

里湖地下河 N、S 来源及水岩作用过程

李瑞^{1,2)}, 肖琼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, 广西桂林, 541004;

2) 西南大学地理科学学院, 重庆北碚, 400715

地下水是世界上主要的淡水资源之一, 全球有超过 15 亿的人口将地下水作为饮用水源。美国约 50%、法国有 65%、德国有 72%、瑞士有 84% 的居民生活用水以地下水为主; 巴巴多斯、丹麦、荷兰等则几乎全部依靠地下水 (Abdulrahman, et al., 1997)。但是长期以来人类仅重视经济发展而忽视了环境保护, 地下水的水质不断受到挑战, 其中由硝酸盐、硫酸盐超标引起的地下水污染引起世界各国的普遍关注。如英国、美国、法国、荷兰、俄罗斯、澳大利亚等国均有相关报道 (Hiscock, et al., 1989; Spalding, et al., 1993; Elmidaoui, et al., 2001; World Health Organization, 1996; Goss, et al., 2004; Edraki, et al., 2005; Eriksen, 1997; Brenot, et al., 2007)。大量摄入硫酸盐后会导致腹泻、脱水和胃肠道紊乱等; 饮用水中硝酸盐含量过高容易造成儿童患高铁血红蛋白症, 成人患胃癌、食管癌等; 水体中硝酸盐含量过高还会诱发鱼类等水生动物发生病变, 导致重大的经济损失; 因而, 世界卫生组织 (WHO) 对饮用水质中硫酸盐、硝酸盐浓度均有限制。

岩溶地区由于地下水储量相对丰富, 水质优良, 成为良好的供水水源, 是我国西南岩溶地区重要的饮用水源。但由于西南地区特殊的岩溶环境, 其成土速率慢, 土层薄, 缺少防渗或过滤层, 地表产生的各种污染物极易通过落水洞等形态直接进入含水层或地下河, 使地下水对环境污染敏感 (袁道先, 1994; Williams P W, 1993)。

广西境内岩溶地下水资源丰富, 约为 $374 \times 10^8 \text{ m}^3/\text{a}$, 占广西地下水资源的 53%, 由于环境污染, 水质呈现出恶化的趋势。80 年代以来, 水质恶化, 向 II ~ III 类水转变, 污染由轻污染-中度污染到现在出现局部严重污染。郭芳等分析广西境内 32 条河流水中主要离子 20 年来的变化和原因后, 指出其水质有恶化倾向, 水中硫酸盐、硝酸盐浓度显著升高, 水中硫酸盐、硝酸盐浓度显著升高, SO_2 、 CO_2 等酸性气体的过度排放, 化肥的大量施用和石漠化是其主要原因 (郭芳等, 2002)。最近的研究表明桂江中游硫酸盐、硝酸盐的偏高和西江硫酸盐、硝酸盐的季节变化均由人类工农业活动引起 (于爽等, 2015; 张洪波等, 2012)。人类不合理的活动已成为岩溶地区水质性缺水的主要原因, 水质性缺水又成为当地居民生存与饮水健康, 经济社会良性发展的限制因素。为此, 深入调查岩溶地下河中污染物的来源、影响因子及其动态迁移特征, 对于从源头上减少和控制地下水污染, 最大限度的解决岩溶区人畜饮水问题, 维持岩溶区人民生活稳定和社会安定具有重大意义。研究选取了广西地区众多受到工农业、城镇居民生活排污等综合影响的岩溶地下河之一的南丹县里湖地下河为研究典型, 分析岩溶地下河中硫酸盐、硝酸盐等污染物的来源, 揭示由人类活动输入的外源酸参与下的水岩作用过程及其对地下水化学的影响。

注: 本文为广西自然科学基金项目 (2013GXNSFDBA019221, 2013GXNSFDA019024); 国家自然科学基金项目 (41302213, 41102161); 中国地质调查局项目 (1212010916063) 资助的成果。

收稿日期: 2015-09-28; 改回日期: 2015-09-28; 责任编辑: 刘恋。

作者简介: 李瑞 (1990~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为岩溶水文地质学, E-mail: 616569272@qq.com。

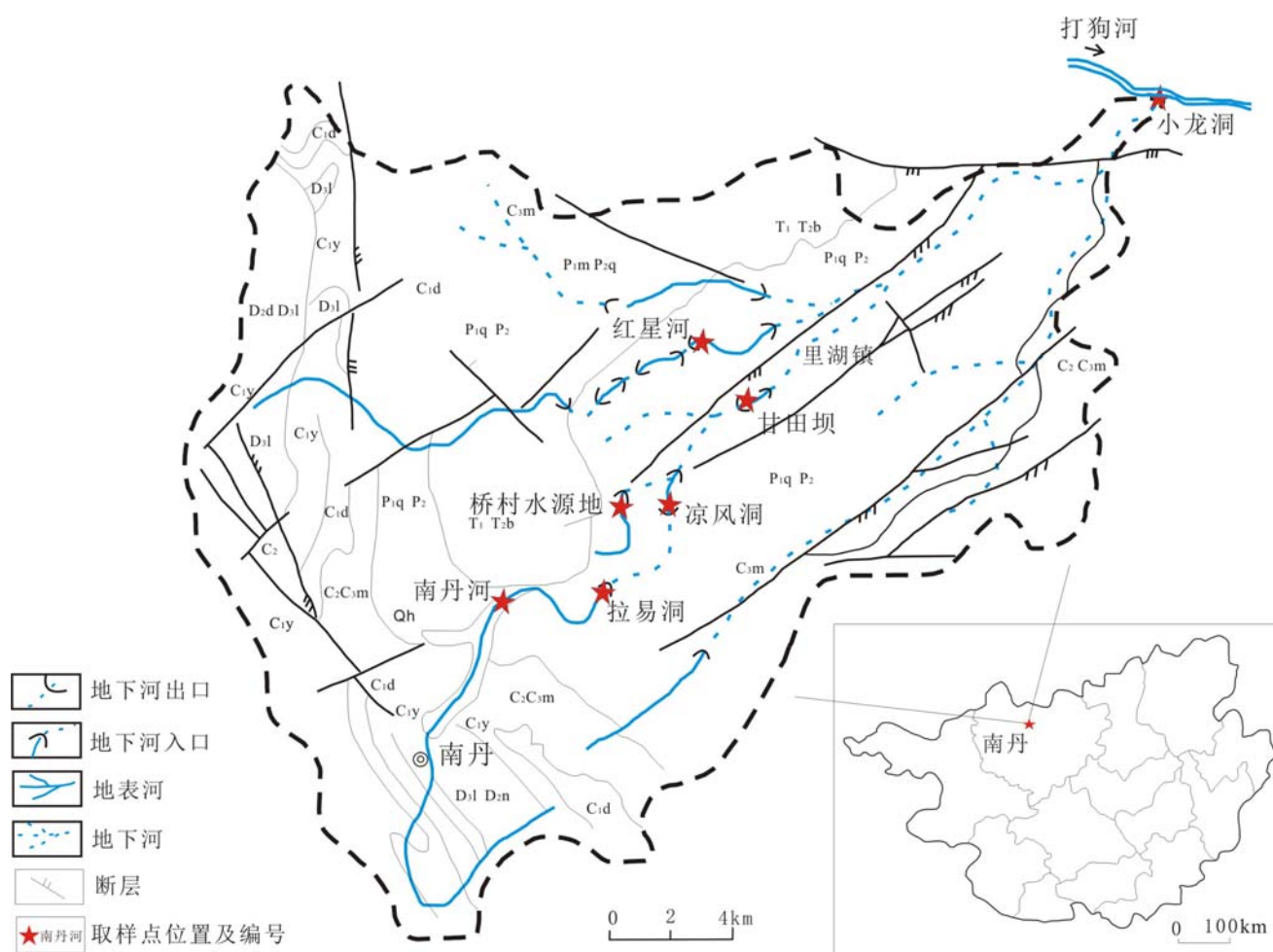


图 1 研究区水文地质图及采样点位置 (根据张连凯等修改)

南丹县位于广西省西北部, 全县总面积 3916 平方公里, 根据第六次人口普查数据, 南丹县总人口 291421 人, 有壮、汉、瑶、苗、毛南、水、仫佬等 23 个民族。行政区划包括 7 个镇、2 个乡、3 个民族乡: 城关镇、大厂镇、车河镇、芒场镇、六寨镇、月里镇、吾隘镇、罗富乡、巴定乡、中堡苗族乡、八圩瑶族乡、里湖瑶族乡。里湖地下河主要位于城关镇和里湖瑶族乡境内, 是区内最大的地下河水系, 兼有城市供水、农业灌溉, 工业用水等多重社会和经济功能。其流域面积为 517.4km², 其中碳酸盐岩出露面积占总面积的 85% 左右。里湖地下河发源于拉易、关西的峰林、峰丛溶盆—溶洼地区, 水系呈树枝状展布, 径流于峰林溶洼山地, 于贵州省荔波县拉娘村西北打狗河西岸陡崖脚出露排泄。流域内出露地层主要为石炭系、二叠系、三叠系, 仅在南丹河河谷地带存在第四系堆积物, 广泛分布含燧石石灰岩, 偶夹煤层及白云岩, 灰岩, 砂岩,

页岩等。研究区为中亚热带季风性湿润气候, 年平均气温为 17~20℃, 月平均最高气温为 27℃, 最低气温 7℃。本区降水充沛, 据南丹县 1965~2009 年以来 45 年的降水数据显示, 降水主要集中在 5~8 月, 达 965.2mm, 占全年降水量的 65.7%, 是地下水的主要补给来源之一。受降水季节变化的影响, 地下河平水期流量 4593.75L·s⁻¹, 枯季流量 3339.66L·s⁻¹, 其中地表水补给流量 1259.05L·s⁻¹。

在里湖地下河共布设 7 个采样点 (图 1), 于 2014 年 5 月、10 月、2015 年 1 月采集里湖地下河水样进行分析。结果表明 (1) 里湖地下河阳离子当量浓度 ($TZ^+=2Ca^{2+}+Na^++2Mg^{2+}+K^+$) 在 3.48~5.30 之间, 平均为 4.24meq/L, 以 Ca^{2+} 为主, 平均占阳离子组成的 87%, 从阳离子浓度均值来看, $Ca^{2+}>Mg^{2+}>Na^++K^+$; 阴离子当量浓度 ($TZ^-=HCO_3^-+2SO_4^{2-}+NO_3^-+Cl^-$) 在 3.18~5.41 之间, 平均为 4.15meq/L, 其中 HCO_3^- 为主要阴离子

离子, 平均占阴离子组成的 72%, 其次为 SO_4^{2-} , 平均占阴离子组成的 20%, 从阴离子浓度均值来看 $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$, 水化学类型为 HCO_3^- -Ca 型。其水化学特征反映了碳酸盐岩的风化溶蚀控制区域地下水的物质组成, 同时, 其 SO_4^{2-} 、 Na^+ 等偏高也反映出地下水可能受到人类活动的影响。(2) 从空间变化上看, K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 等离子总体上由上游向下游呈现波动下降的趋势, 说明它们具有相似的来源。 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 、 Mg^{2+} 等离子具有不同于其他离子的空间分布特征, 从上游到下游的运移途中, 离子浓度波动较大, 随季节的波动也无明显规律; NO_3^- 、 SO_4^{2-} 与 Cl^- 呈现显著正相关关系, $R^2=0.747$, 说明 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 有相似的来源, 如农业化肥、城市排污、工业大气排放等。此外各离子比值还呈现季节变化, 其中在 2014 年 5 月大于 2015 年 10 月, 大于 2015 年 1 月, 其中 5 月为农耕季节, 指示农业活动中施用的化肥对该季地下水中 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 贡献。从各采样点 $\text{NO}_3^-/\text{Ca}^{2+}$ 与 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Ca}^{2+}$ 的相互关系来看, 里湖地下河可分为三种类型, 其中桥村水源地、红星河出口、小龙洞这几个点有较低的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{NO}_3^-/\text{Ca}^{2+}$ 比值, 并呈正相关, 说明其来源相同, 且受人为干扰较小。南丹河、拉易河具有相对较高的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Ca}^{2+}$ 比值, 较低且季节变化较大的 $\text{NO}_3^-/\text{Ca}^{2+}$ 比值, 说明城镇排污、工业废水对硫酸盐的贡献较大。凉风洞、甘田坝具有相对较高的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{NO}_3^-/\text{Ca}^{2+}$ 比值, 说明农业活动(如 KNO_3 、 $\text{CO}(\text{NH}_4)_2$ 等肥料的使用, 向地下河中输入较多的 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 。(3) 在水岩作用过程中, 如果仅是碳酸对碳酸盐岩的溶解作用, $[\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$ 的当量比应为 1, 而 $[\text{SO}_4^{2-}+\text{NO}_3^-]/[\text{HCO}_3^-]$ 比值接近 0 或者含有很低的 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 浓度, 若是硫酸与硝酸均参与水岩作用, $[\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$ 比值增加, 水体中 $[\text{SO}_4^{2-}+\text{NO}_3^-]/[\text{HCO}_3^-]$ 比值也相应增加, 水体中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子需要较多的 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 离子来平衡。当碳酸、硫酸、硝酸对碳酸盐岩矿物的溶解达到平衡时, 即碳酸、硫酸、硝酸按 1: 1: 1 的摩尔比溶蚀碳酸盐岩, 水体中的 $[\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$ 比值约为 1.6, 而 $[\text{SO}_4^{2-}+\text{NO}_3^-]/[\text{HCO}_3^-]$ 比值约为 0.6。研究区地下水样均处于两者之间, 说明硫酸、硝酸也参与了水岩作用, 但碳酸、硝酸、硫酸并不是按照 1: 1: 1 的摩尔比溶蚀碳酸盐岩的。理论上, 溶解 4 摩

尔碳酸盐岩, 需要碳酸、硫酸、硝酸各 1 摩尔, 产生 5 摩尔的 HCO_3^- 、1 摩尔 NO_3^- 、1 摩尔 SO_4^{2-} , 且 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 与 HCO_3^- 的摩尔比均为 0.2。里湖地下水 $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]$ 摩尔比值在 0.04~0.21 之间, 平均为 0.14, $[\text{NO}_3^-]/[\text{HCO}_3^-]$ 摩尔比值在 0.005~0.11 之间, 平均为 0.06, 与理论值相差甚远, 说明硫酸、硝酸参与水岩作用, 但硝酸对流域碳酸盐岩溶解的影响较弱。(4) 根据实测的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 估算出里湖地下河中由碳酸溶蚀碳酸盐岩的比例介于 28.04%~78.55% 之间, 平均为 49.41%, 反映了外源酸的输入对流域碳酸盐岩的溶蚀贡献较大, 对流域水化学及物质组成影响较大。从流程上看, 碳酸溶蚀硝酸的比例最高出现在远离人类活动的下游小龙洞处, 平均为 71.12%, 而硫酸和硝酸溶蚀碳酸盐岩的比例最高出现于中游农业活动为主的凉风洞、甘田坝及红星河出口, 平均为 60.20%, 上游南丹河、拉易洞及中游桥村水源地碳酸、硫酸和硝酸对碳酸盐岩溶蚀能力相当。(5) 地下水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 分布在 -10.74~-4.34‰ 之间, 平均为 -7.36‰, 较偏正, 将地下水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 与 $[\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$ 作图, 发现所有点位于碳酸溶解碳酸盐岩和硝酸硫酸溶解碳酸盐岩两端元之间, 证明地下水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 是碳酸、硝酸和硫酸共同溶蚀碳酸盐岩的结果。将实测的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值, 运用同位素混合比例方法, 计算出由碳酸溶蚀碳酸盐岩产生的 DIC 的比例, 与用水化学方法估算出的比例接近, 两者相互验证、相互校正, 有助于估算流域由人类活动输入的外源酸参与的水岩作用的比例, 评估其岩溶减汇效应对全球碳循环的影响。

参 考 文 献/References

- 郭芳, 姜光辉, 裴建国, 等. 2002. 广西主要地下河水质评价及其变化趋势[J]. 中国岩溶, 21(3): 195~201.
- 于爽, 孙平安, 杜文越, 等. 2015. 人类活动影响下水化学特征的影响——以西江中上游流域为例[J]. 环境科学, 36(1): 72~79.
- 袁道先, 薛禹群, 傅家谟, 等. 2007. 我西南岩溶地区地下河面临变成“下水道”威胁加强保护和污染治理需从国家层面尽快做出决策[J]. 科学新闻, (14): 7~9.
- 张兴波, 蒋勇军, 邱述兰, 等. 2012. 农业活动对岩溶作用碳汇的影响: 以重庆青木关地下河流域为例[J]. 地球科学进展, 27(4): 466~476.
- Abdulrahman I, Alabdula'Aly. Nitrate. 1997. Concentrations in Riyadh, Saudi Arabia drinking water supplies[J]. Environmental Monitoring and

- Assessment, 47: 315~324.
- Brenot A, Carignan J, France-Lanord C, et al. 2007. Geological and land use control on $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of river dissolved sulfate: The Moselle river basin, France [J]. *Chemical Geology*, 244(1/2): 25~41.
- Edraki M, Golding S D, Baublys K A, et al. 2005. Hydrochemistry, mineralogy and sulfur isotope geochemistry of acid mine drainage at the Mt Morgan mine environment, Queensland, Australia [J]. *Applied Geochemistry*, 20(4): 789~805.
- Elmidaoui A, Elhannouni F, Mebkouchi M A, et al. 2001. Pollution of nitrate in Moroccan ground water: removal by electrodialysis[J]. *Desalination*, 136: 325~332.
- Eriksen J. 1997. Sulphur cycling in Danish agricultural soils: Turnover in organic S fractions[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 29(9/10): 1371~1377.
- Hiscock K M, Lloyd J W, Lerner D N, et al. 1989. An engineering solution to the nitrate problem of a borehole at Swaffham [J]. *Journal of Hydrology*, (107): 267~281.
- Goss M J, D A J, Barry D L. 1998. Contamination in Ontario farmstead domestic wells and its associated agriculture: 1. Results from drinking water wells [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 32(3): 267~293.
- Spalding R F, Exner M E. 1993. Occurrence of nitrate in groundwater-A review [J]. *Journal of Environmental Quality*, 22(3): 392~402.
- Williams P W. 1993. Karst terrains: environmental changes and human impact [J]. *Catena Supplement*, 25: 268.
- World Health Organization, Guidelines for drinking water quality [M]. World Health Organization, Geneva, 1996.