

doi:10.3969/j.issn.1007-3701.2016.1.010

广西钦州港地区地下水水化学特征及形成作用

陈 雯, 黎清华, 刘怀庆, 余绍文

CHEN Wen, LI Qing-Hua, LIU Huai-Qin, YU Shao-Wen

(中国地质调查局武汉地质调查中心, 湖北 武汉 430205)

(Wuhan Center of China Geological Survey, Wuhan 430205, China)

摘要:为查明钦州港地区地下水水化学特征及形成作用,本文分枯水期、丰水期采集了钦州港地区 68 组浅层地下水样,测试 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和总溶解固体(TDS)等化学指标并进行了相关分析。结果表明:①季节变化对地下水水化学空间变异性影响较小;②地下水水化学类型以 $\text{Ca-Mg-SO}_4\text{-Cl}$ 型为主,主要从 Ca-Mg-HCO_3 型和 Na-Cl-SO_4 型向 $\text{Ca-Mg-SO}_4\text{-Cl}$ 型演化;③地下水水化学成分主要通过溶滤作用、阳离子交换吸附作用、蒸发浓缩等形成,人类活动对地下水的影响越来越重要,导致了地下水化学成分不断发展变化。

关键词:钦州港;地下水;水化学特征

中图分类号:P641.69

文献标识码:A

文章编号:1007-3701(2016)01-078-09

Chen W, Li Q H, Liu H Q and Yu S W. Analysis on hydrochemical characteristics and formation mechanism of groundwater in Qinzhou Port Area, Guangxi, China. *Geology and Mineral Resources of South China*, 2016, 32(1):78–84.

Abstract: For further revealing the hydrochemical characteristics of groundwater and the hydrochemical processes, 68 sets of shallow groundwater were collected during dry season and rain season in Qinzhou Port to measure Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} and TDS, and studied hydrochemical characteristics and formation mechanism. The results show that seasonal variation has less influence on the spatial variation. The main hydrochemical types of groundwater is $\text{Ca-Mg-SO}_4\text{-Cl}$, and evolve from Ca-Mg-HCO_3 type and Na-Cl-SO_4 type to $\text{Ca-Mg-SO}_4\text{-Cl}$ type. The groundwater hydrochemical composition is formed by weathered-leached effects, ion-exchange adsorption and evaporation concentration. The impact of human activity on groundwater is increasing important, and the groundwater hydrochemical composition is keeping development and change.

Key words: Qinzhou port; groundwater; hydrochemical characteristics

水资源是制约社会经济发展、影响生态安全的关键要素^[1-4],通过研究一个地区地下水水化学特征与形成作用,可以揭示地下水环境质量现状及其与环境之间的相互作用机制,为区域水资源管理、利用提供科学依据^[5-15]。

钦州港地区,是广西北部湾经济区核心规划建设区之一,作为国家重点规划发展的地区,规划有滨海新城、钦州港工业园等重大经济工程,中石油、中石化、金桂林浆纸等重化工业以及一些新兴产业。水资源和水安全保障已经越来越成为影响该地区可持

收稿日期:2015-12-24;修回日期:2016-1-24.

基金项目:中国地质调查局项目“防城港地区水文地质工程地质调查评价”(12120113004100).

第一作者:陈雯(1985—),女,工程师,主要从事环境地质与水文地质方面的研究,E-mail:382500864@qq.com.

续发展的重要因素之一。然而该地区水文地质工作研究程度不高,已开展的工作主要有1979–1986年完成的1:20万钦州幅水文地质普查,其工作程度和调查精度已远远不能满足当下经济社会的发展需求。为查明钦州港地区地下水环境现状,自2013年起,中国地质调查局部署了“防城港地区水文地质工程地质调查评价”项目,开展防城港地区1:5万水文地质、工程地质调查评价,本文以此项目为基础,通过系统取样,并综合运用统计学分析、相关性分析、离子比例系数、Piper三线图等方法,对钦州港地区地下水水化学的特征及形成作用进行了分析研究,以期为该地区地下水环境保护提供地质数据支撑。

1 研究区概况

钦州港地区是包括北部湾顶端的钦州湾为核心地带的区域,位于我国西南沿海,其北靠南宁,东与北海相邻,西南与防城港交界,背靠大西南,面向东南亚,是广西沿海“金三角”的中心门户。地理坐标东经 $108^{\circ}30' \sim 108^{\circ}45'$,北纬 $21^{\circ}40' \sim 21^{\circ}50'$,陆地总面积 250 km^2 。研究区属南亚热带季风气候区,多年平均气温 21.9°C ,年均降雨量 1764.5 mm ,降雨集中在夏季,占全年的66.7%。地表水属北部湾海河水系,主要河流有金鼓江、鹿耳环江、望鸭江等3条河流。

研究区地形地貌以丘陵台地为主,地势自北东向南西倾斜,相对高差一般 $20 \sim 50 \text{ m}$,坡度多为 $15^{\circ} \sim 30^{\circ}$ 。研究区出露地层有第四系、侏罗系、志留系,地下水主要类型包括松散岩类孔隙水、碎裂岩类裂隙孔隙水和基岩裂隙水三大类。松散岩类孔隙水的赋存形式以潜水为主,其含水岩组为具有单层或双层结构的松散岩岩组,岩性主要为第四系(Q)粘土、亚粘土、亚砂土层、砂层和砂砾层,主要分布在钦州湾及南部沿海地区、河溪流沿岸和山间盆地内;碎屑岩类裂隙孔隙水含水岩组为半固结碎屑岩岩组,岩性主要为侏罗系(J)粉砂岩、泥岩夹砂岩或互层,主要分布在西北部大番坡至辣椒槌一带,南部鸡墩头也有出露;基岩裂隙水含水岩组为粉砂岩、泥岩和页岩岩组,岩性主要为志留系(S)粉砂岩、页岩、泥岩,夹砂岩、含砾砂岩,局部互层,工作区内广泛分布。地下水补给来源主要是大气降雨入渗,排泄途径以人工开采和蒸发为主。

2 研究内容与方法

2.1 样品采集

按照研究目的,本次采样以全区均匀分布为主要原则,同时也考虑到地形地貌和含水层的实际展布情况,沿途在每个村、镇选取具有代表性的地下水点,分枯水期和丰水期两期进行取样,取样点分布见图1。本次研究共取地下水样68组,分别于2015年1月(枯水期)和2015年7月(丰水期)两次取样,取样深度 $0.05 \sim 13.5 \text{ m}$,进行相关水化学参数分析测试。

2.2 样品测试

水样pH值通过便携式多参数水质分析仪(美国哈希HQ40d)现场测试,其他测试项目由国土资源部岩溶地质环境监督检测中心测试。测试项目包括: Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和总溶解固体(TDS)。 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 等参数采用离子色谱仪进行测定; HCO_3^- 采用稀盐酸–甲基橙–酚酞滴定方法测定;TDS为各项离子质量浓度的总和。

2.3 数据分析

利用Excel2010软件对水化学参数进行统计分析并绘制离子比例系数图。利用SPSS 19.0软件进行Pearson相关性分析。利用AquaChem 4.0软件绘制Piper三线图,了解其水化学特征。结合研究区相关数据资料,分析揭示研究区水化学分布特征及形成作用。

3 结果与分析

3.1 水化学主要参数特征分析

3.1.1 统计学分析

对地下水有关水化学参数进行统计学分析是研究其水化学特征的基础。对研究区2015年枯水期和丰水期68组水样有关水化学参数分别进行统计特征值分析(表1),除pH值和变异系数无单位以外,最小值、最大值、标准差、平均值的单位均为mg/L。

表1分析结果表明:在丰水期和枯水期,地下水中主要离子水化学参数变化趋势基本相同,表明季节变化对水化学参数空间变异性影响较小。变异系数是反映统计数据离散程度的参数,可以从一定程度上反映某参数的分布与均一状况。变异系数越大,数据波动越大,说明受到外界的影响越大。 Na^+ 、 Ca^{2+} 、

别水样 pH 值出现碱性,这可能跟岩石矿物中的可溶成分淋滤进入地下水有关。

Ca²⁺ 含量在丰水期和枯水期的变化范围分别为 0.67 ~ 110.60 mg/L 和 0.65 ~ 79.66 mg/L,平均值分别为 25.08 mg/L,18.25 mg/L,Ca²⁺ 含量在丰水期浓度更高。Mg²⁺ 含量在丰水期和枯水期的变化范围分别为 0.17 ~ 15.84 mg/L 和 0.19 ~ 26 mg/L, 平均值分别为 3.41 mg/L,3.86 mg/L。Ca²⁺、Mg²⁺ 在地下水中的来源相近,一方面,在地下水径流过程中,由于水岩相互作用,会使得岩石中部分含钙、镁的矿物进入地下水中;另一方面,南方地区农业活动时间较长,施肥、灌溉等可能会直接或间接影响地下水中岩石中含钙、镁矿物的溶解。

SO₄²⁻ 含量在丰水期和枯水期的变化范围分别为 2.24 ~ 154.68 mg/L 和 3.51 ~ 98.43 mg/L。SO₄²⁻ 含量在丰水期更高,其来源可能是由于硅酸盐的风化

溶解或者长石等矿物的溶解。HCO₃⁻ 含量在丰水期和枯水期的变化范围分别为 6.10 ~ 292.88 mg/L 和 3.56 ~ 263.44 mg/L。作为研究区地下水中平均浓度最大的离子,其来源主要为硅酸盐和岩石风化物的溶解。

Cl⁻ 在地下水中分布广泛,其含量在丰水期和枯水期的变化范围分别为 9.27 ~ 392.65 mg/L 和 2.62 ~ 246.01 mg/L,平均值分别为 33.23 mg/L,24.81 mg/L。研究区有 1%的水样中 Cl⁻ 含量超出了生活饮用水标准(250 mg/L)。

3.1.2 相关性分析

对地下水化学参数的相关性分析可揭示地下水中阴、阳离子的相似相异性及来源的一致性和差异性。采用 SPSS19.0 计算 2015 年丰水期、枯水期研究区地下水水化学参数的 Pearson 相关系数,结果见表 2、表 3。

表2 研究区丰水期地下水化学参数相关系数矩阵

Table 2 Correlation coefficient matrix of hydrochemical parameters of groundwater during wet season in study area

指标	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	TDS	pH
Na ⁺	1							
Ca ²⁺	0.359	1						
Mg ²⁺	0.782	0.546	1					
HCO ₃ ⁻	0.311	0.943	0.535	1				
Cl ⁻	0.956	0.204	0.690	0.138	1			
SO ₄ ²⁻	0.658	0.579	0.692	0.465	0.492	1		
TDS	0.881	0.748	0.847	0.694	0.77	0.783	1	
pH	0.031	0.632	0.237	0.623	-0.067	0.255	0.341	1

表3 研究区枯水期地下水化学参数相关系数矩阵

Table 3 Correlation coefficient matrix of hydrochemical parameters of groundwater during dry season in study area

指标	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	TDS	pH
Na ⁺	1							
Ca ²⁺	0.466	1						
Mg ²⁺	0.748	0.505	1					
HCO ₃ ⁻	0.370	0.936	0.500	1				
Cl ⁻	0.921	0.339	0.769	0.192	1			
SO ₄ ²⁻	0.563	0.588	0.679	0.449	0.347	1		
TDS	0.877	0.774	0.484	0.841	0.349	0.774	1	
pH	0.322	0.632	0.506	0.695	0.231	0.301	0.562	1

由表2、表3可知:

(1) 无论丰水期或枯水期, Na^+ 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 均与 TDS 具有明显的正相关性, 表明 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 随着 TDS 的增大而增大。其中 Na^+ 与 TDS 的相关系数丰水期和枯水期分别达到 0.881、0.877, 说明 Na^+ 对 TDS 分布起到决定性作用。

(2) 丰水期或枯水期各种阴阳离子中, Na^+ 与 Cl^- 呈正相关, 且相关系数分别达到 0.956、0.921, 说明研究区内地下水中的 Na^+ 与 Cl^- 存在同一来源; 由相关性可知, Na^+ 随着 Cl^- 的增大而增大, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 随着 SO_4^{2-} 的增大而增大, 由此可以判断地下水在流动过程中发生了硅酸盐、长石等矿物的溶解反应, 同时, 水中的 CO_2 促进了溶解作用, 减少了沉积的生成, 这些反应的发生取决于地下水动力条件。

(3) 无论丰水期或枯水期, Na^+ 与 Ca^{2+} 之间相关性较差, 出现这种现象的原因是当地下水中 Na^+ 质量浓度逐渐增高时, TDS 逐渐增高, pH 值也随之增大, 此时, Ca^{2+} 易与 HCO_3^- 生成沉淀。

3.2 水化学类型

利用水化学分析软件 AquaChem 4.0 软件进行水化学类型统计计算, 并基于 Piper 模块绘制出研究区 6 种主要离子所占比例的水化学类型图(图2, 图3)。

图2、图3表明: 枯水期和丰水期水化学类型基本一致。研究区浅层地下水水化学类型比较简单, 无论是丰水期还是枯水期, 地下水类型均主要以 $\text{Ca-Mg-SO}_4\text{-Cl}$ 型为主, 部分水样为 Ca-Mg-HCO_3 型和 Na-Cl-SO_4 型。研究区地下水主要接受大气降水入渗补给, 径流区地形以低丘地貌为主, 较平缓, 水位相差不大, 地下水流动相对滞缓, 在含水层中滞留时间较长, 地下水化学组分的变化主要由于迁移-富集过程。含水层中易溶组分如 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 等不易被地下水径流带走, 只有局部地下水径流条件较好的地区会形成低矿化度的 $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$ 型, 大部分地区以地下水蒸发浓缩为主, 易形成中、高矿化度地下水, 地下水类型多为 $\text{Ca-Mg-SO}_4\text{-Cl}$ 型。因

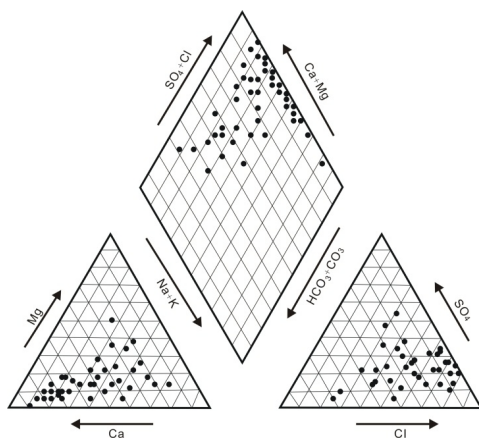


图2 丰水期piper三线图

Fig. 2 Piper diagram of wet season

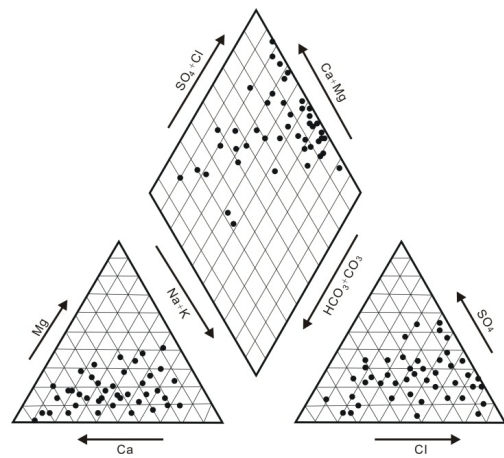


图3 枯水期piper三线图

Fig. 3 Piper diagram of dry season

此, 区内地下水主要从 Ca-Mg-HCO_3 型和 Na-Cl-SO_4 型向 $\text{Ca-Mg-SO}_4\text{-Cl}$ 型演化。

4 地下水化学形成作用分析

4.1 溶滤作用

溶滤作用是指在水与岩土相互作用下, 岩土中一部分物质转入地下水中, 其结果是使岩土中失去一部分可溶物质, 地下水则补充了新的组分。

地下水中某些离子含量比例系数可以反映研究区地下水中存在溶滤作用。 $\gamma \text{Ca}/\gamma \text{Mg}$ 系数变化主要有三个趋势^[18](图4)。当 $\gamma \text{Ca}/\gamma \text{Mg}$ 系数 > 2 时, 表明地下水中存在硅酸盐矿物的溶解, 使得 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 进入地下水中; 当 $\gamma \text{Ca}/\gamma \text{Mg}$ 系数 $= 1$ 时, 表明地下水中存在石灰岩或白云岩的风化溶解, 使得 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 进入地下水中; 当 $\gamma \text{Ca}/\gamma \text{Mg}$ 系数 < 1 时, 表明 Ca^{2+} 含量下降, 此时, 地下水中 Ca^{2+} 形成了 Ca-CO_3 沉淀或者发生了离子交换吸附反应。由图4可

知,地下水中约有 76%的水样 $\gamma \text{Ca}/\gamma \text{Mg}$ 系数 > 2 , 表明研究区地下水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的来源以硅酸盐矿物的溶滤作用为主。 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 是决定研究区地下水水化学特征的主要阳离子,说明溶滤作用对研究区地下水水化学特征的形成起到了重要作用。

4.2 阳离子交替吸附作用

岩土颗粒的表面常带有负电荷,能够吸附某些阳离子,而将其原来吸附的阳离子转为地下水中的组分,即为阳离子交替吸附作用。

$\gamma \text{Na}/\gamma \text{Cl}$ 系数称为地下水的成因系数,是表征地下水中 Na^+ 富集程度的一个水化学参数。 $\gamma \text{Na}/\gamma \text{Cl}$ 系数常用于判定地下水环境中盐度的来源(图 5)。若 $\gamma \text{Na}/\gamma \text{Cl}$ 系数 > 1 ,表明 Na^+ 来自于硅酸盐的风化溶解,从而使 Na^+ 浓度大于 Cl^- 。若 $\gamma \text{Na}/\gamma \text{Cl}$ 系数 < 1 ,表明 Cl^- 毫克当量浓度大于 Na^+ ,此时发生了阳离子交换吸附作用,岩土颗粒吸附地下水中的 Na^+ ,使得 Na^+ 含量不断减小,从而使 Na^+ 的毫克当量浓度小于 Cl^- 的毫克当量浓度。研究区地下水样中有 92%水样 $\gamma \text{Na}/\gamma \text{Cl}$ 系数 < 1 ,说明地下水中盐度的来源以阳离子交替吸附作用为主。表明了阳离子交替吸附作用对研究区高矿化度地下水的形成具有重要意义。

4.3 蒸发浓缩作用

由研究区水文地质条件可知,北东向南西浅层地下水埋深逐渐变浅,地势逐渐平坦,地下水径流缓慢,为蒸发浓缩作用提供了有利条件。蒸发浓缩作用导致地下水的 TDS 浓度逐渐上升,研究区地下水类型以 $\text{Ca-Mg-SO}_4\text{-Cl}$ 型为主就是蒸发浓缩作用产生的结果。

4.4 人类活动的影响

研究区地下水以大气降雨为主要补给来源,通

过水岩相互作用,形成地下水的初始化学成分。随着人类活动强度的不断增大,地下水的水化学成分正不断发生变化。

随着钦州港经济技术开发区的快速发展,临海工业迅速崛起,以石化、能源、造纸、物流加工、粮油加工为主的大型临海工业产业已经形成。建成投产了中石油 1000 万吨炼油项目、金桂浆纸一期项目、中粮大豆加工项目、钦州燃煤电厂、东油沥青等近 30 家规模以上工业企业。钦州港于 2006 年列入全国区域性重要港口以来,已建成码头泊位 40 多个,其中万吨级以上泊位 20 多个,港口吞吐能力 7000 多万吨,已建成 10 万吨级航道,正在建设 30 万吨级航道。这一系列的人为干扰一方面导致三废和有害物质的排放量不断增加,加剧了地下水环境的恶化,另一方面也导致了浅层地下水补给条件的变化。由统计学分析可知, Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等阴阳离子在地下水含量分布变化较大,是随环境及人为因素变化的敏感因子,表明了人类活动使得地下水化学成分形成的溶滤作用、阳离子交换吸附作用等在时间和空间强度上正在不断发生改变。

5 结论

通过在研究区系统取样分析测试,对地下水水化学特征及主要水化学过程有了初步认识,研究结果表明:

(1) 不同季节地下水中主要离子水化学参数变化趋势基本相同,表明季节变化对研究区地下水水化学空间变异性影响较小;

(2) 研究区浅层地下水化学类型以 $\text{Ca-Mg-SO}_4\text{-Cl}$ 型为主,水化学类型主要从 Ca-Mg-

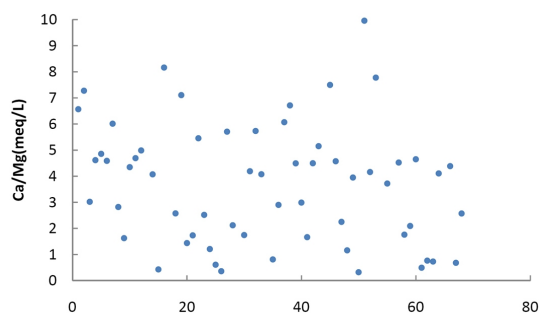


图4 2015年7月 Ca^{2+} 与 Mg^{2+} 毫克当量浓度关系
Fig. 4 Relationship of Ca^{2+} and Mg^{2+} in meq/L of July, 2015

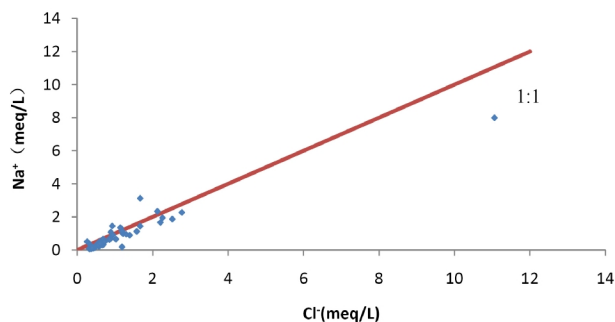


图5 2015年7月 Na^+ 与 Cl^- 毫克当量浓度关系
Fig. 5 Relationship of Na^+ and Cl^- in meq/L of July, 2015

HCO₃型和Na-Cl-SO₄型向Ca-Mg-SO₄-Cl型演化。

(3) 研究区地下水化学主要通过溶滤作用、阳离子交替吸附作用、蒸发浓缩等形成,人类活动也导致了地下水化学成分不断发展变化。

参考文献:

- [1] 文冬光,林良俊,孙继朝,张兆吉,姜月华,叶念军,费宇红,钱永,龚建师,周迅,张玉玺.中国东部主要平原地下水质量与污染评价[J].地球科学,2012,37(2):220-228.
- [2] 罗兰.我国地下水污染现状与防治对策研究[J].中国地质大学学报(社会科学版),2008,8(2):72-75.
- [3] 马洪斌,李晓欣,胡春胜.中国地下水硝态氮污染现状研究[J].土壤通报,2012,43(6):1532-1536.
- [4] 尹雅芳,刘德深,李晶,苗迎,吴旺发.中国地下水污染防治的研究进展[J].环境科学与管理,2011,36(6):27-30.
- [5] 唐然,温忠辉,束龙仓,刘波,李素.绥化市地下水水化学特征及水质现状评价[J].水资源保护,2013,29(4):19-25.
- [6] 肖欣,陈森,吴永贵.遵义市主城区地下水水化学特征及水质时空变化[J].桂林理工大学学报,2015,35(1):142-146.
- [7] 高月,卞建民,张真真.松嫩平原东部浅层地下水水化学特征及水质评价[J].水文,2014,34(4):50-54.
- [8] 章光新,邓伟,何岩, Salama R B.中国东北松嫩平原地下水水化学特征与演变规律[J].水科学进展,2006,17(1):20-28.
- [9] 徐明,刘宏伟,钱会.华县地下水水化学特征及水质评价[J].南水北调与水利科技,2011,9(6):83-86.
- [10] 高存荣,王俊桃.我国69个城市地下水有机污染特征研究[J].地球学报,2011,39(3):415-422.
- [11] 姜凌,李佩成,郭建青.贺兰山西麓典型干旱区绿洲地下水水化学特征与演变规律[J].地球科学与环境学报,2009,9(3):285-191.
- [12] 王晓曦,王文科,王周锋,赵佳莉,谢海澜,王小丹.滦河下游河水及沿岸地下水水化学特征及其形成作用[J].水文地质工程地质,2014,41(1):25-33.
- [13] 杨子林,李培月,吴健华,崔先伟.涇源县饮用地下水水化学特征及水质评价[J].南水北调与水利科技,2010,8(5):99-104.
- [14] 张岩,董维红,李满洲,石旭飞.河南平原浅层地下水水化学分布特征及其污染成因分析[J].干旱区资源与环境,2011,25(5):148-153.
- [15] 徐明,刘宏伟,钱会.华县地下水水化学特征及水质评价[J].南水北调与水利科技,2011,9(6):83-86.
- [16] 程爱珍,韦华红.广西酸雨时空分布和季节变化特征[J].安徽农业科学,2010,38(9):4683-4685.
- [17] 何军,黎清华,刘怀庆,余绍文,黄国彬,黄栋生.北部湾经济区主要环境地质问题探讨[J].华南地质与矿产,2015,31(1):96-103.
- [18] Maya A L, Loucks M D. Solute and isotopic geochemistry and groundwater flow in the Central Wasatch Range, Utah[J]. Journal of Hydrology, 1995, 172:31-59.