

## 皖北地区集中式深层地下水饮用水源地 水化学特征及水质评价

胡云虎<sup>1,3</sup>, 张付海<sup>4</sup>, 钮志远<sup>2</sup>, 董众兵<sup>1</sup>, 刘桂建<sup>2</sup>, 高连芬<sup>4</sup>

(1. 安徽理工大学地球与环境学院,安徽淮南 232001;2. 中国科学技术大学地球与空间科学学院,安徽合肥 230026;  
3. 淮南师范学院化学与化工系,安徽淮南 232001;4. 安徽省环境监测站,安徽合肥 230026)

**摘要:**通过对皖北地区31个集中式地下水饮用水源地深层地下水样品的采集和测试,运用描述性统计法和Piper三线图对地下水化学特征和分布进行了研究,分析了常规离子和微量元素之间的关系,并运用单因子质量评价和综合评价法开展了水质评价。研究结果表明:皖北地区集中式地下水饮用水源地深层地下水阴离子主要为HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>,阳离子主要为Ca<sup>2+</sup>和Na<sup>+</sup>,水化学类型主要以HCO<sub>3</sub>-Ca和HCO<sub>3</sub>-Na型为主;地下水环境质量单因子评价结果显示,影响本区地下水环境质量的指标为TDS(总溶解性固体),NO<sub>3</sub><sup>-</sup>,F<sup>-</sup>,NO<sub>2</sub><sup>-</sup>,NH<sub>4</sub><sup>+</sup>。综合评价结果显示,皖北地区集中式地下水饮用水源地深层地下水水质全部为Ⅱ类水和Ⅲ类水。

**关键词:**地下水;水化学特征;水质评价;皖北地区

**中图分类号:**P641.12      **文献标识码:**A      doi:10.3969/j.issn.0253-2778.2014.11.005

**引用格式:** Hu Yunhu, Zhang Fuhai, Niu Zhiyuan, et al. Hydro-chemical characteristics of groundwater in centralized drinking water sources and its quality assessment in northern Anhui Province[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2014, 44(11): 913-920, 925.

胡云虎,张付海,钮志远,等. 皖北地区集中式深层地下水饮用水源地水化学特征及水质评价[J]. 中国科学技术大学学报,2014,44(11):913-920,925.

## Hydro-chemical characteristics of groundwater in centralized drinking water sources and its quality assessment in northern Anhui Province

HU Yunhu<sup>1,3</sup>, ZHANG Fuhai<sup>4</sup>, NIU Zhiyuan<sup>2</sup>, DONG Zhongbing<sup>1</sup>, LIU Guijian<sup>2</sup>, GAO Lianfen<sup>4</sup>

(1. School of Earth and Environment, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China;  
2. School of Earth and Space Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;  
3. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Huainan Normal University, Huainan 232001, China;  
4. Environmental Monitoring Station, Anhui Province, Hefei 230026, China)

**Abstract:** Thirty-one water samples from northern Anhui Province were collected and analyzed. The descriptive statistics method and Piper trilinear diagrams were used to study the hydro-chemical characteristics and distribution of groundwater in northern Anhui Province, and the relationship between the main ions and the trace elements were studied. The single factor evaluation and integrated evaluation

收稿日期:2014-04-08;修回日期:2014-06-30

基金项目:国家科技支撑计划(2012BAC10B02),环境保护部公益项目资助。

作者简介:胡云虎,男,1978年生,讲师/博士生,研究方向:环境工程。E-mail: hyh2012@mail.ustc.edu.cn

通讯作者:刘桂建,博士/教授。E-mail: lgi@ustc.edu.cn

methods were used to evaluate the quality of the groundwater. The results show that the cations of the groundwater in this area are mainly  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Na}^+$ , while the anions are mainly  $\text{HCO}_3^-$ , and the chemical types are mainly  $\text{HCO}_3\text{-Ca}$  and  $\text{HCO}_3\text{-Na}$ . The results of the single factor evaluation of the groundwater quality indicate the indicators include TDS (total dissolved solids),  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ , and  $\text{NH}_4^+$ . The results of integrated environmental quality assessment show that the quality of the groundwater samples from this area are invariably of categories II and III.

**Key words:** groundwater; hydro-chemical characteristics; water quality assessment; northern Anhui Province

## 0 引言

地下水作为我国重要的水源,是支撑我国经济社会和谐快速发展的重要战略资源<sup>[1]</sup>。随着经济和社会的快速发展,特别是化学工业、能源、冶金、石油产业的迅速发展,大量有害物质(微量元素、有机污染物)释放到生态环境,这些有害物质在雨水淋洗和地表径流等作用下,会经由土壤进入地下水体中,给地下水环境恶化造成很大影响<sup>[2-5]</sup>。目前我国地下水环境管理基础薄弱,地下水环境监管体系不完善,地下水问题已成为制约我国经济、社会和环境和谐发展的重要因素。开展地下水水化学特征与质量评价,可为地下水资源的合理开发利用和科学管理提供科学依据<sup>[6-10]</sup>。

皖北地区是安徽省重要的工业基地,也是全国重要的粮油生产基地,区内村庄密集,人口密度大,是安徽省生态脆弱区。皖北地区水资源总量少,人均水资源占有量 470  $\text{m}^3$  左右,是极度缺水地区。而且主要以地下水为饮用水源,随着地表和地下水体的污染,给本来就脆弱的水资源带来巨大压力。本文通过对该地区 31 个集中式地下水饮用水源地地下水样品的采集,研究其水化学特征和环境质量,为该地区地下水合理开发利用提供理论支持。

## 1 采样与测试

### 1.1 研究区概况

皖北地区位于安徽省北部淮河以北地区,东接江苏、南界淮河、西与河南毗邻、北与山东接壤,地理坐标东经  $114^{\circ}50' \sim 118^{\circ}15'$ , 北纬  $32^{\circ}25' \sim 34^{\circ}40'$ , 总面积约 3.84 万  $\text{km}^2$ 。包括亳州、阜阳、淮北、宿州 4 个市全部,以及蚌埠市、淮南市的淮河以北地区,共包括 20 个县(市)区。

淮北地区地下水含水岩组主要有松散岩类孔隙

含水岩组、碳酸盐岩类裂隙岩溶含水岩组和基岩裂隙含水岩组。皖北地区新生界松散层的沉积厚度受古地形控制,厚度变化大,除少数基岩裸露外,厚度为 40~500 m,其变化规律是由北向南、自东向西逐渐增厚,在淮北市最薄。松散岩类孔隙含水岩组几乎遍布全区,按其埋藏条件分为浅层和深层含水层组。浅层孔隙含水层组主要由 50 m 以浅的第四纪全新世和晚更新世的砂性土组成。深层孔隙含水层组主要由 50 m 以深的第四纪早中更新世和新近纪的细砂及半固结砂砾石层组成,主要接受浅层水越流和地下水侧向径流补给,排泄方式主要是人工开采及侧向径流。碳酸盐岩类裂隙岩溶含水岩组主要分布于皖北地区的淮北市,由震旦-石炭纪的碳酸盐岩及碳酸盐岩夹碎屑岩组成,其补给来源有大气降水、地表水入渗及上覆孔隙含水层越流,排泄方式主要为人工开采。其中碳酸盐岩类裂隙岩溶含水岩组是淮北市城镇农村生产生活的主要供水层位,其他地区主要供水层位为松散岩类孔隙含水岩组。

### 1.2 采样与测试

2013 年 7 月,对皖北地区 31 个集中式地下水饮用水源地地下水样品进行采集,其中阜阳市 6 个,蚌埠市 3 个,宿州市 6 个,亳州市 5 个,淮北市 11 个,样品按取样点位置拼音首字母编号(采样分布图见图 1),取样深度 80~380 m(含水层示意图见图 2),其中淮北市地下水采自碳酸盐岩类裂隙岩溶含水岩组,其他样品全部采自松散岩类孔隙含水岩组,为承压水。采样容器为聚乙烯塑料瓶,取样前,将聚乙烯塑料瓶用所取地下水涮洗 3~5 次,根据不同的测试指标,加入相应的保护剂,防止氧化、还原、吸附等物理、化学变化的发生,取样后密封保存。为防止在运输、试验室分析过程中可能的损耗,每个采样点采集多 1 倍的样品。

测试指标除水温、PH、电导率、氧化还原电位、DO(溶解氧)等进行现场测试外,其余参数均在实验



图 1 皖北平原地下水取样分布图

Fig. 1 Sampling locations of groundwater in the north plain of Anhui Province

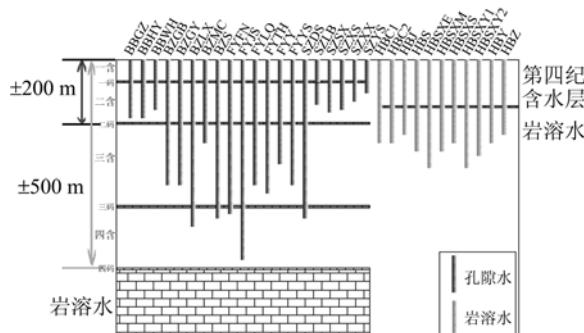


图 2 皖北平原地下水取样含水层位示意图

Fig. 2 Sampling aquifers of groundwater in the north plain of Anhui Province

室检测。其中  $K^+$ 、 $Na^+$  采用原子吸收光谱(AAS) 测定,  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  采用酸碱滴定法中的 EDTA 滴定法和碱式滴定法来测定,  $B$ 、 $Li$ 、 $Sr$  等元素均采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES) 测定, 测试精确度为  $\pm 5\%$ ;  $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$  采用离子色谱仪(LC-10ADvp) 测定,  $CO_3^{2-}$ 、 $HCO_3^-$  采用双指示剂中和法测定, 阴阳离子平均当量浓度平衡误差为  $0.04\%$ 。

采用全程序空白、基体加标样、密码平行样等多种监控手段, 样品采集与分析严格按照《生活饮用水标准检验方法》(GB/T5750-2006)<sup>[11]</sup> 规定进行。

## 2 结果与分析

### 2.1 水化学特征

对地下水有关水化学指标进行描述性统计分析

是研究其水化学特征的基础。本次采集的皖北地区地下水 pH 值变化范围为  $7.14 \sim 8.67$ , 属于中性偏碱性水。地下水样品阴离子以  $HCO_3^-$  为主, 均值在  $328.8 \sim 545.00 \text{ mg/L}$ ; 其次是  $SO_4^{2-}$ , 均值约为  $13.8 \sim 288.10 \text{ mg/L}$ ;  $Cl^-$  均值相对较小, 约为  $7.80 \sim 254.10 \text{ mg/L}$ 。阳离子则以  $Na^+$ 、 $Ca^{2+}$  为主, 均值分别为  $26.03 \sim 335.50 \text{ mg/L}$  和  $3.92 \sim 130.80 \text{ mg/L}$ ; 其次是  $Mg^{2+}$ , 均值为  $2.45 \sim 56.36 \text{ mg/L}$ ; 而  $K^+$  质量浓度相对较低, 均值仅为  $0.76 \sim 2.93 \text{ mg/L}$ 。从变异系数来看, 阴离子  $Cl^-$  变异系数最大, 说明其含量变化较大, 是随环境因素而变化的敏感因子, 其次为  $SO_4^{2-}$  ( $0.61$ ),  $HCO_3^-$  的变异系数相对较小, 说明其含量相对稳定; 4 种阳离子中  $K^+$  的变异系数相对较小,  $Na^+$  的最大。

地下水中 TDS(总溶解性固体) 含量自西北向东南逐渐增大, 均值为  $708.26 \text{ mg/L}$ , 主要分布在亳州市的涡阳县和宿州市的灵璧县, 最高值为  $1196 \text{ mg/L}$ , 地下水水质基本为适合人类开发利用的淡水。从 TDS 立体分布图(图 3)可见, TDS 在亳州市涡北和宿州市砀山县含量最高, 最高达  $1196 \text{ mg/L}$ , 研究区南部和东部 TDS 相对较低, 西北部相对较高, TDS 呈块状分布, 呈现出由西向东、由北向南增大的趋势。

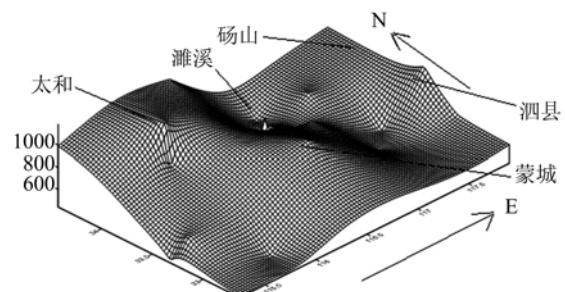


图 3 TDS 的立体分布图

Fig. 3 The three-dimensional distribution of TDS

### 2.2 水化学类型

通常地下水 pH 值的大小直接影响碳酸存在的形态, 在偏酸、偏碱及中性水中  $HCO_3^-$  占优势, 而皖北地区集中式地下水饮用水源地深层地下水 pH 监测值范围在  $7.14 \sim 8.67$  之间, 为偏碱性水, 因此地下水中表现为  $HCO_3^-$  含量占优的特征<sup>[9]</sup>。皖北地区广泛分布冲积粘性土、砂性土及沙砾石, 含有较多的碱土族金属元素和碳酸盐, 所以这些地区的地下水中化学成分含有较多的  $Ca^{2+}$ 、 $Na^+$  和重碳酸盐; 淮北市的地下水样品为碳酸岩类裂隙岩溶水, 地下

表 1 地下水样品离子含量测试结果( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )Tab. 1 Ions of the groundwater samples ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )

样品编号	$\text{K}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{HCO}_3^-$	As	Li	Sc	V	Cu	Pb	Zn	
BBGZ	1 320.00	83 600.00	60 170.00	30 250.00	37 650.00	24 080.00	496 010.00	10.84	7.10	17.60	1.63	3.82	—	2.82	
BBHY	1 630.00	146 920.00	47 920.00	44 110.00	73 730.00	141 660.00	490 250.00	0.20	33.51	19.03	4.52	6.14	—	2.74	
BWPH	1 200.00	85 600.00	94 643.00	30 950.00	98 830.00	60 720.00	458 530.00	1.32	12.44	17.66	1.82	3.89	—	1.97	
BZGB	1 703.62	319 000.00	46 716.60	37 798.60	254 120.00	265 400.00	455 640.00	0.44	26.08	3.15	9.91	2.19	0.48	0.91	
BZGY	1 278.23	311 700.00	15 150.80	14 592.20	158 430.00	202 500.00	429 690.00	0.64	25.48	3.23	11.59	1.40	—	—	
BZLX	1 038.24	305 100.00	4 908.82	3 362.38	75 300.00	125 200.00	545 040.00	1.66	22.52	2.98	2.83	0.91	—	—	
BZMC	2 823.23	161 200.00	106 624.00	46 461.80	172 550.00	218 500.00	435 450.00	0.20	32.88	3.45	1.58	2.12	—	0.52	
BZS	1 374.02	284 900.00	14 259.00	13 671.00	152 160.00	165 900.00	400 850.00	1.03	26.69	3.01	0.00	1.95	0.44	0.66	
FYFN	1 094.00	91 958.40	51 120.00	16 010.00	7 840.00	13 800.00	464 290.00	1.31	9.93	6.20	4.70	0.35	—	—	
FYJS	1 418.00	240 288.00	3 916.00	2 448.00	43 920.00	68 010.00	475 830.00	2.47	24.03	2.98	36.54	0.51	—	—	
FYHQ	937.00	148 290.00	14 270.00	5 853.00	48 630.00	32 720.00	346 060.00	0.42	13.12	4.42	1.11	0.33	—	—	
FYTH	1 238.00	226 176.00	11 070.00	8 332.00	56 470.00	68 310.00	478 710.00	0.84	12.57	2.98	3.03	0.55	—	—	
FYY	1 259.00	154 848.00	11 180.00	5 513.00	18 820.00	27 310.00	380 660.00	1.87	20.76	4.41	5.83	0.47	—	1.24	
FYYS	1 488.00	180 580.00	21 050.00	9 769.00	100 390.00	44 580.00	372 010.00	0.51	14.03	7.08	9.62	0.44	—	—	
HBC1	755.48	28 900.00	121 200.00	21 110.00	36 079.24	74 000.00	372 010.87	0.20	4.81	10.90	1.71	2.09	0.46	6.65	
HBC2	2 375.10	69 110.00	115 000.00	45 300.00	62 746.50	181 100.00	418 151.75	0.20	18.00	9.49	1.25	3.35	0.28	5.98	
HBJ	1 198.05	67 640.00	116 300.00	17 890.00	29 804.59	176 600.00	328 753.79	0.26	5.25	7.83	0.50	4.23	0.10	23.27	
HBS	999.18	26 030.00	124 800.00	23 160.00	47 059.88	63 080.00	372 010.87	0.20	7.26	10.90	1.57	1.66	0.35	3.34	
HBSXE	2 488.50	99 860.00	113 100.00	49 090.00	53 334.53	272 700.00	415 267.95	0.20	24.67	9.91	1.26	4.71	1.07	6.81	
HBSXM	2 934.75	106 300.00	126 400.00	56 360.00	90 982.43	231 900.00	504 665.91	0.20	25.48	11.22	1.62	4.00	0.13	5.42	
HBSXS	2 821.35	98 480.00	130 800.00	51 970.00	98 825.74	231 300.00	449 873.61	0.20	26.52	10.26	1.36	4.90	0.28	5.39	
HBSXY1	2 147.25	69 600.00	100 800.00	38 430.00	34 510.58	195 100.00	380 662.29	0.20	21.21	8.36	0.50	3.62	0.82	6.88	
HBSXY2	2 587.20	81 480.00	114 200.00	45 980.00	61 177.84	197 300.00	432 570.78	0.20	23.16	9.66	1.29	3.50	0.12	5.67	
HBY	1 250.55	48 320.00	127 300.00	28 680.00	53 334.53	128 200.00	374 894.68	0.20	7.27	8.63	1.35	2.92	—	49.55	
HBZ	1 204.35	50 330.00	128 800.00	27 660.00	51 765.86	134 700.00	377 778.48	0.20	6.96	9.15	1.69	2.80	0.14	4.52	
SZDS	2 417.00	333 500.00	16 310.00	20 810.00	169 415.55	224 700.00	493 130.69	2.59	30.54	21.34	13.46	10.85	—	17.08	
SZLB	1 905.00	40 980.00	84 960.00	30 620.00	20 392.61	31 960.00	458 525.03	0.20	6.10	18.77	1.85	1.47	—	0.99	
SZSX	2 208.00	210 400.00	66 920.00	41 280.00	100 394.40	28 8100.00	467 176.44	0.20	20.86	27.51	5.86	12.25	—	6.55	
SZXS	2 061.00	117 900.00	57 560.00	39 280.00	37 647.90	92 750.00	524 852.55	0.20	15.59	26.62	2.25	4.03	—	3.00	
SZXX	2 124.00	32 770.00	112 400.00	27 510.00	34 510.58	87 430.00	392 197.51	0.20	6.57	19.04	1.43	4.24	—	13.02	
SZYS	2 070.00	145 500.00	69 780.00	39 850.00	73 727.14	138 000.00	530 620.16	0.20	20.23	26.75	3.51	5.26	—	4.94	
样品编号	Ni	Mn	B	Ba	Al	Ti	Sr	Co	Mo	Cr	Fe	F	$\text{NH}_4^+ \text{-N}$	$\text{NO}_2^- \text{-N}$	$\text{NO}_3^- \text{-N}$
BBGZ	3.12	58.47	295.70	106.00	—	7.01	516.71	0.58	2.64	0.10	167.00	620.00	105.00	290.14	—
BBHY	2.98	21.02	186.60	36.57	—	7.53	1 025.54	0.51	7.86	0.05	379.00	1 080.00	22.00	758.02	5.14
BWPH	5.18	85.96	152.60	93.05	—	6.97	524.69	0.94	13.92	0.05	122.00	640.00	76.00	5 044.43	—
BZGB	0.84	68.35	398.40	67.02	—	4.02	1 038.00	0.21	15.39	0.34	107.50	1 130.00	30.00	4 111.02	—
BZGY	0.15	2.19	761.90	16.46	—	3.11	474.50	0.05	37.00	0.69	33.82	2 200.00	28.00	—	10.20
BZLX	0.05	7.41	967.60	28.31	26.32	3.67	173.50	—	30.36	0.15	38.78	2 740.00	32.00	—	34.88
BZMC	1.86	2.79	162.50	39.75	—	3.26	1 292.00	0.39	0.73	1.27	0.45	730.00	24.00	1 287.63	—
BZS	0.30	11.47	474.10	42.22	4.43	2.79	480.20	0.07	58.20	0.29	142.00	1 200.00	24.00	5 417.59	4.82
FYFN	0.54	178.00	45.14	180.40	—	5.48	355.80	0.13	9.04	0.05	267.00	480.00	26.00	—	3.24
FYJS	0.05	8.84	1 108.00	51.48	4.85	2.76	151.20	—	37.80	0.05	9.17	1 900.00	46.00	—	12.73
FYHQ	0.05	99.13	176.50	106.10	3.99	3.98	146.80	0.06	9.80	0.05	217.00	600.00	22.00	—	30.10
FYTH	0.27	42.24	1 064.00	57.66	—	2.45	266.20	0.12	53.10	0.05	36.20	2 150.00	46.00	—	—
FYY	0.05	25.74	219.90	80.21	—	3.80	167.90	—	22.60	0.05	61.90	1 000.00	40.00	—	10.00
FYYS	0.27	28.49	236.30	49.02	—	6.94	281.10	0.08	21.50	0.43	164.00	610.00	26.00	—	—
HBC1	4.03	5.44	10.00	99.68	5.19	5.29	605.47	0.68	0.91	1.04	9.18	349.75	48.00	40 620.03	16.00
HBC2	4.30	0.66	80.47	36.95	4.53	4.30	1 858.18	0.63	0.41	3.31	15.72	768.69	16.00	12 917.98	—
HBJ	3.65	0.75	10.00	52.39	10.56	3.74	1 163.88	0.59	0.51	4.60	10.93	477.26	30.00	23 248.99	—
HBS	4.29	0.46	22.15	90.94	4.62	5.28	825.95	0.66	0.47	1.54	5.83	374.76	24.00	45 887.29	—
HBSXE	3.64	4.16	277.80	22.97	6.55	4.68	2 043.68	0.58	1.16	0.42	18.10	898.99	22.00	8 795.77	—
HBSXM	4.41	1.77	105.40	34.63	11.27	5.57	2 285.36	0.68	0.94	0.22	15.73	719.04	22.00	9 421.74	—

表 1(续)

样品编号	Ni	Mn	B	Ba	Al	Ti	Sr	Co	Mo	Cr	Fe	F	$\text{NH}_4^+ \text{-N}$	$\text{NO}_3^- \text{-N}$	$\text{NO}_2^- \text{-N}$
HBSXS	3.91	0.61	121.50	32.19	5.70	5.18	2 255.68	0.65	0.87	0.46	0.45	725.69	22.00	11 635.51	43.14
HBSXY1	3.04	2.69	63.51	26.22	8.11	3.78	1 681.16	0.50	1.02	0.53	4.32	801.22	22.00	11 055.35	—
HBSXY2	4.11	2.54	100.20	31.02	4.74	4.46	2 109.40	0.59	0.94	0.39	4.41	842.86	12.00	18 974.12	—
HBY	3.46	1.02	40.52	99.00	7.04	3.95	790.97	0.63	0.73	0.65	5.42	447.46	34.00	42 757.47	—
HBZ	4.13	0.46	42.62	93.03	4.36	4.11	762.67	0.67	0.89	0.66	7.50	425.36	22.00	38 787.94	—
SZDS	2.09	15.94	1 023.00	22.30	—	7.34	625.59	0.15	120.30	0.05	4.26	3747.60	46.00	633.92	—
SZLB	11.98	2.14	37.75	74.58	—	5.84	513.77	0.77	0.20	0.50	5.50	858.53	210.00	10 259.92	—
SZSX	9.35	3.54	38.57	22.31	—	9.90	911.09	0.62	2.52	1.26	25.72	1 338.92	26.00	1 167.77	—
SZXS	7.78	45.55	99.08	166.70	—	9.03	902.37	0.53	3.27	0.05	19.67	1 111.10	40.00	—	5.76
SZXX	15.35	7.57	20.02	64.78	—	6.24	1 797.60	1.01	0.68	0.34	0.45	854.58	30.00	23 634.00	39.74
SZYS	10.17	18.47	88.52	52.24	—	8.58	711.17	0.65	1.36	0.05	11.80	924.17	36.00	10 964.31	—

【注】—为低于检测限。

表 2 地下水水样测试结果( $n=31$ )Tab. 2 Chemical compositions  
of the groundwater samples ( $n=31$ )

测定项目	极小值	极大值	均值	标准差	变异系数
$\text{Ca}^{2+}$	3.92	130.80	71.92	46.08	0.64
$\text{Mg}^{2+}$	2.45	56.36	28.20	15.75	0.56
$\text{Na}^+$	26.03	333.50	140.88	94.38	0.67
$\text{K}^+$	0.76	2.93	1.72	0.63	0.37
$\text{HCO}_3^-$	328.80	545.00	436.21	57.47	0.13
$\text{SO}_4^{2-}$	13.80	288.10	135.73	82.74	0.61
$\text{Cl}^-$	7.80	254.10	75.95	55.07	0.73
TDS	436.00	1 196.00	708.26	194.11	0.27
pH	7.14	8.67	7.83	0.51	0.07

【注】pH 值无量纲, 其他单位为 mg/L。

水中富含  $\text{Ca}^{2+}$ 。皖北地区降水分布趋势由南向北递减, 研究区砂砾石含水介质中含有粘土矿物成分, 由北向南可能因为大量降雨入渗过程中带入较多的粘土矿物进入地下水, 由于离子交换吸附作用(阳离子的吸附亲和性  $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+$ ),  $\text{Na}^+$  含量有所增加, 因而造成了  $\text{Na}^+$  偏高的状况<sup>[12]</sup>。

图 4 是地下水样品 Piper 三线图, 由图可知, 安徽省北部地下水样品阳离子以  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Na}^+$  为主, 因此地下水化学类型主要以  $\text{HCO}_3\text{-Ca}$  或  $\text{HCO}_3\text{-Na}$  型为主。淮北市和宿州市的地下水类型为  $\text{HCO}_3\text{-Ca}$  型, 占全部水样的 51.6%, 宿州市的萧县、灵璧和亳州、阜阳、蚌埠地区地下水类型为  $\text{HCO}_3\text{-Na}$  型, 占全部水样的 45.2%。地下水中钙离子主要来源于碳酸岩盐的溶解, 钠离子可能来源于岩盐的溶解、硅酸盐的风化作用以及  $\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{Na}^+$  发生置换反应的结果。 $\text{HCO}_3^-$  主要来源于碳酸岩盐的溶解, 少部分可能来源于土壤和大气中的  $\text{CO}_2$  的溶解和生物降解有机物过程的产物<sup>[10]</sup>。

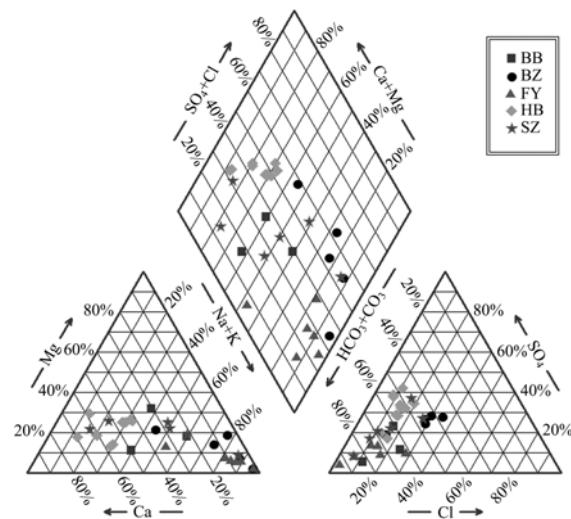


图 4 地下水 Piper 三线图

Fig. 4 Piper diagram of groundwater samples

### 2.3 地下水中微量元素与常规离子的相关性

地下水不断地与周围介质发生各种作用, 其成分也随之发生变化, 地下水中的化学组成与原始化学组成存在很大差异。地下水中的微量元素的富集, 主要是岩盐类的溶滤及各种物理、化学作用的结果, 并和常规组分之间存在相关关系<sup>[13]</sup>。以地下水样品中 22 种微量元素和 7 种常规离子的含量作为分析变量, 采用最大相关系数聚类方法对微量元素与常规离子的相关性进行分析(图 5)。皖北地区地下水中有些微量元素与常规离子具有较好的相关性(表 3)。

从表 3 可以看出, Al, Co 这两种微量元素与  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  相关性较好。在水的参与下, 原生矿物的组分通过风化作用进入水体。各种铝硅酸盐的风化是 Al 在地下水中的来源, 指示了表生带中水的地

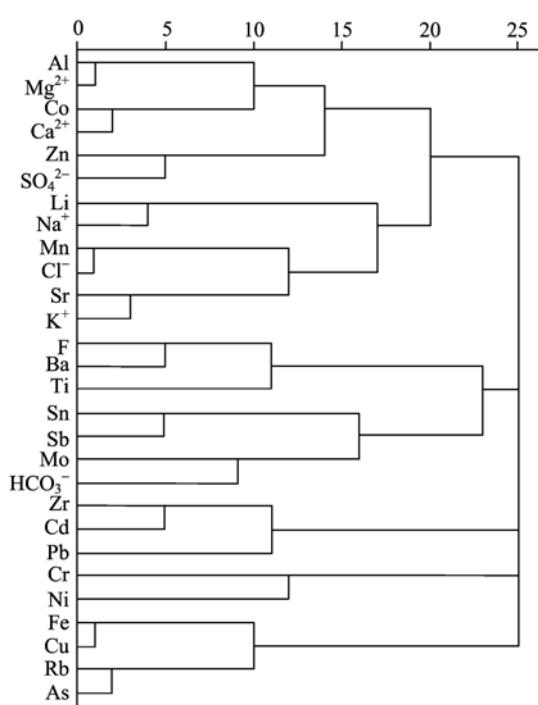


图 5 皖北地区地下水微量元素与常规离子聚类分析

Fig. 5 Dendrogram produced by hierarchical cluster analysis of elemental concentrations in groundwater samples from northern Anhui Province

表 3 常规离子与微量元素相关关系

Tab. 3 The relationships between the trace elements and routine components

常规离子	微量元素	相关系数	
Ca <sup>2+</sup>	Al, Co	0.958	0.836
Mg <sup>2+</sup>	Al, Co	0.982	0.745
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Zn	0.567	
Na <sup>+</sup>	Li	0.585	
Cl <sup>-</sup>	Mn	0.915	
K <sup>+</sup>	Sr	0.752	
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Mo	0.247	

球化学循环<sup>[14]</sup>. 铝硅酸盐矿物的水解使得水的化学组成发生变化,例如,水中增加了一些新的组分(如Ca<sup>2+</sup>,Mg<sup>2+</sup>,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,Na<sup>+</sup>等)或者使水中已经有的组分浓度升高,化学风化作用过程中,铝硅酸盐的不断水解使得水中Al与Mg<sup>2+</sup>,Ca<sup>2+</sup>的含量发生相似的变化,从而使得Al与Mg<sup>2+</sup>,Ca<sup>2+</sup>具有较好的相关性. Co在火成岩中的超基性岩和基性岩中丰度最大,沉积岩中较少<sup>[14]</sup>. 大多数超基性岩都是超镁铁岩,铁、镁含量高,且超基性岩常与碱性岩共生,Co可能与Mg和Ca分别共生在超基性岩和碱性岩,而这些岩石发生化学风化反应(溶解、水解、氧化还原、

离子交换等)使得地下水中的Co与Mg<sup>2+</sup>和Ca<sup>2+</sup>具有较好的相关性. Zn属于亲硫性元素,大部分集中在硫化物矿物中,这是地下水中的Zn与SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>具有较好的相关性的原因之一. Li在碱金属中最容易被水解,最难被吸附,活动性最强,所以Li在环境中活动性较强,环境中的Li一部分形成易溶盐(如LiCl)进入地下水循环,另一部分像Na一样可以被粘土矿物和植物吸收,所以Li与Na<sup>+</sup>具有较好的相关关系. Finkelman<sup>[15]</sup>认为,Mn主要赋存在碳酸盐矿物中,少量Mn也可能赋存于粘土矿物、黄铁矿中. Mn是变价元素(常见的价态有+1,+2,+3,+4,+6,+7),它的活动性与介质的氧化还原条件等因素有关,Mn<sup>2+</sup>在水溶液中以氯化物的形式迁移,使Cl<sup>-</sup>,Mn<sup>2+</sup>的相关性比较密切. Sr在长石及其他含钾矿物中富集系数比较大,其中在钾长石中Sr的富集系数高达2.0<sup>[16]</sup>,使得Sr与K<sup>+</sup>具有较好的相关性. Mo是变价元素,其低价离子的化合物较易溶解,在溶液中也较为稳定,特别是在酸性条件下容易发生迁移,而Mo在黑云母、角闪石中的富集系数比较大,这些矿物的溶解或水解导致水中的HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>含量升高,因而Mo与HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>的相关性较好也是必然的.

## 2.4 水质评价

地下水污染现状评价是反映地下水受人类活动影响的污染程度. 影响地下水质量的因素众多<sup>[17]</sup>,包括构成地下水化学类型的常规水化学组成及理化指标,常见的重金属和非金属指标,有毒有害类有机污染物指标和细菌、寄生虫卵、病毒等微生物病毒类有害物指标<sup>[18-19]</sup>. 通过水质评价,可以了解和掌握水质现状,准确地反映水体污染状况和程度,为水资源利用、保护、规划和管理提供科学依据.

表 4 水样超过《地下水质量标准》Ⅲ类标准的项目

Tab. 4 Terms of the groundwater sample in the studied area exceeding the Ⅲ water standard

序号	指标名称	超标样品数	超标率/%	最大超标倍数
1	F <sup>-</sup>	10	32.26	2.39
2	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	3	9.68	0.15
3	Mn	4	12.90	4.23
4	Mo	1	3.23	0.2
5	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	1	3.23	0.05
6	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	6	19.35	1.29
7	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N	4	12.90	1.16
8	TDS	2	6.45	0.196

### 2.4.1 单因子评价法

单因子评价法将各污染因子浓度代表值与评价标准逐项对比,可清晰地判断出主要污染因子和主要污染区域。

以《地下水质量标准》(GB/T14848-93)<sup>[20]</sup>Ⅲ类水质量标准进行单因子评价,超标因子有TDS, F<sup>-</sup>, Mn, Mo, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 超标指标情况见表3。值得注意的是,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N在淮北市地下水样品中的浓度高于其他地市,最高超过Ⅲ类地下水标准的1.29倍,皖北地区地下水NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N多来源于农业活动,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N在从地表下渗过程中会受到土壤硝化细菌与反硝化细菌的硝化和反硝化作用以及土壤颗粒的吸附滞留作用,浓度从上到下会逐渐降低,淮北地区松散层厚度较其他地区薄,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N没有被吸附并进行硝化作用就直接进入岩溶含水层,造成地下水NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N含量较高<sup>[21]</sup>;NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N来源于农业污染,共有4个水样超标,分别位于亳州市利辛县、阜阳市临泉县、淮北市濉溪县和宿州市萧县,NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N在地下水中极不稳定,一般无法迁移;Mn, F<sup>-</sup>, Mo超标可能是由于地质原因引起,其他可能是由工业三废、生活垃圾、农药、化肥和污灌水污染造成的<sup>[22-24]</sup>。根据《地下水质量标准》(GB/T14848-93),影响本区地下水环境质量的指标主要为F<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N, Mn, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>。

### 2.4.2 综合评价

本文选择了地下水中的TDS, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Mn, Fe, Zn, As, Ba, Pb等作为评价参数,按照文献[20, 25]采用修正后的内梅罗评价法进行水质评价。首先对单项组分所属类别确定单项组分评价分值F<sub>i</sub>(I类为0分, II类为1分, III类为3分, IV类为6分, V类为10分),按如下公式计算综合评价分值F:

$$\begin{aligned}\bar{F} &= \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n F_i, \\ F &= \sqrt{\frac{(F'_{\max} + \bar{F})^2}{2}}, \\ F'_{\max} &= \frac{F_{\max} + F_w}{2}.\end{aligned}$$

式中,  $\bar{F}$ 为各单项组分评分值F<sub>i</sub>的平均值, F<sub>max</sub>为单项组分评分值F<sub>i</sub>中的最大值。根据F值按表5规定划分地下水质量级别,评价结果显示,皖北地区地下水31个水样中有17个为II类水,占总数的54.8%,有14个为III类水,占45.2%,部分取样点

地下水中Fe, Mn, F<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>需经过处理后再作为饮用水源<sup>[26]</sup>。本次采集的地下水样品为中深层孔隙水和碳酸盐类岩溶水,系统以半封闭型为主,水力性质为承压水,不具备直接接受大气降水、地表水等垂直入渗补给的输入条件,补给来源为浅层孔隙水越流补给,包气带岩土层对污染物有较高的吸附作用,在一定程度上防止污染物进入地下水,水质不容易受到人类活动影响,水质总体较好。

表5 地下水质量分级标准

Tab. 5 Classification standard of groundwater quality

级别	优良(I)	良好(II)	较好(III)	较差(IV)	极差(V)
F	<0.80	0.80~2.50	2.50~4.25	4.25~7.20	>7.20

## 3 结论

本文通过系统的取样分析化验,采用多种统计分析方法较为详细地研究了皖北地区地下水饮用水源地地下水水化学特征,并在此基础上进行了水质评价,得到以下结论:

(I) 皖北地区地下水属于中性偏碱性水,地下水各常规化学指标基本符合《地下水质量标准》(GB/T14848-93)<sup>[20]</sup>Ⅲ类水质量标准,地下水阳离子以Ca<sup>2+</sup>和Na<sup>+</sup>为主,阴离子主要为HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>,地下水化学类型主要以HCO<sub>3</sub>-Ca或HCO<sub>3</sub>-Na型为主;地下水中TDS含量自西北向东南逐渐增大。

(II) 地下水中微量元素与常规离子具有较好的相关性,如Al, Co与Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>之间相关系数较大,Li与Na<sup>+</sup>, Mn与Cl<sup>-</sup>, Sr与K<sup>+</sup>, Mo与HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>之间相关性也较好,Zn属于亲硫元素,大部分集中在硫化物中,使得地下水中Zn与SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的相关性较好。

(III) 单因子评价结果显示,皖北地区集中式地下水饮用水源地地下水部分样品中Fe, Mn, F<sup>-</sup>, TDS, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>有不同程度超标。根据《地下水质量标准》(GB/T14848-93),影响本区地下水质量的指标为TDS, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>。

(IV) 水质综合评价结果显示,皖北地区集中式深层地下水饮用水源地地下水水质总体较好,II类水和III类水分别占54.8%和45.2%,作相应处理后,可作为饮用水源。

## 参考文献(References)

- [1] Yang Tao, Wang Shijie. Analysis on the chemical

- characteristics of shallow groundwater and causes of formation in the area around Poyang Lake [J]. Meteorological and Environmental Research, 2011, 2(9):77-80.
- [2] He Xiaowen, Jiang Rong, Xu Guangquan, et al. Quality analysis and evaluation of shallow groundwater in Huainan coal mine[J]. Hydrology, 2010, 30(4): 18-22.  
何晓文,蒋蓉,许光泉,等.淮南矿区浅层地下水水质分析与评价[J].水文,2010,30(4): 18-22.
- [3] Dar I A, Sankar K, Dar M A. Spatial assessment of groundwater quality in Mamundiyar basin, Tamil Nadu, India [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2011,178: 437-447.
- [4] Wang Xingming, Dong Zhongbing, Liu Guijian, et al. Distribution characteristics of Zn, Pb, Cd, Cu in soil and crops around Xinzhuzhuangzi Coal Mine waste rock pile [J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2012, 42(1):17-25.  
王兴明,董众兵,刘桂建,等. Zn, Pb, Cd, Cu 在淮南新庄孜煤矸石山附近土壤和作物中分布特征[J].中国科学技术大学学报,2012,42(1):17-25.
- [5] Liu Fei, Wang Xin, Zhu Pengfei. Analysis of distribution and environmental assessment of antimony in collapse lake waters of Huabei mining areas[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2012, 42(1): 26-30.  
刘飞,王馨,祝鹏飞.淮北矿区塌陷湖水体中锑分布和环境评价分析[J].中国科学技术大学学报,2012,42(1): 26-30.
- [6] Guo Huaming, Wang Yanxin. Geochemical characteristics of shallow groundwater in Datong basin, northwestern China [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2005, 87: 109-120.
- [7] Ge Tao, Chu Tingting, Liu Guijian, et al. Characteristics of hydrogen and oxygen isotopes of the deep ground water from the Panxie mining area in Huainan Coalfield [J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2014, 44 (2): 112-118.  
葛涛,储婷婷,刘桂建,等.淮南煤田潘谢矿区深层地下水氢氧同位素特征分析[J].中国科学技术大学学报,2014,44(2): 112-118.
- [8] Xing Lina, Guo Huaming, Zhan Yanhong. Groundwater hydrochemical characteristics and processes along flowpaths in the North China Plain [J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2013, 70/71: 250-264.
- [9] Li Binghua, Cui Xuehui, Zhu Yalei, et al. Hydrochemical characteristics and change of groundwater in Chaoyang District of Beijing City[J]. Water Resources Protection, 2012, 28(5): 7-12.  
李炳华,崔学慧,朱亚雷,等.北京市朝阳区地下水化学特征及其变化规律[J].水资源保护,2012,28(5):7-12.
- [10] Bahar M M, Reza M S. Hydrochemical characteristics and quality assessment of shallow groundwater in a coastal area of Southwest Bangladesh [J]. Environmental Earth Sciences, 2010,61: 1 065-1 073.
- [11] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会. GB5749-2006,生活饮用水卫生标准[S]. 2006.
- [12] Hu Chunhua, Tong Le, Wan Qiyuan, et al. Spatial and temporal variation of shallow groundwater chemical characteristics around Poyang Lake[J]. Environmental Chemistry, 2013, 32(6): 974-979.  
胡春华,童乐,万齐远,等.环鄱阳湖浅层地下水水化学特征的时空变化[J].环境化学,2013,32(6): 974-979.
- [13] Song Xiaomei, Gui Herong, Chen Luwang. Study of geochemical characteristics of the main aquifer within the mining area in Northern Anhui [J]. China Coal, 2004,30(5):36-40.  
宋晓梅,桂和荣,陈陆望.皖北矿区主要含水层微量元素的地球化学特征研究[J].中国煤炭,2004,30(5): 36-40.
- [14] 刘英俊,曹励明.元素地球化学导论[M].北京:地质出版社,1987.
- [15] Finlelman R B, Aruscavage P J. Concentration of some platinum-group metals in coal[J]. International Journal of Coal Geology,1981,1:95-99.
- [16] 戎秋涛,翁焕新.环境地球化学[M].北京:地质出版社,1990.
- [17] Ying Bo, Liu Chenglin, Jiao Pengcheng, et al. Hydrochemical characteristics and controlling factors for waters' chemical composition in the Tarim Basin, Western China[J]. Chemie Erde-Geochemistry, 2013, 73(3): 343-356.
- [18] Dai Jierui, Wang Cunlong, Pang Xugui, et al. The evaluation of the geochemical Environment quality of shallow underground water in east Shandong Province [J]. Geophysical & Geochemical Exploration, 2012, 36(2): 277-282.  
代杰瑞,王存龙,庞绪贵,等.山东省东部地区浅层地下水地球化学特征及环境质量评价[J].物探与化探,2012,36(2): 277-282.
- [19] Pritchard M, Mkandawireb T, O'Neill J G. Assessment of groundwater quality in shallow wells within the southern districts of Malawi[J]. Physics and Chemistry of the Earth,2008,33:812-823.
- [20] GB/T14848-93, 地下水环境质量标准[S].北京:国家技术监督局,1994.

(下转第 925 页)