高分辨率监测岩溶地下水 NO_3^- 的动态变化及对外界环境的响应

蒲俊兵[1,2,3],袁道先[1,2,3],扈志勇[1],杨平恒[1],苟鹏飞[1],贺秋芳[1],汪智军[1]

(1. 西南大学地理科学学院,三峡库区生态环境教育部重点实验室,岩溶环境与石漠化治理研究所,重庆 400715; 2. 国土资源部岩溶动力学重点实验室,桂林 541004; 3. 联合国教科文组织国际岩溶研究中心,桂林 541004)

摘要:为深入揭示岩溶地下水文系统对外界环境的响应,利用多指标高分辨率在线监测技术对受农业活动影响的重庆青木关地下河水文地球化学变化进行研究. 主要的高分辨率监测指标包括水位、电导率(EC)、pH 值、降雨和 NO_3^-. 在观测的 6 场降雨内,地下河水化学特征快速地反映着外界环境的变化. 研究区地下水 pH 值的变化主要受到酸雨的影响,在降雨后都表现出明显的下降趋势,但在农业废水进入地下河系统后,它的变化受到两者的共同影响. EC 受到雨水化学、稀释效应及农业活动废水的影响. NO_3^- 主要是农业活动的产物,受雨水水化学特征的影响较小,它的变化主要受农业废水及稀释效应的影响. 在 R1 降雨影响下,水位上升,EC 和 NO_3^- 总体呈相反的快速变化过程而 pH 值的变化主要受酸雨影响而下降. 在 R2、R3、R4 和 R6 降雨期,水位受降雨影响而快速的变化,pH 值受酸雨影响而下降,EC 和 NO_3^- 受稀释效应影响也下降. 但随着农业活动废水进入地下河系统,EC 和 NO_3^- 浓度在最快 5 h 最慢仅 27 h 的时段内同步地急剧升高,pH 值也受影响而加速下降. 在 R5 大暴雨期,水位急剧上升,EC 和 NO_3^- 受稀释效应影响而急剧下降,pH 值先受到酸雨影响而下降,后由于稀释效应的影响而上升. 在降雨期,农业活动废水的注入快速地改变着地下河的水质,使其呈现Ⅲ类水→Ⅳ类水→Ⅴ类水→Ⅳ类水→Ⅴ类水→Ⅳ类水→Ⅴ类水→Ⅳ类水→Ⅲ类水的变化过程,而采样分析结果所揭示的变化过程相对简单. 通过自动监测结果和野外采样分析结果的对比发现两者之间存在较大差异,启示人们需要改进岩溶水文系统的监测研究手段.

关键词:高分辨率监测;岩溶地下水文系统;水文地球化学;农业活动

中图分类号:X523;X832 **文献标识码**:A **文章编号**:0250-3301(2011)03-0680-07

High-Resolution Research on the NO_3^- Changes of Karst Groundwater and Its Responses to the Outside Environmental Variations

PU Jun-bing[1,2,3], YUAN Dao-xian[1,2,3], HU Zhi-yong[1], YANG Ping-heng[1], GOU Peng-fei[1], HE Qiu-fang[1], WANG Zhi-jun[1]

(1. Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environments(Ministry of Education), Institute of Karst Environment and Rock Desertification Control, School of Geographical Sciences, Southwest University, Chongqing 400715, China; 2. Karst Dynamics Laboratory, Ministry of Land and Resources, Guilin 541004, China; 3. International Karst Research Center Auspices of UNESCO, Guilin 541004, China)

Abstract: In order to thoroughly reveal the karst groundwater system in response to the external environment, multi-index high-resolution auto-monitoring instruments were used to research the hydrogeochemistry variations of Qingmuguan subterranean stream. The monitoring indicators were pH value, electrical conductivity (EC), water level, rainfall and NO_3^-. In the observed 6 times rainfall events, the pH value was mainly controlled by acid rain and EC was impacted by the rain chemistry, physical dilution effect of rainfall and agricultural wastewater. NO_3^- derived from agricultural activities was less impacted by rain chemistry; and its variations were mainly affected by physical dilution effect of rainfall and agricultural wastewater. Under the influences of the R1 rainfall, the rapid changes of EC and NO_3^- were contrary in generally, but pH value decreased due to the acid rain. In the R2, R3, R4 and R6 rain events, the water level was positively response to the rainfall and the pH value decreased due to the acid rain; however both of the EC and NO_3^- decreased due to the dilution effect. With the afflux of agricultural wastewater, both of the EC and NO_3^- were rapidly changed in synchronization within the shortest of 5 h of and the longest of only 27 h and the pH value showed accelerated decline. During the R5 torrential rain events, water level abruptly increased and all of the pH value, EC and NO_3^- sharply decreased as a result of dilution effect. The groundwater quality was changed because the afflux of agricultural wastewaters in the entire rainfall periods. According to the National Groundwater Quality Standard, P. R. China (GB/T 14848-9), the groundwater quality of the QSS showed the following order in the entire rainfall events:

收稿日期:2010-03-29;**修订日期**:2010-06-07

基金项目:国家自然科学基金项目(41072192,41040026);重庆市科技攻关项目(CSTC,2010BC7004);科技部国际合作项目(2008GR1256);教育部博士点基金项目(200806350008);西南大学研究生科技创新基金项目(kb2009004);IGCP513"岩溶含水层与水资源"项目

作者简介:蒲俊兵(1982~),男,博士研究生,主要研究方向为岩溶水文地质学、水文地球化学,E-mail:pujunbl@163.com

Grade Ⅲ→Grade Ⅳ→Grade Ⅴ→Grade Ⅳ→Grade Ⅴ→Grade Ⅳ→Grade Ⅴ→Grade Ⅳ→Grade Ⅲ. As a important drinking water source around local inhabitants, the groundwater quality of Qingmuguan subterranean stream was deteriorated to Grade Ⅴ in rain-fertilize periods. However, the sampling methods in field did show a simple variation curve. Consequently, the results from the research illustrate the need to redesign hydrochemical sampling methods for karst hydrology system, especially under the impact of human activities.

Key words: high-resolution auto-monitoring; karst groundwater system; hydrogeochemistry; agriculture activities

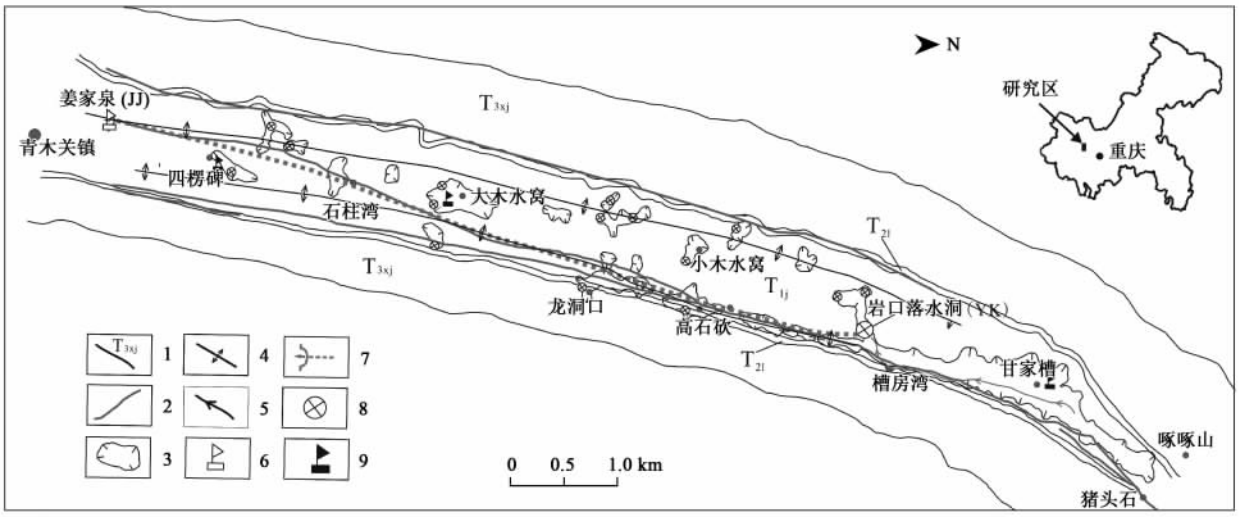
受制于岩溶区特殊地质环境条件的岩溶水文系统是一种高度开放而又脆弱的系统,对环境变化高度敏感[1]. 其原因之一是岩溶区地表水与地下水的快速转化(特殊的水循环过程),地表又常缺少天然防渗层或过滤层,以至于一切污染物质很容易通过落水洞、岩溶裂隙等岩溶形态进入地下水文系统中引起水质改变[2~4]. 这使得捕捉岩溶区地表水地下水快速转换过程及携带的环境信息成为岩溶水循环过程研究的难点[5,6]. 长期以来,国内外众多学者从水文学、水文地质学、地貌学、水文地球化学、数值模拟等角度研究了这种特殊的水循环过程[7],对其过程和规律有了深刻认识. 特别是高分辨率自动监测技术的运用,对于揭示岩溶水循环的快速转换过程及水化学变化特征起到了非常重要的作用[8~11]. 现在国内外所采用的岩溶地下水高分辨自动监测技术,主要监测 pH 值、EC(电导率)、水温、水位等 4 个指标,但对于不合理的土地利用造成地下水中溶质来源多元化的情况还不能满足监测需要. 目前,国内外许多的研究都报道了岩溶地下水遭受 NO_3^- 污染的情况[4,12~17],其中 NO_3^- 的来源、迁移转化和动态变化问题成为关注的焦点. 其中关于降雨后岩溶地下水中 NO_3^- 浓度的变化问题存在很多争论. 如 Vesper[4] 和 Mahler[14] 等指出 NO_3^- 浓度由于受雨水稀释效应的影响,在降雨后浓度降低;但 Underwood[15] 和 Peterson[16] 等研究表明 NO_3^- 浓度在降雨后会随水位上升而升高. 最近 Guo 等[17] 研究表明 NO_3^- 浓度的最高值是出现在雨季之前. 在前述研究中值得注意的一个问题就是他们的地下水水化学样品均是按照一定的时间间隔(如天、月或季)采集,缺少高分辨率的 NO_3^- 自动监测数据,这对于理解环境对变化敏感的岩溶水文系统 NO_3^- 浓度的变化存在不利影响. 本实验对重庆青木关地下河流域综合利用多种自动监测技术,对人类活动和降雨影响下岩溶地下水文地球化学演变过程进行了研究,这对于理解岩溶地下水演变规律,合理开发利用岩溶地下水具有重要的意义.

1　研究区概况及技术与方法

流域面积约为 13.4 km^2 的青木关地下河位于重庆市北碚区、沙坪坝区和璧山县的交界处. 地下河纵向发育于华蓥山帚状褶皱束温塘峡背斜南延段,发育地层主要为三叠系下统嘉陵江组(T_{1j})碳酸盐岩. 经高分辨率示踪实验证明地下河主要源头为岩口落水洞,从岩口落水洞(YK)到出口姜家泉(JJ)相距 7.4 km,两者之间存在大型岩溶管道,水流畅通[18]. 地下河在姜家泉出露后注入青木关横向谷中的青木溪. 姜家泉也是当地居民的重要水源地. 研究区具体水文地质情况见文献[19,20].

由于岩溶水文系统对环境变化具有高度的敏感性,因此可系统研究它对外界环境的响应. 掌握水文地球化学变化规律,根据地下河流域的具体水文地质情况,于 2007 年开始系统建立野外观测站. 在青木关地下河出口姜家泉(JJ)建立水化学自动监测站,安装有澳大利亚 Greenspan 公司生产的 CTDP300 多参数水质自动记录仪. 该仪器能自动记录水位、pH 和 EC(电导率)等 3 个参数,其精度分别为 0.01 m、0.01 pH 单位和 0.1 μS/cm,时间间隔设定为 15 min. 在地下河出口修建有规则矩形渠道,利用水利部重庆华正水文仪器厂产 WGZ-1 型光电数字水位计自动监测渠道实时水位,精度为 0.001 m. 在流域上、中、下游安装了美国 OnSET 公司生产的 HOBO 小型气象站,自动监测流域的降雨,精度为 0.2 mm,时间间隔为 5 min. 由于青木关地下河流域内主要为单一的农业活动,根据农业活动污染物的特点,在出口安装了美国 HACH 公司产 NITRATAXplus sc 在线硝氮分析仪,监测地下水中 NO_3^--N 的变化,精度为 0.01 mg/L,时间间隔为 15 min. 观测站具体位置见图 1. 所有水化学监测仪器开始工作前,均经过标准溶液校正. 由于 WGZ-1 型水位仪监测精度高,在水位分析中采用该仪器的监测数据. 流域内从下游到上游降水的空间差异不明显[19],因此在实验分析中采用上游甘家槽内气象站记录的降雨数据作为整个流域的代表数据.

为便于全面掌握地下河水质情况,于 2008-05-27、2008-06-07、2008-06-19、2008-06-30 和 2008-07-10 在出口姜家泉采集了水样. pH 和 EC 指标利用美国 HACH 公司产 HQ340d 多参数水质分析仪现场测定,连续测定 3 次求取平均值(仪器探头测试前



1. 地层界线及代号;2. 断层;3. 洼地;4. 背斜轴;5. 地表水;6. 水质观测站;7. 地下河及出口;8. 落水洞;9. 气象站

图1 研究区水文地质简图(据文献[19,20]修改)

Fig. 1 Hydrogeological map of Qingmuguan subterranean stream basin

均经过标准液校正,温度自动补偿). 水样在现场通过0.45 μm聚碳酸脂膜过滤后储存于高密度聚乙烯瓶中,立即保存于<4℃的便携式冰箱中,运至实验室. 在24 h内用日本岛津公司产UV-2450紫外分光光度计分析NO_3^-浓度(精度为0.001 mg/L),每个样品分析3次,求取平均值.

2 结果与讨论

2.1 在线自动监测结果分析

青木关地下河整个流域以农业活动为主,主要集中在一系列岩溶洼地中,而上游甘家槽为大型岩溶洼地(图1),集中了流域内约70%的农田及人口,每年5~6月为农业施肥时令. 2008-05-18农民开始对洼地内农作物施肥,肥料主要为尿素、农家肥等. 地下河出口姜家泉的水位、pH值、EC、降雨和NO_3^-浓度自动监测结果见图2.

2008-05-22T08:08~15:08流域内开始出现第1场降雨(R1),持续时间为7 h,降雨量达17.2 mm,雨强为2.45 mm/h. 降雨开始约3.5 h后,水位出现上升,pH与EC开始出现下降,持续时间约10 h. 这

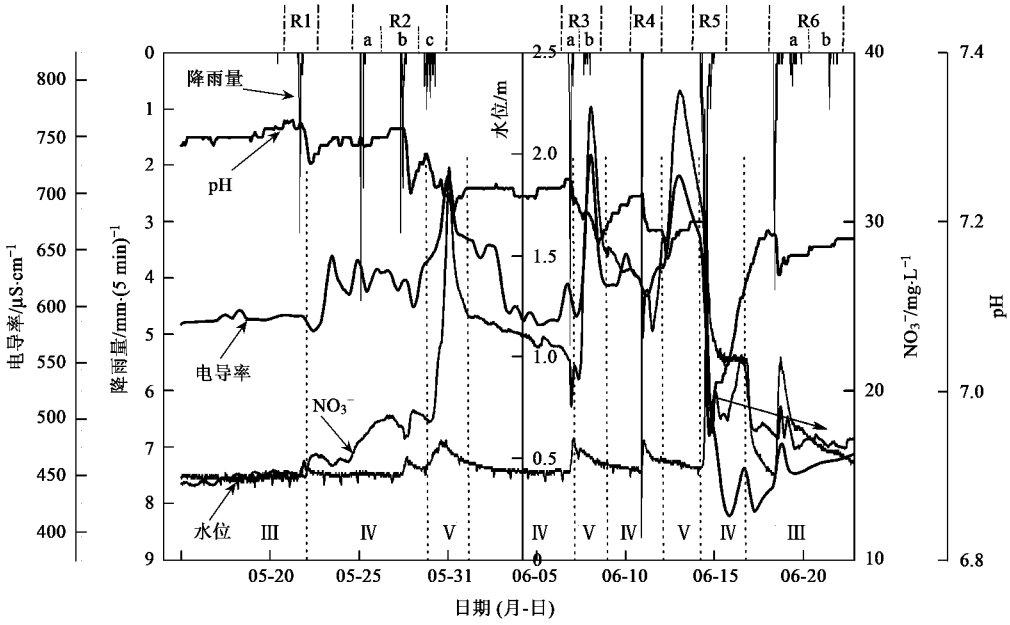


图2 高分辨率水文地球化学监测曲线图

Fig. 2 High-resolution auto-monitoring curves of hydrochemistry of Qingmuguan subterranean stream

一过程中蕴含了影响水化学的几个不同因素. pH 值降低主要是受到酸雨的影响,重庆位于我国西南酸雨区[21,22],据地下河流域内雨水水化学分析表明 2008 年雨水 pH 值变化范围为 4.21 ~5.78,为典型的酸雨,降雨后雨水的汇入造成 pH 值降低. EC 降低的主要原因是雨水的物理稀释效应所致,因为雨水本身的电导率是非常低的[8],流域内雨水 2008 年电导率为 58 ~87 μS/cm,稀释效应造成 R1 降雨中 EC 下降,其降幅达 20 μS/cm. NO_3^- 显示了与 pH 值、EC 变化截然不同的过程. 水位上升其浓度便开始下降,水位达到峰值时其浓度最低,这是雨水对地下河管道近出口段先前存在的 NO_3^- 稀释作用所致. 而水位在回落过程中,NO_3^- 浓度 18 h 内迅速从 14.9 mg/L 上升到 16.3 mg/L. 这一变化可能受到以下 2 个因素共同影响:一是由于仪器所记录的 NO_3^- 浓度为相对浓度,水位降低,NO_3^- 浓度自然升高,这可以归结为稀释效应减弱所致;其二是随雨水的运动将土壤中的 NO_3^- 带入地下河管道中[23],导致地下水中 NO_3^- 浓度升高并总体高于降雨前水平. 随着降雨的结束,雨水对地下河水化学的影响效应减弱,pH 值和 EC 上升,NO_3^- 浓度下降. 在 R1 降雨的影响时段内,总体来看 NO_3^- 与 pH 值、EC 明显呈现相反变化特征.

2008-05-26T00:00 开始连续出现 3 次较为集中的降雨(R2),累计降雨量达 42.8 mm. 具体分为 R2-a 降雨(2008-05-26T00:00 ~07:00,降雨量为 7.6 mm),R2-b 降雨(2008-05-28T08:30 ~16:30,降雨量为 19.4 mm), R2-c 降雨(2008-05-29T11:00 ~2008-05-30T09:15,降雨量为 15.8 mm). 在R2-a降雨前,NO_3^- 浓度呈现缓慢的上升过程,一直持续到 R2-b 降雨前,其上升过程并未受到 R2-a 降雨的影响. 这主要可能是由于土壤中 NO_3^- 不断进入地下河所致. 但是土壤 NO_3^- 含量对地下河 NO_3^- 的影响是有限的,所以上升的时间段不长,在 R2-b 降雨前就开始下降. 总体来看,在 R2-a 降雨期间,pH 值和 EC 的变化同 R1 降雨期间的变化相似.

在 R2-b 降雨期,水位快速上升,此时 pH 值受酸雨影响而降低,EC 受稀释效应影响而下降. NO_3^- 浓度在 R2-b 降雨期也有一个快速下降的过程,它变化曲线的谷值和水文的峰值相对应,这也是由于稀释效应所致. R2-b 降雨结束后,水位缓慢降低,而 pH 值由于在降雨后的这段时间内,进入地下河的雨水水化学特征已经被整个岩溶水文系统调蓄,酸雨效应减弱,因此其出现上升. 但是 EC 由于受到持续高水位的影响而持续下降,在到达最低值后复又上升,这可能是由于长期降雨引起的水土流失造成的. 此降雨期内,NO_3^- 浓度在 12 h 内有一个短暂的上升而后缓慢下降,这种变化主要可能是由于水位下降效应和地下河出口附近土壤层中 NO_3^- 含量影响的结果. 但总体来看,在 R1 降雨以后,虽然 NO_3^- 浓度存在上下波动,但总体是在持续上升,显示地下河水质在不断恶化. 在 R2-c 降雨期,pH 值降低,但是 EC 和 NO_3^- 在水位大幅度上升的情况下同步上升并出现峰值. R2-c 降雨后,水位上升,pH 值还是由于酸雨效应影响而下降. 在 R2-c 降雨初期,由于稀释效应,NO_3^- 浓度降低,EC 曲线的上升斜率减缓. 随着 R2-c 降雨的持续,水位、NO_3^- 浓度和 EC 表现出同步上升的现象,并达到一个峰值,pH 值持续下降;而随着降雨的结束,水位、NO_3^- 浓度和 EC 又同步下降,pH 值在它们下降过程中上升. 在这一个过程中,雨水对 NO_3^- 浓度和 EC 的稀释效应失去作用,NO_3^- 浓度、EC 和水位的峰值在时间上同步变化. NO_3^- 浓度在 27 h 内从 R2-b 降雨结束时的 18.1 mg/L 上升到 R2-c 降雨后的峰值 33.2 mg/L,而 EC 从 645.5 μS/cm 上升到 770.0 μS/cm,其主要原因归结于上游洼地大量农业废水通过岩口落水洞进入地下河后,在降雨影响下废水到达地下河出口姜家泉而引起水质恶化,此时的地下河水主要是农业废水. 其快速的上升过程反映了地下河对污染质的运移过程是比较快的. 在 R2-c 降雨中,pH 值由于受到农业废水和酸雨的共同影响而持续下降,并在 NO_3^- 浓度和 EC 的下降阶段才开始持续上升. 随着降雨的结束及无雨期的来临,EC 下降并大致恢复到 R1 降雨前的水平,而 pH 值总体低于 R1 降雨前的水平. 此时 NO_3^- 浓度已远高于 R1 降雨前的浓度,这显示地下河已经遭受到严重污染.

2008-06-07T05:00 ~2008-06-08T11:15 流域内出现第 3 场集中降雨(R3),累计降雨量 31 mm. 其中包含 R3-a(2008-06-07T05:00 ~2008-06-07T11:15,降雨量 29.2 mm)和 R3-b(2008-06-08T02:20 ~2008-06-08T11:15,降雨量 1.8 mm)2 场降雨. R3-a 降雨强度大,在初期 pH 值、EC 、NO_3^- 快速下降而水位快速上升. 主要原因是 pH 值受酸雨的影响而降低,而 EC 和 NO_3^- 的下降是稀释效应的结果. NO_3^- 浓度的最低值和水位的峰值相一致. 而后 NO_3^- 浓度在 5 h 内从 19.0 mg/L 上升到 21.5 mg/L,这可能是由于中下游洼地的农业废水引起的,由于此时还处于高水位阶段,EC 还在继续下降. 随着降雨的减

少,水位有所回落,但此时 EC 和 NO_3^- 二者急剧上升达到一个峰值,随后又急剧回落;pH 值短暂上升后也出现急剧下降. 这一阶段的变化还是由于上游洼地大量的农业废水进入地下河引起的. 降雨初期,中下游汇入的雨水控制了地下河水化学的变化,随着时间的推移,上游携带大量农业废水的地下水到达出口,引起水化学的急剧变化. 在 26 h 内,NO_3^- 浓度从 R3-a 降雨中的 20.1 mg/L 上升到 36.8 mg/L,EC 从 590.1 μS/cm 上升到 775.9 μS/cm;随后两指标又快速回落. 值得注意的是,EC 和 NO_3^- 是在水位下降阶段达到峰值的,这个原因主要是由于在连续降雨的情况下,岩口落水洞周围土地被淹没,其消水能力已达最大限度,造成了地下河的补给不畅,因此水位下降,但这并不影响农业废水和地下水中的 NO_3^- 浓度. 虽然 NO_3^- 浓度在达到峰值后,又急剧下降,但是它的浓度远高于 R3 降雨前的水平,显示地下河污染程度在不断的加深.

2008-06-11T11:45 ~ 13:45 流域内出现第 4 场集中降雨(R4),累计降雨量 22.6 mm,降雨强度达 11.3 mm/h. 同样,降雨期间上升的水位产生明显的稀释效应造成 EC、NO_3^- 快速下降;而 pH 值由于酸雨的影响急剧下降. 随着中下游有限的农业废水到达出口,引起 NO_3^- 浓度的短暂升高,但 pH 值和 EC 还处于下降阶段. 而后由于上游洼地农业废水的到达,在 14 h 内,NO_3^- 浓度从 23.6 mg/L 上升到 37.7 mg/L,EC 从 604.1 μS/cm 上升到 720.6 μS/cm;而后快速下降. 由于同样的原因,它们的快速变化阶段仍处于水位的下降阶段. 2008-06-14T22:15 ~ 2008-06-15T17:30 流域内出现大暴雨(R5),累计降雨 98.4 mm. 暴雨效应,造成水位的陡升,酸雨效应造成 pH 值的急剧下降,而水位上升形成的稀释效应造成 EC、NO_3^- 的急剧下降. 在 15 h 内,NO_3^- 浓度从 31.3 mg/L 下降到 17.5 mg/L, EC 从 662.0 μS/cm下降到 492.0 μS/cm, pH 值从 7.20 下降到 6.98. 在 R5 暴雨期内的降雨初期,由于酸雨的影响使得 pH 值下降,但是在仍处于高水位阶段的时候即开始上升,这明显不同于前几场降雨事件中 pH 值都是在水位下降阶段开始上升的现象. 这可归结为 pH 值受稀释效应的影响而上升. 因为大暴雨后,大量雨水进入地下河系统中,造成 H^+ 浓度下降,使得 pH 值上升. NO_3^- 主要是农业活动的产物,受雨水水化学特征的影响较小,因此其下降幅度主要是稀释效应造成. 在高水位阶段,EC 和 NO_3^- 浓度在达到最低值后上升形成一个小峰,这还是由于上游农业废水到达地下河出口引起的. 但在这一阶段,由于稀释效应和废水的共同影响,EC 和 NO_3^- 浓度的峰值远低于前几场降雨. 由于几场降雨的影响及农业施肥的结束,上游农业废水大幅度减少,NO_3^- 浓度随水位下降而下降.

2008-06-19T06:00 ~ 2008-06-20T09:00 流域内出现第 6 场集中降雨(R6),累计降雨量 35.8 mm. 其中包含 R6-a(2008-06-19T06:00 ~ 12:00,降雨量 31.2 mm)和 R6-b(2008-06-20T04:45 ~ 09:30,降雨量 4.6 mm)2 场降雨. R6-a 降雨后,水位急剧上升,而 pH 值受到酸雨影响而下降. 但在这一过程中,在水位达到峰值的时候,EC 和 NO_3^- 浓度也同时达到峰值,不同于前面几场降雨中水位和 EC、NO_3^- 浓度的峰值存在滞后的现象. 这种原因可能是由于残留在地下河管道和裂隙中的 NO_3^- 在降雨影响下进入地下河水中引起的(可以称为活塞效应). 在 R6-a 大雨后的 R6-b 降雨,其强度小,对地下河水化学的影响不大.

分析 6 场降雨中地下河水化学的变化过程,可以发现酸雨对地下河 pH 值的变化起到了主要的作用,而 EC 和 NO_3^- 的变化主要受到雨水稀释效应和农业活动的影响. 在降雨影响下,农业活动废水快速地改变着地下河的水质,使得 EC 和 NO_3^- 表现出同步地快速变化过程,这样一种快速的变化过程在监测期内是在最快 5 h 最慢仅 27 h 的时间段内进行的. 这同一些平原地区的农业废水 NO_3^- 对泉水影响是在 10 ~ 20 a 时间的研究结果[24]差异悬殊,这显示了岩溶水文系统的特殊性.

2.2 自动监测结果与采样分析的对比

为全面掌握地下河的水化学变化规律,将 2008-05-27 ~ 2008-07-10 之间每 10 d 的野外取样分析结果与自动监测结果进行对比(图 3). 野外取样分析结果显示 EC 呈现一谷一峰的变化形式,最低值为 530.0 μS/cm,最高值为 612.0 μS/cm;pH 值呈现一峰一谷的变化形式,最低值为 7.27,最高值为 7.28;NO_3^- 浓度也呈现一峰一谷的变化形式,最低值为 18.8 mg/L,最高值为 24.1 mg/L. 3 个指标随降雨变化的规律并不明显.

2008-05-27 ~ 2008-06-19, EC 自动监测结果表现为明显的 3 个峰值. 但该时段内的野外采样分析结果显示 EC 呈现波谷形式,其变化形式同自动监测结果截然不同,并且监测的结果远远低于仪器自动记录数值. pH 值的自动监测结果显示,在整个过程中,呈现复杂的波动变化形式,但总体下降,然而

采样分析的结果为先升高后降低的简单曲线,并且其值远远高于自动监测数值. 对于受人类活动影响的 NO_3^-,野外采样分析显示该时间段内浓度先升高后降低,呈现单峰形式,但自动监测结果表明在该时间段内呈现三峰两谷的形式. 采样分析的最高值反而是自动监测结果中波谷的数值,并在其浓度下降阶段,自动监测结果反而出现 2 次峰值.

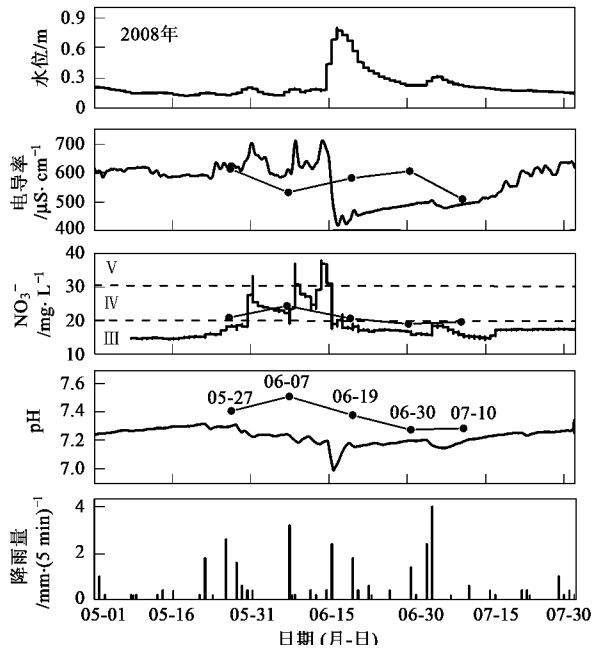


图 3　自动监测结果与采样分析结果的对比

Fig. 3　Comparison between auto-monitoring data and tested sampling data

由于姜家泉为当地居民的重要水源地,因此根据国家地下水质量标准(GB/T 14848-9),用 NO_3^- 单指标对降雨-施肥期地下水的水质变化进行了初步评价. 自动监测结果显示在 R1 降雨前,地下水 NO_3^- 浓度在 15 mg/L 左右为Ⅲ类水,随着 R1、R2、R3、R4 和 R5 降雨的来临,地下水水质变化为Ⅲ类水→Ⅳ类水→Ⅴ类水→Ⅳ类水→Ⅴ类水→Ⅳ类水→Ⅴ类水→Ⅳ类水→Ⅲ类水的变化过程(图 2). 采样分析结果揭示的地下水水质变化过程是Ⅲ类水→Ⅳ类水→Ⅲ类水的变化形式(图 3),其变化过程同自动监测结果截然不同. 青木关地下河是当地的重要水源,然而在降雨-施肥期其水质恶化为Ⅴ类水. 但通过对比分析揭示,取样分析结果和自动监测结果存在惊人的差异,且取样分析结果揭示的岩溶水文系统变化过程相对简单. 这其中的差异启示着人们需要改进岩溶水文系统的监测研究手段,特别是对于受到人类活动影响的岩溶水文系统. 我国西南岩溶地区分布有3 066条地下河[25],而随着区域社会经济的发展,很多都面临成为排污"下水道"的威胁[26]. 因此,进行岩溶地下水的监测保护工作须对传统的野外采样分析方法进行改进,多指标高分辨率自动监测技术的引进对于西南岩溶地下河的保护和水资源的开发十分有利.

3　结论

(1) 通过自动监测发现,岩溶水文系统对于污染质的变化相当敏感,其水化学特征最快可在降雨后 5 h 内发生根本变化. 水位对降雨响应迅速,在降雨后立即上升. pH 值的变化在一般降雨强度下主要受到酸雨效应的影响,但在大暴雨的时候受到酸雨效应和雨水稀释效应的影响. 在农业废水进入地下河系统后,pH 值受到废水和雨水的共同影响. EC 和 NO_3^- 浓度在受到雨水稀释效应影响时双双下降,而在农业废水影响下,二者同步上升,并出现高浓度峰值.

(2)自动监测结果显示,在雨水的作用下,农业活动废水快速地恶化青木关地下河的水质. 在监测期,地下河水经历了Ⅲ类水→Ⅳ类水→Ⅴ类水→Ⅳ类水→Ⅴ类水→Ⅳ类水→Ⅴ类水→Ⅳ类水→Ⅲ类水的变化过程,而取样分析结果揭示的过程为Ⅲ类水→Ⅳ类水→Ⅲ类水. 两者之间存在较大差异,这启示着人们需要改进岩溶水文系统的监测手段.

致谢:感谢西南大学地理科学学院孙玉川、李元庆、殷建军、林超等研究生在观测站建设和取样分析工作中给予的帮助.

参考文献:

[1] Yuan D X. Sensitivity of karst process to environmental change along the PEPⅡ transect[J]. Quaternary International, 1997, **35**: 105-113.

[2] Yuan D X. Environmental change and human impact on karst in southern China[J]. Catena, 1993, **25**(suppl.): 99-107.

[3] Williams P W. Karst terrains: environmental changes and human impact[J]. Catena, 1993, **25**(suppl.): 268.

[4] Vesper D J, Loop C M, White W B. Contaminant transport in karst aquifers[J]. Theoretical and Applied Karstology, 2001, **13**: 101-111.

[5] White W B. A brief history of karst hydrogeology: contributions of the NSS[J]. Journal of Cave and Karst Studies, 2007, **69** (1): 13-26.

[6] White W B. Karst hydrology: recent developments and open questions[J]. Engineering Geology, 2002, **65**(3): 85-105.

[7] Goldscheider N, Drew D, Methods in karst hydrgeoology[M]. London: Taylor & Francis, 2007, 262.

[8] 刘再华, Chris G, 袁道先, 等. 水-岩-气相互作用引起的水化学

动态变化研究——以桂林岩溶试验场为例[J]. 水文地质工程地质,2003,30(4): 13-18.

[9] 章程,袁道先,曹建华,等. 典型表层岩溶泉短时间尺度动态变化规律研究[J]. 地球学报,2004,25(4):467-471.

[10] Raeisi E, Groves C, Meiman J. Effects of partial and full pipe flow on hydrochemographs of Logsdon river, Mammoth Cave Kentucky USA[J]. Journal of Hydrology, 2007, 337(1-2):1-10.

[11] Li Q, Sun H, Han J, *et al*. High-resolution study on the hydrochemical variations caused by the dilution of precipitation in the epikarst spring: an example spring of Landiantang at Nongla, Mashan, China [J]. Environment Geology, 2008, **54** (2): 347-354.

[12] Panno S V, Hackley K C, Hwang H H, *et al*. Determination of the sources of nitrate contamination in karst springs using isotopic and chemical indicators [J]. Chemical Geology, 2001, **179** (1): 113-128.

[13] Katz B G, Chelette A R, Pratt T R. Use of chemical and isotopic tracers to assess nitrate contamination and ground-water age, Woodville Karst Plain, USA[J]. Journal of Hydrology, 2004, **289** (1):36-61.

[14] Mahler B J, Garner B D, Musgrove M, *et al*. RECent (2003-05) water quality of Barton Springs, Austin, Texas, with emphasison factors affecting variability [R]. Washington D C: U. S. Geological Survey Scientific Investigations Report No. 5299, 2006. 83.

[15] Underwood K L. Evaluation of pesticide and nitrate mobility in a conduit-flow dominated karst basin [D]. Pennsylvania: The Pennsylvania State University, University Park, 1994.

[16] Peterson E W, Davis R K, Brahana J V, *et al*. Movement of nitrate through regolith covered karst terrane, northwest Arkansas[J]. Journal of Hydrology, 2002, **256**(1): 35-47.

[17] Guo F, Jiang G. Nitrogen budget of a typical subterranean river in peak cluster karst area[J]. Environment Geology, 2009, **58**(8): 1741-1748.

[18] 杨平恒,罗鉴银,彭稳,等. 在线技术在岩溶地下水示踪试验中的应用——以青木关地下河系统岩口落水洞至姜家泉段为例[J]. 中国岩溶,2008,27(3):215-220.

[19] 杨平恒,旷颖仑,袁文昊,等. 降雨条件下典型岩溶流域地下水中的物质运移[J]. 环境科学,2009,30(11):3249-3255.

[20] 汪智军,杨平恒,旷颖仑,等. 基于^{15}N同位素示踪技术的地下河硝态氮来源时空变化特征分析[J]. 环境科学,2009,30(12):3548-3554.

[21] Larssen T, Carmichael G R. Acid rain and acidification in China: the importance of base cation deposition [J]. Environmental Pollution, 2000, **110**(1): 89-102.

[22] 汤洁,徐晓斌,巴金,等. 1992～2006 年中国降水酸度的变化趋势[J]. 科学通报,2010,55(8):705-712.

[23] 李强,孙海龙,贺秋芳,等. 自然降雨条件下岩溶区土壤钾、氮流失及其对泉水水化学的影响——以广西马山弄拉为例[J]. 农业环境科学学报,2006,25(2):467-470.

[24] Katz B, Böhlke J, Hornsby H. Timescales for nitrate contamination of spring waters, northern Florida, USA[J]. Chemical Geology, 2001, **179**(1):167-186.

[25] 袁丙华. 中国西南岩溶石山地区地下水资源及生态环境地质研究[M]. 成都:电子科技大学出版社,2007. 54-55.

[26] 袁道先,薛禹群,傅家谟,等. 防止我国西南岩溶地区地下河变成"下水道"的对策和建议[R]. 北京:中国科学院院士建议,2007. 1-16.