

华北地区城市地下水中主要离子含量升高机理分析——以洛阳市为例

蔡绪贻 陈静生

(北京大学城市与环境学系, 北京, 100871)

桂 平

余云平

(洛阳市公用事业局, 洛阳, 471002)

(中国地质大学环境科学系, 北京, 100083)

摘 要

本文以洛阳市为例, 讨论了华北地区地下水中主要离子的背景浓度及其形成作用; 在此基础上, 重点阐述了地下水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度升高的若干机理; 并对污染源各不相同的三个水源地地下水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度升高机理进行了定量分析; 比较了 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度与其它主要离子浓度的相关特征。研究表明: 该区两类地下水主要形成于钙长石和镁橄榄石的风化作用; 地下水中 CO_2 分压升高, 可促进 Ca、Mg 硅酸盐、铝硅酸盐的溶解, 从而导致地下水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度升高。

关键词: 地下水污染, 主要离子, 硅酸盐, 铝硅酸盐, 风化作用。

我国北方城市工农业生产用水主要来自浅层地下水。随着工农业生产的发展, 地下水污染日益加重, 华北城市地区浅层地下水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等主要离子含量近三十年来呈全面上升的趋势。国外一些城市固体废弃物填埋场附近的地下水也出现过类似的现象。它对工农业生产以及公众健康均有不良影响。

七十年代以来, 国内外有关学者对上述现象进行了深入研究, 在研究其它几种主要离子含量升高的同时, 主要研究了 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度的升高, 提出了多种机理^[1,3-6]。上述研究主要侧重于富含碳酸盐的土壤和含水层。但在我国北方某些城市, 如洛阳市, 浅层含水层主要由源岩为火成岩的松散沉积物构成, 其中包含有大量的硅酸盐、铝硅酸盐矿物。本文的主要目的是以洛阳市为例, 研究这类地区 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度升高的特点, 同时结合研究区的实际情况, 定量判断前人提出的各种机理在本区的主次关系, 比较不同机理作用下, 主要离子浓度之间的相关特征。研究方法以对长观资料的统计分析为主。

1. 洛阳市浅层地下水主要离子的背景浓度及形成机理

将 1960—1962 年 90 个未污染地下水水质分析结果进行平均, 作为浅层地下水主要离子的背景浓度 (表 1)。

从表 1 可以看出: 研究区内存在两种类型的 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ 型水。 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ (I) 中的 SiO_2 浓度与 pH 值均较 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ (II) 低。两种类型的地下水中 SiO_2 浓度与 HCO_3 浓度的关

系明显不同 (图 1).

表 1 洛阳市浅层地下水主要离子背景浓度 ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)

Table 1 Major ions background concentration in groundwater in Luoyang aguifer ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)

水化学类型	$\text{K}^+ + \text{Na}^+$	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	SiO_2	pH
$\text{HCO}_3\text{-Ca}$ (I)	22.70	101.60	18.29	21.25	31.94	337.73	12.50	7.23
$\text{HCO}_3\text{-Ca}$ (II)	18.89	85.48	16.50	23.23	37.84	281.44	21.70	7.86
$\text{HCO}_3\text{-Mg}$	29.99	16.07	62.18	23.00	35.34	324.00	20.56	7.95

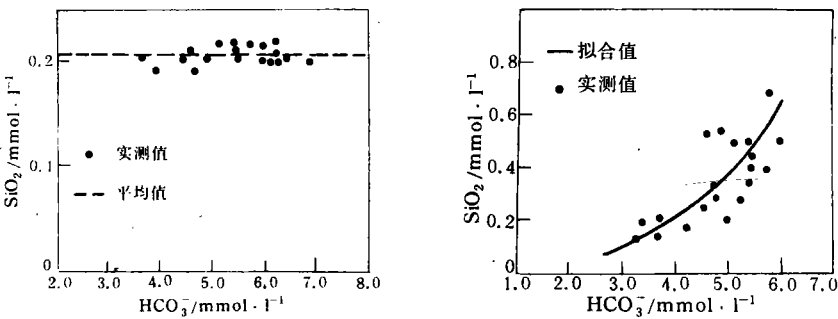


图 1 未污染的 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ 型地下水中 HCO_3^- 浓度与 SiO_2 浓度的关系
(左: I 型; 右: II 型)

Fig. 1 SiO_2 concentration as a function of HCO_3^- concentration in non-polluted $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ groundwater

考虑地下水中可能存在的由主要离子构成的 28 种无机形式,采用作者研制的形态分布计算程序,对三类地下水中方解石和白云石的饱和指数进行了计算,结果见图 2.

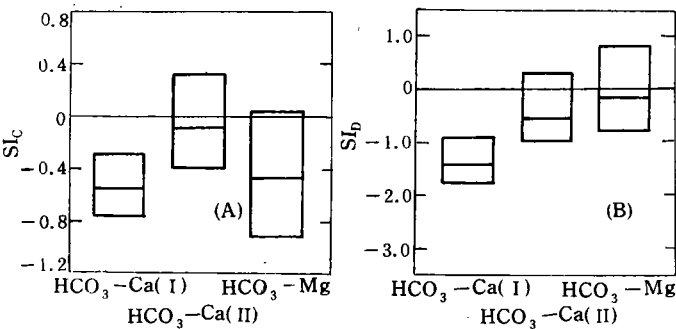


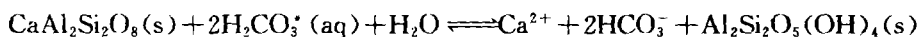
图 2 三种地下水中方解石、白云石饱和指数
(方柱顶线, 底线, 中线分别代表最高, 最低和平均值)

Fig. 2 Calcite and dolomite saturation index in three types of non-polluted groundwater

从图 2 可以看出: 尽管 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ (I) 型地下水中 Ca^{2+} , Mg^{2+} 浓度低于 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$

(I) 型, 但其方解石、白云石饱和指数却远高于 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ (I) 型水。 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ (I) 型水中方解石和白云石处于过饱和或接近饱和的状态, 而 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ (I) 型水中两种矿物均处于不饱和状态。 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ (I) 型水主要分布于伊洛河河间地块地区, 地下水位埋藏较浅, 可能形成于上覆粘土或含水层中钙质胶结物淋滤作用——即方解石、白云石的溶解作用。

$\text{HCO}_3\text{-Ca}$ (I) 型水分布于埋藏较深的潜水含水层中, 这些含水层由上更新统——全新统冲积砂卵石层组成。砂卵石层中富含石英长石等矿物, 卵砾石的岩性主要为安山岩、玄武岩等火成岩。因此, 可以认为 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ (I) 型地下水形成于含 Ca 铝硅酸盐的风化作用。由于 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ (I) 型地下水中 Ca^{2+} 摩尔数比 $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 摩尔数高很多, 故此类型地下水应该形成于钙长石的风化作用, 而非斜长石的风化作用。



$\text{HCO}_3\text{-Mg}$ 型地下水分布于洛阳盆地边缘山区的含水层中。该种类型地下水中方解石处于不饱和状态, 而白云石处于过饱和状态。由于其 pH 值和 SiO_2 含量均较高, 它应形成于含 Mg 硅酸盐或铝硅酸盐的溶解作用。考虑到此种类型地下水中 $\text{HCO}_3\text{-Mg}^{2+}$ 及 $\text{Mg}^{2+}\text{-Na}^+ + \text{K}^+$ 的关系 (图 3), 我们认为研究区内 $\text{HCO}_3\text{-Mg}^{2+}$ 型水形成于镁橄榄石的溶解作用^[7]。

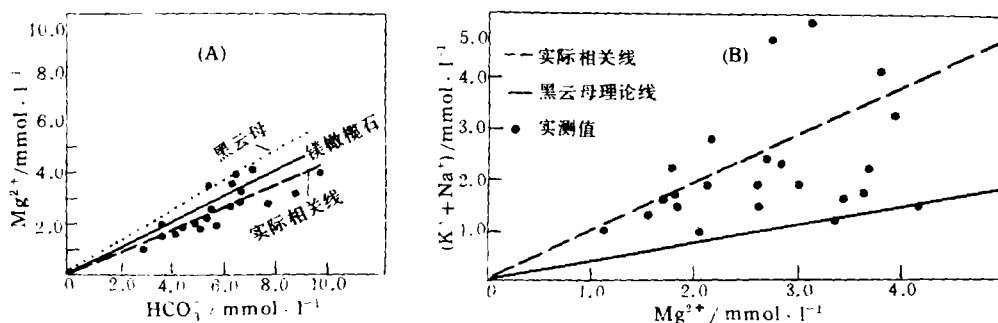
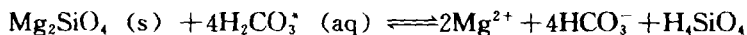


图 3 未污染的 $\text{HCO}_3\text{-Mg}$ 型地下水中 $\text{HCO}_3\text{-Mg}^{2+}$, $\text{Mg}^{2+}\text{-K}^+ + \text{Na}^+$ 关系

Fig. 3 Mg^{2+} concentration as a function of HCO_3^- concentration and $\text{K}^+ + \text{Na}^+$ concentration as a function of Mg^{2+} concentration in non-polluted $\text{HCO}_3\text{-Mg}^{2+}$ type groundwater

2. 近三十年洛阳市浅层地下水主要离子含量的变化情况

由于污染, 洛阳市浅层地下水由三种化学类型增至 1990 年的二十多个类型, 其中包括 $\text{HCO}_3\text{-Cl-Ca}$ 型水、 $\text{Cl-HCO}_3\text{-Ca}$ 型水、 $\text{SO}_4\text{-HCO}_3\text{-Ca}$ 型水等。各水源地地下水中主要离子含量呈全面上升的趋势。张庄水源地较为典型, 其水质变化情况如图 4 所示。

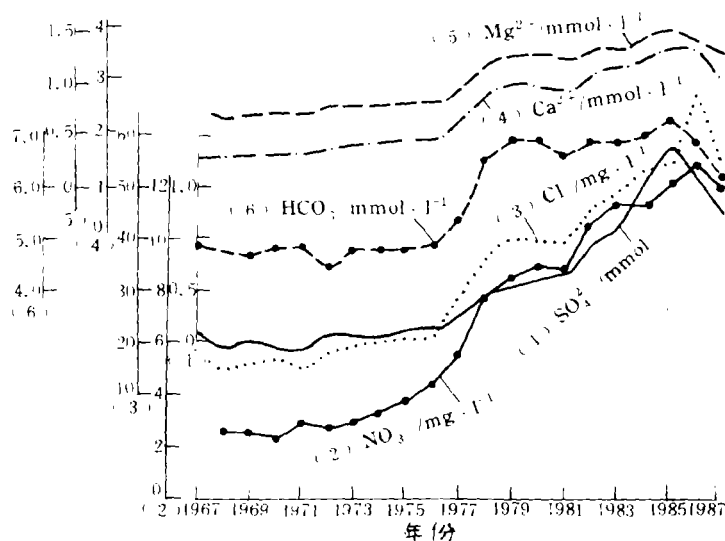


图 4 张庄水源地地下水主要离子含量历年变化

Fig. 4 Temporal variation of major ion concentrations in groundwater in Zhangzhuang water supply plant from 1967 to 1987

3. 主要离子含量升高的若干机理分析

根据现场调查, 研究区浅层地下水中不断升高的 Cl^- 和 $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 主要来自生活污水, SO_4^{2-} 主要来自硫酸厂的废水. 在使用生活污水灌溉的地区, 含 S 有机物的氧化亦使地下水中 SO_4^{2-} 升高^[3]. HCO_3^- 浓度的升高是由于生活污水、工业废水中的有机质不断渗入到地下水中, 经生物降解后, 产生 CO_2 , 使地下水中 CO_2 分压升高所致^[1]. NO_3^- 浓度在浅层地下水中虽有所升高, 但含量较小 (表 2), 本文不详细讨论. 以下主要讨论 Ca^{2+} , Mg^{2+} 离子浓度的升高机理.

表 2 洛阳市老城区四采样点主要离子含量平均变化

Table 2 The averaged variation of major ions concentration in groundwater at four sample sites in old urban area in Luoyang city

化学成份	$\text{K}^+ + \text{Na}^+$	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	NO_3^-	SiO_2	P_{CO_2}
单位	$\text{mmol} \cdot \text{l}^{-1}$							$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$	$\times 101.325$ Pa
老城区	1988 年	1.935	2.825	1.135	1.568	1.463	5.250	0.112	14.82
	1989 年	5.202	6.560	2.860	10.885	1.992	8.510	0.664	70.98
	变化值	3.267	3.735	1.725	8.59	0.529	3.26	0.552	56.16

3.1 P_{CO_2} 升高, Ca, Mg 难溶碳酸盐矿物的溶解

利用形态分布计算程度, 考虑地下水中可能存在的多种离子对, 对张庄水源地和西工区多年来地下水中方解石、白云石饱和指数进行了计算, 同时还计算了地下水中平衡 CO_2 分压。计算所使用的有关参数引自文献 [7]。

张庄水源地属 $\text{HCO}_3\text{-Ca (I)}$ 型水。其地下水中 CO_2 平衡分压与 Ca^{2+} 浓度以及方解石饱和指数的关系如图 5 所示。图 5 说明: Ca^{2+} 浓度升高是方解石溶解速率增加的结果。当 P_{CO_2} 为 912Pa 至 1216Pa 时, P_{CO_2} 与 SI_c 成正比, 反映了含 Ca 易溶盐的影响。白云石饱和度及 Mg^{2+} 浓度与 P_{CO_2} 的关系与图 5 相类似。

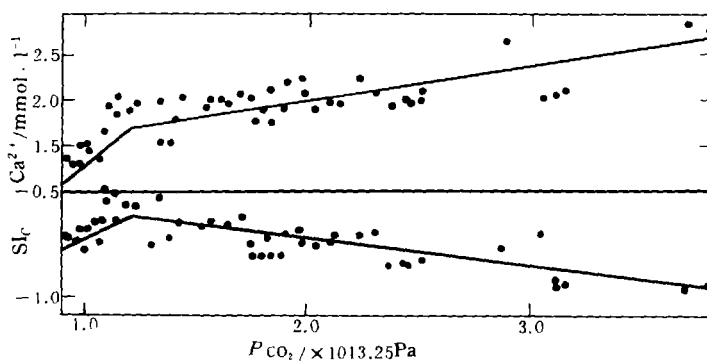


图 5 张庄水源地地下水中 CO_2 分压与方解石饱和度及 Ca^{2+} 浓度的关系

Fig. 5 Ca^{2+} concentration and calcite saturation index as a function of P_{CO_2} in groundwater in Zhangzhuang water supply plant

3.2 Ca, Mg 硅酸盐、铝硅酸盐矿物的风化

图 6 表示西工区地下水 [$\text{HCO}_3\text{-Ca (I)}$ 型水] 中方解石饱和度与 P_{CO_2} 的关系。图 6 说明: 钙长石在地下水中风化时, Ca^{2+} 浓度受方解石沉淀的影响, Ca^{2+} 浓度随 P_{CO_2} 的增

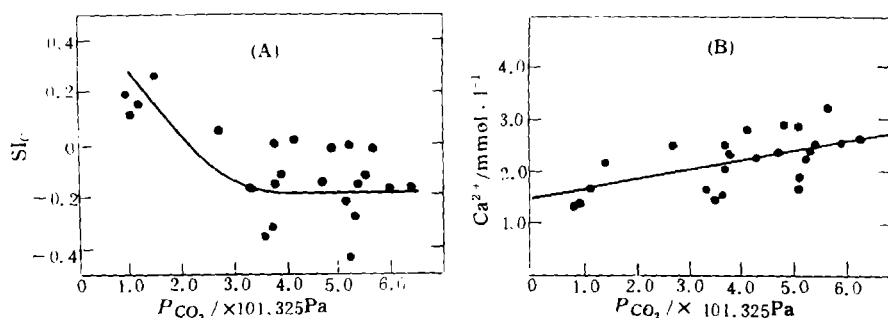


图 6 西工区地下水中 CO_2 平衡分压与方解石饱和度及 Ca^{2+} 浓度关系

Fig. 6 Ca^{2+} concentration and calcite saturation index as a function of P_{CO_2} in groundwater in west industrial area in Luoyang city

加, 实质上是方解石溶解度随 P_{CO_2} 增加造成的. 比较图 5 和图 6 可知: P_{CO_2} 对钙长石溶解过程的影响较对方解石溶解作用更为强烈. P_{CO_2} 的升高对镁橄榄石的溶解也有促进作用 (图 7).

受生活污水污染的地下水, P_{CO_2} 升高时, 由于促进了铝硅酸盐矿物的风化作用, SiO_2 浓度往往大幅度上升.

3.3 次生 Ca , Mg 易溶盐的溶解

图 8 说明: 张庄水源地由于地下水中 CaCl_2 溶解量增加而导致方解石饱和度的增加. 张庄水源地地下水中白云石饱和度与 Cl^- 浓度的关系与图 8 相类似, 说明易溶盐 CaCl_2 , MgCl_2 溶解量的增加可导致白云石饱和度的增加, 进而导致 Ca^{2+} , Mg^{2+} 浓度与 Cl^- 浓度同时升高.

张庄地区为生活污水灌溉区, 生活污水中 Na^+ , Cl^- 一般含量较高, 而该区粘土中存在丰富的可交换性 Ca^{2+} , Mg^{2+} , 因此次生易溶盐 CaCl_2 , MgCl_2 可能形成于污水渗入时发生的阳离子交换作用.

生活污水渗入过程中, 含 S 有机物的氧化可以生成硫酸^[2]. 硫酸溶解土壤中方解石、白云石, 可生成次生易溶盐 CaSO_4 , MgSO_4 , 进一步导致 Ca^{2+} , Mg^{2+} 与 SO_4^{2-} 浓度同步上升. 此种情况下, SO_4^{2-} 浓度与方解石和白云石的饱和度成正比 (图 9).

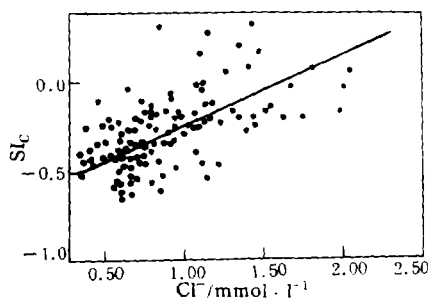


图 8 张庄水源地地下水中 Cl^- 浓度与方解石饱和指数的关系

Fig. 8 Calcite saturation index as a function of Cl^- concentration in groundwater in Zhangzhuang water supply plant

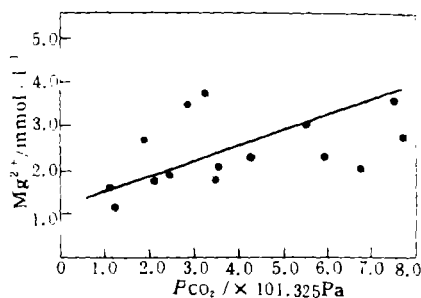


图 7 HCO_3^- - Mg 型水中 P_{CO_2} 与 Mg^{2+} 浓度关系

Fig. 7 Mg^{2+} concentration as a function of P_{CO_2} in HCO_3^- - Mg type groundwater

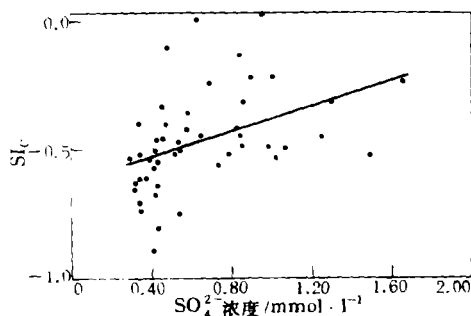


图 9 张庄水源地地下水中 SO_4^{2-} 浓度与 SIc 关系

Fig. 9 Calcite saturation index as a function of SO_4^{2-} concentration in groundwater in Zhangzhuang water supply plant

4. 洛阳市三水源地地下水中主要离子含量变化机理及相关特征比较

4.1 变化机理比较

洛阳市张庄、临涧,以及后李水源地水质自 1962 年以来变化显著.采用 1962—1990 年长观资料,计算出各主要离子年平均增长幅度,进而确定 Ca, Mg 含量升高机理.根据前面的讨论,将 Ca^{2+} , Mg^{2+} 的来源主要分为含 Ca, Mg 易溶盐和难溶矿物两部分.由于污水中 HCO_3^- 浓度一般不高于地下水,且土壤中含钠矿物很少,故认为 Na^+ 主要来自 NaCl , Na_2SO_4 , NaNO_3 等次生易溶盐.三个水源地 Ca, Mg 浓度升高机理之比较列于表 3.

表 3 洛阳市水源地地下水中 Ca, Mg 浓度升高机理比较

Table 3 Comparison of mechanisms controlling Ca, Mg concentration in groundwater in three water supply plants in Luoyang city

水源地名称	张庄	临涧	后李
Ca, Mg 易溶盐溶解量增加量 $\Delta\text{Cl}^- + \Delta\text{SO}_4^{2-} + \Delta\text{NO}_3^- - \Delta(\text{K}^+ + \text{Na}^+)$	0.024	0.049	0.189
Ca, Mg 难溶盐溶解量增加量 $\Delta\text{Ca}^{2+} + \Delta\text{Mg}^{2+} - \text{Ca, Mg 易溶盐溶解量增加量}$	0.188	0.061	-0.069
Ca, Mg 易溶盐溶解量增加量所占比例	11.11%	44.25%	157.31%
Ca, Mg 难溶盐溶解量增加量所占比例	88.89%	55.75%	-57.31%
污染源	生活污水	混合污水	硫酸废水

Δ : 表示增加量, 负值为减少量; 单位: $\text{meq} \cdot (\text{l} \cdot \text{a})^{-1}$

从表 3 不难看出: 张庄水源地受生活污水污染, Ca, Mg 浓度升高机理以难溶矿物溶解量增加为主; 而后李水源地由于酸效应, Ca, Mg 浓度升高由易溶盐溶解量增加造成, 由于同离子效应, 难溶盐溶解量反而减少. 临涧水源地受工业污水和生活污水组成的混合污水污染, Ca, Mg 易溶盐与难溶盐溶解量增加量大致相当.

4.2 相关特征比较

张庄水源地由于阳离子交换作用, 以及有机物降解生成 H_2SO_4 , HNO_3 , H_2CO_3 , 溶解土壤和含水层中矿物, 导致主要离子 HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NO_3^- 相关性较好 (表 4).

后李水源地由于酸效应, SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} 相关性很好; 由于同离子效应 SO_4^{2-} 与 HCO_3^- 成负相关, 说明酸效应所产生的 Ca^{2+} , Mg^{2+} 将土壤中吸附的 $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 置换到地下水中 (表 4).

表 4 地下水中主要离子浓度相关矩阵

Table 4 Interrelated matrix of major ions in groundwater

张庄水源地 (1962—1990)	$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	1.000						
	Ca^{2+}	0.851	1.000					
	Mg^{2+}	0.349	0.503	1.000				
	Cl^-	0.861	0.934	0.471	1.000			
	SO_4^{2-}	0.846	0.887	0.508	0.823	1.000		
	HCO_3^-	0.875	0.905	0.512	0.882	0.748	1.000	
	NO_3^-	0.445	0.673	0.505	0.540	0.641	0.397	1.000
	$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	NO_3^-	

续表 4

后李水源地 (1962—1990)	$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	1.000						
	Ca^{2+}	-0.891	1.000					
	Mg^{2+}	-0.647	0.859	1.000				
	Cl^-	0.690	-0.568	-0.285	1.000			
	SO_4^{2-}	-0.693	0.935	0.908	-0.392	1.000		
	HCO_3^-	0.828	-0.754	-0.476	0.462	-0.664	1.000	
	NO_3^-	-0.856	0.688	0.433	-0.510	0.493	-0.846	1.000
	$\text{Na}^+ + \text{K}^+$		Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	NO_3^-
临涧水源地 (1980—1990)	$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	1.000						
	Ca^{2+}	0.451	1.000					
	Mg^{2+}	-0.017	0.224	1.000				
	Cl^-	0.664	0.573	0.162	1.000			
	SO_4^{2-}	0.541	0.749	0.304	0.374	1.000		
	HCO_3^-	0.111	0.718	0.575	0.263	0.465	1.000	
	NO_3^-	0.720	0.661	0.225	0.524	0.591	0.226	1.000
	$\text{Na}^+ + \text{K}^+$		Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	NO_3^-

从表 4 可以看出: HCO_3^- 与 Ca^{2+} ; SO_4^{2-} 与 Ca^{2+} ; Cl^- 与 $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 相关性比较显著, 说明临涧水源地仍受生活污水的影响, 但由于工业废水的混合稀释, 影响不如张庄水源地那样明显。

5. 结论

(1) 研究区潜水可以分为两种类型即 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ 型和 $\text{HCO}_3\text{-Mg}$ 型; $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ 型水又分为两类, 一类主要由方解石、白云石溶解形成, 另一类则形成于钙长石的风化作用。 $\text{HCO}_3\text{-Mg}$ 型水主要由镁橄榄石的溶解作用形成。

(2) 地下水有机物增加, P_{CO_2} 升高, Ca, Mg 硅酸盐、铝硅酸盐溶解作用加强, 可提高地下水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度。 P_{CO_2} 对钙长石风化过程的影响要大于对方解石风化过程的影响。

(3) 由生物降解作用产生的酸类及酸性废水溶解土壤含水层中含 Ca, Mg 矿物, 产生 Ca, Mg 次生易溶盐, 渗入到地下水水中也可提高 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度。

(4) 洛阳市三个水源地, 污染源不同, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度升高的机理及其与其它主要离子的相关特征差异明显。因此, 清除各水源地附近的局部污染源, 可望抑制地下水质的继续恶化。

参 考 文 献

- [1] 陈静生等, 1982. 华北城市地区地下水硬度升高机理. 环境化学论文集, 科学出版社
- [2] 陈静生等, 1987. 水环境化学. pp208—211, 高教出版社
- [3] 朱济成, 1981. 硬水. 地质出版社
- [4] 钟佐泉, 1984. 北京市地下水硬度升高的化学机理探讨. 工程勘察, (4)
- [5] U. S. A. EPA, 1989. Design & Construction of Final Covers of Solid Waste Landfill
- [6] Blazyk T et al., 1984. 在地下水开采过程中水质的变化. 水文地质工程地质译丛, (2)
- [7] Stumm W, Morgan J J, 汤鸿霄译, 1987. 水化学, 科学出版社

1994 年 7 月 6 日收到。

THE MECHANISM CONTROLLING THE VARIATIONS OF MAJOR IONS CONCENTRATION IN GROUNDWATER IN URBAN IN NORTH CHINA AREA —— A CASE STUDY OF LUOYANG CITY

Cai Xuyi Chen Jingshen

(Department of Urban and Environmental Science, Peking University, Beijing, 10087)

Gui Pin

(Agency of Public Affair, Luoyang City Government, Luoyang, 471002)

She Yunpin

(Department of Environmental Science, Chinese University of Geoscience, Beijing, 100083)

ABSTRACT

According to the observed data on groundwater quality in recent thirty years, the authors analyzer the mechanisms causing the variation of major ion concentration in groundwater in Luoyang aquifer. The authors point out that two chemical kinds of groundwater in this aquifer are formed by the weathering process of anorthite and forsterite respectively, the authors stress that the CO_2 partial pressure increase caused by groundwater contamination can accelerate the weathering process of silicate and aluminosilicate minerals which contain Ca^{2+} and Mg^{2+} , as a result, can increase the concentration of Ca^{2+} and Mg^{2+} in groundwater.

Keywords: groundwater pollution, major ions, silicate, alumino-silicate, weathering process.