

余 琴,杨平恒,于正良,等. 不同时间段青木关岩溶地下河水化学变化主导因素分析[J]. 中国岩溶,2016,35(2):134—143.
DOI:10.11932/karst20160202

不同时间段青木关岩溶地下河水化学 变化主导因素分析

余 琴^{1,2},杨平恒^{1,2},于正良^{1,2},陈雪彬^{1,2},吴 鸿³

(1. 西南大学地理科学学院/三峡库区生态环境教育部重点实验室,重庆 400715;

2. 国土资源部岩溶生态环境—重庆南川野外基地,重庆 408435; 3. 重庆市巫山县国土资源局,重庆 404700)

摘 要:利用多参数水质分析仪,对典型岩溶槽谷区重庆青木关岩溶地下河出口姜家泉的月尺度、农耕期和暴雨期 3 个不同时间段的水化学动态变化特征进行监测,通过主成分分析法,研究这 3 个不同时间段水化学变化主导因素的异同。结果表明:月尺度期间,电导率、pH 值和 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^{+} 、 Na^{+} 、 HCO_3^{-} 受雨水稀释作用,使丰水期低于枯水期;水化学变化主要受 5 个主成分影响,累积方差贡献率为 90.75%,但其主导因素是水—岩作用。农耕期,降雨携带残余的粪肥、氮磷钾肥汇入地下河,电导率和 Cl^{-} 、 NO_3^{-} 、 K^{+} 、 Na^{+} 浓度升高;水化学变化主要受 3 个主成分影响,累积方差贡献率为 87.81%,但其主导因素是施肥活动。暴雨期间,各离子浓度变化经过平稳期、上升期、稳定期、特殊期 4 个阶段。上升期,降雨对地下河影响最大,导致水—岩作用增强,电导率和 Ca^{2+} 、 HCO_3^{-} 浓度上升;对地表土壤和化肥的冲刷淋溶作用显著,导致 Al 、 Fe 、 Cl^{-} 、 K^{+} 、 Na^{+} 和 NO_3^{-} 浓度明显上升。水化学变化主要受 4 个主成分影响,累积方差贡献率为 80.09%,但其主导因素是水—岩作用、地表土壤和养分流失。

关键词:岩溶地下河;暴雨期;农耕期;水化学;主成分分析;青木关

中图分类号:P641.3

文献标识码:A

文章编号:1001—4810(2016)02—0134—10

0 引 言

岩溶地下水是人类赖以生存的重要水源,全球约有 1/4 的人口依靠岩溶地下水作为生活饮用水^[1]。岩溶区独特的水文地质条件、含水介质不均一等特性^[2-3]造成生态环境脆弱,使得地下河极易受到土壤、气候等外界环境的影响,一旦遭受破坏,恢复难度极大。

近年来研究表明,受生活、工农业等多重污染的威胁,部分地区岩溶地下水文系统生态环境正面临着毁灭性打击,已沦为城市和工厂的“排污下水道”^[4-6],地下河环境形势严峻。已有大量的文献对

岩溶地下河的水化学特征及其影响因素等进行了报道^[7-9],这些研究都是对单个特殊时期的分析,而中国南方岩溶地下水系统对环境变化极为敏感,存在明显的季节变化规律^[10-11],同时岩溶地下水深受自然和人类活动的影响,如降雨事件对岩溶地下水系统及其地球化学有着深刻的影响^[9],农业活动也可使岩溶地下水的水质恶化^[8],若仅对某一个时期进行研究,难以全面反映岩溶地下水的动态变化,因而需要对同一岩溶地下河系统在不同时间段的地球化学特征及其影响因素进行深入研究。

为此,本文以管道含水介质十分发育的青木关地下河系统为研究对象,通过监测地下河月尺度、农耕

资助项目:国家自然科学基金项目(41103068);重庆市院士专项(CSTC2013JCYJYS20001);2014 年度重庆市国土房管科技计划项目(CQGT-KJ—2014056);中央高校基本科研业务费专项(XDJK2014A016)

第一作者简介:余琴(1990—),女,硕士研究生,主要研究方向为岩溶水文地质。E-mail:869753197@qq.com。

通讯作者:杨平恒,E-mail:balance@swu.edu.cn。

收稿日期:2015—09—06

期和暴雨期 3 个不同时间段水化学指标,分析其地球化学变化特征,并通过主成分分析法,对比分析水化学敏感性变化及影响主要离子来源的因素,以期有助于掌握岩溶地下河时间变化规律,有效预测污染物来源和保护岩溶水资源。

1 研究区概况

青木关岩溶地下河发育于川东南弧形结构带岩

溶槽谷区内,面积约 13.4 km^2 [12]。地质上位于川东平行岭谷华蓥山帚状褶皱束温塘峡背斜中段的青木关背斜轴部,背斜两翼岩层呈 NNE 向展布。区内岩溶广泛发育,形成“一山二岭一槽”式的典型岩溶槽谷景观 [13]。背斜轴部为下三叠统嘉陵江组 (T_{1j}) 碳酸盐岩,两翼为中三叠统雷口坡组 (T_{2l}) 白云质灰岩、白云岩及泥灰岩、夹角砾状灰岩及灰绿、黄绿色页岩和上三叠统须家河组 (T_{3xj}) 长石石英砂岩、泥质粉砂岩、泥岩,并夹有煤层。

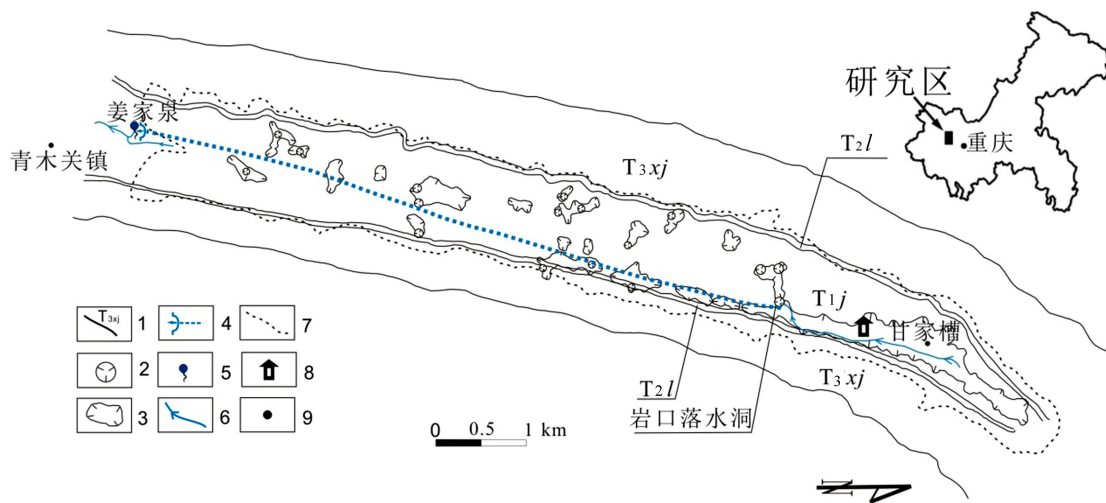


图 1 研究区水文地质示意图(引自参考文献[12])

Fig. 1 Hydrogeological sketch map of the study area

1—地层界线及代号 2—落水洞 3—洼地 4—青木关地下河展布及出口 5—泉点 6—地表水流向 7—地表分水岭 8—气象站 9—地物名

地势呈北高南低,碳酸盐岩地层内发育着一条自 NNE 向 SSW 流动的地下河(图 1)。地下河最北端的入口为岩口落水洞,沿途不断接受两侧地表水通过落水洞集中流补给,以及非饱和带裂隙、孔隙、溶隙水的扩散流补给,在最南端姜家泉出露,注入青木溪,最终流入嘉陵江。水—岩作用产生的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 、Sr 和人类活动输入的 K^+ 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 等化学组分存储在岩溶含水系统的非饱和带中,受非饱和带的调蓄,在雨水下渗作用下,随扩散流补给地下河;水土流失造成 Fe、Mn、Al 等化学组分未经非饱和带直接通过落水洞进入地下河 [14-15]。

研究区属于亚热带季风性湿润气候,3—9 月为流域丰水期,10 月到次年的 2 月为枯水期。区内土壤类型主要为非地带性石灰土、地带性黄壤;土地利用类型主要为林地、水田和旱地,水田主要分布在上游甘家槽洼地,主要施用尿素、碳酸氢铵等合成化肥;旱地主要分布在中游地区,主要施用粪肥与氮磷钾

肥 [14]。

到目前为止,在研究区已开展了地下河示踪实验以探究岩溶含水介质 [9]、降雨条件下岩溶地下水水文地球化学和微生物动态 [12,14,16]、多种同位素 ($\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{34}\text{S}$ 和 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) 示踪地下水中硝酸盐和硫酸盐的污染 [17] 等相关研究。

2 研究方法

2.1 样品采集与分析

本次研究分别收集了月尺度(2010 年 8 月—2011 年 8 月)、农耕期(2011 年 5 月 15 日—2011 年 6 月 6 日)、暴雨期(2011 年 5 月 2 日 8:00—2011 年 5 月 7 日 10:00,指一个暴雨事件)3 个不同时间段的水化学样品。月尺度、农耕期和暴雨期分别按每月、每天、每隔 2 h 取一次水样。

采用分辨率为 1 mm 的光电水位计(WGZ-1

型,重庆华正水文仪器有限公司生产)测量地下水实时水位,通过流量—水位关系曲线计算流量。采用精度为 $\pm 1.0\%$ 的 HOBO 小型自动气象站(美国 ONSET 公司生产),监测地下河流域的降雨量,设置采集间隔时间 15 min。

现场用德国 WTW 公司生产的多参数水质分析仪 Multi3430,测定地下水的电导率、pH 值和水温,精度分别为 $1 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、0.01 pH、0.1 $^{\circ}\text{C}$;用德国 Merck 公司生产的碱度计和硬度计,现场测定水中的 HCO_3^- 和 Ca^{2+} 浓度,其精度分别为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;阴离子样品用 500 mL 聚乙烯瓶收集;阳离子样品用 50 mL 聚乙烯瓶收集,并添加 1:1 优级纯硝酸溶液 3 滴,使 pH 值 <2 。阴、阳离子样品运至实验室,4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏。阴离子测试方法参考《地下水标准检验方法》^[18]进行。 Cl^- 采用 AgNO_3 滴定法,精度为 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; PO_4^{3-} 和 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 等阴离子采用瑞士 Metrohm 公司生产的 761 型离子色谱仪测试,精度为 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。阳离子采用美国 Perkin—Elmer 公司生产的 ICP—OES 测定,1 h 内, $\text{RSD} < 1\%$ 。以上实验室测试工作均在西南大学岩溶环境实验室完成。

2.2 主成分分析法

主成分分析是利用降维的思想,设法将原来众多具有一定相关性的 P 个指标,重新组合成一组新的相对独立的综合性指标,来替代原来的指标,使新指标尽可能多地反映原来变量^[19],使数据分析更加简单明了,适用于 KMO(Kaiser—Meyer—Olkin) > 0.5 和 Bartlett 球形检验中 $\text{sig} < 0.05$ 的相关性较大的变量。主成分分析作为一种提取复杂数据中有效信息的有效方法,在水文地球化学研究中已得到广泛应用^[20—21]。本文主成分分析在 SPSS19.0 中运行,提取特征根 >1 的成分作为主成分。

3 结果与分析

3.1 月尺度水化学变化特征

2010 年 8 月—2011 年 8 月青木关岩溶地下河物理化学变化如图 2 所示,从中可看出,每年 7—10 月地下河水温偏高,而在 12 月—次年 3 月偏低,即夏季高、冬季低,具有明显的季节变化,受气温影响比较明显。

电导率、pH 值变化趋势大致相同,枯水期偏高,6 月份出现低谷,可能是由于地下河主要接受降雨补

给,6 月份降雨量、流量比其他月份大,雨水的稀释作用明显,导致电导率和 pH 值最低。

Ca^{2+} 、 HCO_3^- 和 Mg^{2+} 变化一致,均表现为枯水期偏高,丰水期偏低。其中,11 月份为枯水期,地下河主要受其裂隙水补给,水—岩作用强烈,导致 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 最高;6 月份由于降雨量丰富,雨水的稀释作用强,浓度表现为最低。

K^+ 、 Na^+ 变化趋势类似,枯水期高于丰水期,但 K^+ 有整体升高的趋势,主要是因为农业活动加剧,施钾肥较多。 Cl^- 和 NO_3^- 波动均较大,变化趋势一致。1 月份 Cl^- 和 NO_3^- 比 12、2 月高,主要是由于 1 月份降雨量最少,雨水对地下河中 Cl^- 和 NO_3^- 的稀释作用最弱;4 月份,其浓度也较高,主要是由于 4 月份为播种期,施撒氮肥较多。

月尺度 13 组水样通过 KMO 度量及 Bartlett 球形度检验,适用于主成分分析法。由表 1 可知,月尺度主要受 5 个主成分影响,其累积方差贡献率为 90.75%。在第 1 主成分中,流量和降雨量载荷都为 -0.93,与第 1 主成分最密切相关,表明降雨和流量影响明显。 HCO_3^- 次之,为 0.82。 Na^+ 、pH 值、电导率和 Ca^{2+} 等载荷也较高,分别为 0.78、0.79、0.77、0.64。研究区碳酸盐岩在地下河运移过程中发生溶解,使 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 较其他非水—岩作用组分高(图 2)。因此,第 1 主成分反映地下河在运移过程中与碳酸盐岩的水—岩作用,其方差贡献率为 43.74%。在第 2 主成分中, K^+ 、 NO_3^- 和 Cl^- 载荷较高,分别为 0.83、0.68、0.52。而研究区受生活污水的影响较小^[17]。因此,第 2 主成分反映地下河主要受农业活动的影响严重,方差贡献率为 18.1%。由于第 3~5 主成分方差贡献率都较低,故忽略不计。

因此,从月尺度数据分析得出,地下河在演化过程中水—岩作用占主导地位,方差贡献率为 43.74%;农业活动的影响次之,方差贡献率为 18.1%。

3.2 农耕期水化学变化特征分析

2011 年 5 月 15 日至 6 月 6 日为整个青木关流域的农耕期,主要农业活动为插秧和施肥,但上游和中下游耕作时间有所差异,总体上上游插秧和施肥略晚。5 月 18 至 23 日,青木关流域白天或夜晚有不同程度的降雨,5 月 23 日至 6 月 6 日,青木关地下河上游和下游某些地区的施肥较多,为农耕期中的施肥期。

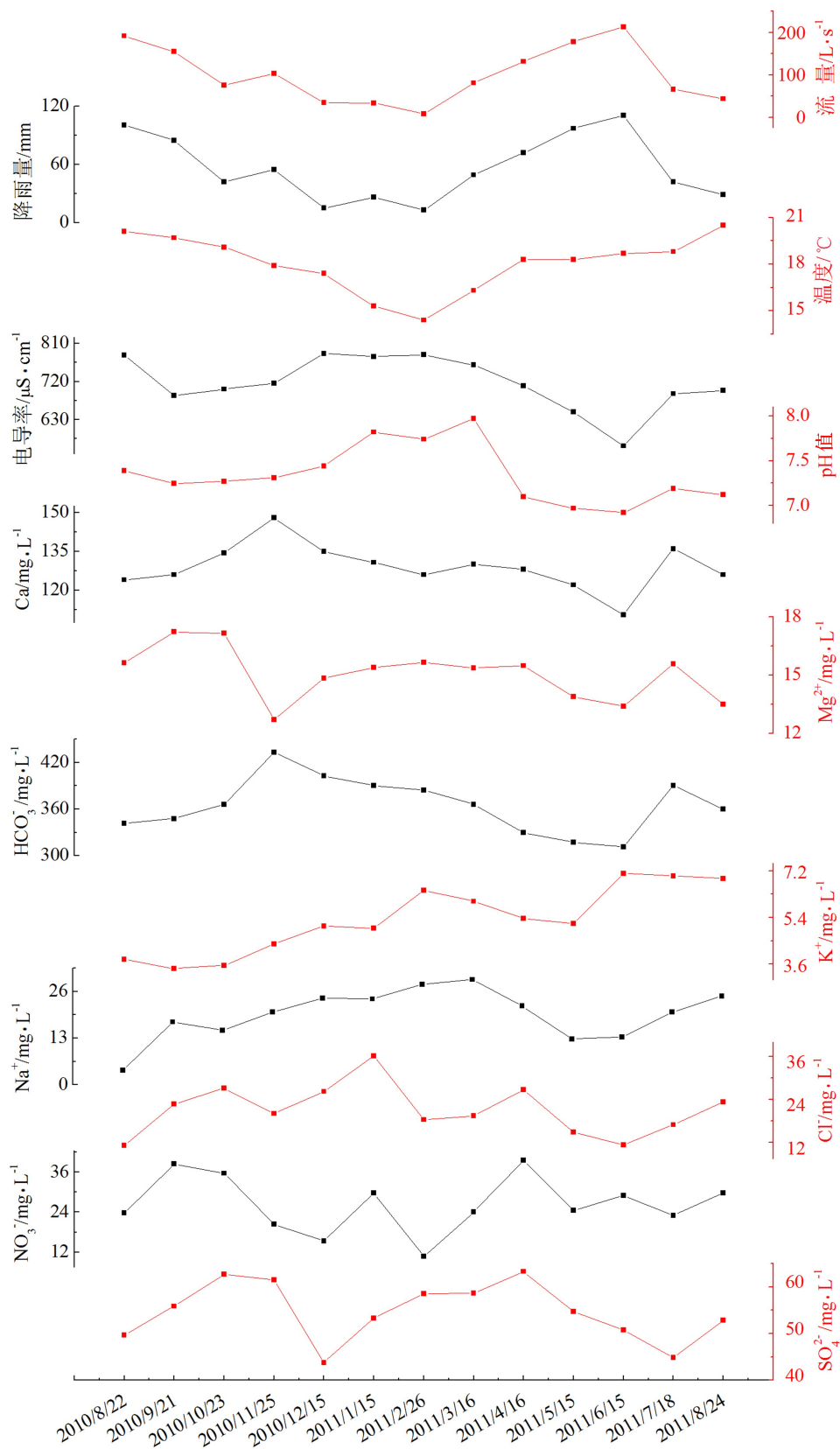


图 2 青木关地下水化学月变化

Fig. 2 Hydrogeochemical monthly variation of the underground river at Qingmuguan

表 1 月尺度地球化学的主成分分析结果

Table 1 Principal component analysis of geochemistry during month events

	第 1 主成分	第 2 主成分	第 3 主成分	第 4 主成分	第 5 主成分
pH 值	0.78	0.09	0.03	-0.51	0.14
电导率	0.77	0.21	-0.30	-0.37	-0.06
水温	-0.70	0.20	-0.27	0.38	-0.35
Ca ²⁺	0.64	0.25	-0.46	0.48	0.17
Mg ²⁺	0.14	0.68	0.09	-0.45	-0.37
Na ⁺	0.78	-0.19	0.49	0.15	0.04
K ⁺	0.06	0.83	0.46	0.10	-0.14
HCO ₃ ⁻	0.82	-0.04	-0.42	0.31	0.07
Cl ⁻	0.60	0.52	0.32	0.26	-0.23
SO ₄ ²⁻	0.07	0.52	0.38	0.14	0.70
NO ₃ ⁻	-0.47	0.68	0.42	0.26	-0.17
流量	-0.93	0.08	-0.14	-0.14	0.23
降雨量	-0.93	0.08	-0.09	-0.16	0.23
特征根	5.69	2.35	1.45	1.30	1.00
方差贡献率/%	43.74	18.11	11.18	10.02	7.70
累积方差贡献率/%	43.74	61.85	73.03	83.05	90.75

农耕期间,各离子呈现不同程度的波动(图 3)。电导率变化范围为 604~759 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$,5 月 26 日至 29 日明显升高,29 日后持续平稳下降;Ca²⁺、Mg²⁺、HCO₃⁻ 有不同程度的升高;K⁺ 的变化范围为 1.3~11.5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,变化幅度较大;NO₃⁻ 持续波动上升,最高值达到 36.5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$;Cl⁻ 从 5 月 26 日—6 月 2 日由 10.5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 升高至 19.5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

5 月 18 日至 23 日期间流量增大,Ca²⁺、Mg²⁺、HCO₃⁻、K⁺、Na⁺、Cl⁻ 和 SO₄²⁻ 都表现出一定的下降,这主要是受降雨的影响,地下河流量增大,产生稀释效应。

5 月 23 日—6 月 6 日施肥期间,大量施肥对地下河水化学的影响比较明显。电导率不断升高,NO₃⁻、Cl⁻、K⁺、Na⁺ 也呈上升趋势。NO₃⁻、Cl⁻、K⁺、Na⁺ 主要来源于农业活动^[22-23],研究区大量施肥导致土壤中氮、钾等物质迅速增加。HCO₃⁻、Ca²⁺、Mg²⁺ 等升高,主要是由于在施肥期间,地下河流量降低,稀释作用较弱。

6 月 6 日以后,施肥活动减少,受农耕活动的影响减弱,各离子浓度均下降。

农耕期 11 组水样的物理化学指标通过 KMO 度和 Bartlett 球形检验,适用于主成分分析法。由表 2 可知,农耕期主要受 3 个主成分的影响,其累积方差贡献率 87.81%。

在第 1 主成分中,最密切相关的是 Mg²⁺,其载荷为 0.95;Cl⁻、电导率、K⁺、HCO₃⁻、NO₃⁻、Na⁺ 也有较高关联,其载荷分别为 0.9、0.85、0.86、0.81、0.81、0.73,表明第 1 主成分反映地下河受水—岩作用和农业肥料的影响,但主要受农业肥料的影响,其方差贡献率为 53.36%。在第 2 主成分中,SO₄²⁻ 载荷最高,其载荷为 0.79,表明石膏等硫化矿物溶解等对地下河影响较大,其方差贡献率为 18.75%。在第 3 主成分中,水温与其密切负相关,其载荷为 -0.84,pH 值与其密切正相关,其载荷为 0.63,表明第 3 主成分反映降雨效应,其方差贡献率为 15.7%。

因此,农耕期,地下河在水化学的变化过程中受水—岩作用和人类施肥活动共同影响。

3.3 水化学对暴雨的响应分析

2011 年 5 月 1 日—7 日出现两场不同程度的降雨,主要集中在 2011 年 5 月 1 日 22 时—5 月 2 日 16 时,青木关地下河对此次暴雨响应大致分为 4 个阶段(图 4)。

第 I 阶段(2011 年 5 月 1 日 22:00—2011 年 5 月 2 日 6:00),各离子浓度变化平稳,为平稳期。降雨量丰富,截至 2 日 6:00,总降雨量为 14 mm,15 min 内最大降雨量达到 2.3 mm。地下河流量在降雨约 30 min 后开始反应,但之后流量开始递减。伴随着降雨过程,水温持续下降,主要是因为高强度降雨导致气温下降,加之水温与气温变化规律基本一致,所以地下河水温下降。

表 2 农耕期地球化学的主成分分析结果

Table 2 Principal component analysis of geochemistry in farming period

	第 1 主成分	第 2 主成分	第 3 主成分
pH 值	-0.4	-0.46	0.63
电导率	0.85	0.07	0.37
水温	0.23	-0.24	-0.84
Ca ²⁺	0.54	-0.69	0.39
Mg ²⁺	0.95	0.06	0.12
Na ⁺	0.73	0.63	0.12
K ⁺	0.86	0.35	0.12
HCO ₃ ⁻	0.81	-0.55	0.14
Cl ⁻	0.9	0.25	0.26
SO ₄ ²⁻	-0.49	0.79	0.25
NO ₃ ⁻	0.81	0.05	-0.24
流量	-0.81	0.08	0.5
特征根	6.40	2.25	1.88
方差贡献率/%	53.36	18.75	15.7
累积方差贡献率/%	53.36	72.11	87.81

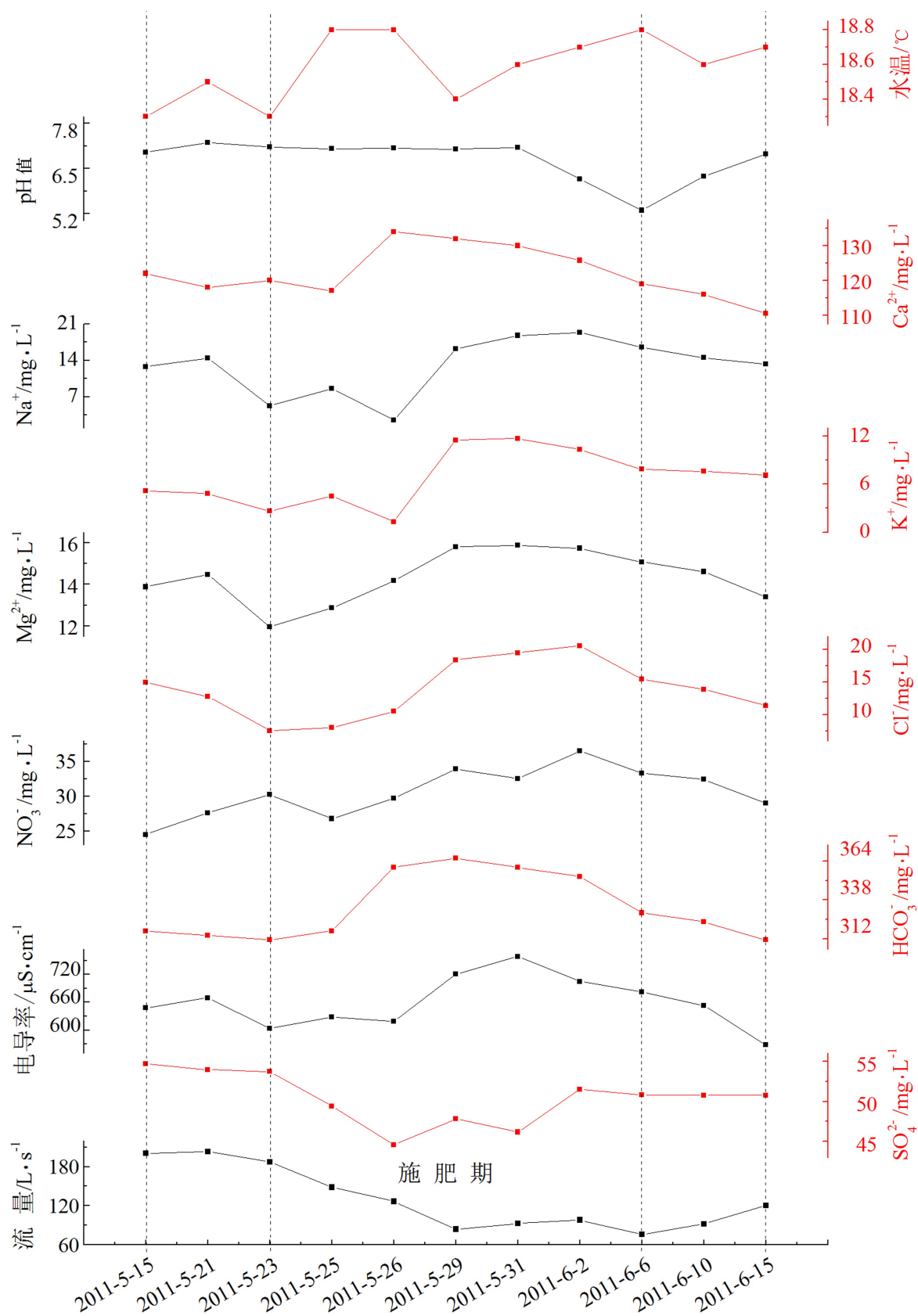


图 3 农耕期地下水化学特征

Fig. 3 Hydrogeochemical characteristics of the underground river at Qingmuguan in farming period

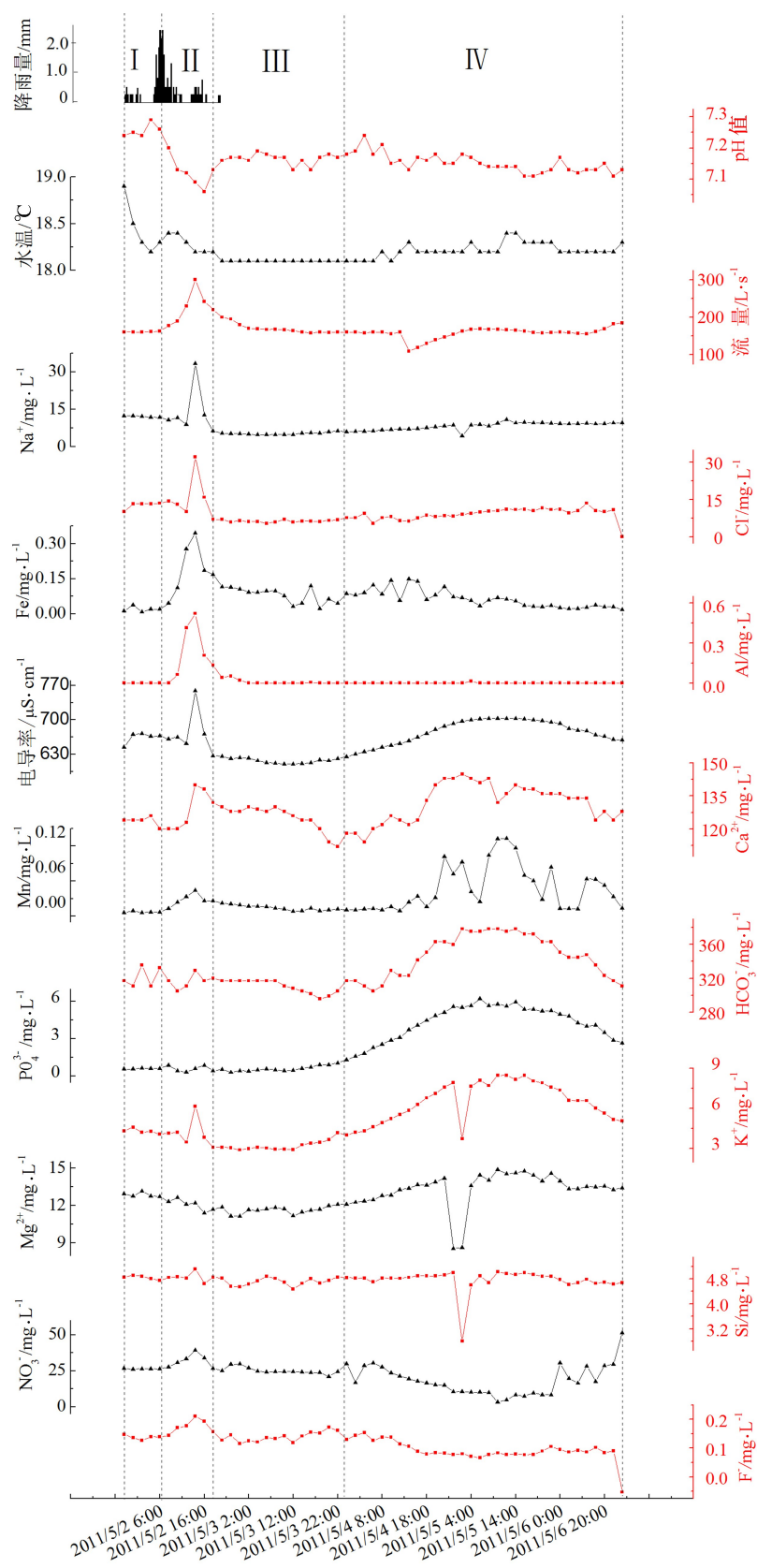


图 4 暴雨期间青木关地下水化学特征

Fig. 4 Hydrogeochemical characteristics of the underground river at Qingmuguan during the storm event

第Ⅱ阶段(2011年5月2日8:00—2011年5月2日16:00),各离子浓度明显上升,为上升期。降雨量比第一阶段少,总降雨量为5.66 mm。地下河流量在降雨约8 h后开始反应,并在5月2日8:00—14:00流量从 $177 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$ 迅速增大到 $300 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$,温度回升至 18.2°C 。pH值由7.3迅速降到7,下降趋势较明显。 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 开始缓慢升高,与流量变化趋势相一致。 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 是水—岩作用的产物,存储于岩溶裂隙、孔隙和溶隙等介质中^[24-25],持续降雨导致地下河流量增大,水—岩作用强度高于雨水稀释作用。 K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 和 NO_3^- 变化趋势与流量也大致相同,均在5月2日14:00出现峰值。在持续不断地降雨压力作用下,导致之前农业活动输入离子的“老水”迅速向地下河运移,导致地下河中 K^+ 、 Cl^- 和 NO_3^- 迅速增大,表现为活塞效应^[26-27]。 PO_4^{3-} 与 K^+ 、 Cl^- 和 NO_3^- 均主要来源于化肥,但 PO_4^{3-} 变化趋势较为平缓,与 K^+ 、 Cl^- 和 NO_3^- 变化趋势不一致,可能与 PO_4^{3-} 的属性和土壤对 PO_4^{3-} 的吸附能力有关。 K^+ 、 Cl^- 和 NO_3^- 等易溶于水,更容易随着扩散流运移,而 PO_4^{3-} 不易溶于水且研究区石灰土和黄壤对 PO_4^{3-} 有较强的吸附性^[28-30],导致其滞留在土壤中,难以随雨水运移。 Al 、 Fe 在此阶段变化最大,在5月2日14:00同样出现峰值,分别为 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。土壤中 Fe 和 Al 是亚热带土壤脱硅富铝化的产物,由于成土母质中的碳酸钙在降雨条件下大量流失,导致 Fe 和 Al 等氧化物结核残留于土壤中^[9]。研究区槽谷两侧坡度较大,土层浅薄,为水土流失创造了有利条件。水土流失期间, Fe 和 Al 等未经岩溶非饱和带的调蓄,直接通过落水洞流入地下河(管道介质),导致 Fe 、 Al 升高。

第Ⅲ阶段(2011年5月2日18:00—2011年5月4日0:00),无降雨发生,各离子浓度趋于稳定状态,为稳定期,主要受到水—岩作用影响。而电导率、 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 略微下降,可能是雨水的稀释效应略微滞后引起的。

第Ⅳ阶段(2011年5月4日2:00—2011年5月7日10:00),各离子浓度差异较大,为特殊期。地下河流量稳定, Cl^- 、 Na^+ 和 Al 继续持平。而 PO_4^{3-} 、 K^+ 、 Na^+ 、 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和电导率明显呈现先缓慢上升后慢慢下降的趋势。其中, PO_4^{3-} 的变化趋势与未被吸附的化肥中的磷有关。未被吸附磷随扩散流运移至地下水,导致 PO_4^{3-} 不断上升;随着化肥中磷的减少, PO_4^{3-} 又不断下降。此阶段初期, NO_3^- 由 $30.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 持续下降至监测期间的最低值 3.1

$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,降幅为89.8%,下降幅度大,主要是由于第Ⅱ阶段土壤中化肥里面所含的氮已快速流入地下河,而土壤中残留的氮已较少,导致地下水 NO_3^- 迅速降低。

暴雨期间57组水样通过KMO度量和Bartlett球形检验,适用于主成分分析法。由表3可知,暴雨期主要受4个主成分的影响,其累积方差贡献率80.09%。在第1主成分中, K^+ 、 PO_4^{3-} 和 NO_3^- 载荷较高,分别为0.95、0.93、-0.71。因此,第1主成分反映钾肥、磷肥等农业肥料在暴雨的冲刷淋溶作用下对地下河的影响。 HCO_3^- 、电导率和 Ca^{2+} 与第1主成分关系也较为密切,其载荷分别为0.95、0.86、0.75,表明第1主成分也反映暴雨造成地下河中灰岩溶解有关离子的水—岩作用,方差贡献率为35.55%。在第2主成分中,流量、 Na^+ 、 Fe 和 Al 与其密切相关,其载荷为0.93、0.86、0.82、0.72,因此,第2主成分主要反映降雨造成地下河流域内地表土壤和养分的流失,其方差贡献率为26.98%。由于第3、4主成分方差贡献率比较低,故忽略不计。

表 3 暴雨期地球化学的主成分分析结果

Table 3 Principal component analysis of geochemistry during the storm event

	第 1 主 成分	第 2 主 成分	第 3 主 成分	第 4 主 成分
流量	-0.19	0.86	-0.21	0.02
pH 值	-0.35	-0.34	0.49	0.49
电导率	0.86	0.40	0.10	0.18
水温	0.34	0.17	0.57	0.40
Ca^{2+}	0.75	0.20	-0.41	0.16
K^+	0.95	0.00	0.15	-0.17
Na^+	0.29	0.82	0.36	0.14
Mg^{2+}	0.63	-0.05	0.51	-0.37
Fe	-0.23	0.72	-0.33	-0.28
Mn	0.77	0.07	-0.27	0.00
Al	-0.12	0.93	-0.16	-0.09
Si	0.10	0.21	0.61	-0.66
Cl^-	0.29	0.79	0.26	0.22
NO_3^-	-0.71	0.35	0.13	0.03
PO_4^{3-}	0.93	-0.23	-0.13	-0.05
SO_4^{2-}	0.10	0.80	-0.04	0.12
F^-	-0.64	0.45	0.09	-0.02
HCO_3^-	0.95	-0.05	-0.16	0.11
特征根	6.40	4.86	1.92	1.24
方差贡献率/%	35.55	26.98	10.68	6.88
累积方差贡献率/%	35.55	62.53	73.21	80.09

因此,暴雨期间,地下河在演化过程中主要受水—岩作用、地表土壤和养分流失的影响。

4 结论与建议

(1)岩溶地下河水化学特征的监测必须长期进行,才能够提供较为精准的不同时间段的水化学数据,更好地揭示不同时期的水化学变化规律。月尺度、农耕期和暴雨期等不同时间段的水化学变化明显,都受水—岩作用、降雨效应和人类活动等影响,但不同时间段主导因素不尽相同。

(2)月尺度期间,各离子浓度季节变化明显。受雨水稀释作用的影响,丰水期各离子浓度普遍低于枯水期,累积方差贡献率为 90.75% 的 5 个主成分影响地下河水化学变化,其中,方差贡献率分别为 18.1%、40.74% 的农业施肥活动和水—岩作用对水化学变化的影响明显,但主导因素为水—岩作用。

(3)农耕期间,农业活动对水化学的影响较大。 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 下降,主要是由于施肥前雨水的稀释作用;电导率和 Cl^- 、 NO_3^- 、 K^+ 、 Na^+ 升高,主要是受施肥活动影响,累积方差贡献率为 87.81% 的 3 个主成分影响地下河水化学变化,其中,方差贡献率分别为 53.35%、34.46% 的水—岩作用和农业肥料、降雨效应和农耕活动对水化学变化的影响加大,但主导因素为施肥等农耕活动。

(4)暴雨期间,地下河各离子逐步出现平稳、上升、稳定和特殊 4 个阶段的变化趋势。其中,各离子主要受水—岩作用影响,变化较为平稳;受降雨对地表土壤和化肥的冲刷淋溶作用的影响显著,电导率、 Cl^- 、 NO_3^- 、Al 和 Fe 明显上升;降雨后,受水—岩作用影响,变化较为稳定;特殊期,各离子波动较大。累积方差贡献率 80.09% 的 4 个主成分影响水化学变化,其中,水—岩作用、地表土壤和养分的流失对水化学变化的方差贡献率分别为 35.55%、26.98%,两者均为主导因素。

(5)农业施肥活动、水土流失等外界环境已成为影响青木关岩溶地下河动态变化的重要因素,因此,应控制化肥用量。

参考文献

- [1] Ford D C, Williams P W. Karst geomorphology and hydrology [M]. Chichester, U K: Wiley, 2007.
- [2] 杨明德. 论喀斯特环境的脆弱性[J]. 云南地理环境研究, 1990, 2 (1): 21—29.
- [3] 王焰新, 马腾, 郭清海, 等. 地下水与环境变化研究[J]. 地学前缘, 2005, 12(4): 14—21.
- [4] 尹文青, 谢世友, 魏虹, 等. 重庆市岩溶地区生态系统脆弱性分析[J]. 环境科学与管理, 2009, 34(8): 133—137.
- [5] 李晓明. 西南岩溶区地下水环境告急[N]. 中国矿业报, 2009—2—24(B03).
- [6] 袁道先, 薛禹群, 傅家谟, 等. 防止我国西南岩溶地区地下河变成“下水道”的对策与建议[J]. 中国科学院院士建议, 2007, 14: 1—14.
- [7] 李强, 孙海龙, 韩军, 等. 降雨对广西马山兰电堂泉水的水化学动态变化观测研究[J]. 水科学进展, 2006, 17(15): 733—737.
- [8] 唐伟, 裴建国, 殷建军, 等. 桂林毛村岩溶地下河二十多年来的水质演化趋势研究[J]. 中国岩溶, 2010, 29(3): 331—336.
- [9] 杨平恒, 袁道先, 叶许春, 等. 降雨期间岩溶地下水化学组分的来源及运移路径[J]. 科学通报, 2013, 58(18): 1755—1763.
- [10] 何守阳, 朱立军, 董志芬, 等. 典型岩溶地下水系统地球化学敏感性研究[J]. 环境科学, 2010, 31(5): 1176—1182.
- [11] 袁道先. 岩溶作用对环境变化的敏感性及其记录[J]. 科学通报, 1995, 40(13): 1210—1213.
- [12] 杨平恒, 罗鉴银, 彭稳, 等. 在线技术在岩溶地下河示踪试验中的应用: 以青木关地下河系统岩口落水洞至姜家泉段为例[J]. 中国岩溶, 2008, 27(3): 215—220.
- [13] 陈雪彬, 杨平恒, 蓝家程, 等. 降雨条件下岩溶地下水微量元素变化特征及其环境意义[J]. 环境科学, 2014, 35(1): 123—130.
- [14] 蒲俊兵, 袁道先, 蒋勇军, 等. 重庆岩溶地下河水文地球化学特征及环境意义[J]. 水科学进展, 2010, 21(5): 628—636.
- [15] 杨杨, 唐建生, 苏春田, 等. 岩溶区多重介质水流模型研究进展[J]. 中国岩溶, 2014, 33(4): 419—424.
- [16] 袁文昊, 贺秋芳, 杨平恒, 等. 典型岩溶槽谷地下河水化学时空变化特征及影响因素初探: 以重庆青木关地下河系统为例[J]. 西南大学学报(自然科学版), 2009, 31(6): 160—164.
- [17] 邱述兰. 利用多同位素($\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{34}\text{S}$ 和 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) 方法示踪岩溶农业区地下水中硝酸盐和硫酸盐的污染[D]. 西南大学, 2012.
- [18] 储亮皎, 周金生, 董高翔, 等. 地下水标准检验方法[J]. 地质实验室, 1988, 4(1): 121—122.
- [19] Abdi H, Williams L J. Principal component analysis[J]. Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics, 2010, 2 (4): 433—459.
- [20] 黄婕, 于爽, 梁权. 多元统计法在河水主要离子含量变化特征及来源分析中的运用: 以梧州水文站控制断面为例[J]. 中国岩溶, 2014, 33(4): 412—418.
- [21] 杨平恒, 贺秋芳, 袁文昊, 等. 以 PCA 揭示降雨期间岩溶地下河水地球化学的形成[J]. 科学通报, 2010, 55(9): 788—797.
- [22] Mohammadi Z, Raeisi E, Bakalowicz M. Evidence of karst from behaviour of the Asmari limestone aquifer at the Khersan 3 Dam site, southern Iran[J]. Hydrological Sciences Journal, 2007, 52(1): 206—220.
- [23] 刘仙, 蒋勇军, 叶明阳, 等. 典型岩溶槽谷区地下河水文动态响应研究: 以重庆青木关地下河为例[J]. 中国岩溶, 2009, 28(2): 149—154.
- [24] 王心义, 韩星霞, 刘白宙. 岩溶裂隙中承压水紊流运动的解析研究[J]. 中国岩溶, 2003, 22(1): 47—50.

- [25] 蒋忠诚,王瑞江,裴建国,等.我国南方表层岩溶带及其对岩溶水的调蓄功能[J].中国岩溶,2001,20(2):106—110.
- [26] Jeong C H. Effect of land use and urbanization on hydrochemistry and contamination of groundwater from Taejon area, Korea[J]. Journal of Hydrology,2001,253(1—4):194—210.
- [27] Chen Z,Grasby S E, Osadetz K G. Relation between climate variability and groundwater levels in the upper carbonate aquifer, southern Manitoba, Canada [J]. Journal of Hydrology, 2004,290(1):43—62.
- [28] 张新明,李华兴,刘远金.磷酸盐在土壤中吸附与解吸研究进展[J].土壤与环境,2001,10(1):77—80.
- [29] 高超,张桃林,吴蔚东.不同利用方式下农田土壤对磷的吸持与解吸特征[J].环境科学,2001,22(4):67—72.
- [30] Branson K F, Malapati A, Schubert A M, et al. Residual soil nitrate in irrigated Southern High Plains cotton fields and Ogallala groundwater nitrate[J]. Journal of Soil and Water Conservation,2009,64(2):98—104.

Dominant factors controlling hydrochemical variation of karst underground river in different period, Qingmuguan, Chongqing

YU Qin^{1,2}, YANG Ping-heng^{1,2}, YU Zheng-liang^{1,2}, CHEN Xue-bin^{1,2}, WU Hong³

(1. Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-environments, Ministry of Education/School of Geographical Sciences, Southwest University, Chongqing 400715, China;

2. Field Scientific Observation & Research Base of Karst Eco-environments at Nanchuan in Chongqing, MLR, Chongqing 408435, China;

3. Wushan Land Office in Chongqing, Chongqing 404700, China)

Abstract Hydrochemical variation of Qingmuguan karst underground river in the typical karst valley area was monitored by using multi-parameter water quality analyzer. Dominant factors of the chemical dynamics were studied by principal component analysis method with monitoring data derived from three different time intervals, including that of monthly monitoring, storm event and farming period. Results showed that on a monthly scale, because of the dilution effect due to rainfall, the major underground river constituents such as pH and the concentrations of Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ and HCO_3^- were lower at flooding or wet season than those of dry season. The hydrochemical variation was affected by five main components with an accumulated variance contribution rate of 90.75%, of which the dominant factor was identified as the rock-water interaction. In farming period, rainwater carried residual manure and nitrogenous, phosphate and potash fertilizers into the underground river, which resulted in the increase of electrical conductivity (EC) and Cl^- , NO_3^- , K^+ and Na^+ contents. The hydrochemical variation was affected by three main components, with an accumulated variance contribution rate of 87.81%, of which the dominant factors were rock-water interaction and fertilization. During the storm event, the change of the ionic concentrations could be divided into four stages, including stationary, rising, stable and special periods. During the rising period, rainfall obviously effected on underground river and caused more active rock-water interaction and the increases of EC and the concentrations of Ca^{2+} and HCO_3^- . Significant impact of erosion and leaching due to rainfall on topsoil and fertilizers resulted in obvious raises in undergroundriver Al, Fe, Cl^- , K^+ , Na^+ and NO_3^- contents. The hydrochemical variation was affected by four main components with an accumulated variance contribution rate of 80.09%; and the dominant factors could be rock-water interaction, soil erosion and soil nutrient leaching.

Key words karst underground river, storm event, farming period, hydrochemistry, principal component analysis, Qingmuguan

(编辑 黄晨晖)