

玛曲高原区潜水水化学和氢氧同位素特征

王 振, 郭华明, 刘海燕, 赵威光, 刘 帅, 王 娇, 沈萌萌

Hydrochemical and hydrogen and oxygen isotope characteristics of subsurface water in the Maqu Plateau

WANG Zhen, GUO Huaming, LIU Haiyan, ZHAO Weiguang, LIU Shuai, WANG Jiao, and SHEN Mengmeng

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.201912013>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于水化学和氢氧同位素的兴隆县地下水演化过程研究

Evolutional processes of groundwater in Xinglong County based on hydrochemistry and hydrogen and oxygen isotopes

杨楠, 苏春利, 曾邯斌, 李志明, 刘文波, 康伟 水文地质工程地质. 2020, 47(6): 154-162

同位素技术解析安阳河与地下水相互作用

Isotope analyses of the interaction between the Anyang River and groundwater

张敏, 平建华, 禹言, 黄先贵, 朱亚强, 程玉刚 水文地质工程地质. 2019, 46(6): 31-39

贵州洪家渡盆地泉水水化学和碳同位素特征及成因

Characteristics and controls of the hydrochemistry and carbon isotope of the spring water in the Hongjiadu Basin of Guizhou

任坤, 潘晓东, 焦友军, 黄宇, 曾洁, 彭聪, 梁嘉鹏 水文地质工程地质. 2019, 46(3): 9-9

涑源北盆地地下水氢氧同位素特征及北海泉形成模式

Characteristics of hydrogen and oxygen isotopes in the groundwater and formation mode of the Beihai springs in the northern Laiyuan Basin

王忠亮, 郭春艳, 张彦鹏 水文地质工程地质. 2021, 48(1): 27-35

云南勐海县勐阿街温泉水化学和同位素特征及成因

Hydrochemical and isotopic characteristics and formation of the Mengajie hot spring in Menghai county of Yunnan

谭梦如, 周训, 张齐, 刘海生, 余鸣潇, 海阔 水文地质工程地质. 2019, 46(3): 70-70

招远金矿区水体中硫同位素特征及其对污染来源的指示

Characteristics of sulfur isotope in water bodies near the Zhaoyuan gold mine area and its indicative function of pollution sources

贾晓岑, 周建伟, 朱恒华, 余露, 张秋霞, 朱越 水文地质工程地质. 2020, 47(5): 179-188



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

DOI: 10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.201912013

玛曲高原区潜水水化学和氢氧同位素特征

王 振^{1,2}, 郭华明³, 刘海燕^{1,2}, 赵威光³, 刘 帅³, 王 娇³, 沈萌萌³

(1. 东华理工大学水资源与环境工程学院, 江西南昌 330032; 2. 东华理工大学核资源与环境国家重点实验室, 江西南昌 330032; 3. 中国地质大学(北京)水资源与环境学院, 北京 100083)

摘要: 玛曲高原区地下水是黄河的重要补给水源, 然而其水化学特征及形成机理认识还十分有限。通过采集玛曲潜水、河水和黄河河道沉积物, 系统研究了玛曲高原区地下水水化学、同位素特征以及水文地球化学过程。结果表明: 河水和潜水的溶解性总固体含量低, 分别为 72~195 mg/L 和 207~459 mg/L, 水化学成分以 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 为主, 水样中砷浓度为 0.46~17.7 $\mu\text{g/L}$ 。氢氧同位素结果表明, 地下水和河水补给来源为当地大气降水, 河水相对潜水富集 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 。河水水化学组成主要受蒸发浓缩作用的影响, 而潜水主要受碳酸盐岩溶解作用的影响。潜水水样 $SI_{\text{白云石}}$ 小于 0 的占 68%, 表明潜水中白云石处于不饱和状态。某些潜水砷含量超标的原因可能是沉积物铁锰氧化物矿物的还原性溶解, 而砷的来源可能是玛曲河道和浅层松散沉积物中吸附态砷。研究成果有助于揭示黄河上游玛曲段地下水的来源及地下水水化学成分的形成机理。

关键词: 黄河水源区; 玛曲高原; 稳定同位素; 水-岩相互作用; 含水层

中图分类号: P641.3

文献标志码: A

文章编号: 1000-3665(2021)01-0018-09

Hydrochemical and hydrogen and oxygen isotope characteristics of subsurface water in the Maqu Plateau

WANG Zhen^{1,2}, GUO Huaming³, LIU Haiyan^{1,2}, ZHAO Weiguang³,
LIU Shuai³, WANG Jiao³, SHEN Mengmeng³

(1. School of Water Resources and Environment Engineering, East China University of Technology, Nanchang, Jiangxi 330032, China; 2. State Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment, East China University of Technology, Nanchang, Jiangxi 330013, China; 3. School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: Groundwater is an important source of recharge to the Yellow River in the area of the Maqu Plateau, but little is known about the groundwater hydrochemical characteristics and the formation mechanism. Phreatic water samples, surface water samples and sediment samples were collected from the study area to investigate their hydrochemical and isotopic characteristics and hydrogeochemical processes. The results show that river water and phreatic water samples have low salinity with Ca^{2+} and HCO_3^- being the main constituents (TDS of 72–195 mg/L and 207–459 mg/L, respectively). Concentration of arsenic (As) in water samples range from 0.46 $\mu\text{g/L}$ to 17.7 $\mu\text{g/L}$. The plot of hydrogen and oxygen isotopes shows that the phreatic water and surface water are mainly recharged from local meteoric water. The river water is relatively enriched in ^{18}O and D relative to the phreatic water. The hydrochemistry of the river water are mainly influenced by evaporation, while the phreatic water is mainly influenced by rock weathering involving dissolution of carbonates. Saturation index of dolomite (SI_{dolomite}) in 68% phreatic water samples is below zero, indicating that the phreatic water is unsaturated with respect to

收稿日期: 2019-12-25; 修订日期: 2020-04-15

基金项目: 国家自然科学基金(41902243); 中央高校基本科研业务经费(2652013028); 博士科研启动基金(1410000691)

第一作者: 王振(1990-), 男, 讲师, 主要从事水文地球化学方面的教学与研究工作。E-mail: wzhen@ecit.cn

通讯作者: 郭华明(1975-), 男, 教授, 主要从事水文地质学方面的教学与科研工作。E-mail: hmguo@cugb.edu.cn

dolomite. As in the groundwater are possibly the result of reductive dissolution of iron-manganese oxide minerals in the unconfined aquifer sediments, which may be sourced from adsorbed As forms in the iron-manganese oxide minerals. This study is helpful in revealing the source of shallow groundwater and genesis mechanisms of groundwater chemicals in the upper stream of the Yellow River.

Keywords: the Yellow River catchment areas; Maqu Plateau; stable isotopes; water-rock interactions; aquifer

甘肃省玛曲县地处青藏高原东部,位于黄河上游,县境内河流纵横,黄河从南、东、北三面环绕县域,流程433 km。玛曲是黄河上游重要的水源补充区和调蓄区,黄河在玛曲段补充水量占黄河总水量的45%,素有“高原水塔”之称。因此,玛曲高原不仅是黄河径流的主要汇集区,也是黄河上游的重要水源涵养区,对区域气候变化响应强烈,具有重要的、不可替代的生态地位。但是,近年来,该区出现了草场退化、土地沙化面积不断扩大,水土流失日趋严重,黄河断流,湖泊萎缩,湿地面积减小等一系列生态环境恶化现象,对区域水源涵养功能构成严重威胁。国内众多学者针对玛曲高原的上述生态环境恶化问题展开研究,取得一系列成果。袁宏波等^[1]野外调查和遥感动态监测结果显示,玛曲地区极重度和重度沙化面积占到沙化总面积的41.4%,区域沙化程度属重度水平,并且表现出加剧的趋势。王素萍^[2]、王建兵^[3]和韩海涛^[4]等对温度、降水等气候要素和草场覆盖率等生态要素的研究结果表明,气候变化和超载过牧是该地区生态环境恶化的重要原因。李晋昌等^[5]运用GIS和遥感技术分析玛曲县多年的土地利用/覆盖特征,结果表明草地和湿地退化是导致该区域生态系统服务价值减少的主要原因。李文龙等^[6]利用GIS技术对玛曲县草地植被覆盖度变化及其驱动力进行研究,结果显示人为因素是导致玛曲县植被覆盖度变化的主要因素。目前为止,已有的研究主要针对气候及生态要素进行统计分析,尚不足以概括玛曲生态环境恶化成因,应对其从多角度进行研究,因此亟待对玛曲地区地表水和地下水的水文地球化学特征和过程开展研究。

本研究通过分析玛曲段地表水和地下水水化学成分以及氢氧稳定同位素,确定地下水的水化学特征和形成机制,有助于认识区域地下水水文地球化学特征,深入研究区域地下水的循环特征、水动力场特征和环境演化过程,更好地揭示地下水与环境的相互作用机制。

1 研究区概况

玛曲县位于甘肃省甘南藏族自治州西南部,地处青藏高原东部边缘,总面积是 $1.02 \times 10^4 \text{ km}^2$,主要从事

牧业生产。玛曲县境内平均海拔3 700 m。黄河从南、东、北三面绕县境而过,总流程433 km,入境流量约 $1.37 \times 10^{10} \text{ m}^3/\text{a}$,出境流量约 $1.64 \times 10^{10} \text{ m}^3/\text{a}$,自产地表水约 $2.7 \times 10^9 \text{ m}^3/\text{a}$,被誉为黄河的“蓄水池”,是黄河上游水量的主要补给区。其特殊的地理位置及其生态环境对黄河下游的影响决定了玛曲县生态环境保护意义重大^[7]。

玛曲高原受夏季风影响,是我国一级环境敏感带,境内气候属长冬无夏的青藏高原大陆高寒湿润气候。受西风环流影响和高原地形作用,区内光照丰富,夏季雨量充沛,冬季严寒干燥,多大风。玛曲高原年均降水量599 mm,丰水期主要集中在6—9月,约占年降水量的82%,其中7月降水量最大,可达122 mm;枯水期主要集中在11—翌年4月,期间气候寒冷,蒸发作用较弱,降雨量较小;平水期主要集中在5月和10月,为丰水期和枯水期的过度期^[8-9]。该区年平均气温1.1℃,春秋两季温度接近。1月份最冷,平均温度-8.7℃,7月份最热,平均气温11.3℃。本区植被类型较为简单,以高寒草甸和高山草原化草甸为主。土壤以高山草甸土为主,沼泽化草甸土也有分布,但面积不大^[10]。

玛曲属高原地质结构,受内外引力作用,构造十分复杂。昆仑山系的阿尼玛卿山从西向东贯穿县境中部,西秦岭山系的西倾山从北向南绵延进入县境北部,形成了西北高,东南低。西北部高山区主要出露石炭系、二叠系、三叠系、侏罗系和白垩系地层,岩性主要为页岩、灰岩、砂岩、砂质泥岩和砾岩。玛曲县东南部主要分布第四系地层,可以分为黄河两级阶地:一级阶地分布于黄河沿岸,砂壤质土,透水性好,有机质含量少;二级阶地占地面积最大,形成黄河冲洪积平原,地层岩性主要有冲洪积相亚砂土及砂卵砾石层。

玛曲县地下水主要包括基岩裂隙潜水、岩溶裂隙潜水和第四系松散岩类孔隙潜水,其中基岩裂隙潜水多赋存于各类岩石的风化裂隙中,岩溶裂隙潜水分布于西倾山南麓和阿尼玛卿山西北部灰岩岩溶裂隙中,第四系松散岩类孔隙潜水主要赋存在县境东部的冲

洪积平原区。黄河冲洪积平原表层土壤厚度 50~300 cm, 主要为含泥或腐殖质的亚砂土和粉砂, 下部为发育不明显的黄土层, 下伏黄河冲洪积砂或砂卵砾石层, 卵石层砾小而均匀, 一般直径在 5~10 cm, 透水性良好, 总厚度大于 100 m^[11], 第四系主要含水层为砂层或砂卵砾石层, 主要分布在黄河沿岸各级阶地, 由侧向沟谷水和潜流补给, 向黄河及其主要支流排泄^[10]。本次研究的区域集中在玛曲县的东北部冲洪积平原。

2 材料与方法

2.1 样品采集

2015 年 7 月, 在研究区沿黄河共采集水样 35 组, 其中潜水水样 25 组, 采样深度范围是 3~55 m; 河水水样 10 组, 各水样点分布见图 1。采集黄河河道沉积物样品 6 件(采样位置分别为河水编号 1, 2, 5, 6, 7, 9, 见图 1)。



图 1 研究区采样点位置图

Fig. 1 Location of the sampling sites in the study area

在野外现场, 用蠕动泵抽取 20 min 直至出水水温、pH 值、氧化还原电位(ORP)、电导率等稳定后, 采集潜水水样。所有水样经过 0.22 μm 滤膜过滤, 根据室内分析要求进行处理。用于阳离子和微量元素分析的水样加入 HNO₃, 使 pH 降到 2 以下; 有机碳水样保存于 40 mL 棕色玻璃瓶中, 加入纯磷酸酸化; 阴离子和氢氧同位素水样不加保护液; 所有水样瓶用封口胶密封后盖紧, 低温冷藏保存于保温箱中。

采集水样时, 用意大利 HANNA 公司的多参数分析仪(HI9828)测试地下水样品的水温、溶解氧(DO)、氧化还原电位(ORP)、pH 值、电导率(EC)、溶解性总固体(TDS)参数等, 用美国 HACH 便携式分光光度计

(DR2800)测定亚铁、亚硝氮、氨氮和硫化物含量。碱度值采用美国 HACH 公司生产的数字滴定仪(model 16 900)现场测定。

沉积物采样时, 利用荷兰 Eijkkelkam 公司的简易手动采样器, 在研究区内沿黄河主河道共采集河道沉积物样品 6 件, 采样深度约 1 m。样品采集后, 装入封口袋中密闭、冷藏保存, 以备室内处理和分析。

2.2 样品分析

所有的测试在中国地质大学(北京)的生物地质和环境地质国家重点实验室以及中国计量科学研究院测试实验中心完成。阳离子及微量元素分别采用 ICP - AES(iCAP 6300, Thermo)和 ICP - MS(7500C, Agilent)进行分析检测。主要阴离子(Cl⁻、F⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻)采用离子色谱(DX - 120, Dionex)进行分析。有机碳利用有机碳分析仪(TOC - VCPH, Shimadzu)进行检测分析。所有水样品分析的各项指标的准确度和精密度均符合质量要求, 阴阳离子平衡相对误差小于 5%。氢氧同位素采用波长扫描-光腔衰荡光谱仪(Picarro L2120 - I)测试, δ¹⁸O 和 δD 的检测精度分别为±0.1‰和±1‰。

沉积物样品采用 X 射线荧光光谱分析仪(XRF)(PANalytical 公司 Epsilon5 型)测定其中的 Si、Al、Fe、Mg、Ca、Na、K、As 等元素含量(质量分数), 测试精度为 5%。

3 结果与讨论

3.1 水化学特征

研究区地表水和地下水的 TDS 均小于 1 000 mg/L, 水化学类型较简单, 主要以 Ca²⁺和 HCO₃⁻为主的 HCO₃-Ca 型水(图 2), 其中河水具有更低的 TDS(72~195 mg/L), Ca²⁺和 HCO₃⁻含量分别为 31.6~49.8 mg/L 和 136~199 mg/L; 潜水的 TDS 相对较高为 207~459 mg/L, Ca²⁺和 HCO₃⁻的含量分别为 45.1~182 mg/L 和 258~601 mg/L。河水和潜水的 pH 分别为 7.68~8.78 和 6.84~8.00, 平均值分别为 8.35 和 7.46, 河水呈现出更强的碱性特征(表 1)。研究区属于青藏高原大陆高寒湿润气候, 由此, 潜水水温为 5.67~10.1 °C, 平均值为 7.07 °C, 而河水受日照的影响, 水温为 16.9~20.8 °C, 平均值为 19.4 °C。潜水 ORP 为 -98~96 mV, 平均值为 -15.1 mV, 处于弱还原环境。潜水的 As 含量 0.5~17.7 μg/L(平均值 4.40 μg/L)普遍高于河水 1.07~3.05 μg/L(平均值 1.65 μg/L)。潜水的铵氮、总溶解铁和总溶解锰含量分别为 0.01~0.94 mg/L(平均值 0.16 mg/L)、11.3~

3 980 $\mu\text{g/L}$ (平均值 754 $\mu\text{g/L}$) 和 0.49 ~ 1 090 $\mu\text{g/L}$ (平均值 323 $\mu\text{g/L}$), 远高于河水的含量 0.01 ~ 0.14 mg/L (平均值 0.04 mg/L)、14.3 ~ 97.2 $\mu\text{g/L}$ (平均值 43.0 $\mu\text{g/L}$) 和 3.56 ~ 201 $\mu\text{g/L}$ (平均值 31.2 $\mu\text{g/L}$) (表 1)。

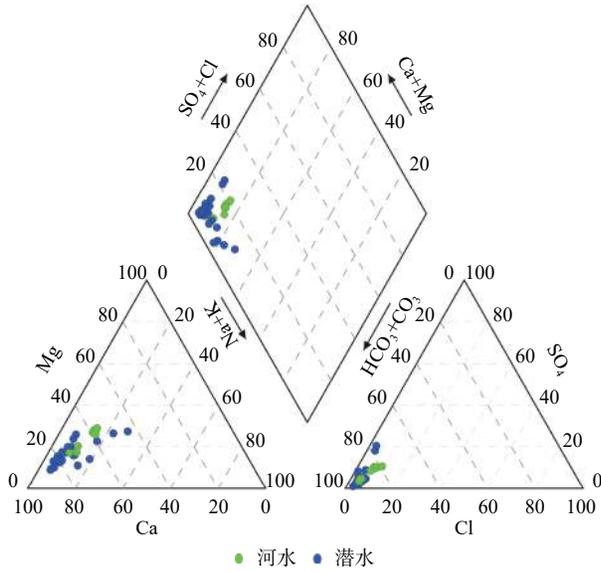


图 2 研究区水样的 Piper 三线图
Fig. 2 Piper diagram of the water samples

3.2 稳定同位素特征及地下水来源

地下水同位素特征可为分析地下水补给来源提供理论依据。研究区氢氧稳定同位素分析结果见表 1。水样点的氢氧同位素拟合线斜率低于中国大气降水线的斜率^[12](图 3), 这表明地下水经历了一定程度的蒸发作用^[13]。所有水样点都位于中国大气降水线附近(图 3), 这表明大气降水是主要的补给来源^[14]。

河水的氢氧同位素含量比潜水高, 原因是地表河水经历较强的蒸发作用, 导致氢和氧的重同位素 ($\delta^{18}\text{O}$ 和 δD) 富集^[15]。河水 3 号和 9 号水样的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 值明显偏高(图 3), 主要原因是黄河支流流量较小, 流速慢, 蒸发作用影响更强, 导致 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 富集; 8 号河水样点 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 值明显偏低(图 3), 主要原因是近期降水导致河水中 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 含量降低(TDS 只有 72 mg/L , 明显低于其他河水样的 TDS 180 mg/L); 黄河干流流量较大, 降水和蒸发对其影响相比支流更小, 所以黄河干流水样的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 值比较集中(图 3)。

潜水的氢氧同位素含量沿着大气降水线有较大的变化(图 3)。水平方向上, 水样的氢氧同位素分布没有明显的规律(图 1 和图 3), 但垂向上随着深度增加, δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值均不断减小(图 3 和图 4), 地下水的 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 具有明显的分层特征。主要原因是浅部含

表 1 研究区水化学特征

Table 1 Hydrochemical eigenvalues of the study area

参数	潜水			河水		
	最小值	最大值	均值	最小值	最大值	均值
井深/m	3	36	16.5	-	-	-
水温/ $^{\circ}\text{C}$	5.7	10.1	7.3	16.9	20.8	19.4
pH	6.8	8	7.5	7.68	8.78	8.35
ORP/mV	-98	95.7	-15.1	25.4	81.1	53.2
TDS/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	207	459	320	72.0	195	165
Na^{+} /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	5.7	36.2	12	5.31	13.6	10.4
Ca^{2+} /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	45.1	182	106	31.6	49.8	44.3
K^{+} /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	1.3	18.7	4.4	1.29	1.64	1.43
Mg^{2+} /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	7.8	27.2	14.0	4.69	13.9	11.21
Cl^{-} /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	4.0	15.2	8.0	2.83	10.2	7.83
SO_4^{2-} /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	3.5	90.6	18.5	5.05	19.2	14.8
NO_3^{-} /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.0	10.1	3.5	0.00	4.63	2.33
HCO_3^{-} /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	258	601	382	136	199	175
Fe^{2+} /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.0	2.6	0.4	0.01	0.09	0.03
$\text{NH}_4^{+}\text{-N}$ /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.0	0.9	0.2	0.01	0.14	0.04
As/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.46	17.7	4.40	1.07	3.05	1.65
Fe_{Tal} /($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	11.3	3 980	754	14.3	97.2	43.0
Mn_{Tal} /($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.5	1 080	323	3.56	201	31.2
TOC/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.8	8.1	2.6	1.76	6.84	3.26
$\delta^{18}\text{O}/\text{‰}$	-13.3	-10.2	-11.8	-11.5	-9.48	-10.6
$\delta\text{D}/\text{‰}$	-102	-78.2	-88.0	-87.0	-74.1	-79.8
$S_{\text{方解石}}$	-0.3	0.8	0.2	-0.31	0.97	0.60
$S_{\text{白云石}}$	-1.5	0.8	-0.4	-1.15	1.48	0.86

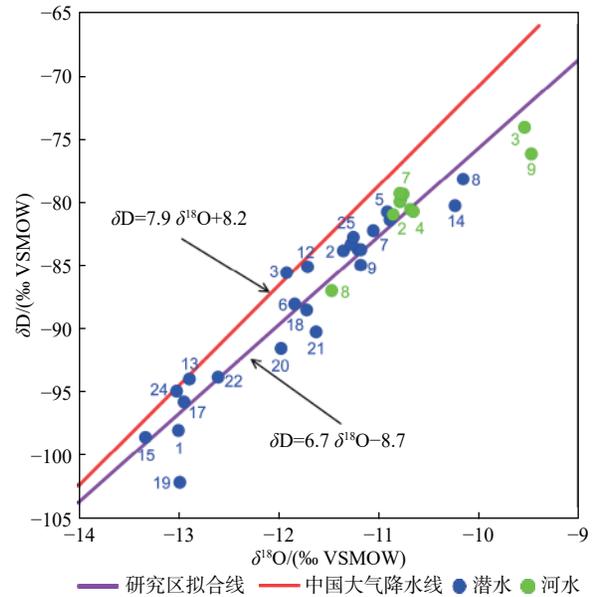


图 3 水样 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 同位素关系图

Fig. 3 Plot of δD versus $\delta^{18}\text{O}$ of the water samples

水层受蒸发作用影响强烈, $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 逐渐富集; 地下水埋深的增加导致蒸发作用影响减弱, 并且分馏作用导致 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 逐渐贫化^[16-17]。

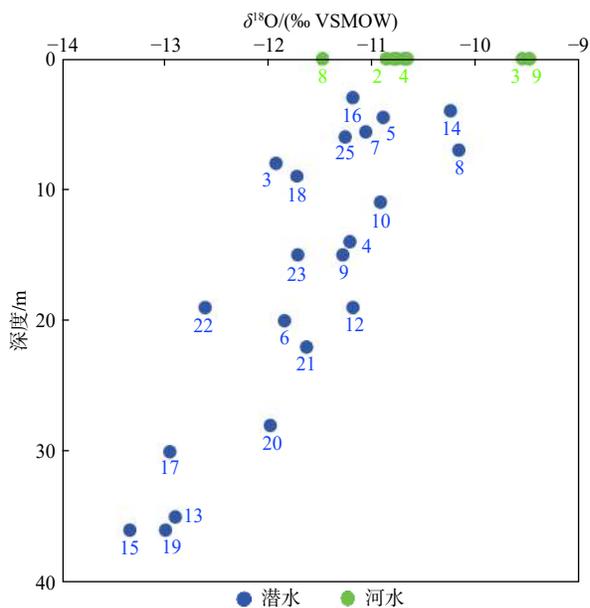


图 4 δ¹⁸O 随深度的变化

Fig. 4 Changes in δ¹⁸O values with the sampling depth

3.3 沉积物地球化学特征

玛曲黄河河道沉积物岩性主要为粗砂、细砂、粉细砂和粉质黏土。XRF 分析结果显示, 沉积物中的砷含量为 10.7 ~ 18.1 mg/kg (平均值为 15.2 mg/kg), 远高于世界范围沉积物中砷含量平均值 5 ~ 10 mg/kg^[18]。沉积物中 Fe 和 Mn 元素的含量分别为 19.9 ~ 37.3 g/kg (平均值为 27.9 g/kg) 和 0.35 ~ 0.76 g/kg (平均值为 0.52 g/kg)。其他元素如 Ca、K、Mg、Na 和 Al 元素的含量平均值分别为 23.0 g/kg、19.6 g/kg、3.89 g/kg、13.0 g/kg 和 23.4 g/kg。

3.4 控制水化学特征的水文地球化学过程

Gibbs 图是定性判断水化学影响机制的一个重要手段, 可以直观反映天然水的水化学组分控制机制^[19]。在 Gibbs 图中, 研究区水样点分布在岩石风化作用区 (图 5), 表明地下水的盐分含量主要受岩石风化作用影响, 大气降水补给到潜水含水层后, 与含水层沉积物发生水-岩作用, 使岩石及其风化产物所含的矿物不断溶解, 富集在地下水中。

为了进一步分析岩石风化作用类型, 绘制了 HCO₃⁻/Na⁺ 与 Ca²⁺/Na⁺ 的摩尔浓度比值关系图 (图 6), 图中虚线框代表由碳酸盐岩溶解、硅酸盐岩风化和蒸发岩溶解作用控制下的全球平均地下水成分含量分布区^[20], 该图可以评估不同风化作用过程 (硅酸盐岩风化、碳酸盐岩风化以及蒸发岩溶解) 对地下水化学成分相对贡献量^[20-21]。

研究区所有水样点均处在碳酸盐岩溶解和硅酸

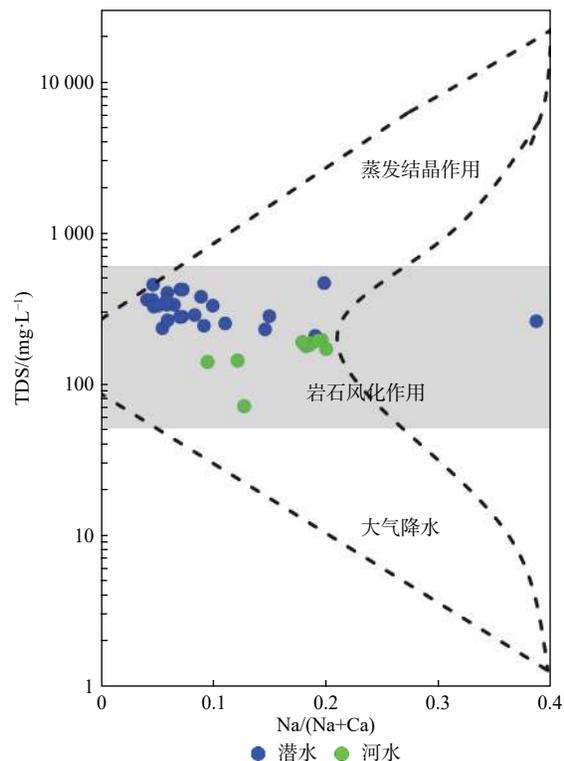
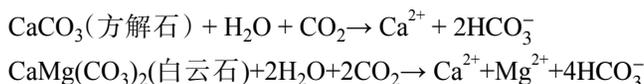


图 5 研究区水样点的 Gibbs 图

Fig. 5 Gibbs diagram of the water samples

盐岩风化两个端元之间, 而且更靠近碳酸盐岩溶解端元。说明地表水和地下水的化学成分主要来源是碳酸盐岩矿物的溶解, 其次是硅酸盐岩矿物溶解。采用 SPSS 软件对研究区水化学数据进行相关性分析, 结果显示, TDS 与 HCO₃⁻、Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 的相关系数分别为 0.94, 0.96, 0.81 (表 2), 呈现出显著的正相关性。说明碳酸盐岩溶解是研究区地下水中化学成分的主要来源, 这与胡梦珺等^[22]在玛曲的研究结果一致。

分析研究区所采集的沉积物, 发现沉积物中含有大量的钙元素 (1.15% ~ 3.22%) 和镁元素 (0.30% ~ 0.53%), 而且水样中的 Ca²⁺、Mg²⁺ 与 HCO₃⁻ 的毫克当量数之比几乎为 1 (图 7a)。结果表明, 水中的化学成分主要来自于碳酸盐岩 (方解石和白云石) 的溶解, 反应式如下:



为了更深入的分析溶滤作用对地下水化学成分含量的影响, 本研究利用水文地球化学模拟软件 PHREEQC 计算了矿物的饱和指数 (SI)。如图 7(b) 所示, 90% 的河水水样的白云石和方解石的饱和指数均大于 0, 表明河水在强烈的蒸发作用下, 都已经达到饱和状态。8 号河水样为黄河的一个支流, 取样前刚接受降水补

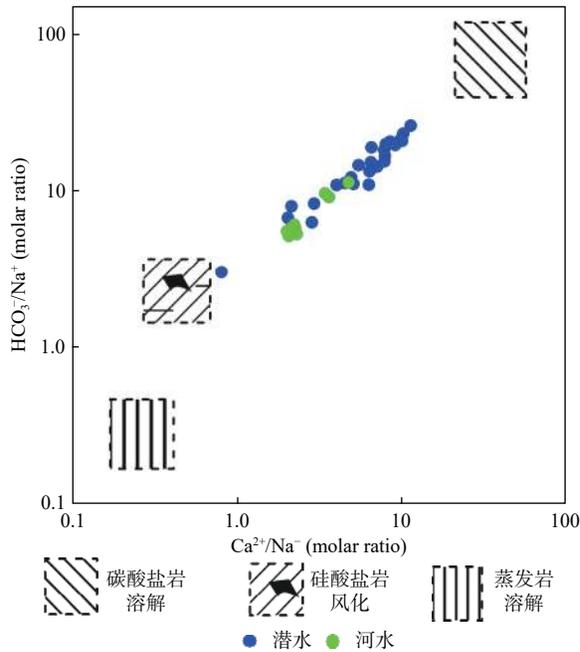


图 6 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ 和 $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$ 摩尔比的关系图

Fig. 6 Bivariate plots of Na-normalized HCO_3^- versus Na-normalized Ca^{2+} (mM/mM)

表 2 研究区水化学成分相关矩阵

Table 2 Correlation coefficient matrix of groundwater chemical compositions in study area

	TDS	HCO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	Ca^{2+}	K^+	Mg^{2+}	Na^+
TDS	1	0.94**	0.60**	0.80**	0.96**	-0.12	0.81**	-0.13
HCO_3^-		1	0.44**	0.63**	0.95**	-0.29	0.80**	-0.27
Cl^-			1	0.46**	0.50**	-0.11	0.46**	-0.04
SO_4^{2-}				1	0.81**	-0.06	0.71**	-0.08
Ca^{2+}					1	-0.30	0.80**	-0.33*
K^+						1	-0.36*	0.73**
Mg^{2+}							1	-0.23
Na^+								1

注:**表示在 0.01 水平(双侧)上显著相关;*表示在 0.05 水平(双侧)上显著相关。

给, 未经过强烈的溶滤作用和蒸发作用, 盐分含量较低(TDS 为 72 mg/L), 水中方解石和白云石均未达到饱和状态。潜水样品的碳酸盐的饱和指数变化较大, 分别有 68% 和 28% 的潜水水样的白云石和方解石饱和指数小于 0, 表明潜水主要呈现出碳酸盐岩(特别是白云岩)溶解的趋势。黄河北侧的 1, 2, 6 号水样以及黄河南侧的 12, 15, 16, 17 号水样的白云石和方解石均达到饱和状态; 黄河北侧的 7 号以及黄河南侧的 8, 9, 11, 18, 19, 21, 24 号水样的白云石和方解石均未达到饱和状态; 其他水样的白云石达到饱和状态, 而方解石未达到饱和状态。总体来说, 黄河两岸潜水的白云石和方解石饱和指数变化较大, 其分布没有明显的规律。

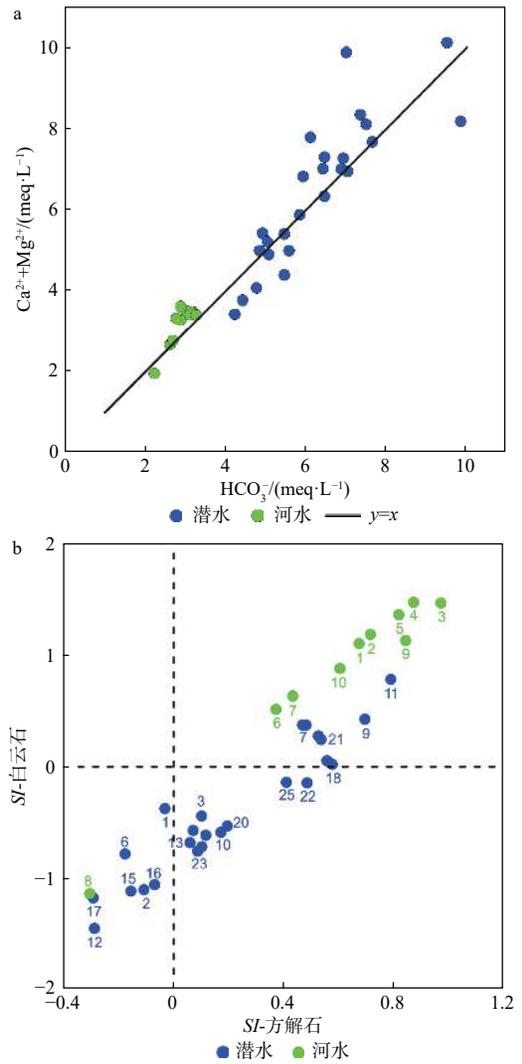


图 7 HCO_3^- 与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、方解石与白云石的饱和指数的关系图

Fig. 7 Bivariate plot of HCO_3^- and Ca^{2+} and Mg^{2+} , and SI_{calcite} vs SI_{dolomite} for the water samples

3.5 地下水组分含量异常特征

玛曲地区有 16% 的潜水中砷含量(11.4 ~ 17.7 $\mu\text{g/L}$)已经超过世界卫生组织规定的健康饮用水标准 10 $\mu\text{g/L}$ 。沉积物 XRF 分析结果表明, 玛曲河道沉积物中砷含量为 12.4 ~ 18.1 mg/kg(平均值为 15.5 mg/kg), 而玛曲浅层松散沉积物中砷含量为 9.6 ~ 16.2 mg/kg(平均值 13.6 mg/kg)^[11], 均远高于世界范围内沉积物中砷含量平均值(5 ~ 10 mg/kg)^[18]。

玛曲沉积物中的 Fe 与 As 元素含量成明显的正相关($R^2=0.83$), 主要原因是沉积物中的砷元素主要吸附在铁氧化物矿物表面, 因此, 沉积物中的砷是地下水中砷的主要物源^[23-24]。潜水中的铁形态分析表明, 二价铁约占总溶解铁的 51%, 并且随着含水层还原环境的增强, 亚铁和砷含量逐渐增加(图 8)。国内外众多

研究表明,还原环境有利于含水层中的铁氧化物矿物发生还原性溶解,将导致沉淀物中原来固定的砷被释放到地下水中,这些被释放的砷在水中不断的富集,从而形成地下水砷浓度异常^[25-27]。但是,研究区沉积物中残余的铁氧化物矿物可以把释放的砷再次吸附,使潜水中的砷含量维持在较低的含量($<10 \mu\text{g/L}$)。

不过,伴随着人口的增加,过度放牧等人为活动的加剧^[28]可能导致土壤和含水层中有机质含量增加,从而诱使含水层沉积物中的含砷铁氧化物在有机质的驱动下发生还原性溶解导致更多的砷被释放到地下水中^[29-31]。因此,对研究区的地表水和地下水化学成分含量进行定期监测是很有必要的。

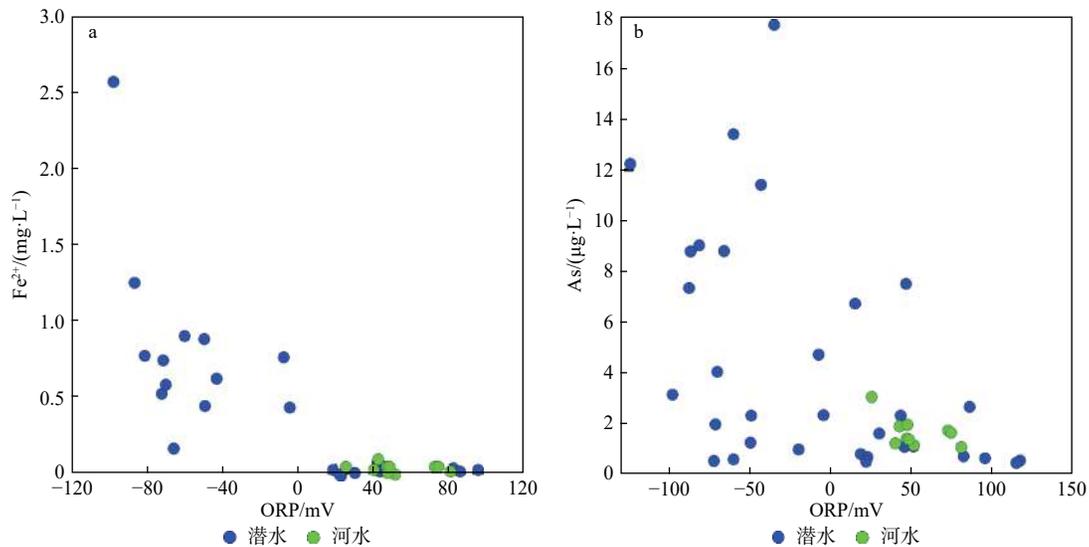


图 8 ORP 与亚铁 (a) 和砷 (b) 的关系图

Fig. 8 Bivariate plot of ORP and (a) Fe^{2+} and (b) As

4 结论

(1) 玛曲高原河水和潜水的主要补给来源均为大气降水。河水 and 潜水的水化学类型都是以 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 为主的 HCO_3-Ca 型水,其水化学成分均来自于碳酸盐岩矿物和硅酸盐岩矿物的溶解。

(2) 河水受到强烈的蒸发作用导致水中碳酸盐岩矿物达到饱和状态;而潜水所受蒸发作用强度随着深度的增加而逐渐减小,水中的碳酸盐矿物呈现出未饱和状态,水化学成分含量主要受到淋滤作用影响。

(3) 玛曲地区有 16% 的潜水中砷含量超标,玛曲河道和浅层松散沉积物中的砷是地下水中砷的主要物源,还原环境下,潜水含水层中的铁锰氧化物矿物发生还原性溶解可能是部分潜水中砷含量超标的主要原因。

参考文献 (References) :

- [1] 袁宏波,王辉,李晓兵,等. 玛曲县天然草地沙化动态及现状分析[J]. 甘肃农业大学学报, 2006, 41(1): 73 - 78. [YUAN Hongbo, WANG Hui, LI Xiaobing, et al. Analysis on desertification dynamics and present situation of the natural grassland in Maqu County[J]. *Journal of*

Gansu Agricultural University, 2006, 41(1): 73 - 78. (in Chinese with English abstract)]

- [2] 王素萍,宋连春,韩永翔,等. 玛曲气候变化对生态环境的影响[J]. 冰川冻土, 2006, 28(4): 556 - 561. [WANG Suping, SONG Lianchun, HAN Yongxiang, et al. Impacts of climate change on ecological environment in Maqu grassland, Gansu[J]. *Journal of Glaciology and Geocryology*, 2006, 28(4): 556 - 561. (in Chinese with English abstract)]
- [3] 王建兵,王振国,吕虹. 黄河重要水源补给区草地退化的气候背景分析——以玛曲县为例[J]. 草业科学, 2008, 25(4): 23 - 27. [WANG Jianbing, WANG Zhenguo, LU Hong. Climate background analysis of grassland degradation in the Yellow River important water source supply area—a case study of Maqu County[J]. *Pratacultural Science*, 2008, 25(4): 23 - 27. (in Chinese with English abstract)]
- [4] 韩海涛,祝小妮. 气候变化与人类活动对玛曲地区生态环境的影响[J]. 中国沙漠, 2007, 27(4): 608 - 613. [HAN Haitao, ZHU Xiaoni. Climate change and human activities of Maqu area and its impact on eco-environment[J]. *Journal of Desert Research*, 2007, 27(4): 608 - 613. (in Chinese with English abstract)]

- [5] 李晋昌,王文丽,胡光印,等. 玛曲县土地利用/覆盖变化对区域生态系统服务价值的影响[J]. 中国环境科学, 2010, 30(11): 1579 – 1584. [LI Jinchang, WANG Wenli, HU Guangyin, et al. Impacts of land use and land cover change on ecosystem service values in Maqu County[J]. *China Environmental Science*, 2010, 30(11): 1579 – 1584. (in Chinese with English abstract)]
- [6] 李文龙,薛中正,郭述茂,等. 基于3S技术的玛曲县草地植被覆盖度变化及其驱动力[J]. 兰州大学学报(自然科学版), 2010, 46(1): 85 – 90. [LI Wenlong, XUE Zhongzheng, GUO Shumao, et al. Vegetation coverage changes and analysis of the driving forces in Maqu county based on 3S technology[J]. *Journal of Lanzhou University(Natural Sciences)*, 2010, 46(1): 85 – 90. (in Chinese with English abstract)]
- [7] 高建飞,丁悌平,罗续荣,等. 黄河水氢、氧同位素组成的空间变化特征及其环境意义[J]. 地质学报, 2011, 85(4): 596 – 602. [GAO Jianfei, DING Tiping, LUO Xurong, et al. δD and $\delta^{18}O$ variations of water in the Yellow River and its environmental significance[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2011, 85(4): 596 – 602. (in Chinese with English abstract)]
- [8] 戚登臣,李广宇,陈文业,等. 黄河上游玛曲县天然草场退化现状、成因及治理对策[J]. 中国沙漠, 2006, 26(2): 202 – 207. [QI Dengchen, LI Guangyu, CHEN Wenye, et al. Present status, causes and control countermeasures of natural grassland degeneration in Maqu County[J]. *Journal of Desert Research*, 2006, 26(2): 202 – 207. (in Chinese with English abstract)]
- [9] 盛海洋,杨学俊,白宪洲,等. 甘南玛曲县草地沙化遥感监测研究[J]. 水土保持研究, 2007, 14(5): 67 – 70. [SHENG Haiyang, YANG Xuejun, BAI Xianzhou, et al. The remote sensing interpreter study on grassland desertification in Maqu County in south Gansu Province[J]. *Research of Soil and Water Conservation*, 2007, 14(5): 67 – 70. (in Chinese with English abstract)]
- [10] 《玛曲县志》编纂委员会. 玛曲县志(1991-2004)[M]. 兰州: 甘肃人民出版社, 2005: 134–232. ["Maqu County Chronicles" Compilation Committee. *Maqu County Annals (1991-2004)* [M]. Lanzhou: Gansu People's Publishing House, 2005: 134–232. (in Chinese)]
- [11] 杨爱丽. 地化学元素揭示的中晚全新世以来玛曲高原的成壤环境演变[D]. 兰州: 西北师范大学, 2015. [YANG Aili. The pedogenetic environment changes since the middle-late Holocene in the Maqu plateau reflected by geochemical elements[D]. Lanzhou: Northwest Normal University, 2015. (in Chinese with English abstract)]
- [12] 郑淑蕙,侯发高,倪葆龄. 我国大气降水的氢氧稳定同位素研究[J]. 科学通报, 1983, 28(13): 801 – 806. [ZHENG Shuhui, HOU Fagao, NI Baoling. A study on stable hydrogen and oxygen isotopes of atmospheric precipitation in China[J]. *Chinese Science Bulletin*, 1983, 28(13): 801 – 806. (in Chinese)]
- [13] PANG Z H, KONG Y L, LI J, et al. An isotopic geoinicator in the hydrological cycle[J]. *Procedia Earth and Planetary Science*, 2017, 17: 534 – 537.
- [14] CRAIG H. Isotopic variations in meteoric water[J]. *Science*, 1961, 133(1461): 1702 – 1703.
- [15] MAZOR E. Chemical and isotopic groundwater hydrology[M]. Marcel Dekker, 2004, 1-453.
- [16] BATLLE A J, BANKS E W, BATELAAN O, et al. Groundwater residence time and aquifer recharge in multilayered, semi-confined and faulted aquifer systems using environmental tracers[J]. *Journal of Hydrology*, 2017, 546: 150 – 165.
- [17] 王雨山,李戌,李海学,等. 海原盆地地下水咸化特征和控制因素[J]. 水文地质工程地质, 2019, 46(4): 10 – 17. [WANG Yushan, LI Shu, LI Haixue, et al. Groundwater salinization characteristics and controlling factors in the Haiyuan Basin[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2019, 46(4): 10 – 17. (in Chinese with English abstract)]
- [18] SMEDLEY P L. Sources and distribution of arsenic in groundwater and aquifers[J]. *Earth Sciences*, 2008: 1 – 34.
- [19] GIBBS R J. Mechanisms controlling world water chemistry[J]. *Science*, 1970, 170(3962): 1088 – 1090.
- [20] GAILLARDET J, DUPRE B, LOUVAT P, et al. Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers[J]. *Chemical Geology*, 1999, 159(1/4): 3 – 30.
- [21] MUKHERJEE A, SCANLON B R, FRYAR A E, et al. Solute chemistry and arsenic fate in aquifers between the Himalayan foothills and Indian craton (including central Gangetic plain): Influence of geology and geomorphology[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 90: 283 – 302.
- [22] 胡梦珺,杨爱丽,张文丽. 常量元素氧化物含量及其比值揭示的中晚全新世以来玛曲高原的环境演变[J]. 中国沙漠, 2007, 35(2): 313 – 321. [HU Mengjun, YANG Aili, ZHANG Wenli. Environmental evolution

- since the Middle-Late Holocene in the Maqu Plateau reflected by constant element oxides content and ratios[J]. *Journal of Desert Research*, 2007, 35(2): 313 – 321. (in Chinese with English abstract)]
- [23] 郭华明, 郭琦, 贾永锋, 等. 中国不同区域高砷地下水化学特征及形成过程[J]. *地球科学与环境学报*, 2013, 35(3): 83 – 96. [GUO Huaming, GUO Qi, JIA Yongfeng, et al. Chemical characteristics and geochemical processes of high arsenic groundwater in different regions of China[J]. *Journal of Earth Sciences and Environment*, 2013, 35(3): 83 – 96. (in Chinese with English abstract)]
- [24] SMEDLEY P L and KINNIBURGH D G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters[J]. *Applied Geochemistry*, 2002, 17(5): 517 – 568.
- [25] ERBAN L E, GORELICK S M, FENDORF S. Arsenic in the multi-aquifer system of the Mekong Delta, Vietnam: analysis of large-scale spatial trends and controlling factors[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(11): 6081 – 6088.
- [26] FENDORF S, MICHAEL H A, VAN GEEN A. Spatial and temporal variations of groundwater arsenic in South and Southeast Asia[J]. *Science*, 2010, 328(5982): 1123 – 1127.
- [27] 高存荣, 李朝星, 周晓虹, 等. 河套平原临河区高砷地下水分布及水化学特征[J]. *水文地质工程地质*, 2008, 35(6): 22 – 28. [GAO Cunrong, LI Chaoping, ZHOU Xiaohong, et al. Occurrence and hydrochemical characteristics of As-rich groundwater in the Linhe district of the Hetao Plain[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2008, 35(6): 22 – 28. (in Chinese with English abstract)]
- [28] 李晓青. 黄河源区玛曲极端气候变化及其生态环境影响研究[J]. *环境保护*, 2017, 45(5): 45 – 50. [LI Xiaoqing. Study on the extreme climate change and its ecological environment impact in Maqu area of the Yellow River[J]. *Environmental Protection*, 2017, 45(5): 45 – 50. (in Chinese with English abstract)]
- [29] 沈萌萌, 郭华明, 李晓萌, 等. 高砷含水层沉积物含铁矿物特性及其对砷的水文地球化学作用[J]. *水文地质工程地质*, 2017, 44(2): 1 – 7. [SHEN Mengmeng, GUO Huaming, LI Xiaomeng, et al. Characteristics of Fe oxide minerals and their roles in arsenic hydrogeochemistry in high arsenic aquifer sediments[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2017, 44(2): 1 – 7. (in Chinese with English abstract)]
- [30] WANG Z, GUO H M, XIU W, et al. High arsenic groundwater in the Guide basin, northwestern China: Distribution and genesis mechanisms[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 640/641: 194 – 206.
- [31] MCARTHUR J M, BANERJEE D M, HUDSON-EDWARDS K A, et al. Natural organic matter in sedimentary basins and its relation to arsenic in anoxic ground water: the example of West Bengal and its worldwide implications[J]. *Applied Geochemistry*, 2004, 19(8): 1255 – 1293.

编辑: 张若琳