

DIXIASHUI

WURAN YU FANGZHI JIAOZUOSHI SHIZHENG YANJIU

地下水

污染与防治

焦作市实证研究

中国环境科学出版社

尹国勋
李振山等
编著

前言

我国共查明地下水天然资源量平均值为 8 287.7 亿 m^3 ，其中可采资源量多年平均值为 3 527 亿 m^3 ，全国有 7 亿以上人口的饮用水取自地下水源。目前，我国地下水降落漏斗区 149 个，面积已达 15.8 万 km^2 ，城市 70%~80% 的浅层地下水、30% 的深层地下水已被污染。有关资料表明，全国有 1/4 的城市地下饮用水不符合国家标准，约有 30% 的人口饮用水受到不同程度的污染。不少城市地下水污染面积从数十平方公里到数百平方公里不等，污染因子主要为酚、氯化物、砷、汞、铬、氟、细菌、油类等。部分水资源并不贫乏的地区和城市，由于地下水受到污染，水质不能饮用而出现水质危机，面临着无清洁饮用水可供的严峻局面。

焦作市位于河南省西北部，土地面积 4 071 km^2 ，人口 331 万，市区人口约 70 万。近年来，全市供水总量为 10.8 亿 m^3 左右，其中取用地下水达 7.8 亿 m^3 ，占供水总量的 72%。在焦作市朱村断层以南的广大地区，第四系沉积物厚达 1 000m 以上，深层地下水（本区为岩溶地下水）的储量尚未探明。已探明的本地水资源总量为 10.65 亿 m^3 ，其中地下水资源量为 7.34 亿 m^3 ，人均 322 m^3 ，为全国人均占有量的 15%。平原地带孔隙水地下水较贫乏，加之连年超采量达 2 亿 m^3 ，近 20 年来地下水位年均下降 0.3m。修武县郟封岭地下水漏斗区总面积达 270 km^2 ，漏斗中心地下水埋深 20.86m。温、孟清风岭地下水漏斗区总面积达 730 km^2 ，漏斗中心地下水埋深 21.95m，已成为全省第二大漏斗区。按目前水利工程供水量计算，2005 年和 2010 年，焦作市缺水量分别为 5.86 亿 m^3 和 6.97 亿 m^3 ，缺口较大。

改革开放以来，焦作市各方面的发展日新月异。在市委、市政府的高度重视和环保工作者的积极努力下，环境保护工作取得了骄人的业绩，大气环境、水环境、生态环境等都得到了令人信服的改善。但是，由于以煤为主业的“煤城”发展基础的历史积淀、特殊的自然条件及产业结构调整还未臻完善等原因，环境保护工作任重道远。

目前已查明，焦作市的浅层地下水污染较重，主要污染因子为氟化物、氯化物、大肠杆菌、硫酸盐、总硬度和 Cr^{6+} 、铅、酚等。深层地下水整体水质较好，但已出现受污染的苗头。目前，地表水污染也比较严重。

焦作市潜伏着“水资源危机”和“水质危机”。地下水作为居民生活用水的主体，在地表水体遭受普遍污染的情况下，它的战略资源意义显得尤为重要。水危机将成为制约焦作市社会经济可持续发展和“工业强市”战略的主要因素，已引起了市委、市政府和广大群众的广泛关注。

本书是在河南理工大学和焦作市环境保护局于 2001 年联合完成的河南省环境保护局科技计划项目《焦作市地下水污染趋势、污染机理及预警和防治措施》报告书的基础上精简完成的。3 年来，项目组广泛收集、整理了相关资料；进行了大量的现场调研、采样和室内分析化验；依据水文地质学、水化学、环境地球化学同位素分析和环境质量评价

等理论和方法,对焦作市地下水的水质及污染趋势进行了评价并确定了污染范围;对主要污染因子的污染机理进行了分析;利用同位素分析方法追踪了地下水的地表污染源;提出了地下水污染防治措施以及对 Cr^{6+} 污染地下水和氟化物污染地下水的水质处理方法;基于 GIS 技术平台,建立了数据库,编制了地下水污染预警软件。

本书共分七章,约 30 万字,采用水质分析数据和试验数据 10 万余个,图件 156 幅,表格 119 张。前言由尹国勋编写,第一章由尹国勋、付胜堂编写,第二章由尹国勋、陈程、陆勇敢编写,第三章由杨娜、尹国勋、职音、王海邻、李成杰编写,第四章由李东艳、谭利敏、朱丽霞、贺玉晓、张东、黄广生编写,第五章由李振山、尹国勋、张东、李东艳、王海邻、杨冬生编写,第六章由李振山、尹国勋、谢洪波、贺玉晓、朱丽霞、冯占军编写,第七章由谢洪波、徐招峰编写。全书由尹国勋统稿和审定。

该书编写过程中,得到了市环境监测站、市水利局、市水务公司、市节水办、市气象局、中国地质科学院水文地质研究所等单位以及沈照理、邵龙义、王心义、买文宁、赵云章、仝长水、刘白宙等专家和金毅等同志的支持和帮助。参考了上述有关部门的资料和相关报告,谨对以上单位和个人表示感谢。

目前,国内外对地表水的污染研究比较深入,处理方法也比较成熟,但由于地下水的隐蔽性和不可逆性,对地下水的研究还相对薄弱。由于该项目的复杂性,报告中难免会有错误和遗漏,认识上也肯定会有不到位的地方,敬请读者雅正。

作者
2005 年 9 月

目 录

1 概 论	1
1.1 我国的地下水资源与地下水污染	1
1.2 地下水污染的定义	2
1.3 地下水污染源与污染物	3
1.4 地下水的污染途径和污染方式	5
1.5 追踪地下水的地表污染源	7
1.6 地下水污染物迁移转化研究概况	9
1.7 国内外地下水污染治理技术	12
1.8 焦作市自然条件概况	16
2 地下水污染趋势	26
2.1 岩溶地下水污染趋势	26
2.2 孔隙地下水污染趋势	33
3 地下水水质评价	44
3.1 目前国内外地下水水质现状评价方法及其优缺点	44
3.2 焦作市目前采用的评价方法及存在的问题	54
3.3 模糊模式识别法在焦作市地下水水质现状评价中的应用	59
3.4 模糊综合评判法在焦作市地下水水质现状评价中的应用	71
4 地下水污染机理研究	81
4.1 室内模拟试验设计	81
4.2 地下水氯离子污染原因分析	82
4.3 氨氮、亚硝酸盐氮, 硝酸盐氮污染机理	93
4.4 焦作市孔隙地下水中 Cr^{6+} 的污染机理	113
5 地下水污染源	129
5.1 概述	129
5.2 岩溶水污染源	129
5.3 孔隙水污染源	134
5.4 应用同位素分析方法追踪地下水污染源	139

6 地下水污染防治.....	155
6.1 岩溶地下水污染防治	155
6.2 孔隙地下水污染防治	167
7 基于 GIS 的地下水污染预警系统	214
7.1 目的与任务	214
7.2 技术路线	214
7.3 系统分析	216
7.4 系统设计	221
7.5 系统实现	225
参考文献	226
附图	230

1 概论

1.1 我国的地下水资源与地下水污染

水资源是人民生活和工农业生产的战略资源。我国淡水资源总量近 2.8 万亿 m^3 ，位居世界第四位，而人均仅 2 100 m^3 ，仅为世界人均占有量的 1/4，属于联合国公布的 13 个严重缺水的国家之一。在我国，水资源时空分布不均匀，南方占 81%，而北方仅为 19%。当前，全国 660 多个县级及以上城市中已有 400 多个缺水、110 多个严重缺水，城市缺水总量为 60 亿 m^3 。

目前，我国共查明地下水天然资源量平均值为 8 287.7 亿 m^3 ，约占水资源总量的 30%，可采资源量多年平均值为 3 527 亿 m^3 。全国地下水资源量中，山丘区地下水平均年资源量所占比例较大，占 81.6%；平原区平均年资源量占 18.4%。我国 7 亿以上人口的饮用水取自地下水源。地下水已经成为我国城市和工农业用水的主要水源，全国目前有 2/3 的城市以地下水作为主要的供水水源，约有 1/4 的农田灌溉靠地下水。

水资源和水污染对国民经济的制约作用已经凸现。调查结果显示，我国每年因缺水造成的经济损失达 100 多亿元，因水污染而造成的经济损失多达 400 多亿元。有关资料表明，城市 70%~80% 的浅层地下水、30% 的深层地下水已被污染，90% 的城市地下水不同程度遭受氮、有机烃和微量有毒有害元素污染，地下水环境污染已呈现由点向面、由城市向农村扩展的趋势。水环境恶化和水质污染迅速发展，全国有 1/4 的城市地下饮用水源不符合国家标准，约有 30% 的人口饮用水受到酚、氯化物、砷、汞、铬、氟、细菌、油类等不同程度的污染。不少城市地下水污染面积已达数十平方公里到数百平方公里。北方城市地下水污染重于南方城市。早在 20 世纪 80 年代，对全国 75 个城市地下水源调查表明，有 41 个城市受到不同程度的污染，其中北京、天津、沈阳、西安、太原等城市的地下水中的硝酸盐含量、总硬度普遍升高。20 世纪 90 年代的调查显示，以地下水为水源的 18 个大城市中已有 17 个受到了污染，河北省地下水污染面积已达 391.97 km^2 ，太原市受到不同程度污染的水源数占 7.2%。南方城市地下水污染相对较轻，昆明市 2000 年地下水检测结果显示水样总合格率为 57.25%。我国城市地下水污染日益加剧，据有关部门对 118 个城市 2~7 年的连续监测资料，约有 64% 的城市地下水遭受了严重污染，33% 的城市地下水受到轻度污染，基本清洁的城市地下水只有 3%。

中国地质调查局在全国范围内开展的“中国地下水资源与环境调查”结果显示：目前，我国地下水每年开采 1 000 亿 m^3 ，约占全国用水总量的 15%~20%。全国 185 个城

市的 253 个主要地下水开采地段中, 污染趋势加重的占 25%, 污染趋势减轻的占 18%, 保持基本稳定的占 57%。全国 50 多个城市不同程度出现地面沉降和地裂缝灾害, 出现地下水降落漏斗 180 多个, 地下水的形势不容乐观。部分水资源并不贫乏的地区和城市, 由于地下水受到污染, 水质不能饮用而出现“水质危机”, 面临着无清洁饮用水可供的严峻局面。

地下水作为水资源的重要组成部分, 不仅是主要的饮用水源和工农业生产的原料, 对于我国国民经济和社会发展、安全供水保障具有十分重要的作用, 而且它又是重要的环境要素, 对支撑生态系统、维持水系统良性循环有着突出的作用。

地下水一旦受到污染很难修复, 因此它对生态的破坏和人体健康的影响将更长久、更深远。基于地下水的战略资源特性和我国地下水污染的严峻形势, 地下水的保护和污染治理对保障我国经济的可持续发展显得尤为迫切。国内外对地表水和工业废水的污染防治方面研究早、力度大, 在理论和技术上都比较成熟。由于地下水具有隐蔽性、不可逆性、构成因素的多样性和系统的复杂性, 其污染问题远不如地表水污染表现得直观, 因而长期未受到应有的重视, 使得地下水污染日趋加剧, 污染问题更加突出, 对地下水的污染机理、污染物迁移转化和污染防治方法还处于探索阶段, 在理论和治理方法上还不很成熟。

该书是在《焦作市地下水污染趋势、污染机理及预警和防治措施》科研课题报告的基础上修改和精简完成的。作者将地质学与环境科学相结合, 依据水文地质学、水化学、环境地球化学、同位素分析和环境质量评价等理论和方法, 分析了焦作市地下水的水质及污染趋势, 追踪并确认了地下水的地表污染源, 对主要污染因子的污染机理进行了分析, 针对主要污染因子提出了污染防治措施, 并基于 GIS 技术平台编制了地下水污染预警软件。本书对地下水的污染防治做了尝试, 其研究思路和研究方法可供其他地区同类研究参考。

1.2 地下水污染的定义

不同的学者从不同的角度出发, 给予“地下水污染”不同的定义。争论的焦点主要集中在两个方面: 一是衡量地下水受污染的标准; 二是天然条件下地下水有害组分增加是不是会使其受污染。

德国教授 G.Martthess 在 *The Properties of Ground Water* 一书中的定义是: “受人类活动污染的地下水, 是由人类活动直接或间接引起总溶解固体及总悬浮固体含量超过国内或国际上制定的饮用水和工业用水标准的最大允许浓度的地下水; 不受人类活动影响的天然地下水, 也可能含有超过标准的组分, 在这种情况下, 也可据其某些组分超过天然变化值的现象而定为污染。”他认为, 不管是人类活动或天然条件下, 地下水都会受到污染。衡量地下水受污染的标准, 是国内或国际上制定的饮用水和工业用水标准。

法国 J.J.Fried 教授在 *Groundwater Pollution* 一书中认为: “污染是水的物理、化学和生物特性的改变, 这种改变通常会限制或阻碍地下水在各方面的使用。”

美国学者 D.W.Miller 等在论文中提到: “Contamination 和 Pollution 这两个词是同义

词，意思是指由于人类活动的结果使天然水水质变到其适用性遭到破坏的程度；……地下水通过含水层运动的天然结果，也会使一种或多种组分的浓度增加，这种现象称为‘矿化’。”他认为，人类活动导致的地下水水质变差是污染，而天然条件下一种或多种组分的浓度增加则称为“矿化”。

R.A.Freeze 和 J.A.Cherry 在 *Groundwater* 一书中认为：“凡由于人类活动而导致进入水环境的溶解物，不管其浓度是否达到使水质明显恶化的程度都称为污染物（Contamination），而把污染（Pollution）一词作为污染浓度已达到人们不能允许程度的状况的一个专门术语。”他认为，衡量地下水受污染的标准，是污染浓度已达到人们不能允许的程度。

林年丰等在“环境水文地质学”中认为：“凡是在人类活动的影响下，地下水水质变化朝着水质恶化方向发展的现象，统称为地下水污染。不管此种现象是否使水质恶化达到影响使用的程度，只要这种现象一发生，就应视为污染。至于在天然环境中所产生的地下水某些组分相对富集及贫化而使水质恶化的现象，不应视为污染，而应称为“天然异常”。所以，判断地下水是否污染必须具备两个条件：第一，水质朝着恶化的方向发展；第二，这种变化是人类活动引起的。

在《中华人民共和国水污染防治法》中，对水污染的定义是：“水污染是指水体因某种物质的介入，而导致其化学、物理、生物或者放射性等方面特征的变化，从而影响水的有效利用，危害人体健康或者破坏生态环境，造成水质恶化的现象。”

国家环境保护总局编写的《中国环境影响评价》（培训教材）中对地下水污染的定义是：“地下水的污染物质超过了地下水的自净能力，从而使地下水的组成及其性质发生变化的现象。”

1.3 地下水污染源与污染物

1.3.1 地下水污染源

地下水污染主要是自然因素和人类活动造成的，故地下水污染源可分为自然污染源和人为污染源两大类。

- | | | |
|-------------------|---|---|
| 自然
污
染
源 | { | 环境地质源——岩石是矿物的集合体，各种矿物有其特定的化学成分。赋存于岩石中的水，将其中某些有害物质溶于水中或运移到其他含水层中，造成水体污染。地下水开采可能导致含盐高或水质差的含水层的水进入开采含水层，造成水质污染。 |
| | | 自然灾害源——许多自然灾害可直接或间接造成地下水污染。如火山爆发喷发出大量的熔岩流、火山灰和有害气体，直接或间接地污染地下水。地震产生的地裂缝，导致地面污水流入地下。洪水泛滥增大向地下水的入渗量并夹带污染物进入地下等。 |

人为污染源

- 工业污染源——工业“三废”排入环境。工业废水种类繁多，通常 BOD 和 SS、TOC 较高，还含有大量的有机或无机化合物，这些废水可直接或间接地排入地下水。向大气中排放的污染物可由于重力沉降、雨水洗淋等作用而降落到地面，渗入地下水。固废中的有害物质则可通过天然降水的淋溶等方式而进入地下水。矿床开采产生的尾矿淋滤液及矿石加工厂污水可能成为地下水污染源，矿坑水疏干会使氧进入原来的地下水环境，使某些矿物氧化而成为地下水污染物，如煤中的黄铁矿氧化和淋滤后，使地下水中 Fe 、 SO_4^{2-} 升高，pH 降低，采煤过程中地层中分离出的沉积水，也可能使地下水中的 Cl^- 升高。
- 农业污染源——主要是污水灌溉、农药和化肥的不当使用或过量使用造成的面源污染，然后经大气降水的淋滤作用等进入地下水。
- 交通污染源——交通工具排出的废气、废水和油类等，可能间接进入地下水，影响水质。在北方的冬天，城市路面抛撒防结冰剂，如 NaCl 和尿素，使地表径流中 Na 、 Cl 等浓度增高，渗入地下，使地下水水质变差。
- 生活污染源——通过渗井、渗坑、化粪池、无组织的管道等排放，引起浅层地下水中 SS、BOD、N、P、Cl 和大肠杆菌等超标，对地下水威胁最大的是氮、细菌和病毒。城市雨水和城市利用渗坑排放废水，也会引起地下水的污染。

1.3.2 地下水污染物

地下水污染物种类繁多，按性质可分为三大类：

1. 化学污染物

地下水有机化合物主要是二氯乙烯、三氯乙烯、四氯乙烯和二氯乙烷等，含量甚微，一般为 10^{-9} 数量级。最普遍的无机污染物是 NO_3^- ，其次是 Cl、硬度 ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) 和总溶解固体。微量金属主要是 Cr、Hg、Cd、Zn 等，微量非金属主要是 As、F 等。

2. 生物污染物

主要是细菌、病毒和寄生虫。人畜粪便中的细菌多达 400 余种，病毒 100 余种，生活污水若进入含水层，会污染地下水。

3. 放射性污染物

放射性矿床或含放射性的地层是地下水中放射性污染物的天然来源，核电厂、核试验散落物以及医院、实验室使用的放射性同位素等，也可进入地下水。

1.4 地下水的污染途径和污染方式

1.4.1 地下水的污染方式

地下水的污染主要有两种方式：直接污染和间接污染。

直接污染：污染源中有什么，地下水中就有什么，即地下水中的污染组分直接来自污染源，与污染源一致。污染组分在地下迁移过程中化学性质不发生任何变化。直接污染是地下水污染的主要方式，在地表或地下排放污染物，都可发生直接污染。

间接污染：地下水中的污染物在地表污染源中不高或根本不存在，而是地表污水或固废淋滤液在地下迁移过程中与围岩中的矿物或化学物质发生复杂的物理、化学及生物反应后形成的。如地下水硬度的升高多以这种方式产生。

1.4.2 地下水的污染途径

地下水的污染途径，根据林年丰等人在原苏联学者 E. П. 明金分类基础上修改的分类，可划分为四类：

1. 间歇入渗型

固废、表层土壤或地层中的有毒有害物质，经大气降水或灌溉水的淋滤，周期性地从污染源通过包气带渗入含水层。主要污染对象是潜水。污染组分最初是固废或土壤中的固态物质。因此，要查明污染源就必须分析固废和土壤的成分以及包气带中的淋滤液。

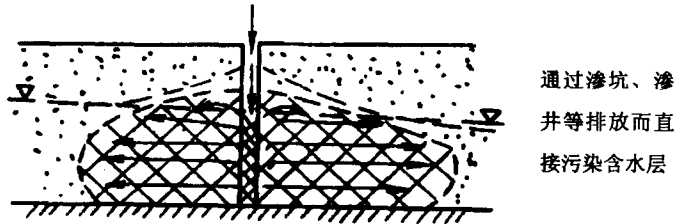


图 1-1 地下水间歇入渗型污染示意图

(引自林年丰等, 1990)

2. 连续入渗型

污染物随污水或污染溶液连续不断地渗入含水层。包气带完全饱水，呈连续渗入的形式；或包气带上部饱水，呈连续渗入的形式，而下部不饱水，呈淋雨状渗入含水层。其污染组分是液态的，常见的是污水池、污水渗坑、污水管、渠的渗漏等。主要污染的对象多为潜水。

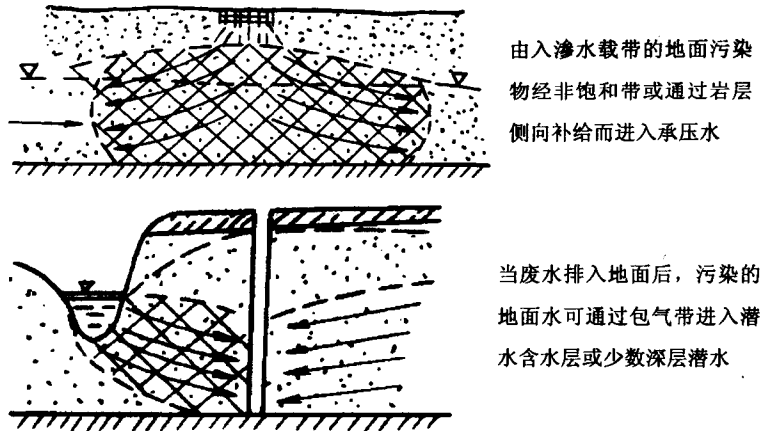


图 1-2 地下水连续入渗型污染示意图
(引自林年丰等, 1990)

上述两种途径的共同特点是，污染物都是自上而下通过包气带进入含水层，地下水污染程度取决于包气带的地质结构、物质成分、厚度及渗透性等。

3. 越流型

包括地下水开采引起的层间越流，水文地质天窗的越流和经井管的越流。污染物通过层间越流的形式转移进其他含水层，这种转移是通过水文地质“天窗”，或通过人为途径（结构不合理的井管、破损的老井管等），或者是人为开采引起的地下水水动力条件的变化而改变了越流方向，使污染物通过大面积的弱隔水层越流转移到其他含水层，其污染源可能是地下水环境本身的，也可能是外来的。它可能污染承压水或潜水。研究这一类型污染的困难之处是难以查清越流的具体地点及地质部位。

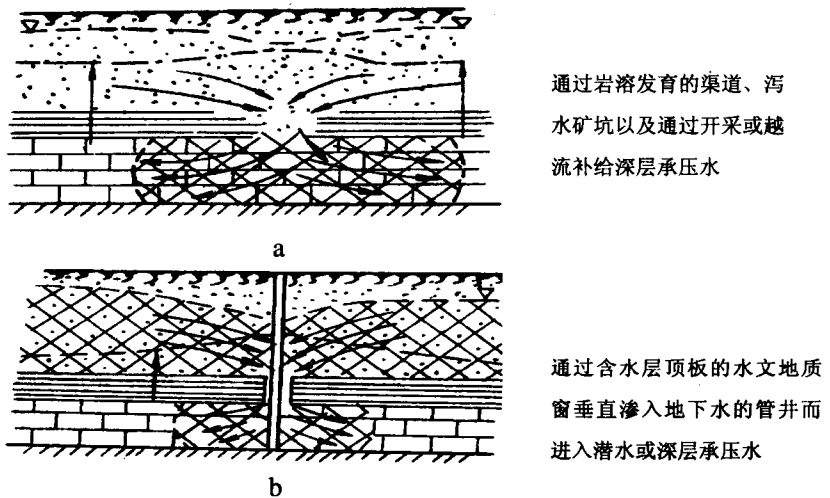


图 1-3 地下水越流型污染示意图
(引自林年丰等, 1990)

4. 径流型

污染物通过地下径流的形式进入含水层。进入的通道可能是废水处理井、岩溶发育的巨大岩溶通道等。海水入侵是海岸地区地下淡水超量开采而造成的海水向陆地流动的地下径流。它可能污染潜水或承压水。此种形式的污染，其污染物可能是天然来源，也可能是人为来源。

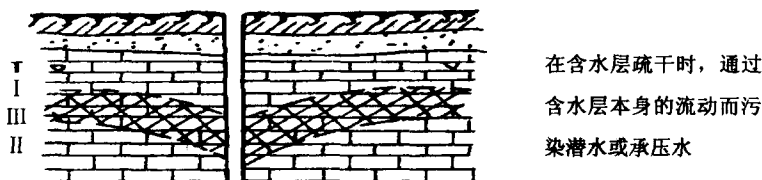


图 1-4 地下水径流型污染示意图

(引自林年丰等, 1990)

地下水污染，往往是几种途径同时作用的综合结果。在治理时，应分清主次，抓住主要的污染途径。另外，由于潜水更接近于地表，受地质条件及人类活动的影响，潜水含水层比承压含水层污染的可能性更大，因此，更应引起及早重视。

1.5 追踪地下水的地表污染源

1.5.1 示踪剂

理想的示踪剂应当是：无毒、廉价、能随水移动，即使以痕量存在也容易被测定出来且不改变地下水的天然流向，在所需要的时间内化学性质稳定；在所研究的含水层中不被所通过的固体吸附和滤出，同时又不在地下水中大量存在。国内室内弥散试验中所用到的污染物主要以可溶性物质为主，如 NaCl、Cl₂、荧光素、钠盐等都很好的符合了上述要求，野外弥散试验大都是利用已污染的水源地作为弥散场地，其示踪剂因污染源的不同而可能采用有毒物质，如氡、氟、Cr⁶⁺等。

1.5.2 利用同位素分析方法追踪地下水的地表污染源

查清污染源是地下水污染防治的前提。目前，常规的地下水污染源调查有两种方法：一是设立大量的监测井，长期动态观测地下水水位和水质的变化；二是通过实验室淋滤实验等，探讨地表污染物在地下水中的运动参数和释放量等。但这些方法普遍都存在着时间长、处理费用高、真实性欠佳等问题。如前者一般需要 3 年以上的“长观”时间，而后者则因无法确切模拟污染物在地下与矿物、岩石及地下水之间的物化反应，其利用价值受到限制。而水的同位素成分可视作水的“指纹”或“DNA”，在判断地下水的补给来源、地下水与地表水之间的联系，以及确定各种污染水源在地下水中的混合比例方面的应用比较成熟，因此在寻找地下水污染源方面有广阔的应用前景。

目前，同位素在环境科学研究中应用较多的领域有水文地质、古气候、古环境及大

气污染的示踪等,其中同位素在水文地质研究中已广泛应用,并形成同位素水文地质学分支学科。它主要研究地表水、地下水、层间水、地热水之间同位素组成的关系,并在开展地下水年龄及水文地质参数的测定、探索各种水体系的起源、成因和运移规律、评价地下水补给来源和补给量、查明地下水(及水库)的渗漏途径,以及水环境保护等方面都已取得很多重要成果。如《环境同位素示踪技术在矿井水防治中的应用》、《环境同位素在某市水源地勘探中的应用》、《环境水文地质研究中的 Cl^- 示踪法》、《秦岭特长隧道地区同位素水文地质研究》等。同位素在示踪环境污染源中的应用同在水文地质中研究地下水的起源的应用类似,目前国内外在这方面的研究不多,随着地下水源日益受到重视,相信在这方面的研究会多起来,《用环境同位素研究灰场灰水对周围地下水的影响》和《示踪实验在淄博裂隙岩溶水污染治理中的应用》等在利用环境同位素来示踪地下水污染源方面做了有意义的探讨。

1. 判断地下水的现代补给来源

如果地下水有几种不同地区的降水补给来源,而且在不同地区形成这些降水的蒸发、凝结条件也各不相同,那么在不同地区降水来源的 $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}$ 图上的直线就会出现不同的斜率和截距,据此就可以判断地下水的补给来源。山西 229 煤田地质队与中科院地质所运用氢氧同位素也曾对山西太原地区地下水资源评价和开发作了研究。其中,太原地区大气降水线为 $\delta\text{D}=7.6\delta^{18}\text{O}+10$; 汾河水的氢氧同位素平均值为 $\delta\text{D}=(-62.3\pm 2.8)\%$, $\delta^{18}\text{O}=-8.23\pm 0.4\%$ 。西山岩溶水的 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 之间呈线性关系,为 $\delta\text{D}=5.56\delta^{18}\text{O}-16.1$ 。可见,西山岩溶水中混入了受强烈蒸发作用的汾河水及浅层水,它与汾河渗漏水及上覆石炭、二叠系裂隙水有明显的水力联系。利用这一原理,可以进行地下水污染源的追踪。地下水源如果遭到地表污水的影响,利用稳定同位素方法,一旦地下水与地表水的 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 存在一定的联系,就可以判定该地下水与地表水之间的水力联系,确定污水的地表来源。

2. 判断地下水与地表水流及水体间的联系

地表水流及水体由于其水面暴露在大气之下,因而存在着明显的蒸发作用,因此地表水中的氘和 ^{18}O 含量总是高于大气降水和地下水。这样就可根据水中的 δD 及 $\delta^{18}\text{O}$ 值以及 $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}$ 图上的斜率来判断它们之间是否存在有水力联系。因为在通常情况下的降水直线为 $\delta\text{D}=8\delta^{18}\text{O}+10$, 如果降水转为地表水并经过蒸发后其直线斜率会发生变化。比如,孙洪星等人利用环境同位素,研究了龙口矿务局北皂煤矿老第三系地下水与上覆第四系含水层、地下水及海水之间的水力联系,通过对其 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值的测定和分析,发现下部老第三系裂隙水与海水有直接的水力联系;上部第四系孔隙水与下部老第三系裂隙水之间基本无水力联系或水力联系较弱;上部第四系孔隙水与海水具有较弱的水力联系。这对于研究海水入侵,有良好的应用前景。潘曙兰等曾利用同位素对莱州湾海水入侵的成因和变化发展作了研究,表明在莱州湾西部的广饶地区属于卤水(古海水)入侵区,该区地下水变咸是由于地下水超量开采导致地下水位降低,使地下卤水入侵所致;在莱州湾东部的龙口地区属于现代海水入侵区;在莱州地区则既存在海水入侵又存在着卤水入侵。

3. 确定含水层补给区的海拔高度

降水中的氘和 $\delta^{18}\text{O}$ 含量与当地的海拔高度有关, 这就是所谓高度效应, 如果地下水由河水补给, 这时受河水补给的地下水中 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 值就会同当地由降水补给的地下水有明显差别。地下水补给区的海拔高度可用下式加以确定:

$$\text{同位素入渗高度} = \frac{\delta S - \delta P}{K} + \text{水点高程}$$

式中: δS ——水点露头(泉)的 $\delta^{18}\text{O}$ 值;

δP ——大气降水中的 $\delta^{18}\text{O}$ 值;

K ——同位素高度梯度, 相应于海拔高度每变化 100m 时的 $\delta^{18}\text{O}$ 值的变化量。

欧洲大部分地区的同位素高度梯度为 (0.2‰~0.3‰)/100m, 我国西藏东部、四川、贵州一些地区的同位素高度梯度约为 0.26‰/100m。通过计算补给高程, 确定补给区域, 也可以确定地下水来源, 这对于地下水污染源的确定也有良好的应用前景。

4. 确定各种来源水的混合比例

用同位素法确定各种来源的混合比例时, 必须具备下列条件: ① 参加混合的两种以上水的氘或 ^{18}O 含量必须存在明显差异; ② 同位素含量必须在时间上保持稳定; ③ 水的同位素成分不因同含水层岩石相互作用而发生改变。

E.涅因等人研究了齐姆鲍河水补给地下水的过程。该河水的平均同位素成分为 $\delta D = -4.7\% \pm 7\%$, $\delta^{18}\text{O} = -7.34\% \pm 0.9\%$, 当地降水为 $\delta D = -24.1\% \pm 0.8\%$, $\delta^{18}\text{O} = -4.43\% \pm 0.7\%$, 当地地下水(潜水)为 $\delta D = -30\%$, $\delta^{18}\text{O} = -4\%$ 。根据这些数据, 他计算了大气降水对地下水的补给比例, 其最低补给值为 $73 \pm 5\%$, 同时根据氘在含水层中按深度的分布 (-31.9% , -39.2% , -46.7%), 计算出了在相应于上述深度上大气降水补给所占的比例为 66%, 23%, 1%。

另外, 朱莉娜等人利用环境同位素研究了某电厂粉煤灰堆放场灰水对周围地下水的影晌。用 $\delta^{34}\text{S}$ 来估算灰水与地下水的混合比例。灰水平均 $\delta^{34}\text{S}$ 值取 6.0‰, 区域地下水背景 $\delta^{34}\text{S}$ 值取 9.7‰。结果发现在灰场附近的 3 口井混入灰水, 其中灰场南农业井灰水混入比例为 30%~40%, 灰场东院井为 40%~50%, 村吃水井为大于 80%, 为今后的治理工作提供了依据。

1.6 地下水污染物迁移转化研究概况

1.6.1 国内外研究现状概述

国内外大多采用黑箱模型来描述地下水中污染物的迁移转化规律, 对于内部机理的研究成果较少。美国的 Jury (1971) 在砂土中拌盐用灌水入渗淋溶试验观测溶质在均匀土壤中的迁移规律; Jaynes (1991) 在野外进行了漫灌条件下 Br^- 的示踪试验; Ellsworth (1996) 在露天试验场进行了微区试验, 研究了 Br^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 随水流在非饱和土壤中的迁移规律。近年来, 土壤学家借助于室内外模型试验, 正在确定土壤的环境容量。美国

等发达国家正在进行表土层的灰箱模型研究,如 Geng 等人对氮循环过程进行土壤地下水系统的氮循环迁移模拟,并在不同区域范围和不同环境条件下进行了应用,得到了满意的结果。该模型由 4 个子模型构成,分别模拟硝酸盐迁移过程中各个环节,即土壤中氮循环和硝酸盐渗出量模型,硝酸盐从土壤到含水层的迁移量模型以及二者的耦合模型。

国内外许多学者对污染物在含水层中的运移、控制、修复进行了大量的研究工作,叶为民等对此做了总结。其中包括:

(1) 污染物在地下水中运移的模拟及预测。利用室内或野外试验测定相关参数,结合数学模型,为地下水资源管理和已污染含水层的修复提供定量依据。

(2) 防止污染源扩散的方案设计。通过计算分析,选择最佳治理方案。

(3) 海水入侵问题。对人工开采地下水后海水与地下水过渡带的运移分析。

(4) 高放射性核废料处置库的选址问题。选择合适的处理库使核废料在其半衰期内与人类生存空间及环境隔离。

(5) 包气带中污染物的运移问题。评价农田施用化肥、农药、污水回灌对地下水水质的影响,以及了解土壤盐碱化过程,并确定排盐改碱过程。

(6) 已污染含水层的修复研究。包括工程措施(客土、换土、隔离法、清洗法、热处理和电化法等)、施加改良剂(沉淀作用、抑制剂、吸附剂等)、农业措施(增施有机肥、控制土壤水分、选择合适形态的化肥等)、生物修复技术。

20 世纪初,国外已开始了对污染物在地下水中运移的研究和应用,研究内容集中在多维弥散、重力分异、吸附效应等水动力弥散问题。国外学者对非亲水相液体 NAPL (Nonaqueous phase liquid) 在地下水中的运移、控制、修复等方面开展了大量的研究工作。

1980 年初,山东地质局、长春地质学院、地质部水文地质研究所、山东大学等单位在济南市郊区进行了为预测地下水污染发展趋势的地下水水质模拟试验研究工作。1982 年武汉水利电力学院应用伽辽金有限元法,求解了在渗流区有抽水井条件下的二维溶质迁移及在自由表面上有入渗补给时二维渗流中的溶质迁移问题。许多学者研究了对流弥散模型并加以修正,以使模型适用于不同的工程情况。目前的对流弥散模型主要应用于:越流含水层中的污染迁移、裂隙岩体中的溶质迁移、海水入侵引起的变密度溶质迁移、填埋场渗滤液的迁移、地下放射性核废料的迁移模拟等。

国内对地下水的污染研究多建立在水动力弥散方程解析解的基础上,利用求得的解析解,计算水动力弥散系数及阻滞因子。由于存在尺度效应,不能把试验所得参数直接应用于现场,但是可以为数值分析污染物的运移提供参数,并将计算出的参数反代回解析解中验证数值解的可靠性。由于水动力弥散方程定解问题的复杂性,只有在十分理想的条件下,才能求得弥散方程定解问题的精确解的表达式,并且由解析解也还不一定能求出弥散系数及阻滞因子,因而限制了弥散试验的研究。

1.6.2 污水灌溉对地下水环境影响的研究

农业生产活动对地下水的影响是通过土壤介质而间接作用于地下水的。在我国的缺水地区不得已采取污水灌溉的方式来满足土地的灌溉要求,而且污水灌溉的面积越来越大,污灌面积已从 1963 年的仅 4.2 万 hm^2 发展到 1998 年的 361.8 万 hm^2 , 占全国总灌溉

面积的 7.3%，特别是 1978—1980 年污灌面积从 33.33 万 hm^2 猛增到 133.33 万 hm^2 。污水灌溉是解决水资源缺乏和污水资源化的重要工程措施，污水中大多含有比较丰富的有机物质，它们在一定条件下分解，能为农作物提供可利用的氮、磷等多种养分，作物增产效果明显。但是由于污水中含有不同种类的污染物质，长期利用这种污水进行灌溉已经在一定程度上造成了土壤环境的恶化，尤其是重金属污染，可在土壤和生物中富集造成对土壤和作物的污染，损害人类健康。

近年来，科研工作者对污染物在土壤中的迁移转化规律及对地下水污染的预测进行了多方面的研究，如聂永丰的《关于污染物在包气带非饱和水条件下的迁移转化的研究》；张志杰的《关中抽渭灌区农田非点源污染及水源保护研究》。对污灌引起的土壤污染的研究主要集中于土壤重金属污染，以及其在土壤植物中的迁移积累。对地下水中氮污染物的迁移转化规律也进行了一定的研究，如中国地质大学沈照理等对城市地下水中硝酸盐的污染问题作了研究，特别是对硝酸盐氮进行了研究。

张红梅、速宝玉等根据污染物在土壤及地下水系统中的迁移途径，分别从表层土、含水层及非饱和带 4 个方面进行了研究。

国外主要对有机污染物在多孔介质中的机理方面进行研究，主要包括有机污染物在多孔介质中存在状态、迁移方式、滞后效应、湿润性和入渗规律进行了详细的论述。Arulanandan 等（1985, 1988）和 Cooke（1991）分别进行了饱和土与非饱和土中惰性离子扩散相似率的验证。Lenhard 和 Parker（1992）对控制多相流动的基本关系进行研究。Gurung 等（1998）研究了 200mg/L 的锌离子在饱和击实砂中的迁移特性，认为鼓型离心机可以用于模拟污染物扩散问题。Loretta 等（1999）对有机污染物在土壤中随地下水的迁移过程进行了研究，通过在污染物质迁移扩散方程中添加一个源项，成功地反映了污染物质本身与土壤的相互作用、自身降解和化学变化等因素。Wang 和 Elzein（2000）分别提出了无规则污染源的污染物迁移随机模型，以及非均质介质中的非耦合瞬态热塑性三维模型。Duro 等（2001）针对多孔介质中反应性溶质吸附为平衡吸附时的情况，建立了弥散随时间变化的污染物迁移模型。Lo 和张建红（2001, 2002）进行了饱和土与非饱和土中模型的模拟试验。Zacharof 等（2004）在考虑废弃物非均质和数据不稳定性因素的基础上，建立了微生物降解和污染物迁移相耦合的随机模型。

在国内，阎先良（1993）通过室内淋滤实验，研究了污染物在粉质轻亚粘土和中砂中的积累、迁移规律。王超（1997）在分析氮物质迁移过程的基础上，借助于土柱物理模型试验装置，试验研究了氮类污染物在土壤中的迁移转化规律。王亚男、王凯荣、陈英旭（2001, 2002, 2003）研究了磷在土壤中的迁移转化机理，对含磷污水淋滤条件下土壤中磷迁移转化进行了模拟实验，分析了磷在土壤中迁移转化的规律。李景印等（2002）通过静态吸附、静态降解和动态土柱试验，研究了磁河废水中有机污染物在土壤饱水条件下的迁移转化行为。在理论研究方面，阮晓红等（1996）通过室内土柱实验，建立了一维饱和土壤层中氮迁移的预测模型。王超等（1996）在分析水分及污染物在土壤中迁移转化规律的基础上，建立了水分及污染物迁移的耦合数学模型。胡永梅、许秀元、胡焱、徐建等（1998, 1999, 2002）介绍了研究土壤中有机污染物迁移行为的各种方法，分析了影响有机污染物在土壤中的迁移转化行为的因素，讨论了土壤和地下水中污染物和溶质迁移的主要模型，并对模型的结构做了一定的阐述。王

红旗等(2003)根据污水土地处理条件下磷的迁移转化模拟试验,提出了定量模拟磷在土壤中迁移转化的联合模型。

我国对污染物在非饱和土壤中迁移转化的研究,尤其是氮、磷、重金属和有机农药污染方面受到重视,对于它们在土壤作物系统的吸附、迁移、转化、归宿和分布规律方面的研究,都取得了较大的进展。如朱济成(1977年)用盆栽法研究了我国北方氮肥地下流失率;吴岳(1981年)在青铜峡县河西七条沟利用从水体取样分析的办法对灌溉条件下氮、磷、钾随水流失污染水体进行了初步研究;聂永丰(1987年)用数值模拟的方法研究了污染物氙在下包气带非饱水条件下的迁移转化问题。近年来,我国土壤物理学者在室内外开展了一些溶质迁移的实验研究,如叶自桐、黄康乐(1987年)分别对饱和、非饱和土壤溶质迁移进行了试验研究数值模拟;叶自桐(1990年)还对传输函数模型(TFM)进行了简化,提出了适于研究入渗条件下土壤盐分对流迁移的传输函数修正模型,根据田间不同矿化度灌溉入渗实验结果,得到了盐分通过0~6cm土层时的时间概率函数;吕家珑等人对土壤中磷的运移进行了研究,王亚男等对含磷污水淋滤条件下土壤中磷的迁移转化进行了模拟试验。

1.7 国内外地下水污染治理技术

国外,尤其是欧美,自20世纪70年代以来在地下水污染点源污染治理方面取得了较大进展,涌现出了许多地下水污染的治理方法。我国在地下水污染调查及地下水污染物迁移转化模式方面已做了些基础性工作,但在地下水污染治理技术及其应用方面则较少。

我国在“地下水污染控制与修复”领域的研究还处于初级阶段。国家自然科学基金委员会地球科学部,于2004年4月8—9日在北京组织召开了“地下水污染控制与修复战略研讨会”,来自国家环保总局、建设部、中国地质调查局等政府部门的有关领导,国内外有关高等院校、科研院所的专家,针对地下水污染控制与修复的基础理论和技术等问题进行了深入探讨。1991—1995年,国家环保局在山东淄博组织过一项地下水修复项目,监测资料表明,该地区地下水中石油类污染物平均浓度达到1.0mg/L,最高达30mg/L。项目组分别采用了水动力控制法、原位生物法和原位化学法,在10km²的范围内布置了213口抽水井和监测井。朱琨等人主要研究了原位化学修复中各种化学药剂的使用,结果表明,以二氧化氯为主的混合气(大部分二氧化氯和少量氯气、臭氧、过氧化氢的混合气)是一种经济有效的氧化剂,不但成本低,而且能有效地降低石油及苯系类污染物,80余种有机物大部分都得到了降解,并且不会生成有毒及诱变致癌物质。

台湾学者C.M.Kao和S.E.Lei最近提出了泥碳生物屏障的原位生物修复技术,该技术能有效地降解地下水污染物中广泛存在的氯化污染物,如三氯乙烯(TCE)和四氯乙烯(PCE)等。其原理是利用微生物的共代谢作用。因为TCE和PCE均不能作为微生物的生长基质,所以需要为微生物提供另外的碳源,微生物利用提供的碳源生长,然后再去降解TCE和PCE等污染物。

张朝阳等在1999年从土壤改性的角度进行了地下水污染防治试验。以表面活性剂改