

doi: 10.3724/SP.J.1201.2013.05048

关中盆地潜水水文地球化学演化机理

张春潮^{abc}, 魏哲^{abc}, 孙一博^{abc}, 李慧^{abc}, 王文科^{abc}, 段磊^{abc}

(长安大学 a. 环境科学与工程学院; b. 旱区地下水文与生态效应教育部重点实验室;
c. 陕西省地下水与生态环境工程研究中心, 西安 710054)

摘要: 在分析关中盆地水文地质背景的基础上, 根据地下水的水文地球化学特征, 讨论了研究区潜水的形成机理。结果表明: 地下水水动力和水化学类型具有明显的水平分带特征, 水动力场对水化学类型的分布起着控制性作用; Cl^- 浓度与 TDS 的大小可用来表征研究区的蒸发强度; 研究区内地下水离子交换作用主要发生高矿化度的地下水中。PHREEQC 模拟结果显示, 沿地下水流向, 路径 1、2 以方解石和石膏的沉淀为主, 离子交换方式主要是 $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+}$ 交换; 而路径 3 则以方解石沉淀、白云石和石膏溶解为主, 除发生 $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+}$ 离子交换外, 还存在着 $\text{Ca}^{2+} - \text{Mg}^{2+}$ 交换现象。

关键词: 水文地球化学; 地下水; 关中盆地; 地球化学模拟

中图分类号: P332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-1683(2013)05-0048-05

Hydrogeochemical Evolution of Groundwater in Guanzhong Basin

ZHANG Chun chao^{abc}, WEI Zhe^{abc}, SUN Yi bo^{abc}, LI Hui^{abc}, WANG Wen ke^{abc}, DUAN Lei^{abc}

(a. School of Environmental Science and Engineering; b. Key Laboratory of Subsurface Hydrology and Ecological Effect in Arid Region of Ministry of Education; c. Engineering Research Center of Groundwater and Eco-Environment of Shaanxi Province, Chang'an University, Xi'an 710054, China)

Abstract: Based on the hydrogeological conditions of the Guanzhong Basin and the hydrochemical characteristics of groundwater, the formation mechanism of unconfined groundwater was analyzed. The results showed that (1) the types of groundwater chemistry and groundwater dynamic have horizontal zoning characteristics, and groundwater dynamic field controls the distribution of groundwater chemistry; (2) Cl^- concentration and TDS can reflect the intensity of evaporation in the study area; and (3) the ion exchange occurs mainly in groundwater with high salinity in study area. The results of PHREEQC simulation showed that along groundwater flow direction, the precipitation of calcite and gypsum and the exchange of Na^+ and Ca^{2+} occur at paths 1 and 2; whereas the precipitation of calcite and dissolution of gypsum and dolomite, and the exchange of Mg^{2+} and Ca^{2+} in addition to Na^+ and Ca^{2+} occur at path 3.

Key words: hydrogeochemistry; groundwater; Guanzhong Basin; geochemical modeling

地下水是人们赖以生存的宝贵资源, 特别是在干旱、半干旱地区, 地下水对人们生活和工农业的生产、发展具有重要的意义^[1-2]。地下水的水文地球化学特征是地区环境特征的重要参数, 也是用来研究地下水质量的重要方法。聚类分析、相关分析、主成分分析和地下水化学成分分析(Piper图)等多种方法被用来研究地下水水文地球化学在空间上的分布规律^[3-5]。研究表明, 其空间分布规律是自然因素和人为因素相互作用的结果^[6]。类似的, 水文地球化学沿地下水流程演化, 并受到居民和农业生产活动的影响^[7]。PHREEQC

等一些软件也被用来模拟水文地球化学演化进程。Kyr Youl Sung 等^[8]研究了地下水在花岗岩层中的水文地球化学演化, 发现水化学类型从最初的 $\text{Cl}-\text{Ca}$ 型水(雨水), 经浅层的 $\text{HCO}_3^- - \text{Ca}$ 型水, 演化为深层的 $\text{HCO}_3^- - \text{Na}$ 型水。Christian Ekberg 等^[9]讨论了水岩反应系统中溶解性计算的几个不确定性, 包括实验数据的不确定性 & 概念的不确定性等。同位素的方法也被用来研究地下水循环和水文地球化学场的演化^[10], ^2H 、 ^{18}O 和 ^{14}C 为常用示踪元素。

关中盆地位于陕西中部, 总面积约 2 万 km^2 , 属于半干

收稿日期: 2013-03-30 修回日期: 2013-08-17 网络出版时间: 2013-08-23

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/13.1334.TV.20130823.1501.006.html>

基金项目: 中国地质调查局地质大调查计划项目“地方病严重区地下水勘查与供水安全示范”(1212010634700)

作者简介: 张春潮(1989-), 男, 河南周口人, 硕士研究生, 主要从事水动力及生态地球化学环境研究。E-mail: 523575997@qq.com

旱、半湿润季风气候。地下水是该区工农业发展和居民生活用水的重要支撑,目前,多以开发利用浅层地下水为主^[11]。关中盆地蕴藏着丰富的地下水,地表水(雨水、河水)是其主要的补给来源^[12]。随着污染加剧、经济快速发展以及管理不当^[13-14],造成地表水的水量贫乏,水质急剧恶化,人们便开始寻求开发利用地下水^[15]。故本文旨在对关中盆地浅层地下水水文地球化学空间分布特征进行研究,以多种方法相结合,定性定量的描述水文地球化学过程,并阐述其机理,为地下水的合理利用与开发、饮水安全以及水质改良提供可靠依据。

1 研究区概况

关中盆地位于陕西省中部,是一个三面环山、东面敞开的盆地,西起宝鸡,东至潼关,南依秦岭,北靠北山。关中盆地地处中纬度地区,属温带半干旱、半湿润季风气候。多年平均气温 12℃~13.6℃;年降水量 530~1 000 mm,多年平均降水量为 572 mm;蒸发量为 1 000~1 200 mm。关中盆地水系众多,渭河是主要河流。渭河北岸支流多发源于黄土丘陵和黄土高原,相对源远流长,比降较小,含沙量大;南岸支流均发源于秦岭山区,源短流急,谷狭坡陡,径流较丰,含沙量小。

关中盆地是新生代断陷盆地。晚始新世盆地开始凹陷,中新世至上新世继续沉降,堆积了巨厚的第三系河湖相碎屑岩。进入第四系后继续沉降,堆积了较厚的第四系松散堆积物,地下水主要赋存于第四系松散岩类中。盆地内第四系发育且分布广泛,从下更新统至全新统为一套完整的陆相沉积。盆地中部早期以湖积、冲湖积为主,晚期以冲湖积、冲积为主;盆地边缘以冲湖积、洪积与黄土相互交替覆盖。

受地质构造控制,从南、北山前至盆地中心,呈阶梯状依次分布有山前洪积扇、黄土台塬、冲积平原等地貌类型^[12]。区内地下水主要接受大气降水的补给,其补给强度与地貌部位、岩性、潜水位埋深、降水量大小以及持续时间有关。河水渗漏补给也是该区地下水的重要来源之一,渭河对地下水的补给强度,由上游至下游呈减小趋势。区内地下水排泄方式以蒸发、向河流水平排泄、以泉的形式排泄和人工开采为主。

2 研究方法

本文根据水样点水质分析资料,分析离子与离子间,离子与矿化度间的关系,并分区统计水文地球化学分布特征,而且利用 PHREEQC 软件进行水-岩相互作用的地球化学模拟,定量的分析水文地球化学特征的演化过程及形成机理。

2.1 数据来源

2011年10月-12月在关中盆地采集了188个浅层地下水水样(埋深4~80 m),采样点兼顾了均匀和最有效控制研究区两个规则,即在地方病严重区、污染严重地带、河流水系两侧均匀、较多地布点。取样前,用纯净水洗涤取样瓶;取样时,每个水样点用500 mL的聚乙烯瓶取3瓶水样,其中一瓶加HNO₃至pH值为1。水样采取全分析,分析项目包括:水温、颜色、嗅和味、混浊度、电导率、pH值、Eh值、K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、NH₄⁺、HCO₃⁻、CO₃²⁻、SO₄²⁻、Cl⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、全氟、可溶性氟、碘、As³⁺、As⁵⁺、Se、Fe²⁺、Fe³⁺、Mn²⁺、Cr⁶⁺、Hg⁺、Al³⁺、可溶性SiO₂、耗氧量、游离CO₂、总砷、硬度、溶解性总固体等,其中pH、水温、电导率为

现场测试指标,其余为实验室测试指标。

2.2 水文地球化学模拟

水文地球化学模拟可以解释地下水流动过程中地下水与岩石发生的地球化学反应,可定量描述地下水中各元素的迁移转化规律,预测地下水水化学特征的演化趋势,因此是地下水化学研究的一种重要手段,最常用的为饱和指数和质量平衡模拟。

饱和指数是水化学研究的一个重要指标,其定义为:

$$SI = \lg \frac{IAP}{K} \quad (1)$$

式中:IAP为矿物溶解反应中相关离子的活度积;K为矿物在某温度下溶解反应的平衡常数。当SI=0时,矿物在水溶液中处于平衡状态;当SI>0时,矿物在水溶液中处于过饱和状态,具有沉淀趋势;当SI<0时,表明矿物在水溶液中处于未饱和状态,具有溶解趋势。

质量平衡模拟主要用来对地下水流动途径上发生的化学反应进行研究。对于地下水流线上的两个点,质量平衡模拟用地下水与含水层固体、气体之间的化学反应来解释其化学成分的变化,确定地下水流动过程中矿物和气体的溶解或沉淀(逸出)量。方程如下:

$$\sum_{j=1}^n a_{ij} x_j = b_i \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2)$$

式中:a_{ij}为第i种元素相对于第j种矿物的化学计量数;x_j为第j种矿物的溶解或沉淀量(溶解为正,沉淀为负);b_i为终点水质中第i种元素的增量。

3 结果与讨论

3.1 水文地球化学演化

3.1.1 水动力和水化学空间分布特征

根据水样的水位标高绘制潜水等水位线,见图1。针对169个浅层地下水水样分析结果,按照舒卡列夫方法对地下水化学类型进行划分,研究区浅层地下水化学分区见图2。



图1 关中盆地潜水等水位线

Fig. 1 Groundwater level contour in the Guanzhong Basin

从图1看出,关中盆地潜水水动力场分布特征明显:地下水流向从盆地边缘至中心,从河流上游至下游,最终排泄于河流与河谷之中,即地形基本控制着地下水流向;从山前至盆地中心,地下水流水力坡度逐渐变缓,水流经历了强烈-中等-缓慢交替循环带,而在石川河-洛河段则交替出现,这是由于该区域地下水流经的地貌类型较多,地质条件各异所致。由山前冲洪积扇-洪积扇前缘、黄土台塬-塬面洼地-黄土台塬前缘-河流阶地-冲积平原,径流条件为强

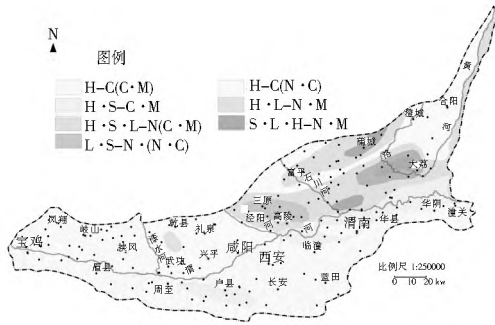


图 2 关中盆地水样点分布及水化学类型分区

Fig. 2 Location of groundwater samples and zonation of hydrochemical types

烈-中等-缓慢-中等-缓慢交替循环带。可见,地下水径流路径和所在地质环境条件的差异,会导致水化学特征存在一定的差异性^[16]。

从图 2 可以看出:渭北漆水河以西、渭河以南秦岭山前地区,水化学类型主要为 $\text{HCO}_3^- \text{Ca}(\text{Ca} \cdot \text{Mg})$;漆水河-泾河间地块、渭北北山山前地区及泾河-石川河河间的渭河沿岸,水化学类型主要为 $\text{HCO}_3^- \text{Na}$;渭北泾河以东的大部分地区,水化学类型主要为 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{Cl}(\text{Na} \cdot \text{Mg})$;户县及石川河以东渭河沿岸,水化学类型主要为 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{Na}(\text{Na} \cdot \text{Ca} \cdot \text{Mg}$ 或 $\text{Na} \cdot \text{Mg})$;渭北蒲城卤泊滩地区及渭南市部分地区,水化学类型主要为 $\text{SO}_4 \cdot \text{ClNa}$ 或 $\text{Cl} \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{Na}$ 。分析认为,关中盆地渭河以南及泾河以西地下水径流条件好,交替循环积极,水化学作用以溶滤作用为主,地下水排泄以水平排泄为主,故水化学类型比较单一。户县附近由于人类活动的影响,水化学类型较为复杂;泾河以东水动力条件较差,水流滞缓,水位埋深较浅,至塬面洼地处蒸发愈来愈强烈,地下水排泄以垂直蒸发排泄为主,因而水化学类型变得较为复杂,且自西向东水化学类型逐渐由单一型变为复杂。

3.1.2 水文地球化学空间特征的形成机理

化学物质在水中的溶解过程并不是独立的,不同离子与矿化度间的关系可用来研究地下水的特性和矿化作用^[17]。在干旱地区,蒸发作用使得水中的离子浓缩积累,它是控制地下水盐度的主要作用^[18],特别是水中易溶的氯离子。由关中盆地潜水地下水样统计分析可知,TDS 随着氯离子含量的增加而增加(图 3(a)),两者有很好的相关关系,表征了盆地内地下水受到不同蒸发强度的影响。两者的值越大,表明地下水所经受的蒸发作用越强;从图 3(b)中可以看出, Na^+ 和 Cl^- 有很好的相关关系, $\text{Na}^+ = 0.621\text{Cl}^- - 0.693$, $R^2 = 0.865$,表明了 Na^+ 、 Cl^- 的含量对岩盐的溶解有着一定的控制作用。地下水还有一个重要的特征就是 Na^+ 和 Cl^- 的摩尔浓度比率,该值的大小反映了大陆盐化过程,从图 3(c)可以看出,绝大多数的水样 Na^+ 和 Cl^- 的摩尔浓度比率均大于 1,特别是在 TDS 较低的时候,大部分的比率在 2 附近,甚至更高;而在 TDS 较高时,比率基本在 2 附近,这种现象会在一定程度上掩盖了地下水具有较高的 TDS,它也表明了在地淡水咸水中所发生的不同的地球化学过程, Cl^- 主要来源于岩盐 (NaCl) 的溶解,比率较大的水样可能是芒硝 (Na_2SO_4) 由于风化作用在淡水中溶解,使得水样点在 TDS 较低时比率较大;而在咸水中由于发生离子交换作用, Na^+

被岩石所吸附, Na^+ 浓度降低,使得比率变小。

各种各样的指数可以用来确定这些离子交换作用, Schoeller 定义了两种氯化物碱性指数: $\text{CAI} 1 = \text{Cl}^- - [(\text{Na}^+ + \text{K}^+) / \text{Cl}^-]$; $\text{CAI} 2 = \text{Cl}^- - [(\text{Na}^+ + \text{K}^+) / \text{SO}_4^{2-}] + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-} + \text{NO}_3^-$

如果地下水中发生 Na^+ 交换作用,冲积层或风化岩层中发生 Ca^{2+} 或 Mg^{2+} 交换作用,则 CAI 1 和 CAI 2 指数都是正值^[19]。由图 3(d)可以看出,所有水样的 CAI 2 均为正值,而在低矿化度时,CAI 1 为负值,高矿化度时 CAI 1 为正值,表明研究区离子交换作用主要发生高矿化度的地下水中。

Na^+ 和 SO_4^{2-} 也有很好的相关性,如图 3(e), $\text{SO}_4^{2-} = 0.636\text{Na}^+ - 0.248$, $R^2 = 0.900$,反映了芒硝 (Na_2SO_4) 在地下水中的溶解。但相关曲线落在 1:1 线的下方,表明了观测结果并不是简单的芒硝的溶解,因此,有额外的 SO_4^{2-} 来源存在。图 3(f)代表了 $\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$ 的毫克当量关系,少量水样落在 1:1 线的周围,其他水样大部分位于 1:1 线的下方,表明了研究区存在着方解石、白云石和石膏的混合溶解作用。 $\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+}$ 相对于 $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$ 的不足,由 Na^+ 来补偿。

3.2 水文地球化学模拟

水文地球化学模拟要求水流在同一水流路径上,因此本文根据地下水流向确定了 3 条模拟路径(见图 1),其中路径 1、2、3 长各为 25.10 km, 6.01 km, 41.36 km, 利用 PHREEQC 软件进行模拟。

对可能矿物相的选取需要依据含水层的矿物测定分析结果、地下水的化学成分及赋存条件^[20,21],并且要求选取的可能矿物相中所含的主要化学元素应与地下水中检测出的成分一致。据此,本文选取了方解石、白云石、萤石、石膏和岩盐作为可能矿物相。另外,由于所取水样均为浅层地下水,与外界物质交换强烈,因此将 CO_2 也纳入可能矿物相中。阳离子交换是地下水系统中普遍的水岩作用之一,因此将阳离子交换作用 (CaX_2 、 NaX) 也考虑在内。典型路径起点和终点水样饱和指数见表 1,正值表示该矿物具有沉淀趋势;负值表示该矿物具有溶解趋势;各矿物在单位长度路径上的溶解沉淀量见表 2,正值表示矿物在该路径上的溶解量,负值表示沉淀量。

表 1 各路径起点和终点水样饱和指数

Table 1 The saturation indexes of water samples at the start and end of each path

矿物	路径 1		路径 2		路径 3	
	起点	终点	起点	终点	起点	终点
方解石	0.01	-0.05	0.47	-0.24	0.37	0.18
CO_2	-1.62	-1.72	-1.71	-1.72	-2.29	-2.06
白云石	-0.07	-0.10	0.50	-0.93	0.54	0.92
萤石	-1.61	-1.78	-3.54	-3.71	-1.62	-1.28
石膏	-2.02	-2.79	-1.27	-1.59	-1.31	-1.04
岩盐	-7.88	-7.85	-6.86	-7.74	-6.43	-5.1

由表 1 可以看出,各种矿物在选定的 3 条模拟路径上具有大致相同的溶解沉淀趋势。在整个模拟路径的起点,方解石和白云石大都处于饱和状态,具有沉淀的趋势,而 CO_2 、萤

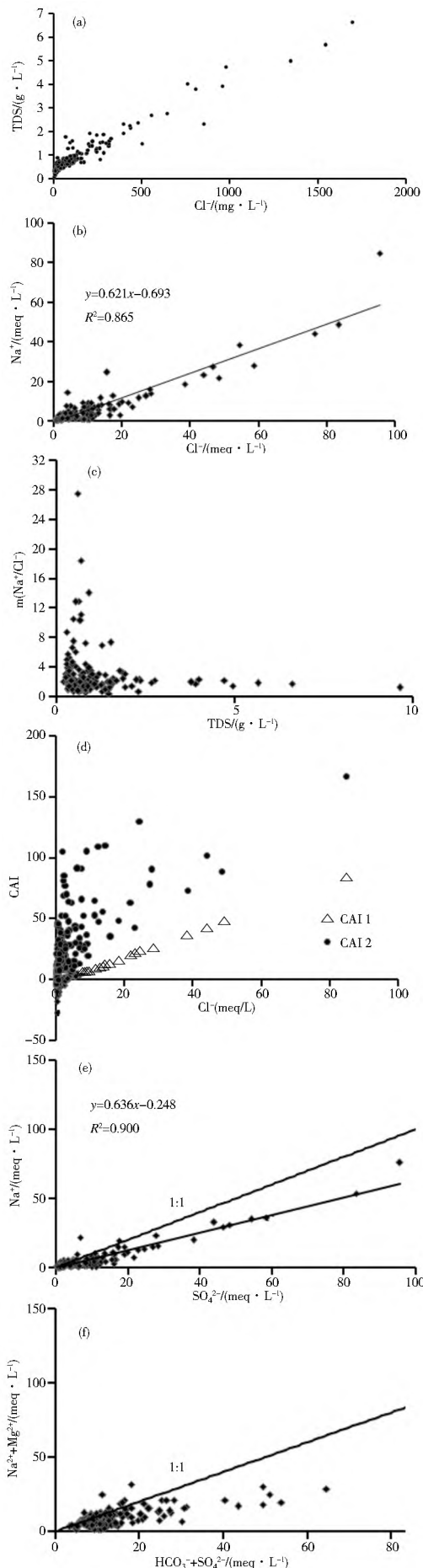


图3 离子与离子、离子与矿化度间的关系

Fig. 3 Relationships between ions and ions, and ions and TDS

表 2 矿物在各单位长度路径上的溶解沉淀量

Table 2 The amounts of dissolution/precipitation of minerals in per unit length

路径	方解石 CaX ₂	白云石	石膏	萤石	岩盐	CO ₂	NaX
1	-0.006	0.004	-0.003	-0.012	-4E-05	0.004	-0.021-0.009
2	-0.075	-0.058	-0.106	-0.080	-6.8E-08	0.032	-0.283 0.115
3	-0.191	-0.138	0.111	0.210	0.041	0.029	0.034 0.029

石、石膏和岩盐在整个模拟路径上均处于未饱和状态, 具有溶解的趋势。

由图 1 可知, 在模拟路径 1、2 上, 由起点至终点, 水动力条件逐渐变差, 从基岩山区和山前洪积扇流经的地下水中含有大量的 Ca²⁺、Mg²⁺。由表 2 可知, 除路径 1 岩盐发生溶解作用外, 方解石、白云石、石膏均发生沉淀作用, 但沉淀量很小, 以方解石和石膏的沉淀作用为主。同时, 路径 1、2 上都发生了阳离子交换作用, 但性质不同。路径 1 是水中的 Na⁺ 与岩石中的 Ca²⁺ 发生阳离子交换作用, Ca²⁺ 进入水中, 而 Na⁺ 则被吸附到岩石表面; 路径 2 则相反, 发生的是 Ca²⁺ 的吸附作用。路径 3 中除方解石发生沉淀作用外, 其他矿物均发生溶解作用, 沉淀作用以方解石为主, 而溶解作用则以石膏和白云石为主。路径 3 也存在着阳离子交换作用, 发生的是 Ca²⁺ 的吸附作用。对比可见, 路径 1 和 2 上, Na⁺ 的交换量约等于 Ca²⁺ 交换量的 2 倍, 说明这两条路径上主要发生 Na⁺ 和 Ca²⁺ 的交换; 而在路径 3 上, Na⁺ 的交换量小于 Ca²⁺ 的交换量, 说明在此路径上除发生 Na⁺ 和 Ca²⁺ 的交换外, 还存在着 Mg²⁺ 和 Ca²⁺ 的交换, 白云石的大量溶解则说明了这点。因此, 矿物的溶解、沉淀反应和离子交替吸附作用综合在一起, 共同影响着地下水的水化学特征及其变化规律。

4 结论

(1) 地质、地貌条件控制了水动力场与水化学场的分布。关中盆地浅层地下水无论是渭北自西向东、渭南自南向北, 还是盆地边缘至盆地中心, 水动力条件总体趋势由强变弱, 水化学类型从单一的重碳酸水逐渐过渡为复杂型水, 呈明显的水平分带性规律。

(2) 地下水动力场对水化学场起着控制性作用; 当径流从顺畅变得滞缓、水流交替条件由强变弱时, 地下水排泄方式由水平排泄变为垂直蒸发为主, 水化学演化作用则从溶滤作用变为蒸发浓缩作用为主, 不同的排泄方式和水化学作用所形成的水化学特征也不尽相同。

(3) 离子与离子、离子和矿化度间的关系, 可用来表征地下水的水化学演化机理。如蒸发作用控制着地下水的盐度, 而 Cl 离子和 TDS 值的大小可以表征蒸发强度。Cl 离子和 TDS 值较大时, 反应该区蒸发作用较强, 反之, 蒸发作用较弱; 氯化物碱性指数则表明关中盆地离子交换作用主要发生在高矿化度的地下水中。

(4) 水化学变化情况与含水层岩性、水岩相互作用以及矿物的混合溶解沉淀反应密切相关, 人类活动的影响则使得水化学的形成与演化趋于复杂化, 这些因素共同作用, 影响着关中盆地潜水的水文地球化学的分布特征及其变化规律。

参考文献(References):

- [1] Z Jamshidzadeh, S A Mirbagheri. Evaluation of Groundwater Quantity and Quality in the Kashan Basin, Central Iran[J]. *Desalination*, 2011: 270(2): 23-30.
- [2] Sandow Mark Yidana, Bruce Banoeng Yakubo, Thomas M Akabzaa. Analysis of Groundwater Quality Using Multivariate and Spatial Analyses in the Keta Basin, Ghana[J]. *Journal of African Earth Sciences*, 2010: 58(2): 220-234.
- [3] A Salifu, B Petrusevski, K Ghebremichael, et al. Multivariate Statistical Analysis for Fluoride Occurrence in Groundwater in the Northern Region of Ghana[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2012: 140-141: 34-44.
- [4] Min Zhao, Cheng Zeng, Zaihua Liu, et al. Effect of Different Land Use/Land Cover on Karst Hydrogeochemistry: A Paired Catchment Study of Chenqi and Dengzhahe, Puding, Guizhou, SW China[J]. *Journal of Hydrology*, 2010, 388: 121-130.
- [5] 李俊霞, 苏春利, 谢先军, 等. 多元统计方法在地下水环境研究中的应用—以山西大同盆地为例[J]. *地质科技情报*, 2010, (29): 94-100. (LI Jurxia, SU Chunli, XIE Xianjun, et al. Application of Multivariate Statistical Analysis to Research the Environment of Groundwater: a Case study at Datong Basin, Northern China[J]. *Geological Science and Technology*, 2010, (29): 94-100. (in Chinese))
- [6] Jos João L L de Souza, Carlos Ernesto G R Schaefer, Walter Antônio P Abrahão, et al. Hydrogeochemistry of Sulfate Affected Landscapes in Keller Peninsula, Maritime Antarctica[J]. *Geomorphology*, 2012, 155-156: 55-61.
- [7] Alhamdi M. E., El Fiky A. A. . Hydrogeochemical Evaluation of Shallow Alluvial Aquifer of Wadi Marwani, Western Saudi Arabia[J]. *Journal of King Saud University (Science)*, 2009, 21(3): 179-190.
- [8] Sung K Y, Yun S T, Park M E, et al. Reaction Path Modeling of Hydrogeochemical Evolution of Groundwater in Granitic Bedrocks, South Korea[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2012, 118: 90-97.
- [9] Christian E, Allan T E. Uncertainties in Solubility Calculations[J]. *Chemical Monthly*, 2001, 132: 1171-1179.
- [10] Wang Y, Jiao J. Origin of Groundwater Salinity and Hydrogeochemical Processes in the Confined Quaternary Aquifer of the Pearl River Delta, China[J]. *Journal of Hydrology*, 2012, 438-439: 112-124.
- [11] 姜桂华, 王文科, 乔小英, 等. 关中盆地地下水特殊脆弱性及其评价[J]. *吉林大学学报*, 2009, 39(6): 1106-1112. (JIANG Guihua, WANG Wenke, QIAO Xiaoying, et al. Groundwater Special Vulnerability and its Assessment in Guanzhong Basin[J]. *Journal of Jilin University*, 2009, 39(6): 1106-1112. (in Chinese))
- [12] 王文科, 王雁林, 段磊, 等. 关中盆地地下水环境演化与可再生维持途径. 黄河水利出版[M], 2006: 10-15. (WANG Wenke, WANG Yanlin, DUAN Lei, et al. Environmental Evolution and Renewable Maintenance Pathway of Groundwater in Guanzhong Basin[M]. The Yellow River Water Conservancy Press, 2006: 10-15. (in Chinese))
- [13] Jin HE, Yonghui AN, Fucun ZHANG. Geochemical Characteristics and Fluoride Distribution in the Groundwater of the Zhangye Basin in Northwestern China[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2013: 1-9.
- [14] Wang B, Gao Q. Sustainable Development and Management of Water Resources in the Hei River Basin of Northwest China[J]. *Water Resources Development*, 2002, 18(2): 335-352
- [15] Ya WANG, JIU Jimmy Jiao. Origin of Groundwater Salinity and Hydrogeochemical Processes in the Confined Quaternary Aquifer of the Pearl River Delta, China[J]. *Journal of Hydrology*, 2012, 438-439: 112-124.
- [16] 段磊, 王文科, 曹玉清, 等. 天山北麓中段地下水水化学特征及其形成作用[J]. *干旱区资源与环境*, 2007, 21(9): 29-35. (DUAN Lei, WANG Wenke, CAO Yuning, et al. Hydrochemical Characteristics and Formation Mechanisms of Groundwater in the Middle of Northern Slope of Tianshan Mountains[J]. *Journal of Arid Land Resources and Environment*, 2007, 21(9): 29-35. (in Chinese))
- [17] Schoeller H In: Brown R H, Konoplyantsev A A, Ineson, J, Kovalevsky, V. S. (Eds.), *Groundwater Studies— An International Guide for Research and Practice*[J]. *Geochemistry of groundwater*, 1977: 1-18.
- [18] Richer B C, Kreitler C W. *Geochemical Techniques for Identifying Sources of Groundwater Salinization*[M]. CRC Press, Boca Raton, Florida, 1993.
- [19] Schoeller H. Hydrodynamique Dans le Karst (Hydrodynamics of karst)[J]. *Actes du Colloques de Doubronik*, 1965: 3-20.
- [20] 高文冰. 反向模拟方法在鄂尔多斯盆地环河组地下水演化中的应用[D]. 西安: 长安大学, 2005: 20-35. (GAO Wenbing. Application of Inverse Simulation Method in Erdos Basin Groundwater Evolution of Huanhe Group[D]. Xi'an: Chang'an University, 2005: 20-35. (in Chinese))
- [21] 崔先伟, 吴健华, 李培月, 等. 泾源县地下水演化及其地球化学模拟[J]. *南水北调与水利科技*, 2010, 8(6): 42-45. (CUI Xianwei, WU Jianhua, LI Peiyue, et al. Evolution and Geochemical Modeling of Groundwater in Jingyuan Country[J]. *South to North Water Transfers and Water Science & Technology*, 2010, 8(6): 42-45. (in Chinese))