

石家庄市城区地下水硬度升高机理分析

王欣宝, 谷明旭, 王新友 (河北省地质环境监测总站, 河北石家庄 050021)

摘要 通过研究石家庄市城区地下水硬度平面上的分布特征和多年的变化规律, 分析了地质环境条件和人类活动对地下水硬度升高的影响, 在此基础上, 进一步分析了人类活动和水文地球化学影响地下水硬度升高的机理, 初步总结出石家庄市城区地下水硬度升高主要包括土壤、包气带的成分、岩性、结构、厚度等地质环境条件和人类排放的污染物、过量开采地下水等人类活动两个方面的因素, 并采用方差分析的方法, 研究了地下水硬度升高的矿物溶解、离子交换等3种模式, 为石家庄市浅层地下水环境保护提供了重要地质科学依据。

关键词 地下水; 硬度; 土壤; 包气带; 地质环境; 方差; 模式

中图分类号 S181.3 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2013)35-13709-03

Mechanism of Increasing Ground Water Hardness in Urban District of Shijiazhuang

WANG Xin-bao et al (Hebei Provincial Geo-environmental Monitoring Central station, Shijiazhuang, Hebei 050021)

Abstract Through studying planar distribution features and multi-year changing laws of ground water hardness in urban districts of Shijiazhuang City, influence of geological environmental conditions and human activities on the increase of ground water hardness was analyzed. On this basis, the mechanism of human activities and hydrogeochemistry influencing the increase of ground water hardness was further analyzed, including such geological environment conditions as soil, component, lithology, structure and thickness of aeration zone, and such human activities as pollutants, and overexploitation of ground water. Variance analysis was adopted to study the 3 models for the increasing ground water hardness such as dissolution of the minerals, and ion exchange, which provided an important geological basis for the environmental protection of shallow ground water.

Key words Ground water; Hardness; Soil; Aeration zone; Geological environment; Variance; Model

随着经济社会的快速发展, 水资源短缺已经严重制约着石家庄市经济社会的可持续发展。石家庄市以工业污染为主, 主要涉及到制药、建材、化肥、焦化、造纸、化工、炼油、热电等行业。根据资料, 石家庄市中等污染区面积为 10.5 km², 轻污染区面积为 225.5 km², 主要污染物是矿化度、硬度、硝酸盐、亚硝酸、锰、铁、六价铬、挥发酚等有毒物质, 其中矿化度超标率为 18.9%, 硬度超标率为 47.2%, 硝酸盐超标率为 5.7%, 亚硝酸超标率为 15.1%。目前, 石家庄市城区地下水动力场和水化学场都发生很大的变化, 城区形成了地下水降落漏斗, 地下水水质有恶化的趋势, 尤其是地下水硬度逐年升高, 不仅影响了人体健康, 还提高了工业用水成本。因此, 研究石家庄市城区地下水硬度升高的机理, 具有较高的理论价值和实际意义。

1 研究区概况

石家庄市位于河北省中南部, 西部为太行山, 东部为辽阔的河北平原, 北部有滹沱河穿过, 地形西高东低^[1-6]。主要为第四系地下水, 第四系含水层系统^[3]可划分为浅层和深层两个地下水系统^[7-13]。浅层地下水子系统主要包括第I含水组和第II含水组, 深层地下水系统包括第III含水组和第IV含水组, 石家庄市主要以开采浅层地下水为主。第I含水组底界埋深一般为 7~20 m, 在西部为 5~10 m, 含水层厚度小于 10 m, 主要岩性为粉、细、中粗砂及砂含砾石, 无完整隔水层, 地下水属潜水类型, 目前, 本含水组已基本被疏干。第II含水组底界埋深一般为 40~100 m, 含水层厚度 15~45 m, 主要岩性为粗砂夹砾石、中粗、细砂、砂、卵砾石层或卵砾石夹黏土

层。由于人为沟通, 第I含水组和第II含水组混合开采。浅层地下水补给来源主要是大气降水和地表水体入渗。第III含水组底界埋深在西部 40~200 m, 向东最深达 280~440 m, 含水层厚 0~30 m, 主要岩性含黏土卵砾石、砂卵石夹黏土层, 富水性差。第IV含水组底界埋深 180~400 m, 主要岩性为黏土含卵砾石及砂质黏土, 富水性较差。

2 地下水硬度分布特征

2.1 平面分布特征 石家庄市城区地下水总硬度在平面上以和平路为分界线, 其南部比北部偏高, 但由于受污染源分布的限制, 又划分了西部电化厂、南高营、黄磷厂、二十里铺-中两岭、市化肥厂-第一印染厂共 5 个地下水硬度升高的异常区, 主要是受污染企业和污染水渠的影响。

2.2 地下水硬度平均含量变化 多年地下水水质监测资料表明: 石家庄市城区浅层地下水中总硬度总体呈上升的趋势, 其中 1998~2006 年, 总硬度有所下降, 随后又缓慢上升(图 1)。总硬度上升幅度最大的是电化厂, 1986 年为 1 780 mg/L, 1990 年为 2 270 mg/L, 5 年上升了 490 mg/L, 1995 年比 1990 年上升了 1 015 mg/L。

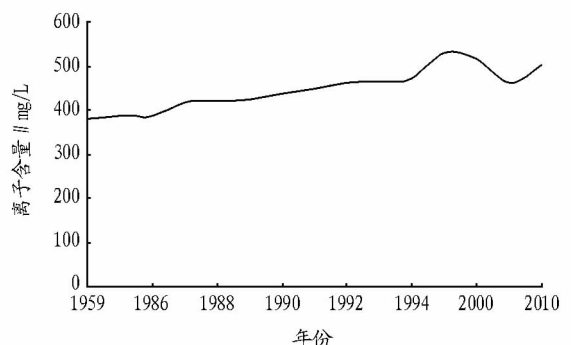


图 1 石家庄市城区地下水总硬度平均含量变化曲线

基金项目 石家庄市地下水硬度升高机理研究(河北省地质矿产勘查开发局项目)。

作者简介 王欣宝(1972-), 男, 吉林桦甸人, 高级工程师, 硕士, 从事水文地质、工程地质和环境地质研究工作。

收稿日期 2013-11-15

3 影响因素分析

石家庄市人类活动强烈,地下水化学成分除了受水岩相互作用控制外,也受到人类活动的强烈影响。

3.1 地质环境条件对地下水硬度升高的影响 土壤和包气带的成分、岩性、结构、厚度和渗透性对地下水硬度影响较大。根据2005年土壤检测分析结果,石家庄市城区土壤中 Ca^{2+} 含量在70~168 mg/L,平均值为127 mg/L; Mg^{2+} 含量在2~26 mg/L,平均值为19 mg/L。这表明,土壤中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子特别是 Ca^{2+} 离子含量较高,为通过离子交换使地下水硬度升高提供了物质基础。

3.2 人类活动对地下水硬度升高的影响 人类活动对地下水硬度升高的影响主要有3个方面^[14-15]:①人类排放的污染物中的 K^+ 和 Na^+ 与土壤和包气带成分中的可交换性 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 之间发生离子交换反应;②过量开采地下水造成水位下降,使水在包气带中溶淋时间延长,而且由于地下水水位下降,地下水水位变动带原来的还原环境转化为氧化环境,使该地带的pH下降,造成矿物溶解加速;③氮氮的硝化作用过程是释放 H^+ ,改变了氧化还原过程,加速了碳酸岩等难溶矿物的溶解,进而造成地下水硬度升高。

4 地下水硬度升高机理分析

分析水岩相互作用和人类活动对地下水化学成分的作用,是防控城市地下水污染的首要问题,也是进行硬度研究

的基础。

4.1 人类活动对地下水硬度升高的影响机理

4.1.1 受人类活动影响的地下水化学组分分析。一般来讲,在地下水中人为输入物质在空间上具有离散程度高、波动性大的特征,因此用方差来研究地下水化学组分,可以确定受人类活动影响的地下水组分及其影响程度。根据40多年来石家庄市城区地下水中 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 等常规监测资料,用方差对比分析方法分析人类活动对主要化学组分的影响程度,地下水化学组分衬度系数的方差越大,其受人类活动影响就越大。

选择1965、1980、1985、1990、1996、1999、2004和2010年为方差对比分析时间。方差对比分析选择 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 7种地下水常规组分。根据各年每个监测孔7种组分的浓度求其衬度系数,对衬度系数求方差,结果如表1所示。从表1可以看出,在7种组分中, $\sigma^2(\text{HCO}_3^-)$ 最小, $\sigma^2(\text{Mg}^{2+})$ 、 $\sigma^2(\text{Ca}^{2+})$ 、 $\sigma^2(\text{SO}_4^{2-})$ 比较接近, $\sigma^2(\text{Na}^+ + \text{K}^+)$ 、 $\sigma^2(\text{Cl}^-)$ 都比较大,且 $\sigma^2(\text{Mg}^{2+}) < \sigma^2(\text{Ca}^{2+}) < \sigma^2(\text{SO}_4^{2-}) < \sigma^2(\text{NO}_3^-) < \sigma^2(\text{Na}^+ + \text{K}^+) < \sigma^2(\text{Cl}^-)$ 。这7种组分方差的大小顺序表明,地下水中 Cl^- 和 $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 受人类活动影响最强烈, NO_3^- 、 SO_4^{2-} 次之, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 受人类活动影响最小(表2)。

这种规律可以从石家庄城市区污染源的特征进行分析。

表1 石家庄市城区地下水常规组分空间衬度系数方差

年份	$\sigma^2(\text{HCO}_3^-)$	$\sigma^2(\text{Mg}^{2+})$	$\sigma^2(\text{Ca}^{2+})$	$\sigma^2(\text{SO}_4^{2-})$	$\sigma^2(\text{NO}_3^-)$	$\sigma^2(\text{Na}^+ + \text{K}^+)$	$\sigma^2(\text{Cl}^-)$
1965	0.120	0.219	0.351	0.144	0.194	0.967	0.981
1985	0.051	0.210	0.492	0.102	0.901	0.330	2.097
1990	0.023	0.015	0.026	0.056	0.148	0.209	0.159
1996	0.014	0.024	0.039	0.118	0.217	0.242	0.115
1999	0.144	0.157	0.166	0.598	0.202	0.266	0.418
2004	0.107	0.051	0.081	0.275	0.833	1.515	1.106
2010	0.122	0.590	0.176	0.168	0.117	2.134	2.272
均值	0.083	0.181	0.190	0.209	0.371	0.805	1.021

表2 石家庄市城区地下水人为输入指示性指标

组分	方差	方差平均值	人类活动影响
$\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 、 Cl^-	0.115~2.272	0.805/1.021	强
NO_3^-	0.117~0.901	0.371	较强
SO_4^{2-}	0.056~0.598	0.209	较弱
Ca^{2+} 、 Mg^{2+}	0.015~0.590	0.181/0.19	较弱
HCO_3^-	0.014~0.144	0.083	很弱

城区主要是工业污染和生活污染,郊区主要受生活污染,还受上游城市排污的影响。 $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 和 Cl^- 即有工业污染,也有生活污染, NO_3^- 主要为生活污染, SO_4^{2-} 主要为工业污染,所以这几种组分受人类活动的影响相对较强。

4.1.2 人类活动影响地下水硬度升高的机理。由于石家庄市城区土壤和包气带中 Ca^{2+} 离子含量较高,而 $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 是人类活动影响最大的化学成分,所以存在土层中 Ca^{2+} 离子和水中 $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 离子交换的条件,使地下水硬度升高。

另外,由于地下水水位下降,使水在包气带中溶淋时间延长,地下水水位变动带由还原环境转化为氧化环境,以及污水、垃圾及土壤中有机质在生物降解过程中产生 CO_2 ,打破了原地下水中 CO_2 的平衡压力,促进碳酸钙的溶解,使地下

水硬度升高。

4.2 水文地球化学作用影响地下水硬度升高的机理 地下水的化学组分是在漫长的地质历史时期形成的。影响地下水中常规离子最重要的水文地球化学过程是矿物溶解作用和离子交换作用,同样,影响地下水硬度最重要的也是矿物溶解作用和离子交换作用。

4.2.1 矿物溶解作用。前述方差研究表明,人为输入对 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 HCO_3^- 浓度的影响较小,为了确定它们的来源,从水岩相互作用的观点来研究这3种离子。由于研究区地下水含水层主要是第四系沉积物, HCO_3^- 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 主要来自碳酸盐类矿物(方解石和白云石)或含钙、镁矿物的溶解,因此选用 $c(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/c(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$ 比例系数方法来确定这几种离子的来源。以往研究表明, $c(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/c(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}) \geq 1$,则主要为碳酸盐溶解; $c(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/c(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}) \leq 1$,则主要为硅酸盐溶解,则即有碳酸盐溶解又有硅酸盐溶解。

从表3可以看出,石家庄市城区内 $c(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/c(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$ 在0.23~0.75,大部分在0.3~0.5,说明

石家庄市城区地下水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 HCO_3^- 主要来自于硅酸盐矿物的溶解,碳酸盐矿物溶解次之。

表 3 石家庄市典型区 $c(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/c(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$ 比例系数

年份	二十里铺	南高营	印染厂	黄磷厂	化肥厂	电化厂
1960	0.23	0.30	0.36	0.34	0.57	0.35
1985	0.41	0.34	0.35	0.30	0.31	0.36
1986	0.33	0.36	0.38	0.26	0.30	0.30
1987	0.34	0.39	0.39	0.29	0.30	0.29
1988	0.35	0.36	0.38	0.31	0.32	0.39
1989	0.38	0.38	0.36	0.32	0.32	0.44
1990	0.38	0.36	0.34	0.34	0.31	0.40
1996	0.39	0.36	0.35	0.33	0.31	0.45
1997	0.37	0.38	0.45	0.30	0.32	0.45
1999	0.36	0.42	0.75	0.37	0.34	0.47
2004	0.45	0.35	0.36	0.41	0.46	0.38
2006	0.56	0.32	0.32	0.72	0.45	0.45

4.2.2 离子交换作用。地下水中离子交换作用是最普遍发生的水文地球化学作用,尤其是 Na - Ca 交换,是地下水化学成分形成和演变过程中一个最重要的阳离子交换过程,特别是在硬度升高等方面,都具有重要意义。地下水系统中,Na - Ca 交换符合质量作用定律,交换反应是等当量过程,是个可逆反应。为了定性地判断研究区是否发生了 Na - Ca 交换和其交换的方向,根据地下水化学组分的监测资料,采用 Ca 与 Na 含量比值的方法对二十里铺和化肥厂典型区进行判断。

当人类排放物质中含有大量的 Na^+ 时, Na^+ 就会与土层中胶体的 Ca^{2+} 发生 Ca - Na 交换,地下水中的 Ca^{2+} 浓度增加,同时地下水中的 Na^+ 浓度也升高。因此, Ca^{2+} 与 Na^+ 浓度在总体上呈正相关关系,也就是说 Ca^{2+} 随着 Na^+ 浓度的升高而增大,但是当 $c(\text{Ca}^{2+})/c(\text{Na}^+)$ 接近或大于 4.0 时(表 4),这种相关性则不明显,普遍出现了 $c(\text{Ca}^{2+})/c(\text{Na}^+)$ 虽然增大,但总硬度并没有升高的现象。

5 结论

(1) 石家庄市城区地下水硬度存在明显的升高现象,主要是受地质环境条件和人类活动两方面因素的影响。

(2) 石家庄城市区地下水中 $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 和 Cl^- 受人类活动影响最大, NO_3^- 、 SO_4^{2-} 次之, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 受人类活动影响最小。

(上接第 13667 页)

介,如 QQ 群、BBS、微博、微信等,尤其是微博、微信等 Web 2.0 时代的典型产物,利用其通讯便捷、互动性强的特点,加上学生对其比较熟悉,辅助课程教学应该能够取得较好效果^[5]。

5 结语

《国家中长期教育改革和发展规划纲要(2010 - 2020 年)》提出:“加强优质教育资源开发与应用,加强网络教学资源库建设,引进国际优质数字化教学资源,开发网络学习课程^[6]”。建立基于校园网的高等农业院校教学资源库的目的是不断提升信息技术在高等农业院校教育领域应用的层次、水平和效益,创造新的教学、科研、管理和服务模式,提高高

表 4 石家庄市典型区 $c(\text{Ca}^{2+})/c(\text{Na}^+)$ 离子浓度比例系数统计

年份	二十里铺		化肥厂	
	总硬度 mg/L	$c(\text{Ca}^{2+})/c(\text{Na}^+)$	总硬度 mg/L	$c(\text{Ca}^{2+})/c(\text{Na}^+)$
1960	183.5	1.448		3.328
1985			303.5	3.269
1986	308.8	3.625	303.5	3.071
1987	319.5	3.640	301.7	2.833
1988	339.2	3.769	312.4	3.480
1989	364.1	4.905	323.1	3.500
1990	408.8	3.833	324.9	3.214
1996	408.8	3.984	334.3	2.931
1997	450.4	2.918	306.3	2.918
1999	372.3	3.992	380.3	4.008
2004	354.3	4.577	624.5	3.988
2006	604.5	4.444	600.5	3.995

(3) 石家庄市城区地下水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 HCO_3^- 主要来自于硅酸盐矿物的溶解,碳酸盐矿物溶解次之。

参考文献

- [1] 于开宁,郝爱兵.石家庄市地下水污染特征及机理[J].水文地质工程地质,1996(6):29-32.
- [2] 刘振勇,于开宁,吴静芳.石家庄市地下水环境质量恶化的防治对策[J].河北地质学院学报,1994,17(4):334-338.
- [3] 毕二平,李政红.石家庄市地下水氮污染分析[J].水文地质工程地质,2001(2):31-34.
- [4] 梅双斌.石家庄市地下水污染及防治[J].地质灾害与环境,1998,9(2):33-37.
- [5] 于开宁.城市化对地下水补给的影响——以石家庄为例[J].地球学报,2001,22(2):175-178.
- [6] 郭永海,王志明,刘淑芬,等.石家庄市地下水污染特征及其与超量开采的关系[J].铀矿地质,2005,21(2):123-127.
- [7] 陈望和.河北第四纪地质[M].北京:地质出版社,1987.
- [8] 陈望和.河北地下水[M].北京:地震出版社,1999.
- [9] 张宗祜,沈照理,薛禹群,等.华北平原地下水环境演化[M].北京:地质出版社,2000.
- [10] 张翠云,刘文生.河北平原浅层地下水地球化学演化模拟[J].地学前缘,1996,3(2):245-248.
- [11] 张胜,孙继朝,齐继祥.河北平原第四系地下水生态系统初探[J].地球学报,1998,19(4):358-363.
- [12] 刘文生.京津以南河北平原地下水水质演化机制的探讨[J].勘察科学技术,1999(3):36-39.
- [13] 朱建军,李红,郝东.河北平原深层地下水环境恶化原因与对策[J].石家庄师范专科学校学报,2002,4(2):40-42.
- [14] 毕二平,母海东,陈宗宇.人类活动对河北平原地下水水质演化的影响[J].地球学报,2001,22(4):365-368.
- [15] 徐恒力,肖国强,李红.人为活动条件下河北平原第四系地下水系统的演变[J].地质科技情报,2002,21(1):7-13.

等农业院校的教学质量,培养高素质的高等农业专业人才。同时教学资源库建设是一项长期而复杂的系统工程,在具体建设过程中应该统筹规划,根据学校发展的实际需要,建立适合本校的、实用的、开放性和扩展性好的网络教学资源库。

参考文献

- [1] 吴启迪.国家示范性高等职业院校建设计划总体框架[J].职业技术,2007(4):15-16.
- [2] 叶汝军.高职院校数字化校园建设规划研究[J].现代商贸工业,2008(11):360-361.
- [3] 陈建新.多元化教学资源库的建设[J].孝感学院学报,2008(6):97-100.
- [4] 陈巧芬,杨传斌.基于网络思想课程资源库系统的构建[J].现代教育技术,2007(1):48-51,61.
- [5] 李满玲,杨志茹,罗花芝.基于语义 Web 精品课程资源库本体的建立[J].计算机与现代化,2010(6):104-107.
- [6] 教育部高等教育司.关于开展高等职业教育专业教学资源库 2010 年度项目申报工作的通知[Z].2010-05-30.