

doi: 10.12029/gc20230911002

张英, 刘景涛, 周施阳, 刘春燕, 杨明楠, 张玉玺. 2024. 瓯江流域下游温州平原地下水化学演化特征、控制因素及对人体健康的影响[J]. 中国地质, 51(3): 1059–1073.

Zhang Ying, Liu Jingtao, Zhou Shiyang, Liu Chunyan, Yang Mingnan, Zhang Yuxi. 2024. Characteristics, controlling factors and effects on human health of groundwater chemical evolution in Wenzhou Plain, lower Oujiang River catchment[J]. Geology in China, 51(3): 1059–1073(in Chinese with English abstract).

瓯江流域下游温州平原地下水化学演化特征、控制因素及对人体健康的影响

张英^{1,2}, 刘景涛^{1,2}, 周施阳³, 刘春燕^{1,2}, 杨明楠^{1,2}, 张玉玺^{1,2}

(1. 中国地质科学院水文地质环境地质研究所, 河北 石家庄 050061; 2. 河北省/中国地质调查局地下水污染机理与修复重点实验室, 河北 石家庄 050061; 3. 中国地质调查局长沙自然资源综合调查中心, 湖南 长沙 410600)

摘要:【研究目的】滨海地带地下水化学演化特征及其控制因素研究对沿海城市地下水资源可持续利用具有重要意义。【研究方法】在野外调查取样和历史资料综合分析的基础上, 运用水化学图解、离子比例关系、多元统计分析及环境同位素方法, 系统分析了温州平原地下水化学演化特征, 探讨了影响地下水化学演化的主要控制因素。【研究结果】(1)温州平原潜水以淡水为主, HCO_3^- 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 占主导地位, 承压水以微咸水和咸水为主, Cl^- 、 Na^+ 占绝对优势;(2)从山前到海积平原, 研究区潜水由低矿化度的 HCO_3^- 型水向较高矿化度的 Cl^- 型水转变, 主要受天然水化学作用控制, 人类活动使局部地区地下水化学出现异常;(3)十年尺度上, 潜水主要组分含量存在一定程度下降, 水化学类型向 Cl^- 比重减少、 HCO_3^- 比重增加的方向演化;(4)水岩相互作用、海水作用、氧化还原环境等自然因素和工农业生产、生活排污等人为因素是温州平原地下水化学演化的主要控制因素。【结论】地下水健康风险评估结果显示, 区内地下水存在一定的潜在非致癌风险, 潜水的非致癌风险小于承压水, 饮水途径摄入是危害人体的主要途径, 相同环境下儿童的非致癌风险高于成人。因此, 有必要对存在健康风险的地下水进行长期监测, 加强这类地区的地下水资源管理和污染防治。

关键词: 水化学特征; 时空演化; 稳定同位素; 滨海平原; 健康风险; 水文地质调查工程

创新点: 在充分剖析研究区地下水化学数据的基础上, 结合历史水化学资料, 筛选 17 个代表性采样点位重复取样分析, 首次系统分析了温州平原十年尺度地下水化学演化特征; 基于水化学图解、稳定同位素、离子比例关系和多元统计理论深入探讨了温州平原地下水化学演化的主要控制因素。

中图分类号: P641.3 文献标志码: A 文章编号: 1000–3657(2024)03–1059–15

Characteristics, controlling factors and effects on human health of groundwater chemical evolution in Wenzhou Plain, lower Oujiang River catchment

ZHANG Ying^{1,2}, LIU Jingtao^{1,2}, ZHOU Shiyang³, LIU Chunyan^{1,2}, YANG Mingnan^{1,2},
ZHANG Yuxi^{1,2}

(1. Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Shijiazhuang 050061, Hebei,

收稿日期: 2023–09–11; 改回日期: 2023–10–31

基金项目: 中国地质调查局项目(DD20230507)资助。

作者简介: 张英, 女, 1986 年生, 博士, 主要从事水文地球化学研究工作; E-mail: are134598@126.com。

通讯作者: 周施阳, 男, 1991 年生, 工程师, 主要从事水文地质方面工作; E-mail: 944426438@qq.com。

China; 2. Key Laboratory of Groundwater Contamination and Remediation, Hebei Province & China Geological Survey, Shijiazhuang 050061, Hebei, China; 3. Changsha General Survey of Natural Resources Center, China Geological Survey, Changsha 410600, Hunan, China)

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

[Objective] The study on the characteristics of groundwater chemical evolution and its control factors in coastal zones is of great significance for the sustainable utilization of groundwater resources in coastal cities. **[Methods]** On the basis of field investigation and comprehensive analysis of historical data, the characteristics of groundwater chemical evolution in Wenzhou Plain were systematically analyzed by using hydrochemical diagram, ion proportional relationship, multivariate statistical analysis and environmental isotope methods, and the main controlling factors affecting groundwater chemical evolution were discussed. **[Results]** (1) Phreatic water in Wenzhou Plain was dominated by fresh water, and HCO_3^- , Na^+ and Ca^{2+} were the predominant ions. However, confined water is brackish and salt water, and Cl^- and Na^+ were absolutely dominant ions. (2) From the mountain front to the marine deposition plain, the transition from low-salinity HCO_3^- type water to high-salinity Cl^- type water in the study area is mainly controlled by natural processes, and human activities caused abnormalities of local groundwater chemistry. (3) On the ten-year scale, the content of the main components of phreatic water decreased to a certain extent, and the hydrochemical type evolved in the direction of the decrease of Cl^- and the increase of HCO_3^- . (4) Natural factors such as water-rock interaction, seawater interaction, redox environment and human factors such as industrial and agricultural production and domestic sewage are the main controlling factors of groundwater chemical evolution in Wenzhou Plain. **[Conclusions]** The results of groundwater health risk assessment show that certain potential non-carcinogenic risks of groundwater exist in the area, the non-carcinogenic risk of phreatic water is less than that of confined water, drinking water intake is the main way to harm human body, and the non-carcinogenic risk of children in the same environment is higher than that of adults. Therefore, it is necessary to conduct long-term monitoring of groundwater with health risks and strengthen groundwater resource management and pollution prevention in such areas.

Key words: hydrochemical characteristics; spatial-temporal evolution; stable isotope; coastal plain; health risk; hydrogeological survey engineering

Highlights: Based on the full analysis of the groundwater chemical data in the study area, combined with the historical water chemical data, 17 representative original sites were selected, and the characteristics of the groundwater chemical evolution on a ten-year scale in Wenzhou Plain were systematically analyzed for the first time. The main controlling factors of groundwater chemical evolution in Wenzhou Plain were discussed based on hydrochemical diagram, stable isotope, ion ratio relationship and multivariate statistical theory.

About the first author: ZHANG Ying, female, born in 1986, doctor, mainly engaged in the research of hydrogeochemistry; E-mail: are134598@126.com.

About the corresponding author: ZHOU Shiyang, male, born in 1991, engineer, mainly engaged in the research of hydrogeology; E-mail: 944426438@qq.com.

Fund support: Supported by project of China Geological Survey (No.DD20230507).

1 引 言

区域地下水的水化学特征具有空间差异性和时间差异性,主要受天然的地球化学过程(水-岩相互作用)控制(Mao et al., 2022)。近几十年来,由于社会经济的高速发展,人类活动对地下水化学演化的影响程度也在不断增强,导致水资源短缺、水质恶化等一系列生态和环境问题(Li et al., 2016)。在

快速城镇化进程中,人口密度的增加和工业化水平的提升,导致水环境问题日益突出。在自然和人为因素双重作用下,城镇生活污水和工业废水随大气降水或地表水入渗进入含水层,导致地下水中一些化学组分(如硝酸盐、氯离子、重金属等)含量增加,使地下水化学的演化过程趋于复杂化(Huang et al., 2013)。地下水化学组分反映了地下水在径流过程中气象水文、水-岩作用和人类活动等因素的影响(Ahmed and Clark, 2016),分析地下水化学特征及

演变规律有助于揭示自然和人为因素对地下水的影 响程度, 阐明地下水化学的演变过程, 进而预测地下水化学组分的变化趋势, 对地下水的污染防治及其可持续利用具有重要的意义。

目前, 国内外学者针对地下水化学演化方面已经取得了大量研究成果, 研究方法主要集中在水化学图解、多元统计分析和水文地球化学模拟等方面。人类活动对地下水化学环境的影响可通过区域水化学异常识别出来(张小文等, 2017), 水化学图解成为地下水化学特征及其演化规律研究中最为直观明了的方法(陆徐荣等, 2010; Xiao et al., 2017)。多元统计方法综合考虑了地下水化学组分或样品之间的内在联系, 归纳出地下水化学的形成机制, 已成为水化学演化分析的有效工具(Huang et al., 2013; Said et al., 2020; Ta et al., 2020)。水化学模拟主要用于定量模拟水-岩相互作用, 研究地下水在不同时间尺度和区域上的演化过程(Bozau et al., 2015; Pavlovskiy and Selle, 2015)。

瓯江流域地处长江三角洲地区, 是中国经济发展最活跃、开放程度最高的区域之一。经济的高速发展导致水资源供需矛盾加大, 水质趋于恶化, 城市供水危机频发。地下水资源作为应急后备水源的作用日渐突显。已有研究表明, 随着城镇化和工业化进程的加快, 该地区地下水环境不断恶化, 同时还存在一些原生地下水环境问题(朱善侠和吴孟杰, 1988^①; 张经文等, 2015^②)。因此, 选择瓯江流域下游滨海平原——温州平原作为研究区, 系统开展地下水化学时空演化规律的研究, 深入分析地下水化学演化机制, 并对关键化学指标进行人体健康风险评估, 对滨海地区地下水资源合理开发利用和生态环境改善具有重要的参考价值。

2 研究区概况

研究区主要位于浙江省东南部, 瓯江流域下游, 隶属温州市, 是长江三角洲中心区城市。年平均气温 17.9℃, 年均降水量在 1763.3 mm, 主要集中在 5—10 月份, 雨量充沛, 属于中亚热带季风气候。研究区三面环山, 东临大海, 地形自西北向东南微微倾斜。西北、西南为中低山、间夹河谷及海湾平原。瓯江是该区第一大河流, 年均流量为 620 m³/s, 其支流楠溪江 49.6 m³/s。平原区地形平坦, 河网

水系纵横交织, 主要有温瑞塘河、永强塘河和乐清塘河等内河河网。

根据埋藏条件, 研究区地下水类型可划分为松散岩类孔隙潜水、松散岩类孔隙承压水。松散岩类孔隙潜水主要分布于山间沟谷、山前地带及平原区的瓯江沿岸两侧和沿海平原(朱晓曦等, 2009^③)。按照沉积特征, 又可划分为 4 个水文地质分区(图 1)。其中山前地带第四系孔隙潜水区含水层岩性主要为冲洪积砂砾石, 含少量黏土, 厚度自上游的 2~3 m 向下游增厚至 5~7 m。平原区孔隙潜水含水层岩性主要为冲海积粉细砂、亚砂土及海积亚砂土与粉细砂夹层。松散岩类孔隙承压水主要分布于鹿城、永强、柳市等各大平原区, 根据埋藏条件、地层结构和含水层特征的差异, 分为 2 个含水层组, 为第 I 承压含水层组和第 II 承压含水层组。第 I 承压含水层组以上更新统冲积砂砾石为主, 上覆厚层淤泥质黏土(图 2)。第 II 承压含水层组岩性为中更新统冲积、洪冲积砂砾石, 与第 I 承压含水层组之间有冲湖积亚黏土、黏土隔水层分布, 含水层组间有密切的水力联系。

河谷与山前平原孔隙潜水除接受大气降水补给外, 还接受地表水和基岩裂隙水的补给, 径流条件较好, 大部分向地表水排泄。滨海平原表部孔隙潜水含水层透水性差, 地下水以垂直运动为主, 大气降水和地表水为其主要补给源, 径流条件差, 排泄方式以民井取水、蒸发和植物蒸腾为主。大气降水、地表水等向承压含水层垂向补给微弱, 且距离上游补给区较远, 水力坡度及其平缓, 侧向补给也较微弱, 主要排泄途径为人工开采(李银法, 1985^④)。

3 材料与方法

3.1 数据来源

项目组于 2022 年 6 月在瓯江流域下游温州平原区共采集地下水样 64 个(图 1), 其中潜水水样 50 个, 承压水样 14 个。潜水水样均取自民井, 井深 2~10 m, 采样时水位埋深在 0.4~2.5 m。承压水水样取自国家级监测井, 井深 91~160 m, 采样时水位埋深在 3~12 m。水化学剖面采样点从山前到滨海沿地下水流向布设, 覆盖山前冲洪积平原、湖沼积平原及海积平原等水文地质分区。取样前, 用潜水泵进行充分洗井, 抽水时间不少于 30 min, 待现

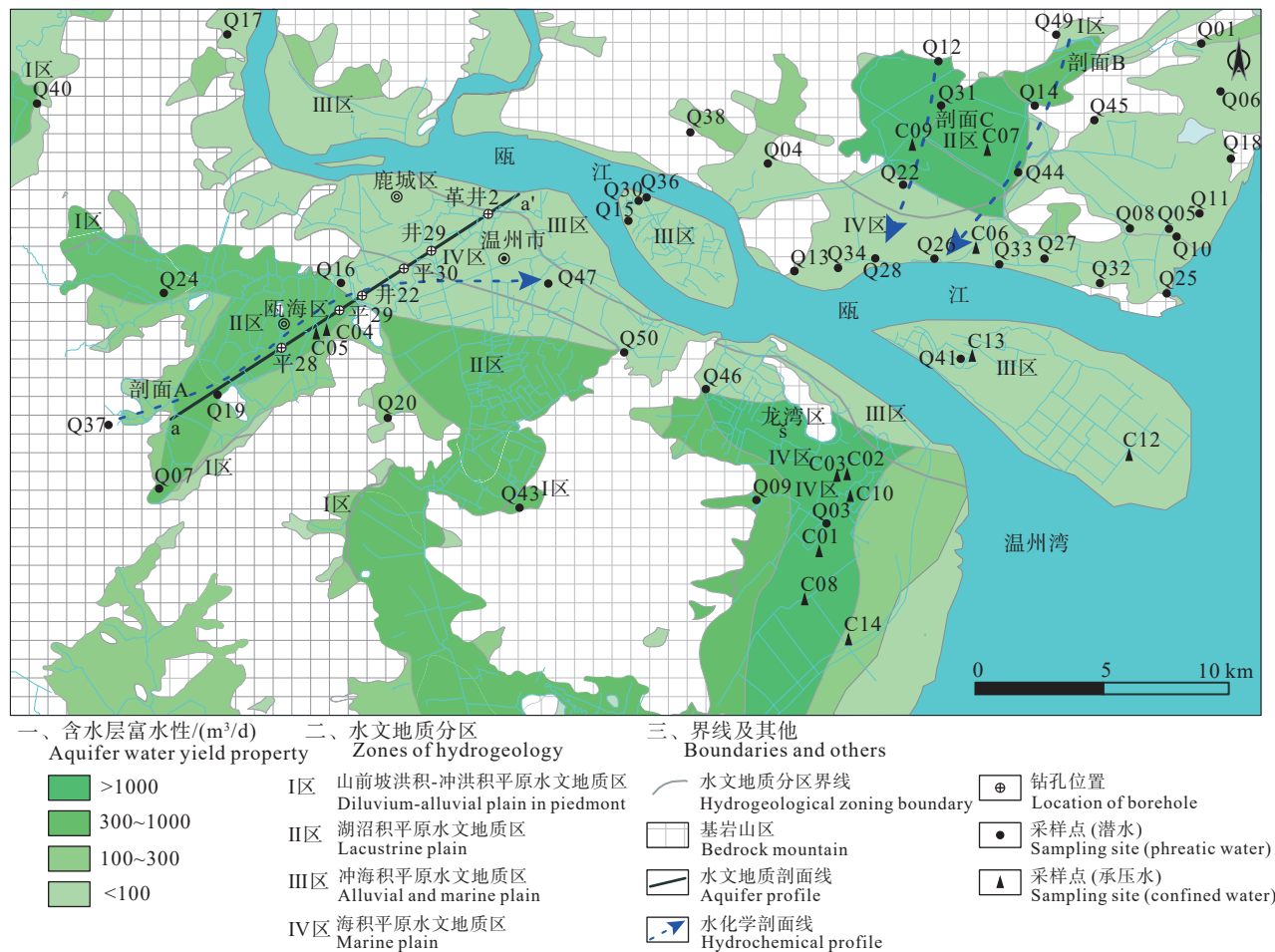


图1 研究区水文地质简图及地下水采样点分布
Fig.1 Hydrogeological sketch map of the study area and distribution of groundwater sampling sites

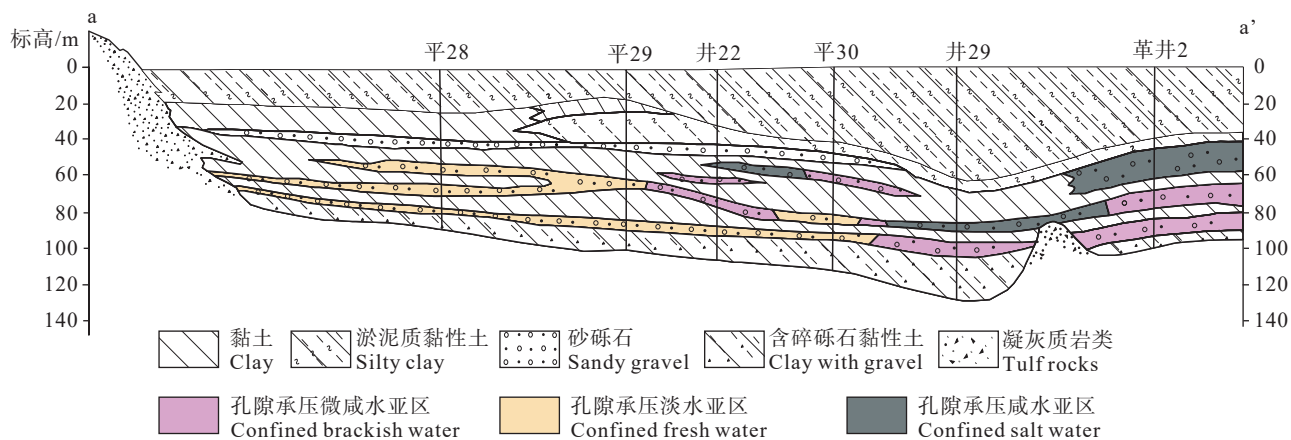


图2 研究区水文地质剖面示意图(修改自李银法, 1985^[4])
Fig.2 Schematic diagram of aquifer profile in the study area (modified from Li Yinfa, 1985^[4])

场测试参数趋于稳定后进行采样, 以保证样品具有代表性。样品采集后立即保存于便携式冷藏存储

箱中, 其中水化学样品送至湖北省地质实验测试中心进行无机组分测试, 同位素样品送至自然资源部

地下水矿泉水及环境监测检测中心进行氡氧同位素和¹⁴C 年龄测试。现场测试指标为 pH、电导率(EC)、溶解氧(DO)、氧化还原电位(Eh), 现场测试仪器为哈纳水质分析仪 HI98194(意大利哈纳公司)。实验室水化学测试指标为 K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、NH₄⁺、Cl⁻、SO₄²⁻、HCO₃⁻、NO₃⁻、Mn、Br、总溶解固体(TDS), 实验室指标的测试参考《地下水水质分析方法》(DZ/T 0064-2021)。水化学测试结果进行电荷平衡检验, 相对误差绝对值均在 5% 以内。地下水 δ²H 和 δ¹⁸O 由水同位素分析仪(L2130i, 皮卡罗, 美国)测定, 精度分别为±0.8‰和±0.1‰, 测试结果均经过 Vienna Standard Mean Ocean Water (V-SMOW) 转化。地下水¹⁴C 年龄由超低本底液体闪烁谱仪(PE 1220 QUANTULUS)测定, 碳化物的制备采用锂法, 计算出样品现代碳百分比 PMC(%)。¹⁴C 标准采用中国糖碳, 本底为实验室合成本底,¹⁴C 半衰期采用 5730 年, 起始计年为 1950 年。2011 年历史数据来源于全国地下水污染调查评价综合研究项目。

3.2 研究方法

利用 SPSS 22.0 统计软件对研究区地下水离子进行描述性统计分析。应用 AquaChem 软件绘制 Piper 三线图和 Stiff 图, 分析研究区地下水化学时空演变特征。利用 Gibbs 图、离子比例分析及多元统计分析, 结合水文地质条件和野外调查资料, 进一步阐释该地区地下水化学演化的主要控制因素。

健康风险评价(HRA)是定量评估污染物对人体健康潜在危害的重要手段。水中污染物质可能通过多种接触途径对人类构成健康风险, 最常见的是饮水和皮肤接触。前人研究发现, 皮肤接触途径引起的健康风险较饮水摄入途径差 2~3 个数量级(Ijumulana et al., 2020; Zhang et al., 2021)。因此本文只考虑地下水饮水摄入途径引起的健康风险。根据 USEPA 风险评价体系, 污染物对人体造成的健康风险可分非致癌风险和致癌风险。研究区地下水超标组分中氨氮和 Mn 引发的为非致癌风险, 用非致癌风险指数 HI 来表征。HI 值小于 1, 潜在的非致癌风险很低, 属于风险可接受范围; HI 值大于 1, 存在一定的非致癌健康风险。美国环保局(USEPA)提出的健康风险评估模型(USEPA, 2008)

采用如下公式计算。

经饮用途径:

$$HQ_{\text{oral}} = \frac{CDI}{RfD}$$

$$CDI = \frac{C_w \times IR \times EF \times ED \times f}{BW \times AT}$$

经皮肤接触途径:

$$HQ_{\text{dermal}} = \frac{CDD}{RfD}$$

$$CDD = \frac{C_w \times K_1 \times SA \times EF \times ED \times EV \times ET \times CF}{BW \times AT}$$

$$HI = HQ_{\text{oral}} + HQ_{\text{dermal}}$$

式中: CDI 为饮水途径长期日摄入量, (mg/kg)/d; RfD 为污染物的非致癌参考剂量, NH₄-N、Mn 的取值分别为 0.97 和 0.14, (mg/kg)/d; C_w 为地下水中污染物的实测浓度, mg/L; IR 为日饮水量, L/d; EF 为暴露频率, d/a; ED 为暴露延长时间, a; BW 为人体平均体重, kg; AT 为平均暴露时间, d; f 为肠道吸附比率; K₁ 为皮肤的渗透系数, 0.001 cm/h; SA 为可接触的平均皮肤表面积, cm²; EV 为平均洗澡频率; ET 为平均洗澡时间, h/day; CF 为单位转换因子, 0.001 L/cm³; HQ_{oral} 为经口接触风险指数; HQ_{dermal} 为经皮肤接触风险指数; HI 为总风险指数。模型参数值参照文献(Gan et al., 2022)。

4 结果

4.1 地下水化学组分统计特征

研究区潜水和承压水化学特征有明显差异(表 1)。潜水 TDS 值在 32~2598 mg/L, 平均为 493 mg/L, 以淡水为主, 6 组样品为微咸水, 占潜水样品总数的 12%。承压水 TDS 在 450~9700 mg/L, 平均为 2451.4 mg/L, 以微咸水和咸水为主, 占承压水样品总数的 64%。承压水较潜水, TDS 明显偏高, 平均值约为潜水的 5 倍; 但变异系数相对潜水偏低, 反映了承压水区域上分布差异相对较小, 影响因素相对简单。研究区潜水和承压水 pH 值差异不大, 为中—弱碱性。潜水中部分指标(如 NH₄⁺、Cl⁻)变异系数较大, 说明其区域分布差异性较大, 影响其形成和演化的因素较为复杂。

4.2 地下水的氡氧同位素特征

水的稳定同位素组成可以提供地下水的补给来源信息(陈宗宇等, 2006; 宋献方等, 2007; Koh et

表1 地下水水化学参数特征值统计

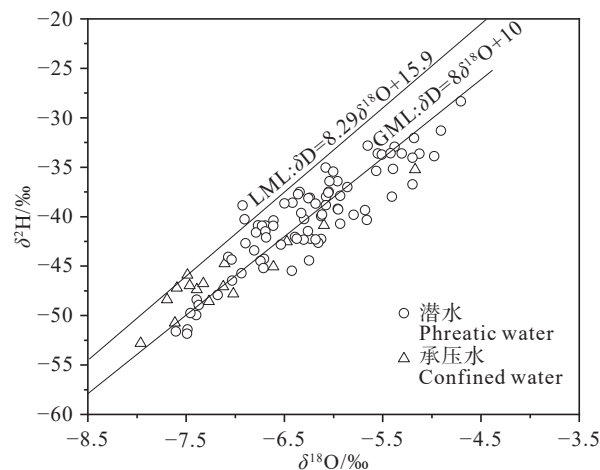
Table 1 Statistics of hydrochemical parameters of groundwater

类型	统计指标	最小值	最大值	平均值	标准差	变异系数	标准值	超标率/%
潜水(n=50)	pH	6.36	8.81	7.19	0.5	0.08	6.5~8.5	8
	K ⁺	1.32	122.00	16.98	20.2	1.19		
	Ca ²⁺	1.84	107.45	37.85	25.6	0.68		
	Na ⁺	2.48	772.00	110.22	174.9	1.59	200	14
	Mg ²⁺	1.09	100.06	18.46	23.2	1.25		
	Cl ⁻	2.16	1401.80	154.93	300.0	1.94	250	14
	HCO ₃ ⁻	19.00	889.87	218.77	193.1	0.88		
	SO ₄ ²⁻	1.01	228.27	32.10	38.7	1.21	250	0
	NO ₃ ⁻	<0.02	77.28	7.93	12.3	1.55	88.57	0
	NH ₄ ⁺	<0.013	17.41	1.04	2.8	2.72	0.64	24
	Mn	<0.004	3.45	0.66	1.0	1.49	0.1	50
Br ⁻	<0.06	4.71	0.38	0.8	2.15			
TDS	32	2598.00	492.68	586.7	1.19	1000	12	
承压水(n=14)	pH	6.54	7.93	7.41	0.41	0.06	6.5~8.5	0
	K ⁺	2.87	40.97	12.66	10.71	0.85		
	Ca ²⁺	12.18	375.73	105.86	109.52	1.03		
	Na ⁺	168.70	3066.00	632.59	767.38	1.21	200	86
	Mg ²⁺	5.27	328.05	94.18	101.85	1.08		
	Cl ⁻	59.01	6393.59	1460.49	1906.73	1.31	250	64
	HCO ₃ ⁻	17.37	414.04	247.76	136.65	0.55		
	SO ₄ ²⁻	<0.1	57.13	5.38	14.53	2.70	250	0
	NO ₃ ⁻	<0.02	19.67	4.91	6.56	1.34	88.57	0
	NH ₄ ⁺	0.04	14.99	5.20	4.32	0.83	0.64	93
	Mn	0.01	2.13	0.56	0.67	1.19	0.1	79
Br ⁻	<0.06	8.84	2.18	2.54	1.16			
TDS	450.00	9700.00	2451.43	2695.07	1.10	1000	64	

注: pH无量纲, 其余指标单位为mg/L; 标准值为《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017)规定的III类水限值。

al., 2010)。由于研究区缺乏降水稳定同位素的长期监测资料, 本文选取距离研究区最近的金华市大气降水线代表本研究区的当地大气降水线, 即 $\delta^2\text{H}=8.29\times\delta^{18}\text{O}+15.9$ (雷明等, 2019)。研究区地下水样点均位于当地大气降水线和全球大气降水线附近, 表明水体主要来源于大气降水。地下水从浅层至深层, 重同位素呈贫化趋势(图3), 表明潜水在接受补给时所受蒸发作用比承压水强烈。承压水重同位素偏负, 也反映了其接受补给时湿冷的古气候特点(周仰效和李文鹏, 2011; 许乃政等, 2015)。

潜水的 $\delta^2\text{H}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值落在当地降水线右下方, 说明径流过程中受到一定程度的蒸发作用影响。 $\delta^2\text{H}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值可用于追踪沿海地区的海水入侵(肖国强等, 2014; 胡云壮等, 2015; Xiong et al., 2022)。海积、冲海积平原采样点相对山前、湖沼积平原采样点更为富集重同位素(图4a), 说明滨海地带潜水受到一定程度 $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 值偏正的现代海水影响。深层承压水样点 $\delta^2\text{H}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值大部分位于全球大

图3 研究区地下水 $\delta^2\text{H}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 关系图Fig.3 Relationship between $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of groundwater

气降水线($\delta^2\text{H}=8\times\delta^{18}\text{O}+10$, Craig, 1961)附近(图4b), 表明其形成时期受大气降水补给。

承压水 ^{14}C 同位素测年结果显示, 承压水年龄在 13~32 ka, 形成于晚更新世末期。根据第四系沉积环境演变分析, 温州沿海平原第四纪以来遭受过

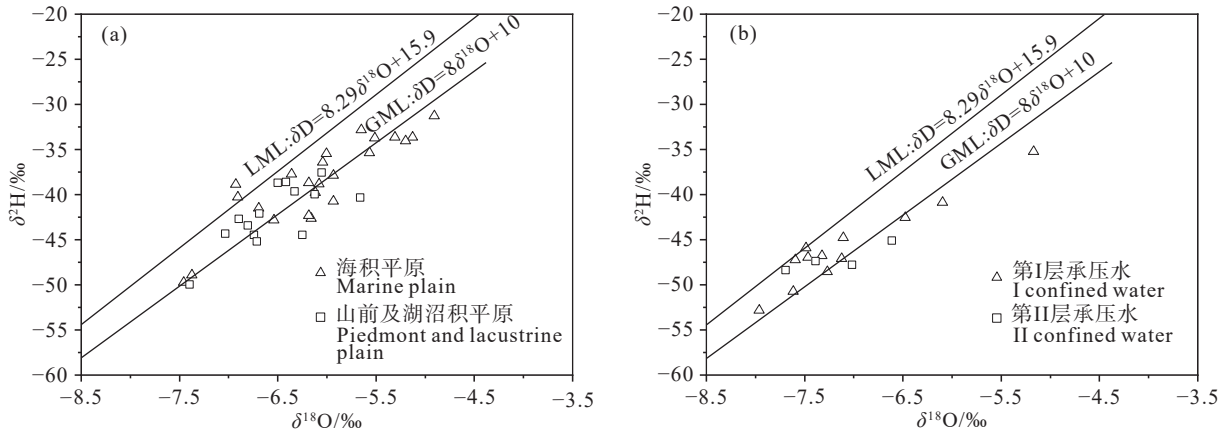


图 4 浅层地下水(a)和深层地下水(b)δ²H 和 δ¹⁸O 关系图

Fig.4 Relationship between δ²H and δ¹⁸O of groundwater in shallow groundwater (a) and deep groundwater (b)

3 次海侵事件,分别为晚更新世早期、晚更新世末期和全新世(吴同, 2019)。结合承压水形成时间及近似海水的水化学特征,推测该地区承压水受更新世和全新世海侵作用影响。第 I 层承压水比第 II 层承压水富集重同位素(图 4b),反映了第 I 层承压水受到海侵影响比第二层承压水更为强烈。

4.3 地下水化学类型

根据舒卡列夫分类法,研究区内潜水共划分为 9 种地下水类型(表 2),以 HCO₃-Ca·Na 型水占比最高(24.0%),其次为 HCO₃·Cl-Na 型水(22.0%)。承压水共划分为 4 种地下水类型,以 Cl-Na 型水占比最高(28.6%),其次为 Cl·HCO₃-Na 型水(21.4%)。

Piper 三线图可直观反映地下水的主要离子组成,对于揭示地下水化学组分的演变规律具有重要

作用(崔佳琪等, 2020; 李状等, 2022)。不同地貌单元和采样层位的水样在 Piper 三线图中的分布存在较为显著的差异(图 5a)。浅层地下水从山前到海积平原,表现出一定的分带规律,山前地带以 HCO₃⁻、Na⁺、Ca²⁺为主,向海积平原逐渐变为以 HCO₃⁻、Cl⁻、Na⁺为主。深层地下水以 Cl⁻、Na⁺占较大优势,主要受地质历史时期海侵作用影响。

4.4 地下水化学空间演变特征

从山前到海积平原沿地下水径流路径建立水化学剖面,分析浅层地下水空间演化规律及影响因素。从潜水水化学 Stiff 图(图 6)可以看出,各剖面地下水化学表现为不同的演化特征。剖面 A 的离子变化特征与天然地下水化学的演化规律(Chebotarev, 1955)基本一致。在山前平原区,含水层岩性以砂砾石为主,地下水径流条件较好,水循环交替强烈,水化学类型以低矿化度的 HCO₃ 型水为主。沿径流方向,地下水不断与外界环境进行各种物理化学作用,受蒸发浓缩和离子交换作用影响,地下水 Na⁺、Cl⁻比重逐渐升高, Ca²⁺、HCO₃⁻比重逐渐下降,到海积平原区逐渐变为以 Cl 型水为主。而剖面 B 和 C 离子变化趋势与天然地下水化学演化规律并不完全相符,分别在 Q49 和 Q31 监测点出现异常,表现为 SO₄²⁻、Cl⁻、Na⁺含量偏高。结合野外调查认识, Q31 监测点 NH₄⁺含量 3.21 mg/L,远高于三类水标准,推测该点受人类活动影响,井孔周边的居民生活污水、生活垃圾随降水入渗可能是该点出现水化学异常的主要原因。总体上,研究区浅层地下水化学空间演化特征受自然和人类活动共同作用的影响。

表 2 研究区地下水化学类型统计

Table 2 Statistics of groundwater hydrochemical types in study area

层位	水化学类型	样品数/组	比例/%
潜水	HCO ₃ -Ca·Na	12	24.0
	HCO ₃ ·Cl-Na	11	22.0
	Cl·HCO ₃ -Na	7	14.0
	HCO ₃ -Na	6	12.0
	HCO ₃ ·SO ₄ -Ca·Na	5	10.0
	HCO ₃ ·SO ₄ ·Cl-Na·Ca	4	8.0
	Cl·HCO ₃ -Ca	2	4.0
	Cl-Na	2	4.0
	HCO ₃ ·Cl-Ca·Na	1	2.0
	承压水	Cl-Na	4
HCO ₃ ·Cl-Na		3	21.4
Cl·HCO ₃ -Na		3	21.4
Cl-Na·Mg		3	21.4
HCO ₃ -Na		1	7.1

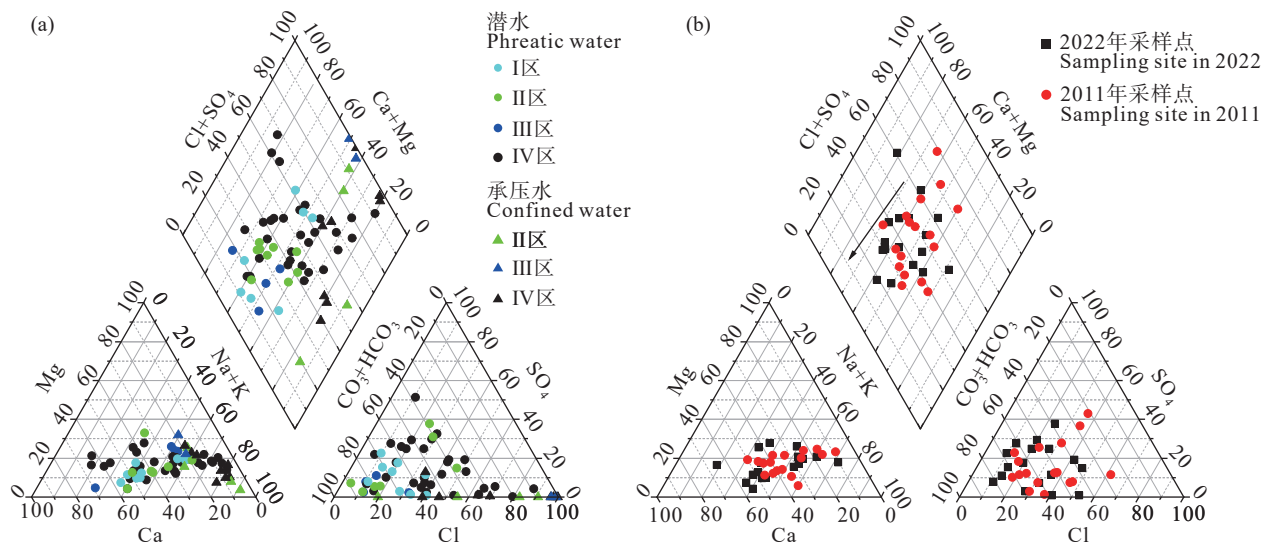


图5 研究区地下水 Piper 三线图
 a—不同水文地质区和采样层位; b—不同采样时间
 Fig.5 Piper plot of groundwater in study area
 a-Different zones of hydrogeology and sampling depths; b-Different sampling times

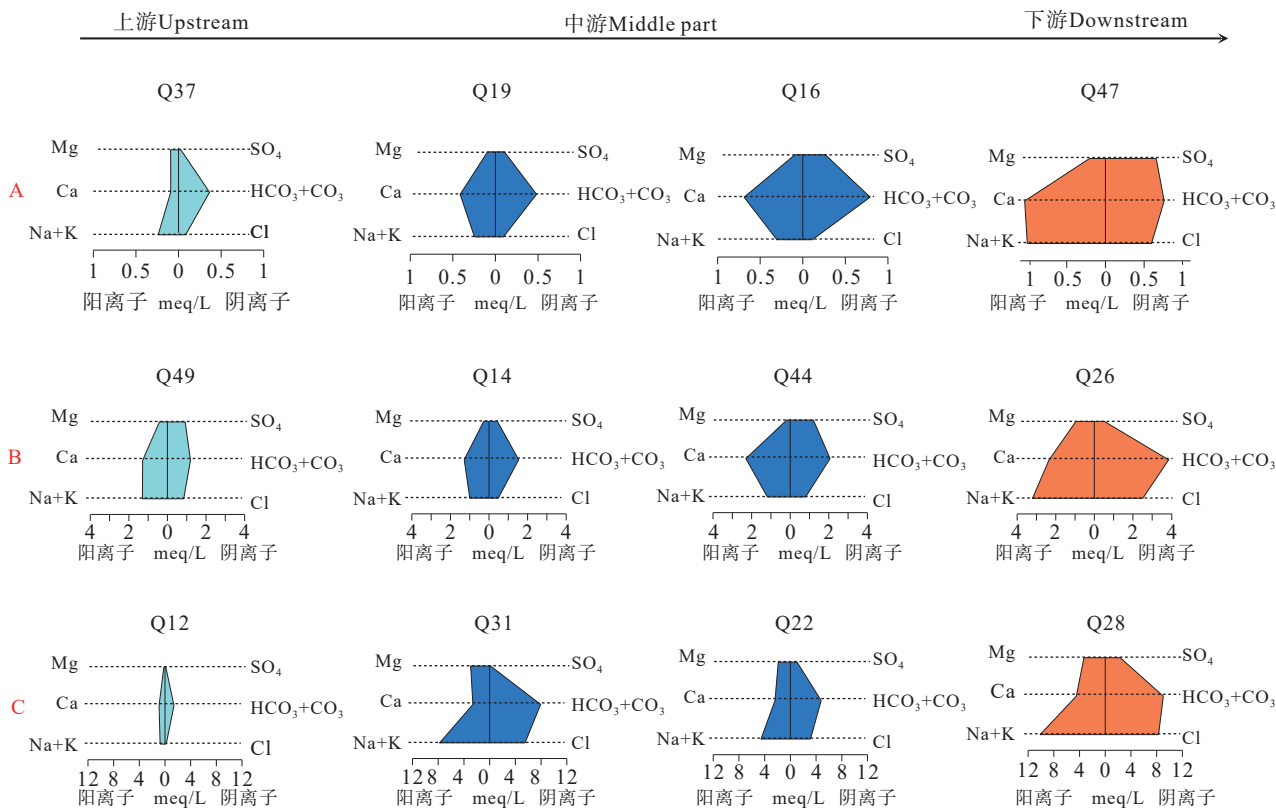


图6 沿地下水径流方向潜水 Stiff 图
 Fig.6 Stiff plot of phreatic water in the direction of groundwater runoff

4.5 地下水水化学时间演变特征

以第一轮地下水污染调查(2011年)和本次调

查(2022年)的17个潜水重复取样点地下水化学测试数据为基础,分析温州平原区浅层地下水化学在

10 年尺度上的演变特征。

本次潜水采样结果与 2011 年相比, 大部分指标含量均有一定程度下降(图 7)。其中 Na^+ 下降最为明显, 降幅约 25%; Mg^{2+} 、 Cl^- 的下降程度次之, 降幅分别为 24%、22%; HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 下降程度相对较小, 降幅分别为 16% 和 7%; 而 Ca^{2+} 含量较稳定, 两次结果基本无变化。本次调查地下水水化学类型的数量较 2011 年保持一致, 共 8 种, 减少了 2 种水化学类型, 分别为 $\text{SO}_4 \cdot \text{Cl}-\text{Ca}-\text{Na}$ 和 $\text{SO}_4 \cdot \text{Cl}-\text{HCO}_3-\text{Na}-\text{Ca}$, 同时增加了 2 种水化学类型, 分别为 $\text{Cl}-\text{HCO}_3-\text{Ca}$ 和 $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4-\text{Ca}-\text{Na}$ 。总体上占优势的阳离子和阴离子仍然没有变化, 即 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 HCO_3^{2-} 。两期数据 Piper 三线图(图 5b)显示, 地下水各离子所占当量百分比变化并不很明显, 相比 2011 年, 2022 年采样点总体上向 Cl^- 比重减少、 HCO_3^- 比重增加的方向变化。

5 讨论

5.1 地下水化学特征成因分析

Gibbs 图是 TDS 与阳离子 $\text{Na}^+(\text{Na}^+\text{Ca}^{2+})$ 和阴离子 $\text{Cl}^-(\text{Cl}^-\text{HCO}_3^-)$ 之间的内在关系图, 可用来揭示大气降雨、岩石风化、蒸发结晶等自然因素对天然水中主要离子的控制作用(Gibbs, 1970; 习龙等, 2021; 郭小娇等, 2022)。大部分潜水 $\rho(\text{Cl}^-)/[\rho(\text{Cl}^-)+\rho(\text{HCO}_3^-)]$ 值小于 0.5(图 8b), 位于岩石风化作用区, 少部分位于岩石风化和蒸发浓缩作用区之间, 指示潜水主要受岩石风化作用控制, 少部分受蒸发

浓缩作用影响。 $\rho(\text{Na}^+)/[\rho(\text{Na}^+)+\rho(\text{Ca}^{2+})]$ 值分布较为分散(图 8a), 指示潜水可能受到其他水化学作用如阳离子交换作用的影响。承压水主要位于岩石风化和蒸发浓缩作用区, 且部分样点靠近 Gibbs 图右上端, 呈现海水的特征, 表明承压水受岩石风化、蒸发浓缩和海水入侵等多重作用的影响。此外, 与 2011 年水质资料对比, 2022 年潜水样点更趋于向左侧岩石风化作用区偏移(图 8c、d), 指示蒸发浓缩作用对浅层地下水环境的影响有减弱的趋势, 可能与近十年来该地区降水量整体呈波动上升趋势相关(王可欣等, 2020)。

离子比例关系图有助于进一步识别地下水主要离子的来源(Reddy et al., 2010; Zhou et al., 2021)。 $\gamma(\text{Na}^+\text{K}^+)$ 与 $\gamma(\text{Cl}^-)$ 关系图可用于判断地下水中 Na^+ 、 K^+ 和 Cl^- 的来源。研究区潜水样点基本落在 $y=x$ 线(岩盐溶解线)附近(图 9a), 指示潜水 Na^+ 和 K^+ 主要来源于岩盐的溶解。大部分承压水样点落于 $y=x$ 线的下方, 指示承压水中 Na^+ 、 K^+ 和 Cl^- 除来源于岩石矿物风化溶解外, 还受到其他作用的影响, 如海水入侵和反阳离子交换作用。地下水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 主要来自碳酸盐、硅酸盐或蒸发岩的溶解。大部分承压水 $\gamma(\text{Ca}^{2+}\text{Mg}^{2+})/\gamma(\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-})$ 和 $\gamma(\text{Ca}^{2+}\text{Mg}^{2+})/\gamma(\text{HCO}_3^-)$ 均位于 $y=x$ 线上方, 指示地下水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 还有其他来源, 如反向离子交换。 $\gamma(\text{Ca}^{2+}\text{Mg}^{2+})-(\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-})$ 与 $\gamma(\text{Na}^+-\text{Cl}^-)$ 的相关关系可用于判断地下水中是否发生阳离子交换作用过程(Wang et al., 2015; 张景涛等, 2021)。研究区大部分潜水样点(92%)分布于阳离子交换线($y=-x$)附近(图 9d), 且 $\gamma(\text{Na}^+-\text{Cl}^-)>0$, 表明这部分地下水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 与岩土中的 Na^+ 发生了阳离子交换作用。少数潜水样点 $\gamma(\text{Ca}^{2+}\text{Mg}^{2+})-(\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-})>0$, 表明这部分地下水中的 Na^+ 与岩土中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 之间发生了反阳离子交换作用。与潜水不同, 研究区大部分承压水样点(64%)落在离子交换线附近, 且 $\gamma(\text{Ca}^{2+}\text{Mg}^{2+})-(\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-})>0$, 表明承压水以反阳离子交换作用为主, 推测受海水影响的承压水 Na^+ 含量较高, 抑制岩土中 Na^+ 进入地下水并发生反阳离子交换。

地下水化学演化不仅受自然因素控制, 还与人类活动密切相关(孟瑞芳等, 2023)。 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 与

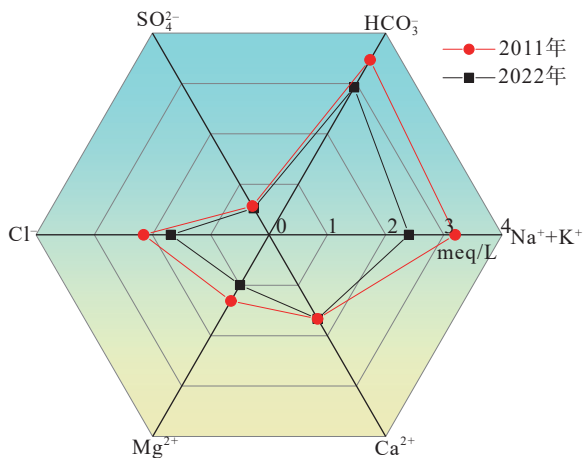


图 7 潜水主要离子平均当量变化雷达图
Fig.7 Radial plot of mean equivalent changes of major ions

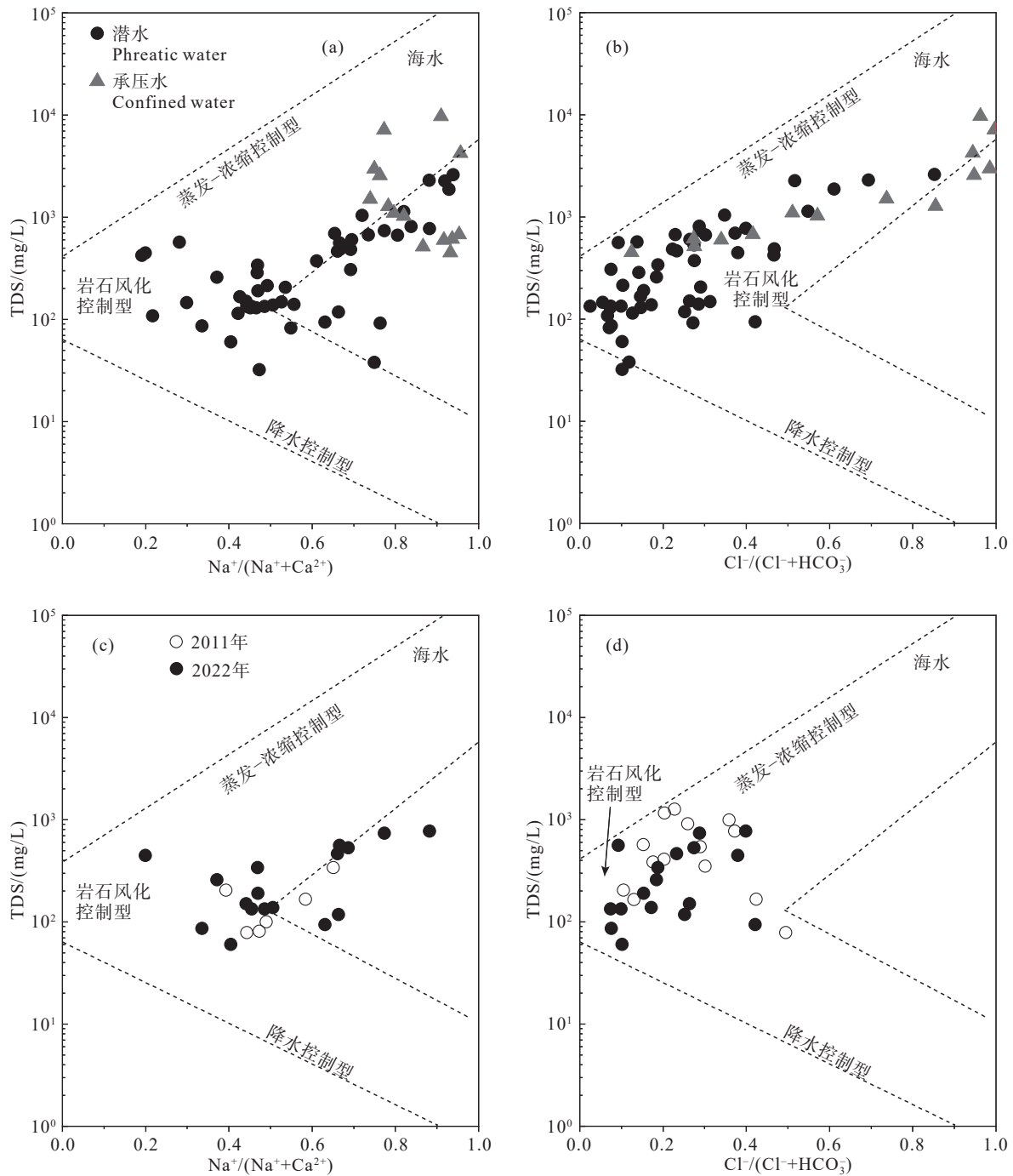


图8 研究区地下水 Gibbs 图
 a, b—2022 年潜水和承压水采样点; c, d—2011 年和 2022 年潜水重复采样点
 Fig.8 Gibbs plot of groundwater in the study area

a, b—Sampling site of phreatic water and confined water in 2022; c, d—Repeat sampling site of phreatic water in 2011 and 2022

Ca²⁺的比值关系可用于分析人类活动对地下水的影响(蒲俊兵等, 2010)。SO₄²⁻/Ca²⁺比值高而 NO₃⁻/Ca²⁺比值低时, 指示工业活动对地下水的影响, 反之, 则指示农业活动和生活排污对地下水的影响。潜水

两个比值具有一定的正相关关系(图 10), 说明该地区浅层地下水化学演化可能受工业活动、农业活动和生活排污的共同影响。绝大部分承压水两个比值均较低, 表明承压水受人类活动影响相对较弱。

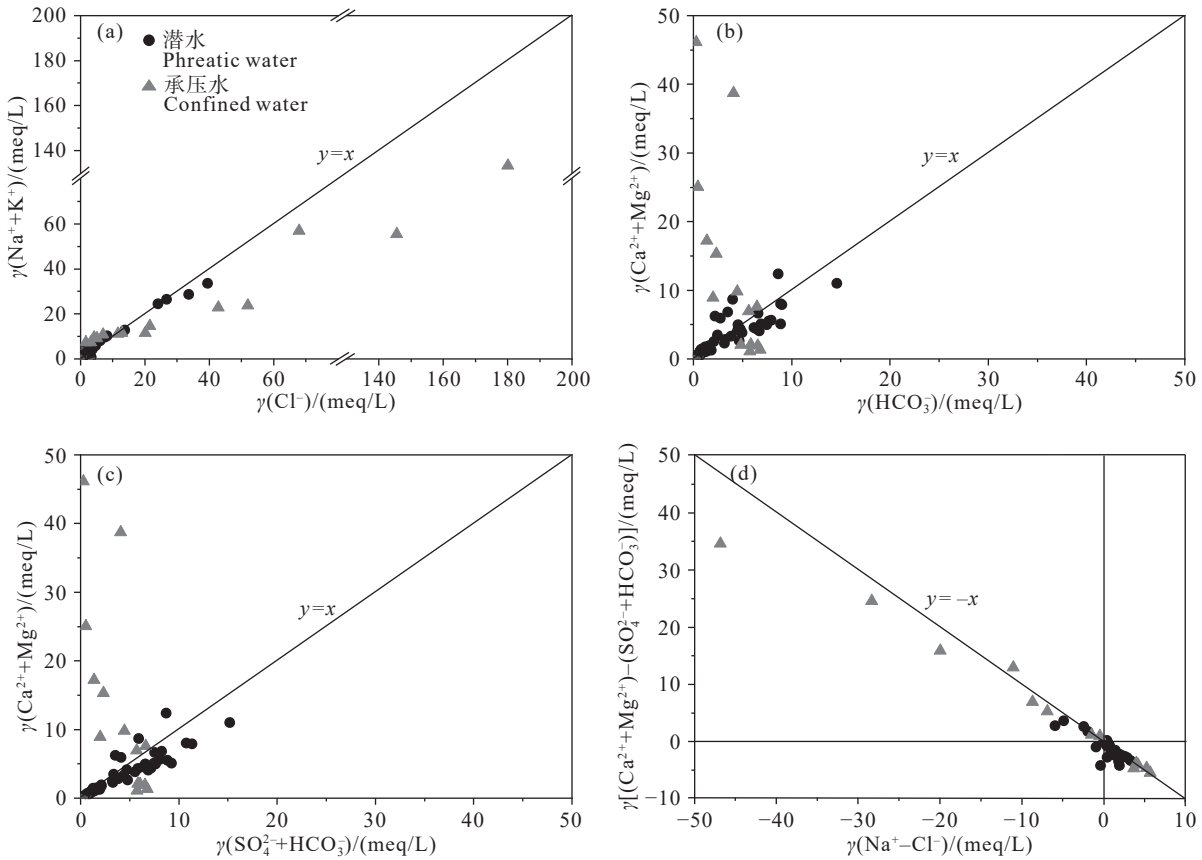


图 9 研究区地下水离子比例关系
Fig.9 Ion ratio diagram of groundwater in the study area

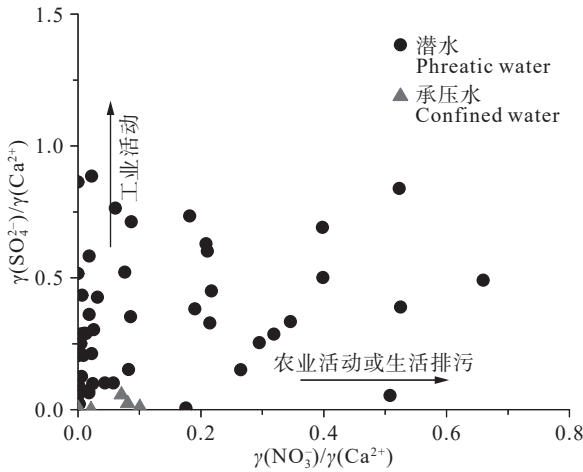


图 10 地下水 SO_4^{2-}/Ca^{2+} 与 NO_3^-/Ca^{2+} 比值关系图
Fig.10 Relationship between SO_4^{2-}/Ca^{2+} and NO_3^-/Ca^{2+} of groundwater

5.2 地下水化学演化的控制因素

主成分分析是利用降维的思想将多个隐藏复杂关系的指标转换为少数几个综合指标(刘春燕等,

2023)。相关水化学指标归于同一主成分指示这些指标可能存在同源关系或相近的水文地球化学作用(Huang et al., 2013; Benadela et al., 2022)。本研究利用 SPSS 软件对研究区 50 个潜水样品的 12 个水化学指标进行主成分分析,进而探讨研究区地下水化学演化的主要控制因素。经 Bartlett 球形度检验的 chi-square 值(近似卡方值)为 1284.517,自由度(degrees of freedom)为 78,检验的显著性概率为 0,显著性水平 P 值 <0.001 。Kaiser-Meyer-Olkin 检验系数为 0.680。证实研究区地下水的水化学指标之间并不是互不相关的,而是彼此之间具有一定的联系(正态分布)。因此,所选择的水质化验数据是合理的,适宜做主成分分析。承压水样品数量较少,经 KMO 检验和 Bartlett 球形度检验,不适合做主成分分析。利用最大方差正交旋转法对主成分矩阵进行旋转,基于特征值大于 1 的原则共提取主控因子 3 个,累积方差解释率为 80.782%。

由表 3 可以看出,PC1 的方差贡献率为

57.081%，其中 TDS、Na⁺、Mg²⁺、HCO₃⁻、Cl⁻、Br⁻ 的荷载较高，且与 PC1 呈正相关。如前所述，研究区含水层中碳酸盐、硅酸盐和蒸发岩矿物在地下水长期作用以及阳离子交换作用下，使 Na⁺、Mg²⁺、HCO₃⁻、Cl⁻ 成为地下水中的主要组分，同时，高含量的 TDS、Na⁺、Cl⁻、Br⁻ 指示研究区地下水受到海水入侵影响(胡云壮等, 2015)。因此，PC1 解释为水岩相互作用和海水入侵作用。PC2 的方差贡献率为 12.085%，与 Mn 具有较高的正相关性，与 Ca²⁺ 呈中等正相关性。本流域内第四纪各个时期均沉积有含锰矿物(张泾文等, 2015^②)，锰质组分在淋滤和地下水迁移过程中溶解于地下水中，同时，该地区湖沼相和海相沉积环境，上覆淤泥层，地下水偏还原环境，促使表层沉积物中铁锰氧化物还原溶解。因此，PC2 可以解释为含锰矿物的溶解和还原环境。PC3 的方差贡献率为 11.617%，主要与 NH₄⁺ 和 NO₃⁻ 显著相关。浅层地下水中 NH₄⁺ 和 NO₃⁻ 主要来源于生活污水、人畜粪便以及氮肥(NH₄HCO₃ 与 NH₄NO₃) 的施用(Zhang et al., 2023; Sun et al., 2023)。该地区城乡结合带均有农田、菜地分布，化肥的使用是地下水中氮含量增加的一个主要原因。另外，城市污水管网的渗漏以及农村生活污水的随意排放，均会导致地下水中氮含量增加。因此 PC3 可以解释为人类活动影响。

综上所述，主成分分析结果显示，研究区浅层地下水化学演化主要受水岩相互作用、海水入侵、

表 3 研究区潜水主成分分析

Table 3 PCA (Principal Component Analysis) of phreatic water in the study area

指标	PC1	PC2	PC3
TDS	0.961	0.166	0.022
K ⁺	0.752	0.387	0.015
Na ⁺	0.985	0.070	0.020
Ca ²⁺	0.300	0.630	-0.018
Mg ²⁺	0.938	0.297	-0.004
HCO ₃ ⁻	0.707	0.583	-0.100
Cl ⁻	0.965	0.017	0.038
SO ₄ ²⁻	0.144	0.038	-0.016
NH ₄ ⁺	0.230	0.295	0.851
NO ₃ ⁻	-0.192	-0.208	0.906
Mn	0.074	0.828	0.056
Br ⁻	0.915	-0.092	0.026
特征值	7.42	1.571	1.51
方差贡献率/%	57.081	12.085	11.617
累积方差贡献率/%	57.081	69.165	80.782

氧化还原环境以及人类活动的影响。

5.3 地下水化学组分对人体健康的影响

地下水作为人类赖以生存的自然资源，其水质的优劣与人体健康息息相关。地下水环境健康风险评估是建立地下水化学组分与人体健康联系的一种评价方法。根据地下水化学组分超标统计结果，选取 NH₄⁺ 和 Mn 两项指标进行人类健康风险评估，分析各指标经饮水途径和皮肤接触途径所引起的健康风险(表 4)。

潜水中 NH₄⁺ 经饮水途径引起的成人 HQNH₄⁺ 在 5.58×10⁻⁴~0.75，均值为 0.04；儿童 HQNH₄⁺ 范围

表 4 饮水及皮肤接触健康风险评估结果

Table 4 Assessment results of health risks through drinking water intake and dermal contact

层位	化学组分	项目	HQ _{oral}		HQ _{dermal}		HI	
			成人	儿童	成人	儿童	成人	儿童
潜水	NH ₄ ⁺	最大值	0.75	1.20	9.27×10 ⁻⁴	2.30×10 ⁻³	0.75	1.20
		最小值	5.58×10 ⁻⁴	8.93×10 ⁻⁴	6.92×10 ⁻⁷	1.72×10 ⁻⁶	5.59×10 ⁻⁴	8.95×10 ⁻⁴
		平均值	0.04	0.07	5.57×10 ⁻⁵	1.38×10 ⁻⁴	0.04	0.07
		HI>1比例/%	-	-	-	-	0	2
	Mn	最大值	1.03	1.64	1.36×10 ⁻³	2.15×10 ⁻³	1.03	1.65
		最小值	1.19×10 ⁻³	1.90×10 ⁻³	1.58×10 ⁻⁶	2.49×10 ⁻⁶	1.19×10 ⁻³	1.91×10 ⁻³
		平均值	0.20	0.32	2.62×10 ⁻⁴	4.13×10 ⁻⁴	0.20	0.32
		HI>1比例/%	-	-	-	-	2	14
承压水	NH ₄ ⁺	最大值	0.64	1.03	7.98×10 ⁻⁴	1.98×10 ⁻³	0.64	1.03
		最小值	1.81×10 ⁻³	2.89×10 ⁻³	2.24×10 ⁻⁶	5.55×10 ⁻⁶	1.81×10 ⁻³	2.89×10 ⁻³
		平均值	0.22	0.36	2.77×10 ⁻⁴	6.87×10 ⁻⁴	0.22	0.36
		HI>1比例/%	-	-	-	-	0	7
	Mn	最大值	4.46	7.14	5.93×10 ⁻⁴	9.34×10 ⁻⁴	4.47	7.15
		最小值	1.25×10 ⁻²	2.00×10 ⁻²	1.66×10 ⁻⁵	2.62×10 ⁻⁵	1.25×10 ⁻²	2.00×10 ⁻²
		平均值	1.55	2.48	2.06×10 ⁻⁴	3.24×10 ⁻⁴	1.55	2.48
		HI>1比例/%	-	-	-	-	50	79

为 $8.93 \times 10^{-4} \sim 1.2$, 均值为 0.07。潜水中 NH_4^+ 经皮肤接触引起的成人 HQNH_4^+ 在 $6.92 \times 10^{-7} \sim 9.27 \times 10^{-4}$, 均值为 5.57×10^{-5} ; 儿童 HQNH_4^+ 在 $1.72 \times 10^{-6} \sim 2.30 \times 10^{-3}$, 均值为 1.38×10^{-4} 。 NH_4^+ 经皮肤接触引起的非致癌风险比经饮水途径引起的风险低 2~3 个数量级。HI 评价结果显示, 潜水中 NH_4^+ 对成人的 HINH_4^+ 均小于 1, 潜在非致癌风险较低。但儿童 HINH_4^+ 大于 1.0 的地下水样点占 2%, 超过了人体可接受水平, 可能会对儿童产生一定的危害。潜水中 Mn 经饮水途径引起的成人 HQMn 在 $1.19 \times 10^{-3} \sim 1.03$, 均值为 0.20, 儿童 HQMn 范围在 $1.90 \times 10^{-3} \sim 1.64$, 均值为 0.32。潜水中 Mn 经皮肤接触对成人和儿童的非致癌风险均较小, 比饮水途径引起的风险低 3 个数量级。潜水中成人和儿童的 HIMn 大于 1.0 的地下水样点分别占 2% 和 14%, 潜水中 Mn 对儿童的潜在非致癌风险大于成人。

承压水中 NH_4^+ 对成人的 HINH_4^+ 值均小于 1, 潜在非致癌风险较低。但儿童 HINH_4^+ 值大于 1 的地下水样点为 7%, 相比潜水偏高。承压水中成人和儿童的 HIMn 大于 1 的地下水样点分别占 50% 和 79%, 这些样点的健康风险超出人体可接受水平, 可能会对人体产生较大危害。

总体而言, 潜水两项指标的 HI 值低于承压水, 表明潜水存在的非致癌风险相对较低。相比皮肤接触, 饮水途径摄入是这些指标危害人体的主要途径。儿童的 HI 值明显高于成人, 表明相同条件下儿童比成人更容易受到伤害。虽然 NH_4^+ 对成人的非致癌风险较低, 但部分样点的 HI 值已接近 1, 对成人的慢性风险不容忽视。

根据地下水健康风险评估结果, 研究区内潜水存在的非致癌风险较低, 建议针对个别高风险区加强地下水的污染防控和水质监测预警, 而对于承压水供水区, 在加强水源保护的同时, 建议研发高效经济的锰、氨水处理技术, 优化水厂处理工艺, 进一步降低地下水中 Mn、 NH_4^+ 浓度, 以保障安全供水。

6 结 论

(1) 研究区地下水为中—弱碱性水, 潜水以淡水为主, 水化学类型以 $\text{HCO}_3\text{-Ca-Na}$ 型水占比最高, 承压水以咸水—微咸水为主, 水化学类型以 Cl-Na

型水占比最高。研究区潜水主要受大气降水补给, 滨海地带潜水受到一定程度现代海水影响。承压水为晚更新世末期大气降水补给, 推测受地质历史时期海侵作用影响。

(2) 从山前到海积平原, 研究区潜水由低矿化度的 HCO_3 型水向较高矿化度的 Cl 型水转变, 主要受天然水化学作用控制, 人类活动如工业企业废水和城镇生活污水的排放等使部分地区地下水化学发生显著变化, 导致地下水在径流路径的演化过程中出现异常。从十年尺度地下水化学组分的变化来看, 主要组分含量存在一定程度下降, 水化学类型向 Cl 比重减少、 HCO_3^- 比重增加的方向演化。

(3) 研究区孔隙潜水化学组分的形成主要受岩石风化、阳离子交换及氧化还原环境等自然因素控制, 工农业生产和生活排污对潜水化学组分也有重要影响。孔隙承压水化学演化主要受岩石风化、蒸发浓缩、海水作用及反向阳离子交换等自然因素控制。

(4) 人体健康风险评估结果显示, 区内地下水存在一定的潜在非致癌风险, 潜水的非致癌风险小于承压水, 与皮肤接触相比, 饮水途径摄入是危害人体的主要途径, 相同环境下儿童的非致癌风险高于成人。因此, 有必要对存在健康风险的地下水进行长期监测, 制定相应的地下水安全管理措施, 研发高效经济的水处理工艺, 将地下水对人体健康可能产生的影响降到最小。

致谢: 感谢中国地质调查局“浙南诸河流域地下水资源调查评价”项目组成员在野外调研过程中的大力支持; 感谢自然资源部地下水矿泉水及环境监测检测中心和湖北省地质实验测试中心在样品测试中给予的支持。

注释

① 朱善侠, 吴孟杰. 1988. 浙江省温州市 2000 年地下水资源及环境地质问题预测研究报告 [R]. 杭州: 浙江省地质环境监测总站.

② 张经文, 周丽玲, 张达政, 王飞, 朱晓曦. 2015. 浙江沿海地区地下水污染调查评价成果报告 [R]. 杭州: 浙江省地质环境监测院.

③ 朱晓曦. 2009. 浙江省温州市环境地质调查评价报告 [R]. 杭州: 浙江省地质环境监测总站.

④ 李银法. 1985. 温州市水文地质图说明书 [R]. 宁波: 浙江省水文地质工程地质大队.

References

- Ahmed A, Clark I. 2016. Groundwater flow and geochemical evolution in the central Flinders Ranges, South Australia[J]. *Science of the Total Environment*, 572(1): 837–851.
- Benadela L, Bekkoussa B, Gaïdi L. 2022. Multivariate analysis and geochemical investigations of groundwater in a semi-arid region, case of Ghriss Basin superficial aquifer North-West Algeria[J]. *Journal of Groundwater Science and Engineering*, 10(3): 233–249.
- Bozau E, Haussler S, van Berk W. 2015. Hydrogeochemical modelling of corrosion effects and barite scaling in deep geothermal wells of the North German Basin using PHREEQC and PHAST[J]. *Geothermics*, 53: 540–547.
- Chebotaiev I I. 1955. Metamorphism of natural waters in the crust of weathering-2[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 8: 137–170.
- Chen Zongyu, Wan Li, Nie Zhenlong, Shen Jianmei, Chen Jingsheng. 2006. Identification of groundwater recharge in the Heihe Basin using environmental isotopes[J]. *Hydrogeology and Engineering Geology*, (6): 9–14 (in Chinese with English abstract).
- Craig H. 1961. Isotopic variations in meteoric waters[J]. *Science*, 133: 1702–1703.
- Cui Jiaqi, Li Xianyu, Shi Haibin, Sun Yanan, An Haijun, Xing Jinping. 2020. Chemical evolution and formation mechanism of groundwater in Hetao Irrigation Area[J]. *Environmental Science*, 41(9): 4011–4020 (in Chinese with English abstract).
- Gan L, Huang G X, Pei L X, Gan Y J, Liu C Y, Yang M N, Han D Y, Song J M. 2022. Distributions, origins, and health-risk assessment of nitrate in groundwater in typical alluvial-pluvial fans, North China Plain[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(2): 17031–17048.
- Gibbs R J. 1970. Mechanisms controlling world water chemistry[J]. *Science*, 170(3962): 1088–1090.
- Guo Xiaojiao, Wang Huiwei, Shi Jiansheng, Wang Wei. 2022. Hydrochemical characteristics and evolution pattern of groundwater system in Baiyangdian wetland, North China Plain[J]. *Acta Geologica Sinica*, 96(2): 656–672 (in Chinese with English abstract).
- Hu Yunzhuang, Li Hong, Li Ying, Shi Peixin, Yang Jilong, Hu Ziyuan, Liu Hongwei. 2015. Hydrogeochemical recognition of seawater intrusion process at the typical profile in Laizhou Bay[J]. *Geological Survey and Research*, 38(1): 41–50 (in Chinese with English abstract).
- Huang G X, Sun J C, Zhang Y, Chen Z Y, Liu F. 2013. Impact of anthropogenic and natural processes on the evolution of groundwater chemistry in a rapidly urbanized coastal area, South China[J]. *Science of The Total Environment*, 463–464(5): 209–221.
- Ijumulana J., Ligate F, Bhattacharya P, Mtalo F, Zhang C. 2020. Spatial analysis and GIS mapping of regional hotspots and potential health risk of fluoride concentrations in groundwater of northern Tanzania[J]. *Science of the Total Environment*, 735: 139584.
- Koh D, Mayer B, Lee K, Ko K. 2010. Land-use controls on sources and fate of nitrate in shallow groundwater of an agricultural area revealed by multiple environmental tracers[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 118(1/2): 62–78.
- Lei Ming, Zhang Shuijun, Zhu Zheng, Ku Hanpeng, Dong Xianzhe, Zhang Zejun. 2019. Characteristics of groundwater isotopes and renewability of groundwater in Jinhua Area[J]. *Journal of China Hydrology*, 39(6): 59–63 (in Chinese with English abstract).
- Li P Y., Wu J H, Qian H. 2016. Preliminary assessment of hydraulic connectivity between river water and shallow groundwater and estimation of their transfer rate during dry season in the Shidi River, China[J]. *Environmental Earth Sciences*, 75(2): 1–16.
- Li Zhuang, Su Jingwen, Dong Changchun, Ye Yonghong, Yang Yang. 2022. Hydrochemistry characteristics and evolution mechanisms of the groundwater in Dangtu area, Ma'anshan City, Anhui Province[J]. *Geology in China*, 49(5): 1509–1526 (in Chinese with English abstract).
- Liu Chunyan, Yu Kaining, Zhang Ying, Jing Jihong, Liu Jingtao. 2023. Characteristics and driving mechanisms of shallow groundwater chemistry in Xining City[J]. *Environmental Science*, 44(6): 3228–3236 (in Chinese with English abstract).
- Lu Xurong, Zhou Aiguo, Wang Maoting, Yang Lei, Lu Hua. 2010. Characteristic analysis of phreatic water equality evolution by Piper diagram in Huaihe river drainage area, Jiangsu Province[J]. *Geotechnical Investigation and Surveying*, 38(2): 42–47 (in Chinese with English abstract).
- Mao H R, Wang G C, Liao F, Shi Z M, Huang X J, Li B, Yan X. 2022. Geochemical evolution of groundwater under the influence of human activities: A case study in the southwest of Poyang Lake Basin[J]. *Applied Geochemistry*, 140: 105299.
- Meng Ruifang, Yang Hui Feng, Bai Hua, Xu Buyun. 2023. Analysis of chemical characteristics and evolutionary patterns of groundwater in the Daqing River Plain Area of Haihe Basin[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 42(2): 383–395 (in Chinese with English abstract).
- Pavlovskiy I, Selle B. 2015. Integrating hydrogeochemical, hydrogeological, and environmental tracer data to understand groundwater flow for a karstified aquifer systems[J]. *Groundwater*, 53: 156–165.
- Pu Junbing, Yuan Daoxian, Jiang Yongjun, Gou Pengfei, Yin Jianjun. 2010. Hydrogeochemistry and environmental meaning of Chongqing subterranean karst streams in China[J]. *Advances in Water Science*, 21(5): 628–636 (in Chinese with English abstract).
- Reddy A G S, Kumar K, Niranjana. 2010. Identification of the hydrogeochemical processes in groundwater using major ion chemistry: A case study of Penna-Chitravathi river basins in Southern India[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 170: 365–382.
- Said I, Merz C, Salman A E, Schneider M, Winkler A. 2020. Identification of hydrochemical processes using multivariate statistics in a complex aquifer system of Sohag region, Egypt[J]. *Environmental Earth Sciences*, 79(8): 1–14.
- Sun X B, Guo C L, Zhang J, Sun J Q, Cui J, Liu M H. 2023. Spatial-temporal difference between nitrate in groundwater and nitrogen in soil based on geostatistical analysis[J]. *Journal of Groundwater Science and Engineering*, 11(1): 37–46.

- Ta M M, Zhou X, Guo J, Wang X Y, Xu Y Q. 2020. The evolution and sources of major ions in hot springs in the Triassic Carbonates of Chongqing, China[J]. *Water*, 12(4): 1194.
- USEPA, 2008. User's Guide: Human Health Risk Assessment[R]. Washington DC: United States Environmental Protection Agency.
- Wang H, Jiang X W, Wan L, Han G L, Guo H M. 2015. Hydrogeochemical characterization of groundwater flow systems in the discharge area of a river basin[J]. *Journal of Hydrology*, 527: 433–441.
- Wu Tong. 2019. Quaternary Strata and Paleoenvironmental Evolution in Coastal Plain of Wenzhou [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 1–139 (in Chinese with English abstract).
- Xi Long, Chen Keheng, Huang Xiangqing, Xia Zhen, Tan Xiaoyu. 2021. Hydrogeochemistry and origin of groundwater in the south coast of Hainan[J]. *Geological Bulletin of China*, 40(2/3): 350–363 (in Chinese with English abstract).
- Xiao Y, Shao J L, Cui Y L, Zhang G, Zhang Q L. 2017. Groundwater circulation and hydrogeochemical evolution in Nomhon of Qaidam Basin, northwest China[J]. *Journal of Earth System Science*, 126(2): 1–16.
- Xiao Guoqiang, Yang Jilong, Hu Yunzhuang, Du Dong, Xu Qinmian, Qin Yafei, Fang Chen. 2014. Hydrogeochemical recognition of seawater intrusion processes in Yang River and Dai River coastal plain of Qinhuangdao City[J]. *Safety and Environmental Engineering*, 21(2): 32–39 (in Chinese with English abstract).
- Xiong G Y, Chen G Q, Wu J C, Wang Z Y, Yu H J, Fu T F, Liu W Q, Xu X Y, Hou G H, Yang Y, Zhu X B. 2022. Identifying the characteristics and potential risk of seawater intrusion for southern China by the SBM-DEA model[J]. *Science of the Total Environment*, 844: 157205.
- Xu Naizheng, Liu Hongying, Weifeng, Yang Hui, Geweiya. 2015. Study on the environmental isotope composition and their evolution in groundwater of Yoco port in Jiangsu Province, China[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 35(12): 3862–3871 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Jingtao, Shi Zheming, Wang Guangcai, Jiang Jun, Yang Bingchao. 2021. Hydrochemical characteristic and evolution of groundwater in the Dachaidan area, Qaidam Basin[J]. *Earth Science Frontiers*, 28(4): 194–205 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Xiaowen, He Jiangtao, Peng Cong, Zhang Changyan, Ni Zehua. 2017. Comparison of identification methods of main component hydrochemical anomalies in groundwater: A case study of Liujiang Basin[J]. *Environmental Science*, 38(8): 3225–3233 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Y, Chen Z Y, Huang G X, Yang M N. 2023. Origins of groundwater nitrate in a typical alluvial-pluvial plain of North China Plain: new insights from groundwater age-dating and isotopic fingerprinting[J]. *Environmental Pollution*, 316: 120592.
- Zhang Y H, Dai Y S, Wang Y, Huang X, Yong X, Pei Q M. 2021. Hydrochemistry, quality and potential health risk appraisal of nitrate enriched groundwater in the Nanchong area, southwestern China[J]. *Science of the Total Environment*, 784: 147186
- Zhou B, Wang Huiwei, Zhang Qianqian. 2021. Assessment of the evolution of groundwater chemistry and its controlling factors in the Huangshui River Basin of Northwestern China, using hydrochemistry and multivariate statistical techniques[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18: 7551.
- Zhou Yangxiao, Li Wenpeng. 2011. Groundwater Monitoring Information System Model and Sustainable Development[M]. Beijing: Science Press, 45–48 (in Chinese).

附中文参考文献

- 陈宗宇, 万力, 聂振龙, 申建梅, 陈京生. 2006. 利用稳定同位素识别黑河流域地下水的补给来源[J]. *水文地质工程地质*, (6): 9–14.
- 崔佳琪, 李仙岳, 史海滨, 孙亚楠, 安海军, 邢进平. 2020. 河套灌区地下水化学演变特征及形成机制[J]. *环境科学*, 41(9): 4011–4020.
- 郭小娇, 王慧玮, 石建省, 王伟. 2022. 白洋淀湿地地下水系统水化学变化特征及演化模式[J]. *地质学报*, 96(2): 656–672.
- 胡云壮, 李红, 李影, 施佩歆, 杨吉龙, 胡自远, 刘宏伟. 2015. 山东莱州湾南岸典型剖面海(咸)水入侵过程的水文地球化学识别[J]. *地质调查与研究*, 38(1): 41–50.
- 雷明, 张水军, 珠正, 库汉鹏, 董贤哲, 章泽军. 2019. 金华地区地下水同位素特征及更新能力研究[J]. *水文*, 39(6): 59–63.
- 李状, 苏晶文, 董长春, 叶永红, 杨洋. 2022. 安徽马鞍山市当涂地区地下水水化学特征及演化机制[J]. *中国地质*, 49(5): 1509–1526.
- 刘春燕, 于开宁, 张英, 荆继红, 刘景涛. 2023. 西宁市浅层地下水化学特征及形成机制[J]. *环境科学*, 44(6): 3228–3236.
- 陆徐荣, 周爱国, 王茂亭, 杨磊, 陆华. 2010. Piper 图解淮河流域江苏地区浅层地下水水质演化特征[J]. *工程勘察*, 38(2): 42–47.
- 孟瑞芳, 杨会峰, 白华, 徐步云. 2023. 海河流域大清河平原区地下水化学特征及演化规律分析[J]. *岩矿测试*, 42(2): 383–395.
- 蒲俊兵, 袁道先, 蒋勇军, 苟鹏飞, 殷建军. 2010. 重庆岩溶地下水水文地球化学特征及环境意义[J]. *水科学进展*, 21(5): 628–636.
- 宋献方, 刘相超, 夏军, 于静洁, 唐常源. 2007. 基于环境同位素技术的怀沙河流域地表水和地下水转化关系研究[J]. *中国科学(D 辑: 地球科学)*, (1): 102–110.
- 王可欣, 楼俊伟, 俞涵婷. 2020. 近 50a 浙江降水分布的时空特征[J]. *浙江气象*, 42(1): 11–16.
- 吴同. 2019. 温州沿海平原第四纪地层及古环境演变[D]. 成都: 成都理工大学, 1–139.
- 习龙, 陈科衡, 黄向青, 甘华阳, 夏真, 谭晓煜. 2021. 海南南部沿海地下水水文地球化学及成因[J]. *地质通报*, 40(2/3): 350–363.
- 肖国强, 杨吉龙, 胡云壮, 杜东, 胥勤勉, 秦雅飞, 方成. 2014. 秦皇岛洋-戴河滨海平原海水入侵过程水文化学识别[J]. *安全与环境工程*, 21(2): 32–39.
- 许乃政, 刘红樱, 魏峰, 杨辉, 葛伟亚. 2015. 江苏洋口港地区地下水的同位素组成及其形成演化研究[J]. *环境科学学报*, 35(12): 3862–3871.
- 张景涛, 史浙明, 王广才, 姜军, 杨炳超. 2021. 柴达木盆地大柴旦地区地下水水化学特征及演化规律[J]. *地学前缘*, 28(4): 194–205.
- 张小文, 何江涛, 彭聪, 张昌延, 倪泽华. 2017. 地下水主要组分水化学异常识别方法对比: 以柳江盆地为例[J]. *环境科学*, 38(8): 3225–3233.
- 周仰效, 李文鹏. 2011. 地下水监测信息系统模型及可持续发展[M]. 北京: 科学出版社, 45–48.