

山东地质环境中砷的分布特征

孔庆友

(中国矿业大学北京校区,北京 100083)

摘要: 山东地质环境砷含量一般为(10^{-6}):各类岩石 4.87~7.89,土壤 10.89,水系底泥 6.23。根据砷的分布特点,总体上可将山东分为鲁中南—鲁东山地丘陵区、鲁西北—鲁西南平原区 2 个大的砷的地质环境(背景)区及 7 个亚区。每个亚区内,山地丘陵区砷的地球化学背景较低,而平原区砷的背景相对高些。但总体上,全省处于正常的和相对比较低的背景,还未发现原生地质环境形成高砷背景对人体危害的案例。

关键词: 砷元素,地质环境,背景,分区,人体健康,山东

中图分类号: X820.1;P595 **文献标识码:** A

0 引言

砷作为地质环境中的一种物质,其地壳丰度虽然不高(仅占 5×10^{-6})^[1],但却是分布较为广泛的一种地球化学元素。在生物生存的地质环境中,由于砷分布的不均匀性,往往在一定程度上,会破坏了环境中砷的动态平衡,可能导致生物体发生变异。因此,深入而有成效地进行地质环境中砷的地球化学背景、迁移规律及其对生物体的影响的研究与探讨,是环境地质学研究中的重要课题之一。

自然,在对地质环境中砷的研究时,勿庸置疑的要特别考虑到现代人类活动造成环境中砷的局部富集对生物和生命的危害性影响——急性和慢性砷中毒,它的范围虽然一般较小,但其发生的频率却是较高的。据估算,在上个世纪,由于人类活动造成砷的循环量每年约为 11×10^4 t,大约是地质环境中岩石风化提供砷量的 3 倍^[2]。由此看来,在研究地质环境中砷的地球化学特征时,应当特别注意人为活动对环境砷的背景的影响及其对生物和生命危害的探讨。

1 砷的特性与分布

1.1 地质环境中砷的分布概况

砷是一种地壳丰度不高,但分布较广泛的化学

元素。它对人体的毒害作用,是人们所熟知的,近几十年来的研究,又正在说明它也是人体所必需的一种微量元素。

砷(As)——“Arsenic”一词,来源于阿拉伯语,即砷石、信石、砒霜的意思,旧曰“砒”,它是一种“类金属”,化学性质类似磷。砷有 4 种价态:As⁰,As³⁻,As³⁺和 As⁵⁺,以后 2 者居多。砷在地壳中的丰度虽然不高,但却广泛地分布在大气、水、土、岩石和生物体中,以无机砷和有机砷多种砷化物形式出现。砷有黄、灰、黑褐 3 种同素异形体,其中灰色的晶体具有金属性。

自然环境中的砷,主要来自地质环境(地层、岩石、矿床等),而环境中的砷污染,主要由于含砷矿石的开采、冶炼、生产含砷产品及排放的含砷废物。

岩石是地质环境中砷的主要来源,而岩石中的砷来源于含砷矿物。地壳中各类岩石中砷的含量大体接近,一般在 $1.4 \times 10^{-6} \sim 7.5 \times 10^{-6}$ 之间(其中泥质岩石含量较高)。土壤中的砷主要来自岩石的风化物,砷含量一般在 $0.1 \times 10^{-6} \sim 40 \times 10^{-6}$ 之间^[3]。砷广泛分布于各类水体中,含量比较低,一般在 $5 \sim 50 \mu\text{g/L}$ 之间。大气中的砷在无污染的状态下,含量一般在 $0.01 \sim 1.00 \mu\text{g/m}^3$ 之间^[4]。

地质环境中的砷,大量的是无机状态的,对人体并没有毒害。但在某些真菌、酵母菌、细菌的作用下,在自然界(如水、土壤等)和在人体中都会使砷甲

*收稿日期 2004-03-31,修订日期 2004-08-17,编辑 张天祯

作者简介:孔庆友(1956-),男,山东泗水人,教授级高级工程师,主要从事矿产资源管理及资源与环境研究工作。

基化,形成二甲砷,它们通过食物链,转化到生物体内。这是砷在转化过程中(特别是在水体中)最大的潜在危险。

1.2 地质环境中砷的危害

很早以前,砷就以毒性和药物性而著称。其毒性是人所共知的,砒霜(也称信石, As_2O_3)是一种剧毒物质,因其含砷,令人闻而生畏。对其药物性,特别是人体的必需性,人们了解得还较少。一些实验证明,砷可能是一种人体必需的微量元素,或者是对人体有益元素。然而,虽然人类和动物都可能必需砷,但需要的量很少,在一般生态环境中都可以得到满足。所以,在天然条件下,砷缺乏症是少见的(或者迄今人们还不认识它)。因此,有关砷对生物体危害性的探讨和研究,就愈发显得重要和必要。其中,砷中毒是世界上分布较广、危害较大的一种地方性疾病。

根据环境中砷的来源,可将砷中毒分为药物性、污染和职业性、生物地球化学性3种类型。其中的生物地球化学砷中毒,主要是原生环境或非人为因素所引起的。但这类砷中毒有时与某些污染性砷中毒很难严格区分开来。例如,智利北部铜矿区、日本宫崎县土吕久多金属矿区和我国内蒙古某多金属矿区外围地区的砷中毒,主要是原生地质环境引起的,矿区矿石开采和选矿增加了环境中砷的浓度。日本、新西兰等国温泉地区砷中毒,美国俄勒岗州、我国台湾省台南县、新疆奎屯等地的砷中毒(高砷地下水),算是较典型的生物地球化学砷中毒^[5,6]。

2 山东砷的地球化学特征

2.1 山东地质环境中砷的分布概况

山东省位于我国东部沿海的中北段,地处黄河下游,包括半岛和内陆两部分。境内山地丘陵地貌占全省总面积的34.9%,平原占64.0%,河流湖泊占1.1%。在地质构造上,山东处于华北板块东南隅,与扬子板块相接地带。它的构造格局,对山东的地势地貌、土壤、水文、气候、植被、种植业、畜牧业、养殖业、居民生活环境等起着重要的控制作用,甚至产生本质性的影响。

2.1.1 岩石中砷的分布

在鲁中南和鲁东山地丘陵区分布着从太古宙到新生代的变质岩系、侵入岩系和沉积岩系中的各类

岩石和矿床。鲁西北和鲁西南的平原区则为大面积第四纪沉积物(土壤)所覆盖,没有岩石出露。山东各类岩石中砷的背景并不高,与地壳克拉克值相近。变质岩系、沉积地层及中酸性岩浆中的岩石含砷量多在 $5 \times 10^{-6} \sim 7 \times 10^{-6}$ 之间。煤系地层及金属硫化矿床或金属矿床的蚀变岩石中含砷量较高,一般在 30×10^{-6} 左右。高砷岩(矿)石对周围土壤和水体都有直接的影响(表1)。

2.1.2 土壤中砷的分布

山东土壤中砷主要来源于成土母质,少量砷来源于大气和火山烟雾。主要土壤类型有棕壤(主要分布在鲁东和鲁中南山地丘陵区)、潮土(主要分布在鲁西北和西南平原区)、褐土(主要分布在鲁中南山地丘陵区,与该区的棕壤相间分布),还有少量砂姜黑土、草甸土等。全省土壤砷背景与全球背景(均值为 6×10^{-6})相近,其均值为 10.89×10^{-6} (见表1)。棕壤含砷量一般为 $5.48 \times 10^{-6} \sim 8.39 \times 10^{-6}$,潮土一般为 $12.6 \times 10^{-6} \sim 13.9 \times 10^{-6}$,褐土为 8.64×10^{-6} ^[7]。其中以潮土含砷量最高,依次为褐土和棕壤,这一趋势与各类成土母质(母岩)含砷量的趋势是一致的。

各类土壤含砷量的差异,影响到水体及不同土壤背景条件下所产粮食含砷量的差异。如胶东地区棕壤区的玉米中平均含砷量为 0.0471×10^{-6} 、小麦为 0.0502×10^{-6} ,而鲁北地区潮土区的玉米平均含砷量为 0.035×10^{-6} 、小麦为 0.0585×10^{-6} ^[7]。

2.1.3 水系沉积物中砷的分布

全省水系中砷的情况,尚缺少系统资料。20世纪80年代完成的全省水系沉积物测量(水系底泥)基本覆盖全省山地丘陵区,取得了系统的砷元素背景资料。20世纪90年代初在进行全省地质环境与农业和人体健康研究时,对鲁西北及鲁西南平原区(未进行水系沉积物测量地区)进行了小比例尺的土壤测量工作,取得了土壤砷元素的背景资料。这样,涉及全省范围的土壤、水系沉积物的砷元素的背景资料已经是覆盖全省的。用统计方法和计算机绘制的全省砷的地球化学图,基本反映了全省砷的地球化学信息,其分布趋势与全省土壤、岩石、构造等分布轮廓基本是一致的^①。

① 山东省地质科学研究所等,山东省地质—地球化学环境与有关农作物及地方病相关性研究,1993年。

表 1 山东省主要岩石及土壤中砷的地球化学参数

岩 土 区	样 品 数	背 景 平 均 值	标准差	最小值	最大值	变异系数	分 区
全省(土、泥)	1013	6.87	2.30	2.64	21.77	0.33	全省
全省水系沉积物	845	6.23	1.73	2.64	14.53	0.28	水系
全省土壤	168	10.89	2.37	6.49	21.77	0.22	土壤
中生代花岗岩类岩石区	137	5.26	1.18	2.88	8.67	0.22	1
前寒武纪花岗岩类岩石区	56	5.84	1.22	3.59	8.61	0.21	2
鲁西地区变质岩类岩石区	85	5.41	1.22	2.74	8.35	0.23	3
胶南地区变质岩类岩石区	33	4.87	0.80	3.65	7.11	0.16	4
胶西北地区变质岩类岩石区	82	5.28	1.55	2.64	14.53	0.29	5
碳酸盐类岩石区	202	7.98	1.81	3.78	14.51	0.23	6
早白垩世砂砾岩区	40	6.50	1.27	4.41	11.18	0.20	7
晚白垩纪砂砾岩区	61	6.15	1.26	3.83	10.63	0.20	8
火山岩类岩石区	77	6.06	1.28	2.90	8.79	0.21	9
基性—超基性岩石区	18	6.73	2.14	4.23	11.95	0.32	10
玄武岩区	20	6.24	1.12	4.09	8.32	0.18	11
闪长岩类岩石区	14	6.71	2.08	4.11	9.18	0.31	12
泥岩、砂岩、泥灰岩区	20	6.71	1.75	3.73	10.41	0.26	13
潮土区	99	11.51	2.50	6.49	18.31	0.22	14
盐化潮土区	26	10.55	2.26	6.52	15.98	0.21	15
盐化土区	21	9.66	1.95	6.51	14.37	0.20	16
褐土区	10	9.45	1.34	7.99	11.96	0.14	17
黑土区	7	9.87	1.55	8.37	13.06	0.16	18
水稻土区	3	18.65	2.62	15.36	21.77	0.14	19
风砂土区	2	9.30	1.08	8.22	10.38	0.12	20

表中 As 含量单位 1×10^{-6} , 1~13 为山东山地丘陵地区水系沉积物数据, 14~20 为鲁西北—鲁西南平原及胶莱盆地区土壤数据。

2.2 山东省不同地质环境(背景)区砷的分布特征

从山东省砷地球化学图上看,全省砷的平均浓度并不高,有相当大的部分在正常范围内。水系底泥含砷量在 $2.64 \times 10^{-6} \sim 14.53 \times 10^{-6}$ 之间,均值为 6.23×10^{-6} (表 1)。其区域分布也并非均匀,由于受到(原生的)含砷较高的矿床或岩石及(后生)的矿山开采、选冶和工业“三废”排放的影响,在某些局部地区又形成一些含砷相对较高的区域。依全省砷元素分布特点,总体上可分为鲁中南—鲁东山地丘陵区及鲁西北—鲁西南平原区 2 个大的砷含量有些差异的地质环境(背景)区,其下又可分为数个砷分布具有各自特点的亚区(图 1)。

2.2.1 鲁中南—鲁东地质环境(背景)区(1)

该区面积约占全省面积的五分之三,为山地丘陵地貌单元,其间分布着若干小的山间平原和山前平原。此区地形切割较强烈,风化剥蚀作用较强,总体表现为地球化学亏损区。出露主要岩石类型有酸性片麻岩类和花岗岩类、碳酸盐岩类及中酸和中基性火山岩类,其为区域棕壤、褐土的成壤母质。岩石中化学组分对区内土壤、水系底泥、水体的化学组分具有决定性的影响。山东省内含砷较高的有色金属、贵金属及煤矿床分布在该区,矿床中砷组分的原生扩散和采冶迁移,是区内局部地带高砷背景形成的主要原因。该区又可分为 5 个亚区。

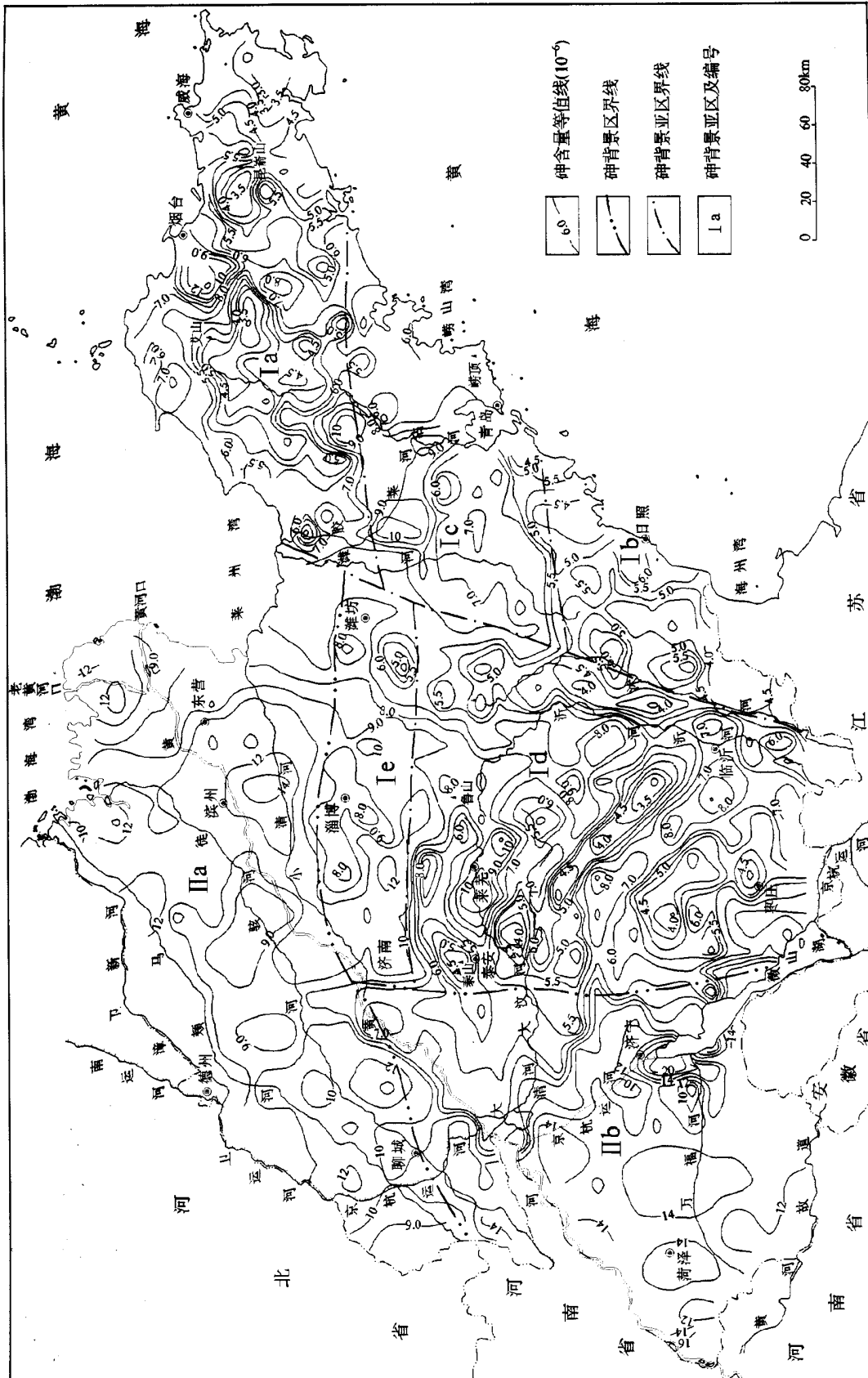


图1 山东省神地质球化学图

鲁中南-鲁东陆质地环境(背景)区(I): Ia-胶北山地丘陵亚区; Ib-鲁东南山地丘陵亚区; Ic-胶莱平原亚区; Id-鲁中山地丘陵亚区; Ie-淄博-临沂-临朐盆地亚区
 鲁西北-鲁西南陆质地环境(背景)区(II): IIa-鲁西北平原亚区; IIb-鲁西南平原亚区

2.2.1.1 胶北山地丘陵亚区(Ia 区)

大体位于昌邑以东,平度—海阳一线以北地区。山地丘陵地貌,近海有小范围的山前平原。出露岩石主要为中生代花岗岩类和太古宙—元古宙变质岩石。此区水系底泥 As 背景普遍低。中生代花岗岩区的水系底泥中 As 含量在 $2.88 \times 10^{-6} \sim 8.67 \times 10^{-6}$ 之间,平均值为 5.26×10^{-6} ,形成一个东西向的低砷带。太古宙—元古宙变质岩区的水系底泥中砷含量在 $2.64 \times 10^{-6} \sim 14.53 \times 10^{-6}$ 之间,平均值为 5.26×10^{-6} 。在该区北部的烟台—蓬莱沿海一带的元古宙碳酸盐岩和泥质岩石(蓬莱群)及新生代玄武质岩石分布区,As 含量稍高,在 $8 \times 10^{-6} \sim 12 \times 10^{-6}$ 之间。该区为国内著名金矿产区,载金硫化物中富含砷组分,在招远、莱州、龙口、牟平、海阳等地的一些重要金矿床的周围多有 As 异常分布,对环境产生程度不同的污染(包含部分工业“三废”排放污染)。

2.2.1.2 鲁东南山地丘陵亚区(Ib 区)

大体位于胶南—五莲—临沭一带的山地丘陵地貌单元区。该区出露主要岩石为太古宙—元古宙硅铝质变质岩石和中生代花岗质岩石,水系底泥中砷含量低,为 $3.65 \times 10^{-6} \sim 7.11 \times 10^{-6}$,平均值为 4.87×10^{-6} 。为全省砷背景最低的一个地区。该区含砷的金属矿床少,且规模小,目前尚未发现原生污染的高砷区。

2.2.1.3 胶莱平原亚区(Ic 区)

位于 Ia 区与 Ib 区中间的莱阳—胶州—安丘一带的平原(盆地)区。区内出露主要岩石为中生代中酸性火山岩及砂砾岩类岩石。水系底泥砷背景较 Ia 与 Ib 区稍高,在 $2.90 \times 10^{-6} \sim 11.18 \times 10^{-6}$ 之间,一般在 $6.06 \times 10^{-6} \sim 6.50 \times 10^{-6}$ 左右,在省内也属于低砷背景区。但在该区的诸城、坊子、平度等地存在工业“三废”排放形成的局部高砷地带。

2.2.1.4 鲁中山地丘陵亚区(Id 区)

大体位于济南—莱芜—临朐以南、平阴—滕州以东、潍河和沫河河谷(沂沭断裂带)以西的山地丘陵地貌单元区内(其间有小面积的山间平原)。该区出露主要岩石为太古宙变质花岗质岩石和古生代碳酸盐岩,少量中生代花岗质岩石。砷背景与胶北山地丘陵区基本相当。太古宙变质花岗岩区水系底泥中砷含量在 $2.74 \times 10^{-6} \sim 8.61 \times 10^{-6}$ 之间,均值为 5.84×10^{-6} 。碳酸盐岩区水系底泥中砷背景稍高,As 含量在 $3.78 \times 10^{-6} \sim 14.51 \times 10^{-6}$ 之间,均值为

为 7.98×10^{-6} 。在兖州、临沂等地有砷的“三废”污染。

2.2.1.5 淄博—临朐(盆地)亚区(Ie 区)

位于章丘—临朐一带的丘陵(盆地)地貌单元中。主要岩石为古生代碳酸盐岩和含煤岩系岩石。在含煤岩系的硫化物及古生界上部红色砂页岩中含有一定量的砷,因此,该区砷背景较高,水系底泥中含砷量一般在 $9 \times 10^{-6} \sim 14 \times 10^{-6}$ 之间,均值为 10×10^{-6} 。该区工业“三废”排放存在的砷污染,也是该区砷背景较高的一个原因。

2.2.2 鲁西北—鲁西南地质环境(背景)区(II 区)

该区位于 I 区的北部和西部,其界线在齐河—广饶以北(地貌上大体在小清河谷地,地质构造上为齐广断裂),东阿—微山以西(地貌上为骆马湖—南四湖洼地,地质构造上为湖带断裂)的黄泛平原区,该区面积约占全省总面积的五分之二。该区为大面积第四纪松散沉积物所覆盖,没有岩石出露。据钻探资料,第四纪沉积物厚度一般在 300~500 m,最厚处近 2000 m(东明县焦园),其下多为古生代碳酸盐岩,少数为太古宙变质岩石及中生代碎屑岩类。下伏地下深处的原岩化学成分对其上的第四纪沉积物基本不存在影响。该区土壤中砷含量在 $6.49 \times 10^{-6} \sim 21.77 \times 10^{-6}$ 之间,均值为 12.06×10^{-6} (为潮土、盐化潮土、盐化土、黑土、水稻土的平均值)。依据该区 As 分布特点,又可分为鲁西北和鲁西南 2 个平原亚区。

2.2.2.1 鲁西北平原亚区(IIa)

鲁西北平原亚区(IIa)和鲁西南亚区(IIb),大体以聊城—莘县分界(地貌上大体为徒骇河谷地,地质构造上为聊考断裂的北段)。该区主要沉积物为潮土,其次为盐化潮土、盐化土等。砷地球化学背景较低缓,在 $6.51 \times 10^{-6} \sim 18.31 \times 10^{-6}$ 之间,一般在 $9 \times 10^{-6} \sim 12 \times 10^{-6}$ 左右。但在该区的桓台、茌平、庆云、孤岛一带,砷背景较高,在 $14 \times 10^{-6} \sim 20 \times 10^{-6}$ 之间,为工业“三废”排放所致。

2.2.2.2 鲁西南平原亚区(IIb)

该区为省内最高的砷背景区。主要沉积物为潮土,少量黑土,水稻土和风沙土。土壤中砷含量在 $6.19 \times 10^{-6} \sim 21.77 \times 10^{-6}$ 之间,一般为 $14 \times 10^{-6} \sim 20 \times 10^{-6}$ 。其中济宁—金乡、梁山、成武、菏泽、东明、鄄城等地有范围不一的砷含量大于 14×10^{-6} 的区域(济宁—金乡一带达 20×10^{-6} 以上),为工业

“三废”排放污染所致。

3 加强对地质环境中砷污染的关注与地质环境保护

从前述的山东各个砷的地质环境分区中可以看出,作为原生地质环境,鲁中南和鲁东山丘陵区及鲁西北和鲁西南平原区(包括其下的各个亚区)内,水系沉积物底泥及土壤中,砷的背景均不高,在一般情况下不会形成砷的富集,对生物体造不成危害。但在山东东部胶北山地丘陵亚区(Ia区)内,由于该区是金矿产区,载金硫化物中富含砷组分,在招远、莱州等一些重要金矿床周围都有砷异常的分布,并有金属矿山“三废”排放对区内局部污染,形成局部地段土壤及水系底泥中砷含量的增高这种情况,应当引起人们的关注,加强地质环境保护,避免砷对人体的危害。但总体说,处于山地丘陵区地质环境中砷背景较低,矿山砷污染往往局限,对环境影响较小。

鲁西北和鲁西南平原区的2个亚区内,土壤中砷的背景相对较高,在桓台、孤岛、东明、成武等局部地区土壤中,砷的含量远高于地壳丰度值,其主要是由于工业“三废”排放形成的砷“异常”,这也是必须引起高度人们关注和注意解决的问题。

山东地质环境中砷的背景,总体上处于正常的和比较低的水平,还未发现原生地质环境形成高砷背景对人体危害的案例,但避免金属硫化物矿山开发及工业“三废”排放形成砷元素的富集及其对人体的影响的监控,以及加强地质环境中砷的地球化学行为的调查和研究、严格执行地表水环境质量标准及工业“三废”排放标准等,对维护好人类生存的地质环境,保护人类免受砷污染是至关重要的。

参考文献:

- [1] 庄金陵. 砷对世界地下水源的污染[J]. 矿产与地质, 2003, 17(2):177-178.
- [2] 唐森本. 环境化学与健康[M]. 北京:中国环境科学出版社, 1989, 186-189, 254.
- [3] M·J·M·Bowen. 元素地球化学[M]. 北京:地质出版社, 1979, 120-160.
- [4] 林年丰. 医学环境地球化学[M]. 长春:吉林科学技术出版社, 1991, 186-200.
- [5] 廖自基. 微量元素的环境化学及生物效应[M]. 北京:中国环境科学出版社, 1992, 124-161.
- [6] 王连方. 地下水砷含量及其与居民慢性中毒的关系[J]. 环境与健康, 5(5):22-23.
- [7] 李健. 环境背景值数据手册[S]. 北京:中国环境科学出版社, 1989, 83-89, 238.

Distribution Characteristics of Arsenic in Geological Environment in Shandong Province

KONG Qing-you

(China Mineralogy University, Beijing 100083, China)

Abstract: Arsenic content in geological environment in Shandong province is generally as follows(10^{-6}): all kinds of rocks are 4.87~7.89, soil is 10.89, and bed mud is 6.23. According to distribution characteristics of arsenic, Shandong can be divided into 2 large geological environment areas with arsenic in middle and south part of Shandong—mountain and breck area in eastern Shandong and 7 subareas. In each subarea, arsenic has a low geochemical background, while in plain area, arsenic has a high background. In general, there is a normal or rather low background in Shandong province, and examples have not been found in Shandong at present which will harm human beings' health due to high arsenic background. Thus, in order to prevent human beings from the harm of high arsenic, it is very important to strengthen geochemical survey and study of arsenic and protect geological environment.

Key words: Arsenic; geological environment; background; division; human being; Shandong province