

doi: 10.12029/gc20220310

张宏鑫, 余绍文, 张彦鹏, 陈雯, 黎清华, 刘怀庆, 张庆玉. 2022. 广西防城港地区浅层地下水 pH 值时空分布、成因及对生态环境的影响[J]. 中国地质, 49(3): 822–833.

Zhang Hongxin, Yu Shaowen, Zhang Yanpeng, Chen Wen, Li Qinghua, Liu Huaiqing, Zhang Qingyu. 2022. Spatial-temporal distribution, genesis and environmental impact of the shallow groundwater pH values in the Fangchenggang, Guangxi[J]. Geology in China, 49(3):822–833 (in Chinese with English abstract).

广西防城港地区浅层地下水 pH 值时空分布、成因及对生态环境的影响

张宏鑫¹, 余绍文¹, 张彦鹏¹, 陈雯¹, 黎清华¹, 刘怀庆¹, 张庆玉²

(1. 中国地质调查局武汉地质调查中心, 湖北 武汉 430205; 2. 中国地质调查局岩溶地质研究所, 广西 桂林 541004)

摘要:【研究目的】查明防城港地区浅层偏酸性地下水时空分布、成因及环境影响。【研究方法】于 2013—2015 年间进行了浅层地下水 pH 值现场测试, 枯水期 214 组, 丰水期 168 组; 讨论了其时空分布特征、成因和生态影响。【研究结果】结果表明, 丰水期和枯水期偏酸性(pH < 6.5)地下水样分别占 79.3% 和 64.3%, pH 值总体上丰水期低于枯水期。地下水 pH 值在低山区(均在 $5 \leq \text{pH} < 5.5$ 范围, 平均值 5.18, $n=4$) < 丘陵区(大多数 $5 \leq \text{pH} < 6.5$, 平均值 5.18, $n=202$) < 平原区(大多数 $6.5 \leq \text{pH} < 8.5$, 平均值 6.77, $n=8$)。【结论】偏酸性地下水成因主要与偏酸性大气降水有关, 其次与酸性的包气带介质及硫化物矿物的氧化有关。偏酸性大气降水入渗补给是丰水期 pH 值低于枯水期的主要原因。相比较而言, 潮汐作用使得江平地区地下水 pH 值升高。偏酸性地下水影响饮水安全(研究区枯水期仅 20.6% 的样品 pH 值符合生活饮用水标准), 促进某些有害组分的释放, 腐蚀地下管网和建筑桩基等设施。偏酸性地下水向地表水排泄亦可对地表水环境和地表生态系统产生影响。本研究有助于研究区水资源管理。

关键词: 浅层地下水; 低 pH 值; 影响因素; 生态环境; 水文地质调查工程; 防城港地区; 广西

创 新 点: 本研究利用地质调查项目数据优势, 系统阐述了防城港地区浅层偏酸性地下水时空分布特征; 偏酸性地下水的成因与偏酸性大气降水、酸性包气带介质和硫化物矿物氧化有关; 偏酸性地下水对人类健康、地下设施和生态环境具有潜在影响。

中图分类号: P641; X143 文献标志码: A 文章编号: 1000-3657(2022)03-0822-12

Spatial-temporal distribution, genesis and environmental impact of the shallow groundwater pH values in the Fangchenggang, Guangxi

ZHANG Hongxin¹, YU Shaowen¹, ZHANG Yanpeng¹, CHEN Wen¹, LI Qinghua¹,
LIU Huaiqing¹, ZHANG Qingyu²

(1. Wuhan Center, China Geological Survey, Wuhan 430205, Hubei, China; 2. Institute of Karst Geology, China Geological Science, Guilin 541004, Guangxi, China)

收稿日期: 2020-01-02; 改回日期: 2020-07-15

基金项目: 中国地质调查局项目(DD20189502, DD20160258, 12120113004100)资助。

作者简介: 张宏鑫, 男, 1982 年生, 高级工程师, 从事区域水工环地质调查评价研究; E-mail: whzhongxin@qq.com。

通讯作者: 张彦鹏, 男, 1985 年生, 博士, 从事水工环地质调查评价研究; E-mail: 523907140@qq.com。

Abstract: This paper is the result of hydrogeological survey engineering.

[Objective] The purpose of this study is to uncover the spatial-temporal distribution, genesis, and environmental impacts of shallow acidic groundwater in the Fangchenggang area. **[Methods]** In-situ pH values of shallow groundwater were determined in the study area during 2013 to 2015, including 214 samples in the dry season and 168 samples in the wet season. Spatial and temporal distribution, genesis, and ecological influences of the pH values were discussed. **[Results]** Results show that the acidic groundwater samples (pH < 6.5) account for 79.3% and 64.3%, respectively, in the wet and dry seasons. In general, pH values in the wet season are lower than in the dry season. Values are generally lower in the low mountain areas (pH 5.0–5.5, mean 5.18, $n=4$) relative to the hillys (pH mostly 5.0–6.5, mean 5.97, $n=202$), and the plain areas (pH typically 6.5–8.5, mean 6.77, $n=8$). **[Conclusions]** Occurrence of acidic shallow groundwater can be contributed primarily to the acid rain, and partly to the acidic unsaturated zone, and oxidation of sulfide minerals. Accordingly, seasonal changes of acidic rain should principally responsible for the spatial variations of groundwater pHs. By contrast, however, tides could increase groundwater pH values in the Jiangping area. Acidic groundwater threatens safe drinking water supply, because only 20.6% samples in the dry season having pHs within the drinking water standard thresholds. Also, it may promote release of some harmful elements from aquifer sediments, and erode underground pipe networks and building pile foundations. In addition, due to discharge, acidic groundwater could influence surface water environment and surface ecosystems. This study contributes to water resources management in the study area.

Key words: shallow groundwater; low pH value; influencing factor; ecological environment; hydrogeological survey engineering; Fangchenggang; Guangxi

Highlights: Base on the advantages of geological survey data, this study uncovers the spatial-temporal distribution of acidic shallow groundwater in the Fangchenggang area. In general, occurrence of acidic shallow groundwater can be contributed to the acid rain, acidic unsaturated zone, and oxidation of sulfide minerals. Finally, the possible impacts of acidic groundwater on the ecological environment were identified.

About the first author: ZHANG Hongxin, male, born in 1982, engineer, mainly engaged in the investigation and research of regional hydrogeology, engineering geology and environmental geology; E-mail: Whzhongxin@qq.com.

About the corresponding author: ZHANG Yanpeng, male, born in 1985, doctor, mainly engaged in the investigation and research of regional hydrogeology, engineering geology and environmental geology; E-mail: 523907140@qq.com.

Fund support: Supported by the project of China Geological Survey (No.DD20189502, No.DD20160258, No.12120113004100).

1 引 言

浅层地下水作为许多地区重要供水水源和生态用水来源,具有重要的资源和生态价值。偏酸性浅层地下水(pH<6.5)作为突出的地下水环境问题在北美、欧洲、非洲、澳大利亚和中国南部沿海地区均有不同程度的出现(Knutsson, 1994; Swedberg, 1995; 梁媛等, 2003; Kjoller et al., 2004; Appleyard et al., 2004; 李锐等, 2006; 周训等, 2007, 2017; 欧业成等, 2009; Preda et al., 2010; 荆继红等, 2010; Preda et al., 2011; 张玉玺等, 2011; 李丹等, 2015; Takem et al., 2015), 且显著影响浅层地下水作为供水水源使用, 对生态环境也产生了不同程度影响(Swedberg, 1995; Preda, 2011)。酸性地下水引起的问题很多, 包括对地表水、植物、植被和基础设施的影响。地下水酸化可影响土壤和含水层的地球化

学平衡(Kjoller et al., 2004; Appleyard et al., 2008), 可能促进铝、锰和其他有毒金属等元素的迁移, 甚至形成污染(Kjoller et al., 2004; Fest et al., 2005)。偏酸性地下水是华南地区地下水普遍存在的地质环境问题, 对区域地下水水质、生态环境演化、工程建设活动等具有重要影响(陈双喜等, 2019)。

偏酸性的地下水的主要成因有偏酸性大气降水(Gower et al., 1995; Swedberg, 1995; 梁媛等, 2003; Kjoller et al., 2004; 李锐等, 2006; Fest et al., 2007; 周训等, 2007, 2017; 欧业成等, 2009; 荆继红等, 2010; 张玉玺等, 2011; 李丹等, 2015; Takem et al., 2015)、包气带介质酸缓冲能力降低(Patrice et al., 1995; 荆继红等, 2010; 张玉玺等, 2011)、含水层中黄铁矿(FeS_2)的氧化(Preda et al., 2010, 2011)、采矿活动(Fgren et al., 2011)以及碳酸、硼酸、硅酸及其他弱酸的离解(沈照理等, 1993; 文冬光等, 1998)和

自然酸化(Knutsson, 1994; Franken et al., 2009; Clohessy et al., 2013)等。

本研究2013—2015年在防城港地区开展了系统调查和研究工作,发现该区偏酸性地下水广泛分布,是最为突出的地下水环境问题之一^①。偏酸性地下水对区域地下水水质、生态环境演化、工程建设活动等具有重要影响。关于该地区地下水质量、化学性质和偏酸性地下水的研究几乎处于空白。通过对比分析地下水pH值的时空演化规律,讨论其成因及影响因素,对于认识偏酸性地下水的形成地质背景及其控制作用具有重要的意义。本文基于系统的调查数据,总结了防城港地区地下水pH值的分布特征,讨论了偏酸性地下水的成因及影响因素,旨在为该地区地下水环境评价研究、地下水资源开发利用与保护提供科学依据,对于促进防城港地区居民用水安全和地下水资源管理具有现实意义。

2 材料和方法

2.1 地质环境背景

研究区位于十万大山的南东侧,地势大致北西高、南东低,由西北向东南倾斜。陆域面积1226.8 km²,属亚热带季风湿润气候区,年均气温21.1~22.4℃,年均降雨量2200~3200 mm,雨季集中在6—9月份,降雨量由北西向南东递减。

研究区隶属南华准地台钦州残余地槽中的三级构造单元钦州凹陷和十万大山断陷盆地,褶皱和断裂发育。以丘陵地貌为主,小范围发育低山地貌和平原地貌,低山地貌主要分布在那梭镇以北的十万大山边缘,平原地貌仅分布在江平镇一带。地层隶属华南地层大区东南地层区,从志留系至第四系均有不同程度的出露,以志留系、泥盆系、二叠系、三叠系、侏罗系为主,第四系仅小范围分布于江平镇附近。岩性以砂岩、粉砂岩、泥岩为主,小范围出露花岗岩、玢岩及第四系松散层。

浅层地下水类型主要有基岩裂隙水、孔隙水和风化网状裂隙水,大气降水是主要补给源,基岩裂隙水和孔隙水是主要的分散式供水水源。基岩裂隙水主要分布在低山、丘陵区,含水层岩性以粉砂岩、泥质粉砂岩及砂岩为主;花岗岩风化网状裂隙水分布在江平镇、那梭镇局部地区,含水层岩性主

要为花岗岩和玢岩;孔隙水仅分布在平原区,含水层岩性为粗中砾及卵砾石。地下水水位变化分区性明显,低山、丘陵区水位埋深相对较深,水位年变幅较大;平原区则水位埋深较浅,年变幅较小。

2.2 样品采集和测试方法

本研究在2013—2015年进行,调查对象以民井为主,井深多小于30 m,属浅层地下水,大部分为潜水,选取丰水期(8—9月)和枯水期(1—2月)每年进行两次样品采集和现场测试工作。共获得地下水pH数据382组(图1),包括丰水期168组和枯水期214组。其中枯水期有低山区4组、丘陵区202组、平原区8组。pH值均为现场测定,采用玻璃电极电位法测试,仪器为美国哈希(HQ40D)便携式水质分析仪,测试前均进行了校正。样品采集与现场测试同步进行,水质分析样品送至桂林岩溶地质资源环境监督检测中心和中国地质大学(武汉)分析测试中心进行分析测试。阳离子采用ICP等离子体光谱仪检测,阴离子采用ICS离子色谱系统检测。

3 结果与讨论

3.1 地下水水化学基本特征

382组浅层地下水pH值统计结果表明,地下水以偏酸性为主(图2),占比79.3%,其中又以pH值5.5~6.5的弱酸性水为主,占比54.5%,无pH大于8.5的样品;低TDS(总溶解固体)是另一主要特征,有85.0%的样品TDS小于150 mg/L,甚至有48.3%的样品TDS接近大气降水的TDS组成(小于50 mg/L),仅有6.1%的样品TDS大于250 mg/L。极个别样品TDS在300~700 mg/L,主要分布在江平、龙门海岸线附近,由内陆向沿海TDS逐渐增大,这与陈雯等(2017)在防城区的研究是一致的。

浅层地下水阴离子以HCO₃⁻和Cl⁻为主,阳离子以Ca²⁺和Na⁺为主,水化学类型复杂多样,无明显季节性变化,以HCO₃⁻-Ca型、HCO₃⁻·Cl-Na·Ca型、HCO₃⁻·Cl-Ca型及Cl-Na型或Cl-Na·Ca型水为主。地下水的水化学类型在区域上呈现出内陆低山丘陵区以HCO₃⁻-Ca型水为主,靠近沿海平原区以HCO₃⁻·Cl型和Cl型水为主,兼有HCO₃⁻·SO₄⁻-Na·Ca和HCO₃⁻·SO₄⁻·Cl-Na·Ca等过渡类型地下水,具有由内陆向沿海演化的趋势。

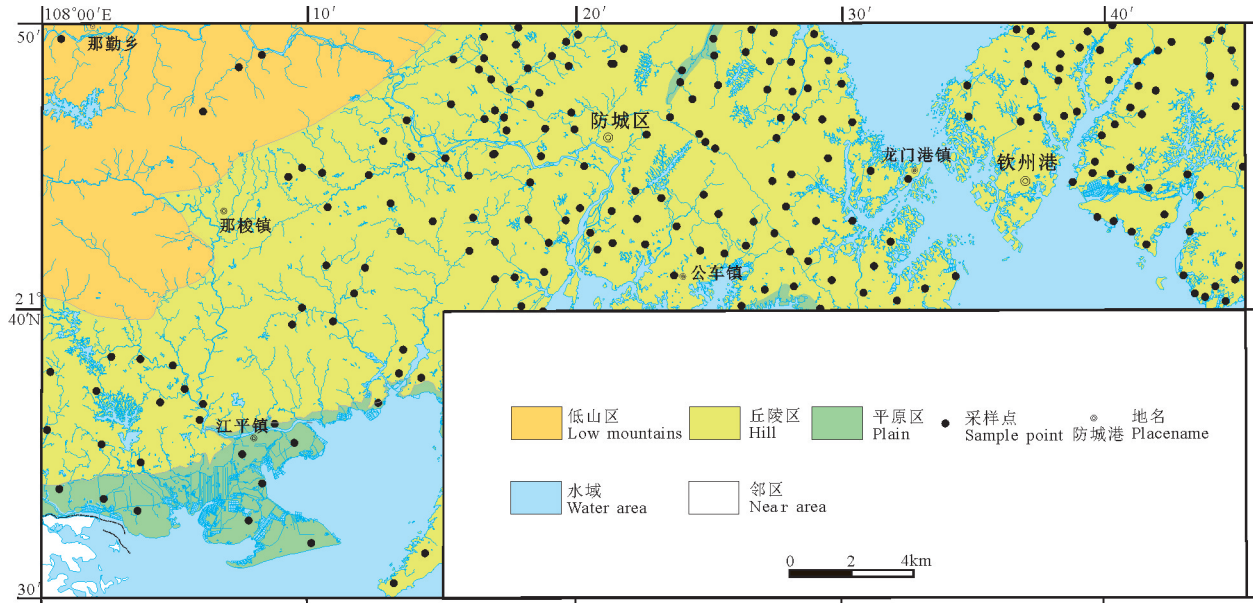


图1 防城港地区地貌分区及浅层地下水采样点分布图

Fig.1 Geomorphic zoning and Location of the sampling points in shallow groundwater of Fangchenggang area

3.2 地下水pH值时空分布特征

3.2.1 pH值空间分布特征

研究区浅层地下水pH值具有明显的分区、分带特征,地貌分异性明显。如按地貌分区浅层地下水枯水期pH值统计表(表1)所示,低山区pH值最低,为5~5.31,平均值5.18;丘陵区次之,为3.93~8.09,平均值5.97,以5~6.5(不含)为主,占丘陵区样品的74.3%;平原区pH值6.09~7.46,平均值6.77,为各类地貌类型中最高者,75.0%的平原区样品pH值大于6.5。

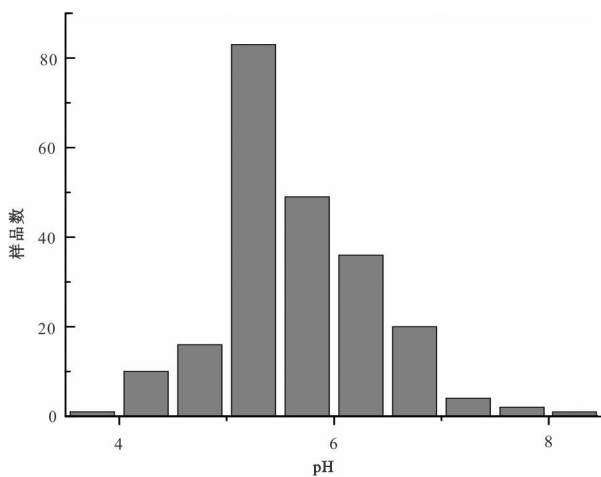


图2 浅层地下水pH值的统计特征

Fig.2 Statistical histogram of pH in shallow groundwater

根据本研究枯水期数据,制作防城港地区浅层地下水pH值分布特征图(图3), $5 \leq \text{pH} < 6.5$ 的区域面积约占90%以上,地貌上多属于低山、丘陵; $\text{pH} < 5$ 的区域面积较小,均分布在丘陵区。 $6.5 \leq \text{pH} \leq 8.5$ 的面积亦不大,主要分布在平原区。低山区均集中在 $5 \leq \text{pH} < 6.5$ 范围内,分布较均一;丘陵区的pH值分布反映了一定的空间变化规律,74.3%的丘陵区样品在 $5 \leq \text{pH} < 6.5$, 9.1%的样品 $\text{pH} < 5$, 主要分布在那梭镇—华石镇、龙门港及钦州港一带,在微地貌上多属于谷地,是地下水汇集区域;平原区pH值分布较均一,75%的平原区样品 $6.5 \leq \text{pH} < 8.5$, 集中分布在江平镇南部。

3.2.2 pH值时间分布特征

从168组丰水期、枯水期对比样品统计结果可以看出(表2),丰水期偏酸性地下水所占比例明显高于枯水期,偏酸性地下水占枯水期样品的63.1%,在丰水期升至79.2%,pH小于5.5的样品尤为明显,由10.1%升至23.2%。丰水期地下水pH值普遍低于枯水期,可能偏酸性的降水对偏酸性地下水的形成有重要的贡献。

3.3 地下水pH值与水化学组分之间的关系

3.3.1 水化学类型

不同水化学类型地下水的pH值具有明显差异,研究区枯水期5种主要水化学类型地下水pH值

表1 按地貌分区浅层地下水枯水期pH值统计
Table 1 Statistics of pH of groundwater in different landscape

	低山区	丘陵区	平原区	备注
最小值	5.00	3.93	6.09	pH<4的地下水具有酸味,影响口感;可能导致地下水有毒有害重金属离子浓度及活性增加(As、Fe、Al ³⁺ 等),进而不适合饮用。
最大值	5.31	8.09	7.46	
平均	5.18	5.97	6.77	
中位数	5.20	5.92	6.82	
偏酸性地下水(pH<6.5)	100.0%	81.2%	25.0%	
满足生活饮用水卫生标准(6.5≤pH≤8.5)	0	18.8%	75.0%	优质饮用水
样品数	4	202	8	合计:214

由小到大依次为Cl-Na型、Cl-Na·Ca型、HCO₃·Cl-Na·Ca型、HCO₃-Ca型和HCO₃·Cl-Ca型(表3)。Cl-Na型水pH平均值最低,最小值为4.67;HCO₃·Cl-Na·Ca型水含HCO₃型地下水pH值相对偏高,均值都在6.0以上,HCO₃·Cl-Na·Ca型地下水最高,最大值为8.09。

3.3.2 碱度和酸中和能力(ANC)

碱度被称为“酸缓冲能力”,主要由重碳酸盐(HCO₃⁻)和碳酸盐(CO₃²⁻)组成,用来表示地下水中和酸度输入的能力,也是水抵抗酸碱度变化的能力,低碱度地下水更易受酸化影响(Takem et al., 2015)。非碳酸盐岩风化缓慢(花岗岩、片麻岩、石英岩、砂岩),当大气降水中的酸荷载超过了地下水中和能力时,碱饱和度降低,导致浅层地下水酸

化(Takem et al., 2015)。如图4h所示,地下水碱度很低,仅由碳酸氢盐碱度组成,说明研究区地下水酸缓冲能力较低。pH<6.5的样品多分布在低碱度区域。

SFT(1993)定义了地下水酸中和能力(ANC):

$$ANC = (Ca^{2+} + Mg^{2+} + Na^{+} + K^{+}) - (NO_3^{-} + SO_4^{2-} + Cl^{-})$$

图4i显示了研究区地下水样品ANC值的分布,ANC从-1.83到8.28不等,负的酸中和能力表明地下水的缓冲能力在酸化过程有所下降,研究区可能已经经历了漫长的酸化历程。

3.3.3 水化学参数相关性分析

Pearson 相关系数矩阵常被用来表征2个或更多变量之间的关系(Takem et al., 2015; 陈远铭等, 2019; 徐乃政等, 2021)。如表4和图4a~h所示,

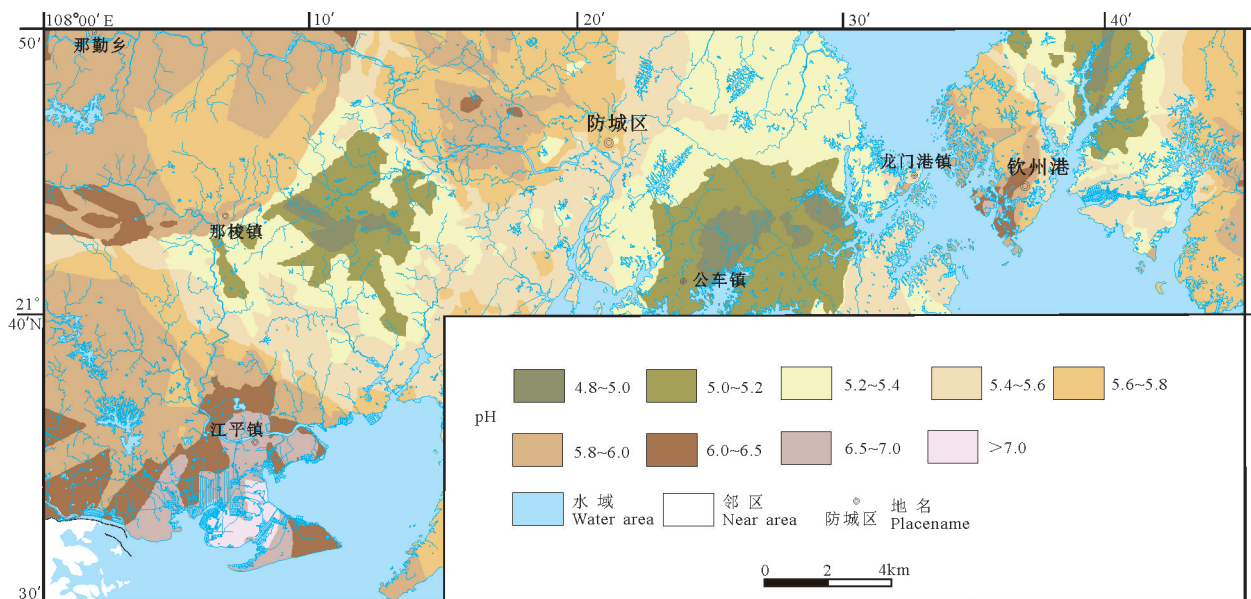


图3 防城港地区浅层地下水枯水期pH值分布特征图

Fig.3 Distribution characteristics of the pH in shallow groundwater of Fangchenggang area

表2 丰、枯水期地下水pH值对比统计
Table 2 Comparison of groundwater pH values in wet season and dry season

	pH<5.5		5.5≤pH<6.5		6.5≤pH≤8.5	
	样品数	比例/%	样品数	比例/%	样品数	比例/%
丰水期	39	23.2	94	56.0	35	20.8
枯水期	17	10.1	89	53.0	62	36.9
合计	56	16.7	183	54.5	97	28.9
对环境的 影响	腐蚀供水系统(混凝土和金属);导致地下水有毒有害重金属离子浓度及活动性增加(As、Fe、Al ³⁺ 等);可能进一步引起地表水酸化,进而影响生态平衡。				优质饮用水	

Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、HCO₃⁻、Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻和TDS之间存在正相关关系,表明地下水水化学组分可能包含了天然和人为来源。Ca²⁺、Mg²⁺和HCO₃⁻的强正相关($r=0.93, 0.64$)表明了方解石和白云石等矿物溶解对地下水pH值起到显著的中和作用;NO₃⁻、Cl⁻和SO₄²⁻之间的正相关($r=0.62$ 和 0.61)指示了离子的共同来源,可能为人为输入;Na⁺和Cl⁻($r=0.82$)、K⁺和Cl⁻($r=0.50$)之间有很强的正相关关系,表明海水(沿海大气沉降)对地下水的影响,Cl⁻和SO₄²⁻之间的正相关关系也预示着同样的结论;SO₄²⁻和NO₃⁻之间存在正相关关系,这同样表明酸性大气沉积对地下水质量的影响。Na⁺和K⁺的正相关指示黏土矿物和长石的自然风化作用。相关矩阵的结果表明,地下水的化学组成和pH值影响因素是多种来源(海水或沿海大气沉降、人为输入和矿物风化水解)的组合。

3.4 低pH地下水的成因分析

地下水的自然酸化是由土壤呼吸(给予碳酸)、腐植酸离解、硫和氮化合物氧化、土壤中亚铁离子的氧化和水解引起的生物地球化学过程(Knutsson, 1994)。在沿海地区,自然酸化也可能由富含“海盐”的降水引起,海洋钠与土壤中的氢和铝离子进行阳离子交换,导致地下水和地表水的间歇性酸化

表3 枯水期主要地下水水化学类型pH值统计

地下水化学类型	样品数	pH				
		占比/%	平均值	最小值	最大值	中位数
Cl-Na	10	6.1	5.83	4.67	6.68	5.99
Cl-Na.Ca	11	6.8	5.97	4.63	7.45	5.81
HCO ₃ .Cl-Na.Ca	50	30.7	6.03	4.76	7.8	5.98
HCO ₃ -Ca	32	19.6	6.20	4.70	7.64	6.18
HCO ₃ .Cl-Ca	15	9.2	6.53	5.04	8.09	6.37
其他	45	27.6	6.00	4.50	7.74	5.90
合计	163	100	6.09	4.50	8.09	6.01

(Knutsson, 1994)。

3.4.1 偏酸性的大气降水

如图5所示,研究区多数地下水样品钠氯比均高于0.86,表明海水入侵不是硫酸盐和氯化物的来源,偏酸性的大气降水可能是地下水中这些阴离子的来源。偏酸性的大气降水不断地补给含水层,引起浅层地下水的酸化,这与世界上许多地区的情况类似(Lang et al., 1990; Gower et al., 1995; Swedberg, 1995; 梁媛等, 2003; Kjoller et al., 2004; 李锐等, 2006; Fest et al., 2007; 周迅等, 2007; 欧业成等, 2009; 荆继红等, 2010; 张玉玺等, 2011; 李丹等, 2015; Takem et al., 2015; 周迅等, 2017)。研究区属沿海地区,海洋飞沫是雨水中氯化物和硫酸盐的可能来源,另一方面,海洋飞沫导致地面上的盐分沉积,无论是湿沉降和干沉降都可以被冲刷进入河流和浅层地下水系统。

酸雨是指pH值<5.6的大气降水(杨昂等, 1999)。广西地处华南酸雨区,是酸雨出现频率高,强度较大的区域之一(程爱珍等, 2010; 杜裕等, 2012)。偏酸性的大气降水是防城港地区大气污染最突出的问题之一。据2005—2015年广西壮族自治区环境状况公报数据^①,研究区大气降水pH平均值为4.83~5.59,总体呈逐年上升趋势(表5)。大气降水是防城港地区浅层地下水的主要补给来源,大气降水的pH值普遍低于地下水的pH值,偏酸性的降水进入地下水,进一步消耗地下水中中和酸的碱性物质,酸性物质不断累积,导致pH值进一步降低。丰水期地下水pH值普遍低于枯水期,也指示了偏酸性的降雨对偏酸性地下水的形成有着重要的贡献。

3.4.2 酸性包气带介质

地下水质量通常由水文地质条件决定,酸化过

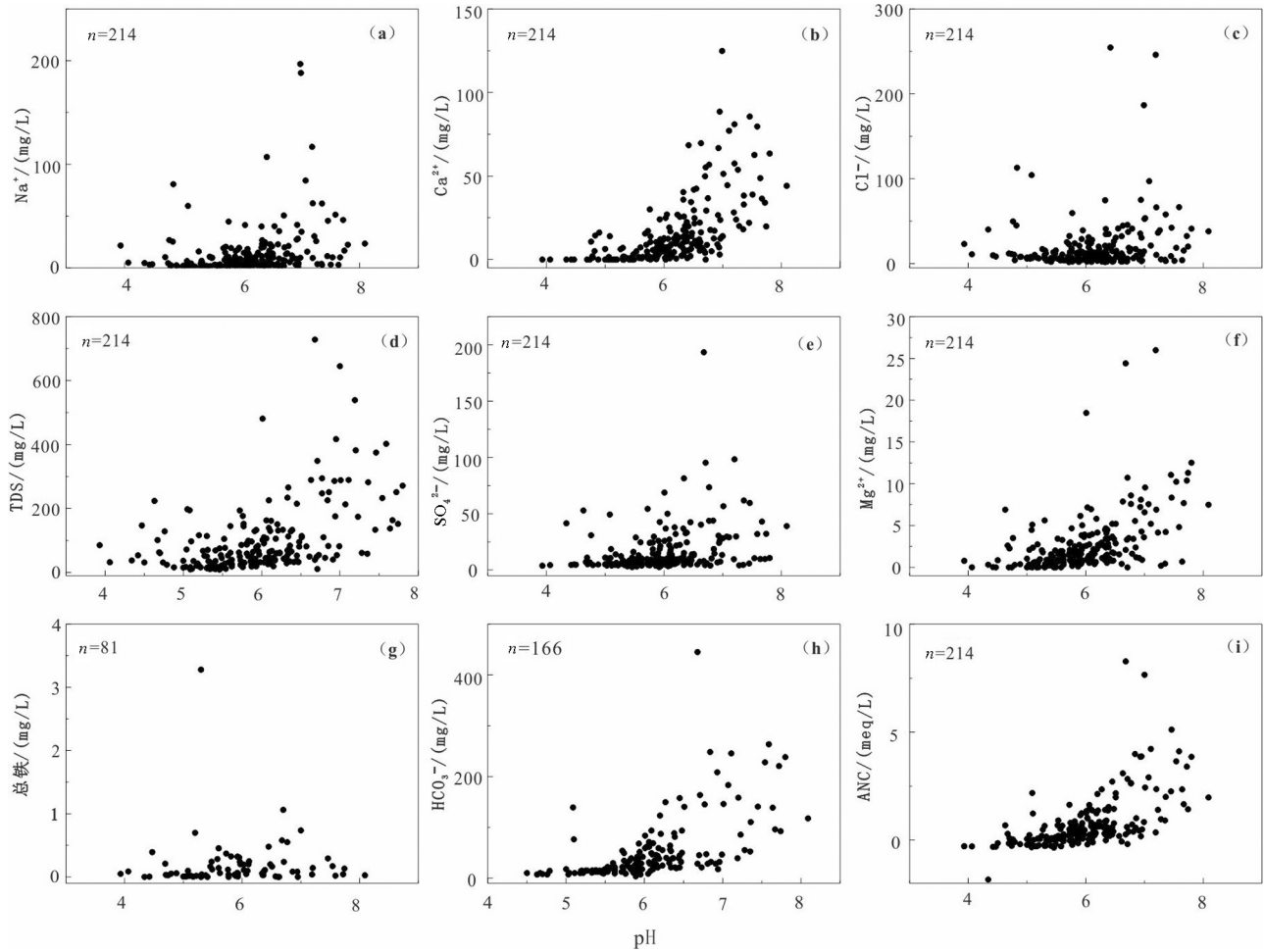


图4 浅层地下水 pH 值与主要水化学参数及 ANC(酸中和能力)的关系

Fig.4 Relationship between pH and ion concentrations (TDS, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, Na⁺, SO₄²⁻, HCO₃⁻, total Fe), and ANC of shallow groundwater

表4 研究区地下水主要离子及 pH 值相关性

Table 4 Correlation coefficients of ionic concentration and pH of groundwater in study area

	pH	TDS	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	总铁	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻
pH	1										
TDS	0.48**	1									
K ⁺	0.36**	0.75**	1								
Na ⁺	0.28**	0.86**	0.62**	1							
Ca ²⁺	0.59**	0.79**	0.74**	0.53**	1						
Mg ²⁺	0.49**	0.79**	0.56**	0.73**	0.70**	1					
总铁	0.03(81)	0.06(81)	-0.05(81)	0.06(81)	-0.04(81)	0.11(81)	1(81)				
Cl ⁻	0.20**	0.75**	0.50**	0.82**	0.49**	0.78**	-0.08	1			
SO ₄ ²⁻	0.30**	0.75**	0.71**	0.71**	0.70**	0.65**	-0.04	0.61**	1		
HCO ₃ ⁻	0.60**(166)	0.76**(166)	0.66**(166)	0.54**(166)	0.93**(166)	0.64**(166)	-0.13(33)	0.35**(166)	0.64**(166)	1(166)	
NO ₃ ⁻	0.12(84)	0.49**(84)	0.41**(84)	0.37**(84)	0.42**(84)	0.54**(84)	-0.15(84)	0.62**(84)	0.20(84)	0.01(36)	1(84)

注:**在置信度(双测)为 0.01 时,相关性是显著的;(*)参与统计的样品数,未标注的样品数为 214;pH 值无量纲,其余单位均为 mg/L。

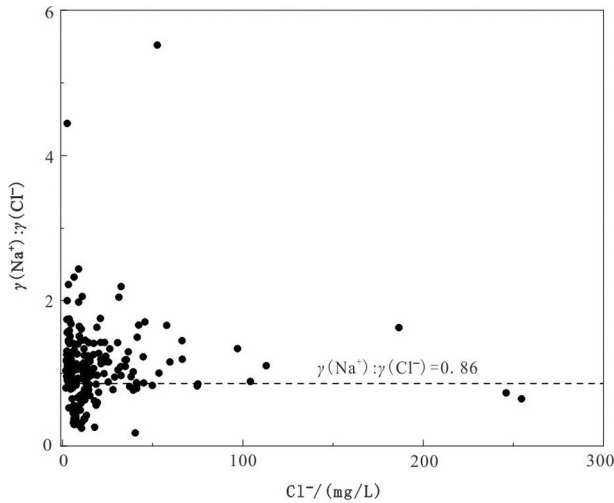


图5 浅层地下水Na⁺与Cl⁻的关系
Fig.5 Relationship between Na⁺ and Cl⁻ in shallow groundwater

程因包气带的化学和物理成分而不同。通过水岩相互作用,包气带介质的酸碱性间接影响地下水的酸碱性(陈慧杰,2012)。在降雨量超过蒸散量(淋滤)的条件下,包气带中Ca²⁺、Mg²⁺和K⁺等基本阳离子逐渐耗尽,并被包气带胶体中的阳离子所取代,导致包气带呈酸性(Campbell et al.,2004)。偏酸性的包气带介质中缺乏中和地下水酸性的碱性物质,钙离子含量普遍较低^⑨,使偏酸性的降雨补给地下水过程中,通过水岩相互作用,以较快的速度溶解包气带介质中的铝元素后直接穿过包气带进入地下水,加快了地下水酸化的过程(程东会等,2006)。抗风化岩石和土壤通常容易酸化

表5 防城港地区降雨pH值统计

年份	pH范围	平均值	评价
2005	4.42~6.59	4.94	一方面具有较强的腐蚀性;
2006	4.62~6.67	4.89	另一方面偏酸性大气降水
2007	4.65~6.90	4.94	可能是研究区地下水中强
2008	4.65~6.90	4.83	酸阴离子的主要来源,其不
2009	4.70~6.82	5.20	断地补给含水层,引起浅层
2010	4.39~6.82	5.05	地下水的酸化,进而使地表
2011	4.80~6.36	5.37	水酸化,从而引起森林退
2012	4.67~6.86	5.32	化、生态系统退化、地下水
2013	4.92~6.09	5.50	重金属污染等一系列生态
2014	4.34~6.36	5.30	环境的影响。
2015	5.23~6.52	5.59	

注:数据来自2005-2015年广西壮族自治区环境状况公报。

(Campbell et al.,2004),研究区低山、丘陵区包气带介质以志留系、二叠系、三叠系和侏罗系碎屑岩及其风化残坡积物为主,局部为志留系、二叠系的侵入岩及其风化产物(以花岗岩为主,局部为玢岩),平原区以第四系全新统海积层为主。各类成土母质深层土壤(邻区)以酸性和弱酸性为主,无弱碱性土壤^⑩。如表6所示,包气带介质均以偏酸性为主,pH值集中在4.5~5.5,这意味着在偏酸性降水长期的淋滤下,包气带酸缓冲能力几乎耗尽。同时,由于地形高差较大,地下水水力坡度大,获得降雨补给后经短暂径流,便向附近沟谷排泄,浅层地下水循环深度浅,水与包气带介质之间的接触时间较短,矿物的溶解速度较低,水岩相互作用在短期内影响较为有限。

包气带介质的结构和性质也间接影响地下水的

表6 包气带介质酸碱性统计

Table 6 Statistics of pH value of unsaturated zone

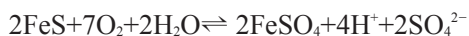
母岩	强酸性(pH≤4.5)		酸性(pH4.5~5.5)		弱酸性(pH5.5~6.5)		中性(pH6.5~7.5)		合计
	样数	比例/%	样数	比例/%	样数	比例/%	样数	比例/%	
第四系全新统海积层	20	59	13	38	1	3	0	0	34
侏罗系碎屑岩	6	13	33	73	6	13	0	0	45
三叠系碎屑岩	2	13	13	87	0	0	0	0	15
三叠系侵入岩	0	0	51	96	2	4	0	0	53
二叠系碎屑岩	0	0	29	94	2	6	0	0	31
二叠系侵入岩	4	3	107	88	10	8	1	1	122
志留系碎屑岩	24	10	204	84	14	6	2	1	244
志留系侵入岩	1	7	4	29	8	57	1	7	14
对生态环境影响	偏酸性包气带对酸的缓冲能力较差,可能导致地下水加快酸化进程,进而可能促进地下水中微量金属的溶解,影响地下水水质。						偏中性,无不良生态影响		

注:*数据来自《广西壮族自治区多目标区域地球化学调查(北海地区)成果报告》。

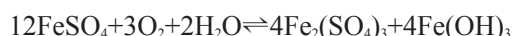
pH值(张玉玺等,2011),低山、丘陵区,包气带介质以残坡积黏土质、砂质松散盖层和层状及块状岩类为主,表层土壤较薄且黏结性差,多呈松散结构,透水性好,对酸的缓冲能力较低;平原区包气带多为第四系海积层,地表多为黏土、淤泥质黏土及含砂质黏土,黏粒成分含量较高,透水性较差,对酸雨的缓冲能力较低山、丘陵区强。这样的特征,在一定程度上导致平原区地下水pH值比低山丘陵区稍高。

3.4.3 硫化物矿物氧化水解

硫化物矿物的氧化水解是偏酸性地下水形成的另一重要原因(Preda,2010,2011)。硫化物矿物氧化水解引起的地下水酸化,是个持续且漫长的地质过程,pH值降低时,已经经历了漫长的酸化历程,有时甚至要经历几百年(程东会等,2006)。SO₂是形成酸雨的主要物质之一(杨昂等,1999;程爱珍等,2010;张新民等,2010;杜裕等,2012)。水中的SO₄²⁻来源主要包括两个方面:一是偏酸性的大气降水;二是含水介质中硫铁矿(FeS)的氧化水解。无论哪种来源,都伴随着H⁺浓度的增加,导致pH降低。



而硫铁矿水解的产物FeSO₄极不稳定,在氧化环境内形成Fe₂(SO₄)₃或Fe₂(SO₄)₃和Fe(OH)₃。



硫酸铁亦易水解,最终形成Fe(OH)₃胶体。



氢氧化铁胶体随地下水流动而迁移,暴露到地

表再次被氧化,形成褐铁矿。研究区地表出露的志留系、二叠系及三叠系砂岩、粉砂岩地层及其残坡积物常见褐铁矿化现象(图6)。从褐铁矿及褐铁矿化的形成过程,不难看出,防城港地区地下水经历了这一从硫铁矿到褐铁矿化的漫长过程。

3.4.4 潮汐作用

江平镇附近沿海地区地下水普遍为上淡下咸的孔隙水,受潮汐作用影响明显。表层海水通常稳定在8.1±0.2(陈敏,2009),随着潮位涨落,咸淡水界面往复移动,地下水的水化学特征受海水影响发生变化的同时,pH值也有增大的趋势(赵健,1999;荆继红等,2010;张玉玺等,2011),且这种影响是持续性的,周而复始的。在潮汐作用的影响下,江平沿海地区地下水pH值普遍较防城港其他地区高。

3.5 对生态环境的影响

与酸化有关的生态环境问题很多,包括对地表水、植被和基础设施的影响。地下水酸化可影响包气带和含水层的地球化学平衡(Kjoller et al.,2004; Appleyard et al.,2008)。对偏酸性地下水的问题重视不够,会产生直接和长期的影响,并造成重大的健康、环境和经济后果,如:

(1)包气带和地下水酸化最重要的影响之一是加速微量金属进入地下水系统。酸性地下水可能促进铝、铁、锰和砷及其他有毒金属等元素的迁移,并使水不适合饮用。包气带酸化导致地下水中微量金属的溶解,酸性大气降水入渗可溶解包气带中的重金属,如镉、锰、锌、铅、铁、铝等。以铝为例,在中性

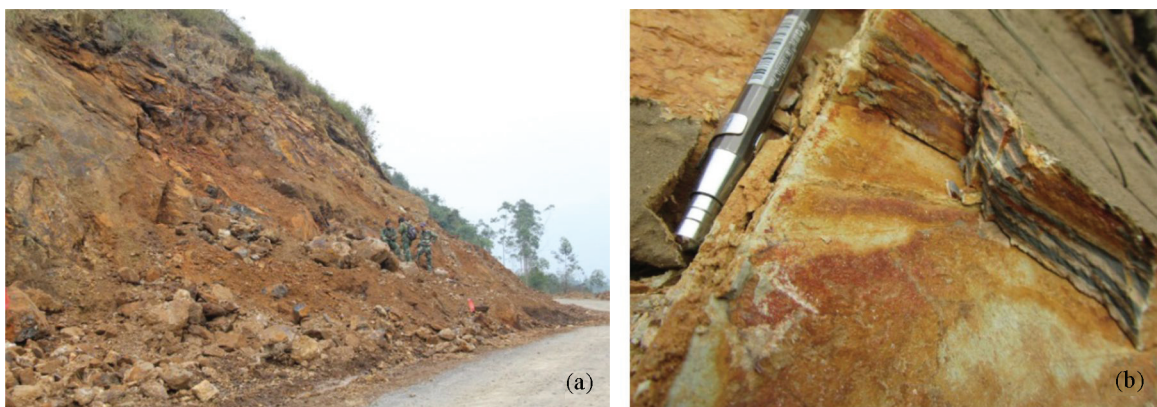


图6 研究区地表出露地层中的褐铁矿化
a—滩营乡恒尚村二叠系砾岩中褐铁矿; b—防城区志留系砂岩中褐铁矿化

Fig.6 Limonitizations in the strata of the study area

a—Limonitization in Permian conglomerate in Hengshang Village, Yingtan Township; b—Limonitization in Silurian sandstone in Fangcheng District

或微酸性包气带中溶解度较低,但随着pH值的降低铝的溶解度增加,在低于5.5的pH值时,包气带中的大部分碱性阳离子(Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 K^+)都会被淋滤掉,而铝离子等其他微量元素则会因缓冲酸的作用而增加溶解(Takem et al., 2015)。以未经处理的含有铝、铁和砷及其他金属污染的地下水作为水源,可能会导致严重的健康问题。另一方面地下水的pH值低于4.0会使水产生酸味,影响口感。

(2)地下水与地表水体的相互作用可能导致河流和其他地表水体的酸化,进而影响生态平衡,如鱼类种群的破坏、森林的退化等(Swedberg, 1995)。

(3)酸性地下水会对井管、管道和卫生设备的腐蚀,一方面导致维护成本升高,另一方面将铅、锌、铜和镉等有毒金属释放到水中(Lahermo, 1991)。

4 结 论

(1)研究区浅层地下水以偏酸性为主,pH值大多在5.5~6.5,偏酸性地下水样点占比79.3%,丰水期偏酸性地下水占比明显高于枯水期。

(2)浅层地下水pH值地貌分异性明显,低山区<丘陵区<平原区。低山区pH平均值5.18,均 $5 \leq \text{pH} < 5.5$;丘陵区pH平均值5.97, $5 \leq \text{pH} < 6.5$ 的采样点占丘陵区的74.3%,9.3%的采样点 $\text{pH} < 5$,pH值小于5的采样点在微地貌上多属于谷地,是地下水汇集区;平原区pH平均值6.77, $6.5 \leq \text{pH} < 8.5$ 的采样点占平原区75%。

(3)偏酸性大气降水、较低的酸中和能力、酸性包气带介质和硫化物矿物的氧化水解是主要影响因素。偏酸性大气降水是地下水pH值偏低的主要原因;偏酸性包气带介质是次要原因,包气带结构也在一定程度上影响pH值的分布;硫化物矿物的氧化水解对地下水pH值降低具有长期影响;海水潮汐对江平沿海地区地下水pH值升高有重要贡献。

(4)仅考虑pH值,研究区地下水水质较差,枯水期符合生活饮用水标准的样品仅占20.6%,江平镇附近平原区水质稍好。

注释:

①中国地质调查局武汉地质调查中心. 2015. 防城港地区水文地质工程地质调查评价成果报告[R].

②广西壮族自治区环境保护厅. 2015. 2005—2015年广西壮族自治区环境状况公报[R].

③广西壮族自治区地质调查研究院. 2012. 广西壮族自治区多目标区域地球化学调查(北海地区)成果报告[R].

References

- Appleyard S, Cook T. 2008. Reassessing the management of groundwater use from sandy aquifers: Acidification and base cation depletion exacerbated by drought and groundwater withdrawal on the Gngangara Mound, Western Australia[J]. *Hydrogeology Journal*, 17(3):579–588.
- Appleyard S, Wong S, Willis–Jones B, Angeloni J, Watkins R. 2004. Groundwater acidification caused by urban development in Perth, Western Australia: Source, distribution, and implications for management[J]. *Australian Journal of Soil Research*, 42(6):579–585.
- Campbell D H, Muths E, Turk J T, Corn P S. 2004. Sensitivity to acidification of subalpine ponds and lakes in north–western Colorado[J]. *Hydrological Processes*, 18: 2817–2834.
- Cheng Aizhen, Wei Huahong. 2010. Spatial and temporal distribution and seasonal variation analysis in Guangxi[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 38(9): 4683–4685(in Chinese with English abstract).
- Cheng Donghui, He Jiangtao, Liu Qifeng, Zhong Zuoshen. 2006. A discussion about anthropogenic influence on groundwater in urban areas[J]. *Environmental Protection of Xinjiang*, 28(4): 22–25(in Chinese with English abstract).
- Chen Huijie. 2012. Study on Environmental Characteristics and Pollution Mechanism of Rural Drinking Water in Poyang Lake Basin[D]. Nanchang: Nanchang University (in Chinese with English abstract).
- Chen Min. 2009. *Chemical Oceanography* [M]. Beijing: Ocean Press (in Chinese).
- Chen Shuangxi, Li Qinghua, Liu Huaiqing, Chen Wen, Yu Shaowen, Wang Qing, Zhang Hongxin. 2019. Dataset of Field Testing of the Groundwater in the Fangchenggang Area of the Guangxi Zhuang Autonomous Region[J]. *Geology in China*, 46(S2): 69–73(in Chinese with English abstract).
- Chen Wen, Li Qinghua, Yu Shaowen, Liu Huaiqing. 2017. Hydrochemical characteristics and ion sources of groundwater in Fangcheng district, Guangxi[J]. *Geology and Mineral Resources of South China*, 33(2):162–168(in Chinese with English abstract).
- Chen Yuanming, Gao Zhipeng, Chen Zongliang, Li Wei, Wang Xi, Ma Xuemei, Guo Huaming. 2019. Distribution characteristics and genesis of strontium–bearing mineral water in Tailai basin[J]. *Geology in China*, 46(6): 1–11 (in Chinese with English abstract).
- Clohessy S, Appleyard S, Vogwill R. 2013. Groundwater acidification near the water table of the superficial aquifer, Gngangara Mound, Swan coastal plain, western Australia[J]. *Applied Geochemistry*, 36(3):140–152.
- Du Yu, Liang Jun, Liang Ju. 2012. Analysis of acid rain regional

- distribution and variation in Guangxi based on GIS[J]. *Environmental Engineering*, 30(S2): 371–374(in Chinese with English abstract).
- Ding Aizhong, Hao Na, Cheng Lirong, Zhang Dan, Tan Wenjie, Zhang Lizhong, Lin Xueyu. 2009. Formation origin of high concentration Fe in shallow groundwater in Deyang, Sichuan Province[J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 39(5): 868–873(in Chinese with English abstract).
- Fest E P M J, Temminghoff E J M, Griffioen J, Van Der Grift B, Van Riemsdijk W H. 2007. Groundwater chemistry of Al under Dutch sandy soils: Effects of land use and depth[J]. *Applied Geochemistry*, 22(7):1427–1438.
- Franken G, Postma D, Duijnisveld W H M, Böttcher J, Molson J. 2009. Acid groundwater in an anoxic aquifer: Reactive transport modelling of buffering processes[J]. *Applied Geochemistry*, 24(5): 890–899.
- Gower C, Rowell D L, Nortcliff S, Wild A. 1995. Soil acidification: Comparison of acid deposition from the atmosphere with inputs from the litter/soil organic layer[J]. *Geoderma*, 66(1/2): 85–98.
- Jing Jihong, Sun Jichao, Han Shuangping, Huang Guanxing, Chen Xi, Zhang Yuxi, Liu Jingtao. 2010. Distribution characteristics of acid rain and acidified groundwater in the Pearl River Delta[J]. *Shanghai Geology*, 31(2): 8–12 (in Chinese with English abstract).
- Kjoller C, Postma D, Larsen F. 2004. Groundwater acidification and the mobilization of trace metals in a sandy aquifer[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 38: 2829–2835.
- Knutson G. 1994. Acidification Effects on Groundwater—prognosis of the Risks for the Future[M]. LAHS Publ., 222: 3–17.
- Lahermo P. 1991. Aspects of acidification of groundwater in Finland[J]. *Geol. Surv. Finl. Spec. Pap.*, 9: 131–139.
- Lang L O, Swedberg S. 1990. Occurrence of acidic groundwater in Precambrian crystalline bedrock aquifers, southwestern Sweden[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 49:315–328.
- Li Dan, Meng Qingqiang, Zhang Mingzhu. 2015. Temporal and spatial variation characteristics and analyses of pH in shallow groundwater from various water source locations in Guangzhou[J]. *Groundwater*, 37(6):3–5 (in Chinese with English abstract).
- Li Rui, Zhou Xun, Zhang Li, Ou Yecheng, Huang Xixin. 2006. Characteristics of the pH in weak acidic groundwater near Beihai and preliminary analyses of its affecting factors[J]. *Site Investigation Science and Technology*, 143(5): 46–50 (in Chinese with English abstract).
- Liang Yuan, Huang Baisheng. 2003. Analysis of Low pH value of shallow groundwater in Maoming[J]. *Geotechnical Investigation & Surveying*, 31(3):32–34 (in Chinese with English abstract).
- Ou Yecheng, Chen Runling, Huang Xixin, Zhou Xun. 2009. Characteristics and genesis of natural weak acidic groundwater on Beihai Coast[J]. *Journal of Guilin University of Technology*, 29(4): 449–454 (in Chinese with English abstract).
- Preda M, Cox M E. 2000. Sediment water interaction acidity and other water quality parameters in a subtropical setting Pimpama River southeast Queensland[J]. *Environmental Geology*, 39(3/4):319–329.
- Preda M, Cox M E. 2001. Trace metal in acid sediments and waters, Pimpama catchment, southeast Queensland, Australia[J]. *Environmental Geology*, 40(6):755–768.
- Reuss J O. 1983. Implications of the calcium–aluminum exchange system for the effect of acid precipitation on soils[J]. *Journal of Environmental Quality*, 12:591–595.
- Swedberg S. 1995. Regional groundwater monitoring and examples of acidification trend in the province of Goteborg and Bohus, southwestern Sweden[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 85:1843–1848.
- Shen Zhaoli, Zhu Wanhua, Zhong Zuoshen. 1993. *Hydrogeochemical Basis* [M]. Beijing: Geological Publishing House (in Chinese).
- Takem G E, Kuitcha D, Ako A A, Mafany G T, Takounjou–Fouepe A, Ndjama J, Ntchancho R, Ateba B H, Chandrasekharam D, Ayonghe S N. 2015. Acidification of shallow groundwater in the unconfined sandy aquifer of the city of Douala, Cameroon, western Africa: Implications for groundwater quality and use[J]. *Environmental Earth Sciences*, 74:6831–6846.
- Wen Dongguang, Shen Zhaoli, Zhong Zuoshen. 1998. *Geochemical Simulation Theory of Water–rock Interaction and its Application*[M]. WuHan: China University of Geosciences Press (in Chinese).
- Xu Naizheng, Gong Jianshi, Tan Mengjiao, Ye Yonghong, Zhou Kaie, Zhu Chunfang, Shu Longcang, Meng Dan. 2021. Hydrogeochemical processes and potential exposure risk high–arsenic groundwater in Huaihe River Basin, China[J]. *Geology in China*, 48(5): 1418–1428(in Chinese with English abstract).
- Zhang Xinmin, Cai Fahe, Wang Shulan, Sun Xinzhang, Han Mei. 2010. Research progress of acid precipitation in China[J]. *Research of Environmental Sciences*, 23(5): 527–532(in Chinese with English abstract).
- Zhang Yuxi, Sun Jichao, Chen Xi, Huang Guanxing, Jing Jihong, Liu Jingtao, Xiang Xiaoping, Wang Jincui, Zhi Bingfa. 2011. Characteristics and preliminary analyses of the formation of pH in shallow groundwater in the Pearl River delta[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 38(1): 16–21(in Chinese with English abstract).
- Zhao Jian. 1999. Seawater intrusion and hydrochemical characteristic and change of shallow underground water[J]. *Scientia Geographica Sinica*, 19(6):525–531(in Chinese with English abstract).
- Zhou Xun, Zhang Hua, Zhao Liang, Yan Xia, Ou Yecheng, Huang Xixin. 2007. A preliminary analysis of the formation of the weak acidic groundwater in Beihai, Guangxi[J]. *Acta Geological Sinica*, 81(6):850–856(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 程爱珍, 韦华红. 2010. 广西酸雨时空分布和季节变化特征分析[J]. 安徽农业科学, 38(9):4683-4685.
- 程东会, 何江涛, 刘起峰, 钟佐燊. 2006. 人类活动对城市地下水影响的探讨[J]. 新疆环境保护, 28(4):22-25.
- 陈慧杰. 2012. 鄱阳湖流域农村饮用水水环境特征及其污染机理研究[D]. 南昌:南昌大学.
- 陈敏. 2009. 化学海洋学[M]. 北京:海洋出版社.
- 陈双喜, 黎清华, 刘怀庆, 陈雯, 余绍文, 王清, 张宏鑫. 2019. 广西防城港地区地下水现场测试数据集 [J]. 中国地质, 46(S2): 69-73.
- 陈雯, 黎清华, 余绍文, 刘怀庆. 2017. 广西防城区地下水水化学特征及离子来源分析[J]. 华南地质与矿产, 33(2):162-168.
- 陈远铭, 高志鹏, 陈宗良, 李伟, 王茜, 马雪梅, 郭华明. 2019. 秦莱盆地含锶矿泉水分布特征及成因[J]. 中国地质, 46(6): 1-11.
- 杜裕, 梁俊, 梁驹. 2012. 基于GIS广西酸雨区域分布及变化特征分析[J]. 环境工程, 30(S2): 371-374.
- 丁爱中, 郝娜, 程莉蓉, 张丹, 谭文捷, 张礼中, 林学钰. 2009. 四川德阳浅层地下水高含铁成因分析[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 39(5):868-873.
- 荆继红, 孙继朝, 韩双平, 黄冠星, 陈玺, 张玉玺, 刘景涛. 2010. 珠江三角洲地区酸雨及酸化地下水分布特征[J]. 上海地质, 31(2): 8-12.
- 李丹, 孟庆强, 张明珠. 2015. 广州市地下水源地浅层地下水pH值的时空变化及其成因分析[J]. 地下水, 37(6):3-5.
- 李锐, 周训, 张理, 欧业成, 黄喜新. 2006. 北海市偏酸性地下水pH值的特点及其影响因素简析[J]. 勘察科学技术, 143(5): 46-50.
- 梁媛, 黄柏生. 2003. 茂名市浅层地下水pH值偏低的原因分析[J]. 工程勘察, 31(3): 32-34.
- 欧业成, 陈润玲, 黄喜新, 周训. 2009. 北海市滨海地下水天然偏酸性特征及其影响因素[J]. 桂林工学院学报, 29(4):449-454.
- 沈照理, 朱婉华, 钟佐燊. 1993. 水文地球化学基础[M]. 北京:地质出版社.
- 文冬光, 沈照理, 钟佐燊. 1998. 水-岩相互作用的地球化学模拟理论及应用[M]. 武汉:中国地质大学出版社.
- 许乃政, 龚建师, 檀梦皎, 叶永红, 周锴锷, 朱春芳, 束龙仓, 孟丹. 2021. 淮河流域高砷地下水的形成演化过程及其环境健康风险[J]. 中国地质, 48(5): 1418-1428.
- 张新民, 柴发合, 王淑兰, 孙新章, 韩梅. 2010. 中国酸雨研究现状[J]. 环境科学研究, 23(5): 527-532.
- 张玉玺, 孙继朝, 陈玺, 黄冠星, 荆继红, 刘景涛, 向小平, 王金翠, 支兵发. 2011. 珠江三角洲浅层地下水pH值的分布及成因浅析[J]. 水文地质工程地质, 38(1):16-21.
- 赵健. 1999. 海咸水入侵与浅层地下水水化学特征及变化研究[J]. 地理科学, 19(6):525-531.
- 周训, 张华, 赵亮, 沈晔, 严霞, 欧业成, 黄喜新. 2007. 浅析广西北海市偏酸性地下水的形成原因[J]. 地质学报, 81(6): 850-856.