

何建华,秦文华,郭嘉兵,等.敦煌绿洲地下水微量元素分布特征及其成因[J].中国沙漠,2021,41(2):109-119.

敦煌绿洲地下水微量元素分布特征及其成因

何建华,秦文华,郭嘉兵,陈沛源,马金珠

(兰州大学 资源环境学院 西部环境教育部重点实验室,甘肃 兰州 730000)

摘要:采用多元统计和水文地球化学分析对中国西北地区敦煌绿洲地下水微量元素分布特征及其成因进行了研究。结果表明:地下水中大多数微量元素含量较低,水质总体良好。地下水微量元素具有明显的地带分布规律,从山前洪积扇顶补给地带,到中下游细土平原径流排泄区,多数金属元素含量增加,部分在中游出现极大值。蒸发浓缩作用和水岩相互作用控制了研究区地下水中Sr、V、Cu、Zn、Ni和Cr等多种金属元素的溶解迁移;工农业生产对Be和Sc有明显的影响;Pb的分布体现了降水的元素输入特征;地下水中的氧化还原环境一定程度上控制了地下水中的Ba。

关键词:敦煌绿洲;微量元素;多元统计分析;地下水

文章编号: 1000-694X(2021)02-109-11

DOI: 10.7522/j.issn.1000-694X.2020.00109

中图分类号: P342

文献标志码: A

0 引言

敦煌市是中国西北地区极为重要的绿洲城市,古为丝绸之路重镇。在“一带一路”倡议下,敦煌作为重要枢纽城市,也将发挥积极的作用。由于地处干旱区,水资源和生态环境是制约绿洲复合系统可持续发展的主要因素^[1-2]。近几十年来,随着人口增加和工农业的发展,对含水层开采力度不断加大,使得地下水系统发生了显著演化,引发了一系列水环境和生态环境问题。自20世纪90年代以来,科学家和地质调查部门在绿洲开展了水文地质勘探、水位动态观测、水资源评价等工作,对地下水储存埋藏情况、运移补排关系、水资源承载能力等方面进行了研究^[3-5]。上述工作提高了人们对地下水资源属性的认识,对水资源合理开发利用提供了科学的指导^[6]。此外,水化学和同位素技术在最近的研究也有所应用。赵玮等^[7]采用常量离子关系和氢氧同位素识别了地下水补给演变规律。邢文乐等^[8]利用电导率、Na吸附比和Na含量,对地下水灌溉质量进行了综合评价。Ma等^[9]通过放射性碳界定了不同层位地下水的滞留时间。这些工作加深了人们对区域地下水形成起源、水质时序变化问题的认识。作为地下水中普遍存在的溶解组分,微量元素

具有重要的水文地球化学意义,是判别地下水成因、含水层化学演化、地下水污染以及水资源评估的重要指标^[10-12]。地下水中的微量元素含量对人体健康和作物的生长都有很大影响。很多地区性疾病的发生与当地饮用水缺乏一些微量元素具有直接关系^[13-15]。与此相反,高毒性金属元素如Cr、Pb、Cu、Zn、Ba、Mo等,则会对人体和动植物的安全造成很大的威胁^[16-17]。中国地下水微量元素研究工作集中在矿区突水、海水入侵等特殊水文地质效应中^[18-19]。此外,一些大中型城市也开展过地下水污染调查工作^[20]。在干旱绿洲地带,地下水微量元素研究工作较少。迄今为止,对敦煌绿洲地下水微量元素还未开展全面的研究工作,地下水的微量组分含量如何?是否满足地区用水安全?具有怎样的分布变化特征?来源及影响因子有哪些?这些问题尚不清楚。因此,本文采用统计学方法,结合水文地球化学分析,对敦煌绿洲地下水的微量元素信息进行探讨,加深对含水层水文地球化学系统的理解,以期为区域水资源合理开采利用提供科学指导。

1 研究区概况

敦煌市位于河西走廊西端(图1),东西分别和甘肃省瓜州县和库姆塔格沙漠接壤,南连肃北蒙古

收稿日期:2020-06-26;改回日期:2020-10-15

资助项目:国家重点研发计划项目(2018YFC0406602);国家自然科学基金项目(41402200);中央高校基本科研业务费项目(lzujbky-2020-kb54)

作者简介:何建华(1985—),女,甘肃天水人,博士,工程师,研究方向为水文地球化学。E-mail: jhhe@lzu.edu.cn

族自治县和阿克塞哈萨克族自治县,北接马鬃山,总面积约 $3.12 \times 10^4 \text{ km}^2$,绿洲面积占4.49%,辖7个镇和2个乡(沙州镇、肃州镇、莫高镇、转渠口镇、七里镇、月牙泉镇、郭家堡乡、黄渠乡、阳关镇)^[21]。绿洲包括党河和阳关两个灌区,耕地面积约 171.2 km^2 。敦煌深处内陆,属于典型的极端干旱气候,年降雨量 42.2 mm ,蒸发量 $2\,505 \text{ mm}$ 。大气降水对绿洲地

表及地下水的补给较为微弱,仅在较大降水事件中发生。发源于祁连山团结峰的党河是该区最重要的地表水资源,多年平均径流量 $2.98 \times 10^8 \text{ m}^3$ 。河道渠系和灌溉水入渗是地下水的主要补给方式。绿洲南部党河洪积扇接受党河水库下泄河水,灌区至西至北,人工开采、灌溉回归和浅埋区蒸发蒸腾是地下水主要的补给排泄方式^[22]。

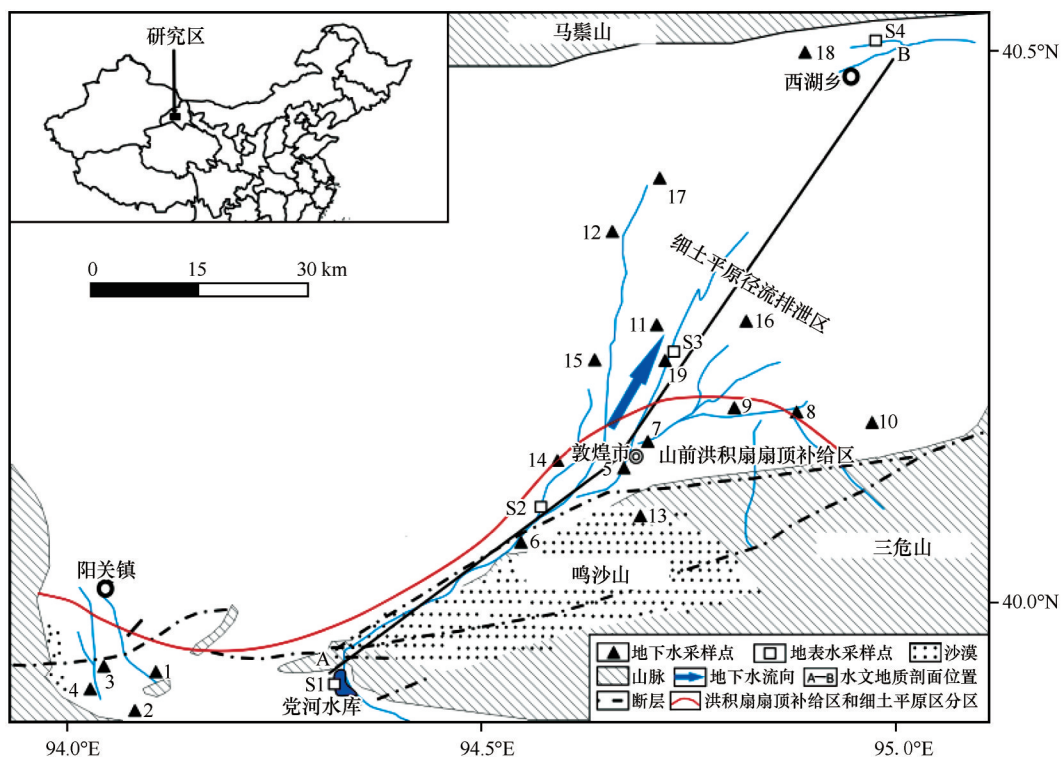


图1 研究区与采样点位置图

Fig.1 Study area and the locations of the sampling sites

就含水层结构而言,盆地含水层主要为上更新统、全新统砂砾石含水岩组,岩性主要为砂砾岩、含砾砂岩以及亚砂土等,分布于党河冲洪积、冲湖积平原。自南向北,含水层颗粒由粗变细,含水层类型组合呈单一型至多层型^[22]。含水层基底为第三系,岩性主要为泥质砂砾岩、泥质粉砂岩和泥岩等,为泥钙质半胶结,结构较为紧密,构成了区域性的隔水底板(图2)。盆地第四系松散岩类孔隙水分为孔隙潜水和孔隙承压水,孔隙潜水主要分布于党河、大泉河洪积扇中上部、市区附近古河道及党河冲湖积平原上部。从空间分布来看,敦煌市以西的洪积扇及敦煌市附近的古河道水量最丰富,单井涌水量大于 $1\,000 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$;西水沟洪积扇中上部和敦煌以北疏勒河及党河两岸地区水量次之,单井涌水量 $100\text{—}1\,000 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$;党河冲湖积平原的下缘水量贫

乏。潜水埋深 $30\text{—}100 \text{ m}$,党河冲洪积扇埋深大于 100 m 。孔隙承压水主要分布于洪积平原中下部及冲湖积平原的下部。自洪积扇中部及冲积平原中上部到冲积平原下缘单井涌水量逐渐减少^[23]。承压水水头埋深 $3\text{—}30 \text{ m}$,西湖乡以南局部地段承压水水头高出地面 $1\text{—}10 \text{ m}$ 而呈自流。地下水的径流方向总体是北西西向^[9]。

2 样品采集与分析方法

根据含水层分布和地下水埋藏状况,在敦煌绿洲共选取了19个水井进行采样(图1)。此外,沿党河河道和渠系采集地表水4个。地下水样品分别来自灌溉机井和饮用水井,采样时确保所有水井持续抽水至少2 h。采样时记录经纬度、井深、地下水位埋藏深度等基础信息。水温、电导率(EC)和pH等

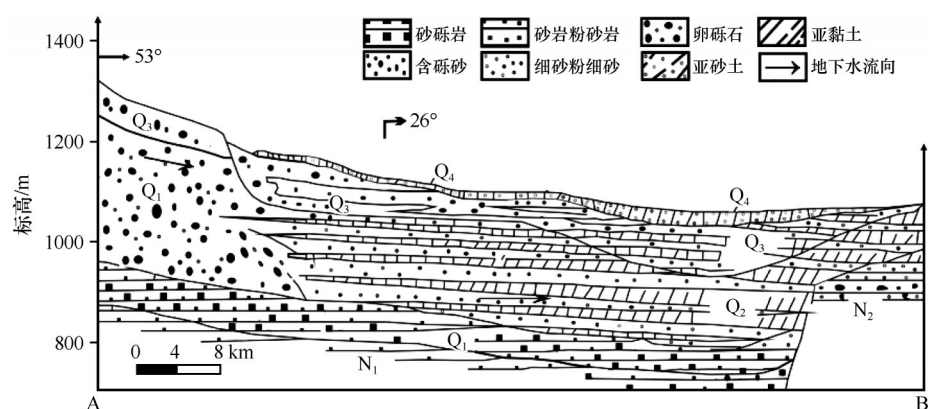


图2 敦煌水文地质剖面图(剖面位置见图1A、B位点)

Fig.2 Hydrogeological map of the Dunhuang Basin (the location of the profile A-B shows in Fig.1)

参数采用便携式多参数仪(Hach, Loveland, 美国)在野外测定。采集的水样经 $0.45\ \mu\text{m}$ 的水系膜过滤,加入浓 HNO_3 使得 pH 小于 2。微量元素分析在核工业北京地质研究所进行,采用 Element 等离子体质谱分析仪(HR-ICP-MS, Element, Finnigan MAT, 德国)测定,测定时使用 In 和 Pt 内标校正仪器分析过程中的漂移,测试方法依据地下水水质检验方法等离子体质谱法通则(DZ/T0064.80-1993)和电感耦合等离子体质谱分析 ICP-MS 方法通则(DZ/T0223-2001)。共检测了 39 中微量元素,其中 Sr、V、Cu、Zn、Ni、Cr、Mo、Co、Sc、Be、Rb、Pb、Ba 和 U 等 14 种微量元素均出现在所有水样中,其余元素有些水样未检出,因此本文着重讨论全部检出的 14 种元素。

数据处理采用 SPSS 20.0,本文采用 Ward 系统聚类法,以平方欧式距离(d)为测度,对地表地下水样品进行了聚类分析,最终以距离值小于 7 为分组依据,进行了簇组划分,形成了微量元素地球化学分类树状图。另外,针对各个溶解组分,为了更好地识别其成因,采用主成分分析方法,计算得到了微量组分之间的相关系数矩阵,同时提取到了各主成分及其对应的特征值和方差贡献率。

3 结果与分析

3.1 地下水微量元素特征

如表 1 所列,地下水基本理化参数包括电导率(EC)、pH 和微量元素的统计结果,以及世界卫生组织(WHO)饮用水标准和中国地下水环境质量标准 III 类水限值(GB/T-14848—2017)。地下水中 Sr、V、Cr、Cu、Zn、Ba 和 U 的浓度相对较高,平均值大于

$20\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。不同的微量元素浓度组成差异很大,同一种微量元素在不同的样品中也具有很大的差别。变异系数超过 50% 的元素有 6 种,其中 Sc 和 Mo 的变异系数接近 100%,说明研究区地下水微量元素可能受多种因素影响。Sr 是该区地下水中含量最高的微量元素,浓度 $542\text{—}4\ 586\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,平均 $2\ 025\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。Co 和 Pb 的含量最低,所有样品中均低于 $1.0\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。该区地下水中微量元素的平均浓度为 $\text{Sr} > \text{Cr} > \text{Cu} > \text{Ba} > \text{Zn} > \text{V} > \text{U} > \text{Mo} > \text{Ni} > \text{Be} > \text{Sc} > \text{Rb} > \text{Co} > \text{Pb}$ 。除 Ba 以外,其他元素平均值都表现为地下水大于地表水,说明地下水中微量元素更富集。另外,Be 的浓度 $1.51\text{—}6.85\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,平均 $3.95\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,高于中国地下水环境质量限值($2.0\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$),约 21% 的样品中出现 Cr 超标,这是否与本地区地质因素或其他人为因素有关有待进一步讨论。

总体而言,敦煌绿洲地下水中绝大多数微量元素的浓度显著低于 WHO 饮用水质量标准和中国地下水环境质量标准 III 类水安全限值。尤其是一些高毒性金属元素如 Pb、Ba、Cu、Zn、Mo 等,其含量远远低于 WHO 质量基准,表明地下水安全系数较大,可满足集中式生活饮用水及工、农业用水要求。

3.2 地下水微量元素空间分布规律

3.2.1 微量元素平面分布

地下水化学分析的聚类树见图 3,聚类群组与采样点的地理位置密切相关。C1 群组聚集了党河洪积扇扇顶补给区的大部分地下水样品,包括阳关灌区、鸣沙山和三危山山前地带的样品,该区域地表水与地下水联系较为紧密,是两水转化强烈地带。地表水通过广泛分布的河道和渠系快速入渗进入含水层,使得该区域地下水和地表水的化学组

表 1 地下水与地表水理化参数及微量元素统计值

Table 1 Physical and chemical parameters and trace element statistics of groundwater and surface water

统计项		地下水(n=19)				地表水(n=4)				WHO 限值	中国Ⅲ类 水限值
		最低	最高	平均	变异系数/%	最低	最高	平均	变异系数/%		
微量元素	Be	1.51	6.85	3.95	44.04	2.00	3.10	2.53	22.93	0.2	≤2
	Sc	1.56	6.71	3.79	107.70	1.70	2.55	2.06	19.57		
	V	2.03	92.60	23.87	86.57	4.49	15.00	9.79	44.82		
	Cr	9.73	80.00	40.19	43.11	18.40	23.40	21.02	11.47	50	≤50
	Co	0.09	0.62	0.23	56.73	0.06	0.26	0.16	56.19		≤50
	Ni	4.53	21.50	8.07	49.64	2.67	5.03	3.70	27.39	20	≤20
	Cu	16.90	70.60	32.64	43.48	13.30	22.10	17.12	24.97	2 000	≤1 000
	Zn	10.80	47.90	28.50	37.16	13.10	19.10	15.67	17.51	3 000	≤1 000
	Rb	0.89	5.62	2.64	51.89	1.31	1.96	1.62	17.61		
	Sr	542	4586	2217	54.05	571	1 388	889	42.15		
	Ba	12.10	74.30	31.53	44.40	31.30	65.30	49.53	29.87	700	≤700
	Mo	1.80	37.20	8.77	95.55	3.56	5.59	4.51	21.34	70	≤70
	U	6.09	40.80	22.29	46.16	4.99	19.40	10.59	61.47	10	
	Pb	0.07	0.36	0.16	46.87	0.07	0.26	0.14	63.34		≤10
pH		6.82	8.30	7.66	5.00	7.95	8.60	8.35	3.56		6.5—8.5
EC		733	4 330	1 834	50.91	614	1419	930	39.14		

表中微量元素浓度单位均为 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, EC 单位为 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

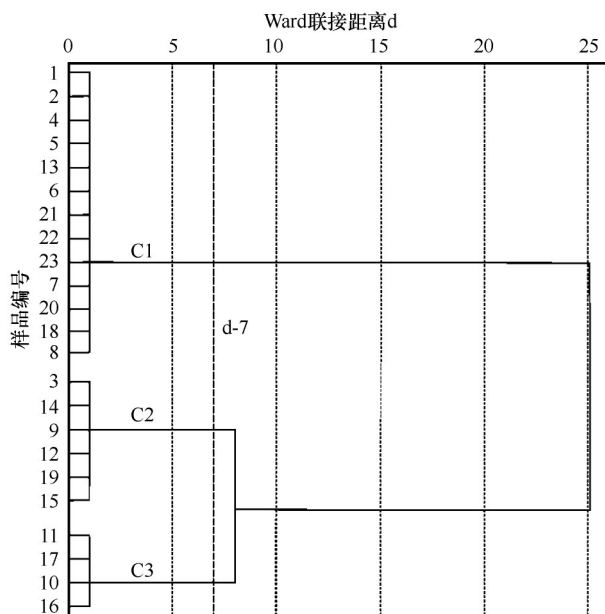


图 3 聚类群组树状分类图

Fig.3 Dendrogram of cluster analysis

分比较接近。此外,所有地表水样品也被分类到了 C1 组,且欧氏距离小于 1,表明它们在地球化学特征上的相似性。细土平原中游的样品聚集形成了 C2

群组。C3 群组包含细土平原下游的大部分地下水样本。C2 和 C3 群组的欧氏间距较小,且与 C1 群组样品具有较大的间距。绿洲的中下游地区是地下水的径流排泄区,广泛发育细土平原,是重要的农业种植区。灌溉水回渗和蒸发是该区域地下水主要的补给和排泄方式。人类生活生产对地下水组分影响比较复杂。总而言之,敦煌绿洲地下水中微量元素分布具有明显的地带特征,洪积扇扇顶补给区体现了补给水源的化学特征,而在地下水径流过程中,受各种因素影响,元素化学成分不断演化,改变了原始的化学输入信号,这和常量溶解组分的分析结果较为一致^[9]。

分别对 3 个群组中的地下水微量元素进行统计分析,绘制了平均值变化趋势图(图 4)。结果显示, Sr、Cr、Cu、V、Zn、Mo、Ni、Co 和 Pb 从补给区到细土平原中下游径流排泄区逐渐增加,但是变化幅度不同。其中 Sr、Cr、Cu、V、Zn 增加明显,而 Mo、Ni、Pb 和 Co 较小。U、Ba 和 Rb 元素在绿洲中游的样品具有较高的含量(图 4C),表明该区域含水层可能有额外输入。

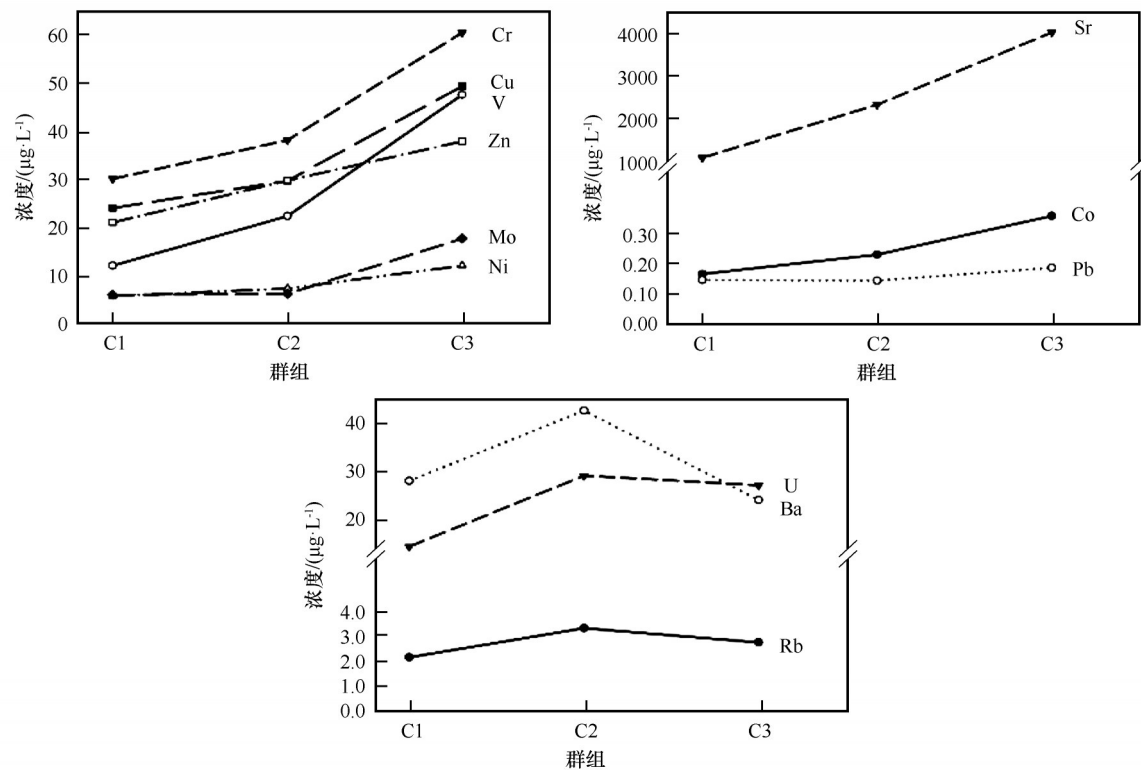


图4 3个群组微量元素平均值变化趋势图

Fig.4 Trend of the average values of trace elements in three groups

3.2.2 微量元素垂直分布

根据研究区水文地质状况和地下水埋深,将地下水划分为浅层水和深层水,其中井深 80 m 以上为浅井,80 m 以下为深井,对浅层水和深层水的微量元素浓度进行统计分析(表 2)。浅层水和深层水中微量元素的统计值差别不大,浅层水中部分微量元素的平均值略高于深层水。大多数微量元素的最大值出现在绿洲边缘的一个浅井(采样点 10,井深 50 m)中,最小值则出现在绿洲上游的一个深井中(采样点 6,井深 110 m)。

分析了地下水微量元素浓度随井深的变化,结果发现地下水中多数微量元素浓度(Ba、Pb、Cu、Sr、U、Zn、Rb 和 Ni)和井深无明显关系。另外几种微量元素(Be、Sc、Mo、Cr、V 和 Co)的浓度随着深度的增加有减小的趋势,其中 Sc、Mo、Cr、V 较为明显(图 5)。

3.3 微量元素分布成因

微量元素在地下水中的分布受气候环境、含水介质元素含量、地下水补径排条件、地下水的氧化还原状况和人类活动等诸多因素影响^[24-26]。本文首先采用主成分分析对可能的影响因素进行了提

表 2 浅层水和深层水微量元素含量(单位: $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)

Table 2 The trace element statistics of shallow groundwater and deep groundwater (unit: $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)

元素	浅层水(N=11)			深层水(N=8)		
	最低	最高	平均	最低	最高	平均
Be	2.36	7.04	4.50	1.51	6.35	3.41
Sc	2.87	20.90	5.51	1.56	6.71	3.49
V	8.20	92.60	24.82	2.03	39.30	20.24
Cr	23.60	80.00	44.11	9.73	56.00	32.27
Co	0.13	0.44	0.23	0.09	0.62	0.23
Ni	3.99	21.50	7.30	5.88	12.70	8.30
Cu	16.90	70.60	28.64	21.10	49.60	34.85
Zn	17.90	47.90	26.72	10.80	45.10	28.45
Rb	0.89	5.45	2.45	1.32	5.62	3.03
Sr	940	4586	2114	542	3825	2067
Ba	12.10	74.30	32.04	12.40	54.40	31.41
Mo	2.18	37.20	11.73	1.80	8.29	4.46
U	10.40	40.80	21.18	6.09	40.30	22.46
Pb	0.07	0.21	0.12	0.10	0.36	0.20

取,得到了旋转因子荷载和主成分提取表(表 3),以及微量元素之间的相关系数矩阵(表 4),再结合水

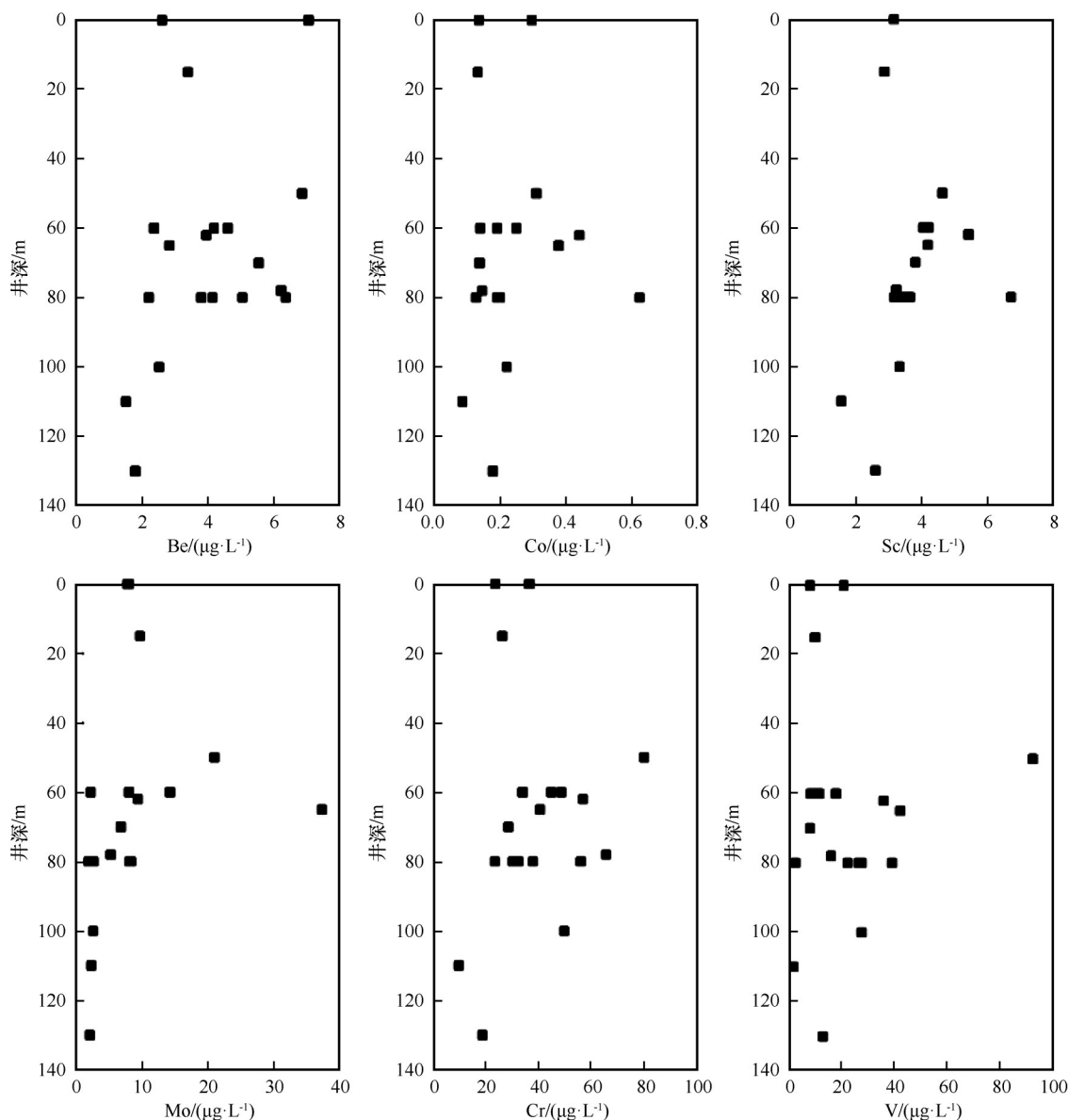


图5 Be、Sc、Mo、Cr、V和Co随井深的变化

Fig.5 Trend of the trace elements of Be、Sc、Mo、Cr、V and Co with the depth of the well

文地球化学分析,厘清研究区地下水微量元素分布的成因。根据方差分解主成分提取表可知,旋转特征值大于1的主成分有4个,其方差贡献率分别为41.92%、15.74%、10.65%和8.92%,累积方差贡献率总和77.24%,表明提取结果能较好地代表原始变量。

3.3.1 蒸发浓缩及水岩相互作用

从旋转因子荷载矩阵可以看出,第一主成分(PC1)对V、Cu、Ni、Sr、Zn和Cr同时具有较为显著的正向荷载量,对Co、U和Mo具有一般显著的正向荷载量。推断该成分是影响研究区地下水化学特征形成演化的控制性机制,即蒸发浓缩作用和水岩

相互作用。蒸发作用是导致浅层地下水盐化的主要因素。敦煌绿洲地处极端干旱区,蒸发十分强烈,前期研究工作显示,蒸发浓缩是导致地下水常量离子浓度增大的重要原因,使得地下水水化学类型逐渐向溶解性高的Cl⁻型水转化^[9]。Cl⁻在自然界中极其稳定,地下水中Cl⁻的演化主要受控于蒸发浓缩作用^[27]。经分析,V、Sr、Cr、Cu、Zn、Ni和Cl⁻具有相同的变化趋势,随着Cl⁻的增大而增大(图6),而这些成分是非同源性的。因此,两者的高度相关明确指示了控制它们的唯一因素——蒸发浓缩作用。这与前文的研究结果一致,即一些微量元素(Cr、V、Mo)的浓度随着井深增加而降低。大多数离子的最

表 3 主成分荷载和各成分的解释方差

Table 3 Principal component loadings and explained variance for the components

主成分	PC1	PC2	PC3	PC4
pH	-0.259	0.863	-0.140	-0.025
Be	0.488	0.716	-0.082	0.247
Sc	0.124	0.719	0.362	0.365
V	0.927	0.118	-0.184	0.033
Cr	0.774	0.195	-0.152	0.082
Co	0.739	0.081	0.393	-0.113
Ni	0.881	-0.224	-0.088	0.185
Cu	0.882	-0.210	-0.252	0.049
Zn	0.814	0.043	-0.058	-0.170
Rb	0.463	0.078	0.301	0.485
Sr	0.841	-0.008	-0.068	-0.331
Ba	-0.127	0.031	0.851	-0.265
Mo	0.514	0.213	-0.130	-0.578
U	0.677	-0.224	0.563	-0.139
Pb	0.296	-0.575	0.049	0.538
特征值	6.289	2.361	1.598	1.338
方差贡献率/%	41.924	15.743	10.650	8.922
累积方差贡献率/%	41.924	57.667	68.318	77.240

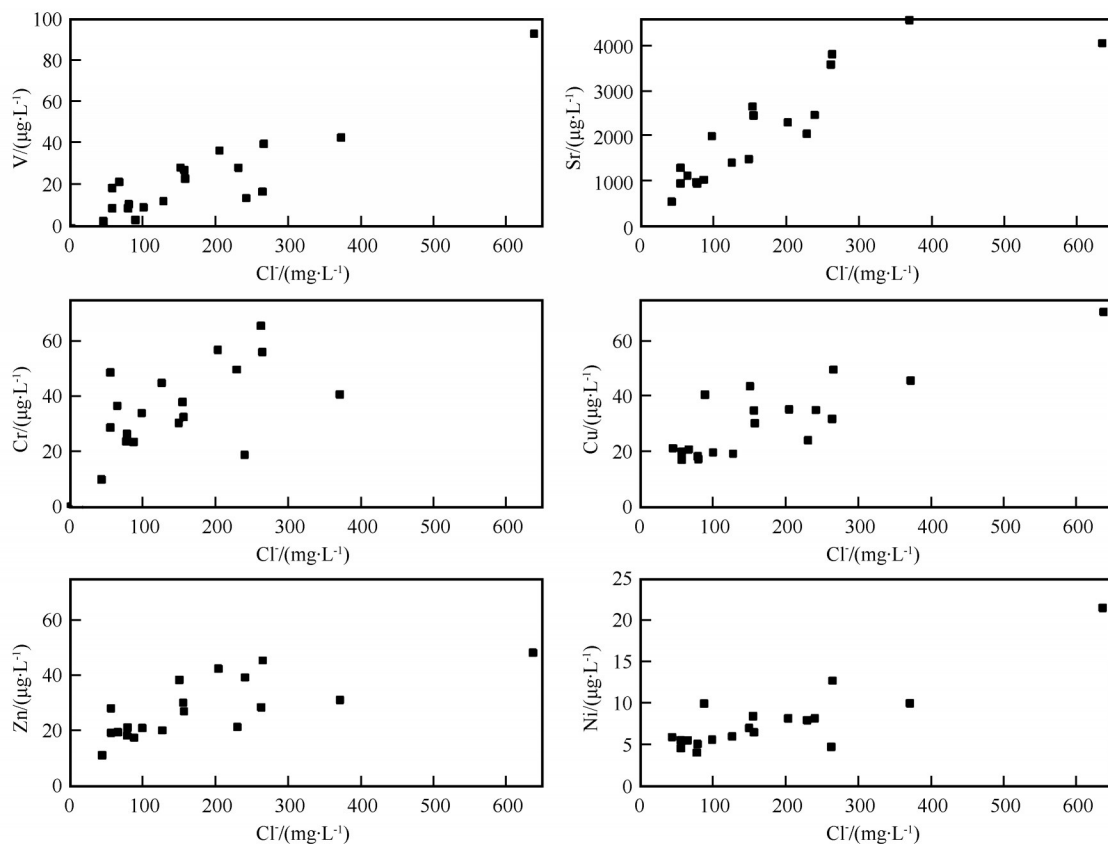
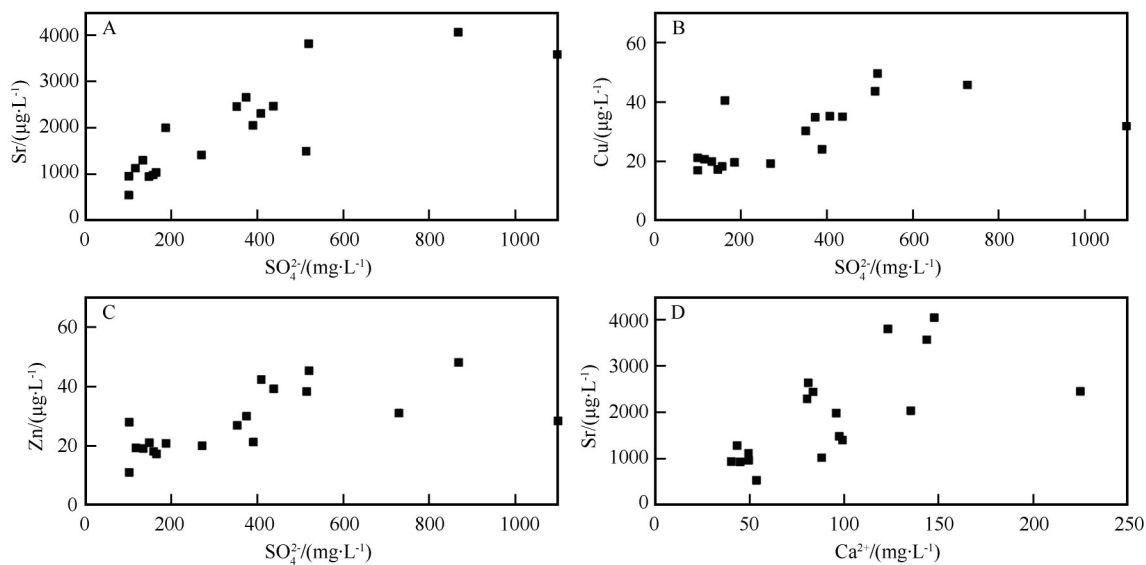
大值都出现在绿洲边缘的一个浅井中,进一步说明蒸发对离子的富集作用。

Sr、Cu、Zn 和 SO_4^{2-} 具有一致的变化规律,3 种元素随着 SO_4^{2-} 的增加而增加(图 7),这些共源性离子可能指示了水岩相互作用的影响。Sr 的含量与 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 的变化趋势一致,随着 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 的增大而增大。自然界中,Sr 与 Ca 常形成类质同象,因此 Sr 往往在富含 Ca 的矿物中富集,结合形成碳酸盐或硫酸盐,成为地下水 Sr 的主要来源。这些矿物溶解过程中,Sr 以离子的形式进入地下水,它的含量与岩土中 Sr 含量及地下水中 Ca 含量有密切关系^[28]。研究发现,敦煌绿洲地下水中普遍发生石膏的溶解^[9],由此推断,石膏伴生的天青石也发生了相同的化学作用,导致地下水中的 Sr 富集。Cu 和 Zn 的相关系数达到 0.78(表 4),说明这两种元素可能有相似的控制因素。Cu 和 Zn 属于亲 S 元素,硫化物或硫矿物盐通常富含这两种元素^[29],由此推测 Cu 和 Zb 经硫矿物盐溶解进入地下水系统,进而经历了蒸发浓缩富集。Ni 和 Cu 的相关性很高,相关系数达到 0.90(表 4)。尽管这些元素化学性质不同,但是它们在水层中常被一些“载体颗粒”吸附^[30-31]。研究表明很多的载体颗粒具有相似沉积学性质,从而导致具有不同化学性质的元素也可能以相似的分布模式出现^[32]。综上分析,第一主成分主要体现了蒸发浓

表 4 微量元素相关系数矩阵

Table 4 Pearson correlation coefficient matrix of trace elements

	Be	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Ba	Mo	U	Pb
Be	1.00													
Sc	0.54	1.00												
V	0.49	0.12	1.00											
Cr	0.62	0.14	0.75	1.00										
Co	0.38	0.35	0.54	0.49	1.00									
Ni	0.29	-0.01	0.87	0.56	0.51	1.00								
Cu	0.30	-0.06	0.83	0.53	0.54	0.90	1.00							
Zn	0.42	-0.02	0.74	0.56	0.62	0.67	0.78	1.00						
Rb	0.25	0.31	0.53	0.32	0.17	0.51	0.31	0.18	1.00					
Sr	0.36	-0.05	0.72	0.67	0.59	0.62	0.73	0.69	0.24	1.00				
Ba	-0.09	0.13	-0.27	-0.29	0.16	-0.15	-0.29	-0.06	0.09	-0.08	1.00			
Mo	0.19	0.06	0.55	0.30	0.41	0.40	0.44	0.30	0.06	0.59	-0.02	1.00		
U	0.07	0.05	0.51	0.49	0.70	0.50	0.41	0.55	0.39	0.58	0.32	0.21	1.00	
Pb	-0.05	-0.12	0.13	0.08	0.29	0.48	0.44	0.10	0.14	0.10	-0.12	-0.21	0.21	1.00

图6 V、Sr、Cr、Cu、Zn、Ni与Cl⁻的关系图Fig.6 Plots of the relationships between V, Sr, Cr, Cu, Zn, Ni, and Cl⁻图7 Sr、Cu、Zn与SO₄²⁻的关系以及与Sr与Ca²⁺的关系Fig.7 Plots of the relationships between Sr, Cu, Zn and SO₄²⁻ and the plots of the relationship between Sr and Ca²⁺

缩作用,同时一定程度上反映了含水层水岩相互作用。

3.3.2 人类活动和大气降水

第二主成分以pH、Be和Sc为主要影响成分,且都为正值显著,研究区Be离子呈现了浓度较高的分

布现象,Sc的变异系数很大且浅层水浓度大于深层水,说明有局地因素或污染的影响。含水层中的Be主要来自造岩矿物的淋溶和工业排放,如Be及其合金生产、荧光灯制造、煤的燃烧和水泥厂排放烟尘等。其中,含Be量高的煤燃烧约占环境Be污染总

量的88%^[33]。此外,为了提高农业产量,大量使用化肥和农药,使得一些微量元素通过农田地表径流渗漏,污染土壤,进而进入地下水造成微量元素出现异常^[34-35]。推断该成分指示了人类活动对地下水环境的影响。

Pb的来源可归因于第四主成分地质背景、降水输入和人为因素。在地壳中,Pb通常存在于含有Cu、Zn和Ag的矿石中^[36]。从相关系数来看,Pb与这些元素没有明显关系,因此推测Pb主要来源于大气传输和沉降。敦煌绿洲地下水中Pb的浓度与青藏高原中部降水的报道值接近^[37],反映了大气环流中元素的长距离传播^[38]。

3.3.3 氧化还原环境

含水层中的Ba主要来自造岩矿物,经过淋溶作用进入地下水中。 Ba^{2+} 离子的半径较大,很难替代矿物中的 Ca^{2+} 离子,因而Ba不易进入含Ca矿物中,致使其分布受到一定的限制,另一方面,Ba盐的溶解度很低,当溶液蒸发或受同离子效应作用极易产生沉淀^[39]。第一主成分对Ba具有负向荷载量,对Sr具有较高的正向荷载量,前文研究发现,敦煌绿洲地下水中发生了硫酸盐矿物(石膏和天青石)的溶解,增加的 SO_4^{2-} 导致了水中Ba盐的沉淀。第三主成分在Ba上的荷载量达到0.851,对Ba具有显著正向影响。研究发现,Ba在厌氧微生物活动较为丰富的水中更易溶解^[40],因此该组分反映了地下水的氧化还原状况。水中的氧化还原敏感元素的比值可以用来判断含水层环境,Hatch等^[41]通过系统研究认为, $Ni/Co < 5$ 指示氧化环境, $5-7$ 指示缺氧环境, > 7 指示的是还原环境。Lewan^[42]研究发现形成于还原环境的 $V/(V+Ni)$ 比值均大于0.5。研究区地下水的 Ni/Co 比值18—70,均大于7; $V/(V+Ni)$ 的比值0.2—0.8,除一个样品外,都大于0.5,说明地下水处于还原环境。研究区含水层以多层结构为主,尤其是深层承压水,地下水循环速度很慢,地下水经历了较长的演化时段,良好的封闭性使得地下水氧化性较弱。但是由于含水层本身并不富含Ba盐,使得Ba在地下水中保持较低的浓度。

4 结论

敦煌绿洲地下水微量元素浓度组成差异很大,各种元素呈现出不同的分布特征。Sr是该区地下水中含量最高的微量元素,Co和Pb的含量最低,Be在部分样品中超标,约1/5的水中Cr超标。总体来

说,敦煌绿洲地下水中绝大多数微量元素的浓度显著低于WHO饮用水质量标准和中国地下水环境质量标准Ⅲ类水安全限值,地下水中微量元素的质量总体良好,安全系数较大。

通过聚类分析发现研究区地下水微量元素具有明显的地带分布规律。阳关灌区、鸣沙山和三危山山前地带的地下水和地表水聚集为一类,体现了补给水源的元素特征。大部分细土平原中游地下水聚集到一个群组,第三群组则包含了细土平原下游的大部分地下水。随地下水径流路径,多数元素呈现增加趋势,部分元素在中游地区出现极大值。微量元素浓度在垂直方向(井深)的变化不明显,浅层水略高于深层水。

通过主成分和水文地球化学综合分析,蒸发浓缩作用和水岩相互作用是控制研究区地下水微量元素分布的主要因素,控制着Sr、V、Cu、Zn、Ni和Cr等多种金属元素的溶解迁移。此外,人类活动、地下水中的氧化还原环境和降水对地下水中Be和Sc、Ba和Pb的分布有一定的影响。

参考文献:

- [1] 凌新颖,马金珠,于海超,等.基于Bossel指标体系对敦煌盆地水资源可持续利用评价[J].节水灌溉,2018(10):42-46.
- [2] 姜转芳,颜耀文,李汝嫣,等.永昌县绿洲时空变化过程[J].兰州大学学报(自然科学版),2018,54(2):239-244.
- [3] 桑学锋,张明泉,王浩,等.敦煌盆地地下水数值模拟及可视化与管理[J].兰州大学学报(自然科学版),2007,43(3):18-22.
- [4] 李文赞,严平,刘永刚,等.库姆塔格沙漠东北缘浅层地下水补给来源[J].中国沙漠,2011,31(6):1617-1622.
- [5] 张明泉,赵转军,曾正中.敦煌盆地水环境特征与水资源可持续利用[J].干旱区资源与环境,2003,17(4):71-77.
- [6] 杨俊仓,施锦,陈伟涛.敦煌西湖湿地演化趋势及保护对策[J].兰州大学学报(自然科学版),2014,50(5):716-721.
- [7] 赵玮,马金珠,何建华.党河流域敦煌盆地地下水补给与演化研究[J].干旱区地理,2015,38(6):1134-1141.
- [8] 邢文乐,马瑞,孙自永,等.敦煌盆地地下水水化学特征及水质评价[J].地质科技情报,2016,35(5):196-202.
- [9] Ma J, He J, Qi S, et al. Groundwater recharge and evolution in the Dunhuang Basin, northwestern China [J]. Applied Geochemistry, 2013, 28: 19-31.
- [10] Edmunds W M, Guendouz A H, Mamou A, et al. Groundwater evolution in the Continental Intercalaire aquifer of southern Algeria and Tunisia: trace element and isotopic indicators [J]. Applied Geochemistry, 2003, 18(6): 805-822.
- [11] Leung C M, Jiao J J. Heavy metal and trace element distributions in groundwater in natural slopes and highly urbanized spaces in Mid-Levels area, Hong Kong [J]. Water Research,

- 2006, 40(4): 753–767.
- [12] Rattan R K, Datta S P, Chhonkar P K, et al. Long-term impact of irrigation with sewage effluents on heavy metal content in soils, crops and groundwater: a case study[J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2005, 109(3/4): 310–322.
- [13] 赵长影, 于伟涛, 魏巍, 等. 微量元素与眼病[J]. *中国地方病防治杂志*, 2014, 29(6): 415–417.
- [14] 任淑芬, 张学林. 吉林省饮水中微量元素与克山病[J]. *地方病通报*, 1992, 7(3): 77–79.
- [15] Nakaji S, Fukuda S, Sakamoto J, et al. Relationship between mineral and trace element concentrations in drinking water and gastric cancer mortality in Japan[J]. *Nutrition & Cancer*, 2001, 40(2): 99–102.
- [16] Khan T A. Trace elements in the drinking water and their possible health effects in Aligarh City, India[J]. *Journal of Water Resource & Protection*, 2011, 3(7): 522–530.
- [17] Calderon R L. The epidemiology of chemical contaminants of drinking water [J]. *Food & Chemical Toxicology*, 2000, 38 (Suppl.1): S13–S20.
- [18] 刘天骄, 张春雷, 钱家忠, 等. 淮南煤田老矿区地下水微量元素多元统计研究[J]. *合肥工业大学学报(自然科学版)*, 2011, 34(1): 119–122.
- [19] 蒋方媛, 韩绘芳, 陈加红, 等. 地下水微量元素与同位素特征对海水入侵和地下水起源的指示意义: 以深圳市宝安区为例 [J]. *东华理工大学学报(自然科学版)*, 2009, 32(3): 253–260.
- [20] 文冬光, 林良俊, 孙继朝, 等. 中国东部主要平原地下水质量与污染评价[J]. *地球科学: 中国地质大学学报*, 2012, 37(2): 220–228.
- [21] 刘普幸, 张锐, 吴三雄. 敦煌绿洲近 54 a 气候变化特征研究 [J]. *干旱区资源与环境*, 2010, 24(7): 98–102.
- [22] 孔令峰, 周斌. 敦煌盆地地下水补、径、排条件及动态特征[J]. *地下水*, 2015(5): 52–53, 57.
- [23] 桑学锋. 敦煌盆地地下水数值模拟及可视化与管理[D]. 兰州: 兰州大学, 2006.
- [24] 栗振廷, 杨军耀. 地下水过度开采引起的六价铬污染问题研究[J]. *节水灌溉*, 2016(12): 64–67.
- [25] Cloutier V, Lefebvre R, Therrien R, et al. Multivariate statistical analysis of geochemical data as indicative of the hydrogeochemical evolution of groundwater in a sedimentary rock aquifer system[J]. *Journal of Hydrology*, 2008, 353(3): 294–313.
- [26] Helena B, Pardo B, Vega M, et al. Temporal evolution of groundwater composition in an alluvial aquifer (Pisuerga River, Spain) by principal component analysis[J]. *Water Research*, 2000, 34(3): 807–816.
- [27] Edmunds W, Tyler S. Unsaturated zones as archives of past climates: toward a new proxy for continental regions[J]. *Hydrogeology Journal*, 2002, 10(1): 216–228.
- [28] Banner J L, Musgrove L, Capo R C. Tracing groundwater evolution in a limestone aquifer using Sr isotopes: effects of multiple sources of dissolved ions and mineral-solution reactions[J]. *Geology*, 1994(22): 687–690.
- [29] Li G, Feng X, Li Z, et al. Mercury emission to atmosphere from primary Zn production in China[J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 408(20): 4607–4612.
- [30] Zoller W H, Gladney E S, Duce R A. Atmospheric concentrations and sources of trace metals at the South pole[J]. *Science*, 1974, 183(4121): 198–200.
- [31] Sutherland R A. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii[J]. *Environmental Geology*, 2000, 39(6): 611–627.
- [32] Hakanson L, Jansson M. *Principles of Lake Sedimentology*[M]. Berlin, Germany: Springer, 1983.
- [33] 龙圣喜. 铍的污染与危害[J]. *铁道劳动安全卫生与环保*, 1988(1): 54–56.
- [34] Viisimaa L, Veiderma M, Hödreg-Ärv H. Trace elements in phosphate rock and fertilizers [J]. *Analytical Sciences*, 1991, 7 (Suppl.): 1161–1163.
- [35] Tiwari R N, Mishra S, Pandey P. Study of major and trace elements in groundwater of Birsinghpur Area, Satna District Madhya Pradesh, India[J]. *International Journal of Water resources and Environmental Engineering*, 2013, 5(7): 380–386.
- [36] Cheng H, Hu Y. Lead (Pb) isotopic fingerprinting and its applications in lead pollution studies in China: a review[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(5): 1134–1146.
- [37] Cong Z, Kang S, Zhang Y, et al. Atmospheric wet deposition of trace elements to central Tibetan Plateau[J]. *Applied Geochemistry*, 2010, 25(9): 1415–1421.
- [38] Han Y, Jin Z, Cao J, et al. Atmospheric Cu and Pb deposition and transport in lake sediments in a remote mountain area, northern China [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2007, 179(1): 167–181.
- [39] 向晓晶, 王建力, 李俊云. 重庆芙蓉洞岩溶系统中钡元素地球化学特征[J]. *湖北农业科学*, 2011(17): 3510–3525.
- [40] Gilkeson R H, Cartwright K, Cowart J B. Hydrogeologic and geochemical studies of selected natural radioisotopes and barium in groundwater in Illinois [R]. U. S. Department of Energy Office of Scientific and Technical Information. Research Report No. 180 (final), 1983, 6, 63.
- [41] Hatch J R, Leventhal J S. Relationship between inferred redox potential of the depositional environment and geochemistry of the Upper Pennsylvanian (Missourian) Stark Shale Member of the Dennis Limestone, Wabaunsee County, Kansas, USA [J]. *Chemical Geology*, 1992, 99(1/3): 65–82.
- [42] Lewan M D. Factors controlling the proportionality of vanadium to nickel in crude oils[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1984, 48(11): 2231–2238.

The characteristics of groundwater trace elements and its controlling factors in Dunhuang Oasis

He Jianhua, Qin Wenhua, Guo Jiabing, Chen Peiyuan, Ma Jinzhu

(Key Laboratory of Western China's Environmental System (MOE), College of Earth and Environmental Sciences, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Multivariate statistical methods and hydrogeochemical analysis were applied to study the distribution characteristics and its controlling factors of groundwater trace elements in Dunhuang oasis, Northwest China. The results showed that most of the trace elements were in low concentrations in groundwater, the groundwater quality is generally good. From the recharge zone of the top of the alluvial fan, to the runoff and drainage area of the fine soil plain in the middle and lower reaches, the content of most metal elements increased, and some of them appeared maximum values in the middle reaches. Sr, V, Cu, Zn, Ni and Cr were mainly derived from evaporation and weathering effects of the aquifer. While an anthropogenic source including agriculture pollution and industry were identified for Sc and Be. Meanwhile, the distribution of Pb reflects the input of atmospheric deposition, and the oxidizing/reducing conditions within the groundwater in some extent controlled the distribution of Ba.

Key words: Dunhuang Oasis; trace elements; multivariate statistical analysis; groundwater