

Doi :10.11840/j.issn.1001-6392.2014.05.015

莱州湾东岸地下水化学及盐化特征

张传奇^{1,2}, 温小虎³, 高猛¹, 王晓曦⁴

(1. 中国科学院烟台海岸带研究所, 山东 烟台 264003; 2. 中国科学院大学 北京 100049;

3. 中国科学院寒区旱区环境与工程研究所, 甘肃 兰州 730000; 4. 长安大学, 陕西 西安 710064)

摘 要:以莱州湾东岸为研究区, 利用统计分析、相关性分析、Piper 图、饱和指数以及离子比例等方法系统研究了该区的浅层地下水化学特征及盐化机理。结果表明, 水化学参数 Cl^- 、 HCO_3^- 和 Ca^{2+} 离子浓度较高, 而 Mg^{2+} 、 K^+ 离子浓度很低, 研究区硝酸盐污染严重, 平均离子浓度高达 172.88 mg/L, 为劣五类水质; Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 和 K^+ 的离子浓度变异系数较大, 是随环境变化的敏感因子, 是决定地下水盐化的主要变量; 该区地下水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Cl^- 占主要优势, 地下水化学类型复杂, 按阳离子主要划分为 Ca、Ca·Mg (Ca·Mg·Na)、Ca·Na (Ca·Na·Mg) 及 Na·Ca 型水; 按阴离子主要有 Cl^- 、 $\text{Cl}^- \cdot \text{HCO}_3^-$ ($\text{HCO}_3^- \cdot \text{Cl}^-$)、 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{Cl}^- \cdot \text{SO}_4^{2-}$ ($\text{Cl}^- \cdot \text{HCO}_3^- \cdot \text{SO}_4^{2-}$)、 $\text{Cl}^- \cdot \text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^- \cdot \text{SO}_4^{2-} \cdot \text{HCO}_3^-$ 以及 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{SO}_4^{2-} \cdot \text{Cl}^-$ ($\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{HCO}_3^- \cdot \text{Cl}^-$) 型水; TDS 质量浓度呈现显著的空间结构性特征, 表现为从中部向两侧浓度逐渐升高, 由海向陆 TDS 质量浓度逐渐降低, 南部 TDS 质量浓度要显著大于北部; 蒸发沉积、溶滤、阳离子交换作用以及人类活动的影响是浅层地下水盐化的主要控制因素; 岩盐、白云石、方解石以及石膏等矿物是地下水常规离子的主要物源。

关键词:地下水污染; 地下水盐化; 海水入侵; 莱州湾

中图分类号: X523

文献标识码: A

文章编号: 1001-6932(2014)05-0584-08

Hydrochemical characteristics and salinization characteristics of groundwater in the east coast of the Laizhou Bay

ZHANG Chuan-qi^{1,2}, WEN Xiao-hu³, GAO Meng¹, WANG Xiao-xi⁴

(1. Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Cold and Arid Regions Environmental and Engineering Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 734000, China; 4. Chang'an University, Xi'an 710064, China)

Abstract: The research on hydrochemical characteristics and salinization mechanism of groundwater plays an important role in understanding the environmental evaluation of groundwater and the reasonably planning, utilization and management of groundwater resources. The study is intended to research the hydrochemical characteristics and salinization mechanism of the groundwater in the northeast coast of the Laizhou Bay by descriptive statistics, correlation analysis, Piper diagram, saturation index and ion ratios and so on. The results show that major cations and anions such as Cl^- 、 HCO_3^- and Ca^{2+} have higher concentrations while Mg^{2+} and K^+ have lower concentrations in the study area. The pollution of nitrate in the study area is severe. The average concentration of NO_3^- is 172.88 mg/L, higher than the fifth level of the water quality. In view of variation coefficients, the values of Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ and K^+ are much higher than those of the others, showing that the formers play a more significant role in the salinization of the groundwater and are vulnerable to the environment. Groundwater facies are very complex in this area, and can be classified into Ca, Ca·Mg (Ca·Mg·Na), Ca·Na (Ca·Na·Mg) and Na Ca types in terms

收稿日期: 2013-12-04; 修订日期: 2014-01-21

基金项目: 国家自然科学基金 (41001013; 41001378)。

作者简介: 张传奇 (1988-), 男, 硕士研究生, 主要从事地下水环境、地理信息系统方面的研究。电子邮箱: cqzhang@yic.ac.cn。

通讯作者: 温小虎, 博士, 副研究员。电子邮箱: xhwen@yic.ac.cn。

<http://hytb.nmdis.gov.cn>

of cations while Cl, Cl·HCO₃ (HCO₃·Cl), HCO₃·Cl·SO₄ (Cl·HCO₃·SO₄), Cl·SO₄, Cl·SO₄·HCO₃ and HCO₃·SO₄·Cl (SO₄·HCO₃·Cl) types in terms of anions. The mass concentration of TDS presents the significant characteristics of spatial structures, showing that TDS concentration is increasing from the center to border areas and decreasing from coastal areas to the inland. Ion ratios and saturation index plots indicate that main hydrochemical processes are inferred to control the groundwater chemical composition: evaporation concentrating, mineral dissolution, cation exchange and human activities. The main origins of conventional ions are halite, dolomite, calcite and gypsum.

Keywords : groundwater pollution; groundwater salinization; seawater intrusion; Laizhou Bay

地下水污染研究是目前国内外水文地质学领域的研究热点(张新钰等, 2011)。地下水盐化是地下水污染最为普遍的形式, 已经成为全球需要迫切解决的环境问题(Trabelsi et al, 2007; Bauer et al, 2006; Cruz et al, 2000), 海岸带地区由于过度开采地下水诱发海水入侵, 地下水盐化、水质恶化现象严重, 加剧了该地区水资源的供需矛盾(Agoubi et al, 2013)。研究地下水化学特征、分析地下水盐化机理有利于认识地下水环境演变规律, 有利于地下水资源的合理规划、利用与管理(Salama et al, 1999; 温小虎等, 2006)。

莱州湾位于渤海湾南岸, 是我国经济较为发达的地区, 也是我国地下水环境最为严重的地区之一(易亮等, 2010)。随着区域经济的快速增长与人口膨胀, 水资源需求量猛增。据调查, 位于莱州湾东岸的莱州市地下水年均开采量高达 1.54 亿 m³, 水资源供需矛盾突出(李福林, 2005b)。水资源已经成为制约该地区经济快速发展的瓶颈。研究地下水化学特征及盐化机理对合理开发利用水资源及有效保护水资源措施的制定具有重要的现实价值, 而针对莱州湾地区, 特别是湾东部的相关研究多集中在海水入侵类型及发生机理方面, 关于地下水化学及盐化机理的研究相对较少(张祖陆等, 1998; 郭笃发等, 2004; 李福林等, 2005a; 苏乔等, 2012; 毕延凤等, 2012; 刘文全等, 2013)。因此, 本文利用统计分析、相关性分析、Piper 图、饱和度指数以及离子比例等方法, 对莱州湾东岸地下水化学特征及盐化机理进行深入分析, 以期为该地区水资源的可持续发展提供科学依据。

1 研究区概况

莱州湾位于山东省北部, 36°25'N-37°47'N, 117°17'E-120°45'E, 总面积 1.01×10⁴ km²。莱州湾海岸低平, 虎头崖东北称莱州湾东岸, 以西为南

岸, 岸长约 200 km, 平原宽 10~50 km。研究区位于山东半岛西北部, 莱州湾的东岸, 主要包括莱州市, 北起光明村, 南至海沧一村。该区属温带大陆性气候区, 年平均气温 12.4, 年均降雨量 640.3 mm。降水多集中在 7-9 月, 占全年降雨量的 72.4%。年均蒸发量 2 118.7 mm(李福林, 2005)。莱州湾东岸海岸带隶属渤海拗陷的边缘部分, 在山东半岛构造隆起区内是一个相对独立的比较特殊的地质单元。虎头崖以东为复式砂质海岸, 沿岸发育有滩脊、连岛砂坝和泻湖, 是由古黄土质侵蚀海岸演变而成的泻湖-砂坝堆积平原海岸; 虎头崖以西为粉砂淤泥质海岸。

研究区地下水主要为松散岩类孔隙水, 主要分布在山前冲洪积平原以及滨海平原。冲洪积平原第四系厚度小于 25 m, 含水层为细砂、中细砂夹砾石, 多呈透晶体状, 一般为层, 部分地段为二层, 厚度 2~7 m, 最厚可达 15 m。滨海平原岩性以中粗砂为主, 局部为细砂, 大气降雨入渗补给, 受下部黑灰色粉砂质粘土等海积物的相对隔水作用及下部咸水的顶托而形成上层滞水, 其水位埋深一般 2~4 m, 单井出水量 20~40 m³/h。

本区地下水埋藏浅, 水位水量随季节变化明显, 地下水位动态变化有着明显的季节性, 其水位的升降和水量的大小, 均随着大气降水的多少呈周期性的变化。地下水总的径流方向与地形一致, 从上游山区向下游沿海运动。本区地下水与地表分水岭基本一致, 地下水径流方向与地表水大致相同。

2 研究方法

本研究以沿莱州湾东部海岸线向内陆延伸约 10 km 作为调查区, 于 2012 年 4 月采集潜水地下水样 47 个, 取样时用 GPS 定位, 采样点见图 1。取样点主要依靠地下水长期观测孔、民用水井。对

水温 T、pH 值、电导率 EC、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 和 TDS (可溶性固体总量) 等物理化学特性及主要离子进行分析。水温 T、pH 值进行现场测定, 其余离子成分在中国科学院烟台海岸带研究所分析测试中心完成, 使用离子色谱仪测定水样中的主要阴阳离子, HCO_3^- 采用滴定法测定。

分析测试完成后, 使用统计软件 SPSS13.0 对有关地下水化学参数进行统计和相关性分析; 采用普通克里金方法并借助 ArcGIS 9.3 的地统计模块对 TDS 质量浓度进行插值, 分析其空间分布特征; 利用 Rockware Aq·QA1.1 软件绘制地下水样的 Piper 图, 分析地下水类型情况。此外, 使用 Visual MINTEQ 3.0 软件计算常见矿物饱和指数, 分析地下水中的矿物溶解情况, 并利用 Origin 8.0 软件绘制主要离子间的比例系数图以及饱和指数变化图, 结合相关资料, 分析地下水盐化的机理。

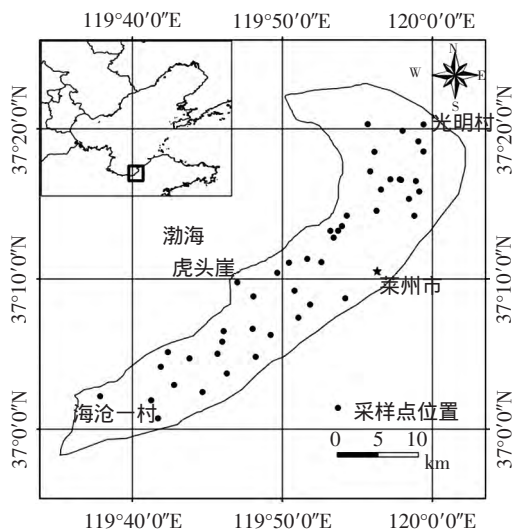


图 1 研究区示意图及采样点分布

3 结果与讨论

3.1 地下水水化学参数统计分析

对莱州湾东岸 47 个地下水样的相关化学参数进行统计性特征值分析 (表 1)。统计结果显示, 研究区地下水中 Cl^- 、 HCO_3^- 和 Ca^{2+} 离子浓度较高, Mg^{2+} 、 K^+ 离子浓度很低。 Cl^- 离子浓度介于 62.84 ~ 2 736.31 mg/L 之间, HCO_3^- 离子浓度介于 137.96 ~

541.88 mg/L 之间, Ca^{2+} 离子浓度介于 76.14 ~ 1 077.80 mg/L 之间; Mg^{2+} 离子浓度介于 9.53 ~ 150.55 mg/L 之间, K^+ 离子浓度介于 0.42 ~ 66.43 mg/L 之间。从离子浓度的平均值来看, 研究区离子浓度大小顺序为 $\text{Cl}^- > \text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$ 、 $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$, 说研究区呈现明显的海水入侵特征, 并由此初步推测入侵海水经历了阳离子交换作用, 致使 Ca^{2+} 升高而 Na^+ 含量降低。

研究区地下水中 NO_3^- 离子浓度很高, 介于 0.59~433.61 mg/L 之间, 均值为 172.88 mg/L。其均值远大于《地下水质量标准》(GB/T 14848-93) 的 IV 类标准 (≤ 133 mg/L), 属于劣 V 类水质。相关研究表明, 农业生产过程中过量使用化肥和城镇生活中的生活废水大量排放是造成调查区地下水硝酸盐浓度过高的主要原因 (刁美娜等, 2012)。

研究区地下水中 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 和 K^+ 的离子浓度变异系数较大, 分别为 1.30、1.18、1.07 和 1.6, 其他水质参数的变异系数均小于 1。以上表明, Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 K^+ 相比其他离子对水文地质条件、地形地貌、水文气象以及人类活动等外界环境的影响更为敏感, 反映它们在地下水中的含量变化较大, 是随环境变化的敏感因子, 是决定地下水盐化的主要变量 (章光新等, 2006; 刁美娜等, 2012)。

表 1 地下水水化学参数统计特征值

项目	单位	最小值	最大值	均值	标准差	偏度	变异系数
pH	—	6.8	7.53	7.16	0.19	-0.22	0.03
EC	$\mu\text{S}/\text{cm}$	633.7	8 803	2 036.25	1 449.35	3.09	0.71
Na^+	mg/L	21.15	541.86	98.91	105.67	3.35	1.07
K^+	mg/L	0.42	66.43	8.62	13.82	2.66	1.6
Ca^{2+}	mg/L	76.14	1 077.8	251.36	166.65	3.17	0.66
Mg^{2+}	mg/L	9.53	150.55	41.53	27.8	2.42	0.67
Cl^-	mg/L	62.84	2 736.31	354.91	459.95	3.74	1.3
SO_4^{2-}	mg/L	46.59	1 310.15	187.47	221.72	3.88	1.18
HCO_3^-	mg/L	137.96	541.88	303.14	85.2	0.75	0.28
NO_3^-	mg/L	0.59	433.61	172.88	97.53	0.27	0.56
TDS	mg/L	359.36	5 250.48	1 267.25	921.38	2.96	0.73

3.2 水化学参数相关性分析

相关性分析可揭示地下水水化学参数的相似性

及来源的一致性和差异性 (刁美娜 等, 2012)。表 2 为全区 47 个采样点 11 个水化学参数的 Pearson 相关系数矩阵。从整个研究区来看, EC、Cl⁻、Ca²⁺、Na⁺、Mg²⁺、SO₄²⁻ 与 TDS 质量浓度之间具有显著的正相关关系, 相关系数分别达到 0.963、0.994、0.956、0.940、0.880 和 0.790。其中 Cl⁻、Ca²⁺、Na⁺ 与 TDS 浓度之间的相关系数达到 0.9 以上, 是研究区地下水的主要离子成分。此外 Cl⁻ 与 Na⁺, SO₄²⁻ 与 Na⁺、Mg²⁺ 之间也具有较高的相关性。莱州湾东岸地区常见的矿物有岩盐、方解石、白云石、石膏、芒硝以及钠长石等硅酸盐矿物等, 由此可以初步推测岩盐、方解石、白云石、石膏等矿物的风化溶解是地下水 Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、SO₄²⁻ 等离子的主要来源; Cl⁻ 与 Ca²⁺、Mg²⁺ 之间的显著相关性可以初步推断阳离子交换作用的存在; 而 NO₃⁻ 与其他各离子间的相关系数都较差 (<0.4), 推测 NO₃⁻ 可能来自于多种人为污染源 (Reddy et al, 2013)。

3.3 地下水水化学类型及 TDS 质量浓度的空间分布

根据地下水中的主要阳离子 (Na⁺K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺) 和阴离子 (HCO₃⁻、SO₄²⁻、Cl⁻) 的毫克当量浓度, 绘制 Piper 图(图 2)。图 2 显示各地下水水样都处于 Piper 图的 1 区, 说明碱土金属 (Ca²⁺和 Mg²⁺) 超过碱金属 (Na⁺和 K⁺), 且绝大部分水样处于 6 区和 9 区, 仅有 2 个地下水样落于 5 区, 进一步说明研究区内以 Ca²⁺、Mg²⁺和 Cl⁻占主要优势。通过详细分析图 2 和 47 个地下水样数据发现, 研究区水化学类型较为复杂。依据舒卡列夫分类方法, 按照离子毫克当量百分数 20% 为界划分水化学类型。研究区地下水化学阳离子组合类型较为简单, 主要为 Ca、Ca·Mg (Ca·Mg·Na)、Ca·Na (Ca·Na·Mg) 及 Na·Ca; 而阴离子组合较复杂, 主要阴离子组合有 Cl、Cl·HCO₃ (HCO₃·Cl)、HCO₃·Cl·SO₄ (Cl·HCO₃·SO₄)、Cl·SO₄、Cl·SO₄·HCO₃ 以及 HCO₃·SO₄·Cl (SO₄·HCO₃·Cl); 水化学类型多达 17 种。

研究区地下水的 TDS 质量浓度的空间插值结果见图 3。从 TDS 质量浓度空间分布图上可以看出研究区地下水的 TDS 质量浓度呈现显著的空间结

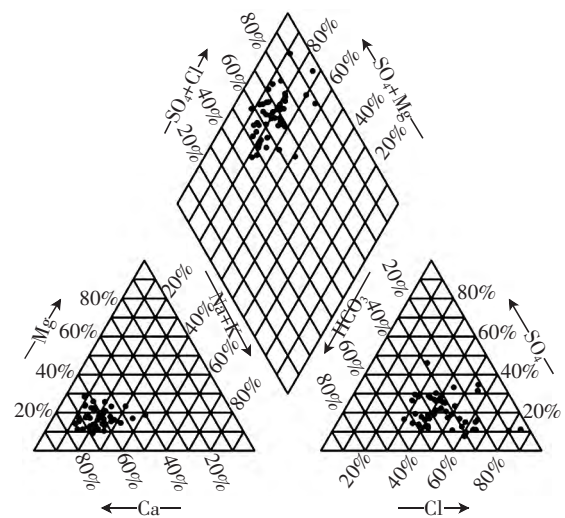


图 2 地下水 Piper 图

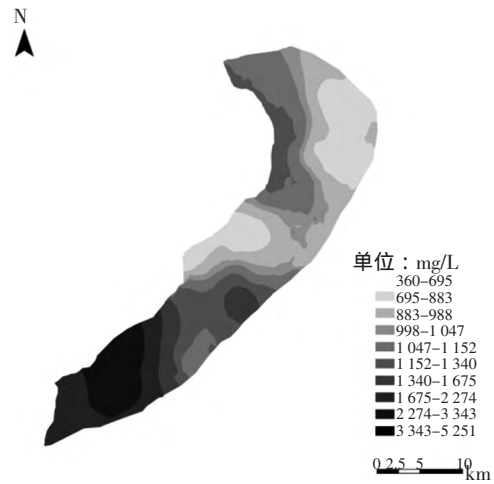


图 3 TDS 质量浓度空间分布

构特征, 表现为从中部向两侧浓度逐渐升高, 由海向陆 TDS 质量浓度逐渐降低, 南部 TDS 质量浓度要显著大于北部。虎头崖一带主要为基岩海岸, 海水入侵相对较轻, 主要表现为 TDS 质量浓度相对其他砂质海岸地区低。从整个研究区来看, 地下水 TDS 质量浓度整体较大, 地下咸水和微咸水分布广泛, 淡水资源较匮乏。

3.4 地下水盐化机理分析

控制地下水盐化的水文地球化学因素是多方面的, 应用水中各离子含量的比值特征分析地下水盐化的物质来源和演化是非常有效的手段 (Karro et al, 2004)。吉布斯图可以用来解释控制地下水中溶解的物质来源和演化过程 (Gibbs, 1970)。图 4 显示了莱州湾东岸地区地下水样在吉布斯图中的分布。

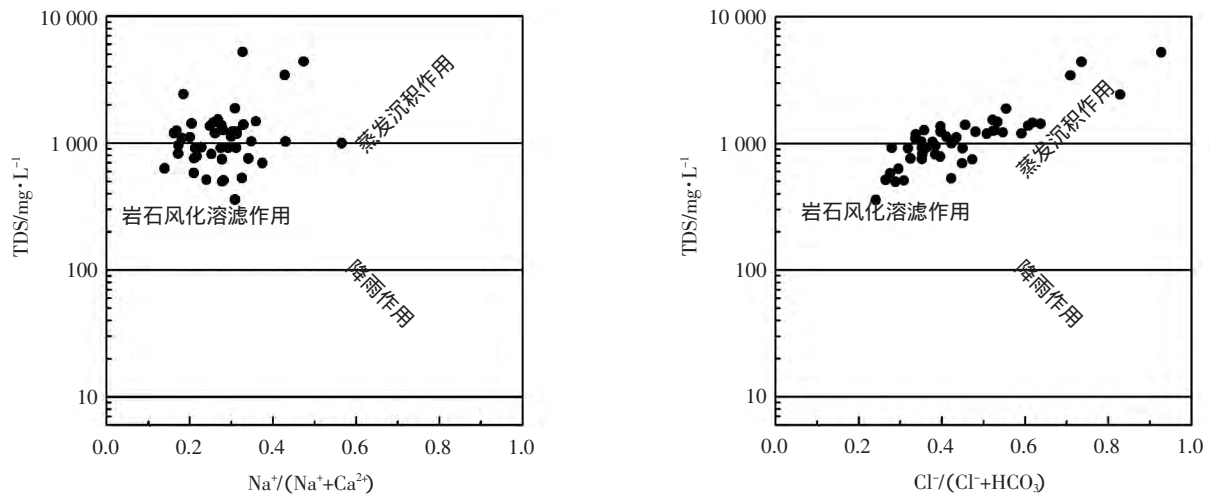
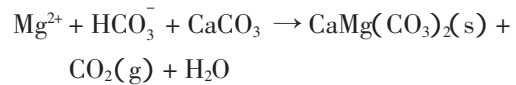
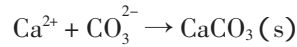


图4 地下水样 Gibbs 图

从吉布斯图可以看出，研究区地下水样落在蒸发沉积作用区和岩石风化溶滤作用区，由此推测蒸发沉积与溶滤作用在地下水盐化过程中起着重要的作用。

蒸发沉积作用是该区控制地下水盐化的主要原因之一。尽管研究区处于沿海，但干旱半湿润的温带季风气候仍然使得该区蒸发作用十分强烈（王学勤等，2006）。研究区主要是莱州湾的滨海平原地带，地势低，坡度小，潜水流动缓慢，为蒸发浓缩沉积作用提供了自然条件。莱州东岸广泛存在的Cl型水与Cl·HCO₃型水是蒸发作用的一个重要标志（柳富田等，2011）。饱和指数（SI）是用来判断矿物的饱和状态的重要指标。当SI>0时，矿物发生沉积作用；当SI<0时，矿物发生溶解作用。本文利用Visual MINTEQ3.0对研究区主要矿物饱和指数（SI）进行了计算。研究区方解石的SI介于-0.36~0.54，平均值0.15，约80%的地下水样方

解石SI>0；白云石的SI介于-1.25~0.50之间，平均值为-0.25，36%的地下水样白云石SI>0，表明研究区方解石广泛沉积，部分地区白云石沉积，其化学反应式为：



溶滤作用是最常见的水岩相互作用之一。Na⁺/Cl⁻离子比例图（图5a）显示，存在部分地下水样点位于1:1线上或附近，说明岩盐的风化溶解是地下水盐化的因素之一。莱州湾东岸地下水中Na⁺、Cl⁻离子浓度与岩盐矿物饱和指数之间的逆抛物线关系（图5b）表明水中岩盐始终处于不饱和状态，进一步揭示岩盐的溶解在该滨海地区是个持续发生的过程（Moussa et al, 2011）。此外，一些水样点处于1:1线上下方，说明Na⁺小于Cl⁻，则多余的

表2 地下水水化学参数相关系数矩阵

	pH	EC	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	TDS
pH	1										
EC	-0.519	1									
Na ⁺	-0.527	0.920	1								
K ⁺	-0.002	0.205	0.093	1							
Ca ²⁺	-0.489	0.976	0.825	0.215	1						
Mg ²⁺	-0.422	0.855	0.827	0.303	0.764	1					
Cl ⁻	-0.448	0.983	0.884	0.220	0.973	0.794	1				
SO ₄ ²⁻	-0.420	0.729	0.841	0.133	0.606	0.862	0.648	1			
HCO ₃ ⁻	-0.376	0.382	0.479	0.280	0.278	0.587	0.245	0.557	1		
NO ₃ ⁻	-0.285	-0.006	-0.150	-0.177	0.092	-0.180	-0.073	-0.316	0.017	1	
TDS	-0.534	0.994	0.940	0.210	0.956	0.880	0.963	0.790	0.432	-0.014	1

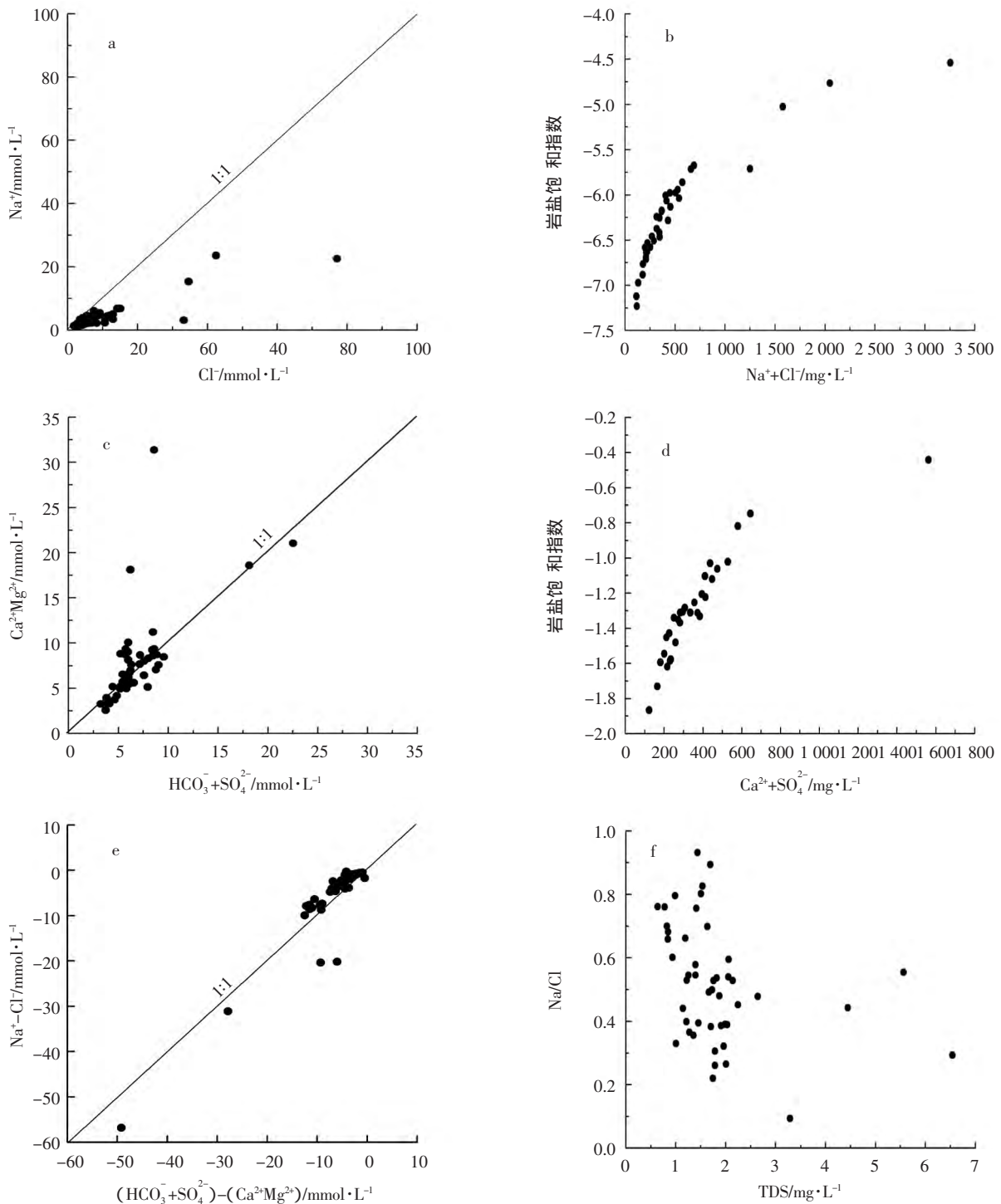


图5 地下水主要离子比例图及饱和指数与离子浓度关系图

Cl⁻需要 Ca²⁺或 Mg²⁺来平衡。表 2 显示 Ca²⁺与 Cl⁻浓度之间有很高的相关性 (r=0.973)，而 Mg²⁺与 Cl⁻浓度之间的相关性相对较低 (r=0.794)，说明需要溶解较多的 Ca²⁺来参与 Cl⁻平衡。由 Ca²⁺+Mg²⁺与 HCO₃⁻+SO₄²⁻的关系 (图 5c) 可以看出，大部分水样

点落于 1:1 线上或附近，表明地下水主要源自于大气降水，主要离子 Ca²⁺、Mg²⁺与 HCO₃⁻主要来源与白云石、方解石等碳酸岩的风化溶解，SO₄²⁻主要来源于硫酸岩的风化溶解。经计算，研究区地下水样的白云石矿物饱和指数在-1.25~0.50 之间，平均值

为-0.25, 约有 66 % 的水样饱和指数小于 0, 属未饱和状态。地下水中 $\text{Ca}^{2+}+\text{SO}_4^{2-}$ 离子浓度与石膏饱和指数之间的逆抛物线关系 (图 5d) 表明水中石膏始终处于不饱和状态。由此可以推断白云石、方解石和石膏是地下水 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 的主要物源。

阳离子交替吸附作用对地下水盐化的形成具有十分重要的意义。从图 5c 中可以看出, 尽管大部分地下水样落在 1:1 线上或附近, 但仍存在较多点位于 1:1 线上方, 表明 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子出现盈余; 考虑到莱州湾东岸遭受海水入侵的影响, 在结合图 5a 发现, Na^+ 远小于 Cl^- , 由此可以推测阳离子交换对地下水盐化起着十分重要的影响。(Na^+-Cl^-) 与 ($\text{HCO}_3^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{Mg}^{2+} - \text{Ca}^{2+}$) 毫克当量浓度比值 (图 5e) 的关系可以反映地下水是否经历阳离子交换过程, 若存在阳离子交换反应, 则该比值接近 1。图 5e 显示研究区地下水采样点靠近 1:1 线, 说明该区发生了阳离子交换反映。 Na^+ 与 Cl^- 的离子浓度比值被称为地下水成因系数, 是表征地下水钠离子富集程度的重要水文地球化学参数 (沈照理等, 1993)。标准海水的 Na^+/Cl^- 系数平均值为 0.85, 低矿化度水具有较高的 Na^+/Cl^- 系数 ($\text{Na}^+/\text{Cl}^- > 0.85$), 高矿化度水具有较低的 Na^+/Cl^- 系数 ($\text{Na}^+/\text{Cl}^- < 0.85$)。从图 5f 可以看出, Na^+/Cl^- 系数基本上随着 TDS 的增加呈下降趋势, 说明 Na^+ 与含水层中黏土矿物吸附的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 进行离子交换, 导致地下水中的 Na^+ 的离子浓度减小导致 Na^+/Cl^- 系数下降。薛禹群等对莱州湾沿岸的海水入侵研究表明, 海水入侵过程中水岩之间的阳离子交换以 Na^+ 与 Ca^{2+} 的交换为主, 其次为 Mg^{2+} 与 Ca^{2+} 之间的交换 (薛禹群等, 1997)。

人类活动影响也是造成地下水盐化重要因素。通过分析地下水样的水化学数据发现, 研究区硝态氮污染严重。自然条件下, 地下水中的氮元素来源于大气中的氮气, 其在土壤中经过一系列生物化学反应转变成地下水中的溶解性氮 (Arumugam et al, 2009)。但是受人为活动的影响, 地下水中溶解性氮的来源增多。 Ca^{2+} 与 NO_3^- 的离子比例图 (图 6) 显示 Ca^{2+} 随着 NO_3^- 增加而增加, 表明两者存在共同的来源, 通常是 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 肥料的使用 (Stigter et al, 2006)。莱州湾东岸是重要的农产区, 由于农

业化肥的使用, 潜水接受灌溉水的回灌补给, 造成地下水硝酸盐含量升高。此外, 地下水的过度开采等人类活动会导致地下水补给条件的变化和海水入侵淡水界面的运移, 对混合、溶滤、阳离子交换等作用带来复杂的影响, 进而影响地下水的盐化过程。

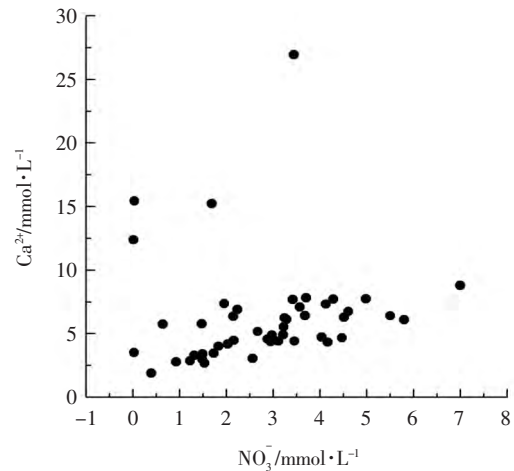


图 6 Ca^{2+} 与 NO_3^- 的离子比例图

4 结论

(1) 莱州湾东岸地区地下水的 TDS、 Cl^- 、 HCO_3^- 和 Ca^{2+} 离子浓度较高, 而 Mg^{2+} 、 K^+ 离子浓度很低。研究区地下水中 NO_3^- 离子浓度较高, 均值为 172.88 mg/L。

(2) 地下水水化学性质的空间变异性大, 受水文地质条件、地形地貌、水文气象以及人类活动等外界环境的影响大。尤其 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 和 K^+ 的离子浓度的空间变异系数较大, 是决定地下水盐化的主要因子。

(3) Piper 图显示研究区内以 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Cl^- 占主要优势, 水化学类型较为复杂, 阴阳离子组合类型多达 17 种。按阳离子组合可以划分为 Ca 、 $\text{Ca}\cdot\text{Mg}$ ($\text{Ca}\cdot\text{Mg}\cdot\text{Na}$)、 $\text{Ca}\cdot\text{Na}$ ($\text{Ca}\cdot\text{Na}\cdot\text{Mg}$) 及 $\text{Na}\cdot\text{Ca}$ 等类型; 按阴离子组合可划分为 Cl 、 $\text{Cl}\cdot\text{HCO}_3$ ($\text{HCO}_3\cdot\text{Cl}$)、 $\text{HCO}_3\cdot\text{Cl}\cdot\text{SO}_4$ ($\text{Cl}\cdot\text{HCO}_3\cdot\text{SO}_4$)、 $\text{Cl}\cdot\text{SO}_4$ 、 $\text{Cl}\cdot\text{SO}_4\cdot\text{HCO}_3$ 以及 $\text{HCO}_3\cdot\text{SO}_4\cdot\text{Cl}$ ($\text{SO}_4\cdot\text{HCO}_3\cdot\text{Cl}$) 等类型。

(4) 研究区地下水的 TDS 质量浓度呈现显著的空间结构特征, 表现为从中部向两侧浓度逐渐升高, 由海向陆 TDS 质量浓度逐渐降低, 南部 TDS

质量浓度显著大于北部。

(5) 该区地下水盐化的主要控制因素是蒸发沉积、矿物溶解、阳离子交换作用以及人类活动。地下水的溶质在蒸发浓缩作用下，组分浓度急剧上升，致使地下水盐分含量增高；地下水常规离子主要来源于白云石、方解石和石膏的溶解；该区主要存在 Na-Ca 以及 Mg-Ca 之间的阳离子交换反应。此外，由人类活动引起的地下水硝酸盐浓度的升高对地下水盐化也起着积极的作用。农业生产过程中过量使用化肥和城镇生活中的生活废水大量排放是造成调查区地下水硝酸盐浓度过高的主要原因。

致谢：中国科学院烟台海岸带研究所李少朋、靳志明同学参加地下水取样工作。

参 考 文 献

- Agoubi B, Kharroubi A, Abida H, 2013. Hydrochemistry of Groundwater and Its Assessment for Irrigation Purpose in Coastal Jeffara Aquifer, Southeastern Tunisia. *Arabian Journal of Geosciences*, 6(4): 1-10.
- Arumugam K, Elangovan K, 2009. Hydrochemical Characteristics and Groundwater Quality Assessment in Tirupur Region, Coimbatore District, Tamil Nadu, India. *Environmental Geology*, 58 (7): 1509-1520.
- Bauer P, Supper R, Zimmermann S, et al, 2006. Geoelectrical Imaging of Groundwater Salinization in the Okavango Delta, Botswana. *Journal of Applied Geophysics*, 60(2): 126-141.
- Cruz J V, Silava M O, 2000. Groundwater Salinization in Pico Island (azores, Portugal): Origin and Mechanisms. *Environmental Geology*, 39(10): 1181-1189.
- Gibbs R J, 1970. Mechanisms Controlling World Water Chemistry. *Science*, 170(3962): 1088-1090.
- Karro E, Marandi A, Vaikmae R, 2004. The Origin of Increased Salinity in the Cambrian-veandian Aquifer System on the Kopli Peninsula, Northern Estonia. *Hydrogeology Journal*, 12(4): 424-435.
- Moussa A B, Zouari K, Vincent MARC, 2011. Hydrochemical and Isotope Evidence of Groundwater Salinization Processes on the Coastal Plain of Hammamet-nabeul, North-eastern Tunisia. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/b/c*, 36(5): 167-178.
- Salama R B, Otto C J, Fitzpatrick R W, 1999. Contributions of Groundwater Conditions to Soil and Water Salinization. *Hydrogeology Journal*, 7(1): 46-64.
- Stigter T Y, Carvalho Dill A M M, Ribeiro L, et al, 2006. Impact of the Shift from Groundwater to Surface Water Irrigation on Aquifer Dynamics and Hydrochemistry in a Semi-arid Region in the South of Portugal. *Agricultural Water Management*, 85(1): 121-132.
- Trabelsi R, Zairi M, Dhia H B, 2007. Groundwater Salinization of the Sfax Superficial Aquifer, Tunisia. *Hydrogeology Journal*, 15 (7): 1341-1355.
- 安乐生, 赵全升, 叶思源, 等, 2012. 黄河三角洲浅层地下水化学特征及形成作用. *环境科学*, 33 (2): 370-378.
- 毕延凤, 于洪军, 徐兴永, 等, 2012. 莱州湾南岸平原地下水化学特征研究. *海洋通报*, 31 (3): 241-247.
- 刁美娜, 温小虎, 张志东, 等, 2012. 莱州湾东岸地下水硝酸盐空间变异特征研究. *安全与环境学报*, 12 (3): 137-141.
- 郭笃发, 2004. 莱州湾东南岸海水入侵区地下水中若干离子的主成分分析. *海洋科学*, 09: 6-9.
- 李福林, 2005b. 莱州湾东岸滨海平原海水入侵的动态监测与数值模拟研究. 中国海洋大学.
- 李福林, 陈学群, 张奇, 等, 2005a. 莱州湾东岸海底地下水的水文地球化学特征及其地球化学演化模式. *海洋科学进展* (2): 190-196.
- 刘文全, 于洪军, 徐兴永, 等, 2013. 莱州湾南岸浅层地下水特征的空间变异性研究. *海洋通报*, 32 (1): 28-33.
- 柳富田, 方成, 秦雅飞, 等, 2011. 曹妃甸地区地下水水化学形成作用分析. *地质调查与研究*, 34 (3): 220-227.
- 沈照理, 朱宛华, 钟佐燊, 1993. *水文地球化学基础*. 地质出版社.
- 苏乔, 于洪军, 徐兴永, 等, 2012. 莱州湾沿岸地下水水化学特征分析. *海洋学研究*, 03: 74-78.
- 王学勤, 刘兆普, 赵耕毛, 等, 2006. 沿海半干旱地区劣质水农业综合利用模式构想——以山东莱州、河北沧州为例. *南京农业大学学报* (2): 98-102.
- 温小虎, 仵彦卿, 苏建平, 等, 2006. 额济纳盆地地下水盐化特征及机理分析. *中国沙漠*, 26 (5): 836-841.
- 薛禹群, 吴吉春, 谢春红, 等, 1997. 莱州湾沿岸海水入侵与咸水入侵研究. *科学通报*, 42 (22): 2360-2368.
- 易亮, 于洪军, 徐兴永, 等, 2010. 莱州湾海岸带环境与功能区划初探. *海岸工程* (1): 30-39.
- 张新钰, 辛宝东, 王晓红, 等, 2011. 我国地下水污染研究进展. *地球与环境*, 39 (3): 415-422.
- 张祖陆, 彭利民, 1998. 莱州湾东、南沿岸海(咸)水入侵的地下水水化学特征. *中国环境科学*, 02:26-30.
- 章光新, 邓伟, 何岩, 等, 2006. 中国东北松嫩平原地下水水化学特征与演变规律. *水科学进展*, 17 (1): 20-28.

(本文编辑:袁泽轶)