

黄河中下游过渡带浅层地下水水化学特征及演化规律分析

王广华^{1,2}, 王秀雅¹, 何正坤³, 刘旭阳¹, 田大永¹, 邓晓颖¹

(1. 河南省地质局生态环境地质服务中心; 2. 河南省自然资源科技创新中心(矿山开发利用与生态修复协同研究); 3. 四川发展环境科学技术研究院有限公司)

摘要:通过数理统计、Piper 图和 Schoeller 图等方法分析了黄河中下游过渡带(吉利—孟津段)浅层地下水水化学主要组分的分布特征、水化学类型及变化趋势,利用 Gibbs 模型、离子比值法和因子分析法揭示了其控制因素和主要来源,并结合剖面法验证了浅层地下水水化学演化规律。结果表明:黄河中下游过渡带浅层地下水与黄河水存在密切的水力联系,地下水水化学组分主要受岩石风化作用控制(碳酸盐岩为主),并受一定程度蒸发因素和人类活动影响;阳离子交换作用和矿产开采活动导致河谷平原区地下水中碳酸盐矿物处于动态饱和状态;黄河中下游过渡带浅层地下水水化学类型相对复杂,从黄土丘陵区到黄河漫滩区变化规律为 $\text{HCO}_3\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ 型转变为 $\text{HCO}_3\cdot\text{SO}_4\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ 型和 $\text{HCO}_3\cdot\text{Cl}\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ 型,再转变为 $\text{HCO}_3\cdot\text{SO}_4\cdot\text{Cl}\text{-Ca}\cdot\text{Na}\cdot\text{Mg}$ 型、 $\text{HCO}_3\cdot\text{Cl}\text{-Ca}\cdot\text{Mg}\cdot\text{Na}$ 型和 $\text{HCO}_3\cdot\text{Cl}\cdot\text{SO}_4\text{-Mg}\cdot\text{Ca}\cdot\text{Na}$ 型。

关键词:黄河中下游过渡带;浅层地下水;水化学特征;演化规律

Analysis of hydrochemical characteristics and evolutionary patterns of shallow groundwater in transition zone of the middle-lower Yellow River//Wang Guanghua^{1,2}, Wang Xiuya¹, He Zhengkun³, Liu Xuyang¹, Tian Dayong¹, Deng Xiaoying¹(1. *Ecological Environment Geo-Service Center of Henan Geological Bureau*; 2. *The Science and Technology Innovation Center of Henan Provincial Natural Resources (Collaborative Research on Mining Development and Ecological Restoration)*; 3. *Sichuan Development Environmental Science and Technology Research Institute Co., Ltd.*)

Abstract: The distribution characteristics, hydrochemical types, and variation trends of major chemical components in shallow groundwater within the transition zone of the middle-lower Yellow River (Jili-Mengjin reach) were analyzed using mathematical statistics, Piper diagrams and Schoeller diagrams. The controlling factors and primary sources of these components were identified through the Gibbs model, ionic ratio analysis and factor analysis, and the hydrochemical evolutionary patterns of shallow groundwater were verified through the profile method. The results show that there is a close hydraulic connection between shallow groundwater in the transition zone of the middle-lower Yellow River and Yellow River water. The hydrochemical composition of groundwater is predominantly controlled by rock weathering (primarily carbonate rocks), and is also influenced by evaporation and human activities to a certain extent. Cation exchange processes and mineral exploitation activities lead to a dynamic saturation state of carbonate minerals in groundwater within the river valley plain. The hydrochemical types of shallow groundwater in the transition zone of the middle-lower Yellow River are relatively complex, evolving from the $\text{HCO}_3\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ type in the loess hilly area to the $\text{HCO}_3\cdot\text{SO}_4\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ and $\text{HCO}_3\cdot\text{Cl}\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ types in the Yellow River floodplain area, and further transitioning to the $\text{HCO}_3\cdot\text{SO}_4\cdot\text{Cl}\text{-Ca}\cdot\text{Na}\cdot\text{Mg}$, $\text{HCO}_3\cdot\text{Cl}\text{-Ca}\cdot\text{Mg}\cdot\text{Na}$ and $\text{HCO}_3\cdot\text{Cl}\cdot\text{SO}_4\text{-Mg}\cdot\text{Ca}\cdot\text{Na}$ types.

Key words: transition zone of the middle-lower Yellow River; shallow groundwater; hydrochemical characteristics; evolutionary pattern

黄河干流大致分为三段^[1]:上游自黄河源头到内蒙古河口镇,中游自河口镇到郑州的桃花峪,下游自桃花峪到山东利津,利津以下主要为黄河三角洲。

吉利—孟津段黄河位于河南省西部的洛阳市吉利区,是黄河中游出峡谷、流速变缓、流向下游平原的过渡河道,距上游小浪底水库约 16 km,距下游桃花

基金项目:河南省自然资源科研项目(2022-266-3);河南省国土资源科技项目(2013-85)

作者简介:王广华(1986—),男,高级工程师,硕士,主要从事水文地质与环境地质研究。E-mail:601300917@qq.com

通信作者:何正坤(1986—),男,工程师,博士,主要从事地下水污染修复研究。E-mail:hezkep@163.com

峪约 90 km,为黄河中下游过渡带。由于小浪底水利枢纽配套工程西霞院反调节水库的建设,一定程度上提高了黄河中下游过渡带区域水资源利用率,但改变了河流的天然特性,特别是水库水位的抬升,以及库内大量营养物质及污染物质的累积,对两岸地下水环境的影响不容忽视^[2-3]。

前人对黄河的研究主要集中于流域内的大气降水、地表水、地下水(三水)转换、区域水资源的配置与合理开发、黄河侧渗补给的宽度和方式,以及局部流域内氢氧同位素、主要水化学组分和特殊组分的分布特征及补给来源等方面。例如:李孝廉等^[4]从全流域角度提出了黄河流域三水转化的 6 种模式;林学钰等^[1]揭示了全流域内地下水和地表水之间的水循环规律;王振等^[5]揭示了黄河源头补给区地下水水化学特征和形成机制;罗新燕^[6]得出了内蒙古段黄河地表水主要在渗流压力作用下向地下水转化的机理;李满洲等^[7]提出黄河侧渗补给是黄河下游沿岸地下水的重要补给来源;赵云章等^[8]较准确地划分了黄河下游影响带不同河段地下水的循环深度;高建飞等^[9]探讨了从黄河源头到渤海入海口沿河干流氢氧同位素组成的空间变化特征及其影响因素等。这些研究为黄河流域地下水的深入研究奠定了基础,但目前鲜有针对黄河中下游过渡带地下水水化学组分特征和演化规律的相关研究^[10-11]。基于此,本文以黄河中下游过渡带两个典型剖面为基础,通过采集不同地貌单元样品,运用数理统计分析法、离子比值法和因子分析法等方法开展系统研究,探讨浅层地下水(以下简称“地下水”)径流过程中的水文地球化学演化规律,以期为区域水资源、水生态、水环境承载力以及水污染防治等研究提供参考。

1 研究区概况

a. 水文气象。研究区属北温带大陆性季风气候,常年四季分明,多年平均降水量约 690.00 mm,降水多集中在 6—9 月,占全年降水总量的 67%以上,年均蒸发量约 999.70 mm(蒸发皿蒸发量)^[12]。黄河自西向东从南侧流过,河道长约 16 km,河床宽 1~3 km,西部为西霞院反调节水库。

b. 地形地貌。研究区北部为地形起伏、沟壑纵横的低丘陵地,多为黄土覆盖的坡地和梯田;中部为黄河阶地平原,属侵蚀冲积阶地,地形北高南低;南部为黄河漫滩,西北较窄,东南较宽。

c. 地层岩性。研究区除西北部丘陵区零星出露三叠系和古近系地层外,第四系松散层广布全区,出露岩性主要为风成黄土和冲积黄土。黄土碎屑物

的矿物成分主要为长石、石英、云母和碳酸盐等,化学成分以 SiO_2 和 Al_2O_3 为主,其次为 CaO 、 K_2O_3 、 MgO 、 Na_2O 、 Fe_2O_3 等,并含一定数量的 CaCO_3 和 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等可溶盐。

d. 水文地质。研究区黄土丘陵区堆积了几米至几十米厚的风成黄土,黄土垂直节理及大孔隙发育,并夹多层粒度较细的古土壤层和钙质结核层,普遍存在黄土孔隙、裂隙水。由于黄土层自身透水性差,受地形条件及汇水条件控制,地下水一般较贫乏,仅零星用于村民生活。河谷阶地平原区和漫滩区主要为第四系冲积、冲洪积形成的松散堆积物,含水层岩性以砂卵石为主,厚度分布特征为西部较薄(10~20 m)、中部最厚(50~97 m)、东部较厚(35~40 m),邻近北侧黄土丘陵区边缘地区含水层厚度较小。因砂卵石分选性、磨圆度较好,因此含水层导水性能好,赋存着丰富的孔隙水,为研究区工农业和生活用水主要开采层。按曹剑锋等^[13-14]对黄河流域地下水系统划分,研究区位于沁水及伊洛盆地地下水系统中三门峡-桃花峪峡谷地带地下水亚系统内,该地下水系统分别以伊洛盆地和沁水盆地为南北边界,接受大气降水后,地下水随地形由山前的黄土丘陵流向河谷阶地,整体由西北向东南方向径流,天然条件下排泄于黄河。但研究区由于西霞院反调节水库蓄水,改变了河流天然特性,使库内水位抬升,不断补给两岸地下水^[4]。同时,水库下游水源地傍河取水掠夺了黄河补给量^[4,14],改变了天然状态下地下水的循环流动特征,导致河水向地下水补给。

e. 社会经济。研究区经济和人口发展迅猛,除渔业、畜牧养殖和农业种植等传统经济外,还依托石油炼化,形成了以化工、化纤、纺织等为主导产业的完善的工业体系,因此水资源需求和水环境保护形势极为严峻。

2 样品采集与分析

按均布性与代表性原则,2018 年 9 月在研究区采集水样 13 组,其中地下水 12 组,黄河水 1 组,采样点位置和基本情况见图 1 和表 1。采样前,所有采样瓶均用 pH 值小于 2 的 HNO_3 浸泡 24 h 以上,蒸馏水冲洗干净后,烘干、消毒备用。现场采样时,地下水先测定水位,然后洗井,并用便携式 HACH 水质分析仪测定 pH 值、电导率(EC)、溶解氧(DO)和水温,待各项指标稳定后,用水样润洗采样瓶 3 次以上开始采样;地表水从水面以下 20 cm 处采集。每处采样点水样均用 0.45 μm 滤膜过滤后采集 2 瓶(1 L 聚乙烯采样瓶),一瓶水样中加入 HNO_3 酸化至 pH 值小于 2,另一瓶原样保存。采样瓶不留顶空,

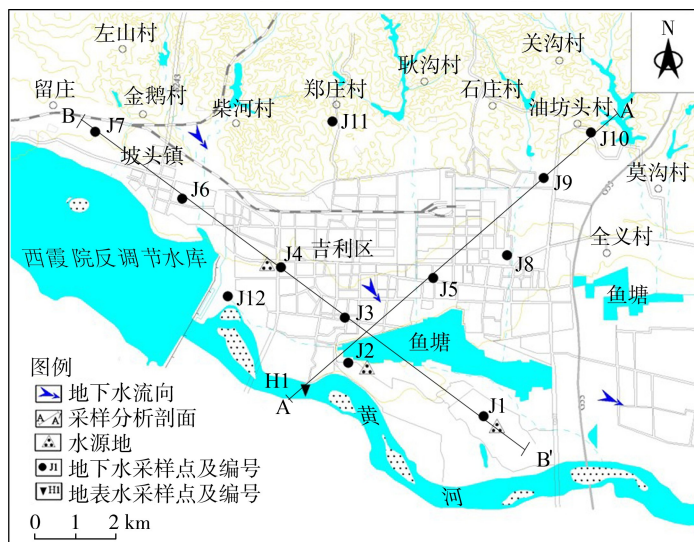


图1 研究区采样点位置示意图

表1 采样点基本情况

编号	水样类型	采样位置	井深/m	水位埋深/m	取水层段/m	地貌单元
J1	浅层地下水	吉利区林场水源地	60	7.44	30~60	漫滩区
J2	浅层地下水	石化厂沙峰水源地	58	6.15	10~58	漫滩区
J3	浅层地下水	吉利区白坡水源地	80	18.23	37~75	Ⅱ级阶地
J4	浅层地下水	石化厂送庄水源地	80	18.04	35~75	Ⅱ级阶地
J5	浅层地下水	吉利区绿化井	65	15.40	30~60	Ⅱ级阶地
J6	浅层地下水	坡头村农灌井	60	28.38	28~60	Ⅱ级阶地
J7	浅层地下水	马洞村供水井	100	30.44	20~100	Ⅱ级阶地
J8	浅层地下水	坡底村供水井	80	23.85	30~80	Ⅱ级阶地
J9	浅层地下水	石化厂监测井	80	25.30	38~70	Ⅱ级阶地
J10	浅层地下水	油坊头村供水井	150	46.23	50~140	丘陵区
J11	浅层地下水	郑庄村供水井	135	40.18	50~130	丘陵区
J12	浅层地下水	南陈村农灌井	50	7.11	10~50	漫滩区
H1	黄河水	白坡村				

用封口膜密封,并置于4℃恒温箱中避光保存,送至实验室进行测试分析。

样品在河南省地质工程勘察院实验室进行分析,主要阳离子 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等采用电感耦合等离子体发射光谱仪ICAP700测定,主要阴离子 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 等采用离子色谱仪测定, HCO_3^- 采用酸碱指示剂滴定法测定,总溶解固体(TDS)通过主离子的浓度总和减去 $1/2 HCO_3^-$ 浓度计算得到。分析测定结果采用阴阳离子平衡检验法,确保用于分析的样品中阴阳离子电荷平衡误差小于5%。

3 结果与分析

3.1 地下水水化学特征

3.1.1 地下水水化学的基本性质

采用软件IBM SPSS Statistics 24.0对样品中主要水化学组分测试结果进行数理统计,结果见表2。由表2可知:①研究区地下水pH值为7.1~8.12,呈弱碱性,变异系数为0.05,反映出研究区地下水pH值相对稳定;②TDS质量浓度为303.50~720.70 mg/L,

沿地下水流向整体呈升高趋势,变异系数为0.22,表明研究区地下水水化学组分较为稳定;③地下水水样中主要阳离子质量浓度均值从大到小排序为 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 K^+ ,主要阴离子排序为 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- ,除 K^+ 和 NO_3^- 外,其他离子变异系数相对较小。自然状态下,地下水中 NO_3^- 的环境本底值相对较低,当 NO_3^- 质量浓度大于10 mg/L时可认为已受到人类活动的影响^[15],研究区地下水中 NO_3^- 质量浓度范围为5.44~52.72 mg/L,平均值为28.71 mg/L,除J2点外,其他水样均大于10 mg/L,表明地下水除受天然水文地球化学作用影响外,还受农业、工业和生活等人为因素影响^[16],这与研究区社会经济发展快速的实际情况基本一致。地下水中 K^+ 质量浓度整体随着与黄河距离的增大而降低,其中漫滩区为1.51~4.31 mg/L,阶地前缘为1.21~2.47 mg/L,阶地后缘与丘陵区为0.61~0.93 mg/L,均低于黄河水中的7.69 mg/L,说明滩区和阶地前缘地下水与河水水力联系密切,该结果与研究区水库蓄水和傍河取水导致河水补给地下水的循环特征相吻合。

表 2 水样中主要水化学组分特征统计

水样	项目	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	pH 值	TDS
	最大值	4.31	111.30	123.60	47.11	382.40	186.30	125.80	52.72	8.12	720.70
	最小值	0.61	26.99	43.43	25.33	238.20	23.96	19.76	5.44	7.02	303.50
地下水	均值	1.68	63.71	92.73	33.92	305.63	126.12	89.76	28.71	7.36	592.01
	标准差	1.14	25.76	22.53	6.99	50.51	55.03	39.44	15.13	0.37	132.94
	变异系数	0.68	0.40	0.24	0.21	0.17	0.44	0.44	0.53	0.05	0.22
黄河水	测定值	7.69	114.90	62.12	31.71	198.93	187.32	112.38	17.63	7.90	638.71

注:除变异系数和 pH 值外,单位均为 mg/L。

3.1.2 地下水水化学类型

地下水水化学类型主要受含水层岩性、补径排情况、地球化学反应和人类活动等因素影响。本文利用 AquaChem 软件对 13 组水样主要离子浓度进行舒卡列夫分类,并绘制水样 Piper 三线图(图 2,图中 w 为质量比),用来揭示水体的水化学类型及其变化规律与水力联系。

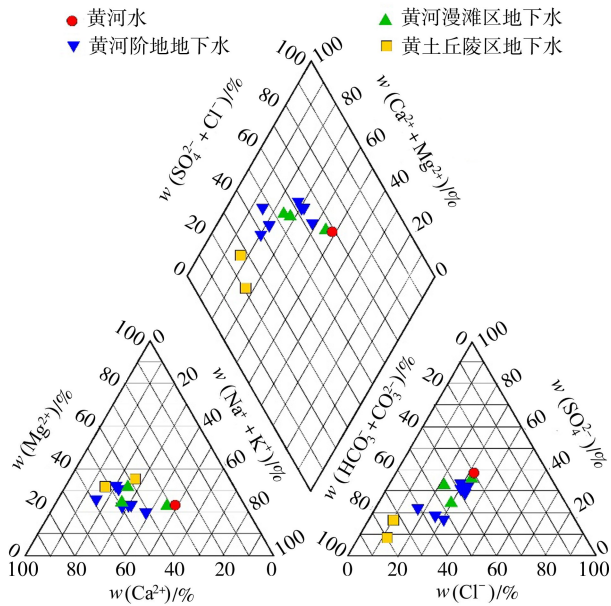


图 2 黄河中下游过渡带水样 Piper 三线图

由图 2 可知,研究区不同地貌单元地下水的水化学类型存在细微差异:从黄土丘陵区到黄河漫滩区,主要离子变化规律为 $\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cl}^-$,主要水化学类型由 $\text{HCO}_3\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ 型转化为 $\text{HCO}_3\cdot\text{SO}_4\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ 型和 $\text{HCO}_3\cdot\text{Cl-Ca}\cdot\text{Mg}$ 型,再转变为 $\text{HCO}_3\cdot\text{SO}_4\cdot\text{Cl-Ca}\cdot\text{Na}\cdot\text{Mg}$ 型、 $\text{HCO}_3\cdot\text{Cl-Ca}\cdot\text{Mg}\cdot\text{Na}$ 型和 $\text{HCO}_3\cdot\text{Cl}\cdot\text{SO}_4\text{-Mg}\cdot\text{Ca}\cdot\text{Na}$ 型,表明黄土丘陵区地下水以自然溶滤为主,黄土中碳酸盐等矿物的溶解使 HCO_3^- 含量占优;黄河阶地原为黄河故道,沉积物中古蒸发岩盐和黄土碎屑物的溶解^[17],导致 SO_4^{2-} 和 Cl^- 含量增大,与 HCO_3^- 一并成为优势离子;黄河漫滩区受傍河集中取水影响,河水与地下水交替作用强烈,地下水水化学类型与黄河水基本一致,尤其是 K^+ 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 含量最为接近。

3.1.3 地下水水化学变化趋势

Schoeller 图可以清晰地反映水样中主要离子浓度变化和水化学变化趋势^[18]。图 3 中每条折线代表一个样品,同一种水化学类型的样品折线基本平行,且随着地下水流动水化学组分由浓度(c)相对高点向浓度相对低点移移^[19]。理论上,同一地貌类型上各采样点的位置和径流条件相近,水化学作用相近,水化学组分浓度和变化趋势也应相似。如同位于黄土丘陵区的 J10 和 J11 点,由于其水位埋深较深,水化学组分主要由水岩间相互作用决定,故两组水样折线基本平行,各水化学组分浓度也基本相似。

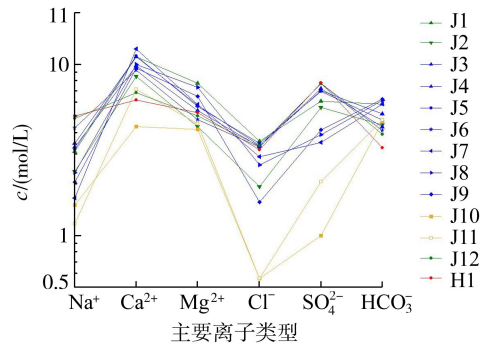


图 3 黄河中下游过渡带水样中主要离子的 Schoeller 图

但河谷平原区地下水水位埋深浅,易受水文、气象和人类活动等因素影响,水化学组分较为复杂。黄河漫滩区 J1、J2 和 J12 点水样与河水 H1 点水样中离子浓度变化趋势基本相同,表明黄河漫滩区地下水与河水间存在着密切的水力联系,且距离黄河越近水力联系越密切。如距离黄河较近的 J12 点河水补给强度大,其离子浓度变化趋势线与河水 H1 点离子浓度变化趋势线基本重合,而距离黄河较远的 J1 和 J2 点受河水补给强度相对较低,其离子浓度变化趋势线位于河水 H1 点离子浓度变化趋势线之下。

黄河阶地内各采样点水样离子浓度变化趋势线大致可以分为两类:①位于阶地中后部的 J7、J8 和 J9 点与丘陵区水样的离子浓度变化趋势线接近,且各离子浓度高于丘陵区地下水,说明阶地中后部地

下水水化学作用受北侧丘陵区地下水径流补给作用影响较大;②位于阶地中前部的 J3、J4、J5 点和 J6 点离子浓度变化趋势线与河水和丘陵区地下水离子浓度变化趋势线均不一致,且各离子浓度基本位于河水和丘陵区地下水离子浓度之间,说明阶地中前部地下水水化学作用受水库和河流侧渗及丘陵区地下水径流补给的混合影响。

3.2 地下水水化学组分来源

地下水在补给、径流和排泄过程中,不断地与周围环境(大气、土壤和围岩)发生溶解、交换、混合和沉淀等相互作用,形成化学组分各异的地下水。利用 Gibbs 模型可以定性判断地下水水化学组分的自然来源,主要包括蒸发结晶作用、岩石风化作用和大气降水作用^[20]。由图 4(图中 ρ 为质量浓度)可见,各水样点基本集中在岩石因素控制带附近,并略向蒸发因素控制带偏移,说明研究区地下水水化学组分主要来源于岩石风化作用,并受一定程度蒸发因素影响。然而,由于地下水采样点分布相对分散, Na^+ 与 $(\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ 、 Cl^- 与 $(\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$ 质量浓度的比值变化相对较大^[21],分别为 0.24~0.62 和 0.06~0.33,说明研究区地下水水化学组分多样,可进一步利用离子比值法推断地下水中各离子来源及其水化学演化过程。

a. $c(\text{K}^+ + \text{Na}^+)$ 与 $c(\text{Cl}^-)$ 。 $c(\text{K}^+ + \text{Na}^+)$ 与 $c(\text{Cl}^-)$ 的比值又称为地下水的成因系数,可视为盐分淋溶与累积强度的标志,用来反映地下水中 K^+ 、 Na^+ 和 Cl^- 的来源和水体的开放程度^[22]。特别是未受人类活动因素影响下,地下水中 Na^+ 和 Cl^- 的主要来源为岩盐溶解,其比值一般在 1:1 左右^[23]。由图 5(a)可以看出,研究区所有采样点的 $c(\text{K}^+ + \text{Na}^+)/c(\text{Cl}^-)$ 总体接近 1:1 直线,部分略高,说明岩盐溶解是研究区地下水中 K^+ 和 Na^+ 主要来源,同时 Na^+ 还存在其他来源,如硅酸盐矿物的非全等溶解或阳离子交换吸附^[24]。结合研究区地质背景,区内地下水含水层主要为粉土、粉质黏土和砂卵石等第

四系松散堆积物,堆积物中的黏土矿物可能发生硅酸盐矿物的非全等溶解或 Na^+ 与 Ca^{2+} 的阳离子交换作用而偏离 1:1 直线。

b. $c(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ 与 $c(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$ 。地下水中 Ca^{2+} 主要来源于碳酸盐、石膏和少量硅酸盐等矿物的溶解, Mg^{2+} 主要来源于白云岩等碳酸盐矿物溶解, SO_4^{2-} 主要来源于石膏等硫酸盐矿物的溶解^[25]。 $c(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ 与 $c(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$ 的比值可以有效揭示地下水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的来源,比值大于 1,表明 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 主要来源于碳酸盐矿物溶解;等于 1,表明主要来源于碳酸盐矿物与硅铝酸盐矿物;小于 1,则指示以硅铝酸盐或硫酸盐矿物的溶解为主^[26]。在图 5(b)中,黄河水 $c(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$ 差不多是在 1:1 直线上,而地下水均位于 1:1 直线上方,且呈现距黄河越远比值越大的趋势,说明研究区地下水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 主要来源于方解石、白云石等碳酸盐矿物溶解,且离黄河越远碳酸盐矿物溶解作用也越强。

c. $c(\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-)$ 与 $c(\text{HCO}_3^-)$ 。根据 $c(\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-)$ 与 $c(\text{HCO}_3^-)$ 的比值可进一步分析地下水中蒸发盐与碳酸盐的溶解情况,即比值大于 1 时,盐岩的溶解作用占主导地位;小于 1 时,碳酸盐的溶解占主导地位^[27]。由图 5(c)可看出, J10 和 J11 点分布于 1:1 直线下,表明丘陵区地下水中以方解石、白云石等碳酸盐矿物溶解为主; J7、J8 和 J9 点分布于 1:1 直线附近,表明黄河阶地中后部地下水水化学组分受碳酸盐矿物和盐岩矿物的共同溶解作用;其他采样点主要分布于 1:1 直线上方,且距离黄河越近, $c(\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-)$ 与 $c(\text{HCO}_3^-)$ 的比值越大,表明黄河漫滩区和阶地中前部地下水水化学组分主要来源于岩盐、石膏等蒸发盐的溶解,且距离黄河越近,地下水和黄河水力联系越密切,盐岩溶解作用也越强。

d. $c(\text{Na}^+ - \text{Cl}^-)$ 与 $c(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} - \text{HCO}_3^- - \text{SO}_4^{2-})$ 。前文分析结果表明,研究区地下水中可能存在一定程度的阳离子交换吸附作用。因此,可用 $c(\text{Na}^+ -$

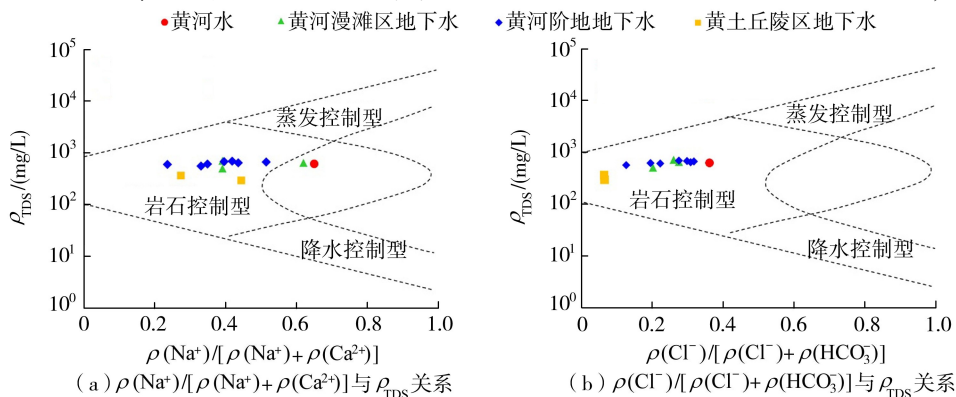


图 4 黄河中下游过渡带水样 Gibbs 分布图

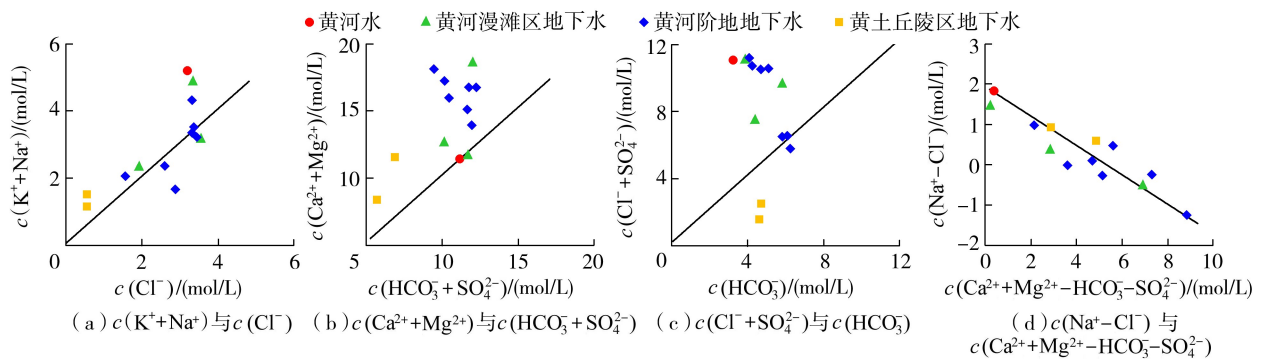


图5 黄河中下游过渡带地下水主要离子浓度关系

Cl^- 与 $c(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}-\text{HCO}_3^- - \text{SO}_4^{2-})$ 的比值来进一步判断地下水中是否发生阳离子交换吸附作用^[27]。其中, $c(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}-\text{HCO}_3^- - \text{SO}_4^{2-})$ 反映地下水中阳离子交换吸附减少的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度, $c(\text{Na}^+-\text{Cl}^-)$ 则反映阳离子交换吸附增加的 Na^+ 浓度,当 $c(\text{Na}^+-\text{Cl}^-)$ 与 $c(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}-\text{HCO}_3^- - \text{SO}_4^{2-})$ 呈负相关性时,表明地下水中发生了阳离子交替吸附作用^[26]。根据研究区水样点分布特征, $c(\text{Na}^+-\text{Cl}^-)$ 与 $c(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}-\text{HCO}_3^- - \text{SO}_4^{2-})$ 存在明显的负相关关系(图5(d)),表明研究区地下水在运移过程中发生了阳离子交换吸附作用,含水层中的黏土矿物通过与地下水水化学组分的作用,用 Na^+ 置换地下水中的 Ca^{2+} ,导致地下水中 Na^+ 富集, Ca^{2+} 降低。

3.3 地下水水化学控制因素

地下水水化学组分往往由于来源、流动途径和沿途水-岩相互作用等的差异而具有不同的组成特征。在地下水水化学数据处理中,相关性分析可以通过 Pearson 相关系数矩阵找出离子间的相关关系,辨析是否具有相同来源^[21];而主成分分析可以通过 Varimax 法快速筛选出影响地下水组分的主要变量^[21],两种方法相结合可以更好地分析各离子间内在联系和形成机制,揭示水化学主要控制因素

和水文地球化学过程。本文通过 IBM SPSS Statistics 24.0 对地下水中的主要离子进行相关性分析和主成分分析,结果见表3和表4,按照特征值大于1的原则,提取了2个主成分(第一主成分和第二主成分,贡献率分别为45.438%和37.097%),其累积贡献率达到了82.535%,认为分析结果能够反映原始数据的基本信息。

从表4可知,地下水中 K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 与 SO_4^{2-} 两两之间显著正相关,且第一主成分分析显示来源相同,表明岩盐、石膏等蒸发岩矿物的溶解可能是地下水中 K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 的主要来源,这与离子比值法分析的结果一致。而 HCO_3^- 与 Mg^{2+} 之间呈现极显著的正相关关系,与 Ca^{2+} 之间相关性较差,但 Mg^{2+} 与 Ca^{2+} 之间却呈现显著的正相关关系,且第二主成分分析显示 HCO_3^- 与 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 来源相同,表明研究区地下水中 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 很可能来源于白云石、方解石等碳酸盐矿物的溶解,且 Ca^{2+} 在径流过程中还发生了阳离子交换吸附作用,导致地下水中 Na^+ 富集, Ca^{2+} 浓度减小,从而使 HCO_3^- 与 Ca^{2+} 的相关性变差,这与前文通过 $c(\text{Na}^+-\text{Cl}^-)$ 与 $c(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}-\text{HCO}_3^- - \text{SO}_4^{2-})$ 比值判断的研究区地下水中存在阳离子交替吸附作用的结果一致。此外, NO_3^- 与

表3 黄河中下游过渡带地下水主要离子 Pearson 相关系数矩阵

离子	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	NO_3^-	TDS
K^+	1								
Na^+	0.650*	1							
Ca^{2+}	0.213	0.138	1						
Mg^{2+}	0.405	0.042	0.641*	1					
Cl^-	0.644*	0.779**	0.681*	0.437	1				
SO_4^{2-}	0.596*	0.914**	0.418	0.120	0.863**	1			
HCO_3^-	-0.080	-0.484	0.500	0.799**	-0.058	-0.386	1		
NO_3^-	-0.352	-0.319	0.493	0.512	0.049	-0.270	0.687*	1	
TDS	0.602*	0.721**	0.769**	0.580*	0.961**	0.839**	0.127	0.177	1

注: *、** 分别表示在 $P<0.05$ 、 $P<0.01$ 水平极显著相关。

表4 黄河中下游过渡带地下水主要离子的因子载荷

主成分	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	NO_3^-	特征值
第一主成分	0.786	0.918	0.434	0.267	0.923	0.952	-0.291	-0.267	3.635
第二主成分	0.039	-0.235	0.767	0.876	0.292	-0.085	0.908	0.799	2.968

HCO_3^- 相关系数为 0.687, 呈显著正相关关系, 进一步表明除盐岩溶解、碳酸盐溶解和阳离子交换作用外, 地下水在径流过程中还受到人类活动的影响。

综合考虑研究区的含水层岩性(粉土、粉质黏土和卵砾石为主)、水文气象(黄河及西霞院反调节水库常年侧渗补给)和人文情况(区内工业、农业和生活等人类活动)等条件, 结合地下水中 TDS 与 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 和 Na^+ 浓度呈极显著的正相关关系, 与 K^+ 、 Mg^{2+} 浓度呈显著的正相关关系, 而与 HCO_3^- 、 NO_3^- 浓度相关性较差, 可以说明研究区地下水中化学组分的主要控制因素为盐岩、石膏等蒸发盐矿物的溶解, 其次为白云石、方解石等碳酸盐矿物的溶解, 并受一定程度的人类活动影响。

3.4 地下水水化学演化规律

地下水水化学演化规律受自然地理与人类活动等共同影响, 自然因素主要包括地形地貌、气候水文、地质构造等; 人类活动主要为与地下水开采相关的经济活动。前文分析结果表明, 研究区地下水水化学组分主要来源于蒸发盐矿物(盐岩、石膏)和碳酸盐矿物(白云石、方解石等)溶解, 人类影响活动相对较弱。结合研究区自然地理条件和地下水流场特征, 选择顺地下水流向(图 1 剖面 B—B')和垂直于地下水流向(图 1 剖面 A—A')的两个典型剖面, 采用 Phreeqc 软件计算白云石、方解石、石膏和盐岩等矿物的饱和指数, 根据地下水中 TDS 质量浓度变化趋势与饱和指数的关系(图 6)进一步揭示研究区地下水水化学演化规律。

从图 6(a)可知, 地下水中白云石和方解石的饱和指数分别为 $-0.53 \sim 0.22$ 和 $-0.29 \sim 0.14$, 石膏和盐岩的饱和指数分别为 $-1.33 \sim -2.41$ 和 $-6.62 \sim -7.72$, TDS 质量浓度与石膏和盐岩的饱和指数变化趋势基本一致, 均呈现两头低中间高的趋势, 说明河谷平原区地下水同时受北边丘陵区地下水的侧向

径流补给和南边黄河水的侧渗补给, 且补给过程中石膏和盐岩始终处于溶解非饱和状态, 而白云石和方解石在丘陵区处于溶解状态, 在河谷平原区受黄河水入渗补给影响, 渐渐处于动态饱和状态。

从图 6(b)可知, 在河谷平原区, 石膏和盐岩不断溶解导致地下水中 TDS 质量浓度沿地下水流向逐渐增大, 白云石和方解石受黄河入渗和人类活动等影响处于动态饱和状态。如位于西霞院反调节水库边的 J6 点, 受水库水位抬升影响, 河水入渗补给较大, 地下水开采相对较少, 白云石和方解石的饱和指数分别为 1.43 和 0.83, 均大于 0, 处于饱和状态; 位于黄河阶地前缘的 J3 点, 除作为集中供水井开采外, 周边还有其他用水水源地开采井, 地下水开采程度较高, 白云石和方解石的饱和指数分别为 -0.39 和 -0.08 , 均小于 0, 说明人类开采地下水加剧了地下水中白云石和方解石等碳酸盐矿物的溶解。

综合分析, 黄土丘陵区人为活动较少, 自然状态下大气降水入渗补给后, 地下水主要以溶解围岩中的方解石、白云石等碳酸盐矿物为主, 导致地下水水化学组分中 HCO_3^- 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 为主导因子, 地下水水化学类型主要为 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{Ca} \cdot \text{Mg}$ 型。随着地下水由北侧丘陵区侧渗补给进入河谷平原后, 因地形渐趋平缓, 地下水径流变慢, 加之水库和黄河水侧渗补给、大气降水入渗补给以及人类开采地下水等因素影响, 不断溶解土壤中的盐岩、石膏等蒸发盐; 同时, 含水层中黏土矿物发生的阳离子交换作用, 使方解石、白云石等碳酸盐矿物逐渐趋于溶解-沉淀动态平衡状态, 因而改变了地下水的原始组分, 导致 HCO_3^- 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 浓度相对降低, K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 逐渐变为主导因子, 地下水水化学类型逐渐演变为 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{SO}_4^- \cdot \text{Ca} \cdot \text{Mg}$ 型、 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{Cl}^- \cdot \text{Ca} \cdot \text{Mg} \cdot \text{Na}$ 型和 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{SO}_4^- \cdot \text{Cl}^- \cdot \text{Ca} \cdot \text{Na} \cdot \text{Mg}$ 型。

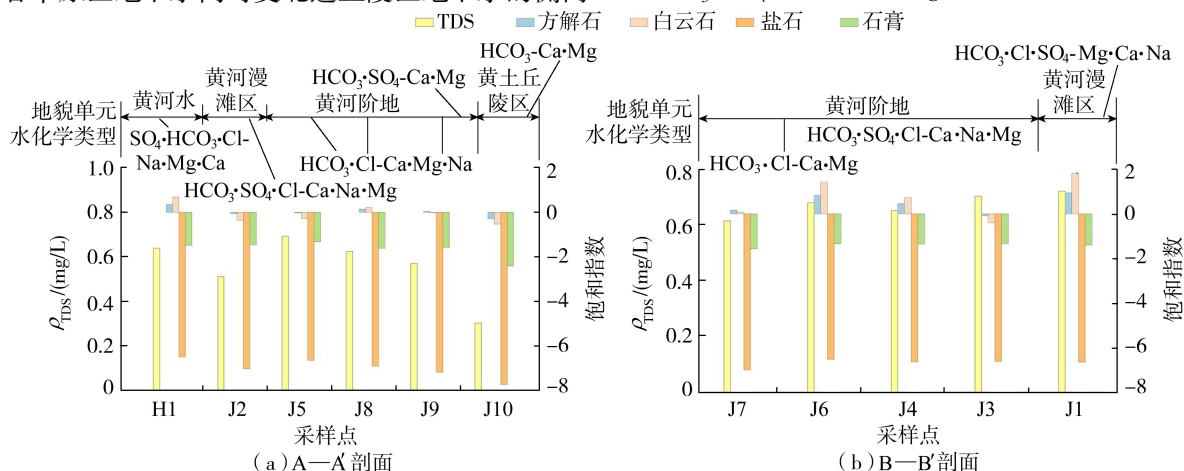


图 6 TDS 质量浓度与饱和指数关系

4 结 论

a. 水库蓄水和傍河取水改变了研究区河流特性,使河水补给地下水,加之农业、工业和生活等人为因素影响,导致研究区水化学类型相对复杂,从黄土丘陵区到黄河漫滩区变化规律为 $\text{HCO}_3\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ 型转变为 $\text{HCO}_3\cdot\text{SO}_4\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ 型和 $\text{HCO}_3\cdot\text{Cl-Ca}\cdot\text{Mg}$ 型,再转变为 $\text{HCO}_3\cdot\text{SO}_4\cdot\text{Cl-Ca}\cdot\text{Na}\cdot\text{Mg}$ 型、 $\text{HCO}_3\cdot\text{Cl-Ca}\cdot\text{Mg}\cdot\text{Na}$ 型和 $\text{HCO}_3\cdot\text{Cl}\cdot\text{SO}_4\text{-Mg}\cdot\text{Ca}\cdot\text{Na}$ 型。

b. 研究区浅层地下水水化学组分控制因素主要为岩石风化作用,其次为阳离子交换吸附作用和人类活动影响。其中, K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 主要来源于岩盐、石膏等蒸发岩矿物溶解, Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 主要来源于白云石、方解石等碳酸盐矿物溶解, NO_3^- 主要来源于农业、工业和生活等人为因素输入。

c. 接受大气降水后,浅层地下水随地形由山前的黄土丘陵向河谷阶地平原径流,黄土丘陵区以黄土碎屑物中的碳酸盐矿物溶解为主, HCO_3^- 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 为主导因子;进入阶地平原,以沉积物中的蒸发盐和碳酸盐矿物溶解为主, K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 含量升高;阶地前缘和漫滩区,水库和黄河水侧渗补给改变了地下水的原始组分,使 K^+ 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 含量与河水最为接近。同时,含水层中黏土矿物发生的阳离子交换吸附作用和水源地地下水集中开采,使地下水中碳酸盐矿物逐渐趋于溶解-沉淀动态平衡状态。

参考文献:

[1] 林学钰,廖资生,苏小四,等. 黄河流域地下水资源及其开发利用对策[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2006, 36(5): 677-684. (Lin Xueyu, Liao Zisheng, Su Xiaosi, et al. Groundwater resources and their countermeasures of development and utilization in Yellow River Basin[J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2006, 36(5): 677-684. (in Chinese))

[2] 张东,刘松韬,张永领,等. 黄河水沙调控过程中河水溶解性硫酸盐硫和氧同位素组成特征[J]. 生态学杂志, 2018, 37(3): 723-733. (Zhang Dong, Liu Songtao, Zhang Yongling, et al. Characteristics of sulfur and oxygen isotopes of dissolved sulfate in response to water-sediment controlling in the Yellow River[J]. Chinese Journal of Ecology, 2018, 37(3): 723-733. (in Chinese))

[3] 张金良,仝亮,王卿,等. 黄河下游治理方略演变及综合治理前沿技术[J]. 水利水电科技进展, 2022, 42(2): 41-49. (Zhang Jinliang, Tong Liang, Wang Qing, et al. Evolution of regulation strategy for lower Yellow River and its cutting-edge technology of comprehensive management [J]. Advances in Science and Technology of Water Resources, 2022, 42(2): 41-49. (in Chinese))

[4] 李孝廉,郝俊卿,王雁林. 黄河流域三水转化关系及其模式探讨[J]. 干旱区地理, 2010, 33(4): 607-614. (Li Xiaolian, Hao Junqing, Wang Yanlin. Discuss on three-type water transformation relations and patterns in the Huanghe River Basin[J]. Arid Land Geography, 2010, 33(4): 607-614. (in Chinese))

[5] 王振,郭华明,刘海燕,等. 玛曲高原区潜水水化学和氢氧同位素特征[J]. 水文地质工程地质, 2021, 48(1): 18-26. (Wang Zhen, Guo Huaming, Liu Haiyan, et al. Hydrochemical and hydrogen and oxygen isotope characteristics of subsurface water in the Maqu Plateau [J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2021, 48(1): 18-26. (in Chinese))

[6] 罗新燕. 黄河流域内地表水与地下水转化关系分析[J]. 矿产与地质, 2021, 35(3): 517-522. (Luo Xinyan. Analysis on the transformation relationship between surface water and groundwater in the Yellow River Basin [J]. Mineral Resources and Geology, 2021, 35(3): 517-522. (in Chinese))

[7] 李满洲,高淑琴,李颀家. 河南平原第四系地下水氢氧同位素特征与补给分析[J]. 工程勘察, 2010, 38(11): 42-47. (Li Manzhou, Gao Shuqin, Li Kuangjia. Features of hydrogen and oxygen isotopes of Quaternary groundwater in Henan plain and the recharge analysis[J]. Geotechnical Investigation & Surveying, 2010, 38(11): 42-47. (in Chinese))

[8] 赵云章,邵景力,刘坤书,等. 黄河水对地下水补给深度的初步研究[J]. 水文地质工程地质, 2005, 32(4): 48-50. (Zhao Yunzhang, Shao Jingli, Liu Kunshu, et al. A preliminary study of the recharge depth of the Yellow River to groundwater [J]. Hydrogeology and Engineering Geology, 2005, 32(4): 48-50. (in Chinese))

[9] 高建飞,丁悌平,罗续荣,等. 黄河水氢、氧同位素组成的空间变化特征及其环境意义[J]. 地质学报, 2011, 85(4): 596-602. (Gao Jianfei, Ding Tiping, Luo Xurong, et al. δD and $\delta^{18}\text{O}$ variations of water in the Yellow River and its environmental significance[J]. Acta Geologica Sinica, 2011, 85(4): 596-602. (in Chinese))

[10] 周长进,董锁成,李岱. 疏勒河流域水化学特征及其保护[J]. 水利水电科技进展, 2004, 24(2): 16-18. (Zhou Changjin, Dong Suocheng, Li Dai. Hydrochemical characteristics in Shule River Basin and environment protection [J]. Advances in Science and Technology of Water Resources, 2004, 24(2): 16-18. (in Chinese))

[11] 金文婷,王义民,畅建霞,等. 黄河中下游水资源多目标利益对古贤水库运行的响应[J]. 水利水电科技进展, 2024, 44(1): 52-59. (Jin Wenting, Wang Yimin, Chang Jianxia, et al. Response of water resources multi-objective interests in middle-lower Yellow River to Guxian Reservoir operation [J]. Advances in Science and Technology of Water Resources, 2024, 44(1): 52-59. (in Chinese))

- [12] 赵梓琨,孙文义,穆兴民,等. 黄河流域水文站和气象站蒸发皿蒸发量时空变化及其差异[J]. 人民黄河,2023,45(6):24-31. (Zhao Zikun,Sun Wenyi,Mu Xingmin, et al. Temporal and spatial variation and difference of pan evaporation between hydrological station and meteorological station in the Yellow River basin [J]. Yellow River,2023,45(6):24-31. (in Chinese))
- [13] 曹剑锋,冶雪艳,王福刚,等. 河南境内黄河流域地下水系统划分与系统分析[J]. 吉林大学学报(地球科学版),2002,32(3):251-254. (Cao Jianfeng,Ye Xueyan,Wang Fugang, et al. The division and analysis of groundwater system of the yellow river watershed in Henan Province[J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition),2002,32(3):251-254. (in Chinese))
- [14] 崔亚莉,张戈,邵景力. 黄河流域地下水系统划分及其特征[J]. 资源科学,2004,26(2):2-8. (Cui Yali,Zhang Ge, Shao Jingli. Classification and characteristics of groundwater system in the Yellow River Basin [J]. Resources Science,2004,26(2):2-8. (in Chinese))
- [15] Su Chen, Zhang Fenge, Cui Xiaoshun, et al. Source characterization of nitrate in groundwater using hydrogeochemical and multivariate statistical analysis in the Muling-Xingkai Plain, Northeast China [J]. Environmental Monitoring and Assessment,2020,192(7):456.
- [16] 苏晨,张学庆,田夏,等. 东阿县沿黄区孔隙地下水化学特征及成因分析[J]. 水电能源科学,2022,40(2):61-64. (SU Chen,ZHANG Xueqing,TIAN Xia, et al. Chemical characteristic of groundwater in porous aquifer and its cause near Yellow River in Dong'e county[J]. Water Resources and Power,2022,40(2):61-64. (in Chinese))
- [17] 洪业汤,顾爱良,王宏卫,等. 黄河硫同位素组成与青藏高原隆起[J]. 第四纪研究,1995,15(4):360-366. (Hong Yetang,Gu Ailiang,Wang Hongwei, et al. Sulfur isotopic composition of Yellow River water and uplift of the Qinghai-Xizang plateau[J]. Quaternary Sciences,1995,15(4):360-366. (in Chinese))
- [18] El Maghraby M M. Hydrogeochemical characterization of groundwater aquifer in Al-Madinah Al-Munawarah City, Saudi Arabia[J]. Arabian Journal of Geosciences,2015,8(6):4191-4206.
- [19] Sarikhani R, Dehnavi A G, Ahmadnejad Z, et al. Hydrochemical characteristics and groundwater quality assessment in Bushehr Province, SW Iran [J]. Environmental Earth Sciences,2015,74(7):6265-6281.
- [20] Feth J H, Gibbs R J. Mechanisms controlling world water chemistry: evaporation-crystallization process[J]. Science, 1971,172(3985):870-872.
- [21] 刘鑫,向伟,司炳成. 汾河流域浅层地下水水化学和氢氧稳定同位素特征及其指示意义[J]. 环境科学,2021,42(4):1739-1749. (Liu Xin,Xiang Wei,Si Bingcheng. Hydrochemical and isotopic characteristics in the shallow groundwater of the Fenhe River Basin and indicative significance [J]. Environmental Science,2021,42(4):1739-1749. (in Chinese))
- [22] 熊贵耀,付腾飞,韩江波,等. 大沽河流域地下水水化学及同位素特征[J]. 海洋科学进展,2019,37(4):626-637. (Xiong Guiyao,Fu Tengfei,Han Jiangbo, et al. Hydrogeochemical and isotopic characteristics of groundwater in Dagu River basin[J]. Advances in Marine Science,2019,37(4):626-637. (in Chinese))
- [23] 刘江涛,蔡五田,曹月婷,等. 沁河冲洪积扇地下水水化学特征及成因分析[J]. 环境科学,2018,39(12):5428-5439. (Liu Jiangtao,Cai Wutian,Cao Yueting, et al. Hydrochemical characteristics of groundwater and the origin in alluvial-proluvial fan of Qinhe River [J]. Environmental Science,2018,39(12):5428-5439. (in Chinese))
- [24] 何军,肖攀,彭轲,等. 江汉平原西部浅层孔隙水水文地球化学特征[J]. 中国地质调查,2019,6(5):36-42. (He Jun,Xiao Pan,Peng Ke, et al. Hydrogeochemical characteristics of the shallow pore water in Western Jiangnan Plain [J]. Geological Survey of China,2019,6(5):36-42. (in Chinese))
- [25] 杨楠,苏春利,曾邯斌,等. 基于水化学和氢氧同位素的兴隆县地下水演化过程研究[J]. 水文地质工程地质,2020,47(6):154-162. (Yang Nan,Su Chunli,Zeng Hanbin, et al. Evolutional processes of groundwater in Xinglong County based on hydrochemistry and hydrogen and oxygen isotopes [J]. Hydrogeology & Engineering Geology,2020,47(6):154-162. (in Chinese))
- [26] 董维红,孟莹,王雨山,等. 三江平原富锦地区浅层地下水水化学特征及其形成作用[J]. 吉林大学学报(地球科学版),2017,47(2):542-553. (Dong Weihong,Meng Ying,Wang Yushan, et al. Hydrochemical characteristics and formation of the shallow groundwater in Fujin, Sanjiang Plain [J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition),2017,47(2):542-553. (in Chinese))
- [27] 谢毫,查君珍,姜春露,等. 潘谢矿区深部灰岩水离子来源解析与水循环示踪[J]. 中国矿业,2020,29(增刊2):258-264. (Xie Hao,Zha Junzhen,Jiang Chunlu, et al. Source analysis and water cycle tracer of deep limestone water ions in Panxie mining area [J]. China Mining Magazine,2020,29(S2):258-264. (in Chinese))

(收稿日期:2024-12-06 编辑:熊水斌)