

doi: 10.12029/gc20220510

李状, 苏晶文, 董长春, 叶永红, 杨洋. 2022. 安徽马鞍山市当涂地区地下水水化学特征及演化机制[J]. 中国地质, 49(5): 1509–1526.

Li Zhuang, Su Jingwen, Dong Changchun, Ye Yonghong, Yang Yang. 2022. Hydrochemistry characteristics and evolution mechanisms of the groundwater in Dangtu area, Ma'anshan City, Anhui Province[J]. Geology in China, 49(5): 1509–1526(in Chinese with English abstract).

安徽马鞍山市当涂地区地下水水化学特征及演化机制

李状^{1,2}, 苏晶文³, 董长春³, 叶永红³, 杨洋³

(1. 中国地质调查局天津地质调查中心, 天津 300170; 2. 中国地质大学(北京)水资源与环境学院, 北京 100083; 3. 中国地质调查局南京地质调查中心, 江苏南京 210016)

摘要:【研究目的】了解长江中下游平原地区地下水流系统并深入分析其地下水水化学特征及其演化机制。【研究方法】综合马鞍山市当涂地区的水文地质条件、水动力场等, 基于研究区水化学基本特征, 运用多元统计分析、水化学图件、离子比值和反向水文地球化学模拟等方法对该地区浅层地下水水化学演化进行分析。【研究结果】结果表明: (1) 研究区地下水主要为低矿化度偏碱性水, 地下水组份中阳离子以 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 为主, 阴离子以 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 为主。(2) 研究区地下水水化学类型主要可分为 7 类, 其中松散岩类孔隙含水岩组和碎屑岩类孔隙裂隙含水岩组的水化学类型主要为 HCO_3-Ca 型、 $\text{HCO}_3-\text{Ca}\cdot\text{Na}$ 型、 $\text{HCO}_3-\text{Cl}-\text{Ca}\cdot\text{Na}$ 型以及 $\text{HCO}_3-\text{Ca}\cdot\text{Mg}$ 型; 基岩类裂隙含水岩组的化学类型主要为 $\text{HCO}_3\cdot\text{SO}_4-\text{Ca}\cdot\text{Mg}$ 型和 $\text{SO}_4\cdot\text{HCO}_3-\text{Ca}\cdot\text{Mg}$ 型。(3) 研究区浅层地下水水样超标率为 46%, 总体水质较差, 超标率较高的组份依次为 Mn、高锰酸盐指数(COD_{Mn})、硝酸盐(以 N 计)、Fe、As、氨氮(以 N 计)等。(4) 研究区地下水的化学组份主要受到岩石风化作用的控制; 此外, 还存在 Na-Ca 的正向阳离子交替吸附作用。反向水文地球化学模拟结果进一步定量论证了水岩相互作用对本区浅层地下水组份的形成和演化起着主导作用。【结论】研究区地下水主要为低矿化度偏碱性, 主要可分为松散岩类孔隙水、碎屑岩类孔隙裂隙水和基岩类裂隙水。主要离子比例和反向水文地球化学模拟揭示了本区浅层地下水化学组份主要是地下水溶滤方解石、白云石等碳酸盐矿物、石英、长石等硅酸盐矿物, 高岭土等黏土矿物以及岩盐、石膏等达到过饱和之后形成的。

关键词: 浅层地下水; 水化学特征演化; 岩石风化作用; 阳离子交替吸附作用; 反向水文地球化学模拟; 水文地质调查工程; 马鞍山市

创 新 点: (1) 从多元统计分析的角度探讨了研究区浅层地下水的水化学组份特征; (2) 基于岩石风化与水岩作用和反向水文地球化学模拟, 总结了安徽马鞍山市当涂地区浅层地下水水化学成因和演化机制。

中图分类号: P641.12 文献标志码: A 文章编号: 1000-3657(2022)05-1509-17

Hydrochemistry characteristics and evolution mechanisms of the groundwater in Dangtu area, Ma'anshan City, Anhui Province

LI Zhuang^{1,2}, SU Jingwen³, DONG Changchun³, YE Yonghong³, YANG Yang³

(1. Tianjin Center, China Geological Survey, Tianjin 300170, China; 2. School of Water Resources and Environment, China University of

收稿日期: 2020-09-23; 改回日期: 2020-10-25

基金项目: 中国地质调查局项目(DD20160247、DD20190261、DD20221727)资助。

作者简介: 李状, 1995 年生, 男, 助理工程师, 主要从事水文地质学专业的研究; E-mail: lizhuang01@mail.cgs.gov.cn。

Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China; 3. Nanjing Center of Geological Survey, Nanjing 210016, Jiangsu, China)

Abstract: This paper is the result of hydrogeological and environmental geological engineering.

[Objective] To understand the groundwater flow system in the middle and lower reaches of the Yangtze River plain and analyze its hydrochemical characteristics and evolution mechanism. **[Methods]** Based on the basic characteristics of hydrochemistry in Dangtu area of Maanshan City, the hydrochemistry evolution of shallow groundwater in this area was analyzed by using multivariate statistical analysis, hydrochemistry maps, ion ratio and reverse hydrogeochemical simulation. **[Results]** The results show that: (1) The groundwater in the study area is mainly alkaline water with low salinity. The cations in the groundwater are mainly Ca^{2+} and Mg^{2+} , and the anions are mainly HCO_3^- and SO_4^{2-} . (2) According to Shukarev classification, the hydrochemical types of groundwater in the study area can be divided into seven categories, among which the hydrochemical types of loose rock pore water-bearing rock group and clastic rock pore fissure water-bearing rock group are mainly HCO_3-Ca type, $\text{HCO}_3-\text{Ca}\cdot\text{Na}$ type, $\text{HCO}_3\cdot\text{Cl}-\text{Ca}\cdot\text{Na}$ type and $\text{HCO}_3-\text{Ca}\cdot\text{Mg}$ type. Chemical types of fractured water-bearing rock groups in bedrock are mainly $\text{HCO}_3\cdot\text{SO}_4-\text{Ca}\cdot\text{Mg}$ type and $\text{SO}_4\cdot\text{HCO}_3-\text{Ca}\cdot\text{Mg}$ type. (3) The over-standard rate of shallow groundwater samples in the study area is 46%, and the overall water quality is poor. The components with higher over-standard rate are Mn, COD_{Mn} , nitrate (calculated as N), Fe, As, ammonia nitrogen (calculated as N), etc. (4) The chemical composition of groundwater in the study area is mainly controlled by rock weathering. Besides, there is the positive cation alternate adsorption of Na-Ca. (5) The results of reverse hydrogeochemical simulation quantitatively verify that water-rock interaction plays a leading role in the formation and evolution of shallow groundwater components in this area. **[Conclusions]** Groundwater in the study area is mainly low salinity and alkaline, which can be divided into loose rock pore water, clastic rock pore fissure water and bedrock fissure water. The main ion ratio and reverse hydrogeochemical simulation revealed that the chemical composition of shallow groundwater in this area was mainly formed after the groundwater leached calcite, dolomite and other carbonate minerals, quartz, feldspar and other silicate minerals, kaolinite and other clay minerals, rock salt and gypsum reached supersaturation.

Key words: shallow groundwater; hydrochemical characteristic and evolution; rock weathering; cation exchange; inverse hydrogeochemical simulation; hydrogeological survey engineering; Ma'anshan City

Highlights: (1) The characteristics of hydrochemical components of shallow groundwater in the study area are discussed from the perspective of multivariate statistical analysis; (2) Based on rock weathering, water-rock interaction and reverse hydrogeochemical simulation, the hydrochemical genesis and evolution mechanism of shallow groundwater in Dangtu area, Ma'anshan City, Anhui Province are summarized.

About the first author: LI Zhuang, male, born in 1995, assistant engineer, mainly engaged in hydrogeology research; E-mail: lizhuang01@mail.cgs.gov.cn.

Fund support: Supported by the project of China Geological Survey (No.DD20160247, No.DD20190261, No.DD20221727).

1 引 言

长江中下游地区是中国经济最为发达的地区之一,主要包括上海市、江苏省、安徽省和浙江省等部分省市。该地区人口稠密,交通便利,气候温和,雨量适中,是中国著名的“鱼米之乡”。然而随着城镇化发展和人类活动加剧,地下水污染和不合理开发利用的现象日益严重(袁仁茂等,2001;汪珊等,2005)。在长江中下游平原的城市群附近,地下水污染状况更是不容乐观。此外,天然环境下出现的“天然异常”地下水也在长江中下游地区陆续被发

现(陈锁忠等,1998)。

基于长江下游地区一系列的地下水污染及水质问题,近年来中国学者对该地区已经开展了大量的地下水研究工作。其中部分学者对该地区地下水资源评价和开发利用等方面进行研究,如丁志立等(2008)将长江流域划分640个地下水均衡计算区,对各水资源分区地下水资源量分布及特征作了较全面分析;雷静(2012)等分析了长江流域地下水资源量及其开发利用现状,总结了局部地区不合理开发利用地下水引发的生态环境和地质问题。一部分学者还致力于该地区地下水质量评价和方法

的改进,如吴夏懿等(2013)按照《地下水质量标准(GB/T14848-1993)》对长江三角洲江苏地区地下水质量进行评价,结果表明该地区浅层地下水质量较差,其中经济发达、工业密集城镇受污染较为严重,影响浅层地下水质量的主要指标有碘、钠、氯化物、溶解性总固体、总硬度、硝酸盐和亚硝酸盐等;侯香梦(2016)基于2012—2015年皖江城市带地下水污染调查工作,采用单因子评价法和综合质量评价法进行地下水质量评价,结果显示,皖江城市带 I ~ IV类水地下水资源占81.7%, V类水占18.3%;黄金玉等(2016)基于GIS软件和kriging网格等值线分析方法对评价计算函数进行解析,通过分析和验算总结出针对不规则分布的调查点评价方法,开发出更便捷的GPSE-Data分析系统,并将该方法应用于长三角调查区的分析评价,评价结果验证了新系统和方法的合理性。还有一部分学者对该地区地下水化学组分和水化学特征进行了研究,如周迅等(2018)分析了南通市沿江地区潜水的稀土元素质量浓度、形态、分布特征和分配模式,结果表明潜水中稀土元素质量浓度很低,其中溶解态稀土元素呈现Ce负异常, Eu正异常,北美页岩标准化分配模式则表现出轻稀土元素富集现象;贾军元等(2011)对杭嘉湖地区(杭州、湖州和嘉兴)地下水化学和同位素特征进行了分析,认为该地区地下水的水化学分布存在着一定的分带性,浅层地下水化学类型为Cl·HCO₃-Ca·Na型,深层承压水化学类型为HCO₃-Ca·Na和HCO₃-Na型,其补给源为古气候条件下的降水补给。针对该地区的相关研究工作采用的方法仍是以传统水化学分析为主。目前,尚未有学者利用多元统计分析和水化学模拟对研究区地下水化学循环和演化机制进行深入分析,对该地区地下水演化过程与规律的认识仍显不足。

传统水化学分析方法主要包括直方图分析、Piper图(Piper, 1944)、GIBBS图(Gibbs et al., 1970)、同位素分析(Craig et al., 1963; Bretzler et al., 2011)、硅酸盐稳定场图(Helgeson et al., 1969; Nesbitt et al., 1984)以及离子比值(Han et al., 2012; Farid et al., 2015)等;这些方法往往具有简单明了且直观等特点,但却局限于有限数量的地下水化学变量。在研究方法中,多元统计分析,如主成分分析,可以通过较少的代表性组合变量来表征多变量的

组合,并以此来探讨影响地下水化学组成的主要因子(Usunoff et al., 1989; Ta et al., 2020);水化学模拟方法可用于研究地下水在局部或区域尺度上的演化特征和水-岩相互作用(Bozau et al., 2015; Pavlovskiy et al., 2015),是揭示和预测地下水组分在时间和空间上演化的一种重要方法。PHREEQC软件是由美国地质调查局(USGS)开发设计的一种较为常用的水化学模拟软件(Parkhurst et al., 1999)。

对地下水中化学组分的研究是进行地下水质量监测和管理的重要基础,更有助于揭示地下水化学演化过程。地下水流经不同的环境,可能发生各种水文地球化学过程,地下水中化学组分含量也发生改变(沈照理等, 1993)。在长期循环过程中,地下水不断地与周围环境进行着物质和能量的交换,其组分来源主要受控于所流经的地层岩性(周训等, 2014)。因此,地质因素是控制地下水化学组分的主导因素。本文以长江中下游平原的马鞍山市当涂地区为研究区,在运用传统水化学分析方法(Piper图、数理统计、离子比值和稳定场图等)和地下水质量评价的基础上,结合多元统计分析(主成分分析)和水化学模拟等方法,研究该地区浅层地下水演化的主要控制过程和影响因素,并根据研究区主要岩性和补径排等水文地质条件探讨水化学组分的来源及形成机制,以期为长江三角洲部分地区的生态安全、饮水安全提供理论依据。

2 研究区概况

2.1 自然地理概况

研究区主要位于中国长江下游地区的安徽省东南部,隶属于马鞍山市当涂县。研究区地处长三角经济圈与皖江城市带交汇处,介于南京、马鞍山和芜湖城市群之间,是安徽地区重要的沿江城市之一。年平均最低气温在-8~-10℃,年平均最高气温均在36℃以上,年均降水1087.6 mm, 6—10月是雨季高峰期,水量较为丰沛,属于北亚热带季风气候。

研究区矿产资源丰富,主要分布有凹山矿田和姑山矿田,分别位于宁芜陆相火山岩盆地中段和南段(图1)。已发现的矿产以铁、铜为主,次有金、硫铁矿等,其中已探明大型铁矿7处、中型铁矿10余处(宁芜研究项目编写小组, 1978)。

2.2 水文地质概况

研究区构造上处于宁芜盆地,是下扬子褶皱带上发育起来的继承式中生代陆相火山盆地(宁芜研究项目编写小组,1978)。地处扬子板块北缘,郟庐断裂带东侧,是长江中下游多金属成矿带中的一个重要的多金属矿集区(刘一等,2018)。该地区断裂构造主要以NNE向为主体,伴有一系列NW、EW向断裂改造(图1)。主要地层可见三叠系、侏罗系、白垩系、古近—新近系及第四系部分地层(宁芜研究项目编写小组,1978)。其中,由下三叠统上青龙

组,中三叠统周冲村组、黄马青组,上三叠统范家塘组,中下侏罗统象山群、上侏罗统西横山组组成火山岩基底地层(李现锁,2019)。地层岩性以灰岩、石英砂岩、砂砾岩、砂页岩、砂质泥岩为主,局部夹石膏及凝灰质安山岩等。在中生代火山喷发和岩浆侵入的共同作用下,宁芜盆地形成一套由碱(钙)性火山岩、次火山岩以及侵入岩组成的岩浆岩组合(宁芜研究项目编写小组,1978)。火山岩划分成3个喷发旋回,均为白垩纪火山岩盖层,由老到新依次为龙王山组、大王山组以及姑山组;次火山岩主

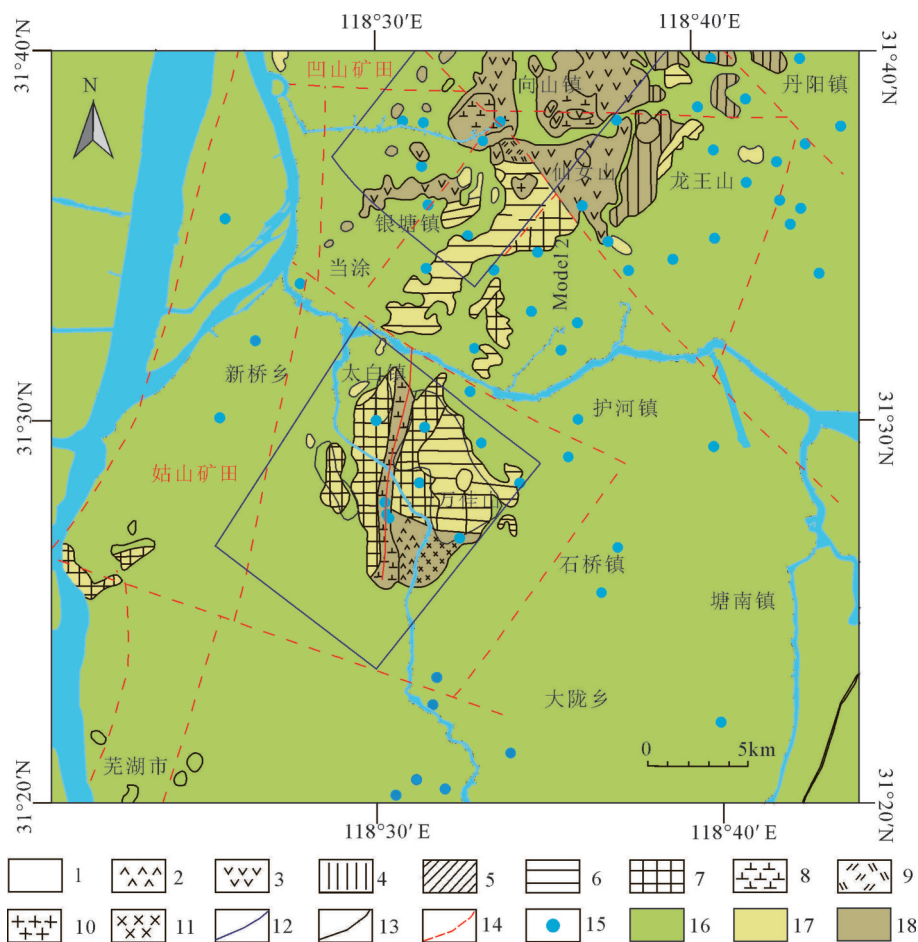


图1 研究区水文地质简图及采样点位置分布(据刘一等,2018;侯丹丹,2019,有修改)

1—古近—新近系; 2—姑山组火山岩; 3—大王山组火山岩; 4—龙王山组火山岩; 5—上侏罗统; 6—中下侏罗统; 7—三叠系; 8—辉石—闪长岩; 9—二长岩、石英闪长岩; 10—花岗岩; 11—辉长岩; 12—矿田界线; 13—区域地质界线; 14—断层; 15—采样点; 16—松散岩类孔隙含水岩组; 17—碎屑岩类孔隙裂隙含水岩组; 18—基岩类裂隙含水岩组

Fig.1 Hydrogeological sketch map of the study area and distribution of groundwater sampling sites(after Liu Yi et al., 2018; Hou Dandan, 2019)

1—Palaeogene-Neogene; 2—Gushan Formation volcanic rocks; 3—Dawangshan Formation volcanic rocks; 4—Longwangshan Formation volcanic rocks; 5—Upper Jurassic; 6—Middle and Lower Jurassic; 7—Triassic; 8—Gabbro-diorite porphyrite; 9—Monzonite and quartz diorite; 10—Granite; 11—Gabbro; 12—Ore-field boundary; 13—Regional geological boundary; 14—Faults; 15—Sampling points; 16—Porous aquifer group in loose rocks; 17—Porous and fissured aquifer in clastic rocks; 18—Fissured aquifer group in bed rocks

要由安山质-碱性岩类组成;侵入岩主要由辉长岩和花岗岩类组成(宁芜研究项目编写小组,1978)。此外,宁芜盆地的矿产资源丰富,而热液成矿过程使矿体围岩多发生复杂的围岩蚀变(金明,2014)。

根据研究区地层岩性以及地下水赋存条件,可将潜水含水层主要划分为3种基本类型:松散岩类孔隙含水岩组、碎屑岩类孔隙裂隙含水岩组及基岩类裂隙含水岩组(图1),相应的地下水主要类型为:松散岩类孔隙水、碎屑岩类孔隙裂隙水和基岩裂隙水。松散岩类孔隙水主要赋存于研究区广泛分布的长江下游冲积平原,含水层岩性为粉砂、粉质砂土和砂质黏土等。碎屑岩类孔隙裂隙水的主要赋存岩性为长石石英砂岩、砾岩和含砾石英砂岩等,局部夹石英粗安岩;基岩裂隙水主要赋存于三叠系、侏罗系、白垩系的碎屑岩及白垩系的中酸性岩浆岩的裂隙中。

根据野外地质调查实地测量的170个水文地质调查点的浅层地下水水位,绘制了研究区地下水潜水等水位线图,其中浅层地下水水位较高的调查点主要位于太白镇桃花村(41.34 m)、向山镇油坊村(38.65 m)等(图2)。由图2可知,该地区地下水总体流向长江及其支流径流,地下水补给来源主要为大气降水的面状补给,还接受丘陵山区和山前岗地地下水的侧向径流补给以及灌溉回归补给。如图1和图2所示,径流条件受北东—南西地下水分水岭的制约,沿着裂隙、断裂向东西两侧径流。其中,在平原地区(冲积平原和湖积平原),丰水时期,河流和湖水侧向补给平原地区地下水;枯水时期,平原地下水向河流排泄。山前岗地地下水主要侧向排泄入平原地区,最终汇入河流。蒸发蒸腾和人为开采也是浅层地下水排泄的重要方式。

3 材料与方法

3.1 样品采集与测试

基于2016年的野外地质调查和采样工作,本次地下水水化学分析共取研究区浅层地下水水样60组,水样点分布如图1所示。采样位置由GPS精确定位,利用Hach水质快速检测仪在野外测定水温、TDS、溶解氧、电导率、pH和Eh等。无机化学指标测试由自然资源部华东矿产资源监督检测中心测试完成。其中常规阳离子采用电感耦合等离子体

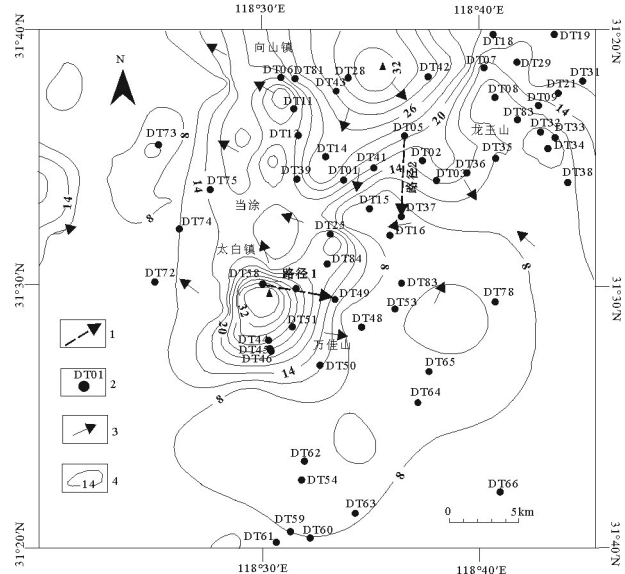


图2 研究区潜水等水位线图

1—模拟路径;2—采样点位置及编号;3—地下水流向;4—潜水等水位线/m

Fig.2 Isowater level diagram of phreatic water in study area
1—Inverse modeling paths; 2—Location and number of sampling points; 3—Groundwater flow direction; 4—Diving isowaterline

质谱仪(ICAP 6300,美国)测定,常规阴离子采用离子色谱仪(ICS-2100,赛默飞,美国)测定。此外,为保证水质分析结果的可靠性,利用阴阳离子平衡公式校核分析结果,得到最大允许误差的绝对值均小于或等于3%,认为水质分析结果可靠(中国地质调查局,2012)。

3.2 数据分析方法

本次研究利用SPSS统计分析软件完成对水化学参数的因子分析,因子分析是一种多元统计分析方法(向东进,2005),内容主要包括相关性分析和主成分分析。为了解研究区水化学类型及分布特征,绘制了Piper三线图。为进一步研究该地区水化学成因及演化过程,绘制Gibbs图、硅酸盐稳定场图、主要离子比例系数图以及氯碱指数图等;此外,利用PHREEQC进行水溶组分平衡计算和反向水文地球化学模拟,进一步定量的研究地下水中主要矿物的溶解和沉淀对水化学演化的实际贡献。

4 结果分析与讨论

4.1 水化学基本特征

4.1.1 主要水化学组分特征

松散岩类孔隙含水岩组有17组地下水水样,均属

表1 地下水常量组分水化学参数统计特征值($n=60$)

Table 1 Statistics of hydrochemical parameters of groundwater

分组	样品个数	项目	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	TDS	pH
松散岩 类孔隙 含水岩 组	$n=17$	最小值	5.40	4.49	260	0.01	0.70	14.30	49.30	11.30	0.01	322	6.64
		最大值	43.4	107	747	141	51	62.40	163	44.80	6.63	726	7.62
		平均值	16.29	30.68	448.71	19.18	6.67	35.51	95.74	24.44	1.16	469.59	7.34
		标准差	9.85	31.57	146.27	36.90	12.13	14.73	39.68	9.7	1.80	123.28	0.32
		变异系数	0.60	1.03	0.33	1.92	1.82	0.41	0.41	0.4	1.55	0.26	0.04
碎屑岩 类孔隙 裂隙含 水岩组	$n=26$	最小值	5.60	17.70	88.90	5.60	0.50	6.90	24.2	8.2	0.02	132	6.80
		最大值	176	182	536	140	68	134	141	44.4	1.37	928	7.82
		平均值	52.52	71.97	265.23	35.10	15.73	45.91	72.92	20.63	0.23	457.15	7.21
		标准差	39.02	38.45	115.46	29.38	16.89	27.16	31.86	10.32	0.38	200.24	0.24
		变异系数	0.74	0.53	0.44	0.84	1.07	0.59	0.44	0.50	1.66	0.44	0.03
基岩类 裂隙含 水岩组	$n=17$	最小值	7.81	21.20	15.30	7.20	0.30	4.25	11.10	5.05	0.02	88	6.78
		最大值	86.90	279.00	288.00	78.80	56.40	72.80	121.00	31.80	2.58	616	7.86
		平均值	36.45	91.86	175.42	25.84	11.64	34.51	59.28	17.55	0.41	375.29	7.19
		标准差	25.70	67.76	86.25	17.70	14.31	20.24	29.40	7.92	0.89	168.93	0.3
		变异系数	0.70	0.74	0.49	0.69	1.23	0.59	0.50	0.45	2.17	0.45	0.04

注:最大值、最小值、平均值的单位为mg/L。

于低矿化度偏碱性水(表1)。pH变化范围为6.64~7.62,平均值为7.34;TDS变化范围为322~726 mg/L,平均值为469 mg/L。地下水中主要阳离子含量整体表现为 $Ca^{2+} > Na^{+} > Mg^{2+} > K^{+}$,说明阳离子中 Ca^{2+} 占主要优势,其次为 Na^{+} ; Ca^{2+} 的最大浓度值为163 mg/L,最低浓度值为49.3 mg/L。地下水中主要阴离子含量整体表现为 $HCO_3^{-} > SO_4^{2-} > Cl^{-}$,表明阴离子中 HCO_3^{-} 占主要优势,其次为 SO_4^{2-} ; HCO_3^{-} 的最大浓度值为747 mg/L,最低浓度值为260 mg/L。此外, SO_4^{2-} 含量变异系数较大,可能与硫酸盐以及矿山的分布格局有关。

碎屑岩类孔隙裂隙含水岩组有26组地下水水样,均属于低矿化度偏碱性水(表1)。pH变化范围为6.8~7.82,平均值为7.34;TDS变化范围为132~928 mg/L,平均值为457.15 mg/L。主要阳离子含量整体表现为 $Ca^{2+} > Na^{+} > Mg^{2+} > K^{+}$,说明阳离子中 Ca^{2+} 占主要优势,其次为 Na^{+} ; Ca^{2+} 的最大浓度值为141 mg/L,最低浓度值为24.2 mg/L。地下水中主要阴离子含量整体表现为 $HCO_3^{-} > SO_4^{2-} > Cl^{-}$,表明阴离子中 HCO_3^{-} 占主要优势,其次为 SO_4^{2-} ; HCO_3^{-} 的最大浓度值为536 mg/L,最低浓度值为88.90 mg/L。

基岩类裂隙含水岩组有共17组地下水水样,均属于低矿化度偏碱性水。pH变化范围为6.78~7.86,平均值为7.19;TDS变化范围为88~616 mg/L,

平均值为375.29 mg/L。主要阳离子含量整体表现为 $Ca^{2+} > Na^{+} > Mg^{2+} > K^{+}$,说明阳离子中 Ca^{2+} 占主要优势,其次为 Na^{+} ; Ca^{2+} 的最大浓度值为121 mg/L,最低浓度值为11.1 mg/L。地下水中主要阴离子含量整体表现为 $HCO_3^{-} > SO_4^{2-} > Cl^{-}$,表明阴离子中 HCO_3^{-} 占主要优势,其次为 SO_4^{2-} ; HCO_3^{-} 的最大浓度值为288 mg/L,最低浓度值为15.3 mg/L。

4.1.2 水化学类型及分布特征

利用Origin软件绘制Piper三线图,如图3所示,阳离子主要分布在 Ca^{2+} 端,阴离子主要分布在 HCO_3^{-} 端,表明研究区浅层地下水主要为 $HCO_3^{-}-Ca \cdot Mg$ 型水。还有部分水样点分布较分散,松散岩类孔隙含水岩组部分水样的阳离子偏向 Na^{+} ,形成 $Ca \cdot Na$ 型水;基岩类裂隙含水岩组部分水样的阴离子偏向甚至分布在 SO_4^{2-} 线上,进而形成 $HCO_3^{-} \cdot SO_4$ 和 $SO_4 \cdot HCO_3$ 型水。

本文采用舒卡列夫分类法(张人权等,2011),将当涂及其附近地区60组地下水水样分为7类,分别为: $HCO_3^{-}-Ca$ 型、 $HCO_3^{-}-Ca \cdot Na$ 型、 $HCO_3^{-} \cdot SO_4-Ca \cdot Na$ 型、 $HCO_3^{-} \cdot Cl-Ca \cdot Na$ 型、 $HCO_3^{-}-Ca \cdot Mg$ 型、 $HCO_3^{-} \cdot SO_4-Ca \cdot Mg$ 型和 $SO_4 \cdot HCO_3-Ca \cdot Mg$ 型。其中,松散岩类孔隙含水岩组水化学类型主要为 $HCO_3^{-}-Ca$ 型、 $HCO_3^{-}-Ca \cdot Na$ 型、 $HCO_3^{-} \cdot Cl-Ca \cdot Na$ 型和 $HCO_3^{-}-Ca \cdot Mg$ 型;碎屑岩类孔隙裂隙含水岩组水

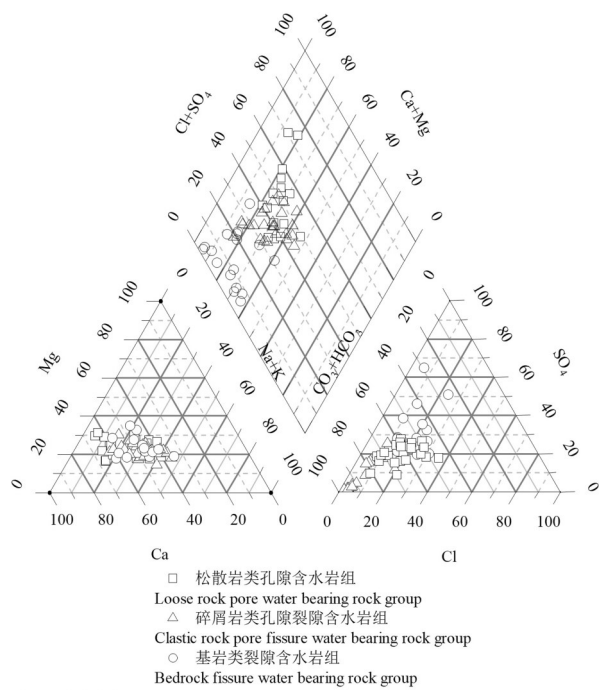


图3 研究区地下水化学成分Piper图
Fig.3 Piper diagram of the groundwater samples in the study area

化学类型主要为 $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4\text{-Ca} \cdot \text{Na}$ 型、 $\text{HCO}_3 \cdot \text{Cl}\text{-Ca} \cdot \text{Na}$ 型和 $\text{HCO}_3\text{-Ca} \cdot \text{Mg}$ 型;基岩类裂隙含水岩组水化学类型主要为 $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4\text{-Ca} \cdot \text{Na}$ 型、 $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4\text{-Ca} \cdot \text{Mg}$ 型和 $\text{SO}_4 \cdot \text{HCO}_3\text{-Ca} \cdot \text{Mg}$ 型。研究区自基岩类裂隙含水岩组和碎屑岩类孔隙裂隙含水岩组分别向松散岩类孔隙含水岩组,阴离子依次由 $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4(\text{SO}_4 \cdot \text{HCO}_3)$ 型 $\rightarrow \text{HCO}_3$ 型 $\rightarrow \text{HCO}_3 \cdot \text{Cl}$ 型变化,阳离子则由 $\text{Ca}(\text{Ca} \cdot \text{Mg})$ 向 $\text{Ca} \cdot \text{Na}$ 型转化。

4.1.3 地下水质量评价

根据《地下水质量标准(GB/T 14848-2017)》中规定, I ~ III类地下水适用于集中式生活用水, IV类地下水适当处理后可作为饮用水, V类地下水不宜作为生活用水。如表2所示,研究区地下水总体超标率为46%,表明地下水已受到较严重污染。松散岩类孔隙

含水岩组地下水超标率为49%,碎屑岩类孔隙裂隙含水岩组地下水超标率为40%,基岩类裂隙含水岩组地下水超标率为42%。其中,松散岩类孔隙含水岩组分布区域为研究区人类主要活动区,该区地下水环境受人类活动的影响较大,集中表现为地下水超标率较高,地下水质量相对较差。

如图4所示,根据《地下水质量标准(GB/T 14848-2017)》,研究区地下水中超标率较高的组分依次为 Mn、高锰酸盐指数(COD_{Mn})、硝酸盐(以 N 计)、Fe、As、氨氮(以 N 计)等。铁锰(Fe、Mn)组分超标。结合水样点水文地质条件以及实地调查,认为研究区部分水样点 Fe、Mn 含量超标($\text{Fe} > 0.3 \text{ mg/L}$; $\text{Mn} > 0.1 \text{ mg/L}$)主要由原生地质环境以及附近两处铁矿矿田开发(凹山矿田和姑山矿田,如图1所示)等人为活动造成。高锰酸盐指数(COD_{Mn})($\text{COD}_{\text{Mn}} > 3 \text{ mg/L}$)组分主要反映水体中有机和无机可氧化物质污染的常用指标,高锰酸盐指数超标表明人为合成的有机化合物通过污水排放等人为因素导致部分水样点附近地下水环境恶化。

研究区地下水中“三氮”污染以氨氮(以 N 计)($> 0.5 \text{ mg/L}$)和硝酸盐(以 N 计)($> 20 \text{ mg/L}$)为主,硝酸盐(以 N 计)超标率大于氨氮(以 N 计)。农业含氮有机肥料、城镇生活污水、垃圾填埋场以及工业污水等是当涂地区地下水中氨氮以及硝酸盐的主要来源。砷(As)组分超标($> 0.01 \text{ mg/L}$)主要受原生地质环境影响。研究区部分水样点含水介质中含有较多的铁锰结核,其矿物组成为菱铁矿、褐铁矿等,而这些铁矿中伴有砷共生,在还原环境中, AsO_4^{3-} 还原为 AsO_3^{3-} ,使砷能转地下水。而平原地区地形坡度小,地下水径流条件差,更有利于地下水砷的迁移富集,从而形成 As 的高含量(郭华明等,2013;苗晋杰等,2020)。

根据《食品安全国家标准 饮用天然矿泉水》(GB8537-2018),研究区所采集的 78.9%的地下水

表2 研究区地下水水质评价总体情况

Table 2 General situation of groundwater quality evaluation in the study area

分区	样品数	III类水占比/%	IV类水占比/%	V类水占比/%	超标率/%
松散岩类孔隙含水岩组	17	51	33	16	49
碎屑岩类孔隙裂隙含水岩组	26	60	35	5	40
基岩类裂隙含水岩组	17	58	37	5	42
总体	60	54	34	11	46

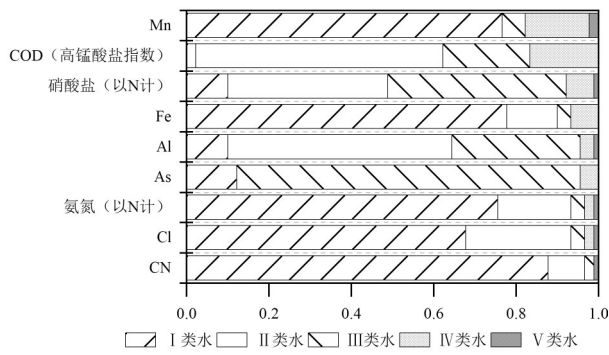


图4 研究区地下水中超标组分比例图

Fig.4 Proportional map of over-standard components of groundwater in the study area

水样中Sr元素达到饮用天然矿泉水标准,可命名为“锶水”,因此研究区地下水具有一定开发利用价值。但是研究区地下水污染较严重,为保护人民的身体健康,改善生产生活环境,仍建议有关部门采取有效措施,加强地下水污染防治,同时因地制宜,合理开发利用地下水。

4.2 水化学参数主成分分析

本次研究对水样的8项化学参数进行主成分分析,主要包括相关性分析和主成分因子的提取。首先需对水化学参数进行KMO(kaiser-meyer-olkin)检验和Bartlett球形检验(Bartlett's test of sphericity),本次计算的KMO值为0.542,Bartlett球形检验显著性水平小于0.01,表明本次样品的水化学参数适合做因子分析(管于,2011)。利用软件SPSS19.0对水化学参数进行因子分析,得到研究区水化学参数相关系数矩阵(表3)。

由表3可知,Ca²⁺与HCO₃⁻、Ca²⁺与Mg²⁺之间都具

有良好的相关性,相关性系数分别为0.834和0.876,这3种离子可能主要来源于区内广泛分布的灰岩和白云岩等碳酸盐岩以及含钙、镁的硅酸盐(如钙长石等)的风化溶解。Na⁺和Cl⁻相关系数为0.848,具有良好的相关性,表明可能存在岩盐的溶解。TDS与各离子含量之间的相关性关系可以较好地反映地下水的成因(周长松等,2020),由表3可知,TDS与Ca²⁺、Mg²⁺之间的相关性最为显著,相关系数分别为0.895和0.859;其次为Na⁺和HCO₃⁻,相关系数分别为0.744和0.698;Cl⁻与TDS之间的相关系数为0.657。宁芜盆地矿体的热液成矿过程伴随着复杂的围岩蚀变,主要蚀变类型有高岭土化、钠长石化、碳酸盐化等(金明,2014)。其中,碳酸盐化可以产生相当数量的碳酸盐矿物,如方解石、铁白云石、白云石等;高岭土化主要产生黏土矿物,如高岭土等。综上,可初步推测研究区浅层地下水的主要离子组分来源于方解石、白云石等碳酸盐矿物、石英、长石等硅酸盐矿物,高岭土等黏土矿物以及岩盐等蒸发岩的风化水解。

利用主成分分析法,选取特征值大于1的两个主成分因子进行分析,采用最大平衡值法对成分矩阵进行旋转,得到旋转因子载荷矩阵(表4),由表4可知。两个主因子的累计方差贡献率达到79.36%,表明两个因子反映了总体样本中79.36%的信息。

因子载荷按照其对应的载荷值可分为“强”、“中”、“弱”三类,其对应的载荷值分别为:大于0.75、0.75~0.5、0.5~0.3(Zhao et al., 2011)。由旋转因子载荷矩阵可知,主成分因子F1代替了原始数据中的Ca²⁺、Mg²⁺、HCO₃⁻、TDS,其贡献率为49.59%。这4个因素在主因子F1上的载荷均在0.75以上。F1得

表3 水化学参数相关系数矩阵(n=60)

Table 3 Correlation matrices of hydrochemical parameters (n=60)

	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	TDS
Cl ⁻	1							
SO ₄ ²⁻	0.522**	1						
HCO ₃ ⁻	0.098	-0.07	1					
K ⁺	0.3*	0.248	-0.054	1				
Na ⁺	0.848**	0.412**	0.327*	0.184	1			
Ca ²⁺	0.297*	0.378**	0.834**	-0.055	0.365**	1		
Mg ²⁺	0.463**	0.4**	0.782**	-0.017	0.526**	0.876**	1	
TDS	0.667**	0.558**	0.698**	0.214	0.744**	0.895**	0.859**	1

注:*和**分别代表0.05和0.01显著水平。

表4 旋转因子载荷矩阵
Table 4 Rotated factor loading matrix

水化学指标	成分	
	F1	F2
Ca ²⁺	0.957	0.137
HCO ₃ ⁻	0.924	-0.111
Mg ²⁺	0.913	0.289
TDS	0.811	0.575
Cl ⁻	0.219	0.884
Na ⁺	0.367	0.766
SO ₄ ²⁻	0.196	0.714
K ⁺	-0.183	0.568
特征值	4.463	2.679
方差贡献率/%	49.59	29.77
累计贡献率/%	49.59	79.36

分高值点主要分布在基岩区和碎屑岩区等补给径流条件较好区域,地下水位埋藏较深,以溶滤作用为主。地下水对碳酸盐和硅酸盐矿物的风化水解使区域内地下水中Ca²⁺和HCO₃⁻的富集,TDS不断增大;该区域地下水中阳离子以Ca²⁺为主,阴离子以HCO₃⁻为主,形成以HCO₃-Ca和HCO₃-Ca·Mg为主的地下水。因此,F1代表了基岩区和部分碎屑岩区补给径流条件较好区域的溶滤作用。

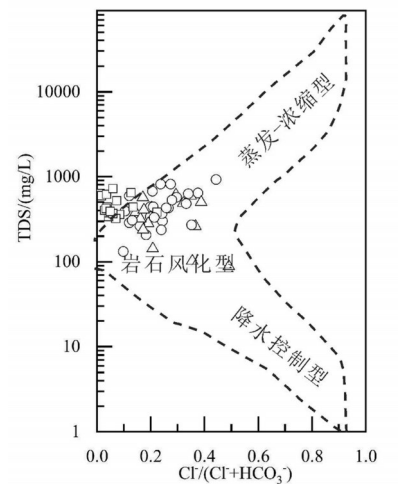
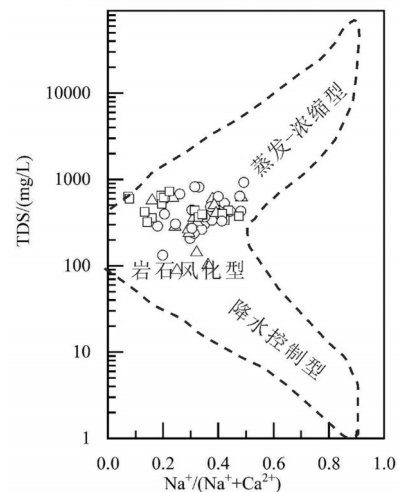
主成分因子F2代替了原始数据中的Na⁺、Cl⁻和SO₄²⁻。其贡献率为29.77%,其中,Na⁺和Cl⁻在主因子F2上的载荷均在0.75以上。主要位于松散岩区、部分碎屑岩区等补给径流条件差且受到蒸发浓缩作用影响的区域。随着蒸发作用的进行,TDS不断增大,溶解度较小的盐类部分析出,导致Na⁺、Cl⁻的毫克当量百分比升高,最终形成HCO₃·Cl-Ca·Na型和HCO₃-Ca·Na型地下水。此外,研究区内分布有开发程度较大的两处矿田(凹山矿田和姑山矿田),矿区开采促进了附近含水层中含硫矿物的氧化,并导致相应区域SO₄²⁻富集且明显高于其他区域,最终形成了HCO₃·SO₄-Ca·Na、HCO₃·SO₄-Ca·Mg和SO₄·HCO₃-Ca·Mg型地下水,水质一般较差。因此,F2代表了松散岩区、部分碎屑岩区等补给径流条件差,蒸发浓缩作用强烈以及矿田开发等人为活动对地下水的影响。

4.3 水化学演化机制分析

4.3.1 地下水化学组分的影响机制

Gibbs图常用于研究水-岩相互作用对地下水

化学演化机制的影响。它将天然水化学组分的控制因素分为降水控制型、岩石风化控制型和蒸发-浓缩控制型(Gibbs et al., 1970)。近年来,不少学者通过Gibbs图研究地下水化学组分的影响机制(王晓曦等, 2014; 孙厚云等, 2018, 陈远铭等, 2019)。Gibbs图是一种半对数坐标图,以TDS浓度值为对数纵坐标,以离子毫克浓度比值Cl⁻/(Cl⁻+HCO₃⁻)或Na⁺/(Na⁺+Ca²⁺)为横坐标。如图5所示,将研究区水样点投影到Gibbs图中,图中水样点大多分布于岩石风化作用区,即Na⁺/(Na⁺+Ca²⁺)<0.6和Cl⁻/(Cl⁻+HCO₃⁻)<0.6



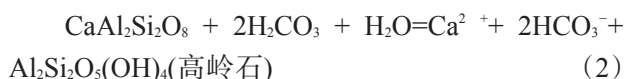
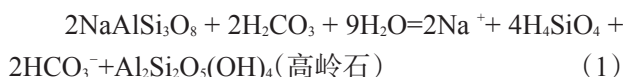
□ 松散岩类孔隙含水岩组
Bedrock fissure water bearing rock group
○ 碎屑岩类孔隙裂隙含水岩组
Clastic rock pore fissure water bearing rock group
△ 基岩类裂隙含水岩组
Loose rock pore water bearing rock

图5 研究区地下水化学Gibbs图

Fig.5 Gibbs plots of the groundwater in study area

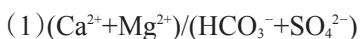
$\text{HCO}_3^- < 0.6$, 表明研究区浅层地下水化学组分主要是受岩石风化作用的控制, 溶滤作用主导着浅层地下水化学特征(孙厚云等, 2018)。

为研究该地区地下水系统内硅酸盐矿物的溶解平衡状态, 绘制了硅酸盐稳定场图(Kamtchueng et al., 2014)。在 $\text{Na}^+/\text{H}^+ - \text{H}_4\text{SiO}_4$ 和 $\text{Ca}^{2+}/\text{H}^+ - \text{H}_4\text{SiO}_4$ 系统矿物平衡体系图中(图6), 水样点集中分布于高岭土区域; SiO_2 含量都超过了石英饱和线, 而远未达到非晶质硅饱和线, 表明研究区内可能发生了钠长石、钙长石等长石矿物的风化水解, 产生离子及次生矿物, 如高岭土等黏土矿物, 同时产生 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 等离子。主要反应方程如式(1)和式(2)所示。

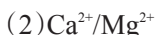


4.3.2 主要离子比例系数

控制地下水水化学演化的因素多样, 地下水中溶解组分及其相关关系是揭示水中溶解物来源及水体运移过程中的水化学演化的有效手段(Reddy et al., 2010)。通过离子比例关系, 一定程度上可以反映不同岩性对地下水水化学成分的影响。



地下水中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 主要来自碳酸盐、硅酸盐和蒸发岩的溶解, 因此可以用 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) / (\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$ 比值来判断 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的主要来源(Umar et al., 2003)。由图 7a 可知, 碎屑岩区和基岩区水样点大多位于 1:1 线附近, 表明碎屑岩区和基岩区 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 主要来源于碳酸盐与硅酸盐矿物; 松散岩区水样点大部分位于 1:1 线上方, 表明松散岩区 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 主要来源于碳酸盐溶解; 少量水样点位于 1:1 线下方, 指示了部分区域地下水中还存在硅酸盐或硫酸盐矿物的溶解(周晓妮等, 2020)。



Ca^{2+} 与 Mg^{2+} 毫克当量浓度比值可以用来反映方解石和白云石的溶解情况(方展等, 2017)。由图 7b 可知, 研究区水样点均位于大于 1 的区域, 反映出研究区 Ca^{2+} 普遍高于 Mg^{2+} , 表明地下水中溶解的主要碳酸盐为方解石; 松散岩区水样点多分布于 2:1 线上方, 原因可能是松散岩区地下水中存在含钙、镁

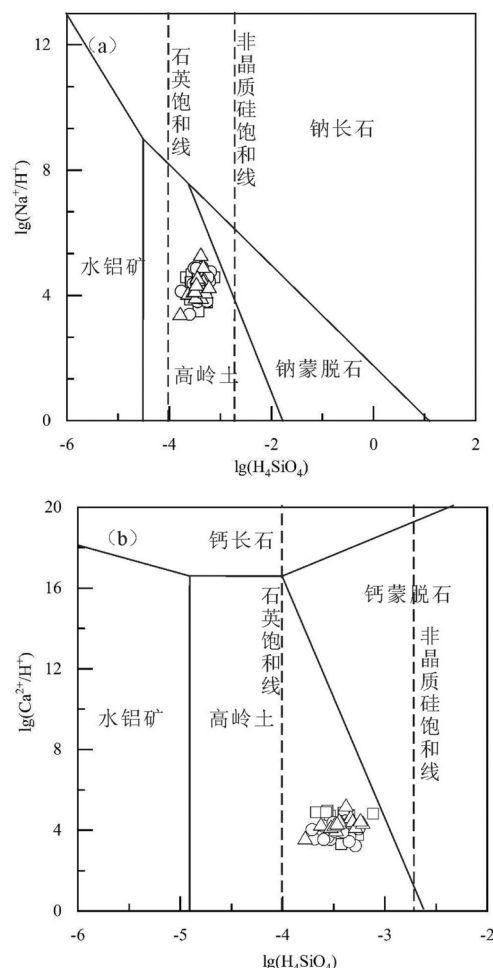
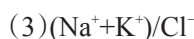


图6 研究区地下水 $\text{Na}^+/\text{H}^+ - \text{H}_4\text{SiO}_4$ 和 $\text{Ca}^{2+}/\text{H}^+ - \text{H}_4\text{SiO}_4$ 系统矿物平衡体系图

Fig.6 Activity diagrams of $\text{Na}^+/\text{H}^+ - \text{H}_4\text{SiO}_4$ and $\text{Ca}^{2+}/\text{H}^+ - \text{H}_4\text{SiO}_4$

的硅酸盐矿物发生溶解(方展等, 2017)。



$(\text{Na}^+ + \text{K}^+) / \text{Cl}^-$ 的比值用于指示地下水中岩盐和硅酸盐的溶解(Stallard et al., 1983)。图 7c 中, 研究区水样点大多分布于 1:1 线上方, 表明 $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 的毫克当量浓度基本大于 Cl^- 毫克当量浓度。其原因可能为地下水在径流过程中, 溶解岩盐的同时, 还溶解了其他含 Na、K 的硅酸盐矿物(刘宏伟等, 2014)。此外, 阳离子交替吸附作用也会对比值产生影响。



研究区 HCO_3^- 主要来源于碳酸盐和硅酸盐的风化溶解, Cl^- 、 SO_4^{2-} 来源于蒸发岩的风化溶解和含硫

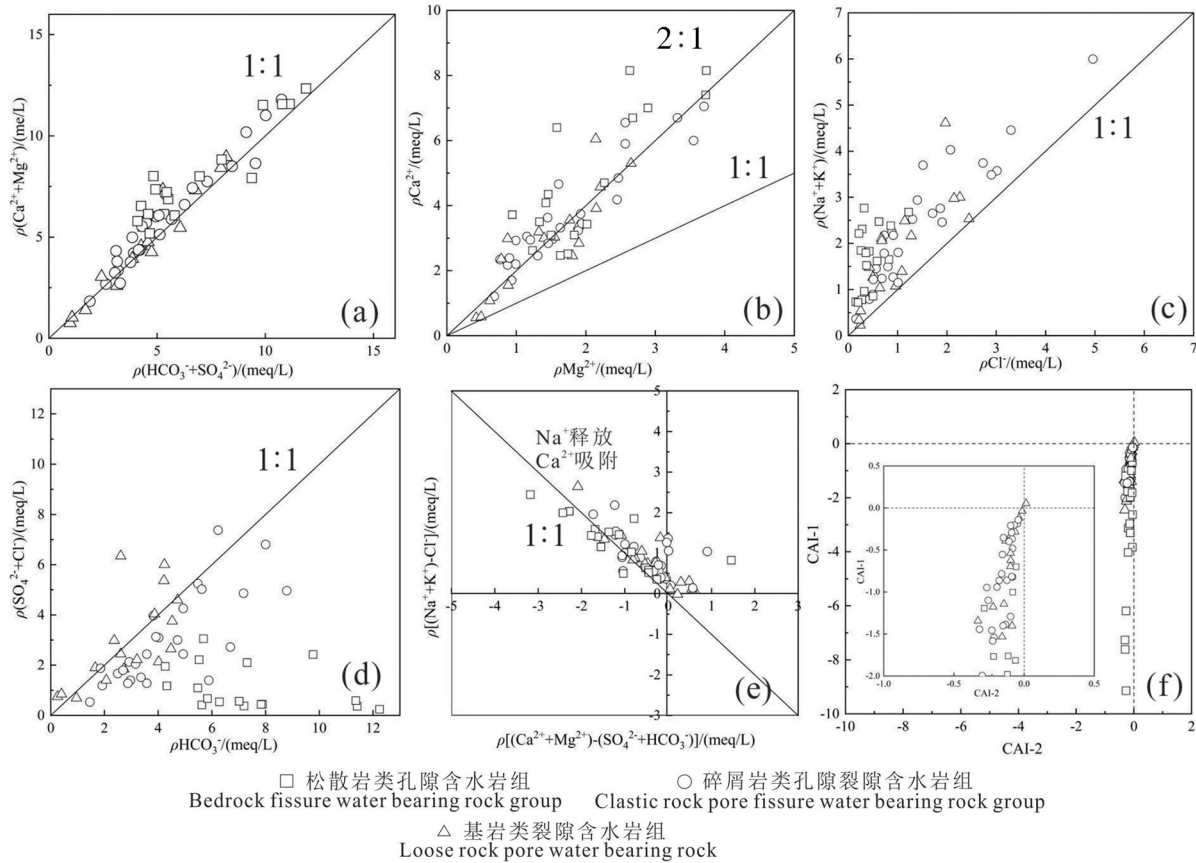


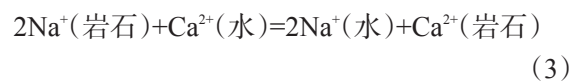
图7 地下水主要离子比例系数图
Fig.7 Relationship of the main ions in water samples

矿物的氧化。图7d中,研究区大部分水样点位于 $(SO_4^{2-}+Cl^-)/HCO_3^-=1$ 下方,表明研究区地下水中碳酸盐和硅酸盐矿物的溶解占主导作用;基岩山区部分水样点位于1:1线上方,说明基岩山区地下水中存在硫酸盐矿物的溶解或含硫矿物的氧化(王晓曦等,2014)。

(5) $[(Na^++K^+)-Cl^-]/[(Ca^{2+}+Mg^{2+})-(SO_4^{2-}+HCO_3^-)]$

由图7a~d可知,研究区 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 主要来源于碳酸盐岩和含钙、镁硅酸盐矿物的风化溶解。此外, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 还可能被围岩中的 Na^+ 所取代。 $(Na^++K^+-Cl^-)$ 可用于表示除岩盐溶解外 Na^+ 有无增减, $(Ca^{2+}+Mg^{2+})-(SO_4^{2-}+HCO_3^-)$ 则表示相对于碳酸盐岩溶解外 Ca^{2+} 与 Mg^{2+} 有无增减,二者的毫克当量浓度比值可以反映阳离子交替吸附;若存在阳离子交替吸附,则 $(Na^++K^+-Cl^-)/[(Ca^{2+}+Mg^{2+})-(SO_4^{2-}+HCO_3^-)]$ 比值接近-1,即 Na^+ 与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 呈负相关(刘宏伟等,2014)。

阳离子交替吸附作用是在一定条件下,颗粒将吸附地下水中某些阳离子,而将其原来吸附的部分阳离子转化为地下水中的组分(张人权等,2011)。图7e中,水样点大多分布于坐标第二象限的1:1线附近,表明研究区地下水中存在不同程度的阳离子交替吸附作用(刘宏伟等,2014),主要表现为 Ca^{2+} 的吸附和 Na^+ 的释放。其中,松散岩地层中主要有石英、长石等硅酸盐矿物和黏土矿物可发生阳离子交替吸附;而矿区的开采加快了基岩浅部地层中硅酸盐类矿物的表层风化,为基岩地区的阳离子交替吸附创造了条件(汪洋,2019)。相关反应方程式如式(1)、式(2)以及式(3)所示(汪洋,2019):



为进一步分析地下水中阳离子交替吸附作用发生的方向和强度,本文引入氯碱指数(式(4)和式(5))(Li et al., 2013)。如图7f所示,大部分样品CAI-1和CAI-2均小于0,表明研究区地下水中

Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 与围岩中 Na^+ 、 K^+ 发生了交换;此外,氯碱指数还可以指示阳离子交替作用强度,氯碱指数越小表明阳离子交替吸附程度越大(Li et al., 2013)。根据图7中氯碱指数大小可知,研究区阳离子交替吸附作用强度总体表现为松散岩类孔隙含水岩组>碎屑岩类孔隙裂隙含水岩组>基岩类裂隙含水岩组,推测后者的阳离子交替作用强度主要受到地形地貌、地层结构以及岩石表层风化程度等影响。

$$CAI-1 = \frac{\text{Cl}^- - (\text{Na}^+ + \text{K}^+)}{\text{Cl}^-} \quad (4)$$

$$CAI-2 = \frac{\text{Cl}^- - (\text{Na}^+ + \text{K}^+)}{\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-} + \text{NO}_3^-} \quad (5)$$

4.4 反向水文地球化学模拟

本节利用PHREEQC首先计算地下水中主要矿物的饱和指数,判断岩盐、石膏、方解石、白云石等矿物在地下水中的溶解状态;其次,选取合适的模拟路径和可能矿物相,进行反向水文地球化学模拟,不仅可以进一步了解研究区水岩相互作用以及水化学特征演化,而且可以定量地研究地下水中主要矿物的溶解沉淀对水化学特征演化的实际贡献。

4.4.1 水溶组分平衡分布计算

利用水文地球化学模拟软件PHREEQC进行水溶组分平衡分布计算,可得到地下水中主要矿物的饱和程度,可以用饱和指数表示(SI)(Parkhurst et al., 1999)。若 $SI < 0$,矿物在地下水中未达到饱和状态,表明当含水层中含有该矿物时,它会溶解;若 $SI = 0$ 表明矿物相对于地下水正好处于平衡状态;若 SI 显著 > 0 ,则矿物处于过饱和状态,该矿物可能为非反应性矿物; SI 的表达式为(钱会等, 2005):

$$SI = \lg \frac{IAP}{K} \quad (6)$$

式中: IAP 为离子活度积; K 为平衡常数。

通过计算得出研究区内石膏、方解石、白云石和岩盐的饱和指数,岩盐的 SI 变化范围为:-9.24~-5.73;石膏的 SI 变化范围为:-1.11~-4.87;白云石的 SI 变化范围为:-8.58~1.49;方解石的 SI 变化范围为:-4.43~0.85,表明石膏和岩盐在研究区内均处于非饱和状态。如图8a所示,石膏与 $(\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-})$ 具有很好的相关性,基岩类裂隙含水岩组中 R^2 为0.885,碎屑岩类孔隙裂隙含水岩组中 R^2 为0.863,表明在基岩类和碎屑岩类含水层中石膏的溶解是 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 的主要来源;如图8d所示,岩盐饱和指数与

$(\text{Na}^+ + \text{Cl}^-)$ 呈正相关关系,其中基岩类裂隙含水岩组中 R^2 为0.90,碎屑岩类孔隙裂隙含水岩组中 R^2 为0.832,松散岩类孔隙含水岩组中 R^2 为0.826,表明岩盐的溶解控制着 Na^+ 和 Cl^- 的浓度。

此外,从矿物饱和指数空间分布特征来看,由于在基岩类裂隙含水岩组多为补给区,地下水具有埋深大,矿化度低,径流快,主要矿物饱和指数低,不易蒸发等特点;在径流过程中地下水不断溶解石膏、方解石、白云石和岩盐等矿物,到达碎屑岩区和松散岩区,地下水径流缓慢,埋深变浅;同时受到蒸发作用,从而导致方解石、白云石等矿物饱和指数逐渐上升,最终总体表现为方解石、白云石的 SI (松散岩类孔隙含水岩组) $> SI$ (碎屑岩类孔隙裂隙含水岩组) $> SI$ (基岩类裂隙含水岩组)。

4.4.2 模拟路径和矿物相的确定

本文的水文地球化学模拟路径选择主要依据以下两点:(1)遵循起点和终点在同一水流路径原则,同时需要考虑控制点的代表性以及地下水补给、径流和排泄条件。根据研究区浅层地下水流向,可基本了解该区地下水动力场,故初步设置2条模拟路径(图2):路径1(DT58—DT49)和路径2(DT05—DT37)。(2)考虑模拟路径上控制点的主要水化学组分变化。如图9所示,模拟路径上控制点的主要离子浓度基本上均呈增大趋势,仅在路径2(DT05—DT37)上 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 等离子浓度出现降低趋势。

可能矿物相的选取主要依据有水化学分析、岩石矿物鉴定及含水介质特征等(Yang et al., 2018)。根据研究含水介质基本组成以及上述多元统计和水化学分析,可以确定的主要可能矿物相为:方解石、白云石、石膏、岩盐、石英等;阳离子交替吸附作为水化学组分的重要控制因素之一,应考虑为可能矿物相;此外,根据硅酸盐稳定场图,钠长石、钾长石、钙长石的风化水解可产生 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 等离子,故应作为可能矿物相考虑。

4.4.3 模拟结果分析

(1)路径1:DT58—DT49

沿着DT58—DT49渗流路径,从丘陵山区至山前岗地,发生的主要水岩作用有方解石、白云石、石膏、石英和岩盐的溶解,溶解量分别为4.429 mmol/L、1.406 mmol/L、0.894 mmol/L、0.326 mmol/L、5.082

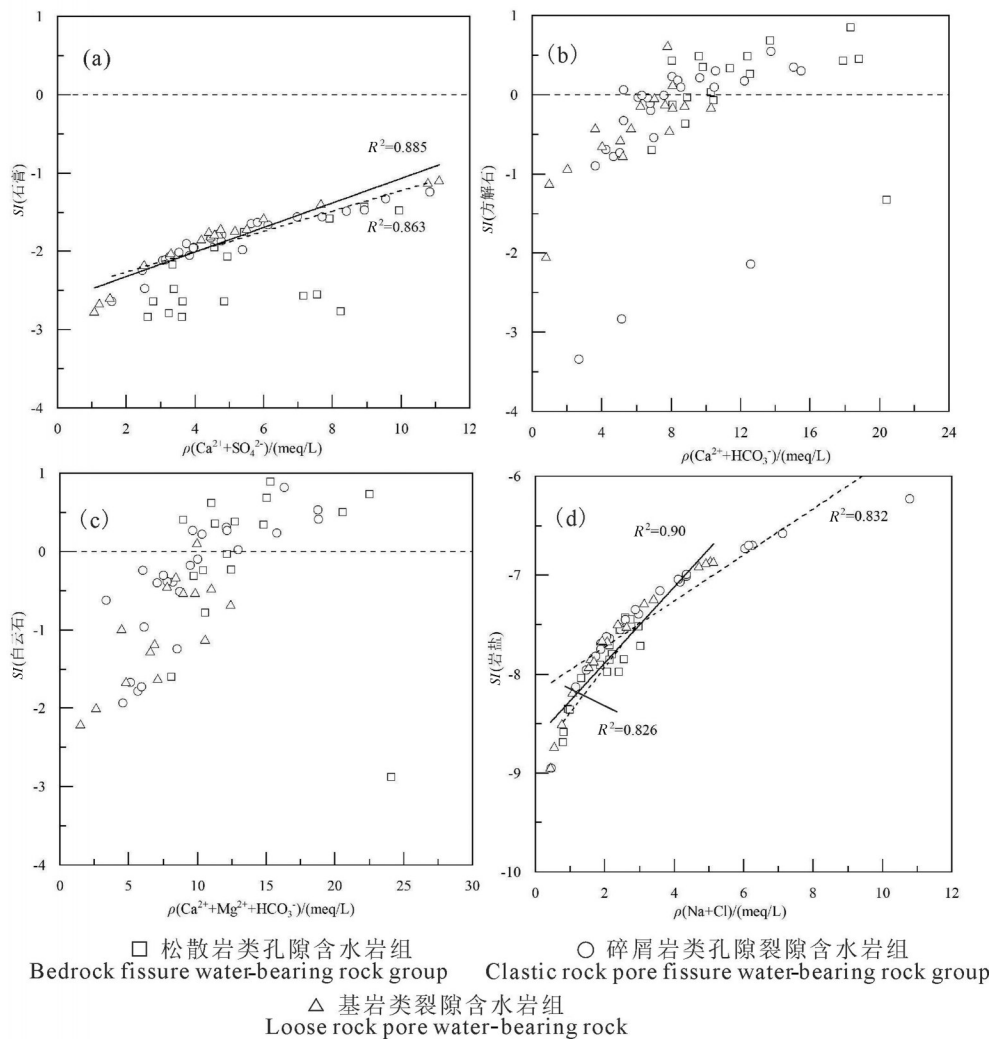


图8 研究区地下水(a)SI(石膏)-(Ca²⁺+SO₄²⁻); (b)SI(方解石)-(Ca²⁺+HCO₃⁻); (c)SI(白云石)-(Ca²⁺+Mg²⁺+HCO₃⁻); (d)SI(岩盐)-(Na⁺+Cl⁻)关系图

Fig.8 The relationship of (a) SI(Gypsum) vs. (Ca²⁺+SO₄²⁻); (b) SI(Calcite) vs. (Ca²⁺+HCO₃⁻); (c) SI(Dolomite) vs. (Ca²⁺+Mg²⁺+HCO₃⁻); (d) SI(Halite) vs. (Na⁺+Cl⁻)

mmol/L; Ca-Na 发生了正阳离子交替吸附, 导致 0.2001 mmol/L 的 Na⁺ 从围岩中释放; 长石矿物中钠长石发生了少量的沉淀, 沉淀量分别为 0.1629 mmol/L; 钾长石发生了溶解, 溶解量为 0.1639 mmol/L; 高岭石发生了溶解, 溶解量为 4.109 mmol/L。此外, 还发生了 CO₂ 的溶解, 溶解量为 4.111 mmol/L (表 5)。

沿循环路径 1, 地下水为相对开放的环境, 地下水可不断溶解 CO₂, 释放的 H⁺ 高于方解石、白云石、高岭石等的溶解消耗的 H⁺ 含量 (反应式如表 6 所示), 所以最终结果表现为地下水的 pH 值略微降低。此外, 由图 1 和图 2 可知, 路径 1 主要位于研究

区地下水的补给区, 地下水主要在基岩类裂隙含水层和碎屑岩类含水岩组运移, 地下水水力坡度大、流速快, 与矿物接触面积小、时间短, 使钠长石和钙长石的非全等溶解仅达到与高岭石平衡阶段, 即形成以高岭石为主的次生矿物 (图 5)。这一模拟路径上各种矿物总体以溶解为主, 溶解强度相对较高, 地下水中主要离子的含量均出现明显升高。受正阳离子交替吸附、钠长石沉淀和岩盐、CO₂ 溶解的影响, Na⁺、Cl⁻、HCO₃⁻ 的含量快速升高, 进而使地下水的水化学类型由 SO₄·HCO₃-Ca·Mg 型转化为 HCO₃·Cl-Ca·Na 型。

(2) 路径 2: DT05—DT37

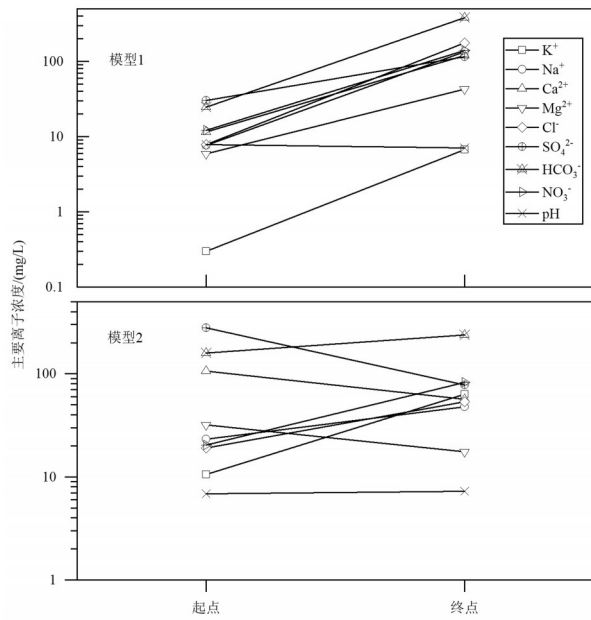


图9 模拟路径控制点主要阴阳离子浓度变化
Fig.9 Variation of concentrations of main anions and cations of controlling points in flow path

表5 反向水文地球化学模拟结果 (mmol/L)
Table 5 Reverse hydrogeochemical simulation results

矿物相	分子式	路径	
		路径1 DT58-DT49	路径2 DT05-DT37
方解石 (Calcite)	CaCO ₃	4.429	2.503
白云石 (Dolomite)	CaMg(CO ₃) ₂	1.406	-0.57
石膏 (Gypsum)	CaSO ₄ ·2H ₂ O	0.894	-2.1
岩盐 (Halite)	NaCl	5.082	1.068
钠长石 (Albite)	NaAlSi ₃ O ₈	-0.1629	-1.17
钾长石 (K-feldspar)	KAlSi ₃ O ₈	0.1639	1.23
高岭石 (Kaolinite)	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	4.109	0.5636
石英 (Quartz)	SiO ₂	-0.326	-0.148
NaX	NaX	0.2001	1.023
CO ₂	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	4.111	1.589

沿着DT05—DT37渗流路径,从山前岗地至平原,发生的主要水岩作用有白云石、石膏和石英发生沉淀,沉淀量分别为0.57 mmol/L、2.1 mmol/L、0.148 mmol/L;方解石、岩盐、CO₂发生溶解,溶解量分别为2.503 mmol/L、1.068 mmol/L、1.589 mmol/L;同时Na⁺和Ca²⁺之间还发生了正向的阳离子交替吸附作用,交换量为1.023 mmol/L;长石矿物中,钠长石和钙长石发生了少量的沉淀,沉淀量分别为1.17 mmol/L和0.5947 mmol/L;钾长石发生了溶解,溶解

表6 主要矿物的溶解反应方程式

Table 6 Dissolution reaction equation of main minerals

矿物	反应方程式
钠长石	2NaAlSi ₃ O ₈ +2H ₂ CO ₃ +9H ₂ O=2Na ⁺ +4H ₄ SiO ₄ +2HCO ₃ ⁻ +Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ (高岭石)
钾长石	KAlSi ₃ O ₈ =K ⁺ +Al(OH) ₃ +3H ₄ SiO ₄
高岭石	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ +2H ⁺ =2Al ³⁺ +2H ₂ SiO ₄ ²⁻ +2H ₂ O
岩盐	NaCl=Na ⁺ +Cl ⁻
石膏	CaSO ₄ ·2H ₂ O=Ca ²⁺ +2SO ₄ ²⁻
方解石/文石	CaCO ₃ +H ⁺ =Ca ²⁺ +HCO ₃ ⁻
白云石	CaMg(CO ₃) ₂ +2H ⁺ =Ca ²⁺ +Mg ²⁺ +2HCO ₃ ⁻
CO ₂	CO ₂ (g)+H ₂ O=H ₂ CO ₃ (aq);H ₂ CO ₃ =H ⁺ +HCO ₃ ⁻
石英	SiO ₂ (a)+H ₂ O=H ₂ SiO ₃
阳离子交替吸附	Ca ²⁺ +2NaX=2Na ⁺ +CaX ₂

量分别为1.23 mmol/L;高岭石发生了溶解,沉淀量为0.5636 mmol/L。

在循环路径2上,地下水同样为相对开放的环境,但矿物溶解消耗的H⁺含量高于地下水溶解CO₂释放的H⁺含量(反应式如表6所示),最终表现为地下水的pH值升高。此外,由图1和图2可知,路径2主要位于研究区地下水的径流区,地下水主要在基岩类裂隙含水层和松散岩类含水岩组运移,地下水对钠长石和钙长石等长石类矿物的非全等溶解同样只达到与高岭石平衡阶段,即形成以高岭石为主的次生矿物(图5)。这一模拟路径上,部分矿物达到饱和,矿物的沉淀量增加,进而使地下水中的TDS降低;地下水组分中Na⁺、K⁺、Cl⁻、HCO₃⁻含量明显升高,Ca²⁺含量降低,地下水的水化学类型由SO₄·HCO₃-Ca·Mg型转化为HCO₃·SO₄-Ca·Na型。

综上所述,在研究区地下水系统中,浅层碱性地下水是地下水与碳酸盐矿物、硅酸盐矿物以及蒸发岩相互作用发展到一定阶段时形成的,具体地说,是在地下水溶滤方解石、白云石等碳酸盐矿物、石英、长石等硅酸盐矿物,高岭土等黏土矿物以及岩盐、石膏等蒸发岩达到过饱和之后形成的。所形成的环境条件是在开放环境的潜水含水层,所发生的地区则是地下水循环交替循环迅速、含水层埋深较浅的长江下游东侧冲积平原。

5 结论

(1)研究区地下水类型主要为松散岩类孔隙水、碎屑岩类孔隙裂隙水和基岩裂隙水。松散岩类

孔隙水主要赋存于松散岩类孔隙含水岩组区,碎屑岩类孔隙裂隙水主要分布于碎屑岩类孔隙裂隙含水岩组区,基岩孔隙裂隙水主要分布于基岩类裂隙含水岩组区。地下水主要补给来源为大气降水、地下水侧向补给以及灌溉回归补给等,排泄方式主要为向地表水体排泄、蒸发蒸腾和人为开采等方式。

(2)研究区浅层地下水中阳离子含量大小依次为 $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$, Ca^{2+} 为地下水中主要阳离子。地下水中阴离子含量大小依次为 $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$, HCO_3^- 为地下水中主要阴离子。此外, Cl^- 和 SO_4^{2-} 含量变异系数较大,可能与岩盐、硫酸盐以及矿山的开采有关。

(3)依据舒卡列夫分类法,研究区水化学类型主要为: HCO_3-Ca 型、 $\text{HCO}_3-\text{Ca}\cdot\text{Na}$ 型、 $\text{HCO}_3\cdot\text{SO}_4-\text{Ca}\cdot\text{Na}$ 型、 $\text{HCO}_3\cdot\text{Cl}-\text{Ca}\cdot\text{Na}$ 型、 $\text{HCO}_3-\text{Ca}\cdot\text{Mg}$ 型、 $\text{HCO}_3\cdot\text{SO}_4-\text{Ca}\cdot\text{Mg}$ 型和 $\text{SO}_4\cdot\text{HCO}_3-\text{Ca}\cdot\text{Mg}$ 型,此外,研究区自基岩类裂隙含水岩组区和碎屑岩类孔隙裂隙含水岩组区向松散岩类孔隙含水岩组区,阴离子依次由 $\text{HCO}_3\cdot\text{SO}_4(\text{SO}_4\cdot\text{HCO}_3)$ 型 $\rightarrow\text{HCO}_3$ 型 $\rightarrow\text{HCO}_3\cdot\text{Cl}$ 型转化,阳离子则由 $\text{Ca}(\text{Ca}\cdot\text{Mg})$ 向 $\text{Ca}\cdot\text{Na}$ 型转化。

(4)受原生地质环境和人类活动影响,根据《地下水质量标准(GB/T 14848-2017)》,研究区浅层地下水水样超标率为46%,总体水质较差,研究区地下水总体质量一般,研究区地下水组分超标率较高的依次为Mn、高锰酸盐指数(COD_{Mn})、硝酸盐(以N计)、Fe、As、氨氮(以N计)等。但仍具有开发利用价值,建议有关部门加大地下水污染的防治力度。

(5)研究区地下水水化学组分主要受到岩石风化作用的控制。主要离子组分来源于方解石、白云石等碳酸盐矿物、石英、长石等硅酸盐矿物,高岭土等黏土矿物以及岩盐、石膏等蒸发岩的风化水解。而宁芜盆地中矿体的围岩蚀变和矿区的开发促进了基岩中硅酸盐组分的风化水解;故区内松散岩层和基岩中均发生了不同程度的阳离子交替吸附作用,主要表现为 Ca^{2+} 的吸附和 Na^+ 的释放。此外,部分基岩类裂隙含水岩组中还存在含硫矿物的氧化,导致相应地区 SO_4^{2-} 富集,含量明显高于其他地区。

(6)在本区浅层地下水中岩盐的溶解控制着 Na^+ 和 Cl^- 的浓度;在基岩类和碎屑岩类含水层中石膏的溶解是 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 的主要来源;从矿物饱和指数空间

分布特征来看,方解石、白云石的饱和指数总体特征为 $SI(\text{松散岩类孔隙含水岩组}) > SI(\text{碎屑岩类孔隙裂隙含水岩组}) > SI(\text{基岩类裂隙含水岩组})$ 。

(7)研究区地下水系统中发生的水-岩相互作用主要包括溶滤作用和阳离子交替吸附。该区浅层碱性地下水是地下水与碳酸盐矿物、硅酸盐矿物以及蒸发岩相互作用发展到一定阶段时形成的,具体地说,是在地下水溶滤方解石、白云石等碳酸盐矿物、石英、长石等硅酸盐矿物,高岭土等黏土矿物以及岩盐、石膏等达到过饱和之后形成的。

致谢:感谢中国地质大学(北京)水资源与环境学院周训教授给本文提出修改意见;感谢中国地质调查局“皖江经济带安庆—马鞍山沿江段1:5万环境地质调查”项目(DD20160247)和“皖江城市群综合地质调查”项目(DD20190261)野外调研过程中项目组成员的大力支持;感谢自然资源部华东矿产资源监督检测中心在样品测试中给予的支持。

References

- An Lesheng, Zhao Quansheng, Ye Siyuan, Liu Guanqun, Ding Xigui. 2012. Hydrochemical characteristics and formation mechanism of shallow groundwater in the Yellow River Delta[J]. *Environmental Science*, 33(2): 370-378(in Chinese with English abstract).
- Bretzler A, Osenbruck K, Gloaguen R, Ruprecht J S, Kebede S, Stadler S. 2011. Groundwater origin and flow dynamics in active rift systems—A multi-isotope approach in the Main Ethiopian Rift[J]. *Journal of Hydrology Amsterdam*, 402(3/4): 274-289.
- Bozau E, Haussler S, van Berk W. 2015. Hydrogeochemical modelling of corrosion effects and barite scaling in deep geothermal wells of the North German Basin using PHREEQC and PHAST[J]. *Geothermics*, 53: 540-547.
- Craig H. 1961. Isotopic variations in meteoric waters[J]. *Science*, 133(3465): 1702-1703.
- Chen Suozhong, Tao Yun, Pan Ying. 2002. Environmental geological problems caused by excess drawing groundwater and countermeasures in the Suzhou, Wuxi and Changzhou Area[J]. *Journal of Nanjing Normal University(Natural Science Edition)*, 25(2): 67-72(in Chinese with English abstract).
- China Geological Survey. 2012. Handbook of Hydrogeology[M]. Beijing: Geological Publishing House, 108-109(in Chinese).
- Chen Yuanming, Gao Zhipeng, Chen Zongliang, Li Wei, Wang Qian, Ma Xuemei, Guo Huaming. 2019. Distribution characteristics and genesis of strontium-bearing mineral water in Tailai basin[J]. *Geology in China*, 46(6): 1-11(in Chinese with English abstract).
- Ding Zhili, Zou Ning, Wang Zhengxiang. 2008. Distribution and characteristics of underground water resources quantity in the

- Yangtze River Basin[J]. *Yangtze River*, 39(17): 73–75(in Chinese with English abstract).
- Dong Weihong, Meng Ying, Wang Yushan, Wu Xianchang, Lü Ying, Zhao Hui. 2017. Hydrochemical characteristics and formation of the shallow groundwater in Fujin, Sanjiang Plain[J]. *Journal of Jilin University(Earth Science Edition)*, 47(2): 542–553(in Chinese with English abstract).
- Farid I, Zouari K, Rigane A. 2015. Origin of the groundwater salinity and geochemical processes in detrital and carbonate aquifers: Case of Chougafiya basin (Central Tunisia) [J]. *Journal of Hydrology*, 530: 508–532.
- Fang Zhan, Bian Jianmin, Sun Xiaoqing, Tian Xupeng. 2017. Mineral water formation mechanism and process modeling in Fusong County[J]. *Science Technology and Engineering*, 17(14): 39–44(in Chinese with English abstract).
- Gibbs Ronald J. 1970. Mechanisms controlling world water chemistry[J]. *Science*, 170(3962): 1088–1090.
- Guan Yu. 2011. Practical Multi-dimensional Statistical Analysis[M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 188–213(in Chinese with English abstract).
- Guo Huaming, Guo Qi, Jia Yongfeng, Liu Zeyun, Jiang Yuxiao. 2013. Chemical characteristics and geochemical processes of high arsenic groundwater in different regions of China[J]. *Journal of Earth Sciences and Environment*, 35(3): 83–96(in Chinese with English abstract).
- Guo Xiaodong, Zhao Haiqing. 2014. Hydrochemical characteristics and correlation analysis of groundwater in Htunchun Basim[J]. *Geology in China*, 41(3):1010–1017(in Chinese with English abstract).
- Helgeson H C, Garrels R M, Mackenzie F T. 1969. Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions—II. Applications[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 33(4): 455–481.
- Han Y, Wang G, Iii C A C, Han Y, Wang G C, Cravotta C A, Hu, W Y, Bian, Y Y, Zhang, Z W, Liu Y Y. 2013. Hydrogeochemical evolution of Ordovician limestone groundwater in Yanzhou, North China[J]. *Hydrological Processes*, 27(16): 2247–2257.
- Hou Xiangmeng. 2016. The underground water quality and contamination assessment in Wanjiang City [J]. *Journal of Changchun Institute of Technology(Natural Sciences Edition)*, 17(2): 56–59, 63(in Chinese with English abstract).
- Huang Jinyu, Jiang Yuehua, Su Jingwen, Zhang Taili. 2016. Analysis of the special distribution of groundwater survey points in the Yangtze River Delta[J]. *Acta Geologica Sinica*, 90(10): 2948–2961(in Chinese with English abstract).
- Hou Dandan. 2019. Prediction and propsecting of copper and in the central-south Ningwu volcanic basin[J]. *Contributions to Geology and Mineral Resources Research*, 34(3): 331–338(in Chinese with English abstract).
- Jia Junyuan, Jiang Yuehua, Zhou Xun, Zhou Quanping, Li Yunfeng. 2011. A preliminary study on hydrochemical and isotope characteristics of groundwater in Hangjiahu area[J]. *East China Geology*, 32(2): 150–156(in Chinese with English abstract).
- Jin Ming. 2014. On geological and geochemical characteristics and genesis of iron deposit in Yangzhuang of Dangtu in Anhui[J]. *Journal of Geology*, 38(2): 206–218(in Chinese with English abstract).
- Kamtchueng B T, Fantong W Y, Ueda A, Tiodjio E R, Anazawa K, Wirmvem M J, Mvondo J O, Nkamdjou L S, Kusakabe M. 2014. Assessment of shallow groundwater in Lake Nyos catchment (Cameroon, Central-Africa): Implications for hydrogeochemical controls and uses[J]. *Environmental Earth Sciences*, 72(9): 3663–3678.
- Lei Jing, Zhang Lin, Deng Yujie, Huang Zhanfeng. 2012. Research on utilization and protection of groundwater resources in Yangtze River Basin[J]. *Yangtze River*, 43(3): 48–51(in Chinese with English abstract).
- Li Peiyue, Wu Jianhua, Qian Hui. 2013. Assessment of groundwater quality for irrigation purposes and identification of hydrogeochemical evolution mechanisms in Pengyang County, China[J]. *Environmental Earth Sciences*, 69(7): 2211–2225.
- Liu Yi, Ma Ming, Shen Xuehua, Fang Jie, She Hongjian, Zeng Yong. 2018. Metallogenic geological characteristics and ore-controlling factors of the ore fields in Nanjing-Wuhu Basin[J]. *Advances in Geosciences*, 8(3): 640–652(in Chinese with English abstract).
- Li Xiansuo. 2019. Geological Characteristics and Genesis of Copper-Gold Deposits in Maanshan-Wuhu Area of Ningwu Basin [D]. Hefei: Hefei University of Technology(in Chinese with English abstract).
- Ningwu Research Group. 1978. Magnetite Porphyry Deposit in Ningwu Area[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1–320(in Chinese).
- Nesbitt H W, Young G M. 1984. Prediction of some weathering trends of plutonic and volcanic rocks based on thermodynamic and kinetic considerations[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48(7): 1523–1534.
- Piper A. 1944. A Graphic Procedure in the Geochemical Interpretation of Water-Analyses[J]. *Eos Transactions American Geophysical Union*, 25(6): 914–923.
- Pavlovskiy I, Selle B. 2015. Integrating hydrogeochemical, hydrogeological, and environmental tracer data to understand groundwater flow for a karstified aquifer systems[J]. *Groundwater*, 53: 156–165.
- Parkhurst D, Appelo C. 1999. User's guide to PHREEQC (Version 2)—A Computer Program for Speciation, Batch-reaction, One-dimensional Transport and Geochemical Calculations[M]. U.S. Geological Survey Water. Resour. Invest. Rep., 99–4259.
- Qian Hui, Ma Zhiyuan, Li Peiyue. 2012 Hydrogeochemistry[M]. Beijing: Geological Publishing House, 216–217(in Chinese with English abstract).

- Reddy A G S, Kumar K N. 2010. Identification of the hydrogeochemical processes in groundwater using major ion chemistry: A case study of Penna-Chitravathi river basins in Southern India[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 170 (1/4): 365–382.
- Stallard R F, Edmond J M. 1983. Geochemistry of the Amazon: 2. The influence of geology and weathering environment on the dissolved load[J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 88(14): 9671–9688.
- Shen Zhaoli, Zhu Wanhua, Zhong Zuoshen. 1993. Fundamentals of Hydrogeology[M]. Beijing: Geological Publishing House, 14–15 (in Chinese with English abstract).
- 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[J]. *Geology in China*, 45(6): 1128–1141(in Chinese with English abstract)
- Ta M M, Zhou X, Guo J, Wang X Y, Wang Y, Xu Y Q. 2020. The evolution and sources of major ions in hot springs in the Triassic Carbonates of Chongqing, China[J]. *Water*, 12(4): 1194.
- Usonoff E J, Amado Guzmán-Guzmán. 1989. Multivariate analysis in hydrochemistry: An example of the use of factor and correspondence analyses[J]. *Groundwater*, 27(1): 27–34.
- Umar R, Absar A. 2003. Chemical characteristics of groundwater in parts of the Gambhir River basin, Bharatpur District, Rajasthan, India[J]. *Environmental Geology*, 44(5): 535–544.
- Wang Shan, Sun Jicao, Li Zhenghong. 2005. Groundwater quality evaluation in the delta area of the Yangtze River[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 32(6): 30–33(in Chinese with English abstract).
- Wu Xiayi, Li Jihong, Jiang Su, Dai Luofang. 2013. Quality evaluation of shallow groundwater in Jiangsu area of Yangtze River Delta[J]. *Ground Water*, 35(6): 11–13(in Chinese).
- Wang Xiaoxi, Wang Wenke, Wang Zhoufeng, Zhao Jiali, Xie Hailan, Wang Xiaodan. 2014. Hydrochemical characteristics and formation mechanism of river water and groundwater along the downstream Luanhe River, northeastern China[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 41(1): 25–33, 73(in Chinese with English abstract).
- Wang Yang. 2019. Hydrochemical Characteristics and Source Determination of the Inrush Water in Sijiaying Iron Mine[D]. Tangshan: NorthChina University of Science and Technology(in Chinese with English abstract).
- Xiang Dongjin. 2005. Applied Multivariate Statistical Analysis[M]. Wuhan: China University of China Press, 157–171(in Chinese with English abstract).
- Yang N, Wang G C, Shi Z M, Zhao D, Jiang W J, Guo L, Liao F, Zhou P P. 2018. Application of multiple approaches to investigate the hydrochemistry evolution of groundwater in an arid region: Nomhon, Northwestern China[J]. *Water*, 10(11): 1667.
- Yuan Renmao, Chen Suozhong, Tao Yun, Xu Haipeng. 2001. Problems in exploiting groundwater and sustainable development countermeasures in Suxichang Area[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 37(4): 537–542(in Chinese with English abstract).
- Zeng Zhaohua. 1996. The background features and formation of chemical elements of groundwater in the area of the Middle and Lower Reaches of the Yangtze River[J]. *Acta Geologica Sinica*, 70 (3): 262–269(in Chinese with English abstract)..
- Zhang Renquan, Liang Xing, Jin Menggui, Wan Li, Yu Qingchun. 2011. Fundamentals of Hydrogeology[M]. Beijing: Geological Publishing House, 51–52(in Chinese with English abstract).
- Zhao J, Fu G, Lei K, Li Y W. 2011. Multivariate analysis of surface water quality in the Three Gorges area of China and implications for water management[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 23 (9): 1460–1471.
- Zhou Xun, Liu Lin, Ye Yonghong. 2018. Contents and distribution pattern of rare earth elements in phreatic water from Nantong Area along the Yangtze River and their hydrochemical indication significance [J]. *Bulletin of Geological Science and Technology*, 37 (3): 210–218.
- Zhou Xun, Hu Fusheng, He Jiangtao, Wang Xusheng, Fang Bin. 2014. Introduction to Groundwater Science[M]. Beijing: Geological Publishing House, 108–110(in Chinese with English abstract).
- Zhou Changsong, Zou Shengzhang, Zhu Danni, Lin Yongsheng, Wang Jia, Fan Lianjie, Li Jun, Lan Funing, Li Yanqing, Deng Rixin, Miao Xiongyi. 2020. Characteristics, causes and development suggestions of high quality metasilicate groundwater in Zhaojue area, Sichuan Province[J]. *Geology in China*, 49(3): 849–859(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 陈锁忠, 陶芸, 潘莹. 2002. 苏锡常地区地下水超采引发的环境地质问题及其对策[J]. *南京师范大学学报: 自然科学版*, 25(2): 67–72.
- 陈远铭, 高志鹏, 陈宗良, 李伟, 王茜, 马雪梅, 郭华明. 2019. 泰莱盆地含镭矿泉水分布特征及成因[J]. *中国地质*, 46(6): 1–11.
- 丁志立, 邹宁, 王政祥. 2008. 长江流域地下水资源量分布及特征分析[J]. *人民长江*, 39(17): 73–75.
- 方展, 卞建民, 孙晓庆, 田旭鹏. 2017. 吉林省抚松县矿泉水形成机理及过程模拟[J]. *科学技术与工程*, 17(14): 44–49.
- 管于. 2011. 实用多元统计分析[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 188–213.
- 郭华明, 郭琦, 贾永锋, 刘泽云, 姜玉肖. 2013. 中国不同区域高砷地下水化学特征及形成过程[J]. *地球科学与环境学报*, 35(3): 83–96.
- 郭晓东, 赵海卿. 2014. 晖春盆地地下水水化学特征分析[J]. *中国地质*, 41(3): 1010–1017.
- 侯丹丹. 2019. 宁芜火山岩盆地中南段铜、金矿成矿规律和找矿预测[J]. *地质找矿论丛*, 34(3): 331–338.
- 侯香梦. 2016. 皖江城市带地下水质量与污染评价[J]. *长春工程学院*

- 学报(自然科学版), 17(2): 56-59, 63.
- 黄金玉, 姜月华, 苏晶文, 张泰丽. 2016. 长江三角洲地区地下水调查点特殊分布的评价方法解析[J]. 地质学报, 90(10): 2948-2961.
- 贾军元, 姜月华, 周迅, 周权平, 李云峰. 2011. 杭嘉湖地区水化学及同位素特征初步分析[J]. 华东地质, 32(2): 150-156.
- 金明. 2014. 安徽当涂杨庄铁矿床地质地球化学特征与成因研究[J]. 地质学刊, 38(2): 206-218.
- 雷静, 张琳, 邓宇杰, 黄站峰. 2012. 长江流域地下水资源开发利用与保护研究[J]. 人民长江, 43(3): 48-51.
- 李现锁. 2019. 宁芜盆地马鞍山—芜湖地区铜金矿床地质特征及成因研究[D]. 合肥: 合肥工业大学.
- 刘一, 马明, 沈雪华, 方捷, 余虹剑, 曾勇. 2018. 宁芜地区矿田构造—建造特征与成矿控制分析[J]. 地球科学前沿, 8(3): 640-652.
- 苗晋杰, 靳继红, 杜东, 刘宏伟, 白耀楠, 张竞, 郭旭. 2020. 首都副中心及重点区域地下水环境质量评价与问题成因[J]. 地质调查与研究, 43(3): 224-229+286.
- 宁芜研究项目编写小组. 1978. 宁芜玢岩铁矿[M]. 北京: 地质出版社, 1-196.
- 钱会, 马致远, 李培月. 2012. 水文地球化学[M]. 北京: 地质出版社, 216-217.
- 沈照理, 朱宛华, 钟佐桑. 1993. 水文地球化学基础[M]. 北京: 地质出版社, 14-15.
- 孙厚云, 毛启贵, 卫晓锋, 张会琼, 蕙玉泽. 2018. 哈密盆地地下水系统水化学特征及形成演化[J]. 中国地质, 45(6): 1128-1141.
- 汪珊, 孙继朝, 李政红. 2005. 长江三角洲地区地下水环境质量评价[J]. 水文地质工程地质, 32(6): 30-33.
- 汪洋. 2019. 司家营铁矿水化学特征及水源判别[D]. 唐山: 华北理工大学.
- 王晓曦, 王文科, 王周锋, 赵佳莉, 谢海澜, 王小丹. 2014. 滦河下游河水及沿岸地下水水化学特征及其形成作用[J]. 水文地质工程地质, 41(1): 25-33, 73.
- 吴夏懿, 理继红, 姜素, 戴罗芳. 2013. 长江三角洲江苏地区浅层地下水质量评价[J]. 地下水, 35(6): 11-13.
- 向东进. 2005. 实用多元统计分析[M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 157-171.
- 袁仁茂, 陈锁忠, 陶芸, 徐海鹏. 2001. 苏锡常地区地下水开发中的问题及其可持续发展对策[J]. 北京大学学报: 自然科学版, 37(4): 537-542.
- 张人权, 梁杏, 靳孟贵, 万力, 于青春. 2011. 水文地质学基础[M]. 北京: 地质出版社, 51-52.
- 中国地质调查局. 2012. 水文地质手册[M]. 北京: 地质出版社, 108-109.
- 中华人民共和国卫生部, 国家标准化管理委员会. 2018. 食品安全国家标准 饮用天然矿泉水标准 GB8537-2018[S]. 北京: 中国标准出版社.
- 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 2017. 地下水质量标准 GB/T14848-2017[S]. 北京: 中国标准出版社.
- 周训, 胡伏生, 何江涛, 王旭升, 方斌. 2014. 地下水科学概论[M]. 北京: 地质出版社, 108-110.
- 周迅, 刘林, 叶永红. 2018. 南通市沿江地区潜水稀土元素地球化学特征及其指示意义[J]. 地质科技情报, 37(3): 210-218.
- 周晓妮, 王振兴, 苗青壮, 张冰. 2020. 漳河流域典型区浅层地下水水化学特征分析[J]. 地质调查与研究, 43(3): 265-270.
- 周长松, 邹胜章, 朱丹尼, 林永生, 王佳, 樊连杰, 李军, 蓝芙宁, 李衍青, 邓日欣, 缪雄谊. 2022. 四川昭觉地区优质偏硅酸地下水的特征、成因及其开发利用建议[J]. 中国地质, 49(3): 849-859.