

DOI:10.13476/j.cnki.nsbdtk.2022.0053

武超, 禩映雪, 张涵, 等. 干旱半干旱地区地下水水化学特征及成因[J]. 南水北调与水利科技(中英文), 2022, 20(3): 525-535.
WU C, XUAN Y X, ZHANG H, et al. Groundwater hydrochemical characteristics and cause analysis in an arid and semi-arid area[J]. South-to-North Water Transfers and Water Science & Technology, 2022, 20(3): 525-535. (in Chinese)

干旱半干旱地区地下水水化学特征及成因

武超^{1,2}, 禩映雪^{3,4}, 张涵^{3,4}, 敦宇^{1,2}, 吴国庆^{1,2}, 曹英杰^{3,4,5}

(1. 中国地质科学院水文地质环境地质研究所, 石家庄 050061; 2. 中国地质调查局/河北省地下水污染机理与修复重点实验室, 石家庄 050061; 3. 中山大学环境科学与工程学院, 广州 510006; 4. 中山大学广东省环境污染控制与修复技术重点实验室, 广州 510006; 5. 南方海洋科学与工程广东省实验室(珠海), 广东 珠海 519080)

摘要: 以内蒙古乌拉盖地区地下水为研究对象, 综合利用水化学计量分析、多元统计分析、空间统计分析及氧化还原分析等, 开展区域地下水水化学特征及成因研究。结果表明: 研究区地下水水化学特征存在显著的空间变异性; 水岩作用是控制水化学演化的主要因素, 蒸发浓缩及离子交换作用次之; 硅酸岩风化是主控的水岩作用, 碳酸盐岩溶解次之, 蒸发岩影响较为微弱, 这与区域地质背景相匹配; 部分地下水存在硝酸盐污染, 空间分析表明区域分散的农牧业及生活污水排放成为地下水硝酸盐污染的重要来源, 氧化还原分析表明区域存在潜在的反硝化趋势。研究结果可为干旱及半干旱区地下水资源可持续开发利用提供科学依据。

关键词: 乌拉盖地区; 地下水; 水化学特征; 水化学形成作用

中图分类号: TV211.1 文献标志码: A 开放科学(资源服务)标志码(OSID):



干旱半干旱地区地下水的可持续利用关系到区域生态安全与粮食安全^[1]。随着经济社会建设的快速发展, 地下水资源开采量日益增大, 使供水短缺问题变得更加突出^[2-3]。由水质恶化导致的水资源问题比水量减少更加严重^[4-5]。影响水质的因素可概括为自然因素和人为因素。自然因素包括气候、地貌、水文地质、构造背景、补给类型、岩石类型及风化程度等多种因素^[6], 深入揭示自然因素的影响对认识区域水文地球化学演变具有重要意义^[7]。人为因素在自然因素影响的基础上进一步改变水质, 甚至导致水质恶化。干旱区和半干旱区降水量稀少, 地表水资源匮乏, 地下水成为当地供水的主要水源。受干旱气候影响, 其水文地球化学特征较湿润区存在显著差异, 受蒸发浓缩作用影响, 总溶解性固体(TDS)较高, 主量离子化学计量特征也存在显著差异。开展干旱和半干旱区

地下水水化学研究不仅对阐明地下水的起源与形成具有重要的科学意义, 而且对科学合理地进行地下水开发与保护具有重要价值^[8-11]。

乌拉盖地区降水量稀少, 蒸散发强烈, 受蒸发浓缩影响, 地下水具有天然盐化趋势, 同时农牧业及农村生活造成地下水污染, 对地下水资源安全供给造成潜在威胁。据此, 综合水化学计量分析、多元统计分析、空间统计分析及氧化还原分析等手段开展区域水文地球化学特征研究, 识别影响地下水水化学组成的自然因素和人为因素, 以期为地下水合理开发利用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区域概况

研究区乌拉盖地区位于内蒙古自治区东北部

收稿日期: 2021-07-06 修回日期: 2022-01-18 网络出版时间: 2022-02-09

网络出版地址: <https://kns.cnki.net/kcms/detail/13.1430.TV.20220209.0903.004.html>

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFC1805300); 国家自然科学基金项目(42077154)

作者简介: 武超(1984—), 男, 河北石家庄人, 助理研究员, 博士, 主要从事水土污染机理与修复、水环境调查与评价研究。E-mail: ckin-paul1004@163.com

通信作者: 曹英杰(1982—), 男, 河北涿州人, 副教授, 博士, 主要从事水污染及同位素示踪研究。E-mail: caoyingji@mail.sysu.edu.cn

(东经 $118^{\circ}44'$ ~ $119^{\circ}50'$, 北纬 $45^{\circ}29'$ ~ $46^{\circ}38'$), 东西宽 90 km, 南北长 937 km, 总面积约 5 014 km², 见图 1。地势东北高西南低, 主要由低山丘陵、沟谷和平滩地组成, 坡度一般在 10° ~ 15° , 海拔 855.1~1 334.9 m。主要植被覆盖为草甸草原和典型草原, 其中以草甸草原为主。

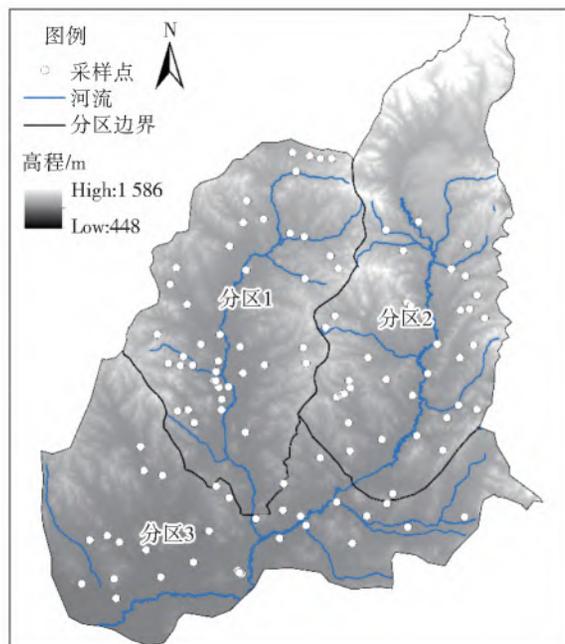


图 1 研究区地下水分区及采样点

Fig. 1 Groundwater subzone and sampling sites

研究区气候属中温带半干旱性气候, 四季交替明显, 昼夜温差大。多年(1955—2014 年)平均气温 0.63°C , 冰冻期 10 月份上旬至翌年 6 月份, 最大冻结深度可达 3.28 m。多年平均日照时数 3 062.3 h, 日照百分率 69.1%, 多年平均风速 17.7 m/s。

综合地形地貌及水文地质特征, 将研究区划分为 3 个水文地质分区: 分区 1(色也勒钦河)、分区 2(乌拉盖河上游)及分区 3(乌拉盖河中游)。水文地质钻探表明, 含水层在埋深约 50 m 具有局部不连续的低渗透性黏土层, 导致深层(埋深 >50 m)地下水具有微承压性。据此, 以埋深 50 m 为界将样品划分为浅层(埋深 ≤ 50 m)和深层(埋深 >50 m)地下水。具有供水意义的含水层为第四系松散岩孔隙含水层, 主要分布于沟谷平原和枝状沟谷上, 如乌拉盖冲洪积平原、色也勒钦河冲洪积平原。含水层由上更新统砾砂石、含砾砂组成, 结构松散, 底板为上更新统黏土或砂质黏土, 隔水性好。自沟谷上游到下游, 含水层颗粒由粗变细, 水位埋深由深变浅。

1.2 样品采集与分析

样品采集。根据水文地质勘察规范并综合考虑水文地质单元分区特征, 于 2019 年 9 月采集地下水

样品 103 组(图 1), 其中, 分区 1 样品数为 41 个, 分区 2 样品数为 32 个, 分区 3 样品数为 30 个。采样前抽取至少 3 倍钻孔体积的地下水, 确保样品代表性。样品经 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜过滤后密封保存于 500 mL 聚乙烯样品瓶中, 低温送至实验室置于 4°C 冰箱冷藏保存。现场通过全球卫星定位系统获得采样点经纬度坐标。

样品分析。现场采用便携式水质参数仪(哈希 HACH-HQ40d)测定地下水的温度、pH、电导率、溶解氧(DO)及氧化还原电位。采样当天用滴定法测量地下水碱度。主量阳离子(Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^{+} 、 K^{+})及主量阴离子(Cl^{-} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^{-})采用离子色谱(Thermo ICS-900)分析。

多元统计分析。利用 IBM SPSS 20.0 对地下水水化学组分进行因子分析, 采用对数变换改善数据的正态性。因子旋转采用 Varimax 法, 因子得分采用线性回归方法计算。

2 结果与讨论

2.1 地下水水化学特征

2.1.1 水化学总体特征

研究区地下水溶解性总固体(TDS)取值范围为 162~2 904 mg/L, 均值为 552 mg/L, 整体属于淡水, 个别点位 TDS 超过 1 g/L, 但是低于 5 g/L, 属于微咸水。地下水整体呈弱碱性, pH 取值范围为 6.6~8.5, 均值为 7.5。地下水多数点位 DO 质量浓度较高, 取值范围 2.35~9.64 mg/L, 均值为 4.95 mg/L, 整体呈氧化态, 个别点位呈低氧弱还原态。氧化还原电位也印证该点, 取值范围 134~408 mV, 均值为 266 mV。以物质的量平均百分比计, 主量阳离子排序为 Ca^{2+} (46%) $>$ Na^{+} (38%) $>$ Mg^{2+} (14%) $>$ K^{+} (1%), 主量阴离子排序为 HCO_3^{-} (74%) $>$ SO_4^{2-} (10%) $>$ Cl^{-} (9%) $>$ NO_3^{-} (7%)。由此可见, 研究区地下水水化学类型为 $\text{HCO}_3^{-}\text{-Ca}$ 型, 个别点位 SO_4^{2-} 及 Na^{+} 含量水平升高, 为 $\text{SO}_4^{-}\text{-Na}$ 型水。

2.1.2 水化学分区及分层特征

各分区(分区 1、2 和 3)不同层位(浅层及深层)地下水基本参数及主量离子分布特征见图 2。双因素方差分析表明, TDS 表现为较强的分区变异性($p < 0.05$), 垂向分层差异不显著($p > 0.05$): 分区 3 的 TDS 最高, 均值约为 917 mg/L; 分区 1 次之, 约为 426 mg/L; 分区 2 最低, 约为 372 mg/L。地下水 pH 则表现为分层异质性($p < 0.05$), 空间

分区差异不显著($p>0.05$):浅层 pH 普遍低于深层,深层 pH 均值约为 7.6,浅层均值约为 7.4。地下水 DO 主要表现为分区异质性($p<0.05$),分层差异并不显著($p>0.05$):分区 1 和分区 2 的 DO 质

量溶度相对较高,呈氧化态,均值分别为 5.07 和 5.65 mg/L;分区 3 地下水 DO 质量浓度相对较低,均值约为 4.00 mg/L。

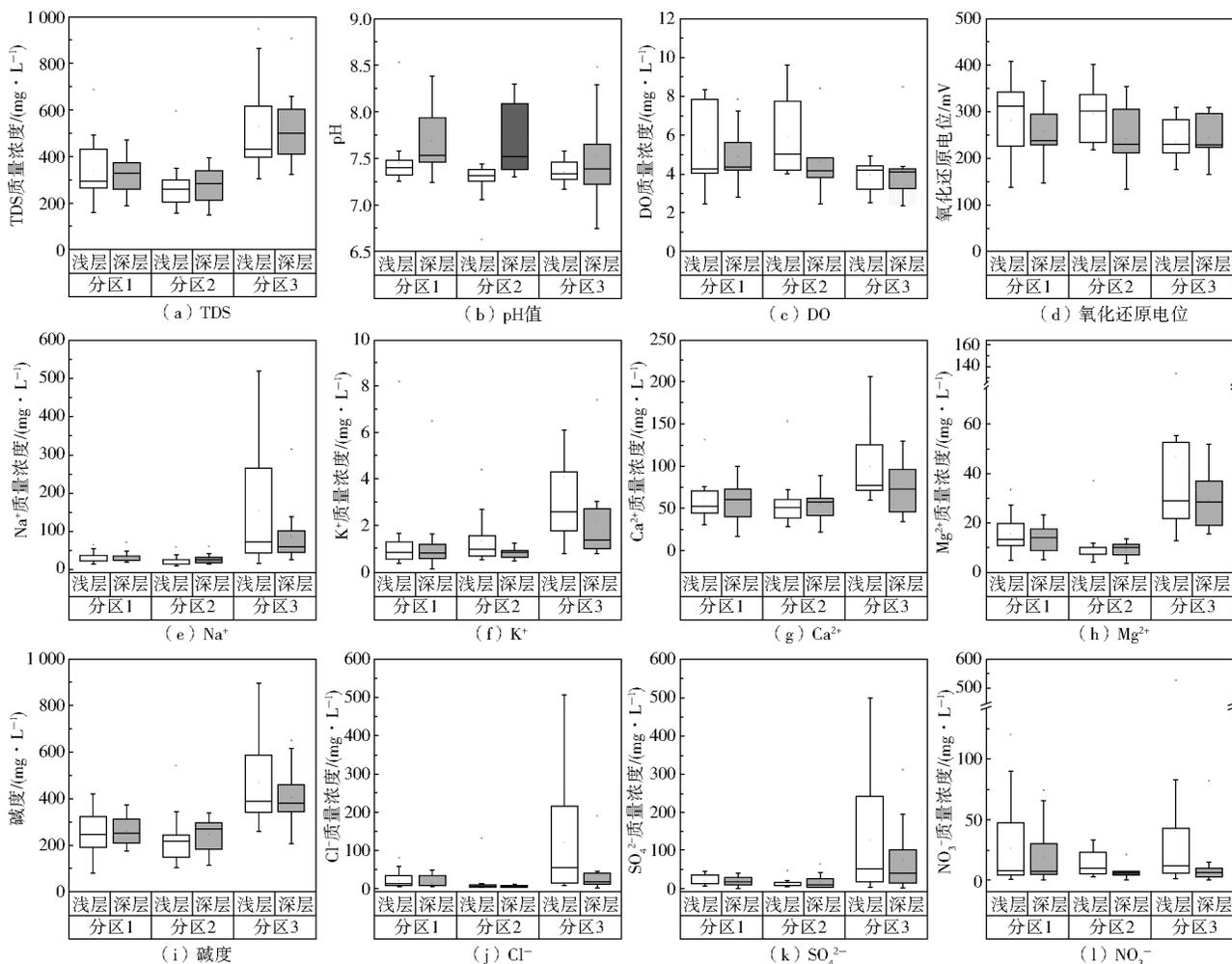


图2 研究区地下水基本参数及主量离子空间分布(分区分层)箱式图

Fig. 2 Box plot of filed parameters and major ions in groundwater

量阳离子组成方面,Na⁺存在较显著的分区异质性($p<0.05$),但是分层异质性并不显著($p>0.05$):分区 1 和 2 的 Na⁺质量浓度相对较低,均值分别为 30.9 和 24.1 mg/L;分区 3 的 Na⁺质量浓度则较高,均值约为 122.0 mg/L。由图 2 可知,除分区 3 浅层 Na⁺质量浓度高于深层外,分区 1 和 2 深浅层 Na⁺质量浓度没有显著性差异。K⁺存在较显著的分区异质性($p<0.05$)和相对较弱的分层异质性($p<0.10$):分区 1 和分区 2 的 K⁺质量浓度相对较低,均值分别为 1.4 和 1.2 mg/L;分区 3 的 K⁺质量浓度则较高,均值约为 3.2 mg/L。浅层 K⁺质量浓度高于深层,浅层平均约为 2.1 mg/L,深层平均约为 1.5 mg/L。Ca²⁺存在较显著的分区异质性($p<0.05$)和不显著的分层异质性($p<0.10$):分区 1 和 2 的 Ca²⁺质量浓度相对较低,均值分别为 58.8

和 59.3 mg/L;分区 3 的 Ca²⁺质量浓度则较高,均值约为 87.4 mg/L。各分区 Ca²⁺深浅层质量浓度变化特征存在一定差别,其中,分区 1 和分区 2 深浅层较为接近,分区 3 浅层地下水 Ca²⁺质量浓度显著高于深层,其浅层 Ca²⁺平均质量浓度为 70.7 mg/L,深层平均质量浓度为 62.8 mg/L。Mg²⁺存在较显著的分区($p<0.05$)和分层异质性($p<0.05$):分区 1 和分区 2 的 Mg²⁺质量浓度相对较低,均值分别为 14.8 和 11.0 mg/L;分区 3 的 Mg²⁺质量浓度则较高,均值约为 38.8 mg/L;且浅层 Mg²⁺质量浓度普遍高于深层,浅层均值约为 22.8 mg/L,深层均值约为 17.7 mg/L。

量阴离子组成方面,碱度存在较显著的分区异质性($p<0.05$),但是分层异质性并不显著($p>0.05$):分区 1 和 2 的碱度质量浓度相对较低,均值

分别为 256.9 和 227.5 mg/L;分区 3 的碱度质量浓度则较高,均值约为 441.8 mg/L。 Cl^- 存在较显著的分区异质性($p < 0.05$)和分层异质性($p < 0.05$):分区 1 和 2 的 Cl^- 质量浓度相对较低,均值分别为 19.4 和 12.2 mg/L;分区 3 的 Cl^- 质量浓度则较高,均值约为 83.2 mg/L。整体而言,浅层 Cl^- 平均质量浓度(46.2 mg/L)高于深层(21.6 mg/L),其中,分区 3 深浅层差异最大,浅层均值高达 120.8 mg/L,深层均值约为 40.2 mg/L。 SO_4^{2-} 存在较显著的分区异质性($p < 0.05$),分层异质性则不显著($p > 0.10$):分区 1 和 2 的 SO_4^{2-} 质量浓度相对较低,均值分别为 20.4 和 15.8 mg/L;分区 3 的 SO_4^{2-} 质量浓度则较高,均值约为 101.8 mg/L。与其他阴离子不同, NO_3^- 分区异质性不显著($p > 0.05$),主要存在显著的分层异质性($p < 0.05$),浅层(36.8 mg/L)显著高

于深层(14.4 mg/L)。

2.1.3 水化学类型分区及分层特征

研究区主要的水化学类型^[12](图 3)为 Ca-HCO_3 型(占比 37%)、 Ca-Na-HCO_3 型(26%)、 Ca-Mg-Na-HCO_3 型(12%)及 Ca-Mg-HCO_3 型(8%),其他类型占比为 17%。不同水化学类型分布的区域及层位存在一定差异:分区 1 浅层地下水主要为 Ca-HCO_3 型(40%),深层地下水则主要为 Ca-HCO_3 型(38%)和 Ca-Na-HCO_3 型(38%);分区 2 浅层地下水也主要为 Ca-HCO_3 型(57%),深层水化学类型发生变化,主要为 Ca-HCO_3 型(54%)和 Ca-Na-HCO_3 型(45%);分区 3 水化学类型较为多样,浅层地下水主要为 Ca-Mg-Na-HCO_3 型(37%),其他类型也均有分布,深层地下水则主要为 Ca-Na-HCO_3 型(29%),其他水型也均有分布。

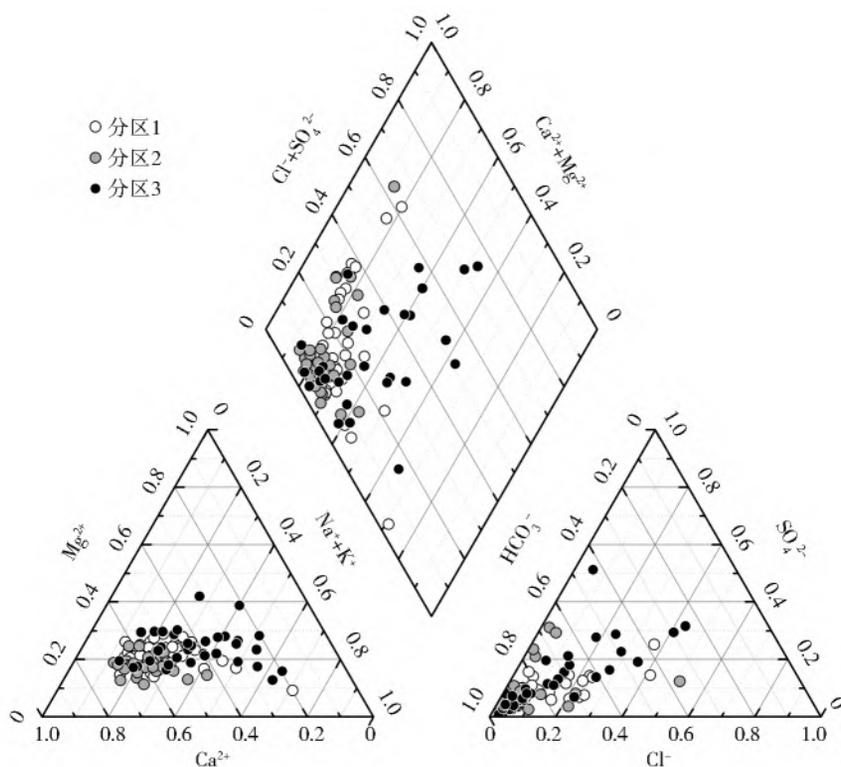


图 3 研究区地下水 Piper 三线图

Fig. 3 Piper plot of groundwater

2.2 地下水水化学形成作用

2.2.1 控制地下水水化学的自然因素

主控自然因素识别。Gibbs 图^[13]及其改进版本^[14]被广泛应用于识别地表水及地下水的水化学形成作用。浅层和深层地下水 Gibbs 图(图 4)显示控制水化学演化的自然因素存在分区及分层差异性。其中:分区 1 和 2 的深浅层地下水主要受控于水岩作用^[15-17];分区 3 则相对复杂,浅层地下水点位

TDS 呈升高趋势,偏离水岩作用区向卤水端偏移,表明分区 3 浅层地下水除受控于水岩作用外,还受到蒸发浓缩作用影响,其深层地下水中蒸发浓缩作用较弱,但是部分点位受离子交换作用影响呈现 Ca^{2+} 降低而 Na^+ 升高的现象。各分区地下水埋深也存在一定差别:分区 1 和 2 浅层地下水平均埋深分别为 6.6 和 6.7 m;分区 3 平均埋深约为 5.2 m,更容易受到蒸发浓缩作用的影响。

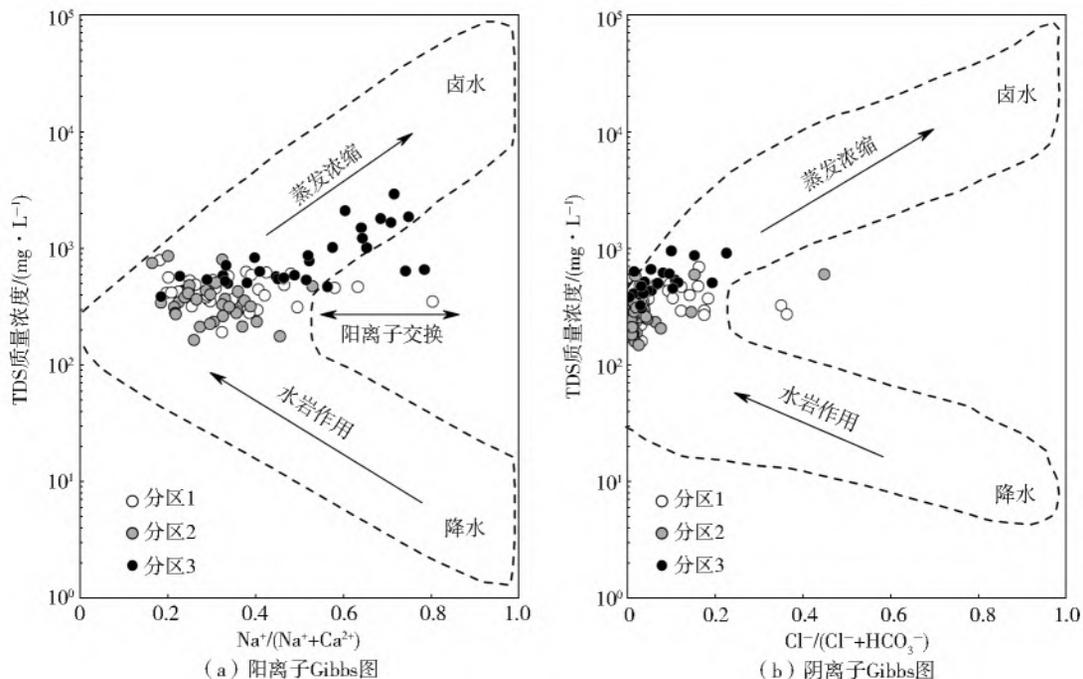


图4 研究区地下水 Gibbs 图
Fig. 4 Gibbs plot of groundwater samples

利用多元统计中的因子分析进一步揭示地下水水化学演化的主控过程(图 5),共提取 2 个主因子:因子 1 在 TDS、Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺、Cl⁻、SO₄²⁻ 和碱度为正的高载荷(载荷>0.75),可定义为水岩作用及盐化因子;因子 2 在 DO 上为负的中载荷,在

NO₃⁻ 为负的高载荷,可定义为硝酸盐污染因子。因子得分表现出较明显的分区及分层特性,分区 3 地下水主要受到水岩作用及盐化的影响,分区 1 和 2 盐化作用相对较弱。分区 1、2 和 3 均有部分样点受到人类活动影响,表现为 NO₃⁻ 显著升高。

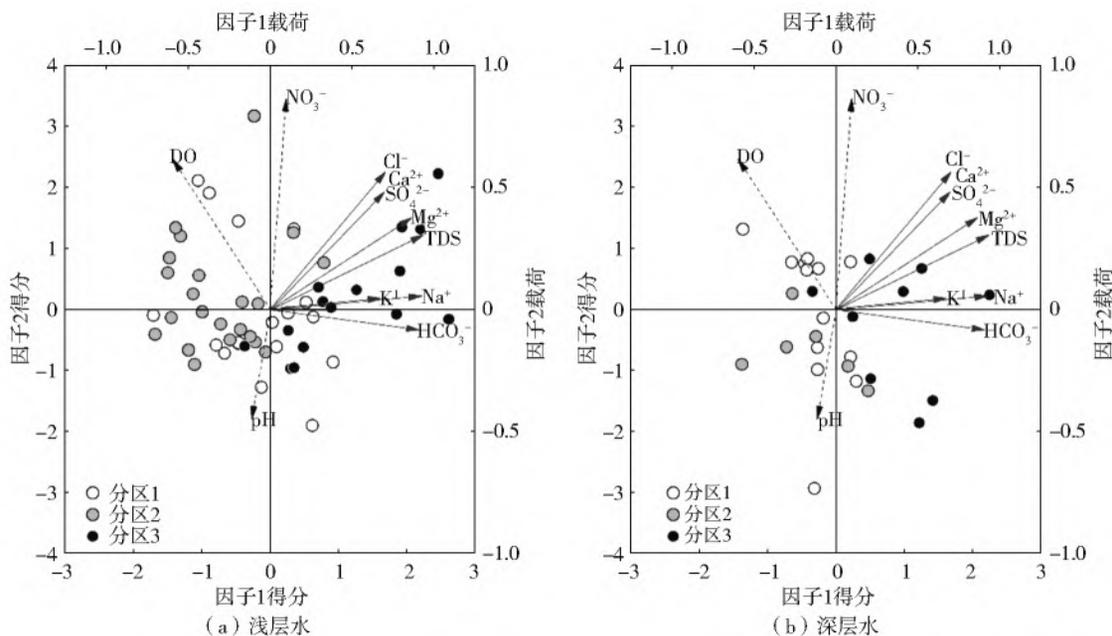


图5 浅层及深层地下水水化学因子分析结果
Fig. 5 Factor analysis of shallow and deep groundwater hydrochemistry

主控水岩反应类型及主量离子源解析。如上所述,水岩作用是控制区域地下水水化学特征的主要因素。根据离子浓度比(图 6)可以进一步推断主控的水岩作用类型^[18-20]。无论浅层还是深层地下水,

大部分的采样点位于硅酸岩和碳酸盐岩水岩作用控制区之间,更靠近硅酸岩风化区,由此表明该地区硅酸岩的水岩反应是主控类型,碳酸盐岩次之,蒸发岩影响较为微弱,这与区域地质背景相匹配。

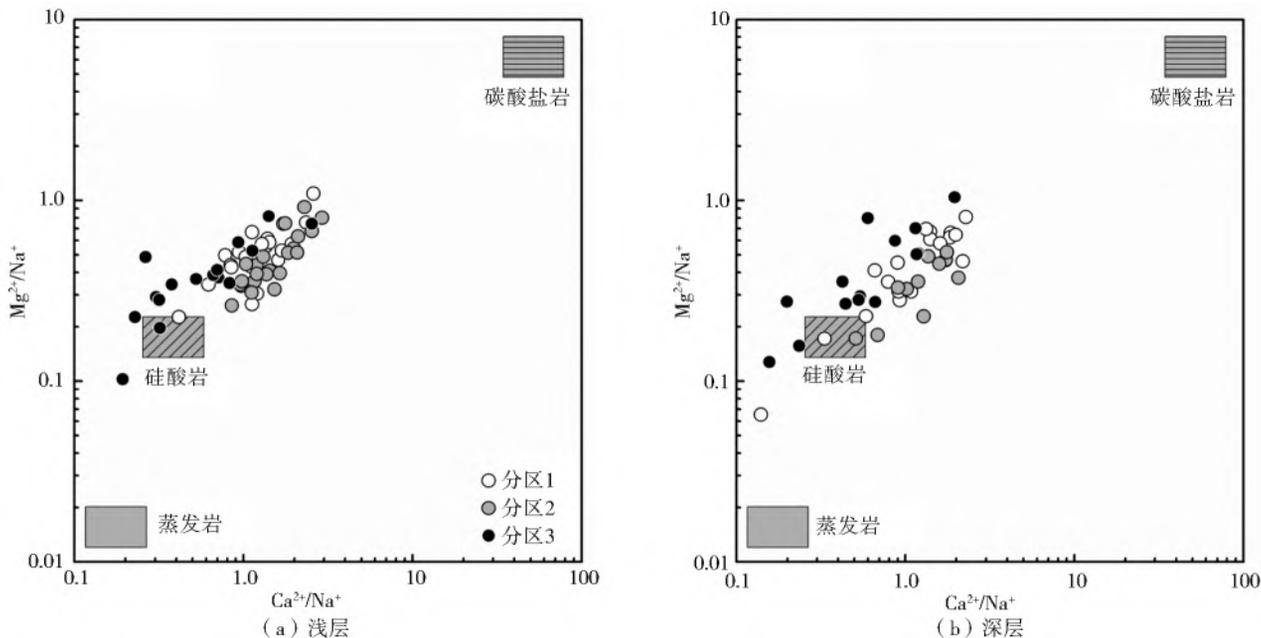


图 6 地下水水岩作用

Fig. 6 Water-rock reaction in groundwater

利用主量离子相关关系图(图 7)可以进一步判断主量离子来源。

Na^+ 和 K^+ 方面:当 $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 与 Cl^- 的当量比等于 1 时,地下水中的 Na^+ 和 K^+ 主要来自蒸发岩的溶解^[21-22];当该比值不等于 1 时,表明 Na^+ 和 K^+ 除蒸发岩溶解外还存在其他岩石的溶解。由图 7(a)可知,除分区 1 和 2 部分样点外位于 1:1 等当量线上,绝大部分样点位于 1:1 线下方, $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 不能完全被 Cl^- 平衡,相对 Cl^- 盈余,表明蒸发岩溶解不是研究区 Na^+ 和 K^+ 主要贡献源。 $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 通常主要被认为来源于蒸发岩或硅酸盐岩的风化^[23-25],因此,盈余的 $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 表明硅酸盐岩中钠钾长石风化的贡献^[11]。

Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 方面,由 $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$ 与 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 的相关关系(图 7)可知:当样品位于离子等值线左上方,则表明 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 只来自碳酸盐岩风化;当样品位于等值线右下方时,表明 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 可能是硅酸盐岩风化的结果;当样品位于等值线上时,表明 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 来自硅酸盐岩风化和碳酸盐岩风化的共同作用^[26]。图 7(c)显示绝大多数地下水样点偏离 1:1 等当量线向左上方移动,表明其 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 为主要来自碳酸盐岩溶解,少部分来自硅酸盐岩风化。其中,分区 3 样点偏离 1:1 线的趋势较为明显,位于左上方,表明分区 3 中碎屑碳酸盐岩溶解作用强,提供了主要的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} ,改变了阴阳离子的比例关系。由 HCO_3^- 与 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 关系图[图 7(b)]验证发现

样品大多位于 HCO_3^- 与 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 的 1:1 等当量线上^[11],进一步印证 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的碳酸盐岩溶解来源。

主量阳离子来源分析表明阳离子主要来自不同岩石的化学风化过程,蒸发岩(盐岩和石膏等)溶解对研究区地下水水化学组成影响极小。由此可以同步推断地下水 Cl^- 和 SO_4^{2-} 主要受控于人类活动外源输入影响,而不是盐岩和石膏等蒸发岩的溶解。其中, Cl^- 主要来自生活污水排放, SO_4^{2-} 则来自农业化学肥料的施用。阴离子中主要组分 HCO_3^- 则主要来自碳酸(CO_2)参与的碳酸盐岩和硅酸盐岩的化学风化过程。据此,以 $\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$ 代表人类活动外源输入强弱, HCO_3^- 代表自然化学风化影响,可以一定程度上评估人类活动对地下水水化学的影响。

2.2.2 控制地下水水化学的人为因素

阴离子计量分析。如前所述, $\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$ 代表人类活动外源输入强弱, HCO_3^- 代表自然化学风化影响,利用 HCO_3^- 与 $\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$ 的计量关系可以初步判断人类活动对地下水水化学组成的影响。若点位落在 1:1 当量线左上方表明人类活动影响较强,若落在 1:1 当量线右下方则表明自然过程影响较大。由图 7(d)可知,人类活动影响存在显著的空间变化。分区 1 和 2 地下水位于 1:1 等当量线左下,水化学受人类活动影响相对较小,阴离子主要来源为自然风化过程;分区 3 样点则位于 1:1 线右上,人类活动影响相对较强。

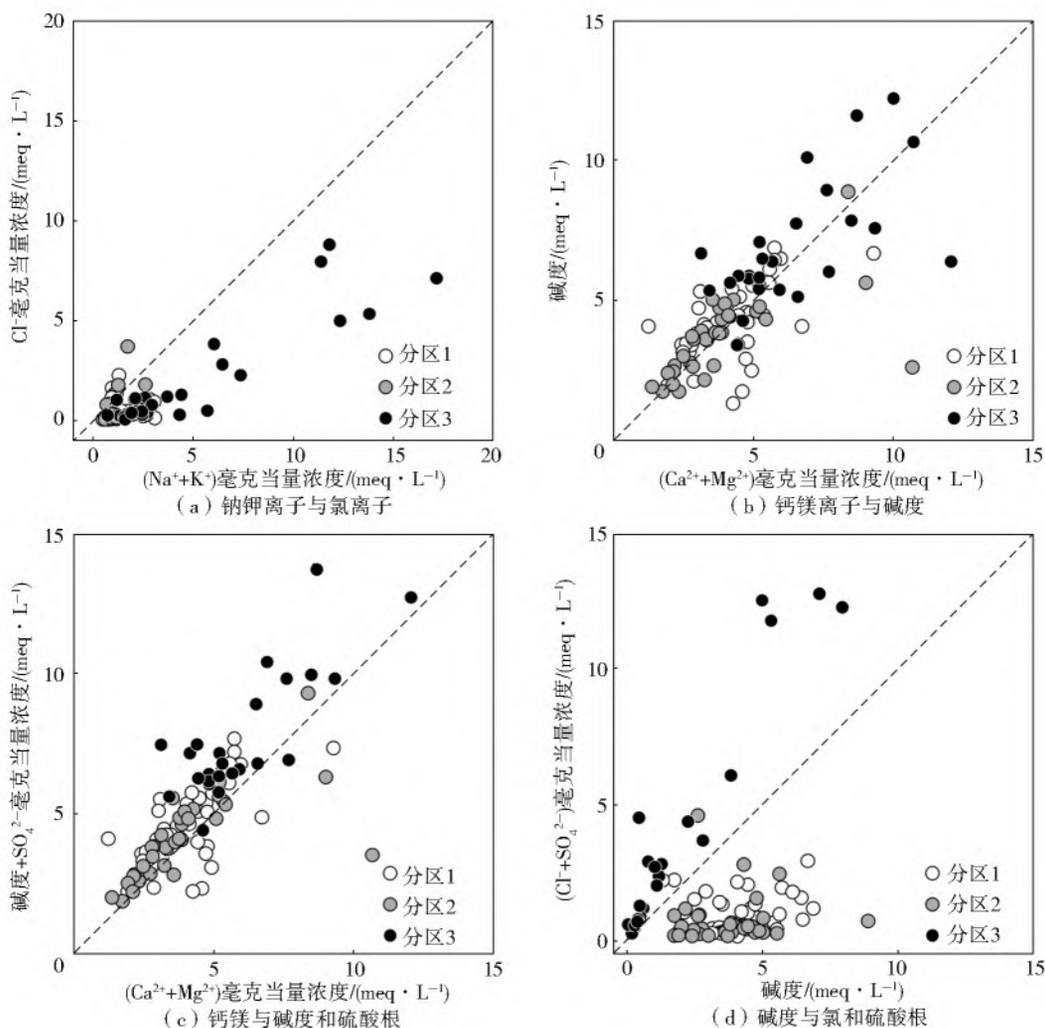


图7 地下水主要离子相关关系

Fig. 7 Correlation between major ions in groundwater

(注:主要离子相关关系分析依据的是当量线和离子量, 1 meq/L=1 mmol/L×离子价态)

地下水 NO_3^- 污染及空间分布。因子分析表明, NO_3^- 从另一个侧面反应了人类活动的影响程度。以 NO_3^- 为指标, 根据地下水质量标准(GB/T 14848-2017) III类水质标准[硝酸盐(以 N 计)质量浓度 $\geq 20 \text{ mg/L}$], 利用单因子法进行水质评价, 发现各分区均存在不同程度的 NO_3^- 污染问题(图 8)。其中, 分区 1 超标率为 4.9%, 分区 2 超标率为 6.2%, 分区 3 超标率为 6.7%。为进一步确认 NO_3^- 空间分布模式, 利用 GIS 开展 NO_3^- 空间统计分析, 分析结果见表 1。研究区全区 NO_3^- 莫兰指数为 0.032 ($p > 0.05$), 表明全区范围内 NO_3^- 空间分布呈典型的随机分布模式, 污染点位没有离散和聚集效应。各区 NO_3^- 分布模式则存在一定差别: 分区 1 莫兰指数较大(0.263), NO_3^- 污染呈现一定的聚集模式, 由图 8 可知, 分区 1 NO_3^- 污染分区北部及中部呈现出面源污染特征; 分区 2 和分区 3 NO_3^- 莫兰指数则较小, 呈随机分布模式, 表明该区域地下水 NO_3^- 污染为零星点源污染特征。

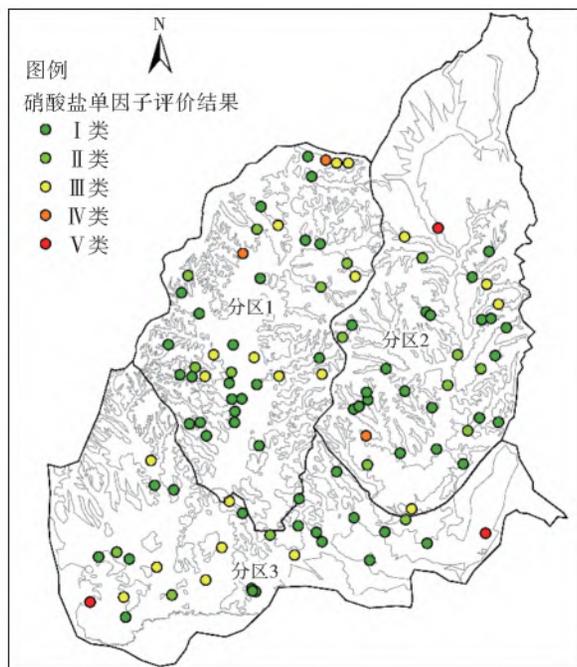


图8 地下水 NO_3^- 质量分类空间分布特征

Fig. 8 Spatial distribution characteristics of NO_3^- pollution level in groundwater

表 1 地下水硝酸盐空间自相关统计分析结果

Tab. 1 Spatial autocorrelation analysis of nitrate in groundwater

| 地下水分区 | 莫兰指数 | z 得分 | p 值 | 空间分布模式 |
|-------|-------|------|------|--------|
| 研究区全区 | 0.032 | 0.74 | 0.46 | 随机 |
| 分区 1 | 0.263 | 2.28 | 0.02 | 聚集 |
| 分区 2 | 0.035 | 0.92 | 0.36 | 随机 |
| 分区 3 | 0.025 | 0.57 | 0.57 | 随机 |

地下水氧化还原条件分析。地下水人类活动指示指标 NO_3^- 的环境行为受控于地下水的氧化还原条件,故采用 pH-pe 图(图 9)来表征地下水所处的氧化还原状态。由图 9 可知,在氧化还原平衡状态的理想条件下, NO_3^- 主控形态为 N_2 ,表现为潜在的反硝化趋势。然而,实际条件下,由于地下水中电子供体及受体组成异常复杂,氧化还原电位往往不能精确反应地下水的氧化还原状态,需要进一步结合地下水中的主要电子供体开展分析。如方程(1)所示,地下水中有有机碳源充足,反硝化过程中同步伴随有机碳向无机碳的转化,导致地下水无机碳含量升高,同时伴随 pH 的降低^[27]。

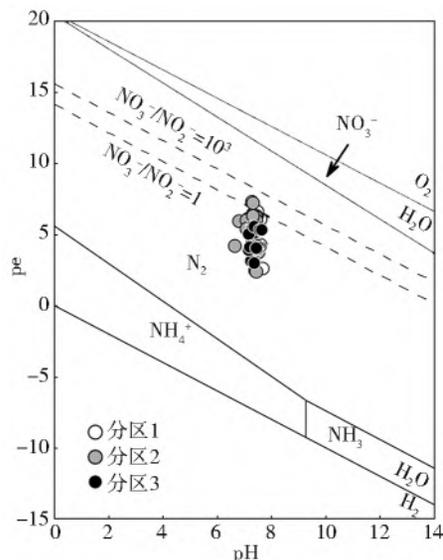
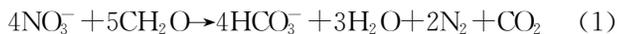


图 9 地下水 pH-pe 图

Fig. 9 Groundwater pH-pe diagram

通过考察 DO、pH、有机碳(以 COD 为代表)及碱度与 NO_3^- 之间的相关关系(图 10),可以进一步考察地下水 NO_3^- 的转化规律。

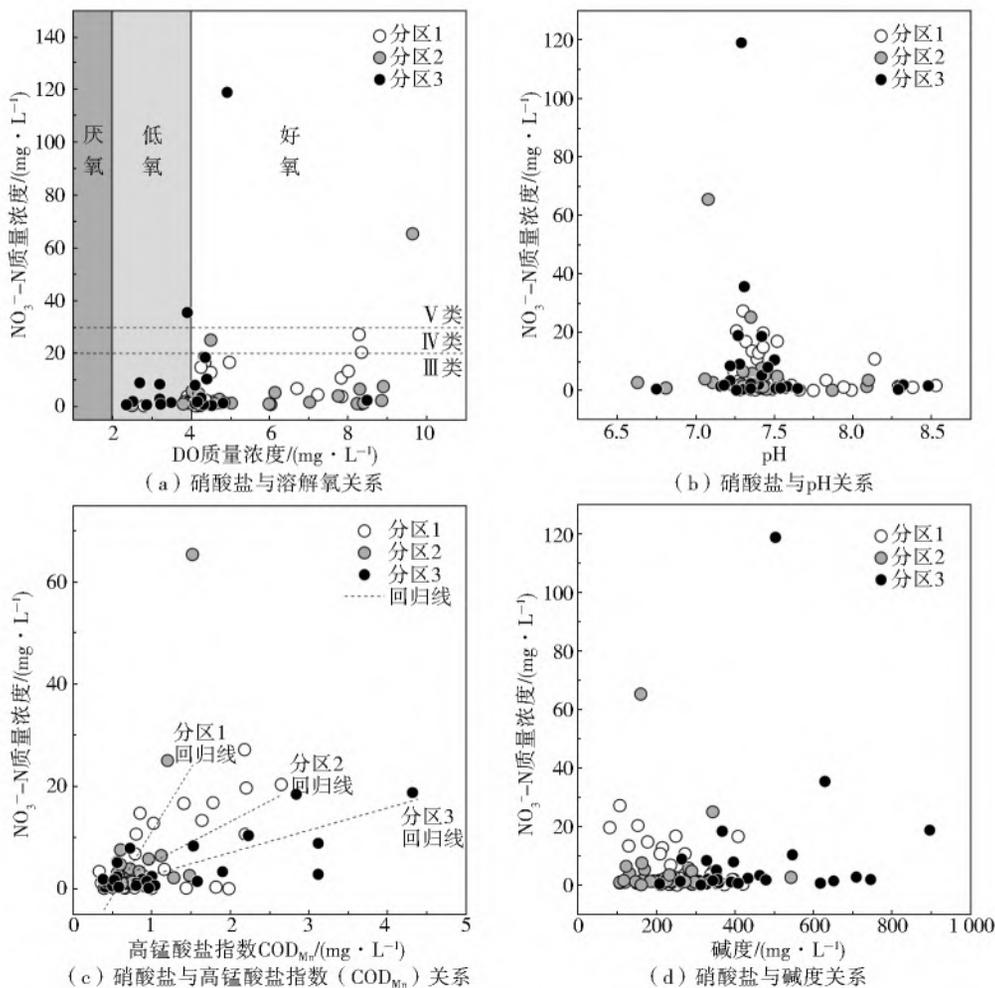


图 10 地下水 NO_3^- 与主要电子供体和电子受体之间的关系

Fig. 10 Relation between NO_3^- and major electron donor and acceptor in groundwater

整体而言,乌拉盖地下水 DO 含量相对较高,仅有部分分区 3 的样点低于 4 mg/L,地下水氧化环境导致热力学上反硝化过程不易发生。通过比对 NO_3^- 和 pH、COD 及碱度之间的关系可以发现, NO_3^- 和最主要的电子供体 CH_2O 之间并没有显著的负相关关系,与碱度之间也没有明显的相关关系,由此表明地下水中硝态氮的环境行为较为复杂,除受整体的氧化还原条件控制外,还受到其他物质循环的影响。相关研究^[28-31]报道自然界普遍存在好氧反硝化过程。

3 结 论

研究区地下水水化学呈现显著的空间分区特征。不同分区深、浅层地下水水化学类型存在一定差异:分区 1 浅层地下水主要为 Ca-HCO_3 型(40%),深层地下水则主要为 Ca-HCO_3 型(38%)和 Ca-Na-HCO_3 型(38%);分区 2 浅层地下水也主要为 Ca-HCO_3 型(57%),深层水化学类型发生变化,主要为 Ca-HCO_3 型(54%)和 Ca-Na-HCO_3 型(45%);分区 3 水化学类型较为多样,浅层地下水主要为 Ca-Mg-Na-HCO_3 型(37%),其他类型也均有分布,深层地下水则主要为 Ca-Na-HCO_3 型(29%)。

水岩作用是控制研究区水化学演化的主要因素,不同分区及分层仍旧存在一定差异。其中,分区 3 还受到蒸发浓缩及离子交换作用的影响。水岩作用中硅酸岩风化作用是主控作用,碳酸盐岩溶解次之,蒸发岩影响较为微弱,这与区域地质背景相匹配。因子分析表明人类活动也是影响地下水水化学特征的重要因素。

研究区存在一定的地下水硝酸盐污染现象。空间分析表明,全区范围内硝酸盐空间分布呈典型的随机分布模式,污染点位没有离散和聚集效应,区域分散的农牧业及人类活动成为地下水硝酸盐污染的重要点源。氧化还原分析表明区域存在潜在的反硝化趋势。

参考文献(References):

[1] 魏水莲,刘新平,赵学勇,等. 科尔沁沙地奈曼地区地下水水质时空变化特征[J]. 中国沙漠,2017,37(3):571-579. (WEI S L, LIU X P, ZHAO X Y, et al. Spatial and temporal variability analysis of groundwater quality in Naiman region of Horgin sandy land[J]. Journal of Desert Research, 2017, 37(3): 571-579. (in Chinese)) DOI:10.7522/j.issn.1000-694X.2016.00089.

[2] MA B, JIN M G, LIANG X, et al. Groundwater mixing

and mineralization processes in a mountain-oasis-desert basin, northwest China: Hydrogeochemistry and environmental tracer indicators[J]. Hydrogeology Journal, 2018, 26(1):233-250. DOI:10.1007/s10040-017-1659-0.

[3] 李双慧,黄选明,朱宏军,等. 基于水化学和环境同位素的准格尔煤田地下水循环特征[J]. 南水北调与水利科技(中英文),2021,19(3):561-571. (LI S H, HUANG X M, ZHU H J, et al. Characterization of groundwater circulation in the Jungar coalfield based on water chemistry and environmental isotopes [J]. South-to-North Water Transfers and Water Science & Technology, 2021, 19(3):561-571. (in Chinese)) DOI:10.13476/j.cnki.nsbdkq.2021.0059.

[4] 纪媛媛,周金龙,孙英,等. 新疆昌吉市平原区地下水水化学特征及质量评价[J]. 南水北调与水利科技(中英文),2021,19(3):551-560. (JI Y Y, ZHOU J L, SUN Y, et al. Groundwater chemical characteristics and water quality evaluation for groundwater in plain area of Changji City, Xinjiang [J]. South-to-North Water Transfers and Water Science & Technology, 2021, 19(3):551-560. (in Chinese))

[5] 夏军,翟金良,占车生. 我国水资源研究与发展的若干思考[J]. 地球科学进展,2011,26(9):905-915. (XIA J, ZHAI J L, ZHAN C S. Some reflections on the research and of development water resources in China [J]. Advances in Earth Science, 2011, 26(9):905-915. (in Chinese)) DOI:CNKI:SUN:DXJZ.0.2011-09-003.

[6] 朱秉启,杨小平. 塔克拉玛干沙漠天然水体的化学特征及其成因[J]. 科学通报,2007,52(13):1561-1566. (ZHU B Q, YANG X P. The chemical characteristics and causes of natural water in the Taklimakan Desert [J]. Chinese Science Bulletin, 2007, 52(13):1561-1566. (in Chinese)) DOI:CNKI:SUN:KXTB.0.2007-13-014.

[7] 田原,余成群,查欣洁,等. 青藏高原西部、南部和东北部边界地区天然水的水化学性质及其成因[J]. 地理学报,2019,74(5):975-991. (TIAN Y, YU C Q, ZHA X J, et al. Hydrochemical characteristics and factors controlling of natural water in the western, southern, and northeastern border areas of the Qinghai-Tibet Plateau [J]. Acta Geographica Sinica, 2019, 74(5):975-991. (in Chinese)) DOI:10.11821/dlxb201905011.

[8] 栾风娇,周金龙,贾瑞亮,等. 新疆巴里坤-伊吾盆地地下水水化学特征及成因[J]. 环境化学,2017,36(2):380-389. (LUAN F J, ZHOU J L, JIA R L, et al. Hydrochemical characteristic sand formation mechanism of groundwater in plain areas of Barkol-Yiwu basin, Xinjiang [J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(2):380-389. (in Chinese)) DOI:10.7524/j.issn.

- 0254-6108. 2017. 02. 2016062001.
- [9] 蒙琪, 石羊河流域中下游浅层地下水水化学特征及其成因[J]. 干旱区资源与环境, 2021, 35(3): 80-87. (MENG Q. Hydrochemical characteristics and controlling factors of the shallow groundwater in the mid-stream and downstream areas of Shiyang River basin [J]. Journal of Arid Land Resources and Environment, 2021, 35(3): 80-87. (in Chinese)) DOI: 10. 13448/j. cnki. jalre. 2021. 072.
- [10] 王晓曦, 王文科, 王周锋, 等. 滦河下游河水及沿岸地下水水化学特征及其形成作用[J]. 水文地质工程地质, 2014, 41(1): 25-33, 73. (WANG X X, WANG W K, WANG Z F, et al. Hydrochemical characteristics and formation mechanism of river water and groundwater along the downstream Luanhe River, northeastern China [J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2014, 41(1): 25-33, 73. (in Chinese)) DOI: CNKI; SUN; SWDG. 0. 2014-01-007.
- [11] 任孝宗, 李建刚, 刘敏, 等. 浑善达克沙地东部地区天然水体的水化学组成及其控制因素[J]. 干旱区研究, 2019, 36(4): 791-800. (REN X Z, LI J G, LIU M, et al. Hydrochemical composition of natural waters and its affecting factors in the east Hunshandak sandy land [J]. Arid Zone Research, 2019, 36(4): 791-800. (in Chinese)) DOI: 10. 13866/j. azr. 2019. 04. 01.
- [12] 沈照理, 朱宛华, 钟佐燊. 水文地球化学基础[M]. 北京: 地质出版社, 1993. (SHEN Z L, ZHU W H, ZHONG Z S. Fundamentals of hydrogeochemistry [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1993. (in Chinese)) ISBN: 9787116012103.
- [13] GIBBS R J. Mechanisms controlling world water chemistry[J]. Science, 1970, 170(3962): 1088-1090. DOI: 10. 1126/science. 170. 3962. 1088.
- [14] MARANDI A, SHAND P. Groundwater chemistry and the Gibbs diagram[J]. Applied Geochemistry, 2018, 97: 209-212. DOI: 10. 1016/j. apgeochem. 2018. 07. 009.
- [15] 任孝宗, 杨小平. 鄂尔多斯沙区天然水体水化学组成及其成因[J]. 地理学报, 2021, 76(9): 2224-2239. (REN X Z, YANG X P. Hydrochemical compositions of natural waters in Ordos Deserts and their influencing factors [J]. Acta Geographica Sinica, 2021, 76(9): 2224-2239. (in Chinese)) DOI: 11. 1856. p. 20210303. 1156. 002.
- [16] 丁贞玉, 马金珠, 何建华. 腾格里沙漠西南缘地下水水化学形成特征及演化[J]. 旱区地理, 2009, 32(6): 948-957. (DING Z Y, MA J Z, HE J H. Geochemical evolution of groundwater in the southwest of Tengger Desert north-west of China [J]. Arid Land Geography, 2009, 32(6): 948-957. (in Chinese)) DOI: CNKI; SUN; GHDL. 0. 2009-06-020.
- [17] 党慧慧, 董军, 岳宁, 等. 贺兰山以北乌兰布和沙漠地下水水化学特征演化规律研究[J]. 冰川冻土, 2015, 37(3): 793-802. (DANG H H, DONG J, YUE N, et al. Study of the evolution of hydrochemical properties of groundwater in Ulan Buh Desert in the north of the Helan Mountains [J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 2015, 37(3): 793-802. (in Chinese)) DOI: 10. 7522/j. issn. 1000-0240. 2015. 0088.
- [18] 褚映雪, 唐常源, 曹英杰, 等. 北江流域水化学时空变化及化学风化特征[J]. 环境科学研究, 2018, 31(6): 1078-1087. (XUAN Y X, TANG C Y, CAO Y J, et al. Spatial and temporal variation of hydro-chemistry and chemical weathering characteristics in the Beijiang River basin [J]. Research of Environmental Sciences, 2018, 31(6): 1078-1087. (in Chinese)) DOI: 10. 13198/j. issn. 1001-6929. 2018. 03. 19.
- [19] GAILLARDET J, DUPE B, LOUVAT P, et al. Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers [J]. Chemical Geology, 1999, 159(1): 3-30. DOI: 10. 1016/s0009-2541(99)00031-5.
- [20] CAO Y J, XUAN Y X, TANG C Y, et al. Temporary and net sinks of atmospheric CO₂ due to chemical weathering in subtropical catchment with mixing carbonate and silicate lithology [J]. Biogeosciences, 2020, 17(14): 3875-3890. DOI: 10. 5194/bg-17-3875-2020.
- [21] 王亚平, 王岚, 许春雪, 等. 长江水系水文地球化学特征及主要离子的化学成因[J]. 地质通报, 2010, 29(Z1): 446-456. (WANG Y P, WANG L, XU C X, et al. Hydro-geochemistry and genesis of major ions in the Yangtze River, China [J]. Geological Bulletin of China, 2010, 29(Z1): 446-456. (in Chinese)) DOI: 10. 3969/j. issn. 1671-2552. 2010. 02. 032.
- [22] AHMAD T A, KHANNA P P, CHAKRAPANI G J, et al. Geochemical characteristics of water and sediment of the Indus river, Trans-Himalaya, India: constraints on weathering and erosion [J]. Journal of Asian Earth Sciences, 1998, 16(2-3): 333-346. DOI: 10. 1016/S0743-9547(98)00016-6.
- [23] ZHANG L, SONG X F, XIA J, et al. Major element chemistry of the Huai River basin [J]. Applied Geochemistry, 2010, 26(3): 293-300. DOI: 10. 1016/j. apgeochem. 2010. 12. 002.
- [24] ZHU B Q, YANG X P. The ion chemistry of surface and ground waters in the Taklimakan Desert of Tarim basin [J]. China Chinese Science Bulletin, 2007, 52(15): 2123-2129. DOI: 10. 1007/s11434-007-0298-6.
- [25] 王骞迎, 张艺武, 苏小四, 等. 伊犁河谷西部平原多级次地下水循环模式[J]. 南水北调与水利科技(中英文), 2020, 18(4): 167-177. (WANG Q Y, ZHANG Y W, SU X S, et al. Study on multi-level groundwater cycle pattern in the western plain of Ili River Valley

- [J]. *South-to-North Water Transfers and Water Science & Technology*, 2020, 18(3): 167-177. (in Chinese)) DOI: 10.13476/j.cnki.nsbdqk.2020.0084.
- [26] 谢汶龙,田伟君,周建仁,等. 南水北调东线工程山东段输水期南四湖硫酸盐源解析[J]. *南水北调与水利科技(中英文)*, 2021, 19(3): 572-580. (XIE W L, TIAN W J, ZHOU J R, et al. Analysis of sulfate apportionment during water diversion period in the Eastern Route of the South-to-North Water Diversion Project in Shandong Province [J]. *South-to-North Water Transfers and Water Science & Technology*, 2021, 19(3): 572-580. (in Chinese)) DOI: 10.13476/j.cnki.nsbdqk.2021.0060.
- [27] 张兵,李军,曹佳蕊,等. 生活水源的稳定氢氧同位素和水化学特征:以天津市为例[J]. *南水北调与水利科技(中英文)*, 2020, 18(6): 122-129. (ZHANG B, LI J, CAO J R, et al. Stable hydrogen and oxygen isotopes and hydrochemical characteristics of domestic water sources: A case study of Tianjin [J]. *South-to-North Water Transfers and Water Science & Technology*, 2020, 18(6): 122-129. (in Chinese)) DOI: 10.13476/j.cnki.nsbdqk.2020.0123.

Groundwater hydrochemical characteristics and cause analysis in an arid and semi-arid area

WU Chao^{1,2}, XUAN Yingxue^{3,4}, ZHANG Han^{3,4}, DUN Yu^{1,2}, WU Guoqing^{1,2}, CAO Yingjie^{3,4,5}

(1. *Institute of Hydrogeology & Environmental Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Shijiazhuang 050061, China*; 2. *Key Laboratory of Groundwater Remediation of Hebei Province and China Geological Survey, Shijiazhuang 050061, China*; 3. *School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510006, China*; 4. *Guangdong Provincial Key Laboratory of Environmental Pollution Control and Remediation Technology, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510006, China*;
5. *Southern Marine Science and Engineering Guangdong Laboratory (Zhuhai), Zhuhai 519080, China*)

Abstract: The sustainable use of groundwater in arid and semi-arid regions is related to regional ecological security and food security. However, with the rapid development of social and economic construction, the exploitation of groundwater resources is significantly increased, which made severe water supply shortage. Likewise, the water resource problem caused by the water quality crisis are more serious than the reduction of water quantity. Carrying out research on groundwater chemistry in arid and semi-arid areas not only had important academic significance for clarifying the origin and formation of groundwater but also had important value for scientific and reasonable regional groundwater development and protection of groundwater resources.

This research took Wulagai area of Inner Mongolia as the research area, and comprehensively utilized water stoichiometric analysis, multivariate statistical analysis, spatial statistical analysis, and redox analysis to carry out regional groundwater hydrochemical characteristics and causes.

The results showed that the groundwater hydrochemical characteristics had significant spatial zoning characteristics. There were certain differences in the water chemistry of deep and shallow groundwater in different regions. The shallow groundwater in Zone 1 was Ca-HCO₃ pattern (40%), the deep groundwater was Ca-HCO₃ (38%) and Na-HCO₃ patterns (38%); shallow groundwater in Zone 2 was also Ca-HCO₃ pattern (57%), and deep water chemistry patterns had Ca-HCO₃ (54%) and Na-HCO₃ patterns (45%). The types of water chemistry in Zone 3 were relatively diverse. The shallow groundwater was mainly a Ca-Mg-Na-HCO₃ pattern (37%), other types were also distributed, and the deep groundwater was Ca-Na-HCO₃ pattern (29%), respectively.

Water-rock interaction was the main factor controlling the evolution of water chemistry in the study area, and there were still certain differences in different regions and stratifications. Among them, zone 3 was also affected by evaporation, concentration and ion exchange. The weathering of silicate rock was the main controlling effect in the water-rock interaction, followed by the dissolution of carbonate rock, and the influence of evaporite was relatively weak, which matched the regional geological background. Furthermore, factor analysis showed that human activities were also an important factor affecting the hydrochemical characteristics of groundwater. There was a certain amount of nitrate pollution in groundwater. Spatial analysis showed that nitrate in the whole area was a typical random distribution pattern, and there was no discrete and aggregation effect at the pollution point, which indicated that the regional dispersion of agriculture, animal husbandry and human activities become an important point source of groundwater nitrate pollution. Redox analysis showed that there was a potential denitrification trend in the area. The results provided a scientific basis and technical support for the sustainable development and utilization of groundwater resources in arid and semi-arid areas.

Key words: Wulagai River basin; groundwater; hydrochemical characteristics; hydrochemical formation