

成果与方法

山东省黄河下游地区浅层地下水地球化学特征与环境质量评价*

庞绪贵¹, 战金成¹, 滕兆令², 郑晓梅², 王增辉¹, 代杰瑞¹

(1. 山东省地质调查院, 山东 济南 250013; 2. 五莲县国土资源局, 山东 五莲 262300)

摘要:浅层地下水调查是山东省黄河下游流域生态地球化学调查项目中的一项工作内容。调查是按每 16 km^2 采集 1 件浅层地下水样品的密度, 分析测试 As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Pb, Se, Zn, F⁻, Cl⁻, Cr⁶⁺, NO₂⁻, COD, pH 等 33 项指标; 通过对这些指标在浅层地下水中的背景变化规律研究认为: 调查区内浅层地下水中各指标含量起伏变化大, 局部富集程度高, 特别是 As, Fe, K, La, Sb, Sn, Zn, Cl⁻, NO₂⁻ 等指标的变异系数均 > 3.0 , 说明这些指标在浅层地下水中分布极不均匀, 虽然背景含量较低, 但在局部地段会形成高含量区, 影响浅层地下水质量。选择 As, Ba, Be, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Zn, F⁻, Cl⁻, Cr⁶⁺, NO₂⁻, COD, pH 等 20 项指标, 按《地下水环境质量标准》中的要求, 对浅层地下水环境质量进行的单项组分和综合评价结果显示, 达到较好级以上者不足 9%, 而较差和极差级者达 90% 以上, 表明调查区内浅层地下水环境污染状况较为严重。

关键词:黄河下游; 地球化学; 背景值; 浅层地下水; 环境质量; 综合评价; 山东省

中图分类号: P641.3

文献标识码: A

0 引言

浅层地下水是重要的水资源之一, 与人类生产生活密切相关。浅层地下水埋藏较浅, 部分农作物的根系直接延伸至浅层地下水土壤层以获取生长所需养分和水分, 其环境污染状况将直接影响到农业生产质量和农产品的安全^[1]。随着工业化进程的迅速推进, 山东省黄河下游地区地表水已受到不同程度的污染, 个别地区污染状况严重, 对浅层地下水环境质量造成一定影响, 进而对生物体造成危害。

为了解元素在表生环境中的迁移特征, 掌握山东省黄河下游区域性的浅层地下水地球化学背景和环境质量现状, 开展区域性浅层地下水环境调查与评价, 对保护和合理开发浅层地下水资源, 防止和控制浅层地下水污染, 科学调整农业布局结构, 保证人体健康, 促进可持续发展具有指导意义。

山东省黄河下游地区浅层地下水调查是按每 16 km^2 采集 1 件样品的密度, 分析测试 As, Ba, Be,

Bi, Ca, Cd, Co, Co, Cu, Fe, Hg, K, La, Li, Mg, Na, Ni, Mn, Mo, P, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Th, U, Zn, F, Cl⁻, Cr⁶⁺, NO₂⁻, COD, pH 等 33 项指标。分析方法按照 GHZB - 1999《地表水环境质量标准》进行^[2]。

1 地理概况和地质背景

调查区位于山东省西部和北部的黄河下游冲积平原区。气候属暖温带大陆型季风区, 年平均气温 13^{°C}, 年平均降水量 615 mm。区内水系发育, 黄河沿西南向东北贯穿, 对沿途浅层地下水有很强的补给作用; 京杭大运河自临清北入调查区, 向东南经聊城、穿黄河至济宁市南出调查区; 小清河自济南向东北流经邹平、高青、桓台、博兴、广饶至寿光北入莱州湾。

调查区位于华北板块的东南部, 包括华北拗陷(山东部分)和鲁西隆起 2 个二级构造单元。自中生代末期以来, 以沉降为主的地壳运动, 使区域内的新

* 收稿日期: 2007-01-08; 修订日期: 2007-03-20; 编辑: 张天祯

作者简介: 庞绪贵(1962-), 男, 山东五莲人, 研究员, 主要从事地球物理地球化学勘查技术应用研究和管理工作。

中华人民共和国标准计量局, 中华人民共和国国家标准, GB3838-2002, 地表水环境质量标准, 2002 年。

太古代—中生代地层之上,接受了巨厚的古近纪—新近纪沉积,并广泛为厚度不等的第四纪沉积物所覆盖。在调查区的南部及东部边缘地区不连续地分布有古生代和中生代地层。区内第四纪沉积物以黄河冲积物为主,沉积厚度多在 180~340 m 间,沉积物来源除南部和西部边缘部分地带与山前基岩有一定联系外,大部分地区第四纪沉积物物源复杂,与伏其下的数百至千米以上基岩没有成因联系。

依据含水介质类型,调查区内地下水可分为:松散岩类孔隙水、碳酸盐岩类裂隙岩溶水、岩浆岩类裂隙及孔洞裂隙水,以松散岩类孔隙水为主。浅层地下水是指埋藏深度 < 60 m 的松散岩类孔隙水,调查区内菏泽市北部及聊城市底界埋藏深度一般 < 60 m,其他地区一般 < 40 m。含水层主要为河流相沉积砂层,多沿古河道呈 SW—NE 向带状展布,厚度一般为 10~20 m。水化学类型比较复杂,分为全咸水区、全淡水区和咸淡水重叠区。东营—利津—沾化—河口—埕口以东为全咸水区,垂向上无淡水体存在;莘县以西及禹城—东阿一带沿黄河呈条带状局部分布全淡水区;其他均为咸淡水重叠区。水化学类型在沿黄河地带多为 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{Na}^+ \cdot \text{Ca}^{2+}$ 型,垂直地下水流向从古河道带至河间带,一般由 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{Na}^+$ 型逐渐过渡到 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{SO}_4^{2-} \cdot \text{Na}^+$ 型或 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{Cl}^- \cdot \text{Na}^+$ 型、 $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{HCO}_3^- \cdot \text{Na}^+$ 或 $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{Cl}^- \cdot \text{Na}^+$ 型水,并呈 SW—NE 向带状分布;矿化度由 < 1 g/L 逐渐增大到 > 3 g/L。至滨海平原和黄河三角洲地区为矿化度 > 10 g/L 的 $\text{Cl}^- \cdot \text{Na}^+$ 型水,近渤海湾处局部为矿化度 > 50 g/L 的卤水。

2 浅层地下水地球化学特征

背景值是浅层地下水地球化学调查研究的最基础特征参数,它代表了不同区域浅层地下水元素含量水平和变化规律。由表 1 可见,浅层地下水大多数指标的含量特征值在剔除离群值前后变化较大,说明浅层地下水各指标局部富集程度高,含量起伏变化大。

调查区浅层地下水各指标含量变化范围较大,变异系数较高,其中 Ba^{2+} 、 Bi^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Li^+ 、 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 P^{3+} 、 Sr^{2+} 、 F^- 、 pH 等指标的变异系数 < 1.0,说明这些指标在浅层地下水分布相对稳定,特别是 pH 值,变异系数仅为 0.038,一般在 7~8 之间变化,呈中性—

弱碱性,变化范围较小; Be^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Mo^{6+} 、 Na^+ 、 Se^{2-} 、 U^{4+} 、 Cr^{6+} 、 COD 等指标的变异系数在 1.0~2.0 之间, Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Th^{4+} 等指标的变异系数在 2.0~3.0 之间,特别是 As^{3+} 、 Fe^{2+} 、 K^+ 、 La^{3+} 、 Sb^{3+} 、 Sn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cl^- 、 NO_2^- 等指标的变异系数均大于 3.0,如 La^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 K^+ 、 Sn^{2+} 等指标变异系数分别达到 7.1、6.7、6.5、6.1、5.8、5.2,说明这些指标在浅层地下水分布极不均匀,含量高低跳跃变化大,因此这些指标虽然背景含量较低,但在局部地段会形成高值区,从而影响浅层地下水质量。

3 浅层地下水环境质量评价

3.1 环境质量评价因子的选择

影响浅层地下水质量的指标和因子众多^[3-4],包括构成地下水化学类型的常规水化学组成及理化指标、常见的重金属和非金属指标、有毒有害类有机污染物指标和细菌、寄生虫卵、病毒等微生物病毒类指标,因此,需根据目标任务选择不同的监测指标。该次调查选择的监测分析指标为 As^{3+} 、 Ba^{2+} 、 Be^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Mo^{6+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Se^{2-} 、 Zn^{2+} 、 F^- 、 Cl^- 、 Cr^{6+} 、 NO_2^- 、 COD 、 pH 等 20 项指标进行浅层地下水环境质量单项组分和综合评价。

3.2 环境质量评价标准与评价方法

浅层地下水环境质量评价标准引用中华人民共和国国家标准《地下水环境质量标准》。

以地下水水质调查分析数据为基础,进行单项组分(因子)质量评价,按《地下水环境质量标准》中所列分类指标,划分为 5 类,当不同类别标准值相同时,从优不从劣。

地下水环境质量综合评价,采用加附注的评分法。具体要求与步骤如下:进行各单项组分评价,划分组分所属质量类别;对各类别分别确定单项组分评价分值 F_i (类为 0,类为 1,类为 3,类为 6,类为 10);类别 F_i 按式(1)和式(2)计算综合评价分值 F (式中: F —各单项组分评分值 F_i 的平均值; F_{\max} —单项组分评价分值 F_i 中的最大值; n —项数);根据 F 值,划分地下水质量级别: < 0.80

中华人民共和国标准计量局,中华人民共和国国家标准,GB/T14848-93,地下水环境质量标准,1993 年。

表 1 山东省黄河下游地区浅层地下水各指标地球化学含量特征参数

组分 名称	原 始 数 据					背 景 数 据					
	最 小 值	最 大 值	算术均 值	标 准 离 差	变 异 系 数	最 小 值	最 大 值	背 景 值	标 准 离 差	变 异 系 数	样 品 数
As	0.220	235.2	3.011	9.996	3.320	0.220	0.940	0.570	0.175	0.307	1922
Ba	5.200	1901	86.62	78.70	0.909	5.200	112.7	55.85	26.58	0.476	2476
Be	0.012	3.383	0.087	0.096	1.097	0.012	0.185	0.077	0.052	0.677	3072
Ca	2.00	1137	136.3	95.9	0.703	36.00	174.0	104.0	33.67	0.324	2451
Cd	0.007	1.438	0.048	0.045	0.927	0.007	0.076	0.040	0.017	0.431	2862
Co	0.072	36.57	1.427	1.821	1.277	0.208	1.418	0.804	0.293	0.365	2327
Cu	0.040	473.4	4.892	13.68	2.796	0.040	6.270	2.915	1.568	0.538	2689
Fe	0.000	30.48	0.610	1.867	3.058	0.014	0.084	0.049	0.017	0.351	1608
Hg	0.002	0.352	0.006	0.014	2.195	0.002	0.006	0.004	0.001	0.244	2566
Mg	2.00	1102	113.0	110.4	0.978	13.80	142.2	77.25	31.18	0.404	2506
Mn	0.60	8051	455.3	679.8	1.493	0.600	520.3	179.9	150.1	0.834	2365
Mo	0.150	208.7	2.983	5.679	1.904	0.150	3.150	1.582	0.741	0.468	2386
Ni	0.610	93.09	8.763	5.466	0.624	2.030	12.17	6.952	2.461	0.354	2672
Pb	0.017	103.2	1.470	3.890	2.647	0.017	2.532	0.919	0.760	0.827	2905
Se	0.023	12.52	0.233	0.452	1.943	0.047	0.248	0.144	0.050	0.344	2547
Zn	0.7	18372	51.3	343.9	6.706	0.700	43.90	19.00	11.76	0.619	2351
pH	6.560	12.15	7.512	0.282	0.038	6.950	8.070	7.494	0.217	0.029	3078
Cl ⁻	7.00	120500	1113	7278	6.541	7.000	267.0	113.4	71.07	0.627	2084
Cr ⁶⁺	0.001	0.220	0.003	0.004	1.499	0.001	0.005	0.003	0.001	0.495	3133
F ⁻	0.070	11.00	0.951	0.903	0.949	0.100	0.810	0.450	0.180	0.399	1944
NO ₂ ⁻	0.001	36.00	0.225	1.374	6.095	0.001	0.004	0.003	0.001	0.272	1576
COD	0.050	24.98	1.289	1.325	1.028	0.370	1.480	0.915	0.269	0.294	2468
Bi	0.0002	0.294	0.017	0.012	0.716	0.000	0.032	0.015	0.008	0.542	3057
K	0.02	1203	11.25	65.49	5.823	0.020	1.710	0.789	0.434	0.551	1985
La	0.001	132.1	0.390	2.762	7.088	0.001	0.145	0.066	0.038	0.575	2218
Li	1.500	530.4	23.25	22.76	0.979	1.500	33.20	16.65	7.734	0.464	2689
Na	14.00	3306	321.4	377.8	1.175	14.00	366.0	166.3	92.47	0.556	2375
P	18.00	4802	215.7	182.5	0.846	18.00	417.0	193.8	107.9	0.557	3047
Sb	0.001	16.44	0.111	0.533	4.783	0.013	0.105	0.059	0.023	0.386	2461
Sn	0.005	178.0	0.845	4.405	5.212	0.005	1.518	0.527	0.463	0.878	2948
Sr	0.010	19.84	2.102	1.809	0.861	0.280	2.910	1.585	0.639	0.403	2628
Th	0.001	3.786	0.060	0.133	2.239	0.002	0.061	0.031	0.015	0.469	2519
U	0.040	401.4	11.18	18.05	1.616	0.040	17.40	7.062	4.763	0.675	2696

注:表中 Cr⁶⁺ ,F⁻ ,Cl⁻ ,NO₂⁻ ,COD ,pH 等指标化验分析由山东省地质环境监测总站实验室完成,其他指标化验分析由中国地质科学院地球物理地球化学研究所中心实验室完成;原始数据含量统计各指标样品量均为 3215 件,其中 As ,Ba ,Be ,Bi ,Cd ,Co ,Cu ,Hg ,La ,Li ,Mn ,Mo ,Ni ,Pb ,Se ,Zn ,P ,Sb ,Sn ,Th ,U 的含量单位为 ng/ mL ,pH 无量纲,其他指标含量单位为 μg/ mL 。

为优良,0.8~2.50 为良好,2.50~<4.25 为较好,4.25~<7.20 为较差,>7.20 为极差。

$$F_i = \sqrt{\frac{F_i^2 + F_{\max}^2}{2}} \quad (1) \quad F = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n F_i \quad (2)$$

3.3 单因子环境质量评价

单因子评价统计结果显示(表 2),调查区内浅层地下水中 Ba ,Cd ,Co ,Hg ,Mo ,Ni ,Pb ,Se ,Cr⁶⁺ 等指标含量较低,环境质量除 Ni ,Pb 各有 3 个点,Mo 有 2 个点,Ba ,Se ,Cr⁶⁺ 各有 1 个点外均符合 Ⅳ 类水质量标准。As ,Be ,Cu ,Zn 含量也较低,但单因子环

境质量评价 As 有 21 件样品达 Ⅳ 类水,主要分布在菏泽曹县—单县与河南省交界处、聊城西北、商河东等地段。Cu 有 2 件样品达 Ⅳ 类水,5 件样品达 Ⅴ 类水;Zn 有 7 件样品达 Ⅳ 类水,1 件样品达 Ⅴ 类水;Be 有 86 件样品达 Ⅳ 类水,4 件样品达 Ⅴ 类水,主要分布在调查区东北部的沾化、临邑西和调查区西南部的单县西等地段。总之上述各指标在大部分地区符合饮用水标准。

从表 2 中不难看出,影响山东省黄河下游流域浅层地下水环境质量的指标主要有 Fe ,Mn ,F⁻ ,

Cl^- 、 NO_2^- 、 COD 等6项。 Fe 超过Ⅳ类水的点数为815个, Mn 超过Ⅳ类水的点数为2235个, 按饮用水标准(Ⅳ类)衡量, 调查区 Fe 、 Mn 超标率分别为25.35%和69.52%; 浅层地下水中 Fe 、 Mn 主要以胶态氧化物形式存在, 部分呈离子形式存在, 含量较高; 而深层地下水多处于还原条件状态下, Fe 、 Mn 呈离子状态存在, 含量较低; 两者对比, 浅层地下水中的 Fe 、 Mn 含量一般高于深层地下水, 由于我国地下水质量标准主要针对深层地下水制订, 因此评价时较易产生 Fe 、 Mn 超标率偏高现象。 F^- 达Ⅳ类水的点数为702个, 占调查区总点数的21.84%, 达Ⅴ类水的点数为307个, 占调查区总点数的9.55%, 按饮用水标准(Ⅴ类)衡量, 调查区 F^- 超标率达31.39%, 超标地区主要分布在鲁西南的菏泽、济宁,

另在高青、桓台、博兴等地也有分布。 Cl^- 达Ⅳ类水的点数为333个, 占调查区总点数的10.36%, 达Ⅴ类水的点数为875个, 占调查区总点数的27.22%, 按饮用水标准(Ⅳ类)衡量, 调查区 Cl^- 超标率达37.58%, 超标地区主要分布在东营、滨州等滨海地区。 NO_2^- 超过Ⅳ类水的点数为1072个, COD 超过Ⅳ类水的点数为149个, 按饮用水标准(Ⅳ类)衡量, 调查区 NO_2^- 、 COD 超标率分别为33.35%和4.64%; 浅层地下水中 NO_2^- 、 COD 污染与人类活动密切相关, 主要是由人类生产生活过程中污水排放并随地表水向下渗透与浅层地下水发生混合作用后形成厌氧环境而产生的, 在厌氧条件下, 硝酸盐易转变为亚硝酸盐, 化学需氧量也将提高。

表2 山东省黄河下游地区浅层地下水单因子环境质量评价结果

指标	类		类		类		类		类		点数(个)
	点数(个)	比例(%)									
pH	3206	99.72	0	0.00	0	0.00	5	0.16	4	0.12	3215
Cl^-	502	15.61	932	28.99	573	17.82	333	10.36	875	27.22	3215
Fe	1770	55.05	444	13.81	186	5.79	502	15.61	313	9.74	3215
Mn	682	21.21	0	0.00	298	9.27	1883	58.57	352	10.95	3215
Cu	3075	95.65	120	3.73	13	0.40	2	0.06	5	0.16	3215
Zn	2465	76.67	725	22.55	17	0.53	7	0.22	1	0.03	3215
Mo	601	18.69	2508	78.01	104	3.23	2	0.06	0	0.00	3215
Co	3111	96.77	104	3.23	0	0.00	0	0.00	0	0.00	3215
COD	1606	49.95	1264	39.32	196	6.10	134	4.17	15	0.47	3215
NO_2^-	3	0.09	1883	58.57	257	7.99	551	17.14	521	16.21	3215
F^-	2206	68.62	0	0.00	0	0.00	702	21.84	307	9.55	3215
Hg	3189	99.19	26	0.81	0	0.00	0	0.00	0	0.00	3215
As	2846	88.52	183	5.69	165	5.13	0	0.00	21	0.65	3215
Se	3214	99.97	0	0.00	0	0.00	1	0.03	0	0.00	3215
Cd	3082	95.86	132	4.11	1	0.03	0	0.00	0	0.00	3215
Cr^{6+}	3133	97.45	57	1.77	24	0.75	0	0.00	1	0.03	3215
Pb	3129	97.33	52	1.62	31	0.96	2	0.06	1	0.03	3215
Be	36	1.12	2135	66.41	954	29.67	86	2.67	4	0.12	3215
Ba	19	0.59	2270	70.61	925	28.77	1	0.03	0	0.00	3215
Ni	656	20.40	2556	79.50	0	0.00	3	0.09	0	0.00	3215

3.4 环境质量综合评价

山东省黄河下游流域浅层地下水环境质量多为较差和极差级, 水环境污染状况较为严重。

调查区内浅层地下水环境质量综合评价优良的点数为111个(总样点数3215个, 下同), 占调查区的3.45%; 良好的点数为170个, 占调查区的5.29%; 浅层地下水环境质量优良和良好的地段主要分布在靠近山前平原的济宁北、平阴南、长清南、济南市区南部、邹平、淄博北等地段。浅层地下水环

境质量综合评价较好的点数为3个, 占调查区的0.09%。浅层地下水环境质量综合评价较差的点数为2700个, 占调查区的83.98%, 分布范围几乎覆盖了除山前地段之外的其他地区。浅层地下水环境质量综合评价极差的点数为231个, 占调查区的7.19%, 其主要分布在沿海一带的东营、滨州和潍坊北等地区。

由上述统计可见, 山东省黄河下游流域浅层地

下水环境质量多为较差级和极差级,水环境污染状况较为严重。

4 结论

通过在黄河下游地区开展大密度浅层地下水调查,基本查清了区内浅层地下水地球化学特征和水环境质量现状。认为: 调查区内浅层地下水各指标背景含量较低,但各指标变异系数较大,在局部地段会形成高值区,从而影响浅层地下水质量; 浅层地下水单因子评价结果表明,影响调查区浅层地下水环境质量的主要指标为 Fe^+ , Mn^+ , F^- , Cl^- , NO_2^- , COD 等 6 项; 浅层地下水环境质量综合评价结果

显示,调查区浅层地下水环境污染状况较为严重,除靠近南部山前地段水质较好外,其他地区的水环境质量多为较差和极差级。

参 考 文 献:

- [1] 朱大奎,王颖,陈方.环境地质学[M].北京:高等教育出版社,2000,207 - 234.
- [2] 庞绪贵,姜相洪,季顺乐,等.鲁西北覆盖区生态地球化学调查方法与技术探讨[J].山东地质,2003,19(2):21 - 25.
- [3] 钱易,唐孝炎.环境保护与可持续发展[M].北京:高等教育出版社,2000,50 - 57.
- [4] 戴树桂.环境化学[M].北京:高等教育出版社,2000,100 - 198.

Geochemical Characteristics and Environment Quality Evaluation of Shallow Underground Water in Lower Reach of the Yellow River

PANG Xu - gui¹, ZHAN Jin - cheng¹, TENG Zhao - ling², ZHENG Xiao - mei², WANG Zeng - hui¹, DAI Jie - rui¹

(1. Shandong Geological Survey Institute, Shandong Jinan 250013, China; 2. Wulian Bureau of Land and Resources, Shandong Wulian 262300, China)

Abstract: Survey to shallow underground water is a part of geochemical survey in lower reach of the yellow river. After collecting one sample in every 16km^2 , 33 kinds of indices are determined, such as As , Ba , Be , Ca , Cd , Co , Cu , Fe , Hg , Pb , Se , Zn , F^- , Cl^- , Cr^{6+} , NO_2^- , COD and pH , etc. Through study on background variation rule of these indices in shallow underground water, it is regarded that each index varies greatly and has rich concentration, especially the variation indices of some ratios are all more than 3.0, such as As , Fe , K , La , Sb , Sn , Zn , Cl^- and NO_2^- , etc. It shows that these indices distribute very unhomogeneously in shallow underground water and influence underground water quality greatly. Choosing 20 kinds of indices, such as As , Ba , Be , Cd , Co , Cu , Fe , Hg , Mn , Mo , Ni , Pb , Se , Zn , F^- , Cl^- , Cr^{6+} , NO_2^- , COD and pH , etc and according to the demand of "Standard of underground water environment quality", single composition and comprehensive evaluation of underground water environment quality are determined. As showed by the results, less than 9% can reach good degree, while more than 90% are bad and worse degree. Environmental pollution of shallow underground water in survey area is very serious.

Key words: Lower reach of the yellow river; geochemistry; background value; shallow underground water; environment quality; comprehensive evaluation; Shandong province