

极端洪涝作用下江西乐安河沿岸地下水 水化学组分特征及来源分析

魏信祥^{1,2}, 杨周白露², 许乃政³

(1. 东华理工大学 水资源与环境工程学院, 江西 南昌 330013; 2. 江西水利职业学院 水利工程系, 江西 南昌 330013; 3. 中国地质调查局南京地质调查中心, 江苏 南京 210016)

摘要: 为研究极端洪涝作用下乐平市乐安河沿岸地下水化学组分来源及环境健康风险, 综合应用图示法、数理统计、主要离子比等方法, 对研究区洪涝期间及洪涝后期 24 组浅层地下水样品的 22 项指标进行了分析。结果表明: 不同时期地下水主要化学组分无显著差异, 均属弱酸性的低矿化度淡水, 优势阴、阳离子分别为 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 。地下水水化学类型空间差异明显, 洪涝期间以 $\text{HCO}_3-\text{Ca}\cdot\text{Na}$ 型和 $\text{HCO}_3\cdot\text{SO}_4-\text{Ca}\cdot\text{Na}$ 型为主, 洪涝后期出现 Cl 型及 NO_3 型水。地下水主要组分的形成主要受控于水-岩相互作用、硅酸盐矿物溶解、阳离子交替吸附作用, 局部地区受农业施肥、污水排放等人为活动干扰。洪涝灾害发生后地下水水质较差, 不适宜直接饮用, 污染指标主要为氨氮、 NO_3^- 、 Mn 、 Cd , 污染物来源于地表-地下水混合、洪水对土壤中含锰矿物的溶滤以及乐安河上游采矿活动。

关键词: 极端洪涝; 地下水化学组分; 水化学类型; 地下水污染; 乐安河

中图分类号: X523

文献标识码: A

文章编号: 1672-643X(2023)05-0052-09

Characteristics and sources of chemical components in groundwater along the Le'an River of Jiangxi Province under an extreme flood event

WEI Xinxiang^{1,2}, YANG Zhoublu², XU Naizheng³

(1. School of Water Resources and Environmental Engineering, East China University of Technology, Nanchang 330013, China;

2. Department of Hydraulic Engineering, Jiangxi Water Resources Institute, Nanchang 330013, China;

3. Nanjing Center, China Geological Survey, Nanjing 210016, China)

Abstract: In order to study the sources of groundwater chemical components and the environmental health risks along the Le'an River in Leping City under the effect of an extreme flood event, 22 parameters of 24 groups of shallow groundwater samples collected during and after an extreme flood were analyzed by the combination of graphical method, mathematical statistics and main ion ratio. The results show that there is no significant difference in the main chemical components of groundwater in different periods, and all the samples are tested to be weak acidic fresh water with low salinity, with HCO_3^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Na^+ and K^+ as the dominant anions and cations. The spatial distribution of groundwater chemical types is significantly differentiated, which is mainly $\text{HCO}_3-\text{Ca}\cdot\text{Na}$ and $\text{HCO}_3\cdot\text{SO}_4-\text{Ca}\cdot\text{Na}$ types during the flood period, and Cl and NO_3 types in the post flood period. The formation of the main chemical components of groundwater is mainly controlled by the water-rock interaction, the dissolution of silicate minerals and the cation alternating adsorption. In addition, some local areas are also affected by human activities such as agricultural fertilization, sewage discharge. After the flood, the groundwater quality is degraded, which is no longer suitable for drinking. The main pollutants are ammonia nitrogen,

收稿日期: 2023-02-15; 修回日期: 2023-04-13

基金项目: 江西省水利科技项目(202223YBKT46); 江西省教育厅科技项目(GJJ2209106); 江西省研究生创新基金项目(YC2022-B180)联合项目

作者简介: 魏信祥(1991—), 男, 江西南昌人, 博士, 讲师, 研究方向为环境水文地球化学。

通讯作者: 许乃政(1971—), 男, 安徽安庆人, 博士, 研究员, 研究方向为地下水环境科学。

NO_3^- , Mn and Cd, which come from the surface-groundwater mixing, the leaching of manganese-containing minerals in the soil by the flood and the mining activities in the upper reaches of Le'an River.

Key words: extreme flood; groundwater chemical component; hydrochemical type; groundwater contamination; Le'an River

1 研究背景

地下水约占地球上液态淡水资源总量的99%,全球50%的居民生活用水来源于地下水,同时地下水还是农业灌溉、工业生产用水的重要保障,对促进社会经济发展和维护生态系统功能健康至关重要。近年来,不合理的人类生产活动对地下水资源构成了严重威胁,是造成地下水水质污染的主要因素^[1-2]。开展地下水化学组分及其形成演化的研究对于查明地下水中污染成分的来源及污染程度具有重要意义。地下水化学组分的形成主要受控于溶滤作用、蒸发浓缩作用、阳离子交替吸附作用和混合作用等^[3]。值得注意的是,全球最常见的自然灾害洪涝也会对地下水化学组分产生显著的影响。印度Adyar河地下水主要化学离子浓度在洪涝期间受到稀释而降低,而有害微量金属元素及微生物(细菌、病原体)浓度在携带大量污染物的城镇地表径流的影响下升高^[4],类似的现象也出现在沙特阿拉伯Wadi Baysh流域洪涝灾害后的地下水中^[5]。内蒙古大同盆地的一次短期人工水淹实验结果显示,洪涝期间地表水和地下水发生混合,包气带蒸发矿物淋滤作用的增强促使地下水中主要离子浓度升高^[6]。在农业活动密集的地区,尿素等氮肥被大量使用,发生洪涝灾害后地下水中氮污染物浓度普遍升高^[7]。

当前,地下水水化学组分形成演化的研究方法主要包括图示法(如Gibbs图、Piper三线图)^[8-10]、数理统计方法(例如Pearson相关性分析、Q型-R型聚类分析、主成分分析等)^[5,11-12]、主要离子比法^[13-14]等。考虑到单一方法的局限性,综合多种方法对地下水水化学成分的形成进行研究能获得更加可靠的结果。张涛等^[14]综合运用数理统计、Piper三线图、Gibbs模型和离子比等方法分析了黑龙江蛤蟆通河流域地下水的水文地球化学特征,并探讨了水化学演化规律及主要离子来源;魏善明等^[15]综合利用Piper三线图、离子比及数理统计等方法,研究了山东省东汶河沂南地区地下水水化学特征及形成机理;冯海波等^[16]运用流场对比、数理统计、Piper三线图等方法,揭示了煤矿区地下水流场和水化学场的时空演化规律。

乐安河位于江西省东北部,是中国最大的淡水湖鄱阳湖的主要支流。乐安河上游赋存丰富的矿产资源,包括我国最大的露天铜矿-德兴铜矿,几十年的矿山开采不断向乐安河输入有害重金属元素,使得乐安河成为鄱阳湖五大水系中重金属污染最为严重的水域之一^[17-20]。另外,受沿岸城镇污水、畜牧养殖、农业施肥等影响,乐安河还存在COD、氨氮、硝酸盐、氯化物超标等水质污染问题^[21-22]。2022年6月18日至22日,乐安河流域乐平市境内普降大暴雨,全市平均降雨量达404.2 mm,乐安河虎山水文站出现超历史最高水位,当地启动防汛I级响应。乐安河沿岸名口镇、鸬鹚乡、众埠镇、接渡镇、浯口镇等乡镇的低洼地带发生洪涝灾害,受灾面积达70 km²。洪涝期间,地表水与相邻地下含水层之间的水力交换可能造成地下水水质的恶化^[23],且地下水是当地农村居民重要的饮用水源。因此,本文选择该地区为研究对象,综合运用Piper三线图、Gibbs图、数理统计、主要离子比等方法,分析洪涝作用下地下水水化学特征及形成演化过程,评估地下水水质状况及健康风险。研究结果将为极端洪涝灾害影响下的地下饮用水安全和公共健康风险管控提供科学依据。研究区地理位置和地下水采样点分布见图1。

2 数据来源与研究方法

2.1 研究区概况

乐安河是鄱阳湖的主要支流,位于江西省东北部,发源于怀玉山西麓,自东向西流经婺源县、德兴市、乐平市、万年县、鄱阳县,至鄱阳县姚公渡与昌江汇合成饶河后最终汇入鄱阳湖,全长279 km,丰水期河宽100~200 m,枯水期河宽30~100 m,流域面积为8 989 km²^[19]。本次洪涝灾害研究区主要位于乐平市乐安河沿岸,坐标为东经117°5'~117°30'、北纬28°50'~29°0'。研究区属于典型的亚热带季风气候区,夏季高温多雨、冬季温和少雨,年平均气温为18.3℃,年平均降水量为1 672.3 mm,降水量年内分配极不均匀,暴雨多集中在5—7月份,且持续时间较长,极易导致洪涝灾害发生。区内地势大体呈现从东向西逐渐降低趋势,地形大致呈3个梯级:北、东、南三方边缘为低山丘陵(海拔200~500 m),中部是平原与丘陵交错(海拔100~200 m),西

部乐安河及沿岸为平原盆地(海拔 20 ~ 60 m)。土壤主要有水稻土、潮土、紫色土、石灰土、红壤等土类^[24]。根据含水层的岩性组合特征及地下水的赋存条件,可将区内含水层分为第四系松散沉积物含

水层、碎屑岩孔隙-裂隙含水层、碳酸盐岩裂隙-溶隙含水层、基岩裂隙含水层^[25]。研究区地下水主要以大气降水和地表水入渗补给为主,地下水总体流向受地形影响,从丘陵流向乐安河河谷平原。

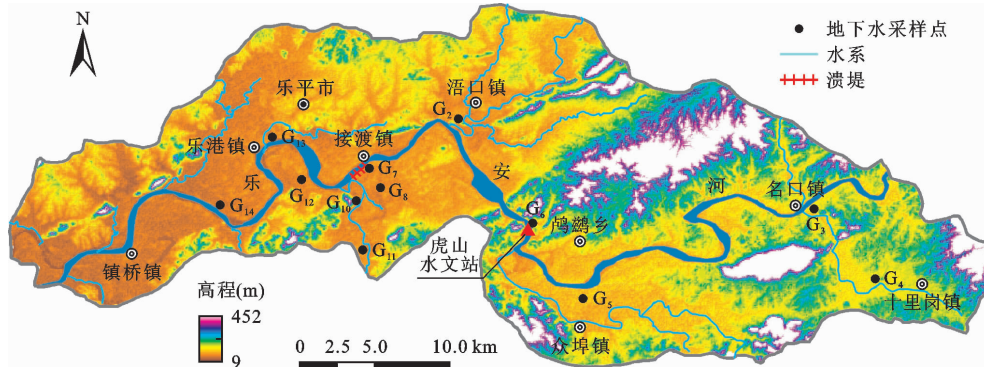


图1 研究区地理位置和地下水采样点分布

2.2 数据来源

为研究乐平市乐安河沿岸洪涝灾害影响区地下水水化学特征及形成演化规律,在洪涝灾害较严重的名口镇、鸬鹚乡、众埠镇、接渡镇等乡镇约 70 km² 区域采集地下水水样。共布设采样点位 12 个,采集地下水样品 24 组。其中 2022 年 7 月 3 日—5 日采集了 12 组样品(洪涝期间),洪水退去 2 个月后再在相同的点位再次采集了 12 组样品(洪涝后期,在此期间研究区持续干旱,基本无降雨)。采集的地下水样品取自当地农村生活饮用民井,井深约 8 ~ 15 m,含水层为第四系砂砾石层,具体采样位置见图 1。

2.3 研究方法

地下水样品的测试项目包括氨氮、氟化物、氯化物、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、Al、Zn、Pb、Cd、Ni、Mn、Fe、Cr、pH 等 21 项。样品的采集、保存按照《地下水环境监测技术规范》(HJ 164—2020)^[26] 的规定执行,采样前先抽出井中“老水”至少 10 min 后再开始采样,以确保水样的新鲜。取样时将采样瓶用地下水冲洗 2 ~ 3 次,经过 0.45 μm 滤膜原位过滤,去除不溶性颗粒物后置于提前用 1:1 HNO_3 浸泡过的干净聚乙烯瓶中。每组样品采集 2 瓶 500 mL 水样,1 瓶加 HNO_3 酸化至 $\text{pH} < 2$ 用于测试主要阳离子及金属元素,另外 1 瓶作为原样用于阴离子的测试。所有样品采集后均置于 4 $^\circ\text{C}$ 冰箱中保存,并及时送往实验室测试。

pH 在现场用便携式多参数测量仪(YSI Pro Plus)测定,其他指标在东华理工大学分析测试研究中心完成。 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 离子浓度采用盐酸滴定法测定,氯化物采用硝酸银滴定法测定,主要阳离子及

微量金属元素采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICAP PROX/YQ-160)测定,阴离子采用离子色谱仪(DIONEX)测定,氨氮采用紫外可见分光光度计(UV5800/YQ-040)测定。地下水可饮用适宜性评价主要参照《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)^[27]。Piper 三线图采用 Origin 2019b 绘制。地下水水化学组分测试结果使用 SPSS 16.0 进行数据统计计算及相关性分析。

3 结果与分析

3.1 地下水水化学特征及饮用适宜性评价

表 1 列出了研究区地下水中主微量化学组分在洪涝灾害期间和洪涝灾害后的统计结果,并与生活饮用水标准限值进行对比。pH 是地下水酸碱度的度量,研究区地下水整体偏弱酸性,洪涝期间 pH 值范围为 6.37 ~ 7.09,均值为 6.71;洪涝后期 pH 值略微降低,范围为 5.83 ~ 6.70,均值为 6.32。总溶解性固体(total dissolved solids, TDS)是表征水中溶解组分的指标,洪涝期间和洪涝后期变化不大,但空间分布差异较明显,范围分别为 31.6 ~ 325 mg/L、25.1 ~ 338 mg/L,均属于低矿化度的淡水。洪涝期间地下水中主要的阳离子为 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} ,平均浓度分别为 25.86、12.03、11.26、6.91 mg/L;阴离子以 HCO_3^- 为主(洪涝期间平均浓度达 100.39 mg/L),其次为 SO_4^{2-} 、氯化物,氟化物和 NO_2^- 浓度较低。洪涝灾害后期,除了 Mg^{2+} 平均浓度升高外(平均浓度为 7.59 mg/L),其他主要阳离子浓度均有所降低,主要阴离子 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 浓度同样降低。相比于洪涝期间,有毒有害组分(氟化物、 NO_3^- 、 NO_2^-)在洪涝灾害后期浓度普遍明显升高, Kruskal -

Wallis 非参数检验(K-W 检验)结果也表明,这些指标 在不同时期差异显著(图2)。

表1 研究区洪涝期间和洪涝后期地下水水化学组分浓度测试结果统计

指标	洪涝期间(12组样品)				洪涝后期(12组样品)				标准 限值	水质超标率/ %
	最小值	最大值	均值	标准差	最小值	最大值	均值	标准差		
氨氮	3.20	16.94	9.64	4.39	6.5	19.76	13.13	4.05	0.5	100—100
氟化物	bdl	0.030	0.005	0.008	0.02	0.07	0.03	0.01	1.0	0—0
氯化物	2.89	42.20	17.06	13.21	4.33	50.67	20.44	12.80	250	0—0
SO ₄ ²⁻	8.13	75.81	34.35	19.84	2.26	72.95	31.69	21.87	250	0—0
NO ₃ ⁻	bdl	31.64	6.21	8.62	0.37	77.31	24.11	22.35	20	8.3—41.7
NO ₂ ⁻	bdl	0.44	0.08	0.12	0.08	0.58	0.15	0.14	3 ^a	0—0
HCO ₃ ⁻	18.34	265.87	100.39	75.50	17.39	168.68	70.86	37.61		
CO ₃ ²⁻	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl		
K ⁺	0.87	35.00	11.26	12.61	1.01	32.5	9.80	11.93		
Na ⁺	1.87	27.60	12.03	7.14	3.01	18.1	10.03	4.69	200	0—0
Ca ²⁺	6.61	62.20	25.86	16.49	3.23	47.7	25.04	12.91		
Mg ²⁺	1.24	14.30	6.91	3.33	0.97	19.5	7.59	4.85		
Al	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.004	0.001	0.001	0.2	0—0
Zn	0.002	0.179	0.031	0.048	0.005	0.131	0.027	0.034	1.0	0—0
Pb	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.01	0—0
Cd	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.037	0.018	0.011	0.005	0—83.3
Ni	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.007	0.004	0.002	0.02	0—0
Mn	0.001	1.866	0.273	0.534	bdl	0.436	0.090	0.149	0.1	41.7—25.0
Fe	bdl	0.046	0.015	0.015	bdl	0.028	0.008	0.009	0.3	0—0
Cr	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.05	0—0
pH	6.37	7.09	6.71	0.26	5.83	6.70	6.32	0.25	6.5~8.5	25.0—66.7
TDS	31.6	325	164	79.0	25.1	338	165	76.2	1000	0—0

注:(1)pH 无量纲,其他指标单位均为 mg/L, bdl 表示低于检出限;(2)“a”取自世界卫生组织(World Health Organization, WHO)饮用水质量标准(第四版)^[28],其他限值取自《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)^[27]; (3)水质超标率分别表示洪涝期间—洪涝后期水质超标情况。

值得注意的是,研究区内氮污染物(氨氮和 NO₃⁻)指标浓度普遍超标(表1),主要是由于研究区地处密集的农业区,发生洪涝时正值水稻种植期,农田中的氮肥随着地表水渗入地下含水层导致氮污染超标^[22]。地下水中 K⁺ 离子浓度(11.26 mg/L)约为鄱阳湖环湖区(3.75 mg/L^[13])的 3.0 倍(表1),也印证了这一现象,高浓度 K⁺ 可能与农田中钾肥施用有关^[29]。

地下水中微量金属元素与人类健康密切相关,长期过量摄入 Fe、Mn、Zn、Cd、Cr 等金属元素,可能会对对人体健康造成潜在的危害^[30]。大部分样品中 Al、Zn、Pb、Fe、Cr 浓度并不高,但 Mn 和 Cd 在部分样品中浓度超标。K-W 检验结果显示,不同时期地下水中 Mn 无显著差异(图2),超标率分别为 41.7% 和 25.0% (表1)。有害重金属 Cd 则差异显著(图2),洪涝期间均未检

出,而洪涝后期浓度范围为 bdl ~ 0.037 mg/L,均值为 0.018 mg/L, 83.3% 的样品超过生活饮用水标准限值(0.005 mg/L)。总体来看,洪涝灾害期间地下水水质较差,不适宜直接饮用,且在洪涝发生 2 个月之后水质仍然污染严重,影响研究区地下水水质的主要指标为氨氮、NO₃⁻、Cr、Mn。

3.2 地下水水化学类型

Piper 三线图可以很好地反映地下水中主要化学成分的相对组成,揭示地下水水化学类型,从而被广泛应用于地下水水化学类型的评估和研究^[9,11,31]。利用 Origin 2019b 软件绘制了研究区洪涝期间和洪涝后期地下水中主要组分的 Piper 三线图,如图3所示。分析图3可知,洪涝期间阳离子以碱土金属 Ca²⁺ 为主(超过 2/3 样品中 Ca²⁺ 当量浓度

百分比大于40%),其次为碱金属 Na^+ 、 K^+ ;阴离子三角区中,样品主要落在 $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ 端元,由于 CO_3^{2-} 在所有样品中均未检出,因此地下水阴离子中 HCO_3^- 占据优势,75%的样品中 HCO_3^- 占比超过50%。相比于洪涝期间,洪涝灾害后期地下水中主要离子组成并没有显著的差异,表明它们可能为自然来源。洪涝灾害后期,地下水中阳离子仍然以碱土金属 Ca^{2+} 为主,其次为碱金属 Na^+ 、 K^+ 和碱土金属 Mg^{2+} ;大部分样品落于阴离子三角区的 HCO_3^- 端元,但相比于洪涝期间有所降低,5个样品(约占样品总数的42%)中的 HCO_3^- 占比超过50%, Cl^- 占比略有升高趋势。

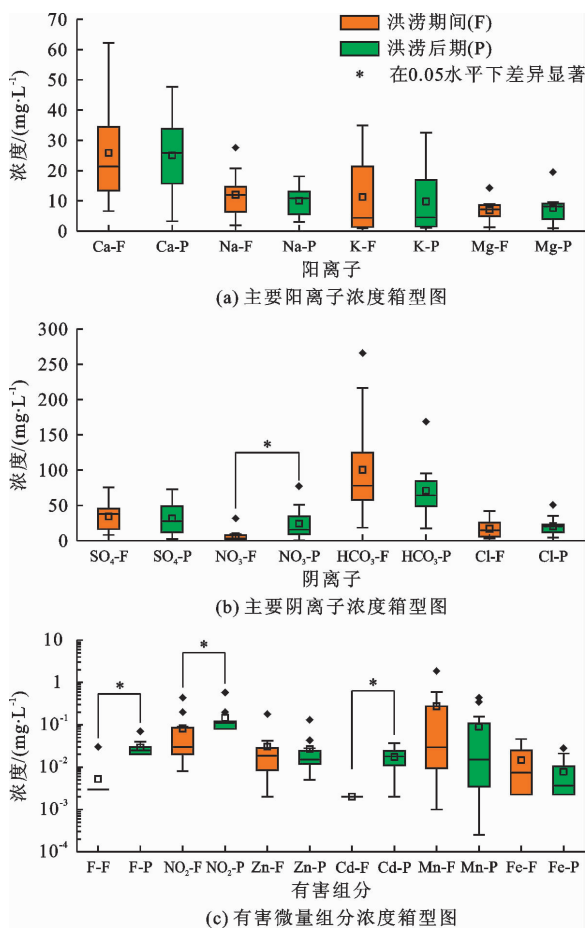


图2 研究区洪涝期间和洪涝后期地下水中化学组分浓度箱形图

由于农业活动和人口密集,鄱阳湖流域是我国氮污染最为严重的地区之一,同时该区浅层地下水中也具有高浓度氮污染物的特征(以 NO_3^- 为主)^[32-33]。表1中地下水水化学成分浓度统计结果也显示,区内地下水中氮污染物浓度较高。Piper三线图主要表示地下水中主要离子的含量和组成,缺少 NO_3^- 指标,具有一定的局限性。因此,本次研究还依据舒卡列夫法对地下水水化学类型进行分类

(K^+ 合并于 Na^+ 计算)。洪涝期间,地下水水化学类型以 $\text{HCO}_3^- - \text{Ca} \cdot \text{Na}$ 、 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{SO}_4 - \text{Ca} \cdot \text{Na}$ 及 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{SO}_4 - \text{Ca}$ 为主,相比于环鄱阳湖区整体以 $\text{HCO}_3^- - \text{Ca} \cdot \text{Mg}$ 为主的浅层地下水^[34],区内地下水中碱金属离子($\text{Na}^+ + \text{K}^+$)占据更大的优势,共有7个样品的阳离子中当量浓度百分比大于25%,其数量超过 Mg^{2+} 。相比于洪涝期间,洪涝后期地下水中出现了更多阴离子包含 Cl^- 型及 NO_3^- 型的地下水(分别占样品总数的25%和8.3%),表明受到人为活动的影响^[15]。

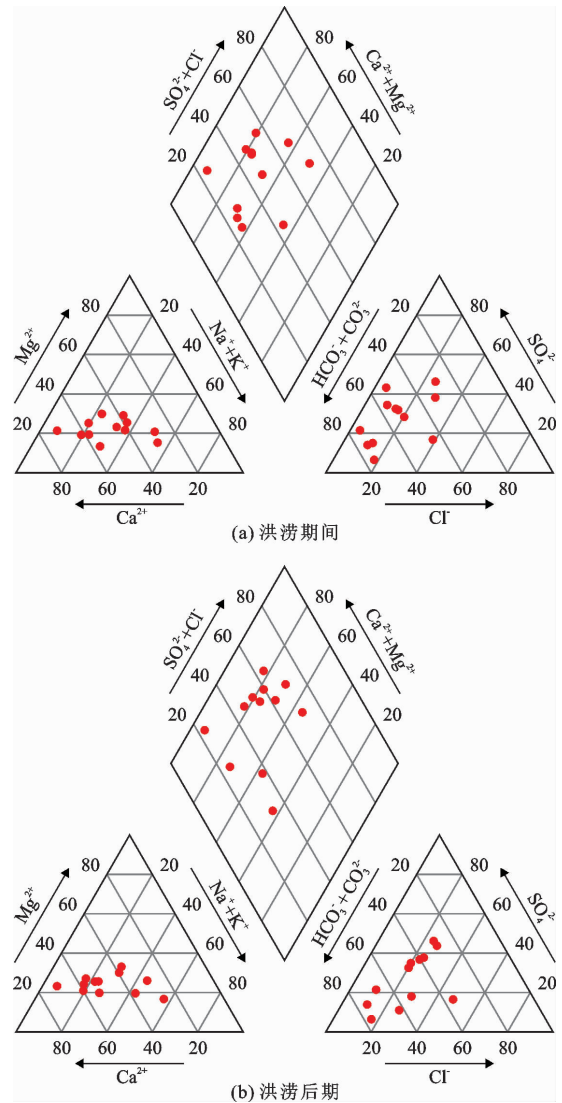


图3 研究区洪涝期间和洪涝后期地下水Piper三线图

图4给出了洪涝期间和洪涝后期各采样点地下水中主要组分当量浓度百分比。由图4可以看出,乐平市乐安河沿岸在洪涝期间及洪涝后期地下水水化学类型显示出较大的时空差异。从上游至下游,受地质背景的影响,乐安河沿岸不同采样点地下水水化学类型差异显著。洪涝期间以 Ca^{2+} 为主导阳离子的地

下水主要分布在接渡镇-乐港镇一带(G_7 、 G_8 、 G_{10} 、 G_{12} – G_{14} 采样点), Ca^{2+} 当量浓度百分比范围为 47.3% ~ 71.3%; 以 $Na^+ - K^+$ 为主导阳离子的地下水主要分布在上游的十里岗镇-名口镇一带(G_3 、 G_4 采样点), 其当量浓度占比均超过 50%。除了 G_2 和 G_3 采样点以较高的 SO_4^{2-} 浓度为特征之外, 其他采样点主导阴离子均为 HCO_3^- (当量浓度百分比范围为 41.4% ~ 75.2%)。洪涝后期, 大部分地下水样品主

要离子的组成变化不大, 但值得特别注意的是, 在 G_5 、 G_{10} 、 G_{14} 这 3 个采样点地下水中 Cl^- 当量浓度占比超过 25%, 且位于城区附近的 G_{10} 、 G_{14} 中 $Na^+ - K^+$ 离子浓度并不高, 表明 Cl^- 并不是来源于盐类矿物溶解, 而是人为来源, 地下水可能受到了城镇污水的污染^[15]。 G_2 、 G_3 和 G_7 采样点样品中 NO_3^- 在洪涝灾害后期的当量浓度明显高于洪涝期间, 占比由 3.2% ~ 5.6% 升高至 21.6% ~ 27.6%。

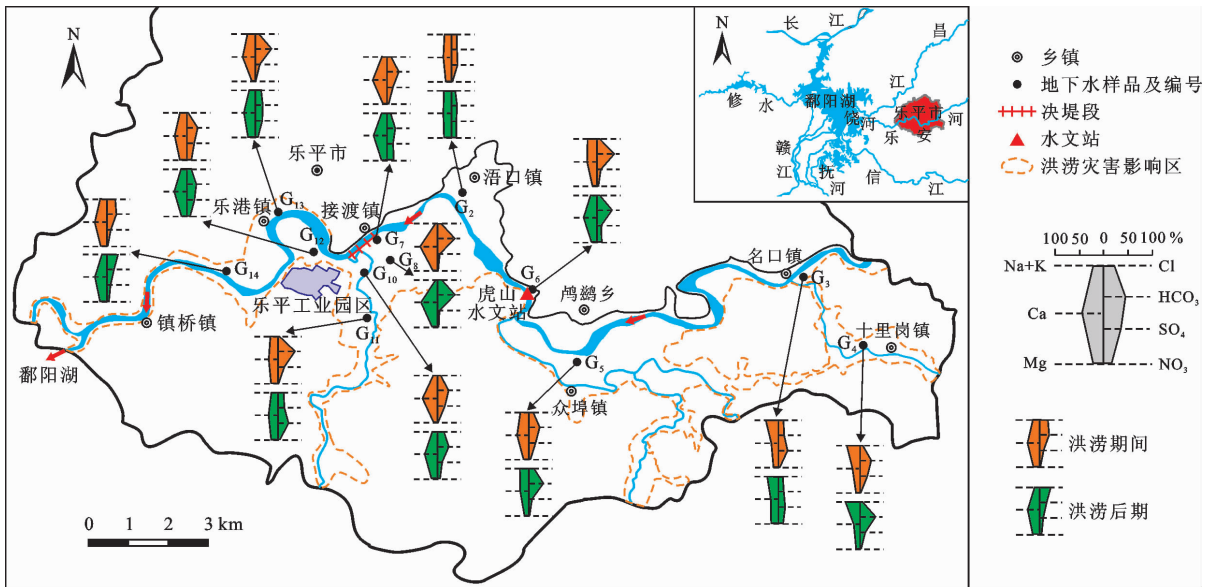


图4 研究区洪涝期间和洪涝后期各采样点地下水中主要组分当量浓度百分比

4 讨论

4.1 极端洪涝背景下的地下水水化学演化

洪涝期间, 因地表水与相邻地下含水层之间强烈的水力交换对地下水水化学演化产生的影响已在全世界范围内被广泛报道^[4-6]。地下水与含水层矿物发生的反应和发生在地下水中的地球化学过程对水化学组分及地下水水质具有重要的影响。Gibbs 通过搜集全球大量雨水、河流、湖泊和海洋水样的分析化学数据, 提出控制地表水水化学组分的 3 个主要因素分别为大气降水、水-岩作用和蒸发-结晶过程, 通过绘制总溶解性固体 (TDS) 浓度与 $Na^+ / (Na^+ + Ca^{2+})$ 和 $Cl^- / (Cl^- + HCO_3^-)$ 的关系图 (Gibbs 图) 来识别水化学成分的控制因素^[8]。最早 Gibbs 图仅用于分析地表水, 后来也被广泛应用于识别地下水水化学组分的来源^[31,35], 但关于极端洪涝灾害下地下水水化学演化的报道却很少。

图 5 为乐平市乐安河沿岸洪涝期间和洪涝后期地下水 Gibbs 图。如图 5 所示, 乐安河沿岸洪涝期间

和洪涝后期地下水 TDS 集中在 50 ~ 400 mg/L, $Na^+ / (Na^+ + Ca^{2+})$ 和 $Cl^- / (Cl^- + HCO_3^-)$ 的值均小于 0.5。地下水样品几乎均落在水-岩相互作用区, 极少量靠近大气降水区, 表明极端洪涝灾害对地下水主要组分影响不大。该结果与赵楠芳等^[36]的研究结论一致, 即浅层地下水主要化学组分的形成受水-岩相互作用控制, 大气降水和洪水的贡献相对较小。

含水层矿物中各离子的分子量比值相对恒定, 因此可以利用主要离子比来推断以水-岩相互作用为主要水文地球化学过程的地下水中离子来源^[15]。如果 Na^+ 和 K^+ 由岩盐溶解产生, 那么 $Na^+ + K^+$ 与 Cl^- 当量浓度比应近似等于 1, 若比值大于 1 通常被解释为硅酸盐矿物溶解释放出 Na^+ 和 K^+ ^[37]。 $(HCO_3^- + SO_4^{2-}) / (Ca^{2+} + Mg^{2+})$ 的值也常被用来推断地下水中 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的来源, 若它们全部来源于硫酸盐和碳酸盐矿物的溶解, 则 $(HCO_3^- + SO_4^{2-}) / (Ca^{2+} + Mg^{2+})$ 的值接近于 1^[37]。图 6 为乐平市乐安河沿岸洪涝期间和洪涝后期地下水主要离子比值。

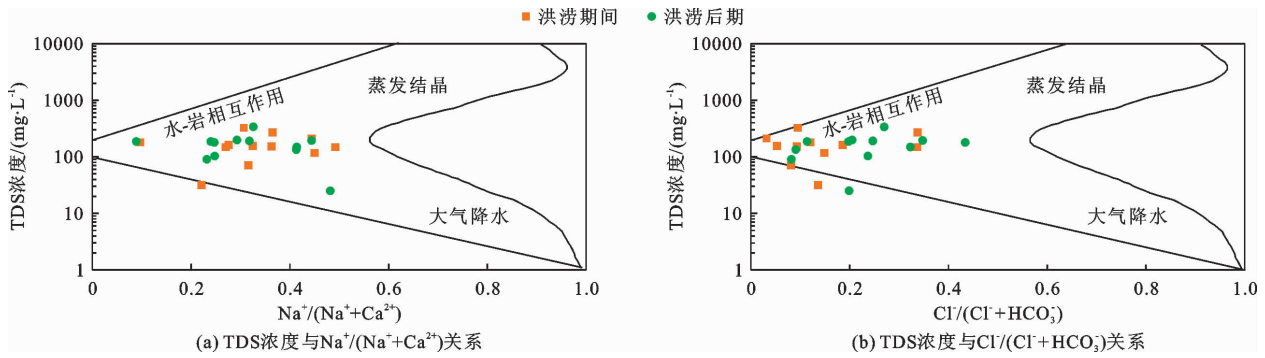


图5 乐平市乐安河沿岸洪涝期间和洪涝后期地下水 Gibbs 图

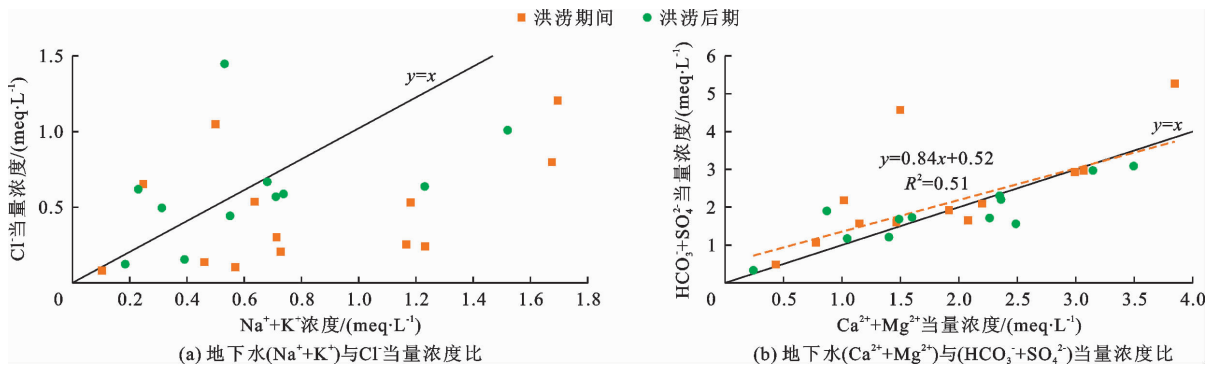


图6 乐平市乐安河沿岸洪涝期间及洪涝后期地下水主要离子比值

如图6(a)所示,本研究中 $(\text{Na}^+ + \text{K}^+)/\text{Cl}^-$ 当量浓度比范围为0.37~5.50,大部分样品点落于1:1分布线以下,表明过量的 Na^+ 、 K^+ 可能来源于硅酸盐矿物的溶滤;其他5个样品位于分布线之上,表明 Cl^- 具有其他来源,高含量的氯是地下水污染的示踪剂,因而可能受到人为活动的影响^[15]。相比于洪涝后期,洪涝期间地下水中过量的 Na^+ 、 K^+ 可能主要与连续暴雨对农田中钾肥的强淋滤有关,表1也显示出洪涝期间地下水中 K^+ 浓度高于洪涝后期,且显著高于鄱阳湖环湖区^[13]。

如图6(b)所示,洪涝期间和洪涝后期大部分样品沿着1:1线分布,部分样品显著偏离该线,表明区域内地下水中 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 主要来源于碳酸盐、硫酸盐矿物的溶解,可能还受到阳离子交替吸附作用的影响。地下水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 交替吸附 Na^+ 、 K^+ 的现象在许多流域被识别(例如黑龙江蛤蟆通河流域^[14]),同时也出现于鄱阳湖环湖区浅层地下水中^[36]。

综上所述,极端洪涝背景下乐安河河岸地下水水化学组分演化异常复杂,经历了水-岩相互作用、硅酸盐矿物溶解、离子交换等过程的水文地球化学过程,同时还受到农业生产和人为活动的强烈影响。

4.2 地下水污染组分来源分析

洪水发生后,饮用受污染的地下水可能会对人

体健康产生不良影响,因此正确识别洪涝灾害期间地下水污染组分的来源具有重要意义。如表1所示,研究区洪涝期间及洪涝后期地下水主要污染物包括氨氮、 NO_3^- 、 NO_2^- 、Mn、Cd。目前,对鄱阳湖流域浅层地下水三氮污染物(氨氮、 NO_3^- 、 NO_2^-)的浓度、时空分布及来源等已有深入的研究^[22,32]。董一慧等^[22]通过对鄱阳湖流域浅层地下水中硝酸盐氮分布的研究发现,高浓度地下水主要出现在流域内典型农灌区。洪涝灾害期间由于受到生活污水、粪便和农业化肥等污染,地表水三氮污染物浓度往往很高^[21],而且也可能对地下水产生明显的影响。本次调查结果显示,乐安河沿岸洪涝期间和洪涝后期地下水中氨氮浓度均非常高,超标率达100%(表1),且大部分样品中同时存在 NO_2^- ,表现出典型的近期污染特征^[3],反映了洪涝对地下水水化学成分的突发性影响。地下水中的氨氮主要来源于洪涝灾害期间地表水的入渗、混合,洪涝后期地下水中 NO_3^- 浓度显著升高,可能是由于氨在硝化细菌的作用下氧化成为 NO_3^- ^[3]。

地下水污染组分的化学分析不能提供污染因子之间关系的信息,也无法识别其来源,因此多元统计方法被广泛用于识别地下水污染因子的来源^[4-5,15,31]。洪涝期间乐安河沿岸地下水中Mn浓

度为 0.001 ~ 1.866 mg/L,均值为 0.273 mg/L;洪涝后期 Mn 浓度为 bdl ~ 0.436 mg/L,均值为 0.090 mg/L(表 1),洪涝期间地下水中 Mn 浓度明显更高(图 2)。图 7 为洪涝期间地下水微量金属、pH、TDS 的 Pearson 相关性分析结果。由图 7 可以看出, Mn 与 TDS 相关性很强,相关系数达到 0.79。洪涝期间的持续降雨加强了对包气带土壤的侵蚀和溶滤作用,雨水携带大量悬浮颗粒进入地下水,地表土壤堆积物中的锰通过氧化包气带进入还原的地下含水层^[38],高价的锰氧化物被还原为 Mn^{2+} 可溶盐,从而增加了地下水中 Mn 的浓度。与环鄱阳湖区类似,包气带土壤中的含锰矿物是区内地下水中 Mn 的主要来源^[33]。洪涝后期洪水退去,研究区域内大部分地下水埋藏较浅,氧化还原电位升高,导致可溶 Mn 含量降低,因为 Mn 在还原环境下更容易富集^[13]。洪涝期间重金属 Cd 在所有采样点均低于检出限,但是洪涝后期(洪涝发生后 2 个月)地下水中 Cd 浓度普遍超标(表 1),可能是受地表水补给地下水滞后性的影响。何柱锑等^[24]利用正定矩阵因子分解法对乐安河沉积物的重金属来源解析结果表明,乐安河重金属污染主要来源于上游采矿活动(贡献率达 67%)。因此受高强度降雨的影响,乐安河上游的重金属 Cd 被洪水携带迁移至下游的乐平市,这可能是导致区域内地下水 Cd 污染的重要原因。

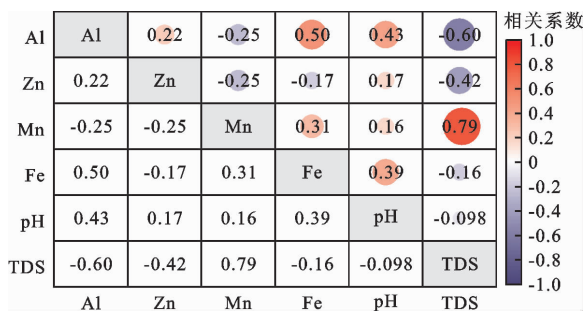


图 7 洪涝期间研究区地下水微量金属、pH、TDS 的 Pearson 相关性分析

5 结论

(1)非参数检验结果表明,洪涝期间和洪涝后期,乐平市乐安河沿岸地下水主要化学组分无显著差异,整体上都属弱酸性的低矿化度淡水,阳离子平均浓度大小依次为 $Ca^{2+} > Na^+ > K^+ > Mg^{2+}$,阴离子以 HCO_3^- 为主,其次为 SO_4^{2-} 和氯化物。

(2)受区域地质背景的影响,地下水水化学类型显示出较大的空间差异。洪涝期间,地下水水化学类型以 $HCO_3^- - Ca \cdot Na$ 、 $HCO_3^- \cdot SO_4^{2-} - Ca \cdot Na$ 及

$HCO_3^- \cdot SO_4^{2-} - Ca$ 为主;洪涝后期出现了更多阴离子包含 Cl 型及 NO_3^- 型的地下水(分别占比 25% 和 8.3%),反映出地下水水化学类型受到了人为活动的影响。

(3)总体来说,区内地下水主要组分的形成受水岩相互作用、硅酸盐矿物溶解、阳离子交替吸附作用的控制,局部地区受农业施肥、污水排放等人为活动的干扰。地下水中大部分微量金属元素浓度很低,部分样品的 Mn、Cd 浓度超标主要是由于受到强降雨对土壤的侵蚀和溶滤以及乐安河上游采矿活动的影响。

(4)洪涝灾害期间地下水水质较差,不适宜直接饮用,主要污染物是氨氮、 NO_3^- 和 Mn、Cd 等微量金属。洪水过后,地下水中污染物浓度仍然超标,表明洪涝灾害可能会在较长时间内对地下水水质产生污染,建议对洪涝灾害发生区的地下水水质开展持续监测。

参考文献:

- [1] LALL U, JOSSET L, RUSSO T. A snapshot of the world's groundwater challenges[J]. Annual Review of Environment and Resources, 2020, 45: 171 - 194.
- [2] PODGORSKI J, BERG M. Global threat of arsenic in groundwater[J]. Science, 2020, 368 (6493): 845 - 850.
- [3] 李学礼,孙占学,刘金辉. 水文地球化学[M]. 北京: 原子能出版社,2010.
- [4] GOWRISANKAR G, CHELLIAH R, RAMAKRISHNAN S R, et al. Chemical, microbial and antibiotic susceptibility analyses of groundwater after a major flood event in Chennai [J]. Scientific Data, 2017, 4: 170135.
- [5] BASAHI J M, MASOUD M H Z, RAJMOHAN N. Effect of flash flood on trace metal pollution in the groundwater - Wadi Baysh Basin, western Saudi Arabia[J]. Journal of African Earth Sciences, 2018, 147: 338 - 351.
- [6] YU Qian, WANG Yanxin, XIE Xianjun, et al. Effects of short-term flooding on arsenic transport in groundwater system: a case study of the Datong Basin[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2015, 158: 1 - 9.
- [7] WANG Xihua, ZHANG Guangxin, XU Yi. Impacts of the 2013 extreme flood in northeast China on regional groundwater depth and quality[J]. Water, 2015, 7(8): 4575 - 4592.
- [8] GIBBS R J. Mechanisms controlling world water chemistry [J]. Science, 1970, 170(3962): 1088 - 1090.
- [9] PIPER A M. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses[J]. Eos, Transactions American Geophysical Union, 1944, 25(6): 914 - 928.
- [10] 鲁涵,曾妍妍,周金龙,等. 新疆祁漫塔格地区地下水化学特征及成因分析[J]. 水资源与水工程学报,2022,

- 33(2):85-92.
- [11] KUPPURAJ R M, SELVARAJ D, GOVINDARAJ S. Assessment of groundwater quality in the flood plains of upper Palar River, India[J]. Chinese Journal of Geochemistry, 2012, 31: 15-23.
- [12] 丁启振,周金龙,曾妍妍,等.基于多元统计方法的新疆巴里坤地下水化学特征及其影响因素分析[J].水资源与水工程学报,2021,32(5):78-83+91.
- [13] LIAO Fu, WANG Guangcai, SHI Zheming, et al. Distributions, sources, and species of heavy metals/trace elements in shallow groundwater around the Poyang Lake, east China [J]. Exposure and Health, 2018, 10: 211-227.
- [14] 张涛,何锦,李敬杰,等.蛤蟆通河流域地下水化学特征及控制因素[J].环境科学,2018,39(11):4981-4990.
- [15] 魏善明,丁冠涛,袁国霞,等.山东省东汶河沂南地区地下水水化学特征及形成机理[J].地质学报,2021,95(6):1973-1983.
- [16] 冯海波,董少刚,张涛,等.典型草原露天煤矿区地下水环境演化机理研究[J].水文地质工程地质,2019,46(1):163-172.
- [17] LI Jiao, SONG Liuting, CHEN Haiyang, et al. Source apportionment of potential ecological risk posed by trace metals in the sediment of the Le'an River, China[J]. Journal of Soils and Sediments, 2020, 20: 2460-2470.
- [18] 尚小龙,余厚平,陈朴青,等.乐安河-鄱阳湖段水环境因子对重金属Cu、Pb、Cd迁移转化的影响[J].江西师范大学学报(自然科学版),2014,38(6):650-655.
- [19] CHEN Haiyang, CHEN Ruihui, TENG Yanguo, et al. Contamination characteristics, ecological risk and source identification of trace metals in sediments of the Le'an River (China) [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2016, 125: 85-92.
- [20] 余杨,吕雅宁,王伟杰.乐安河中下游重金属时空分布特征及风险评价[J].环境科学,2020,41(2):691-701.
- [21] 舒旺,王鹏,肖汉玉.鄱阳湖流域乐安河水化学特征及影响因素[J].长江流域资源与环境,2019,28(3):681-690.
- [22] 董一慧,刘春篁,咎金晶,等.鄱阳湖流域浅层地下水硝酸盐氮时空分布特征与来源[J].长江流域资源与环境,2021,30(12):2972-2981.
- [23] CHARLES J F, NGUMBU R S, TOE J T, et al. Evaluation of the impact of flood on groundwater quality in hand-dug wells in Monrovia, Liberia[J]. International Journal of Energy and Water Resources, 2020, 4: 181-188.
- [24] 何柱锟,陈海洋,陈瑞晖,等.乐安河沉积物重金属污染评价与来源解析[J].北京师范大学学报(自然科学版),2020,56(1):78-85.
- [25] 周禄锦.江西省乐平市区域水文地质调查报告[R].南昌:江西省地质环境监测总站,1997.
- [26] 中华人民共和国生态环境部.地下水环境监测技术规范:HJ 164—2020[S].北京:中国环境出版集团,2020.
- [27] 国家市场监督管理总局,国家标准化管理委员会.生活饮用水卫生标准:GB 5749—2022[S].北京:中国标准出版社,2022.
- [28] World Health Organization. Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first addendum[S]. Geneva, World Health Organization, 2017.
- [29] SUN Zhanxue, SOLDATOVA E A, GUSEVA N V, et al. Impact of human activity on the groundwater chemical composition of the south part of the Poyang Lake Basin [J]. IERI Procedia, 2014, 8: 113-118.
- [30] SARFRAZ M, SULTANA N, TARIQ M I. Assessment of groundwater quality and associated health risks in rural areas of Sindh (Pakistan) [J]. Studia Universitatis Babeş-Bolyai Chemia, 2018, 63: 125-136.
- [31] RAMACHANDRAN A, KRISHNAMURTHY R R, JAYAPRAKASH M, et al. Environmental impact assessment of surface water and groundwater quality due to flood hazard in Adyar River Bank [J]. Acta Ecologica Sinica, 2019, 39(2): 125-132.
- [32] SOLDATOVAA E, GUSEVAA N, SUN Z. Sources and behaviour of nitrogen compounds in the shallow groundwater of agricultural areas (Poyang Lake Basin, China) [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2017, 202: 59-69.
- [33] HU Binlong, FU Shasha, ZHAO Fengyao. Evaluation and variation trend of groundwater quality in the area around Poyang Lake[C]// IOP Conference Series: 2021 6th International Conference on Minerals Source, Geotechnology and Civil Engineering, 2021.
- [34] 胡春华,童乐,万齐远,等.环鄱阳湖浅层地下水水化学特征的时空变化[J].环境化学,2013,32(6):974-979.
- [35] KRISHNAKUMAR A, JOSE J, KALIRAJ S, et al. Assessment of the impact of flood on groundwater hydrochemistry and its suitability for drinking and irrigation in the River Periyar Lower Basin, India [J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2022, 29: 28267-28306.
- [36] 赵楠芳,鄢笑宇,李青,等.鄱阳湖环湖区浅层地下水化学特征及形成机制[J].人民长江,2021,52(1):44-48.
- [37] 朱洲洋,肖长来,梁秀娟,等.安图县玄武岩区偏硅酸盐天然矿泉水水化学特征及形成机理[J].水利水电技术(中英文),2021,52(10):146-156.
- [38] 杨平恒,旷颖仑,袁文昊,等.降雨条件下典型岩溶流域地下水中的物质运移[J].环境科学,2009,30(11):3249-3255.