

浅层地下水水文地球化学演化及同位素特征

——以宿州市城郊为例

陈俊萱, 马杰, 陈加胜, 朱博杰, 王澜, 沈孝珂

宿州学院资源与土木工程学院, 安徽 宿州

收稿日期: 2023年5月15日; 录用日期: 2023年7月14日; 发布日期: 2023年7月21日

摘要

本课题以安徽省宿州市城郊浅层地下水20组样品为研究对象, 运用Piper图、Gibbs图和多元统计分析等方法对其水化学特征、水岩作用、离子来源等水文地球化学及同位素特征进行研究。结果表明: pH变化范围为7.17~7.94, 属于弱碱性水, 符合《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)中 $6.5 < \text{pH} < 8.5$ 的要求; 常规离子含量排序为: $\text{HCO}_3^- > \text{Ca}^{2+} > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$, 阴阳离子的优势离子分别是 HCO_3^- 和 Ca^{2+} ; 研究区水文地球化学作用包括硫酸岩矿物的溶解、硅酸岩矿物风化和碳酸岩矿物的溶蚀作用; 地下水主要成分主要受大气降水作用。

关键词

浅层地下水, 水化学组分特征, 氢氧同位素特征

Hydrogeochemical Evolution and Isotopic Characteristics of Shallow Groundwater

—A Case Study of Suzhou City Suburbs

Junxuan Chen, Jie Ma, Jiasheng Chen, Bojie Zhu, Lan Wang, Xiaoke Shen

School of Resources and Civil Engineering, Suzhou University, Suzhou Anhui

Received: May 15th, 2023; accepted: Jul. 14th, 2023; published: Jul. 21st, 2023

Abstract

In this study, 20 sets of samples of shallow groundwater of Suzhou City Suburbs, Anhui Province, were studied for the hydrogeochemical and isotopic characteristics of their water chemical charac-

teristics, water-rock interaction, and ion source by using Piper diagram, Gibbs diagram and multivariable analysis. The results show that the pH range is 7.17~7.94, which is weak alkaline water and meets the requirements of $6.5 < \text{pH} < 8.5$ in the Sanitary Standard for Drinking Water (GB 5749-2006); the conventional ion content is ranked as follows: $\text{HCO}_3^- > \text{Ca}^{2+} > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$, and the dominant ions of anions and cations are HCO_3^- and Ca^{2+} , respectively; the water chemistry characteristics of the study area include the dissolution of sulfate, the weathering of silicate, and the dissolution of carbonates; principal groundwater components are mainly formed by atmospheric precipitation.

Keywords

Shallow Groundwater, Water Chemical Component Characteristics, Hydrogen and Oxygen Isotope Characteristics

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

地下水由于其水量稳定、干净无污染的特性，在人类的农业生产、日常生活中起着重要的作用，尤其对人类生活和农业灌溉是不可或缺的资源[1]。地下水不断与地表水体、岩土体等周围介质相互作用，经溶滤、浓缩、混合和胶体化学、生物化学及人类工程活动等不同作用形成各不相同的水化学成分，其组成成分可用于示踪水体来源、刻画水岩作用及评价水质现状。

地下水在径流途中与周围介质发生水岩相互作用，其化学成分也不断发生变化；通过研究地下水水化学特征，可以查明其赋存环境、径流途径及物质交换等重要信息，揭示地下水的起源和形成过程[2]。此外，前人针对宿州市地下水水化学特征等做出研究，如袁利等[3]分析宿州市城区地下水化学特征及宿州市地下水成因，蒋少杰[4]对宿州市城区地下水水文地球化学特征研究，分析得出离子来源以水-岩作用为主。

地下水是安徽省宿州市人口密集区的主要供水来源，是我国可持续发展中的重要部分。近年来，宿州市人口密度越来越大，粮食需求量也日渐增多。因此，地下水的供给需求出现矛盾，为了解研究区地下水的转化规律，本课题以安徽省宿州市城郊 20 组浅层地下水样品为研究对象，研究分析宿州市埇桥区人口密集地区浅层地下水水化学特征、水岩作用、离子来源等水文地球化学及同位素特征，以期更好地揭示研究区地下水与环境的相互作用机制，同时为环境资源管理提供科学依据。

2. 研究区概况

研究区位于安徽省宿州市，东临灵璧县西接濉溪县，南连怀远县，北与江苏省铜山县接壤。研究区属于黄淮平原，地貌北高南低，由西北向东南倾斜，地表主要被第四纪松散沉积物覆盖。地理坐标为东经 $116^{\circ}51' \sim 117^{\circ}05'$ ，北纬 $33^{\circ}17' \sim 34^{\circ}06'$ 之间。属暖温带半湿润季风农业气候区，具备南北过渡气候类型的特点。受冷暖气流的影响，冬季干旱少雨、夏季多雨，四季分明。研究区年平均降水量 857.1 毫米，年际、年内间变化较大，降雨的时空分布差异较大。研究区属于淮河水系，流经研究区的有大小河流 27 条，河道总长 560.5 千米[5]。

3. 样品采集及测试

根据《地下水环境监测技术规范》(HJ 164-2020)中对地下水样品采集与保存所述规范,于2022年9月对研究区进行样品采集,共采集样品20组,其中20组均为机井,采样深度在8~60 m范围内。现场测试酸碱度(pH)、溶解性总固体(TDS)和电导率(EC)等数据,使用500 mL聚乙烯瓶进行采样,采样前将聚乙烯瓶使用待采集水样润洗2~3遍后再密封装样。当日带回宿州学院实验中心,并完成常规离子、同位素的测定工作。采用离子色谱仪ICS-900测定水中的 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 等离子含量, HCO_3^- 通过酸碱中和和滴定法进行测定;采用液态水同位素分析仪(LWIA-24d)测定样品中的氢氧稳定同位素(δD 和 $\delta^{18}\text{O}$)含量。

4. 结果与讨论

4.1. 描述性统计分析

宿州市城郊浅层地下水水化学测试结果如表1所示。pH值范围为7.17~7.94,平均值为7.49,属于弱碱性水,符合《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)中 $6.5 < \text{pH} < 8.5$ 的要求;TDS值的变化范围为374~937 mg/L,平均含量为598 mg/L。电导率(EC)是水体中离子浓度含量的指标,水溶液电导率的大小受带电荷物质的性质和浓度、溶液的温度和粘度等影响,研究区样品EC值范围为809~1810 $\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

样品常规离子含量排序为: $\text{HCO}_3^- > \text{Ca}^{2+} > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$, HCO_3^- 和 Ca^{2+} 分别为阴阳离子中的优势离子, HCO_3^- 含量由数据可得为337.04~718.78 mg/L, Ca^{2+} 含量为48.05~237.47 mg/L。变异系数(CV),是一种无量纲的量,可以在不参考数据尺度的情况下提供样本变化的度量,故常用于描述水文地球化学参数在空间尺度上的变化特征[6]。当 $0.1 > \text{CV} > 0$ 时,为弱的变异,当 $1 > \text{CV} > 0.1$ 时,为中等变异,当 $\text{CV} > 1$ 时,表明变异性较强[7]。常规离子及pH、TDS、EC的CV值均在 $1 > \text{CV} > 0.1$ 内,属于中等变异,说明研究区浅层地下水水化学主要组成形成与多种水文地球化学作用相关。

Table 1. Sample water chemical analysis

表 1. 样品水化学分析

参数	最大值	最小值	均值	标准差	中位数	变异系数
Na^+	105.87	28.87	60.78	23.29	55.54	0.38
K^+	1.53	0.85	1.13	0.18	1.11	0.16
Mg^{2+}	99.59	25.40	57.09	22.61	52.12	0.41
Ca^{2+}	237.47	48.05	120.78	47.88	113.83	0.41
Cl^-	247.11	21.55	77.47	48.19	62.73	0.64
SO_4^{2-}	228.30	18.40	74.67	48.42	65.88	0.67
HCO_3^-	718.78	337.04	549.92	83.94	551.92	0.16
pH	7.68	7.17	7.49	0.18	7.50	0.24
TDS	937	374	592.25	173.69	550	0.29
EC	1810	809	1203.95	305.19	1152	0.25

4.2. 水化学类型及水岩作用分析

Piper 三线图是研究地下水化学研究过程中常用的方法[8]。研究区结果如图1所示,通过对Piper三线图进行数据分析,研究区阳离子中 Ca^{2+} 含量最大,均大于40%, Na^+ 、 Mg^{2+} 含量较少。阴离子中 HCO_3^- 含量最大,样品最大值大于90%,最小值大于50%, SO_4^{2-} 含量最少。通过对Piper三线图分析并结合舒卡列夫水化学分类法得出,20组数据中13组水化学类型为 HCO_3^- -Ca型、5组水化学类型为 HCO_3^- -Mg型、

2组水化学类型为 $\text{HCO}_3\text{-Na}$ 型。

Gibbs 图有助于了解大气降水、蒸发和岩石风化作用对地下水水化学组成的影响程度[9]。以对数形式表示的 TDS 质量浓度作为纵坐标；以水中阳离子 $\text{Na}^+(\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ 浓度的比值，或阴离子 $\text{Cl}^-(\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$ 浓度的比值为自变量，绘制图表。根据对世界湖泊、河流和主要海水中常规组分含量的分析，可以将溶质来源的自然控制因素划分为三类，即岩石风化型、大气降雨控制型和蒸发浓缩型[10]。当 TDS 质量浓度较高，同时 $\text{Na}^+(\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ 浓度的比值或阴离子 $\text{Cl}^-(\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$ 浓度的比值趋近于 0 时，主要分布在右上角，表明主要受蒸发作用的影响；当 TDS 质量浓度较低， $\text{Na}^+(\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ 或 $\text{Cl}^-(\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$ 浓度的比值趋近于 1.0 时，主要分布在右下角，表明主要受降水作用的影响；当分布在左侧中央时，受岩石风化作用的影响。由图 2 可知，阳离子 $\text{Na}^+(\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ 和阴离子 $\text{Cl}^-(\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$ 含量均聚集在 0.2~0.8 之间，表明水样成分大部分受岩石风化及蒸发 - 沉淀作用的影响。

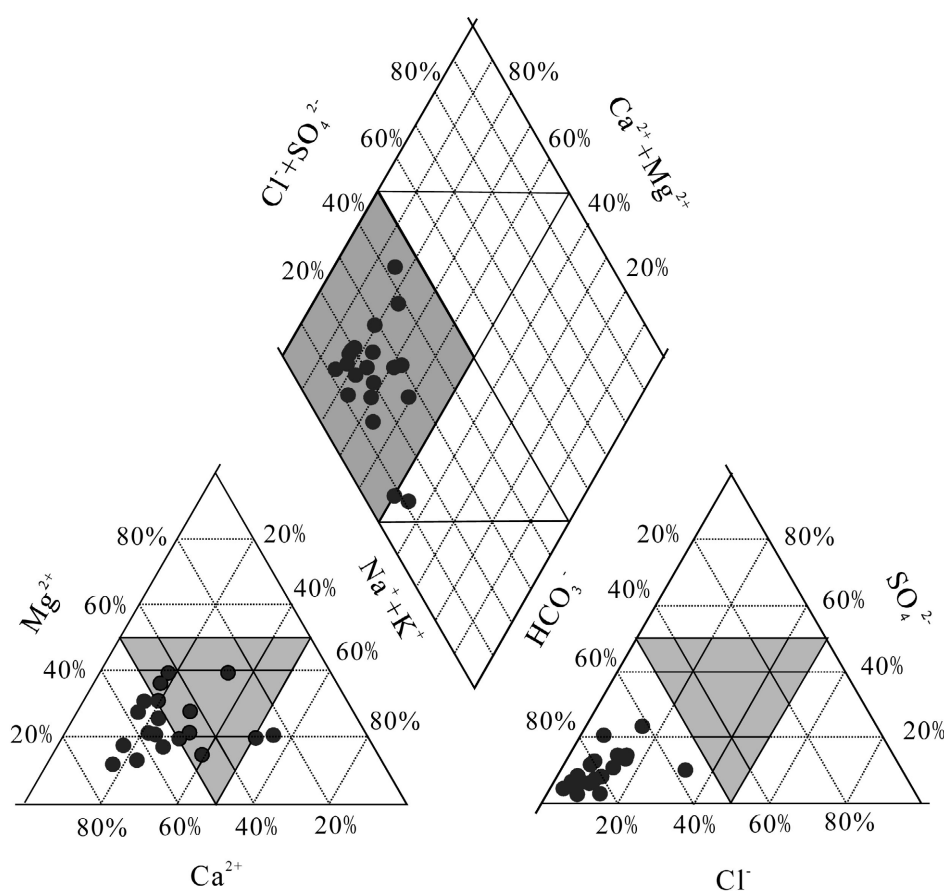


Figure 1. Piper trilinear chart

图 1. Piper 三线图

地下水稳定同位素(δD 和 $\delta^{18}\text{O}$)的含量特征与区域自然地理和水文过程之间存在一定的联系[11] [12]。中国 8 个台站共收集的 107 个降水的氢氧稳定同位素数据，通过郑淑慧等[13]的分析，得出中国大气降水线(CMWL)方程，即 $\delta\text{D} = 7.9\delta^{18}\text{O} + 8.2$ 。其中， $\delta^{18}\text{O}$ 的分馏因子是 D 的 8 倍，故 D 在降水逐次凝结中，连续贫化远大于 $\delta^{18}\text{O}$ 。方程中的截距 8.2 则为中国大气降水的平均值，如果截距高于 8.2，表明降水云气在形成过程中汽 - 液两相同位素分馏的不平衡程度较大，如果截距小于 8.2，说明在降水过程中蒸发作用对其影响较大[14]。

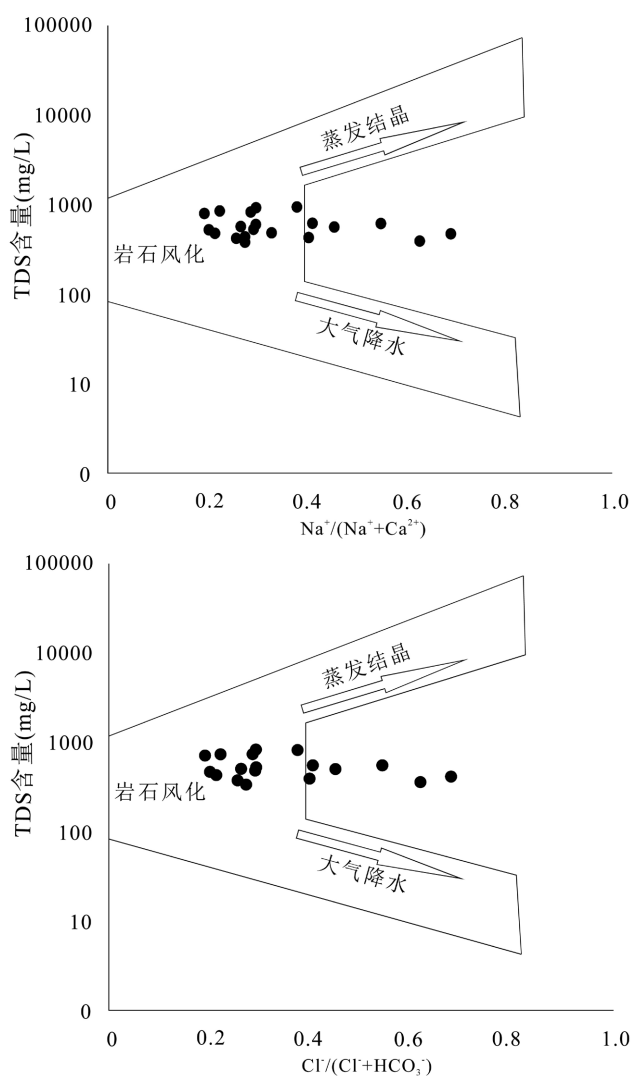


Figure 2. Gibbs map of the study area

图 2. 研究区 Gibbs 图

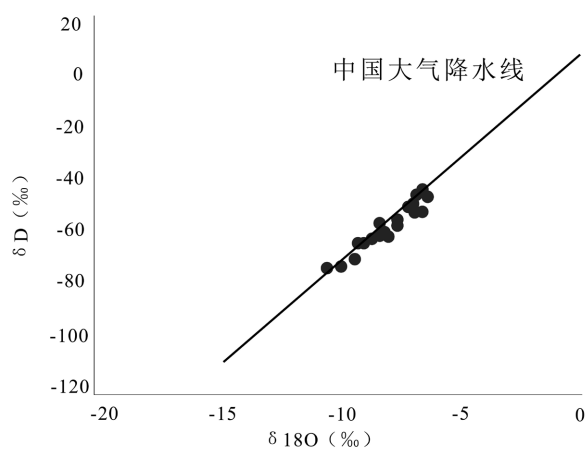


Figure 3. Hydrogen-oxygen isotope relationship curve of the study area

图 3. 研究区氢氧同位素关系曲线

如图 3 及表 2 所示, 研究区内的 δD 变化范围为 $-74.55\sim-44.20\%$, 平均值为 -58.24% , $\delta^{18}O$ 的变化范围为 $-6.34\sim-10.51\%$, 平均值为 -7.94% , δD 与 $\delta^{18}O$ 的变异系数均在 $1 > CV > 0.1$ 范围内, 属于中等变异; 研究区同位素(δD 和 $\delta^{18}O$)含量均分布在中国大气降水线附近且分布集中, 满足中国大气降水特征, 说明研究区地下水主要由大气降水形成。

Table 2. Isotope content of the study area

表 2. 研究区同位素含量

	最小值	最大值	均值	标准差	变异系数
$\delta^{18}O$	-10.51	-6.34	-7.94	1.23	-0.15
δD	-74.55	-44.20	-58.25	8.94	-0.15

相关性分析可以分析两个变量之间的密切关系。在这个过程中, 地下水各化学组分之间的浓度变化互相制约、互相影响, 相关性分析作为一种数理统计分析方法, 通过对比不同变量之间的物质来源或形成作用这一过程, 进而表征地下水化学参数的异同和地下水来源相同与否[15]。其中, $|r| > 0.95$ 为显著正相关, $|r| \geq 0.8$ 为高度相关, $0.5 \leq |r| < 0.8$ 为中度相关, $0.3 \leq |r| < 0.5$ 为低度相关, $|r| < 0.3$ 为无线性相关关系。

利用数理分析法对研究区各离子及 TDS、pH、EC 进行相关性分析, 由表 3 可得出, SO_4^{2-} 与 K^+ 、 Ca^{2+} 成中度相关; pH 与 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 和 HCO_3^- 成中度相关; TDS 与 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 pH 成中性相关, 这是因为含水层中的地下水在径流路径上时刻发生着水-岩相互作用、离子交换作用以及蒸发浓缩作用, 使得难溶组分不断在地下水中富集, 最终促使地下水 TDS 含量不断升高[16] [17]。

Table 3. Correlation analysis

表 3. 相关性分析

	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	pH	TDS	EC
Na^+	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
K^+	0.422	1	-	-	-	-	-	-	-	-
Mg^{2+}	0.036	0.334	1	-	-	-	-	-	-	-
Ca^{2+}	-0.050	0.267	0.188	1	-	-	-	-	-	-
Cl^-	0.026	0.352	0.635**	0.468*	1	-	-	-	-	-
SO_4^{2-}	0.384	0.519*	0.363	0.598**	0.393	1	-	-	-	-
HCO_3^-	0.308	0.201	0.283	0.209	-0.231	0.160	1	-	-	-
pH	-0.295	-0.289	-0.040	-0.682**	-0.090	-0.521*	-0.511*	1	-	-
TDS	0.367	0.437	0.563**	0.780**	0.672**	0.726**	0.369	-0.659**	1	-
EC	0.345	0.412	0.555*	0.785**	0.652**	0.706**	0.397	-0.657**	0.992**	1

注: *在 0.05 级别, 相关性显著; **在 0.01 级别, 相关性显著。

5. 结论

以宿州市城郊 20 组浅层地下水样数据为研究对象, 对地下水的水化学类型、水岩作用过程及同位素特征等进行分析, 得出如下结论:

1) 根据研究区 pH 的范围, 研究区属于弱碱性水。相关性结果说明, TDS 与 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 pH 成中性相关, 造成此结果的原因是难溶解的物质在地下水中沉淀。

2) 常规离子含量排序为: $HCO_3^- > Ca^{2+} > Cl^- > SO_4^{2-} > Na^+ > Mg^{2+} > K^+$, HCO_3^- 和 Ca^{2+} 为研究区的

优势离子, 来源于碳酸盐矿物的风化溶解, 水化学类型以 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ 型为主, 水化学过程受岩石风化及蒸发-沉淀作用的影响。

3) 研究区地下水样中 δD 的变化范围为 -74.55‰ ~ -44.20‰ , $\delta^{18}\text{O}$ 的变化范围为 -6.34‰ ~ -10.51‰ , 均分布在中国大气降水线附近且分布集中, 满足中国大气降水特征, 说明研究区地下水主要由大气降水形成。

基金项目

校级大学生科研立项入选项目(KYLXYBXM-22-71, KYLXYBXM-22-72); 校级重点教研项目(szxy2021ksjy03)。

参考文献

- [1] Aksoy, A.O. and Scheytt, T. (2007) Assessment of Groundwater Pollution around Torbali, Izmir, Turkey. *Environmental Geology*, **53**, 19-25. <https://doi.org/10.1007/s00254-006-0614-5>
- [2] 王金金. 北京平谷平原区浅层地下水化学特征演化研究[D]: [硕士学位论文]. 成都: 成都理工大学, 2020.
- [3] 袁利, 蒋少杰, 汪定圣, 李婷. 宿州市城区地下水化学特征及成因机制研究[J]. 地质论评, 2022, 68(4): 1555-1565.
- [4] 蒋少杰. 宿州市城区地下水水化学特征及水文地球化学演化过程[J]. 赤峰学院学报(自然科学版), 2022, 38(8): 20-23.
- [5] 安徽省宿州市埇桥区国家现代农业示范区建设规划[EB/OL]. 中华人民共和国农业部. http://www.moa.gov.cn/ztzl/xdnysfq/fzgh/201301/t20130121_3202932.htm, 2013-01-21.
- [6] Wen, Y., Qiu, J.S., et al. (2020) Hydrochemical Evolution Mechanisms of Shallow Groundwater and Its Quality Assessment in the Estuarine Coastal Zone: A Case Study of Qidong, China. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, **17**, Article 3382. <https://doi.org/10.3390/ijerph17103382>
- [7] 余浩. 淮北煤田宿南矿区浅层地下水环境水文地球化学研究[D]: [硕士学位论文]. 淮南: 安徽理工大学, 2021.
- [8] 黄望望. 新集矿区地下水水文地球化学与环境同位素特征[D]: [硕士学位论文]. 合肥: 安徽大学, 2020.
- [9] Guo, Y., Wei, J., Gui, H., et al. (2020) Hydrogeochemistry of Water in Coal Measures during Grouting Treatment of Taoyuan Mine, China. *Groundwater*, **59**, 256-265. <https://doi.org/10.1111/gwat.13038>
- [10] 聂发运. 新田县岩溶地下水水文地球化学与同位素特征[D]: [硕士学位论文]. 北京: 中国地质大学, 2018.
- [11] Wu, H., Wu, J., Li, J., et al. (2020) Spatial Variations of Hydrochemistry and Stable Isotopes in Mountainous River Water from the Central Asian Headwaters of the Tajikistan Pamirs. *Cetena*, **193**, Article ID: 104639. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2020.104639>
- [12] Stahl, M.O., Gehring, J. and Jameel, Y. (2020) Isotopic Variation in Groundwater across the Conterminous United States—Insight into Hydrologic Processes. *Hydrological Processes*, **34**, 3506-3523.
- [13] 郑淑蕙, 侯发高, 倪葆龄. 我国大气降水的氢氧稳定同位素研究[J]. 科学通报, 1983, 28(13): 801-806.
- [14] 张鹏. 淮河上游大别山地区河水氢氧同位素地球化学及环境指示意义[D]: [硕士学位论文]. 北京: 中国地质大学, 2020: 25.
- [15] 孔晓乐, 王仕琴, 丁飞, 等. 基于水化学和稳定同位素的白洋淀流域地表水和地下水硝酸盐来源[J]. 环境科学, 2018, 39(6): 2624-2631.
- [16] 傅雪梅, 孙源媛, 苏婧, 等. 基于水化学和氮氧双同位素的地下水硝酸盐源解析[J]. 中国环境科学, 2019, 39(9): 3951-3958.
- [17] 赵镇. 内蒙古察哈尔右翼前旗-集宁区水文地球化学演化机制研究[D]: [硕士学位论文]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2022.