

武建茹, 李海明, 李梦娣, 等. 滨海水库沉积物盐分释放水化学特征变化[J]. 南水北调与水利科技(中英文), 2023, 21(2): 301-312. WU J R, LI H M, LI M D, et al. Variations in hydrochemical during the process of sediment salt release in coastal reservoirs[J]. South-to-North Water Transfers and Water Science & Technology, 2023, 21(2): 301-312. (in Chinese)

滨海水库沉积物盐分释放水化学特征变化

武建茹^{1,2,3}, 李海明^{1,2,3}, 李梦娣^{1,2,3}, 肖瀚⁴

(1. 天津科技大学滨海地下水利用与保护实验室, 天津 300457; 2. 天津科技大学海洋与环境学院, 天津 300457;
3. 海洋化学资源与食品技术教育部重点实验室, 天津 300457;
4. 中国环境科学研究院国家环境保护地下水污染模拟与控制重点实验室, 北京 100012)

摘要:以北大港水库为研究区,通过野外实地采样和批试验相结合的方法,对滨海水库库水和沉积物混合后盐分和各主要离子指标的变化规律进行分析,探究库水和沉积物之间的水文地球化学作用,揭示水库咸化机理。结果表明:库水和沉积物在混合条件下,沉积物中的盐分会释放到库水中,各水化学指标能够快速地达到平衡;各采样点溶解性总固体(TDS)均先快速增加,而后盐分释放达到平衡,平衡后 TDS 释放量整体呈现出水库下游采样点>水库上游采样点的规律;Na⁺和 Cl⁻是库水和沉积物水文地球化学作用过程中发生变化的主要离子,Na⁺、Cl⁻最大释放量分别为 7 597.25 mg/kg 和 11 097.00 mg/kg。在库水和沉积物相互作用中各采样点的 Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺和 SO₄²⁻发生着不同程度的增加或减少,Cl⁻均有所升高,HCO₃⁻略有降低;除 HCO₃⁻和 Ca²⁺外,其他离子的变化均呈现水库下游采样点>水库上游采样点的规律。

关键词:北大港水库;沉积物;盐分释放;水质咸化;水文地球化学作用

中图分类号: X524 **文献标志码:** A **DOI:** [10.13476/j.cnki.nsbdqk.2023.0031](https://doi.org/10.13476/j.cnki.nsbdqk.2023.0031)

滨海水库建成后,其水体普遍存在咸化或突发泛咸的问题^[1-3],从而影响滨海水库的正常供水功能,因此近年来引起了人们的普遍关注^[4]。国内外学者对滨海湖库水质咸化问题做了大量研究,认为导致水库水质咸化的影响因素及机理主要包括:沉积物的盐分释放^[5-6]、气候气象条件变化^[7-10]、浅层地下水咸化^[11-13]、库水的蒸发浓缩^[14-16]和海水入侵等。赵文玉等^[17]通过现场模拟的方式在水库修建模拟水池,并且定量计算了底泥传质和蒸发作用对库水咸化的影响比重,结果发现传质作用和蒸发浓缩比例为 4:1,传质作用的影响比重更大。李海明等^[18]通过土柱试验研究发现沉积物的盐分释放主要发生在试验运行的前 50 天,且盐分释放通量呈现周期性先急速增加后逐渐减少的趋势。姜翠玲等^[19]通过室内模拟试验认为温度、风浪扰动、下渗和换水等因素均会影响北塘水库底泥的盐分释放。彭焱梅等^[20]通过模拟试验发现土壤盐分释放作用下的氯离子含量增加了 92.4%,而受蒸发浓缩影响下的氯离子

含量增加了 7.6%,表明土壤盐分释放是造成库水咸化的主要原因。沉积物的盐分释放对水体的影响是一个长期的过程^[21],有研究^[22]表明在没有入渗的情况下,6 m 厚的盐碱土对库水的影响能持续 2 500 年,由沉积物释放导致的库水咸化时间可达 600 年。总之,沉积物是水库中盐分的重要归宿及主要储存场所,同时也是潜在的造成水库水质咸化的来源之一。

关于库水咸化的研究主要集中在对总盐分、氯离子或者其他单一指标的研究,但沉积物盐分释放是一个复杂的过程。事实上,在库水和沉积物水文地球化学作用过程中,各离子会发生不同程度的变化,而离子的变化影响着溶解性总固体(total dissolved solids, TDS)的含量,进而影响库水盐分含量。因此对盐分释放的规律研究还需要开展离子指标的全分析,从而为库水和沉积物之间所发生的水文地球化学作用提供理论支撑。选取典型滨海水库北大港水库为研究对象,采用批试验的方法,研究滨海水库库水和沉积物混合后,TDS、Na⁺、K⁺、

收稿日期:2022-10-12 修回日期:2023-02-12 网络出版时间:2023-04-13

网络出版地址:<https://kns.cnki.net/kcms/detail/13.1430.TV.20230412.1037.004.html>

基金项目:国家自然科学基金项目(42072288)

作者简介:武建茹(1994—),女,河北张家口人,主要从事地下水污染机理与控制研究。E-mail: 1042420363@qq.com

通信作者:李海明(1971—),男,山西吕梁人,教授,博士,主要从事地下水污染控制研究。E-mail: lhm99044@163.com

Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 的变化规律, 探讨沉积物释放过程中水化学变化规律, 从而揭示库水和库底介质之间水文地球化学机理, 为水库水质咸化的控制提供科学依据。

1 研究区概况

北大港水库建于 1974 年, 位于天津市滨海新区的东南部, 地理坐标位于 $117^{\circ}15'E \sim 117^{\circ}30'E$ 和 $38^{\circ}40'N \sim 38^{\circ}50'N$, 是一座典型的滨海平原淡水水库。水库处于海河流域, 独流减河下游右岸。北大港水库的主要功能是蓄水和供水, 同时也发挥着养殖、灌溉和防洪等作用, 来水主要依靠引黄水和南水北调工程^[23-24]。水域面积 $150 km^2$, 工程占地 $164 km^2$ 。北大港水库地处温带半湿润大陆型季风气候区, 降水集中在第三季度, 多年平均降水量为 $533.3 mm$, 平均蒸发量为 $1235.9 mm$ 。

北大港水库距离入海口几公里, 水库与海水之间无明显的水力联系; 由海岸和退海岸成陆低平淤泥组成, 为以河砾黏土为主的盐碱地貌, 表层深约

$30 m$ 为滨海相沉积, 主要为第一陆相层、第一海相层和第二陆相层, 岩性主要为黏土、淤泥质黏土、淤泥质砂壤土及粉土。水库周围地下水属于潜水, 地下水深埋为 $1.5 \sim 2.0 m$, 包气带和含水层岩性主要为淤泥质黏土、淤泥质砂壤土及粉土组成, 隔水层岩性主要为黏土; 地下水矿化度为 $1500 \sim 2000 mg/L$; 地下水主要补给源为大气降水、独流减河河水侧补给和库水的入渗补给, 主要以蒸发形式排泄^[25]。

2 材料与方法

2.1 采样点布设与样品采集

本次室内批试验所用的库水和沉积物是按照北大港水库已有闸口进行采集。按照水库水流上游入库口和水流下游出库口的原则布设采样点, 其中: 水流上游入库口采样点 6 个, 位于水库西侧的南岸进水闸、赵连庄闸、马圈进水闸、大港农场闸、刘岗庄闸和位于水库南侧的沙井子闸; 水库下游的出库口采样点 3 个, 分别为十号调节闸、三号泄水闸和排咸闸。具体位置见图 1。

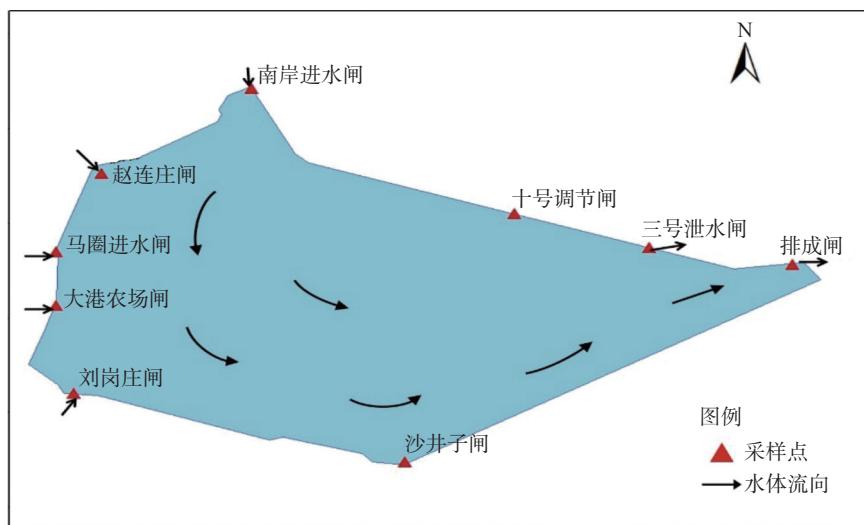


图 1 北大港水库采样点

Fig. 1 Engineering layout and sampling points of Beidagang Reservoir

试验所用的库水和沉积物均于 2021 年 3 月份从北大港水库采集。每个采样点都采集了表层库水和表层沉积物($0\sim50 cm$), 密封运回实验室, 保存备用。试验前先对库水和沉积物的基本指标进行分析。测定库水的 TDS、pH 和主要离子的质量浓度。将其中一部分采集回来的沉积物中的大的砂石、贝壳等杂质分离后, 经自然风干过筛分选, 采用常规土工方法分析其物理化学性质, 测定容重、比重、含水率、孔隙度、粒度分布、全盐量、pH 和主要离子含量。

2.2 试验方法

本试验主要使用的试验仪器为 $250 mL$ 锥形瓶和恒温水浴振荡器。具体试验方法为: 将 9 个采样点的沉积物自然风干研磨、过 10 目筛去除杂物备用。称取 $20 g$ 沉积物放入 $250 mL$ 锥形瓶中, 分别对应加入 $50 mL$ 该采样点的水库原水样, 使沉积物与库水按照 $1:2.5$ 比例混合, 放入恒温水浴振荡器中, 库水与沉积物相互混合, 混合时间为 1 、 3 、 10 、 30 、 60 、 120 和 $180 s$, 达到相应的混合时间后立即取出锥形瓶, 混合后的溶液用 $1.2 \mu m$ 的滤膜过滤,

收集过滤后的溶液, 测定溶液中 TDS、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 含量。

2.3 测试方法

采用青岛普仁 PIC-10 型离子色谱仪测定水样中 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 的质量浓度; 采用酸碱指示剂滴定法测定 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 的质量浓度; 采用雷磁 DDSJ-308A 型电导率仪测定溶液中的 TDS 含量; 采用奥豪斯 ST3100 型 pH 计测定水样 pH 值。沉积物含水率参照《土壤水分测定法》(NY/T 52—1987), 采用“烘干法”测定; 密度采用“环刀法”测定; 沉积物体积质量采用“比重瓶法”测定; 根据密度和体积质量计算可得沉积物孔隙度=(1-密度/体积质量)×100%; 沉积物 pH 值、各离子质量浓度、盐分指标的测定参照《森林土壤水溶性盐分析》(LY/T 1251—1999); 沉积物粒度的分析方法参照《森林土壤颗粒组成(机械组成)的测定》(LY/T 1225—1999)^[26]。

2.4 水体和沉积物相互作用各盐分指标释放量计算

水体和沉积物相互作用过程中的各盐分指标释放量采用如下公式计算:

$$Q_m = (C_t - C_0) \times V/m \quad (1)$$

式中: Q_m 为盐分指标的释放量, mg/kg; C_t 为 t 时刻混合液中盐分指标的质量浓度, mg/L; C_0 为库水中盐分指标的初始质量浓度, mg/L; V 为试验所用库水体积, mL; m 为试验所用沉积物质量, g。当 $Q_m > 0$ 时, 表示沉积物中对应盐分指标释放到库水中, 导致库水中对应指标含量增加; 当 $Q_m < 0$ 时, 表示库水中对应盐分指标可能被沉积物吸附, 发生离子交换或沉淀作用, 导致库水中对应指标含量减少。

3 结果与讨论

3.1 库水与沉积物基本性质

3.1.1 试验库水基本性质

不同采样点库水的基本水化学指标见表 1, TDS 质量浓度常用来衡量水质的总盐分质量浓度, 北大港各区域的水质 TDS 质量浓度范围为 1.46~2.74 g/L, 均属于微咸水。9 个采样点的库水 pH 值为 7.56~8.54, 属于弱碱性水质, 总体上各采样点的 pH 值差别不大。各采样点的库水中 Na^+ 和 Cl^- 质量浓度较高, K^+ 和 SO_4^{2-} 质量浓度较低。

表 1 库水水化学指标
Tab. 1 Hydrochemical indexes of reservoir water

采样点	TDS质量浓度/(g·L ⁻¹)	pH	主要离子质量浓度/(mg·L ⁻¹)							
			Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	K^+	Cl^-	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	HCO_3^-
排咸闸	2.22	8.41	779.00	132.50	126.30	46.70	813.80	155.10	7.20	292.90
3号泄水闸	2.16	8.28	808.50	138.20	146.80	56.96	734.10	127.10	—	322.19
十号调节闸	1.46	8.43	493.10	86.42	96.63	41.87	443.90	109.30	7.20	241.64
南岸进水闸	2.74	7.60	977.50	181.90	181.40	71.10	1 229.00	176.40	—	366.12
赵连庄闸	2.33	7.72	801.80	156.30	203.70	62.77	855.00	143.10	—	366.12
马圈进水闸	2.11	8.34	725.50	144.80	212.20	42.10	812.80	184.90	—	329.51
大港农场闸	2.09	7.75	693.20	140.30	207.80	50.98	809.90	159.10	—	366.12
刘岗庄闸	2.23	7.56	566.00	153.30	204.40	53.02	829.10	145.50	—	322.19
沙井子闸	2.67	8.36	969.50	182.80	178.10	93.72	1 241.00	192.50	—	314.86

注: 表中“—”表示未检出。

3.1.2 试验沉积物基本性质

各采样点沉积物基本理化性质指标见表 2, 沉积物的含盐量差别较大, 不同采样点沉积物含盐量顺序为十号调节闸>3 号泄水闸>沙井子闸>排咸闸>马圈进水闸>刘岗庄闸>赵连庄闸>南岸进水闸>大港农

场闸。其中, 水库下游采样点十号调节闸的沉积物含盐量(19.00 g/kg)最高, 水库上游采样点大港农场闸沉积物含盐量(0.44 g/kg)最低, 最高含盐量是最低含盐量的 43.18 倍。从沉积物含盐量分布情况来看, 总体上水库下游采样点的沉积物含盐量>水库上游采样点。

表 2 采样点沉积物基本理化性质
Tab. 2 Basic physical and chemical properties of sediments at sampling points

采样点	体积质量/ (g·cm ⁻³)	密度/ (g·cm ⁻³)	含水率/%		孔隙度/%			粒度分布/%			土壤质地	pH	全盐量/ (g·kg ⁻¹)	主要离子质量分数/(g·kg ⁻¹)						
			%	%	砂粒	粉(砂)粒	黏粒	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻					
排咸闸	2.67	1.56	27.95	41.65	16.32	36.43	47.24	黏土	8.28	3.08	1.24	0.05	0.12	0.13	1.10	0.15	—	0.44		
3号泄水闸	2.68	1.61	25.57	39.93	1.65	42.32	56.03	粉质黏土	7.97	14.00	6.35	0.33	0.29	0.39	7.38	0.32	—	0.37		
十号调节闸	2.64	1.72	20.48	35.01	3.69	40.21	56.01	粉质黏土	7.88	19.00	8.17	0.63	0.56	0.41	9.76	0.57	—	0.37		
南岸进水闸	2.64	1.30	14.23	50.56	1.55	42.32	56.13	粉质黏土	8.62	0.51	0.17	0.03	0.07	0.02	0.06	0.01	0.04	0.51		
赵连庄闸	2.61	1.46	19.44	44.00	3.19	40.91	55.91	粉质黏土	8.01	0.52	0.05	0.03	0.15	0.03	0.03	0.01	—	0.44		
马圈进水闸	2.62	1.52	25.65	42.16	1.65	42.74	55.60	粉质黏土	7.99	2.37	0.92	0.04	0.18	0.06	0.74	0.14	—	0.51		
大港农场闸	2.64	1.39	19.64	47.16	0.84	38.99	60.17	粉质黏土	8.06	0.44	0.06	0.02	0.13	0.02	0.04	0.01	—	0.44		
刘岗庄闸	2.70	1.37	19.73	49.42	1.65	42.34	56.01	粉质黏土	8.01	0.85	0.18	0.02	0.17	0.05	0.12	0.03	—	0.44		
沙井子闸	2.65	1.80	17.40	31.84	5.72	34.56	59.73	黏土	8.14	4.57	1.91	0.07	0.16	0.14	1.81	0.17	—	0.44		

注: 表中“—”表示未检出。

此外, 北大港各采样点的沉积物主要由粉(砂)粒和黏粒组成, 质地主要是粉质黏土和黏土, 整体颗粒较细, 黏度较大。

3.2 水库水体和沉积物相互作用过程中 TDS 变化规律

库水与沉积物相互作用中, TDS 随时间的变化见图 2, 从试验开始 30 s 内, TDS 达到最大值, 随后盐分释放达到平衡, TDS 质量浓度不变。在混合作用下沉积物的盐分释放是一个快速的过程, 沉积物

中的可溶盐能够在短时间内释放到库水中, 造成库水 TDS 的增加。平衡后水库上游采样点沙井子闸、马圈进水闸、南岸进水闸、赵连庄闸、大港农场闸和刘岗庄闸的 TDS 变化范围为 2 090~4 070 mg/L, 水库下游采样点三号泄水闸、排咸闸和十号调节闸的 TDS 变化范围为 3 170~7 920 mg/L, 库水与沉积物作用后三号泄水闸, 十号调节闸, 沙井子闸和排咸闸均由微咸水变为咸水, 其余取样点虽然 TDS 有所增加, 但是都还属于微咸水。

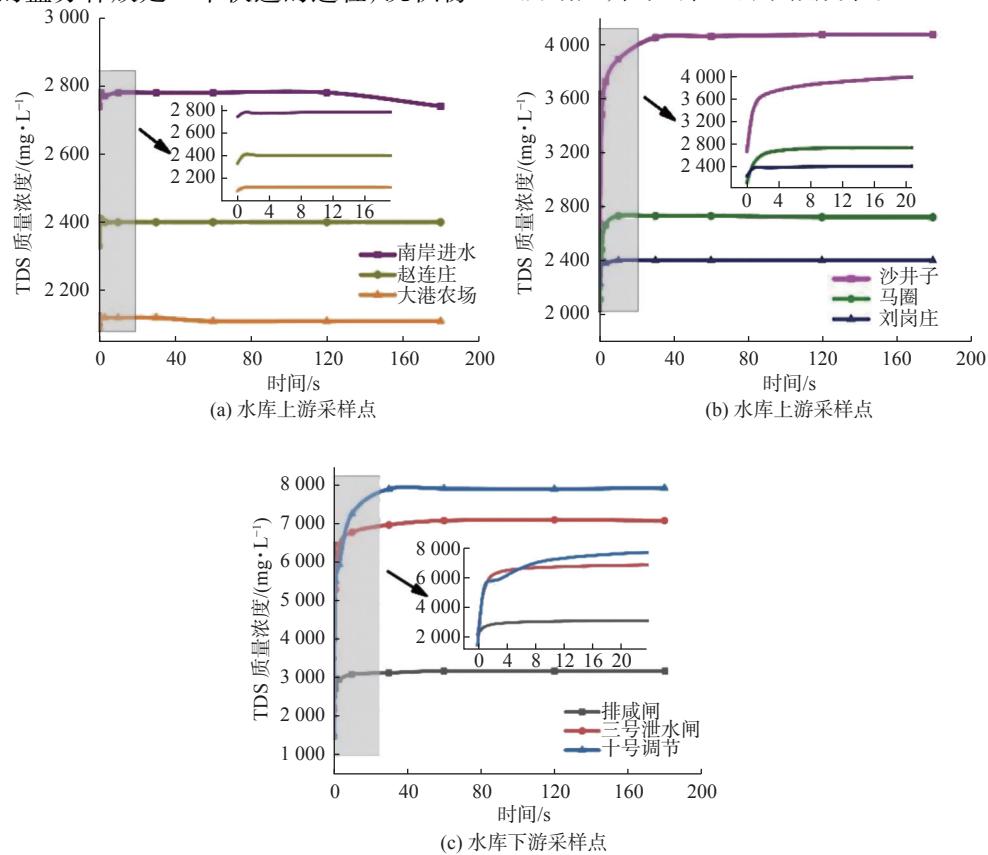


图 2 不同采样点 TDS 质量浓度随时间变化

Fig. 2 Variation of TDS mass concentration with time at different sampling points

平衡后水库上游采样点的 TDS 释放量变化范围为 75~3 500 mg/kg。水库下游采样点的 TDS 释放量变化范围为 2 375~16 147 mg/kg。TDS 的释放量与各个采样点的沉积物含盐量一致, 试验达到平衡后的 TDS 释放量为十号调节闸(16 147 mg/kg)>三号泄水闸(12 275 mg/kg)>沙井子闸(3 500 mg/kg)>排咸闸(2 375 mg/kg)>马圈进水闸(1 525 mg/kg)>刘岗庄闸(425 mg/kg)>赵连庄闸(175 mg/kg)>南岸进水闸(100 mg/kg)>大港农场闸(75 mg/kg), 整体呈现出水库下游采样点>水库上游采样点的规律。由此可见, 实际库水与库底介质相互作用后, 库底介质的盐分会向库水中释放, 最后处于平衡状态, 而 TDS 的变化与沉积物和库水之间的质量浓度差有关。当库水盐分差别不大时, 盐分的释放量取决于库底介质中的含盐量^[6], 沉积物含盐量越高, 则沉积物与库水之间的质量浓度差就越大, 所以库水和沉积物相互作用下, 沉积物 TDS 含量高的采样点向库水中释放的盐分也越多, 造成的库水咸化也越严重。通过测定沉积物理化性质可知, 水库下游采样点的沉积物含盐量整体要高于上游采样点, 所以 TDS 质量浓度的变化也呈现此规律。

3.3 水库水体和沉积物相互作用过程中阳离子变化规律

3.3.1 Na⁺

图 3(a)~(c) 表示库水和沉积物相互作用过程中 Na⁺质量浓度随时间变化情况, 整体来看, Na⁺的变化基本与沉积物含盐量的大小一致。其中水库上游采样点 [图 3(a) 和 (b)] 中南岸进水闸、赵连庄闸和大港农场闸的库水和沉积物相互混合过程中, Na⁺的质量浓度先略有减小后逐渐达到平衡。经计算, Na⁺释放量为负值, 说明在水岩相互作用过程中, 库水中的 Na⁺可能被吸附到沉积物中, 平衡后 Na⁺的释放量分别为 -180.50、-270.25 和 -250.75 mg/kg; 沙井子闸、马圈进水闸和刘岗庄闸的 Na⁺均发生释放, 释放量为 1 716.25、781.25 和 405.50 mg/kg。水库下游采样点 [图 3(c)] 的 Na⁺均发生释放, 十号调节闸、三号泄水闸和排咸闸的 Na⁺释放量分别为 7 597.25、6 158.75 和 1 177.50 mg/kg。试验平衡后, 水库上游采样点的 Na⁺质量浓度在 592.90~1 616.00 mg/L 变化, 水库下游采样点的 Na⁺质量浓度在 1 250~3 530 mg/L 变化, 水库下游采样点 Na⁺质量浓度变化范围整体大于上游采样点。

3.3.2 K⁺

K⁺质量浓度随时间变化见图 3(d)~(f), 可以发现平衡后水库上游采样点 [图 3(d) 和 (e)] 中南岸进水闸、赵连庄闸和大港农场闸的库水在和沉积物混合后, K⁺的质量浓度先减小后逐渐达到平衡, 说明 K⁺可能从库水进入到沉积物中, 导致库水 K⁺质量浓度的降低, 平衡后的释放量分别为 -43.68、-37.92 和 -47.4 mg/kg; 沙井子闸、马圈进水闸和刘岗庄闸的 K⁺均由沉积物释放到库水中, 库水中 K⁺质量浓度增加, 释放量为 34.20、79.55、34.05 mg/kg。水库下游采样点 [图 3(f)] 的 K⁺质量浓度均比进水有所增加, 十号调节闸、三号泄水闸和排咸闸的 K⁺释放量分别为 212.82、446.35 和 117.33 mg/kg。平衡后, 水库上游采样点的 K⁺质量浓度在 32.02~103.90 mg/L 变化, 水库下游采样点的 K⁺质量浓度在 73.92~245.50 mg/L 变化, 质量浓度变化整体呈现水库下游采样点>水库上游采样点的规律。

3.3.3 Mg²⁺

Mg²⁺质量浓度随时间变化见图 3(g)~(i), 试验平衡后水库上游采样点 [图 3(g) 和 (h)] 中马圈进水闸、赵连庄闸、大港农场闸和刘岗庄闸平衡后的 Mg²⁺质量浓度均比进水低, 说明 Mg²⁺在水岩作用过程中可能被沉积物吸附, 发生离子交换, 也可能发生沉淀导致离子含量降低。Mg²⁺释放量分别为 -22.00、-79.25、-68.75 和 -111.25 mg/kg。沙井子闸和南岸进水闸的 Mg²⁺发生释放, 质量浓度增加, 释放量 >0, 分别为 70.50 和 38.50 mg/kg。水库下游采样点 [图 3(i)] 的 Mg²⁺均从沉积物释放到库水中, 质量浓度增加, 释放量 >0, 十号调节闸、三号泄水闸和排咸闸的释放量分别为 684.20、401.25 和 56.50 mg/kg。平衡后水库上游采样点的 Mg²⁺质量浓度变化范围为 111.80~205.20 mg/L, 水库下游采样点 Mg²⁺质量浓度变化范围为 155.10~360.10 mg/L, 整体下游采样点变化较大。

3.3.4 Ca²⁺

Ca²⁺质量浓度随时间变化见图 3(j)~(l), 平衡后, 水库上游采样点 [图 3(j) 和 (k)] 中刘岗庄闸、大港农场闸、赵连庄闸、马圈进水闸和南岸进水闸的 Ca²⁺均比进水有所增加, Ca²⁺发生释放, 释放量分别为 453.25、423.00、551.50、167.25 和 128.00 mg/kg。沙井子闸的 Ca²⁺可能发生吸附或离子交换, 释放量为 -119.75 mg/kg。水库下游采样点 [图 3(l)] 的

Ca^{2+} 均从沉积物释放到库水中, 十号调节闸、三号泄水闸和排咸闸的释放量分别为 360.93、86.50 和 29.75 mg/kg。平衡后水库上游采样点的 Ca^{2+} 质量浓度

度变化范围为 130.20~385.70 mg/L, 水库下游采样点的 Ca^{2+} 质量浓度变化范围为 132.20~241.00 mg/L, 对于 Ca^{2+} 来说, 水库上游采样点变化更大。

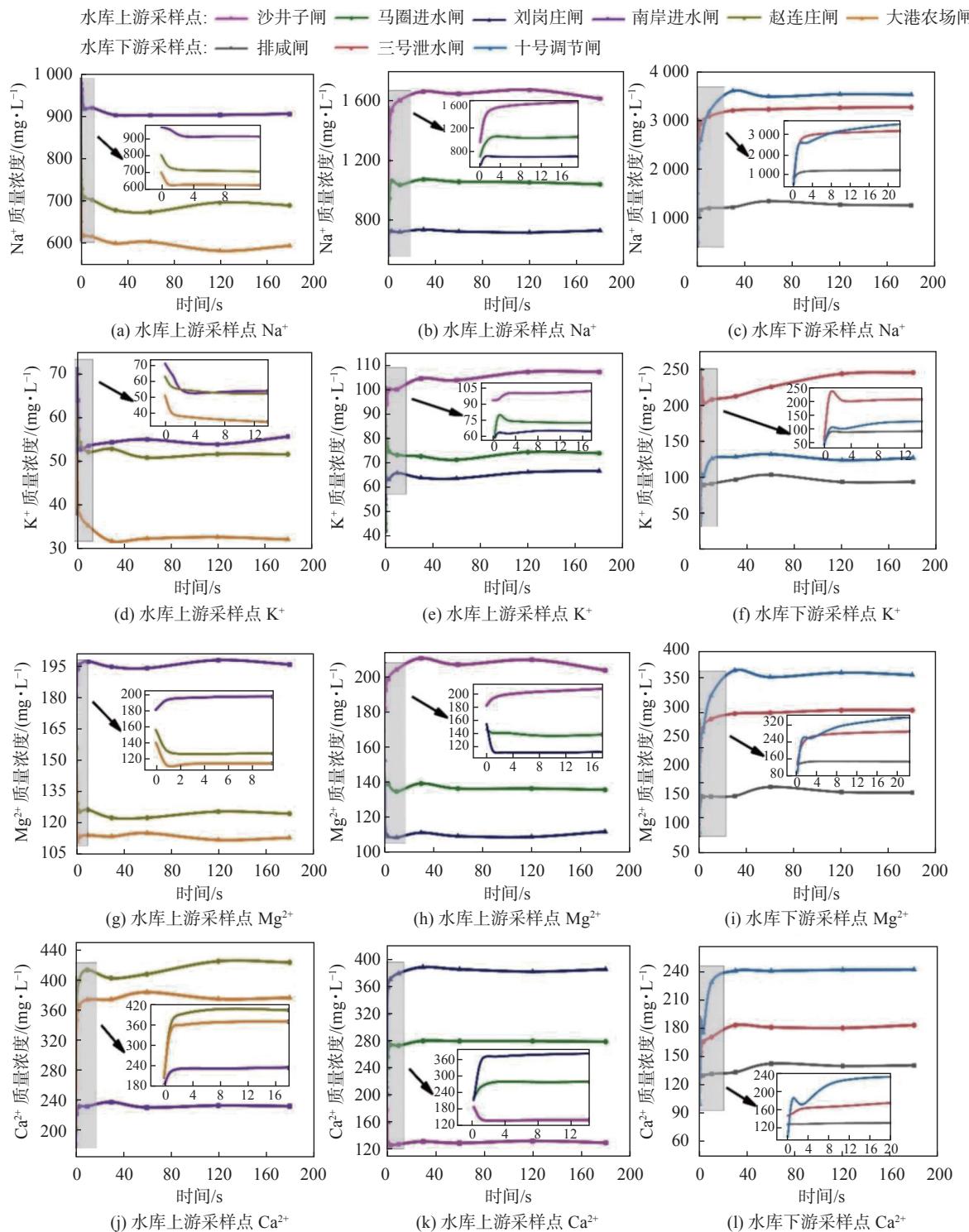


图 3 不同采样点阳离子质量浓度随时间变化

Fig. 3 Variation of cation mass concentration with time at different sampling points

9 个采样点库水和沉积物混合过程中, 不同采样点不同的阳离子发生着变化, 对于大多数采样点来说, Na^+ 的质量浓度变化要远大于其他离子, 是参

与水岩作用的主要阳离子。因为各采样点沉积物中的 Na^+ 含量在阳离子中占比最大, 所以当沉积物中的 Na^+ 发生释放时, 释放量也大于其他离子。而

且在库水和沉积物相互作用过程中, 虽然沉积物总盐分在释放, 但是水中阳离子却呈现着有增加、有减少的变化, 这是由于在水-岩相互作用过程中通常会发生阳离子交换, 一般二价阳离子的吸附亲和力强于一价阳离子^[27]。在试验过程中, 水库上游采样点南岸进水闸、赵连庄闸和大港农场闸水中 Na^+ 质量浓度降低而 Ca^{2+} 质量浓度增加, 沙井子闸水中的 Na^+ 质量浓度增加而 Ca^{2+} 质量浓度减少, 说明这4个采样点的 Na^+ 和 Ca^{2+} 发生了离子交换。马圈进水闸和刘岗庄闸水中 Na^+ 质量浓度均增加而 Mg^{2+} 质量浓度均降低, 说明水-岩作用中 Na^+ 和 Mg^{2+} 发生了离子交换^[28]。从试验结果来看, 位于水库下游的沉积物含盐量相对较高, 水中阳离子均呈现增加趋势, 而水库上游沉积物的盐分含量均相对较低, 阳离子有减少变化趋势的采样点均集中在水库上游。总体来看, 在库水和沉积物相互作用下, 水中阳离子变化与沉积物含盐量有关^[29], 含盐量较高的沉积物与库水混合后, 阳离子释放到库水中, 而含盐量较低时, 库水中的离子被吸附到沉积物中, 导致库水中离子含量的降低。

除 Ca^{2+} 外, 其他阳离子的变化均呈现水库下游采样点>水库上游采样点的规律, 因为水库下游采样点沉积物中的 Na^+ 、 K^+ 和 Mg^{2+} 含量普遍比水库上游采样点高, 且库水离子质量浓度差别不大, 所以下游采样点库水和沉积物之间 Na^+ 、 K^+ 和 Mg^{2+} 的质量浓度差要大于上游采样点, 离子变化也呈现此规律, 而水库下游采样点沉积物中的 Ca^{2+} 含量与上游采样点的差别比其他阳离子小, 另外可能由于存在离子交换, 导致上游采样点变化更大。

3.4 水库水体和沉积物相互作用过程中阴离子变化规律

3.4.1 Cl^-

图4(a)~(c)反应的是 Cl^- 的质量浓度变化, Cl^- 的质量浓度变化基本与 TDS 质量浓度变化趋势一致。在库水和沉积物混合过程中, 各采样点的 Cl^- 均发生释放。水库上游的采样点 [图4(a)和(b)] 中沙井子闸、马圈进水闸、赵连庄闸、南岸进水闸、大港农场闸和刘岗庄闸的释放量分别为 1 785.00、1 003.00、193.25、132.50、94.75 和 163.25 mg/kg。水库下游各采样点 [图4(c)] 的 Cl^- 也均发生释放, 十号调节闸、三号泄水闸和排咸闸的 Cl^- 释放量分别为 11 097、8 362 和 1 548 mg/kg。平衡后水库上

游采样点的 Cl^- 质量浓度在 843.80~1 963.00 mg/L 变化, 水库下游采样点的 Cl^- 质量浓度在 1 443~4 883 mg/L 变化, 水库下游采样点的变化要大于上游。

3.4.2 SO_4^{2-}

SO_4^{2-} 质量浓度随时间变化见图4(d)~(f), SO_4^{2-} 质量浓度变化趋势基本与 Cl^- 质量浓度变化相似。平衡后, 水库上游采样点 [图4(d)和(e)] 中沙井子闸、刘岗庄闸、赵连庄闸、马圈进水闸和南岸进水闸的 SO_4^{2-} 均发生释放, 释放量分别为 218.25、49.50、45.75、141.75 和 36.25 mg/kg。大港农场闸的 SO_4^{2-} 可能发生吸附或离子交换, 也可能在水岩作用中产生沉淀, 导致库水中 SO_4^{2-} 含量降低, 平衡后的释放量为 -20.25 mg/kg。水库下游采样点 [图4(f)] 的 SO_4^{2-} 均从沉积物释放到库水中, 十号调节闸、三号泄水闸和排咸闸的 SO_4^{2-} 释放量分别为 504、466 和 221 mg/kg。试验达平衡后水库上游采样点的 SO_4^{2-} 质量浓度在 154.00~279.80 mg/L 变化, 水库下游的采样点的 SO_4^{2-} 质量浓度在 243.50~313.50 mg/L 变化, 同样水库下游采样点的变化要大于上游。

3.4.3 HCO_3^-

HCO_3^- 质量浓度随时间变化见图4(g)~(i), HCO_3^- 整体在一个范围内波动, 变化不大, 库水与沉积物作用后释放量均<0, 可能在沉积物与库水混合的过程中, HCO_3^- 与其他离子反应产生了沉淀, 导致离子含量降低。水库上游的采样点 [图4(g)和(h)] 的 HCO_3^- 释放量变化范围为 -183.05~-73.23 mg/kg, 水库下游采样点 [图4(i)] 变化范围为 -219.67~-54.93 mg/kg。平衡后, 水库上游的采样点 HCO_3^- 质量浓度的变化范围为 263.61~336.83 mg/L, 水库下游的采样点 HCO_3^- 质量浓度变化范围为 205.03~270.93 mg/L, 整体上下游差别不大。

库水和沉积物混合过程中, 不同采样点不同的阴离子发生着变化, 各采样点的 Cl^- 质量浓度变化要远大于其他离子, 是水岩作用过程中发生变化的主要阴离子, SO_4^{2-} 和 HCO_3^- 变化相对很小。因为原库水中不同采样点的同一阴离子含量差别不大, 所以各离子的变化量与沉积物中离子含量有关, 沉积物中本身的 Cl^- 含量较高, SO_4^{2-} 含量较低, 导致沉积物与库水作用后, Cl^- 的释放量要远大于 SO_4^{2-} 。

Cl^- 和 SO_4^{2-} 的变化均呈现水库下游采样点>水库上游采样点的规律, 同样因为当各采样点库水离子差别不大时, 阴离子的变化取决于沉积物中的离

子含量, 水库下游采样点的沉积物中 Cl^- 和 SO_4^{2-} 含量要大于上游采样点, 所以 Cl^- 、 SO_4^{2-} 的变化也呈现

此规律。

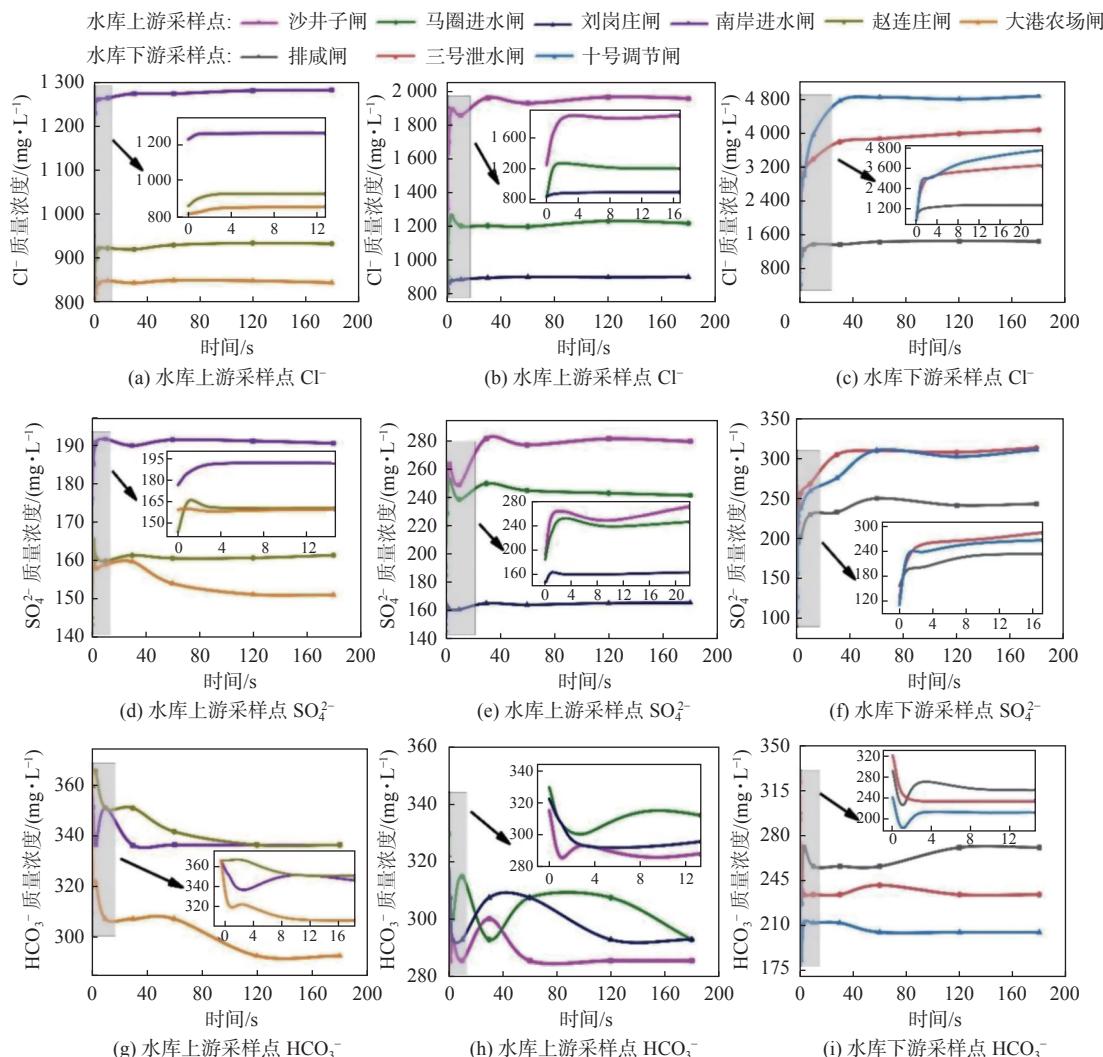


图 4 不同采样点阴离子质量浓度随时间变化

Fig. 4 Variation of anion mass concentration with time at different sampling points

3.5 水库水体和沉积物相互作用过程中水化学变化规律

Piper 图^[30]是分析水样中离子组成和水化学类型的常用方法, 含量单位用当量百分数表示。Piper 图中的三角形区域分别表示阴阳离子的相对含量占比, Piper 图中的上部菱形为被分析水体的相对成分, 交点可以反映被分析样品的水化学性质^[31]。试验所用库水的 Piper 图见图 5, 阳离子中 Na^+ 占比最大, 约占 60% 左右; 阴离子中 Cl^- 占比最大, 约为 70% 左右; 9 个采样点的库水根据舒卡列夫分类法^[32], 分析得到水化学类型均为 $\text{Cl}\text{-Na}$ 型。

库水和沉积物相互作用平衡后的水化学类型 Piper 图见图 6, 发现经过库水和沉积物的相互作用,

排咸闸、三号泄水闸、十号调节闸、马圈进水闸、南岸进水闸和沙井子闸的水化学类型一直为 $\text{Cl}\text{-Na}$ 型, 没有发生变化, 这些采样点中的 Na^+ 和 Cl^- 分别占阳离子、阴离子总量的 80% 左右; 水库上游的赵连庄闸、大港农场闸、刘岗庄闸在水-沉积物相互作用后水化学类型由 $\text{Cl}\text{-Na}$ 型改变为 $\text{Cl}\text{-Na}\cdot\text{Ca}$ 型, 水岩作用后的钙离子含量增加, 初始库水的钙离子含量约占阳离子的 20% 左右, 相互作用后增加到约 40% 左右。库水水化学类型发生改变的这 3 个采样点的沉积物中 Ca^{2+} 含量占比高于其他采样点, 由此可见在库水和沉积物相互作用中, 沉积物中的 Ca^{2+} 释放到水体中, 导致 Ca^{2+} 增加, 从而导致水化学类型改变。

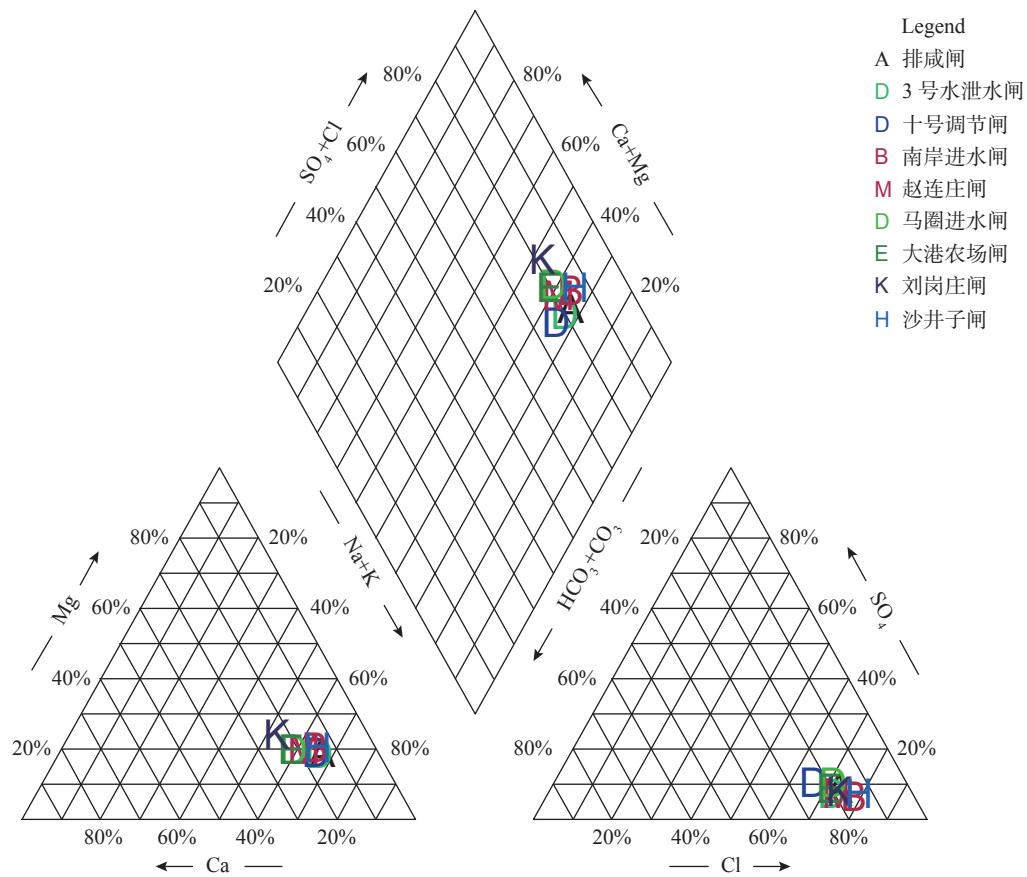


图 5 采样点库水 Piper 图

Fig. 5 Piper diagram of reservoir water at sampling points

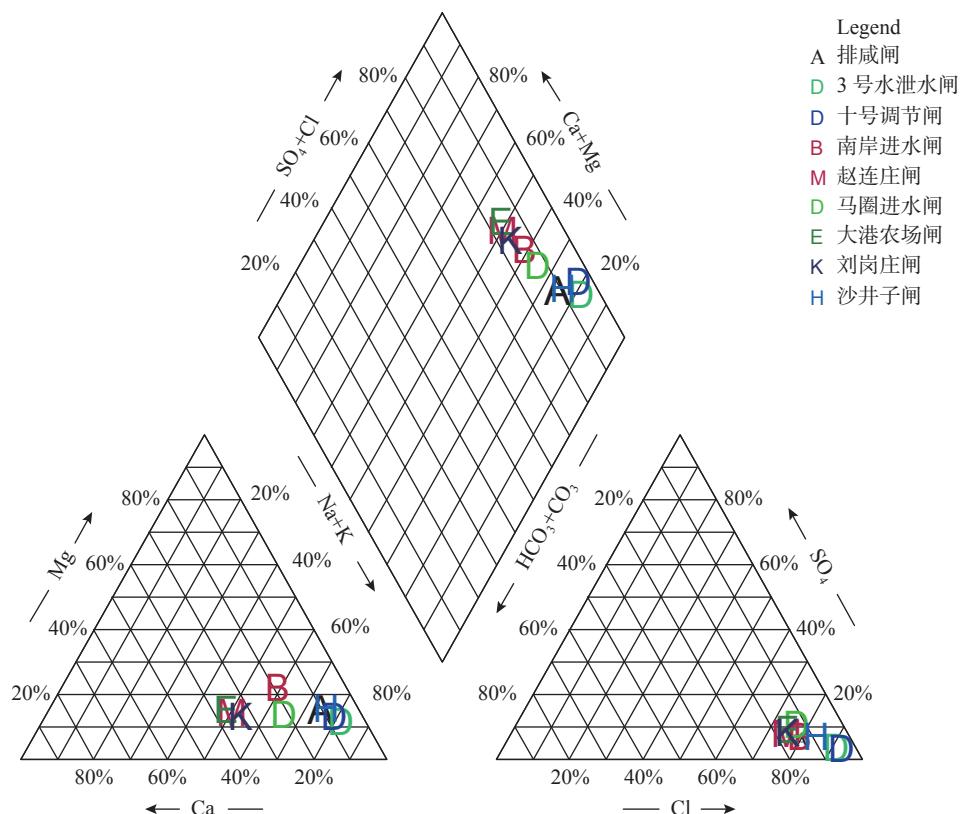


图 6 库水和沉积物相互作用后 Piper 图

Fig. 6 Piper diagram after reservoir water-sediment interaction

4 结论

库水和沉积物在混合作用条件下各水化学指标能够快速达到平衡。各采样点 TDS 质量浓度均先快速增加, 在 30 s 后盐分释放达到平衡, 试验达到平衡后的 TDS 释放量为十号调节闸(16 147 mg/kg)>三号泄水闸(12 275 mg/kg)>沙井子闸(3 500 mg/kg)>排咸闸(2 375 mg/kg)>马圈进水闸(1 525 mg/kg)>刘岗庄闸(425 mg/kg)>赵连庄闸(175 mg/kg)>南岸进水闸(100 mg/kg)>大港农场闸(75 mg/kg), 整体呈现出水库下游采样点>水库上游采样点的规律。

Na^+ 和 Cl^- 是参与水岩作用的主要离子; Na^+ 和 Cl^- 的最大释放量分别为 7 597.25 和 11 097.00 mg/kg。在库水和沉积物相互作用中各采样点的 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 发生着不同程度的增加或减少, Cl^- 均有所升高, HCO_3^- 略有所降低。除 HCO_3^- 和 Ca^{2+} 外, 其他离子的变化均呈现水库下游采样点>水库上游采样点的规律。

水文地球化学作用中水库上游的赵连庄闸、大港农场闸、刘岗庄闸在水-沉积物相互作用后水化学类型由 Cl-Na 型改变为 Cl-Na-Ca 型, 其他采样点水化学类型试验前后没有发生改变, 仍为 Cl-Na 型。

库水和沉积物在水文地球化学过程中, 沉积物中的总盐分发生了释放, 盐分释放过程中各离子的变化与沉积物、库水中各离子的质量浓度差有关, 沉积物中含量较高的离子与库水混合后会释放到水体中, 而沉积物本含量很低的离子与库水混合后被吸附到沉积物中, 造成库水离子含量的降低。

参考文献:

- [1] 裴李豪, 姜翠玲, 张鹏. 江苏沿海平原拟建水库咸化趋势分析[J]. 四川环境, 2016, 35(4): 55-58. DOI: 10.3969/j.issn.1001-3644.2016.04.011.
- [2] 郭思琪, 郭宝顺, 秦华联. 北大港水库分库后的水质咸化风险研究[J]. 海河水利, 2017(1): 21-24. DOI: 10.3969/j.issn.1004-7328.2017.01.006.
- [3] MAO X, CHEN F, QIWEN Y U , et al. 3-D Stratification modelling for water desalination in a polder reservoir[C]// Estuaries and Coasts II. Zhejiang Institute of Hydraulics & Estuary, Hangzhou, 310020, China, 2003.
- [4] LI S L, QIU J, YANG Z F, et al. A projects portfolio selection for water security addressing future increasing water demand and salinity intrusion in Zhuhai City, coastal China[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2021, 242(2): 1038-1046. DOI: 10.1016/j.jconhyd.2021.103846.
- [5] LI W J, WANG J G, ZHU C, et al. Numerical simulation study on salt release across the sediment-water interface at low-permeability area[J]. Water, 2019, 11(12): 2503. DOI: 10.3390/w11122503.
- [6] 胡鹏, 刘春光, 孙红文, 等. 北大港水库底泥盐分释放规律研究[J]. 环境科学与技术, 2013, 36(S1): 69-73.
- [7] NAZARI-SHARABIAN M, TAHERIYOUN M. Climate change impact on water quality in the integrated Mahabad Dam watershed-reservoir system[J]. Journal of Hydro-environment Research, 2022, 40: 28-37. DOI: 10.1016/j.jher.2021.12.001.
- [8] HAN L, LI Y M, ZOU Y F, et al. Relationship between lake salinity and the climatic gradient in north-eastern China and its implications for studying climate change[J]. Science of the Total Environment, 2022, 805: 1540-1543. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.150403.
- [9] SITHARAM T G, KOLATHAYAR S. Challenges and opportunities for coastal reservoir development in India[J]. Sustainable Water Resource Development Using Coastal Reservoirs, 2020: 185-197. DOI: 10.1016/B978-0-12-818002-0.00010-1.
- [10] LASSITER A. Rising seas, changing salt lines, and drinking water salinization[J]. Curr Opin Environ Sustain, 2021, 50: 208-214. DOI: 10.1016/j.cosust.2021.04.009.
- [11] KUAN W K, XIN P, JIN G Q, et al. Combined effect of tides and varying inland groundwater input on flow and salinity distribution in unconfined coastal aquifers[J]. Water Resour Res, 2019, 55(11): 8864-8880. DOI: 10.1029/2018WR024492.
- [12] MO Y, JIN G, ZHANG C, et al. Combined effect of inland groundwater input and tides on flow and salinization in the coastal reservoir and adjacent aquifer[J]. Journal of Hydrology, 2021, 600(6): 1265-1275. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2021.126575.
- [13] CARDONA A, CARRILLO-RIVERA J J, HUIZAR-LVAREZ R, et al. Salinization in coastal aquifers of arid zones: an example from Santo Domingo, Baja

- California Sur, Mexico[J]. *Environmental Geology*, 2004, 45(3): 350-366. DOI: 10.1007/s00254-003-0874-2.
- [14] JALALI L, ZAREI M, GUTIERREZ F. Salinization of reservoirs in regions with exposed evaporites. The Unique Case of Upper Gotvand Dam, Iran[J]. *Water Research*, 2019, 157(15): 587-599. DOI: 10.1016/j.watres.2019.04.015.
- [15] TIAN W, LIU X M, WANG K W, et al. Estimation of reservoir evaporation losses for China[J]. *Journal Of Hydrology*, 2021, 596: 126-142. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2021.126142.
- [16] ZHAO G, GAO H. Towards global hydrological drought monitoring using remotely sensed reservoir surface area[J]. *Geophysical Research Letters*, 2019, 46(22): 13027-13035. DOI: 10.1029/2019GL085345.
- [17] 赵文玉, 王启山, 吴国平, 等. 引黄水在北大港水库蓄存期水质咸化的研究[J]. *水科学进展*, 2005(6): 763-766. DOI: 10.3321/j.issn:1001-6791.2005.06.001.
- [18] 李海明, 陈健健, 李银, 等. 北大港水库水-土界面盐分释放规律[J]. *南水北调与水利科技*, 2014, 12(3): 47-50. DOI: 10.13476/j.cnki.nsbdk.2014.03.010.
- [19] 姜翠玲, 裴海峰. 北塘水库底泥盐分释放的影响因子研究[J]. *环境科学与技术*, 2007, 30(10): 1-4. DOI: 10.3969/j.issn.1003-6504.2007.10.001.
- [20] 彭焱梅, 姜翠玲, 朱立琴, 等. 天津市滨海新区拟建水库水质咸化风险试验研究[J]. *水电能源科学*, 2013, 31(3): 31-33.
- [21] LIU H, GAO Z, LI J. Inclusion of slow infiltration in determining the influence time of saline sediments on reservoir water[J]. *Journal of Hydrology*, 2021, 603 (1): 126853. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2021.126853.
- [22] 高增文, 李宇浩, 赵全升, 等. 海湾水库沉积物对水体咸化影响的时间尺度[J]. *水科学进展*, 2015, 26(2): 221-226. DOI: 10.14042/j.cnki.32.1309.2015.
- 02.009.
- [23] 赵玉明. 北大港水库水质管理运行问题的研究[D]. 天津: 天津大学, 2004. DOI: 10.7666/d.y850309.
- [24] 朱慧芳. 北大港水库水质安全研究[D]. 天津: 天津大学, 2009. DOI: 10.7666/d.y1676587. DOI: 10.7666/d.y1676587
- [25] 杨卫东, 程红, 朱庆川. 北大港水库蓄水水质的影响因素及水质改善措施[J]. *现代农业科技*, 2013(24): 230-231. DOI: 10.3969/j.issn.1007-5739.2013.24.148.
- [26] 中国林业科学研究院林业研究所森林土壤研究室. 森林土壤颗粒组成(机械组成)的测定[M]. 行业标准-林业. 1999: 11P.; A4.
- [27] 邢立亭, 王立艳, 李常锁, 等. 地下淡水驱替咸水过程中水文地球化学作用的试验研究[J]. *华东师范大学学报(自然科学版)*, 2015(4): 132-143. DOI: 10.1029/2001WR000262.
- [28] 刘茜. 咸淡水过渡带水-岩相互作用研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2007. DOI: 10.7666/d.y1070704.
- [29] 林玉桓. 地下咸水越流补给深层淡水的水-岩相互作用[D]. 天津: 天津科技大学, 2018.
- [30] PIPER A M. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses[J]. *Neurochemistry International*, 1984, 6(1): 27-39. DOI: 10.1016/0197-0186(84)90023-8.
- [31] AWALEH M O, BAUDRON P, SOUBANEH Y D, et al. Recharge, groundwater flow pattern and contamination processes in an arid volcanic area: Insights from isotopic and geochemical tracers (Bara aquifer system, Republic of Djibouti)[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2017, 175: 82-98. DOI: 10.1016/j.gexplo.2017.01.005.
- [32] 高宗军, 陈晨. 基于库尔洛夫式和舒卡列夫分类原则的水化学分类表示方法[J]. *地下水*, 2018, 40(4): 6-11. DOI: 10.3969/j.issn.1004-1184.2018.04.002.

Variations in hydrochemical during the process of sediment salt release in coastal reservoirs

WU Jianru^{1,2,3}, LI Haiming^{1,2,3}, LI Mengdi^{1,2,3}, XIAO Han⁴

(1. Laboratory of Coastal Groundwater Utilization & Protection, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China; 2. Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300453, China; 3. Key Laboratory of Marine Resource Chemistry and Food Technology (TUST), Ministry of Education, Tianjin 300457, China; 4. Chinese Academy of Environmental Sciences, State Key Laboratory of Groundwater Pollution Simulation and Control for Environmental Protection, Beijing, 100012, China)

Abstract: Completion of the Binhai Reservoir may experience serious salinization or sudden brackishness, thus affecting the normal water supply function. The research on reservoir water salinization mainly focuses on total salinity, chloride ion, or other single indicators, but the release of sediment salt is a complex process. In fact, during the hydrogeochemical process of sediments and reservoir water, various ions may change to different degrees, and the changes of ions will affect the TDS content, which in turn affects the salinity content of the reservoir water. Therefore, the research on the regularity of salt release also needs to carry out a full analysis of ion indicators, to provide theoretical support for the hydrogeochemical interactions between sediments and reservoir water.

Taking Beidagang Reservoir as the research area, through the method of combining field sampling and batch experiment, the change law of salinity and main ion indexes after the mixing of coastal reservoir water and sediment is analyzed to explore reservoir water and sediment. The hydrogeochemical interaction between the objects reveal the mechanism of reservoir salinization. Ilation condition of reservoir water and sediment, the water chemical indexes can quickly reach equilibrium. The TDS mass concentration of each sampling point increased rapidly at first, and the salt release reached equilibrium after 30 s. Na^+ and Cl^- were the main ions involved in water-rock interaction; the maximum release amounts of Na^+ and Cl^- were 7 597.25 mg/kg, 11 097.00 mg/kg. The Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , SO_4^{2-} of each sampling point increased or decreased in different degrees in the sediment-reservoir water interaction. Cl^- was increased, HCO_3^- decreased slightly. Except for HCO_3^- and Ca^{2+} , the changes of other ions showed the rule of sampling points in the downstream of the reservoir > sampling points in the upstream of the reservoir. During the hydrogeochemical process of sediment-reservoir water, the total salt in the sediment was released, and the changes of each ion in the process of salt release were related to the mass concentration difference of each ion in the sediment and the reservoir water. After mixing with the reservoir water, it will be released into the water, and the ions with very low content in the sediment will be adsorbed into the sediment after mixing with the reservoir water, resulting in the reduction of the ion content in the reservoir water.

It can be seen from the experiment that the release of salt from sediments can lead to an increase in the salinity of the reservoir water, resulting in the salinization of the reservoir. In the process of salinization of the reservoir water, Na^+ , and Cl^- are the main ions involved in water-rock interaction. The change in salinity showed the rule of sampling points downstream of the reservoir > sampling points upstream of the reservoir.

Key words: Beidagang Reservoir; sediment; salt release; water salinization; hydrogeochemistry