

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第2期

Vol.33 No.2

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

基于人体健康风险的水污染事件污染物安全阈值研究	郑丙辉, 罗锦洪, 付青, 秦延文, 胡林林 (337)
基于人体健康风险的水污染事件遗传性致癌物安全浓度研究	罗锦洪, 郑丙辉, 付青, 黄民生 (342)
湿地水环境健康评价方法及案例分析	李玉凤, 刘红玉, 郝敬峰, 郑因, 曹晓 (346)
北运河下游典型河网区水体中氮磷分布与富营养化评价	单保庆, 菅宇翔, 唐文忠, 张洪 (352)
漳卫南运河流域水质时空变化特征及其污染源识别	徐华山, 徐宗学, 唐芳芳, 于伟东, 程燕平 (359)
黄河三角洲浅层地下水化学特征及形成作用	安乐生, 赵全升, 叶思源, 刘贯群, 丁喜桂 (370)
沉积物扰动持续时间对悬浮物中磷形态数量分布的影响	李大鹏, 黄勇, 李勇, 潘杨 (379)
沉水植物生长期对沉积物和上覆水之间磷迁移的影响	王立志, 王国祥, 俞振飞, 周贝贝, 陈秋敏, 李振国 (385)
长寿湖表层沉积物氮磷和有机质污染特征及评价	卢少勇, 许梦爽, 金相灿, 黄国忠, 胡文 (393)
洪泽湖沉积物中营养盐和重金属的垂向分布特征研究	张文斌, 余辉 (399)
降雨对农家堆肥氮磷流失的影响及其面源污染风险分析	彭莉, 王莉玮, 杨志敏, 陈玉成, 乔俊婧, 赵中金 (407)
浅水湖泊水动力过程对藻型湖区水体生物光学特性的影响	刘笑菡, 冯龙庆, 张运林, 赵林林, 朱梦圆, 时志强, 殷燕, 丁艳青 (412)
基于半分析模型的太湖春季水体漫衰减系数 K_d (490) 估算及其遥感反演	刘忠华, 李云梅, 李瑞云, 吕恒, 檀静, 郭宇龙 (421)
基于 QAA 算法的巢湖悬浮物浓度反演研究	张红, 黄家柱, 李云梅, 徐伟凡, 刘忠华, 徐昕 (429)
好氧/厌氧潜流湿地结构工艺优化	李锋民, 单时, 李媛媛, 李扬, 王震宇 (436)
邻苯二甲酸二丁酯对短裸甲藻活性氧自由基的影响	别聪聪, 李锋民, 李媛媛, 王震宇 (442)
Rac-及 S-异丙甲草胺对 2 种微藻毒性特征影响研究	蔡卫丹, 刘惠君, 方治国 (448)
羟基自由基致死船舶压载水海洋有害生物研究	白敏冬, 张拿慧, 张芝涛, 陈操, 孟祥盈 (454)
天然菱铁矿改性及强化除砷研究	赵凯, 郭华明, 李媛, 任燕 (459)
零价铁降解 4-氯硝基苯动力学研究	廖娣劫, 杨琦, 李俊鎔 (469)
水体中氧氟沙星的光化学降解研究	邵萌, 杨桂朋, 张洪海 (476)
阿替洛尔在硝酸根溶液中的光降解研究	季跃飞, 曾超, 孟翠, 杨曦, 高士祥 (481)
吡啶在紫外光辐射下的生物降解	方苗苗, 阎宁, 张永明 (488)
蜜环菌漆酶对蒽醌类染料的脱色条件优化	朱显峰, 秦仁炳, 余晨晨, 范书军 (495)
ϵ -聚赖氨酸生产废菌体对六价铬吸附影响的研究	曹玉娟, 张杨, 夏军, 徐虹, 冯小海 (499)
丝状菌污泥致密过程的强化条件研究	李志华, 孙玮, 姬晓琴, 王晓昌 (505)
亚硝化颗粒污泥对温度变化的响应特性研究	罗远玲, 杨朝晖, 徐峥勇, 周玲君, 黄兢, 肖勇, 曾光明, 汪理科 (511)
我国典型工程机械燃油消耗量及排放清单研究	李东玲, 吴烨, 周昱, 杜让, 傅立新 (518)
北京市 PM_{10} 自动监测网络优化研究	齐玲, 赵越, 谢绍东 (525)
道路绿化带对街道峡谷内污染物扩散的影响研究	徐伟嘉, 幸鸿, 余志 (532)
Fe^{II} (EDTA) 络合协同 RDB 去除 NO 废气效能及过程分析	陈浚, 杨宣, 於建明, 蒋轶锋, 陈建孟 (539)
UV-B 辐射对亚热带森林凋落叶氮、磷元素释放的影响	宋新章, 张慧玲, 江洪, 余树全 (545)
干热河谷林地燥红土固碳特征及“新固定”碳表观稳定性	唐国勇, 李昆, 孙永玉, 张春华 (551)
九龙江河口表层水体及沉积物中甲烷的分布和环境控制因素研究	郭莹莹, 陈坚, 尹希杰, 孙治雷, 邵长伟 (558)
秋季黄河口滨岸潮滩湿地系统 CH_4 通量特征及影响因素研究	姜欢欢, 孙志高, 王玲玲, 牟晓杰, 孙万龙, 宋红丽, 孙文广 (565)
我国典型非木浆造纸二噁英排放研究	王志芳, 丁琼, 王开祥, 吴昌敏, 曲云欢, 赵晓冬 (574)
典型电器工业区河涌沉积物中的多溴联苯醚空间和垂直分布	邱孟德, 邓代永, 余乐洵, 孙国萍, 麦碧娴, 许玫英 (580)
电子废物拆解区农业土壤中多氯联苯的污染特征	王学彤, 李元成, 张媛, 缪绎, 孙阳昭, 吴明红, 盛国英, 傅家谟 (587)
北京科教园区绿地土壤中多环芳烃的残留特征与潜在风险	彭驰, 王美娥, 欧阳志云, 焦文涛, 陈卫平 (592)
上海城市样带土壤重金属空间变异特征及污染评价	柳云龙, 章立佳, 韩晓非, 庄腾飞, 施振香, 卢小遮 (599)
海河流域北部地区河流沉积物重金属的生态风险评价	尚林源, 孙然好, 王赵明, 汲玉河, 陈利顶 (606)
三峡库区消落带不同水位高程土壤重金属含量及污染评价	王业春, 雷波, 杨三明, 张晟 (612)
超声波促进好氧/缺氧污泥消化过程中细菌群落结构分析	叶运弟, 孙水裕, 郑莉, 刘宝健, 蔡明山, 许燕滨, 占星星 (618)
大庆聚驱后油藏内源微生物群落结构解析与分布特征研究	赵玲侠, 高配科, 曹美娜, 高梦黎, 李国强, 朱旭东, 马挺 (625)
不同碳源刺激对老化污染土壤中 PAHs 降解研究	尹春芹, 蒋新, 王芳, 王聪颖 (633)
应用电致化学发光分子探针技术对微小原甲藻的检测	朱霞, 甄毓, 米铁柱, 于志刚, 池振明, 路兴岚 (640)
软骨藻酸直接竞争 ELISA 方法的建立及优化	王茜, 程金平, 高利利, 董宇, 席磊 (647)
固相萃取-高效液相色谱法同时测定水体中的 10 种磺胺类抗生素	洪蕾洁, 石璐, 张亚雷, 周雪飞, 朱洪光, 林双双 (652)
五氯酚对 HeLa 细胞毒性及 DNA 损伤的研究	金帮明, 王辅明, 熊力, 张晓峰, 刘堰 (658)
建筑陶瓷碳计量与优化模型研究	彭军霞, 赵宇波, 焦丽华, 曾路, 郑为民 (665)
《环境科学》征订启事 (447)	《环境科学》征稿简则 (475)
信息 (524, 586, 605, 624)	

黄河三角洲浅层地下水化学特征及形成作用

安乐生¹, 赵全升^{2*}, 叶思源³, 刘贯群¹, 丁喜桂³

(1. 中国海洋大学环境工程系, 青岛 266100; 2. 青岛大学环境科学系, 青岛 266071; 3. 中国地质调查局青岛海洋地质研究所, 青岛 266071)

摘要: 黄河三角洲高效生态经济区开发和黄河下游生态调度均需要了解当地地下水化学特征. 在沉积环境分区和补-径-排系统分区的基础上, 采用数理统计与地统计、Piper 三线图和离子比例系数等方法, 对黄河三角洲浅层地下水化学特征及成因进行了系统研究. 结果表明, ①主要水化学参数 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 和 TDS 的质量浓度分别介于 $0.1 \sim 25.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $3.6 \sim 3815.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $5.6 \sim 3377.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.1 \sim 45.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $24.2 \sim 4947.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $62.6 \sim 850.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.4 \sim 80.7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间, 各离子质量浓度均值进一步表明区域内 Cl^- 、 Na^+ 和 TDS 质量浓度很高, 而 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 和 K^+ 质量浓度很低. ② Cl^- 和 TDS 质量浓度沿地下水流向逐渐增大, 二者均呈现显著的方向性空间变异和空间分布一致性, 揭示了 Cl^- 是浅层地下水水质的主控离子. ③从补给区到排泄区, 浅层地下水水化学类型由 $\text{Na}^+ - \text{Mg}^{2+} - \text{Ca}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-}$ 等复杂类型快速过渡到 $\text{Na}^+ - \text{Mg}^{2+} - \text{Ca}^{2+} - \text{Cl}^-$ (或 $\text{Mg}^{2+} - \text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+} - \text{Cl}^-$) 及 $\text{Na}^+ - \text{Mg}^{2+} - \text{Cl}^-$ 型, 并在海岸滩涂区演化成 $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$ 这一简单类型的水. ④混合、蒸发浓缩、溶滤、阳离子交替吸附作用及人类活动的影响是黄河三角洲地区浅层地下水化学成分形成的主要作用. 该地区浅层地下水化学特征形成的关键驱动因素是黄河入海流路的变迁和海水入侵.

关键词: 地下水; 水文化学; 水化学特征; 海水入侵; 河道变迁; 黄河三角洲

中图分类号: X143 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)02-0370-09

Hydrochemical Characteristics and Formation Mechanism of Shallow Groundwater in the Yellow River Delta

AN Le-sheng¹, ZHAO Quan-sheng², YE Si-yuan³, LIU Guan-qun¹, DING Xi-gui³

(1. Department of Environmental Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2. Department of Environmental Science, Qingdao University, Qingdao 266071, China; 3. Qingdao Institute of Marine Geology, China Geological Survey, Qingdao 266071, China)

Abstract: Understanding the chemical characteristics of groundwater in the Yellow River Delta is very important. It can provide a useful reference for the development and construction of the Yellow River Delta High-efficiency Ecological Economic Zone and ecological regulation in the lower Yellow River. Based on partitioning the sediment environment and the recharge-runoff-discharge system, we studied the hydrochemical features and causes of shallow groundwater in the Yellow River Delta by mathematical statistics and geostatistics, Piper diagram, ion ratios and so on. Following results are obtained: ①Major cations and anions such as Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- and TDS concentrations range from $0.1 \sim 25.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $3.6 \sim 3815.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $5.6 \sim 3377.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $0.1 \sim 45.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $24.2 \sim 4947.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $62.6 \sim 850.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and $0.4 \sim 80.7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Average ion concentrations further indicate that Cl^- , Na^+ and TDS concentrations are high while HCO_3^- , CO_3^{2-} and K^+ concentrations are very low in the study area. ②The Cl^- and TDS concentrations of shallow groundwater possess conspicuous directional spatial variability and gradually increase along the groundwater flow direction, showing that Cl^- is the most critical ion of shallow groundwater. ③From the recharge area to the discharge area, shallow groundwater changes from the $\text{Na}^+ - \text{Mg}^{2+} - \text{Ca}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-}$ facies to the $\text{Na}^+ - \text{Mg}^{2+} - \text{Ca}^{2+} - \text{Cl}^-$, $\text{Mg}^{2+} - \text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+} - \text{Cl}^-$ and $\text{Na}^+ - \text{Mg}^{2+} - \text{Cl}^-$ facies, finally evolves into $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$ facies in the coast. ④Ion ratios indicate that the following main hydrochemical processes are inferred to control the shallow groundwater chemical composition: mixing, evaporation concentrating, mineral dissolution, cation exchange and adsorption and human activities. These findings strongly suggest that changes of the Yellow River water course and seawater intrusion are key drivers to form the chemical characteristics of shallow groundwater in the region.

Key words: groundwater; hydrochemistry; hydrochemical characteristics; seawater intrusion; river course changes; the Yellow River Delta

地下水化学特征及形成作用是水文地质学科的重要研究内容, 开展相关研究对区域地下水资源的利用和管理及生态环境的建设与保护都具有十分重要的意义^[1]. 地下水化学特征由物源的沉积环境及沉积组合特征决定^[2], 并受洪水^[3]、海水入侵^[4~6]、

收稿日期: 2011-04-07; 修订日期: 2011-08-06

基金项目: 中国地质调查局大地调查项目(1212010611402); 国家自然科学基金项目(40872167, 40772151)

作者简介: 安乐生(1982~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为水环境与水生态, E-mail: als00316@163.com

* 通讯联系人, E-mail: zqs0811@sina.com

生态输水^[7]、农业灌溉^[8~9]等自然和人为因素交互影响.当前,国内外学者主要采用数理统计、Piper 或 Durov 图、离子比例系数、矿物饱和指数、同位素示踪及水文地球化学模拟等技术方法对地下水化学特征、水化学成分的形成及演化等进行研究,相关研究还呈现出内陆地区研究多、滨海平原研究少、而分区研究则更少的特点^[10~16].

黄河三角洲地区多种湿地并存,集中连片,尤以滨海湿地最具规模,其生态环境敏感、脆弱.该区域地下水受海水入侵、黄河侧渗和蒸发浓缩等多重因素影响,其区位的独特性,使该地区浅层地下水较其他地区更具复杂性和变异性,地下水化学特征及其形成机制尚未得到系统地阐述和论证.黄河自 1976 年由刁口河改道清水沟入海以来,河道相对稳定,地下水化学成分及演化趋势也更具规律性和探索性.本研究在沉积环境分区和补-径-排系统分区的基础上,结合地统计、Piper 三线图、离子比例系数等方法,力求阐明该地区浅层地下水现状典型特征及其关键驱动因素,揭示地下水化学成分的主要形成作用,以期为黄河三角洲生态核心区的开发建设和黄河下游生态调度提供科学依据和管理思路.

1 材料与方法

1.1 研究区概况

黄河三角洲位于渤海湾南岸和莱州湾西岸(117°31'~119°18'E,36°55'~38°16'N),主要分布于山东省东营市和滨州市境内,由古黄河三角洲和现代黄河三角洲两部分组成.现代黄河三角洲是指 1855 年黄河改道入渤海后淤积形成的、以宁海为顶点,东起淄脉沟,西至徒骇河,向海伸展到 16 m 等深线附近的扇形堆积体.现代黄河三角洲包括东营市河口区和垦利县绝大部分行政区域,含胜利油田主要勘探区,还包括山东黄河三角洲国家级自然保护区.山东黄河三角洲国家级自然保护区由黄河入海口(东部自然保护区)和 1976 年以前引洪的黄河故道(北部自然保护区)两部分组成,总面积约 1 530.0 km²,是以保护新生湿地生态系统和珍稀濒危鸟类为主的湿地类型自然保护区.

本研究东、北以海岸线为界,西、南延伸至北部自然保护区西端和东部自然保护区的南端[见图 1(a)],总面积约 2 719.8 km²,其中现代黄河三角洲占 86.5%.研究区属小清河以北黄泛平原区,受地貌、沉积物和构造条件制约,浅层地下水主要赋存于第四系上部的冲积、海积层中的松散沉积物孔隙含

水层中,粉砂和黏土质粉砂是地下水的赋存介质.浅层地下水(埋深 < 60 m)可概化为浅层潜水-微承压水系统,其中,潜水含水层基底埋深平均约 8 m,微承压含水层一般赋存于地面下 10~40 m.该区地下水位埋深普遍较浅,一般为 1.0~3.0 m,岗地与河滩高地较深,坡地次之,洼地与滨海低地最浅(大部分 < 1.0 m).沿地下水流向(黄河以北的地下水向北、东北径流,黄河以南向南、东南径流)地下水位埋深逐渐变浅^[17,18].

1.2 研究方法

根据黄河尾间摆动改道的历史及黄河三角洲上大坝建造的时间,研究区沉积环境可分为 4 个区(该分区方法能够反映出不同区域内地表水补给地下水的差异及海水入侵程度的差别),其中,Ⅰ区为 1976 年以来的上三角洲平原,可称为黄河现行流路区;Ⅱ区为 1964~1976 年的上三角洲平原,可称为刁口故道区;Ⅲ区为 1934~1976 年的上三角洲平原,可称为神仙沟故道区;Ⅳ区为 1929~1953 年的上三角洲平原^[19].考虑黄河三角洲湿地的分布及各区环境敏感程度的差异,2006~2008 年 10~11 月依年份次序,有针对性地在Ⅰ、Ⅱ和Ⅲ/Ⅳ区内分别采集浅层地下水样 72、65 和 23 个(共计 160 个),采样时利用 GPS 记录采样点的地理坐标,将洛阳铲钻至潜水位以下,借助采水器提取水样 1 000 mL,经过滤后分别装入 250 mL(测宏量离子)、100 mL 聚乙烯塑料瓶(测 Br⁻)及 100 mL 棕色玻璃瓶(测 NO₃⁻-N)中,并蜡封后冷藏、备测,沉积环境分区及采样点分布情况见图 1(b).此外,采集有代表性黄河水和海水水样各 3 个用于比较分析.

样品测试由国家地质实验测试中心完成,测试的项目包括 K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Cl⁻、HCO₃⁻、SO₄²⁻、CO₃²⁻、Br⁻、NO₃⁻ 及溶解性总固体(TDS),其中, K⁺ 和 Na⁺ 测试方法为火焰原子吸收分光光度法; Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 为 EDTA 滴定法, HCO₃⁻ 和 CO₃²⁻ 为酸碱滴定法; Cl⁻、SO₄²⁻、Br⁻、NO₃⁻ 均为离子色谱法; TDS 为计算值,用八大离子(K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Cl⁻、HCO₃⁻、SO₄²⁻、CO₃²⁻)的质量浓度总和来代表.

分析测试完成后,对有关水文化学参数进行分区统计和相关性分析(SPSS 17.0),并借助 ArcGIS 9.2 软件地统计模块,在数据检验的基础上,采用 Ordinary Kriging 方法对主要离子进行线性无偏插值,分析其空间分布特征.利用 Aquachem V 3.7 软件绘制各区 Piper 三线图,了解其水化学类型变化

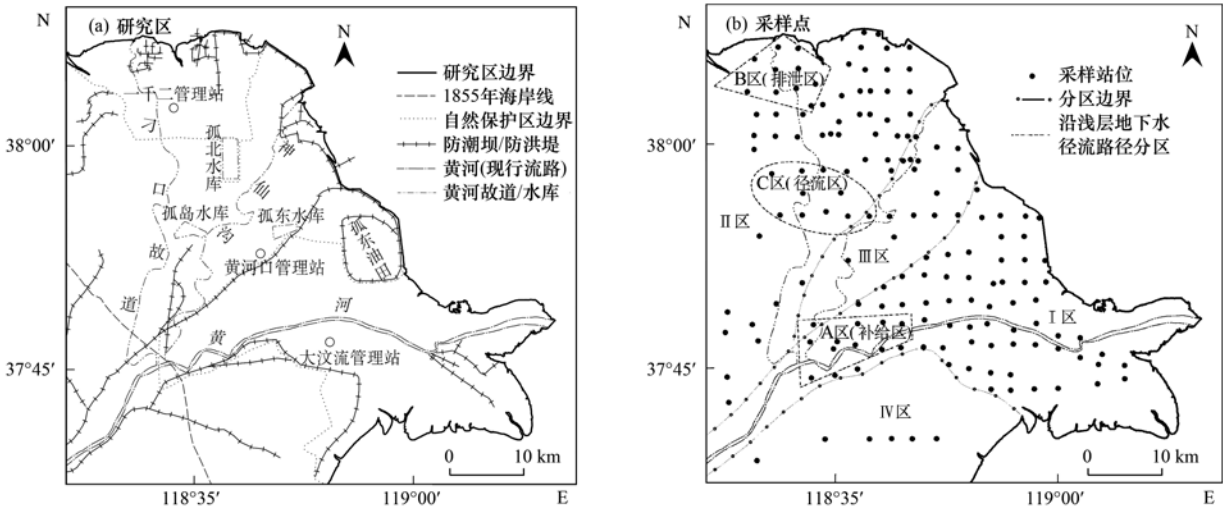


图1 研究区及采样点分布示意
Fig. 1 Distribution of sampling stations in the study area

情况. 优选相关水化学参数,利用 Origin 8.0 软件绘制离子比例系数图,结合有关资料,全面系统地研究区域浅层地下水水化学的空间变异特征与演化规律,揭示控制该区地下水质量演变的主要水化学过程.

2 结果与讨论

2.1 水化学参数空间分布特征

2.1.1 水化学参数统计特征

对 160 个浅层地下水样的有关水化学参数进行统计特征值分析,结果见表 1. 统计结果显示,研究区浅层地下水 Cl^- 、 Na^+ 和 TDS 质量浓度很高,而 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 和 K^+ 浓度很低,其中, Cl^- 浓度介于 $0.1 \sim 45.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 Na^+ 在 $0.1 \sim 25.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、TDS 在 $0.4 \sim 80.7 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 HCO_3^- 在 $62.6 \sim 850.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、

表1 浅层地下水水化学参数的统计特征值¹⁾

Table 1 Statistics of hydrochemical parameters of shallow groundwater												
区域	项目	K^+ / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Na^+ / $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	Ca^{2+} / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Mg^{2+} / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Cl^- / $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	HCO_3^- / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	SO_4^{2-} / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	CO_3^{2-} / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	TDS / $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	Br^- / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	NO_3^- / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
I 区	Min	0.8	0.1	5.6	21.4	0.1	62.6	24.2	0	0.4	0.1	0
	Max	406.4	12.7	2 184.4	1 621.8	22.6	661.0	2 612.8	174.0	40.6	103.4	9.38
	Mean	49.1	3.4	428.2	583.3	6.7	279.9	827.8	20.5	12.3	10.4	0.61
	Std Dev	89.7	3.4	426.6	512.2	6.6	135.1	740.9	32.6	11.6	24.9	1.36
	CV	1.8	1.0	1.0	0.9	1.0	0.5	0.9	1.6	0.9	2.4	2.2
II 区	Min	3.9	0.2	187.9	3.6	0.4	122.0	149.0	0	1.6	0.2	0
	Max	556.0	25.0	3 377.0	3 815.0	45.1	850.0	4 947.0	92.8	80.7	113.4	8.58
	Mean	121.3	7.8	928.3	1 189.0	15.2	454.1	1 714.3	20.5	27.4	11.0	0.66
	Std Dev	142.3	5.6	663.7	850.1	10.5	173.0	1151.2	21.5	18.4	25.5	1.45
	CV	1.2	0.7	0.7	0.7	0.7	0.4	0.7	1.0	0.7	2.3	2.2
III 区	Min	1.9	0.7	68.0	104.6	1.5	181.6	291.5	0	3.7	0.2	0
	Max	196.3	10.4	1 212.0	1 381.5	19.6	822.0	2 426.0	38.2	35.4	100.4	0.66
	Mean	61.3	5.5	681.0	823.7	10.6	467.1	1 360.8	13.7	19.5	31.1	0.14
	Std Dev	66.1	3.0	350.1	389.6	5.5	189.8	666.1	11.8	9.6	32.1	0.18
	CV	1.1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.4	0.5	0.9	0.5	1.0	1.3
IV 区	Min	9.0	1.5	303.5	316.8	3.2	254.0	807.2	0	6.5	10.0	0.05
	Max	60.5	9.3	1 404.7	1 572.6	19.5	591.0	2 298.0	13.2	34.5	83.3	5.14
	Mean	23.7	4.3	744.3	782.7	9.0	360.3	1 203.7	4.2	16.5	35.8	1.07
	Std Dev	18.9	2.9	394.5	431.7	5.8	118.0	545.1	5.8	9.9	26.4	2.01
	CV	0.8	0.7	0.5	0.6	0.6	0.3	0.5	1.4	0.6	0.7	1.9

1) 表中项目 Min 为最小值、Max 为最大值、Mean 为平均值、Std Dev 为标准偏差、CV 为变异系数; NO_3^- 以 N 计; CO_3^{2-} 和 NO_3^- -N 检出限分别为 $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.02 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

CO_3^{2-} 在 $0 \sim 174.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 K^+ 在 $0.8 \sim 556.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。从离子浓度均值来看,各区均呈现 $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+$,说明各区在主要离子浓度上具有一定的相似性,均呈现海水入侵区浅层地下水的典型特征。全区 CO_3^{2-} 和 K^+ 浓度变异系数较大,尤以 I 区最为突出,分别达到 1.6 和 1.8,其余离子变异系数均在 1.0 及以下,表明 CO_3^{2-} 和 K^+ 较其他离子对水文条件、地形地貌及人类活动等外界环境更为敏感、稳定性较弱。

Cl^- 、 Na^+ 、TDS 质量浓度的最小值均出现在 I 区东部自然保护区最西端,最大值均出现在 II 区一千二管理站西侧; HCO_3^- 浓度最小值在 I 区黄河现行河道与神仙沟故道交汇处,最大值在 II 区一千二管理站东侧、孤北水库北侧,究其原因主要是:① I 区辖黄河现行流路,河道两侧浅层地下水受淡水补给最为充分,且 I 区内陆距海岸线较远,海水入侵程度小,因此 I 区出现 Na^+ 、 K^+ 和 TDS 浓度最小值;② II 区刁口故道至 2010 年 6 月已停止行河 34 a,虽比 III 区神仙沟故道停水时间短 12 a,但 III 区沿海均为闭合式海岸(海边筑有防潮坝),而 II 区故道入海口两侧存在开放式海岸(海边未筑防潮坝),加之古河道发育地区表层沉积物粒度大,形成了海水入侵的最有利通道,故在 II 区出现 Cl^- 、 Na^+ 、TDS 浓度最大值。③ II 区一千二管理站附近为地下水排泄区,且地下水埋深较浅(1.0 m 左右),蒸发浓缩作用极为强烈,在一定范围内出现 HCO_3^- 浓度最大值较为合理,但 I 区中东部为研究区地下水的补给区,存在 HCO_3^- 浓度最小值,且其浓度低于黄河水($201.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)和海水($139.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),这一现象不常见,对其深入研究发现,该最小值点 TDS 浓度很低($0.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$),且 $\gamma \text{Na}^+ > \gamma \text{Ca}^{2+} > \gamma \text{Mg}^{2+}$,这可能是由于河控三角洲局地海陆相地层沉积环境的复杂性,使浅层地下水环境压力降低而发生脱碳酸作用,其结果是 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 从水中析出,TDS 浓度降低,阳离子以 Na^+ 为主。

此外,研究区浅层地下水 Br^- 质量浓度较高($0.1 \sim 113.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),主要是含 Br^- 更高的深层承压水顶托补给所致,而局部高值则与海相沉积环境有关。虽然 III、IV 区较 I、II 区沉积时间长,但由于前者受黄河淡水侧渗及故道与洼地积水渗漏的影响较小(故道发育规模和洼地形成面积小),浅层地下水淡化程度差,故前者 Br^- 浓度均值约为后者的 3 倍。 NO_3^- 在该区域浅层地下水中的浓度较低,均满足 GB/T 14848-93 中的 III 类标准($\leq 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),一定

程度上反映出区域浅层地下水受化肥等农业污染影响较轻。

2.1.2 各参数的相关性分析

表 2 为全区 160 个采样点 11 个水化学参数的 Pearson 相关系数。从整个研究区来看, Cl^- 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 与 TDS 质量浓度之间具有显著的正相关,其回归方程见式(1)~(4):

$$\rho_{\text{TDS}} = 1.76\rho_{\text{Cl}^-} + 634.60 \quad R^2 = 0.997 \quad (1)$$

$$\rho_{\text{TDS}} = 3.29\rho_{\text{Na}^+} + 1489.43 \quad R^2 = 0.982 \quad (2)$$

$$\rho_{\text{TDS}} = 21.60\rho_{\text{Mg}^{2+}} + 707.84 \quad R^2 = 0.919 \quad (3)$$

$$\rho_{\text{TDS}} = 14.79\rho_{\text{SO}_4^{2-}} + 724.00 \quad R^2 = 0.849 \quad (4)$$

式中, ρ_{TDS} 、 ρ_{Cl^-} 、 ρ_{Na^+} 、 $\rho_{\text{Mg}^{2+}}$ 、 $\rho_{\text{SO}_4^{2-}}$ 分别表示 TDS、 Cl^- 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 的质量浓度,除 $\rho_{\text{Mg}^{2+}}$ 和 $\rho_{\text{SO}_4^{2-}}$ 单位为 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,其余单位为 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; R 为相关系数,无量纲。

式(1)~(4)表明,四大离子与 TDS 浓度间的相关系数均达到 0.9 以上,为研究区浅层地下水的主要组分。 Cl^- 与 TDS 浓度间相关系数高达 0.999,说明 Cl^- 浓度大小与空间分布对 TDS 有着决定性作用。此外, Cl^- 与 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 浓度间,以及 Na^+ 与 SO_4^{2-} 间也存在较高的相关性,而 Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 间相关系数较低($R=0.484$),又因岩盐(NaCl)是黄河三角洲地区常见的矿物资源,钠长石($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$)和白云石[$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$]是该区域表层沉积物中非粘土矿物的主要组分,据此可初步推测岩盐、钠长石、白云石等矿物的风化溶解是区域浅层地下水 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 等离子的主要来源。

2.1.3 Cl^- 和 TDS 质量浓度的空间分布

研究区浅层地下水水化学 2 个主要参数 Cl^- 和 TDS 质量浓度的空间插值结果分别见图 2 和图 3。可以看出二者空间结构特征十分明显,并呈现显著的方向性空间变异和空间分布一致性。这种方向性空间变异体现在,由海向陆,区域内不同地段海水入侵程度的差异,造成沿地下水流向二者浓度逐渐增大。其中,北部自然保护区部分区域因未建防潮坝海水入侵最为严重,其次是东北和东南海岸,而内陆黄河现行河道附近由于淡水补给受海水入侵影响程度稍低。图 3 说明研究区浅层地下水咸水和盐水广布,而淡水和微咸水资源匮乏($0.4 \sim 3.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 在其中难以显示)。 Cl^- 和 TDS 质量浓度空间分布的一致性进一步论证了二者之间具有极强烈的相关性,揭示了 Cl^- 是浅层地下水水质的主控离子,而这种控制作用诱发了区域典型的生态环境效应。一方面由于研究区潜水位埋深很浅,区域蒸发作用强烈,土壤积

表 2 地下水水化学参数相关性系数矩阵¹⁾

Table 2 Correlation matrices of hydro-chemical parameters of groundwater

	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	TDS	Br ⁻	NO ₃ ⁻
K ⁺	1										
Na ⁺	0.805 **	1									
Ca ²⁺	0.162 *	0.579 **	1								
Mg ²⁺	0.616 **	0.919 **	0.780 **	1							
SO ₄ ²⁻	0.817 **	0.935 **	0.484 **	0.836 **	1						
Cl ⁻	0.732 **	0.986 **	0.694 **	0.966 **	0.902 **	1					
HCO ₃ ⁻	0.155 *	0.358 **	0.249 **	0.310 **	0.352 **	0.347 **	1				
CO ₃ ²⁻	0.096	0.014	-0.231 **	-0.098	0.053	-0.032	0.082	1			
TDS	0.752 **	0.991 **	0.673 **	0.959 **	0.921 **	0.999 **	0.362 **	-0.020	1		
Br ⁻	0.073	0.219 **	0.130	0.217 **	0.186 *	0.241 **	0.101	0.057	0.231 **	1	
NO ₃ ⁻	0.150	0.117	0.071	0.129	0.120	0.127	-0.053	-0.087	0.124	0.035	1

1) * 和 ** 分别代表 0.05 和 0.01 的显著水平

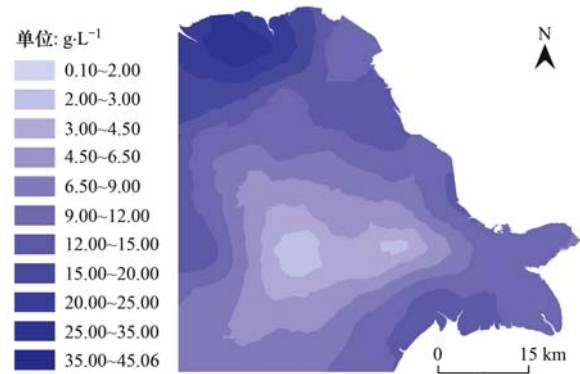


图 2 Cl⁻ 质量浓度空间分布

Fig. 2 Spatial distribution of chloride concentration

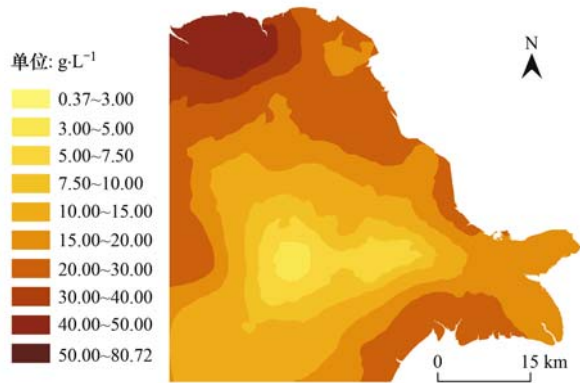


图 3 TDS 质量浓度空间分布

Fig. 3 Spatial distribution of TDS concentration

盐现象严重,导致高浓度 Cl⁻ 对表生植被生长发育产生胁迫作用;另一方面 Cl⁻ 由海向陆浓度梯度的差异对区域典型植被(如翅碱蓬、芦苇和柽柳)的分布产生驱动作用,叶庆华等^[20] 对东部自然保护区植被发育研究得出的 2 条植被演替系列,正是源于 Cl⁻ 在横向

(以黄河为中心轴,由河道向两岸)和纵向(由海向陆)上浓度梯度的显著空间变异所引起的。

2.2 水化学类型及其空间分布

根据主要阳离子(Na⁺ + K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺)和阴离子(HCO₃⁻ + CO₃²⁻、SO₄²⁻、Cl⁻)的毫克当量浓度,将 >10% 毫克当量百分数的离子参与水化学类型的分类命名,并绘制各区的水化学类型图。图 4 显示各水样均处于 Piper 三线图中的 4 区,说明 Cl⁻ 浓度超过 HCO₃⁻,且绝大部分水样处于 7 区,进一步说明了研究区 Na⁺ 和 Cl⁻ 占绝对优势。对图 4 及 160 个水样的水化学类型进行细致研究发现:① I 区[见图 4(a)]水化学类型最为复杂,从东部自然保护区西端到大汶流管理站,该段黄河河道附近形成了 Na⁺-Mg²⁺-Ca²⁺-Cl⁻-SO₄²⁻、Mg²⁺-Na⁺-Ca²⁺-Cl⁻-SO₄²⁻、Na⁺-Mg²⁺-Cl⁻-SO₄²⁻-HCO₃⁻、Na⁺-Mg²⁺-Cl⁻-SO₄²⁻ 等类型水;由河道两侧向外主要呈现 Na⁺-Mg²⁺-Cl⁻ 型水,在黄河口管理站的东北和西南部小块区域出现 Na⁺-Mg²⁺-Ca²⁺-Cl⁻ 或 Mg²⁺-Na⁺-Ca²⁺-Cl⁻ 型水;在孤东油田北部及大汶流管理站东南部滩涂区主要为 Na⁺-Cl⁻ 型水。② II 区[见图 4(b)]大部分水样偏离黄河水向海水逼近,说明该区域浅层地下水咸化严重,其北部自然保护区海岸附近出现较大面积的 Na⁺-Cl⁻ 型水,受海水入侵程度的降低,由 Na⁺-Cl⁻ 型水向 Na⁺-Mg²⁺-Cl⁻ 型水过渡,在孤北水库以南至黄河河道的大片区域形成 Na⁺-Mg²⁺-Cl⁻ 和 Na⁺-Mg²⁺-Ca²⁺-Cl⁻ (或 Mg²⁺-Na⁺-Ca²⁺-Cl⁻) 型水的混合区。③ 由陆向海,III、IV 区[见图 4(c)]水化学类型主要由 Na⁺-Mg²⁺-Ca²⁺-Cl⁻ 或 Mg²⁺-Na⁺-Ca²⁺-Cl⁻ 向 Na⁺-Mg²⁺-Cl⁻ 及 Na⁺-Cl⁻ 型演化。总体来看,从补给区到排泄区,浅层地下水水

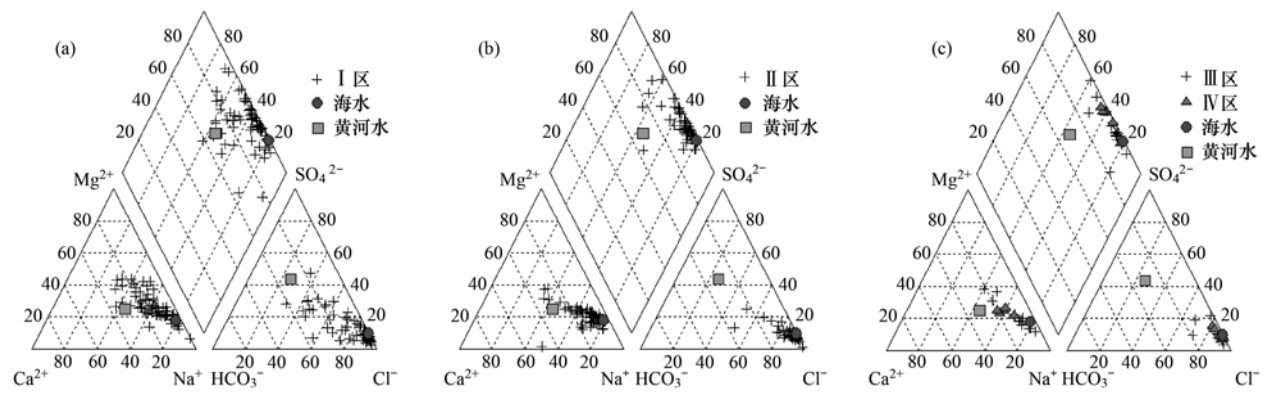


图 4 各区浅层地下水化学成分的 Piper 三线图

Fig. 4 Piper diagram showing water chemistry of shallow groundwater in different areas

化学类型由 $\text{Na}^+ - \text{Mg}^{2+} - \text{Ca}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-}$ 等复杂类型快速过渡到 $\text{Na}^+ - \text{Mg}^{2+} - \text{Ca}^{2+} - \text{Cl}^-$ (或 $\text{Mg}^{2+} - \text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+} - \text{Cl}^-$) 及 $\text{Na}^+ - \text{Mg}^{2+} - \text{Cl}^-$ 型,并在海岸滩涂区演化成 $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$ 这一简单类型的地下水,区域水化学类型空间变异显著.

2.3 地下水化学成分的形成作用

从水化学参数和水化学类型空间特征的分析可以看出,形成研究区浅层地下水化学特征的主要驱动力是黄河入海流路的变迁和海水入侵,而区域浅层地下水化学成分正是在两大因素影响下,通过一系列物理、化学作用及人类干扰来形成的.由于地下水化学成分的形成作用沿径流路径往往呈现较大的差异,因此,本研究沿区域浅层地下水的典型水流程径,在补给区(A区)、径流区(C区)及排泄区(B区)内分别圈定具有代表性的10个站点[见图1(b)],分析其离子比例系数,揭示区域浅层地下水化学成分的主要形成作用.

2.3.1 混合与浓缩作用

研究区浅层地下水一方面受到来自黄河淡水(或大气降水)的侧渗(或入渗)补给,另一方面受到海水入侵造成的咸水顶托,成分不同的2种水汇合在一起,在水质形成的初始阶段即发生了强烈的混合作用. A区位于黄河河道附近,黄河水对河道两侧的地下水具有强烈的补给作用,同时与其他补给源来水不断混合. 其中,最靠近河道站位的地下水补给源混合情况可利用离子(保守性离子 Cl^- 和 Br^-)质量守恒法近似计算分析(见表3). 该站位地下水三元补给体系的各补给源(黄河水、大气降水和海水)补给的混合比分别为90.7%、8.9%和0.4%. 王锦^[21]利用更为可靠的氢氧同位素示踪理论分析得

出,东、北部自然保护区浅层地下水是黄河水(38.4%)、海水(37.6%)及大气降水(24.0%)的混合物. 研究区地下水位埋深通常在1.0~3.0 m,滨海地带普遍在1.0 m左右,加之滨海滩涂区植被盖度小,由陆向海蒸发作用愈加显著,此外,地下水从补给区带来的大量盐分在排泄区集聚,使研究区具备了产生浓缩作用的条件. 蒸发浓缩作用导致从A到B区地下水中TDS浓度逐渐上升,溶解度较小的盐类(如 CaCO_3)相继沉淀析出,易溶盐类(如 NaCl)的离子逐渐成为水中主要成分,图5(a)即证实了这一点,沿地下水的径流方向(从A到B区),水中 Na^+ 和 Cl^- 浓度逐渐增大.

表 3 各补给源的混合比计算参数与结果¹⁾

Table 3 Calculation parameters and results of mixing ratio				
参数与结果	黄河水	大气降水	海水	地下水样
$\text{Cl}^- / \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	109.4	6.2	13 256.5	149.1
$\text{Br}^- / \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	0.2	0.1	56.4	0.4
混合比/%	90.7	8.9	0.4	—

1) 黄河水和海水中 Cl^- 和 Br^- 质量浓度为实测,大气降水中 Cl^- 和 Br^- 分别参照文献[22]和[23]取值

2.3.2 溶滤作用

图5(a)显示,A、B、C区各点基本处于1:1线下方,而接近海水中 $\gamma\text{Na}^+ / \gamma\text{Cl}^-$ 值(0.85),此外, Na^+ 与 Cl^- 的高浓度及二者之间显著相关($R = 0.986$),证明岩盐的溶解是区域地下水咸化的主要形成过程. 滨海平原地区地下水中 $\gamma(\text{Na}^+ + \text{Cl}^-)$ 与岩盐矿物饱和指数(负值)之间的逆抛物线关系表明水中岩盐始终处于不饱和状态^[5],这进一步揭示岩盐的溶解在滨海地区是个持续发生的过程. $\gamma\text{Na}^+ < \gamma\text{Cl}^-$,显然多余的 Cl^- 需要 Ca^{2+} 或 Mg^{2+} 来平衡(研

究区浅层地下水 pH 常处于 7~8), 表 2 中显示 Mg^{2+} 与 Cl^- 浓度间有很高的相关性 ($R=0.966$), 而 Ca^{2+} 与 Cl^- 浓度间相关性较低 ($R=0.694$), 说明需要溶解较多的 Mg^{2+} 来参与 Cl^- 的平衡, 图 5(b) 中从 A 到 B 区绝大多数点 $\gamma\text{Mg}^{2+} > \gamma\text{Ca}^{2+}$, 反映出区域 Mg^{2+} 较 Ca^{2+} 浓度高. 研究区表层沉积物非粘土矿物中富含白云石, 加上盐效应的存在, 白云石在富含 Na^+ 和 Cl^- 的地下水中较纯水有较高的溶解度, 其大量溶解是地下水中相对高浓度 Mg^{2+} 的主要来源. 虽然 Na^+ 与 SO_4^{2-} 浓度间有较高的相关性 ($R=0.935$), 但图 5(c) 中各点 $\gamma(\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+}) > \gamma(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$, 说明芒硝溶解对地下水中 SO_4^{2-} 贡献小, 否则 SO_4^{2-} 浓度会升高使各点逼近 1:1 线. 由此推断, 图 5(d) 中 A 到 B 区不断增加的 SO_4^{2-} 可能来源于白云石和石膏的溶解, 而图 5(e) 反映出绝大部分地下水样 $\gamma\text{Mg}^{2+} > \gamma\text{SO}_4^{2-}$, 这说明 SO_4^{2-} 主要

来源于白云石的风化溶解. 图 5(d) 进一步显示 A 区 $\gamma\text{Ca}^{2+}/\gamma\text{SO}_4^{2-}$ 接近 1:1 线, 而 B 与 C 区则呈对立性偏移. A 和 C 区 Ca^{2+} 与 CO_3^{2-} 浓度间相关系数分别为 0.135 和 0.363, 说明 A 区方解石的溶解量很小, 而 C 区较 A 区有更多的方解石溶解并导致 $\gamma\text{Ca}^{2+} > \gamma\text{SO}_4^{2-}$. B 区 $\gamma\text{Ca}^{2+} < \gamma\text{SO}_4^{2-}$ 显然是受其他因素(阳离子交换)控制.

2.3.3 阳离子交替吸附作用

阳离子交替吸附作用对含高浓度 TDS 地下水形成具有重要意义. 研究区 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 主要来源于石膏和白云石溶解, 但能被石岩溶解产生的部分 Na^+ 所取代, 而 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 HCO_3^- 分别表征岩盐、石膏和白云石的溶解, 因此, $\gamma(\text{Na}^+ - \text{Cl}^-)$ 能够表示相对于岩盐溶解 Na^+ 有无增减, $\gamma(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} - \text{Mg}^{2+} - \text{Ca}^{2+})$ 则表示相对于石膏与白云石溶解 Ca^{2+} 与 Mg^{2+} 有无增减, 若存在阳离子交换过程则

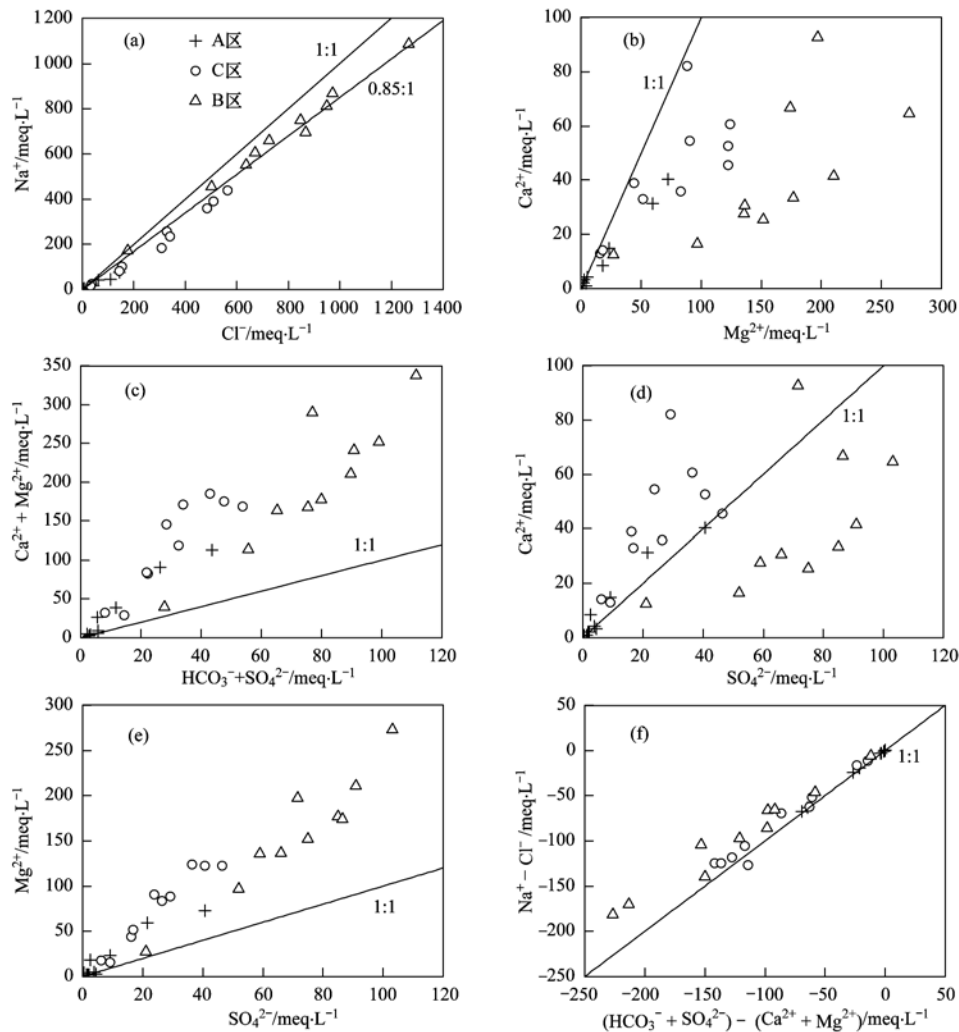


图 5 不同区域浅层地下水主要离子的比例系数

Fig. 5 Hydrochemical relationships between the selected ions of shallow groundwater in different areas

$\gamma(\text{Na}^+ - \text{Cl}^-) / \gamma(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} - \text{Mg}^{2+} - \text{Ca}^{2+})$ 的值应接近于 1.0. 图 5(f) 显示, A 到 B 区各点均靠近 1:1 线, 说明各区均发生了不同程度的阳离子交替吸附作用, 且该作用的强弱排序为 A 区 > C 区 > B 区, 这是因为 B 区处于刁口故道河口区, 由于多年严重海水入侵导致阳离子交换作用相对减弱. 薛禹群等^[24]通过对莱州湾沿海岸海水入侵的研究认为, 海水入侵过程中水-岩间存在着阳离子交换, 且以 $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+}$ 间的交换为主, 其次是 $\text{Mg}^{2+} - \text{Ca}^{2+}$ 间的交换, 而在海水入侵的初级阶段, $\text{Mg}^{2+} - \text{Ca}^{2+}$ 间的交换几乎不存在. 图 5(d) 中随 SO_4^{2-} 浓度上升 B 区 Ca^{2+} 浓度较 A 与 C 区未出现递增, 证实了 C 区阳离子交换充分, 浅层地下水中已有相当数量的 Ca^{2+} 被置换出来生成 CaCO_3 . 图 5(e) 则显示 A 到 B 区, Mg^{2+} 呈稳步增加趋势, 即使在 B 区也未出现明显下降, 说明研究区内 Mg^{2+} 参与离子交换程度较弱.

2.3.4 人类活动的影响

人类活动对研究区地下水化学成分的影响主要通过改变黄河入海流路、调节径流及超采地下水等方式实现. 这些人类干扰导致地下水补给条件变化和咸淡水界面移动, 对混合、溶滤、阳离子交换等作用带来复杂影响. 按上述 3 种人类干扰方式, 自 1855 年以来区域浅层地下水的影响可分为 3 个阶段. 第一阶段为 1855 ~ 1980 年, 区域人口相对稀少, 人为因素对地下水的影响主要是黄河改道. 该阶段黄河大改道 10 次, 经历了自然摆动到人工控制河道的转变过程, 其中后 3 次均受到人为因素的影响 (1947 年改道神仙沟、1964 年改道刁口河及 1976 年改道清水沟), 3 次人为改道对过水区域沉积环境和地下水补给条件等产生了巨大影响, 直接导致地下水化学成分急剧变化. 1976 年黄河改道清水沟后, 刁口河河口再无淡水补给, 迅速受到海岸蚀退和海水入侵的影响, 发展至今其 TDS 达到 $40.00 \sim 80.72 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. 第二阶段为 1980 ~ 1997 年, 区域人口激增, 导致深层地下水的无序开采, 加剧了海水入侵的程度. 随着社会经济的快速发展, 该地区地下水开采量迅速增加, 出现深层地下水的超采, 导致区域含水层水动力条件发生改变, 在距强抽水中心不远向内陆一侧形成咸淡水界面, 并随抽水中心位置变化而移动, 使混合、溶滤、阳离子交换作用在时空和作用强度上发生改变. 此外, 工农业生产等活动导致石油类 (1997 年东、北部区域内 25 份地下水样石油类质量浓度均值为 $0.90 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 石油类污染较重^[25]) 等污染物随地表水转入地下水, 对浅层地下

水水质产生负面影响. 第三阶段为 1998 年至今, 黄河水利委员会结合黄河调水调沙工程, 有计划地开展了黄河下游生态调度, 通过人工调节黄河下游河道的水文过程, 增大黄河淡水对浅层地下水的补给. 2010 年 6 月黄河调水调沙向河口三角洲补水 6 000 万 m^3 , 其中, 通过刁口河流路恢复过水实验项目首次向刁口故道河口湿地补水 3 620 万 m^3 . 从目前人工补水的时间、方式和规模上看, 生态调度产生的压咸补淡作用在时空上较为有限, 对区域浅层地下水水化学的影响还需要长期的动态跟踪研究.

3 结论

(1) 黄河三角洲地区浅层地下水 Cl^- 、 Na^+ 和 TDS 质量浓度很高, 而 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 和 K^+ 浓度很低. HCO_3^- 、 Cl^- 、 Na^+ 、TDS 浓度的最小值均出现在东部自然保护区最西端, 最大值均出现在一千二管理站附近.

(2) 区域 Cl^- 和 TDS 质量浓度沿地下水流向逐渐增大, 二者均呈现显著的方向性空间变异和空间分布一致性, 论证了二者间极强烈的相关性, 同时揭示了 Cl^- 是浅层地下水水质的主控离子.

(3) 统计分析及 Piper 三线图表明, 从补给区到排泄区, 浅层地下水水化学类型由 $\text{Na}^+ - \text{Mg}^{2+} - \text{Ca}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-}$ 等复杂类型快速过渡到 $\text{Na}^+ - \text{Mg}^{2+} - \text{Ca}^{2+} - \text{Cl}^-$ (或 $\text{Mg}^{2+} - \text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+} - \text{Cl}^-$) 及 $\text{Na}^+ - \text{Mg}^{2+} - \text{Cl}^-$ 型水, 并在海岸滩涂区演化成 $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$ 这一简单类型的地下水, 区域水化学类型空间变异显著.

(4) 该地区浅层地下水化学特征形成的关键驱动因素是黄河入海流路的变迁和海水入侵, 而浅层地下水化学成分正是在两大因素影响下, 通过混合、蒸发浓缩、溶滤、阳离子交替吸附作用及人类干扰来形成的, 且在不同区域上述作用的强弱有显著不同.

参考文献:

- [1] 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, 17(1): 20-28.
- [2] 谢振华, 刘凯, 李志萍, 等. 基于沉积物物质来源的地下水化学特征分析: 以北京市平原区为例 [J]. 地学前缘, 2010, 17(6): 81-87.
- [3] 徐华山, 赵同谦, 孟红旗, 等. 河岸带地下水理化指标变化及与洪水的响应关系研究 [J]. 环境科学, 2011, 32(3): 632-640.
- [4] Carlson D A, Van Biersel T P, Milner L R. Storm-Damaged Saline-Contaminated boreholes as a means of aquifer contamination [J]. Ground Water, 2008, 46(1): 69-79.
- [5] Moussa A B, Zouari K, Marc V. Hydrochemical and isotope

- evidence of groundwater salinization processes on the coastal plain of Hammamet-Nabeul, north-eastern Tunisia [J]. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 2011, **36**(5-6): 167-178.
- [6] Ma F, Yang Y S, Yuan R, *et al.* Study of shallow groundwater quality evolution under saline intrusion with environmental isotopes and geochemistry [J]. *Environmental Geology*, 2007, **51**(6): 1009-1017.
- [7] 陈永金, 陈亚宁, 李卫红, 等. 塔里木河下游地下水化学特征对输水响应的阶段性研究 [J]. *环境科学*, 2006, **27**(7): 1299-1304.
- [8] Yesilnacar M I, Gulluoglu M S. Hydrochemical characteristics and the effects of irrigation on groundwater quality in Harran Plain, GAP Project, Turkey [J]. *Environmental Geology*, 2008, **54**(1): 183-196.
- [9] Konnov V I. Hydrochemical characteristics of the Chita River basin [J]. *Water Resources*, 2008, **35**(4): 446-450.
- [10] 廖资生, 林学钰. 松嫩盆地的地下水化学特征及水质变化规律 [J]. *地球科学: 中国地质大学学报*, 2004, **29**(1): 96-102.
- [11] 刘文杰, 苏永中, 杨荣, 等. 民勤地下水水化学特征和矿化度的时空变化 [J]. *环境科学*, 2009, **30**(10): 2911-2917.
- [12] Su Y H, Feng Q, Zhu G F, *et al.* Identification and evolution of groundwater chemistry in the Ejin Sub-Basin of the Heihe River, northwest China [J]. *Pedosphere*, 2007, **17**(3): 331-342.
- [13] Zhu G F, Li Z Z, Su Y H, *et al.* Hydrogeochemical and isotope evidence of groundwater evolution and recharge in Minqin Basin, northwest China [J]. *Journal of Hydrology*, 2007, **333**(2-4): 239-251.
- [14] Bennetts D A, Webb J A, Stone D J M, *et al.* Understanding the salinisation process for groundwater in an area of south-eastern Australia, using hydrochemical and isotopic evidence [J]. *Journal of Hydrology*, 2006, **323**(1-4): 178-192.
- [15] Belkhiri L, Boudoukha A, Mouni L, *et al.* Application of multivariate statistical methods and inverse geochemical modeling for characterization of groundwater-A case study: Ain Azel plain (Algeria) [J]. *Geoderma*, 2010, **159**(3-4): 390-398.
- [16] Carol E, Kruse E, Maspla J. Hydrochemical and isotopic evidence of ground water salinization processes on the coastal plain of Samborombón Bay, Argentina [J]. *Journal of Hydrology*, 2009, **365**(3-4): 335-345.
- [17] 高茂生, 叶思源, 史贵军, 等. 潮汐作用下的滨海湿地浅层地下水动态变化 [J]. *水文地质工程地质*, 2010, **37**(4): 24-27.
- [18] 何庆成, 徐军祥, 张波, 等. 黄河三角洲地质环境与可持续发展 [M]. 北京: 地质出版社, 2006. 86-112.
- [19] 安乐生, 刘贯群, 叶思源, 等. 黄河三角洲滨海湿地健康条件评价 [J]. *吉林大学学报 (地球科学版)*, 2011, **41**(4): 1157-1165.
- [20] 叶庆华, 田国良, 刘高焕, 等. 黄河三角洲新生湿地土地覆被演替图谱 [J]. *地理研究*, 2004, **23**(2): 257-264.
- [21] 王锦. 黄河三角洲湿地地质环境与植被分布模式的关系研究 [D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2009.
- [22] 林雨霏, 刘素美, 纪雷, 等. 黄海西部春、夏季湿沉降常量离子化学特征研究 [J]. *环境化学*, 2005, **24**(5): 617-619.
- [23] 杨永亮, 刘威, 刘晓端, 等. 辽宁省西部和沈阳地区河水及地下水中溴的分布与污染特征 [J]. *环境化学*, 2009, **28**(6): 924-928.
- [24] 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.
- [25] 段焱, 宋永福, 袁西龙, 等. 黄河三角洲海岸带生态地质环境演化 [J]. *海洋环境科学*, 2008, **27**(5): 427-431.

CONTENTS

Safety Value of Contaminant in Water Pollution Accident Based on Human Health Risk	ZHENG Bing-hui, LUO Jin-hong, FU Qing, <i>et al.</i> (337)
Safety Concentration of Genotoxic Carcinogens in Water Pollution Accident Based on Human Health Risk	LUO Jin-hong, ZHENG Bing-hui, FU Qing, <i>et al.</i> (342)
A Quantitative Method and Case Analysis for Assessing Water Health	LI Yu-feng, LIU Hong-yu, HAO Jing-feng, <i>et al.</i> (346)
Temporal and Spatial Variation of Nitrogen and Phosphorus and Eutrophication Assessment in Downstream River Network Areas of North Canal River Watershed ...	SHAN Bao-qing, JIAN Yu-xiang, TANG Wen-zhong, <i>et al.</i> (352)
Spatiotemporal Variation Analysis and Identification of Water Pollution Sources in the Zhangweinan River Basin	XU Hua-shan, XU Zong-xue, TANG Fang-fang, <i>et al.</i> (359)
Hydrochemical Characteristics and Formation Mechanism of Shallow Groundwater in the Yellow River Delta	AN Le-sheng, ZHAO Quan-sheng, YE Si-yuan, <i>et al.</i> (370)
Impacts of Sediment Disturbance Time on the Distribution of Phosphorus Forms in Suspended Solids	LI Da-peng, HUANG Yong, LI Yong, <i>et al.</i> (379)
Influence of Submerged Macrophytes on Phosphorus Transference Between Sediment and Overlying Water in the Growth Period	WANG Li-zhi, WANG Guo-xiang, YU Zhen-fei, <i>et al.</i> (385)
Pollution Characteristics and Evaluation of Nitrogen, Phosphorus and Organic Matter in Surface Sediments of Lake Changshouhu in Chongqing, China	LU Shao-yong, XU Meng-shuang, JIN Xiang-can, <i>et al.</i> (393)
Vertical Distribution Characteristics of Nutrients and Heavy Metals in Sediments of Lake Hongze	ZHANG Wen-bin, YU Hui (399)
Effects of Rainfall on Nitrogen and Phosphorus Loss from Courtyard Compost and Its Risk of Nonpoint Source Pollution	PENG Li, WANG Li-wei, YANG Zhi-min, <i>et al.</i> (407)
Effects of Hydrodynamic Process on Bio-optical Properties in Algal-Dominated Lake Region of Shallow Lake	LIU Xiao-han, FENG Long-qing, ZHANG Yun-lin, <i>et al.</i> (412)
Estimation and Remote Sensing Inversion of Diffuse Attenuation Coefficient $K_d(490)$ in Lake Taihu in Spring Based on Semi-analytical Model	LIU Zhong-hua, LI Yun-mei, LI Rui-yun, <i>et al.</i> (421)
Monitoring the Total Suspended Matter of Lake Chaohu Based on Quasi-Analytical Algorithm	ZHANG Hong, HUANG Jia-zhu, LI Yun-mei, <i>et al.</i> (429)
Optimization of Aerobic/Anaerobic Subsurface Flow Constructed Wetlands	LI Feng-min, SHAN Shi, LI Yuan-yuan, <i>et al.</i> (436)
Effects of Allelochemical Dibutyl Phthalate on <i>Gymnodinium breve</i> Reactive Oxygen Species	BIE Cong-cong, LI Feng-min, LI Yuan-yuan, <i>et al.</i> (442)
Toxicity Effects of <i>Rac</i> - and <i>S</i> -Metolachlor on Two Algae	CAI Wei-dan, LIU Hui-jun, FANG Zhi-guo (448)
Studies for Killing the Oceanic Harmful Organisms in Ship's Ballast Water Using Hydroxyl Radicals	BAI Min-dong, ZHANG Na-hui, ZHANG Zhi-tao, <i>et al.</i> (454)
Modification of Natural Siderite and Enhanced Adsorption of Arsenic	ZHAO Kai, GUO Hua-ming, LI Yuan, <i>et al.</i> (459)
Kinetic Study of 4-Chloronitrobenzene Degradation by Zero-Valent Iron	LIAO Di-jie, YANG Qi, LEE Chun-chi (469)
Photochemical Degradation of Ofloxacin in Aqueous Solution	SHAO Meng, YANG Gui-peng, ZHANG Hong-hai (476)
Photodegradation of Atenolol in Aqueous Nitrate Solution	JI Yue-fei, ZENG Chao, MENG Cui, <i>et al.</i> (481)
Biodegradation of Pyridine Under UV Irradiation	FANG Miao-miao, YAN Ning, ZHANG Yong-ming (488)
Optimization on Decoloration Conditions of Anthraquinone Dyes by Laccase from <i>Amillariella mellea</i>	ZHU Xian-feng, QIN Ren-bing, YU Chen-chen, <i>et al.</i> (495)
Biosorption of Chromium(VI) by Waste Biomass of ϵ -Poly-L-lysine Fermentation	CAO Yu-juan, ZHANG Yang, XIA Jun, <i>et al.</i> (499)
Investigation on Enhanced Conditions for the Densification of Filamentous Sludge	LI Zhi-hua, SUN Wei, JI Xiao-qin, <i>et al.</i> (505)
Effect of Temperature on the Response Characteristics of Shortcut Nitrification Granular Sludge	LUO Yuan-ling, YANG Zhao-hui, XU Zheng-yong, <i>et al.</i> (511)
Fuel Consumption and Emission Inventory of Typical Construction Equipments in China	LI Dong-ling, WU Ye, ZHOU Yu, <i>et al.</i> (518)
Optimization of PM ₁₀ Monitoring Network in Beijing	QI Ling, ZHAO Yue, XIE Shao-dong (525)
Effect of Greenbelt on Pollutant Dispersion in Street Canyon	XU Wei-jia, XING Hong, YU Zhi (532)
Investigation of Effect and Process of Nitric Oxide Removal in Rotating Drum Biofilter Coupled with Absorption by Fe ^{II} (EDTA)	CHEN Jun, YANG Xuan, YU Jian-ming, <i>et al.</i> (539)
Effect of UV-B Radiation on Release of Nitrogen and Phosphorus from Leaf Litter in Subtropical Region in China	SONG Xin-zhang, ZHANG Hui-ling, JIANG Hong, <i>et al.</i> (545)
Characteristics of Carbon Sequestration and Apparent Stability of New Sequestered Carbon in Forested Torrid Red Soil at Dry-Hot Valley	TANG Guo-yong, LI Kun, SUN Yong-yu, <i>et al.</i> (551)
Spatial Distribution of Methane in Surface Water and Sediment of Jiulongjiang Estuary and the Effect Environment factors of It	GUO Ying-ying, CHEN Jian, YIN Xi-jie, <i>et al.</i> (558)
Methane Fluxes and Controlling Factors in the Intertidal Zone of the Yellow River Estuary in Autumn	JIANG Huan-huan, SUN Zhi-gao, WANG Ling-ling, <i>et al.</i> (565)
Study on Dioxin Emission for Typical Non-Wood Pulp Making in China	WANG Zhi-fang, DING Qiong, WANG Kai-xiang, <i>et al.</i> (574)
Horizontal and Vertical Distribution of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in River Sediment from a Typical Electrical Equipment Industrial Area	QIU Meng-de, DENG Dai-yong, YU Le-huan, <i>et al.</i> (580)
Characteristics of Polychlorinated Biphenyls in Soils from an Electronic Waste Recycling Area	WANG Xue-tong, LI Yuan-cheng, ZHANG Yuan, <i>et al.</i> (587)
Characterization and Potential Risks of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Green Space Soils of Educational Areas in Beijing	PENG Chi, WANG Mei-e, OUYANG Zhi-yun, <i>et al.</i> (592)
Spatial Variability and Evaluation of Soil Heavy Metal Contamination in the Urban-transect of Shanghai	LIU Yun-long, ZHANG Li-jia, HAN Xiao-fei, <i>et al.</i> (599)
Assessment of Heavy Metal Pollution in Surface Sediments of Rivers in Northern Area of Haihe River Basin, China	SHANG Lin-yuan, SUN Ran-hao, WANG Zhao-ming, <i>et al.</i> (606)
Concentrations and Pollution Assessment of Soil Heavy Metals at Different Water-level Altitudes in the Draw-down Areas of the Three Gorges Reservoir	WANG Ye-chun, LEI Bo, YANG San-ming, <i>et al.</i> (612)
Analysis of Community Structure on Sludge Aerobic/anoxic Digestion After Ultrasonic Pretreatment	YE Yun-di, SUN Shui-yu, ZHENG Li, <i>et al.</i> (618)
Research on Population Structure and Distribution Characteristic of Indigenous Microorganism in Post-polymer-Flooding Oil Reservoir	ZHAO Ling-xia, GAO Pei-ke, CAO Mei-na, <i>et al.</i> (625)
Study on Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) with Different Additional Carbon Sources in Aged Contaminated Soil	YIN Chun-qin, JIANG Xin, WANG Fang, <i>et al.</i> (633)
Detection of <i>Prorocentrum minimum</i> (Pavillard) Schiller with the Electrochemiluminescence-Molecular Probe	ZHU Xia, ZHEN Yu, MI Tie-zhu, <i>et al.</i> (640)
Development of Direct Competitive Enzyme-Linked Immunosorbent Assay for the Determination of Domoic Acid	WANG Qian, CHENG Jin-ping, GAO Li-li, <i>et al.</i> (647)
Simultaneous Determination of 10 Sulfonamide Antibiotics in Water by Solid-phase Extraction and High Performance Liquid Chromatography	HONG Lei-jie, SHI Lu, ZHANG Ya-lei, <i>et al.</i> (652)
Effects of Pentachlorophenol on DNA Damage and Cytotoxicity of HeLa Cells	JIN Bang-ming, WANG Fu-ming, XIONG Li, <i>et al.</i> (658)
Modeling of Carbon Dioxide Measurement and Optimization on Building Ceramic Industry	PENG Jun-xia, ZHAO Yu-bo, JIAO Li-hua, <i>et al.</i> (665)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2012年2月15日 33卷 第2期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 2 Feb. 15, 2012

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧 阳 自 远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行