

# 京津冀西北典型流域地下水化学特征及补给源分析

张清华<sup>1</sup>, 赵玉峰<sup>1,2</sup>, 唐家良<sup>3</sup>, 陆文<sup>3</sup>, 罗专溪<sup>1</sup>

(1. 中国科学院城市环境研究所城市环境与健康重点实验室, 厦门 361021; 2. 山西师范大学地理科学学院, 临汾 041000; 3. 中国科学院水利部成都山地灾害与环境研究所, 成都 610041)

**摘要:** 为揭示京津冀西北典型流域地下水循环特征, 运用环境同位素和水化学技术等方法分析张家口市不同流域水体氢氧同位素特征、水化学特征及时空变化特征、地表地下水转化关系。结果表明: 地表水化学类型主要为  $\text{HCO}_3\text{-Mg}\cdot\text{Na}$  和  $\text{HCO}_3\cdot\text{Cl-Na}$  型; 地下水化学类型不同时期表现出不同的类型, 水化学类型更为多样, 主要以  $\text{HCO}_3\text{-Mg}\cdot\text{Na}$  型、 $\text{HCO}_3\cdot\text{Cl-Na}$  型、 $\text{HCO}_3\cdot\text{Cl-Na}\cdot\text{Mg}$  为主。地表河水和地下水中离子均主要来源于岩石风化作用; 张北和桑干河流域地下水中离子偏向于蒸发浓缩作用控制。张家口市各流域地表地下水  $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta\text{D}$  组成较为接近, 表明了当地地表水和地下水均受到大气降水的补给。大气降水和地表河水对地下水的补给比例均值分别为 37.74% 和 62.26%, 以地表河水的补给为主要方式。

**关键词:** 张家口; 氢氧同位素; 离子来源; 水循环; 地下水

地表水和地下水是流域水循环的重要组成部分, 明晰地表水、地下水之间的相互转化关系是水资源科学利用的关键。水体氢氧同位素和水化学方法是研究水循环的有效途径, 稳定氢氧同位素组成是揭示水循环物理化学过程的有效示踪剂<sup>[1]</sup>, 在研究流域地下水补给来源及方式、地表地下水相互转化过程中发挥着重要作用<sup>[2-8]</sup>。

水体氢氧同位素结合水化学方法在流域尺度上研究地下水补给来源已经引起了国内外学者广泛的关注<sup>[9-11]</sup>。如 Scanlon 等<sup>[12,13]</sup> 在全球范围内研究了干旱和半干旱区的地下水补给特征和规律。汪敬忠等<sup>[14]</sup> 利用氢氧同位素和水化学的方法研究了内蒙古河套平原地下水的补给来源。Adhikary 等<sup>[15]</sup> 利用氢氧稳定同位素和水化学的方法研究了新德里地下水污染物组成特征及可能的来源, 同时用氯离子浓度为标准划定了人为和自然污染的界线以及地下水的更新能力。谷洪彪等<sup>[16]</sup> 利用稳定同位素和水化学方法分析了柳江盆地地表地下水补给和排泄间的相互作用关系。张兵等<sup>[17]</sup> 利用氢氧同位素组成和水化学研究了三江平原地表地下水间的相互关系, 得出大气降水是地表和地下水主要补给源的结论, 并建议将地表水与地下水作为统一体进行水资源管理。这些研究大大提高了人们对区域水循环过程的认识, 亦为区域水资源合理利用奠定了科学基础。

张家口市位于我国华北平原、蒙古高原、黄土高原等地理单元的交汇点, 独特的地理位置使其成为我国北方边陲的重要交通枢纽。同时, 张家口市也是京津地区重要的生态涵养区和水源地, 具有天然生态屏障的功能<sup>[18]</sup>。张家口市的水资源主要靠大气降水补给, 但最近 20 年的降雨数据显示, 持续的干旱气候使张家口市面临着严重的水资源危机<sup>[19]</sup>。近年来, 随着社会经济的快速发展, 水资源需求量与资源储量不足的矛盾日趋

收稿日期: 2019-07-05; 修订日期: 2020-03-26

基金项目: 水体污染控制与治理科技重大专项 (2017ZX07101001-02)

作者简介: 张清华 (1990-), 男, 广西合浦人, 硕士, 研究方向为环境地球化学。E-mail: tsinghua\_cags@163.com

通讯作者: 罗专溪 (1979-), 男, 福建泉州人, 博士, 副研究员, 研究方向为城市水污染过程与控制。

E-mail: zxlue@iue.ac.cn

激烈。地表水资源的利用已经无法满足张家口市发展的需求, 因而加大了对地下水的开采利用。根据调查, 如今张家口市对水资源的利用, 地下水量占到了70%, 其中多为农业灌溉用水<sup>[20]</sup>。由于多年的超量开采, 地下水位普遍下降, 农用机井深度逐年增加。水资源的短缺与科学合理利用的问题, 已成为张家口市经济可持续发展一个重要的挑战<sup>[21]</sup>。因此迫切需要对张家口市地下水的来源及补给方式等科学问题进行系统研究, 以理清张家口典型流域地下水的补给机制及运移特征、地表水和地下水转化关系对地下水的影响程度, 促进当地水资源的合理利用。

综上, 本文通过野外采样调查和室内分析, 利用地表地下水氢氧同位素技术结合水化学分析方法及区域地质特性, 分析地表水和地下水中水化学组成特征和氢氧同位素空间组成特征, 明确地表水和地下水间的主要补给来源、相互间转化关系等水文特点, 以期为京津冀西北区域的水资源科学开发利用提供参考依据。

## 1 研究方法与数据来源

### 1.1 研究区概况

张家口市位于河北省西北部, 西北与内蒙古为邻, 西南与山西接壤, 东南与承德市、北京市、保定市相连。地理位置范围在 $113^{\circ}50' \sim 116^{\circ}30' E$ 、 $39^{\circ}30' \sim 42^{\circ}10' N$ 之间。张家口市南北长289.2 km, 东西宽216.2 km, 面积约36965 km<sup>2</sup>, 其中坝下地区23149 km<sup>2</sup>, 坝上地区13816 km<sup>2</sup> (图1)。坝上高原地区约占全区总面积的三分之一, 地形较为平坦, 海拔在1400 m左右, 主要辖区为沽源县、康保县、张北县和尚义县。坝下地区约占全区总面积的三分之二, 海拔高度在1000~2000 m之间, 区内群山之间因构造切割形成串珠状山间盆地, 盆地海拔高度在500~1000 m之间。较大的有: 柴沟堡—宣化盆地、蔚县—阳原盆地、涿鹿—怀来盆地, 盆地内均有较大河流通过, 两岸分布有较为肥沃的耕地<sup>[22]</sup>。研究区地处中纬度地区, 春秋多风少雨, 冬季漫长寒冷, 夏季短促炎热, 四季分明。全区多年平均气温为5~6℃, 降雨多集中在每年的7-8月份, 多年平均降水量为403.1 mm, 平均蒸发量为1446.9 mm。

张家口地区处于燕辽地层大区, 从老到新分别有太古界、元古界、寒武纪、奥陶纪、石炭纪、二叠纪、三叠纪、侏罗纪、第三系、第四系地层出露。张北坝上高原区域出露的岩性主要为全新世冲洪积物、晚古生代花岗岩、古近世石匣组红色粘土; 洋河流域主要岩性为上更新世马兰组、晚侏罗世花岗岩类、中侏罗世安山组、火山角砾岩; 桑干河流域主要出露第四系冲洪积物、中侏罗世安山组和火山角砾岩; 清水河流域主要出露岩性为侏罗世安山岩、火山角砾岩、片岩和大理岩<sup>[23]</sup>。

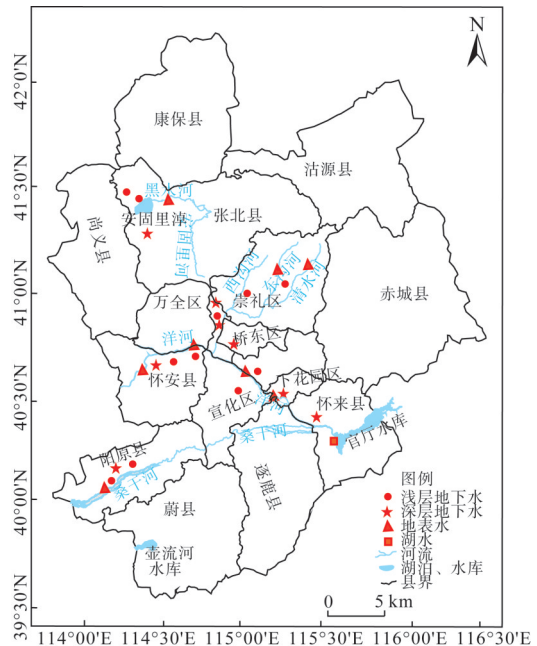


图1 张家口区域采样点示意图

Fig. 1 Location of the water sampling sites in the Zhangjiakou region

## 1.2 研究方法

结合水文地质图及实地调查,以揭示研究区地表地下水相互转化关系为目的。于2018年7月(丰水期)和2018年10月(枯水期)分别对张北坝上流域、清水河流域、洋河流域和桑干河流域进行河水、地下水和湖水的水样进行布点采集(图1)。共采集到水样56组,包括地下水样40组,河水水样14组,湖水2组。地下水分为浅层地下水和深层地下水,本文采集的地下水样以深层地下水为主。对地下水采样前抽水3~5分钟,存储于用样品润洗过的聚乙烯瓶中不留气泡,避光密封保存。现场使用法国PONSEL便携式多参数水质仪测定采样点水样的pH、温度(T)、电导率(EC)以及矿化度(TDS)等物理化学参数,其中EC由温度自动补偿至25℃的值,pH、T、EC精度分别达到0.01个pH单位、0.1℃、 $1\ \mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。 $\text{HCO}_3^-$ 浓度使用德国Merck公司碱度计现场测定,滴定前用 $0.22\ \mu\text{m}$ 水相针式过滤器过滤后滴定,每个样品重复滴定2~3次,平均误差<5%,精度为 $0.1\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。样品测试前放置于4℃的冰箱中冷藏保存。氢氧同位素( $\delta\text{D}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ )的分析测试由中国科学院成都山地灾害与环境研究所实验室完成,使用美国Picarro公司生产L2140-i液态水水汽同位素分析仪测试, $\delta\text{D}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 分析误差分别小于0.5‰、0.1‰,测定结果以相对V-SMOW标准给出。阴离子( $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{F}^-$ )使用戴安ICS3000离子色谱仪分析测试,测试精度为 $0.01\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,阳离子( $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ )使用美国Thermo Fisher公司生产的Aquion ICS离子色谱仪分析测试,测试精度为 $0.01\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。阴阳离子的测试在中国科学院城市环境研究所仪器分析中心实验室完成。

## 2 结果分析

### 2.1 水化学组成特征

研究区河水和地下水中主要的离子浓度和物理化学参数如表1所示,河水pH变化范围介于7.40~8.89之间,平均值为8.04,呈现弱碱性;丰水期河水pH值相较于枯水期河水pH值偏低。浅层地下水pH变化在6.49~8.32之间,平均值为7.56,变化较大;深层地下水pH变化介于6.76~8.37之间,平均值为7.73,变化较小。这表明浅层地下水含水层和深层地下水含水层属于不同的地下水系统。河水pH值较地下水pH值偏高的原因可能是由于河水中水生植物或藻类的存在会引起水体pH值升高<sup>[24]</sup>。如图2a所示,河水中阳离子浓度大小顺序为 $\text{Mg}^{2+}>\text{Na}^+>\text{Ca}^{2+}>\text{K}^+$ ,表明河水中阳离子以 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 为主,分别占阳离子总量的39.27%和34.59%,而 $\text{Ca}^{2+}$ 次之,平均占比为23.94%。河水阴离子浓度大小顺序为 $\text{HCO}_3^->\text{Cl}^->\text{SO}_4^{2-}>\text{NO}_3^->\text{F}^-$ (图2b),表明河水阴离子以 $\text{HCO}_3^-$ 为主要离子,占阴离子总量的32.02%~97.60%,平均占比59.67%,而 $\text{Cl}^-$ 其次,平均占比20.63%。流域河水水化学类型为 $\text{HCO}_3^-$ - $\text{Mg}$ · $\text{Na}$ 型和 $\text{HCO}_3^-$ · $\text{Cl}$ - $\text{Na}$ 型。河水矿化度丰水期均值为 $296.88\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,普遍低于枯水期矿化度值(均值 $574.25\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )。

图3为张家口各流域地下水阴阳离子三角图,其中张北区域地下水中矿化度为382~1782  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,平均值为 $884.8\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。张北区域矿化度最大值为张北沐丰庄园采样点,此采样点的矿化度亦是张家口区域的最大值,接近于咸水标准,其原因可能与当地土壤盐碱化有关。主要阳离子离子为 $\text{Na}^+$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ ,平均占比分别为38.80%和37.25%。主要阴离子为 $\text{HCO}_3^-$ 和 $\text{Cl}^-$ ,平均占比分别为56.64%和23.0%;水化学类型以 $\text{HCO}_3^-$ · $\text{Cl}$ - $\text{Na}$ 和 $\text{HCO}_3^-$ · $\text{Cl}$ - $\text{Mg}$ 型为主。清水河流域地下水中矿化度为178~1028  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,平均值为 $459.2\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,矿化度较弱;主要阳离子为 $\text{Mg}^{2+}$ 和 $\text{Ca}^{2+}$ ,平均占比分别为46.08%和

表1 张家口不同流域各水体化学及同位素值

Table 1 Hydrochemistry and isotope of various water bodies from different river basins in the Zhangjiakou region

区域	类型	时间	pH	EC	TDS	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	δD/‰	δ <sup>18</sup> O/‰
张北	地下水	2018.07	7.25	1207	603.7	2.09	197.75	64.68	184.47	164.70	234.86	5.92	52.349	109.51	-69.208	-12.998
	河水	2018.07	7.02	1872	936	3.14	440.51	38.29	204.62	323.3	398.42	Nd	100.53	74.00	-60.574	-11.109
	地下水	2018.10	7.47	1950	1306.5	0.17	17.47	12.12	4.36	375.15	257.21	4.67	199.80	86.23	-81.056	-12.002
	河水	2018.10	7.62	821	550	Nd	0.34	0.70	0.10	274.5	97.84	6.22	38.05	52.93	-60.574	-11.109
洋河	深地下水	2018.07	7.56	538.3	269	2.39	28.94	25.92	70.15	253.15	49.03	6.78	43.26	84.18	-60.999	-11.518
	河水	2018.07	7.69	603.3	301.3	0.77	91.29	22.46	115.50	280.60	107.94	10.46	43.75	92.57	-54.759	-10.451
	浅地下水	2018.07	7.59	600	296.7	2.55	38.15	49.76	115.35	213.50	70.43	7.26	55.87	99.79	-54.961	-10.542
	湖水	2018.07	7.47	808	404	1.91	127.01	4.15	179.49	518.5	152.09	13.87	47.50	69.30	-55.033	-10.019
	深地下水	2018.10	8.11	766.3	389	0.29	15.50	36.49	16.65	241.97	64.88	5.71	75.19	40.53	-76.657	-11.507
	河水	2018.10	8.60	902.5	643.5	0.23	31.46	37.98	8.76	190.63	97.18	9.85	76.72	43.82	-73.314	-10.579
	浅地下水	2018.10	8.09	839	578.3	0.05	2.43	5.84	3.85	237.9	69.31	6.15	83.19	51.72	-71.305	-10.784
	湖水	2018.10	8.77	943	726	0.11	17.76	26.37	2.20	115.9	136.52	11.96	53.50	47.26	-69.751	-9.887
桑干河	深地下水	2018.07	7.99	949.3	475	1.92	49.95	5.60	97.41	154.53	237.90	7.98	41.91	77.38	-77.672	-14.056
	河水	2018.07	7.67	865	431	1.61	129.98	1.53	166.58	213.50	173.12	9.05	44.65	72.12	-59.050	-11.292
	深地下水	2018.10	8.33	1344.5	816	0.20	64.77	133.53	2.61	227.73	232.17	4.57	54.98	38.10	-92.437	-13.358
	河水	2018.10	8.56	812	544	0.15	34.09	26.65	11.75	237.9	77.074	6.886	60.088	37.768	-84.419	-12.377
	地下水	2018.07	6.99	612	306.6	2.00	52.93	78.83	82.94	338.99	57.53	7.33	34.23	128.42	-68.490	-12.768
清水河	河水	2018.07	7.72	332	167.5	0.25	31.98	1.22	59.02	195.20	40.45	10.00	23.78	70.56	-65.275	-12.042
	地下水	2018.07	7.62	948.8	637.3	0.06	4.95	7.02	8.11	224.68	59.30	6.32	140.56	31.19	-82.790	-12.834
	河水	2018.10	8.04	537	375	0.05	2.37	3.17	0.56	176.9	52.67	12.83	63.66	23.92	-78.266	-11.634

注: Nd表示未检出, 阴阳离子、TDS单位mg·L<sup>-1</sup>, 电导率单位μs·cm<sup>-1</sup>。



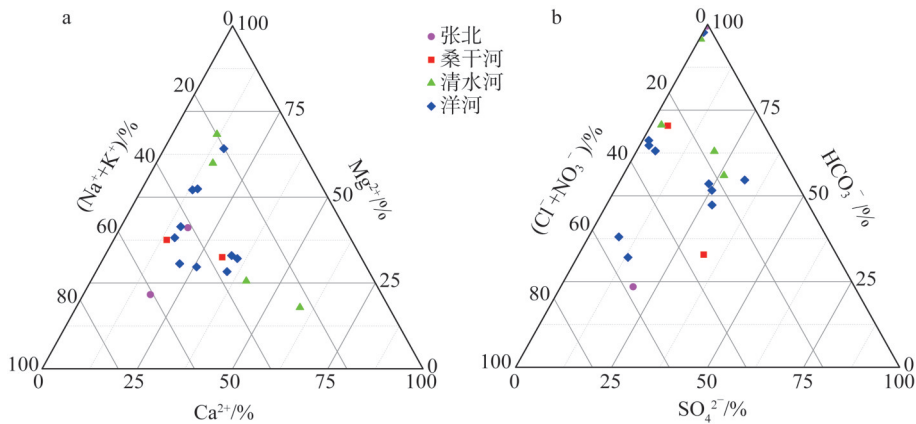


图2 张家口区域地表河水阴阳离子三角图

Fig. 2 Triangle diagrams showing cation and anion composition in the surface water from the Zhangjiakou region

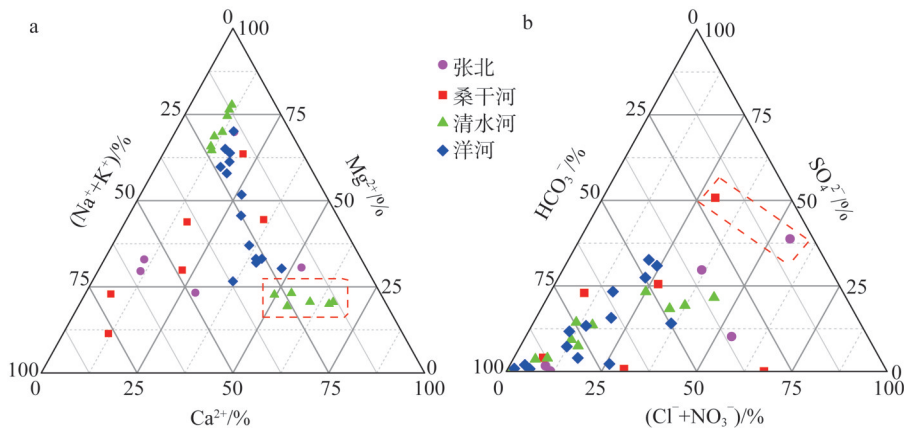


图3 张家口区域地下水阴阳离子三角图

Fig. 3 Triangle diagrams showing cation and anion composition in the groundwater from the Zhangjiakou region

34.72%；主要阴离子为 $\text{HCO}_3^-$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ ，平均占比分别为74.60%和9.79%；水化学类型以 $\text{HCO}_3\text{-Mg}\cdot\text{Ca}$ 型为主。洋河流域地下水中矿化度为139~1013  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，平均值为405.6  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，矿化度较弱；主要阳离子为 $\text{Mg}^{2+}$ ，平均占比47.68%， $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Na}^+$ 含量相当，平均含量分别为60.69  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和58.80  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ；阴离子以 $\text{HCO}_3^-$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 为主，平均占比为69.48%和13.13%；水化学类型为 $\text{HCO}_3\text{-Mg}$ 型为主。桑干河流域地下水中矿化度为157~1588  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，平均值为645.6  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，其中钱家沙洼采点矿化度较大，枯水期矿化度值接近咸水标准，其矿化度大的原因可能是由于水中 $\text{Na}^+$ 和 $\text{Cl}^-$ 浓度值异常的高， $\text{Na}^+$ 平均含量为564.85  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，表现为张家口区域最大值；主要阳离子为 $\text{Na}^+$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ ，平均占比分别为43.78%和36.01%，主要阴离子为 $\text{HCO}_3^-$ 和 $\text{Cl}^-$ ，平均占比分别为56.63%和17.94%，水化学类型主要为 $\text{HCO}_3\cdot\text{Cl-Na}$ 和 $\text{HCO}_3\cdot\text{Cl-Mg}$ 型。

## 2.2 水化学组份来源分析

Gibbs图可以直观地比较各类水体的化学组成、形成原因以及彼此之间的相互关系。Gibbs图将影响河流化学组分的因素分为大气降雨、岩石风化以及蒸发浓缩三种类型<sup>[25]</sup>，同时具有较低矿化度及较高 $\text{Na}^+(\text{Na}^+\text{+}\text{Ca}^{2+})$ 或 $\text{Cl}^-(\text{Cl}^+\text{+}\text{HCO}_3^-)$ 比值特征的水样其

化学组分主要受到大气降水的影响，具有中等矿化度和较低  $\text{Na}^+(\text{Na}^+\text{+Ca}^{2+})$  或  $\text{Cl}^-(\text{Cl}^+\text{+HCO}_3^-)$  比值特征水样的化学组分主要受到岩石风化的影响，具有较高矿化度以及较高  $\text{Na}^+(\text{Na}^+\text{+Ca}^{2+})$  或  $\text{Cl}^-(\text{Cl}^+\text{+HCO}_3^-)$  比值特征的水样主要受到蒸发结晶的影响，其数据点主要分布在图的右上方，主要集中在干旱区的水样。

张家口各区域河水 Gibbs 图显示  $\text{Na}^+(\text{Na}^+\text{+Ca}^{2+})$  比值数据点大多数落在大于 0.5 的范围内 (图 4a)， $\text{Cl}^-(\text{Cl}^+\text{+HCO}_3^-)$  比值数据点大多数落在小于 0.5 的范围内，各水样点分布较分散 (图 4b)，说明河水离子来源具有多样性，河水较弱的矿化度另外较高的  $\text{Na}^+(\text{Na}^+\text{+Ca}^{2+})$  比值和较低的  $\text{Cl}^-(\text{Cl}^+\text{+HCO}_3^-)$  比值，说明河水离子主要来源于岩石风化，同时也受到大气降水的影响，如清水河流域以及洋河流域数据点向大气降水作用偏移的趋势明显；而张北区域河水可能是由于地处高海拔地区，大气降水量少，水体数据点具有向蒸发浓缩作用方向偏移的趋势。张家口区域地下水和地表河水的离子来源一致，说明了地表河水和地下水存在一定程度的水力联系。

张家口各区域地下水 Gibbs 图中的  $\text{Cl}^-(\text{Cl}^+\text{+HCO}_3^-)$  比值在 0.001~0.899 之间，平均值为 0.194 (图 5a)。其中张北区域的安固里深地下水和桑干河流域的钱家沙洼深地下水的  $\text{Cl}^-(\text{Cl}^+\text{+HCO}_3^-)$  比值大于 0.5，分别为 0.899 和 0.597，说明这两个采样点的  $\text{Cl}^-$  离子浓度较高，除此之外比值数据点绝大多数落在小于 0.5 的范围内，说明离子主要来源于岩石风化。 $\text{Na}^+(\text{Na}^+\text{+Ca}^{2+})$  比值在 0.148~0.913 之间，平均值为 0.495，比值数据多数落在大于 0.5 的范围内 (图 5b)。Gibbs 图数据分布在岩石风作用附近并具有向蒸发浓缩作用方向偏移的演化趋势，说明地下水离子来源主要受到岩石风化和蒸发浓缩双重作用的影响；其中最大比值 0.913 见于桑干河流域的钱家沙洼深地下水，张北区域的安固里深地下水采样点比值数据也较大，为 0.845，究其原因可能是由于钱家沙洼及安固里区域人类活动的影响或者是地下水循环时间长而得不到及时补给，水体中的  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{Ca}^{2+}$  浓缩达到饱和状态时碳酸盐沉淀析出<sup>[26]</sup>，导致水体中以  $\text{Cl}^-$  和  $\text{Na}^+$  为主要离子。

2.3 不同水体氢氧稳定同位素组成特征

2.3.1 河水氢氧同位素组成分析

采样期间水体氢氧稳定同位素分析结果表明，张北区域地表河水  $\delta\text{D}$  值变化范围介于  $-86.53\text{‰}$ ~ $-80.48\text{‰}$  之间，平均值为  $-83.51\text{‰}$ ， $\delta^{18}\text{O}$  值变化范围  $-12.54\text{‰}$ ~ $-11.58\text{‰}$ ，平均值

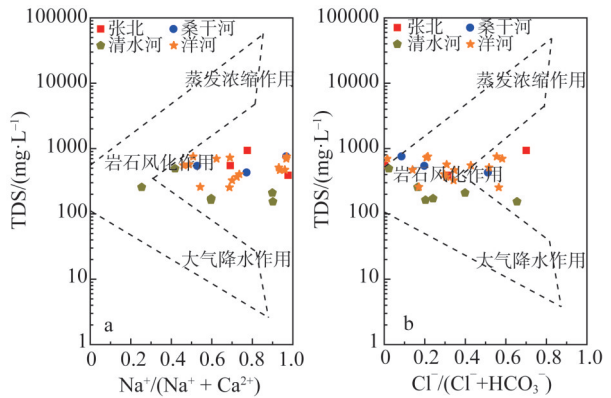


图4 张家口各区域河水 Gibbs 图

Fig. 4 Gibbs plots of surface water in the Zhangjiakou region

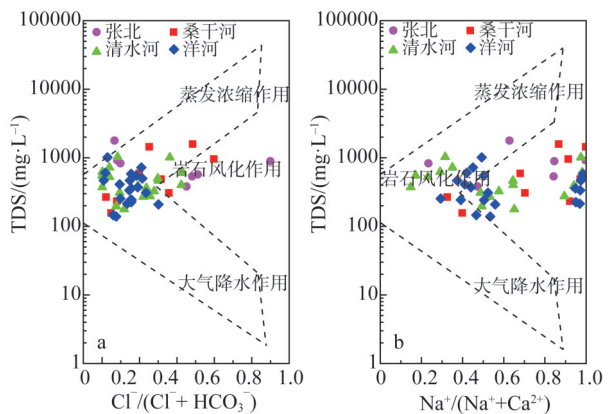


图5 张家口各区域地下水 Gibbs 图

Fig. 5 Gibbs plots of groundwater in the Zhangjiakou region

为-12.06‰。清水河流域地表河水 $\delta D$ 值变化范围介于-95.03‰~-78.26‰之间,变化范围较大,平均值为-82.90‰, $\delta^{18}O$ 值变化范围为-14.56‰~-10.45‰,平均值为-12.16‰。桑干河流域地表河水 $\delta D$ 值变化范围介于-84.42‰~-76.18‰之间,平均值为-80.30‰, $\delta^{18}O$ 值变化范围为-12.38‰~-11.53‰,平均值为-11.95‰。洋河流域地表河水 $\delta D$ 值变化范围介于-76.69‰~-64.09‰之间,平均值为-70.69‰, $\delta^{18}O$ 值变化范围为-11.30‰~-8.93‰,平均值为-10.18‰。各区域 $\delta^{18}O$ 值大小关系表现为:洋河流域>桑干河流域>清水河流域>张北区域,张北区域地表河水氢氧同位素最为偏负,显示出高程效应,洋河流域氢氧同位素最为富集,其原因可能是因为洋河流域位于冲积扇下部和冲积平原区,地势平坦,水体蒸发量相对较大所致。丰水期河水 $\delta D$ 和 $\delta^{18}O$ 值相较于枯水期偏正,其原因可能是因为丰水期采样时间在7月份,气温较高,河水蒸发量较大,导致河水氢氧同位素较富集。

### 2.3.2 地下水氢氧同位素组成分析

地下水 $\delta D$ 值变化范围在-98.6‰~-67.0‰之间,平均值为-81.86‰, $\delta^{18}O$ 值变化范围介于-14.6‰~-10.0‰之间,平均值为-12.3‰。地下水氢氧同位素组成与地下水埋深的关系由图6所示。由图6可知,在地下水埋深小于40 m的浅层地下水中,水体氢氧同位素随着水位埋深的增加呈现逐渐富集的趋势,其原因可能是由于大气降水和地表河水的补给以及蒸发作用的共同影响。在地下水埋深40~80 m中深层地下水中,水体氢氧同位素随着水位埋深的增加则呈现逐渐偏负的趋势,且变化范围较大,其原因可能是水位埋深80 m的地下水更新能力较强,水体受到干扰比较大,另一个原因也可能是此深度的地下水蒸发作用逐渐减弱,因此逐渐偏负。在地下水埋深100 m以上的地下水中,除少数点外,其余采样点水体氢氧同位素逐渐偏于稳定,说明此埋深的地下水所处的环境比较稳定。综上,地下水氢氧同位素相较于地表河水偏负,但总体组成还是比较接近,说明地下水和地表河水之间具有比较密切的相互联系。

### 2.3.3 水体 $\delta D$ - $\delta^{18}O$ 间的关系

张家口各流域不同水体 $\delta D$ 和 $\delta^{18}O$ 之间的关系如图7所示。根据张家口崇礼雨水监测站2018年6-12月同位素观测数据可得到张家口市的大气降水线方程为: $\delta D=6.94\delta^{18}O+6.56$  ( $R^2=0.94$ )。雨水 $\delta D$ 值变化范围介于-140.37‰~-9.81‰, $\delta^{18}O$ 值在-20.39‰~-1.38‰之间,氢氧同位素值变化范围较大,显示出季节性差异。与Caring<sup>[27]</sup>在1961年提出的全球大气降水线方程 $\delta D=8\delta^{18}O+10$ 相比较,张家口市大气降水线斜率和截距均小于全球大气降水线,这说明受到温度效应、降雨量大小和纬度高低的影响。张家口各流域在降水过程中氢氧同位素受到不同程度的分馏作用,导致其大气降水线斜率低于全球大气降水线。根据多人对于旱一半干旱地区的研究<sup>[28-30]</sup>,其大气降水线斜率大多小于全球大气降水线,说明蒸发作用对氢氧同位素分馏具有较大的影响。根据地下水(图7a)和地表河水(图7b)的数据得到各流域的大气降水线分别为: $\delta D=11.22\delta^{18}O+55.75$ (张北流域), $\delta D=7.78\delta^{18}O+12.85$ (桑干河流域), $\delta D=4.76\delta^{18}O-23.15$ (清水河流域)

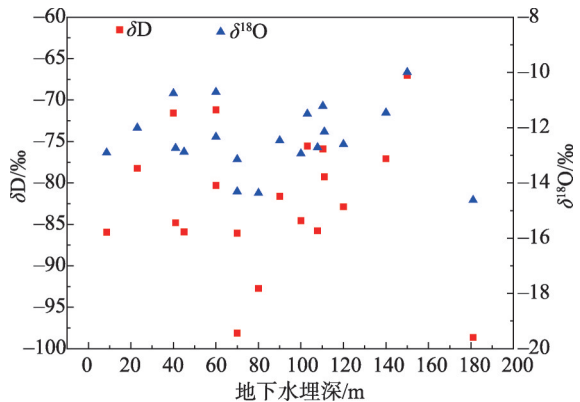
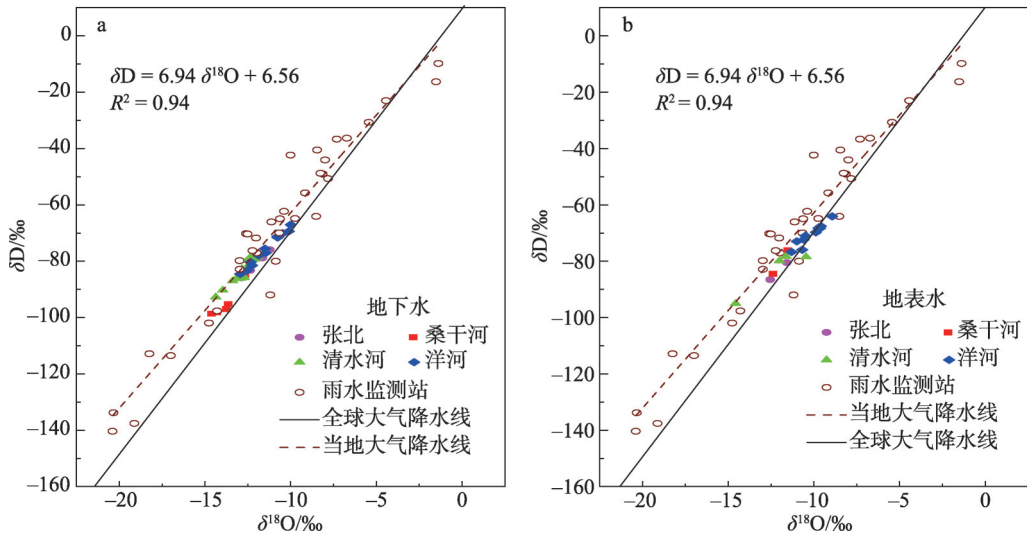


图6 张家口各流域地下水 $\delta D$ 和 $\delta^{18}O$ 变化特征  
Fig. 6 Variations of the groundwater  $\delta D$  and  $\delta^{18}O$  in the Zhangjiakou region

图7 张家口各流域不同水体 $\delta D$ - $\delta^{18}O$ 关系图Fig. 7  $\delta D$ - $\delta^{18}O$  relationship of different water bodies in the Zhangjiakou region

域),  $\delta D=5.09\delta^{18}O-18.11$  (洋河流域)。由各流域与大气降水线方程 $\delta D=8\delta^{18}O+10$ 对比可以发现除了张北流域, 其余三个流域大气降水线斜率均小于大气降水线, 说明地下水和河水氢氧同位素组成均受到一定程度的蒸发作用。张北区域大气降水线斜率大于全球大气降水线斜率, 其原因可能是由于温度效应的影 响, 张北坝上区常年温度较低, 分馏作用不明显, 也可能是由于融雪影响较大所致。桑干河流域大气降水线与全球大气降水线接近, 表明当地的蒸发作用不强烈。清水河流域大气降水线方程与洋河流域大气降水线大气降水方程相似, 斜率值均较小且截距较偏负, 说明此两个流域水体受到蒸发作用均较大, 一般在封闭的盆地常会有此种情况<sup>[31]</sup>。

## 2.4 地表水和地下相互转化关系分析

### 2.4.1 基于电导率与 $\delta^{18}O$ 的定性分析

电导率是水体中离子强度的反映, 在流域水循环过程中水体滞留时间和径流途径具有指示作用<sup>[32,33]</sup>。对研究区内不同流域在丰水期和枯水期水体中EC和 $\delta^{18}O$ 值进一步分析了地下水、地表水和大气降水之间的转化关系(图8)。枯水期各流域水体EC值变化范围普遍大于丰水期(图8b), 具有明显的季节变化特征。水体在丰水期具有较低的EC值(图8a), 其原因可能是丰水期雨量大而集中, 降水在入渗的过程中运移速度快以及雨水的稀释作用导致水体EC值在丰水期呈现为较低。在枯水期, 由于雨水雨量少运移路径较长, 可以溶解更多的矿物质, 从而表现为EC值较大, 这说明了地下水和地表水相互转化频繁。水体丰水期 $\delta^{18}O$ 值表现为较枯水期富集, 但不同时期 $\delta^{18}O$ 值分布范围差异性不大, 且具有较高的重合度, 这也进一步说明了地下水和地表水之间密切的水力联系。大气降水EC值在丰水期更为接近地表水和地下水EC值, 表明在丰水期地表地下水受到大气降水的干扰较大。

### 2.4.2 基于稳定同位素示踪剂的定量分析

利用不同水体的同位素作为示踪剂, 根据质量平衡和浓度平衡方程, 运用二端源混合模型, 可以定量分析大气降水、地表河水对地下水的贡献比例。其计算公式如下<sup>[34]</sup>:

$$C(V_A + V_B) = AV_A + BV_B \quad (1)$$



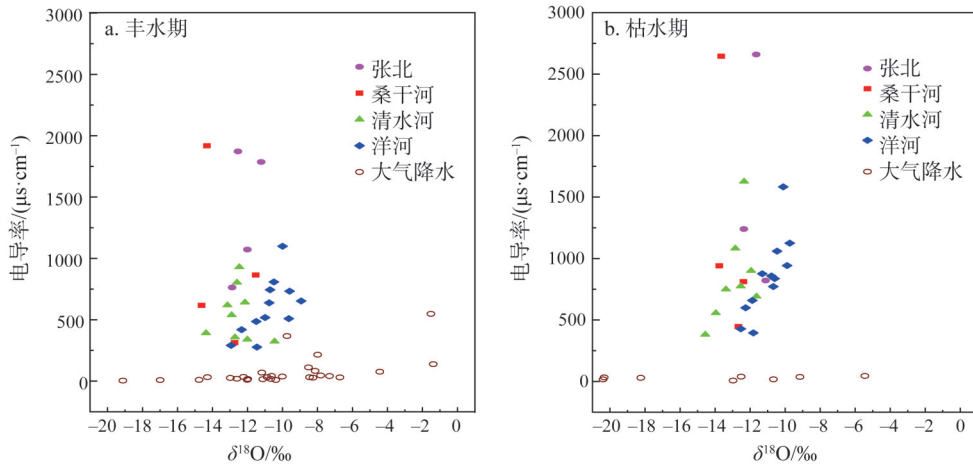


图8 张家口不同流域不同时期水体EC与 $\delta^{18}\text{O}$ 间的关系

Fig. 8 The relationship between EC and  $\delta^{18}\text{O}$  of groundwater, river water and precipitation in different river basins in the Zhangjiakou region

$$C = A \frac{V_A}{V_A + V_B} + B \frac{V_B}{V_A + V_B} = A(1 - X) + BX \quad (2)$$

式中： $A$ 为大气降水 $\delta^{18}\text{O}$ 同位素值（‰）； $B$ 为地表河水 $\delta^{18}\text{O}$ 同位素值（‰）； $C$ 为地下水 $\delta^{18}\text{O}$ 同位素值（‰）； $X$ 为地表河水所占的比例（%）； $1-X$ 为大气降水所占比例（%）。

其中大气降水 $\delta^{18}\text{O}$ 数据取自崇礼区环境监测站，由本次野外采样测试数据计算可得研究区各采样点丰水期和枯水期地表地下水转化的定量关系（图9）。地表河水在丰水期对地下水的补给比例在35.0%~87.69%之间，平均占比为67.54%（图9a）；在枯水期的补给比例范围在5.24%~94.01%之间，平均占比为56.97%（图9b）。大气降水在丰水期对地下水的补给比例范围在12.31%~65.0%，平均值为32.46%，在枯水期的补给比例在5.99%~94.76%之间，平均值为43.03%。各小流域地表河水对地下水的补给比例差异性不大，且地下水接受外源水的补给主要以地表河水的补给为主，其原因可能是因为大气降水对地下水的补给相较于地表河水对地下水的补给需要更长的时间，也可能是因为土壤含水量的影响，在丰水期土壤含水易饱和，从而丰水期的补给比例表现为较大。大气降水对地下水的补给主要以优先流的方式补给，降雨量和降雨强度对优先流都具有重要的影响，而各小流域内降雨因素的差异性比较小，所以各小流域内部大气降水对地下水的补给比例都较为接近。在本次研究中地表河水对地下水的补给约有62.26%，大气降水的补给比例为37.74%，大气降水对地下水的影响较小。

### 3 结论

(1) 京津冀西北张家口区域地表河水水化学类型主要为 $\text{HCO}_3\text{-Mg} \cdot \text{Na}$ 和 $\text{HCO}_3 \cdot \text{Cl-Na}$ 型，由于水循环条件的不同，小流域地下水水化学类型存在着季节差异；地下水水化学类型更为多样，主要以 $\text{HCO}_3\text{-Mg} \cdot \text{Na}$ 型、 $\text{HCO}_3 \cdot \text{Cl-Na}$ 型、 $\text{HCO}_3 \cdot \text{Cl-Na} \cdot \text{Mg}$ 为主。地表水化学组分主要受控于岩石风化作用，地下水化学组分同时受到岩石风化和蒸发浓缩作用的影响。

(2) 京津冀西北张家口区域各水体中 $\delta\text{D}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值变化范围分别为 $-98.63\text{‰}$ ~ $-60.57\text{‰}$

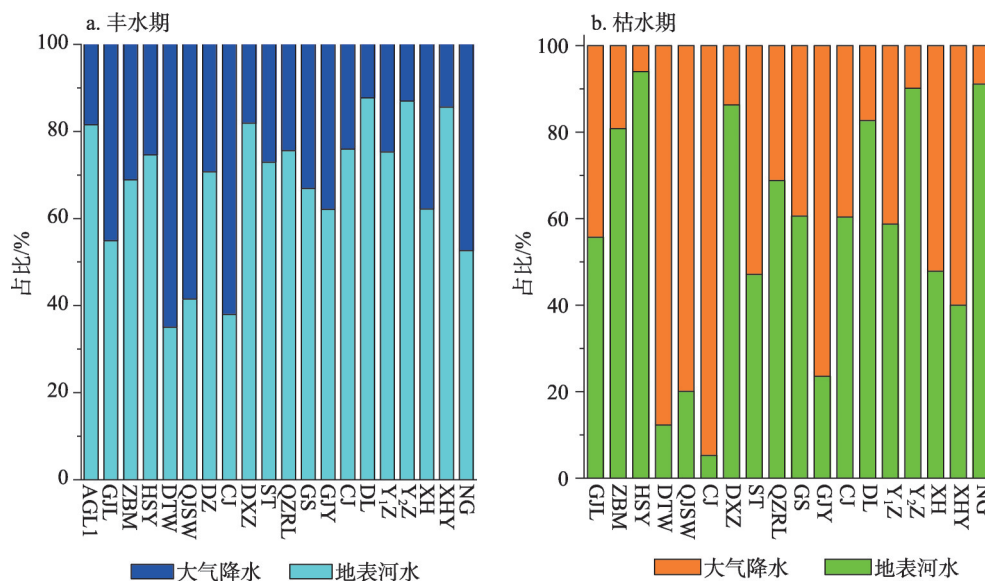


图9 张家口不同采样点不同时期地表水与地下水补给比例

Fig. 9 The ratio between groundwater and surface water in different sampling sites of the Zhangjiakou region during wet and dry seasons

和 $-14.62\text{‰}$ ~ $-8.93\text{‰}$ , 各小流域 $\delta^{18}\text{O}$ 值大小关系表现为: 洋河流域>桑干河流域>清水河流域>张北区域, 张家口区域当地大气降水线斜率小于全球大气降水线, 显示了蒸发作用的影响。不同水体同位素组成差异性不大, 表明地下水和地表水具有密切的水力联系, 由于温度效应的影响, 丰水期水体 $\delta\text{D}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值相较于枯水期偏正。

(3) 京津冀西北地表河水对地下水的补给比例在 $5.24\%$ ~ $94.01\%$ 之间, 平均值为 $62.26\%$ , 大气降水补给地下水平均比例为 $37.74\%$ , 各小流域内部大气降水对地下水的补给比例变化不大, 地下水接受外源水的补给主要以地表河水的补给为主, 地表河水对地下水的影响最显著。

### 参考文献(References):

- [1] 詹沪成, 陈建生, 张时音, 等. 洞庭湖湖区降水—地表水—地下水同位素特征. 水科学进展, 2014, 25(3): 327-335. [ZHAN L C, CHEN J S, ZHANG S Y, et al. Characteristics of stable isotopes in precipitation, surface water and groundwater in the Dongting Lake region. *Advances in Water Science*, 2014, 25(3): 327-335.]
- [2] 于静洁, 宋献方, 刘相超, 等. 基于 $\delta\text{D}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 及水化学的永定河流域地下水循环特征解析. 自然资源学报, 2007, 22(3): 415-423. [YU J J, SONG X F, LIU X C, et al. A study of groundwater cycle in Yongding River Basin by using  $\delta\text{D}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  and hydrochemical data. *Journal of Natural Resources*, 2007, 22(3): 415-423.]
- [3] 姚天次, 章新平, 李广, 等. 湘江流域岳麓山周边地区不同水体中氢氧稳定同位素特征及相互关系. 自然资源学报, 2016, 31(7): 1198-1210. [YAO T C, ZHANG X P, LI G, et al. Characteristics of the stable isotopes in different water bodies and their relationships in surrounding areas of Yuelu mountain in the Xiangjiang River Basin. *Journal of Natural Resources*, 2016, 31(7): 1198-1210.]
- [4] ARUMUGAM K, ELANGO VAN K. Hydrochemical characteristics and groundwater quality assessment in Tirupur region, Coimbatore District, Tamil Nadu, India. *Environmental Geology*, 2009, 58(7): 1509-1520.
- [5] PERRY E, PAYTAN A, PEDERSEN B, et al. Groundwater geochemistry of the Yucatan Peninsula, Mexico: Constraints on stratigraphy and hydrogeology. *Journal of Hydrology*, 2009, 367(1): 27-40.
- [6] WANG S. Hydrochemical and isotopic characteristics of groundwater in the Yanqi Basin of Xinjiang province, Northwest China. *Environmental Earth Sciences*, 2014, 71(1): 427-440.
- [7] LI A J, SCHMITZ O J, STEPHAN S, et al. Photocatalytic transformation of acesulfame: Transformation products identi-

- fication and embryotoxicity study. *Water Research*, 2016, 89: 68-75.
- [8] HUANG T, PANG Z. Changes in groundwater induced by water diversion in the lower Tarim River, Xinjiang, NW China: Evidence from environmental isotopes and water chemistry. *Journal of Hydrology*, 2010, 387: 188-201.
- [9] GUO X Y, FENG Q, LIU W, et al. Stable isotopic and geochemical identification of groundwater evolution and recharge sources in the arid Shule River Basin of northwestern China. *Hydrological Processes*, 2015, 29(22): 4703-4718.
- [10] ANNE R, KIRSTI K N. Chemical and isotopic tracers indicating groundwater/surface-water interaction within a boreal lake catchment in Finland. *Hydrogeology Journal*, 2015, 23(4): 687-705.
- [11] 张应华, 仵彦卿, 丁建强, 等. 运用氧稳定同位素研究黑河中游盆地地下水与河水转化. *冰川冻土*, 2005, 27(1): 106-110. [ZHANG Y H, WU Y Q, DING J Q, et al. Exchange of groundwater and river water in a basin of the middle Heihe River by using  $\delta^{18}\text{O}$ . *Journal of Glaciology and Geocryology*, 2005, 27(1): 106-110.]
- [12] SCANLON B R, KEESE K E, FLINT A L, et al. Global synthesis of groundwater recharge in semiarid and arid regions. *Hydrological Processes*, 2010, 20(15): 3335-3370.
- [13] SCANLON B R, REEDY R C, STONESTROM D A, et al. Impact of land use and land cover change on groundwater recharge and quality in the Southwestern US. *Global Change Biology*, 2010, 11(10): 1577-1593.
- [14] 汪敬忠, 吴敬禄, 曾海鳌, 等. 内蒙古河套平原水体同位素及水化学特征. *地球科学与环境学报*, 2013, 35(4): 104-112. [WANG J Z, WU J L, ZENG H A, et al. Characteristics of water isotope and hydrochemistry in Hetao Plain of Inner Mongolia. *Journal of Earth Sciences and Environment*, 2013, 35(4): 104-112.]
- [15] ADHIKARY P P, CHANDRASEKHARAN H, DASH C J, et al. Integrated isotopic and hydrochemical approach to identify and evaluate the source and extend of groundwater pollution in West Delhi, India. *Indian Journal of Soil Conservation*, 2014, 42(1): 17-28.
- [16] 谷洪彪, 迟宝明, 王贺, 等. 柳江盆地地表水与地下水转化关系的氢氧稳定同位素和水化学证据. *地球科学进展*, 2017, 32(8): 789-799. [GU H B, CHI B M, WANG H, et al. Relationship between surface water and groundwater in the Liujiang Basin: Hydrochemical constrains. *Advances in Earth Science*, 2017, 32(8): 789-799.]
- [17] 张兵, 宋献方, 张应华, 等. 三江平原地表水与地下水氢氧同位素和水化学特征. *水文*, 2014, 34(2): 38-43. [ZHANG B, SONG X F, ZHANG Y H, et al. Hydrogen and oxygen isotopic and hydrochemical characteristics of water in Sanjiang Plain. *Journal of China Hydrology*, 2014, 34(2): 38-43.]
- [18] 田媛, 许月卿, 郭洪峰, 等. 基于多分类 Logistic 回归模型的张家口市农用地格局模拟. *资源科学*, 2012, 34(8): 1493-1499. [TIAN Y, XU Y Q, GUO H F, et al. Simulation of farmland use pattern in Zhangjiakou based on multinomial logistic regression model. *Resources Science*, 2012, 34(8): 1493-1499.]
- [19] 张家口水文局. 河北省张家口市水资源评价报告. 张家口: 张家口水文局, 2005. [Zhangjiakou Hydrographic Bureau. *Water Resources Evaluation Report of Zhangjiakou City, Hebei Province*. Zhangjiakou: Zhangjiakou Hydrographic Bureau, 2005.]
- [20] 艾慧, 郭得恩. 地下水超采威胁华北平原. *生态经济*, 2018, 34(8): 10-13. [AI H, GUO D E. Groundwater over-exploitation threatens the North China Plain. *Ecological Economy*, 2018, 34(8): 10-13.]
- [21] 孙杰肖. 张家口市水中长期供需预测及平衡分析. 保定: 河北农业大学, 2013: 12-13. [SUN J X. *Medium and long-term supply and demand forecasts and balance analysis in water resources of Zhangjiakou city*. Baoding: Agricultural University of Hebei, 2013: 12-13.]
- [22] 孙丕苓, 许月卿, 王数. 环京津贫困带土地利用变化的地形梯度效应分析. *农业工程学报*, 2014, 30(14): 277-288. [SUN P L, XU Y Q, WANG S. Terrain gradient effect analysis of land use change in poverty area around Beijing and Tianjin. *Transactions of the CSAE*, 2014, 30(14): 277-288.]
- [23] 戚帮申. 张家口地区地壳稳定性研究. 北京: 中国地质科学院, 2017. [QI B S. *Assessment and zonation of regional crustal stability in Zhangjiakou region*. Beijing: Chinese of Geological Science, 2017.]
- [24] 郑晓红. 地表水中总磷和总氮对藻类生长的影响以及藻类生长对 pH 值和溶解氧含量的影响. *仪器仪表与分析监测*, 2012, (3): 43-45. [ZHENG X H. The effect of total phosphorus and total nitrogen on the growth of algae in the surface water and the effect of algae growth on pH and dissolved oxygen. *Instrumentation and Analysis Monitoring*, 2012, (3): 43-45.]
- [25] GIBBS R J. Mechanisms controlling world water chemistry. *Science*, 1970, 170(3962): 1088-1090.
- [26] 王亚平, 王岚, 许春雪, 等. 长江水系水文地球化学特征及主要离子的化学成因. *地质通报*, 2010, 29(2-3): 446-456. [WANG Y P, WANG L, XU C X, et al. Hydro-geochemistry and genesis of major ions in the Yangtze River, China. *Geological Bulletin of China*, 2010, 29(2-3): 446-456.]
- [27] CRAIG. Isotopic variation in meteoric waters. *Science*, 1961, 133: 1702-1703.
- [28] 连英立, 张光辉, 聂振龙, 等. 张掖盆地地下水及其补给水源的同位素特征. *勘察科学技术*, 2011, 2(5): 11-16. [LIAN Y L, ZHANG G H, NIE Z L, et al. Isotope characteristics of groundwater and its recharge water in Zhangye Basin. *Site Investigation Science and Technology*, 2011, 2(5): 11-16.]

- [29] 钱云平, 林学钰, 秦大军, 等. 应用同位素研究黑河下游额济纳盆地地下水. 干旱区地理, 2005, 28(5): 574-580. [QIAN Y P, LIN X Y, QIN D J, et al. Study on groundwater of the Ejin Basin at the lower reaches of the Heihe River using isotopes. *Arid Land Geography*, 2005, 28(5): 574-580.]
- [30] 蒋保刚, 闫正, 宋献方, 等. 汉江上游金水河流域河水的化学特征. 环境化学, 2013, 32(6): 980-986. [JIANG B G, YAN Z, SONG X F, et al. Water chemistry of the Jinshui River Basin in the upper Han River. *Environmental Chemistry*, 2013, 32(6): 980-986.]
- [31] 殷秀兰, 李文鹏, 王俊桃, 等. 新疆柴窝堡盆地地下水化学及稳定同位素研究. 地质学报, 2010, 84(3): 439-448. [YIN X L, LI W P, WANG J T, et al. Hydro-chemical and isotopic research in Chaiwopu Basin, Ürümqi River catchment. *Acta Geologica Sinica*, 2010, 84(3): 439-448.]
- [32] 张清华. 漓江流域外源水对岩溶无机碳通量的影响. 桂林: 桂林理工大学, 2018. [ZHANG Q H. The effect of allogenic water on karst inorganic carbon flux in Lijiang River Basin. Guilin: Guilin University of Technology, 2018.]
- [33] 宋献方, 李发东, 于静洁, 等. 基于氢氧同位素与水化学的潮白河流域地下水水循环特征. 地理研究, 2007, 26(1): 11-21. [SONG X F, LI F D, YU J J, et al. Characteristics of groundwater cycle using deuterium, oxygen-18 and hydrochemistry in Chaobai River Basin. *Geographical Research*, 2007, 26(1): 11-21.]
- [34] HSIN F Y, HUNG-I L, CHENG-HAW L, et al. Identifying seasonal groundwater recharge using environmental stable isotopes. *Water*, 2014, 6(10): 2849-2861.

## Hydrochemistry characteristics and the recharge source of groundwater in typical watersheds of Beijing-Tianjin-Hebei region, China

ZHANG Qing-hua<sup>1</sup>, ZHAO Yu-feng<sup>1,2</sup>, TANG Jia-liang<sup>3</sup>, LU Wen<sup>3</sup>, LUO Zhuan-xi<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Urban Environment and Health, Institute of Urban Environment, CAS, Xiamen 361021, Fujian, China; 2. School of Geographical Science, Shanxi Normal University, Linfen 041000, Shanxi, China;

3. Institute of Mountain Hazards and Environment, CAS, Chengdu 610041, China)

**Abstract:** To reveal the characteristics of groundwater circulation in typical watersheds of the northwestern Beijing- Tianjin- Hebei region, this paper used environmental isotopes and hydrochemical techniques to analyze the characteristics of hydrogen and oxygen isotopes, hydrochemical characteristics and spatio-temporal changes, as well as the relationship between surface water and groundwater transformation in different watersheds of the Zhangjiakou region. Results showed that the surface water in the region was mainly  $\text{HCO}_3\text{-Mg}\cdot\text{Na}$  and  $\text{HCO}_3\cdot\text{Cl-Na}$  type, while in different seasons the water types of the groundwater were not the same. Specifically, the groundwater types were more diverse with  $\text{HCO}_3\text{-Mg}\cdot\text{Na}$ ,  $\text{HCO}_3\cdot\text{Cl-Na}$ ,  $\text{HCO}_3\cdot\text{Cl-Na}\cdot\text{Mg}$  types. An ion source analysis indicates that the surface water and groundwater were mainly affected by rock weathering. Parts of the groundwater in Zhangjiakou were affected by evaporation concentration. The hydrogen and oxygen isotopic compositions of surface water and groundwater were similar, indicating that the water was mainly from the atmospheric precipitation. Based on stable isotopic characteristics, 37.74% of the groundwater in the study region was derived from precipitation, while the remaining 62.26% was from river water, suggesting that the basin groundwater is mainly recharged from the river water.

**Keywords:** Zhangjiakou; hydrogen and oxygen isotopes; ion source; water cycle; groundwater