

Pre-pub. online

April, 2022

1922 ~ 2022 Pre-pub. on line: www. geojournals.cn/georev

袁利 安徽省地质环境监测总站,合肥,230000

内容提要:为深入研究宿州市城区地下水化学特征及其控制因素,在调查采样的基础上,综合运用数理统计、相关性分析、Piper 三线图、Gibbs 图和离子比例系数等方法对水样测试结果进行分析研究。结果表明:① 浅层地下水 优势阳离子为 Ca²⁺,中深层地下水中 Na⁺为优势阳离子,二者优势阴离子均为 HCO₃⁻。浅层地下水溶解性固体总量的质量浓度(TDS)均值为 790.65 mg/L,有 3 组为微咸水,其余均为淡水;中深层地下水 TDS 均值为 585.67 mg/L,均为淡水。② 浅层地下水化学类型复杂,以 HCO₃⁻—Ca²⁺ · Mg²⁺、HCO₃⁻—Na⁺ · Ca²⁺ · Mg²⁺型为主,其次为 HCO₃⁻—Na⁺ · Mg²⁺型;中深层地下水化学类型相对简单,以 HCO₃⁻—Na⁺ · Ca²⁺ · Mg²⁺型为主。③地下水水化学特征受岩石溶滤作用、阳离子交替吸附作用和人类活动的共同影响,水化学成分多数来自于硅酸盐岩和碳酸盐岩矿物的溶解。浅层地下水受人类活动影响较大,而中深层地下水受其影响不明显。

关键词:地下水;水化学特征;水化学成因;宿州市

地下水化学成分作为地下水环境的重要组成部 分,是地下水与周围介质以及人类活动长期相互作 用的产物,对地下水化学特征及形成机制进行研究 有助于了解地下水环境的变化过程,对于指导地下 水资源合理开发利用及生态环境保护具有重大意义 (吴平等,2019)。冯建国等(2020)运用数理统计、 相关性分析、Piper 三线图、Gibbs 图以及离子比等方 法对新泰市地下水化学特征和成因进行分析,认为 新泰市地下水离子主要来源于硅酸盐岩和碳酸盐岩 等的风化溶解,同时也受到人类生活、工业生产以及 农药化肥过量使用的影响。李政葵等(2019)运用 描述性统计和离子比例系数等方法对洛阳盆地浅层 地下水进行了分析,得出地下水水化学特征控制因 素主要为碳酸盐岩和硅酸盐岩等矿物的风化溶解, 同时伴随一定的阳离子交换作用。王攀等(2020) 对河南省永城市浅层地下水进行了采样分析,运用 水化学图解、数理统计法、地球化学模拟法等方法得 出永城市浅层地下水形成的水化学作用主要有碳酸 盐岩、盐岩及硅酸盐类矿物的风化溶解和阳离子交 替吸附作用,煤矿及其化工业废水和生活污水排放、 化肥农药过量使用是永城市浅层地下水污染的主要 因素。薛东青等(2022)借助多元数理统计的方法

对河北省任丘市浅层地下水化学特征及形成机制进行了研究,将该地区地下水按影响途径和程度分为 受农业灌溉水影响的微咸水或淡水、受生活污水影 响的微咸水、受蒸发和海水入侵双重影响的咸水 3 类。

地下水作为宿州市主要供水水源,在宿州市社 会经济发展中占据了至关重要的地位,宿州市城镇 公共用水几乎全部依赖于地下水。然而,针对宿州 市地下水化学特征及成因研究相对较少,本文采用 数理统计、Piper 三线图、Gibbs 图和主要离子关系图 等方法,结合宿州市水文地质条件,对宿州市主城区 不同深度地下水化学特征及成因进行了分析,揭示 了地下水化学成分的控制因素,进而为地下水的合 理开发利用和地下水资源的保护与管理提供依据。

1 研究区概况

1.1 研究区自然地理环境

宿州市地处安徽最北部,苏、鲁、豫、皖四省交 界,属暖温带半湿润季风气候,多年平均气温 14.6℃,年均降水量为865mm,降水量年际变化大, 年内分配不均,主要集中在6~8月。

研究区位于宿州市主城区(图1),总面积约

注:本文为"宿州市集中式地下水型饮用水水源地环境调查项目"的成果。

收稿日期:2021-07-27;改回日期:2022-03-28;网络首发:2022-04-20;责任编辑:章雨旭。Doi: 10.16509/j.georeview.2022.04.025

作者简介:袁利,女,1988年生,硕士,工程师,主要从事水文地质、环境地质方面的研究; Email: yuanli200701@126.com。





Fig. 1 Map of urban district of Suzhou showing the sampling locations

375km²,地理坐标范围为东经116°51′09″~117°04′ 58″,北纬33°31′35″~33°43′25″。区内地形平坦,整 体由西北向东南缓倾,地形坡降约1/8000,地面标 高一般为24~27m,地表为第四纪松散沉积物所覆 盖。研究区内主要河流有新汴河、沱河、引河、新北 沱河等,其中新汴河自西向东贯穿研究区中部,为区 内最大河流。

1.2 研究区水文地质条件

研究区属于宿州平原孔隙水水文地质区(杨东 藩等,1994^{35~36}),第四系松散层厚 80~100m,北薄 南厚,成因类型以冲积为主,次为冲洪积。岩性主要 为粉质黏土、粉土、粉细砂和细砂。 松散岩类孔隙水为研究区主要含水岩组(各含水岩组划分及埋深详见表1),按照埋藏深度可分为:(1)浅层地下水:赋存于上更新统含水层中,为研究区农业及农村居民生活用水主要开采层位;(2)中深层地下水:赋存于中更新统和下更新统含水层中,是目前宿州市城市供水主要开采层位;(3)深层地下水:主要赋存于上新统含水层中,水量贫乏、水质较差,研究区利用较少。其中浅层和中深层含水层组是本次研究的目的层。

天然状态下研究区地下水自西北流向东南,然 而自 20 世纪 80 年代以来,随着农业的发展和城市 规模的扩大,地下水开发利用量增大,天然平衡遭到 破坏,形成了区域地下水降落漏斗,导致研究区除新 汴河以北地区地下水自西北流向东南外,其他大部 分地区浅层和中深层地下水均向宿州市主城区漏斗 中心径流(图1)。浅层地下水接受大气降水、地表 水及灌溉入渗补给,通过人工开采、蒸发、侧向径流 及越流补给中深层地下水的方式排泄。中深层地下 水接受浅层地下水越流补给及侧向径流补给,通过 人工开采及径流排泄。

2 采样与测试

本次研究分别于2019年4月和2019年10月~ 11月在研究区共采集水样46组(采样点位置如图1 所示),其中浅层地下水样品37组、中深层地下水 样品9组。浅层地下水样主要采自研究区内机民 井,部分采自地下水专门监测站点,中深层地下水均 采自地下水专门监测站点。样品采集及保存严格按 照《地下水监测网运行维护规范》(DZ/T 0307-2017)要求进行。地下水样品的分析测试由国土资 源部合肥矿产资源监督检测中心完成,测试质量符 合各项技术指标的规定要求。测试指标包括溶解性 固体总量(TDS)、Ca²⁺、Mg²⁺、K⁺、Na⁺、Cl⁻、SO₄²⁻、 HCO₃⁻、CO₃²⁻、NO₃⁻等的质量浓度。 运用 SPSS 数理统计、Piper 三线图等方法分析 地下水水化学特征及类型,采用 Gibbs 图解及离子 比例系数法进行地下水化学分析。

3 结果与分析

3.1 地下水化学组分含量统计特征

地下水化学参数的描述统计是研究地下水化学特征及其演化规律的基础,数理统计分析的结果可以反映研究区最近一段时间内地下水组分的基本情况(於昊天等,2017),因此对研究区浅层和中深层地下水的溶解性固体总量(TDS)和常规离子等化学参数进行特征值分析(表 2)。

从表 2 中可以看出,研究区浅层和中深层地下 水中的最主要阴离子均为 HCO₃⁻,浅层地下水优势 阳离子为 Ca²⁺,中深层地下水阳离子则以 Na⁺为主。 浅层地下水各组分的平均质量浓度均高于中深层地 下水(图 2)。

从变异系数来看,浅层地下水中 Cl⁻、NO₃⁻的变 异系数极大(>100%),其他各离子除 HCO₃⁻外,变 异系数较大(>50%);中深层地下水中 SO₄²⁻、Cl⁻的 变异系数极大,其他离子变异系数相对较小(仅有 1 处样点有 NO₃⁻检出)。一般认为,地下水中人为输 入性物质具有离散度高、波动性大的特点(程东会 等,2007)。由此可以看出,浅层地下水多数组分及 中深层地下水中 SO₄²⁻、Cl⁻可能已经受到人类活动 的影响。

浅层地下水 ρ(TDS) 为 790.65 mg/L,其中有 3 组水样为微咸水,占总数的 8.11%,其余水样均为 淡水;中深层地下水 ρ(TDS) 为 585.67mg/L,所有水 样点均为淡水。

3.2 地下水化学类型

派珀(Piper,1944)的三线图示法是目前应用较 广泛的地下水化学分析方法,能够直观地表现出水

含水层组	地层	含水层岩性	水力性质	含水层底 板埋深
浅层含水层组	上更新统(Q _p ³ m)	粉砂为主,次为粉细砂、亚砂,局部细砂和粉土	潜水~微承压水	<50m
中深层含水层组	中更新统 $(Q_p^2 p)$ 、下更新统 $(Q_p^1 m)$	细砂为主,次为中细砂、粉砂,局部粗砂	承压水	50-100m
深层含水层组	上新统(N ₂ m)	细砂、中砂为主,次为粗砂	承压水	100-150m

表 1 安徽省宿州市城区主要含水岩组划分 Table 1 Division table of aquifers in urban district of Suzhou, Anhui

	Table	2 Mass con	ncentration	statistics o	of chemical	compositio	on of groun	dwater in	urban distr	rict of Suzł	iou	
类	质量浓度 ρ(mg/L)											
型		K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl	SO4 ²⁻	CO3 ²⁻	HCO3-	NO ₃ -	TDS	
浅巨	最大值	4.69	284.70	378.80	264.80	954.88	612.70	0	746.38	54.89	2623.00	
	最小值	0.25	25.17	40.98	25.17	15.33	19.80	0	342.60	0.00	360.00	
	平均值	0.87	93.30	96.09	66.38	110.38	112.80	0	496.74	10.06	790.65	
125	标准差	0.77	52.61	58.42	41.58	158.30	111.46	0	107.89	14.19	382.69	
7	变异系数	0.78	0.56	0.61	0.63	1.43	0.99	/	0.22	1.41	0.48	
中深	最大值	1.87	123.2	130.6	72.43	116.31	302.26	0	575.08	0.22	915	
	最小值	0.61	36.58	46.47	23.68	5.67	10.62	0	367.07	0.00	433	
	平均值	1.01	85.06	80.93	37.91	34.19	75.51	0	495.85	0.02	585.67	
层	标准差	0.4	28.83	33.09	14.1	34.13	87.24	0	64.3	0.07	139.72	

表 2 宿州市城区地下水化学组分质量浓度统计特征值(单位:mg/L)

0.34 注:浅层地下水共37组,中深层地下水共9组,变异系数无量纲。

0.41

0.37

化学特征及演变规律,进而通过分析得到控制水质 演化的水化学过程(王皓,2020)。由水化学 Piper 三线图(图3)可知,研究区浅层和中深层地下水中 阳离子分布较分散,优势离子不明显;阴离子分布相 对较集中,靠近HCO,⁻轴,表明HCO,⁻占阴离子总浓 度的比例较高,个别浅层地下水阴离子靠近 Cl⁻轴。

按舒卡夫分类,研究区浅层地下水化学类型复 杂,共有 12 种类型,以 HCO₃⁻—Ca²⁺ · Mg²⁺、 HCO3⁻—Na⁺ · Ca²⁺ · Mg²⁺型为主,其次为 HCO3⁻— Na⁺ · Mg²⁺型:中深层地下水化学类型相对简单,共 有5种,以HCO3⁻—Na⁺·Ca²⁺·Mg²⁺型为主,其次 为HCO₃⁻—Na⁺·Ca²⁺、HCO₃⁻—Ca²⁺型。研究区地 下水化学类型详见表 3。





Fig. 2 Histogram of the mean mass concentrations in groundwater in urban district of Suzhou

地下水化学成因分析 3.3

3.3.1 离子相关性分析

1.16

相关性分析可以揭示地下水水化学参数的相似 相异性及来源的一致性和差异性(孙峰等,2017)。 运用 SPSS19.0 软件对研究区浅层和中深层地下水 常规化学指标分别进行 Pearson 相关性分析,结果 见表4。

0.13

3.00

0.24

从相关性分析结果来看,浅层地下水中 Mg²⁺、 Cl⁻、SO₄²⁻与TDS的质量浓度在0.01水平(双侧)上 高度正相关(r>0.8), Na⁺、Ca²⁺与 TDS 的质量浓度 在 0.01 水平(双侧)上中度正相关(0.8>r>0.5),说 明它们是主导区域地下水中 TDS 变化的主要因子。 $\rho(Cl^{-}) 和 \rho(SO_{4}^{2-}) 之间在 0.01 水平(双侧) 呈高度$ 正相关关系,说明二者来源相似。

中深层地下水中 Mg²⁺、Cl⁻、SO₄²⁻与 TDS 质量浓 度的相关系数在 0.01 水平(双侧)高度正相关,说 明对中深层地下水 TDS 起控制作用的主要是这三 种离子。 Cl^- 和 Mg^{2+} 、 SO_4^2 的质量浓度之间的相关 系数在 0.9 以上,说明这些离子可能有相同来源。

3.3.2 溶滤作用

溶滤作用是指在水与岩土相互作用过程中,岩 土中一部分可溶物质进入地下水中,使得地下水补 充了新的组分(王大纯等,1980^{59~60})。

Gibbs 半对数坐标图能够直观地反映地下水化 学成分形成的主要机制,包括岩石风化作用、大气降 水作用和蒸发-浓缩作用(於昊天等,2017)。由研 究区地下水化学的 Gibbs 曲线(图 4)可以看出,样 点主要分布在岩石风化作用控制区,反映了岩石溶 滤作用对地下水化学的影响。部分浅层地下水样点

变异系数

0.39

表3 宿州市城区地下水离子质量浓度及化学类型统计表(单位:mg/L)

Table 3 Statistics of ion mass concentration (mg/l) and hydrochemical types in groundwater in urban district of Suzhou

类型	编号	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl-	SO4 ²⁻	CO3 ²⁻	HCO3-	地下水化学类型
	SY01	87.06	60.10	0.68	157.50	147.10	67.53	0.00	599.39	$\text{HCO}_{3}^{-} \cdot \text{Cl}^{-}-\text{Na}^{+} \cdot \text{Ca}^{2+} \cdot \text{Mg}^{2+}$
	SY02	67.43	68.74	0.45	55.60	55.49	61.15	0.00	402.62	$HCO_3^ Ca^{2+} \cdot Mg^{2+}$
	SY03	120.50	71.64	0.65	84.76	64.52	95.79	0.00	451.05	$HCO_3^ Ca^{2+} \cdot Mg^{2+}$
	SY04	113.40	64.39	1.57	105.10	113.55	114.20	0.00	563.06	$\text{HCO}_3^\text{Na}^+$ · Ca^{2+} · Mg^{2+}
	SY05	85.17	107.00	0.98	134.30	127.75	158.36	0.00	656.90	$HCO_3 - Na^+ \cdot Mg^{2+}$
	SY06	69.73	68.81	0.81	90.61	74.84	65.51	0.00	544.90	$\text{HCO}_3^\text{Na}^+$ · Ca^{2+} · Mg^{2+}
	SY07	106.10	47.62	1.00	87.08	64.52	90.83	0.00	547.92	$\text{HCO}_3^\text{Na}^+\cdot\text{Ca}^{2+}\cdot\text{Mg}^{2+}$
	SY08	86.47	131.60	4.69	284.70	318.72	319.44	0.00	662.96	$\text{HCO}_{3}^{-} \cdot \text{Cl}^{-} \cdot \text{SO}_{4}^{2^{-}} - \text{Na}^{+} \cdot \text{Mg}^{2^{+}}$
	SY09	105.20	61.62	0.58	180.60	143.23	296.30	0.00	532.79	$\text{HCO}_3^- \cdot \text{SO}_4^{2^-} - \text{Na}^+ \cdot \text{Ca}^{2^+} \cdot \text{Mg}^{2^+}$
	SY10	42.41	57.30	0.50	56.71	23.23	62.56	0.00	454.08	$HCO_3^ Na^+ \cdot Mg^{2+}$
	SY11	73.90	44.19	0.27	50.30	72.26	42.86	0.00	363.26	$HCO_3^ Ca^{2+} \cdot Mg^{2+}$
	SY12	101.20	28.18	0.25	36.60	51.62	48.06	0.00	387.48	$HCO_3^ Ca^{2+} \cdot Mg^{2+}$
	SY13	378.80	264.80	1.00	143.80	954.88	612.70	0.00	614.52	$\mathrm{Cl}^{-}\cdot\mathrm{SO}_{4}{}^{2}$ - $\mathrm{Ca}^{2+}\cdot\mathrm{Mg}^{2+}$
	SY14	53.82	45.34	2.17	59.58	28.39	115.10	0.00	360.24	$HCO_3^- \cdot SO_4^{2^-} - Na^+ \cdot Ca^{2^+} \cdot Mg^{2^+}$
	SY15	91.15	98.70	1.27	82.01	116.13	81.38	0.00	511.60	$HCO_3^ Ca^{2\pi} \cdot Mg^{2\pi}$
	SY16	42.61	43.93	0.55	103.30	24.52	65.37	0.00	487.38	$HCO_3 - Na^+ \cdot Mg^{2+}$
	SY17	86.47	45.99	0.53	68.10	56.78	124.90	0.00	399.59	$HCO_3^{-}-Na^{+}\cdot Ca^{2+}\cdot Mg^{2+}$
浅	SY18	40.98	42.34	1.04	175.10	34.84	47.70	0.00	714.42	$HCO_3 - Na^2 \cdot Mg^2$
层	SY19	72.33	52.23	0.93	179.60		2/3.14	0.00	460.13	$HCO_3 \cdot SO_4^ Na \cdot Mg^-$
	S120	93.30 50.86	59.29 25.17	0.38	/8. /9	00.00	110. //	0.00	411.70	$HCO_3 - Na \cdot Ca \cdot Mg$ $HCO_5 - Na^+ - Ca^{2+} - Ma^{2+}$
	5121 SV22	30.80	23.17	0.51	151 20	50.00	41.05	0.00	348. 13 466 10	$HCO_3 - Na \cdot Ca \cdot Mg$ $HCO_5 - SO_5^{2-} Na^+ + Ca^{2+}$
	ST22	127.70 80.00	20.20 62.49	0.01	52 91	00.00	60.07	0.00	400.19	$HCO_3 \cdot SO_4 - Na \cdot Ca$
	SV24	65 35	58 61	1.06	78 98	23 53	10 80	0.00	641 77	$HCO_{3} = -Na^{+} + Ca^{2+} + Ma^{2+}$
	SV25	03.30	67 78	0.76	60 31	83 65	86 74	0.00	544 90	$HCO_{3} = -Ca^{2+} \cdot Ma^{2+}$
	SY26	89 19	56 23	0.82	67 70	88 88	82 20	0.00	411 70	$HCO_3 = Ca^{2+} \cdot Mg^{2+}$
	SY27	121.40	51.74	0.02	81.04	104.56	61.90	0.00	550.95	$HCO_{3}^{-}-Na^{+} \cdot Ca^{2+} \cdot Ma^{2+}$
	SY28	95.43	63 66	0.82	100.30	122.86	145_23	0.00	426 84	$HCO_{2}^{-} \cdot Cl^{-} - Na^{+} \cdot Ca^{2+} \cdot Ma^{2+}$
	SY29	68.75	73.07	0.69	90.75	51.06	68.40	0.00	581.20	$HCO_3^{-}-Na^+ \cdot Ca^{2+} \cdot Mg^{2+}$
	SY30	229.70	43.08	0.43	51.97	334.73	41.50	0.00	425.19	$HCO_2^- \cdot Cl^ Ca^{2+}$
	SY31	69.56	31.01	0.58	25.17	31.20	20.02	0.00	342.60	$HCO_2^ Ca^{2+} \cdot Mg^{2+}$
	SY32	81.14	71.18	0.46	54.15	59.57	83.25	0.00	388.48	$HCO_3^ Ca^{2+} \cdot Mg^{2+}$
	SY33	92.36	113.90	0.47	67.05	133.33	87.40	0.00	544.49	$HCO_3^- \cdot Cl^ Ca^{2+} \cdot Mg^{2+}$
	SY34	97.72	94.36	0.47	77.13	89.36	116.85	0.00	587.32	$HCO_3^ Ca^{2+} \cdot Mg^{2+}$
	SY35	87.22	86.57	1.81	124.20	46.81	77.11	0.00	746.38	$HCO_3^ Na^+ \cdot Ca^{2+} \cdot Mg^{2+}$
	SY36	45.44	36.33	1.14	43.81	15.33	22.25	0.00	399.59	$\text{HCO}_3^\text{Na}^+$ · Ca^{2+} · Mg^{2+}
	SY37	132.90	27.93	0.56	41.38	40.00	57.64	0.00	454.08	$HCO_3^Ca^{2+}$
	HY01	56.78	41.10	1.28	71.88	15.33	30.43	0.00	484.35	$\text{HCO}_3^\text{Na}^+ \cdot \text{Ca}^{2+} \cdot \text{Mg}^{2+}$
	HY02	66.58	42.21	0.72	94.90	41.43	62.39	0.00	481.33	$\mathrm{HCO}_{3}^{-}-\mathrm{Na}^{+}\cdot\mathrm{Ca}^{2+}\cdot\mathrm{Mg}^{2+}$
	HY03	64.77	33.18	0.70	81.50	25.53	65.17	0.00	452.72	$\mathrm{HCO}_{3}^{-}-\mathrm{Na}^{+}\cdot\mathrm{Ca}^{2+}\cdot\mathrm{Mg}^{2+}$
中	HY04	46.47	23.68	1.14	93.28	5.67	10.62	0.00	477.19	$\text{HCO}_3^ \text{Na}^+ \cdot \text{Ca}^{2+}$
深	HY05	69.64	34.30	1.87	119.40	52.48	74.93	0.00	513.90	$HCO_3^Na^+ \cdot Ca^{2+}$
层	HY06	116.20	72.43	0.81	94.68	116.31	302.26	0.00	367.07	$\mathrm{HCO}_{3}^{-}\cdot\mathrm{SO}_{4}^{2-}-\mathrm{Na}^{+}\cdot\mathrm{Ca}^{2+}\cdot\mathrm{Mg}^{2+}$
	HY07	52.87	32.89	0.82	123.20	12.77	51.92	0.00	575.08	$HCO_3^ Na^+ \cdot Mg^{2+}$
	HY08	124.50	29.80	1.12	36.58	15.33	43.04	0.00	544.90	$HCO_3^ Ca^{2+}$
	HY09	130.60	31.56	0.61	50.09	22.86	38.86	0.00	566.09	$HCO_3^ Ca^{2+}$

随着阴离子比值的增高向蒸发—浓缩控制区移动。 从浅层地下水和中深层地下水对比来看,浅层地下 水的 TDS 质量浓度值和阴离子比值都要明显高于 中深层地下水,说明浅层地下水中阴离子组成控制 因素相对复杂。

因此,研究区地下水化学形成主要受岩石风化 溶滤作用控制,个别浅层地下水受蒸发—浓缩结晶 作用影响,大气降水对地下水的化学形成影响微弱。



图 3 宿州市城区地下水 Piper 三线图 (图中各离子的单位是毫克当量/升)

Fig. 3 Piper diagram of groundwater in urban district of Suzhou (the unit of the ions in figures is milligram equivalent per Litre)

利用水体中各种离子比值关系可进 一步推断地下水中各离子来源于何种矿 物的溶解(董维红等,2017)。

(1) $\gamma(Ca^{2+})/\gamma(Na^{+}) = \gamma(HCO_{3}^{-})/\gamma(Na^{+})$ $\gamma(Na^{+}) \cdot \gamma(Mg^{2+})/\gamma(Na^{+})$

利用 Ca²⁺/Na⁺与 HCO₃⁻/Na⁺、Mg²⁺/ Na⁺离子的毫克当量(γ)比值,可以定性判 断不同岩石风化溶解作用对地下水化学 成分的影响(郑涛等,2021)。从图 5 可以 看出,研究区浅层和中深层地下水样点均 分布在碳酸盐岩和硅酸盐岩控制区,并且 相对靠近硅酸盐岩端元,说明地下水化学 成分主要来源于硅酸盐和碳酸盐矿物的

	表 4 宿州市城区地下	水主要化学离子相关	•性分析	
Table 4 Correlation	coefficients of major	ions in groundwater	in urban dis	strict of Suzhou

指标	浅层地下水离子质量浓度 ρ										
	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl	SO4 ²⁻	HCO3-	NO ₃ ⁻	TDS		
K ⁺	1										
Na^+	0. 627 *	1									
Ca ²⁺	-0.046	0.104	1								
${\rm Mg}^{2+}$	0.310	0. 372 *	0. 656 * *	1							
Cl	0.204	0. 354 *	0. 896 * *	0. 841 * *	1						
$\mathrm{SO_4}^{2-}$	0. 328 *	0. 619 * *	0. 666 * *	0. 749 * *	0.817**	1					
HCO3	0. 413 *	0. 623 * *	0. 137	0. 469 * *	0.258	0.268	1				
NO ₃ ⁻	-0.150	-0.209	-0.031	0.096	-0.139	-0.118	-0. 189	1			
TDS	0. 331 *	0. 590 * *	0. 798 * *	0. 884 * *	0. 924 * *	0. 909 * *	0. 443 * *	0.017	1		
北仁	中深层地下水离子质量浓度 ρ										
1日 1小	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl	SO4 ²⁻	HCO3-	NO ₃ ⁻	TDS		
K ⁺	1										
Na ⁺	0.271	1									
Ca ²⁺	-0.270	-0.657	1								
Mg^{2+}	-0.183	0.164	0.311	1							
Cl	-0.022	0. 258	0.374	0.914 * *	1						
$\mathrm{SO_4}^{2-}$	-0.159	0. 203	0. 394	0. 937 * *	0. 959 * *	1					
HCO3-	0.076	-0.163	0.028	-0.742*	-0.720*	-0.733*	1				
NO ₃ ⁻	-0.272	0. 128	-0. 163	0.114	0.080	-0.056	-0.085	1			
TDS	-0.101	0. 259	0. 484	0. 863 * *	0. 940 * *	0. 943 * *	-0. 493	-0.031	1		

注: ** 一在 0.01 水平(双侧)上显著相关。* 一在 0.05 水平(双侧)上显著相关。



Fig. 4 Gibbs figures of groundwater in urban district of Suzhou

风化溶解,且硅酸盐矿物的溶解占主导地位,蒸发岩 矿物的溶解对地下水化学成分控制作用较小。

研究区第四系地层岩性以粉质黏土、黏土及粉 土、粉细砂、中细砂为主,含有较多的硅酸盐、碳酸盐 等矿物(金权,1990),为地下水化学成分的形成提 供丰富的物质来源。

(2) $[\gamma(\text{Na}^+)+\gamma(\text{K}^+)]/\gamma(\text{Cl}^-)$

 $\gamma(Na^+)/\gamma(Cl^-)$ 的比例系数可以用来确定 Na⁺ 和 Cl⁻离子是否来源于岩盐的溶解(尹子悦等, 2018)。当[$\gamma(Na^+)+\gamma(K^+)$]/ $\gamma(Cl^-)$ 值接近1:1 时,说明 Na⁺、K⁺主要来源于岩盐的溶解,高于此比 值则说明还有其他的来源,如硅铝酸盐矿物的溶解 或阳离子交替吸附作用(王攀等,2020)。从





Fig. 5 Ratio relationships between milligram equivalent of Ca^{2+}/Na^+ and HCO_3^-/Na^+ , Mg^{2+}/Na^+ in groundwater in urban district of Suzhou

[γ(Na⁺)+γ(K⁺)]—γ(Cl⁻)关系图(图 6a)可以看 出,研究区大部分地下水样点分布在1:1曲线之 下,即Na⁺+K⁺当量浓度大于Cl⁻,说明研究区地下水 中Na⁺和K⁺不仅来源于岩盐的溶解,还可能有铝硅 酸盐矿物的溶解或阳离子交替吸附作用。

(3) $[\gamma (Ca^{2+}) + \gamma (Mg^{2+})] / [\gamma (HCO_3^{-}) + \gamma(SO_4^{2-})]$

[γ (Ca²⁺) + γ (Mg²⁺)]/ [γ (HCO₃⁻) + γ (SO₄²⁻)]值可以用来确定 Ca²⁺、Mg²⁺、HCO₃⁻的来 源。以往研究表明,若比值大于 1,则主要来源于碳 酸盐矿物的溶解;等于 1,说明既有碳酸盐溶解又有 铝硅酸盐溶解;小于 1,则主要为硅酸盐或硫酸盐矿 物的溶解(李生海,2008)。

7

在[γ(Ca²⁺) +γ(Mg²⁺)]—[γ(HCO₃⁻) +γ (SO₄²⁻)]关系图(图 6b)中,研究区浅层地下水分布 于1:1等当量线两侧,大部分样点[γ(Ca²⁺)+γ (Mg²⁺)]/[γ(HCO₃⁻)+γ(SO₄²⁻)]值接近1,结合 前文分析,说明研究区浅层地下水中 Ca²⁺、Mg²⁺、 HCO₃⁻主要来源于碳酸岩盐和硅酸盐矿物的风化溶 解。与浅层地下水相比,中深层地下水多分布于1 :1等当量线上方,即[γ(Ca²⁺)+γ(Mg²⁺)]/[γ (HCO₃⁻)+γ(SO₄²⁻)]值多小于1,说明中深层地下 水 Ca²⁺、Mg²⁺、HCO₃⁻来源以硅酸盐矿物溶解为主, 碳酸盐矿物次之。

3.3.3 阳离子交替吸附作用

阳离子交替吸附作用是指黏土颗粒表面带有负



groundwater urban district of Suzhou

电荷,其吸附地下水中的某些阳离子,而将原来吸附 的部分离子转为地下水中的组分(董维红等, 2017)。研究区地层中黏性土分布广泛,有利于吸 附作用的发生。由[γ (Na⁺)+ γ (K⁺)— γ (Cl⁻)]— [γ (Ca²⁺)+ γ (Mg²⁺)— γ (HCO₃⁻)— γ (SO₄²⁻)]关系 图可以判断区域地下水中是否发生阳离子交换作用 (马铭言等,2021)。

研究区地下水各样点大部分落在 y = -x 直线附近(图7),其中浅层地下水样点数据拟合曲线公式为 y = -0.912x + 0.7435(相关系数 R² = 0.911),中深层地下水样点数据拟合曲线公式为 y = -1.092x + 0.5195(相关系数 R² = 0.974),表明阳离子交替吸附作用是研究区浅层和中深层地下水化学组分来源的一个重要机制,这与前述地下水样点[$\gamma(Na^+) + \gamma(K^+)$]/ $\gamma(Cl^-)$ 的比例系数多大于1的分析结果一致。



in urban district of Suzhou

氯碱指数 CAI1(公式 1)和 CAI2(公式 2)可以 用来进一步分析地下水阳离子交替吸附作用发生的 是正向反应(地下水中的 Ca²⁺、Mg²⁺置换含水介质 中吸附态的 Na⁺、K⁺)还是逆向反应(地下水中的 Na⁺、K⁺置换含水层中的 Ca²⁺、Mg²⁺)(董维红等, 2017)。当 CAI1 和 CAI2 均为负值时,表明发生正向 离子交换;均为正值时,则发生逆向离子交换作用。

在研究区内,92%的浅层地下水样点和100%的 中深层地下水样点 CAI1 和 CAI2 指数为负值(图 8),说明研究区浅层和中深层地下水发生了正向阳 离子交换反应,即地下水中的 Ca²⁺和 Mg²⁺置换围岩 中 Na⁺、K⁺,从而使地下水中的 Ca²⁺和 Mg²⁺减少, Na⁺、K⁺增加。

$$CAI1 = \frac{\gamma(Cl^{-}) - \gamma(Na^{+}) - \gamma(K^{+})}{\gamma(Cl^{-})}$$
(1)
$$CAI2 = \frac{\gamma(Cl^{-}) - \gamma(Na^{+}) - \gamma(K^{+})}{\gamma(SO_{4}^{2^{-}}) + \gamma(HCO_{3}^{-}) + \gamma(CO_{3}^{2^{-}}) + \gamma(NO_{3}^{-})}$$
(2)



Fig. 8 Chlor-alkali index(*CAI*) of groundwater in urban district of Suzhou

3.3.4 人为活动对地下水化学成分的影响

NO₃⁻浓度是自然界水体受到人为影响的重要 指示因子。自然界水体中天然来源的 NO₃⁻质量浓 度限值为 10mg/L,超过这一限值则表明受到人类氮 源输入影响(肖勇等,2020)。研究区浅层地下水中 有 12 个样点 NO₃⁻浓度超过天然限值,占比达 32%; 有 6 个样点超过《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017)Ⅲ类水质标准[ρ(NO₃⁻)=20mg/L],占比为 16%。中深层地下水所有样点 NO₃⁻浓度值均小于 天然限值。说明研究区浅层地下水化学组成已经受 到人为因素的影响,深层地下水所受影响不明显。

Cl⁻作为地下水中极为保守的离子,其在淡水环 境下基本不参与化学反应和离子交换,可以作为一 种天然的示踪剂。地下水环境中的高浓度 Cl⁻与人 类活动(如生活污水、工业污水、化肥等)有关,故可 用来指示人类活动对地下水的影响(缪丽萍等, 2020)。利用ρ(Cl⁻)与ρ(NO₃⁻)的关系图可以指示





地下水中硝酸盐的污染来源(肖勇等,2020;赵江 涛,2016)。从图9可见,研究区 NO₃⁻的质量浓度超 过天然限值的浅层地下水样点,其 Cl⁻与 NO₃⁻的质 量浓度表现出很好的相关性,随着 NO₃⁻的质量浓度 的升高,Cl⁻的质量浓度也呈现出明显的升高趋势, 证实了人为因素对研究区浅层地下水化学组成影 响。

另外,研究区浅层和中深层地下水中 $\rho(SO_4^{2^-})$ 和 $\rho(Cl^-)$ 均显示较好的正相关关系(图 10),说明 地下水硫酸盐也受到人类活动(如生活污水、工业



污水、化肥)的影响(缪丽萍等,2020;邹霜等2021)。

4 结论

通过系统的取样分析化验,对研究区浅层和中 深层地下水化学特征及控制因素有了初步认识,研 究表明:

(1)地下水化学组分统计特征表明:浅层地下 水阳离子以 Ca²⁺为优势离子,阴离子以 HCO₃⁻为 主,各类离子除 HCO₃⁻外,变异系数较大,受外界影 响明显;中深层地下水以 Na⁺为优势阳离子,阴离子 仍以 HCO₃⁻为主,SO₄²⁻、Cl⁻变异系数相对较大,其 余各离子的相对较稳定。

(2)研究区浅层地下水化学类型复杂,共有11
种类型,以HCO₃⁻—Ca²⁺·Mg²⁺、HCO₃⁻—Na⁺·Ca²⁺
·Mg²⁺型为主,其次为HCO₃⁻—Na⁺·Mg²⁺型;中深
层地下水化学类型相对简单,共有5种类型,以HCO₃⁻—Na⁺·Ca²⁺·Mg²⁺型为主

(3)研究区地下水化学特征受岩石溶滤作用、 阳离子交替吸附作用和人类活动的共同影响,水化 学成分多数来自于硅酸盐和碳酸盐矿物的溶解。人 为因素对浅层地下水化学成分的影响大于中深层地 下水,浅层地下水中硝酸盐和硫酸盐及中深层地下 水中硫酸盐的来源与人类活动有关。

参考文献 / References

(The literature whose publishing year followed by a "&" is in Chinese with English abstract; The literature whose publishing year followed by a "#" is in Chinese without English abstract)

- 程东会,陈鸿汉,何江涛,林健,杨德贵,蔚辉. 2007. 北京城近郊区 地下水人为影响和水~岩作用指示性指标研究. 水文地质工程 地质,34(5):37~42.
- 董维红,孟莹,王雨山,武显仓,吕颖,赵辉. 2017. 三江平原富锦地 区浅层地下水水化学特征及其形成作用. 吉林大学学报(地球 科学版),47(2):542~553.
- 冯建国,鲁统民,高宗军,李桂恒,刘久潭,杨海博. 2020. 新泰市地 下水水化学特征及成因探讨. 山东科技大学学报(自然科学版),39(1):11~20.
- 金权. 1990. 安徽淮北平原第四系. 北京:地质出版社.
- 李生海. 2008. 鄂尔多斯白垩系盆地北区地下水水化学演化的同位 素示踪.导师:林学钰. 长春:吉林大学硕士学位论文:1~80.
- 李政葵,夏蔓宏,董少刚,刘晓波,王超,周雨泽. 2019. 洛阳盆地浅 层地下水化学特征及其演化特征分析. 地球与环境,47(1):57 ~63.
- 马铭言,董少刚,张文琦,侯庆秋,赵镇. 2021. 乌梁素海区域地下水 水化学特征及成因分析[J][OL]. 地球与环境; https://doi. org/10.14050/j. cnki. 1672~9250. 2021. 49. 040.
- 缪丽萍,孟瑞芳,王慧玮,张千千. 2020. 滹沱河流域地下水硫酸盐 污染特征及源解析.环境科学与技术,43(S1):91~97.
- 孙峰,毛萌,周东,黄振芳. 2017. 北京市通州区浅层地下水水化学 特征时空变化分析. 中国农业大学学报,22(11):83~93.

- 王大纯,张人权,史毅红,许绍倬,于青春,梁杏. 1980.水文地质学基础. 北京:地质出版社,59~60.
- 王皓. 2020. 银川市东郊水源地地下水水化学特征及形成过程分 析.导师:杨青春. 长春:吉林大学硕士学位论文:1~74.
- 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.
- 吴平,闫中永,李英,黄小琴,徐兆祥,童彦钊. 2019. 青铜峡市北部 地下水水化学特征及成因分析. 宁夏工程技术,18(4):379~ 384.
- 肖勇,莫培,尹世洋,刘洪禄,张云辉. 2020. 北京南郊平原地下水化 学特征及成因分析[J][OL]. 环境工程; https://kns.cnki.net/ kcms/detail/11.2097.X.20201124.1707.006.html.
- 薛东青,谢明忠,李少虎,杜丽媛,刘咏康,李鹏. 2022. 河北省任丘 市浅层地下水化学特征及形成机制.地质论评,68(1):245~ 252.
- 杨东藩,孙健,魏继东,葛寿宝,雷柱平,王冰,董峰,葛红军,魏坤,王 金修. 1994. 安徽省宿州市及邻近地区水文地质工程地质环境 地质综合详查报告,安徽省地质环境监测总站,35~36.
- 尹子悦,林青,徐绍辉. 2018. 青岛市大沽河流域地下水水化学时空 演化及影响因素分析. 地质论评,64(4):256~269.
- 於昊天,马腾,邓娅敏,杜尧,沈帅,鲁宗杰. 2017. 江汉平原东部地 区浅层地下水水化学特征. 地球科学,42(5):685~692.
- 郑涛,焦团理,胡波,龚建师,侯香梦,王赫生. 2021. 涡河流域中部 地区地下水化学特征及其成因分析.环境科学,42(2):766~ 775.
- 赵江涛. 2016. 新疆焉耆盆地平原区地下水化学特征及演化研究. 导师:周金龙. 新疆:新疆农业大学博士学位论文:1~159.
- 邹霜,张东,李小倩,吴洋洋,李玉红,朱双双,刘运涛,段慧真,郭 文静. 2021. 豫北山前平原深层地下水硫酸盐来源与污染途径 的同位素示踪[J][OL].地球科学; https://kns. cnki. net/ kcms/detail/42. 1874. P. 20210510. 0943. 002. html.
- Cheng Donghui, Chen Honghan, He Jiangtao, Lin Jian, Yang Degui, Wei Hui. 2007&. A study of indicators of anthropogenic influence and water—rock interaction in ground water system in the urban region of Beijing. Hydrogeology and Engineering Geology, 34(5):37~42.
- Dong Weihong, Meng Ying, Wang Yushan, Wu Xiancang, Lv Ying, Zhao Hui. 2017&. Hydrochemical characteristics and formation of the shallow groundwater in Fujin, Sanjiang Plain. Journal of Jilin University(Earth Science Edition), 47 (2):542 ~ 553; doi:10. 13278/j. cnki. jjuese. 201702203.
- Feng Jianguo, Lu Tongmin, Gao Zongjun, Li Guiheng, Liu Jiutan, Yang Haibo. 2020&. Hydrochemical characteristics and causes of groundwater in Xintai city. Journal of Shandong University of Science and Technology (Natural Science), 39(1):11~20; doi: 10.16452/j. cnki. sdkjzk. 2020. 01. 002
- Jin Quan. 1990 #. Quaternary in Huaibei Plain, Anhui Province. Beijing:Geological Publishing House.
- Li Shenghai. 2008&. Isotopic tracing of hydrogeochemical evolution of groundwater in the northern part of Ordos Cretaceous Basin. Chang chun: Jilin University.
- Li Zhengkui, Xia Manhong, Dong Shaogang, Liu Xiaobo, Wang Chao, Zhou Yuzhe. 2019&. Hydrochemical characteristics and evolution characteristics of shallow groundwater in the Luoyang Basin. Earth and Science, 47 (1):57~63; doi:10. 14050 / j. c;nki. 1672-9250. 2019. 47. 012
- Ma Mingyan, Dong Shaogang, Zhang Wenqi, Hou Qingqiu, Zhao Zhen. 2021&. Hydrochemical Characteristics and Genesis of Groundwater in Wuliangsuhai Lake Area[J][OL]. Earth and Science; https://

doi. org/10. 14050/j. enki. 1672 – 9250. 2021. 49. 040. doi: 10. 14050/j. enki. 1672–9250. 2021. 49. 040

- Miao Liping, Meng Ruifang, Wang Huiwei, Zhang Qianqian. 2020&. Characteristics and source apportionment of groundwater sulfate pollutionin Hutuo River basin. Environmental Science & Technology, 43(S1):91~97. doi:10.19672/i. cnki. 1003-6504. 2020. S1.016
- Piper A M. 1944. A Graphic Procedure in the Geochemical Interpretation of WaterAnalyses. Transactions, vol. 25. American Geophysical Union: 1 ~ 914. https://doi.org/10. 1029/ TR025i006p00914.
- Sun Feng, Mao Meng, Zhou Dong, Huang Zhenfang. 2017&. Spatial and temporal variation of the hydrochemical characteristics of shallow groundwater in Tongzhou area, Beijing. Journal of China Agricultural University, 22 (11): 83 ~ 93; doi: 10. 1 18 1 /j, issn. 1007 – 4333. 2017. 1 1.
- Wang Dachun, Zhang Renquan, Shi Yinhong, Xu Shaozhuo, Yu Qingchun, Liang Xing. 1980 #. Fundamentals of hydrogeology. Beijing:Geological Publishing House: 59~60.
- Wang Hao. 2020&. Analysis of hydrochemical characteristics and formation process of dongjiao groundwater source in Yinchuan city. Chang chun; Jilin University.
- Wang Pan, Jin Menggui, Lu Dongchen. 2020&. Hydrogeochemistry characteristics and formation mechanism of shallow groundwater in Yongcheng city, Henan Province. Earth Science, 45 (6): 2232 ~ 2244.
- Wu Ping, Yan Zhongyong, Li Ying, Huang Xiaoqin, Xu Zhaoxiang, Tong Yanzhao. 2019&. Hydrochemical characteristics and formation mechanism of groundwater in the north of Qingtongxia. Ningxia Engineering Technology, 18(4):379~384.
- Xiao Yong, Mo Pei, Yin Shiyang, Liu Honglu, Zhang Yunhui. 2020&. Hydrochemical characteristics and genesis of groundwater in southeastern suburb of Beijing Plain [J] [OL]. Environmental

Engineering; https://kns. cnki. net/kcms/detail/11. 2097. X. 20201124. 1707. 006. html.

- Xue Dongqing, XIE Mingzhong, LI Shaohu, DU Liyuan, LIU Yongkang, LI Peng. 2022. Chemical characteristics and formation mechanism of shallow groundwater in Renqiu City, Hebei Province. Geological Review, 68(1):245~252.
- Yang Dongfan, Sun Jian, Wei Jidong, Ge Shoubao, Lei Zhuping, Wang Bing, Dong Feng, Ge Hongjun, Wei Kun, Wang Jinxiu. 1994 #. Comprehensive survey report on hydrogeological—engineering environmental geology in Suzhou city and its adjacent areas of Anhui Province. Geological Enironment Monitoring Station in Auhui Province, 35~36.
- Yin Ziyue, Lin Qing, Xu Shaohui. 2018&. Hydrochemical characteristics in the Dagu River Basin. Geological Review, 64(04): 256 ~ 269; doi:10.16509/j. georeview.2018.04.017
- Yu Haotian, Ma Teng, Deng Yamin, Du Yao, Shen Shuai, Lu Zongjie. 2017&. Hydrochemical characteristics of shallow groundwater in eastern Jianghan plain. Earth Science, 42(5):685~692; doi:10. 3799/dqkx. 2017.056
- Zheng Tao, Jiao Tuanli, Hu Bo, Gong Jianshi, Hou Xiangmeng, Wang Hesheng. 2021&. Hydrochemical characteristics and origin of groundwater in the central Guohe River Basin. Environmental Science, 42(2):766~775; doi:10. 13227/j. hjkx. 202006037
- Zhao Jiangtao. 2016&. Hydrochemical characteristics and evolution of groundwater in the plain area of Yanqi Basin of Xinjiang. Xinjiang: Xinjiang Agricultural University.
- Zhou Shuang, Zhang Dong, Li Xiaoqian, Wu Yangyang, Li Yuhong, Zhu Shuangshuang, Liu Yuntao, Duan Huizhen, Guo Wenjing. 2021&.
 Sources and pollution pathways of deep groundwater sulfate underneath the piedmont plain in the North Henan Province [J]
 [OL]. Earth Science; https://kns. cnki. net/kcms/detail/42.
 1874. P. 20210510. 0943. 002. html. doi:10.3799/dqkx. 2021. 043

Study on hydrochemical characteristics and formation of groundwater in urban district of Suzhou

YUAN Li

Geo-environment Monitoring Station of Anhui Province, Hefei, 230001

Objectives: As the main water supply source of Suzhou, groundwater plays an important role in social and economic development. The shallow pore groundwater and middle—deep pore confined groundwater are the main water-bearing rock groups in the study area. Through a comprehensive consideration of the test results of groundwater samples and hydrogeological conditions of Suzhou, this paper aims at studying the hydrochemical characteristics and control processes of groundwater at different depths in urban district of Suzhou.

Methods: 37 groups of shallow pore groundwater samples and 13 groups of middle pore groundwater samples were collected to measure its cation and anion, total dissolved solids. Statistical techniques, correlation analysis, Piper triangular diagrams, Gibbs figures and ion ratios were used to analyze the test results of samples.

Results: ① The major cations in shallow and middle – deep groundwater are dominated by Ca^{2+} and Na^+ , respectively, and the dominated anions are all HCO_3^- . The average values of TDS in shallow and middle groundwater are 790. 65 mg/L and 585. 67 mg/L respectively. Three groups of shallow groundwater samples are brackish water, while the remainder and all the middle – deep groundwater samples are fresh water. ② The

hydrochemical types of the shallow groundwater are complex, mainly with $HCO_3^--Ca^{2+} \cdot Mg^{2+}$ and $HCO_3^--Na^+ \cdot Ca^{2+} \cdot Mg^{2+}$ type, and followed by $HCO_3^--Na^+ \cdot Mg^{2+}$ type. The middle – deep groundwater is showing the $HCO_3^--Na^+ \cdot Ca^{2+} \cdot Mg^{2+}$ type.

Conclusions: The hydrochemical characteristics of groundwater in urban district of Suzhou was influenced by dissolving filtration, cation exchange and human activities, the hydrochemical components of groundwater mainly came from the weathering and dissolution of silicate and carbonate minerals. The shallow groundwater was greatly affected by human activities, while the middle groundwater was not obviously.

Keywords: groundwater; hydrochemical characteristics; hydrochemical origin; Suzhou

First author: YUAN Li, female, born in 1988, master degree candidate, intermediate engineer, mainly engaged in hydrogeology and environmental geology; Email: yuanli200701@126. com

Manuscript received on: 2021-07-27; Accepted on: 2022-03-28; Network published on: 2022-04-20

Doi: 10. 16509/j. georeview. 2022. 04. 025

Edited by: ZHANG Yuxu