

张文强, 滕跃, 唐飞, 等. 山东省肥城断块岩溶水系统地下水水化学特征及演化分析[J]. 中国岩溶, 2023, 42(5): 1047-1060, 1084.
DOI: 10.11932/karst20230515

山东省肥城断块岩溶水系统地下水 水化学特征及演化分析

张文强^{1,2}, 滕跃^{1,2}, 唐飞³, 王金晓^{1,2}, 许庆宇^{1,2}, 张海林^{1,2}

(1. 山东省地质矿产勘查开发局八〇一水文地质工程地质大队, 济南 山东 250014; 2. 山东省地下水
环境保护与修复工程技术研究中心, 济南 山东 250014; 3. 山东省地质矿产勘查
开发局第五地质大队, 泰安 山东 271000)

摘 要: 地下水是肥城地区最主要的供水水源, 近年来受到工农业生产、煤矿开采、闭坑、矿井排水等人类活动影响, 肥城地区地下水动力场及化学场都发生了变化, 为查明地下水的环境质量状况, 文章在研究水文地质调查和样品采集分析基础上, 综合运用数理统计方法、水化学方法(Piper 三线图、Gibbs 模型、矿物饱和指数、离子比例分析)等, 探讨肥城断块地下水水化学特征及演化规律。结果表明: (1) 研究区地下水均呈弱碱性, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 为主要离子, 主要来源于方解石、白云石及石膏溶解; 矿物饱和指数表明方解石和白云石绝大多数处于饱和状态, 石膏和岩盐矿物呈溶解未饱和状态。(2) 区内岩溶水化学类型主要为 $\text{HCO}_3-\text{Ca}(\text{Mg})$ 型, 其次为 $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4-\text{Ca}$ 型和 $\text{HCO}_3 \cdot \text{Cl}-\text{Ca}$ 型。孔隙水主要为 $\text{SO}_4 \cdot \text{HCO}_3-\text{Ca}$ 型、局部出现 $\text{SO}_4 \cdot \text{NO}_3-\text{Ca}$ 型。河流水化学类型相对复杂, 包括 $\text{SO}_4 \cdot \text{HCO}_3-\text{Ca} \cdot \text{Na}$ 型、 $\text{Cl} \cdot \text{SO}_4-\text{Ca} \cdot \text{Na}$ 型等。(3) 区内地下水中 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 含量相比 1999 年、2013 年显著升高。裂隙水及岩溶水水质整体较好, 局部呈点状变差, 孔隙水及河水水质普遍较差, 影响区域地下水水质的主要因素有化肥施用、禽畜养殖、生活污水下渗以及煤矿排水等。

关键词: 岩溶水系统; 地下水; 水化学特征; 演化规律; 肥城断块

中图分类号: P641.3 文献标识码: A

文章编号: 1001-4810(2023)05-1047-14

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



0 引 言

我国北方岩溶水具有分布面积广、动态稳定、水量丰富、水质良好等自然属性^[1], 为解决城市供水、保障工农业生产发挥着支撑性作用^[2]。但岩溶水的补给多元性和系统开放性, 决定了其水质影响因素复杂, 极易受到外界污染^[3]。北方岩溶水系统的主要

含水岩组为寒武系-奥陶系碳酸盐岩, 受天然地质条件限定, 华北地台石炭系-二叠系煤系地层与奥陶系岩溶含水层间呈假整合接触, 北方 119 个岩溶水系统中有 83 个为“水煤共存系统”^[4], 由于石炭系-二叠系地层的阻水性、加里东期古岩溶以及煤系地层酸性水的作用, 岩溶水强径流带大多发育在中奥陶统岩溶含水层与煤系地层的接触面上。多年以来,

资助项目: 山东省地质勘查项目“山东省 1: 5 万孝里、石横幅水文地质调查”(鲁勘字(2021)46 号)

第一作者简介: 张文强(1992—), 男, 硕士研究生, 工程师, 研究方向为水文地质环境地质。E-mail: 1024700957@qq.com。

通信作者: 滕跃(1994—), 女, 硕士研究生, 工程师, 研究方向为岩溶水化学。E-mail: 1609381771@qq.com。

收稿日期: 2023-04-20

在全球气候变化和人类活动的叠加作用下^[5], 采矿、工业、农业废水不同程度地参与地下水循环, 岩溶水水质呈现恶化趋势, 造成部分地区水质型缺水, 加剧了生态环境风险。

肥城地区煤矿产业发展较早, 发电、化工、钢铁等工业发达, 是山东省重要的工业基地之一, 并广泛分布蔬菜种植业, 工农业用水量巨大, 岩溶地下水是该区域最主要的供水水源和唯一的饮用水水源^[6]。该区域地下水化学演化得到了多位学者的关注, 例如刘冬梅、崔素芳、杨海博等分析了肥城盆地 2000—2015 年前后地下水化学特征及演化规律^[7-9], 张兆强、仕玉治等^[10-11] 分析了肥城煤矿矿井水离子含量特征与开发利用现状。总体来看, 21 世纪以来, 随着岩溶水系统自然条件改变和人类活动强度的加剧, 肥城盆地各类型地下水水质均有恶化趋势, 水化学类型呈现多样化, 硝酸盐作为地下水氮污染的主要形式, 在水中占比逐渐增加。水质恶化对水生态和人类健康构成严重威胁^[12-13]。煤矿闭坑可能导致的矿井水串层污染同样不可忽视^[14], 煤矿闭坑后停止疏排矿井水, 导致矿井水水位大幅上升, 反向补给其它含水层, 造成供水井串层污染, 直接影响生活供水和工农业生产。根据调查, 肥城各煤矿多年平均排水量约 $4\,300\text{ 万 m}^3\cdot\text{a}^{-1}$, 是全国有名的大水矿区, 自 2016 年以来多个煤矿停采闭坑, 排水量减少, 至 2021 年排水量 $2\,762\text{ 万 m}^3\cdot\text{a}^{-1}$, 导致矿井水位上升, 局部地区已经高于奥灰岩溶水水位, 水文地质条件发生显著变化。而当前对于肥城煤矿闭坑后周边岩溶水水化学演化特征研究较少。

本文以肥城断块岩溶水系统为研究对象, 在 1:5 万水文地质调查的基础上, 综合运用数理统计、水化学分析等方法, 系统研究该区域岩溶水、孔隙水、裂隙水及河水的水化学特征及演化规律, 识别地下水中主要离子来源, 对了解肥城地区现状条件地下水环境质量状况, 指导地下水污染防治以及合理开发利用地下水资源具有重要意义。

1 研究区概况

研究区属温带半湿润季风气候区, 四季分明, 多年平均气温 $12.8\text{ }^{\circ}\text{C}$, 多年平均降雨量 759.2 mm (1957—2021 年), 最大年降水量 $1\,475.3\text{ mm}$ (1964 年), 最小年降水量 354.4 mm (2002 年), 降水量年内分布不均, 7—9 月降水量约占全年降水总量的 77%。

研究区位于肥城盆地, 其四周环山, 中间低洼, 是一个典型的北倾单斜断陷盆地, 在水文地质上称之为肥城断块岩溶水系统。肥城盆地南部以泰山岩群片麻岩为界, 东部、北部以地表分水岭与泰安盆地及平阴单斜岩溶水系统相邻, 西部以石横断裂及军屯断裂构成阻水边界, 总面积 $1\,185\text{ km}^2$ 。盆地的南、东、西及西北方向是寒武—奥陶系碳酸盐岩形成的低山丘陵地带, 北侧是太古代侵入岩为主的低山区, 该盆地的地表分水岭与地下分水岭一致。在地形地貌、地层岩性和地质构造等因素控制下, 肥城盆地构成了一个独立、完整的水文地质单元。汇河是肥城盆地内发育的典型岩溶地表水系, 发源于肥城市湖屯镇陶山—小泰山一带, 至湖屯镇汇陶山前诸河, 形成主河道。康王河是汇河最大支流, 发源于泰安市郊区道郎一带, 在石横镇衡鱼村汇河与康王河汇流后向南径流最终注入大汶河^[15]。

研究区地下水类型包括碳酸盐岩类裂隙岩溶水、松散岩类孔隙水以及岩浆岩变质岩类裂隙水(图 1)。岩溶水在区内广泛分布, 为城乡供水及工农业开采主要地下水类型, 主要含水岩组为奥陶系马家沟群中厚层—厚层微晶灰岩、白云岩, 受一系列断裂构造控制, 含水层裂隙岩溶较发育, 地下水富水性较强, 单井涌水量一般 $1\,000\sim5\,000\text{ m}^3\cdot\text{d}^{-1}$, 湖屯、石横一带可达 $5\,000\sim10\,000\text{ m}^3\cdot\text{d}^{-1}$ 。裂隙水主要分布在肥城盆地南部及北部基岩山区, 岩性主要为中细粒二长花岗岩, 多裸露于地表, 富水性较差, 仅在断裂带及沟谷附近富水性稍好。松散岩类孔隙水主要分布在康王河及汇河两侧, 岩性以粉砂质黏土夹中细砂层为主, 含水层厚度及富水性差异较大, 在古河道及河流冲洪积范围富水性较好(图 2)。

2 材料与方法

2.1 样品采集

本次采样于 2022 年 6 月(枯水期)完成, 共在肥城断块岩溶水系统采集水样 65 件。其中地下水样品 59 件, 包括松散岩类孔隙水 7 件, 碳酸盐岩类裂隙岩溶水 48 件, 岩浆岩变质岩类裂隙水 4 件; 汇河及康王河水样品 6 件。地下水均取自机井, 取样前对水井进行充足时间的抽水, 保证了取得水样为含水层内新鲜水。采集样品时, 先用待取流动水将取样瓶清洗 3 次以上。 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等阳离子测

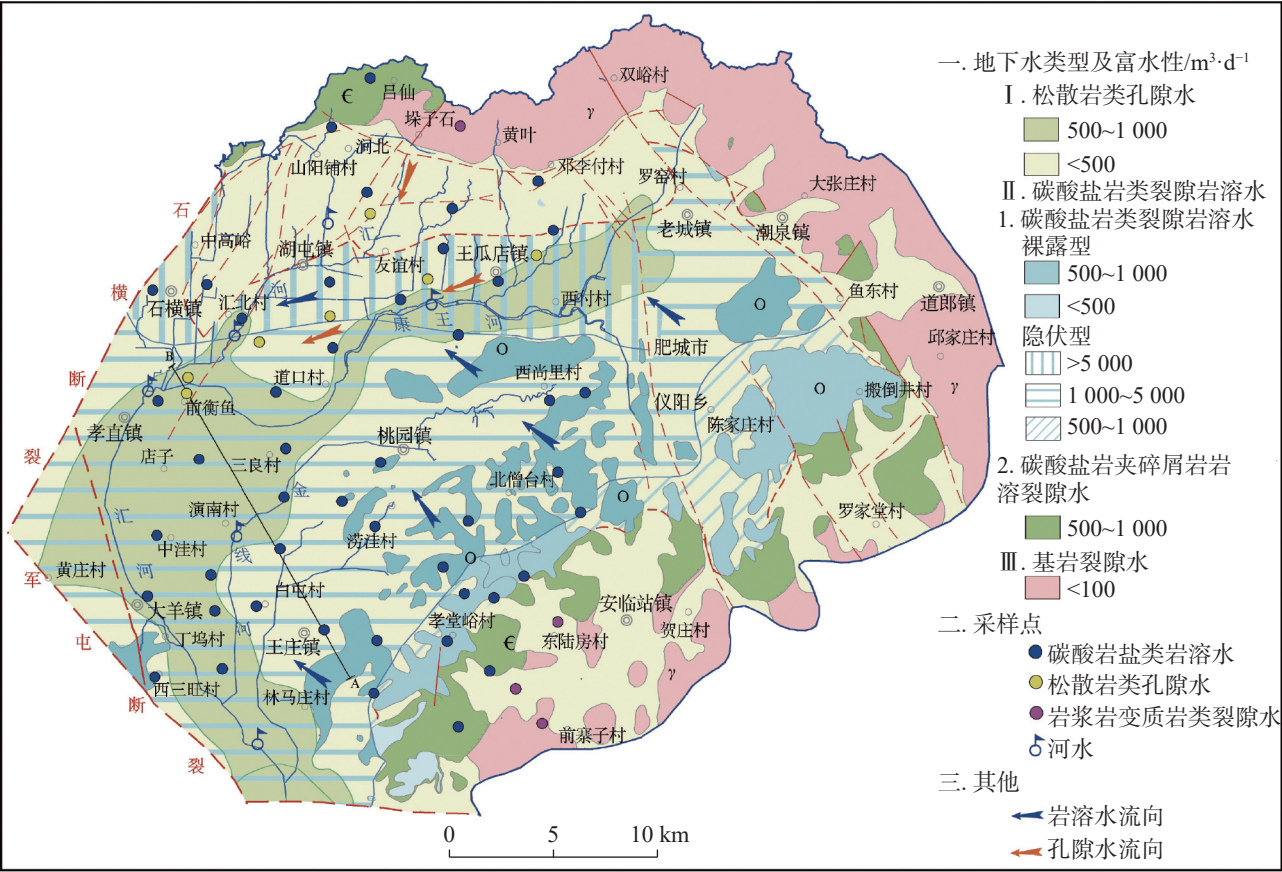


图 1 研究区采样点分布图

Fig. 1 Distribution of sampling points in the study area

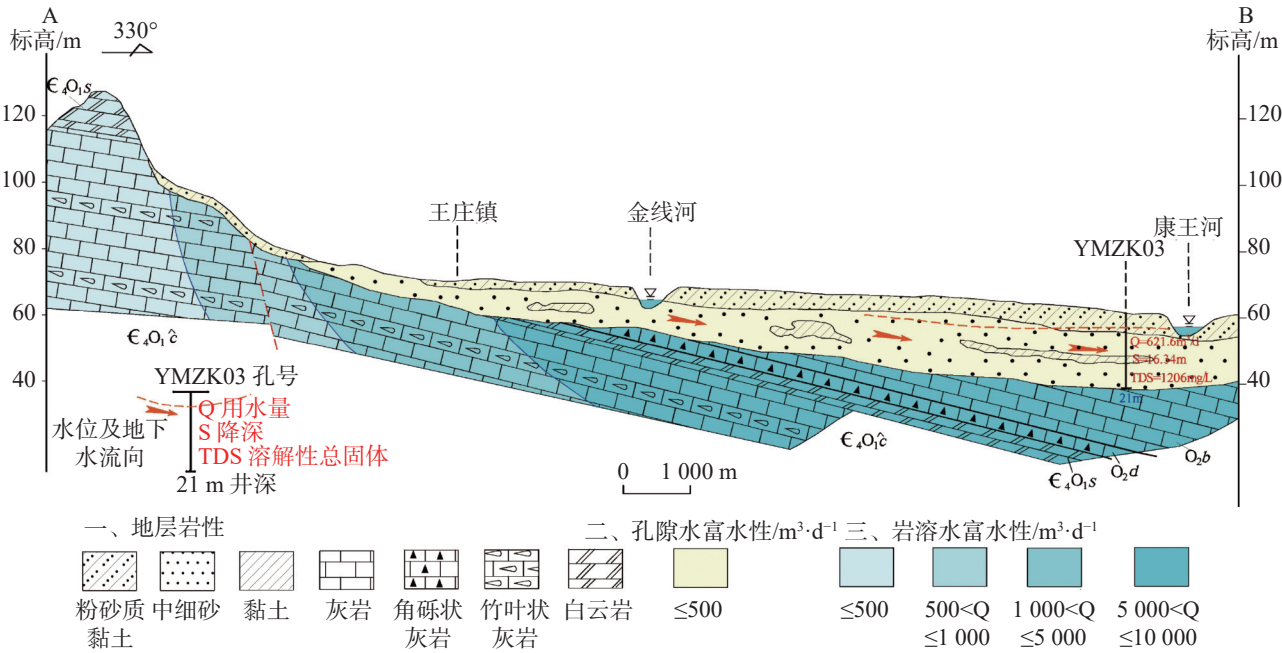


图 2 研究区水文地质剖面图

Fig. 2 Hydrogeological profile of the study area

定通过电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, OPTIMA 7000DV 型), Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 浓等阴离子通

过CIC-D120离子色谱仪完成, CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 采用 EDTA 滴定法测定, 通过主离子的浓度总和减去

1/2HCO₃计算得到溶解性总固体 (TDS)。所有样品测试均由具有检测资质的山东省地矿工程勘察院实验室完成。

2.2 数据处理

对肥城地区共 65 件水化学样品测试数据进行统计分析。利用 SPSS25.0 对水化学离子进行特征统计; 利用 Origin 软件绘制 Piper 三线图; 利用 RStudio 统计软件 PerformanceAnalytics 包进行各离子相关性可视化分析; 利用 PHREEQC 计算了地下水矿物饱和指数; 利用 Excel、Grapher 软件绘制 Gibbs 图、离子比例关系图及离子含量箱形图等, 综合分析了肥城断块岩溶水系统地下水水化学特征及形成演化规律。

3 结果与分析

3.1 主要离子数理统计特征

对研究区地下水及河水样品的常规离子、TDS、pH 等水化学指标进行特征统计(表 1)。研究区内不同类型地下水 pH 均值 7.34~7.47, 河水 pH 均值 7.58,

均为弱碱性水。

各类型地下水主要阳离子均为Ca²⁺, 其次为Mg²⁺、Na⁺, 孔隙水、岩溶水、裂隙水中Ca²⁺平均含量分别为 262.14 mg·L⁻¹、152.69 mg·L⁻¹、119.18 mg·L⁻¹; 主要阴离子均为HCO₃⁻, 其次为SO₄²⁻, 孔隙水、岩溶水及裂隙水中HCO₃⁻平均含量分别为 366.02 mg·L⁻¹、299.92 mg·L⁻¹、251.94 mg·L⁻¹。而河水的主要阳离子为Na⁺, 均值 122.65 mg·L⁻¹, 其次为Ca²⁺, 主要阴离子为SO₄²⁻, 均值 345.83 mg·L⁻¹, 其次为HCO₃⁻和Cl⁻。

通常采用变异系数(C_v)分析离子组分在空间上的变异程度, 变异系数越大, 说明地下水组分形成及演化过程越复杂^[16]。在研究区地下水中Ca²⁺、Mg²⁺变异系数相对较小, 为较稳定离子。Na⁺变异系数较大, 表明其分布不均匀。SO₄²⁻和Cl⁻在岩溶水中含量相对较低, 但变异系数较大, 含量分别介于 18.60~720.00 mg·L⁻¹、15.10~206.00 mg·L⁻¹, 表明其分布不均, 根据测试结果显示在局部区域发生富集。孔隙水SO₄²⁻及Cl⁻均值分别为 288.29 mg·L⁻¹、155.86 mg·L⁻¹, 且变异系数不大, 反映这两种离子含量在孔隙水中已普遍较高。汇河水中的SO₄²⁻均值达到 345.83 mg·L⁻¹, 远高

表 1 研究区地下水及河水水化学组分统计

Table 1 Statistics of chemical components of groundwater and river water in the study area

水样类型	项目	水化学/mg·L ⁻¹							TDS mg·L ⁻¹	pH
		Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻		
松散岩类 孔隙水	最大值	174.00	311.00	54.60	223.00	470.00	481.00	303.00	1 380.68	7.43
	最小值	33.20	166.00	25.50	110.00	199.00	286.00	11.50	931.00	7.07
	平均值	61.51	262.14	43.91	155.86	288.29	366.02	195.41	1 207.13	7.34
	标准差	50.40	57.91	9.64	42.96	95.79	73.69	143.19	143.19	0.13
	变异系数	0.82	0.22	0.22	0.28	0.33	0.20	0.12	0.12	0.02
碳酸盐岩类 裂隙岩溶水	最大值	137.00	309.00	51.80	206.00	720.00	463.01	237.00	1 347.54	7.74
	最小值	3.84	60.10	9.80	15.10	18.60	116.49	0.22	285.66	7.10
	平均值	29.07	152.69	26.87	72.37	138.64	299.92	83.02	670.96	7.42
	标准差	26.11	52.59	10.00	52.67	121.42	56.95	56.92	250.99	0.16
	变异系数	0.90	0.34	0.37	0.73	0.88	0.19	0.69	0.37	0.02
岩浆岩变质 岩类裂隙水	最大值	30.70	160.00	33.90	51.00	169.00	295.47	127.00	611.58	7.60
	最小值	5.18	93.70	11.60	28.40	67.90	194.95	27.80	427.37	7.30
	平均值	15.96	119.18	21.03	35.05	101.95	251.94	71.03	514.50	7.47
	标准差	11.40	28.62	9.37	10.70	45.51	47.49	41.45	76.07	0.12
	变异系数	0.71	0.24	0.45	0.31	0.45	0.19	0.58	0.15	0.02
河水	最大值	153.00	150.00	45.40	249.00	468.00	341.00	23.90	1 140.31	7.79
	最小值	91.90	103.00	28.90	58.40	220.00	127.94	2.89	766.12	7.40
	平均值	122.65	117.67	36.72	143.80	345.83	216.26	14.26	908.73	7.58
	标准差	19.86	17.39	6.26	71.20	113.62	71.47	8.18	127.76	0.15
	变异系数	0.16	0.15	0.17	0.50	0.33	0.33	0.57	0.14	0.02

于周边地下水,且变异系数较小,反映其来源主要是外界输入,可能与人类活动及周边工矿企业排水有关。

研究区内 NO_3^- 分布不均,局部浓度较高。 NO_3^- 在天然地下水中含量很低,主要受人类活动影响^[17]。铵态氮肥料、土壤氮、生活污水、养殖场动物粪便淋滤是地下水中 NO_3^- 的主要输入来源^[18]。区内孔隙水的 NO_3^- 含量较高,均值达到 $195.41 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,远高于地下水质量标准(GB/T14848-2017)规定的Ⅲ类水限值要求,且变异系数较小,表明孔隙水已普遍受到了硝

酸盐面状污染。河水中 NO_3^- 含量普遍较低,均值仅 $14.26 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,说明孔隙水中 NO_3^- 不太可能来自于河流测渗,可能与该区域大面积农业蔬菜种植施用化肥农药,地表硝酸盐污染物随雨水入渗地下水中有关系。岩溶水中 NO_3^- 含量介于 $0.22 \sim 237.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,均值 $83.03 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,变异系数 0.69,表明岩溶水 NO_3^- 分布不均,其含量较高区域主要分布在肥城市桃园镇、王庄镇、石横镇及东平县大羊镇一带(图 3a),均为农业分布密集区,可能受到了上层孔隙水的串层污染。

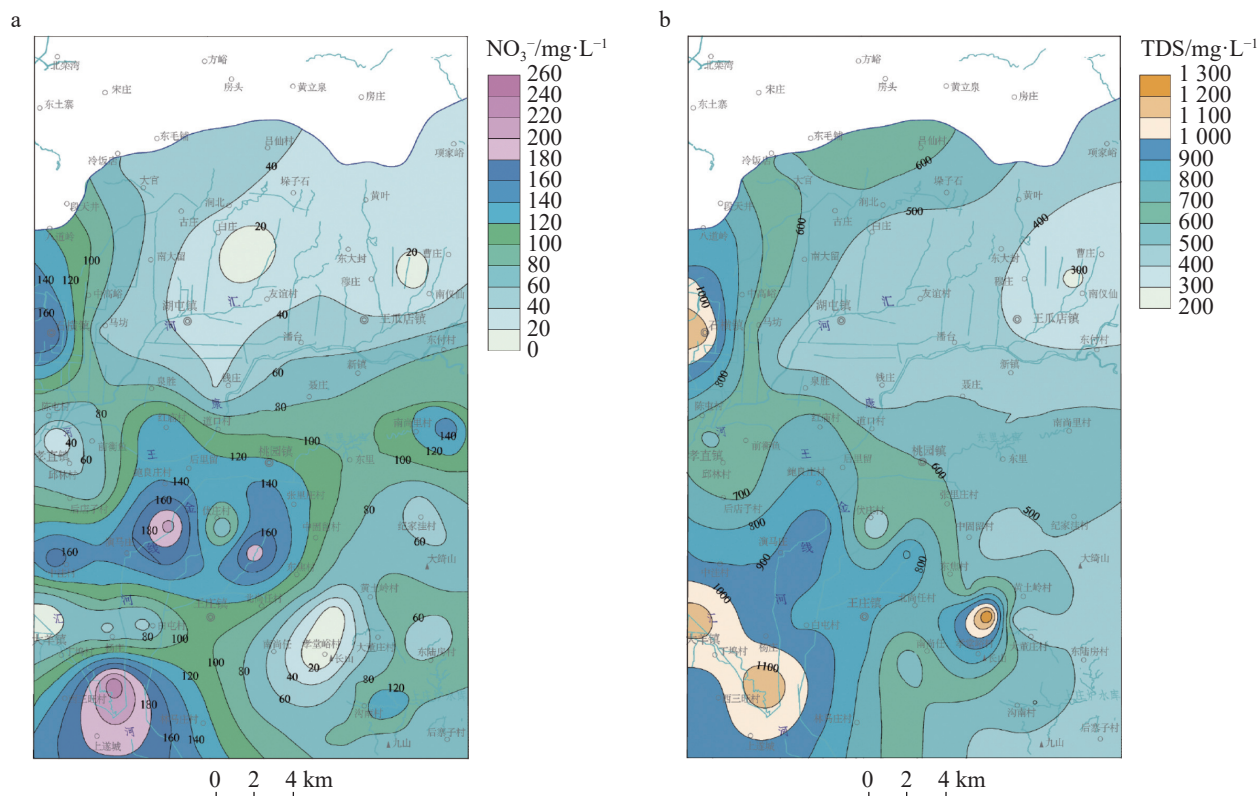


图 3 研究区岩溶地下水离子含量分布图(a. NO_3^- /b. TDS)

Fig. 3 Distribution of ion content in karst water in the study area(a. NO_3^- /b. TDS)

区内孔隙水 TDS 含量最高,均值 $1207.13 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,水质整体较差。岩溶水 TDS 含量介于 $285.66 \sim 1347.54 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,均值 $670.96 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,水质总体较好,在石横、大羊一带局部变差(图 3b)。裂隙水 TDS 含量最低,均值 $514.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,水质相对最好。河水 TDS 含量较高,均值 $908.73 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,水质与孔隙水更为接近。总体来看研究区孔隙水及河水水质较差,岩溶水和裂隙水水质相对较好。

3.2 水化学类型及分布

Piper 三线图被广泛应用于分析地下水化学离子组成的总体特征及演化规律^[19]。由图 4 可知,在阳

离子三角图中,采样点比较集中在左下角,以钙型为主,地下水优势阳离子为 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} ,河水的优势阳离子为 Ca^{2+} 和 Na^+ 。在阴离子三角图中,采样点比较分散,岩溶水样点多分布在三角图左下及中上部,阴离子以 HCO_3^- 为主,但部分样点 SO_4^{2-} 和 Cl^- 占比较高;孔隙水样点多位于三角图中心,反映各阴离子毫克当量占比较为均衡;河水样点主要分布在三角图右侧, SO_4^{2-} 为优势阴离子,水中 $\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$ 在阴离子中占比 $60\% \sim 80\%$ 。在菱形图中,岩溶水及裂隙水样点多位于 5 区,碳酸盐硬度超过 50% ,以碱土金属和弱酸根离子占优;孔隙水及河水样点多位于 9 区,任一对

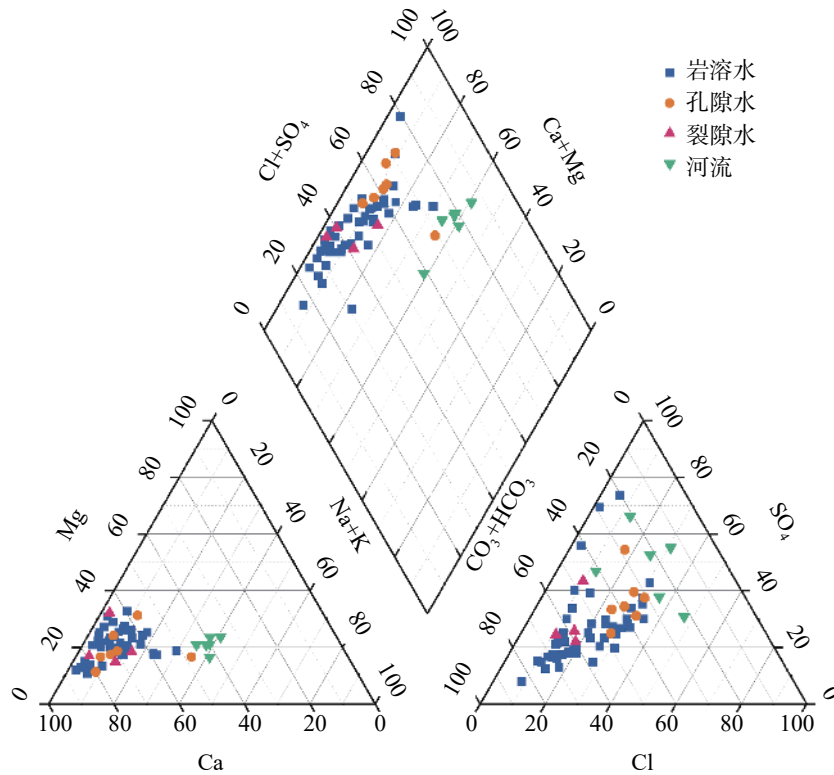


图4 研究区采样点 Piper 三线图

Fig. 4 Piper diagram of sampling points in the study area

阴阳离子毫克当量百分数均不超过 50%, 反映以混合型为主。

基于舒卡列夫分类法, 研究区岩溶水化学类型以 $\text{HCO}_3\text{--Ca}$ 型和 $\text{HCO}_3\text{--Ca}\cdot\text{Mg}$ 型为主, 占比约 47.9%, 主要分布于岩溶水上游补给区安临站镇、桃园镇及新城街道东南山区一带, 以及下游王瓜店镇、湖屯镇一带, 岩溶水水质较好。其次为 $\text{HCO}_3\cdot\text{SO}_4\text{--Ca}$ 型和 $\text{HCO}_3\cdot\text{Cl--Ca}$ 型, 占比分别为 16.7% 和 20.8%, 主要分布于桃园镇向西北至石横镇、向西南至王庄、孝直、大羊、接山镇一带, 该区域为农业集中分布区, 岩溶水受到人类活动影响, 水中硫酸盐和氯化物比重升高; $\text{SO}_4\text{--Ca}$ 型、 $\text{SO}_4\cdot\text{HCO}_3\text{--Ca}\cdot\text{Mg}$ 型、 $\text{SO}_4\cdot\text{HCO}_3\cdot\text{Cl--Ca}$ 型等水化学类型占比 12.5%, 阴离子以 SO_4^{2-} 为主, 主要分布于王庄镇孝堂峪、王场、白屯村、湖屯镇吕仙村附近, 多为丘陵山区, 可能与寒武系地层中所夹石膏等矿物溶解有关。孔隙水水化学类型主要为 $\text{SO}_4\cdot\text{HCO}_3\text{--Ca}$ 型、 $\text{HCO}_3\cdot\text{Cl}\cdot\text{SO}_4\text{--Ca}$ 型和 $\text{SO}_4\cdot\text{Cl}\cdot\text{HCO}_3\text{--Ca}\cdot\text{Na}$ 型, 水中 $\text{SO}_4^{2-}+\text{Cl}^-$ 含量占阴离子比重达 50%~70%, 在王瓜店镇一带出现 $\text{SO}_4\cdot\text{NO}_3\text{--Ca}$ 型, 水中 NO_3^- 毫克当量占比超过 25%。裂隙水水化学类型以 $\text{HCO}_3\text{--Ca}$ 型和 $\text{HCO}_3\cdot\text{SO}_4\text{--Ca}$

型为主。河水水化学类型相对复杂, 包括 $\text{SO}_4\cdot\text{HCO}_3\text{--Ca}\cdot\text{Na}$ 型、 $\text{SO}_4\cdot\text{Cl}\cdot\text{HCO}_3\text{--Ca}\cdot\text{Na}$ 型、 $\text{Cl}\cdot\text{SO}_4\text{--Ca}\cdot\text{Na}$ 型等, 反映河水受到硫酸盐及氯化物等不同程度污染, 水质较差。

3.3 离子相关性分析

本次选择研究区 59 组地下水化学分析数据, 采用 Person 相关系数进行可视化分析, 可清楚地判断变量之间的相关性强弱, 有助于分析地下水化学组分的物源相似性和差异性^[20]。相关性分析可视化结果如图 5。图中对角线右上方表示两种离子的相关性值, 星号表示显著程度, 其中**表示在 0.01 水平(双侧)相关性显著, ***表示在 0.001 水平(双侧)相关性显著; 对角线是离子变量自身的分布; 对角线的左下方是两种属性的散点图, 其刻度为离子浓度, 单位为 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

由图 5 可知, 地下水 TDS 与除 K^+ 外各离子均呈显著正相关, 其中阳离子中与 Ca^{2+} 相关性最高 ($r=0.87$), 阴离子中与 SO_4^{2-} 相关性最高 ($r=0.77$)。地下水中的特征跟离子 HCO_3^- 与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的显著相关性 ($r=0.63$ 、 0.40) 表明区内广泛分布的灰岩、白云岩等碳酸盐岩溶解在地下水化学组成中起到重要控制

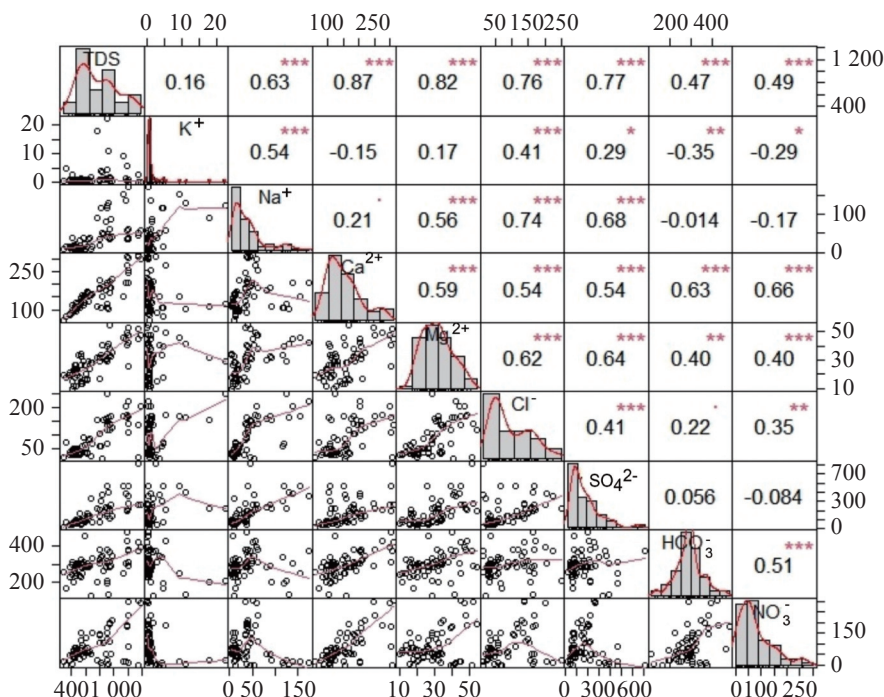


图 5 地下水主要化学组分相关性分析可视化

Fig. 5 Visualization of correlation analysis of main chemical components of groundwater

作用,其主要来源于方解石溶解、其次为白云石。而 Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 也呈显著相关,反映 Ca^{2+} 部分来源还与石膏矿物溶解以及含 Cl^- 、 NO_3^- 的污染物入渗有关^[21]; Na^+ 和 Cl^- 、 SO_4^{2-} 之间存在显著相关,反映其具有同源性,可能与岩盐溶滤以及城镇工农业废水的排放有关。运用 PHREEQC 进行模拟计算,研究区地下水中方解石、白云石的饱和指数 SI 分别为 $-0.14 \sim 2.37$ 、 $-0.77 \sim 1.14$, 平均值分别为 0.47、0.46, 表明方解石和白云石绝大多数处于饱和状态。石膏的 SI 为 $-2.37 \sim -0.47$, 岩盐的 SI 为 $-8.54 \sim -6.03$, 均小于 0, 表明石膏和岩盐矿物呈溶解未饱和状态。 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 相关性较高 ($r=0.64$), 表明存在去白云石化作用, 石膏或黄铁矿的溶解产生含 SO_4^{2-} 溶液, 且水中 Ca^{2+} 浓度增加, 由于石膏溶解未达到饱和, 白云石中 Mg^{2+} 被 Ca^{2+} 置换产生方解石沉淀, 发生去白云石化^[22]。 NO_3^- 与 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 相关性较好, 反映外界混入含水层中的硝酸盐污染物可能会促进碳酸盐岩的溶解^[23-24]。

3.4 水化学成因机制分析

3.4.1 Gibbs 图分析

研究区地下水及河水主要补给来源均为大气降水,但在演化过程中受多重水文地球化学作用的控制,经过一系列的地球化学演化最终形成具有不同

水化学成分的水源。Gibbs 模型可以用来反映岩石风化溶解、蒸发浓缩和大气降水作用对水化学成分的影响,是分析水化学成分演化过程中主控作用的一种常用手段^[25]。从水化学 Gibbs 图 6 可知,区内岩溶水、裂隙水及孔隙水的 $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ 值介于 $0.03 \sim 0.46$ 、 $\text{Cl}^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$ 值介于 $0.04 \sim 0.40$, 均低于 0.5, 为岩石风化型。而部分河水水样呈现出向右上方移动的趋势,表明汇河及康王河水化学成分在一定程度上受到了蒸发浓缩的影响,反映河水流速滞缓,受降水更新速度较慢。总体来说,肥城汇河流域地下水及河水水化学特征主要受水-岩作用控制,而受大气降水及蒸发浓缩作用影响较小。

3.4.2 水化学离子比例分析

通过分析水化学组分阴、阳离子关系特征,可以有效地判断地下水的成因、水化学成分的来源及演化过程^[26]。

当 $(\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-)$ 与 HCO_3^- 的比值大于 1 时,表明地下水化学组分主要来自蒸发岩溶解;比值小于 1 时,表明地下水化学组分主要来自碳酸盐岩溶解^[27]。由图 7a 可知,区内岩溶水与裂隙水样点主要落于 1:1 线下方,表明方解石及白云石的水-岩作用对岩溶水和裂隙水化学成分起到主控作用;孔隙水样点均位

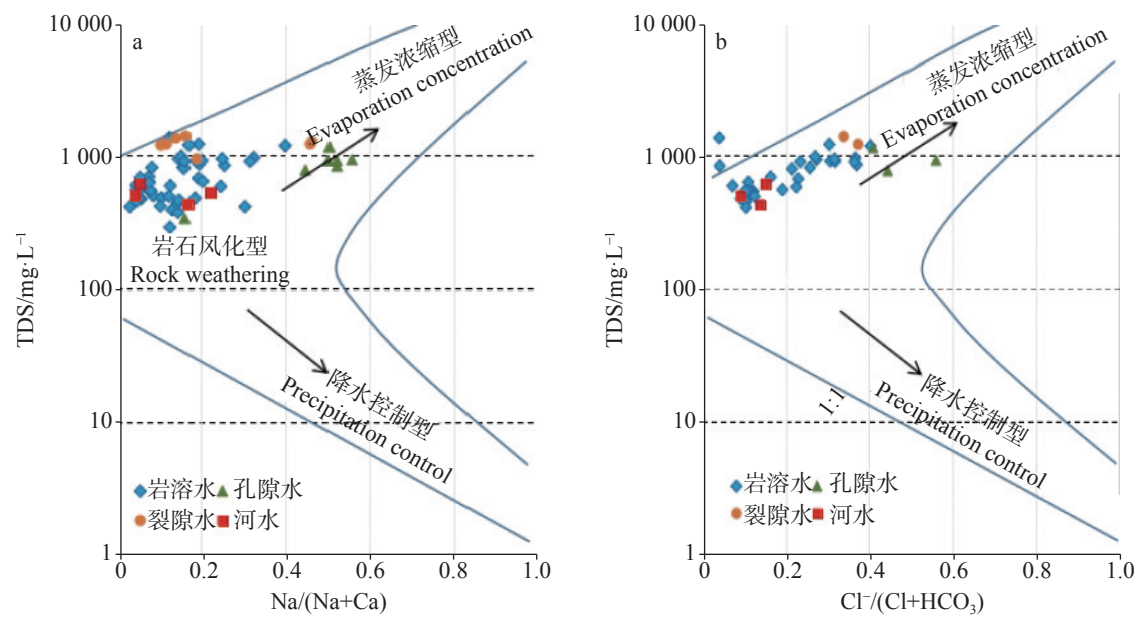


图 6 Gibbs 水化学图

Fig. 6 Gibbs hydrochemistry diagram

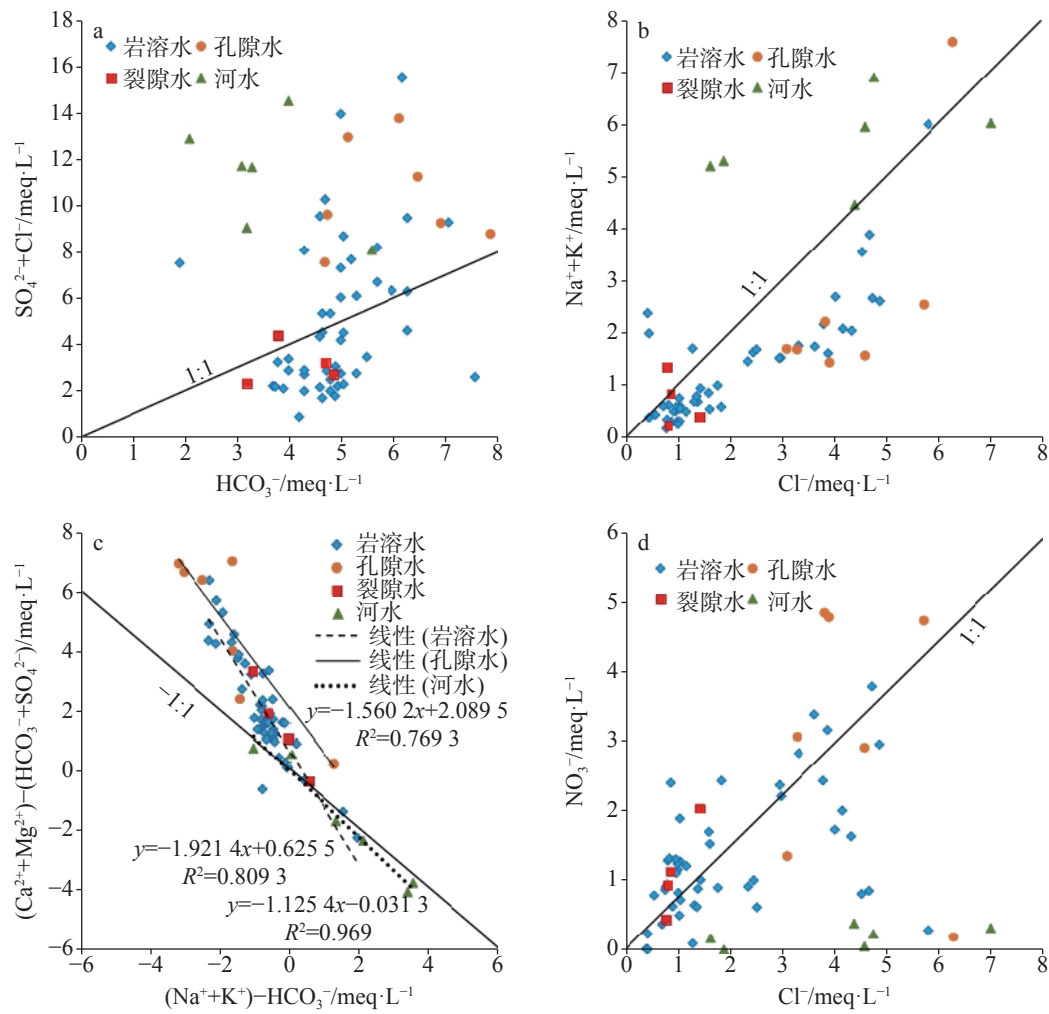


图 7 主要离子比例关系图

Fig. 7 Ratio relationship of main ions

于 1:1 线上方,说明第四纪松散层中蒸发岩类溶解对孔隙水化学成分起到重要作用。

K^+ 、 Na^+ 和 Cl^- 主要来源于大气降水、生活废水、农业施肥和岩盐的溶解^[28]。当 $(K^+ + Na^+)$ 与 Cl^- 的比值接近于 1 时,则表明 K^+ 和 Na^+ 主要来源于岩盐溶解^[29]。由图 7b 可见,该区域地下水采样点特别是孔隙水点多数落于 1:1 线的右下方,即 K^+ 和 Na^+ 不能平衡水中 Cl^- ,表明地下水中 Cl^- 可能有其他来源,如生活污水和农业面源污染等。河水采样点多落于 1:1 线左上方,表明河流水体中 Na^+ 可能受到阳离子交替吸附的影响或者有其他来源。

常用 $[(Na^+ + K^+) - Cl^-]$ 与 $[(Ca^{2+} + Mg^{2+}) - (HCO_3^- + SO_4^{2-})]$ 的关系体现水中阳离子交换作用^[30], $[(Na^+ + K^+) - Cl^-]$ 表示除岩盐溶解外带来的 Na^+ 的增加或减少量, $[(Ca^{2+} + Mg^{2+}) - (HCO_3^- + SO_4^{2-})]$ 表示除方解石、白云石和石膏溶解外所带来的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的增加和减少量^[31],若两者呈显著负相关,那么各采样点落在斜线 -1 的直线附近,表明地下水在径流过程中发生了阳离子交换作用。由图 7c 可见,大部分地下水样点落在 -1:1 线上方,孔隙水点拟合线方程为 $y = -1.5602x + 2.0895$, $R^2 = 0.7693$;岩溶水点拟合线斜率为 $y = -1.9214x + 0.6255$, $R^2 = 0.8093$,斜率均远离 -1,表明地下水中阳离子交换作用较弱。河水样点基本位于 -1:1 线附近,拟合线斜率为 $y = -1.1254x - 0.0313$, $R^2 = 0.969$,表明河水中阳离子交换作用较强,水中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 将岩土中吸附的 Na^+ 和 K^+ 置换出来。

以往研究认为,地下水中 Cl^- 和 NO_3^- 在自然界地下水中比较稳定^[32],其含量升高一般是由于较长时期的污水入渗富集和浅层地下水蒸发导致^[33]。由图 7d 以及相关性可视化图可知, Cl^- 与 NO_3^- 离子比例分布较为离散,且相关性一般($r = 0.35$),说明其可能有不同来源。成世才等^[34]探讨了济南黄河北一带浅层地下水硝酸盐污染特征,认为地下水“低氮高氯”多位于人类生活聚集区;“高氮低氯”可能处于禽畜养殖、设施农业等的影响范围内;“高氮高氯”一般为地下水重度污染,多位于垃圾填埋场或其他种类的污染源聚集区。结合图 7d 来看,研究区孔隙水多为“高氮高氯”,反映其受污染程度较重,污染物来源较广泛,多呈面状分布;裂隙水多为“低氮低氯”,其多分布于丘陵山区,地势较高,受人类活动影响较小;岩溶水整体 Cl^- 和 NO_3^- 含量不高,但局部出现“高氮”

或“高氯”,可能受到禽畜养殖、生活污水下渗等点状污染源影响;康王河与汇河河水多为“低氮高氯”,反映其受城市聚集区污水排放影响较大。

3.5 水化学成分时空演化

崔素芳、张超、杨海博等^[8-9,35]曾经对肥城盆地岩溶地下水化学特征开展过研究,本次分别选取 1999 年、2013 年及 2022 年等不同时期水质数据,并绘制了离子含量箱形图(图 8),进一步分析了地下水主要离子随时间的演化规律。

前人研究表明,1999 年时,肥城盆地地下水主要阴离子为 HCO_3^- 和 Ca^{2+} ,而 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 Na^+ 含量较低,平均值均小于 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,地下水化学类型主要为 HCO_3-Ca 型和 $HCO_3-Ca\cdot Mg$ 型。至 2013 年,各离子含量已有显著提升,其中 SO_4^{2-} 含量多介于 $100\sim 200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,增长幅度约 94%, $Na^+ + K^+$ 增长幅度约 90%, Mg^{2+} 增长幅度约 50%,其他离子增长幅度不大,水化学类型演化为以 $HCO_3\cdot SO_4-Ca$ 型和 $HCO_3\cdot SO_4-Ca\cdot Mg$ 型为主, HCO_3-Ca 型占比下降。

2022 年地下水中各离子含量相较 2013 年又有所增加(图 9)。其中 Cl^- 浓度增长幅度较大,岩溶水中 Cl^- 均值 $72.37\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,最高达到 $206\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;岩溶水中 $HCO_3\cdot SO_4-Ca$ 型和 $HCO_3\cdot Cl-Ca$ 型占比达到 37.5%, SO_4-Ca 型和 $SO_4\cdot HCO_3-Ca\cdot Mg$ 型占比达到 12.5%,水质呈变差趋势。孔隙水中 Cl^- 均值 $155.86\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,最高达 $223\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; SO_4^{2-} 含量远高于岩溶水,均值达 $288.29\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,最高达到 $470\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。孔隙水化学类型出现 $SO_4\cdot NO_3-Ca$ 型,水质进一步恶化。

肥城煤矿主要分布于汇河上游湖屯镇、王瓜店镇北部地区,以往研究发现,肥城盆地矿井水中总硬度和硫酸盐离子含量较高,多属于高矿化度、酸性矿井水^[11],利用率较低,仅少部分用于农田灌溉,大部分被排入汇河,加上城市生活及工业废水的排放,使河水中硫酸盐、氯化物等含量较高。根据汇河、康王河及支流各断面水化学离子含量(图 10),各断面主要水化学组分 SO_4^{2-} 、 Cl^- 和 TDS 含量存在明显差异。汇河主要汇集了肥城各煤矿排水,受矿坑水影响, SO_4^{2-} 含量较高,在上游湖屯镇白庄矿断面其浓度已达到 $306\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,向下游浓度增加,至石横镇隆庄村断面 SO_4^{2-} 达到 $468\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,到陈屯村与康王河交汇时, SO_4^{2-} 达 $465\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,TDS 高达 $1\,140\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。康王河

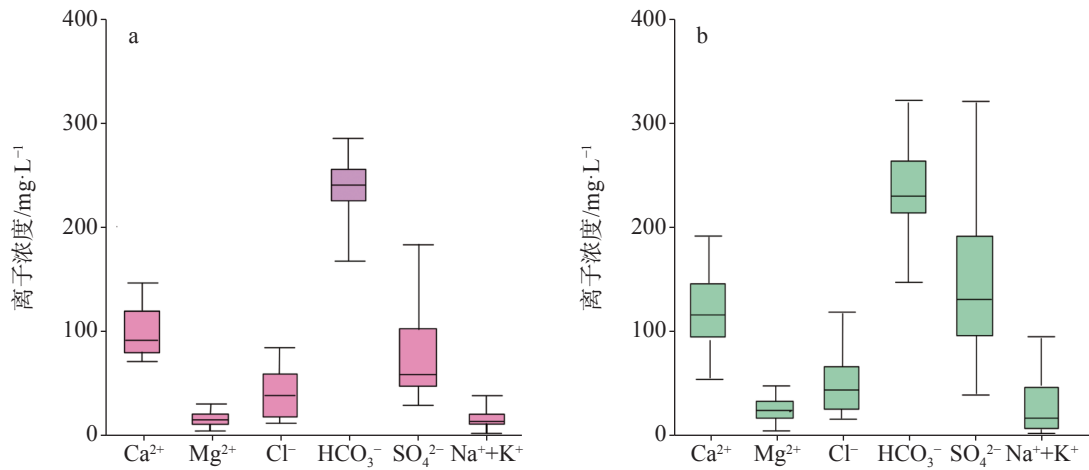


图8 肥城盆地地下水主要离子含量箱图^[28](a 为 1999 年,b 为 2013 年)

Fig. 8 Box diagram of main ion contents in groundwater of Feicheng basin^[28](a. 1999, b. 2013)

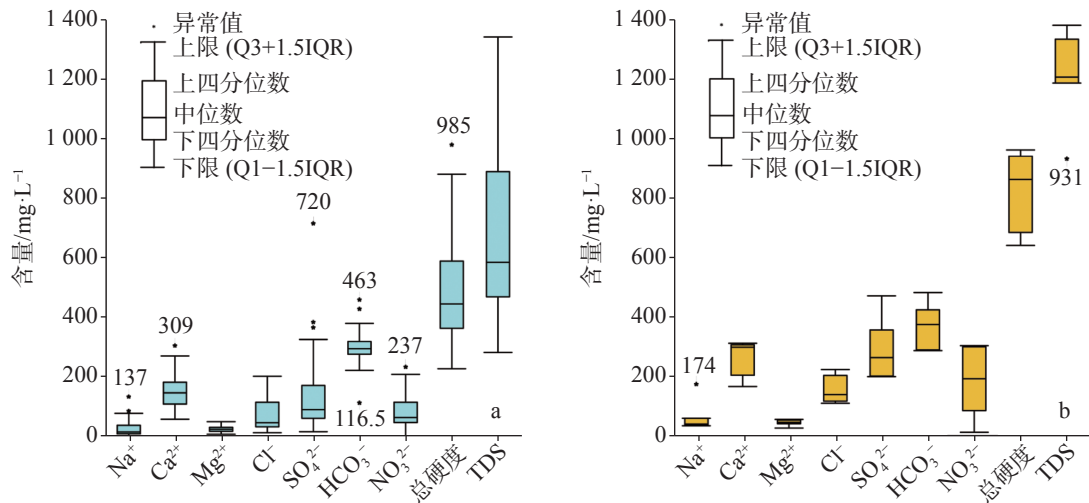


图9 地下水主要离子含量箱图(a 为岩溶水,b 为孔隙水,2022 年)

Fig. 9 Box diagram of main ion contents in groundwater (a. karst water/b. pore water, 2022)

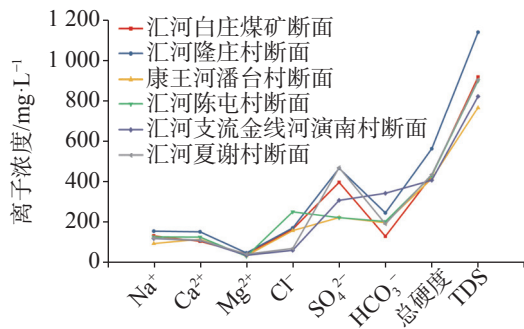


图10 研究区河流断面水化学离子含量

Fig. 10 Hydrochemical ion content of river section in the study area

主要接受了肥城市区生活及工业废水, Cl^- 含量最高, 在王瓜店镇潘台村断面处浓度达到 $249 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

本次调查发现, 沿康王河、汇河两岸, 王瓜店镇、

湖屯镇、石横镇部分村民将河水引入农田灌溉农作物, 灌溉水下渗补给导致浅层孔隙水水质变差, SO_4^{2-} 、 Cl^- 含量不断升高。另外, 肥城地区煤矿、电力、化工等企业较多, 工业废气排放的 SO_2 随雨水渗入地下, 也是地下水 SO_4^{2-} 升高的重要原因。王庄镇、桃园镇一带为蔬菜种植基地, 每年 9—10 月为集中施肥和灌溉期, 硝酸盐污染物下渗至浅层孔隙水中, 导致 NO_3^- 不断积累。肥城盆地腹地湖屯镇、王瓜店镇、老城街道一带岩溶含水层上覆第四系厚度一般 40~60 m, 且多夹数层黏土层, 作为稳定隔水层, 浅层孔隙水与下伏岩溶水基本无水力联系, 岩溶含水层防污性能较高, 岩溶水中 NO_3^- 含量 $3.25\sim9.12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 保持在较低水平。岩溶水 NO_3^- 超标区域主要分布在肥城盆地边缘王庄、桃园、石横、大羊镇一带石灰岩

山前地区,第四系厚度较薄,以粗颗粒松散堆积物为主,防污性能较差,岩溶水容易受到农业化肥、禽畜养殖等污染物影响。肥城矿区目前多个煤矿停采闭坑,湖屯镇兴隆煤矿附近矿井水水位已经显著高于南侧的奥灰岩溶水水位,实测水力梯度为0.004~0.010,反映出闭坑后局部地下水动力场发生变化。但闭坑矿区周边奥灰岩溶水水质仍然较好,岩溶水 SO_4^{2-} 、 Cl^- 及 NO_3^- 含量普遍较低,水化学类型仍以 HCO_3-Ca 型和 $\text{HCO}_3-\text{Ca}\cdot\text{Mg}$ 型为主,表明矿井水位上升尚未对周边岩溶水造成串层污染。

4 结 论

(1)研究区地下水及河水均为弱碱性水。地下水主要阳离子为 Ca^{2+} ,其次为 Mg^{2+} ;主要阴离子为 HCO_3^- ,其次为 SO_4^{2-} 。而河水的主要阳离子为 Na^+ ,主要阴离子为 SO_4^{2-} ,表现出与地下水不同的特征。

(2)岩溶水化学类型以 $\text{HCO}_3-\text{Ca}(\text{Mg})$ 型为主,占比约47.9%。其次为 $\text{HCO}_3\cdot\text{SO}_4-\text{Ca}$ 型和 $\text{HCO}_3\cdot\text{Cl}-\text{Ca}$ 型,占比分别为16.7%和20.8%。孔隙水主要为 $\text{SO}_4\cdot\text{HCO}_3-\text{Ca}$ 型、 $\text{HCO}_3\cdot\text{Cl}\cdot\text{SO}_4-\text{Ca}$ 型,在王瓜店镇一带发现 $\text{SO}_4\cdot\text{NO}_3-\text{Ca}$ 型水。汇河及康王河水化学类型相对复杂,主要包括 $\text{SO}_4\cdot\text{HCO}_3-\text{Ca}\cdot\text{Na}$ 型、 $\text{Cl}\cdot\text{SO}_4-\text{Ca}\cdot\text{Na}$ 型等,河水受到硫酸盐及氯化物等不同程度污染,水质较差。

(3)运用Gibbs模型分析得出,肥城地区地下水及河水水化学特征主要受水-岩作用控制,而受大气降水及蒸发浓缩作用影响较小。

(4)离子相关性分析可知,研究区地下水化学组成受控于碳酸盐岩的溶解作用,主要来源于方解石溶解、其次为白云石溶解。 Ca^{2+} 部分来源于石膏矿物溶解以及含 Cl^- 、 NO_3^- 的污染物入渗。 Na^+ 和 Cl^- 、 SO_4^{2-} 可能与岩盐矿物溶滤以及城镇工农业废水的排放有关。矿物饱和指数表明方解石和白云石绝大多数处于饱和状态,石膏和岩盐矿物呈溶解未饱和状态。 NO_3^- 与 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 显著相关反映外界混入含水层中的硝酸盐污染物可能促进了碳酸盐岩的溶解。地下水中阳离子交换作用整体较弱,河水中阳离子交换作用较强。

(5)从时间尺度上看,研究区地下水中 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 含量多年来显著升高,水质呈愈来愈差趋势。从地下水类型及空间分布来看,区内裂隙水多为“低

氮低氯”型水,受人类活动影响较小,水质相对最好;岩溶水水质整体较好,肥城闭坑矿井水位上升尚未对周边岩溶水造成串层污染,但在王庄、桃园、石横、大羊等地局部出现“高氮”或“高氯”现象,可能是受到化肥施用、禽畜养殖、生活污水下渗等污染源影响;孔隙水多为“高氮高氯”型水,已普遍受到了硝酸盐面状污染,水质整体较差,可能与该区域农业蔬菜种植施用化肥有关;康王河与汇河河水多为“低氮高氯高硫”型水,表明河水受城市聚集区污水排放及煤矿排水影响较大。

参考文献

- [1] 申豪勇,梁永平,徐永新,张发旺.中国北方岩溶地下水补给研究进展[J].水文,2019,39(3):15-21.
SHEN Haoyong, LIANG Yongping, XU Yongxin, ZHANG Fawang. Research progress of karst groundwater recharge in Northern China[J]. Journal of China Hydrology, 2019, 39(3): 15-21.
- [2] 梁永平,申豪勇,高旭波.中国北方岩溶地下水的研究进展[J].地质科技通报,2022,41(5):199-219.
LIANG Yongping, SHEN Haoyong, GAO Xubo. Review of research progress of karst groundwater in Northern China[J]. Bulletin of Geological Science and Technology, 2022, 41(5): 199-219.
- [3] 高旭波,王万洲,侯保俊,高列波,张建友,张松涛,李成城,姜春芳.中国北方岩溶地下水污染分析[J].中国岩溶,2020,39(3):287-298.
GAO Xubo, WANG Wanzhou, HOU Baojun, GAO Liebo, ZHANG Jianyou, ZHANG Songtao, LI Chengcheng, JIANG Chunfang. Analysis of karst groundwater pollution in Northern China[J]. Carsologica Sinica, 2020, 39(3): 287-298.
- [4] 梁永平,王维泰,赵春红,王玮,唐春雷.中国北方岩溶水变化特征及其环境问题[J].中国岩溶,2013,32(1):34-42.
LIANG Yongping, WANG Weitai, ZHAO Chunhong, WANG Wei, TANG Chunlei. Variations of karst water and environmental problems in North China[J]. Carsologica Sinica, 2013, 32(1): 34-42.
- [5] 王焰新.我国北方岩溶泉域生态修复策略研究:以晋祠泉为例[J].中国岩溶,2022,41(3):331-344.
WANG Yanxin. Study on ecological restoration strategy of karst spring region in North China: Taking Jinci spring as an example[J]. Carsologica Sinica, 2022, 41(3): 331-344.
- [6] 魏晓燕,张保祥,李旺林,刘冬梅,张吉圣.肥城盆地岩溶地下水系统数值模拟[J].中国农村水利水电,2015,397(11):59-64.
WEI Xiaoyan, ZHANG Baoxiang, LI Wanglin, LIU Dongmei, ZHANG Jisheng. Research on the numerical simulation of karst groundwater in Feicheng basin[J]. China Rural Water and Hydropower, 2015, 397(11): 59-64.

- [7] 刘冬梅. 肥城盆地浅层地下水水质变化特征及水资源保护研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2003.
LIU Dongmei. Study on the characteristics of water quality changes and water resource protection of shallow groundwater in Feicheng basin[D]. Beijing: China Agricultural University, 2003.
- [8] 崔素芳, 张保祥, 范明元, 魏晓燕, 张吉圣, 刘冬梅, 吴泉源, 刘杰. 肥城盆地地下水水化学演变规律研究[J]. *人民黄河*, 2015, 37(3): 75-79.
CUI Sufang, ZHANG Baoxiang, FAN Mingyuan, WEI Xiaoyan, ZHANG Jisheng, LIU Dongmei, WU Quanyuan, LIU Jie. Research on the evolution law of groundwater hydrochemistry in Feicheng basin[J]. *Yellow River*, 2015, 37(3): 75-79.
- [9] 杨海博, 朱文峰, 周良, 路兵. 肥城盆地地下水化学特征及水质评价[J]. *山东国土资源*, 2020, 36(2): 50-55.
YANG Haibo, ZHU Wenfeng, ZHOU Liang, LU Bing. Evaluation on chemical characteristics and water quality of groundwater in Feicheng basin[J]. *Shandong Land and Resources*, 2020, 36(2): 50-55.
- [10] 张兆强. 肥城矿区地下水环境质量评价[D]. 青岛: 山东科技大学, 2004.
ZHANG Zhaoqiang. Assessment of groundwater environmental quality in Feicheng mining area[D]. Qingdao: Shandong University of Science and Technology, 2004.
- [11] 仕玉治, 张保祥, 范明元, 杨小凤, 刘海娇, 张吉圣, 刘冬梅. 肥城盆地矿井水特征识别与开发利用[J]. *南水北调与水利科技*, 2014, 12(1): 105-109.
SHI Yuzhi, ZHANG Baoxiang, FAN Mingyuan, YANG Xiaofeng, LIU Haijiao, ZHANG Jisheng, LIU Dongmei. Feature identification and development of mining water in Feicheng basin[J]. *South-to-North Water Transfers and Water Science & Technology*, 2014, 12(1): 105-109.
- [12] 杨延梅, 张田, 郑明霞, 苏婧, 孙源媛, 傅雪梅. 基于水化学及当地稳定同位素的地下水硝酸盐污染空间分布特征及污染源解析[J]. *环境科学研究*, 2021, 284(9): 2164-2172.
YANG Yanmei, ZHANG Tian, ZHENG Mingxia, SU Jing, SUN Yuanyuan, FU Xuemei. Spatial distribution characteristics and pollution source analysis of nitrate pollution in groundwater based on hydrochemistry and local stable isotopes[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2021, 284(9): 2164-2172.
- [13] 卢丽, 陈余道, 邹胜章, 樊连杰, 林永生, 王喆. 岩溶区典型工业型城市地下水水化学特征及成因机制[J]. *中国岩溶*, 2022, 41(4): 588-598.
LU Li, CHEN Yudao, ZOU Shengzhang, FAN Lianjie, LIN Yongsheng, WANG Zhe. Hydrochemical characteristics and water quality evaluation of karst groundwater in typical industrial cities[J]. *Carsologica Sinica*, 2022, 41(4): 588-598.
- [14] 张秋霞, 周建伟, 林尚华, 魏东, 张黎明, 袁磊. 淄博洪山、寨里煤矿区闭坑后地下水污染特征及成因分析[J]. *安全与环境工程*, 2015, 22(6): 23-28.
ZHANG Qiuxia, ZHOU Jianwei, LIN Shanghua, WEI Dong, ZHANG Liming, YUAN Lei. Characteristics and causes of groundwater pollution after Hongshan Zhaili mine closure in Zibo[J]. *Safety and Environmental Engineering*, 2015, 22(6): 23-28.
- [15] 郝庆杰. 灰色聚类法在汇河水质评价中的应用[J]. *西南师范大学学报(自然科学版)*, 2011, 175(4): 115-122.
HAO Qingjie. Application of the gray clustering method on water quality evaluation of Huihe river[J]. *Journal of Southwest China Normal University (Natural Science Edition)*, 2011, 175(4): 115-122.
- [16] 张勇, 郭纯青, 朱彦光, 于爽. 云南荞麦地流域地下水水化学特征及物质来源分析[J]. *环境科学*, 2019, 40(6): 2686-2695.
ZHANG Yong, GUO Chunqing, ZHU Yanguang, YU Shi. Chemical characteristics of groundwater and material sources analysis in buckwheat field, Yunnan Province[J]. *Environmental Science*, 2019, 40(6): 2686-2695.
- [17] Zhang Yan, Li Fadong, Zhang Qiuying, Li Jing, Liu Qiang. Tracing nitrate pollution sources and transformation in surface-and ground-waters using environmental isotopes[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 490: 213-222.
- [18] 任坤, 潘晓东, 梁嘉鹏, 彭聪, 曾洁. 碳氮氧同位素解析典型岩溶流域地下水中硝酸盐来源与归趋[J]. *环境科学*, 2021, 42(5): 2268-2275.
REN Kun, PAN Xiaodong, LIANG Jiapeng, PENG Cong, ZENG Jie. Sources and fate of nitrate in groundwater in a typical karst basin: Insights from carbon, nitrogen, and oxygen isotopes[J]. *Environmental Science*, 2021, 42(5): 2268-2275.
- [19] 高帅, 李常锁, 贾超, 孙斌, 张海林, 逢伟. 济南趵突泉泉域岩溶水化学特征时空差异性研究[J]. *地质学报*, 2019, 93(Suppl.1): 61-70.
GAO Shuai, LI Changsuo, JIA Chao, SUN Bin, ZHANG Hailin, PANG Wei. Spatiotemporal difference study of karst hydrochemical characteristics in the Baotu Spring area of Jinan[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2019, 93(Suppl.1): 61-70.
- [20] 王瑞, 李潇瀚. 百泉泉域岩溶地下水水化学演化特征及成因[J]. *中国岩溶*, 2021, 40(3): 398-408.
WANG Rui, LI Xiaohan. Hydrochemical characteristics and genesis of karst groundwater in the Baiquan spring catchment[J]. *Carsologica Sinica*, 2021, 40(3): 398-408.
- [21] 郭永丽, 全洗强, 王奇岗, 章程, 吴庆. 大武岩溶水源地地下水水化学特征及其影响因素[J]. *南水北调与水利科技(中英文)*, 2020, 18(4): 130-140.
GUO Yongli, QUAN Xiqiang, WANG Qigang, ZHANG Cheng, WU Qing. Hydrochemical characteristics of groundwater and its influencing factors in Dawu karst water source[J]. *South-to-North Water Transfers and Water Science & Technology*, 2020, 18(4): 130-140.
- [22] 王珺瑜, 王家乐, 靳孟贵. 济南泉域岩溶水水化学特征及其成因[J]. *地球科学*, 2017, 42(5): 821-831.
WANG Junyu, WANG Jiale, JIN Menggui. Hydrochemical characteristics and formation causes of karst water in Jinan spring

- catchment[J]. *Earth Science*, 2017, 42(5): 821-831.
- [23] Pant Ramesh Raj, Zhang Fan, Rehman Faizan Ur, Wang Guanxing, Ye Ming, Zeng Chen, Tang Handuo. Spatiotemporal variations of hydrogeochemistry and its controlling factors in the Gandaki river basin, central Himalayas, Nepal[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 622-623(1): 770-782.
- [24] Bahrami Mehdi, Khaksar Elmira, Khaksar Elahe. Spatial variation assessment of groundwater quality using multivariate statistical analysis (case study: Fasa plain, Iran)[J]. *Journal of Groundwater Science and Engineering*, 2020, 8(3): 230-243.
- [25] 田明刚, 徐建, 赵耘, 郑梦琪, 徐秋林. 泰莱盆地地下水化学特征分类及成因分析[J]. *节水灌溉*, 2021, 312(8): 78-82.
- TIAN Minggang, XU Jian, ZHAO Yun, ZHENG Mengqi, XU Qiulin. Classification and cause analysis of groundwater chemical characteristics in Tailai basin[J]. *Water Saving Irrigation*, 2021, 312(8): 78-82.
- [26] 滕跃, 张文强, 王金晓. 淄河流域岩溶地下水化学特征及控制因素分析[J]. *环境化学*, 2023, 42(6): 1-12.
- TENG Yue, ZHANG Wenqiang, WANG Jinxiao. Analysis on hydrochemical characteristics and controlling factors of karst groundwater in Zihe river basin[J]. *Environmental Chemistry*, 2023, 42(6): 1-12.
- [27] 吴璇, 宋一心, 王金晓, 高茜, 刘春伟, 李波. 山东省柴汶河上游地区地下水化学特征分析[J]. *环境化学*, 2021, 40(7): 2125-2134.
- WU Xuan, SONG Yixin, WANG Jinxiao, GAO Han, LIU Chunwei, LI Bo. Groundwater hydrogeochemical characteristics in the up reaches of Chaiwen river, Shandong Province[J]. *Environmental Chemistry*, 2021, 40(7): 2125-2134.
- [28] MA Rui, WANG Yanxin, SUN Ziyong, ZHENG Chunmiao, MA Teng, Henning Prommer. Geochemical evolution of groundwater in carbonate aquifers in Taiyuan, Northern China[J]. *Applied Geochemistry*, 2011, 26(5): 884-897.
- [29] 高宗军, 万志澎, 贺可强, 维克多·库金, 刘久潭. 大汶河流域中上游地区岩溶地下水水化学特征及其控制因素分析[J]. *地质科技通报*, 2022, 41(5): 264-272.
- GAO Zongjun, WAN Zhipeng, HE Keqiang, WEIKEDUO Kujin, LIU Jiutan. Hydrochemical characteristics and controlling factors of karst groundwater in middle and upper reaches of Dawen river basin[J]. *Bulletin of Geological Science and Technology*, 2022, 41(5): 264-272.
- [30] 张春潮, 侯新伟, 李向全, 王振兴, 桂春雷, 左雪峰. 三姑泉域岩溶地下水水化学特征及形成演化机制[J]. *水文地质工程地质*, 2021, 299(3): 62-71.
- ZHANG Chunhao, HOU Xinwei, LI Xiangquan, WANG Zhenxing, GUI Chunlei, ZUO Xuefeng. Hydrogeochemical characteristics and evolution mechanism of karst groundwater in the catchment area of the Sangu spring[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2021, 299(3): 62-71.
- [31] 彭聪, 何江涛, 廖磊, 张振国. 应用水化学方法识别人类活动对地下水水质影响程度: 以柳江盆地为例[J]. *地学前缘*, 2017, 24(1): 321-331.
- PENG Cong, HE Jiangtao, LIAO Lei, ZHANG Zhenguo. Research on the influence degree of human activities on groundwater quality by the method of geochemistry: A case study from Liujiang basin[J]. *Earth Science Frontiers*, 2017, 24(1): 321-331.
- [32] Yang Fan, Liu Sen, Jia Chao, Gao Maosheng, Chang Wenbo, Wang Yujue. Hydrochemical characteristics and functions of groundwater in southern Laizhou bay based on the multivariate statistical analysis approach[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2021, 250: 107153.
- [33] 赵然, 韩志伟, 田永著, 李耕, 曾祥颖, 何守阳. 岩溶流域地表水和地下水硝酸盐来源定量识别[J]. *中国环境科学*, 2020, 40(4): 1706-1714.
- ZHAO Ran, HAN Zhiwei, TIAN Yongzhu, LI Geng, ZENG Xiangying, HE Shouyang. Quantitative identification of nitrate source of surface water and groundwater in karst basin[J]. *China Environmental Science*, 2020, 40(4): 1706-1714.
- [34] 成世才. 济南市新旧动能转换区浅层地下水硝酸盐污染特征[J]. *中国煤炭地质*, 2021, 265(2): 53-59.
- CHENG Shicai. Shallow groundwater nitrate pollution features in Jinan City zone to replace old growth drivers with new ones[J]. *Coal Geology of China*, 2021, 265(2): 53-59.
- [35] 张超, 张保祥, 张吉圣, 邸燕. 肥城市岩溶水水化学特征及形成机制[J]. *中国岩溶*, 2018, 37(5): 698-707.
- ZHANG Chao, ZHANG Baoxiang, ZHANG Jisheng, DI Yan. Analysis of hydrochemical characteristics and formation mechanism of karst water in Feicheng City[J]. *Carsologica Sinica*, 2018, 37(5): 698-707.

Groundwater hydrochemical characteristics and evolution of the karst water system in the Feicheng fault block in Shandong Province

ZHANG Wenqiang^{1,2}, TENG Yue^{1,2}, TANG Fei³, WANG Jinxiao^{1,2}, XU Qingyu^{1,2}, ZHANG Hailin^{1,2}

(1. 801 Institute of Hydrogeology and Engineering Geology, Shandong Provincial Bureau of Geology & Mineral Resources, Jinan, Shandong 250014, China; 2. Shandong Engineering Research Center for Environmental Protection and Remediation on Groundwater, Jinan, Shandong 250014, China;

3. NO.5 Geological Brigade of Shandong Provincial Exploration Bureau of Geology and Mineral Resources, Taian, Shandong 271000, China)

Abstract The Feicheng area is one of the important industrial bases in Shandong Province with the early development of coal mine, power generation and chemical industry. Besides, vegetable farming is widely distributed. Karst groundwater is the main source of water supply and the only source of drinking water in this area. In recent years, due to human activities such as industrial and agricultural exploitation of groundwater, and reduction of water emissions from coal mine closures, the groundwater dynamic and chemical fields in this area have undergone changes. The current status of groundwater environmental quality needs to be determined. On the basis of hydro-geological survey, this study collected 59 groundwater samples and 6 river water samples in the dry season of 2022, and comprehensively used mathematical statistical methods, hydrochemical methods (Piper three-line diagram, Gibbs model, mineral saturation index, ion proportion analysis) to explore the hydrochemical characteristics and evolution rules of groundwater in the Feicheng fault block.

The results show that, (1) The average pH of groundwater in the study area is 7.34–7.47, all of which are weakly alkaline, and Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- and SO_4^{2-} are the main ions in the water. The hydrochemical composition is mainly controlled by water rock interaction, while the influence of atmospheric precipitation and evaporation concentration is relatively small. The water-rock interaction of calcite and dolomite plays a major role in controlling the chemical composition of karst water and fissure water, and the dissolution of evaporite plays an important role in the chemical composition of pore water. The mineral saturation index shows that most of calcite and dolomite is in a saturated state, while gypsum and halite minerals are in a dissolved but unsaturated state.

(2) Karst hydrochemical types in the area are mainly $\text{HCO}_3\text{-Ca (Mg)}$ type, accounting for 47.9%, followed by $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca}$ type and $\text{HCO}_3\text{-Cl-Ca}$ type, 16.7% and 20.8%, respectively. Pore water is mainly of $\text{SO}_4\text{-HCO}_3\text{-Ca}$ type and $\text{HCO}_3\text{-Cl-SO}_4\text{-Ca}$ type, with $\text{SO}_4\text{-NO}_3\text{-Ca}$ type appearing locally in the area of Wangguadian town. The chemical types of river water are relatively complex, including $\text{SO}_4\text{-HCO}_3\text{-Ca-Na}$ type, $\text{Cl-SO}_4\text{-Ca-Na}$ type, etc.

(3) From the perspective of component content, the average TDS content of pore water, karst water, and fissure water is $1,207.13 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $670.96 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $514.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively. The coefficient of variation of Ca^{2+} and Mg^{2+} in groundwater is relatively small, indicating that they are relatively stable ions. The average values of SO_4^{2-} , Cl^- and NO_3^- in pore water are $288.29 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $155.86 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $195.41 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively, with high content and small coefficient of variation, indicating that they are mainly influenced by external inputs from human activities. The content of SO_4^{2-} , Cl^- and NO_3^- in karst water is relatively low, but the coefficient of variation is large, with uneven concentration distribution, and occurrence of enrichment in local areas. The average SO_4^{2-} in the Huihe river reaches $345.83 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, which is much higher than that of the surrounding groundwater and has a small coefficient of variation, indicating that its source is mainly from external inputs and may be related to the drainage of surrounding coal mines.

(4) Some sources of Ca^{2+} are related to the dissolution of gypsum minerals and the infiltration of pollutants containing Cl^- and NO_3^- , and the nitrate pollutants mixed into aquifers may promote the dissolution of carbonate rocks. The cation exchange is weak in groundwater, but strong in river water.

(5) From a time-scale perspective, the groundwater quality in the study area has shown a decreasing trend compared to the quality in 1999 and 2013, with significant increases in the content of Cl^- , SO_4^{2-} , and NO_3^- in groundwater over the years. From the perspective of groundwater types and spatial distribution, the chemical characteristics of groundwater in the Feicheng area are significantly influenced by human activities. Both the concentrations of nitrogen and chlorine are generally low in the fissure water of magmatic rocks, and hence the water quality is relatively the best. The overall quality of karst water is good, and the rise of the water level in the closed pit mine in Feicheng has not caused cross-layer pollution to the surrounding karst water. However, there are local occurrences of "high nitrogen" or "high chlorine" in Wangzhuang, Taoyuan, Shiheng, Dayang, and other places, which

(下转第 1084 页)

Based on the analysis of the dynamic characteristics of groundwater and the mechanism of recharge, runoff and discharge in the Liuzheng water source area, the power source of sulfate source was analyzed by tracer test. Besides, the main path of sulfate migration was described, and the target area of sulfate source—Wangzhai basin, a special recharge area of water source—was determined. On the basis of power source analysis, isotope samples were collected in the target area and its surrounding areas, and the contribution of different end-member sources to groundwater sulfate was calculated by using the ternary mixing model of sulfate content and sulfur and oxygen isotope composition, and then the material sources of the pollution in the Xizhang Well Group were quantified.

The calculation results show that the proportion of sulfate from sulfide oxidation in groundwater is large, and there are 17 water samples exceeding 50%. Because there is A Pollution Source instead of coal-bearing strata in the area, the A end-member represents that the sulfate of this area comes from A Pollution Source. There were no water samples occupying more than 50% in the B end-member, indicating that the contribution of atmospheric precipitation to sulfate in water was small. There were 3 water samples accounting for more than 50% in the C end-member, indicating that other human factors also contributed to a certain proportion. The comprehensive analysis confirms that the main source of sulfate in the karst groundwater of the Xizhang Well Group is the A Pollution Source in Wangzhai basin, followed by the atmospheric precipitation and other unknown factors.

Key words the Liuzheng water source area, karst, groundwater, source-tracing of sulfate, isotope

(编辑 杨杨 黄晨晖)

(上接第 1060 页)

may be affected by pollution sources such as agricultural fertilization, livestock breeding, and domestic sewage infiltration. Both the concentrations of nitrogen and chlorine are high in most of the pore water, and hence the water quality is generally poor, with SO_4^{2-} , as the main ion exceeding the permitted level, which may be related to the application of chemical fertilizer for large-scale agricultural vegetable farming in the study area, and the infiltration of surface nitrate and other pollutants into the groundwater with rainwater. The nitrogen concentration in both Kangwang river and the Huihe river is generally low, while those of chlorine and sulfur are high, reflecting the significant impact of urban sewage discharge and coal mine drainage on these two rivers.

Key words karst water system, groundwater, hydrochemical characteristics, evolution law, the Feicheng fault block

(编辑 杨杨 张玲)