

南方岩溶区地下河主要离子浓度变化趋势分析

郭 芳^{1,2}, 姜光辉¹, 袁道先¹

(1. 中国地质科学院岩溶地质研究所岩溶动力学重点实验室, 广西 桂林 541004 2. 西南大学地理科学学院, 重庆 400715)

摘要 对我国南方岩溶区典型地下河——官村地下河的降雨量、流量和钾、钠、钙、镁、氯、重碳酸根、硫酸根以及硝酸根离子的浓度进行了两年多的监测和分析。结果显示 地下河的水化学类型为 Ca-HCO₃ 型, 硝酸根和硫酸根的浓度在雨季大于旱季, 钠离子、钙离子、镁离子、重碳酸根离子在雨季浓度降低, 钾离子和氯离子浓度的变化没有规律, 这些离子浓度的变化受到稀释作用、淋滤作用或岩溶作用和人类活动的控制。与 20 世纪 80 年代的离子浓度相比, 只有硝酸根和硫酸根的浓度有明显的升高。地下河的水质虽然未超标, 但探讨地下河主要离子浓度变化趋势及原因对保护岩溶含水层是非常必要的。

关键词 岩溶含水层 地下河 离子浓度 降雨

中图分类号 :X820.1 文献标识码 :A 文章编号 :1004-693X(2008)01-0016-04

Change of major ions concentration in subterranean river in karst areas in South China

GUO Fang^{1,2}, JIANG Guang-hui¹, YUAN Dao-xian¹

(1. Karst Dynamics Laboratory, Institute of Karst Geology, CAGS, Guilin 541004, China; 2. School of Geographical Science, Southwest University, Chongqing 400715, China)

Abstract Rainfall and discharge of the subterranean river in Guancun, a typical subterranean river in karst areas in South China were monitored and analyzed for more than two years as well as the concentrations of major ions, including potassium, sodium, calcium, magnesium, chloride, bicarbonate, sulfate and nitrate. Results indicated that the chemical type of the subterranean river was Ca-HCO₃. The concentration of sulfate and nitrate was higher in the rainy season than that in the dry season, while the concentration of sodium, calcium, magnesium and bicarbonate was lower. The concentration of potassium and chloride, which was influenced by dilution, eluviation and anthropogenic activity, changed randomly throughout the year. Only the concentration of nitrate and sulfate obviously increased during the past two decades. Though water quality in the subterranean river is not beyond the water quality standard, it is important for us to discuss the tendency of water quality variation and the reason in order to protect karst aquifer.

Key words karst; subterranean river; ion concentration; anthropogenic activity; rainfall

岩溶地区蕴藏着丰富的地下水资源,岩溶含水层提供全球大约 25% 人口的用水,未来还可能增加到 50%^[1]。我国岩溶地下水主要分布于包括贵州、广西、云南、湖南、广东、湖北、四川、重庆在内的南方岩溶石山地区,这里有 2 836 条地下河,总长度达 13 919 km,总流量达 1 482 m³/s,是十分珍贵的水资源^[2]。岩溶地区由于特殊的地质背景,三水转化极为快速,因此一旦污染,便很难治理。近 20 年来,由

于城市生活垃圾和工业“三废”等的不合理处置,农药、化肥的大量使用,导致地下水污染状况日趋加重,危及饮水安全。如受工业活动、城市废水或采矿等影响强烈的贵州六盘水水城盆地^[3]、安顺市,江苏省徐州市等,地下水水质已经受到不同程度的污染。在农业活动为主的地区,土地利用对地下水水质的影响已经凸现,水质的时空变化与土地利用的时空变化存在一定的相关性^[4-7]。环境对水质的影响研

基金项目:中国地质调查项目(1212010634806,1212010340104)

作者简介:郭芳(1978—),女,广西百色人,助理研究员,主要从事岩溶环境学、岩溶地球化学的研究。E-mail: gfkart@126.com

究表明,地下水的主要离子或化学成分直接或间接地受到人类活动的影响^[8-10]。在以农村人口为主的我国南方岩溶地区,地下水水质总体上是好的,大多属于 I、II 类水质,但与 20 年前相比,地下水中的主要离子浓度都有了显著增加,说明地下水水质有恶化的趋势^[11]。因此探讨地下河主要离子浓度变化趋势及原因对保护岩溶含水层是非常有意义的。

1 研究区概况

官村地下河位于广西壮族自治区融安县大良镇,距柳州市约 60 km。出口处地理位置为东经 109°20'3.41",北纬 24°52'5.34",出口处标高 160 m。流域面积 30.5 km²。地势东北和西北端高。地貌上属于岩溶峰丛洼地,漏斗、落水洞发育。地下河发育于融县组灰岩中(图 1)。年平均气温 20℃,年平均降雨量 1750 mm,5~7 月降雨最集中,9 月至次年 2 月为枯季,枯季 6 个月的降雨量总和仅占全年的 11%。

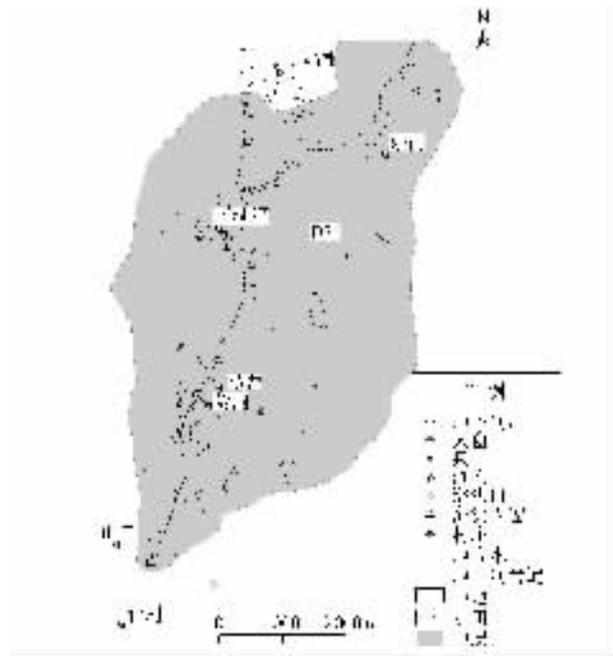


图 1 官村地下河流域水文地质略图

地下河上方的洼地底部平坦,土地资源丰富,土地利用类型为水田、旱地、居民点。耕地面积为 76 hm²,只占流域面积的 2%。耕地中水田面积为 58 hm²,占 76%,其余为旱地,主要种植甘蔗。流域内的坡地 20 世纪 70 年代以乔木为主,80 年代起以商业为目的的伐薪烧炭逐渐兴起,乔木逐渐减少,90 年代大规模的养羊和开采方解石矿,加剧了植被的退化,造成水土流失。

2 研究方法

在地下河出口修建了矩形堰,用于计算流量。水位采用人工观测,每天记录 1 次。在地下河出口

利用澳大利亚 Greenspan 公司生产的多参数自动记录仪(CDTP300)的翻斗式雨量计自动记录降雨量,记录时间间隔为 30 min。从 2004 年 6 月至 2006 年 10 月,每个月在出口收集一个水样,分析钾、钠、钙、镁、重碳酸根、氯、硫酸根和硝酸根的浓度。在 2005 年 5 月和 6、7 月地下河出现洪水的时期取样的时间间隔缩短至每天 1~4 次。从 2006 年 4 月至 10 月,每天收集 1~3 个样品分析硝酸根的浓度。样品测试由岩溶地质研究所测试中心完成。收集到官村地下河出口 1978 年 4 月和 1980 年 5 月 2 次水质分析结果,调查了流域内的人类活动及其变化。

3 结果分析

3.1 地下河的水化学组分

官村地下河的水属于 Ca-HCO₃ 型, Ca²⁺、HCO₃⁻ 为主要成分,其次为 Mg²⁺、Na⁺、K⁺、Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻。其他离子和微量元素的含量都微小。Ca²⁺、HCO₃⁻、Mg²⁺ 主要来自于泥盆系融县组(D_{3r})灰岩和白云岩,因此这 3 种离子的浓度与岩溶作用有密切的联系。K⁺、Na⁺ 在岩石中的含量比其在水中和土壤中的含量要少得多,而土壤和水中 K⁺、Na⁺ 的含量接近,说明水中 K⁺、Na⁺ 主要来源于土壤。

3.2 20 年来离子质量浓度的变化

现阶段的离子质量浓度与前期的离子质量浓度对比,发现它们的变化各有特征(图 2)。

钾离子质量浓度的变化范围为 0.14~1.20 mg/L,平均值为 0.36 mg/L。大部分时间钾离子的质量浓度在邻近平均值范围内变化,偶尔出现质量浓度突然增加的现象,可以称之为异常高值。钾离子质量浓度的异常高值出现在 2004 年 11 月,2005 年 5 月、10 月和 2006 年 1 月和 2 月,未出现固定在某个季节的现象。钾离子的最低值出现在 7 月,是在一场暴雨后出现的。1978 年和 1980 年的钾离子质量浓度在现在的变化范围内,低于平均值。

钠离子质量浓度的变化范围为 0.36~1.52 mg/L,平均值为 0.64 mg/L。钠离子变化有明显的规律。春夏季钠离子质量浓度较低,7 月是钠离子质量浓度最低的季节,秋冬季节钠离子质量浓度较高。钠离子的变化显然是受到降雨稀释的影响。1978 年和 1980 年的钠离子质量浓度处于现阶段的变化范围之内。

钙离子质量浓度的变化范围为 71.14~86.04 mg/L,平均值为 77.62 mg/L。春夏雨季的稀释对钙离子质量浓度有明显的影响,造成质量浓度降低。秋冬季钙离子的质量浓度较高。1978 年钙离子的质量浓度在现阶段的变化范围内,1980 年的质

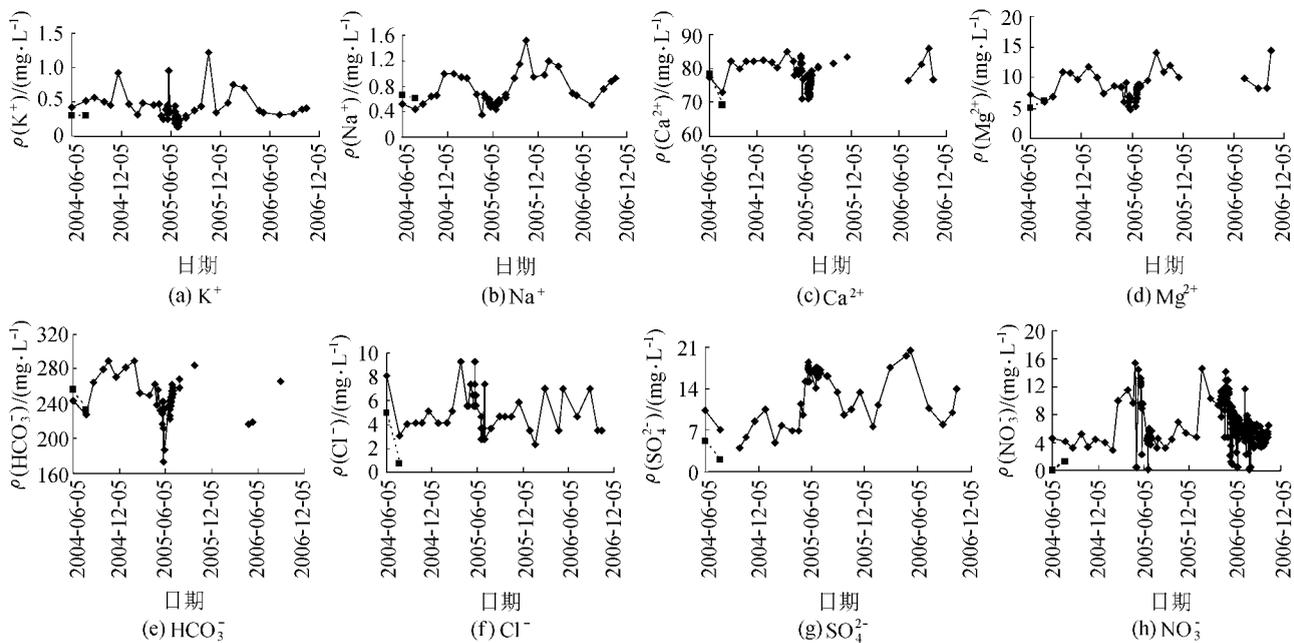


图2 与前期相比的主要离子浓度变化

(方形点为前期离子质量浓度,对应时间为1978年和1980年,菱形点为现代离子质量浓度)

量浓度稍低于下限。

镁离子质量浓度的变化范围为 4.81 ~ 14.37 mg/L,平均值为 8.23 mg/L。雨季的镁离子比旱季低,这也是降雨稀释的原因。1978年和1980年的镁离子质量浓度在现在的变化范围之内。

重碳酸根离子质量浓度的变化范围为 173.90 ~ 289.04 mg/L,平均值为 243.43 mg/L。雨季降雨补给的稀释作用使重碳酸根的质量浓度降低。1978年和1980年重碳酸根的质量浓度在变化范围之内。

氯离子质量浓度的变化范围为 2.34 ~ 9.29 mg/L,平均值为 4.60 mg/L。氯离子质量浓度的最大值出现在2005年3月和5月,最低值出现在2005年7月和2006年1月。1978年的氯离子处于变化范围之内,但1980年的氯离子质量浓度低于变化范围的下限。

硫酸根离子质量浓度的变化范围为 3.90 ~ 20.46 mg/L,平均值为 14.48 mg/L。硫酸根的质量浓度在春季出现高值。1980年硫酸根的质量浓度低于变化范围的下限,1978年硫酸根的质量浓度虽然处于变化范围之内,但是5月应是硫酸根质量浓度处于高峰的时候,所以硫酸根的质量浓度有明显的升高。

有些样品硝酸根离子质量浓度与相邻的样品有很大的差距,而样品之间的时间间隔最短的只有 0.5 h,这可以理解为异常值。除去异常值后硝酸根的变化范围为 2.56 ~ 15.40 mg/L,平均值为 6.60 mg/L。硝酸根的质量浓度在春季突然升高,到夏季又回复到原值。1978年和1980年的硝酸根质量浓度低于现

阶段的最小值,而当时是在4、5月收集样品,与现阶段同一时期比较,因此硝酸根质量浓度有明显的升高。

综上所述,只有硫酸根和硝酸根的质量浓度有了明显的升高,其他离子的质量浓度与1978年和1980年的相比没有明显的变化。造成硫酸根和硝酸根质量浓度升高的原因有:①施肥种类和数量的变化。20世纪80年代流域内主要使用的是以人畜粪便为主的有机肥,家庭生产多少就用多少,如今普遍使用化肥。②畜禽数量的增加。畜禽养殖是一些农户主要的致富路径,羊的数量已经达到2000头。③植被的破坏加重了水土流失。沼气未得到普遍利用,自砍自伐山上的树木是获得能源的主要方法,此外羊群对植被的破坏也是非常明显的。

4 讨论

地下河离子的浓度变化由一年的四季变化和人类活动共同影响。四季变化中降雨是主要的因素。离子浓度发生何种变化是由稀释作用、淋滤作用和岩溶作用决定的。稀释作用使离子浓度下降,而岩溶作用会使钙、镁和重碳酸根浓度的增加。淋滤作用则会使包括钾、钠、钙和镁等的离子浓度上升。

除了降雨的作用外,人类活动的影响也不能忽视。春季硝酸根离子浓度的高峰的形成固然与秋季的离子累积有关,但一年当中主要的施肥也是在4、5月,这个时候离子的地表累积是猛增的。化肥随着雨水入渗到含水层,导致硝酸根浓度高峰的形成。在经历雨水的反复冲洗后,在雨季结束时硝酸根回

复到一个稳定的浓度(图3)。

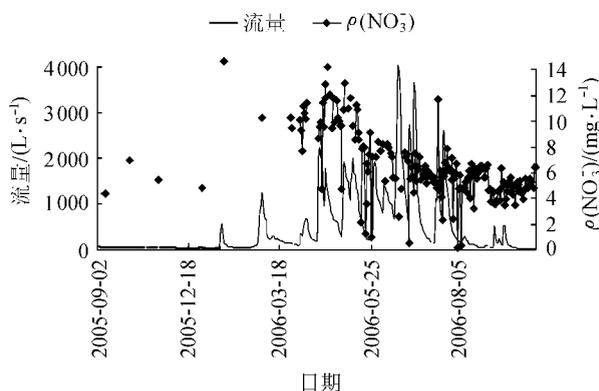
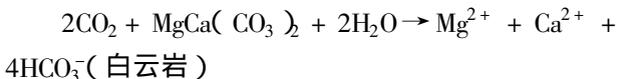


图3 硝酸根浓度变化和流量的关系

Cl^- 主要来自沉积岩氯化物的溶解或海水。但人类活动造成的污染也会增加地下水的 Cl^- 含量。 SO_4^{2-} 主要来自含石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)或其他硫酸盐的沉积岩的溶解,但在无石膏或其他硫酸盐分布的地区, SO_4^{2-} 更多的是煤、石油燃烧导致的环境酸化的结果。

在岩溶地区, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 HCO_3^- 与碳酸盐岩的溶解、沉积有关。在自然状态下,碳酸盐岩的化学反应式为



方解石的饱和指数 SIC(Saturation Index Calcite) 在枯季高于旱季, HCO_3^- 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 等 3 种离子的浓度相应的枯季高于旱季(图4)。

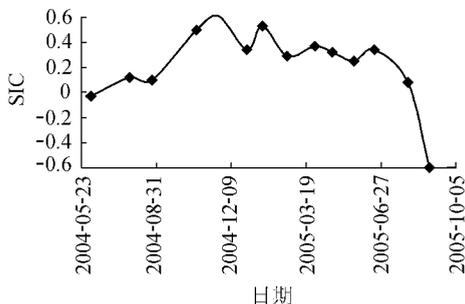


图4 方解石饱和指数

一般的地下水中,钾、钠的来源与分布特点是相近的,主要是沉积岩中岩盐、钾岩或钠盐的溶解。在地壳中 K 与 Na 的含量相近,但在地下水中 K^+ 的含量比 Na^+ 少得多,这是因为 K^+ 大量地参与形成不溶于水的次生矿物并且易为植物所摄取^[2]。官村地下河为碳酸岩地区,因此钾、钠的本底值很低。此外,人类施入的钾肥等均可以增加地下水的钾、钠含量。

Na^+ 、 K^+ 在阳离子中的比重冬季高,夏季低,是因为虽然 K^+ 和 Na^+ 在阳离子中是受人类活动的影响较大的离子,但由于降雨对其的淋滤作用强,人类

活动的影响持续时间短,因而只能反映降雨的稀释作用。 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 三者之和在阴离子中的比重的变化与 K^+ 、 Na^+ 在阳离子中的比重的变化相反,表现为冬季低,夏季高,即雨季高于枯季,与人类活动密切相关(图5,图6)。

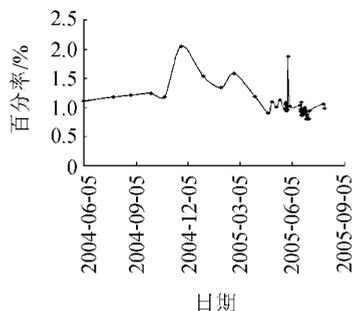


图5 ($\text{Na}^+ + \text{K}^+$) 在阳离子中的比重月变化趋势(2004~2005年)

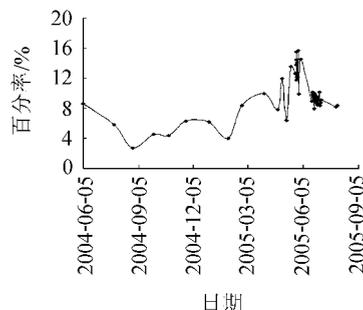


图6 ($\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^- + \text{NO}_3^-$) 三种离子在阴离子的比重月变化趋势(2004~2005年)

5 结论

岩溶含水层蕴藏着丰富的地下水资源,是岩溶地区的生命之水。这些地下河的水质会影响人们的身体健康及其生态健康。通过 2 年多的长期监测,发现地下河主要离子浓度的变化各有特征:① NO_3^- 离子浓度的变化不完全受流量变化的控制;②硝酸根和硫酸根的浓度在雨季大于旱季;钠离子、钙离子、镁离子、重碳酸根离子在雨季浓度降低;钾离子和氯离子浓度的变化没有规律;③与 20 年前相比,硫酸根和硝酸根的浓度明显增加了。这些离子浓度的变化受到稀释作用、淋滤作用或岩溶作用和人类活动的控制。

参考文献:

- [1] STEFAN K, GERHARD K, MIRAN V. Decision support systems for groundwater protection: innovative tools for resource management[J]. Environ Geol, 2006, 49(6): 840-848.
- [2] 袁道先,朱德浩,翁金桃,等. 中国岩溶学[M]. 北京:地质出版社,1993.

(下转第 30 页)

对后续系统处理效率的影响,把人工湿地与多种土地利用类型相结合,实现经济、高效的生活污水处理能力尚需进一步研究。

参考文献:

- [1] WEEDON C M. Compact vertical flow constructed wetland systems-first two years' performance[J]. Water Sci Technol , 2003 ,48(5):15-23.
- [2] LABER J ,PERFLER R ,HABERL R. Two strategies for advanced nitrogen elimination in vertical flow constructed wetland[J]. Water Sci Technol ,1997 ,35(5):71-77.
- [3] HANS B ,CARLOS A A. The use of vertical flow constructed wetlandsfor on-site treatment of domestic wastewater :New Danish guidelines[J]. Ecological Engineering ,2005 ,25(5):419-500.
- [4] ARTHUR F M M ,RICHARD VAN L ,GERARD B J ,et al. Water and mass budgets of a vertical-flow constructed wetland used for wastewater treatment [J]. Ecological Engineering , 2003 ,20(1) :31-44.
- [5] MONIKA S ,FERDINAND K ,NHARD P ,et al. Tertiary treatment in a vertical flow reed bed system-a full scale pilot plant for 200-600 P E[J]. Water Sci Technol ,1997 ,35(5):223-230.
- [6] 刘家宝,莫凤鸾,雷志洪,等.垂直流人工湿地系统保护饮用水源的实例[J]. 给水排水 ,2005 ,31(4):10-13.
- [7] 国家环保局编委会.水和废水检测分析方法[M].4版.北京:中国环境科学出版社,2002.
- [8] 陈文新.土壤与环境微生物学[M].北京:北京农业大学

出版社,1984.

- [9] 吴晓磊.人工湿地废水处理机理[J].环境科学,1995,16(3):83-86.
- [10] 张兵之,吴振斌,徐光来.人工湿地的发展概况和面临的问题[J].环境科学与技术,2003,26(5):87-90.
- [11] GREEN M ,FRIEDLER E ,SAFRAL I. Enhancing nitrification in vertical flow constructed wetland tilizing a passive air pump [J]. Water Research ,1998 ,32(12) :3513-3520.
- [12] 吴建强,黄沈发,丁玲,等.人工湿地中的SND机理以及DO、pH对其的影响[J].环境污染与防治,2005,27(6):476-478.
- [13] CHRIS C T ,ROBERT H K. Nitrogen processing gradients in subsurface flow treatment wetlands-influence of wastewater characteristic[J]. Ecological Engineering ,2002,18(4):499-520.
- [14] SOMDA Z C ,PNATAK S C ,MILLS H A. Nitrapy in terrazole , atrazine and simazine influence on denitrification and corn growth[J]. Plant Nutrition ,1990,13(9):1195-1208.
- [15] BERGERON V ,KENT R A ,BERGERON V ,et al. Toxicity of tributyltin chloride to anaerobic nitrogen transformation in sediment and porewater[J]. J Environ Qual ,1993(22) :528-536.
- [16] 贺锋,吴振斌,陶菁,等.复合垂直流人工湿地污水处理系统硝化与反硝化作用[J].环境科学,2005,26(1):47-50.
- [17] 尹军,崔玉波.人工湿地污水处理技术[M].北京:化学工业出版社,2006.

(收稿日期 2007-04-04 编辑 徐娟)

(上接第19页)

- [3] 姚长宏,杨桂芳,蒋忠诚,等.贵州水城盆地人类活动及其地质环境效应[J].城市环境与城市生态,2002,15(5):1-3.
- [4] 贾亚男,袁道先.土地利用变化对水城盆地岩溶水水质的影响[J].地理学报,2003,58(6):831-838.
- [5] 贾亚男,刁承泰,袁道先.土地利用对埋藏型岩溶区岩溶水质的影响——以涪陵丛林岩溶槽谷区为例[J].自然资源学报,2004,19(4):455-461.
- [6] 章程,袁道先.典型岩溶地下河流域水质变化与土地利用的关系——以贵州普定后寨地下河为例[J].水土保持学报,2004,18(5):134-137.
- [7] 蒋勇军,袁道先,张贵,等.岩溶流域土地利用变化对地下水水质的影响——以云南小江流域为例[J].自然资

源学报,2004,19(6):707-715.

- [8] GÜLBAHAR N ,ELHATIP H. Estimation of environmental impacts on the water quality of the Tahtalidam watershed in Izmir ,Turkey[J]. Environ Geol 2005 ,47(5):725-728.
- [9] MAILA Y A ,EI-NAHAL I ,AL-AGHA M R. Seasonal variations and mechanisms of groundwater nitrate pollution in the gaza strip[J]. Environ Geol 2004 ,47(1) :84-90.
- [10] KATZ B G. Sources of nitrate contamination and age of water in large karstic springs of Florida[J]. Environ Geol 2004 ,46(6-7):689-706.
- [11] 郭芳,姜光辉,裴建国,等.广西主要地下水水质评价及其变化趋势[J].中国岩溶,2002,12(3):195-201.
- [12] 沈照理,朱苑华,钟佐.水文地球化学基础[M].北京:地质出版社,1993:77-78.

(收稿日期 2006-12-27 编辑 徐娟)