

李军, 杨国丽, 朱秀群, 等. 南洞地下河流域水质分析及灌溉适用性评价[J]. 中国岩溶, 2023, 42(2): 207-219.

DOI: 10.11932/karst20230203

南洞地下河流域水质分析及灌溉适用性评价

李军^{1,2}, 杨国丽¹, 朱秀群³, 徐利¹, 朱丹尼², 赵一², 李衍青², 蓝芙宁²

(1. 河北建筑工程学院河北省水质工程与水资源综合利用重点实验室, 河北张家口 075000; 2. 中国地质科学院岩溶地质研究所/自然资源部、广西岩溶动力学重点实验室, 广西桂林 541004; 3. 河海大学水文水资源学院, 江苏南京 210098)

摘要:为查明云南南洞地下河流域水质特征和农业灌溉适用性, 分别在雨季和旱季共采集32组地表河水样和24组地下水样, 进行12种常规指标和9种金属元素检测。利用内梅罗综合指数法进行水质评价, 利用钠含量法(SC)、钠吸附比法(SAR)、残余碳酸钠法(RSC)和渗透指数法(PI)揭示雨季和旱季水体的农业灌溉适用性。结果显示, 区内水体主要呈弱碱性, Ca^{2+} 和 HCO_3^- 为主导型离子。地表河水, 常规指标仅 NH_4^+ 含量超过我国相关水质标准限值, 金属元素Al、Pb、Mn和As含量超标, 旱季超标率总体高于雨季。地下河水的金属元素Al、Pb、Zn、Cr、Mn和As含量超标, 雨季超标率总体高于旱季。工矿业活动排放和裸露型岩溶水文地质是导致水体金属元素含量超标的重要原因。据水质评价结果, 区内水质整体较好, 旱季和雨季水质处于良好及以上级别分别占比89.29%和85.71%。灌溉适用性评价结果显示, 区内水体灌溉适用性整体较好, 仅在旱季地表河水As含量($54.70 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)高于农田灌溉水质标准中蔬菜和水作标准限值, 不适合周边蔬菜和稻田的灌溉。

关键词:南洞地下河流域; 常规指标; 金属元素; 水质评价; 灌溉适用性

中图分类号: S 274; X 826 文献标识码: A

文章编号: 1001-4810(2023)02-0207-13

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



0 引言

全球岩溶面积约占全球陆地总面积的15%^[1]。我国是世界上岩溶面积分布最大的国家, 岩溶面积约占国土面积的1/3^[2], 主要分布在西南地区^[3]。岩溶区地表水源是当地工农业生产和居民生活的重要用水来源^[4], 人类活动排放的污染物极易进入周边水体。已有研究表明, 农业施用的农药和化肥等未被作物吸收的残余物已对地表水和地下水造成一定污染^[5-7]。同时, 工矿业活动使得原本固定在地壳的内源金属

被活化^[8], 活化的金属元素对岩溶水环境以及动植物和人类等造成重大威胁^[9-10]。

岩溶区地层主要由碳酸盐岩构成, 良好的导水通道为地表水快速下渗提供有利条件, 而对地表污染物的阻截能力较差, 特别是在裸露型岩溶区, 表现更为明显。岩溶土壤形成的速率较慢^[2], 土壤层易被地表水冲刷^[11], 致使岩溶区地表土壤层较薄, 部分地区甚至出现石漠化^[12], 土壤表层过滤能力降低是加重地下水污染的重要因素^[13]。

南洞地下河流域位于我国云南省境内, 是典型

基金项目: 河北建筑工程学院基本科研业务项目(2022QNJS05, 2021QNJS01)、国家重点研发计划课题(2016YFC0502502)和河北省教育厅青年基金项目(QN2020424)资助。

第一作者简介: 李军(1990—), 男, 博士研究生, 助教, 研究方向为地下水环境。E-mail: lipshydro@163.com。

通信作者: 蓝芙宁(1977—), 男, 博士, 副研究员, 硕士生导师, 研究方向为岩溶水文地质与岩溶生态地质。E-mail: lanfuning@mail.cgs.gov.cn。

收稿日期: 2022-04-29

的岩溶区地下河流域。近年来,随着蒙自及周边地区经济发展和人口增长,土地利用类型发生变化,城镇居民区和工矿区明显增多,影响水体质量的因素由自然过程逐渐过渡为自然过程和人为活动共同作用^[1]。地表河水和地下河水是南洞地下河流域生产生活的重要水源。在我国高度重视水环境保护和生态安全背景下,对南洞地下河流域水质的整体情况了解相对有限。基于此,本文分析了南洞地下河流域地表河水和地下河水主要离子特征和时空分布规律,从旱季和雨季时间尺度对区内水体进行了水质分析和灌溉适用性评价,以期为该区域水污染治理和水资源高效利用提供基础依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

南洞地下河流域位于云贵高原的东南部,地理位置为北纬 23°10′~23°43′,东经 103°10′~103°42′^[14],地处北回归线地区,属较典型的低纬度亚热带季风气候。区内盆地与山区具有明显的气候特征,盆地年均气温为 18.3℃,年均降水量为 738.1 mm,年均蒸发量为 2 114.0 mm。山区较盆地具有气温低、雨量大和蒸发量低的特点,年均气温为 13.7℃,年均降水量为 1 214.1 mm,年均蒸发量为 1 509.6 mm。全年降水主要集中于 5 月至 9 月,降雨量占全年比例为 75.7%。据 2019 年区内 4 个降雨监测点实测资料,2019 年降雨集中期与多年尺度数据略有偏差,降雨主要集中在 6 月至 9 月^[3]。

该区属于珠江流域上游南盘江排泄区,流域总面积约为 1 628 km²,地下河系统边界由地下分水岭、地表分水岭、非可溶岩隔水层、阻水断裂构造岩带、岩溶水深埋带型边界等组成^[14-15]。地层以中生代三叠纪地层为主,碳酸盐岩分布面积达 950 km²,占区内总面积的 58%,石灰岩和白云岩各占比约 50%^[13]。区内由南至北分布为蒙自盆地、草坝盆地、鸡街盆地和大庄盆地。系统可划分为岩溶高原、断陷盆地和盆间丘陵 3 种地貌,岩溶高原高程介于 1 800~2 100 m,盆地区高程介于 1 270~1 300 m,盆地丘陵区高程介于 1 400~1 500 m^[15]。岩溶主要构造包括洼地、漏斗、落水洞、竖井等^[15],这使得地表河水和地下河水转换速率相对非岩溶区更快,同时断陷盆地

构造使得地表污染更容易进入地下河。

研究区土地利用类型主要有林地(27.5%)、草地(37.7%)、耕地(29.5%)、水域占地(2.5%)和城市建设用地(2.8%)5种^[1],耕地主要为旱地和稻田,城市用地包括区内蒙自市、各乡镇以及工业用地。频繁的农业耕种活动、积聚的城镇生活以及工矿业开采加工排泄的污染物极可能进入地表水体,部分污染物甚至可通过消水洞和地下河入口直接进入地下。

1.2 样品采集与测试

据 2019 年南洞地下河流域全年降雨量观测数据^[3],可将当年 2 月至 5 月归并于旱季,6 月至 9 月归并于雨季。本研究于 2019 年 2 月至 9 月每月均采集 1 次水样,每次采集地表河水样 4 组,样品编号为 S1(石洞)、S2(永宁)、S3(城红寨)和 S4(沙甸),采集地下水样 3 组,样品编号为 G1(大黑龙潭)、G2(平石板)和 G3(南洞口)(图 1)。使用 500 mL 聚乙烯采样瓶采集地表河水和地下水样,采样前需使用原样水清洗采样瓶 3 次,采用 0.45 μm 过滤膜过滤原样水,将过滤好的水样分装于 2 瓶 500 mL 采样瓶,1 瓶用于常规组分检测,另 1 瓶加入 1:1 硝酸 2 mL,以稳定水体中的金属元素。所有水样密封后装入 4℃ 遮光保温箱内,并尽快运输至实验室完成测试。

水化学检测由自然资源部岩溶地质与资源环境测试中心完成。利用戴安 ICSI1500 离子色谱仪测试水体中 K⁺、Na⁺、Ca²⁺和 Mg²⁺浓度,利用万通 MIC 离子色谱仪测试水体中 Cl⁻、SO₄²⁻和 F⁻浓度,利用分光光度法测定 NO₃⁻、NO₂⁻和 NH₄⁺浓度,利用滴定法检测 HCO₃⁻浓度。利用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS,赛默飞世尔)测试水体中 Al、Cu、Pb、Zn、Cr、Cd、Ni、Mn 和 As 浓度。检测全过程涉及的化学试剂均为分析纯级别,全测试过程均设置空白对照样,质量保证和控制通过使用国家一级标准物来实现。水样品所有检测指标结果的标准偏差均低于 5%,加标回收率控制在 90%~110%。

1.3 评价方法

1.3.1 内梅罗综合指数法

内梅罗综合指数法是目前国内外常用的一种水体质量评价体系,该评价方法先利用单指标求取每个因子得分指数,再利用各因子得分指数平均数和

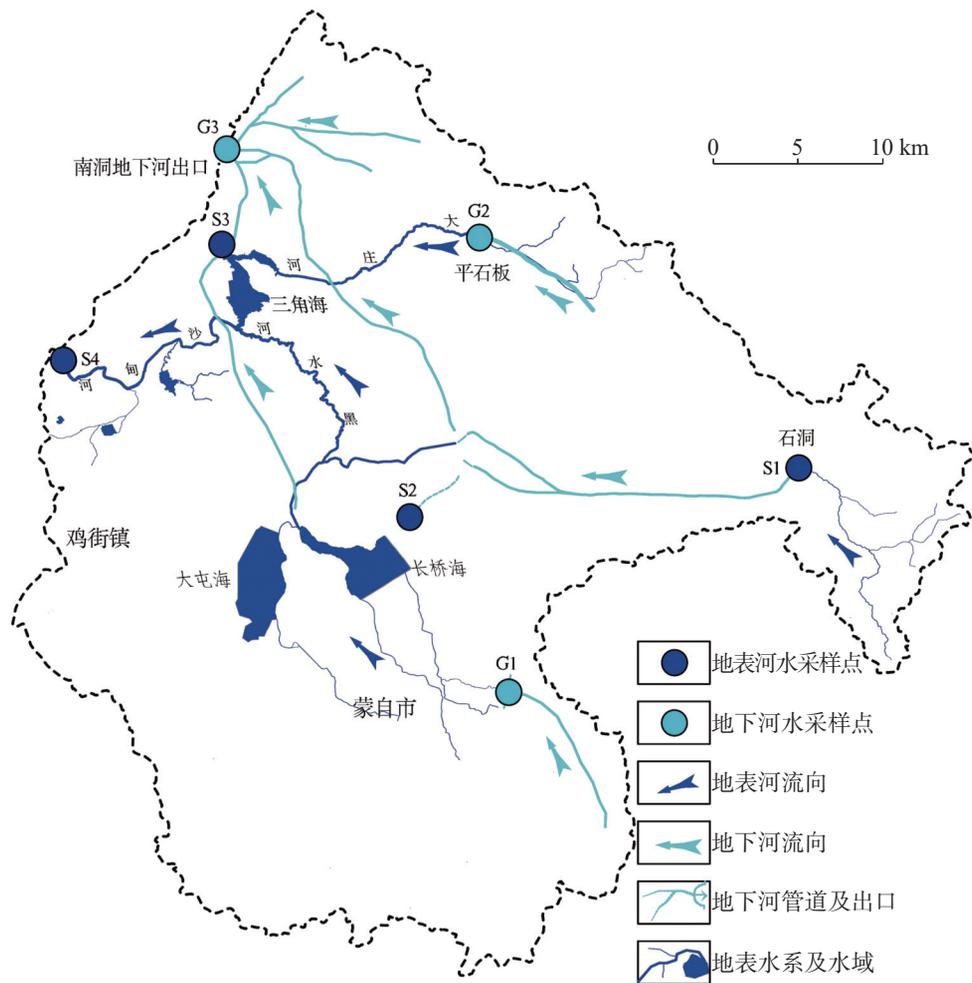


图 1 研究区概况与采样点分布示意

Fig. 1 Sketch of the study area and the sampling positions

最大值进行综合评价,是一种兼顾多种环境因子的加权型环境质量评价方法^[16-17]。南洞地下河流域水体采用单因子指数法和内梅罗综合指数法,分别对雨季和旱季地表河水和地下河水中常规指标 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 和 F^- 以及金属指标 Al 、 Cu 、 Pb 、 Zn 、 Cr 、 Cd 、 Ni 、 Mn 和 As 进行水质评价,计算方法如下:

$$F_i = \frac{c_i}{c_{oi}} \quad (1)$$

$$F_{iave} = \frac{1}{n} \sum F_i \quad (2)$$

$$F = \frac{\sqrt{(F_{iave})^2 + (F_{imax})^2}}{2} \quad (3)$$

式(1)中, F_i 表示水体中评价因子 i 的单因子指数法得分,无量纲; c_i 表示水体中因子 i 的浓度,常规指标单位取 $mg \cdot L^{-1}$,金属指标单位取 $\mu g \cdot L^{-1}$; c_{oi} 表示单因子 i 的标准浓度,本研究分别按照不同类型水参考《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)和《地下

水质量标准》(GB/T 14848-2017)中Ⅲ类水限值^[18-19],地表水若无相应限制,则参考《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)限值^[20],单位与 c_i 单位保持一致。式(2)中, F_{iave} 表示评价指标中单项得分平均值,无量纲;式(3)中, F 表示内梅罗综合指数得分,无量纲; F_{imax} 表示评价指标中最大单项指数得分,无量纲。据内梅罗综合指数评价得分,可将评价结果划分为 5 种等级水质(表 1)^[17]。

1.3.2 灌溉适用性评价

基于水体中 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 含量,利用钠含量法(SC)、钠吸附比法(SAR)、残余碳酸钠法(RSC)和渗透指数法(PI)4种灌溉适用性评价体系,对南洞地下河流域地表河水和地下河水进行灌溉实用性综合评价^[21-23],计算公式(4)-(7),依据4种评价结果,水体灌溉适用性等级划分参照表 2,灌溉

表1 内梅罗综合指数评价等级分级
Table 1 Grading of Nemeru comprehensive index

F					
得分	<0.80	≥0.80~2.50	≥2.50~4.25	≥4.25~7.20	≥7.20
污染等级	I	II	III	IV	V
污染级别	优良	良好	较好	较差	极差

表2 灌溉水适用性评分等级
Table 2 Index grades for irrigation applicability

评价参数	分类参考值	适用等级	评价参数	分类参考值	适用等级
SC/%	<20	非常适合	SAR/ (meq·L ⁻¹) ^{1/2}	<10	非常适合
	20~40	较适合		10~18	较适合
	40~60	适合		18~26	适合
	60~80	不确定		>26	不适合
	>80	不适合			
RSC/meq·L ⁻¹	<1.25	非常适合	PI/%	>75	I类(非常适合)
	1.25~2.50	适合		25~75	II类(适合)
	>2.50	不适合		<25	III类(不适合)

适用性综合评价结果本着从劣不从优的原则,以规避最小灌溉风险。

$$SC = \frac{100 \times (K^+ + Na^+)}{(K^+ + Na^+ + Ca^{2+} + Mg^{2+})} \quad (4)$$

$$SAR = \frac{Na^+}{\sqrt{(Ca^{2+} + Mg^{2+})/2}} \quad (5)$$

$$RSC = HCO_3^- - (Ca^{2+} + Mg^{2+}) \quad (6)$$

$$PI = \frac{100 \times (Na^+ + \sqrt{HCO_3^-})}{(Na^+ + Ca^{2+} + Mg^{2+})} \quad (7)$$

2 结果与分析

2.1 水化学分析

南洞地下河流域水体中常规指标统计结果见表3。水体pH总体介于7.07~7.96,均为弱碱性水。不同时期地表河水和地下河水中阳离子平均浓度顺序为Ca²⁺ > Mg²⁺ > Na⁺ > K⁺,其中Ca²⁺的平均毫克当量百分比高于50%,为主导阳离子^[24]。阴离子在地表河水和地下河水中浓度大小分布规律不一致,地表河水HCO₃⁻ > SO₄²⁻ > Cl⁻ > NO₃⁻ > NH₄⁺ > F⁻ > NO₂⁻,地下河水HCO₃⁻ > SO₄²⁻ > NO₃⁻ > Cl⁻ > NO₂⁻ > F⁻ > NH₄⁺,其中HCO₃⁻平均毫克当量百分比高于50%,为主导阴离子^[24]。据我国相关水质标准限值^[18-20],仅地表河水中NH₄⁺出现超标,超标样点分别为旱季S2(1.27

mg·L⁻¹)和S4(2.41 mg·L⁻¹和7.46 mg·L⁻¹)以及雨季S4(2.66 mg·L⁻¹、1.16 mg·L⁻¹和1.23 mg·L⁻¹),超标点主要集中在沙甸。水体中金属浓度统计结果见表4,主要金属元素为Al、Mn、Zn、As。地表河水中出现超标的金属元素有Al、Pb、Mn和As,其中Pb、Mn和As旱季超标率高于雨季;地下河水中出现超标的金属元素有Al、Pb、Zn、Cr、Mn和As,其中Al、Pb、Zn、Cr和Mn在雨季超标率高于旱季。从金属元素超标种类数量和超标率看,地表河水水质雨季优于旱季,而地下河水的水质旱季优于雨季。

南洞地下河流域水体污染主要来源于人类工矿业活动排放,部分地区受农业活动和生活污水排放影响。研究区内分布的矿山企业较多,以有色金属类和能源类矿山为主,选冶活动主要集中在研究区的西北部。矿山活动排放的污染物中含有Pb、Mn、Cr、As等多种重金属,若排放的污废水不达标,就会对南洞地下河流域地表水和地下水造成一定的潜在污染风险。同时,由于研究区部分地区处于裸露型岩溶区,土壤层分布的不连续性和表层岩溶带的较强发育,致使岩溶表层污染物防渗能力较差,结果使得地表重金属污染物更易通过岩溶洼地、溶蚀管道和裂隙、漏斗、落水洞以及部分导水断层等通道快速进入岩溶含水层,并在含水层中发生扩散和运移^[25]。据现场水文地质调查,部分冶炼厂矿渣堆附近分布有落水洞和漏斗等,从而使得矿渣淋滤液和冶炼排

表 3 南洞地下河流域水体中常规指标统计/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
Table 3 Statistics of the regular ions in Nandong underground river/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

时期	统计量	pH	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂	NH ₄ ⁺	F ⁻
地表河水													
旱季	最大值	7.78	11.64	16.86	115.70	26.56	38.72	146.92	266.74	11.39	1.45	7.46	0.71
	最小值	7.07	1.94	1.36	33.86	13.74	2.58	3.74	109.52	nd	nd	nd	0.04
	平均值	7.41	4.92	10.31	65.25	19.22	19.10	82.02	181.62	3.21	0.21	0.85	0.32
	标准差	0.20	2.66	5.60	25.68	3.57	11.03	49.12	44.89	3.76	0.52	2.27	0.19
	变异系数	0.03	0.54	0.54	0.39	0.19	0.58	0.60	0.25	1.17	2.52	2.65	0.61
雨季	最大值	7.44	10.71	22.35	111.40	24.92	39.46	156.61	254.66	42.06	1.24	2.66	0.86
	最小值	6.84	3.04	2.44	36.98	11.87	4.70	6.39	96.41	nd	nd	nd	0.09
	平均值	7.23	5.87	12.32	67.36	17.66	24.65	97.38	160.00	4.75	0.14	0.41	0.37
	标准差	0.16	2.53	6.33	22.27	4.29	10.64	51.27	47.85	12.61	0.48	0.87	0.22
	变异系数	0.02	0.43	0.51	0.33	0.24	0.43	0.53	0.30	2.65	3.34	2.13	0.58
地下河水													
旱季	最大值	7.96	3.7	33.87	95.59	22.10	18.69	69.88	318.78	11.38	2.66	nd	0.17
	最小值	7.15	0.63	1.37	80.18	14.47	1.96	12.56	279.75	5.58	0.002	nd	0.04
	平均值	7.42	1.43	9.46	86.82	17.53	7.33	38.83	301.16	8.74	0.34	/	0.09
	标准差	0.22	0.93	12.04	5.95	2.92	5.41	22.31	11.02	1.72	0.76	/	0.04
	变异系数	0.03	0.65	1.27	0.07	0.17	0.74	0.57	0.04	0.20	2.27	/	0.47
雨季	最大值	7.59	4.71	45.10	96.00	20.62	25.34	87.10	299.27	20.87	0.37	0.60	0.23
	最小值	7.25	0.57	0.76	68.71	13.78	1.38	11.68	221.92	2.68	nd	nd	nd
	平均值	7.40	1.69	9.21	82.00	15.44	7.62	44.14	270.05	11.49	0.03	0.05	0.11
	标准差	0.12	1.35	13.86	8.15	2.02	6.79	25.71	27.54	5.51	0.16	0.33	0.06
	变异系数	0.02	0.80	1.51	0.10	0.13	0.89	0.58	0.10	0.48	4.63	6.28	0.51
水质标准	地表水(Ⅲ)	6~9	—	—	—	—	250	250	—	44.29	—	1.29	1.0
	地下水(Ⅲ)	6.5~8.5	—	200	—	—	250	250	—	88.57	3.29	0.64	1.0
	生活饮用水	6.5~8.5	—	200	—	—	250	250	—	44.29	—	0.64	1.0

注: nd表示未检出, “/”表示无计算值, “—”表示无相应参考标准值, 黑体字表示此浓度超标。

放污水可通过岩溶管道快速灌入到岩溶含水层, 这进一步加剧了研究区地下水重金属污染程度。因此, 研究区工矿业活动排放和岩溶特殊的水文地质条件是导致研究区水体金属元素超标的重要原因。此外, 沙甸上游两侧均为农田和村落, 农业耕作使用的化肥和生活排放的污水可能是地表水中 NH₄⁺的主要来源。旱季沙甸样点 NH₄⁺超标倍数总体要高于雨季, 这说明雨季充沛的降水对河水中氨氮污染物具有一定稀释作用。

研究区不同水体中离子分布具有明显的季节性特征(图 2、图 3)。旱季和雨季地下河水中的 Ca²⁺和 HCO₃⁻浓度高于地表河水, 其一是因为地表水相对地下水更易受降雨和人类活动等因素扰动, 其二是地下河水与暗河系统含水层中灰质白云岩、白云质灰

岩和白云岩等的水岩作用更为充分; 地表河水中 K⁺、SO₄²⁻、Cl⁻和 NH₄⁺浓度要高于地下水, 这通常受工农业活动和居民生活排放影响^[26-30], 地表污染物更易进入地表水系。金属元素在不同时期不同水体中的分布较常规指标变化大, 就超标金属元素, 旱季地表河水中的 Al、Mn、Pb 和 As 浓度总体高于地下河水, Cd 呈相反规律; 雨季除 As 外, 其它 8 种金属浓度均表现为地下河水整体高于地表河水。地下河水中浓度较高的金属元素与蒙自地区断陷盆地引起的构造性污染关系较大, 上游分布密集的工矿业活动和农业活动排放的污染物可通过岩溶导水通道快速进入地下河系统, 汇流至下游流域总出口, 致使地下河水中部分金属元素浓度偏高。此外, 雨季地表水更易接受大气降水补给, 这使得地表水中

表4 南洞地下河流域水体中金属浓度统计/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
Table 4 Statistics of the metal concentrations in Nandong underground river/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

时期	统计量	Al	Cu	Pb	Zn	Cr	Cd	Ni	Mn	As
地表河水										
旱季	最大值	4 514.00	20.60	43.80	43.90	10.70	1.46	10.90	1 266.00	54.70
	最小值	9.90	0.17	nd	nd	1.45	nd	0.78	5.33	1.98
	平均值	440.65	2.16	3.91	3.35	2.97	0.33	2.85	151.47	9.73
	标准差	1 095.81	4.93	11.00	16.00	2.18	0.33	2.28	304.64	13.28
	变异系数	2.49	2.28	2.82	4.77	0.74	0.99	0.80	2.01	1.36
	超标率/%	37.50	0	6.25	0	0	0	0	31.25	25.00
雨季	最大值	582.00	1.66	1.67	6.06	2.32	nd	3.72	116.00	18.10
	最小值	33.10	0.55	nd	nd	1.10	nd	0.95	17.20	2.12
	平均值	200.89	1.20	0.63	1.66	1.72	/	2.38	55.22	6.18
	标准差	162.01	0.36	0.46	1.63	0.41	/	0.69	30.62	4.88
	变异系数	0.81	0.30	0.74	0.98	0.24	/	0.29	0.55	0.79
	超标率/%	37.50	0	0	0	0	0	0	6.25	18.75
地下河水										
旱季	最大值	130.00	0.75	1.08	291.00	5.70	61.00	2.91	24.40	24.60
	最小值	12.10	nd	nd	nd	2.68	nd	1.88	2.44	0.09
	平均值	56.49	0.32	0.42	54.83	4.12	5.99	2.56	10.55	5.03
	标准差	34.18	0.28	0.23	85.53	1.02	18.95	0.34	7.40	7.66
	变异系数	0.61	0.87	0.55	1.56	0.25	3.17	0.13	0.70	1.52
	超标率/%	0	0	0	0	0	8.33	0	0	25.00
雨季	最大值	5 274.00	26.70	124.00	1 311.00	8.51	21.90	13.90	2 035.00	13.80
	最小值	19.90	nd	nd	nd	2.38	nd	1.88	2.54	0.20
	平均值	1 370.12	6.49	12.26	203.11	4.13	4.34	5.47	322.15	3.02
	标准差	1 656.96	10.12	38.50	439.51	1.81	7.88	3.97	592.32	4.31
	变异系数	1.21	1.56	3.14	2.16	0.44	1.82	0.73	1.84	1.43
	超标率/%	75.00	0	8.33	8.33	0	33.33	0	33.33	8.33
水质标准	地表水	—	1 000	50	1 000	50	5	—	100	50
	地下水	200	1 000	10	1 000	50	5	20	100	10
	生活饮用水	200	1 000	10	1 000	50	5	20	100	10

注: nd表示未检测出, “—”为无相应参考标准值, “/”为无计算结果, 黑体字表示此浓度超标

污染组分受稀释作用明显优于地下河水。

2.2 水质空间分布

南洞地下河流域水体污染评价结果见表5。根据单因子指数得分, 地表河水中常规指标平均得分大小顺序为: 旱季 $\text{NH}_4^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{Na}^+$, 雨季 $\text{SO}_4^{2-} > \text{F}^- > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{Na}^+$, 地下河水中常规指标平均得分大小顺序为: 旱季 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{F}^- > \text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{NH}_4^+$, 雨季 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{F}^- > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Cl}^-$ 。常规指标单项指数平均得分均低于0.8, 地表河水中 NH_4^+ (雨季)、 NO_3^- (雨季)和 F^- (雨季)以

及地下河水中 NH_4^+ (雨季)的最大得分介于0.80~2.50, 仅地表河水中 NH_4^+ (5.78)最大得分在旱季高于2.50。从常规指标看, 南洞地下河流域水质整体处于优良等级, 常规指标中 NH_4^+ 是影响水体质量的主要组分, 特别是在地表水中。地表河水中金属元素指数平均得分大小顺序为: 旱季 $\text{Al} > \text{Mn} > \text{As} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Cr} > \text{Cu} > \text{Zn}$, 雨季 $\text{Al} > \text{Mn} > \text{As} > \text{Ni} > \text{Cr} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Cu} > \text{Zn}$, 地下河水中金属元素指数平均得分大小顺序为: 旱季 $\text{Cd} > \text{As} > \text{Al} > \text{Ni} > \text{Mn} > \text{Cr} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu}$, 雨季 $\text{Al} > \text{Mn} > \text{Pb} > \text{As} > \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Cr} > \text{Cu}$ 。地表河水中 Al 和 Mn 的指数平均得分明显高于其它7

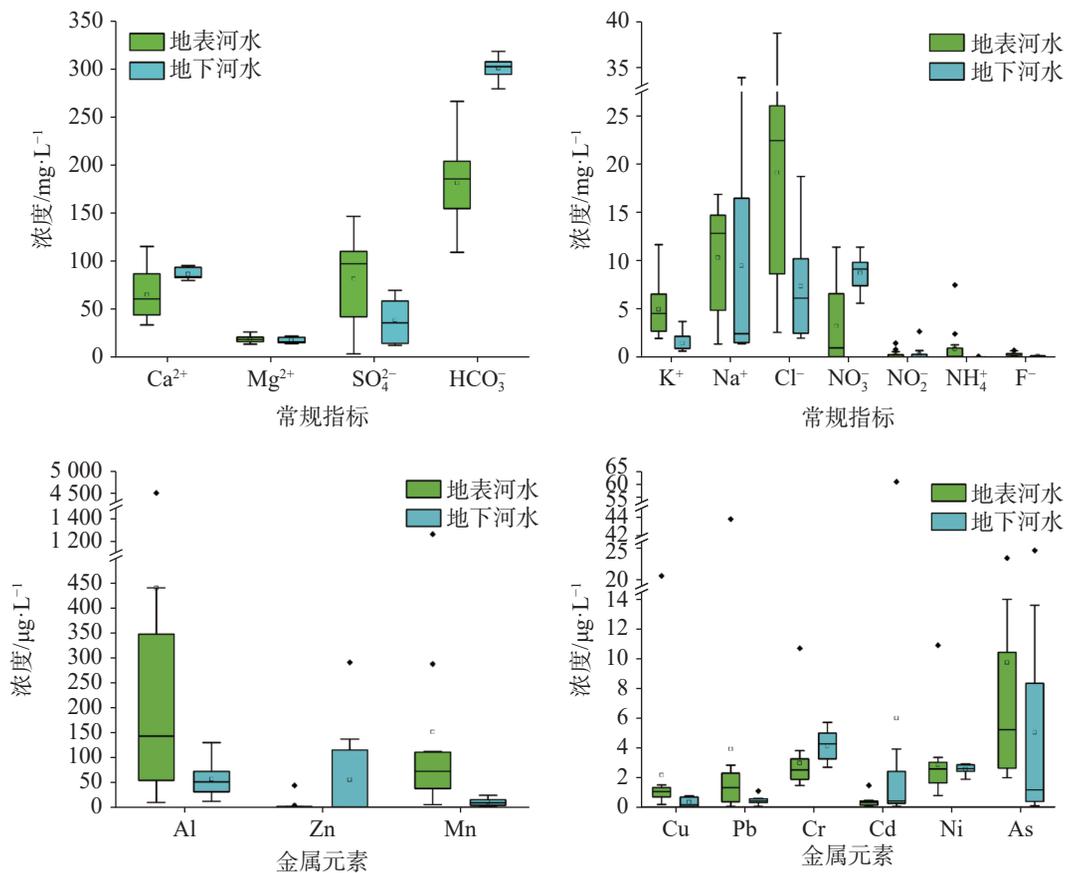


图 2 旱季南洞地下河流域水化学组分分布特征

Fig. 2 Distribution characteristics of water components in Nandong underground river basin during the dry season

种金属元素, 地下河水中 Al、Cd 和 Mn 明显高于其它 6 种金属元素, Al、Mn 和 Cd 是影响南洞地下河流域水体质量的主要金属元素。地表河水中常规指标的平均得分除 NH_4^+ 外均表现为雨季高于旱季, 9 种金属平均得分表现为旱季高于雨季, 地下河水中除 Cd 和 As 外, 其它 7 种金属元素和所有常规指标平均得分均表现为雨季高于旱季。

南洞地下河流域水体水质时空分布特征如图 4。研究区内旱季和雨季水体水质处于良好及以上级别占比分别为 89.29% 和 85.71%, 处于较差及以下级别分别占比为 7.14% 和 14.29%, 说明南洞地下河流域水体水质整体较好, 但存在局部水质较差区域, 且具有季节性分布特征。旱季水质处于较差和极差级别的水体主要分布在 5 月份大黑龙潭地下河出口 G1 和 3 月份沙甸地表水 S4。雨季水质处于较差和极差级别的水体主要分布在 8 月和 9 月大黑龙潭地下河出口 G1、8 月平石板地下河出口 G2 以及 8 月南洞地下河出口 G3, 整体表现为地表河水水质优于地下水水质。地表河水中仅旱季 S4 点水质出现极差等

级, 主要污染组分为 Al、Mn 和 NH_4^+ , 地下水污染通常与地表人类活动排放的污染物输入有一定关系^[31]。S4 点上游蒙自北站至鸡街镇分布大量矿区和金属冶炼厂, 降水冲刷和地表径流极可能使 Al 和 Mn 等污染物迁移至下游地表水中。同时, S4 点上游鸡街镇和沙甸镇分布农田和果树种植区以及村庄, 农业耕种使用的氮肥以及人类生活活动排放的生活污水是导致下游地表水中 NH_4^+ 浓度升高的一个重要原因。此外, 南洞地下河出口 G3 点与 S4 点具有部分相同的补给来源, 表明 G3 点水质很大程度受研究区西北部矿山开采和选冶活动排放影响, 且雨季这类活动排污量相对旱季多, 这是导致南洞地下河出口水质中 Al 和 Mn 浓度雨季偏高一个重要原因。大黑龙潭地下河出口 G1 点水体总体相对差, 特别是在雨季, 这主要受东南上游地下河补给区水源水质影响, 一方面, 8 月和 9 月正值雨季, 降水对上游尾矿堆积体的淋滤和对露天开采场的冲刷; 另一方面, 该地区恰处盆地边缘裸露型岩溶地区, 岩溶含水层覆盖或埋藏条件是影响含水层水质的关键因子, 在裸露型的

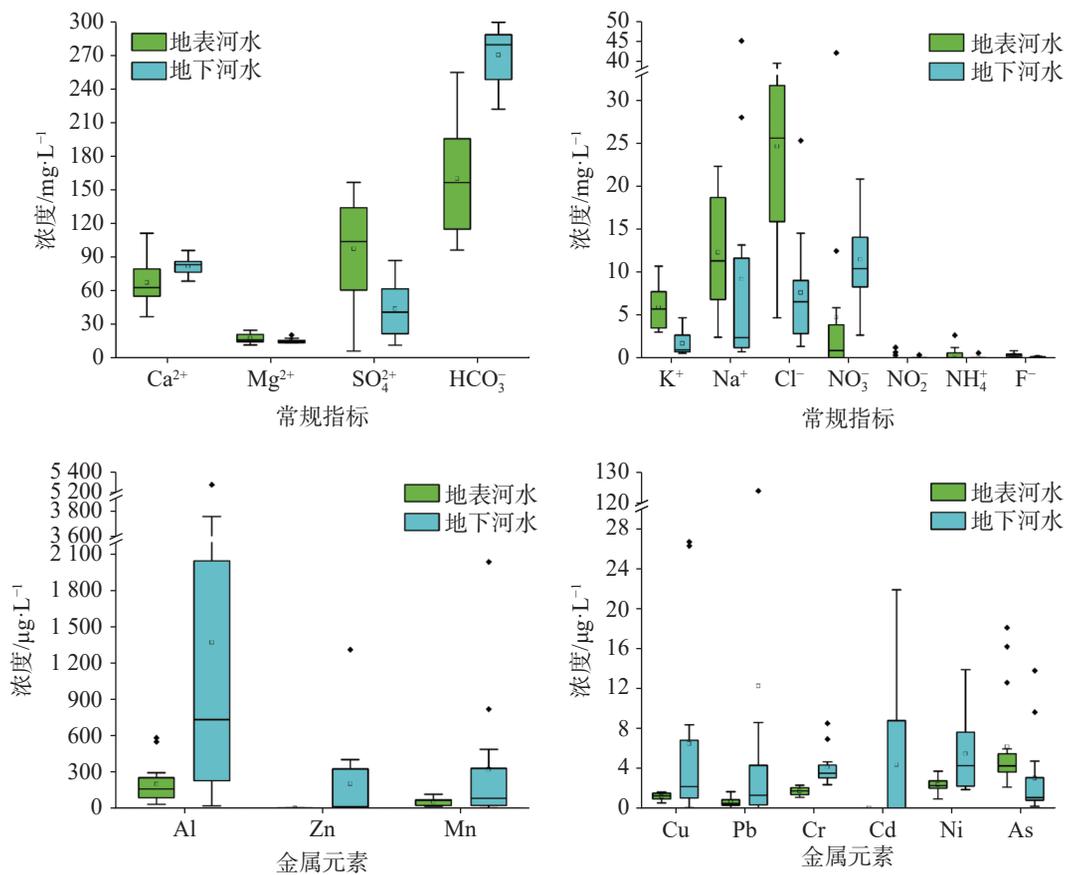


图 3 雨季南洞地下河流域水化学组分分布特征

Fig. 3 Distribution characteristics of water components in Nandong underground river basin during the rainy season

表 5 南洞地下河流域水体水质评价结果

Table 5 Water quality assessment in Nandong underground river basin

时期	统计量	单项指数得分														内梅罗综合指数得分	
		Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	F ⁻	Al	Cu	Pb	Zn	Cr	Cd	Ni	Mn		As
地表河水																	
	平均值	0.05	0.08	0.33	0.07	0.67	0.32	2.20	0.002	0.078	0.003 6	0.06	0.068	0.14	1.41	0.19	1.350
旱季	最大值	0.08	0.15	0.59	0.26	5.78	0.71	22.57	0.021	0.876	0.043 9	0.21	0.292	0.55	12.66	1.09	11.369
	最小值	0.01	0.01	0.01	0.001	0.01	0.04	0.05	0.000 2	0.001	0.000 4	0.03	0.006	0.04	0.05	0.04	0.171
雨季	平均值	0.06	0.10	0.39	0.11	0.32	0.37	1.00	0.001	0.013	0.001 8	0.03	0.006	0.12	0.55	0.12	0.583
	最大值	0.11	0.16	0.63	0.95	2.06	0.86	2.91	0.002	0.033	0.006 1	0.05	0.006	0.19	1.16	0.36	1.473
	最小值	0.01	0.02	0.03	0.001	0.01	0.09	0.17	0.000 6	0.001	0.000 4	0.02	0.006	0.05	0.17	0.04	0.211
地下水																	
	平均值	0.04	0.03	0.16	0.10	0.025	0.09	0.28	0.000 3	0.043	0.055	0.08	1.198	0.13	0.11	0.50	0.834
旱季	最大值	0.17	0.07	0.28	0.13	0.125	0.17	0.65	0.000 8	0.108	0.291	0.11	12.200	0.15	0.24	2.46	6.119
	最小值	0.01	0.01	0.05	0.06	0.016	0.04	0.06	0.000 1	0.004	0.000 4	0.05	0.006	0.09	0.02	0.01	0.112
雨季	平均值	0.05	0.03	0.18	0.13	0.10	0.10	6.85	0.006 5	1.226	0.203	0.08	0.87	0.27	3.22	0.30	4.089
	最大值	0.23	0.10	0.35	0.24	0.94	0.23	26.37	0.026 7	12.400	1.311	0.17	4.38	0.70	20.35	1.38	13.231
	最小值	0.004	0.01	0.05	0.03	0.02	0.01	0.10	0.000 1	0.004	0.000 4	0.05	0.006	0.09	0.03	0.02	0.117

岩溶含水层, 矿业排放的金属污染物在雨季更易随地表水补给地下水^[32], 从而致使大黑龙潭地下河

出口水体中出现 Mn、Al 和 Cd 等多种污染物偏高。平石板地下河出口 G2 点海拔相对高, 补给源区受人

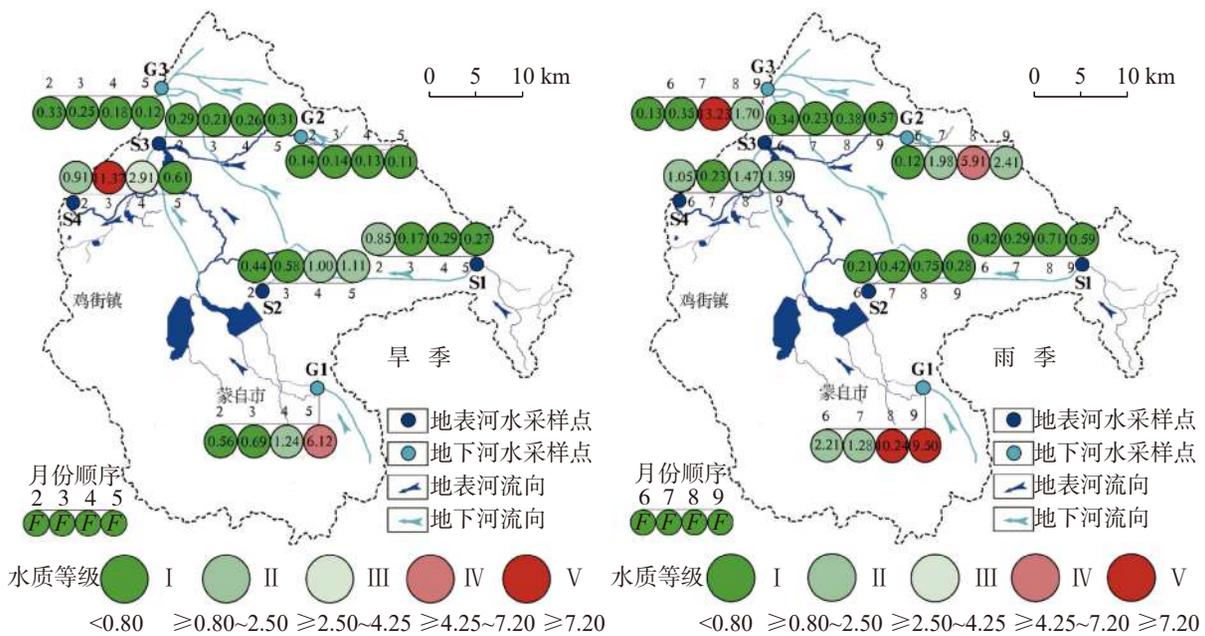


图 4 旱季和雨季南洞地下河流域水体水质时空分布

Fig. 4 Spatio-temporal distributions of water quality in Nandong underground river basin during rain period

类活动排放影响程度相对 G1 点和 G3 点低,该点仅雨季 8 月份出现较差等级水质,水体中 Al 和 Mn 可能来源于分散式的农业耕种和居民生活排放。此外,沙甸地表水点 S3 位于沙甸街镇西北部河流段内,As 浓度相对高。上游 G1 点至 S3 点径流途径由地下水转为地表河水径流,流经途径存在矿业开采和金属冶炼等活动,环境中 As 的一种重要人为污染来源包括有色金属冶炼^[33],已有研究表明我国山西等部分地区金属冶炼已经导致环境中 As 含量升高^[34],这说明 S3 点周边和上游金属冶炼可能对地表河水中的 As 浓度产生影响。

2.3 灌溉适用性分析

南洞地下河流域地旱季和雨季水体的农田灌溉适用性统计结果见表 6。依据我国《农田灌溉水质标准》(GB 5084-2005)^[35],可将水体灌溉适用性划分为水作、旱作和蔬菜 3 类。本次检出结果显示,常规指标中 pH、Cl⁻和 F⁻以及金属元素 Cu、Pb、Zn、Cr 和 Cd 含量均符合当地水作、旱作和蔬菜的灌溉适用性要求,仅旱季地表水中 As 的最大浓度 54.70 μg·L⁻¹ (S4)略高于 50 μg·L⁻¹,表明沙甸及附近地表水体在旱季不再适用于蔬菜和稻田灌溉。沙甸地表水点 S3 位于沙甸街镇西北部河流段内,河段位于农田一侧,该点 As 浓度在 3~4 月份浓度略高,应尽量避免沿河取水灌溉农田。

利用 SC、SAR、RSC 和 PI 这 4 种灌溉适用性评价体系对南洞地下河流域水体评价结果见表 7。从 K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺和 HCO₃⁻这 5 种组分看,SC、SAR 和 RSC 灌溉适用性评价结果整体较好,仅地下水在旱季和雨季 SC 评价结果出现较适合等级。PI 评价结果的平均值和最大值分别介于 41%~44% 和 53%~60% 间,均属于 II (适合)等级(25%~75%)。灌溉适用性综合评价结果本着从劣不从优原则,南洞地下河流域内地表河水和地下水在雨季和旱季均适用于农业灌溉。

综合我国《农田灌溉水质标准》(GB 5084-2005)和 SC、SAR、RSC 和 PI 综合评价结果,南洞地下河流域地下水在雨季和旱季均适合灌溉当地旱地和稻田作物。地表河水在旱季被用于灌溉水时,需注意沙甸附近水体中 As 浓度,特别是在春季农业耕作需水时期,应避免使用该处地表河水灌溉周边蔬菜和稻田,或对水体中 As 进行适当处理和控制后再用于灌溉。

3 结 论

(1)南洞地下河流域水体 pH 介于 7.07~7.96,地下水 pH 值略高于地表河水,总体为弱碱性水, Ca²⁺和 HCO₃⁻为水体中主导型离子,仅 NH₄⁺在旱季和雨季地表河水出现超标。水体中 Al、Pb、Mn 和 As 为主

表6 南洞地下河流域水体农田灌溉适用性分布
Table 6 Distribution of irrigation applicability of Nandong underground river basin

指标	常规指标/mg·L ⁻¹			金属元素/μg·L ⁻¹						
	pH	Cl ⁻	F ⁻	Cu	Pb	Zn	Cr	Cd	As	
地表河水										
旱季	最大值	7.78	38.72	0.71	20.60	43.80	43.90	10.70	1.46	54.70
	最小值	7.07	2.58	0.04	0.17	nd	nd	1.45	nd	1.98
	平均值	7.41	19.10	0.32	2.16	3.91	3.35	2.97	0.33	9.73
雨季	最大值	7.44	39.46	0.86	1.66	1.67	6.06	2.32	nd	18.10
	最小值	6.84	4.70	0.09	0.55	nd	nd	1.10	nd	2.12
	平均值	7.23	24.65	0.37	1.20	0.63	1.66	1.72	/	6.18
地下水										
旱季	最大值	7.96	18.69	0.17	0.75	1.08	291.00	5.70	61.00	24.60
	最小值	7.15	1.96	0.04	nd	nd	nd	2.68	nd	0.09
	平均值	7.42	7.33	0.09	0.32	0.42	54.83	4.12	5.99	5.03
雨季	最大值	7.59	25.34	0.23	26.70	124.00	1 311.00	8.51	21.90	13.80
	最小值	7.25	1.38	nd	nd	nd	nd	2.38	nd	0.20
	平均值	7.40	7.62	0.11	6.49	12.26	203.11	4.13	4.34	3.02
农田灌溉水质标准	水作	5.5~8.5	350	2	500	200	2 000	100	10	50
	旱作	5.5~8.5	350	2	1 000	200	2 000	100	10	100
	蔬菜	5.5~8.5	350	2	1 000	200	2 000	100	10	50

nd—表示未检测出;“/”表示无计算值;pH无量纲。

表7 南洞地下河流域水体灌溉适用性评价结果
Table 7 Assessment results of irrigation applicability of Nandong underground river basin

指标	SAR	SC	PI	RCS	综合	
地表河水						
旱季	平均级别	非常适合	非常适合	Ⅱ(适合)	非常适合	适合
	最大级别	非常适合	非常适合	Ⅱ(适合)	非常适合	适合
雨季	平均级别	非常适合	非常适合	Ⅱ(适合)	非常适合	适合
	最大级别	非常适合	非常适合	Ⅱ(适合)	非常适合	适合
地下水						
旱季	平均级别	非常适合	非常适合	Ⅱ(适合)	非常适合	适合
	最大级别	非常适合	较适合	Ⅱ(适合)	非常适合	适合
雨季	平均级别	非常适合	非常适合	Ⅱ(适合)	非常适合	适合
	最大级别	非常适合	较适合	Ⅱ(适合)	非常适合	适合

要的超标金属元素,且在不同水体中具有一定季节性分布差异。地表河水中出现超标金属元素包括Al(旱季和雨季)、Pb(旱季)、Mn(旱季和雨季)和As(旱季和雨季),地下河水中出现超标金属元素有Al(雨季)、Pb(雨季)、Zn(雨季)、Cr(旱季和雨季)、Mn(雨季)和As(旱季和雨季)。

(2)南洞地下河流域旱季和雨季水体水质处于良好及以上级别占比分别为89.29%和85.71%,处于

较差及以下级别分别占比为7.14%和14.29%,水体水质整体较好,但存在局部水质较差区域,且具有季节性差异。污染点主要分布在旱季G1和S4点以及雨季G1、G2和G3点。常规指标中仅NH₄⁺对地表河水水质有影响,农业耕种过程施用的氮肥是导致下游地表水中NH₄⁺浓度升高的一个原因。金属元素中Al、Mn和Cd主要由上游金属冶炼厂、尾矿堆积体和露天开采场污染排放导致。区内整体表现为地表

河水水质优于地下河水。

(3)南洞地下河流域水体的农业灌溉适用性整体较好,地下河水的灌溉适用性整体优于地表河水,地表河水的灌溉适用性雨季优于旱季。研究区内仅旱季地表河水出现 As 浓度高于农田灌溉水质蔬菜和水作的标准限值,该类水不再适用于周边蔬菜和稻田灌溉。

参考文献

- [1] Jiang Y, Wu Y, Groves C, Yuan D, Kambesis P. Natural and anthropogenic factors affecting the groundwater quality in the Nandong karst underground river system in Yunan, China[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2009, 109: 49-61.
- [2] 袁道先, 蔡桂鸿. 岩溶环境学[M]. 重庆: 重庆出版社, 1988, 20-30.
YUAN Daoxian, CAI Guihong. Karst Environmentology[M]. Chongqing: Chongqing Publishing House, 1988, 20-30.
- [3] 朱秀群. 南洞岩溶水系统水文地球化学特征及形成机制研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2020.
ZHU Xiuqun. Study on hydrogeochemistry characteristics and formation mechanism in Nandong karst water system[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2020.
- [4] 李军, 邹胜章, 梁永平, 林永生, 周长松, 赵一. 会仙岩溶湿地水体金属元素分布与健康风险评估[J]. *环境科学*, 2020, 41(11): 4948-4957.
LI Jun, ZOU Shengzhang, LIANG Yongping, LIN Yongsheng, ZHOU Changsong, ZHAO Yi. Metal distributions and human health risk assessments on waters in Huixian karst wetland, China[J]. *Environmental Science*, 2020, 41(11): 4948-4957.
- [5] Kohl D H, Shearer B G, Commoner B. Fertilizer nitrogen: Contribution to nitrate in surface water in a Corn Belt Watershed[J]. *Science*, 1971, 174: 1331-1334.
- [6] Nestler A, Berglund M, Accoe F, Duta S, Xue D, Boeckx P, Taylor P. Isotopes for improved management of nitrate pollution in aqueous resources: Review of surface water field studies[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2011, 18: 519-533.
- [7] Burkart M R, Kolpin D W. Hydrologic and land-use factors associated with herbicides and nitrate in near-surface aquifers[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1993, 22(4): 646-656.
- [8] MIAO Xiongyi, HAO Yupei, ZHANG Fawang, ZOU Shengzhang, YE Siyuan, XIE Zhouqing. Spatial distribution of heavy metals and their potential sources in the soil of Yellow River Delta: A traditional oil field in China[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2019, 42(1): 7-26.
- [9] LI Jun, MIAO Xiongyi, HAO Yupei, XIE Zhouqing, ZOU Shengzhang, ZHOU Changsong. Health risk assessment of metals (Cu, Pb, Zn, Cr, Cd, As, Hg, Se) in angling fish with different lengths collected from Liuzhou, China[J]. *International Journal of Environmental Research Public Health*, 2020, 17, 2192.
- [10] ZHAO Xuemin, YAO Lingai, Ma Qianli, ZHOU Guangjie, XU Zhencheng. Distribution and ecological risk assessment of cadmium in water and sediment in Longjiang River, China: Implication on water quality management after pollution accident[J]. *Chemosphere*, 2017, 194: 107.
- [11] Parise M, Waele J D, Gutierrez F. Current perspectives on the environmental impacts and hazards in karst[J]. *Environmental Geology*, 2009, 58(2): 235-237.
- [12] Jiang Zhongcheng, Lian Yanqing, Qin Xiaojun. Rocky desertification in Southwest China: Impacts, causes, and restoration[J]. *Earth-Science Reviews*, 2014, 132(3): 1-12.
- [13] Jiang Yongjun, Yan Jun. Effects of land use on hydrochemistry and contamination of karst groundwater from Nandong underground river system, China[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2010, 210: 123-141.
- [14] Li Y Q, Jiang Z C, Chen Z H, Yu Y, Lan F, Shan Z J, Sun Y J, Liu P, Tang X B, Rodrigo-Comino J. Anthropogenic disturbances and precipitation affect karst sediment discharge in the Nandong Underground River System in Yunnan, Southwest China[J]. *Sustainability*, 2020, 12: 3006.
- [15] 莫美仙, 王宇, 李峰, 虞慧. 云南山洞地下河系统边界及性质研究[J]. *中国岩溶*, 2019, 38(2): 173-185.
MO Meixian, WANG Yu, LI Feng, YU Hui. Study on the boundaries and properties of the underground river system in Nandong, Yunnan Province[J]. *Carsologica Sinica*, 2019, 38(2): 173-185.
- [16] 伍鹏, 舒倩, 罗小芳, 伍钢. 湘西古丈烂泥田锰矿区地表水污染特征及风险评估[J]. *水土保持通报*, 2019, 39(3): 70-74.
WU Peng, SHU Qian, LUO Xiaofang, WU Gang. Surface water pollution and risk assessment at a manganese mining area located in mud field in Guzhang county of western Hu'nan Province[J]. *Bulletin of Soil and Water Conservation*, 2019, 39(3): 70-74.
- [17] 周巾枚, 蒋忠诚, 徐光黎, 覃小群, 黄奇波, 张连凯. 崇左响水地区地下水水质分析及健康风险评估[J]. *环境科学*, 2019, 40(6): 2675-2685.
ZHOU Jinmei, JIANG Zhongcheng, XU Guangli, QIN Xiaojun, HUANG Qibo, ZHANG Liankai. Water quality analysis and health risk assessment for groundwater at Xiangshui, Chongzuo[J]. *Environmental Science*, 2019, 40(6): 2675-2685.
- [18] 国家环境保护总局. GB 3838—2002 地表水环境质量标准[S]. State Bureau of Environmental Protection. GB 3838 —2002 Environmental quality standards for surface water[S].
- [19] 国家技术监督局. GB/T14848—2017 地下水质量标准[S]. The State Bureau of Quality and Technical Supervision. GB/T14848—2017 Quality standard for ground water[S].
- [20] 中华人民共和国卫生部. GB5749—2006 生活饮用水卫生标准[S]. Ministry of Health P. R. China. GB5749 —2006 Standard of drinking water quality[S].
- [21] 毛萌, 朱雪芹. 宣化盆地地下水化学特性及灌溉适用性评价[J]. *干旱区资源与环境*, 2020, 34(7): 142-149.

- MAO Meng, ZHU Xueqin. Chemical characteristics of groundwater in Xuanhua basin and assessment of irrigation applicability[J]. *Journal of Arid Land Resources and Environment*, 2020, 34(7): 142-149.
- [22] Sen Z. *Practical and Applied Hydrogeology*[M]. Elsevier, 2015.
- [23] 朱丹尼, 邹胜章, 李军, 樊连杰, 赵一, 谢浩, 朱天龙, 潘民强, 徐利. 会仙岩溶湿地丰平枯水期地表水污染及灌溉适用性评价[J]. *环境科学*, 2021, 42(5): 2240-2250.
- ZHU Danni, ZOU Shengzhang, LI Jun, FAN Lianjie, ZHAO Yi, XIE Hao, ZHU Tianlong, PAN Minqiang, XU Li. Pollution and irrigation applicability on surface water from wet, normal, and dry periods in Huixian karst wetland, China[J]. *Environmental Science*, 2021, 42(5): 2240-2250.
- [24] 张恒星, 张翼龙, 李政红, 王文中, 郝奇琛. 基于主导离子分类的呼和浩特盆地浅层地下水化学特征研究[J]. *干旱区资源与环境*, 2019, 33(4): 189-195.
- ZHANG Hengxing, ZHANG Yilong, LI Zhengong, WANG Wenzhong, HAO Qichen. Chemical characteristics of shallow groundwater in Hohhot basin[J]. *Journal of Arid Land Resources and Environment*, 2019, 33(4): 189-195.
- [25] 王波, 王宇, 张贵, 张华, 代旭升, 康晓波. 滇东南南江流域岩溶地下水质量及污染影响因素研究[J]. *地球学报*, 2021, 42(3): 352-362.
- WANG Bo, WANG Yu, ZHANG Gui, ZHANG Hua, DAI Xusheng, KANG Xiaobo. A study of quality and pollution factors of karst groundwater in Lujiang river basin in southeast Yunnan[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 2021, 42(3): 352-362.
- [26] 李军, 邹胜章, 赵一, 赵瑞科, 党志文, 潘民强, 朱丹尼, 周长松. 会仙岩溶湿地地下水主要离子特征及成因分析[J]. *环境科学*, 2021, 42(4): 1750-1760.
- LI Jun, ZOU Shengzhang, ZHAO Yi, ZHAO Ruike, DANG Zhiwen, PAN Minqiang, ZHU Danni, ZHOU Changsong. Major ionic characteristics and factors of karst groundwater at Huixian karst wetland, China[J]. *Environmental Science*, 2021, 42(4): 1750-1760.
- [27] 周巾枚, 蒋忠诚, 徐光黎, 覃小群, 黄奇波, 张连凯. 崇左响水区岩溶地下水主要离子特征及控制因素[J]. *环境科学*, 2019, 40(5): 2143-2151.
- ZHOU Jinmei, JIANG Zhongcheng, XU Guangli, QIN Xiaoqun, HUANG Qibo, ZHANG Liankai. Major ionic characteristics and controlling factors of karst groundwater at Xiangshui, Chongzuo[J]. *Environmental Science*, 2019, 40(5): 2143-2151.
- [28] 魏兴, 周金龙, 乃尉华, 曾妍妍, 范薇, 李斌. 新疆喀什三角洲地下水 SO_4^{2-} 化学特征及来源[J]. *环境科学*, 2019(8): 3550-3558.
- WEI Xing, ZHOU Jinlong, NAI Weihua, ZENG Yanyan, FAN Wei, LI Bin. Chemical characteristics and sources of groundwater sulfate in the Kashgar Delta, Xinjiang[J]. *Environmental Science*, 2019(8): 3550-3558.
- [29] Delpla I, Jung A V, Bauers E, Clement M, Thomas O. Impact of climate change on surface water quality in relation to drinking water production[J]. *Environment International*, 2009, 35(8): 1225-1233.
- [30] Nolan B T, Hitt K J. Vulnerability of shallow groundwater a drinking-water wells to nitrate in the United States[J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40(24): 7834-7840.
- [31] 张小文, 何江涛, 黄冠星. 石家庄地区浅层地下水铁锰分布特征及影响因素分析[J]. *地学前缘*, 2020. doi: 10.13745/j.esf.sf.2020.7.4.
- ZHANG Xiaowen, HE Jiangtao, HUANG Guanxing. Distribution characteristics and cause analysis of iron and manganese in shallow groundwater in Shijiazhuang area[J]. *Earth Science Frontiers*, 2020. doi: 10.13745/j.esf.sf.2020.7.4.
- [32] 王宇. 西南岩溶地区岩溶水系统分类、特征及勘查评价要点[J]. *中国岩溶*, 2002(2): 44-49.
- WANG Yu. Classification, features of karst water system and key point for the evaluation to karst water exploration in Southwest China karst area[J]. *Carsologica Sinica*, 2002(2): 44-49.
- [33] 刘全吉. 冬小麦、油菜对砷污染反应的比较研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2008.
- LIU Quanji. Comparison of responses of winter wheat (*Triticum aestivum* L.) and rape (*Brassica napus*) to arsenic stress pollution[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2008.
- [34] 张秀武. 葫芦岛市锌厂周围砷污染格局与生态风险评价[D]. 北京: 中国科学院, 2008.
- ZHANG Xiuwu. Spatial pattern and risk assessment of soil arsenic around Huludao zinc plant[D]. Beijing: Chinese Academy of Sciences, 2008.
- [35] 国家环境保护局. GB 5084-2005 农田灌溉水质标准[S]. State Bureau of Environmental Protection. GB 5084-2005 Standard for irrigation water quality[S].

Water quality analysis and evaluation of irrigation applicability in Nandong underground river basin, Southwest China

LI Jun^{1,2}, YANG Guoli¹, ZHU Xiuqun³, XU Li¹, ZHU Danni², ZHAO Yi², LI Yanqing², LAN Funing²

(1. Hebei Key Laboratory of Water Quality Engineering and Comprehensive Utilization of Water Resources, Hebei University of Architecture, Zhangjiakou, Hebei 075000, China; 2. Institute of Karst Geology, CAGS/Key Laboratory of Karst Dynamics, MNR&GZAR, Guilin, Guangxi 541004, China; 3. College of Hydrology and Water Resources, Hohai University, Nanjing, Jiangsu 210098, China)

Abstract The karst surface water and groundwater of Nandong underground river basin are vital water sources for

agricultural and industrial production, and lives of residents in Honghe Hani and Yi Autonomous Prefecture in Yunnan, Southwest China. With a growing public awareness of water environment and water safety, the evaluation of karst water quality and irrigation applicability especially in agricultural regions is becoming increasingly necessary. In this study, 32 samples of karst surface river water and 24 samples of underground river water were collected from Nandong underground river basin during dry and rainy seasons. 11 inorganic regular ions (i.e., K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , and F^-) and 9 heavy metals (i.e., Al, Cu, Pb, Zn, Cr, Cd, Ni, Mn, and As) were analyzed in these samples to investigate the water quality and irrigation applicability. Based on the measured concentrations of the hydrochemical composition, the Nemerow composite index in combination with the four irrigation assessment systems of sodium concentration (SC), sodium adsorption ratio (SAR), residual sodium carbonate (RSC), and permeability index (PI) were applied to evaluate the karst water quality and irrigation applicability, respectively. Results show that Ca^{2+} and HCO_3^- were identified as the major ions in both karst surface water and karst groundwater, indicating weakly alkaline karst water in the study area. For karst surface water, among the 11 inorganic regular ions, only NH_4^+ was found exceeding the maximum acceptable level for drinking water recommended by General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Meanwhile, among the 9 heavy metals, the concentrations of Al, Pb, Mn, and As were evaluated as exceeding the maximum acceptable level. Moreover, the rates of measured ions exceeding permitted levels in the dry season were generally higher than those in the rainy season. For karst groundwater, the concentrations of Al, Pb, Zn, Cr, Mn, and As exceeded the maximum acceptable levels, and the rates of these metals exceeding permitted levels in the rainy season were generally higher than those in dry season. The nitrogen synthetic fertilizers might be a main cause of the increase of NH_4^+ concentration in karst surface water. High concentration of Al, Mn, and Cd in karst water were mainly caused by large amounts of discharge from metal smelting, waste residue of mining, and open-pit mining. Furthermore, an exposed surface environment of bedrock in some parts of this study area might be responsible for these components exceeding the permitted levels due to the lack of surface decontamination of pollutants. The karst water quality belonging to the good grade or above accounted for 89.29% and 85.71% of the total water samples collected during the dry season and the rainy season, respectively, and the quality belonging to poor grade or below accounted for 7.14% and 14.29%, respectively. Hence, the karst water quality in Nandong underground river basin was generally high based on the results of the assessment of karst water quality. However, some cases of poor-quality karst water were found in parts of our study area (e.g., G1 and S4 sampling sites in the dry season and G1, G2, and G3 sampling sites in the rainy season), accompanied by the seasonal differences in karst water pollution. According to the permitted level for irrigation water and the results of SC, SAR, RSC, and PI assessments, most of the karst water in Nandong underground river basin was generally suitable for irrigation. However, it is noted that the concentration of As ($54.70 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) in the sampling site of surface water (i.e., S3) exceeded the permitted level for the irrigation of vegetables and water crops in the dry season, thereby being no longer suitable for irrigation. Our results suggest that the high concentrations of metal compositions (e.g., Al, Pb, Mn, and As) should be controlled by some targeted measures to prevent further metal pollution in karst water of Nandong underground river basin. Our study also provides an integrated method for the comprehensive understanding of water quality in karst surface water and groundwater.

Key words Nandong underground river basin, inorganic regular ions, metal, water quality assessment, irrigation applicability

(编辑 张玲)