

大沽河流域上游水化学特征 及其控制因素研究

陈京鹏¹⁾, 蒋书杰¹⁾, 杨询昌¹⁾, 王华飞²⁾, 刘伟¹⁾, 王学鹏¹⁾, 谭志容¹⁾

1) 山东省地质矿产勘查开发局第二水文地质工程地质大队(山东省鲁北

地质工程勘察院), 山东德州, 253000;

2) 中科华鲁土壤修复工程有限公司, 山东德州, 253000



内容提要: 大沽河流域是青岛市、烟台市重要的供水源区,为研究大沽河流域水化学特征及成因机制,选取大沽河流域上游补给区开展研究,采集 35 个地下水样品和 5 个地表水样品。综合运用描述性统计分析、Piper 三线图、Gibbs 图以及离子比值等方法,结合水文地质条件,分析研究区水化学特征,探索其水化学组成的成因机制。结果表明,大沽河流域地下水为弱碱性水,占优势的阴、阳离子分别为 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 。水化学类型共分多种,其中以 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{SO}_4^{2-} - \text{Ca}^{2+} \cdot \text{Mg}^{2+}$ 为主。大沽河流域水化学特征受水—岩作用、阳离子交换作用的影响,岩石风化溶解是水化学特征的主要控制因素,且阳离子交换作用活跃。 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 、偏硅酸主要来源于硅酸盐岩的溶解, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 主要来源于碳酸盐岩的溶解,显著高于来自蒸发盐岩风化溶解的贡献。人类活动对地下水化学特征有较大影响,农业种植、养殖业等人类活动导致水中 NO_3^- 浓度普遍偏高,同时人类活动加剧了硅酸盐矿物的风化溶解,使得偏硅酸浓度升高,超过 74% 的水样偏硅酸质量浓度达到了 25 mg/L。

关键词: 地下水;地表水;水化学特征;控制因素;离子来源;大沽河

水资源是饮用水、农业灌溉、工业用水的重要来源,是社会经济发展的重要保障,对于缺水地区尤其重要,但是受气候变化 (Zhai Yuanzheng et al., 2015)、海咸水入侵 (吕晓立等, 2020)、人类活动 (侯国华等, 2019) 等自然及人为因素的影响,水生态环境发生了较大的变化,因此对水化学特征及其控制因素进行研究,不仅能反映各种因素对地下水的影响,而且对水资源开发和利用、生态环境保护 and 人与自然和谐共处具有重要意义 (侯国华等, 2019)。

胶东半岛属于中国典型的缺水地区且经济发达,大沽河流域位于胶东半岛西部,是当地重要的饮用及农业灌溉水源,做好大沽河流域水源保护极为重要。目前,关于大沽河流域的研究主要集中在地下水污染 (孟盼盼, 2020)、生态环境 (孙鸿运等, 2020) 及海咸水入侵 (熊贵耀等, 2019; 孙鸿运等, 2020)、水化学特征 (尹子悦等, 2018; 熊贵耀等, 2019; 孙鸿运等, 2020) 等。如孟盼盼 (2020) 从地下水污染角度对大沽河流域水质评价,孙鸿运等

(2020) 对大沽河表层沉积物重金属生态风险进行了评价,熊贵耀等 (2019) 从大沽河地下水化学及同位素特征角度进行了评价,发现下游地下水水化学受到海咸水入侵的影响,马莉等 (2021) 对大沽河流域稀土元素的地球化学特征进行了研究。前人对该流域内地下水污染、生态环境及下游水化学特征进行了研究,但对流域内上游水化学特征及成因方面的系统研究尚需深入开展。

基于以上因素,笔者通过描述性统计、图解法和离子比值等方法,结合水文地球化学理论对大沽河流域进行系统性分析,探究其水化学特征及形成机制。以期对大沽河流域水资源合理开发利用与保护、胶东地区水生态环境改善提供借鉴。

1 研究区概况

大沽河流域位于胶东半岛西部,是青岛市最大的河流,也是胶东地区水资源量最丰富的河流之一 (熊贵耀等, 2019)。本次研究区为大沽河流域上

注:本文为山东省自然资源厅省级地质勘查项目 (编号:鲁勘字[2019]46号、鲁勘字[2020]50号) 的成果。

收稿日期:2021-12-29;改回日期:2022-05-12;网络首发:2022-06-20;责任编辑:刘志强。Doi: 10.16509/j.georeview.2022.06.031

作者简介:陈京鹏,男,1991年生,学士,工程师,主要从事基础水文地质、环境地质调查研究;Email:chenjingpeng@126.com。通讯作者:王华飞,女,1987年生,学士,工程师,主要从事水文地质、环境地质调查研究;Email:1079496663@qq.com。

游,包括烟台招远、青岛莱西和平度的部分区域,地理坐标东经 $120^{\circ}15'E \sim 120^{\circ}30'E$,北纬 $36^{\circ}50'N \sim 37^{\circ}10'N$ 。研究区属于鲁东低山丘陵区,地势北高南低、西高东低,地面标高 $40 \sim 300$ m,总的趋势北高南低。研究区属于暖温带季风型大陆性气候,年平均气温 12.2°C ,多年平均降雨量 661.5 mm,降雨季节性较强主要集中在雨季($6 \sim 9$ 月)。地表水系较发育,除大沽河流域的大沽河和小沽河自北向南合流外,其余河流均为时令性河流。构造单元上研究区属于胶北凸起和胶莱盆地西部,北部为凸起区,南部凹陷区。地层属华北地层,由老到新发育有中太古代、古元古代、中生代白垩纪、新生代第四纪。研究区大部分地区属于基岩山区,出露地层主要北部以老地层花岗岩、花岗闪长岩类为主,南部地势平缓,出露地层多以白垩纪砂岩、喷出岩为主,第四系只在河流两侧平原发育,以粉质黏土为主。研究区属胶东半岛,太古宙后期地壳褶皱隆起,中生代受燕山运动的影响,研究区形成了北部花岗岩风化裂隙水、西部碳酸盐岩岩溶裂隙水为主,南部以碎屑岩裂隙水,河流两侧松散岩孔隙水的地下水类型。

根据地下水质量标准(GB/T14848-2017),研究区地下水以 V 类水为主,占比达 70%。

2 材料与方法

2.1 样品采集与测试

2020 年 5 月在研究区进行了水样采集,共计 40 个水样点,其中 35 组地下水样品,5 组地表水样品(图 1),地下水采样点以民井、机井为主,井深范围为 $7 \sim 120$ m,采样点分布较均匀,不同的地貌单元、水文地质条件均有分布,保证了采样点具有代表性。地表水采样点为研究区内主要水库和河流在内的主要水体,包括产芝水库、北墅水库、马连庄水库、大沽河和小沽河等。水体温度、pH、电导率、溶解氧、溶解性固体总量和氧化还原电位等参数现场使用便携式水质分析仪进行测定。采样技术人员经过培训,样品采集、保存和送检均按原地矿部《水质采样技术指导》(GB12998—1991)和《水质采样样品的保存和管理技术规定》(HJ 493—2009)等规定执行(魏善明等,2021)。水样化验工作由我单位实验室进行测试,按照《地下水水质检验方法》(DZ/T0064—1993)等测试完成。

2.2 数据处理

将获得的水质数据运用 Origin2021 软件进行描述性统计分析(彭红霞等,2021),统计主要离子成

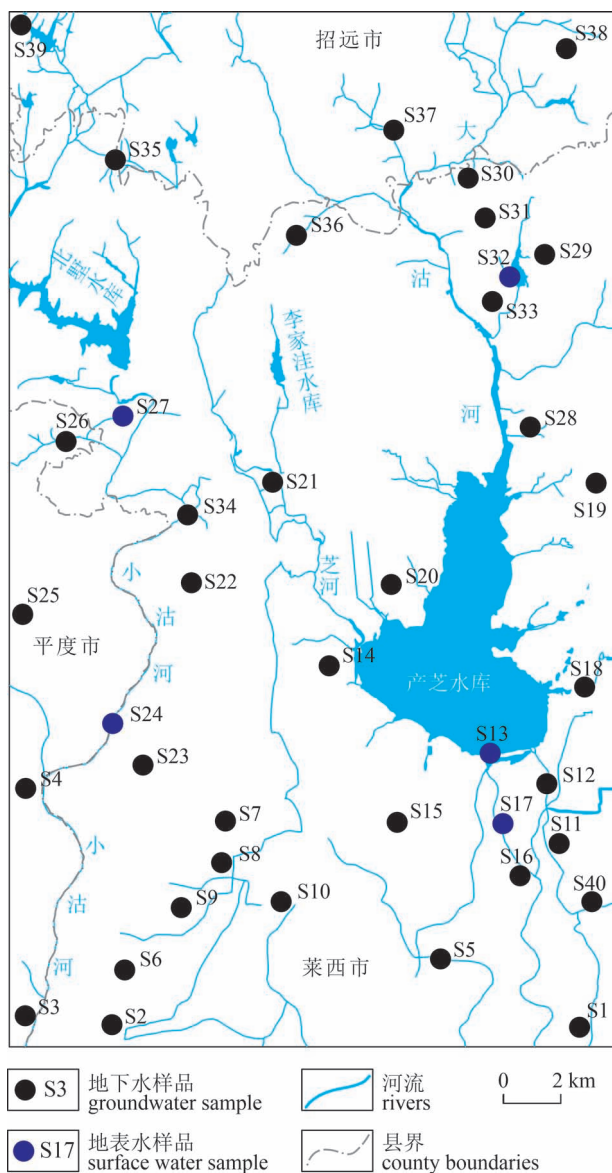


图 1 山东胶东半岛西部大沽河流域水样采样点位置示意图

Fig. 1 Location of the sampling points in Dagou River Basin of Jiaodong Peninsula, Shandong Province

分、水化学参数分布规律及特征。运用 Aquachem3.70 软件绘制了主要离子 Piper 三线图,并对研究区主要化学离子进行统计学分析,离子比值分析,绘制了水化学参数 Gibbs 图,用以分析研究水化学特征及其成因机制。

3 结果与讨论

3.1 水化学组分特征及水化学类型

3.1.1 水化学组分特征

(1) 主要离子组成。通过对水质数据分析,地下水 pH 值介于 $6.60 \sim 8.05$,属于弱碱性水。TDS

表 1 大沽河流域主要水化学指标质量浓度统计

Table 1 Mass concentration statistics of the main hydrochemical indexes in Dagu River Basin

分类	项目	pH	质量浓度 ρ (mg/L)									
			总硬度	TDS	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻
地下水	均值	7.41	509.55	807.38	3.19	55.55	140.05	38.81	114.05	141.62	204.33	192.40
	标准差	0.34	183.97	261.93	5.60	24.66	49.31	17.82	69.83	64.09	80.07	98.95
	最小值	6.60	145.12	297.87	0.43	17.71	34.07	14.58	31.91	38.42	61.02	8.24
	中位数	7.34	530.42	806.52	1.63	52.33	140.28	37.67	102.81	139.29	207.47	192.71
	最大值	8.05	935.75	1310.92	27.70	101.43	222.44	92.34	368.68	350.62	402.73	453.43
	变异系数	0.05	0.36	0.32	1.75	0.44	0.35	0.46	0.61	0.45	0.39	0.51
地表水	均值	8.13	353.28	550.18	3.72	52.08	77.36	38.88	116.28	190.20	128.14	2.44
	标准差	0.55	134.91	210.15	1.19	22.76	24.77	18.51	89.45	85.62	58.69	0.70
	最小值	7.80	235.19	369.00	2.75	30.81	54.11	24.30	39.00	139.29	24.41	1.51
	中位数	7.86	305.24	499.90	3.18	42.75	74.15	36.45	77.99	148.89	152.55	2.52
	最大值	9.11	585.47	912.34	5.47	86.30	118.24	70.47	265.88	341.01	164.75	3.30
	变异系数	0.07	0.38	0.38	0.32	0.44	0.32	0.48	0.77	0.45	0.46	0.29

(Total dissolved solids,溶解性固体质量浓度和)值在 297.87~1310.92 mg/L(表 1),属淡水范畴。研究区阳离子 ρ (Ca²⁺)较高, ρ (Mg²⁺)、 ρ (Na⁺)次之,阴离子以 ρ (HCO₃⁻)最高, ρ (Cl⁻)和 ρ (SO₄²⁻)接近,六者是 TDS 的主要组成部分; ρ (NO₃⁻)对 TDS 也有较大贡献, ρ (NO₃⁻)为 8.24~453.43 mg/L。绘制了水化学参数的箱线图(图 2),可以看出研究区阳离子当量浓度(离子当量浓度=离子的物质的量浓度×离子电荷)关系为 γ (Ca²⁺)> γ (Mg²⁺)> γ (Na⁺)> γ (K⁺),以 Ca²⁺和 Mg²⁺为主,阴离子当量浓度 γ (HCO₃⁻)> γ (Cl⁻)> γ (SO₄²⁻)> γ (NO₃⁻),以 HCO₃⁻、Cl⁻为主。地表水中各化学组分与地下水基本一致,但硝酸盐含量远低于其在地下水中的含量。

(2)TDS、NO₃⁻及偏硅酸特征。通过图 3 可以看出大沽河流域内水化学组分中,除主要离子外,TDS、偏硅酸及 NO₃⁻由上游至下游变化较小,且 TDS、NO₃⁻的质量浓度均较高,表明研究区人类活动影响强烈,特别是地下水中 NO₃⁻质量浓度超标也是胶东半岛等基岩山区普遍存在的现象。相对于第四系平原,研究区偏硅酸在地下水中浓度较高,按照天然矿泉水标准,偏硅酸超过 25 mg/L 的有 26 组水样(图 3),占 35 组地下水样品的 74%,而偏硅酸多来源于钾长石、钠长石等硅酸盐类矿物,这与北部山区岩性以老地层的花岗岩类地层相吻合,证明含硅酸盐类矿物的花岗岩类岩石经过风化溶解后进入地下水系统,使偏硅酸浓度升高,且偏硅酸的质量浓度与

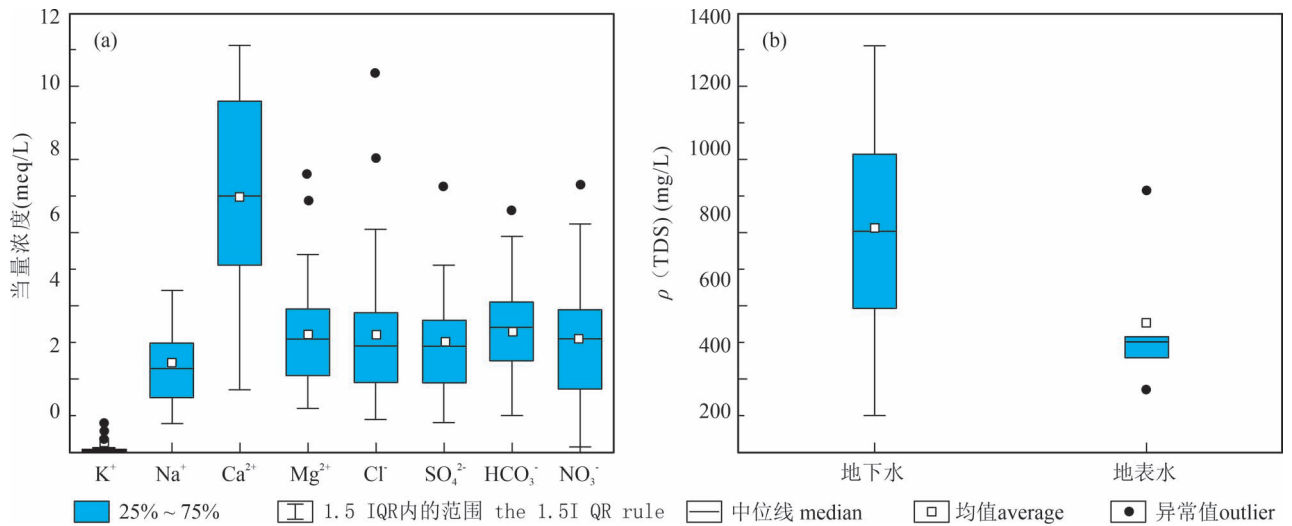


图 2 山东胶东半岛大沽河流域水体化学组成箱线图

Fig. 2 Box plot of water chemical components in Dagu River Basin of Jiaodong Peninsula, Shandong Province

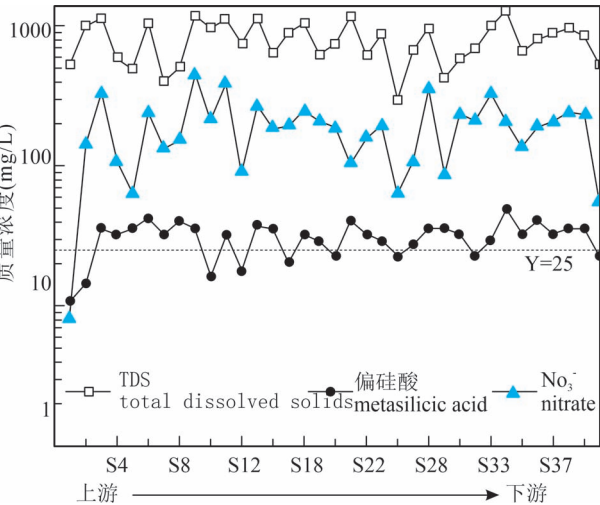


图3 山东胶东半岛大沽河流域沿程 TDS、偏硅酸、NO₃⁻ 质量浓度变化趋势

Fig. 3 The mass concentrations of TDS, metasilicic acid and NO₃⁻ change trends along the Dagu River Basin of Jiaodong Peninsula, Shandong Province

TDS、NO₃⁻ 的质量浓度呈正相关关系,可能人类活动影响水化学进程,造成偏硅酸型水的形成。

3.1.2 水化学类型

通过 Piper 三线图可以了解水化学成分的含量和演化特征,该方法的优点是不受人为因素的影响(张涛等,2017)。由图 4 可知,各水样点间阳离子靠近 Ca²⁺—Mg²⁺ 端分布,证明研究区内阳离子以 Ca²⁺、Mg²⁺ 为主,阴离子在 Cl⁻、SO₄²⁻、HCO₃⁻ 端分布均匀,区内地表水和地下水化学类型均以 HCO₃⁻ ·

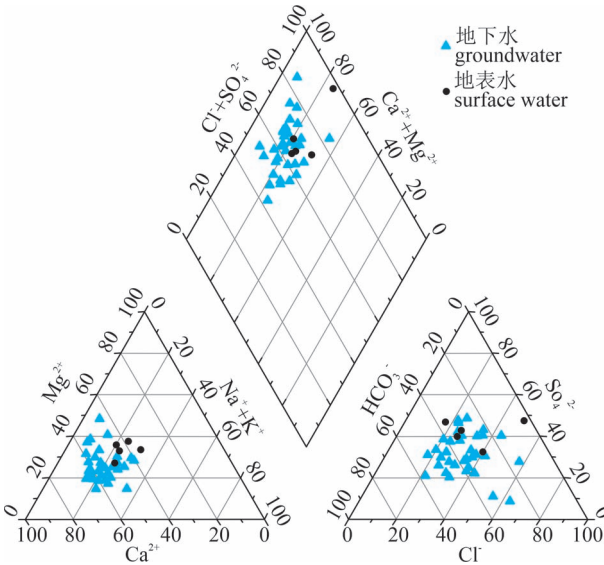


图4 山东胶东半岛大沽河流域水化学
Piper 三线图 (图中各离子的单位是毫克当量/升)
Fig. 4 Piper diagram of water chemistry in Dagu River Basin of Jiaodong Peninsula, Shandong Province (the unit of the ions in figures is milligram equivalent per Litre)

SO₄²⁻—Ca²⁺ · Mg²⁺ 为主,证明地表水和地下水水力联系密切,且转化频繁。

3.1.3 各离子间相互关系

相关性分析所揭示的相互关系可推测地下水主要离子间的来源关系(Ren Chaobin et al., 2020; 薛冬青等,2022),表 2 为研究区流域内水化学参数间的相关关系矩阵,从中可以看出 Ca²⁺ 与 TDS 相关系数达 0.93,NO₃⁻ 与 TDS 的相关性达到 0.68,说明该地区水中 NO₃⁻ 普遍浓度偏高,这与研究区内的瓜果蔬菜及养殖密切相关,如北部种植烟台苹果,南部以大棚种植葡萄、瓜果蔬菜为主,区内广泛分布有养殖基地,此类人类活动是 NO₃⁻ 离子超标的重要原因。Mg²⁺、Ca²⁺ 均与 Cl⁻ 和 SO₄²⁻ 相关性最高,反映了这 4 种离子可能来源于硅酸盐岩、碳酸盐岩的溶解。Na⁺ 和 Ca²⁺、HCO₃⁻ 之间相关系数为 0.51、0.56,高于与 Cl⁻ 的相关系数,说明区内蒸发岩的风化溶解贡献较少。

3.2 主要离子来源及成因机制

3.2.1 水岩作用机制

水在径流过程中往往伴随着

表 2 山东胶东半岛大沽河流域地下水化学主要离子(质量浓度: mg/L)参数间的相关系数									
Table 2 Correlation coefficient matrix of the groundwater chemical parameters in Dagu River Basin of Jiaodong Peninsula, Shandong Province									
	TDS	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻
TDS	1.00								
K ⁺	0.03	1.00							
Na ⁺	0.54	0.10	1.00						
Ca ²⁺	0.93	-0.13	0.51	1.00					
Mg ²⁺	0.78	0.10	0.22	0.74	1.00				
Cl ⁻	0.71	-0.08	0.41	0.76	0.74	1.00			
SO ₄ ²⁻	0.63	0.01	0.28	0.56	0.67	0.38	1.00		
HCO ₃ ⁻	0.45	0.12	0.56	0.54	0.32	0.23	0.26	1.00	
NO ₃ ⁻	0.68	0.01	0.42	0.61	0.40	0.29	0.14	0.09	1.00

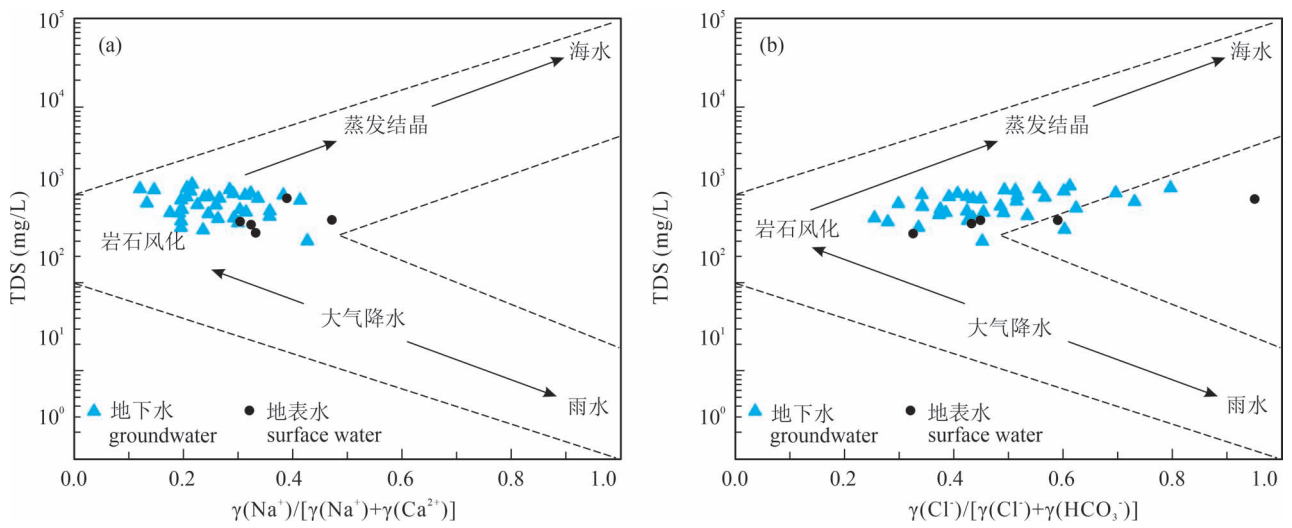


图 5 山东胶东半岛大沽河流域水化学 Gibbs 图

Fig. 5 Gibbs plots for groundwater in Dagu River Basin of Jiaodong Peninsula, Shandong Province

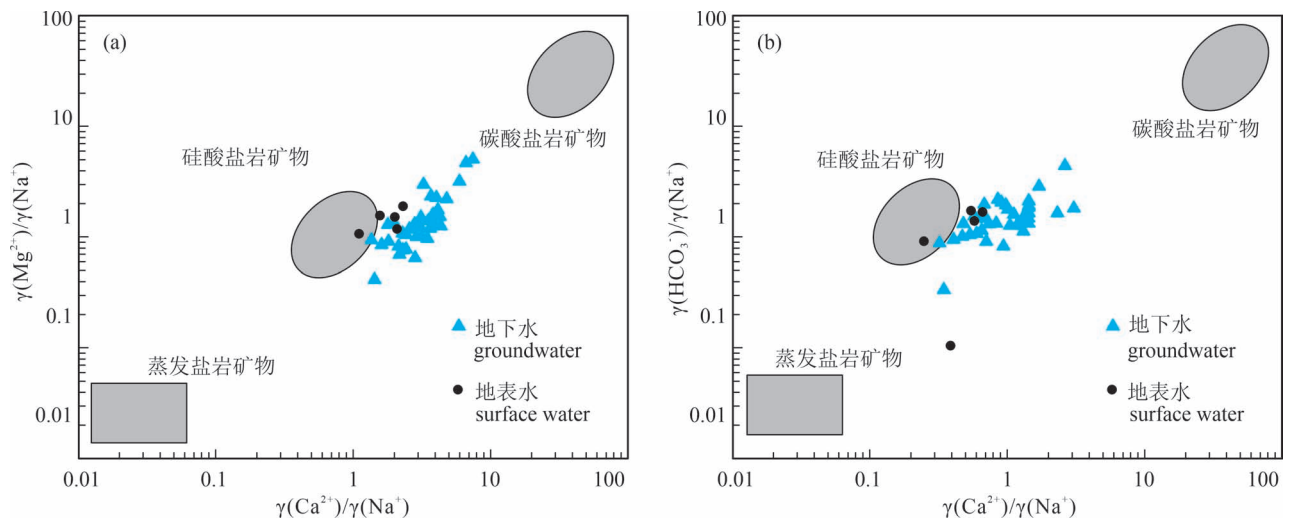


图 6 山东胶东半岛大沽河流域岩石风化溶解相对贡献

Fig. 6 Relative contribution of weathering and dissolution of rocks in Dagu River Basin of Jiaodong Peninsula, Shandong Province

方解石、白云石、石膏、硅酸盐矿物的溶解(郑涛等, 2021), Gibbs 图可宏观地反应水体中主要离子的控制因素(吴起鑫等, 2015; 孙平安等, 2016; 刘德玉等, 2022)。Gibbs 图以 TDS 浓度值为对数纵坐标, 阳离子质量浓度的比值 $\rho(\text{Na}^+)/[\rho(\text{Na}^+)+\rho(\text{Ca}^{2+})]$ 和阴离子质量浓度的比值 $\rho(\text{Cl}^-)/[\rho(\text{Cl}^-)+\rho(\text{HCO}_3^-)]$ 为横坐标, 根据它们之间的关系可以判断地下水主要离子的控制影响因素, 分析地下水化学类型的形成作用(Gibbs, 1970)。根据地下水化学成因, 将控制因素划分为 3 类: 蒸发结晶、岩石风化和大气降水(Wei Hongyang et al., 2020)。

将研究区水化学数据绘制于 Gibbs 图中(图

5), 水样点均落在岩石风化和蒸发浓缩控制区内, 水样点主要落在岩石风化区域内, 表明岩石风化作用占主导地位, 蒸发浓缩作用一定程度上影响了这一进程。

水体中各主要离子的比值关系, 可以用于研究水体中主要离子的来源及水化学的演化过程(魏兴等, 2019)。利用端元法进一步探究地下水化学演化过程中受岩石风化的影响, 根据 $\rho(\text{Mg}^{2+})/\rho(\text{Na}^+)$ 、 $\rho(\text{Ca}^{2+})/\rho(\text{Na}^+)$ 和 $\rho(\text{HCO}_3^-)/\rho(\text{Na}^+)$ 的值将地下水离子主要风化物来源分为碳酸盐岩、硅酸盐和蒸发岩这 3 种(Liu Jiutan et al., 2021)。如图 6 所示研究区地下水样点主要位于硅酸盐矿物和碳酸

岩矿物风化端元间,表明硅酸盐岩和碳酸盐岩矿物在风化过程中起主导作用,而研究区内北部山区多为各类花岗岩(含硅酸盐矿物)等老地层,同时西北部分布有荆山群碳酸盐岩地层,岩石经风化溶滤后随地下水进入水化学系统。

3.2.2 阳离子交替吸附

阳离子交替吸附作用是在一定条件下,颗粒将吸附水中某些离子,而将其原来吸附的部分阳离子转化为水中的组分(王晓曦等,2014),阳离子交替吸附作用通常是用 $(Mg^{2+}+Ca^{2+}-SO_4^{2-}-HCO_3^-)$ 与 $(Na^++K^+-Cl^-)$ 的当量浓度比值关系来反映,若发生阳离子交换作用,则两者比值一般在-1左右(崔佳琪等,2020)。图7a中大部分水样位于-1比值直线周围,表明研究区地下水存在阳离子交替吸附作用。进一步引入氯碱指数来表示阳离子交换作用的方向和强弱,当地下水中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 与含水层颗粒表面吸附的 Na^+ 和 K^+ 进行阳离子交换作用时,CAI-I和CAI-II均为负值,反之,如存在反离子交换作用,两者将为正值(袁利,2022)。图7b中氯碱指数值大部分为正值,表明存在反离子交换作用强于正向离子交换作用,使 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度增加, Na^+ 和 K^+ 浓度降低。

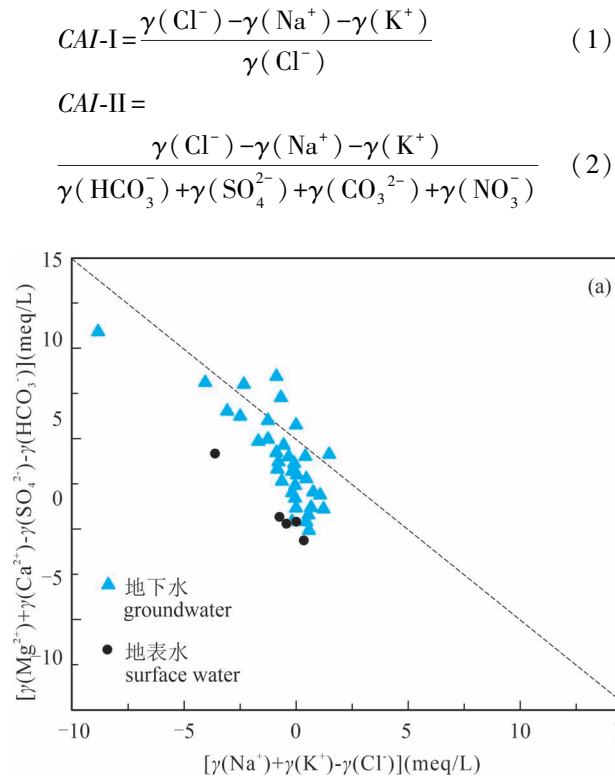


图7 山东胶东半岛大沽河流域水化学阳离子交替吸附作用以及氯碱指数

Fig. 7 Cation exchange and adsorption of groundwater and Chlor-alkali index of groundwater in Dagu River Basin of Jiaodong Peninsula, Shandong Province

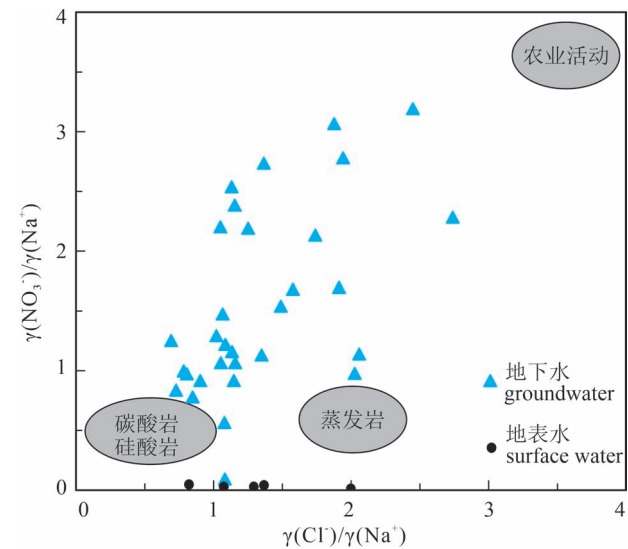


图8 山东胶东半岛大沽河流域水中 NO_3^-/Na^+ 与 Cl^-/Na^+ 的关系

Fig. 8 Relations between NO_3^-/Na^+ and Cl^-/Na^+ in groundwater in Dagu River Basin of Jiaodong Peninsula, Shandong Province

3.2.3 人类活动影响

人类活动产生的废水、废气、废物及农业化肥等,会随雨水或地表水进入含水层系统,影响地下水中水化学过程演化。硝酸盐一定程度上可以反映地下水受到人类活动的影响。 Cl^-/Na^+ 和 NO_3^-/Na^+ 的当量浓度比值越高,地下水受到人类活动影响越明显(Fan Bailing et al., 2014)。通过图8可以看出部

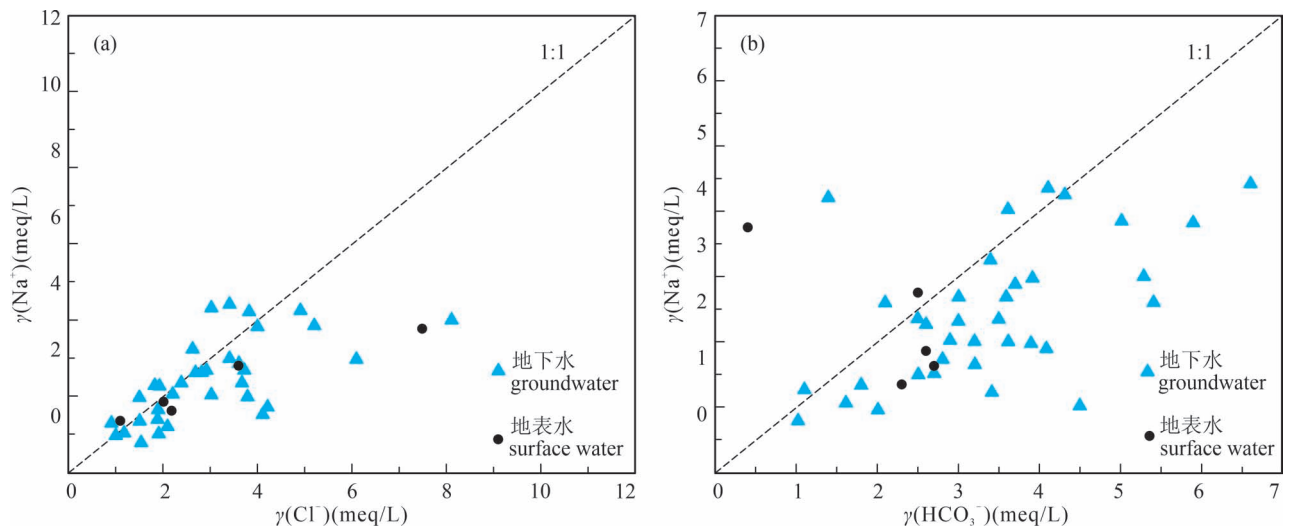


图9 山东胶东半岛大沽河流域水中 Na^+ 与 Cl^- 及 Na^+ 与 HCO_3^- 的关系

Fig. 9 Relations between Na^+ and Cl^- , Na^+ and HCO_3^- in groundwater in Dagu River Basin of Jiaodong Peninsula, Shandong Province

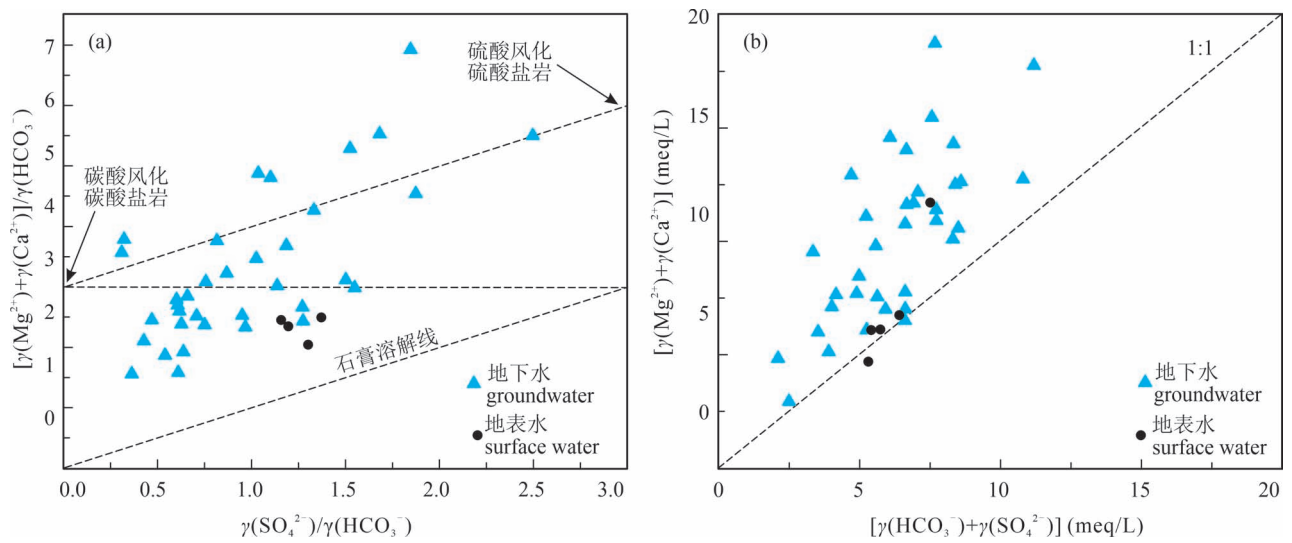


图10 山东胶东半岛大沽河流域水中 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^-$ 与 $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 以及 $(\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+})$ 与 $(\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-)$ 的关系

Fig. 10 Relationships between $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^-$ and $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$, $(\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+})$ and $(\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-)$ in groundwater in Dagu River Basin of Jiaodong Peninsula, Shandong Province

分水样点偏离硅酸盐岩和盐岩风化端向农业污染端靠近,表明大沽河流域部分地区水化学组分受人类活动影响强烈,表1中可以看出地下水中 NO_3^- 含量高,主要来源于区内果树、大棚蔬菜及养殖业等影响,这也是胶东半岛等基岩山区普遍存在的现象。相较于地下水,所取的5个地表水样点均位于横轴附近,硝酸盐含量低,可能与降雨直接补给地表水稀释了硝酸盐的浓度、地表水中反硝化作用显著等

有关。

3.3 主要风化过程及演化机制

Na^+ 和 Cl^- 的浓度比值称为地下水的成因系数,是表征地下水中 Na^+ 富集程度的水文地球化学参数(丁贞玉等,2009)。大气降水、硅酸盐岩矿物和蒸发岩矿物溶解是地下水中 Na^+ 和 K^+ 的主要来源, Na^+ 和 Cl^- 毫克当量比值可反映 Na^+ 的来源,其中海水和大气降水中的 Na^+ 和 Cl^- 当量浓度比值为0.

86(余伟等,2021)。硅酸盐岩风化溶解产生的 Na^+/Cl^- 的值大于 1,而图 9a 可见,一小部分水样的 $\gamma(\text{Na}^+)/\gamma(\text{Cl}^-)$ 值 >1 ,表明水中 Na^+ 一部分来源于硅酸盐矿物的溶解,占比约一半水样的 $\gamma(\text{Na}^+)/\gamma(\text{Cl}^-)$ 值小于 1,可能与人类活动有关。同时图 9b 显示大部分水样点 $\gamma(\text{Na}^+)$ 明显小于 $\gamma(\text{HCO}_3^-)$,表明除硅酸盐矿物外,水中 HCO_3^- 来源于碳酸盐矿物的溶解。

利用 $(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^-$ 与 $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 的当量浓度比值可以分析碳酸、硫酸与地下水碳酸盐岩的溶解情况(郑涛等,2021),如图 10a 所示,研究区内主要是碳酸参与碳酸盐岩的风化过程,其贡献度明显高于硫酸对碳酸盐岩溶解的贡献度。

研究表明, $[\gamma(\text{Mg}^{2+})+\gamma(\text{Ca}^{2+})]$ 与 $[\gamma(\text{SO}_4^{2-})+\gamma(\text{HCO}_3^-)]$ 用于研究流域尺度的水文地球化学过程,可以判断该区水化学是否是碳酸盐岩或石膏的溶解控制(郑涛等,2021)。 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 来源于碳酸盐岩和蒸发岩,而 SO_4^{2-} 来源于蒸发盐岩的溶解,而图 10b 中所有水样点浓度关系在 1:1 直线上方,说明区域内水样中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 主要来源于碳酸盐岩和蒸发盐岩(石膏)的溶解。

4 结论

(1)大沽河流域地下水为弱碱性水,其中主要阴、阳离子成分分别为 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ,地表水地下水水化学类型共分多种,但均以 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{SO}_4^{2-}-\text{Ca}^{2+} \cdot \text{Mg}^{2+}$ 为主。

(2)大沽河流域水化学特征受水—岩作用、阳离子交换作用的影响,岩石风化溶解是水化学特征的主要控制因素,且阳离子交换作用活跃, Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 、偏硅酸主要来源于硅酸盐岩的溶解, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 主要来源于碳酸盐岩的溶解,显著高于来自蒸发盐岩风化溶解的贡献,人类活动对研究区水化学特征有较大影响。

(3)农业种植、养殖业等人类活动对大沽河流域水化学特征有较大影响,导致地下水中 NO_3^- 浓度普遍偏高,同时人类活动加剧了硅酸盐矿物的风化溶解,使得偏硅酸浓度升高,超过 74% 的水样偏硅酸的质量浓度达到了 25mg/L。

致谢:感谢审稿专家和编辑老师的宝贵意见!感谢项目组成员王世浩、杜志强、赵健在野外调查和采样方面所作的工作。

参考文献 / References

- (The literature whose publishing year followed by a “&” is in Chinese with English abstract; The literature whose publishing year followed by a “#” is in Chinese without English abstract)
- 崔佳琪,李仙岳,史海滨,孙亚楠,安海军,邢进平. 2020. 河套灌区地下水化学演变特征及形成机制. 环境科学, 41(9): 4011~4020.
- 丁贞玉,马金珠,何建华. 2009. 腾格里沙漠西南缘地下水水化学形成特征及演化. 干旱区地理, 32(16): 948~957.
- 侯国华,高茂生,党显璋. 2019. 唐山曹妃甸浅层地下水水化学特征及咸化成因. 地学前缘, 26(6): 49~57.
- 刘德玉,贾贵义,张伟,喻生波,魏玉涛. 2022. 甘肃敦煌地区疏勒河尾间区地下水化学特征及成因分析. 地质论评, 68(1): 181~194.
- 吕晓立,刘景涛,韩占涛,周冰,朱亮,陈玺. 2020. 城镇化进程中新疆塔城盆地浅层地下水水化学演变特征及成因. 环境科学, 41(3): 1197~1206.
- 马莉,刘茜,何会军,彭辉,张劲. 2021. 大沽河流域地下水中稀土元素的地球化学特征. 海洋学研究, 39(2): 33~42.
- 彭红霞,侯清芹,曾敏,黄长生,师环环,皮鹏程,潘羽杰. 2021. 雷州半岛地下水化学特征及控制因素分析. 环境科学, 42(11): 5374~5384.
- 孙鸿运,胡鸿,高培,陈刚,焦捷,杨泽川. 2020. 大沽河表层沉积物重金属生态风险评价. 海洋湖沼通报, (5): 95~104.
- 孙平安,于爽,莫付珍,何师意,陆菊芳,原雅琼. 2016. 不同地质背景下河流水化学特征及影响因素研究:以广西大溶江、灵渠流域为例. 环境科学, 37(1): 123~131.
- 孟盼盼. 2020. 大沽河流域地下水污染现状及成因分析. 绿色科技, 20: 85~87.
- 王晓曦,王文科,王周锋,赵佳莉,谢海澜,王小丹. 2014. 滦河下游河水及沿岸地下水水化学特征及其形成作用. 水文地质工程地质, 41(1): 25~33.
- 魏善明,丁冠涛,袁国霞,汪丽芳,聂玉朋,杜金亮. 2021. 山东省东汶河沂南地区地下水水化学特征及形成机理. 地质学报, 95(6): 1973~1983.
- 魏兴,周金龙,乃尉华,曾妍妍,范薇,李斌. 2019. 新疆喀什三角洲地下水化学特征及演化规律. 环境科学, 40(9): 4042~4051.
- 吴起鑫,韩贵琳,李富山,唐杨. 2015. 珠江源区南、北盘江丰水期水化学组成特征及来源分析. 环境化学, 34(7): 189~1296.
- 熊贵耀,付腾飞,韩江波,陈广泉,徐兴永,徐秀丽,刘贵群,刘文全. 2019. 大沽河流域地下水水化学及同位素特征. 海洋科学进展, 37(4): 626~637.
- 薛东青,谢明忠,李少虎,杜丽媛,刘咏康,李鹏. 2022. 河北省任丘市浅层地下水化学特征及形成机制. 地质论评, 68(1): 245~252.
- 尹子悦,林青,徐绍辉. 2018. 青岛市大沽河流域地下水水化学时空演化及影响因素分析. 地质论评, 64(4): 1030~1044.
- 余伟,杨海全,郭建阳,唐续尹,张征,杨永琼. 2021. 贵州草海水化学特征及离子来源分析. 地球与环境, 49(1): 32~41.
- 袁利. 2022. 宿州市城区地下水水化学特征及成因机制研究. 地质论评, 68(2): 2022030027.
- 张涛,蔡五田,李颖智,张智印,耿婷婷,边超,赵森,蔡月梅. 2017. 尼洋河流域水化学特征及其控制因素. 环境科学, 38(11): 4537~4545.
- 郑涛,焦团理,胡波,龚建师,侯香梦,王赫生. 2021. 渭河流域中

部地区地下水化学特征及其成因分析. 环境科学, 42(2): 766~774.

Cui Jiaqi, Li Xianyue, Shi Haibin, Sun Yanan, An Haijun, Xing Jinping. 2020&. Chemical evolution and formation mechanism of groundwater in Hetao Irrigation Area. Environmental Science, 41(9): 4011~4020.

Ding Zhenyu, Ma Jinzhu, He Jianhua. 2009&. Geochemical evolution of groundwater in the southwest of Tengger Desert, NW of China. ARID Land Geography, 32(16): 948~957.

Fan Bailing, Zhao Zhiqi, Tao Faxiang, Liu Baojian, Tao Zhenghua, Gao shuang, Zhang Lihua. 2014. Characteristics of carbonate, evaporite and silicate weathering in Huanghe River basin: A comparison among the upstream, midstream and downstream. Journal of Asian Earth Sciences, 96:17~26.

Gibbs R J. 1970. Mechanisms controlling world water chemistry. Science, 170(3962): 1088~1090.

Hou Guohua, Gao Maosheng, Dang Xianzhang. 2019&. Hydrochemical characteristics and salinization causes of shallow groundwater in Caofeidian, Tangshan City. Earth Science Frontiers, 26(6): 49~57.

Liu Deyu, Jia Guiyi, Zhang Wei, Yu Shengbo, Wei Yutao. 2020&. Hydrochemical characteristics and genetic mechanism analysis of groundwater in the tail area of the Shule River, Dunhuang, Gansu. Geological Review, 68(1): 181~194.

Liu Jiutan, Peng Yuming, Li Changsuo, Gao Zongjun, Chen Shaojie. 2021. Characterization of the hydrochemistry of water resources of the Weibei Plain, Northern China, as well as an assessment of the risk of high groundwater nitrate levels to human health. Environmental Pollution, 268, doi: 1016/j. envpol. 2020. 115947.

Lü Xiaoli, Liu Jingtao, Han Zhantao, Zhou Bing, Zhu Liang, Chen Xi. 2020&. Chemical evolution of groundwater in the Tacheng basin of Xinjiang in the process of urbanization. Environmental Science, 41(3): 1197~1206.

Ma Li, Liu Qian, He Huijun, Peng Hui, Zhang Jin. 2021&. Geochemistry of rare earth elements in the groundwater of Dagū River Basin. Journal of Marine Sciences, 39(2): 33~42.

Peng Hongxia, Hou Qingqin, Zeng Min, Huang Changsheng, ShiHuanhuan, Pi Pengcheng, Pan Yujie. 2021&. Hydrochemical Characteristics and Controlling Factors of Groundwater in the Leizhou Peninsula. Environmental Science, 42(11): 5374~5384.

Ren Chaobin, Zhang Qingqing. 2020. Groundwater chemical characteristics and controlling factors in a region of northern China with intensive human activity. International Journal of Environmental Research and Public, 17(23), doi: 10. 3390/ijerph17239126.

Sun Hongyun, Hu Hong, Gao Pei, Chen Gang, Jiao Jie, Yang Zechuan. 2020&. Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in the Surface Sediments in Dagū River. Transactions of Oceanology and Limnology, (5): 95~104.

Sun Pingan, Yu Shi, Mo Fuzhen, He Shiyi, Lu Jufang, Yuan Yaqiong. 2016&. Hydrochemical characteristics and influencing factors in different geological background: a case study in Darongjiang and Lingqu basin, Guangxi, China. Environmental Science, 37(1): 123~131.

Wang Panpan. 2020#. Analysis on the status and causes of groundwater pollution in Dagū River Basin. Journal of Green Science and Technology, 20: 85~87.

Wang Xiaoxi, Wang Wenke, Wang Zhoufeng, Zhao Jiali, Xie Hailan, Wang Xiaodan. 2014&. Hydrochemical characteristics and formation mechanism of river water and groundwater along the downstream Luanhe River, northeastern China. Hydrogeology and Engineering Geology, 41(1)25~33.

Wei Hongyang, Liang Xiujian, Liu Shuhui, Liu Mingjun, Xiao Changlai. 2020. Hydrochemical evolution of groundwater in Dehui, China. Water, 12(12), doi: 10. 3390/w12123378.

Wei Shanming, Ding Guantao, Yuan Guoxia, Wang Lifang, Nie Yupeng, Du Jinliang. 2021&. Hydrochemical characteristics and formation mechanism of groundwater in Yi'nan, East Wenhe River basin in Shandong Province. Acta Geologica Sinica, 95(6): 1973~1983.

Wei Xing, Zhou Jinlong, Nai Weihua, Zeng Yanyan, Fan Wei, Li Bin. 2019&. Hydrochemical characteristics and evolution of groundwater in the Kashgar delta area in Xinjiang. Environmental Science, 40(9): 4042~4051.

Wu Qixin, Han Guilin, Li Fushan, Tang Yang. 2015&. Characteristic and sources analysis of major ions in Nanpanjiang and Beipanjiang at the upper Pearl River during the wet season. Environmental Chemistry, 34(7)1289~1296.

Xiong Guiyao, Fu Tengfei, Han Jiangbo, Chen Guangquan, Xu Xingyong, Xu Xiuli, Liu Guiqun, Liu Wenquan. 2019&. Hydrogeochemical and isotopic characteristics of groundwater in Dagū River Basin. Advances in Marine Science, 37(4): 626~637.

Xue Dongqing, Xie Mingzhong, Li Shaohu, Du Liyuan, Liu Yongkang, Li Peng. 2022&. Chemical characteristics and formation mechanism ofshallow groundwater in Renqiu City, Hebei Province. Geological Review, 68(1): 245~252.

Yin Ziyue, Lin Qing, Xu Shaohui. 2018&. Spatial—temporal variations and controlling factors of groundwater hydrochemical characteristics in the Dagū River Basin. Geological Review, 64(4):1030~1044.

Yu Wei, Yang Haiquan, Guo Jianyang, Tang Xuyi, Zhang Zheng, Yang Yongqiong. 2021&. Hydrochemical characteristics and major ion sources of Lake Caohai in Guizhou Province. Earth and Environment, 49(1): 32~41.

Yuan Li. 2022&. Study on hydrochemical characteristics and formation of groundwater in urban district of Suzhou. Geological Review, 68(1): 2022030027.

Zhai Yuanzheng, Lei Yan, Zhou Jun, Li Muzi, Wang Jinsheng, Teng Yanguo. 2015. The spatial and seasonal variability of the groundwater chemistry and quality in the exploited aquifer in the Daxing District, Beijing, China. Environmental Monitoring and Assessment, 187(2): doi:10. 1007/s10661-014-4249-9.

Zhang Tao, Cai Wutian, Li Yingzhi, Zhang Zhiyin, Geng Tingting, Bian Chao, Zhao Miao, Cai Yuemei. 2017&. Major ionic features and their possible controls in the water of the Niyang River Basin. Environmental Science, 38(11): 4537~4545.

Zheng Tao, Jiao Tuanli, Hu Bo, Gong Jianshi, Hou Xiangmeng, Wang Hemeng. 2021&. Hydrochemical Characteristics and Origin of Groundwater in the Central Guohe River Basin. Environmental Science, 42(2): 766~774.

Study on hydrochemical characteristics and controlling factors
of the upper reach of Dagu river basin

CHEN Jingpeng¹⁾, JIANG Shujie¹⁾, YANG Xunchang¹⁾, WANG Huafei²⁾,
LIU Wei¹⁾, WANG Xuepeng¹⁾, TAN Zhirong¹⁾

1) *The Second Institute of Hydrogeology and Engineering Geology, Shandong Provincial Bureau of Geology & Mineral Resources
(Lubei Geo-engineering Exploration Institute), Dezhou, Shandong, 253000;*
2) *Zhongke Hualu Soil Remediation Engineering Co., Ltd. Dezhou, Shandong, 253000*

Objectives: Dagu River basin is an important water supply source for Yantai City and Qingdao City. This paper is in order to study the water chemical characteristics and genetic mechanism of Dagu River basin.

Methods: Water samples, including 35 groundwater and 5 surface water, were collected from the upstream research area of Dagu River basin. Hydrogeological information, Piper terraph map, descriptive statistics method, Gibbs diagram and ion ratio were used to analyze the hydro-chemical characteristics and explore their evolution mechanism of the study area.

Results: The results shown that the groundwater in Dagu River basin is weakly alkaline. HCO_3^- , SO_4^{2-} and Ca^{2+} , Mg^{2+} were the dominant anions. All of most of samples belonged to $\text{HCO}_3^- \cdot \text{SO}_4^{2-} - \text{Ca}^{2+} \cdot \text{Mg}^{2+}$ water type. The hydro-chemical characteristics of Dagu River Basin are affected by water—rock cation exchange, rock weathering and dissolution are the main controlling factors. Moreover, the cation exchange is active.

Conclusions : Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- and metasilicic acid mainly comes from the dissolution of silicate rock, while Ca^{2+} , Mg^{2+} and SO_4^{2-} mainly come from the dissolution of carbonate rock, which is significantly higher than that from the dissolution of evaporite rock. Human activities have a great influence on the chemical characteristics of groundwater. Human activities, such as agricultural planting and aquaculture, generally lead to high NO_3^- concentration in water, while human activities aggravate the weathering and dissolution of silicate minerals. The concentration of metasilicate increases. The concentration of metasilic acid in more than 74% of the water samples reached 25 mg/L.

Keywords : groundwater; surface water; hydrochemical characteristics; control factors; ion source; Dagu river

Acknowledgenemts: This paper is the result of the provincial geological exploration project of Shandong Provincial Department of Natural Resources (No. : Lukan-zi [2019]46, Lukan-zi [2020]50)

First author : CHEN Jingpeng, male, born in 1991, engineer, mainly engaged in basic hydrogeology, environmental geology survey research.

Corresponding author : WANG Huafei, female, born in 1987, engineer, mainly engaged in basic hydrogeology, environmental geology survey research.

Manuscript received on: 2021-12-29; Accepted on: 2022-05-12; Network published on: 2022-06-20

Doi: 10. 16509/j. georeview. 2022. 06. 031 **Edited by:** LIU Zhiqiang

