苏南地区地下水化学特征及演化分析

龚亚兵^{1,2)},龚绪龙^{1,2)},许书刚^{1,2)},唐鑫^{1,2)},苏东^{1,2)},吴夏懿^{1,2)} 1) 江苏省地质调查研究院,南京,210049;

2) 自然资源部地裂缝地质灾害重点实验室,南京,210049

内容提要:苏南地区深层地下水禁采距今已 20 年,水动力场和地下水环境发生了较大变化,结合 2009 年和 2019 年两期地下水采样测试数据,综合统计分析、Piper 图、Gibbs 模型、氯碱指数和离子相关关系等方法分析了不同 层位地下水水文地球化学及其演化特征,探讨了水化学组分的来源及形成演化。结果表明:潜水水化学类型以 HCO₃--Na⁺·Ca²⁺型为主,孔隙 I 承压水水化学类型以 HCO₃--Ca²⁺·Mg²⁺型为主,深层承压水以 HCO₃--Na⁺·Ca²⁺型为主,不同时期各层位优势阳离子和阴离子未发生变化,水化学类型向复杂趋势演变,地下水化学组分主要受岩 石风化、阳离子交换吸附作用和人类活动的影响,其中潜水和 I 承压水—岩作用以硅酸盐岩和碳酸盐岩作用为主,深 层承压水以硅酸盐岩和蒸发盐岩为主。研究结果可为苏南地区地下水资源开发和管理提供科学依据。

关键词:苏南地区;地下水;水化学特征;演化;形成机理

苏南地区是江苏经济最发达的区域,也是中国 人口、经济和城镇密度最高区域之一,地下水在城市 发展进程中发挥了重要作用,苏锡常地区自上世纪 80年代以来,深层地下水超采严重,产生了大面积 水位降落漏斗和严重的区域性地面沉降。2000年 江苏省出台《关于在苏锡常地区限期禁止开采地下 水的决定》并于 2005年全面完成禁采,至今已 20 年,区域深层地下水位显著回升,2019年年底地下 水 50m埋深漏斗已全部消失,水动力场和地下水环 境产生了较大的变化。

地下水化学成分是地下水环境的重要组成部 分,对地下水化学特征和形成演化机制的研究有助 于了解地下水环境的演化过程(张春潮等,2021;郑 涛等,2021);识别地下水水化学成分的主控因素也 是水文地质学的研究热点(张岩等,2017;张振国 等,2018)。苏南地区尤其是苏锡常地区由于地理 位置的特殊性以及地下水开采问题的严重性,朱锦 旗等(2006)、施小清等(2015)、陶芸等(2011)等学 者先后开展了研究,主要集中在地下水环境同位素、 水位红线与地下水资源量、原生离子及水质评价等 方面,缺乏区域大时间跨度上水化学特征及形成演 化分析。

以此为背景,本文结合苏南地区 2009 年和

2019 年两期地下水采样测试数据,采用水化学统计分析、Piper 图、Gibbs 模型、离子相关关系等方法分析了地下水化学特征与演变规律、成因机理、控制因素等,为苏南地区地下水开发利用与管理保护提供科学依据。

1 研究区概况

苏南地区包括江苏南京、无锡、常州、苏州和镇 江5市,地处中国东南沿海长江三角洲中心,东经 118°20'~121°25',北纬30°43~32°40',面积约2.8 万km²。整体地势西高东低,西部南京、镇江一带丘 陵起伏,海拔30~611 m,东部和中部总体上极为低 平,为坦荡的太湖平原,太湖周围偶尔分布一些孤 丘,如无锡的惠山(328 m)等(图1)。

根据地层沉积分布特征、含水层的空间分布规 律,地下水系统以宜兴—溧阳—茅山山脉为界,东西 两侧划分为西部低山丘陵地下水系统和东部平原地 下水系统。西部低山丘陵地下水系统主要包括南 京、镇江及宜兴溧阳一带,地下水以基岩裂隙水和岩 溶水为主,山间沟谷内分布孔隙潜水,仅在长江沿 岸、南京六合北部分布有松散岩类孔隙承压水,松散 层厚度约 40~80 m,单井涌水量一般在 500~1000 m³/d,长江漫滩局部地段大于 1000 m³/d。

收稿日期:2022-01-07;改回日期:2022-06-09;网络首发:2022-06-20;责任编辑:章雨旭。Doi: 10.16509/j.georeview.2022.06.095





注:本文为部省合作项目"苏南现代化建设示范区综合地质调查(苏财建[2016]140号)"的成果。



图 1 苏南地区地形图及采样点分布图 Fig. 1 Topographic map of southern Jiangsu area and location of the sampling points

东部平原地下水系统主要分布于苏州、无锡和 常州地区,地下水以松散岩类孔隙水为主,在古长江 沉积和海侵共同作用下,形成100~500 m 厚的松散 层。纵向由上到下依次划分为潜水(微承压)、I 承 压、II 承压、III 承压4个含水层(组)(图2),分别对 应全新统(Q_h)湖积、冲湖积相如东组地层(潜水— 微承压),上更新统(Qp³)滨海相、河口相滆湖组和 昆山组地层(I承压),中更新统(Qp²)古河道相启东 组沉积地层(II 承压)、下更新统(Qp¹)海门组地层 (III 承压),含水层仅在太湖东部沿岸和江阴南部孤 山、残丘基岩裸露区缺失,该区裂隙水和隐伏岩溶水 发育富水性及分布范围相对较小。

其中,第 II 承压含水层为苏锡常平原区的历史 主采层,是孔隙承压水的主要监测层位,也是本次孔 隙承压地下水样品的主采层位,除上述部分基岩裸 露区缺失外在广阔平原地区广泛分布,含水层组由 1~3 层中细砂、中粗砂及含砾中粗砂构成,含水层顶 板埋深由常州地区的 60~70 m 向东增大至 130 m, 含水层厚度 30~50 m,单井涌水量一般 1000~2000 m³/d,在常州与常熟北部江边含水层贯通区,涌水量可大于 3000 m³/d。

2 样品测试与研究方法

为查明研究区地下水化学特征空间分布规律和 随时间的演化特征,依托于 2016~2021 年实施的 《苏南现代化建设示范区综合地质调查》项目,开展 了不同层位的地下水样品采集与测试工作,采样点 位包括乡镇分散式小型供水井、民井、农田灌溉机井 和地下水监测井,孔隙承压水采样点主要集中在苏 锡常地区水文地质钻孔及地下水监测井。样品采集 同时采用美国 Sonist 便携式水质多参数分析仪完成 水温、气温、pH 值、电导率、溶解氧、氧化还原电位、 浊度 7 项现场指标测试。本文采用水质样品数据合 计 672 组(图 1),其中潜水采样点 553 组,承压水采 样点 103 组,基岩裂隙水和岩溶水采样点 16 组。

野外样品采集采用聚乙烯瓶采集原水1瓶500 mL,添加HNO₃和NaOH保护剂水样2瓶各100 mL,测试指标包含全分析和无机毒理学指标45项,



图 2 无锡—张家港水文地质剖面(A—A')

Fig. 2 Wuxi-Zhangjiagang hydrogeological profile (along line A-A' in Fig. 1)

送样测试单位为国土资源部南京矿产资源监督检测 中心,测试方法参照《DZ/T 0064-2021 地下水质分 析方法》。

通过 SPSS 软件对地下水各离子含量测试结果进行数据统计分析,图件绘制及数据处理采用 Origin2019、AquaChem 等软件,开展水化学特征研究,分析不同区域和地下水类型的水化学特征及形 成机理与主控因素。

3 结果分析

3.1 主要离子组分特征

研究区西部低山丘陵地下水系统(1区)和东部 平原地下水系统(2区)地形地貌、水文地质条件有 较大的差异,因此对1区和2区潜水测试结果分区

表1苏南地区地下水水化学参数统计

Table 1 Statistical parameters of the dissolved chemical compoments of groundwater in southern Jiangsu area

		质量浓度 ρ(mg/L)									
		Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃	SO_{4}^{2-}	C1 ⁻	NO ₃	TDS	总硬度
潜水(1区)	平均值	46.63	10.25	84.66	20.69	275.84	69.22	61.86	27.85	488.59	297.96
	最大值	228.00	142.00	227.00	69.90	811.00	387.00	523.00	190.00	1424.00	755.00
	最小值	3.77	0.00	16.70	3.77	47.20	0.00	6.64	0.00	89.60	57.50
	变异系数	0.71	1.77	0.40	0.48	0.41	0.70	1.11	1.07	0.40	0.39
潜水(2区)	平均值	61.46	10.63	85.53	22.75	308.38	79.31	64.63	28.03	536.64	308.71
	最大值	324.00	90.90	192.00	73.40	769.00	328.00	303.00	153.00	1128.00	661.00
	最小值	6.26	0.00	8.41	0.12	41.30	0.00	7.67	0.00	84.40	48.50
	变异系数	0.60	1.40	0.35	0.50	0.44	0.59	0.55	1.03	0.31	0.36
I 承压	平均值	61.83	4.42	92.38	41.86	525.19	14.06	87.95	2.90	607.89	404.89
	最大值	282.00	17.50	210.00	67.60	864.00	112.00	522.00	35.50	1260.00	738.00
	最小值	12.40	0.63	7.48	6.87	136.00	0.00	3.70	0.00	239.00	105.00
	变异系数	1.05	0.75	0.44	0.43	0.43	1.88	1.48	2.55	0.41	0.40
Ⅱ和Ⅲ承压	平均值	109.61	1.93	52.75	20.09	357.03	9.48	99.03	0.94	503.02	215.36
	最大值	284.00	8.03	197.00	73.00	845.00	119.00	664.00	8.81	1251.00	796.00
	最小值	7.98	0.40	1.53	0.45	63.10	0.00	7.41	0.00	93.40	5.69
	变异系数	0. 52	0.75	0.81	0.69	0.36	2.06	1.38	1.79	0.45	0.74
裂隙及岩溶水	平均值	55.44	2.90	44.96	12.22	248.49	26.22	25.94	4.08	326.44	163.33
	最大值	230.00	14.80	92.50	32.10	530.00	145.00	74.10	17.20	640.00	358.00
	最小值	5.04	0.31	1.61	3.18	88.30	0.00	7.41	0.00	107.00	20.70
	变异系数	1.06	1.35	0.71	0.84	0.48	1.46	0.67	1.38	0.45	0.67

注:变异系数无量纲;总硬度以 CaCO, 计。

整理统计,水化学参数和主要离子含量统计见表1。

潜水 pH 值分布在 7.1~8.8 范围内,均值为 7.4,属于中—弱碱性水,TDS(Total dissolved solids, 溶解性固体质量浓度和)分布在 84.4~1424.0 mg/ L 范围内,均值为 527 mg/L,总硬度分布在 48.5~ 755 mg/L 范围内,均值为 308 mg/L,硬水(300~450 mg/L)约占样品总数 97.5%。不同地下水系统水化 学特征存在差异,1 区 TDS 均值为 488.6 mg/L, $\rho(Na^+),\rho(HCO_3^-),\rho(Cl^-)与2 区相比偏小,其他离$ 子组分的质量浓度较为相似。部分离子受人类活动影响表现出离散程度高、波动性高的特点(程东会等,2007),变异系数较大,如 NO3、K⁺等。

孔隙承压水样品点主要分布在东部苏锡常平原 区,TDS 分布在 93.4~1260 mg/L 范围内,均值为 532 mg/L。其中 I 承压水特征 阳离子为 Ca²⁺, $\rho(Ca^{2+})$ 均值为 92.38 mg/L,其次为 Na⁺, $\rho(Na^{+})$ 均 值 61.46 mg/L,特征阴离子为 HCO₃⁻, $\rho(HCO_3^{-})$ 为 136.0~864.0 mg/L,均值 525.2 mg/L,其次为 Cl⁻, $\rho(Cl^{-})$ 均值为 87.9 mg/L;II 承压含水层特征阳离 子为 Na⁺, $\rho(Na^{+})$ 均值为 109 mg/L,其次为 Ca²⁺,特 征阴离子同 I 承压一致,为 HCO₃⁻,均值较 I 承压偏 小, $\rho(HCO_3^{-})$ 均值为 357.0 mg/L。NO₃⁻和 SO₄²⁻含 量由潜水至承压水呈减少趋势, $\rho(NO_3^{-})$ 由 28.0 mg/L 降低至 0.94 mg/L,ρ(SO₄²⁻)由 79.3 mg/L 降 低至 9.48 mg/L。

工作区基岩裂隙水及岩溶水 TDS 均值为 326.4 mg/L,主要为淡水,硬度均值为 163.3 mg/L,软水 (<150 mg/L)占 43.8%。TDS、总硬度较孔隙水偏低。

3.2 水化学类型

按地下水主要组分 K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Cl⁻、 SO₄²⁻、HCO₃的毫克当量百分比投影到 Piper 三线图 上,以分析水化学分布特征(李泓泉等,2020; 袁利 娟等,2020)。不同区域和地下水含水层位在 Piper 图不同区域分布,潜水点集中分布在菱形左部,承压 水尤其是深层承压水(II 和 III 承压,下同)分布相 对比较分散,菱形上部和下部均有分布,裂隙和岩溶 水点主要分布在菱形左部和下部(图 3b)。

潜水水化学类型主要为 HCO₃⁻⁻−Na⁺ · Ca²⁺型 (27.1%)和 HCO₃⁻⁻−Ca²⁺型(18.6%),其次为 HCO₃⁻ · Cl⁻− Na⁺ · Ca²⁺型(13.4%)和 HCO₃⁻ · SO₄²⁻− Na⁺ · Ca²⁺(9.0%),部分水点为 HCO₃⁻⁻−Ca²⁺ · Mg²⁺ 型、HCO₃⁻⁻− Na⁺ · Ca²⁺ · Mg²⁺型、HCO₃⁻⁻ · SO₄²⁻− Ca²⁺型;潜水 1 区和 2 区整体上水化学类型基本相 似,2 区类型表现出更为复杂,局部出现 HCO₃⁻ ·



图 3 苏南地区地下水 Piper 三线图(2009a,2019b)(图中各离子的单位是毫克当量百分比)

Fig. 3 Piper diagram of groundwater in southern Jiangsu (2009a, 2019b) (the unit of the ions in figures

is milligram equivalent percent)

 SO_4^{2-} — Na⁺ · Ca²⁺ 型 (占比 12%) 和 $HCO_{3} - Na^{+} \cdot Ca$ ・Mg型(占比7%)

(占比 12%) 相	Table 2 Statistics	al of groundwater hydrochemic	al types	in different periods in southerr	ı Jiangsu	
HCO_{3}^{-} $Na^{+} \cdot Ca^{2+}$		2009 年		2019 年		
・Mg型(占比7%)。	层位	水化学类型	比例	水化学类型	比例	
I承压孔隙水水	潜水(微承压)	$\text{HCO}_{3}^{-} \cdot \text{Cl}^{-} - \text{Na}^{+} \cdot \text{Ca}^{2+}$	18.1%	HCO_{3}^{-} - Na ⁺ · Ca ²⁺	27.1%	
化学类型以 HCO ₃ —		HCO_{3}^{-} - Na ⁺ · Ca ²⁺	13.8%	$HCO_3^ Ca^{2+}$	18.6%	
Ca ²⁺ · Mg ²⁺ 型为主,		HCO_{3}^{-} $\text{Ca}^{2+} \cdot \text{Mg}^{2+}$	9.3%	$\mathrm{HCO}_{3}^{-}\cdot\mathrm{Cl}^{-}-\mathrm{Na}^{+}\cdot\mathrm{Ca}^{2+}$	13.4%	
占采样点的 48.1%,		HCO_{3}^{-} - $\mathrm{Na}^{+} \cdot \mathrm{Ca}^{2+} \cdot \mathrm{Mg}^{2+}$	9.3%	$\mathrm{HCO}_{3}^{-} \cdot \mathrm{SO}_{4}^{2-} - \mathrm{Na}^{+} \cdot \mathrm{Ca}^{2+}$	9.0%	
点位主要分布在镇		$\mathrm{HCO}_{3}^{-} \cdot \mathrm{SO}_{4}^{2-} - \mathrm{Na}^{+} \cdot \mathrm{Ca}^{2+}$	7.7%	$HCO_3^ Ca^{2+} \cdot Mg^{2+}$	6.9%	
江、南京等地,其次为		$HCO_{3}^{-} \cdot Cl^{-} - Na^{+} \cdot Ca^{2+} \cdot Mg^{2+}$	6.8%	HCO_{3}^{-} - $\text{Na}^{+} \cdot \text{Ca}^{2+} \cdot \text{Mg}^{2+}$	6.1%	
HCO_{3}^{-} Na ⁺ · Ca ²⁺		$HCO_{3}^{-} \cdot Cl^{-} \cdot SO_{4}^{2-} - Na^{+} \cdot Ca^{2+}$	6.6%	$\mathrm{HCO}_{3}^{-} \cdot \mathrm{SO}_{4}^{2-} - \mathrm{Ca}^{2+}$	4.3%	
$\text{HCO}_{3}^{-} \cdot \text{Cl}^{-} - \text{Na}^{+} \cdot$		$HCO_3^ Ca^{2+}$	6.4%	$\mathrm{HCO}_{3}^{-}\cdot\mathrm{Cl}^{-}\cdot\mathrm{SO}_{4}^{2-}-\mathrm{Na}^{+}\cdot\mathrm{Ca}^{2+}$	4.2%	
Ca ²⁺ ,零散分布在苏	I 承压	HCO ₃ — Na ⁺	50.0%	HCO_{3}^{-} $\text{Ca}^{2+} \cdot \text{Mg}^{2+}$	48.1%	
锡常东部平原;深层		$\mathrm{HCO}_{3}^{-}\cdot\mathrm{Cl}^{-}-\mathrm{Ca}^{2+}\cdot\mathrm{Mg}^{2+}$	25.0%	$\mathrm{HCO}_{3}^{-}\cdot\mathrm{Cl}^{-}-\mathrm{Na}^{+}\cdot\mathrm{Ca}^{2+}$	11.1%	
承压水以 HCO ₃ —		$\text{HCO}_{3}^{-} \cdot \text{Cl}^{-} - \text{Na}^{+} \cdot \text{Mg}^{2+}$	25.0%	HCO_{3}^{-} - Na ⁺ · Ca ²⁺	11.1%	
Na ⁺ · Ca ²⁺ 型	Ⅱ和Ⅲ承压	HCO ₃ — Na ⁺	66.7%	HCO_{3}^{-} - Na ⁺ · Ca ²⁺	31.6%	
(31.6%)和 HCO ₃ -		HCO_{3}^{-} - Na ⁺ · Ca ²⁺	20.8%	HCO ₃ — Na ⁺	25.0%	
Na ⁺ 型(25%)地下水		HCO_{3}^{-} $\text{Na}^{+} \cdot \text{Ca}^{2+} \cdot \text{Mg}^{2+}$	8.3%	$\text{HCO}_{3}^{-} \cdot \text{Cl}^{-} - \text{Na}^{+}$	11.8%	
为主,其次为 HCO ₃		$\mathrm{HCO}_{3}^{-}\cdot\mathrm{SO}_{4}^{2-}-\mathrm{Na}^{+}\cdot\mathrm{Ca}^{2+}$	4.2%	$\mathrm{HCO}_{3}^{-}\cdot\mathrm{Cl}^{-}-\mathrm{Na}^{+}\cdot\mathrm{Ca}^{2+}$	5.3%	
・ Cl ⁻ — Na ⁺ 型				$Cl^ Na^+$	5.3%	

表 2 苏南地区不同时期地下水水化学类型统计

(11.8%),与I承压

 Na^+

相比 $\rho(Na^{+})$ 和 $\rho(Cl^{-})$ 均值较高,体现出地层密闭 性强,径流缓慢的水化学特征。

裂隙水和岩溶水根据含水介质类型表现出明显 差异,岩溶水点主要水化学类型为 HCO₃- Ca²⁺ (Mg²⁺)型;裂隙水样以 HCO₃- Na⁺ · Ca²⁺型和 HCO_{1}^{-} — Na⁺型水为主,个别点表现出 HCO_{1}^{-} · SO₄²⁻ 型。

讨论 4

水化学演化特征 4.1

对不同时期潜水和深层地下水主要离子进行统 计对比,潜水优势阳离子和优势阴离子基本不变 (图 4a), 阳离子以 Ca²⁺和 Na⁺为主, 阴离子以 HCO₅ 为主,水化学类型种类增加,主要水化学类型由



图 4 苏南地区潜水(a)和深层承压水(b)主要指标箱型图

Fig. 4 Box plot of the major indicative contents of shallow groundwater (a) and deep water (b) in southern Jiangsu

HCO₃·Cl⁻-Na⁺·Ca²⁺型变为HCO₃⁻-(Na⁺) Ca²⁺型(表 2),占比约46%。潜水井是苏南乡镇地 区较普遍的生活备用井,常用于生活洗涮,开采将原 有地下水抽出,促进雨水、河水、灌溉水入渗,潜水得 到补充更新,Na⁺和Cl⁻质量浓度呈下降趋势,同时 潜水近地表分布,受人类农业、生活的影响加剧, NO₅的质量浓度增大,TDS 呈上升趋势。

I 承压孔隙水化学类型种类基本不变,由 HCO₃→ Na⁺型转变为HCO₃→ Ca²⁺・Mg²⁺型,主要 是受本次样品点位的影响,HCO₃→ Ca²⁺・Mg²⁺型样 点集中分布在镇江一带,可能与周边碳酸盐岩分布, 地下水流动过程中溶滤作用有关。

两个阶段深层承压水优势阳离子均为 Na⁺, 阴 离子为 HCO₃, 优势离子浓度整体变化不大(图 4b),深层承压孔隙水主要化学类型保持 HCO₃— Na⁺(Ca²⁺)型不变, Cl⁻比重增加, HCO₃— Na⁺(Ca²⁺) 型占比由 87%变为 57%, HCO₃ · Cl⁻— Na⁺(Ca²⁺) 型占比增加至 17%。可能为深层地下水开采和地 面沉降所致; 昆山一带受历史海侵影响, 为微咸水分 布区, Cl⁻含量较高, 苏锡常漏斗区水位下降, 上覆弱 透水层水头压力降低, 释放出含 Cl⁻地下水(施小 清, 2014), 深层承压水禁采后径流条件变差, 新的 补径排关系与强度使地下水水化学类型发生改变。

4.2 水化学特征成因分析

4.2.1 水化学组份来源

Gibbs 模型可用于反映地下水各离子的起源主 控因素(孙平安等,2016),将天然水化学组分的控 制因素分为降雨控制型、岩石风化型和蒸发浓缩作 用型三类(李会亚等,2017)。该模型横坐标为 $\rho(Na^{+})/[\rho(Na^{+})+\rho(Ca^{2+})] 和 \rho(Cl^{-})/[\rho(Cl^{-})+$ $\rho(HCO_{3}^{-})]质量浓度比值,纵坐标为 TDS 质量浓$ 度,以对数坐标显示。

根据 Gibbs 图上各层位水化学样点分布(图 5),大部分地下水样品点 TDS 含量集中在 100~ 1000 mg/L范围内,潜水点阴阳离子比值范围主要 在 0~0.5,主要处于岩石风化作用区,少量潜水样点 $\rho(Cl^-)/[\rho(Cl^-)+\rho(HCO_3^-)]值大于 0.5,向位于岩$ 石风化和蒸发浓缩控制区之间,指示潜水主要受岩石风化作用的控制,部分样品点受蒸发浓缩作用的控制;第 I 承压孔隙水样品点主要集中分布在岩石风化作用区,深层承压水整体分布上集中在岩石风化作用区和蒸发浓缩作用区,指示研究区孔隙承压水主要受岩石风化控制,少量点同时受蒸发浓缩影 $响,<math>\rho(Cl^-)/[\rho(Cl^-)+\rho(HCO_3^-)]值大部分集中在$ $0.5 以内,少量样品在 0.5~0.9 之间,<math>\rho(Na^+)/[\rho(Na^+)+\rho(Ca^{2+})]值分布较为分散,在 0.3~0.9$ 之间,指示在一定程度上受到了其他水化学作用如



图 5 苏南地区地下水 Gibbs 图

Fig. 5 Gibbs diagram of groundwater in southern Jiangsu

阳离子交换吸附等作用的影响;区内基岩裂隙地下 水分布相对较为集中,主要分布在岩石风化作用区, 主要受岩石风化的控制。整体来看,研究区地下水 远离降雨控制区,地下水主要化学组分受降雨控制 影响较小(雷米等,2020)。

4.2.2 溶滤作用

离子比值法是研究水文地球化学的重要方法, 可用来分析地下水组分特征,判断地下水化学成分 形成过程(孙厚云等,2018)。上述可知岩石风化是 地下水化学成分的主要来源,采用 γ (HCO₃⁻)/ γ (Na⁺)与 γ (Ca²⁺)/ γ (Na⁺)、 γ (Mg²⁺)/ γ (Na⁺)与 γ (Ca²⁺)/ γ (Na⁺)的关系可定性判别不同岩石风化 对地下水化学成分的影响(张涛等,2017)。

工作区不同层位地下水样点分布具有较大差异 (图 6a 和图 6b),潜水和 I 承压样点主要分布在硅 酸盐岩和碳酸盐岩区域,表明该层位地下水主要受 硅酸盐岩矿物和碳酸盐岩矿物风化溶解的共同作 用;II 和 III 承压样点主要分布在硅酸盐岩端元附 近,同时部分点向蒸发盐岩端聚集,表明深层承压水 硅酸盐岩溶解占主导作用,同时也受到了蒸发盐岩 的影响,由于远离碳酸盐岩端,深层承压水基本不受 碳酸盐岩矿物溶解作用的影响;裂隙和岩溶水样点 种类较复杂,包含火成岩裂隙水、沉积岩裂隙水或岩 溶地下水,图上分布相对杂乱,蒸发盐岩、硅酸盐岩 和碳酸盐岩端元均有分布,分析结果与采样孔基岩 地层岩性表现出一致性。

 $\gamma(Na^+)/\gamma(Cl^-)$ 系数可表征地下水中 Na⁺富集 程度(李巧等,2015),标准海水 γ(Na⁺)/γ(Cl⁻)系 数平均值一般为 0.85, 天然条件下地下水中 Na⁺的 主要来源为大气降水、蒸发盐岩溶解和硅酸盐矿物 溶解,考虑人为活动因素,工业、生活污水水源渗入 也会影响其含量(刘江涛等,2018)。图 6c 所示,工 作区样点在 $\gamma(Na^+)/\gamma(Cl^-)$ 比值1:1线上下均有 分布,表明地下水受到了矿物溶解、大气降水、人类 活动等多种因素的影响,其中潜水、I承压孔隙水、 深层承压水和裂隙岩溶水大部分样点主要分布在1 :1 线以上,地下水 $\gamma(Na^+)$ 明显大于 $\gamma(Cl^-)$,表明 Na⁺除来源于盐岩矿物外,受硅酸盐岩矿物溶解、阳 离子交换吸附(张涛等,2017)等作用的影响;潜水 部分采样点和少量深层承压水分布在1:1线以下, 可能是工业、农业污染排放导致的 $\gamma(Cl^{-})/\gamma(Na^{+})$ >1

根据 $\gamma(Na^{+})$ 与 $\gamma(HCO_{3}^{-})$ 关系图(图 6d)可知, 除少量潜水和深层承压水样点外,样点均位于 $\gamma(Na^+)/\gamma(HCO_3^-) = 1$ 线以下, $\gamma(HCO_3^-)$ 大于 $\gamma(Na^+)$,表明了除硅酸盐溶解产生的HCO₃,外,还 有部分来源与碳酸盐岩的溶解,与图7a的结论相互 印证;部分深层孔隙水 $\gamma(Na^+)$ 大于 $\gamma(HCO_3^-)$,表明 部分样点受蒸发盐岩溶解影响更大。根据地下水离 子组分特征,工作区地下水特征阴离子均为HCO₃, 潜水至承压孔隙水 $\gamma(HCO_3^-)$ 和 $\gamma(Na^+)$ 值均呈增大 趋势,表明由潜水至承压水硅酸盐岩溶解强度增大, 释放更多的HCO₃和Na⁺,I承压水与深层承压水相 比, $\gamma(HCO_3^-)$ 较大,但 $\gamma(Na^+)$ 偏小,表明了I承压孔 隙水受硅酸盐和盐岩溶解作用影响较小,受碳酸盐 岩溶解影响较大。

地下水中 Ca2+和 Mg2+主要来源是碳酸盐岩和 蒸发盐岩溶解,SO²⁻可能来源于蒸发盐岩的风化溶 解(黄奇波等, 2019),因此可利用「γ(Ca²⁺)+ $\gamma(Mg^{2+})$]与[$\gamma(HCO_3)+\gamma(SO_4^{2-})$]的相关关系来分 析地下水中 Ca²⁺、Mg²⁺和 SO²⁻ 来源。根据图 6e 所 示,潜水和I承压水样点主要分布在1:1比值线两 侧,仅有个别点远离1:1比值线,表明潜水 Ca2+和 Mg²⁺主要来源于方解石、白云石等碳酸盐岩矿物和 石膏等蒸发盐岩矿物溶解;各层位地下水中深层孔 隙承压水样点较多偏离1:1比值线,主要在1:1 比值线下方, 深层承压地下水中 [γ (HCO₃) + $\gamma(SO_4^{2-})$]大于[$\gamma(Ca^{2+})+\gamma(Mg^{2+})$],除去碳酸盐岩 矿物和蒸发盐岩矿物溶解产生的 HCO₂、SO₄²⁻、Ca²⁺、 Mg²⁺外,仍有部分HCO₃、SO₄²⁻ 由硅酸盐岩矿物溶液 产生,进一步说明了对于深层承压水水-岩相互作 用以硅酸盐岩矿物溶解占主导作用,而碳酸盐岩和 蒸发盐岩溶解只占次要作用。

部分学者采用[$\gamma(Ca^{2+})+\gamma(Mg^{2+})-\gamma(HCO_3^-)$] 与[$\gamma(SO_4^{2-}-\gamma(Na^+)+\gamma(Cl^-)$]的关系判断地下水中 SO_4^{2-} 是否来源于石膏(魏兴等,2019),[$\gamma(Ca^{2+})+\gamma(Mg^{2+})-\gamma(HCO_3^-)$]为石膏溶解产生的 Ca²⁺的浓 度,[$\gamma(SO_4^{2-})-\gamma(Na^+)+\gamma(Cl^-)$]为石膏溶解产生的 SO_4^{2-} 浓度。根据图 6f 所示,不同层位地下水样品点 均处于1:1比值线,表明地下水 SO_4^{2-} 来源主要受 石膏溶解作用控制。

4.2.3 阳离子交换吸附作用

采用氯碱指数法(CAI1 和 CAI2)分析地下水和 沉积物之间的阳离子交换吸附作用(公式 1 和 2), CAI 值小于 0,则表明发生了阳离子交替吸附作用,



图 6 苏南地区地下水主要离子含量关系图

Fig. 6 Relationships between the rate of the seclectd ions in groundwater in southern Jiangsu

且负值越大,作用越强;同时[$\gamma(Ca^{2+})+\gamma(Mg^{2+})-\gamma(HCO_3^-)-\gamma(SO_4^{2-})$]和[$\gamma(Na^+)-\gamma(Cl^-)$]的关系 可用于进一步分析地下水中的阳离子交换作用(郑 涛等,2021),该关系反映了方解石、白云石和石膏 的溶解或沉淀产生的剩余的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} ,与岩盐的 溶解或沉淀产生的剩余的 Na^+ 之间的相关关系。

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

根据地下水氯碱指数与 TDS 关系图所示(图 7a 和图 7b),大部分水样点的 CAI1 和 CAI2 小于 0,表

明发生了阳离子交换作用,地下水流动过程中介质 表面的 Na⁺、K⁺置换了水中的 Ca²⁺、Mg²⁺,导致 Na⁺ 和 K⁺增多;II 和 III 深层孔隙承压水小于潜水和 I 承 压水,指示深层承压水阳离子交换相较其他含水层 强度更大,部分潜水点集中在 CAI=0 附近,亦表明 这部分样点阳离子交换吸附作用较小。深层水相较 于其他含水层 Na⁺物质的量浓度远大于 Cl⁻,说明 Na⁺来源除盐岩溶解、含钠硅酸盐溶解外,阳离子交 换也是重要来源。同时部分样点 CAI 值大于 0,表 明部分样品处发生了反向阳离子交换作用。

图 7c 所示,地下水采样点除个别 Ⅱ 承压采样 点分布较远,其他均处于斜率-1 的直线附近,其中 潜水、I 承压水、Ⅱ 承压水水样分散在斜率-1.003





Fig. 7 Chlor-alkali index and hydrochemical relationship of groundwater in southern Jiangsu

 $(R^2 = 0.8369)$ 、 $-1.00(R^2 = 0.8433)$ 、 $-0.8579(R^2 = 0.9684)$ 附近,地下水中[γ (Ca²⁺) + γ (Mg²⁺) - γ (HCO₃⁻)- γ (SO₄²⁻)]随[γ (Na⁺) - γ (Cl⁻)]的增大 而逐渐减小,同样验证了氯碱指数的阳离子交换结 论,说明阳离子交换作用是研究区地下水水化学组 分重要控制因素。

4.2.4 人类活动影响

人类活动对地下水的影响主要来源于农业施肥 和生活污水、人畜粪便排放,NO₃、Cl⁻等污染物随大 气降水或者地表水逐步进出地下水系统(尹子悦 等,2018)。有研究表明,Cl⁻一般不来源于含水层介 质的溶解.也不参与大规模的离子交换反应,在地下 水运动过程中不受物理、化学和微生物的影响,仅能 通过混合作用改变其含量,是良好的指示剂,可用 γ (NO₃)/γ(Cl⁻)与γ(Cl⁻)的相关关系判断地下水受 人类活动的影响程度。

如图 7d 所示,不同层位地下水样点在图上具有 良好的集聚特征,潜水部分样点分布在高 γ(NO₃)/ γ(Cl⁻)、低 γ(Cl⁻)区域的农业污染端,潜水井主要 分布在各农村地区,表明潜水受农村农业无机肥或 粪肥的较大影响;I 承压水样点和裂隙岩溶水较集 中分布在低 γ(NO₃)/γ(Cl⁻)和低 γ(Cl⁻)区域,表 明受污染影响相对较小;部分深层承压地下水样点 呈现出较低 γ(NO₃)/γ(Cl⁻)-高 γ(Cl⁻)区域,样点 较集中分布在昆山微咸水分布区,如上文所述,主要 为含水层上覆弱透水层释水所致;同时 NO₃ 含量较 低也受深层承压水埋深较大,环境相对较为封闭,从 而促进反硝化作用的影响。

5 结论

(1)研究区地下水以淡水为主,潜水为中—弱 碱性水,潜水水化学类型以 HCO₃⁻⁻—Na⁺·Ca²⁺型为 主,I 承压孔隙水水化学类型以 HCO₃⁻⁻—Ca²⁺·Mg²⁺ 型为主,深层承压水以 HCO₃⁻⁻—Na⁺·Ca²⁺型为主。

(2)不同时期水化学特征发生改变,各层位优势阳离子和阴离子保持不变,水化学类型朝更复杂的方向演化。

(3)地下水水化学组分的形成受岩石风化和蒸 发浓缩作用、阳离子交换吸附和人类活动的影响,潜 水以岩石风化为主,深层承压水同时受蒸发浓缩影 响,潜水和I承压水—岩作用以硅酸盐岩和碳酸盐 岩作用为主,深层承压水以硅酸盐岩和蒸发盐岩为 主。

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.
- 黄奇波,覃小群,刘朋雨,程瑞瑞,李腾芳.2019.柳林泉域岩溶地下水 区域演化规律及控制因素.环境科学,40(5):2132~2142.
- 雷米,周金龙,吴彬,范薇,张杰.2020.新疆昌吉州东部平原区地下水 水文地球化学演化分析. 干旱区研究,37(1):105~115.
- 李泓泉,张树胜,谢明忠,周江,周建飞,贾立新,郝星波,任建帅,刘永 平,于丹丹.2020. 冀西北蔚县盆地地热资源赋存特征及勘查开 发方向. 地质论评,66(4):919~932.
- 李会亚,冯起,陈丽娟,赵玉,杨怀德.2017. 民勤绿洲灌区地下水水化 学特征及其演化驱动机理. 干旱区研究,34(4):733~740.
- 李巧,周金龙,高业新,杜明亮,程凡,李丰琇,孟奇.2015.新疆玛纳斯 河流域平原区地下水水文地球化学特征研究.现代地质,29 (2):238~244.
- 刘江涛,蔡五田,曹月婷,蔡月梅,边超,吕永高,陈远铭.2018. 沁河冲 洪积扇地下水水化学特征及成因分析.环境科学,39(12):5428 ~5439.
- 施小清,冯志祥,姚炳奎,黄晓燕,吴吉春.2014.苏锡常地区深层地下 水禁采后土层变形特征分析.第四纪研究,34(5):1062~1071.
- 施小清,冯志祥,姚炳奎,黄晓燕,吴吉春.2015.江苏省地下水水位控制红线划定研究. 中国水利,(1):46~49.
- 孙厚云,毛启贵,卫晓锋,张会琼,葸玉泽.2018. 哈密盆地地下水系统 水化学特征及形成演化. 中国地质,45(6):1128~1141.
- 孙平安,于奭,莫付珍,何师意,陆菊芳,原雅琼.2016.不同地质背景 下河流水化学特征及影响因素研究:以广西大溶江、灵渠流域为 例.环境科学,37(1):123~131.
- 陶芸,陈锁忠,都娥娥.2011.基于同位素与水化学分析法的地下水补 径排研究—以苏锡常地区浅层地下水为例.水文,31(3):76~ 81.
- 魏兴,周金龙,乃尉华,曾妍妍,范薇,李斌. 2019. 新疆喀什三角洲地 下水化学特征及演化规律. 环境科学,40(9):4042~4051.
- 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):1030~1043.
- 袁利娟,孔祥军,高剑,沈鹏飞,何云成,冯浩,李文,郝伟俊.2020.北 京市延庆地热田成因模式.地质论评,66(4):933~941.
- 张春潮,侯新伟,李向全,王振兴,桂春雷,左雪峰.2021.三姑泉域岩 溶地下水水化学特征及形成演化机制.水文地质工程地质,48 (3):62~71.
- 张涛,蔡五田,李颖智,张智印,耿婷婷,边超,赵森,蔡月梅.2017.尼 洋河流域水化学特征及其控制因素.环境科学,38(11):4537~ 4545.
- 张岩,付昌昌,毛磊,龚绪龙,李向全.2017.江苏盐城地区地下水水化 学特征及形成机理.长江流域资源与环境,26(4):598~605.
- 张振国,何江涛,王磊,彭聪.2018. 衡水地区深层地下水水化学特征 及其演化过程.现代地质,32(3):566~569.
- 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.
- 朱锦旗,王彩会,陆徐荣,季克其.2006.苏锡常地区浅层地下水铁锰 离子分布规律及成因分析.水文地质工程地质,(3):30~33+ 37.
- 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 groundwater system in the urban region of Beijing. Hydrogeology & Engineering Geology, $34(5):37 \sim 42$.

- Huang Qibo, Qin Xiaoqun, Liu Pengyu, Cheng Ruirui, Li Tengfang. 2019&. Regional evolution and control factors of karst groundwater in Liulin spring catchment. Environmental Science, 40(5):2132~ 2142.
- Lei Mi, Zhou Jinlong, Wu Bin, Fan Wei, Zhang Jie. 2020&. Hydrogeochemical evolution process of groundwater in the eastern plains in Changji Hui Autonomous Prefecture, Xinjiang. Arid Zone Research, 37(1):105~115.
- Li Hongquan, Zhang Shusheng, Xie Mingzhong, Zhou Jiang, Zhou Jianfei, Jia Lixin, Hao Xingbo, Ren Jianshuai, Liu Yongping, Yu Dandan. 2020&. The occurrence characteristics and exploration and development direction of geothermal recources in Yuxian Basin, northwest Hebei Province. Geological Review, 66(4):919~932.
- Li Huiya, Feng Qi, Chen Lijuan, Yang Huaide. 2017&. Hydrochemical characteristic and evolution mechanism of groundwater in the Minqin Oasis. Arid Zone Research, 34(4):733~740.
- Li Qiao, Zhou Jinlong, Gao Yexin, Du Mingliang, Cheng Fan, Li Fengxiu, Meng Qi. 2015&. Groundwater Hydro-geochemistry in Plain of Manasi River Basin, Xinjiang. Geoscience, 29(2):238~244.
- Liu Jiangtao, Cai Wutian, Cao Yueting, Cai Yuemei, Bian Chao, LU Yonggao, Chen Yuanming. 2018&. Hydrochemical characteristics of groundwater and the origin in Alluvial—Proluvial fan of Qinhe River. Environmental Science, 39(12):5428~5439.
- Shi Xiaoqing, Feng Zhixiang, Yao Bingkui, Huang Xiaoyan, Wu Jichun. 2014&. Study on the deformation characteristics of soil layers after banning groundwater pumping in SU—XI—CHANG area. Quaternary Sciences, 34(5):1062~1071.
- Shi Xiaoqing, Feng Zhixiang, Yao Bingkui, Huang Xiaoyan, Wu Jichun. 2015&. Delimition of red lines of groundwater level in Jiangsu Province, China. Water Resource, (1):46~49.
- Sun Houyun, Mao Qigui, Wei Xiaofeng, Zhang Huiqiong, Xi Yuze. 2018&. Hydrogeochemical characteristics and formation evolutionary mechanism of the groundwater system in the Hami basin. Geology in China,45(6):1128~1141.
- Sun Pingan, Yu Shuang, Mo Funzhen, He Shiyi, Lu Jufang, Yuan Yaqiong. 2016&. Hydrochemical characteristicsand influencing factors in different geological background: a case study in Darongjiang and lingqu basin, Guangxi, China. Environmental

Science, 37(1):123~131.

- Tao Yun, Chen Suozhong, Du E. 2011&. Study on replenishment runoff and discharge of shallow groundwater based on isotope and hydrochemistry analysis: a case of shallow groundwater in Suzhou— Wuxi—Changzhou area. Journal of China Hydrology, 31(3):76~ 81.
- Wei Xing, Zhou Jinlong, Nai Weihua, Zeng Yanyan, Fan Wei, Li Bin. 2019& Hydrochemical characteristics and evolution of groundwater in the Kashgar delta rea in Xinjiang. Environmental Science, 40 (9):4042~4051.
- Yin Ziyue, Lin Qing, Xu Shaohui. 2018&. Spatial—temporal variations and controlling factors of groundwater hydrochemical characteristics in the Dafu River Basin. Geological Review, 64(4):1030~1043.
- Yuan Lijuan, Kong Xiangjun, Gao Jian, Shen Tengfei, He Yuncheng, Feng Hao, Li Wen, Hao Weijun. 2020&. Genetic model of the Yanqing geothermal field, Beijing. Geological Review, 66(4):933~941.
- Zhang Chunchao, Hou Xinwei, Li Xiangquan, Wang Zhenxing, Gui Chunlei, Zuo Xuefeng. 2021 &. Hydrogeochemical characteristics and evolution mechanism of karst groundwater in the catchment area of the Sangu Spring. Hydrogeology & Engineering Geology, 48(3):62 ~71.
- Zhang Tao, Cai Wutian, Li Yingzhi, Zhang Zhiyin, Geng Tingting, Bian Chao, Zhao Miao, Cai Yuemei. 2017&. Major ionic features and theirpossible controls in the water of the Niyang River Basin. Environmental Science, 38(11):4537~4545.
- Zhang Yan, Fu Changchang, Mao Lei, Gong Xulong, Li Xiangquan. 2017& Hydrochemical characteristics and formation mechanism of the groundwater in Yancheng, Jiangsu province. Resources and Environment in the Yangtze Basin, 26(4):598~605.
- Zhang Zhenguo, He Jiangtao, Wang Lei, Peng Cong. 2018&. Hydrochemical characteristics and evolution process of deep groundwater in Hengshui area. Geoscience, 32(3):566~569.
- Zheng Tao, Jiao Juanli, 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.
- Zhu Jinqi, Wang Caihui, Lu Xurong, Ji Keqi. 2006&. An analysis of the occurrence and influence factors of Fe²⁺ and Mn²⁺ in the shallow groundwater in the Suzhou—Wuxi—Changzhou area. Hydrogeology & Engineering Geology, (3):30~33, 37.

Hydrogeochemical characteristics and evolution of groundwater in southern Jiangsu

GONG Yabing^{1,2)}, GONG Xulong^{1,2)}, XU Shugang^{1,2)}, TANG Xin^{1,2)}, SU Dong^{1,2)}, WU Xiayi^{1,2)}

1) Geological Survey of Jiangsu Province, Nanjing, 210049;

2) Key Laboratory of Earth Fissure Geological Disaster, Ministry of Natural Resources, Nanjing, 210049

Abstract: Under the background of the ban on deep groundwater extraction in the 20th anniversary, great changes have taken place in the groundwater environment in southern Jiangsu. Based on comprehensive statistical analysis, Piper diagram, Gibbs diagram, chlor-alkali index, ion correlation and other methods, this paper reveal the evolution process of the formation of groundwater at different aquifer in 2009 and 2019. The results show that the chemical type of shallow water is mainly HCO_3^- —Na⁺ · Ca²⁺ type, the chemical type of confined pore water is

11

Edited by: ZHANG Yuxu

mainly $HCO_3^--Ca^{2+} \cdot Mg^{2+}$ type, and the deep confined water is mainly $HCO_3^--Na^+ \cdot Ca^{2+}$ type. The predominant cations and anions of each aquifer in different periods did not change, and the hydrochemical types evolved to a complex trend. The chemical composition of groundwater is mainly affected by rock weathering, cation exchange adsorption and human activities. Among them, phreatic and I confined water—rock interactions are mainly silicate rocks and carbonate rocks, and deep confined water is silicic acid. Among them, the water—rock interactions process in shallow groundwater and I confined groundwater are dominated by silicate rocks and carbonate rocks, the deep confined water are dominated by silicate rocks. The research results can provide a scientific basis for the development and management of groundwater resources in southern Jiangsu.

Keywords: southern Jiangsu; groundwater; hydrochemical characteristics; evolution; formation mechanism

Acknowledgements: This artical was supported by Jiangsu geological survey fund project "comprehensive geological survey of Southern Jiangsu modernization demonstration area (Su Cai Jian [2016] No. 140)"

First author: GONG Yabing, male, born in 1989, master, major in groundwater science and engineering, engineer, mainly engaged in hydrogeology research; Email:gybcugb@126.com

Manuscript received on: 2022-01-07; Accepted on: 2022-06-09; Network published on: 2022-06-20

Doi: 10.16509/j.georeview.2022.06.095