万方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社

2020
Vol.41 No.11
第41卷 第11期

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第41卷 第11期
2020年11月15日

目 次

Eco-Environmental Knowledge Web
环 境 科 学
Environmental Science
第41卷第11期 2020年11月
Vol.41, No.11 Nov., 2020

雷州半岛岭北地区地下水水文地球化学特征

张宏鑫[1], 吴亚[1], 罗炜宇[2], 陈雯[1], 刘怀庆[1]
(1. 中国地质调查局武汉地质调查中心, 武汉 430205; 2. 广东省地质局第四地质大队, 湛江 524049)

摘要: 地下水是雷州半岛重要的供水水源. 本研究在雷州半岛岭北地区开展了水化学和氢氧稳定同位素调查,报道了区域地下水水化学特征; 基于水化学及同位素地球化学理论和方法揭示了控制水质的主要水文地球化学过程. 结果表明,地下水pH、总硬度、TDS以及 K^+、Cl^-、SO_4^- 质量浓度较低; H_2SiO_3 和 NO_3^- 质量浓度较高. 孔洞裂隙水水化学类型以 Mg-Ca-HCO_3 和 Mg-Ca-HCO_3-Cl 型为主,Cl^- 沿径流方向增加明显; 浅层孔隙水以 Ca-Cl、Na-Ca-HCO_3-Cl 和 Na-Ca-Mg-HCO_3-Cl 型为主; 中深层孔隙水以 Mg-Ca-HCO_3、Na-Ca-Mg-HCO_3 和 K-Na-HCO_3-SO_4 型为主,K^+、Na^+、Cl^- 和 SO_4^- 沿径流方向有所增加. 地下水受大气降水补给,Cl^- 和 Na^+ 起源于海洋性大气降水,Mg^+、Ca^{2+} 和 HCO_3^- 源自硅酸盐矿物水解,NO_3^- 主要来自化学肥料; 浅层孔隙水、裂隙孔洞水受蒸发浓缩作用影响,中深层孔隙水受阳离子交换作用影响. 计入硝酸盐后, 50.85% 的 NO_3 型水指示着地下水具有污染趋势. 本研究结果为可持续开发利用区域地下水提供了依据.

关键词: 水化学; 氢氧同位素; 水文地球化学过程; 地下水; 雷州半岛
中图分类号: X523 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2020)11-4924-12 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.202002187

Hydrogeochemical Investigations of Groundwater in the Lingbei Area, Leizhou Peninsula

ZHANG Hong-xin[1], WU Ya[1], LUO Wei-yu[2], CHEN Wen[1], LIU Huai-qing[1]
(1. Wuhan Center of China Geological Survey, Wuhan 430205, China; 2. NO. 4 Geological Party, Guangdong Geological Bureau, Zhanjiang 524049, China)

Abstract: Groundwater is an important source of water supply in the Leizhou Peninsula. In August 2018, five surface water samples, 18 shallow pore water samples, 14 middle-deep pore water samples, and 27 pore fissure water samples were collected in the Lingbei area, the northern part of the Leizhou Peninsula. Major ion concentrations, as well as H, O isotope composition (of $\delta^{18}O$ and δ^2H) were analyzed. The results show that groundwater pH values, total hardness, concentrations of K^+, TDS, Cl^-, and SO_4^{2-} are low, while $H_2SiO_{3(aq)}$ and NO_3^- concentrations are relatively high. For pores and fissures water, hydrochemical types are mainly Mg-Ca-HCO_3, Mg-Ca-HCO_3-Cl, and Cl^- loadings are significantly increased along the flow path. Ca-Cl, Na-Ca-HCO_3-Cl, and Na-Ca-Mg-HCO_3-Cl types predominate in shallow pore water. For middle-deep pore water, the types are primarily Mg-Ca-HCO_3, Na-Ca-Mg-HCO_3, K-Na-HCO_3-SO_4, and concentrations of K^+, Na^+, Cl^-, and SO_4^{2-} are modestly increased along the flow path. We find that the groundwater is of meteoric origin, groundwater Cl^- and Na^+ originate from marine atmospheric precipitation, Mg^+, Ca^{2+}, and HCO_3^- are mainly derived from silicate weathering, and NO_3^- principally arises from chemical fertilizer. Shallow pore water and fissure pore water are affected by evaporation concentration, whereas cation exchange is important for middle-deep pore water. The milligram equivalent ratio of nitrate in groundwater reaches 28.3%. After taking into account the nitrate, 50.85% of the sampling water is NO_3 type, and displays a pollution trend. Our results contribute to the sustainable utilization of groundwater in the study area and other similar areas.

Key words: hydrochemistry; H and O isotopes; hydrogeochemical processes; groundwater; Leizhou Peninsula

地下水中的离子起源于大气降水[1]、岩石风化水解[1,2]、海水混合[3]和人类活动输入[2,4,5],其水化学特征是循环过程中与周围环境长期作用的结果[1],记录了地下水的补给、运移和循环等信息[6],具有分层分带效应[7]. 水化学、同位素理论和方法被广泛应用于地下水水质的研究[8~11]. 物质的量守恒和电荷守恒是水化学研究的理论基础,差异性的水文地球化学过程使地下水具有不同的离子组成和水化学特征. 通过水化学统计、图解法和离子比例系数法等分析水化学和同位素组成[12,13],可以划分水化学类型[14,15],判断其形成的控制机制[16~18],识别离子来源[19,20]、进程[21]和主要影响因素[22,23],揭示水体起源及相互转化关系[24],进而重塑水文地质历史[25].

雷州半岛位于中国大陆南端,三面环海,地表水资源相对贫乏,地下水资源丰富. 地下水是工农业生产和居民生活的主要供水水源[26]. 由于长期大量开采地下水,使局部出现地下水超采问题,并引发地下水水质污染、地面沉降和海水入侵等环境地质与生态问题[27,28]. 目前,雷州半岛地区对地表和地下水

收稿日期: 2020-02-26; **修订日期**: 2020-05-19
基金项目: 地质调查项目(DD20189502, DD20160258); 国家自然科学基金项目(41702258)
作者简介: 张宏鑫(1982~),男,工程师,主要研究方向为区域水工环地质调查,E-mail: whzhongxin@qq.com

的研究较少，且主要集中在水资源量和海水入侵及防控方面[29,30]，缺乏对水质形成机制的深入分析. 本文选取雷州半岛岭北地区为研究区，调查地表水、地下水主要离子水化学及氢、氧同位素特征，系统运用水化学和同位素的理论与方法，揭示了区内地下水质量形成的水文地球化学过程，以期为地下水资源合理和持续的开发利用提供理论依据.

1　研究区概况

研究区位于雷州半岛西北部广东省湛江市遂溪县境内，地理坐标为东经 109°45′～110°00′，北纬 21°10′～21°40′，面积约 470 km^2. 本区属亚热带季风气候，年均气温 23.5℃，多年平均降雨量1 450 mm，5～9 月为雨季，占全年降雨量的 79%，年均蒸发量为1 691 mm. 区内水系发育，主要河流为杨柑河及其支流，各支流汇入杨柑、乐民河后注入北部湾，雷州青年运河干渠横穿全区. 新近系至第四系弱固结岩及松散沉积物广泛分布，自下而上依次为新近系下洋组（Nx）、下更新统湛江组（Qz）、中更新统北海组（Qb）、上更新统徐闻组（Qxw）和全新统曲界组（Qq），出露最广的为上更新统湖光岩组（Qh）玄武岩和玄武质角砾岩.

研究区含水系统包括松散岩类孔隙含水系统和玄武岩孔洞裂隙含水系统，按含水层的埋藏条件，孔隙水又可分为浅层（30 m 以浅）和中深层（大于 30 m）孔隙水. 中深层孔隙水主要受浅层孔隙水和孔洞裂隙水的越流补给及少量侧向补给；浅层孔隙水和孔洞裂隙水主要受大气降水、地表水和灌溉水的入渗补给. 孔洞裂隙水含水介质矿物组成主要为长石，含少量蒙脱石、绿泥石、云母和方解石[27]；孔隙水主要为石英、伊利石和高岭石（临区）[31]. 孔洞裂隙水和中深层孔隙水是岭北地区主要的集中供水水源.

2　材料与方法

2.1　样品采集

2018 年 8 月，在研究区采集地表水样品 5 组，浅层孔隙水样品 18 组，中深层孔隙水样品 14 组，孔洞裂隙水样品 27 组（图 1）. 地下水样品采自民井、集中供水井及钻孔；地表水样品采自区内主要河流、水库. 采集地下水样品时，先以低流速潜水泵抽取约 10 min，待氧化还原电位（ORP）、pH、溶解氧（DO）、总溶解固体（TDS）和温度等现场指标达到稳定后采集地下水样品；地表水样品采用定深取样器在靠近河流、水库中间位置水深约 1/3 处采集，测试现场指标. 聚乙烯瓶用水样润洗 3 次后采取样品，样品经 0.45 μm 水系滤膜过滤后分别装入 1.5 L、500 mL 和 50 mL 聚乙烯瓶，不留顶空. 1.5 L 样品主要用于阴离子分析，500 mL 样品加入优级纯硝酸酸化至 pH＜2，主要用于阳离子测定，50 mL 样品用于 δ^2H 和 $\delta^{18}O$ 测定. 样品用封口膜密封后存放于 4℃ 冰箱，并在两周内进行实验室分析.

2.2　样品测试

K^+、Na^+、Ca^{2+}、Mg^{2+} 和总铁采用电感耦合等离子体发射光谱法测试，仪器为美国热电公司 iCAP 6300 型. F^-、Cl^- 和 SO_4^{2-} 采用离子色谱法测试，仪器为美国热电公司 ICS-5000 型. 碱度（HCO_3^- 和 CO_3^{2-}）采用滴定法测定. NO_3^-、NO_2^-、NH_4^+ 和偏硅酸采用分光光度法测定，仪器为普析 TU-1810 紫外可见分光光度计. H、O 同位素采用美国赛默飞世尔 MAT 253 同位素质谱仪测定，其同位素比值以相对于国际标准水样（VSMOW）报出. 测试工作由国土资源部中南矿产资源监督检测中心和中国地质科学院岩溶地质研究所完成.

3　结果与讨论

3.1　水化学

3.1.1　水化学组分特征

水化学组分统计结果见表 1 和图 2，pH 为变异系数最小者，其空间变化最小. 地表水和中深层孔隙水以中性为主；浅层孔隙水和孔洞裂隙水以偏酸性为主. 地下水总硬度、TDS、K^+、SO_4^{2-} 和 Cl^- 质量浓度较低，NO_3^-、H_2SiO_3 质量浓度较高. 总硬度 5.40～355.00 $mg\cdot L^{-1}$，属极软水至软水. K^+ 普遍低于 20 $mg\cdot L^{-1}$，仅 M1074 和 M1108 明显高于其它样品. TDS 具有明显的差异性（图 2），丰富的易溶矿物组分使孔洞裂隙水 TDS 明显高于其它类型水体，受差异化的人类活动影响浅层孔隙水空间变化最大，中深层孔隙水和地表水 TDS 值接近. NO_3^-、SO_4^{2-} 和 Cl^- 质量浓度均呈现随深度增加而减小的趋势［图 3（a）～3（c）］，SO_4^{2-} 和 Cl^- 最大值均表现为异常值，与 TDS、K^+ 和 NO_3^- 具有较好的相关性，Cl^-、K^+、TDS 和 NO_3^- 最大值均出现在孔洞裂隙水点 M1108；SO_4^{2-} 最大值出现在浅层孔隙水点 M1074，该点处 TDS、K^+ 和 Cl^- 亦明显高于同类型地下水. DO 值较高，地表水和地下水均值分别达到 8.70 和 5.98 $mg\cdot L^{-1}$. 地下水 H_2SiO_3 质量浓度 5.76～99.40 $mg\cdot L^{-1}$，均值 39.25 $mg\cdot L^{-1}$，达到我国偏硅酸型矿泉水 25 $mg\cdot L^{-1}$ 的标准，中深层孔隙水和孔洞裂隙水均有超过 85% 的样点达到矿泉水标准［图 3（d）］，偏硅酸型矿泉水广泛分布，加之水量丰富，具

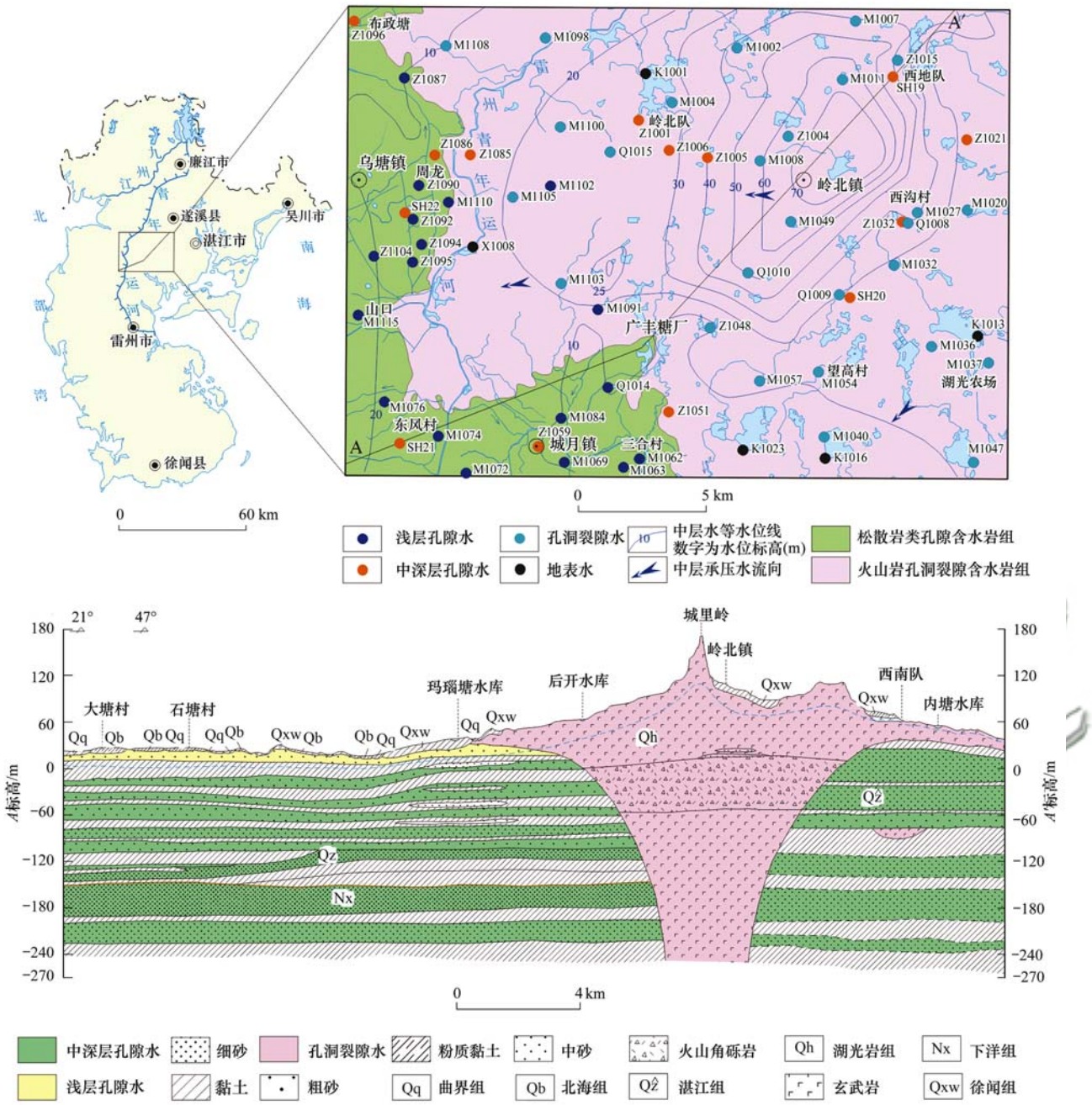


图 1 研究区采样点分布及水文地质剖面示意

Fig. 1 Distribution map of sampling and hydrogeological profile for the study area

有较大的开发潜力.

3.1.2 硝酸盐的统计特点

研究区地下水 NO_3^- 质量浓度为未检出至 263.00 mg·L^{-1},仅 1 件样品低于检出限,表明硝酸盐在地下水中普遍存在. NO_3^- 平均质量浓度为 50.81 mg·L^{-1}(表 1),未达到地下水水质标准Ⅲ类水 20 mg·L^{-1} (以 N 计),即 88.58 mg·L^{-1}(以 NO_3^- 计)的标准,但超过了饮用天然矿泉水水质标准规定的 45 mg·L^{-1}(以 NO_3^- 计),总体偏高,影响天然矿泉水开发利用潜力. 浅层孔隙水和孔洞裂隙水尤为明显,平均值分别为 52.40 和 68.71 mg·L^{-1},大于 45 mg·L^{-1}的样品均超过 50%. 共计 11 个样品超过地下水Ⅲ类水质量标准,亦主要分布在浅层孔隙水和孔洞裂隙水. NH_4^+ 和 NO_2^- 的质量浓度普遍较低,但孔洞裂隙水样品 M1108 的 NH_4^+ 和 NO_2^- 质量浓度分别达 42.20 mg·L^{-1}和 26.80 mg·L^{-1},表明亦存在零星的点状污染.

3.1.3 水化学类型

地表水阳离子毫克当量浓度顺序 $Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^+ > K^+$,以 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 为主,阴离子 $HCO_3^- > Cl^- > SO_4^{2-} > NO_3^-$,以 HCO_3^- 为主; 中深层孔隙水和孔洞裂隙水阳离子顺序相同、占比相当,均为 $Mg^{2+} > Ca^{2+} > Na^+ > K^+$,以 Mg^{2+}、Ca^{2+} 为主,阴离子顺序分别为 $HCO_3^- > Cl^- > SO_4^{2-} > NO_3^-$ 和 HCO_3^-

表 1　地表水和地下水水化学指标统计[1)]

Table 1　Statistics of major ions in water

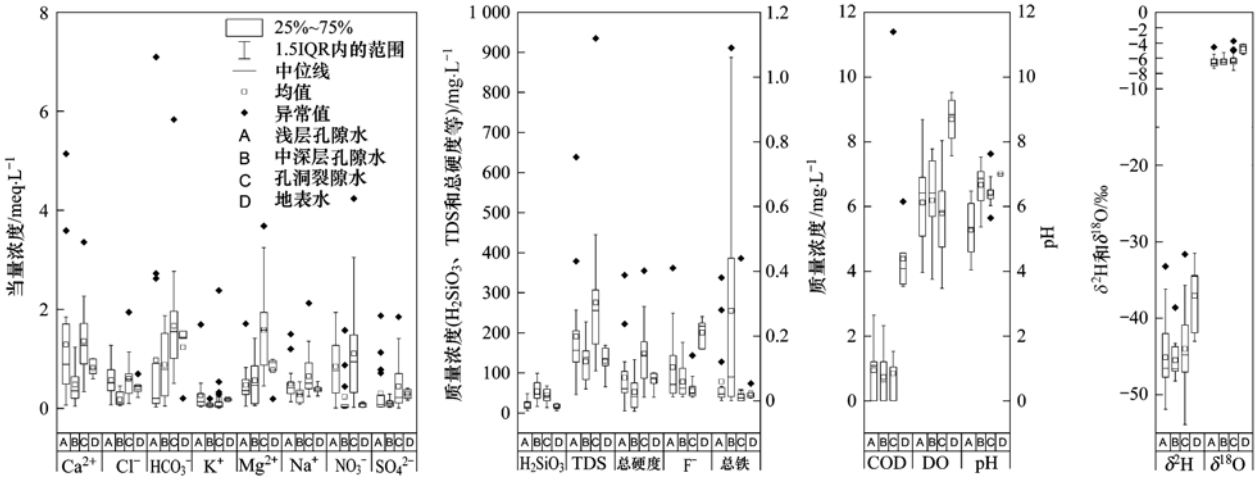
类型	项目	pH	DO	TDS	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}
浅层孔隙水	最小值(*M*)	3.90	3.96	45.6	0.93	3.02	1.26	0.54	2.41	1.28
	最大值(*X*)	6.81	8.69	639.0	66.20	34.50	103.00	20.80	45.00	89.70
	平均值(*E*)	5.26	6.12	190.5	10.28	11.43	25.86	5.72	20.20	14.66
	标准偏差	0.93	1.22	135.57	15.03	8.05	25.66	4.55	12.17	24.21
	变异系数	0.18	0.20	0.71	1.46	0.70	0.99	0.80	0.60	1.65
中深层孔隙水	最小值(*M*)	5.29	3.75	60.2	0.85	1.90	0.90	0.65	2.14	0.86
	最大值(*X*)	7.53	7.78	228.0	7.78	12.30	24.70	17.20	16.10	13.80
	平均值(*E*)	6.69	6.19	128.8	3.06	6.35	9.65	6.86	6.24	5.29
	标准偏差	0.68	1.38	52.85	2.30	3.18	7.76	5.74	5.21	3.85
	变异系数	0.10	0.22	0.41	0.75	0.50	0.80	0.84	0.83	0.73
孔洞裂隙水	最小值(*M*)	5.59	3.47	105.0	0.32	5.53	6.74	5.50	3.43	0.35
	最大值(*X*)	7.00	8.04	935.0	93.00	48.80	67.30	44.80	68.80	88.80
	平均值(*E*)	6.40	5.80	275.7	7.12	14.89	27.11	19.21	21.12	21.10
	标准偏差	0.35	1.17	161.05	17.80	9.50	13.26	9.86	13.59	22.10
	变异系数	0.05	0.20	0.58	2.50	0.64	0.49	0.51	0.64	1.05
地表水	最小值(*M*)	7.00	7.57	65.4	5.90	5.73	11.90	2.35	7.74	7.94
	最大值(*X*)	7.00	9.53	169.0	8.01	12.40	20.10	12.00	24.60	19.40
	平均值(*E*)	7.00	8.70	129.7	7.02	8.85	16.44	9.30	15.35	13.90
	标准偏差	0.00	0.83	41.47	1.02	2.46	3.59	4.03	6.24	5.06
	变异系数	0.00	0.10	0.32	0.15	0.28	0.22	0.43	0.41	0.36

类型	项目	HCO_3^-	NO_3^-	H_2SiO_3	总硬度	δ^2H	$\delta^{18}O$	NO_2^-	NH_4^+	总铁
浅层孔隙水	最小值(*M*)	1.53	0.70	5.76	5.40	−51.90	−7.31	—	—	—
	最大值(*X*)	433.00	120.00	48.40	344.00	−33.20	−4.55	0.82	0.05	0.38
	平均值(*E*)	59.39	52.40	19.94	88.45	−45.10	−6.50	0.05	0.00	0.06
	标准偏差	105.69	37.61	11.83	80.53	4.72	0.69	0.19	0.01	0.10
	变异系数	1.78	0.72	0.59	0.91	0.10	0.11	3.80	4.13	1.75
中深层孔隙水	最小值(*M*)	3.07	—	16.10	4.96	−48.20	−6.86	—	—	—
	最大值(*X*)	114.00	97.60	99.40	133.00	−38.60	−5.25	0.14	0.17	1.09
	平均值(*E*)	53.55	14.27	53.91	52.65	−45.46	−6.42	0.02	0.03	0.30
	标准偏差	38.14	28.31	24.73	42.99	2.90	0.50	0.04	0.05	0.39
	变异系数	0.71	1.98	0.46	0.82	0.06	0.08	2.00	1.87	1.31
孔洞裂隙水	最小值(*M*)	30.70	1.44	13.30	39.80	−53.90	−7.60	—	—	—
	最大值(*X*)	356.00	263.00	67.70	355.00	−31.60	−3.75	26.80	42.20	0.44
	平均值(*E*)	101.72	68.71	44.53	147.67	−43.99	−6.29	1.02	1.76	0.03
	标准偏差	61.79	58.84	15.42	72.23	5.17	0.82	5.15	8.61	0.08
	变异系数	0.61	0.86	0.35	0.49	0.12	0.13	5.05	4.90	3.12
地表水	最小值(*M*)	12.30	1.13	5.62	39.50	−43.00	−5.52	—	—	0.01
	最大值(*X*)	95.10	8.23	23.30	99.80	−31.50	−4.14	0.46	0.21	0.05
	平均值(*E*)	75.16	4.58	15.98	79.88	−37.06	−4.74	0.10	0.06	0.02
	标准偏差	35.40	3.15	7.31	24.91	5.08	0.65	0.20	0.09	0.02
	变异系数	0.47	0.69	0.46	0.31	0.14	0.14	2.00	1.51	0.83

1) pH 和变异系数无纲量，δ^2H 和 $\delta^{18}O$ 单位(以 VSMOW 计)为‰，其余单位均为$mg \cdot L^{-1}$，“—”表示未检出

$> NO_3^- > Cl^- > SO_4^{2-}$，中深层孔隙水以 HCO_3^- 为主，占比 62.96%，孔洞裂隙水以 HCO_3^- 和 NO_3^- 为主，占比分别为 43.75% 和 29.08%；浅层孔隙水阳离子顺序 $Ca^{2+} > Na^+ > Mg^{2+} > K^+$，以 Ca^{2+} 为主，占比 51.18%，阴离子顺序与孔洞裂隙水相同，HCO_3^- 占比进一步降低，Cl^- 明显增加，HCO_3^-、NO_3^- 和 Cl^- 均大于 30%. 除中深层孔隙水外，地下水硝酸盐占比普遍较高，在浅层孔隙水中尤为突出.

水化学类型如图 4 和图 5 所示，不计入 NO_3^- 时，地表水水化学类型以 Ca-Mg-HCO_3 型为主，青年运河干渠 Cl^- 和 SO_4^- 浓度明显高于其它地表水，水化学类型为 Ca-HCO_3-Cl-SO_4；孔洞裂隙水以 Mg-Ca-HCO_3 和 Mg-Ca-HCO_3-Cl 型为主，分别占 44.44% 和 22.22%，沿径流方向 Cl^- 明显增加，水化学类型由 Mg-Ca-HCO_3 型转变为 Mg-Ca-HCO_3-Cl 型；浅层孔隙水总体上以 Ca-Cl 型为主，占 38.89%，其次为 Na-Ca-HCO_3-Cl 和 Na-Ca-Mg-HCO_3-Cl 型，均占 11.11%，Cl^- 明显高于其它类型



图内 COD 表示高锰酸盐指数

图 2 研究区地表水、地下水水化学参数箱型图

Fig. 2 Box-plot of surface water and groundwater chemical parameters for the study area

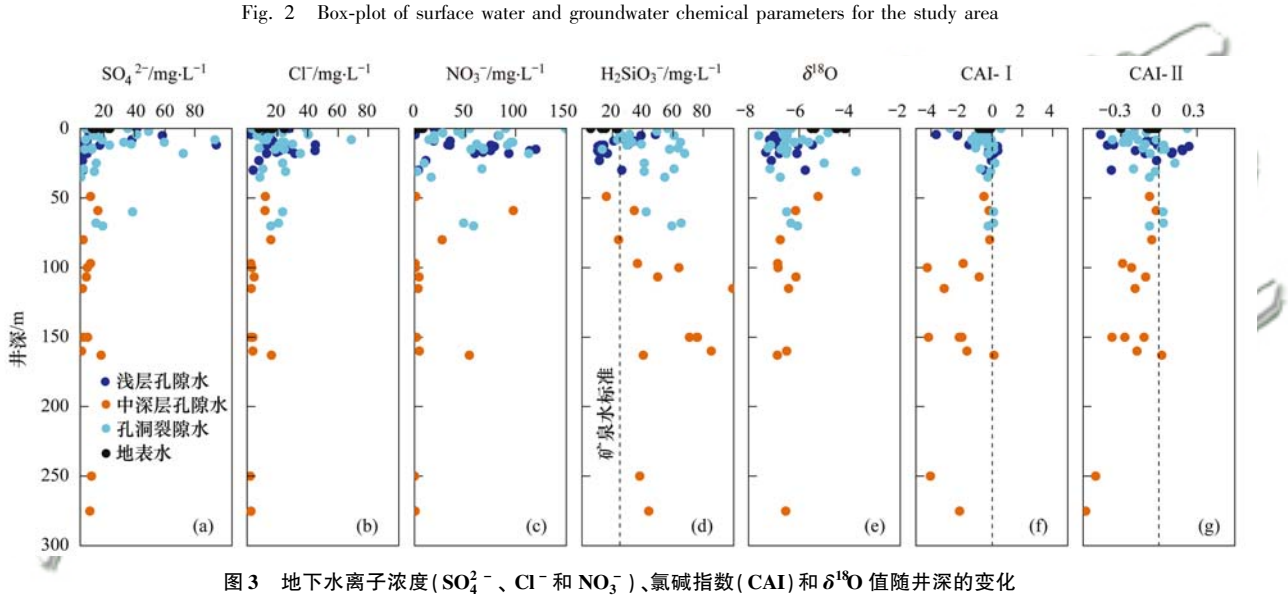


图 3 地下水离子浓度(SO_4^{2-}、Cl^- 和 NO_3^-)、氯碱指数(CAI)和 $\delta^{18}O$ 值随井深的变化

Fig. 3 Variations in ion concentrations (SO_4^{2-}, Cl^-, and NO_3^-), chloro-alkaline indices (CAI), and $\delta^{18}O$ values according to the well depth of groundwater

地下水；中深层孔隙水以 Mg-Ca-HCO_3 为主，占 42.86%，其次为 Na-Ca-Mg-HCO_3 和 K-Na-HCO_3-SO_4 型，均占 14.29%，沿径流方向 K^+、Na^+ 和 Cl^-、SO_4^- 均有所增加，水化学类型由 Mg-Ca-HCO_3 型过渡到 K-Na-HCO_3-SO_4 型，显示出由内陆向沿海过渡的特点. 同时，相较于孔隙水，孔洞裂隙水水化学类型的分布更为集中，44.44% 的水样为 Mg-Ca-HCO_3 型，其含水介质为玄武岩、玄武质角砾岩，富含长石等硅酸盐矿物，初步判断硅酸盐矿物的风化水解主导了孔洞裂隙水水化学类型成因.

地下水阴离子顺序为 $HCO_3^- > NO_3^- > Cl^- > SO_4^{2-}$，$NO_3^-$ 当量比达 28.30%，浅层孔隙水和孔洞裂隙水均在 30% 左右. 在计入 NO_3^- 后，50.85% 地下水样品为 NO_3 型水，污染趋势十分明显[4].

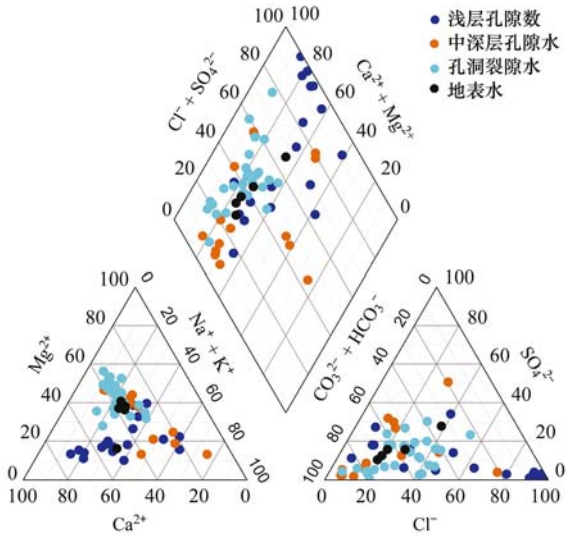


图 4 地表水和地下水 Piper 三线图

Fig. 4 Piper diagram of the surface water and groundwater

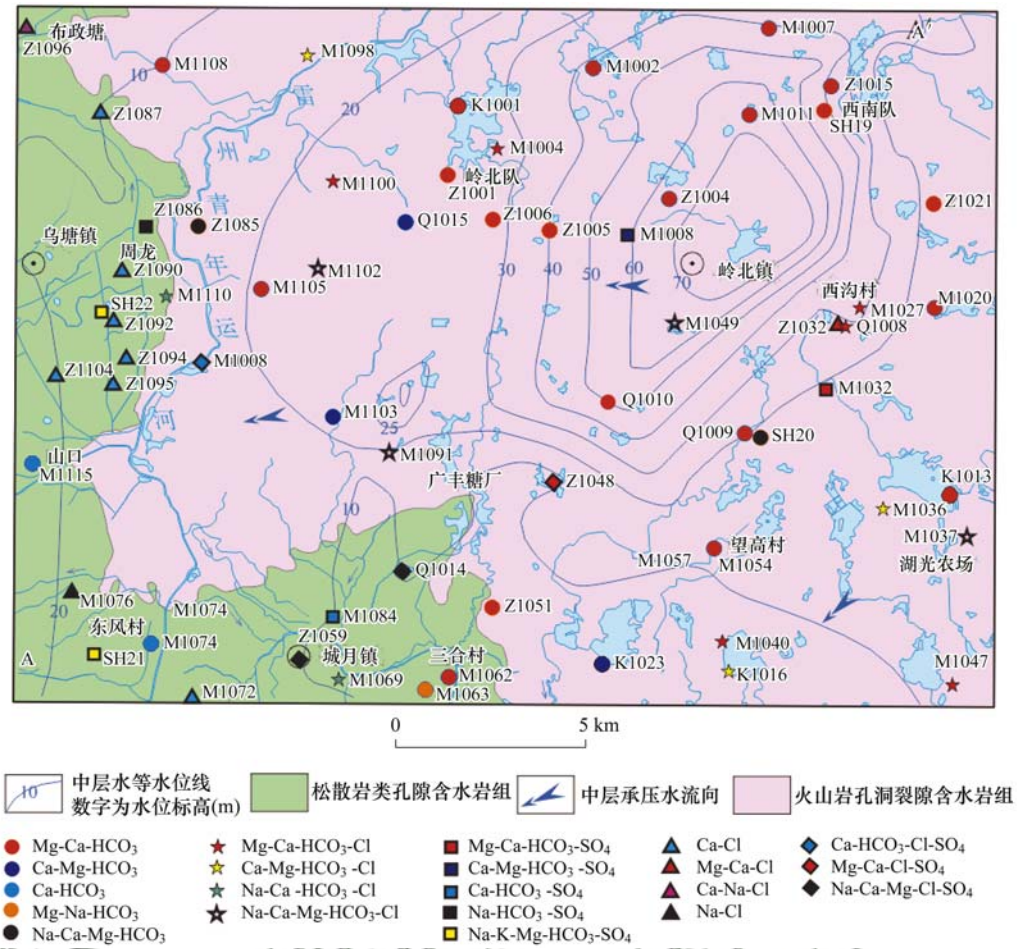


图 5　岭北地区地表水和地下水水化学类型分布

Fig. 5　Spatial distribution of the hydrochemical types of groundwater and surface water in the Lingbei area

3.2　氢氧稳定同位素组成

δ^2H 和 $\delta^{18}O$ 同位素是理想的示踪剂，能提供有用的水资源来源信息[32,33]. 因缺少当地大气降水数据，根据 GNIP 海口站降雨 δ^2H 和 $\delta^{18}O$ 同位素数据绘制当地降水线（LMWL，海口），斜率为 7.05. 在图 6(a) 上可以看出，研究区地下水样品的氢氧稳定同位素值近似地构成一条混合线，绝大多数样品位于 LMWL 右侧，回归线斜率略小于当地降水线，表明地下水主要受大气降水补给. 地表水样点分布在当地大气降水线的右侧中、上部，回归线平行于降水线，地表水和地下水氢氧同位素值明显偏离当地降水线，推测重同位素的富集主要受当地夏季高温强烈的蒸发作用控制. 各类型地下水氢氧稳定同位素值分布大部分较为重合，主要集中在 LMWL 右下侧，近似沿平行于 LMWL 分布，但深层孔隙水较浅层孔隙水和孔洞裂隙水分布更为集中，表明中深层孔隙水与浅层孔隙水和孔洞裂隙水具有密切的水力联系.

从 $\delta^{18}O$ 与水位埋深之间的关系［图 6(b)］可以看出 3 组不同的特征：第 1 组 $\delta^{18}O$ 以中深层孔隙水为主，表现为 $\delta^{18}O$ 亏损，且随埋深显著增加而变化不大，反映了埋深大于 8 m 时，蒸发作用的影响较小；第 2 组 $\delta^{18}O$ 随埋深增加而快速趋于贫乏，说明埋深小于 8 m 时，蒸发作用对部分地下水同位素富集有强烈的影响，且随水位埋深增加影响变小；第 3 组与第 2 组类似，但随埋深变化幅度较第 2 组小. 第 2 组和第 3 组差别主要受包气带的岩性或厚度控制.

3.3　水文地球化学过程

3.3.1　海洋性大气降水

Na^+ 与 Cl^- 当量比是可以表征水中 Na^+ 离子富集程度的一个水文地质参数，称为成因系数[34,35]. 天然海水和大气降水中当量比约为 0.86[36]. 在图 7(a) 中，大气降水数据来自我国同一气候区的南海海域和永兴岛[37,38]，回归线斜率为 1.08，这表明研究区大气降水 Na^+/Cl^- 当量比略高于 0.86，约为 0.93. 地表水 Na^+ 和 Cl^- 当量比在回归线附近波动，比值 0.78 ~ 1.14，平均值 0.93，与大气降水相当，表明 Cl^- 和 Na^+ 主要起源于大气降水；地下水样品偏离回归线，中深层孔隙水比值 0.73 ~ 4.89，均值 2.14，孔洞裂隙水 0.77 ~ 6.47，均值 1.48，均主要分布在回归线上方，这意味着 Na^+ 除了大气降水还有其他来源. 结合图 7(b) 可知，中深层孔隙水比值变

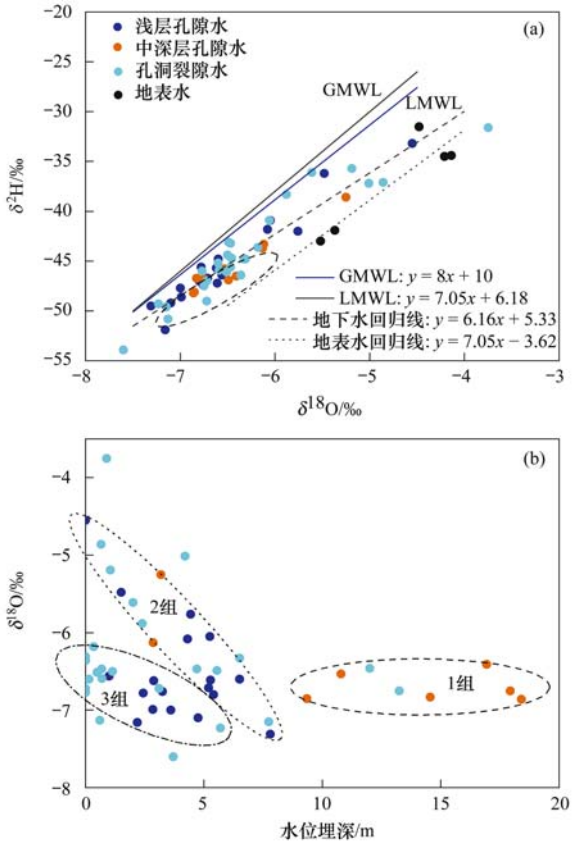
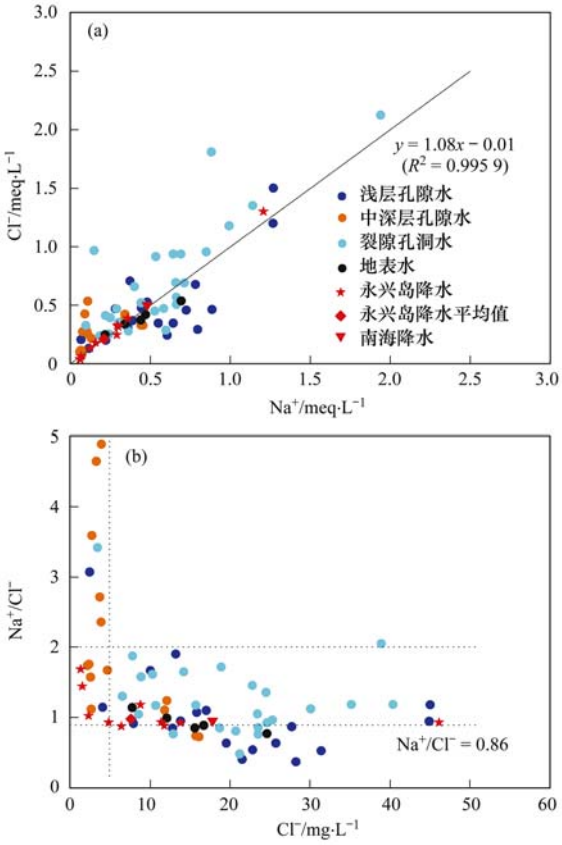


图 6 地表水和地下水 δ^2H、$\delta^{18}O$ 和水位埋深之间的关系

Fig. 6 Relationship between δ^2H, $\delta^{18}O$, and buried depth of the surface water and groundwater



大气降水数据来自文献[37,38]

图 7 地表水和地下水 Na^+ 和 Cl^- 之间的关系

Fig. 7 Relationship between Na^+ and Cl^- for the surface water and groundwater

化范围最大,地表水、浅层孔隙水和孔洞裂隙水变化范围相对较小,多数样点位于比值大于 0.93 的区域. 同时, $\rho(Cl^-) < 5\ mg \cdot L^{-1}$时,比值变化较大,当 $\rho(Cl^-) > 5\ mg \cdot L^{-1}$时,总体上随着 Cl^- 质量浓度的增大,比值变化范围逐渐变小并逐渐趋近于 0.93,这表明在以低 TDS 为代表的南方沿海地区地下水中,在 $\rho(Cl^-) > 5\ mg \cdot L^{-1}$时,随着 Cl^- 质量浓度的增大,海洋性大气降水逐渐成为水体中 Cl^- 和 Na^+ 的主要来源. 但地下水中的 Na^+ 和 Cl^- 并不平衡[图 7(a)],这意味着过量的 Na^+ 可能来源于硅酸盐的水解或阳离子交换.

3.3.2 硅酸盐矿物风化

Gibbs 图利用 $Na^+/(Na^+ + Ca^{2+})$ 和 $Cl^-/(Cl^- + HCO_3^-)$ 当量比可以快速地定性判断自然水体的起源机制,受降雨稀释、蒸发浓缩或岩石风化控制[2,16]. 在图 8 中, $Na^+/(Na^+ + Ca^{2+})$ 当量比主要集中在 <0.5 区域,大部分样点分布在图形中部,浅层孔隙水和中深层孔隙水少量样点位于图框以外; $Cl^-/(Cl^- + HCO_3^-)$ 当量比主要集中在 <0.5 区域,大部分样点位于图中间部位,部分浅层孔隙水样点位于图框以外. 表明研究区水体水化学组分的组成特征主要受岩石风化作用控制,个别中深层孔隙水中和浅层孔隙水点比值大于 0.5,显示出蒸发浓缩作用对水化学特征也具有一定的影响.

碳酸盐、硅酸盐和蒸发岩矿物风化产生的 Mg^{2+}/Na^+、Ca^{2+}/Na^+ 和 HCO_3^-/Na^+ 量浓度比值具有显著差别,常用于离子成因分析[39], Gaillardet 等[20]和 Wu 等[40]得出了碳酸盐、硅酸盐和蒸发岩矿物风化的端元特征值. 如图 9 所示,研究区地表水和地下水样点多分布在靠近硅酸盐矿物风化水解的一端,表明硅酸盐矿物(如长石等)的风化水解对研究区水文地球化学特征起到控制性作用,这与含水介质矿物组成是互为验证的. 此外,碳酸盐矿物亦有一定的贡献,但并不能完全排除蒸发盐矿物的贡献.

应用 PHREEQC 软件计算硅酸、Ca^{2+}、Na^+ 和 K^+ 的离子活度并绘制硅酸盐稳定场(图 10),以显示与地下水保持平衡的长石,白云母和黏土矿物之间的关系[21,41]. 如图 10 所示,多数样点落在高岭石稳定区域和钙蒙脱石、钠蒙脱石及正长石稳定区域,表明硅酸盐矿物风化处于第一和第二阶段. 不同水体间具有明显的差异,地表水和孔洞裂隙水主要处于初始阶段,具有极强的矿物溶解能力; 孔隙水主

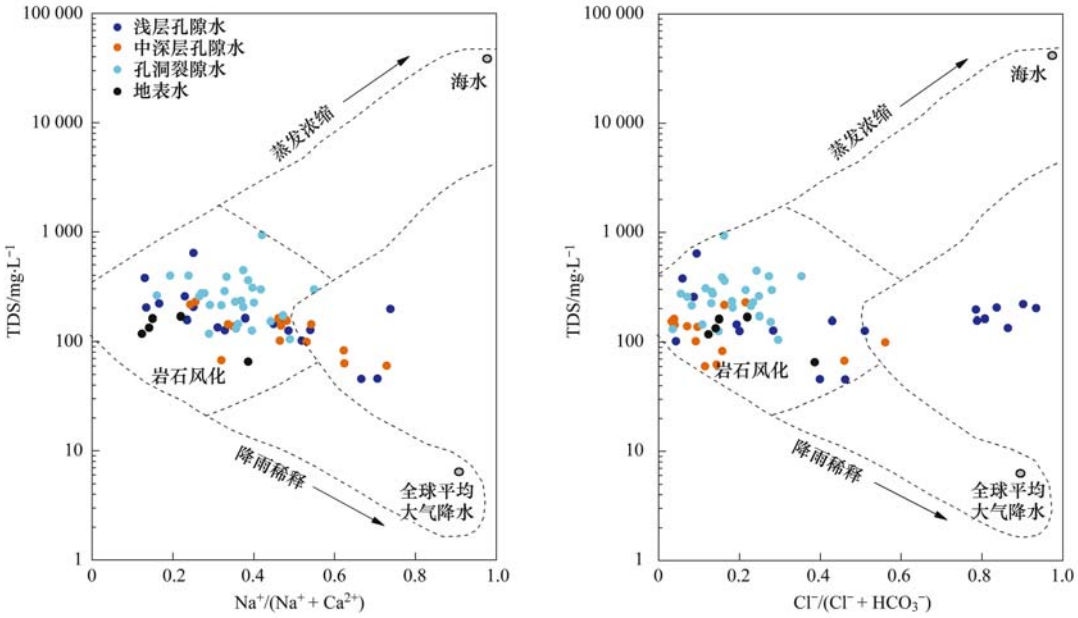


图 8　地表水和地下水采样点的 Gibbs 图

Fig. 8　Gibbs figures of samples for the surface water and groundwater

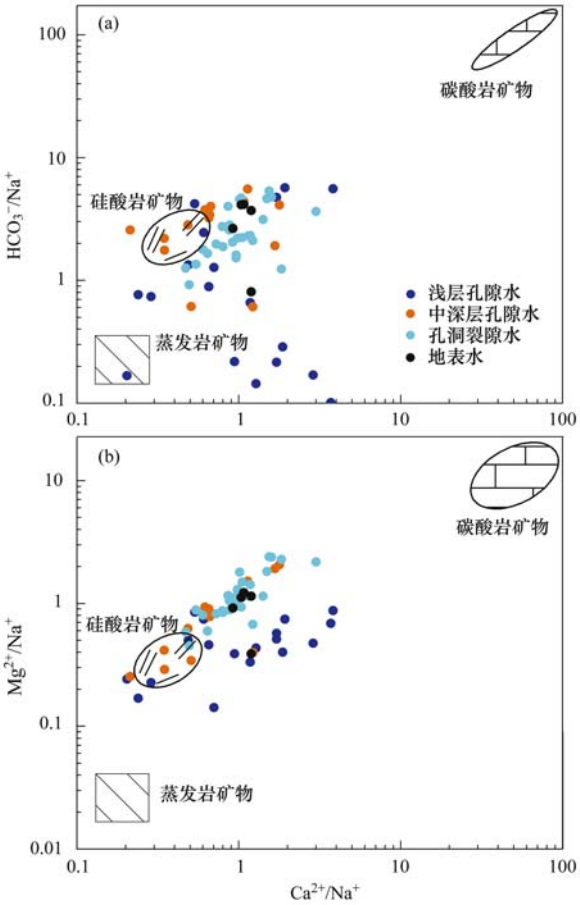


图 9　地表水和地下水 HCO_3^-/Na^+、Mg^{2+}/Na^+ 和 Ca^{2+}/Na^+ 关系

Fig. 9　Relationship between HCO_3^-/Na^+, Mg^{2+}/Na^+, and Ca^{2+}/Na^+ for the surface water and groundwater

要处在中间阶段，仍具有一定继续溶解的能力.

3.3.3　蒸发浓缩与阳离子交换

雷州半岛蒸发作用影响极限深度约为 4.5 m[42]. 研究区处于雷州半岛内蒸发作用强烈区[42]，浅层孔隙水和孔洞裂隙水水位埋深普遍小于 5 m，具备了蒸发浓缩的条件. 图 6 和图 8 均揭示蒸发浓缩作用对浅层孔隙水、孔洞裂隙水水化学特征的影响较为显著. 浅层孔隙水和孔洞裂隙水中 TDS 明显高于中深层孔隙水（图 2），从侧面反映了蒸发浓缩作用的影响，导致水中 Cl^- 和 SO_4^{2-} 浓度随深度增加而降低（图 3）.

通常情况下，硅酸盐和碳酸盐矿物溶解所产生的（$Ca^{2+}+Mg^{2+}$）和 HCO_3^- 当量浓度比值为 2[36,40]，当发生阳离子交换作用时，比例会发生改变，且（$Ca^{2+}+Mg^{2+}$）－（$HCO_3^-+SO_4^{2-}$）与（Na^+-Cl^-）的当量比接近 1[22,34,36]，这可以验证阳离子交换作用是否盛行[43]. 图 11 显示了研究区（$Ca^{2+}+Mg^{2+}$）和 HCO_3^- 的关系，浅层孔隙水主要分布在 2∶1线上方；中深层孔隙水样点集中分布在 1∶1线附近；孔洞裂隙水样点主要分布在 2∶1线左右；地表水主要分布在 1∶1线上和 2∶1线之间. 这表明在地表水和中深层孔隙水中可能存在阳离子交换作用，而在浅层孔隙水中可能存在 Ca^{2+}、Mg^{2+} 的外源输入. 在图 12 中，地表水和中深层孔隙水点分布在 1∶1线附近，这验证了之前的推测. 结合图 7（a）可知，中深层孔隙水发生了显著的阳离子交换，而浅层孔隙水和孔洞裂隙水阳离子交换不盛行.

离子交换度用两个碱交换指数（IBE）来量化，即氯-碱指数（CAI-Ⅰ 和 CAI-Ⅱ），当地下水中的 Ca^{2+} 或 Mg^{2+} 与含水介质中的 Na^+ 或 K^+ 发生交换时，CAI-Ⅰ 和 CAI-Ⅱ 均为负值[35,43]. 如图 3（f）和 3（g）所示，绝大多数样品 CAI-Ⅰ 和 CAI-Ⅱ 均为负数，

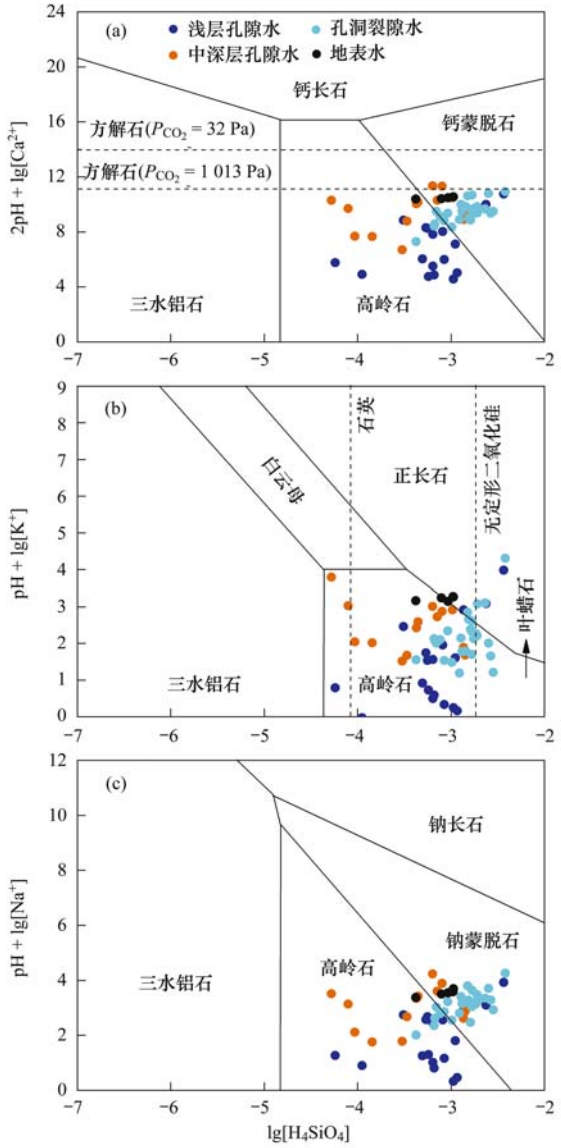


图 10 硅酸盐稳定场

Fig. 10 Silicate stability field

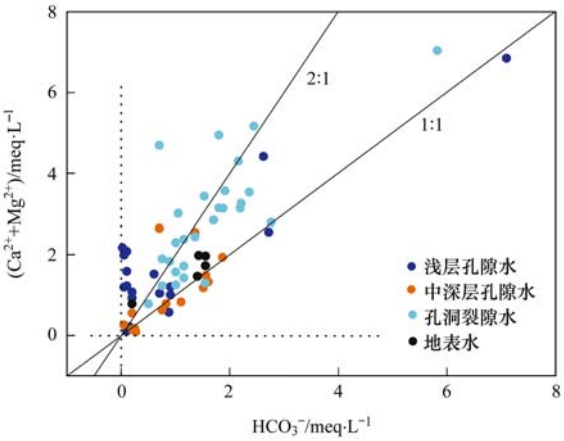


图 11 地表水和地下水 Ca^{2+} + Mg^{2+} 与 HCO_3^- 之间的关系

Fig. 11 Relationship between Ca^{2+} + Mg^{2+} and HCO_3^- for the surface water and groundwater

表明可能存在碱交换反应,Na^+ 被释放到水体中,中深层孔隙水尤为明显,这与前文结论是一致的. 此

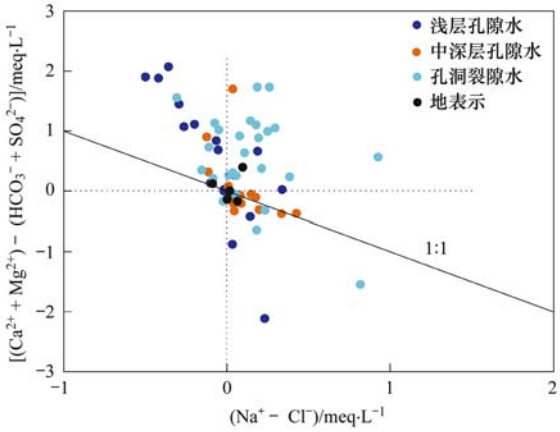


图 12 地表水和地下水(Ca^{2+} + Mg^{2+}) − (HCO_3^- + SO_4^{2-}) 与(Na^+ − Cl^-)之间的关系

Fig. 12 Relationship between (Ca^{2+} + Mg^{2+}) − (HCO_3^- + SO_4^{2-}) and (Na^+ − Cl^-) for the surface water and groundwater

外,硅酸盐矿物的风化水解也可能是过量的 Na^+ 的来源,最可能为长石矿物等.

$$\text{CAI-Ⅰ} = \frac{Cl - (Na + K)}{Cl} \quad (1)$$

$$\text{CAI-Ⅱ} = \frac{Cl - (Na + K)}{HCO_3 + SO_4 + CO_3 + NO_3} \quad (2)$$

3.3.4 硝酸盐来源

如 3.1.1 节和 3.1.2 节所述,研究区水体中 NH_4^+ 和 NO_2^- 含量普遍极低,且 DO 远大于 2 mg·L^{-1},可以初步判断水体中硝化作用和反硝化作用对 NO_3^- 含量影响较小[44]. 如图 13(a)所示,NO_3^-

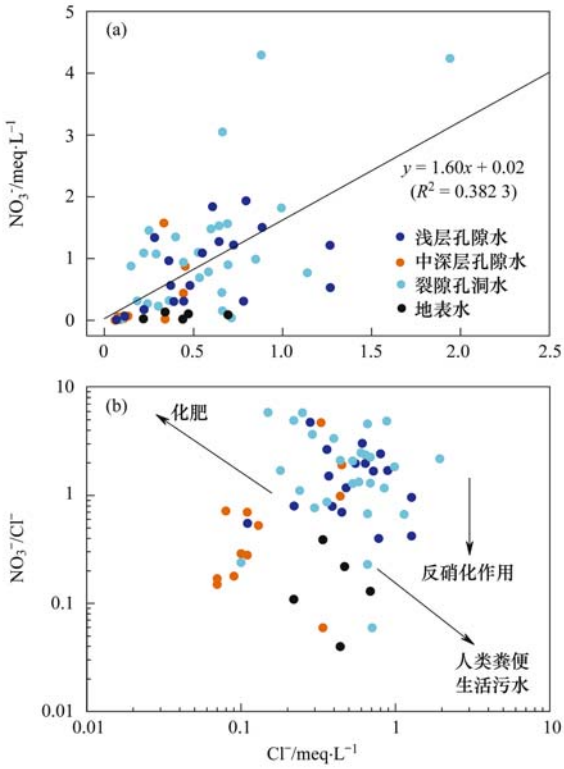


图 13 地表水和地下水 NO_3^-、NO_3^-/Cl^- 和 Cl^- 之间的关系

Fig. 13 Relationship between NO_3^-, NO_3^-/Cl^-, and Cl^- for the surface water and groundwater

和 Cl^- 线性相关性较弱，$R^2=0.3823$，表明 NO_3^- 和 Cl^- 来源存在差异，NO_3^- 可能存在外源输入.

Cl^- 是地下水中的保守组分，可以利用 NO_3^-/Cl^- 当量比消除浓缩或者稀释效应[44,45]. 结合 NO_3^-/Cl^--Cl^- 关系常用来识别水体中的硝酸盐来源，Cl^- 质量浓度较低而 NO_3^-/Cl^- 当量比较大时，NO_3^- 主要来自化学肥料，而 Cl^- 质量浓度较高而 NO_3^-/Cl^- 当量比较小时，主要来自人类粪便和生活污水[44,46]. 研究区内没有 NO_3^-/Cl^- 当量比的参考值，采用了宁夏卫宁平原报告的无人类活动的参考值 0.05～0.22[47]. 在图 13(b)中，浅层孔隙水和孔洞裂隙水样点主要分布在低 Cl^- 质量浓度高 NO_3^-/Cl^- 当量比区域，NO_3^- 主要来自化学肥料，样点的分布零散，受化肥影响程度具有较大差异；地表水分布在高 Cl^- 质量浓度低 NO_3^-/Cl^- 当量比区域，NO_3^- 主要来自人类粪便和生活污水；中深层孔隙主要分布在低 Cl^- 质量浓度低 NO_3^-/Cl^- 当量比值区域，推测其主要受自然作用影响，来源于海洋性大气降水.

4　结论

(1)岭北地区地下水 pH、总硬度、TDS、K^+、Cl^- 和 SO_4^{2-} 质量浓度较低，H_2SiO_3 和 NO_3^- 质量浓度较高. H_2SiO_3 型矿泉水资源丰富，具有较高的开发价值，偏高的硝酸盐是制约矿泉水开发潜力的主要因素.

(2)孔洞裂隙水水化学类型以 Mg-Ca-HCO_3 和 Mg-Ca-HCO_3-Cl 型为主，Cl^- 浓度沿径流方向增加明显；浅层孔隙水以 Ca-Cl、Na-Ca-HCO_3-Cl 和 Na-Ca-Mg-HCO_3-Cl 型为主，Cl^- 当量比明显高于其它类型地下水；中深层孔隙水以 Mg-Ca-HCO_3、Na-Ca-Mg-HCO_3 和 K-Na-HCO_3-SO_4 型为主，K^+、Na^+、Cl^- 和 SO_4^- 浓度沿径流方向有所增加，显示出由内陆向沿海过渡的特点.

(3)地下水主要受大气降水补给，水化学特征受自然作用和人类活动的双重影响. Cl^- 和大部分 Na^+ 起源于海洋性大气降水，Mg^{2+}、Ca^{2+} 和 HCO_3^- 主要源自硅酸盐矿物的风化水解，并对 Na^+ 富集起到一定的贡献，NO_3^- 主要来自化学肥料. 浅层孔隙水和裂隙孔洞水受蒸发浓缩作用影响，中深层孔隙水受阳离子交换作用影响.

(4)地下水中 NO_3^- 当量比达 28.3%，虽然超过Ⅲ类水样品仅占 18.6%，但计入硝酸盐后高达 50.85% 的 NO_3 型地下水提示着污染趋势. 浅层孔隙水和裂隙孔隙水中 NO_3^- 质量浓度较高，与中深层孔隙水水力联系密切，且势必随中深层地下水的开采强度增加而进一步增强，进而影响中深层孔隙水. 为了安全、可持续地开发利用地下水乃至矿泉水资源，应加强地下水污染防治，注意化肥的科学使用和生活污水、工业废水的有效处理.

致谢：广东省地质局第四地质大队的王红珊和李亮工程师参与了野外调查和取样工作；本文在写作过程中，得到了中国地质调查局武汉地质调查中心的余绍文博士和何军高级工程师的悉心帮助，在此一并表示感谢.

参考文献：

[1] 沈贝贝，吴敬禄，吉力力·阿不都外力，等. 巴尔喀什湖流域水化学和同位素空间分布及环境特征[J]. 环境科学，2020，**41**(1)：173-182.
Shen B B, Wu J L, Jilili A, *et al*. Hydrochemical and isotopic characteristics of the Lake Balkhash catchment, Kazakhstan[J]. Environmental Science, 2020, **41**(1): 173-182.

[2] 於昊天，马腾，邓娅敏，等. 江汉平原东部地区浅层地下水水化学特征[J]. 地球科学，2017，**42**(5)：685-692.
Yu H T, Ma T, Deng Y M, *et al*. Hydrochemical characteristics of shallow groundwater in eastern Jianghan Plain[J]. Earth Science, 2017, **42**(5): 685-692.

[3] 张文杰，谭红兵，陈喜，等. 广东硇洲岛地下水化学演化及成因机理[J]. 水文，2012，**32**(3)：51-59.
Zhang W J, Tan H B, Chen X, *et al*. Geochemical evolution and formation mechanism of groundwater in Naozhou Island, Guangdong province[J]. Journal of China Hydrology, 2012, **32**(3): 51-59.

[4] 徐进，何江涛，彭聪，等. 柳江盆地浅层地下水硝酸型水特征和成因分析[J]. 环境科学，2018，**39**(9)：4142-4149.
Xu J, He J T, Peng C, *et al*. Characteristics and genesis of NO_3 type water in shallow groundwater in Liujiang Basin[J]. Environmental Science, 2018, **39**(9): 4142-4149.

[5] 张勇，郭纯青，朱延光，等. 云南荞麦地流域地下水水化学特征及物质来源分析[J]. 环境科学，2019，**40**(6)：2686-2695.
Zhang Y, Guo C Q, Zhu Y G, *et al*. Chemical characteristics of groundwater and material sources analysis in Buckwheat Field, Yunnan Province[J]. Environmental Science, 2019, **40**(6): 2686-2695.

[6] 魏兴，周金龙，乃尉华，等. 新疆喀什三角洲地下水化学特征及演化规律[J]. 环境科学，2019，**40**(9)：4042-4051.
Wei X, Zhou J L, Nai W H, *et al*. Hydrochemical characteristics and evolution of groundwater in the Kashgar delta area in Xinjiang[J]. Environmental Science, 2019, **40**(9): 4042-4051.

[7] 郭高轩，侯泉林，许亮，等. 北京潮白河冲洪积扇地下水水化学的分层分带特征[J]. 地球学报，2014，**35**(2)：204-210.
Guo G X, Hou Q L, Xu L, *et al*. Delamination and zoning characteristics of quaternary groundwater in Chaobai alluvial-proluvial fan, Beijing, based on hydrochemical analysis[J]. Acta Geoscientica Sinica, 2014, **35**(2): 204-210.

[8] 解晨骥，高全洲，陶贞. 流域化学风化与河流水化学研究综述与展望[J]. 热带地质，2012，**32**(4)：331-337，356.
Xie C J, Gao Q Z, Tao Z, *et al*. Review and perspectives of the study on chemical weathering and hydrochemistry in river basin[J]. Tropical Geography, 2012, **32**(4): 331-337, 356.

[9] 张保祥，张超. 水文地球化学方法在地下水研究中的应用综

述[J]. 人民黄河, 2019, **41**(10): 135-142.
Zhang B X, Zhang C. Progress on hydrogeochemical method applied in groundwater study[J]. Yellow River, 2019, **41**(10): 135-142.

[10] 张应华, 仵彦卿, 温小虎, 等. 环境同位素在水循环研究中的应用[J]. 水科学进展, 2006, **17**(5): 738-747.
Zhang Y H, Wu Y Q, Wen X H, *et al*. Application of environmental isotopes in water cycle[J]. Advances in Water Science, 2006, **17**(5): 738-747.

[11] 杜新强, 方敏, 冶雪艳. 地下水"三氮"污染来源及其识别方法研究进展[J]. 环境科学, 2018, **39**(11): 5266-5275.
Du X Q, Fang M, Ye X Y. Research progress on the sources of inorganic nitrogen pollution in groundwater and identification methods[J]. Environmental Science, 2018, **39**(11): 5266-5275.

[12] 王珺瑜, 王家乐, 靳孟贵. 济南泉域岩溶水水化学特征及其成因[J]. 地球科学, 2017, **42**(5): 821-831.
Wang J Y, Wang J L, Jin M G. Hydrochemical characteristics and formation causes of karst water in Jinan spring catchment [J]. Earth Science, 2017, **42**(5): 821-831.

[13] 陈远铭, 高志鹏, 陈宗良, 等. 泰莱盆地含锶矿泉水分布特征及成因[J]. 中国地质, 2019, **46**(6): 1-11.
Chen Y M, Gao Z P, Chen Z L, *et al*. Distribution characteristics and genesis of strontium-bearing mineral water in Tailai basin[J]. Geology in China, 2019, **46**(6): 1-11.

[14] 安乐生, 赵全升, 叶思源, 等. 黄河三角洲浅层地下水化学特征及形成作用[J]. 环境科学, 2012, **33**(2): 370-378.
An L S, Zhao Q S, Ye S Y, *et al*. Hydrochemical characteristics and formation mechanism of shallow groundwater in the Yellow River delta[J]. Environmental Science, 2012, **33**(2): 370-378.

[15] 陈雯, 黎清华, 刘怀庆, 等. 广西钦州港地区地下水水化学特征及形成作用[J]. 华南地质与矿产, 2016, **32**(1): 78-84.
Chen W, Li Q H, Liu H Q, *et al*. Analysis on hydrochemical characteristics and formation mechanism of groundwater in Qinzhou Port area, Guangxi, China[J]. Geology and Mineral Resources of South China, 2016, **32**(1): 78-84.

[16] Ryu J S, Lee K S, Chang H W. Hydrogeochemical and isotopic investigations of the Han River basin, South Korea[J]. Journal of Hydrology, 2007, **345**(1-2): 50-60.

[17] 张涛, 何锦, 李静杰, 等. 蛤蟆通河流域地下水化学特征及控制因素[J]. 环境科学, 2018, **39**(11): 4981-4990.
Zhang T, He J, Li J J, *et al*. Major ionic features and possible controls in the groundwater in the Hamatong River basin[J]. Environmental Science, 2018, **39**(11): 4981-4990.

[18] 王雨山, 韩双宝, 邓启军, 等. 马莲河流域化学风化的季节变化和影响因素[J]. 环境科学, 2018, **39**(9): 4132-4141.
Wang Y S, Han S B, Deng Q J, *et al*. Seasonal variations in river water chemical weathering and its influence factors in the Malian River basin[J]. Environmental Science, 2018, **39**(9): 4132-4141.

[19] 刘佳驹, 赵雨顺, 黄香, 等. 雅鲁藏布江流域水化学时空变化及其控制因素[J]. 中国环境科学, 2018, **38**(11): 4289-4297.
Liu J J, Zhao Y S, Huang X, *et al*. Spatiotemporal variations of hydrochemistry and its controlling factors in the Yarlung Tsangpo River[J]. China Environmental Science, 2018, **38**(11): 4289-4297.

[20] 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): 3-30.

[21] 何军, 肖攀, 许珂, 等. 江汉平原西缘地下水水文地球化学过程研究[J]. 人民长江, 2018, **49**(5): 6-10.
He J, Xiao P, Xu K, *et al*. Hydro-geochemical process of groundwater in western margin of Jianghan plain[J]. Yangtze River, 2018, **49**(5): 6-10.

[22] Bello M, Ketchemen-Tandia B, Nlend B, *et al*. Shallow groundwater quality evolution after 20 years of exploitation in the southern Lake Chad: hydrochemistry and stable isotopes survey in the far north of Cameroon[J]. Environmental Earth Sciences, 2019, **78**(15), doi: 10.1007/s12665-019-8494-7.

[23] 殷秀兰, 凤蔚, 王瑞久, 等. 新疆乌鲁木齐河流域北部平原区水文地球化学[J]. 地球学报, 2015, **36**(1): 77-84.
Yin X L, Feng W, Wang R J, *et al*. Research on hydrogeochemistry in northern plain of the Urumqi River basin, Xinjiang[J]. Acta Geoscientica Sinica, 2015, **36**(1): 77-84.

[24] Yuan R Q, Wang M, Wang S Q, *et al*. Water transfer imposes hydrochemical impacts on groundwater by altering the interaction of groundwater and surface water[J]. Journal of Hydrology, 2020, **583**: 124617.

[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.

[26] 梁靖. 雷州半岛地下水资源特征及开采潜力评价[J]. 华东地质, 2018, **39**(4): 299-304.
Liang J. Characteristics and potential assessment of groundwater resources in the Leizhou Peninsula[J]. East China Geology, 2018, **39**(4): 299-304.

[27] 姚锦梅, 周训, 李娟, 等. 广东雷州半岛玄武岩地下水水文地球化学特征及演化模拟[J]. 地质通报, 2007, **26**(3): 327-334.
Yao J M, Zhou X, Li J, *et al*. Hydrogeochemical characteristics and evolution simulation of groundwater in basalts on the Leizhou Peninsula, Guangdong, China[J]. Geological Bulletin of China, 2007, **26**(3): 327-334.

[28] 曾敏, 彭轲, 何军, 等. 雷州半岛东部地区地下水环境特征研究[J]. 地下水, 2018, **40**(6): 17-20, 116.
Zeng M, Peng K, He J, *et al*. Research on groundwater environmental characteristics in eastern Leizhou Peninsula[J]. Ground Water, 2018, **40**(6): 17-20, 116.

[29] Zhou X, Chen M, Liang C. Optimal schemes of groundwater exploitation for prevention of seawater intrusion in the Leizhou Peninsula in southern China[J]. Environmental Geology, 2003, **43**(8): 978-985.

[30] Zhou X, Yan X, Li J, *et al*. Evolution of the groundwater environment under a long-term exploitation in the coastal area near Zhanjiang, China[J]. Environmental Geology, 2007, **51**(5): 847-856.

[31] 欧业成, 陈润玲, 黄喜新, 等. 北海市滨海地下水天然偏酸性特征及其影响因素[J]. 桂林工学院学报, 2009, **29**(4): 449-454.
Ou Y C, Chen R L, Huang X X, *et al*. Characteristics and genesis of natural weak acidic groundwater on Beihai coast[J]. Journal of Guilin University of Technology, 2009, **29**(4): 449-454.

[32] Su X S, Lu S, Gao R M, *et al*. Groundwater flow path determination during riverbank filtration affected by groundwater exploitation: a case study of Liao River, northeast China[J].

Hydrological Sciences Journal, 2017, **62**(14): 2331-2347.

[33] 苏小四, 高睿敏, 袁文真, 等. 基于环境同位素技术的河水补给研究——以沈阳黄家傍河水源地为例[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2019, **49**(3): 762-772.
Su X S, Gao R M, Yuan W Z, *et al*. Research on river recharge based on environmental isotope technology: A case study of Huangjia Riverside well field in Shenyang City[J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2019, **49**(3): 762-772.

[34] 苏春田, 聂发运, 邹胜章, 等. 湖南新田富锶地下水水化学特征与成因分析[J]. 现代地质, 2018, **32**(3): 554-564.
Su C T, Nie F Y, Zou S Z, *et al*. Hydrochemical characteristics and formation mechanism of strontium-rich groundwater in Xintian County, Hunan Province[J]. Geoscience, 2018, **32**(3): 554-564.

[35] 沈照理. 水文地球化学基础[M]. 北京: 地质出版社, 1993.
Shen Z L. Basic hydrogeochemistry[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1993.

[36] 刘江涛, 蔡五田, 曹月婷, 等. 沁河冲洪积扇地下水水化学特征及成因分析[J]. 环境科学, 2018, **39**(12): 5428-5439.
Liu J T, Cai W T, Cao Y T, *et al*. Hydrochemical characteristics of groundwater and the origin in alluvial-proluvial fan of Qinhe River[J]. Environmental Science, 2018, **39**(12): 5428-5439.

[37] 肖红伟, 肖化云, 张忠义, 等. 西沙永兴岛大气降水化学特征及来源分析[J]. 中国环境科学, 2016, **36**(11): 3237-3244.
Xiao H W, Xiao H Y, Zhang Z Y, *et al*. Chemical characteristics and source apportionment of atmospheric precipitation in Yongxing Island[J]. China Environmental Science, 2016, **36**(11): 3237-3244.

[38] 肖红伟, 龙爱民, 谢露华, 等. 中国南海大气降水化学特征[J]. 环境科学, 2014, **35**(2): 475-480.
Xiao H W, Long A M, Xie L H, *et al*. Chemical characteristics of precipitation in South China Sea[J]. Environmental Science, 2014, **35**(2): 475-480.

[39] 刘松韬, 张东, 李玉红, 等. 伊洛河流域河水来源及水化学组成控制因素[J]. 环境科学, 2020, **41**(3): 1184-1196.
Liu S T, Zhang D, Li Y H, *et al*. Water sources and factors controlling hydro-chemical compositions in the Yiluo River basin[J]. Environmental Science, 2020, **41**(3): 1184-1196.

[40] Wu Y, Luo Z H, Luo W, *et al*. Multiple isotope geochemistry and hydrochemical monitoring of karst water in a rapidly urbanized region[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2018, **218**: 44-58.

[41] Wu Y, Wang Y X. Geochemical evolution of groundwater salinity at basin scale: a case study from Datong basin, northern China[J]. Environmental Science: Processes & Impacts, 2014, **16**(6): 1469-1479.

[42] 温汉辉. 雷州半岛地下水循环规律及合理开发利用研究[D]. 武汉: 中国地质大学(武汉), 2013.
Wen H H. Study on circulation pattern and numerical modeling of groundwater flow in Leizhou Peninsula[D]. Wuhan: China University of Geosciences (Wuhan), 2013.

[43] Zhang J W, Liang X, Jin M G, *et al*. Identifying the groundwater flow systems in a condensed river-network interfluve between the Han River and Yangtze River (China) using hydrogeochemical indicators[J]. Hydrogeology Journal, 2019, **27**(7): 2415-2430.

[44] 李耕, 韩志伟, 申春华, 等. 典型岩溶小流域水体中硝酸盐分布特征及成因: 以普定后寨河流域为例[J]. 地球科学, 2019, **44**(9): 2899-2908.
Li G, Han Z W, Shen C H, *et al*. Distribution characteristics and causes of nitrate in waters of typical small karst catchment: a case of the Houzhai River catchment[J]. Earth Science, 2019, **44**(9): 2899-2908.

[45] Liu C Q, Li S L, Lang Y C, *et al*. Using δ^{15}N-and δ^{18}O-values to identify nitrate sources in karst ground water, Guiyang, southwest China[J]. Environmental Science & Technology, 2006, **40**(22): 6928-6933.

[46] Puig R, Soler A, Widory D, *et al*. Characterizing sources and natural attenuation of nitrate contamination in the Baix Ter aquifer system (NE Spain) using a multi-isotope approach[J]. Science of the Total Environment, 2017, **580**: 518-532.

[47] 李培月. 人类活动影响下地下水环境研究——以宁夏卫宁平原为例[D]. 西安: 长安大学, 2014.
Li P Y. Research on groundwater environment under human interferences: a case study from Weining Plain, northwest China[D]. Xi'an: Chang'an University, 2014.

HUANJING KEXUE Vol. 41 No. 11
Environmental Science (monthly) Nov. 15, 2020

CONTENTS