

DOI:10.3880/j.issn.1004-6933.2022.03.025

长江口滨岸浅层地下水化学组分时空分布特征及影响机制

许畅畅, 温瑶, 成思, 高效江

(复旦大学环境科学与工程系, 上海 200433)

摘要: 为了解长江口滨岸浅层地下水化学特征, 利用数理统计和水文地球化学分析方法对长江口南北两翼(上海浦东、江苏启东)和崇明岛东部的滨岸浅层地下水化学组分时空分布特征及其影响机制进行分析。结果表明: 长江口滨岸浅层地下水在丰水期和枯水期分别为硬水-极硬水和硬水, 均以淡水为主; 主要阳离子为 Na^+ 和 Ca^{2+} , HCO_3^- 为阴离子中含量最高组分; 丰水期主要化学组分含量大于枯水期, 且各个组分的空间变异值较枯水期大; 与浦东滨岸相比, 启东和崇明岛东部的滨岸浅层地下水化学类型季节性变化更明显; 浅层地下水的主要补给来源为大气降水; 长江口北翼和崇明岛东部区域浅层地下水主要受到土壤淋溶、岩石风化水解、阳离子交换作用和人为活动影响, 同时在一定程度上受到蒸发浓缩作用的影响, 仅个别点位受到海水混合作用的影响; 长江口南翼主要受到岩石风化水解和阳离子交换作用的影响, 基本不受海水混合作用的影响, 农业活动对该区域影响较小。

关键词: 浅层地下水; 水化学特征; 时空分布; 影响机制; 滨岸; 长江口

中图分类号: X523 **文献标志码:** A **文章编号:** 1004-6933(2022)03-0181-08

Spatio-temporal distribution characteristics and mechanisms of chemical composition of shallow groundwater in coastal area of Yangtze River Estuary // XU Changchang, WEN Yao, CHENG Si, GAO Xiaojang (Department of Environmental Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: In order to understand the chemical characteristics of shallow groundwater, using the coastal areas in Qidong City, Jiangsu Province on the north of the Yangtze River Estuary, the Pudong New Area, Shanghai on the south of the Yangtze River Estuary, and the eastern Chongming Island as the study areas, the spatio-temporal distribution characteristics and formation mechanisms of chemical composition of shallow groundwater were investigated with mathematical and statistical methods and hydrogeochemical analysis methods. The results show that the shallow groundwater in the coastal area of the Yangtze River Estuary was hard water-hardest water and hard water during the wet and dry seasons, respectively, and was mainly fresh water. The main cations were Na^+ and Ca^{2+} , and HCO_3^- was the anion with the highest content. The contents of main chemical components in the wet season were higher than those in the dry season, and the coefficient of spatial variation of each component in the wet season was larger than that in the dry season. Compared with Pudong, the chemical types of shallow groundwater in Qidong and the eastern Chongming Island showed a more significant seasonal change. The recharge of shallow groundwater mainly originated from atmospheric precipitation. The shallow groundwater in the coastal areas on the north of the Yangtze River Estuary and in the eastern Chongming Island were mainly affected by soil leaching, weathering and hydrolysis of rocks, cation exchange processes, and human activities, as well as evaporation and concentration to a certain extent, with only a few sites affected by seawater mixing. The coastal area on the south of the Yangtze River Estuary was mainly affected by weathering and hydrolysis of rocks and cation exchange processes and not affected by seawater mixing, and the agricultural activities had little influence on the area.

Key words: shallow groundwater; hydrochemical characteristics; spatio-temporal distribution; influencing mechanism; coastal area; Yangtze River Estuary

基金项目: 国家自然科学基金(41671461)

作者简介: 许畅畅(1994—), 女, 硕士研究生, 主要从事环境地球化学研究。E-mail: 19210740063@fudan.edu.cn

通信作者: 高效江(1969—), 男, 副教授, 博士, 主要从事环境地球化学研究。E-mail: xjgao@fudan.edu.cn

海岸带含水层是重要的淡水供应来源之一。2020 年中国沿海省份的地下水供水量达 240 亿 m^3 , 然而气候变化、海水入侵、人类活动等严重影响地下水化学特征和质量^[1-3]。由于经历了典型的城市化和密集的农业活动^[4], 地下水过度开采和海水入侵问题在沿海地区尤为严重^[5-6]。滨岸地下水化学特征反映了区域地下水水文特质及其影响因素。

国内外学者对地下水化学特征及其形成机制进行了广泛研究, 采用多元统计分析法、图解法、同位素示踪法、地理信息系统技术、水文地球化学模拟技术等方法探究地下水化学特征、空间分布及其影响因素^[7-10]。近年来, 滨岸地下水化学特征因沿海地下水盐碱化问题被广泛关注^[11-12], 然而对长江口滨岸含水层地下水水文地球化学的时空变化研究较少^[13-15]。本文对长江口南北两翼和崇明岛东部浅层地下水化学特征的时空变化及影响机制进行分析, 以期对长江口地区水土环境污染防治以及海岸带水资源可持续开发利用和环境管理提供参考。

1 研究区概况

研究区域如图 1 所示, 为长江河口入海所流经的滨岸区域, 包括长江口北翼(江苏启东)、崇明岛东部和长江口南翼(上海浦东)滨海区域。研究区域位于江苏省东南端、崇明岛和上海市东部, 地理位置为东经 121° 09' 30" ~ 121° 54' 30"、北纬 30° 53' 20" ~ 32° 16' 19"。气候自北向南由海洋性季风气候转变为海洋性气候, 常年雨水丰富, 年平均降水量为 900 ~ 1244.4 mm, 年平均气温为 15.0 ~ 16.3℃, 多集中于 5—9 月, 占全年降水量的 60% 以上。

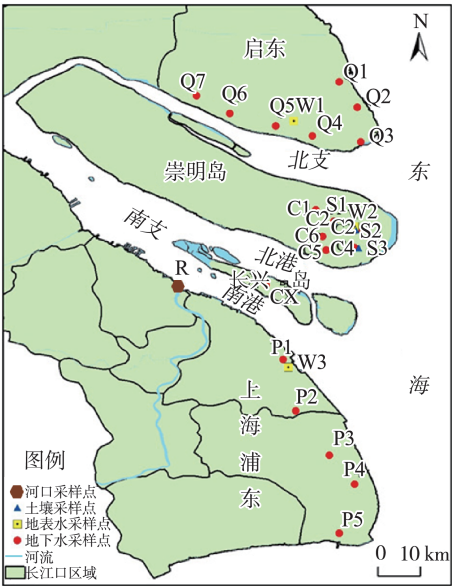


图 1 研究区域及采样点分布

Fig. 1 Study area and distribution of sampling points

长江口北翼(启东)为第四纪地层覆盖, 属长江三角洲水文地质带, 主要由海岸和河口沉积物组成, 包括滨海相和河口相三角洲物质。启东滨岸的含水层由厚度为 200 ~ 300 m 的第四系全新统沉积物组成, 其厚而松散的地层具有多砂层和良好的渗透性等特点, 为孔隙地下水的形成提供了有利条件。启东滨岸含水层自上而下包含全新世含水层系统(饱和含水层)、上更新世和中更新世含水层系统(I ~ III 承压含水层)、下更新世含水层系统(IV ~ V 承压含水层)3 个含水层系统。启东的潜水层为近海沉积物。岩性可分为上、下两段, 上段为粉砂、砂质黏土和亚黏土互层, 下段为亚黏土混粉砂。饱和含水层底板埋深 15 ~ 35 m, 厚度 15 ~ 35 m, 地下水位埋深 1 ~ 3 m。饱和含水层的水平和垂直导水率分别为 $3 \times 10^{-4} \sim 8 \times 10^{-4} \text{ m/d}$ 和 $3 \times 10^{-5} \sim 8 \times 10^{-5} \text{ m/d}$ 。单井涌水量一般为 100 m^3/d ^[15]。潜水层的矿物组成, 主要是石英、钾长石、斜长石等硅铝酸盐和方解石等碳酸盐矿物, 黏土矿物以伊利石和蒙脱石组成伊蒙混层^[16]。地下水径流受地形控制, 整体上由西北部向东南方向运移。

崇明岛东部同属长江三角洲水文地质带, 主要为长江和海洋冲积平原, 地下水位较高。含水层上部主要为全新世潜水含水岩组, 以河口-滨海相堆积为主, 顶板埋深为 1.0 ~ 4.5 m 之间, 厚度约 5 ~ 25 m, 主要由粉砂、粉质黏土组成, 含水层东部富水性与西部相比较差; 中间主要为更新统承压含水层岩组, 顶板埋深在 30 ~ 45 m 之间, 厚度约为 5 m; 下部主要为下更新统承压含水层组。潜水层的矿物组成, 主要是石英、钾长石、斜长石等硅铝酸盐和方解石等碳酸盐矿物, 与启东和浦东大致相似。地下水从南部流向北部^[17], 地下潜水主要补给源为大气降水、农业灌溉、江海河水体侧向补给, 排泄方式为自然蒸发、人为开采和流入江南海^[18]。

长江口南翼(浦东)地区松散土层厚度为 160 ~ 360 m, 广泛发育潜水含水层、第 I、II、III、IV、V 承压含水层, 不同含水层空间分布、埋藏条件、富水性、水质等特征各异^[19]。浦东滨岸潜水含水层为全新世中晚期河口-滨海相沉积物, 上部为黏性土, 下部为以砂性土为介质的孔隙水。浦东地势低平、地形平坦, 滨岸基岩埋藏较浅。研究区域内地表水系沟、河纵横交错, 水网密度高, 潜水层与地表水互为补排^[20]。潜水含水层由亚黏土、亚砂土互层, 与下部含水层(I ~ III 承压含水层)之间有较稳定的隔水层存在, 潜水位埋深一般在 1 ~ 3 m 之间, 地下水动态与地表水及大气降水关系紧密。

2 样品采集及分析测试方法

在长江口北翼(启东)、崇明岛东部和长江口南翼(浦东)滨岸带内,根据采样点均等分布原则,以民用水井作为地下水采样点,井深4.5~5.0 m,水面距地表约1.5 m,采样深度2~3 m,选取了18个采样点(Q1、Q2、Q3、Q4、Q5、Q6、Q7、C1、C2、C3、C4、C5、C6、P1、P2、P3、P4、P5)于丰水期(2018年8月、2019年9月)和枯水期(2018年4月、2019年4月)采集浅层地下水样。在2020年1月选取10个地下水点位(Q2、Q3、Q4、C2、C3、C4、P1、P3、P4、CX),3个地表水采样点(W1、W2、W3)及1个河口水采样点(R)分别采集相应的水样进行氢氧同位素分析。另外在崇明岛东部选取3个土壤采样点(S1、S2、S3,其中S1靠近C2,S2靠近C3,S3靠近C4)采集土壤表层样品。

采用PHS-3C型便携式多参数仪(上海仪电科学仪器股份有限公司)现场测定pH值,主要阴阳离子质量浓度、总硬度、总溶解固体(TDS)和 ^2H 、 ^{18}O 同位素值等指标送至实验室进行检测。土壤水溶性盐分采用离子总量法^[21]进行测定,取60.00 g风干土壤样品于大三角锥形瓶中,加入300 mL去二氧化碳的蒸馏水(土水比1:5),振荡3 min后进行抽滤,滤液用于测定溶液中 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 含量,各离子浓度之和为土壤水溶性盐分含量。

通过数理统计、ArcGIS空间分析(反距离插值)、Piper图解、Gibbs图、离子比例系数等水文地球化学分析方法以及稳定同位素示踪技术来识别长江口滨岸浅层地下水化学离子来源,判断水岩相互作用以及解释地下水化学特征形成机制。

3 结果与分析

3.1 浅层地下水化学组分时空分布特征

长江口北翼(启东)、崇明岛东部、长江口南翼(浦东)滨岸浅层地下水pH值在丰水期和枯水期变化范围不大,均为弱碱性水;丰水期均值分别为7.95、7.56和7.59,其中启东pH值相对偏高;枯水期三地均值分别为7.68、7.59和7.79,其中浦东pH值相对偏高。

a. 丰水期。启东、崇明岛东部、浦东三地滨岸浅层地下水总硬度(以 CaCO_3 计)范围分别为259.06~523.52 mg/L、376.00~814.00 mg/L和242.00~343.00 mg/L,均值分别为403.12 mg/L、526.50 mg/L和297.00 mg/L,均包含硬水和极硬水;三地滨海区域TDS的质量浓度范围分别为472.00~

2470.00 mg/L、727.00~2940.00 mg/L和422.00~552.00 mg/L,平均质量浓度分别为924.57 mg/L、1217.50 mg/L和476.60 mg/L,除Q2(2470.00 mg/L)、C3(1190.00 mg/L)、C4(2940.00 mg/L)水样为微咸水外,整体呈现为淡水;三地对比,浦东相较于其他两地的主要离子质量浓度平均值整体偏低, Na^+ 和 Cl^- 平均值在启东(260.3 mg/L、291.97 mg/L)和崇明岛(260.65 mg/L、292.52 mg/L)大致相似,远大于浦东(41.14 mg/L、28.00 mg/L),同时两地部分水化学成分出现个别极高质量浓度的异常值。由此可见,启东和崇明岛东部地区受到海水入侵程度影响相对较大。各区域主要阳离子质量浓度均值从大到小排列顺序均为 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ ,阴离子质量浓度均值从大到小排列顺序为:启东和崇明岛 HCO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- ,浦东 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 。变异值(标准差与平均值之比)是衡量各观测值变异程度的统计量,反映随机变量的离散程度。丰水期,浦东地区各水化学参数的变异值均在0.1~1.0之间,为中等变异,空间变异性不大;启东和崇明岛东部滨岸浅层地下水样中除 Na^+ 、 Cl^- 和 NO_3^- 变异值大于1,属于强变异外,其余水化学参数变异性不大,说明这两个区域地下水中 Na^+ 、 Cl^- 、 NO_3^- 受地形位置或人为活动的影响。启东和崇明岛东部滨岸浅层地下水中主要阴阳离子浓度关系相似,说明其补给来源密切相关。

b. 枯水期。启东、崇明岛东部、浦东三地滨岸浅层地下水总硬度(以 CaCO_3 计)范围分别为290.00~448.00 mg/L、179.00~440.44 mg/L和255.00~372.00 mg/L,均属硬水。三地TDS的质量浓度范围分别为571.00~1730.00 mg/L、367.00~1220.00 mg/L和368.00~640.00 mg/L,平均质量浓度分别为832.14 mg/L、694.67 mg/L和498.00 mg/L,除Q3(1730.00 mg/L)、C4(1220.00 mg/L)水样为微咸水外,整体呈现为淡水;枯水期三地主要水化学参数含量没有显著差别,启东各参数平均值较其他两地偏高。启东和崇明岛阳离子与阴离子质量浓度均值从大到小顺序均为: Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 和 HCO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- ;浦东阳离子与阴离子质量浓度均值从大到小顺序为: Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 K^+ 和 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 。

从长江口滨岸浅层地下水的整体化学特征来看,丰水期主要化学组分含量大于枯水期,尤其是启东和崇明岛东部浅层地下水中TDS在丰水期有明显增加(启东、崇明岛TDS平均质量浓度在丰水期分别增加了92.43 mg/L、522.83 mg/L),且各个组分的空间变异值较枯水期偏大,表明季节的改变引起降水量

的变化,对浅层地下水中的主要化学组分产生影响,说明长江口滨岸浅层地下水具有季节补给差异。

3.2 浅层地下水化学类型

Piper 三线图能够直观反映水体中主要离子的相对含量^[22]。本研究利用 Piper 三线图明确启东、崇明岛东部、浦东三地滨岸区域在丰水期和枯水期的浅层地下水化学类型。如图 2 所示,丰水期和枯水期浅层地下水化学特征相似,浦东地区阳离子以 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 为主,启东和崇明岛地区主导阳离子由 Na^{+} 变为 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子;阴离子多数以 HCO_3^- 为主,启东和崇明岛部分采样点以 Cl^- 为主。

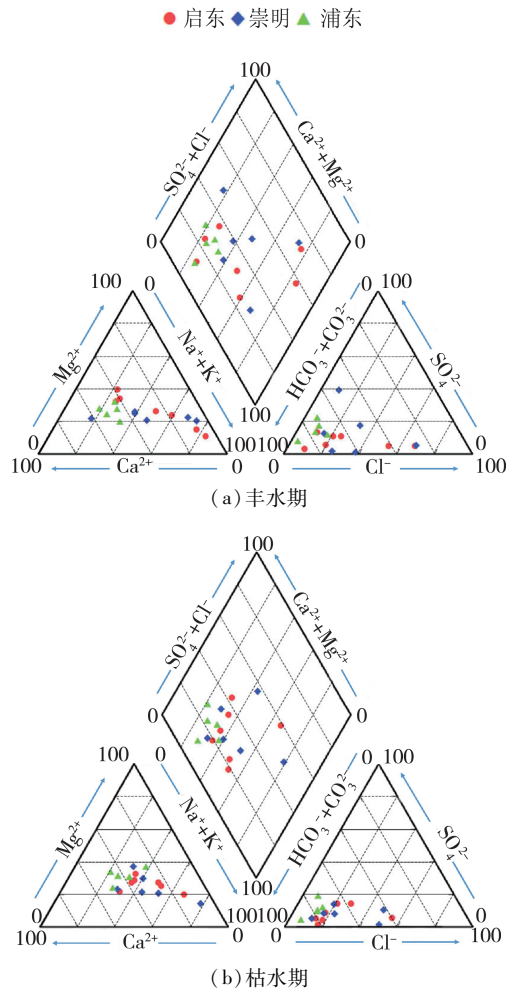


图 2 浅层地下水化学 Piper 图(单位: %)

Fig. 2 Piper diagram of shallow groundwater (unit: %)

根据舒卡列夫分类法,丰水期启东、崇明岛东部、浦东三地滨岸浅层地下水化学类型有 10 种(图 3(a)),分别以 $\text{HCO}_3\text{-Na}\cdot\text{Ca}$ 和 $\text{HCO}_3\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ 型、 $\text{HCO}_3\cdot\text{Cl-Na}\cdot\text{Ca}$ 和 $\text{HCO}_3\cdot\text{SO}_4\text{-Ca}$ 型、 $\text{HCO}_3\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ 和 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ 型为主。枯水期自北至南三地滨岸浅层地下水化学类型有 14 种(图 3(b)),分别以 $\text{HCO}_3\text{-Na}\cdot\text{Mg}$ 和 $\text{HCO}_3\text{-Mg}\cdot\text{Ca}$ 型、 $\text{HCO}_3\cdot\text{Cl-Na}$ 和 $\text{HCO}_3\text{-Na}\cdot\text{Ca}\cdot\text{Mg}$ 型、 $\text{HCO}_3\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ 型为主。启东和崇明岛东部沿海地区浅层地下水的主要水化学类型季节性

变化明显,阳离子由丰水期钙型向枯水期钠型转化,这是由长江口南北支的水流特点和长江口水域动力季节性特征决定的^[23]。枯水期北支径流量和降水量减少,导致长江口北支海水倒灌^[24]的问题严重,另一方面地下水溶质含量升高,离子浓度增大,枯水期 Na^{+} 占主导地位;而浦东受长江冲淡水影响严重,虽靠近东海沿岸,但阴、阳离子的表现均与长江流域沿岸相似,以 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 为主且水化学类型季节性变化不明显。

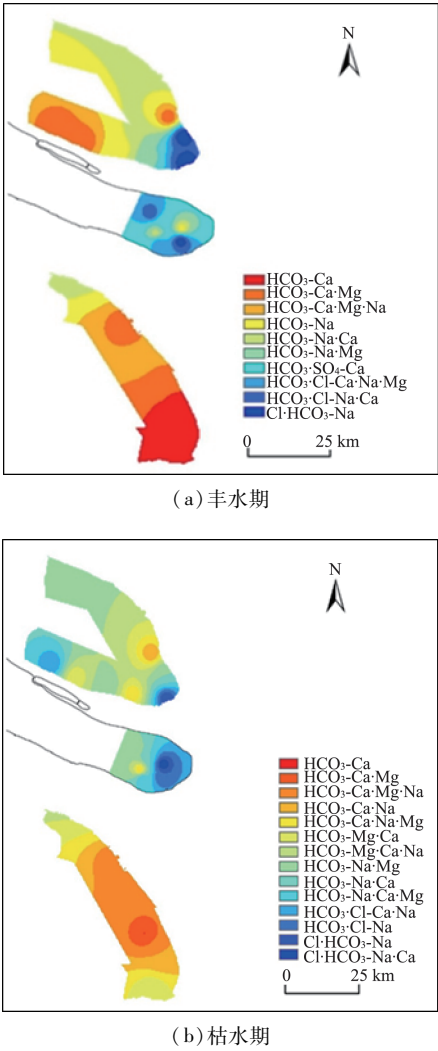


图 3 浅层地下水化学类型空间分布

Fig. 3 Spatial distribution of shallow groundwater hydrochemical types

4 讨论

4.1 氢氧稳定同位素特征

氢氧稳定同位素(^2H 和 ^{18}O)被广泛用于识别自然水循环和地下水运动、地下水补给来源、降水、蒸发和海水混合过程以及污染研究^[25]。研究区浅层地下水 $\delta^2\text{H}$ 值和 $\delta^{18}\text{O}$ 值除 C4 点位的氢氧同位素值分别为 23.5‰和 -3.05‰外,其余浅层地下水点位

$\delta^2\text{H}$ 值的范围为 $-41.3\text{‰} \sim -32.4\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}$ 值介于 $-6.51\text{‰} \sim -5.07\text{‰}$ 之间;地表水 $\delta^2\text{H}$ 值和 $\delta^{18}\text{O}$ 值的范围分别为 $-46.3\text{‰} \sim -40.8\text{‰}$ 、 $-6.73\text{‰} \sim -5.82\text{‰}$;选择吴淞口涨潮水作为长江河口水样,其氢氧同位素值分别为 -54.7‰ 和 -7.87‰ 。基于启东(W1)、崇明岛(W2)、浦东(W3)3个地区选取的地表水样氢氧同位素,长江口滨岸地表水氢氧同位素空间差异表现为, $\delta^2\text{H}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 从北到南贫化,氕盈余 d 值($\delta^2\text{H}$ 与 8 倍 $\delta^{18}\text{O}$ 之差)逐渐升高,说明启东地表水受海水影响强于浦东。另外,同位素采样时间为枯水期,分析结果与长江口南北支径流差异大,枯水期北支盐水入侵极度吻合^[26]。浅层地下水 $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 值与河口水、地表水相比偏正,而河口水的氕盈余 d 值则普遍小于浅层地下水、大于地表水,说明浅层地下水在接受补给后经历了强烈蒸发作用,使同位素富集。

Craig^[27] 根据大气降水中氢氧稳定同位素的相似性,建立了全球大气降水线(global meteoric water line, GMWL): $\delta^2\text{H} = 8\delta^{18}\text{O} + 10$ 。根据研究区域的地理位置,选择南京站点的氢氧稳定同位素的数据作为长江口滨岸的区域大气降水线(local meteoric water line, LMWL): $\delta^2\text{H} = 8.49\delta^{18}\text{O} + 17.71$ ($n = 58, R^2 = 0.97$)。如图 4 所示,长江口滨岸浅层地下水、地表水和河口水的 $\delta^2\text{H}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值分布在两线之间及右下方,表明研究区域内浅层地下水和地表水的最初补给来源为大气降水。此外氢氧同位素富集,研究区域在接受大气降水补给的同时,受到降水入渗过程或灌溉回流过程中蒸发作用的影响。

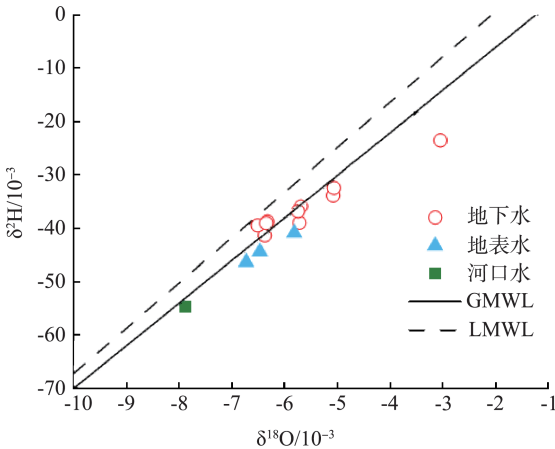


图 4 不同水体 $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$ 的关系

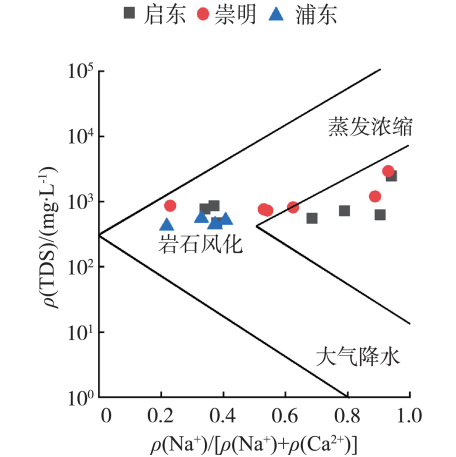
Fig. 4 Relationship between $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$ of different water bodies

4.2 水化学影响机制分析

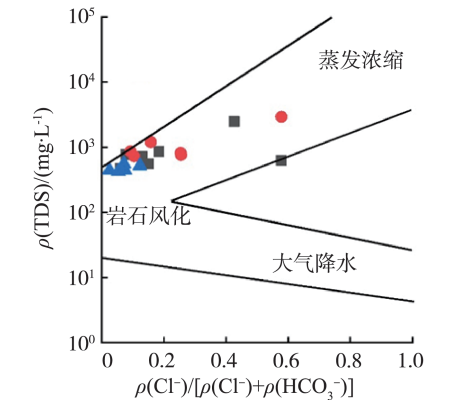
4.2.1 水-岩作用

利用 Gibbs 模型图对水中主要化学成分的控制因素进行宏观分析,确定了控制天然水化学特征的

3 种主要机制:大气降水、岩石风化水解、蒸发浓缩^[28]。如图 5 所示,丰水期浦东水样点均分布在岩石风化水解带;启东和崇明岛除了受岩石风化水解作用控制外,还受到蒸发浓缩作用的影响,这是由于其区域内浅层地下水埋深较浅,由内陆向大海蒸发浓缩作用显著。此外,启东和崇明岛区域部分采样点落在 Gibbs 模型区域图外,表明除了上述 3 种影响机制外,还存在其他影响因素。



(a) $\rho(\text{TDS})$ 和 $\rho(\text{Na}^+)/[\rho(\text{Na}^+) + \rho(\text{Ca}^{2+})]$ 关系



(b) $\rho(\text{TDS})$ 和 $\rho(\text{Cl}^-)/[\rho(\text{Cl}^-) + \rho(\text{HCO}_3^-)]$ 关系

图 5 浅层地下水的 Gibbs 图解

Fig. 5 Gibbs diagram of shallow groundwater

对丰水期的浅层地下水主要指标做相关性分析可知(表 1), Na^+ 、 Mg^{2+} 均与 TDS 呈显著相关($P < 0.01$),说明 Na^+ 与 Mg^{2+} 对 TDS 贡献较大。 Na^+ 来源于钠盐溶解或蒸发矿物, Mg^{2+} 来源于碳酸盐岩、硅酸盐岩和蒸发盐岩等矿物溶解。 Cl^- 、 HCO_3^- 与 TDS 均呈显著相关($P < 0.01$), Cl^- 来源于岩盐溶解, HCO_3^- 来源于碳酸盐岩溶解和大气中 CO_2 溶解于水。其中 Na^+ 和 Cl^- 相关系数达到 0.957,两者具有共同来源,主要来源于岩盐溶解。且 Cl^- 含量比 Na^+ 高,表明浅层地下水中 Cl^- 除岩盐溶解外还有其他来源,考虑到研究区为长江口滨岸,极有可能为阳离子交换作用或海水混合作用。

表 1 丰水期浅层地下水化学参数相关系数矩阵

Table 1 Correlation matrix of hydrochemical parameters in shallow groundwater during wet season

参数	相关系数									
	总硬度	$\rho(\text{TDS})$	$\rho(\text{Na}^+)$	$\rho(\text{K}^+)$	$\rho(\text{Ca}^{2+})$	$\rho(\text{Mg}^{2+})$	$\rho(\text{Cl}^-)$	$\rho(\text{HCO}_3^-)$	$\rho(\text{SO}_4^{2-})$	$\rho(\text{NO}_3^-)$
总硬度	1	0.596**	0.474*	0.335	0.456	0.762**	0.575*	0.331	0.663**	0.242
$\rho(\text{TDS})$		1	0.872**	0.656**	-0.213	0.819**	0.793**	0.818**	0.348	-0.150
$\rho(\text{Na}^+)$			1	0.807*	-0.428	0.783**	0.957**	0.882**	0.280	-0.321
$\rho(\text{K}^+)$				1	-0.323	0.625**	0.791**	0.700**	0.207	0.069
$\rho(\text{Ca}^{2+})$					1	-0.175	-0.320	-0.517*	0.576*	0.633*
$\rho(\text{Mg}^{2+})$						1	0.822**	0.707**	0.272	-0.078
$\rho(\text{Cl}^-)$							1	0.754*	0.325	-0.263
$\rho(\text{HCO}_3^-)$								1	0.043	-0.400
$\rho(\text{SO}_4^{2-})$									1	0.392
$\rho(\text{NO}_3^-)$										1

注: **表示在 0.01 水平(双侧)上显著相关; *表示在 0.05 水平(双侧)上显著相关。

通过 $c(\text{Mg}^{2+})/c(\text{Na}^+)$ 与 $c(\text{Ca}^{2+})/c(\text{Na}^+)$ 和 $c(\text{HCO}_3^-)/c(\text{Na}^+)$ 与 $c(\text{Ca}^{2+})/c(\text{Na}^+)$ 关系图(图 6)来判断 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 主要来源。启东和崇明岛东部大部分浅层地下水受到硅酸盐岩和碳酸盐岩溶解作用,局部受到蒸发岩盐溶解的影响;浦东仅受到硅酸盐岩和碳酸盐岩溶解作用。

为显著负相关($P < 0.05$),表明存在阳离子交换作用的可能。定义 $G_1 = c(\text{Na}^+) - c(\text{Cl}^-)$, $G_2 = c(\text{Ca}^{2+})/2 + c(\text{Mg}^{2+})/2 - c(\text{HCO}_3^-) - c(\text{SO}_4^{2-})/2$, 则 G_1 和 G_2 的关系图可以用来判断地下水受离子交换作用影响的大小,如图 7(a)所示,水样点分布在 $G_2/G_1 = -1$ ^[29] 的两侧,阳离子交换反应对浅层地下水的化学成分起控制作用。氯碱指数 I_1 和 I_2 可以直观地反映地下水与其宿主环境之间的离子交换方

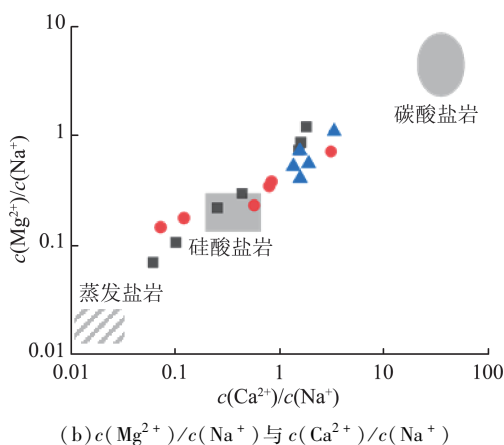
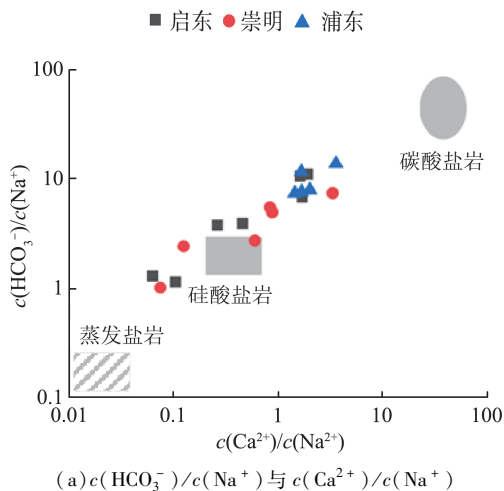


图 6 研究区地下水主要离子比例关系

Fig. 6 Relationships between ions in groundwater in study area

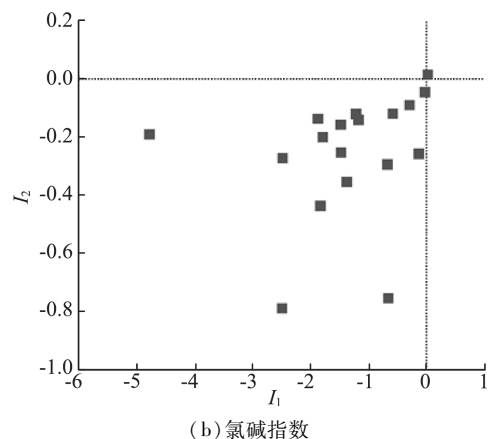
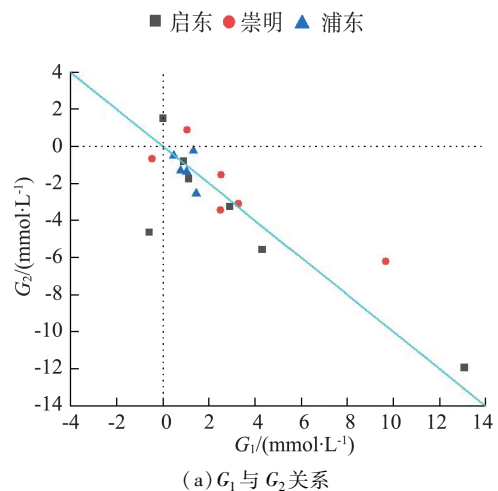


图 7 浅层地下水主要离子比例系数与氯碱指数分布

Fig. 7 Ion relationships and chlor-alkali indices of shallow groundwater

4.2.2 阳离子交换作用

Ca^{2+} 和 HCO_3^- 质量浓度的相关系数为 -0.517 ,

向^[30], 其中 $I_1 = [c(\text{Cl}^-) - c(\text{Na}^+) - c(\text{Cl}^-)] / c(\text{Cl}^-)$, $I_2 = [c(\text{Cl}^-) - c(\text{Na}^+) - c(\text{Cl}^-)] / [c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{NO}_3^-)]$ 。由图 7(b) 可知, 研究区域内浅层地下水样氯碱指数均为负数, 表明浅层地下水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 与硅酸盐岩、碳酸盐岩中吸附态的 Na^+ 发生了阳离子交换作用。

4.2.3 海水混合作用

研究区浅层地下水中 Cl^- 除受水-岩作用影响外, 还可能受到海水混合作用的影响。通过 Cl^- 和 HCO_3^- 浓度比值来判断该区域浅层地下水受到海水影响程度的大小。研究区大部分水样离子系数小于 0.5, 启东和崇明岛东部仅个别点位水样离子系数大于 0.5 但小于 6.6, 说明除启东和崇明岛东部个别点位受到海水混合作用影响外, 研究区域基本不受海水混合作用的影响。

4.2.4 土壤淋溶作用

通常浅层地下水化学组分受土壤淋溶作用影响较大。以崇明岛东部为例, 随着围垦年代的临近 (1950 年围垦区 S1、1960 年围垦区 S2、1990 年围垦区 S3), 表层土壤中水溶性盐分含量逐渐增加 (表 2)。同时不同围垦区相对应的浅层地下水 (C2、C3、C4) 的矿化度和表层土壤水溶性盐分的变化趋势高度一致。结合前文讨论, 大气降水是该研究区域地下水的主要补给来源, 丰水期降水量增大, 且启东和崇明岛东部浅层地下水受海水混合作用较小。因此可以推断大量降水补给地下水的过程中土壤水溶性盐分的淋溶作用是丰水期启东和崇明岛东部滨岸浅层地下水矿化度明显增加的主要原因。

表 2 崇明岛东部表层土壤水溶性盐分和浅层地下水矿化度
Table 2 Water-soluble salts in surface soil and salinity of shallow groundwater in eastern Chongming Island

围垦年份	点位	土壤水溶性盐分/(g · kg ⁻¹)	浅层地下水矿化度/(g · L ⁻¹)
1950 年	S1/C2	0.501	0.764
1960 年	S2/C3	0.542	1.190
1990 年	S3/C4	1.156	2.940

4.2.5 人类活动影响

长江口滨岸区人口居住密集, 受人类生产生活影响较大, 研究区有大量人口居住并且有大量农业用地。NO₃⁻ 空间分布与农业活动有很大关系, 丰水期启东、崇明岛东部、浦东的 NO₃⁻ 质量浓度分别为 0.16 ~ 33.08 mg/L、0.23 ~ 22.20 mg/L 和 1.67 ~ 8.72 mg/L, 变异值分别为 1.27、1.83 和 0.46。表明长江口北翼和崇明岛东部浅层地下水受农业活动影响较大, 长江口南翼受农业活动影响较小。

5 结 论

a. 长江口滨岸浅层地下水在丰水期和枯水期

分别为硬水-极硬水和硬水, 均以淡水为主, 局部出现微咸水。

b. 丰水期主要化学组分含量和各组分空间变异值大于枯水期, 研究区域具有季节补给差异; 与浦东滨岸相比, 启东和崇明岛东部滨海区域浅层地下水化学类型的季节性变化更明显。

c. 研究区浅层地下水的主要补给来源为大气降水, 且在降水入渗过程中经历强烈的蒸发作用; 长江口北翼 (启东)、崇明岛东部、长江口南翼 (浦东) 滨岸浅层地下水均受到浅层地下水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 与沉积层中 Na^+ 的阳离子交换作用的影响; 浅层地下水化学影响机制具有空间差异性。启东和崇明岛东部区域浅层地下水化学组分除受到土壤淋溶作用, 硅酸盐岩和碳酸盐岩溶解以及局部受到蒸发岩盐溶解作用控制外, 也受到轻微海水混合作用的影响, 农业活动对这两个研究区域的影响较大。浦东主要受到岩石风化水解作用影响, 主要离子来源受硅酸盐岩和碳酸盐岩溶解控制, 且基本不受海水混合作用的影响, 农业活动对该区域影响较小。

参考文献:

[1] SHI L, JIAO J J. Seawater intrusion and coastal aquifer management in China: a review[J]. Environmental Earth Sciences, 2014, 72(8): 2811-2819.

[2] 余钟波, 李敏娟, 刘芸辰, 等. 基于氡同位素的河水与地下水水力交换研究[J]. 河海大学学报(自然科学版), 2020, 48(1): 8-13. (YU Zhongbo, LI Minjuan, LIU Yunchen, et al. Study on hydraulic exchange of river water and groundwater based on radon isotope [J]. Journal of Hohai University (Natural Sciences), 2020, 48(1): 8-13. (in Chinese))

[3] 栗晓玲, 褚江东, 张特, 等. 西北地区地下水干旱时空演变趋势及对气象干旱的动态响应[J]. 水资源保护, 2022, 38(1): 34-42. (SU Xiaoling, CHU Jiangdong, ZHANG Te, et al. Spatio-temporal evolution trend of groundwater drought and its dynamic response to meteorological drought in Northwest China [J]. Water Resources Protection, 2022, 38(1): 34-42. (in Chinese))

[4] NARANY T S, SEFIE A, ARIS A Z. The long-term impacts of anthropogenic and natural processes on groundwater deterioration in a multilayered aquifer [J]. Science of the Total Environment, 2018, 630: 931-942.

[5] 张婧, 马贵宏, 高雅, 等. 华北山前平原典型井灌区地下水水位变化影响因素分析[J]. 河海大学学报(自然科学版), 2022, 50(1): 21-28. (ZHANG Jing, MA Guihong, GAO Ya, et al. Analysis on influencing factors of groundwater level change in typical well irrigation area in piedmont plain of North China [J]. Journal of Hohai

- University (Natural Sciences), 2022, 50 (1): 21-28. (in Chinese))
- [6] DING Z L, KORIEM M A, IBRAHIM S M, et al. Seawater intrusion impacts on groundwater and soil quality in the northern part of the Nile Delta, Egypt [J]. Environmental Earth Sciences, 2020, 79 (13): 11.
- [7] 佟浩, 杨凤根, 李汝君. 奎河与沿岸地下水水化学特征及形成作用分析[J]. 水资源保护, 2015, 31 (6): 109-114. (TONG Hao, YANG Fenggen, LI Rujun. Analysis on hydrochemical characteristics and formation mechanism of Kuihe River and its coastal groundwater [J]. Water Resources Protection, 2015, 31 (6): 109-114. (in Chinese))
- [8] 薛联青, 廖淑敏, 刘远洪, 等. 基于地下水动态模拟的生态输水累积效应[J]. 河海大学学报(自然科学版), 2021, 49 (4): 322-328. (XUE Lianqing, LIAO Shumin, LIU Yuanhong, et al. Cumulative effects of ecological water conveyance based on groundwater dynamic simulation [J]. Journal of Hohai University (Natural Sciences), 2021, 49 (4): 322-328. (in Chinese))
- [9] 王丽娟, 宋翹楚, 吴为, 等. 江苏沿海滩涂地下水埋深及矿化度变化规律[J]. 水利水电科技进展, 2021, 41 (6): 52-57. (WANG Lijuan, SONG Qiaochu, WU Wei, et al. Variation law of groundwater depth and mineralization of coastal tidal flats in Jiangsu Province [J]. Advances in Science and Technology of Water Resources, 2021, 41 (6): 52-57. (in Chinese))
- [10] 郑欣虹, 陈建生. 苏北灌南地下水补给源同位素地球化学分析[J]. 水资源保护, 2018, 34 (1): 24-30. (ZHENG Xinhong, CHEN Jiansheng. Isotope geochemistry analysis of groundwater recharge source in Guannan, Northern Jiangsu Province [J]. Water Resources Protection, 2018, 34 (1): 24-30. (in Chinese))
- [11] 李五金, 于福荣, 付丽, 等. 东光县地下水压采效果及环境影响预测[J]. 水资源保护, 2017, 33 (5): 123-129. (LI Wujin, YU Furong, FU Li, et al. Forecast of underground water compressive exploitation effects and environmental impact in Dongguang County [J]. Water Resources Protection, 2017, 33 (5): 123-129. (in Chinese))
- [12] SHI X Y, WANG Y, JIAO J J, et al. Assessing major factors affecting shallow groundwater geochemical evolution in a highly urbanized coastal area of Shenzhen City, China [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2018, 184: 17-27.
- [13] WEN Y, QIU J, CHENG S, et al. Hydrochemical evolution mechanisms of shallow groundwater and its quality assessment in the estuarine coastal zone: a case study of Qidong, China [J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2020, 17 (10): 3382.
- [14] 陈建生, 王文凤, 马芬艳. 阿尔山新生代玄武岩地下水补给源及其成因分析[J]. 河海大学学报(自然科学版), 2021, 49 (3): 249-256. (CHEN Jiansheng, WANG Wenfeng, MA Fenyan. Recharge source and genesis analysis of Cenozoic basalt groundwater in Arshan [J]. Journal of Hohai University (Natural Sciences), 2021, 49 (3): 249-256. (in Chinese))
- [15] 成思, 温瑶, 许畅畅, 等. 崇明岛浅层地下水化学特征及其影响机制[J]. 环境科学研究, 2021, 34 (5): 1120-1128. (CHENG Si, WEN Yao, XU Changchang, et al. Hydrochemical characteristics and mechanism of shallow groundwater in Chongming Island, China [J]. Research of Environmental Sciences, 2021, 34 (5): 1120-1128. (in Chinese))
- [16] 康博. 江苏沿海地区地下水演化与合理开发利用研究[D]. 长春: 吉林大学, 2017.
- [17] 吴建中, 俞俊英, 李晓, 等. 上海地区第四承压含水层沉积环境及结构特征[J]. 上海地质, 2009 (1): 50-53. (WU Jianzhong, YU Junying, LI Xiao, et al. Sedimentary environments and structure characteristics of the 4th confined aquifer in Shanghai area [J]. Shanghai Land and Resources, 2009 (1): 50-53. (in Chinese))
- [18] 韩志男. 崇明岛海水入侵特征及趋势分析[D]. 青岛: 国家海洋局第一海洋研究所, 2013.
- [19] 朱晓强. 上海市大浦东地区地下水资源开发利用现状及潜力评价[J]. 水利规划与设计, 2019 (11): 43-46. (ZHU Xiaoliang. Evaluation of status and potential of groundwater resources utilization in Pudong District in Shanghai [J]. Water Resources Planning and Design, 2019 (11): 43-46. (in Chinese))
- [20] 陆志坚. 上海地区水文地质条件简介[J]. 上海地质, 1980 (2): 1-9. (LU Zhijian. Brief introduction of hydrogeological conditions in Shanghai area [J]. Shanghai Land & Resources, 1980 (2): 1-9. (in Chinese))
- [21] 高祥照, 杜森. 土壤分析技术规范[M]. 北京: 中国农业出版社, 2006.
- [22] PIPER A M. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses [J]. Transactions, American Geophysical Union, 1944, 25 (6): 914-928.
- [23] 张蔚, 郁夏琰, 徐怡, 等. 三峡流量调节对长江口潮汐不对称的影响[J]. 河海大学学报(自然科学版), 2020, 48 (2): 143-149. (ZHANG Wei, YU Xiayan, XU Yi, et al. Influence of discharge regulation by Three Gorges Dam on tidal asymmetry in Yangtze Estuary [J]. Journal of Hohai University (Natural Sciences), 2020, 48 (2): 143-149. (in Chinese))
- [24] 李路, 朱建荣. 长江口枯季北港淡水向北支扩展的动力机制[J]. 水科学进展, 2016, 27 (1): 57-69. (LI Lu, ZHU Jianrong. Dynamic mechanism of freshwater extension from the north channel to the north branch in the Changjiang Estuary in dry seasons [J]. Advances in Water Science, 2016, 27 (1): 57-69. (in Chinese))

(下转第 197 页)