

王国华, 张妍, 缙倩倩, 等. 黑河流域中游绿洲边缘地表水和地下水水化学特征分析 [J]. 地理科学, 2022, 42(10): 1818-1828. [Wang Guohua, Zhang Yan, Gou Qianqian et al. Hydro-chemical characteristics of surface water and groundwater in oasis edge in the middle reaches of the Heihe River basin. Scientia Geographica Sinica, 2022, 42(10): 1818-1828.] doi: 10.13249/j.cnki.sgs.2022.10.014

黑河流域中游绿洲边缘地表水和地下水水化学特征分析

王国华^{1,2,3}, 张妍¹, 缙倩倩¹, 张仲伍¹, 孙九林^{4,5}

(1. 山西师范大学地理科学学院, 山西 太原 030000; 2. 中国科学院西北生态环境资源研究院沙漠与沙漠化重点实验室, 甘肃 兰州 730000; 3. 中国科学院西北生态环境资源研究院临泽内陆河流域研究站, 甘肃 兰州 730000; 4. 中国科学院地理科学与资源研究所, 北京 100101; 5. 山西师范大学资源环境信息化管理院士工作站, 山西 太原 030000)

摘要:以黑河流域中游典型绿洲边缘地表水(水库水、河流水)和地下水为研究对象,选取 2005—2013 年地下水和地表水水化学离子连续监测数据,综合运用描述性统计、Piper 图、Gibbs 图、离子相关性等方法,对水化学类型及其控制因素进行系统分析。结果表明:①在 2005—2013 年地下水总溶解固体(TDS)呈上升趋势,而地表水(河流水和水库水)TDS 呈下降趋势,同时,地下水 TDS 显著高于地表水;②在年际尺度,地下水离子浓度均随时间增加而显著升高,而河流水和水库水离子整体呈下降趋势;在年内尺度,地下水 NO_3^- 离子浓度呈现 8 月显著高于 5 月的特征,河流水 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 离子浓度 8 月高于 5 月,而水库水所有离子含量 5 月高于 8 月;③在 2005—2013 年,地表水和地下水水化学类型变化:地表水水化学类型在 2005—2009 年由 HCO_3^- - SO_4^{2-} - Ca^{2+} - Mg^{2+} 转变为 HCO_3^- - Ca^{2+} - Na^+ , 而 2009—2013 年水库水转变为 HCO_3^- - SO_4^{2-} - Ca^{2+} - Mg^{2+} , 河水转变为 HCO_3^- - SO_4^{2-} - Ca^{2+} - Na^+ ; 地下水水化学类型由 HCO_3^- - SO_4^{2-} - Ca^{2+} - Mg^{2+} 型转变为 SO_4^{2-} - HCO_3^- - Ca^{2+} - Na^+ - Mg^{2+} 型;地表水和地下水中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 变异系数最大,是随环境因素变化的最主要敏感离子;④ Gibbs 图表明,地表水和地下水中离子主要来源于岩石风化作用,方解石、白云岩等碳酸盐岩或硅酸盐岩矿物的风化溶解是该地区离子主要来源。

关键词:黑河流域;地下水;地表水;水化学类型;黑河分水

中图分类号:P345 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-0690(2022)10-1818-11

干旱半干旱地区降水稀少,蒸发强烈,地表水和地下水是生态系统水分循环的最为重要的组成部分^[1]。作为相互关联的水文连续体,地表水与地下水相互依存、相互制约且又相互独立,认识两者之间的作用和联系,对于干旱半干旱地区水资源评价、合理利用水资源及其生态保护具有重要科学意义^[2]。中国水资源总量约 28 000 亿 m^3 , 内陆河地区仅仅占到 5%, 是典型的“缺水”地区,加之人口大量聚集于绿洲地区,用水矛盾突出,生态环境敏感^[3], 掌握水体中化学组分及形成机制对于干旱内陆河流域水资源保护和可持续开发利用有至关重要的作用。

源保护和可持续开发利用有至关重要的作用。

黑河流域是典型的内陆河流域,明晰流域地表水与地下水之间的相互转化关系是科学合理利用水资源的关键^[4-6]。而张掖绿洲农业灌溉区广泛分布,是地表水与地下水联系交换最复杂的区域^[7-9],水化学离子的分析研究对地表风化作用、水体自身的迁移和转化过程有重要影响^[10-12]。针对黑河流域水化学很多学者开展了研究。刘蔚^[13]对流域地下水和垂直地带地表水水化学进行分析,发现垂直地带地表水随着海拔升高呈现 HCO_3^- 向 HCO_3^- - SO_4^{2-}

收稿日期:2021-10-21; **修订日期:**2022-02-10

基金项目:国家自然科学基金面上项目(42171033)、国家自然科学基金青年项目(41807518, 41701045)、中国科学院沙漠与沙漠化重点实验室开放基金项目(KLDD-2020-05)资助。[Foundation: National Natural Science Foundation of China (General Program) (42171033), National Natural Science Foundation of China (41807518, 41701045), Opening Foundation of Key Laboratory of Desert and Desertification, Chinese Academy of Sciences (KLDD-2020-05).]

作者简介:王国华(1984-),男,山西大同人,副教授,博士,研究方向为干旱半干旱区生态恢复。E-mail: gimi123@126.com

转变的趋势。马李豪^[14]研究表明黑河上游地下水水化学类型以 HCO_3^- - Ca^{2+} - Mg^{2+} 型和 SO_4^{2-} - Cl^- - Na^+ 型为主, 中游以 SO_4^{2-} - HCO_3^- - Cl^- - Mg^{2+} 型为主, 下游以 SO_4^{2-} - Cl^- - Na^+ - Mg^{2+} 型为主。郇银梁等^[9]发现黑河中游灌区水化学特征的空间变化是从东南向西北不断演变, 地表水和地下水离子也在不断变化。温小虎等^[15]对地表水与地下水水化学类型和特征进行了空间研究, 上游山区、中游盆地到下游, 由 HCO_3^- 或 HCO_3^- - SO_4^{2-} 型向 SO_4^{2-} - HCO_3^- 再向 Cl^- 型转变。然而, 目前针对中国西北干旱地区荒漠绿洲边缘地表水和地下水离子长期连续监测和评估研究还相对较少, 本研究区地表水主要包括 2 种: 一种是流动的河流水, 另一种是相对静止的水库水, 本文同时监测了河流水和水库水水离子动态变化特征以表征地表水整体水质状况, 开展地表水和地下水水化学分布特征及演化机制研究, 对于理解主要离子组分变化特征、阐明水循环过程中水岩相互作用机制以及评价水资源开发和利用现状具有重要理论和现实意义。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区在中国科学院生态系统研究网络临泽内陆河流域综合研究站(100° 07' E, 39° 21' N, 海拔 1367 m), 位于甘肃省临泽县平川镇境内(图 1)。属于温带大陆性荒漠气候, 降水稀少而集中, 气候干燥, 年降水量为 117 mm, 其中 7—9 月降水占全年的 65%; 多年平均蒸发量为 2390 mm, 平均气温为 7.6℃^[16]。地带性土壤为灰棕漠土, 绿洲农业靠黑河水资源灌溉, 有大片的盐碱化土壤和风沙土分布^[17]。主要的荒漠植物种有梭梭(*Halaxylon ammodendron*)、白刺(*Nitraria tangutorum*)、红砂(*Reaumuria soongorica*)等。黑河中游地质构造是相对独立的断陷盆地(图 1), 盆地内第四系地层发育, 堆积了较厚的第四系松散砂砾石、粗砂、细砂、粉砂质黏土等物质, 第三系和白垩系地层构成盆地基底, 由南至北, 从洪积扇过渡为细土平原带。在黑河沿岸地带, 含水介质以砂、亚砂土、亚粘土互层为主^[18]。

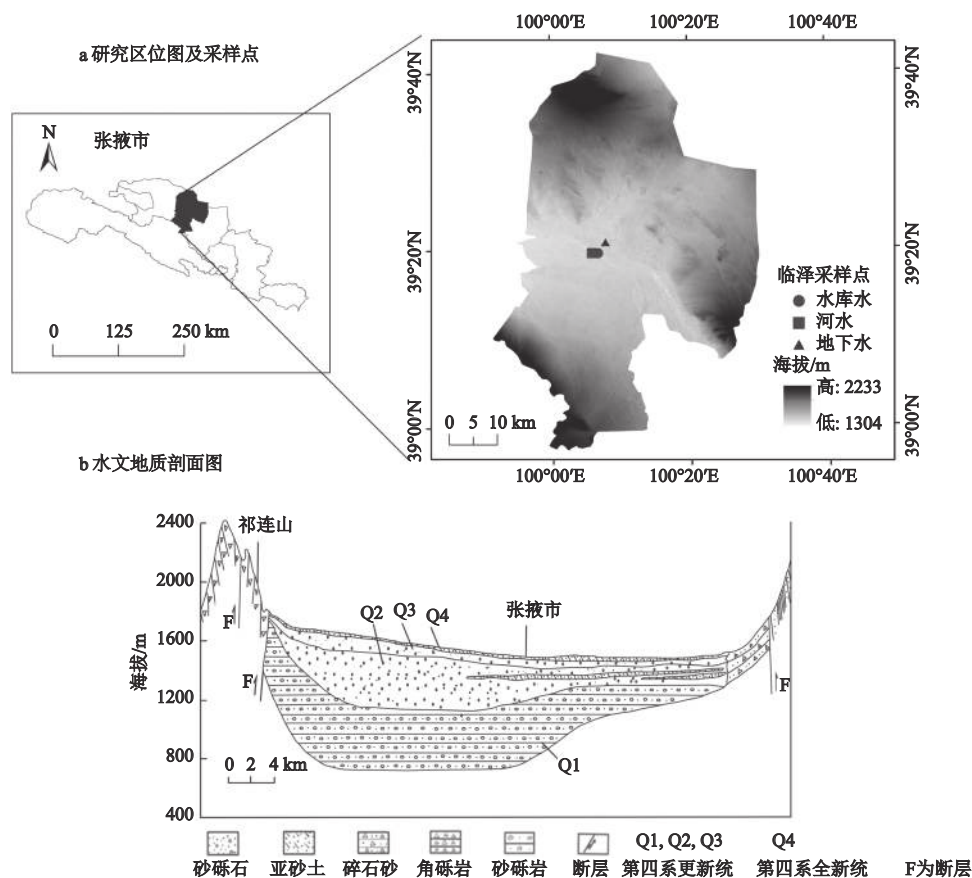


图 1 研究区位图、采样点及水文地质剖面图^[18]

Fig.1 The location of study area and sampling sites and the map of hydrogeological profile

研究区地层中的岩石主要由:石膏、长石、石英、白云石、方解石等矿物组成,且其中含有大量的可溶性矿物,如石膏、盐岩等。

1.2 实验设计及数据采集

平川水库、黑河中段河流水和地下水水离子的采样测量每年进行 2 次,分别是 5 月 18 日和 8 月 18 日。地表水的采样位置布设在平川乡附近的黑河河段,由于此处河流宽度在 50 m 以下,所以只在河流中心布设一个采样点。另外,为了避免人类获得的影响,采样点应布设在平川乡的上游河段,在河流可直接用适当的容器采样,如水桶,但要注意不能混入水面上漂浮的物质。对深水水样采集时,可用直立式或有机玻璃采水器。地下水的采样位置布设在站区附近的水井,作为长期采样点,从井水采样,必须完全抽去吸水装置中积存的水后再正式采样,以保证水样能代表地下水水源。各个指标用特定方法保存,用密闭的取水桶送往具有水质分析国家认证资格的兰州市防疫站送检。

1.3 数据分析方法

利用 SPSS 19.0 对地表水库水、河水和地下水水化学相关参数进行描述统计分析,运用端元图、离子对比法、Pearson 相关性分析、单因素方差分析等方法描述水化学特征和演变机制,用 Origin 2018、

GW—chart 软件(USGS 开发)绘图。

2 结果

2.1 地表水和地下水水离子统计特征

水库水 pH 值范围是 7.37~8.30,平均值为 7.77,属于中性偏碱性水;总溶解固体(Total dissolved solids, TDS)含量变化范围为 240~790.03 mg/L,平均值是 475.961 mg/L,水库水中优势阳离子为 Ca^{2+} 和 Na^{+} ;水库水中优势阴离子为 HCO_3^{-} 和 SO_4^{2-} (表 1)。河水 pH 值范围是 7.12~8.40,平均值为 7.74,属于中性偏碱性水;河水的 TDS 含量变化范围为 248~971.95 mg/L,平均值是 538.33 mg/L,河水中优势阳离子为 Ca^{2+} 和 Na^{+} ;河水中优势阴离子为 SO_4^{2-} 和 HCO_3^{-} (表 1)。地下水 pH 值范围是 7.09~8.40,平均值为 7.05,属于中性水;地下水的 TDS 含量变化范围为 521.27~1 126.00 mg/L,平均值是 855.16 mg/L,地下水中优势阳离子为 Ca^{2+} 、 Na^{+} 和 Mg^{2+} ;地下水中优势阴离子为 HCO_3^{-} 和 SO_4^{2-} (表 1)。对比 3 种水类型,地下水的 TDS 明显高于地表水, SO_4^{2-} 、 NO_3^{-} 离子变异系数较大,反映出这些离子对周围环境因素的变化较为敏感,说明易受自然和人类活动影响。

为了进一步说明黑河中游地表水和地下水离

表 1 2005—2013 年黑河中游地区不同水体主要离子特征值

Table 1 Characteristic values of main ions in different water bodies of the middle reaches of the Heihe River from 2005 to 2013

类型		pH	Ca^{2+}	K^{+}	Na^{+}	Mg^{2+}	NO_3^{-}	SO_4^{2-}	Cl^{-}	HCO_3^{-}	TDS
地下水	最大值	8.40	113.37	12.29	112.67	88.89	82.41	39.29	86.78	366.20	1 126.00
	最小值	7.09	39.93	2.30	18.56	5.60	3.20	561.74	12.35	207.50	521.27
	平均值	7.05	84.67	5.29	71.0	55.4	30.46	233.04	55.95	307.81	855.16
	标准差	1.78	22.04	2.84	28.53	27.11	26.33	135.95	15.38	47.61	185.96
	变异系数%	25.24	26.03	53.69	40.13	48.87	86.44	58.34	27.49	15.47	21.75
河水	最大值	8.40	171.54	8.56	95.88	46.70	12.85	420.26	53.65	395.84	971.95
	最小值	7.12	17.38	2.51	21.23	1.19	1.30	46.11	7.21	184.28	248.00
	平均值	7.74	61.10	4.73	50.68	29.75	6.31	134.27	33.83	262.7	538.33
	标准差	0.39	31.52	1.76	19.46	12.58	3.33	87.56	13.23	50.89	168.57
	变异系数%	5.09	51.59	37.21	38.40	42.29	52.77	65.21	39.11	19.37	31.31
水库水	最大值	8.30	75.35	9.34	65.60	58.94	18.5	213.73	50.34	312.42	790.03
	最小值	7.37	32.3	0.15	22.77	3.22	1.28	41.49	13.86	163.53	240.00
	平均值	7.77	47.53	4.34	39.30	31.73	5.68	104.32	25.91	225.56	475.961
	标准差	0.275	11.84	2.36	11.24	13.79	5.14	53.09	10.12	44.86	169.22
	变异系数%	3.53	24.91	54.38	28.60	43.46	90.49	50.89	40.32	19.89	35.56

注: TDS 为总溶解固体, 单位: mg/L; 各离子最大值、最小值、平均值、标准差的单位为 mg/L。

子浓度水平, 将研究区河水和地下水离子浓度与其他人在黑河流域研究进行对比, 研究区河水中离子含量均比梨园河^[19]要高; 研究区地下水离子除了 Cl^- 、 HCO_3^- , 其他离子含量比梨园河^[9]高; 地下水 Na^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 含量是黑河干流上游^[20]的 1.62~9.34 倍不等。研究区河水与平川灌区^[9]、黑河中游的走廊平原^[14]离子特征较为接近, 主要原因是同为黑河中游地区, 水汽来源一致, 在气候、水文地质方面都十分接近。

2.2 不同离子的时空变化特征

2005—2013 年地下水离子浓度随时间呈波动上升趋势, 而地表水整体呈微弱下降趋势(图 2)。从 2005—2007 年, 地下水离子波动下降, 尤其在 2007 年, 出现一个极小值, 2007 年后离子浓度波动上升。其中 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 HCO_3^- 浓度在 2007 年之后逐年上升, Ca^{2+} 从 41.93 mg/L 上升到 112.77 mg/L, Na^+ 从 26.63 mg/L 上升到 104.19 mg/L, HCO_3^- 浓度从 209.51 mg/L 上升到 345.68 mg/L(图 2); Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 浓度波动上升趋势, 其中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 浓度分别上升了 10.65 倍、12.11 倍(图 2)。

水库水整体随着季节变化较小, 大部分离子随着季节变化呈下降趋势, 离子在水库水观测点呈现

出 5 月高于 8 月的特征(图 3)。在河水中 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 呈现出 8 月高于 5 月的特征。在地下水中, 离子除了 NO_3^- 之外季节变化幅度都不大, 而 NO_3^- 离子呈现出 8 月高于 5 月的特征。

2.3 不同水体水化学类型及控制因素

2.3.1 2005—2013 年不同水体水化学类型变化

2005 年地表水和地下水水化学类型大致相同, 水化学类型主要是 HCO_3^- - SO_4^{2-} - Ca^{2+} - Mg^{2+} (图 4); 在 2007 年, 相较上一个阶段 HCO_3^- 含量上升, SO_4^{2-} 含量下降, 地表水和地下水的水化学类型主要是 HCO_3^- - Ca^{2+} - Na^+ ; 水库水化学类型介于河水和地下水之间。在 2009 年, 相较上一个阶段 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量(尤其是 Mg^{2+} 含量)下降, 地表水和地下水水化学类型为 HCO_3^- - Ca^{2+} - Na^+ 型水。在 2011 年, 相较上一个阶段 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 含量上升, 水库水水化学类型为 HCO_3^- - Ca^{2+} - Na^+ - Mg^{2+} , 河水水化学类型为 HCO_3^- - SO_4^{2-} - Ca^{2+} , 地下水水化学类型为 HCO_3^- - SO_4^{2-} - Ca^{2+} - Na^+ 。在 2013 年, 相较上一个阶段 HCO_3^- 含量下降, SO_4^{2-} 、 Cl^- 含量上升, 水库水水化学类型为 HCO_3^- - SO_4^{2-} - Ca^{2+} - Mg^{2+} , 河水水化学类型为 HCO_3^- - SO_4^{2-} - Ca^{2+} - Na^+ , 地下水水化学类型为 SO_4^{2-} - HCO_3^- - Ca^{2+} - Na^+ - Mg^{2+} 。阴离子到后期 HCO_3^- 比重有所下降,

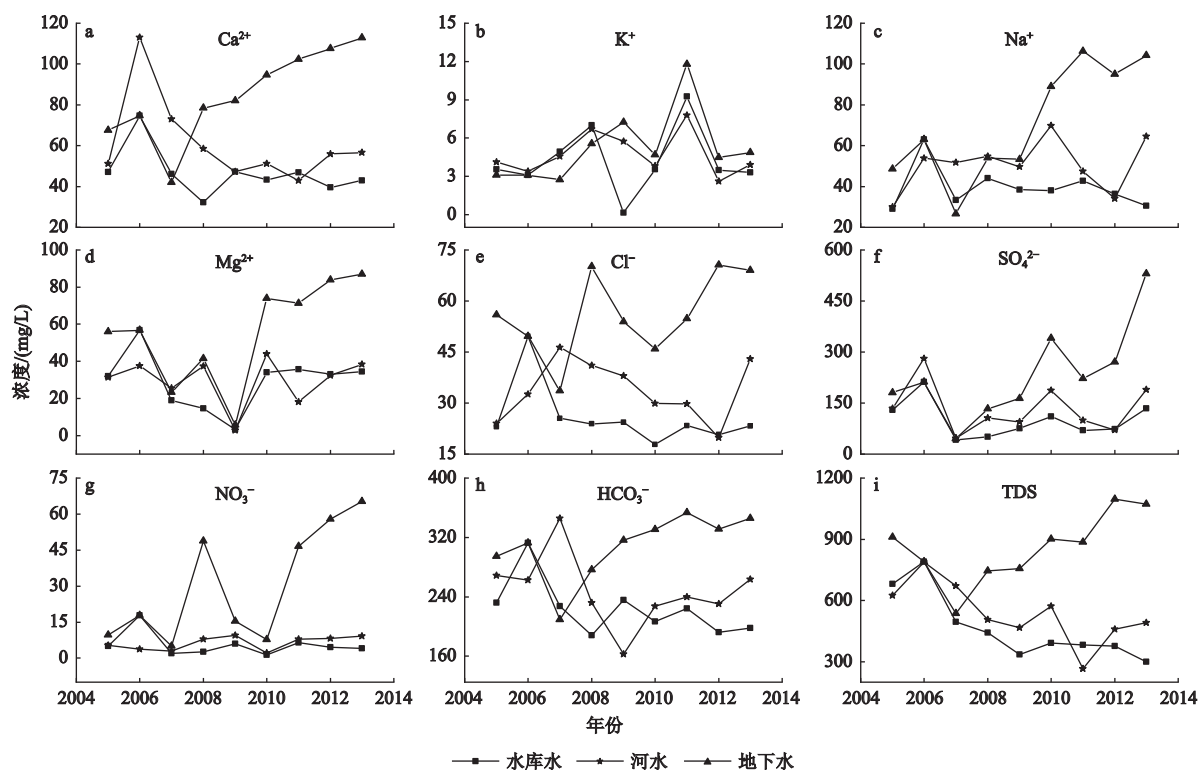
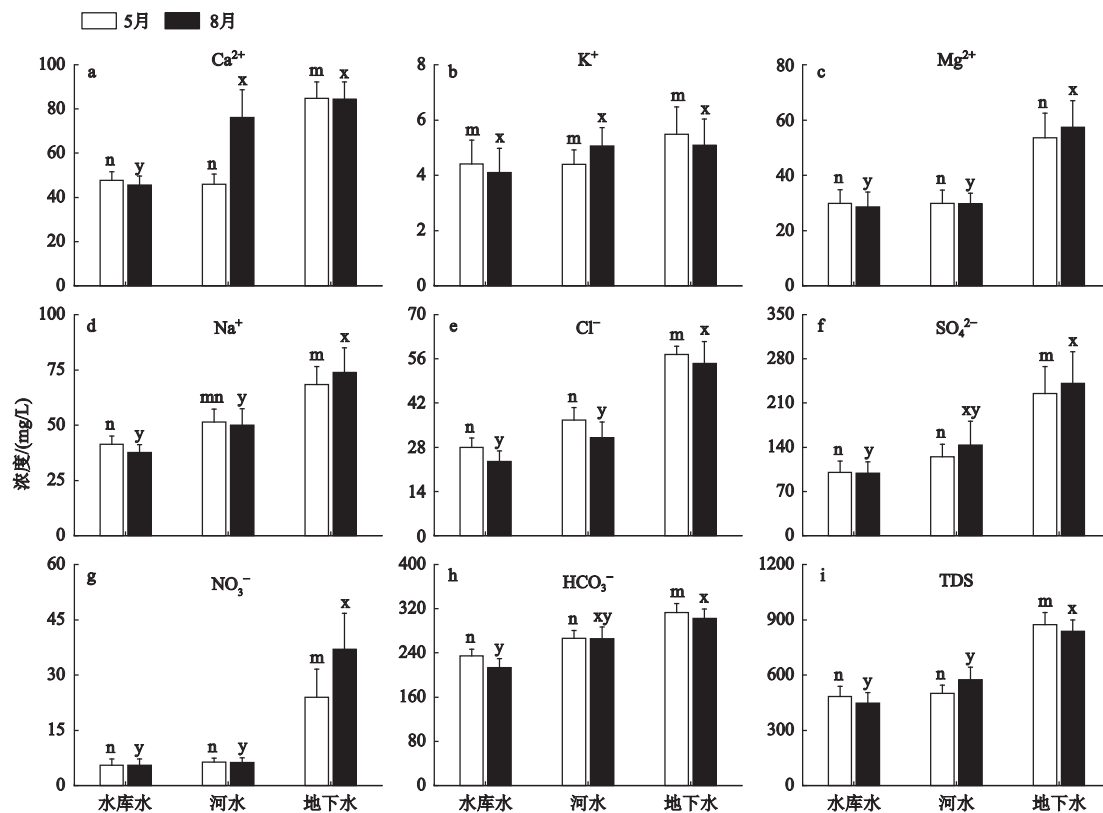


图 2 2005—2013 年黑河中游不同采样点水离子年际变化曲线

Fig.2 Inter-annual variation curves of water ions at different sampling points in the middle reaches of the Heihe River in 2005-2013



不同字母表示水离子在不同水体季节差异显著, 相同字母表示差异不显著

图3 2005—2013年黑河中游地区不同水体水离子的季节变化差异

Fig.3 Seasonal variation of water ions in different water bodies in the middle reaches of the Heihe River in 2005-2013

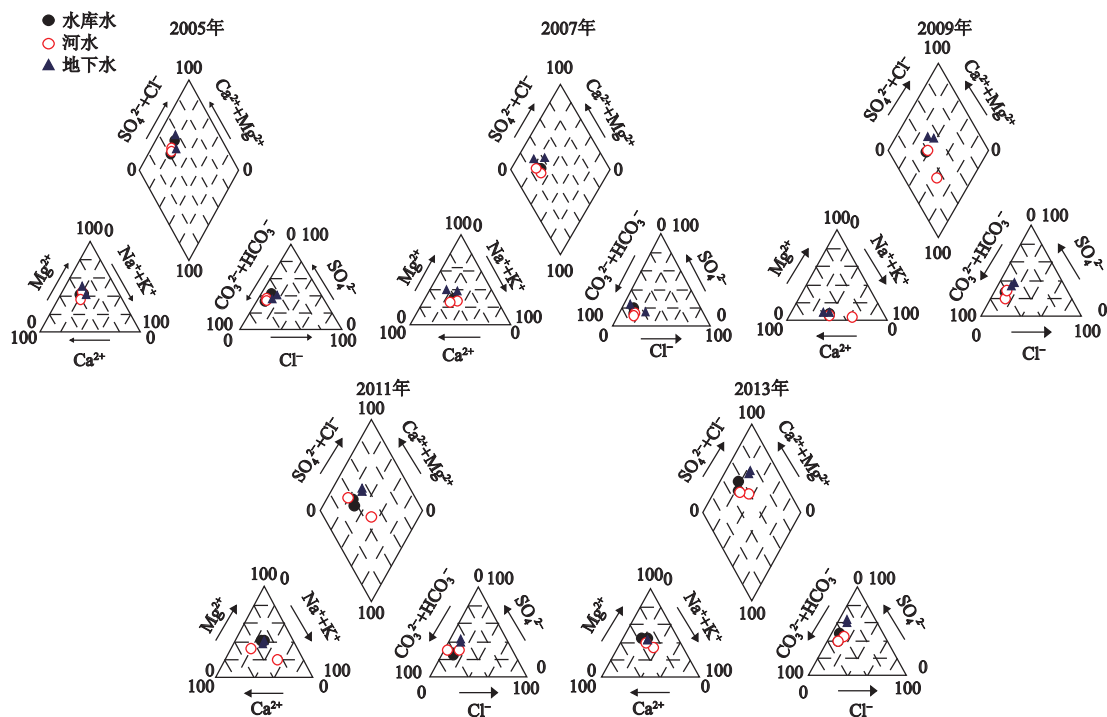


图4 2005—2013年黑河中游地区不同水体水化学 Piper 图

Fig.4 Hydrochemical Piper diagram of different water bodies in the middle reaches of the Heihe River in 2005-2013

SO_4^{2-} 和 Cl^- 比重上升。

2.3.2 主离子来源及控制因素

地表水和地下水的落点落在 Gibbs 分布模型的中部并偏向左侧(图 5), 其中地表水 TDS 在 100~1000 mg/L 范围内, 只有少量地下水 TDS 大于 100 mg/L, $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ 比值小于 0.5 或者在 0.5 左右, $\text{Cl}^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$ 比值范围在 0.1~0.3。研究区不同水体数据点都落在 Gibbs 图中部的岩石风化控制区, 而水样点大多分布在硅酸盐溶解端元与碳酸盐溶解端元之间(图 6), 表明研究区水化学离子大多来自于硅酸盐矿物和碳酸盐矿物的岩石风化溶解。阳离子的交替吸附作用是 Mg^{2+} 变化的一

个原因, 若样点主要分布在第四象限, 吸附岩石和土壤表面的 Na^+ 和 K^+ 会与水中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 发生交换作用。图 7 显示研究区绝大多数采样点在阳离子交换区, 由此证明主要离子交换形式为岩石 Na^+ 和 K^+ 与水中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 发生交换。

Pearson 相关分析得出(表 2), 地下水中, TDS 和 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 HCO_3^- 呈显著相关关系且系数都大于 0.5, 说明这几种离子是引起 TDS 高低变化的主要因素, HCO_3^- 与 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 SO_4^{2-} 呈显著正相关关系($P < 0.01$); SO_4^{2-} 与 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 呈显著正相关且相关系数都大于 0.7。在河水中, TDS 与 Ca^{2+} 有显著正相关关系($P < 0.01$); 在水库水

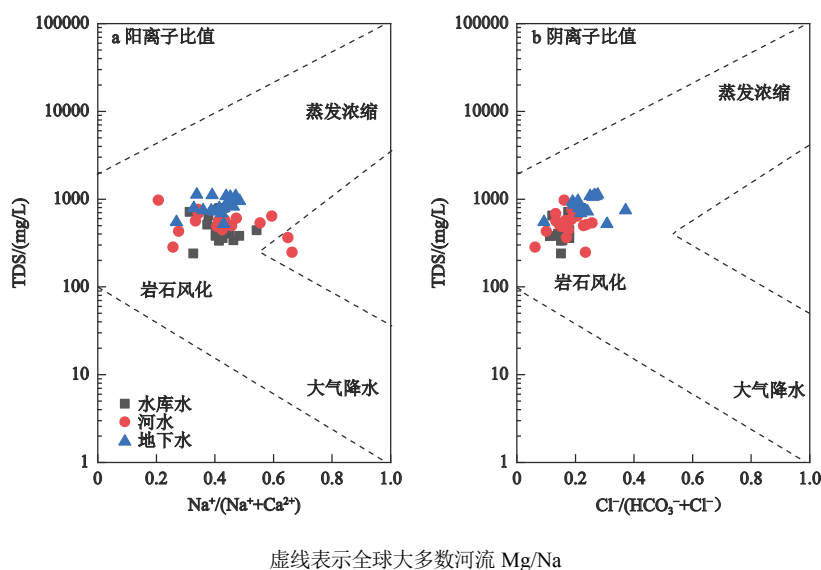


图 5 黑河中游地区不同水体水化学 Gibbs 图

Fig.5 Hydrochemical Gibbs diagram of different water bodies in the middle reaches of the Heihe River

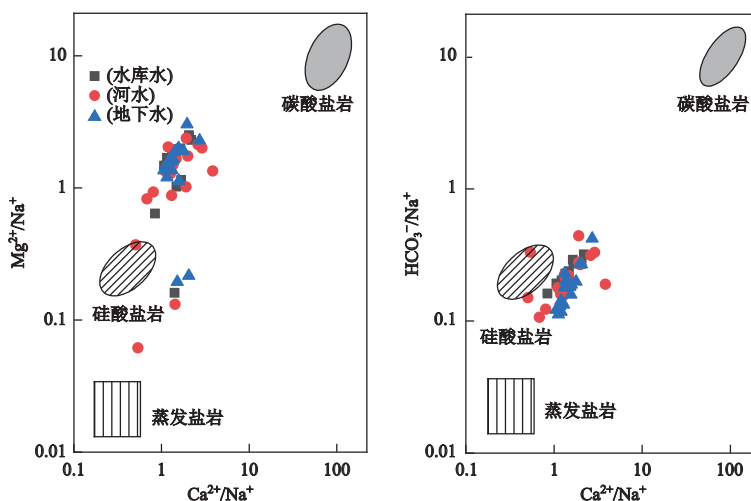
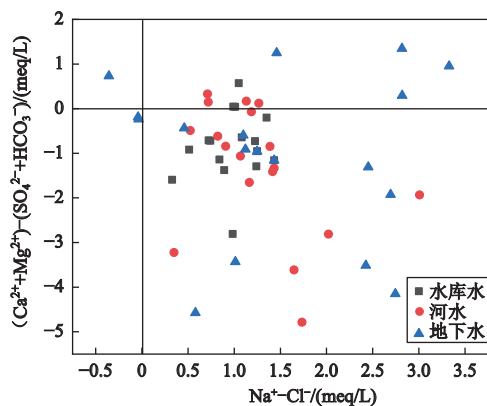


图 6 2005—2013 年黑河中游地区不同水体岩性端元比值

Fig.6 Lithogenic element ratios of different water bodies in the middle reaches of the Heihe River in 2005-2013



横纵坐标离子差值表示阳离子交换作用

图 7 2005—2013 年黑河中游地区水体

$(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})-(\text{SO}_4^{2-}+\text{HCO}_3^-)$ 与 $(\text{Na}^+-\text{Cl}^-)$ 的关系

Fig. 7 Relationship of $(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})-(\text{SO}_4^{2-}+\text{HCO}_3^-)$ and $(\text{Na}^+-\text{Cl}^-)$ of water bodies in the middle reaches of the Heihe River in 2005-2013

中, TDS 和 Ca^{2+} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 HCO_3^- 呈显著相关关系 ($P < 0.01$) 且系数都大于 0.5; HCO_3^- 与 Ca^{2+} 、 Na^+ 呈显著正相关关系 ($P < 0.01$); SO_4^{2-} 与 Ca^{2+} 、 NO_3^- 、 Mg^{2+} 呈显著正相关。

3 讨论

3.1 黑河中游绿洲地区地表水及地下水水化学离子时间变化

本研究发现 2005—2013 年地下水水化学离子含量随时间呈上升趋势, 尤其在 2007 年后离子浓度明显上升。黑河流域统一调水后, 中游用水结构也发生了变化, 地表水减少了 13% 以上, 地下水增加了 157.6%。与 1997 年相比, 2003 年地下水灌溉增加约 157.6%, 在 1998—2006 年中游灌溉井的累

表 2 黑河中游不同水体水离子间的相关关系

Table 2 Correlation between water ions in different water bodies in the middle reaches of the Heihe River

水化学离子	Ca^{2+}	K^+	Na^+	Mg^{2+}	NO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	HCO_3^-	TDS
地下水	Ca^{2+}	1							
	K^+	0.488*	1						
	Na^+	0.907**	0.498*	1					
	Mg^{2+}	0.702**	0.035	0.784**	1				
	NO_3^-	0.599**	0.218	0.563*	0.538*	1			
	SO_4^{2-}	0.797**	0.053	0.761**	0.748**	0.468	1		
	Cl^-	0.503*	0.071	0.387	0.394	0.741**	0.364	1	
	HCO_3^-	0.879**	0.566*	0.796**	0.550*	0.281	0.653**	0.330	1
	TDS	0.780**	0.092	0.664**	0.778**	0.489*	0.744**	0.536*	0.631**
河水	Ca^{2+}	1							
	K^+	-0.078	1						
	Na^+	0.088	0.090	1					
	Mg^{2+}	0.219	-0.423	0.166	1				
	NO_3^-	-0.319	0.307	0.136	-0.355	1			
	SO_4^{2-}	0.672	-0.223	0.307	0.378	-0.260	1		
	Cl^-	-0.014	0.117	0.756**	-0.114	0.243	0.027	1	
	HCO_3^-	0.196	0.014	-0.358	-0.411	0.113	-0.124	0.690**	1
	TDS	0.779**	-0.373	0.153	0.354	-0.506*	0.574*	0.142	0.417
水库水	Ca^{2+}	1							
	K^+	-0.181	1						
	Na^+	0.737**	0.102	1					
	Mg^{2+}	0.690**	0.065	0.593*	1				
	NO_3^-	0.906**	-0.125	0.774**	0.689**	1			
	SO_4^{2-}	0.738**	-0.406	0.484	0.774**	0.750**	1		
	Cl^-	0.903**	-0.106	0.825**	0.613*	0.886**	0.671**	1	
	HCO_3^-	0.896**	-0.094	0.776**	0.565*	0.751**	0.558*	0.862**	1
	TDS	0.735**	-0.123	0.506*	0.521*	0.672**	0.615*	0.745**	0.724**

注: * 表示在 0.05 水平上(双侧)上显著相关; ** 表示在 0.01 水平(双侧)上显著相关。

计数量从 93 个增加到 351 个; 用于灌溉的地下水量从 $0.11 \times 10^7 \text{ m}^3$ 增加到 $2.08 \times 10^7 \text{ m}^3$ [21,22]。研究区地下水离子上升的原因可能是分水后, 中游地区水量减少, 地下水开井数量增加导致地下水位下降, 地下水中离子浓度上升。

水库水整体随着季节变化较小, 大部分离子随着季节变化呈下降趋势, 离子在水库观测点呈现出 5 月高于 8 月的特征。杜文越等 [23] 研究结果也表明, 桂江上游河水主要离子浓度总体表现为旱季较高, 雨季较低。因为黑河流域降水集中在夏季, 水体中离子被大量雨水稀释, 雨水稀释作用高于风化溶解, 降低了水体中的离子浓度。河水中 SO_4^{2-} 呈现出 8 月高于 5 月的特征, 地下水中 NO_3^- 离子呈现出 8 月高于 5 月的特征, 这是因为在此期间农业生产活动频繁, 当地的制种玉米在每年 7—8 月进行大量追肥, 硫酸钾复合肥、硫酸铵肥和氮肥被广泛使用。同时, 灌溉方式以大水漫灌为主, 这种粗放的灌溉方式将化肥中的 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 溶解并下渗到地下水, 导致地下水离子浓度高于地表水, 呈现出 8 月高于 5 月的特征。研究区地下水 NO_3^- (平均值为 30.46 mg/L) 远大于 NO_3^- 天然/准天然含量 ($<1 \text{ mg/L}$) [24,25], 人类使用化肥、氮肥中 NH_4^+ 硝化反应转化为硝酸根, 然后通过降雨或河流的冲刷作用最终溶解于河流并下渗地下水。

3.2 不同水体水化学主离子组成变化

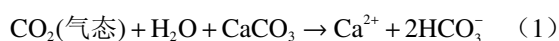
Piper 阴阳离子三角形图反映水体的化学组成、主要离子的相对丰度和分布特征, 从而揭示不同岩石风化对研究区水体总溶质成分的相对贡献率 [26]。水化学离子组成主要受碳酸盐岩风化影响时, 阴离子组分多落在 HCO_3^- 一侧, 而阳离子组分多落在 Ca^{2+} 一侧 [27,28]。研究表明, 在 2005—2013 年, 无论是地表水还是地下水, HCO_3^- 随年限有所下降, SO_4^{2-} 比重增加, 此结果也在黑河流域其他河段中证实, 冯亚伟等 [29] 在黑河源区发现阳离子中各点集中分布于 Ca^{2+} 型水中, 大部分阴离子分布于 HCO_3^- 型水中, 少数分布在 SO_4^{2-} 型水中; 武小波等 [30] 研究发现从上游到下游 SO_4^{2-} 由 26% 增大到 41%, HCO_3^- 由 74% 降低到 55%。研究区后期 SO_4^{2-} 比重增加是因为人口增多, 农业发达, 多施用一些硫酸钾复合肥等肥料还有含硫燃料的燃烧等。本研究发现 Ca^{2+} 是主要阳离子, Mg^{2+} 、 Na^+ 随着年际变化较大, 这可能是由于在此期间人类过度开垦, 环境破坏, 全球变暖, 蒸发作用也在增强, 尤其是 2010 年之后 TDS

在逐渐增大, 导致 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 变成碳酸盐沉淀而浓度降低, 从而 Na^+ 占较大优势。河水的 Ca^{2+} 变化较明显, 5—8 月, Ca^{2+} 含量增加, 而 Ca^{2+} 主要来源于岩石中石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 溶解, 结合中游地区水文情势, 3—5 月, 中游地区进入春灌高峰, 正逢河水枯水期, 地下水补给为主; 8 月出现夏汛。7 月以前, 降水少且流量小, 8 月降水增加以及灌溉用水淋洗岩土中盐分, 造成 Ca^{2+} 含量增加 [9]。本研究发现地表水和地下水水化学类型大致相似, 主要原因是研究区农业灌溉是河水和地下水混合灌溉, 地表水和地下水交换频繁。

3.3 水化学成因分析

Gibbs 分析了雨水、河水和湖泊等地表水体的水化学组分, 将天然水化学成分的来源主要区分为蒸发浓缩、岩石风化和降水控制 3 种类型 [27]。众多学者 [31-33] 将 Gibbs 图应用在雨水、地表水和地下水化学组分的研究中, 宏观地反映水中主要离子的控制因素。本研究发现, 地表水和地下水的数据点落在分布模型的中部并偏向左侧, 研究区地表水和地下水水化学数据点都落在 Gibbs 图中间的岩石风化控制区, 河水的部分数据点落在模型外, 人类活动对离子来源也有一定影响, 说明岩石风化作用对地表水和地下水主要离子影响较大。不同岩性端图的对比可以鉴别流域不同岩石矿物风化对河水溶质的影响 [34], 离子之间相关性可以说明物质来源与离子的化学反应过程之间存在高度正相关。本研究发现水化学离子岩石风化大多来自于硅酸盐矿物和碳酸盐矿物的风化溶解, 水文地质图可知研究区岩石主要有石膏、长石、石英、白云石、方解石等矿物组成, 还含有石膏、盐岩等的可溶性矿物, 相关性分析表明, 地下水 HCO_3^- 与 Ca^{2+} 、 Na^+ 呈显著正相关关系 ($P < 0.01$), 说明与方解石等碳酸盐岩风化溶解有关; SO_4^{2-} 与 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 呈显著正相关, 说明与石膏或白云岩等碳酸盐岩有关。

地表水中 HCO_3^- 始终为主要阴离子, 地下水在 2013 年 SO_4^{2-} 占主导地位, 这是因为地表水是开放系统, 空气中的二氧化碳进入地表水系统, 从而促进碳酸盐岩的溶解, 导致 HCO_3^- 含量高于其他阴离子 [35]。以碳酸盐岩中的石灰岩为例, 该过程的化学反应式如下:



K^+ 、 Na^+ 主要来自变质岩, 如钠长石和云母等

硅酸盐矿物, Mg^{2+} 主要来源为碳酸岩、蒸发岩和硅酸岩; Ca^{2+} 主要来源于岩石中石灰石(CaCO_3)、石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 溶解, 而水中的阳离子在一定条件下会吸附岩石中某些阳离子, 将原本吸附的某些阳离子转化为水的组分^[36]。阳离子交替吸附作用是 Mg^{2+} 、 Na^+ 变化大的一个原因。反应方程式为:



4 结论

黑河中游绿洲地区地表水和地下水属于弱碱性水, 地下水 TDS 要显著高于地表水, 2005—2013 年研究区地下水离子浓度随时间呈上升趋势。由于绿洲边缘农业灌溉, 地表水和地下水交换频繁, 因此, 地表水和地下水水化学组成高度相似, 其中优势阴离子主要为 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} , 优势阳离子为 Ca^{2+} 。此外, 水化学类型年际变化明显, 地表水水化学类型在 2005—2009 年由 HCO_3^- - SO_4^{2-} - Ca^{2+} - Mg^{2+} 转变为 HCO_3^- - Ca^{2+} - Na^+ , 2009—2013 年水库水转变为 HCO_3^- - SO_4^{2-} - Ca^{2+} - Mg^{2+} , 河水转变为 HCO_3^- - SO_4^{2-} - Ca^{2+} - Na^+ ; 地下水水化学类型由 HCO_3^- - SO_4^{2-} - Ca^{2+} - Mg^{2+} 型转变为 SO_4^{2-} - HCO_3^- - Ca^{2+} - Na^+ - Mg^{2+} 型; 地表水和地下水的水化学组分主要来源于岩石风化, 受碳酸盐岩与硅酸盐岩风化溶解共同作用控制; 其中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 等离子的变化受人类影响明显。

参考文献(References):

- [1] 张圆浩, 阿拉木萨, 印家旺, 等. 沙丘土壤含水量与地下水埋深时空变化特征[J]. 干旱区研究, 2020, 37(6): 1427-1436. [Zhang Yuanhao, Ala Musa, Yin Jiawang et al. Spatial and temporal variations in sand dune soil moisture content and groundwater depth. *Arid Zone Research*, 2020, 37(6): 1427-1436.]
- [2] 潘国营, 刘永林, 甘容. 大沙河流域地表地下水化学特征与演变规律[J]. 水资源与水工程学报, 2009, 20(3): 58-61+65. [Pan Guoying, Liu Yonglin, Gan Rong. Characters and evolution rule of the hydrochemistry of surface water and groundwater in Dashahe River Basin. *Journal of Water Resources and Water Engineering*, 2009, 20(3): 58-61+65.]
- [3] 朱金峰, 刘悦忆, 章树安, 等. 地表水与地下水相互作用研究进展[J]. 中国环境科学, 2017, 37(8): 3002-3010. [Zhu Jinfeng, Liu Yueyi, Zhang Shu'an et al. Review on the research of surface water and groundwater interactions. *China Environmental Science*, 2017, 37(8): 3002-3010.]
- [4] 赵锐锋, 王福红, 张丽华, 等. 黑河中游地区耕地景观演变及社会经济驱动力分析[J]. 地理科学, 2017, 37(6): 920-928. [Zhao Ruifeng, Wang Fuhong, Zhang Lihua et al. Dynamic of farmland landscape and its socioeconomic driving forces in the middle reaches of the Heihe River. *Scientia Geographica Sinica*, 2017, 37(6): 920-928.]
- [5] 司书红, 朱高峰, 苏永红. 西北内陆河流域的水循环特征及生态学意义[J]. 干旱区资源与环境, 2010, 24(9): 37-44. [Si Shuhong, Zhu Gaofeng, Su Yonghong. The characteristics of water cycle and its ecological functions for inland river basin in northwestern China. *Journal of Arid Land Resources and Environment*, 2010, 24(9): 37-44.]
- [6] 张清华, 赵玉峰, 唐家良, 等. 京津冀西北典型流域地下水化学特征及补给源分析[J]. 自然资源学报, 2020, 35(6): 1314-1325. [Zhang Qinghua, Zhao Yufeng, Tang Jialiang et al. Hydrochemistry characteristics and the recharge source of groundwater in typical watersheds of Beijing-Tianjin-Hebei region, China. *Journal of Natural Resources*, 2020, 35(6): 1314-1325.]
- [7] 常学礼, 韩艳, 孙小艳, 等. 干旱区绿洲扩展过程中的景观变化分析[J]. 中国沙漠, 2012, 32(3): 857-862. [Chang Xueli, Han Yan, Sun Xiaoyan et al. Landscape change during Oasis expansion process in Arid Zone. *Journal of Desert Research*, 2012, 32(3): 857-862.]
- [8] 赵文智, 常学礼. 河西走廊水文过程变化对荒漠绿洲过渡带 NDVI 的影响[J]. 中国科学: 地球科学, 2014, 44(7): 1561-1571. [Zhao Wenzhi, Chang Xueli. Effect of hydrologic process changes on NDVI in desert-oasis ecotone of Hexi corridor. *Science China: Earth Sciences*, 2014, 44(7): 1561-1571.]
- [9] 郇银梁, 陈军锋, 张成才, 等. 黑河中游灌区水化学空间变异特征[J]. 干旱区地理, 2011, 34(4): 575-583. [Gao Yinliang, Chen Junfeng, Zhang Chengcai et al. Hydrochemical characteristics of the irrigation area in the middle reaches of the Heihe River Basin. *Arid Land Geography*, 2011, 34(4): 575-583.]
- [10] 杨铎. 黑河中游盆地地下水化学演化规律与水质特征[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2020. [Yang Duo. Groundwater chemistry and its evolution in the middle reaches of Heihe basin. Beijing: China University of Geoscience (Beijing), 2020.]
- [11] Han Guilin, Liu Congqiang. Water geochemistry controlled by carbonate dissolution: A study of the river waters draining karst-dominated terrain, Guizhou Province, China[J]. *Chemical Geology*, 2004, 204(1-2): 1-21.
- [12] 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 Beibei, Wu Jinglu, Jilili Abuduwaili et al. Hydrochemical and isotopic characteristics of the Lake Balkhash Catchment, Kazakhstan. *Environmental Science*, 2020, 41(1): 173-182.]
- [13] 刘蔚, 王涛, 高晓清, 等. 黑河流域水体化学特征及其演变规律[J]. 中国沙漠, 2004, 24(6): 95-102. [Liu Wei, Wang Tao, Gao Xiaoqing et al. Distribution and evolution of water chemical characteristics in Heihe River Basin. *Journal of Desert Research*, 2004, 24(6): 95-102.]
- [14] 马李豪. 黑河流域地下水水化学特征分析[D]. 西安: 西北大学, 2019. [Ma Lihao. Water chemistry characteristics of groundwater in the Heihe River Basin. Xi'an: Northwest University, 2019.]

- ter in Heihe River Basin. Xi'an: Northwest University, 2019.]
- [15] 温小虎, 仵彦卿, 常娟, 等. 黑河流域水化学空间分异特征分析[J]. 干旱区研究, 2004,21(1): 1-6. [Wen Xiaohu, Wu Yanqing, Chang Juan, et al. Analysis on the spatial differentiation of hydrochemical characteristics in the Heihe River Watershed, Arid Zone Research, 2004, 21(1): 1-6.]
- [16] 赵文智, 常学礼, 李启森, 等. 荒漠绿洲区芦苇种群构件生物量与地下水埋深关系[J]. 生态学报, 2003,23(6): 1138-1146. [Zhao Wenzhi, Chang Xueli, Li Qisen et al. Relationship between structural component biomass of reed population and ground water depth in desert oasis. *Acta Ecologica Sinica*, 2003,23(6): 1138-1146.]
- [17] Wang Guohua, Zhao Wenzhi. The spatio-temporal variability of groundwater depth in a typical desert-oasis ecotone[J]. *Journal of Earth System Science*, 2015, 124(4):799-806.
- [18] 王文祥, 李文鹏, 蔡月梅, 等. 黑河流域中游盆地水文地球化学演化规律研究[J]. 地学前缘, 2021, 28(4): 184-193. [Wang Wenxiang, Li Wenpeng, Cai Yuemei et al. The hydrogeochemical evolution of groundwater in the middle reaches of the Heihe River Basin. *Earth Science Frontiers*, 2021, 28(4): 184-193.]
- [19] 党慧慧, 董军, 董阳, 等. 甘肃梨园河流域地下水水化学演化规律[J]. 兰州大学学报(自然科学版), 2015, 51(4): 454-461. [Dang Huihui, Dong Jun, Dong Yang et al. Evolution of the groundwater hydro-geochemistry of Liyuan River Basin in Gansu Province. *Journal of Lanzhou University (Natural Sciences)*, 2015, 51(4): 454-461.]
- [20] 聂振龙, 陈宗宇, 程旭学, 等. 黑河干流浅层地下水与地表水相互转化的水化学特征[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2005,35(1): 48-53. [Nie Zhenlong, Chen Zongyu, Cheng Xuxue et al. The chemical information of the interaction of unconfined groundwater and surface water along the Heihe River, Northwestern China. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 2005,35(1): 48-53.]
- [21] 吉喜斌, 康尔泗, 赵文智, 等. 黑河中游典型灌区水资源供需平衡及其安全评估[J]. *中国农业科学*, 2005(5): 974-982. [Ji Xibin, Kang Ersi, Zhao Wenzhi et al. Analysis on supply and demand of water resources and evaluation of the security of water resources in irrigation region of the middle reaches of Heihe River. *Scientia Agricultura Sinica*, 2005(5): 974-982.]
- [22] 席海洋, 冯起, 司建华. 实施分水方案后对黑河下游地下水影响的分析[J]. 干旱区地理, 2007,30(4): 487-495. [Xi Haiyang, Feng Qi, Si Jianhua. Influence of water transport project on groundwater level at lower reaches of the Heihe River. *Arid Land Geography*, 2007,30(4): 487-495.]
- [23] 杜文越, 何若雪, 何师意, 等. 桂江上游水化学特征变化及离子来源分析——以桂林断面为例[J]. *中国岩溶*, 2017, 36(2): 207-214. [Du Wenyue, He Ruoxue, He Shiyi et al. Variation of hydrochemical characteristics and the ion source in the upstream of Guijiang river: A case study in Guilin section. *Carsologica Sinica*, 2017, 36(2): 207-214.]
- [24] 曹晏凤, 张明军, 瞿德业, 等. 祁连山东端地表及地下水水化学时空变化特征[J]. *中国环境科学*, 2020, 40(4): 1667-1676. [Cao Yanfeng, Zhang Mingjun, Qu Deyu et al. Temporal-spatial variation of surface and groundwater chemistry in the eastern part of Qilian Mountains. *China Environmental Science*, 2020, 40(4): 1667-1676.]
- [25] 李政红, 李亚松, 郝奇琛, 等. 福建厦门市硝酸型地下水特征、成因及其治理措施建议[J]. *中国地质*, 2021, 48(5): 1441-1452. [Li Zhenghong, Li Yasong, Hao Qichen et al. Characteristics, genesis and treatment measures of NO₃ type water in the Xiamen, Fujian. *Geology in China*, 2021, 48(5): 1441-1452.]
- [26] Youngsook Huh, Mai yin Tsoi, Alexandr Zaitsev et al. The fluvial geochemistry of the rivers of eastern Siberia: I. Tributaries of the Lena River draining the sedimentary platform of the Siberian Craton[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62(10): 1657-1676.
- [27] Gibbs R J. Mechanisms controlling world water chemistry. [J]. *Science*, 170 (1970): 1088 - 1090.
- [28] 周俊, 吴艳宏. 贡嘎山海螺沟水化学主离子特征及其控制因素[J]. *山地学报*, 2012, 30(3): 378-384. [Zhou Jun, Wu Yanhong. Major ion chemistry of waters in Hailuoguo catchment and the possible controls. *Mountain Research*, 2012, 30(3): 378-384.]
- [29] 冯亚伟, 孙自永, 补建伟, 等. 祁连山黑河源区八一冰川——黄藏寺段河水水文地球化学特征[J]. *冰川冻土*, 2017, 39(3): 680-687. [Feng Yawei, Sun Ziyong, Bu Jianwei et al. The hydrogeochemical characteristics of the river water in the section from Bayi Glacier to Huangzangsi of the Heihe River, Qilian Mountains. *Journal of Glaciology and Geocryology*, 2017, 39(3): 680-687.]
- [30] 武小波, 李全莲, 贺建桥, 等. 黑河上游夏半年河水化学组成及年内过程[J]. *中国沙漠*, 2008,28(6): 1190-1196. [Wu Xiaobo, Li Quanlian, He Jianqiao et al. Hydrochemical characteristics and inner-year process of upper Heihe River in summer half year. *Journal of Desert Research*, 2008,28(6): 1190-1196.]
- [31] 侯昭华, 徐海, 安芷生. 青海湖流域水化学主离子特征及控制因素初探[J]. *地球与环境*, 2009, 37(1): 11-19. [Hou Zhaohua, Xu Hai, An Zhisheng. Major ion chemistry of waters in lake Qinghai catchment and the possible controls. *Earth and Environment*, 2009, 37(1): 11-19.]
- [32] 姜海宁, 谷洪彪, 迟宝明, 等. 新疆昭苏-特克斯盆地地表水与地下水转化关系研究[J]. *干旱区地理*, 2016, 39(5): 1078-1088. [Jiang Haining, Gu Hongbiao, Chi Baoming et al. Interaction relationship between surface water and groundwater in Zhaosu-Tekes Basin, Xinjiang Uygur Autonomous Region, China. *Arid Land Geography*, 2016, 39(5): 1078-1088.]
- [33] 孙英, 周金龙, 乃尉华, 等. 新疆喀什噶尔河流域地表水水化学季节变化特征及成因分析[J]. *干旱区资源与环境*, 2019, 33(8): 128-134. [Sun Ying, Zhou Jinlong, Nai Weihua. Seasonal variation characteristics and causes of surface water chemistry in Kashgar River Basin, Xinjiang. *Journal of Arid Land Research*

- sources and Environmen, 2019, 33(8): 128-134.]
- [34] Gaillardet J, Dupré B, Louvat P et al. Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers[J]. *Chemical Geology*, 1999, 159(1):3-30.
- [35] 任孝宗, 李建刚, 刘敏, 等. 浑善达克沙地东部地区天然水体的水化学组成及其控制因素[J]. *干旱区研究*, 2019, 36(4): 791-800. [Ren Xiaozong, Li Jiangang, Liu Min. Hydrochemical composition of natural waters and its affecting factors in the East Hunshandak Sandy Land. *Arid Zone Research*, 2019, 36(4): 791-800.]
- [36] 孙从建, 陈若霞, 张子宇, 等. 山西浅层地下水水化学特性时空变化特征分析[J]. *干旱区地理*, 2018, 41(2): 314-324. [Sun Congjian, Chen Ruoxia, Zhang Ziyu et al. Temporal and spatial variation of hydrochemical characteristics of shallow groundwater in Shanxi Province. *Arid Land Geography*, 2018, 41(2): 314-324.]

Hydro-chemical Characteristics of Surface Water and Groundwater in Oasis Edge in the Middle Reaches of the Heihe River Basin

Wang Guohua^{1,2,3}, Zhang Yan¹, Gou Qianqian¹, Zhang Zhongwu¹, Sun Jiulin^{4,5}

(1. School of Geographical Science, Shanxi Normal University, Taiyuan 030000, Shanxi, China; 2. Key Laboratory of Desert and Desertification, Northwest Institute of Eco-Environment and Resources, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, Gansu, China; 3. Linze Inland River Basin Research Station, Northwest Institute of Eco-Environment and Resources, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, Gansu, China; 4. Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China; 5. Academician Workstation of Resource and Environment Information Management of Shanxi Normal University, Taiyuan 030000, Shanxi, China)

Abstract: This study selected surface water (reservoir water, river water) and groundwater in the middle reaches of the Heihe River Basin as the research objects, and comprehensively used descriptive statistics and Piper triangle diagrams, Gibbs diagram, ion correlation and other methods to systematically analyze the water chemistry type, main ion composition and control factors. The results showed that: 1) In 2005-2013, the Total dissolved solids (TDS) of groundwater increased significantly, while the TDS of surface water (river water and reservoir water) decreased. Meanwhile, the TDS of groundwater was significantly higher than that of surface water. 2) At the interannual scale, groundwater ion concentrations increased significantly with time, while river water and reservoir water ions showed a decreasing trend. At the annual scale, NO₃⁻ ion concentration in groundwater was significantly higher in August than that in May, while Ca²⁺, K⁺, SO₄²⁻ ion concentration in river water was higher in August than that in May, and all ion content in reservoir water was higher in May. 3) In 2005-2013, the hydrochemical types of surface water and groundwater changed significantly: the hydrochemical type of surface water changed from HCO₃⁻-SO₄²⁻-Ca²⁺-Mg²⁺ to HCO₃⁻-Ca²⁺-Na⁺ in 2005-2009, reservoir water changed to HCO₃⁻-SO₄²⁻-Ca²⁺-Mg²⁺, and river water changed to HCO₃⁻-SO₄²⁻-Ca²⁺-Na⁺; groundwater hydrochemical type changes from HCO₃⁻-SO₄²⁻-Ca²⁺-Mg²⁺ type to SO₄²⁻-HCO₃⁻-Ca²⁺-Na⁺-Mg²⁺ type; surface water and groundwater HCO₃⁻, SO₄²⁻, Mg²⁺ had the largest coefficient of variation, and were the most important sensitive ions that change with environmental factors; 4) The Gibbs diagram showed that surface water and groundwater ions mainly came from rock weathering, the weathering and dissolution of carbonate or silicate minerals such as calcite and dolomite were the main sources of ions in this area, and the irrigation and fertilization of farmland at the edge of oasis were the main reasons for the significant increase of SO₄²⁻ and NO₃⁻.

Key words: the Heihe River Basin; Groundwater; surface water; hydro-chemical types; the Heihe Water Diversion