

杨睿, 韩志杰, 韩志伟, 等. 旅游活动输入岩溶地下河系统的水化学指纹记录[J]. 中国岩溶, 2023, 42(2): 193-206.

DOI: 10.11932/karst20230202

旅游活动输入岩溶地下河系统的水化学指纹记录

杨睿^{1,2}, 韩志杰^{1,2}, 韩志伟^{1,2,3}, 吴起鑫^{1,2,3}, 吴攀^{1,2,3}, 何守阳^{1,2,3}

(1. 贵州大学喀斯特地质资源与环境教育部重点实验室, 贵州 贵阳 550025; 2. 贵州大学资源与环境工程学院, 贵州 贵阳 550025; 3. 贵州喀斯特环境生态系统教育部野外科学观测研究站, 贵州 贵阳 550025)

摘要: 地下河系统是岩溶地质景观的重要组成部分, 利用特殊岩溶地形地貌建立的国家重大科技基础设施成为科研和旅游的胜地。为了解旅游活动对岩溶地下河系统水化学的影响, 文章分析了大小井地下河系统入口和出口在不同旅游时段的水化学特征。结果表明: 受旅游人数影响, 污水水化学变化较大; 大小井水化学类型为 Ca-HCO₃ 型, 水岩相互作用产生的 Ca²⁺、Mg²⁺ 和 HCO₃⁻ 从入口到出口逐渐增加, 而人类活动输入的 K⁺、Na⁺、Cl⁻、NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 则表现出差异性特征。小井地下河系统因受沿途城镇生活排放污水和农业活动影响, 水化学波动较大, 出口 K⁺、Na⁺、Cl⁻ 和 NO₃⁻ 升高; 大井地下河虽受旅游活动输入影响, 但 K⁺、Na⁺、Cl⁻、NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 随着地下径流长度增加而降低。HFE-D 和 Gibbs 模型以及离子比例系数分析显示, 地下河系统受到了城镇生活排放、旅游和农业等人类活动输入的影响, 这一现象应引起足够的重视。

关键词: 岩溶地下河系统; 地下水; 水化学指纹; 旅游活动; 贵州

中图分类号: P641.134 **文献标识码:** A

文章编号: 1001-4810 (2023) 02-0193-14

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



0 引言

岩溶地下河系统在经济发展、社会稳定和生态平衡等方面发挥着不可替代的作用^[1-2]。但地下河环境却极易受到人类活动的影响^[3-5]。由于地下河缺少地表土壤保护层使期防污和自净能力差, 地表人类活动产生的工业废水、生活废水、含氮化学品、化肥、粪便、重金属和多环芳烃等污染物的易补给渗入地下河系统^[6-13], 地下河系统一旦受到污染, 恢复治理的难度和成本极高。袁道先院士曾明确指出西南岩溶区地下河面临城镇生活、工业以及农业等人类活动多重污染的挑战, 地下河面临着变成“下水道”的威胁^[14]。随着经济的发展和人们

生活水平的不断提高, 我国旅游业得到快速发展。受国家休假制度、法定节假日政策实施与国民旅游度假习惯影响, 国内旅游活动多呈周期性集中爆发与分散累积相结合特点, 旅游活动及其产生的生活垃圾、排泄物和酒店污水等将会直接影响景区的生态环境^[15-20]。旅游活动对地下水的影响受到国内外研究者的关注, 旅游活动升级导致地下水水质受到影响^[21-24]。近年来, 西南岩溶山区独特旅游资源所引起的旅游活动对地下水的影响逐渐受到关注。景区酒店污水排粗犷式放可直接改变地下水水质和水化学类型^[25], 未经处理的污水会加剧地下水水质恶化和碳酸盐岩的溶蚀^[26]。受旅游活动影响, 洞穴生物群落结构、多样性和地下水水质也

基金项目: 国家自然科学基金项目(41763019 和 42267014); 贵州省自然科学基金项目(黔科合 JZ 字 2006 号)

第一作者简介: 杨睿(1996—), 女, 硕士研究生, 环境工程专业。E-mail: 1728432818@qq.com。

通信作者: 何守阳(1982—), 男, 副教授, 主要从事岩溶地下水与环境研究。E-mail: syhe@gzu.edu.cn。

收稿日期: 2021-12-30

会发生变化^[27-28]。除传统自然景观游览外,科技文化旅游不断增长,以国家重大科技基础设施驱动的旅游活动不断升级,对景区地下水环境提出了新的挑战。

500 m 球面射电望远镜 (Five-hundred-meter Aperture Spherical Radio Telescope, 简称 FAST, 誉称“中国天眼”)是世界最大的球面射电望远镜,地处大小井地下河系统流域中部,已成为世界射电天文学领域深空探索的唯一工具,“中国天眼”及景区也成为天文学爱好者和游客向往的天文科技旅游胜地。自 2016 年 9 月建成以来,先后被评为“首批中国十大科技旅游基地”和成功创建国家 AAAA 级旅游景区,年接待旅游人数极剧增加。游客以节假日和周末居多,旅游活动在时间和强度上呈现周期性集中爆发与突变特点。景区内竖井、地下河天窗、落水洞、漏斗以及岩溶洼地十分发育,岩溶地下河环境极其脆弱。旅游驱动的城镇化导致污染物排放增加,对地下河水环境保护以及下游饮水安全提出了新的挑战,并成为流域重大民生问题和焦点问题。为降低旅游活动对 FAST 和岩溶地下河系统的影响,目前景区虽已实行日接待量不超过 2 000 人的限制,但与旅游活动及其带动的城镇化所产生的生活废水、粪便、含氮磷化学物质、营养盐及有机污染物等^[29-31]易通过地表径流经落水洞、竖井、脚洞和裂隙等直接输入或污染地表水体入渗间接响影地下河^[16,26,32-33]。近年来,随着岩溶地质遗迹和奇观所催生的旅游热潮,旅游活动对岩溶地下水的影响逐渐受到关注^[33-34],但如“中国天眼”等国家重大科技基础设施所驱动的周期性、集中性和突变性旅游活动对地下河系统水化学影响研究报道不多。为此,分析大小井地下河系统在旅游“五一”小长假和“十一”黄金周前后的水化学时空变化特征,了解旅游活动对岩溶地下河系统水环境的影响,为防范地下河水质恶化、保障区域饮水安全和打造贵州全域旅游,实现旅游经济发展与生态环境保护协调统一和“双赢”提供科技支撑。

1 研究区概况

大小井岩溶流域为珠江水系四级支流,地表水系主要发源于贵阳市高坡场南部的摆郎河和惠水县抵季乡翁招村的三岔河,流域面积 767.27 km²。流域区内岩溶作用极其活跃,竖井、地下河天窗、落水洞、

漏斗以及岩溶洼地等地貌发育齐全,形成峰丛洼地为主的树枝状地下河系统。地下水的补给主要为大气降水。地表水与地下水相互转换频繁,明暗流相间。研究区主要位于流域中下游,大井地下河系统包括航龙至大井地下河出口段的汇水区域,流域面积为 93.6 km²,地理位置东经 106°50'27" - 106°57'11",北纬 25°33'13" - 25°42'02"。含水层为三叠系中统凉水井组(T₂l)、三小米塘组(T₂xm)和三叠系下统大冶组(T₁d),岩性为灰岩、白云质灰岩和石灰岩等,地下水以集中管道流形式向出口径流、排泄。小井地下河流域岩性为白云质灰岩、白云岩等,地下水通过管道汇于地下河系统,由巨木地下河出口经地表明流段至小井地下河出口间的汇水区域,流域面积为 180.9 km²,地理位置为东经 106°42'54" - 106°52'59",北纬 25°33'49" - 25°43'12"。含水层上游为 P₂w、T₁y~T₁yn、T₂x-b,岩性为泥岩、砂岩、泥质灰岩等,未见蒸发岩及硫铁矿出露。含水层富水性弱,地下水以层流为主;下游为 T₂x 中快速径流,地表未见分散排泄的岩溶泉。

FAST 景区接待集中心位于克度镇(天文小镇),镇上的酒店与城镇生活污水处理站排放口位于大井地下河系统入口处,污水外溢或处理后中水部分进入大井地下河,部分沿地表河流经塘边镇、打拢进入小井地下河系统,地表河沿途接受农业径流汇入。地下水示踪试验显示,大井和小井地下水在打拢后相互独立,互不关联^[35]。大井地下河从天文小镇入口补给到出口排泄的时间为 24 d;小井地下河在打拢入口补给 27 d 后在出口排泄。本研究在大小井地下河系统入口和出口以及景区污水处理站排放口设置采样点 5 处,地下河系统位置关系与采样点分布如图 1 所示。

2 材料和方法

样品采集于 2019 年“五一”小长假和“十一”国庆黄金周(以下分别简称“五一”和“十一”)两个时段进行,“五一”假期地下河入口及污水排放口样品于 2019 年 4 月 29 日 - 5 月 6 日期间采集;地下河出口样品于 2019 年 5 月 22 日 - 5 月 31 日期间采集;“十一”国庆黄金周地下河入口和出口样品分别于 2019 年 9 月 29 日 - 10 月 9 日和 2019 年 10 月 22 日 - 11 月 3 日期间采集,采样时间为每天 7:00 - 23:00,

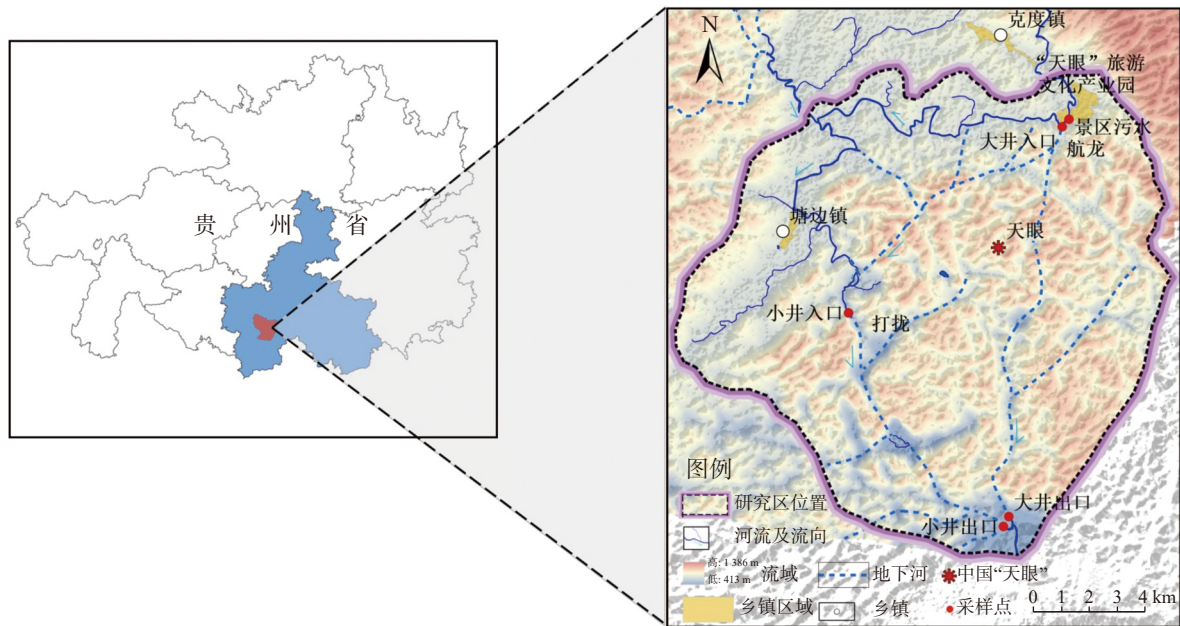


图 1 大小井地下河系统与采用点布置图

Fig. 1 The map and sampling site in Dajing and Xiaojing underground river systems

样品采集时间间隔为 2 h, 污水样品小长假期间每天采集 1 次, 国庆黄金周时段每天采集 5 次, 共采集样品 536 个。野外现场使用 Multi3630 便携式多参数水质分析仪(德国 WTW 公司)测定水温(T)、pH、电导率(EC)和溶解氧(DO), 其精度分别为 0.1 °C、0.01、1 mS·cm⁻¹ 和 0.01 mg·L⁻¹, 使用前对仪器进行校准。样品经 0.45 μm 微孔滤膜过滤后收集在两个 100 mL 聚乙烯瓶中, 其中 100 mL 加硝酸酸化至 pH<2 密封置于小于 4 °C 冷藏箱带回实验室供做 K⁺、Na⁺、Ca²⁺和 Mg²⁺分析; 另外 100 mL 样品密封冷藏至实验室, 用于分析 Cl⁻、SO₄²⁻和 NO₃⁻; HCO₃⁻于现场用 10% HCl, 通过普兰德 50 mL 标准数字瓶口滴定器 Titrette 滴定测试。阴离子采用离子色谱法(ICS-Aquion1100)分析, 分析测试误差控制在 3% 内, 所有样品测试均在贵州大学喀斯特地质资源与环境教育部重点实验室完成, 水化学分析测试结果统计如表 1 所示。

3 结果与分析

3.1 水化学特征

表 1 和图 2 显示了“五一”和“十一”两个不同旅游时段景区污水和地下河系统水化学特征。“五一”小长假期间景区污水 pH 在 7.57 至 7.84 之间, 变化不大。电导率在 540.00~761.00 mS·cm⁻¹ 范围内,

平均值为 663.50 mS·cm⁻¹。污水中阴离子丰度表现出 HCO₃⁻>Cl⁻>SO₄²⁻>NO₃⁻, 阳离子丰度表现为 Ca²⁺>Na⁺>K⁺>Mg²⁺。与“五一”相比, “十一”期间污水的 pH 相差不大, 范围在 7.66~7.95, 均值为 7.78。但电导率变化较大, 从 488.00 到 934.50 mS·cm⁻¹。阴离子丰度表现为 HCO₃⁻>Cl⁻>SO₄²⁻>NO₃⁻, 阳离子丰度表现为 Ca²⁺>Na⁺>K⁺>Mg²⁺。与旅游活动相关的 K⁺、Na⁺、Cl⁻和 NO₃⁻波动较大, 5 月 2—3 日和 10 月 2—4 日出现最大值与旅游高峰期相一致。

从空间上看, “五一”期间大井地下河入口 pH 在 7.72~8.42, 平均值为 8.17。电导率在 256.00~338.00 mS·cm⁻¹ 范围内; 出口 pH 变化不大, 均值为 7.93, 电导率在 297.00~413.00 mS·cm⁻¹ 之间, 阳离子主要以 Ca²⁺为主, 入口与出口均值分别为 48.14 mg·L⁻¹ 和 51.24 mg·L⁻¹; 阴离子则主要为 HCO₃⁻ 和 Cl⁻, HCO₃⁻ 进出口均值为 110.92 mg·L⁻¹ 和 142.44 mg·L⁻¹, Cl⁻ 变化不大, 均值分别为 13.74 mg·L⁻¹ 和 13.86 mg·L⁻¹。“十一”期间大井地下河入口与出口 pH 变化不大, 均值为 8.27 和 8.03, 电导率均值从 265.11 mS·cm⁻¹ 略微上升到 317.51 mS·cm⁻¹; Ca²⁺为主要阳离子, 入口与出口均值分别为 44.08 mg·L⁻¹ 和 55.84 mg·L⁻¹; 阴离子则主要为 HCO₃⁻ 和 Cl⁻, HCO₃⁻ 进口和出口均值为 132.25 mg·L⁻¹ 和 114.67 mg·L⁻¹, Cl⁻ 变化不大, 均值分别为 13.69 mg·L⁻¹ 和 11.64 mg·L⁻¹。从入口到出口, 离子含量有所增加, 这应是地下水径流时间增加使

表 1 旅游期间大小井地下河系统水化学特征统计

Table 1 Hydrochemical characteristics of Dajing and Xiaojing underground river systems during the tourism period

	Temp	DO	pH	EC	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻
	景区污水(n=8)											
Min	19.70	2.26	7.57	540.00	15.90	7.92	5.35	57.79	16.80	23.22	0.16	199.12
Max	21.30	3.84	7.84	761.00	29.01	12.20	6.00	64.46	40.64	29.56	0.87	267.90
Avg	20.58	2.90	7.68	663.50	21.96	10.40	5.60	60.58	29.80	27.19	0.43	231.25
Std	0.56	0.63	0.10	82.39	4.99	1.60	0.24	2.22	9.07	2.24	0.28	28.93
CV	2.71	21.60	1.29	12.42	22.72	15.36	4.35	3.67	30.43	8.23	66.01	12.51
	大井地下河入口(72)											
Min	18.20	7.61	7.72	256.00	0.89	0.99	3.33	43.63	13.14	1.49	2.79	97.75
Max	22.10	9.23	8.42	338.00	1.17	1.47	3.87	50.53	14.42	1.84	4.72	119.47
Avg	19.75	8.28	8.17	281.79	1.02	1.13	3.58	48.14	13.74	1.68	3.36	110.92
Std	0.95	0.30	0.13	19.14	0.06	0.08	0.15	1.48	0.32	0.09	0.25	4.76
CV	4.83	3.66	1.59	6.79	6.07	6.98	4.15	3.07	5.41	2.30	7.55	4.29
	大井地下河出口(90)											
Min	19.90	7.74	7.36	297.00	0.87	0.93	4.98	49.71	12.34	1.84	3.46	132.71
Max	23.30	8.43	8.39	413.00	1.60	2.50	9.31	54.32	18.27	3.49	6.24	157.29
Avg	20.34	8.04	7.93	313.59	1.06	1.16	6.72	51.24	13.86	2.11	4.90	145.44
Std	0.47	0.14	0.20	17.01	0.15	0.32	1.88	0.92	0.95	0.32	0.64	6.38
CV	2.31	1.70	2.57	5.43	14.12	27.33	28.00	1.80	14.94	6.86	13.06	4.38
	小井地下河入口(15)											
Min	19.10	6.88	7.48	288.00	1.08	0.70	3.88	52.41	10.79	1.59	2.38	123.09
Max	21.20	10.12	7.89	313.00	1.13	0.79	4.19	55.21	11.51	1.81	3.73	159.29
Avg	20.13	8.48	7.66	295.67	1.10	0.76	4.06	53.57	11.08	1.71	3.45	135.40
Std	0.69	0.94	0.12	6.22	0.02	0.02	0.10	0.86	0.20	0.06	0.35	10.04
CV	3.41	11.08	1.62	2.10	1.43	3.23	2.55	1.61	3.36	1.80	10.05	7.41
	小井地下河出口(32)											
Min	19.70	8.34	7.75	331.00	0.89	0.82	5.53	55.19	7.11	1.14	4.84	147.46
Max	21.40	9.04	8.28	390.00	2.14	1.10	10.31	63.45	12.73	2.85	8.99	172.04
Avg	20.21	8.70	8.02	342.97	1.10	0.92	7.08	59.12	10.94	2.14	6.87	158.06
Std	0.38	0.18	0.13	11.28	0.22	0.08	1.69	2.05	1.08	0.28	0.92	4.69
CV	1.89	2.08	1.63	3.29	19.74	8.95	23.88	3.46	13.05	9.83	13.38	2.97
	景区污水(55)											
Min	20.00	1.78	7.66	488.00	16.14	7.50	4.09	49.43	11.56	0.27	0.04	93.84
Max	26.70	7.03	7.95	934.00	38.97	16.68	5.46	67.86	52.95	49.00	94.83	206.46
Avg	23.49	3.45	7.78	666.44	24.62	10.74	5.07	58.26	31.35	16.15	18.62	150.01
Std	1.51	1.22	0.06	110.85	6.04	2.32	0.29	3.53	9.33	12.48	33.02	23.29
CV	6.43	35.44	0.73	16.63	24.54	21.56	5.63	6.05	29.74	77.27	205.35	15.52
	大井地下河入口(99)											
Min	19.20	5.55	7.74	229.00	0.96	0.90	3.22	37.59	4.02	1.07	0.04	97.60
Max	27.40	11.84	8.68	342.00	3.96	12.44	4.02	53.35	25.80	9.71	8.14	157.66
Avg	23.14	8.63	8.27	265.11	1.54	1.53	3.74	44.08	13.69	2.49	1.47	132.25
Std	1.75	1.20	0.19	21.73	0.54	1.32	0.10	3.59	2.68	1.15	1.51	11.64
CV	7.57	13.93	2.28	8.20	34.76	86.06	2.55	8.14	46.38	19.55	102.92	8.80

五一

十一

续表 1

	Temp	DO	pH	EC	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻
大井地下河出口(117)												
Min	17.70	8.22	7.82	295.00	0.07	0.07	0.40	50.65	6.04	1.04	0.04	97.60
Max	20.40	8.79	8.19	389.00	2.36	1.88	5.26	67.05	15.92	2.00	15.07	127.63
Avg	18.95	8.44	8.03	317.51	1.00	1.00	4.34	55.84	11.64	1.57	2.13	114.67
Std	0.44	0.11	0.05	15.51	0.24	0.14	0.40	1.47	1.32	0.17	1.81	5.72
CV	2.30	1.34	0.58	4.89	23.89	14.15	9.17	2.64	10.85	11.33	85.02	4.99
小井地下河入口(16)												
Min	19.40	7.98	7.80	300.00	0.80	0.77	3.29	56.24	9.06	0.71	1.62	150.15
Max	22.50	9.52	8.30	329.00	1.05	2.03	3.48	59.56	14.27	4.92	4.91	167.67
Avg	21.14	8.73	8.03	307.63	0.88	1.06	3.38	57.72	9.50	2.24	3.95	154.53
Std	0.92	0.50	0.17	7.09	0.07	0.35	0.04	0.90	1.27	0.97	0.70	5.37
CV	4.34	5.73	2.17	2.30	7.99	32.90	1.22	1.56	43.13	13.39	17.86	3.47
小井地下河出口(32)												
Min	18.60	8.54	8.02	346.00	0.59	0.39	0.65	2.46	7.78	1.89	0.04	105.11
Max	20.00	8.96	8.37	397.00	1.39	1.18	5.48	66.84	13.96	2.40	6.93	150.15
Avg	19.27	8.77	8.17	359.72	1.17	0.91	5.10	63.22	8.69	2.04	1.70	125.52
Std	0.13	0.09	12.97	12.68	0.13	0.82	11.13	12.14	0.12	2.21	12.68	18.96
CV	0.69	1.00	158.70	3.53	11.44	90.18	218.22	19.21	108.15	1.43	747.97	15.10

注: Min-最小值, Max-最大值, Avg-均值, Std-标准偏差, CV-变异系数

十一

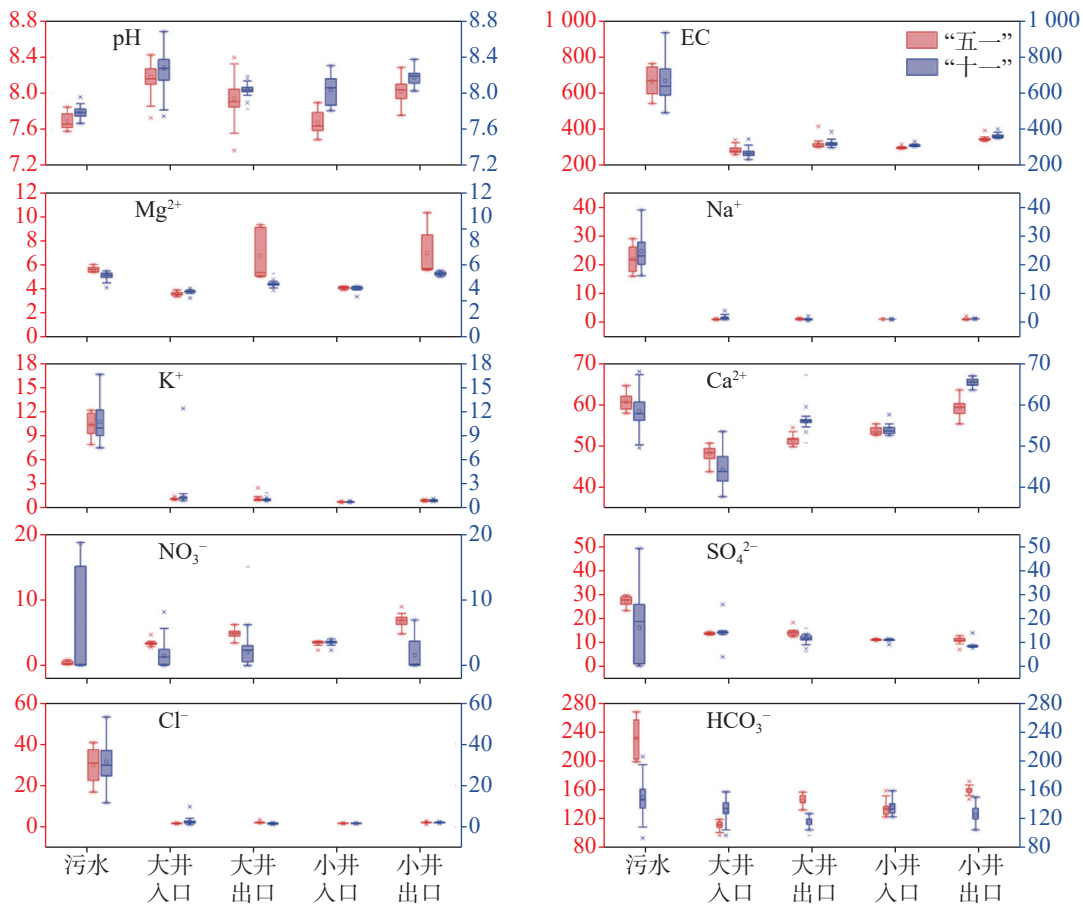


图 2 大小井地下河系统水化学时空分布特征

Fig. 2 Spatial and temporal distribution of hydrochemistry in Dajing and Xiaojing underground river systems

水岩相互作用增加所致^[36-37]。降雨的稀释作用导致“十一”期间地下河出口水中的阴阳离子浓度较入口有所降低。

从时间上看,“五一”期间,小井地下河系统入口 pH 为 7.48~7.89,均值为 7.66。电导率在 288.00~313.00 mS·cm⁻¹ 范围内;出口 pH 在 7.75~8.28 之间,均值为 8.02。电导率在 331.00~390.00 mS·cm⁻¹ 范围内,电导率均值从 295.67 mS·cm⁻¹ 增加到 342.97 mS·cm⁻¹,“五一”期间阴离子含量顺序为 HCO₃⁻>Cl⁻>NO₃⁻>SO₄²⁻,阳离子丰度顺序为 Ca²⁺>Mg²⁺>K⁺>Na⁺。“十一”期间,小井地下河进出口的 pH 变化不大,均值分别为 8.03 和 8.17,入口电导率与“五一”期间相比变化不大,在 300.00~329.00 mS·cm⁻¹ 之间,阴离子丰度为 HCO₃⁻>Cl⁻>SO₄²⁻>NO₃⁻,阳离子丰度为 Ca²⁺>Mg²⁺>Na⁺>K⁺。小井地下河出口电导率有所增加,范围从 346.00 到 397.00 mS·cm⁻¹,阴离子丰度顺序为 HCO₃⁻>Cl⁻>SO₄²⁻>NO₃⁻,阳离子丰度顺序为 Ca²⁺>Mg²⁺>Na⁺>K⁺。小井地下河系统受沿途城镇生活污水排放和农业活动影响,出口 NO₃⁻ 的变异系数达 747.97,农业或城镇排放的 NO₃⁻ 由降雨形成地表径流输入地下河,导致 NO₃⁻ 含量波动大^[25]。大小井地下河系统水化学在时空变化上存在差异性,整体上,水岩相互作用产生的 Ca²⁺、Mg²⁺ 和 HCO₃⁻,从入口到出口阴阳离子浓度逐渐增加,而人为活动输入的 K⁺、Na⁺、Cl⁻、NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 则出现差异性,小井地下河系统因受沿途城镇生活和农业活动排放影响,水化学波动较

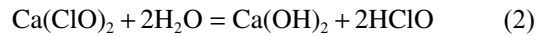
大,出口 K⁺、Na⁺、Cl⁻ 和 NO₃⁻ 升高;大井地下河系统 K⁺、Na⁺、Cl⁻、NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 随着地下径流长度增加而降低。

3.2 水化学相演化

Durov 图可以反映地下水主要组分之间的内在联系以及 pH 和溶解性总固体(Total dissolved solids, TDS)的异常^[38-39]。由图 3 可知,地下河 pH 在 7.36~8.68,呈弱碱性,污水 pH 整体低于地下河。空间上,大井入口 pH 高于出口,小井与此相反但变化不大;时间上,所有样品 pH 均表现为“五一”期间低于“十一”期间。污水中 TDS 在 220.61~422.0 mg·L⁻¹,均值为 325.17 mg·L⁻¹,较地下河高。地下河从入口至出口,受更充分的水岩相互作用和沿途人为活动输入影响,TDS 随着径流长度增加而增加。Durov 图显示水化学类型为 Ca-HCO₃ 型。与地下河相比,污水中阳离子向 Na⁺+K⁺ 端元移动,而阴离子向则 Cl⁻ 端移动,生活污水排放以及自来水厂氯气或 ClO₂ 杀菌消毒输入是这一变化的主因^[40],具体反应过程是:



或



传统 Durov 图对水化学异常显著的区域辨析较为清楚,但异常较低的区域难以识别,尤其从输入到输出端存在的水化学变化,这可能会削弱地下水受污染从输入影响到净化恢复过程与机理的认识。在

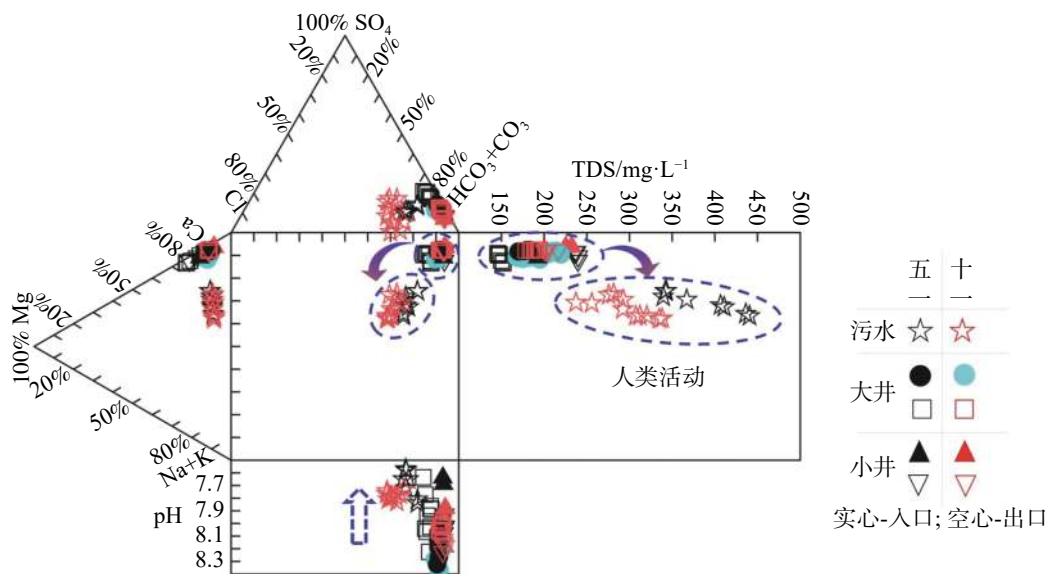


图 3 大小井岩溶地下河 Durov 图

Fig. 3 Durov diagram of Dajing and Xiaojing karst underground rivers

沿海含水层发生的海水入侵是典型的从补给输入(咸化)到排泄输出(淡化)的水化学动态演化过程, Gim'enez Forcada^[41-42] 利用水化学相演化图(Hydrochemical Facies Evolution Diagram, HFE-D)可视化含水层中可能出现的水化学组分和演变趋势, 清晰解释了沿海含水层中海水入侵和恢复过程中水化学的动态变化趋势, HFE-D 除了能确定水化学相演化之外还可以反映出海水入侵(人为活动输入)状态。人为排放的污水进入地下河系统从入口到出口的清污混合产生的水化学变化过程与海水入侵有相似之处,

这为利用 HFE-D 图解和记录人类活动输入对地下河系统水化学影响及演化提供了尝试的机会。参照海水入侵的动力学过程^[41-42], 以实测景区污水水化学作为旅游活动输入排放的背景值, 在 Microsoft Excel 中利用 HFE-D 宏代码^[43] 绘制出 HFE-D(图 4)。

“五一”期间和“十一”期间, 大小井地下河系统水化学类型没有发生变化, 均为 Ca-HCO₃ 型, 这并不意味着地下河系统未受到旅游活动排放输入的影响。由图 4(a)可知, “五一”前后大井地下河入口样品均在混合线下侧, 地下河水化学受到人为

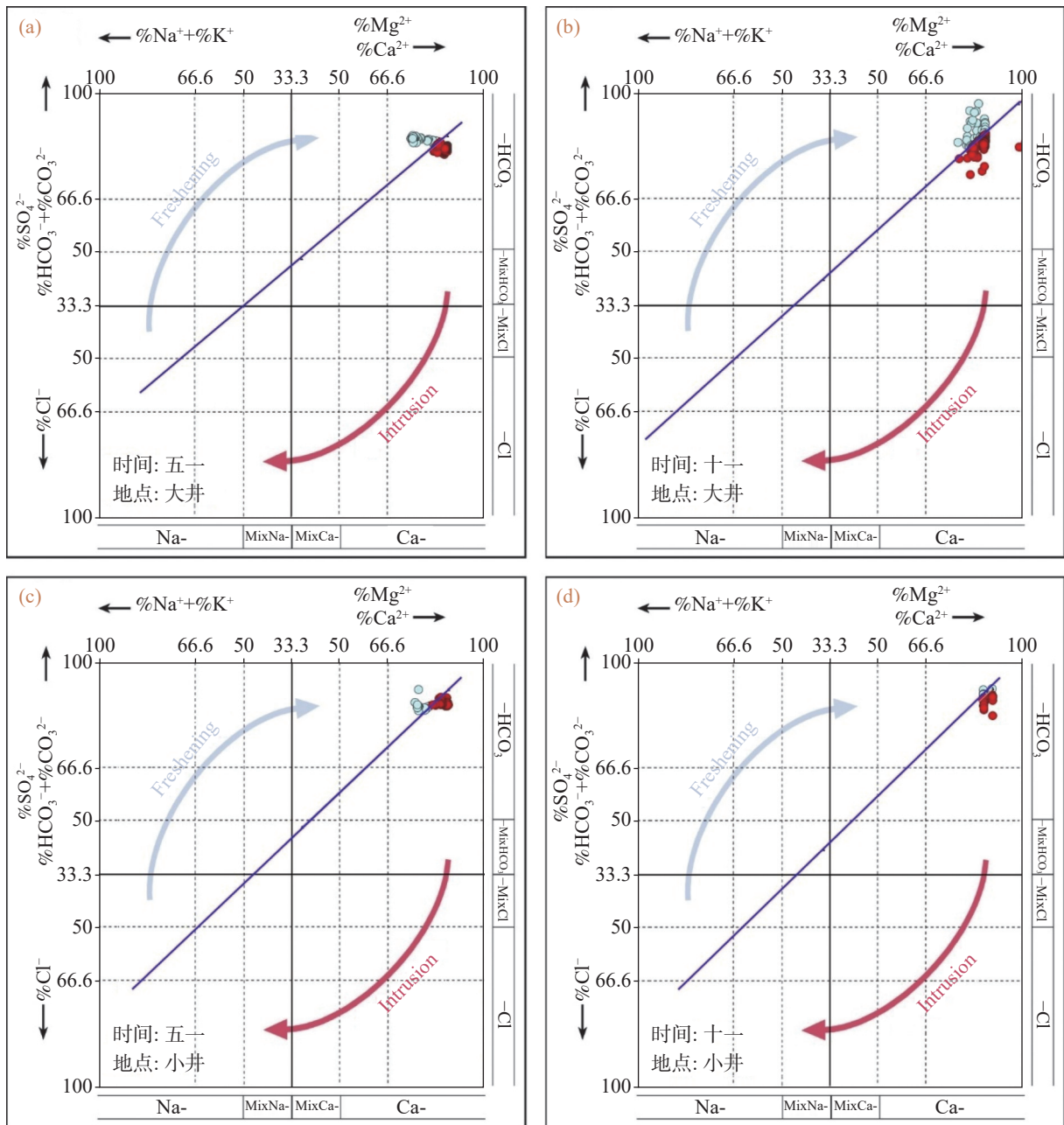


图 4 大小井岩溶地下河 HFE-D

Fig. 4 HFE-Diagram of Dajing and Xiaojing karst underground rivers

输入的影响。从时间上,“五一”前两天入口水化学也处于受影响状态,景区日常的排水对入口已造成影响,而在“五一”旅游高峰时段旅游人数增加导致人为活动输入增强,地下河入口水化学亦受到干扰。出口在5月22日晚上23:00点以后水质受到影响,处于在混合线下,说明大井地下河出口在24 d后出现响应,并持续至5月26日,响应时长5d,这一响应时间与洪运胜^[35]示踪试验结果相一致,与3 d旅游高峰期相比,响应时间延长2 d,这是由于高峰期旅游集中性输入导致响应时长增加。后因入口旅游输入减少与地下水自净作用,5月27后样品均在混合线上侧,表明大井地下河出口水化学处于逐渐恢复状态。类似的规律也出现在“十一”期间,但与“五一”不同的是,地下河出口在10月22日早上7:00开始出现响应,响应周期同样为24 d,但其响应时长超过13 d,这主要是由于“十一”黄金周旅游接待人数较“五一”剧增,旅游排放输入增加是地下河出口水化学受影响及恢复时间延长的主因,如图4(b)所示。小井地下河系

统入口无论在“五一”还是“十一”,地下河入口水化学在旅游高峰前都是处于受影响状态,表明地下水化学不仅受到景区排放的影响,可能还受到了沿途城镇和农业活动排放影响。而从图4(c)和4(d)可以看出,HFE-D表明了“五一”地下河出口水化学在27 d时出现响应,持续时间为两天;“十一”地下河出口水化学响应连续性不高,规律性不强,这可能与小井地下河系统受到沿途多元输入影响相关。

3.3 影响因素

3.3.1 Gibbs 模型解析

Gibbs 模型已被广泛用于揭示地下水中水化学演化的控制因素和机理,依据 TDS 与 $Na^+/(Na^++Ca^{2+})$ 和 TDS 与 $Cl^-/(Cl^-+HCO_3^-)$ 关系加以区分大气降水、岩石风化和蒸发浓缩三个主要过程^[44-45],但对于确定是人为活动还是自然因素影响存在局限。为此,本文对 Gibbs 模型进行适当的修改,将与人为活动输入关系密切的离子组分纳入模型解析,结果如图5所

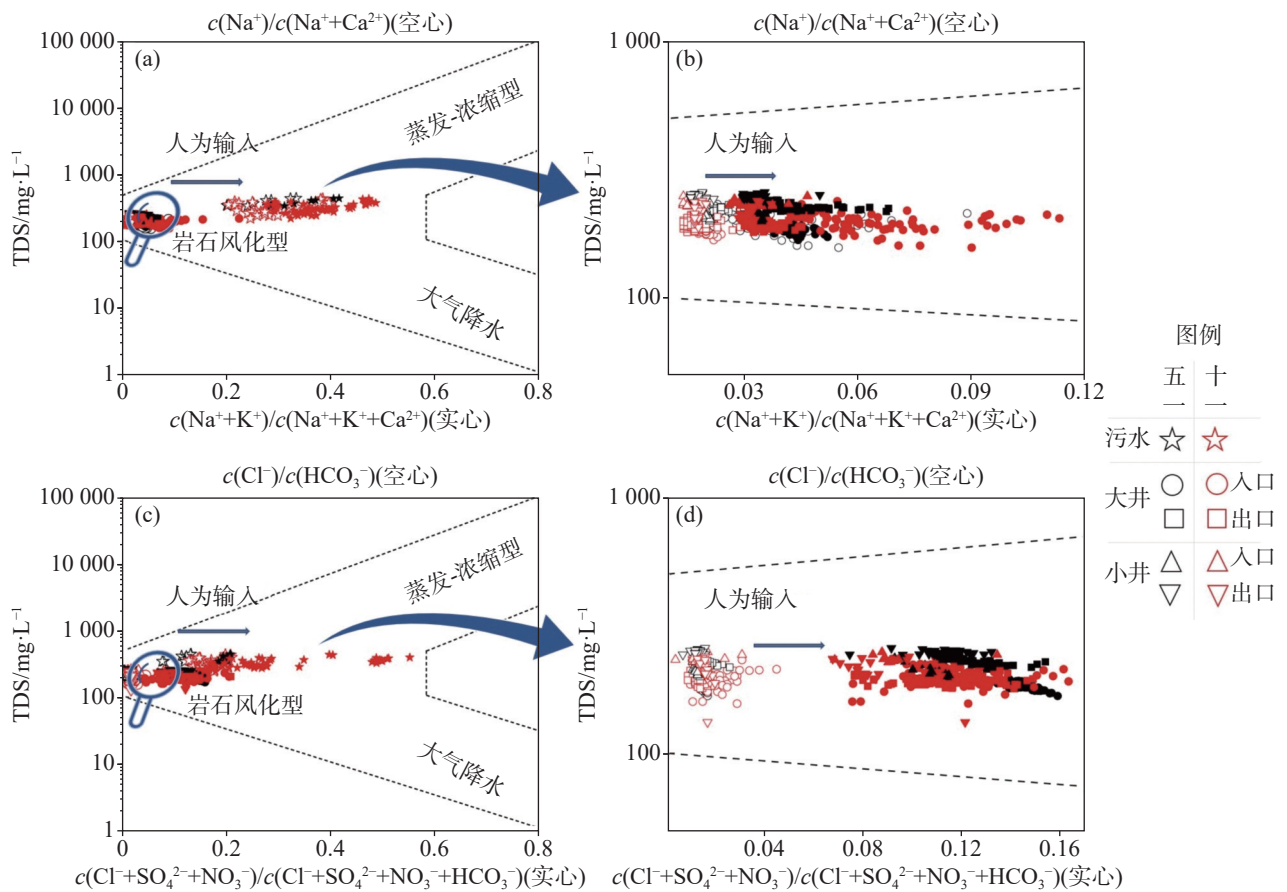


图5 大小井岩溶地下河 Gibbs 图

Fig. 5 Gibbs diagram of Dajing and Xiaojing karst underground rivers

示。污水和地下河样品均位于岩石风化端元内,表明大小井地下河系统水化学形成机制主要为水-岩相互作用,但这也并非意味着地下河未受到人类活动的影响。与地下河系统相比,由于生活废水、农业活动以及自来水厂排放的 Na^+ 和 Cl^- 增加,使得景区污水样品沿横坐标向右移动,显示了 Gibbs 模型中受人为活动影响的水化学演化方向,如图 5(a)和(b)所示。地下水中 K^+ 的主要来源为大气降水、生活废水和农业施肥等^[46]; NO_3^- 主要来源于农肥、生活废水和人畜排泄物等人为输入^[47]; SO_4^{2-} 来源酸雨沉降、工业废水、化肥施用以及生活污水等输入对其也有一定影响^[48]。将 Gibbs 图横坐标由 $c(\text{Na}^+)/c(\text{Na}^++\text{Ca}^{2+})$ 和 $c(\text{Cl}^-)/c(\text{Cl}^-+\text{HCO}_3^-)$ 变为 $c(\text{K}^++\text{Na}^+)/c(\text{K}^++\text{Na}^++\text{Ca}^{2+})$ 和 $c(\text{SO}_4^{2-}+\text{NO}_3^-+\text{Cl}^-)/c(\text{SO}_4^{2-}+\text{NO}_3^-+\text{Cl}^-+\text{HCO}_3^-)$, 纳入与有人类活动的 K^+ 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 等离子分析后,地下河系统所有样品均沿横坐标出现了不同程度右移,见图 5(c)和(d),这表明大小井地下河系统水化学除受到水岩作用控制外,还受到一定程度的人类活动输入影响。

3.3.2 离子比例系数分析

离子比例系数是地下水水化学组成来源分析的传统水文地球化学方法,通常情况下, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 主要来源于碳酸盐、硅酸盐和蒸发岩的溶解, $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 毫克当量比能反映地下水所流经含水层的岩性,地下水流经灰岩含水层时 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 毫克当量比小于 0.26 时,而比值介于 0.26~0.85 之间,表明地下水流经灰岩和白云岩含水层,当该比值大于 0.85 时,说明地下水流经白云岩含水层^[49-50]。从图 6(a)可见,研究区大部分地下水 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 毫克当量比低于 0.26, Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 主要来源以方解石溶解为主,部分样品介于 0.26~0.85 之间,受方解石和白云石溶解的共同作用,这与小井地下河含水层为三叠系中统小米塘组 (T_2xm) 的白云质灰岩和白云岩相关;与大井地下河含水层为三叠系中统凉水井组 (T_2l) 和小米塘组 (T_2xm) 以及下统大冶组 (T_1d) 的灰岩、白云质灰岩和石灰岩密切联系。

($\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$)/ HCO_3^- 的毫克当量浓度比也用于识别 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的物质来源。若只有 H_2CO_3 参与碳酸

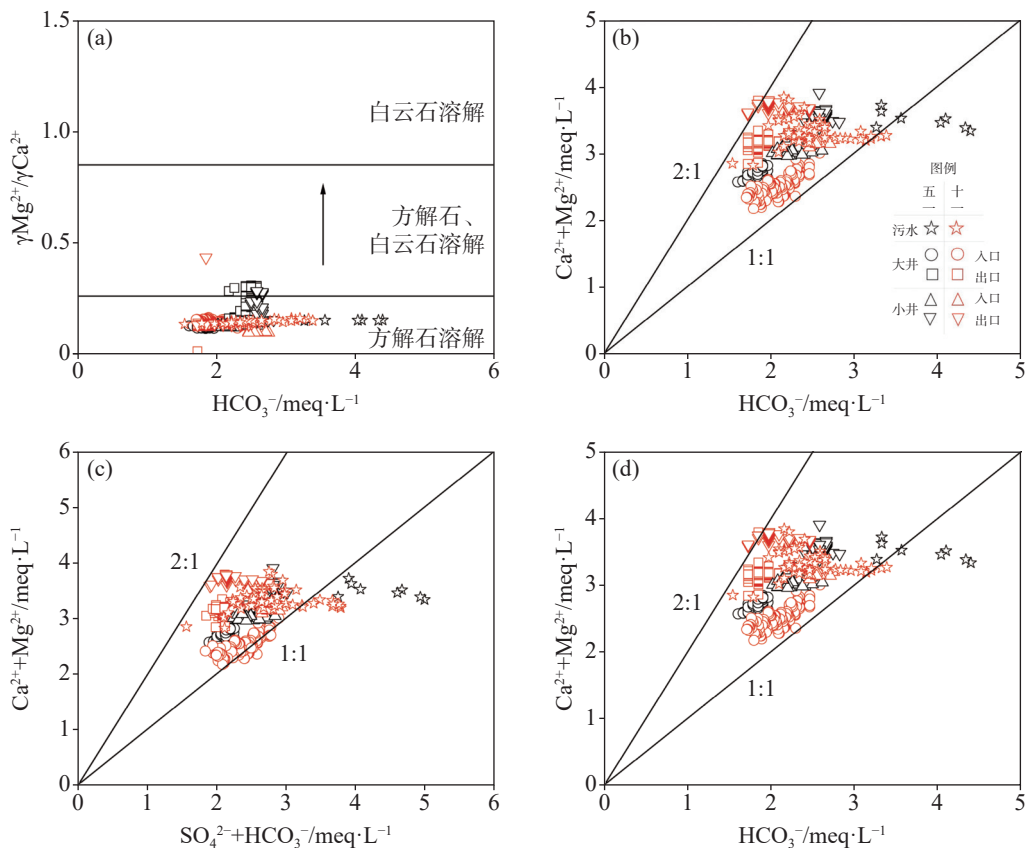


图 6 大小井岩溶地下河系统离子比例关系图

Fig. 6 Diagram for ionic ratio of Dajing and Xiaojing karst underground rivers

盐岩风化时,则 $\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}/\text{HCO}_3^-$ 的当量比应为 1。由图 6(b)可知,污水和地下河系统样品几乎全部位于直线 1:1 和 2:1 区域,说明 HCO_3^- 并未完全平衡碳酸盐岩溶解,还存在 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 或其他有机酸参与到岩石风化过程的可能^[51],同时污水未出现 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 除方解石和白云石溶解的其它物质来源。 $(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ 与 $(\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-})$ 之间的毫克当量比可用来判断 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的主要来源和是否存在硫酸参与的水岩相互作用过程,当 $(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ 与 $(\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-})=1$ 的线附近,表明存在碳酸盐矿物和硫酸盐矿物溶解共同影响着地下水化学组分形成^[52],当 $(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ 与 $(\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-})$ 在 1:1 和 2:1 区域,说明还存在其它酸参与碳酸盐岩矿物溶解^[51]。如图 6(c)所示,大部分点仍然位于 1:1 等值线上,但靠近 1:1 等值线样点明显增多,表明还有其他外源酸参与碳酸盐岩矿物溶解。 $\gamma\text{Na}^+/\gamma\text{Cl}^-$ 的离子关系图可以用来查明地下水中 Na^+ 和 Cl^- 的主要来源。由图 6(d)可以看出,研究样品绝大多数位于 1:1 线下方,说明水体中 Cl^- 浓度过高,地下河可能存在多种 Cl^- 源输入影响。但研究区地处内陆,几乎不存在雨水海盐输入对地下水影响,同时研究区并不存在工业排污和含氯盐矿物地层,地下河系统中 Na^+ 和 Cl^- 主要来源于农业活动和生活废水排放输入^[53]。

4 结 论

FAST 景区污水的水化学波动较大,受旅游人数影响, K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 和 NO_3^- 变异系数较大,并且浓度随时间呈先升后降趋势,与旅游周期相一致。大小井地下河系统水化学类型为 $\text{Ca}-\text{HCO}_3$ 型,主要受控于水岩相互作用,水岩相互作用产生的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 HCO_3^- 等随地下径流从入口到出口逐渐增加。旅游人数增加导致地下河系统中 TDS 升高,HFE-D 和 Gibbs 模型以及离子比例系数分析结果表明大小井地下河系统水化学受到了水岩作用、旅游活动和农业活动的综合影响。人为活动输入的 K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 则表现出空间上的差异性,小井地下河系统因受沿途城镇生活排放和农业活动影响,水化学波动较大,出口 K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 和 NO_3^- 升高;大井地下河系统虽受到景区旅游活动输入影响,但 K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 随着地下径流长度增加而降低。人为活动引起的地下河系统水化学变化应该引起重视。

致谢: 野外样品采集得到李泽群和唐爱筑同学的帮助和支持,实验室分析测试得到朱健高级实验师和郭兴强实验师的精心指导,在此一并表示感谢。

参考文献

- [1] 袁道先. 论岩溶环境系统[J]. 中国岩溶, 1988, 7(3): 179-186. YUAN Daoxian. On the karst environmental system[J]. *Carso-logica Sinica*, 1988, 7(3): 179-186.
- [2] Zoran S, Maran S A. Monitoring as the key factor for sustainable use and protection of groundwater in karst environments: An overview[J]. *Sustainability*, 2021, 13(10): 5468.
- [3] Brenot A, Baran N, Petelet Giraud E, Negrel P. Interaction between different water bodies in a small catchment in the Paris basin (Brevilles, France): Tracing of multiple Sr sources through Sr isotopes coupled with Mg/Sr and Ca/Sr ratios[J]. *Applied Geochemistry*, 2008, 23(1): 58-75.
- [4] Jing Chen, Mingming Luo, Rui Ma, Hong Zhou, Shengzhang Zou, Yiqun Gan. Nitrate distribution under the influence of seasonal hydrodynamic changes and human activities in Huixian karst wetland, South China[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2020, 234: 103700.
- [5] 蒋忠诚, 袁道先. 表层岩溶带的岩溶动力学特征及其环境和资源意义[J]. 地球学报, 1999(3): 302-308. JIANG Zhongcheng, YUAN Daoxian. Dynamics features of the epikarst zone and their significance in environments and resources[J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 1999(3): 302-308.
- [6] 郭芳, 姜光辉, 夏青, 李科. 土地利用影响下的岩溶地下水水化学变化特征[J]. 中国岩溶, 2007(3): 212-218. GUO Fang, JIANG Guanghui, XIA Qing, LI Ke. Hydro-chemical variation of karst groundwater under the impact of land use in Donghe catchment, Hunan[J]. *Carso-logica Sinica*, 2007(3): 212-218.
- [7] 蒋勇军, 袁道先. 城市发展对岩溶地下水水质影响的地球化学示踪: 以重庆南山老龙洞地下河系统为例[J]. 第四纪研究, 2014, 34(5): 1044-53. JIANG Yongjun, YUAN Daoxian. Geochemical tracers to characterize effects of urbanization on karst groundwater quality from Nanshan underground river system, SW China[J]. *Quaternary Sciences*, 2014, 34(5): 1044-1053.
- [8] 李学先, 吴攀, 查学芳, 何守阳, 吴琳娜, 韩志伟. 基于水化学及稳定同位素的岩溶山区城镇水体硝酸盐来源示踪[J]. 环境科学学报, 2021, 41(4): 1428-1439. Li Xuexian, WU Pan, ZHA Xuefang, HE Shouyang, WU Linna, HAN Zhiwei. Tracing nitrate sources in urban waters of karst mountainous area using hydrochemistry and stable isotope[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 41(4): 1428-1439.
- [9] M. A. Martín del Campo, M. V. Esteller, J. L. Expósito, R. Hirata. Impacts of urbanization on groundwater hydrodynamics and hydrochemistry of the Toluca Valley aquifer (Mexico)[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2014, 186(5): 2979-

- 2999.
- [10] Chen Ming, Qin Xiaosheng, Zeng Guangming, Li Jian. Impacts of human activity modes and climate on heavy metal "spread" in groundwater are biased[J]. *Chemosphere*, 2016, 152: 439-445.
- [11] 卢丽, 王喆, 裴建国. 西南典型地下河表层沉积物多环芳烃污染特征[J]. *环境科学与技术*, 2019, 42(10): 51-6.
- LU Li, WANG Zhe, PEI Jianguo. Pollution characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments from typical underground river in Southwest China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 42(10): 51-6.
- [12] 董蓉, 王亚, 周永章. 城市化对地下水重金属/类金属的影响: 以深圳市福田区为例[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2019, 38(5): 945-52.
- DONG Rong, WANG Ya, ZHOU Yongzhang. Impacts of urbanization on heavy metal/metalloid concentrations in groundwater: A case study in Futian district, Shenzhen City[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2019, 38(5): 945-52.
- [13] Zhao B, Huang F, Zhang C, Huang G, Xue Q, Liu F. Pollution characteristics of aromatic hydrocarbons in the groundwater of China[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2020, 233: 103676.
- [14] 袁道先, 薛禹群, 傅家谟, 郑度, 汪集旻, 林学钰, 陈梦熊. 我西南岩溶地区地下河面临变成“下水道”威胁加强保护和污染治理需从国家层面尽快做出决策[J]. *科学新闻*, 2007(14): 7-9.
- YUAN Daoxian, XUE Yuqun, FU Jiemo, ZHENG Du, WANG Jiyang, LIN Xueyu, CHEN Mengxiong. Underground rivers in karst areas in Southwest China are facing the threat of becoming "sewers". To strengthen protection and pollution control, we need to make decisions at the national level as soon as possible[J]. *Science News*, 2007(14): 7-9.
- [15] 汪超, 尹娟, 邱小琮. 旅游活动对沙湖水环境质量影响评价[J]. *宁夏工程技术*, 2016, 15(1): 82-87.
- WANG Chao, YIN Juan, QIU Xiaocong. Effect of tourism activities on Sand Lake water quality[J]. *Ningxia Engineering Technology*, 2016, 15(1): 82-87.
- [16] 于正良, 袁道先, 杨平恒, 李林立, 谢世友. 基于PCA和在线监测技术研究旅游活动对岩溶地下水水化学的影响[J]. *地球学报*, 2016, 37(2): 232-240.
- YU Zhengliang, YUAN Daoxian, YANG Pingheng, LI Linli, XIE Shiyu. Influences of tourism activities on hydrochemistry of karst groundwater revealed by principal component analysis and on-line monitoring technique[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 2016, 37(2): 232-240.
- [17] 杨平恒, 詹兆君, 明晓星, 陈峰, 任娟, 邓书金, 洪爱花. 旅游酒店排污影响下的岩溶地下水水化学变化[J]. *湖泊科学*, 2019, 31(2): 416-28.
- YANG Pingheng, ZHAN Zhaojun, MING Xiaoxing, CHEN Feng, REN Juan, DENG Shujin, HONG Aihua. Hydrochemical variation of the karst groundwater impacted by the contaminant discharge from a tourism hotel[J]. *Journal of Lake Sciences*, 2019, 31(2): 416-28.
- [18] Casas-Beltrán D A, Febles-Moreno K, Hernandez-Yac E, Courtney Maloof Gallaher, Alvarado-Flores J, Leal-Bautista R M, Melissa Lenczewski. Impact of tourist behavior on the discharge of sunscreen contamination in aquatic parks, sinkholes, and beaches of the Mexican Caribbean[J]. *Applied Sciences-Basel*, 2021, 11(15): 6882.
- [19] Dussart-Baptista L, Massei N, Dupont J-P, Jouenne T. Transfer of bacteria-contaminated particles in a karst aquifer: Evolution of contaminated materials from a sinkhole to a spring[J]. *Journal of Hydrology*, 2003, 284: 285-295.
- [20] Mattos J B, Cruz M J M, De Paula F C F, Sales E F. Natural and anthropic processes controlling groundwater hydrogeochemistry in a tourist destination in Northeastern Brazil[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2018, 190(7): 1-17.
- [21] Silva K B, Mattos J B. A spatial approach for the management of groundwater quality in tourist destinations[J]. *Tourism Management*, 2020, 79(10): 4079.
- [22] Khan M Y A, Elkashouty M, Bob M. Impact of rapid urbanization and tourism on the groundwater quality in Al Madinah City, Saudi Arabia: A monitoring and modeling approach[J]. *Arabian Journal of Geosciences*, 2020, 13(18): 922.
- [23] Bahir M, Ouazar D, Ouahmdouch S, Zouari K. Assessment of groundwater mineralization of alluvial coastal aquifer of essaouira basin (Morocco) using the hydrochemical facies evolution diagram (HFE-Diagram)[J]. *Groundwater for Sustainable Development*, 2020, 11: 100487.
- [24] Abotalib A Z, Sultan M, Elkadiri R. Groundwater processes in Saharan Africa: Implications for landscape evolution in arid environments[J]. *Earth-Science Reviews*, 2016, 156: 108-136.
- [25] Zeng J, Yue F J, Li S L, Wang Z J, WU Q, Qin CQ, Yan Z L. Determining rainwater chemistry to reveal alkaline rain trend in Southwest China: Evidence from a frequent-rainy karst area with extensive agricultural production[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 266: 115166.
- [26] Yang P, Ming X, Groves C, Sheng T. Impact of hotel septic effluent on the Jinfoshan karst aquifer, SW China[J]. *Hydrogeology Journal*, 2019, 27(1): 321-334.
- [27] 吕现福, 贺秋芳, 王凤康, 赵瑞一, 张弘. 旅游活动对岩溶洞穴地下水中细菌群落的影响: 以重庆丰都两个洞穴为例[J]. *环境科学*, 2018, 39(5): 2389-2399.
- LV Xianfu, HE Qiufang, WANG Fengkang, ZHAO Ruiyi, ZHANG Hong. Impact of tourism on bacterial communities of karst underground river: A case study from two caves in Fengdu, Chongqing[J]. *Environmental Science*, 2018, 39(5): 2389-2399.
- [28] Chang L, Ming X, Groves C, Ham B, Wei C, Yang P. Nitrate fate and decadal shift impacted by land use change in a rural karst basin as revealed by dual nitrate isotopes[J]. *Environmental Pollution*, 2022, 299: 118822.
- [29] 郭芳, 王文科, 姜光辉, 马振杰. 岩溶地下河污染物运移特征及自净能力: 以广西里湖地下河为例[J]. *水科学进展*, 2014, 25(3): 414-419.

- GUO Fang, WANG Wenke, JIANG Guanghui, MA Zhenjie. Contaminant transport behavior in a karst subterranean river and its capacity of self-purification: A case study of Lihu, Guangxi[J]. *Advances in Water Science*, 2014, 25(3): 414-419.
- [30] 卢丽, 王喆, 裴建国. 岩溶地下河系统多介质中多环芳烃污染特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2015, (3): 862-8.
- LU Li, WANG Zhe, PEI Jianguo. Contamination characteristics and source analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in multimediu in karst underground river[J]. *Environmental Science*, 2015 (3): 862-868.
- [31] Yang P, Li Y, Groves C, Hong A. Coupled hydrogeochemical evaluation of a vulnerable karst aquifer impacted by septic effluent in a protected natural area[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 658: 1475-1484.
- [32] 李营刚, 蒋勇军, 张典. 旅游活动对岩溶地下水水质动态变化的影响: 以重庆金佛山水房泉为例[J]. *环境污染与防治*, 2010, 32(12): 14-7+53.
- LI Yinggang, JIANG Yongjun, ZHANG Dian. Study on the effect of tourism activities on dynamic variation of karst groundwater quality: A case study of Shuifang Spring, Jinfo Mountain, Chongqing[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2010, 32(12): 14-7+53.
- [33] Ming X, Groves C, Wu X, Chang L, Zheng Y, Yang P. Nitrate migration and transformations in groundwater quantified by dual nitrate isotopes and hydrochemistry in a karst World Heritage site[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 735: 138907.
- [34] 任娟, 杨平恒, 王建力, 于正良, 张宇, 詹兆君, 陈峰, 张海月, 刘黛薇. 旅游活动影响下的岩溶地下水理化特征演化及其概念模型: 以世界自然遗产地金佛山水房泉为例[J]. *长江流域资源与环境*, 2018, 27(1): 97-106.
- REN Juan, YANG Pingheng, WANG Jianli, YU Zhengliang, ZHANG Yu, ZHAN Zhaojun, CHEN Feng, ZHANG Haiyue, LIU Daiwei. Influences of tourism activities on evolution of physicochemical parameters in karst groundwater and its conceptual model: A case study of Jinfoshan Shuifang Spring in the World Natural Heritage Site[J]. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 2018, 27(1): 97-106.
- [35] 洪运胜. 贵州省大小井地下河系统之间关系分析[J]. *四川地质学报*, 2013, 33(2): 221-224. HONG Yunsheng. On the relation between the two underground rivers in the Daxiaojing region, Guizhou[J]. *Acta Geologica Sichuan*, 2013, 33(2): 221-224.
- [36] 蒲俊兵, 袁道先, 扈志勇, 杨平恒, 苟鹏飞, 贺秋芳, 汪智军. 高分辨率监测岩溶地下水NO₃⁻的动态变化及对外界环境的响应[J]. *环境科学*, 2011, 32(3): 680-6.
- PU Junbing, YUAN Daoxian, HU Zhiyong, YANG Pingheng, GOU Pengfei, HE Qiufang, WANG Zhijun. High-resolution research on the NO₃⁻ changes of karst groundwater and its responses to the outside environmental variations[J]. *Environmental Science*, 2011, 32(3): 680-686.
- [37] 孔晓乐, 杨永辉, 曹博, 王艺璇, 裴宏伟, 沈彦军. 永定河上游地表水-地下水水化学特征及其成因分析[J]. *环境科学*, 2021, 42(9): 4202-4210.
- KONG Xiaole, YANG Yonghui, CAO Bo, WANG Yixuan, PEI Hongwei, SHEN Yanjun. Hydrochemical characteristics and factors of surface water and groundwater in the upper Yongding river basin[J]. *Environmental Science*, 2021, 42(9): 4202-4210.
- [38] 唐春雷, 郑秀清, 梁永平. 龙子祠泉域岩溶地下水水化学特征及成因[J]. *环境科学*, 2020, 41(5): 2087-2095.
- TANG Chunlei, ZHENG Xiuqing, LIANG Yongping. Hydrochemical characteristics and formation causes of ground karst water systems in the Longzici Spring catchment[J]. *Environmental Science*, 2020, 41(5): 2087-2095.
- [39] 张小文, 何江涛, 彭聪, 张昌延, 倪泽华. 地下水主要组分水化学异常识别方法对比: 以柳江盆地为例[J]. *环境科学*, 2017, 38(8): 3225-3234.
- ZHANG Xiaowen, HE Jiangtao, PENG Cong, ZHANG Changyan, NI Zehua. Comparison of identification methods of main component hydrochemical anomalies in groundwater: A case study of Liujiang basin[J]. *Environmental Science*, 2017, 38(8): 3225-3234.
- [40] Ghernaout D, Elboughdiri N. Urgent proposals for disinfecting hospital wastewaters during COVID-19 pandemic[J]. *Open Access Library Journal*, 2020, 7(5): 1-18.
- [41] Giménez Forcada E. Dynamic of sea water interface using hydrochemical facies evolution diagram[J]. *Groundwater*, 2010, 48(2): 212-216.
- [42] Giménez Forcada E. Use of the Hydrochemical Facies Diagram (HFE-D) for the evaluation of salinization by seawater intrusion in the coastal Oropesa Plain: Comparative analysis with the coastal Vinaroz Plain, Spain[J]. *HydroResearch*, 2019, 2: 76-84.
- [43] Giménez Forcada E, Sánchez San Román F J. An excel macro to plot the HFE - Diagram to identify sea water intrusion phases[J]. *Groundwater*, 2015, 53(5): 819-824.
- [44] Moran Ramírez J, Ramos Leal J A, Mahlknecht J, Santacruz DeLeón G, Martín Romero F, Fuentes Rivas, Mora A. Modeling of groundwater processes in a karstic aquifer of Sierra Madre Oriental, Mexico[J]. *Applied Geochemistry*, 2018, 95: 97-109.
- [45] Gibbs R J. Mechanisms controlling world water chemistry[J]. *Science*, 1970, 170(3962): 1088-1090.
- [46] 崔玉环, 王杰, 刘友存, 郝泂, 高祥. 升金湖河湖交汇区地表-地下水水化学特征及成因分析[J]. *环境科学*, 2021, 42(7): 3223-3231.
- CUI Yuhuan, WANG Jie, LIU Youcun, HAO Shuang, GAO Xiang. Hydro-chemical characteristics and ion origin analysis of surface groundwater at the Shengjin lake and Yangtze River Interface[J]. *Environmental Science*, 2021, 42(7): 3223-3231.
- [47] Yin S, Xiao Y, Han P, Hao Q, Gu X, Men B, Huang L. Investigation of groundwater contamination and health implications in a typical semiarid basin of North China[J]. *Water*, 2020, 12(4): 1137.
- [48] Wu Q, Han G. Sulfur isotope and chemical composition of the

- rainwater at the Three Gorges Reservoir[J]. *Atmospheric Research*, 2015, 155: 130-140.
- [49] 樊连杰, 裴建国, 邹胜章, 杜毓超, 卢丽. 重庆市南川区南部岩溶地下水水文地球化学特征[J]. *中国岩溶*, 2017, 36(5): 697-703.
- FAN Lianjie, PEI Jianguo, ZOU Shengzhang, DU Yuchao, LU Li. Hydrogeochemical characteristics of karst groundwater in southern Nanchuan district, Chongqing[J]. *Carsologica Sinica*, 2017, 36(5): 697-703.
- [50] Long D T, Voice T C, Niagolova N D, McElmurry S P. Effects of human activities on karst groundwater geochemistry in a rural area in the Balkans[J]. *Applied Geochemistry*, 2012, 27(10): 1920-1931.
- [51] 覃彤, 汤庆佳, 张强, 杨平恒. 桂西大型岩溶地下河系统离子来源及碳稳定同位素信息: 以坡心地下河流域为例[J]. *中国地质*, 2019, 46(2): 302-315.
- QIN Tong, TANG Qingjia, ZHANG Qiang, YANG Pingheng. Chemical ions source analysis and stable isotope implications of different water bodies in large karst underground river system: A case study of Poxin groundwater basin in Guangxi[J]. *Geology in China*, 2019, 46(2): 302-315.
- [52] Wang LH, Dong YH, Xu ZF, Qiao XJ. Hydrochemical and isotopic characteristics of groundwater in the northeastern Tennger Desert, Northern China[J]. *Hydrogeology Journal*, 2017, 25(8): 2363-2375.
- [53] Stallard R F, Edmond J M. Geochemistry of the Amazon: 1. Precipitation chemistry and the marine contribution to the dissolved load at the time of peak discharge[J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 1981, 86(C10): 9844-9858.

Effects of tourism activities on hydrochemical fingerprints in the karst underground river system

YANG Rui^{1,2}, HAN Zhijie^{1,2}, HAN Zhiwei^{1,2,3}, WU Qixin^{1,2,3}, WU Pan^{1,2,3}, HE Shouyang^{1,2,3}

(1. Key Laboratory of Karst Geological Resources and Environment of Ministry of Education, Guizhou University, Guiyang, Guizhou 550025, China;

2. College of Resources and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang, Guizhou 550025, China; 3. Guizhou Karst Environmental Ecosystems Observation and Research Station, Ministry of Education, Guiyang, Guizhou 550025, China)

Abstract The underground river system is the main carrier of water resources and an important source of urban and rural water supply in karst areas, and is also an essential element of karst geological wonders. Nowadays, people are showing the increasing preference for the cultural tourism integrated with science and technology. Meanwhile, the Five-hundred-meter Aperture Spherical Radio Telescope (FAST), a significant national science and technology infrastructure built at the special topography of karst, has become an aspiring destination for astronomy and tourism enthusiasts. However, pollutants from tourism activities will easily affect the water quality of underground river through the surface runoff via sinkholes, shafts and cracks. Using hydrochemical facies diagram (HFE-D), Gibbs models and coefficients of ion ratio, we have analyzed the characteristics and changes in water chemistry of wastewater from the tourist attraction and from the Dajing and Xiaojing underground river systems during different tourism periods in order to understand the periodic, concentrated and sudden effects of tourism activities on the water chemistry of underground river systems.

The results show that: (1) The pH and conductivity values of the sewage from the tourist attraction varied little during the May Day holiday, ranging from 7.57 to 7.84 and 540.00 to 761.00 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, respectively. The sewage pH values during the National Day holiday ranged from 7.66 to 7.95 with an average value of 7.78; however, the conductivity varied greatly from 488.00 to 934.50 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. The water chemistry type of sewage is $\text{Ca}-\text{HCO}_3$, and the values of K^+ , Na^+ , Cl^- and NO_3^- subject to tourism activities fluctuated greatly. Their maximum values appeared on May 2 to May 3 and October 2 to October 4, which is consistent with the increasing number of tourists in the peak period of tourism. Compared with Dajing and Xiaojing underground river systems, increases of Na^+ , K^+ and Cl^- in the Durov diagram are responsible for domestic discharge and input from disinfection of Cl_2 or NaClO in water treatment plants. (2) During the May Day holiday, the pH values of water from the inlet and outlet of the Dajing and Xiaojing underground river systems varied from 7.72 to 8.42 and 7.36 to 8.39, respectively. The water conductivity in the inlet ranged from 256.00 to 338.00 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ with an average of 281.79 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. The water conductivity in the outlet increased slightly, changing from 297.00 to 413.00 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ with an average of 313.59 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. Compared with the

May Day holiday, the pH values of water from inlet to outlet of the Dajing underground river system increased slightly from 8.03 to 8.27 during the National Day holiday, while its conductivity values decreased slightly due to the dilution of rainfall, averaging between $317.51 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ and $265.11 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. Differently, the Xiaojing underground river system showed an increase in pH and conductivity values during both May Day holiday and National Day holiday, with the average of pH increasing from 7.66 to 8.02 and from 8.03 to 8.17, respectively. Average values of conductivity increased from $295.67 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ to $342.97 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ during the May Day holiday and from $307.63 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ to $359.72 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ during the National Day holiday, both of which were influenced by the urban or rural domestic discharges and the input from agricultural activities. (3) The water chemistry type of Dajing and Xiaojing underground river systems is Ca-HCO_3 , which is mainly controlled by karstification. The TDS increased from the inlet to the outlet as a result of sufficient water-rock interaction and effects of human activities. There are some differences in spatial variation of water chemistry between Dajing and Xiaojing underground river systems. Ca^{2+} , Mg^{2+} and HCO_3^- produced by water-rock interaction in the Dajing underground river system gradually increased from inlet to outlet, while K^+ , Na^+ , Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-} caused by human activities declined along groundwater. K^+ , Na^+ , Cl^- and NO_3^- in Xiaojing underground river system increased from inlet to outlet. The value of NO_3^- fluctuated the most with a variation coefficient of 747.97. More fluctuations in water chemistry showed in Xiaojing underground river system due to the effect of urban or rural domestic discharges and input from agricultural activities. (4) Influenced by tourism activities, the HFE-D showed that continuous 5-day responses happened after the 24-days effect of tourism activities on the water chemistry in outlet of the Dajing underground river system. The response time lengthened 2 days compared with 3-day peak tourism in the May Day holiday. But the response duration prolonged more than 13 days during the National Day holiday. It can be contributed to a concentrated and explosive effect of tourism activities and needs an extended recovery time for the water chemistry values of the underground river system. The water chemistry at the inlet of Xiaojing underground river system had been affected before the peak of tourism no matter whether in the May Day holiday or National Day holiday, indicating that the water chemistry of the underground river is influenced not only by the sewage from tourist attraction, but also by the urban or rural domestics discharge and input from agricultural activities. The HFE-D indicates a 2-day response in water chemistry at the outlet of the Xiaojing underground river system 27 days after the May Day holiday. The poor continuity and regularity of the water chemistry response observed at the outlet of the Xiaojing underground river system during the National Day holiday may be related to multiple effects along the underground river. Both Gibbs model and analysis of ion ratio showed that the underground river system was influenced by the input of human activities such as urban domestic discharge, tourism and agriculture activities. Therefore, the human effect on water chemistry of the underground river system should be given adequate attention.

Key words karst underground river system, groundwater, hydrochemical fingerprints, tourism activities, Guizhou

(编辑 张玲)