

# 中国东部主要入海河流河口区地球化学特征： 理化指标与水溶态元素浓度

周国华<sup>1,2</sup> 孙彬彬<sup>1,2</sup> 曾道明<sup>1,2</sup> 魏华玲<sup>1,2</sup> 刘占元<sup>1,2</sup> 张必敏<sup>1,2</sup>

(1. 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;

2. 中国地质科学院 应用地球化学开放实验室, 河北 廊坊 065000)

**摘要:** 河水理化性质和元素组成特征直接影响到水体利用功能, 入海河流元素输送量对近岸海洋生态环境具有重要影响。在中国东部 33 条入海河流下游河段或河口区布设了水地球化学调查点, 分别在 2007 年夏季(丰水期)、2007 年底—2008 年初(枯水期)采样并测定了河水酸碱度、电导率值以及溶解态常量和微量元素浓度。研究表明, 多数北方河流水体酸碱度、电导率值以及常量元素浓度高于南方河流, 与中国土壤及其常量元素组成的南北分带相吻合, 反映了我国南北气候分带对河水地球化学特征的控制作用, 推断少数河流酸碱度、电导率和常量元素浓度的异常分布与海水混合作用、人为污染等作用有关; 部分河流水体中微量元素浓度背离于区域正常浓度, 其原因一是与区域地球化学背景有关, 二是与城市污染影响有关, 通过对比部分城市上、下水体元素浓度证实城市污染的影响; 研究认为丰水期易溶元素 Na、Ca、K、Zn、Se 浓度较低反映了大量降水的稀释效应, 而丰水期河水 Al、REE、Fe、Pb、Tl 等元素浓度明显高于枯水期, 主要与丰水期暴雨形成的地面径流携带大量胶体颗粒进入地表水有关。

**关键词:** 入海河流; 理化指标; 常量和微量元素; 水溶态浓度; 气候分带; 流域地球化学背景; 人为污染

**中图分类号:** P595

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1000-3657(2012)02-0283-12

河水是重要的地表环境介质, 是工农业生产和生活用水的重要来源, 水化学组成和水质直接影响到地表水体利用功能。河水化学性质及其元素组成不仅与汇水域地质地球化学背景、风化作用类型及其强度、降水、土壤类型、植被覆盖、水土流失等因素密切相关, 而且受流域内矿产资源开发和土地利用程度、工业和城市生活污染、农业面源污染的影响<sup>[1]</sup>。河流下游及河口区河水地球化学特征受汇水域内各种自然条件和人为因素的综合影响<sup>[2]</sup>。研究一些大江大河的河水、沉积物、悬浮颗粒物化学元素与矿物组成是追踪沉积物源、揭示流域地质背景与风化作用、识别人为污染影响的重要手段<sup>[3-4]</sup>, 其成果可以为河流水资源的保护和利用提供科学依据。

河流是陆源物质远距离搬运迁移的重要通道, 河流搬运物是近岸海域沉积物的重要来源。为查明

河流元素迁移方式和入海通量, 研究陆海相互作用, 开展近岸浅海生态地球化学评价, 在中国地质调查局安排下, 针对我国东部径流量较大的 33 条入海河流, 在下游河段或河口区系统采集了水样和水体悬浮物样品, 测定了酸碱度、电导率值以及元素浓度<sup>[5-9]</sup>, 为本文研究提供了基础数据。

## 1 研究区概况

采样点分布于自中国东北至西南的广阔沿海地区, 调查的 33 条河流为大辽河、双台子河、大凌河、滦河、海河、马颊河、徒骇河、黄河、小清河、新沂河、苏北灌溉总渠、射阳河、长江、黄浦江、钱塘江、曹娥江、奉化江、椒江、甌江、交溪、闽江、晋江、九龙江、韩江、东江、珠江、北江、西江、潭江、漠阳江、鉴江、南流江、钦江, 其流域范围占中国中、东部国土面积的大

收稿日期: 2011-09-01; 改回日期: 2012-01-20

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)资助。

作者简介: 周国华, 男, 1964 年生, 博士, 教授级高级工程师, 主要从事应用地球化学研究; E-mail: zhouguohua@igge.cn。

部分,还包括了长江、黄河、珠江水系西江中上游的中国部分西部地区。其中,长江、黄河、珠江等大江大河,源远流长,流域内地质背景十分复杂,岩性类型多样;而马颊河、徒骇河、小清河以及曹娥江等东南沿海河流,干流长度较短,流域面积相对较小,区域地质背景相对简单。

研究区纬向跨度大,自北向南跨越了中温带、暖温带、凉亚热带、中亚热带、暖亚热带和边缘热带等数个气候带,年均气温由 6℃左右递增至 24℃左右,年降雨量由 400 mm 左右递增至 2 000 多 mm,植被发育覆盖程度、土壤类型等均具有明显的南北分带规律。流域面积相当时,南方河流年径流量明显大于北方河流。

## 2 样品采集与分析

### 2.1 水样采集与处理

采样点布设于河流下游河段或河口区,一般布设于河口淡水水混合作用带上游位置以避免海水上溯的明显影响<sup>[5]</sup>。为研究城市污染的影响,在黄浦江、闽江、东江、平洲水道流经的上海、福州、东莞、佛山市的上、下游位置分别采集了样品。

按照中国地质调查局“DD2005-02 区域生态地球化学评价技术要求(试行)”,选择重金属本底浓度符合要求的硝酸用以酸化水样,聚乙烯水样瓶经稀酸浸泡并用去离子水洗净。分别在 2007 年 6—8 月(丰水期)、2007 年 11 月—2008 年 1 月(枯水期)采集了经 0.45 μm 尼龙纤维膜过滤后的水样<sup>[6]</sup>。野外调查时采集平行水样 8 件。

### 2.2 测试指标与方法

野外现场测定了电导率、pH 值、水温等指标。野外工作开始前及工作期间,采用标准溶液校正电导率仪和 pH 计。

水样采集后送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,采用等离子质谱法(ICP-MS)测定 Bi、Cd、Co、Cu、In、Mn、Mo、Nb、Ni、Pb、Rb、Sb、Ta、Th、Tl、U、W、Y 和 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu,采用等离子体原子发射光谱法(ICP-OES)测定 Al、Ba、Be、Ca、Fe、K、Li、Mg、Na、P、Sr、Ti、Zn,以原子荧光光谱法(AFS)测定 As、Hg、Se。

分析结果表明,《DD2005-1 多目标区域地球化学调查规范》规定的水地球化学调查必测元素的

检出限均满足规范要求,但部分样品 Al、Be、Bi、In、Nb、Ta、Th、Ti 以及部分稀土元素含量低于检出限。统计实验室内重份样分析值相对双差(RD(%))= $100 \times |C_1 - C_2| / (C_1 + C_2)$ ,结果表明除 Be、Nb、Ta、Th 相对双差偶而超过 30%外,绝大多数情况下各种元素测定浓度的相对双差不超过 5%。野外平行样测定值表明,大多数情况下平行样元素浓度的相对双差不超过 30%,除了 Bi、Cd、Fe、Mn、Pb、Th、Ho、Sm 外,8 组平行样相对双差平均值均小于 30%,说明水样采样分析质量较好,可以满足本研究的需要。

## 3 河水地球化学特征

表 1 和表 2 分别给出了丰水期、枯水期河流水体电导率、pH 值,以及水溶态元素浓度。表 3 给出了丰水期、枯水期河水地球化学指标统计参数以及丰水期与枯水期数据相关系数。

### 3.1 酸碱度与电导率特征

#### (1) 河水酸碱度特征

由表中数据可见,丰水期河水 pH 值变化于 6.50~8.92,中位数为 7.34,东江、北江、潭江 pH<6.5,滦河、海河、马颊河、徒骇河、黄河、椒江、瓯江、韩江 pH>8.0,多数河流 pH 处于中性、弱碱性范围,总体上北方河流 pH 值大于南方河流。

枯水期河水 pH 值变化于 6.86~8.65,中位数为 7.77,苏北灌溉总渠、马颊河、椒江、黄河、韩江、徒骇河 pH>8.0,除苏北灌溉总渠 pH>8.5 外,其他河流处于中性、弱碱性范围。虽然枯水期南方河流水体 pH 值仍显示低于北方河流,但枯水期南北方河水 pH 差异性明显小于丰水期。

#### (2) 河水电导率特征

丰水期河水电导率变化于 74.8~7 350 μs/cm,其中徒骇河、海河、马颊河、小清河、瓯江的电导率值超过 1 000 μs/cm,双台子河、黄河、大辽河、黄浦江、奉化江、曹娥江、滦河、新沂河、射阳河、大凌河的电导率值变化于 500~1 000 μs/cm。丰水期各河流电导率的中位数、平均值分别为 366 μs/cm 和 854 μs/cm,变异系数达 1.68,表明各河流间水体电导率差异极大。

枯水期河水电导率变化于 73.0~2 380 μs/cm,其中徒骇河、海河、小清河、马颊河、双台子河电导率值超过 1 000 μs/cm,滦河、黄河、大凌河、大辽河、潭江、新沂河、射阳河、黄浦江、珠江的电导率值变化于

500~1 000  $\mu\text{s}/\text{cm}$ 。枯水期河水电导率的中位数、平均值分别为 345  $\mu\text{s}/\text{cm}$  和 575  $\mu\text{s}/\text{cm}$ , 变异系数达 1.06, 其变化范围、中位数、平均值、变异系数均小于丰水期。

### (3) 枯水期与丰水期相关性

各河流枯水期与丰水期 pH 值、电导率值的相关系数分别达 0.530、0.851, 均达到显著正相关水平, 说明虽然枯水期和丰水期河流水文条件有较大差异, 但丰水期与枯水期河流水体酸碱度、电导率值对应性较好, 空间分布规律基本一致。

## 3.2 水溶态元素浓度特征

### (1) 河水元素含量特征

由表 1~3 数据可见, 河流元素水溶态浓度相差极大, 大量元素 Ca、Mg、Na、K 含量达数至数百  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 大量元素 Fe、Al、P、Mn 以及强水溶性 Ba、Sr、Li 等元素含量达数十至数百  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 而地壳丰度低或水地球化学活动性弱的元素浓度极低。

不同河流元素浓度相差悬殊, 丰水期 Mn、P、W、Na、Mg、Li、Ba 的浓度最大值是最小值的百倍以上, REE、Al、Sr、Ni、Tl、Pb 也达 50 倍以上; 枯水期 Mn、W、Li、Tl、Ni、Cd、Na 的最大值是最小值的百倍以上, Pb、Rb、Mg、Co 也达 50 倍以上。统计表明, 丰水期河水中 Na、W、Ni、Fe、Al、Mn、Mg、EC、REE、P 的变异系数 > 1.5, 其他元素变异系数也都 > 0.4; 枯水期 Tl、Mn、W、Ni、Cd、Al、Li、Na 的变异系数 > 1.5, 其他元素变异系数都 > 0.7。河流水溶态元素含量差异大, 其原因与本次调查的河流地理分布范围广, 流域地质地球化学背景、气候景观、河流水文条件相差悬殊有关。此外, 枯水期各种元素水溶态浓度的变异系数一般大于丰水期, 推断与枯水期径流量小, 降水稀释作用较弱, 汇水域地球化学背景差异性对河流水化学组成影响更显著有关。

### (2) 河水常量元素分布特征

总的来看, 丰水期北方河流中 Al、Fe、Ca、Mg、K、Na、Sr、Ba 等常量元素及碱金属、碱土金属离子浓度高于南方河流, 具体表现为椒江、大凌河、黄河、小清河、黄河 Al、Fe 浓度较高, 小清河、徒骇河、海河、滦河、大辽河、黄河 Ca、Mg 较高, 徒骇河、海河、奉化江、马颊河、小清河 K、Na 较高, 而绝大多数南方河流 Al、Fe、Ca、Mg、K、Na、Sr、Ba 浓度明显低于北方河流。

枯水期河水 Al、Fe、Ca、Mg、K、Na、Sr、Ba 等元

素的区域分布规律总体上与丰水期相似, 具体表现为椒江、滦河、双台子河、曹娥江 Al、Fe 浓度较高, 小清河、徒骇河、大凌河、滦河、双台子河、海河、马颊河、黄河 Ca、Mg 较高, 海河、珠江、小清河、徒骇河、双台子河、马颊河 K、Na 较高。总之, 北方河流中常量碱金属、碱土金属离子 Ca、Mg、K、Na、Sr、Ba 浓度明显大于南方河流。

野外采样时发现, 由于枯水期采样时浙江遭遇异常干旱, 曹娥江、奉化江、椒江、甌江等河流水位低, 河流底泥受到的人为扰动强烈, 水体混浊, 含有大量的悬浮胶体, 这可能是导致 Al、Fe 浓度异常高的重要原因。

### (3) 河水微量元素分布特征

表 1、表 2 中水溶态浓度显示, 一些微量元素呈现区域性分布规律, 如南方河流中 Be、Cu、Cd、Ni、Tl、Rb 浓度相对较高, 而北方河流 Co、Li、Mo、Se、U、Zn 相对较高。与此同时, 有些元素 (As、Cd、Cu 等) 又具有独特的分布特征。

As: 总体看来北方河流 As 浓度略高于南方河流, 丰水期大凌河、马颊河、徒骇河、椒江、鉴江浓度较高, 枯水期大凌河、鉴江、曹娥江较高。前人调查发现, 20 世纪 90 年代以来, 大凌河污染极为严重, 曾出现鱼虾绝迹现象<sup>[7]</sup>。大凌河高浓度 As 可能与人为污染有关。

Cd: 丰水期北江、大凌河、西江、长江、晋江、海河、漠阳江 Cd 浓度较高, 枯水期北江、漠阳江、晋江、九龙江、奉化江、钦江、潭江水溶态 Cd 浓度较高, 与长江流域、珠江流域、东南沿海以及大凌河流域分布富 Cd 地层岩体、粤北和广西南丹等地集中分布多金属矿产地、以及南方地区酸性土壤有利于 Cd 的活化溶出有关。而丰水期海河高 Cd 可能与海河水体人为污染较严重有关, 这与前人研究发现海河表层沉积物 Cu、Pb、Cd 含量高相符<sup>[8]</sup>。

Cu: 丰水期奉化江、海河、甌江、黄河、椒江、大凌河 Cu 浓度较高, 枯水期奉化江、甌江、海河、黄浦江、北江、椒江 Cu 浓度较高, 福建、广东 (北江除外) 河流中 Cu 浓度较小, 与中国东部 Cu 区域地球化学低背景分布相吻合<sup>[9]</sup>, 但海河、甌江、椒江 Cu 浓度较高可能与人为污染有关。

Hg: 丰水期大辽河、双台子河、大凌河、小清河和滦河 Hg 浓度较高, 总体上粤、闽、桂河流 Hg 浓度略高于华东和华北地区。个别河流 (如小清河) Hg 浓

表 1 丰水期河水溶解态元素浓度  
Table 1 Physicochemical parameters and soluble concentrations of elements of river water in flood season

河流	pH	EC	Al	As	Ba	Ca	Cd	Co	Cu	Fe	Hg	K	Li	Mg
大辽河	7.34	926	0.030	3.44	49.0	71.0	0.019	0.462	1.85	0.042	0.033	9.0	10.55	26.68
双合子河	7.64	978	0.050	3.69	49.0	58.5	0.020	0.264	2.24	0.070	0.032	7.3	9.90	28.89
大凌河	7.21	549	0.710	13.24	122.8	67.2	0.051	1.208	4.08	0.763	0.022	4.6	14.17	17.15
滦河	8.05	614	0.010	1.91	124.4	78.3	0.011	0.574	1.90	0.035	0.014	5.0	7.56	27.94
海河	8.92	3840	0.070	4.45	103.4	85.3	0.032	0.534	4.46	0.070	0.010	26.7	81.42	104.45
马颊河	8.68	3270	0.010	8.91	100.0	59.7	0.011	0.428	1.55	0.042	0.009	10.7	30.54	107.03
徒骇河	8.56	7350	0.110	8.65	81.4	98.8	0.024	0.707	2.35	0.119	0.010	37.2	44.79	181.97
黄河	8.25	977	0.270	2.80	146.9	68.2	0.019	0.464	4.25	0.343	0.009	5.7	27.39	34.19
小清河	7.51	1451	0.240	3.95	54.3	111.1	0.023	1.629	2.42	0.567	0.017	10.4	30.52	38.27
新沂河	7.56	598	0.060	3.82	122.2	60.4	0.012	0.241	1.46	0.042	0.008	6.1	9.56	18.59
苏灌总渠	7.52	334	0.050	4.20	65.0	36.7	0.003	0.130	1.60	0.049	0.007	4.1	5.49	11.69
射阳河	7.55	591	0.020	5.60	40.0	54.1	0.010	0.186	2.82	0.028	0.006	8.0	8.16	17.74
长江	7.75	366	0.010	2.42	68.0	47.9	0.036	0.135	3.13	0.049	0.009	2.7	6.62	10.16
黄浦江	7.28	872	0.010	4.33	67.2	51.5	0.011	0.262	2.90	0.014	0.008	9.9	10.69	15.02
钱塘江	7.18	230	0.010	2.80	74.6	29.5	0.017	0.098	2.03	0.021	0.007	3.1	3.54	4.06
曹娥江	7.46	672	0.210	2.67	41.3	32.8	0.023	0.495	3.43	0.301	0.006	7.5	5.52	16.62
奉化江	7.10	769	0.180	3.05	22.2	40.6	0.015	0.961	5.94	0.238	0.006	12.1	6.96	10.52
椒江	8.08	398	0.720	8.40	1.6	18.2	0.019	0.722	4.15	1.134	0.006	3.3	5.92	5.74
甌江	7.96	1396	0.120	3.05	1.1	24.1	0.019	0.230	4.42	0.189	0.006	9.6	5.64	26.24
交溪	6.80	75	0.020	2.16	19.5	5.4	0.013	0.074	3.04	0.042	0.005	2.6	0.52	1.12
闽江	6.55	86	0.010	1.27	30.6	7.1	0.017	0.046	2.43	0.014	0.008	2.4	1.88	1.66
晋江	6.75	141	0.030	0.76	68.7	13.9	0.033	0.068	3.82	0.014	0.008	3.4	1.77	2.26
九龙江	6.85	151	0.010	1.78	23.2	13.2	0.017	0.075	1.70	0.014	0.009	3.2	4.88	3.07
韩江	8.05	95	0.010	1.78	12.2	9.6	0.008	0.044	2.54	0.007	0.010	2.7	2.64	2.03
东江	6.50	80	0.030	1.78	15.3	9.3	0.022	0.125	2.46	0.049	0.012	2.5	2.59	1.69
珠江	6.70	281	0.060	3.44	36.4	30.2	0.020	0.370	3.30	0.063	0.009	6.9	3.81	3.59
北江	6.50	173	0.010	4.45	15.3	28.8	0.054	0.067	1.49	0.007	0.011	2.3	3.99	3.71
西江	6.60	212	0.010	2.55	31.1	45.9	0.045	0.102	1.11	0.000	0.009	1.5	4.00	6.44
潭江	6.50	128	0.010	2.29	17.9	15.4	0.018	0.098	3.18	0.014	0.011	6.3	2.59	2.95
漠阳江	6.78	106	0.010	2.80	11.6	10.8	0.029	0.104	1.78	0.028	0.009	2.8	3.56	2.25
鉴江	7.69	147	0.010	7.25	24.3	11.3	0.010	0.119	1.73	0.028	0.010	7.4	1.01	2.78
南流江	6.90	148	0.040	2.93	32.8	13.8	0.013	0.102	1.13	0.035	0.010	6.0	1.07	2.89
钦江	7.03	188	0.080	1.15	39.1	18.8	0.014	0.242	0.87	0.063	0.011	4.9	1.01	4.12



续表 1 丰水期河水溶解态元素浓度  
Table 1 (continued) Physicochemical parameters and soluble concentrations of elements of river water in flood season

	Mn	Mo	Na	Ni	P	Pb	Rb	REE	Sb	Se	Sr	Tl	W	Zn
大辽河	170.6	5.73	96.7	3.84	106.6	0.35	12.5	0.312	0.92	0.384	491.7	0.004	1.16	6.6
双台子河	26.9	8.72	111.1	2.81	199.2	0.25	3.9	0.458	0.54	0.135	508.3	0.014	2.63	2.6
大凌河	349.9	15.75	37.9	4.93	35.5	3.52	2.6	4.332	1.19	0.294	516.9	0.019	0.23	10.3
滦河	169.1	4.44	28.7	1.91	5.9	0.29	2.6	0.217	0.25	0.384	530.1	0.014	0.21	2.1
海河	10.5	12.67	644.3	6.24	477.7	0.59	15.5	0.308	0.96	0.316	1137.0	0.007	6.47	4.0
马颊河	25.7	6.76	542.0	2.39	61.3	0.36	4.2	0.173	0.80	0.203	1845.3	0.008	0.61	2.6
徒骇河	9.2	9.31	1262.4	3.96	167.9	0.28	14.4	0.476	0.93	0.497	2651.7	0.004	0.68	2.1
黄河	12.9	10.51	102.7	3.18	55.3	0.69	1.5	1.457	1.18	0.294	1320.9	0.017	0.33	2.8
小清河	436.8	13.69	131.4	6.16	1066.0	1.67	15.7	2.226	1.57	0.429	1070.1	0.012	1.95	30.6
新沂河	3.3	2.59	52.2	3.23	134.2	0.28	2.4	0.306	0.53	0.271	481.1	0.011	0.11	3.7
苏灌总渠	1.6	1.66	25.7	1.73	80.9	0.35	1.3	0.202	0.45	0.339	341.1	0.006	0.13	3.7
射阳河	49.4	1.87	53.9	2.64	217.4	1.39	3.7	0.164	0.41	0.113	362.0	0.005	0.13	20.3
长江	5.4	1.87	15.4	1.70	118.6	0.76	2.7	0.201	0.94	0.158	341.0	0.031	0.23	24.3
黄浦江	73.8	5.51	102.0	7.84	297.8	0.11	8.8	0.083	3.52	0.316	328.9	0.009	1.09	4.6
钱塘江	24.7	2.66	14.3	3.06	29.6	0.30	4.0	0.082	0.86	0.135	138.1	0.015	0.20	44.5
曹娥江	544.0	2.70	74.5	3.20	53.3	0.64	6.7	1.097	3.19	0.135	265.7	0.017	0.17	31.4
奉化江	691.6	3.78	81.7	47.66	503.8	0.63	13.1	0.788	1.72	0.294	242.4	0.009	0.78	32.9
椒江	46.2	1.02	18.6	2.64	250.7	1.89	2.9	5.070	0.23	0.135	112.5	0.009	0.04	7.6
甌江	6.3	5.70	174.5	2.11	63.2	0.40	6.7	0.749	0.35	0.203	248.6	0.011	0.08	6.4
交溪	68.2	1.13	7.0	0.69	29.6	1.22	8.3	0.448	0.16	0.068	58.6	0.052	0.06	6.6
闽江	20.0	1.24	7.2	0.85	2.0	1.14	8.4	0.141	0.13	0.090	54.3	0.051	0.04	4.4
晋江	58.1	2.00	9.9	2.77	37.5	2.03	11.8	0.310	0.16	0.181	103.6	0.094	0.07	4.1
九龙江	5.2	2.04	11.6	1.20	17.8	0.46	10.6	0.172	0.12	0.203	101.6	0.060	0.19	4.4
韩江	2.0	1.00	5.6	0.73	4.0	2.60	9.5	0.168	0.55	0.181	56.0	0.065	0.05	3.9
东江	5.2	0.69	7.7	4.59	53.3	0.28	9.9	0.789	0.17	0.181	44.9	0.068	0.13	5.2
珠江	71.5	2.05	42.2	11.45	110.5	0.33	21.9	0.512	1.38	0.406	121.7	0.047	0.72	8.7
北江	1.0	1.38	8.3	2.18	25.7	0.07	9.9	0.091	0.95	0.587	85.8	0.180	0.54	7.2
西江	1.2	0.74	4.1	1.19	21.7	0.07	2.8	0.063	4.15	0.248	169.9	0.051	0.07	11.0
潭江	1.4	1.02	21.2	4.20	2.0	0.14	16.6	0.142	0.51	0.226	65.7	0.105	0.06	10.5
漠阳江	52.9	0.66	5.8	2.64	19.7	0.58	11.9	0.175	0.39	0.158	52.8	0.089	0.10	5.2
鉴江	6.1	0.77	10.6	0.98	2.0	2.21	19.9	0.209	0.27	0.135	54.0	0.057	0.03	3.0
南流江	13.5	0.69	9.8	1.23	71.0	0.30	17.6	0.127	0.39	0.316	38.2	0.094	0.04	23.2
钦江	405.6	0.67	9.0	1.03	2.0	0.31	17.7	0.349	0.34	0.339	103.2	0.259	0.02	24.9

注: pH无量纲, EC(电导率)单位为  $\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$ ; Al、Ca、Fe、K、Mg、Na 含量单位为  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; 其他元素含量为  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ; REE 为 Ce、Dy、Er、Eu、Gd、Ho、La、Lu、Nd、Pr、Sm、Tb、Tm、Yb 浓度之和; 苏灌总渠是“苏北灌溉总渠”的简称。

表 2 枯水期河水溶解态元素浓度  
Table 2 Physicochemical parameters and soluble concentrations of elements of river water in dry season

河流	pH	EC	Al	As	Ba	Ca	Cd	Co	Cu	Fe	Hg	K	Li	Mg
大辽河	7.75	735	<0.001	0.79	60.5	82.1	0.012	0.735	2.20	0.027	0.010	10.8	6.97	23.44
双台子河	7.62	1125	0.099	2.11	130.2	98.3	0.011	0.785	2.35	0.289	0.006	12.4	7.40	39.11
大凌河	7.66	850	0.089	12.94	104.1	106.1	0.014	1.090	1.46	0.226	0.010	4.8	13.63	31.27
滦河	7.81	885	0.114	1.58	174.1	101.0	0.001	2.008	1.33	0.315	0.008	9.0	4.93	32.11
海河	8.00	2350	<0.001	1.85	67.0	97.3	0.003	0.370	5.07	0.048	0.006	30.5	85.98	102.92
马颊河	8.29	1516	<0.001	4.23	117.7	88.5	0.003	0.324	1.23	0.082	0.039	10.3	23.95	88.22
徒骇河	8.05	2380	<0.001	3.43	96.3	112.5	0.001	0.351	1.44	0.027	0.013	13.6	52.50	100.94
黄河	8.20	855	0.098	2.25	122.9	72.5	0.004	0.276	3.13	0.136	0.011	4.2	17.22	35.38
小清河	7.60	1603	<0.001	1.32	89.2	250.6	0.008	2.241	1.33	0.081	0.009	16.6	32.89	74.24
新沂河	7.91	612	<0.001	1.32	128.5	80.2	0.001	0.703	2.00	0.027	0.008	9.0	4.20	21.73
苏灌总渠	8.65	478	<0.001	5.02	53.5	51.6	0.001	0.095	1.96	0.027	0.084	5.3	5.08	23.60
射阳河	7.92	586	<0.001	1.45	62.0	57.5	0.001	0.171	3.53	0.054	0.029	7.1	4.38	24.41
长江	7.81	351	0.005	0.53	61.5	50.1	0.006	0.138	2.19	0.128	0.010	3.1	5.71	11.95
黄浦江	7.77	575	<0.001	0.79	65.3	54.1	0.013	0.298	4.81	0.087	0.008	9.4	6.88	13.85
钱塘江	7.32	344	<0.001	0.26	68.0	38.2	0.006	0.328	1.89	0.000	0.006	6.4	3.68	5.70
曹娥江	7.99	345	0.102	8.72	10.3	29.1	0.001	0.264	1.74	0.248	0.008	6.5	2.46	12.16
奉化江	7.41	204	<0.001	2.64	14.5	38.9	0.028	2.732	13.10	0.013	0.008	8.4	2.26	7.34
椒江	8.21	280	0.178	2.25	3.8	22.7	0.004	0.215	3.78	0.287	0.006	5.9	9.58	10.05
甌江	7.92	85	0.030	2.38	20.7	11.1	0.011	0.120	6.27	0.066	0.005	2.9	0.70	1.68
交溪	7.70	73	<0.001	1.72	22.1	6.8	0.001	0.059	1.44	0.026	0.005	3.1	0.54	1.34
闽江	7.13	115	0.004	1.19	33.9	12.0	0.001	0.105	1.24	0.099	0.006	3.2	2.27	2.32
晋江	7.89	144	<0.001	3.83	61.9	16.3	0.032	0.063	3.45	0.019	0.006	4.2	1.55	2.55
九龙江	7.83	225	<0.001	4.62	37.0	19.5	0.032	0.444	1.81	0.026	0.005	7.8	3.75	3.73
韩江	8.08	91	0.014	4.23	19.0	12.9	0.001	0.046	1.70	0.006	0.005	3.2	1.49	2.39
东江	7.58	152	<0.001	2.77	26.7	12.0	0.016	0.301	1.83	0.006	0.009	3.3	1.41	2.28
珠江	7.52	521	0.004	3.70	32.9	58.1	0.001	0.697	2.21	0.001	0.009	16.9	8.97	7.73
北江	7.76	103	0.029	1.32	22.1	37.6	0.216	0.207	4.04	0.012	0.006	6.7	3.95	4.77
西江	8.03	211	<0.001	3.04	28.0	53.2	0.012	0.073	1.49	0.001	0.011	2.7	1.01	8.27
潭江	7.69	642	<0.001	3.17	30.5	37.9	0.022	0.110	3.50	0.001	0.009	11.5	3.60	17.85
溇阳江	6.86	131	<0.001	3.04	19.7	20.5	0.043	0.314	2.81	0.006	0.011	3.0	3.80	3.44
鉴江	7.27	112	<0.001	11.36	25.4	13.5	0.001	0.056	1.29	0.006	0.013	4.9	0.62	2.76
南流江	7.10	124	<0.001	3.43	36.4	29.8	0.001	0.118	1.37	0.001	0.006	7.0	1.18	4.40
钦江	7.64	158	<0.001	1.98	35.9	23.2	0.025	0.070	0.76	0.012	0.006	4.2	0.09	4.34

续表 2 枯水期河水溶解态元素浓度  
Table 2 (continued) Physicochemical parameters and soluble concentrations of elements of river water in dry season

河流	Mn	Mo	Na	Ni	P	Pb	Rb	REE	Sb	Se	Sr	Tl	W	Zn
大辽河	263.0	5.82	72.1	4.14	149.5	0.13	10.3	0.170	0.69	0.260	423.1	0.008	3.30	37.1
双台子河	705.2	17.68	169.3	3.22	549.7	0.64	4.5	0.693	0.21	0.293	724.2	0.005	12.58	68.6
大凌河	119.1	12.62	70.2	3.24	55.1	0.86	1.6	0.818	0.34	5.177	613.0	0.002	0.51	4.2
滦河	4174.3	2.81	56.5	2.48	48.4	0.54	4.7	0.948	0.14	1.009	473.5	0.002	0.72	51.0
海河	15.1	8.70	625.2	4.78	509.7	0.26	11.6	0.115	0.68	0.586	996.7	0.006	4.93	42.4
马颊河	7.9	8.35	358.2	2.22	69.4	0.19	1.8	0.120	0.22	0.553	1568.0	0.004	0.19	73.2
徒骇河	5.6	7.68	391.1	3.37	146.1	0.02	5.0	0.069	0.49	0.521	1886.4	0.003	0.58	28.6
黄河	7.0	7.38	83.2	1.86	44.8	0.30	0.5	0.499	0.52	0.749	1125.7	0.006	0.16	17.3
小清河	321.2	13.27	355.6	12.62	571.9	0.15	21.9	0.289	1.73	1.530	1717.1	0.006	1.83	67.7
新沂河	85.1	1.42	52.6	2.42	218.9	0.78	5.9	0.110	0.36	0.391	430.9	0.005	1.14	33.9
苏灌总渠	2.5	1.23	47.3	1.30	43.7	0.23	0.9	0.067	0.37	0.521	440.2	0.005	0.10	24.3
射阳河	18.6	1.40	72.5	2.07	139.0	0.90	1.8	0.217	0.34	0.521	402.1	0.008	0.08	29.3
长江	10.1	1.43	16.1	1.28	130.0	0.13	2.9	0.135	0.73	0.651	288.3	0.015	0.27	79.8
黄浦江	97.9	2.85	82.7	7.68	123.2	0.08	4.8	0.166	2.51	0.651	278.5	0.005	0.46	45.4
钱塘江	160.1	2.01	33.2	6.30	185.8	0.01	5.6	0.051	1.40	0.553	161.4	0.009	0.20	16.1
曹娥江	39.2	1.49	32.1	1.50	66.6	0.09	4.6	0.728	0.87	0.488	178.5	0.007	0.05	44.1
奉化江	733.3	2.19	55.3	107.73	165.3	0.01	6.1	0.093	0.82	0.456	181.5	0.008	0.32	50.1
椒江	13.2	0.99	34.8	1.83	160.4	0.16	2.5	0.709	0.16	0.456	128.5	0.004	0.03	80.9
甌江	123.1	2.96	5.2	5.57	28.0	0.01	3.3	0.120	0.15	0.391	69.4	0.007	0.04	43.5
交溪	28.8	0.54	6.0	0.52	69.5	0.01	5.5	0.208	0.09	0.293	54.2	0.014	0.03	13.2
闽江	50.7	0.86	10.4	0.70	75.9	0.01	6.7	0.217	0.13	0.521	67.2	0.020	0.04	40.9
晋江	49.8	1.59	10.6	5.08	78.0	0.10	8.4	0.152	0.10	0.391	98.1	0.041	0.09	17.6
九龙江	243.0	1.81	16.8	1.07	210.4	0.07	16.4	0.309	0.12	0.521	121.4	0.036	0.27	22.7
韩江	1.9	0.59	5.0	0.50	21.5	0.01	6.5	0.094	0.15	0.358	66.0	0.026	0.03	14.2
东江	63.5	0.46	10.5	8.85	45.3	0.01	7.5	0.305	0.25	0.456	50.1	0.040	0.29	9.4
珠江	282.7	2.03	112.0	31.08	67.9	0.01	27.5	0.073	1.25	1.009	171.5	0.005	0.58	12.5
北江	54.9	1.62	13.0	19.33	32.3	0.61	39.5	0.163	1.21	0.847	106.2	1.222	0.62	13.0
西江	0.7	0.75	5.4	2.63	35.5	0.01	3.2	0.041	1.57	0.521	174.1	0.044	0.04	5.2
潭江	14.7	1.20	140.5	6.62	47.3	0.01	14.0	0.096	0.76	0.456	168.2	0.057	0.06	5.3
漠阳江	151.6	0.44	5.9	4.02	19.3	0.01	8.7	0.043	0.61	0.521	72.7	0.079	0.04	10.4
鉴江	1.9	0.40	8.5	0.80	29.0	0.01	10.1	0.086	0.31	0.488	41.4	0.032	0.02	4.5
南流江	25.6	0.61	19.2	0.92	34.3	0.20	14.5	0.041	0.23	0.423	74.7	0.044	0.02	7.0
钦江	13.3	0.40	5.9	0.48	35.4	0.01	8.5	0.100	0.27	0.456	87.4	0.082	0.01	10.3

注:pH无量纲,EC(电导率)单位为  $\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$ ;Al、Ca、Fe、K、Mg、Na含量单位为  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,其他元素含量为  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。REE为Ce、Dy、Er、Eu、Gd、Ho、La、Lu、Nd、Pr、Sm、Tb、Tm、Yb浓度之和。苏灌总渠是“苏北灌溉总渠”的简称。

度明显高于区域背景。枯水期河水 Hg 浓度与丰水期差异很大,苏北灌溉总渠、马颊河、射阳河明显较高外,其他河流 Hg 浓度相近。前边已提到大凌河曾是污染严重的河流,高浓度 Hg 应该是污染的结果。前人研究发现,小清河作为济南主要排污河,污染十分严重,CODMn、氨氮、硝酸盐、亚硝酸盐、挥发酚浓度达黄河的 10 多倍<sup>[9]</sup>,推断高浓度 Hg 与污染有关。

Pb: 丰水期大凌河、韩江、鉴江、晋江、椒江、小清河水溶态 Pb 浓度较高,而在潭江、黄浦江、西江、北江中浓度较低;枯水期射阳河、大凌河、新沂河、双

台子河、北江中 Pb 浓度较高。

Se: 丰水期河水 Se 浓度多变化于 0.1~0.5  $\mu\text{g/L}$  范围内,在北江、徒骇河、小清河、珠江、大辽河、滦河等河流较高。枯水期大凌河、小清河、滦河、珠江、北江 Se 浓度较高。

Tl: 丰水期河水中 Tl 浓度呈现明显的区域分布特征,即闽粤地区河流 Tl 浓度显著高于其他河流,以钦江、北江最高;枯水期区域分布与丰水期相同,以北江、钦江最高。这种分布规律与中国南部地区 Tl 元素总体具有的地球化学高背景分布相对应<sup>①</sup>,

表 3 河流水溶态元素浓度统计参数

Table 3 Statistical parameters of soluble element concentrations of river water

季节	丰水期						枯水期						枯丰相 关系数
	平均	中位数	标准差	最小值	最大值	CV	平均	中位数	标准差	最小值	最大值	CV	
pH	7.39	7.34	0.67	6.50	8.92	0.09	7.76	7.77	0.37	6.86	8.65	0.05	0.530
EC	854.3	366.0	1438.1	74.8	7350.0	1.68	574.6	345.0	609.8	73.0	2380.0	1.06	0.851
Al	0.098	0.030	0.174	0.010	0.720	1.78	0.027	0.001	0.052	0.001	0.178	1.89	0.687
As	3.87	3.05	2.68	0.76	13.24	0.69	3.19	2.38	2.84	0.26	12.94	0.89	0.523
Ba	51.9	40.0	39.2	1.1	146.9	0.76	57.0	37.0	42.1	3.8	174.1	0.74	0.858
Ca	40.2	32.8	28.6	5.4	111.1	0.71	54.4	38.9	47.7	6.8	250.6	0.88	0.898
Cd	0.021	0.019	0.012	0.003	0.054	0.57	0.016	0.006	0.038	0.001	0.216	2.32	0.552
Co	0.344	0.230	0.364	0.044	1.629	1.06	0.482	0.276	0.649	0.046	2.732	1.35	0.745
Cu	2.65	2.43	1.18	0.87	5.94	0.45	2.72	1.96	2.26	0.76	13.10	0.83	0.701
Fe	0.136	0.042	0.246	0.000	1.134	1.80	0.072	0.027	0.094	0.000	0.315	1.30	0.558
Hg	0.011	0.009	0.006	0.005	0.033	0.60	0.012	0.008	0.015	0.005	0.084	1.24	-0.125
K	7.20	5.66	7.11	1.54	37.20	0.99	7.81	6.53	5.64	2.69	30.50	0.72	0.670
Li	10.92	5.52	16.20	0.52	81.42	1.48	9.84	3.95	17.35	0.09	85.98	1.76	0.981
Mg	22.5	10.2	38.1	1.1	182.0	1.69	22.1	10.1	28.6	1.3	102.9	1.30	0.903
Mn	102.1	24.7	176.3	1.0	691.6	1.73	238.9	49.8	728.8	0.7	4174.3	3.05	0.178
Mo	4.03	2.04	4.19	0.66	15.75	1.04	3.50	1.59	4.32	0.40	17.68	1.23	0.883
Na	113.0	25.7	249.7	4.1	1262.4	2.21	90.4	34.8	140.9	5.0	625.2	1.56	0.775
Ni	4.45	2.64	8.08	0.69	47.66	1.81	7.82	2.63	18.95	0.48	107.73	2.42	0.975
P	131.0	55.3	209.8	2.0	1066.0	1.60	127.5	69.4	145.7	19.3	571.9	1.14	0.751
Pb	0.80	0.40	0.83	0.07	3.52	1.03	0.20	0.09	0.27	0.01	0.90	1.35	0.176
Rb	9.15	8.80	5.94	1.32	21.92	0.65	8.40	5.90	8.17	0.49	39.50	0.97	0.593
REE	0.679	0.306	1.134	0.063	5.070	1.67	0.244	0.135	0.251	0.041	0.948	1.03	0.594
Sb	0.91	0.54	0.98	0.12	4.15	1.07	0.60	0.36	0.57	0.09	2.51	0.95	0.774
Se	0.25	0.23	0.12	0.07	0.59	0.49	0.70	0.52	0.84	0.26	5.18	1.21	0.207
Sr	425.6	242.4	578.9	38.2	2651.7	1.36	407.3	174.1	500.9	41.4	1886.4	1.23	0.942
Tl	0.045	0.017	0.055	0.004	0.259	1.22	0.056	0.008	0.210	0.002	1.222	3.74	0.517
W	0.59	0.17	1.21	0.02	6.47	2.06	0.90	0.19	2.33	0.01	12.58	2.60	0.642
Zn	11.07	6.37	11.15	2.06	44.46	1.01	31.01	24.26	23.45	4.16	80.88	0.76	0.087

注:pH 无量纲,EC(电导率)单位为  $\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$ ;Al、Ca、Fe、K、Mg、Na 含量单位为  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,其他元素含量为  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ;REE 为 Ce、Dy、Er、Eu、Gd、Ho、La、Lu、Nd、Pr、Sm、Tb、Tm、Yb 浓度之和;苏灌总渠是“苏北灌溉总渠”简称。

①谢学锦、程志中.中国地质大调查项目“中国南部地区 76 种元素地球化学图编制”,2005.



同时南方地区相对酸性的土壤环境条件下 Tl 元素更易活化溶出进入水体也是其原因之一。

Zn: 丰水期华东地区的黄浦江、钱塘江、曹娥江、奉化江,以及小清江、钦江水溶态 Zn 浓度较高,枯水期华东、北方地区河流水溶态 Zn 浓度明显高于南方河流。

### 3.3 电导率与大量阳离子关系

对比发现,河流水体电导率与 Ca、Mg、Na、K、Sr、Ba 浓度具有显著正相关关系(表 4),说明河流水体中易溶解性碱金属、碱土金属离子浓度对电导率值具有重要影响,从而决定了河流水体电导率与 Ca、Mg、Na、K、Sr、Ba 区域分布格局的偶合性,即北方河流一般高于南方河流。

### 3.4 河水理化指标的季节性变化

#### (1) 河水酸碱度与电导率

从表 3 所示河水 pH 的中位数来看,枯水期水体更偏向碱性,同时枯水期河水 Ca、Mg、Na、K、Sr、Ba 等碱金属、碱土金属离子浓度明显高于丰水期,推断其原因为:一是枯水期降水少,河流径流量小,降水对地表水体中 Ca、Mg 等金属阳离子的稀释作用较弱;二是枯水期上游来水量少,海水上溯影响距离更远。本次调查部分采样点处于河口及其上游部位,枯水期河口区受海水上溯混合作用的影响较大,水体碱性和 Ca、Mg、Na、K、Sr、Ba 等海水特征阳离子浓度较高。

统计显示丰水期河水电导率平均值和中位数大于枯水期,但各河流变化规律不尽相同。丰水期徒骇河、马颊河、海河、瓯江、奉化江电导率明显高于枯水期,可能与临时性人为排污或暴雨冲蚀下地表径流携带较多的微细悬浮体、胶体及溶解组分有关。

#### (2) 水溶态元素浓度

比较水溶态元素浓度的平均值可见,丰水期 Pb、Al、REE、Fe、Sb、Cd、Na、As、Mo 浓度大于枯水期(比值>1.15),而 Zn、Se、Mn、Ni、W、Co、Ca、Tl 浓度则低于枯水期(比值<0.9)。考虑到少数异常值可能对平均值具有明显影响,采用中位数进行比较,结果发现丰水期水溶态 Al、Pb、Cd、REE、Tl、Fe、Sb、Rb、Li、Sr、Mo、As、Cu 中位数大于枯水期(比值>1.15),而 Zn、Se、Mn、Na、P、Co、Ca、K、W 则低于枯水期。推断天然河水作为一个溶解不饱和体系,丰水期大量降雨使河流径流量骤增,稀释作用是导致丰水期 Na、Ca、K、Zn、Se 等易溶元素浓度下降而低于枯水

表 4 河流水体电导率(EC)与 Ca、Mg、Na、K 浓度相关系数

Table 4 Correlation coefficients between electric conductivity and Ca, Mg, Na and K concentrations in river water

水文季节	样本数	Ca	Mg	Na	K
丰水期	33	0.634	0.987	0.994	0.938
枯水期	33	0.753	0.978	0.939	0.782

注:样本数  $N=33$ , 置信度  $\alpha=0.01$  时,显著相关临界值为 0.443。

期的原因之一;另外,丰水期上游来水量大,河口受海水上溯影响较小也是可能原因。

根据由 0.45  $\mu\text{m}$  尼龙纤维膜过滤河水得到的单位水体中悬浮物质量(即悬浮物浓度),计算了各河流丰水期与枯水期悬浮物浓度的比值,再计算该比值与各河流枯水期与丰水期水溶态元素比值的相关系数。结果发现,33 条河流丰枯期悬浮物比值与水溶态 Al、REE 浓度比值的相关系数分别达 0.968、0.594 的显著正相关水平,说明水溶态 Al、REE 浓度与悬浮物浓度具有同步变化的趋势。由于 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜过滤后的水样元素包括了真溶液态和胶体微颗粒态 2 种存在形态的元素,丰水期过滤水中 Al、REE、Fe 等水溶性较弱而易呈矿物颗粒或胶体微粒迁移元素的浓度大于枯水期,可能与夏季暴雨径流携带大量土壤胶体微颗粒进入河流水体有关;或与丰水期河流径流量大、对河流底泥的扰动强,因而携带有较多的胶体微颗粒有关。

## 4 结果讨论

### 4.1 气候与土壤分带的影响

由表 1、表 2 数据可见,无论是枯水期还是丰水期,北方河流 pH 值、电导率、以及 Ca、Mg、Na、K、Sr、Ba 等离子浓度一般高于南方河流,显示北方河流水体地球化学组成和性质明显不同于南方河流。

由中国土壤酸碱度分布图<sup>[9]</sup>可见,华北地区以碱性土壤为主(pH 值 7.5~8.5),仅山东山地丘陵岗地、冀东山区、太行山东部地区有中性土壤分布(pH 值 6.5~7.5),河水 pH 值明显偏高的海河、马颊河、徒骇河、黄河流域不仅广泛分布碱性土壤而且还有一定面积的强碱性(pH>8.5)土壤分布;淮河、长江流域以中性土壤为主,向南逐渐过渡为酸性、强酸性土壤区;东北的大辽河、双台子河、大凌河流域以中性、碱性土壤为主,与华北地区相比土壤酸性较强,这恰

恰与辽河平原区河流 pH 值稍低于华北河流相对应。进一步根据多目标区域地球化学调查资料计算表明,京津冀地区表层土壤化学蚀变指标( $CIA = [Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O)] \times 100$ )为 53.5%,而辽河流域表层土壤 CIA 值为 58.8%,说明辽河流域土壤风化淋溶程度大于华北地区。据气象资料,辽宁省年降水量在 400~1 200 mm,京津冀地区降水量为 400~800 mm<sup>[11]</sup>,由此可见降水量等气候条件差异是造成华北与东北土壤风化淋溶程度及其酸碱度不同,进而影响到河流水体 pH 值差异的重要原因。

由此可见,中国东部入海河流水体 pH 值、电导率以及 Ca、Mg、Na、K、Sr、Ba 等离子浓度的南北差异与气候带影响下土壤风化程度、酸碱度区域分异规律相耦合。南方地区雨量丰沛,土壤中盐基离子大量淋失,土壤呈酸性、弱酸性或中性,河水缺乏足够盐基离子的补充,加上河流径流量大、稀释作用强,导致河水 pH 值、电导率、盐基离子浓度相对较低;而北方地区蒸发量大于降水量,土壤盐分丰富,多为中性、偏碱性甚至碱性土壤,补给河流的地表径流和地下水含有较高的盐基组分,加上降水量小、稀释作用弱,致使河流水体 pH 值和盐基浓度较大。

#### 4.2 区域地球化学背景的影响

中国纬向气候分带影响下,河流水体 pH 值、电导率、以及 Ca、Mg、Na、K、Sr、Ba 等离子浓度具有南北分异规律,实质上是气候带控制下土壤地球化学分带的反映,即河流水体中 Ca、Mg、Na、K、Sr、Ba 浓度与区域土壤地球化学背景密切相关。

从表 1 和表 2 可见,虽然河流水体中微量元素的区域分布远较大量阳离子复杂,但多数微量元素仍显示出一定的区域分布规律,主要体现在:(1)丰水期与枯水期具有类似的分布格局。由表 3 可见,除了 Se、Mn、Pb、Zn、Hg 外,绝大多数元素丰水期与枯水期浓度具有显著正相关性,表明尽管两期调查数据不可避免地受到水文条件、采样与分析误差等各种因素的影响,但流域地质背景及其地球化学特征对河流水体元素组成和区域分布规律起到主控作用。而 Hg、Mn、Pb、Se、Zn 属于典型人为污染元素,不同时期污染排放量的差异可能是导致枯水期和丰水期河水元素浓度相关性下降的原因;(2)与区域地球化学背景密切相关。南方河流 Cd 浓度整体高于北方河流,与中国南方高 Cd、北方低 Cd 的区域地球化学分布模式相对应;福建、广东流程较短的沿海

河流中 Cu 浓度较低,与东南沿海 Cu 区域低背景有关;丰水期粤、闽、桂河流 Hg 浓度总体浓度较高,与中国南方区域 Hg 高背景有关;丰水期珠江、潭江、鉴江河水中高浓度的 As 与粤桂地区 As 地球化学高背景相吻合<sup>[9]</sup>;(3)区域地球化学景观的影响。与大量阳离子南北分布规律类似,北方河流中 As、Mo 浓度较高,可能与北方偏碱性土壤环境条件下 As、Mo 地球化学活动性较强、大量活动淋出进入地表水体有关。

#### 4.3 淡咸水混合作用

前人研究认为,天然水电导率值通常变化于 50~500  $\mu s/cm$ ,矿化水电导率值为 500~1 000  $\mu s/cm$ 。本次调查发现:枯水期,海河、徒骇河、小清河、珠江的电导率显著高于相邻河流;丰水期,海河、马颊河、徒骇河、奉化江的电导率显著高于相邻河流;丰水期与枯水期比较,枯水期潭江、东江、珠江、大凌河、钱塘江电导率明显大于丰水期。这种现象除了可能与河流受污染有关外,从河流径流量资料来看<sup>[9]</sup>,这些河流或径流量较小,或枯丰季径流量分配悬殊,推断海水上溯特别是枯水期上游来水较少时淡咸水混合作用,是导致河水电导率值异常偏高的重要原因。

#### 4.4 人为污染影响

人为污染物可经污水排放、农田退水、地面径流、水产养殖、大气干湿沉降、地下水渗滤等多种途径进入河流,影响水体理化性质和化学组成。一些河流理化性质及微量元素浓度明显不同于区域内其他河流,人为污染可能是其重要原因。

野外调查发现,海河、小清河、瓯江、马颊河、徒骇河等河流人为污染严重,河水混浊,散发异味,尤其是海河、小清河、瓯江,径流量较小,天津、济南、温州城市污染对河流水质的影响更为严重。有研究认为椒江口海水中较高浓度的 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Pb、Zn 与椒江热电厂、城市垃圾填埋场及化工污染有关<sup>[12]</sup>,椒江河水 As、Cu、Pb、Zn 浓度较高可能是上述污染源影响所致。另外,枯水期大凌河异常高的 As、Se、Mo 可能与流域内矿业污染有关。

在对上海、福州、东莞和佛山市几个城市的上、下游位置进行了河水采样分析结果(表 5)表明,流经城区后河水电导率明显上升,说明河流水体中溶解组分增加。同时,重金属和 P 等典型污染元素的浓度也多呈上升趋势,显示城市污染排放对河流水体的影响。前人对黄浦江沉积物重金属元素调查发现,在流经上海市区的上、下游均存在重金属污染,

表 5 城市上、下游河流水体电导率和典型污染元素浓度  
Table 5 Values of electric conductivity and concentrations of typical contamination elements in upriver and downriver of downtown

河流	采样位置	黄浦江		闽江		东江		平洲水道	
		上海市		福州市		东莞市		佛山市	
		上游	下游	上游	下游	上游	下游	上游	下游
丰水期	电导率	872.0	940.0	86.2	120.0	79.8	268	187	193
丰水期	As	4.33	3.95	1.27	2.04	2.56	2.56	1.99	2.56
丰水期	Cd	0.011	0.013	0.017	0.013	0.023	0.031	0.052	0.058
丰水期	Cu	2.90	2.52	2.43	3.76	2.82	7.89	2.35	2.43
丰水期	Hg	0.008	0.006	0.008	0.005	0.002	0.005	0.005	0.005
丰水期	Ni	7.84	9.35	0.85	1.71	4.40	9.82	1.91	1.97
丰水期	P	297.8	280.7	2.0	31.6	50.0	380.0	30.0	60.0
丰水期	Pb	0.11	0.43	1.14	1.99	0.400	0.873	0.260	0.285
丰水期	Zn	4.63	50.36	4.43	8.51	5.73	11.49	4.18	20.90
枯水期	电导率	575	591	115	143	150.4	1600	394	410

注:单位:电导率为  $\mu\text{s/cm}$ ;元素浓度为  $\mu\text{g/L}$ 。

只是由于受沿河工业园和城镇的影响,不同江段主要污染物不同<sup>[13]</sup>,本次调查中某些元素城市上游浓度高于下游可能也与污染排放源位置有关。

## 5 结论

虽然河流水化学组成受到采样季节、采样前期降水等气象因素的影响,但 2007—2008 年丰、枯两期采样分析获得的中国东部主要入海河流下游河段或河口区的水体酸碱度、电导率值以及溶解态常量和微量元素浓度,较好地反映出:

(1) 纬向气候分带影响中国南、北方河流水体理化指标和化学组成特征,即多数北方河流水体酸碱度、电导率值以及碱金属、碱土金属元素浓度高于南方河流,与土壤及其理化特征的气候分带吻合。少数河流异常分布可能是河口区淡咸水混合作用所致。

(2) 部分河流水体中微量元素浓度显著不同于区域正常浓度,其原因一是受汇水域地质地球化学背景的控制,二是城市等人为污染排放的影响,部分城市上、下游采样分析数据反映了城市污染对水体的影响。

(3) 丰水期河水中易溶元素 Na、Ca、K、Zn、Se 等元素浓度较低,反映了大量降水的稀释效应;而 Al、Pb、REE、Tl、Fe 等元素浓度明显高于枯水期,推测与丰水期暴雨携带大量微细胶体颗粒进入地表水有关。

## 参考文献 (References):

- 王亚平,王岚,许春雪,等.长江水系水文地球化学特征及主要离子的化学成因[J].地质通报,2010,29(2/3):446-456.  
Wang Yaping, Wang Lan, Xu Chunxue, et al. Hydro-geochemistry and Genesis of Major Ions in the Yangtze River, China [J]. Geological Bulletin of China, 2010, 29 (2/3):446-456 (in Chinese with English abstract).
- 苑韶峰,吕军,陈丁江,等.曹娥江干流水质的时空变异[J].水土保持学报,2004,18(3):179-181.  
Yuan Shaofeng, Lv Jun, Chen Dingjing, et al. Study on water quality spatio-temporal variation in main stream of Cao-e river[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2004, 18 (3):179-181(in Chinese with English abstract).
- 熊应乾,杨作升,刘振夏.长江、黄河沉积物物源研究综述[J].海洋科学进展,2003,21(3):355-362.  
Xiong Yingqing, Yang Zuosheng, Liu Zhenxia. A review of source study of the Changjiang and Yellow river sediments [J]. Advance in Marine Science, 2003, 21(3):355-362(in Chinese with English abstract).
- 张建锋,王晓昌,唐旭.东莞东江水源水质特性及成因[J].水土保持研究,2007,14(3):269-270,273.  
Zhang Jianfeng, Wang Xiaochang, Tang Xu. Chemical characteristics and genesis in Dongjiang river of Dongguan [J]. Research of Soil and Water Conservation, 2007, 14 (3):269-270, 273(in Chinese with English abstract).
- 周国华,孙彬彬,刘占元,等.河流活性物质入海通量:概念与方法[J].地质通报,2008,27(2):182-187.  
Zhou Guohua, Sun Binbin, Liu Zhanyuan, et al. Flux of river



- active material flowing into the sea: Concept and methodology [J]. Geological Bulletin of China, 2008, 27(2):182-187(in Chinese with English abstract).
- [6] 孙彬彬, 周国华, 魏华玲, 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.
- Sun Binbin, Zhou Guohua, Wei Hualing, et al. The flux of river active material flowing into the sea: Preliminary achievements [J]. Earth Science Frontiers, 2009, 16 (2):361-368 (in Chinese with English abstract).
- [7] 褚继东, 朱玉春, 张丽萍, 等. 大凌河存在问题及治理对策 [J]. 防护林科技, 2006, 1:69-70.
- Chu Jidong, Zhu Yuchun, Zhang Liping, et al. Existed problems and countermeasure of Daling river [J]. Protection Forest Science and Technology, 2006, 1:69-70(in Chinese with English abstract).
- [8] 刘俐, 熊代群, 高新华, 等. 海河及邻近海域表层沉积物重金属污染及其分布特征 [J]. 海洋环境科学, 2006, 25(2):40-44.
- Liu Li, Xiong Daiqun, Gao Xinhua, et al. Characteristics of heavy metals contamination and distribution in surficial sediment of Haihe river and the adjacent sea area [J]. Marine Environmental Science, 2006, 25(2):40-44(in Chinese with English abstract).
- [9] 李家熙, 吴功建. 中国生态环境地球化学图集[M]. 北京:地质出版社, 1999.
- Li Jiayi, Wu Gongjian. Atlas of the Ecological Environmental Geochemistry of China [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1999(in Chinese).
- [10] 马绍赛, 辛福言, 崔毅, 等. 黄河和小清河主要污染物入海通量的估算 [J]. 海洋水产研究, 2004, 25(5):47-51.
- Ma Shaosai, Xin Fuyan, Cui Yi, et al. Assessment of main pollution matter volume into the sea from Yellow River and Xiaoqing River [J]. Marine Fisheries Research, 2004, 25 (5):47-51 (in Chinese with English abstract).
- [11] 张忠. 中华人民共和国分省地图集[M]. 成都:成都地图出版社, 2001.
- Zhang Zhong. Provincial Atlas of the Peoples Republic of China [M]. Chengdu: Chengdu Atlas Publisher, 2001(in Chinese).
- [12] 江锦花, 江正玲, 陈希方, 等. 椒江口海域重金属含量分布及在沉积物和生物体中的富集 [J]. 海洋环境科学, 2007, 26(1):58-62.
- Jiang Jinhua, Jiang Zhengling, Chen Xifang, et al. Distribution of heavy metals and enrichment of it in sediment and organism in Jiajiang estuary [J]. Marine Environmental Science, 2007, 26(1):58-62(in Chinese with English abstract).
- [13] 丁振华, 贾洪武, 刘彩娥, 等. 黄浦江沉积物重金属的污染及评价 [J]. 环境科学与技术, 2006, 29(2):64-67.
- Ding Zhenhua, Jia Hongwu, Liu Caie, et al. Pollution and assessment of heavy metals in Huangpu river sediments [J]. Environmental Science and Technology, 2006, 29 (2):64-67(in Chinese with English abstract).

## Hydrogeochemical characteristics of major estuaries in eastern China: physicochemical indicators and soluble element concentrations of river water

ZHOU Guo-hua<sup>1,2</sup>, SUN Bin-bin<sup>1,2</sup>, ZENG Dao-ming<sup>1,2</sup>,  
WEI Hua-ling<sup>1,2</sup>, LIU Zhan-yuan<sup>1,2</sup>, ZHANG Bi-min<sup>1,2</sup>

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

2. Laboratory for Applied Geochemistry, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, Hebei, China)

**Abstract:** Hydro-physicochemical properties and element concentrations of rivers constitute key indicators related to water functions. Chemical flux through river to sea has important impact on marine ecosystem. This paper presents pH values, electric conductivities and soluble concentrations of major and trace elements in river water sampled at the lower position or estuaries of 33 rivers. It is demonstrated that pH values, electric conductivities and soluble concentrations of major and trace elements in most rivers of northern China are much higher than those in rivers of southern China, which is consistent with climate change from north to south. The soluble concentrations of major elements in river water are associated with the zoning of soil type and soil chemical distribution pattern from north to south. However, anomalous content of major elements and physicochemical indexes in some rivers may be influenced by the mixture of sea water with fresh water. It is found that trace element concentrations in some rivers are anomalous in comparison with the concentrations in other rivers of the same region. Such a phenomenon may be attributed to (1) special geological and geochemical background of drainage areas; and (2) anthropogenic activity and pollution. It is inferred that the lower concentrations of soluble Na, Ca, K, Zn, Se in flood season are caused by dilution under higher precipitation, whereas the higher concentration of Al, REE, Fe and some other elements may be the consequence of containing lots of micro-particulates and colloids derived from soil through surface current.

**Key words:** river flowing into sea; hydro-physicochemical indicator; major and trace elements; soluble concentration; climate zone; geochemical background of drainage area; anthropogenic pollution

**About the first author:** ZHOU Guo-hua, born in 1964, doctor, senior engineer, engages in the study of applied geochemistry; E-mail: zhouguohua@igge.cn.