PERIMENT & TECHNOLOGY

莱州湾东南岸海水入侵区地下水中若干离子的主成分分析

# 郭笃发

(山东师范大学 地理系 山东 济南 250014)

摘要:运用主成分分析方法探讨了海水入侵对莱州湾东南岸地下水地球化学特征的影响。分析结果表明,第一主分量是海水入侵强度的量度,K\*、Na\*、Mg<sup>2+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Cl<sup>-</sup>的正向负荷量大,它们的增加意味着海水入侵的加剧,这间接表明可以用以上指标监测地下水的海水入侵。第二主分量是在第一主分量表示的海水入侵强度大致相同的情况下,可逆反应 CaCO<sub>3</sub> + CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O  $\rightleftharpoons$ Ca<sup>2+</sup> + HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>进行情况的量度。Ca<sup>2+</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、pH 在第二主分量上的负荷量最大,说明水中溶解的 CO<sub>2</sub>显著影响这三者的数值。Ca<sup>2+</sup>与 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>负荷量的符号相反,说明两者在含量上是相互消长的。以相关系数为基础作聚类分析,K\*、Na\*、Mg<sup>2+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Cl<sup>-</sup>明显地聚为一组,而后三项指标之间的距离较大,并与上述 Cl<sup>-</sup> – K\*组也保持较远的距离。

关键词 海水入侵 地下水 注成分分析 水文地球化学特征 莱州湾 中图分类号 :P332.7 文献标识码 :A 文章编号 :1000 – 3096(2004)09 – 0006 – 04

海水入侵是山东省近 20 多年来在沿海地区普遍 发生,并造成严重危害的一类灾害。海水入侵尽管在 世界各沿海国家均有发现11,但以山东省沿海地区海 水入侵为罕见。山东省海水入侵从上世纪 70 年代末 发现以来,以十分惊人的速度急剧扩展。特别是莱州 湾东南沿岸地区,海水入侵已形成相当严重的灾情, 成为海水入侵灾害突发的一个严重地区 [2]。 正因为 如此,研究者对该地区的海水入侵进行过一些有关 水文地球化学方面的研究工作,积累了较丰富的资 料<sup>[3~10]</sup>。探讨了海水入侵地下含水层后与岩石发生的 离子交换的特点以及在多孔介质中运移弥散行为的 模型 [12~15]。但以往对海水入侵的研究多侧重于单个 离子含量的直接测定和定性描述 而对各离子之间关 系的定量分析少见报道。作者主要采用主成分分析的 方法 从海水入侵区的多个离子中构建一个或少数几 个综合指标 以探讨海水入侵对该地区地下水地球化 学特征的影响。

#### 1 观测井布置及数据的测定与整理

山东省莱州湾东南沿岸地区位于北纬 36°45'~ 37°47', 东经 118°15'~120°45', 其范围为沿莱州湾海 岸成半环状分布的区域,西起淄脉沟,东至黄水河,南 以广饶—寿光—寒亭—宋庄—明村—门村—夏邱— 张星—石良一线为界。海岸线长约 320 km,东西长约 200 km,南北宽 20~50 km,总面积 8 400 km<sup>2</sup>。本研究 设置 57 眼观测井,分布在 4 条大致垂直于海岸线的

6

剖面线上,它们分别是龙口剖面(20眼井)菜州剖面
 (21眼井)寿光剖面(7眼井)昌邑剖面(9眼井)图
 1),各观测井从地下咸水区经过渡带到淡水区。地下



图 1 海水入侵监测剖面位置



收稿日期:2003 - 12 - 11;修回日期:2004 - 04 - 20 基金项目:国家自然科学基金资助项目(40171037) 作者简介:郭笃发(1963 - ),男,山东省乐陵市人,副教授, 沈阳农业大学博士生,主要从事农业生态研究,E - mail: guodufa@sohu.com ★ 实验与技术 ★ EXPERIMENT & TECHNOLOGY

水的分析项目有:K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、SO4<sup>2-</sup>、Cl<sup>-</sup>、 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、<sub>p</sub>H,测定方法如下:

Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> EDTA 络合滴定法。 K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup> :火焰光度计法。 SO4<sup>2-</sup> :自动分析仪分析。 表 1 57 个地下水样各指标的均值、标准差及变异系数

Tab.1 The average , standard and coefficient of variation of items in the groundwater

指标	K *	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	$M g^{2+}$	HCO <sub>3</sub>	$SO_4^2$	Cl-	含盐量	pН
平均值( <sub>µg/ g</sub> )	46.51	2476.11	486.04	379.74	235.22	626.45	5262.58	9512.65	7.76
标准差	175.52	7986.13	597.20	1173.02	140.69	1675.12	15226.22	26.41	0.35
变异系数	3.77	3.23	1.23	3.09	0.60	2.67	2.89	2.78	0.05

最大的是 K<sup>+</sup>,其次为 Na<sup>+</sup>,而 HCO₃<sup>-</sup>的空间变异相对 较小 <sub>p</sub>H 的空间变异最小。

原始数据用标准差标准化处理后,列出矩阵,用 统计软件 SPSS 进行主成分分析。

### 2 各指标的相关矩阵

57 眼观测井各指标相关矩阵(表 2)所揭示的各 离子之间相关性的规律,有些已被人们所认识,如, Cl<sup>-</sup>与含盐量之间呈极显著正相关,使得 Cl<sup>-</sup>常常代替

表 2 各指标相关系数矩阵

Tab.2 Correlation matrix of items in the groundwater

含盐量作为海水入侵的监测指标  $^{11}$ , 其他离子如 K<sup>+</sup>、 Na<sup>+</sup>、 Mg<sup>2+</sup>和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>均与地下水含盐量呈极显著正相 关,并且 K<sup>+</sup>、 Na<sup>+</sup>、 Mg<sup>2+</sup>、 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、 Cl<sup>-</sup>相互之间的正相关 性也都达到了极显著水平, 意味着对这些离子来说, 海水入侵陆地地下水后,海水与地下水的机械混合是 主要的,海水得到稀释,其离子浓度随稀释程度成正 比例变化。而 Ca<sup>2+</sup>、 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>与含盐量之间的相关程度 要低得多,这说明海水入侵后,Ca<sup>2+</sup>、 HCO<sub>3</sub>-变化并非 主要是由于海淡水的机械混合所致,应该还有其他影

			-						
	K +	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	$M g^{2+}$	HCO <sub>3</sub>	$SO_4^2$	Cl-	含盐量	$_{\rm pH}$
K <sup>+</sup>	1.000	0.978	0.162	0.957	0.280	0.959	0.968	0.969	-0.223
Na <sup>+</sup>	0.978	1.000	0.282	0.992	0.205	0.987	0.998	0.998	-0.266
Ca <sup>2+</sup>	0.162	0.282	1.000	0.272	-0.172	0.318	0.335	0.333	-0.358
$M g^{2+}$	0.957	0.992	0.272	1.000	0.183	0.984	0.992	0.992	- 0.292
HCO <sub>3</sub>	0.280	0.205	-0.172	0.183	1.000	0.266	0.180	0.194	0.265
$SO_4^2$	0.959	0.987	0.318	0.984	0.266	1.000	0.988	0.990	-0.274
Cl-	0.968	0.998	0.335	0.992	0.180	0.988	1.000	1.000	-0.291
含盐量	0.969	0.998	0.333	0.992	0.194	0.990	1.000	1.000	-0.287
$_{\mathrm{pH}}$	-0.223	-0.266	-0.358	-0.292	0.265	-0.274	-0.291	-0.287	1.000

响机制。

## 3 海水入侵地下水水文地球化学过程 的分辨

从前 2 个主分量(表 3) 看出,其累计贡献率达 85.02%,因此,可以用前 2 个主分量对海水入侵陆地 地下水的水文地球化学过程进行评价。

表 3 列出了前 2 个主分量的权系数及其主要指标 组合 从水文地球化学出发 可以分别赋予物理意义。

第一主分量的物理意义是海水入侵程度的量

度。K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、SO4<sup>2-</sup>、Cl<sup>-</sup>的正相负荷量很大(表 3),表示这些离子含量越高,海水入侵作用越强。意味 着这些离子是表征海水入侵、地下水咸化的离子。

在所研究的 3 种阴离子中, Cl<sup>-</sup>的权系数最大, SO<sub>4</sub><sup>2</sup>-次之, HCO<sub>3</sub>-最小。因为氯盐的溶解度 > 硫酸 盐 > 重碳酸盐,所以当有海水入侵时,随着地下水矿 化度的提高,HCO<sub>3</sub>-首先形成沉淀,而 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Cl<sup>-</sup>仍然 处于溶解状态;当矿化度特别高时, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>也形成沉 淀,此时只有 Cl<sup>-</sup>处于溶解状态。在本研究中, Cl<sup>-</sup>在卤 水中的重量占总盐分的 50%以上。在海水入侵过渡

7



表 3 主分量分析

Tab.3 Principal component analysis

主分量	$Z_1$	$Z_2$		
K *	0.969	0.155		
Na <sup>+</sup>	0.995	$4.647 \times 10^{-2}$		
Ca <sup>2+</sup>	0.343	-0.637		
$M g^{2 +}$	0.989	-0.637		
HCO <sub>3</sub>	0.223	0.746		
$SO_4^2$	0.992	$5.578 \times 10^{-2}$		
Cl-	0.997	$-1.328 \times 10^{-3}$		
含盐量	0.998	$8.535 \times 10^{-3}$		
$_{\rm pH}$	-0.326	0.711		
特征值	6.154	1.498		
贡献率(%)	68.38	16.64		
累计贡献率( % )	68.38	85.02		

带,SO4<sup>2-</sup>与 CI<sup>-</sup>一样,都属于优势离子,尽管 SO4<sup>2-</sup>权 系数小于 CI<sup>-</sup>,但权系数比较接近,而 HCO3<sup>-</sup>的权系 数则小得多。

在所研究的阳离子中, 权系数 Na<sup>+</sup> > K<sup>+</sup> > Mg<sup>2+</sup>。水中 Na \*含量较 K \*大得多 ,一方面地壳中 Na \* 比 K \*含量丰富得多,另一方面 K \*是生物所必需的营 养元素,它被吸收的量远远超过 Na +,并且被粘土矿 物吸附得也更牢固。因此,虽然钠盐的溶解度较钾盐 小,但 Na +在海水入侵后都远较 K +含量高。MgCO3 溶 解过程与 CaCO,完全相同,但 MgCO,溶解度显著高于 CaCO3 ,MgCO3 的溶度积(25℃时,2.6×10<sup>-5</sup>)是 CaCO3 (25℃时 8.7×10<sup>-7</sup>)的 30 倍。正因为如此 随着矿化 度高的海水入侵地下水,Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>随之增加(如前所 述,它们与地下水矿化度呈显著正相关),Ca<sup>2+</sup>首先 形成 CaCO<sub>3</sub> 从溶液中析出, Mg<sup>2+</sup>仍然处于溶解状态, 从而导致 Mg<sup>2+</sup>含量与地下水矿化度呈极显著正相关 (相关系数为 0.992), 而 Ca<sup>2+</sup>与含盐量间的相关系数 仅为 0.333, 虽达到显著性相关, 但数值要小得多。从 原始数据也可以看出,在地下水矿化度较低的情况 下 Ca<sup>2+</sup>浓度显著大于 Mg<sup>2+</sup>,但在昌邑剖面的卤水中, Mg<sup>2</sup> \*浓度反而超过 Ca<sup>2</sup> \*浓度。

第二主分量是在第一主分量所代表的海水入侵 强度大体一致的情况下,可逆反应 CaCO<sub>3</sub> + CO<sub>2</sub> +  $H_2O \rightleftharpoons Ca^{2+}$  + HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的进行情况。该反应进行的程度 和方向主要由地下水中溶解的 CO<sub>2</sub> 多少决定,从而导 致在该主分量上 Ca<sup>2+</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、pH 的权系数较其他离 子大得多。

由表 3 可以看出 ,HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Ca<sup>2</sup>\*和 pH 的权系数分 别为 0.746、-0.637 和 0.711 ,都较大,但前两者的符 号相反。说明它们两者之间在地下水中的伴生关系 上,是相互"排斥"的,即一种离子的含量增高,必然在 统计上伴随另一种离子含量的降低。根据质量作用定 律,在 CaCO<sub>3</sub> + CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O⇒Ca<sup>2+</sup> + HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>中,当地 下水中 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>增加,必然使地下水中的 Ca<sup>2+</sup>与之形 成难溶于水的 CaCO<sub>3</sub>,从而使地下水中的 Ca<sup>2+</sup>浓度减 少。反之亦然。但由相关矩阵看出,两者之间的反相关 关系并未达到显著性水平,这可能是由于各观测井的 环境条件不同,地下水中溶解的 CO<sub>2</sub>数量不同所致。

以表 2 的相关系数矩阵为基础,用最短距离法对 9 个指标的相似程度进行聚类,获得了图 2 所示的聚 类图。由聚类图可以看出,K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Cl<sup>-</sup> 以很小的距离明显地聚为一组,因为它们随着海水入 侵程度的增强,地下水矿化度的增加,这些离子也成 正比例地增加。而 Ca<sup>2+</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、pH 则不同,它们受地 下水矿化度的影响很小,主要由水中 CO<sub>2</sub> 浓度所控 制,所以它们与 Cl<sup>-</sup> – K<sup>+</sup>组的距离较远,并且它们互 相之间的距离也很大。HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 与 Ca<sup>2+</sup>之间的距离大, 是因为它们可形成 CaCO<sub>3</sub>,一方浓度增大,必然使另 一方浓度减小,两者呈反相关关系。



图 2 莱洲湾沿岸地下水各指标的最短距离法聚类图

Fig.2 Clustering of various indexes in undergroundwater in Laizhou Bay

#### 4 结论

海水入侵强度可以用第一主分量来表示,海水 入侵导致 K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Cl<sup>-</sup>增加,从而使该主 分量的得分增加,并且以上离子间以及与矿化度之间 都呈极显著正相关,说明其中任一离子可以大致表示 海水入侵程度。比如 Cl<sup>-</sup>含量目前就被许多研究者用 作评价海水入侵强度的指标。第二主分量是在第一主 分量表示的海水入侵强度大致相同的情况下,显示反 应 CaCO<sub>3</sub> + CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O $\rightleftharpoons$ Ca<sup>2+</sup> + HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 进行的情况。 该反应受地下水中溶解的 CO<sub>2</sub> 所制约,Ca<sup>2+</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、 pH 的权系数最大,说明地下水中溶解的 CO<sub>2</sub>强烈的 影响这三项指标。由于 Ca<sup>2+</sup>与 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 能形成难溶于 水的 CaCO<sub>3</sub>,所以 Ca<sup>2+</sup>与 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>在地下水中具有相互

# 文验与技术 文论 文字 文

消长趋势。以相关系数作聚类分析 ,K <sup>+</sup>、Na <sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Cl <sup>-</sup>明显地聚为一组 ,而 Ca<sup>2+</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、pH 相互 之间距离较大 ,并与 Cl <sup>-</sup> – K <sup>+</sup>组保持较大的距离。

参考文献:

- [1] 李国敏 陈崇希.海水入侵研究现状与展望[J]. 地学 前缘,1996 3(1-2):161-168.
- [2] 杨明华,文力.山东沿海地区海水入侵防治[J].生态 学杂志,1994,13(4):13-18.
- [3] 姜爰霞 /李道高. 莱州湾南岸滨海平原咸水入侵区浅 层地下水水化学特征[J]. 海洋学报,1997,19(4): 142-147.
- [4] 孟广兰 韩有松,王少青.莱州湾南岸海水入侵类型 及分区[J].黄渤海海洋,1997,15(2):25-32.
- [5] 薛禹群,吴吉春,谢春红,等.莱州湾沿岸海水入侵与 咸水入侵研究[J].科学通报,1997 A2(22)2360-2368.
- [6] Xue Yuqun, Wu Jichun. Seawater intrusion in the coastal area of Laizhou Bay, China: 1 Distribution of sea – water intrusion and its Hydrochemical characteristics[J]. Ground Water, 1993, 31(4):532 – 537.
- [7] Wu Jichun, Xue Yuqun. Seawater intrusion in the coastal areal of Laizhou Bay, China: 2 Seawater instrusion moni – oring[J]. Ground Water, 1993, 31(5):740 – 746.
- [8] 庄振业、刘冬雁、杨鸣,等.莱州湾沿岸平原海水入侵 灾害的发展过程[J].青岛海洋大学学报,1999,29

(1):141 - 147.

- [9] 吴吉春,薛禹群,刘培民,等.龙口-莱州地区海水入 侵的发展与水化学特征[J].南京大学学报,1994,30 (1):98-110.
- [10] 章光新,邓伟, 40立芝,龙口市海水入侵动态系统分析与防治对策[J].环境污染与防治,2001,23(6): 317-319.
- [11] 李富林,张保祥.水化学与电法在海水入侵监测中的 应用[J].物探与化探,1999,22(5)376-379.
- [12] 吴吉春,薛禹春,张志辉.海水入侵含水层水—岩间 阳离子交换实验研究[J].南京大学学报,1996,32 (1):71-76.
- [13] Hyyakom P S, Anderson P F, Meroer J W, et al. Sea water intrusion in aquifers:development and testing of a three dimensional finite element model[J]. Water Resour Res. 1987, 23(2):293 – 312.
- [14] Reilly T E, Page R H. Quantitative analysis of saltwater freshwater relationships in groundwater system —a his – torical perpective[J]. J Hydrology, 1985, 80:125 – 160.
- [15] Galeati G, Gambolati G, Neunan S P. Goupled and partially coupled Eulerian – Lagrangian mldel of freshwater – saltwater mixing[J]. Water Resour Res. 1992, 28(1): 149 – 165.
- [16] 赵建.海水入侵水化学指标及侵染程度评价研究 [J].地理科学,1998,18(1):16-24.

# Principal component analysis on the ious in the groundwater intrusion area of Laizhou Bay coast

Guo Du – fa

(Goegraphy Department, Shandong Normal University, Jinan 250014, China)

Received: Dec., 11, 2003

Key words: seawater intrusion; groundwater; principal component analysis; hydrogeochemical characteristics; Laizhou Bay

**Abstract** : This paper studied the effect of seawater intrusion on the ion hydrogeochemical characteristics of groundwater on the southeast coast of Laizhou Bay through pricipal component analysis. The conclusions as follows. The first principal component represents the intensity of seawater intrusion ints groundwater on southeast coast of Laizhou Bay. K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and Cl<sup>-</sup> had higher positive loading than other ions, that is, the increase of these irons suggests seawater intrusion into on groundwater is worsening. Correlation coefficients between these irons or between each of the irons and salt concentration of groundwater are very significant. The second component stands for the condition of the reversible reaction  $CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons Ca^{2+} + HCO_3^{-}$ . The reaction is controlled by  $CO_2$  concentration in the groundwater.  $Ca^{2+}$ ,  $HCO_3^{-}$ and pH had higher loading, which suggest that  $CO_2$  significantly affects these values.  $Ca^{2+}$  had negtive relation with  $HCO_3^{-}$ . Because of above characteristics, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and Cl<sup>-</sup> were naturally close to each other by clustering analysis of the correlation coefficient. But the distance between the ion and ion group is vary far.

(本文编辑:张培新)

9