

济南岩溶地下水化学成分的形成

万利勤^{1,2}, 徐慧珍², 殷秀兰², 李文鹏², 王庆兵³, 段秀铭³, 高赞东^{1,3}

(1. 中国地质大学, 北京 100083; 2. 中国地质环境监测院, 北京 100081;

3. 山东省地质环境监测总站, 济南 250013)

摘要: 本文研究济南岩溶排泄区地下水化学成分的形成。先用 Cl^- 和 NO_3^- 浓度作为示踪剂分析补给区的大气降水输入, 鉴别出西郊和平安店排泄区地下水没有被明显污染, 市区和东郊排泄区地下水受到明显污染, 污染主要来自当地浅层地下水或近地面土层。之后, 利用西郊排泄区的测试数据进行了横向径流带的水-岩作用定量分析, 与示踪剂研究结果一致, 市区和东郊排泄区地下水被明显污染, 同时提出地下水在径流过程中发生脱白云石化过程的趋势线。

关键词: 岩溶地下水; 水化学成分; 脱白云石化

中图分类号: P641.134

文献标识码: A

文章编号: 1000-3665(2008)03-0061-04

1 流场概述

根据“济南保泉供水系统研究”报告^[1], 济南泉域的流场可以概述如下:

济南泉域分布的碳酸盐岩, 以寒武系和奥陶系为主, 呈单斜构造, 自南而北依次出露, 至北沿平原区奥陶系过渡为隐伏型, 上覆第四系松散层(图1), 其中上寒武凤山组-中奥陶统构成主要含水层。

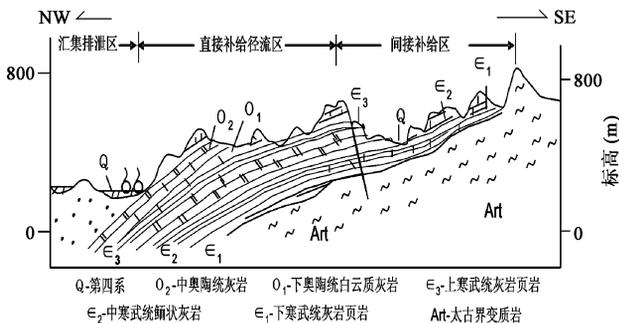


图1 济南岩溶水分带及地质剖面图^[1]

Fig.1 Zonation of groundwater in Carbonate rocks and geological section in Jinan^[1]

根据多年的地下水动态资料, 全年岩溶水水位与泉流量的动态曲线、降水量的分配有十分明显的对应关系, 降水对岩溶水地下水的补给关系非常明确。结合主要含水层出露的地形和岩性, 可以简单地勾画出

收稿日期: 2007-12-19; 修订日期: 2007-12-31

基金项目: 中荷合作项目中国地下水信息中心能力建设

作者简介: 万利勤(1973-), 女, 博士研究生, 主要从事地下水水资源环境调查研究工作。

E-mail: lqwan2000@sina.com

济南泉城纵剖面流场(图2)。

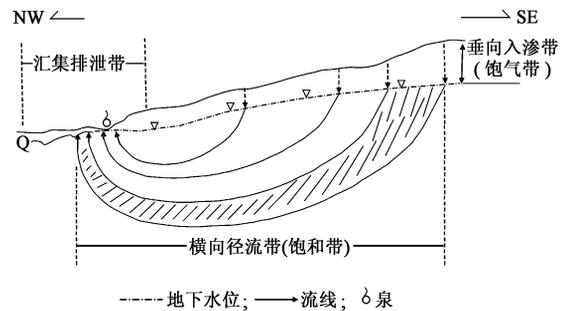


图2 济南岩溶纵剖面流场图

Fig.2 Groundwater flow pattern in vertical section in Jinan

从中提取一束流管(图2中阴影部分)进行分析, 可以分成三个带:

- (1) 垂向渗流补给带: 存在降水化学成分的输入;
- (2) 横向径流带: 存在水和岩石(矿物)的相互反应;
- (3) 汇集排泄带: 在此位置岩溶水和第四系松散层地下水发生水力联系。

在自然状态下, 岩溶水水头高于第四系地下水位时会发生顶托(垂直向上)补给; 在开采情况下, 岩溶水水头低于第四系地下水位时会发生二者水体的混合。那么在这三个带中地下水化学成分的形成, 源于相应的三种情况^[5]:

- (1) 通过输入源(系指降水)获得溶质;
- (2) 通过累进的水-岩石相互作用;
- (3) 通过和其他(上或下)层位水的混合。

2 垂向渗流补给带的输入分析

2.1 示踪剂 Cl^- 和 NO_3^-

在济南岩溶泉域选取 Cl^- 和 NO_3^- 作为示踪剂进

行补给带输入分析。

Cl^- 是一项保守成分,很少有分馏现象,具备以下两个特点:(一)当雨水单纯由海洋起源时,雨水 Cl^- 浓度基本上可视为海水成分的强烈稀释。这一点已在欧洲、美国和亚马逊河沿海一些地区得到证实^[2]。当气团和云雾在大陆上空行进时,不断吸收大陆上空的尘土和气体,包括天然和工业来源,它们会改变雨水中 Cl^- 浓度和 Cl^-/Na^+ 的比值;(二)一般情况下, Cl^- 在透水岩石中是不停留的^[3],除了蒸发岩(常见的第三系)以及含水层中的地下水滞留带以外,尤其在地下水的积极循环带,不会明显产生 Cl^- 离子。

NO_3^- 在溶解氧存在条件下,保持了惰性,并保留作为补给时段环境条件的标记。根据利比亚、尼日尔、苏丹、马里和阿尔及利亚的测年地下水,它们含有的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度接近或超出 11.3mg/L ($\text{NO}_3^- - \text{N}$ 饮用水标准)。在非洲,这个浓度主要考虑来自豆科植物的自然成因^[5]。

这两项指标用在济南岩溶泉域,能反映出岩溶水补给区大气降水的 Cl^- 输入值和降水通过土壤带后的 NO_3^- 含量,反映出地面植被的环境状况。

2.2 排泄区 Cl^- 和 NO_3^- 分析

本次研究采用 2006 年在排泄区的岩溶水化学分析样品共 21 件,其中,平安店 3 件(样品号 16、17、18),西郊 5 件(样品号 02、19、20、41、42),市区 7 件(样品号 48、49、50、51、52、53、55),东郊 6 件(样品号 27、29、30、32、33、34)。具体数据和样点分布位置参见“济南泉域排泄区岩溶地下水水化学特征”一文^[4]。

根据 $\text{Cl}^- - \text{NO}_3^-$ 关系分析(图 3),西郊和平安店的 8 件样品, Cl^- 分布在 $14.9 \sim 22.8\text{mg/L}$, NO_3^- 分布在 $8.6 \sim 18.1\text{mg/L}$ 。尽管取样点在空间上位置分散,但数据却相对集中,明显地反映出岩溶水补给区的输入值。根据英国中、东部地区 1972 ~ 1981 年的监测资料,现代平均降水的 Cl^- 含量对含水层的输入值为 7.9mg/L ,其中来自火电厂和重工业的非海相 Cl^- 的输入占 20%,把 Cl^- 含量低于 7.9mg/L 的地下水定义为非污染、工业化前的降水补给^[6]。又据北京地区 12 件地表水和基岩水的样品分析,确认 Cl^- 含量低于 6.8mg/L 的地下水为非污染、工业化前的补给^[7]。相比之下,西郊和平安店排泄区的 Cl^- 含量明显地表示降水输入携有非海相 Cl^- 来源,这部分 Cl^- 含量主要来自轻微的大气污染。

市区和东郊排泄区的 13 件样品, Cl^- 分布在 $25 \sim 54\text{mg/L}$, NO_3^- 分布在 $15 \sim 55\text{mg/L}$ 。以上数据分布和西郊、平安店排泄区对比,后者的 Cl^- 含量因为大气流动

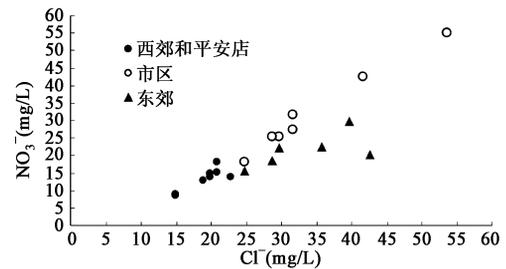


图3 济南岩溶水排泄区 Cl^- 和 NO_3^- 关系图

Fig. 3 Relationship between Cl^- and NO_3^- in Jinan Karst groundwater

使补给区的 Cl^- 输入值平滑化,分布相对集中,数值偏低一些。而市区和东郊的 Cl^- 含量明显发散,而且数据偏高一些,可能来自浅层地下水或近地面土层的污染(混合),一方面不同的混合比取决于岩溶水开采水头和第四系地下水位之差;另一方面浅层地下水或近地面土层污染程度在不同位置存在差别。

NO_3^- 代表了补给区输入范围的土壤和地面植被的环境影响。这里主要是用来辅助 Cl^- 离子的分析。同样道理,西郊和平安店排泄区样品的 NO_3^- 输入值相对集中,数据相对偏低,表示补给区地面环境的特征值。而市区和东郊却明显不同, NO_3^- 值分布发散,数值相应偏高,这样的分布数据不可能来自补给区的输入值,而是在地下水集中排泄区发生混合或污染的结果。

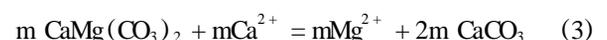
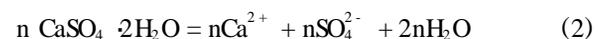
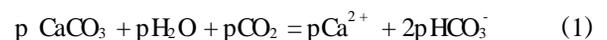
所以,西郊和平安店排泄区样品的 Cl^- 和 NO_3^- 含量反映了补给区的输入值,地下水在排泄区没有明显受到浅层地下水的混合,基本上代表了岩溶地下水的化学成分组成。

而市区、东郊排泄区样品反映出地下水在排泄区已明显受到浅层地下水或近地面土层的污染。

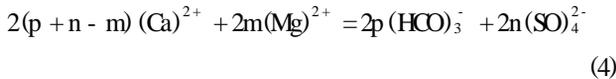
3 横向径流带的水 - 岩作用分析

3.1 化学平衡

济南岩溶泉域地下水补给大致可以分成两种情况考虑:(一)平面上分布的降水垂向入渗;(二)降水通过地面汇水,在岩溶洼地、河道以及断裂带的集中入渗。从地下水化学成分平衡出发,岩溶区典型的化学反应式有:



把上面三个平衡式改为用电荷平衡方程(charge - balance equation)^[8]表示。



这里在化学平衡方程中单位用 mmol/L,而在电荷平衡方程中单位要用 meq/L。

先将西郊和平安店、市区、东郊排泄区三组样品的数据用电荷平衡方程式进行判别^[9],在 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ (meq/L) — $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$ (meq/L) 关系图上(图4),可以分离出三组数据的分布区域。

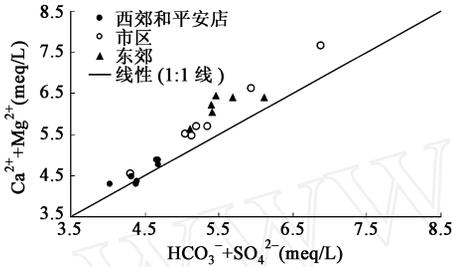


图4 济南岩溶水排泄区 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 和 $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$ 关系图

Fig. 4 Relationship between $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ and $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$ in Jinan Karst groundwater

(1) 平安店和西郊排泄区样品,相对而言比较接近图上的1:1线分布,说明这组数据最逼近电荷平衡方程式。

(2) 市区排泄区样品近似呈直线分布,直线的下端落入平安店和西郊样品分布区,直线的上端相对1:1线已有一定程度的偏离,说明这组样品在排泄区受到明显的混合,该直线相当于一混合线。这个结论与 Cl^- 和 NO_3^- 关系图的分析结果一致。

(3) 东郊排泄区样品,相对1:1线均有一定程度偏离,结合水文地质条件考虑,存在两种可能:(一)和市区相同,在排泄区水样受到污染,只是污染程度与市区不同;(二)可能是补给-径流-排泄整个水流过程的背景条件有所不同。

3.2 实测数据计算

从以上分析可以看出,在所有样品中,西郊排泄区5件样品受混合影响最轻微,可选作化学平衡的计算数据。

为减轻偶然性影响,采用西郊5件样品的平均值计算,得到:

$$\text{Ca}^{2+} = 3.30 \text{ Mg}^{2+} = 1.20 \text{ HCO}_3^- = 3.78 \text{ SO}_4^{2-} = 0.63$$

(以上单位均为 meq/L)

再计算电荷平衡误差 E(charge-balance error)^[9]

$$E = \frac{zm_c - zm_a}{zm_c + zm_a} \times 100\% \quad (5)$$

式中:E——电荷平衡误差;

z——离子价数;

m_c ——阳离子的 mmol/L 值;

m_a ——阴离子的 mmol/L 值。

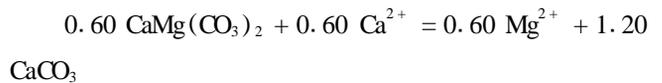
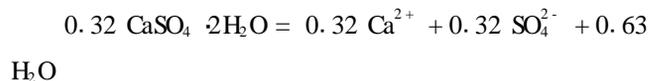
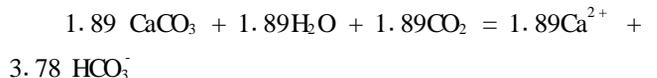
计算得到:

$$E = \frac{(3.3 + 1.20) - (3.78 + 0.63)}{(3.3 + 1.20) + (3.78 + 0.63)} \times 100\% = \frac{0.09}{8.91} \times 100\% = 1\%$$

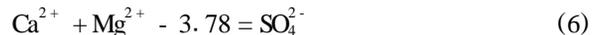
误差值说明水和岩石(矿物)之间存在平衡关系,而且四种离子的比例关系基本上符合化学平衡方程式。

再对公式(4)进行系数计算,得到:

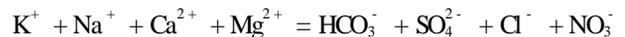
$m = 0.60, p = 1.89, n = 0.32$,系数 $(p + n - m)$ 的实测值为 1.65,而计算值为 1.61,相对误差为 2.4%。由此得到化学平衡方程式为:



在实际问题中,不同排泄点的径流长度(补给-径流-排泄的水流距离)是不同的,例如平安店、西郊和市区就有明显区别。对于一个具有相同补给环境(或输入值)的流线而言, CO_2 的输入趋向稳定^[4,10],因为它和地面土壤以及植被分布有关,这一点和 NO_3^- 输入是相似的原理。我们可以认为式(1)中的 HCO_3^- 是常数,而流线长短差异只是由式(2)、(3)引起。所以引入 $\text{HCO}_3^- = 3.78$ (meq/L),利用简单的电荷平衡方程式(6)来判别:



通过 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} - 3.78$ 和 SO_4^{2-} 关系图(图5)分析,认为流线可以有长短,但均应在1:1线上分布。在排泄带的任何混合(或污染)都会扰乱 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 之间的比例分配,因为任何发生过混合(或污染)的样品,其主要成分的电荷平衡方程式应该是:



所以从图5可以看出:

(1) 平安店和西郊的样点数据最逼近1:1线,说明了脱白云石化反应的过程;

(2) 市区的样点仍然近似呈一条混合直线分布,直线的一端逼近1:1线,另一端却远离,再次证明受到浅层地下水的混合影响,并且偏离脱白云石化过程线;

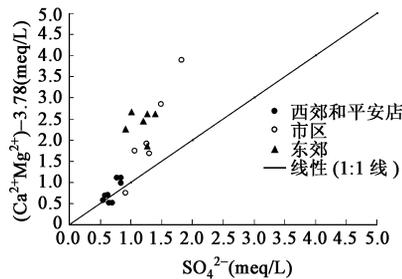


图5 济南岩溶水 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} - 3.78$ 和 SO_4^{2-} 关系图

Fig. 5 Relationship between $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} - 3.78$ and SO_4^{2-} in Jinan Karst groundwater

(3) 东郊样点的分析同图4上的分析结果。

4 结论

在图4上,市区和东郊的数据相对1:1线都有所偏离,但没有图5上表示的明显,这是因为任何污染成分和矿物溶解成分的区别在于:前者主要成分之间没有固定比例,而后者都有固定的比例。当上述污染发生时,水中的 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 和 $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$ 都会增长,但它们之间的成分不遵守矿物溶解的化学平衡方程式(式1~3),也就是不按1:1线分布。而图5用来单纯描述脱白云石化的过程,如果样品没有污染(混合),那么地下水在相同岩层中运动,沿流线延长,其水质会沿1:1线分布。

在图4和图5上,市区地下水样品分散状分布和近似直线排列,而东郊样品相对而言呈团群状分布,这种分布格局提示我们市区和东郊岩溶水的补给和径流过程可能存在不同,而西郊、平安店和市区之间,在补给和径流过程中应该是相同的,只不过在排泄区的混合导致了区别。

所以西郊、平安店和市区,地球化学过程基本等同,在空间位置上相邻,作为补给、径流、排泄系统而言,同属一个系统。而市区和东郊,虽空间位置相邻,但地球化学过程存在明显差异,原因尚待进一步研究。

参考文献:

- [1] 李铁锡,邢立亭,康凤新,等. 济南保泉供水系统研究 [R]. 济南:山东地矿工程勘察院, 1998.
- [2] Appelo, C. A. J. and Postma, D. Geochemistry, groundwater and pollution [M]. 1993: 22 - 24.
- [3] Georg Matthes. The Properties of Groundwater [M]. A Wiley-Interscience Publication John Wiley & Sons, 1982, 255.
- [4] 徐慧珍,段秀铭,高赞东,等. 济南泉域排泄区岩溶地下水水化学特征 [J]. 水文地质工程地质, 2007, 34(3): 15 - 19.
- [5] W. M. Edmunds. Groundwater nitrate as a palaeoenvironmental indicator [J]. Geochemistry of the Earth's Surface, 1999, 35 - 38.
- [6] W. M. Edmunds, P. L. Smedley. Residence time indicators in groundwater: the East Midlands Triassic sandstone aquifer [J]. Applied Geochemistry, 2000, 15: 737 - 752.
- [7] 李文鹏,殷秀兰,徐慧珍,等. 中荷合作项目“中国地下水信息中心能力建设”2007年度工作进展报告 [R]. 北京:中国地质环境监测院, 2007: 19.
- [8] M. Gabriela Qarcia, Margarita del V. Hidalgo Miguel A. Blesa. Geochemistry of groundwater in the alluvial plain of Tucuman province, Argentina [J]. Hydrogeology Journal, 2001(9): 597 - 610.
- [9] Freeze, R. A. and J. A. Cherry. Chemical Properties and Principles [M]. Prentice-Hall, Inc., 1979: 96 - 97.
- [10] 王瑞久,王怀颖. 太原西山中奥陶统脱白云石化定量研究 [J]. 中国岩溶, 1984, 2: 1 - 11.

Formation of hydrochemistry components of karst groundwater in Jinan

WAN Li-qin^{1,2}, XU Hui-zhen², YIN Xiu-lan², LI Wen-peng², WANG Qing-bing³, DUAN Xiu-ming³, GAO Zan-dong^{1,3}
(1. China University of Geoscience, Beijing 100083, China; 2. China Institute of Geoenvironment Monitoring, Beijing 100081, China; 3. Shandong Geoenvironment Monitoring Station, Jinan 250013, China)

Abstract: Formation of hydrochemistry components in discharge areas in Jinan was researched. Inert chemical tracers such as Cl^- and NO_3^- were used to be analyzed atmospheric input from recharge areas. The result showed that groundwater in Xijiao and Ping'andian recharge areas was not polluted clearly. Groundwater in urban was polluted distinctly by local shallow groundwater and surface soil. Then, water-rock interaction along the horizontal flow pathway was quantitatively analyzed through hydrochemical data from Xijiao. Compared to tracer result, consistent result appeared that groundwater in urban was polluted obviously. Meanwhile, trendline of Dedolomitization process was put forward during groundwater movement.

Key words: Karst groundwater; hydrochemistry components; dedolomitization

责任编辑:王宏