

济南泉水水化学特征变异研究

杨丽芝, 刘春华, 祁晓凡

(山东省地质调查院, 山东 济南 250013)

摘要:以采集的泉水及泉域岩溶水样品水化学测试数据为基础,利用地下水循环及水文地球化学理论,通过与大量历史资料对比及水文地质条件分析,研究了济南泉水水化学变异特征,探讨了引起泉水变异的原因,目的在于保护济南泉水水质,遏止泉水变异趋势。通过研究分析认为,济南泉水水化学近50多年来发生较大变异,变异原因主要是保护不当,人为污染所致。

关键词:泉水水化学特征;水化学变异;成因;济南泉水

中图分类号:X824

文献标识码:A

文章编号:1672-643X(2016)01-0059-06

Study on characteristic variation of hydro-chemistry of Jinan spring

YANG Lizhi, LIU Chunhua, QI Xiaofan

(Shandong Institute of Geological Survey, Jinan 250013, China)

Abstract: based on the tested data of springs and groundwater samples, This paper contrasted the large number of historical tested data and analyzed the hydrogeological condition, and studied the characteristic variation of hydro-chemistry of Jinan spring and discussed the cause of variation of Jinan spring water by use of the theory of groundwater and geochemical cycle. The aim is to protect the water quality of Jinan springs and holding back this trend of variation. The conclusion is that the hydro-chemistry character of Jinan spring has changed greatly in recent 50 years and the main cause of variation is inappropriate protection and man-made pollution.

Key words: spring hydro-chemistry characteristic; hydro-chemistry variation; causation; Jinan spring

1 研究背景

济南以泉水闻名于世,趵突泉、黑虎泉、珍珠泉、五龙潭四大泉群72名泉均发育于市中心,所以济南又号称“泉城”。由于泉水位于市中心,人类活动异常强烈,近50年来,济南泉水水质悄然变化,水质变差,局部时段已不适宜饮用。

济南泉水的研究从20世纪70年代末、80年代初就已经开始,多集中在泉水成因,泉水流量的衰变及泉水出流的保护上。“保泉供水”是济南泉水保护的主体,既要让泉水出流,又要保证多数市民喝上优质的岩溶水。从21世纪开始,人们开始关注泉水质量,徐慧珍等^[1]研究了济南岩溶水水化学特征,李大秋等^[2]分析了济南岩溶水水质变化特征,徐建国等^[3]研究了济南岩溶水有机污染特征,但对济南

泉水质量及特征离子含量多年动态的变化研究相对较少。

水化学变异的研究,目前国内外主要采用地球化学原理进行水化学演化规律研究,对水中特征离子来源多采用同位素进行追踪研究。Bennett等^[4]利用水化学和同位素证据分析了澳大利亚东南某地区地下水咸化过程。Torssander等^[5]利用硫同位素分析了工业污染对地下水的影响。马致远等^[6]利用陕西渭北东部岩溶地下水的水化学和同位素数据,指出水中硫酸盐主要来源于海相硫酸盐的溶解,其次为泻湖相古沉积咸水的混入,而岩溶地下水中的盐分的增加则主要是溶滤作用的结果。张翠云等^[7]利用氮同位素研究了张掖市地下水的硝酸盐来源。Komor等^[8]等利用氮同位素研究了美国明尼苏达州孔隙含水层中硝酸盐的来源。也有应用

收稿日期:2015-08-03; 修回日期:2015-10-20

基金项目:山东省公益性地勘项目(鲁勘字(2009)046)

作者简介:杨丽芝(1966-),女,湖南沅江人,博士,研究员,长期从事地下水循环演化研究工作。

质量平衡模拟、反向水文地球化学模拟、耦合反应路径模型和水动力模型的研究来解决溶质迁移问题。

本文以山东省公益性地质勘查项目“济南城市地质调查”为依托,多次采集泉水及泉域岩溶水样品进行测试,并收集自1958年以来历年的水质测试数据加以对比分析。在此基础上,研究济南泉水水化学变异特征,初步探讨引起变异的原因,为济南泉水保护及城市供水安全提供依据。

2 研究区概况

济南泉域地处鲁中山地的北缘,南依泰山,北临黄河,是微向北倾斜的单斜构造地质体,也是我国典型的北方岩溶发育区。济南市区中北部有燕山期侵入的辉长岩体分布,形成华山、鹊山、卧牛山等孤山,素有“齐烟九点”之美誉。辉长岩体的侵入是济南泉群形成的必备条件。

济南地处中纬度内陆地带,属暖温带大陆性气候,多年平均降水量为698 mm,雨季集中在6-9月,占全年降水的70%。济南市河流主要有黄河、玉符河、北沙河、小清河。黄河从济南市北部流过,玉符河和北沙河自南部山区流入黄河,小清河自西向东横穿市区,汇集济南泉水后向东至寿光县羊角沟流入渤海的莱州湾。大明湖由济南泉水汇集而成,最终流入小清河。

从图1可知,济南泉域总体为缓向北倾的单斜构造,东边界为东坞断裂,西边界为马山断裂,南边界为晚太古界侵入岩形成的分水岭,北边界位于市区的辉长岩的侵入界线,总面积1 776 km²。泉域地层由老到新、从南往北依次出露有新太古代泰山群,早古生代寒武系、奥陶系,晚古生代石炭系、二叠系,新近系及第四系。其中寒武-奥陶系碳酸盐岩分布于济南市的中南部,总厚度近1 000 m,分布面积达1 262 km²,是济南泉域主要含水岩组,也是济南泉群地下水来源^[9]。

济南市区以南的广大低山丘陵区,灰岩直接裸露地表或被薄层第四系覆盖,岩溶裂隙发育,存在多个强渗漏带。大气降水直接入渗补给岩溶水系统,多年水位动态观测资料表明,雨季来临地下水位大幅回升,岩溶水水位、泉水流量的变化与降水密切相关^[10]。济南地区河流均为季节性河流,雨季河水集中补给岩溶水,枯水期河流断流,形成干谷。

岩溶水接受大气降水和地表水的入渗补给后,由南往北运动,在市区受到侵入岩体阻挡,一部分向下,深循环至黄河以北,形成地下热水;大部分在较

高的水头压力下于低洼地段,沿灰岩裂隙岩溶通道上升,涌出地面形成济南泉群,其中趵突泉和黑虎泉群出露于灰岩天窗,珍珠泉和五龙潭的泉水通过厚层的侵入岩的裂隙出露^[11]。

20世纪50-60年代,市区年均水位在28.75~32.85 m,泉流量30万~50万 m³/d,泉域岩溶水开采量4.7万~12.6万 m³/d。此后岩溶水开采量逐年增加,水位连年下降,泉流量减少。20世纪90年代开始市区及东西郊水厂和工业自备井总开采量基本稳定在45万~50万 m³/d左右,水位多次下降至24m上下,经常低于出流水位(27.01 m)。目前,市区水源地已关闭,泉域岩溶水开采量基本控制在15万 m³/d左右,泉水自2003年9月复涌以来,保持12年连续喷涌不断流态势。济南泉域泉水水化学类型为HCO₃-Ca型,矿化度200~300 mg/l。

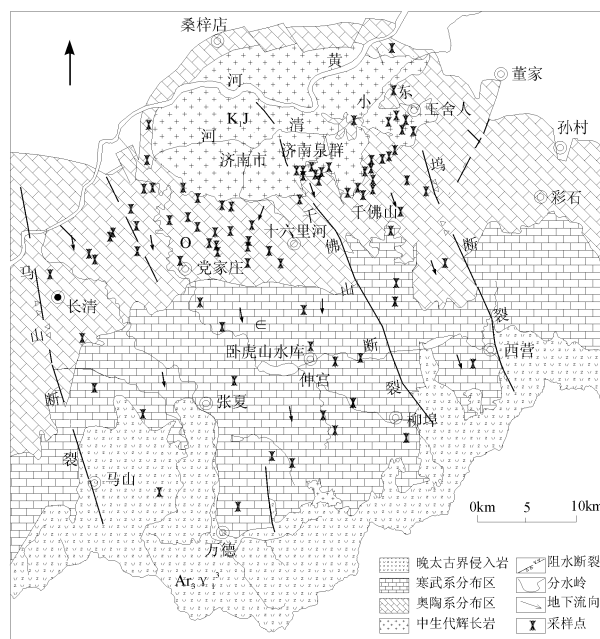


图1 济南泉域水文地质略图及采样点分布图

3 数据来源

3.1 本次采样与测试分析

本研究于2010-2012年期间,在济南泉域自补给区至排泄区,沿着地下水流向,采集了济南市区四大泉群泉水及补给径流区岩溶地下水样品92组,测试其水化学特征组分及污染组分。地下水样品直接从井口采集,采集前清洗井孔,排出全孔储存水。现场采用便携式、笔式测试仪测试气温、水温、pH值、电导率、溶解氧、氧化还原电位和浑浊度。采集有机样品时控制进水流率,不产生气泡和气体流失

现象,专用的 VOA 样瓶和 SVOA 样瓶密封,4℃ 专用冷藏箱内保存和运输。所有样品均进行无机和有机污染组分测试,测试项目达 74 项。样品测试由国土资源部华东矿产资源监督检测中心完成,样品测试过程中卤代烃类、单环芳烃、氯代苯类、有机氯农药类采用色谱法,多环芳烃类采用 HPLC 法^[12]。采样过程中按 5% 采集平行样品和 5% 的外送样品,全程设置加标样和空白样跟踪监控采样及测试质量。

3.2 历史数据收集及可靠性分析

历史数据主要是指济南地区自 1958 年以来的多期岩溶水及泉水水化学常规测试数据,这些监测数据多整理到年度或阶段监测报告中。数据来源于山东省地质资料馆馆藏的《山东省济南钢铁厂供水

水文地质勘探报告》(1958 年)、《济南地区地下水动态观测初步总结报告》(1958 年)、《济南附近供水水文地质勘测报告》(1959 年)、《济南地下水动态长期观测综合报告(1958 – 1972 年)》、《济南地下水动态长期观测阶段报告》(1973 – 1977 年)、《济南地下水动态长期观测阶段报告》(1978 – 1982 年)、《山东省济南市地下水动态与地质环境监测报告》(1983 – 1990 年)及此后每 5 年由山东省地质环境监测总站提交的《济南地下水动态与地质环境监测报告》等成果报告或附录,资料可信度高。表 1 为本次分析采用的历史水化学数据,以各组分的浓度表示,每年采用一个数据。有多个数据的年份,采用其平均值。

表 1 济南趵突泉历年水化学指标一览表

mg/L

年份	矿化度	总硬度	硫酸盐	氯化物	年份	矿化度	总硬度	硫酸盐	氯化物	硝酸盐
1958	207.76	161.97	8.40	9.02	1986	296.46	256.93	28.02	25.10	
1960	210.17	184.27	8.83	10.13	1988	307.44	255.12	30.60	24.27	
1962	218.58	197.42	9.61	10.28	1990	307.86	259.46	35.73	27.43	
1964	231.36	204.79	13.31	11.95	1992	333.60	262.67	41.29	28.56	
1966	236.21	213.77	12.27	12.60	1994	373.50	277.83	49.83	29.77	
1968	233.62	206.07	11.11	13.95	1996	410.88	276.49	55.47	32.85	25.45
1970	231.36	212.49	17.54	14.77	1998	455.28	275.15	61.34	31.82	27.73
1972	236.05	214.41	15.64	16.18	2000	497.16	261.27	62.56	32.71	28.75
1974	241.22	217.57	13.92	17.45	2002	515.80	297.54	66.30	35.92	33.50
1976	246.39	220.64	18.82	16.70	2004	526.84	316.03	65.31	38.93	35.89
1978	250.91	220.82	19.61	18.19	2006	511.34	320.29	69.6	39.07	37.39
1980	256.40	222.09	20.41	19.89	2008	571.15	349.29	74.07	42.4	40.95
1982	276.59	243.93	25.15	22.85	2010	587.50	358.68	76.87	47.11	40.40
1984	282.24	240.50	24.35	22.56	2012	594.75	386.35	77.06	51.42	52.70

4 泉水水化学变异特征

4.1 水化学组分及类型变异特征

利用 AquaChem3.7 软件对本次采集的岩溶水水化学资料进行分析。图 2 为本次采集的岩溶水 Piper 图,从图 2 可以看出,济南地区岩溶水中阳离子以 Ca²⁺、Mg²⁺ 占绝对优势,其比例在排泄区占 80% 以上,补给区比例更高,占到 90% 以上。就阴离子而言,HCO₃⁻ 含量不占绝对优势,约占 50% 强,SO₄²⁻ 和 Cl⁻ 占到 50% 弱。SO₄²⁻ 和 Cl⁻ 比较,SO₄²⁻ 的比例大于 Cl⁻ 比例。就补给区和排泄区而言,阴离子中 HCO₃⁻、SO₄²⁻ 和 Cl⁻ 比例没有明显差别。

就水化学类型而言,济南岩溶水以 HCO₃ – Ca 型水为主,补给区和排泄区水化学类型没有明显差别。说明济南岩溶水起源于大气降水,地下水径流途径通畅,基本没有受到蒸发作用而浓缩^[13]。根据水化学理论,岩溶水中 HCO₃⁻ 含量应占绝对优势,但本次发现 HCO₃⁻ 的优势地位开始动摇,SO₄²⁻ 和 Cl⁻ 含量及比例显著增加。据考古专家考证,济南泉水发现于公元前 1542 年,形成年代更加久远^①。从发现至本次研究的起点 1958 年,济南泉水历经 3500 年,水质未发生变异,泉水中的各种组分及总

① 2002 年,济南泉水历史溯源研讨会:商代末期帝乙、帝辛(纣)克东与夷时甲骨文卜辞中的“涿”字即今日的趵突泉。

矿化度均较低,说明 SO_4^{2-} 和 Cl^- 后期变异主要源自污染。济南岩溶水主要来自南部山区,由于南部山区环境优美,城市逐渐向南发展。南部山区旅游业的兴起,也给地下水水质带来较大隐患。

1958-1960年,济南岩溶水水化学类型均为 HCO_3-Ca 或 $\text{HCO}_3-\text{Ca}\cdot\text{Mg}$ 型。至2012年,出现 $\text{HCO}_3\cdot\text{SO}_4$ 型和 $\text{HCO}_3\cdot\text{SO}_4\cdot\text{Cl}$ 型等类型的岩溶水,局部地区甚至 SO_4^{2-} 占主导,出现 $\text{SO}_4\cdot\text{HCO}_3$ 型的岩溶水。

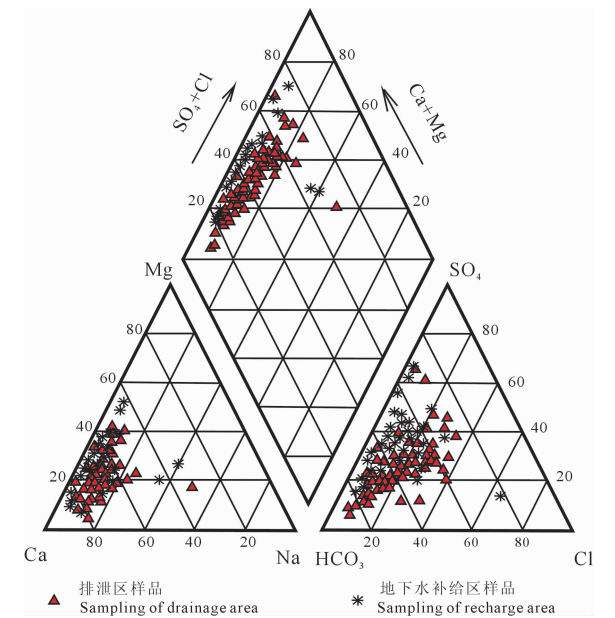


图2 济南泉域岩溶水 Piper 图

4.2 泉水水化学指标多年变异特征

自1958年以来,济南泉水的矿化度、总硬度、硫酸盐、氯化物等指标总体均呈持续上升的趋势,其中1980年以前各指标含量相对稳定,1980年以后随着人类活动强度的增大,各指标含量动态变化更为剧烈,含量升高的趋势更为明显。

从图3可以看出,1958年趵突泉矿化度为208 mg/L,至1990年增至308 mg/L,增加48.1%,2012年10月9日趵突泉矿化度为595 mg/L,是1958年的2.86倍。1958年趵突泉水总硬度为162 mg/L,2012年10月9日增至386 mg/L,是1958年的2.38倍。泉水中硫酸盐含量增加最快,自1958年至2012年55年间,趵突泉泉水中硫酸盐含量由8.4 mg/L增加至77.1 mg/L,增加8.17倍,每年增加1.28 mg/L。黑虎泉中硫酸盐含量由9.1增加至99.7 mg/L,增加10余倍,每年增加1.65 mg/L。济南泉水的硬度、氯化物的增加趋势也很明显。总硬度一般增加1~2倍,每年增加2~4 mg/L;氯化物

增加3~6倍,每年增加0.5~0.8 mg/L。

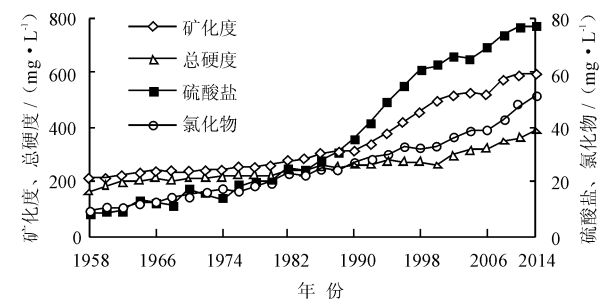


图3 趵突泉水主要化学组分变化特征

其他组分如硝酸盐、重金属、有机物等也有明显增加的趋势。图4反映了趵突泉自1997年来的硝酸盐变化趋势,虽然没有20世纪50、60年代的资料,但近20年增加明显。1997年趵突泉硝酸盐含量为28.45 mg/L,2012年增加为52.7 mg/L,每年增加1.62 mg/L;黑虎泉2001年硝酸盐含量为40.21 mg/L,2012年增加为62.9 mg/L,每年增加2.06 mg/L。

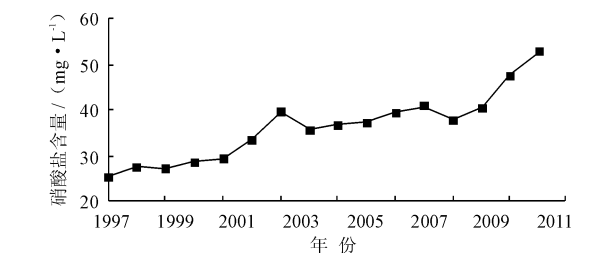


图4 趵突泉近年来硝酸盐变化趋势图

4.3 泉水水化学指标年内变异特征

地下水中特征指标在雨季来临之后,会有相应的升高。一般来讲,一年之中丰水期早期(第一场雨后)水质最差,丰水期后期水质最好,枯水期次之。这与地下水来源于大气降水并受当年降水的影响关系重大。据张杰等^[14]研究,初雨水质相对较差,含大量的硫化物和氮化物,随着降水的下渗进入地下水。同时,包气带土壤层由于旱季蒸发作用,水走盐留,土壤的盐分增加,降水下渗过程中淋滤更多的盐分,使得地下水中水质变差。表2是2011年7月第一场雨后和丰水期后期10月底,对部分泉水和水源地采样测试结果,从表中数据可知,第一场雨后矿化度、硬度和主要组分含量均有所升高,随着雨季的延续,水质变好,10月底达到最佳。

4.4 泉水有机物检出情况

济南泉水中有机物也时有检出。趵突泉中检出三氯甲烷(氯仿)、三氯乙烷和四氯乙烯等3种有机物;黑虎泉中检出二氯乙烯、三氯甲烷(氯仿)、四氯

化碳、三氯乙烯、二氯丙烷、三氯乙烷等 6 中有机物；等 3 种有机物；五龙潭也检出了三氯甲烷(氯仿)和珍珠泉检出二氯乙烯、三氯甲烷(氯仿)、四氯乙烯四氯乙烯等 2 种有机物。

表 2 2011 年济南泉域部分点水质年内变化对比表

位置	月份	pH 值	总硬度	矿化度	钙离子	镁离子	钾离子	钠离子	氯离子	硫酸盐	重碳酸盐	硝酸盐
珍珠泉	7	7.6	305.1	703.9	86.9	21.4	1.5	65.0	94.1	125.9	257.5	43.5
	10	7.9	271.4	468.4	82.2	16.1	0.8	15.7	29.4	48.8	237.7	25.5
东源水厂	7	7.7	399.9	646.1	122.2	23.1	0.5	18.6	54.9	75.1	296.9	40.2
	10	7.7	348.7	586.7	106.1	20.4	0.4	14.3	39.6	80.5	274.1	39.6
省勘察院	7	7.8	490.3	831.3	142.1	32.9	0.7	25.7	82.8	121.5	325.8	8.24
	10	7.7	465.6	749.4	140.5	27.8	0.7	22.8	71.6	99.6	290.9	79.2
大杨庄水厂	7	7.2	483.2	785.7	146.5	28.5	0.3	21.7	30.4	138.9	327.6	63.6
	10	7.9	320.2	525.4	96.2	19.4	1.2	15.4	30.4	61.8	249.2	32.4
桥子里水厂	7	8.2	237.2	419.9	74.2	12.6	0.8	15.7	23.1	41.9	225.9	15.2
	10	8.2	229.5	400.1	68.1	14.5	0.9	14.3	20.5	24.4	232.2	11.9

济南泉域岩溶水有机物更为严重。本次采集的 92 个样点中,有 59 个样点检出了有机物,检出率高达 64.13%。从图 5 可以看出,单个有机指标检出率最高的为三氯甲烷,检出率为 47.83%,最高含量为 10.97 μg/L;检出率较高的还有四氯乙烯、四氯化碳和三氯乙烯,检出率分别为 23%、18.5% 和 18.5%。有机物中超标的有两种,分别是四氯化碳和三氯乙烯。三氯乙烯有 1 处水源井超标,最高检出含量为 15.61 μg/L,超标 3 倍多;四氯化碳有 8 处水源井超标,最高检出含量为 31.86 μg/L,超标近 16 倍。

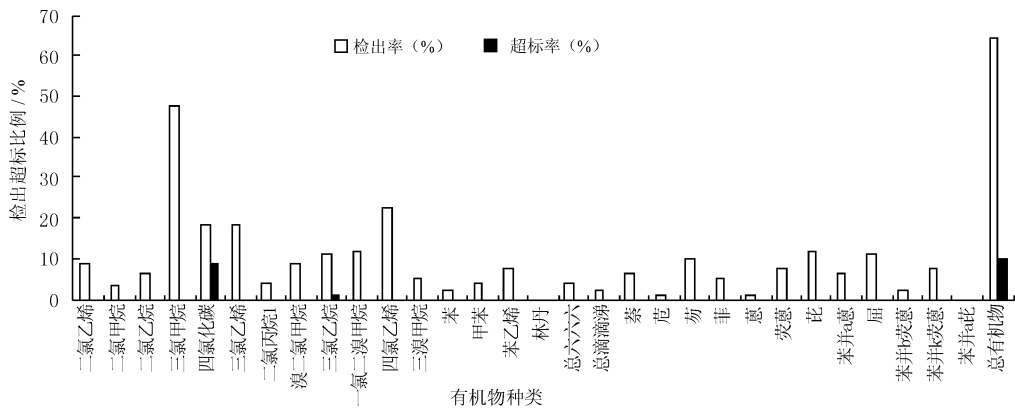


图 5 济南泉域岩溶水有机物检出超标统计图

5 分析讨论

济南泉水水化学特征变异与人类活动强度密不可分。济南泉水位于济南市中心,其径流区和直接补给区多为城市建成区,人类活动强度大,对地下水水质的影响也较大,与地下水水质变异相关的人类活动主要有工矿企业排污和城市生活垃圾堆放。济南东郊是济南市工业密集分布区,除了济南钢铁、中石化山东炼油厂、耀华玻璃、力诺太阳能、已搬迁裕兴化工厂、齐鲁制药厂、盛源化肥厂、蓝星石化厂、福瑞达制药等知名企业外,尚有塑料、化纤、电镀、铸铁、彩钢、消防器材、农药、食品等诸多企业。

20 世纪 60、70 年代,这些企业的污水大都未经处理排放到河流和沟渠,最后汇集到小清河。20 世纪 80、90 年代,以济南泉水为源头的小清河完全丧失自净能力^[15],成为纳污河。城市生活垃圾是市民正常社会生活和消费活动中产生的固体废弃物。垃圾无害化处理之前,城市及乡村生活垃圾无序堆放现象严重。济南市区周边小型铁矿较多,20 世纪 60、70 年代大炼钢铁,小型炼铁厂遍地开花,粗放的冶炼方式,不仅导致大量的废渣堆集、废液排放,成为济南岩溶水直接的污染源,同时,露天采空区大都成为生活及建筑垃圾填埋场所。南部山区的许多洼地也都填埋和堆放着不少

生活和建筑垃圾。据调查资料,济南南部山区共有垃圾填埋场 74 处,其中污染风险大的场地 19 处,污染风险中等的场地 34 处,污染风险小的场地 19 处,垃圾总量为达 $1\ 117\ \text{万}\ \text{m}^3$ 。

从图 6 可以看出济南泉域地质条件,地下水补给径流区灰岩大面积裸露,地表裂隙岩溶发育,或被第四系松散层浅覆盖,一般河谷地带第四系厚度不

超过 10 m,且多为砂砾石层直接覆盖在灰岩之上,大气降水和地表水直接补给地下水,且岩溶水和孔隙水形成互补关系。可以说,济南岩溶水相当脆弱^[16],地表污染物很容易渗入到地下,对地下水造成污染。同时,济南岩溶水径流条件好,补给区岩溶水中的污染物也容易在下游排泄区聚集,使之浓度逐渐升高。

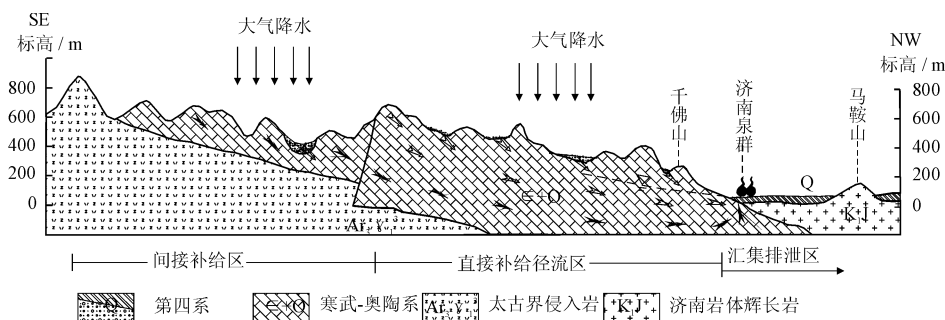


图 6 济南泉域水文地质剖面示意图

6 结 论

济南泉水自 1958 年以来,水化学特征发生了较大变异,不仅水化学类型改变,硫酸盐、硝酸盐等多种特征组分含量成倍增加。

济南泉水水化学特征变异主要由人为污染所致。一方面,济南泉域岩溶水的补给区由于裸露或上覆的松散层较薄,很脆弱,易受污染;另一方面,20 世纪 60、70 年代,济南周边工业区较多,工业和生活污水直排现象较普遍,纳污的沟渠和低洼地带恰恰是地下水的强渗漏带。

济南泉水水化学变异固然有其历史原因和水文地质条件因素,但主要还是缺乏保护意识,由人类活动干扰所致。保泉,不仅要保住泉水流量,使之常年喷涌,还应从源头保护泉水质量,遏制泉水变异势头。

参考文献:

- [1] 徐慧珍,段秀铭,高赞东,等. 济南泉域排泄区岩溶地下水水化学特征[J]. 水文地质工程地质, 2007(3): 15-19.
- [2] 李大秋,高 焰,王志国,等. 济南泉域岩溶地下水水质变化分析[J]. 中国岩溶, 2002, 21(3): 202-205.
- [3] 徐建国,朱恒华,徐 华,等. 济南泉域岩溶地下水有机污染特征研究[J]. 中国岩溶, 2009, 28(3): 249-254.
- [4] Bennetts D A, Webba J A, Stone D J M, et al. Understanding the salinisation process for groundwater in an area of south-eastern Australia, using hydrochemical and isotopic evidence[J]. Journal of Hydrology, 2006, 323(1): 178-192.

- [5] Torssander P, Morth C M, Kumpulainen R. Chemistry and sulfur isotope investigation of industrial wastewater contamination into groundwater aquifers Pitea County, N Sweden[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2006, 88(1): 64-67.
- [6] 马致远,范基蛟. 陕西渭北东部岩溶地下水中硫酸盐的形成[J]. 煤田地质与勘探, 2005, 33(3): 45-48.
- [7] 张翠云,王 昭,程旭学. 张掖市地下水硝酸盐污染源的氮同位素研究[J]. 干旱区资源与环境, 2004, 18(1): 79-85.
- [8] Komor S, Anderson H W. Nitrogen isotopes as indicators of nitrate sources in Minnesota sand-plain Aquifers[J]. Ground Water, 1993, 31(2): 260-270.
- [9] 杨丽芝,李 壮,卫政润,等. 济南城市地质调查报告[R]. 2014, 山东:山东省地质调查院.
- [10] 祁晓凡,杨丽芝,韩 晔,等. 济南泉域地下水位动态及其对降水响应的交叉小波分析[J]. 地球科学进展, 2012, 27(9): 969-978.
- [11] 杨丽芝,曲万龙,刘春华,等. 济南城市工程地质条件分区及轨道交通建设适宜性研究[J]. 水资源与水工程学报, 2012, 23(6): 120-123.
- [12] 饶 竹,李 松,吴淑琪,等. 地质调查中有机物分析方法研究及应用[J]. 地球学报, 2009, 30(3): 291-300.
- [13] 杨丽芝,林尚华,佟照辉,等. 华北平原中部重碳酸钠型水的成因探讨[J]. 水资源与水工程学报, 2013, 24(6): 34-37+42.
- [14] 张 杰,李 冬. 城市水系统健康循环理论与方略[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2010, 42(6): 849-855.
- [15] 崔 燕. 小清河口水质污染现状与亚硝酸盐分布趋势及其来源[D]. 山东:中国海洋大学:2012.
- [16] 李阳兵,邵景安,王世杰,等. 岩溶生态系统脆弱性研究[J]. 地理科学进展, 2006, 25(5): 1-9.