄财宾,李云海,陈坚,等.泉州湾悬浮颗粒物中重金属的分布特征及其影响因素[J].环境科学,2010,31(5):1167-1175.
- [30] Aurilio A C, Durant J L, Hemond H F, et al. Sources and distribution of arsenic in the Aberjona watershed, Eastern Massachusetts [J]. Water, Air and Soil Pollution, 1995, 81: 265-282.
- [31] Nimick D A, Moore J N, Dalby C E, et al. The fate of geothermal arsenic in the Madison and Missouri River, Montana and Wyoming [J]. Water Resources Research, 1998, 34(11): 3051-3067.
- [32] Ngorski S A, Moore J N. Arsenic mobilization in the hyporheic zone of a contaminated stream [J]. Water Resources Research, 1999, 35(11): 3441-3450.
- [33] Frau F, Arda C. Geochemical controls on arsenic distribution in the Baccu Locci stream catchment (Sardinia, Italy) affected by past mining [J]. Applied Geochemistry, 2003, 18: 1373-1386.
- [34] Durant J L, Ivushkina T, MacLaughlin K, et al. Elevated levels of arsenic in the sediments of an urban pond: sources, distribution, and water quality impacts [J]. Water Research, 2004,

- 38: 2989–3000.
- [35] Zhang J, Liu C L. Riverine composition and estuarine geochemistry of particulate metals in China—weathering features, anthropogenic impact and chemical fluxes [J]. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 2002, 54: 1051–1070.
- [36] 潘桂棠, 肖庆辉, 陆松年, 等. 中国大地构造单元划分 [J]. *中国地质*, 2009, 36(1): 1–28.
- [37] 葛肖虹, 马文璞, 刘俊来, 等. 对中国大陆构造格架的讨论 [J]. *中国地质*, 2009, 36(5): 949–965.
- [38] 于军, 李之富, 李宁. 大凌河流域水质污染状况与评价 [J]. *沈阳建筑工程学院学报: 自然科学版*, 2002, 18(4): 295–297.
- [39] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990: 403–501.
- [40] Meybeck M. Global occurrence of major elements in rivers [M]. //Drever J I. *Surface and Ground Water, Weathering, and Soils*. Oxford: Elsevier-Pergamon, 2003: 224–272.
- [41] 董岩翔, 郑文, 周建华, 等. 浙江省土壤地球化学背景值 [M]. 北京: 地质出版社, 2007: 103–152.
- [42] Chilvers D C, Peterson P J. Global cycling of arsenic [M] // Hutchinson T C, Meema K M. *Lead, Mercury, Cadmium and Arsenic in the Environment*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 1987: 279–301.
- [43] 李晶莹. 中国主要流域盆地的风化剥蚀作用与大气 CO₂ 的消耗及其影响因子研究 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2003: 82–84.
- [44] 席洋. 唐山市滦河、陡河水污染控制系统规划方案优化研究 [D]. 北京: 北京工业大学, 2006: 22–37.
- [45] 水利部海河水利委员会. 海河流域水资源公报 [EB/OL]. [2011–10–11]. http://www.hwcc.gov.cn/pub2011/hwcc/wwgj/HWCCzwgk/zfcxgk/hwszy/hhlyszygb/201110/t20111011_336662.htm.
- [46] 李晶莹, 张经. 黄河流域化学风化作用与大气 CO₂ 的消耗 [J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2003, 23(2): 43–49.
- [47] 水利部黄河水利委员会. 黄河水资源公报 [EB/OL]. [2009–08–01]. <http://218.28.41.19/gb/gg/xdist.jsp?type=1040700>.
- [48] 张群英, 林峰, 李迅, 等. 中国东南沿海地区河流中的主要化学组分及其入海通量 [J]. *海洋学报*, 1985, 7(5): 561–566.
- [49] 水利部长江水利委员会. 长江流域及西南诸河水资源公报 [EB/OL]. [2010–10–13]. <http://202.103.33.45:8380/templet/default/ShowArticle.jsp?id=3117>.
- [50] 陈静生, 何大伟. 珠江水系河水主要离子化学特征及成因 [J]. *北京大学学报: 自然科学版*, 1999, 35(6): 786–793.
- [51] 中华人民共和国水利部. 中国水利统计年鉴—2009 [M]. 北京: 中国水利水电出版社, 2009: 1–29.
- [52] 水利部珠江水利委员会. 珠江水资源公报 [EB/OL]. [2010–08–13]. http://www.pearlwater.gov.cn/xxcx/szygg/08gb/t20100813_37513.htm.
- [53] 陈天铎. 桂南沿海诸流域区的水文特征 [J]. *水文*, 1988, 8(2): 45–48.
- [54] 吕俊. 南流江干流水污染发展趋势 [J]. *广西水利水电*, 2008(1): 26–28.