

珠江三角洲弱透水层孔隙水水化学及运移模拟*

王炜强^{1,2}, 王亚^{1,2}, 匡星星³, 张澄博^{1,2}, 章桂芳^{1,2}

1. 中山大学地球科学与工程学院 / 广东省地质过程与矿产资源探查重点实验室, 广东 珠海 519082
2. 南方海洋科学与工程广东省实验室(珠海), 广东 珠海 519082
3. 南方科技大学环境科学与工程学院, 广东 深圳 518055

摘要: 珠江三角洲第四纪弱透水层上覆于底部承压含水层之上, 其水文地球化学演化过程对底部含水层有决定性影响。为认识珠江三角洲弱透水层孔隙水的形成及演化, 本文对中山市民众镇 ZK01 钻孔黏性土孔隙水化学特征、水文地球化学参数、矿物饱和指数等进行了分析, 结果显示孔隙水盐度较高, TDS=4.42~30.47 g/L。孔隙水水化学类型为 Cl-Na 型, 与海水类型一致, 且主要水化学组分具有浓度随深度增加而上升的趋势。Cl/Br、 $\gamma(\text{Na}/\text{Cl})$ 系数和 Gibbs 分析显示孔隙水具有海水起源的特征, 地下水盐度很可能来源于全新世海水。SO₄²⁻ 主要受黏性土中硫酸根还原作用的控制, 而不受石膏沉淀作用的影响。浅层孔隙水中 Ca²⁺、Na⁺ 在孔隙水演化过程中受到阳离子交替吸附作用影响, 表现为 Na⁺ 的亏损和 Ca²⁺ 的富集。NH₄⁺ 主要与 Mg²⁺ 发生交换作用, 致使孔隙水中 NH₄⁺ 增加。K⁺ 在孔隙水演化过程中受混合作用和吸附作用控制, 表现出衰减特征。结合 ¹⁴C 测年数据, 在考虑沉积环境、沉积过程与沉积速率的基础上, 以水文地球化学模拟软件 PHREEQC 构建了弱透水层 Cl⁻ 一维溶质运移模型, 模拟结果表明该区域弱透水层中存在垂向上的扩散作用, 垂向对流速度十分缓慢, 弱透水层的有效扩散系数约为 6.0×10⁻¹¹ m²/s。

关键词: 珠江三角洲; 弱透水层; 孔隙水化学; 溶质运移

中图分类号: P641.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 2097-0137(2023)01-0044-13

Hydrochemistry and numerical simulation of pore water solute of the Quaternary aquitard in the Pearl River Delta

WANG Weiqiang^{1,2}, WANG Ya^{1,2}, KUANG Xingxing³, ZHANG Chengbo^{1,2}, ZHANG Guifang^{1,2}

1. School of Earth Sciences and Geological Engineering / Key Laboratory of Geological Process and Mineral Resources Exploration in Guangdong Province, Sun Yat-sen University, Zhuhai 519082, China
2. Southern Marine Science and Engineering Guangdong Laboratory (Zhuhai), Zhuhai 519082, China
3. School of Environmental Science and Engineering, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China

Abstract: The Quaternary aquitard of the Pearl River Delta (PRD) overlies the basal confined aquifer, and its hydrogeochemical evolution process has a decisive influence on the basal aquifer. In order to understand the formation and evolution of pore water in the aquitard of the Pearl River Delta, this study analyzes the major ions (K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, Br⁻), hydrogeochemical parameters

* 收稿日期: 2021-08-06

录用日期: 2021-10-20

网络首发日期: 2022-06-21

基金项目: 广东省自然科学基金(2021A1515012514); 南方海洋科学与工程广东省实验室(珠海)创新团队建设(311021004); 国家自然科学基金重点项目(U1911202); 广州市科技计划项目(201707010209)

作者简介: 王炜强(1997年生), 男; 研究方向: 水文地质; E-mail: wangwq53@mail2.sysu.edu.cn

通信作者: 王亚(1981年生), 女; 研究方向: 水文地质与水文地球化学; E-mail: wangya9@mail.sysu.edu.cn

and mineral saturation index of pore water samples of the ZK01 borehole drilled in Zhongshan City. The results show that the salinity of pore water is relatively high and the TDS is between 4.42 and 30.47 g/L. The water chemistry of pore water is generally Cl-Na type, which is similar to seawater, and the concentrations of major ions tend to increase with the borehole depth. The Cl/Br, $\gamma(\text{Na/Cl})$ coefficients and Gibbs analysis show that the salinity of the aquitard pore water is mainly originated from seawater, and probably originated from Holocene seawater. Concentration of SO_4^{2-} is mainly controlled by sulfate reduction in the aquitard and not affected by the precipitation of gypsum. Ca^{2+} and Na^+ in shallow pore water are affected by cation exchange, which causes Na^+ depletion and Ca^{2+} enrichment. NH_4^+ mainly exchanges with Mg^{2+} , resulting in the increase of NH_4^+ in pore water. K^+ is mainly controlled by mixing and adsorption during pore water evolution, showing depletion characteristics. Based on the ^{14}C dating data and taking the sedimentary environments, processes and rates under consideration, an one-dimensional solute transport model of the aquitard Cl^- was established by using the hydrogeochemical simulation software PHREEQC. The simulation results show that the effective diffusion coefficient of the aquitard is about $6.0 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$, the vertical convection velocity can be neglected, and diffusion is the key mechanism for vertical solute transport in the PRD Quaternary aquitard.

Key words: the Pearl River Delta; aquitard; pore water chemistry; solute transport

中国滨海三角洲地区海岸带生态环境与弱透水层密切相关, 地下水过度开采, 海水入侵导致地下水咸化、地下水污染、地面沉降等生态环境问题日益突出^[1-2], 然而已有研究多集中在含水层, 黏性土弱透水层作为滨海三角洲地下水流系统的重要组成部分, 在沿海地区地下水的水质演化中常常具有控制作用, 目前对滨海弱透水层的研究认识仍不够充分^[3-5]。Li等^[6]、Liu等^[7]通过分析孔隙水同位素及水化学等数据, 探讨了渤海湾地区、苏北地区孔隙水演化特征。在弱透水层溶质运移模拟方面, Kuang等^[8-9]开展了孔隙水保守溶质的数值模拟, 指出扩散是保守溶质垂向输送的主要机制。葛勤等^[10]结合室内试验和数值模拟, 探讨了苏北沿海地区弱透水层孔隙水的赋存时间。Han等^[11]利用天然示踪 Cl^- 剖面研究了地质历史时期华北平原弱透水层孔隙水溶质的关键过程和时间尺度。从国内外研究现状来看, 弱透水层溶质形成和运移的研究已备受重视。珠江三角洲弱透水层及基底含水层存在天然异常高铵^[12-14], 弱透水层孔隙水是影响其下部含水层水质的重要因素^[7], 其水文地球化学过程对天然铵的生成与存储有重要影响。在已有研究基础上, 尚需要进一步结合弱透水层内部孔隙水盐度的来源及水-岩交互作用等分析, 更为全面地揭示弱透水层内部孔隙水组分的来源、演化及迁移等过程, 为明确该区域第四纪弱透水层对相邻水体环境的影响奠定基础。

前人研究发现, 珠江三角洲第四纪底部含水层的盐度及铵态氮质量浓度与弱透水层厚度存在较好的线性关系^[13-14]。珠江三角洲(图1)的代表性剖面A-A'(图2)显示了研究区主要地层单元从西北地下水补给区到东南沿海地下水排泄区的空间分布。珠江三角洲东南沿海地区由于全新世海侵时间较长, 海相层序M1厚度大于西北地区。ZK01钻孔位于沉积物A-A'剖面的下方, M1沉积厚度较珠江三角洲其他区域厚, 更能反映出其水文地球化学演化过程对相邻含水层的影响。因此, 本文选取中山市民众镇ZK01钻孔作为研究对象, 采用低压机械压榨仪^[6]对钻孔黏性土的孔隙水进行提取, 分析了孔隙水中的主要阴、阳离子, 运用特征离子比值、矿物饱和指数等方法来分析弱透水层孔隙水的来源及水-岩交互作用。以沉积物 ^{14}C 测年数据建立地层年龄框架, 在考虑沉积过程的基础上, 基于PHREEQC软件使用显式有限差分法模拟一维对流弥散过程, 以揭示全新世以来研究区域弱透水层孔隙水形成演化的特征机制, 为珠江三角洲地区地下水和地表水污染物迁移、影响及水资源保护和利用提供科学依据。

1 研究区概况

研究地点位于广东省中山市民众镇(图1), 中山市地处珠江三角洲中南部, 全新世以来长期处于海洋、河口环境, 直到约0.3 ka BP古海岸线经过钻孔所在位置^[9, 15], 海水退出该区域。珠江三

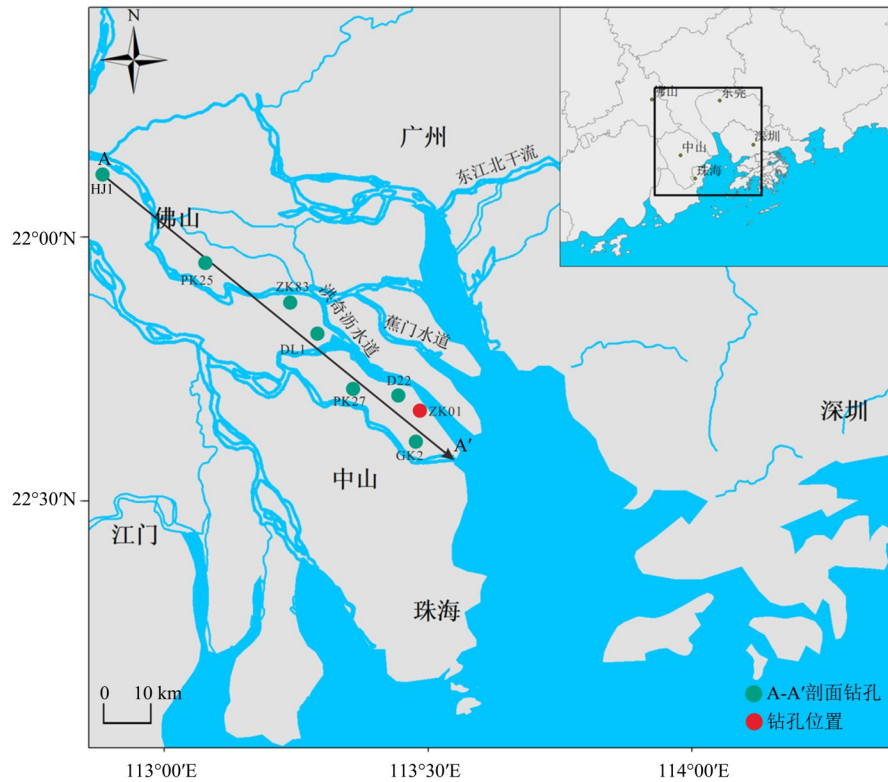


图 1 研究区地理位置图

Fig. 1 Location of the study site

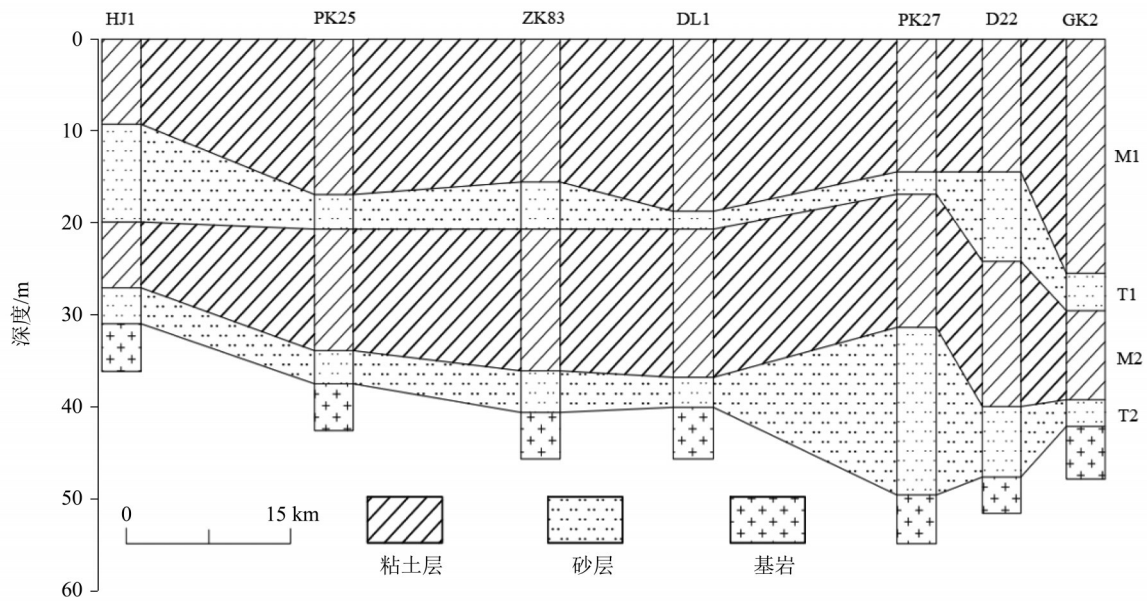


图 2 珠江三角洲第四纪沉积简化剖面图 [13]

Fig. 2 Simplified cross-section of the PRD Quaternary sediments

角洲陆地总面积约 41 698 km², 属于亚热带季风气候区, 气候温暖湿润, 受季风气候影响, 降雨量大, 季节性强, 年平均气温 22.4 °C [16]。在三角洲平原区以第四系松散沉积层的孔隙水为主, 基底承压含水层岩性以中粗砂及卵砾石为主, 主要补

给来源为大气降水和地表水 [17]。第四纪以来珠江三角洲的形成和演化在很大程度上受一系列沉积地质事件的控制, 包括大规模海侵和海退, 该地区地层的演化受河流沉积和海相沉积作用交替控制 [8, 15]。珠江三角洲的第四纪沉积物主要由两套

陆相层序和两套海相层序组成^[18]。在晚更新世最后一次海侵(MIS 5)之前, 陆相层序T2沿着许多古河谷沉积分布, 其岩性主要为河谷砂砾层。在末次间冰期(MIS 5)海平面高水位期间的沿海海洋条件下, 海相层序M2广泛分布于除东江三角洲盆地和北部的顶点之外的区域, 岩性主要为淤泥、黏土和细砂^[18-19]。末次冰期(MIS 4-2)期间海平面下降, 海相层序M2上半部分风化。同时, 沿古河道沉积了一层冲积砂层, 与风化黏土共同构成T1。全新世早期海平面快速上升, 海相层序M1在东江三角洲盆地广泛沉积, 其岩性主要为灰色黏土和淤泥, 带有黏土质砂夹层。M1和M2是弱透水体, 在珠江三角第四纪地层中占主要地位^[9, 13]。T1受上覆全新世海相沉积物的限制, 不是一个连续的含水层。T2含水层在珠江三角洲地区分布广泛, 地下水流量为 $21 \sim 1\,622 \text{ m}^3/\text{d}$, 是珠江三角洲的主要第四系含水层^[20]。

末次冰期许多地区缺失沿古河道沉积的冲积砂层^[13]。ZK01钻孔缺少陆相层序T1, 揭露的地层有弱透水体海相层序M1、海相层序M2、第四系承压含水层T2(图3)。钻孔的岩性主要为砾砂、粗砂、细砂和黏土, 陆相层序T2(44.29 ~ 60.00

m)由黄灰色含砾粗砂组成, 属于末次冰期河道相沉积, 海相层序M2(30.13 ~ 44.29 m)主要为浅黄灰色、灰色细砂、淤泥和黏土, 海相层序M1(2.03 ~ 30.13 m)以深灰色软淤泥和黏土及细砂为特征。

2 样品采集与处理

2.1 沉积物采集

于2019年11月在中山市民众镇开展钻探工作, 钻取ZK01钻孔, 总深度约60 m。采集沉积物样品, 直径约10 cm, 长约20 cm。沉积物主要为黏土和粉质黏土。所采沉积物样品均去掉岩芯外围约1 cm沉积物后, 先用保鲜膜封装, 再装入自封样品袋中, 并立即将样品送实验室冷藏保存。为保证精度, 采样间隔约0.5 ~ 1.0 m, 共计采集原状沉积物样品41个。

2.2 孔隙水提取与分析

常用的孔隙水溶液原位提取方法包括吸气引液法、渗析法, 非原位提取方法有离心法、压榨法、浸提法、真空蒸馏^[21]。弱透水体主要由黏土组成, 渗透性较差, 传统的原位提取方法难以满足测试要求^[4], 而在非原位提取方法中, 压榨法具有操作简单, 提取水量大, 使用范围广等优点。本研究采用土壤压榨仪提取黏性土中的孔隙水。由于不同深度沉积物含水量差异性, 不同黏性土样收集的水量约为30 ~ 120 mL, 可以满足测试分析需求, 获得的孔隙水经 $0.45 \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤后冷藏保存。

提取孔隙水样品后, 现场用YSI EC300A水质分析仪现场测定电导率(EC)、矿化度(TDS)和盐度(SAL), 用意大利HI98121笔式测量仪测定pH值, 用滴定法测定(Hach数字滴定器)碱度。然后, 在中山大学环境科学与工程学院实验室, 对孔隙水样品经 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜过滤, 再用离子色谱仪(Thermo Fisher Scientific公司的Dionex ICS-900)测定其主量离子(K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 Br^-)。

3 孔隙水化学特征

孔隙水中主要离子有 Cl^- 、 Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 K^+ 、 HCO_3^- 、 NH_4^+ 、 Br^- 等, 主要阳离子和阴离子平均浓度顺序分别为 $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+$, $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{Br}^-$ 。钻孔各深度的孔隙水中 Cl^- 和 Na^+ 浓度最高, Piper三线图显示该研究地点孔隙水水化学类型基本为Cl-Na型, 与海水

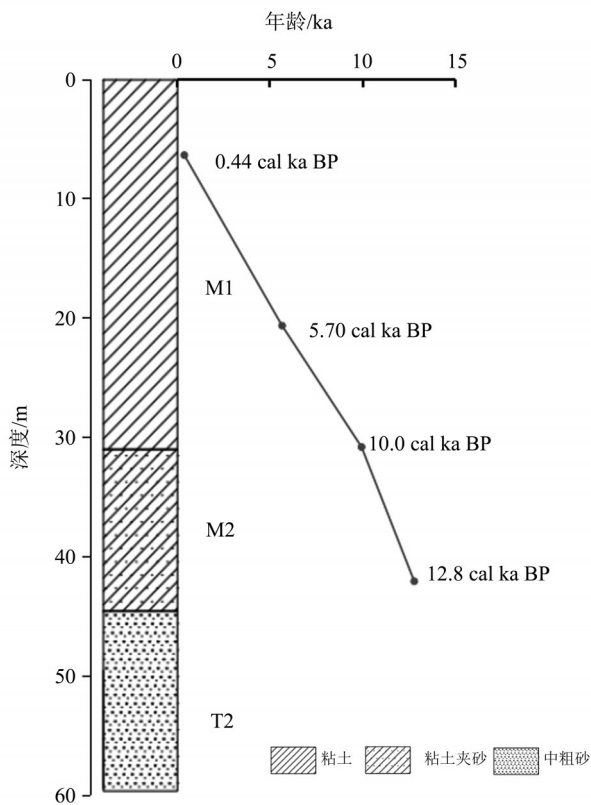


图3 ZK01钻孔岩心柱状图和地层测年数据

Fig. 3 Profile of core ZK01 marked with sedimentation ages

特征较为相似。此外,珠江三角洲孔隙水中 NH_4^+ 浓度较高,范围为 $3.62 \sim 99.69 \text{ mg/L}$,样品孔隙水中 NH_4^+ 平均浓度为 67.5 mg/L ,高于我国其他沿海三角洲地区。样品孔隙水主要化学组分随深度变化见图4。TDS随着深度增加而变大,范围为 $4.42 \sim 30.47 \text{ g/L}$,属于咸水(TDS为 $3 \sim 10 \text{ g/L}$)。

Cl^- 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Br^- 随深度的变化趋势与TDS相似,约 20 m 深度处达到最大值。 NH_4^+ 首先随着深度逐渐增加,在约 16 m 达到最大值,然后稍微下降并保持稳定。 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 垂向上也表现出随深度变大的趋势,但在同一深度处其离子质量浓度波动较大。 Cl^- 是孔隙水中含量最高的化学组分,垂

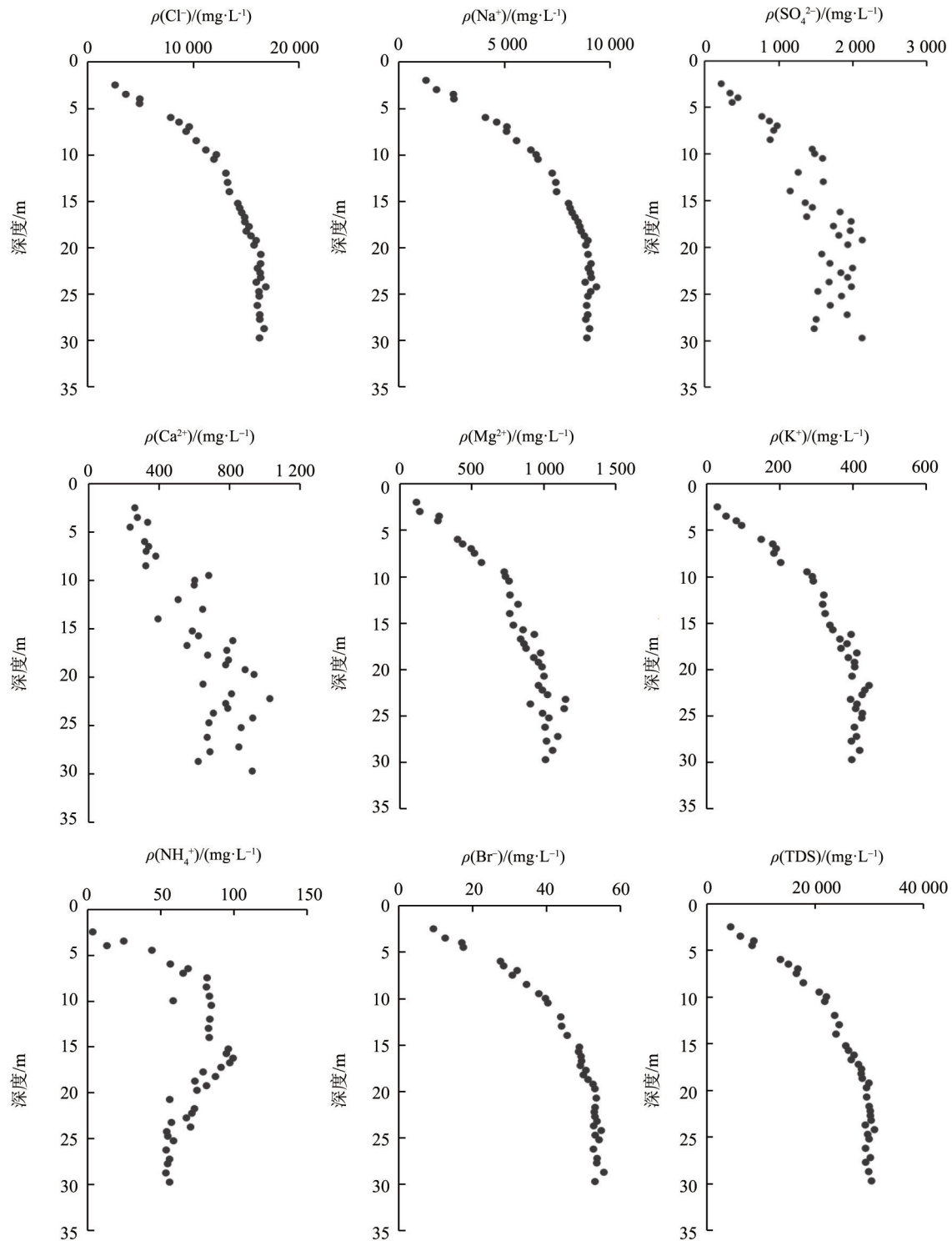


图4 主要离子浓度剖面

Fig. 4 Major ion concentration profiles

向上与 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Br^- 等离子组分呈显著相关, 其线性相关系数均达到0.970以上, 表明这些化学组分很可能具有相似的成因。

4 讨论

4.1 孔隙水盐度来源

Cl和Br是物理性质相近的卤族元素, 同时存在于海水中, Cl/Br比值是海水的特征系数^[22]。通常海水的Cl/Br \approx 300, 残余海水的Br比较集中, 其

Cl/Br $>$ 300。如果残余海水的Cl/Br=400~443, 则代表沿海地区为干旱气候或有石膏、硬石膏的溶解; Cl/Br=443~1100, 则可能源于石盐溶解^[23]。ZK01钻孔孔隙水的平均Cl/Br=299, 与标准海水Cl/Br系数300较为接近。从图5可以看出, 钻孔各深度孔隙水Cl/Br在300附近上下波动, 且该区域孔隙水中Cl/Br与Cl⁻浓度不存在显著关系^[24], 说明蒸发岩溶解不是造成孔隙水高盐度的原因^[22], 孔隙水很可能来源于标准海水。

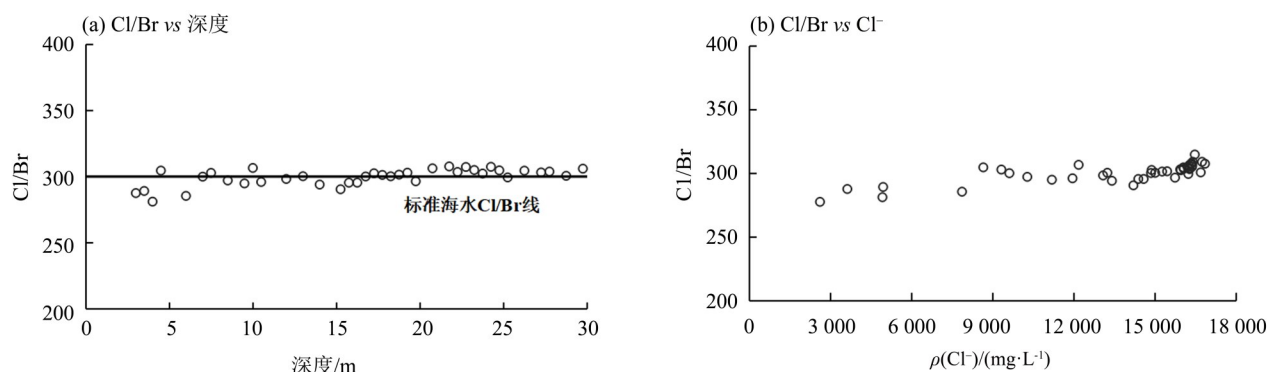


图5 孔隙水Cl/Br随深度和Cl⁻浓度变化图

Fig. 5 Variation of Cl/Br in pore water with depth and Cl⁻ concentration

$\gamma(\text{Na}/\text{Cl})$ 被称为地下水成因系数, 可用来表征地下水中钠的富集和消耗过程, 标准海水的该系数一般为0.85^[22]。如果孔隙水中的 Na^+ 与沉积物颗粒表面的 Ca^{2+} 产生阳离子交换, 则孔隙水中 Na^+ 含量下降, $\gamma(\text{Na}/\text{Cl})$ 会变小。如果孔隙水在形成过程中发生溶滤作用, 则 $\gamma(\text{Na}/\text{Cl})$ 系数接近于1。该钻孔各深度孔隙水 $\gamma(\text{Na}/\text{Cl})$ 的范围为0.76~0.87(表1), 与标准海水的 $\gamma(\text{Na}/\text{Cl})$ 系数平均值0.85相当, 表明孔隙水为海相沉积水。

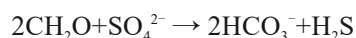
Gibbs通过对大量雨水、河水、湖水及海水化学组分的分析, 绘制Gibbs半对数坐标图来定性分析大气降水、岩石风化水解及蒸发结晶沉淀3种化学过程对地下水的影响^[25]。将39个孔隙水样品数据投绘到TDS与 $\text{Na}^+(\text{Na}^++\text{Ca}^{2+})$ 、 $\text{Cl}^-(\text{Cl}^++\text{HCO}_3^-)$ 关系图上, 结果显示所有样品分布在Gibbs图上的海水区附近(图6), 主要受高矿化度海水的影响, 与上述离子比例系数分析的结果一致。

4.2 水-岩交互作用

在孔隙水演化过程中, 水-岩交互作用常常控制弱透水层溶质运移, 进而对相邻含水层地下水化学造成影响。由于不同条件下形成的地下水, 其离子比例系数在数值上有着明显的差异, 因此不同组分之间的含量比例系数可以用来解释地下

水化学组分演化过程^[22]。Cl不参与地下水水化学反应和水岩交互作用, 常作为保守示踪剂量化海水入侵程度^[26]。本文在分析Cl/离子质量浓度比的基础上, 结合矿物饱和指数来探讨孔隙水演化过程中的地球化学反应。

1) 硫酸盐还原作用。如图7所示, 大多数孔隙水样品落在地下水-海水混合线的下方, 总体表现出衰减特征。在大多数情况下, 硫酸盐消耗可归因于硫酸盐还原, 而在某些情况下也可能受石膏沉淀的影响。珠江三角洲第四系沉积物中丰富的沉积有机碳和含水层中的溶解有机碳以及负的氧化还原电位, 与硫酸盐还原一致^[27-30]。弱透水层中硫酸盐还原的化学反应为



珠江三角洲沉积物中发现了丰富的赤铁矿、磁铁矿、褐铁矿和钛铁矿等铁氧化物^[28], 硫酸盐的还原产物 H_2S 可与这些物质结合, 从而进一步消耗 SO_4^{2-} , 造成 SO_4^{2-} 相对于地下水-海水混合线表现出衰减的特征。此外, 石膏沉淀作用也会消耗 SO_4^{2-} , 可通过计算石膏的饱和指数(SI)来检查石膏沉淀的可能性。SI=0时, 矿物达到溶解平衡状态; SI<0时, 矿物处于非饱和状态; SI>0时, 矿物在溶液中处于饱和状态。利用水文地球化学模

表 1 孔隙水水文地球化学参数及矿物饱和指数¹⁾
Table 1 Hydrogeochemical parameters and mineral saturation index the pore water

深度/m	Cl/Br	$\gamma(\text{Na/Cl})$	$\gamma(\text{Ca/Cl})$	$\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$	$\text{Cl}^-/\text{NH}_4^+$	Cl/K	SI_{cal}	SI_{dolo}	SI_{gyp}
2.5	277.40	0.77	0.09	0.09	723.68	87.91	0.54	1.08	-1.23
3.5	287.51	0.76	0.07	0.10	146.15	67.57	0.17	0.41	-1.10
4.0	289.12	0.81	0.06	0.09	370.78	60.66	0.68	1.64	-1.03
4.5	281.05	0.82	0.04	0.08	111.76	51.21	0.52	1.45	-1.25
6.0	285.40	0.80	0.04	0.10	138.85	52.55	0.59	1.66	-0.96
6.5	304.54	0.83	0.04	0.10	125.82	47.74	0.98	2.44	-0.91
7.0	299.94	0.82	0.03	0.10	146.99	50.48	0.65	1.86	-0.91
7.5	302.80	0.84	0.04	0.10	113.99	50.51	0.73	1.93	-0.87
8.5	297.06	0.84	0.03	0.09	126.39	50.66	0.39	1.41	-0.99
9.5	294.82	0.86	0.05	0.13	134.23	56.02	0.67	1.60	-0.50
10.0	306.53	0.82	0.04	0.12	207.81	50.23	0.53	1.49	-0.57
10.5	295.92	0.85	0.04	0.13	141.18	43.45	0.61	1.65	-0.55
12.0	298.20	0.86	0.03	0.10	156.39	40.78	0.28	1.13	-0.74
13.0	300.28	0.87	0.04	0.12	160.01	41.65	0.47	1.43	-0.55
14.0	293.97	0.86	0.03	0.09	161.09	41.34	0.45	1.57	-0.89
15.3	290.41	0.87	0.04	0.10	147.49	42.08	0.35	1.22	-0.67
15.8	295.39	0.87	0.04	0.10	151.48	41.64	0.57	1.66	-0.63
16.3	295.41	0.87	0.05	0.13	146.47	36.87	1.32	3.09	-0.44
16.8	300.09	0.87	0.03	0.09	152.66	40.71	0.61	1.79	-0.70
17.3	302.49	0.88	0.05	0.13	162.90	38.72	0.43	1.28	-0.42
17.8	301.25	0.87	0.04	0.11	193.06	41.50	0.73	1.96	-0.54
18.3	300.22	0.89	0.05	0.13	171.54	36.51	0.35	1.19	-0.43
18.8	301.46	0.88	0.04	0.12	210.31	39.84	0.81	2.08	-0.47
19.3	302.96	0.87	0.05	0.13	195.82	39.37	0.46	1.35	-0.36
19.8	296.44	0.87	0.05	0.12	210.21	38.84	0.77	1.95	-0.38
20.8	306.24	0.84	0.04	0.10	291.26	41.16	0.38	1.33	-0.61
21.8	307.68	0.86	0.04	0.10	223.63	36.80	0.65	1.77	-0.50
22.3	303.48	0.86	0.06	0.12	225.07	37.12	0.65	1.67	-0.34
22.8	307.27	0.86	0.04	0.11	241.37	38.35	0.75	2.01	-0.48
23.3	304.98	0.86	0.04	0.12	285.11	41.55	0.48	1.52	-0.47
23.8	302.28	0.85	0.04	0.11	226.34	38.78	0.55	1.60	-0.54
24.3	307.40	0.86	0.05	0.12	310.93	41.31	0.62	1.71	-0.40
24.8	304.70	0.86	0.04	0.09	294.95	38.02	0.34	1.24	-0.61
25.3	299.37	0.85	0.05	0.11	275.92	38.24	0.38	1.22	-0.44
26.3	304.49	0.85	0.04	0.11	298.13	39.68	0.43	1.43	-0.57
27.3	303.16	0.85	0.05	0.12	290.06	39.69	0.62	1.73	-0.43
27.8	303.79	0.84	0.04	0.09	297.03	41.09	0.48	1.53	-0.61
28.8	300.59	0.83	0.03	0.09	311.17	39.86	0.27	1.17	-0.67
29.8	306.00	0.84	0.05	0.13	289.53	40.93	0.95	2.33	-0.35

1) SI_{cal} 、 SI_{dolo} 、 SI_{gyp} 分别为方解石、白云石、石膏的饱和指数。

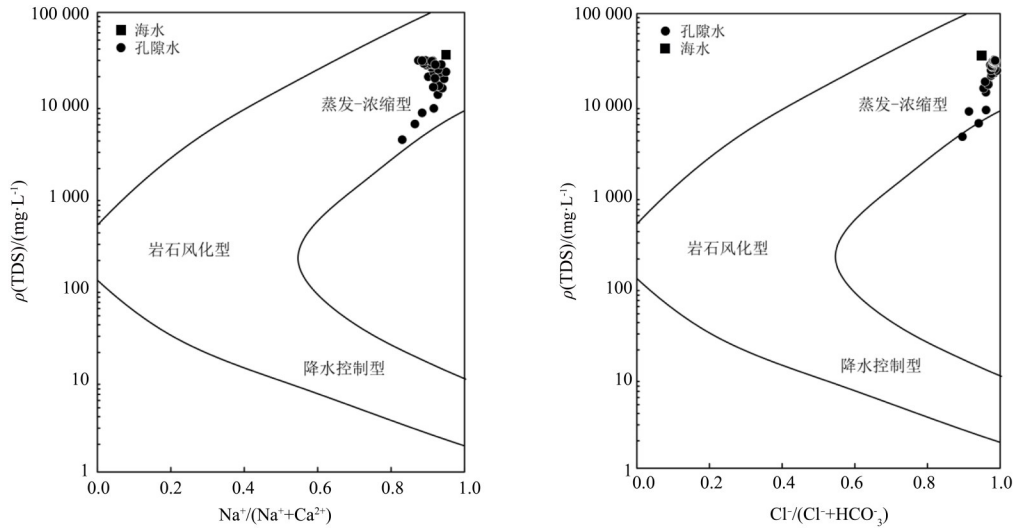


图 6 孔隙水 TDS 与 $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ 、 $\text{Cl}^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$ 关系图

Fig. 6 Relationship of TDS vs $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ and TDS vs $\text{Cl}^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$ in the pore water

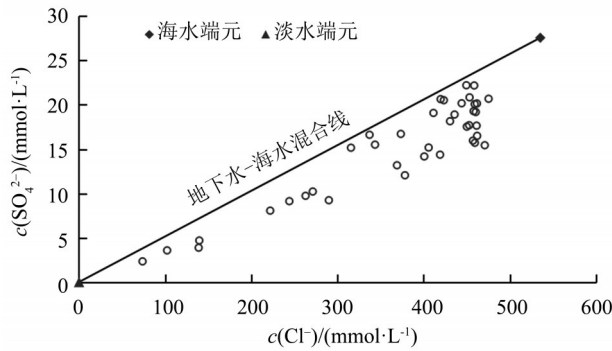


图 7 弱透水层孔隙水 $\text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-}$ 关系图

Fig. 7 Relationship between Cl^- and SO_4^{2-} of the pore water

拟软件 PHREEQC 计算方解石、白云石、石膏的饱和指数(表 1), 各个深度孔隙水中石膏的饱和指数介于 $-1.25 \sim -0.34$ 之间, 孔隙水中石膏还未达到饱和, 表明石膏沉淀不是导致 SO_4^{2-} 亏损的原因。白云石的饱和指数介于 $0.41 \sim 3.09$ 之间, 方解石的饱和指数介于 $0.17 \sim 1.32$ 之间, 这可能是硫酸盐还原作用产生的 HCO_3^- 使得孔隙水中方解石、白云石处于饱和状态。

2) 阳离子交替吸附作用。弱透水层主要由黏性土组成, 研究区附近钻孔沉积物矿物组分测试结果显示, 钻孔沉积物主要由石英、伊利石、高岭石、长石、云母等组成^[20]。黏性土中大量黏土矿物的存在可能会吸附孔隙水中某些阳离子, 从而改变地下水的化学成分。由图 8 发现, $\gamma(\text{Ca}/\text{Cl})$ 与 $\gamma(\text{Na}/\text{Cl})$ 在 $0 \sim 12 \text{ m}$ 深度范围内呈现相反的变化趋势, 说明下部盐度较高的孔隙水在向上扩散的过程中, 孔隙水中浓度较高的 Na^+ 可能与沉积物中吸附的 Ca^{2+} 发生了阳离子交替吸附作用, 从而造

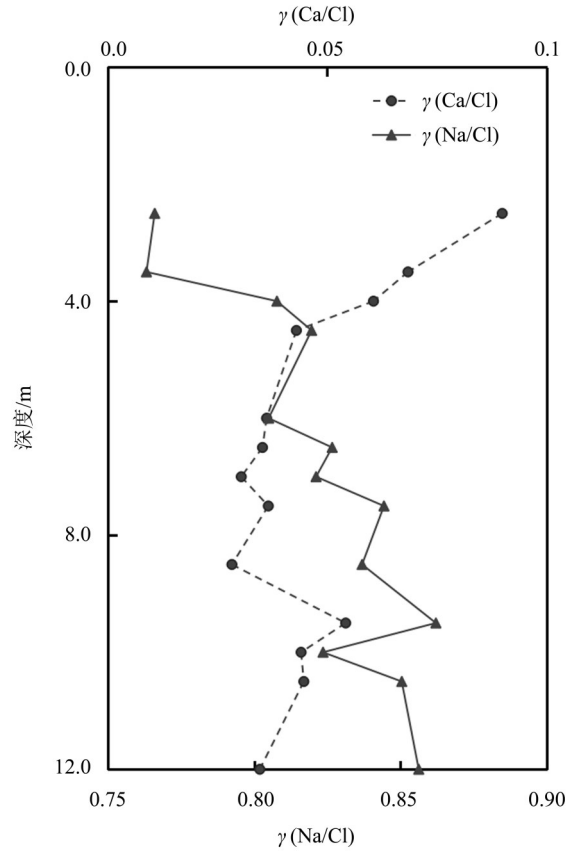


图 8 $\gamma(\text{Ca}/\text{Cl})$ 与 $\gamma(\text{Na}/\text{Cl})$ 垂向变化曲线

Fig. 8 Vertical variation curves of $\gamma(\text{Ca}/\text{Cl})$ and $\gamma(\text{Na}/\text{Cl})$

成了 Na^+ 的亏损和 Ca^{2+} 的富集。常用 $[(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) - (\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-)]$ 与 $[(\text{Na}^+ + \text{K}^+) - \text{Cl}^-]$ 关系图表征阳离子交替吸附作用^[31]。如图 9 所示, 两个参数之间存在线性关系。氯碱指数可以反映阳离子交换的方向, CAI-1 和 CAI-2 均为正数(图 10)^[31], 表明 $\text{Na}-\text{Ca}$ 阳离子交替吸附作用是 $\gamma(\text{Ca}/\text{Cl})$ 与 $\gamma(\text{Na}/\text{Cl})$

(Na/Cl)垂向变化趋势相反的主要原因。研究区第四纪弱透水层沉积物表面吸附有大量 NH_4^+ [12, 20], 全新世海水中亲和力较强的阳离子可与黏土表面吸附的 NH_4^+ 交换。孔隙水的 $\text{Cl}^-/\text{NH}_4^+$ 呈现随深度增加而上升的趋势(表 1), 表明溶质垂向输送过程中存在 NH_4^+ 富集作用。前人研究发现珠江三角洲地区底部承压含水层中存在 Mg^{2+} 与 NH_4^+ 的交换过程 [27]。孔隙水中 NH_4^+ 浓度在深度约 16 m 处达到最大值, 16 m 以下会略微下降并保持稳定。使用皮尔逊相关分析来探讨 0~16 m 深度范围内 NH_4^+ 的交替吸附作用, NH_4^+ 浓度与 Mg^{2+} 的 Delta 值呈负相关关系 ($r = -0.79$), 表明弱透水层中存在 Mg^{2+} - NH_4^+ 阳离子交换作用。 Cl/K 质量浓度比在 10.5 m 深度以下变化不大, 主要受海水混合作用影响, 10.5 m 以浅, Cl/K 质量浓度比逐渐变大, 这可能

是受到黏性土吸附作用的控制 [4], 造成 K^+ 在孔隙水的演化过程中亏损。

4.3 孔隙水运移模拟

在分析孔隙水水化学特征、盐度来源、主要水-岩相互作用的基础上, 采用美国地质调查局开发的水文地球化学模拟软件 PHREEQC [32] 模拟弱透水层孔隙水溶质运移, 结合 ^{14}C 测年数据和弱透水层沉积环境的变化, 建立了全新世以来孔隙水的 Cl^- 一维溶质运移模型, 进一步探讨孔隙水的演变过程。

4.3.1 基本原理 地下水溶质迁移包括两个主要过程: 扩散(diffusion)是水中溶解的离子从高浓度区向低浓度区迁移的过程。对流(advection)是水中溶质随地下水流运动的过程。基于质量守恒定律, 得到饱和多孔介质一维垂向溶质运移方程 [33]

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(\theta D \frac{\partial C}{\partial z} \right) - \frac{\partial (v\theta C)}{\partial z} = \theta \frac{\partial C}{\partial t}, \quad (1)$$

式中 C 为孔隙水溶质的质量浓度 (mg/L), t 为溶质运移时间变量 (a), v 为平均孔隙水流速 (m/s), z 为溶质运移的距离变量 (m), θ 为多孔介质的孔隙度, D 为溶质运移的水动力弥散系数 (m^2/s)。其中, $D = \alpha v + D_e$, D_e 为有效扩散系数 (m^2/s), α 为动力弥散度 (m); $v = q/n_e$, q 为达西速度 (m/s), n_e 为有效孔隙度。该方程可用来描述珠江三角洲孔隙水中 Cl^- 的垂向运移过程。

4.3.2 边界条件及参数设置 珠江三角洲弱透水层孔隙水中 Cl^- 的垂向分布是长期复杂作用过程的结果, 包括对流和弥散、海平面和海岸线的变化、沉积作用等过程, 在建模过程中做适当简化以获得溶质时间和空间上的分布规律。假设弱透水层和含水层为均质各向同性; 对流遵循达西定律, 没有起始水力梯度; 地下水溶质横向运移忽略不计 [34]; 沉积速率在不同沉积环境下保持稳定。

PHREEQC 数值模型采用显式有限差分算法对一维对流弥散方程进行求解, 总共模拟了 450 个 0.1 m 长的单元, 以代表研究区 0~45 m 深的区域, 其中地下水的平均线速度可通过单元长度和时间步长定义。模型模拟的沉积剖面为 0~45 m 深度范围内的弱透水层 M1、M2 和含水层 T2, 较年轻海相层序 M1 大约 10 ka BP 时开始沉积 [34]。结合地层年龄和模拟结果, 10 ka BP 对应钻孔深度约 31.3 m, 6 ka BP 海平面上升至稳定阶段, 对应钻孔深度约 20.0 m, 大约在 0.3 ka BP 时, 古海岸线经过钻孔位置, 对应钻孔深度约 4.0 m 变为陆相层序环境。模拟总共分为 3 个阶段, 分别为海相沉积阶段(I)、

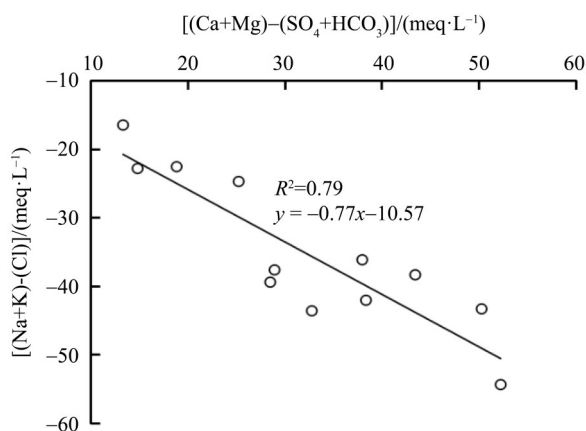


图 9 (Ca+Mg)-(SO₄+HCO₃)与(Na+K)-Cl 关系图
Fig. 9 Relationship between (Ca+Mg)-(SO₄+HCO₃) and (Na+K)-Cl

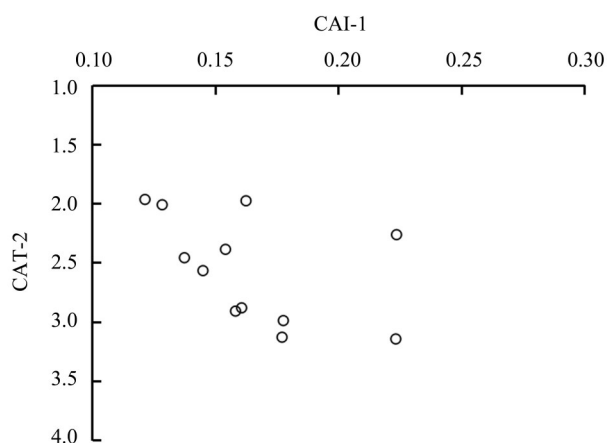


图 10 CAI-1 与 CAI-2 关系图
Fig. 10 Relationship between CAI-1 and CAI-2

海洋-海湾过渡阶段(II)和陆相沉积阶段(III)。通过在 PHREEQC 软件中增加模型的单元数来模拟不同阶段沉积过程, 单位时间内模型增加单元个数来表示不同阶段的沉积速率, 沉积速率可由沉积厚度与沉积时间计算得到。受全新世早期海平面上升影响, 可假定当 M1 刚开始沉积时, 下覆地层 M2、T2 单元 Cl⁻ 浓度恒定, 理论上下覆地层 Cl⁻ 浓度应设置为标准海水边界 (19 000 mg/L) [35], 但前人研究发现珠江三角洲多数地区盐度与标准海水存在差异 [9], 下覆地层单元 Cl⁻ 初始值设定为 16 400 mg/L, 由 20.0 m 以下孔隙水 Cl⁻ 浓度平均值获得。模型下边界设定在下部含水层 T2 定浓度边界, 模型上边界设定在沉积物 M1-水界面, 上边界是移动速率等于沉积速率的移动边界。分 3 种情况考

虑, 10~6 ka BP 时海平面快速上升, 钻孔位置处于海相沉积环境, 上边界设定为定浓度边界; 6~0.3 ka BP 时, 全新世海侵达到最大, 古珠江三角洲的大部分地区以河口的形式存在, 海相沉积 M1 上面可能是河水与海水的混合物 [8], 由于珠江三角洲水系沉积物的增加, 研究区海水变浅, 海岸线逐渐向海移动, 上边界沉积物-水界面 Cl⁻ 浓度应该低于海岸的海水浓度, 假设此阶段内弱透水层 M1 沉积速率保持稳定, 上边界 Cl⁻ 浓度随时间线性降低 [8], 0.3 ka BP 时上边界 Cl⁻ 浓度由测量值获得; 0.3 ka BP~至今, 此时钻孔位置所处环境为陆相沉积, 上边界设置为现代大气降水淡水边界 100 mg/L [10], 设置溶质运移参数 $D_e=6.0\times 10^{-11}$ m²/s, 其他条件设置参见表 2。

表 2 ZK01 钻孔参数和边界 Cl⁻ 质量浓度设定

Table 2 Parameter and boundary condition setting for core ZK01

深度/m	运移时间/ka BP	上边界/(mg·L ⁻¹)	下边界/(mg·L ⁻¹)	M1 沉积环境
45.0~31.3	13.3~10.0	16 400		-
45.0~20.0	10.0~6.0	16 400	16 400	海相阶段
45.0~4.0	6.0~0.3	16 400-(6-T)×1 560		海陆过渡相阶段
45.0~0.0	0.3~0	100		陆相阶段

研究区含水层的孔隙度设定为 0.3, 弱透水层的孔隙度设定为 0.55 [13]。珠江三角洲弱透水层的有效扩散系数 D_e 估计在 $(2.0\sim 20.0)\times 10^{-11}$ m²/s [9, 34], 模型中 D_e 在前人研究基础上经多次数值模拟, 采用模型校正的方式确定。

4.3.3 模拟结果与分析 1) 扩散是黏性土层孔隙水溶质运移的主要机制 [5, 9-10], 模拟过程中首先设置孔隙水速度 $v=0$ cm/a, 仅考虑孔隙水溶质迁移过程中的扩散作用。 D_e 是控制溶质运移过程的重要参数, 不同取值可能造成模拟结果不唯一性。为确定该钻孔弱透水层 D_e , 选取了不同的 D_e , 使用 PHREEQC 软件进行多次数值模拟, 模拟结果如图 11 所示, 当 $D_e=6.0\times 10^{-11}$ m²/s, 模拟结果与 Cl⁻ 实测剖面拟合较好。当 D_e 减少时, 13~27 m 深度范围内的 Cl⁻ 浓度被高估, 当 D_e 变大时, 溶质扩散速度增加, 13~27 m 深度范围内的 Cl⁻ 浓度趋于减少。

2) 对流也是溶质迁移的重要过程, 潜水与承压含水层水头的差异使得弱透水层中产生垂向水

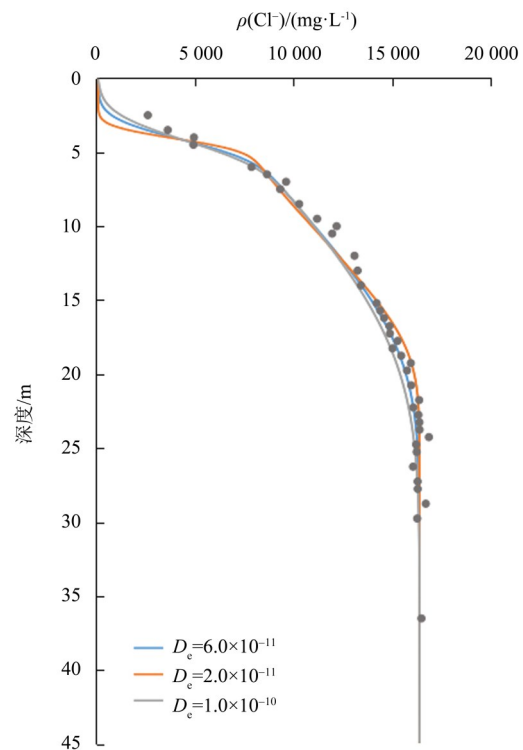


图 11 模拟结果对 D_e 的敏感度分析

Fig. 11 Sensitivity analysis of simulation results to effective diffusion coefficient D_e

力梯度。珠江三角洲弱透水层中孔隙水速度向下,不同深度孔隙水速度 $v=0.03 \sim 0.18 \text{ cm/a}$ [20]。模拟过程中适当扩大孔隙水速度范围,更能反映出垂向对流对溶质运移过程的影响。弱透水层的动力弥散度设置为 0.05 m [35]。如图 12 所示,在孔隙水速度较低时,模拟剖面与实测数据拟合度较好。当地下水流速较大时,孔隙水中 Cl^- 浓度被低估,表明珠江三角洲地区弱透水层溶质运移主要受扩散作用影响。

3) 为了测试沉积作用对模拟结果的影响,模型在不考虑沉积作用情况运行,上边界在整个模拟期间都固定在 0 m 处的 M1 表面。模拟结果显示,在固定上边界的情况下,模型曲线偏离 Cl^- 实测剖面,模型明显高估了弱透水层 M1 中 Cl^- 浓度(图 13)。表明在沉积过程中,海水中 Cl^- 浓度是降低的,因为当海平面达到稳定后, M1 沉积环境为海洋到海湾过渡阶段,海水会受到珠江水系的影响。该剖面模拟结果表明沉积作用对于沿海弱透水层溶质运移的研究具有重要意义。

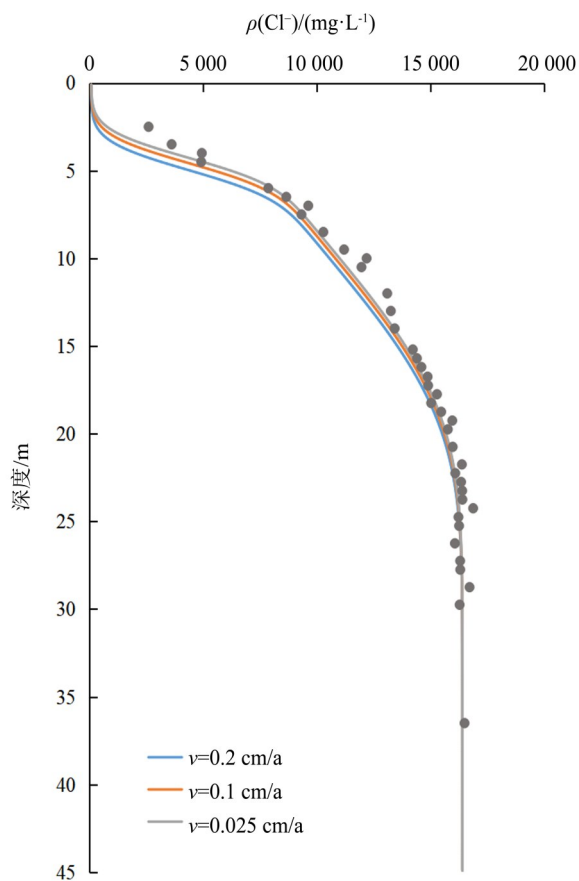


图 12 地下水流速对模拟结果的影响

Fig. 12 Influence of groundwater velocity on simulation results

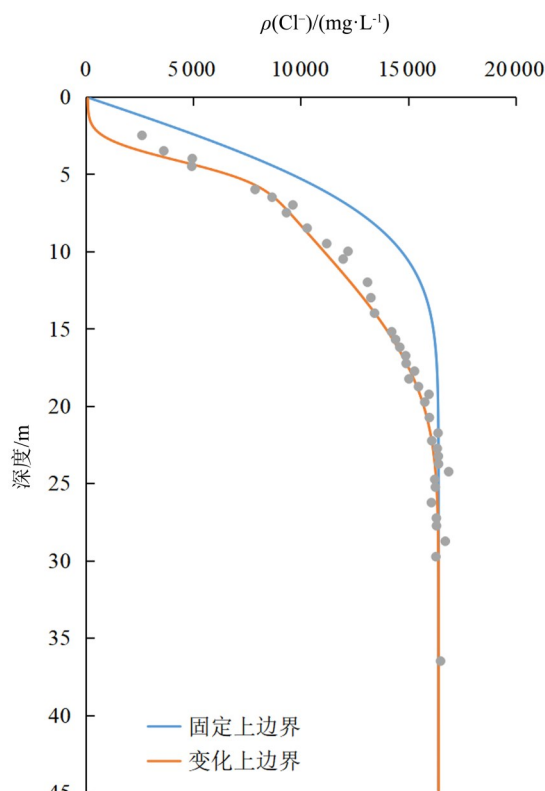


图 13 沉积环境对模拟结果的影响

Fig. 13 Influence of sedimentary environment on simulation results

5 结论

1) 研究区弱透水层孔隙水 TDS 较高,属于咸水,水化学类型为 Cl-Na 型。阳离子平均浓度呈 $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+$ 的关系,阴离子浓度具有 $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{Br}^-$ 的特点。孔隙水 TDS 与主要离子组分之间相关性系数较高,并随着深度增加而变大,约 20 m 深度处达到最大值。

2) 基于特征离子比和 Gibbs 图对孔隙水成因进行了分析。 Cl/Br 系数与标准海水接近,且 Cl/Br 比值与 Cl^- 不存在显著关系,孔隙水高盐度主要来源于海水。 $\gamma(\text{Na/Cl})$ 系数和 Gibbs 图分析表明孔隙水为海相沉积水,受到高矿化度海水的影响。

3) 基于 PHREEQC 软件使用显式有限差分算法,建立了全新世以来弱透水层 Cl^- 的一维溶质运移模型,模拟结果表明该区域弱透水层中存在垂向上的扩散作用,沉积作用对于弱透水层溶质运移过程具有重要影响。孔隙水中 SO_4^{2-} 在演化过程中受硫酸盐还原作用的控制,浅层 $0 \sim 12 \text{ m}$ 孔隙水中 Na^+ 、 Ca^{2+} 存在阳离子交替吸附作用, $0 \sim 16 \text{ m}$ 深度范围内 NH_4^+ 主要与 Mg^{2+} 发生交换作用, K^+ 在孔隙水演化过程中受混合作用和吸附作用控制。

4) 本次研究初步探讨了珠江三角洲第四纪弱透水层孔隙水盐度来源与演化,并成功将水文地球化学软件 PHREEQC 应用于该区域垂向的溶质运移模拟。在此基础上,建议今后研究中进一步考虑

弱透水层的反应运移模拟,以更明确弱透水层的水文地球化学反应对溶质运移的影响,并精确地量化海岸带弱透水层对相邻水体、水环境的影响。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 刘彦,龚绪龙,李进,等.苏北海岸带浅部弱透水层孔隙水咸化过程[J].水资源与水工程学报,2021,32(1):57-62.
- [3] 汤鸣皋,王亨君.岩土孔隙溶液成分研究的意义及应用探讨[J].勘察科学技术,1986(5):1-6.
- [4] 李静,梁杏,毛绪美,等.水化学揭示的弱透水层孔隙水演化特征及其古气候指示意义[J].地球科学(中国地质大学学报),2012,37(3):612-620.
- [5] HENDRY M J, WASSENAAR L I. Controls on the distribution of major ions in pore waters of a thick surficial aquitard[J]. Water Resources Research, 2000, 36(2):503-513.
- [6] LI J, LIANG X, IN M, et al. Geochemical signature of aquitard pore water and its paleo-environment implications in Caofeidian Harbor, China [J]. Geochemical Journal, 2013, 47(1):37-50.
- [7] LIU Y, MA T, CHEN J, et al. Contribution of clay-aquitard to aquifer iron concentrations and water quality[J]. Science of the Total Environment, 2020, 741:1-11.
- [8] KUANG X X, JIAO J J, LIU K. Numerical studies of vertical Cl^- , δ^2H and $\delta^{18}O$ profiles in the aquifer-aquitard system in the Pearl River Delta, China[J]. Hydrological Processes, 2015, 29(19):4199-4209.
- [9] KUANG X X, JIAO J J, WANG Y. Chloride as tracer of solute transport in the aquifer-aquitard system in the Pearl River Delta, China [J]. Hydrogeology Journal, 2016, 24(5):1121-1132.
- [10] 葛勤.沿海地区弱透水层孔隙水水化学形成与演化——以苏北平原为例[D].武汉:中国地质大学,2018.
- [11] HAN D M, CAO G L, CURRELL M J, et al. Groundwater salinization and flushing during glacial-interglacial cycles: Insights from aquitard porewater tracer profiles in the North China plain[J]. Water Resources Research, 2020, 56(11):1-23.
- [12] 王亚,焦赳赳,陈建耀.珠江三角洲第四纪各地层生成与存储天然铵能力的探讨与对比[J].生态环境学报,2013,22(12):1909-1915.
- [13] JIAO J J, WANG Y, CHERRY J A, et al. Abnormally high ammonium of natural origin in a coastal aquifer-aquitard system in the Pearl River Delta, China [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(19):7470-7475.
- [14] WANG Y, JIAO J J, CHERRY J A, et al. Contribution of the aquitard to the regional groundwater hydrochemistry of the underlying confined aquifer in the Pearl River Delta, China[J]. Science of the Total Environment, 2013, 461:663-671.
- [15] ZONG Y Q, HUANG G, SWITZER A D, et al. An evolutionary model for the Holocene formation of the Pearl River delta, China[J]. The Holocene, 2009, 19(1):129-142.
- [16] 吕晓立,刘景涛,韩占涛,等.快速城镇化进程中珠江三角洲硝酸型地下水赋存特征及驱动因素[J].环境科学,2021,42(10):4761-4771.
- [17] 程焰,王亚,周永章,等.珠海市地下水系统中重金属和类金属污染状况与污染来源分析[J].矿物岩石地球化学通报,2019,38(3):595-603.
- [18] ZONG Y Q, YIM W W S, YU F, et al. Late Quaternary environmental changes in the Pearl River mouth region, China [J]. Quaternary International, 2009, 206(1/2):35-45.
- [19] WEI X, WU C Y. Holocene delta evolution and sequence stratigraphy of the Pearl River Delta in South China [J]. Science China Earth Sciences, 2011, 54(10):1523-1541.
- [20] WANG Y. Isotopic and hydrogeochemical studies of the coast aquifer-aquitard system in the Pearl River Delta, China[D]. Hong Kong: The University of Hong Kong, 2011.
- [21] 李静,梁杏,靳孟贵.低渗透介质孔隙溶液的提取及其应用综述[J].水文地质工程地质,2012,39(4):26-31.
- [22] 沈照理,等.水文地球化学基础[M].2版.北京:地质出版社,1999.

- [23] KWONG H T, JIAO J J, LIU K, et al. Geochemical signature of pore water from core samples and its implications on the origin of saline pore water in Cangzhou, North China Plain [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2015, 157: 143–152.
- [24] 陈毅. 白洋淀流域平原区地下水-孔隙水的水化学特征和水文地球化学过程[D]. 北京:中国地质大学(北京), 2018.
- [25] GIBBS R J. Mechanisms controlling world water chemistry[J]. *Science*, 1970, 170(3962): 1088–1090.
- [26] APPELO C A J, POSTMA D. *Geochemistry, groundwater and pollution*[M]. USA: CRC Press, 2004.
- [27] WANG Y, JIAO J J. Origin of groundwater salinity and hydrogeochemical processes in the confined Quaternary aquifer of the Pearl River Delta, China [J]. *Journal of Hydrology*, 2012, 438: 112–124.
- [28] 蓝先洪. 珠江三角洲晚第四纪沉积物的有机地球化学特征[J]. *热带海洋*, 1991(1): 13–20.
- [29] 支兵发. 珠江三角洲平原高铍地下水的形成演化[J]. *安全与环境工程*, 2015, 22(4): 1–9.
- [30] WANG Y, JIAO J J, CHERRY J A. Occurrence and geochemical behavior of arsenic in a coastal aquifer-aquitard system of the Pearl River Delta, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 427: 286–297.
- [31] 高宗军, 刘久潭, 李颖智, 等. 拉萨河谷地区孔隙地下水水化学特征及水文地球化学模拟[J]. *山东科技大学学报(自然科学版)*, 2020, 39(1): 1–10.
- [32] PARKHURST D L, APPELO C A J. Description of input and examples for PHREEQC version 3: A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations[R]. US Geological Survey, 2013.
- [33] ZHENG C M, BENNETT G D. *Applied contaminant transport modeling* [M]. New York: Wiley-Interscience, 2002.
- [34] WANG X S, JIAO J J, WANG Y, et al. Accumulation and transport of ammonium in aquitards in the Pearl River Delta (China) in the last 10 000 years: Conceptual and numerical models[J]. *Hydrogeology Journal*, 2013, 21(5): 961–976.
- [35] TIMMS W A, HENDRY M J. Quantifying the impact of cation exchange on long-term solute transport in a clay-rich aquitard [J]. *Journal of Hydrology*, 2007, 332(1/2): 110–122.

(责任编辑 秦社彩)