

常新月, 高茂生, 罗锡明, 等. 山东北部泥质海岸带白浪河地区地下水水化学演化过程[J]. 海洋地质前沿, 2024, 40(3): 64-74.

CHANG Xinyue, GAO Maosheng, LUO Ximing, et al. Hydrochemical evolution of groundwater in the Bailang River area of the muddy coastal zone, northern Shandong, China[J]. Marine Geology Frontiers, 2024, 40(3): 64-74.

山东北部泥质海岸带白浪河地区地下水 水化学演化过程

常新月^{1,2}, 高茂生^{1*}, 罗锡明², 孙启明¹, 刘震林¹, 侯国华¹

(1 中国地质调查局青岛海洋地质研究所, 青岛 266237; 2 中国地质大学(北京)海洋学院, 北京 100083)

摘要:莱州湾沿岸是中国海(咸)水入侵典型区域之一,受多次海侵海退事件影响,形成了复杂的地下含水系统。为探究其地下水系统水化学特征及演化规律,对比分析白浪河地区内地下水的水化学特征及主要离子的变化规律,研究了不同分区的水化学演化过程。结果表明,内陆的咸水主要由淡水/卤水混合形成,滨海的咸水主要由淡水/海水混合形成。现存卤水在形成过程中发生了淡水的混入,水岩相互作用和阳离子交换在一定程度上改变了卤水的水化学组成。矿物饱和指数结果表明,不同分区的地下水体中,方解石和白云石基本处于饱和状态,岩盐均未达到饱和状态,石膏仅在卤水中达到饱和状态。从陆到海,地下水系统中发生的阳离子交换过程不同,淡水区和微咸水区浅层的地下水主要是水中的 Ca^{2+} 与含水介质吸附的 Na^+ 交换,而其他分区的阳离子交换过程与之相反。

关键词:白浪河; 演化过程; 卤水; 矿物饱和指数

中图分类号:P736; P641

文献标识码:A

DOI: 10.16028/j.1009-2722.2023.251

0 引言

海岸带作为海陆交互带,是陆地环境和海洋环境相互作用最强烈的地带,其生态、环境系统具有复合性、边缘性和活跃性的特征^[1]。海岸带地下水类型丰富,包括淡水(TDS (Total Dissolved Solids) $< 1 \text{ g/L}$)、微咸水($1 \text{ g/L} \leq \text{TDS} < 3 \text{ g/L}$)、咸水($3 \text{ g/L} \leq \text{TDS} < 50 \text{ g/L}$)等,部分海岸带分布有卤水($\text{TDS} \geq 50 \text{ g/L}$)^[2-3],其盐度远远高于海水。在滨海地区,地下水过度开采、气候变化和海平面上升等因素引起的海(咸)水入侵问题已经成为沿海地区普遍面临的地质灾害^[1,4]。

莱州湾沿岸以其独特的地理位置和地质环境

演化背景,成为海(咸)水入侵最严重的地区之一,是中国乃至世界海(咸)水入侵的典型地区^[5-6]。由于地下水的长期不合理超采,在莱州湾沿岸淡水区北缘形成了一系列沿咸淡水界线分布的地下水降落漏斗,导致咸水顺漏斗北侧向淡水区迅速发展^[7]。

长期以来,研究者对莱州湾沿岸海(咸)水入侵的水动力条件^[8-10]、水文地质条件^[11-14]、咸(卤)水成因^[9,15-17]、水文地球化学^[18-20]和数值预测^[21-22]等方面开展了大量研究。毕延凤等^[7]分析了莱州湾地区卤水入侵过程,认为海水入侵时存在方解石、石膏等矿物沉淀及阳离子交换过程;杨巧凤等^[15,19]运用同位素以及水化学方法揭示出莱州湾地区卤水的盐分与海水有关,但是水分子与海水无关。虽然前人在该区地下水的水化学特征与演化规律研究上取得了丰富的成果,但主要集中在地下咸(卤)水的起源方面^[16-19],对该区过渡带的地下水水化学演化过程研究较弱。本研究选取白浪河地区为研究区(图 1),综合利用水化学及稳定同位素等方法,分析从内陆到沿海地下水系统中的水文地球化学过程,揭示地下水的水化学演化过程,以期揭示海

收稿日期: 2023-10-30

资助项目: 国家自然科学基金(U2106203; 41977173)

第一作者: 常新月(1998—),女,在读硕士,主要从事海岸带地质与环境方面的研究工作。E-mail: 569335047@qq.com

* 通讯作者: 高茂生(1966—),博士,研究员,博士生导师,主要从事海岸带环境水文地质和海洋沉积方面的研究工作。E-mail: gaomsh66@sohu.com

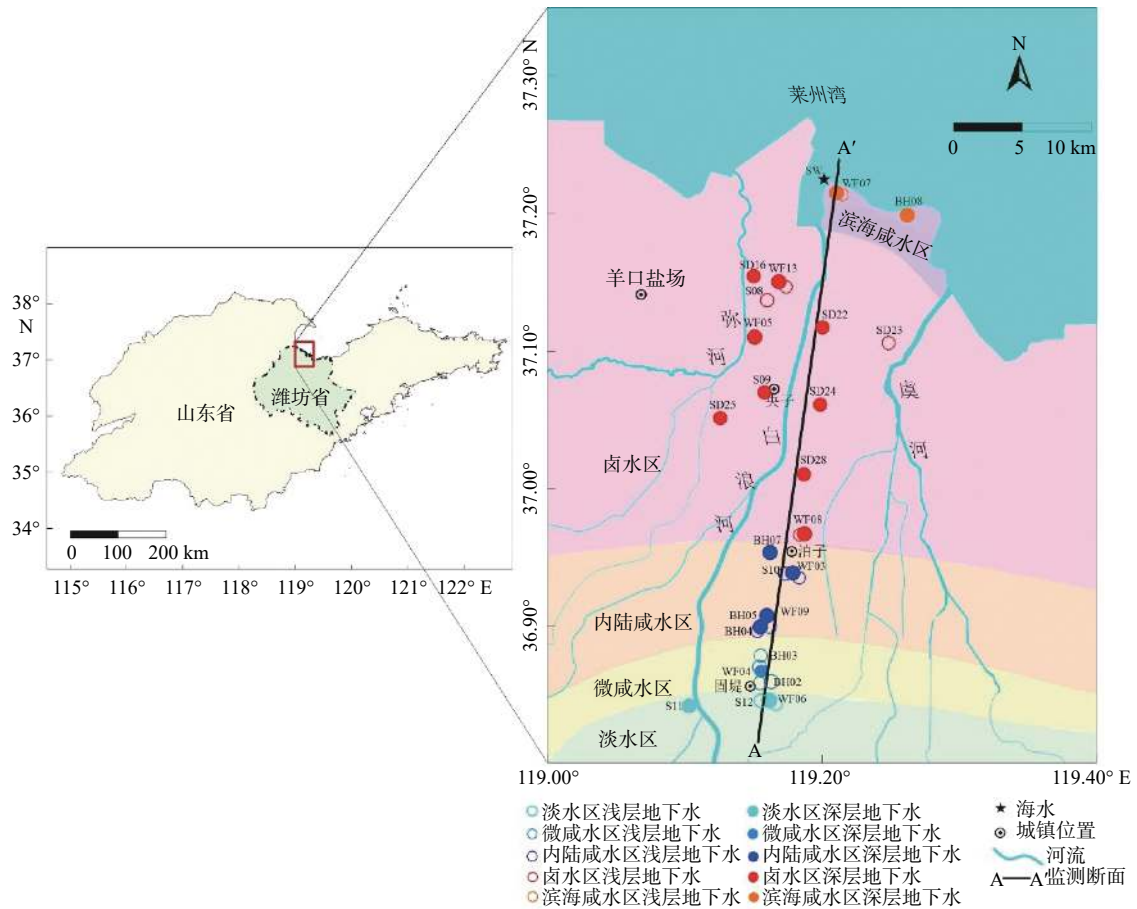


图 1 研究区采样点位置及地下水水质类型分区

Fig.1 Water sampling sites and groundwater quality zonation in the study area

(咸)水入侵演化特征。

1 研究区概况

1.1 气象与水文

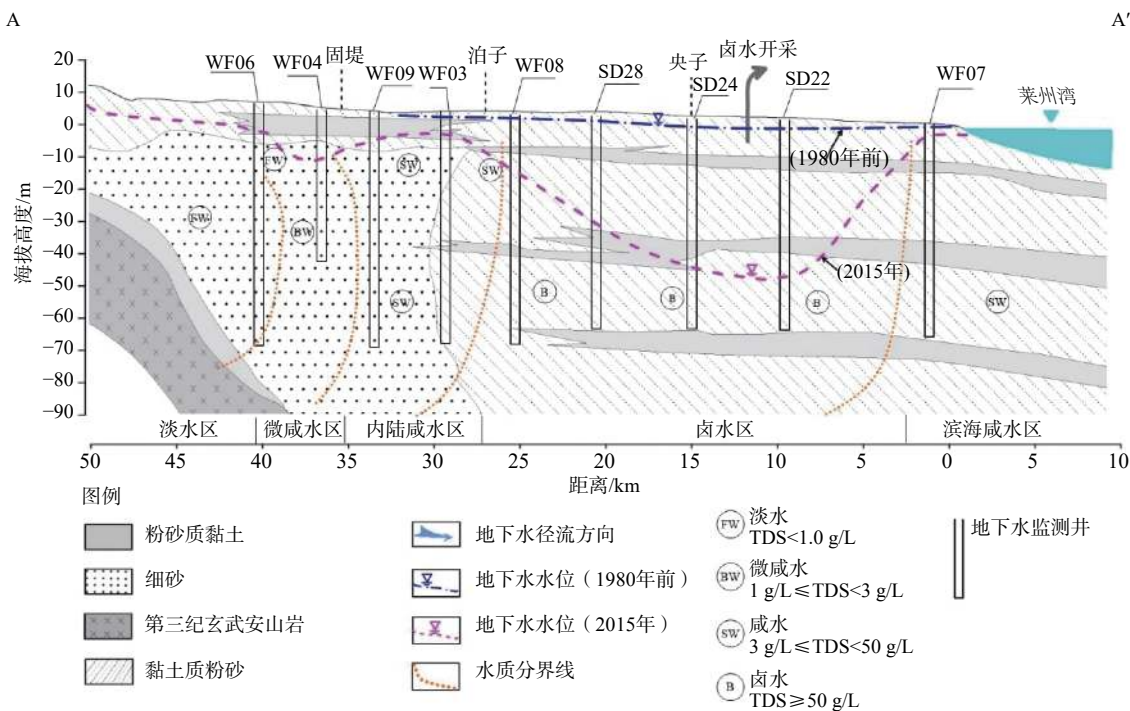
研究区位于山东半岛北部白浪河流域地带(图 1),属潍北平原的一部分,总体地势南高北低,高程从南部的 10 m 降低到北部滨海平原的 0~1 m,地下水流向由南向北^[12-13]。在气候上属于暖温带半湿润季风型气候,多年均温 12.2℃,1 月(最冷月)均温为-3~-1℃,8 月(最热月)均温约 25℃。多年平均降水量 731 mm,降水量的 70%~80% 集中在汛期 7—9 月份,多年平均蒸发量 1 648.1 mm^[6,23]。

1.2 水文地质条件

研究区南部主要为冲洪积地层,沉积物岩性以细砂、黏土质粉砂为主,夹黏土、粉砂质黏土。北部主要以海陆交互沉积为主,沉积物岩性主要为黏土

质粉砂和粉砂质黏土(图 2)^[6,9,23-27]。含水层厚度分布不均,从南到北由薄变厚,颗粒由粗变细,含水层由单层变为多层。北部埋深 80 m 以内的上更新统和全新统地层中,自下而上因沧州海侵、献县海侵、黄骅海侵形成 3 个较大的海相层^[16],海相层中赋存的古海水经过蒸发浓缩作用形成了地下卤水,其溶解性总固体(TDS)最大值可达 216 g/L^[2]。卤水浓度具有分带性,一般在近岸和远岸出现低浓度带,在中间出现高浓度带,局部地段出现高浓度区,呈长条状或不规则状分布^[24]。

根据研究区内的沉积地层、地下水分布及水文地质条件,将含水层概化为 2 层:0~30 m 为潜水含水层和微承压含水层的浅层地下水,30~80 m 为承压含水层的深层地下水^[28-31]。从内陆到沿海,研究区内的深层地下水在平面上具有明显的分带性,依次呈淡水、微咸水、咸水、卤水、咸水^[2,27-28]的变化规律。淡水主要分布在固堤街道以南地区,微咸水与咸水出现在固堤街道以北至泊子区域以及靠近海岸的滨海区,卤水呈条带状分布,主要分布在泊



据文献 [28] 改绘

图 2 研究区水文地质剖面图

Fig.2 Hydrogeological section in the study area

子以北至羊口盐场一带。故将研究区从内陆到沿海分为 5 个区:淡水区、微咸水区、内陆咸水区、卤水区和滨海咸水区。

近几十年来,由于对地下淡水和卤水资源的过度开发利用,研究区地下水位大幅度下降,固堤地下淡水集中开采区和央子附近盐场地下卤水开采区分别成了淡水降落漏斗和卤水降落漏斗,漏斗中心区的水位分别降到了-10 m 和-50 m 左右(图 2)。2 个水位降落漏斗区的形成,造成了地下水位长期低于海面,为该区海(咸)水入侵地下水提供了水动力条件。

2 样品采集与测试

2.1 样品采集

基于白浪河流域的水文地质条件,在不同地下水水质类型区域进行了同位素和水化学采样,同时采集了当地近海表层海水样品,采样点分布见图 1 (图例全文统一)。以 2022 年 4 月采集的样品为主,2023 年 4 月主要对地下卤水样进行了补充,共采集水样 61 个。其中,浅层地下水样品 29 个,深层地下水样品 32 个,海水样品 1 个。

使用中国地质调查局水文地质环境地质调查

中心研制的地下水定深采样器(FFS-A 型)采集样品,利用空气压力与水压平衡原理进行取样,保证了样品的代表性。按照采样要求,稳定同位素($\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^2\text{H}$)样品用棕色小瓶进行收集保存(5 mL),水质样品用聚乙烯瓶子(500 mL)收集保存,所有地下水样品均在第一时间送到自然资源部海洋地质测试中心进行测试分析。

2.2 测试方法和结果

地下水样品水化学和氢氧同位素由自然资源部海洋地质实验检测中心进行测试分析, K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 均采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICAP-7400)测定, SO_4^{2-} 、 Cl^- 采用离子色谱法(ICS-600)测定, HCO_3^{2-} 及 pH 采用滴定法测定。水样的 $\delta^2\text{H}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值用气体质谱仪(MAT252)进行测试,以 V-SMOW 为标准, $\delta^2\text{H}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的精度分别为 $\pm 0.1\%$ 和 $\pm 0.2\%$,测试结果见表 1。

3 分析与讨论

3.1 水化学特征

本研究区淡水区浅层地下水 TDS 介于 0.57~0.62 g/L,深层介于 0.48~0.76 g/L;微咸水区浅层地

表 1 研究区水样测试结果统计
Table 1 Statistical analysis of water sample test results

	$\delta^2\text{H}$ /‰	$\delta^{18}\text{O}$ /‰	K^+ /(mg/L)	Na^+ /(mg/L)	Ca^{2+} /(mg/L)	Mg^{2+} /(mg/L)	Cl^- /(mg/L)	SO_4^{2-} /(mg/L)	HCO_3^- /(mg/L)	CO_3^{2-} /(mg/L)	TDS /(g/L)
淡水($n=9$)											
最大值	-34.24	-5.67	16.06	149.47	127.08	58.64	196.76	142.98	466.80	29.91	0.76
最小值	-60.41	-8.00	0.65	99.37	9.36	25.95	58.62	21.29	239.63	0.00	0.48
平均值	-51.98	-7.08	3.63	125.40	48.55	39.65	112.90	59.60	377.22	12.28	0.59
微咸水($n=6$)											
最大值	-48.32	-6.98	2.83	301.92	165.49	117.25	534.69	260.78	681.00	30.20	1.66
最小值	-56.14	-7.89	1.23	212.00	63.37	65.30	186.78	104.75	521.00	0.00	1.03
平均值	-51.81	-7.46	1.99	239.51	116.60	91.24	321.91	191.09	616.88	8.56	1.28
咸水($n=35$)											
最大值	-16.38	-2.09	575.70	14224.49	1163.38	2136.00	29773.94	3815.84	697.00	61.77	48.42
最小值	-59.34	-8.62	4.25	899.00	86.33	181.51	1784.00	269.83	0.00	0.00	3.84
平均值	-39.32	-5.20	148.31	6356.64	546.14	1040.93	12843.13	1968.89	347.47	17.04	23.09
卤水($n=10$)											
最大值	-40.99	-4.43	1261.17	45363.00	1782.00	7780.00	85162.00	11408.00	559.00	23.75	152.00
最小值	-57.07	-7.74	302.00	15720.64	337.26	2647.00	32928.00	6201.00	3.04	0.00	60.71
平均值	-48.61	-6.17	839.22	29553.68	916.78	4499.74	54085.79	8171.18	290.81	7.68	98.22
海水($n=1$)											
平均值	-16.23	-1.29	323.74	8177.55	384.65	999.60	13734.17	1956.40	133.81	23.93	24.93

注: n 为样品的数量。

下水 TDS 介于 0.53~1.66 g/L, 深层介于 1.35~1.71 g/L; 内陆咸水区浅层 TDS 介于 3.84~21.21 g/L, 深层介于 32.10~48.42 g/L; 卤水区浅层 TDS 介于 18.32~38.96 g/L, 深层介于 60.71~126.22 g/L; 滨海咸水区的浅层 TDS 介于 17.45~25.42 g/L, 深层介于 22.02~31.60 g/L。数据的区间范围及分布特点表明, 同一分区内, 深层地下水的 TDS 比浅层的更大, 与海(咸)水楔型入侵模式相吻合^[10]。

Piper 三线图解可用于分析水化学成分的演化规律, 直观地反映水化学主要离子的相对丰度和分布特征。从图 3 可以看出, 研究区内水化学类型多样, 分布具有明显的规律性。同一区域的水化学特征相似, 深层和浅层相差不大。淡水区的主要离子为 HCO_3^- 、 Na^+ , 深层较浅层相比, HCO_3^- 和 Na^+ 占比增加。有研究表明, 莱州湾南岸靠近山前的淡水区水化学类型为 $\text{Cl}\cdot\text{HCO}_3\text{-Ca}$ 型^[20], 由山前到过渡带淡水区, 水化学类型转变为 $\text{HCO}_3\text{-Na}$ 型, 水中的 Ca^{2+} 减少, Na^+ 增多, 说明研究区内靠近过渡带的淡水可能发生了阳离子交换。微咸水区地下水无主要优势离子, 咸、卤水区的地下水水化学类型分布比较集中, 阳离子类型以 Na^+ 为主, 阴离子类型以 Cl^- 为主。总体上, 从内陆到沿海, 地下水的水化学类型由山前淡水的 $\text{Cl}\cdot\text{HCO}_3\text{-Ca}$ 型到淡水区的

$\text{HCO}_3\text{-Na}$ 型, 逐渐转变为微咸水区的 $\text{SO}_4\cdot\text{Cl}\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ 型, 再至咸、卤水区的 $\text{Cl}\text{-Na}$ 型。大部分微咸水区、内陆咸水区的地下水处于淡水、卤水和海水组成的三端元混合模式中, 说明研究区内微咸水区和内陆咸水区的地下水可能是由淡水与卤水(或海水)混合形成的。

3.2 稳定同位素特征

地下水中的氢氧同位素值与补给水源、不同端元之间的混合与形成过程中经历的蒸发作用等有关^[32], 常用来判断地下水中水分的来源。区内地下水氢氧同位素关系如图 4 所示, 图中黑色实线为全球大气降水线($\delta^2\text{H}=8\delta^{18}\text{O}+10$), 黑色虚线为当地大气降水线($\delta^2\text{H}=7.8\delta^{18}\text{O}+6.3$), 是根据国际原子能机构(IAEA)大气降水同位素观测网(GNIP)烟台站 1986—1990 年月降水实测数据求得^[33]。淡水/海水混合线和淡水/卤水混合线是以 WF06 为淡水端元, SW 为海水端元, WF05 为卤水端元, 分别做出 WF06 与 SW 和 WF05 的连线, 可指示咸淡水的混合过程。

从图 4a 不同分区水体的稳定同位素图中可以看出, 大多数的采样点分布在当地降水线和淡水/海水混合线附近, 表明地下水受到了大气降水和海水

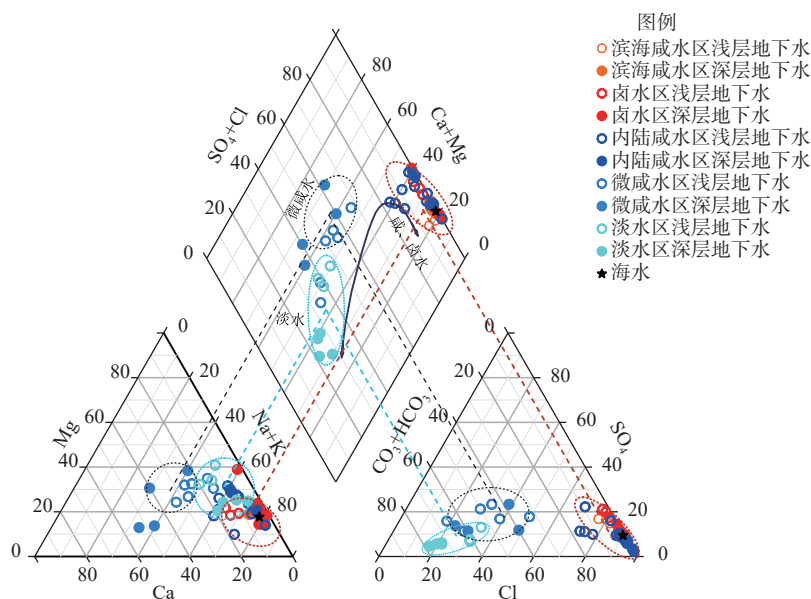
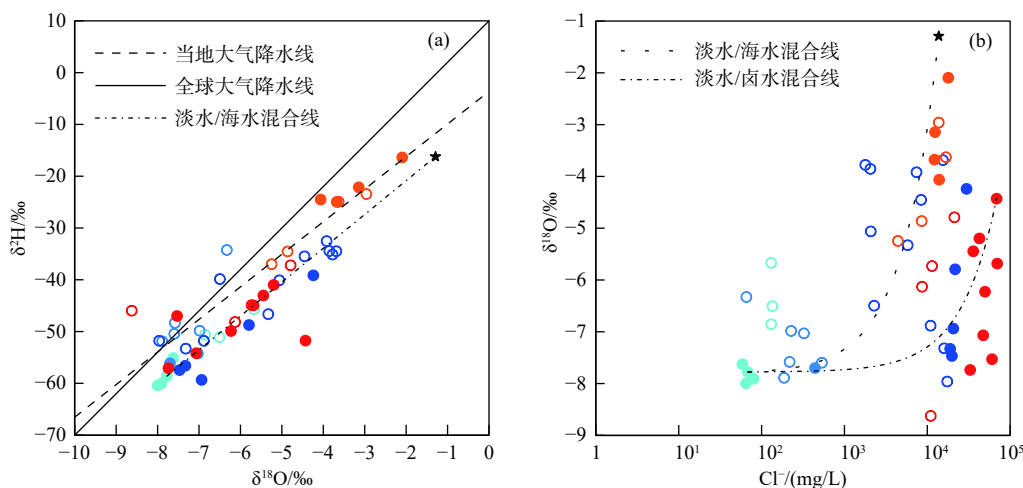


图3 白浪河流域地下水的 Piper 三线图

Fig.3 The Piper diagram of the groundwater samples

图4 不同分区地下水的稳定同位素组成 (a) 和不同分区地下水的 Cl^- 与 $\delta^{18}\text{O}$ 的关系 (b)Fig.4 Stable isotopic composition of groundwater in different zones(a) and Cl^- vs $\delta^{18}\text{O}$ diagram of groundwater in different zones(b)

共同补给作用的影响。滨海咸水区地下水的 $\delta^2\text{H}$ 值介于 -36.99‰ ~ -16.38‰ , $\delta^{18}\text{O}$ 值介于 -4.86‰ ~ -2.09‰ ; 内陆咸水区地下水的 $\delta^2\text{H}$ 值介于 -59.34‰ ~ -32.53‰ , $\delta^{18}\text{O}$ 值介于 -7.96‰ ~ -3.69‰ , 两者有明显不同, 滨海区的咸水氢氧同位素更富集, 靠近海水, 指示其受现代海水补给影响更多。已有研究表明, 莱州湾南岸的卤水是由海水蒸发浓缩形成的^[2,15,24], 受蒸发效应的影响, 卤水中的 $\delta^2\text{H}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值均应大于海水, 而研究区卤水的 $\delta^2\text{H}$ 值介于 -57.07‰ ~ -40.99‰ , $\delta^{18}\text{O}$ 值介于 -7.74‰ ~ -4.43‰ , 其值在淡水和海水之间, 且更偏向于淡水, 表明卤水形成过程中有淡水的参与。内陆咸水区的氢氧

同位素值较其他区域相比, 最为分散, 其水分补给来源比较广泛, 受淡水、卤水、海水的共同补给。除滨海咸水区外, 其他区大多数采样点的氢氧同位素值较当地大气降水线向右偏移, 发生了 $\delta^{18}\text{O}$ 漂移现象, 主要是因为大气降水在补给地下水的过程中发生了蒸发分馏和水-岩离子的交换作用。

Cl^- 是海水入侵监测中最常用的标志性离子, 通常根据 Cl^- 浓度与 $\delta^{18}\text{O}$ 的关系追溯不同水体的混合过程。从图 4b 可以看出, 滨海的咸水位于淡水端元和海水端元的混合线上, 与 Cl^- 之间呈一定的线性关系, 该区地下水的盐分来源可能比较单一, 主要来源于海水。内陆的咸水在淡水、海水及卤水端

元之间, 指示内陆深层的咸水体可能是由淡水、海水和卤水混合而成。

3.3 主要离子变化特征

图 5 为主要离子与 Cl^- 关系图, 其中海水蒸发线绘制依据陈郁华等^[34] 的研究成果。YW 为蒸发实验所用的原始海水, I、II、III、IV、V、VI 分别表示文石沉积、石膏开始沉积、石膏沉积、石盐开始沉积、石盐沉积、泻利盐沉积。

地下水中的主要离子变化特征, 可以有效揭示海(咸)水与淡水的混合过程。从图 5 可以看出 Cl^- 与 Na^+ 、 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 有良好的线性关系, 随着 Cl^- 含量的增大, Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 表现出相同的生长过程, 表明这些元素来源可能一致。所有样品点基本上都位于淡水/海水、淡水/卤水混合线附近, 指示微咸水区、内陆咸水区和滨海咸水区的地下水是由淡水/海水、淡水/卤水混合形成。

在 Cl^- - Na^+ 与 Cl^- - Mg^{2+} 关系图中, Na^+ 、 Mg^{2+} 相

对于 Cl^- 呈线性增长, 微咸水区、内陆咸水区和滨海咸水区的地下水大多位于淡水/海水混合线和淡水/卤水混合线附近, 这表明其地下水中盐分来源主要是海水或卤水。而内陆咸水区的深层地下水的 Na^+ 、 Mg^{2+} 和 Cl^- 都在海水之上, 故内陆咸水区的深层地下水盐分来源主要是卤水。

在 Cl^- - Na^+ 关系图中, 淡水区、微咸水区、滨海咸水区的地下水大致分布在淡水/海水混合线上, 内陆咸水区和卤水区分布在淡水/卤水混合线上方, 即在内陆咸水区和卤水区的地下水中, Ca^{2+} 相对富集, 存在着其他钙离子的补给来源, 考虑可能溶滤了沉积物中的矿物或蒸发盐, 如石膏、方解石等。

在 Cl^- - SO_4^{2-} 关系图中, 微咸水区、内陆咸水区浅层和滨海咸水区的地下水分布在淡水/海水混合线上, 而内陆咸水区的深层地下水中 SO_4^{2-} 含量略低于淡水/卤水混合线, 出现亏损, 此含水层可能发生了硫酸盐的还原反应。

而卤水作为一个端元, 其形成演化规律也十分

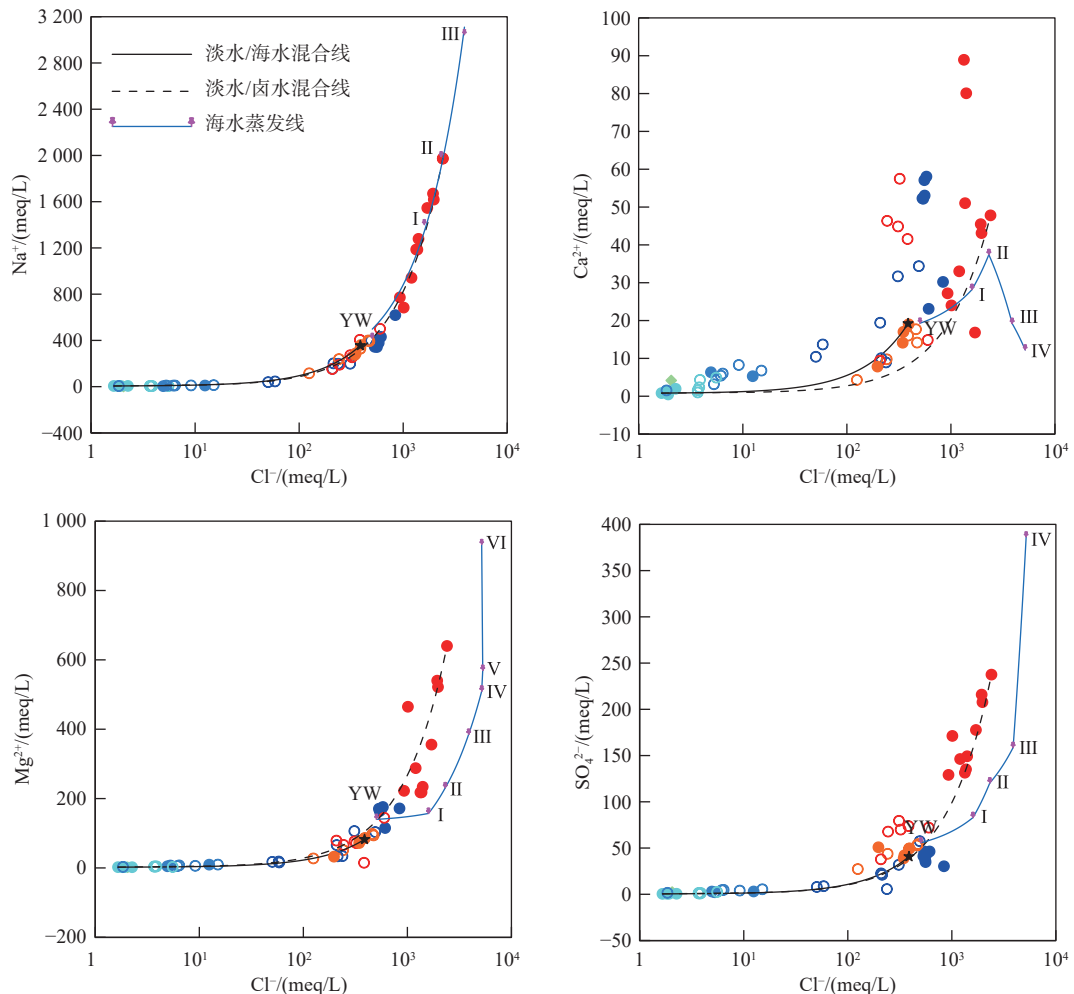


图 5 不同分区水体的 γCl^- - γNa^+ 、 γCl^- - γCa^{2+} 、 γCl^- - γMg^{2+} 、 γCl^- - γSO_4^{2-} 关系

Fig.5 Plots of γCl^- vs (γNa^+ , γCa^{2+} , γMg^{2+} , γSO_4^{2-}) of groundwater in different zones

重要。如果地下卤水单纯是由海水经蒸发浓缩形成的,那么地下卤水中各离子组分含量应落在相应离子的海水蒸发轨迹线上,反之,若偏离海水蒸发轨迹线,则说明地下卤水不是来源于海水,或者是在后来的成岩环境中发生了能改变其化学成分的成岩反应^[34-35]。从图5可以看出,卤水点落在了海水蒸发线附近,证明卤水盐分来自浓缩咸水(海水蒸发后形成)。然而,在图5的4个主要离子图中,卤水区地下水样品点却位于海水蒸发线上的不同阶段。 Cl^- - Na^+ 关系图中卤水点位于海水蒸发线上II的初始阶段; Cl^- - Ca^{2+} 关系图中卤水点的 Ca^{2+} 明显高于海水蒸发到II石膏开始沉积时 Ca^{2+} 达到的最高浓度; Cl^- - Mg^{2+} 关系图中卤水点位于海水蒸发线上V的初始阶段; Cl^- - SO_4^{2-} 关系图中卤水点位于海水蒸发线上III和IV的中间阶段。这表明研究区内卤水区深层地下水形成过程不是简单的海水蒸发浓缩再混合的过程,考虑到水-岩间的阳离子交换作用会使地下水中的 Na^+ 含量减少, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量增多,矿物溶解会使 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 含量增多,以及其他的水文地球化学过程使地下水中的主要离子含量发生变化,推测该流域区域内的原始卤水可能到了海水蒸发线上IV石盐刚开始沉积阶段,此时浓度约为348.9 g/L,后又经过淡水的混合形成现在的卤水(现有研究资料显示莱州湾南岸卤水的最高浓度为216 g/L^[2])。

3.4 主要离子来源分析

Gibbs图是利用水中阳离子质量浓度比值

$\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ 和阴离子质量浓度比值 $\text{Cl}^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$ 与溶解性总固体含量(TDS)的关系,宏观地反映水中主要离子的控制因素的分析方法,一般将主控因素分为蒸发结晶作用、岩石风化作用、大气降水作用等3种^[36]。

从图6可以看出,大多数样品没有落在大气降水附近,说明大气降水对地下水的直接影响作用比较微弱。淡水区和微咸水区地下水分布于岩石风化作用控制区,表明淡水区和微咸水区的地下水水化学成分的形成主要受水岩相互作用影响。内陆咸水区、滨海咸水区和卤水区的地下水位位于蒸发结晶作用控制区,并在蒸发作用的影响下逐渐向右上区域移动。随着蒸发作用, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 CO_3^{2-} 离子会通过碳酸盐沉淀而减小^[36],导致咸、卤水区的深层地下水中 $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ 和 $\text{Cl}^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$ 比值增大,指示其深层地下水的碳酸盐沉淀作用较强。

3.5 水化学演化过程

在地下水的运动过程中,地下水与其所处围岩的矿物发生化学反应,会造成地下水流动路径上地下水水化学成分的差异^[37-41]。为进一步分析白浪河地区的地下水水化学演化过程,应用矿物饱和指数(SI)和不同分区水体中化学组分含量的差值等方法来分析地下水中所发生的水文地球化学作用。

3.5.1 矿物的溶解沉淀

地下水在含水层中滞留时间一般在数年、数十年或更长的时间段以上,若地下含水层中存在反应

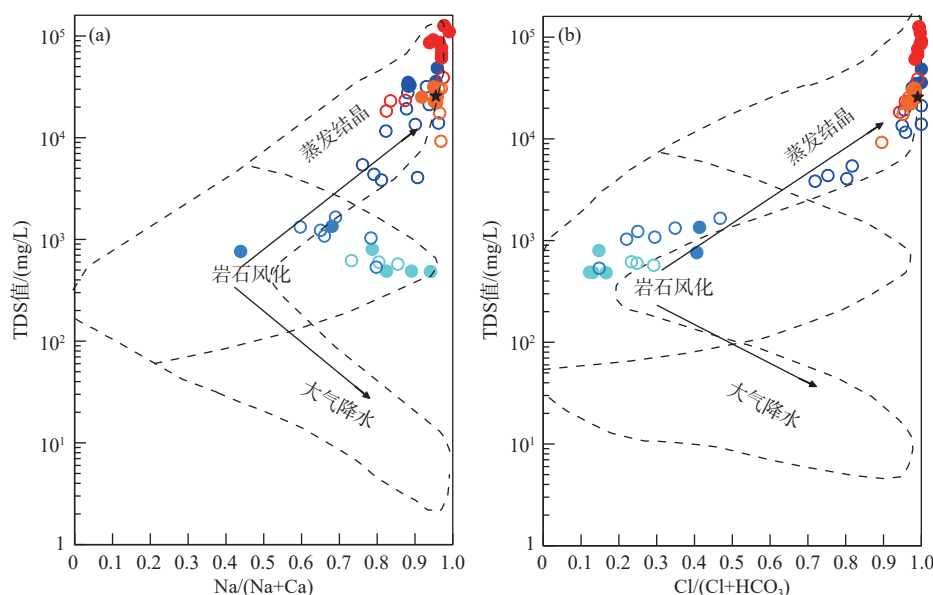


图6 不同分区地下水体 Gibbs 图

Fig.6 The Gibbs diagrams of groundwater in different zones

性矿物, 就会发生溶解并趋向于平衡状态。矿物饱和指数(SI)可判断矿物在地下水中处于溶解状态还是饱和状态, 由于饱和指数的计算结果带有一定的误差, 一般认为 SI 在 0 ± 0.5 的范围内都是与矿物处于平衡状态, 即饱和状态^[41-42]。

从不同分区地下水体中主要的矿物饱和指数图(图 7)可知, 方解石在所有分区的地下水体中基本呈饱和或近饱和状态(图 7a), 其饱和指数随着 Cl^- 浓度的增大变化并不明显。白云石在淡水区、微咸水区以及内陆咸水区浅层的地下水中处于饱和状态, 在内陆咸水区深层、滨海咸水区和卤水区的地下水中, 处于过饱和状态(图 7b), 其饱和指数随着 Cl^- 浓度的增大有缓慢增加的趋势。石膏在卤水区的地下水中达到饱和状态, 而在淡水区、微咸水区、内陆咸水区和滨海咸水区的地下水中未达到饱和状态(图 7c), 其饱和指数随着 Cl^- 浓度增大而增大。岩盐在所有分区的地下水体中均处于未饱和状态(图 7d), 其饱和指数随着 Cl^- 浓度的增大而

增大。

从图 7 还可以看出, 白云石在内陆咸水区深层、滨海咸水区和卤水区的地下水中处于过饱和状态, 即在这些含水层中可能会发生白云石沉淀现象。由于岩石矿物与地下水的化学反应多是非常缓慢的, 地下水若与某种矿物达到饱和状态, 必将限制该矿物继续溶解, 因此并不会达到过饱和状态^[41]。故推测该现象可能是由于阳离子交换, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子含量的增多导致的。另外有研究表明, 用 SI 判断矿物的溶解比较可靠, 而用来判断矿物沉淀往往不甚可靠^[43], 这是由于没有考虑压力的差异对水溶液碳酸盐组分的影响, 忽略了 CO_2 分压的变化, 从而导致饱和指数过高的假象^[44-46]。综上所述, 可以确定从内陆到沿海, 白云石在地下水中至少处于饱和状态, 因此, 各个分区的地下含水介质中存在白云石。

由于方解石在所有地下水体中一直处于饱和或近饱和状态, 故从内陆到沿海, 地下含水介质中

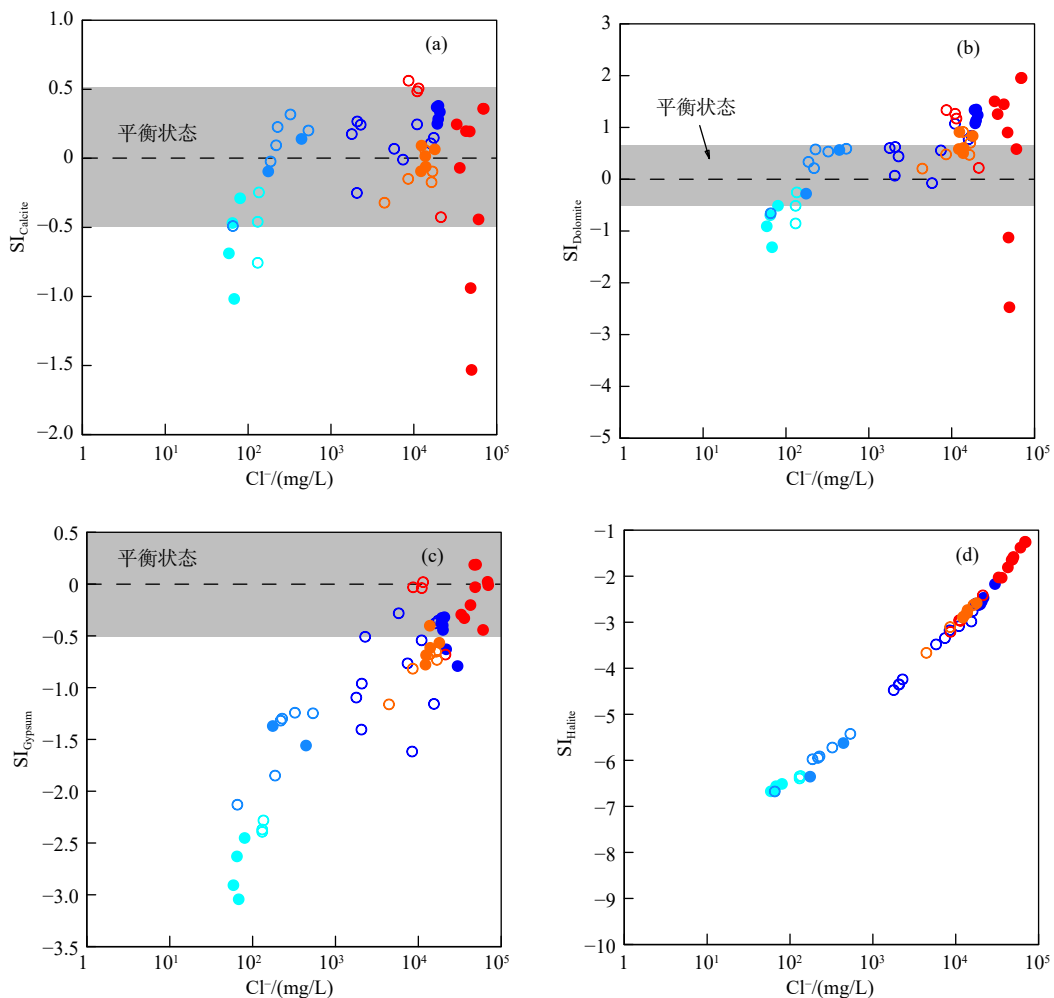


图 7 不同分区的地下水体中主要的矿物饱和指数

Fig.7 Plots of Cl^- vs saturation index of groundwater in different zones

一直存在方解石。石膏在卤水区的地下水中处于饱和状态,而在其他区的地下水中处于未饱和状态。故仅卤水区的地下含水层中存在石膏,其他地下含水层中不含石膏。岩盐的饱和指数在所有地下水中都 <0 ,处于未饱和状态,说明在地下含水介质中并不存在岩盐矿物。所以原始卤水形成时,最高达到石膏完全沉淀而石盐刚析出的初始阶段,并未达到石盐沉积阶段,与前文3.3中的推测结果相同。

由上述分析可知,从内陆到沿海,地下水在运移过程中,溶解了方解石和白云石,对水溶液中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 起到了一定的贡献作用。仅在卤水区溶解了石膏,增加了该区域水溶液中 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 的

含量。

3.5.2 阳离子交换

研究区地下含水层黏土矿物含量较高,其表面吸附的 Na^+ 和 K^+ 容易跟地下水中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 发生阳离子的交换。可以用地下水中 $(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})-(\text{SO}_4^{2-}+\text{HCO}_3^-)$ 与 $(\text{Na}^++\text{K}^+-\text{Cl}^-)$ 的毫克当量浓度关系来确定地下水阳离子交换过程^[47]。如图8所示,不同分区的地下水均沿 $y=-x$ 线分布,说明地下水水演化过程中存在离子交换作用,还有一些样品点偏离 $y=-x$ 线较远,落在 $y=-x$ 线的右上方和左下方,表明 Na^+ 、 K^+ 与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 并非等量交换,除离子交换外还有矿物的溶解沉淀作用。

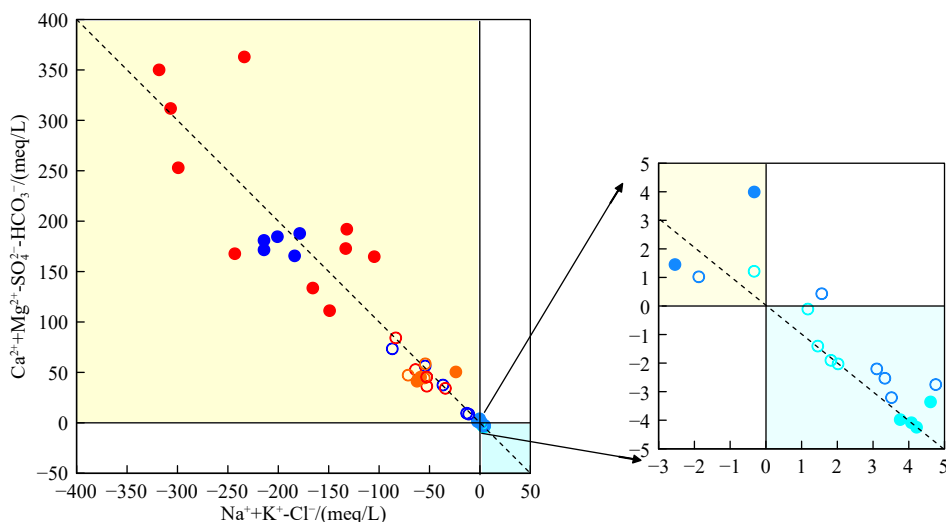
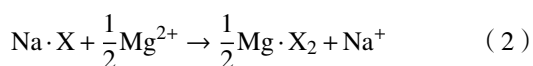
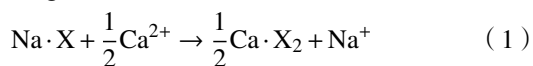


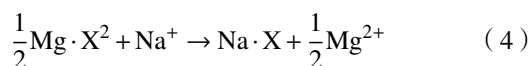
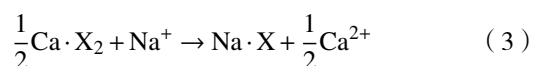
图8 不同分区地下水中 $(\text{Na}^++\text{K}^+-\text{Cl}^-)$ 与 $(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}-\text{SO}_4^{2-}-\text{HCO}_3^-)$ 的关系

Fig.8 $(\text{Na}^++\text{K}^+-\text{Cl}^-)$ vs $(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}-\text{SO}_4^{2-}-\text{HCO}_3^-)$ diagram of groundwater in different zones

淡水区和微咸水区浅层的地下水样品点位于第四象限,水体中 Na^+ 、 K^+ 含量增加, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量降低,地下水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 置换了含水层介质吸附的 Na^+ 、 K^+ 。由于 K^+ 在水中含量较低,在实际过程中,主要是含水介质吸附的 Na^+ 置换水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 。即发生如下反应:



微咸水区浅层、内陆咸水区、滨海咸水区和卤水区的地下水样品点位于第二象限,水体中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量增加, Na^+ 、 K^+ 含量降低,地下水中的 Na^+ 、 K^+ 置换了含水层介质中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 。即发生如下反应:



另外从图8中可以发现,淡水区、内陆咸水区和卤水区的深层地下水中的 $(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}-\text{SO}_4^{2-}-\text{HCO}_3^-)$ 的绝对值明显比其浅层的大,表明这些分区的深层地下水阳离子交换比浅层强烈。微咸水区、滨海咸水区的深层地下水中 $(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})-(\text{SO}_4^{2-}+\text{HCO}_3^-)$ 的绝对值与浅层的相差不大,故其分区深层和浅层的地下水阳离子交换程度几乎相同。

4 结论

(1)白浪河地区的地下水水化学特征具有明显的空间分布规律,从陆到海,水化学类型由山前淡水的 $\text{Cl}\cdot\text{HCO}_3\text{-Ca}$ 型到过渡带淡水的 $\text{HCO}_3\text{-Na}$ 型,逐渐转变为微咸水的 $\text{SO}_4\cdot\text{Cl}\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ 型,最终到咸、

卤水的Cl-Na型。其地下水系统具有分区演化模式,淡水区和微咸水区地下水的离子主要来源于岩石的风化溶解,内陆咸水与滨海咸水的离子主要源于混合作用和蒸发作用,卤水中的离子主要来源于海水蒸发浓缩后的余留物。

(2)根据主要离子比、蒸发线、矿物饱和指数与阳离子交换等分析认为,研究区内的原始卤水可能到了海水析出石盐的初始阶段,后又受到淡水的混合作用形成现在的卤水。

(3)通过分析饱和指数(SI)可知,在不同水体中,方解石和白云石基本都处于饱和状态,岩盐均未达到饱和状态,而石膏仅在卤水区达到饱和状态,指示从陆到海地下含水介质中一直存在方解石和白云石矿物,而石膏矿物仅存在于卤水区的地下含水介质中。

(4)淡水区和微咸水区浅层的地下水与其他分区的地下水中发生的阳离子交换过程不同。淡水区和微咸水区浅层的地下水中发生的阳离子交换过程为 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 置换含水层介质吸附的 Na^{+} 、 K^{+} ,这导致淡水的水化学类型演变为 $\text{HCO}_3\text{-Na}$ 型,其他分区地下水中的阳离子交换过程为 Na^{+} 、 K^{+} 置换含水层介质中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 。

参考文献:

- [1] 骆永明. 中国海岸带可持续发展中的生态环境问题与海岸科学发展[J]. 中国科学院院刊, 2016, 31(10): 1133-1142.
- [2] 韩有松, 孟广兰, 王少青, 等. 中国北方沿海第四纪地下卤水[M]. 北京: 科学出版社, 1996.
- [3] GAO M S, SUN Q M, DANG X Z, et al. Hydrogeochemical characteristic and recognition of saline groundwater formation and evolution in silty coast of the Yellow Sea and Bohai Sea, Eastern China[J]. *Frontiers in Earth Science*, 2023; 1186661.
- [4] 高茂生, 骆永明. 我国重点海岸带地下水资源问题与海水入侵防控[J]. 中国科学院院刊, 2016, 31(10): 1197-1203.
- [5] 薛禹群, 吴吉春, 谢春红, 等. 莱州湾沿岸海水入侵与咸水入侵研究[J]. 科学通报, 1997, 42(22): 2360-2368.
- [6] 张永祥, 薛禹群, 陈鸿汉. 莱州湾南岸潍坊地区咸-卤水入侵及其地下水化学特征[J]. 地球科学, 1997, 6(1): 94-98.
- [7] 毕延凤, 于洪军, 徐兴永, 等. 莱州湾南岸平原地下水化学特征研究[J]. 海洋通报, 2012, 31(3): 241-247.
- [8] 吴吉春, 刘培民, 姜清波, 等. 莱州湾地区的海水入侵[J]. 江苏地质, 1993(1): 27-31.
- [9] 韩非, 薛禹群, 吴吉春, 等. 莱州湾南岸咸水入侵条件下地下水的水化学特征与卤水形成[J]. 地质论评, 2001, 47(1): 102-108.
- [10] 刘森, 高茂生, 刘红军, 等. 泥质海岸带咸淡水界面的运动机理[J]. 海洋地质前沿, 2012, 28(11): 27-30.
- [11] 韩美. 莱州湾地区海水入侵与地貌的关系[J]. *海洋与湖沼*, 1996, 27(4): 414-420.
- [12] 韩美, 赵明华, 李道高, 等. 莱州湾南岸平原古河道及其与海(咸)水入侵关系研究[J]. 自然灾害学报, 1999, 8(2): 73-80.
- [13] 韩美, 孟庆海. 莱州湾沿岸的地貌类型[J]. 山东师范大学学报(自然科学版), 1996, 11(3): 64-66, 68.
- [14] 韩美. 莱州湾沿岸海水入侵发生的环境背景及对资源与环境的影响[J]. 经济地理, 1997, 21(1): 17-20.
- [15] 杨巧凤, 王瑞久, 徐素宁, 等. 莱州湾南岸卤水的稳定同位素与地球化学特征[J]. 地质论评, 2016, 62(2): 343-352.
- [16] 赵桂兰, 邢立亭, 陈时磊. 潍坊市北部沿海地区卤水形成与演化规律[J]. 中国农村水利水电, 2011(9): 42-45.
- [17] 高茂生, 郑懿珉, 刘森, 等. 莱州湾地下卤水形成的古地理条件分析[J]. 地质论评, 2015, 61(2): 393-400.
- [18] 郑西来, 任加国, 武倩倩, 等. 海水入侵过程中的水文地球化学作用研究[J]. 工程勘察, 2009, 37(3): 31-35.
- [19] 杨巧凤, 王瑞久, 徐素宁, 等. 莱州湾沿岸寿光、莱州和龙口地下水的稳定同位素与地球化学[J]. 地质学报, 2016, 90(4): 801-817.
- [20] 胡云壮, 李红, 李影, 等. 山东莱州湾南岸典型剖面海(咸)水入侵过程的水文地球化学识别[J]. 地质调查与研究, 2015, 38(1): 41-50.
- [21] 董凡, 张晓影, 陈广泉, 等. 莱州湾南岸海水入侵特征及基于WA-NARX混合模型的动态预测[J]. 海洋学报, 2022, 44(3): 81-97.
- [22] 张汉雄, 胡晓农, 马震. 莱州湾潍河入海口海水入侵数值模拟[J]. 环境科学与技术, 2017, 40(S1): 110-118.
- [23] HAN D M, SONG X F, MATTHEW J, et al. Chemical and isotopic constraints on evolution of groundwater salinization in the coastal plain aquifer of Laizhou Bay, China[J]. *Journal of Hydrology*, 2014, 508: 12-27.
- [24] 王松涛, 高美霞, 傅俊鹤. 山东潍坊沿海地下卤水矿地质特征及成矿规律[J]. 矿床地质, 2008, 27(5): 631-637.
- [25] 郑懿珉, 高茂生, 刘森, 等. 晚更新世以来莱州湾南岸地下卤水资源分布特征[J]. 水文地质工程地质, 2014, 41(5): 11-18.
- [26] 张祖陆, 聂晓红, 刘恩峰, 等. 莱州湾南岸咸水入侵区晚更新世以来的古环境演变[J]. 地理研究, 2005, 25(1): 105-112.
- [27] 薛春汀, 丁东. 渤海莱州湾南岸潍河-弥河三角洲: 沉积序列和沉积格架[J]. 地理科学, 2008, 28(5): 672-676.
- [28] LIU S, TANG Z G, GAO M S, et al. Evolutionary process of saline-water intrusion in Holocene and Late Pleistocene groundwater in southern Laizhou Bay[J]. *Science of The Total Environment*, 2017, 607/608: 586-599.
- [29] SUN Q M, GAO M S, WEN Z, et al. Reactive transport modeling for the effect of pumping activities on the groundwater environment in muddy coasts[J]. *Journal of Hydrology*, 2023, 129624.
- [30] SUN Q M, GAO M S, WEN Z, et al. Hydrochemical evolution processes of multiple-water quality interfaces (fresh/saline water, saline water/brine) on muddy coast under pumping conditions [J]. *Science of the Total Environment*, 2023; 159297.
- [31] 冯晨馨, 邱隆伟, 高茂生, 等. 山东半岛北部泥质海岸带地下水水化学演化[J]. 海洋地质前沿, 2022, 38(12): 16-25.

- [32] COPLEN T B, HERCZEG A L, BARNES C. Isotope Engineering—Using Stable Isotopes of the Water Molecule to Solve Practical Problems [M]. Boston, MA: Springer US, 2000: 79-110.
- [33] IAEA/WMO, Global Network of Isotopes in Precipitation The GNIP Database[EB/OL]. [2023-08-10]. <https://www.iaea.org/services/networks/gnip>.
- [34] 陈郁华. 黄海水25℃恒温蒸发时的析盐序列及某些微量元素的分布规律[J]. 地质学报, 1983, 57(4): 379-390.
- [35] 周训, 李慈君. 海水蒸发轨迹线及其应用[J]. 地球科学, 1995, 20(4): 410-414.
- [36] FETH J H. Mechanisms controlling world water chemistry: evaporation-crystallization process[J]. *Science*, 1971, 172(3985): 870-871.
- [37] 郭小娇, 王慧玮, 石建省, 等. 白洋淀湿地地下水系统水化学变化特征及演化模式[J]. 地质学报, 2022, 96(2): 656-672.
- [38] 吴吉春, 薛禹群, 谢春红, 等. 海水入侵过程中水-岩间的阳离子交换[J]. 水文地质工程地质, 1996, 23(3): 18-19.
- [39] 陈然, 郑西来. 大沽河地下咸淡水过渡带的水-岩作用模拟[J]. 中国海洋大学学报(自然科学版), 2015, 45(1): 95-101.
- [40] 高永华. 基于PHREEQC的地下水化学演化反向模拟[J]. 地下水, 2023, 45(1): 50-52.
- [41] 钱会, 马致远. 水文地球化学[M]. 北京: 地质出版社, 2005.
- [42] 王婷, 陈鹏, 尹玲玲. 矿物饱和指数对矿区地下水水化学场特性的研究[J]. 矿业安全与环保, 2006, 33(6): 24-25, 29.
- [43] PLUMMER L N, BUSBY J F, LEE R W, et al. Geochemical modeling of the madison aquifer in parts of Montana, Wyoming, and South Dakota[J]. *Water Resource Research*, 1990, 26(90): 198.
- [44] CHAPELLE F H, ZELIBOR J L, GRIMES JR D J, et al. Bacteria in deep coastal plain sediments of Maryland: a possible source of CO₂ to groundwater[J]. *Water Resources Research*, 1987, 23(8): 1625-1632.
- [45] 李义连, 王焰新, 周来茹, 等. 地下水矿物饱和度的水文地球化学模拟分析: 以娘子关泉域岩溶水为例[J]. 地质科技情报, 2002, 21(1): 32-36.
- [46] 刘再华, DREYBRODT W. 流动CO₂-H₂O系统中方解石溶解动力学机制: 扩散边界层效应和CO₂转换控制[J]. 地质学报, 1998, 72(4): 340-348.
- [47] 肖国强, 杨吉龙, 胡云壮, 等. 秦皇岛洋-戴河滨海平原海水入侵过程水文化学识别[J]. 安全与环境工程, 2014, 21(2): 32-39.

Hydrochemical evolution of groundwater in the Bailang River area of the muddy coastal zone, northern Shandong, China

CHANG Xinyue^{1,2}, GAO Maosheng^{1*}, LUO Ximing², SUN Qiming¹, LIU Zhenlin¹, HOU Guohua¹

(1 Qingdao Institute of Marine Geology, China Geological Survey, Qingdao 266237, China;

2 College of Marine Science and Technology, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: The coastal area of Laizhou Bay is one of the typical regions affected by sea (saline) water intrusion in China, and the intrusion has resulted in the formation of a complex groundwater system under the influence of multiple transgression and regression events. The hydrochemical characteristics and evolution of the groundwater system in the Bailang River basin, a tributary of the Laizhou Bay, was investigated, the hydrochemical characteristics and distribution patterns of groundwater from inland to the sea were comprehensively analyzed, the hydrochemical evolution process within the Bailang River basin was explored. Results indicate that inland saline water is formed primarily by the mixing of fresh water and brine, while seaward saline water is predominantly formed by the mixing of fresh water and seawater. During the brine formation process, the fresh water mixing, water-rock interaction, and cation exchange jointly altered the hydrochemical composition of brine. In addition, the mineral saturation index show that calcite and dolomite are near or at saturation level, while halite remains in an unsaturated state. From land to sea, different cation exchange processes occur in the groundwater system. In shallow freshwater and brackish water areas, Ca²⁺ is exchanged with Na⁺ adsorbed by aquifer media, while in other regions, the cation exchange processes is opposite.

Key words: Bailang River; process of evolution; brine; mineral saturation index