

张超,张保祥,张吉圣,等.肥城市岩溶水水化学特征及形成机制[J].中国岩溶,2018,37(5):698-707.
DOI:10.11932/karst20180507

肥城市岩溶水水化学特征及形成机制

张超¹,张保祥¹,张吉圣²,邱燕²

(1.山东省水利科学研究院,济南 250013; 2.肥城市水资源办公室,山东 肥城 271600)

摘 要:系统分析地下水长期实测数据,并综合运用数理统计方法、水文地质学、水文地球化学的基本理论,探讨了肥城市水化学特征及其时空分布规律、水化学特征形成机制及水文地球化学过程。结果表明:肥城市地下水水化学类型主要为 $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4 - \text{Ca} \cdot \text{Mg}$ 型,部分为 $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{Cl} - \text{Ca} \cdot \text{Mg}$ 型和 $\text{HCO}_3 \cdot \text{Cl} - \text{Ca} \cdot \text{Mg}$ 型,主要阴离子由 HCO_3^- 向 SO_4^{2-} 和 Cl^- 偏移,总溶解固体(TDS)及总硬度呈明显增大趋势;地下水多数离子浓度从补给区经径流区到排泄区越来越高;方解石和石膏的溶滤作用是研究区内地下水水化学成分变化的主要影响因素,同时存在部分的盐岩溶解及阳离子交替吸附作用,而人类活动也是不可忽视的重要影响因素。

关键词:地下水;水化学特征;形成机制;肥城市

中图分类号: P641.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4810(2018)05-0698-10

0 引 言

地下水是人类不可或缺的水源,全球有超过 15 亿人把地下水作为饮用水源^[1]。据统计,全国约有 1/3 的城市供水以地下水作为主要供水水源,尤其是在干旱、半干旱的北方地区,地下水由于其水质良好,开发利用便捷,已成为区域主要供水水源,年实际开采量达 660 亿 $\text{m}^3 \cdot \text{a}^{-1}$ ^[2]。但近些年来,因盲目地发展经济,忽略了对环境的保护,尤其是针对“看不见”的地下水资源的保护,直接或间接地污染了地下水;另一方面,超量开采地下水导致的水文地质环境地质问题也加剧了地下水水质的恶化^[3-4]。地下水是水资源的重要组成部分之一,地下水质的恶化必定带来可利用地下水资源量的减少。当前较恶劣的地下水水质现状推动着水化学方面的研究,通过模拟实验法、水文地球化学等方法可识别出水质恶化的驱动力,能为在今后地下水开发利用过程中有针对性地采取相应措施,改善和提高水质,使有限的地下水资源发挥最大的社会效益。

山东省肥城市作为泰安市重要的工业区,近年来工农业用水总量不断增加,存在地下水过量开采、水环境恶化等环境水文地质问题。现已有相关学者针对肥城市内肥城盆地以及肥城矿区的地下水资源量、地下水水质及地下水污染成因做了分析,例如,2003 年,刘冬梅等^[5]分析了肥城盆地地质、地貌和水文地质条件,根据地下水水质现状,讨论其污染原因;2004 年,张兆强^[6]通过分析肥城矿区地下水水位和地下水水化学成分的变化,结合该区水文地质条件,对肥城矿区地下水资源量及水环境现状进行了科学评价,阐述了肥城矿区不同含水层地下水环境的时空变化规律;2014 年,仕玉治等^[7]以肥城矿区为研究对象,利用 AquaChem 4.0 软件识别矿井水化学特征与类型,明确了影响矿井涌水的各种因素之间的相关性,并据此结果结合研究区实际情况,提出了矿井水合理开发利用模式,为肥城地下水水资源可持续利用及地下水环境保护提出了建议;2015 年,崔素芳等^[8]以肥城盆地为研究对象,分析了主要离子的时空分布情况、总硬度和矿化度的变化趋势,揭示了近年来该区

资助项目:水利部“948”计划项目(201427);山东省省级水利科研与推广项目(SDSLKY201601)

第一作者简介:张超(1991—),男,硕士,从事水文学及水资源研究。E-mail: chao_zcn@163.com。

通信作者:张保祥(1966—),男,研究员,博士,研究方向为地下水资源开发与水环境保护。E-mail: baoliang.zh@126.com。

收稿日期:2017-09-26

地下水水质变化规律并分析了水质变化来源的影响因素,提出了相应的地下水保护措施。前人针对肥城市地下水水化学的研究仅限于某一特定区域或仅对其地下水水质特征进行分析探讨,没有深层次地探究其空间分布特征及形成机制。

本文针对肥城市北部当前的岩溶地下水水质现状,深入开展区域地下水水化学特征研究,以科学认识肥城市地下水水质变化规律及地下水与所处环境之间的相互作用关系,并根据其水质变化驱动力,采取针对性的措施,以期在当地更好地保护和可持续开采地下水资源提供科学依据。

1 研究区概况

肥城位于泰山西麓,东经 $116^{\circ}28' \sim 116^{\circ}59'$,北纬 $35^{\circ}53' \sim 36^{\circ}19'$,全境南北长 48.0 km,东西宽 37.5 km,总面积为 $1\,277.3\text{ km}^2$,耕地面积为 640.83 km^2 ,总人口 99.2 万人;多年平均降水量为 646.9 mm,多年平均水面年蒸发量为 $1\,224.5\text{ mm}$;地下水供水量占肥城市总供水量的 59%。

肥城市北部主要是以肥城盆地为主的康汇河流域,为独立完整的自流水向斜盆地,前震旦系花岗片麻岩和寒武、奥陶系石灰岩组成的中低山在盆地四周均匀分布。在其北部及东北部主要有花岗片、麻岩山地分布,风化作用强烈,在该区域内发育裂隙含水岩组,地下水埋深一般在 15 m 以内,水量较小。肥城盆地南部分水岭一带以裸露半裸露的寒武、奥陶系灰岩为主,发育岩溶裂隙含水岩组,水位埋深大,入渗补给以垂直渗透为主,是肥城盆地地下水重要的补给来源^[9]。肥城盆地北部岩溶裂隙发育明显,其主要含水层为第四系孔隙水含水岩组、石炭—二迭系砂岩裂隙及岩溶裂隙含水岩组、煤系基底奥陶系灰岩岩溶含水岩组。肥城盆地的中部及西部发育两个含水岩组,上部为第四系孔隙水含水层,地下水赋存介质以砂质黏土、砂土夹薄层黏土为主,并有砂砾层分布,砂砾层多为潜水或微承压水,涌水量较大,接受降水和地表水体的入渗补给;下部为奥陶系灰岩岩溶裂隙含水岩组,含水介质多为中、下奥陶系灰岩,单位涌水量较小。岩溶地下水以垂直渗透为主,水位埋深较大,地下水位受季节影响很大,年均变幅为 30~50 m,单井涌水量差别也很大,一般在 $30 \sim 180\text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 范围内。承压含水层水力坡度为 0.008%,水位埋深由东

向西逐渐变浅,在西南东平县以泉的形式溢出,但因水位下降,泉已干枯。

肥城市南部是以大汶河为特征的汶阳平原。在肥城市中部地下水分水岭一带分布有前震旦系花岗片麻岩,向南延伸由高到低,分布着广袤的冲积平原,其间零星分布着低山丘陵。分水岭周围的山区裂隙发育强烈,主要接受降雨补给,含水层主要由风化壳及构造裂隙构成,受季节变化影响较大^[10]。漕浊河北部及沿岸地区多为山前坡积和冲洪积平原,主要含水层为第四系孔隙水含水岩组。该区域内的地表及地下水受地势北高南低的影响,向南集中排泄于大汶河的支流漕浊河,间接或直接进入大汶河。

2 数据来源及处理

地下水长期深处地下环境之中,在其径流过程中不断与其所赋存的含水介质进行着物质、能量的交换,其水化学成分不断发生改变。其最终的水化学成分组成在某种程度上可反应其来源及所经历的物理化学等反应^[11-12]。运用地下水实测的水化学成分资料可分析地下水的形成和起源,研究地下水化学演化规律。

此次获取研究区 2015 年岩溶地下水样 23 组,历年岩溶水水质检测报告 270 份。取样点位置如图 1,其中蓝色点为历年水质取样点,红色点为 2015 年取样点分布。2015 年样品水化学测试由山东省水环境监测中心泰安分中心测试中心完成,执行标准《地下水质量标准》(GB/T14848—93)^[13]。检测环境:温度 $20 \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、湿度 $60 \pm 10\%$;检测使用的主要仪器设备:分光光度计、原子吸收光谱仪、原子荧光光谱仪。

2.1 主要离子统计

将所收集到的 293 份水样监测记录汇总进行分析,统计结果如表 1 所示。

20 世纪 90 年代,除个别企业自备井高于其他地区以外,水中总溶解固体(TDS)普遍含量较低,介于 $204 \sim 484\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间;pH 值介于 7.5~8.2 之间;特征阳离子主要为 Ca^{2+} ,含量介于 $66.9 \sim 137\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;其次为 Mg^{2+} ,处于 $10.2 \sim 17.7\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间, $\text{K}^{+} + \text{Na}^{+}$ 含量介于 $1.0 \sim 17.8\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;主要特征阴离子中为 HCO_3^{-} ,大部分地区介于 $126.1 \sim 353.2\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, Cl^{-} 含量较低,介于 $14.15 \sim 81.9\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间, SO_4^{2-} 含量介于 $8.65 \sim 52.8\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间。

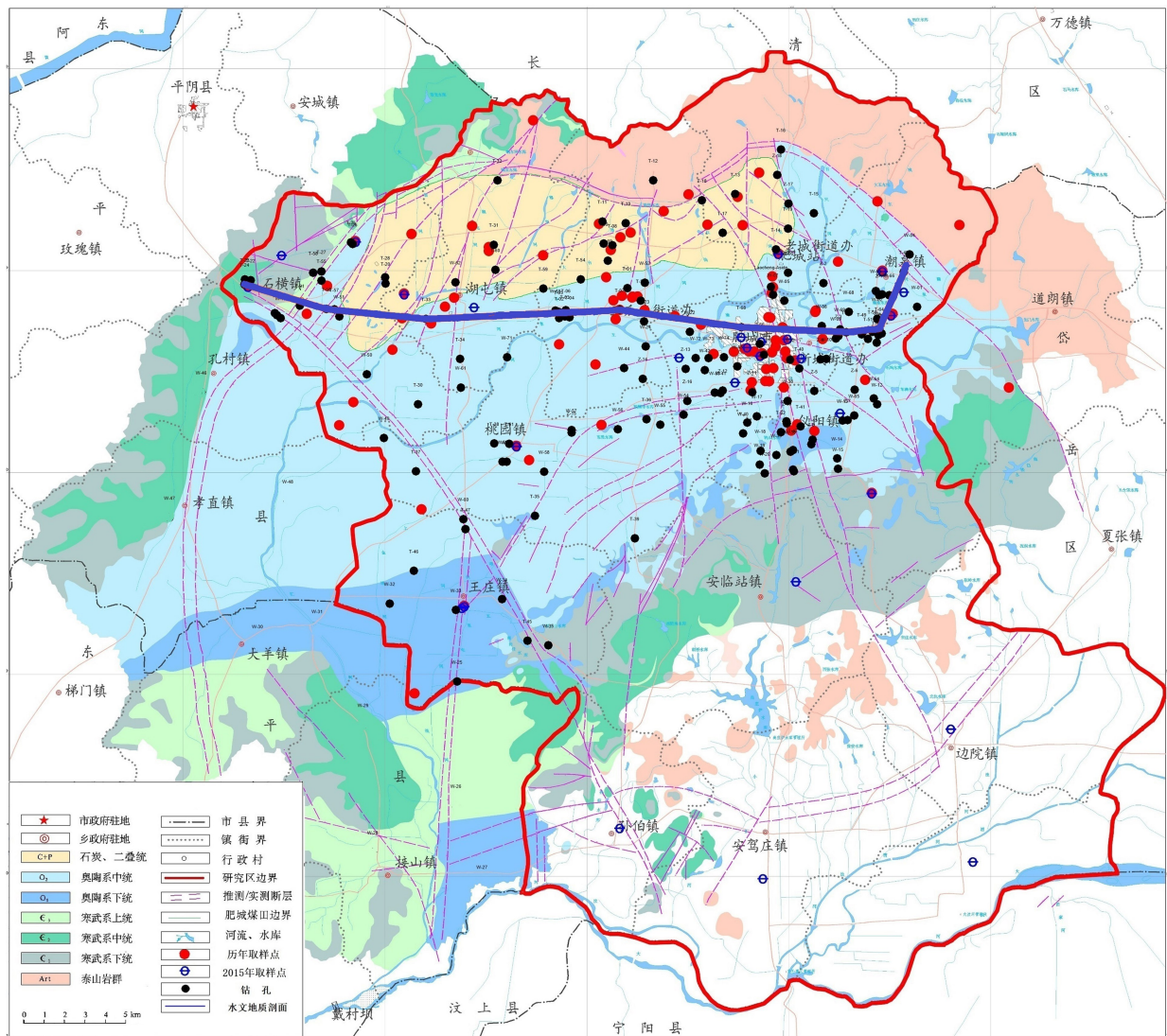


图 1 肥城市地下水取样点分布图

Fig. 1 Distribution map of groundwater sampling points in Feicheng City

在 2015 年各取样点的 TDS 均出现不同程度的增加,质量浓度介于 $330 \sim 821 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; pH 未发生明显改变;优势阳离子依然是 Ca^{2+} ,含量介于 $46.2 \sim 207 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,其次为 Mg^{2+} , $\text{Na}^{+} + \text{K}^{+}$ 含量依旧较低;优势阴离子仍旧是 HCO_3^{-} ,大部分地区含量介于 $208 \sim 374 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;但 Cl^{-} 和 SO_4^{2-} 却增加显著, Cl^{-} 由 1996 年的 $14.15 \sim 81.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 上升到 $24 \sim 149 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, SO_4^{2-} 从 $8.65 \sim 52.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $46.9 \sim 250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,增加最为显著,表明地下水中严重受到 SO_4^{2-} 的污染,阴离子由 HCO_3^{-} 向 Cl^{-} 和 SO_4^{2-} 偏移的趋势明显;研究区内地下水水化学成分的阳离子相对丰度关系为: $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^{+} + \text{K}^{+}$,阴离子的相对丰度为: $\text{HCO}_3^{-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^{-}$ 。

进行离子成分统计和相关性分析,探究其地下水水化学成分之间的相互关系,在某种程度上可揭示地下水水化学参数的相似、相异性及来源的一致性和差异性^[14-15]。根据地下水化学成分的 Pearson 相关系数矩阵(表 2),可看出与 Cl^{-} 质量浓度与 TDS 相关性最好,相关系数达 0.926; SO_4^{2-} 成分次之,与 TDS 的相关系数为 0.879; HCO_3^{-} 是研究区内地下水化学成分的主要阴离子,与 TDS 相关性尚可,相关性为 0.608。与 TDS 指标相关性较好的阳离子成分有 Ca^{2+} ,相关系数达到 0.919,证明方解石、白云石及石膏和盐岩的溶滤作用在影响 TDS 大小方面起着非常重要的作用,在地下水水化学成分的演化过程中, TDS 增加主要与 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^{-} 成分增加有关;主

表 1 1996—2015 年地下水水化学成分统计表

Table 1 Statistics of hydrochemical composition of groundwater from 1996 to 2015

年份	描述	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ +K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	TDS	pH
1996 年	最小值	65.70	10.20	1.00	126.00	8.65	14.50	204.00	7.50
	最大值	194.00	48.60	116.00	353.00	129.00	2 550.00	5 630.00	8.20
	平均数	106.34	20.70	29.27	245.80	62.01	601.88	1 629.60	7.86
	标准差	57.65	15.87	48.91	82.36	55.83	1 097.66	2 287.01	0.34
2002 年	最小值	64.50	4.86	1.75	181.00	11.50	8.15	248.00	7.00
	最大值	248.00	213.00	590.00	403.00	193.00	1 190.00	2 367.10	8.10
	平均数	106.38	26.53	38.67	278.12	61.17	90.77	462.58	7.53
	标准差	38.49	39.44	115.57	50.74	41.16	230.70	406.43	0.33
2008 年	最小值	68.10	12.40	2.00	188.00	23.10	18.80	244.30	7.40
	最大值	229.00	30.60	98.70	287.00	379.00	197.00	1 063.60	8.00
	平均数	95.47	19.93	24.55	245.35	100.36	45.17	408.15	7.59
	标准差	42.68	5.54	25.88	28.16	82.37	51.86	208.80	0.17
2015 年	最小值	46.20	24.20	8.90	171.00	46.90	24.00	330.00	7.30
	最大值	207.00	69.30	45.20	307.00	250.00	149.00	821.00	8.20
	平均数	112.82	37.98	19.69	246.43	128.47	68.63	518.39	7.81
	标准差	41.33	10.07	8.05	35.54	52.74	33.84	136.00	0.18

表 2 2015 年肥城市地下水化学成分的 Pearson 相关系数矩阵

Table 2 Pearson correlation coefficient matrix of groundwater hydrochemical composition in Feicheng City in 2015

	TDS	pH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ +K ⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
TDS	1								
pH	-0.462 *	1							
Ca ²⁺	0.919 **	-0.449 *	1						
Mg ²⁺	0.327	-0.123	-0.019	1					
Na ⁺ +K ⁺	0.395 *	-0.167	0.198 9	0.093 6	1				
Cl ⁻	0.926 **	-0.515 **	0.881 **	0.247 3	0.376 *	1			
HCO ₃ ⁻	0.608 **	-0.335	0.695 **	0.169 2	-0.178	0.569 **	1		
SO ₄ ²⁻	0.879 **	-0.322	0.699 **	0.417 *	0.509 **	0.703 **	0.237 2	1	
NO ₃ ⁻	0.706 **	-0.363	0.672 **	0.196 2	0.199 2	0.713 **	0.361 3	0.612 **	1

注: ** 在 0.01 水平上显著相关; * 在 0.05 水平上显著相关。

要阳离子 Ca²⁺ 与其他指标的相互关系中, Ca²⁺ 与 Cl⁻、SO₄²⁻、HCO₃⁻、NO₃⁻ 相关关系良好, 其中与 Cl⁻ 的相关关系达到 0.881, 可能是由于盐岩的溶解使得 Cl⁻ 进入地下水, 而盐岩带入的 Na⁺ 等与 Ca²⁺ 发生阳离子交换, 这是 Ca²⁺ 来源的重要方式之一, 但大量的 Ca²⁺ 来自于方解石、白云石的溶解。

2.2 水化学类型

水化学类型的分类是地下水水化学特征研究的

重要内容之一。利用 AquaChem 软件, 将上述地下水水样监测数据导入, 输出 Piper 三线图^[16] (图 2)。

由图 2 可知, 在 1996 年, 当时工农业规模以及人口数量都还未达到当前规模, 地下水开采量及工农业使用量都还在地下水开采可供给量之内, 地下水的水动力和水化学各项指标受外部因素的影响较小, 除某盐厂自备井中 Cl⁻ 严重超标外, 水质较为良好, 该时期肥城市境内水化学类型稳定, 水质状况良好, 以

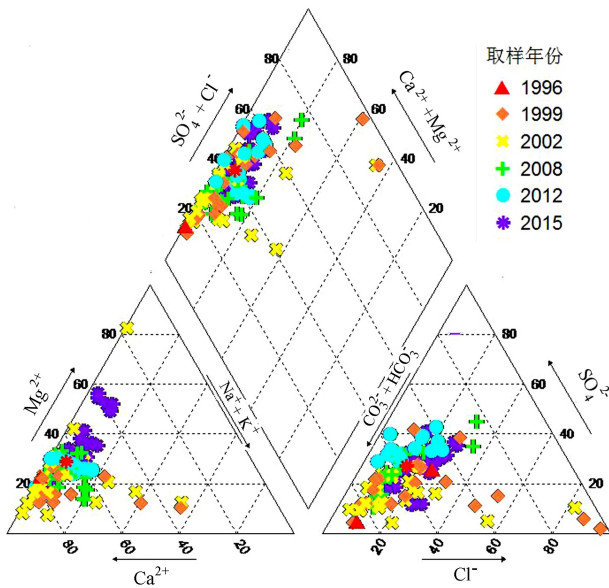


图 2 肥城市地下水水化学类型分类 Piper 三线图

Fig. 2 Piper trilinear graph showing the hydrochemical type of groundwater in Feicheng City

HCO_3-Ca 和 $\text{HCO}_3-\text{Ca} \cdot \text{Mg}$ 为主, 部分地段为 HCO_3-Mg 型。

20 世纪 90 年代开始, 各种工业项目的大量建厂以及农业机械化的发展, 人口不断增长, 用水总量呈快速发展的趋势, 地下水开采量急剧增加, 导致地下

水位下降。1999 年肥城市岩溶地下水水化学类型主要包括 HCO_3-Ca 型、 $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4-\text{Ca}$ 型, 分别占比 38.89% 和 22.22%, $\text{HCO}_3-\text{Ca} \cdot \text{Mg}$ 型、 $\text{HCO}_3 \cdot \text{Cl}-\text{Ca}$ 型各占 11.11%, 其他混合型水占 16.67%, 主要阳离子为 Ca^{2+} 与 Mg^{2+} , 阴离子 HCO_3^- 占绝对优势, 水质良好, 轻微受硫酸盐和 Cl^- 离子的污染。到 2012 年, 水化学类型以 $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4-\text{Ca} \cdot \text{Mg}$ 型和 $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4-\text{Ca}$ 型为主, 其中 $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4-\text{Ca} \cdot \text{Mg}$ 型地下水占比 76.47%, $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4-\text{Ca}$ 型地下水占比 23.53%。

21 世纪以来, 城区地下水开采增长势头得到控制, 开采量呈缓慢增长趋势。深层岩溶地下水的开采总量从 2000 年的 6 980 万 m^3 , 增加到 2012 年的 8 005 万 m^3 , 多年平均开采量为 7 450 万 m^3 。在 2015 年全区共取样 23 点, SO_4^{2-} 和 Cl^- 增加量显著, 氨氮、 NO_3^- 也均能检测出, 水化学类型发生改变, $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4-\text{Ca} \cdot \text{Mg}$ 型地下水所占比例已经达到了 64.29%。值得注意的是研究区地下水均检测出不同浓度的 NO_3^- , 含量从 0.43~34.1 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 不等。

2.3 主要水化学成分空间分布特征

综合分析肥城市地下水水化学成分各项指标的空间分布特征, 利用 Surfer 软件中选取克里金插值法作出肥城市 2015 年主要水化学成分的等值线图 (图 3), 由此可看出地下水化学场存在以下规律:

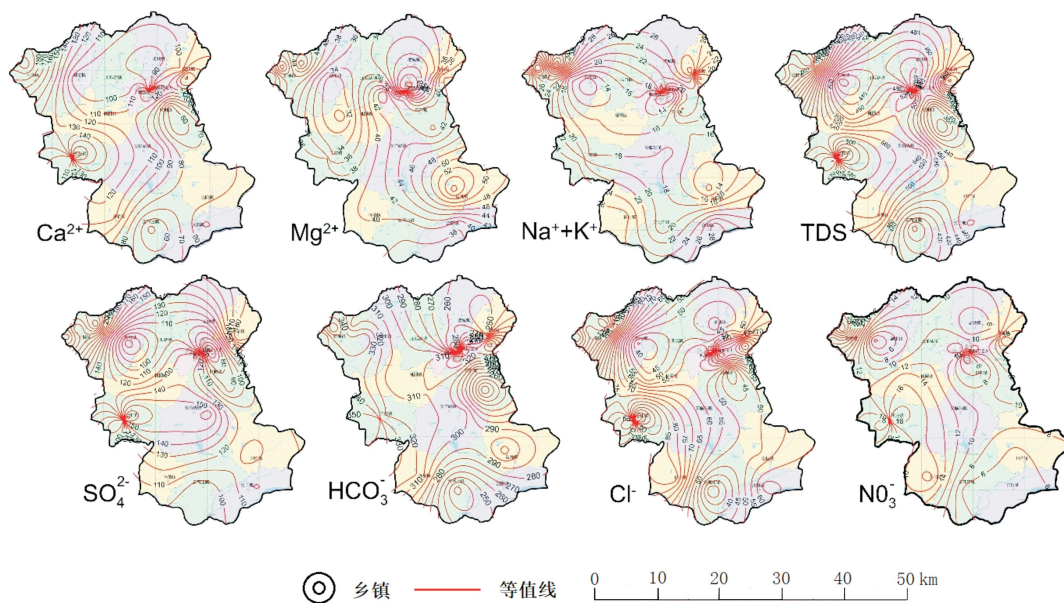


图 3 肥城市 2015 年地下水主要水化学成分空间分布图

Fig. 3 Spatial distribution map of main hydrochemical composition of groundwater in Feicheng City in 2015

(1) TDS 的变化规律在肥城盆地内由东北部向肥城盆地西南出口逐渐增高,符合传统意义上的地下水溶质含量从补给区到排泄区越来越高的分布特征。但肥城市北部实则是地下水补给区,也发生了 TDS 浓度过高的情况,说明人类活动强度在逐渐增加;肥城市北部分布有大量工矿企业,在该区域内工厂所排放的废气、废水间接或直接地污染到地下水,造成了该区域地下水 TDS 浓度的异常;

(2) 肥城市地下水中 SO_4^{2-} 的浓度具有北高南低的变化趋势,北部石横镇工业园区和肥城盆地西南排泄区普遍浓度较高,浓度均在 $160 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上;而低值主要集中在肥城市新城街道办事处,浓度在 $120 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下;

(3) TDS、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 质量浓度分布规律大致相同,突出表现存在三个明显的高值区,分别是肥城盆地东南部的新城街道办事处、西北部的石横镇和中西部的排泄区王庄镇附近。TDS 在 $520 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上, Cl^- 质量浓度大于 $70 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, SO_4^{2-} 质量浓度大于 $160 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, Ca^{2+} 质量浓度大于 $120 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

3 地下水水化学形成机制

3.1 Gibbs 图

Gibbs 将天然水组分的控制因素分为三个类型:降雨控制型、岩石风化型与蒸发作用型^[17-19]。本次研究利用 Gibbs 设计的半对数坐标图对研究区地下水的水化学形成机制进行了讨论。

将肥城市地下水水化学数据投到 Gibbs 图上(图 4), $\rho(\text{Na}^+ + \text{K}^+)/\rho(\text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{Ca}^{2+})$ 比值和 $\rho\text{Cl}^-/\rho(\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$ 比值小于 0.5, TDS 质量浓度介于 $330 \sim 821 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间。肥城市地下水取样点大部分落在 Gibbs 模型内,左下角及右上角部分均无水样点分布在内,所有水样点均位于岩石风化区域,分布较为集中,差异不明显。阳离子比值图中有一部分取样点落在了范围外,分析得知主要原因是 TDS 较高,但其 $\rho(\text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{Ca}^{2+})$ 值仍处于一个很小的区间;而根据水质数据, HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 含量过高导致了 TDS 过高,但在阴离子比值图中只参考了 Cl^- 和 HCO_3^- ,故阴离子图中所有取样点仍全部落在范围内。因此,可断定肥城市地下水化学成分的形成主要受水-岩相互作用的影响,受降雨控制和蒸发控制的影响不明显。

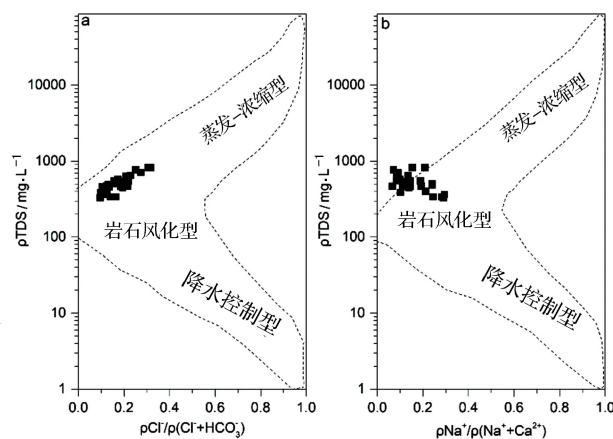
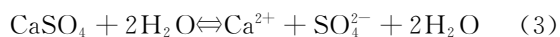
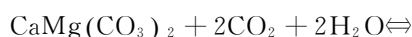
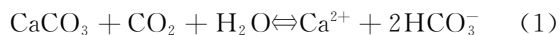


图 4 肥城市岩溶地下水 Gibbs 图

Fig. 4 Gibbs diagram depicting the mechanism controlling groundwater quality

3.2 溶滤作用

地下水再流动的过程中,不断跟流经的岩土进行物质交换,在水-岩相互作用下,使地下水成分发生一定量的改变,岩土中的一部分物质转入地下水中,地下水补充了新的成分,岩土失去了一部分可溶物质。 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 是地下水中主要优势离子。根据研究区实际地层矿物和地下水真实流动情况,认为研究区内地下水在流动过程中,地下水水化学组分含量的变化主要受到以下反应影响:



根据式(1)~(4),作出肥城市地下水离子比例系数关系图(图 5)。 $\gamma\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{Ca}^{2+}$ 比值均分布在 1:1 比值以下,表明研究区内地下水主要受石膏的溶解而不是硅酸岩^[20-21], Ca^{2+} 相对含量明显多于 SO_4^{2-} ,也表示有一定量的方解石(CaCO_3)或者白云石($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)溶解现象的存在。另一方面,通常情况下,如果 $\gamma\text{Mg}^{2+}/\gamma\text{Ca}^{2+} = 1$ 时,通常认为是由白云石($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)发生了溶滤作用而使得 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 进入地下水; $\gamma\text{Ca}^{2+}/\gamma\text{Mg}^{2+}$ 值大概分布在 1:1 线上下,在这条线下方的取样点,除发生白云石的溶解之外同时存在方解石的溶解,造成 Ca^{2+} 含量较 Mg^{2+} 高;这条线上方的点,其地理位置主要分布在肥城市中部山区。可由式(1)、(2)得出,如地下水中的

Ca^{2+} 和 HCO_3^- 仅来自于方解石,那么 $c(\text{Ca}^{2+})/c(\text{HCO}_3^-) = 1:2$,相反如果来源于白云石的溶解,这个比值大概是 $1:4$ 。由图 $\gamma\text{HCO}_3^-/\gamma\text{Ca}^{2+}$ 值可发现,所有点均分布在 $1:2$ 以下, Ca^{2+} 浓度相对偏高表明这些离子主要来源于方解石的溶滤作用,同时伴随有不同程度的白云石或者石膏的溶解和阳离子交

替吸附作用^[22]。 $\gamma(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})/(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ 均落在比值 $1:1$ 的趋势线附近,表明碳酸盐矿物和硫酸盐矿物的溶解是该研究区地下水成分形成的主要推动力,其主要水文地球化学过程是碳酸盐和硅酸盐的风化溶解,同时也含有少量的盐岩溶解。

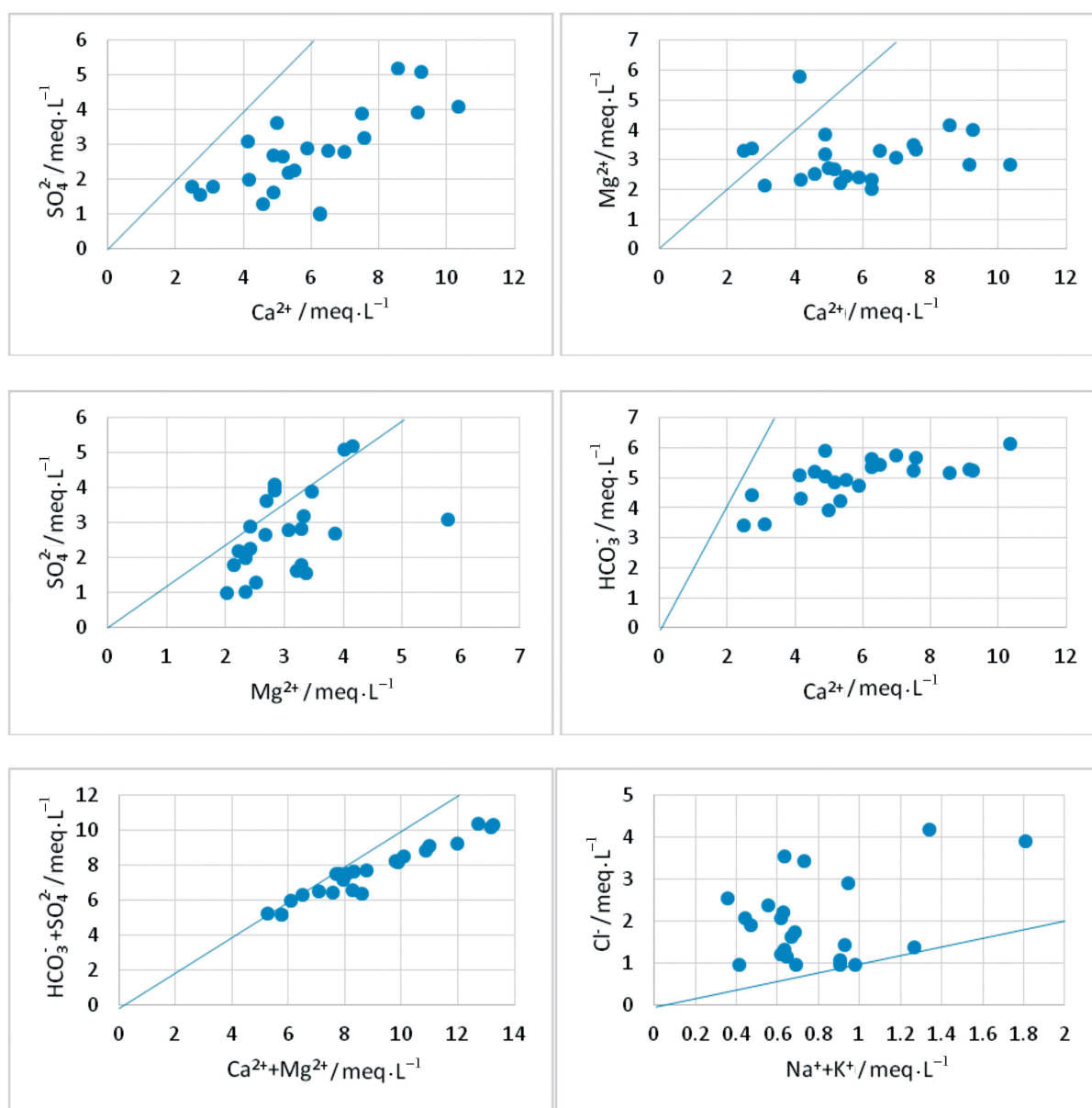


图 5 水化学离子比例系数图

Fig. 5 Hydrochemical relationships between the rates of the selected ions of water samples

当盐岩的溶滤作用在地下水成分形成起主导作用时, γCl^- 与 $\gamma(\text{K}^+ + \text{Na}^+)$ 的比值应为 $1:1$ 。 γCl^- 与 $\gamma(\text{K}^+ + \text{Na}^+)$ 图中,大多数水样点偏离 $1:1$ 等量线而位于该线左上部分,说明该区同时存在盐岩溶滤

作用和铝硅酸盐矿物的溶滤,但 $\text{K}^+ + \text{Na}^+$ 浓度很小,说明研究区内的铝硅酸盐和盐岩的风化溶滤较弱, Cl^- 含量浓度较高,可能说明地下水中有其他的 Cl^- 来源,如居民生活污水排放和农业面源污染

等^[23-24]。

3.3 阳离子交替吸附作用

在一定条件下,如果岩土表面带有负电荷,阳离子交替吸附是地下水化学成分的一个重要控制因素,会使得地下水成分发生改变。可利用氯碱指数(CA)研究地下水中是否存在阳离子交换交替吸附作用^[25]。

$$CA\ I = Cl^- - \frac{Na^+ + K^+}{Cl^-} \quad (5)$$

$$CA\ II = Cl^- - \frac{Na^+ + K^+}{SO_4^{2-}} + HCO_3^- + NO_3^- \quad (6)$$

通常情况下,当地下水中存在 Na^+ 、 K^+ 与含水

层中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 阳离子交换作用现象时,CA I 和 CA II 均为正;相应的,如果存在反离子交换作用,其 CA I 和 CA II 值将会为负值。从图 6 可看出,几乎全部取样点的 CA I 和 CA II 都大于 0,表明 Na^+ 、 K^+ 和 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 之间发生了阳离子交换,导致地下水中 Ca^{2+} 的增加, Na^+ 和 K^+ 的减少。地下水中发生硅酸盐矿物反应或者阳离子交换作用导致 Na^+ 和 K^+ 亏损,造成地下水中 Cl^- 含量相对增加较多,在 γ ($K^+ + Na^+$) 与 γCl^- 图中有体现,使得取样点分布偏向于直线上方。

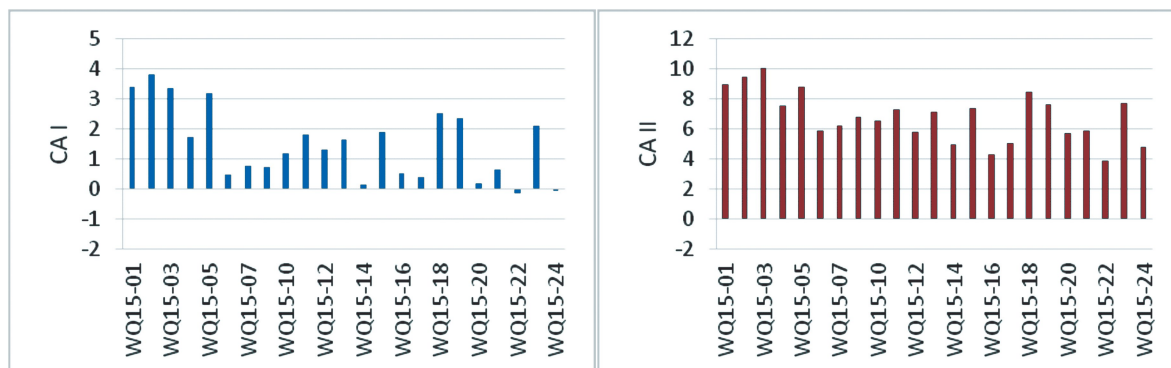


图 6 氯碱指数 CA I 和 CA II

Fig. 6 Chlor-Alkaline Index CA I and CA II indicating cationic adsorption

3.4 人类活动对地下水水化学成分的影响

人类长期对地下水水化学成分的影响主要体现在两个方面:长期开采地下水;工业废水、废气及城市生活污水任意排放。

长期开采地下水资源,地下水水位呈现持续下降趋势,造成含水层物质结构压密,导致地下水漏斗的形成,反过来,天然地下水运动速度及方向由于漏斗的存在而使渗流速度变快。一定程度上使得水与岩石的冲刷更为明显,岩土中的物质大量进入地下水,改变地下水的成分,溶滤作用明显增强^[26]。

肥城市内工矿企业众多,是泰安市重要的工业基地,其在工业快速发展的同时,工业“三废”未经处理或处理不完善又无秩序地乱排乱放。而含有有害物质的废气通过降雨溶解成为污染水体降落到地面,直接或间接的入渗到地下含水层中;生活污水中含有大量的氨基酸、蛋白质、尿素和肥皂以及细菌等各种无机物、有机物,这些物质中富含氮元素,在存在硝化菌的作用下会氧化成硝酸盐,使地下水硝酸盐含量升高。某企业自备井,其 NO_3^- 浓度由 1996 年的 $7.12\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 上升到 2015 年的 $23.4\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,增加了

228%(图 7);新城自来水某自备井,2000 年时 Cl^- 浓度为 $26.9\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,到 2015 年则达到了 $118\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,增长了 3 倍有余。研究区范围内地下水均存在不同程度的污染。

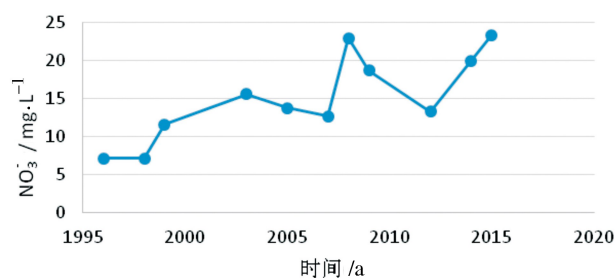


图 7 某工厂自备井 NO_3^- 浓度变化图

Fig. 7 NO_3^- concentration variation diagram of a factory

4 结 语

(1)20 世纪 90 年代,研究区岩溶水水化学类型以 HCO_3-Ca 型和 $HCO_3-Ca \cdot Mg$ 型为主,水质较为良好,受外部因素的影响较小;到 2012 年,水化学类型主要为 $HCO_3 \cdot SO_4-Ca \cdot Mg$ 型和 $HCO_3 \cdot SO_4-$

Ca 型, SO_4^{2-} 离子在全区范围内出现不同程度的增加; 2015 年, 主要水化学类型已转变成为 $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4 - \text{Ca} \cdot \text{Mg}$ 型, 其中还含有 $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{Cl} - \text{Ca} \cdot \text{Mg}$ 型以及 $\text{HCO}_3 \cdot \text{Cl} - \text{Ca} \cdot \text{Mg}$ 型, 主要阴离子由 HCO_3^- 向 SO_4^{2-} 和 Cl^- 偏移, TDS 呈明显增大趋势, 总硬度、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 浓度较高。

(2) TDS 空间分布及变化规律符合传统意义上的从补给区径流区到排泄区含量越来越高的特点, 大致由研究区东北部向肥城市西南部逐渐增高。但值得注意的是肥城市北部是地下水补给区, 但也出现 TDS、 SO_4^{2-} 及 Cl^- 浓度过高的情况, 说明人类活动强度在逐渐增加。

(3) 方解石和石膏的溶滤作用是研究区内地下水水化学成分变化的主要影响因素, 同时还发生部分的盐岩溶解、阳离子交替吸附等水文地球化学过程。此外, 人类活动造成的含水层结构变化、工农业产生的废水和城市生活污水也是影响地下水化学成分的重要因素。

参考文献

- [1] Smpat P. Groundwater shock: The polluting of the world's major freshwater stores[J]. World Watch, January/February, 2000:10-22.
- [2] 杜文堂, 王占辉, 冯更辰, 等. 邢台市岩溶水污染现状与演化趋势预测[J]. 中国岩溶, 2011, 30(3): 285-290.
- [3] 梁永平, 王维泰, 赵春红, 等. 中国北方岩溶水变化特征及其环境问题[J]. 中国岩溶, 2013, 32(1): 34-42.
- [4] 马振民, 刘立才, 陈鸿汉, 等. 山东泰安岩溶水系统地下水化学环境演化[J]. 现代地质, 2002, 16(4): 423-428.
- [5] 刘冬梅. 肥城盆地浅层地下水水质变化特征及水资源保护研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2003.
- [6] 张兆强. 肥城矿区地下水环境质量评价[D]. 青岛: 山东科技大学, 2004.
- [7] 仕玉治, 张保祥, 范明元, 等. 肥城盆地矿井水特征识别与开发利用[J]. 南水北调与水利科技, 2014, 12(1): 105-109.
- [8] 崔素芳, 张保祥, 范明元, 等. 肥城盆地地下水水化学演变规律研究[J]. 人民黄河, 2015, 37(3): 75-79.
- [9] 魏晓燕. 肥城盆地地下水动态数值模拟研究[D]. 济南: 济南大学, 2014.
- [10] 刘海娇, 张保祥, 范明元, 等. 肥城盆地岩溶地下水价值评价[J]. 人民黄河, 2014, 36(11): 74-76.
- [11] GB/T14848-93. 地下水质量标准[S]. 1993.
- [12] Singh K, Malik A, Sinha S. Water quality assessment and apportionment of pollution sources of gomti river (India) using multivariate statistical techniques: a case study[J]. Analytica Chimica Acta, 2005, 538(1-2): 355-374.
- [13] 吴春勇, 苏小四, 郭金森, 等. 鄂尔多斯沙漠高原白垩系地下水水化学演化的多元统计分析[J]. 世界地质, 2011, 30(2): 244-253.
- [14] 李会亚, 冯起, 陈丽娟, 等. 民勤绿洲灌区地下水水化学特征及其演化驱动机理[J]. 干旱区研究, 2017, 34(4): 733-740.
- [15] P J S Kumar, P D Delson, E J James. Evaluation of Groundwater Chemistry in Vaniyambadi Industrial Area with Special Reference on Irrigation Utility[J]. National Academy Science Letters, 2014, 37(6): 493-502.
- [16] 陆徐荣, 周爱国, 王茂亭, 等. Piper 图解淮河流域江苏地区浅层地下水水质演化特征[J]. 工程勘察, 2010(2): 42-47.
- [17] R J Gibbs. Mechanisms Controlling World Water Chemistry[J]. Science, 1971, 170(3962): 1088-1090.
- [18] X Rosario, A Kumar, L Giridharan, et al. Geochemical Assessment of Ground Water Quality in Cuddalore, Tamil Nadu, Se Coast of India[J]. World Applied Sciences Journal, 2012, 17(8): 1033-1039.
- [19] 王晓曦, 王文科, 王周锋, 等. 滦河下游河水及沿岸地下水水化学特征及其形成作用[J]. 水文地质工程地质, 2014, 41(1): 25-33.
- [20] CHEBBAH Mohamed, ALLIA Zineb. Geochemistry and hydrogeochemical process of groundwater in the Souf valley of Low Septentrional Sahara, Algeria[J]. African Journal of Environment Science and Technology, 2015, 9(3): 261-273.
- [21] Das B K, Kaur P. Major ion chemistry of Renuka lake and weathering processes, Sirmaur district, Himachal Pradesh, India[J]. Environmental Geology, 2001, 40(7): 908-917.
- [22] 陈盟, 吴勇, 高东东. 广汉市平原区浅层地下水化学演化及其控制因素[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2016, 46(3): 831-843.
- [23] 孙为奕, 吴勇, 卓勇, 等. 巴中市恩阳镇地区浅层地下水水文地球化学特征分析[J]. 科学技术与工程, 2016, 27(8): 114-120.
- [24] 彭聪, 何江涛, 廖磊, 等. 应用水化学方法识别人类活动对地下水水质影响程度: 以柳江盆地为例[J]. 地学前缘, 2017, 24(1): 321-331.
- [25] 党慧慧, 董军, 岳宁, 等. 贺兰山以北乌兰布和沙漠地下水水化学特征演化规律研究[J]. 冰川冻土, 2015, 37(3): 793-802.
- [26] 梁永平, 赵春红, 唐春雷, 等. 山西娘子关泉水及污染成因再分析[J]. 中国岩溶, 2017, 36(5): 633-640.

Analysis of hydrochemical characteristics and formation mechanism of karst water in Feicheng City

ZHANG Chao¹, ZHANG Baoxiang¹, ZHANG Jisheng², DI Yan²

(1. Water Resources Research Institute of Shandong Province, Jinan, Shandong 250013, China;

2. Water Resources Department of Feicheng City, Feicheng, Shandong 271600, China)

Abstract Feicheng City, located in the central part of Shandong Province, is rich in mineral resources and is a famous hometown of peach at home and abroad, and is one of the important industrial areas in Tai'an prefecture-level city. The topography of the study area shows the basic trend of high in east and low in west, and high in north while low in south. It inclines from northeast to southwest with a uplift topography in the middle. In the south, there is the Wenyang Plain, which is characterized by the Dawenkou basin; and in the north the Kanghui plain is characterized by the Feicheng basin. The city is divided into two major regions, i. e. the north and the south parts, which naturally comprises four terrain types as low mountains, hills, plains and waterlogged depressions. As an important industrial area in Tai'an City, the requirement for industrial and agricultural water in recent years has been increasing extremely, which has caused some environmental hydrogeological problems such as excessive groundwater exploitation and deterioration of water quality.

This paper takes the chemical composition of groundwater in Feicheng as the research object. It combines the hydrogeological conditions and the historical data of groundwater in the study area, and uses method of statistics for the study of hydrogeology and hydrogeochemistry on the basis of long-term measured data. The water hydrochemistry characteristics of the study area and its temporal and spatial distribution, the formation mechanism of water chemistry and hydrogeochemical processes were discussed. The results show that, (1) The chemical types of groundwater in the study area are mainly HCO_3-Ca and $\text{HCO}_3-\text{Ca} \cdot \text{Mg}$. The hydrochemical composition of water changed continuously, and the proportion of SO_4^{2-} and Cl^- in groundwater increased continuously. The main hydrochemistry type has changed to $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4-\text{Ca} \cdot \text{Mg}$, accounting for 64.29%, which also contains water types of $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{Cl}-\text{Ca} \cdot \text{Mg}$ and $\text{HCO}_3 \cdot \text{Cl}-\text{Ca} \cdot \text{Mg}$. The main anions shifted from HCO_3^- to SO_4^{2-} and Cl^- , TDS and total hardness showed a significant increase trend. (2) The spatial distribution and variation of the hydrochemical components in the study area are in line with the traditional characteristics from the recharge area to the discharge area through runoff area, and the distribution in discharge area is higher than that of recharge area. TDS is gradually increased from recharge area in northeast part to groundwater runoff zone and discharge zone in the southwest. The areas with poor groundwater quality are mainly distributed in Wangzhuang town and Shiheng town, which are the main industrial parks in the northwest. The water quality in the southern Wenyang plain is relatively good. (3) Through the application of hydrogeological, hydrogeochemical and statistical methods, Gibbs diagram and ion scale coefficient are used to map and analyze the main hydrogeochemical processes that form the groundwater hydrochemical characteristics of the Feicheng City. It shows that the leaching of calcite, dolomite and gypsum is the main factor causing the change of groundwater quality in the study area. At the same time, some hydrogeochemical processes occurred, such as salt rock dissolution and cation alternating adsorption, which makes the concentration of Na^+ and K^+ decreased and the concentration of Ca^{2+} and Mg^{2+} increased. Changes in aquifer structure caused by human activities and industrial wastewater and urban domestic sewage are also important factors in the transformations of groundwater composition.

Key words groundwater, hydrochemical characteristics, formation mechanism, Feicheng City

(编辑 黄晨晖)