玛纳斯河流域河水–地下水转化驱动下的水文地球化学空间演化

马文静[a,b,c]，王文科[a,b,c*]，侯昕悦[a,b,c]，季德帅[a,b,c]，马稚桐[a,b,c]

长安大学 a. 水利与环境学院；b. 旱区地下水文与生态效应教育部重点实验室；c. 水利部旱区生态水文与水安全重点实验室，西安 710054

第一作者，E-mail：mwj991120@163.com

* 通信作者，E-mail：wenkew@chd.edu.cn

2024-06-26 收稿；2024-09-25 修回；2024-09-30 接受

基金项目：国家自然科学基金青年项目(42202275)

中图分类号：P641.3　　文章编号：2096-8523(2025)02-0378-11　　doi: 10.19509/j.cnki.dzkq.tb20240360

摘　要：河水–地下水的相互转换影响着水化学的成分组成及演化规律，进而影响着水生态环境，因此了解其水化学成分的来源及演化机制具有重要意义。以中国典型干旱区玛纳斯河流域为研究区，运用水化学图解、离子比例系数分析和反向水文地球化学演化等方法，对该流域不同地貌的河水–地下水水化学特征、主要离子组分来源和演化规律开展了研究。结果表明，随地貌和河水–地下水转化关系的变化，河水和地下水水化学类型主要从 $HCO_3 \cdot SO_4$-Ca 型逐渐演化为 Cl-Na 型，水化学变化的自然驱动因素由水岩作用变为蒸发浓缩；在脱节段，水体水化学类型主要为 $HCO_3 \cdot SO_4$-Ca 型，主要受到溶滤作用；在河水–地下水交换段上游，主要为 $SO_4 \cdot$Cl-Na 型，主要发生溶滤和混合作用；交互段下游水化学类型主要为 Cl-Na 型，主要受蒸发作用影响；反向演化结果进一步定量分析了研究区水岩作用的影响，沿地下水流方向，发生了钠长石和钙长石的沉淀，白云石、石膏、Ca-蒙脱石和岩盐的溶解，以及 Na-Mg、Ca-Mg 的正向阳离子交换。研究结果可为干旱半干旱地区的水环境保护和可持续管理提供科学依据。

关键词：水化学特征；河水–地下水转化；水文地球化学演化；玛纳斯河流域

河水与地下水是水资源中不可分割的重要部分，二者可进行密切的水质与水量交换，从而形成一个相互关联的河水–地下水系统[1]。在水流动过程中，水中的溶质发生了复杂的变化，特别是水化学成分[2-3]。由于水化学特征不仅可以反映水的化学类型、水化学的形成机制及演化规律[4-5]，而且是对水体质量进行评价和分类的关键[6]，所以需要对河水–地下水系统的水化学状况进行评估。水化学变化记录了水流过程中水与周围环境相互作用的结果[7-8]，因此，研究河水–地下水系统中的水化学变化有助于系统地了解区域水环境的水化学来源及演化规律，从而对水环境的有效管理和生态系统的可持续发展具有重要意义。

在我国干旱区，针对河水–地下水转化关系及其驱动下的水化学演化进行了大量研究，YU 等[9]通过分析乌拉盖江和西六沟流域的水化学和氢氧同位素，发现地下水和地表水之间存在可比的水化学成分和共享的调节机制，进一步证明了明显的水力联系。WANG 等[10]结合野外调查，水化学和同位素等方法，揭示了新疆准格尔盆地水化学过程和生态效应通常受到河水和地下水之间关系变化的控制。WANG 等[11]利用水文地球化学和同位素追踪技术，揭示了自然和人为水文地球化学过程对新疆地区内陆盆地地表水和地下水动态的影响，发现不同的水流系统中地下水化学的迁移和转化是不同的。

著录信息：马文静，王文科，侯昕悦，等. 玛纳斯河流域河水–地下水转化驱动下的水文地球化学空间演化 [J]. 地质科技通报，2025，44(2)：378-388.
MA Wenjing, WANG Wenke, HOU Xinyue, et al. Spatial evolution of hydrogeochemistry driven by river water-groundwater transformations in the Manas River Basin[J]. Bulletin of Geological Science and Technology, 2025, 44(2): 378-388.

© Editorial Office of Bulletin of Geological Science and Technology. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license.　https://dzkjqb.cug.edu.cn

玛纳斯河流域是中国西北部新疆经济开发区核心区域，属于干旱半干旱地区，降水稀少，生态环境脆弱，流域内河水和地下水间转化频繁。目前对于玛纳斯河流域的水化学环境进行了较多的研究，但主要集中于地下水水质评价、水化学成因分析、水文地球化学过程等方面[12-16]，缺乏对流域内水体之间联系的研究。因此，本研究选取玛纳斯湖流域河水和地下水为研究对象，综合运用水化学图解、离子比关系分析和反向水文地球化学演化等方法探讨该流域的水化学特征，对河水–地下水水化学变化、影响因素以及地下水水化学演化过程进行系统分析，旨在为玛纳斯河流域水环境保护与水资源的合理开发提供科学依据。

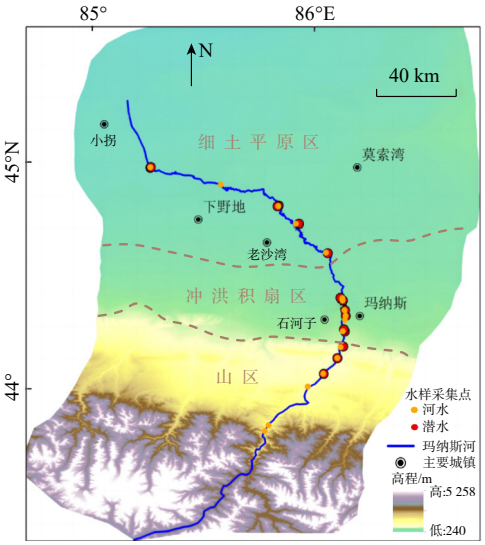


图 1　研究区范围及采样点位置

Fig. 1　Extent of the study area and location of sampling points

1　研究区域概况

1.1　地理位置及气象条件

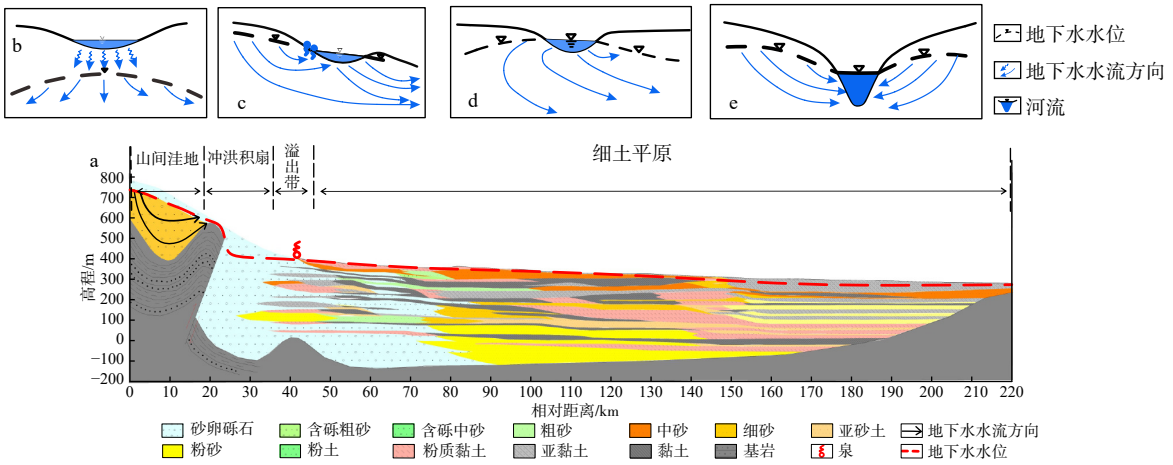
研究区位于准噶尔盆地南缘(图 1)，该区域源自天山北麓，流域面积约 33 500 km^2。玛纳斯湖为天然咸水湖。

玛纳斯河流域位于欧亚大陆中心地带，表现出典型的大陆性气候特征，年均气温为 6.5℃，降水量表现出明显的时空差异，年均降水量从南天山的 700 mm 以上减少到北部沙漠的 100 mm 以下，春夏季和秋冬季的降水量分别占全年的 67% 和 33%。流域内日照充足，蒸发强烈，年均蒸发量为 1 500 ~ 2 100 mm，远大于降水量。

1.2　水文地质条件

玛纳斯河流域从南到北横跨多个地貌单元(图 2)：山间洼地、冲洪积扇、溢出带、细土平原和湖泊，地势呈现南高北低的特征。南部为天山高山区，包括中高山区和低山丘陵区，海拔在 600 ~ 4 800 m 之间，其中海拔 3 500 m 以上的区域常年被冰川积雪覆盖。北部为平原区，海拔在 280 ~ 600 m 之间，地势逐渐平坦开阔。玛纳斯湖位于该内陆盆地的最低点，平均海拔为 280 m。

在山间洼地地区，沉积了第四纪砂砾石、卵砾石等粗粒相岩石，地表水以地下瀑布的形式渗透补给，地下水埋深通常大于 100 m，水力坡度较大，在山前隆起地带以泉水的形式排泄出地表。山前洪积扇地区沉积了巨厚层第四系松散沉积物，地下水埋藏较深，但从南向北埋深逐渐变浅；含水层介质颗粒由南



a. 玛纳斯河流域典型剖面[17]; b. 河水与地下水脱节示意图; c. 地下水溢出形成泉示意图; d. 河水补给地下水示意图; e. 地下水补给河水示意图

图 2　研究区典型剖面及不同地貌单元河水与地下水转换关系图

Fig. 2　Typical profiles of the study area and the relationship between river water and groundwater conversion in different geomorphologic units

向北逐渐由粗大的砂卵石、漂砾转变为颗粒较细小的砂砾石。随着岩性结构的变化，含水层逐渐由单一结构的地下水含水层转变为多层结构的含水层，地下水流动受阻并溢出地表，形成泉水排泄。在细土平原区，地下水主要接受大气降水，河水入渗和上游侧向地下水径流补给，通过蒸发排泄。

1.3 河水−地下水转换关系

结合前人的研究成果[17-20]可知，从山间洼地至玛纳斯湖，各地貌单元的转化关系分别为(图 2)：山间洼地和冲洪积扇地区河水与地下水发生脱节；溢出带地区地下水大量溢出以补给河水；细土平原上游地区主要发生了河水对地下水的补给，下游地区地下水主要发生了垂向上的交替；玛纳斯湖是流域的最低排泄点，是局部和区域地下水流系统的势汇处，地下水在玛纳斯湖通过蒸发逐渐消失。

2 材料与方法

2.1 样品采集与测试

2018 年 5−9 月，在研究区南部高山区采集冰雪融水样品，然后沿水流方向向北，分别经过山间洼地、冲洪积扇、溢出带和细土平原等地区，最后到达玛纳斯湖，获取河水水样以及河水附近的地下水(潜水)样。根据水样采集规范，采集河水水样共 18 组，地下水(潜水)水样共 17 组，具体采样点见图 1。

使用 500 mL 的聚乙烯塑料瓶对水样样品进行采集，并在采集前对采样瓶进行至少 3 次清洗以消除误差，取样过程中排空采样瓶内的气泡并及时用封口膜进行密封。采集河水水样时，将取样瓶放至水面 10 cm 以下，并及时在水下进行密封；采集地下水水样时，提前对采样井进行抽水并持续抽水至少 30 min 以上。使用美国哈希生产的水质分析仪对水体的总溶解性固体(TDS)质量浓度进行现场检测，用 WTW 水质分析仪进行 pH 值等指标的测定。Na^+，K^+，Ca^{2+}和 Mg^{2+}等离子质量浓度使用 ICAP6300Duo 型电感耦合等离子体光谱仪测定，Cl^-，SO_4^{2-} 离子质量浓度使用 Dionex-2500 型离子色谱仪测定，HCO_3^- 离子质量浓度使用酸碱滴定法进行测定。所有离子分析误差均在 5% 以内，测试精度为±0.001 mg/L。

2.2 数据分析

采用 IBM SPSS Statistics 26 对水化学数据进行分析，利用 ArcGIS 10.8.1 软件绘制研究区水文地质概况和采样点分布图，采于 Orign24 软件进行 Piper 三线图、Gibbs 图和离子比值相关图的绘制，以讨论河水和地下水水化学类型和控制因素，使用 PHREEQC 软件计算矿物的饱和指数值并进行反向水文地球化学模拟，以分析地下水水化学的演化规律及形成过程。

3 结果与讨论

3.1 河水和地下水水化学特征及类型

研究区的河水水化学指标如图 3 所示，沿水流运动方向，河水的 TDS 和离子质量浓度整体呈现增加的趋势，冰雪融水和细土平原以南各地貌的河水 ρ(TDS)平均值均小于 300 mg/L，细土平原河水和玛纳斯湖湖水的 ρ(TDS)均值在 705.77 ~ 341 074.00 mg/L 之间；冰雪融水和不同地貌单元河水的 pH 值平均值在 6.94 ~ 7.18 之间，总体为中性水环境；玛纳斯湖湖水的 pH 值平均值为 5.85，总体为酸性水环境。沿地下水流方向，地下水的 TDS 和离子质量浓度先减小再增加，但研究区地下水的 TDS 和离子质量浓度整体呈增加趋势。除玛纳斯湖以外的地下水 pH 值平均值在 7.04 ~ 9.04 之间，总体为碱性水环境，而玛纳斯湖地下水的 pH 值小于 7。

不同地貌河水−地下水的 TDS 和离子质量浓度变化趋势基本一致，且在细土平原和玛纳斯湖地区，其河水和地下水的 TDS 及离子质量浓度较高；对比相同地貌单元的河水和地下水的指标分析发现，地下水各指标的平均值均大于河水。

通过 Piper 三线图[21]可以了解水化学主要离子组成及水化学类型。由图 4 可知，除细土平原河水和玛纳斯湖水外，研究区河水水化学类型分布较为集中，从冰雪融水至细土平原河水阳离子逐渐由 Ca^{2+}向 Na^++K^+变化，阴离子逐渐由 HCO_3^-、SO_4^{2-} 向 Cl^-变化，水化学类型逐渐由 HCO_3·SO_4-Ca 型向 Cl-Na 型演化。

其中，冰雪融水、山间洼地河水、冲洪积扇河水和溢出带河水的水化学类型均为 HCO_3·SO_4-Ca 型，细土平原河水的水化学类型为 SO_4·Cl-Na 型，玛纳斯湖湖水水化学类型为 Cl-Na 型。地下水的水化学类型演化趋势与河水一致，水化学类型逐渐由 SO_4·HCO_3-Ca 型向 Cl-Na 型演化。除山间洼地外，其他相同地貌的河水和地下水的水化学类型一致，其中山间洼地河水与地下水的水化学类型分别为 HCO_3·SO_4-Ca 型和 SO_4·HCO_3-Ca 型。

3.2 水化学成因分析

3.2.1 控制因素

Gibbs 图[22](图 5)反映了控制研究区流域水化

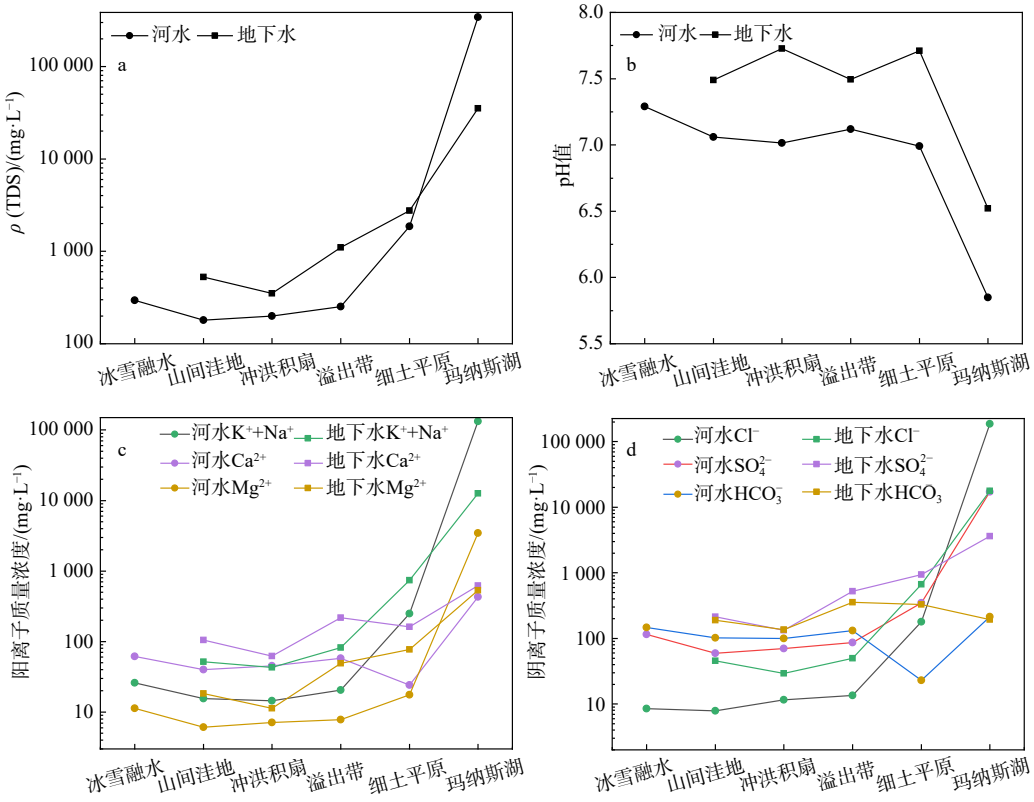


图 3　研究区河水和地下水的水化学成分空间变化

Fig. 3　Spatial variations in water chemistry of river water and groundwater in the study area

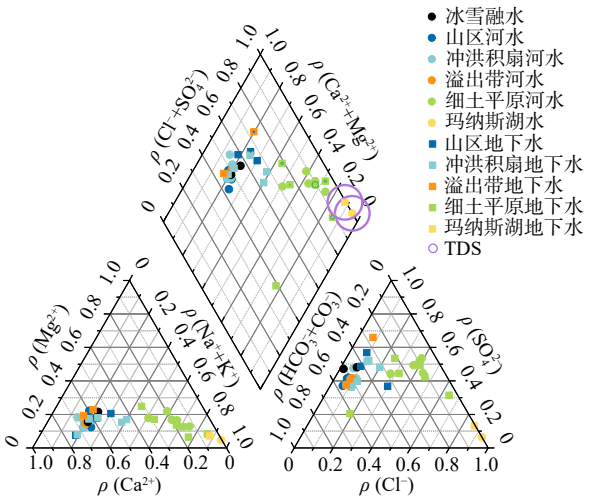


图 4　研究区 Piper 图

Fig. 4　Piper diagram of the study area

学的自然影响因素，包括大气降水、岩石风化、蒸发结晶 3 种。由图 5 可知，河水样点主要分布在水岩作用控制区域，表明水岩作用是控制研究区内河水水化学组分的主要自然因素，细土平原河水、玛纳斯湖湖水样点则分布在蒸发结晶控制区域，表明其水化学组分主要受到蒸发结晶作用；与河水分布情况类似，地下水样点主要分布在水岩作用控制区域，细土平原地下水样点向蒸发结晶控制区域移动，玛纳斯湖地下水样点分布在蒸发结晶区域，且没有样点落在降水主导区域，说明水岩作用依然是控制研究区内地下水水化学的主要自然因素，主要是由于细土平原以南的地区的地下水埋深较大，因此水岩作用较强不受蒸发影响；而细土平原地区地下水位埋深多为 1 ~ 3 m，埋深较浅，因此该区控制水化学的自然影响因素为蒸发作用。其中细土平原有一个地下水样点分布在区域外，可能受到人为干扰影响。整体来看，沿着水流方向，控制研究区水化学的自然影响因素从水岩作用优势过渡到蒸发作用优势。

3.2.2　溶滤作用

对于水化学组分受水岩作用影响的水体来说，可通过离子比值来判断其水中发生的溶滤作用(以毫克当量浓度 γ 来计算比值)，反映水化学的形成过程及演化特征[23-24]。

图 6a 显示，研究区样点的比值均小于 1，说明 HCO_3^- 主要来源于碳酸盐矿物的溶解(如白云石)[25]，Ca^{2+}和 Mg^{2+}的浓度高于 HCO_3^-，则说明其除了碳酸盐矿物的溶解外还有其他来源。$\gamma(Mg^{2+})/\gamma(Ca^{2+})$常用来揭示 Mg^{2+}和 Ca^{2+}的来源[26]，由图 6b 发现，大部分样点的比值小于 0.5，表明研究区内主要发生了硅酸盐或石膏的溶解来提供 Mg^{2+}和 Ca^{2+}，进一步解释了 Ca^{2+}和 Mg^{2+}除了碳酸盐矿物的溶解外还有其他来

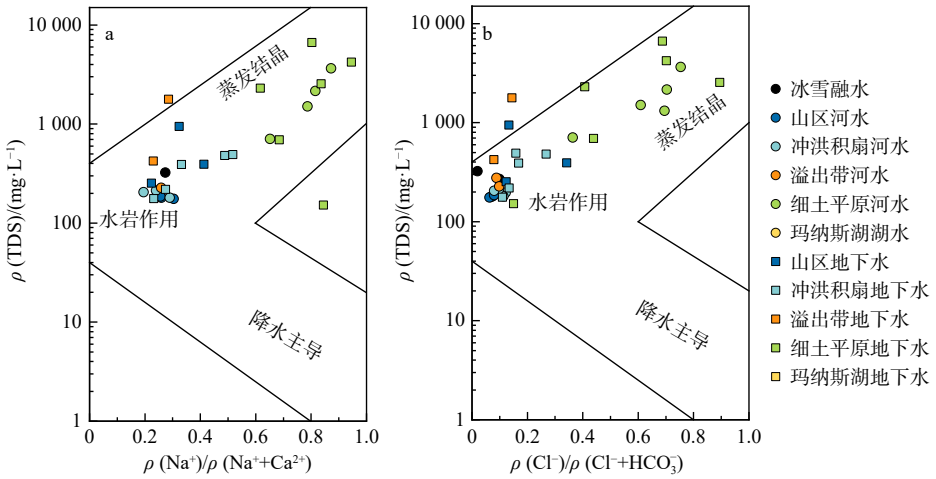
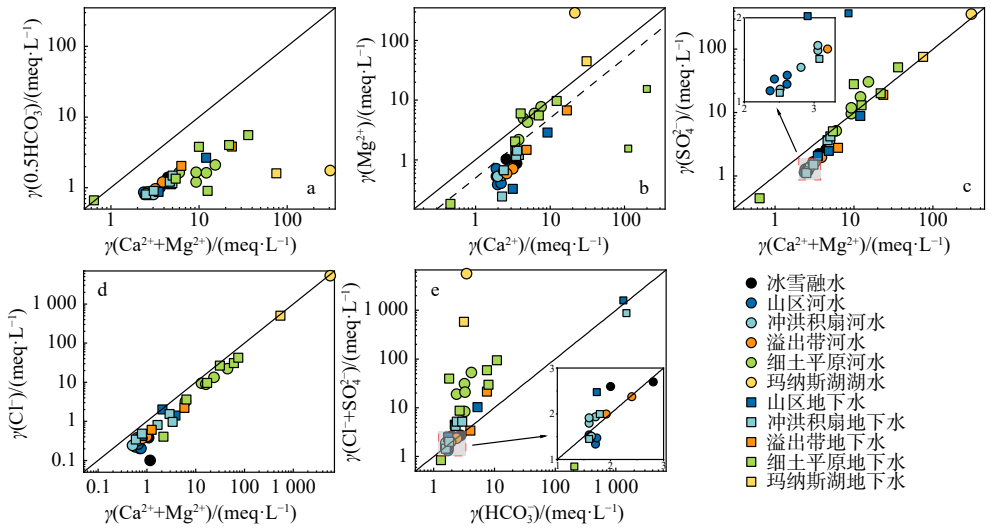


图 5　研究区 Gibbs 图

Fig. 5　Gibbs diagram of the study area



实线表示纵坐标与横坐标比值为 1; 虚线表示纵坐标与横坐标比值为 0.5; meq/L=mmol/L×离子价

图 6　研究区离子比值关系图

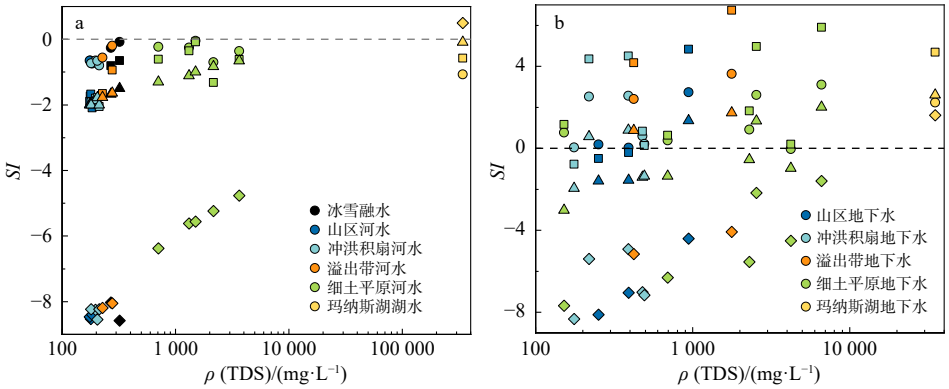
Fig. 6　Crossplot of ion ratio in the study area

源; 细土平原水体的比值在 1 附近, 说明 Ca^{2+}和 Mg^{2+}主要来源于白云石的溶解。图 6c 显示, 研究区大部分样点的 SO_4^{2-}与 $Ca^{2+}+Mg^{2+}$呈现明显的相关性, 表明石膏溶解是大部分水中 SO_4^{2-}的来源[27], 由于样点的比值小于 1, 故 Ca^{2+}和 Mg^{2+}可能还源于其他碳酸盐矿物(如方解石、白云石等)的溶解; 其中细土平原和玛纳斯湖样点的比值大于 1, 表明 SO_4^{2-}有其他的来源途径, 根据其土地利用现状可知, 可能由于人类活动造成的[28-29]。利用 $\gamma(Cl^-)/\gamma(Na^++K^+)$的关系可以揭示其离子的主要来源, 在干旱地区, Cl^-主要来源于蒸发岩沉积中的岩盐溶解, $\gamma(Cl^-)/\gamma(Na^++K^+)$为 1。但由图 6d 可以看出, 研究区所有采样点的 $\gamma(Cl^-)/\gamma(Na^++K^+)$比值均小于 1, 即有多余的 Na^++K^+的生成, 表明除了受岩盐溶解作用外还可能受到阳离子交换等其他作用[30]。通过 $\gamma(Cl^-+SO_4^{2-})/\gamma(HCO_3^-)$可以对碳酸盐矿物的溶解程度进行判断[30], 由图 6e 发现, 研究区大部分样点的比值均大于 1, 即蒸发岩溶解占主要作用; 但山间洼地河水的比值均小于 1, 即该地貌的河水以碳酸盐矿物溶解作用为主。

可以发现玛纳斯湖湖水和地下水的各项指标浓度都很高, 远远大于其他地貌, 可能是由于其地质和气候条件造成的[31]: 玛纳斯湖作为流域的最低排泄面, 补给区的河水和地下水从周围的土壤或岩石携带了大量盐分入湖; 由 3.2.1 节的 Gibbs 分析可知, 玛纳斯湖主要受到蒸发作用的影响, 且蒸发量大于降雨量, 因此为湖中盐类的堆积提供了可能。

矿物质在水体中的沉淀溶解状态对于水化学环境具有重要影响, 饱和指数(*SI*)通常用来表示矿物质

在水中的沉淀溶解状态[32]，当 *SI*>0 时表示矿物质处于沉淀状态，*SI*<0 时表示矿物质处于溶解状态，*SI*=0 时表示矿物质处于平衡状态[33]。整体来看(图 7)，所有河水样品的 4 种矿物(方解石、白云石、石膏、岩盐)的 *SI* 均小于 0，处于不饱和状态，预示着矿物溶解仍为主要趋势；相比之下，地下水的方解石、白云石和石膏的 *SI* 均大于 0，均处于过饱和状态，表示存在碳酸盐和硫酸盐矿物的沉淀，岩盐处于溶解状态(岩盐 *SI*<0)，且玛纳斯湖湖水和潜水的岩盐均处于过饱和状态。虽然地下水中 Cl^-和 Na^+离子浓度较高，但由于岩盐仅在极高的 TDS 下沉淀[34]，因此只在玛纳斯湖中处于沉淀状态。



a. 河水；b. 地下水；圆圈代表方解石；正方形代表白云石；三角形代表石膏；菱形代表岩盐

图 7　研究区矿物饱和指数 (*SI*) 与水中 TDS 质量浓度的关系

Fig. 7　Relationship between mineral saturation index (*SI*) and TDS concentration in water in the study area

通过分析矿物溶解顺序发现，所有河水水样的矿物溶解顺序均为：先发生了方解石的溶解，其次为白云石，石膏和岩盐；不同地貌单元下的地下水溶解顺序一致，依次发生了白云石、方解石、石膏和岩盐的溶解。总体而言，矿物 *SI* 分析结果与离子比分析结果一致，进一步支持了矿物溶解(硅酸盐和蒸发岩)和沉淀(碳酸盐)是驱动研究区水化学变化的重要过程的解释。

3.2.3　阳离子交换作用

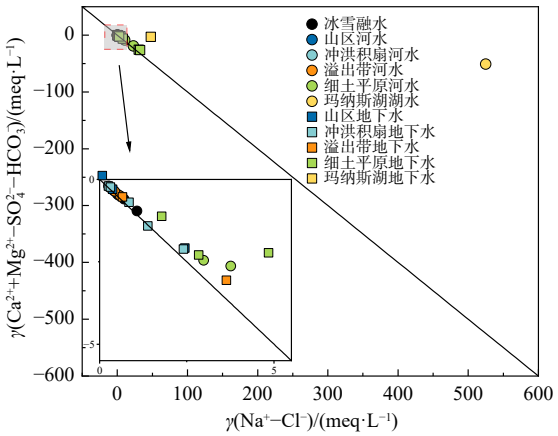
阳离子交换作用是指在一定条件下，颗粒吸附某些阳离子，从而将原来吸附的阳离子释放出来，以改变天然水中的化学成分[35]。阳离子交换作用通常采用 $\gamma[(Na^++K^+)-Cl^-)]$ 与 $\gamma[(Ca^{2+}+Mg^{2+})-(SO_4^{2-}+HCO_3^-)]$ 的浓度比值来表征，若 2 者的比值接近于 −1，则表明存在阳离子交换作用[36]。如图 8 所示，河水样点分布在直线 $y=-0.83x+0.02$ 附近，$R^2=0.99$；地下水样点分布在直线 $y=-0.83x+0.13$ 附近，$R^2=0.99$。这表明研究区河水和地下水均发生了阳离子交换作用。使用氯碱指数(*CAI*)可以进一步判断阳离子作用的交换方向，其用以下公式进行计算：

$$CAI\text{-}1=\gamma(Cl^- - Na^+ - K^+)/N(Cl^-),$$

$$CAI\text{-}2=\gamma(Cl^- - Na^+ - K^+)/\gamma(SO_4^{2-}+HCO_3^-+CO_3^{2-}+NO_3^-),$$

当若 *CAI*-1 和 *CAI*-2 为负值时，发生正向阳离子交换作用，即水中的 Ca^{2+}和 Mg^{2+}与含水介质的 Na^+和 K^+发生交换作用，反之为正值[37]。河水和地下水的 *CAI*-1 和 *CAI*-2 均为负值，表明发生了正向阳离子交换作用，说明研究区除岩盐溶解作用外，阳离子交换也是 Na^+和 K^+的重要来源，与 3.2.2 节讨论的结果一致。

基于对上述离子来源的分析可知，研究区河水和地下水由于水化学成分的变化主要受到水岩作用的影响，通过离子比值来进一步分析水中发生的水岩作用：岩盐等矿物的溶解是 Na^+的主要来源途径，且正向阳离子交换作用对 Na^+离子的富集也有一定



实线表示纵坐标与横坐标比值为−1；meq/L=mmol/L×离子价

图 8　研究区阳离子交换比值图

Fig. 8　Plot of cation exchange ratio in the study area

的作用; Ca^{2+}和 Mg^{2+}主要来源于硅酸盐、石膏和碳酸盐(如白云石等)的溶解, 石膏等矿物质的溶解是大部分水中 SO_4^{2-} 的来源; HCO_3^- 主要来源于碳酸盐的溶解, 但其不是唯一来源, Cl^-则主要受氯化物类岩盐溶解作用的影响。

3.3　水文地球化学模拟及演化过程

PHREEQC 软件可用来定量模拟各种自然过程和人类活动影响下的水岩相互作用[38-39]。结合研究区地质构造等因素, 选择 4 条地下水路径: (1)山间洼地(采样点 g34→采样点 g47); (2)冲洪积扇(采样点 g46→采样点 Gk20); (3)溢出带(采样点 Gk21→采样点 T6); (4)细土平原(采样点 A25→采样点 Gk13), 进行反向水文地球化学模拟。模型中将研究区第四系含水层中主要矿物方解石、白云石、石膏、钠长石、钙长石、Ca-蒙脱石和岩盐等矿物作为“可能矿物项”[40-41], 由于水样取自潜水含水层, 在地下水路径中将 CO_2 作为“可能矿物项”。在 3.2.3 节中分析证实地下水中存在阳离子交换作用, 因此在地下水路径中将该作用增加为“可能矿物项”, 宏观组分选取 Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cl^-, SO_4^{2-}, HCO_3^-。

模拟结果见表 1 所示, 路径 1 ~ 3 的岩盐处于溶解状态, 但溶解量极少, 分别为 1.407×10^{-3}, 4.819×10^{-4}, 2.213×10^{-3} mmol/L; 从山间洼地至溢出带, 引起地下水中 Ca^{2+}浓度增加的矿物质主要为方解石、白云石和 Ca-蒙脱石, 3 种矿物在路径上的平均溶解量分别为 40.51, 130.48, 166.5 mmol/L; 阳离子交换作用主要发生在 Na-Mg 和 Ca-Mg, 即水中的 Mg^{2+}与介质中的 Na^+和 Ca^{2+}进行交换, 即在路径中分别导致 111.56, 7.21 mmol/L 的 Na^+和 Ca^{2+}进入地下水中, 可以推测正向阳离子交换也是 Na^+和 Ca^{2+}的主要来源; 由 3.2.2 节可知, HCO_3^- 主要来源于碳酸盐的溶解, 模拟结果显示, 白云石在 3 段路径中溶解量分别为 27.76, 7.497, 27.75 mmol/L, 白云石的溶解使得水中 HCO_3^- 浓度增加, 水化学类型逐渐由 $SO_4{\cdot}HCO_3$ 演变为 $HCO_3{\cdot}SO_4$; 石膏溶解是水中 SO_4^{2-}增加的主要途径, 3 段路径的溶解量分别为 4.225×10^{-3}, 7.161×10^{-4}, 9.040×10^{-3} mmol/L。从路径 1 ~ 3 采样点的起点到终点, 经历了钠长石和钙长石的沉淀作用, 而白云石、石膏、Ca-蒙脱石和岩盐继续发生着溶解作用, 且 CO_2 一直呈逸出状态。

相比于前 3 条路径, 路径 4 中(细土平原)离子浓度增长较为明显, 但其矿物的沉淀溶解作用整体变化不大, 结合 3.2.1 节的 Gibbs 图分析结果, 可能是由于路径 4 中地下水位埋深相对较浅, 受到蒸发结晶作用, 导致离子浓度增长较快; 石膏和岩盐的溶解量相对于前 3 条路径提高了 10 倍, SO_4^{2-} 和 Cl^-浓度的增加, 使其逐渐成为优势阴离子; 阳离子交换作用与之前路径结果类似, 也主要发生在 Na-Mg 和 Ca-Mg 之间。与前 3 个路径相同, 从路径 4 采样点的起点到终点, 亦经历了钠长石和钙长石的沉淀作用, 而白云石、石膏、Ca-蒙脱石和岩盐继续发生着溶解作用, 且 CO_2 一直呈逸出状态。

对比表 1 各类矿物溶解/沉淀量发现, 不同矿物质的溶解/沉淀量在不同的流动条件下存在较大的差异, 其中, 白云石和 Ca-蒙脱石溶解的数量级最大, 达 10^1, 岩盐溶解的数量级最小, 为 10^{-4}; 且相同的矿物在不同路径的溶解/沉淀量的数量级存在差异。由于白云石、Ca-蒙脱石、钠长石和钙长石的沉淀溶解

表 1　地下水路径反向模拟矿物质浓度结果

Table 1　Groundwater pathway inverse simulation results of mineral concentration　　C_B/(mmol·L^{-1})

矿物质	化学式	路径1	路径2	路径3	路径4
		山间洼地	冲洪积扇	溢出带	细土平原
方解石 Calcite	$CaCO_3$	—	4.051×10^{1}	—	—
白云石Dolomite	$CaMg(CO_3)_2$	2.776×10^{1}	7.497×10^{0}	2.775×10^{1}	2.773×10^{1}
石膏 Gypsum	$CaSO_4{\cdot}2H_2O$	4.225×10^{-3}	7.161×10^{-4}	9.040×10^{-3}	2.590×10^{-2}
钠长石 Albite	$NaAlSi_3O_8$	-3.718×10^{1}	-3.718×10^{1}	-3.719×10^{1}	-3.716×10^{1}
钙长石 Anorthite	$CaAl_2Si_2O_8$	-4.607×10^{1}	-4.607×10^{1}	-4.606×10^{1}	-4.603×10^{1}
Ca-蒙脱石	$(Na,Ca)_{0.33}(Al,Mg)_2[Si_4O_{10}](OH)_2{\cdot}nH_2O$	5.550×10^{1}	5.551×10^{1}	5.549×10^{1}	5.546×10^{1}
岩盐Halite	NaCl	1.407×10^{-3}	4.819×10^{-4}	2.213×10^{-3}	4.246×10^{-2}
CO_2		-5.550×10^{1}	-5.550×10^{1}	-5.549×10^{1}	-5.545×10^{1}
阳离子交换	CaX_2	9.157×10^{0}	-1.110×10^{1}	9.153×10^{0}	9.133×10^{0}
	MgX_2	-2.775×10^{1}	-7.496×10^{0}	-2.776×10^{1}	-2.772×10^{1}
	NaX	3.719×10^{1}	3.719×10^{1}	3.718×10^{1}	3.719×10^{1}

注: 正值表示溶解;负值表示沉淀;“—”表示矿物未参加反应

作用数量级最大，因此在不同路径上，上述 4 种矿物质是对水岩作用贡献最大的矿物质；岩盐溶解的数量级最小，对水岩作用贡献最小。

3.4 河水−地下水转化关系下的水化学分布特征

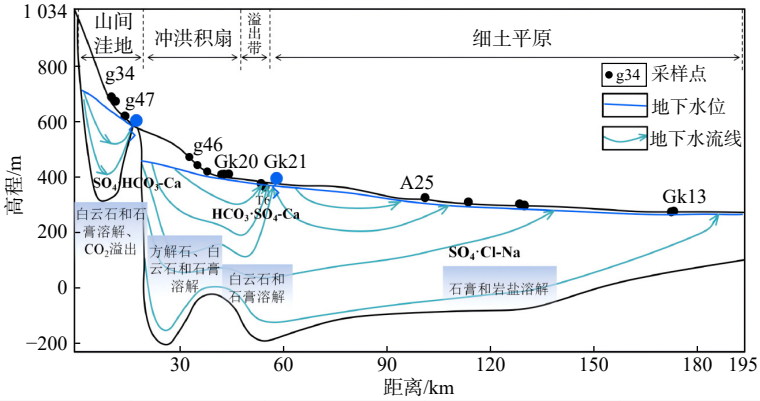
基于前人的地下水流系统研究结果，进一步分析了河水−地下水转化关系的水化学特征。如图 9 所示，沿地下水流方向，研究区河水与地下水的转换关系发生改变，水文地球化学特征存在差异：山间洼地至冲洪积扇，河水与地下水发生脱节，但在脱节段水化学类型变化不明显；一般来说地下水水化学组分浓度随水流方向应逐渐升高，但冲洪积扇地下水的化学组分浓度低于山间洼地，可能由于在下游地区河水补给地下水，河水离子浓度较低，因此稀释了地下水化学组分浓度；溢出带河水的水化学成分浓度增长较为明显，地下水却变化不明显，结合 3.3 节水文地球化学模拟结果发现，矿物质沉淀/溶解量与之前路径结果相比变化不大，因此河水离子浓度增加明显可能由于该段为排泄区，补给区携带的化学物质在此处汇集使得离子浓度升高；细土平原位于流域下游，其河水与地下水的转化关系较为复杂，地下水位埋深较浅，水流速度较慢，随着水中离子浓度的升高，河水和地下水中钙镁离子沉淀，水中逐渐以 Na^+和 Cl^-为主。最后，补给区携带的水化学离子继续在排泄区积聚，再加上强烈的蒸发，最终导致玛纳斯湖的水盐度较高。

根据水源地的长期均衡开采原则和水质特征，针对玛纳斯河流域，基于本研究取得的认识，给出了如下的水环境保护与水资源的合理开发建议：在下游细土平原地区和玛纳斯湖，地表水和地下水均存在水化学指标超标的问题，分别超出对应水质三类标准(GB3838-2002 和 GB/T14848-2017)，但上游地区水化学指标较低，水质较好，因此建议主要开发上游地区水资源；在山间洼地及冲洪积扇上部地区，由于地下水位埋深较深且河水出山口为地表水散失区，建议以河水开发为主；溢出带地区有明显的水力互连且地下水位埋深相对较浅，则建议采用河水和地下水联合开发。

4 结 论

(1)随地貌单元及河水−地下水转换关系的变化，研究区不同水体的水化学类型具有明显的差异性，水化学类型主要由上游的 SO_4·HCO_3-Ca 型逐渐演化为玛纳斯湖的 Cl-Na 型：在山间洼地至冲洪积扇，河水与地下水发生脱节，水体水化学类型主要为 HCO_3·SO_4-Ca 型；溢出带发生了地下水对河水的补给，水体水化学类型为 HCO_3·SO_4-Ca 型；细土平原地区河水与地下水转化关系较为复杂，但整体趋势为地下水补给河水，为 SO_4·Cl-Na 型；除山间洼地的河水和地下水水化学类型存在差异外，其他地貌单元河水的水化学类型与地下水一致。

(2)研究区的河水−地下水水化学特征主要受水岩作用控制，其中细土平原和玛纳斯湖地区的水化学变化主要受蒸发作用控制。Ca^{2+}、Mg^{2+}和 HCO_3^-



水动力场						
地貌单元		山间洼地	冲洪积扇	溢出带	细土平原上游	细土平原下游
河流−地下水转换关系		脱节		地下水补给河水	河水补给地下水	地下水补给河水
水化学类型	河水	HCO_3·SO_4-Ca	HCO_3·SO_4-Ca	HCO_3·SO_4-Ca	SO_4·Cl-Na	
	地下水	SO_4·HCO_3-Ca				
水文地球化学作用		溶滤作用			溶滤作用+混合作用	蒸发作用+混合作用

图 9 研究区河水−地下水循环与水化学类型演化图

Fig. 9 Evolution of river-groundwater cycle and hydrochemical types in the study area

主要来源于方解石、白云石等碳酸盐的溶解，SO_4^{2-}主要来源于石膏等蒸发岩盐的溶解，Na^++K^+和Cl^-主要来源于正向阳离子交换和岩盐溶解。

（3）反向水文模拟结果表明，研究区地下水中以白云石、钠长石、钙长石、Ca-蒙脱石沉淀溶解和正向阳离子作用为主，岩盐是对溶滤作用贡献最小的矿物质；模拟结果定量验证了定性分析的溶滤作用的结果。

所有作者声明不存在利益冲突。

The authors declare that no competing interests exist.

参考文献：

[1] 张艺武，苏小四，王骞迎，等. 伊犁河谷西部平原区地表水与地下水转化关系研究 [J]. 北京师范大学学报（自然科学版），2020，56（5）：664-674.
ZHANG Y W, SU X S, WANG Q Y, et al. Surface water-groundwater interactions in the western plain of the Ili Valley[J]. Journal of Beijing Normal University (Natural Science), 2020, 56(5): 664-674. (in Chinese with English abstract)

[2] 郑涛，秦先燕，吴剑雄. 店埠河流域地表水−地下水水化学特征及其成因分析 [J]. 环境科学，2024，45（2）：813-825.
ZHENG T, QIN X Y, WU J X. Hydrochemical characteristics and its origin of surface water and groundwater in Dianbu River Basin[J]. Environmental Science, 2024, 45(2): 813-825. (in Chinese with English abstract)

[3] 李杰彪，周志超，郭永海，等. 高放废物处置北山预选区地下水化学形成机制模拟研究 [J/OL]. 地质科技通报，1-16[2024-12-24]. https: //doi. org/10.19509/j. cnki. dzkq. tb20240194.
LI J B, ZHOU Z C, GUO Y H, et al. Simulation research on the formation mechanism of hydrochemistry in the Beishan preselected area forgeological disposal of high-level radioactive waste in China [J/OL]. Bulletin of Geological Science and Technology, 1-16[2024-12-24]. https://doi.org/10.19509/j.cnki.dzkq.tb20240194. (in Chinese withEnglish abstract)

[4] QU S, DUAN L M, SHI Z M, et al. Hydrochemical assessments and driving forces of groundwater quality and potential health risks of sulfate in a coalfield, northern Ordos Basin, China[J]. Science of the Total Environment, 2022, 835: 155519.

[5] EWUSI A, SUNKARI E D, SEIDU J, et al. Hydrogeochemical characteristics, sources and human health risk assessment of heavy metal dispersion in the mine pit water-surface water-groundwater system in the largest manganese mine in Ghana[J]. Environmental Technology & Innovation, 2022, 26: 102312.

[6] LI P Y, QIAN H, HOWARD K W F, et al. Building a new and sustainable "Silk Road economic belt"[J]. Environmental Earth Sciences, 2015, 74(10): 7267-7270.

[7] ZHOU Z W, ZHOU Z F. Investigating the hydrodynamic and biogeochemical evolutions of the hyporheic zone due to large-scale reservoir impoundment[J]. Journal of Hydrology, 2023, 620: 129475.

[8] 卢小慧，王梦瑶，龚绪龙，等. 基于氢氧同位素的平原湖荡地表水与地下水转化研究 [J]. 水利学报，2024，55（4）：416-427.
LU X H, WANG M Y, GONG X L, et al. Hydrogen and oxygen isotope based transformation studies of surface water and groundwater in plains lakes and swamps[J]. Journal of Hydraulic Engineering, 2024, 55(4): 416-427. (in Chinese with English abstract)

[9] YU X W, LIU H M, WANG Q, et al. Hydrochemical and stable isotope characteristics of surface water and groundwater in Xiliugou and Wulagai River basin, North China[J]. Ecohydrology & Hydrobiology, 2024, 24(1): 62-72.

[10] WANG W K, WANG Z, HOU R Z, et al. Modes, hydrodynamic processes and ecological impacts exerted by river–groundwater transformation in Junggar Basin, China[J]. Hydrogeology Journal, 2018, 26(5): 1547-1557.

[11] WANG J J, LIANG X, MA B, et al. Using isotopes and hydrogeochemistry to characterize groundwater flow systems within intensively pumped aquifers in an arid inland basin, Northwest China[J]. Journal of Hydrology, 2021, 595: 126048.

[12] QIAO L, JIN-LONG Z, YE-XIN G, et al. Groundwater hydro-geochemistry in plain of Manasi River Basin, Xinjiang[J]. Geoscience, 2015, 29(2): 238-44.

[13] WANG J J, LIANG X, LIU Y F, et al. Hydrogeochemical evolution along groundwater flow paths in the Manas River Basin, Northwest China[J]. Ground Water, 2019, 57(4): 575-589.

[14] ZHOU Y Z, TU Z, ZHOU J L, et al. Distribution, dynamic and influence factors of groundwater arsenic in the Manas River Basin in Xinjiang, P. R. China[J]. Applied Geochemistry, 2022, 146: 105441.

[15] 雷米，周金龙，梁杏，等. 新疆天山北麓中段孔隙水水化学特征及苏打水的成因 [J]. 地球科学，2022，47（2）：674-688.
LEI M, ZHOU J L, LIANG X, et al. Hydrochemical characteristics of pore water and genesis of soda water in the middle of the northern piedmont of Tianshan Mountain, Xinjiang[J]. Earth Science, 2022, 47(2): 674-688. (in Chinese with English abstract)

[16] WANG P, ZHANG W, ZHU Y C, et al. Evolution of groundwater hydrochemical characteristics and formation mechanism during groundwater recharge: A case study in the Hutuo River alluvial-pluvial fan, North China Plain[J]. Science of the Total Environment, 2024, 915: 170159.

[17] 侯昕悦. 变化环境下玛纳斯河流域地下水环境演化及调控机制研究 [D]. 西安：长安大学，2023.
HOU X Y. Study on groundwater environment evolution and regulation mechanism in Manas River Basin under changing environment[D]. Xi'an: Changan University, 2023. (in Chinese with English abstract)

[18] 崔亚莉，邵景力，李慈君. 玛纳斯河流域地表水、地下水转化关系研究 [J]. 水文地质工程地质，2001，28（2）：9-13.
CUI Y L, SHAO J L, LI C J. Relation of transform between surface water and ground water in Manasi River valley[J]. Hydrogeology and Engineering Geology, 2001, 28(2): 9-13. (in Chinese with English abstract)

[19] 管春兴. 玛纳斯河流域地表水-地下水转化的水化学及同位素证据 [D]. 西安：长安大学，2019.
GUAN C X. Hydrochemical and ssotope evidence of surface water and groundwater conversion in Manas River Basin[D]. Xi'an: Changan University, 2019. (in Chinese with English abstract)

[20] 王战. 玛纳斯河流域河流−地下水相互作用对河岸带植被生态的影响 [D]. 西安：长安大学，2021.
WANG Z. The effect of river-groundwater interaction on riparian

plants ecology in Manasi River Baisn[D]. Xi'an: Changan University, 2021.（in Chinese with English abstract）

[21] PIPER A M. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses[J]. Transactions, American Geophysical Union, 1944, 25(6): 914-928.

[22] GIBBS R J. Mechanisms controlling world water chemistry[J]. Science, 1970, 170: 1088-1090.

[23] 周艺颖, 欧阳正平, 徐子东, 等. 琼西南九所地热田水文地球化学特征及成因 [J]. 地质科技通报, 2025, 44(1): 216-228.
Zhou Y Y, Ouyang Z P, Xu Z D, et al. Study on hydrogeochemical characteristics and genesis of Jiusuo geothermal field in southwestern Hainan[J]. Bulletin of Geological Scienceand Technology, 2025, 44(1): 216-228.(in Chinese with English abstract)

[24] 赵翠, 覃红亮, 朱昱桦, 等. 黔中安江地下河系统水化学特征及污染分析 [J]. 地质科技通报, 2024, 43(6): 281-291.
ZHAO C, QIN H L, ZHU Y H, et al. Hydrochemical analysis and pollution assessment of the Anjiang underground river system in central Guizhou[J]. Bulletin of Geological Science and Technology, 2024, 43(6): 281-291.（in Chinese with English abstract）

[25] 徐国平. 孙疃煤矿地下水水化学成分形成特征及其成因分析 [D]. 安徽淮南: 安徽理工大学, 2020.
XU G P. A Dissertation in Geological engineering Suntuan coal mine groundwater chemicalcomposition formation characteristics and its cause analysis[D]. Huainan Anhui: Anhui University of Science & Technology, 2020.（in Chinese with English abstract）

[26] 赵焕, 王仕琴, 孔晓乐, 等. 华北低山丘陵区潴龙河流域地下水水质特征及成因分析 [J]. 水文地质工程地质, 2016, 43(2): 17-24.
ZHAO H, WANG S Q, KONG X L, et al. A study of the water quality characteristics and factors in the Zhulong River Basin in the hilly region of North China[J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2016, 43(2): 17-24.（in Chinese with English abstract）

[27] 屈伸, 史浙明, 梁向阳, 等. 大海则井田多层含水层系统水化学特征及演化规律 [J]. 环境化学, 2022, 41(8): 2614-2624.
QU S, SHI Z M, LIANG X Y, et al. Hydrochemical characteristics and evolution of groundwater in multilayer aquifer system in the Dahaize Coalfield[J]. Environmental Chemistry, 2022, 41(8): 2614-2624.（in Chinese with English abstract）

[28] 宋晨, 马斌, 梁杏, 等. 玛纳斯河流域山前平原地下水水化学特征与补给来源 [J]. 干旱区资源与环境, 2021, 35(1): 160-168.
SONG C, MA B, LIANG X, et al. Hydrochemical characteristics and recharge of groundwater in piedmont plain in the Manas River Basin[J]. Journal of Arid Land Resources and Environment, 2021, 35(1): 160-168.（in Chinese with English abstract）

[29] 康文辉, 周殷竹, 周金龙, 等. 新疆玛纳斯河流域平原区地下水无机组分分布特征、源解析及健康风险评价 [J]. 环境科学, 2025, 46(2): 843-853.
KANG W H, ZHOU Y Z, ZHOU J L, et al. Distribution, source apportionment, and health risk assessment of inorganic components in groundwater in the plain area of Manas River Basin in Xinjiano[J]. Environmental Science, 2025, 46(2): 843-853.（in Chinese with English abstract）

[30] LI Z J, YANG Q C, YANG Y S, et al. Isotopic and geochemical interpretation of groundwater under the influences of anthropogenic activities[J]. Journal of Hydrology, 2019, 576: 685-697.

[31] 冯泽超. 榆神矿区地下水水化学演化特征及水质评价研究 [D]. 西安: 长安大学, 2023.
FENG Z C. Study on the characteristics of groundwater hydrochemical evolution and water quality evaluation in Yushen mining area[D]. Xi'an: Changan University, 2023.（in Chinese with English abstract）

[32] 鲁涵, 曾妍妍, 周金龙, 等. 塔里木盆地绿洲带地下水咸化机制 [J]. 中国环境科学, 2023, 43(10): 5377-5388.
LU H, ZENG Y Y, ZHOU J L, et al. Mechanism of groundwater salinization in the oasis zone of the Tarim Basin[J]. China Environmental Science, 2023, 43(10): 5377-5388.（in Chinese with English abstract）

[33] 王苏民. 世界咸水湖的物理与化学特性 [J]. 湖泊科学, 1993, 5(3): 278-286.
WANG S M. Physics and chemistry of saline lakes[J]. Journal of Lake Sciences, 1993, 5(3): 278-286.（in Chinese with English abstract）

[34] 杨永强. 渭河流域咸阳段地下水水质评价与水文地球化学演化模拟 [D]. 西安: 长安大学, 2023.
YANG Y Q. Evaluation of groundwater quality and simulation of hydrogeochemical evolutionin the Xianyang section of the Weihe River Basin, China[D]. Xi'an: Chang'an University, 2023.（in Chinese with English abstract）

[35] HUANG T M, PANG Z H. Estimating groundwater recharge following land-use change using chloride mass balance of soil profiles: A case study at Guyuan and Xifeng in the Loess Plateau of China[J]. Hydrogeology Journal, 2011, 19(1): 177-186.

[36] 高宗军, 万志澎, 贺可强, 等. 大汶河流域中上游地区岩溶地下水水化学特征及其控制因素分析 [J]. 地质科技通报, 2022, 41(5): 264-272.
GAO Z J, WAN Z P, HE K Q, et al. Hydrochemical characteristics and controlling factors of karst groundwater in middle and upper reaches of Dawen River Basin[J]. Bulletin of Geological Science and Technology, 2022, 41(5): 264-272.（in Chinese with English abstract）

[37] FISHER R S, MULLICAN I. Hydrochemical evolution of sodium-sulfate and sodium-chloride groundwater beneath the northern Chihuahuan Desert, trans-Pecos, Texas, USA[J]. Hydrogeology Journal, 1997, 5(2): 4-16.

[38] ISLAM M N, JO Y T, PARK J H. Leaching and redistribution of Cu and Pb due to simulated road runoff assessed by column leaching test, chemical analysis, and PHREEQC modeling[J]. Environmental Earth Sciences, 2016, 75(12): 1041.

[39] SABARATHINAM C, RASHED T, DASHTI F, et al. Equilibrium states of groundwater chemistry in coastal region of Kuwait[J]. Desalination and Water Treatment, 2022, 263: 248-256.

[40] 刘志明, 刘少玉, 王贵玲. 新疆玛纳斯河流域平原地下水水–岩作用模拟 [J]. 地质学报, 2006, 80(6): 885-892.
LIU Z M, LIU S Y, WANG G L. Water-rock interaction simulation of ground water in the plain of Manasi River Basin, Xinjiang[J]. Acta Geologica Sinica, 2006, 80(6): 885-892.（in Chinese with English abstract）

[41] 王明振, 吴朝东, 王陆新, 等. 准噶尔盆地南缘侏罗系泥岩黏土矿物组合及地球化学特征 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 2014, 33(4): 421-430.
WANG M Z, WU C D, WANG L X, et al. Jurassic clay mineral assambleges in mudstones and geochemical characteristics in the southern part of Junggar Basin[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2014, 33(4): 421-430.（in Chinese with English abstract）

Summary for “玛纳斯河流域河水−地下水转化驱动下的水文地球化学空间演化”

Spatial evolution of hydrogeochemistry driven by river water-groundwater transformations in the Manas River Basin

MA Wenjing[a,b,c]，WANG Wenke[a,b,c*]，HOU Xinyue[a,b,c]，JI Deshuai[a,b,c]，MA Zhitong[a,b,c]

a. School of Water and Environment；b. Key Laboratory of Subsurface Hydrology and Ecological Effect in Arid Region of the Ministry of Education；c. Key Laboratory of Subsurface Hydrology and Ecological Effect in Arid Region of the Ministry of Education, Chang'an University, Xi'an 710054, China

First author，E-mail：mwj991120@163.com

* Corresponding author， E-mail：wenkew@chd.edu.cn

Abstract：[**Objective**] The mutual conversion between river water and groundwater plays a crucial role in influencing the composition and evolution of hydrochemical components, and thus, has a significant impact on the water ecological environment. Hence, it is critical to gain a comprehensive understanding of the sources and evolution mechanisms of its hydrochemical components. The complex interactions between river water and groundwater can lead to alterations in the chemical constituents, which may have far-reaching consequences for the overall health and stability of the aquatic ecosystem. [**Methods**] This work focused on the Manas River Basin, which is located in a typical arid area of China, as the research area. A series of advanced methods were involved in this work, including hydrochemical diagrams (provide a visual representation of the chemical characteristics); ion ratio coefficient analysis (helps in determining the relative proportions of different ions); and inverse hydrogeochemical evolution (allows for a detailed exploration of the historical changes in the water chemistry). Through these methods, an in-depth study is carried out on the hydrochemical characteristics of river water and groundwater in different landforms within the basin, as well as the sources of major ion components and the evolution laws. [**Results**] These results obtained from the research are highly revealing. It is found that with the changes in landforms and the conversion relationship between river water and groundwater, the hydrochemical types of river water and groundwater experience a progressive evolution. Initially, they are mainly of the $HCO_3 \cdot SO_4$-Ca type, but gradually transform into the Cl-Na type. The natural driving factor responsible for these hydrochemical changes also shifts. In the disconnected segment, the hydrochemical type of water bodies is predominantly $HCO_3 \cdot SO_4$-Ca, and the main influencing factor is diafiltration. In the upper reaches of the river-groundwater exchange section, it is mainly $SO_4 \cdot$Cl-Na type water, where leaching and mixing are the dominant processes. In the lower reaches of the interaction section, the hydrochemical type is mainly Cl-Na, which is dominantly affected by evaporation. The results of inverse evolution further quantitatively analyze the influence of water-rock interaction in the research area. Along the direction of groundwater flow, specific chemical reactions occur. For example, the precipitation of albite and anorthite takes place, while the dissolution of dolomite, gypsum, Ca-montmorillonite and rock salt is observed. Additionally, positive cation exchanges of Na-Mg and Ca-Mg are also detected. [**Conclusion**] The results of the study can provide a scientific basis for water environment protection and sustainable management in arid and semi-arid regions.

Key words: hydrochemical characterization； river water-groundwater transformation； hydrogeochemical evolution；Manas River Basin

Received：2024-06-26；Revised：2024-09-25；Accepted：2024-09-30

doi: 10.19509/j.cnki.dzkq.tb20240360