

DOI:10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202005027

基于水化学和氢氧同位素的兴隆县地下水演化过程研究

杨楠¹, 苏春利¹, 曾邯斌¹, 李志明², 刘文波², 康伟²

(1. 中国地质大学(武汉)环境学院, 湖北 武汉 430074; 2. 中国地质环境监测院, 北京 100081)

摘要: 地下水的补给来源及其水-岩作用过程研究对于识别地下水水化学成分的形成机制、合理开发利用和地下水污染防治具有重要意义。为了了解兴隆县地区地下水水质及其水源涵养条件, 为区域地下水污染防治和饮用水源安全提供支持, 论文基于兴隆县地下水的水化学和氢氧稳定同位素(δD 和 $\delta^{18}\text{O}$)特征, 综合利用 Gibbs 图解、主要离子比值和统计分析方法, 深入讨论了兴隆县地下水的水化学特征、补给来源和水文地球化学演化过程。研究结果表明, 兴隆县地下水呈弱碱性, 主要为 $\text{HCO}_3-\text{Ca} \cdot \text{Mg}$ 型水, 总溶解固体(TDS)变化范围为 52.2 ~ 556.8 mg/L, 平均值为 238.0 mg/L; 地下水主要来源于大气降水补给, 蒸发作用对地下水水化学组分的影响较小; 区域地下水的水化学组分主要受碳酸盐岩组成矿物白云石和方解石的溶解-沉淀过程的控制, 受上覆铝硅酸盐矿物水解影响不大; 区域东部和南部地下水 Sr^{2+} 含量较高, 推测碳酸盐岩下伏侵入岩及古老变质岩分布对 Sr^{2+} 富集有一定影响; 地表水和地下水水力联系密切, 部分区域地下水受人类活动影响, 造成地下水 NO_3^- 含量超过饮用水卫生标准限值。

关键词: 地下水; 水化学特征; 水-岩作用; 氢氧同位素; 兴隆县

中图分类号: P641.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-3665(2020)06-0154-09

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

YANG Nan¹, SU Chunli¹, ZENG Hanbin¹, LI Zhiming², LIU Wenbo², KANG Wei²

(1. School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan, Hubei 430074, China;

2. China Institute of Geo-Environment Monitoring, Beijing 100081, China)

Abstract: The study of the hydrochemical characteristics and water-rock interaction processes of groundwater is of important significance in the evolutional processes, rational development and utilization of groundwater and the prevention of groundwater pollution. This research aims to investigate the groundwater quality and its water conservation conditions in Xinglong County, and to provide support for regional groundwater pollution prevention and safety of drinking water supply sources. Based on hydrochemical and hydrogen-oxygen stable isotope analyses, the hydrochemical characteristics, recharge sources and hydrogeochemical evolutional processes of groundwater in Xinglong County were discussed in detail. The results show that the main hydrochemical type of groundwater is of $\text{HCO}_3\text{-Ca} \cdot \text{Mg}$ type in Xinglong County. The groundwater is mainly recharged by precipitation, and is less affected by evaporation. The Gibbs diagram, major ion ratio method and correlation analysis show that the hydrochemical compositions are mainly controlled by the weathering and dissolution of carbonate rocks such as calcite and dolomite, and is less controlled by silicate dissolution. The content of strontium in groundwater in the east and south of the study area is significantly higher than that in the west, indicating that it may be affected by intrusive dykes and metamorphic rocks. In some areas,

收稿日期: 2020-05-27; 修订日期: 2020-06-17

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目(DD20190311)

第一作者: 杨楠(1996-), 女, 硕士研究生, 主要从事水文地球化学研究。E-mail: 792293696@qq.com

通讯作者: 刘文波(1977-), 男, 高级工程师, 主要从事水文地质及地下水环境工作。E-mail: 106690009@qq.com

groundwater is affected by human activities, resulting in excessive concentration of NO_3^- in groundwater. The study may provide an indication of the hydrochemical evolution of regional groundwater and offer technical support for drinking water safety.

Keywords: groundwater; hydrogeochemical characteristic; water-rock interaction; hydrogen and oxygen isotopes; Xinglong County

兴隆县隶属河北省承德市,位于承德最南端,毗邻京津,是“环首都绿色经济圈”规划县之一,水源涵养、生态环境保护的意义和责任十分重大^[1]。兴隆县供水水源主要为地下水,地下水资源较为丰富,近年来由于人口增多和经济发展,水源地水质和城镇供水安全受到一定程度的威胁^[2]。《兴隆县水利发展“十二五”规划报告(2011—2015年)》显示,由于柳河、潵河流域经济不断发展,铁矿采选业迅速崛起,柳河流域水质由原来的Ⅱ类降为Ⅲ类,潵河水质由原来的Ⅲ类降为Ⅳ类。区域地下水利用多为傍河取水,其水质直接受河道水质影响,河水水质下降不仅直接影响当地居民的用水安全,也会对水源涵养区下游地下水水质产生重大威胁。

学者对于承德市的地下水环境进行了较多的研究,王玉杰^[3]对承德地区的地下水进行了水位动态、水质动态和矿泉水动态等综合研究;多晓松等^[4]对承德市多处锶型、偏硅酸型饮用天然矿泉水的成因与组分进行了研究;袁杰等^[5]从不同方面分析研究承德地区地下水的补径排规律,深入研究了区域地下水的分布特征和动态变化趋势。相比之下,对于兴隆县的地下水研究较少,则研究该区域地下水补给来源以及主要的水-岩作用过程,对于理解区域地下水演化过程、饮用水安全以及合理利用县内地下水资源具有重要意义。

氢氧稳定同位素($\delta^{18}\text{O}$ 和 δD)是研究地下水来源及演化规律的理想天然示踪剂^[6-8],主要离子比值及Sr、Ca、Mg 等元素及其组合也广泛用于分析地下水的循环与演化过程,以及识别地下水化学组分的影响因素及水-岩作用程度等^[9-12]。本文以兴隆县为研究区,通过地下水及地表水水化学类型、主要离子比值及氢氧同位素组成分析,深入讨论了区域地下水补给来源以及主要的水-岩作用过程,以期为区域地下水演化过程及水源涵养条件提供指示,从而为区域地下水污染防治和饮用水源安全提供技术支持。

1 研究区概况

兴隆县位于河北省东北部承德西南端,县内山高

坡陡,沟谷纵横,地势总体上北高南低,东高西低,坡降悬殊,平均海拔约 800 m,山地面积占 90% 以上,素有“九山半水半分田”之称。

兴隆县内地层岩性主要发育为太古界迁西群上亚群、元古界长城系、蓟县系、青白口系、古生界寒武系和奥陶系、中生界侏罗系以及第四系地层。区内构造发育,主要的大断裂构造为密云—喜峰口大断裂及其派生支断裂。碳酸盐岩类及碎屑岩类岩石是兴隆地质岩性的主体,分布范围广、面积大(图 1)。本区地下水含水岩组可分为松散岩类孔隙水、碎屑岩类裂隙孔隙水、碳酸盐岩类裂隙岩溶水、基岩裂隙水和隔水岩类五种类型。松散岩类孔隙水和碳酸盐岩类裂隙岩溶水是本区主要的地下水类型。松散岩类孔隙水主要分布在山间河(沟)谷、山间盆(洼)地,含水层岩性主要为冲洪积砂、砾石、卵石层、亚砂土层。碳酸盐岩类裂隙岩溶水分布于兴隆县中部,整体贯穿于兴隆县东西,水量丰富,含水层岩性为白云岩、砂质白云岩、泥质白云岩、硅质白云岩和白云质灰岩等。

大气降水是本区最主要的地下水补给来源,地下水径流方向主要受地势控制,总体上由北向南、由西向东顺势径流,但是由于地形的差异,部分地区地下水的流向又具有局部多向性。岩浆岩变质岩类裂隙水主要以分散小泉或沿沟谷渗透为主要的排泄方式;碳酸盐岩裂隙溶洞水多以大泉集中排泄,或侧向径流排泄;松散岩类孔隙水以侧向径流排泄和人工开采为主要排泄方式。

区域属半湿润半干旱大陆性季风型山地气候,年内平均气温为 7.8 ℃,年内降雨量具有明显的季节性差异,年均降水量为 715.5 mm,降水多集中在 6—8 月份,3 个月降水量占全年的 71%;蒸发集中在 4—8 月,蒸发量占全年的 63.9%,8 月份降雨量与蒸发量持平。

2 样品采集与测试

2019 年 6—9 月对兴隆县地区的地下水和地表水进行了系统采样,共采集地表水样 5 件,地下水样 72 件。现场测定的指标包括水温、pH 值、电导率等,碱度在 24 h 内用滴定法测定。样品采集于干净的高密度

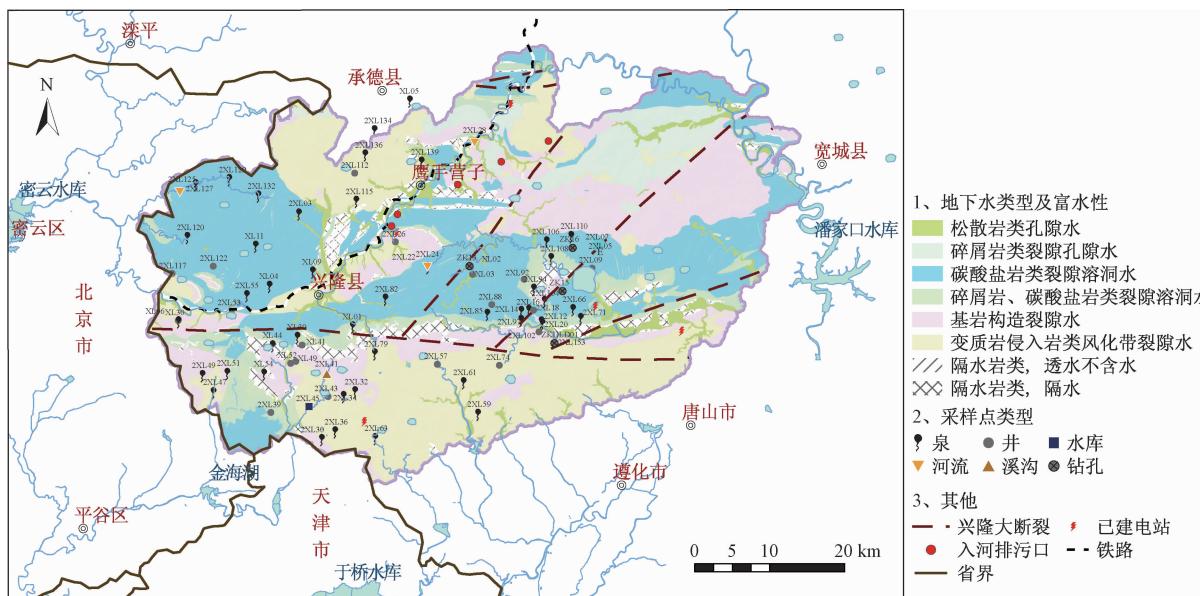


图 1 研究区采样点及地下水类型分布

Fig. 1 Distribution of the sampling points and groundwater types in the study area

聚乙烯瓶中, 取样前, 用待取水样润洗采样瓶 3 次。采集的水样经 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤后分别用于主要离子、微量元素以及稳定同位素分析。用于金属元素分析的水样加硝酸(优级纯)酸化至 $\text{pH} < 2$ 。

实验室内分别采用离子色谱仪(ICS-1100)和电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES ICAP 6300)测定阴、阳离子; 微量元素采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS Agilent 7700)测试。所有元素分析误差控制在 5% 以内, 测试精度为 $\pm 0.001 \text{ mg/L}$ 。氢氧同位素(D 和 ^{18}O)采用 IWA-35-EP 型液态水同位素分析仪测定。上述分析在中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质国家重点实验室完成。

3 结果与讨论

3.1 水化学特征

兴隆县地下水 pH 变化范围为 $7.3 \sim 8.64$, 平均值为 8.01, 呈弱碱性。TDS 变化范围为 $52.2 \sim 556.8 \text{ mg/L}$ (表 1, 图 2), 平均值为 238.0 mg/L 。地表水 pH 的变化范围是 $8.02 \sim 9.00$, 平均值为 8.50; TDS 范围为 $126.5 \sim 723.8 \text{ mg/L}$, 平均值是 311.1 mg/L (表 1)。

地下水中的主要离子为 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 。研究区水样的 Durov 图显示(图 2), 区域地下水水化学类型主要为 $\text{HCO}_3-\text{Ca} \cdot \text{Mg}$ 型, 占所有地下水类型的 71%。地下水与地表水的水化学特征相似, 水化学类型一致, 说明两者之间存在着密切的水力联系。地表水的 pH 和 TDS 平均值稍高于地下水, 主要

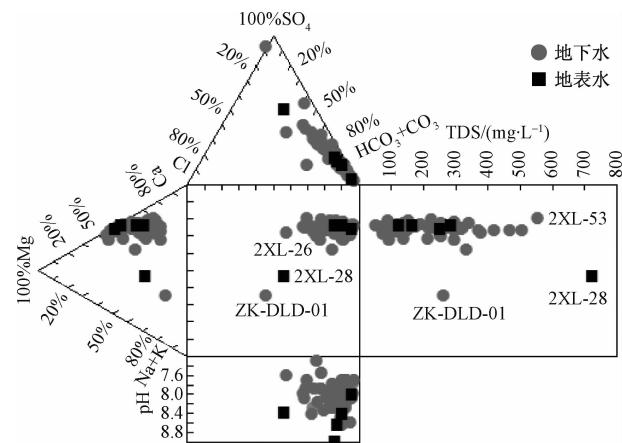


图 2 兴隆县地下水和地表水 Durov 图

Fig. 2 Durov diagram of the groundwater and surface water samples in the Xinglong County

是 Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 浓度稍高, 可能是由于污染和蒸发作用影响。

地下水中各指标的离散性及人类活动对其的影响可以通过变异系数来反映, 水化学指标的变异系数可分为三个程度: 轻($C_v < 0.16$)、中($0.16 \leq C_v < 0.36$)、高($C_v \geq 0.36$)^[13-14]。研究区水样数据离散性较大, 表现在除 pH 外的各指标均属于高度变异, 特别是 Na^+ 、 K^+ 、 SO_4^{2-} 和 Cl^- (表 1), 说明地下水可能受到外界因素的影响。离子组分中, Ca^{2+} 、 HCO_3^- 的变异系数较小, 说明本区地下水 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 的空间变异性相对较小, 含量相对稳定。这也说明研究区地下水水化

学成分主要受碳酸盐岩含水层石灰岩和白云岩等矿物风化控制,受第四系孔隙水影响不大。

调查区范围内开发有鹰手营子矿区,建设了较多工矿企业及电站,存在较多入河排污口,对区域内地下水和地表水的水质有一定程度的影响。区内 NO_3^- 浓度含量变化范围相对较大,26% (18个) 的地下水样的 NO_3^- 浓度超过地下水V类水的限值 (30 mg/L)^[15]。超标样点多沿断层分布或靠近水库、乡镇分布,推测该地区地下水 NO_3^- 浓度高的主要原因是人类活动产生的污染物经淋滤作用或通过裂隙进入地下水中。其中,采样点2XL-53和2XL-26的 NO_3^- 浓度超过限制约4倍,分别为117.0 mg/L (2XL-26) 和136.4 mg/L (2XL-53)。2XL-26采样点布设在柳河中下游,靠近矿

区、电站和排污口,此处地下水可能受到污水淋滤下渗的影响。2XL-53处在清水河上游,靠近铁路,附近存在水库,可能是人类活动使地下水水质发生改变,也可能是水库的水受到了污染,下渗后污染地下水。

区域地下水 Sr^{2+} 含量为0.04~6.2 mg/L,其中26件水样 Sr^{2+} 含量超过0.20 mg/L,占水样总数的36%,16件水样 Sr^{2+} 含量超过0.40 mg/L,占水样总数的22%。富锶地下水主要分布在兴隆县的东部和南部,西部地下水样的 Sr^{2+} 浓度普遍低于0.2 mg/L。区域西部基岩多为纯碳酸盐岩区,而东部碳酸盐岩下伏侵入岩脉、南部分布一套古老变质岩,据此推测地下水 Sr^{2+} 浓度的差异和富锶地下水的形成可能与侵入岩脉和变质岩分布有关。

表1 地下水和地表水主要水化学指标统计

Table 1 Hydrochemical parameters of groundwater and surface water samples

项目	地下水 (<i>n</i> =68)					地表水 (<i>n</i> =5)				
	最小值	最大值	平均值	标准差	变异系数/%	最小值	最大值	平均值	标准差	变异系数/%
pH	7.30	8.64	8.01	0.24	0.03	8.02	9.00	8.50	0.36	0.04
TDS	52.20	556.80	238.03	89.16	0.37	126.50	723.80	311.10	239.44	0.77
Ca^{2+}	12.82	135.21	53.66	20.11	0.37	29.10	80.65	55.44	20.32	0.37
Mg^{2+}	2.45	43.82	23.44	12.33	0.53	10.26	41.95	26.49	14.55	0.55
Na^+	1.75	29.30	6.01	5.11	0.85	2.39	109.25	24.77	47.25	1.91
K^+	0.50	5.50	1.62	1.13	0.70	0.82	9.42	3.02	3.61	1.20
HCO_3^-	36.61	363.07	197.84	85.10	0.43	91.53	253.23	180.92	74.67	0.41
SO_4^{2-}	5.30	115.64	30.29	19.39	0.64	7.17	302.62	77.19	126.39	1.64
Cl^-	2.10	64.11	7.41	8.69	1.17	3.31	79.20	19.51	33.39	1.71
NO_3^-	0.28	136.43	22.65	21.47	0.95	0.46	11.60	5.77	4.23	0.73
Sr^{2+}	0.04	6.20	0.32	0.74	2.34	0.08	0.91	0.36	0.34	0.95

注:项目中除pH外,最小值、最大值、平均值单位为mg/L。

3.2 地下水补给来源

δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 可以指示地下水和地表水补给来源及演化规律^[6]。研究区大部分地下水和地表水的稳定同位素 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 含量变化范围较小,分布集中,地下水 δD 为 $-69.9\text{\textperthousand}$ ~ $-55.1\text{\textperthousand}$, $\delta^{18}\text{O}$ 为 $-10.7\text{\textperthousand}$ ~ $-8\text{\textperthousand}$ (表2,图3)。当地大气降水线^[16](LMWL: $\delta\text{D}=6.81\delta^{18}\text{O}+1.656$)斜率小于全球大气降水线^[17](GMWL: $\delta\text{D}=8\delta^{18}\text{O}+10$),说明在降雨过程中雨水受到蒸发作用发生同位素分馏。地下水样分布于当地大气降水线附近,表明当地大气降水为地下水主要补给来源。同位素组成的变化可能是区域和当地气候变化的结果,或者由于局部过程的综合作用,例如蒸发作用、选择性渗透、地表水补给、植被分布以及人为作用等^[18~19]。选择性渗透即水流通过优先通道直接渗透补给地下水,而不改变补给雨水的同位素组成;蒸发作用造成同位素分馏使得地下水富集重同位素^[15]。研

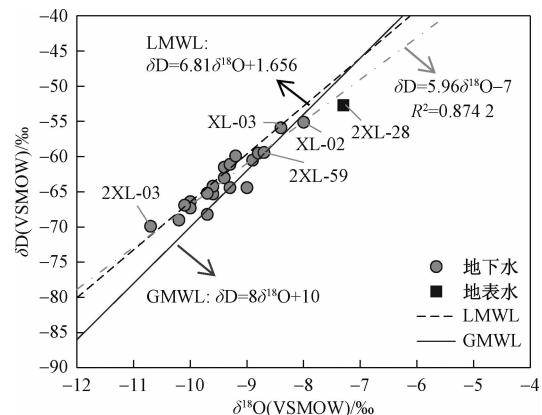


图3 承德县地下水及地表水 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值关系

Fig.3 Plot of δD - $\delta^{18}\text{O}$ in groundwater and surface water samples

究区地下水样主要分布在LMWL的右侧,且偏离较小, δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 同位素组成线性方程为 $\delta\text{D}=5.96\delta^{18}\text{O}-7$

-7, 斜率(5.96)与当地大气降水线(6.81)相近, 指示蒸发效应对地下水的影响较小。除地表水样品位于当地大气降水线的下方, 相比地下水样品同位素富集, 说明地表水主要受降水补给, 受到蒸发作用的影响较地下水大。

氚盈余参数 d 值($d = \delta D - 8 \delta^{18}\text{O}$)主要受空气相对温度控制, 蒸发是影响氚盈余值大小的一个重要因素。

素, 蒸发作用越强, 氚盈余值越偏负^[20-21]。该区域地下水氢氧同位素 d 值分布在 $7.6\text{\textperthousand} \sim 15.7\text{\textperthousand}$, 平均值为 $11.8\text{\textperthousand}$, 与全球大气降水平均 d 值($10\text{\textperthousand}$)相近, 表明地下水主要受水岩作用影响, 沿地下水水流方向同位素交换反应增强, 发生“氧漂移”, d 值减小, 同时 d 值减小也表现出地下水受蒸发作用的影响。

表 2 兴隆县地下水及地表水氢氧同位素分析结果

Table 2 Analytical results of δD and $\delta^{18}\text{O}$ of groundwater and surface water samples in the Xinglong County

样品	采样点位置	δD (VSMOW)/‰	$\delta^{18}\text{O}$ (VSMOW)/‰	d	$\text{Cl}^- / (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$
XL-01	112 国道三义村南侧河道北	-66.4	-10.0	13.6	5.80
XL-02	横河支流河流北侧	-55.1	-8.0	8.9	8.04
XL-03	宝地村西侧出口与澈河交汇处	-55.9	-8.4	11.3	6.90
XL-04	六道河镇北火道村塞北第一泉源头	-69.0	-10.2	12.6	2.80
XL-06	六道河镇下沟(大葡萄沟)	-63.0	-9.4	12.2	8.43
XL-09	转轴沟村第三水源地井房东南角泉水出露处	-67.3	-10.0	12.7	5.46
XL-30	六道河镇下沟	-60.5	-8.9	10.7	8.53
XL-39	青松岭隧道南口	-65.3	-9.6	11.5	12.45
XL-44	大水泉乡花园村	-68.2	-9.7	9.4	3.86
2XL-03	陈家庄村西洋圈	-69.9	-10.7	15.7	3.45
2XL-05	安子岭乡水泉子将军泉泉池旁	-61.5	-9.4	13.7	8.15
2XL-09	沟门子诗上庄南 200 m 河流东侧居民家	-64.2	-9.6	12.6	7.20
2XL-14	半壁山镇靠山村片石沟西北 1 000 m 沟谷	-59.5	-8.8	10.9	4.55
2XL-18	半壁山镇靠山村老村委会院内	-64.4	-9.3	10.0	4.73
2XL-22	平安堡镇见财沟村	-66.9	-10.1	13.9	6.38
2XL-26	平安堡镇东南沟村园地内	-64.4	-9.0	7.6	40.57
2XL-30	青松岭镇跑马场村榛子台	-61.1	-9.3	13.3	4.73
2XL-39	青松岭镇后干涧村	-59.9	-9.2	13.7	10.95
2XL-57	挂兰峪镇二甸子村	-65.2	-9.7	12.4	2.10
2XL-59	八卦岭乡横道村头道河子北沟	-59.4	-8.7	10.2	4.27
2XL-28(地表水)	李家营乡偏桥子	-52.7	-7.3	5.7	2.23

结合区域地形和水文地质条件来看, 沿地下水总体区域径流方向, 即从北向南、由西向东, 地下水同位素趋向于富集(图 4)。西部、北部地区地势相对较高

(高程大于 700 m), 沿地下水径流方向, 水-岩相互作用越来越强烈, 地下水中的 ^{18}O 逐渐富集^[22]。 Cl^- 作为保守元素, 浓度会随着蒸发作用而富集, 研究区水样中

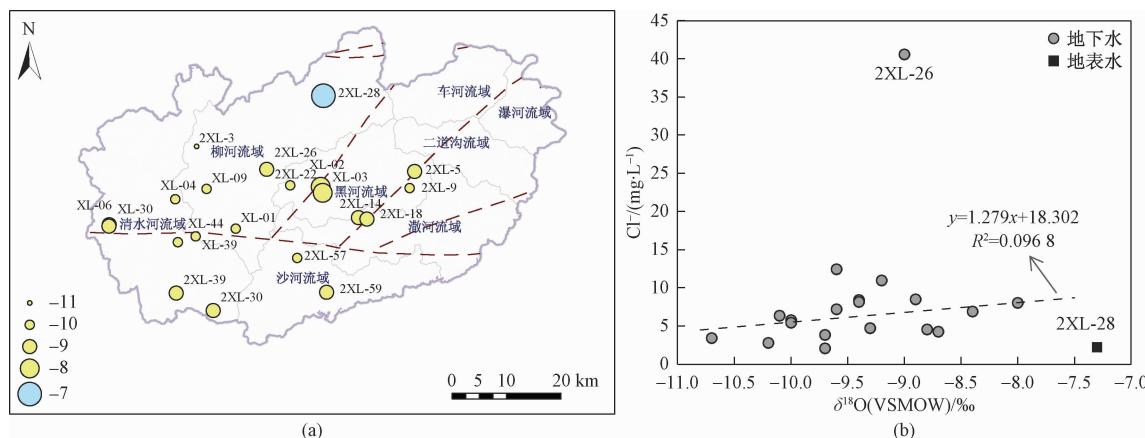


图 4 研究区地下水和地表水中 $\delta^{18}\text{O}$ 的变化(a)和 Cl^- 与 $\delta^{18}\text{O}$ 的关系(b)

Fig. 4 Distribution of $\delta^{18}\text{O}$ in water samples (a) and relationships of Cl^- and $\delta^{18}\text{O}$ (b) in the study area

Cl^- 与 $\delta^{18}\text{O}$ 之间的关系进一步说明,蒸发作用对区域地下水的影响较小。2XL-05(δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的值分别为 $-61.5\text{\textperthousand}$ 和 $-9.4\text{\textperthousand}$)、2XL-09(δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的值分别为 $-64.2\text{\textperthousand}$ 和 $-9.6\text{\textperthousand}$)和2XL-18(δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的值分别为 $-64.4\text{\textperthousand}$ 和 $-9.3\text{\textperthousand}$)3处采样点均处于兴隆大断裂处(图4),同位素特征近似,水化学类型均为 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{Ca} \cdot \text{Mg}$,说明三者之间可能由于断裂的连通作用而存在水力联系。采样点XL-02(井深3.58 m, δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 分别为 $-55.1\text{\textperthousand}$ 和 $-8\text{\textperthousand}$)和XL-03(井深150 m, δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 分别为 $-55.9\text{\textperthousand}$ 和 $-8.4\text{\textperthousand}$)的同位素特征非常接近,表明不同深度的含水层之间存在密切的水力联系。

3.3 水-岩作用演化过程

地表水和地下水中的主要离子和TDS平均浓度高度一致,这表明区域地表水和地下水水化学组分来源具有同源性^[12](图5)。

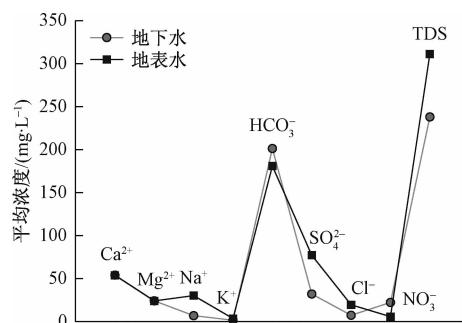


图5 地下水与地表水各组分平均浓度

Fig. 5 Average solute concentrations of groundwater and surface water samples

Gibbs根据世界河流、湖泊及海洋水TDS与 Na^+ /

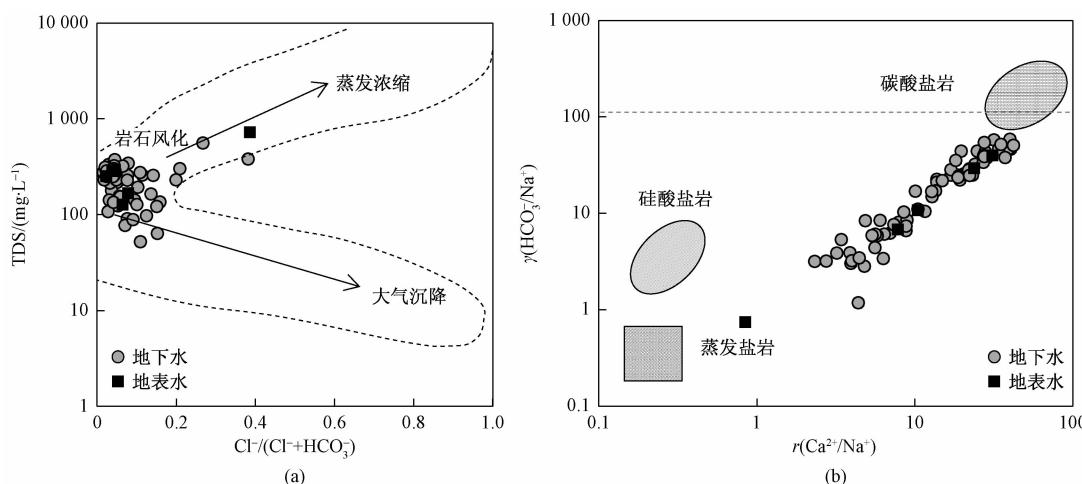


图6 研究区地下水及地表水Gibbs图(a)和 $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$ 与 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ 关系图(b)

Fig. 6 Gibbs graph showing water samples (a) and relationships of $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ and $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$ (b) in the study area

$(\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ 、TDS与 $\text{Cl}^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$ 的关系,确定了天然水化学成分的3个主要来源:大气降水作用、风化作用、蒸发浓缩作用^[23]。依据Gibbs图(图6),研究区地下水和地表水的TDS含量中等, $\text{Cl}^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$ 比值整体上靠近岩石风化一端,少部分向蒸发浓缩端偏移,表明地下水和地表水中离子的控制机制主要为岩石风化作用,蒸发浓缩作用存在但对其影响较小。

Gaillardet等^[24]通过硅酸盐岩、蒸发盐岩、碳酸盐岩单一岩性地下水系统水化学特征的对比分析表明,可以利用 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ 与 $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ 与 $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$ 关系判别不同岩石风化溶滤对水体溶质的影响^[25]。图6b显示地下水样点集中在碳酸盐岩端元附近,部分向硅酸盐岩和蒸发岩盐方向偏移,表明地下水化学组分主要来自于碳酸盐岩风化溶解,并受硅酸盐岩和蒸发岩盐的一定影响,这与该地区主要含水层为碳酸盐岩类及碎屑岩类有关。碳酸盐岩矿物以方解石、白云石为主,并伴生有石膏、岩盐、长石等矿物^[26],利用水文地球化学模拟软件Phreeqc计算了不同矿物的饱和指数(SI)(图7),地下水方解石和白云石的饱和指数在0附近波动,呈溶解/沉淀平衡状态,但白云石的饱和指数相对于方解石波动较大;石膏的饱和指数小于0,在地下水中可发生进一步溶解。总体上,方解石、白云石和石膏的饱和指数随着TDS的增大呈升高的趋势,推断方解石、白云石及石膏溶解是本区地下水的主要离子来源。

Ca^{2+} 主要来源于碳酸盐、石膏、以及硅酸盐矿物的溶解, Mg^{2+} 主要来源于碳酸盐矿物如白云岩的溶

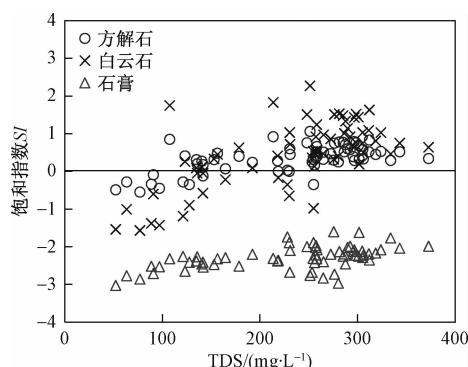


图 7 地下水不同矿物饱和指数与 TDS 的关系
Fig. 7 Relationship between mineral saturation index and TDS in groundwater

解, SO_4^{2-} 主要来源于石膏等硫酸盐矿物的溶解。 $r\text{Mg}^{2+}/r\text{Ca}^{2+}$ 、 $r\text{Na}^+/r\text{Ca}^{2+}$ 毫克当量浓度比值可以反映地下水同时与方解石、白云石以及硫酸盐矿物之间发生的交换, 进一步用来区分溶质的大致来源^[24]。以方解石溶解作用为主的地下水一般具有相对较低的 $r\text{Mg}^{2+}/r\text{Ca}^{2+}$ 和 $r\text{Na}^+/r\text{Ca}^{2+}$ 比值; 以白云岩风化溶解作用为主的地下水具有较低的 $r\text{Na}^+/r\text{Ca}^{2+}$ 比值和较高的 $r\text{Mg}^{2+}/r\text{Ca}^{2+}$ 比值^[27]。该地区地下水 $r\text{Na}^+/r\text{Ca}^{2+}$ 值较低(图 8a), 地下水中 $r\text{Mg}^{2+}/r\text{Ca}^{2+}$ 接近于 1(图 8b), 说明水-岩作用以白云岩风化溶解作用为

主, 但总体上 $r\text{Mg}^{2+}/r\text{Ca}^{2+}$ 值小于 1, 说明方解石等贫镁矿物的溶解对地下水溶质组成产生一定程度的影响。

4 结论

(1) 兴隆县地下水呈弱碱性, TDS 变化范围为 52.2 ~ 556.8 mg/L, 水化学类型主要是 HCO_3^- -Ca-Mg。受外界因素的影响, Na^+ 、 K^+ 、 SO_4^{2-} 和 Cl^- 有较大的空间异质性, Ca^{2+} 、 HCO_3^- 在该地区地下水含量相对稳定。

(2) 地下水 NO_3^- 浓度含量变化范围相对较大, 沿公路、铁路和断层分布或靠近水库、乡镇分布的采样点 NO_3^- 浓度高, 主要原因是人类活动产生的污染物等经淋滤作用或通过断层直接进入地下水中。

(3) 地下水和地表水的主要来源是大气降水。地下水水化学组分主要受岩石风化作用的影响, 主要受碳酸盐岩如方解石、白云石的风化溶解影响, 蒸发作用对地下水水化学组分的影响较小。锶含量分析表明, 区域西部纯碳酸盐岩分布区的 Sr^{2+} 浓度普遍低于区域东部和南部碳酸盐岩下伏侵入岩脉分布区, 说明本区地下水 Sr^{2+} 富集还受到侵入体中矿物质的影响。

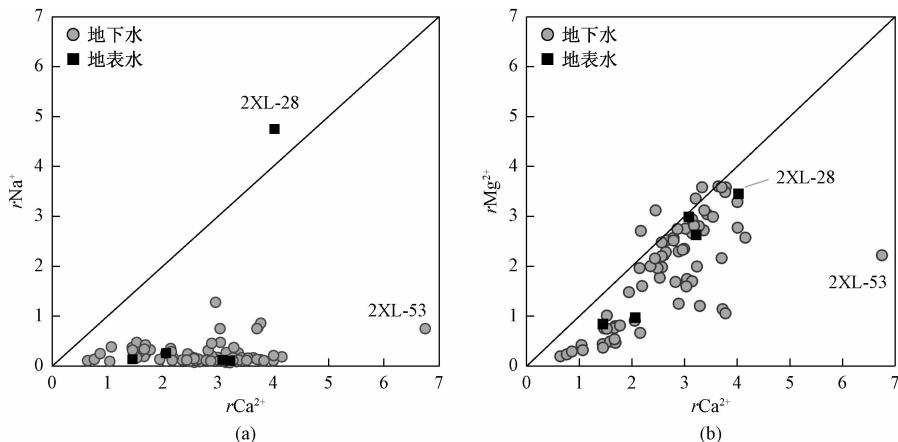


图 8 兴隆县地下水及地表水 $r\text{Na}^+/r\text{Ca}^{2+}$ (a) 与 $r\text{Mg}^{2+}/r\text{Ca}^{2+}$ (b) 关系图
Fig. 8 Relationships of Na^+ and Ca^{2+} (a) and Mg^{2+} and Ca^{2+} (b) in the study area

参考文献 (References) :

- [1] 王敏. 河北省兴隆县水电资源开发利用探讨 [J]. 中国水能及电气化, 2011 (6): 21~24. [WANG M. Discussion on development and utilization of hydropower resources in Xinglong County of Hebei Province [J]. China Water Power & Electrification, 2011 (6): 21~24. (in Chinese)]

[2] 王敏. 兴隆县饮用水水源地保护措施概述 [J]. 水政水资源, 2012 (2): 54~55. [WANG M. Overview of protection measures for drinking water sources in Xinglong County [J]. Water Administration & Water Resources Management, 2012 (2): 54~55. (in Chinese)]

[3] 王玉杰. 承德地区地下水的动态特征研究 [J]. 工程技术研究, 2018 (4): 253~254. [WANG Y J.

- Study on dynamic characteristics of groundwater in Chengde Area [J]. Engineering and Technological Research, 2018(4): 253–254. (in Chinese)]
- [4] 多晓松, 张小朋, 苏宏建, 等. 河北承德矿泉水(山泉水)资源优势分析[J]. 矿产勘查, 2020, 11(4): 797–803. [DUO X S, ZHANG X P, SU H J, et al. Analysis on the resource advantage of mineral water (mountain spring water) in Chengde, Hebei Province [J]. Mineral Exploration, 2020, 11(4): 797–803. (in Chinese)]
- [5] 袁杰, 张向宇, 张晓红. 承德地区地下水分布特征及动态变化趋势分析[J]. 地下水, 2013, 35(4): 88. [YUAN J, ZHANG X Y, ZHANG X H. Analysis of groundwater distribution characteristics and dynamic change trend in Chengde Area [J]. Ground Water, 2013, 35(4): 88. (in Chinese)]
- [6] 马燕华, 苏春利, 刘伟江, 等. 水化学和环境同位素在示踪枣庄市南部地下水硫酸盐污染源中的应用[J]. 环境科学, 2016, 37(12): 4690–4699. [MA Y H, SU C L, LIU W J, et al. Identification of sulfate sources in the groundwater system of Zaozhuang: evidences from isotopic and hydrochemical characteristics [J]. Environmental Science, 2016, 37(12): 4690–4699. (in Chinese)]
- [7] 宋献方, 李发东, 于静洁, 等. 基于氢氧同位素与水化学的潮白河流域地下水水循环特征[J]. 地理研究, 2007, 26(1): 11–21. [SONG X F, LI F D, YU J J, et al. Characteristics of groundwater cycle using deuterium, oxygen-18 and hydrochemistry in Chaobai River Basin [J]. Geographical Research, 2007, 26(1): 11–21. (in Chinese)]
- [8] 崔亚莉, 刘峰, 郝奇琛, 等. 诺木洪冲洪积扇地下水氢氧同位素特征及更新能力研究[J]. 水文地质工程地质, 2015, 42(6): 1–7. [CUI Y L, LIU F, HAO Q C, et al. Characteristics of hydrogen and oxygen isotopes and renewability of groundwater in the Nuomuhong alluvial fan [J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2015, 42(6): 1–7. (in Chinese)]
- [9] 王增银, 刘娟, 崔银祥, 等. 延河泉岩溶水系统Sr/Mg、Sr/Ca分布特征及其应用[J]. 水文地质工程地质, 2003, 30(2): 15–19. [WANG Z Y, LIU J, CUI Y X, et al. Distribution characteristics of Sr/Mg, Sr/Ca and applications in Yanhe spring karst water system [J]. Hydrogeology and Engineering Geology, 2003, 30(2): 15–19. (in Chinese)]
- [10] 王晓曦, 王文科, 王周锋, 等. 漾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. [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. (in Chinese)]
- [11] 董维红, 苏小四, 谢渊, 等. 鄂尔多斯白垩系盆地地下水水-岩反应的锶同位素证据[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2010, 40(2): 342–348. [DONG W H, SU X S, XIE Y, et al. Groundwater-rock interaction in the Ordos Cretaceous groundwater basin: strontium isotope evidence [J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2010, 40(2): 342–348. (in Chinese)]
- [12] 苏春利, 张雅, 马燕华, 等. 贵阳市岩溶地下水水化学演化机制:水化学和锶同位素证据[J]. 地球科学, 2019, 44(9): 2829–2838. [SU C L, ZHANG Y, MA Y H, et al. Hydrochemical evolution processes of karst groundwater in Guiyang City: evidences from hydrochemistry and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios [J]. Earth Science, 2019, 44(9): 2829–2838. (in Chinese)]
- [13] 孔令健, 王振龙, 王兵. 阜阳市集中式深层地下水饮用水源地水化学特征及成因分析[J]. 中国农村水利水电, 2020(3): 78–82. [KONG L J, WANG Z L, WANG B. An analysis of the hydro-chemical characteristics and causes of drinking water source of concentrated deep groundwater in Fuyang City [J]. China Rural Water and Hydropower, 2020(3): 78–82. (in Chinese)]
- [14] 袁宏颖, 杨树青, 丁雪华, 等. 乌拉特灌域地下水水化学离子特征评价及来源分析[J]. 节水灌溉, 2020(2): 67–72. [YUAN H Y, YANG S Q, DING X H, et al. Evaluation and source analysis of chemical ion characteristics of groundwater in wulate irrigation area [J]. Water Saving Irrigation, 2020(2): 67–72. (in Chinese)]
- [15] 中华人民共和国国土资源部, 中华人民共和国水利部. 地下水质标准: GB/T 14848–2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017. [Ministry of Land and Resources of the People's Republic of China, Ministry of Water Resources of the People's Republic of China. Standard for groundwater quality: GB/T 14848—2017[S]. Beijing: Standards Press of China. (in Chinese)]
- [16] 王晓曦. 漾河沿岸地下水循环演化研究[D]. 西

- 安: 长安大学, 2014. [WANG X X. Groundwater cycle along Luan River [D]. Xi'an: Chang'an University, 2014. (in Chinese)]
- [17] CRAIG H. Isotopic variations in meteoric waters [J]. Science, 1961, 133(3465): 1702–1703.
- [18] AKO A A, SHIMADA J, HOSONO T, et al. Flow dynamics and age of groundwater within a humid equatorial active volcano (Mount Cameroon) deduced by δ D, $\delta^{18}\text{O}$, ^3H and chlorofluorocarbons (CFCs) [J]. Journal of Hydrology, 2013, 502: 156–176.
- [19] MATTHEW C, 韩冬梅, IAN C, 等. 运城盆地地下水同位素年龄特征及其演化过程和可持续利用 [J]. 水文地质工程地质, 2012, 39(6): 1–5. [MATTHEW C, HAN D M, IAN C, et al. Distribution of isotopic ages of groundwater and its evolution and sustainable utilization in the Yuncheng Basin [J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2012, 39(6): 1–5. (in Chinese)]
- [20] 冯亚伟, 陈洪年, 卜华, 等. 羊庄岩溶水系统水化学成因及同位素特征 [J]. 中国岩溶, 2019, 38(3): 394–403. [FENG Y W, CHEN H N, BU H, et al. Hydrochemical genesis and isotope characteristics of Yangzhuang karst water system [J]. Carsologica Sinica, 2019, 38(3): 394–403. (in Chinese)]
- [21] 汪少勇, 何晓波, 丁永建, 等. 长江源多年冻土区地下水氢氧稳定同位素特征及其影响因素 [J]. 环境科学, 2020, 41(1): 166–172. [WANG S Y, HE X B, DING Y J, et al. Characteristics and influencing factors of stable hydrogen and oxygen isotopes in groundwater in the permafrost region of the source region of the Yangtze river [J]. Environmental Science, 2020, 41(1): 166–172. (in Chinese)]
- [22] 张明亮. 滇东黔西地下水氢氧同位素特征 [J]. 四川地质学报, 2019, 39(3): 508–511. [ZHANG M L. The $\delta^{18}\text{O}$ and δD values of groundwater in east Yunnan and west Guizhou [J]. Acta Geologica Sichuan, 2019, 39(3): 508–511. (in Chinese)]
- [23] GIBBS R J. Mechanisms controlling world water chemistry [J]. Science, 1970, 170(3962): 1088–1091.
- [24] GAILLARDET J, DUPRÉ B, LOUVAT P, et al. Global silicate weathering and CO_2 consumption rates deduced from the chemistry of large rivers [J]. Chemical Geology, 1999, 159(1/4): 3–31.
- [25] 唐金平, 张强, 胡漾, 等. 巴中北部岩溶山区地下水化学特征及演化分析 [J]. 环境科学, 2019, 40(10): 4543–4552. [TANG J P, ZHANG Q, HU Y, et al. Hydrochemical characteristics of karst groundwater in the mountains of northern Bazhong City, China [J]. Environmental Science, 2019, 40(10): 4543–4552. (in Chinese)]
- [26] 郎贊超, 刘丛强, 韩贵琳, 等. 贵阳市区地表/地下水化学与锶同位素研究 [J]. 第四纪研究, 2005, 25(5): 655–662. [LANG Y C, LIU C Q, HAN G L, et al. Characterization of water-rock interaction and pollution of karstic hydrological system: a study on water chemistry and Sr isotope of surface/ground water of the Guiyang area [J]. Quaternary Sciences, 2005, 25(5): 655–662. (in Chinese)]
- [27] 张雅, 苏春利, 马燕华, 等. 水化学和环境同位素对济南东源饮用水源地地下水演化过程的指示 [J]. 环境科学, 2019, 40(6): 2667–2674. [ZHANG Y, SU C L, MA Y H, et al. Indicators of groundwater evolution processes based on hydrochemistry and environmental isotopes: a case study of the Dongyuan drinking water source area in Jinan City [J]. Environmental Science, 2019, 40(6): 2667–2674. (in Chinese)]