

文章编号: 1001-1986(2010)02-0046-04

淮北平原浅层地下水中铁和锰的空间 差异性及其影响因素

刘 进, 许光泉

(安徽理工大学地球与环境学院, 安徽 淮南 232001)

摘要: 通过常规和地统计学分析, 查明淮北平原浅层地下水中铁锰含量的空间差异性, 得出变异函数图符合指数模型, 二者都由结构性因素引起。对其空间分布特征进行分析表明, 铁、锰在空间呈现相同的分布趋势, 超标区主要分布在地势低洼地和低山丘陵区, 其含量与岩土成分、地下水所处的氧化还原环境、地下水径流条件、酸碱性等有关。

关键词: 淮北平原; 浅层地下水; 铁、锰; 空间差异性

中图分类号: P641.3 文献标识码: A DOI: 10.3969/j.issn.1001-1986.2010.02.012

Analysis of spatial variability of iron and manganese in shallow groundwater and its influential factors in Huaibei plain

LIU Jin, XU Guangquan

(Earth and Environment College, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China)

Abstract: Spatial variability of iron and manganese have been analyzed by traditional and geostatistics methods. The results shows that both fit to the exponential model. In space, the distribution characteristics of both in the research are similar, and their contents are related to geotechnical components, runoff condition of groundwater and acidity-basicity.

Key words: Huaibei plain; shallow groundwater; iron; manganese; spatial variability

Fe、Mn 是人体所必需的元素, 但若饮用水中这两种元素含量超标会对人体健康造成威胁。据调查, 我国农村生活饮用水的水源主要以地下水为主, 饮用地下水的人口占 74.87%^[1], 其中饮水不安全人口占农村总人口的 34.3%^[2], 而地下水 Fe、Mn 含量超标是影响地下水水质的重要因素。淮北平原浅层地下水丰富, 浅层含水层为居民主要供水层, 但有不少地区 Fe、Mn 含量超标。本文利用统计方法对浅层地下水中 Fe、Mn 元素的空间差异性特征进行分析, 为该区农村饮水安全评价提供参考依据。

1 研究区概况

安徽淮北地区面积 34 721 km², 位于华北平原的南部, 除东北边缘及局部分布有低山丘陵区外, 绝大部分属洪冲击平原, 地势平坦开阔, 地形由西北向东南倾斜。淮北地区属暖温带半湿润季风气候区, 平均降水量 859.5 mm/a, 平均蒸发量 1 038.4 mm/a。研究区地下水为第四系松散岩类孔隙水和基岩裂隙岩溶水, 孔隙水广泛分布于平原区, 具有供水意义的含水岩组主要为新近系(N₂)—第四系(Q₂)及

湖相松散岩类孔隙含水岩组。按照埋藏条件不同, 以分布稳定的粘性土为界, 把孔隙水划分为浅层、中深层和深层含水组。浅层含水层组为该区生产和生活主要供水源, 岩性为亚粘土层、亚砂土层及粉细砂层, 主要接受大气降水、地表水体入渗补给, 以潜水蒸发、人工开采为主要排泄途径。

2 研究方法

本次研究对象为第四系松散岩类浅层地下水。在调查水文、地质、地形地貌及地下水径流条件的基础上, 采用随机抽样布点的方法, 共从农村机井采集 151 个样品, 采样深度为 8~20 m。现场加光谱纯硝酸调 pH 值使之小于 2, 水样中的 Fe、Mn 含量按 GB/T 5750-2006 国家生活饮用水标准, 采用原子吸收分光光度计测定。

3 结果分析与讨论

3.1 数据处理

数据分析采用常规统计学方法和地统计学方法, 利用 SPSS 统计软件对数据进行统计分析; 利

收稿日期: 2009-09-04

作者简介: 刘 进(1985—), 女, 山东聊城人, 硕士研究生, 从事地下水污染与防治研究。

用 GS+ 软件进行半方差分析。表 1 为淮北平原浅层地下水中 Fe、Mn 含量的统计特征。

3.2 统计结果分析

统计结果表明,研究区内浅层地下水中 Fe 含量介于 0.04~1.00 mg/L, 平均值为 0.29 mg/L, 低于地下水 Ⅲ类水标准, 总体水平较低。在 151 个水样中, 达到欧盟生活饮用水水质标准(<0.2 mg/L)的采样点

占 43.05%; 达到我国和美国生活饮用水水质标准(<0.3 mg/L)的采样点占 66.23%; 若以我国农村小型集中式供水和分散式供水的水质指标限值 0.5 mg/L 作标准, 82.78% 的采样点符合我国农村饮用水水质要求, 17.22% 的采样点地下水 Fe 含量超标, 比我国生活饮用水指标限值(0.3 mg/L)高 3.33 倍(表 1、表 2)。

表 1 淮北平原浅层地下水中 Fe 和 Mn 含量特征统计表
Table 1 Statistics of iron and manganese contents in groundwater

元素	采样点数 /个	最大值 /mg·L ⁻¹	最小值 /mg·L ⁻¹	均值 /mg·L ⁻¹	变异系数 C _v /%	峰度	偏度	Ⅲ类水标准 /mg·L ⁻¹
Fe	151	1.00	0.04	0.29	65.43	1.555(偏态分布)	1.828(偏态分布)	≤ 0.3
Mn	151	1.06	0.01	0.14	57.22	0.19(对数正态)	0.10(对数正态)	≤ 0.1

表 2 淮北平原浅层地下水中 Fe 和 Mn 含量范围统计表
Table 2 Statistical results of different range of iron and manganese contents in groundwater

Fe/mg·L ⁻¹	采样点/个	比例/%	Mn/mg·L ⁻¹	采样点/个	比例/%
0.1~0.2	65	43.05	0.00~0.05	25	16.56
0.2~0.3	35	23.18	0.05~0.10	58	38.41
0.3~0.5	25	16.56	0.10~0.30	41	27.15
0.5~1.00	26	17.22	0.30~1.79	27	17.88
合计	151	100	合计	151	100

浅层地下水中 Mn 含量介于 0.01~1.06 mg/L, 平均值 0.14 mg/L, 总体超标严重, 且超标区分布较广。在 151 个水样中, 达到欧盟和美国生活饮用水水质要求(<0.05 mg/L)的采样点占 16.56%, 达到我国生活饮用水水质标准(<0.1 mg/L)的采样点占 54.97%, 达到我国农村小型集中式供水和分散式供水的水质指标限值(<0.3 mg/L)的采样点占 90.07%, 17.88% 的采样点超过我国生活饮用水指标限值, 最高达 23.9 倍。

3.3 结果讨论

3.3.1 Fe 的空间分布特征

根据欧盟、我国及美国生活饮用水标准及我国农村集中供水或分散式供水水质指标标准把地下水中 Fe 的含量划分为 4 类, 其浓度分别在 0.1~0.2 mg/L、0.2~0.3 mg/L、0.3~0.5 mg/L 和 0.5~1.0 mg/L, 如图 1 所示。从图上可以看出, 浅层地下水中 Fe 含量呈块状分布, 含量由中部涡阳—蒙城—凤台一线向西和萧县—濉溪—灵璧—泗县一线向东逐渐增加。高 Fe 区主要分布在淮北的西部河间洼地区的临泉县和东北部低山丘陵区的萧县, 并在临泉县出现最高值 1.0 mg/L, 超标面积约占整个面积的 25%; 中部 Fe 含量范围在 0.1~0.5 mg/L, 符合我国生活饮用水标准, 达标浅层地下水面积约占 75%。

3.3.2 Mn 的空间分布特征

据欧盟、我国和美国生活饮用水标准及我国农村集中供水或分散式供水水质指标标准, 把地下水

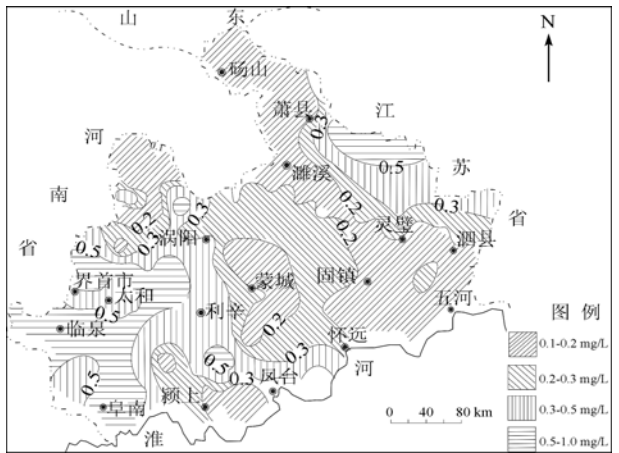


图 1 淮北平原浅层地下水中 Fe 的空间分布特征

Fig. 1 Distribution of iron spatial characteristics in shallow groundwater

中 Mn 的含量划分为 4 类, 即 0.00~0.05 mg/L、0.05~0.10 mg/L、0.10~0.30 mg/L 和 0.30~1.79 mg/L。从图 2 中可以看出, Mn 超标区为不连续的块状分布, Mn 和 Fe 有相同的分布趋势, 即超标区都分布在淮北地区西部的临泉县和北部的萧县。但对比 Fe 的空间分布图, 可以看出, 在淮北地区的东部出现 Mn 超标区, 表现为泗县 Mn 超标严重, 总超标面积约占总面积的 20%; 并以此为线向中部呈减小趋势, Mn 含量的总体分布特征与 Fe 相同。

3.4 半方差分析

地统计学是研究空间变异最常用的方法, 而变

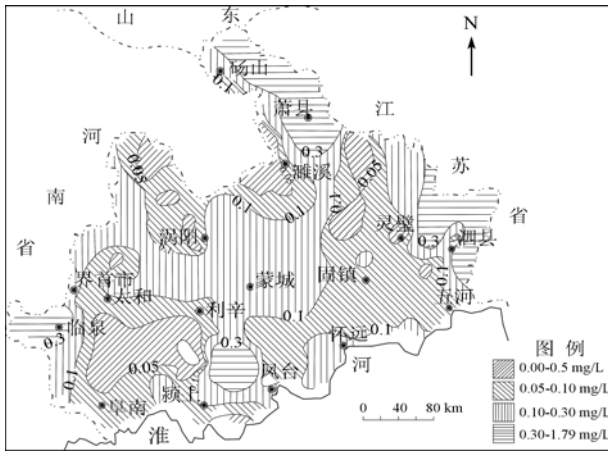


图 2 淮北平原浅层地下水中 Mn 的空间分布特征
Fig. 2 Distribution of manganese spatial characteristics in shallow groundwater

异函数是地统计学分析的主要内容，它既能描述区域化变量的结构性，也能描述其随机性^[3]。地下水中 Fe、Mn 含量不仅是空间的函数，也是时间的函数，具有结构性和随机性的二重性。理论上变异函数的公式表示为：

$$r(x, h) = \frac{1}{2} E [Z(x) - Z(x+h)]^2,$$

利用 GS+ 软件求出滞后距离 h 和变异函数值 $r(h)$ ，根据决定系数最大，残差和块金值最小的原则，利用各种模型对求出的散点图进行拟合，选取最优模型。图 3、图 4 为 Fe、Mn 的变异函数图，表 3 为浅层地下水中 Fe、Mn 变异函数参数表。参数 $C_0/(C_0+C)$ 反映块金方差占总空间异质性变异的大小，如果该值较高则表明由随机性因素引起的空间异质性起主要作用，反之，则表明有结构性因素引起的空间异质性起主要作用。当比值小于 25% 时为强烈的空间相关性，表明结构性因素占主要地位；比值为 25%~75% 时为中等的空间相关性，比值大于 75% 时为较弱的空间相关性，表明由随机性因素引起空间异质性^[4]。

从表中可以看出，Fe、Mn $C_0/(C_0+C)$ 分别为 27.33% 和 9.85%，为中等空间相关性和强烈的空间相关性。由图 3 和图 4 可知，Fe、Mn 含量的变异函数模型均符合指数模型，且变异函数值随滞后距离的增加而趋于平稳。对比两图，Fe 的块金值小于 Mn，变程大于 Mn，说明 Fe 在相对较大的空间尺度上具有相关性，结构性因素对其有一定影响；在较小尺度范围内 Mn 存在空间相关性，但整个研究区内空间相关性主要受结构性因素影响。

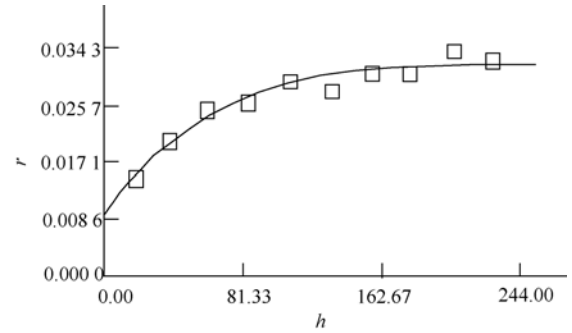


图 3 淮北平原浅层地下水中 Fe 变异函数图
Fig. 3 Semivariogram of iron in shallow groundwater

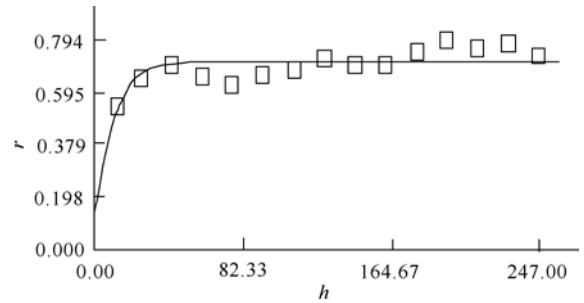


图 4 淮北平原浅层地下水中 Mn 变异函数图
Fig. 4 Semivariogram of manganese in shallow groundwater

4 影响因素分析

浅层地下水是表生环境中最活跃的一种因素，地下水中 Fe、Mn 的含量与岩土成分有关外，还与地下水所处的氧化还原环境、地下水径流条件、地下水化学成分、酸碱性等有直接的相关性。

4.1 岩土成分

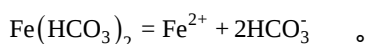
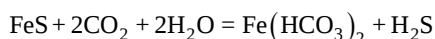
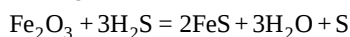
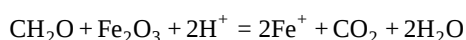
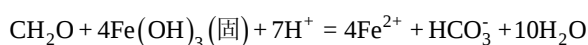
该区地表广泛被第四系松散物所覆盖，成土母质为黄土性古河湖相沉积物，土壤类型以潮土和砂礓黑土为主，土壤的粉砂及粘粒含量较高。淮北平原农业发达，地质体中含有丰富的有机质，有机碳含量大于 6 g/kg^[5]，并富含大量的赤铁矿、钛铁矿等富铁矿物。淮北地区北部和低山丘陵区富含潮土，在土壤剖面上可以看到锈纹、锈斑、铁锰斑及粒状铁锰结核等，土壤 pH 值较低，在大气降水淋溶的作用下，土壤有机质把铁氧化物还原成可溶性铁离子，游离出 Fe^{2+} 进入到地下水中导致该地区局部地下水 Fe 含量超标。在平原中部的砂礓黑土 pH 值较高，为 7.2~8.4，少有 Fe^{2+} 游离出来进入地下水，因此地下水中 Fe 含量相对较低，符合农村小型集中式供水和分散式供水的水质指标限值。

表 3 淮北平原浅层地下水 Fe 和 Mn 变异函数参数
Table 3 The semivariogram model of iron and manganese and its parameters

元素	块金方差 C_0	基台值 C_0+C	块金方差/基台值 $C_0/(C_0+C)$	决定系数 R^2	残差 RSS	变程 a	模型
Fe	0.008 92	0.032 64	27.33%	0.933	1.814×10^{-5}	216.9	指数模型
Mn	0.07	0.711	9.85%	0.477	0.032 3	30.9	指数模型

4.2 氧化还原环境

Fe、Mn 均是变价元素,在氧化环境中形成难溶的化合物,不易迁移,但在还原环境中能形成易溶的化合物,迁移能力明显增强。根据试验结果,Eh 值介于-47~103 mv。在表层土壤有机质中厌氧细菌的作用下,该区浅层地下水处于相对弱还原环境,在这种环境下,有机质可促进 Fe、Mn 离子的稳定性。由于降水渗入含有有机质的土壤,经过溶滤作用,溶解地层中的铁氧化物;并且有机质发生厌氧反应,分解产生大量 CO₂ 和 H₂S 等还原物质,使铁锰化合物被还原成可溶性盐;在缺氧环境下有机质分解产生大量 CO₂,使高价 Fe 继续被还原并形成重碳酸亚铁而溶于水离解出 Fe²⁺和 Mn²⁺,随着地下水的流动,Fe²⁺和 Mn²⁺在地下水中聚集,形成了该区局部地方 Fe、Mn 含量超标的现象,其反应以 Fe 为例^[6]:



4.3 径流条件

从图 1、图 2 中看出,Fe、Mn 含量超标区主要分布在河间平地 and 低山丘陵区等地势低洼地。由于地形平缓,地下水水力坡度小,循环交替迟滞,径流条件差,与空气接触面小,在西北高东南低的地形条件下,Fe²⁺、Mn²⁺随地下水径流被带至低地,在低地地区富集。此外,境内分布多条支流,不同程度切入地下水含水层,与地下水形成水力联系,通过降雨和地表水的入渗,Fe、Mn 矿物被带入地下水,并发生水岩交互作用,是引起地下水中 Fe、Mn 含量增高的原因之一。

4.4 pH 值变化的影响

元素 Fe、Mn 在水中的存在形式除受氧化还原环境的影响,还受 pH 值的影响。在酸性条件下(pH 为 3~5)易发生吸附反应。当 pH 值增大时,水体中 H⁺的竞争力小于金属离子,水体中悬浮物或固体颗粒物对离子的吸附作用增强;在中性或偏碱性的条件下,Fe、Mn 容易发生水解,当 pH 为 6~8 时,有利于 Fe²⁺的溶解富集。淮北地区浅层地下水 pH 值在 6.8~8.4 之间,在处于相对较弱的还原环境下,有利于高价 Fe、Mn 的溶解还原,使得地下水中 Fe²⁺、Mn²⁺含量升高。

4.5 盐效应

引起地下水中 Fe、Mn 含量增高的又一个重要

的因素是“盐效应”,如 Cl⁻和 TDS 的升高会引起地下水中 Fe 离子浓度增大,造成 Na⁺、Ca²⁺将吸附体上的 Fe 离子置换下来,转入地下水中。“盐效应”越强,离子交换吸附作用越大,释放出来的 Fe²⁺越多^[6]。本次试验结果表明,Cl⁻和 TDS 之间存在一定的正相关性($r=0.50$, $p<0.01$),Cl⁻升高,导致 TDS 升高。但微咸水面积只占研究区的 10.6%,主要集中在宿州、淮北、亳州和阜阳等地。在这些地区表现为随着 TDS 的升高,Fe、Mn 含量有着不同程度的升高且出现超标现象。整体上,Cl⁻和 TDS 与 Fe、Mn 含量并未呈现出良好的相关性,“盐效应”对 Fe、Mn 的富集影响不大。

5 结论

a. 淮北平原浅层地下水 Fe、Mn 含量的统计结果表明,Fe 属于偏态分布,Mn 属于对数正态分布。Fe 的平均含量为 0.29 mg/L,总体满足我国生活饮用水标准;Mn 的平均含量为 0.14 mg/L 超过我国生活饮用水标准。

b. 据地统计学结果,Fe、Mn 的半方差函数均为指数模型,但 Mn 的拟合系数较低;由块金值与基台值的比值表明,二者的空间异质性主要由结构性因素引起。

c. 通过 surfer 软件得到的空间分布图,发现 Fe、Mn 空间结构均呈典型的块状或带状分布;二者的分布特征与研究区内岩土成分、地下水氧化还原条件及酸碱性等有直接的关系,盐效应对其含量影响不大。

参考文献

- [1] 胡玉福,邓良基,张世熔,等. 四川盆地西缘浅层地下水铁、锰含量的空间变异特征[J]. 生态学报, 2009, 29(2): 122-128.
- [2] 李晶,岳恒,王建平,等. 农村饮水安全现状分析及解决对策[J]. 中国水利, 2006(11): 26-29.
- [3] 王政权. 地统计学及在生态学中的应用[M]. 北京: 科学出版社, 1999.
- [4] 王水献,王云智,董新光,等. 开孔河流域浅层地下水矿化度时空变异及特征分析[J]. 水土保持研究, 2007, 14(2): 293-296.
- [5] 杜国华,张甘霖,骆国保. 淮北平原样区的土系划分[J]. 土壤, 1999, 31(2): 70-75.
- [6] 曾昭华. 长江中下游地区地下水中铁锰元素的形成及其分布规律[J]. 长江流域资源与环境, 1994, 3(4): 326-329.