

DOI: 10.12401/j.nwg.2022024

汉中盆地地下水水化学特征及其成因研究

韩朝辉, 王郅睿, 田辉, 牛秋生, 刘林, 朱一龙, 丁廉超,
赵立磊, 赵浩, 赵超, 王凡, 李新斌, 龚文强

(中国地质调查局西安矿产资源调查中心, 陕西 西安 710100)

摘要: 为研究汉中盆地地下水的水化学特征及成因, 在丰水期共采集 56 件潜水样品, 综合运用数理统计、相关性分析、Piper 三线图、Gibbs 模型和离子比等方法, 分析了汉中盆地地下水的水文地球化学特征、各化学参数的空间变化规律、主要离子的控制因素及来源。结果表明, 汉中盆地地下水阳离子以 Ca^{2+} 为主, 阴离子以 HCO_3^- 为主。从离子空间变化规律上来看, K^+ 波动最为剧烈, 且从中下游开始逐渐降低, Cl^- 和 Na^+ 变化规律一致, 呈波动变化; HCO_3^- 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 以及 SO_4^{2-} 的从中上游至中下游含量逐步降低, 至下游含量增加; TDS 值为 128.5~590 mg/L, 平均值为 282.67 mg/L, 在中下游含量明显增加; pH 平均值为 7.17, 为弱碱性, 在中上游波动剧烈, 至下游逐渐降低。地下水水化学类型以 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ 和 $\text{HCO}_3\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ 型为主, 受碳酸盐岩和硅酸盐岩的溶解共同控制, 阳离子交替吸附作用较弱, Na^+ 和 K^+ 主要来源于钾长石、钠长石等硅铝酸盐矿物的溶解和部分盐岩的风化溶解, Ca^{2+} 除来自碳酸盐岩的溶解外, 还有大量硅酸盐岩的溶解; 方解石及少量白云石等碳酸盐岩的风化溶解对 Mg^{2+} 和 HCO_3^- 贡献较大。查明汉中盆地地下水水化学特征及成因机制, 可为汉中地区地下水饮水安全提供有力科学依据。

关键词: 汉中盆地; 地下水; 水化学; Piper 三线图; 化学风化

中图分类号: P641.3

文献标志码: A

文章编号: 1009-6248(2023)04-0263-11

Hydrochemical Characteristics and Genesis of Groundwater in the Hanzhong Basin

HAN Chaohui, WANG Zhirui, TIAN Hui, NIU Qiusheng, LIU Lin, ZHU Yilong, DING Lianchao,
ZHAO Lilei, ZHAO Hao, ZHAO Chao, WANG Fan, LI Xinbin, GONG Wenqiang

(Xi'an Mineral Resources Survey Center of China Geological Survey, Xi'an 710100, Shaanxi, China)

Abstract: In order to study the hydrochemical characteristics and genesis of the groundwater in the Hanzhong Basin, 56 unconfined groundwater samples were collected during the high water period to analyze the hydrogeochemical characteristics of groundwater, the spatial variation of each chemical parameter and control factors and sources of major ions by means of mathematical statistics, correlation analysis, Piper triangular diagrams, Gibbs model and ion ratio and other methods. The results show that Ca^{2+} is the main cation and the main anion is dominated by HCO_3^- . From the perspective of spatial variation, K^+ fluctuates most violently, and gradually decreases from the middle and downstream. While Cl^- and Na^+ have the same change law, showing a fluctuation variation. The contents of HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} and SO_4^{2-} decrease gradually from the middle and upper reaches to the mid-

收稿日期: 2021-10-13; 修回日期: 2022-08-03; 责任编辑: 贾晓丹

基金项目: 中国地质调查局项目“南水北调丹江口水库上游生态修复综合调查”(DD20230481)。

作者简介: 韩朝辉(1987-), 男, 硕士, 工程师, 主要从事水文地球化学研究工作。E-mail: chaohuidihua@163.com。

dle and lower reaches, and increase in the lower reaches. TDS ranges from 128.5 mg/L to 590 mg/L, with an average of 282.67 mg/L. The average value of pH is 7.17, showing weakly alkaline, which fluctuates violently in the middle and upper reaches, and gradually decreases in the lower reaches. The hydrochemical types of groundwater are mainly $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ and $\text{HCO}_3\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$, which are jointly controlled by the dissolution of carbonate rock and silicate rock. The cationic alternate adsorption is weak. Among all the chemical composition of groundwater, Na^+ and K^+ mainly come from the dissolution of aluminosilicate minerals such as potash feldspar and albite, and the weathering and dissolution of some salt rocks. In addition to the dissolution of carbonate rocks, Ca^{2+} also comes from the dissolution of a large amount of silicate rocks. Weathering and dissolution of carbonate rocks such as calcite and a small amount of dolomite have a greater contribution to Mg^{2+} and HCO_3^- . Identifying the hydrochemical characteristics and genetic mechanism of groundwater in the Hanzhong Basin can provide a strong scientific basis for groundwater drinking water safety in the Hanzhong area.

Keywords: Hanzhong basin; groundwater; hydrochemistry; Piper triangular diagrams; chemical weathering

地下水是淡水资源和水文循环的重要组成部分,对维持自然生态系统和人类发展意义重大(党学亚等, 2023)。地下水的水化学特征是地下水资源质量评价的重要内容(张帆等, 2023),其研究对流域地下水资源利用和管理及相关生态环境保护与建设具有重要意义(Bouderbala et al., 2016; Liu et al., 2019; Yetiş et al., 2019; 张俊等, 2021)。

汉中盆地西起勉县武侯镇、东至洋县龙亭铺,地处秦岭和大巴山之间的汉江上游,为一狭长槽形山间断陷盆地,东西长约为 116 km,南北宽为 5~25 km,面积约为 1640 km²。汉江由西向东于勉县武侯镇注入盆地,至洋县黄安坝流出盆地,盆地范围内全长约为 130 km。地下水是盆地内重要的供水水源,但前人对汉中盆地的地下水研究较少,尤其是水化学特征及其成因机理方面的研究较为薄弱,陕西省地质局第一水文地质队于 1972 年对汉中盆地的水质情况进行过研究,但距今已近 50 年,数据亟需更新。祝虎林(2019)根据汉中盆地中 5 个水源地的 5 眼潜水钻孔的水质监测数据对地下水水质进行了评价,研究认为汉中盆地部分浅层潜水已遭受到一定程度的污染,个别地区重金属超标严重,但由于数据较少,且钻孔分布范围有限,缺乏对汉中盆地地下水水化学的全面了解。针对前人对汉中盆地地下水研究中存在的问题和不足,笔者共采集 56 件丰水期地下水样品,综合运用数理统计、Piper 三线图、吉布斯图、离子比值分析等方法,系统分析汉江流域汉中盆地段的地下水水化学特征及其控制因素,旨在为汉中盆地地下水资源可持续开发利用和管理提供依据,为南水北调中线工程和引汉济渭

工程的供水安全提供基础数据支撑。

1 研究区水文地质概况

汉中盆地在大地构造上位于勉略带勉略区段中东部,受控于勉略构造带和阳平关-宁陕断裂带,为新生代断陷盆地,盆地西南和西北部分布两个沉降中心,沉积厚度大于 700 m,底部为第三系巨厚河湖相沉积层。由于新构造运动的不均衡性,北部秦岭地槽的活动性较南部大巴山台褶带的活动性强烈,使得整个盆地具有东仰西俯的掀斜性运动,从而导致第四系沉积物呈现出西厚东薄的特征。汉中盆地多年平均降雨量约 900 mm,雨量充沛,属温暖湿润的亚热带气候,盆地内水系众多,长江最大支流汉江自西向东穿过盆地,此外还发育褒河、漾家河、堰河、沮水河等多条汉江一级支流。研究区含水层类型分为松散岩类孔隙潜水、松散岩类孔隙承压水和基岩裂隙水 3 种。潜水广泛分布于全区,含水层主要为全新统、上更新统冲洪积和中下更新统冲湖积砂卵(砾)石组成,汉江支流水系沿岸则主要由中细、中粗砂等组成,厚度为 55~75 m。从盆地边缘至中部富水性不断增强,水位由深变浅。潜水埋深:高漫滩为 3~6 m;一级阶地为 7~13 m;二级阶地为 14~20 m;三级以上阶地 20~35 m。富水性以汉江漫滩、一级阶地及各支流漫滩最好,单位涌水量可达 500~1 000 m³/d,最大可达 1 900 m³/d;承压水广泛埋藏于各地貌单元底部的第四系中、下更新统冲湖积含砾中粗砂和中细砂中,层间夹 3~5 层黏性土,含水层厚度为 34.1~46.1 m。以接受山区基

岩裂隙水、裂隙溶洞水的补给为主,至盆地中部汉江各级阶地底部,中、下更新统冲积湖积层的承压水与潜水存在着相互补给的关系。研究区承压水从盆地边缘山前地带,顺着等水压面的坡降方向,以3%~5‰的梯度向盆地中部运动。研究区第四系含水岩层(组)集中分布于150 m深度以内,潜水含水层一般埋深为65~80 m以上,隔水层厚度一般为5 m,其下为承压水层,200 m深度承压水含水岩层减少并呈薄层分布。基岩裂隙水主要分布于北秦岭山前洪积扇群、阶地后缘或沟谷中,基岩岩性多为片岩、砂岩和碳酸盐岩、少量花岗岩侵入岩,在裂隙较发育地段,地下水常以泉水形式出露(图1)。

研究区内汉江及其支流的高位区,一般接受地下水的排泄;仅在局部河段及河曲地带,河水反补给地下水。盆地内潜水流向由南北边缘向中部汉江流动,其径流特征随各地水力坡度、含水层岩性等的不同而存在差异。在汉江河漫滩至二级阶地,地下水主要接受大气降水入渗补给;在三级以上阶地及山前洪积物堆积地段,地下水一般不易直接接受大气降水入渗补给,而以接受山区基岩裂隙地下水的侧向径流和沟谷内的地表水补给为主。

2 材料与方法

2.1 采样点分布

在汉中盆地内采集了56件地下水样品,所采集的样品全部为井水,样品沿汉中盆地内汉江干流上、中、下游及各主要支流均有分布,采样点位置见图2。

2.2 样品采集与分析

样品采集容器为5L的聚乙烯塑料桶,先将样品桶清洗干净并干燥,取样时用水样清洗样桶3次,再装入水样,盖上瓶盖后用封口膜将瓶口封紧以保证水样不会外漏。样品采集后放入冷藏运输箱,在3日内将样品送至中陕核工业集团综合分析测试有限公司实验室进行分析。

K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 采用ICAP 6300电感耦合等离子体发射光谱仪进行测定,精度分别为0.05 mg/L、0.12 mg/L、0.02 mg/L、0.003 mg/L; Cl^- 、 SO_4^{2-} 采用ICS-1100离子色谱仪进行测定,精度分别为0.007 mg/L、0.018 mg/L; CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 由25 mL酸式滴定管方法分析测定;溶解性总固体利用烘干法由BSA224S-CW

电子天平进行测定;pH由pHS-3CpH计进行测定。

3 结果与讨论

3.1 水化学组成特征及水化学类型

沿汉中盆地汉江上游至下游选取9件地下水样品研究地下水水化学的空间变化特征,所有样品的水化学参数统计见表1。

3.1.1 主要离子组成特征

汉中盆地地下水中主要阳离子的质量浓度由大到小依次为 $Ca^{2+} > Na^+ > Mg^{2+} > K^+$,而阴离子则表现为 $HCO_3^- > SO_4^{2-} > Cl^-$ 。另外从主要离子浓度箱图(图3)可以看出, Ca^{2+} 和 HCO_3^- 的质量浓度占明显优势,其中 Ca^{2+} 占阳离子总量的质量浓度百分比为42%~87%,平均为68%, HCO_3^- 占阴离子总量的质量浓度百分比为48%~99%,平均为82%。

3.1.2 主要离子的空间变化特征

分析地下水主要离子浓度空间变化特征(图4),可以看出从上游至下游,各离子含量波动明显,其中 K^+ 波动最为剧烈,且从中、下游开始呈逐渐降低的趋势; Cl^- 和 Na^+ 呈现出较为一致的变化规律,从上游至下游波动明显; HCO_3^- 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 以及 SO_4^{2-} 的变化规律一致,从中上游至中下游含量逐步降低,至下游含量增加。

3.1.3 pH及TDS空间变化特征

TDS值为128.5~590 mg/L,平均值为282.67 mg/L,高于世界河流的平均值(115 mg/L)(张艳等,2015)。随着径流路径的增长,从上游到下游TDS波动剧烈,且在中下游含量明显增加,整体与 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 Na^+ 和 SO_4^{2-} 变化规律一致(图5),说明这6个离子对TDS的贡献较大。究其原因可能是由于汉江南北两侧存在多条支流,汇集了大量的地表水,造成TDS明显的波动变化,汉中盆地整体呈西厚东薄的沉积特征,在中下游,地下水埋深浅,受蒸发作用影响强烈,蒸发量大于降水量,导致离子浓度增大,进而引起TDS含量升高;pH值为6.94~7.72,平均值为7.23,呈弱碱性,其变化波动性大,在中游出现3个峰值,然后至下游逐渐降低。

3.1.4 地下水的水化学类型

Piper三线图可以用来分析地下水化学成分的演化规律,也是分析水化学组分的常用方法,其优点是不受人为因素的影响,在三线图中可以看出各种离子的相对含量(周嘉欣等,2014;张艳等,2015;杜金龙,2022)。研究区主要离子的piper三线图显示(图6),

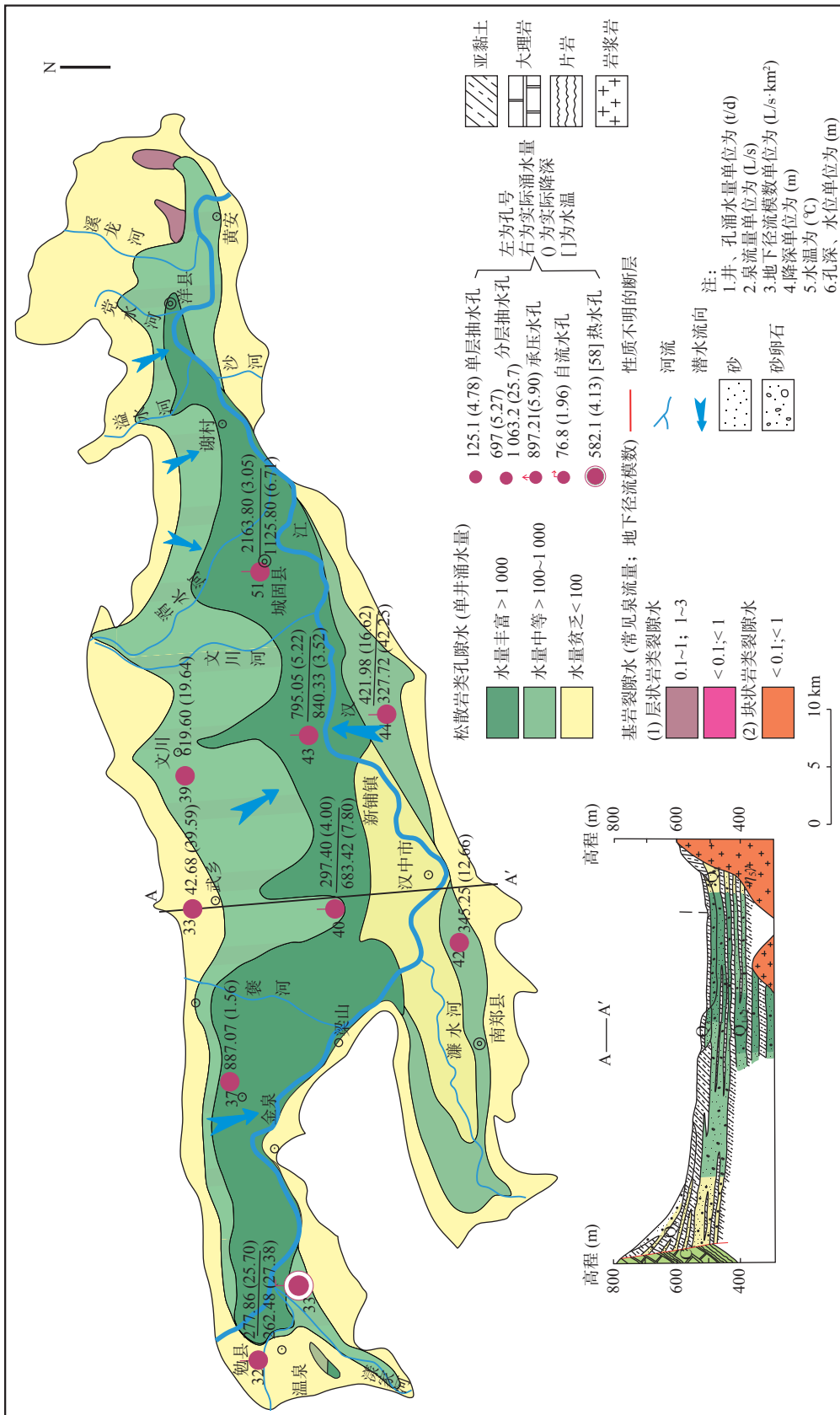


图 1 汉中盆地水文地质简图
Fig. 1 Hydrogeology sketch map of the Hanzhong basin

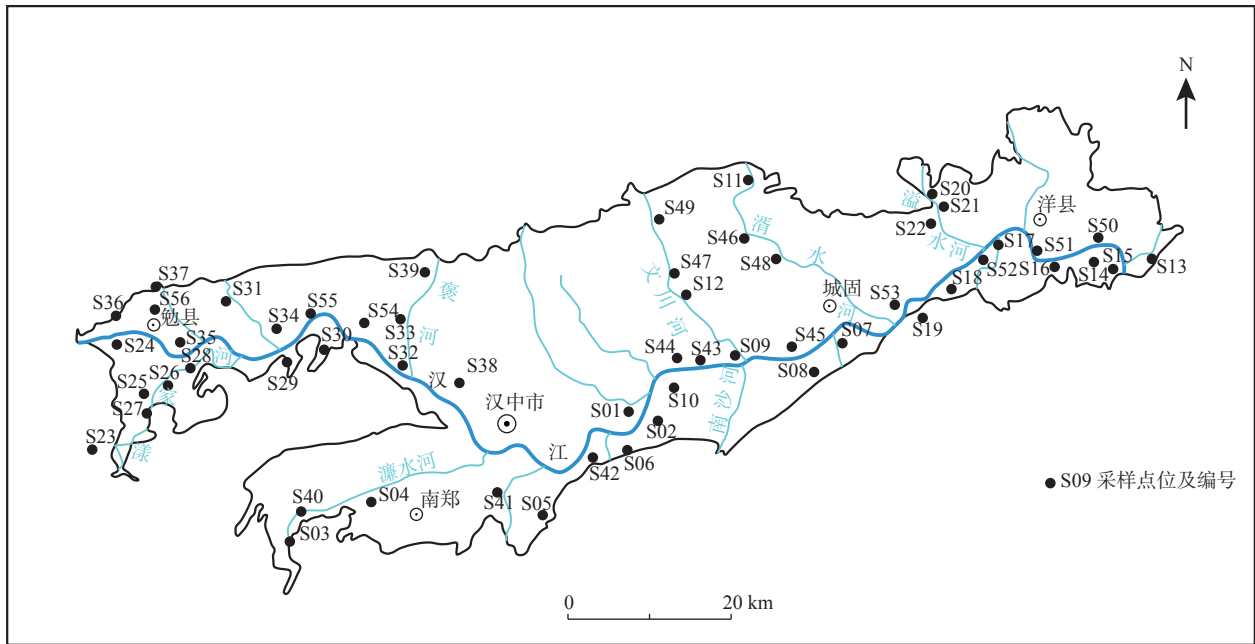


图 2 汉中盆地采样点分布示意图

Fig. 2 Location of the samples sites in the Hanzhong basin

表 1 主要离子质量浓度统计表(mg/L)

Tab. 1 Statistics of major ions in groundwater (mg/L)

项目	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	pH	TDS
均值	3.53	17.33	77.19	16.23	18.55	253.84	37.75	7.22	292.44
标差	5.48	9.41	25.78	6.70	17.04	86.04	23.89	0.27	152.28
中值	1.40	16.03	72.55	14.85	14.78	259.00	34.10	7.19	262.00
最小值	0.28	2.07	37.50	4.60	0.81	91.50	0.82	6.69	52.00
最大值	23.80	48.50	171.00	36.60	103.00	412.00	117.00	8.19	857.00

注: 测试时间为2020年8月。

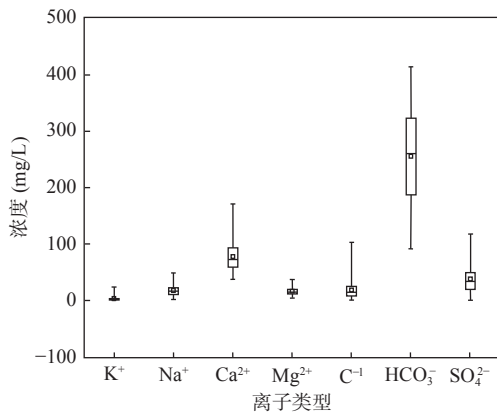


图 3 汉中盆地地下水主要离子浓度箱图

Fig. 3 The major ions concentrations in groundwater of the Hanzhong basin

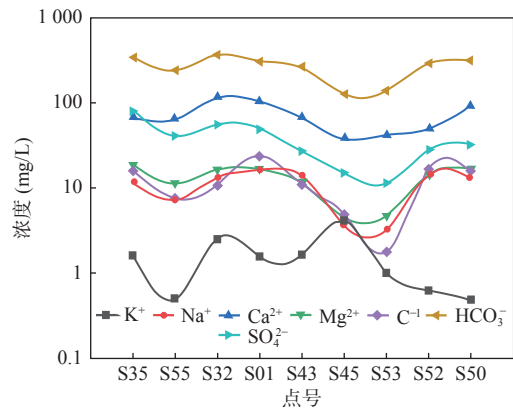


图 4 汉中盆地地下水主要离子浓度空间变化特征图

Fig. 4 Spatial variations of the major ions concentrations in groundwater of the Hanzhong basin

在阳离子图中, 大部分水样点落在 Ca²⁺端元及 Mg²⁺中部, 说明地下水中阳离子以 Ca²⁺为主, 其次为 Mg²⁺; 在

阴离子图中, 大部分水样点落在 HCO₃⁻端元, 远离 SO₄²⁻和 Cl⁻端元, 说明地下水中阴离子以 HCO₃⁻占优。

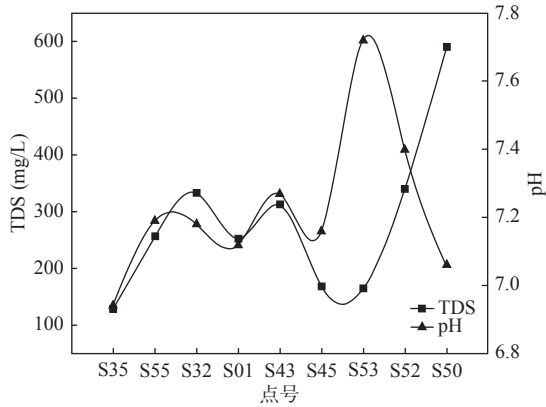


图5 汉中盆地地下水 pH 及 TDS 空间变化情况图
Fig. 5 Spatial variation of pH and TDS of groundwater in the Hanzhong basin

研究区内地下水水化学类型以 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ 和 $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$ 型为主。根据舒卡列夫分类法,结合本次样品的阴阳离子的毫克当量,绘制了汉中盆地地下水水化学类型分布图(图7)。可以看出,除了在西南部漾家河和东部溢水河以及南郑区东部有少量地下水水化学类型为 $\text{HCO}_3\cdot\text{Cl-Ca}$ 型和 $\text{HCO}_3\cdot\text{Cl-Na}$ 型外,研究区地下水水化学类型整体以 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ 和 $\text{HCO}_3\text{-$

Ca-Mg 型为主,水质较好。从汉江南北两侧中低山区至汉江,沿地下水径流方向水化学类型变化规律不明显。

研究区地下水主要接受大气降水入渗以及山区基岩裂隙地下水的侧向径流补给,再沿盆地南北边缘向中部流动,最终排泄于汉江及其他支流,说明地下水的水化学类型主要受大气降水及所流经的岩石及介质控制。汉中盆地南北两侧宽为 5~25 km,地下水径流距离较短,沿径流方向水化学类型整体变化不大,这与韩朝辉等(2022a)的研究结果一致。此外,韩朝辉等(2022b)对汉中盆地西侧山区的泉水水化学类型进行了分析,认为该山区地下水的水化学类型多为 $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$ 型,与本次研究中汉中盆地西部勉县周边地下水的水化学类型吻合,进一步说明研究区地下水水化学类型与大气降水及其与流经岩石发生的水岩相互作用密切相关。

3.1.5 各水化学参数间的相关性分析

研究区各水化学参数的 Pearson 相关系数(表2)显示,TDS 与 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Cl^- 之间具有良好的相关性(均大于 0.5),其中与 Ca^{2+} 的相关性最好。 Ca^{2+} 与 TDS

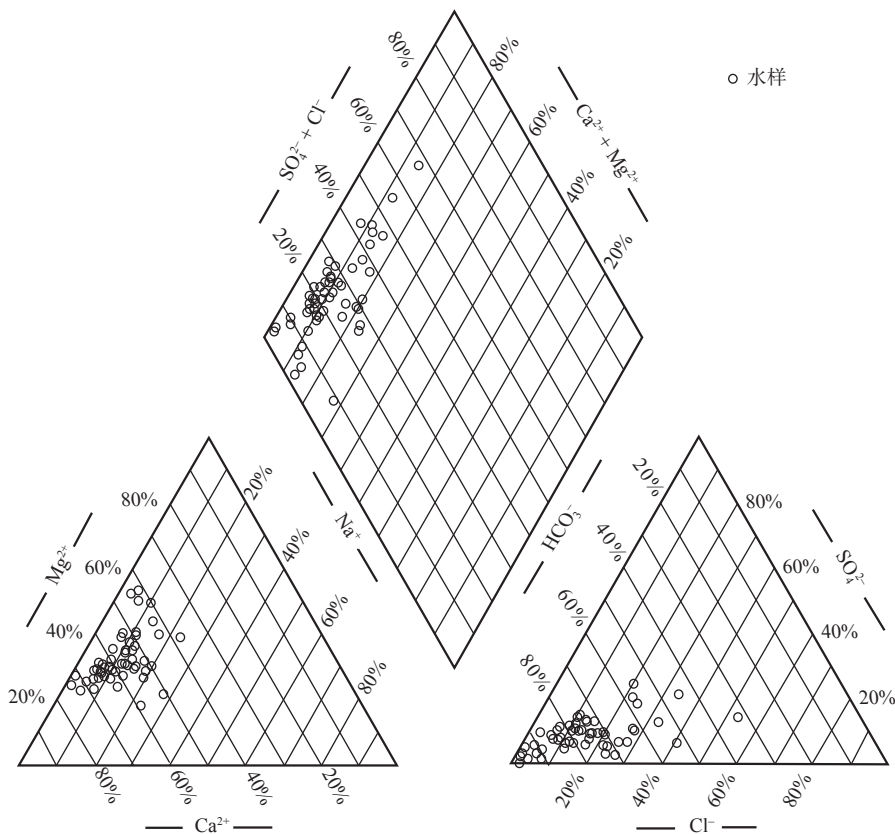


图6 汉中盆地地下水主要离子 piper 三线图

Fig. 6 Piper diagram showing major ion composition in groundwater within the Hanzhong basin

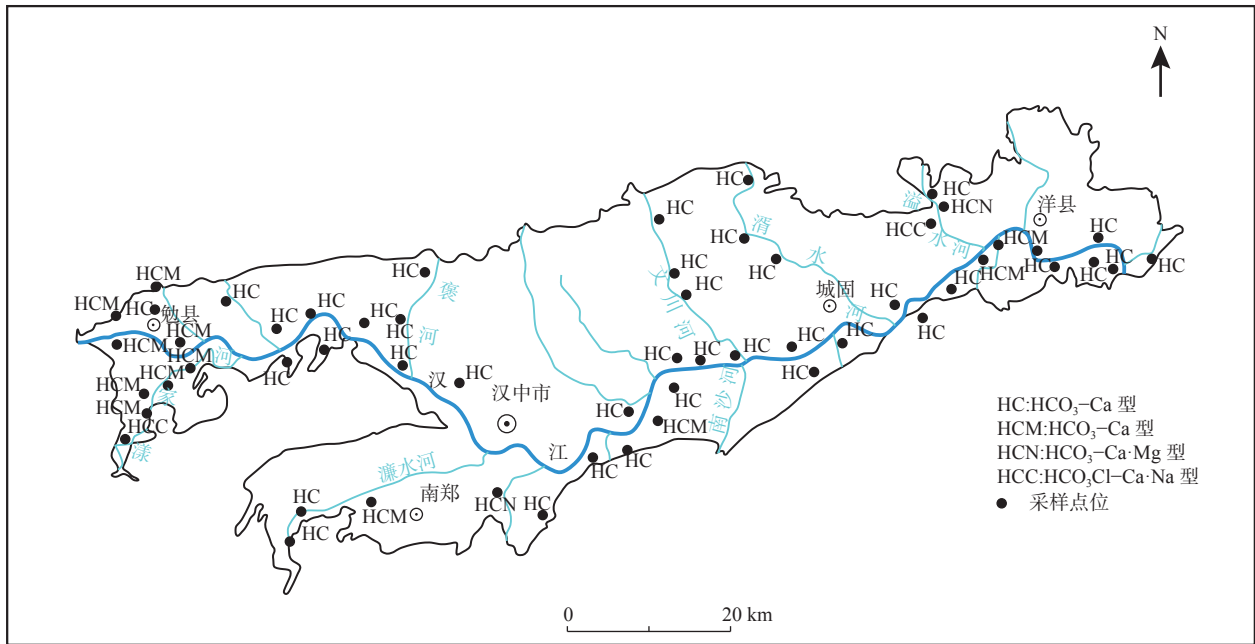


图7 汉中盆地地下水水化学类型空间分布图

Fig. 7 Hydrochemical type of groundwater water within the Hanzhong basin

表2 各常规指标之间相互关系表

Tab. 2 Correlation coefficients between major ions in groundwater

	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	TDS
K ⁺	1							
Na ⁺	0.282*	1						
Ca ²⁺	-0.094	0.427**	1					
Mg ²⁺	0.08	0.312*	0.479**	1				
Cl ⁻	0.191	0.789**	0.619**	0.424**	1			
HCO ₃ ⁻	-0.072	0.003	0.219	0.341*	-0.01	1		
SO ₄ ²⁻	0.217	0.417**	0.499**	0.645**	0.614**	0.12	1	
TDS	0.14	0.515**	0.744**	0.410**	0.619**	-0.087	0.426**	1

注: *和**分别代表0.05和0.01显著水平。

的回归方程为:

$$\rho_{TDS} = 4.3967\rho_{Ca^{2+}} - 46.944 \quad R^2 = 0.554 \quad (1)$$

式中: ρ_{TDS} 和 $\rho_{Ca^{2+}}$ 分别为 TDS 和 Ca^{2+} 的质量浓度 (mg/L); R^2 为回归方程的相关系数, 无量纲。

由公式(1)得知, Ca^{2+} 与 TDS 的相关系数大于 0.5, 说明 TDS 的增加更多是 Ca^{2+} 浓度的贡献; Cl^- 和 Na^+ 也与 TDS 具有较高的 pearson 相关系数, 说明 Cl^- 和 Na^+ 对 TDS 的贡献也较大, 这与图 4 和图 5 中 4 个离子的变化特征一致。此外, Cl^- 、 Na^+ 和 Ca^{2+} 也具有显著的相关性, 说明其存在着相似的来源; SO_4^{2-} 和 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 同样存在显著的正相关关系, 这说明它们可能存在共同

的物质来源; HCO_3^- 与 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的 pearson 相关系数较低 (R 分别为 0.219、0.341), 且质量浓度高于后两者, 说明三者来源有差异。

3.2 水化学控制因素分析

3.2.1 水岩作用分析

由于地下水与含水层矿物之间发生反应, 探讨含水层矿物水岩作用对了解地下水化学成因有着重要作用。Gibbs 图常用来研究水岩作用对地下水化学的影响 (Gibbs, 1970, 1972; Chen et al., 2002; Chetelat et al., 2008)。根据世界河流、湖泊及主要海洋的 TDS、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 和 HCO_3^- 等的关系, 将河水主要离子来源分

为蒸发结晶作用、大气降水作用和岩石风化作用控制3个类型。

所有地下水样品均落在 Gibbs 分布模型内(图8),反映了河水受人为干扰较少,且所有水样的 $\text{Na}^+(\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ 和 $\text{Cl}^-(\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$ 比值均小于 0.5, 落在岩石风化作用控制端元,说明研究区地下水的主要离子组成是受岩石风化作用控制。所采集的样品远离“大气降水”和“蒸发结晶”作用控制区域,说明这两者对研究区地下水主要离子组成贡献较小,不是主要控制因素,而岩石风化是控制河流离子组成的主要因素。

河流汇水区母岩(如碳酸盐、硅酸盐、蒸发岩)类型的不同组合造成不同河流的阴阳离子组成差异(Hu et al., 1982; Chen et al., 2002)。例如, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 来源

于碳酸盐、硅酸盐和蒸发岩的风化或溶解; Na^+ 和 K^+ 来源于蒸发岩或硅酸盐风化; HCO_3^- 来源于碳酸盐和硅酸盐; SO_4^{2-} 和 Cl^- 来自蒸发岩的溶解。 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ 、 $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$ 不受流速、稀释和蒸发作用的影响(Thomas et al., 2015), 用其关系可揭示水化学成因, 即主要离子来源于何种矿物的溶解。将研究区样品全部投点发现, 所有样品均落在碳酸盐岩与硅酸盐岩之间(图9), 且靠近碳酸盐岩, 说明研究区地下水水化学受碳酸盐岩和硅酸盐岩的风化溶解共同控制, 且主要受碳酸盐岩溶解控制。所有样品点均远离蒸发盐岩控制单元, 则说明地下水主要离子受蒸发盐岩的作用较小。

除了碳酸盐岩矿物的风化溶解外, 在变质岩地区,

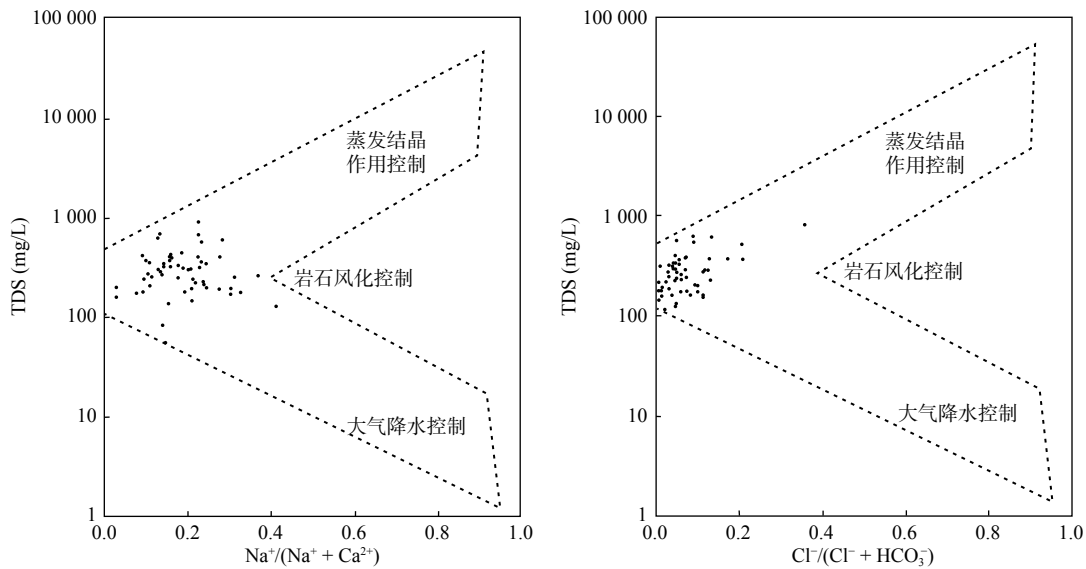


图8 汉中盆地地下水 Gibbs 图

Fig. 8 Gibbs plot of in groundwater within the Hanzhong basin

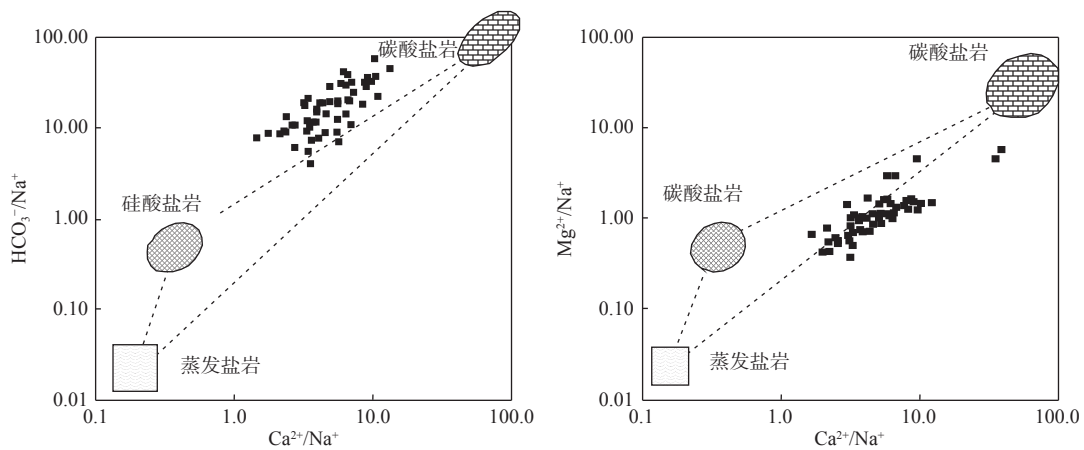
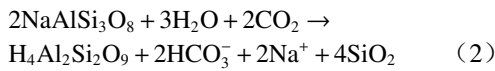


图9 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ 与 $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ 、 $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$ 关系图

Fig. 9 Plots of $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$ versus $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ and $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ versus $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$

HCO_3^- 主要来自铝硅酸盐矿物如钠长石($2\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)和钙长石($\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{Si}_2\text{O}_2$)的风化溶解;考虑到研究区地质背景条件,在研究区西侧,分布有大面积大安岩群($\text{Pt}_{1-2}D$)的变玄武岩、绿帘钠长阳起片岩和绢云钠长片岩以及茂县岩群(SMx)的板岩和千枚岩等变质岩,在这些岩石中存在大量的铝硅酸盐矿物,当水中存在有适量的 CO_2 时,会分解产生大量的 HCO_3^- , 化学反应见公式(2)。



此外,在研究区西侧还分布有大量上震旦统灯影组(Z_2dy)的白云岩、白云质灰岩和灰岩,北侧分布有早石炭世展坡组(C_1z)的中厚层状灰岩,相对于硅酸盐岩,碳酸盐岩更易风化,受水岩相互作用影响,对研究区的地下水的主要离子组成也起了主要控制作用。

3.2.2 阳离子交替吸附作用

$(\text{Na}^+-\text{Cl}^-)$ 与 $(\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-}-\text{Mg}^{2+}-\text{Ca}^{2+})$ 的关系常用来判断研究区是否发生阳离子交替作用,若存在阳离子交换过程,则 $(\text{Na}^+-\text{Cl}^-)$ 与 $(\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-}-\text{Mg}^{2+}-\text{Ca}^{2+})$ 的比值应该接近于 1(Xiao et al., 2015)。研究区

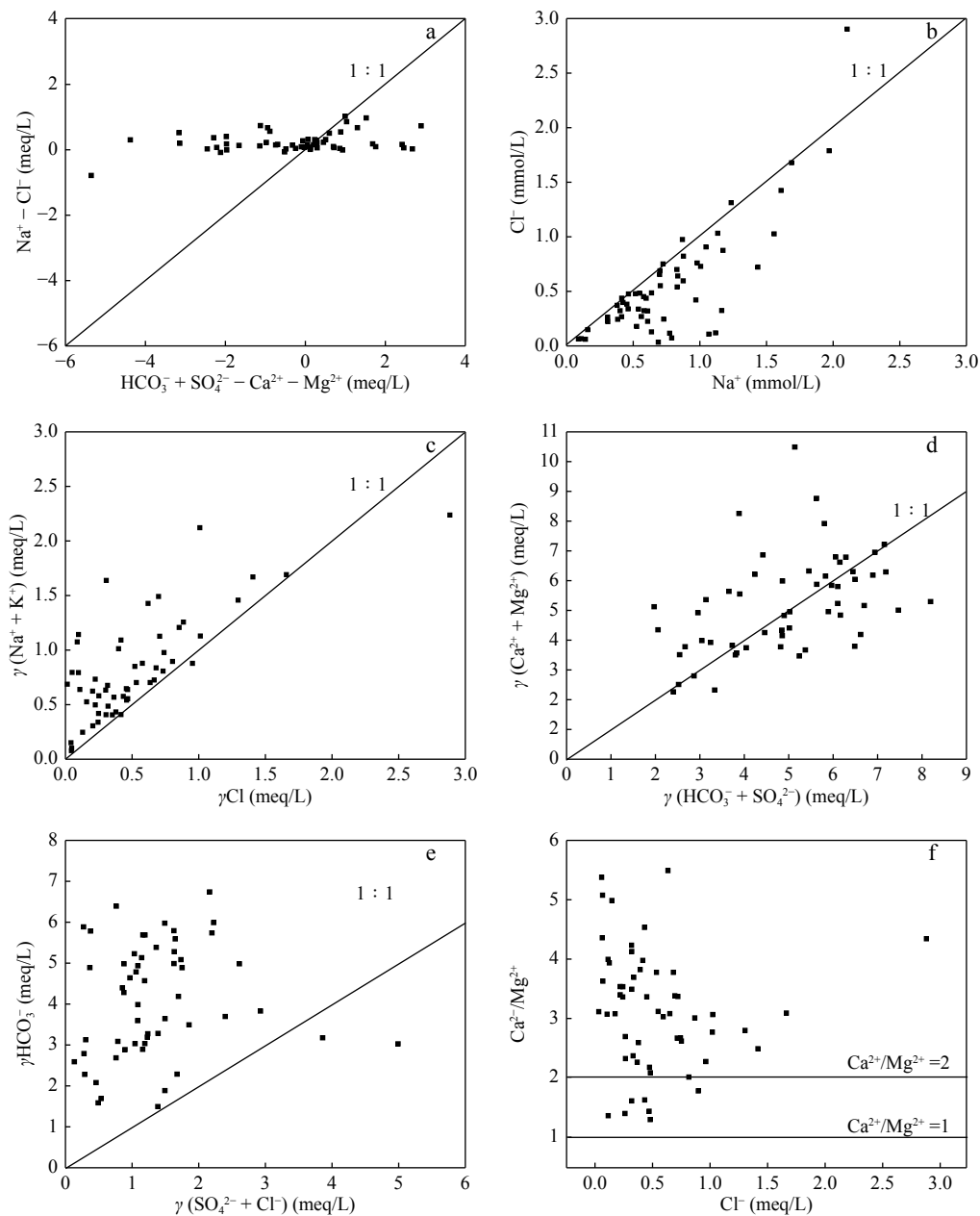


图 10 离子比值相关图

Fig. 10 Hydrochemical relationships between the rates of the selected ions of water samples

地下水样品只有部分点位落在1:1线附近,大部分点都远离1:1线(图10a),说明在汉江流域上游汉中盆地,阳离子交替吸附作用对地下水水化学特征的影响较为微弱,这也与研究区内主要离子空间变化特征规律一致,从上游至下游 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 变化规律一致,含量总体未出现明显变化; Na^+ 含量总体呈波动上升趋势,在中游局部地段波动明显,可能受阳离子交替吸附作用影响,但不明显。

3.3 主要物质来源

Na^+ 主要来源于盐岩和硅酸盐岩的溶解,其中,盐岩的溶解一般会释放出等浓度的 Na^+ 和 Cl^- (Fu et al., 2018),而汉江流域上游汉中盆地大部分地下水样品落在 Na^+ 和 Cl^- 的1:1比值线的下方,部分样品在1:1线附近(图10b),说明 Na^+ 浓度高于 Cl^- 浓度;除了盐岩的溶解外,硅酸盐的溶解应该是水样中 Na^+ 的主要来源。 $(\text{Na}^++\text{K}^+)/\text{Cl}^-$ 的相互关系可以用于进一步确定是否存在硅铝酸盐矿物的溶解(Gibbs, 1970)。研究区大多数样品落在了 $(\text{Na}^++\text{K}^+)/\text{Cl}^-$ 的1:1线附近及上方(图10c),说明该区不仅发生了盐岩的溶解,同时发生了硅铝酸盐矿物的溶解。 $\gamma(\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-})$ 与 $\gamma(\text{Mg}^{2+}+\text{Ca}^{2+})$ 常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者石膏的溶解控制(Ayadi et al., 2018; Maurya et al., 2019)。若 $(\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-})/(\text{Mg}^{2+}+\text{Ca}^{2+})$ 的当量浓度比值为1,表示该区水化学受碳酸盐岩或石膏的溶解控制。研究区地下水样品落在1:1线的两侧(图10d),说明汉江流域上游汉中盆地地下水的水化学的形成主要受碳酸盐岩或石膏的溶解控制,但据地质资料显示,研究区未有石膏发育,因此地下水水化学主要受碳酸盐岩控制。 γHCO_3^- 与 $\gamma(\text{SO}_4^{2-}+\text{Cl}^-)$ 的关系图常用来反映水体溶解碳酸盐的情况(王晓曦等, 2014)。

研究区大部分样品位于 γHCO_3^- 与 $\gamma(\text{SO}_4^{2-}+\text{Cl}^-)$ 的1:1线的上方,少数点位于该线的下方(图10e),表明汉江上游汉中盆地地下水水化学来自碳酸盐的溶解,部分来自蒸发盐岩的溶解。 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 值常用来揭示 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的来源。若 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}=1$,表示来源于白云岩的溶解(Xiao et al., 2012), $1<\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}<2$,表示有更多方解石的溶解;若 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}>2$,则说明有硅酸盐或石膏的溶解来提供 Ca^{2+} 。研究区的地下水样品大部分落在 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}=2$ 的上方(图10f),部分点位于 $1<\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}<2$ 区域,且该区未发育石膏,说明在该区除碳酸盐岩的溶解外,还有大量硅酸盐的溶解提供 Ca^{2+} 。

4 结论

(1)汉中盆地地下水中主要阳离子的质量浓度由大到小依次为 $\text{Ca}^{2+}>\text{Na}^+>\text{Mg}^{2+}>\text{K}^+$,以 Ca^{2+} 为主,其占阳离子总量的质量浓度百分比为42%~87%,平均值为68%;阴离子则表现为 $\text{HCO}_3^->\text{SO}_4^{2-}>\text{Cl}^-$,以 HCO_3^- 为主,其占阴离子总量的质量浓度百分比为48%~99%,平均为82%。

(2)从离子空间变化规律上来看, K^+ 波动最为剧烈,且从中下游开始逐渐降低, Cl^- 和 Na^+ 变化规律一致,呈波动变化; HCO_3^- 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 以及 SO_4^{2-} 的从中上游至中下游含量逐步降低,至下游含量增加;TDS值为128.5~590 mg/L,平均值为282.67 mg/L,在中下游含量明显增加;pH平均值为7.17,为弱碱性,在中上游波动剧烈,至下游逐渐降低。

(3)汉中盆地地下水水化学类型以 HCO_3^- -Ca和 HCO_3^- -Ca·Mg型为主,受碳酸盐岩和硅酸盐岩的溶解共同控制,阳离子交替吸附作用较弱,地下水化学成分中 Na^+ 和 K^+ 主要来源于钾长石、钠长石等硅铝酸盐的矿物的溶解和部分盐岩的风化溶解; Ca^{2+} 除来自碳酸盐岩的溶解外,还有大量硅酸盐岩的溶解;方解石及少量白云石等碳酸盐岩的风化溶解对 Mg^{2+} 和 HCO_3^- 贡献较大。

参考文献(References):

- 杜金龙. 潞安矿区中部煤矿补充水源水化学特征及水源识别意义[J]. 西北地质, 2022, 55(1): 208-215.
- DU Jinlong. Hydrochemical Characteristics of Water Filling Source in Central Lu'an Mining Area and Water Source Identification Significance[J]. Northwestern Geology, 2022, 55(1): 208-215.
- 党学亚, 张俊, 常亮, 等. 西北地区水文地质调查与水资源安全[J]. 西北地质, 2022, 55(3): 81-95.
- DANG Xueya, ZHANG Jun, CHANG Liang, et al. Hydrogeological Survey and Water Resources Security in Northwest China[J]. Northwestern Geology, 2022, 55(3): 81-95.
- 韩朝辉, 朱一龙, 王郅睿, 等. 汉中盆地不同径流条件下地下水水化学特征研究[J]. 地下水, 2022a, 44(1): 26-29.
- HAN Chaohui, ZHU Yilong, WANG Zhirui, et al. Study on Hydrochemical Characteristics of Groundwater under Different Run-off Conditions in Hanzhong Basin[J]. Ground Water, 2022a, 44(1): 26-29.
- 韩朝辉, 朱一龙, 赵超, 等. 汉中盆地西侧土关铺至大安镇一带山区泉水水化学特征及成因机制研究[J]. 吉林大学学报

- (地球科学版), 2022b, 52(06): 1–11.
- HAN Chaohui, ZHU Yilong, ZHAO Chao, et al. Study on the Hydrochemical Characteristics and Genetic Mechanism of Spring Water in the Mountainous Area from Tuguanpu to Da'an Town on the West Side of Hanzhong Basin[J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 2022b, 52(06): 1–11.
- 王晓曦, 王文科, 王周锋, 等. 滦河下游河水及沿岸地下水水化学特征及其形成作用[J]. *水文地质工程地质*, 2014, 41(1): 25–33+73.
- WANG Xiaoxi, WANG Wenke, WANG Zhoufeng, et al. Hydrochemical characteristics and formation mechanism of river water and groundwater along the downstream Luanhe River, north-eastern China[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2014, 41(1): 25–33+73.
- 张帆, 王广才, 张茂省, 等. 产出水识别及受污染地下水水化学和氢氧稳定同位素特征[J]. *西北地质*, 2023, 56(3): 98–108.
- ZHANG Fan, WANG Guangcai, ZHANG Maosheng, et al. Identification of Produced Water and Characteristics of Hydrochemistry and Stable Hydrogen–Oxygen Isotopes of Contaminated Groundwater[J]. *Northwestern Geology*, 2023, 56(3): 98–108.
- 张俊, 尹立河, 顾小凡, 等. 同位素水化学指示的新疆孔雀河流域地下水与地表水关系[J]. *西北地质*, 2021, 54(1): 185–195.
- ZHANG Jun, YIN Lihe, GU Xiaofan, et al. Study on the Relationship Between Groundwater and Surface Water in Xinjiang Kongque River Basin Using Isotopes and Hydrochemistry method[J]. *Northwestern Geology*, 2021, 54(1): 185–195.
- 张艳, 吴勇, 杨军, 等. 阆中市思依镇水化学特征及其成因分析[J]. *环境科学*, 2015, 36(9): 3230–3237.
- ZHANG Yan, WU Yong, YANG Jun, et al. Hydrochemical characteristic and reasoning analysis in Siyi Town, Langzhong City[J]. *Environment Science*, 2015, 36(9): 3230–3237.
- 周嘉欣, 丁永建, 曾国雄, 等. 疏勒河上游地表水水化学主离子特征及其控制因素[J]. *环境科学*, 2014, 35(9): 3315–3324.
- ZHOU Jiaxin, DING Yongjian, ZENG Guoxiong, et al. Major ion chemistry of surface water in the upper reach of Shule River basin and the possible controls[J]. *Environmental Science*, 2014, 35(9): 3315–3324.
- 祝虎林. 汉中盆地环境水文地质条件及地下水水质评价[J]. *应用能源技术*, 2019, 5: 22–24.
- ZHU Hulin. Environmental Hydrogeological Conditions and Groundwater Quality Assessment in Hanzhong Basin[J]. *Applied Energy Technology*, 2019, 5: 22–24.
- Ayadi Y, Mokadem N, Besser H, et al. Hydrochemistry and stable isotopes ($\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$) tools applied to the study of karst aquifers in southern Mediterranean basin (Teboursouk area, NW Tunisia)[J]. *Journal of African Earth Sciences*, 2018, 137: 208–217.
- Bouderbala A, Remini B, Saaed Hamoudi A, et al. Assessment of groundwater vulnerability and quality in coastal aquifers: a case study (Tipaza, North Algeria)[J]. *Arabian Journal of Geosciences*, 2016, 9(3): 181.
- Chen J S, Wang F Y, Xia X H, et al. Major element chemistry of the Changjiang (Yangtze River)[J]. *Chemical Geology*, 2002, 187(3-4): 231–255.
- Chetelat B, Liu C Q, Zhao Z Q, et al. Geochemistry of the dissolved load of the Changjiang Basin Rivers: anthropogenic impacts and chemical weathering[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(17): 4254–4277.
- Fu C C, Li X Q, Ma J F, et al. A hydrochemistry and multi-isotopic study of groundwater origin and hydrochemical evolution in the middle reaches of the Kuye River basin[J]. *Applied Geochemistry*, 2018, 98: 82–93.
- Gibbs R J. Mechanisms controlling world water chemistry[J]. *Science*, 1970, 170(3962): 1088–1090.
- Gibbs R J. Water chemistry of the Amazon River[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1972, 36(9): 1061–1066.
- Hu M H, Stallard R F, Edmond J M. Major ion chemistry of some large Chinese rivers[J]. *Nature*, 1982, 298(5): 550–553.
- Liu J T, Gao Z J, Wang M, et al. Hydrochemical characteristics and possible controls in the groundwater of the Yarlung Zangbo River Valley, China[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2019, 78(3): 1.
- Maurya P, Kumari R, Mukherjee S. Hydrochemistry in integration with stable isotopes ($\delta^{18}\text{O}$ and δD) to assess seawater intrusion in coastal aquifers of Kachchh district, Gujarat, India[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2019, 196: 42–56.
- Thomas J, Joseph S, Thirivikramji K P. Hydrochemical variations of a tropical mountain river system in a rain shadow region of the southern Western Ghats, Kerala, India[J]. *Applied Geochemistry*, 2015, 63: 456–471.
- 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.
- Xiao J, Jin Z D, Zhang F, et al. Major ion geochemistry of shallow groundwater in the Qinghai Lake catchment, NE Qinghai-Tibet Plateau[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2012, 67(5): 1331–1344.
- Yetiş R, Atasoy A D, Demir Yetiş A, et al. Hydrogeochemical characteristics and quality assessment of groundwater in Balıklıgöl Basin, Sanlıurfa, Turkey[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2019, 78(11): 331.