

海南岛滨海地区浅层地下水 Ca^{2+} 的 分布和阳离子交换分析

黄向青, 甘华阳, 何海军, 张顺枝, 潘毅

(国土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 510760)

摘要: 作为主要的地球化学要素, 地下水钙离子具有重要的水-岩作用意义。在环海南岛滨海地区进行了地下水潮周期连续取样和化学综合测试。分析表明: 受地下水交换和海水侵入的影响, 测井钙离子含量高低不一, 变化程度不等, 呈现波动性, 钙离子发生了一定的富集现象, 具有非保守性以及活跃性; 模拟提取了钙离子等的化学物种和矿物, 结果显示为 CaSO_4 、 CaHCO_3^+ 、 CaCO_3 、 CaOH^+ 、 CaHSO_4^+ 5种, 以游离态占绝对优势。带电粒子活度以游离态受到影响最大, 含钙矿物主要有硫酸盐类和碳酸盐类共5种, 海水侵入有促进前者溶解和后者饱和的效应; 以游离态阳离子相对含量为基础, 用统计方法分析阳离子竞争和数量的交换关系, 显示 $\text{Ca}-\text{Na}$ 交换为主, 随海水进退而具有相向可逆性。总体上, 交换的相对强度以东北部测井最大, 绝对强度以西南部和西北部测井最大。可见, 海南滨海地区虽然风化强烈、岩性松散, 但局部环境又存在差异, 受到陆区淡水和高矿化度海水的不同性质水体共同作用, 阳离子行为表现不一, 需要多加予以关注。

关键词: 滨海地区; 浅层地下水; 钙离子分布; 钙离子组分; 阳离子交换

中图分类号: P641.3

文献标识码: A

文章编号: 1672-643X(2017)04-0050-08

Distribution and cation exchange capacity of Ca^{2+} in shallow underground water in Hainan Island coastal area

HUANG Xiangqing, GAN Huayang, HE Haijun, ZHANG Shunzhi, PAN Yi

(Key Laboratory of Marine Mineral Resources of MLR, Guangzhou Marine Geological Survey, Guangzhou 510760, China)

Abstract: As an important geochemical element, cation Ca^{2+} has important significance in groundwater cycle and hydro-litho interaction especially in seashore zones. In order to understand Ca^{2+} behavior and variation in above zone, shallow groundwater sampling during tidal cycle and laboratory analysis was carried out around seashore of Hainan Island. The results show that the contents of calcium ion are different and fluctuates due to the influence of groundwater exchange and seawater intrusion, and the fluctuation of calcium ion occurs, which is non-conservative and active. The chemical species and minerals of calcium ion were drawn in the simulation, and results showed that CaSO_4 、 CaHCO_3^+ 、 CaCO_3 、 CaOH^+ 、 CaHSO_4^+ most occurred free. Charged particle activity is most affected by free state, and calcium-containing minerals are mainly composed of sulfate and carbonate. Seawater intrusion also caused lower activity of free Ca^{2+} and more dynamic in resolution-precipitation equilibrium. According to free Ca^{2+} and other free cations resulted from PHREEQC modeling, their linear statistics also indicated that $\text{Ca}-\text{Na}$ exchange was dominant and of anti-direction during sampling cycles. Generally, groundwater in northeastern parts of Hainan Island were of high relative cation exchange capacity (CEC) and southern and northwestern of high absolute CEC. It is concluded that the Ca^{2+} behavior and thus their indication should be paid further attention in southeastern China land-sea transition immediate zone because of seawater intrusion.

Key words: shoreline zone; shallow groundwater; Ca^{2+} distribution; Ca^{2+} species; cation exchange

收稿日期: 2017-02-20; 修回日期: 2017-03-24

基金项目: 中国地质调查局“我国重点海岸带滨海环境地质调查与评价”(1212010914020)

作者简介: 黄向青(1964-), 女, 广东郁南人, 硕士, 高级工程师, 从事近岸海洋地质环境研究。

海南岛是华南西部热带火山成因的岛屿,大部分被岩浆岩所覆盖,第四系广布,化学类型以硅酸盐和硅酸盐碎屑岩类为主^[1]。沿海地层多为粉砂、粗砂、黏土、黏土夹砂互层,岩性较为松散,常受到海水渗进。沉积物碎屑颗粒之中,硅酸盐类长石含量稳定,云母、辉石、角闪石等也常见,碳酸盐也有分布,常量元素以 SiO_2 占据绝对优势,其他还有 Al_2O_3 、 MgO 、 CaO 等,总体上属贫钙区域。黏土矿物有伊利石、蒙脱石、高岭石、绿泥石等,成为地下水钙等离子的基本来源^[2-3]。陆区地下水以重碳酸型为主,埋深一般距地表 50 m 以内。现阶段对华南西部滨海地区地下水的研究多偏重于陆区沿程变化,对于海陆交界的滨海地带要素分布以及水质也有研究,但针对该过渡带的阳离子水岩作用特征等方面则少有涉及^[4-7]。

测井呈现环海南岛滨海地带分布,并于 2012 - 2015 年每年的 6 - 8 月自北向南、自东向西逐步完成了全区取样测试。取样方法是:分别选择大、小潮期两个时段,逐时连续 26 h 取样,取样深度 30 m 以浅(表 1)。样品实验综合测试项目包括主要离子、水温、pH、总碱度、硬度、总溶解性固体(TDS)、游离 CO_2 等^[8]。质量控制方面,插入标准物质的准确度控制的合格率为 100%,加标回收测试合格率为 100%,精密度控制抽取的样品重复分析相对偏差的合格率为 100%。如上所述,鉴于钙离子是重要的地球化学元素,碳酸盐变化为基本的水岩过程内容,本文着重进行了 Ca^{2+} 的分布、变化和关系研究。

表 1 研究区测井位置以及取样情况

分区	测井编号	所属地区	取得样品数量	测试样品数量
东北部	QZ1	海口	26 × 2	26 × 2
	QZ3	文昌	26 × 2	26 × 2
	QZ4	万宁	26 × 2	26 × 2
南部	QZ2	陵水	26 × 2	26 × 2
	QZ3	三亚	26 × 2	26 × 2
	QZ5	乐东	26 × 2	26 × 2
西北部	QZ1	东方	26 × 2	26 × 2
	QZ2	昌化	26 × 2	26 × 2
	QZ3	儋州	26 × 2	26 × 2
	QZ4	澄迈	26 × 2	26 × 2

1 测井类型和环境因子基本特征

1.1 测井类型

Piper 图分析表明测井地下水类型为 Na - Cl

型^[8],除了南部的 QZ3 测井为淡水之外(但实际上有微量海水混入),其它均为微咸水 ~ 盐水类型,尤其是南部和西北部,由于受到海水渗入,从 pH 值来看多为偏碱性(表 2)。

表 2 测井地下水基本类型

分区	测井	化学组合	矿化度	酸碱性
东北部	QZ1	Na - Cl	微咸水	偏碱性
	QZ3	Na - Cl	咸水	碱性
	QZ4	Na - Cl	咸水	偏碱性
南部	QZ2	Na - Cl	盐水	碱性
	QZ3	Na - Cl	淡水	偏碱性
	QZ5	Na - Cl	盐水	碱性
西北部	QZ1	Na - Cl	盐水	碱性
	QZ2	Na - Cl	盐水	碱性
	QZ3	Ca - Cl	微咸水	偏碱性
	QZ4	Na - Cl	盐水	碱性

1.2 环境因子分布

测井水温、离子、碱度、pH 值等既是重要的化学要素与水质指标,它们相互关联,同时也是重要的模拟参数。测井水温 26.70 ~ 29.15℃,随测井位置有所变化,较为稳定,变异系数均低于 0.10;离子变化则较大,阳离子中以 Na^+ 含量最高, K^+ 最低,阴离子则依次是 Cl^- 和 CO_3^{2-} 。阳离子含量百分比为 1.04% ~ 77.78%,阴离子为 0.04% ~ 90.81%,pH 值为 7.04 ~ 8.39,总体上偏碱性(表 3);另外, CO_3^{2-} 在少数测井有所出现,但含量低微,最高仅为 0.16%,总碱度为 67.38 ~ 347.69 mg/L,变异系数为 0.01 ~ 0.97,变化也较大。可见,测井除了水温、pH 稳定一些之外,其它因子含量和波动程度均差异明显,与滨海地区局地环境变化有关。

2 Ca^{2+} 含量及其变化与关系

2.1 Ca^{2+} 含量

Ca^{2+} 含量差异很大,测量时段逐时变化曲线呈现波动态势^[8]。就平均值来说,东北部为 2.99 ~ 6.48 mmol/L,南部为 2.84 ~ 20.60 mmol/L,西北部为 8.98 ~ 17.06 mmol/L,变异系数介于 0.02 ~ 0.16 之间(测井 Ca^{2+} 含量统计见表 4)。统计还表明,含量中值、平均值、众数三者接近,显示数据具有连续性和代表性。东北部和西北部测井以正偏为主,而南部则以负偏为主,尖峰、坦峰均有。变异系数高低不等,东北部总体较高。

表3 测井主要环境因子基本统计

分区	测井	统计项目	水温/(°C)	K ⁺ /%	Na ⁺ /%	Ca ²⁺ /%	Mg ²⁺ /%	Cl ⁻ /%	SO ₄ ²⁻ /%	HCO ₃ ⁻ /%	pH值
东北部	QZ1	平均	28.01	2.80	69.91	10.73	16.50	70.92	16.48	12.57	7.33
		变异系数	0.01	0.17	0.04	0.18	0.04	0.08	0.27	0.24	0.02
	QZ3	平均	29.14	1.77	71.57	8.85	17.80	86.84	9.64	3.27	8.33
		变异系数	0.02	0.08	0.02	0.10	0.02	0.01	0.05	0.31	0.00
	QZ4	平均	27.42	1.04	67.05	8.08	23.82	82.44	8.99	8.45	8.03
		变异系数	0.02	0.11	0.01	0.05	0.03	0.00	0.02	0.04	0.03
南部	QZ2	平均	26.70	1.67	77.55	3.20	17.56	90.81	8.82	0.34	8.39
		变异系数	0.00	0.02	0.01	0.02	0.03	0.00	0.05	0.04	0.01
	QZ3	平均	28.44	3.81	47.21	39.64	9.33	37.07	11.43	51.48	7.85
		变异系数	0.01	0.08	0.09	0.10	0.06	0.11	0.06	0.08	0.01
	QZ5	平均	26.82	1.80	77.78	3.41	17.00	90.50	9.03	0.47	8.05
		变异系数	0.01	0.08	0.00	0.02	0.02	0.00	0.02	0.05	0.01
西北部	QZ1	平均	28.24	1.78	77.37	3.75	17.10	89.56	9.84	0.60	8.35
		变异系数	0.01	0.04	0.01	0.03	0.03	0.01	0.05	0.04	0.00
	QZ2	平均	27.25	1.67	77.17	3.69	17.47	90.06	9.22	0.73	8.32
		变异系数	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.03	0.04	0.00
	QZ3	平均	28.88	1.84	31.50	34.05	32.61	88.47	6.19	5.34	7.04
		变异系数	0.04	0.10	0.11	0.07	0.03	0.03	0.07	0.40	0.03
QZ4	平均	29.15	1.77	76.47	3.75	18.01	90.22	9.29	0.49	8.36	
	变异系数	0.05	0.07	0.01	0.08	0.04	0.00	0.03	0.56	0.00	

表4 测井 Ca²⁺ 含量统计 mmol/L

分区	测井	平均	变异系数
东北部	QZ1	2.99	0.13
	QZ3	5.98	0.16
	QZ4	6.48	0.04
南部	QZ2	20.6	0.10
	QZ3	2.84	0.09
	QZ5	20.3	0.04
西北部	QZ1	17.06	0.02
	QZ2	14.16	0.05
	QZ3	8.98	0.14
	QZ4	15.96	0.07

2.2 Ca²⁺ 的水-岩效应曲线

采用实测 Ca²⁺ 与区域海水和平均海水之比值, 来表示路径上水-岩相互作用结果^[9-10] (图1)。由图1可见, 两者的曲线形态非常相似, 从分布形态具有如下3种不同分组: (1) 比值最高, 围绕1.0有所变化但基本为直线, 说明几乎是受海水控制, 为南部 QZ2、QZ5 测井, 由于海水钙离子含量较高, 故曲

线相对上翘并非很明显, 但与区域海水比值仍然保持上翘; (2) 曲线居中, 比值为0.60~0.83, 均为西北部测井, 受到海水较大影响; (3) 曲线位于下方, 靠近x轴, 为0.02~0.41, 多为东北部测井, 但也有南部和西北部个别测井。曲线在Ca点多是上折, 表明Na、Mg、K离子行为基本同步, 而钙离子却明显异于其它3种阳离子, 表明该区地下水中的钙离子具有非保守性以及活跃性, 在路径上发生了一定的富集过程。

3 Ca²⁺ 的组分特征

3.1 Ca²⁺ 的组分

以上所述 Ca²⁺ 实际上是游离态、络合态等的总称。PhreeQC 软件依据化学平衡方程和质量作用定律, 引入最新的热力学数据库, 通过对化学方程进行数值算法实现模拟和分离。输入以上同步测量的水温、pH、总碱度、离子含量等因子。结果显示, Ca²⁺ 组分(化学物种)为游离态 Ca²⁺ 以及络合物 CaSO₄、CaHCO₃⁺、CaCO₃、CaOH⁺、CaHSO₄⁺ 共6种, 以游离态占绝对优势, 多数超过90%。其余含量最高为

CaSO_4 , 其次为 CaHCO_3^+ , 但都很低微。

3.2 组分活度

模拟得到的 Ca^{2+} 含量对数值与活性对数值之差 Gamma , 可用以表示活度的变化。结果显示:(1) 受到高矿化度海水影响, 游离态 Ca^{2+} 活度明显下

降, 其 Gamma 值最低, 最低为 -0.603 , 电中性的 CaSO_4 、 CaCO_3 的 Gamma 值接近于 0, 受影响不大; (2) 其余带电 3 项 CaHCO_3^+ 、 CaOH^+ 、 CaHSO_4^+ 活度也有所下降(表 5)。

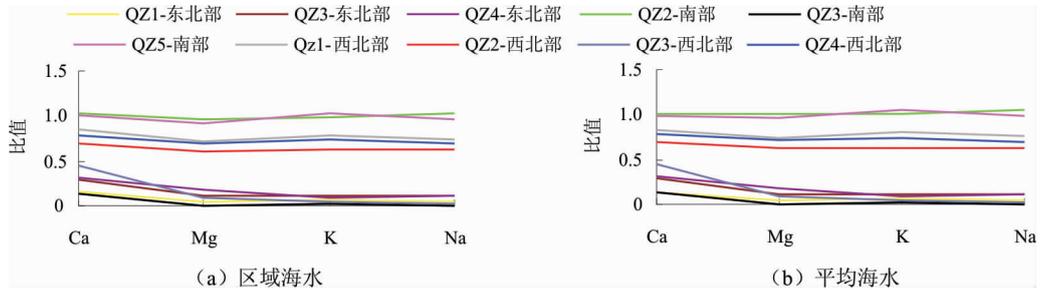


图 1 测井阳离子与海水阳离子含量比值的分布

表 5 测井 Ca^{2+} 组分 Gamma 平均值统计

分区	测井	Ca^{+2} (游离)	CaSO_4	CaHCO_3^+	CaCO_3	CaOH^+	CaHSO_4^+
东北部	QZ1	-0.278	0.003	-0.070	0.003	-0.073	-0.073
	QZ3	-0.376	0.007	-0.095	0.008	-0.099	-0.099
	QZ4	-0.399	0.008	-0.101	0.009	-0.105	-0.105
南部	QZ2	-0.603	0.071	-0.172	0.071	-0.124	-0.124
	QZ3	-0.167	0.001	-0.042	0.001	-0.043	-0.043
	QZ5	-0.601	0.065	-0.169	0.065	-0.128	-0.128
西北部	QZ1	-0.588	0.051	-0.161	0.051	-0.135	-0.135
	QZ2	-0.572	0.042	-0.154	0.042	-0.137	-0.137
	QZ3	-0.287	0.003	-0.072	0.003	-0.075	-0.075
	QZ4	-0.583	0.047	-0.159	0.047	-0.136	-0.136

3.3 钙质矿物的溶解平衡

含钙矿物主要有硫酸盐类石膏和碳酸盐。石膏类的饱和指数 $\log SI$ 为 $-0.67 \sim -2.29$, 在各测井均为溶解, 尤其是在淡水和微咸水类测井溶解度更大, 且溶解度上硬石膏 > 软石膏。这些基本结果与对我国其他滨海地带的模拟结果一致^[11-12]; 碳酸盐类均为饱和, 为 $0.11 \sim 2.64$, 饱和程度上白云石 > 方解石 > 文石(表 6)。各类矿物 $\log SI$ 同步性较好, 相关系数 $0.75 \sim 0.98$, 经过 FTest 双尾检验为显著正相关。

3.4 游离态离子含量

游离态 Ca^{2+} 绝对含量在东北部测井为 $2.62 \sim 5.79 \text{ mmol/L}$, 南部为 $2.64 \sim 19.31 \text{ mmol/L}$, 西北部为 $8.58 \sim 15.58 \text{ mmol/L}$, 比上述总的 Ca^{2+} 含量略低。变异系数为 $0.02 \sim 0.15$, 同样以东北部测井变化总体较大; 游离态 Ca^{2+} 相对含量在东北部为 $4.47\% \sim 5.87\%$, 南部为 $1.68\% \sim 26.32\%$, 西北部为 $1.93\% \sim 25.61\%$, 变异系数为 $0.01 \sim 0.19$, 变化

程度两者相似(表 7)。淡水类测井例如南部 QZ3 测井由于 Na^+ 大幅度降低, Ca^{2+} 比例相应增加(表 7)。同步得出的游离态 K^+ 绝对含量为 $0.48 \sim 10.88 \text{ mmol/L}$, Na^+ 为 $3.44 \sim 505.65 \text{ mmol/L}$, Mg^{2+} 为 $0.31 \sim 49.43 \text{ mmol/L}$, 相对含量依次为 $1.27\% \sim 5.19\%$ 、 $48.32\% \sim 87.09\%$ 、 $5.89\% \sim 16.80\%$ 。均是 K^+ 最低, Na^+ 最高, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 居于其间。

3.5 上述主要参量与 TDS 的关系

上述的 Gamma 值与实测 TDS (对数刻度) 呈现较好的线性关系。同样, 硫酸盐类与 TDS 的关系也呈现良好的线性关系, 拟合度 R^2 几乎接近 1.000(图 2a ~ 2c); 碳酸盐中文石、方解石关系不明显, 拟合度差, 但白云石呈现一定的线性趋势, R^2 为 0.480 (图 2d ~ 2f); 游离态 Ca^{2+} 的含量与 TDS 也同样有线性关系(图 2g ~ 2h)。表明矿化度越高, 游离态 Ca^{2+} 含量也越高, 但活性却降低越多, 有促使硫酸盐移向平衡或者饱和的效应。可能是受到一些因素影响, 文石和方解石表现不明, 但有促进白云石进一步饱和的趋向。

表6 测井含钙矿物溶解平衡饱和指数 Log SI 平均值

分区	测井	硬石膏	软石膏	文石	方解石	白云石
东北部	QZ1	-1.82	-1.62	0.29	0.43	1.22
	QZ3	-1.61	-1.41	0.71	0.85	2.20
	QZ4	-1.60	-1.39	0.71	0.85	2.35
南部	QZ2	-0.88	-0.68	0.47	0.62	2.16
	QZ3	-2.29	-2.09	0.53	0.67	0.90
	QZ5	-0.87	-0.67	0.11	0.26	1.41
西北部	QZ1	-0.93	-0.73	0.59	0.73	2.33
	QZ2	-1.06	-0.86	0.53	0.67	2.20
	QZ3	-1.84	-1.64	0.18	0.32	0.80
	QZ4	-1.00	-0.81	0.73	0.87	2.64

表7 测井游离态 Ca²⁺ 含量

分区	测井	绝对含量		相对含量	
		平均/ (mmol · L ⁻¹)	变异 系数	平均/%	变异 系数
东北部	QZ1	2.62	0.13	5.87	0.19
	QZ3	5.38	0.15	4.84	0.10
	QZ4	5.79	0.04	4.47	0.05
南部	QZ2	19.15	0.08	1.68	0.09
	QZ3	2.64	0.08	26.32	0.12
	QZ5	19.31	0.03	1.81	0.01
西北部	QZ1	15.58	0.02	1.96	0.04
	QZ2	13.34	0.03	1.93	0.01
	QZ3	8.58	0.15	25.61	0.10
	QZ4	14.62	0.08	1.97	0.09

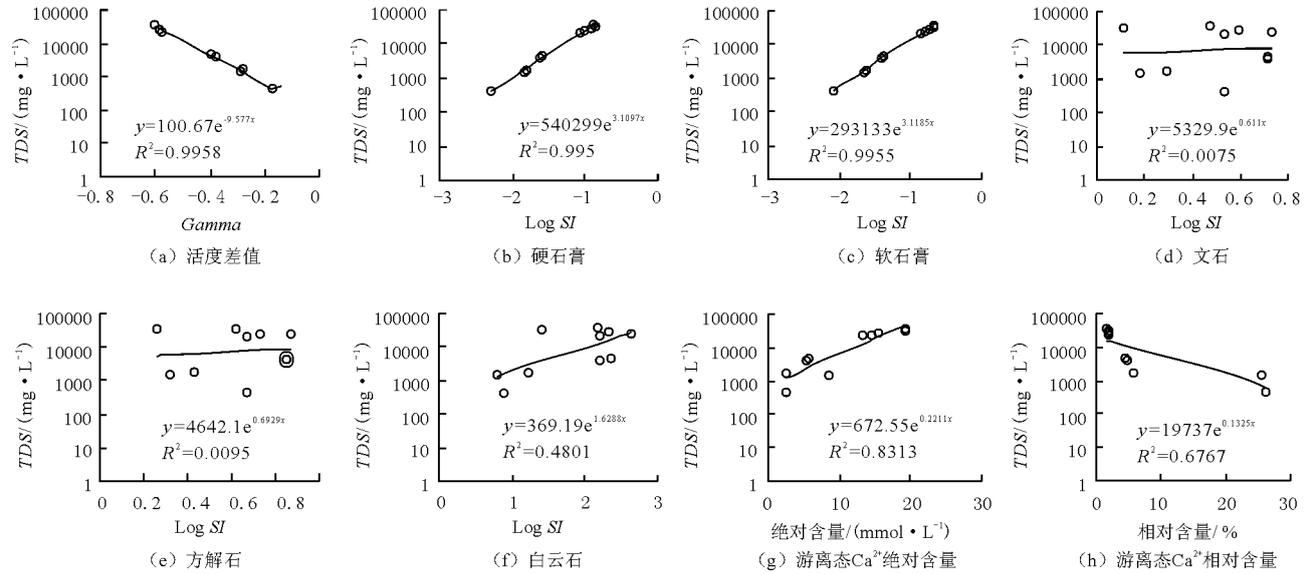


图2 测井活度等与 TDS (对数刻度) 的线性拟合关系

4 Ca²⁺ 的阳离子交换分析

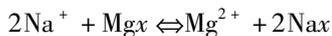
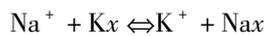
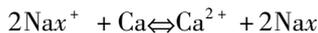
4.1 基本方法

钙离子的波动性、非保守性、富集性是源于海水周期进退以及入侵路径上的阳离子交换,在我国其它海岸地区诸多研究和实验结果也予以证实^[13-17],国外对滨海地区地下水测试分析结果,也认为 Ca 离子的富集是由于地下水与基质的相互水岩作用^[18]。以上矿物分析也反映出由于钙离子的增加,碳酸盐趋向饱和甚至沉淀。现采用游离态离子来分析阳离子交换,这是基于:(1) 游离态阳离子占据绝对优势,其行为对本元素的化学行为具有很大影响;(2) 离子交换主要发生于离子之间的格位置换,游离态离子结构单一,比复杂络合态行为明确;(3) 同

样,4 种主要阳离子的游离态相对含量为: $C_i = C'_i / \sum_{i=1}^4 C'_i \equiv 100\% \equiv \text{常数}$, C_i 、 C'_i 分别为游离态阳离子相对摩尔含量($X(1/nB^{n+})$,%) 和绝对摩尔含量($C(1/nB^{n+})$,mmol/L)。由于摩尔含量已结合了离子价,等同于当量意义,能更好反映数量交换。恒等于常数表明阳离子整体具有约束性,能更好地反映相互竞争关系。

4.2 质量作用方程

以含量最高的钠为例,其质量作用交换方程为:



式中: x 为固相。摩尔含量比值 $Na/(K + Ca + Mg)$ 多为高值,除了南部淡水类 QZ3 测井和西北部微咸水类

QZ3 测井低于 0.90,其它为 2.04 ~ 3.51;Na/Ca 也是除了以上两个测井其值在 1.00 上下变动,其余为 6.51 ~

24.23(图 3)。可见,Na⁺ 在总体上极为富余。

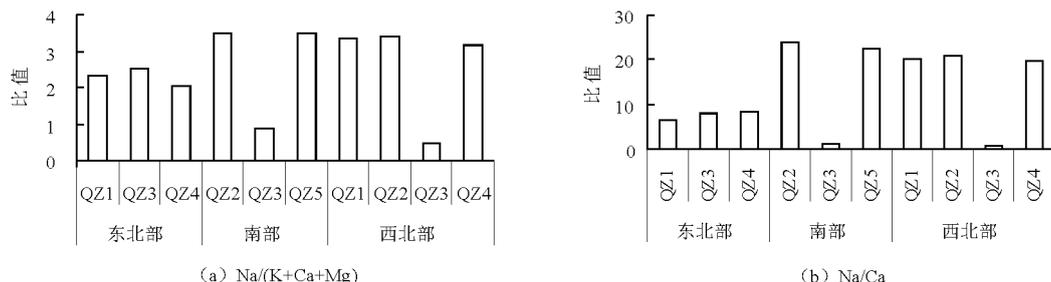


图 3 测井游离态阳离子含量比例

4.3 序列脉动分量

地下水阳离子交换是在各尺度上均有表现的水岩过程。大尺度采用原有潮周期序列,而小尺度则采用滑动平均提取脉动分量(采用 2 次滑动来代表)。结果表明,脉动分量的平均值接近 0,范围为 -0.019% ~ 0.031%,振幅为 14.49% ~ 27.86%,表现活跃(表 8)。在统计上正偏、负偏均有,尖峰多见。

以上反映出测井路径阳离子交换对象与方式。南部 QZ2 测井出现了唯一的 Ca 和 Mg 交换,在个别测井比如南部 QZ5 测井则关系不明。

4.4 Ca²⁺ 交换对象

采用相关分析法确定阳离子序列的对置(负相关)或协同(正相关)关系。可见:(1)游离态Ca²⁺ 与其它游离态阳离子有显著正、负相关关系,但对象并非固定,有 Ca + K + Mg 与 Na 对换,也有 Ca + Mg 与 Na + K 对换;(2)钙与钠的对换最为普遍,均保持负相关关系,且与测井类型基本无关;(3)大尺度和小尺度揭示出的关系基本一致(表 9)。

表 8 测井游离态 Ca²⁺ 脉动分量统计 %

分区	测井	最低	最高	平均	振幅
东北部	QZ1	-0.011	0.010	-0.0001	19.47
	QZ3	-0.005	0.006	0	23.73
	QZ4	-0.001	0.001	0.0001	26.11
南部	QZ2	-0.004	0.004	0	14.49
	QZ3	-0.016	0.031	0.0022	23.14
	QZ5	0	0	0	27.86
西北部	QZ1	-0.001	0.001	0	15.11
	QZ2	0	0	0	20.78
	QZ3	-0.019	0.013	-0.0003	26.10
	QZ4	-0.002	0.001	0	19.63

表 9 测井游离态阳离子的相关系数及其交换组合

分区	测井和测次	大尺度波动(测量时段)				小尺度波动(脉动)			
		K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	主要组合	K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	主要组合
东北部	QZ1-1	0.30	-0.99	0.86	Ca - Na	0.85	-0.93	-0.09	Ca - Na
	QZ1-2	0.96	-0.99	0.15	Ca - Na	0.98	-1.00	0.53	Ca - Na
	QZ3-1	0.84	-0.99	0.87	Ca - Na	0.88	-0.99	0.85	Ca - Na
	QZ3-2	0.74	-0.98	0.72	Ca - Na	0.65	-0.95	0.65	Ca - Na
	QZ4-1	-0.87	-0.95	0.88	Ca - Na	0.10	-0.72	0.38	Ca - Na
	QZ4-2	0.76	-0.96	0.97	Ca - Na	0.19	-0.83	0.83	Ca - Na
南部	QZ2-1	0.99	0.98	-0.98	Ca - Mg	1.00	1.00	-1.00	Ca - Mg
	QZ2-2	-0.23	-0.80	-0.18	Ca - Na	-0.07	-0.97	0.07	Ca - Na
	QZ3-1	0.97	-1.00	0.96	Ca - Na	0.82	-0.99	0.82	Ca - Na
	QZ3-2	0.67	-0.99	0.71	Ca - Na	-0.09	-0.98	0.09	Ca - Na
	QZ5-2	0.18	-0.24	0.10	不明	0.29	-0.63	0.57	Ca - Na
西北部	QZ1-2	0.24	-0.77	0.13	Ca - Na	-0.08	-0.74	0.13	Ca - Na
	QZ2-2	-0.06	-0.89	0.80	Ca - Na	0.00	-0.86	0.82	Ca - Na
	QZ3-1	-0.33	-1.00	1.00	Ca - Na	-0.32	-1.00	1.00	Ca - Na
	QZ3-2	-0.31	-0.98	0.91	Ca - Na	-0.67	-0.98	0.92	Ca - Na
	QZ4-1	-0.75	-0.61	-0.19	Ca - Na	-0.47	-0.66	0.32	Ca - Na
	QZ4-2	-0.98	-0.89	0.61	Ca - Na	-0.94	-0.79	0.34	Ca - Na

4.5 Ca^{2+} 交换强度

交换强度分为相对强度和绝对强度,前者采用上述与区域海水比值来表示,其值为 0.02 ~ 9.56,等级为弱~强,随测井而异,一般淡水~微咸水类测井相对较强;以游离态离子钠吸附比 $\text{SAR}_{\text{游离}}$ 来表示绝对强度,结果为 0.97 ~ 2.75,等级同样为弱~强,“强”等级集中于咸水和盐水体类测井,从分区来说多集中于南部和西北部。相对强度和绝对强度具有以东北为对称点表现相反的特征(表 10)。

4.6 交换方向

根据钙离子和钠离子逐时序列同步相向增减得到置换方向概率。结果可见,单次测量序列里交换可逆,无单向置换,这与海水周期性进退、不同性质水体交替作用有关; $\text{Ca} \uparrow$ (固相到液相) 概率为 0.16 ~ 0.64, $\text{Ca} \downarrow$ (液相到固相) 概率为 0.36 ~ 0.84; 东北部 QZ1、南部 QZ2、西北部 QZ3 测井 $\text{Ca} \downarrow$ 的概率

偏高,其它多是 $\text{Ca} \uparrow$ 的概率偏高,罕有达到平衡,只在南部 QZ3 测井出现过,概率为 0.04(图 4)。

表 10 测井游离态阳离子交换强度

分区	测井	相对		绝对	
		区域比值	强度	$\text{SAR}_{\text{游离}}$	强度
东北部	QZ1	1.79	较强	2.26	较强
	QZ3	1.68	较强	2.32	较强
	QZ4	1.61	较强	2.05	较强
南部	QZ2	0.02	弱	2.75	强
	QZ3	9.56	强	1.39	弱
	QZ5	0.03	弱	2.75	强
西北部	QZ1	0.14	弱	2.69	强
	QZ2	0.13	弱	2.70	强
	QZ3	8.36	强	0.97	弱
	QZ4	0.12	弱	2.62	强

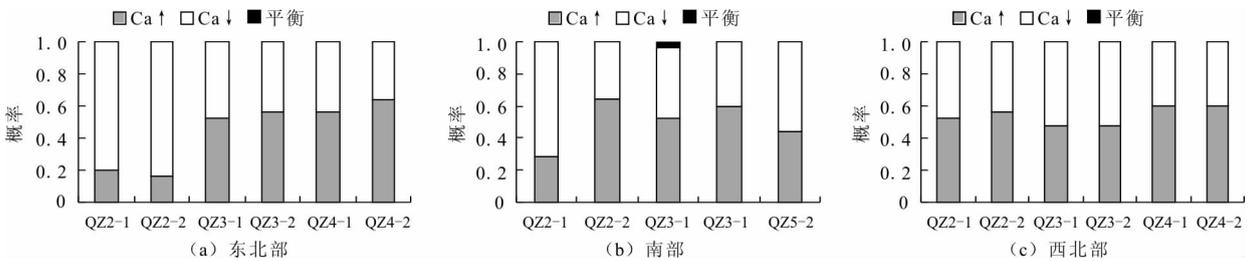


图 4 测井游离态 Ca^{2+} 交换方向的概率

5 结论

(1) 综合分析可见,由于海南岛滨海地区测井的环境差异较大,导致测井地下水要素值和变化程度各有不同,具有一定的复杂性。测井普遍受到海水侵入,包括 Ca^{2+} 等要素含量波动变化。高矿化度海水有促进硫酸盐和碳酸盐趋向平衡和饱和的效应。

(2) Ca^{2+} 在海水入侵过程中表现出非保守性和活跃性,呈现一定的富集态势,其化学组分以游离态占优;以游离态为基础的分析结果显示,各种过程尺度均揭示存在阳离子交换,以 $\text{Ca} - \text{Na}$ 交换最为常见,钠的高度富余性为其提供了基础。

(3) 受到海水入侵较严重的测井,阳离子交换的绝对强度要大,多分布于研究区南部和西北部测井;淡水或者微咸水类测井对海水侵入响应灵敏,其相对强度最强,多分布于东北部测井;在一个测量周期中,钙离子交换方向具有双向性,与海水进退有关。

(4) 滨海地区作为海陆过渡界面,对钙离子等

要素的水岩过程需要加强监测分析,为防治滨海地区海水入侵提供依据。

参考文献:

- [1] 李家熙,吴功建. 中国生态环境地球化学图集[M]. 北京:地质出版社,1999:8-66.
- [2] 广州海洋地质调查局. 北部湾广西近岸海洋地质环境与地质灾害调查报告[R]. 广州海洋地质调查局,广州,2013.
- [3] 广州海洋地质调查局. 雷州半岛东部滨海湿地地质调查与生态环境评价报告[R]. 广州海洋地质调查局,广州,2013.
- [4] 姚锦梅,周训,李娟,等. 广东雷州半岛玄武岩地下水水文地球化学特征及演化模拟[J]. 地质通报,2007,26(3):327-334.
- [5] 张华,周训,沈晔,等. 广西北海市地下水系统水化学特征的分析[J]. 现代地质,2007,21(4):613-618.
- [6] 张文杰,谭红兵,陈喜,等. 广东涠洲岛地下水化学演化及成因机理[J]. 水文,2012,32(3):51-59.
- [7] 陈雯,黎清华,刘怀庆,等. 广西钦州港地区地下水水化学特征及形成作用[J]. 华南地质与矿产,2016,32(1):

78 - 84.

- [8] 广州海洋地质调查局. 华南西部滨海湿地地质调查与生态环境评价报告[R]. 广州海洋地质调查局, 广州, 2016 - 2017.
- [9] 广州海洋地质调查局. 南海北部湾全新世环境演变及人类影响研究成果报告[R]. 广州海洋地质调查局, 广州, 2013.
- [10] 黄向青, 林进清, 张顺枝, 等. 应用混合理论分析雷州半岛东岸海水入侵 Ca^{2+} 的迁移[J]. 勘查科学技术, 2015(1): 19 - 24.
- [11] 毕延凤, 于洪军, 徐兴永, 等. 莱州湾南岸平原地下水化学特征研究[J]. 海洋通报, 2012, 31(3): 241 - 247.
- [12] 赵长荣, 杨吉龙, 肖国强, 等. 大连大魏家水源地海水入侵过程中水文地球化学作用分析及定量模拟[J]. 地质调查与研究, 2012, 35(2): 154 - 160.
- [13] 吴吉春, 薛禹群, 谢春红, 等. 海水入侵过程中水-岩间的阳离子交换[J]. 水文地质工程地质, 1996(3): 18 - 19.
- [14] 李亮, 邢怀学, 常晓军, 等. 福建长乐地区海水入侵(上溯)对水化学变化的影响[J]. 现代地质, 2015, 29(2): 344 - 350.
- [15] 陈然, 郑西来. 大沽河地下咸淡水过渡带的水-岩作用模拟[J]. 中国海洋大学学报, 2015, 45(1): 95 - 101.
- [16] 雷鑫, 武雅洁, 冯峰. 海水入侵过程中阳离子交换的数值模拟[J]. 中国水运, 2016, 16(6): 107 - 108.
- [17] Han Dongmei, Post V E A, Song Xianfang. Groundwater salinization processes and reversibility of seawater intrusion in coastal carbonate aquifers[J]. Journal of Hydrology, 2015, 531: 1067 - 1080.
- [18] Petelet - Giraud E, Négrel P, Aunay B, et al. Coastal groundwater salinization: Focus on the vertical variability in a multi-layered aquifer through a multi-isotope fingerprinting (Roussillon Basin, France) [J]. Science of the Total Environment, 2016, 566 - 567: 398 - 415.

(上接第49页)

- [15] 刘婧尧, 胡雨村, 金相哲. 基于系统动力学的天津市水资源可持续利用[J]. 华中师范大学学报(自然科学版), 2014, 48(1): 106 - 111.
- [16] Qin Huanhuan, Sun Amy Cha - Tien, Liu Jie, et al. System dynamics analysis of water supply and demand in the North China Plain [J]. Water Policy, 2012, 14(2): 214 - 231.
- [17] Zarghami M, Akbariyeh S. System dynamics modeling for complex urban water systems: Application to the city of Tabriz, Iran [J]. Resources Conservation and Recycling, 2012, 60(3), 99 - 106.
- [18] 秦剑. 水环境危机下北京市水资源供需平衡系统动力学仿真研究[J]. 系统工程理论与实践, 2015, 35(3): 671 - 676.
- [19] 黄蕊, 刘俊民, 李麟楷. 基于系统动力学的咸阳市水资源承载力[J]. 排灌机械工程学报, 2012, 30(1): 57 - 63.
- [20] 张钧茹. 基于系统动力学的京津冀地区水资源承载力研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2016.
- [21] 张雄. 基于系统动力学的天津市水土资源可持续利用研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2016.
- [22] 朱洁, 王烜, 李春晖, 等. 系统动力学方法在水资源系统中的研究进展述评[J]. 水资源与水工程学报, 2015, 26(2): 32 - 39.
- [23] 张波, 虞朝晖, 孙强, 等. 系统动力学简介及其相关软件综述[J]. 环境与可持续发展, 2010, 35(2): 1 - 4.