

河南省沿黄区地下水水化学特征及形成机理

邓晓颖,简 康,齐玉峰,宋高举,王 帅,王佳珍,王一鸣,宋会香,宋 雪

(河南省地质局生态环境地质服务中心,河南 郑州 450053)

摘要:为了解河南省沿黄区地下水水化学特征和离子主要来源,沿黄河流向在其中游段、过渡段和下游段选取 5 个典型剖面布设了 14 个采样点,于 2023 年进行了 3 次样品采集。运用数理统计分析、离子比图、Piper 图、Durov 图和 Gibbs 图等分析方法对研究区水化学特征和主要形成机理进行了分析,并对影响水化学组成的因素进行了讨论。结果表明:研究区优势阴离子为 HCO_3^- ,主要阳离子为 Na^+ 和 Ca^{2+} ,地下水 pH 值范围为 6.02~7.75,整体处于弱酸性至弱碱性之间,属于低矿化度水;沿黄河流向自中游到下游 5 个典型剖面地下水水化学主要类型分别为 $\text{HCO}_3\text{-Na}$ 型、 $\text{HCO}_3\text{-Na}\cdot\text{Ca}$ 型、 $\text{HCO}_3\text{-Na}\cdot\text{Ca}$ 和 $\text{HCO}_3\cdot\text{SO}_4\text{-Na}\cdot\text{Ca}\cdot\text{Mg}$ 型、 $\text{HCO}_3\text{-Na}\cdot\text{Ca}$ 和 $\text{HCO}_3\cdot\text{Cl-Na}\cdot\text{Ca}\cdot\text{Mg}$ 型、 $\text{HCO}_3\text{-Na}\cdot\text{Ca}$ 和 $\text{HCO}_3\text{-Na}\cdot\text{Ca}\cdot\text{Mg}$ 型;研究区地下水水化学组成主要受到水岩作用和蒸发浓缩作用的影响,离子交换作用是区域地下水中 Na^+ 相对丰富的重要因素;相对于农业活动,工矿活动对部分研究区域地下水水化学组成影响更大,人为活动对地下水水化学组成的影响沿黄河流向逐渐增强。

关键词:河南省沿黄区;地下水;水化学特征;水岩作用;离子交换

中图分类号:X523 文献标志码:A 文章编号:1004-6933(2025)04-0135-09

Hydrochemical characteristics of groundwater and its formation mechanism in area along the Yellow River in Henan Province//DENG Xiaoying, JIAN Kang, QI Yufeng, SONG Gaoju, WANG Shuai, WANG Jiazhen, WANG Yiming, SONG Huixiang, SONG Xue(*Ecological Environment Geo-Service Center of Henan Geological Bureau, Zhengzhou 450053, China*)

Abstract: In order to understand the hydrochemical characteristics of groundwater and the main sources of ions in area along the Yellow River in Henan Province, five typical profiles were selected along the flow direction of the Yellow River in its midstream, transition, and downstream sections, a total of 14 monitoring points were laid out, and three samples were collected in 2023. Mathematical statistical analysis, ion ratio diagram, Piper diagram, and Gibbs diagram were used to analyze the hydrochemical characteristics of the study area, and the factors affecting the hydrochemical composition were discussed. The results show that the dominant anion in the study area is HCO_3^- , the main cations are Na^+ and Ca^{2+} , and the pH value of groundwater is in the range of 6.02 to 7.75, demonstrating that groundwater in the study area is between weak acidity and weak alkaline and it belongs to low salinity water. The main types of groundwater hydrochemistry in five typical profiles from the middle reaches to the lower reaches of the Yellow River are $\text{HCO}_3\text{-Na}$ type, $\text{HCO}_3\text{-Na}\cdot\text{Ca}$ type, $\text{HCO}_3\text{-Na}\cdot\text{Ca}$ and $\text{HCO}_3\cdot\text{SO}_4\text{-Na}\cdot\text{Ca}\cdot\text{Mg}$ types, $\text{HCO}_3\text{-Na}\cdot\text{Ca}$ and $\text{HCO}_3\cdot\text{Cl-Na}\cdot\text{Ca}\cdot\text{Mg}$ types as well as $\text{HCO}_3\text{-Na}\cdot\text{Ca}$ and $\text{HCO}_3\text{-Na}\cdot\text{Ca}\cdot\text{Mg}$ types. The hydrochemical composition of groundwater in the study area is mainly affected by water-rock action and evaporation concentration, and ion exchange is an important factor for relative abundance of Na^+ in regional groundwater. Compared with agricultural activities, industrial and mining activities have a greater impact on the hydrochemical composition of groundwater in some study areas. The influence of human activities on the chemical composition of groundwater gradually increases along the flow direction of the Yellow River.

Key words: area along the Yellow River in Henan Province; groundwater; hydrochemical characteristics; water-rock action; ion exchange

地下水是一种重要的基础自然资源,分别占生活饮用水和工农业用水的 70% 和 40%,也是生态系统运转的重要因素^[1-3]。流动的地下水与周围岩石发生接触并相互作用,也受到大气降水等其他圈层

基金项目:河南省科技攻关项目(232102320274);河南省自然资源科研项目(2022-3)
作者简介:邓晓颖(1972—),男,正高级工程师,硕士,主要从事生态地质环境保护与水资源开发利用研究。E-mail:dxy106@163.com
通信作者:简康(1996—),男,助理工程师,硕士,主要从事环境工程研究。E-mail:1799052387@qq.com

活动的影响,此外,灌溉和采矿等人类活动也会影响地下水水化学组成^[4-5]。因此,开展区域水化学特征分析,对于了解地区水化学形成机制,揭示不同因素对地下水水化学特征形成的影响具有重要意义。

何雪琴等^[6]在对大汶河流域地下水水化学特征进行研究时发现,区域内水化学组成受到白云石和石膏等碳酸盐矿物以及硫酸盐矿物溶解的影响,而地下水的主要来源为大气降水。马铭言等^[7]运用水文地球化学分析方法研究了乌梁素海区域地下水水化学特征,结果表明,蒸发和浓缩作用及水岩相互作用是该区域地下水水化学组成的主要影响因素,生活废水排放是地下水中硝酸盐的主要来源。赵幸悦子等^[8]以赣南红层地区的地下水为研究对象,探明区域内主要阴阳离子分别为 HCO_3^- 和 Ca^{2+} ,地下水水化学类型形成的主要因素是硅酸盐岩和碳酸盐岩的风化、溶解作用,阳离子交换在地下水径流中有所体现。许畅畅等^[9]分析了长江口滨岸浅层地下水水化学特征,发现该区域浅层地下水主要受到土壤淋溶、岩石风化水解、阳离子交换作用和人为活动的影响。汪生斌等^[10]分析了格尔木地区水化学特征,发现该区域地下水水化学类型受到溶滤作用和蒸发浓缩作用影响。田大永等^[11]分析了郑州市不同深度地下水水化学特征和成因,发现随着深度的增加, Na^+ 含量逐渐上升, Ca^{2+} 含量逐渐下降,优势阴离子 HCO_3^- 含量随深度变化较小,得出区域地下水水化学组分受到溶滤作用、阳离子交换作用以及人类活动的影响。研究表明,我国北方地区地下水开采造成了很多严重的社会问题。河南省沿黄区汇集了峡谷河道、游离河道、地上悬河和弯曲河道,跨度大、地理地貌景观丰富,区域内建成了多个水利枢纽,对周边地下水的影响不容忽视。随着河南省黄河流域生态保护和高质量发展,地下水资源开发利用日益扩大,也带来了各种生态环境问

题^[12],目前已有研究关注于河南省沿黄区地下水水化学特征的调查分析。例如:王广华等^[12]揭示了黄河中下游过渡带地下水水文地球化学作用和影响因素;杜双杰等^[13]研究了黄河冲积平原地下水水化学特征;曹建荣等^[14]研究了黄河三角洲浅层地下水水化学特征与演化;孙龙等^[15]对黄河下游影响带地下水成因及其水化学形成过程进行了分析;王帅等^[16]对河南黄河改道区浅层地下水水化学特征和主要污染源进行了分析。但这些研究都是针对部分典型区域和剖面进行的,还未见对该区域整体水化学特征的分析 and 形成机制的专门研究。

本文以河南省沿黄区为研究区,在黄河中游段、过渡段和下游段选取 5 个典型剖面对水化学组成进行监测,采用数理统计分析、离子比图、Piper 图、Durov 图和 Gibbs 图等分析方法对该区域水化学特征空间变化和形成机理进行分析^[17-21],以为该区域水资源持续开发利用和黄河流域生态环境保护提供科学依据。

1 研究区概况

1.1 研究区范围

研究区位于河南省北部,自灵宝市至台前县。地理位置为 $34^{\circ}33'34''\text{N}\sim 35^{\circ}59'50''\text{N}$ 、 $110^{\circ}21'35''\text{E}\sim 116^{\circ}05'30''\text{E}$,总面积为 $25\,098\text{ km}^2$ 。东以台前县为界,南岸为豫西黄土丘陵区 and 黄淮海平原区,西部与陕西省黄河段相连,北部与太行山山地丘陵区接壤。研究区概况及取样点分布如图 1 所示。河南省沿黄区地区跨度较大,中游段主要为黄土丘陵,下游段主要为黄淮海平原区,过渡段为丘陵向平原过渡,地形总体西高东低,地势由西南向东北略微倾斜。

1.2 水文气象概况

研究区地处中纬度地区,气候为北温带大陆性季风气候。豫西山地区年降水量为 $600\sim 900\text{ mm}$,豫东

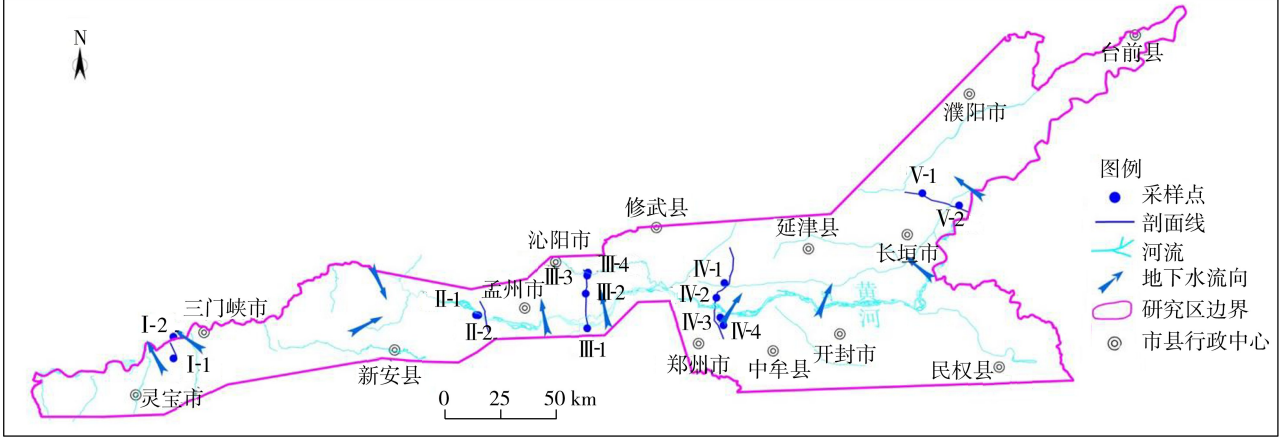


图 1 研究区概况及采样点分布

Fig. 1 Overview of study area and sampling point distribution

北年降水量为 600~700 mm,沿黄河一带蒸发量超过 1 000 mm,年最大蒸发量一般出现在 5—8 月,最大连续 4 月蒸发量占年总蒸发量的 50%左右。

1.3 水文地质概况

研究区处于华北地层区,广泛分布新生代第四纪松散堆积物,第四系中更新统、上更新统和全新统构成了研究区的主要含水层,地下水的主要赋存类型为松散岩类孔隙水。河南省沿黄区浅层地下水与深层地下水的分界线一般在 100 m 左右,浅层地下水含水层岩性主要为含砾中粗砂、中砂、中细砂、细砂,含水层上层为弱透水粉土、粉质黏土互层及粉砂层。含水介质在东西方向上为大面积层状分布,颗粒自西向东变细。桃花峪至兰考东坝头段,近黄河地下水得到黄河河水的补给,其他区域多为地下水补给黄河水。

为分析河南省沿黄区水文地球化学特征,揭示地下水水化学组分来源,沿区域黄河流向,选择 5 条典型剖面线进行分析,剖面 I 和 II 位于黄河中游,其中剖面 I 位于三门峡市陕州区,剖面 II 位于洛阳市吉利区,这两个剖面区域都位于豫西黄土丘陵区。剖面 III 位于过渡段的焦作市温县,地处豫西黄土丘陵区,与黄淮海平原区相邻,是山前洪积扇及黄河冲洪积扇交会部位,地势逐渐平缓。剖面 IV 和 V 位于黄河下游,其中剖面 IV 从新乡市原阳县至郑州市金水区,处于黄淮海平原区前段,剖面 V 位于新乡市长垣市,处于黄淮海平原区中后段,这两个剖面均位于黄河冲洪积扇(图 1)。

2 样品采集与分析

2.1 样品采集

结合黄河河南段径流变化周期,2023 年 3 月中旬、8 月初和 10 月底进行了 3 次样品采集^[22],在 5 个剖面附近设置了 14 个采样点(图 1),每次每个采样点位取样 1 组。地下水采样点均为浅水井,井深为 40~60 m,采集水样均为浅层地下水。地下水样品采集均按照 HJ/T 164—2004《地下水环境监测技术规范》进行,在采样前对所有采样容器用硝酸溶液(pH 值小于 2)浸泡 24 h,并用蒸馏水清洗干净烘干。采样时,水温、电导率、pH 值和溶解氧采用便携水质分析仪(美国哈希公司)进行现场测定并记录,用水样润洗采样瓶 3 次后过 0.45μm 滤膜。每次每个采样点采集两瓶水样,其中一瓶加入保护剂 HNO₃,使样品 pH 值低于 2,以测定金属阳离子,另一瓶用于测定阴离子和溶解性总固体(total dissolved solids,TDS)。每瓶水样上部不留空间,贴好标签后置于 4℃ 恒温箱避光保存,48 h 内送至实

验室进行检测分析。水样检测分析由河南省地质矿产勘查开发局第五地质勘察院实验室完成,水样检测项目包括 K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Cl⁻、SO₄²⁻、HCO₃⁻、NO₃⁻、F⁻、pH 和 TDS。K⁺ 和 Na⁺ 的检测采用电感耦合等离子体发射光谱法;Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 的检测采用乙二胺四乙酸二钠滴定法;Cl⁻ 的检测采用银量滴定法;SO₄²⁻ 的检测采用比浊法;HCO₃⁻ 的检测采用滴定法;NO₃⁻ 的检测采用紫外分光光度法;F⁻ 的检测采用氟试剂分光光度法;pH 值由玻璃电极法测定;TDS 的测定采用重量法。

2.2 数据处理分析

水样的可靠性检验采用阴阳离子电荷平衡法,无机离子平衡常数小于 5%,表明水化学分析结果稳定可靠,可采用本文数据进行下一步分析。采用 Excel 2021 绘制地下水水化学特征表格,利用 SPSS 进行样品数据显著性检验分析,利用 Origin 2021b 绘制 Piper 图进行水化学分类,并利用 Origin 2021b 绘制 Gibbs 图、Durov 图和离子比图等,进一步分析水化学组成形成机制。

3 地下水水化学特征分析

3.1 水化学组成特征

对数据进行整体分析前,对 3 次采样的数据进行显著性差异检验,发现不同时间段各阴阳离子浓度无显著性差异($P>0.05$),因此,以下分析均基于 3 次采样的均值。对 2023 年河南省沿黄区 5 个典型剖面 14 个代表性采样点地下水水化学组成进行分析,结果如表 1 和表 2 所示。统计结果表明,各剖面地下水 pH 值范围为 6.02~7.75,表明地下水整体处于弱酸性至弱碱性之间,且变异系数较小,空间分异特征不明显;地下水中 ρ_{TDS} 变化范围较大,为 295.39~1505.17mg/L,平均值为 692.61 mg/L,剖面 III 的 TDS 变异系数最大,为 0.60,且 3 月份 ρ_{TDS} 高达 1505.17 mg/L;除 K⁺ 外,地下水中主要阳离子变异系数均小于 1,剖面 III 和 IV 地下水中主要阳离子质量浓度波动水平较大。阴离子中 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 变异系数较大,部分剖面变异系数超过 1;各剖面地下水中 $\rho(F^-)$ 均小于 1 mg/L,低于国家饮用水质量标准的最高限值。同时发现 5 个剖面地下水水化学组成中优势阳离子为 Na⁺ 和 Ca²⁺, $\rho(Na^+)$ 、 $\rho(Ca^{2+})$ 分别为 26.95~209.95 mg/L 和 29.43~284.54 mg/L;优势阴离子为 HCO₃⁻, $\rho(HCO_3^-)$ 为 164.71~752.94 mg/L,其次为 SO₄²⁻, $\rho(SO_4^{2-})$ 为 2.50~631.10 mg/L。区域内主要离子平均质量浓度由大到小依次为 $\rho(HCO_3^-)$ 、

表 1 典型剖面地下水水化学指标分布特征

Table 1 Distribution characteristics of groundwater hydrochemical indicators in typical sections

剖面	统计值	主要阴离子质量浓度/(mg/L)				主要阳离子质量浓度/(mg/L)				ρ_{TDS} /	$\rho(F^{-})$ /	pH 值
		Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	(mg/L)	(mg/L)	
I	最大值	52.39	277.20	400.00	40.48	2.05	111.90	74.84	47.31	516.10	0.75	7.59
	最小值	41.91	33.65	341.18	8.88	1.08	79.29	29.43	27.77	384.70	0.49	7.15
	平均值	47.25	97.81	373.83	21.65	1.52	93.00	43.89	39.77	446.05	0.69	7.34
	标准差	5.04	102.20	25.31	11.76	0.35	13.57	17.93	7.40	49.50	0.20	0.20
II	最大值	125.73	217.10	483.49	103.00	8.70	117.74	152.86	50.21	861.29	0.51	7.75
	最小值	113.28	103.00	341.18	7.04	1.44	48.66	109.56	42.64	494.70	0.43	6.52
	平均值	120.44	154.17	433.66	36.19	4.33	87.05	130.43	45.86	710.90	0.48	7.16
	标准差	5.91	51.52	67.40	37.95	3.15	30.20	18.19	3.29	137.46	0.04	0.40
III	最大值	160.78	631.10	576.50	123.30	4.04	209.95	284.54	170.56	1505.17	0.86	7.65
	最小值	13.97	2.50	211.76	7.47	0.48	26.95	55.73	10.91	302.78	0.43	6.03
	平均值	98.69	314.77	416.53	63.55	1.41	110.78	100.75	79.97	825.39	0.61	7.17
	标准差	62.40	245.15	134.91	50.34	1.19	75.08	62.43	61.47	491.61	0.13	0.43
IV	最大值	146.69	173.90	741.17	35.85	14.91	120.52	200.63	81.31	883.01	0.58	7.65
	最小值	48.90	43.91	164.71	0.44	2.53	28.67	45.79	16.86	295.39	0.27	6.03
	平均值	96.76	86.82	458.46	17.85	6.86	73.97	106.18	43.23	613.70	0.44	7.16
	标准差	33.22	42.26	189.70	14.99	4.64	30.60	56.66	23.49	210.30	0.10	0.51
V	最大值	113.28	133.90	752.94	7.61	2.66	143.68	143.90	90.77	914.16	0.97	7.58
	最小值	43.66	50.06	570.59	0.44	1.85	121.80	40.88	16.86	618.99	0.65	6.02
	平均值	84.56	89.19	671.71	2.75	2.27	126.76	100.91	60.35	772.03	0.78	7.16
	标准差	31.45	36.71	71.13	3.58	0.31	8.37	39.31	28.11	120.29	0.12	0.57
研究区	最大值	160.78	631.10	752.94	123.30	14.91	209.95	284.54	170.56	1505.17	0.97	7.75
	最小值	13.97	2.50	164.71	0.44	0.48	26.95	29.43	10.91	295.39	0.27	6.02
	平均值	92.97	165.08	463.45	32.16	3.57	96.70	99.77	56.45	692.61	0.57	7.18
	标准差	43.63	169.02	156.45	38.17	3.62	48.11	52.59	39.61	314.31	0.17	0.44

表 2 典型剖面地下水水化学指标变异系数

Table 2 Variable coefficient of groundwater hydrochemical indicators in typical sections

剖面	各指标变异系数										pH 值
	$\rho(Cl^-)$	$\rho(SO_4^{2-})$	$\rho(HCO_3^-)$	$\rho(NO_3^-)$	$\rho(K^+)$	$\rho(Na^+)$	$\rho(Ca^{2+})$	$\rho(Mg^{2+})$	ρ_{TDS}	$\rho(F^-)$	
I	0.11	1.05	0.07	0.54	0.23	0.15	0.41	0.19	0.11	0.29	0.03
II	0.05	0.33	0.16	1.05	0.73	0.35	0.14	0.07	0.19	0.07	0.06
III	0.63	0.78	0.32	0.79	0.85	0.68	0.62	0.77	0.60	0.22	0.06
IV	0.34	0.49	0.41	0.84	0.68	0.41	0.53	0.54	0.34	0.24	0.07
V	0.37	0.41	0.11	1.30	0.14	0.07	0.39	0.47	0.16	0.16	0.08
研究区	0.47	1.02	0.34	1.19	1.01	0.50	0.53	0.70	0.45	0.30	0.06

$\rho(SO_4^{2-})$ 、 $\rho(Ca^{2+})$ 、 $\rho(Na^+)$ 、 $\rho(Cl^-)$ 、 $\rho(Mg^{2+})$ 、 $\rho(NO_3^-)$ 、 $\rho(K^+)$ ，数值分别为 463.45、165.08、99.77、96.70、92.97、56.45、32.16、3.57 mg/L。

3.2 TDS 与常规离子的空间分布特征

TDS 和 pH 值是了解地区水化学特征最快捷和有效的两个指标^[23]。表 3 给出了研究区 ρ_{TDS} 与 pH 值的变化趋势,从黄河中游到下游,5 个剖面 pH 值变化幅度不大,平均值为 7.18,整体处于弱酸性和弱碱性之间。除采样点 III-2 和 III-3 外,其余采样点 ρ_{TDS} 基本小于 1000 mg/L,说明其径流条件较好。从剖面 I ~ V,采样点地下水中 ρ_{TDS} 先上升,在 III-3 达到最大(1251.65 mg/L);从 III-4 开始 ρ_{TDS} 降低,到 IV-4 又逐渐上升,整体来看,黄河中下游地下水中 ρ_{TDS} 在波动中略有上升。

表 3 ρ_{TDS} 与 pH 值变化趋势

Table 3 Variation trends of ρ_{TDS} and pH value

采样点	pH 值	ρ_{TDS} /(mg/L)	采样点	pH 值	ρ_{TDS} /(mg/L)
I -1	7.30	464.17	III -4	6.90	509.56
I -2	7.40	418.89	IV -1	7.05	552.27
II -1	7.15	672.78	IV -2	7.32	611.12
II -2	7.16	309.49	IV -3	6.89	418.82
III -1	7.20	749.02	IV -4	7.39	872.61
III -2	7.27	1230.84	V -1	7.36	776.50
III -3	7.31	1251.65	V -2	6.95	767.55

图 2 为地下水矿化度和阴阳离子相关性分析结果。从图 2 可以看出,沿黄区水化学组成整体矿化度较为稳定,基本小于 1300 mg/L,地下水属于低矿化度水。结合表 1 发现,总体上 $\rho(HCO_3^-)$ 沿程呈现出上升的趋势,在剖面 III 达到最低,而后又逐渐上升; $\rho(SO_4^{2-})$ 与 $\rho(Cl^-)$ 表现出相反的变化趋势,

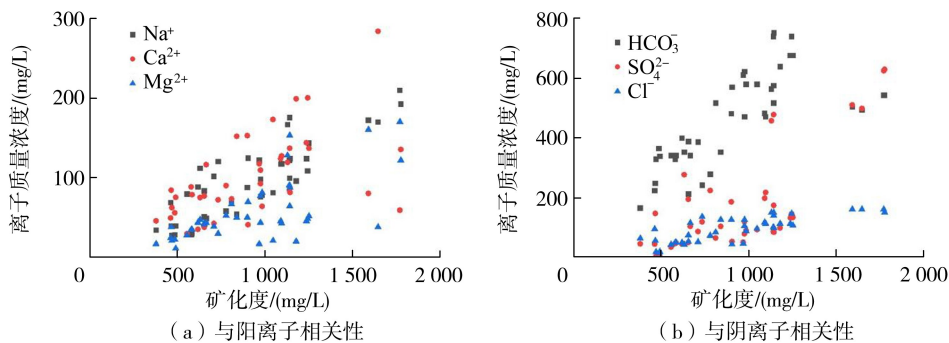


图 2 地下水矿化度与主要离子的相关性

Fig. 2 Correlation between groundwater mineralization and major ions

$\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 在剖面Ⅲ最高。

图 3 为地下水水化学组成 Durov 图。剖面Ⅰ和Ⅱ位于豫西黄土丘陵区,地下水矿化度范围为 555.3~1097 mg/L,优势阴阳离子分别为 HCO_3^- 和 Na^+ 。丘陵地区降水丰富,地下水更新速度较快,主要以较难溶解的 HCO_3^- 为主,并随着向丘陵、平原相邻区过渡,优势阴离子为 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 。剖面Ⅲ位于豫西黄土丘陵区,相比于剖面Ⅰ和Ⅱ,水中阴阳离子浓度较高,集中体现在采样点Ⅲ-2 和Ⅲ-3。在这两个采样点,地下水矿化度范围为 1130.1~1777.1 mg/L,阴离子主要是 SO_4^{2-} 和 HCO_3^- ,阳离子中 Na^+ 和 Ca^{2+} 含量较高。这两个采样点的包气带岩性以粉土为主,地下水水化学组成受人类活动影响较大,该地区现存的化工和制革工业是其地下水矿化度水平相对较高的原因之一。剖面Ⅳ和Ⅴ地处黄淮海平原区,地下水矿化度范围为 377.7~1252.6 mg/L,优势阴离子为 HCO_3^- ,阳离子依然以 Na^+ 和 Ca^{2+} 为主,这与杜双杰等^[13]对黄河平原地区地下水的研究结果基本一致。剖面Ⅳ和Ⅴ含水层主要为细砂和粉土,渗透性相对较差,水体流动缓慢,地下水矿化度相对剖面Ⅰ和Ⅱ有所增加。

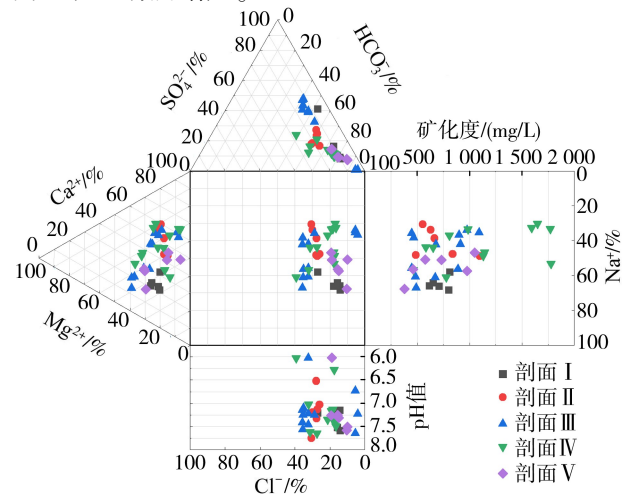


图 3 地下水水化学 Durov 图

Fig. 3 Hydrochemical Durov diagram of groundwater

3.3 地下水水化学类型

根据舒卡列夫分类,对河南省沿黄区地下水进行水化学分类,结合不同位置 Piper 图(图 4),确定其水化学类型,进而了解该地区水文地球化学规律^[24-26]。从图 4 中可以看出,地下水样品中阴离子均靠近 HCO_3^- 端元,其次是 SO_4^{2-} 端元,远离 Cl^- 端元,阴离子以 HCO_3^- 为主;而阳离子分布较为分散,类型较为复杂。结合表 1 可以看出,剖面Ⅰ的水化学类型主要为 HCO_3-Na 型;剖面Ⅱ中 $\text{HCO}_3-\text{Na} \cdot \text{Ca}$ 型占据主导地位;剖面Ⅲ由南向北水化学类型由 $\text{HCO}_3-\text{Na} \cdot \text{Ca}$ 型变为 $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4-\text{Na} \cdot \text{Ca} \cdot \text{Mg}$ 型;剖面Ⅳ的水化学类型主要为 $\text{HCO}_3-\text{Na} \cdot \text{Ca}$ 和 $\text{HCO}_3 \cdot \text{Cl}-\text{Na} \cdot \text{Ca} \cdot \text{Mg}$ 型;剖面Ⅴ的水化学类型为 $\text{HCO}_3-\text{Na} \cdot \text{Ca}$ 和 $\text{HCO}_3-\text{Na} \cdot \text{Ca} \cdot \text{Mg}$ 型。

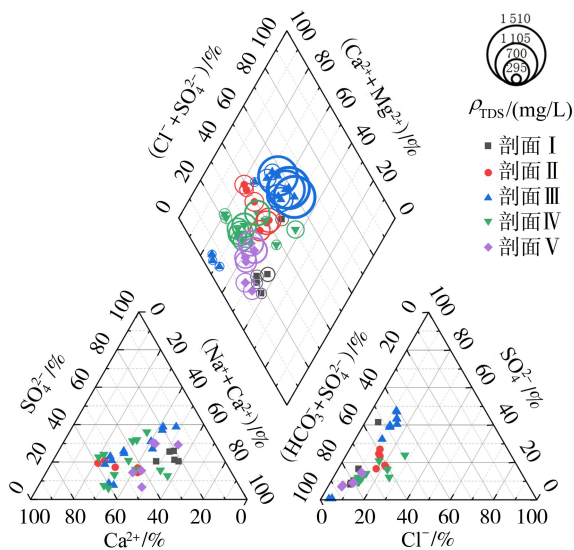


图 4 地下水水化学 Piper 图

Fig. 4 Hydrochemical Piper diagram of groundwater

4 形成机理分析

4.1 水化学形成机制

图 5 给出了研究区地下水水化学 Gibbs 图。Gibbs 图利用 ρ_{TDS} 与 $c(\text{Na}^+)/[c(\text{Na}^+) + 2c(\text{Ca}^{2+})]$

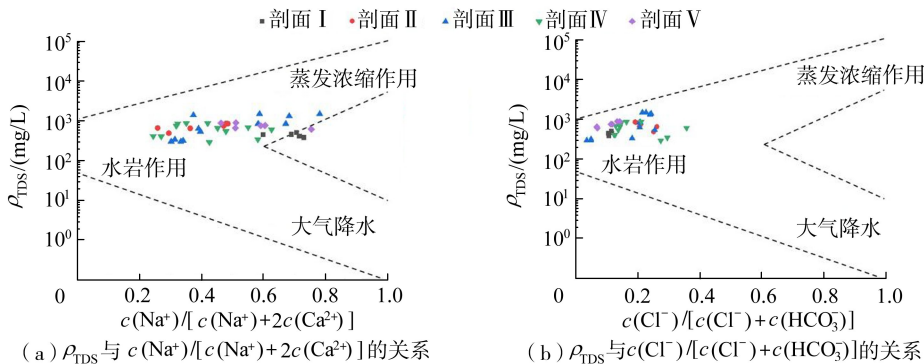


图 5 地下水水化学 Gibbs 图

Fig. 5 Hydrochemical Gibbs diagrams of groundwater

和 $c(\text{Cl}^-)/[c(\text{Cl}^-) + c(\text{HCO}_3^-)]$ 的关系,对地下水水化学的主要自然机制进行分析,包括大气降水作用、水岩作用和蒸发浓缩作用^[9,27-30]。从图 5 可以看出, $c(\text{Na}^+)/[c(\text{Na}^+) + 2c(\text{Ca}^{2+})]$ 范围为 0.2~0.8,水样受到水岩作用和蒸发浓缩作用的共同控制; $c(\text{Cl}^-)/[c(\text{Cl}^-) + c(\text{HCO}_3^-)]$ 值小于 0.5,研究区处在水岩作用控制带,因此,研究区地下水水化学组成受水岩作用和蒸发浓缩作用控制。处于丘陵地区的剖面 II 主要受到水岩作用控制,处于丘陵向平原地区过渡的剖面 III 和平原区域前段的剖面 IV 主要受到水岩作用和蒸发浓缩作用控制,处于平原区域后段的剖面 V 主要受到蒸发浓缩作用控制。这可能是由于丘陵区域的蒸发浓缩作用较弱,而进入平原区域后,颗粒逐渐变细,蒸发浓缩作用逐渐增强,在银川平原的相关研究中也揭示了类似的地下水水化学形成机制^[17]。从图 5(a) 可以看出,对于剖面

I 区域,大部分水样处在 3 个控制带外,这可能因为在 3 个作用之外,有其他因素对其水化学组成起主导作用。

4.2 溶滤作用

图 6 给出了地下水主要离子浓度之间的关系,以综合考虑离子价态的影响。由图 6 可知, $c(\text{Cl}^-)$ 与 $c(\text{Na}^+)$ 呈现较为明显的正相关关系,盐岩的溶解是地下水 Na^+ 的重要来源; $c(\text{Cl}^-)/c(\text{Na}^+)$ 整体接近于 1,且略低于 1,说明地下水中 Cl^- 与 Na^+ 来源于一定量盐岩 (NaCl) 的溶解,但 Na^+ 还有其他来源。 $c(\text{SO}_4^{2-})$ 与 $c(\text{Na}^+)$ 也呈现出正相关性, $c(\text{SO}_4^{2-})/c(\text{Na}^+)$ 低于 1,说明 Na^+ 的来源可能是芒硝 (Na_2SO_4) 的溶解,同时可能有其他 Na^+ 的来源。 $[c(\text{Cl}^-) + c(\text{SO}_4^{2-})]/c(\text{Na}^+)$ 平均值为 0.97,表明该区域 Na^+ 主要来源于 Na_2SO_4 与 NaCl 的溶解。 $c(\text{Ca}^{2+})/c(\text{HCO}_3^-)$ 整体小于 1,说明地下水流动过

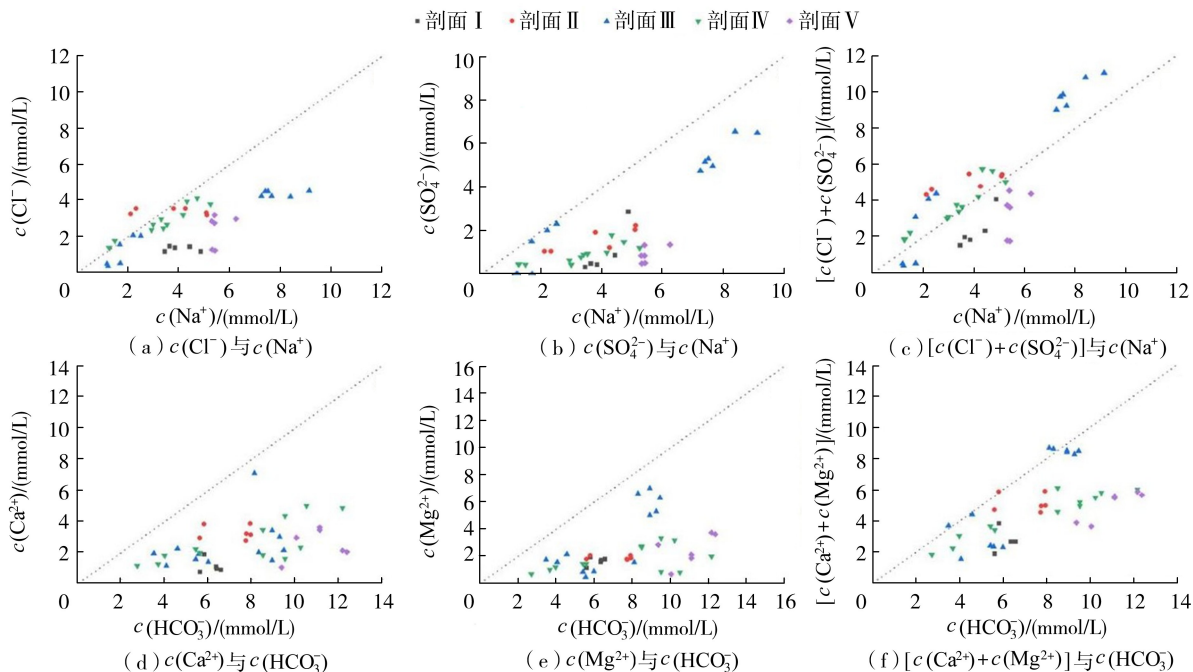


图 6 地下水主要离子浓度关系

Fig. 6 Relationships between concentrations of major ions in groundwater

程中可能有部分方解石 (CaCO₃) 的溶解,同时还有其他碳酸盐岩提供 HCO₃⁻。除了剖面Ⅲ,其他剖面采样结果中 $[c(\text{Ca}^{2+})+c(\text{Mg}^{2+})]/c(\text{HCO}_3^-)$ 整体接近1,但部分点偏离1:1斜线,表现出 $c(\text{Ca}^{2+})+c(\text{Mg}^{2+})<c(\text{HCO}_3^-)$,基于电荷守恒,多余阳离子应该由SO₄²⁻和Cl⁻等阴离子中和。初步分析认为河南省沿黄区地下水存在NaCl、CaCO₃和Na₂SO₄的溶解作用。

4.3 阳离子交换作用

氯碱指数 (chlor-alkali index, CAI) 通常被用来判断地下水中是否发生了阳离子的交换作用^[23]。CAI-Ⅰ和CAI-Ⅱ的计算公式分别为

$$I_1 = [c(\text{Cl}^-) - c(\text{Na}^+) - c(\text{K}^+)]/c(\text{Cl}^-) \quad (1)$$

$$I_2 = [c(\text{Cl}^-) - c(\text{Na}^+) - c(\text{K}^+)]/[2c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{NO}_3^-)] \quad (2)$$

式中I₁、I₂分别为CAI-Ⅰ和CAI-Ⅱ的值。

如图7所示,剖面Ⅰ和Ⅴ的CAI值小于零,表明这两个区域发生了正阳离子交换,由此推断这两个区域c(Na⁺)占比相对较高^[7];剖面Ⅱ和Ⅳ的CAI值大于零,表明这两个区域存在反阳离子交换作用,由此推断剖面Ⅱ和Ⅳ相对于邻近的剖面Ⅰ和Ⅴ而言,c(Ca²⁺)占比整体相对较高。

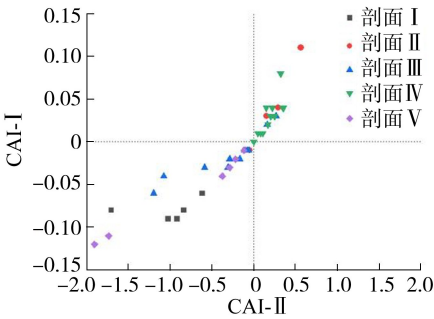


图7 地下水 CAI 分布

Fig.7 CAI distribution of groundwater

4.4 人为活动的影响

采用 $[c(\text{Na}^+)+c(\text{K}^+)]/c(\text{HCO}_3^-)$ 与 $[2c(\text{Ca}^{2+})+2c(\text{Mg}^{2+})]/c(\text{HCO}_3^-)$ 的关系可判断出碳酸盐岩、硅酸盐岩和人类活动对地下水水化学组成的贡献 (图8)。研究区大部分采样结果集中在 $[2c(\text{Ca}^{2+})+2c(\text{Mg}^{2+})]/c(\text{HCO}_3^-)<1$ 和 $[2c(\text{Ca}^{2+})+2c(\text{Mg}^{2+})]/c(\text{HCO}_3^-)+[c(\text{Na}^+)+c(\text{K}^+)]/c(\text{HCO}_3^-)>1$ 区域内,表示这部分水样受到了碳酸盐岩和硅酸盐岩的影响,这一结果与苏北地区的研究结果类似^[9]。另外有部分采样结果出现在 $[2c(\text{Ca}^{2+})+2c(\text{Mg}^{2+})]/c(\text{HCO}_3^-)>1$ 区域内,该区域的阳离子可能受人为活动的影响,多出的Ca²⁺和Mg²⁺可能被NO₃⁻和Cl⁻均衡。

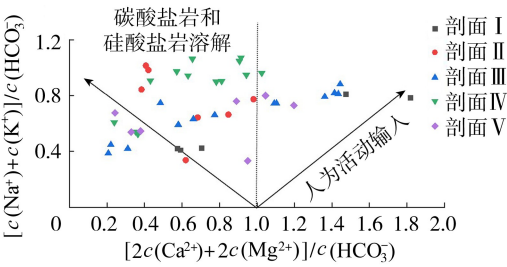


图8 $[c(\text{Na}^+)+c(\text{K}^+)]/c(\text{HCO}_3^-)$ 与 $[2c(\text{Ca}^{2+})+2c(\text{Mg}^{2+})]/c(\text{HCO}_3^-)$ 的关系

Fig.8 Relationship between $[c(\text{Na}^+)+c(\text{K}^+)]/c(\text{HCO}_3^-)$ and $[2c(\text{Ca}^{2+})+2c(\text{Mg}^{2+})]/c(\text{HCO}_3^-)$

采用 $c(\text{SO}_4^{2-})/c(\text{Ca}^{2+})$ 与 $c(\text{NO}_3^-)/[2c(\text{Ca}^{2+})]$ 的关系分析人类活动对地下水水化学组成的影响^[21]。从图9可以看出,沿黄区地下水中大部分水样集中在 $[c(\text{SO}_4^{2-})/c(\text{Ca}^{2+})]/\{c(\text{NO}_3^-)/[2c(\text{Ca}^{2+})]\}>1$ 的区域内,说明区域地下水水化学组成受人为活动影响较大,且相对于农业活动,地下水水化学组成受工矿活动的影响更大。同时注意到地下水中c(NO₃⁻)相对较高,需对研究区农业活动持续关注。

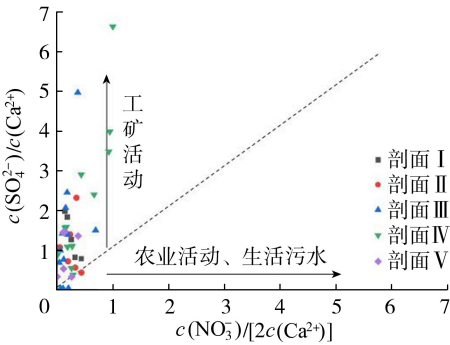


图9 $c(\text{SO}_4^{2-})/c(\text{Ca}^{2+})$ 与 $c(\text{NO}_3^-)/[2c(\text{Ca}^{2+})]$ 的关系

Fig.9 Relationship between $c(\text{SO}_4^{2-})/c(\text{Ca}^{2+})$ and $c(\text{NO}_3^-)/[2c(\text{Ca}^{2+})]$

5 结 论

a. 河南省沿黄区地下水处在弱酸性和弱碱性之间,属于低矿化度水,优势阳离子为Na⁺和Ca²⁺,优势阴离子为HCO₃⁻。沿黄河水流流向,剖面Ⅰ~Ⅴ地下水主要水化学类型分别为HCO₃-Na型、HCO₃-Na·Ca型、HCO₃-Na·Ca和HCO₃·SO₄-Na·Ca·Mg型、HCO₃-Na·Ca和HCO₃·Cl-Na·Ca·Mg型、HCO₃-Na·Ca和HCO₃-Na·Ca·Mg型。

b. 地下水水化学组成主要受水岩作用和蒸发浓缩作用的控制;Na⁺、Ca²⁺和HCO₃⁻可能的主要来源为NaCl、CaCO₃和Na₂SO₄的溶解,离子交换作用影响了区域地下水水化学组成,蒸发浓缩作用和离子交换作用是区域地下水中Na⁺相对丰富的主要

原因。

c. 研究区地下水受人为活动影响较大,相对于农业活动,地下水水化学组成受工矿活动的影响更大。沿黄河水流流向,人为活动对地下水水化学组成产生影响变得明显。

参考文献:

[1] 佟浩,杨凤根,李汝君. 奎河与沿岸地下水水化学特征及形成作用分析[J]. 水资源保护,2015,31(6):109-114. (TONG Hao,YANG Fenggen,LI Rujun. Analysis on hydro-chemical characteristics and formation mechanism of Kuihe River and its coastal groundwater [J]. Water Resources Protection, 2015, 31 (6): 109-114. (in Chinese))

[2] JIA Yongfeng, XI Beidou, JIANG Yonghai, et al. Distribution, formation and human-induced evolution of geogenic contaminated groundwater in China: a review [J]. Science of the Total Environment, 2018, 643: 967-993.

[3] 尹雅芳,刘德深,李晶,等. 中国地下水污染防治的研究进展[J]. 环境科学与管理,2011,36(6):27-30. (YIN Yafang,LIU Deshen,LI Jing, et al. Research progress of groundwater pollution prevention in China [J]. Environmental Science and Management, 2011, 36 (6): 27-30. (in Chinese))

[4] 陈陆望,许冬清,殷晓曦,等. 华北隐伏型煤矿区地下水化学及其控制因素分析;以宿县矿区主要突水含水层为例[J]. 煤炭学报,2017,42(4):996-1004. (CHEN Luwang, XU Dongqing, YIN Xiaoxi, et al. Analysis on hydrochemistry and its control factors in the concealed coal mining area in North China; a case study of dominant inrush aquifers in Suxian mining area[J]. Journal of China Coal Society, 2017, 42 (4): 996-1004. (in Chinese))

[5] 彭聪,何江涛,廖磊,等. 应用水化学方法识别人类活动对地下水水质影响程度;以柳江盆地为例[J]. 地学前缘,2017,24(1):321-331. (PENG Cong, HE Jiangtao, LIAO Lei, et al. Research on the influence degree of human activities on groundwater quality by the method of geochemistry: a case study from Liujiang Basin[J]. Earth Science Frontiers, 2017, 24 (1): 321-331. (in Chinese))

[6] 何雪琴,高宗军,何锦,等. 大汶河流域上游典型剖面地下水水化学特征及其影响因素分析[J]. 科学技术与工程, 2020, 20 (18): 7558-7566. (HE Xueqin, GAO Zongjun, HE Jin, et al. Hydrochemical characteristics of groundwater in typical sections of the upper reaches of Dawen River Basin and analysis of its influencing factors [J]. Science Technology and Engineering, 2020, 20 (18): 7558-7566. (in Chinese))

[7] 马铭言,董少刚,张文琦,等. 乌梁素海区域地下水水化学特征及成因分析[J]. 地球与环境,2021,49(5):472-

479. (MA Mingyan, DONG Shaogang, ZHANG Wenqi, et al. Hydrochemical characteristics and genesis of groundwater in Wuliangsu Lake area [J]. Earth and Environment, 2021, 49 (5): 472-479. (in Chinese))

[8] 赵幸悦子,肖攀,宋文龙,等. 赣南红层地区地下水水化学特征及成因分析[J]. 科学技术与工程, 2023, 23 (33): 14112-14122. (ZHAO Xingyuezi, XIAO Pan, SONG Wenlong, et al. Hydrochemical characteristics and genetic analysis of groundwater in red-bed area of South Jiangxi Province [J]. Science Technology and Engineering, 2023, 23 (33): 14112-14122. (in Chinese))

[9] 许畅畅,温瑶,成思,等. 长江口滨岸浅层地下水化学组分时空分布特征及影响机制[J]. 水资源保护,2022,38(3):181-188. (XU Changchang, WEN Yao, CHENG Si, et al. Spatio-temporal distribution characteristics and mechanisms of chemical composition of shallow groundwater in coastal area of Yangtze River Estuary[J]. Water Resources Protection, 2022, 38 (3): 181-188. (in Chinese))

[10] 汪生斌,祁泽学,王万平,等. 格尔木河水化学特征及成因[J]. 水资源保护, 2020, 36 (5): 93-98. (WANG Shengbin, QI Zexue, WANG Wanping, et al. Hydrochemical characteristics and causes of formation of the Golmud River[J]. Water Resources Protection, 2020, 36 (5): 93-98. (in Chinese))

[11] 田大永,张娅,霍光杰,等. 郑州市不同埋藏深度地下水水化学特征及成因分析[J]. 科学技术与工程,2023,23(7):2776-2786. (TIAN Dayong, ZHANG Ya, HUO Guangjie, et al. Analysis of the hydro-chemical characteristics of groundwater in Zhengzhou City with different depths and the formation mechanism[J]. Science Technology and Engineering, 2023, 23 (7): 2776-2786. (in Chinese))

[12] 王广华,任静,孟冲,等. 黄河中下游过渡带地下水水化学及同位素特征研究;以洛阳吉利区河谷平原为例[J]. 河南科学, 2023, 41 (7): 1002-1009. (WANG Guanghua, REN Jing, MENG Chong, et al. Hydrochemical and isotopic characteristics of groundwater in transition zone of the middle and lower Yellow River; taking the valley plain of Jili district in Luoyang as an example[J]. Henan Science, 2023, 41 (7): 1002-1009. (in Chinese))

[13] 杜双杰,张越. 黄河冲积平原地下水水化学特征[J]. 地下水,2011,33(5):31-32. (DU Shuangjie, ZHANG Yue. Hydrochemical characteristics of groundwater in the alluvial plain of the Yellow River [J]. Ground Water, 2011, 33 (5): 31-32. (in Chinese))

[14] 曹建荣,徐兴永,于洪军,等. 黄河三角洲浅层地下水水化学特征与演化[J]. 海洋科学, 2014, 38 (12): 78-85. (CAO Jianrong, XU Xingyong, YU Hongjun, et al. Research on the variation and evolution of groundwater chemistry in the Yellow River Delta[J]. Marine Sciences,

- 2014,38(12):78-85. (in Chinese))
- [15] 孙龙,王莉莉,曹文庚. 黄河下游影响带(河南段)水化学演化规律研究[J]. 人民黄河,2021,43(12):91-99. (SUN Long, WANG Lili, CAO Wengeng. Evolution of groundwater hydrochemical characteristics in the influence zone of the lower Yellow River in Henan [J]. Yellow River,2021,43(12):91-99. (in Chinese))
- [16] 王帅,任宇,郭红,等. 河南黄河改道区浅层地下水化学特征与主控污染源解析[J]. 环境科学,2024,45(2):792-801. (WANG Shuai, REN Yu, GUO Hong, et al. Chemical characteristics of shallow groundwater in the Yellow River diversion area of Henan Province and identification of main control pollution sources [J]. Environmental Science, 2024, 45 (2): 792-801. (in Chinese))
- [17] 王晓艳. 陕西黑河流域地下水水化学特征[J]. 中国沙漠, 2019, 39 (4): 168-176. (WANG Xiaoyan. Hydrochemical characteristics of groundwater in Heihe River Basin, Shaanxi, China [J]. Journal of Desert Research,2019,39(4):168-176. (in Chinese))
- [18] 冯杰,张强,张金林,等. 武隆-广杨地区水循环模式及水化学特征[J]. 科学技术与工程,2022,22(7):2626-2633. (FENG Jie, ZHANG Qiang, ZHANG Jinlin, et al. Groundwater circulation mode and water chemistry characteristics in Wulong-Guangyang area [J]. Science Technology and Engineering, 2022, 22 (7): 2626-2633. (in Chinese))
- [19] 王亚维,王中美,王益伟,等. 贵阳市岩溶地下水水化学特征及水质评价[J]. 节水灌溉,2019(6):60-66. (WANG Yawei, WANG Zhongmei, WANG Yiwei, et al. Hydrochemical characteristics and water quality evaluation of karst groundwater in Guiyang [J]. Water Saving Irrigation,2019(6):60-66. (in Chinese))
- [20] 李华,文章,谢先军,等. 贵阳市三桥地区岩溶地下水水化学特征及其演化规律[J]. 地球科学,2017,42(5):804-812. (LI Hua, WEN Zhang, XIE Xianjun, et al. Hydrochemical characteristics and evolution of karst groundwater in Sanqiao district of Guiyang City[J]. Earth Science,2017,42(5):804-812. (in Chinese))
- [21] 刘彦龙,郑易安. 黄河干流水质评价与时空变化分析[J]. 环境科学,2022,43(3):1332-1345. (LIU Yanlong, ZHENG Yian. Water quality assessment and spatial-temporal variation analysis in Yellow River Basin [J]. Environmental Science, 2022, 43 (3): 1332-1345. (in Chinese))
- [22] XING Lina, GUO Huaming, ZHAN Yanhong. Groundwater hydrochemical characteristics and processes along flow paths in the North China Plain [J]. Journal of Asian Earth Sciences,2013,70-71:250-264.
- [23] CHETELAT B, LIU Congqiang, ZHAO Zhiqi, et al. Geochemistry of the dissolved load of the Changjiang Basin rivers: anthropogenic impacts and chemical weathering [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,2008,72(17):4254-4277.
- [24] 张涛,何锦,李敬杰,等. 蛤蟆通河流域地下水化学特征及控制因素[J]. 环境科学,2018,39(11):4981-4990. (ZHANG Tao, HE Jin, LI Jingjie, et al. Major ionic features and possible controls in the groundwater in the Hamatong River Basin [J]. Environmental Science,2018,39(11):4981-4990. (in Chinese))
- [25] 左禹政,安艳玲,吴起鑫,等. 贵州省都柳江流域水化学特征研究[J]. 中国环境科学,2017,37(7):2684-2690. (ZUO Yuzheng, AN Yanling, WU Qixin, et al. Study on the hydrochemical characteristics of Duliu River Basin in Guizhou Province [J]. China Environmental Science, 2017,37(7):2684-2690. (in Chinese))
- [26] 沈回归,饶文波,谭红兵,等. 高寒区典型流域地下水化学特征、影响因素及健康风险[J]. 河海大学学报(自然科学版),2022,50(6):9-17. (SHEN Huigui, RAO Wenbo, TAN Hongbing, et al. Chemical characteristics, influencing factors and human health risks of groundwater in a typical alpine watershed [J]. Journal of Hohai University(Natural Sciences), 2022, 50 (6): 9-17. (in Chinese))
- [27] 尹子悦. 大沽河流域地下水时空演变特征及数值模拟[D]. 青岛:青岛大学,2019.
- [28] 黄鑫慧. 银川平原典型剖面地下水文过程与氮的迁移转化[D]. 西安:长安大学,2023.
- [29] 张智雄,许模,张强,等. 绵阳红层地区浅层地下水水化学特征、成因及水质分析[J]. 科学技术与工程,2018,18(3):168-173. (ZHANG Zhixiong, XU Mo, ZHANG Qiang, et al. Hydrogeochemistry, genesis and water quality analysis of shallow groundwater in red-bed area of the Mianyang City [J]. Science Technology and Engineering, 2018,18(3):168-173. (in Chinese))
- [30] 张光辉,王茜,田言亮,等. 我国北方区域地下水演化研究综述[J]. 水利水电科技进展,2015,35(5):124-129. (ZHANG Guanghui, WANG Qian, TIAN Yanliang, et al. Review of research on regional groundwater evolution in Northern China [J]. Advances in Science and Technology of Water Resources, 2015, 35 (5): 124-129. (in Chinese))

(收稿日期:2024-03-07 编辑:施业)