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

2019
Vol.40 No.7
第40卷 第7期

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第40卷 第7期
2019年7月15日

目 次

Eco-Environmental Knowledge Web

环 境 科 学
Environmental Science

第 40 卷 第 7 期 2019 年 7 月
Vol. 40, No. 7 Jul., 2019

湔江冲洪积扇地下水化学特征及控制因素分析

唐金平[1,2], 张强[1,2*], 胡漾[3], 张宇[1,2], 聂保伟[4]

(1. 成都理工大学环境与土木工程学院, 成都 610059; 2. 成都理工大学地质灾害防治与地质环境保护国家重点实验室, 成都 610059; 3. 成都理工大学地球科学学院, 成都 610059; 4. 山西华晋岩土工程勘察有限公司, 太原 030021)

摘要: 湔江冲洪积扇是成都平原龙门山前冲洪积扇群之一, 为研究其地下水化学特征及控制因素, 2018 年 5 月现场采集 30 组地下水水样. 利用描述性统计分析、Piper 图解、ArcGIS 空间分析和离子比例系数等方法, 分析研究区地下水化学类型与离子空间分布特征, 讨论控制地下水化学演化过程的主要因素与离子的主要来源. 冲洪积扇东北部区域多为弱酸性水, 占 13.33%, 其余呈弱碱性; 地下水化学类型有 $HCO_3 \cdot SO_4$-Ca、HCO_3-Ca、$HCO_3 \cdot SO_4$-Ca·Mg 与 $HCO_3 \cdot SO_4$-Ca·Na, 均为淡水; 主要离子空间变异系数介于 0.22 ~ 0.91, 变异性均为中等变异; 地下水化学演化过程主要受溶滤作用的控制, 人类活动亦有一定的影响, 蒸发浓缩、大气降雨以及阳离子交替吸附作用影响效果不甚明显.

关键词: 湔江; 冲洪积扇; 水化学; 变异系数; 空间分析

中图分类号: X142 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2019)07-3089-10 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.201901006

Groundwater Chemical Characteristics and Analysis of Their Controlling Factors in an Alluvial Fan of Jianjiang River

TANG Jin-ping[1,2], ZHANG Qiang[1,2*], HU Yang[3], ZHANG Yu[1,2], NIE Bao-wei[4]

(1. College of Environment and Civil Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China; 2. State Key Laboratory of Geohazard Prevention and Geoenvironment Protection, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China; 3. College of Earth Sciences, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China; 4. Shanxi Huajin Geotechnical Investigation Co., Ltd., Taiyuan 030021, China)

Abstract: The Jianjiang alluvial fan is one of the frontal alluvial fan clusters in the Longmen Mountains of the Chengdu Plain. In order to study the groundwater chemical characteristics and controlling factors, we collected 30 groups of groundwater samples on site in May 2018. Descriptive statistical analysis, Piper diagrams, ArcGIS spatial analysis, ion-scale coefficients, and other methods were used to analyze the chemical types and ion spatial distribution characteristics. The main factors controlling the chemical evolution processes of the groundwater and the main sources of ions are discussed. The northeast area of the alluvial fan contains mostly weakly acidic waters, accounting for 13.33%, the rest being weakly alkaline. Groundwater chemical types included $HCO_3 \cdot SO_4$-Ca, HCO_3-Ca, $HCO_3 \cdot SO_4$-Ca·Mg, and $HCO_3 \cdot SO_4$-Ca·Na, and all groundwater was freshwater. The main ion spatial variation coefficient were between 0.22 and 0.91, and the variability was moderate. The chemical evolution processes of groundwater was mainly controlled by leaching, and human activities have certain influence. The effect of evaporation and concentration, and atmospheric rainfall, and alternating cation adsorption were not obvious.

Key words: Jianjiang River; alluvial fan; hydrogeochemistry; coefficient of variation; spatial analysis

山前冲洪积扇由于其独特的赋水结构, 地下水含水量丰富, 水质较好, 是农业灌溉、工矿企业、居民生活的理想区域. 对地下水的化学组分及特征进行研究, 能够重塑该地区的水文地质历史, 反映各种因素对地下水的影响, 进而掌握对地下水资源的变化趋势, 为合理开发提供科学依据. 刘江涛等[1]对沁河冲洪积扇地下水化学组分进行分析, 指出该地区地下水主要受碳酸盐岩溶解过程与蒸发浓缩作用的影响. 崔健等[2]利用因子分析等多元统计的方法对浑河冲洪积扇浅层地下水的水质影响因素进行分析, 指出影响该区域地下水水质的四个因素均与人类活动密切相关. 张千千等[3]对滹沱河冲洪积扇地下水硝酸盐的污染特征及影响因素进行分析, 指出地下水埋深、地下水开采与水文地质单元对硝酸盐污染均有显著的影响. 而关于地下水化学组分及特征的研究, 传统的研究方法包括水化学类型法[4]、描述性统计法[5]、离子比例系数法[6]与饱和指数法[7]. 近年来多元统计分析法[8]、水文地球化学模拟[9]与 3S 技术[10]等也逐渐应用于地下水化学特征的研究中.

湔江冲洪积扇位于成都平原西缘山前地带, 是成都平原 8 个中大型冲洪积扇之一[11], 但国内外尚未有关于该区域内地下水的研究报道. 近年来, 湔江冲洪积扇区域内农业、工业发展迅速, 迅猛地经济发展对地下水的需求日益增加, 对扇区内地下水的储量与化学特征均造成一定的影响. 本文通过

收稿日期: 2019-01-01; **修订日期**: 2019-01-26
基金项目: 国家自然科学基金项目(41472275)
作者简介: 唐金平(1995 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水文地质、环境地质, E-mail:928401079@qq.com
* 通信作者, E-mail: zhangqiang-cdut@qq.com

采集研究区内地下水化学样品，进行水文地球化学研究，利用描述性统计、Piper 图解、ArcGIS 空间分析和离子比例系数等方法阐明湔江冲洪积扇地下水化学特征及主要离子来源，以期为了解湔江及成都平原山前冲洪积扇群地下水环境与资源提供科学依据.

1 研究区概况

湔江发源于彭州市龙门山脉太子城峰西南侧红龙池与乾龙池，是沱江三大源头之一. 湔江自西北向东南流向，于彭州市穿越龙门山，而后在丹景山镇进入成都平原，全长约 139 km. 湔江冲洪积扇位于成都平原西北部，自西北向南东倾斜，面积约 270 km^2，与岷江冲洪积扇和南江冲洪积扇等 8 个中大型山前冲洪积扇相互叠加组成成都平原山前冲洪积扇群.

湔江在龙门山区两侧基岩岩性主要有白垩系、侏罗系红色砂岩、砾岩和泥岩，风化裂隙局部发育，含有风化带裂隙水. 山前冲洪积扇区域岩性以第四系冲洪积物为主，表层为灰黄色黏砂土、砂质黏土；下部为灰色砂砾卵石层，含砂层透镜体，砾石主要成分为花岗岩、闪长岩、石英岩，次为灰岩、砂岩和辉长岩等.

研究区地下水的主要补给来源为大气降水入渗、农业灌溉水入渗、邻近河渠水入渗以及湔江河谷砂砾石地下径流入渗等. 地下水的径流受地形条件控制作用明显，由山前向东南方向径流，局部受人为开采活动影响而发生偏转. 地下水的排泄在扇顶与扇中部位以人工开采与向下游径流排泄，扇缘区域以人工开采、泉水出露与蒸发等方式排泄.

研究区内广泛分布村镇，土地类型以农业用地为主，零星分布一些以石油化工场地为代表的工矿企业. 地表水系有新开河、新安河支渠、十河子、蒙埝河、马牧河、小石河和鸭子河.

研究区地下水埋深在 0 ~ 20.5 m 范围内，地下水开采利用主要为农户分散型浅井开采，村镇集中供水式开采较少，仅隆丰镇与丹景山镇两处集中式开采. 分散式开采深度多介于 5 ~ 16 m，少量达 23.5 ~ 45 m，集中式开采深度介于 22 ~ 60 m 之间.

2 地下水样品采集与测试

本研究于 2018 年 5 月对湔江冲洪积扇区地下水进行野外采集. 地下水采自研究区内农业灌溉井与居民饮用水井内，取样深度多介于 3 ~ 30 m，因此采样层位均为上部潜水含水层. 取样点分布如图 1 所示，共采集地下水样 30 组. 水样均使用 0.45 μm 微孔滤膜过滤，pH 值在现场完成测定，用于 Na^+、K^+、Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等金属阳离子分析的水样添加纯硝酸固定剂酸化至 pH ≤ 2，用于 HCO_3^-、SO_4^{2-}、Cl^- 和 TDS 等指标分析的水样无需添加固定剂，封装入 DOC 瓶在 24 h 内送至实验室完成检测.

HCO_3^- 使用滴定法进行测定，SO_4^{2-} 和 Cl^- 使用离子色谱法测定，Na^+ 和 K^+ 使用火焰发射光度法测定，Ca^{2+}、Mg^{2+} 使用 EDTA 滴定法进行测定，TDS 使用 105℃ 干燥重量法进行测定. 化学分析的准确性使用 Aquachem 计算离子平衡误差进行验证，分析结果误差小于 5%. 利用 Origin 绘制化学参数箱线图、Piper 三线图与离子相关性图，ArcGis

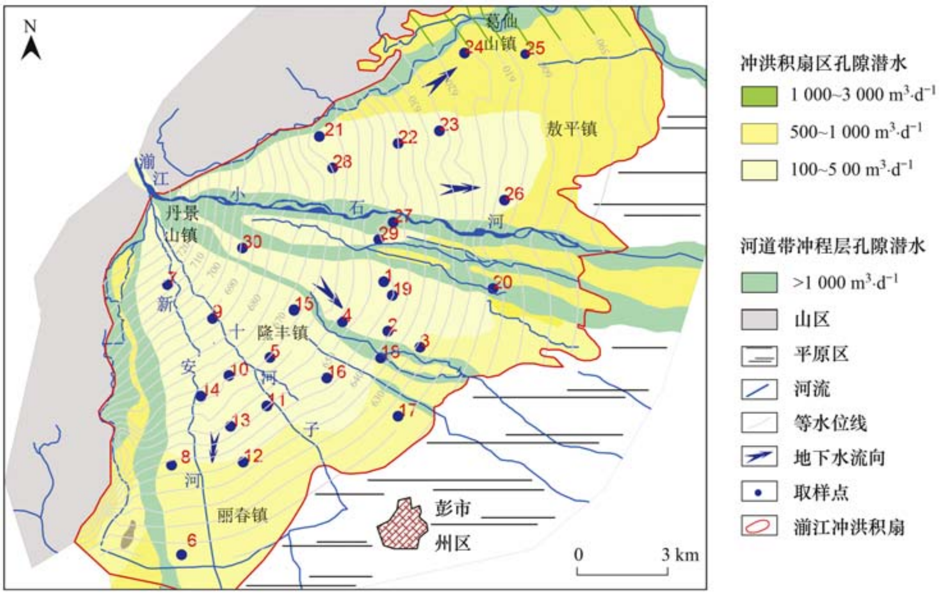

图 1 湔江冲洪积扇及取样点位置示意

Fig. 1 Diagram of the alluvial-diluvial fan and sampling locations along the Jianjiang River

克里金差值法绘制主要离子空间分布图.

3　结果与讨论

3.1　描述性统计分析

地下水化学分析结果见表 1，并绘制地下水化学参数箱线图(图 2).

研究区地下水阴离子当量浓度关系为 $HCO_3^- > SO_4^{2-} > Cl^- > NO_3^-$，阳离子浓度关系为 $Ca^{2+} > Na^+ > Mg^{2+} > K^+$. pH 值介于 6.91 ~ 7.98，均值为 7.27，其中弱酸性水占 13.33%，弱碱性水占 86.67%. 弱酸性水主要集中于冲洪积扇的东北部区域. TDS 含量介于199 ~911 mg·L^{-1}，均属于淡水的范畴. 图 3 反映出以冲洪积扇扇顶为起点，地下水的离子浓度随径流的距离增加而增加，说明地下水在径流过程中不断地与含水层岩体发生溶滤作用，岩石中的组分进入地下水中，使地下水的化学特征发生改变.

表 1　地下水化学分析结果[1)]

Table 1　Chemical analysis of groundwater

编号	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	NO_3^-	TDS	pH
1	15.1	2.1	73.9	9.7	7.68	59.6	195	4.45	245	7.95
2	15.1	2.5	56.9	11.5	7.12	43.4	179	2.91	215	7.75
3	14.1	2.6	52.9	11.6	7.99	45.7	161	3.97	199	7.66
4	13.4	2.1	61	9.9	7.03	42.6	192	3.82	219	7.82
5	14.4	2	74.9	11.4	9.69	49.1	195	8.76	271	7.06
6	35.4	1.15	79.6	12.3	16.1	58.1	227	5.15	406	7.21
7	29.8	0.82	104	7.44	8.52	16.1	338.6	2.39	364	7.98
8	27.5	2.7	66.1	8.72	12.9	60.1	128.7	11.3	348	7.24
9	38	1.4	64.5	6.82	9.72	30.2	181.2	4.99	311	7.77
10	18.9	3.16	78.6	10.3	21.4	52.8	188.5	11.7	393	7.12
11	15.1	2.53	73.2	9.94	20.6	57.4	180.6	11.9	398	6.93
12	35.8	1.43	64.9	9.08	10.5	40.4	178.2	8.69	337	7.45
13	36.9	2.67	79.5	11.2	15.3	53.3	190.4	10.5	385	7.25
14	39.6	2.78	74.2	13.3	21.3	52.6	179.4	9.66	353	7.3
15	26	1.94	79.5	8.98	13	49.3	162.3	14	343	7.16
16	22.6	1.63	76.3	9.45	12.1	56.5	166.6	10.9	380	7.29
17	34.5	1.98	79.5	9.19	13.4	53.2	155.6	11.9	350	7.12
18	13.4	1.81	72.8	8.56	13.4	51.7	171.5	9.55	344	7.19
19	39.4	2.05	62.9	7.13	11.3	54.8	131.2	8.81	295	7.14
20	21.8	2.51	82.3	9.26	14.6	53.8	162.3	13.9	372	7.28
21	18	1.02	85	9.51	6.7	43.4	255.7	4.22	384	7.89
22	14	1.51	61.1	7.68	8.33	46.5	142.8	5.87	283	7.2
23	12.1	2.24	76.5	10.5	17.8	58.8	158.6	14.5	405	6.91
24	36.8	3.64	143	30.5	62.5	102	217.8	51	911	6.97
25	23.2	1.48	81	31.3	34.9	132	256.9	8.13	563	7.03
26	28.2	2.09	84.4	11.4	17	63.3	128.7	25.1	519	6.98
27	34.4	1.98	66.3	7.51	6.91	42.6	179.4	4.09	274	7.48
28	19.5	1.59	73.9	8.12	10.3	47.8	154.4	7.88	309	7.58
29	13.4	2	60.9	11.5	9.99	44.9	186	4.02	220	7.34
30	13.1	2.3	65.9	13.9	8.84	41.6	204	5.78	258	7.76

1) TDS 与离子浓度单位：mg·L^{-1}，pH：无量纲

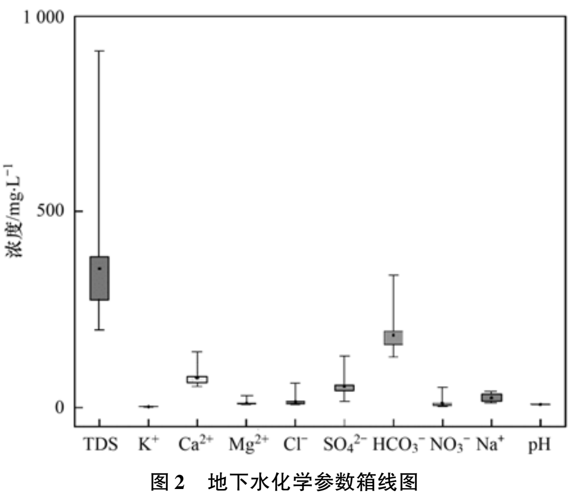

图 2　地下水化学参数箱线图

Fig. 2　Box-plot of groundwater chemical parameters

3.2　地下水化学类型

按照苏卡列夫分类，研究区内地下水主要类型有 HCO_3-Ca、$HCO_3 \cdot SO_4$- Ca·Na、HCO_3- Ca·Na、$HCO_3 \cdot SO_4$-Ca 和 $HCO_3 \cdot SO_4$-Ca·Mg 型. 在径流路径 7 →9 →10 →14 →13 上(见图 1)，地下水化学类型由 HCO_3-Ca 型转化为 HCO_3-Ca·Na 型再转化为 $HCO_3 \cdot SO_4$-Ca 型；在路径 30 →28 →22 →23 上(见图 1)，地下水化学类型由 HCO_3-Ca 转化为

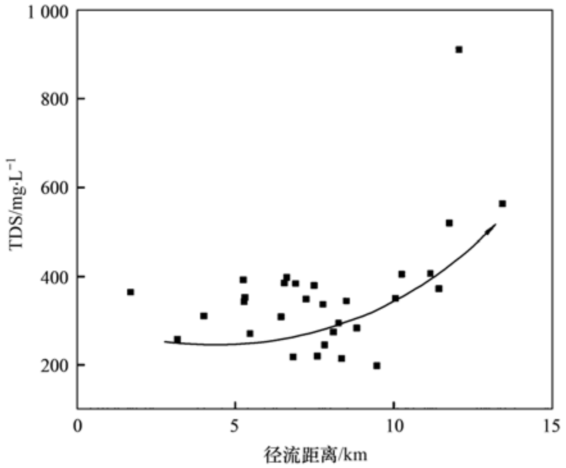

图 3 TDS 与径流距离的关系

Fig. 3 Relationship between TDS and runoff distance

$HCO_3 \cdot SO_4$-Ca型. 利用 Piper 三线图[12], 可以直观反映地下水主要阴阳离子的相对含量, 并确定其所属水文地球化学类型. 本研究区内 30 个水样点离子浓度在图 4 中分布较为集中, 阴离子多分布于 HCO_3^- (50% ~100%) 端元; 阳离子以 Ca^{2+} 为主, Mg^{2+} 次之. 表明碳酸盐岩的溶解对地下水化学特征起主要的控制作用.

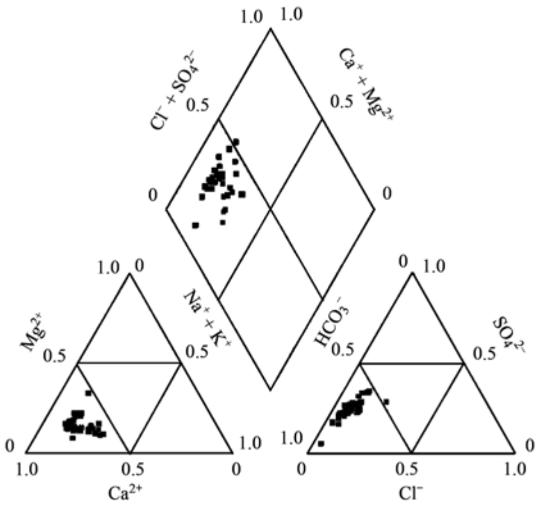

图 4 地下水化学 Piper 三线图

Fig. 4 Piper diagram of groundwater chemistry in the karst area

3.3 主要因子空间分布特征

变异系数(CV)是样本标准差与均值的比值, 能够反映样本的离散程度[13]. 研究区地下水主要离子的变异系数介于 0.22 ~0.91, 大小关系为 $NO_3^- > Cl^- > Mg^{2+} > Na^+ > SO_4^{2-} > K^+ > HCO_3^- > Ca^{2+}$. 可以看出主要离子浓度的空间变异特性均为中等, HCO_3^- 与 Ca^{2+} 的变异系数最低, 反映出 HCO^{3-} 与 Ca^{2+} 的来源较为广泛, 且与溶滤作用等关系密切. NO_3^- 与 Cl^- 的变异系数较高, 表明其空间分布差异性最为明显, 这可能由人类活动分布不均匀所导致.

利用克里金插值法[14]绘制研究区地下水主要离子的空间分布特征图(图5). SO_4^{2-} 与 Cl^- 的浓度在洪积扇扇顶丹景山镇附近最低(16.10 mg·L^{-1}), 北部扇缘位置的葛仙山镇与敖平镇具有较高的浓度, 整体呈扇顶到周边逐渐增大的趋势, 但增涨趋势较为缓慢, 仅到扇缘北部区域才变幅增大. NO_3^- 浓度在冲洪积扇顶部及中部区域最低, 在北部葛仙山镇最大. SO_4^{2-}、Cl^-、NO_3^- 等与人类活动关系密切的阴离子均集中于冲洪积扇北部的葛仙山镇附近, 表明北部区域的人类活动对地下水的影响更为显著. HCO_3^- 浓度自冲洪积扇顶部到扇缘逐渐减小, 变化幅度也从扇顶到扇缘逐渐减小, 可能与扇区地下水的径流强度逐渐减小有关.

Ca^{2+} 最大浓度为 143 mg·L^{-1}, 位于洪积扇北部葛仙山镇附近, 整体呈四周至扇中逐渐降低的趋势. Mg^{2+} 的最大浓度同样位于洪积扇北部的葛仙山镇, 低浓度呈现两点式的分布特征, 分布于冲洪积扇的中部和西北部区域. Na^+ 的浓度分布呈现出与 Ca^{2+}、Mg^{2+} 的分布特征相反的现象, 离子浓度整体呈现中间低两翼高的特点. K^+ 的分布特征表现为扇顶到扇缘逐渐增大的趋势, 同时湔江流经区域内离子浓度稍高于两侧. 总体上看(图6), 研究区内的地下水普遍呈弱碱性, pH 值从扇顶到两翼逐渐降低, 至东北部区域转为弱酸性水; 北部区域的地下水 TDS 含量比南部区域高, 矿化度呈现中部低而北部高的特征.

3.4 控制因素分析

地下水化学成分的演化主要受大气降水、水-岩相互作用、蒸发浓缩作用以及人类活动影响[4].

3.4.1 水-岩作用

Gibbs 图[15, 16]常用于研究水岩作用对地下水化学类型演化机制的影响, Gibbs 通过对世界主要海洋及河流、湖泊等水体的 Ca^{2+}、Na^+、Cl^-、HCO_3^- 及 TDS 等的关系, 将地下水主要离子来源分成岩石风化、大气降水与蒸发结晶这 3 种作用类型. 以 TDS 浓度值为对数纵坐标, 以离子毫克浓度比值 [Cl^-/(Cl^- + HCO_3^-) 或 Na^+/(Na^+ + Ca^{2+})] 为横坐标, 构建 Gibbs 图. 大气降水作用为主导因素的水样点落于 Gibbs 图右下角, 岩石风化作用为主导因素的水样点落于左中部, 而蒸发结晶作用控制的水样点将落于右上角. 如图 7 所示, 研究区水样均落于岩石风化控制区域, 部分水样点略偏向于蒸发结晶作用端元, 表明该区域内地下水化学类型的演化主要受岩石风化作用的控制, 而蒸发结晶与大气降水作用影响效果不显著.

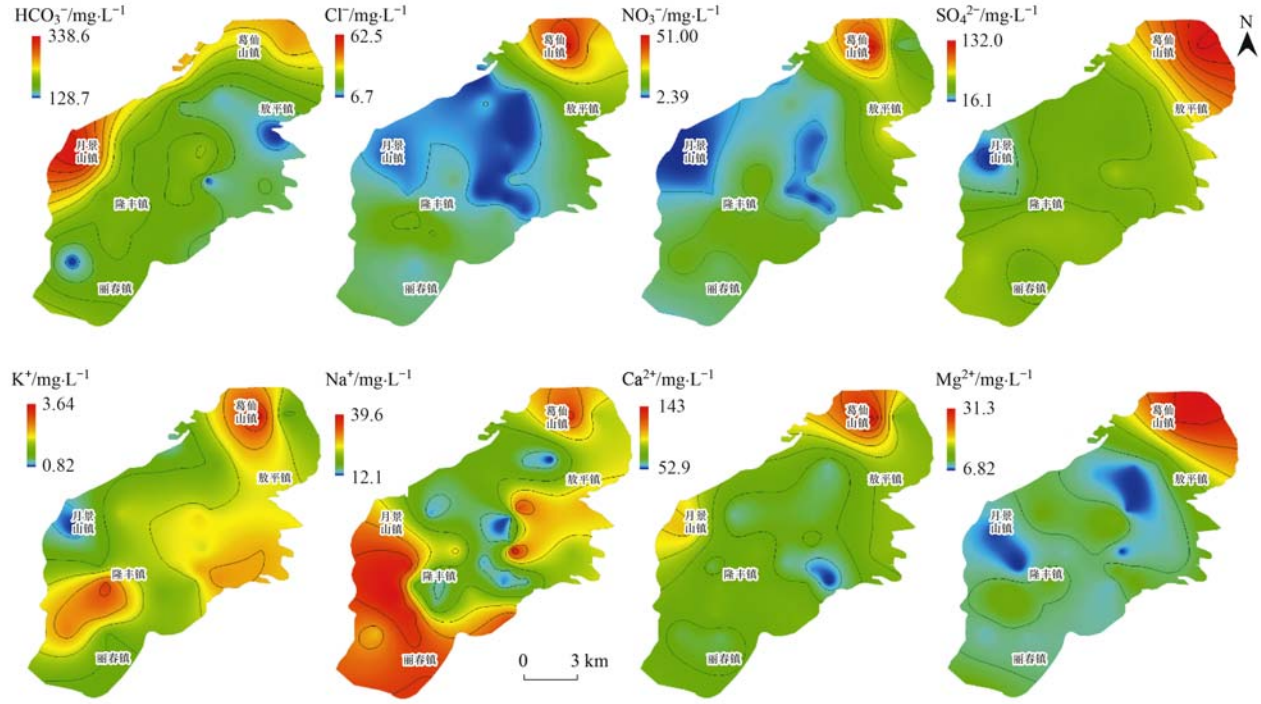

图 5　湔江冲洪积扇地下水主要离子空间分布特征

Fig. 5　Characteristics of the spatial distributions of main ions in the groundwater of the alluvial-sanded fan of the Jianjiang River

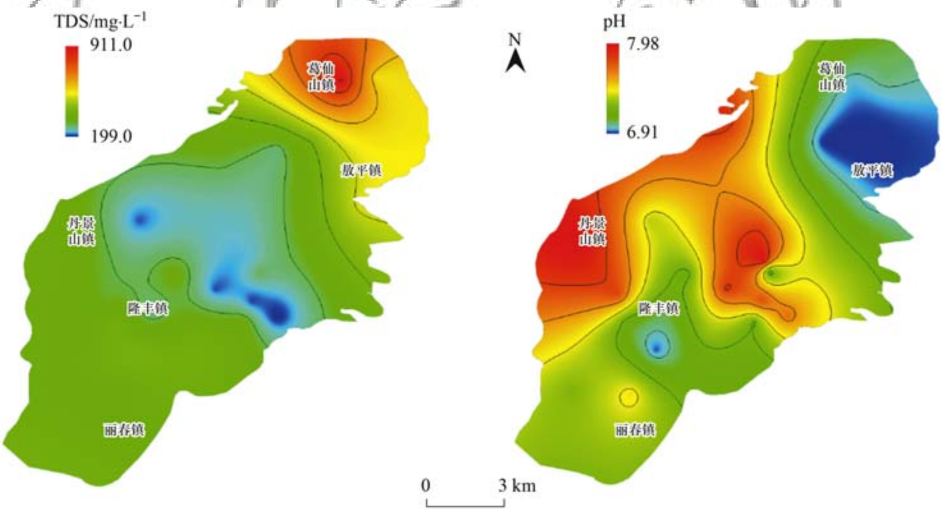

图 6　湔江冲洪积扇地下水 pH 与 TDS 空间分布特征

Fig. 6　Characteristics of the spatial distributions of pH and TDS of the alluvial-sanded fan of the Jianjiang River

地下水的流速、蒸发与稀释等因素能够对 HCO_3^-/Na^+、Ca^{2+}/Na^+ 和 Mg^{2+}/Na^+ 等的含量比具有一定的影响，可用于研究地下水与含水层不同岩性之间的反应．通常分为碳酸盐岩风化、硅酸盐岩风化与蒸发盐岩风化等 3 种作用类型[17]．碳酸盐岩风化作用类型控制的水样点落于比值接近 $HCO_3^-/Na^+ = 120$，$Ca^{2+}/Na^+ = 50$ 而 $Mg^{2+}/Na^+ = 10$ 的区域内；硅酸盐岩风化作用控制的水样点落于比值分别接近 2 ± 1、0.35 ± 0.15 与 0.24 ± 0.12 附近区域；而蒸发盐岩通常位于图 8 中左下角位置．研究区内水样主要集中于硅酸盐岩与碳酸盐岩控制端元之间，表明该区域内地下水化学受硅酸盐岩与碳酸盐岩风化作用共同控制，而蒸发盐岩对其作用不显著．

阳离子交替吸附作用[18]是指在一定条件下，岩土体表面所吸附的某些阳离子被溶解于地下水中的其它阳离子交换，从而使地下水的化学组分发生改变．Ca^{2+}、Mg^{2+} 与 Na^+、K^+ 之间的交换是最为广泛的阳离子交换过程，反应过程如下：

$$Ca^{2+}(水) + 2Na^+(岩) \longrightarrow Ca^{2+}(岩) + 2Na^+(水) \tag{1}$$

$$Mg^{2+}(水) + 2Na^+(岩) \longrightarrow Mg^{2+}(岩) + 2Na^+(水) \tag{2}$$

用($Ca^{2+} + Mg^{2+} - HCO_3^- - SO_4^{2-}$)与($Na^+ + K^+$

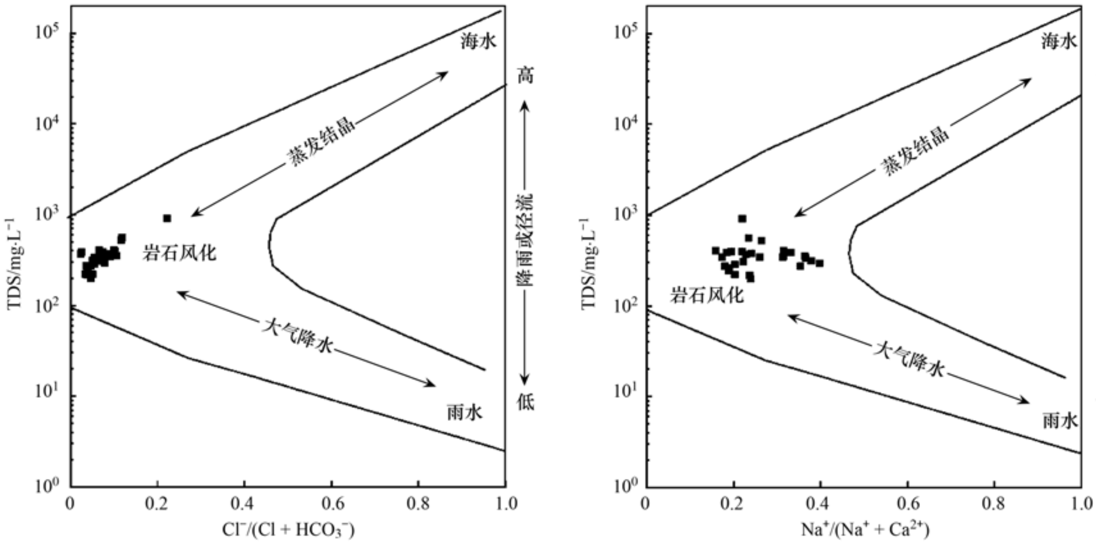

图 7 湔江冲洪积扇地下水 Gibbs 图

Fig. 7 Plot of the major ions within the Gibbs' model for groundwater of the alluvial-sanded fan of the Jianjiang River

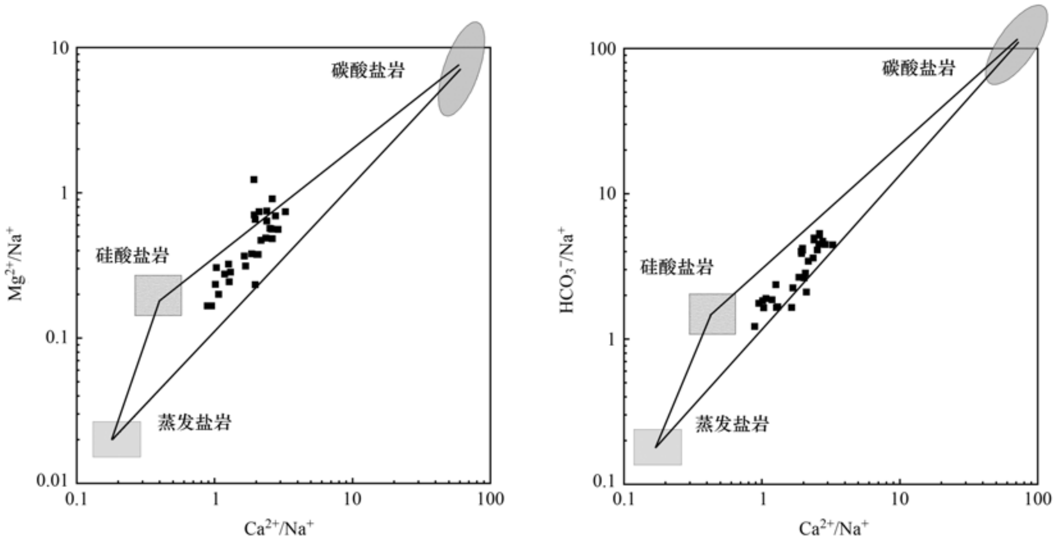

图 8 研究区地下水校正的元素比值分布

Fig. 8 Ion ratio distribution map of the groundwater correction in the study area

$-Cl^-$)表征由阳离子交替吸附作用导致的 Ca^{2+}、Mg^{2+} 与 K^+、Na^+ 的含量变化[19]. 当地下水中阳离子发生过交替吸附作用, 则($Ca^{2+}+Mg^{2+}-HCO_3^-$ $-SO_4^{2-}$)/($Na^++K^+-Cl^-$) ≈ -1. 图 9 中研究区内地下水仅极少数分布于 -1 比值线附近, 且两项指标的相关性仅 0.0346, 说明 Ca^{2+}、Mg^{2+} 变化与 Na^+、K^+ 的变化之间相关性弱, 在该区域内地下水阳离子交替吸附作用不甚明显. 再使用钠吸附比(SAR)表征阳离子交替吸附过程[20]:

$$SAR = \frac{Na^+}{\sqrt{(Ca^{2+}+Mg^{2+})/2}} \qquad (3)$$

如图 10, SAR 值介于 0.34 ~ 1.3, 处于一个较低的水平, 且 SAR 值与径流距离无明显联系, 进一步表明研究区内地下水与岩土体之间发生的离子交替作用尚不显著.

3.4.2 人类活动影响

人类活动的产物与岩土体风化产物具有一定的差异性, 一般通过 NO_3^- 这一特征离子来反映某地区地下水是否受到人类活动的影响[21]. 研究区地下水 NO_3^- 的含量介于 2.39 ~ 51.00 mg·L^{-1}, 这说明湔江冲洪积扇内地下水受人类活动影响十分显著.

人类活动对地下水化学的影响途径主要是通过大气输入与废物排放, 以上研究表明通过大气输入的方式对地下水的影响微弱, 故不予讨论. 前文可知研究区内没有石膏、煤层等分布, 蒸发盐岩对地下水化学组分贡献率较低, 且 SO_4^{2-} 与 NO_3^- 呈正相关关系(图 11), 而 NO_3^- 来源于人类活动的排放,

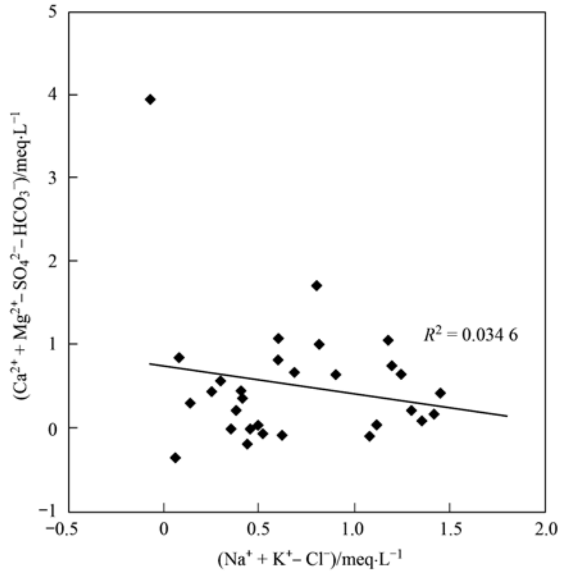

图 9　$(Ca^{2+}+Mg^{2+}-HCO_3^- -SO_4^{2-})$ 与 $(Na^+ +K^+ -Cl^-)$ 关系

Fig. 9　Plots of the relationship between $(Ca^{2+}+Mg^{2+}-HCO_3^- -SO_4^{2-})$ and $(Na^+ +K^+ -Cl^-)$

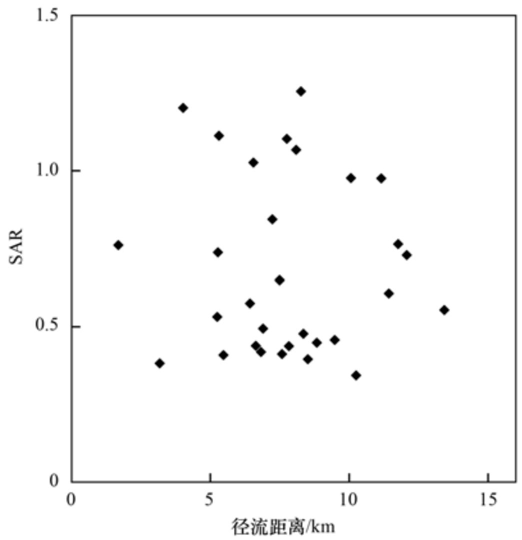

图 10　钠吸附比(SAR)与径流距离关系

Fig. 10　Sodium adsorption ratio (SAR) compared with runoff distance

故可认为 SO_4^{2-} 的主要来源是人类活动的排放. 通常认为工矿活动将导致 SO_4^{2-} 的富集，农业与生活污水的排放是地下水中 NO_3^- 的主要来源. 以 SO_4^{2-} 与 NO_3^- 的当量比值关系来反映工矿活动与农业活动对地下水化学组分的相对影响程度，为排除可能由湔江从上游携带的 SO_4^{2-} 与 NO_3^- 对计算结果造成干扰，选取样品中各自的两个最低值求平均，视为基础值. 所有样品减去基础值后再进行比值计算，并绘制比值等值线图. 图 12 中高比值区域表明工矿活动相对周边区域更加地强烈，这与现场调查实际相符合. 现场调查发现，取样点 28 与 30 附近均布设石化场地，敖平镇区域内多分布有小型加工企业. 同时，高比值区域内仍未出现 SO_4^{2-} 过高的情况，且表现出随地下水径流方向分布的规律，说明湔江冲洪积扇地下水径流速度较快，地下水循环更替速率较高，有利于水质的更新.

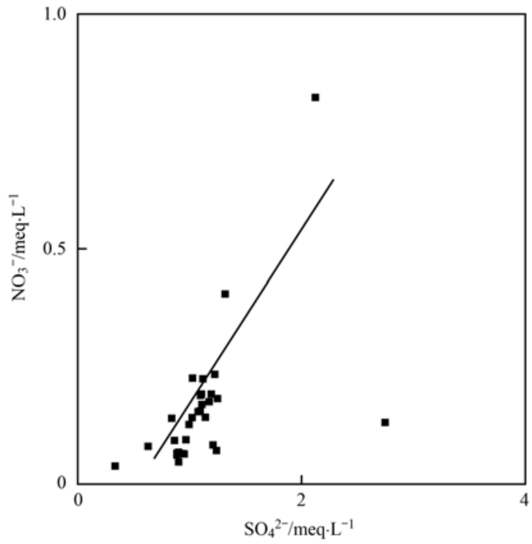

图 11　SO_4^{2-}/Cl^- 与 NO_3^-/Cl^- 的变化关系

Fig. 11　Correlation between SO_4^{2-}/Cl^- and NO_3^-/Cl^-

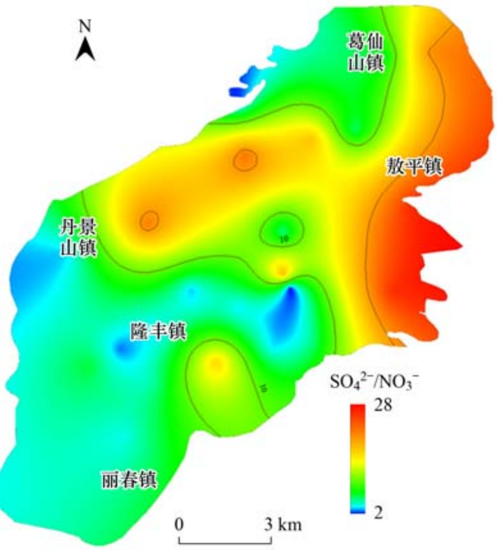

图 12　SO_4^{2-} 与 NO_3^- 比值关系空间分布特征

Fig. 12　Spatial distribution characteristics map for the SO_4^{2-} and NO_3^- ratio

3.5　主要离子来源分析

HCO_3^- 主要来源于大气、包气带中与微生物释放的 CO_2 随降雨、径流等溶解于水生成碳酸并参与碳酸盐岩、硅酸盐岩等溶解[22]. SO_4^{2-} 主要来源有硫化矿物、工矿活动排放的含硫化物等的氧化生成硫酸并参与碳酸盐岩、硅酸盐岩等溶解，以及石膏等蒸发盐岩的溶解[23]. NO_3^- 主要来源于人类活动(工矿、农业和生活污水)排放[24].

天然地下水中的 Na^+ 和 K^+ 主要来源于大气降雨、盐岩与硅酸盐岩的风化溶解，利用 Na^+、K^+ 与 Cl^- 的当量比值关系可揭示其主要来源[25, 26]. 海水与大气降水中 Na^+ 与 Cl^- 的比值约为 0.86[27]. 盐岩溶解产生 $(Na^+ + K^+)/Cl^- = 1$，而硅酸盐岩风化产生的 $Na^+ + K^+$ 与 Cl^- 的比值大于 1. 研究区内地下水主要分布于 $(Na^+ + K^+)/Cl^- = 1$ 比值线左侧（图 13），且 $Na^+ + K^+$ 与 Cl^- 不呈明显地相关性，表示这部分的地下水 Na^+、K^+ 的主要来源为硅酸盐的溶解，使 Na^+ 和 K^+ 的含量增幅明显高于 Cl^-；少数水点分布于 $(Na^+ + K^+)/Cl^- = 1$ 比值线附近，且离子含量较高，表明这部分地下水受岩盐的溶解或蒸发浓缩作用的影响. 反应过程如下（$0 \leqslant x \leqslant 1$）.

$$Na_xK_{1-x}AlSi_3O_8 + H_2CO_3 + 4H_2O \longrightarrow xNa^+ + (1-x)K^+ + HCO_3^- + 3H_2SiO_3 + Al(OH)_3 \tag{4}$$

$$2Na_xK_{1-x}AlSi_3O_3 + H_2SO_4 + 6H_2O \longrightarrow 2xNa^+ + 2(1-x)K^+ + SO_4^{2-} + 6H_2SiO_3 + 2AlOOH \tag{5}$$

$$NaCl \longrightarrow Na^+ + Cl^- \tag{6}$$

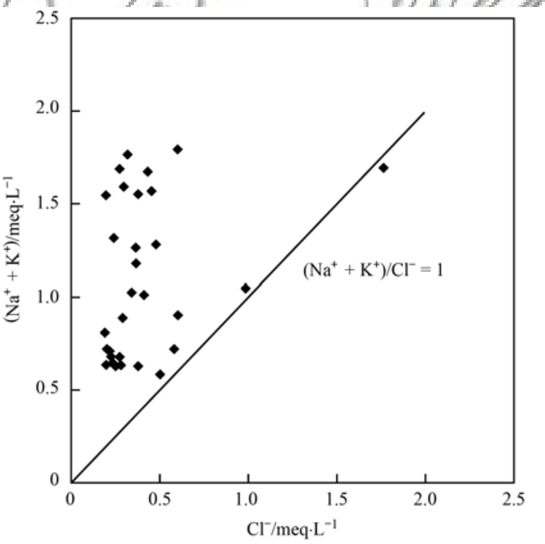

图 13　$Na^+ + K^+$ 与 Cl^- 的关系

Fig. 13　$Na^+ + K^+$ and Cl^- relationship diagram

Ca^{2+} 与 Mg^{2+} 的来源十分广泛[27, 28]，碳酸盐岩、硅酸盐岩和蒸发岩盐的溶解均可产生 Ca^{2+} 和 Mg^{2+}. 反应方程如下（$0 \leqslant x \leqslant 1$）：

碳酸盐岩溶解：

$$Ca_xMg_{1-x}CO_3 + H_2CO_3 \longrightarrow xCa^{2+} + (1-x)Mg^{2+} + 2HCO_3^- \tag{7}$$

$$2Ca_xMg_{1-x}CO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow 2xCa^{2+} + 2(1-x)Mg^{2+} + 2HCO_3^- + SO_4^{2-} \tag{8}$$

含钙（镁）硅酸盐岩溶解：

$$Ca_xMg_{1-x}Al_2Si_2O_8 + 2H_2CO_3 + 4H_2O \longrightarrow xCa^{2+} + (1-x)Mg^{2+} + 2HCO_3^- + 2H_2SiO_3 + 2Al(OH)_3 \tag{9}$$

$$Ca_xMg_{1-x}Al_2Si_2O_8 + H_2SO_4 + 2H_2O \longrightarrow xCa^{2+} + (1-x)Mg^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2SiO_3 + 2AlOOH \tag{10}$$

蒸发盐岩溶解：

$$CaSO_4 \longrightarrow Ca^{2+} + SO_4^{2-} \tag{11}$$

$$MgSO_4 \longrightarrow Mg^{2+} + SO_4^{2-} \tag{12}$$

由式（7）~（12）可知，溶滤作用所产生的 $(Ca^{2+} + Mg^{2+})$ 与 $(HCO_3^- + SO_4^{2-})$ 的当量比值应为 1，蒸发盐岩溶解所产生的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 将完全被 SO_4^{2-} 所平衡，因此可用 $(Ca^{2+} + Mg^{2+} - SO_4^{2-})/HCO_3^-$ 来表示碳酸盐岩与硅酸盐岩溶解的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 相对含量. 如图 14，约 63.3% 的水样落于 1 比值线附近，表明碳酸盐岩的溶解是这部分地下水 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的主要来源. 剩余 36.7% 的水样远高

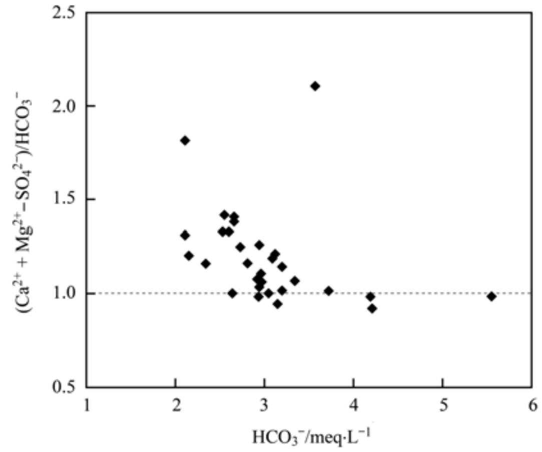

图 14　Ca^{2+} 与 Mg^{2+} 的来源

Fig. 14　Sources of Ca^{2+} and Mg^{2+}

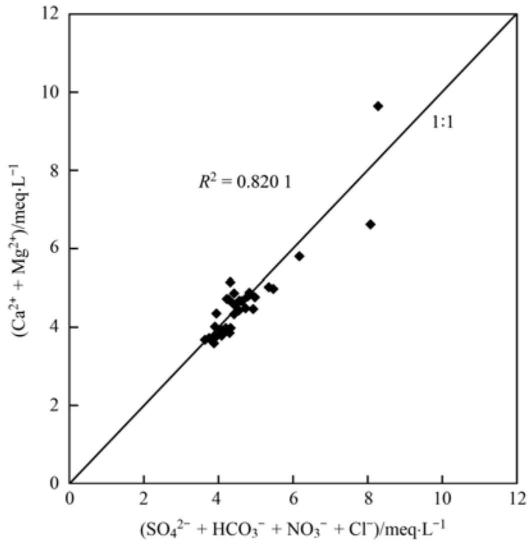

图 15　$(Ca^{2+} + Mg^{2+})$ 与 $(SO_4^{2-} + HCO_3^- + NO_3^- + Cl^-)$ 关系

Fig. 15　Relationship between $(Ca^{2+} + Mg^{2+})$ and $(SO_4^{2-} + HCO_3^- + NO_3^- + Cl^-)$

于1比值线，超出部分的 Ca^{2+}、Mg^{2+} 的来源将不再是溶滤作用的产生，可能是由人为活动的输入为来源，即可能是通过 NO_3^- 或者 Cl^- 的化合物的形式存在. 图15中($Ca^{2+}+Mg^{2+}$)与($HCO_3^-+SO_4^{2-}+Cl^-+NO_3^-$)很好地分布于1比值线附近，相关系数0.82，进一步说明超出的 Ca^{2+}、Mg^{2+} 来源于人类活动的输入.

4　结论

(1)湔江冲洪积扇浅层地下水TDS浓度均小于 1 000 $mg\cdot L^{-1}$，属于淡水. pH介于6.91~7.98，其中弱酸性水占13.33%，分布于冲洪积扇的东北部区域，其余均为弱碱性水. 离子当量浓度关系：$HCO_3^- > Ca^{2+} > SO_4^{2-} > Na^+ > Cl^- > Mg^{2+} > NO_3^- > K^+$，水化学类型有 $HCO_3 \cdot SO_4$-Ca、HCO_3-Ca、$HCO_3\cdot SO_4$-Ca·Mg 与 $HCO_3\cdot SO_4$-Ca·Na 型；Piper图解均为 HCO_3-Ca 型.

(2)湔江冲洪积扇浅层地下水主要离子变异系数介于0.22~0.91，空间变异特征为中等. 其中 Ca^{2+} 的变异性最小，与岩体溶滤作用有关；NO_3^- 变异性最大，与人类活动分布有关. 从总体看，研究部北部的葛仙山镇与敖平镇浅层地下水矿化度相对较高，而小石河等河道附近地下水具有较低的矿化度，表明人类活动与地下水径流等因素对地下水的化学演化具有一定的影响.

(3)湔江冲洪积扇浅层地下水化学演化均受到人类农业与生活污水排放的影响，而工矿活动的影响呈现出局部特性，多集中于冲洪积扇东北部的敖平镇与部分石化场地.

(4)湔江冲洪积扇浅层地下水化学类型主要受溶滤作用的控制，蒸发浓缩、大气降雨以及阳离子交替吸附作用影响效果不甚明显. Na^+、K^+ 主要来源于硅酸盐岩和部分岩盐的溶解，Ca^{2+} 与 Mg^{2+} 主要来源于方解石溶解与人类活动输入，HCO_3^- 主要来源于碳酸盐盐的溶解与大气 CO_2 的输入，SO_4^{2-} 与 NO_3^- 主要来源人类活动输入.

致谢：感谢凌成鹏老师，时晓、李红叶、曹文瀚、朱志强、彭琪、曾开帅与何文君等同学在野外样品采集与资料整理方面提供的帮助.

参考文献：

[1] 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.

[2] 崔健，都基众，马宏伟，等. 基于因子分析的浑河冲洪积扇地浅层地下水水质影响因素辨析[J]. 中国农村水利水电，2011，(7)：45-48，51.
Cui J, Du J Z, Ma H W, *et al*. Distinguishing significant factors for shallow groundwater quality in the Hunhe River Alluvial Fan based on factor analysis [J]. China Rural Water and Hydropower, 2011, (7): 45-48, 51.

[3] 张千千，王慧玮，翟天伦，等. 滹沱河冲洪积扇地下水硝酸盐的污染特征及污染源解析[J]. 水文地质工程地质，2017，**44**(6)：110-117.
Zhang Q Q, Wang H W, Zhai T L, *et al*. Characteristics and source apportionment of groundwater nitrate contamination in the Hutuo River alluvial-pluvial fan regions[J]. Hydrogeology and Engineering Geology, 2017, **44**(6): 110-117.

[4] Xing L N, Guo H M, Zhan Y H. Groundwater hydrochemical characteristics and processes along flow paths in the North China Plain[J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2013, **70-71**: 250-264.

[5] Adams S, Titus R, Pietersen K, *et al*. Hydrochemical characteristics of aquifers near Sutherland in the Western Karoo, South Africa[J]. Journal of Hydrology, 2001, **241**(1-2): 91-103.

[6] Jalali M. Chemical characteristics of groundwater in parts of mountainous region, Alvand, Hamadan, Iran[J]. Environmental Geology, 2006, **51**(3): 433-446.

[7] Love D, Hallbauer D, Amos A, *et al*. Factor analysis as a tool in groundwater quality management: two southern African case studies[J]. Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C, 2004, **29**(15-18): 1135-1143.

[8] Chen K P, Jiao J J, Huang J M, *et al*. Multivariate statistical evaluation of trace elements in groundwater in a coastal area in Shenzhen, China[J]. Environmental Pollution, 2007, **147**(3): 771-780.

[9] Pu J B, Yuan D X, Zhang C, *et al*. Hydrogeochemistry and possible sulfate sources in karst groundwater in Chongqing, China [J]. Environmental Earth Sciences, 2013, **68**(1): 159-168.

[10] Machiwal D, Jha M K. Identifying sources of groundwater contamination in a hard-rock aquifer system using multivariate statistical analyses and GIS-based geostatistical modeling techniques[J]. Journal of Hydrology: Regional Studies, 2015, **4**: 80-110.

[11] 马志刚. 成都平原卵砾石层地震响应研究[D]. 成都：成都理工大学，2009.
Ma Z G. The study on the seismic response of the gravel formation on Chengdu plain[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2009.

[12] Piper A M. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water - analyses [J]. EOS, Transactions, American Geophysical Union, 1944, **25**(6): 914-928.

[13] Zhou F Y, Sun S Q, Molnar J J. Evaluation of the development of circular agriculture in Sichuan Province based on the coefficient of variation[J]. Asian Agricultural Research, 2015, **7**(3): 56-60.

[14] Kitanidis P K, Shen K F. Geostatistical interpolation of chemical concentration[J]. Advances in Water Resources, 1996, **19**(6): 369-378.

[15] Gibbs R J. Mechanisms controlling world water chemistry[J]. Science, 1970, **170**(3962): 1088-1090.

[16] Gibbs R J. Water chemistry of the amazon river[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1972, **36**(9): 1061-1066.

[17] 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.

[18] Xiao J, Jin Z D, Wang J, *et al*. Hydrochemical characteristics, controlling factors and solute sources of groundwater within the Tarim River Basin in the extreme arid region, NW Tibetan Plateau[J]. Quaternary International, 2015, **380-381**: 237-246.

[19] García G M, del V. Hidalgo M, Blesa M A. Geochemistry of groundwater in the alluvial plain of Tucumán province, Argentina [J]. Hydrogeology Journal, 2001, **9**(6): 597-610.

[20] Richards L. Diagnosis and improvement of saline and alkali soils [J]. Soil Science, 1954, **78**(2): 154.

[21] Sanusi A, Wortham H, Millet M, *et al*. Chemical composition of rainwater in Eastern France [J]. Atmospheric Environment, 1996, **30**(1): 59-71.

[22] Karim A, Veizer J. Weathering processes in the Indus River Basin: implications from riverine carbon, sulfur, oxygen, and strontium isotopes[J]. Chemical Geology, 2000, **170**(1-4): 153-177.

[23] 刘丛强, 蒋颖魁, 陶发祥, 等. 西南喀斯特流域碳酸盐岩的硫酸侵蚀与碳循环[J]. 地球化学, 2008, **37**(4): 404-414.
Liu C Q, Jiang Y K, Tao F X, *et al*. Chemical weathering of carbonate rocks by sulfuric acid and the carbon cycling in Southwest China[J]. Geochimica, 2008, **37**(4): 404-414.

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

[25] Magaritz M, Nadler A, Koyumdjisky H, *et al*. The use of Na/Cl ratios to trace solute sources in a semiarid zone [J]. Water Resources Research, 1981, **17**(3): 602-608.

[26] Sami K. Recharge mechanisms and geochemical processes in a semi-arid sedimentary basin, Eastern Cape, South Africa[J]. Journal of Hydrology, 1992, **139**(1-4): 27-48.

[27] Dixon W, Chiswell B. The use of hydrochemical sections to identify recharge areas and saline intrusions in alluvial aquifers, southeast Queensland, Australia [J]. Journal of Hydrology, 1992, **135**(1-4): 259-274.

[28] Meybeck M. Global occurrence of major elements in rivers[J]. Treatise on Geochemistry, 2003, **5**: 207-223.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 40 No. 7

Jul. 15, 2019

CONTENTS