

地下水油类污染的水文地球化学指标

——以山东省淄博市某地下水水源地为例

刘新华¹ 沈照理² 钟佐荣² 傅家谟¹

¹(中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室及广东省环境资源利用与保护重点实验室, 广州五山 510640)

²(中国地质大学环境科学系, 北京 100083)

提要 油类污染地下水的过程中发生了各种物理作用、化学作用和生物作用。本文利用山东省淄博市某地下水饮用水源地油类污染事故的资料, 通过地下水环境对照值的统计, 首次研究了地下水油类污染与其他组分的关系, 以及油类污染地下水造成的地下水地球化学的变化。提出地下水环境对照值可以作为地下水是否受到油类污染的水文地球化学指标。研究区中地下水油类重污染区的 Cl^- 、 CO_3^{2-} 硬度和矿化度升高幅度较大, 而轻微污染区则升高幅度较小; 对于 NO_3^- 则在油类重污染区含量非常低, 而轻微污染区则升高。研究区地下水地球化学环境的变化是由于油类污染过程中离子交换作用和硝化作用与反硝化作用等水文地球化学作用的结果。

关键词 地下水 油类污染 水文地球化学指标

分类号 P 641.3

第一作者简介 刘新华 男 28岁 博士后 环境有机地球化学及环境工程

1 前言

油类是一种复杂的多组分混合物, 其主要组成是各种有机化合物。其中部分化合物具有“三致”作用(致癌、致畸、致突变), 由于多种原因造成油类渗漏进入地下水中, 使得水源地下水水质严重恶化, 造成一系列的环境和社会问题, 因而必须采取经济有效的措施进行治理。但是油类污染机理研究和治理工作的难度大, 在我国只是处于初步研究阶段。

根据先进国家的经验, 较为经济有效的途径是进行现场治理, 而现场治理成功的关键是对水文地质条件和水文地球化学环境的深入了解。本文利用我国某地下水饮用水源地油类污染事故的宝贵资料, 通过地下水环境对照值的统计, 首次研究了地下水油类污染与其他组分的关系, 以及油类污染地下水造成的地下水地球化学环境的变化, 首次提出了地下水油类污染过程中的水文地球化学指标这一概念。地下水油类污染的水文地球化学指标的确定, 为地下水污染监测、地下水污染治理等方面提供了有力的工具。

2 研究区概况

淄博市位于山东省中部。城市、工业和农业用水

大部分以地下水为供水水源。由于某些石化企业排放的含油污水部分渗漏至地下水, 使得水质恶化, 相继出现了一系列的环境和社会问题。

2.1 地质概况

由于某苯乙烯厂生产过程含油污水渗漏, 使得此区域的地下水饮用水源不同程度地受到油类的污染。研究区位于淄博市中部, 西至湖田辛安店, 东至大武窝托, 北至金岭镇, 南至乙烯厂南墙, 面积约 21 km^2 。

2.2 水文地质条件

本区主要分布两个含水岩组: 第四系松散岩类孔隙含水岩组和奥陶系碳酸盐岩类裂隙含水岩组。碳酸盐岩类裂隙含水岩组分布于整个研究区, 除在乙烯厂西南直接出露外, 多隐伏于松散岩类孔隙含水岩组之下, 含水岩段为含泥质白云质灰岩和中厚层青灰色豹皮状石灰岩 ($O_4^1 - O_5^2$), 含水岩组的北界为透水性很弱的石炭系地层。

地下水的补给来源有上游地下水的侧向径流补给、大气降水渗入补给和地表排洪沟的入渗补给。来自南部低山丘陵的侧向补给是一项比较稳定的补给来源。在第四系沉积物比较发育的地区, 大气降雨通过包气带下渗补给孔隙水和岩溶水, 是本区地下水的补给来源之一。目前乙烯厂 1号、2号和 3号排洪沟

接纳洪水和部分污水,下渗补给地下水

人工抽水是地下水的主要排泄途径,由于人工抽水,在研究区及附近区域形成两个降落漏斗,一个以湖田 2 附近为中心(称为湖田漏斗),一个以东风 2 附近为中心(称为东风水厂漏差别)。地下水位标高为 - 15~ 30 m(水位埋深为 40~ 65 m),处于石灰岩顶板以下。

地下水的流向为: 在研究区南部由南向北,至研究区分成两个方向,东部区域向东北方向流至东风漏斗中心,西部区域向西流至湖田漏斗中心。

研究区内岩溶水化学成分均以 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 占主导地位,地下水的 pH 值为 7.25~ 8.16

3 地下水油类污染空间变化

3.1 水质监测项目的确定和水质监测井的布置

早在 1988 年底至 1989 年初,就发现地下饮用水异味很大。经监测,水源地的西夏、壕皋和金岭三片水源地已受到不同程度的污染。但各水质监测部门的分析项目没有统一,很难全面了解水质的变化情况。为了确定本次研究的水质监测项目,根据 1989 年至 1991 年各水质监测部门的监测资料,以含量高、有上升趋势并且被普遍检出三个方面为选择监测项目的主要标准,除了常规分析项目外,选定总油和苯作为指标分析项目。总油的分析采用紫外分光光度法,检出限为 0.05 mg/l;苯的分析采用气相色谱法,检出限为 0.004 mg/l

在研究区及附近 40 km² 的范围内进行农用井和工业井的普查,选定 20 口井为监测井(图 1) 1992 年 8 月至 1993 年 8 月期间,每半个月对 20 口

井进行取样分析。为了研究地下水中油类的垂向分布规律,在金 20 和上庄井两口井进行了分层取样分析。

3.2 水平方向上地下水油类含量变化

从图 1 可以看出:

(1)地下水油类污染范围大。目前仍没有地下饮用水油类的污染标准,由于油类的检出和污水三级排放标准中油类标准都为 0.05 mg/l,故暂且将地下饮用水油类污染的水质标准定为 0.005 mg/l,这样东风水耗地、壕皋水源地和西夏水源地都受到油类的污染,污染面积达 10 km² 以上。

(2)水源地受到不同程度的污染。壕皋水耗地受到的油类污染最为严重,油类含量最高达 2.36 mg/l,向北、向东、向西方向逐渐降低。

表 1 垂直方向上地下水油类含量变化 (单位: mg/l)
Table 1 Vertical distribution of the oil concentration in groundwater

取样深度 (m)	92年 13月	93年 2月	93年 3月	93年 4月
0	0.230	0.388	0.253	0.143
金 20#	10 0.074	0.279	未检出	0.054
20	未检出	0.820	未检出	0.058
0	0.480			
上庄	10 0.210			
20	0.200			

3.3 垂直方向上地下水油类含量变化

为了掌握油类在地下水中垂向上的分布情况,根据现场监测井的取样条件,在金 20 和上庄井对地下水分层取样分析,每口井取样的深度分别在水

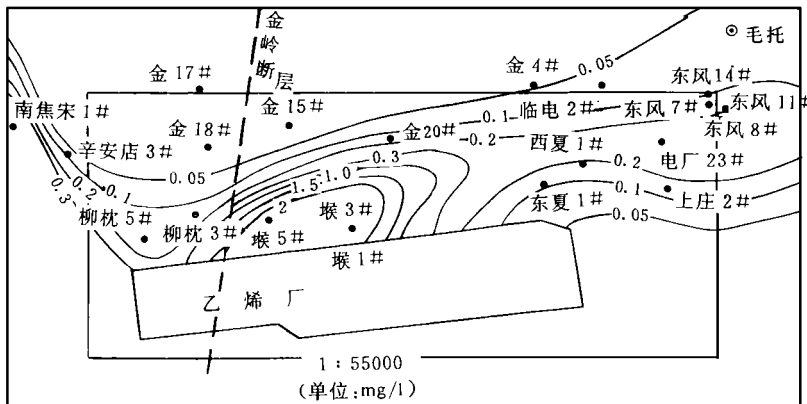


图 1 1993 年枯水期地下水油类浓度分布

Fig. 1 Isogram of groundwater oil concentration in low water level of 1993

位以下 0 m、10 m 和 20 m 在金 2⁰ 和上庄井,油类污染基本上在水位以下 30 m 以内,自上向下油类浓度逐渐降低(表 1)

4 地下水油类污染与地球化学环境的变化

4.1 地下水环境对照值

为研究地下水地球化学环境受人类活动的影响状况,地下水环境对照值只能选择受人类影响较轻的某时间或相近地区地下水组分的含量作为背景值(对照值)。由于本区工业污染产生前的 60 年代的分析项目较少,缺少监测资料,因而利用 1988 年在远离污染源、位于研究区南部的太河水库一带所作的地下水监测值为对照值(表 2)

表 2 地下水环境对照值统计结果(样品数: 12 个)

Table 2 Statistical results of the groundwater environmental background

	Cl ⁻ (mg/l)	NO ₃ ⁻ (mg/l)	矿化度 (mg/l)	硬 度 (以 CaCO ₃ 计, mg/l)	pH
分布类型	正态	对数正态			
平均值	12.96	4.15	336.506	219.5	7.6
标准差	2.96	1.92	18.837	1.93	0.30

4.2 地下水油类污染过程中水质参数的变化

4.2.1 Cl⁻ 的变化

堠 1[#] (堠 3[#]), 西夏 1[#]、电厂 1[#] (电厂 23[#]), 东风 8[#]、电厂 11[#] (东风 7[#]), 东风 14[#] 六口井的位置如图 1 所示。图 2(a) 为 1989 年、1990 年和 1991 年丰水期(12 月份)六口井的 Cl⁻ 变化曲线。从图可以看出,研究区地下水 Cl⁻ 含量普遍升高(对照值为 12.96 mg/l),从堠 1[#] 向东逐渐降低。从电厂 23[#] 至东风 14[#] 地下水 Cl⁻ 含量相差无几,为 20~40 mg/l,而重污染区堠 1[#] 的 Cl⁻ 含量在枯水期为 138.25~388.10 mg/l,变幅为 249.35 mg/l;在丰水期为 145.5~279.71 mg/l,变幅为 134.21 mg/l。不仅含量高,变幅也大。

4.2.2 化学耗氧量(COD)的变化

化学耗氧量反映了地下水有机物的含量,图 2b 为 1989 年、1990 年和 1991 年丰水期(12 月份)六口井的地下水化学耗氧量的变化曲线。地下水中 COD 从堠 1[#] 向东逐渐降低,从西夏 1[#] 至东风 14[#] 为轻微

污染区或未污染区, COD 值为 0.14~0.88 mg/l;而为重污染区的堠 1[#], COD 值为 1.0~1.4 mg/l。枯水期的变化相似。

4.2.3 硬度的变化

图 2c 为 1989 年、1990 年和 1991 年丰水期(12 月份)地下水硬度的变化曲线。从图可以看出,地下水硬度普遍升高,最低值为 251.0 mg/l(以 CaCO₃ 计),而对照值仅为 219.50 mg/l(以 CaCO₃ 计)。地下水硬度从堠 1[#] 的硬度高达 373.0 mg/l(以 CaCO₃ 计)。枯水期具有相同的变化规律。

4.2.4 矿化度的变化

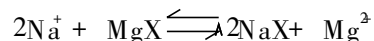
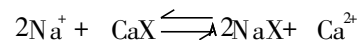
图 2d 为 1989 年、1990 年和 1991 年丰水期(12 月份)地下水矿化度变化曲线。地下水矿化度普遍升高,但幅度不同,最低值为 338.0 mg/l。东部轻微污染区一般为 345.0 mg/l,升高幅度较小;而重污染区堠 1[#] 的矿化度高达 831.77 mg/l,与对照值 336.506 mg/l 相比,升高幅度较大。

4.2.5 NO₃⁻ 变化

图 2e 为 1989 年、1990 年和 1991 年丰水期(12 月份)地下水中 NO₃⁻ 与油类含量变化曲线。重污染区的堠 1[#] 油类含量高达 1.8 mg/l, NO₃⁻ 却小于 1.0 mg/l;而西夏 1[#] 以东的轻微污染区或未受污染区域, NO₃⁻ 高达 18 mg/l 以上。枯水期具有相同的变化规律。与 NO₃⁻ 的对照值 4.15 mg/l 相比,重污染区的 NO₃⁻ 含量减少了,而轻微污染区的 NO₃⁻ 含量却大幅度升高。

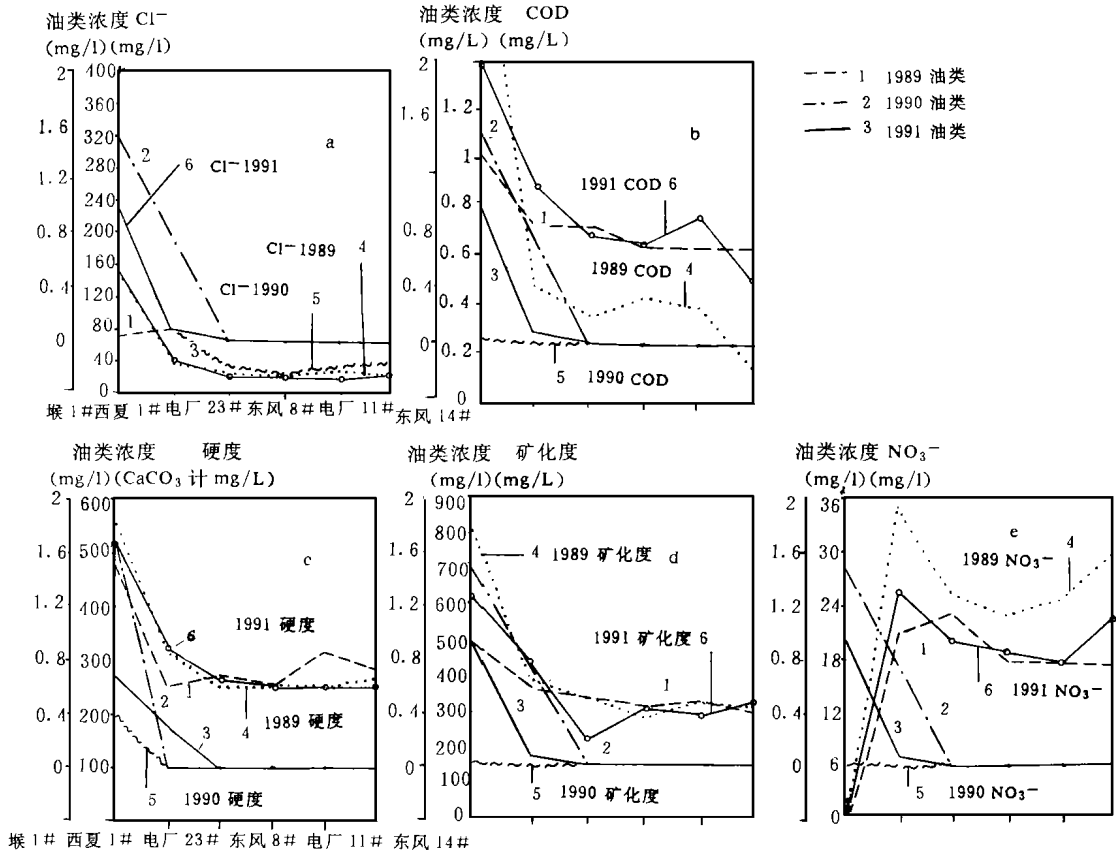
4.3 地下水地球化学环境变化的原因分析

从以上分析可知,与环境对照值相比,研究区地下水中 Cl⁻ 含量、COD 矿化度和硬度在丰水期和枯水期都普遍升高。距污染源近的堠 1[#],其 Cl⁻、COD 矿化度较高,向东逐渐降低。这与乙烯厂污染源中的污染物有关。在含油污水中,不仅含有大量的油类,而且含有大量的 Na⁺、Ca²⁺、Cl⁻(表 3)。发生渗漏后,污水与含钙镁质高的土及灰岩包气带发生离子交换作用^[1],将土层中的 Ca²⁺、Mg²⁺ 交换出来,其反应式为:



因而堠 1[#] 地下水硬度较高,发生水动力弥散作用,使向东硬度逐渐降低。

离污染源近的堠 1[#] 地下水中的 NO₃⁻ 始终在



(a)地下水油类污染与 Cl⁻含量的关系;(b)地下水油类污染与 COD值的关系;(c)地下水油类污染与硬度的关系;(d)地下水油类污染与矿化度的关系;(e)地下水油类污染与 NO₃⁻含量的关系

图 2 地下水油类污染与其他组分的关系

Fig. 2 Relation between the oil pollution and other components in groundwater

表 3 乙烯厂排污系统含油污水化学组分

Table 3 Chemical compositions of the oil sewage in the discharge system of the ethylene work

	污水来源	污水化学组分
I 系统	烯烃厂、第二化肥厂的甲醇、丁辛醇装置和其他辅助生产设施污水、生产污水和污染雨水	水中组分以醇、醛居多,烯烃类物质较少,含有较高的悬浮物
II 系统	氯碱厂环氧氯丙烷装置、氯乙烯装置和聚氯乙烯装置	水中组分以油、Na ⁺ 、Ca ²⁺ 、Cl ⁻ 为主,有机物含量较高

NH₄-N,称为反硝化过程。参加反硝化作用的微生物通常以异氧型微生物为主^[2],因而地下水油类重污染区的 NO₃⁻含量降低了。而过渡到轻微污染区或未污染的东部地区,地下水的 NH₄-N通过自养型微生物氧化为 NO₃⁻-N,称为硝化过程,使得地下水中的 NO₃⁻含量较高

从以上分析可知,地下水环境对照值真实地反映了地下水油类的污染过程及在此过程中发生的水文地球化学作用,可以将地下水环境对照值作为地下水油类污染的水文地球化学指标,特别是 COD, NO₃⁻的环境对照值更能准确地反映地下水的有机物的变化

5 结 论

通过以上的分析,得到以下结果与认识:

(1)地下水油类污染范围大。研究区的东风水源

1 mg/l以下,比 NO₃⁻的环境对照值 4.15 mg/l低得多;而东部轻微污染区或未污染区地下水 NO₃⁻都大于 18 mg/l,比环境对照对照值高得多(图 2e)这可能是由于重污染区地下水有机物含量较高,微生物以有机碳作为能源,将 NO₃⁻-N还原为

地、堰皋水耗地和西夏水源地都受到油类的污染,污染面积达 10 km^2 以上。

(2)通过地下水环境对照值的统计,研究了地下水油类污染与其他组分的关系,以及油类污染地下水造成的地下水地球化学环境的变化,并提出水文地球化学指标的概念。研究区中地下水油类重污染区的 Cl^- 、COD 硬度和矿化度升高幅度较大,而轻微污染区则升高较小。对于 NO_3^- 则在油类重污染区含量非常低,而轻微污染区则升高。因此,油类对地下水的污染引起了地下水地球化学环境发生变化,地下水中 COD NO_3^- 的环境对照值可以作为地下水是否受到油类污染的重要水文地球化学指标。地下水污染的水文地球化学指标的确定,为地下水污

染监测、地下水污染治理等方面提供了有力的工具。

(3)地下水油类组分及其他组分的变化主要取决于污染源的征,污染源化学成分在油类迁移过程中与土及岩层发生离子交换、硝化作用和反硝化作用等水文地球化学作用,也就是说,人类活动对地下水地球化学环境的影响是相当大的。

参 考 文 献

- [1] 沈照理,朱宛华,钟佐葵编.水文地球化学基础.北京:地质出版社,1993,46-49.
- [2] Hutohinson, N. Microbiological Aspects of Groundwater Pollution. in Cole, A. (ed), Groundwater Pollution in Europe, Water Information Center, 1991, 162-167.

Hydrogeochemical Indices of Groundwater Pollution Induced by Oil Sewage Leakage — A Study Case of the Groundwater Source in Zibo City, Shandong Province, China

Liu Xinhua¹ Shen Zhaoli² Zhong Zuoshen² and Fu Jiamo¹

¹(Guangzhou Institute of Geochemistry, CAS, Guangzhou 510640)

²(Department of Environmental Sciences, China University of Geosciences, Beijing 100083)

Abstract

Physical, chemical and biological reactions occur in the process of the oil pollution in groundwater. By using the oil pollution monitoring data of a drinking groundwater source in Zibo City, East of China, the hydrogeochemical change and the relation between total oil concentration and the other components in groundwater were studied for the first time. Some groundwater environmental background values were suggested to be the important hydrogeochemical indices of the oil pollution in groundwater. The more serious the pollution of groundwater, the greater magnitude the increase Cl^- , COD, hardness and TDS. Oppositely, the lower the oil content of groundwater, the higher the level of NO_3^- . The hydrogeochemical change is resulted by hydrogeochemical reactions such as ionic exchange, nitration and counter-nitration.

Key Words groundwater oil pollution hydrogeochemical indices