

福建省东部浅层地下水地球化学

许美辉¹, 夏红艳²

(1. 福建省地质调查研究院, 福州 350011; 2. 新疆地质环境监测院, 乌鲁木齐 830068)

摘要: 本文对福建东部地区 3.8 万平方公里陆地浅层地下水(井水) 1206 件样品中 19 种元素的含量特征、元素间的相关关系、元素空间分布特点与地质背景的关系等方面进行了研究。研究表明, 该地区浅层地下水中以 Ba、Cl⁻、F⁻、Fe、Mn、Sr、Zn 元素含量高、变化幅度大为显著特征; 元素含量与 pH 没有明显的相关关系, Cl⁻、Sr、Co、Ni、Pb 等元素间则具显著的正相关关系, Cl⁻ 具有决定性作用; 地下水中元素的空间分布特征受地质背景及地理条件的制约。

关键词: 浅层地下水; 地球化学; 地质背景

中图分类号: P641.3; P596

文献标识码: A

文章编号: 1000-3665(2008)02-0092-03

福建省地下水的调查研究有关于地下水中元素的含量特征与地质背景的关系研究少见报道。而本文着重研究福建东部浅层地下水中元素的含量特征、相关关系、空间分布特征与地质背景的关系, 对影响水质的主要因素进行了评价探讨。

1 浅层地下水样品采集

1.1 采样点布设

按照项目工作要求, 采样点布设根据平原(海拔小于 200m)、丘陵(海拔 200m~500m)、山地(海拔大于 500m)三种地貌分区, 按 16km²、36km²、64km² 分别采集 1 个水样, 全区共布设 1206 个样品, 同时在全区内较均匀地随机布置了 40 个密码重复样。

1.2 野外采样

使用经过预处理的聚氯乙烯容器盛水。每个采样点采集水量 4.5L, 分装 3 瓶, 其中 2 瓶分别加酸保护剂(0.2% 硝酸)和汞保护剂(5% 硝酸与 5% 重铬酸钾溶液 1:1 混合)。

2 浅层地下水样品分析测试

浅层地下水共分析测试了 As、Ba、Be、Cd、Cl、Co、Cr、Cu、F、Fe、Hg、I、Mn、Mo、Ni、Pb、Se、Sr、Zn 等 19 个元素, 由福建省地质测试研究中心完成。

2.1 测试方法

pH 值采用上海伟业仪器厂生产的 PHB-3 便携式

pH 计现场测定。

Ba、Be、Co、Cr、Cu、Fe、Mn、Mo、Ni、Pb、Sr、Zn 等 12 个元素用超声波雾化电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)测定;

As、Hg、Se 元素用原子荧光光谱法(AFS)测定;

I、F 元素用分光光度法测定;

Cl 元素用容量法(VOL)测定;

Cd 元素用原子吸收法(GFAAS)测定。

2.2 测试质量监测

采用加标回收方法控制分析准确度, 回收率误差 95%~105%; 采用内检样控制分析精密度, 监控合格率均 ≥95%。各元素方差分析表明: 采样和分析误差不会掩盖样品间自然的地球化学变化, 质量数据分析可靠。

3 浅层地下水元素含量特征及成因分析

浅层地下水多数元素含量处于自然低背景状态, Ba、Cl⁻、F⁻、Fe、Mn、Sr、Zn 含量高、变化幅度大是其显著特征(表 1), Cl⁻ 最高, 总平均值达 92.67mg/L, 变化幅度最大的是 Mn, 最大值/最小值达 86426。重金属元素 As、Cd、Co、Cr、Cu、Hg、Ni 总体上含量较低, 基本上达到 I 类地下水水质标准, Pb 含量则较高, 局部 Zn 含量极高。

在高含量的七个元素中, Ba 含量的变化范围主要在 100μg/L~1000μg/L 之间, 该含量段空间分布于闽江流域及以南地区, 与中生代酸性火成岩分布区相吻合, 该区域具有高的 Ba 元素丰度^[2], 指示高背景值对其有重要影响; Cl⁻ 含量具有特征的浓度梯度变化规律, 沿海地区极高, 丘陵地区居中, 山区很低, Cl⁻ 含量变化特征与沿海地区海水倒灌影响地下水有直接的成

收稿日期: 2007-01-23; 修订日期: 2007-02-12

作者简介: 许美辉(1960), 男, 高级工程师, 主要从事区域地质矿产调查、生态地球化学调查工作。

E-mail: mlxu512@163.com

因关系; Fe、Mn 含量的变化情况类似, 高含量区主要与闽江流域、木兰溪流域、九龙江流域下游冲洪积物、海积物有关。由于沉积物的埋藏, 氧化还原电位急剧降

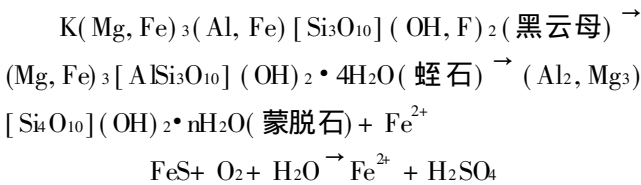
低, 沉积物中的铁、锰氧化物部分或全部溶解^[3]; Fe、Mn 高含量区还与花岗闪长岩的分布区有关, Fe 主要由黑云母风化、黄铁矿氧化形成可溶性 Fe²⁺ (表 1)^[1]。

表 1 浅层地下水元素含量特征 (n = 1 206)

Table 1 The content feature of elements in shallow groundwater

元素	原始数据统计			地下水环境质量标准(≤mg/L) 及比例			
	最大值	最小值	算术总均值	I 类	II 类	III 类	IV 类
pH	11.5	2.4	6.57				
As	61.13	未检出	0.62	5(98.7%)	10(0.7%)	50(0.5%)	50(0.1%)
Ba	2 961.92	0.850	144.52	10(0.7%)	100(49.6%)	1 000(49.1%)	4 000(0.6%)
Be	3.08	未检出	0.15	0.02(8.4%)	0.1(55.3%)	0.2(17.9%)	1(16.6%)
Cd	4.007	0.001	0.087	0.1(84.2%)	1(15.1%)	10(0.7%)	10
Cl ⁻	13 062.4	0.250	92.67	50(67.6%)	150(22.5%)	250(5.2%)	350(1.4%)
Co	33.21	0.060	1.16	5(97.9%)	50(2.1%)	50(0%)	1 000(0%)
Cr	103.95	0.130	3.37	5(90.9%)	10(8.6%)	50(0.2%)	100(0.2%)
Cu	86.01	0.120	1.82	10(98.8%)	50(1.1%)	1 000(0.2%)	1 500
F ⁻	3450.0	未检出	209.72	1(97.8%)	1	1	2(1.9%)
Fe	14 704.3	1.200	229.91	100(73.5%)	200(11.4%)	300(3.5%)	1 500(11.7%)
Hg	1.50	未检出	0.024	0.05(95.0%)	0.5(4.6%)	1(0.4%)	1
I	980.0	0.100	17.42	0.1(96.3%)	0.1	0.2(2.2%)	1(1.6%)
Mn	10 371.17	0.120	161.13	50(70.7%)	50	100(8.7%)	1 000(16.8%)
Mo	77.75	0.030	2.19	1(43.4%)	10(53.6%)	100(3%)	500
Ni	44.41	0.195	1.59	5(97.5%)	50(2.5%)	50	100
Pb	257.63	0.720	7.43	5(45.2%)	10(39.8%)	50(14%)	100(0.7%)
Se	6.34	未检出	0.23	10(100%)	10	10	100
Sr	3 415.52	1.010	228.69				
Zn	13 938.42	0.740	116.83	50(88.7%)	500(8%)	1 000(1.2%)	5 000(1.6%)

注: Cl⁻ 含量单位为 mg/L, pH 为无量纲外, 其余项目均为 μg/L。



重金属元素 Pb 含量的空间分布在纬度 24° 50' 以南的厦门、漳州地区显著较其它地区高, 沿海也较内陆高, 与晚侏罗世、白垩纪花岗岩及海积层有较密切的关系; Zn 含量的空间分布具有总体上含量较低、局部含量极高的特点, 可能与人为污染有关。

4 浅层地下水元素间的相关关系

元素的相关分析结果表明, As、Ba、Be、Cd、Cr、Fe、Hg 与其它元素基本不相关, pH 值与元素间也没有明显的相关关系, 而 Cl⁻、Sr、Co、Ni、Pb 等元素间则显示出显著的正相关关系(表 2, 图 1)。地球化学性质相近的 Co、Ni 元素间的相关关系最为显著, 相关系数达 0.8 以上。其它元素间的相关系数为: Fe、Mn 为 0.58; Sr、Ba 为 0.33; Pb、Zn 为 0.18。

综合研究 Cl⁻、Sr、Co、Ni、Pb 各元素的含量、空间分布特征, 笔者认为起决定性作用的是 Cl⁻。首先, 从

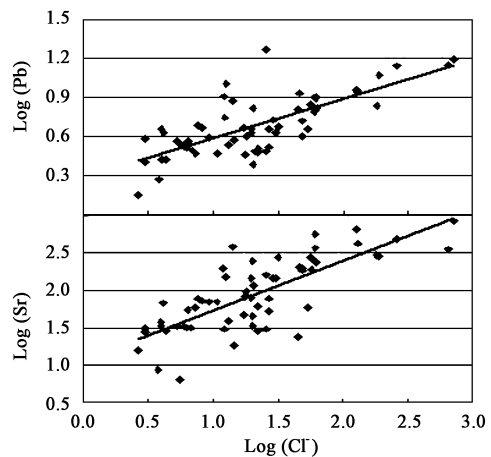


图 1 浅层地下水中 Pb、Sr 与 Cl 相关关系(随机抽样 61 件)

Fig. 1 Correlations of Pb, Sr and Cl (random sampling)

元素的含量上看, Cl⁻ 含量较 Sr、Co、Ni、Pb 等元素含量至少高出 2 个数量级, 它是强酸根, 对各种元素在水中的化学平衡有决定性的影响, 从而决定其它元素在水中的存在形式; 其次, 从成因上看, 沿海地区 Cl⁻ 含量高与海水倒灌有直接关系, 海水中高含量的碱金属和碱土金属阳离子 K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 对环境中的金属元素有交换释放作用, 金属元素的含量亦高, 内陆地区

Cl⁻ 含量低,但金属元素也因风化淋溶而流失,含量亦低;再次,从机制上看,水中 Cl⁻ 阴离子可作为配位体,与重金属进行如下的配合作用^[3] (可逆反应),使重金属元素在水中形成可溶性盐。

表2 浅层地下水元素相关系数(n=904)

Table 2 The correlation coefficient of elements in shallow groundwater

	Cl ⁻	Co	Cu	I	Mo	Ni	Pb
Co	0.668 6	1					
Cu	0.364 9	0.391 7	1				
I	0.632 7	0.534 4	0.236 3	1			
Mo	0.544 1	0.460 6	0.279 8	0.478 9	1		
Ni	0.702 8	0.816 9	0.462 7	0.486 6	0.492 9	1	
Pb	0.669 6	0.731 6	0.457 6	0.485 5	0.516	0.690 6	1
Sr	0.768 8	0.627 2	0.329 8	0.552 3	0.619 3	0.662 4	0.652 7

注:数据经过原始数据取对数处理后计算的结果。

5 浅层地下水元素的空间分布特征及影响因素

地下水中元素含量空间上具有条带状分布特点,As、Ba、Co、Fe、I、Pb 等元素的空间分布呈纬向分带性,总体上,As 北部含量高,其它元素南部含量高;Cl、Mo、Ni、Se、Sr 等元素的空间分布则呈现明显的沿海高、内陆低的规律;Cd、Mn 高含量区多分布在河流下游;Cu 高含量区有安溪官桥—厦门杏林—龙海佛县、华安沙建—漳州—漳浦杜浔两个北北东向带状展布;Hg 高含量自漳州—晋江深沪呈北东东向带状展布;Zn 高含量区呈现明显的区块性特点,主要有福州盆地、莆田—仙游、安海湾周边、九龙江流域等。

5.1 地质背景的影响

地质背景不同,即地质体的岩石或沉积物的矿物不同,其元素含量不同;产于不同地质背景中的地下水,元素含量不同(表3)。闪长岩分布区地下水中明显富集 Cr、Fe,花岗闪长岩地下水中相对富含 Ba、Co、Mn,凝灰岩类地下水中出现 Co、Cu、Mo、Ni 等元素的明显偏低,而海积物地下水中 Cl、Co、F、Mo、Pb、Se、Sr 等元素则显著偏高,这些特征与其围岩相应元素的含量高低基本一致。在环境条件相同的情况下,围岩中元素含量的多寡决定了其地下水中元素含量的高低。

5.2 地理条件的影响

地理条件决定着岩石的风化、矿物的分解强度和元素的迁移与表生富集,从而影响地下水赋存的地质体中元素的含量。研究表明,影响自然环境中元素迁移的最大外力是活的有机体和天然水^[4]。

表3 不同地质体内地下水中元素含量(mg/L)

Table 3 The content of elements in different geological bodies

元素	闪长岩	花岗闪长岩	二长花岗岩	钾长花岗岩	晶屑凝灰岩	熔结凝灰岩	冲洪积物	海积物
As	0.206	0.160	0.225	0.231	0.299	0.388	0.335	0.367
Ba	86.595	122.609	96.151	77.291	82.531	79.187	110.869	88.995
Be	0.058	0.107	0.077	0.085	0.091	0.079	0.071	0.054
Cd	0.050	0.049	0.053	0.038	0.044	0.038	0.058	0.049
Cl	29.453	37.296	35.722	16.612	10.475	10.929	30.358	82.132
Co	0.748	1.306	0.787	0.609	0.498	0.494	0.810	1.134
Cr	4.437	2.917	3.169	2.740	2.718	3.442	2.854	3.122
Cu	1.903	2.130	1.464	1.058	0.930	0.734	1.306	1.499
F	0.073	0.092	0.124	0.141	0.125	0.108	0.172	0.207
Fe	66.496	46.809	43.081	45.720	47.272	36.267	64.061	64.694
Hg	0.013	0.026	0.013	0.013	0.012	0.010	0.015	0.015
I	0.001	0.005	0.002	0.002	0.002	0.001	0.005	0.010
Mn	13.485	31.005	12.152	11.999	11.961	7.293	28.345	27.018
Mo	0.790	1.034	1.144	1.063	0.798	0.877	1.350	2.271
Ni	1.408	1.652	1.351	1.002	0.893	0.899	1.282	1.766
Pb	5.525	7.768	6.489	5.126	3.977	3.644	5.664	7.413
Se	0.142	0.109	0.103	0.117	0.069	0.067	0.110	0.175
Sr	124.061	155.916	155.903	82.229	66.827	70.948	151.584	284.648
Zn	16.537	27.548	12.502	13.180	14.419	13.532	16.870	13.621
样数	7	40	77	128	88	41	290	116

地理条件影响着围岩的物理化学条件,特别是氧化还原条件,从而影响地下水中元素的存在形式。沿海低平地区由于沉积物的埋藏作用,Eh 值显著降低,特别是近海沿岸海积层中 Eh 值更低,使变价元素还原为可溶性低价态进入地下水,加上海水作用对环境中的金属元素交换释放,导致沿海地区地下水中多数元素含量显著增高。

6 主要结论

- (1) 福建东部浅层地下水中以 Ba、Cl⁻、F⁻、Fe、Mn、Sr、Zn 含量高、变化幅度大为特征。其 Cl⁻ 含量最高,Mn 含量变化幅度最大。
- (2) 地下水中元素含量与 pH 值没有明显的相关关系,而 Cl⁻、Sr、Co、Ni、Pb 等元素间则显示出显著的正相关关系,相关关系最为密切的是 Co、Ni,其次是 Cl、Sr。
- (3) 影响地下水中元素相关关系的决定性因素是 Cl⁻。
- (4) 地下水中元素含量的空间分布特征主要受地质背景及地理条件的综合作用所制约。

参考文献:

[1] 国家质量技术监督局.地下水环境质量标准[S].北京:中国标准出版社,1993:1-3.

- Environ. Sci. Technol., 1996, 30: 825– 832.
- [5] 陈静, 王学军, 陶澍. 天津地区土壤中有机碳和粘粒对 PAHs 纵向分布的影响[J]. 环境科学研究, 2005, 18(4): 79– 83.

- [6] N. Amellal, J.M. Portal, J. Berthelin. Effect of soil structure on the bioavailability of polycyclic hydrocarbons within aggregates of a contaminated soils[J]. 2001, 16: 1611– 1619.

Influences of PHEs vertical distribution and migration in soils in Zhangshi irrigated area

SUN Da zhi^{1,2}, LI XU-qian¹, SHANG Shu bo¹, PAN Xiao feng¹

(1. College of Environment and Resources, Jilin University, Changchun 130026, China;

2. College of Environmental and Biological Engineering, Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin 132022, China)

Abstract: The rule and mechanism that total organic carbon (TOC), clay content and water content influence PHEs vertical distribution and migration are shown in this paper by testing and analyzing soil samples from vadose zone and aquifer in Zhangshi irrigated area, the typical environment district. The relationship between PHEs and TOC, clay content and water content are analyzed separately by duality correlation method and the findings in several representative sampling spots indicate that the content of PHEs decrease generally with the depth from 5cm to 20cm of the soil. Pearson coefficient calculated demonstrates the important factors influencing the vertical distribution and migration are TOC and clay content, while soil water content could be neglected. SPSS factor analysis was further used to ensure that TOC is the key factor which limits the PHEs vertical distribution.

Key words: Zhangshi irrigative area; pheanthrene(PHEs); total organic carbon (TOC); clay content; soil water content; vertical distribution; migration

责任编辑: 王宏

(上接第 94 页)

- [2] 蔡以评, 郭小平, 夏春金, 等. 福建省表壳元素丰度[J]. 福建地质, 1997, 16(3): 105– 109.
- [3] 戴树桂. 环境化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1997: 115

– 117.

- [4] 林年丰, 李昌静, 钟佐, 等. 环境水文地质学[M]. 北京: 地质出版社, 1990.

Geochemistry of shallow groundwater on east of Fujian province

XU Mei hui¹, XIA Hong yan²

(1. Fujian Geological Survey & Study Institute, Fuzhou 350011, China;

2. The geological environmental monitoring of Xinjiang, Urumqi 830068, China)

Abstract: This paper describes the characteristics of ion contents, relativity, distribution of 19 elements in 1 206 shallow groundwater samples in the east of Fujian Province within 38 000km². The relationships between hydrochemistry and geologic background is also examined. It is found that Ba, Cl⁻, F⁻, Fe, Mn, Sr, and Zn contents are high with a large range of value. All the elements have no correlation with pH, while there is clear positive correlation among Cl⁻, Sr, Co, Ni, Pb. Cl⁻ plays a decisive part on the elemental relationship. The distribution of elements is controlled by the geologic background and geographic condition.

Key words: shallow groundwater; geochemistry; geologic background

责任编辑: 王宏