

海南南部沿海地下水水文地球化学及成因

习龙, 陈科衡, 黄向青, 甘华阳, 夏真, 谭晓煜

XI Long, CHEN Keheng, HUANG Xiangqing, GAN Huayang, XIA Zhen, TAN Xiaoyu

自然资源部海底矿产资源重点实验室/广州海洋地质调查局, 广东 广州 510075

Key Laboratory of Marine Mineral Resources, Ministry of Natural Resources/Guangzhou Marine Geology Survey, Guangzhou 510075, Guangdong, China

摘要: 海岸带地下水的水文地球化学特征及其成因研究对海岸带地区地下水合理利用、保护和污染防治等具有重大意义。利用 Piper 图、矿物相平衡分析、离子比例系数和 Gibbs 分析, 揭示了海南南部沿海黎安港 Z1、三亚湾 Z2 和板桥 Z3 监测井在大、小潮时段地下水的水文地球化学过程、水岩交互作用、成矿趋势和地下水的成因。结果表明, Z1、Z2 和 Z3 的地下水分别为盐水、淡水和极度咸水。水化学类型分别为 Cl-Na 型、 $\text{HCO}_3 \cdot \text{Cl-Na} \cdot \text{Ca}$ 型和 Cl-Na 型。硬石膏、石膏和岩盐溶解是该区地下水中的主要离子来源。Z1 和 Z3 的地下水来源与受蒸发浓缩控制型的高矿化度的海水紧密相关, Z2 的水化学环境主要受含钠硅酸盐矿物的岩石风化溶解作用影响。研究结果为进一步开展海岸带地下水环境监测和污染防治提供基础资料。

关键词: 海岸带地下水; 海南南部; 水文地球化学; 矿物相平衡分析; 海水; 岩石风化溶解

中图分类号: P641.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-2552(2021)02/03-0350-14

Xi L, Chen K H, Huang X Q, Gan H Y, Xia Z, Tan X Y. Hydrogeochemistry and origin of groundwater in the south coast of Hainan. *Geological Bulletin of China*, 2021, 40(2/3): 350-363

Abstract: The study of hydrogeochemical characteristics and genesis of groundwater is of great significance for rational utilization, protection and pollution control of coastal groundwater. Piper map, mineral phase equilibrium analysis, ion proportion coefficient and Gibbs analysis were applied to reveal the hydrogeochemical process, water-rock interaction, mineralization trend and origin of groundwater during spring tide and neap tide through the monitoring of Wells Z1 in Li'an Port, Z2 in Sanya Bay and Z3 in Banqiao in the south coast of Hainan. The results indicate that groundwater in Z1, Z2 and Z3 are saline water, fresh water and extremely salty water respectively, their hydrochemical types belong to Cl-Na, $\text{HCO}_3 \cdot \text{Cl-Na} \cdot \text{Ca}$ and Cl-Na respectively, and ions in the groundwater result from the dissolution of anhydrite, gypsum and halite. It is suggested that the groundwater sources of Z1 and Z3 are closely related to high-salinity seawater controlled by evaporation and concentration, while the hydrochemical environment of Z2 is mainly affected by weathering and dissolution of rocks with sodium silicate minerals. The above research results can provide basic data for the further monitoring of coastal groundwater environment and pollution control.

Key words: coastal groundwater; south of Hainan; hydrogeochemistry; mineral phase equilibrium analysis; seawater; rock weathering and dissolution

海南岛地下水资源丰富, 相对地表水, 地下水具有不易受污染的优点。在地表水资源匮乏的季

节或地区, 地下水资源具有不可替代的补充作用。近年来, 随着海南旅游业、房地产、农业和工业的快

收稿日期: 2020-05-26; 修订日期: 2020-11-23

资助项目: 自然资源部海底矿产资源重点实验室项目《南海海底地下水排泄研究——以三亚湾为例》(编号: KLMMR-2018-A-06), 中国地质调查局项目《海南、福建等近海重点区矿产资源调查》(编号: DD20201175)、《华南西部滨海湿地地质调查与生态环境评价》(编号: 1212010914020)、《海南岛东北部沿海地区综合地质调查》(编号: DD20190308)

作者简介: 习龙(1986-), 男, 工程师, 从事海岸带水文地质、工程地质和环境地质调查与研究。E-mail: xilongfrankxi0819@126.com

速发展,加之填海造田的影响,使地下水位下降、水质污染和海水入侵成为海南地下水资源安全最大最紧迫的威胁。因此,掌握海南岛的地下水化学成分信息,揭示其经历的水文地球化学过程,在保障海南岛城乡生活用水、农业用水和工业用水,支撑海南国家生态文明建设试验区和自由贸易岛、国际旅游岛,以及社会经济发展等方面发挥重要作用。

水文地球化学主要研究地下水化学成分的形成及其在地下水中的迁移演化过程^[1-2]。地下水化学成分受控于当地地下水所处的围岩岩性、地表径流、植被、气候及人类活动状况,特别是海岸带地下水还可能受海水入侵影响。地下水在运动过程中,会与含水层介质中的化学成分和矿物组分发生一系列地球化学反应,这些过程决定了地下水化学成分的组成和演化过程^[3-4]。因此,地下水中的化学组分能够反映影响水文地球化学演化的主要水-岩作用^[5],揭示地下水的成因类型。

前人^[6]研究了海南岛南部沿岸地下水水化学要素随大、小潮的波动和海水入侵特征,而对沿岸地下水的水文地球化学过程、水岩交互作用、成矿趋

势及地下水的成因并未探讨。本文以海南南部沿海黎安港 Z1、三亚湾 Z2 和板桥 Z3 三口监测井大、小潮时段的地下水为研究对象,利用 Piper 图、矿物相平衡分析、离子比例系数、Gibbs 分析等,揭示海南南部沿海地下水的水文地球化学过程、水岩交互作用及成矿趋势和地下水的成因,为当地地下水的开发利用、污染防治等提供理论指导。

1 研究区概况

本次研究的 3 口地下水监测井(Z1、Z2 和 Z3)分别位于海南南部的陵水县黎安港、三亚湾和东方市板桥镇的潮滩高潮线以上(表 1;图 1)。海南南部地下水资源按含水岩性及地下水动力特征可划为第四系松散岩类孔隙潜水、新近系松散岩类孔隙承压水、岩溶水及基岩裂隙水^[7]。第四系松散岩类孔隙潜水分布于研究区山前斜地、山间谷地及滨海堆积平原。其中,滨海堆积平原一般平行于海岸,宽 1~2 km,含水层厚度一般为 5~15 m,含水层岩性主要为含贝壳中细砂、含砾亚砂土、中粗砂、砂砾石,富水性中等—丰富,地下水动态不稳定,随季节

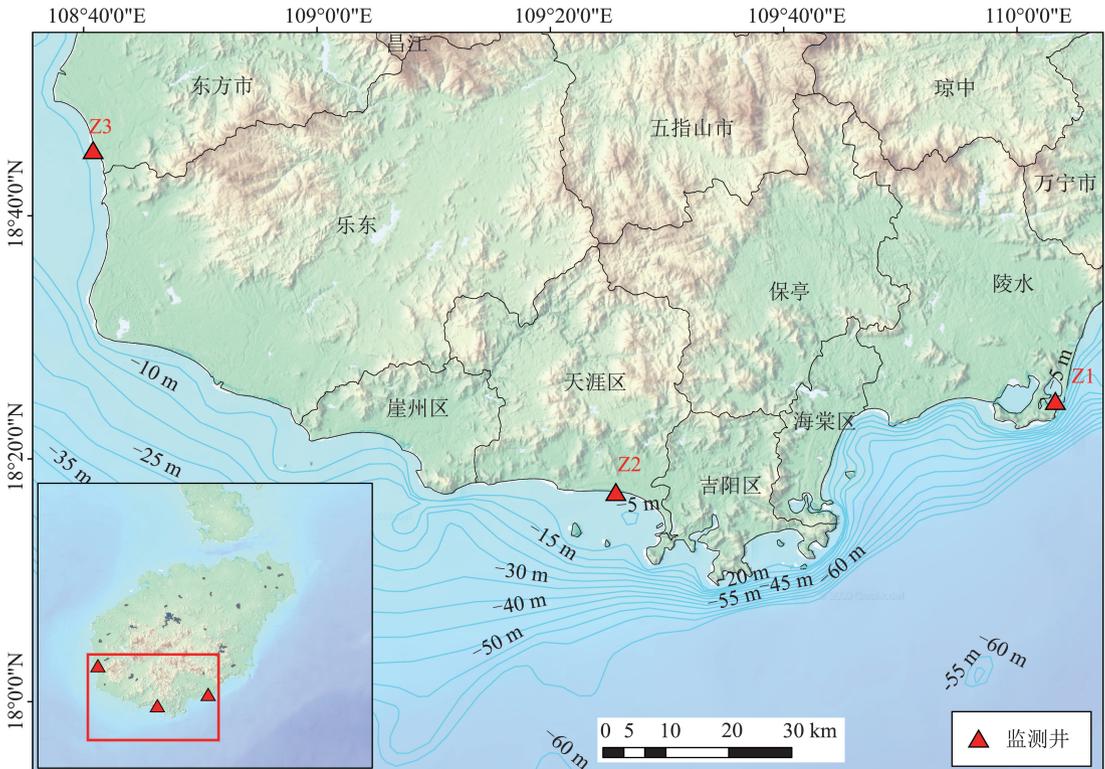


图 1 监测井位置

Fig. 1 Location of the monitoring wells

表1 监测井地理位置和井深信息

Table 1 Location and depth information of the monitoring wells

监测井编号	东经	北纬	点位	井深/m
Z1	110°03'59.51"	18°24'39.87"	陵水县黎安港	21.0
Z2	109°26'30.02"	18°17'14.07"	三亚市三亚湾	41.0
Z3	108°41'10.94"	18°45'05.46"	东方市板桥镇	42.0

变化的趋势较明显,水位年动态变幅一般 1~4 m,水位埋深多小于 2 m。Z1 监测井揭露的地层为第四系海陆交互相,Z2 和 Z3 监测井揭露的地层为第四系海陆交互相和新近系上新统望楼港组。Z1、Z2 和 Z3 监测的皆为潜水含水层,其中,Z1 监测井含水层最厚,达 12.35 m,岩性主要为砾砂、中砂、细砂等,Z2 监测井含水层厚 5.5 m,岩性主要为粗砂、细砂、粘土质砂等,Z3 监测井含水层厚 4.0 m,含水层岩性为砾砂、粗砂(图 2)。所在地层为第四系海陆交互相,其地下水为滨海平原第四系松散岩类孔隙潜水。孔隙潜水含水岩组岩性松散,透水性强,补给条件好,以大气降雨的垂直渗入补给为主。另外,埋藏于河流两侧的含水层与河水有密切联系,河水与潜水存在互补关系。研究区地下水总的流向是由山前和河谷上游向平原及沿海地区径流。除蒸发排泄外,主要是以水平径流方式排泄入海或地形低洼处及沙堤边缘排出地表,其次是在谷地上游排入裂隙溶洞含水层。滨海平原区孔隙潜水,矿化度一般为 0.05~0.3 g/L,阴离子以 Cl^- 和 HCO_3^- 为主,阳离子主要为 Na^+ 、 Na^+ 和 Ca^{2+} 、 Na^+ 和 Mg^{2+} ,水化学类型为 $\text{Cl} \cdot \text{HCO}_3^- \text{Na}$ 型、 $\text{Cl} \cdot \text{HCO}_3^- \text{Na} \cdot \text{Ca}$ 型和 $\text{Cl} \cdot \text{HCO}_3^- \text{Na} \cdot \text{Mg}$ 型。

2 样品采集与分析

2014年6月在大潮、小潮时段分别对 Z1、Z2 和 Z3 监测井进行了一次连续 26 h 的地下水取样工作,地下水样每隔 1 h 取一次。Z1、Z2 和 Z3 监测井大、小潮水样各 26 件,共 156 件。Z1 监测井水样的取样深度为 12.0~12.5 m,Z2 监测井水样的取样深度为 7.0~7.5 m,Z3 监测井水样的取样深度为 6.0~6.5 m。大潮时段 Z1、Z2 和 Z3 监测井的地下水静水位埋深分别为 4.65 m、2.30 m 和 2.63 m;小潮时段 Z1、Z2 和 Z3 监测井的地下水静水位埋深分别为 5.67 m、2.45 m 和 2.65 m。Z1 监测井的地下水水位

受潮汐影响较大,Z2 和 Z3 监测井的地下水水位受潮汐影响较小。取样前取样瓶均采用蒸馏水清洗,再用所采水样润洗 3 次,水样用 0.45 μm 的滤膜过滤后冷藏。样品测试由海南省地质测试研究中心完成,测试内容包括 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 Br^- 、 SiO_2 、TDS、总硬度、电导率和 pH。 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 SiO_2 使用电感耦合等离子体光谱仪 IRIS Intrepid II XSP,检测限分别为 0.1 mg/L,0.1 mg/L,0.02 mg/L,0.05 mg/L,4 mg/L 和 0.1 mg/L。 Cl^- 和 HCO_3^- 使用容量法,检测限分别为 1.0 mg/L 和 1.5 mg/L, Br^- 使用比色法,其检测限为 0.1 mg/L,总硬度和 TDS 分别使用容量法和重量法,pH 使用酸度计,电导率采用电导率检测仪 DDS-307A。所有测试依照地下水水质检验方法 DZ/T 0064—93 标准执行。为方便讨论,本文以监测井名+st 或+nt 分别代表对应监测井大潮或小潮时段所取水样,如 Z1st 表示大潮时段 Z1 监测井所取水样。对所取的 156 个水样进行阴阳离子平衡检查,结果表明,大潮时段 QZ1 和 QZ3 各有一个水样的阴阳离子平衡误差(E)大于可接受误差 5%,因此在数据分析中不考虑这 2 个水样。

3 分析结果

3.1 地下水化学组分和参数特征

海南南部沿海 3 口监测井大、小潮时段的地下水化学组分和参数统计结果见表 2。Z1st 和 Z3st 的主要阳离子平均浓度的顺序为 $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+}$,Z1nt 和 Z3nt 的主要阳离子平均浓度顺序为 $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+$,阴离子平均浓度顺序均为 $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{Br}^-$ 。这 2 口监测井中地下水的阳离子构成受大、小潮影响。Z2st 和 Z2nt 的主要阳离子平均浓度顺序为 $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$,阴离子平均浓度顺序为 $\text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Br}^-$,此监测井中地下水的组分不受大、小潮影响。从图 3 得知,在大、小潮时段内,所有监测井地下水中的化学组分和参数的灰色箱体四分位错开,但主体含量差异不大。

变异系数(C_v)是样本标准差与均值的比值,能反映样本的离散程度,用来表征水化学参数随时空变化的稳定程度^[8]。通常认为,变异系数 $0 \leq C_v \leq 10\%$ 时为弱变异, $10\% \leq C_v \leq 100\%$ 为中等变异, $C_v > 100\%$ 为强变异。从表 2 可知,3 口监测井地下水化学

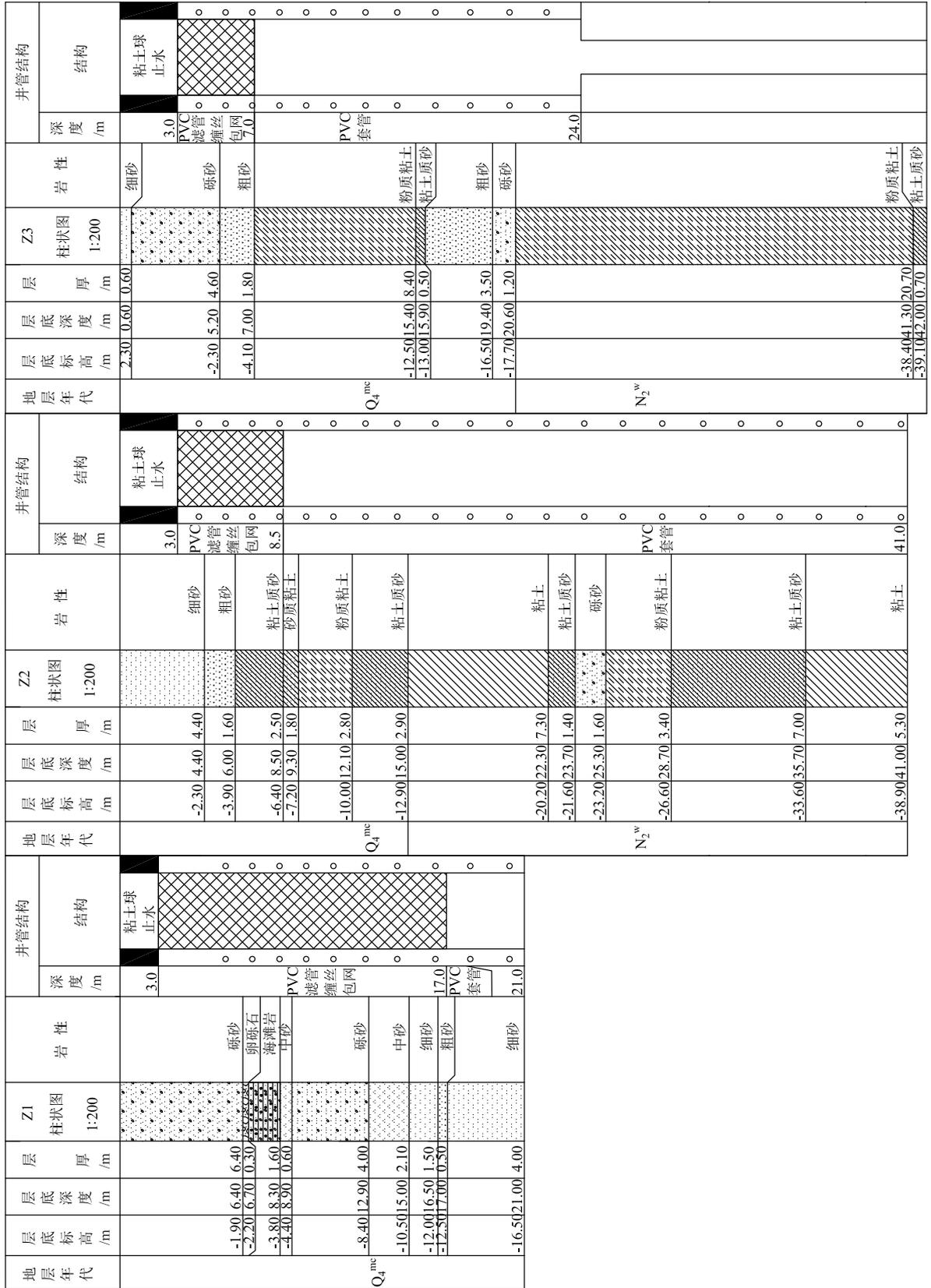


图 2 监测井地层及井结构图
Fig. 2 The stratum and structure of the monitoring wells

表2 大、小潮时段地下水化学参数统计
Table 2 Chemical parameters of groundwater during spring tide and neap tide

编号	样品数	统计项	化学成分/(mg·L ⁻¹)										化学参数		
			Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Br ⁻	可溶性 SiO ₂	TDS /(mg·L ⁻¹)	总硬度 /(mg·L ⁻¹)	电导率 /(mS·cm ⁻¹)	pH
Z1st	25	平均值	11412	430	1422	408	20124	2518	125.8	0.72	10.47	36444	6876	61.96	8.41
		最小值	10700	406	1330	384	19100	2390	118	0.6	8.8	34400	6469	58.5	8.34
		最大值	12200	458	1520	430	21200	2660	128	1.0	12.8	38600	7327	65.6	8.67
		标准差	390.85	14.64	47.41	13.2	623.35	76.03	2.92	0.07	0.89	1153.65	219.89	1.96	0.06
		变异系数	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02	0.1	0.08	0.03	0.03	0.03	0.01
		偏态系数	-0.1	-0.08	-0.06	0.08	0.03	-0.07	-0.94	3.12	0.72	-0.13	-0.03	-0.11	3.08
		峰态系数	-0.6	-0.79	-0.45	-0.89	-0.96	-0.9	0	12.8	1.44	-0.80	-0.49	-0.84	13.36
Z1nt	26	平均值	11254	401	1298	413	18839	2594	125.1	0.4	3.69	34908	6357	59.42	8.36
		最小值	10900	385	1230	390	18400	2400	123	0.4	2.8	34000	6050	57.9	8.32
		最大值	11900	426	1380	623	19800	2780	128	0.4	6.8	36800	6756	62.6	8.38
		标准差	264.17	10.5	34.33	43.59	386.86	88.82	2.52	0	0.94	710.45	165.44	1.20	0.02
		变异系数	0.02	0.03	0.03	0.11	0.02	0.03	0.02	0	0.26	0.02	0.03	0.02	0
		偏态系数	0.66	0.69	0.34	4.8	1.04	0.15	0.33	-1.06	1.96	1.13	0.46	1.14	-1.18
		峰态系数	0.53	0.74	0.87	23.88	1.08	0.18	-2.06	-2.17	4.08	1.63	0.78	1.63	0.61
Z2st	26	平均值	80.32	10.69	8.63	58.38	96.78	37.88	227.2	0.34	19.19	426.85	181.81	0.726	7.92
		最小值	68.7	9.8	8.3	49.8	83.3	35	197	L	17.9	404	160	0.688	7.88
		最大值	129	11.2	9	61.5	160	49.9	242	0.7	22.3	527	190	0.897	8.00
		标准差	15.41	0.36	0.14	2.93	20.17	3.74	10.63	0.22	1.07	32.61	7.46	0.05	0.03
		变异系数	0.19	0.03	0.02	0.05	0.21	0.1	0.05	0.63	0.06	0.08	0.04	0.08	0
		偏态系数	2.61	-0.92	0.12	-1.88	2.64	2.71	-1.87	1.02	1.98	2.55	-1.89	2.52	0.97
		峰态系数	6.48	0.46	1.07	3.66	6.55	7.03	3.77	-0.25	4.22	6.15	3.73	6.03	0.34
Z2nt	26	平均值	78.4	10.89	7.85	56.85	94.97	41.78	226.4	0.33	19.46	423.65	174.31	0.722	7.78
		最小值	67.8	10.3	7.3	42.2	80.5	39.3	202	L	18.9	385	136	0.656	7.62
		最大值	119	11.4	8.4	63.6	142	49.3	237	0.4	21.6	501	193	0.854	8.13
		标准差	10.59	0.27	0.22	5.42	12.71	1.97	7.26	0.11	0.55	21.84	13.73	0.04	0.09
		变异系数	0.14	0.03	0.03	0.1	0.13	0.05	0.03	0.34	0.03	0.05	0.08	0.05	0.01
		偏态系数	2.63	-0.84	0.33	-1.28	2.18	2.2	-1.31	-1.53	2.49	1.76	-1.31	1.78	2.24
		峰态系数	8.42	0.66	1.66	1.33	6.81	7.95	4.1	1.26	8.46	5.80	1.66	5.87	9.56
Z3st	25	平均值	10588	451	1196	397	17820	2427	167.6	0.5	11.42	33040	5920	56.18	7.99
		最小值	10200	432	1150	382	17000	2320	158	0.5	9.4	31900	5690	54.2	7.86
		最大值	11600	492	1290	432	19100	2580	168	0.5	13.5	35600	6386	60.5	8.39
		标准差	290.57	12.7	32.13	10.09	411.3	66.63	2	0	0.84	777.82	156.18	1.30	0.10
		变异系数	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02	0.03	0.01	0	0.07	0.02	0.03	0.02	0.01
		偏态系数	1.9	1.49	1.12	1.88	1.08	0.58	-5	-	0.20	1.64	1.17	1.64	3.06
		峰态系数	5.28	3.42	1.72	5.25	3.13	-0.07	25	-	1.20	3.81	2.07	3.97	13.18
Z3nt	26	平均值	10735	391	1266	416	18223	2445	157.6	0.29	5.22	33458	6249	56.97	8.10
		最小值	10200	362	1210	398	17700	2370	153	L	4.7	31300	5975	53.3	7.92
		最大值	11400	419	1360	438	19100	2540	163	0.3	5.7	35400	6701	60.3	8.23
		标准差	308.47	12.8	39.82	11.29	417.91	53.46	1.96	0.06	0.22	952.12	191.76	1.65	0.09
		变异系数	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.01	0.2	0.04	0.03	0.03	0.03	0.01
		偏态系数	0.33	0.07	0.64	0.23	0.56	0.2	-0.79	-5.1	-0.26	0.09	0.51	0.08	-0.50
		峰态系数	-0.34	0.09	-0.07	-0.62	-0.46	-1.09	4.18	26	0.42	0.18	-0.17	0.02	-0.29
标准海水 ^[9]			10800	392	1290	410	19400	2700	142	67.3					

注：“L”表示低于检测限；“-”表示不存在；“st”和“nt”分别代表大潮、小潮

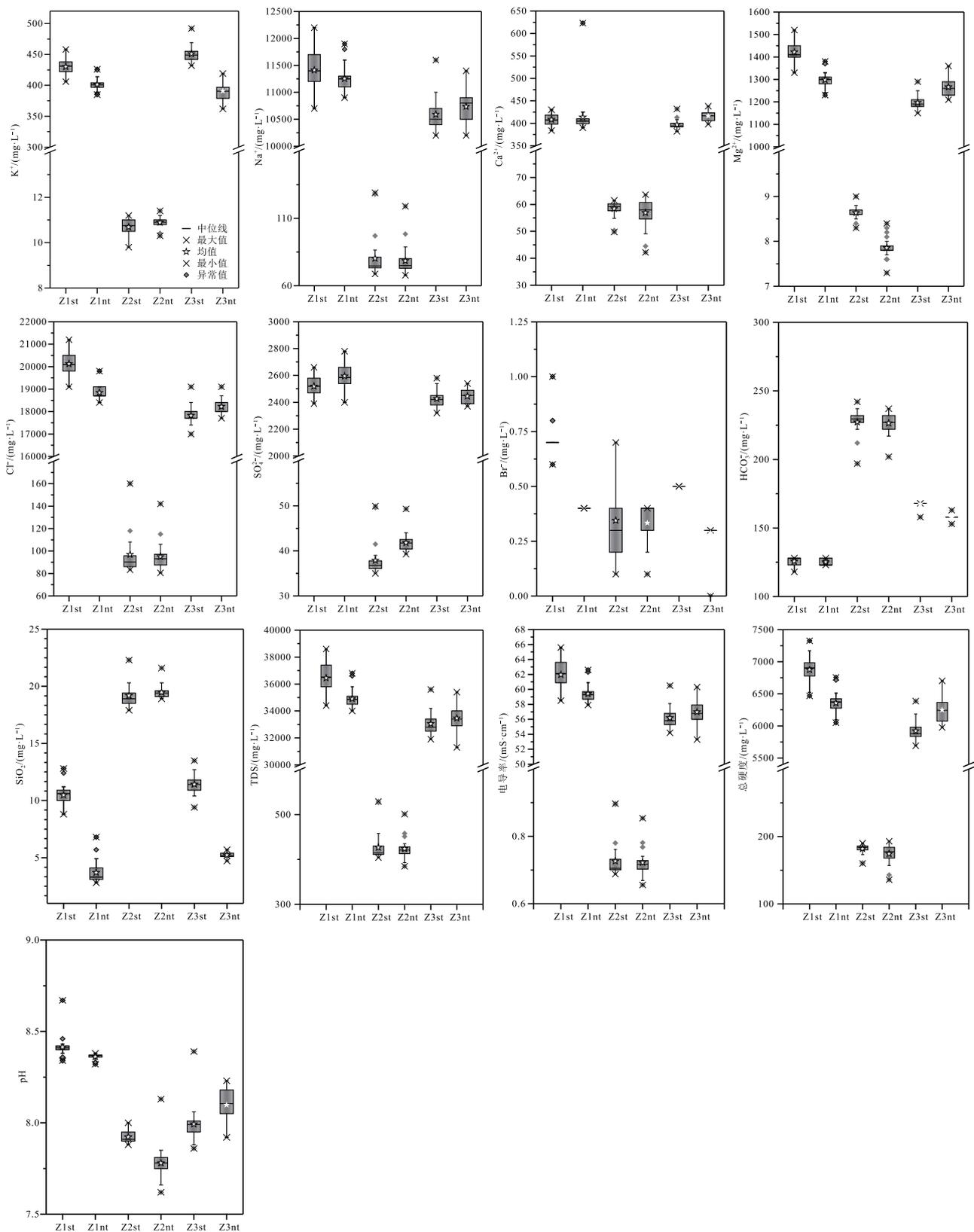


图 3 大、小潮时段地下水化学参数箱式图

Fig. 3 Box diagrams of groundwater chemical parameters during spring tide and neap tide

参数的变异系数基本小于10%,为弱变异;Br⁻和可溶性SiO₂偶尔为中等变异。化学参数在大、小潮时段较稳定。

4 讨论

4.1 地下水分类

Robinove^[10]根据TDS将自然水体划分为淡水、微咸水、中度咸水、极度咸水和盐水5类(表3)。对大、小潮时段3口监测井地下水的TDS统计分析结果显示,Z1中地下水的TDS均大于35000 mg/L(图4),属于盐水;Z3中的地下水小于35000 mg/L,大于10000 mg/L,为极度咸水;而Z2中的地下水落在淡水分界线以下,说明Z2井中水体为淡水。

4.2 地下水水化学类型

传统水文地球化学分析常用的手段有水化学类型分析法、离子和离子比值分析法。常用的水化学类型分析为Piper图法。通过Piper图可以确定地下水的水化学类型,阴阳离子的变化规律,还可以估测地下水的来源及形成作用^[11]。如Hamed^[12]利用Piper三线图法确定Gafsa-Sidi Boubaker地区不同含水层地下水水化学类型;宋献方等^[13]利用三线图分

表3 水质分类

Table 3 Water quality classification

分类	淡水	微咸水	中度咸水	极度咸水	盐水
TDS 范围 /(mg·L ⁻¹)	0~1000	1000~ 3000	3000~ 10000	10000~ 35000	>35000

析潮白河流域地下水的形成作用及来源。根据阴阳离子的毫克当量百分数可以统计各监测井大小潮时段水样的水化学类型(表4),并绘制出Piper三线图(图5)。从表4可以看出各个水样的水化学类型;大、小潮时段Z1和Z3监测井地下水水化学类型为Cl-Na型;Z2监测井地下水为HCO₃·Cl-Na·Ca型。从Piper图(图5)可以看到监测井的水文地球化学特征;3口监测井无论大潮还是小潮时段水样数据均落于2个区域。Z1和Z3监测井水样分布于海水占优势区域,表现为海水的水化学特征,说明这2个监测井区域已经完全被海水咸化;Z2监测井水样落在无优势型区域,即溶液中无明显占优势的阴阳离子,各离子含量相差不大,但是阳离子Na⁺稍高,占主导地位,偶有Ca²⁺显优势,阴离子HCO₃⁻较高,偶尔Cl⁻稍高,阳离子Na⁺比阴离子

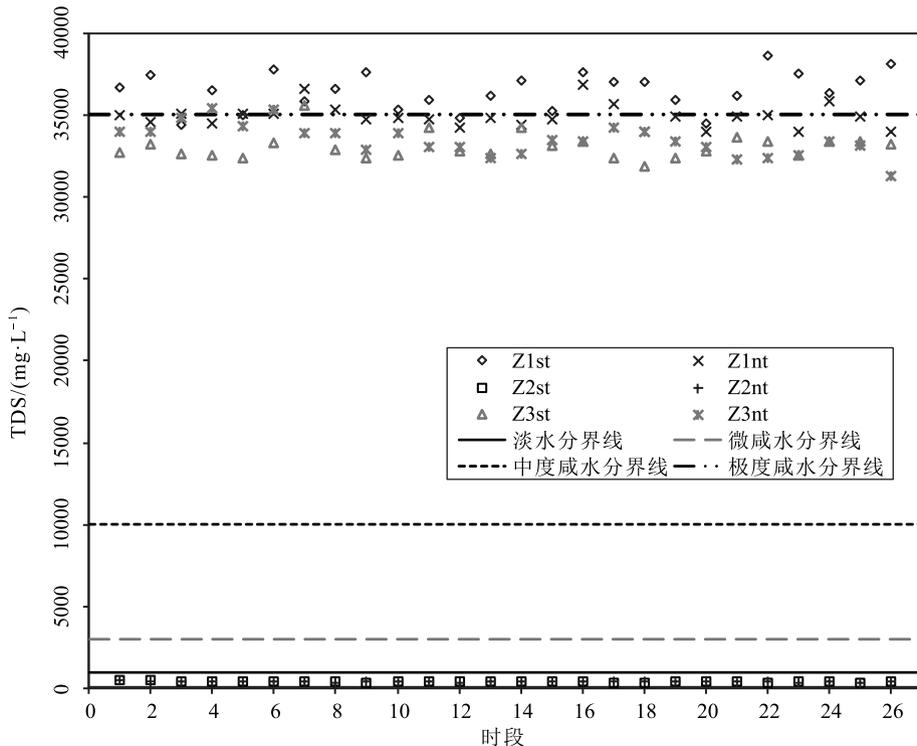


图4 大、小潮时段地下水水质分类图

Fig. 4 Diagram showing water quality classification of groundwater during spring tide and neap tide

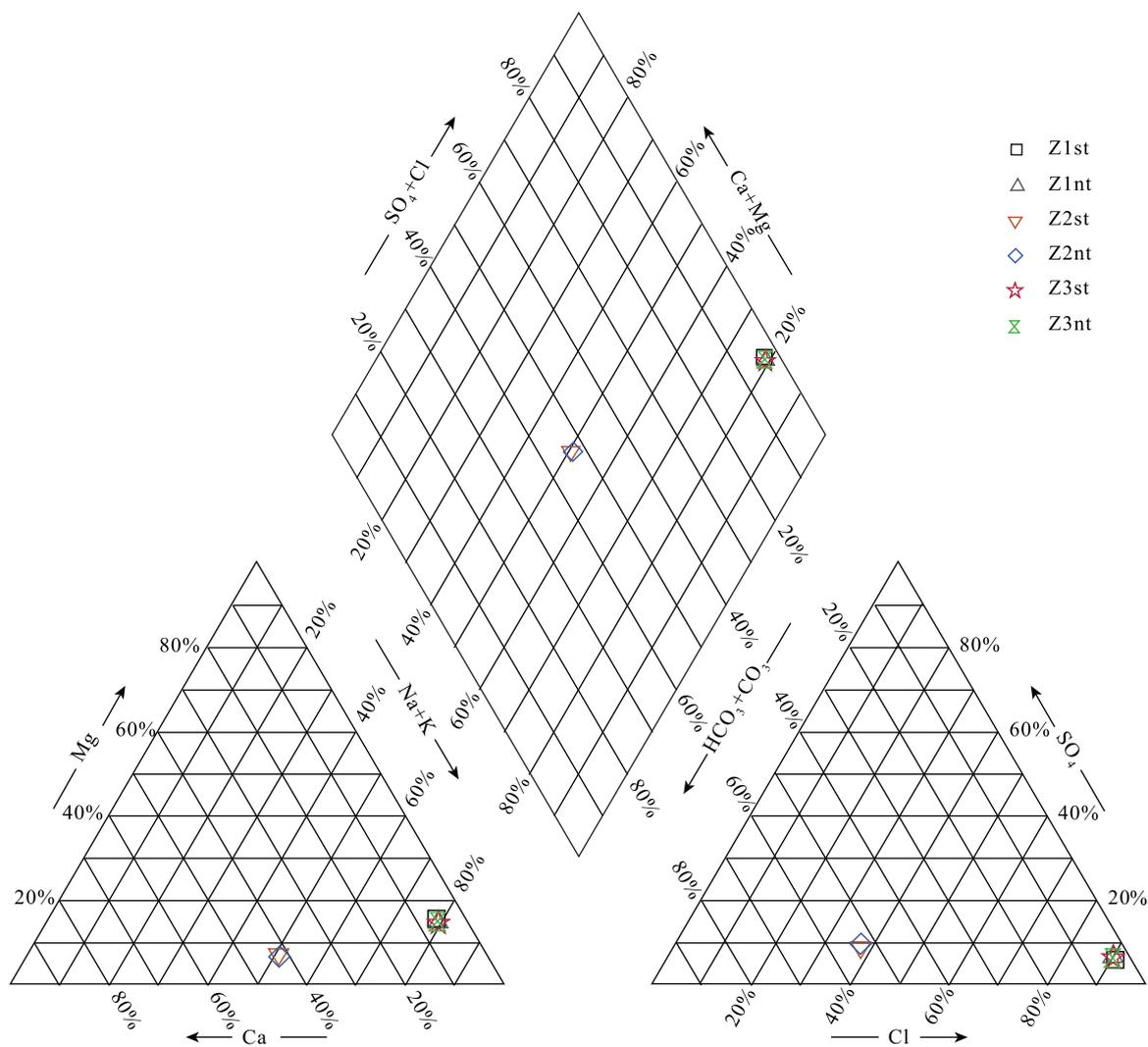


图 5 Piper 图

Fig. 5 Piper diagram

Cl⁻的含量略小。由此推断,碳酸盐岩风化作用对该监测井区域地下水有主要影响,导致地下水中 HCO₃⁻占主导地位;由于经历阳离子交替吸附作用,使地下水中的 Na⁺含量增加,Ca²⁺减少;岩盐的溶解或人为活动的影响,引起地下水中的 Cl⁻溶度增加;3 口监测井中的地下水与受大气降水影响的地表水体存在水力联系。

表 4 大、小潮时段地下水水化学类型

Table 4 Hydrochemical types of the groundwater during spring tide and neap tide

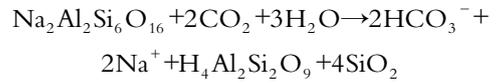
样品编号	水化学类型	样品编号	水化学类型
Z1st	Cl-Na	Z1nt	Cl-Na
Z2st	HCO ₃ · Cl-Na · Ca	Z2nt	HCO ₃ · Cl-Na · Ca
Z3st	Cl-Na	Z3nt	Cl-Na

4.3 地下水中主要离子间关系

Cl⁻具有很强的迁移能力,在低矿化水中较保守,难以形成难溶的矿物、也难以被生物积累,不被胶体吸附。监测井中地下水的 6 种离子 K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、SO₄²⁻、HCO₃⁻和 Cl⁻(以 meq/L 计)的关系见图 6。各图横纵坐标均用对数坐标,斜线表示相应离子理论上的海水稀释线,即沿线的离子和氯离子的比值,又叫海水比值线^[14],一般为标准海水的理论稀释线(TSDL),是用标准海水的 Cl⁻浓度作为海水端元。假如某个具体的离子浓度在海水稀释线以下,则表示该离子被吸收或损耗,或由于岩盐或其他含氯化合物的溶解所致,相反则表示该离子富集^[15]。

从图 6 可知,Z2 监测井所有样点的 K⁺、Na⁺、

Ca²⁺、SO₄²⁻、HCO₃⁻ 值均位于海水比值线以上，且 Ca²⁺、HCO₃⁻ 偏离程度较大，而 Mg²⁺ 值(图 6-c) 基本落在海水比值线上或跳动，表明 Z2 监测井中的 K⁺、Na⁺、Ca²⁺、SO₄²⁻、HCO₃⁻ 出现富集。其主要原因可能是含钠矿物、含钾矿物、石膏等的风化溶解。如钠长石(Na₂Al₂Si₆O₁₆)：



除 Z3nt 样点的 Mg²⁺ 值(图 6-c) 落在海水比值线以下外，Z1 和 Z3 其余样点的 K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、SO₄²⁻、HCO₃⁻ 值均落在海水比值线上或其附近。这说明 Z1 和 Z3 监测井的地下水主要受海水

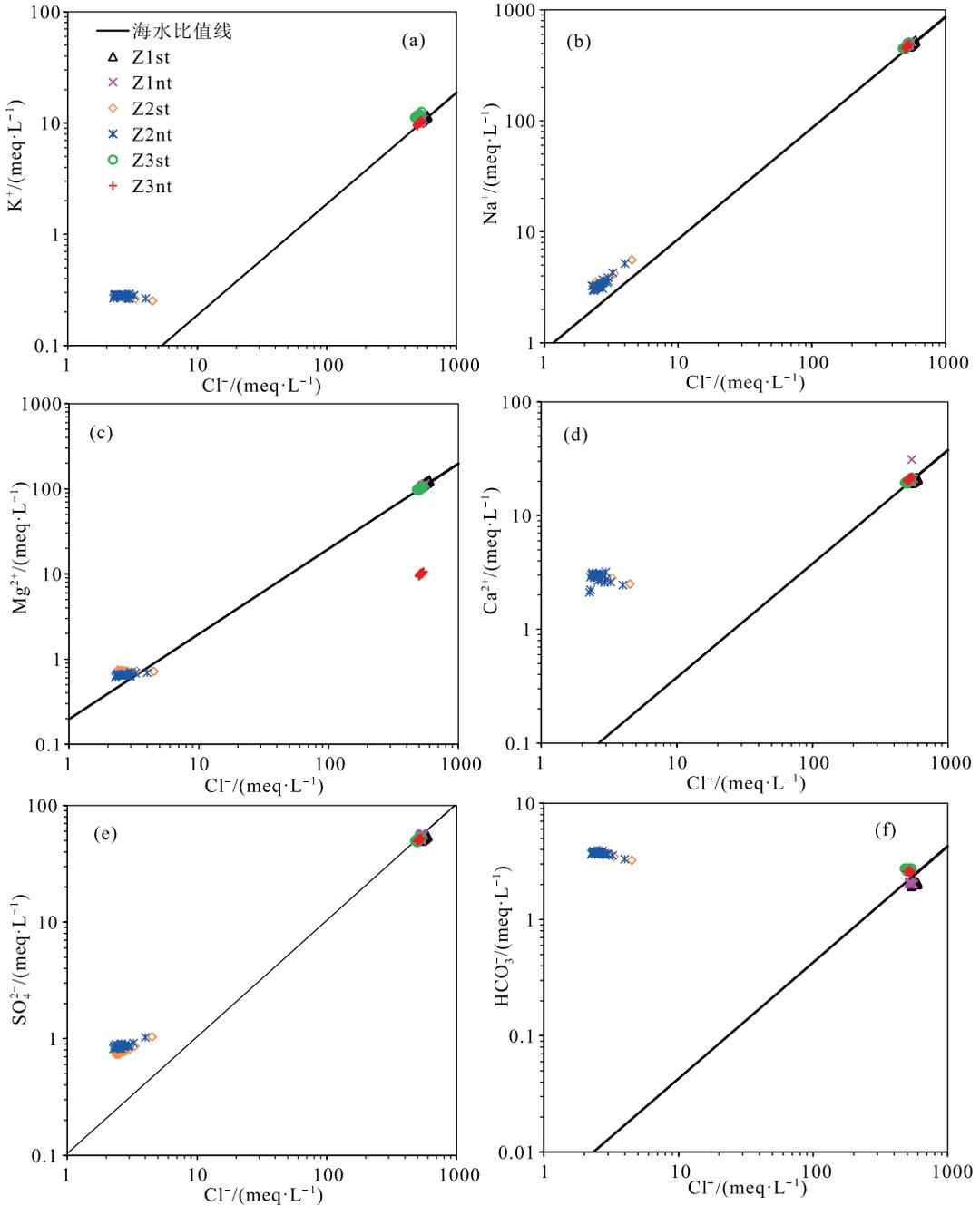


图 6 主要离子与 Cl⁻ 关系图

Fig. 6 Relationships between major ions and chloride

影响,且Z3监测井小潮时段 Mg^{2+} 被吸收或损耗,如通过阳离子交替吸附作用, Mg^{2+} 置换了Z3监测井围岩岩土颗粒所吸附的部分 K^+ 、 Na^+ ,使水体中的 Mg^{2+} 减少,或者 Mg^{2+} 与 CO_3^{2-} 结合形成难溶于水的 $MgCO_3$ 。

4.4 地下水矿物相平衡分析

地下水矿物相的动态平衡是水体与围岩相互作用的结果。水体与围岩的相互作用是研究地球化学演化、地下水水化学特征、环境污染物时空变化的基本理论^[16]。饱和指数(Saturation Indices, *SI*)是水岩作用研究的基础,也是确定矿物在水体中是否达到饱和的重要依据^[17]。Nath等^[18]利用饱和指数建立的水文地球化学模型分析了地下水中砷的来源和迁移。饱和指数也被用于判定地下热水的一些物理化学性质^[19-20]。建立饱和指数模型判定新安江库水浸泡坝址混凝土新、老龄期岩样不同时段的水溶液与固相介质之间的反应状态,并进一步评价混凝土岩样在浸泡过程中的溶蚀情况。

根据饱和指数 SI 可以判断和确定水与岩石、矿物之间处于何种反应状态,当 SI 大于0,说明矿物在水中已达到饱和状态,表明该矿物会从该溶液中沉淀出来;当 SI 小于0,该矿物为反应性矿物,在该溶液中能继续溶解直到达到平衡状态;当 SI 等于0,矿物溶解与沉淀达到平衡。一般视 $-0.5 < SI < +0.5$ 为平衡态,小于 -0.5 为溶解态,大于 0.5 为饱和态^[2]。

对研究区大、小潮时段3口监测井Z1、Z2和Z3中的地下水样品运用水文地球化学软件Aquachem进行饱和指数模型分析,得到水体中硬石膏、文石、方解石、白云石、石膏、岩盐、石英、滑石8种矿物的饱和指数。

从表5和图7得知,大、小潮时段监测井Z1地下水中的文石、方解石、白云石、滑石的饱和指数大于0.5,说明Z1井中文石、方解石、白云石、滑石4种矿物在地下水中已经达到饱和状态,这4种矿物有发生沉淀的趋势,其中滑石的饱和指数达到8以上,很容易被析出,其次为白云石。石英的饱和指数均大于 -0.5 ,小于 0.5 ,说明其溶解和沉淀达到动态平衡。硬石膏、石膏和岩盐的饱和指数均小于 -0.5 ,说明硬石膏、石膏、岩盐在Z1井溶解还未达到饱和,可继续在该水体中溶解。

Z2井地下水中矿物的溶解与沉淀趋势如表5和图7所示。大、小潮时段表现有差异,其中大潮时段,滑石、白云石、方解石的饱和指数大于0.5,说明大潮时段Z2井中滑石、白云石、方解石3种矿物在地下水中已经达到饱和状态,这3种矿物有发生沉淀的趋势,其中滑石容易析出;石英和文石的饱和指数介于 $-0.5 \sim 0.5$ 之间,其溶解和沉淀达到动态平衡。硬石膏、石膏、岩盐的饱和指数小于 -0.5 ,说明硬石膏、石膏、岩盐在Z2井溶解还未达到饱和,可继续在该水体中溶解,其中岩盐饱和指数小于 -6 ,最容易溶解。小潮时段滑石的饱和指数多为大于0.5,偶有小于0.5,但大于 -0.5 ,说明小潮时段滑石多表现为沉淀趋势,偶达平衡态。文石、方解石、白云石和石英的饱和指数介于 $-0.5 \sim 0.5$ 之间,说明这4种矿物相在小潮时段在地下水中的溶解与沉淀达到动态平衡。硬石膏、石膏、岩盐的饱和指数与大潮时段表现一致,小于 -0.5 ,说明硬石膏、石膏、岩盐在Z2井溶解还未达到饱和,可继续在该水体中溶解,其中岩盐饱和指数小于 -6 ,最容易溶解。

大、小潮时段Z3井地下水中矿物的溶解与沉淀趋势相同,具体如表5和图7所示。滑石、白云石、方解石和文石的饱和指数大于0.5,说明Z3井中滑石、白云石、方解石和文石4种矿物在地下水中已经达到饱和状态,这4种矿物有发生沉淀的趋势,其中滑石最容易析出。石英的饱和指数介于 $-0.5 \sim 0.5$ 之间,其溶解和沉淀达到动态平衡。硬石膏、石膏、岩盐的饱和指数小于 -0.5 ,说明硬石膏、石膏、岩盐在Z3井溶解还未达到饱和,硫酸盐和岩盐的溶解是正在发生并持续的过程,其中岩盐最易溶解。

Z1、Z2和Z3无论在大潮时段还是小潮时段,其地下水的滑石均处于饱和态,石英处于平衡态,硬石膏、石膏和岩盐均处于溶解态。Z1、Z3监测井中的文石、方解石和白云石在大潮和小潮时段均处于饱和态;Z2监测井中的文石处于平衡态,但是方解石和白云石在大潮时段处于饱和态,而小潮时段处于平衡态(表5)。结合以上分析,推断硬石膏、石膏和岩盐溶解是海南南部沿海地下水中的主要离子来源,且大、小潮影响Z2中的地下水所含钙镁碳酸盐的水文地球化学行为。

表5 大、小潮时段地下水的矿物饱和指数统计结果

Table 5 Statistics of mineral saturation index of groundwater during spring tide and neap tide

编号	统计项	硬石膏	文石	方解石	白云石	石膏	岩盐	石英	滑石
Z1st	平均值	-0.89	1.01	1.16	3.23	-0.69	-2.47	0.27	8.93
	最小值	-0.92	0.96	1.10	2.42	-0.73	-2.52	0.20	5.78
	最大值	-0.77	1.13	1.27	3.51	-0.57	-2.42	0.36	10.71
	标准差	0.03	0.04	0.04	0.18	0.03	0.03	0.03	0.77
	反应状态	溶解态	饱和态	饱和态	饱和态	溶解态	溶解态	平衡态	饱和态
Z1nt	平均值	-0.86	0.98	1.13	3.17	-0.67	-2.50	-0.19	6.75
	最小值	-0.91	0.93	1.07	3.07	-0.72	-2.53	-0.30	6.32
	最大值	-0.67	1.15	1.29	3.33	-0.47	-2.46	0.08	7.83
	标准差	0.04	0.04	0.04	0.05	0.04	0.02	0.10	0.40
	反应状态	溶解态	饱和态	饱和态	饱和态	溶解态	溶解态	平衡态	饱和态
Z2st	平均值	-2.31	0.45	0.59	0.74	-2.10	-6.71	0.43	1.54
	最小值	-2.34	0.31	0.45	0.52	-2.13	-6.82	0.40	1.26
	最大值	-2.27	0.55	0.69	0.91	-2.06	-6.28	0.50	2.11
	标准差	0.02	0.05	0.05	0.08	0.02	0.14	0.02	0.21
	反应状态	溶解态	平衡态	饱和态	饱和态	溶解态	溶解态	平衡态	饱和态
Z2nt	平均值	-2.27	0.30	0.45	0.42	-2.07	-6.72	0.43	0.66
	最小值	-2.40	0.16	0.30	0.10	-2.19	-6.84	0.42	-0.31
	最大值	-2.23	0.54	0.68	0.98	-2.03	-6.37	0.47	2.64
	标准差	0.04	0.07	0.07	0.15	0.04	0.10	0.01	0.53
	反应状态	溶解态	平衡态	平衡态	平衡态	溶解态	溶解态	平衡态	饱和态
Z3st	平均值	-0.89	0.52	0.66	2.21	-0.69	-2.55	0.32	6.48
	最小值	-0.91	0.40	0.54	1.97	-0.71	-2.58	0.23	5.86
	最大值	-0.85	1.10	1.24	3.37	-0.65	-2.48	0.39	8.83
	标准差	0.01	0.13	0.13	0.26	0.01	0.02	0.03	0.55
	反应状态	溶解态	饱和态	饱和态	饱和态	溶解态	溶解态	平衡态	饱和态
Z3nt	平均值	-0.87	0.59	0.73	2.35	-0.68	-2.54	-0.03	5.83
	最小值	-0.89	0.45	0.59	2.08	-0.69	-2.57	-0.08	4.88
	最大值	-0.85	0.69	0.83	2.56	-0.65	-2.49	0.02	6.55
	标准差	0.01	0.07	0.07	0.13	0.01	0.02	0.02	0.45
	反应状态	溶解态	饱和态	饱和态	饱和态	溶解态	溶解态	平衡态	饱和态

4.5 地下水成因

4.5.1 $\gamma\text{Na}/\gamma\text{Cl}$ 分析

不同条件或成因环境下形成的地下水,部分离子在浓度上的比值有明显差异,可以利用这些比值判定地下水化学组分的成因类型。如 Vengosh 等^[21]利用 Na/Cl 值和 Br/Cl 值判断土耳其西部地下水热水的来源。 $\gamma\text{Na}/\gamma\text{Cl}$ 值被用来分析地下水的成因及经历的水文地球化学作用^[22]。

标准海水的 $\gamma\text{Na}/\gamma\text{Cl}$ 因子平均值为 0.85。海相沉积水在地质历史过程中,如果水中的 Na^+ 与地层中的交换性 Ca^{2+} 产生阳离子交换或经浓缩至析出石盐阶段,则 Na^+ 含量会下降, $\gamma\text{Na}/\gamma\text{Cl}$ 值将小于 0.85^[23-24];若是含岩盐地层溶滤形成的地下水,其地下水成因系数 $\gamma\text{Na}/\gamma\text{Cl}$ 接近于 1;若 $\gamma\text{Na}/\gamma\text{Cl}$ 大于 1 时,则受含钠硅酸盐(如前文提到的钠长石)风化溶解影响^[25-26]或人为活动排放的生活污水

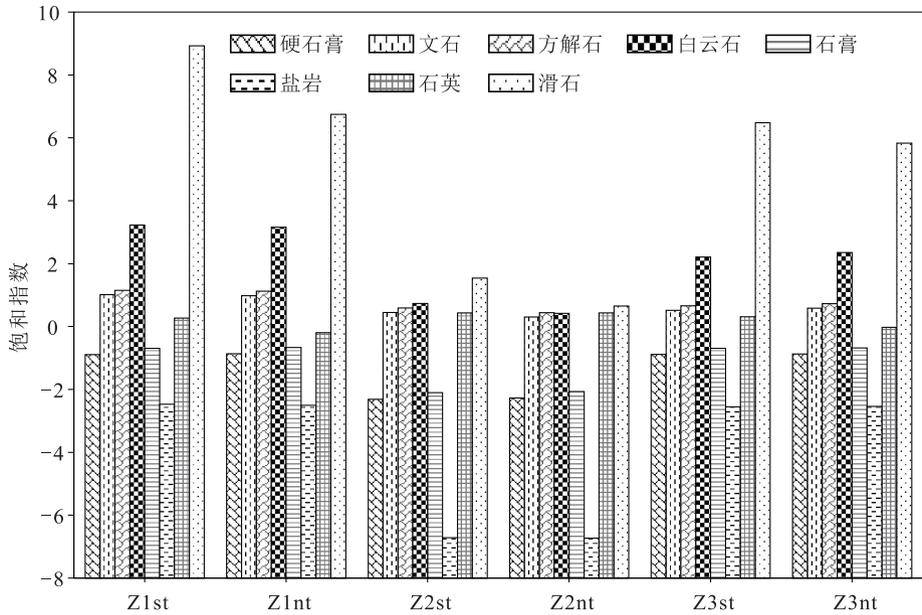


图 7 大、小潮时段地下水的矿物饱和度对比图

Fig. 7 Comparison of mineral saturation index of groundwater during spring tide and neap tide

所致^[27-28]。

图 8 显示,大、小潮时段 3 口监测井中地下水的 γ_{Na}/γ_{Cl} 值 Z2 大于 Z3 和 Z1,低矿化度水具有较

高的 γ_{Na}/γ_{Cl} 系数,高矿化度水具有较低的 γ_{Na}/γ_{Cl} 系数^[29-30]。但是 3 口井均大于标准海水的 0.85,因此地下水中的 Na^+ 不与地层中的交换性 Ca^{2+} 产生阳离子交换;Z1 和 Z3 监测井中地下水的 γ_{Na}/γ_{Cl} 值接近于 0.85,其来源与海水紧密相关;Z2 的

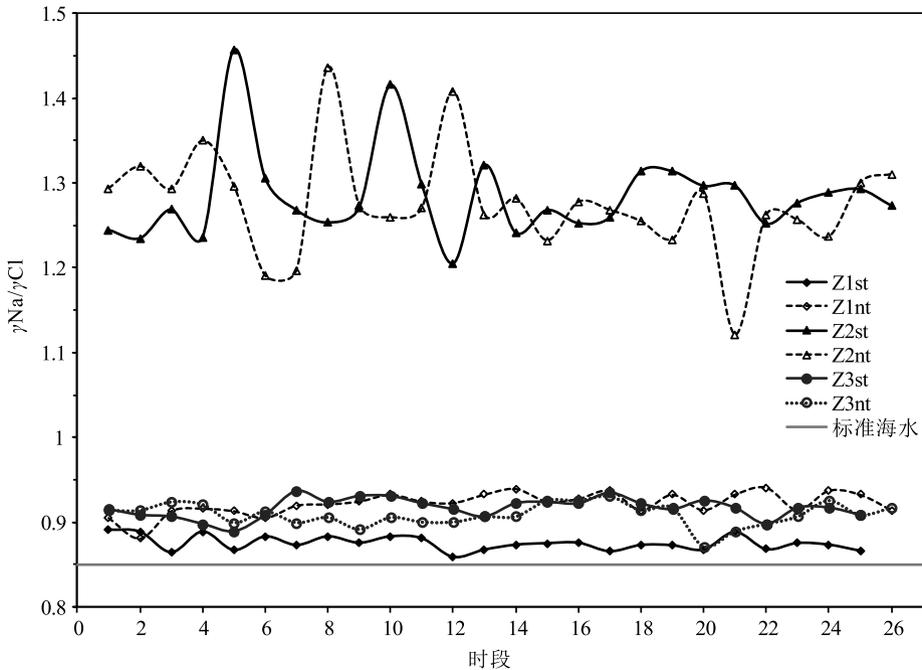


图 8 大、小潮时段地下水 γ_{Na}/γ_{Cl} 值

Fig. 8 The γ_{Na}/γ_{Cl} value of groundwater during spring tide and neap tide

$\gamma\text{Na}/\gamma\text{Cl}$ 值大于 1, 说明地下水中存在过量的 Na, 该监测井远离化粪池, 因此, 该监测井中的地下水更可能受含钠硅酸盐风化溶解影响。同时, 3 口井中地下水的 $\gamma\text{Na}/\gamma\text{Cl}$ 值与 1 相差不大, 说明地下水的化学组分与岩盐溶滤作用有关, 这与前文的饱和指数推断结果一致。

4.5.2 吉布斯(Gibbs)分析

通过对世界大量雨水、河水、湖水及海水化学组分的分析, Gibbs 将天然水体组分的控制因素划分为 3 种类型: 降雨控制型、岩石风化控制型和蒸发-浓缩控制型^[31]。并利用矿化度(TDS)与阳离子 $\text{Na}^+(\text{Na}^+\text{+Ca}^{2+})$ 和阴离子 $\text{Cl}^-(\text{Cl}^-\text{+HCO}_3^-)$ 之间的内在关系图, 即吉布斯(Gibbs)图划分出 3 种控制因素下天然水体对应的特征区域。Gibbs

图的对数纵坐标表示 TDS 的质量浓度, 横坐标为普通坐标, 表示阳离子 $\text{Na}^+(\text{Na}^+\text{+Ca}^{2+})$ 或阴离子 $\text{Cl}^-(\text{Cl}^-\text{+HCO}_3^-)$ 的质量浓度比。其后被广泛应用于评价形成地下水水化学成分的水文地球化学作用, 分析水化学离子的成因类型^[32]。如王亚平等^[33]通过吉布斯(Gibbs)图分析了长江水系水文地球化学特征及成因。

从图 9 可以看出, 无论在大潮时段还是在小潮时段, Z2 监测井中地下水的 $\text{Cl}^-(\text{Cl}^-\text{+HCO}_3^-)$ 值介于 0.30~0.5 之间, $\text{Na}^+(\text{Na}^+\text{+Ca}^{2+})$ 值介于 0.5~0.58 之间, 水化学环境主要受岩石矿物风化溶解作用影响; Z1 和 Z3 监测井中地下水的 $\text{Cl}^-(\text{Cl}^-\text{+HCO}_3^-)$ 和 $\text{Na}^+(\text{Na}^+\text{+Ca}^{2+})$ 值均大于 0.9, 水样落在蒸发-浓缩控制型区域, 其主要受高矿化度的海水影响。

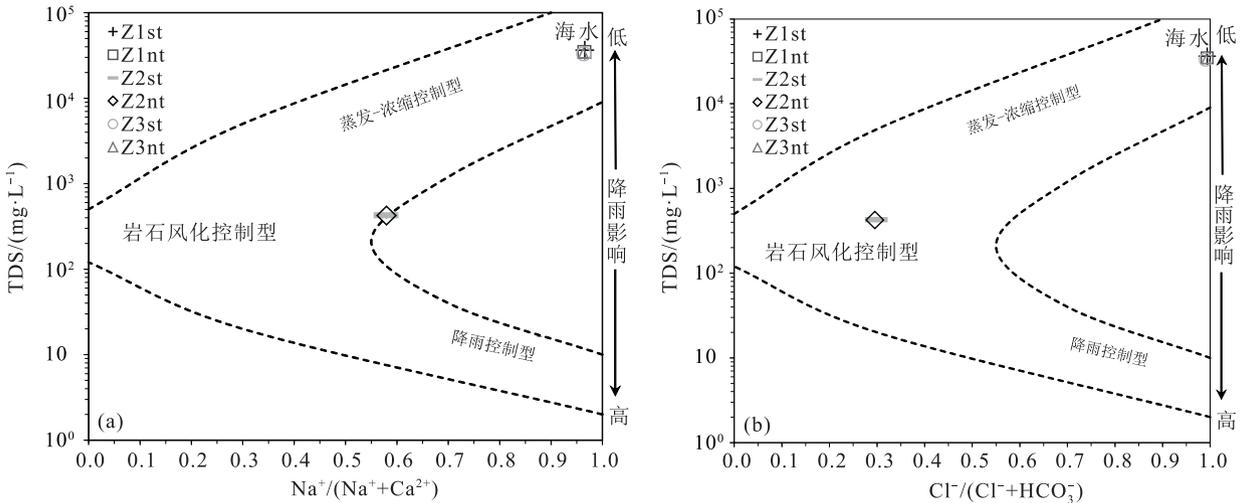


图 9 大、小潮时段地下水吉布斯(Gibbs)图

Fig. 9 Gibbs diagrams of groundwater during spring tide and neap tide

5 结论

(1) 依据 Robinove 水质分类标准, 监测井 Z1、Z2 和 Z3 中地下水分别为盐水、淡水和极度咸水。根据舒卡列夫分类和 Piper 三线图分析结果, Z1、Z3 中地下水的水化学类型为 Cl-Na 型, Z2 中的为 $\text{HCO}_3 \cdot \text{Cl-Na} \cdot \text{Ca}$ 型。

(2) 在大、小潮时段, Z1、Z2 和 Z3 中的地下水的滑石均处于饱和态, 石英处于平衡态, 硬石膏、石膏和岩盐均处于溶解态。Z1、Z3 中的文石、方解石和白云石均处于饱和态; Z2 中的文石处于平衡态, 但方解石和白云石在大潮时段处于饱和态, 小潮时

段处于平衡态。结合以上分析, 推断硬石膏、石膏和岩盐溶解是海南南部沿海地下水中的主要离子来源。大、小潮影响 Z2 的地下水中钙镁碳酸盐的水文地球化学行为。

(3) $\gamma\text{Na}/\gamma\text{Cl}$ 和 Gibbs 水化学成因分析表明, Z1 和 Z3 的地下水来源与受蒸发浓缩控制型的高矿化度的海水紧密相关, Z2 的水化学环境主要受含钠硅酸盐矿物的岩石风化溶解作用影响。3 口井中地下水的化学组分还与岩盐溶滤作用有关。

致谢:衷心感谢海南省地质调查研究院对野外数据采集提供的帮助, 海南省地质测试研究中心提供良好的实验条件使文稿获得了精确的实验数据,

及审稿专家在文稿修改过程中提出的宝贵意见。

参考文献

- [1] 沈照理,朱宛华,钟佐桑.水文地球化学基础[M].北京:地质出版社,1993.
- [2] 钱会,马致远.水文地球化学[M].北京:地质出版社,2005.
- [3] Kebede S, Travi Y, Alemayehu T, et al. Groundwater Recharge, Circulation and Geochemical Evolution in the Source Region of the Blue Nile River, Ethiopia[J]. Applied Geochemistry, 2005, 20(9): 1658-1676.
- [4] 刘端平,徐友宁,张江华,等.宁东煤炭基地梅花井矿区地下水三氮特征及成因[J].地质通报,2018,37(12): 2192-2198.
- [5] 李华,文章,谢先军,等.贵阳市三桥地区岩溶地下水水化学特征及其演化规律[J].地球科学,2017,42(5): 804-812.
- [6] 袁晓婕,黄向青,甘华阳,等.海南岛南部沿岸地下水水化学要素变化及海水入侵特征[J].海洋地质前沿,2017,33(8): 32-40.
- [7] 周祖光.海南岛地下水水资源特征与开发利用[J].水资源保护, 2005, (3): 51-54.
- [8] 唐金平,张强,胡漾,等.漓江冲洪积扇地下水化学特征及控制因素分析[J].环境科学,2019,40(7): 3089-3098.
- [9] Hem J D. Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water[M]. Alexandria: United States Government Printing Office, 1985.
- [10] Robinove C L, Langford R H, Brookhart J W. Saline water resources of North Dakota[M]. Washington: United States Government Printing Office, 1958.
- [11] Ma F, Wei A, Deng Q, et al. Hydrochemical Characteristics and the Suitability of Groundwater in the Coastal Region of Tangshan, China[J]. Journal of Earth Science, 2014, 25(6): 1067-1075.
- [12] Hamed Y. The Hydrogeochemical Characterization of Groundwater in Gafsa-Sidi Boubaker Region (Southwestern Tunisia)[J]. Arabian Journal of Geosciences, 2013, 6(3): 697-710.
- [13] 宋献方,李发东,于静洁,等.基于氢氧同位素与水化学的潮白河流域地下水水循环特征[J].地理研究,2007, (1): 11-21.
- [14] Vengosh A, Ben-Zvi A. Formation of a Salt Plume in the Coastal Plain Aquifer of Israel: the Be'er Toviya Region[J]. Journal of Hydrology, 1994, 160(1/4): 21-52.
- [15] 肖凯.滨海湿地潮间带氮循环及大孔隙优先流机制研究[D].中国地质大学(北京)博士学位论文,2018.
- [16] 唐辉,陈洁,钱会.饱和指数在水-岩作用研究中的应用及其灵敏度分析[J].水资源与水工程学报,2012,23(6): 180-183.
- [17] 孙英,周金龙,魏兴,等.巴楚县平原区地下水水化学特征及成因分析[J].环境化学,2019,38(11): 1-9.
- [18] Nath B, Jean J S, Lee M K, et al. Geochemistry of High Arsenic Groundwater in Chia-Nan Plain, Southwestern Taiwan: Possible Sources and Reactive Transport of Arsenic[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2008, 99(1/4): 85-96.
- [19] 许万才.饱和指数法在地下水热水化学研究中的应用[J].长安大学学报(自然科学版),1992, (3): 66-70.
- [20] 王凤波,郭应征,曹朝雷.基于SI模型评价新安江库水水质特征[J].工程与试验,2011, (4): 59-61.
- [21] Vengosh A, Helvacı C, Karamandereci, I H. Geochemical Constraints for the Origin of Thermal Waters from Western Turkey[J]. Applied Geochemistry, 2002, 17(3): 163-183
- [22] 张文杰,谭红兵,陈喜,等.广东硃洲岛地下水化学演化及成因机理[J].水文,2012,32(3): 51-59.
- [23] 李学礼,孙占学,刘金辉.水文地球化学[M].北京:原子能出版社,1982.
- [24] 汪啸.广东沿海典型深大断裂带地热水系统形成条件及水文地球化学特征[D].中国地质大学博士学位论文,2018.
- [25] Jalali M. Application of Multivariate Analysis to Study Water Chemistry of Groundwater in A Semi-Arid Aquifer, Malayer, Western Iran[J]. Desalination and Water Treatment, 2010, 19(1/3): 307-317.
- [26] Reddy A G S, Saibaba B, Sudarshan G. Hydrogeochemical Characterization of Contaminated Groundwater in Patancheru Industrial Area, Southern India[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2012, 184(6): 3557-3576.
- [27] Moujabbber, M E, Samra B B, Darwish T, et al. Comparison of Different Indicators for Groundwater Contamination by Seawater Intrusion on the Lebanese Coast[J]. Water Resources Management, 2006, 20(2): 161-180.
- [28] Kura N U, Ramli M F, Ibrahim S, et al. An Integrated Assessment of Seawater Intrusion in A Small Tropical Island Using Geophysical, Geochemical, and Geostatistical Techniques[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2014, 21(11): 7047-7064.
- [29] 章光新,邓伟,何岩,等.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, (1): 20-28.
- [30] 周慧芳,谭红兵,张西营,等.江苏南通地下水水补给源、水化学特征及形成机理[J].地球化学,2011,40(6): 566-576.
- [31] Gibbs R. Mechanisms Controlling World Water Chemistry[J]. Science(New York, N.Y.), 1971, 170: 1088-1090.
- [32] 於昊天,马腾,邓娅敏,等.江汉平原东部地区浅层地下水水化学特征[J].地球科学,2017,42(5): 685-692.
- [33] 王亚平,王岚,许春雪,等.长江水系水文地球化学特征及主要离子的化学成因[J].地质通报,2010,29(2): 446-456.