

地下水有机污染的水文地球化学标志物探讨

——以河南油田为例

郭华明¹, 王焰新¹, 陈艳玲², 王玉梅³

(1. 中国地质大学工程学院, 湖北武汉 430074; 2. 中国地质大学材料科学与化学工程学院, 湖北武汉 430074; 3. 河南石油勘探局设计院, 河南南阳 473132)

摘要: 经过野外现场调查和取样分析及室内研究得知南阳油田地下水已遭受不同程度的有机物污染, 且污染范围可能进一步向油田南部扩散。根据近似地下水流线方向上地下水中总油质量浓度和 Fe、Mn 等无机组分的变化势态, 结合含水介质化学分析结果, 发现硫酸盐、Fe 和 Mn 可作为地下水有机污染的地球化学标志物。在含水介质中 Fe 和 Mn 质量浓度较高的地方, 地下水有机污染物降解速度快, 含水介质中 Fe 和 Mn 的氧化物和氢氧化物的还原作用导致了含水层介质中 Fe 和 Mn 的缺乏和地下水中溶解 Fe 和 Mn 的积聚; 在含水介质中 Fe 和 Mn 质量浓度低的地方, 地下水中的有机物质量浓度并没有降低, 相应地地下水中溶解 Fe 和 Mn 的质量浓度也很低。同时, 由于有机污染物的存在使地下水中硫酸盐被还原, 导致地下水中硫酸盐质量浓度偏低, 且地下水中 Fe 对有机物污染的敏感性比 Mn 强。

关键词: 吸附; 降解; 地球化学标志物; 氧化还原; 敏感性。

中图分类号: P641.3 **文献标识码:** A

文章编号: 1000-2383(2001)03-0304-05

作者简介: 郭华明(1975), 男, 现正攻读水文学与水资源专业博士学位。

地下水作为地球表层系统中最活跃的环境因子, 时时刻刻与周围地质体发生各种复杂的相互作用, 这些作用包括离子交换、吸附解吸、氧化还原、溶解沉淀及成络作用等。精细描述这些水文地球化学作用, 常常是水资源管理和污染控制的重要基础和出发点。国内外的大量研究表明, 水化学指标和某些特征组分可以作为水文地球化学标志物, 用于识别水文地球化学作用^[1,2]。

河南油田经过二十余年的勘探、开发, 所带来的一系列生态环境问题, 已日益引起有关部门的关注。其中, 石油开采、储存、管道运输及提炼过程中的突发事件, 及化肥农药的使用等导致盆地范围内的地下水出现较为严重的有机物污染: 个别居民点的饮用水已带有难闻的油腥味; 原为主要供水水源地的魏岗水源地, 部分水井因水质恶化而于 1996 年被迫放弃使用。因此, 查明该地区地下水有机污染的时空分布规律及相关的水文地球化学作用, 已成为该油

田实施社会、经济可持续发展战略中亟待解决的实际问题。本文即通过识别水文地球化学标志物, 对有机物在地下水中的行为和有机—无机组分的相互作用进行探讨。

1 水文地质背景

研究区位于南阳盆地的中南部, 600 m 深度内主要沉积地层为中更新统(Q_2) (岩性以中粗砂、含砾中粗砂为主, 砂层松散、饱水, 局部层段含亚粘土、粘土, 粘土中含铁锰质结核。砂层颜色以棕黄色、褐黄色为主。)、早更新统(Q_1) (岩性以棕黄色、灰绿色的中粗砂、中砂为主, 局部含亚砂土和亚粘土) 及第三系上寺组 (岩性以棕黄、浅灰色中粗砂、细砂为主, 砂层中泥质含量较多。中粗砂多呈半胶结状, 较密实)。另有晚更新统(Q_3) 和全新统(Q_4) 分布在河流的漫滩及阶地区。区内松散沉积厚度大, 地下水也主要储存在上述沉积层的砂层孔隙之中, 地下水丰富。另外区内地面之下普遍存在有一厚约 10~35 m 的粘上、亚粘土覆盖层, 该套地层由于局部含砂而含一

定的地下水. 研究区主要存在 3 个含水层段: Q_2 含水层段、 Q_1 含水层段、第三系上寺组含水层段. 其中 Q_2 含水层顶、底板埋深介于 26~113 m. 地下水主要接受大气降雨的补给, 在雨季也受河流的侧向补给. 地下水总体从北向南径流, 局部出现降水漏斗. 人为抽取地下水为本区地下水的主要排泄方式.

区内地下水主要为 $HCO_3^- - Ca^{2+} - Na^+$ 型和 $HCO_3^- - Na^+$ 型, 个别浅层水为 $Cl^- - HCO_3^- - Ca^{2+} - Na^+$ 型. 水化学类型的差异, 反映了两种类型地下水所处的水文地质条件和地球化学环境的差异: 前者主要在地下相对封闭的承压环境下受补给水以及阳离子交换吸附等因素和作用的影响; 后者主要在地下浅部相对开启的环境下直接受地表水污染, 且污染比前者严重, 高浓度 Cl^- 的形成可能由溶滤作用形成, 与表层土壤化学成分有很大关系.

2 区域水化学特征

2.1 取样点分布

取样工作于 1998 年 9 月进行. 取样区北至五一村, 南至涧 8 井, 西至魏茨圆, 东到医 2 井, 总面积约 40 km². 共采集水样 19 个, 其中包括 2 个地表水样, 2 个当地居民饮用水样, 抽取的是上层滞水; 15 个南阳油田供水井水样, 抽取的是 Q_2 含水系统中的水, 水样为多个含水层的混合水. 取样点分布如图 1.

2.2 水化学特征

对本次水样的水化学分析结果如表 1.

为了确定各水样之间的相互联系程度, 有效鉴别各水样的取水层位, 我们对所取的 19 个水样(其中每个水样分析了 17 组变量)进行了 Q 型系统聚类分析, 分析结果表明: 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 及 15 关系密切; 而 18, 19 相关程度较高; 5, 16, 17 聚类水平高. 另外, 将所有水样点投至 Piper 三线图上(图 2), 也可明显看出, 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 及 15 几乎落在同一区, 而 18, 19, 5, 16, 17 号样与它们相距较远. 这种结果确实与我们的实际资料一致, 如涧河下游、涧河上游为地表水; 魏茨圆、小高村为当地农民开挖的浅层(开挖深度为 10 m 左右)小型供水井, 水电 S7 为油田最近挖掘的深层(开挖深度大于 100 m)大型的供油田职工使用的饮水井, 其他都为油田 20 世纪 70 年代建成的供水井. 显然, 水电 S7 井有别于其他深水井. 对密

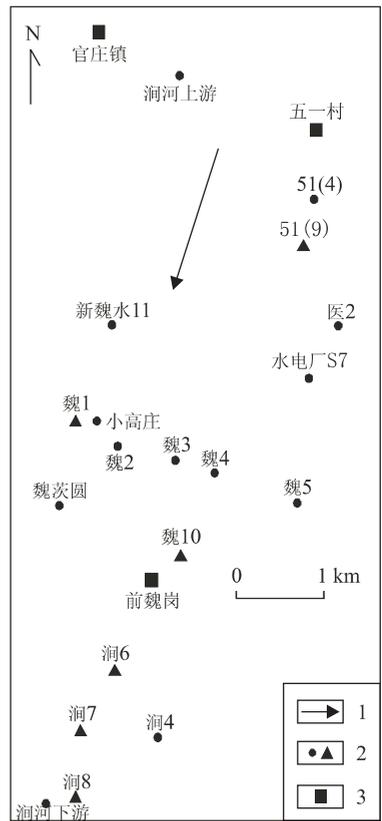


图 1 取样点分布

Fig. 1 Location of sampling

1. 地下水流向; 2. 取样点(▲为近似流向上的取样点); 3. 地名

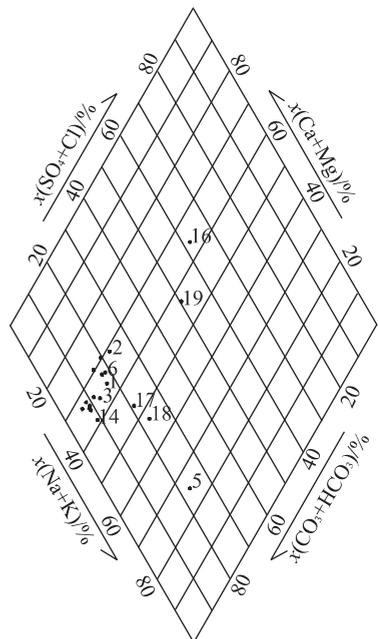


图 2 水化学成分三线图解(图中标号对应表 1 的序号)

Fig. 2 Trilinear diagram of chemical compositions of groundwater

表 1 水质分析结果

Table 1 Hydrochemistry of groundwater samples		$\rho_B / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$												
序号	原样编号	$t / (^\circ\text{C})$	pH	总硬	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	HCO_3^-	CO_3^{2-}	SO_4^{2-}	Na^+	K^+	Mn	Fe
1	51(9)	19.0	7.0	118.57	45.00	1.44	17.75	359.90	未检出	34.56	30.18	1.22	0.001	0.012
2	51(4)	20.0	7.5	123.72	45.40	2.52	14.20	305.00	未检出	51.84	25.97	1.68	0.071	0.313
3	新魏 11	19.5	7.0	114.44	45.40	0.24	19.53	359.90	未检出	15.84	29.94	1.41	0.000	0.032
4	医 2	18.8	7.0	142.28	52.00	3.00	17.75	347.70	未检出	32.64	31.94	1.30	0.005	0.013
5	水电厂 S7	25.0	7.5	68.05	16.40	6.48	21.30	292.80	未检出	40.80	92.52	2.16	0.001	0.078
6	魏 10	21.0	7.5	137.12	40.80	8.40	19.53	350.75	未检出	35.04	31.53	1.91	0.038	1.074
7	魏 1	21.2	8.0	148.46	41.60	10.68	17.75	353.80	未检出	43.68	29.27	1.99	0.030	2.486
8	魏 4	21.0	7.5	124.75	41.40	5.04	14.20	347.70	未检出	15.84	29.62	1.82	0.051	1.836
9	魏 3	19.7	7.0	137.12	50.40	2.76	11.72	353.80	未检出	2.88	30.81	1.25	0.004	0.007
10	魏 2	19.3	7.0	139.19	47.40	4.92	17.04	353.80	未检出	2.40	31.25	1.39	0.005	0.053
11	魏 6	19.5	8.0	145.89	39.20	11.52	17.75	329.40	未检出	23.52	28.52	1.33	0.001	0.016
12	涧 7	19.4	8.0	139.19	33.00	13.56	17.75	366.00	未检出	2.88	34.90	1.11	0.001	0.026
13	涧 4	19.0	7.5	128.88	34.00	10.56	15.98	335.50	未检出	3.84	31.06	1.30	0.003	0.008
14	涧 8	19.4	7.0	115.99	33.40	7.80	17.75	341.60	未检出	1.92	33.85	1.10	0.010	0.026
15	涧 6	19.0	8.0	130.42	33.20	11.40	17.75	366.00	未检出	2.88	32.12	1.41	0.003	0.011
16	魏茨圆	23.5	7.5	320.64	88.60	23.76	317.73	335.50	未检出	1.92	82.94	1.47	0.213	0.755
17	小高庄	20.5	7.5	154.65	48.40	8.04	54.32	420.90	未检出	14.88	62.10	0.42	0.011	0.067
18	涧河下游	27.2	8.5	61.86	16.40	4.92	44.38	274.50	90.00	4.80	31.50	3.60	0.073	0.188
19	涧河上游	29.0	8.5	65.98	16.40	5.88	33.73	61.00	60.00	2.88	22.79	2.39	0.021	0.170

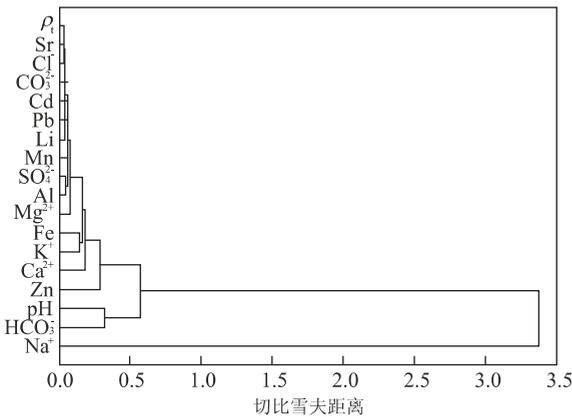


图 3 对 6 个水样的 18 个水化学指标的 R 型聚类谱系

Fig. 3 Result of R-mode cluster analysis of 6 groundwater samples

切相关的一组样品 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 及 15 的 17 个水化学指标进行 R 型聚类分析。分析结果表明, Mg^{2+} , Cl^- , Al , SO_4^{2-} , Mn , Li , Pb , Cd , Sr , Fe 及 CO_3^{2-} 相关程度高。选取基本位于地下水流向上的 6 个水样(从北到南为: 51(9), 魏 1, 魏 10, 涧 6, 涧 7 和 涧 8)的 18 个水化学指标(包括前面使用的 17 个水化学指标与总油质量浓度 ρ_B) 进行 R 型聚类分析, 其谱系图如图 3 所示。从图中可以看出, 把总油质量浓度作为一个指标考虑进去以后, 前面考虑的 17 个水化学指标的聚类关系基本没

有发生变化, 并且总油质量浓度与 Sr , Cl^- , CO_3^{2-} , Cd , Pb , Li , Mn , SO_4^{2-} , Al , Mg^{2+} , Fe 密切相关。这说明, 一方面所选的 6 个水样具有代表性, 另一方面总油质量浓度确实与 SO_4^{2-} , Mn , Fe 等密切相关, 存在某些内在联系。

3 水文地球化学标志物的识别

近似流线方向地下水中总油质量浓度、 Mn , Fe , SO_4^{2-} 的质量浓度变化如图 4 所示。图中明显可以看出, 在医院附近(51(9)与魏 1 之间)有机物污染严重的地方总油质量浓度很高, 但往下游慢慢降低。对于砂质含水层来说, 我们认为这种总油质量浓度的降低与含水介质的吸附作用关系不大。前人在研究有机碳质量浓度较低的含水介质对有机污染物的吸附性能时都证明了这一点^[3~5]。总油质量浓度的降低伴随着地下水中 Fe 和 Mn 质量浓度的升高, 当总油质量浓度降到一定程度时, 地下水中 Fe 和 Mn 质量浓度开始降低, 首先是 Fe 接着是 Mn , 这反映了 Fe 对地下水中有机的反应比 Mn 敏感。而到了前魏岗附近, 地下水总油质量浓度达到低点(即涧 6)。在前魏岗以南, 由于该地区石油开采强度较低, 石油污染较轻, 但随地下水流向水中总油质量浓度在逐渐升高, 而水中 Fe , Mn 质量浓度则基本没有发生变

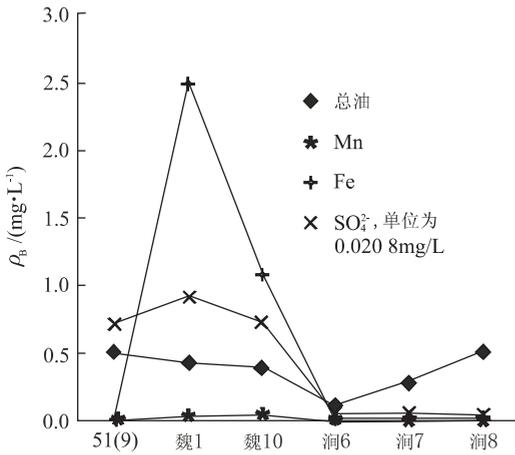
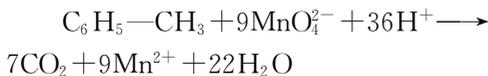
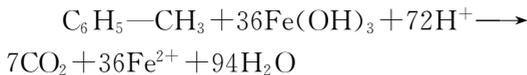


图4 近似流线方向总油质量浓度与部分无机组分质量浓度的变化曲线

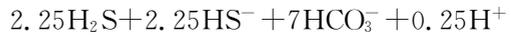
Fig. 4 Changes in mass concentration of total oil, manganese, dissolved iron and sulfate along groundwater flow path

化,这也说明地下水的自净能力常受到环境条件的限制,在不同的含水介质中地下水的自净能力有所不同.据河南省石油勘探局水电厂和河南省地质矿产厅环境水文地质总站报道^①,在五一村附近含水介质中Fe的质量分数为 42.0×10^{-3} 以上,Mn的质量分数在 1.25×10^{-3} 以上,但在前魏岗地区含水介质Fe、Mn质量浓度很低.这说明由于含水层中Fe和Mn的存在,地下水有机物很快降解,而在缺乏Fe和Mn的含水层中地下水有机物质量浓度并没有明显降低.我们认为可以用甲苯为例说明这种厌氧降解过程:



含水介质中Fe、Mn氧化物及氢氧化物的还原作用导致了被污染含水层中溶解Fe和Mn的浓度的升高.正如Lovely等^[6]描述的那样,在被原油泄漏污染的含水层中,苯、甲苯、二甲苯被选择性去除的同时也会产生地下水中溶解Fe的聚积和沉积物中氧化铁的缺乏等现象.另外,Borden等^[2]发现含水层发生生物降解时会产生溶解性Fe²⁺和CO₂.我们可以根据这一原理向被有机物污染的含水层中添加Fe的氧化物或氢氧化物来净化含水层,达到治理地

下水有机污染的目的.尽管南阳油田地下水有机污染的具体起始时间我们还不清楚,但根据1989年和1995年个别含水介质化学分析可知,在1989年医院处含水介质含Fe质量分数为 42.0×10^{-3} ,到1995年就减少到 0.00001×10^{-3} ^②.这说明伴随着地下水有机污染,含水介质中Fe的氧化物和氢氧化物质量浓度降低,以Fe³⁺为电子受体的厌氧生物降解的进行.另外,从整体上看该地区地下水中的硫酸盐质量浓度相对较低,从图4中也可看出硫酸盐与总油质量浓度之间的变化关系明显,这是由于地下水的有机污染物与地下水中的硫酸盐发生氧化还原反应,可用以下反应式代表这种降解反应:



地下水硫酸盐的还原作用,导致了被污染地下水中硫酸盐浓度的降低.1992年Beller等^[7]就发现在一定条件下原油中的甲苯可还原硫酸根离子,生成硫代硫酸或硫单质.因为地下水中SO₄²⁻浓度水平低,因此这一反应作用对有机污染物的降解作用远不如含水介质中Fe的氧化物及氢氧化物.

4 结论

经过野外取样和室内分析得知南阳油田地下水已遭受有机物污染,且污染范围可能进一步向油田南部发展.对水样的聚类分析可知,基本位于地下水流向上的6个地下水样具有代表性,总油质量浓度作为地下水污染的重要指标与其他无机化合物或元素如: Sr, Cl⁻, CO₃²⁻, Cd, Pb, Li, Mn, SO₄²⁻, Al, Mg²⁺, Fe相关密切.在分析近似流线方向上地下水中总油质量浓度与SO₄²⁻, Fe, Mn变化势态的基础上,结合含水层土壤化学分析结果,我们发现SO₄²⁻, Fe和Mn可作为地下水有机污染的地球化学标志物.被有机物污染的地下水中SO₄²⁻质量浓度较低,且SO₄²⁻质量浓度随总油质量浓度的变化而变化;在含水介质中Fe和Mn质量浓度较高的地方,地下水有机污染物降解速度快,含水介质中Fe和Mn的还原作用导致了含水层介质中Fe和Mn的缺乏和地下水中溶解Fe和Mn的积聚;在含水介质中Fe和Mn质量浓度低的地方,地下水中的有机物质量浓度并没有降低,相应地地下水中溶解Fe和Mn的

①河南省石油勘探局水电厂,河南省地质矿产厅环境水文地质站.河南油田水源地下水污染预测评价报告.河南:南阳油田,1989.

②河南省地质矿产厅环境水文地质站.河南油田“五一村”地下水饮用水水质评价与预测.河南:南阳油田,1996.

质量浓度也很低;在 Fe 和 Mn 被还原的地方随着地下水中有有机物浓度的降低,地下水溶解 Fe 质量浓度也迅速降低,而溶解 Mn 质量浓度经过更长距离的迁移后才降低,反映了 Fe 对地下水中有有机物的降解比 Mn 敏感。

参考文献:

- [1] 沈照理,朱宛华,钟佐燊. 水文地球化学基础[M]. 北京:地质出版社,1993: 45—55.
- [2] Borden R C, Carlos A G, Mark T B. Geochemical indicators of intrinsic bioremediation [J]. Groundwater, 1995, 33(2): 180—189.
- [3] Allen-King R M, Larry D M, Mark R T. Organic carbon dominated trichloroethene sorption in a clay-rich

- glacial deposit [J]. Groundwater, 1997, 35(1): 124—130.
- [4] Boyd S A, Jiunn-Fwn L, Max M M. Attenuating organic contaminant mobility by soil modification [J]. Nature, 1988, 333(26): 345—347.
- [5] 王东海,李广贺,贾道昌. 石油类污染物在沙砾石层中的迁移与分布[J]. 环境科学,1998, 19(5): 18—21.
- [6] Lovely D K, Baedecker M J, Lonergan D J, et al. Oxidation of aromatic contaminants coupled to microbial iron reduction [J]. Nature, 1989, 339(25): 297—300.
- [7] Beller H R, Grbic-Gaic D, Reinhard M. Microbial degradation of toluene under sulfate-reducing conditions and the influence of iron on the process [J]. Applied Environmental Microbiology, 1992, 58: 786—793.

GEOCHEMICAL INDICATORS OF ORGANIC CONTAMINATION IN GROUNDWATER: A CASE STUDY IN HENAN OILFIELD

Guo Huaming¹, Wang Yanxin¹, Chen Yanling², Wang Yumei³

(1. *Engineering Faculty, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China*; 2. *Faculty of Material Science and Chemical Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China*; 3. *Design Institute, Oil Exploration Bureau of Henan Province, Nanyang 473132, China*)

Abstract: Field and laboratory investigations indicate that organic contaminants have polluted the groundwater and the contaminated area is extending further to the southern part of the Henan Oilfield. Based on the relationship among total oil, inorganic components (such as sulphate, dissolved iron and manganese), and chemical composition of aquifer matrix along the groundwater flow path, sulphate, dissolved iron and manganese are inferred as geochemical indicators of organic contamination of groundwater. The organic contaminants are degraded rapidly in the aquifer where the content of iron and manganese of aquifer matrix is high. The reduction of ferric and manganese oxyhydroxides has resulted in the lack of the iron and manganese in the aquifer and the accumulation of dissolved iron and manganese in the groundwater. In contrast, the organic pollutants are degraded slowly where the content of ferric and manganese oxyhydroxides of aquifer matrix is low, and so are the concentrations of dissolved iron and manganese of groundwater. Besides, the reduction of sulfate has led to the decrease in the sulfate concentration of groundwater and dissolved iron is more sensitive to the organic contaminants than manganese.

Key words: adsorption; degradation; geochemical indicator; redox; sensitivity.