

doi: 10.12097/gbc.2024.08.004

石家庄地区浅层地下水化学特征及形成机制

王丽娟¹, 王哲^{1*}, 李晓媛¹, 宋胜华¹, 刘敏^{1,2}, 刘鹏飞^{1,2}

WANG Lijuan¹, WANG Zhe^{1*}, LI Xiaoyuan¹, SONG Shenghua¹, LIU Min^{1,2}, LIU Pengfei^{1,2}

1. 中国地质科学院水文地质环境地质研究所, 河北 石家庄 050061;

2. 地下水科学与工程重点实验室, 河北 石家庄 050061

1. *Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Shijiazhuang 050061, Hebei, China;*

2. *Key Laboratory of Groundwater Sciences and Engineering, Ministry of Natural Resources, Shijiazhuang 050061, Hebei, China*

摘要:【研究目的】为了全面了解石家庄地区浅层地下水化学特征及其成因机制, 为水环境管理部门提供科学参考。【研究方法】基于2019—2020年石家庄地区浅层地下水水质监测数据, 综合运用地理统计学、Piper图、Gibbs模型和离子比等方法, 分析了石家庄地区不同水文地质单元浅层地下水化学特征、影响水质的主要化学指标及其形成机制。【研究结果】石家庄地区浅层地下水pH值在7.13~8.48之间, 介于中性水和弱碱性水之间; TH(总硬度)和TDS(溶解性总固体)均值分别为391.03 mg/l和590.60 mg/l, 沿地下水径流方向呈逐渐降低趋势; 全区和各水文地质单元阴、阳离子基本以 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 和 Na^+ 为主, 台地、河谷平原区阳离子表现为以 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 为主, 且 Na^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 等离子空间变异系数相对较大; 浅层地下水化学类型以 $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca-Mg}$ 为主, 其次为 $\text{SO}_4\text{-HCO}_3\text{-Ca-Mg}$ 型, 且从台地区到冲洪积平原区水化学类型逐渐变得复杂; 浅层地下水化学组分形成主要受岩石风化作用影响, 冲洪积平原和台地区部分地下水化学组分形成受到人类活动影响显著。研究区浅层地下水主要超标指标为TH、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- , 河谷平原区3项指标综合超标率最高, 达到62.5%。TH、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 三项指标超标的地下水样品的化学组分除受碳酸盐矿物溶解影响外, 也受到硫酸盐矿物溶解和人类活动(农业活动和市政污水排放)影响。【结论】石家庄地区浅层地下水化学特征呈明显的分带性, 从台地区到冲洪积平原区地下水的TH和TDS浓度逐渐降低, 水化学类型逐渐复杂化, 水质超标率逐渐降低, 且水质超标现象是自然因素和人类活动共同作用的结果。本次对石家庄地区浅层不同水文地质单元的水化学特征及其成因机制研究, 为水环境管理部门提供了重要科学依据。

关键词: 地下水; 化学特征; 超标指标; 形成机制; 石家庄地区

创新点: 聚焦于石家庄地区浅层地下水化学特征、分带规律、超标指标及成因机制的系统性解析, 为区域地下水环境管理与污染防治提供了新视角。

中图分类号: P342 文献标志码: A 文章编号: 1671-2552(2025)05-0837-11

Wang L J, Wang Z, Li X Y, Song S H, Liu M, Liu P F. Chemical characteristics and formation mechanism of shallow groundwater in Shijiazhuang area. *Geological Bulletin of China*, 2025, 44(5): 837-847

Abstract: [Objective] To gain a comprehensive understanding of the chemical characteristics and formation mechanism of shallow groundwater in the Shijiazhuang area and provide scientific references for water environment management departments. [Methods] Based on the shallow groundwater quality monitoring data of the Shijiazhuang area from 2019 to 2020, methods such as geostatistics, Piper diagram, Gibbs model, and ion ratio were comprehensively employed to analyze the chemical characteristics of shallow groundwater in

收稿日期: 2024-08-02; 修订日期: 2024-08-22

资助项目: 自然资源部项目《我国典型地区大气水-地表水-地下水资源综合评估与水平衡研究——以滦滏平原为例》(编号: B201905)、河北省水利科技计划项目《河北省浅层微咸水回补地下水可行性研究》(编号: 2024-53)和河北省高水平人才团队建设专项《河北省城乡一体化高质量发展与地质环境保障能力协同提升机制》(编号: 225A4204D)

作者简介: 王丽娟(1981-), 女, 硕士, 正高级工程师, 从事水文地球化学研究。E-mail: 32737195@qq.com

* 通信作者: 王哲(1982-), 男, 硕士, 正高级工程师, 从事地下水资源与水环境研究。E-mail: 972636980@qq.com

different hydrogeological units of the Shijiazhuang area, the main chemical indicators affecting water quality, and their formation mechanisms. **[Results]** The pH value of shallow groundwater in the Shijiazhuang area ranged from 7.13 to 8.48, falling between neutral water and weak alkaline water; the average values of TH (total hardness) and TDS (total dissolved solids) were 391.03 mg/l and 590.60 mg/l respectively, showing a gradually decreasing trend along the groundwater runoff direction; the anions and cations in the entire area and each hydrogeological unit were mainly HCO_3^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} and Na^+ , and the cations in the platform and river valley plain area were mainly Ca^{2+} and Mg^{2+} , and the spatial variation coefficients of ions such as Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- were relatively large; the chemical type of shallow groundwater was mainly $\text{HCO}_3\cdot\text{SO}_4\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$, followed by $\text{SO}_4\cdot\text{HCO}_3\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ type, and the chemical type of water gradually became more complex from the platform area to the alluvial-proluvial plain area; The formation of chemical components in shallow groundwater is primarily controlled by rock weathering. In alluvial-proluvial plains and tableland regions, the formation of certain chemical components in groundwater is significantly influenced by human activities. The main indicators exceeding standards in shallow groundwater within the study area are total hardness (TH), sulfate (SO_4^{2-}), and nitrate (NO_3^-). The comprehensive exceedance rate of these three indicators is highest in the valley plain area, reaching 62.5%. The formation of chemical components in groundwater samples with exceeded TH, SO_4^{2-} , and NO_3^- standards is not only affected by the dissolution of carbonate minerals but also by the dissolution of sulfate minerals and anthropogenic factors, such as agricultural activities and municipal sewage discharge. **[Conclusions]** The chemical characteristics of shallow groundwater in the Shijiazhuang area exhibit distinct zonation. From the tableland region to the alluvial-proluvial plain, the concentrations of TH and total dissolved solids (TDS) in groundwater gradually decrease, water chemistry types become increasingly complex, and the water quality exceedance rate progressively declines. Furthermore, the phenomenon of water quality exceedance results from the combined effects of natural and anthropogenic factors. This study on the hydrochemical characteristics and their formation mechanisms of shallow groundwater in different hydrogeological units in the Shijiazhuang area provides a critical scientific basis for water environment management departments.

Key words: groundwater; chemical characteristics; exceeding standard indicators; formation mechanism; Shijiazhuang area

Highlights: Focusing on a systematic analysis of the hydrochemical characteristics, zoning patterns, exceeding standard indicators and formation mechanism of shallow groundwater in the Shijiazhuang area, this study offers novel insights for regional groundwater environmental management and pollution control.

地下水作为重要的淡水资源,对于人类生存和社会经济发展具有至关重要的意义。近年来,随着工业化、城市化进程的加快和人口的迅速增长,人类活动对地下水环境的影响逐年加重,地下水遭受不同程度的污染,直接威胁居民生活饮水和社会经济的可持续发展。因此,深入研究地下水的化学特征和识别污染源迫在眉睫。

滹沱河沿岸石家庄段地区位于滹沱河黄壁庄水库下游,即滹沱河冲洪积扇的上、中和下部地带,行政区下辖石家庄市及下属的多个区县。地下水是滹沱河沿岸石家庄段地区重要的水源,约 44.4% 的全市总用水量来源于地下水(杨晓清等, 2020),然而,由于人类活动的增加及工农业发展对地下水的影响,滹沱河沿岸的地下水面临着与日俱增的压力。前期研究主要聚焦于研究区地下水质量、水化学及污染状况(Li et al., 2014; 李亚松等, 2014; Zhang et al., 2019; 王慧玮等, 2021; 孔晓乐等, 2023),硝酸盐、TDS、TH、氟等化学成分及有机物农药等分布特征和影响因素分析(刘琰等, 2016; 张千千等, 2017,

2018; 昌盛等, 2016; 李泽岩等, 2019; 缪丽萍等, 2020),以及地球化学模拟(张翠云等, 1996)等方面。综上,当前针对该地区地下水化学特征和水质方面的相关研究较多,但是综合考虑自然地理因素,以水文地质单元为基本单位,系统研究不同水文地质单元地下水的水化学特征、水质状况及影响因素较少。本文针对石家庄地区不同水文地质单元浅层地下水化学特征及其形成机制进行分析探讨,旨在全面了解该地区不同水文地质单元的水化学特征及其成因机制,为水环境管理部门提供科学参考,以促进该区域的地下水持续利用和管理。

1 研究区概况

1.1 研究区基本概况

石家庄市位于河北省中南部(东经 $114^{\circ}00'$ ~ $115^{\circ}30'$ 、北纬 $37^{\circ}40'$ ~ $38^{\circ}40'$)山前平原,主要包括石家庄市及下属 6 区 17 个市县,总面积约 8000 km^2 ,研究区跨太行山和滹沱河冲洪积平原两大地貌单元,地势总体西北高东南低。研究区属于暖温带半

湿润半干旱季风气候,多年平均降水量约为 516.4 mm,但时空分布不均,主要集中在 7—8 月,占全年降水量的比例为 53.3%。多年平均气温 13℃ 左右,全年最高气温出现在 7 月份(月均 25℃),最低气温出现在 1 月份(月均 0.6℃)。

1.2 水文地质条件

浅层地下水的化学成分受自然地理因素控制及人类活动影响,具有水平分带性。因此依据地形地貌、水文地质条件等将研究区分为 4 个水文地质单元:侵蚀堆积台地区(以下简称“台地区”)、山前冲洪积扇区、冲洪积平原区和断陷盆地及河谷平原区(以下简称“河谷平原区”)(图 1)。

研究区地下水主要赋存于第四系松散岩层孔隙中,根据水文地质条件及岩层富水条件,将研究区含水岩系自上而下划分为 4 个含水层组,第 I 含水层组底界埋深 40~50 m,相当于 Q_p^3 底界;第 II 含水层组底界埋深 100~110 m,相当于 Q_p^2 底界;第 III 含水层组底界埋深 300~380 m,大体相当于 Q_p^1 底界;第 IV 含水层组底界埋深至剖面研究深度(图 2)。本次

研究的目标层为第 I 含水层组,即浅层含水层,地下水水力性质属潜水—微承压水类型,直接接受大气降水补给和蒸发排泄,水循环条件好,为垂直强烈循环交替带。

由于水动力条件控制着沉积作用,研究区浅层含水层具有明显的地貌岩性分带性:山前平原区(由台地、冲洪积扇、扇间与扇前地带等水文地质特征不同的地区组成)。台地、河谷平原区和冲洪积扇地区,含水层岩性主要为砂砾石、砂卵砾石,透水性好,导水系数多大于 5000 m^2/d ,单井涌水量 4000~8000 m^3/d 。冲洪积扇的扇间与扇前地带,含水层由粉细砂组成,呈薄层状多层含水层结构,含水层之间夹有厚度不等的粘土层,透水性及导水能力显著减小,导水系数多为 100~500 m^2/d ,单井涌水量以 1000~2000 m^3/d 为主,地下水补给条件亦显著变差。冲洪积扇的扇前洼地,含水层由粉砂组成,厚度多小于 10 m,导水系数一般小于 100 m^2/d ,单井涌水量小于 1000 m^3/d 。地下水径流条件差。

中部平原地区的河道带,以北东向条带状分布

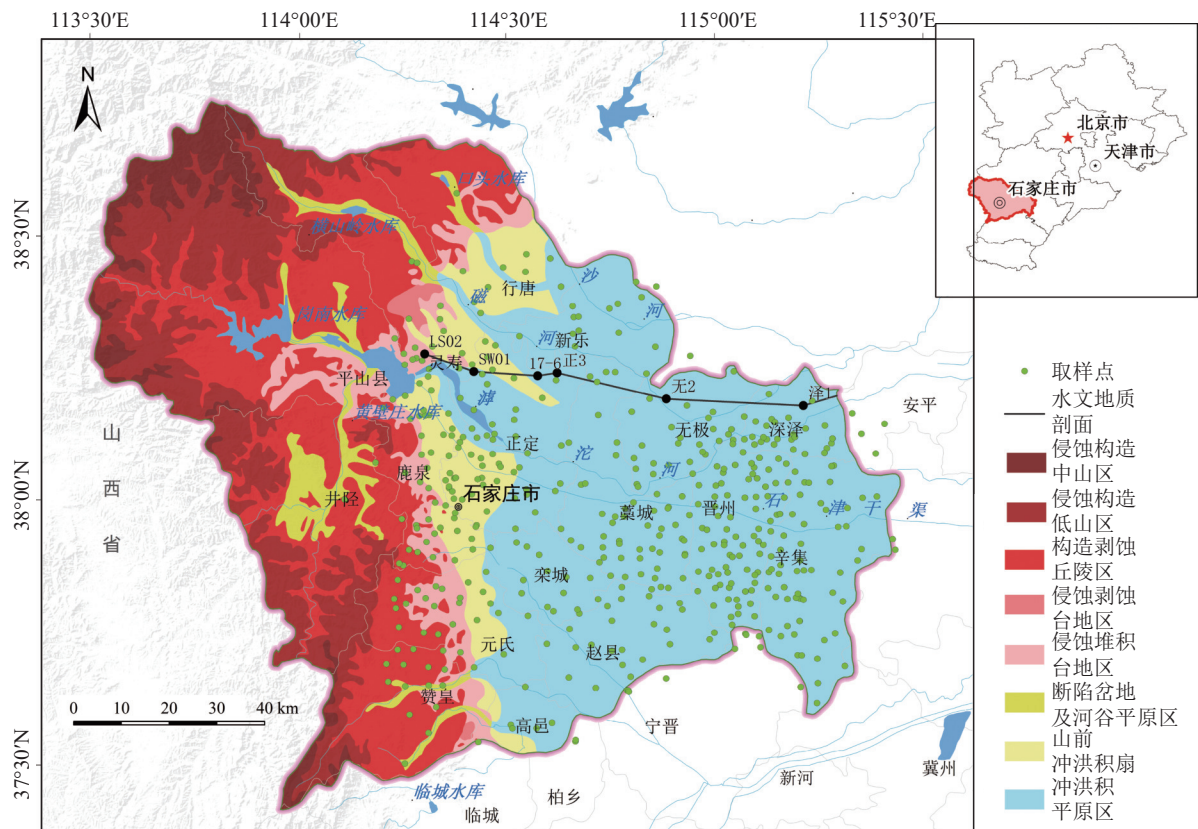


图 1 石家庄地区水文地质单元分区及浅层地下水水质监测点

Fig. 1 Hydrogeological unit zonation and monitoring of shallow groundwater quality in the Shijiazhuang area

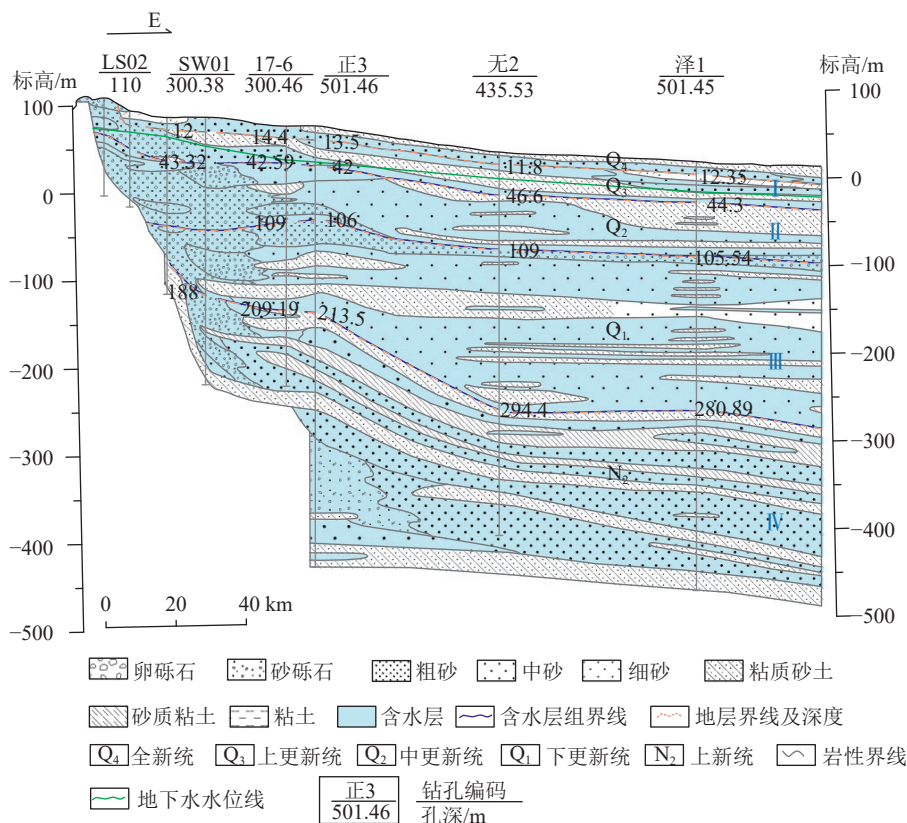


图2 石家庄地区水文地质剖面图

Fig. 2 The hydrogeological profile of Shijiazhuang area

的细砂及粉砂层为主,一般厚度为 10~30 m,导水系数 100~300 m²/d,单井涌水量为 1000~2000 m³/d。主河道带多呈单、双层含水结构,且上覆层与含水层之间弱透水层较发育,多为粘性土层,降水补给条件较好。地下水水力性质属于河道带型弱径流潜水—微承压水。

2 样品采集与分析

2.1 样品的采集

2019—2020 年在研究区采集地下水样品 234 组,其中台地区 57 组,山前冲洪积扇区 38 组,河谷平原区 8 组,冲洪积平原区 131 组。地下水样品取自于农业灌溉井和生活饮用水井,井深 13~50 m。采样前,洗井 15 min,所用采样瓶为聚乙烯塑料瓶(2 L 和 500 mL 的各 1 个),分别用于阴阳离子分析,用于阳离子分析的水样加 1:1 的 HCl 调节水样至 pH<2。采样前分别用纯水和地下水水样润洗采样瓶 3 次,样品采集后放入 4℃ 冰箱中保存,并在一周内完成分析测试。

2.2 样品分析

检测指标:①现场测定指标:采用多功能便携式

测试仪 WTW Multi340i/SET 现场测定 pH、水温、EC、DO;②实验室分析指标:pH 值、K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Cl⁻、SO₄²⁻、HCO₃⁻、NO₃⁻、F⁻、总硬度 (TH)、溶解性总固体 (TDS)、COD,实验室指标的测试参照国家标准《饮用天然矿泉水》检验方法 (GB/T 8538—2008)。水样分析由中国地质科学院水文地质环境地质研究所地下水科学与工程实验室完成。

2.3 数据分析

本次研究运用 Spss 统计分析全区及不同水文地质单元主要离子特征及样品超出中国地下水Ⅲ类标准的比率,利用 Piper 三线图分析地下水化学类型,利用 Gibbs 图解法揭示不同水文地质单元地下水水化学组分来源,利用主要离子比值法探讨不同水文地质单元超标样品的主要超标组分来源。

3 结果与分析

3.1 地下水主要离子的特征

研究区不同水文地质单元地下水主要化学组分的组成特征见表 1。全区 pH 值在 7.13~8.48 之间,均值为 7.77,介于中性水和弱碱性水之间,变异系

数小于 7%, 分布较均匀, 不同水文地质单元 pH 均值差异性较小。TH 是表征水中多价金属离子的总量, 是一个重要的化学指标, 全区 TH 浓度均值为 391.03 mg/L, 山前冲洪积扇、台地、河谷平原、冲洪积平原 TH 均值分别为 464.49 mg/L、461.61 mg/L、438.99 mg/L、336.07 mg/L, 由上游至下游呈逐渐降低的趋势, 变异系数介于 31.44%~69.03% 之间, 说明 TH 在全区的分布存在一定的空间差异性。全区 TDS 浓度均值为 590.60 mg/L, 山前冲洪积扇、台地、河谷平原、冲洪积平原 TDS 均值分别为 667.43 mg/L、635.49 mg/L、586.73 mg/L、549.01 mg/L, 变异系数介于 33.86%~68.44% 之间, 空间上分布趋势和 TH 基本保持一致。阴离子浓度均值的大小排序: 全区为 $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{F}^- > \text{NO}_2^-$, 山前冲洪积扇、冲洪积平原区与全区一致, 台地、河谷平原区为 $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{F}^- > \text{NO}_2^-$; 阳离子浓度均值的大小排序: 全区为 $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$, 山前冲洪积扇、冲洪积平原区与全区一致, 台地、河谷平原区为 $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ 。研究区地下水中阴离子总体表现为 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 浓度占优的特征, 阳离子 Ca^{2+} 和 Na^+ 含量占优, 但在台地、河谷平原区 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 含量较大。全区及各地貌单元区内, K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 、 F^- 等离子空间变异系数相对较小, 分布较稳

定, 说明这些化学组分主要受自然因素和地质因素综合控制, 人为干扰较少; Na^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 COD 变异系数相对较大, 表明受到一定程度的人为干扰, 且在冲洪积平原区变异系最大, 台地区变异系数次之, 说明这 2 个区域受到人类活动影响强烈。

依照中国《地下水质量标准》(GB/T14848—2017) 的Ⅲ类标准, 除《地下水质量标准》(GB/T14848—2017) 中未明确水质分类标准限制的 K^+ 、 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 几项指标外, 全区所有水样 pH 均符合Ⅲ类标准的要求, 其他各项指标均存在超标现象(表 2)。TH、TDS、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 F^- 和 COD 的浓度范围为 680.05~2437.00 mg/L、115.50~3016.00 mg/L、8.62~521 mg/L、5.98~178.7 mg/L、1.75~1105 mg/L、4.7~1749 mg/L、0~402.4 mg/L、0.2~1.42 mg/L 和 0.45~16.17 mg/L, 超出中国地下水的Ⅲ类标准的比率分别为: 29.91%、8.56%、2.10%、8.55%、1.71%、13.68%、12.82%、0.85% 和 2.14%。其中, TH、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 三项指标超标率相对较高, 是石家庄地区影响地下水水质的主要超标指标, 也是 4 种地貌单元影响地下水水质的主要污染指标, 因受自然和人为因素影响程度不同, 每种地貌单元 3 项指标的超标率排序存在差异, 台地区超标率排序 $\text{TH} > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-}$, 山前冲洪积扇超标率排序 $\text{TH} >$

表 1 浅层地下水主要离子含量统计

Table 1 Statistical table of main ion content in shallow groundwater

指标	全区			台地		山前冲洪积扇		冲洪积平原		河谷平原区	
	范围	均值	变异系数/%	均值	变异系数/%	均值	变异系数/%	均值	变异系数/%	均值	变异系数/%
pH	7.13~8.48	7.77	5.04	7.85	7.56	7.63	2.99	7.77	3.78	7.72	5.94
TH	68.05~2437	391.03	59.74	461.61	69.03	464.49	36.56	336.07	57.91	438.99	31.44
TDS	115.5~3016	590.6	61.98	635.49	64.40	667.43	40.11	549.01	68.44	586.73	33.86
K^+	0.17~12.24	2.02	69.77	1.77	105.07	1.71	57.91	2.15	56.49	3.21	53.82
Na^+	8.62~521	48.4	115.04	29.25	68.99	42.44	68.16	60.09	115.13	21.78	42.34
Ca^{2+}	9.1~786.3	103.36	68.96	134.84	78.23	132.43	37.97	79.71	58.46	128.13	39.47
Mg^{2+}	5.98~178.7	32.28	61.6	30.32	51.98	32.50	38.28	33.27	70.65	28.90	17.80
Cl^-	1.75~1105	67.52	131.53	79.59	183.64	78.18	80.91	60.36	99.15	48.23	58.72
SO_4^{2-}	4.7~1749	138.59	121.49	148.63	65.33	164.24	65.31	125.87	164.01	153.56	59.19
HCO_3^-	29.59~876.6	257.82	36.47	213.83	45.51	276.55	25.43	273.43	34.55	226.71	25.37
NO_3^-	0~402.4	48.74	114.1	84.08	86.08	59.68	58.87	28.61	149.02	74.64	53.31
F^-	0.2~1.42	0.44	39.23	0.40	51.67	0.34	25.37	0.48	33.23	0.39	29.49
COD	0.45~16.17	1.09	105.69	1.25	63.04	0.87	32.39	1.08	132.48	1.17	54.61
有效个案数/个		234			57		38		8		131

注: 离子含量及其平均值单位为mg/L, pH除外

表 2 地下水水质超标率统计
Table 2 Statistics of Exceeding Standard Proportion of Groundwater Quality

指标	国标Ⅲ类(除PH 外,mg/L)	全区	台地	山前冲 洪积扇	河谷平原	冲洪积 平原
超标率%						
PH	6.5~8.5	0	0	0	0	0
TH	≤450	29.91	38.6	55.26	62.5	16.79
TDS	≤1000	8.56	12.28	10.53	0	6.87
K ⁺	—	—	—	—	—	—
Na ⁺	≤200	2.10	0	0	0	3.82
Ca ²⁺	—	—	—	—	—	—
Mg ²⁺	≤50	8.55	3.51	5.26	0	6.43
Cl ⁻	≤250	1.71	1.75	0	0	2.29
SO ₄ ²⁻	≤250	13.68	14.04	18.42	12.5	12.21
HCO ₃ ⁻	—	—	—	—	—	—
NO ₃ ⁻	≤88.6	12.82	24.56	7.89	0	7.63
F ⁻	≤1.00	0.85	3.51	0	0	0
COD	≤3.29	2.14	5.26	0	0	1.53

SO₄²⁻>NO₃⁻, 冲洪积平原超标率排序 TH>SO₄²⁻>NO₃⁻, 河谷平原区主要超标指标是 TH 和 SO₄²⁻, 超标比率为 62.5% 和 12.5%。在冲洪积平原、山前冲洪积扇、河谷平原区和台地区 4 种地貌单元内, TH、SO₄²⁻和 NO₃⁻三项指标综合超标率分别为 20.77%、55.26%、62.50% 和 22.81%。

3.2 地下水化学类型特征

Piper 三线图通常用来分析地下水水化学类型。由研究区各水文地质单元浅层地下水 Piper 图(图 3)可知, 台地区地下水化学类型以 HCO₃·SO₄-Ca·Mg 为主, 并分布部分 SO₄·HCO₃-Ca·Mg 型水, 少量 HCO₃-Ca·Mg、SO₄-Ca·Mg 和 SO₄·HCO₃-Ca·Mg·Na 型水, 且 SO₄·HCO₃ 型水中, 部分样点的 TDS 浓度大于 1000 mg/L; 山前冲洪积扇区地下水化学类型以 HCO₃·SO₄-Ca·Mg 为主, 部分 SO₄·HCO₃-Ca·Mg 和 SO₄·HCO₃-Ca·Mg·Na 型水, 少量 HCO₃-Ca·Mg、HCO₃-Ca·Mg·Na 和 SO₄·Cl·HCO₃-Ca·Mg·Na, 且 SO₄·HCO₃ 型水中, 部分样点的 TDS 浓度大于 1000 mg/L; 河谷平原区地下水化学类型以 HCO₃·SO₄-Ca·Mg 和 SO₄·HCO₃-Ca·Mg 为主, 分布少量 HCO₃-Ca·Mg 型水, TDS 浓度均小于 1000 mg/L; 冲洪积平原区地下水化学类型相对较复杂, 以

HCO₃·SO₄-Ca·Mg 和 SO₄·HCO₃-Ca·Mg 型水为主, 同时分布着部分 HCO₃-Ca·Mg、HCO₃/HCO₃·SO₄/SO₄·HCO₃-Ca·Mg·Na 型水, 少量 HCO₃/HCO₃·SO₄/SO₄·HCO₃-Na·Ca·Mg 型水, 其中 SO₄·HCO₃ 和 SO₄ 型水 TDS 浓度大于 1000 mg/L。

综上所述可知, 研究区地下水化学类型以 HCO₃·SO₄-Ca·Mg 为主, 其次为 SO₄·HCO₃-Ca·Mg 型, 且在 4 种地貌单元中, 台地和山前冲洪积平原区水化学类型相对较复杂。沿地下水径流路径: 台地—山前冲洪积扇—冲洪积平原, 地下水化学类型由 HCO₃·SO₄-Ca·Mg 型水逐渐向 SO₄·HCO₃-Ca·Mg 型水过渡, 地下水主要阴离子由 HCO₃·SO₄ 向 SO₄·HCO₃ 转变, SO₄ 逐渐增多, 阳离子由 Ca·Mg 逐渐向 Na·Ca·Mg 过渡, Na⁺逐渐增多, 且 TDS 浓度大于 1000 mg/L 比率也呈增大趋势。

3.3 地下水化学成因

Gibbs 基于全球地表水体的主要水化学组分特征分析, 将水化学形成划分为 3 类: 蒸发浓缩主导型 (Evaporation dominance)、岩石风化主导型 (Rockdominance) 和大气降水主导型 (Precipitation dominance)。本文基于研究区 234 组地下水样品数据, 绘制了 Gibbs 图(图 4)。图 4 中河谷平原区、山前冲洪积扇区全部样品、冲洪积平原区和台地区大部分样品横坐标小于 0.5, 且纵坐标数值介于 100~1000 mg/L 之间, 说明岩石风化(矿物溶解淋滤等)作用是这些样品地下水化学组分形成的主导机制; 冲洪积平原区少部分样品横坐标大于 0.5 且纵坐标数值大于 1000 mg/L, 样品点位于图幅右上方, 指示蒸发浓缩作用控制着水化学组分的形成; 此外冲洪积平原区和台地区部分地下水样点向右偏离, 推测原因是这 2 个区域地下水化学环境受到人为活动影响显著。

总体而言, 研究区 4 个地下水单元的地下水化学组分主要受岩石风化作用影响, 冲洪积平原区少部分化学组分形成受到蒸发浓缩作用影响, 且冲洪积平原和台地区部分样点化学组分形成受到人类活动影响显著。

3.4 地下水水质超标的成因分析

3.4.1 自然因素

研究区地下水样品表现出 TH、SO₄²⁻和 NO₃⁻三项指标超标, 且具有受到人类活动影响的特征。为了进一步分析样品中 TH、SO₄²⁻和 NO₃⁻三项化学组

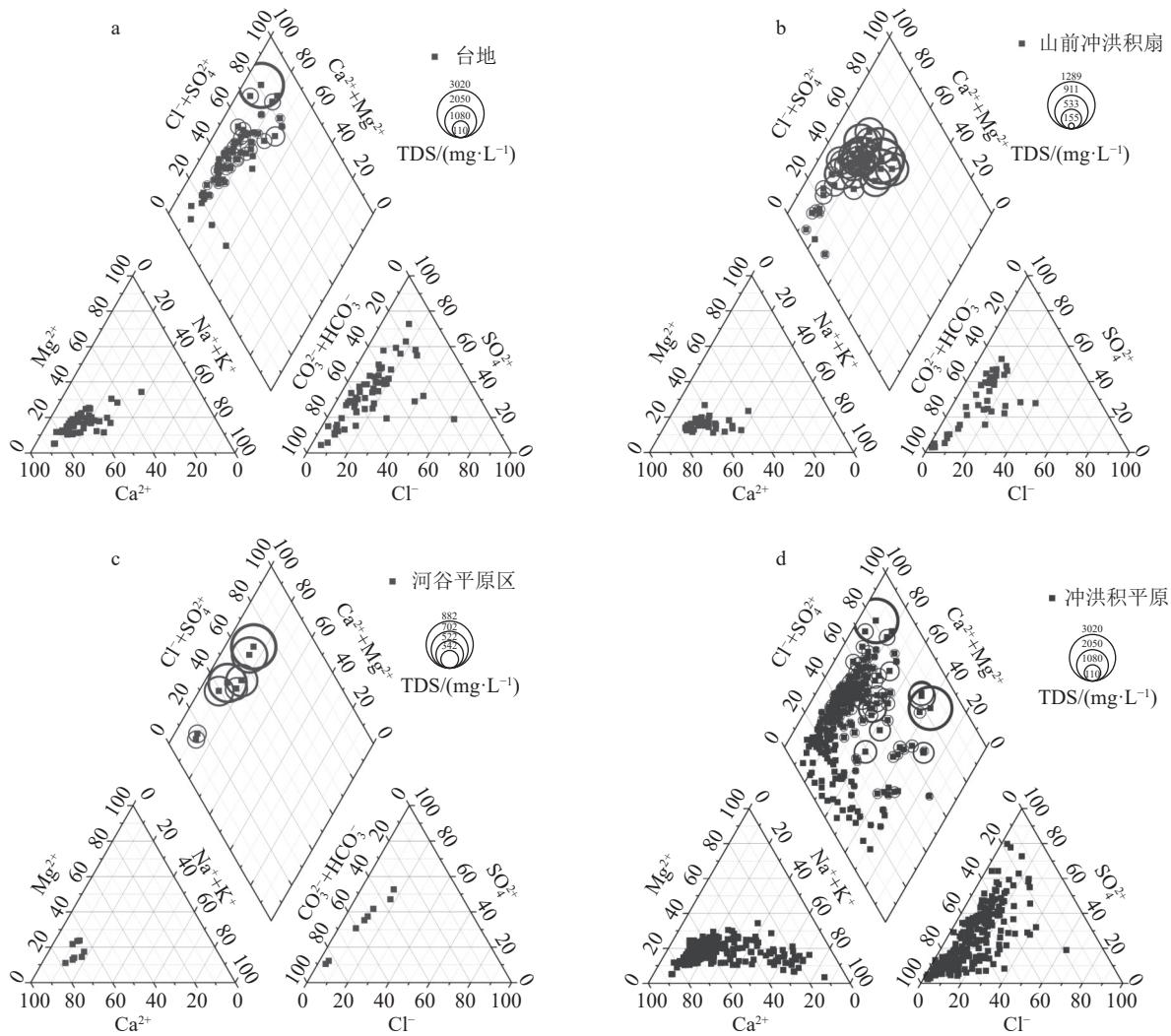


图 3 各水文地质单元浅层地下水 Piper 图

Fig. 3 Piper diagram of shallow groundwater in hydrogeological units

a—台地区; b—山前冲洪积扇区; c—河谷平原区; d—冲洪积平原区

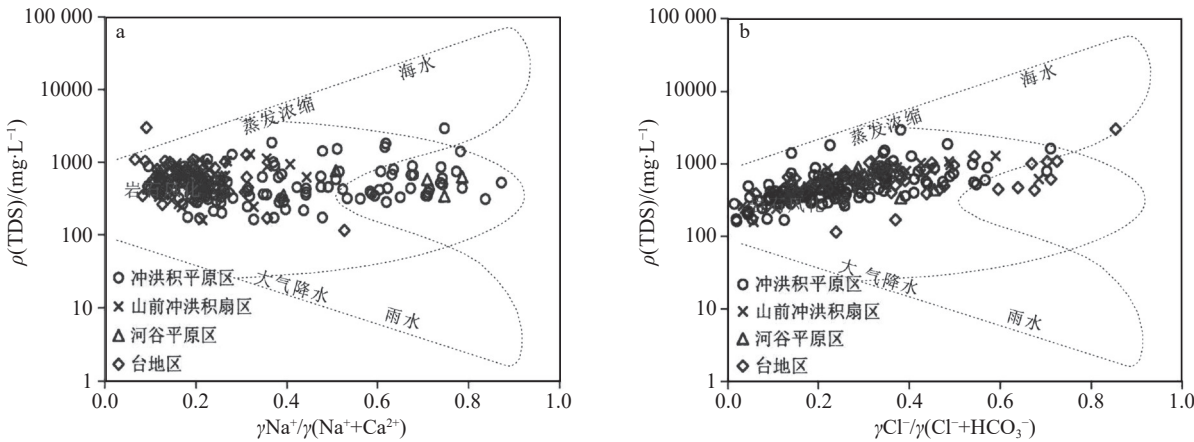


图 4 石家庄地区浅层地下水 Gibbs 图

Fig. 4 The Gibbs diagrams of shallow groundwater in the Shijiazhuang area

a—阳离子; b—阴离子

分来源,对4个地下水单元中 TH 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 三项指标超标的样品运用主要离子的比率关系进行分析。

$\gamma\text{Na}^+/\gamma\text{Cl}^-$ 系数被称为地下水的成因系数(γ 为 meq/L),是表征地下水中 Na^+ 离子富集程度的一个水文地球化学参数。天然水中的 Na^+ 离子主要来源于大气降水、硅酸盐矿物和岩盐矿物溶解(Gao et al., 2023; 王亮等, 2024),大气降水的 $\gamma\text{Na}^+/\gamma\text{Cl}^-$ 系数接近于0.85(张涛等, 2020; 赵明杰等, 2024),岩盐矿物溶解形成的地下水 $\gamma\text{Na}^+/\gamma\text{Cl}^-$ 系数接近于1,硅酸盐矿物风化溶解形成的地下水 $\gamma\text{Na}^+/\gamma\text{Cl}^-$ 系数大于1(Jiang et al., 2018; 艳艳等, 2023)。

由图5-a可知,4个地下水单元中 TH 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 三项指标超标样品大部分样点分布在 $y=0.85x$ 线附近或右下,表明了样品中 Na^+ 的来源不是以岩盐矿物溶解为主,而是以大气降水和人类活动为主要来源;山前冲洪积扇区、冲洪积平原区少部分样点落于 $y=x$ 线左上方,样品中 Cl^- 不足来平衡 Na^+ ,表明了样品中 Na^+ 可能主要来源于硅酸钠(如钠长石和钠蒙脱石)或芒硝等含钠矿物的风化溶解。另外,人类活动也可能增加地下水中 Na^+ 的浓度,如工业废水中除垢而产生的 Na^+ 交换液等(王世玉等, 2024)。

天然水体中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 主要来源于岩盐、硫酸盐、硅酸盐等矿物的溶解, SO_4^{2-} 可能来源于硫酸盐等矿物的溶解。因此可利用 $(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})/(\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-})$ 离子当量浓度比值来分析地下水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 的来源。由图5-b可知,4个地下水单元中 TH 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 三项指标超标样品大部分样点分

布在1:1线上,表明碳酸盐矿物溶解(方解石、白云石等)是这些地下水样品 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的重要来源;冲洪积平原区、山前冲洪积山区和河谷平原区部分样点分布在1:1和1:2线之间,表明这些地下水化学组分 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 主要来源于硫酸盐矿物溶解;此外,冲洪积平原区和河谷平原少部分样点位于1:2控制线之下, SO_4^{2-} 浓度较高,可能来源于硅酸盐矿物溶解或受到人类活动影响。综上认为, TH 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 三项指标超标的样品化学组分形成除受碳酸盐矿物溶解影响外,也受到硫酸盐矿物溶解和人类活动影响。

3.4.2 人类活动影响

地下水中 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 Na^+ 等离子组分除来源于沉积物矿物溶解外,人类活动也会引起其组分的变化, SO_4^{2-} 主要来源于人类矿业活动, Cl^- 、 NO_3^- 和 Na^+ 则会受到农业活动、生活污水等影响(余冲等, 2017; 张旺等, 2020; 涂春霖等, 2022)。因此,一般矿业活动影响的水体中 $\gamma(\text{SO}_4^{2-})/\gamma(\text{Ca}^{2+})$ 值较高,农业活动影响水体表现为 $\gamma(\text{NO}_3^-)/\gamma(\text{Ca}^{2+})$ 值较高(涂春霖等, 2022)。因此可采用 $\gamma(\text{NO}_3^-)/\gamma(\text{Na}^+)$ 和 $\gamma(\text{Cl}^-)/\gamma(\text{Na}^+)$ 的关系判断人类活动对地下水硝酸盐组分的影响(郑涛等, 2021)。图6-a中4个地下水单元中 TH 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 三项指标超标样品大部分样点分布于农业活动影响区,冲洪积平原区少部分样点分布于市政污水影响区和蒸发岩盐溶解区;图6-b中大部分样点分布于农业活动和市政污水区,冲洪积平原区少部分样点分布于工业活动影响区,进一步

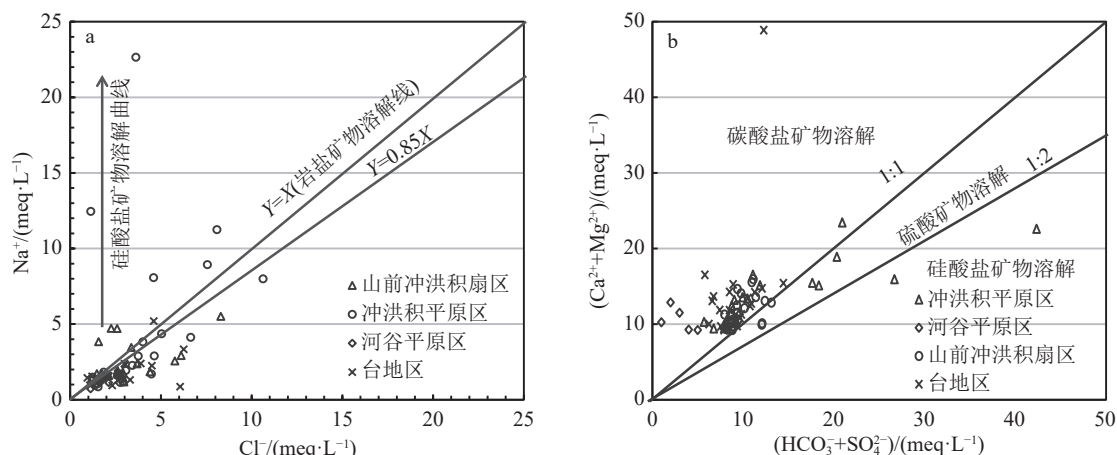


图5 TH 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 三项指标超标的地下水样品中主要离子关系图

Fig. 5 Relational graph showing the main ions in groundwater samples where TH , SO_4^{2-} and NO_3^- exceed the standard

a— $\gamma\text{Na}^+/\gamma\text{Cl}^-$ 图解;b— $\gamma(\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-})/\gamma(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ 图解

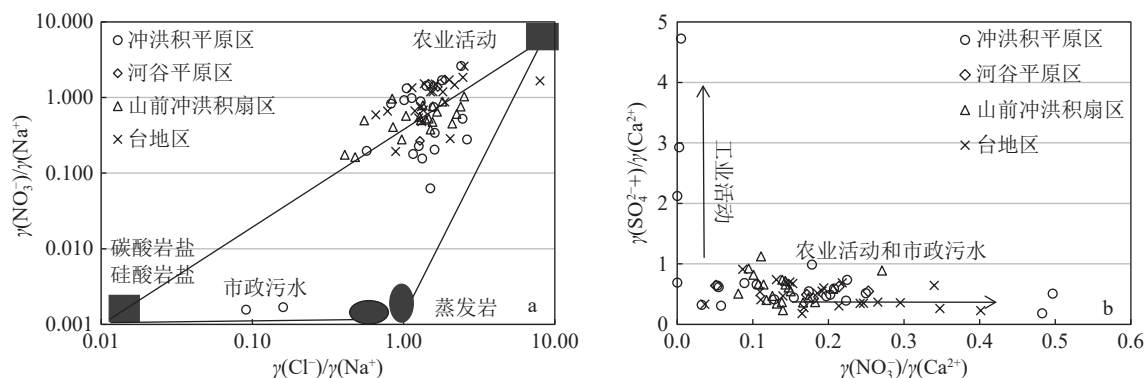


图 6 TH、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 三项指标超标的地下水样品中 $\gamma(\text{NO}_3^-)/\gamma(\text{Na}^+)$ 和 $\gamma(\text{Cl}^-)/\gamma(\text{Na}^+)$ (图 a)、 $\gamma(\text{SO}_4^{2-})/\gamma(\text{Ca}^{2+})$ 和 $\gamma(\text{NO}_3^-)/\gamma(\text{Ca}^{2+})$ (图 b) 关系图

Fig. 6 The relational graphs of $\gamma(\text{NO}_3^-)/\gamma(\text{Na}^+)$ and $\gamma(\text{Cl}^-)/\gamma(\text{Na}^+)$ (a), $\gamma(\text{SO}_4^{2-})/\gamma(\text{Ca}^{2+})$ and $\gamma(\text{NO}_3^-)/\gamma(\text{Ca}^{2+})$ (b) in groundwater samples with TH, SO_4^{2-} , and NO_3^- exceeding the standard

表明研究区 TH、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 三项指标超标原因主要是受到农业活动和市政污水的影响, 冲洪积平原区少量样品 TH、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 超标是受工业活动影响。

4 结 论

(1) 研究区地下水化学特征呈现明显的分带性, pH 值在 7.13~8.48 之间, 介于中性水和弱碱性水之间, 空间差异性较小; TH 和 TDS 均值分别为 391.03 mg/L 和 590.60 mg/L, 沿地下水径流方向呈逐渐降低趋势, 变异系数相对较大, 空间差异性较明显; 全区和各水文地质单元阴、阳离子基本以 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 和 Na^+ 为主, 台地、河谷平原区阳离子表现为以 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 为主; 全区及各水文地质单元内 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 、 F^- 等空间变异系数相对较小, 分布较稳定, Na^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 等离子空间变异系数相对较大, 说明受到一定程度的人为干扰, 且冲洪积平原和台地区受干扰程度较大。

(2) 研究区 pH 值均符合中国 III 类标准, 其他各项指标均存在超标现象, 其中 TH、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 三项指标超标率分别为 29.91%、13.68% 和 12.82%, 相对较高, 是影响全区及各水文地质单元水质的主要指标。

(3) 浅层地下水化学类型以 $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4 - \text{Ca} \cdot \text{Mg}$ 为主, 其次为 $\text{SO}_4 \cdot \text{HCO}_3 - \text{Ca} \cdot \text{Mg}$ 型。沿地下水径流路径从台地到冲洪积平原区, 地下水化学类型由 $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4 - \text{Ca} \cdot \text{Mg}$ 型水逐渐向 $\text{SO}_4 \cdot \text{HCO}_3 - \text{Ca} \cdot \text{Mg}$ 型水过渡, 水化学类型也逐渐变得复杂, 地下

水主要阴离子由 $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4$ 向 $\text{SO}_4 \cdot \text{HCO}_3$ 转变, SO_4 逐渐增多, 阳离子由 $\text{Ca} \cdot \text{Mg}$ 逐渐向 $\text{Na} \cdot \text{Ca} \cdot \text{Mg}$ 过渡, Na^+ 逐渐增多, 且 TDS 浓度大于 1000 mg/l 比率也呈减小趋势。

(4) 浅层地下水化学组分形成主要受岩石风化作用、蒸发浓缩和人类活动影响, 其中冲洪积平原和台地区少部分地下水化学组分形成受人类活动影响显著。研究区 TH、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 三项指标超标样品的化学组分形成主要受到碳酸盐矿物溶解、硫酸盐矿物溶解和人类活动影响。造成研究区浅层地下水 TH、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 三项指标超标的人类活动主要为农业活动和市政污水, 其中冲洪积平原区还受到工业活动的影响。

致谢: 参加项目野外工作的还有中国地质科学院水文地质环境地质研究所郝奇琛研究员、李政红高级工程师、王文中高级工程师、李剑锋助理研究员等同志, 在此一并致谢; 同时感谢西安科技大学黄金廷教授、河北地质大学傅小刚副教授提出的建设性意见。

References

- Chang S, Zhao X R, Liu Y, et al. 2016. Distribution characteristics and health risk assessment of volatile organic compounds in groundwater of Hutuo River Pluvial Fan[J]. Research of Environmental Sciences, 29(6): 854–862 (in Chinese with English abstract).
- Gao W H, Zhang J, Zhang W Z, et al. 2023. Hydrochemical Characteristics and Influencing Factors of Groundwater in Huanglong, a World Natural Heritage[J]. Water Resources, 50(4): 619–632.
- Jiang Y, Cao M, Yuan D, et al. 2018. Hydrogeological characterization and environmental effects of the deteriorating urban karst groundwater

- in a karst trough valley: Nanshan, SW China[J]. *Hydrogeology Journal*, 26(5): 1487–1497.
- Kong X L, Chang Y R, Liu X, et al. 2023. Spatial variation characteristics, influencing factors, and sources of hydrogeochemical of surface water and groundwater in mountainous area of Hutuo River[J]. *Environmental Science*, 44(8): 4292–4302 (in Chinese with English abstract).
- Liu Y, Qiao X C, Jiang Q F, et al. 2016. Spatial distribution and influencing factors of nitrate content in groundwater of alluvial-pluvial fan of Hutuo River[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 35(5): 947–954 (in Chinese with English abstract).
- Li Y S, Zhang Z J, Fei Y H, et al. 2014. Groundwater quality and contamination characteristics in the Hutuo River Plain area, Hebei Province[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 35(2): 169–176 (in Chinese with English abstract).
- Li Z Y, Huang F Y, Liu D D, et al. 2019. Pollution and distribution characteristics of pesticides in groundwater in the alluvial-pluvial fan of the Hutuo River, Haihe River Basin[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 38(2): 186–194 (in Chinese with English abstract).
- Miao L P, Meng R F, Wang H W, et al. 2020. Characteristics and source apportionment of groundwater sulfate pollution in Hutuo River basin[J]. *Environmental Science & Technology*, 43(S1): 91–97 (in Chinese with English abstract).
- Tu C L, Yin L H, He C Z, et al. 2022. Hydrochemical composition characteristics and control factors of Xiaohuangni River Basin in the Upper Pearl River[J]. *Environmental Science*, 43(4): 1885–1898 (in Chinese with English abstract).
- Wang H W, Guo X J, Zhang Q Q, et al. 2021. Evolution of groundwater hydrochemical characteristics and origin analysis in Hutuo River Basin[J]. *Environmental Chemistry*, 40(12): 3838–3845 (in Chinese with English abstract).
- Wang L, Deng J F, Cao Y T, et al. 2024. The chemical characteristics and formation mechanism of surface water-shallow groundwater in Maqingu Basin, Ritu County, Tibet[J/OL]. *Geological Bulletin of China*, <https://link.cnki.net/urlid/11.4648.P.20241022.1149.013>.
- Wang S Y, Ma Z H, Chang M, et al. 2024. Hydrochemical characteristics and mechanism analysis of shallow groundwater in Beijing Plain area[J/OL]. *Environmental Science*, <https://doi.org/10.13227/j.hjxx.202401100> (in Chinese with English abstract).
- Yang X Q, Li Y G, Hao X L, et al. 2020. Shijiazhuang Water Resources Bulletin(2020)[R]. Shijiazhuang: Shijiazhuang Water Resources Bureau: 11–14 (in Chinese with English abstract).
- Yan Y, Gao R Z, Liu T X, et al. 2023. Hydrochemical characteristics and control factors of groundwater in the Northwest Sale Lake Basin[J]. *Environmental Science*, 44(12): 6767–6777 (in Chinese with English abstract).
- Yu C, Xu Z F, Liu W J, et al. 2017. River water geochemistry of Hanjiang River, implications for silicate weathering and sulfuric acid participation[J]. *Earth and Environment*, 45(4): 390–398 (in Chinese with English abstract).
- Zhang C Y, Liu W S. 1996. Geochemical evolution simulation of shallow groundwater in Hebei Plain[J]. *Earth Science Frontiers* 3(1/2): 245–248 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Q Q, Wang H W, Wang L, et al. 2018. Increasing mechanism of groundwater total hardness (TH) in the Hutuo River alluvial-pluvial Fan[J]. *Environmental Science & Technology*, 41(S2): 62–68 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Q Q, Wang H W, Zhai T L, et al. 2017. Characteristics and source apportionment of groundwater nitrate contamination in the Hutuo River alluvial-pluvial fan regions[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 44(6): 110–117 (in Chinese with English abstract).
- Zhang T, Wang M, Zhang Z, et al. 2020. Hydrochemical Characteristics and Possible Controls of the Surface Water in Ranwu Lake Basin[J]. *Environmental Science*, 41(9): 4003–4010 (in Chinese with English abstract).
- Zhang W, Wang D W, Lei K, et al. 2020. Hydrochemical characteristics and impact factors in the middle and lower reaches of the Yellow River in the Wet Season[J]. *Reserch of the Soil and Water Conservation*, 27(1): 380–386,393 (in Chinese with English abstract).
- Zhang X W, He J T, He B N, et al. 2019. Assessment, formation mechanism, and different source contributions of dissolved salt pollution in the shallow groundwater of Hutuo River alluvial-pluvial fan in the North China Plain[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(35): 35742–35756.
- Zhao M J, Miao Q Z, Geng B L, et al. 2024. Groundwater quality and main influencing factors in the northeast of Zhanjiang City, Guangdong Province[J/OL]. *Geological Bulletin of China*, <https://link.cnki.net/urlid/11.4648.P.20241219.1150.004> (in Chinese with English abstract).
- Zheng T, Jiao T L, Hu B, et al. 2021. Hydrochemical characteristics and origin of groundwater in the Central Guohe River Basin[J]. *Environmental Science*, 42(2): 766–775 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 昌盛, 赵兴茹, 刘琰, 等. 2016. 滹沱河冲洪积扇地下水中挥发性有机物的分布特征与健康风险[J]. *环境科学研究*, 29(6): 854–862.
- 孔晓乐, 常玉儒, 刘夏, 等. 2023. 滹沱河流域山区地表水-地下水水化学空间变化特征\影响因素及其来源[J]. *环境化学*, 44(8): 4292–4302.
- 刘琰, 乔肖翠, 江秋枫, 等. 2016. 滹沱河冲洪积扇地下水硝酸盐含量的空间分布特征及影响因素[J]. *农业环境科学学报*, 35(5): 947–954.
- 李亚松, 张兆吉, 费宇红, 等. 2014. 河北省滹沱河冲积平原地下水质量及污染特征研究[J]. *地球学报*, 35(2): 169–176.
- 李泽岩, 黄福杨, 刘丹丹, 等. 2019. 海河流域滹沱河冲洪积扇地下水中农药污染及分布特征[J]. *岩矿测试*, 38(2): 186–194.
- 缪丽萍, 孟瑞芳, 王慧玮, 等. 2020. 滹沱河流域地下水硫酸盐污染特征及源解析[J]. *环境科学与技术*, 43(S1): 91–97.
- 涂春霖, 尹林虎, 和成忠, 等. 2022. 珠江源区小黄泥河流域地表水水化学组成特征及控制因素[J]. *环境科学*, 43(4): 1885–1898.
- 王慧玮, 郭小娇, 张千千, 等. 2021. 滹沱河流域地下水水化学特征演化及成因分析[J]. *环境化学*, 40(12): 3838–3845.

- 王亮, 邓俊峰, 曹亚廷, 等. 2024. 西藏日土县玛钦曲流域地表水-浅层地下水化学特征及其形成机制 [J/OL]. 地质通报. <https://link.cnki.net/urlid/11.4648.P.20241022.1149.013>.
- 王世玉, 马召辉, 常森, 等. 2024. 北京市平原区浅层地下水水化学特征及成因分析 [J/OL]. 环境科学. <https://doi.org/10.13227/j.hjks.202401100>.
- 杨晓清, 李艳刚, 郝晓莉, 等. 2020. 石家庄市水资源公报 (2020) [R]. 石家庄: 石家庄市水利局: 11-14.
- 艳艳, 高瑞忠, 刘廷玺, 等. 2023. 西北盐湖流域地下水水化学特征及控制因素 [J]. 环境科学, 44(12): 6767-6777.
- 余冲, 徐志方, 刘文景, 等. 2017. 韩江流域河水地球化学特征与硅酸盐岩风化-风化过程硫酸作用 [J]. 地球与环境, 45(4): 390-398.
- 张翠云, 刘文生. 1996. 河北平原浅层地下水地球化学演化模拟 [J]. 地学前缘, 3(1/2): 245-248.
- 张千千, 王慧玮, 王龙, 等. 2018. 滹沱河冲洪积扇地区地下水硬度升高的机理研究 [J]. 环境科学与技术, 41(S2): 62-68.
- 张千千, 王慧玮, 翟天伦, 等. 2017. 滹沱河冲洪积扇地下水硝酸盐的污染特征及污染源解析 [J]. 水文地质工程地质, 44(6): 110-117.
- 张涛, 王明国, 张智印, 等. 2020. 然乌湖流域地表水水化学特征及控制因素 [J]. 环境科学, 41(9): 4003-4010.
- 张旺, 王殿武, 雷坤, 等. 2020. 黄河中下游丰水期水化学特征及影响因素 [J]. 水土保持研究, 27(1): 380-386, 393.
- 赵明杰, 苗青壮, 耿百利, 等. 2024. 广东湛江市东北部地下水质量及主要影响因素成因 [J/OL]. 地质通报. <https://link.cnki.net/urlid/11.4648.P.20241219.1150.004>.
- 郑涛, 焦团理, 胡波, 等. 2021. 涡河流域中部地区地下水化学特征及其成因分析 [J]. 环境科学, 42(2): 766-775.