

# 黄河三角洲水盐演化及补给来源 ——基于水化学与同位素分析

张太平<sup>1</sup>, 王奎锋<sup>1,3</sup>, 王强<sup>1</sup>, 李静<sup>2</sup>, 王薇<sup>1</sup>

(1. 山东省地质科学研究院, 山东 济南 250013; 2. 中国科学院地理科学与资源研究所生态系统网络观测与模拟实验室, 北京 100101;  
3. 山东大学土建与水利学院, 山东 济南 250061)

**摘要:**对河口地区地表水和浅层地下水采样调查,结合离子全组分和稳定同位素证据,分析了研究区水化学特征与各水体补给来源,探讨了长期引黄灌溉对区域水循环、地表水-地下水交换的影响。结果显示:(1)河口区地表水与浅层地下水都具有较高的矿化度,浅层地下水与地表水平均矿化度分别为 $27.96\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,地表水和浅层地下水水中阳离子 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ ,阴离子 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 是与总溶解固体(TDS)显著相关的主要离子成分;(2)浅层地下水水化学类型为 $\text{Cl-Na}\cdot\text{K}$ ,是典型的海水混合或者卤水;地表水由于工、农业和城市污染,水化学类型向 $\text{Cl}\cdot\text{SO}_4\text{-Na}\cdot\text{K}\cdot\text{Ca}$ 变化,水化学类型变化复杂;(3)地表水水体的盐分补给来源于海水混合以及城市及农业污染,而浅层地下水的输入则来自海水入侵以及降水、地表水的下渗补给;(4)生态调水后地表水对浅层地下水的补给高值区主要分布在农田和近海湿地,补给比例 $48\% \sim 81\%$ ,而海岸滩涂带地下水的补给比例最低,这可能与海岸含水层渗透系数相对农田和湿地较小有关。

**关键词:**黄河三角洲;地表水;浅层地下水;水化学;水盐演化;同位素分析

**中图分类号:**P641.8    **文献标志码:**A

## Evolution characteristics and recharge sources of water and salt in the Yellow River Delta — Based on water chemistry and isotope analysis

ZHANG Tai-ping<sup>1</sup>, WANG Kui-feng<sup>1,3</sup>, WANG Qiang<sup>1</sup>, LI Jing<sup>2</sup>, WANG Wei<sup>1</sup>

(1. Shandong Institute of Geological Sciences, Jinan, Shandong 250013;  
2. Key Laboratory of Ecosystem Network Observation and Modeling, Institute of Geographical Sciences  
and Natural Resources Research, CAS, Beijing 100101, China;  
3. School of Civil Engineering, Shandong University, Jinan, Shandong 250061)

**Abstract:** Based on the sampling of the surface water and shallow groundwater in study area and the combination of the data of the ionic species concentration and stable isotopes, the water chemistry characteristics and the main sources of recharge were systematically analyzed to explore the impact of long-term irrigation on regional water cycle and exchange of surface water and groundwater. The results showed that: (1) The salinity degrees of the surface water and shallow groundwater from the estuary were higher, with an average total dissolved solid (TDS) of  $27.96\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  and  $23.17\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , respectively. Cations of  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , and anions of  $\text{Cl}^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  were the main compositions of surface water and shallow groundwater, which had significant positive correlations with TDS. (2) The hydro-chemical type of shallow groundwater was  $\text{Cl-Na}\cdot\text{K}$ , which was a typical seawater or brine type; the water chemical type of surface water was different as  $\text{Cl}\cdot\text{SO}_4\text{-Na}\cdot\text{K}\cdot\text{Ca}$ , which was more complicated due to the industrial, agricultural, and urban pollution. (3) Salt supply sources of surface water were attributed to seawater mixed with urban and agricultural pollution, while the high-ratio areas of recharge with shallow groundwater

were mainly from the intrusion of seawater and the infiltration of precipitation and surface water. (4) The high-value areas of recharge with the shallow groundwater from the surface water were mainly distributed in farmland and coastal wetlands under ecological water diversion, and the proportion of recharge was 48%~81%. The recharge proportion from the coastal beach with groundwater had the lowest ratio. It may be caused by the low permeability coefficient with coastal aquifer, compared with farmland and wetland.

**Keywords:** Yellow River Delta; surface water; shallow groundwater; hydrochemical characteristics; water salt evolution; isotope analysis

自1850s引黄灌溉起,在黄河中下游以及黄河三角洲的灌溉和黄河水渗漏的区域,地下盐水逐渐被淡水所替换,淡水和盐水所维持的动态边界线逐渐向东边的入海口推移。地下水趋于淡化,成为了潜在的水源<sup>[1-2]</sup>。然而,持续的灌溉和没有相应配套的排水设施使得地下水位线上升,打乱了先前的土壤和浅层含水层之间的水盐平衡<sup>[3]</sup>。同时,随着近年来工农业的发展和人类活动的加剧,使得地表水以及浅层地下水污染越来越严重<sup>[4]</sup>,水资源的载荷较大。地下水的严重超采导致了海水面向内地延伸,河口地区浅层地下水矿化度较高,“水质型缺水”状况严重<sup>[5]</sup>,成为制约该地区稳定发展的因素。黄河是该区域内唯一的淡水资源。为缓解入海口生态系统出现的生态退化、面积萎缩、生物多样性衰减等生态失衡问题,每年的6~7月份均进行黄河三角洲的生态调水。研究水化学特征与各水体补给来源和演化规律,能够为区域地表水和地下水交换及海水入侵研究提供数据支持。

就全球而言,河口地区处于海洋和大陆交界,影响水环境的因素和过程复杂,其水化学特征与过程成为研究的热点。国内外许多学者在河口地区及周边区域开展了对地表水与浅层地下水的研究<sup>[6-7]</sup>。Halim<sup>[8]</sup>研究了孟加拉国西南河口地区地下水特征,认为造成地下水成为Na-Cl型微咸水的原因是海水影响和水文地球化学过程。浅层地下水研究中,章斌<sup>[9]</sup>在研究闽江河口两岸的地下水形成演化规律时,发现闽江河口两岸的浅层地下水主要接受降水补给,北岸地下水还接受山区基岩裂隙水补给,南岸浅层地下水在枯水期还接受经过蒸发作用的灌溉水补给。Bahkaly<sup>[10]</sup>利用BRT技术评价阿拉伯半岛西北部马奇纳地区浅层地下水盐分时发现,浅层地下水受海岸距离、干河床以及地表石膏出露量密切影响。同时,稳定同位素 $\delta D$ 、 $\delta^{18}O$ 是近些年来水文科学用来研究地表水、浅层地下水与大气降水以及其他水体的补给来源、迁移和演化规律的有效方法<sup>[11]</sup>。水分子的稳定同位素 $\delta D-\delta^{18}O$ 用来示踪陆地地表水和地下水形成、补给、地下水

的滞留时间、污染源和渗漏等应用已有大量的研究<sup>[12-13]</sup>。受同位素分馏作用控制,水循环过程中各水分的氢氧同位素组成具有时空分布异质性。然而基于同位素技术的黄河三角洲地区水盐演化及补给来源的分析,鲜见报道。氢氧稳定同位素不仅能够指示水的形成、迁移和演化信息,而且提供不同水源之间的混合信息<sup>[14-16]</sup>,能够为定量研究区域地表水和地下水的补给来源提供科学依据。

本文在对黄河三角洲地区地表水和浅层地下水采样分析的基础上,采用Piper图等水化学方法对比浅层地下水和地表水主要离子浓度分布特征,试图找出研究区浅层地下水与地表水系,尤其是黄河水的水力联系;同时运用 $\delta D$ 、 $\delta^{18}O$ 、Cl/Br稳定同位素等示踪性元素揭示浅层地下水的补给来源,其结果与由地表水—地下水水化学方法得出的结论相互补充。针对独特的气候条件、地质构造和引黄灌区实施,对该地区地表水与地下水转化关系的研究,能够为提高在黄河三角洲的水资源管理以及水—盐保护提供参考信息,进而为黄河三角洲健康地下水循环及合理开采利用提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区概况

黄河三角洲位于渤海南岸,黄河入海口北侧。东、北两面临海,西与沾化县为邻,南与利津县接壤,东南面与垦利县毗邻。地跨北纬 $37^{\circ}45'$ ~ $38^{\circ}10'$ ,东经 $118^{\circ}07'$ ~ $119^{\circ}05'$ (图1),是黄河冲积平原(属鲁北平原),地貌类型属于典型的河口三角洲地貌,但微地貌变化较大。气候属北温带半湿润大陆季风性气候,冬暖夏热,四季分明,雨热同季,平均降雨量为546.7 mm,多年平均蒸发量为1 280 mm。河口地区具有丰富的石油、天然气等矿产资源,同时也具有完备的黄河三角洲湿地资源,经济战略地位显著。

### 1.2 样品采集与测定

每年的生态调水是为黄河三角洲自然保护区生态补水的最好机会,补水时段及补水比例为:春

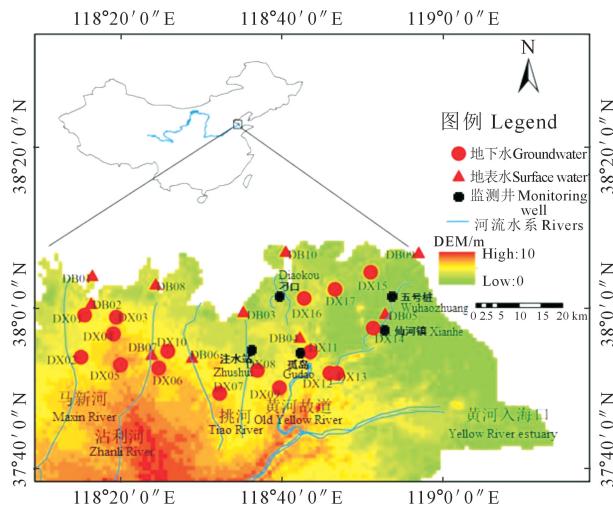


图1 研究区的位置、主要水系以及采样点分布

Fig.1 The spatial distribution of sampling sites and the surrounding drainage system

季补 $1/3$ ,汛期补 $2/3$ 。6~7月份被认为是湿地补水的关键时期之一,6月下旬研究区生态调水3 000多万m<sup>3</sup>。考虑到,一方面能够表征区域独特来水的影响,同时经一个月左右区域内水资源基本稳定,因此,于2017年7月,在黄河三角洲主要河道(黄河、黄河故道、马新河、沾利河、挑河等)和入海口附近采集地表水和浅层地下水样,采样点空间分布如图1所示。水样用380 mL的塑料瓶装满,采集时用河水将瓶子冲洗3遍,保证无气泡密封、常温、避光保存。浅层地下水的采样主要通过居民家自吸泵取出井水于采集桶中,野外井深15 m,保存方法与地表水采集相同。水化学指标由国土资源部济南矿产资源监督检测中心测定,稳定同位素 $\delta D-\delta^{18}O$ 分析由中国科学院地理科学与资源研究所理化分析中心同位素分析实验室测定。稳定同位素 $\delta D-\delta^{18}O$ 分析采用环境同位素质谱仪TIWA-45EP,测定精度分别为 $\pm 1 \times 10^{-3}$ 和 $\pm 0.3 \times 10^{-3}$ ,测定结果以相对于维也纳标准平均海水(Vienna standard mean oceanic water, VSMOW)的千分偏差形式表示。

利用SPSS 17.0对15种离子指标(分别为pH值、COD、TDS、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>、F<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)进行皮尔逊双侧检验相关性分析,显著水平分别为 $\alpha = 0.05$ 和 $\alpha = 0.01$ 。利用GW Chart Software制作Piper三线图来分析水体离子类型<sup>[17]</sup>。

## 2 结果与分析

### 2.1 黄河三角洲年内地下水位变化

分析黄河三角洲定位观测井(图1)的水位年内变化,农田和湿地的地下水埋深相似且稳定(图2),

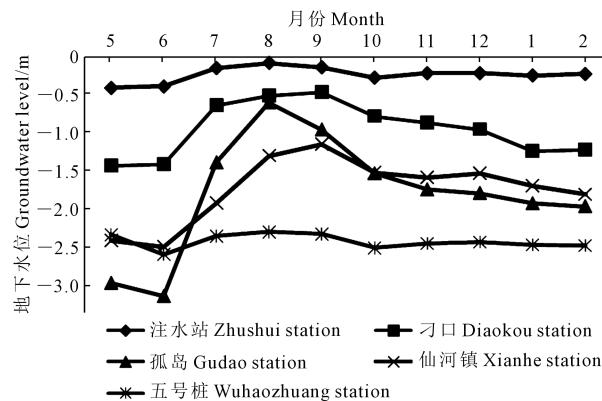


图2 长期定位监测点的地下水位年内变化

Fig.2 Groundwater level in long-term location monitoring points

六月份放水之后,由于区域内地形平缓以及排水不佳,地下水水位迅速上升;海岸地下水位——五号桩则全年保持稳定不变。地下水水位在6月开始上升,在7~9月到达顶点,随后在10月到第二年2月下降至最低。相反,五号桩海岸的地下水位全年变化很小。由此得到结论:(1)该地区地下水位年内变化大是引黄调水对不同生态系统的影响,从一次调水的结束到下一次调水的开始,地下水侧向再次分配和蒸发导致了水位线下落;(2)因为海岸远离内陆的黄河,引黄水对海岸附近的地下水没有造成太多变化,再加上海水起着定水头的作用,故海岸的地下水位年内变化不大。

### 2.2 地表水与浅层地下水水化学特征

从水化学类型来看,浅层地下水主要离子为Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>和Cl<sup>-</sup>(图3),水化学类型主要以Cl-Na、Cl-Na·K,是典型的海水混合或者卤水;地表水中Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>和Cl<sup>-</sup>为主要离子成分,但是由于灌溉和城市工业污染,使得Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含量增加,水化学类型向Cl-Na·K、Cl·SO<sub>4</sub>-Na·K·Ca变化,水化学类型变得较为复杂。Halim<sup>[8]</sup>对孟加拉国西南河口地区地下水的研究中发现,冬季干燥条件下,水体类型为Na-Cl,而在夏季湿润的季风条件下,水体类型转换为Ca-Mg-HCO<sub>3</sub>,认为造成原因是海水影响和水文地球化学过程。

总溶解固体(TDS)表征水中溶解组分的总量,包括离子、分子及络合物。分析河口地区地表水与浅层地下水的TDS空间分布(图4),总体上,地表水与浅层地下水的TDS处于较高的水平,普遍>5 g·L<sup>-1</sup>,为咸水和卤水的范畴<sup>[18-19]</sup>。从距离海岸线的位置上看,地表水监测点距离海岸线越小,TDS指标越大,而浅层地下水则表现相反的特征。

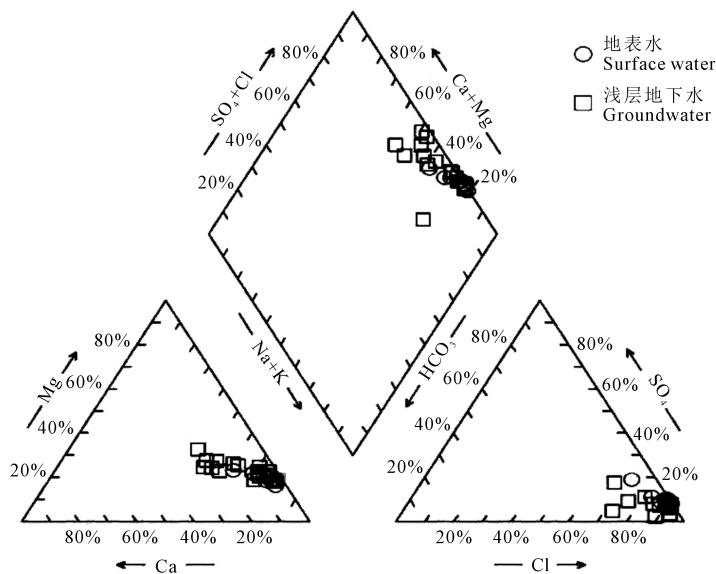


图3 河口地区地表水与浅层地下水水化学 Piper 图

Fig.3 Piper graph of surface water and shallow groundwater of the coastal region

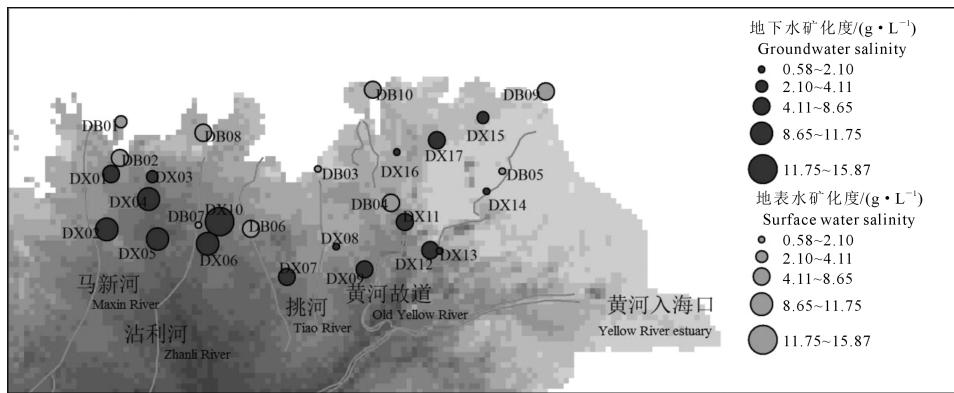


图4 河口地区地表水与浅层地下水矿化度的特征

Fig.4 The spatial characteristics of salinity in surface water and shallow groundwater in the coastal region

TDS 与主要盐分的相关性可以看出水体类型<sup>[17]</sup>,进一步分析其相关关系,从表 1 相关关系矩阵可以看出,地表水中阳离子  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  均与 TDS 呈极显著正相关关系( $r$  分别是 0.974、0.990、0.999、0.982)(表 1);阴离子  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Br}^-$  也与 TDS 呈极显著的正相关关系( $r$  分别是 1、0.988、0.906), $\text{NO}_3^-$  和 TDS 的相关性相对较弱( $r=0.766$ )。相应的,地下水  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  离子分别和 TDS 呈极显著的正相关关系( $r$  分别是 0.986、0.998、0.959),阴离子中只有  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  与 TDS 呈极显著的正相关关系( $r$  分别是 1、0.989),其他阴离子无显著性相关。

随着对大气沉降物中  $\text{Cl}/\text{Br}$  值研究的深入,利用  $\text{Cl}/\text{Br}$  值来评估地下水的自然过程和人类污染已经变得普遍<sup>[20]</sup>。本研究中,对河口地区地表水和浅

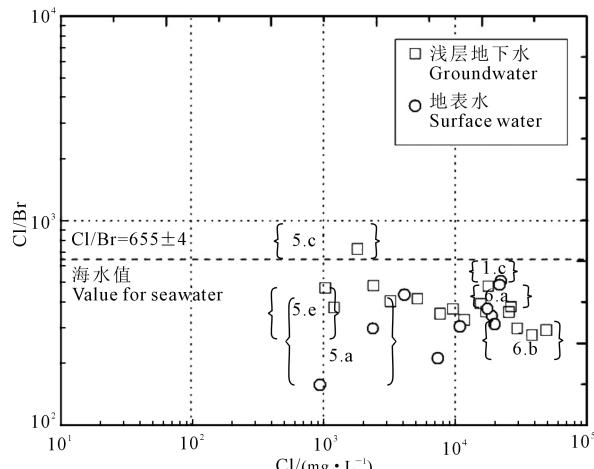
层地下水盐分来源进行划分,其盐分特征主要包括 5 个方面:(1)含  $\text{Br}$  农药污染,包括测点 DB4、DB6、DX8、DX13 ( $\text{Cl}/\text{Br}=200 \sim 500$ ,  $\text{Cl}=300 \sim 2000$ );(2)城市垃圾污染,包括测点 DX10、DX16 ( $\text{Cl}/\text{Br}=750 \sim 1000$ ,  $\text{Cl}=300 \sim 2000$ );(3)光卤石渗透,包括测点 DX17、DB3、DB5 ( $\text{Cl}/\text{Br}=400 \sim 590$ ,  $\text{Cl}=20000 \sim 60000$ );(4)钾盐体渗透,包括测点 DX4、DX5、DX6、DX10、DB1、DB7、DB8、DB9 ( $\text{Cl}/\text{Br}=250 \sim 350$ ,  $\text{Cl}=20000 \sim 70000$ );(5)其他点则属于更为复杂的盐分来源。浅层地下水盐分的来源一方面受到人类活动和城市污染物影响,另一部分则是海水入侵导致含盐量增加。地表水对地下水的补给和地下水蒸发是浅层地下水形成高含钾盐卤水的原因,也表征了人类活动和海水作用对水体盐分来源的贡献较大<sup>[21]</sup>。

表1 河口地区地表水、地下水盐分特征因子之间相关系数

Table 1 Correlation matrix of anions and cations in surface water and shallow groundwater of coastal region

指标 Index	COD	pH	COD	TDS	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{NH}_4^+$	F <sup>-</sup>	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Br}^-$	I <sup>-</sup>	$\text{HCO}_3^-$	
	COD	0.151	1												
	TDS	-0.432	0.210	1											
	$\text{Ca}^{2+}$	-0.455	0.119	0.974 * *	1										
	$\text{Mg}^{2+}$	-0.458	0.103	0.990 * *	0.978 * *	1									
	$\text{Na}^+$	-0.401	0.251	0.999 * *	0.970 * *	0.984 * *	1								
	$\text{K}^+$	-0.425	0.293	0.982 * *	0.964 * *	0.954 * *	0.985 **	1							
地表水	$\text{NH}_4^+$	0.002	-0.098	-0.067	-0.178	-0.018	-0.075	-0.218	1						
Surface water	$\text{Cl}^-$	-0.432	0.197	1 * *	0.973 * *	0.992 * *	0.998 * *	0.979 * *	-0.055	1					
	F <sup>-</sup>	-0.540	-0.122	0.352	0.362	0.337	0.348	0.408	-0.163	0.348	1				
	$\text{SO}_4^{2-}$	-0.510	0.181	0.988 * *	0.971 * *	0.974 * *	0.983 * *	0.984 * *	-0.136	0.987 **	0.389	1			
	$\text{Br}^-$	-0.361	0.233	0.906 * *	0.832 * *	0.869 * *	0.909 * *	0.899 * *	0.300	0.904 **	0.525	0.905 **	1		
	I <sup>-</sup>	-0.431	-0.310	0.255	0.146	0.311	0.230	0.109	0.775 **	0.268	0.227	0.211	0.310	1	
	$\text{HCO}_3^-$	0	-0.135	-0.584	-0.685 *	-0.556	-0.594	-0.667 *	0.581	-0.576	-0.296	-0.609	-0.561	0.488	1
	$\text{NO}_3^-$	-0.239	0.336	0.766 * *	0.734 *	0.742 *	0.778 * *	0.754 *	-0.001	0.763 *	0.264	0.727 *	0.738 *	0.117	-0.370
	COD	0.618 * *	1												
	TDS	-0.409	-0.176	1											
	$\text{Ca}^{2+}$	-0.785 * *	-0.458	0.166	1										
	$\text{Mg}^{2+}$	-0.418	-0.185	0.986 * *	0.215	1									
	$\text{Na}^+$	-0.369	-0.150	0.998 * *	0.113	0.979 * *	1								
	$\text{K}^+$	0.279	-0.091	0.959 * *	-0.017	0.912 * *	0.969 **	1							
地下水	$\text{NH}_4^+$	0.365	0.540	0.417	-0.119	0.458	0.458	0.641 *	1						
Groundwater	$\text{Cl}^-$	-0.409	-0.176	1 * *	0.174	0.985 * *	0.998 * *	0.958 * *	0.408	1					
	F <sup>-</sup>	0.792 * *	0.454	-0.406	-0.682 * *	-0.379	-0.375	-0.317	0.412	-0.405	1				
	$\text{SO}_4^{2-}$	-0.419	-0.172	0.989 * *	0.122	0.972 * *	0.991 * *	0.958 * *	0.370	0.986 **	-0.444	1			
	$\text{Br}^-$	0.212	0.445	0.293	-0.056	0.368	0.180	0.180	0.923 * *	0.289	0.003	0.277	1		
	I <sup>-</sup>	0.015	-0.047	0.116	0.069	0.223	0.105	-0.750	0.541	0.111	0.044	0.094	0.615 **	1	
	$\text{HCO}_3^-$	-0.259	-0.447	0.027	0.047	0.084	-0.375	-0.055	-0.164	0.014	-0.196	0.069	0.004	0.446	1
	$\text{NO}_3^-$	0.212	0.445	0.293	-0.056	0.368	0.013	0.180	0.923 * *	0.289	0.003	0.277	0.004	0.615 **	0.004

注: \* 为相关性显著,  $\alpha=0.05$ ; \*\* 为相关性极显著,  $\alpha=0.01$ 。Note: \* correlation is significant at  $\alpha=0.05$ ; \*\* correlation is highly significant at  $\alpha=0.01$ .



注:地下水的主要盐分来源为:1. 原始盐分(1.a 海水;1.b 海水入侵;1.c 岩盐混入);2. 补给水(2.a 包括海岸区域;2.b 内陆补给;2.c 海岸干旱区域;2.d 海岸污染);3. 自然岩盐蒸发(3.a 石膏;3.b 岩盐渗滤);4. 火山岩分;5. 工农业、城市污染(5.a 含 Br 农药污染;5.b 工业盐分渗出;5.c 固体垃圾污染;5.d 城市污水污染;5.e 腐烂物污染);6. 矿体钾盐渗滤(6.a 光卤石渗出;6.b 钾盐渗出)<sup>[18]</sup>。

Note: The main sources of groundwater salt are: 1. Original salt (1.a seawater; 1.b seawater intrusion; 1.c rock salt mixed); 2. Make-up water (2.a including coastal area; 2.b inland supply; 2.c coastal arid area; 2.d Coastal pollution); 3. Natural rock salt evaporation (3.a gypsum; 3.b rock salt percolation); 4. Volcanic rock; 5. industrial and agricultural, urban pollution (5. a Pollution with Br pesticides; 5.b Industrial salt oozing; 5.c Solid waste pollution; 5.d Urban sewage pollution; 5.e Decomposition pollution); 6. Ore body potassium salt percolation (6.a Carnallite exudation; 6.b Potassium salt exudation)<sup>[18]</sup>.

### 图5 地表水与浅层地下水主要盐分

来源 Br/Cl-Cl 的关系

Fig.5 Br/Cl-Cl relationship of salinity of surface water and shallow groundwater

### 2.3 地表水、浅层地下水稳定同位素关系

地表水  $\delta D - \delta^{18}\text{O}$  的变化范围是  $\delta D - 40\text{\textperthousand} \sim -6\text{\textperthousand}$ , 而  $\delta^{18}\text{O}$  变化范围是  $-4.4\text{\textperthousand} \sim -0.2\text{\textperthousand}$ (图6),  $\delta D - \delta^{18}\text{O}$  关系为  $\delta D = 6.28\delta^{18}\text{O} - 7.7$ ,  $R^2 = 0.57$ , 地表水偏离全球大气水线较大。绝大部分的样点处在全球大气水线下方, 说明水源补给来自大气降水的部分不明显<sup>[22]</sup>。只有很少量的样点, 比如处在自然保护区的黄河故道的 DB10,  $\delta D$  为  $-11\text{\textperthousand}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  为  $-3.5\text{\textperthousand}$ , 虽然在全球大气水线的上方, 但是距离较远, 原因可能是因为采样期处于雨季, 体现了  $\delta D - \delta^{18}\text{O}$  的季节性变化导致的贫化, 或者是由于水汽的二次冷凝降水导致<sup>[23]</sup>。另外, 右上方靠近  $\delta D - \delta^{18}\text{O}$  值的样点有地表水 DB03、DB05 与海水采样点 DB09, 表明这几个样点的地表水和地下水属于海水混合。因此, 通过同位素数据分析, 地表水可以分为两个特征区,

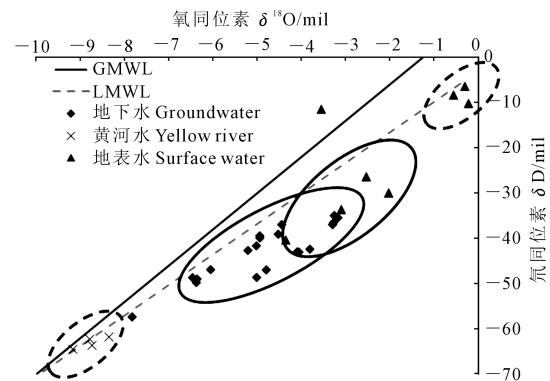


图6 地表水、浅层地下水稳定同位素  $\delta D - \delta^{18}\text{O}$  的关系

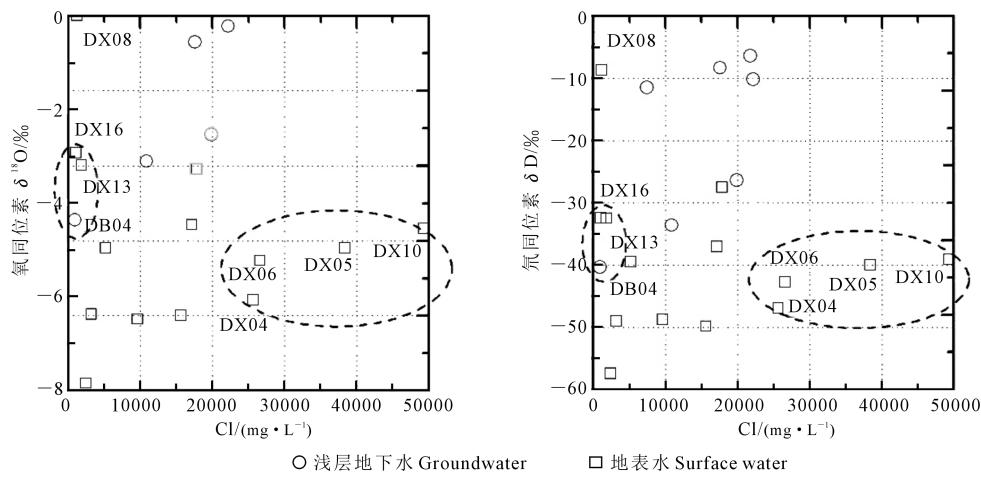
Fig.6 Stable isotope  $\delta D - \delta^{18}\text{O}$  relationship of surface water and shallow groundwater

分别是靠近海水 0 点的海水混合区, 其同位素变化范围是  $\delta D - 10\text{\textperthousand} \sim -6\text{\textperthousand}$ , 而  $\delta^{18}\text{O}$  变化范围是  $-0.6\text{\textperthousand} \sim -0.2\text{\textperthousand}$ , 以及中间部分由人类活动排泄物以及地表径流补给的地表混合区, 其同位素变化范围是  $\delta D - 40\text{\textperthousand} \sim -26\text{\textperthousand}$ , 而  $\delta^{18}\text{O}$  变化范围是  $-4.4\text{\textperthousand} \sim -2.5\text{\textperthousand}$ 。

浅层地下水  $\delta D - \delta^{18}\text{O}$  的变化范围是  $\delta D - 57\text{\textperthousand} \sim -35\text{\textperthousand}$ , 而  $\delta^{18}\text{O}$  变化范围是  $-7.8\text{\textperthousand} \sim -3.2\text{\textperthousand}$ ,  $\delta D - \delta^{18}\text{O}$  关系为  $\delta D = 4.09\delta^{18}\text{O} - 23.12$ ,  $R^2 = 0.78$ 。无论地表水还是浅层地下水的斜率都小于降水线的斜率, 说明在河口地区降水对当地水源的补给不明显, 而海水以及河水补给较明显。同时, 根据采样点的分布, 地下水同位素分布位于海水与黄河水之间, 样点既远离了全球大气水线又远离河海水位置, 表明这些地表水在流经当地的时候受人类活动污染物排泄的可能性较大, 为地表混合区<sup>[24]</sup>。靠近左下方样点慢慢靠近大气水线, 说明此区域为降水、径流下渗至浅层地下水的降水混合区。

### 2.4 浅层地下水的补给来源

为了进一步验证和确定各地表水和浅层地下水的来源, 对研究区地表水和浅层地下水进行了稳定同位素  $\delta D - \delta^{18}\text{O}$ -Cl 关系分析。根据 Hiroshiro<sup>[25]</sup>对日本海岸地下水海水入侵的研究报道, 地下水由于海水混合作用的影响, 表现为  $\delta D - \delta^{18}\text{O}$  组分随着 Cl 含量的增加而具有富集效应。如图 7 所示, 除了虚线椭圆圈出的左上方的 DX08、DX16、DX13 和 DB04, 还有右下方 DX04、DX05、DX06、DX10 样点, 其余的样点中无论是地表水还是浅层地下水都表现出随着 Cl 含量的增加, 水体中稳定同位素  $\delta D - \delta^{18}\text{O}$  含量升高, 说明这些地区受海水混合作用明显。海水对地表水的混合作用表现为海水倒灌, 使得地表淡水资源被海水混合侵占; 海水对浅层地下水的混合作用表现为海水入侵, 由于地下水的严重超采, 使得地下海面一直向内陆延伸。

图7 地表水、浅层地下水  $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}-\text{Cl}$  的关系Fig.7 The relationship of  $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}-\text{Cl}$  of surface water and shallow groundwater

再者,对比图6的混合分区可以发现,所有被虚线椭圆圈出样点,无论地表水还是浅层地下水都处在第二分区:地表混合区。对于地表水而言,矿化度较低,而同位素  $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}$  组分较为富集,原因应该是降水和地下水对淡水河流的补给;而对于浅层地下水而言,形成此  $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}-\text{Cl}$  关系的原因较为复杂,主要可以总结为两部分:(1)产生水体盐分富集, $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}$  组分变化不显著的情况,采样点位于农村田地周围,广泛采用污水灌溉使得此地区浅层地下水盐分增加,导致浅层地下水水质退化。(2)产生  $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}$  组分富集,水体盐分变化不显著的情况,降水和地表径流对地下水的直接补给导致  $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}$  组分的增加,而浅层地下水的盐分没有发生变化是因为城市污染和污水回灌的影响<sup>[24]</sup>。

黄河三角洲河口地区水化学和同位素数据表明,地下水中的地表水补给比例与引黄调水有显著关系,这可能与调水期间引黄水下渗非饱和土壤带,并补给地下水有关。Piper图中的水化学类型和稳定同位素结果表明地下水主要由淡水端元——黄河和咸水端元——海水混合组成,根据稳定同位素数据构建的二元混合模型能定量计算调水期间黄河水对地下水的补给比例,其质量守恒方程为:

$$C_g = C_f_y + C_f_s \quad (1)$$

$$f_y + f_s = 1 \quad (2)$$

式中, $C_g$  为取样点地下水中的  $\delta^{18}\text{O}$  或者  $\delta\text{D}$  值; $C_y$  为取样点黄河水中的  $\delta^{18}\text{O}$  或者  $\delta\text{D}$  值; $C_s$  为取样点海水中的  $\delta^{18}\text{O}$  或者  $\delta\text{D}$  值; $f_y$  为地下水中黄河水所占比例; $f_s$  为地下水中海水所占比例。

调水后地表水对浅层地下水的补给高值区主

要分布在农田和近海湿地(表2),黄河端元比例最大值出现在DX09(48%~63%),DX11(51%~62%)和DX14(49%~61%),这些点都分布在靠近黄河,易接受地表水的垂向快速补给,相反海岸滩涂带地下水的补给比例最低,这可能与海岸含水层渗透系数相较农田和湿地最低有关(海岸渗透系数  $K_{\text{sat}}$  为  $0.02 \text{ m} \cdot \text{d}^{-1}$ <sup>[26]</sup>)。这个空间上补给比例变化的规律类似Wang等在珠江三角洲的研究结果,他们发现地表水的贡献比例从海岸带不到1%到内陆地区的74%递变<sup>[27]</sup>。而这种源于地表水补给的比例主要依赖于水文地质条件(比如渗透系数  $K_{\text{sat}}$  和地下水水位线变化等)。Faye等在Saloum三角洲发现河中的咸水入侵海岸含水层仅有7%的贡献比例,这可能是因为地下水位处于动态平衡以及含水层的弱透水性<sup>[28]</sup>。

### 3 结 论

1)河口地区水资源压力较大,地表水与浅层地下水都具有较高的矿化度,且浅层地下水整体矿化度较高。浅层地下水水化学类型为  $\text{Cl}-\text{Na} \cdot \text{K}$ ,是典型的海水混合或者卤水;地表水由于工农业和城市污染,水化学类型向  $\text{Cl} \cdot \text{SO}_4-\text{Na} \cdot \text{K} \cdot \text{Ca}$  变化,水化学类型变得复杂。

2)地表水和浅层地下水中的阳离子  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ ,阴离子  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  是与 TDS 相关的主要离子。

3)稳定同位素的分析得出,河口地区地表水水体的盐分补给来源于海水混合以及城市农业污染,而浅层地下水的输入则来自海水入侵以及降水、地表水的下渗补给。

表2 地表水对地下水的补给比例

Table 2 Recharge ratio of surface water to groundwater

地下水样编号 No. of groundwater	位置 Location	氘同位素 $\delta D$	氧同位素 $\delta^{18}O$	比例 $fD/\%$	比例 $f^{18}O/\%$
DX01	河口地区新户镇友谊村 Friendship Village, Xinhu Town, Hekou District	-37	-3.3	14	20
DX02	河口地区新户镇中义村 Zhongyi Village, Xinhu Town, Hekou District	-43	-4.1	32	30
DX03	河口地区新户镇老鸦村 Laoya Village, Xinhu Town, Hekou District	-57	-7.8	73	81
DX04	河口地区新户镇太三村 Taisan Village, Xinhu Town, Hekou District	-47	-6.1	43	57
DX05	河口地区义和镇南太平村 Nantaiping Village, Yihe Town, Hekou District	-40	-4.9	23	42
DX06	河口地区河口街道坨子村 Hezi Village, Hekou Street, Hekou District	-43	-5.2	31	46
DX07	河口地区六合街道安家村 Anjia Village, Liuhe Street, Hekou District	-42	-5.0	28	43
DX08	河口地区六合街道大夹河村 Dajiahe Village, Liuhe Street, Hekou District	-49	-5	48	43
DX09	河口地区六合街道西崔卫生室 West Cui hospital, Liuhe Street, Hekou District	-49	-6.5	48	63
DX10	河口地区河口街道大学堂三村 Daxuetang 3rd Village, Hekou District	-39	-4.5	21	37
DX11	河口地区孤岛镇九分厂果园 Orchard, the ninth branch of Gudao Town, Hekou District	-50	-6.4	51	62
DX12	河口地区孤岛镇西巷金星物业公司 West Island Jinxing Property Company, Gudao Town, Hekou District	-37	-4.5	15	36
DX13	河口地区孤岛镇九分厂油田农工贸公司 Oilfield Agriculture, Industry and Trade Company, the ninth branch of Gudao Town, Hekou District	-42	-3.8	30	27
DX14	河口地区仙河镇国土所 Xianhe Town National Land Institute, Hekou District	-49	-6.4	49	61
DX15	东营港开发区东岗村农户家 Farmers' home in Donggang Village, Dongying Port Development Zone	-39	-4.9	22	42
DX16	刁口乡陈庄屋子农户家 Farmer's house in Chenzhuang Village, Diaokou Township	-35	-3.2	11	19
DX17	仙河镇草业开发公司基地 Xianhe Town Grass Industry Development Company Base	-35	-3.3	9	20
DX18	黄河三角洲自然保护区河口采油厂管理部 Yellow River Delta Nature Reserve Hekou Oil Production Plant Management Department	-37	-3.3	15	20
DX19	黄河三角洲保护区利津盐厂附近 Near the Lijin Salt Factory in the Yellow River Delta Reserve	-43	-4.1	32	31
DX20	黄河三角洲保护区一千二林场管理站 One thousand two forest management station in the Yellow River Delta Reserve	-47	-4.8	43	40

4)海水混合与工农业污染是驱动河口地区地表水演化的主要因素,在海水混合区,氢氧稳定同位素组成和盐度在空间上表现与盐度呈现良好的相关关系。在地表混合区,人类活动贡献了盐分类型;海水入侵和地表污染物下渗则是驱动浅层地下水演化的主要因素。

## 参 考 文 献:

- [1] Chen J, Taniguchi M, Liu G, et al. Nitrate pollution of groundwater in the Yellow River delta, China [J]. *Hydrogeology Journal*, 2007, 15(8):1605-1614.
- [2] Zhao Q, Bai J, Zhang G, et al. Effects of water and salinity regulation measures on soil carbon sequestration in coastal wetlands of the Yellow River Delta [J]. *Geoderma*, 2018, 319:219-229.
- [3] Zhang P, Qin C, Hong X, et al. Risk assessment and source analysis of soil heavy metal pollution from lower reaches of Yellow River irrigation in China [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 633:1136-1147.
- [4] Li Z, Chang F, Shi P, et al. Occurrence and potential human health risks of semi-volatile organic compounds in drinking water from cities along the Chinese coastland of the Yellow Sea [J]. *Chemosphere*, 2018, 206:655-662.
- [5] Zhang Y, Li H, Wang X, et al. Submarine groundwater discharge and chemical behavior of tracers in Laizhou Bay, China [J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2018, 189:182-190.
- [6] Pizzochero A C, Michel L N, Chereny S R, et al. Use of multielement stable isotope ratios to investigate ontogenetic movements of Micropogonias furnieri in a tropical Brazilian estuary [J]. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 2018, 75(6):977-986.
- [7] Wang W, Yu Z, Wu Z, et al. Rates of nitrification and nitrate assimilation in the Changjiang River estuary and adjacent waters based on the nitrogen isotope dilution method [J]. *Continental Shelf Research*, 2018, 163:35-43.
- [8] Halim M A, Majumder R K, Nessa S A, et al. Evaluation of processes controlling the geochemical constituents in deep groundwater in Bangladesh: Spatial variability on arsenic and boron enrichment [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 180(1-3):50-62.
- [9] 章斌, 郭占荣, 高爱国, 等. 用氢氧稳定同位素揭示闽江河口区河水、地下水和海水的相互作用[J]. 地球学报, 2013, 34(2):213-222.
- [10] Bahkaly I M, El-Waheidi M M, Jallouli C, et al. Assessment of shallow aquifer salinity in the Aqaba Coastal plain using ERT method: a case study of Maqnah region, northwestern Saudi Arabia [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2015, 74(3):2105-2114.
- [11] 焦杏春. 地下水水质评价与水资源管理:水文地球化学与同位素方法的应用研究进展[J]. 地质学报, 2016, 90(9):2476-2489.
- [12] 祁惠惠, 马传明, 和泽康, 等. 水文地球化学和环境同位素方法在地下水咸化中的研究与应用进展[J]. 安全与环境工程, 2018, (4):1-8.
- [13] Gat J R. Oxygen and hydrogen isotopes in the hydrologic cycle [J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 1996, 24:225-262.
- [14] 高宏斌, 李畅游, 孙标, 等. 呼伦湖流域氢氧稳定同位素特征及其对水体蒸发的指示作用[J]. 湖泊科学, 2018, 30(1):211-219.
- [15] 吴红宝, 赵强, 秦晓波, 等. 脱甲河氢氧同位素组分时空分布特征及其影响因素[J]. 应用生态学报, 2018, 29(5):1461-1469.
- [16] 吴秀杰, 氢氧同位素指示沙漠地下水来源研究[D]. 北京:中国地质大学(北京), 2018.
- [17] Piper A M. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses [J]. *Transactions-American Geophysical Union*, 1944, 25:914-923.
- [18] 刘潇, 薛莹, 纪毓鹏, 等. 基于主成分分析法的黄河口及其邻近水域水质评价[J]. 中国环境科学, 2015, 35(10):3187-3192.
- [19] 张冉, 孙宝盛, 王永亮, 等. 黄河入海口水质评价与预测[J]. 环境工程学报, 2013, 7(08):3089-3093.
- [20] Alcalá F J, Custodio E. Using the Cl/Br ratio as a tracer to identify the origin of salinity in aquifers in Spain and Portugal [J]. *Journal of Hydrology*, 2008, 359(1-2):189-207.
- [21] Li J, Chen C, Li F. Status of POPs accumulation in the Yellow River Delta: From distribution to risk assessment [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2016, 107(1):370-378.
- [22] Li J, Li F, Liu Q, et al. Trace metal in surface water and groundwater and its transfer in a Yellow River alluvial fan: Evidence from isotopes and hydrochemistry [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 472:979-988.
- [23] Rodgers P, Soulsby C, Waldron S. Stable isotope tracers as diagnostic tools in upscaling flow path understanding and residence time estimates in a mountainous mesoscale catchment [J]. *Hydrological Processes*, 2005, 19(11):2291-2307.
- [24] Wu H, Li X, Li J, et al. Evaporative enrichment of stable isotopes ( $\delta$ O-18 and  $\delta$ D) in lake water and the relation to lake-level change of Lake Qinghai, Northeast Tibetan Plateau of China [J]. *Journal of Arid Land*, 2015, 7(5):623-635.
- [25] Hiroshi Y, Jinno K, Berndtsson R. Hydrogeochemical properties of a salinity-affected coastal aquifer in western Japan [J]. *Hydrological Processes*, 2006, 20(6):1425-1435.
- [26] 范晓梅, 刘商焕, 束龙仓, 等. 黄河三角洲沉积环境和沉积物渗透系数的现场实验测定[J]. 水资源与水工程学报, 2008, 19(5):6-11.
- [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] Faye S, Maloszewski P, Stichler W, et al. Groundwater salinization in the Saloum (Senegal) delta aquifer: minor elements and isotopic indicators [J]. *Science of the Total Environment*, 2005, 343(1-3):243-259.