

周长松,邹胜章,朱丹尼,等.岩溶地下水样品 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 野外测试值与实验室测试值对比研究[J].中国岩溶,2017,36(5):684-690.
DOI:10.11932/karst2017y33

岩溶地下水样品 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 野外测试值与 实验室测试值对比研究

周长松¹,邹胜章¹,朱丹尼¹,谢浩^{1,2},陈宏峰¹,俞建国¹

(1. 中国地质科学院岩溶地质研究所/国土资源部、广西岩溶动力学重点实验室/岩溶生态系统与石漠化治理重点实验室,广西 桂林 541004;
2. 中国地质大学(北京),北京 100083)

摘要:为了阐明岩溶区地下水中 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 质量浓度野外测试与实验室测试结果间的差异,于2011年至2013年先后在遵义、河池、娄底3个城市采集枯、丰水期地下水样品85组,通过比值法对3个地区干湿季节岩溶地下水样中 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 质量浓度野外与实验室测试结果进行对比。结果表明:85组样品中有88.2%的采样点存在 Ca^{2+} 野外值(Ca_Y)大于实验值(Ca_S),64.7%的采样点存在 HCO_3^- 的野外值(HCO_{3Y})大于实验值(HCO_{3S});(Ca_Y/Ca_S)平均值为1.11,主要集中在1.0~1.2之间(占总数的70%);($\text{HCO}_{3Y}/\text{HCO}_{3S}$)平均值为1.02,主要集中在0.95~1.1之间(占总数的75%)。野外滴定过程中的人为随机误差是造成两种离子质量浓度野外测试值普遍高于实验室测试值的主要原因。

关键词:地下水;岩溶区;比值法;钙;重碳酸根

中图分类号:P641.73

文献标识码:A

文章编号:1001-4810(2017)05-0684-07

随着我国城市化的发展,地下水开发力度逐年加大,许多地区出现了地下水位下降^[1-2]、水质污染^[3]、水资源短缺^[4]等水资源环境问题。针对这些问题,国内外学者及有关机构、部门陆续开展了大量的地下水污染调查、水资源评价等的工作^[5-7]。在这些工作开展的过程中,野外测试技术由于具有便捷和及时性^[8-11],实验室测试技术由于具有高精度性^[12-13]均得到了广泛应用。然而,野外现场与实验室所处的测试环境往往不同,如野外测试常会受到人为、自然(降雨、蒸发)等因素的影响,实验室测试常会受到水样温度、压力、酸碱度、氧化还原变化的影响^[14-15],造成两种测试结果存在一定差异。这种差异有多大?是否有规律可循?目前国内外相关对比研究还比较缺乏^[10,16]。由于野外测试数据常常是调查分析的第一手参考资料,有时甚至是唯一资料,其准确与否不仅关系到野外调查工作的质量,而且关系到数据本身的

可借鉴性。因此,掌握同一水质指标野外测试值与实验室测试值间的差异具有重要的现实意义。本文以岩溶区地下水中 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 质量浓度两个特征指标为研究对象,比较 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 质量浓度在不同地区、枯丰季节条件下野外和实验室测试值的差异,并分析其产生差异的原因,为提高地下水调查质量和地下水化学方面的研究提供借鉴。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

本文选择了遵义市、河池市、娄底市3个以岩溶地貌为主的地级市为研究区。遵义市位于云贵高原向湖南丘陵和四川盆地过渡的斜坡地带,在云贵高原的东北部,东经 $105^{\circ}36'$ ~ $108^{\circ}13'$ 、北纬 $27^{\circ}8'$ ~ $29^{\circ}12'$ 。地形起伏大,地貌类型复杂,岩溶面积约占

基金项目:国家重点研发计划专项(2017YFC0406104);国土资源部地调项目(1212011121166、1212011121164、DD20160300、DD20160302);广西
基金项目(2016JJA150091);环境保护部公益性行业专项(2016A101)

第一作者简介:周长松(1987—),男,助理研究员,研究方向为水文地质与环境地质。E-mail: zhouchangsongsx@163.com。

收稿日期:2017-02-06

全市土地面积的 75%。属亚热带季风气候区,多年平均降雨量 1 015.2~1 223.7 mm。河池市位于广西西北边陲、云贵高原南麓,东经 $106^{\circ}34'$ ~ $109^{\circ}09'$ 、北纬 $23^{\circ}41'$ ~ $25^{\circ}37'$ 。地形起伏大,地貌以峰丛洼地为主,岩溶面积约占全市土地面积的 66%。属亚热带季风气候区,年平均降雨量 1 200~1 600 mm。娄底市位于湖南省中部,地理坐标为东经 $110^{\circ}45'$ ~ $112^{\circ}31'$ 、北纬 $27^{\circ}12'$ ~ $28^{\circ}14'$ 。地势西高东低,呈阶梯状倾斜,地貌以岩溶丘陵为主,岩溶面积约占全市土地面积的 62%。属中亚热带大陆性季风湿润气候区,多年平均降雨量 1 300~1 400 mm。

1.2 样品采集、测试与质量控制

于 2011—2013 年先后在遵义市、河池市和娄底市采集地下水枯、丰水期样品合计 85 组,每组样均进行野外测试与实验室测试,其中有 80 组为枯、丰季节对照样(表 1)。采样点均位于城区及其周边范围内,空间分布相对分散,水点类型为岩溶泉。每组样品采样量为 600 mL,用塑料矿泉水瓶密封盛装。现场完成 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 质量浓度等指标的测试工作,其中 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 质量浓度野外测试仪器分别为 Aqua-merck 牌 Ca 测试盒(精度范围为 2~200 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)和 HCO_3^- 测试盒(精度范围为 0.1~10 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)。样品取回后及时送到国土资源部岩溶地质资源环境监督检测中心进行测试。

表 1 各城市枯、丰水期地下水采样点和样品数

Table 1 Sampling sites and numbers of groundwater samples in Zunyi, Hechi, Loudi City

地区	遵义	河池	娄底	合计
丰水期/组	10	12	19	41
枯水期/组	12	12	20	44
枯丰期对照/组	9	12	19	40
采样点数量/个	12	12	20	44

在样品采集过程中,按照 DZ/T0130—2006 的质量控制要求采集 3 组平行样,通过允许相对偏差计算公式: $Y = 11.0 \cdot C \cdot X - 0.28$ (其中对 Ca^{2+} 和 HCO_3^- , $C=1.5$),测试项目 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 相对偏差 $< 10\%$,在允许偏差范围内。

1.3 数据处理与分析

采用 SPSS 19.0 和 Excel 2003 对测试结果进行统计分析。

1.4 评价方法

采用 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 质量浓度野外测试结果与实验室测试结果的比值,来揭示不同地区、不同季节及人为操作等因素下差异。

2 结果与分析

Ca^{2+} 、 HCO_3^- 质量浓度的野外测试值分别用 Ca_Y 、 HCO_{3Y} 来表示,实验室测试值用 Ca_S 、 HCO_{3S} 来表示,测试结果统计见表 2。

2.1 地下水 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 浓度总体分布

Ca^{2+} 质量浓度野外测试值范围为 44.0~216.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,均值为 103.47 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,主要分布在 80~120 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间,占总数的 63%; Ca^{2+} 质量浓度实验室值范围为 40.22~183.10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,均值为 94.44 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,主要分布在 70~110 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间,占总数的 66%; Ca^{2+} 质量浓度野外值大于实验值的数据组数为 75 组,占总数的 88.2%。

HCO_3^- 质量浓度野外测试值范围为 79.30~561.20 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,均值为 272.42 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$;实验室值范围为 80.15~508.69 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,均值为 267.71 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$;野外测试值与实验室值主要分布在 200~350 之间,分别占总数的 76%和 77%;野外值大于实验值的数据组数占总数的 64.7%。

表 2 地下水 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 野外和实验室测试值分布统计

Table 2 Statistics of Ca^{2+} and HCO_3^- concentration in groundwater from field and laboratory tests

	分布区间/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$									极小值/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	极大值/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	均值/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
	60 以下	60~70	70~80	80~90	90~100	100~110	110~120	120~130	130 以上			
Ca_Y /个	4	3	6	12	15	16	10	7	12	44.00	216.00	103.47
Ca_S /个	4	6	15	17	14	10	8	1	10	40.22	183.10	94.44
	分布区间/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$									极小值/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	极大值/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	均值/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
	100 以下	100~150	150~200	200~250	250~300	300~350	350~400	400~450	450 以上			
HCO_{3Y} /个	5	2	4	14	31	20	6	2	1	79.30	561.20	272.42
HCO_{3S} /个	3	4	4	15	30	20	8	0	1	80.15	508.69	267.71

进一步用野外测试值和实验室分析值的比值来量化二者的差异(表 3),85 组数据中, (Ca_Y/Ca_S) 最大值为 1.48,最小值为 0.59,平均值为 1.11,主要集中在 1.0~1.2 之间,占总数的 70%,在 1.0 以下和 1.25 以上零星分布。($\text{HCO}_{3Y}/\text{HCO}_{3S}$) 最大值和最小值分别为 1.26 和 0.82,平均值为 1.02,主要集中

在 0.95~1.1 之间,占总数的 75%,在 0.9 以下和 1.2 以上零星分布。

综合以上分析可以得出:① Ca^{2+} 和 HCO_3^- 质量浓度野外值测试值总体上大于实验室分析值;②两种离子质量浓度野外值的波动范围较实验室值大;③野外值与实验室值间差异, Ca^{2+} 要明显大于 HCO_3^- 。

表 3 地下水(Ca_Y/Ca_S)和($\text{HCO}_{3Y}/\text{HCO}_{3S}$)描述统计

Table 3 Descriptive statistics of Ca_Y/Ca_S and $\text{HCO}_{3Y}/\text{HCO}_{3S}$ in groundwater

比值	分布区间/组									极小值	极大值	均值
	0.9 以下	0.90~ 0.95	0.95~ 1.0	1.00~ 1.05	1.05~ 1.10	1.10~ 1.15	1.15~ 1.20	1.20~ 1.25	1.25 以上			
Ca_Y/Ca_S	3	3	5	19	13	19	9	5	9	0.59	1.48	1.11
$\text{HCO}_{3Y}/\text{HCO}_{3S}$	5	7	24	27	13	5	1	2	1	0.82	1.26	1.02

2.2 干湿季节地下水 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 浓度分布

由表 4 可知,丰水期 Ca^{2+} 质量浓度野外测试值范围为 44.00~170.00 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,实验室值范围为 40.22~167.50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,有 77.5%的水点野外测试值大于实验室值;枯水期 Ca^{2+} 质量浓度野外测试值

范围为 60.00~176.00 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,实验室值范围为 40.43~163.10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,有 95.0%的水点存在野外测试值大于实验室值,枯水期(Ca_Y/Ca_S)>1 的比例显著高于丰水期。

表 4 干湿季节 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 描述统计

Table 4 Descriptive statistics of Ca^{2+} and HCO_3^- in dry and wet seasons

季节	组数	Ca			HCO_3		
		Ca_Y 范围(均值)/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Ca_S 范围(均值)/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	(Ca_Y/Ca_S) >1 比例/%	HCO_{3Y} 范围 (均值)/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	HCO_{3S} 范围 (均值)/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	($\text{HCO}_{3Y}/\text{HCO}_{3S}$) >1 比例/%
丰水期	40	44.00~170.00 (94.60)	40.22~167.50 (91.51)	77.5	79.30~445.30 (267.5)	80.15~383.42 (268.46)	47.5
枯水期	40	60.00~176.00 (105.43)	40.43~163.10 (91.57)	95.0	79.30~561.20 (273.43)	86.95~508.69 (264.46)	65.0
枯丰对照	40	枯丰期 Ca_Y 比值>1 比例/%	枯丰期 Ca_S 比值>1 比例/%		枯丰期 HCO_{3Y} 比值>1 比例/%	枯丰期 HCO_{3S} 比值>1 比例/%	
		90.0	55.0		62.5	55.0	

丰水期 HCO_3^- 质量浓度野外测试值范围为 79.30~445.30 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,实验室值范围为 80.15~383.42 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$;枯水期 HCO_3^- 质量浓度野外测试值范围为 79.30~561.20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,实验室值范围为 86.95~508.69 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,同样枯水期($\text{HCO}_{3Y}/\text{HCO}_{3S}$)>1 的比例(65.0%)明显高于丰水期(47.5%)。

用比值来量化野外值和实验室值差异的季节差异(表 5),(Ca_Y/Ca_S) 丰水期主要分布在 0.95~1.15,均值为 1.04;枯水期主要分布在 1.05~1.2,均值为 1.17。($\text{HCO}_{3Y}/\text{HCO}_{3S}$) 丰水期、枯水期均主要分布在 0.95~1.1,均值分别为 1.00 和 1.03。综

上,枯水季两种离子质量浓度野外值大于实验室值的几率均高于丰水季。

2.3 不同地区 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 浓度分布

由表 6 可知,3 个城市岩溶地下水样品 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 质量浓度野外测试均值普遍大于相应的实验室测试均值。其中, Ca^{2+} 质量浓度野外测试值和实验室值均值范围为 83.36~116 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,在 3 个城市中的分布特征为:遵义市>娄底市>河池市; HCO_3^- 质量浓度野外测试值和实验室值均值范围为 247.84~289.06 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,在三个城市中的分布特征与 Ca^{2+} 稍有差异,即娄底市>遵义市>河池市。

表 5 干湿季节(Ca_Y/Ca_S)、($\text{HCO}_{3Y}/\text{HCO}_{3S}$)分布区间
Table 5 Descriptive statistics of Ca_Y/Ca_S and $\text{HCO}_{3Y}/\text{HCO}_{3S}$ in groundwater in dry and wet seasons

季节	比值	分布区间/组									极大值	极小值	均值
		0.9 以下	0.90~0.95	0.95~1.0	1.00~1.05	1.05~1.10	1.10~1.15	1.15~1.20	1.20~1.25	1.25 以上			
丰水期	Ca_Y/Ca_S	3	2	4	17	3	3	2	3	1	1.37	0.59	1.04
	$\text{HCO}_{3Y}/\text{HCO}_{3S}$	3	4	14	11	7	0	1	0	0	1.16	0.82	1.00
枯水期	Ca_Y/Ca_S	0	1	1	1	7	15	5	2	8	1.48	0.95	1.17
	$\text{HCO}_{3Y}/\text{HCO}_{3S}$	1	3	9	14	6	3	0	1	1	1.26	0.83	1.03

表 6 3 个城市地下水 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 描述统计
Table 6 Descriptive statistics of Ca^{2+} and HCO_3^- in groundwater in Zunyi, Hechi and Loudi City

项目	遵义				河池				娄底			
	Ca_S	HCO_{3S}	Ca_Y	HCO_{3Y}	Ca_S	HCO_{3S}	Ca_Y	HCO_{3Y}	Ca_S	HCO_{3S}	Ca_Y	HCO_{3Y}
数值个数/组	22	22	22	22	24	24	24	24	39	39	39	39
最小值/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	40.22	80.15	50	79.3	60.04	168.96	44	158.6	60.48	86.95	76	79.3
最大值/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	183.1	508.69	216	561.2	103.2	280.38	120	292.8	167.5	366.12	176	396.5
均值/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	102.66	255.68	116	266.18	83.36	247.84	89.96	251.11	96.61	286.72	104.7	289.06
变异系数	0.379	0.42	0.345	0.46	0.13	0.12	0.20	0.12	0.24	0.22	0.23	0.23

用野外测试值和实验室分析值的比值来量化二者的差异(表 7)。遵义市(Ca_Y/Ca_S)分布区间为 0.95~1.48,平均值为 1.17,主要集中在 1.00~1.20 之间,占总数的 70%;($\text{HCO}_{3Y}/\text{HCO}_{3S}$)分布区间为 0.83~1.24,平均值为 1.03,主要集中在 0.95~1.10 之间,占总数的 66.6%。河池市(Ca_Y/Ca_S)分布区间为 0.59~1.42,平均值为 1.08,主要集中在 1.0~1.15 之间,占总数的 66.6%;($\text{HCO}_{3Y}/\text{HCO}_{3S}$)分布区间为 0.93~1.10,平均值为 1.01,主要集中在

0.95~1.1 之间,占总数的 91.6%。娄底市(Ca_Y/Ca_S)分布区间为 0.88~1.38,平均值为 1.09,主要集中在 1.00~1.15 之间,占总数的 60.5%;($\text{HCO}_{3Y}/\text{HCO}_{3S}$)分布区间为 0.82~1.26,平均值为 1.01,主要集中在 0.95~1.05 之间,占总数的 57.9%。

综上,不同地区两种离子质量浓度均存在野外值大于实验室值这一现象,但在出现的几率上存在差异,其中遵义市尤为突出,娄底、河池次之。

表 7 3 个城市地下水(Ca_Y/Ca_S)和($\text{HCO}_{3Y}/\text{HCO}_{3S}$)描述统计
Table 7 Descriptive statistics of Ca_Y/Ca_S and $\text{HCO}_{3Y}/\text{HCO}_{3S}$ in groundwater in Zunyi, Hechi and Loudi City

城市	比值	分布区间/组									极小值	极大值	均值
		0.9 以下	0.90~0.95	0.95~1.0	1.00~1.05	1.05~1.10	1.10~1.15	1.15~1.20	1.20~1.25	1.25 以上			
遵义	Ca_Y/Ca_S	0	1	0	2	5	2	2	2	4	0.95	1.48	1.17
	$\text{HCO}_{3Y}/\text{HCO}_{3S}$	2	0	6	3	3	2	1	1	0	0.83	1.24	1.03
河池	Ca_Y/Ca_S	2	0	2	5	4	7	2	0	2	0.59	1.42	1.08
	$\text{HCO}_{3Y}/\text{HCO}_{3S}$	0	2	7	10	5	0	0	0	0	0.93	1.10	1.01
娄底	Ca_Y/Ca_S	1	2	3	11	3	9	3	3	3	0.88	1.38	1.09
	$\text{HCO}_{3Y}/\text{HCO}_{3S}$	3	5	10	12	5	1	0	1	1	0.82	1.26	1.01

3 讨 论

3.1 两种离子质量浓度野外测定与实验室测定的比较实验

一般情况下,由于实验室测试仪器精度高,往往认为实验室测试结果最接近实际值。因此针对 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 野外值大于实验室值这一现象,有必要从测试过程中存在的人为误差、样品放置过程中性质变化与否、野外与实验室测试方法的差异等角度找原因。对此,本研究补充了以下两组对比实验:

(1)典型岩溶水样野外测试方法多次对比实验。项目组于 2014 年 12 月进行了单一样品多次测定实验。样品采自于检测中心所在院内生活供水井,水化学类型属 $\text{HCO}_3^- - \text{Ca}$ 型,分别用野外测试方法对样品中 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 进行了 100 次滴定。通过对滴定结果的分析,得出以下规律:①滴定过程中,滴定针管内有气泡对测试结果有较大影响。其中在进行 Ca^{2+} 测定时(图 1 a),滴定针管内无气泡(标准操作)时为 $4.4 \sim 4.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{滴}^{-1}$;滴定针管内存在气泡时(误差操作),由于空气负压的影响导致 $4.9 \sim 5.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{滴}^{-1}$,从而导致有气泡滴定要比无气泡滴定结果高,这对 HCO_3^- 有着类似的影响(图 1 b)。②最后一滴对测试结果有较大影响。在滴定平衡前后,

由于观测误差的存在,往往会出现多滴一滴的现象,这使得 Ca^{2+} 测试结果偏高 $4.4 \sim 4.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,同样导致 HCO_3^- 测试结果偏高约 $0.22 \sim 0.30 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($13.4 \sim 14.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。在上述一种或两种偏高情况的存在下,往往会使得野外测试值较实验室测试值高 $4.4 \sim 9.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(2)典型岩溶水样在同一实验室进行不同测试时间对比实验。项目组于 2016 年 5 月 18 日 10 时在云南宣威县羊场镇陈湾村上后河岩溶泉泉口采集 12 组水样,将样品当天送到检测中心,储藏在相同的室内环境下,室温设置为 20°C ,通过等离子发射光谱仪(GB/T5750.6—2006)ICP—AES(精度高 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)按照时间序列测定 Ca^{2+} 质量浓度,滴定法(DZ/T 0064.49—93)测定 HCO_3^- 质量浓度,测试时间分别为 1 d、3 d、5 d、7 d、9 d、11 d、13 d、15 d、17 d、35 d、50 d、75 d。结果表明(图 2),随着时间间隔的延长, Ca^{2+} 、 HCO_3^- 测试值在平均测试值上下波动,波动幅度分别在 $1.12\% \sim 1.52\%$ 和 $0.6\% \sim 1.15\%$,处于较低的波动水平,在方法允许误差的范围内,远远低于 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 野外测试值与实验室测试值间的比值。说明在实验室测试环境下,随着样品放置时间的延长,一般情况下岩溶水样品 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 两离子的性质并未发生明显变化。

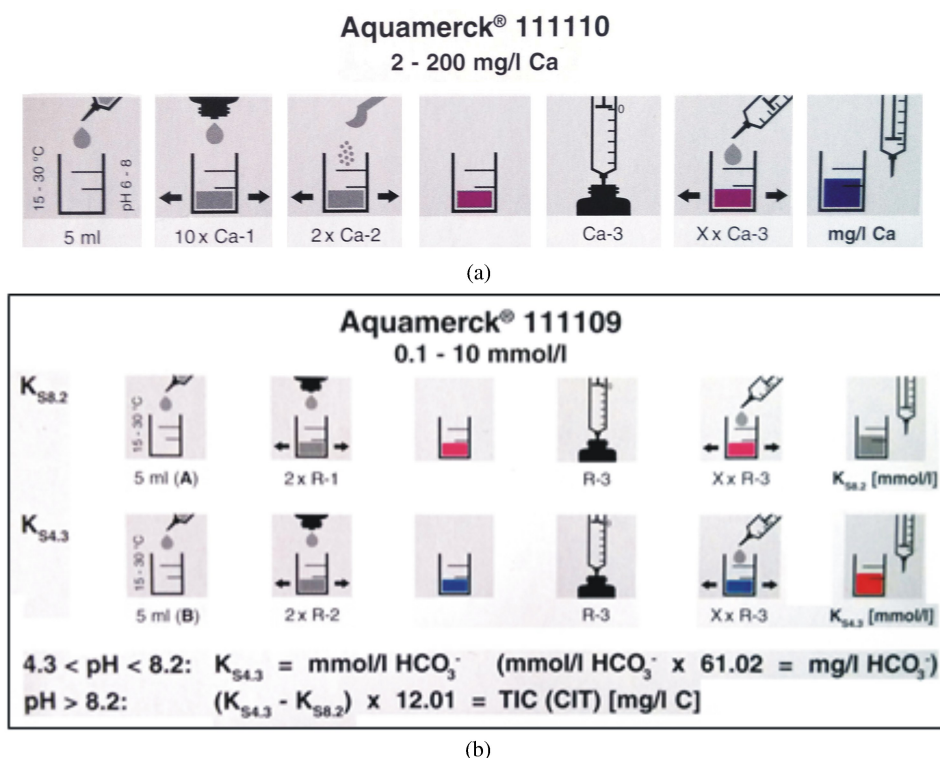


图 1 Ca^{2+} (a)、 HCO_3^- (b)测定过程示意

Fig. 1 Sketch of measuring process of Ca^{2+} (a) and HCO_3^- (b) concentration

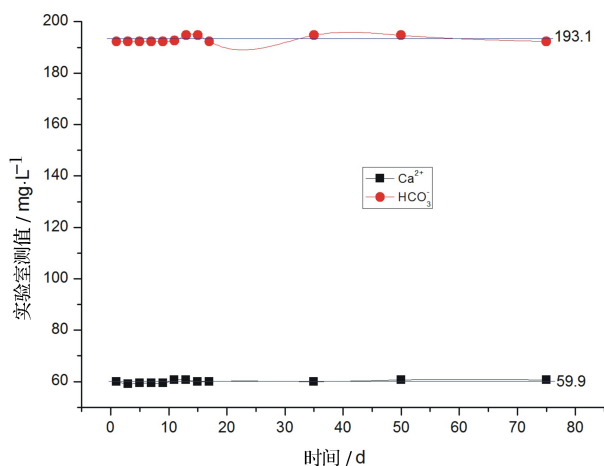


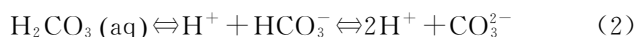
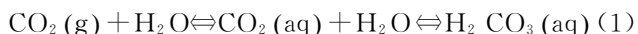
图2 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 在不同放置时间下的测试结果

Fig. 2 Results of Ca^{2+} and HCO_3^- concentration tests at different times after sampling

上述两个补充实验的测试结果揭示人为随机误差是造成 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 野外值大于实验室值这一现象的重要原因,样品放置时间的长短不会对水样中 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 的稳定性产生明显影响。除此之外,在野外使用 Aquamerck 牌 Ca 测试盒和 HCO_3^- 测试盒进行 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 测试时,还存在滴定 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 用的标准溶液浓度太大,取样量太小,在一定程度上造成误差放大。如:滴定 HCO_3^- 用的盐酸标准溶液:野外为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,实验室为 $0.030 \sim 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (按每次配制标定浓度),取样体积:野外为 $5 \sim 10 \text{ mL}$,实验室为 50 mL 。

3.2 ($\text{Ca}_Y / \text{Ca}_S$) 大于 ($\text{HCO}_{3Y} / \text{HCO}_{3S}$) 的原因

由于野外(或实验室)测试 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 两种离子的过程中,存在的人为误差和仪器误差是相似的,其不可能是造成“ Ca^{2+} 野外值与实验室值间的差异明显大于 HCO_3^- ”这一现象的主要原因。因此,需要从两种离子在岩溶地下水中的稳定性等角度来分析。一般情况下, Ca^{2+} 离子在岩溶水中性质较为稳定,而 HCO_3^- 离子在一定条件下与 CO_2 、 CO_3^{2-} 存在离解平衡,过程如下:



原先认为,样品从野外带回实验室后,开瓶测试时水中原来溶解的 CO_2 部分以气体形式溢出,导致上述平衡向左进行,使得水中的 HCO_3^- 不断减少,从而导致实验室测试值总体上较野外测试值偏低。而 3.1 节“典型岩溶水样在同一实验室进行不同测试时间对比实验”表明,样品带回实验室后, Ca^{2+} 、 HCO_3^-

的测试值并未随样品放置时间的延长而发生显著变化,因此可以判断上述 HCO_3^- 离解平衡并不是造成“ Ca^{2+} 野外值与实验室值间差异要明显大于 HCO_3^- ”这一现象的主要原因。

进一步对三个城市 85 组样品中 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 的平均值进行分析,发现 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 的平均值分别为 $103.47 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $272.42 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,后者平均值约为前者的 2.63 倍。因此,在相同的误差条件下(如野外测试过程中,同样多滴一滴,产生的误差均为 $4.4 \sim 4.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),由于 HCO_3^- 的基数约为 Ca^{2+} 的 2.63 倍,其出现的波动幅度必然较 Ca^{2+} 小,这可以很好地解释“ Ca^{2+} 野外值与实验室值间的差异要明显大于 HCO_3^- ”这一现象。

3.3 枯水期野外和实验室测试值大于丰水期的原因

枯水季节,降雨补给地下水水量较小,在蒸发作用下,水中 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 质量浓度往往因浓缩而升高;而在丰水季节,降雨补给及时,水中 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 含量往往因稀释而降低,从而出现“枯水季节 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 测试值较丰水季节高”这一现象。“2.3 节”中 3 个城市岩溶地下水中 Ca^{2+} 离子分布特征(遵义市 > 娄底市 > 河池市)与相应地区平均降雨量(遵义市 < 娄底市 < 河池市)相反,也说明降雨补给量大对地下水主要离子稀释程度也大。另外,通过对 85 组样品枯、丰季节矿化度资料对比,发现 84.1% 的采样点存在枯水期矿化度高于丰水期矿化度,进一步证明了蒸发浓缩作用及雨水稀释作用是造成枯水季节 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 两种离子野外和实验室测试值大于丰水期的主要原因。

4 结论与建议

(1) 研究结果表明,85 组样品中有 88.2% 的采样点存在 Ca^{2+} 质量浓度野外值大于实验值,64.7% 的采样点存在 HCO_3^- 质量浓度的野外值大于实验值。

(2) 85 组数据中, ($\text{Ca}_Y / \text{Ca}_S$) 平均值为 1.11,主要集中在 1.0~1.2 之间,占总数的 70%; ($\text{HCO}_{3Y} / \text{HCO}_{3S}$) 平均值为 1.02,主要集中在 0.95~1.1 之间,占总数的 75%。

(3) “比值法”揭示部分地区枯水期野外测试与实验室测试结果间的差异要较丰水期明显。说明 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 产生分异的能力随着环境、气候及人为因素的变化而变化。

(4) ($\text{Ca}_Y / \text{Ca}_S$) 在丰水期主要分布于 0.95~1.1,占丰水期样品数的 65%; 枯水期主要分布在 1.05~1.2,占枯水期样品数的 67%。 ($\text{HCO}_{3Y} / \text{HCO}_{3S}$) 丰水

期、枯水期均主要分布在 0.95~1.1, 分别占丰、枯水期样品数的 80% 和 72%。

(5) 补充实验表明, 岩溶水样品带回实验室后, 在两个月的放置时间内, 样品中 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 的性质并未发生明显变化; 野外滴定过程中存在的人为操作误差是造成野外测试值普遍高于实验室测试值的重要原因。另外, 野外测试滴定法的测试精度较实验室仪器测量法低, 也在一定程度上造成野外测试值误差高于实验室测试值。因此, 在野外使用 Aquamerck 牌 Ca 测试盒和 HCO_3^- 测试盒进行测试时, 应规范操作过程, 减少人为误差, 提高测试精度: 一方面需确保滴定管内无气泡或基本无气泡, 以减少空气负压对测试结果的影响; 另一方面在滴定平衡时慎重滴入最后一滴, 测试结果需考虑是否要增减最后一滴。

参考文献

- [1] 李小牛, 周长松, 周孝德, 等. 污灌区浅层地下水污染风险评价研究[J]. 水利学报, 2014, 45(3): 326-334, 342.
- [2] 袁忠玉, 彭淑惠. 近年昆明市茨坝—岗头村富水块段地下水位持续下降原因分析[J]. 中国岩溶, 2013, 32(3): 313-317.
- [3] 李大秋, 高焰, 王治国, 等. 济南泉域岩溶地下水水质变化分析[J]. 中国岩溶, 2002, 21(3): 202-205.
- [4] 罗军刚, 解建仓, 阮本清. 基于熵权的水资源短缺风险模糊综合评价模型及应用[J]. 水利学报, 2008, 39(9): 1092-1097, 1104.
- [5] 江思珉, 王佩, 施小清, 等. 地下水污染源反演的 Hooke-Jeeves 吸引扩散粒子群混合算法[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2012, 42(6): 1866-1872.
- [6] 罗炳佳. 贵阳市某岩溶地区地下汽油污染物运移特征分析[J]. 中国岩溶, 2011, 30(1): 113-118.
- [7] 邹胜章, 李录娟, 卢海平, 等. 岩溶地下水系统防污性能评价方法[J]. 地球学报, 2014, 35(2): 262-268.
- [8] Short R T, Fries D P, Kerr M L, et al. Underwater mass spectrometers for in situ chemical analysis of the hydrosphere[J]. Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 2001, 12(6): 676-682.
- [9] 晁怀京, 郑海涛, 崔卫华, 等. 地下水有机氯农药的半透膜采样方法野外实验[J]. 岩矿测试, 2007, 26(2): 121-125.
- [10] Harry F. Hemond, Amy V. Mueller, Michael Hemond. Field testing of lake water chemistry with a portable and an AUV-based mass spectrometer[J]. Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 2008, 19(10): 1403-1410.
- [11] 李敬杰, 蔡五田, 耿婷婷, 等. 野外测量条件对石油污染地下水常规水化学参数的影响[J]. 环境工程, 2015, 33(4): 70-74.
- [12] 尹明. 我国地质分析测试技术发展现状及趋势[J]. 岩矿测试, 2009, 28(1): 37-52.
- [13] 刘晓雯. 地下水污染调查中水样无机组分检测质量控制体系的建立和应用[J]. 岩矿测试, 2010, 29(5): 580-584.
- [14] Kot A, Zabiegaj A B, Namiesnik J. Passive sampling for long-term monitoring of organic pollutants in water [J]. Trends in Analytical Chemistry, 2000, 19(7): 446-459.
- [15] Солодов И Н. 原位测量地下水性质的必要性[J]. 水文地质工程地质技术方法动态, 2006(2): 34-37.
- [16] 郭秀红, 饶竹, 徐建明, 等. 地下水水质检测中质量异议问题的原因分析[J]. 岩矿测试, 2006, 25(2): 1770-180.

Contrast study of Ca^{2+} and HCO_3^- concentration in karst-water samples between field test and laboratory test values

ZHOU Changsong¹, ZOU Shengzhang¹, ZHU Danni¹, XIE Hao^{1,2},

CHEN Hongfeng¹, YU Jianguo¹

(Institute of Karst Geology, CAGS/Key Laboratory of Karst Dynamics, MLR & GZAR/Key Laboratory of Karst

Ecosystem and Treatment of Rocky Desertification, Guilin, Guangxi 541004, China;

2. China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract In order to grasp the differences of Ca^{2+} and HCO_3^- concentration in karst water between field test and laboratory test values, 85 groundwater samples collected from Zunyi, Hechi and Loudi City were analyzed. The results show that 88.2% of the sample sites of Ca^{2+} have field values greater than the experimental values, while 64.7% of the sample sites of HCO_3^- have field values greater than the experimental values. Using the ratio method, $(\text{Ca}_Y/\text{Ca}_S)$ is of an average value of 1.11, mainly concentrating between 1.0 and 1.2, accounting for 70% of the total, and $(\text{HCO}_{3Y}/\text{HCO}_{3S})$ with a average value of 1.02, mainly concentrated in between 0.95 and 1.1, accounting for 75% of the total. Under certain conditions of the laboratory test error, artificial random error has some impact on the result of the test. The results provide basic data to improve the quality of field surveys of underground water.

Key words groundwater, karst area, ratio method, Ca, HCO_3^-

(编辑 吴华英)