

东江流域上游赣南地区酸性浅层地下水特征及成因探讨 ——以寻乌地区为例

付宇, 董好刚, 李立湘, 方泓锦, 袁东方, 周施阳

(中国地质调查局长沙自然资源综合调查中心, 湖南 长沙 410000)

提要: 【研究目的】东江流域上游赣南地区是我国典型的缺水地区, 酸性地下水的分布加剧了区域生活用水缺乏程度。【研究方法】本文选择东江流域上游的寻乌地区为研究区, 系统采集浅层地下水, 采用水化学和数理统计学等方法, 分析了酸性地下水的 pH 值、空间分布、水化学类型及作用特征, 从物质基础、循环条件和外部因素的角度探讨了水岩作用、包气带介质、酸雨、人为作用等因素对酸性地下水的控制作用成因。【研究结果】区内地下水 pH 值集中在 5.0~7.0 之间; 空间分布与地貌特征和循环条件相关性明显: 中低山<丘陵, 补给区<排泄区; 不同地下水水化学特征都以低矿化度、弱酸性中和能力为主, 其 pH 值, HCO₃ 型 (6.0) > HCO₃-Cl 型 (5.05) > SO₄ 型 (4.8) > Cl 型 (4.5); 不同介质地下水类型 pH 值中, 碎屑岩类孔隙裂隙水 > 松散岩类孔隙水 > 变质岩类裂隙水 > 岩浆岩类裂隙水。【结论】水岩相互作用是 pH 值形成和演化主要作用, 碳酸盐类是 H⁺ 来源的主要物质基础; 包气带介质和酸中和能力是影响酸性地下水形成主要的水循环条件; 酸雨和人为因素是不容忽视的外部要素。研究结果对认识该区酸性地下水成因、合理利用和保护地下水资源具有指导作用。

关键词: 酸性地下水; 水化学特征; 成因; 水岩作用; 东江上游; 水文地质调查工程; 寻乌; 江西省

创新点: (1) 从水化学特征研究形成环境; (2) 从物质基础、水循环条件和外部因素探讨酸性成因。

Characteristics and causes of acidic shallow groundwater in Gannan area in the upper reaches of Dongjiang River Basin ——Take Xunwu area as an example

FU Yu, DONG Haogang, LI Lixiang, FANG Hongjin, YUAN Dongfang, ZHOU Shiyang
(Changsha Natural Resources Comprehensive Survey Center, China Geological Survey,
Changsha, Hunan 410000, China)

Abstract: [Objective] Gannan area in the upper reaches of Dongjiang River Basin is a typical water shortage area in China. The distribution of acid groundwater intensifies the lack of regional domestic water. [Methods] In this paper, Xunwu area in the upper reaches of the Dongjiang River basin is selected as the study area. Shallow groundwater is systematically collected, and the pH value, spatial distribution, hydrochemical types and action characteristics of acidic groundwater are analyzed by using hydrochemistry and mathematical statistics methods. From the point of view of material basis, circulation conditions and external factors, the causes of control of water rock action, aeration zone medium, acid rain, human action and other factors on acidic groundwater are discussed. [Results] The pH value of groundwater in the area is concentrated between 5.0 and 7.0; The spatial distribution has obvious correlation with geomorphic characteristics and circulation conditions: middle and low mountains<hills, recharge area<discharge area; The hydrochemical characteristics of different groundwater are dominated by low

基金项目: 中国地质调查局“东江-韩江流域水文地质调查(编号: DD20191019)”和“浙南诸河流域地下水资源调查评价”(编号: DD202111572)项目资助。

作者简介: 付宇, 男, 1988 年生, 硕士, 工程师, 主要从事水文地质, 工程地质工作。E-Mail: 626400269@qq.com。

通讯作者: 董好刚, 男, 1971 年生, 硕士, 教授级高级工程师, 主要从事水文地质, 生态地质工作。E-Mail: 645226820@qq.com。

salinity and weak acid neutralizing capacity. Its pH value is HCO_3^- type (6.0) $>$ HCO_3^- -Cl type (5.05) $>$ SO_4 type (4.8) $>$ Cl type (4.5); Among the pH values of groundwater types in different media, pore fissure water of clastic rock $>$ pore water of loose rock $>$ fissure water of metamorphic rock $>$ fissure water of magmatic rock.[Conclusions]The interaction between water and rock is the main role in the formation and evolution of pH value, and the dissociation of carbonic acid is the main material basis for the source of H^+ ; Aerated zone medium and acid neutralization ability are the main water circulation conditions affecting the formation of acidic groundwater; Acid rain and human factors are external factors that cannot be ignored. The research results have a guiding role in understanding the origin of acidic groundwater, rational utilization and protection of groundwater resources in this area.

Key words: Acid groundwater; Hydrochemical characteristics; Cause of formation; Water-rock interaction; Upper reaches of Dongjiang River; Hydrogeological survey engineering; Xunwu; Jiang Province

Highlights: (1) Study the formation environment from the hydrochemical characteristics; (2) Discuss the origin of acidity from the material basis, water cycle conditions and external factors.

About the first author: FU Yu, male, born in 1988, master, engineer, mainly engaged in hydrogeology and engineering geology;E-Mail:626400269@qq.com.

About the corresponding author: DONG Haogang, male, born in 1971, master, professor level senior engineer, mainly engaged in hydrogeology and ecological geology; E-Mail:645226820@qq.com.

Fund support: Supported by the project of "Hydrogeological Survey of Dongjiang-Hanjiang River Basin (No. DD2019019)" and "Investigation and Evaluation of Groundwater Resources in Southern Zhejiang River Basin" (No. DD202111572) of China Geological Survey.

1 引言

酸性地下水 ($\text{pH}<6.5$) 是赣南地区突出的地下水环境问题, 且显著影响浅层地下水作为供水水源使用和区域生态地质环境。关于酸水特征及成因, 国内外学者均认为地下水 pH 值是在自然因素和人类活动共同影响下, 长期演化而产生的结果。Lang 等研究发现北欧一些国家地下水 pH 值偏低是偏酸性雨水入渗补给地下水后引起的 (Lang L-O et al., 1990); 沈照理等研究发现地下水酸化是由于碳酸、硼酸、硅酸及其他弱酸酸化引起的 (沈照理等, 1993), 曹玉清、钱会等则认为水的 H^+ 浓度与 HCO_3^- 和 CO_2 含量相关, 碳酸的离解导致地下水中 HCO_3^- 、 H^+ 增加, pH 值降低 (曹玉清等, 2000; 钱会, 2002); Preda 等则发现沉积物 FeS_2 被氧化生成酸, 使地下水的酸度增加、pH 降低 (Preda M. et al., 2000); 李丹等发现酸雨、地质条件、地下水的补给、径流、排泄条件、人类活动是影响广州市地下水源地地下水 pH 值的主要因素, 是造成地下水 pH 值分布出现区域差异的主要原因 (李丹等, 2015); 宋绵等发现江西省赣州市兴国县偏酸性地下水主要受酸雨、土壤、含水层类型、地下水埋深及人为活动等因素影响 (宋绵等, 2018; 瓯业成等, 2009)。

东江流域上游赣南地区是我国典型的季节性缺水地区, 酸性地下水的分布加剧了生活用水缺水程度; 另外, 地下水 pH 值特征与工业、农业、建筑等领域也有很强的相关性, 研究东江流域上游酸性地下水特征及成因对解决当地饮水困难、解决潜在的环境工程问题意义明显。2019 年中国地质调查局长沙自然资源综合调查中心在寻乌地区进行水文地质调查, 调查发现研究区的酸性地下水 ($\text{pH}<6.5$) 广泛分布, 水质调查点中酸性地下水占 79%, 是该地区主要水环境问题之一, 但寻乌地区地下水酸化缺乏系统调查与剖析。本文将根据现场调查和室内试验的数据, 研究该地区地下水的基本特征, 从水化学和数理统计角度, 分析酸性地下水的形成环境和物质基础, 为进一步研究与控制寻乌地区地下水污染, 解决贫困地区安全饮水问题提供科学依据。

2 研究区地理地质概况

研究区地处东江流域上游，地貌以低山丘陵为主，海拔标高一般 300 米，总体地势表现为西南高北东低，由低山过渡至丘陵台地。该区属中亚热带季风气候，年平均降雨量 1500~1700 毫米，且多集中于 4-6 月间。区内溪流以东西向为主，次为北西向，寻乌河为主要河流，呈近南北向纵贯全区，往南汇入东江。

工作区地层以前震旦纪地层为主，次为中生代地层，而尤以中晚侏罗系陆相沉积—火山地层最为发育（地矿部江西地质矿产勘查开发局，1997）。寻乌属亚热带红壤区南部，土地肥力较好，土壤普遍呈酸性。红壤广泛分布于低山、丘陵地区，主要成分是铁的氧化物、铝的氧化物和石英（张宝军等，2017），有黏性和强酸性（韩逸，2020；谢宇廷等，2016）。研究区内地下水类型划分为松散岩类孔隙水、基岩裂隙水两大类。其中基岩裂隙水按岩石成因和含水岩组岩性又分为碎屑岩类孔隙裂隙水、岩浆岩变质岩类裂隙水。

松散岩类孔隙含水岩组主要分布在山间盆地中，富水性中等-贫乏，岩性以粉质粘土和中细砂为主，主要排泄方式是自然蒸发、人工开采和往河流排泄。基岩裂隙水主要分布于研究区中低山和丘陵地带，富水性贫乏，占研究区面积的 92.6%。地下水赋存于各种岩类的裂隙及构造破碎带中，大气降水是该类型地下水的唯一补给源。碎屑岩类孔隙裂隙含水岩组零星分布于研究区东北部的断陷盆地中，岩性主要为砾岩、砂岩、砂砾岩、泥岩。岩浆岩类裂隙含水岩组在工作区广泛分布，主要分布于研究区的南部、西部，岩性以二长花岗岩、黑云母花岗岩和花岗斑岩为主。变质岩类裂隙含水岩组主要分布于研究区的北东部、南东部，主要岩性为花岗片麻岩、变粒岩、片岩、板岩等（江西省地质局水文地质大队，1982.）。

3 样品采集与测试

为分析酸性地下水的特征及影响因素，样品采集及现场测试严格按照相关规范及技术要求，兼顾地形、含水岩组等影响因素均匀布设（图 1）。样品采集和现场测试同步进行，共获得 106 组现场测试的 pH 值数据和 106 组水质分析样品，其中井点调查点 61 个，泉点调查点 45 个。按含水层类型分类，其中松散岩类孔隙水 27 组，岩浆岩类裂隙水 40 组，变质岩类裂隙水 33 组，碎屑岩类孔隙裂隙水 6 组（表 1）。现场测试采用玻璃电极点位法测试，仪器为便携式水质分析仪，测试前均进行了校准。水质分析样品送至桂林岩溶地质资源环境监督监测中心进行分析测试。TDS 采用重量法检测，阳离子采用 ICP 等离子体光谱仪检测，阴离子采用 ICS 离子色谱系统检测。

表 1 不同含水岩组的地下水样品统计表

Table1 Statistical table of groundwater samples of different water bearing formations

含水岩组	松散岩类孔隙水	岩浆岩类裂隙水	变质岩类裂隙水	碎屑岩类孔隙裂隙水
样品数量	27	40	33	6

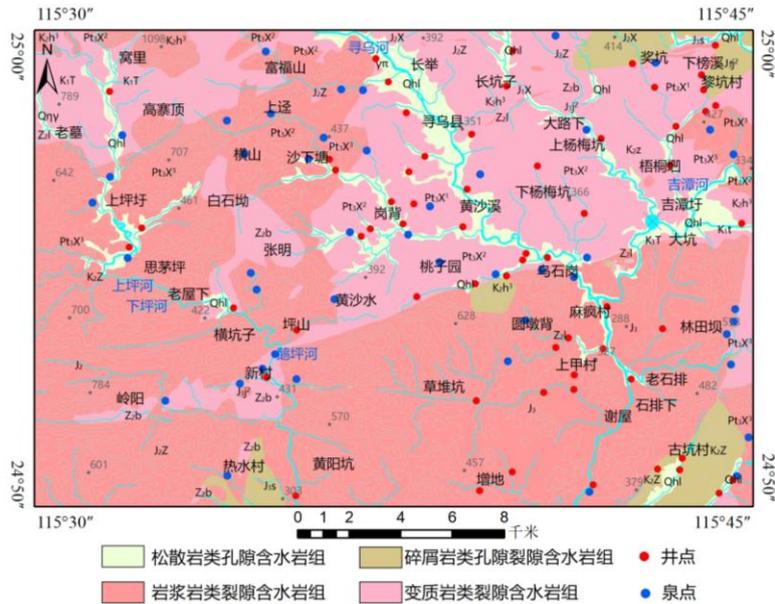


图 1 研究区水文地质简图及采样点分布图

Fig.1 Hydrogeological diagram and sampling point distribution map of the study area

4 酸性地下水基本特征

4.1 地下水 pH 值及空间分布

4.1.1 地下水 pH 值特征

由图 2 可知，研究区 pH 值的范围为 3.80~8.00，主要集中在 5.00~7.00 之间，整体是酸性地下水。研究区不同调查类型的地下水的 pH 值存在差异性（表 2），其中井水的平均 pH 值为 5.87，泉水的平均 pH 值为 6.09，井水的 pH 值总体低于泉水的 pH 值；同时井水的酸性地下水比重高于泉水的酸性地下水比重，其中井的酸性地下水比重高达 82%。

表 2 地下水 pH 值统计表

Table2 Statistical table of groundwater pH value

调查点类型	调查点数量	酸性地下水数量	最小值	最大值	均值	酸性地下水比重
井	61	50	3.80	8.00	5.87	0.82
泉	45	34	4.80	7.90	6.09	0.75
总	106	84	3.80	8.00	6.01	0.79

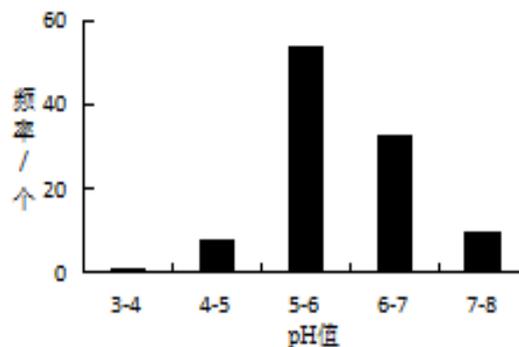


图 2 地下水 pH 值直方图

Fig.2 Histogram of groundwater pH value

4.1.2 pH 值空间分布特征

研究区浅层地下水普遍呈酸性，pH 值有较明显的空间分异性：南西区域<北东区域，中低山<丘陵（图 3）。

从地貌特征与地下水补径排关系来看,中低山是地下水补给区。因此,从补给区到排泄区 pH 有增大趋势。由图 3 可知, pH 值最大值主要分布在河流中下游的山谷盆地区,即出现在北部的长举、大坪岗和下长岭等附近,这些地方 pH 值可达 7 以上; pH 值较小值出现在南部上甲村、增地、热水村等丘陵、中低山地下水补给地区,这些地方 pH 值可小于 6.5 甚至 4 左右。

具体来看(表 3),丘陵地区 pH 值最小值 3.80,平均值 6.00;中低山地区的 pH 值最小值 5.10,平均值 5.96,中低山至丘陵到下游排泄区 pH 值呈升高趋势。另外中低山地区的平均 pH 值为酸性地下水的占比高达 82%,而丘陵地区的酸性地下水占比 72%,说明中低山地区的酸性地下水较丘陵地区分布更广泛。

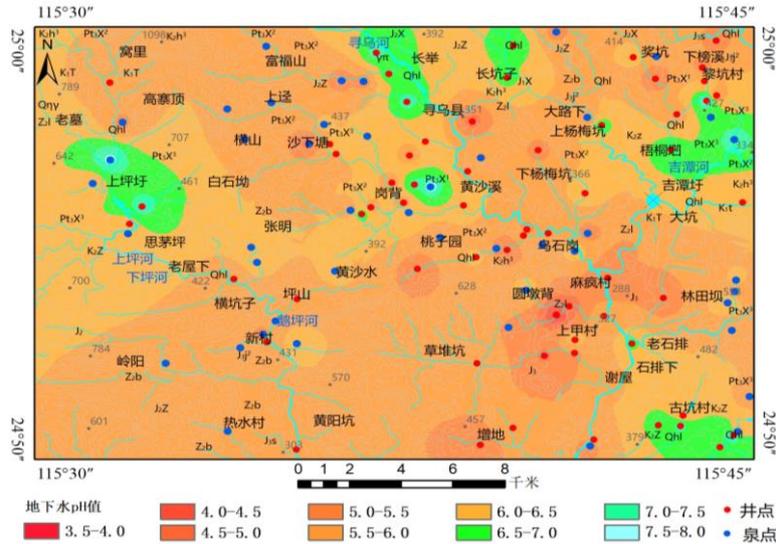


图 3 寻乌幅地下水 pH 值等值线图

Fig.3 Contour map of groundwater pH value in Xunwu

表 3 不同地貌地区的地下水 pH 值统计表

Table3 Statistical table of groundwater pH value in different geomorphic areas

地貌类型	丘陵	中低山
样品数量	29	77
最大值	8.00	7.9
最小值	3.80	5.1
平均值	6.00	5.96
中位数	5.90	5.90
酸性地下水 (pH<6.5) 数量	21	63
酸性地下水 (pH<6.5) 比例	0.72	0.82

4.2 地下水化学类型及 pH 值特征

研究区内松散岩类孔隙水中阳离子以 Ca^{2+} 、 Na^{+} ; 阴离子以 HCO_3^{-} 为主,地下水类型以 HCO_3-Ca 、 $HCO_3-Ca Na$ 型为主。碎屑岩类孔隙裂隙水阳离子以 Ca^{2+} 为主,阴离子以 HCO_3^{-} 为主,地下水类型以 HCO_3-Ca 型为主。岩浆岩类和变质岩类裂隙水中阳离子以 Na^{+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 为主,阴离子以 HCO_3^{-} 为主,水化学类型以 $HCO_3-Na Ca$ 、 HCO_3-Na 、 $HCO_3-Mg Na Ca$ 型水为主。局部地段水中 Cl^{-} 和 SO_4^{2-} 含量增高,出现 $HCO_3 Cl$ 型、 Cl 型和 SO_4 型地下水(图 4)(黄金瓯等, 2021; 曾小仙等, 2021; 郭小娇等, 2022)。另外对不同地下水类型的 TDS 分析表明研究区的 TDS 在 63.65~225.00mg/L, 整体较低,属低矿化度,其中 HCO_3 型的 TDS 较低, $HCO_3 Cl$ 型、 Cl 型和 SO_4 型地下水的 TDS 相对较高,同时 pH 值随 TDS 的增高而逐渐降低(表 4)。

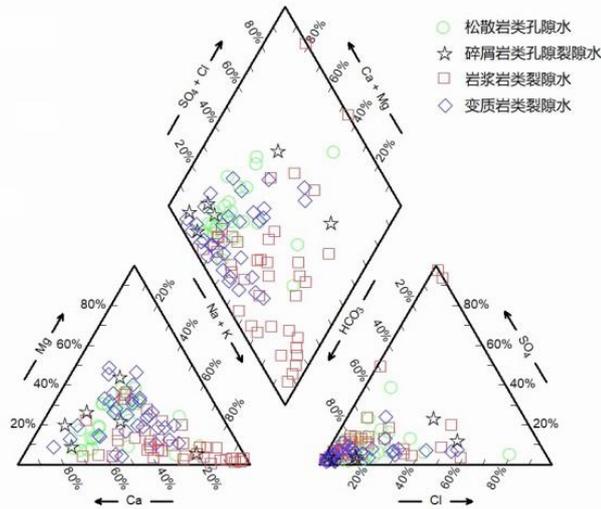


图4 不同含水岩组的 Piper 三线图

Fig.4 Piper three line diagram of different water bearing formations

表4 主要地下水化学类型 pH 值统计表

Table4 Statistical table of pH value of main groundwater chemical types

地下水化类型	样品数	pH 值					TDS 平均值/ (mg L ⁻¹)
		酸性地下水占/ (%)	平均值	最小值	最大值	中位数	
HCO ₃ 型	84	75.00	6.10	5.00	8.00	6.00	63.65
HCO ₃ -Cl 型	17	94.44	5.48	4.80	7.30	5.05	97.03
Cl 型	1	100.00	4.80	4.80	4.80	4.80	138.00
SO ₄ 型	4	100.00	4.50	3.80	5.20	4.50	225.00

4.3 地下水水化学成因特征

将寻乌地区地下水化学数据绘制于 Gibbs 图中(图5)(彭红霞等, 2021; 张涛等, 2017), 水样点主要落在水-岩相互作用区域内, 部分有向大气降水偏移的趋势, 表明研究区地下水水化学成因主要是受岩石风化作用的影响, 大气降水有一定的影响。另外部分松散岩类孔隙水和岩浆岩类裂隙水样点落在模型图框之外, 可能受人类活动的影响。

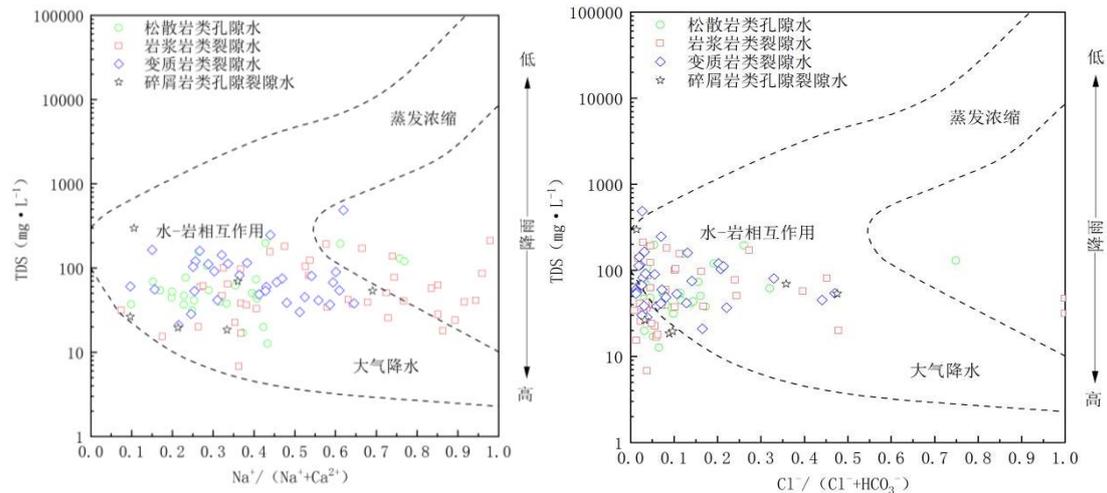


图5 研究区地下水 Gibbs 图

Fig.5 Gibbs diagram of groundwater in the study area

利用端元法进一步探讨地下水水化学演化过程受岩石风化的影响(陈静生等, 1999; 李海明等, 2022; 吴嘉铃等, 2022)。研究区地下水水样主要位于硅酸盐附近, 表明硅酸盐矿物在岩石风化过程中起到主要影响作用, 而部分样点靠近碳酸盐矿物和蒸发岩,

表明岩浆岩类裂隙水地区可能受到蒸发岩矿物的影响，松散岩类孔隙水、变质岩类裂隙水和碎屑岩类孔隙裂隙水可能受到碳酸盐矿物的影响（图 6）。因此不同类型的地下水受矿物风化不同，可能造成地下水的 pH 值存在差异。

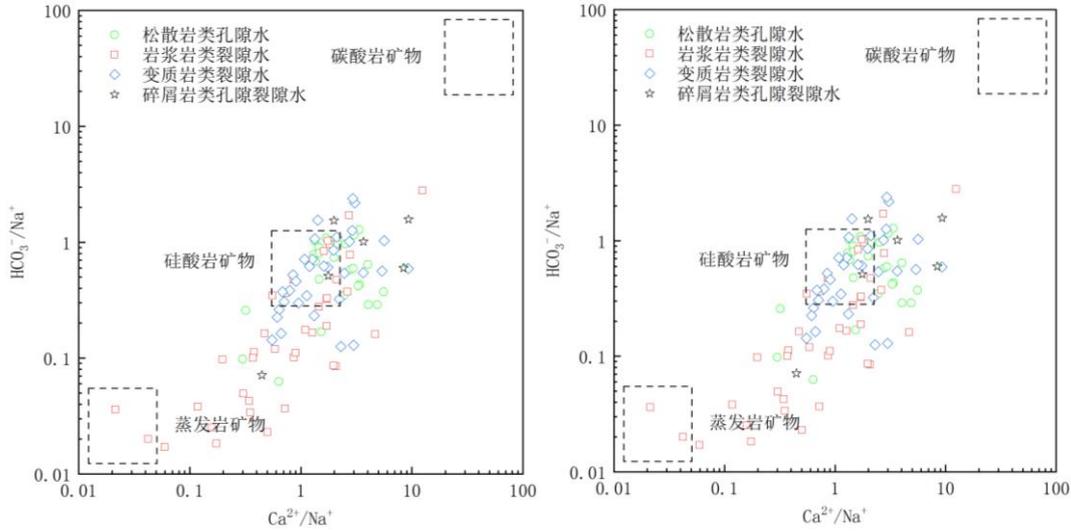


图 6 研究区岩石风化溶解相对贡献图

Fig.6 Relative contribution of rock weathering and dissolution in the study area

5 酸性地下水的成因讨论

区域性酸性地下水的形成和演化，主要由水化学特征形成的物质基础和水循环条件及其他外部因素决定（李丹等，2015；宋绵等，2018）。

5.1 酸性地下水形成的物质基础

酸性地下水的 pH 值与化学组分具有联系（程新伟等，2017）， H^+ 来源是形成区域酸性地下水的物质基础。从研究区地下水 Gibbs 图和岩石风化溶解相对贡献图（图 5、图 6）来看，区内地下水的 pH 值和 TDS 的大小应该明显受水岩相互作用影响，而水岩相互作用中，淋滤作用更为明显，特别是含硫地层，最容易形成酸性水。通常情况下，地下水中的 H^+ 是碳酸、硼酸、硅酸等弱酸离解的结果，其中碳酸体系因其含量高分布广，研究地下水中碳酸平衡规律是水文地球化学的重要方面。该区水化学特征以 HCO_3^- 为主也符合这一情况(图 4)；含硫矿物的氧化水解可能是该区偏酸性地下水 H^+ 的又一重要来源。

5.1.1 碳酸的离解

以寻乌地区本次取样的测试数据进行线性皮尔逊相关性分析（刘国子等，2020），以便确定地下水 pH 值的显著影响因素（表 5）。表 5 表明，地下水 pH 值的显著预测因素共有 3 个，即 HCO_3^- 、游离 CO_2 和 NO_3^- 。pH 值与 HCO_3^- 呈正相关，与游离 CO_2 呈负相关，其他弱酸如硅酸、强酸如硫酸和硝酸等含量都很低，相关性不显著。这说明寻乌地区地下水的酸度与碳酸平衡有关，pH 值的变化与 HCO_3^- 和 CO_2 的变化有关。

关于 HCO_3^- 的来源，结合地质背景来看，因为研究区没有碳酸岩覆盖区，地下水水化学演化主要受水岩相互作用影响，硅酸盐矿物在风化过程中起主要作用（图 5、图 6），因此， HCO_3^- 来源主要于火成岩中长石等硅酸盐矿物溶解，如钠长石溶解转化为高岭石等（等，2020）。另外，地下水水化学演化还受大气降雨影响（图 5），因此， HCO_3^- 可能一部分来源于雨水，其他部分来源于 CO_2 和水结合生成碳酸平衡中的的 HCO_3^- 。 CO_2 的来源则是大气降雨入渗、有机物的分解等（周训等，2007）。结合寻乌地区浅层地下水处于开放、氧化的系统中，pH 值与 HCO_3^- 呈正相关，与游离 CO_2 呈负相关。当水中游离 CO_2 增多时，碳酸平衡向右进行，pH 值降低；当 pH 值降低到一定程度，碳酸平衡向左进行，水中 HCO_3^- 就重

新以 H_2CO_3 形式存在，pH 值升高，碳酸的分配受到 pH 值控制； CO_2 气体不断溶解于水中形成 H_2CO_3 ，碳酸在水中离解成 HCO_3^- 和 H^+ ，这是地下水呈酸性的物质基础和主要原因。

从物质基础来看，花岗岩主要由硅酸盐矿物组成，它的溶解淋滤作用是产生 H^+ 主要来源，这与研究区南西山地 pH 值普遍偏低一致，其中岩浆岩 pH 值均值只有 5.84（表 7）。

5.1.2 其他酸的溶解淋滤作用

当然，该区也有其他酸的溶解问题，但不是主要的原因（图 5、图 6），从图 4 可知，寻乌地区局部地段水中 Cl^- 和 SO_4^{2-} 含量较高。另外，硫化物矿物的氧化水解可能是该区偏酸性地下水 H^+ 的又一重要来源（Preda M. et al., 2000）。已有区域地质资料表明，寻乌地区红壤广泛分布于低山、丘陵地区，主要成分是硫化铁、硫化铝等矿物的氧化物。这些氧化物是由地表出露的志留系、二叠系及三叠系砂岩、粉砂岩地层及其残坡积物中硫化矿物氧化后的褐铁矿化，说明寻乌地区地下水经历了从硫铁矿到褐铁矿化的漫长过程（黄金瓯等，2021）。介质中的硫化物矿物的氧化水解导致 H^+ 浓度的增加，同时，含量较多的粘土颗粒对 H^+ 吸附能力强，两者叠加引起地下水的进一步酸化（Preda M. et al., 2000）。

从地下水化学特征与 pH 值相关性可以看出（表 5），随着酸根离子的强弱，不同区域地下水的 pH 值也不同，其中 HCO_3^- 型最高， SO_4 型最低，例如增地附近的 $SO_4-Na \cdot Ca$ 性水的 pH 值低至 4.8。

表 5 地下水 pH 值与水化学成分的相关性分析表

Table5 Correlation Analysis of groundwater pH value and water chemical composition

	pH	TDS	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	TFe	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	F ⁻	NO ₃ ⁻	CO ₂	H ₂ SiO ₃	COD	总硬度
pH	1.00																
TDS	0.01	1.00															
K ⁺	-0.26	0.67**	1.00														
Na ⁺	0.18	0.55**	0.23*	1.00													
Ca ²⁺	0.22*	0.84**	0.45**	0.21*	1.00												
Mg ²⁺	-0.12	0.71**	0.37**	0.11	0.69**	1.00											
NH ₄ ⁺	-0.11	0.60**	0.42**	-0.01	0.55**	0.50**	1.00										
TFe	-0.19	-0.11	0.03	-0.04	-0.15	-0.19	0.05	1.00									
Cl ⁻	-0.07	0.57**	0.44**	0.49**	0.42**	0.44**	-0.00	-0.06	1.00								
SO ₄ ²⁻	-0.06	0.76**	0.53**	0.15	0.71**	0.58**	0.91**	0.01	0.15	1.00							
HCO ₃ ⁻	0.56**	0.44**	-0.03	0.55**	0.57**	0.17	-0.12	-0.19	0.29**	0.09	1.00						
F ⁻	0.24*	0.46**	0.06	0.82**	0.19	0.04	0.21*	-0.04	0.09	0.29**	0.51**	1.00					
NO ₃ ⁻	-0.36**	0.73**	0.74**	0.15	0.52**	0.74**	0.62**	-0.05	0.39**	0.62**	-0.20*	0.04	1.00				
CO ₂	-0.26**	0.21*	0.22*	0.03	0.21*	0.30**	-0.05	-0.07	0.38**	0.03	0.06	-0.18	0.24*	1.00			
H ₂ SiO ₃	0.04	0.26**	0.23*	0.60**	-0.03	-0.15	0.10	0.08	-0.03	0.21*	0.21*	0.60**	0.04	-0.21*	1.00		
COD	-0.02	0.11	0.11	-0.02	0.07	0.22*	0.09	-0.03	-0.03	0.01	-0.01	-0.01	0.22*	0.04	-0.08	1.00	
总硬度	0.13	0.86**	0.46**	0.19*	0.98**	0.84**	0.57**	-0.17	0.46**	0.72**	0.49**	0.15	0.62**	0.26**	-0.07	0.12	1.00

** 在 0.01 级别（双尾），相关性显著；* 在 0.05 级别（双尾），相关性显著。

5.2 酸性地下水循环条件-形成环境

水循环条件主要考虑降雨入渗时包气带缓冲能力、含水层介质酸中和能力，地下径流条件等往往包含在上述两个条件中。

5.2.1 包气带介质的缓冲能力

前人研究表明寻乌地区属亚热带红壤区南部，红壤土粘土颗粒较多，对 H^+ 吸附能力强，土壤普遍呈酸性（薛跃等，2020）。研究区 45 件土壤样品检测结果表明，其中 91.11% 以上的土壤呈现酸性（表 6）。不同 pH 值的包气带介质对酸的缓冲能力不同，pH 值较高的包气

带介质对酸的缓冲能力较强，而研究区的包气带介质以酸性土为主，在一定程度上降低了包气带介质对酸雨的缓冲能力，大气降水经过包气带介质的淋滤作用时，包气带介质对酸的缓冲减弱。

表 6 土壤样品的 pH 值统计表

Table 6 Statistical table of pH value of soil samples

样品数量	平均值	最大值	最小值	酸性样品	酸性样品概率
45	5.04	7.75	3.74	41	91.11%

另外，包气带的结构间接影响地下水的 pH 值（张玉玺等，2011）。地下水 pH 值与地下水位埋深具有一定的关系（宋绵等，2018）。对寻乌幅 61 个井点的水位埋深和其 pH 值进行统计分析（图 7），发现地下水的 pH 值与水位埋深总体呈正相关性，随着地下水位的埋深增大，地下水的 pH 值也随之增大，酸性地下水水位埋深多在 0.00~5.00 m 左右，原因在于地下水位埋深越浅，降雨受地层的缓冲时间越短，导致该地区地下水的 pH 值整体较低。同时丘陵地区的包气带介质多为砂质粘土，且介质厚度较大，透水性较差，对酸的缓冲能力较强；而中低山地区的包气带介质多为砂质松散盖层和层状和块状类岩石，土壤薄粘结性差，透水性较好，对酸的缓冲能力较低（张宏鑫等，2020）。因此，导致丘陵地区的地下水 pH 值较中低山地区的高。这可以解释 pH 值最大值主要出现在山谷盆地区的长举、大坪岗和下长岭等附近，pH 值较小值出现在南部上甲村等丘陵、中低山地区。

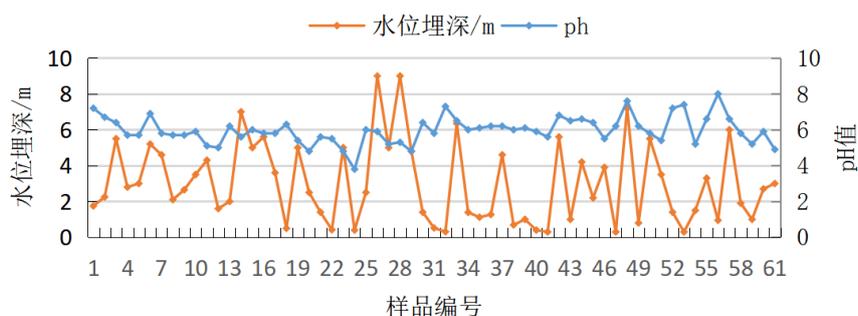


图 7 地下水 pH 值与水位埋深的关系图

Fig.7 Relationship between pH value of groundwater and buried depth of water level

5.2.2 含水层介质的酸中和能力

酸中和能力主要由重碳酸盐 (HCO_3^-) 和碳酸盐 (CO_3^{2-}) 组成，用来表示地下水中和酸度输入的能力，也是水抵抗酸碱度变化的能力，低碱度地下水更易受酸化影响，地下水酸中和能力 (ANC) 用公式定量表示： $\text{ANC} = (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{K}^+) - (\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-)$ （周训等，2020），ANC 越大，地下水酸中和能力越强，反之地下水中和能力越弱；当 ANC 为负数时，表明研究区可能已经经历了较长的酸化过程。表 7 可知该地区的 ANC 都小于 1，说明该研究区的地下水酸中和能力相对较弱。由前面分析可知，寻乌地区地下水化学类型以低矿化度和 HCO_3^- 型为主，地下水碱度很低，说明研究区地下水酸中和能力较低。

另外含水层类型间接影响地下水的酸碱性，主要是因为矿物成分的不同，不同矿物成分对酸的中和能力不同，从而影响地下水的 pH 值（宋绵等，2018）。研究区的松散岩类孔隙含水岩层中以黏性土和砂质松散盖层为主，对酸具有一定的中和能力，另外碎屑岩类孔隙裂隙含水层中矿物以长石、粘性土矿物为主和部分碳酸盐矿物，碳酸盐矿物对酸的中和能力强；而岩浆岩类含水岩层矿物以长石、石英为主，变质岩类裂隙含水岩层以长石、石英和云母为主，且基岩类地下水径流路径短，交互作用周期短，造成酸的中和能力较弱。研究区含水层类型主要为岩浆岩类裂隙含水岩组和变质岩类裂隙含水岩组，且因为研究区多雨气候，长期而充分的淋滤作用导致低矿化度进一步降低了酸中和能力。因此该地区地下水对酸的中和能力相对较小，造成该地区 pH 值整体相对较低。同时对该地区各含水岩组的水样 pH 值进行

分析表明，碎屑岩类孔隙裂隙水>松散岩类孔隙水>变质岩类裂隙水>岩浆岩类裂隙水，且变质岩类裂隙水和岩浆岩类裂隙水中酸性地下水占比相对较高（表 7），这与不同类型地下水酸中和能力一致。

研究区花岗岩主要分布在南西部，碎屑岩和变质岩则和松散堆积物主要分布在东北部，地下水含水层介质酸中和能力的变弱叠加径流路径加长这就造成了 pH 值空间分布总体上南西低，东北高，从地下水补径排关系来看，从补给区向排泄区 pH 值升高。

表 7 不同含水岩组的地下水 pH 值特征及地下水酸中和能力表

Table7 Groundwater pH value characteristics and groundwater acid neutralization capacity of different water bearing rock formations

含水岩组	样品数量	pH 值			地下水酸中和能力			
		最小值	最大值	平均值	<6.5 占比/%	平均值 (meq L ⁻¹)	最小值 (meq L ⁻¹)	最大值 (meq L ⁻¹)
松散岩类孔隙水	27	4.80	8.00	6.2	67	0.68	0.11	2.18
岩浆岩类裂隙水	40	3.80	7.90	5.84	83	0.27	-1.65	3.04
变质岩类裂隙水	33	4.90	7.60	5.87	91	0.43	0.07	1.40
碎屑岩类孔隙裂隙水	6	5.20	7.40	6.22	67	0.74	0.15	1.94

5.3 外部因素

5.3.1 酸雨

酸雨是偏酸性地下水 H⁺的主要来源（荆继红等，2010）。地下水 pH 值与酸雨发生率负相关，与降雨 pH 值正相关。根据江西省气象部门监测酸雨数据表明，寻乌地区的酸雨的频率在 90~95%之间，降雨 pH 值 4.50~4.60（周训等，2017；吴建明等，2012；朱凌金等，2010）。同时根据寻乌县气象局 2020 年降雨 pH 值的监测数据，统计得到该地区的降雨的 pH 值多在 4.45~6.50，酸雨的频率在 92.9%，说明该研究区的降雨整体是酸性，同时表 5 表明地下水 pH 值与 NO₃⁻相关性显著，综合分析酸雨是该地区地下水酸化重要物质基础。

5.3.2 人为因素

寻乌地区农业发达，稀土矿资源丰富，人类活动产生的废水、废气、废物以及农业化肥等，会进入地下水，影响地下水的水化学过程演化，同时影响地下水的 pH 值。硝酸盐一定程度反映地下水受人类活动的影响，Cl⁻/Na⁺与 NO₃⁻/Na⁺的比值越高，地下水受人类活动影响越明显。可以看出两者比值比较高，大部分水样点偏向农业活动，只有少部分岩浆岩类裂隙水靠近碳酸盐，说明寻乌地区的地下水已遭受一定程度的农业污染（图 8）。

进一步可以研究 SO₄²⁻/Ca²⁺与 NO₃⁻/Ca²⁺的比值关系可以揭示人类活动对地下水水化学组分的影响程度在。一般而言，SO₄²⁻/Ca²⁺比值大于 NO₃⁻/Ca²⁺比值时，意味着工矿活动对地下水的影响较大，SO₄²⁻/Ca²⁺比值小于 NO₃⁻/Ca²⁺比值时，则表明地下水受到农业活动和居民生活污水排放的干扰较大。研究区地下水样品中的 SO₄²⁻/Ca²⁺与 NO₃⁻/Ca²⁺比值关系图(图 8)。由图可知，研究区地下水整体比值较小，但少部分比值较大，说明研究区地下水受到一定程度的影响，另外部分岩浆岩类裂隙水的 SO₄²⁻/Ca²⁺比值大于 NO₃⁻/Ca²⁺比值，说明其主要受工矿活动的影响，而部分岩浆岩类裂隙水、变质岩类裂隙水和个别松散岩类孔隙水的 SO₄²⁻/Ca²⁺比值小于 NO₃⁻/Ca²⁺比值，说明其受到一定农业活动和生活污水排放的影响。该区井水的 pH 值总体低于泉水的 pH 值，井水酸性地下水比重高于泉水的酸性地下水比重，可能正是人为因素的影响。另外，呈点状分布的几个 pH 值较小点与该处的水质关系密切，且水质的主要超标因子是 NO₃⁻。例如地处河流沟谷丘陵地貌的寻乌县城附近的地下水因人口密集，人类活动强烈，部分生活污水排放导致 NO₃⁻的含量普遍超标 (>30mg/L)，部分地下水的 pH 值低至 5 左右。

人类活动对地下水造成一定程度的污染，必然会影响到水化学场的演化过程，造成地下水的离子比例差异，从而造成 pH 值的不同，说明人类活动可能造成地下水受到不同程度的污染，但其影响范围和具体影响程度还需进一步研究。

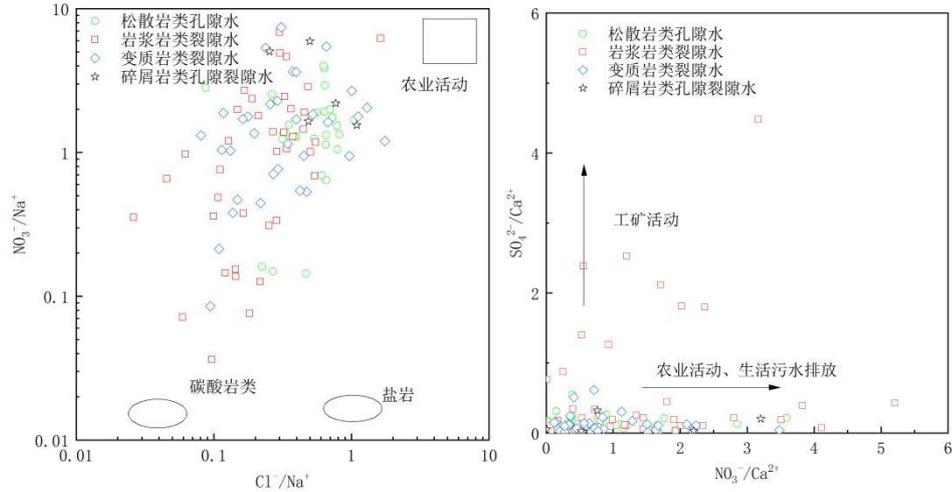


图 8 研究区地下水的离子关系图

Fig.8 Ion relationship diagram of groundwater in the study area

5.4 成因讨论

从形成物质基础看，区内地下水的 pH 值大小明显受水岩相互作用影响，尤其是岩浆岩溶解作用和碳酸的离解作用，再加上酸雨的强化作用，形成广泛分布的酸性地下水；从地下水循环条件看，弱的酸中和能力和包气带介质缓冲能力，地下水整体呈酸性，从补给区（中低山）到排泄区（丘陵、盆地）pH 值逐渐变大；再就是外部条件，一是酸雨的入渗补给，成面状广泛影响；二是人类活动，成点状较重影响。

6 结论

(1) 寻乌地区的地下水的 pH 值范围为 3.80~8.00，主要集中在 5.00~7.00 之间，空间分异明显：南西<北东，中低山<丘陵。地下水化学类型多以低矿化 HCO_3^- 型为主。

(2) 寻乌地区酸性地下水的主要物质基础是水岩作用和碳酸的离解；弱的酸中和能力和包气带缓冲能力是酸性地下水形成的循环条件；另外酸雨和人为因素的影响也是不可忽视的重要因素。

(3) 研究区地下水 pH 值的显著预测因素共有 3 个，即 HCO_3^- 、游离 CO_2 、 NO_3^- 。pH 值与 HCO_3^- 呈正相关，与游离 CO_2 、 NO_3^- 呈负相关。

References

- Lang L-O, Swedberg S. Occurrence of acidic groundwater in Precambrian crystalline bedrock aquifers, southwestern Sweden[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 1990, 49: 315-328.
- Shen Zhaoli, Zhu Wanhua, Zhong Zuoshen. Fundamentals of hydrogeochemistry [M]. Beijing: Geological Publishing House.1993(in Chinese with English abstract).
- Cao Yuqing, Hu Kuanxuan, Hu Zhongyi. Hydrogeochemical reaction migration differentiation model [J]. Journal of Changchun University of Science and Technology.2000.30 (3): 251-256 (in Chinese with English abstract).
- Qian Hui. Calculation of equilibrium distribution of water-soluble components and its hydrogeological application [M]. Xi'an: Xi'an map publishing house.2002 (in Chinese with English abstract).
- Preda M., Cox M. E. Sediment-water interaction acidity and other water quality parameters in a subtropical setting Pimpama River southeast Queensland[J]. Environmental Geology, 2000, 39(324): 319—329.

- Li Dan, Meng Qingqiang, Zhang Mingzhu. Temporal and spatial variation and cause analysis of pH value of shallow groundwater in Guangzhou groundwater source area[J]. Groundwater, 2015, 37 (6) (in Chinese with English abstract).
- Song Mian, Gong Lei, Wang Xinfeng, Li Fucheng, Ma Tao. Research status of acidic groundwater in Xingguo County, Jiangxi Province [J]. Acta Geoscientica Sinica, 2018, 39 (5):581-586 (in Chinese with English abstract).
- Ou Yecheng, Chen Runling, Huang Xixin, Zhou Xun. Natural acidic characteristics and influencing factors of coastal groundwater in Beihai City [J]. Journal of Guilin Institute of Technology, 2009, 29 (4) (in Chinese with English abstract).
- Bureau of Geology and Mineral Exploration and Development of Jiangxi Province. Ministry of Geology and Mineral Resources. 1:50000 geological description of Xunwu, Jiangxi Province [R]. Jiangxi: Bureau of Geology and Mineral Exploration and Development of Jiangxi Province, 1997 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Baojun, Zhong Songzhen, Gong Ruyu, Wu Dai. Composition and distribution of selenium and its bioavailable forms in rice soil of low hilly red soil in southern Jiangxi[J]. Soil, 2017, 49 (1): 150—154 (in Chinese with English abstract).
- Han Yi. Temporal and spatial variation characteristics of soil pH and its response to land use change in Xunwu County [D]. Jiangxi: Jiangxi Agricultural University, 2020 (in Chinese with English abstract).
- Xie Yuting, Wang Junjie. Analysis of grounding performance of transmission line towers in acid red soil area in southern Jiangxi[J]. Electric Porcelain Arrester, 2016, 3(in Chinese with English abstract).
- Hydrogeological Geology Team of Bureau of Geology of Jiangxi Province. 1:200000 regional hydrogeological survey report of Anyuan, Jiangxi Province [R]. Jiangxi: Hydrogeological Geology Team of Bureau of Geology of Jiangxi Province, 1982 (in Chinese with English abstract).
- Huang Jinou, Xian Yang, Li Wei, Zhang Dazheng, Zhuang Xiaoming. Evolution and genesis of hydrochemical field of groundwater flow system in typical coastal plain: a case study of Hangjiahu Plain [J]. Scientific Journal Earth Science, 2021, 45 (7): 2578 (in Chinese with English abstract).
- Zeng Xiaoxian, Zeng Yanyan, Zhou Jinlong, Lei Mi, Sun Ying. Chemical characteristics and cause analysis of shallow groundwater in Shihezi City[J]. Arid Zone Research, 2021, 38 (1), 71(in Chinese with English abstract).
- Guo Xiaojiao, Wang Huiwei, Shi Jiansheng, Wang Wei. Hydrochemical change characteristics and evolution model of groundwater system in Baiyangdian Wetland[J]. Journal of Geology, 2022, 96 (2), 665(in Chinese with English abstract).
- Peng Hongxia, Hou Qingqin, Zeng Min, Huang Changsheng, Shi Huanhuan, Pi Pengcheng, pan Yujie. Analysis of chemical characteristics and control factors of groundwater in Leizhou Peninsula[J]. Environmental Science, 2021, 42 (11), 5378-5379(in Chinese with English abstract).
- Zhang Tao, Cai Wutian, Li Yingzhi, Zhang Zhiyin, Geng Tingting, Bian Chao, Zhao Miao, Cai Yuemei. Hydrochemical characteristics and control factors of Niyang River Basin[J]. Environmental Science, 2017, 38 (11), 4542(in Chinese with English abstract).
- Chen Jingsheng, He Dawei. Chemical characteristics and causes of major ions in the Pearl River system[J]. Journal of Peking University, 1999.35 (6)(in Chinese with English abstract).
- Li Haiming, Li Mengdi, Xiao Han, Liu xuena. Study on hydrochemical characteristics of shallow groundwater and carbonate weathering carbon sink in Tianjin plain area[J]. Geoscience Frontier, 2022.1.39(in Chinese with English abstract).

- Wu Jialing, Wang Ying, Hu Qian, Ke Xiaobing, Cheng Jianmei, Tang Zhonghua. Hydrochemical characteristics and genetic analysis of groundwater in Leizhou Peninsula[J]. Safety and Environmental Engineering, 2022, 29 (1), 159(in Chinese with English abstract).
- Jing Jihong, sun Jichao, Han Shuangping, Huang Guanxing, Chen Xi, Zhang Yuxi, Liu Jingtao. Distribution characteristics of acid rain and acidified groundwater in the Pearl River Delta region[J]. Shanghai Geology, 2010, 2, 8-12(in Chinese with English abstract).
- Zhou Xun, Zhang Houhu, Liu Lin, Ye Yonghong. Distribution and influencing factors of acidic groundwater in Southeast China[J]. Environmental Science and Technology, 2017, 30 (4)(in Chinese with English abstract).
- Wu Jianming, Zou Haibo, He Zhiming. Variation characteristics of acid rain in Jiangxi Province and its relationship with meteorological conditions[J]. Meteorology and Disaster Reduction Research, 2012, 35 (2)(in Chinese with English abstract).
- Zhu Lingjin, Hu Zihua, Hu Rujiang, Wang Liping, Xie Yuanyu. Analysis of acid rain characteristics in Ganzhou City in recent 15 years[J]. Jiangxi Agricultural Journal, 2010, 22 (3): 118-120(in Chinese with English abstract).
- Cheng Xinwei, Sun Jichao. Study on the distribution characteristics and influencing factors of acidic groundwater in the Pearl River Delta region[J]. Groundwater, 2017, 39 (5)(in Chinese with English abstract).
- Liu Guozi, Yang Fenggen, Xu Bin. Analysis of chemical characteristics and formation causes of groundwater in Guangxi reservoir based on SPSS[J]. Hubei Agricultural Science, 2020, 59 (5), 50-51(in Chinese with English abstract).
- Zhou Xun, Zhang Hua, Zhao Liang, Shen Ye, Yan Xia, Ou Yecheng, Huang Xixin. Analysis on the formation causes of acidic groundwater in Beihai City, Guangxi[J]. Journal of Geology, 2007, 81 (6) 850-856(in Chinese with English abstract).
- Xue Yue, Zhang Zhongqi, Shen Yuye, Li Jingzhang. Temporal and spatial variation characteristics of soil pH in typical red soil areas—a case study of Yujiang District, Yingtan City[J]. Soil Bulletin, 2020, 51 (6)(in Chinese with English abstract).
- Zhang Yuxi, sun Jichao, Chen Xi, Huang Guanxing, Jing Jihong, Liu Jingtao, Xiang Xiaoping, Wang Jincui, Zhi Bingfa. Distribution and cause analysis of pH value of shallow groundwater in the Pearl River Delta[J]. Hydrogeology and Engineering Geology, 2011, 38 (01)(in Chinese with English abstract).
- Zhang Hongxin, Yu Shaowen, Zhang Yanpeng, Chen Wen, Li Qinghua, Liu Huaiqing, Zhang Qingyu. Temporal and spatial distribution, causes and impact on ecological environment of pH value of shallow groundwater in Fangchenggang area, Guangxi [J]. Geology in China, 2022, 49(3):822-833. (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 沈照理, 朱宛华, 钟佐燊. 1993. 水文地球化学基础[M]. 北京: 地质出版社.
- 曹玉清, 胡宽璐, 胡忠毅. 2000. 水文地球化学反应-迁移-分异模型[J]. 长春科技大学学报. 30(3): 251—256.
- 钱会. 2002. 水溶组分平衡分布计算及其水文地质应用[M]. 西安:西安地图出版社.
- 李丹, 孟庆强, 张明珠. 2015, 广州市地下水源地浅层地下水 pH 值的时空变化及其成因分析[J].地下水, 37(6).
- 宋绵, 龚磊, 王新峰, 李甫成, 马涛. 2018.江西兴国县偏酸性地下水研究现状[J].地球学报, 39(5): 581-586.
- 欧业成, 陈润玲, 黄喜新, 周训. 2009. 北海市滨海地下水天然偏酸性特征及其影响因素[J].桂林工学院学报, 29(4).
- 地矿部江西地质矿产勘查开发局. 1997. 江西省寻乌幅 1:50000 地质说明书[R].江西: 地矿部江西地质矿产勘查开发局.

- 张宝军, 钟松臻, 龚如雨, 吴代赦. 2017. 赣南低丘红壤稻土硒及其生物有效形态的组成与分布[J].土壤, 49(1): 150-154.
- 韩逸. 2020. 寻乌县土壤 pH 时空变异特征及其对土地利用变化的响应[D].江西: 江西农业大学.
- 谢宇廷. 2016. 王俊杰.赣南酸性红壤地区输电线路杆塔接地性能的分析[J].电瓷避雷器, (3).
- 江西省地质局水文地质大队.1982. 江西省安远幅 1:200000 区域水文地质普查报告[R].江西: 江西省地质局水文地质大队.
- 黄金瓿, 鲜阳, 黎伟, 张达政, 庄晓明. 2021. 典型滨海平原区地下水流系统水化学场演化及成因: 以杭嘉湖平原为例[J].地球科学, 45(7):2578.
- 曾小仙, 曾妍妍, 周金龙, 雷米, 孙英. 2021. 石河子市浅层地下水化学特征及其成因分析[J].干旱区研究, 38(1), 71.
- 郭小娇, 王慧玮, 石建省, 王伟. 2022. 白洋淀湿地地下水系统水化学变化特征及演化模式[J].地质学报, 96(2), 665.
- 彭红霞, 侯清芹, 曾敏, 黄长生, 师环环, 皮鹏程, 潘羽杰.雷州半岛地下水化学特征及控制因素分析[J].环境科学, 2021, 42(11):5378-5379.
- 张涛, 蔡五田, 李颖智, 张智印, 耿婷婷, 边超, 赵淼, 蔡月梅.2017. 尼洋河流域水化学特征及其控制因素[J].环境科学, 38(11):4542.
- 陈静生, 何大伟.1999. 珠江水系河水主要离子化学特征及成因[J].北京大学学报, 35(6).
- 李海明, 李梦娣, 肖瀚, 刘学娜.2022. 天津平原区浅层地下水水化学特征及碳酸盐风化碳汇研究[J].地学前缘, (1): 39.
- 吴嘉铃, 王莹, 胡倩, 柯小兵, 成建梅, 唐仲华.雷 2022. 州半岛地下水水化学特征及成因分析[J].安全与环境工程, 29(1), 159.
- 荆继红, 孙继朝, 韩双平, 黄冠星, 陈玺, 张玉玺, 刘景涛. 2010. 珠江三角洲地区酸雨及酸化地下水分布特征[J].上海地质, 2, 8-12.
- 周迅, 张后虎, 刘林, 叶永红.2017. 中国东南地区偏酸性地下水的分布及影响因素[J].环境科技, 30(4).
- 吴建明, 邹海波, 贺志明. 2012. 江西省酸雨变化特征及其与气象条件的关系[J].气象与减灾研究, 35(2).
- 朱凌金, 胡志华, 胡如江, 王丽平, 谢远玉.2010. 赣州市近 15 年酸雨特征分析[J]. 江西农业学报, 22(3): 118-120.
- 程新伟, 孙继朝. 2017. 珠江三角洲地区酸性地下水分布特征及其影响因素研究[J].地下水, 39(5).
- 刘国子, 杨凤根, 许斌.2020. 基于 SPSS 的广西水库地下水化学特征及其形成原因分析[J].湖北农业科学, 59(5), 50-51.
- 周训, 张华, 赵亮, 沈晔, 严霞, 瓿业成,黄喜新.2007. 浅析广西北海市偏酸性地下水的形成原因[J].地质学报, 81(6):850-856.
- 薛跃, 张忠启, 沈玉叶, 李景章.2020.典型红壤区土壤 pH 时空变异特征—以鹰潭市余江区为例[J].土壤通报, 51(6).
- 张玉玺, 孙继朝, 陈玺, 黄冠星, 荆继红, 刘景涛, 向小平, 王金翠, 支兵发. 2011. 珠江三角洲浅层地下水 pH 值的分布及成因浅析[J].水文地质工程地质, 38(01).
- 张宏鑫, 余邵文, 张彦鹏, 陈雯, 黎清华, 刘怀庆, 张庆玉. 2022. 广西防城港地区浅层地下水 pH 值时空分布、成因及对生态环境的影响[J].中国地质, 49(3):822-833.