

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2023060204

CSTR:32061.14.hjhx.2023060204

王龙, 张千千. 快速城市化进程中地下水化学演化的驱动机制—以石家庄市为例[J]. 环境化学, 2024, 43(11): 3707-3715.

WANG Long, ZHANG Qianqian. The driving mechanism of groundwater chemical evolution in the process of rapid urbanization: Taking Shijiazhuang City as an example[J]. Environmental Chemistry, 2024, 43 (11): 3707-3715.

快速城市化进程中地下水化学演化的驱动机制— 以石家庄市为例*

王 龙^{1,2} 张千千^{1,2}**

(1. 中国地质科学院水文地质环境地质研究所, 石家庄, 050061; 2. 中国地质调查局/河北省地下水
污染机理与修复重点实验室, 石家庄, 050061)

摘 要 随着城市化的快速发展, 地下水化学演化受到人类活动显著的影响. 但是, 关于不同城市化发展阶段地下水水化学演化的驱动机制仍然不明确, 严重影响了地下水保护工作的开展. 本研究以快速城市化地区——石家庄作为研究对象, 通过收集 1985—2015 年 19 个地下水监测井长时间序列的水化学数据, 应用 Piper 三线图、Gibbs 图、离子比值端元图等水文地球化学方法, 研究了地下水水化学演化特征及驱动因素. 结果表明, 随着城市化进程的加快, 地下水各水化学组分浓度呈现逐渐升高的趋势, 特别是 TH 和 NO₃ 在城市化高级阶段, 二者的超标率分别高达 23.7% 和 71.0%, 说明随着城市化的发展, 地下水化学已经受到人类活动的显著影响. 地下水的水化学类型由城市化初级阶段的 HCO₃-SO₄-Ca-Mg 型水向高级阶段的 SO₄-HCO₃-Ca-Mg 型水转变. 3 个城市化阶段的地下水化学组分主要来自于碳酸盐溶解, 水化学作用由城市化初级阶段的溶滤作用主导, 转变为城市化高级阶段的溶滤作用和人类活动共同主导. 而人类活动对地下水化学的影响在城市化初级阶段主要以工业活动为主, 而在城市化高级阶段农业活动对地下水化学的影响更为显著. 基于上述结论, 建议在未来的地下水管理中应该控制农业施肥量、科学施肥以及禁止各类污水不达标排放, 同时应该加强对地下水开采的监管力度, 以减少城市化发展对地下水化学演化过程的影响.

关键词 城市化, 地下水化学, 水岩作用, 驱动机制.

中图分类号 X-1; O6 **文献标识码** A

The driving mechanism of groundwater chemical evolution in the process of rapid urbanization: Taking Shijiazhuang City as an example

WANG Long^{1,2} ZHANG Qianqian^{1,2}**

(1. Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Shijiazhuang, 050061, China; 2. Key Laboratory of Groundwater Contamination and Remediation, China Geological Survey (CGS) & Hebei Province, Shijiazhuang, 050061, China)

Abstract With the rapid development of urbanization, the hydrochemical evolution of groundwater was significantly affected by human activities. However, the driving mechanisms of groundwater chemical evolution at different stages of urbanization are still unclear, which seriously affects the implementation of groundwater protection work. In this study, Shijiazhuang, a rapidly urbanizing

2023 年 6 月 2 日收稿(Received: June 2, 2023).

* 国家自然科学基金(42377232)和河北省自然科学基金(D2022504015)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (42377232) and the Natural Science Foundation of Hebei Province of China (D2022504015).

** 通信联系人 **Corresponding author**, E-mail: z_qqian@163.com

area, was chosen as the research subject. The long-time series data of 19 groundwater monitoring wells from 1985 to 2015 were collected, and hydrogeochemical methods, such as Piper trilinear diagram, Gibbs diagram, ion ratio end-member diagram, and ion ratio analysis, were applied to study the characteristics and driving factors of groundwater chemical evolution. The results showed that with the acceleration of urbanization, the concentration of each chemical component in groundwater gradually increased. Especially at the advanced stage of urbanization, the excessive rates of TH and NO₃-are as high as 23.7% and 71.0%, respectively, indicating that the groundwater chemistry has been significantly influenced by human activities with the development of urbanization. The main water chemistry type changed from HCO₃·SO₄-Ca·Mg type in the early stage of urbanization to SO₄·HCO₃-Ca·Mg type in the advanced stage. During the three stages of urbanization, the main source of groundwater chemical composition was carbonate dissolution. The hydrochemical process was dominated by dissolution in the early stage of urbanization, and has transformed into dissolution and human activities in the advanced stage. The impact of Human activities on groundwater chemistry mainly came from industrial activities in the primary urbanization stage and agricultural activities in advanced stages. Based on these conclusions, it is recommended that future groundwater management should control the amount of agricultural fertilization, apply scientific fertilization and prohibit unqualified discharge of various types of sewage. Meanwhile, the supervision of groundwater exploitation should be strengthened to reduce the impact of urbanization development on the process of groundwater chemical evolution.

Keywords urbanization, groundwater chemistry, water-rock interaction, driving mechanisms.

地下水作为水资源的重要组成部分,在维持生态平衡、保证居民生活和支撑社会经济发展方面发挥着举足轻重的作用^[1-4].而地下水中各种化学成分的浓度和变化对水质及人类身体健康具有重要影响.因此全面深刻地了解地下水的水化学演化过程显得极为重要^[5-7].

近年来,伴随着城市化和工业化进程的快速发展,地下水化学受到人类活动的显著影响,如污水排放、农业活动等^[8-10].有学者研究滹沱河流域地下水水化学演化发现,地下水化学组分不仅受到水-岩相互作用、蒸发和阳离子交换的控制,同时生活污水对地下水的化学成分造成影响^[11];另有研究发现,在人类活动影响下,HCO₃-Cl型、Cl-HCO₃型以及硝酸型水频繁出现,使地下水化学类型呈现出多样化和复杂化^[12];同时社会经济发展和土地利用的变化对地下水化学的演变也有一定程度的影响^[13-14].综上所述,以往研究主要针对同一时间尺度上地下水水化学演化的影响因素开展研究,针对城市化不同发展阶段对地下水化学演化驱动机制影响的研究尚未见报道.

本研究选择了1个受人类活动影响强烈的且经历了快速城市化地区——滹沱河冲洪积扇石家庄段(我国最大的地下水降落漏斗区)^[15]作为研究区,基于收集的30年内19个地下水监测站点的数据,重点分析了城市化发展对地下水组分及水化学类型的影响,辨别自然因素和人类活动对不同城市化阶段地下水化学演化的影响机制.研究结果可对未经历快速城市化地区的地下水化学演化的研究提供参考,也可为快速城市化地区地下水的保护提供科学依据.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 研究区概况

滹沱河冲洪积扇石家庄段位于中国河北省太行山东麓的山前倾斜平原地带,面积约1500 km²(图1).研究区常住人口约520万,耕地面积约60.0万公顷.区内四季分明,属半湿润、半干旱大陆季风气候,降雨量多年平均值约550 mm,时间上分布不均,主要集中在4—9月,占全年降水量的70%—80%,年蒸发量在1600—2100 mm之间,多年平均气温为13.0℃^[16-17].

1.2 地质与水文地质条件

研究区地层主要以第四系沉积物为主,地层岩性主要由亚黏土、亚砂土、含砂亚黏土及不同粒径的卵石、砾石和砂层组成.地下水主要赋存于上更新统(Q_3)-下更新统(Q_1)的地层中,含水层岩性主要包括砂砾石、含砾粗砂、中砂等,水位埋深在 12—240 m 之间,含水层厚度在 20—140 m 之间,导水性和富水性均较好.浅层地下水主要接受大气降水入渗补给、侧向径流补给、地表水入渗补给和农田灌溉回水补给.其中大气降水入渗补给为主要补给方式.排泄以人工开采为主,侧向径流次之;深层地下水流动方向为西北向东南,主要靠侧向径流补给,排泄方式主要是侧向径流排泄和人工开采,长期的严重超采导致在研究区内形成华北平原最大的降落漏斗,同时影响着地下水化学演化.

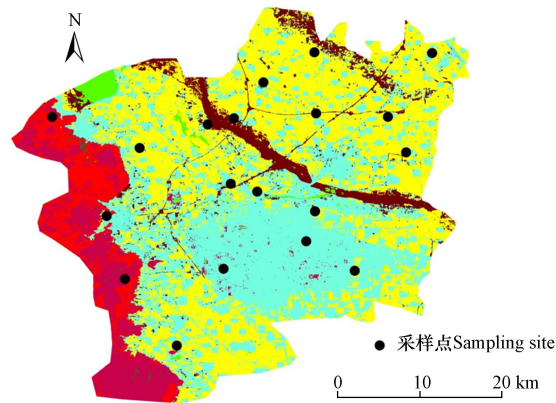


图 1 研究区地理位置图

Fig.1 Geographical location map of the study area

1.3 资料来源与研究方法

1.3.1 资料来源

本研究中地下水水化学数据来自于收集的 19 个地下水常规监测站点 1985—2015 年的监测数据,水化学指标包括 pH、 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 NO_3^- 、TDS 和硬度(TH);城市(镇)化率、人口密度及化肥施用量数据来自于《石家庄统计年鉴》^[18].

1.3.2 研究方法

本文根据研究区 1985—2015 年的城市化率(城镇人口占总人口的比重),将研究区城市化强度划分为 3 个阶段.第一阶段为城市化初级阶段(1985—1995 年,简称初级阶段),城市化率小于 30%;第二阶段为城市化中级阶段(1986—2005 年,简称中级阶段),城市化率介于 30%—50%;第三阶段为城市化高级阶段(2006—2015 年,简称高级阶段),城市化率介于 50%—75% 之间.在文章中针对城市化发展不同阶段开展地下水化学演化机制的深入分析.

本研究通过 Piper 三线图,解释地下水水化学类型及其变化特征;利用 Gibbs 图、离子比值端元图和离子比方法识别水化学变化的主要驱动因素.数据的分析和处理采用 SPSS 21、Origin 2022 和 Arc GIS 10.2 软件进行.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 地下水化学组分的时间变化特征

针对研究区各城市化阶段地下水水化学状况,对各水质指标的数值范围、均值和超标率进行统计(表 1).整体上,城市化高级阶段各水化学指标(除 pH 外)的浓度要显著高于初级阶段,表明随着城市化进程加快,地下水化学受人类活动影响的程度逐渐增强.研究区各城市化阶段地下水 pH 介于 7.10—8.25 之间,均值为 7.56,呈中性至弱碱性,满足 I—III 类水标准(pH 在 6.50—8.50)^[19].3 个城市化阶段内各监测站点 pH 均值分别为 7.56、7.52 和 7.50,无显著差异.地下水中阳离子的浓度在 3 个城市化阶段大小排序均为 $Ca^{2+} > Na^+ + K^+ > Mg^{2+}$,而阴离子浓度在 3 个城市化阶段的大小排序是 $HCO_3^- > SO_4^{2-} > Cl^- > NO_3^-$,各离子浓度随城市化发展均呈增高趋势,部分指标的参数值已超 III 类水标准^[19].其

中, Na^+K^+ 和 NO_3^- 在 3 个城市化阶段均表现出显著差异性. 超标率最高的是 TH, 3 个城市化阶段超标率分别为 19.0%、25.3% 和 71.0%, 表明研究区地下水硬度呈升高趋势, 且其在高级阶段的浓度要显著高于前两个阶段, 这种变化与人类活动影响和长期超采地下水有关^[20]. 以往研究发现, 长期超采地下水改变了其水动力条件, 更多的阳离子被带至地下水中, 进而导致 TH 不断升高^[21-22]; 在城市化的高级阶段水化学组分超标情况较为严重, 超标组分包括 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、TDS 和 TH, 超标率分别为 5.26%、2.63%、23.7%、7.90% 和 71.0%, 其中, NO_3^- 的平均浓度由初级阶段的 $15.6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 升至高级阶段的 $65.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 表明地下水受到人类活动的强烈影响^[23].

表 1 各城市化阶段水样指标统计表 Table 1 Statistical of water sample index in each urbanization stage

参数 Parameters	范围/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ Range			均值/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ Mean			超标率/% Over standard rate			国标 III 类* Standard
	初级阶段 (PSU)	中级阶段 (ISU)	高级阶段 (ASU)	初级阶段 (PSU)	中级阶段 (ISU)	高级阶段 (ASU)	初级阶段 (PSU)	中级阶段 (ISU)	高级阶段 (ASU)	
pH	7.10—8.20	7.10—8.00	7.18—8.25	7.56 ^a	7.52 ^a	7.50 ^a	0	0	0	6.50—8.50
K^+Na^+	14.0—28.8	22.1—63.7	20.0—56.0	26.1 ^a	33.3 ^b	38.8 ^c	0	0	0	200
Ca^{2+}	64.0—152	69.0—260	59.0—269	103 ^a	114 ^b	128 ^b	—	—	—	—
Mg^{2+}	11.0—50.0	19.8—39.0	19.4—105	27.3 ^a	28.7 ^a	38.1 ^b	—	—	—	—
Cl^-	18.4—88.0	22.0—116	32.6—574	38.1 ^a	46.4 ^a	81.4 ^b	0	0	5.26	250
SO_4^{2-}	63.0—173	77.0—584	56.1—268	112 ^a	151 ^b	173 ^b	0	7.01	2.63	250
HCO_3^-	176—440	90.3—342	168—363	291 ^a	256 ^b	261 ^b	—	—	—	—
NO_3^-	0.80—65.1	11.2—90.0	35.4—134	15.6 ^a	38.0 ^b	65.1 ^c	0	1.76	23.7	88.6
TDS	406—886	465—1176	522—1121	614 ^a	668 ^b	760 ^c	0	1.76	7.90	1000
TH	228—562	279—842	274—1101	393 ^a	410 ^a	485 ^b	19.0	25.3	71.0	450

注: *为地下水质量标准(GB/T 14848—2017)中 III 类水标准; 各水质参数的单位除 pH 无量纲外, 其余均为 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 相同字母表示各水化学指标在不同城市化阶段不存在显著性的差异 ($P > 0.05$); “—”表示无值; PSU 代表城市化初级阶段, ISU 代表城市化中级阶段, ASU 代表城市化高级阶段.

Note: * represents the Class III water standard in the Groundwater Quality Standards (GB/T 14848-2017); the units for all water quality parameters are $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ except for pH, which is dimensionless; the same letter indicates no significant difference ($P > 0.05$) in various water chemistry indicators in different urbanization stages; “—” indicates no value; PSU: the primary stage of urbanization, ISU: the intermediate stage of urbanization, ASU: the advanced stage of urbanization.

2.2 水化学类型分析

利用 Piper 三线图, 对研究区地下水化学类型进行分析, 结果表明, 研究区地下水的水化学类型主要为 $\text{HCO}_3\text{SO}_4\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ 型水(图 2). 随着城市化进程的加快, 地下水水化学类型也发生一定变化, 具体表现为: 城市化初级阶段水化学类型主要为 $\text{HCO}_3\text{SO}_4\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ 型或 $\text{HCO}_3\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ 型水, 占比达 98.3%, 有 1.70% 水样为 $\text{SO}_4\text{HCO}_3\text{-Ca}$ 型水; 而城市化中级阶段的 $\text{HCO}_3\text{SO}_4\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ 型或 $\text{HCO}_3\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ 型水占水样总数的 86.0%, 同上个阶段相比, 占比明显减少, 同时有 14.0% 水样为 $\text{SO}_4\text{HCO}_3\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ 型或 $\text{SO}_4\text{-Ca}$ 型水; 在城市化高级阶段, $\text{HCO}_3\text{SO}_4\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ 型或 $\text{HCO}_3\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ 型水的占比减少至 73.7%, $\text{SO}_4\text{HCO}_3\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ 型水占比为 15.8%, 同时新增了 10.5% 的 $\text{ClHCO}_3\text{SO}_4\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ 型水. 由此可见, 在城市化不同发展水平下地下水水化学类型呈现出不同的样式. 这种变化趋势主要由于在城市化初级阶段, 研究区地下水受人类活动影响较小, 水化学类型主要受控于地层的特点; 而在城市化高级阶段, 社会经济迎来高速发展期, 工农业用水量激增, 加之地表水源缺乏, 进而引起地下水的严重超采^[24], 加之生活和工业污水的不达标排放, 导致地下水中主要离子浓度的升高, 进而引起水化学类型的转变^[25]. 可见, 随着城市化和工业化快速发展, 人类活动对地下水水化学的影响逐步增强, 导致地下水化学类型呈现出多元化和复杂化的趋势.

2.3 城市化进程中地下水化学演化的驱动机制

2.3.1 基于 Gibbs 图的控制因素分析

岩石风化、降水和蒸发作用控制着天然水化学成分的变化. 本研究利用 Gibbs 图分析了研究区 3 个城市化阶段水化学演化的主要控制因素. 通过图 3 可以看出, 3 个城市化阶段的水样点主要分布在

岩石分化区,表明岩石风化作用是研究区水化学的主要控制因素,这与前人研究结果基本一致^[17]。但是,Gibbs图仅能定性的说明控制地下水化成分的自然因素,却无法区分人类活动对其造成的影响。正如2.2节表明,近年来,随着社会经济的快速发展,人类活动已经引起研究区水化学类型的改变,势必也会对其水化学的控制因素造成影响,在后续部分进行深入分析。

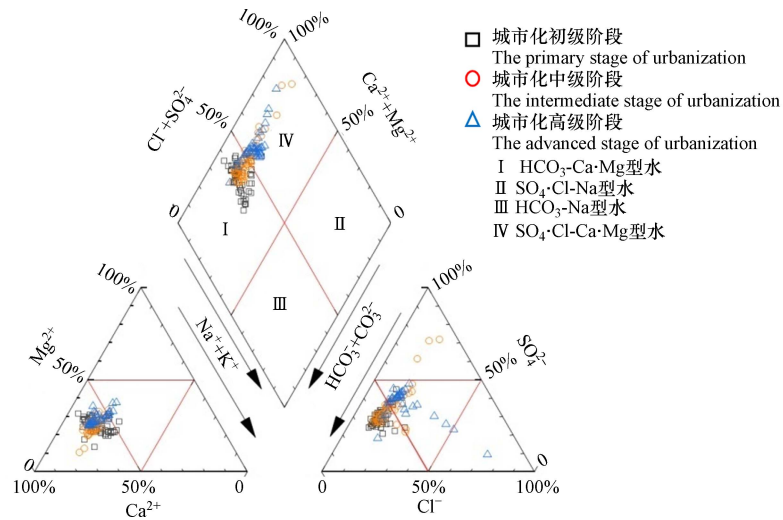


图2 各城市化阶段 Piper 三线图

Fig.2 Piper triplex for each urbanization stage

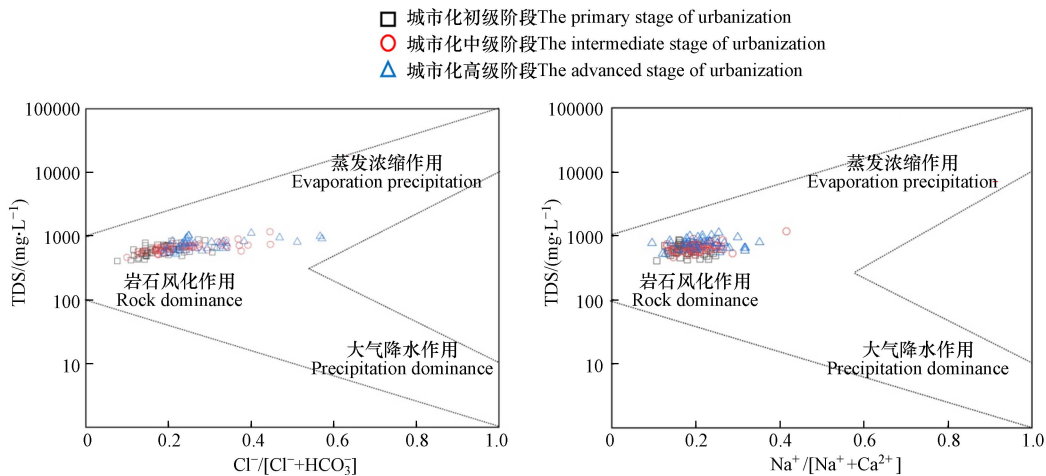


图3 各城市化阶段的 Gibbs 图

Fig.3 Gibbs chart of each urbanization stage

2.3.2 水-岩相互作用

本研究通过 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^{+}$ 与 $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^{+}$ 的摩尔比之间的关系,进一步识别了水化学组分的岩石风化类型(碳酸盐、硅酸盐和蒸发岩)^[26]。从图4a可以看出,3个城市化阶段的水样主要分布在碳酸盐和硅酸盐风化控制区内,说明研究区水体中的阳离子和重碳酸根离子主要来源于碳酸盐和硅酸盐风化溶解作用。

通过计算水中 Na^{+} 和 Cl^{-} 的比例,进一步确定主要的水化学过程和主要离子的来源。从图4b可以看出,研究区城市化阶段水样中的 Na^{+} 和 Cl^{-} 呈正相关关系,说明 Na^{+} 和 Cl^{-} 可能具有共同的来源(如岩盐溶解)。3个阶段分别有 56.0%、70.0% 和 68.0% 的水样点落在 $y=x$ 线以上,说明地下水中的 Na^{+} 不仅来源于岩盐的溶解,过量的 Na^{+} 可能来源于碳酸盐和硅酸盐类的风化溶解或阳离子交换^[27]。

基于 $[\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}]$ 与 $[\text{HCO}_3^{-}+\text{SO}_4^{2-}]$ 的毫克当量比值图区分了碳酸盐和硅酸盐对水化学组分形成的影响(图4c)。研究区各城市化阶段的水样主要落在 $y=x$ 线上方,其占比分别约为 70%、79% 和 94%,表明碳酸盐的风化溶解在 3 个城市化阶段的水化学形成中占主导地位,并且这种主导地位有随着城市化水平的提高而增强的趋势。原因可能是随着时间的推移,人类对地下水的开采强度不断增大,引起了

地下水动力场改变,增加了地下水的径流的时间和距离,使更多的碳酸盐矿物组分被带至地下水中,同时人类活动产生的污染物进入地下水也会加速碳酸盐的溶解.基于 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 的比值图(图 4d)可以看出,除城市化高级阶段的两个水样点在 $y=x$ 线下外,其余水样点均在 $y=x$ 线上,离子浓度在各城市化阶段呈增长趋势,但是 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 相关程度并不高,表明二者并不完全同源.其中 Ca^{2+} 除了来源于石膏溶解外,可能还受到碳酸盐和硅酸盐风化溶解以及反向阳离子交换作用影响.

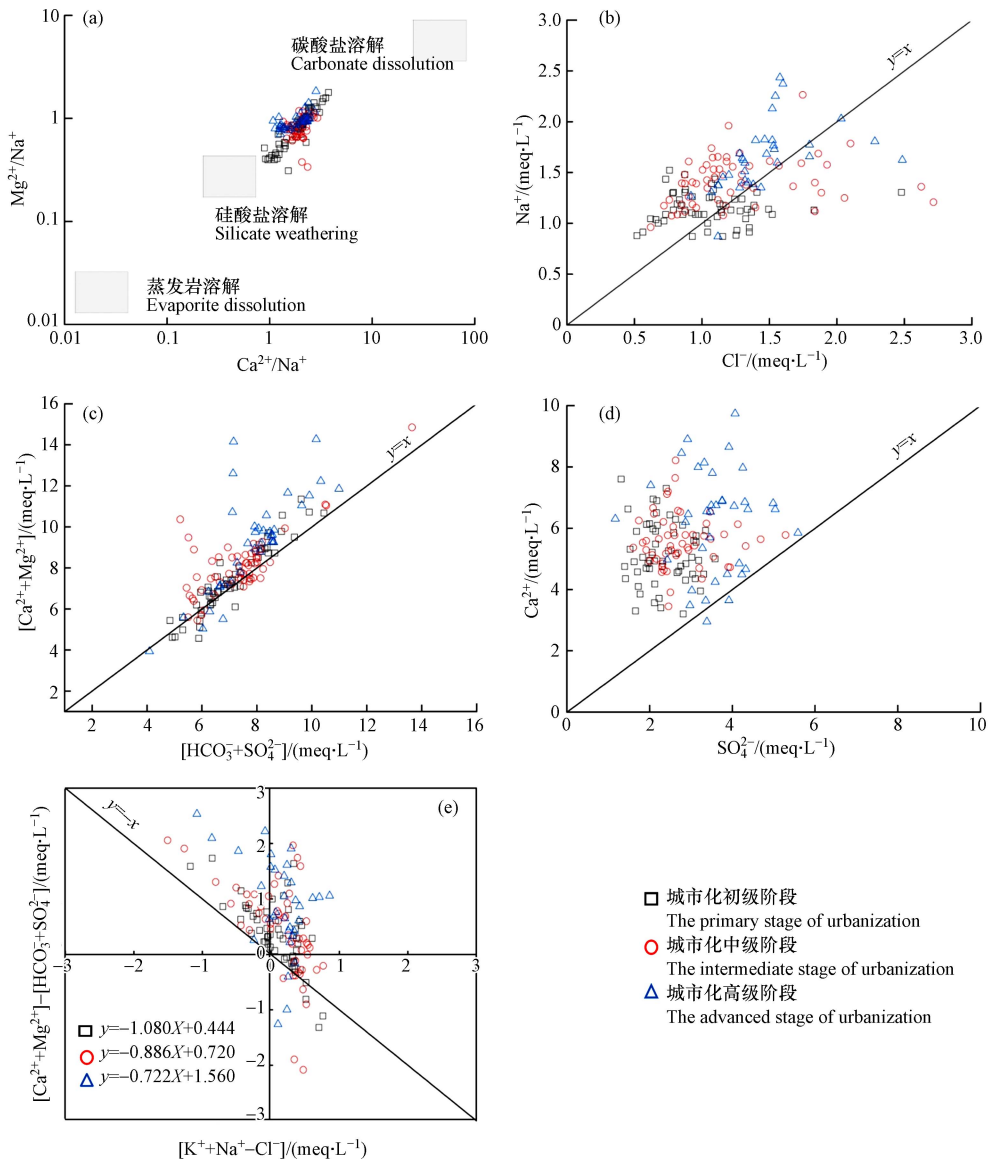


图 4 (a) $(\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+) - (\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+)$; (b) $\text{Cl}^- - \text{Na}^+$; (c) $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}] - [\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}]$; (d) $\text{SO}_4^{2-} - \text{Ca}^{2+}$; (e) $[\text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{Cl}^-] - [\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} - \text{HCO}_3^- - \text{SO}_4^{2-}]$

Fig.4 (a) $[\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+]$ vs. $[\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+]$; (b) Cl^- vs. Na^+ ; (c) $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]$ vs. $[\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}]$; (d) SO_4^{2-} vs. Ca^{2+} ; (e) $[\text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{Cl}^-]$ vs. $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} - \text{HCO}_3^- - \text{SO}_4^{2-}]$

如上所述,阳离子交换作用可能对研究区水化学组分产生了主要影响.为了证明阳离子交换的发生,本研究采用 $[\text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{Cl}^-]$ 与 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}] - [\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}]$ 之间的比值关系来说明.若二者呈线性关系且斜率接近-1,则说明阳离子交换作用是地下水化学演化过程中的一个重要机制^[28].

如图 4e 可以看出,在城市化的 3 个阶段分别有 44.0%、30.0% 和 31.0% 的水样点落在第 II 象限,表明这些站点地下水中的 Na^+ 与岩土中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 之间发生了反向阳离子交换作用;分别约有 24.0%、28.0% 和 14.0% 的水样点落在第 IV 象限区域,表明这部分地下水中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 与岩土中的 Na^+ 发生了正向阳离子交换作用.此外,3 个阶段分别约有 31.0%、42.0% 和 55.0% 水样点落在了第 I 象限区域,表明离子交换作用并不是决定地下水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Na^+ 的唯一作用.由以上结果分析可知,

在城市化初级阶段和中级阶段,阳离子交换作用可视为研究区水化学作用的重要机制,而在城市化高级阶段,水样点落在第Ⅱ和第Ⅳ象限区域的占比减少且回归方程的斜率($k=-0.722$)增大,表明阳离子交换作用在该城市化阶段对地下水演化的影响减小.造成这种时间变化的原因与早期的地下水环境较为稳定,地下水渗流速度缓慢,为阳离子交换提供了有利条件有关;而随着社会经济的发展,原有的地下水环境遭到破坏,降落漏斗的出现加快了地下水渗流速度,导致溶滤作用占据主导地位,同时农田灌溉回水也会对水化学作用造成一定影响^[29].

2.4 人类活动影响

土地利用类型是人类活动的直接反应,与地下水化学变化密切相关^[30].随着城市化进程的加快,研究区土地利用情况也发生了明显的变化,其中最为显著的是建设用地占比已经由城市化初级阶段的19.1%增加到了高级阶段的32.8%,人口密度也由城市化初级阶段的230人·km⁻²增加到了高级阶段的671人·km⁻²;但是,污水的处理率已经由城市化初级阶段的32.0%增加到了高级阶段的96.0%,说明在城市化高级阶段点源污染对地下水化学的影响显著减少.此外,尽管农业用地占比有所减少(由城市化初级阶段的68.2%减少到高级阶段的53.5%),但氮肥的使用量却显著增加(由城市化初级阶段的0.324 t·hm⁻²增加到高级阶段的0.940 t·hm⁻²),进一步表明在城市化高级阶段研究区地下水化学受农业面源污染的强度可能更大.

进而,本文利用NO₃⁻/Na⁺与SO₄²⁻/Na⁺比值的的关系,研究了城市化不同阶段人类活动对地下水化学组分的影响.由图5可见,研究区3个城市化阶段内,NO₃⁻/Na⁺的比值分别为0.140至1.32、0.160至1.33、0.320至1.26,SO₄²⁻/Na⁺的比值分别为1.13至5.00、0.670至2.37、0.850至4.11,结合水样点在图上的分布集中程度可知,二者在数值上整体均呈增加趋势,但其所受的主要控制因素各不相同.其中,城市化初级阶段,研究区地下水化学主要受到工业活动影响;中级阶段和高级阶段内,研究区地下水受工业活动和农业活动共同影响(圈定区域),且在城市化高级阶段内受农业活动影响更加显著.其原因主要是城市化和工业化发展初期,工业发展方式较为粗犷,环境保护意识不足,工业“三废”的排放对地下水化学造成了一定程度的影响^[31].而此时,农业发展相对缓慢,农业施肥量较少(平均0.324 t·hm⁻²)^[18],农业活动对地下水水化学的影响有限,因此,工业活动对地下水水化学的影响要大于农业活动;到城市化中级阶段和高级阶段,由于政府监管以及人们环保意识的加强,对工业污染物做到先处理再排放,一定程度上控制了工业污染对地下水水化学的影响,同时农业发展迎来高速发展期,过量的化肥施用(平均施用量分别为0.742 t·hm⁻²和0.940 t·hm⁻²)^[18],使未被植物吸收利用的氮肥通过农田灌溉被带至地下水^[32],导致地下水中NO₃⁻含量增加,在时间上表现为水中NO₃⁻含量的增速高于SO₄²⁻;与城市化中级阶段相比,高级阶段的NO₃⁻含量比较稳定,但部分水样点SO₄²⁻含量升高,可能与地下水超采引起的水岩交互作用(如石膏溶解)增强有关.

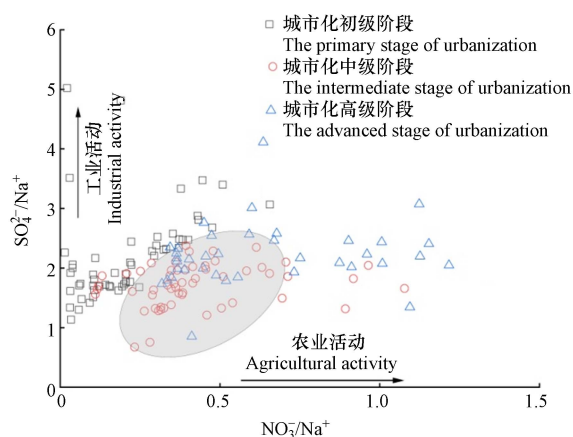


图5 各城市化阶段NO₃⁻/Na⁺和SO₄²⁻/Na⁺的变化关系

Fig.5 Changes of [NO₃⁻/Na⁺] vs.[SO₄²⁻/Na⁺]in each urbanization stage

3 结论(Conclusion)

(1)随着城市化进程加快,地下水各水化学组分浓度呈现逐渐升高的趋势,特别是 TH 和 NO_3^- , 浓度增幅明显,在城市化高级阶段,二者的超标率分别高达 23.7% 和 71.0%,说明地下水化学已经受到人类活动的显著影响。

(2)快速城市化已经引起地下水水化学类型发生改变,在城市化初级阶段,地下水水化学类型以 $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca-Mg}$ 型水为主,而在城市化高级阶段,地下水水化学类型转变为的以 $\text{SO}_4\text{-HCO}_3\text{-Ca-Mg}$ 型水为主。

(3)3 个城市化阶段内的地下水化学组分主要来自于碳酸盐溶解,而水化学作用由城市化初级阶段的溶滤作用为主导,转变为城市化高级阶段的溶滤作用和人类活动共同主导。

(4)人类活动显著影响了地下水水化学组分演化,在城市化初级阶段地下水化学的主要影响因素以工业活动为主,而在城市化高级阶段,农业活动成为控制地下水化学的主要因素。

参考文献 (References)

- [1] QIN R J, SONG Q Y, HAO Y H, et al. Groundwater level declines in Tianjin, North China: Climatic variations and human activities[J]. *Environment, Development and Sustainability*, 2023, 25(2): 1899-1913.
- [2] SACCÒM, BLYTHA J, DOUGLASG, et al. Stygofaunal diversity and ecological sustainability of coastal groundwater ecosystems in a changing climate: The Australian paradigm[J]. *Freshwater Biology*, 2022, 67(12): 2007-2023.
- [3] PASHAEIFAR M, DEGHANZADEH R, RAMAZANI M E, et al. Spatial and temporal assessment of groundwater quality and hydrogeochemical processes in Urmia Lake Basin, Iran[J]. *Water Supply*, 2021, 21(8): 4328-4342.
- [4] 张人权, 梁杏, 靳孟贵. 水文地质学基础 [M]. 6 版. 北京: 地质出版社, 2011.
ZHANG R Q, LIANG X, JIN M G. Foundation of hydrogeology [M]. 6th ed. Beijing: Geological Publishing House, 2011(in Chinese).
- [5] ISRAR M, NAZNEEN S, RAZA A, et al. Assessment of municipal solid waste landfilling practices on the groundwater quality and associated health risks: A case study of Mardan-Pakistan[J]. *Arabian Journal of Geosciences*, 2022, 15(17): 1-11.
- [6] STANLEY E H, DOYLE M W. A Geomorphic Perspective on Nutrient Retention Following Dam Removal: Geomorphic models provide a means of predicting ecosystem responses to dam removal[J]. *BioScience*, 2002, 52(8): 693-701.
- [7] 沈照理, 朱宛华, 钟佐桑. 水文地球化学基础 [M]. 北京: 地质出版社, 1993.
SHEN Z L, ZHUW H, ZHONGZS. Hydrogeochemical basis [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1993(in Chinese).
- [8] RAI S C, SAHA A K. Impact of urban sprawl on groundwater quality: A case study of Faridabad city, National Capital Region of Delhi[J]. *Arabian Journal of Geosciences*, 2015, 8(10): 8039-8045.
- [9] GOELP, SAXENAA, SINGHD S, et al. Impact of rapid urbanization on water quality index in groundwater fed Gomati River, Lucknow, India[J]. *Current Science*, 2018, 114(3): 650.
- [10] 吕晓立, 刘景涛, 韩占涛, 等. 城镇化进程中新疆塔城盆地浅层地下水化学演变特征及成因 [J]. *环境科学*, 2020, 41(3): 1197-1206.
LÜ X L, LIU J T, HAN Z T, et al. Chemical evolution of groundwater in the Tacheng Basin of Xinjiang in the process of urbanization[J]. *Environmental Science*, 2020, 41(3): 1197-1206 (in Chinese).
- [11] 张彦鹏. 多元同位素对石家庄地区地下水地球化学环境演化的指示意义 [D]. 武汉: 中国地质大学, 2015.
ZHANG Y P. Implications of multi-isotope for geochemical environment evolution of groundwater in Shijiazhuang area [D]. Wuhan: China University of Geosciences, 2015 (in Chinese).
- [12] HUANG G X, SUN J C, ZHANG Y, et al. Impact of anthropogenic and natural processes on the evolution of groundwater chemistry in a rapidly urbanized coastal area, South China[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 463/464: 209-221.
- [13] BARRON O V, BARR A D, DONN M J. Evolution of nutrient export under urban development in areas affected by shallow watertable[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 443: 491-504.
- [14] ZHANG Q Q, WANG H W. Assessment of sources and transformation of nitrate in the alluvial-pluvial fan region of North China using a multi-isotope approach[J]. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 2020, 89: 9-22.
- [15] ZHENG C M, LIU J, CAO G L, et al. Can China cope with its water crisis? Perspectives from the North China Plain[J]. *Ground Water*, 2010, 48(3): 350-354.
- [16] REN C B, ZHANG Q Q, WANG H W, et al. Characteristics and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons of groundwater in Hutuo River alluvial-pluvial fan, China, based on PMF model[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2021, 28(8): 9647-9656.

- [17] 王慧玮,郭小娇,张千千,等. 滹沱河流域地下水水化学特征演化及成因分析 [J]. *环境化学*, 2021, 40(12): 3838-3845.
WANG H W, GUO X J, ZHANG Q Q, et al. Evolution of groundwater hydrochemical characteristics and origin analysis in Hutuo River Basin [J]. *Environmental Chemistry*, 2021, 40(12): 3838-3845 (in Chinese).
- [18] 石家庄市统计局,国家统计局石家庄调查队编. 石家庄统计年鉴 [M]. 北京: 中国统计出版社, 1985-2016.
Shijiazhuang City Bureau of Statistics, Shijiazhuang Investigation team of National Bureau of Statistics. Shijiazhuang Statistical Yearbook [M]. Beijing: China Statistics Press, 1985-2016
- [19] 国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 地下水质量标准: GB/T 14848—2017 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Standard for groundwater quality: GB/T 14848—2017 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2017 (in Chinese).
- [20] LIU F, ZOU J W, LIU J R, et al. Factors controlling groundwater chemical evolution with the impact of reduced exploitation [J]. *CATENA*, 2022, 214: 106261.
- [21] 张千千,王慧玮,王龙,等. 滹沱河冲洪积扇地区地下水硬度升高的机理研究 [J]. *环境科学与技术*, 2018, 41(增刊2): 62-68.
ZHANG Q Q, WANG H W, WANG L, et al. Increasing mechanism of groundwater total hardness (TH) in the hutuo river alluvial-pluvial fan [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 41(Sup 2): 62-68 (in Chinese).
- [22] 孟瑞芳,孟舒然. 基于正定矩阵因子分析模型的滹沱河冲洪积扇地下水污染源解析 [J]. *环境污染与防治*, 2021, 43(5): 586-591.
MENG R F, MENG S R. Source analysis of groundwater pollution in Hutuo River alluvial-pluvial fan based on positive matrix factorization model [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2021, 43(5): 586-591 (in Chinese).
- [23] MUKATE S, BHOOMINATHAN S, SOLANKY V. Assessment of human health risk arising due to fluoride and nitrate in groundwater: A case study of Bhokardan tehsil of Maharashtra [J]. *Human and Ecological Risk Assessment*, 2022, 28(5/6): 594-620.
- [24] 陈飞,羊艳,史文龙,等. 河北省地下水超采综合治理农业措施压采效果与技术经济性分析 [J]. *南水北调与水利科技*, 2022, 20(5): 1019-1026.
CHEN F, YANG Y, SHI W L, et al. Performance analyses and technical economy of groundwater overdraft control measures in Hebei Province [J]. *South-to-North Water Transfers and Water Science & Technology*, 2022, 20(5): 1019-1026 (in Chinese).
- [25] 吕晓立,刘景涛,韩占涛,等. 快速城镇化进程中珠江三角洲硝酸型地下水赋存特征及驱动因素 [J]. *环境科学*, 2021, 42(10): 4761-4771.
LÜ X L, LIU J T, HAN Z T, et al. Geochemical characteristics and driving factors of NO₃-type groundwater in the rapidly urbanizing Pearl River Delta [J]. *Environmental Science*, 2021, 42(10): 4761-4771 (in Chinese).
- [26] WANG Q M, DONG S N, WANG H, et al. Hydrogeochemical processes and groundwater quality assessment for different aquifers in the Caojiatan coal mine of Ordos Basin, northwestern China [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2020, 79(9): 1-15.
- [27] REN X H, ZHANG Z H, YU R H, et al. Hydrochemical variations and driving mechanisms in a large linked river-irrigation-lake system [J]. *Environmental Research*, 2023, 225: 115596.
- [28] 苏贺. 地下水化学演化及驱动机制研究 [D]. 西安: 西北大学, 2018.
SU H. Research on Hydrogeochemistry evolution and driving mechanism of groundwater: a case study from Shenmu County, Northwest China [D]. Xi'an: Northwest University, 2018 (in Chinese).
- [29] 吕晓立,刘景涛,韩占涛,等. “引大入秦”灌溉工程对甘肃秦王川盆地地下水化学组分的影响 [J]. *农业工程学报*, 2020, 36(2): 166-174.
LÜ X L, LIU J T, HAN Z T, et al. Effects of Yindaruqin irrigation project on groundwater chemical compositions in Qinwangchuan Basin in Gansu Province [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2020, 36(2): 166-174 (in Chinese).
- [30] ZHANG Q Q, SUN J C, LIU J T, et al. Driving mechanism and sources of groundwater nitrate contamination in the rapidly urbanized region of South China [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2015, 182: 221-230.
- [31] 缪丽萍,孟瑞芳,王慧玮,等. 滹沱河流域地下水硫酸盐污染特征及源解析 [J]. *环境科学与技术*, 2020, 43(增刊1): 91-97.
MIAO L P, MENG R F, WANG H W, et al. Characteristics and source apportionment of groundwater sulfate pollution in hutuo river basin [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 43(Sup 1): 91-97 (in Chinese).
- [32] 何泽,宁卓,黄冠星,等. 太行山前平原浅层地下水污染的分子生物学响应特征: 以滹沱河流域为例 [J]. *中国地质*, 2019, 46(2): 290-301.
HE Z, NING Z, HUANG G X, et al. The response characteristics of microbial diversity to shallow groundwater contamination in the piedmont of the Taihang Mountains using molecular biotechnologies: A case study of groundwater of Hutuo River Basin [J]. *Geology in China*, 2019, 46(2): 290-301 (in Chinese).