

河北曲周盐渍土区的地下水化学特征*

李韵珠 陆锦文

吴金绥

(中国农业大学资源与环境学院, 北京 100094) (中国农业大学基础科学技术学院, 北京 100094)

摘 要 对河北曲周县盐渍土区浅层地下水的水化学类型、基本化学性质、主要化学组分及其形式和微量元素的状况及分布等化学特征进行了分析和研究。资料表明, 该区地下水化学类型以 $\text{Cl}^- \text{SO}_4$ 型为主, 其次为 $\text{SO}_4^- \text{Cl}$ 型。阳离子以 Ca^{2+} 为主, 其次为 Na^+ 。各地下水化学类型可用 3 种特征指标, 即 $r\text{HCO}_3^-/r(\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-})$ 、 $r\text{SO}_4^{2-}/r\text{Cl}^-$ 和 $r\text{Na}^+/r(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$, 加以区分。地下水矿化度平均 3.11g L^{-1} , 最高达 17g L^{-1} 。以 $\text{Cl}^- \text{SO}_4$ 和 $\text{SO}_4^- \text{Cl}$ 型的矿化度和离子强度较高。全区钠吸附比较低, 基本上无钠害问题。饱和指数表明, 地下水中石膏和硬石膏呈非饱和状态, 而方解石、霏石呈过饱和状态。除主要游离离子外, 化学组分形式中 CaSO_4^0 、 MgSO_4^0 、 CaHCO_3^+ 和 MgHCO_3^+ 等配合物和配离子的相对浓度较高。地下水中微量元素 Cr、Cd 和 Fe 的含量较高, 应注意其水质问题。除 Zn 外, 各微量元素浓度均与矿化度呈极显著(或显著)相关。

关键词 盐渍土区, 地下水, 水化学类型, 水化学特征, 化学组分形式, 微量元素
中图分类号 S156.1, P641.3

地下水的化学状况与农业生产、环境和生活质量有着密切的关系。盐渍土区的浅层地下水更有其特殊性, 对其水化学特征的了解, 有利于对该区地下水和土壤的改良和利用。本文着重于对河北曲周盐渍土区地下水的化学类型, 各类地下水的基本化学特征, 如矿化度、离子强度、钠吸附比、饱和指数、化学组分和形式的特点以及微量元素的水质类别和分布等进行分析。

1 条件与方法

河北曲周县位于河北省南部, 地处太行山的山前冲积平原, 海拔 35~37m。西有滏阳河, 东有支漳河, 均为南北流向, 南有老沙河。该县北部是历史上的“老碱窝”。自 70 年代实行旱涝盐碱综合治理以来, 盐渍化程度已逐步减轻^[1,2]。该县盐渍土的水盐监测区面积为 487km^2 。自 1984 年以来进行了系统监测, 包括地下水、土壤、气象等^[3]。本文应用 1989 年 3 月的地下水化学分析资料, 对已治理十余年的该区地下水水化学特征和类型进行分析。

1.1 观测井布局与分析项目

观测井的布局见图 1, 平均约 4.5km^2 一个观测井, 全区共 109 个井。地下水位每 5 天观测一次, 水

* 国家“九五”科技攻关项目(96-004-01-14-2)资助

收稿日期: 1999-12-22; 收到修改稿日期: 2000-11-20

质每季度取样一次(3、6、9、12月)^[3]。分析项目有矿化度、电导率、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ (+ K^+) 的浓度。分析方法为常规化学分析法。1989年春对全部水样用电感耦合等离子体光谱计JA9 000ICP测定了21个元素含量,本文只对一些主要微量元素B、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Mn、Mo、Ni、Pb、Zn进行研究分析。

1.2 地下水化学分类原则

地下水化学类型的划分主要依据舒卡列夫分类法^[4],凡阴离子(-)(以一个负电荷为单位表示阴离子的浓度)相对浓度大于25%者列入内,再以阴离子(-)的浓度高低排序;阳离子(+)划分原则同上。

离子比值按 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (指以电荷 c 为单位的浓度) 计算,在离子前用 r 表示。

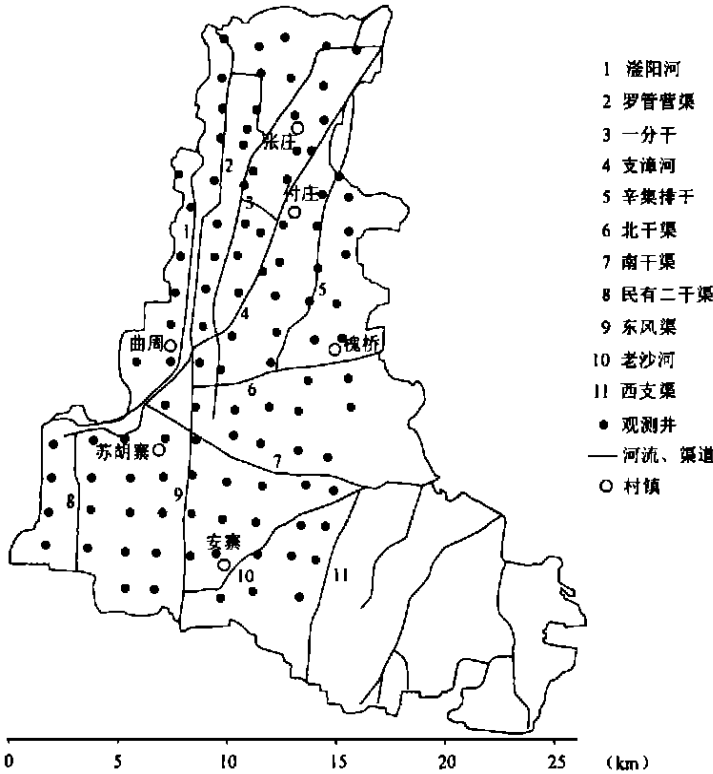


图1 曲周水盐监测区地下水观测井布局

Fig. 1 Distribution of observation wells for groundwater in Quzhou water-salt monitoring area

1.3 化学计算方法^[5,6]

应用 Netpath 软件和上述离子浓度的分析结果,得到离子强度、各化学组分的存在形式和地下水—矿物饱和指数。主要方程如下:

a. 离子强度(I):

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m c_i z_i^2 \tag{1}$$

式中 c_i 为 i 种离子的浓度, z_i 为 i 种离子的价数, m 为离子种类数。

b. 活度系数(γ):应用 Davies 方程计算,方程如下,

$$\log \gamma_i = - A z_i^2 \left(\frac{I^{0.5}}{1 + I^{0.5}} - 0.3I \right) \tag{2}$$

式中 A 为常数, 其他符号同上。

c. 组分存在形式(Species)的活度(a)和浓度(c): 应用热力学平衡原理,

$$a_i = K_i \prod_{j=1}^n a_j^{B_{ij}} \quad (3)$$

$$c_i = \frac{K_i}{Y} \prod_{j=1}^n a_j^{B_{ij}} \quad (4)$$

式中 a_i 和 c_i 分别为第 i 种组分形式的活度和浓度, K_i 为第 i 种组分形式的热力学平衡常数, a_j 为第 j 种组分(Component)的活度, B_{ij} 为第 i 种组分形式中第 j 种组分的化学计量数。

地下水中组分的总浓度(c_{iT})为,

$$c_{iT} = \sum_{i=1}^m B_{ij} c_i \quad (5)$$

d. 饱和指数(SI): 它说明了地下水—矿物系统中, 各种矿物的饱和程度, 和溶解、沉淀的趋势。

$$SI = \log \frac{IAP}{K_{sp}} \quad (6)$$

式中 IAP 为离子活度积, K_{sp} 为平衡常数, 也就是溶度积。当 SI 为负值时, 为非饱和状态; 当 SI 为 0 时, 为平衡状态; SI 为正值时, 为过饱和状态。

e. 钠吸附比(SAR):

$$SAR = \frac{Na}{\sqrt{Ca + Mg}} \quad (7)$$

2 结果与分析

2.1 地下水化学类型及分布

2.1.1 水化学类型 根据 109 个测井的地下水样品主要组分的化学分析结果, 按上述阴阳离子配合的分类原则, 该区地下水可以划分为 59 类。如归纳为主要阴离子和主要阳离子, 则主要阴、阳离子的地下水样本分布状况如表 1(表内数字为样本数)。

表 1 曲周水盐监测区地下水主要化学组分的样本分布

Table 1 Distribution of samples for main chemical components in groundwater in Quzhou

主要阴离子 The main anions	主要阳离子 The main cations			共计样本数 Total samples
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	
HCO ₃ ⁻	3	4	4	11
Cl ⁻	28	17	14	59
SO ₄ ²⁻	15	5	19	39
共计样本数	46	26	37	109

由表 1 可知, 地下水中阴离子以 Cl⁻ 离子为主的样本数最多, 占曲周监测区地下水样本总数的 54.1%。其次为 SO₄²⁻, 占样本总数的 35.8%。HCO₃⁻ 为主的最少, 只占 10.1%。地下水中阳离子以 Ca²⁺ 为主的样本最多, 占样本总数的 42.2%。其次为 Na⁺ 和 Mg²⁺, 各占 33.9% 和 23.9%。

本文以阴离子为基础划分该区地下水水化学类型, 共 12 类。由于以 HCO₃⁻ 为主的类型虽有 4 类, 但总数较少而合并为一类。Cl⁻ SO₄ 型因其特征指标范围较宽, 而按 Cl⁻

的相对浓度 $\geq 55\%$ 和 $< 55\%$ 为界限划分为两个亚类。因此, 将全区地下水化学类型(包括亚类)分为 10 类, 各类的特征指标表示于表 2。

表 2 资料所列的本区几种地下水化学类型的主要特征指标可以归纳为:

HCO_3^- 为主的地下水类型: 其 $r\text{HCO}_3^- / r(\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-})$ 比值大于 0.60, $r\text{Na}^+ / r(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ 比值平均为 0.62。

Cl^- 为主的地下水类型: 其 $r\text{SO}_4^{2-} / r\text{Cl}^-$ 小于 1, $r\text{HCO}_3^- / r(\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-})$ 比值小于 0.60, 其中 $\text{Cl}^- - \text{HCO}_3^-$ 型为 0.40~0.60, $\text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{HCO}_3^-$ 型为 0.33~0.40, 其余均小于 0.33。 $r\text{Na}^+ / r(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ 比值平均为 0.52, Na^+ 的比重较 HCO_3^- 型相对稍低, 其中以 $\text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{I}$ 、 $\text{Cl}^- - \text{HCO}_3^-$ 型较低, 各为 0.44 和 0.40。此大类中以 $\text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-}$ 型(包括两亚类)的数量和面积最大, 占总样本数的 33%。

SO_4^{2-} 为主的地下水类型: 其 $r\text{SO}_4^{2-} / r\text{Cl}^-$ 比值大于 1, $r\text{HCO}_3^- / r(\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-})$ 比值小于 0.60, 其中 $\text{SO}_4^{2-} - \text{HCO}_3^-$ 型比值为 0.40~0.60, $\text{SO}_4^{2-} - \text{Cl}^- - \text{HCO}_3^-$ 型为 0.33~0.40, 其余均小于 0.33。 $r\text{Na}^+ / r(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ 比值平均为 0.61, 其中以 $\text{SO}_4^{2-} - \text{Cl}^-$ 和 $\text{SO}_4^{2-} - \text{HCO}_3^-$ 型较高, 为 0.66。此大类中以 SO_4^{2-} 和 $\text{SO}_4^{2-} - \text{Cl}^-$ 型的样本数量和面积较大, 共占总样本数的 26.6%。以上情况说明, 该区以阴离子为基础的地下水化学类型主要是 $\text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{SO}_4^{2-} - \text{Cl}^-$ 型。

表 2 曲周水盐监测区地下水化学类型(以阴离子为基础)

Table 2 Types of groundwater in Quzhou water-salt monitoring area

类型 Types	$r\text{HCO}_3^- / r(\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-})$		$r\text{SO}_4^{2-} / r\text{Cl}^-$		$r\text{Na}^+ / r(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$	
	平均	范围	平均	范围	平均	范围
	Average	Range	Average	Range	Average	Range
HCO_3^- (11)	1.10	> 0.60	0.74	< 1.14	0.62	0.23~1.14
$\text{HCO}_3^- - \text{Cl}^-$ (7)						
$\text{HCO}_3^- - \text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-}$ (2)						
$\text{HCO}_3^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{Cl}^-$ (1)						
Cl^- (59)	0.19	< 0.33	0.36	0.24~0.46	0.56	0.16~1.27
$\text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-}$ (36)						
I (11)	0.08	< 0.33	0.48	0.41~0.54	0.44	0.28~0.88
II (25)	0.16	< 0.33	0.75	0.50~1.00	0.57	0.32~1.35
$\text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{HCO}_3^-$ (4)	0.39	0.33~0.40	0.78	0.50~1.00	0.57	0.33~0.74
$\text{Cl}^- - \text{HCO}_3^-$ (8)	0.49	0.40~0.60	0.45	0.25~0.80	0.40	0.30~0.75
SO_4^{2-} (39)	0.15	< 0.33	13.70	> 2.00	0.49	0.19~0.88
$\text{SO}_4^{2-} - \text{Cl}^-$ (21)	0.16	< 0.33	1.34	1.00~2.00	0.66	0.31~1.45
$\text{SO}_4^{2-} - \text{Cl}^- - \text{HCO}_3^-$ (3)	0.38	0.33~0.40	1.16	1.00~2.00	0.47	0.19~0.74
$\text{SO}_4^{2-} - \text{HCO}_3^-$ (7)	0.47	0.40~0.60	1.76	1.20~2.30	0.66	0.37~1.04

1) 括弧内为样本数。

2.1.2 分布状况 该区地下水化学类型分布见图 2, 与阴离子比值分布基本一致。图 2a 中以数字代表各个观测井的水化学类型(以表 2 中的上下次序为准), 并将 10 种类型

归纳为 3 大类(图 2b)。以 Cl^- 为主的地下水类型主要分布于该区东部和中南部, 其中盐分含量较高的 $\text{Cl}^- \text{SO}_4$ 型(3 和 4) 分布于北部和南头, 主要处于河间低缓平原。M 较低的 Cl 型(2), 主要分布在排干和干渠附近。以 SO_4^{2-} 为主的地下水类型主要分布于西部和中部, 大部分处于决口冲积扇、自然堤和部分河间洼地。以 HCO_3^- 为主的类型, 零星分布于河间粘土洼地、冲积扇高地和局部浅层淡水区。

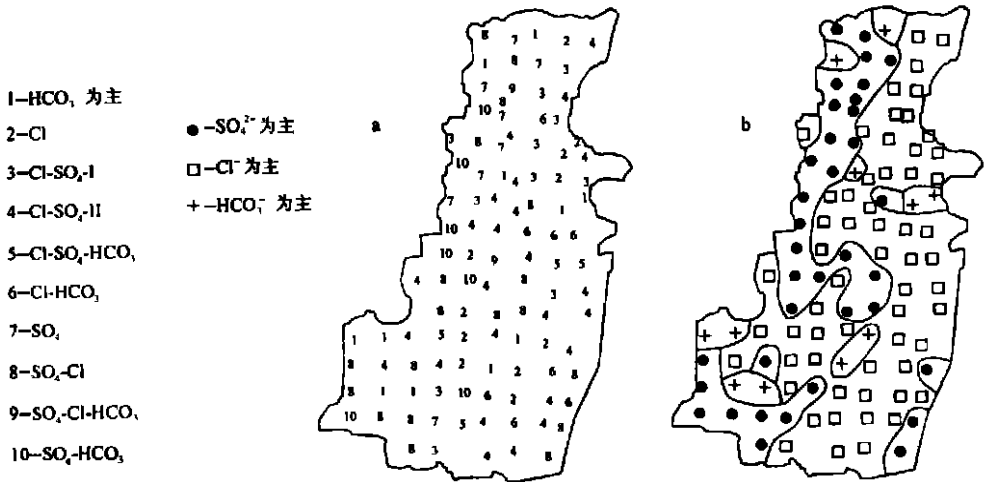


图 2 地下水化学类型分布图(a) 类型, (b) 3 大类

Fig. 2 Distribution maps of hydrochemical types of groundwater (a) types, (b) 3 main types

2.2 矿化度、离子强度、钠吸附比和饱和指数

该区各地下水类型的矿化度、离子强度和钠吸附比见表 3。

表 3 各类地下水的矿化度、离子强度和钠吸附比

Table 3 Mineralization, ionic strength and sodium adsorption ratio of each type of groundwater

项目 Item	地下水类型 Types of groundwater									
	HCO_3^-	Cl	Cl-SO_4 -I	Cl-SO_4 -II	Cl-SO_4 -H ¹⁾	Cl-H	SO_4	SO_4 - Cl	SO_4 - Cl-H	SO_4 -H
矿化度, M	gL^{-1}									
平均值 A	1.27	1.95	7.51	3.27	2.30	1.54	3.86	3.57	1.77	1.37
标准差 S	0.54	0.48	4.03	1.51	0.29	0.49	1.22	1.75	1.23	0.21
离子强度, I ($\times 10^{-2}$, mol L^{-1})										
平均值 A	2.35	4.25	15.54	6.60	4.46	2.63	7.19	6.85	3.38	3.16
标准差 S	0.98	1.28	7.97	3.01	0.51	0.38	2.07	3.29	2.13	1.06
钠吸附比, SAR ($\text{mmol}^{1/2}\text{L}^{-1/2}$)										
平均值 A	2.82	3.26	5.98 ²⁾	4.37	3.78	2.29	2.22	5.05 ²⁾	2.95	3.21
标准差 S	1.33	1.81	3.73	1.60	1.05	0.80	2.14	2.29	2.33	0.99

1) H 代表 HCO_3^- ; 2) 此类各有一个水样 $SAR > 10$; A - Average, S - Standard deviation, M - mineralization:

表3说明,平均矿化度和离子强度较低的地下水类型有 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 Cl^- 、 HCO_3^- 型, M 在 $1.27 \sim 1.54 \text{g L}^{-1}$, I 在 $0.0235 \sim 0.0316 \text{mol L}^{-1}$; 其次为 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 HCO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 型, M 在 $1.77 \sim 2.30 \text{g L}^{-1}$, I 在 $0.0338 \sim 0.0446 \text{mol L}^{-1}$; 最高的为 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 I 型, M 平均值为 7.51g L^{-1} , I 为 0.1554mol L^{-1} ; 其余类型平均矿化度在 $3.27 \sim 3.86 \text{g L}^{-1}$, I 在 $0.0660 \sim 0.0719 \text{mol L}^{-1}$ 左右。

地下水矿化度(M)分布,全区以北部偏东付庄一带最高,达 17g L^{-1} 。西北角也较高。以南部南干渠一带和西南角矿化度较低,小于 2g L^{-1} (参见图4)。

地下水 $r\text{HCO}_3^-/r(\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-})$ 比值与矿化度成以下函数关系,

$$r\text{HCO}_3^-/r(\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}) = 0.6361M^{-1.1978}, n = 109, r = 0.7919 \quad (8)$$

全区地下水 SAR 平均值为 $3.8 \text{mmol}^{1/2} \text{L}^{-1/2}$, 只有2个水样 SAR 大于 $10 \text{mmol}^{1/2} \text{L}^{-1/2}$, 无钠害危险。其中 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、I、II 和 SO_4^{2-} 、 Cl^- 型 SAR 平均值较高,在 $4.37 \sim 5.98 \text{mmol}^{1/2} \text{L}^{-1/2}$, 其他各类地下水 SAR 平均值大多在 $2.22 \sim 3.78 \text{mmol}^{1/2} \text{L}^{-1/2}$ 。

饱和指数(SI)状况见表4。

表4 各类地下水的饱和指数

Table 4 The saturation index of each type of groundwater

	地下水类型 Types of groundwater									
	HCO_3^-	Cl^-	Cl^- - SO_4^{2-} -I	Cl^- - SO_4^{2-} -II	Cl^- - SO_4^{2-} -H	Cl^- -H	SO_4^{2-}	SO_4^{2-} - Cl^-	SO_4^{2-} - Cl^- -H	SO_4^{2-} -H
方解石 C	0.504	0.432	0.912	0.657	0.647	0.607	0.704	0.638	0.601	0.436
霏石 Ar	0.357	0.282	0.764	0.509	0.500	0.460	0.557	0.491	0.453	0.288
白云石 D	1.065	1.029	1.922	1.382	1.618	1.318	1.356	1.348	1.066	0.933
石膏 G	-1.453	-1.074	-0.178	-0.593	-0.971	-1.214	-0.202	-0.468	-0.867	-1.033
硬石膏 An	-1.690	-1.311	-0.413	-0.810	-1.207	-1.486	-0.438	-0.704	-1.104	-1.270

注: C- Calcite; Ar- Aragonite; D- Dolomite; G- Gypsum; An- Anhydrite

表中资料说明,各类地下水中石膏和硬石膏均呈非饱和状态,SI为负值,但负值的大小不同,其中 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、I 和 SO_4^{2-} 型的石膏 SI 比较接近于零, Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 SO_4^{2-} 、 Cl^- 型中有少数水样为正值。各类地下水中方解石、霏石和白云石的 SI 均为正值,处于过饱和状态。但正值大小各异,即过饱和程度不同。其中 HCO_3^- 和 Cl^- 型有个别水样为非饱和状态。以 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、I 型的 SI 值最高,与它们的矿化度和离子强度相应。

2.3 地下水化学组分和形式

2.3.1 地下水化学组分和形式 地下水各化学组分不仅以游离态存在,而且常以配离子和配合物等形式存在。对各组分存在形式的了解,有利于对各项化学反应和传输过程的实际情况的计算和了解。

各类地下水的化学组分总量和各组分形式所占%列于表5。其中含量极微($< 10^{-6} \text{mol L}^{-1}$)的不列入表内。

由上表资料可以看到,

a. Ca组分: 主要形式有 Ca^{2+} 、 CaCO_3^0 、 CaHCO_3^+ 、 CaSO_4^0 。 CaOH^+ 和 CaHSO_4^+ 含量甚

表 5 各类地下水的化学组分和形式

Table 5 The chemical components and species of various types of groundwater

主要组分和 存在形式 C& S ¹⁾	地下水类型 Types of groundwater									
	HCO ₃	Cl	Cl-SO ₄ -I	Cl-SO ₄ -II	Cl-SO ₄ -H	Cl-H	SO ₄	SO ₄ -Cl	SO ₄ -Cl-H	SO ₄ -H
Ca _T ²⁾ (mmol L ⁻¹)	2.82	5.61	20.20	9.11	4.44	4.37	10.90	8.80	5.11	3.13
Ca ²⁺ (%)	86.98	87.73	80.78	80.01	81.40	88.03	68.19	74.72	81.95	80.96
CaCO ₃ ⁰ (%)	0.69	0.34	0.26	0.33	0.62	0.58	0.27	0.32	0.48	0.49
CaH ⁻ (%)	4.86	2.34	2.09	2.36	4.27	3.93	2.28	2.31	3.31	3.27
CO ₃ ³⁻										
CaSO ₄ ⁰ (%)	7.47	9.59	16.86	17.29	13.71	7.46	29.26	22.65	14.25	15.28
Mg _T (mmol L ⁻¹)	3.01	5.65	23.00	8.53	7.02	4.38	8.75	8.92	3.41	3.09
Mg ²⁺ (%)	86.62	86.97	78.93	78.55	80.41	87.55	66.01	72.91	80.94	79.94
MgCO ₃ ⁰ (%)	0.40	0.20	0.16	0.19	0.36	0.34	0.16	0.19	0.28	0.28
MgHCO ₃ ⁺ (%)	4.84	2.34	2.11	2.36	4.26	3.92	2.27	2.29	3.29	3.23
MgSO ₄ ⁰ (%)	8.14	10.49	18.80	18.89	14.96	8.18	31.56	24.60	15.48	16.55
Na _T (mmol L ⁻¹)	6.73	9.86	42.06	18.00	12.80	6.65	19.70	21.00	9.56	7.91
Na ⁺ (%)	99.27	99.27	98.27	98.55	98.79	99.32	97.21	98.01	98.89	98.89
NaCO ₃ ⁻ (%)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
NaHCO ₃ ⁰ (%)	0.32	0.16	0.17	0.18	0.31	0.26	0.21	0.19	0.24	0.23
NaSO ₄ ⁻ (%)	0.40	0.56	1.55	1.26	0.88	0.41	2.57	1.79	0.86	0.87
HCO _{3T} (mmol L ⁻¹)	8.86	4.83	6.81	6.12	9.72	7.58	7.00	6.26	7.37	6.46
HCO ₃ ⁻ (%)	96.60	94.35	86.92	87.97	94.55	95.27	93.25	93.39	95.75	96.58
CaHCO ₃ ⁺ (%)	1.56	2.60	5.78	3.27	1.95	2.24	3.50	3.01	2.40	1.59
MgHCO ₃ ⁺ (%)	1.61	2.72	6.35	3.11	3.09	2.27	2.69	2.99	1.54	1.55
NaHCO ₃ ⁰ (%)	0.24	0.33	0.95	0.52	0.41	0.23	0.57	0.61	0.31	0.28
SO _{4T} (mmol L ⁻¹)	2.02	3.61	19.30	9.94	5.59	2.28	20.00	14.10	5.01	4.35
SO ₄ ²⁻ (%)	75.50	67.98	55.39	65.66	68.38	70.00	66.73	67.44	72.72	75.72
CaSO ₄ ⁰ (%)	11.04	13.74	19.16	15.56	10.71	13.53	16.85	14.34	15.23	10.99
MgSO ₄ ⁰ (%)	12.11	16.65	22.18	16.42	18.91	15.30	13.89	15.48	10.50	11.71
NaSO ₄ ⁻ (%)	1.35	1.63	3.26	2.36	2.01	1.17	2.53	2.74	1.56	1.58
Cl _T (mmol L ⁻¹)	5.38	20.24	82.44	27.14	14.45	11.88	11.73	21.75	9.07	5.11

1) C- Components, S- Species; 2) T- Total content.

微,未列出。Ca 总量(Ca_T)中以游离 Ca²⁺ 为主,占 68.2%~87.7%,其中以 SO₄ 型、SO₄-Cl 型地下水中较低,<80%,以 HCO₃、Cl-HCO₃ 和 Cl 型较高,>87%;其次为 CaSO₄⁰,占总量的 7.46%~29.26%,其中高值和低值的水类型与 Ca²⁺ 正好相反,即 SO₄ 型、SO₄-Cl 型地下水中因 SO₄²⁻ 含量高,所形成的 CaSO₄⁰ 多,使 Ca²⁺ 减少;第三为 CaHCO₃⁺,占总量的 2.09%~4.86%,以 HCO₃⁻ 和以 HCO₃⁺ 为副的水类型含量较高;CaCO₃⁰ 含量甚低,<1%。

b. Mg 组分: 主要形式有 Mg^{2+} 、 $MgCO_3^0$ 、 $MgHCO_3^+$ 、 $MgSO_4^0$ 。 $MgOH^+$ 含量甚微, 未列出。其中游离 Mg^{2+} 为主, 占总量 (M_{gr}) 的 66.01% ~ 87.55%, 其次为 $MgSO_4^0$ 、 $MgHCO_3^+$ 和 $MgCO_3^0$ 。在各类地下水中的相对浓度规律与 Ca 相同。

c. Na 组分: 主要形式有 Na^+ 、 $NaCO_3^-$ 、 $NaHCO_3^0$ 、 $NaSO_4^-$ 。其中游离 Na^+ 占总量 (N_{ar}) 的 97.21% ~ 99.27%。各地下水类型间差别不大, 以 HCO_3^- 、 Cl^- 和 $Cl^- HCO_3^-$ 水类型含量稍高, 以 SO_4 型最低; 其次为 $NaSO_4^-$, 只占 0.40% ~ 2.57%; $NaHCO_3^0$ 和 $NaCO_3^-$ 都 < 1%。

d. HCO_3^- 组分: 其组分形式中 HCO_3^- 占总量的 86.92% ~ 96.60%, 以 HCO_3^- 型和以 HCO_3^- 为副的水类型含量较高; $CaHCO_3^+$ 和 $MgHCO_3^+$ 各占总量的 1.56% ~ 5.78% 和 1.54% ~ 6.35%, 均以 $Cl^- SO_4$ 型最高。

e. SO_4 组分: 其组分形式中 SO_4^{2-} 占总量的 55.39% ~ 75.72%, 以 $Cl^- SO_4$ 型最低; 其次为 $CaSO_4^0$ 和 $MgSO_4^0$, 各占总量的 10.71% ~ 19.16% 和 10.50% ~ 22.16%, 都以 $Cl^- SO_4-I$ 型最高; $NaSO_4^-$ 只占总量的 1.17% ~ 3.26%。

以上各组分形式中的游离离子的相对浓度以 SO_4^{2-} 最低, 以 Na^+ 和 Cl^- 最高, 这与离子特性有关。此外, 数量级在 $10^{-4} mol L^{-1}$ 以上的组分形式, 除各游离离子外, 配离子和配合物中 $CaHCO_3^+$ 、 $MgHCO_3^+$ 、 $CaSO_4^0$ 和 $MgSO_4^0$ 含量相对较高, 这是盐渍土区地下水的重要化学特征之一。

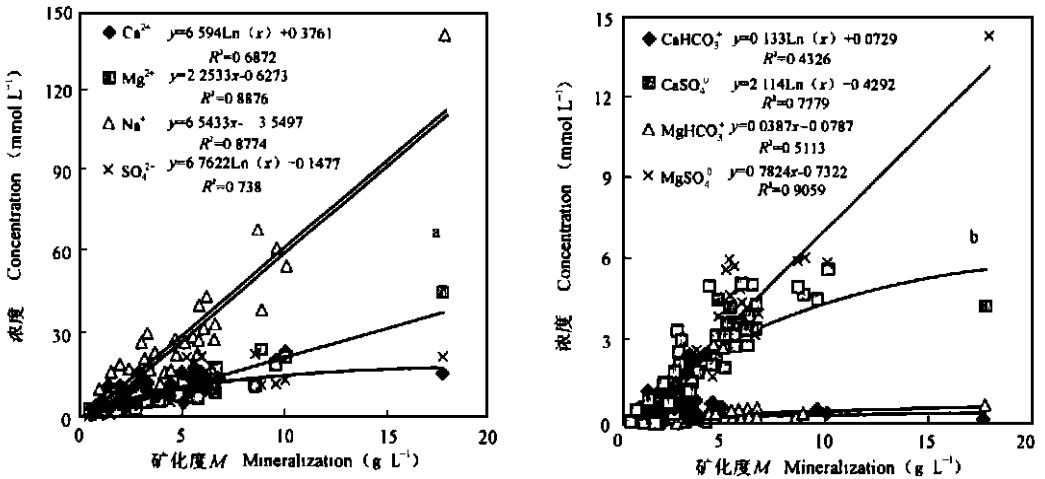


图3 地下水中主要化学组分形式的浓度 C 与矿化度 M 的关系 (n = 109)

Fig. 3 The concentration C of main species of chemical components versus mineralization M in groundwater

2.3.2 主要化学组分形式的浓度与矿化度的关系 图 3a 表示了地下水化学组分形式中部分游离离子与 M 的关系。 Na^+ 随 M 的提高而增加的速率较大, Mg^{2+} 则较低, 两者都呈线性关系。 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 则随 M 的提高而增长速率较低, 呈对数函数关系, 两线几乎重合。图 3b 表明, 几种配合物和配离子中, $CaSO_4^0$ 和 $MgSO_4^0$ 随 M 的增高, 其增长速率相对较快, 而 $CaHCO_3^+$ 和 $MgHCO_3^+$ 则增长甚缓。其中 $MgHCO_3^+$ 和 $MgSO_4^0$ 与 M 呈线性

关系, 而 CaSO_4^0 和 CaHCO_3^+ 与 M 为对数函数关系。这与这几种配离子或配合物的稳定常数, 以及地下水中组成该配离子或配合物的组分的活度有关^[7, 8]。

2.4 微量元素特征

根据对试区地下水 11 种主要微量元素的分析结果, 按地下水质量标准 (GB/T 14848 - 93)^[9] 进行水质评价, 并了解其分布规律。

2.4.1 微量元素水质状况 以地下水水质标准的第三类为主要依据 (即以人体健康基准值为依据, 主要适用于集中或生活饮用水水源及工农业用水), 第四类为其次 (以农业和工业用水要求为依据) 来了解该区地下水水质和分布。

根据分析资料, 地下水中微量元素质量大体可分为以下几类:

a. 全区为 1、2 类水质的有: B, Mn, Zn; b. 全区主要为 2、3 类水质的有: Co, Cu, Ni; c. 全区以 3 类为主, 间有 4 类水质者有: Mo, Pb; d. 全区属 3、4 类或 4、5 类水质者有: Cd, Cr, Fe; 将后两类微量元素分布状况表示于图 4。

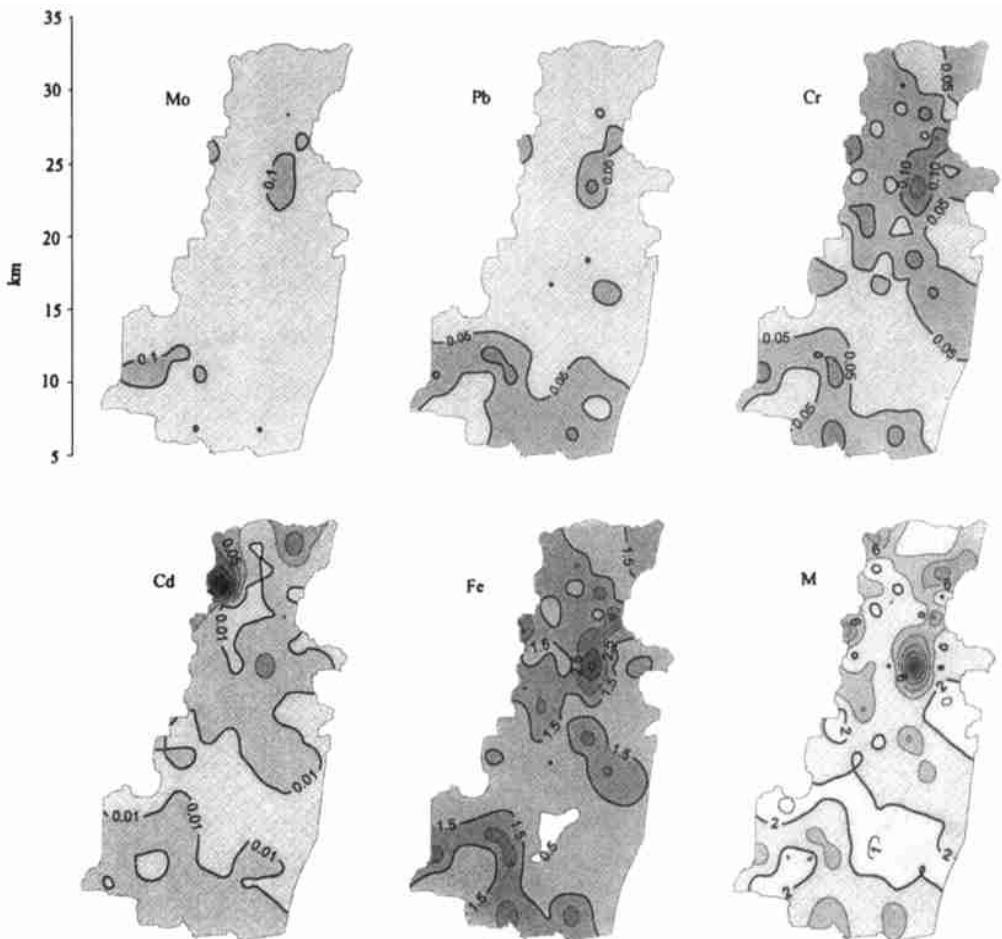


图 4 地下水微量元素浓度 (mg L^{-1}) 和矿化度 M (g L^{-1}) 分布状况

Fig. 4 Distribution of concentration (mg/L) of the microelements and mineralization M (g L^{-1}) in groundwater

表6 地下水质量标准(GB/T 14848-93)

Table 6 Standards for groundwater quality (mg L^{-1})

类别 Type	元素 Elements											
	B ¹⁾	Cd	Co	Cr ²⁾	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Zn	Pb	M
3	≤ 2.0	≤ 0.01	≤ 0.05	≤ 0.05	≤ 1.0	≤ 0.3	≤ 0.1	≤ 0.1	≤ 0.05	≤ 1.0	≤ 0.05	≤ 1000
4	≤ 4.0	≤ 0.01	≤ 1.0	≤ 0.1	≤ 1.5	≤ 1.5	≤ 1.0	≤ 0.5	≤ 0.1	≤ 5.0	≤ 0.1	≤ 2000
5	-	> 0.01	> 1.0	> 0.1	> 1.5	> 1.5	> 1.0	> 0.5	> 0.1	> 5.0	> 0.1	> 2000

1) 按植物敏感程度分级, 来源为 Bohn HL 等^[8]; 2) Cr为6价。

图中所示的情况, 可以说明试区地下水微量元素含量基本上符合工农业生产要求。需注意的微量元素有 Cd、Cr 和 Fe。Cd: 属 5 类水质 ($> 0.01 \text{mg L}^{-1}$) 的面积约占全区一半以上, 主要分布于北部和南部, 中部偏南和曲周县城附近一带, 质量符合要求。西北部有异常点, 原因待查。Cr: 5 类水质面积不大, 主要分布在北部偏东的付庄附近, 中部偏南为 3 类水, 分布格局与 Cd 类似。Fe: 基本上为 4、5 类水质, 最严重处也在付庄附近。地下水矿化度 (M) 从水质角度衡量, 大部分为 5 类水质, 小部分为 4 类, 3 类 ($< 1 \text{g L}^{-1}$) 面积极少。

表7 地下水微量元素相关矩阵

Table 7 Correlation matrix of micro-elements in groundwater

	M	B	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Zn	Pb
M	1											
B	0.334 7	1										
Cd	0.642 2	0.317 0	1									
Co	0.803 8	0.392 0	0.669 4	1								
Cr	0.882 4	0.233 7	0.657 1	0.862 2	1							
Cu	0.909 1	0.405 6	0.698 1	0.900 8	0.960 1	1						
Fe	0.901 2	0.288 4	0.670 9	0.888 0	0.992 5	0.978 2	1					
Mn	0.315 7	0.221 2	0.197 6	0.237 2	0.347 5	0.341 1	0.356 0	1				
Mo	0.773 3	0.339 4	0.615 8	0.781 0	0.792 0	0.826 8	0.803 7	0.249 9	1			
Ni	0.347 6	0.207 1	0.234 1	0.310 4	0.373 8	0.386 4	0.386 5	0.706 3	0.303 2	1		
Zn	-0.059 8	-0.018 2	-0.079 0	-0.080 2	-0.077 9	-0.083 3	-0.088 2	0.079 0	-0.034 0	0.040 5	1	
Pb	0.584 4	0.365 6	0.476 7	0.641 4	0.648 9	0.718 6	0.661 3	0.221 7	0.719 0	0.230 7	-0.084 1	1

注: $n = 109$, 符合 0.05 和 0.01 显著水平的 r 值各为 0.195 和 0.254。

2.4.2 微量元素含量与其他因素的关系 a. 与矿化度的关系: 从微量元素含量等值线图(图4)来看, 与矿化度的分布规律相似。从表7的相关矩阵也可以看到, 除 Zn 外, 其余元素均与 M 达极显著相关。其中 Co、Cr、Cu、Fe 与 M 的相关系数达 0.80 以上; Cd、Mo 和 Pb 为 0.58~0.77; B、Mn、Ni 为 0.32~0.35。b. 各微量元素之间的相关关系: 根据表7的统计资料, 该盐渍土区地下水中微量元素大体可分为三组: (1) Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Mo、Pb, 彼此间相关性较高, 它们与矿化度之间, 也有着良好的相关性; (2) B、Mn、Ni, 虽与其他元素的相关均达显著水平以上, 但相关系数相对较低。Mn、Ni 之间, 相关性较好, 可能

与它们在较干旱条件下均为水迁移系数较小的元素有关^[10]; (3) Zn, 与其他元素均无相关。以上分组只是从相关程度来区分的, 各元素化学性质或迁移方面的原因, 尚待研究。

从微量元素浓度和矿化度的分布状况(图 4)和它们与矿化度 M 之间的相关性(表 7), 可以得出这样的初步看法, 即在该盐渍土区的自然条件下, 地下水中微量元素的浓度主要与地下水的矿化度有关^[10], 即与该区盐分在地下水和土壤中的积累的原因相同, 随 M 的升高而增加, 似与人为污染无关。因此, 随着对该盐渍土区的全面治理与地下水矿化度的降低, 也将全面改善地下水水质, 包括降低某些超标微量元素的含量。

参 考 文 献

1. 石元春, 辛德惠等著. 黄淮海平原的水盐运动和旱涝盐碱的综合治理. 石家庄: 河北人民出版社, 1983
2. 石元春, 李韵珠, 陆锦文等著. 盐渍土的水盐运动. 北京: 北京农业大学出版社, 1986
3. 石元春, 李保国, 李韵珠, 陆锦文等著. 区域水盐运动监测预报. 石家庄: 河北科学技术出版社, 1991
4. 刘兆昌, 张兰生, 聂永丰, 朱琨等著. 地下水系统的污染与控制. 北京: 中国环境科学出版社, 1991. 101~ 102
5. Plummer LN, Prestemon EC, Parkhurst DL. An Interactive Code (Netpath) for Modeling Net Geochemical Reactions along a Flow Path. Version 2.0. U. S. Geological Survey, Water- Resources Investigations Report 94- 4169. Reston, Virginia, 1994
6. Allison JD, Brown DS. MINTEQA2/PRODEFA2—A geochemical speciation model and interactive preprocessor. In: SSSA Special Publication number 42, Chemical Equilibrium and Reaction Models. SSSA, Inc. and ASA, Inc., 1995. 241~ 252
7. Breasler E, McNeal BL, Carter DL. Saline and Sodic Soils. Principles- Dynamics- Modeling. Springer- Verlag Berlin Heidelberg, 1982. 71~ 74
8. Bohn HL, McNeal BL, O' Connor GA. Soil Chemistry 2nd ed. USA: John Wiley & Sons Inc., 1985. 41~ 42
9. 中国标准出版社. 环境质量与污染物排放国家标准汇编(第二版). 北京: 中国标准出版社, 1998. 61~ 64
10. 多布罗沃利斯基 BB 著. 朱颜明译. 微量元素地理学. 北京: 科学出版社, 1987(原著 1983). 169~ 170

CHEMICAL CHARACTERISTICS OF GROUNDWATER IN SALT- AFFECTED SOIL AREA IN QUZHOU, HEBEI

Li Yun- zhu Lu Jin- wen

(College of Resources and Environment, China Agricultural University, Beijing 100094)

Wu Jin- sui

(College of Basic Sciences and Technology, China Agricultural University, Beijing 100094)

Summary

Hydrochemical types and main chemical characteristics of the shallow groundwater in salt- affected soil area in Quzhou, Hebei were described and summarized in this paper. The data showed that the principal hydrochemical types of the groundwater were ClSO_4 and $\text{SO}_4 - \text{Cl}$. The principal cation was Ca^{2+} , and the next was Na^+ . The results also indicated that the mineralization and ionic strength of the groundwater in that area were high, especially for $\text{Cl} - \text{SO}_4$ and $\text{SO}_4 - \text{Cl}$ types. The mean mineralization of the groundwater was 3.11g L^{-1} with the highest reaching 17g L^{-1} . The SAR was low, so there was no sodium hazard with the groundwater. The SI data showed that gypsum and anhydrite were in an unsaturated state, but calcite, aragonite and dolomite were in a super- saturated state in the groundwater. Except the main species (such as Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , SO_4^{2-} etc), the relative concentrations of complexes or complex ions, CaHCO_3^+ , MgHCO_3^+ , CaSO_4^0 and MgSO_4^0 , were high. Among 11 microelements, the concentrations of Cr, Cd, and Fe in the saline groundwater were affecting factors of the groundwater quality, and deserved attention. The concentrations of all the microelements under consideration (except Zn) were highly related with the mineralization (M) of groundwater.

Key words Salt- affected soil area, Groundwater, Hydrochemical types, Hydrochemical characteristics, Species of chemical components, Microelements