

内蒙古土默川平原地下水水文地球化学特征及其成因

刘晓波¹⁾, 董少刚^{1)*}, 刘白薇^{2,3)}, 冯海波¹⁾, 李政葵¹⁾, 刘力玮¹⁾

1) 内蒙古大学生态与环境学院, 内蒙古呼和浩特 010021; 2) 中国地质大学(武汉)环境学院, 湖北武汉 430074;
3) 内蒙古大学社会科学处, 内蒙古呼和浩特 010021

摘 要: 通过水文地质调查、水样采集, 结合地下水流动系统、统计分析、吉布斯图、Piper 三线图和相关性分析, 对土默川平原地下水水化学特征进行研究。结果表明, 该区地下水呈弱碱性, 水化学类型以 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ 型和 Cl-Na 型为主。潜水水化学成分主要受水-岩相互作用和蒸发浓缩作用影响, 承压水水化学成分主要受水-岩相互作用过程控制。79 个潜水样品中方解石和白云石饱和度指数小于 0 的分别为 1 个和 5 个, 56 个承压水样品中饱和度指数小于 0 的均为 20 个。区域地下水的弱碱性环境、高 Na^+ 、低 Ca^{2+} 为高氟水的形成提供了条件, 受蒸发浓缩作用影响潜水高氟区主要分布于托克托县城以东地下水的滞留排泄区; 受含水层介质的影响承压水高氟区主要分布于湖积台地区域。局部区域地下水的强还原环境, 铁、锰氧化物和氢氧化物的还原性溶解以及 HCO_3^- 的竞争吸附是形成高砷水的重要原因, 受哈素海湖相沉积物的影响潜水高砷区主要分布在哈素海—高泉营一带; 受铁氧化物、氢氧化物还原性溶解及地下水径流条件的控制, 承压水高砷区主要分布在平原中部大黑河沿岸。

关键词: 地下水; 水文地球化学; 高氟水; 高砷水; 土默川平原

中图分类号: P641.4; P641.11 文献标志码: A doi: 10.3975/cagsb.2017.06.07

Hydrogeochemical Characteristics and Genesis of Groundwater in the Tumochuan Plain of Inner Mongolia

LIU Xiao-bo¹⁾, DONG Shao-gang^{1)*}, LIU Bai-wei^{2,3)}, FENG Hai-bo¹⁾, LI Zheng-kui¹⁾, LIU Li-wei¹⁾

1) School of Ecology and Environment, Inner Mongolia University, Hohhot, Inner Mongolia 010021;

2) School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan, Hubei 430074;

3) Social Science Department, Inner Mongolia University, Hohhot, Inner Mongolia 010021

Abstract: Based on the hydrogeological investigation and sample collection and combined with the groundwater flow system, statistical analysis, Gibbs analysis, Piper diagram and correlation analysis, the authors investigated the hydrogeochemical characteristics of groundwater in the Tumochuan plain. The results show that the groundwater in this area is of weak alkalinity, and the groundwater chemistry is mainly of $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ and Cl-Na type. The chemical composition of the unconfined water is mainly influenced by the water-rock interaction and the evaporation concentration. The chemical composition of the confined water is mainly controlled by the water-rock interaction. In 79 unconfined water samples, the saturation index of calcite and that of dolomite less than 0 are 1 and 5, respectively. In 56 confined water samples, the saturation index of calcite and that of dolomite less than 0 are both 20. The weakly alkaline environment of regional groundwater, high Na^+ and low Ca^{2+} provide the conditions for the formation of high-fluorine water. Influenced by the evaporation and concentration, the high-fluorine unconfined water is mainly distributed in discharge area of groundwater in the east of Tuoketuo County. Influenced by the aquifer media, the high-fluorine confined water is mainly distributed in the lacustrine platform. The strongly reducing environment of local groundwater together with Fe, Mn oxides and hydroxides of

本文由国家自然科学基金项目(编号: 41562020)资助。

收稿日期: 2017-01-03; 改回日期: 2017-04-15。责任编辑: 张改侠。

第一作者简介: 刘晓波, 男, 1991 年生。硕士研究生。环境科学与工程专业, 主要从事地下水污染与防治研究。E-mail: 18647784428@163.com。

*通讯作者: 董少刚, 男, 1975 年生。副教授。主要从事地下水污染与防治研究。通讯地址: 010021, 内蒙古呼和浩特市赛罕区大学西街 235 号内蒙古大学。电话: 0471-4991469。E-mail: groundwater@163.com。

the reductive dissolution as well as competitive adsorption of HCO_3^- is an important reason for the enrichment of arsenic in this area. Influenced by sediments in Hasu Lake, the high-arsenic unconfined water is mainly distributed in Hasu Lake and Gaoquanying. Under the control of Fe oxides and hydroxides of the reductive dissolution and groundwater flow conditions, the high-arsenic confined water is mainly distributed along the bank of Dahei River in the middle of the plain.

Key words: groundwater; hydrogeochemistry; high-fluorine water; high-arsenic water; Tumochuan plain

地下水中化学元素迁移、集聚和分散的规律,是水文地球化学研究的核心内容。地下水环境演变机理(章光新等, 2006; 石建省等, 2014; Bouzourra et al., 2015)、地下水污染与防治(张新钰等, 2011; Brindha et al., 2015)以及特殊条件下各种水化学现象和水化学作用(孙一博等, 2013; 郭华明等, 2013; Morales et al., 2015)的研究,是当前国内外水文地球化学关注的热点。自然条件下地下水在流动过程中不断与周围环境进行物质和能量交换,其中各组分含量和离子构成不仅受地下水所流经围岩岩性的控制(赵新锋等, 2007; 洪涛等, 2016),还受水文地球化学作用的影响(李向全等, 2009; 赵玮等, 2015; 李巧等, 2015)。此外,大量开采地下水等人类活动会破坏这种物质和能量交换,从而影响到地下水的地球化学过程(陈盟等, 2016),使得地下水化学成分在径流途径上与自然条件下的状态出现空间和时间差异(赵焕等, 2016)。河套平原分为前套平原(土默川平原)和后套平原(巴彦淖尔一带),总面积约 21 000 km²。目前对河套平原地下水的研究主要集中在后套平原(何薪等, 2010; 刘文波等, 2010; 高存荣等, 2014),对土默川平原水文地球化学演化过程的研究很少。

土默川平原位于内蒙古自治区中南部,在全疆区域经济格局中占有重要地位。然而,该区又是我国高氟地下水和高砷地下水的重要分布区,氟中毒和砷中毒问题已经严重威胁到当地居民的健康状况(马恒之等, 1995; 杨素珍等, 2008; 冯翠娥等, 2015; Dong et al., 2015)。因此,开展土默川平原地下水化学特征及其空间分布和演化过程研究,对该区地下水资源的管理、保护以及可持续开发具有重要意义。

土默川平原位于东经 110°00′—112°00′,北纬 40°10′—41°00′,面积约为 8 000 km²。该区属半干旱大陆性气候,多年平均气温为 7.5℃;多年平均降水量为 408 mm,一般为 300~450 mm;多年平均蒸发量为 1 800 mm,一般为 1 700~2 000 mm。黄河为本区内最大河流,自西向东流沿平原南部流过;大黑河作为黄河在该段的主要支流从北向南由平原中部流过,于托克托县河口镇以南注入黄河,大黑河属于季节性河流,历年最大流量为 132 m³/s。

土默川平原北靠大青山,东邻蛮汉山与和林格尔台地,南临黄河,呈箕状由东北向西南展布,地

势北高南低(图 1)。研究区内已查明断层共有 15 条,其中 F14 为阻水断层、F13 为局部阻水,其余均为导水断层。受构造运动及沉积物特征影响,地下水含水系统在大青山山前倾斜平原区为单层结构,分布着水量极其可观的孔隙潜水含水层;平原中部及西南部广泛分布的冲湖积平原和东南部的湖积台地区域,地下水含水系统为双层结构,上层为孔隙潜水含水层,下层为孔隙或孔隙-裂隙承压含水层(图 2)。

孔隙潜水含水层在整个土默川平原均有分布,主要由第四系砂土和黄土组成。孔隙-裂隙潜水含水层主要分布在低山丘陵地区,由第三系和白垩系的砂砾岩组成,水量较大的孔隙-裂隙水以泉的形式排泄。裂隙潜水含水层主要分布在北部大青山山区,由太古界花岗片麻岩和第三系的玄武岩组成。

孔隙承压含水层分布在平原中部的冲湖积平原和湖积台地区域,水位埋深和水量受呼包坳陷盆地阶梯式断裂控制,单井涌水量从南部冲湖积平原的不足 10 m³/d 到北部山前倾斜平原的大于 5 000 m³/d。孔隙-裂隙承压含水层由第三系和白垩系的砂砾岩组成,分布在湖积台地区域。裂隙承压含水层由白垩系的砂岩组成,分布在湖积台地南部及和林格尔台地的西北部,埋深在 30~200 m 之间,厚度约为 13~60 m。

整体来看,研究区北部和东南部的山区是区域承压水的主要补给来源;潜水除了接受山区的侧向补给外,大气降水也是其补给来源之一。

1 水样采集及分析

在研究区共布设地下水采样点 135 个,其中潜水样 79 个,承压水样 56 个。采样点均为正在使用的水井,潜水井深为 5~40 m,承压水井深 110~210 m。采样水井基本均匀分布于整个研究区(图 1),采样时间为 2014 年 4 月和 2015 年 4 月。水样的采集和分析方法按照《中华人民共和国环境保护行业标准——地下水环境监测技术规范》(HJ/T 164—2004)的要求执行。应用 GPS 对每个采样点进行定位,并通过咨询水井所有人了解井深。水样的 pH 和 Eh 分别通过便携式 pH 计和氧化还原电位仪在现场测定,经过不断抽水直到各参数的读数稳定后进行记录。

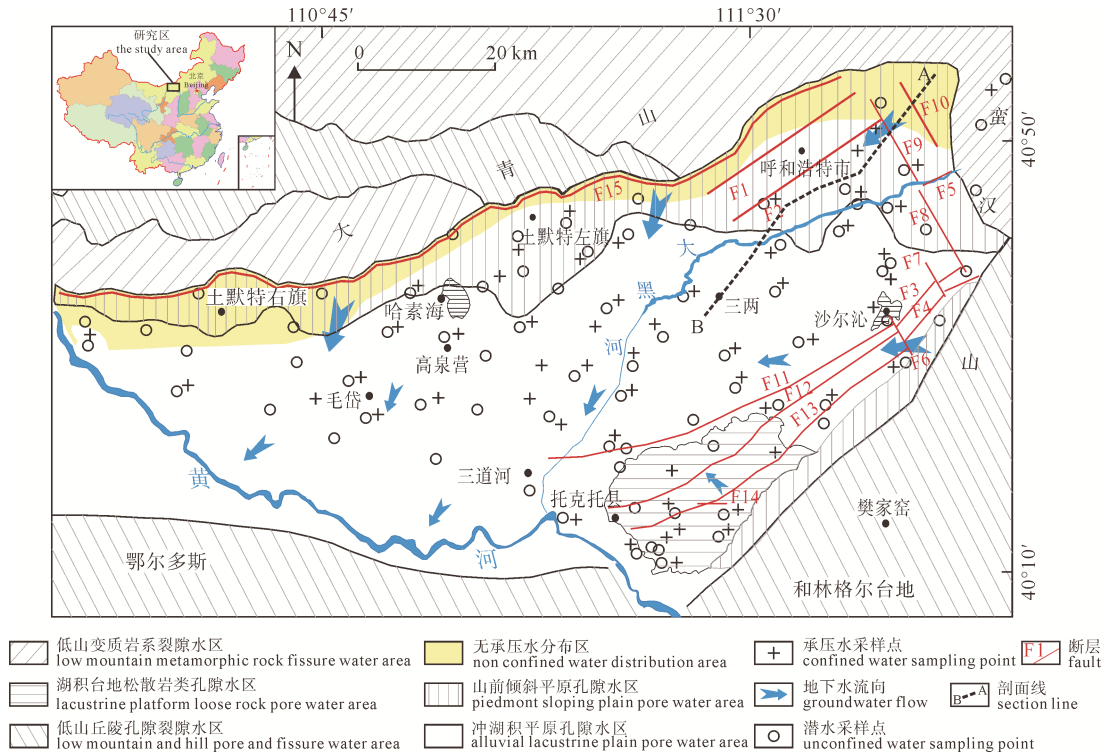


图 1 研究区水文地质及采样点分布图
Fig. 1 Hydrogeology and distribution of sampling sites in the study area

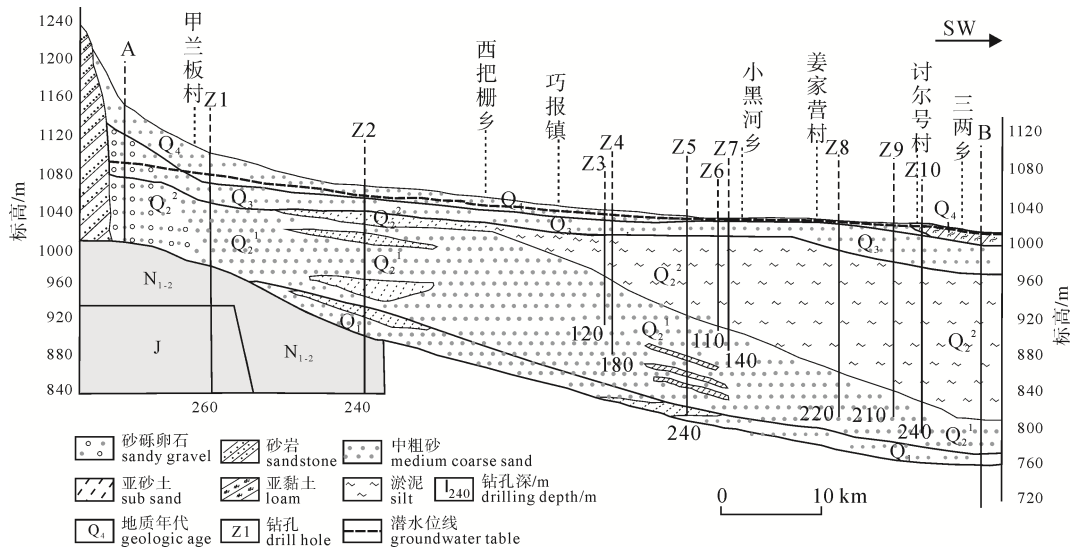


图 2 研究区水文地质剖面图
Fig. 2 Hydrogeological profile of the study area

所采水样通过 0.45 μm 的滤膜过滤, 用预清洗并灭菌的 5 L 聚乙烯瓶进行收集, 部分样品再用体积比为 1% 的盐酸酸化(Hu et al., 2013)。水样密封后在 24 h 内运回实验室, 在 0~4 $^{\circ}\text{C}$ 的环境下保存, 并确保在 48 h 内完成测定。酸化后水样中的可溶性金属 Na^{+} 、 K^{+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe 、 Mn 和类金属 As 运用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)进行分析。未经酸化的水样中 Cl^{-} 、 SO_4^{2-} 和 F 通过离子色谱仪(Metrohm 761/813)进行测定。 HCO_3^{-} 使用酸碱指示剂滴定法进行分析。TDS 用重量法进行测量。COD 用高锰酸钾氧化法进行测定。

2 结果讨论

2.1 地下水化学基本特征

从监测指标统计结果来看(表 1), 研究区地下水普遍处于弱碱性环境, 潜水和承压水的 pH 平均值分别为 7.8 和 7.9。潜水 Eh 为-186~170 mV, 平均值为-22.2 mV; 承压水为-207.0~210.0 mV, 平均值为-4.1 mV, 表明研究区地下水局部区域处于较强的还原环境。潜水 COD 平均浓度为 2.3 mg/L, 承压水为 2.5 mg/L, 承压水 COD 浓度较潜水高, 这可能与土默川平原第四系更新统、新近系上新统发

育的浅湖—半深湖相灰色泥岩、粉砂质泥岩中富含有机质有关(左智峰等, 2009)。潜水 TDS 平均浓度为 1 179.7 mg/L; 承压水为 567.1 mg/L, 潜水 TDS 浓度明显较承压水高, 这与潜水长期蒸发浓缩作用有关。无论潜水还是承压水, 宏量离子的平均浓度(mg/L)的排序相同, 阴离子为 $\text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$, 阳离子为 $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ 。潜水和承压水氟化物最大浓度分别为 7.2 mg/L 和 11.2 mg/L; 总砷最高浓度分别为 200.3 $\mu\text{g/L}$ 和 162.3 $\mu\text{g/L}$, 表明该区有高氟和高砷水分布。

2.2 区域地下水化学特征影响因素分析

吉布斯图被广泛应用于分析不同类型水体的水化学演变特征和规律(Gibbs and McIntyre, 1970), 其基本原理是利用 $\text{TDS}-\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ 和

$\text{TDS}-\text{Cl}^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$ 的关系, 把影响天然水化学成分的因素划分为大气降水、水-岩相互作用以及蒸发浓缩三种类型。

2.2.1 水-岩相互作用及蒸发浓缩对潜水的影响

该区潜水在吉布斯图上主要表现为水-岩相互作用和蒸发浓缩作用两种类型(图 3)。根据采样点分布图并结合区域地下水流动特征, 受水-岩相互作用影响的样品有 45 个, 主要分布于大青山和蛮汉山前倾斜平原一带, 属于区域地下水的补给径流区(图 4); 样品 2、26、31 虽然处于地下水的排泄区, 但可能受到黄河水影响, 从而表现为水-岩相互作用型。潜水受蒸发浓缩作用影响的样品有 34 个, 主要分布于冲湖积平原区, 属于区域地下水的滞留排泄区, 地下水位埋深浅, 蒸发强烈(图 4)。

表 1 土默川平原潜水和承压水监测指标的统计分析结果
Table 1 Statistics of chemical data for unconfined and confined water in Tumochuan plain

	潜水				承压水			
	最小值	最大值	平均值	标准偏差	最小值	最大值	平均值	标准偏差
pH	6.9	8.6	7.8	0.3	7.0	8.6	7.9	0.3
Eh/(mV)	-186.0	170.0	-22.2	98.2	-207.0	210.0	-4.1	101.2
COD/(mg/L)	0.2	10.4	2.3	1.8	0.2	27.1	2.5	3.9
TDS/(mg/L)	293.0	4 867.0	1 179.7	884.3	233.0	2 089.0	567.1	383.5
Na^+ /(mg/L)	20.2	1 785.0	225.9	303.0	12.4	493.9	124.5	128.2
K^+ /(mg/L)	0.7	131.4	7.7	17.2	1.2	17.6	2.9	2.6
Mg^{2+} /(mg/L)	14.4	444.5	68.0	72.3	2.2	86.0	28.3	19.7
Ca^{2+} /(mg/L)	12.8	566.0	163.3	125.9	5.4	298.9	56.4	56.9
Cl^- /(mg/L)	10.0	2 435.0	259.0	367.4	9.1	634.0	102.8	121.9
SO_4^{2-} /(mg/L)	0.6	1 110.0	181.4	207.9	0.5	612.0	81.5	117.6
HCO_3^- /(mg/L)	171.4	978.4	482.5	197.8	140.7	826.6	302.7	126.6
F^- /(mg/L)	—	7.2	1.1	1.7	—	11.2	1.0	1.7
As/($\mu\text{g/L}$)	—	200.3	17.8	39.0	—	162.3	9.7	32.2
Fe/(mg/L)	—	1.5	0.03	0.2	—	0.4	0.04	0.09
Mn/(mg/L)	—	1.9	0.2	0.3	—	0.4	0.04	0.08

注: pH 无量纲, “—”表示低于检出限。

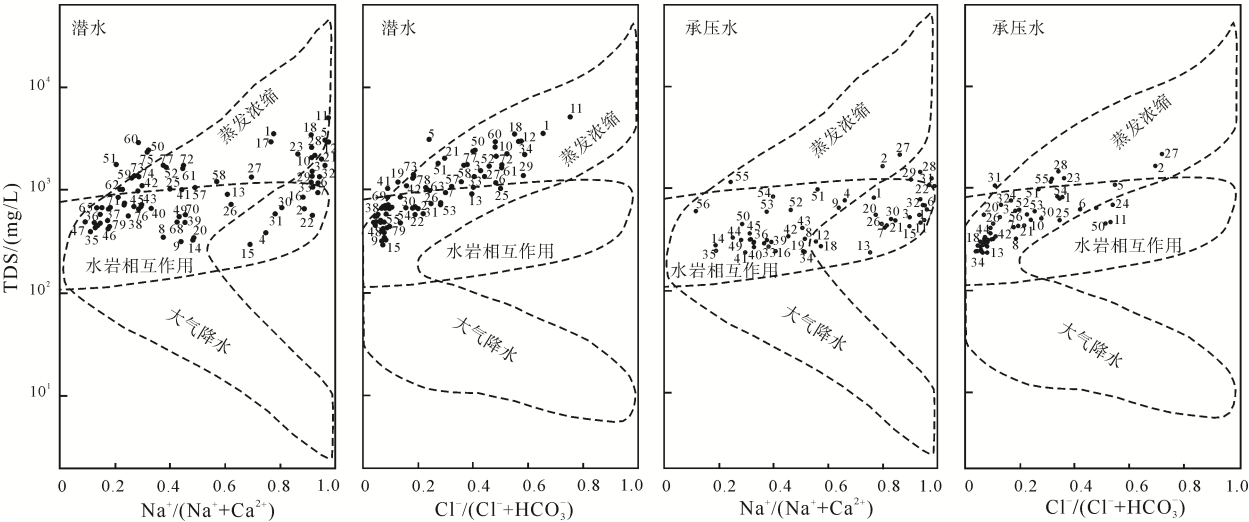


图 3 土默川平原潜水和承压水样点吉布斯模型分布图
Fig. 3 Distribution of Gibbs model for unconfined and confined water in Tumochuan plain

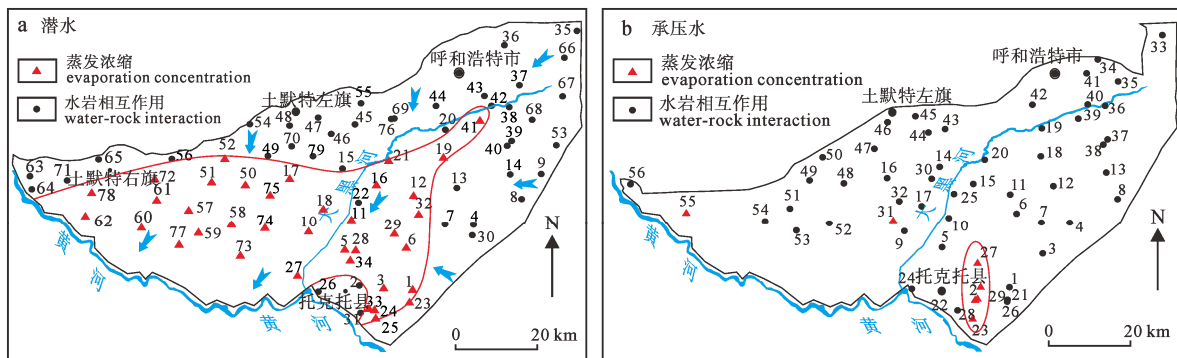


图 4 土默川平原潜水和承压水吉布斯特征位置分布图

Fig. 4 Geographical distribution of Gibbs characteristics of unconfined and confined water in Tumochuan plain

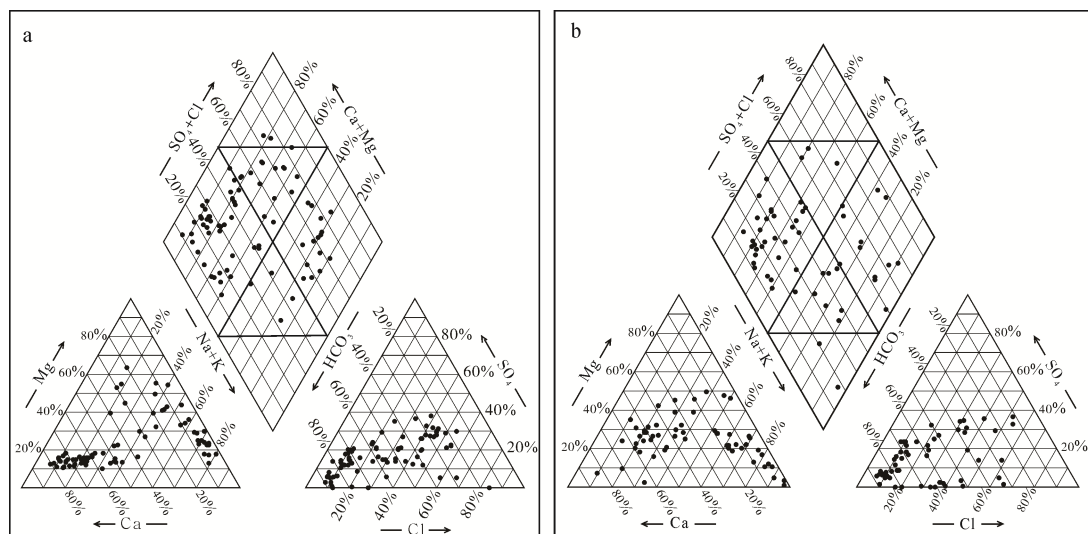


图 5 土默川平原潜水(a)和承压水(b)的 Piper 三线图

Fig. 5 Piper diagrams of unconfined(a) and confined (b) water in Tumochuan plain

2.2.2 水-岩相互作用对承压水的影响

该区承压水在吉布斯图上主要表现为水-岩相互作用类型(图 3)。受水-岩相互作用影响的 49 个样品覆盖了土默川平原的大部分地区(图 4); 受蒸发浓缩作用影响的样品只有 7 个, 其中 5 个(No.2、23、27、28、29)分布在研究区东南部的湖积台地一带。这可能是地质历史时期该湖盆在长期的蒸发浓缩作用下, 沉积了大量的可溶盐, 表现为 $\text{Na}^+(\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ 均大于 0.8, 且 TDS 浓度偏高。其余 2 个样品(No.31、55)可能是由于潜水与承压水联系较紧密, 表现为蒸发浓缩型。

2.3 地下水化学类型及主要指标空间分布

2.3.1 区域地下水化学类型

利用 Piper 三线图并结合当地水文地质条件对区域水化学类型进行分析(图 5)。该区潜水水化学类型主要为 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ 型, 共有 43 个; 其次为 Cl-Na 型和 Cl-Ca-Mg 型, 分别有 15 个和 14 个; 承压水水化学类型亦主要为 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ 型, 共有 31 个; 其次为 Cl-Na 型和 $\text{HCO}_3\text{-Na-Ca}$ 型, 分别有 11 个和 9 个, Cl-Ca-Mg 型和 $\text{HCO}_3\text{-Na}$ 型在区内偶有分布。综上所述, 该区

地下水水化学类型以 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ 型和 Cl-Na 型为主。从流场角度看, 研究区地下水水化学类型沿区域水流系统呈现水平分带。大青山和蛮汉山山前倾斜平原作为区域地下水的补给区, 水循环速率较快, 溶滤作用强烈, 地下水多以 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ 型水存在; 地下水向大黑河及黄河排泄区径流过程中, 沉积物粒径变细, 水循环条件变差, 蒸发浓缩作用强烈, 水中 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 溶解度降低, 以 CaCO_3 和 CaSO_4 沉淀析出, 故地下水化学类型多为 Cl-Na 型。

2.3.2 pH 值、 HCO_3^- 和 Ca^{2+} 空间分布及相关性分析

研究区沉积物中碳酸盐岩主要是方解石, 其次是白云石。通过计算饱和指数发现, 79 个潜水样中方解石和白云石饱和指数小于 0 的分别为 1 个和 5 个, 其它均处于饱和或超饱和状态(图 6), 56 个承压水样中方解石和白云石饱和指数大于 0 的均有 36 个, 占样品总数的 64.3%。研究区潜水 Ca^{2+} 浓度在沙尔沁—三一两—托克托县城以东区域基本小于 50 mg/L, 向西南方向逐渐升高, 在毛岱以南达 400 mg/L 以上(图 7)。承压水 Ca^{2+} 浓度在高泉营—三道河以东区域小于 50 mg/L, 向西逐渐增大, 在毛

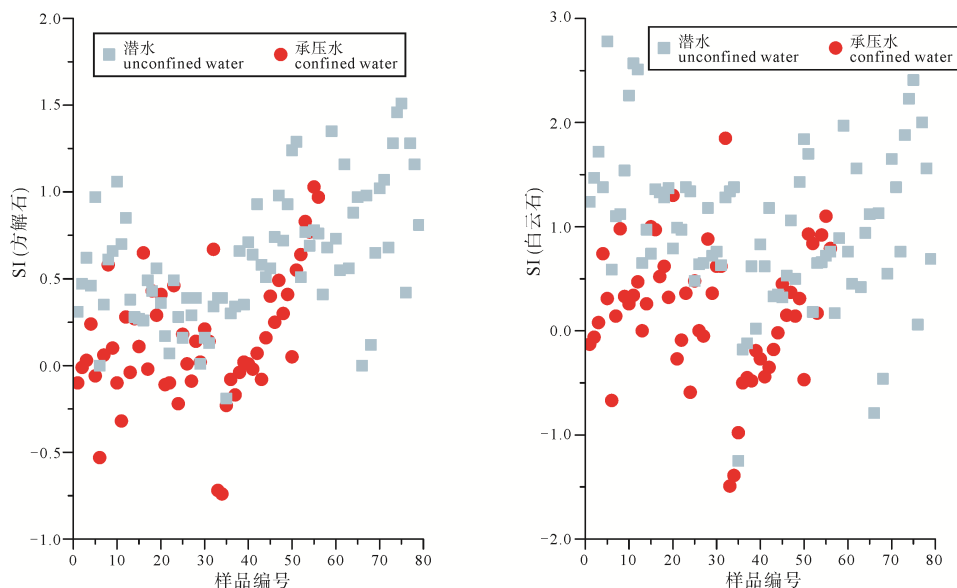
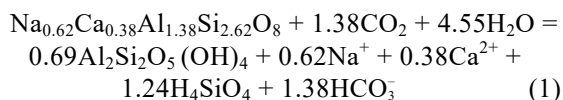


图 6 土默川平原潜水、承压水方解石和白云石的饱和指数

Fig. 6 The saturation indexes of calcite and dolomite for unconfined and confined water in Tumochuan plain

岱以西达 100 mg/L 以上。相关性分析表明(表 2, 表 3), 潜水和承压水 Ca^{2+} 浓度与 pH 值均呈显著负相关, 相关系数分别为-0.40 和-0.27。对比潜水 pH 值和 Ca^{2+} 浓度等值线图可以看出(图 7), 沙尔沁—三两乡以南、三道河—托克托县城以东 pH 值大于 8.0 的区域 Ca^{2+} 浓度基本在 100 mg/L 以下, 而向北和向西随着 pH 的降低, Ca^{2+} 浓度呈升高态势。而承压水 pH 值大于 8.2 的区域 Ca^{2+} 浓度基本都在 50 mg/L 以下。因此, 水中 Ca^{2+} 浓度主要受 pH 值的影响。

土默川平原中部潜水 HCO_3^- 浓度均大于 500 mg/L, 承压水大于 500 mg/L 仅分布在毛岱及高泉营附近(图 7)。冲湖积平原区含水层颗粒细, 地下水流速较慢, 水-岩相互作用较充分, 长石类矿物在 CO_2 作用下发生水解, 使得 HCO_3^- 浓度升高(见方程 1); 且平原中部地下水位埋深浅, 部分碳酸盐类化肥随灌溉水容易进入潜水含水层, 导致潜水中 HCO_3^- 浓度总体较高。



2.3.3 TDS、 Na^+ 、 Cl^- 和 Eh、COD 的空间分布及相关性分析

潜水 TDS 高浓度区域(> 2 000 mg/L)主要分布于大黑河沿岸(图 7), 这是由于大黑河沿岸属于地下水的滞留排泄区, 地下水径流缓慢, 水位埋深浅, 蒸发作用强烈, 导致水体中可溶盐含量逐渐升高; 承压水 TDS 高浓度区(> 1 000 mg/L)主要分布在东南部的湖积台地, 这主要是古湖盆在漫长地质历史时期沉积的大量的可溶盐所致。对比研究区潜

水、承压水 Na^+ 、 Cl^- 和 TDS 空间分布图可以看出, 三者之间呈现显著的空间分布的一致性。其中, 潜水 Na^+ 、 Cl^- 的分布与 TDS 浓度空间分布完全一致; 承压水 Na^+ 、 Cl^- 与 TDS 的高浓度分布区均集中在湖积台地地区。

潜水 Eh 值由东北向西南逐渐降低(图 7), 在研究区中、南部的冲湖积平原区降为负值, 到西南部的黄河沿岸降低至-150 mV 以下, 呈现较强还原环境; 承压水 Eh 值空间分布与潜水相似, 在大青山和蛮汉山山前倾斜平原为氧化环境, 在大黑河沿岸降低至-150 mV 以下。大青山和蛮汉山山前倾斜平原属地下水的补给径流区, 含水层颗粒较粗, 地下水流速快与外界交换频繁, 溶解氧含量较高, 因此地下水处于氧化状态; 大黑河下游及黄河沿岸是地下水的滞留排泄区, 含水层颗粒变细, 地下水滞留时间较长, 溶解氧被消耗, 有机质增多, 导致地下水处于还原环境。潜水和承压水 COD 浓度变化与 Eh 值变化相反, 在空间分布上表现为明显的负相关性, COD 在地下水位埋藏较浅的平原中部浓度最高。

2.4 高氟水和高砷水的成因

世界卫生组织(WHO)规定饮用水中氟含量不超过 1.5 mg/L, 总砷含量不超过 10 $\mu\text{g/L}$ 。

从水文地球化学作用来看, 控制研究区高氟水形成的因素主要包括富氟矿物的溶解、Na-Ca 阳离子交换以及沉积物表面 OH^- 的竞争吸附。对比 F 与 Ca^{2+} 浓度等值线图并结合相关性分析发现(图 7; 表 2, 表 3), F 浓度高的湖积台地区域, Ca^{2+} 浓度相对较低, F 与 Ca^{2+} 表现为一定的负相关关系。这一结果

表明 F^- 在 Ca^{2+} 浓度低的地下水中富集, 而 F^- 与 Ca^{2+} 的质量浓度受萤石(CaF_2)溶解的影响(邢丽娜等, 2012; Su et al., 2013), 当 Ca^{2+} 浓度减小时, 有助于

CaF_2 的溶解, 导致 F^- 浓度升高。潜水和承压水中 F^- 与 Na^+ 均呈显著正相关关系, 相关系数分别为 0.34 和 0.54, 这是由于该区地下水中 Ca^{2+} 基本处于超饱

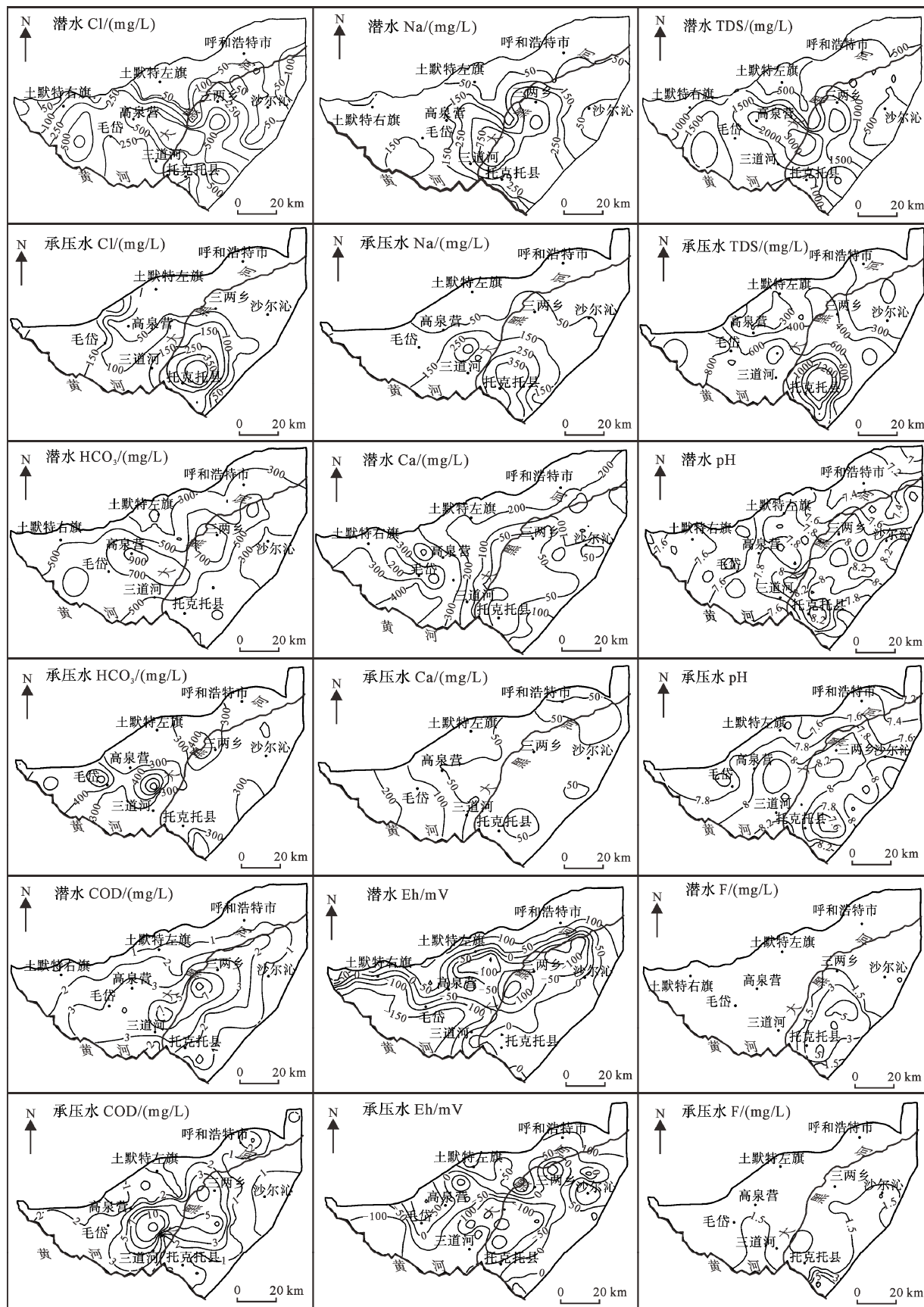


图7 土默川平原主要监测指标的浓度等值线图

Fig. 7 Concentration contour map of main monitoring indicators in Tumochoan plain

表 2 土默川平原潜水监测指标的相关性分析结果
Table 2 Correlation analysis of monitoring indexes for unconfined water in the Tumochuan plain

	pH	Eh	COD	TDS	Na ⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	F ⁻	As	Fe	Mn
pH	1.00											
Eh	-0.26 [*]	1.00										
COD	-0.32 ^{**}	-0.51 ^{**}	1.00									
TDS	0.18	-0.12	0.49 ^{**}	1.00								
Na ⁺	0.44 ^{**}	-0.08	0.49 ^{**}	0.79 ^{**}	1.00							
Ca ²⁺	-0.40 ^{**}	-0.10	-0.16	-0.03	-0.35	1.00						
Cl ⁻	0.19	-0.09	0.49 ^{**}	0.92 ^{**}	0.67 ^{**}	-0.14	1.00					
HCO ₃ ⁻	-0.03	-0.30 ^{**}	0.64 ^{**}	0.70 ^{**}	0.44 ^{**}	0.17	0.57 ^{**}	1.00				
F ⁻	0.48 ^{**}	0.12	0.06	0.21	0.34 ^{**}	-0.51	0.18	-0.01	1.00			
As	-0.01	-0.11	0.15	0.12	-0.05	0.15	0.10	0.24 [*]	-0.13	1.00		
Fe	-0.01	-0.11	0.04	-0.11	-0.05	-0.14	-0.07	-0.06	-0.08	-0.03	1.00	
Mn	-0.08	-0.17	0.15	0.19	-0.13	0.57 ^{**}	0.09	0.48 ^{**}	-0.23	0.38 ^{**}	0.03	1.00

注: * -在 0.05 水平(双侧)上显著相关; ** -在 0.01 水平(双侧)上显著相关。

表 3 土默川平原承压水监测指标的相关性分析结果
Table 3 Correlation analysis of monitoring indexes for confined water in the Tumochuan plain

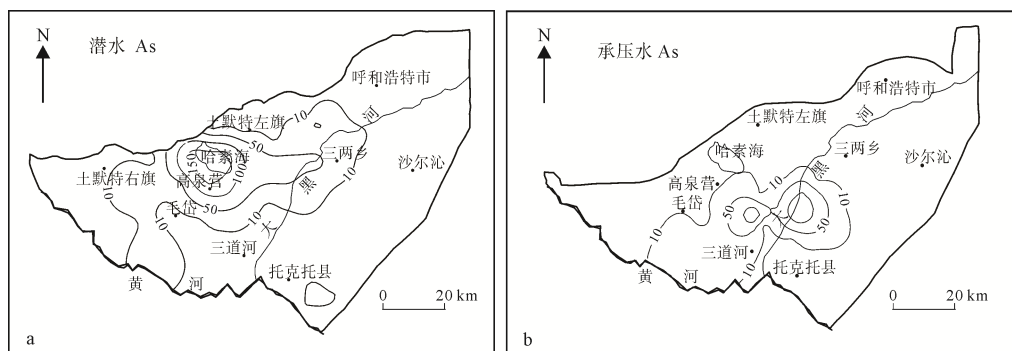
	pH	Eh	COD	TDS	Na ⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	F ⁻	As	Fe	Mn
pH	1.00											
Eh	-0.49 ^{**}	1.00										
COD	0.37 ^{**}	-0.42 ^{**}	1.00									
TDS	0.09	-0.29 [*]	0.18	1.00								
Na ⁺	0.36 ^{**}	-0.39 ^{**}	0.39 ^{**}	0.87 ^{**}	1.00							
Ca ²⁺	-0.27 [*]	-0.03	-0.20	0.16	-0.21	1.00						
Cl ⁻	0.05	-0.32 [*]	0.03	0.91 ^{**}	0.76 ^{**}	0.13	1.00					
HCO ₃ ⁻	0.11	-0.24	0.65 ^{**}	0.40 ^{**}	0.41 ^{**}	0.10	0.16	1.00				
F ⁻	0.42 ^{**}	-0.08	0.005	0.34 ^{**}	0.54 ^{**}	-0.25	0.21	0.19	1.00			
As	0.29 [*]	-0.34 [*]	0.68 ^{**}	0.07	0.27 [*]	-0.19	0.007	0.37 ^{**}	-0.03	1.00		
Fe	0.37 ^{**}	-0.46 ^{**}	0.59 ^{**}	0.04	0.24	-0.24	-0.02	0.34 ^{**}	-0.06	0.39 ^{**}	1.00	
Mn	-0.13	0.08	-0.01	-0.04	-0.14	0.36 ^{**}	-0.04	0.11	-0.06	-0.05	-0.09	1.00

注: * -在 0.05 水平(双侧)上显著相关; ** -在 0.01 水平(双侧)上显著相关。

和状态(图 6), 河、湖相沉积物特别是黏土矿物表面上吸附的 Na⁺通过阳离子交换作用被水中 Ca²⁺所替代, 使 Ca²⁺浓度降低, 促使 CaF₂ 进一步溶解, 从而使 Na⁺和 F⁻浓度增加。F⁻与 pH 值呈显著正相关关系, 相关系数分别为 0.48 和 0.42, 对比 F⁻和 pH 浓度等值线图可以看出, F⁻浓度大于 1.5 mg/L 的区域, pH 值基本在 8 以上。这是因为当 pH 值升高时, 水中 OH⁻浓度较高, 而 OH⁻与 F⁻的离子半径相似, 因此会与 F⁻发生竞争吸附, 使 F⁻进入地下水中(邢丽娜等, 2012)。因此, 土默川平原地下水的弱碱性环境、高 Na⁺、低 Ca²⁺是高氟水形成的重要原因。

从地质环境背景来看, 该区地下水中氟的富集主要与气候条件、构造条件和水文地质条件有关。前已述及, 土默川平原属典型的半干旱地区, 降水量少而蒸发量大, 正是这一特殊的自然条件, 一方面导致山前倾斜平原植被稀少岩体风化破碎严重, 利于氟的溶出; 另一方面在湖积台地地下水的滞留

排泄区, 强烈的蒸发作用和较高的 pH 值易于氟的富集。由区域地质构造和水文地质条件可知, 平原东部的蛮汉山是该区地下水的补给区, 自第三系中新世以来, 蛮汉山至少经历了四次玄武岩喷发, 使得大量氟化物进入地表, 在一定地质作用下形成富氟岩层, 成为该区 F⁻的重要来源(冯海波等, 2016)。研究区潜水 F⁻超标区域分布于大黑河以东、三两乡以南的湖积台地及其周围, 最高浓度达 5 mg/L 以上(图 7), 这可能是受断层 F13 和 F14 阻水作用的影响, 托克托县城以东区域形成潜水局部排泄区, F⁻随地下水流动至此, 在强烈的蒸发浓缩作用下使其进一步富集, 从而形成高氟水。承压水超标区有一部分分布在大黑河以西, 但最高浓度仍出现在湖积台地南部, 浓度达 5 mg/L 以上。这可能是在地质历史时期, 富氟岩层经风化、水流等作用下发生分解, 随地下水流动进入湖积台地, 在古湖盆内逐渐沉积, 加之地下水径流缓慢, 导致 F⁻浓度逐渐升高, 从而形成高氟水。

图 8 土默川平原总砷的浓度等值线图(单位: $\mu\text{g/L}$)Fig. 8 Concentration contour map of total arsenic in Tumochuan plain (unit: $\mu\text{g/L}$)

特殊的古地理环境、地下水径流条件、氧化还原环境等被认为是地下水中 As 富集的重要因素(田春艳和张福存, 2010), 而封闭的地质构造、半干旱的气候条件以及水循环滞缓的水文地质特征则是高砷地下水形成的地质环境背景。在地质历史时期, 地壳运动和古气候变化驱动着地质环境的演化, 土默川平原由于封闭的构造条件、长期的地质沉降和泛滥的黄河改道, 在第四系全新世沉积了厚达上千米的砂土、粉土和黏土。这些沉积物多为黄灰、青灰及黑色, 自湖滨向湖心, 沉积物粒径由粗变细, 主要表现为冲湖积环境, 其中以哈素海湖相沉积和大黑河河相沉积为主的细粒碎屑沉积物很可能是该区高砷地下水中 As 的重要来源。研究区潜水总砷超标区以哈素海为中心呈椭圆展布, 在哈素海附近最高浓度达 $150 \mu\text{g/L}$ 以上(图 8); 承压水总砷超标区主要分布在冲湖积平原的中南部, 在大黑河沿岸最高浓度达 $50 \mu\text{g/L}$ 以上(图 8)。高砷地下水的形成受特定水文地球化学环境所控制, 如氧化还原、吸附、解吸等作用对地下水中砷的迁移和转化具有明显影响。从 As 和 Eh 浓度等值线空间分布的对比和相关性分析结果来看(图 7, 图 8; 表 2, 表 3), 土默川平原 As 富集主要发生在地下水还原环境中, 而第四系全新世沉积物中大量新鲜有机质的存在是地下水还原环境形成的首要原因。同时, 平原中部沉积物粒径细, 渗透性差, 地下水径流缓慢, 水-岩相互作用充分, 有利于沉积物中 As 的释放。相关性分析表明, 潜水中 As 与 Mn 呈明显正相关关系, 相关系数为 0.38; 承压水中 As 与 Fe 呈明显正相关关系, 相关系数为 0.39, 因此与沉积物中铁、锰氧化物和氢氧化物等矿物相结合的 As 可能是该区地下水 As 的主要来源。在水体强还原条件下, 铁、锰氧化物和氢氧化物等矿物溶解生成 Fe(II)和 Mn(II), 吸附在其表面的 As 随即被释放进入地下水中, 同时 As(V)又被还原为吸附性更弱的 As(III)从而解吸释放到地下水中。有研究表明

(Smedley et al., 2003), 该区 As(III)含量占溶解性总砷的 60%以上。此外, 潜水和承压水中 As 与 HCO_3^- 均呈正相关关系, 相关系数分别为 0.24 和 0.37, HCO_3^- 和 AsO_4^{3-} 具有相似的化学结构及解离常数, 均可专性吸附在矿物表面(Appelo and Postma, 2004), 因此 HCO_3^- 与 AsO_4^{3-} 在铁氧化物表面结合位点的竞争吸附也是 As 解吸释放到地下水中的一个重要原因。

综上, 土默川平原高砷地下水的形成与其特有的沉积环境、地下水径流条件及铁、锰氧化物和氢氧化物还原性溶解以及 HCO_3^- 的竞争吸附有关。

3 结论

土默川平原地下水水化学参数的空间分布特征受地下水流动控制明显, 随地下水流动呈现出明显的空间分带性:

(1)北部大青山山前倾斜平原和东部蛮汉山山前倾斜平原, 地下水流速快, 水质较好, TDS、COD 浓度较低, Eh 值较高, 地下水处于氧化环境; 中部和西南部的冲积平原区潜水位埋深浅, 地下水流动缓慢, 水质较差, TDS、COD 浓度较高, Eh 值较低, 地下水处于还原环境。

(2)区域潜水化学成分主要受水-岩相互作用和蒸发浓缩作用影响; 承压水化学成分主要受水-岩相互作用控制。

(3)研究区潜水和承压水的高氟区主要分布在东南部的湖积台地, 地质历史时期古湖盆沉积的大量氟化物, 在弱碱性环境、高 Na^+ 、低 Ca^{2+} 状态下 F^- 不断的释出, 加之地下水流动缓慢是这些区域形成高氟水的主要原因。

(4)研究区高砷地下水主要分布在平原中部低洼地区的还原性地下水中, 内陆河、湖相为主的细粒碎屑沉积物是地下水 As 的重要来源, 地下水径流条件与铁、锰氧化物和氢氧化物还原性溶解以及 HCO_3^- 的竞争吸附是该区砷富集的主要原因。

Acknowledgements:

This study was supported by National Natural Science Foundation of China (No. 41562020).

参考文献:

- 陈盟, 吴勇, 高东东, 常鸣. 2016. 广汉市平原区浅层地下水化学演化及其控制因素[J]. 吉林大学学报: 地球科学版, 46(3): 831-843.
- 冯翠娥, 高存荣, 王俊涛, 刘文波, 宋建新, 康伟. 2015. 内蒙古河套平原浅层高氟高砷地下水分布与成因[J]. 地球学报, 36(1): 67-76.
- 冯海波, 董少刚, 史晓珑, 王克玲, 刘白薇, 李政葵, 刘晓波. 2016. 内蒙古托克托县潜水与承压水中氟化物的空间分布特征及形成机理[J]. 现代地质, 30(3): 672-679.
- 高存荣, 刘文波, 冯翠娥, 陈有鑑, 张国, 宋建新. 2014. 干旱, 半干旱地区高砷地下水形成机理研究: 以中国内蒙古河套平原为例[J]. 地学前缘, 21(4): 13-29.
- 郭华明, 郭琦, 贾永锋, 刘泽云, 姜玉肖. 2013. 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, 35(3): 83-96.
- 何薪, 马腾, 王焰新, 邓娅敏, 黄彬, 何军, 赵洁, 田春艳, 李振龙. 2010. 内蒙古河套平原高砷地下水赋存环境特征[J]. 中国地质, 37(3): 781-788.
- 洪涛, 谢运球, 喻崎雯, 赵一, 赵光帅, 杨丽超. 2016. 乌蒙山重点地区地下水水化学特征及成因分析[J]. 地球与环境, 44(1): 11-18.
- 李巧, 周金龙, 高业新, 杜明亮, 程凡, 李丰琇, 孟奇. 2015. 新疆玛纳斯河流域平原区地下水水文地球化学特征研究[J]. 现代地质, 29(2): 238-244.
- 李向全, 侯新伟, 周志超, 刘玲霞. 2009. 太原盆地地下水系统水化学特征及形成演化机制[J]. 现代地质, 23(1): 1-8.
- 刘文波, 高存荣, 刘滨, 陈有鑑. 2010. 河套平原浅层地下水水化学成分及其相关性分析[J]. 中国地质, 37(3): 816-823.
- 马恒之, 武克功, 夏亚娟, 于广军, 李艳红. 1995. 内蒙古地方性砷中毒流行病学特征[J]. 中国地方病学杂志, 14(1): 34-36.
- 石建省, 李国敏, 梁杏, 陈宗宇, 邵景力, 宋献方. 2014. 华北平原地下水演变机制与调控[J]. 地球学报, 35(5): 527-534.
- 孙一博, 王文科, 张春潮, 段磊, 王宇航, 李慧. 2013. 关中盆地浅层高氟水形成演化机制[J]. 水文地质工程地质, 40(6): 117-122.
- 田春艳, 张福存. 2010. 宁夏银北平原地下水中砷的分布特征及其富集因素[J]. 安全与环境工程, 17(2): 22-25.
- 邢丽娜, 郭华明, 魏亮, 詹燕红, 侯春堂, 李瑞敏, 王轶. 2012. 华北平原浅层含氟地下水演化特点及成因[J]. 地球科学与环境学报, 34(4): 57-67.
- 杨素珍, 郭华明, 唐小惠, 沈照理. 2008. 内蒙古河套平原地下水砷异常分布规律研究[J]. 地学前缘, 15(1): 242-249.
- 章光新, 邓伟, 何岩, RAMSIS S. 2006. 中国东北松嫩平原地下水水化学特征与演变规律[J]. 水科学进展, 17(1): 20-28.
- 张新钰, 辛宝东, 王晓红, 郭高轩, 陆海燕, 纪轶群, 沈媛媛. 2011. 我国地下水污染研究进展[J]. 地球与环境, 39(3):

415-422.

- 赵焕, 王仕琴, 孔晓乐, 杨永辉. 2016. 华北低山丘陵区潜龙河流域地下水水质特征及成因分析[J]. 水文地质工程地质, 43(2): 17-24.
- 赵玮, 何建华, 马金珠. 2015. 疏勒河流域玉门—瓜州盆地地下水化学演化特征[J]. 干旱区研究, 32(1): 56-64.
- 赵新锋, 陈建耀, 唐常源, 曾松青, 鲁垠涛. 2007. 珠江三角洲小流域地下水化学特征及演化规律[J]. 生态环境, 16(6): 1620-1626.
- 左智峰, 赵俊兴, 陈洪德, 申晓莉. 2009. 河套盆地呼和坳陷浅层生物气气源条件分析[J]. 地质与勘探, 29(3): 1-4.

References:

- APPELO C A J, POSTMA D. 2004. Geochemistry, groundwater and pollution, Second Edition[M]. Leiden: A.A. Balkema Publishers.
- BOUZOURRA H, BOUHLILA R, ELANGO L, SLAMA F, OUSLATI N. 2015. Characterization of Mechanisms and Processes of Groundwater Salinization in Irrigated Coastal Area Using Statistics, GIS, and Hydrogeochemical Investigations[J]. Environmental Science and Pollution Research, 22(4): 2643-2660.
- BRINDHA K, ELANGO L. 2015. Cross Comparison of Five Popular Groundwater Pollution Vulnerability Index Approaches[J]. Journal of Hydrology, 524: 597-613.
- CHEN Meng, WU Yong, GAO Dong-dong, CHANG Ming. 2016. Shallow Groundwater Hydrogeochemical Evolution Process and Controlling Factors in Plain Zone of Guanghan City[J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 46(3): 831-843(in Chinese with English abstract).
- DONG Shao-gang, LIU Bai-wei, SHI Xiao-long, ZHANG Wei, LI Zheng-kui. 2015. The Spatial Distribution and Hydrogeological Controls of Fluoride in the Confined and Unconfined Groundwater of Tuoketuo County, Hohhot, Inner Mongolia, China[J]. Environmental Earth Sciences, 74(1): 325-335.
- FENG Cui-e, GAO Cun-rong, WANG Jun-tao, LIU Wen-bo, SONG Jian-xin, KANG Wei. 2015. Distribution and Causes of High-iron and High-fluoride Shallow Groundwater in the Hetao Plain of Inner Mongolia[J]. Acta Geoscientica Sinica, 36(1): 67-76(in Chinese with English abstract).
- FENG Hai-bo, DONG Shao-gang, SHI Xiao-long, WANG Ke-ling, LIU Bai-wei, LI Zheng-kui, LIU Xiao-bo. 2016. The Spatial Distribution and Its Formed Mechanism of Fluoride in the Unconfined and Confined Groundwater of Tuoketuo County, Inner Mongolia[J]. Geoscience, 30(3): 672-679(in Chinese with English abstract).
- GAO Cun-rong, LIU Wen-bo, FENG Gui-e, CHEN You-jian, ZHANG Guo, SONG Jian-xin. 2014. Research on the Formation Mechanism of High Arsenic Groundwater in Arid and Semi-arid Regions: A Case Study of Hetao Plain in Inner Mongolia, China[J]. Earth Science Frontiers, 21(4): 13-29(in Chinese with English abstract).
- GIBBS A J, MCINTYRE G A. 1970. The Diagram, a Method for

- Comparing Sequences[J]. *European Journal of Biochemistry*, 16(1): 1-11.
- GUO Hua-ming, GUO Qi, JIA Yong-feng, LIU Ze-yun, JIANG Yu-xiao. 2013. Chemical Characteristics and Geochemical Processes of High Arsenic Groundwater in Different Regions of China[J]. *Journal of Earth Sciences and Environment*, 35(3): 83-96(in Chinese with English abstract).
- HE Xin, MA Teng, WANG Yan-xin, DENG Ya-min, HUANG Bin, HE Jun, ZHAO Jie, TIAN Chun-yan, LI Zhen-long. 2010. Geochemical Characteristics of the As-bearing Aquifer in the Hetao plain, Inner Mongolia[J]. *Geology in China*, 37(3): 781-788(in Chinese with English abstract).
- HONG Tao, XIE Yun-qiu, YU Qi-wen, ZHAO Guang-shuai, YANG Li-chao. 2016. Hydrochemical Characteristics Study and Genetic Analysis of Groundwater in a Key Region of the Wumeng Mountain, Southwestern China[J]. *Earth and Environment*, 44(1): 11-18(in Chinese with English abstract).
- HU Shan, LUO Ting, JING Chuan-yong. 2013. Principal Component Analysis of Fluoride Geochemistry of Groundwater in Shanxi and Inner Mongolia, China[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 135: 124-129.
- LI Qiao, ZHOU Jin-long, GAO Ye-xin, DU Ming-liang, CHENG Fan, LI Feng-xiu, MENG Qi. 2015. Groundwater Hydro-geochemistry in Plain of Manasi River Basin, Xinjiang[J]. *Geoscience*, 29(2): 238-244(in Chinese with English abstract).
- LI Xiang-quan, HOU Xin-wei, ZHOU Zhi-chao, LIU Ling-xia. 2009. Hydrogeochemical Characteristics and Formation Evolutional Mechanism of the Groundwater Systems in the Taiyuan Basin[J]. *Geoscience*, 23(1): 1-8(in Chinese with English abstract).
- LIU Wen-bo, GAO Cun-rong, LIU Bin, CHEN You-jian. 2010. Hydro-chemical Constituents and Correlation Analysis of Shallow Groundwater in the Hetao Plain[J]. *Geology in China*, 37(3): 816-823(in Chinese with English abstract).
- MA Heng-zhi, WU Ke-gong, XIA Ya-juan, YU Guang-jun, LI Yan-hong. 1995. Epidemiological Characteristics of Endemic Arsenic Poisoning in Inner Mongolia[J]. *Chinese Journal of Endemiology*, 14(1): 34-36(in Chinese).
- MORALES I, VILLANUEVA-ESTRADA R E, RODRIGUEZ R, ARMIENTA M A. 2015. Geological, Hydrogeological, and Geothermal Factors Associated to the Origin of Arsenic, Fluoride, and Groundwater Temperature in a Volcanic Environment "El Bajío Guanajuatense", Mexico[J]. *Environmental Earth Sciences*, 74(6): 5403-5415.
- SHI Jian-sheng, LI Guo-min, LIANG Xing, CHEN Zong-yu, SHAO Jing-li, SONG Xian-fang. 2014. Evolution Mechanism and Control of Groundwater in the North China Plain[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 35(5): 527-534(in Chinese with English abstract).
- SMEDLEY P L, ZHANG M, ZHANG G, LUO Z. 2003. Mobilisation of Arsenic and Other Trace Elements in Fluviolacustrine Aquifers of the Huhhot Basin, Inner Mongolia[J]. *Applied Geochemistry*, 18(9): 1453-1477.
- SU Chun-li, WANG Yan-xin, XIE Xian-jun, LI Jun-xia. 2013. Aqueous Geochemistry of High-fluoride Groundwater in Datong Basin, Northern China[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 135: 79-92.
- SUN Yi-bo, WANG Wen-ke, ZHANG Chun-chao, DUAN Lei, WANG Yu-hang, LI Hui. 2013. Evolution Mechanism of Shallow High Fluoride Groundwater in the Guanzhong Basin[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 40(6): 117-122(in Chinese with English abstract).
- TIAN Chun-yan, ZHANG Fu-cun. 2010. Distribution and Enrichment of As in Groundwater in Northern Yinbei Plain[J]. *Safety and Environmental Engineering*, 17(2): 22-25(in Chinese with English abstract).
- XING Li-na, GUO Hua-ming, WEI Liang, ZHAN Yan-hong, HOU Chun-tang, LI Rui-min, WANG Yi. 2012. Evolution Feature and Genesis of Fluoride Groundwater in Shallow Aquifer from North China Plain[J]. *Journal of Earth Sciences and Environment*, 34(4): 57-67(in Chinese with English abstract).
- YANG Su-zhen, GUO Hua-ming, TANG Xiao-hui, SHEN Zhao-li. 2008. Distribution of Abnormal Groundwater Arsenic in Hetao Plain, Inner Mongolia[J]. *Earth Science Frontiers*, 15(1): 242-249(in Chinese with English abstract).
- ZHANG Guang-xin, DENG Wei, HE Yan, SALAMA R. 2006. Hydrochemical Characteristics and Evolution Laws of Groundwater in Songnen Plain, Northeast China[J]. *Advances in Water Science*, 17(1): 20-28(in Chinese with English abstract).
- ZHANG Xin-yu, XIN Bao-dong, WANG Xiao-hong, GUO Gao-xuan. 2011. Progress in Research on Groundwater Pollution in Our Country[J]. *Earth and Environment*, 39(3): 415-422(in Chinese with English abstract).
- ZHAO Huan, WANG Shi-qin, KONG Xiao-le, YANG Yong-hui. 2016. A Study of the Water Quality Characteristics and Factors in the Zhulong River Basin in the Hilly Region of North China[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 43(2): 17-24(in Chinese with English abstract).
- ZHAO Wei, HE Jian-hua, MA Jin-zhu. 2015. Geochemical Evolution of Groundwater in the Yumen - Guazhou Region of Shule River Basin[J]. *Arid Zone Research*, 32(1): 56-64(in Chinese with English abstract).
- ZHAO Xin-feng, CHEN Jian-yao, TANG Chang-yuan, ZENG Song-qing, LU Yin-tao. 2007. Hydrochemical Characteristics and Evolution of Groundwater in a Small Catchment of Pearl River Delta[J]. *Ecology and Environment*, 16(6): 1620-1626(in Chinese with English abstract).
- ZUO Zhi-feng, ZHAO Jun-xing, CHEN Hong-de, SHEN Xiao-li. 2009. An Analysis on Source Conditions of Shallow Biogas Reservoirs in Huhe Depression, Hetao basin[J]. *Geology and Exploration*, 29(3): 1-4(in Chinese with English abstract).