

基于近岸系列分层竖井的 海底地下水排泄及其营养盐输入研究

吴自军¹, 王富康¹, 崔振昂², 高 龙³, Aliya Zidan¹, 朱虹霓¹, 王一清¹

(1. 同济大学海洋地质国家重点实验室, 上海 200092; 2. 广州海洋地质调查局, 广东 广州, 510075; 3. 广西海洋地质调查研究院, 广西 北海, 536000)

摘要: 以广西北海市近岸系列分层竖井为研究对象, 通过现场地下水监测和采样分析, 结果显示竖井含水层整体为靠近海边咸化明显, 其中I承压水咸化程度较大, 咸化程度差异主要受海水入侵及海水高位养殖影响。地下水 $\text{SiO}_3\text{-Si}$ 由于受“盐效应”影响导致其自内陆向海岸浓度升高, 而低含量的 $\text{PO}_4\text{-P}$ 含量可能是铁氧化物的吸附清除作用引起的; 潜水层中的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 和 $\text{NO}_x\text{-N}$ 含量整体高于承压水的, 高位养殖池塘水的下渗造成 $\text{NH}_4\text{-N}$ 在近海岸的潜水层含量最高, 而 $\text{NO}_x\text{-N}$ 受反硝化过程影响, 导致自内陆至海岸明显减小。研究区地下水氮磷比(N/P)平均值为595.85, 高N/P比值地下水排泄进入海洋, 将促进浮游生物营养盐结构由N限制转向P限制。

关键词: 北海; 地下水排泄; 营养盐; 海水入侵; 氮磷比

中图分类号: P76

文献标志码: A

the low content of $\text{PO}_4\text{-P}$ which may have been caused by the adsorption and removal of iron oxides. The $\text{NH}_4\text{-N}$ and $\text{NO}_x\text{-N}$ concentrations in the phreatic layer are higher than those in confined water. The infiltration of high-level aquaculture pond water results in the highest $\text{NH}_4\text{-N}$ concentration in the nearshore phreatic layer, while $\text{NO}_x\text{-N}$ is affected by denitrification. The average N/P ratio of groundwater in the studied area is 595.85, and the discharge of groundwater with a high N/P ratio into the ocean will promote the transformation of nutrient structure of plankton from N limitation to P limitation.

Key words: Beihai; submarine groundwater discharge; nutrients; seawater intrusion; N/P ratio

Submarine Groundwater Discharge and Dependent Nutrient Input Based on a Series of Layered Monitoring Wells

WU Zijun¹, WANG Fukang¹, CUI Zhenang², GAO Long³, Aliya Zidan¹, ZHU Hongni¹, WANG Yiqing¹

(1. State Key Laboratory of Marine Geology, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Guangzhou Marine Geological Survey, Guangzhou 510075, Guangdong, China; 3. Guangxi Institute of Marine Geological Survey, Beihai 536000, Guangxi, China)

Abstract: The submarine groundwater of a series of stratified vertical wells near the coast of Beihai, Guangxi was monitored and analyzed on-site. The monitoring and sampling analysis show that the salinity in the groundwater in Confined I which is close to the seaside is relatively high, and the difference in salinity is mainly affected by seawater intrusion and high-level mariculture. The concentration of $\text{SiO}_3\text{-Si}$ in groundwater increases from inland to coastal area due to the “salt effect”, and

海岸带是海陆地之间相互连接、相互作用的过渡地带。由于海岸带滨海含水层与海洋自由相通, 地下水在由陆向海输送过程中与近岸海水发生交换混合作用, 最终经海底释放进入近岸水体, 该过程被认为是海底地下水排泄(submarine groundwater discharge, SGD)。由于受陆地和海洋驱动力的双重作用, SGD由2个分量组成: 一个是来自陆地的淡水排泄, 为大气降水入渗补给地下形成的地下水, 包括潜水和承压水, 其向海底渗流的驱动力主要为水力梯度; 另一个为再循环咸水排泄, 即海水在潮汐、波浪、咸淡水密度差等作用下通过海陆界面进入近海含水层后又回归到海洋^[1]。

海底地下水排泄作为海岸带陆海相互作用的典型过程, 不仅是全球水循环的重要组成部分, 更是多种溶解化学物质从陆地向海洋输送的一个重要的通道, 在全球海洋物质循环及其收支平衡中发挥着不容忽视的作用^[2]。诸多研究显示, 海底地下水排泄

收稿日期: 2020-08-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(41976057, 41676061)

第一作者: 吴自军(1973—), 男, 教授, 博士生导师, 理学博士, 主要研究方向为海洋环境与生物地球化学。

E-mail: wuzj@tongji.edu.cn



论文
拓展
介绍

为近海提供了重要的营养盐、微量元素、碳等物质,沿岸海域海水富营养化、赤潮暴发、重金属和有机物污染,甚至近岸海洋生态系统的失衡,皆与海底地下水排泄密切相关^[3]。

广西北海市近岸海域水体面临着富营养化的威胁。据统计,在1995年至2005年间,北部湾海域共报告了赤潮灾害18次。诸多研究认为赤潮发生的原因主要是由陆源径流、工农业废水、城市生活污水等携带高含量营养盐排入近海所致^[4],而陆源地下水排泄的影响与贡献却长期被忽视。为调查陆地地下水与临近海水的相互作用与影响,广州海洋地质调查局在广西北海市南部冯家江西岸钻取了系列分层地下水竖井,其分别位于海水入侵区、咸淡水分界线和未入侵区(淡水区),这为研究陆源地下水营养盐分布特征、地球化学过程及其对近海的环境影响提供了绝好条件。本研究通过野外现场监测和采样,分析系列分层竖井不同层位地下水的氯离子、硫酸根离子、营养盐、溶解无机碳(DIC)及其碳同位素($\delta^{13}\text{C-DIC}$)组成等,查明近岸地下水水化学组成及咸化特征,重点探讨不同竖井及不同层位的地下水营养盐含量的空间变化及其制约因素,并讨论地下水携带的营养盐输入对近海生态系统的潜在影响。

1 研究区地质及环境概况

北海市地处广西壮族自治区南部,紧邻北部湾北岸,在构造上属南康盆地的西南段,其地形呈向西突出的半岛状,即北、西、南三面临海(图1a,图1b)。北海市除西面为基岩残丘外,总体上主要为河海混合松散层堆积的滨海平原。受地质构造的制约,南康盆地构成了一个相对独立的水文地质单元,其主要含水层为地表覆盖数米至十多米厚的中更新统北海组潜水含水层,下伏第四系下更新统湛江组承压含水层(I承压水)、上第三系尚村组承压含水层(II承压水)及黄牛岭组承压含水层(III承压水)。含水层以粗砂、砾砂为主,呈多层产出,层间为粘土、粉质粘土相隔,粘性土往往尖灭缺失或相变为砂性土,构成岩性天窗,使各含水层间的水力联系较为密切。北海组潜水含水层普遍高于海平面,承压含水层则向南、北方向延伸入海。补给来源主要是大气降水,还有运河季节性渗漏补给^[5]。

改革开放后,随着北海市社会经济迅速发展,水资源需求激增,地下水超采现象十分普遍,致使地下水水位急剧下降,最终在采水点形成降落漏斗,引发

海水入侵等环境问题^[6]。另外,上世纪90年代中后期,由于海水高位养殖等工农业活动和污水入渗地下,加剧了沿海地带地下水环境的恶化。为监测北海市禾塘村水源地地下水受海水的影响,广州海洋地质调查局基于水源地开采现状以及物探测量成果,于2015年在北海市南部冯家江西岸钻取了系列分层地下水监测竖井,竖井断面编号为GXHSRQ-II(以下简称为GX断面)(图1c,图1d)。系列分层地下水竖井由3组监测井构成,其分别设置在海水入侵区(GX1井组)、咸淡水过渡带(GX2井组)和未入侵区(GX3井组),三个井组的位置距离海岸线由近及远,每组井之间相距约500 m。同时,每组井又分别钻取3口不同含水层位的监测井,分别监测潜水层(深度5.1~9.1 m)、I承压水层(深度48.6~60.6 m)和II承压水层(深度60.6~69.6 m)。系列分层地下竖井采用井组编号与-1、-2、-3组合的形式表示,如GX-1井组的潜水井代号为GX-1-1)。监测井位置及钻孔深度见表1。

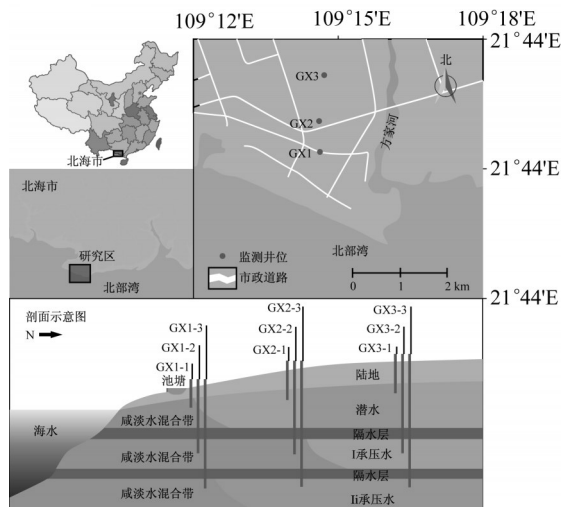


图1 广西北海近岸系列分层竖井位置与剖面示意

Fig.1 Location and section of stratified vertical wells in coastal areas of Beihai, Guangxi

2 采样与分析

2.1 样品采集

分别于2017年10月,2018年11月在广西北海近岸GX断面的系列分层竖井进行地下水的监测和采样。在连续监测和采样前使用发电机带动潜水泵连续抽取井水20 min,以获取新鲜的地下水。随后使用有机玻璃采水器降至井底以上约1 m深处采集未与大气接触的地下水。采集的水样现场用孔径

表 1 近岸系列分层竖井位置与钻孔深度
Tab. 1 Locations and depths of stratified vertical wells

监测井编号	监测井位置		钻孔深度/m
	北纬(N)	东经(E)	
GX1-1	21°25'03. 51221"	109°08'38. 39343"	5. 3
GX1-2	21°25'03. 54049"	109°08'38. 35050"	48. 6
GX1-3	21°25'03. 57735"	109°08'38. 30182"	63. 6
GX2-1	21°25'23. 26384"	109°08'39. 37440"	8. 0
GX2-2	21°25'23. 31034"	109°08'39. 36188"	50. 0
GX2-3	21°25'23. 37302"	109°08'39. 35538"	60. 6
GX3-1	21°25'38. 02804"	109°08'38. 66942"	9. 1
GX3-2	21°25'38. 07640"	109°08'38. 67256"	60. 6
GX3-3	21°25'38. 13131"	109°08'38. 67590"	69. 6

0. 22 μm 的滤膜过滤,过滤后的水样分别进行 5 项营养盐(包括 NH₄-N、NO₂-N、NO₃-N、SiO₃-Si 和 PO₄-P)、氯离子、硫酸根离子、溶解无机碳(DIC)等含量的测试。用于营养盐测试的样品盛装于 150 ml 聚乙烯采样瓶,并加入 10 μl 饱和氯化汞;用于 Cl⁻、SO₄²⁻测试的样品置于 150 ml 聚乙烯采样瓶保存;用于 DIC 测试的样品从采样器底部的硅胶管中引入到 10 ml 的玻璃顶空瓶中,并溢出约采样瓶体积的 2/3 以去除气泡,加入 2 滴饱和氯化汞抑制微生物活动,所有采集的样品立即送至广西海洋地质调查研究院于 4℃低温保存。样品采集结束后,将 YSI 水质多参数监测仪(CTD)放置在各水井离底约 1 m 深处,放置时间为 24~25 h,测定的参数主要有深度、盐度和溶解氧等。

2.2 样品分析

营养盐分析采用 AA3 连续流动分析仪(Bran-Luebbe, 德国),其中 NH₄-N 的测定采用靛酚蓝法,PO₄-P 的测定采用磷钼蓝法,SiO₃-Si 的测定采用硅钼蓝法,NO₂-N 和 NO₃-N 的测定采用磺胺/N(1-萘乙酸)-乙二胺法,分析精度分别为 99. 69 %、98. 02 %、99. 05 %、99. 05 %、99. 41 %。

地下水 DIC 及碳稳定同位素测定利用 MAT253 同位素比质谱仪。前处理装置为 Gas Bench II(美国 Thermo Fisher 公司),包括:GC-PAL 自动进样器,PoraPlot Q(2. 5m×0. 32 mm),恒温样品盘(控制温度±0. 1℃)。测定水中溶解无机碳同位素的反应流程为注入磷酸、充氮气、注入样品、反应达到平衡后进行样品测试。DIC 的测试精度≤±0. 15%;δ¹³C 值的测试精度≤±0. 15‰。

地下水 Cl⁻、Na⁺、K⁺ 含量测定使用离子色谱法(离子色谱仪 ICS-1500,美国 Dionex 公司);Ca²⁺、Mg²⁺ 离子的浓度采用乙二胺四乙酸二钠滴定法测定;HCO₃⁻、CO₃²⁻ 等离子的浓度采用双指示剂中和法测定。

3 结果与讨论

3.1 近岸系列分层地下水的水化学类型及咸化特征

3.1.1 水化学类型

地下水的水化学类型和阴阳离子当量可在一定程度上指示地下水来源及影响因素。图 2(表示集离子在溶液中的质量浓度百分比)显示 GX1-1 属于 Cl-HCO₃-Mg-Na 型水,HCO₃⁻毫克当量占阴离子毫克当量的 27. 16 %;GX2-1 属于 HCO₃-Ca 型,HCO₃⁻毫克当量占阴离子毫克当量的 82. 27 %;GX3-1 属于 Cl-Na-Ca 型,HCO₃⁻毫克当量占阴离子毫克当量的 22. 88 %,说明 GX2-1 和 GX3-1 具有地表水特征,而 GX1-1 明显兼具地表水和海水特征,表明其受到来自咸水的影响。GX1-2 与 GX2-2 均为 Cl-Na 型水,且 Cl⁻毫克当量和 Na⁺毫克当量均分别占阴、阳离子毫克当量总量的 90 % 和 75 % 以上,HCO₃⁻毫克当量仅为阴离子毫克当量总量的 1 % 左右,指示 GX1-2 和 GX2-2 化学组成受氯钠离子控制,受海水影响明显。GX3-2 为 HCO₃-Na-Ca 型,说明其未受氯钠离子控制,井水未发生咸化。GX1-3 与 GX1-2、GX2-2 化学组成特征基本一致,其水化学类型为 Cl-Na 型,且 Cl⁻毫克当量与 Na⁺毫克当量分别为阴阳离子毫克当量总量的 90. 72 % 与 76. 16 %,具有与海水相似的离子组成;GX2-3 与 GX3-3 分属 HCO₃-Na-Ca 型和 HCO₃-Cl-Na 型,与当地的 II 承压水特征一致^[7]。

3.1.2 咸化特征

图 3 显示系列分层地下水竖井的 I 承压水与 II 承压水的水深、盐度、溶解氧含量的变化。GX1 是最靠海方向的地下水井组,该井组 GX1-2 与 GX1-3 的水深日间变化均表现出明显的周期性波动,最大波动幅度近 1 m,且其波动规律与近海潮汐涨落对应,表明其与近岸海水联系紧密且可能遭遇海水入侵。GX2 和 GX3 井组的 I 承压和 II 承压水由于距离海洋较远,其水深日间变化微弱且缺乏周期性规律,水位波动变化与潮汐涨落无明显对应。I 承压水中,GX1-2 盐度值平均值为 4. 02;GX2-2 盐度值在监测期间随时间波动明显,最大值 3. 83,最小值 2. 29。可见,GX1 和 GX2 井组的 I 承压水盐度值均明显高于一般天然淡水,表明其受海水入侵发生咸化;GX3-2 的盐度值较低,平均值 0. 08,说明其未受海水影响。GX1-3 盐度值在监测期间盐度平均值则为 6. 70,为全部监测井最高,GX2-3 和 GX3-3 盐度值则几乎无波动,其平均值分别为 0. 10 和 0. 03,表明 II 承压水仅 GX1 井组被咸化。

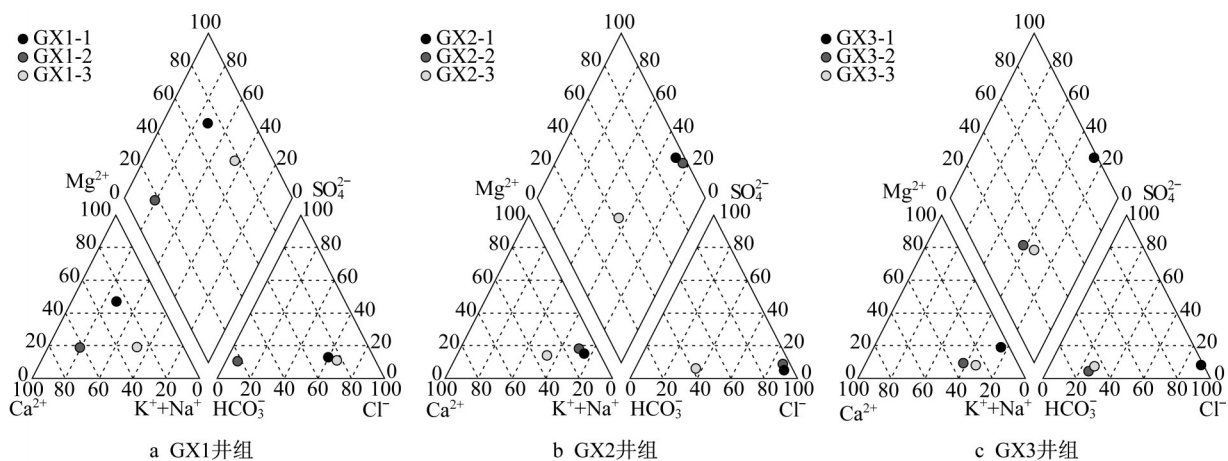


图2 广西北海近岸系列分层竖井地下水化学类型piper图(单位:%)

Fig. 2 Piper trilinear nomograph of hydrochemical type of water in stratified vertical wells in coastal areas of Beihai, Guangxi (unit: %)

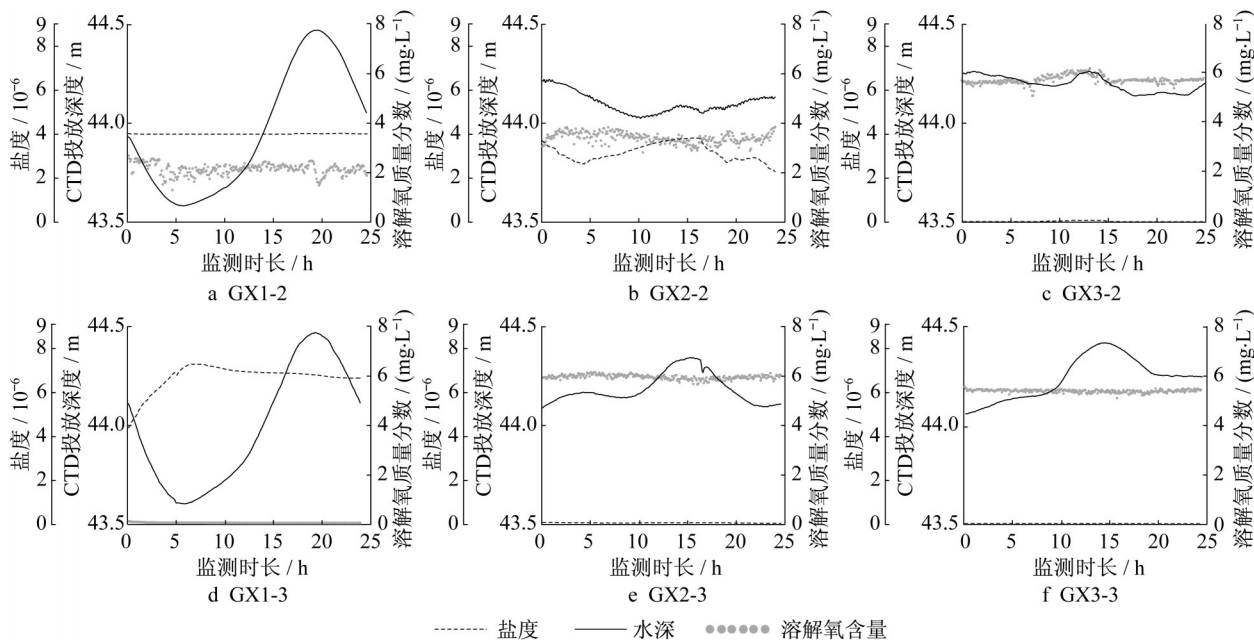


图3 广西北海近岸系列分层地下水井的水深、盐度、溶解氧质量浓度的变化

Fig. 3 Daily variation of depths, salinity and dissolved oxygen of stratified vertical wells in coastal areas of Beihai, Guangxi

Cl⁻化学行为保守,其含量高低可指示地下水的咸化程度。一般认为当地下水中的Cl⁻高于250 mg·L⁻¹时,即认为地下水发生咸化^[8]。在潜水层位中,GX1-1的Cl⁻含量最高,平均为386.48 mg·L⁻¹,远大于250 mg·L⁻¹,说明其被严重咸化;GX2-1和GX3-1的Cl⁻含量平均分布为46.60和28.93 mg·L⁻¹,均远低于GX1-1,显示GX2和GX3井组的潜水未受咸水入侵影响。在I承压水层位中,GX1井组Cl⁻含量均值为643.87 mg·L⁻¹,较GX1-1更高,表明其咸化更为严重;GX2-2平均Cl⁻含量为355.21 mg·

L⁻¹,亦高于250 mg·L⁻¹警戒线;而GX3-2平均Cl⁻含量仅为11.21 mg·L⁻¹,指示其未受咸水影响。在II承压水层位,GX1-3平均Cl⁻含量为1 271.64 mg·L⁻¹,为全部监测层位最高,咸化最为严重,GX2-3平均Cl⁻含量为49.87 mg·L⁻¹,该值与GX2-1井水相当,但要略高于淡水,说明可能受到较为微弱的咸水影响。GX3-3平均Cl⁻仅6.24 mg·L⁻¹,基本代表淡水地下水组分,因此该井水可认为未受到咸化的影响。

3.1.3 井水咸化的影响因素

总体而言,GX系列监测井呈现咸化程度海边高,内陆低,潜水与II承压水咸化规模小,而I承压水咸化程度大的特征,同时各分层地下水又呈现各自独特的咸化特点。

(1) 潜水:GX1井组的潜水咸化程度远远大于GX2和GX3井组潜水,主要原因受附近的高位养殖池塘的影响。野外调查发现,GX1井组附近存在一废弃的养殖鱼塘。20世纪90年代,北海地区流行高位咸水养殖,即通过人工在海平面之上的近海岸处开挖池塘,并灌注海水用于水产养殖。近年来,高位养殖方式虽被取缔,但大量咸水池塘仍存留于地表。由于北海地区地表盖层土质松散,且高位海水养殖池塘底部通常缺乏有效的防渗漏设施,故GX1井组的潜水极易因附近池塘水下渗而发生咸化^[9]。同时,GX1井组潜水水化学特征指示其与地表水联系较密切,且此处潜水埋藏较浅,标程较高,因此难以发生海水入侵。

(2) I承压水:Cl⁻含量与盐度监测数据表明I承压水仅有GX3井组为淡水,GX1和GX2井组I承压水均被咸化,表明半咸水-淡水界线位于GX2和GX3井组之间,并且较潜水、II承压水更往内陆延伸。水化学证据显示GX1和GX2井组I承压水受氯钠离子控制,具有与海水相似的离子组成,说明I承压水咸化来源为单一海水,水深变化也反映了GX1井组I承压水与海水联系密切,同样指示其咸化是由海水入侵造成的。地下水是北海市的主要水源,自90年代以来,北海市地下水开采量急剧升高,造成地下水水位大幅下降,形成了数个明显的地下水降落漏斗,被认为是海水侵入陆地含水层的主要原因。

(3) II承压水:仅有位于靠海的GX1-3井水遭遇海水入侵,咸化明显,而GX2和GX3井组的II承压水均为淡水。GX1-3的水化学特征及水深变化规律与GX1、GX2井组的I承压水一致,说明其咸化的因素同样是由海水入侵引起的。与I承压水相比,II承压水的半咸水-淡水界限退至GX1和GX2井组之间,咸化范围相较I承压水有所缩小,这可能是由于II承压水埋藏深,开采难度大,开采量远低于I承压水,故地下水的水力梯度得以维持。

3.2 近岸系列分层竖井的地下水营养盐含量间分布与影响因素

3.2.1 SiO₃-Si

在潜水层位,GX1-1的SiO₃-Si含量最高,平均为241.08 μmol·L⁻¹;GX2-1和GX3-1的SiO₃-Si含

量平均分别为127.97和42.61 μmol·L⁻¹,这显示了在北海近岸系列分层地下水竖井的潜水层位中,SiO₃-Si含量具有由内陆向海升高的趋势。在I承压水层位中,GX1-2、GX2-2和GX3-2井水的SiO₃-Si含量分别为169.43,121.97和114.90 μmol·L⁻¹。可见,I承压水SiO₃-Si含量亦显示出与潜水位相似的变化趋势。在II承压水层位中,GX1-3平均SiO₃-Si含量为272.08 μmol·L⁻¹,为全部井组的最大值。随着离海距离的增大,井水的SiO₃-Si含量减小,GX2-3平均SiO₃-Si含量降低至188.83 μmol·L⁻¹,GX3-3平均含量则减为121.94 μmol·L⁻¹。整体而言,广西北海近岸系列分层竖井的井水SiO₃-Si含量表现出明显的“内陆低,海边高”的分布特征(图4)。

3.2.2 PO₄-P

在潜水层位,GX1-1的PO₄-P平均含量仅为0.12 μmol·L⁻¹,部分水样中PO₄-P浓度低于检出限;GX2-1的PO₄-P平均含量为0.53 μmol·L⁻¹,较GX1-1略高,而GX3-1的PO₄-P平均含量则更低(0.03 μmol·L⁻¹)。在I承压水层位,GX1-2和GX2-2的PO₄-P平均含量均为0.04 μmol·L⁻¹,GX3-2的PO₄-P平均含量为略高于前者,为0.07 μmol·L⁻¹。在II承压水层位,GX1、GX2、GX3井组的II承压水的PO₄-P平均含量分别为0.07,0.05和0.04 μmol·L⁻¹,亦处于低位。总体而言,GX系列监测井的PO₄-P含量整体偏低(图4),暗示地下水中存在强烈的PO₄-P消除途径。

3.2.3 NH₄-N

在潜水层位,GX1-1的NH₄-N平均浓度为271.48 μmol·L⁻¹,明显高于GX2-1(82.11 μmol·L⁻¹)和GX3-1(0.90 μmol·L⁻¹)的NH₄-N平均含量,指示NH₄-N含量在潜水层位呈现由海向陆递减趋势。在I承压水层位,GX1-2的NH₄-N平均含量约为19.63 μmol·L⁻¹,较同井组潜水显著减少;GX2-2的NH₄-N平均含量约为44.56 μmol·L⁻¹,GX3-2的NH₄-N平均含量约为0.59 μmol·L⁻¹。II承压水中NH₄-N含量整体偏低,且各井组差别不大,其中GX1-3、GX2-3和GX3-3的NH₄-N平均浓度分别为0.49、0.68和0.70 μmol·L⁻¹。总体而言,GX系列监测井中NH₄-N含量整体表现出“表层多,下层少”的趋势(图4),暗示NH₄-N可能主要来自地表。在含量最高且变化最明显的潜水层,NH₄-N则表现出“海边高,内陆少”的分布规律,指示NH₄-N可能更多向海边一侧累积。

3.2.4 NO_x-N

NO₂-N作为N循环的中间产物,其在地下水中的含量远低于NO₃-N,又因为二者地球化学行为较一致,

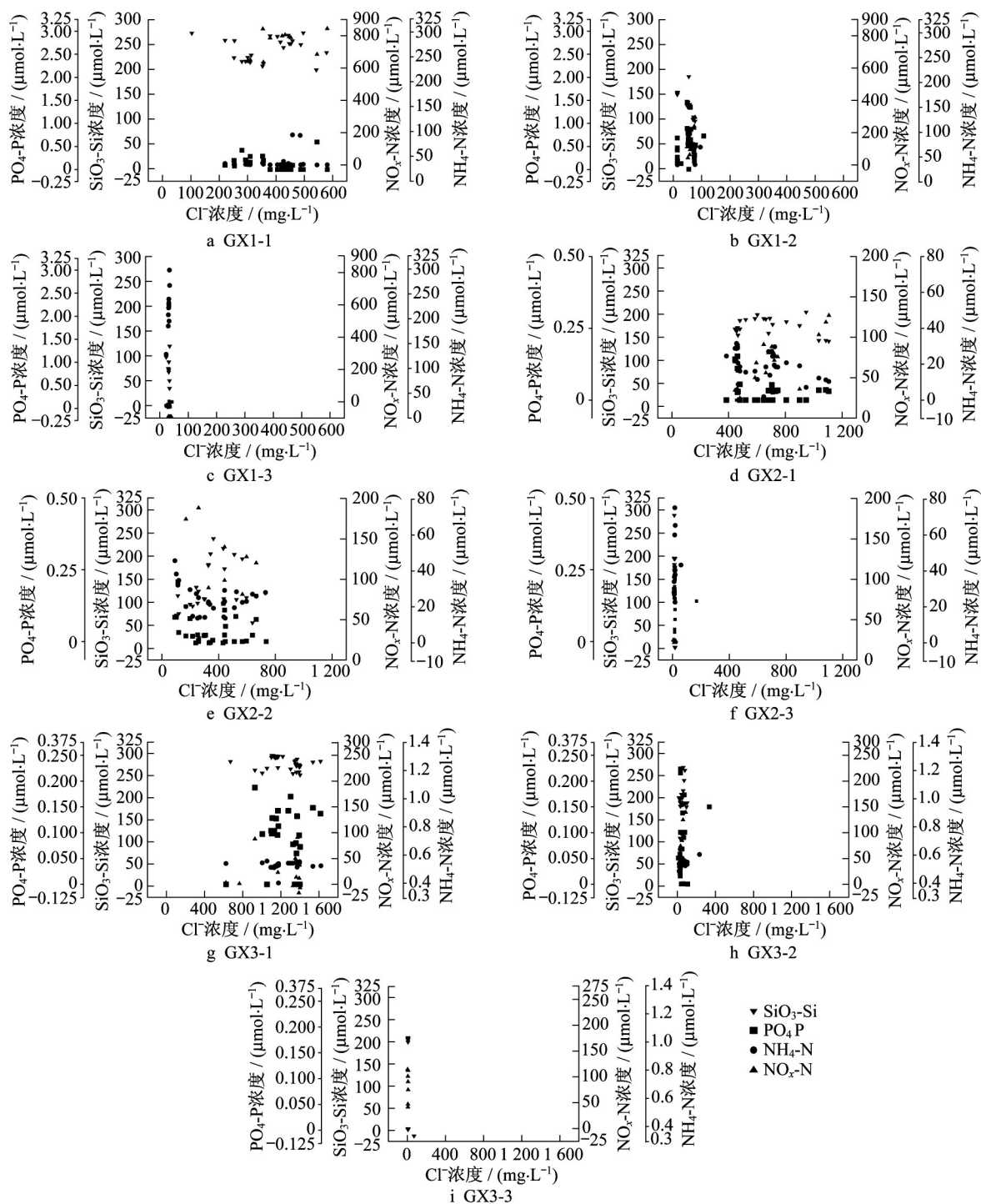


图4 广西北海近岸系列分层竖井的地下水营养盐随 Cl^- 含量的变化关系

Fig. 4 Nutrients ($\text{PO}_4\text{-P}$, $\text{SiO}_3\text{-Si}$, $\text{NO}_x\text{-N}$ and $\text{NH}_4^+\text{-N}$) versus Cl^- concentrations in stratified vertical wells in coastal areas of Beihai, Guangxi

故可将 $\text{NO}_3\text{-N}$ 与 $\text{NO}_2\text{-N}$ 合并以 $\text{NO}_x\text{-N}$ 来表示。 $\text{NO}_x\text{-N}$ 含量在潜水位中呈现出由陆向海递减的趋势,其中GX1-1的 $\text{NO}_x\text{-N}$ 平均含量为 $3.74 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,GX2-1的 $\text{NO}_x\text{-N}$ 平均含量升至 $127.46 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,GX3-1的 $\text{NO}_x\text{-N}$ 平均含量则高达 $604.22 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在I承压水层位,GX1-2的 $\text{NO}_x\text{-N}$ 平均含量为 $68.46 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,

GX2-2的 $\text{NO}_x\text{-N}$ 平均含量为 $70.97 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,GX3-2的 $\text{NO}_x\text{-N}$ 平均含量为 $110.10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,I承压水亦存在 $\text{NO}_x\text{-N}$ 含量自内陆向海边的降低现象,但变化程度不如潜水位显著。在II承压水层位,GX1和GX2井组II承压水 $\text{NO}_x\text{-N}$ 含量差别不大,其平均含量分别为 39.40 和 $39.73 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,略高于GX3-3的 $\text{NO}_x\text{-N}$ 的平均含

量($29.03 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。总体而言,除GX1-1外,GX系列监测井的 $\text{NO}_x\text{-N}$ 含量分布呈“表层高,下层低”趋势,在同层位,潜水层中 $\text{NO}_x\text{-N}$ 含量变化最为明显,呈现出“海边低,内陆高”的趋势,且I承压水与II承压水各井组间的 $\text{NO}_x\text{-N}$ 含量分布较为均衡,变化趋势不明显。

3.3 营养盐含量变化的影响因素

3.3.1 $\text{SiO}_3\text{-Si}$

广西北海近岸系列分层竖井的地下水中 $\text{SiO}_3\text{-Si}$ 含量表现出明显的“内陆低,海边高”的分布特征,此现象可能是咸水混入导致的“盐效应”造成。“盐效应”通常发生在海岸带地下河口环境中,因咸淡水混合而导致含硅矿物溶解加剧的现象^[10]。由于地下水环境中的 $\text{SiO}_3\text{-Si}$ 主要来自于含硅矿物的溶解,因此“盐效应”会使得地下水环境中的 $\text{SiO}_3\text{-Si}$ 出现富集。“盐效应”产生的必要条件有二,首先为地下水环境中应混入大量的NaCl或碱金属、碱土金属离子。NaCl的混入会促进含水层中非定形硅溶解度的增加^[11],而大量碱金属或碱土金属电解质离子混入,可显著提升石英的溶解速率^[12]。在广西北海近岸系列分层竖井中,GX1井组由于靠近海岸线及高位养殖池塘,海水侵入及咸池塘水的下渗将大量氯钠离子,碱金属或碱土金属离子带入地下水环境,具体表现为GX1井组地下水溶解性总固体(total dissolved solids, TDS)的显著升高。在潜水层位,YSI水质多参数分析仪监测到GX1-1的TDS值高达 $3\ 063.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,GX2-1和GX3-1则分别仅有 300.9 及 $69.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;在I承压水层位,GX1-2和GX2-2均受到海水入侵,其TDS值分别为 906.1 及 $1\ 294.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,GX3-2的TDS值则仅为 $60.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;在II承压水层位,GX1-3的TDS值为 $4\ 322.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,为全部监测井最高,GX2-3和GX3-3的TDS值则分别仅为 89.4 及 $26.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。“盐效应”产生的第二个必要条件为当地含水层中需含有大量的硅质矿物,以作为地下水中 $\text{SiO}_3\text{-Si}$ 稳定输入源。据相关水文地质资料显示,GX系列监测井所主要钻探的下更新统湛江组(Q_{1z})地层与上新统尚村组(N_{2sh})地层主要岩性均为砂砾与粘土互层^[5],富含石英、长石等高硅矿物,具备向地下水中供给大量 $\text{SiO}_3\text{-Si}$ 的潜力。

3.3.2 $\text{PO}_4\text{-P}$

近岸系列分层竖井地下水中 $\text{PO}_4\text{-P}$ 分布特征是 $\text{PO}_4\text{-P}$ 含量普遍偏低,但变化趋势不明显。一般认为,此现象的原因主要是铁锰氧化物或其他颗粒有效吸附地下水中溶解态的 $\text{PO}_4\text{-P}$,导致 $\text{PO}_4\text{-P}$ 从水体中被吹扫清除。在可以吸附 $\text{PO}_4\text{-P}$ 的颗粒中,又以铁氧化物最常见且

吸附能力最强,因此常以地层中出现的铁质氧化物集合作为 $\text{PO}_4\text{-P}$ 被强烈吸附作用的直接指示证据^[13]。相关水文地质资料显示,广西北海近岸系列分层竖井主要钻探的地层为下更新统湛江组(Q_{1z}),地层中赋存有丰富氧化铁质夹层^[5],因此可作为 $\text{PO}_4\text{-P}$ 被铁氧化物吸附继而从水体中被清除的直接证据。同时,除GX1井组II承压水外,GX系列监测井溶解氧含量普遍较高(图3),有利于水中的二价铁离子的氧化,从而加剧对水中 $\text{PO}_4\text{-P}$ 的吸附清除作用。

3.3.3 $\text{NH}_4\text{-N}$

$\text{NH}_4\text{-N}$ 在GX系列监测井中的分布特征为“表层多,下层少”,指示 $\text{NH}_4\text{-N}$ 可能主要来自地表。在潜水层位,GX1-1中的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 明显高于GX2-1和GX3-1,表明GX1井组附近的地表存在 $\text{NH}_4\text{-N}$ 输入源。3.1节提及,GX1-1咸化的主要原因是附近的高位养殖池塘水的下渗。野外调查发现,高位养殖池塘因富含有机质而发生了严重的富营养化,诱发藻类过盛生长而使水体变绿,池塘底泥则发黑变臭。因此,池塘水及底泥中的有机质发生分解,可将有机氮转化 $\text{NH}_4\text{-N}$ 并随池塘水下渗至潜水层,导致附近潜水井中的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 含量增大。

3.3.4 $\text{NO}_x\text{-N}$

近岸系列分层竖井地下水中的 $\text{NO}_x\text{-N}$ 的分布特征与 $\text{NH}_4\text{-N}$ 相似,均为“表层多,下层少”,指示GX系列分层竖井地下水中N可能来自于地表,但与 $\text{NH}_4\text{-N}$ 相反的是, $\text{NO}_x\text{-N}$ 在潜水层中呈现出自内陆至海边削减趋势。海岸带地区微生物活动强烈, $\text{NO}_x\text{-N}$ 的去除作用多与微生物参与的反硝化作用有关。反硝化作用是一种由反硝化菌参与的将硝酸盐中的N通过一系列中间产物还原为 N_2 或 N_2O 的生物地球化学过程,此过程通常以有机碳作电子供体,并生成DIC^[14]。为了追溯地下水DIC的来源,可将DIC浓度与其对应的DIC浓度和碳同位素值的乘积做线性回归,所得的斜率即为反映“添加”的碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 值^[15]。图5a显示潜水层“添加”的DIC同位素值为 -16.84% 。一般认为,地下水DIC的主要来源为大气、海水以及有机质的矿化分解,其中现代大气的 $\delta^{13}\text{C}$ 值约为 -7.5% ,表层海水的 $\delta^{13}\text{C}$ 值约为 $0\sim 1\%$,陆源有机质 $\delta^{13}\text{C}$ 约为 $-25\%\sim -30\%$ ^[16]。根据DIC端元同位素特征,可推断地下水DIC主要来自陆源有机质的分解作用。同时,潜水组井中 $\text{NO}_x\text{-N}$ 含量与DIC含量呈反向变化趋势(图5b),暗示DIC很大可能是由有机质氧化与 $\text{NO}_x\text{-N}$ 还原过程产生的,即反硝化过程有关。

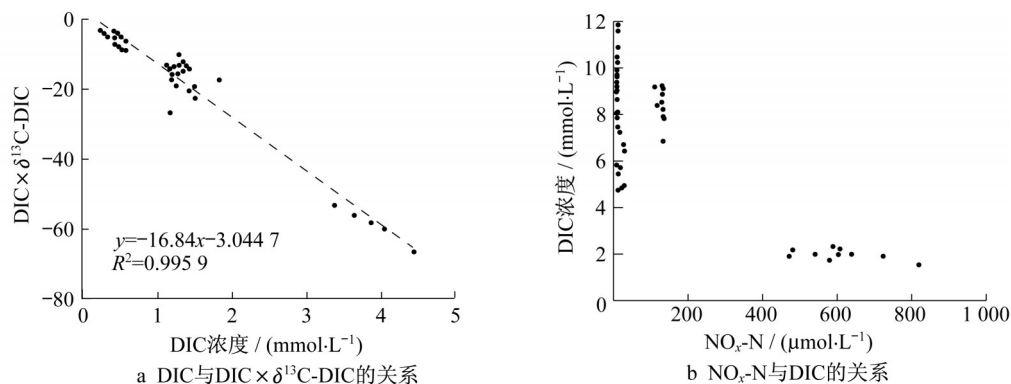


图5 北海近岸系列分层竖井中潜水层DIC与DIC×δ¹³C-DIC及NO_x-N与DIC的关系

Fig. 5 DIC versus DIC×δ¹³C-DIC, and NO_x-N versus DIC in unconfined aquifer in coastal areas of Beihai, Guangxi

3.4 地下水排泄携带的营养盐对近海生态影响

只要含水层与海洋有水力连接,且水位在海平面上,就会存在地下淡水向海洋排泄,同时将其中的营养盐物质输入海洋。一般认为,这些营养盐物质进入海洋后,将会对近海海洋环境产生两方面的影响,即促进海洋初级生产力的提升与影响海水中的营养物质平衡。

海洋富营养化与赤潮的暴发是海洋初级生产力过度升高引发的环境问题。北海附近海域曾多次遭受赤潮侵袭,Kaiser等^[17]认为以南流江为代表的地表径流是北海海域营养盐的主要来源,也是造成该海域赤潮的主要原因。但调查发现,南流江河水中的部分营养盐浓度远低于近岸系列分层竖井地下水中的浓度,例如,南流江河水中的SiO₃-Si含量约47 μmol·L⁻¹,而GX系列监测井GX1井组潜水、I承压水、II承压水中SiO₃-Si平均含量分别为241.08,169.43和272.08 μmol·L⁻¹,远远高于河水中的含量;南流江河水中的NH₄-N含量约47 μmol·L⁻¹,而GX系列监测井GX1井组潜水、I承压水中NH₄-N平均含量分别为271.48和82.11 μmol·L⁻¹,亦比河水高出很多。尽管没测定采样区附近的海底地下水排泄通量,但Chen等^[18]利用²²²Rn示踪剂测得采样区附近北部湾茅尾海SGD排泄通量为2.6×10⁷~4.9×10⁷ m³·d⁻¹,远大于当地河流得输入通量。故地下水高浓度营养盐及排泄通量是广西北海近海营养盐输入的重要途径,是诱发附近海域水体富营养化的重要推手。

地下水排泄不仅增加近海水体的营养盐浓度,同时也会改变水体N/P比值。海洋中浮游生物对N、P元素的利用比例约为16(Redfield比值),常规海水中N/P比略低于16。因此在正常情况下,浮游生物将处于弱N限制状态。但是由于P祛除的效率往往比N高,因此海岸带地下水的N/P比往往高于16^[19]。GX系列监测井N/P比值的范围为141.01~4 326.04,平均值

为595.85,远高于Redfield比值(图6)。长期大量高N/P比地下水排泄进入海洋,将可能迫使海洋中N/P比偏离Redfield比值,破坏海水中的营养物质平衡,促进浮游生物营养盐结构由N限制转向P限制。

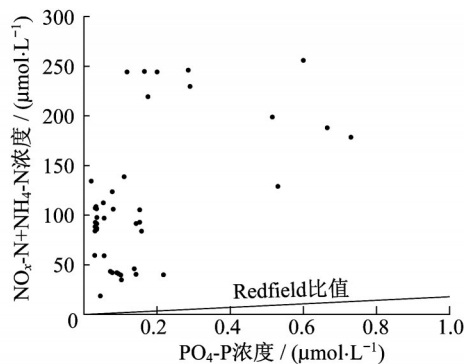


图6 GX系列监测井氮磷比

Fig. 6 N/P ratio in groundwater of GX wells

4 结论

以广西北海市南部近海分层地下水竖井(分别位于海水入侵区、咸淡水分界线和未入侵区)为研究对象,通过现场水质监测和采样分析,主要结论如下:

(1)近岸系列竖井含水层整体上表现为靠近海边咸化明显,其中I承压水层咸化程度较大,而潜水与II承压水层咸化不明显;系列分层竖井含水层咸化程度差异主要受海水入侵及海水高位养殖的影响。

(2)不同含水层营养盐空间分布特征表现为SiO₃-Si含量自内陆至海岸方向上升,各含水层的PO₄-P含量皆偏低;潜水层中的NH₄-N和NO_x-N含量整体高于承压水,其中NH₄-N在近海岸的竖井潜水层(GX1-1)含量最高,而NO_x-N自内陆至海岸明显减小。地下水含水层营养盐空间分布受不同过程影响,其中SiO₃-Si含

量变化可能的原因是咸水带来的碱金属离子造成含水层溶解加剧;地下水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 含量低是受含水层铁氧化物吸附清除作用所致; $\text{NH}_4\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3\text{-N}$ 主要来源地表,潜水层 $\text{NO}_3\text{-N}$ 可能受反硝化作用影响,致使其自内陆至海岸呈减小趋势。

(3)研究区地下水含水层的N/P比平均值为595.85,高N/P比值地下水排泄进入海洋,将促进浮游生物营养盐结构由N限制转向P限制,势必会对海洋正常营养盐结构和浮游生物造成影响。

中国有18 000 km的绵长海岸带,随着沿海地区人口的不断增长和经济的快速发展,沿海海域赤潮发生的频率呈现出不断上升的态势。在探寻富营养化及赤潮的原因时,需要关注陆地地下水排泄对近海营养盐的输送及其对生态环境的影响。

作者贡献声明:

吴自军:设计了研究思路,制定了研究方案,指导了研究过程,并对论文进行了修改;王富康:撰写了论文并参与了样品采集和实验工作;崔振昂、高龙:为野外工作提供了协助;Aliya Zidan、朱虹霓、王一清:参与了样品采集工作。

参考文献:

- [1] MOORE W S. The effect of submarine groundwater discharge on the ocean[J]. *Annual Review of Marine Science*, 2010, 2: 59.
- [2] LI L, BARRY D A, STAGNITTI F, *et al.* Submarine groundwater discharge and associated chemical input to a coastal sea[J]. *Water Resources Research*, 1999, 35(11): 3253.
- [3] KNEE K, PAYTAN A. 4.08 submarine groundwater discharge: a source of nutrients, metals, and pollutants to the coastal ocean [J]. *Treatise on Estuarine and Coastal Science*, 2011, 4: 205.
- [4] XU Y, ZHANG T, ZHOU J. Historical occurrence of algal blooms in the northern Beibu Gulf of China and implications for future trends[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2019, 10: 451.
- [5] 李锐. 广西北海市地下水水动力场和水化学场演化的研究[D]. 北京:中国地质大学, 2006.
LI Rui. A study of the evolution of the hydrodynamic and hydrochemical fields in Beihai, Guangxi [D]. Beijing: China University of Geosciences, 2006.
- [6] 李祖行. 北海市海水入侵地质灾害发展趋势与成因分析[J]. *南方国土资源*, 2010(7):35.
LI Zuhang. Development trend and cause analysis of geological hazards of seawater intrusion in Beihai City[J]. *Southern Land and Resources*, 2010(7):35.
- [7] 黄栋声, 何军. 广西北海市滨海地带咸化地下水化学特征[J]. *低碳世界*, 2016(36):128.
HUANG Dongsheng, HE Jun. Chemical characteristics of saline groundwater in coastal areas of Beihai, Guangxi[J]. *Low Carbon World*, 2016(36):128.
- [8] 姜克华, 姜勇. 莱州市海水入侵对工农业生产的危害及防治措施[J]. *地下水*, 1995, 17(4):177.
JIANG Kehua, JIANG Yong. Harm of seawater intrusion to industrial and agricultural production in Laizhou City and its control measures [J]. *Ground Water*, 1995, 17(4):177.
- [9] LI Q, ZHANG Y, CHEN W, *et al.* The integrated impacts of natural processes and human activities on groundwater salinization in the coastal aquifers of Beihai, southern China[J]. *Hydrogeology Journal*, 2018, 26(5): 1513.
- [10] MORIN G P, VIGIER N, VERNEY-CARRON A. Enhanced dissolution of basaltic glass in brackish waters: Impact on biogeochemical cycles[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2015, 417: 1.
- [11] ICENHOWER J P, DOVE P M. The dissolution kinetics of amorphous silica into sodium chloride solutions: Effects of temperature and ionic strength[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(24): 4193.
- [12] ZHANG S, LIU Y. Molecular-level mechanisms of quartz dissolution under neutral and alkaline conditions in the presence of electrolytes[J]. *Geochemical Journal*, 2014, 48(2): 189.
- [13] CHARETTE M A, SHOLKOVITZ E R. Oxidative precipitation of groundwater-derived ferrous iron in the subterranean estuary of a coastal bay[J]. *Geophysical Research Letters*, 2002, 29(10): 85-1-85-4.
- [14] DI CAPUA F, PIROZZI F, LENS P N L, *et al.* Electron donors for autotrophic denitrification[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 362: 922.
- [15] BOUILLON S, MIDDELBURG J J, DEHAIRS F, *et al.* Importance of intertidal sediment processes and porewater exchange on the water column biogeochemistry in a pristine mangrove creek (Ras Dege, Tanzania) [J]. *Biogeosciences*, 2007, 4: 311.
- [16] 崔琳琳, 胡建芳, 王旭. 末次盛冰期以来中国南方C3/C4植被时空演化及影响机制[J]. *中国科学:地球科学*, 2019, 49(8):1246.
CUI Linlin, HU Jianfang, WANG Xu. Spatial and temporal evolution of C3 / C4 vegetation in southern China and its impact mechanism since the last glacial maximum [J]. *Scientia Sinica Terrae*, 2019, 49(8):1246.
- [17] KAISER D, UNGER D, QIU G, *et al.* Natural and human influences on nutrient transport through a small subtropical Chinese estuary[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 450: 92.
- [18] CHEN X, ZHANG F, LAO Y, *et al.* Submarine groundwater discharge-derived carbon fluxes in mangroves: An important component of blue carbon budgets?[J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 2018, 123(9):6962.
- [19] 陈洁, 高超. Redfield比值在富营养化研究中的应用及发展[J]. *四川环境*, 2016(6):109.
CHEN Jie, GAO Chao. Application and development of the redfield ratio in the study of eutrophication [J]. *Sichuan Environment*, 2016(6):109.