

<https://doi.org/10.3799/dqkx.2022.425>



# 某地下核设施场址地下水化学特征 及其对水循环的指示意义

李杰彪<sup>1,2,3</sup>, 梁修雨<sup>2</sup>, 周志超<sup>3</sup>, 赵敬波<sup>3</sup>, 潘跃龙<sup>4</sup>, 郭永海<sup>3</sup>

1. 哈尔滨工业大学环境学院, 黑龙江哈尔滨 150090

2. 南方科技大学环境科学与工程学院, 广东深圳 518055

3. 核工业北京地质研究院国家原子能机构高放废物地质处置创新中心, 北京 100029

4. 深圳中广核工程设计有限公司, 广东深圳 518000

**摘要:** 在核设施场址筛选和长期性能安全评价中, 地下水化学特征是最重要的因素之一. 本文采用数理统计、离子比例法、同位素分析法以及水文地球化学模拟等方法, 对沿海某核设施场址地下水化学特征及主要控制因素、地下水补给来源与年龄等进行了分析, 并构建了该场址地下水循环演化模式. 研究表明: 场址地下水中 TDS 较低, pH 值多呈弱酸性; 地下水化学类型主要为  $\text{HCO}_3\text{-Na}\cdot\text{Ca}$  型和  $\text{HCO}_3\text{-Ca}\cdot\text{Na}$  型; 水化学组分主要受硅酸盐岩风化作用的控制; 地下水主径流路径上以钠长石、钙长石的风化溶解为主; 地下水来源于当地大气降水入渗补给, 硐室深度范围内地下水  $^{14}\text{C}$  表观年龄为 2.08~3.60 ka. 该场址地下水化学特征及水循环交替条件对于保障该核设施的安全性是有利的.

**关键词:** 水化学; 离子来源; 水文地球化学模拟; 同位素; 核设施场址; 地下水.

中图分类号: P641.3

文章编号: 1000-2383(2024)03-965-13

收稿日期: 2022-07-08

## Hydrochemical Characteristics and Its Significance to Groundwater Flow System at an Underground Nuclear Facility Site

Li Jiebiao<sup>1,2,3</sup>, Liang Xiuyu<sup>2</sup>, Zhou Zhichao<sup>3</sup>, Zhao Jingbo<sup>3</sup>, Pan Yuelong<sup>4</sup>, Guo Yonghai<sup>3</sup>

1. School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China

2. School of Environmental Science and Engineering, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China

3. CAEA Innovation Center for Geological Disposal of High-Level Radioactive Waste, Beijing Research Institute of Uranium Geology, Beijing 100029, China

4. China Nuclear Power Engineering Co., Ltd., Shenzhen 518000, China

**Abstract:** Hydrochemical characteristics are one of the most critical evaluation factors for the site selection and long-term performance safety evaluation of nuclear facilities. Mathematical statistics, ion proportion method, isotope analysis method, and hydrogeochemical simulation were used in this paper to investigate hydrochemical characteristics of an underground nuclear facility site along the coast. Its hydrochemical characteristics, possible controls, groundwater recharge source, and apparent age were

**基金项目:** 国防科工局核设施退役及放射性废物治理项目(No. [2019]1496); 深圳市自然科学基金项目(No. JCYJ20190809142203633).

**作者简介:** 李杰彪(1987-), 男, 高级工程师, 博士生, 主要从事水文地质、核废物地质处置方面的研究. ORCID: 0000-0003-0016-4219. E-mail: hgyljbiebiao@126.com

**引用格式:** 李杰彪, 梁修雨, 周志超, 赵敬波, 潘跃龙, 郭永海, 2024. 某地下核设施场址地下水化学特征及其对水循环的指示意义. 地球科学, 49(3): 965-977.

**Citation:** Li Jiebiao, Liang Xiuyu, Zhou Zhichao, Zhao Jingbo, Pan Yuelong, Guo Yonghai, 2024. Hydrochemical Characteristics and Its Significance to Groundwater Flow System at an Underground Nuclear Facility Site. *Earth Science*, 49(3): 965-977.

analyzed. Furthermore, the conceptual model of groundwater flow and hydrochemical evolution in the area was preliminarily constructed. The results suggest that the total dissolved solids (TDS) of the groundwater is low, and the pH value in most samples is weakly acidic. The hydrochemical types of groundwater sampling from boreholes and tunnels are mainly  $\text{HCO}_3\text{-Na}\cdot\text{Ca}$  and  $\text{HCO}_3\text{-Ca}\cdot\text{Na}$ . The weathering of silicate rocks specifically controls hydrochemical components. Moreover, the weathering dissolution of albite and anorthite is the primary water-rock interaction of groundwater along unconfined aquifer main runoff paths. The groundwater source is the infiltration recharge of local atmospheric precipitation, and the  $^{14}\text{C}$  apparent age in the depth range of nuclear facilities is about 2.08–3.60 ka. It is concluded that the hydrochemistry and groundwater circulation conditions at the site are beneficial to ensure the safety of underground nuclear facilities.

**Key words:** hydrochemistry; ion source; hydrogeochemical modelling; isotope; nuclear facility site; groundwater.

## 0 引言

地下核设施工程的建设对于核工业的可持续发展意义重大。多数地下核设施工程由天然屏障和工程屏障组成,其功能是将放射性核素与人类环境有效隔离(Pusch *et al.*, 2015)。在地下核设施工程中,有害核素返回到人类环境的最主要途径是通过地下水的迁移与扩散。核素在地下水迁移过程中,会与地下水、岩石不断发生溶解、沉淀、吸附等化学作用。化学反应类型以及对核素迁移的影响程度,主要取决于地下水的化学特征。此外,在开展场址适宜性评价时也必须回答地下水的补给来源、洞室深度范围内地下水年龄以及地下水循环模式等一系列问题(郭永海和王驹, 2007)。因此,本研究对于地下核设施的最终安全性能评价具有重要应用价值。

地下水在径流过程中与周围介质不断发生物质、能量的交换。当地下水流经不同矿物组成和水力特性的含水层时,地下水流速、滞留时间和水化学成分也会产生一定差异(Brkić *et al.*, 2016)。地下水的水化学成分在一定程度上可以有效反映地下水的补给来源、赋存条件以及径流路径等方面的信息(Glynn and Plummer, 2005)。不同级次地下水流系统的不同部位发生的水化学作用也存在一定差异(Tóth, 1980)。一般来说,补给区地下水多以低矿化度的重碳酸钙镁型水为主,排泄区地下水则常以高矿化的硫酸钠、氯化钠型水为主;地下水与含水介质接触时间越长、相互作用程度越强烈,其水化学组分含量越高且溶解度较大的离子所占比例也越大(柳富田, 2008)。不同成因的地下水,某些化学组分的比例在数值上会有比较明显的差异,结合研究区具体的水文地质条件可有效判断水化学的控制因素(郭小娇等, 2022; Sun *et al.*, 2023; Zhang *et*

*al.*, 2023)。因此,开展核设施场址水化学研究对于充分理解场址的循环演化特征具有重要意义。

本研究的地下核设施场址位于花岗岩裂隙地区。由于基岩裂隙水的分布和运移十分复杂,具有明显的不均匀性、不连续性和各向异性,传统方法有时难以有效识别。并且,由于水文地质参数存在尺度效应,传统方法求得的参数在应用时也受到一定限制。因此,基岩裂隙地下水循环演化研究一直是水文地质领域的难点。而水化学研究方法可从宏观尺度推测地下水的流动状态和循环交替特征,为研究地下水运动规律提供了有效手段,也成为许多国家开展核设施场址研究的最理想工具(Smellie *et al.*, 1995; Gimeno *et al.*, 2014; Iwatsuki *et al.*, 2015)。Laaksoharju *et al.* (2008)采用数理统计、离子比例和水文地球化学模拟等方法对瑞典 Äspö 地下实验室场址内地下水演化规律进行了深入分析,并对场址的地下水循环演化模式进行了概化。Gimeno *et al.* (2014)对瑞典 Laxemar 场址开展了组分平衡分布计算、反应路径模拟等研究,结果表明控制该区地下水水化学场演化的主要过程是混合作用和水-岩作用。Sung *et al.* (2012)基于反应路径模拟方法对韩国大田、永阳和永川 3 个花岗岩地区深层地下水的演化进行了深入研究,结果表明,阳离子浓度受主要造岩矿物溶解的控制,其次是次生矿物的沉淀和溶解作用。郭永海等(2003, 2013)采用水化学分析、同位素测年、水文地球化学模拟等方法对我国高放废物地质处置库北山预选区地下水的循环演化过程进行了深入分析。由于各种同位素和水化学组分获得的信息类型不同,且单一环境示踪剂获得信息有限,综合运用多种水化学、同位素及数值模拟等方法开展研究已成为基岩地区地下水循环研究的必然趋势。

目前,本研究场址所在区域尚未开展水化学研究工作,场址地下水化学特征及其形成机制尚不清

楚,尤其是对地下水的循环演化模式的认识不到位,这些问题严重制约了场址安全性能评价等工作的开展.基于此,本文以沿海某地下核设施工程场地为研究区,利用数理统计、离子比例法、同位素分析法以及水文地球化学模拟等方法,并结合场址地质、水文地质条件,探讨了该场址水化学特征及主要控制因素、地下水补给来源与年龄等.在此基础上,构建场址地下水循环演化模式.通过研究,旨在为该地下核设施场址最终安全性能评价提供数据支撑.同时,对于深化基岩地区水化学演化过程认识也具有积极意义.此外,本研究对于CO<sub>2</sub>地质处置、地下水封油库建设、页岩气开发等其他地下工程也具有借鉴意义.

### 1 研究区概况

研究区位于我国南部沿海地区,属亚热带海洋性气候,多年平均气温为22.33℃.多年平均年降水量为2347.3mm,蒸发量为1813.88mm.工程场地所处的山体整体呈北东东走向,属于侵蚀构造丘陵地貌,山顶为浑圆状,高程一般在170.0~265.5m.沿山脊线地形起伏不大,山体北坡相对较缓,坡度20°~30°,植被发育;山体南坡相对较陡,坡度可达35°~50°,植被发育相对较

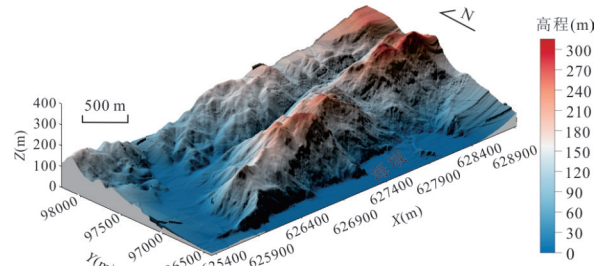


图1 研究区地形

Fig.1 Topographic map of the study area

少.山体南侧为海域,岩体北侧沟谷存在常年性地表径流的溪水,径流量随降雨量波动较为明显.整个场址为典型的基岩海蚀丘陵地貌(图1).

研究区主要岩性为花岗岩,沟谷低洼处沉积了第四系松散堆积物和海相沉积物.根据花岗岩矿物成分含量及颗粒大小不同,可将其划分为粗粒二长花岗岩、斑状花岗岩、中细粒花岗岩及花岗斑岩.第四系沉积物分为冲洪积砂土与粉质粘土、海相砂土,如图2所示.根据目前钻孔揭露的地层岩性信息可知,基岩垂向上分为全风化层、强风化层、中风化层及微风化层.全风化层厚度一般小于11.8m,强风化层厚度一般在1.2~29.8m,中风化层厚度则在1.3~59.3m之间.第四系松散沉积物分为人工堆积层与冲洪积层的粉质粘土和

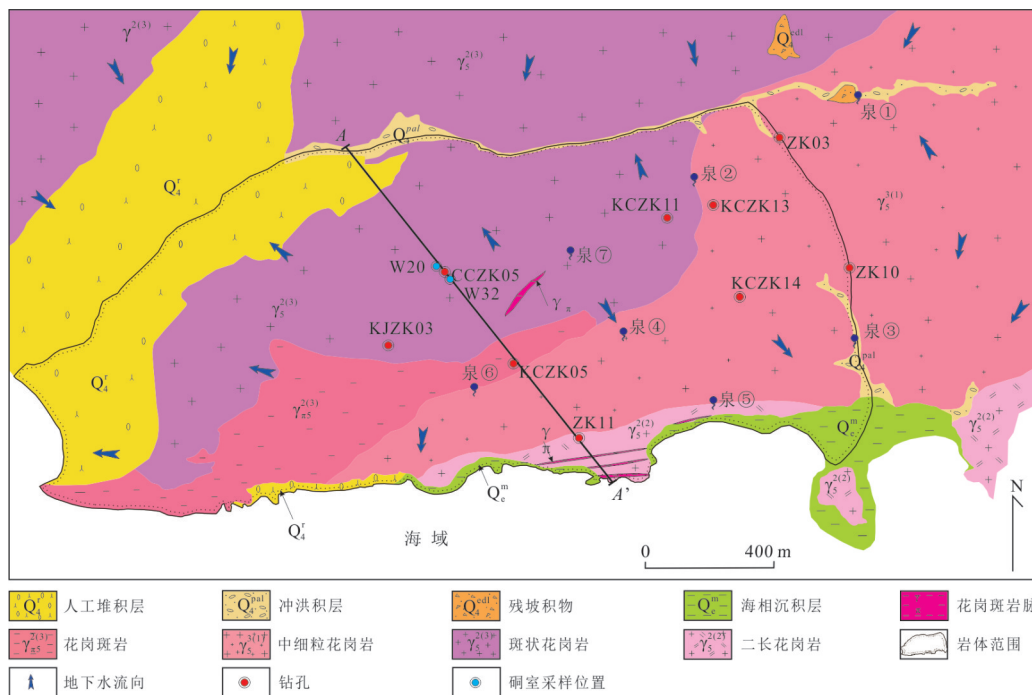


图2 研究区地质图和采样点位置

Fig.2 Geologic map and sampling locations of the study area

砂土、海相沉积的砂土,最大厚度约为 5.0~6.0 m.此外,场址范围内无较大规模的断层穿过.

根据地下水赋存条件,研究区地下水可分为第四系松散层孔隙水与基岩裂隙水.根据水文地质调查和钻孔勘察成果,研究区人工揭露的地下水和泉水均属于潜水.双栓塞水文地质试验结果表明,场址岩体渗透系数多数分布在  $10^{-7}$ ~ $10^{-4}$  m/d 之间,局部存在渗透性偏高的区域,最大值约 0.1 m/d,岩体渗透性整体偏低(赵敬波等, 2023).场址地下水水位受地形影响较为明显,不同钻孔揭露的地下水水位相差较大.研究区地下水系统整体处于天然稳定状态,地下水系统较为独立.

## 2 样品采集与测试

本次研究共成功采集到钻孔和硐室地下水样品 12 件(CCZK05 钻孔共采集两次),泉水样品 8 件(泉①共采集两次).样品的采集和保存严格遵循《生活饮用水标准检验方法水样的采集与保存(GB/T5750.2-2006)》等相关规范.绝大多数钻孔在采样前已经连续抽水半小时以上(大部分钻孔成井时间已超过 3 年),所有水样现场用 0.45  $\mu$ m 的过滤膜过滤,将滤液装入干燥洁净的 HDPE 材质塑料瓶中,用封口膜密封后置于 4  $^{\circ}$ C 保温箱中冷藏保存,并尽快以冷冻状态运抵测试单位.在野外采样的同时,用 Manta2 多参数水质分析仪测定地下水中的 pH、温度、电导率等参数.

对于  $^{14}$ C 同位素测年研究,为保证样品的可靠性,本研究采用双栓塞水文地质试验系统对 CCZK05 钻孔 148.47~173.77 m 深度段进行了分层抽水试验.在达到取样要求后,于 2019 年 12 月 21 日和 12 月 22 日分别获取了 CCZK05 钻孔的原状地下水样品.此外,对地下硐室内采集的 W20 和 W32 水样也进行了  $^{14}$ C 同位素测年研究.

除  $^{14}$ C 外,其余参数均在核工业北京地质研究院分析完成,地下水中的  $K^{+}$ 、 $Na^{+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  采用 DIONEX ICS-1100 型离子色谱仪测定,  $F^{-}$ 、 $Cl^{-}$ 、 $SO_4^{2-}$  采用 883Basic IC Plus 离子色谱仪测定,  $HCO_3^{-}$  采用 AT-510 自动电位滴定仪测定.稳定同位素  $^{18}O$ 、 $D$  采用 MAT-253 型稳定同位素质谱仪测定,并以维也纳标准平均海洋水(V-SMOW)作为参照标准,分析精度分别为  $\pm 0.1\%$  和  $\pm 1.0\%$ .  $^3H$  样品检测仪器为 Quantulus 1220-003 低本底液闪仪测试,检测下限为 1.3 TU (1 TU=1  $^3H$  原

子/ $10^{18}$  H 原子=0.119 Bq/L),不确定度小于  $\pm 1$  TU.  $^{14}C$  样品测试由美国 BETA 实验室采用加速质谱仪(AMS)完成,测试误差小于 1%.

数据使用前笔者对所有水化学测试结果进行可靠性检查,阴阳离子平衡误差均小于  $\pm 5\%$ ,且所有结果均满足碳酸平衡检查,测试结果可信.对于截尾数据,即小于检测限的数据(主要为  $NO_3^{-}$ ),本次研究将其替换为其检测限的 75%(Cloutier *et al.*, 2008).进行化学组分比例关系分析时,为防止较重和较高电荷的离子误导分析结果,所有数据单位均转换为 meq/L ( $N(\text{meq/L})=N(\text{mmol/L})\times$ 价态)(Haselbeck *et al.*, 2019).

## 3 结果与分析

### 3.1 场址地下水化学特征

**3.1.1 水化学成分特征** 本文涉及的该类型地下核设施场址对地下水化学成分的要求应满足:地下水的 TDS 应小于 10 g/L; pH 应在 4~11 之间,以接近中性为最佳(Laaksoharju *et al.*, 2008).

Piper 三线图法是分析水化学特性的常用方法,也可用于区分不同来源或不同演化过程水的混合程度(Güler *et al.*, 2002).由图 3 可知,不同类型地下水中阳离子主要组分均以  $Na^{+}$  和  $Ca^{2+}$  为主,矿化度均较低.现场测定 pH 值多小于 7.0,呈弱酸性(表 1),这在一定程度上会增大水-岩作用的程度.钻孔和硐室地下水 TDS 在 26.16~202.16 mg/L 之间,平均为 110.40 mg/L;阴离子以  $HCO_3^{-}$  为主,占阴离子总量的 58.44%~81.20%,平均为

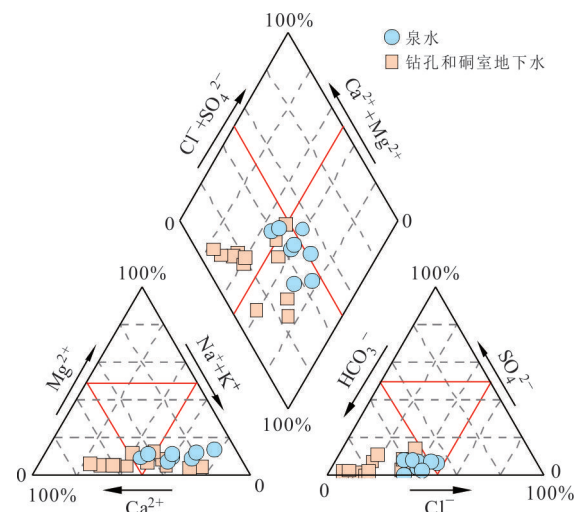


图 3 研究区地下水 Piper 三线图

Fig.3 Piper diagrams of groundwater in the study area

表1 地下水化学指标统计值

Table 1 Statistical summary of hydrochemical parameters of groundwater

水样类型	统计参数	(mg/L)										pH	水位埋深 (m)	采样深度 (m)
		F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	TDS	Si			
泉水	泉①	0.23	5.89	1.66	5.81	1.27	0.45	3.36	14.50	27.01	1.39	6.30	0	0
	泉①	0.22	5.92	2.08	5.36	1.37	0.68	5.61	20.00	33.00	1.70	6.55	0	0
	泉②	/	13.63	3.27	13.05	1.95	0.96	3.95	26.23	49.93	/	6.77	0	0
	泉③	0.18	6.88	2.22	6.00	0.96	0.82	5.09	19.20	33.09	1.80	6.50	0	0
	泉④	/	12.27	0.30	13.80	3.45	1.44	3.94	39.35	54.88	/	5.91	0	0
	泉⑤	0.23	12.00	2.37	9.46	1.29	1.08	4.63	20.00	41.76	2.07	6.52	0	0
	泉⑥	/	17.72	1.53	17.10	5.44	1.92	2.37	39.38	65.77	/	7.03	0	0
	泉⑦	0.20	7.97	1.28	7.03	2.21	0.73	3.90	19.90	33.52	2.13	6.25	0	0
	极大值	0.23	17.72	3.27	17.10	5.44	1.92	5.61	39.38	65.77	2.13	7.03	-	-
	极小值	0.18	5.89	0.30	5.36	0.96	0.45	2.37	14.50	27.01	1.39	5.91	-	-
平均值	0.21	10.29	1.84	9.70	2.24	1.01	4.10	24.82	42.37	1.82	6.48	-	-	
钻孔和硐室地下水	CCZK05-1	4.10	17.00	2.85	24.80	2.24	2.16	39.60	147.00	166.31	7.91	6.70	44.00	148.47~173.77
	CCZK05-2	4.08	13.50	2.77	23.50	2.14	2.09	39.00	151.00	162.64	7.63	6.84	44.00	148.47~173.77
	W20	2.70	7.54	3.10	18.50	2.00	2.01	41.20	156.00	155.11	7.78	7.06	-	138.02
	W32	3.22	7.55	4.46	19.70	1.96	2.91	56.30	212.00	202.16	12.35	/	-	154.35
	KCZK11	0.71	5.21	2.09	20.80	5.84	1.18	13.10	91.90	94.99	4.81	6.69	26.78	26.78~35.00
	ZK11	0.51	20.30	0.54	26.20	9.75	2.00	37.60	163.00	178.59	7.79	6.75	24.50	24.50~30.00
	KCZK05	0.77	9.60	1.34	9.76	3.04	0.96	6.79	32.80	48.716	2.43	6.42	33.06	33.06~40.00
	ZK03	2.00	7.50	4.49	18.40	4.23	0.64	5.04	57.50	71.83	2.63	6.37	9.28	9.28~15.00
	KCZK13	4.66	5.96	5.11	19.20	1.82	0.60	6.69	41.80	66.18	2.92	6.31	12.38	12.38~15.00
	KJZK03	1.80	11.50	2.02	17.10	2.35	2.91	19.90	88.20	104.52	4.10	5.94	16.56	16.56~20.00
	KCZK14	0.65	8.57	3.32	8.92	1.82	0.74	7.87	29.80	47.57	2.45	5.95	39.00	39.00~45.00
	ZK100	0.37	4.90	2.82	5.05	0.61	0.73	3.67	13.30	26.16	1.23	5.12	5.86	5.86~10.00
	极大值	4.66	20.30	5.11	26.20	9.75	2.91	56.30	212.00	202.16	12.35	7.06	-	-
	极小值	0.37	4.90	0.54	5.05	0.61	0.60	3.67	13.30	26.16	1.23	5.12	-	-
	平均值	2.13	9.93	2.91	17.66	3.15	1.58	23.06	98.69	110.40	5.34	6.38	-	-

注:表中“/”表示未测数据;“-”表示无法测或无法计算(或是计算无意义)。

81.20%。由此可见,场址内地下水化学特征满足安全评价相关要求。泉水(均为下降泉)TDS平均值为42.37 mg/L,比钻孔和硐室地下水TDS值偏小;主要阴离子组分为HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>和Cl<sup>-</sup>,HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>占阴离子总量的56.65%~75.79%,平均值为64.36%,Cl<sup>-</sup>占阴离子总量的19.75%~33.99%,平均为27.23%。

根据舒卡列夫顺序命名法,钻孔和硐室地下水水化学类型主要为HCO<sub>3</sub>-Na•Ca型和HCO<sub>3</sub>-Ca•Na型,这也反映出场址位于补给区的特点(Tóth, 1999);泉水水化学类型与钻孔和硐室地下水水化学类型略有不同,主要为HCO<sub>3</sub>•Cl-Na•Ca型。

**3.1.2 水化学组分相互关系** 不同离子组分来源之间的水化学关系常用相关性系数来揭示(何锦等, 2019)。根据钻孔和硐室地下水化学成分的Pearson相关系数矩阵(图4),可知TDS与HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、

Ca<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>均呈极显著正相关,说明这些离子对TDS的贡献最大,尤其是TDS与Ca<sup>2+</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>相关系数均在0.95以上,说明这两种离子是TDS的最主要来源。HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>与Ca<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>都有着显著的相关关系,说明HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>与Ca<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>来源相同,可能来源于硅酸盐岩矿物的风化溶解(何锦等, 2019)。Na<sup>+</sup>与Cl<sup>-</sup>呈中度正相关,Na<sup>+</sup>与HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>为高度正相关,且由于地下水中Cl<sup>-</sup>含量较低,说明含钠硅酸盐岩矿物的风化溶解对Na<sup>+</sup>的贡献更大。

**3.1.3 地下水化学组分成因分析** 天然地下水的化学成分是经过漫长地质历史形成的。地下水的化学成分是多变量的复杂函数,主要受地层岩性、地下水的滞留时间和矿物溶解/沉淀、吸附/解析、离子交换等化学作用的控制(Shi *et al.*, 2018)。此

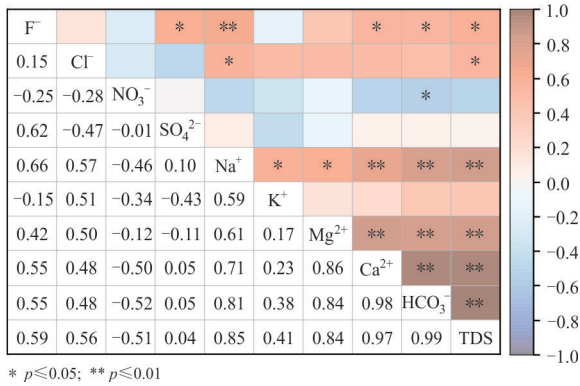


图 4 钻孔和硐室地下水主要离子相关性矩阵图

Fig.4 Correlation coefficients among the major ion compositions of borehole and tunnel groundwater

外, 高溶解度岩石矿物(蒸发岩和碳酸盐)的存在会导致离子浓度发生较大变化. 因此, 查明场址内地下水发生的水文地球化学过程对于揭示天然地下水化学成分的成因至关重要.

(1) 水-岩相互作用. 天然水中的可溶性离子主要来自岩石和土壤的风化作用(Lasaga *et al.*, 1994). 据场址区地质图可知, 花岗岩是区内分布最广泛的基岩, 场址内主要矿物成分(如碱性长石、斜长石、黑云母、石英等)可因风化作用向地下水贡献 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>和 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>等特定离子(Shi *et al.*, 2018). Gibbs 图常用来判断大气降水、岩石风化和蒸发浓缩作用对水化学组分的影响(Gibbs, 1970). Gibbs 图最初由地表水化学数据统计而来, 若用于分析地下水, 应重新考虑 Gibbs 图中各部分的轮廓. 由于地下水经历的水-岩相互作用

用时间远远长于地表水, 使得其“岩石风化”范围扩大(Marandi and Shand, 2018). 由图 5 可知, 大部分采样点落在岩石风化区, 说明岩石风化作用是控制本区地下水水化学组成的主要因素.

利用水体中 Ca<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup>和 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/Na<sup>+</sup>的毫克当量浓度比值关系可进一步研究水与不同岩石之间的反应(Gaillardet *et al.*, 1999). 据图 6 可知, 场址内泉水样品、钻孔和硐室地下水样品均集中在硅酸盐岩和蒸发盐岩之间, 且大部分水样点更偏向硅酸盐岩控制端元, 说明该区地下水主要受硅酸盐岩风化作用的控制.

(2) 溶滤作用. 溶滤作用可使含水层介质中的可溶性物质进入地下水, 导致地下水水化学组分发生一定的变化, 是影响水化学组分的主要因素之一(Yang *et al.*, 2016). Na<sup>+</sup>/Cl<sup>-</sup>毫克当量浓度比值关系常被用来解释地下水中 Na<sup>+</sup>和 Cl<sup>-</sup>的来源. 如果这些离子来源于岩盐溶解, 那么其离子比值应该在 1:1 等量线附近. 从图 7a 中可以看出, 所有采样点 Na<sup>+</sup>/Cl<sup>-</sup>比值均明显偏离大气降水(0.57~0.87)和海水(0.86)的 Na<sup>+</sup>/Cl<sup>-</sup>比值, 说明海洋大气的搬运对地下水中的 Na<sup>+</sup>和 Cl<sup>-</sup>的贡献较小. 泉水样品基本位于 1:1 等量线附近(图 7b), 表明岩盐溶解是泉水中 Na<sup>+</sup>和 Cl<sup>-</sup>的主要来源; 而钻孔和硐室地下水样品主要位于 1:1 等量线下方(图 7b), 由于研究区地下水中的 Cl<sup>-</sup>含量较低, 证明岩盐溶解不是场址内钻孔和硐室地下水中 Na<sup>+</sup>的主要来源, 说明还有其他来源, 比如硅酸盐溶解或阳离子交替吸附作用存在(Meybeck, 1987; 王攀等, 2020). 结合场址地

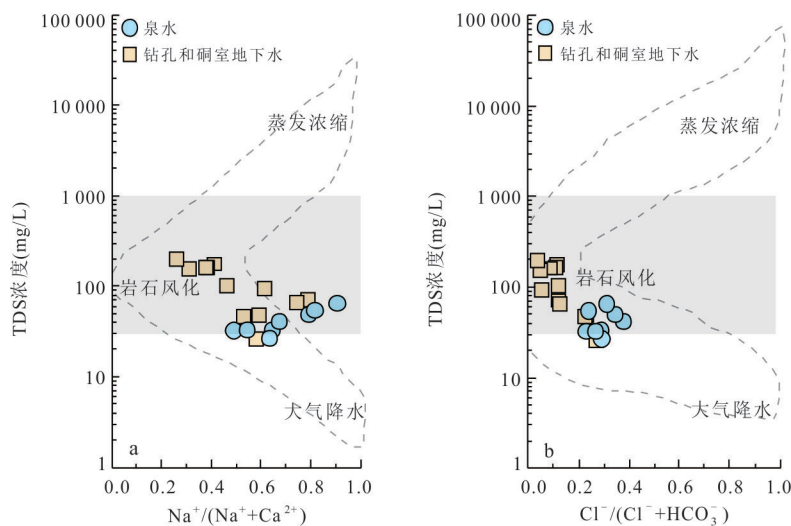


图 5 场址内地下水 Gibbs 图

Fig.5 Gibbs diagram of groundwater in the study area

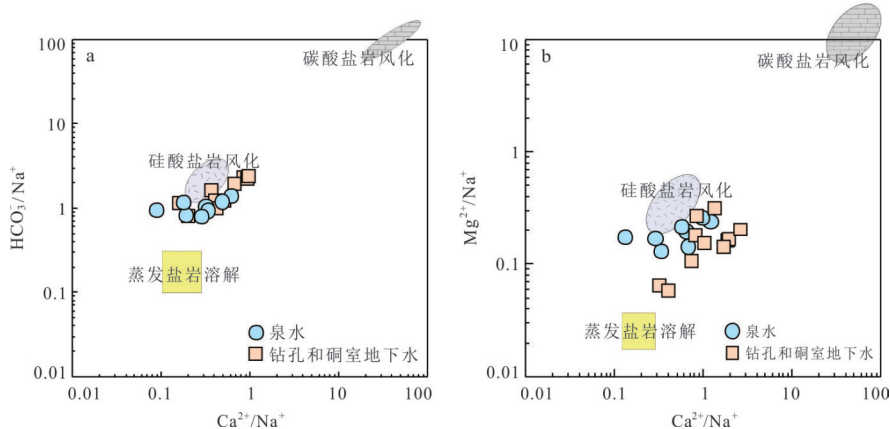


图 6 研究区地下水中  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$  与  $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$  元素比值

Fig.6 Plots of  $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$  versus  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$  and  $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$  versus  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$  of groundwater in the study area

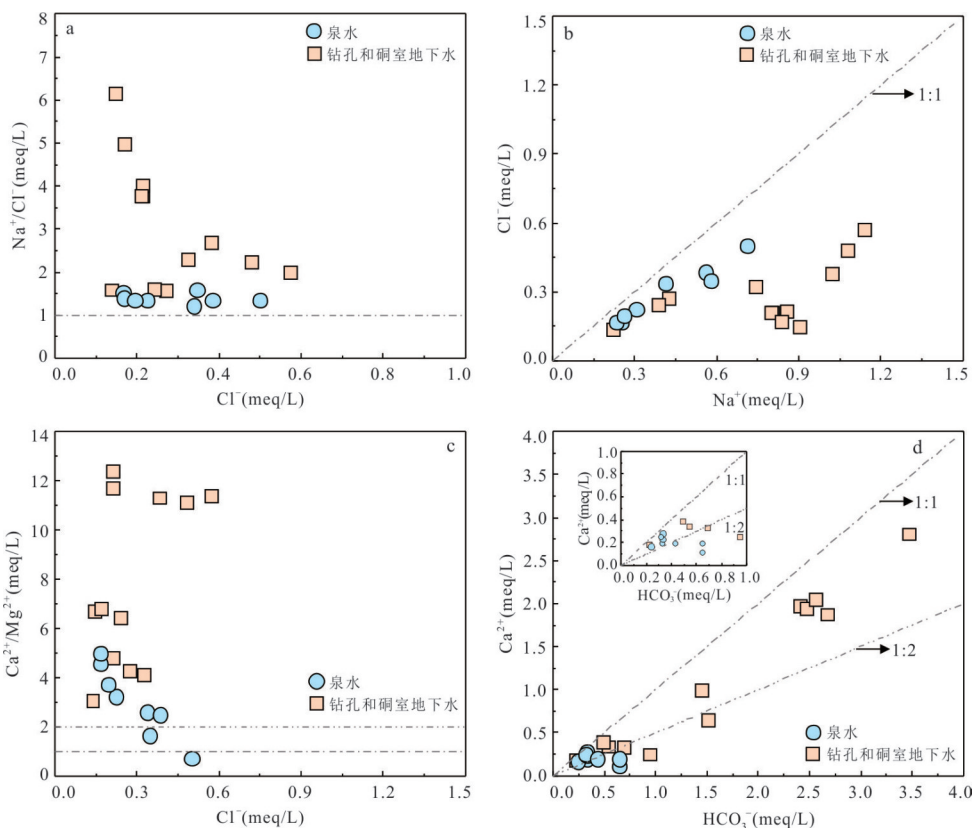
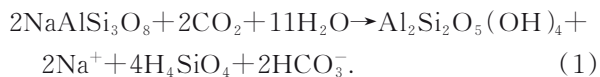


图 7 地下水中主要离子关系

Fig.7 The relationship of major ions in groundwater

质条件笔者认为,地下水中  $\text{Na}^+$  主要来自钠长石、正长石和云母等硅酸盐矿物的风化产物.此外,钻孔和硐室地下水的另一个重要特征是钾钠摩尔比值较低(平均值为 0.1),这表明研究区域内钠长石比钾长石相对占优势,钠长石溶解过程为:



$\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  毫克当量浓度比值常被用于解

释地下水中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  的来源.如果  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+} = 1$ ,则主要发生白云石溶解;如果  $1 < \text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+} < 2$ ,则主要发生方解石溶解;如果  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+} > 2$ ,则说明硅酸盐矿物或石膏的溶解贡献最大(Mayo and Loucks, 1995).由图 7c 可知,大部分泉水、全部钻孔和硐室地下水样品  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  均大于 2;所有水样中  $\text{SO}_4^{2-}$  含量均很低,多小于 5 mg/L,且  $\text{SO}_4^{2-}$  与  $\text{Ca}^{2+}$  相关性极差,这说明石膏对于地下水

中离子贡献极其微弱. 因此, 硅酸盐矿物的溶解是场址内地下水中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  的最主要来源. 进一步分析  $\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{HCO}_3^-$  关系(图 7d)可知, 大部分水样点位于 1:1 等量线和 1:2 等量线之间, 说明除受钙长石溶解外, 还存在其他含钙矿物的风化溶解.

(3) 离子交换作用. 地下水系统中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$  之间的离子交换对于地下水水化学演化具有重要意义(Li *et al.*, 2013). 阳离子交换作用使得  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  离子被  $\text{Na}^+$  取代, 从而控制地下水中化学组成. 利用  $(\text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{Cl}^-)$  与  $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) - (\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$  关系可判断离子交替吸附作用对水化学成分的影响(郭小娇等, 2022). 如果两个指数之间呈斜率为  $-1$  的线性关系, 则说明水中发生了明显的离子交换作用. 由图 8a 可知, 泉水样品基本沿 1:1 等值线分布, 钻孔和硐室地下水样品也呈线性关系, 斜率为  $-0.85$  ( $R^2=0.81$ ), 这说明阳离子交替吸附作用是控制场址内水化学演化的重要因素.

Schoeller (1967) 提出的氯碱指数 ( $\text{CAI-1}$  和  $\text{CAI-2}$ ) 也常被用于量化阳离子交替吸附作用, 其可通过以下公式计算(式中所有离子单位均为  $\text{meq/L}$ ):

$$\text{CAI-1} = \frac{\text{Cl}^- - (\text{Na}^+ + \text{K}^+)}{\text{Cl}^-} \quad (2)$$

$$\text{CAI-2} = \frac{\text{Cl}^- - (\text{Na}^+ + \text{K}^+)}{\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{CO}_3^{2-} + \text{NO}_3^-}$$

$\text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{Cl}^-$  表示相对于氯化物溶解获得或损失的  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$  量, 而  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} - (\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-)$  表示相对于石膏、方解石和白云石溶解获

得或损失的  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  量(Jalali, 2007). 当地下水中的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  与含水层矿物中的  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  发生交换时, 说明发生正向的离子交换, 上述两项指标均为负值; 若两项指标均为正值, 则说明发生了反向离子交换作用(Chidambaram *et al.*, 2013; Pan *et al.*, 2019).  $\text{CAI-1}$  的绝对值越大, 阳离子交换度越高(Pan *et al.*, 2019). 场址内所有水样的氯碱指数均为负值(图 8b), 说明泉水、钻孔和硐室地下水均发生了正向的离子交换作用, 使地下水中  $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  浓度升高,  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  浓度降低. 并且, 钻孔和硐室地下水发生的正向离子交换作用更大.

(4) 反向水文地球化学模拟. PHREEQC 程序是开展水文地球化学模拟的最常用软件, 由美国地质调查局开发(Parkhurst and Appelo, 2013). 本节利用其最新版本 Phreeqc3.7.3 开展研究. 首先, 计算地下水中主要矿物的饱和指数; 在此基础上, 开展反向水文地球化学模拟研究, 以充分了解主要矿物组分在地下水演化过程中的实际贡献.

饱和指数可以直观确定地下水中某一矿物组分处于何种状态, 计算公式为:

$$SI = \lg(IAP/K), \quad (3)$$

其中,  $SI$  是饱和指数;  $IAP$  是离子活度积;  $K$  是特定温度下矿物的平衡常数(或活度积常数). 当某一种矿物  $SI < 0$  时, 矿物处于溶解状态; 当  $SI > 0$  时, 矿物处于过饱和状态; 当  $SI = 0$  时, 矿物处于溶解-沉淀平衡状态. 实际计算中, 通常认为  $SI$  在  $\pm 0.5$  的范围内均为平衡状态.

计算结果表明, 除部分地下水样品中蒙脱石矿物处于过饱和状态外, 其余矿物组分均处于未

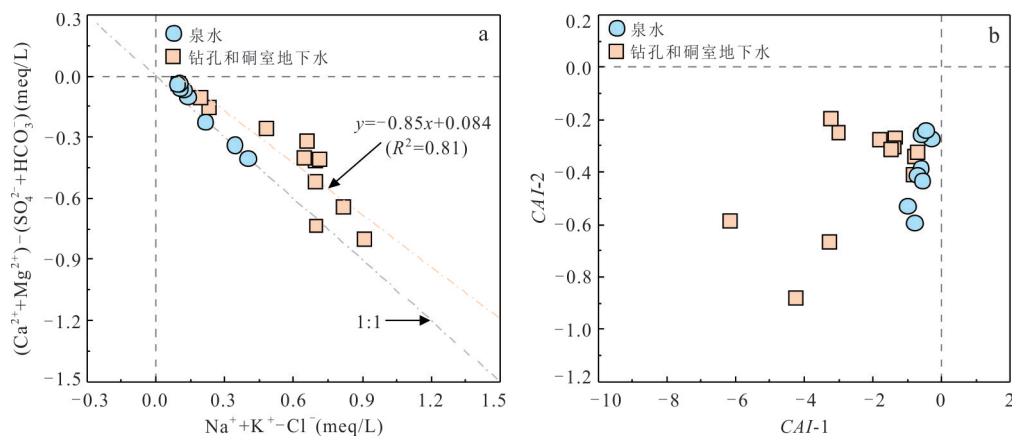


图 8 地下水中  $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) - (\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-)$  与  $\text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{Cl}^-$  的关系(a)以及氯碱指数  $\text{CAI-1}$  和  $\text{CAI-2}$  的关系(b)

Fig.8 Bivariate diagrams showing the relationships between  $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) - (\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-)$  and  $\text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{Cl}^-$  (a),  $\text{CAI-1}$  and  $\text{CAI-2}$  (b)

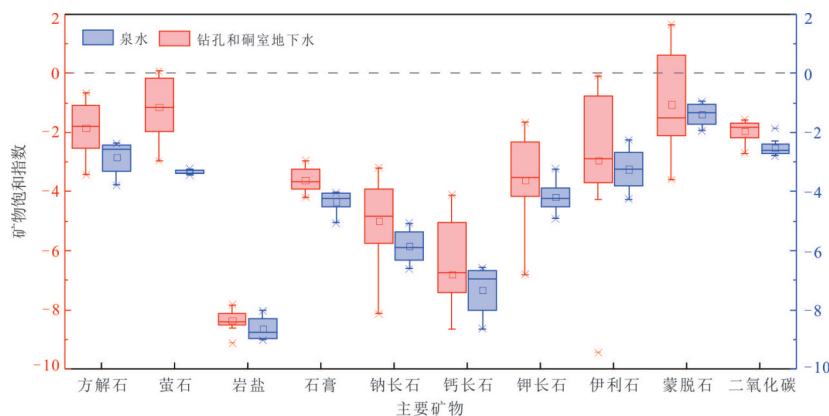


图 9 研究区地下水中主要矿物饱和指数关系

Fig.9 Saturation indices relation of significant minerals in the study area

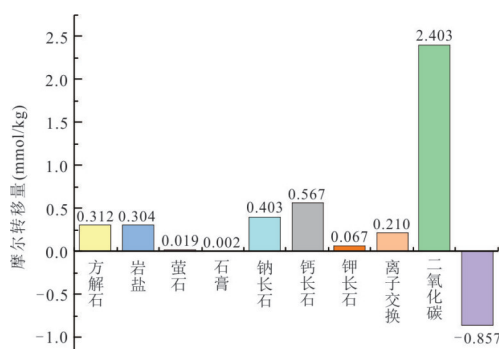


图 10 反向水文地球化学模拟结果

Fig.10 Results of the reverse hydrogeochemical simulation

饱和状态(图 9). 钻孔和硇室地下水样品主要矿物组分的 SI 值变化幅度更大, 这可能是由于采样点深度的差异造成的. 硅铝酸盐的 SI 值均小于 0, 尤其是钙长石的 SI 值小于方解石和石膏的 SI 值, 进一步说明钙长石的溶解是地下水中  $\text{Ca}^{2+}$  的主要来源. 岩盐、钠长石的 SI 值均较小, 说明岩盐和钠长石的溶解是地下水中  $\text{Na}^+$  的主要来源.

水文地球化学模拟的理论基础是化学热力学和化学动力学, 该方法已被广泛用于基岩地区地下水化学演化特征研究. 反向水文地球化学模拟可用于确定地下水系统中发生的水-岩作用, 并解决地下水流场中的地球化学演化路径问题. 选择场址内主要径流路径上两点 KCZK05→ZK11 进行分析. 根据水化学测定结果, 设定 K、Na、Ca、Mg、C、S、Cl、Si 和 Al 作为约束变量. 由模拟结果可知(图 10), 沿地下水径流路径, 各元素总量在逐渐增加. 引起地下水化学成分改变的主要水-岩作用有方解石、岩盐、钠长石、钙长石的溶解, 且钠长石和钙长石的摩尔转移量更大, 说明钠长石和钙长石的溶解贡献最大. 此

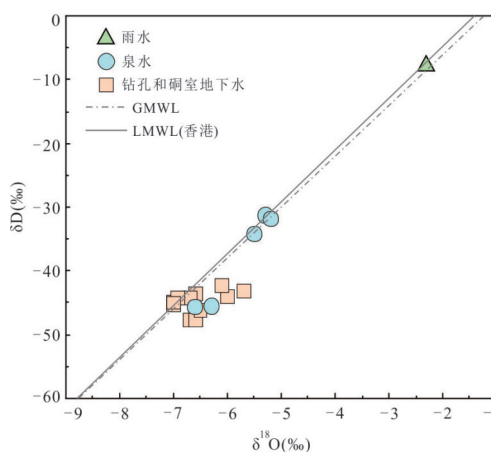


图 11 场址地下水中  $\delta\text{D}$  和  $\delta^{18}\text{O}$  值关系

Fig.11  $\delta^{18}\text{O}$  vs.  $\delta\text{D}$  diagram of groundwater

外, 离子交换作用也具有一定的比例, 正向的离子交换使得有 0.210 mmol/kg 的  $\text{Na}^+$  进入地下水. 而石膏、萤石、黑云母等矿物的转移量非常小, 说明这些矿物的溶解不是水化学组分变化的主要原因. 蒙脱石发生了沉淀作用, 沉淀量约 0.857 mmol/kg. 水化学类型从  $\text{HCO}_3 \cdot \text{Cl} \cdot \text{SO}_4 \text{-Na} \cdot \text{Ca}$  型演化为  $\text{HCO}_3 \text{-Ca} \cdot \text{Na}$  型.

### 3.2 地下水同位素特征

**3.2.1 地下水补给来源分析**  $\text{D}$ 、 $^{18}\text{O}$  稳定同位素是识别地下水来源的有效工具, 大气降水线因同位素交换发生的演化和分异在  $\delta\text{D}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$  关系图中可以用 13 条过程线很好地解释(Pang *et al.*, 2017). 由研究区地下水中 D 与  $^{18}\text{O}$  关系(图 11)可知, 所有水样点均位于全球大气降水线和中国香港地区降水线附近和右下侧, 说明泉水、钻孔和硇室地下水均来源于大气降水入渗补给. 取自大气降水线右下侧的水样受到了一定程度蒸发作用的影响.

表 2 地下水中 <sup>14</sup>C 测试结果

Table 2 The measurement results of <sup>14</sup>C age in groundwater

钻孔和洞室编号	pMC	<sup>13</sup> C (‰)	<sup>14</sup> C 表观年龄 (ka)	<sup>3</sup> H (TU)	取样时间	采样高度 (m)
CCZK05-1	64.58±0.24	-14.80	3.51	<1.3	2019.12.21	31.01~5.70
CCZK05-2	65.68±0.24	-15.00	3.38	1.5±0.3	2019.12.22	31.01~5.70
W20	77.23±0.28	-16.80	2.08	<1.3	2022.03.11	27.90
W32	63.87±0.23	-15.90	3.60	<1.3	2022.05.28	24.20

注:pMC表示现代碳百分比,一般认为核爆试验前(1950年以前)大气中<sup>14</sup>C的水平为100 pMC.

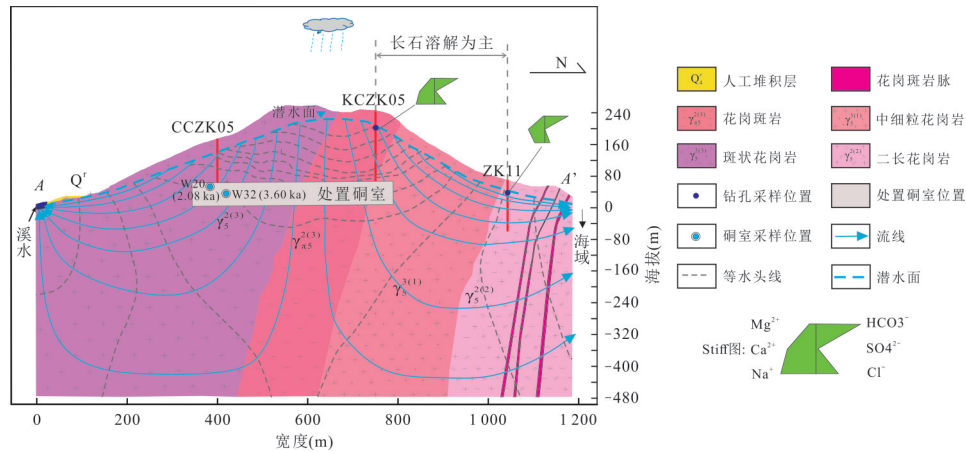


图 12 场址地下水循环演化模式示意

Fig.12 Conceptual model of groundwater flow and hydrochemical evolution in the site.

**3.2.2 地下水年龄分析** 地下水测年对于确定核设施场址地下水的滞留时间、深层地下水循环模式及其动力学过程等非常重要(郭永海等, 2013). <sup>14</sup>C 是最为常用的测定古地下水年龄的方法之一, 特别适合晚更新世以来的古地下水测年研究, 其最佳测年时段为 1~40 ka (Jasechko, 2019). <sup>14</sup>C 测年是通过测定水中溶解性无机碳物质的 <sup>14</sup>C 年代来实现的 (Han and Plummer, 2016). 在核废物处置库选址中, <sup>14</sup>C 测年方法得到了广泛应用(郭永海等, 2013).

据表 2 可知, 四个采样点地下水表观年龄较老, 均在千年尺度以上. 从地下水循环角度来看, 说明岩体渗透性较小, 地下水循环速率缓慢, 这对该核设施场址而言是极为有利的. 一般来说, <sup>3</sup>H 含量 < 1 TU 的水被视为具有 1952 年以前的年龄, 这一日期代表了通过核试验人工释放氙的峰值, <sup>3</sup>H 浓度高于检测限 (1 TU) 表明有现代年轻水混入 (Farid *et al.*, 2015). 测试结果显示, 除 CCZK05-2 样品测得氙值外, 其余样品中 <sup>3</sup>H 浓度均低于检测限, 进一步说明洞室深度范围内地下水年龄较老, 不存在近现代水的混入. CCZK05-2 样品为抽水试验后期获取, 说明随着

抽水试验的开展有少量浅部年轻地下水混入.

**3.3 场址地下水循环演化模式**

基于上述水化学分析结果并参考前期数值模拟相关成果(赵敬波等, 2023), 笔者绘制了场址地下水循环演化模式(图 12). 据图可知, 场址所在岩体范围处在局部地下水补给区, 为相对独立的水文地质单元, 地下洞室位于地下分水岭附近, 这对核设施场址而言是有利的 (Tóth and Sheng, 1996). 岩体范围内地下水的主要补给来源为大气降水, 大气降水主要通过垂直入渗方式补给到地下水含水层, 地下水通过裂隙网络缓慢入渗到深部. 地下水径流路径较短, 水力梯度较陡, 部分以下降泉的形式排泄. 场址内地下水由中间地形较高区域向南北两侧排泄, 北侧主要排泄到沟谷溪水附近, 南侧最终汇入海域. 海平面以上区域水力梯度明显偏大, 多数地下水排泄点位置标高在海平面附近, 向海平面之下排泄的水量相对有限.

根据野外水文地质调查和水化学分布特征, 笔者分析认为泉水与钻孔和洞室地下水化学特征差异主要是地下水径流途径和循环交替条件所致. 泉水一般循环路径较短、循环深度小, 水化学特征表现为 TDS 相对更低, 大多数泉水同位

素含量相对较高。钻孔和硐室地下水大多取自30 m深度以下,其径流路径相对较长、循环深度相对较大,水化学特征表现为TDS相对较高,大多数同位素相对较低。根据反向水文地球化学模拟结果,沿地下水径流路径,发生的最主要水-岩作用为钠长石、钙长石的风化溶解,方解石、岩盐的溶解以及离子交换作用也占有一定比例。

## 4 结论

本研究综合利用数理统计、离子比例法、同位素分析法以及水文地球化学模拟等方法,对我国沿海某地下核设施场址地下水化学特征及主要控制因素、地下水补给来源与年龄等问题进行了深入探讨,并初步构建了该场址地下水循环演化模式,得出以下认识:

(1)场址内地下水中TDS较低,钻孔和硐室地下水TDS平均值为110.40 mg/L,泉水TDS平均值为42.37 mg/L;地下水pH值多小于7.0,呈弱酸性;钻孔和硐室地下水化学类型主要为 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{Na} \cdot \text{Ca}$ 型和 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{Ca} \cdot \text{Na}$ 型,泉水化学类型主要为 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{Cl} \cdot \text{Na} \cdot \text{Ca}$ 型。

(2)基于相关性分析、离子比例分析、矿物饱和度指数计算结果,可知地下水中TDS与 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 均呈极显著正相关,这些离子对TDS的贡献最大,地下水化学组分主要受硅酸盐岩风化作用的控制。地下水中的 $\text{Na}^+$ 来源于岩盐、钠长石的风化溶解,同时受正向离子交换作用影响。此外,硅酸盐矿物的溶解也是场址内地下水中 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 和 $\text{HCO}_3^-$ 的最主要来源。

(3)反向水文地球化学模拟结果显示,沿地下水径流路径发生的最主要水-岩作用为钠长石、钙长石的风化溶解,方解石、岩盐的溶解以及离子交换作用也占有一定比例,而石膏、萤石、黑云母等矿物的贡献非常小,蒙脱石则发生了沉淀作用。

(4) $\text{D}$ 、 $^{18}\text{O}$ 稳定同位素分析表明,场址地下水来源于当地大气降水入渗补给,部分钻孔受蒸发作用的影响; $^{14}\text{C}$ 测年表明,地下硐室深度范围内地下水表观年龄为2.08~3.60 ka,地下水滞留时间较长,说明深部地下水的循环交替能力较弱,这对该地下核设施场址而言是有利的。

(5)基于地下水化学分析结果并结合前期数值模拟相关成果可知,场址所在岩体范围处在局部地下水补给区,为相对独立水文地质单

元,地下硐室位于地下分水岭附近。场址内地下水由中间地形较高区域向南北两侧排泄,北侧主要排泄到沟谷溪水附近,南侧最终汇入海域,多数地下水排泄点位置标高在海平面附近。

致谢:非常感谢长江勘测规划设计研究有限责任公司对本文研究工作的大力支持;感谢匿名审稿专家提供的有益建议!

## References

- Brkić, Ž., Briški, M., Marković, T., 2016. Use of Hydrochemistry and Isotopes for Improving the Knowledge of Groundwater Flow in a Semiconfined Aquifer System of the Eastern Slavonia (Croatia). *CATENA*, 142: 153–165. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2016.03.010>
- Chidambaram, S., Anandhan, P., Prasanna, M. V., et al., 2013. Major Ion Chemistry and Identification of Hydrogeochemical Processes Controlling Groundwater in and around Neyveli Lignite Mines, Tamil Nadu, South India. *Arabian Journal of Geosciences*, 6(9): 3451–3467. <https://doi.org/10.1007/s12517-012-0589-3>
- Cloutier, V., Lefebvre, R., Therrien, R., et al., 2008. Multivariate Statistical Analysis of Geochemical Data as Indicative of the Hydrogeochemical Evolution of Groundwater in a Sedimentary Rock Aquifer System. *Journal of Hydrology*, 353(3–4): 294–313. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2008.02.015>
- Farid, I., Zouari, K., Rigane, A., et al., 2015. Origin of the Groundwater Salinity and Geochemical Processes in Detrital and Carbonate Aquifers: Case of Chougafiya Basin (Central Tunisia). *Journal of Hydrology*, 530: 508–532. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2015.10.009>
- Gaillardet, J., Dupré, B., Louvat, P., et al., 1999. Global Silicate Weathering and  $\text{CO}_2$  Consumption Rates Deduced from the Chemistry of Large Rivers. *Chemical Geology*, 159(1–4): 3–30. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00031-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00031-5)
- Gibbs, R. J., 1970. Mechanisms Controlling World Water Chemistry. *Science*, 170(3962): 1088–1090. <https://doi.org/10.1126/science.170.3962.1088>
- Gimeno, M. J., Auqué, L. F., Acero, P., et al., 2014. Hydrogeochemical Characterisation and Modelling of Groundwaters in a Potential Geological Repository for Spent Nuclear Fuel in Crystalline Rocks (Laxemar, Sweden). *Applied Geochemistry*, 45: 50–71. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.03.003>
- Glynn, P. D., Plummer, L. N., 2005. Geochemistry and the Understanding of Ground-Water Systems. *Hydrogeolo-*

- gy *Journal*, 13(1): 263–287. <https://doi.org/10.1007/s10040-004-0429-y>
- Guo, X. J., Wang, H. W., Shi, J. S., et al., 2022. Hydrochemical Characteristics and Evolution Pattern of Groundwater System in Baiyangdian Wetland, North China Plain. *Acta Geologica Sinica*, 96(2): 656–672 (in Chinese with English abstract).
- Guo, Y. H., Liu, S. F., Su, R., et al., 2003. The Hydro-Geochemical Modeling of the Potential Repository Site for High-Level Radioactive Waste in China. *Geology and Prospecting*, 39(6): 64–67 (in Chinese with English abstract).
- Guo, Y. H., Wang, H. L., Dong, J. N., et al., 2013. Isotopic Study of Deep Groundwater in Jijicao Preselected Site for China's High Level Radioactive Waste Disposal Repository. *Acta Geologica Sinica*, 87(9): 1477–1485 (in Chinese with English abstract).
- Guo, Y. H., Wang, J., 2007. Key Scientific Issues of Geology, Hydrogeology and Geochemistry in High-Level Radioactive Waste Geological Disposal. *Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering*, 26(S2): 3926–3931 (in Chinese with English abstract).
- Güler, C., Thyne, G. D., McCray, J. E., et al., 2002. Evaluation of Graphical and Multivariate Statistical Methods for Classification of Water Chemistry Data. *Hydrogeology Journal*, 10(4): 455–474. <https://doi.org/10.1007/s10040-002-0196-6>
- Han, L. F., Plummer, L. N., 2016. A Review of Single-Sample-Based Models and Other Approaches for Radiocarbon Dating of Dissolved Inorganic Carbon in Groundwater. *Earth-Science Reviews*, 152: 119–142. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2015.11.004>
- Haselbeck, V., Kordilla, J., Krause, F., et al., 2019. Self-Organizing Maps for the Identification of Groundwater Salinity Sources Based on Hydrochemical Data. *Journal of Hydrology*, 576: 610–619. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2019.06.053>
- He, J., Zhang, Y. K., Zhao, Y. Q., et al., 2019. Hydrochemical Characteristics and Possible Controls of Groundwater in the Xialatuo Basin Section of the Xianshui River. *Environmental Science*, 40(3): 1236–1244 (in Chinese with English abstract).
- Iwatsuki, T., Hagiwara, H., Ohmori, K., et al., 2015. Hydrochemical Disturbances Measured in Groundwater during the Construction and Operation of a Large-Scale Underground Facility in Deep Crystalline Rock in Japan. *Environmental Earth Sciences*, 74(4): 3041–3057. <https://doi.org/10.1007/s12665-015-4337-3>
- Jalali, M., 2007. Salinization of Groundwater in Arid and Semi-Arid Zones: An Example from Tajarak, Western Iran. *Environmental Geology*, 52(6): 1133–1149. <https://doi.org/10.1007/s00254-006-0551-3>
- Jasechko, S., 2019. Global Isotope Hydrogeology—Review. *Reviews of Geophysics*, 57(3): 835–965. <https://doi.org/10.1029/2018rg000627>
- Laaksoharju, M., Gascoyne, M., Gurban, I., 2008. Understanding Groundwater Chemistry Using Mixing Models. *Applied Geochemistry*, 23(7): 1921–1940. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.02.018>
- Lasaga, A. C., Soler, J. M., Ganor, J., et al., 1994. Chemical Weathering Rate Laws and Global Geochemical Cycles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(10): 2361–2386. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90016-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90016-7)
- Li, P. Y., Wu, J. H., Qian, H., 2013. Assessment of Groundwater Quality for Irrigation Purposes and Identification of Hydrogeochemical Evolution Mechanisms in Pengyang County, China. *Environmental Earth Sciences*, 69(7): 2211–2225. <https://doi.org/10.1007/s12665-012-2049-5>
- Liu, F. T., 2008. Research on Groundwater Circulation and Hydrochemical Transport in the Northern Part of Ordos Cretaceous Basin Based on Isotope Technology (Dissertation). Jilin University, Changchun (in Chinese with English abstract).
- Marandi, A., Shand, P., 2018. Groundwater Chemistry and the Gibbs Diagram. *Applied Geochemistry*, 97: 209–212. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.07.009>
- Mayo, A. L., Loucks, M. D., 1995. Solute and Isotopic Geochemistry and Ground Water Flow in the Central Wasatch Range, Utah. *Journal of Hydrology*, 172 (1–4): 31–59. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(95\)02748-E](https://doi.org/10.1016/0022-1694(95)02748-E)
- Meybeck, M., 1987. Global Chemical Weathering of Surficial Rocks Estimated from River Dissolved Loads. *American Journal of Science*, 287(5): 401–428. <https://doi.org/10.2475/ajs.287.5.401>
- Pan, G. F., Li, X. Q., Zhang, J., et al., 2019. Groundwater-Flow-System Characterization with Hydrogeochemistry: A Case in the Lakes Discharge Area of the Ordos Plateau, China. *Hydrogeology Journal*, 27(2): 669–683. <https://doi.org/10.1007/s10040-018-1888-x>
- Pang, Z. H., Kong, Y. L., Li, J., et al., 2017. An Isotopic Geoindicator in the Hydrological Cycle. *Procedia Earth and Planetary Science*, 17: 534–537. <https://doi.org/10.1016/j.proeps.2016.12.135>
- Parkhurst, D. L., Appelo, C. A. J., 2013. Description of In-

- put and Examples for PHREEQC Version 3: A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. U.S. Geological Survey, Reston. <https://doi.org/10.3133/tm6A43>
- Pusch, R., Ramqvist, G., Knutsson, S., et al., 2015. The Role of Crystalline Rock for Disposal of High-Level Radioactive Waste (HLW). *Procedia Earth and Planetary Science*, 15: 526–535. <https://doi.org/10.1016/j.proeps.2015.08.070>
- Schoeller, H., 1967. Qualitative Evaluation of Ground-Water Resources (in methods and Techniques of Groundwater Investigation and Development), Water Resource Series, UNESCO, Paris.
- Shi, X. Y., Wang, Y., Jiao, J. J., et al., 2018. Assessing Major Factors Affecting Shallow Groundwater Geochemical Evolution in a Highly Urbanized Coastal Area of Shenzhen City, China. *Journal of Geochemical Exploration*, 184: 17–27. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.10.003>
- Smellie, J. A. T., Laaksoharju, M., Wikberg, P., 1995. ÄSPÖ, SE Sweden: A Natural Groundwater Flow Model Derived from Hydrogeochemical Observations. *Journal of Hydrology*, 172(1–4): 147–169. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(95\)02720-A](https://doi.org/10.1016/0022-1694(95)02720-A)
- Sung, K. Y., Yun, S. T., Park, M. E., et al., 2012. Reaction Path Modeling of Hydrogeochemical Evolution of Groundwater in Granitic Bedrocks, South Korea. *Journal of Geochemical Exploration*, 118: 90–97. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2012.05.004>
- Sun, H. Y., Sun, X. M., Wei, X. F., et al., 2023. Geochemical Characteristics and Origin of Nuanquanzi Geothermal Water in Yudaokou, Chengde, Hebei, North China. *Journal of Earth Science*, 34(3): 838–856. <https://doi.org/10.1007/s12583-022-1635-z>
- Tóth, J., 1980. Cross-Formational Gravity-Flow of Groundwater: A Mechanism of the Transport and Accumulation of Petroleum (the Generalized Hydraulic Theory of Petroleum Migration). Problems of Petroleum Migration. American Association of Petroleum Geologists, Tulsa. <https://doi.org/10.1306/St10411C8>
- Tóth, J., 1999. Groundwater as a Geologic Agent: An Overview of the Causes, Processes, and Manifestations. *Hydrogeology Journal*, 7(1): 1–14. <https://doi.org/10.1007/s100400050176>
- Tóth, J., Sheng, G., 1996. Enhancing Safety of Nuclear Waste Disposal by Exploiting Regional Groundwater Flow: The Recharge Area Concept. *Hydrogeology Journal*, 4(4): 4–25. <https://doi.org/10.1007/s100400050252>
- Wang, P., Jin, M. G., Lu, D. C., 2020. Hydrogeochemistry Characteristics and Formation Mechanism of Shallow Groundwater in Yongcheng City, Henan Province. *Earth Science*, 45(6): 2232–2244 (in Chinese with English abstract).
- Yang, Q. C., Li, Z. J., Ma, H. Y., et al., 2016. Identification of the Hydrogeochemical Processes and Assessment of Groundwater Quality Using Classic Integrated Geochemical Methods in the Southeastern Part of Ordos Basin, China. *Environmental Pollution*, 218: 879–888. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.08.017>
- Zhao, J. B., Pan, Y. L., Li, J. B., et al., 2023. Inverse Modeling of Parameterized Hydraulic Conductivity Field in a Fractured Medium Based on Pilot Point Method. *Earth Science*, 48(10): 3878–3895 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, Y., Yu, Q., Shi, C. W., et al., 2023. Environmental Isotopes and Cl/Br Ratios Evidences for Delineating Arsenic Mobilization in Aquifer System of the Jiangnan Plain, Central China. *Journal of Earth Science*, 34(2): 571–579. <https://doi.org/10.1007/s12583-020-1096-1>

### 中文参考文献

- 郭小娇, 王慧玮, 石建省, 等, 2022. 白洋淀湿地地下水系统水化学变化特征及演化模式. *地质学报*, 96(2): 656–672.
- 郭永海, 刘淑芬, 苏锐, 等, 2003. 高放废物处置库预选场地水文地球化学模拟. *地质与勘探*, 39(6): 64–67.
- 郭永海, 王海龙, 董建楠, 等, 2013. 高放废物处置库芨芨槽预选场址深部地下水同位素研究. *地质学报*, 87(9): 1477–1485.
- 郭永海, 王驹, 2007. 高放废物地质处置中的地质、水文地质、地球化学关键科学问题. *岩石力学与工程学报*, 26(S2): 3926–3931.
- 何锦, 张幼宽, 赵雨晴, 等, 2019. 鲜水河断裂带虾拉沱盆地断面地下水化学特征及控制因素. *环境科学*, 40(3): 1236–1244.
- 柳富田, 2008. 基于同位素技术的鄂尔多斯白垩系盆地北区地下水循环及水化学演化规律研究(博士学位论文). 长春: 吉林大学.
- 王攀, 靳孟贵, 路东臣, 2020. 河南省永城市浅层地下水化学特征及形成机制. *地球科学*, 45(6): 2232–2244.
- 赵敬波, 潘跃龙, 李杰彪, 等, 2023. 基于Pilot Point方法反演裂隙岩体参数化渗透结构. *地球科学*, 48(10): 3878–3895.