

DOI:10.16788/j.hddz.32-1865/P.2023.03.010

引用格式:李亮,龚建师,王赫生,等.安徽省亳州市浅层地下水化学特征及成因机理[J].华东地质,2023,44(3):345-356.(LI L,GONG J S,WANG H S,et al. Hydrochemical characteristics and formation mechanism of shallow groundwater in Bozhou City, Anhui Province[J]. East China Geology, 2023, 44(3):345-356.)

## 安徽省亳州市浅层地下水化学特征及成因机理

李亮<sup>1,2</sup>,龚建师<sup>1,2</sup>,王赫生<sup>1,2</sup>,周锴锷<sup>1,2</sup>,朱春芳<sup>1,2</sup>,陶小虎<sup>1,2</sup>,  
叶永红<sup>1,2</sup>,檀梦皎<sup>1,2</sup>,张飞<sup>1,2</sup>

(1.中国地质调查局南京地质调查中心,江苏南京210016;  
2.自然资源部流域生态地质过程重点实验室,江苏南京210016)

**摘要:**安徽省亳州市浅层地下水是当地农业和生活用水的主要来源之一。为查明浅层地下水化学特征、解释其成因机理,文章综合运用描述性统计、相关性分析、离子比例系数和Piper三线图等方法,对143组浅层地下水样品进行分析和评价。研究结果表明亳州市浅层地下水化学类型复杂,主要阳离子含量依次为 $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$ ,主要阴离子含量依次为 $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ ;水化学特征主要受水岩相互作用、蒸发等因素影响,大气降水和人为因素总体影响相对较小;水岩相互作用中阳离子交换、硅酸盐和碳酸盐矿物风化溶解是主控因素;人为活动影响中,生活污染、农业活动大于工矿活动影响;地下水质量等级以Ⅳ类水为主,超Ⅲ类水主要影响因子为 $\text{F}^-$ 、 $\text{Na}^+$ 、总硬度和溶解性总固体(Total dissolved solids, TDS);灌溉水质量以中等为主,主要受 $\text{Na}^+$ 浓度过高影响。地下水化学成因机理研究为正在开展的淮河流域地下水资源调查评价和可持续开发利用提供了科学依据。

**关键词:**亳州市;浅层地下水;水化学特征;成因机理

中图分类号:P641.11

文献标识码:A

文章编号:2096-1871(2023)03-345-12

地下水化学是水文地质学研究的重要内容之一,地下水化学成分的组成与周围环境有着密切的关系,可以反映地下水流特征,从而对地下水资源变化趋势及合理开发利用进行科学判断<sup>[1-4]</sup>。

安徽省亳州市位于淮河流域中游,隶属淮北平原区,是全国中药种植、生产、加工、科研及销售基地,浅层地下水是当地重要的灌溉用水和生活用水来源。因此,了解亳州市浅层地下水化学特征和演化规律,分析其水质现状,对地下水的合理开发利用、人民生命健康和地方经济产业发展均具有重要意义。前人已开展过地下水化学特征、成因及演化部分的研究,例如:刘君等<sup>[5]</sup>分析了北方主要盆地和平原的地下水化学变化规律,认为北方区域地下水化学特征在时间和空间上均各有差异,其原因是长期大规模开采和人类活动产生的污染;王雅欣等<sup>[6]</sup>

研究了南水北调通水对梁济运河地下水化学成分的影响;蒋万军等<sup>[7]</sup>通过Piper三线图、Pearson相关系数、Gibbs图及离子比例系数方法分析了地下水化学特征及成因。但总体而言,地下水化学特征的成因机理研究相对薄弱。为此,本文基于区域水文地质调查和采样测试工作,开展了亳州市浅层地下水化学特征及演化分析,总结地下水化学分布特征,揭示地下水化学控制因素,为地下水用水需求和合理开发利用提供科学依据。

### 1 研究区地质背景

安徽省亳州市属于黄淮堆积型平原地貌,地表高程37~42 m,呈北西向南东微倾斜,坡降约1/7 000,年平均气温14.7℃,属暖温带半湿润季风气候,多年

\* 收稿日期:2022-05-11 修订日期:2022-08-29 责任编辑:叶海敏

基金项目:中国地质调查局“沙颍河—涡河流域水文地质调查(编号:DD20190354)”和“长江下游及淮河流域水文地质与水资源调查监测(编号:D20221756)”项目联合资助。

第一作者简介:李亮,1985年生,男,高级工程师,硕士,主要从事水资源调查研究工作。Email:280283941@qq.com。

平均降雨量 804 mm,多年平均蒸发量 1 668 mm。亳州市地表水系均属于涡河水系,总体自北向南东穿市域。

区域上,亳州市属于华北地层大区晋冀鲁豫地层分区淮北地层小区,市内无基岩出露,地表被第四纪松散层覆盖,厚度约 150 m,主要为黏性土和砂性土组成的多层结构,成因类型以河流相和湖相沉积为主。彭玉怀等<sup>[8]</sup>基于晚新生代地层及其沉积结构、孔隙水与大气降水的联系、环境

同位素等特征,将淮北平原区孔隙水由浅入深划分了三大流动系统。其中亳州市浅层地下水属于浅部循环系统,主要赋存于第四纪晚更新世含水层中,地下水年龄多 $<5 \times 10^3$  a,含水层底板埋深 $<50$  m,厚度 10~35 m,富水性 400~1 000 m<sup>3</sup>/d,与大气降水联系密切,地下水位埋深 2.5~4.5 m,丰、枯水期水位变幅为 1.5~2.5 m,地下水自北向南东径流,水力坡度 1/1 000~3/1 000。亳州市典型水文地质剖面图见图 1。

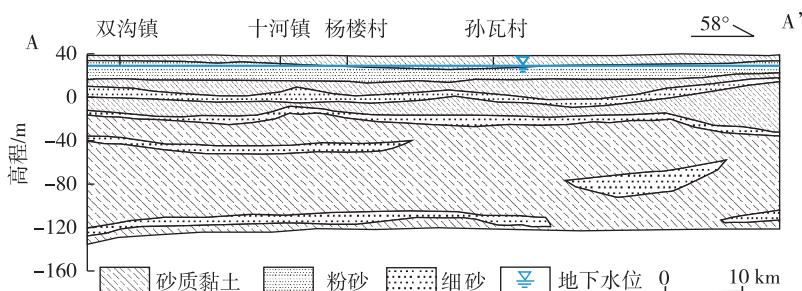


图 1 亳州市浅层地下水水文地质剖面图

Fig. 1 Hydrogeological profile of shallow groundwater in Bozhou City

## 2 样品采集与测试

在系统收集和分析区内水文地质和第四纪地质资料的基础上,依据《DD2008—01 地下水污染调查评价规范》<sup>[9]</sup>要求进行样品采集。2019 年 7 月—9 月共采集浅层地下水 143 组,样品点分布如图 2 所示。样品采集时,用水样清洗采样瓶 2~3 次,每个采用点均采集 2 瓶各 1.5 L 水样,其中 1 瓶水样加入 1:1 浓硝酸使样品 pH 值 $<2$ ,用于测试金属阳离子;另 1 瓶水样为原水,用于测定  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、溶解性总固体(TDS)等化学指标。

地下水化学分析委托自然资源部华东矿产资源监督检测中心进行检测,测试结果列于表 1。其中,TDS 采用称量法进行测试,pH 值为 Instroe 现场测定, $\text{HCO}_3^-$  采用滴定法, $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$  采用电感耦合等离子体发射光谱法(ICAP6300Duo)测定, $\text{Cl}^-$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  采用离子色谱法测定(戴安 ICS-2500 型),测试结果通过阴阳离子平衡检验,数据精度符合《DZ/T0064—93 地下水质检验方法》<sup>[10]</sup>的要求。

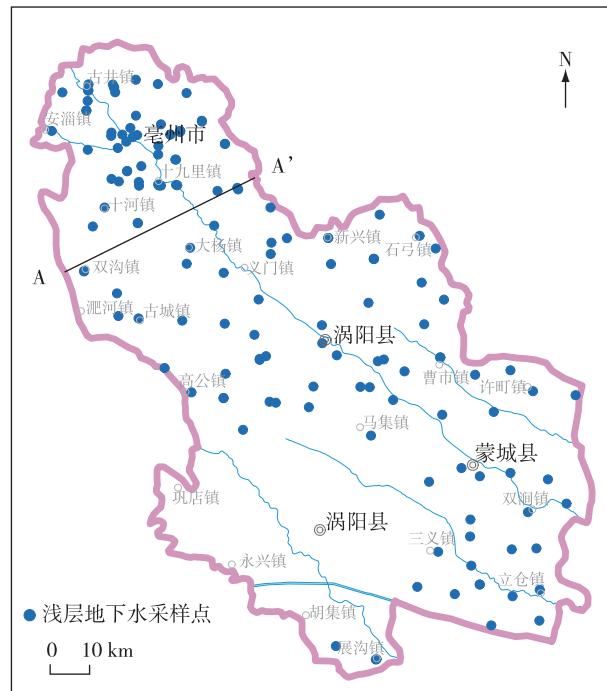


图 2 亳州市浅层地下水采样位置(A-A' 为图 1 剖面位置)

Fig. 2 Sampling location of shallow groundwater in Bozhou City (A-A' is the position of profile in Fig. 1)

表1 亳州市浅层地下水化学特征数据表

Table 1 Hydrochemical characteristics of shallow groundwater in Bozhou City

	最大值	最小值	平均值	中值	标准方差	变异系数/%
总硬度	1 092.1	167.8	398.1	347.0	182.5	45.9
TDS	2 086.4	454.8	869.8	779.2	403.6	46.4
pH 值	8.6	7.2	7.9	7.8	0.3	4.3
Ca <sup>2+</sup>	250.0	19.7	71.1	67.0	40.2	56.5
Mg <sup>2+</sup>	217.9	13.1	56.3	47.1	34.5	61.2
K <sup>+</sup>	233.7	0.1	2.6	0.6	19.5	754.9
Na <sup>+</sup>	457.0	19.3	108.8	76.3	94.3	86.7
Cl <sup>-</sup>	530.0	3.0	70.7	38.1	90.3	127.8
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	366.5	2.0	86.9	68.7	73.4	84.5
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1 027.9	224.4	515.5	481.6	175.6	34.1
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	450.3	0	61.6	18.8	100.2	162.6
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	3.3	0	0.2	0	0.6	301.7
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.6	0	0.1	0	0.1	120.1
F <sup>-</sup>	3.0	0.2	1.1	1.0	0.5	46.5

注:除 pH 值外,其余水化学参数的浓度单位均为 mg/L。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 地下水化学统计特征

pH 值是一个可以反映水文地球化学平衡信息的重要因子<sup>[11]</sup>。研究区浅层地下水 pH 值为 7.2~8.6, 平均值 7.9, 中值 7.8, 呈弱碱性; 标准方差为 0.3, 变异系数 4.3%, 表明研究区浅层地下水 pH 值空间差异性较小(表 1)。

TDS 是水中溶解组分的总量<sup>[12]</sup>, 其浓度为 454.8~2 086.4 mg/L, 平均值为 869.8 mg/L, 平均值接近饮用水限值 1 000 mg/L。其中, 大于饮用水限值的样品数 44 个, 占总样品数的 30.7%。

总硬度反映了水中 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 的浓度, 其浓度为 167.8~1 092.1 mg/L, 平均值为 398.1 mg/L, 标准方差 182.5, 变异系数 45.9 %, 超过饮用水限值 450 mg/L 的样品数 38 个, 占样品总数的 26.6%。

研究区浅层地下水主要阳离子 Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 浓度分别为 19.3~457.0 mg/L、0.1~233.7 mg/L、19.7~250.0 mg/L、13.1~217.9 mg/L, 平均值分别为 108.8 mg/L、2.6 mg/L、71.1 mg/L、56.3 mg/L。除 K<sup>+</sup> 外, 主要阳离子变异系数为 50%~90%, 从大到小依次为 Na<sup>+</sup>>

Mg<sup>2+</sup>>Ca<sup>2+</sup>, 表明主要阳离子空间差异性相似。仅 HW053 号样品点 K<sup>+</sup> 质量浓度高达 233.7 mg/L, 其他样品的 K<sup>+</sup> 质量浓度均值 0.6 mg/L, 变异系数 132%, 推测 HW053 号样品采集时受到农业施肥的影响, 造成孤点 K<sup>+</sup> 浓度升高。此外, 样品的阳离子总量<sup>[12]</sup> ( $TZ^+ = Na^+ + K^+ + 2Ca^{2+} + 2Mg^{2+}$ ) 为 9.38~56.1 meq/L, 远高于世界主要河流平均值 1.33 meq/L<sup>[13]</sup>, 可能受到了干旱-半干旱气候因素影响。阴离子总量 ( $TZ^- = Cl^- + 2SO_4^{2-} + HCO_3^- + NO_3^-$ ) 为 5.2~36.5 meq/L, Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的浓度分别为 3.0~530.0 mg/L、2~366.5 mg/L、224.4~1 027.9 mg/L, 平均值分别为 70.7 mg/L、86.9 mg/L、515.5 mg/L, 变异系数分别为 127.8 %、85.4 %、34.1 %, 浓度依次为 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>>Cl<sup>-</sup>, 而变异系数的次序则相反, 表明 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 是主要阴离子, 且在空间分布稳定。

研究区浅层地下水“三氮”监测中, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 检出率、浓度平均值最大, 最大浓度达到 450.3 mg/L, 变异系数为 162.6 %, 且呈面状分布趋势, 说明局部地下水受外界因素影响而导致 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 含量较高。NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 质量浓度大于Ⅲ类水质量标准样品数 29 个, 占总样品数的 20 %, 略低于淮河平原地下水 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 超标率 (38.46 %)<sup>[14]</sup>。

氟是生物体内维持骨骼正常发育必不可少的

成分,但饮用水中氟含量过多则会引起骨骼疾病<sup>[15]</sup>。资料<sup>[16]</sup>显示,亳州市谯城区31个自然村生活在高氟水区。研究区浅层地下水中F<sup>-</sup>浓度平均值1.1 mg/L,超过Ⅲ类水质量标准的样品数达到76个,占样品总数的53%,而变异系数为46.5%,表明研究区浅层地下水中F<sup>-</sup>离子普遍存在,且已

经成为饮用水健康风险方面不可忽视的元素。

### 3.2 主要离子相关关系

相关性分析可以揭示地下水化学参数的相似相异性及来源的一致性和差异性<sup>[17-19]</sup>。对研究区浅层地下水的主要离子进行Pearson相关系数计算<sup>[20]</sup>,结果如表2所示。

表2 亳州市浅层地下水各常规指标之间相关关系

Table 2 Correlation between conventional indicators of shallow groundwater in Bozhou City

	TDS	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
TDS	1							
Ca <sup>2+</sup>	0.062	1						
Mg <sup>2+</sup>	0.338	0.307	1					
K <sup>+</sup>	0.080	-0.015	-0.015	1				
Na <sup>+</sup>	0.579	-0.304	0.237	-0.052	1			
Cl <sup>-</sup>	0.345	0.401	0.748	0	0.398	1		
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.610	0.205	0.486	-0.011	0.741	0.576	1	
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.553	-0.181	0.259	-0.016	0.747	0.054	0.550	1

从研究区浅层地下水各化学组分之间的相关关系矩阵(表2)和关系图(图3)可以看出,TDS与Mg<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Cl<sup>-</sup>都存在显著的正相关关系,相关性依次为SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>>Na<sup>+</sup>>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>>Cl<sup>-</sup>>Mg<sup>2+</sup>,说明这些物质都对TDS有着明显的贡献。其中,Ca<sup>2+</sup>与TDS相关关系一般,结合表1的Ca<sup>2+</sup>浓度和变异系数可以看出,研究区Ca<sup>2+</sup>质量浓度较高,空间分布差异性较小,质量浓度相对稳定,是TDS的重要组成部分,但随着TDS的增高,Ca<sup>2+</sup>质量浓度变化较小(图3(e))。

据前人资料<sup>[21]</sup>显示,长江和黄河中Cl<sup>-</sup>和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>具有相同的进化,可能是CaSO<sub>4</sub>的形成与蒸发盐岩有关。研究区属于黄泛区,Cl<sup>-</sup>与SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>之间具有较好的相关性,与前人研究结果一致。

研究区浅层地下水中硝酸盐绝对含量总体偏高,平均质量浓度超过K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>,接近Ca<sup>2+</sup>(表1),且与TDS具有较好的相关性(图3(e))。中国东部平原地区浅层地下水硝酸盐浓度超标率达10.3%,呈面状趋势<sup>[14]</sup>。生活污水、工业废水的排放,化肥和农药的大量施用,污染物的土地填埋,化石燃料的泄漏等都有可能导致地下水硝酸盐偏高<sup>[22-23]</sup>。亳州市是我国主要的商品粮和中药材种植区,化肥和农药的大量施用是硝酸盐偏高的潜在

影响因素。

### 3.3 水化学类型及Piper三线图

Piper三线图可以用来分析地下水化学成分的演化规律,该方法的优点是不受人为因素影响,在图中可以看出各种离子的相对含量<sup>[24-26]</sup>。利用AquaChem软件中的Piper模块绘制出地下水的Piper三线图,并采用舒卡列夫分类法对地下水化学类型进行划分。

研究区浅层地下水化学类型复杂,共有20种水化学类型,说明浅层地下水易受外界影响,且影响因素复杂。在143组样品中,最主要的水化学类型为Mg·Na-HCO<sub>3</sub>、Ca·Mg·Na-HCO<sub>3</sub>、Na-HCO<sub>3</sub>、Ca·Mg·Cl·HCO<sub>3</sub> 4种,共计66组样品(表3),其样品数分别占总样品数的19%、15%、8%、5%,4种主要水化学类型在空间分布上没有明显的集中区域。

在Piper三线图(图4)阴离子三角形中可以看出,研究区浅层地下水阴离子集中在HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>端元,仅有3个样品靠近Cl<sup>-</sup>端元,无样品靠近SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>端元,表明阴离子中HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>占有绝对优势,3个靠近Cl<sup>-</sup>端元的样品可能受到外界因素影响,如蒸发盐岩溶解、人类活动等,导致点状浓度增加。在Piper三线图阳离子三角形中可以看出,大部分样品分布在三

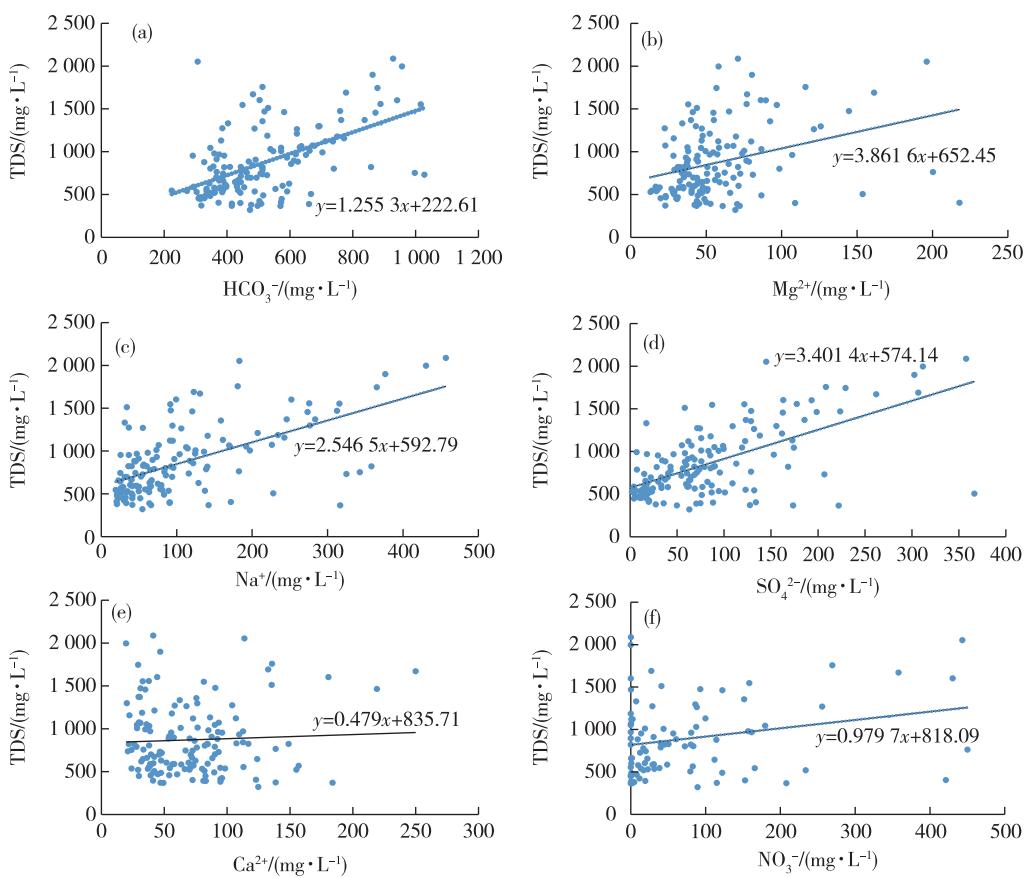


图3 亳州市浅层地下水 TDS 与主要离子之间相互关系图

Fig. 3 Relationship of TDS and main ions of shallow groundwater in Bozhou City

角形中间位置,没有明显的优势离子;部分样品靠近  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$  端元,表明  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$  离子具有相对优势,可能受长石风化溶解影响,这与淮河流域浅层沉积物含有大量长石的分析结果一致<sup>[27]</sup>。

表3 亳州市浅层地下水水化学类型统计表

Table 3 Statistical hydrochemical types of shallow groundwater in Bozhou City

水化学类型	样品数/个
$\text{Ca} \cdot \text{Mg} \cdot \text{Na}-\text{HCO}_3$	21
$\text{Mg} \cdot \text{Na}-\text{HCO}_3$	27
$\text{Na}-\text{HCO}_3$	11
$\text{Ca} \cdot \text{Mg}-\text{Cl} \cdot \text{HCO}_3$	7

## 4 地下水化学特征主控因素分析

### 4.1 人类活动影响

在分析研究区内不同岩石类型的风化作用之前,区分人为因素和自然因素的影响是很重要

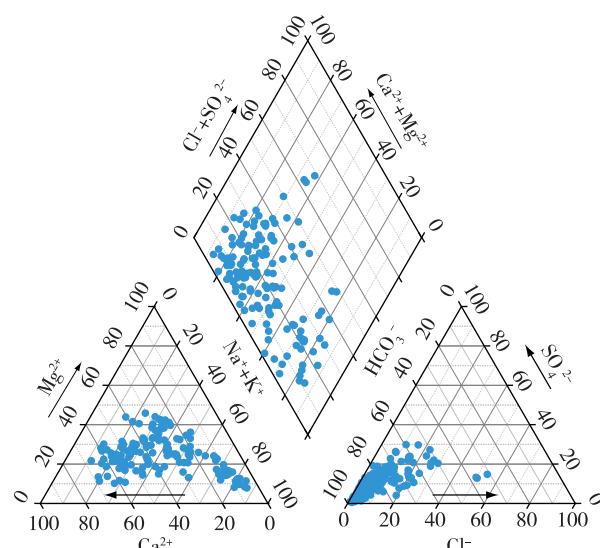


图4 亳州市浅层地下水 Piper 三线图

Fig. 4 Piper diagram of shallow groundwater in Bozhou City

的<sup>[28]</sup>。人类活动对地下水化学影响巨大<sup>[29]</sup>,受污

染的水通常具有较高的  $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$  值和  $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$  值<sup>[30]</sup>。因此,利用  $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$  关系可判断地下水是否受到严重的人类活动影响。

由图 5 可以看出,样品的  $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$  值和  $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$  值均落在硅酸岩和蒸发盐岩风化溶解附近,距离人为活动影响较远,表明人为活动对研究区浅层地下水的影响明显小于岩石风化溶解作用的影响。

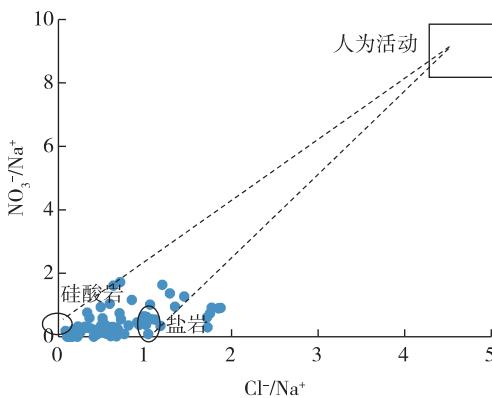


图 5 亳州市地下水  $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$  与  $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$  关系图(底图引自文献[31])

Fig. 5 Relationship of  $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$  and  $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$  in the groundwater of Bozhou City (Modified from[31])

## 4.2 蒸发、溶解与降水

Gibbs 关系图常用来研究水岩作用对地下水化

学的影响<sup>[32]</sup>,降水作用区具有较低 TDS 和较高  $\text{Na}^+/( \text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$  值、 $\text{Cl}^-/( \text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$  值,中部岩石风化作用区有较高 TDS 和较低比值,而蒸发结晶控制区则有较高 TDS 和较高比值<sup>[33]</sup>。

利用 Gibbs 关系图(图 6)对研究区浅层地下水进行分析,样品 TDS 落于 500~2 500 mg/L 区域, $\text{Na}^+/( \text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$  落在 0.1~1 区域,表现为明显的蒸发结晶作用; $\text{Cl}^-/( \text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$  大部分落在 0~0.5 区域,表现为强烈的水岩相互作用。样品远离大气降水控制区域,表明大气降水对研究区内地下水主要离子组成贡献较小。

## 4.3 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Ca}^{2+}$ 值与 $\text{NO}_3^-/\text{Ca}^{2+}$ 值

$\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  与  $\text{Ca}^{2+}$  的比值关系常用来分析人类活动对地下水中主要离子的影响。当  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Ca}^{2+} > \text{NO}_3^-/\text{Ca}^{2+}$  时,工矿活动影响较大;反之,农业活动和污水的影响较大<sup>[35]</sup>。如图 7 所示,样品点主要集中在  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Ca}^{2+} < 1$  和  $\text{NO}_3^-/\text{Ca}^{2+} < 1$  的区域,说明研究区浅层地下水总体受人类活动影响较小,其中,农业活动和生活污水影响大于工矿活动影响,且  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Ca}^{2+} > \text{NO}_3^-/\text{Ca}^{2+}$  样品点  $\text{NO}_3^-/\text{Ca}^{2+}$  值集中在 0~0.5,说明工矿活动和农业活动、生活污染影响区分离,这与当地工业园区、经济开发区等工业集中在市区周边,而农业区在亳州市大面积分布有关。

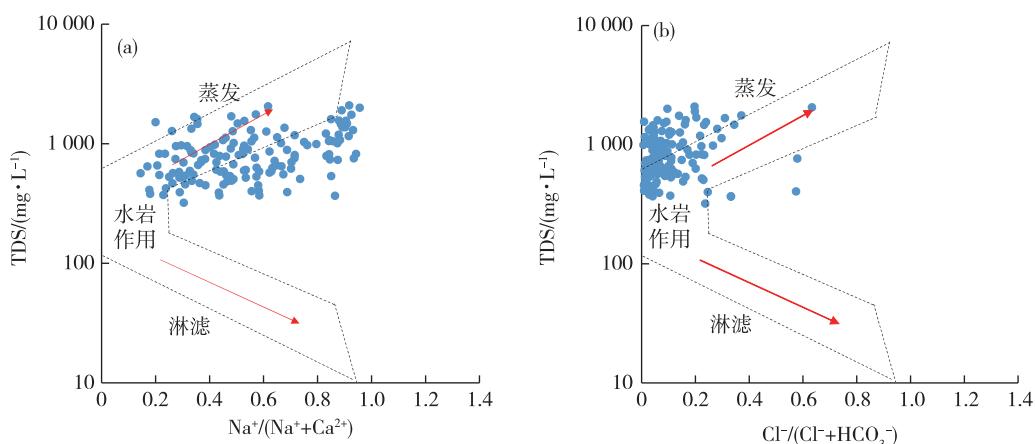


图 6 亳州市浅层地下水 Gibbs 图(底图引自文献[34])

Fig. 6 Gibbs diagrams of shallow groundwater in Bozhou City (Modified from[34])

## 5 离子比例系数分析

### 5.1 $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$ 系数

$\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  系数(毫克当量比值)称为地下水的

成因系数,是表征地下水  $\text{Na}^+$  富集程度的一个水文地球化学参数。标准海水的  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  系数平均值为 0.85,低矿化度水具有较高的  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  系数,反之亦然<sup>[37]</sup>。

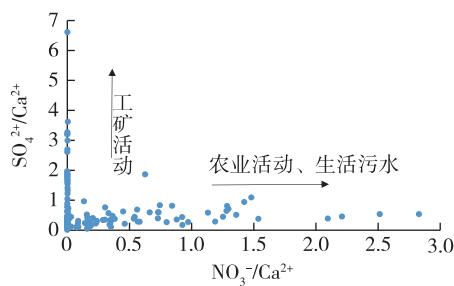


图 7 亳州市浅层地下水  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{NO}_3^-/\text{Ca}^{2+}$  关系图(底图引自文献[36])

Fig. 7 Relationship of  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{NO}_3^-/\text{Ca}^{2+}$  of shallow groundwater in Bozhou City (Modified from [36])

从图 8 可看出,研究区浅层地下水  $\text{Na}^+$  与  $\text{Cl}^-$  关系大部分落在了 1:1 线上方,说明  $\text{Na}^+$  毫克当量浓度大于  $\text{Cl}^-$  毫克当量浓度,推断地下水在径流过程中发生了物理、化学作用,使  $\text{Na}^+$  释放出来。促使  $\text{Na}^+$  增加的物理、化学作用主要有两方面:① 水中的  $\text{Ca}^{2+}$  和土壤中的  $\text{Na}^+$  发生交换,从而使  $\text{Na}^+$  毫克当量浓度大于  $\text{Cl}^-$  毫克当量浓度;② 硅酸盐矿物溶解,使水中  $\text{Na}^+$  浓度增加,最有可能为钠长石的溶解造成<sup>[38]</sup>,淮北平原沉积物主要矿物成分含量测试结果显示长石含量约 3.79%<sup>[27]</sup>,为水中  $\text{Na}^+$  浓度增加提供了物质基础。

## 5.2 $\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{HCO}_3^-$ 与 $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$

$\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{HCO}_3^-$  可以理解为方解

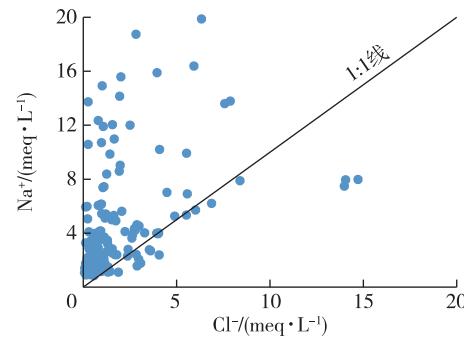


图 8 亳州市浅层地下水  $\text{Na}^+$  与  $\text{Cl}^-$  关系图

Fig. 8 Relationship of  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  and  $\text{Cl}^-$  of shallow groundwater in Bozhou City

石、白云石、石膏和硬石膏等矿物溶解以外的其他途径对地下水  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  的贡献,而  $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$  可以理解为除大气降水以外其他途径对地下水  $\text{Na}^+$  的贡献<sup>[39]</sup>。从图 9(a)可以看出,除大气降水外,地下水中含有大量的其他来源的  $\text{Na}^+$ ,而  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  则随着  $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$  浓度的增加不断的减少,说明  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  与非大气降水来源  $\text{Na}^+$  呈反比关系。图 9(b)中样品点主要分布在 1:1 线的下方,表明在地下水演化过程中  $\text{HCO}_3^-$  的增加或  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  的减少。通过图 9(a)和图 9(b)可以看出,水中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  与土壤中  $\text{Na}^+$  发生离子交换,从而导致地下水  $\text{Na}^+$  浓度增加而  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  浓度减少。

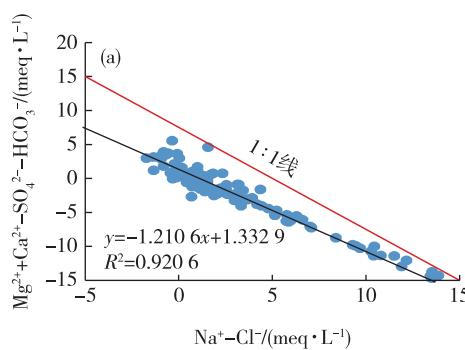
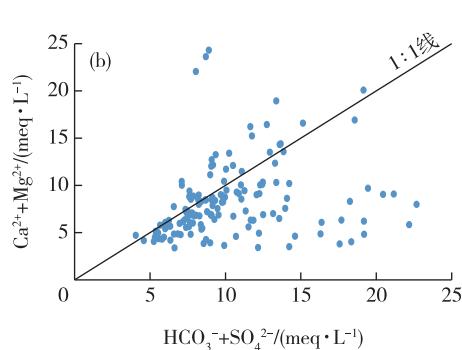


图 9 亳州市浅层地下水  $\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{HCO}_3^-$  与  $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$  (a) 和  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  与  $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$  (b) 关系图

## 5.3 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 值

$\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  值(毫克当量比)可以反映出地下水水中溶解物特征。当  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  值  $> 2$  时,表明硅酸盐矿物溶解可以使更多的  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  进入地下



水;当  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  值为 1~2 时,表明是方解石的溶解;当  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  值为 0~1 时,表明有高  $\text{Mg}^{2+}$  浓度的白云石或碳酸盐矿物溶解<sup>[38]</sup>。

从图 10 可以看出,研究区浅层地下水大部分样

品的  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  值  $<1$ , 部分样品  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  值为  $1\sim2$ , 少量样品的  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  值  $>2$ , 表明研究区浅层地下水受高  $\text{Mg}^{2+}$  含量的白云石或碳酸盐矿物溶解, 部分方解石溶解, 而仅有少量硅酸盐矿物溶解, 这与淮北平原区松散层矿物以石英、长石、方解石和黏土矿物为主<sup>[27]</sup>的结论相一致。

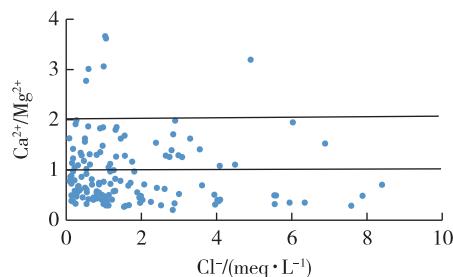


图 10 亳州市浅层地下水  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  与  $\text{Cl}^-$  关系图  
Fig. 10 Relationship of  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Cl}^-$  of shallow groundwater in Bozhou City

## 6 地下水质

### 6.1 地下水质分类

根据《GBT14848—2017 地下水质量标准》<sup>[40]</sup>对地下水质量进行评价,结果显示本区无Ⅰ类水样品,Ⅱ类水样品仅6个,占样品总数的4%;可以作为集中式生活饮用水水源和工农业用水的Ⅲ类水样品34个,占样品总数的24%;适当处理后可作生活饮用水的Ⅳ类水76个,占样品总数的53%;不宜作为饮用水水源的Ⅴ类水27个,占样品总数的19%。超Ⅲ类水影响指标主要为  $\text{F}^-$ 、 $\text{Na}^+$ 、总硬度和TDS。

利用TDS和总硬度(TH)关系图对地下水咸化程度和硬度进行分析(图11),结果显示:地下水以中等硬水、硬水、极硬水为主,仅少量稍硬水,无软水和中等软水,而大部分地下水为淡水,部分为微咸水,无咸水。

### 6.2 灌溉水质量

如果灌溉水中  $\text{Na}^+$  含量高,而  $\text{Ca}^{2+}$  含量低,离子交换位可能被  $\text{Na}^+$  饱和,从而造成黏土颗粒分散,破坏黏土结构,进一步的影响植物的生长<sup>[42]</sup>。因此,灌溉水质量通常采用钠吸附比(SAR)和电导率(EC)之间的相互关系进行评价<sup>[43]</sup>。

本次评价采用美国农业部(USDA)灌溉水水质

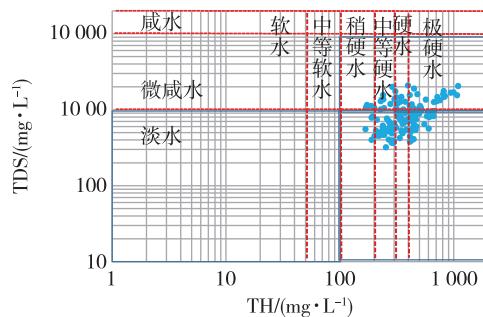


图 11 亳州市浅层地下水 TH 与 TDS 关系图(底图引自文献[41])

Fig. 11 Relationship of TH and TDS of shallow groundwater in Bozhou City (Modified from [41])

分类标准绘制灌溉水质量分类图(图12),研究区浅层地下水钠吸附比为0.42~11.3,平均值2.52。大部分浅层地下水为质量中等的灌溉水,占总样品数的77.6%;质量好和质量差的样品数分别为19个和13个,占总样品数的13.2%和9.2%。矿物溶解和阳离子交换导致的  $\text{Na}^+$  含量高是造成灌溉水质量变差的主要原因。

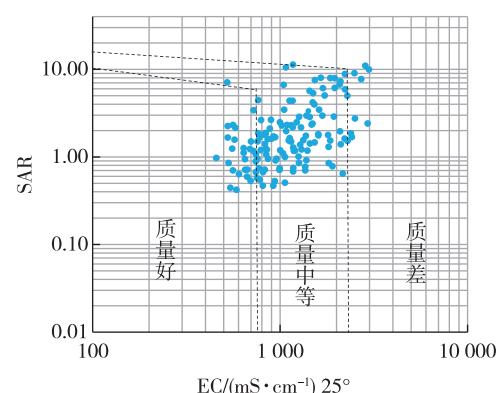


图 12 灌溉水质量分类图(底图引自文献[23])

Fig. 12 The quality gradeation of irrigation water (Modified from [23])

## 7 结论

(1)安徽省亳州市浅层地下水 pH 值为 7.2~8.6,平均值 7.9,呈弱碱性;TDS 平均值 869.8 mg/L,接近饮用水限值;总硬度平均值 398.1 mg/L,变异系数 45.9%;阳离子质量浓度依次为  $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$ ,阴离子质量浓度依次为  $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ 。

(2)研究区浅层地下水化学组成主要受水岩相互作用、蒸发、离子交换等因素影响,其中,Na<sup>+</sup>与Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>的离子交换、硅酸盐和碳酸盐矿物溶解是地下水化学组分的主要影响因素;人类活动对地下水化学组成影响较小,且生活污水、农业污染影响大于工矿活动影响,与研究区产业以农业种植为主的社会结构相一致。

(3)研究区浅层地下水以Ⅳ类水为主,占总样品数的53%,超Ⅲ类水主要影响指标为F<sup>-</sup>、Na<sup>+</sup>、总硬度和TDS,主要受自然演化影响;灌溉水质量评价以质量中等为主,占总样品数的77.6%,矿物溶解和阳离子交换导致的Na<sup>+</sup>质量浓度高是造成灌溉水质量变差的主要原因。

## 参考文献

- [1] 董维红,苏小四,侯光才,等.鄂尔多斯白垩系地下水盆地地下水水化学类型的分布规律[J].吉林大学学报(地球科学版),2007,37(2):288-292.
- DONG W H, SU X S, HOU G C, et al. Distribution law of groundwater hydrochemical type in the Ordos Cretaceous artesian basin [J]. Journal of Jilin University, 2007,37(2):288-292.
- [2] 苏小四,万玉玉,董维红,等.马莲河河水与地下水的相互关系:水化学和同位素证据[J].吉林大学学报(地球科学版),2009,39(6):1087-1094.
- SU X S, WAN Y Y, DONG W H, et al. Hydraulic relationship between Malianhe river and groundwater: Hydrogeochemical and isotopic evidences[J]. Journal of Jilin University, 2009,39(6):1087-1094.
- [3] 唐玺雯,吴锦奎,薛丽洋,等.锡林河流域地表水水化学主离子特征及控制因素[J].环境科学,2014,35(1):131-142.
- TANG X W, WU J K, XUE L Y, et al. Major ion chemistry of surface water in the Xilin River basin and the possible controls [J]. Environmental Science, 2014,35(1):131-142.
- [4] 孙跃,刘中刚,侯香梦,等.安徽合肥地区浅层地下水质量评价[J].华东地质,2019,40(1):74-80.
- SUN Y, LIU Z G, HOU X M, et al. Quality assessment for shallow groundwater in the Hefei area, Anhui Province[J]. East China Geology, 2019,40(1):74-80.
- [5] 刘君,陈宗宇,王莹,等.大规模开采条件下我国北方区域地下水水化学变化特征[J].地球与环境,2017,45(4):408-414.
- LIU J, CHEN Z Y, WANG Y, et al. Evaluation of hydrochemical characteristics of regional groundwater systems in northern China under the conditions of large-scale exploitation[J]. Earth and Environment, 2017, 45(4): 408-414.
- [6] 王雅欣,冯忠伦,邱庆泰,等.南水北调通水对梁济运河流域地下水化学成分影响[J].中国农村水利水电,2015(11):110-114.
- WANG Y X, FENG Z L, QIU Q T, et al. An analysis of the influence of chemical composition of groundwater in the Liangji Canal Basin on south to north water transfer project in operation [J]. China Rural Water and Hydropower, 2015(11): 110-114.
- [7] 蒋万军,赵丹,王广才,等.新疆吐—哈盆地地下水水文地球化学特征及形成作用[J].现代地质,2016,30(4):825-833.
- JIANG W J, ZHAO D, WANG G C, et al. Hydro-geochemical characteristics and formation of groundwater in Tu-Ha Basin, Xinjiang [J]. Geoscience, 2016, 30 (4): 825-833.
- [8] 彭玉怀,陈伟.安徽省淮北平原地下水环境演变调查评价报告[R].合肥:安徽省地质调查院,2010.
- PENG Y H, CHEN W. Investigation and evaluation report on groundwater environment evolution in Huabei Plain of Anhui Province[R]. Hefei: Geological Survey of Anhui Province, 2010.
- [9] 中国地质调查局. DD2008—01 地下水污染调查评价规范[S].2008.
- China Geological Survey. DD2008—01 Code for investigation and evaluation of groundwater pollution[S]. 2008.
- [10] 中国地质矿产部.DZ/T0064—93 地下水质检验方法[S].1993.
- Ministry of Geology and Mineral Resources of China. DZ/T0064—93 Inspection method of groundwater quality[S]. 1993.
- [11] 钱会,马致远.水文地球化学[M].北京:地质出版社,2005.
- QIAN H, MA Z Y. Hydrogeochemistry[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2005.
- [12] 尹子锐,林青,徐绍辉.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[J].地质论评,2018,64(4):1030-1043.
- YIN Z Y, LIN Q, XU S H. Spatial-temporal variations and controlling factors of groundwater hydrochemical characteristics in the Dagu River basin[J]. Geological Review, 2018,64(4):1030-1043.

- [13] MEYBECK M. Global chemical weathering of surficial rocks estimated from river dissolved loads [J]. American Journal of Science, 1987, 287(5): 401-428.
- [14] 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.
- WEN D G, LIN L J, SUN J C, et al. Groundwater quality and contamination assessment in the main plains of eastern China [J]. Earth Science (Journal of China University of Geosciences), 2012, 37(2): 220-228.
- [15] 邢怀学,李亮,葛伟亚,等.安徽省淮北市地下水中氟的空间分布特征及成因[J].地球学报,2014, 35(2): 163-168.
- XING H X, LI L, GE W Y, et al. Spatial distribution characteristics and origin of fluorine in groundwater of Huabei City, Anhui Province [J]. Acta Geoscientica Sinica, 2014, 35(2): 163-168.
- [16] 邓春英.安徽省高含氟地下水成因及其分布特征[J].江淮水利科技,2006(2): 22-24.
- DENG C Y. Origin and spatial distribution characteristics of fluorine in groundwater Anhui Province [J]. Jianghuai Water Resources Science and Technology, 2006(2): 22-26.
- [17] 姜凌,李佩成,郭建青.贺兰山西麓典型干旱区绿洲地下水水化学特征与演变规律[J].地球科学与环境学报, 2009, 31(3): 285-290.
- JIANG L, LI P C, GUO J Q. Hydrochemical characteristics and evolution laws of groundwater in typical oasis of arid areas on the west of Helan Mountain [J]. Journal of Earth Sciences and Environment, 2009, 31(3): 285-290.
- [18] 王水献,王云智,董新光.焉耆盆地浅层地下水埋深与TDS时空变异及水化学的演化特征[J].灌溉排水学报, 2007, 15(5): 90-93.
- WANG S X, WANG Y Z, DONG X G. The spatio-temporal variation of shallow groundwater TDS, depth and its evolvement characteristic of water chemistry in Yanqi basin [J]. Advances in Water Science, 2007, 15(5): 90-93.
- [19] HE J, MA J, ZHANG P, et al. Groundwater recharge environments and hydrogeochemical evolution in the Jiuquan Basin, Northwest China [J]. Applied Geochemistry, 2012, 27(4): 866-878.
- [20] 侯景儒,黄竟先.实用地质统计学[M].北京:地质出版社, 1998.
- HOU J R, HUANG J X. Practical Geostatistics [M]. Beijing: Geology Press, 1998.
- [21] ZHU B, YANG X, RIOUAL P, et al. Hydrogeochemistry of three watersheds (the Erlqis, Zhungarer and Yili) in northern Xinjiang, NW China [J]. Applied Geochemistry, 2011, 26(8): 1535-1548.
- [22] 周迅,姜月华.氮、氧同位素在地下水硝酸盐污染研究中的应用[J].地球学报,2007,28(4): 389-395.
- ZHOU X, JIANG Y H. Application of nitrogen and oxygen isotopes to the study of groundwater nitrate contamination [J]. Acta Geoscientica Sinica, 2007, 28(4): 389-395.
- [23] 卢丽,李文莉,裴建国,等.基于IsoSource的桂林寨底地下河硝酸盐来源定量研究[J].地球学报,2014, 35(2): 248-254.
- LU L, LI W L, PEI J G, et al. A quantitative study of the sources of nitrate of Zhaidi undertround river in Guilin based on IsoSource [J]. Acta Geoscientica Sinica, 2014, 35(2): 248-254.
- [24] 高坛光,康世昌,张强弓,等.青藏高原纳木错流域河水主要离子化学特征及来源[J].环境科学, 2008, 29(11): 3009-3016.
- GAO T G, KANG S C, ZHANG Q G, et al. Major ionic features and their sources in the Nam Co basin over the Tibetan plateau [J]. Environmental Science, 2008, 29(11): 3009-3016.
- [25] 周嘉欣,丁永建,曾国雄,等.疏勒河上游地表水水化学主离子特征及其控制因素[J].环境科学, 2014, 35(9): 3315-3324.
- ZHOU J X, DING Y J, ZENG G X, et al. Major ion chemistry of surface water in the upper reach of Shule River basin and the possible controls [J]. Environmental Science, 2014, 35(9): 3315-3324.
- [26] 张艳,吴勇,杨军,等.阆中市思依镇水化学特征及其成因分析[J].环境科学,2015, 36(9): 3230-3237.
- ZHANG Y, WU Y, YANG J, et al. Hydrochemical characteristic and reasoning analysis in Siyi Town, Langzhong City [J]. Environmental Science, 2015, 36(9): 3230-3237.
- [27] 许乃政,龚建师,檀梦皎,等.淮河流域高砷地下水的形成演化过程[J].中国地质,2021, 48(5): 1418-1428.
- XU N Z, GONG J S, TAN M J, et al. Formation and evolution processes of high-arsenic groundwater in Huaihe River Basin, China [J]. Geology in China, 2021, 48(5): 1418-1428.
- [28] FAN B, ZHAO Z, TAO F, et al. Characteristics of carbonate, evaporite and silicate weathering in Huanghe River basin: A comparison among the upstream, midstream and downstream [J]. Journal of A-

- sian Earth Sciences, 2014, 96: 17-26.
- [29] HAN G, LIU C. Water geochemistry controlled by carbonate dissolution: a study of the river waters draining karst-dominated terrain, Guizhou Province, China[J]. Chemical Geology, 2004, 204(1/2): 1-21.
- [30] GAILLARDET J, DUPRE B, LOUVAT P, et al. Global silicate weathering and CO<sub>2</sub> consumption rates deduced from the chemistry of large rivers [J]. Chemical Geology, 1999, 159(1): 3-30.
- [31] 张涛,何锦,李敬杰,等.蛤蟆河河流域地下水化学特征及控制因素[J].环境科学,2018,39(11): 4981-4990.  
ZHANG T, HE J, LI J J, et al. Major ionic features and possible controls in the groundwater in the Hamatong River basin[J]. Environmental Science, 2018, 39(11): 4981-4990.
- [32] GIBBS R J. Mechanisms controlling world water chemistry[J]. Science, 1970, 170(3962): 1088-1090.
- [33] 张涛,蔡五田,李颖智,等.尼洋河流域水化学特征及其控制因素[J].环境科学,2017,38(11): 4537-4545.  
ZHANG T, CAI W T, LI Y Z, et al. Major ionic features and possible controls in the groundwater in the Hamatong River basin [J]. Environmental Science, 2017, 38(11): 4537-4545.
- [34] WU Y, GIBSON C E. Mechanisms controlling the water chemistry of small lakes in Northern Ireland[J]. Water Research, 1996, 30(1): 178-182.
- [35] 左禹政,安艳玲,吴起鑫,等.贵州省都柳江流域水化学特征研究[J].中国环境科学,2017,37(7): 2684-2690.  
ZUO Y Z, AN Y L, WU Q X, et al. Study on the hydrochemical characteristics of Dului River basin in Guizhou Province[J]. China Environmental Science, 2017, 37(7): 2684-2690.
- [36] 蒲俊兵,袁道先,蒋勇军,等.重庆岩溶地下河水文地球化学特征及环境意义[J].水科学进展,2010, 21(5): 628-636.  
PU J B, YUAN D X, JIANG Y J, et al. Hydrogeochemistry and environmental meaning of Chongqing subterranean karst streams in China[J]. Advances in Water Science, 2010, 21(5): 628-636.
- [37] SAMI K. Recharge mechanisms and geochemical processes in a semi-arid sedimentary basin, Eastern Cape, South Africa[J]. Journal of Hydrology, 1992 (139): 27-48.
- [38] CHANG J, WANG G. Major ions chemistry of groundwater in the arid region of Zhangye Basin, northwestern China [J]. Environmental Earth Sciences, 2010, 61(3): 539-547.
- [39] NKOTAGU H. The groundwater geochemistry in a semi-arid, fractured crystalline basement area of Dodoma, Tanzania[J]. Journal of African Earth Sciences, 1996, 23(4): 593-605.
- [40] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GBT14848—2017 地下水质量标准[S]. 2018. General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. GBT14848-2017 Standard for groundwater quality[S]. 2018.
- [41] 颜晓龙,马杰,张玉洁,等.皖北地区浅层地下水水化学特征及水质评价——以宿州市某乡镇为例[J].河南科技,2022, 41(6): 111-116.  
YAN X L, MA J, ZHANG Y J, et al. Hydrochemical characteristics and water quality assessment of the shallow groundwater of northern Anhui Province: A case study of a township of Suzhou City[J]. Henan Science and Technology, 2022, 41(6): 111-116.
- [42] HEM J D. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water[J]. USA Geological Survey Water Supply Paper, 1985: 2245.
- [43] 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.  
XING W L, MA R, SUN Z Y, et al. Hydrochemical characteristics and water quality assessment of groundwater in the Dunhuang Basin, Northwestern China[J]. Geological Science and Technology Information, 2016, 35(5): 196-202.

## Hydrochemical characteristics and formation mechanism of shallow groundwater in Bozhou City, Anhui Province

LI Liang<sup>1,2</sup>, GONG Jianshi<sup>1,2</sup>, WANG Hesheng<sup>1,2</sup>, ZHOU Kaie<sup>1,2</sup>, ZHU Chunfang<sup>1,2</sup>, TAO Xiaohu<sup>1,2</sup>, YE Yonghong<sup>1,2</sup>, TAN Mengjiao<sup>1,2</sup>, ZHANG Fei<sup>1,2</sup>

(1. Nanjing Center, China Geological Survey, Nanjing 210016, Jiangsu, China;

2. Key Laboratory of Watershed Eco-Geological Processes, Ministry of Natural Resources, Nanjing 210016, Jiangsu, China)

**Abstract:** The present study is envisaged to investigate the chemical characteristics and formation mechanism of the shallow groundwater, one of the main sources for agricultural and domestic water in Bozhou City, Anhui Province. 143 samples of shallow groundwater were analyzed and evaluated by specifically using descriptive statistics, correlation analysis, ion ratio coefficient and Piper three-line diagram. The results reveal complicated chemical types of shallow groundwater in Bozhou City as follows: the contents of the cations and anions in the shallow groundwater are found to be in the order  $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$  and  $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ , respectively. The hydrochemical characteristics are controlled by water-rock interaction, evaporation, and comparatively less influenced by the atmospheric precipitation and human factors. The exchange between the cations, weathering and dissolution of silicate and carbonate minerals dominate the water-rock interaction during the formation of shallow groundwater. In terms of human activity, the domestic pollution and agricultural activities are found to be more influential in hydrochemistry than industrial and mining activities. The ordinary grade of groundwater quality is IV. The key influencing factors in IV and V grade water are  $\text{F}^-$ ,  $\text{Na}^+$ , total hardness and total dissolved solids (TDS). The primary irrigation water is medium-quality, mainly affected by ultra-concentration of  $\text{Na}^+$ . The research results on the mechanism of groundwater chemical genesis can lay a scientific basis for the investigation and evaluation of groundwater in the Huaihe River Basin and its sustainable exploitation and management.

**Key words:** Bozhou City; shallow groundwater; hydrochemical characteristics; formation mechanism