浙江省灵江流域地表水化学特征及灌溉适宜性评价

周施阳[1]，向 翻[2]，袁东方[1]，姚飞延[1]，董好刚[1]，吴 鑫[1]，王震威[1]，李 振[1]

（1.中国地质调查局长沙自然资源综合调查中心，湖南 长沙 410600；2.中国地质调查局军民融合地质调查中心，四川 成都 611732）

摘　要：［目的］灵江是浙南诸河流域重要河流，在浙南一带具有典型性和代表性。分析灵江流域地表水体的水化学特征和演化机理及其灌溉适宜性，为该区域生态保护和高质量发展提供科学依据。［方法］综合利用数理统计、Piper 三线图、主成分分析和离子比等方法对流域地表水体进行水化学统计分析及成因判别；通过绘制 Wilcox 图和 USSL 图评估流域内地表水体灌溉适宜性。［结果］① 灵江流域地表水的化学类型在空间上具有分带性，从中上游（Ⅰ区）—下游温黄平原河网区（Ⅱ区）—台州湾入海口（Ⅲ区）水化学类型从 HCO_3-Ca 型向 Cl-Na 型过渡。② Ⅰ区地表水的化学特征主要受到岩石风化作用中的硅酸盐岩溶解影响，少量受碳酸盐岩溶解影响；Ⅱ区地表水的水化学特征主要受硅酸盐岩溶解影响，Ⅲ区地表水的化学特征主要受蒸发盐岩溶解影响。③ Ⅰ，Ⅱ区地表水的 K^+，Na^+ 主要来源于硅酸盐矿物溶解，Ca^{2+}，Mg^{2+}，HCO_3^-，SO_4^{-2} 主要受硅酸盐岩溶解，少量来源于碳酸盐岩的溶解。NO_3^- 则主要来源于人类活动。④ Ⅰ，Ⅱ区地表水适用于农业灌溉，Ⅲ区地表水灌溉适宜性较差，易引起盐碱害。［结论］灵江流域地表水体的水化学组分受天然溶解及人类活动共同影响，中上游和下游温黄平原河网区地表水适宜农业灌溉，台州湾入海口地表水易引起盐碱害，在制定农业灌溉及生态保护和高质量发展规划时应予以重视。

关键词：灵江流域；水化学特征；主成分分析；灌溉适宜性；地表水；浙江省

文献标识码：A　　**文章编号：**1000-288X(2024)01-0000-00　　**中图分类号：**P641.3

文献参数：周施阳，向翻，袁东方，等.浙江省灵江流域地表水化学特征及灌溉适宜性评价[J].水土保持通报，2024，44(1)：-. Zhou Shiyang, Xiang Fan, Yuan Dongfang, et al. Chemical characteristics of surface water and suitability assessment for irrigation in Lingjiang river basin in Southern Zhejiang Province [J]. Bulletin of Soil and Water Conservation, 2024, 44(1): -.

Chemical Characteristics of Surface Water and Suitability Assessment for Irrigation in Lingjiang River Basin in Southern Zhejiang Province

Zhou Shiyang[1], Xiang Fan[2], Yuan Dongfang[1],
Yao Feiyan[1], Dong Haogang[1], Wu Xin[1], Wang Zhenwei[1], Li Zhen[1]

(1.*Changsha Natural Resources Comprehensive Survey Center of China Geological Survey*, *Changsha*, *Hunan* 410600, *China*; 2.*Civil-Military Integrated Geological Survey Center of China Geological Survey*, *Chengdu*, *Sichuan* 611732, *China*)

Abstract: [Objective] Lingjiang River is an important river basin in Southern Zhejiang Province, which is typical and representative. The hydrochemical characteristics, evolutionary mechanism and irrigation suitability of surface water in Lingjiang River basin were analyzed in order to provide scientific basis for agricultural irrigation, ecological protection and high-quality development in this region. [Methods] Mathematical statistics, Piper three-line graphs, principal component analysis, and ion ratio were used to analyze the hydrochemical statistics and identify the causes of the surface water in the basin. The suitability of surface water for irrigation was evaluated by constructing Wilcox diagrams and USSL diagrams. [Results] ① The hydrochemical types of surface water in the Lingjiang Basin were spatially zoned, and the hydrochemical types from HCO_3-Ca type to Cl-Na type transitioned from the middle and upper reaches (zone Ⅰ) to the lower reaches of the Wenhuang Plain (zone Ⅱ) to the estuary of Taizhou Bay (zone Ⅲ). ② The hydrochemical char-

收稿日期：2023-07-22　　**修回日期：**2023-08-30

资助项目：中国地质调查局项目“浙南诸河流域地下水资源调查评价”(DD20211572，ZD20220215，DD20230507)。

第一作者：周施阳(1991—)，男(汉族)，广西壮族自治区桂林市人，学士，工程师，主要从事水文地质方面的工作。Email：944426438@qq.com。

通信作者：董好刚(1970—)，男(汉族)，山东省青州市人，硕士，高级工程师，主要从事水工环方面的研究工作。Email：645226820@qq.com。

acteristics of the surface water in zone Ⅰ were mainly affected by the dissolution of silicate rock during rock weathering, and were affected to a lesser extent by the dissolution of carbonate karst. The hydrochemical characteristics of surface water in zone Ⅱ were mainly affected by the dissolution of silicate rock. The hydrochemical characteristics of surface water in zone Ⅲ were mainly affected by the dissolution of evaporative salt rocks. ③ The K^+ and Na^+ of the surface water in zones Ⅰ and Ⅱ were mainly from the dissolution of silicate minerals. Ca^{2+}, Mg^{2+}, HCO_3^-, and SO_4^{2-} mainly resulted from the dissolution of silicate rock, and a small amount resulted from the dissolution of carbonate rock, NO_3^- was mainly derived from human activities. ④ The surface water in zones Ⅰ and Ⅱ was suitable for agricultural irrigation, while the surface water in zone Ⅲ was poorly suited for irrigation, and could easily cause saline-alkali damage. [Conclusion] The hydrochemical components of surface water in Lingjiang River basin were affected by natural dissolution and human activities. The surface water in the river network area of the middle and upper reaches and lower reaches of the Wenhuang Plain is suitable for agricultural irrigation, while the surface water in the estuary of Taizhou Bay is prone to saline-alkali damage. Attention should be paid to the planning of agricultural irrigation and ecological protection and high-quality development.

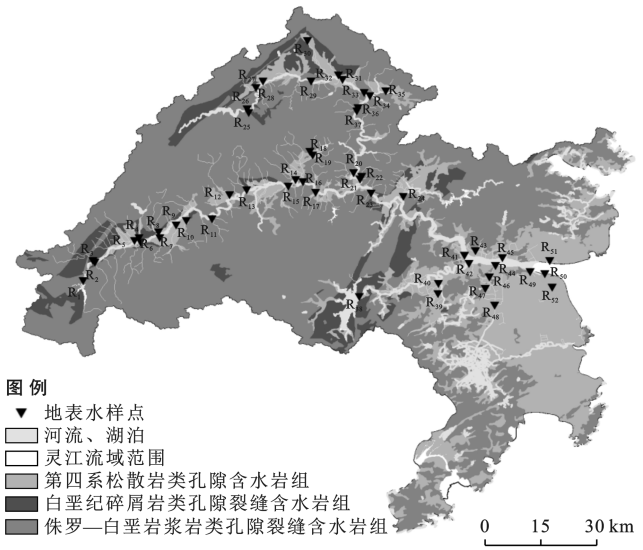
Keywords: Lingjiang River; hydrochemical characteristics; principal component analysis; irrigation applicability; surface water; Zhejiang Province

河流系统是连接海洋、陆地和大气之间生物地球化学循环的重要纽带[1]。河水的水化特征能够表征水岩作用、气候变化、人类活动等重要信息[2]。水体中的水化学组分还可能导致水环境问题,影响当地居民日常生活[3]。水体中的离子对植物生长意义重大[4],采用水质较差的水体灌溉,会抑制植物生长、破坏土壤团聚体结构或通透性[5]。

近年来,学者们对不同河流开展了广泛的水化学研究,在水化学成因、空间变化规律及影响因素等方面取得了一系列成果。陈静生等[6-8]分别对长江、黄河及珠江三大水系进行研究,认为水化学中的主要离子受碳酸盐岩风化作用影响,其次黄河与珠江还分别受到了溶质蒸发结晶及海盐沉降影响;马冰洁等[9]对中国跨境河流的水化学特征及其控制因素进行了研究,认为河水离子主要受岩石风化及人类活动影响。Chen Lu 等[10]通过对吐鲁番盆地水化学特征研究,得出水化学组分特征受碳酸盐岩与蒸发盐岩溶解影响,伴随有蒸发浓缩和离子交换,且灌溉时碳酸盐岩的溶解会导致地下水盐渍化。以上研究表明,通过对流域水化学特征及灌溉适宜性方面的研究,有助于揭示流域内水化学演化过程,在合理开发利用水资源方面有着重要意义。灵江是浙江八大水系之一,地处东南沿海浙江东南部的台州市境内。灵江流域一带经济发达、人口密集、人类活动频繁,其水化学演化过程复杂。浙江河流多具源短流急、自成体系、独流入海的特点。灵江是浙南诸河流域的重要河流,在浙南一带具有典型性和代表性。流域内上游发育有天台盆地、仙居盆地,下游有温黄平原,是流域内主要的人类聚集区及工农业区。同时,灵江感潮河段水情况受上游洪水和河口潮水共同影响[11]。前人在灵江流域内的研究主要集中在温黄平原地面沉降、地表水水质及应急水源地等方面[12-13],而对地表水的化学特征及灌溉适宜性评价方面的研究较少。本文通过对灵江流域地表水化学特征进行分析,揭示流域内地表水水化学演化过程及成因机理,并对其灌溉适宜性进行评价,以期为流域内生态环境保护和高质量发展共同富裕示范区提供基础数据支撑。

1 研究区水文地质概况

灵江流域位于浙江省台州市境内(图1),属东南沿海流域中浙南诸河流域水系,流域范围为120.23°—121.73°E,28.04°—29.31°N,发源于仙居县与缙云县交界的括苍山脉西部天堂尖,独流入海,汇入东海台州湾。灵江干流长209 km,流域面积8 610 km^2,其支流分别为始丰溪、永安溪、永宁江。该流域属于亚热带季风性气候,中低山丘陵地貌,多年平均气温15～18 ℃,年降水量为1 400～1 800 mm,多年平均蒸发量介于910～1 100 mm,河床比降大,河道多卵石急滩,为山溪性河流,雨季水流湍急,水位猛涨,枯水期水流量小[14]。流域内出露岩性主要由侏罗纪流纹质熔结凝灰岩、白垩纪岩浆岩及红层碎屑岩、第四系组成[14-15],地下水类型主要为基岩裂隙水与松散岩类孔隙水。基岩裂隙水主要分布在流域西、北部,赋存于侏罗至白垩火山岩及碎屑岩中。松散岩类孔隙水主要分布在山区沟谷及平原区。其中山区沟谷中的孔隙水主要沿河谷两侧呈条带状展布,赋存于砂砾石中,透水性好,水量丰富,含水层常具二元结构特征;而平原区的孔隙水则主要分布在表层,地下水埋深浅,主要赋存于淤泥质亚黏土夹粉细砂,透水性差,水量贫乏,水质以微咸水为主。



注：图中 R_{1-52} 为 52 个地表水样点编号。下同。

图 1　灵江流域水文地质及采样点分布

Fig.1　Hydrogeology and distribution of water samples in Lingjiang River catchments

2　样品采集与测试

灵江流域共采集地表水样品 52 组，采样时间为 2021 年 8 月，样品测试结果可代表流域内丰水期的水质特征。由于上游多为山丘区，下游为经济发达、人口密集的温黄平原区，采样点多分布在灵江上游支流（永安溪、始丰溪、永宁江）汇入口、人类活动频繁区、温黄平原内塘河网及入海口一带（图 1）。通过有机玻璃贝勒管对地表水体进行样品采集，水样体积为 1.5 L。地表水样采自水面以下 0.2 m，取样前均用待测水样润洗取样瓶 3 次，通过便携式多参数测试仪（哈纳 HI98194，意大利）测试水样温度（T）、pH 值、电导率（EC）、溶解性总固体（TDS）、溶解氧（DO）等参数，待各项指标稳定后取样。取样时将水样灌入 3 瓶 550 ml 聚乙烯瓶中至无气泡为止，其中 1 瓶样品用 0.45 μm 过滤膜过滤后加入 1∶1 硝酸，至水样 pH 值<2，水样放置在 4 ℃冰箱中保存待测，于 24 h 内运往实验室。样品水质分析在自然资源部武汉矿产资源监督检测中心进行测试。溶解性总固体（TDS）采用重量法，阳离子中 K^+，Na^+，Ca^{2+}，Mg^{2+} 的含量采用电感耦合等离子体发射光谱仪（ICAP7400）检测，阴离子中 Cl^-，SO_4^{2-}，HCO_3^-，NO_3^- 的含量采用离子色谱仪（930 Compact IC Flex）检测，pH 值采用酸度计测定。地表水样品的采集与测试均严格按照《地下水质分析方法》（DZ/T 0064-2021）[16] 相关规定进行。

本研究综合利用数理统计、聚类分析、主成分分析和离子比等方法对灵江流域地表水实验数据进行分析。通过 ArcGIS 10.7 绘制采样图，Excel 2010 对数据进行处理，SPSS 2022 进行了统计分析，Origin 2022 软件完成相关制图。

通过水质指数法，根据美国农业部 USSL 图及 Wilcox 图对流域内地表水体进行灌溉适宜性评价，其中钠百分含量（SC）、钠吸附比（SAR）表征碱害，电导率（EC）表征盐害。公式分别为：

$$SC=\frac{C_{Na^+}+C_{K^+}}{C_{Na^+}+C_{K^+}+2\times C_{Ca^{2+}}+2\times C_{Mg^{2+}}}\times 100\% \tag{1}$$

$$SAR=\frac{C_{Na^+}+C_{K^+}}{\sqrt{C_{Ca^{2+}}+C_{Mg^{2+}}}} \tag{2}$$

式中：SC 为钠百分含量（%）；C_{Na^+}，C_{K^+}，$C_{Ca^{2+}}$，$c_{Mg^{2+}}$ 分别表示 Na^+，K^+，Ca^{2+}，Mg^{2+} 的摩尔浓度（mmol/L）；SAR 为钠吸附比。

3　结果与分析

3.1　灵江流域地表水的化学特征

3.1.1　灵江流域地表水化学特征描述性统计分析

对研究区水样水化学参数及主量元素浓度统计分析（表 1），灵江流域地表水体 pH 值范围在 6.33～9.04，平均值为 7.10，整体上为中性偏弱碱性水。溶解性总固体（TDS）值范围在 31.30～13 800.00 mg/L，平均值为 379.24，变异系数为 5.03，属强变异。地表水体中阳离子各组分含量表现为：$Ca^{2+}>Mg^{2+}>Na^+>K^+$，阴离子表现为：$Cl^->HCO_3^->SO_4^{2-}>NO_3^-$，各离子除 HCO_3^- 外，其余离子变异系数强，尤以 K^+，Na^+，Mg^{2+}，Cl^-，SO_4^{2-} 为甚，Ca^{2+}，NO_3^- 次之。

表 1　水化学参数统计

Table 1　Statistics of hydrochemical parameters of surface water

项 目	pH 值	主量元素浓度/(mg·L^{-1})								
		TDS	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	NO_3^-
最小值	6.33	31.30	0.01	0.01	2.90	0.39	0.67	3.23	15.00	0.05
最大值	9.04	13 800.00	179.00	4 600.00	204.00	592.00	7 220.00	984.00	206.00	9.09
平均值	7.10	379.24	6.95	106.94	17.42	14.65	158.92	32.86	51.48	3.18
标准差	0.48	1 905.85	24.74	637.58	28.36	81.90	1 001.01	135.93	33.98	2.79
变异系数	0.07	5.03	3.56	5.96	1.63	5.59	6.30	4.14	0.66	0.88

3.1.2 灵江流域地表水化学特征聚类分析 鉴于水化学参数统计结果，对地表水样主要阴、阳离子进行 Q 型聚类分析(图 2)。结果显示，灵江流域地表水样品聚类后可分为 5 类。一类为 R_1—R_{43} 样品(不含 R_{41})；二类为 R_{45}—R_{51}(不含 R_{50})；R_{41}，R_{50}，R_{52} 三者各自为一类。结合样品分布的地理位置，R_{41} 位于灵江下游主河道，R_{50}，R_{52} 位于灵江入海口台州湾一带，且水化学离子含量中 Na^+(平均值 1 709.33 mg/L)，Cl^-(平均值 2 637.33 mg/L)及 TDS(平均值 5 187.67 mg/L)含量明显偏高，且均受到一定程度河口潮水的影响[11]，故将其三者合为一类。综合考虑流域上中下游的下垫面情况、人类活动及潮汐影响等因素，将灵江流域地表水分为 3 个区域，即 R_1—R_{43} 对应的中上游为Ⅰ区，R_{45}—R_{51} 对应的灵江流域下游入海口一带的河网地表水为Ⅱ区，R_{41}，R_{50}，R_{52} 对应的台州湾水体为Ⅲ区。

将 3 个分区的地表水体水化学特征分别统计(表 2)，在Ⅰ，Ⅱ区的地表水主要离子成分中，NO_3^- 变异系数值分别为 0.80，0.87，变异程度强，其余组分变异程度均较弱；在Ⅲ区中 TDS，K^+，Na^+，Ca^{2+}，Mg^{2+}，Cl^-，SO_4^{2-}，NO_3^- 均为强变异。从Ⅰ—Ⅲ区的水化学组分来看，各离子平均浓度依次上升，即Ⅰ区＜Ⅱ区＜Ⅲ区。

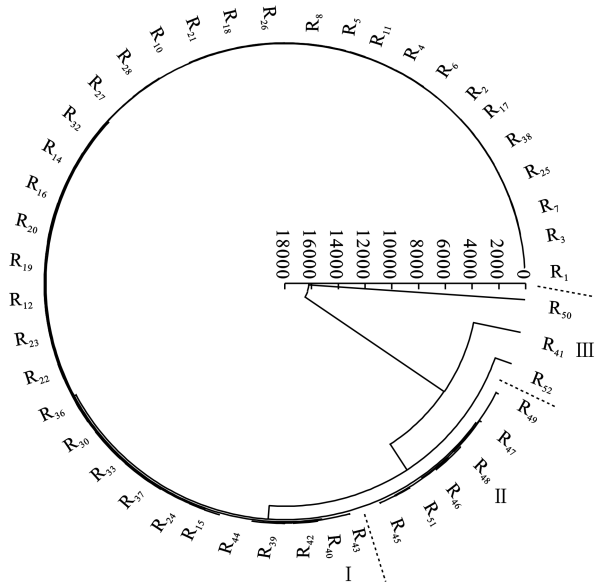


图 2 灵江流域地表水体聚类分析结果

Fig.2 Cluster analysis diagram of surface water samples in Lingjiang River basin

表 2 灵江流域不同区段地表水水化学参数统计

Table 2 Statistics of hydrochemical parameters of surface water in different sections in Lingjiang River basin

项目		pH 值	主量元素浓度/(mg·L^{-1})								
			TDS	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	NO_3^-
Ⅰ	最小值	6.33	31.30	0.01	0.01	2.90	0.39	0.67	3.23	15.00	0.05
	最大值	9.04	122.00	4.65	10.50	28.70	3.06	8.60	22.80	105.00	9.09
	平均值	6.96	66.41	2.45	5.43	10.34	1.37	3.43	7.89	39.83	3.35
	标准差	0.39	21.77	1.08	2.51	4.85	0.66	2.12	3.61	16.31	2.69
	变异系数	0.06	0.33	0.44	0.46	0.47	0.48	0.62	0.46	0.41	0.80
Ⅱ	最小值	7.54	157.00	3.39	15.10	20.00	4.23	15.80	20.00	82.00	0.10
	最大值	7.84	338.00	12.00	72.40	45.40	10.40	63.90	65.40	131.00	8.30
	平均值	7.68	217.00	5.79	33.25	29.78	7.34	34.05	34.60	98.12	3.37
	标准差	0.11	66.94	3.20	21.65	10.50	2.66	22.28	18.17	19.13	2.93
	变异系数	0.01	0.31	0.55	0.65	0.35	0.36	0.65	0.53	0.20	0.87
Ⅲ	最小值	8.01	553.00	10.00	173.00	21.60	27.10	208.00	54.50	63.40	0.10
	最大值	8.05	13 800.00	179.00	4 600.00	204.00	592.00	7 220.00	984.00	206.00	7.32
	平均值	8.02	5 187.67	73.67	1 709.33	94.20	219.50	2 637.33	387.17	125.13	4.74
	标准差	0.02	7 465.73	91.88	2 505.04	96.72	322.65	3 971.10	518.01	73.20	4.03
	变异系数	0.00	1.44	1.25	1.47	1.03	1.47	1.51	1.34	0.58	0.85

基于聚类分析结果，绘制灵江流域地表水体 Piper[17]三线图(图 3)，Ⅰ区水化学类型主要为 HCO_3-Ca 型，Ⅱ区主要为 HCO_3-Ca 型及 Cl-Na 型，Ⅲ区主要为 Cl-Na 型。地表水水化学类型在空间上具有分带性，从灵江中上游(Ⅰ区)—灵江下游温黄平原河网区(Ⅱ区)—台州湾入海口(Ⅲ区)水化学类型从 HCO_3-Ca·Na型向 Cl-Na 型过渡。

3.1.3 灵江流域地表水化学特征的主成分分析 通常用主成分分析(PCA)来判别水化学组分中离子的主要来源[18]。对水体中的 K^+，Na^+，Ca^{2+}，Mg^{2+} 等 10 个水化学指标进行主成分分析，提取了 3 个公共因子(表 3)，且 KMO＝0.675，累计百分比为 95.23%，表明这 3 个主成分能反映水化学样品中的基本信息。其中 TDS，K^+，Na^+，Ca^{2+}，Mg^{2+}，Cl^-、SO_4^{2-} 为第一主成分，所占比例为 72.42%，表明该主分离子主要受自然因素影响；pH 值，HCO_3^- 为第二主成分，所占比

例为 13.30%，表明 pH 值，HCO_3^- 与其他离子来源不同，主要受自然因素中的碳酸盐岩溶解影响；NO_3^- 为第三主成分，所占比例为 9.51%，表明离子来源主要受人类活动影响[18]。

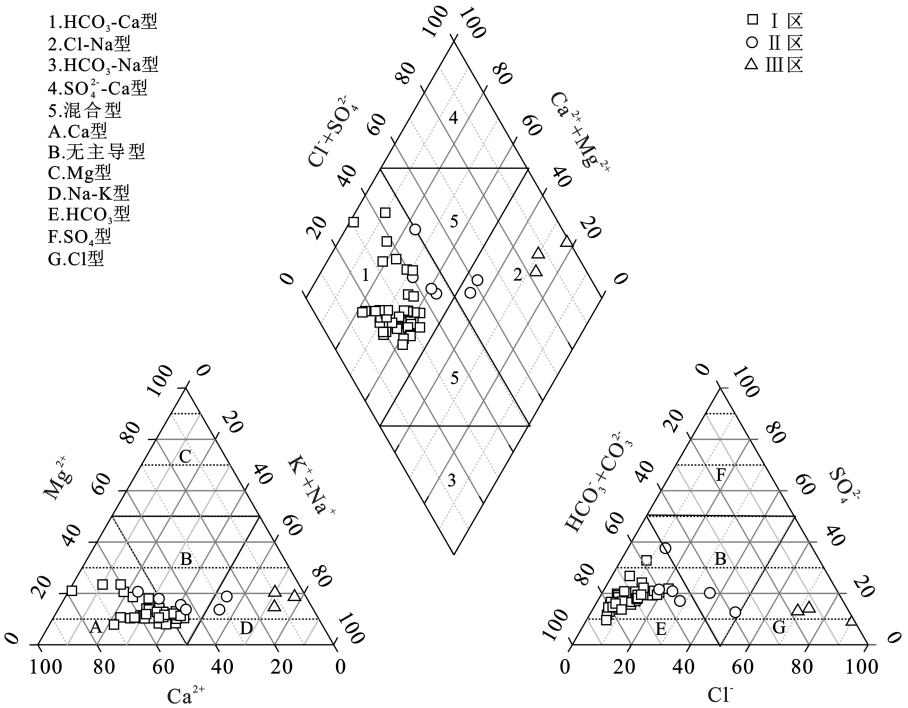


图 3　灵江流域地表水 Piper 三线图

Fig.3　Piper diagram of hydrochemical of surface water in Lingjiang River basin

表 3　灵江流域水样品中主要离子成分分析及方差累积量

Table 3　Principal component analysis of major ions and cumulative variance of water samples in Lingjiang River basin

变量	pH 值	主量元素主成分分析结果									特征值	方差百分比/%	累积百分比/%
		TDS	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	NO_3^-			
第 1 因子	0.41	0.99	0.99	0.99	0.98	0.99	0.99	1.00	0.42	0.23	7.24	72.42	72.42
第 2 因子	0.74	−0.13	−0.07	−0.14	0.13	−0.14	−0.15	−0.08	0.79	−0.23	1.33	13.30	85.72
第 3 因子	0.23	−0.05	−0.05	−0.05	−0.02	−0.05	−0.05	−0.04	0.02	0.94	0.95	9.51	95.23

注：提取方法：主成分分析法。

3.2　灵江流域地表水化学演化特征

3.2.1　自然因素影响　通过 Gibbs[19] 图可以直观地反映自然水体中各离子的来源与变化趋势，主要可分为蒸发结晶、岩石风化及大气降雨三大类。由图 4 可知，灵江流域Ⅰ，Ⅱ区段地表水体均落在岩石风化区，表明该区域内地表水体水化学特征主要受到岩石风化作用影响；而Ⅲ区段地表水体落在蒸发浓缩区域，表明该区域水体主要受蒸发浓缩作用影响。

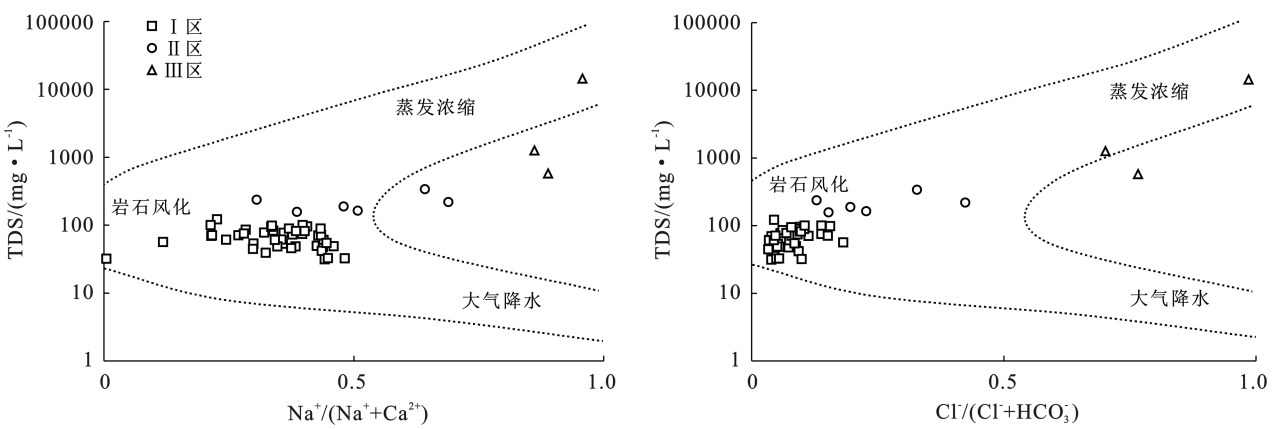
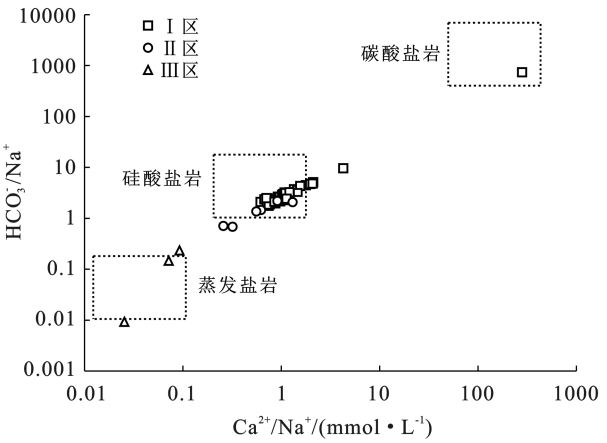


图 4　灵江流域不同区段地表水 Gibbs 图

Fig.4　Gibbs diagram of different cluster diving in Lingjiang River basin

天然水体中可溶性离子主要来源于岩石(蒸发盐岩、碳酸盐岩、硅酸盐岩)风化和大气降水[18]，Na^+，K^+主要来自于硅酸盐岩或蒸发盐岩的溶解；Ca^{2+}，Mg^{2+}可能来源于硅酸盐、碳酸盐或蒸发岩的溶解；Cl^-，SO_4^{2-} 主要来源于蒸发盐岩的溶解；HCO_3^- 则主要来源于碳酸盐岩溶解[20]。通常在水岩作用下水体会产生新的离子组分比，通过对水化学样品中离子间的比值可以反映研究区水体的溶滤作用。

不同的岩性端元对比常用来分析不同岩性风化对水溶质的影响[21]，而钠校正物质的量比法可消除稀释作用的影响，可用于判断水溶质的主要离子来源[22]。图 5 表明，Ⅰ区样品点主要落在硅酸盐岩端，少量落在碳酸盐岩端，说明Ⅰ区地表水体中主要离子来源于硅酸盐岩溶解，少量来自于碳酸盐岩溶解；Ⅱ区样品主要落在硅酸盐岩端，说明Ⅱ区地表水体中的主要离子来源于硅酸盐岩溶解；Ⅲ区样品点主要落在蒸发盐岩端，说明Ⅲ区地表水体中主要离子来源于蒸发盐岩溶解。



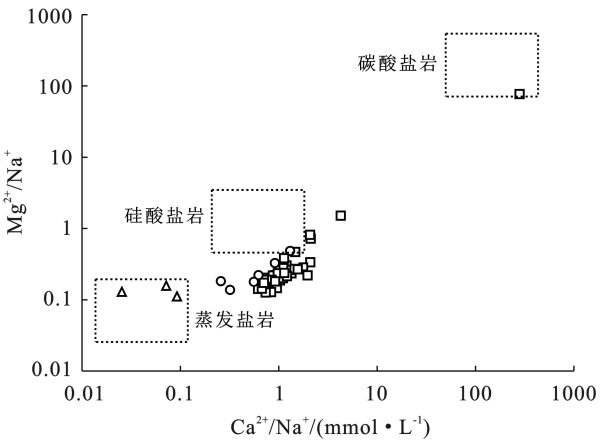


图 5 灵江流域地表水体 Mg^{2+}/Na^+ 与 Ca^{2+}/Na^+，$HCO_3^-/Na+$ 与 Ca^{2+}/Na^+ 关系

Fig.5 Mg^{2+}/Na^+ and Ca^{2+}/Na^+, HCO_3^-/Na^+ and Ca^{2+}/Na^+ for the source region in Lingjiang River basin

通过($K^+ + Na^+$)与 Cl^- 毫克当量的比值来判别水体中 K^+，Na^+ 与 Cl^- 的来源是否受到硅酸盐岩溶解的影响。由图 6a 可知，Ⅰ，Ⅱ区水体样品点主要分布在左下角，表明离子浓度相对较低，且主要落在 1∶1等值线上方，Cl^- 的不能够完全平衡水化学组分中的 K^+，Na^+，表明该区域水体水化学组分中的 K^+，Na^+ 主要来源于硅酸盐矿物溶解，可能还存在阳离子交换作用；Ⅲ区水化学样品均落在 1∶1 等值线附近，表明Ⅲ区水化学样品中其 K^+，Na^+ 受蒸发岩溶解影响较大。

($Ca^{2+} + Mg^{2+}$)与($HCO_3^- + SO_4^{2-}$)的离子比以及($Ca^{2+} + Mg^{2+}$)与 HCO_3^- 的比值可以进一步了解水体中的 Ca^{2+}，Mg^{2+}，HCO_3^-，SO_4^{2-} 的主要来源。在图 6b、图 6c 中，灵江流域地表水化学样品大部分均落在 1∶1 等量线附近，表明流域内水体水化学特征主要受硅酸盐岩和碳酸盐岩的溶解影响。在Ⅲ区中，水化学样品点均落在等量线上方且偏离较大，同时有往上偏移的趋势，表明该区域水化学特征还受到蒸发盐岩溶解影响。($Cl^- + SO_4^{2-}$)与 HCO_3^- 的离子比(图 6d)可以反应碳酸盐岩与蒸发盐岩的溶解情况。Ⅰ区中水化学样品主要落在 1∶1 等量线附近且偏下，表明该区域水体水化学特征收到一定程度碳酸盐岩溶解影响，蒸发盐岩溶解甚微。Ⅱ区样品点则主要集中在 1∶1 等量线附近，表明该区域水化学特征受碳酸盐岩及蒸发盐岩溶解影响较小，进一步说明该区主要受硅酸盐岩溶解影响；Ⅲ区水化学样品则主要落在等量线上方且偏离较远，表明该区水化学特征主要受到蒸发盐岩溶解影响。

3.2.2 *地表水离子的相关性分析* 相关性大的离子通常具有相同的来源或经过了相同的化学反应过程。整体而言，在水化学参数的相关性分析中(图 7)，TDS，K^+，Na^+，Ca^{2+}，Mg^{2+}，Cl^-，SO_4^{2-} 相关性较强，与前文主成分分析结果一致，表明研究区水化学组分主要来自于硅酸盐岩溶解。但在流域不同区段也显示出不同特征。在Ⅰ区中(图 7a)，HCO_3^- 与 TDS，K^+，Na^+，Ca^{2+}，Mg^{2+}，Cl^-，SO_4^{2-} 相关性强，NO_3^- 与其他离子无明显相关性，表明Ⅰ区水化学组分主要受硅酸盐岩溶解影响；Ⅱ区(图 7b)中，NO_3^- 则与 K^+，Na^+ 的相关性强，表明该区 NO_3^-，K^+，Na^+ 受到了人类活动影响，体现在Ⅱ区 K^+，Na^+ 变异系数较Ⅰ区强(表 2)；Ⅲ区中(图 7c) HCO_3^- 与 NO_3^- 表现出负相关性，且各自与其他离子相关性弱，表明随着河流水岩作用的时间增加，下游一带伴随着少量的碳酸盐岩溶解，同时受到一定程度的人类活动影响。

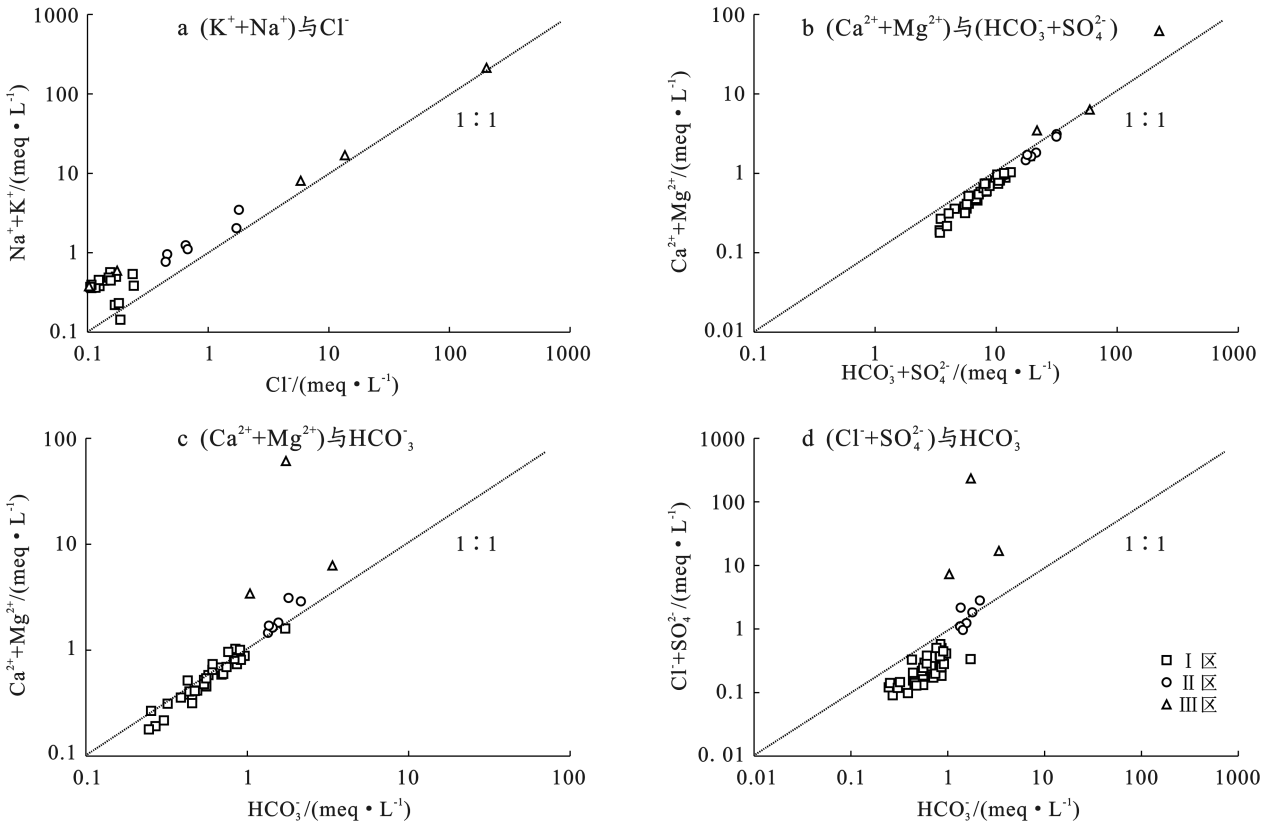


图 6　灵江流域水化学主要离子比例关系

Fig.6　Relationship between the rate of the selected ions of water chemistry in Lingjiang River basin

3.2.3　*人类活动影响*　人类活动影响着地表水的水化学组分特征,主要体现在 SO_4^{2-},NO_3^-,Cl^- 和 Na^+ 等离子组分及含量方面[23]。Cl^-,NO_3^- 和 Na^+ 则受到农业活动、生活污水等的影响[24],SO_4^{2-} 主要来源于大气沉降、含硫矿物溶解、工业活动等[25]。前文水化学参数统计表明,NO_3^- 在整个灵江流域的变异系数较强(均在 0.80 及以上),且在主成分分析中为单独的影响因子。因此,通过(SO_4^{2-}/Ca^{2+})与(NO_3^-/Ca^{2+})的比值关系可以反映人类活动对水化学成分的影响方式[25]。当样品落在(NO_3^-/Ca^{2+})/(SO_4^{2-}/Ca^{2+})=1 线上方时,即 NO_3^-/Ca^{2+} 比值大于 SO_4^{2-}/Ca^{2+} 的比值,表明水化学组分主要受农业活动及生活污水排放的影响,反之则主要受工矿活动的影响[25]。由图 8 可知,流域内水化学样品几乎落在 1∶1 等量线下方,表明流域内水体主要受工况活动的影响,且自Ⅰ区至Ⅲ区(即灵江流域的上游到下游)水体中主要离子受工矿活动影响逐渐增强。这可能与Ⅱ,Ⅲ区段位于灵江流域中下游出海口一带(是温黄平原的核心地带),经济发达、工厂众多有关。同时,灵江是浙江重要的航道之一,在中下游一带造船业发达。这些工矿活动一定程度上影响着该区段水体水化学组分。

结合聚类分析后水化学描述性统计及相关性分析结果,针对流域内变异系数强的 Cl^-,NO_3^- 和 Na^+ 绘制了离子空间分布特征图(图 9)。由图 9 可知,Cl^- 在上游一带浓度较低,高浓度区主要集中在灵江入海口台州湾一带(Ⅲ区),在Ⅰ,Ⅱ区离子浓度低,表明Cl^- 在流域内受人类活动影响较小,在下游台州湾一带受潮汐影响大,导致 Cl^- 浓度升高;NO_3^- 浓度高值点主要分布在流域的平原盆地的工矿区。在天台盆地,NO_3^- 浓度高值点在盆地北部(R_{30})的白鹤镇,其该点上游主要为机械制造及袜业厂。在仙居盆地 NO_3^- 浓度高值点集中在盆地东侧边缘白水洋镇一带(R_{16}—R_{19}),该区域塑料产业发达。温黄平原 NO_3^- 浓度高值点主要集中在黄岩区一带(R_{39}—R_{44}),该区域塑料业与设备制造业发达。以上表明,流域内的 NO_3^- 受到工况活动影响大,进一步佐证了前文流域内水体主要受工况活动影响这一观点;Na^+ 浓度高值点则零星分布在盆地的人口密集区(如仙居县城的点 R_{12},天台县城的点 R_{32} 等)以及河流入海口的台州湾一带,表明水化学组分中的 Na^+ 含量受一定程度的人类活动影响且下游入海口一带受潮汐影响较大。

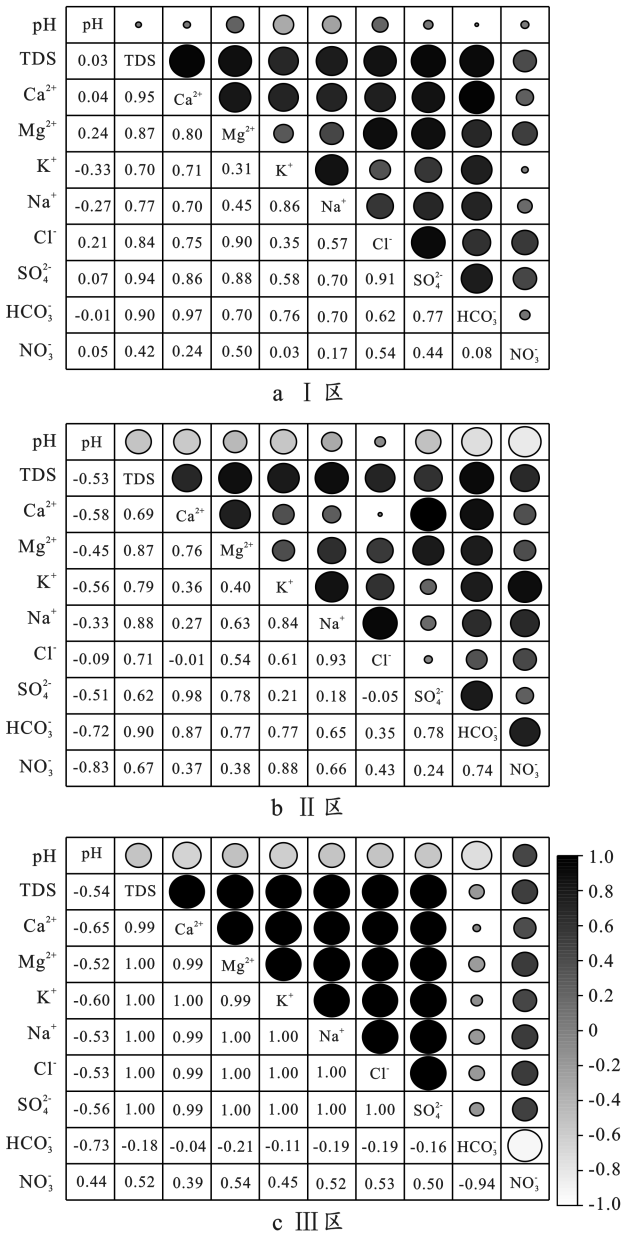


图 7 灵江流域水化学参数的相关矩阵

Fig.7 Correlation matrix of water chemical parameters in Lingjiang River basin

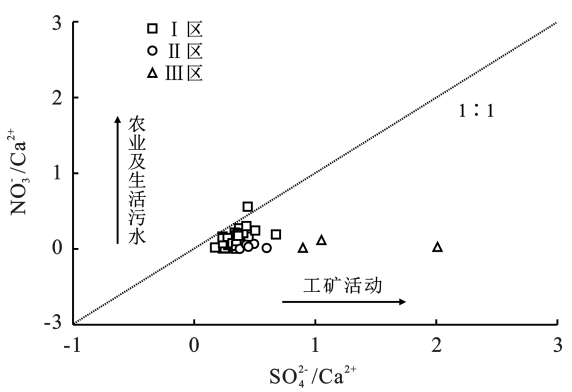


图 8 灵江流域水样品中(NO_3^-/Ca^{2+})与(SO_4^{2-}/Ca^{2+})比值

Fig.8 Relationship between rate of(NO_3^-/Ca^{2+}) and (SO_4^{2-}/Ca^{2+}) of water samples in Lingjiang River basin

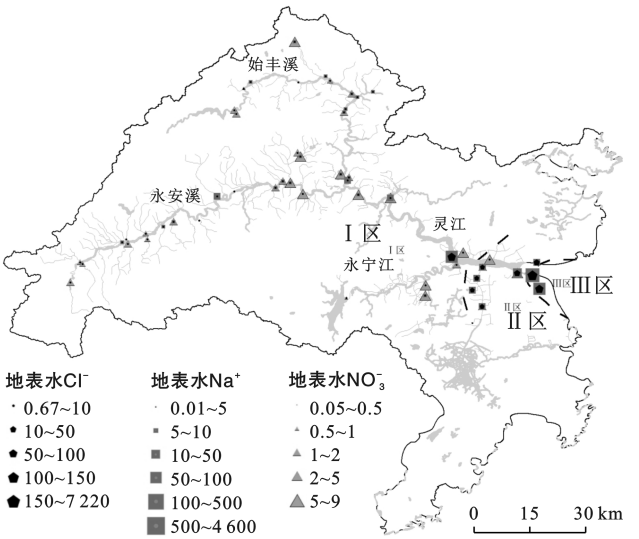


图 9 灵江流域地表水离子空间分布特征

Fig.9 Spatial distribution characteristics of suiface water ions in Lingjiang River basin

3.3 灌溉适宜性评价

台州市 2021 年生态环境状况公报显示，台州市实际耕地保有面积为 1 306.33 km^2，占整个流域面积的 15.17%。在同年的水资源公报中，农田灌溉用水量为 6.14×10^8 m^3，占全市用水量的 44.00%，每 1 km^2 平均用水量为 5.34×10^5 m^3。以上表明，农田灌溉用水是流域用水量的重要组成部分，开展流域内水体灌溉适宜性评价具有重要意义。

地表水中的各项水化学指标对于植物生长具有重要作用。盐碱害指标能判别灌溉水是否对农作物生长产生影响[26]，灌溉水质标准见表 4。

灵江流域不同区段水体灌溉适宜性指标见表 5，流域内水体钠吸附比(SAR)由Ⅰ区至Ⅲ区逐渐增大，表明阳离子交替吸附作用逐渐增强，进一步证明了前文提及的存在阳离子交换这一观点。其中Ⅰ区钠吸附比(SAR)为 0.002～0.867 之间，平均值 0.535，Ⅱ区为 0.767～2.879 之间，平均值 1.618，均远小于 10，具有较低的 SAR 值，表明两段区域水体中阳离子交换作用较弱，对农作物无危害；Ⅲ区钠吸附比(SAR)较高，在 69.970～77.460 之间，平均值 73.493，远大于 26，表明该区域水体阳离子交换作用强，且对农作物危害大，不适宜灌溉。钠百分含量(SC)与电导率(EC)在流域水体中均表现为由Ⅰ区至Ⅲ区逐渐升高。其中钠百分含量(SC)在Ⅰ—Ⅱ区表现为适宜灌溉类型，Ⅲ区则表现为不确定性；电导率(EC)在Ⅰ区表现为适宜灌溉，Ⅱ区表现为允许灌溉，Ⅲ区 EC 均值远远大于 2 250 μs/cm，为不适宜灌溉。

利用钠百分含量(SC)、钠吸附比(SAR)及电导

率(EC)绘制 USSL 与 Wilcox 图。在 USSL 图中,可将灌溉水分为 16 个类别,结果显示(图 10a):Ⅰ,Ⅱ区水化学样品分别落在 C_1S_1 区、C_2S_1 区,分别属于低盐渍化低程度碱害和中等盐渍化低程度碱害类;Ⅲ区则分散在 C_3S_1 区、C_4S_3 区、C_4S_4 区,属于高盐渍化低程度碱害类和高盐渍化高程度碱害类。

表 4　灵江流域灌溉水质分级标准[27]

Table 4　Irrigation water quality classification standard in Lingjiang River basin

参数	分级标准		参数	分级标准		参数	分级标准	
EC/($\mu s \cdot cm^{-1}$)	<250	适宜(C_1)	SAR	<10	非常适宜(S_1)	SC/%	<20	非常适宜
	250～750	允许的(C_2)		10～18	适宜(S_2)		20～40	适 宜
	750～2 250	不确定(C_3)		18～26	允许的(S_3)		40～60	允许的
	>2 250	不适宜(C_4)		>26	不适宜(S_4)		60～80	不确定
							>80	不适宜

注:①C 代表盐化级别,S 代表碱化级别,1,2,3,4 分别代表低、中、高、极高;②EC 为电导率;SAR 为钠吸附比;SC 为钠百分含量。下同。

表 5　灵江流域不同区段水体灌溉适宜性指标

Table 5　Suitability indexes of water irrigation in different sections in Lingjiang River basin

水样	指标	SAR	SC/%	EC/($\mu s \cdot cm^{-1}$)
Ⅰ区	最小值	0.002	0.221	62.600
	最大值	0.867	44.196	244.000
	平均值	0.535	32.044	133.724
Ⅱ区	最小值	0.767	23.512	314.000
	最大值	2.879	54.528	676.000
	平均值	1.618	40.782	449.250
Ⅲ区	最小值	69.970	69.970	1 106.000
	最大值	77.460	77.460	27 600.000
	平均值	73.493	73.493	11 966.400

在 Wilcox 图中,将水质分为 5 个区[28],即水质优秀区、水质良好区、水质可接受区、水质保留区、水质不适宜区。当水化学样品落在水质优秀及良好区时,表明使用此类水灌溉时不存在盐害或碱害;当落在水质可接受区时,表明使用此类水灌溉时可能会有碱害危险,但风险较小,可通过采取措施预防碱害;当落在水质保留区时,表明该区的水用于灌溉时会有盐害和碱害的风险;水质不适宜区的水则不适宜灌溉,会产生严重的盐碱害。由 Wilcox 图(图 10b)可知:灵江流域Ⅰ,Ⅱ区的水化学样品均落在水质优秀区,说明该区类的水体适用于农业灌溉,不会产生盐碱害;Ⅲ区水化学样品则比较分散,其中 R_{41} 落在水质可接受区,采样点位于灵江下游的主河道,R_{52} 落在水质保留区,采样点位于台州湾滨海滩涂区,R_{50} 落在水质不适宜区,采样点位于灵江入海口一带,表明灵江流域由下游至入海口,水体的灌溉适宜性逐渐变差,盐碱化程度逐渐加深。整体而言,流域内地表水体灌溉适宜性为优秀,仅入海口一带灌溉适宜性差。结果与 2021 年台州生态环境公报的流域内地表水质量良好相符。

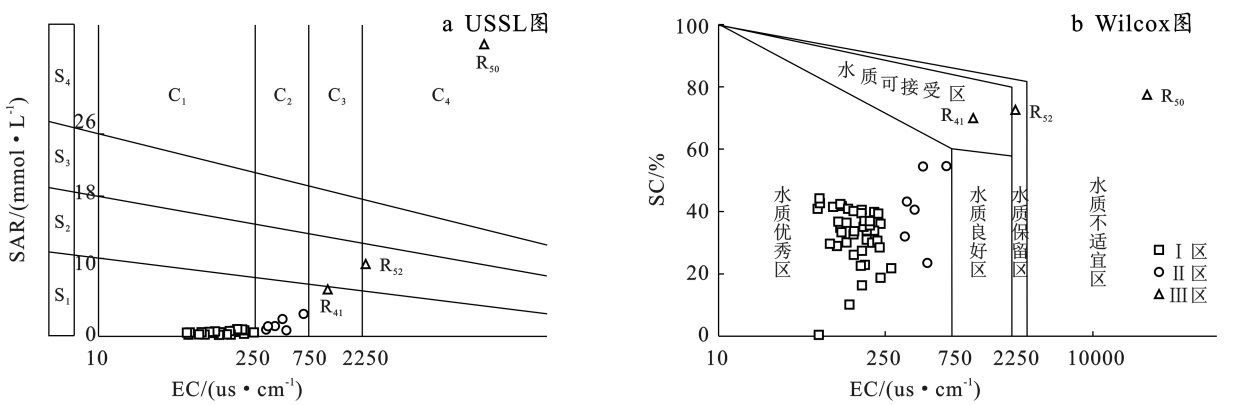


图 10　灵江流域水体灌溉适宜性评价图

Fig.10　Irrigation applicability of different water samples in Lingjiang River basin

4　结 论

(1) 灵江流域地表水水化学类型在空间上具有分带性,从灵江中上游(Ⅰ区)—灵江下游温黄平原河网区(Ⅱ区)—台州湾入海口(Ⅲ区)水化学类型从 HCO_3－Ca·Na 型向 Cl-Na 型过渡。

(2) 灵江流域地表水水化学组分受天然溶解及人类活动共同影响。灵江流域Ⅰ区段地表水体水化学特征主要受到岩石风化作用中的硅酸盐岩溶影响解,少量受碳酸盐岩溶解影响;Ⅱ区主要受硅酸盐岩溶解影响;Ⅲ区主要受蒸发盐岩溶解影响。其中Ⅰ,Ⅱ区 K^+,Na^+ 主要来源于硅酸盐矿物溶解,Ca^{2+},Mg^{2+},HCO_3^-,SO_4^{2-} 主要受硅酸盐岩溶解,少量来源于碳酸盐岩的溶解。NO_3^- 则主要来源于人类活动中的工矿活动。

(3) 灵江流域Ⅰ,Ⅱ区地表水体适用于农业灌溉,不会产生盐碱害;Ⅲ区地表水体的灌溉适宜性较差,易引起盐碱害。

[参 考 文 献]

[1] 尚雪雪,高坛光,姚檀栋.河流二氧化碳释放研究进展[J].冰川冻土,2023,45(2):395-408.
Shang Xuexue, Gao Tanguang, Yao Tandong. Research progress in riverine CO_2 emissions [J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 2023,45(2):395-408.

[2] 张鸿,周权平,姜月华,等.长江干流水化学成因与风化过程 CO_2 消耗通量解析[J].水文地质工程地质,2022,49(1):30-40.
Zhang Hong, Zhou Quanping, Jiang Yuehua, et al. Hydrochemical origins and weathering-controlled CO_2 consumption rates in the mainstream of the Yangtze River [J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2022, 49(1):30-40.

[3] 钟桥,肖雄,张赐成,等.湘江流域岳麓山周边地区地表水体水化学特征及灌溉适宜性[J].水土保持通报,2023,43(4):128-136.
Zhong Qiao, Xia Xiong, Zhang Cicheng, et al. Evaluation of water chemical characteristics and irrigation suitability of surface water around Yuelu Mountain in Xiangiiang River basin [J]. Bulletin of Soil and Water Conservation, 2023,43(4):128-136.

[4] Barbier-Brygoo H, Vinauger M, Colcombet J, et al. Anion channels in higher plants: Functional characterization, molecular structure and physiological role [J]. Biochimica et Biophysica Acta (BBA): Biomembranes, 2000,1465(1/2):199-218.

[5] Kumar M, Kumari K, Ramanathan A, et al. A comparative evaluation of groundwater suitability for irrigation and drinking purposes in two intensively cultivated districts of Punjab, India [J]. Environmental Geology, 2007,53(3):553-574.

[6] 陈静生,王飞越,夏星辉.长江水质地球化学[J].地学前缘,2006,13(1):74-85.
Chen Jingsheng, Wang Feiyue, Xia Xinghui. Geochemistry of water quality of the Yangtze River Basin [J]. Earth Science Frontiers, 2006,13(1):74-85.

[7] 陈静生,王飞越,何大伟.黄河水质地球化学[J].地学前缘,2006(1):58-73.
Chen Jingsheng, Wang Feiyue, He Dawei. Geochemistry of water quality of the Yellow River basin [J]. Earth Science Frontiers, 2006,13(1):58-73.

[8] 陈静生,何大伟.珠江水系河水主要离子化学特征及成因[J].北京大学学报(自然科学版),1999,35(6):61-68.
Chen Jingsheng, He Dawei. Chemical characteristics and origin of main ions in the river water of the Pearl River System [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 1999,35(6):61-68.

[9] 马冰洁,张全发,李思悦.中国跨境河流水化学特征及其控制因素[J].第四纪研究,2023,43(2):425-438.
Ma Bingjie, Zhang Quanfa, Li Siyue. Hydrochemical characteristics and controlling factors of trans-boundary rivers in China [J]. Quaternary Sciences, 2023,43(2): 425-438.

[10] Chen Lu, Wang Guangcai, Hu Fusheng, et al. Groundwater hydrochemistry and isotope geochemistry in the Turpan Basin, Northwestern China [J]. Journal of Arid Land, 2014,6(4):378-388.

[11] 吕小帅,沈小勤.椒(灵)江流域洪潮遭遇规律分析[J].水力发电,2022,48(7):13-15.
Lü Xiaoshuai, Shen Xiaoqin. Analysis for flood-tide encounter law in Jiao(ling)Jiang River Basin [J]. Water Power, 2022,48(7):13-15.

[12] 黎伟,陈远法,沈慧珍,等.浙江温黄平原地下水控采后地面沉降效应分析[J].资源调查与环境,2015,36(4):306-310.
Li Wei, Chen Yuanfa, Shen Huizhen, et al. Ground subsidence effects since groundwater exploitation restriction in Wenhuang plain [J]. Resources Survey and Environment, 2015,36(4):306-310.

[13] 逄勇,王瑶瑶,胡绮玉.浙江温黄平原典型河流水质改善方案研究[J].水资源保护,2016,32(2):100-105.
Pang Yong, Wang Yaoyao, Hu Qiyu. Research on water quality improvement scheme for a typical river in Wenhuang Plain in Zhejiang Province [J]. Water Resources Protection, 2016,32(2):100-105.

[14] 浙江省水文地质工程地质大队.仙居幅、临海幅 1:20 万区域水文地质普查报告[R].1984.
Zhejiang hydrogeology engineering geology brigade. Xianju area, Linhai area 1:200000 regional hydrogeological survey report [R].1984.

[15] 浙江省区调大队.仙居幅 1:20 万区域地质调查报告[R].杭州:浙江省国土资源厅,1978.
Zhejiang provincial transfer brigade. Xianju area 1:200

000 regional geological survey report [R]. Hangzhou, Zhejiang Provincial Department of Land and Resources, 1978.

[16] 地下水质分析方法:DZ/T 0064—2021 [S].北京:地质出版社,2021.
Methods for analysis of groundwater quality: DZ/T 0064.2—2021 [S]. Beijing: Geological Press, 2021.

[17] Piper A M. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses [J]. Transactions, American Geophysical Union, 1944,25(6):914.

[18] 刘敏,赵良元,李青云,等.长江源区主要河流水化学特征、主要离子来源[J].中国环境科学,2021,41(3):1243-1254.
Liu Min, Zhao Liangyuan, Li Qingyun, et al. Hydrochemical characteristics, main ion sources of main rivers in the source region of Yangtze River [J]. China Environmental Science, 2021,41(3):1243-1254.

[19] Gibbs R J. Mechanisms controlling world water chemistry [J]. Science, 1970,170(3962):1088-1090.

[20] 王慧玮,郭小娇,张千千,等.滹沱河流域地下水水化学特征演化及成因分析[J].环境化学,2021,40(12):3838-3845.
Wang Huiwei, Guo Xiaojiao, Zhang Qianqian, et al. Evolution of groundwater hydrochemical characteristics and origin analysis in Hutuo River Basin [J]. Environmental Chemistry, 2021,40(12):3838-3845.

[21] Zhu Bingqi, Wang Xunming, Rioual P. Multivariate indications between environment and ground water recharge in a sedimentary drainage basin in northwestern China [J]. Journal of Hydrology, 2017,549:92-113.

[22] Basak B, Alagha O. The chemical composition of rainwater over Büyükçekmece Lake, Istanbul [J]. Atmospheric Research, 2004,71(4):275-288.

[23] 刘海,宋阳,李迎春,等.长江流域安庆段浅层地下水水化学特征及控制因素[J/OL].环境科学. https://doi.org/10.13227/j.hjkx.202304087.
Liu Hai, Song Yang, Li Yingchun, et al. Hydrochemical Characteristics and Control Factors of Shallow Groundwater in Anqing Section of the Yangtze River Basin[J/OL]. Environmental Science. https://doi.org/10.13227/j.hjkx.202304087.

[24] 吕婕梅,安艳玲,吴起鑫,等.贵州清水江流域丰水期水化学特征及离子来源分析[J].环境科学,2015,36(5):1565-1572.
Lü Jiemei, An Yanling, Wu Qixin, et al. Hydrochemical characteristics and sources of Qingshuijiang River Basin at wet season in Guizhou Province [J]. Environmental Science, 2015,36(5):1565-1572.

[25] 刘景涛.珠江三角洲地区地下水化学演化机制及水质监测网络优化研究[D].陕西 西安:西北大学,2020.
Liu Jingtao. Hydrochemical Evolution Mechanism and Optimization of Monitoring Network For Groundwater in Pearl River Delta [D], Xi'an, Shaanxi: Northwest University,2020.

[26] 马莲净,赵宝峰,吕玉广,等.煤矿矿井水水化学形成作用与灌溉适宜性评价[J].环境化学,2023,42(11):1-10.
Ma Lianjing, Zhao Baofeng, Lyu Yuguang, et al. Hydrogeochemical processes and irrigation applicability of mine water in coal mine [J]. Environmental Chemistry, 2023.42(11):1-10.

[27] Şen Z. Practical and Applied Hydrogeology [M]. Elsevier, 2015.

[28] 季雨桐.沙柳河流域河水和地下水水化学特征及水质评价研究[D].青海 西宁:青海师范大学,2021.
Ji yutong. Study on hydrochemical characteristics and water quality evaluation of river water and groundwater in Shaliu river basin [D], Xining, Qinghai: Qinghai Normal University, 2021.