

柳浩然, 张文强, 刘文, 等. 基于长期监测的济南趵突泉水文地球化学演化规律研究[J]. 中国岩溶, 2023, 42(5): 1061-1073.
DOI: [10.11932/karst20230516](https://doi.org/10.11932/karst20230516)

基于长期监测的济南趵突泉水文地球化学演化规律研究

柳浩然^{1,2}, 张文强^{1,2}, 刘文^{1,2}, 马雪莹^{1,2}, 关琴^{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, 山东 济南 250014;
2. 山东省地质矿产勘查开发局地下水水资源与环境重点实验室, 山东 济南 250014)

摘要:为了做好泉水保护工作, 文章基于济南趵突泉 60 多年水文地球化学监测数据, 动态分析趵突泉水文地球化学演化规律。结果显示: 济南趵突泉水中 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 分别为阴、阳离子优势离子, SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 等占比逐渐增加, 水化学类型以 HCO_3^- - Ca 型为主, 且呈现多元化、复杂化趋势; 趵突泉水化学组分主要来源于水-岩作用, 主要受碳酸盐岩和硅酸盐岩矿物风化溶解的共同作用, 且呈现出向硅酸盐岩风化溶解偏移的趋势, Cl^- 存在除岩盐矿物溶解外的其他来源并逐年增加, 石膏溶解作用产生的 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 浓度逐渐增加, 指示了石膏溶解作用在不断增强。氯碱指数反映了趵突泉水存在反向阳离子交换作用, 且枯水期较丰水期强。矿物饱和指数指示了趵突泉总体处于过饱和状态, 且总体上丰水期较枯水期、平水期偏高。研究表明, 济南趵突泉水文地球化学特征主要受水-岩作用控制, 农业活动、生活污水和人工补源等人类活动因素在不同历史时期对趵突泉水化学组分产生影响。

关键词:趵突泉; 水文地球化学; 演化规律; 矿物饱和指数

中图分类号:P641.3 **文献标识码:**A

文章编号:1001-4810 (2023) 05-1061-13

开放科学(资源服务)标识码(OSID): <https://doi.org/10.11932/karst20230516>



0 引言

济南趵突泉被称为“天下第一泉”, 是“泉城”济南的城市名片, 是我国典型的北方岩溶泉之一^[1]。济南地区岩溶地下水资源丰富, 是当地工农业生产及人民生活的重要水源, 泉水对济南地区生态调节及社会经济发展具有重要意义^[2-3]。自 20 世纪 70 年代以来, 随着社会经济的快速发展, 过度开采地下水导致区域地下水位持续下降, 趵突泉一度断流, 使“泉城”风貌深受影响^[4]。2000 年以来, 地方政府加强泉

水生态环境保护, 采取了地下水限采、地表水替代水源、生态补源等措施^[5-6], 至 2003 年 9 月趵突泉恢复喷涌, 至今已持续喷涌 19 年, 说明保泉措施有效地保证了趵突泉的水量。但是工农业生产活动及人工回灌补源等势必影响趵突泉泉域水动力条件, 影响趵突泉水质。

地下水化学成分是地下水环境的重要组成部分, 反映了地下水水质状况。研究地下水地球化学特征和形成演化机制有助于分析地下水环境的演化过程、识别地下水化学成分的主控因素, 也是水文地质学

基金项目: 山东省地质勘查项目(鲁勘字(2021)46 号); 自然资源部/广西岩溶动力学重点实验室开放基金(KDL201804); 山东省地矿局八〇一队科技创新项目(2022JBGS801-13); 山东省地矿局地质勘查与科技创新项目(HJ202110)

第一作者简介: 柳浩然(1986—), 男, 硕士, 工程师, 从事地下水环境监测研究。E-mail: lhr801@126.com。

通信作者: 刘文(1986—), 男, 博士, 高级工程师, 从事岩溶地下水碳循环研究。E-mail: liuwen19851205@163.com。

收稿日期: 2023-04-20

的研究热点^[7~9]。济南地区地下水是主要的生产生活水源,同时也是趵突泉、黑虎泉等泉水的主要来源。多年来,前人对济南趵突泉水文地质条件、地下水化学特征、保泉供水以及人工回灌补源等开展了大量研究^[10~18],包括不同时间段趵突泉水文地球化学特征,建立了保泉供水数值模型,主要集中在泉域水位动态、水质评价以及地下水资源配置等方面。如李常锁、高赞东等^[19~22]分别对不同时空尺度的趵突泉水化学特征和演化进行了研究,阐述了趵突泉水化学变化规律,但时间序列较短。而本次工作基于长期监测数据,研究长序列趵突泉水质演化特征,分析泉水水文地球化学影响因素,为优化泉水保护措施、保证泉水水质提供科学参考。

本文收集了趵突泉 1958—2022 年的水文地球化学监测数据,采用数理统计、Piper 三线图、Gibbs 模型、离子相关分析等方法,研究趵突泉 60 多年来的水化学特征及演变规律,探讨趵突泉水文地球化学演化特征及其成因机制,为开展高质量泉水保护工作提供科学依据。

1 研究区概况

济南趵突泉地处鲁中山地和山前倾斜平原的过渡地带,区域地势南高北低,地层总体为向北缓倾的单斜构造,所属水文地质单元为趵突泉泉域。泉域内广泛分布碳酸盐岩裂隙岩溶水,主要含水层由老到新分别为寒武系张夏组灰岩、寒武系-奥陶系三王子组、炒米店组含水岩层,岩性主要为灰岩、白云岩、白云质灰岩。泉域内岩溶裂隙发育,有利于大气降水的入渗和地下水径流、富集。泉域内地下水主要接受大气降水和地表水渗漏补给,地下水沿含水层倾向和地形走势由南向北径流,在市区受厚层辉长

岩体阻挡上升形成泉水^[23~25]。天然条件下区域地下水以泉水排泄为主,随着人口增长和区域经济发展,人工开采也成为重要的地下水排泄方式。区域地表水与地下水水力联系密切,特别是泉水补给区基岩裸露、岩溶裂隙发育,岩溶地下水容易受地表水和人类活动影响^[26~27]。

2 研究方法

为查明趵突泉 60 多年来的泉水化学特征变化规律和演化特征,依托济南市地下水及地质环境监测项目,广泛收集趵突泉水化学监测资料,本次工作采用趵突水质历史监测数据 70 组,其中 1950s—1960s 数据 10 组,1970s—1980s 数据 8 组,1990s 数据 16 组,2000s 数据 12 组,2010s 至 2022 年数据 24 组。按照枯、丰水期统计,枯水期数据 26 组,丰水期数据 30 组,平水期数据 14 组。主要水化学监测指标包括 pH、总硬度、TDS、K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、HCO₃⁻、SO₄²⁻、Cl⁻、NO₃⁻等。

利用 SPSS 软件对趵突泉水化学组分监测数据进行统计分析,采用 Grapher、Phreeqc、SPSS、Origin 等软件进行数据处理和图表绘制,开展趵突泉水化学分析研究,探讨趵突泉水化学特征在不同时期的演化规律及其主要影响因素。

3 结果与讨论

3.1 趵突泉水化学特征

统计 1958—2022 年的趵突泉水化学监测数据(表 1),趵突泉水 pH 为 7.01~8.40,多年平均值为 7.70,为中-弱碱性水。泉水总硬度为 151.48~418.15 mg·L⁻¹,平均值为 292.70 mg·L⁻¹;TDS 含量为 88.89~

表 1 趵突泉水化学参数统计表

Table 1 Statistics of hydrochemical parameters of Baotu Spring

特征值	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	总硬度	TDS	pH
最小值	0.50	1.66	43.28	8.63	7.55	2.35	122.23	0.10	151.48	88.89	7.01
最大值	3.08	58.03	131.26	23.21	73.20	240.02	292.00	50.50	418.15	559.37	8.40
平均值	1.18	17.09	88.81	16.77	34.73	60.25	243.06	28.12	292.70	373.22	7.70
标准差	0.54	10.47	23.59	3.61	16.54	41.00	33.10	13.05	69.11	115.77	0.28
变异系数	0.46	0.61	0.27	0.22	0.48	0.68	0.14	0.46	0.24	0.31	0.04

注:单位为mg·L⁻¹,pH为无量纲,变异系数为无量纲,总硬度以CaCO₃计。

Note: Unit is mg·L⁻¹; pH is dimensionless; variation coefficient is dimensionless; total hardness is calculated by CaCO₃.

559.37 mg·L⁻¹, 平均值为 373.22 mg·L⁻¹, 显著高于世界平均值 100 mg·L⁻¹, 表明趵突泉域内具有较强的水岩作用。

趵突泉特征阳离子主要为 Ca²⁺, 含量为 43.28~131.26 mg·L⁻¹, 均值为 88.81 mg·L⁻¹; 其次为 Mg²⁺ 和 Na⁺, Mg²⁺ 含量为 8.63~23.21 mg·L⁻¹, 均值为 16.77 mg·L⁻¹; Na⁺ 含量介于 1.66~58.03 mg·L⁻¹ 之间, 均值为 17.09 mg·L⁻¹。特征阴离子主要为 HCO₃⁻, 含量为 122.23~292.00 mg·L⁻¹, 均值为 243.06 mg·L⁻¹; 其次为 SO₄²⁻ 含量为 2.35~240.02 mg·L⁻¹, 均值为 60.25 mg·L⁻¹, 最高值是最低值的 102 倍, 数据离散性较大; Cl⁻ 含量为 7.55~73.20 mg·L⁻¹, 均值为 34.72 mg·L⁻¹; NO₃⁻ 含量 0.10~50.50 mg·L⁻¹, 平均值为 28.12 mg·L⁻¹。

变异系数用来指示地下水化学组分形成及演化的影响因素^[28]。趵突泉主要水化学离子变异系数为 0.14~0.68, 为中等变异性, 说明 60 多年来趵突泉水文地球化学成分变化较大。其中 SO₄²⁻、Na⁺ 变异系数分别为 0.68、0.61, 数据变异性相对偏大; Cl⁻、NO₃⁻、

K⁺ 变异系数分别为 0.48、0.46、0.46, 数据变异性次之; 总硬度、TDS、Ca²⁺、Mg²⁺、HCO₃⁻ 变异系数为 0.14~0.31, 变异系数相对较小; pH 值变异系数为 0.04, 为弱变异性。

趵突泉水中主要离子平均含量由大到小依次为 HCO₃⁻、Ca²⁺、SO₄²⁻、Cl⁻、NO₃⁻、Na⁺、Mg²⁺、K⁺, 其中, HCO₃⁻、Ca²⁺ 分别为阴、阳离子的优势离子。SO₄²⁻、Na⁺ 含量变异系数相对偏大, 指示了不同时期的地下水环境存在差异; HCO₃⁻、Ca²⁺、Mg²⁺ 含量变异系数相对较小, 指示了相关离子来源较为稳定。

3.2 水化学组分成因及其演化

3.2.1 Piper 图

按地下水主要组分含量百分比绘制 Piper 三线图, 广泛应用于地下水水化学特征研究^[29~30]。趵突泉数据集中投影在 Piper 图菱形左部(图 1), CO₃²⁻+HCO₃⁻ 含量百分比普遍大于 60%, Ca²⁺+Mg²⁺ 含量占比

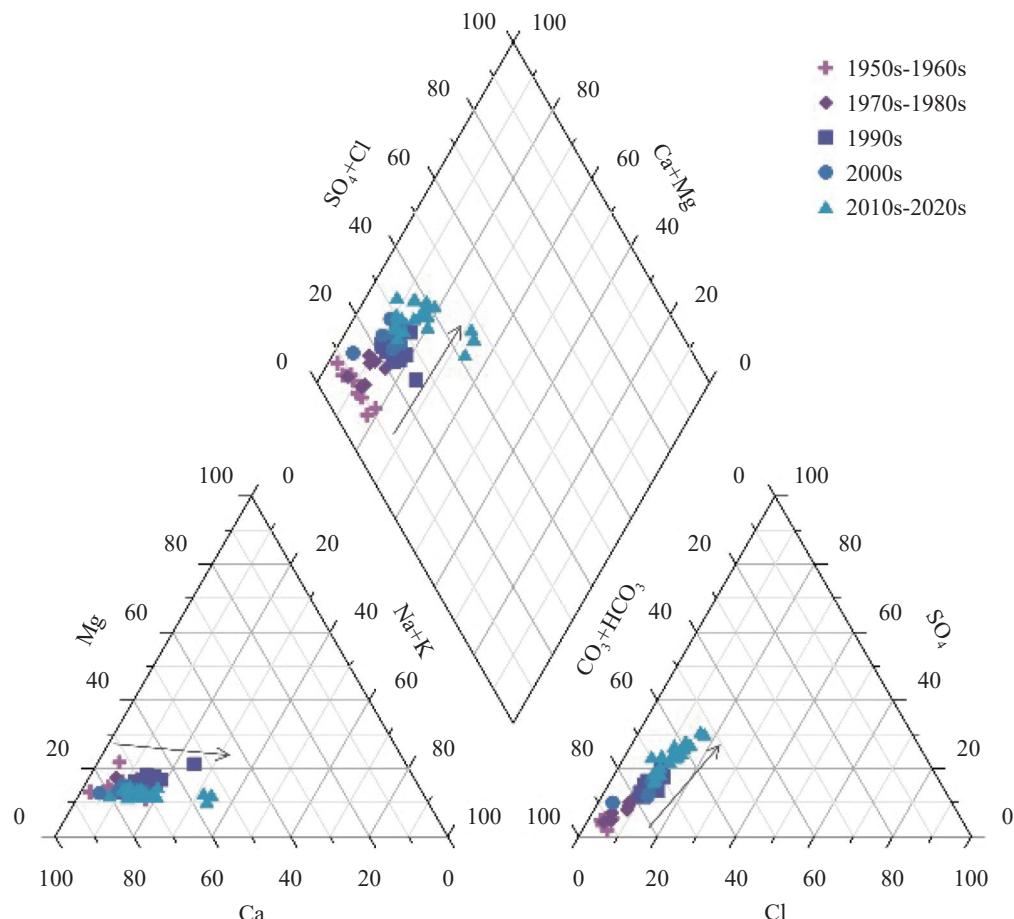


图 1 Piper 三线图

Fig. 1 Piper diagram of Baotu Spring

普遍大于 80%，为典型的岩溶地下水。趵突泉水化学特征在时间序列上表现出明显的演化规律：自 1950s 至 2020s， $\text{SO}_4^{2-}+\text{Cl}^-$ 、 Na^+/K^+ 含量百分比呈逐渐增加的趋势， $\text{CO}_3^{2-}+\text{HCO}_3^-$ 、 Ca^{2+} 含量百分比逐渐降低，整体上在菱形区内表现为向右上偏移的趋势。

根据舒卡列夫式，结合 Piper 三线图，趵突泉水化学类型主要为 $\text{HCO}_3\cdot\text{Ca}$ 型，占总样品数的比例为 91.4%。随着 SO_4^{2-} 、 Na^+ 含量增加，2015 年以来，枯水期出现 $\text{HCO}_3\cdot\text{SO}_4\cdot\text{Ca}$ 型，占比 4.3%；2019 年以来，枯水期出现 $\text{HCO}_3\cdot\text{SO}_4\cdot\text{Ca}\cdot\text{Na}$ 型，占比 4.3%。

3.2.2 Gibbs 模型

Gibbs 模型能够清楚地表示地下水中各种离子的大气输入、水岩作用及蒸发浓缩效应等起源机制和变化的趋势过程^[31]。该模型将天然水化学组分的控制因素分为三类：降雨控制型、水岩作用型和蒸发浓缩作用型。

根据 Gibbs 模型图（图 2），趵突泉水样集中落在水岩作用控制区，TDS 含量集中在 100~1 000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ， $\text{Cl}^-/(\text{Cl}^-+\text{HCO}_3^-)$ 值、 $\text{Na}^+/(\text{Na}^++\text{Ca}^{2+})$ 值均小于 0.5，表明趵突泉水化学组分主要受控于水岩相互作用。说明虽然大气降水是趵突泉水的主要来源，但是在地下水径流和下渗过程中发生的水岩作用、离子交替吸附作用等，使大气降水对趵突泉水化学成分的影响

变小。自 1950s—2022 年，趵突泉水呈现出由左向右的偏移演化趋势，表明随着区域经济活动发展和生态补源等人类活动日益复杂，趵突泉水化学特征发生了明显的变化，但水岩作用依然是控制性因素。

3.2.3 离子比值法

离子比值法通常用来分析地下水组分特征，判断地下水化学成分形成过程，常应用于地下水水文地球化学研究领域。采用阴、阳离子毫克当量比值 $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$ 与 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ 与 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ 的关系，可定性判别不同岩石风化对地下水化学成分的影响^[32-33]。趵突泉 $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$ 与 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ 与 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ 的关系主要分布在硅酸盐岩和碳酸盐岩之间区域（图 3a、图 3b），说明趵突泉主要受碳酸盐岩和硅酸盐岩矿物风化溶解的共同作用，同时，自 1950s—2022 年总体呈现由碳酸盐岩向硅酸盐岩风化溶解偏移的趋势。由于趵突泉泉域补给区存在大面积泰山群火成岩分布区，这一现象指示了补给区对趵突泉的补给作用在逐渐增强。

Na^+/Cl^- 系数可表征地下水中 Na^+ 富集程度^[33]，天然条件下，地下水中 Na^+ 的主要来源为大气降水、蒸发盐岩溶解和硅酸盐矿物溶解，人类活动如工农业生产、生活污水入渗等也会影响其含量^[34]。趵突泉

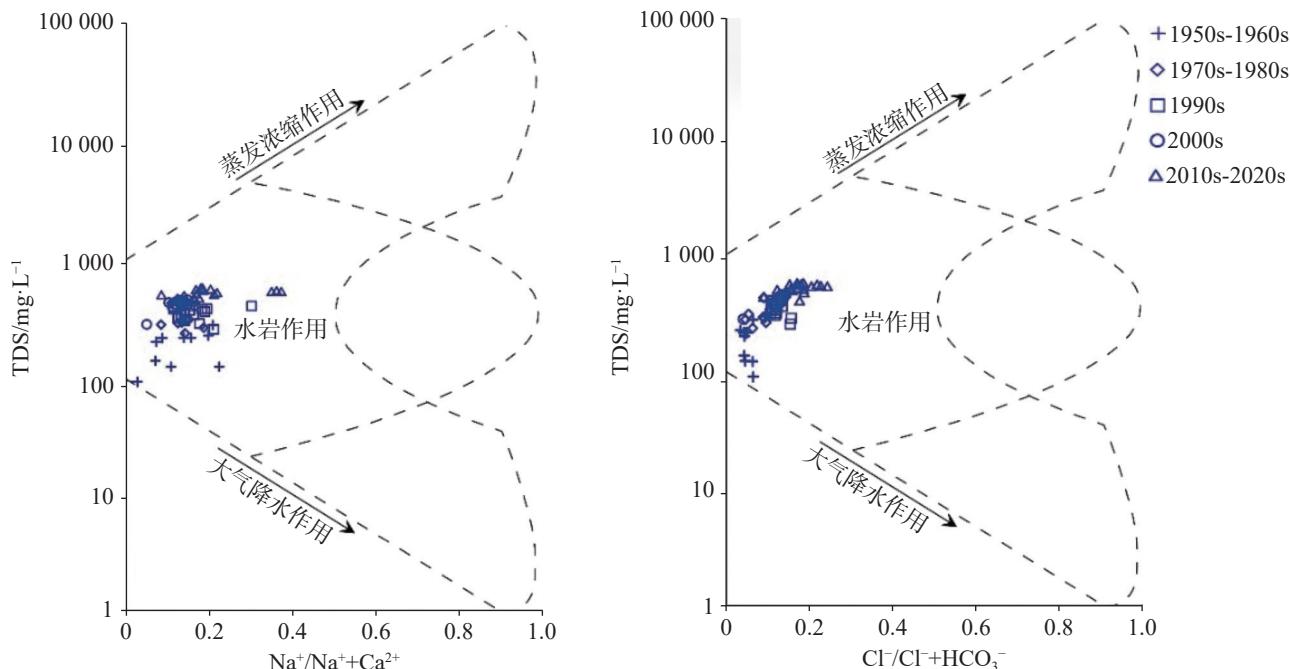


图 2 趵突泉水化学 Gibbs 图
Fig. 2 Gibbs diagram of Baotu Spring

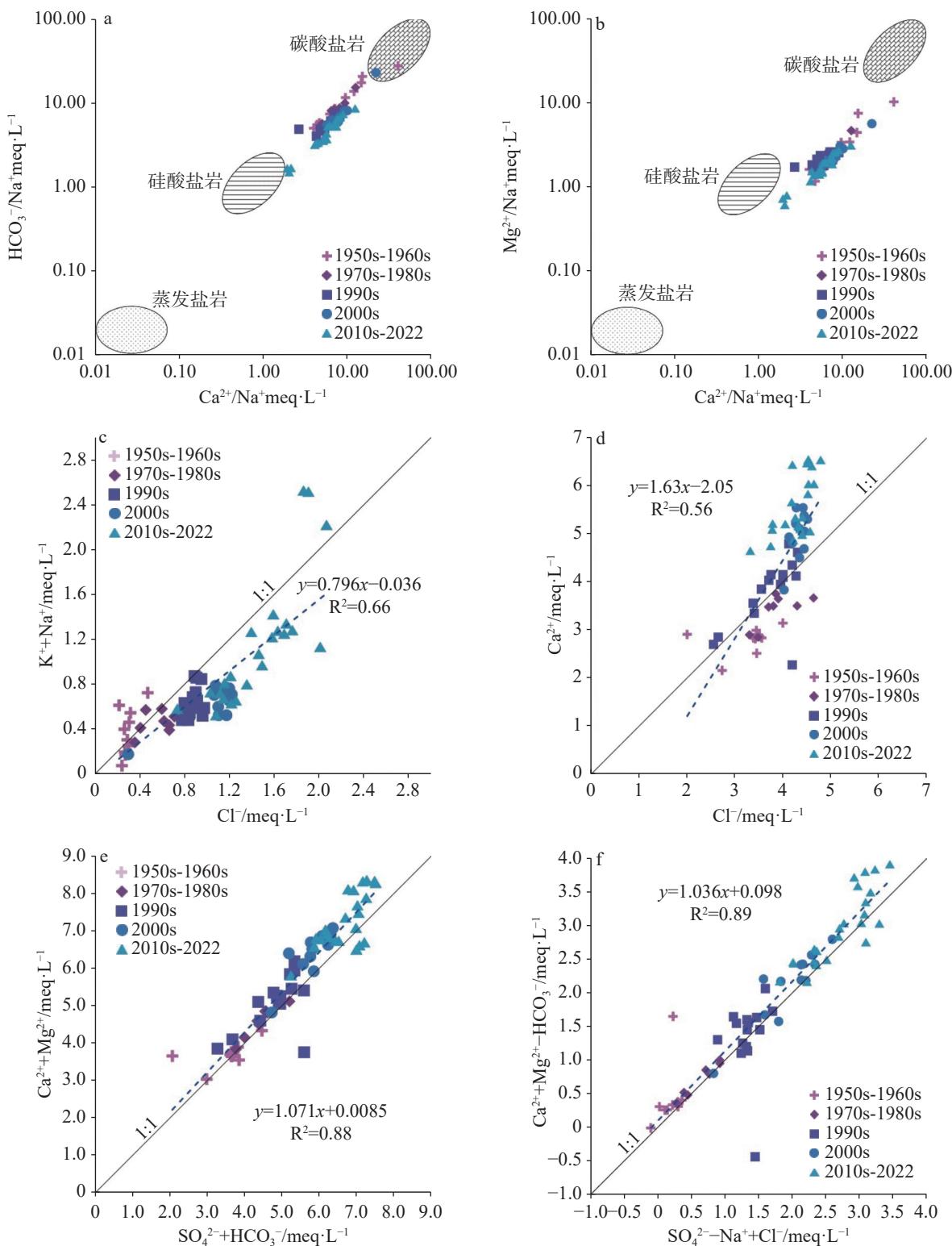


图 3 趵突泉主要离子关系图

Fig. 3 Relationships of selected ions in Baotu Spring

水中 $(\text{K}^+ + \text{Na}^+)/\text{Cl}^-$ 比值在 1:1 线上下均有分布 (图 3c), 表明趵突泉受到了矿物溶解、大气降水和人类活动等多重因素的影响。其中 1950s—1960s, $\text{K}^+ + \text{Na}^+$ 、 Cl^- 含量均相对偏低, 部分年份位于 1:1 线

以上; 1970s 至 2022 年, $\text{K}^+ + \text{Na}^+$ 、 Cl^- 含量呈逐渐升高趋势, 除个别时期(2019、2020、2021 年枯水期)外, 均处于 1:1 线以下。说明趵突泉水中 $\text{K}^+ + \text{Na}^+$ 毫克当量普遍低于 Cl^- , 指示了 Cl^- 除岩盐矿物溶解外, 还

存在其他来源。而2019—2021年枯水期, $K^+ + Na^+$ 毫克当量高于 Cl^- , 指示了近年来特殊时期 $K^+ + Na^+$, 除岩盐矿物溶解外, 还存在其他来源。

根据 Ca^{2+} 与 HCO_3^- 离子毫克当量关系图(图3d), 1950s—1990s期间趵突泉水基本处于1:1线附近, 其中1950s—1980s趵突泉水处于1:1线以下, 1990s主要位于1:1线上。2000s至2022年趵突泉水明显向左上偏移, 说明 Ca^{2+} 含量受碳酸盐岩溶解以外的其他因素影响日益明显。从长序列数据来看, 趵突泉水中 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 离子含量均呈逐渐上升趋势, 表明地下水在下渗和径流过程中碳酸盐岩的溶解强度逐渐增大。

区域地下水 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 主要来源是碳酸盐岩、石膏溶解以及人类活动, SO_4^{2-} 可能来源于石膏的风化溶解和人类活动。一般利用 $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ 与 $HCO_3^- + SO_4^{2-}$ 的相关关系来分析地下水 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 来源^[30]。根据分析结果(图3e), 1950s至2022年趵突泉水中 $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ 与 $HCO_3^- + SO_4^{2-}$ 含量逐渐增加趋势明显, 趵突泉水中 $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ 与 $HCO_3^- + SO_4^{2-}$ 离子关系基本沿1:1线上侧分布。表明趵突泉水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 主要来源于方解石、白云石等碳酸盐岩矿物和石膏等蒸发盐岩矿物溶解, 此外, 仍有部分 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 由硅酸盐岩矿物溶解或其他人类活动影响产生, 进一步说明了趵突泉水岩相互作用以碳酸盐岩的溶解占主导作用, 而石膏、硅酸盐岩的溶解及其他人类活动占次要作用。

前人采用 $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ - HCO_3^- 与 SO_4^{2-} - $Na^+ + Cl^-$ 的关系判断地下水 SO_4^{2-} 是否来源于石膏^[32-33], $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ - HCO_3^- 为石膏溶解产生的 Ca^{2+} 的浓度, SO_4^{2-} - $Na^+ + Cl^-$ 为石膏溶解产生的 SO_4^{2-} 浓度。在实际工作中, 趵突泉泉域补给区分布的前寒武系馒头组砂岩、页岩和朱砂洞组白云岩地层局部见石膏。分析结果显示, 趵突泉水样品点均处于1:1比值线附近(图3f), 表明地下水 SO_4^{2-} 来源主要受石膏溶解作用控制。1950s至2022年趵突泉水中石膏溶解作用产生的 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 浓度逐渐增加, 指示了石膏溶解作用在不断增强, 说明人类活动影响促进了补给区石膏的溶解作用。

利用地下水 $[(Ca^{2+} + Mg^{2+}) - (HCO_3^- + SO_4^{2-})]$ 和 $(Na^+ - Cl^-)$ 的关系分析地下水中的阳离子交换作用, 一般用来反映方解石、白云石和石膏的溶解或沉淀

产生的剩余 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 与岩盐的溶解或沉淀产生的剩余的 Na^+ 之间的相关关系^[34-35]。若 $(Na^+ - Cl^-)$ 的升高与 $(Ca^{2+} + Mg^{2+})$ 的降低或 $(HCO_3^- + SO_4^{2-})$ 的升高存在一定的比例关系, 说明地下水中发生了阳离子交换; 若相关线性趋势线斜率接近-1, 说明阳离子交换显著。

如图4a所示, 多年来趵突泉水中 $[(Ca^{2+} + Mg^{2+}) - (HCO_3^- + SO_4^{2-})]$ 和 $(Na^+ - Cl^-)$ 的线性公式为 $y = -1.27x + 0.09$, $R^2 = 0.50$ 。其中 $[(Ca^{2+} + Mg^{2+}) - (HCO_3^- + SO_4^{2-})]$ 自1950s以来呈逐渐增加趋势, 毫克当量值主要集中在-0.5~1.5 meq·L⁻¹之间, $(Na^+ - Cl^-)$ 60多年来呈递减趋势, 主要集中在-1.0~0.5 meq·L⁻¹之间。 $[(Ca^{2+} + Mg^{2+}) - (HCO_3^- + SO_4^{2-})]$ 和 $(Na^+ - Cl^-)$ 的关系呈负相关关系, 线性相关趋势线斜率为-1.27, 说明趵突泉水化学组分受到阳离子交换作用的影响显著。根据丰、枯水期趵突泉水中 $[(Ca^{2+} + Mg^{2+}) - (HCO_3^- + SO_4^{2-})]$ 和 $(Na^+ - Cl^-)$ 的关系(图4b), 显示丰、枯水期线性回归方程分别为 $y = -1.78x - 0.03$ 、 $y = -1.09x + 0.10$, 趋势线斜率分别为-1.78、-1.09, 说明趵突泉水在枯水期阳离子交替吸附作用显著强于丰水期。

趵突泉水化学组分随着碳酸盐岩和硫酸盐岩矿物溶解以外的 $(Ca^{2+} + Mg^{2+})$ 含量逐渐升高, $(Na^+ - Cl^-)$ 逐渐减小, 指示了在趵突泉水在演化过程中, Na^+ 与岩石表面的 $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ 发生的交换作用逐渐增强, 且整体上枯水期阳离子交换作用较丰水期强。

为进一步研究趵突泉演化过程中发生的阳离子交替吸附作用, 引入氯碱指数(CAI)进行分析, 其计算公式为:

$$\begin{aligned} CAI1 &= \frac{Cl^- - (Na^+ + K^+)}{Cl^-} \\ CAI2 &= \frac{Cl^- - (Na^+ + K^+)}{NO_3^- + SO_4^{2-} + HCO_3^- + CO_3^{2-}} \end{aligned}$$

若CAI1和CAI2均为负值, 表明地下水中发生了正向阳离子交换作用, 即水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 置换出围岩上吸附的 Na^+ 、 K^+ ; 反之, 若CAI1和CAI2为正值, 则表明地下水中发生了反向阳离子交换作用, 即水中的 Na^+ 、 K^+ 离子置换出围岩上吸附的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 。氯碱指数的绝对值越大, 代表阳离子交换作用越强^[35]。

如图4c和图4d, 趵突泉氯碱指数CAI1、CAI2自1950s以来主要为表现为正值, 说明趵突泉水在演化过程中主要为 Na^+ 、 K^+ 离子置换出围岩上吸附的

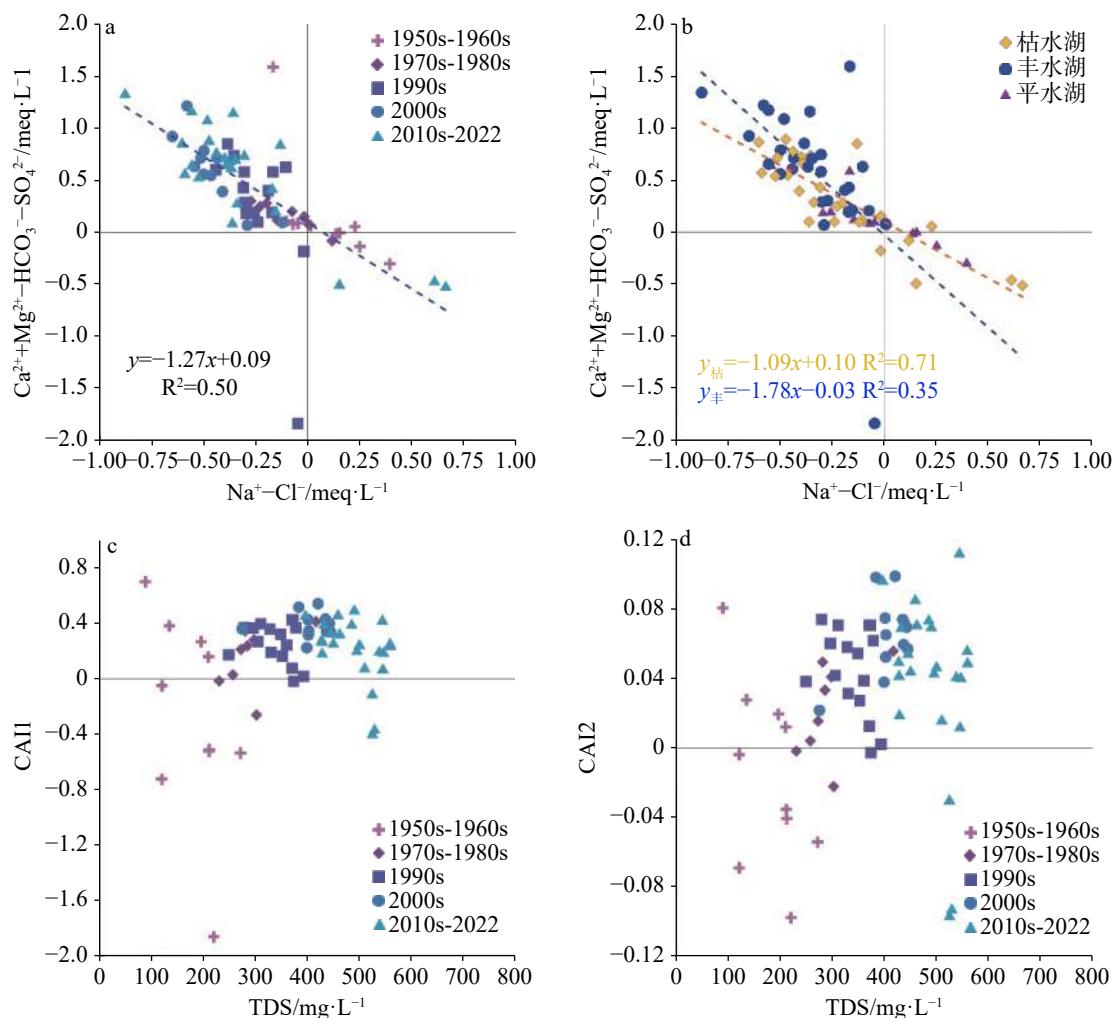


图 4 趵突泉氯碱指数和离子关系图

Fig. 4 Chlor-alkali indexes and hydrochemical relationships of Baotu Spring

Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ，导致趵突泉水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量增加。氯碱指数 CAI1、CAI2 的绝对值分别小于 0.8、0.12，说明阳离子交换作用相对较弱，且随时间推移阳离子交换作用呈现逐渐增强的趋势。

3.2.4 矿物饱和指数

矿物饱和指数反映了矿物在地下水中的溶解/沉淀趋势^[36]。方解石 (SIc)、白云石 (SID) 的饱和指数见图 5a 和图 5b，趵突泉水中方解石和白云石矿物总体上呈过饱和状态，说明区内地下水在接受大气降水入渗以及径流过程中与碳酸盐岩发生了充分反应，使得 SIc 和 SID 达到过饱和状态。

在长时间序列上，自 1950s—1980s 趵突泉水矿物饱和指数逐渐升高；1990s 至 2022 年 SIc 和 SID 仍呈上升趋势但数据离散性变大，说明随着时间推移趵突泉水中溶解碳酸盐岩反应在不断增强。多年来

趵突泉丰水期矿物饱和指数总体较枯水期、平水期偏高（表 2），但不同时期的表现存在差异，其中 1950s—1980s 表现为丰水期较枯水期偏低，1990s 之后丰水期较枯水期偏高（图 5a、图 5b），说明在不同历史时期随着人类活动的增强，枯、丰水期地下水来源和水岩作用发生了变化。矿物饱和指数散点图显示（图 5c），多年来趵突泉 SIc 和 SID 呈显著正相关关系，符合地下水演化的一般规律。根据矿物饱和指数与 TDS 相关关系图（图 5d），SIc 和 SID 均随 TDS 的升高呈上升趋势。

3.3 人类活动影响

1980s 以来，我国北方岩溶大泉流量普遍发幅度衰减，水质发生了根本性变化^[37]。趵突泉位于人类活动强烈的城市人口密集地区，且补给径流区存在大面积的基岩裸露区，人类生活排水、农业施肥和工

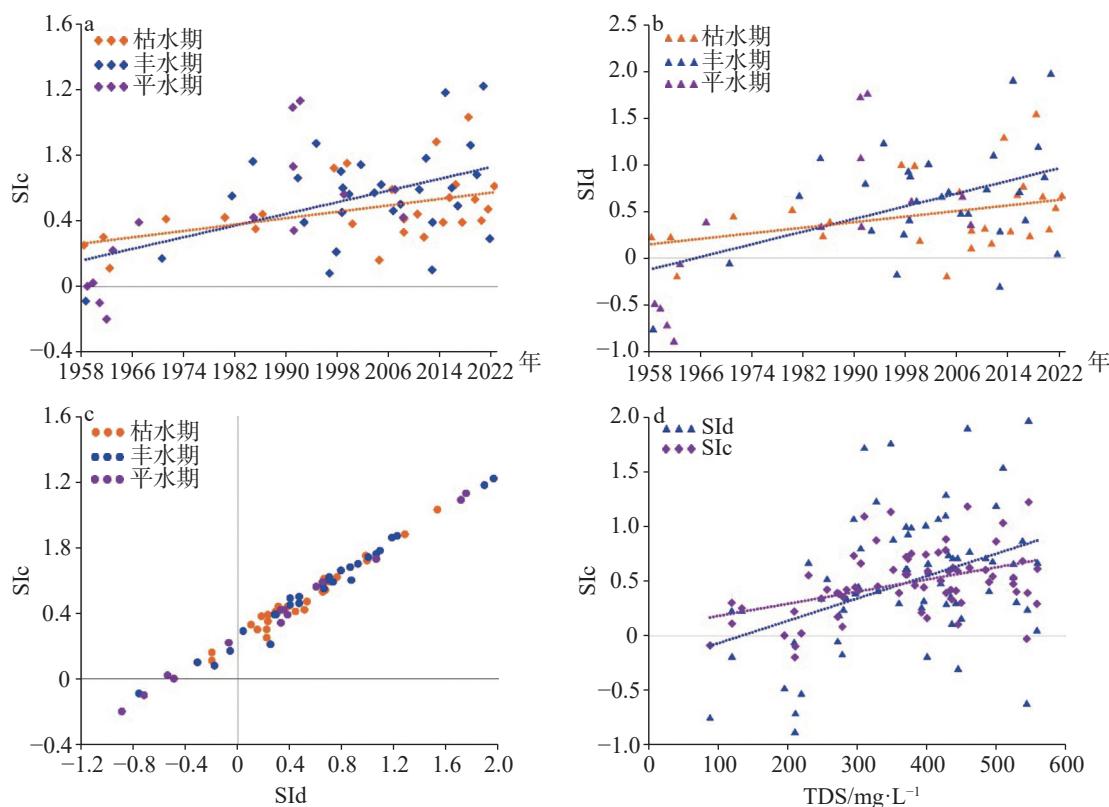


图 5 矿物饱和指数动态及关系图

Fig. 5 Dynamics and relationships of mineral saturation indexes

表 2 跃突泉矿物饱和指数统计表

Table 2 Statistics of mineral saturation indexes

矿物饱和指数特征值	SIc			SId			样本量/个
	最大值	最小值	平均值	最大值	最小值	平均值	
枯水期	1.03	0.11	0.47	1.53	-0.2	0.47	26
平水期	1.13	-0.20	0.40	1.75	-0.89	0.32	14
丰水期	1.22	-0.09	0.55	1.96	-0.76	0.63	30

矿企业生产排水以及城市扩张、人工补源^[38-39]等活动对区域地下水产生影响。有研究表明,工作区Cl⁻一般不来源于含水层介质的溶解,也不参与大规模的离子交换反应,在地下水运动过程中不受物理、化学和微生物的影响,仅能通过混合作用改变其含量,是良好的指示剂,可用NO₃⁻/Cl⁻与Cl⁻毫克当量的相关关系判断地下水受人类活动的影响程度。同时NO₃⁻/Ca²⁺与SO₄²⁻/Ca²⁺毫克当量比值常被应用于识别农业活动、生活污水和工业活动的影响^[37]。

NO₃⁻/Cl⁻与Cl⁻毫克当量的相关关系图显示(图6),1950s以来跃突泉受人类农业活动和生活污水排放等因素影响呈现较显著的演化规律。其中NO₃⁻/Cl⁻毫克当量比值呈先升高后下降的趋势,1950s—1960s表现为受农业活动因素影响较大;2000s以来跃突泉

NO₃⁻/Cl⁻毫克当量比值逐渐下降,Cl⁻毫克当量逐渐增加,说明随着泉水保护和生态环境的不断改善,跃突泉水受农业活动的影响在逐渐减弱,但受生活污水及人类活动的影响逐渐增强。

跃突泉NO₃⁻/Ca²⁺与SO₄²⁻/Ca²⁺毫克当量的关系总体受农业活动、生活污水和工业活动的综合影响。1950s—1990s期间NO₃⁻/Ca²⁺比值升高趋势明显,说明此阶段农业活动、生活污水对跃突泉的影响逐渐增强(图6);2000s至2022年期间NO₃⁻/Ca²⁺比值呈逐渐下降趋势,指示了农业活动及生活污水对跃突泉NO₃⁻/Ca²⁺值的影响在逐渐改善。SO₄²⁻/Ca²⁺值自1950s以来呈升高趋势,其中2010s以来更趋明显,说明非石膏溶解的工矿和其他人类活动影响下的SO₄²⁻在逐渐增加。

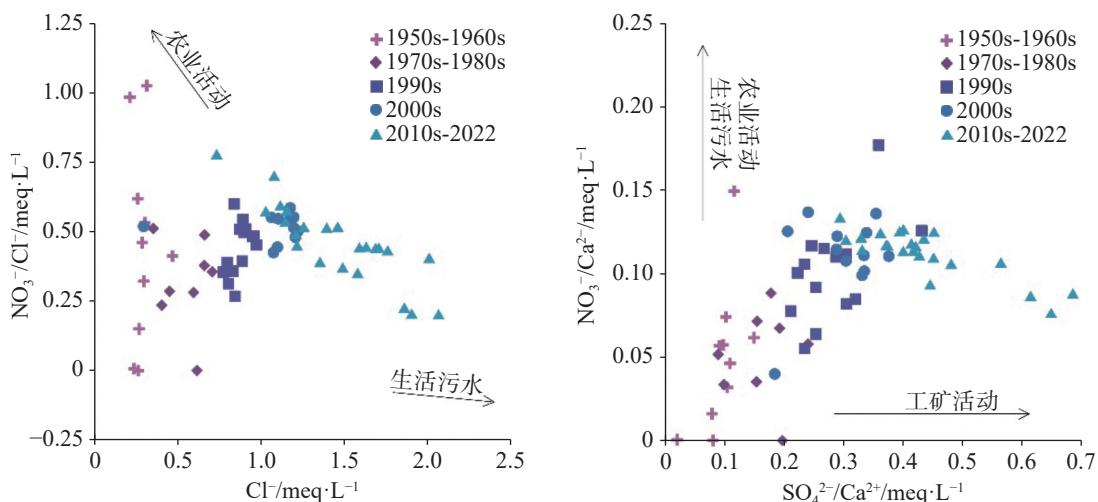


图 6 人类活动相关离子关系图
Fig. 6 Relationships of ions related to human activities

3.4 趵突泉水化学演化规律

研究表明, 趵突泉水化学组分自 1958—2022 年呈显著的规律性。 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 Na^+ 、 K^+ 等离子的比重逐渐增加, 水化学类型由 $\text{HCO}_3\cdot\text{Ca}$ 型向 $\text{HCO}_3\cdot\text{SO}_4\cdot\text{Ca}$ 型演变, 近年来个别时期为 $\text{HCO}_3\cdot\text{SO}_4\cdot\text{Ca}\cdot\text{Na}$ 型, 指示了趵突泉水化学组分日益复杂、多元化。趵突泉水化学组分在 Gibbs 图的投影呈现向右上偏移的趋势, 指示了趵突泉在主要受控于水岩作用下, 人类活动等其他因素的影响日益显著。离子比值法指示了趵突泉矿物风化溶解作用由碳酸盐岩向硅酸盐岩偏移, $(\text{K}^++\text{Na}^+)/\text{Cl}^-$ 比值总体处于 1:1 线下方并逐渐远离, 表明 Cl^- 存在不同于 Na^+ 的其他来源并逐年增加。趵突泉中 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 离子含量呈逐渐上升趋势, 表明碳酸盐岩的溶解强度逐渐增大。此外, 氯碱指数(CAI)分析显示趵突泉水-岩相互作用以碳酸盐岩的溶解为主, 而石膏、硅酸盐岩的溶解占次要作用并逐渐增强, 说明含石膏、硅酸盐岩地层的南部间接补给区对趵突泉的地下水径流补给作用在增强。趵突泉水中阳离子交替吸附作用整体偏弱, 但多年来呈逐渐增强趋势, 且总体表现为枯水期阳离子交替吸附作用较丰水期强。趵突泉矿物饱和指数整体处于过饱和状态, 随着时间推移呈上升趋势且离散性变大。 $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 与 Cl^- 含量受农业活动和生活污水排放等因素影响呈先增大后减小的演化规律, SO_4^{2-} 受石膏溶解影响以外的其他人类活动影响自 2010s 以来逐渐增加。

综上所述, 趵突泉在 1950s—1960s 淮自然状态

下水化学组分含量相对偏低, 1970s—1980s 受农业活动、工矿活动和生活污水排放影响日益增加, 1990s—2000s 受补给区农业污染、工矿活动以及生活垃圾填埋等人类活动的综合影响 NO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 含量逐渐增加, 2010s 以来工矿企业和生活污染得到缓解, 地下水生态回灌补源等泉水保护措施形成常态, 非碳酸盐岩溶解的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量逐渐增加, 人类活动影响的 Cl^- 、 SO_4^{2-} 含量增加显著。研究表明趵突泉水化学组分自 1958 年以来主要来源于水岩相互作用, 人类活动的影响在不断增强, 在不同历史时期不同的人类活动(农业活动、工矿活动、地下水回灌等)对趵突泉水文地球化学演化的影响存在差异。

4 结 论

(1) 自 1958 年开展监测以来, 趵突泉水化学组分以 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 离子为主, 水化学类型主要为 $\text{HCO}_3\cdot\text{Ca}$ 型, 近年来趵突泉水化学类型在枯水期呈现多样化趋势。趵突泉水呈现 $\text{SO}_4^{2-}+\text{Cl}^-$ 、 Na^++K^+ 比重逐渐增加, $\text{CO}_3^{2-}+\text{HCO}_3^-$ 、 Ca^{2+} 比重逐渐降低的动态变化特征。

(2) 趵突泉水化学组分主要受水-岩作用控制, 水-岩作用以碳酸盐岩的风化溶解为主, 硅酸盐岩、石膏等风化溶解为次要作用。趵突泉多年水化学特征呈现由碳酸盐岩向硅酸盐岩风化溶解偏移的趋势。趵突泉水中 K^++Na^+ 毫克当量普遍低于 Cl^- , 指示了 Cl^- 存在除岩盐矿物溶解外的其他来源。 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 离子含量均呈逐渐上升趋势, 表明地下水在下渗和

径流过程中碳酸盐岩的溶解强度逐渐增大。 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 浓度逐渐增加,指示了石膏溶解作用在不断增强。

(3)趵突泉水存在阳离子交替吸附作用,主要表现为反阳离子交换作用,即水中的 Na^+ 、 K^+ 离子置换出围岩上吸附的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ,导致水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量增加。枯水期阳离子交替吸附作用显著强于丰水期。趵突泉方解石和白云石矿物总体上呈过饱和状态,且呈逐渐升高的趋势,总体表现为丰水期矿物饱和指数较枯水期、平水期偏高。

(4)农业活动与生活污染在1950s—1980s对趵突泉水质的影响较为明显,1990s—2000s工业活动、环境污染对趵突泉水质的影响逐渐增强,2010s以后人工保泉措施等活动对趵突泉水质的影响逐渐增强。

参考文献

- [1] 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.
- [2] 孙斌,邢立亭,李常锁.趵突泉泉域岩溶水典型污染组分变化特征及污染途径[J].中国岩溶,2018,37(6): 810-818.
SUN Bin, XING Liting, LI Changsuo. Variation of typical pollution components and pollution way of karst water in Baotu Spring region[J]. *Carsologica Sinica*, 2018, 37(6): 810-818.
- [3] 孙斌,彭玉明.济南泉域边界条件、水循环特征及水环境问题[J].中国岩溶,2014,33(3): 272-279.
SUN Bin, PENG Yuming. Boundary condition, water cycle and water environment changes in the Jinan spring region[J]. *Carsologica Sinica*, 2014, 33(3): 272-279.
- [4] 徐军祥,邢立亭,佟光玉,范立芹.济南泉域地下水环境演化与保护[J].*水文地质工程地质*,2004,31(6): 69-73.
XU Junxiang, XING Liting, TONG Guangyu, FAN Liqin. Groundwater environment evolution and its conservation in Jinan spring catchment[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2004, 31(6): 69-73.
- [5] 王茂枚,束龙仓,季叶飞,陶玉飞,董贵明,刘丽红.济南岩溶泉涌水量衰减原因分析及动态模拟[J].*中国岩溶*,2008,27(1): 19-23.
WANG Maomei, SHU Longcang, JI Yefei, TAO Yufei, DONG Guiming, LIU Lihong. Causes of spring's flux attenuation and simulation of spring's regime: A case in Jinan karst spring area[J]. *Carsologica Sinica*, 2008, 27(1): 19-23.
- [6] 邢立亭,周娟,宋广增,邢学睿.济南四大泉群泉水补给来源混合比探讨[J].地学前缘,2018,25(3): 260-272.
XING Liting, ZHOU Juan, SONG Guangzeng, XING Xuerui. Mixing ratios of recharging water sources for the four largest spring groups in Jinan[J]. *Earth Science Frontiers*, 2018, 25(3): 260-272.
- [7] 王焰新,马腾,郭清海,马瑞.地下水与环境变化研究[J].地学前缘,2005,12(Suppl.1): 14-21.
WANG Yanxin, MA Teng, GUO Qinghai, MA Rui. Groundwater and environmental change[J]. *Earth Science Frontiers*, 2005, 12(Suppl.1): 14-21.
- [8] 黄奇波,覃小群,刘朋雨,程瑞瑞,李腾芳.柳林泉域岩溶地下水区域演化规律及控制因素[J].环境科学,2019,40(5): 2132-2142.
HUANG Qibao, QIN Xiaoqun, LIU Pengyu, CHENG Ruirui, LI Tengfang. Regional evolution and control factors of karst groundwater in Liulin spring catchment[J]. *Environmental Science*, 2019, 40(5): 2132-2142.
- [9] 蒲俊兵,袁道先,蒋勇军,苟鹏飞,殷建军.重庆岩溶地下河水平地球化学特征及环境意义[J].水科学进展,2010,21(5): 628-636.
PU Junbing, YUAN Daoxian, JIANG Yongjun, GOU Pengfei, YIN Jianjun. Hydrogeochemistry and environmental meaning of Chongqing subterranean karst streams in China[J]. *Advances in Water Science*, 2010, 21(5): 628-636.
- [10] 管清花,李福林,王爱芹,冯平,田婵娟,陈学群,刘丹.济南市岩溶泉域地下水化学特征与水环境演化[J].*中国岩溶*,2019,38(5): 653-662.
GUAN Qinghua, LI Fulin, WANG Aiqin, FENG Ping, TIAN Chanjuan, CHEN Xuequn, LIU Dan. Hydrochemistry characteristics and evolution of karst spring groundwater system in Jinan[J]. *Carsologica Sinica*, 2019, 38(5): 653-662.
- [11] 王东海,李春,高焰,李大秋.人类活动对济南泉域地下水水质的影响[J].中国环境监测,2003,19(5): 18-21.
WANG Donghai, LI Chun, GAO Yan, LI Daqiu. Effect on groundwater quality of Jinan spring region by human activity[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2003, 19(5): 18-21.
- [12] 万利勤.济南泉域岩溶地下水的示踪研究[D].北京:中国地质大学(北京),2008.
WAN Liqin. Trace study on karst groundwater in Jinan spring area[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2008.
- [13] 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.
- [14] 徐慧珍,段秀铭,高赞东,王庆兵,李文鹏,殷秀兰.济南泉域排泄区岩溶地下水水化学特征[J].*水文地质工程地质*,2007(3): 15-19.

- XU Huizhen, DUAN Xiuming, GAO Zandong, WANG Qingbing, LI Wenpeng, YIN Xiulan. Hydrochemical study of karst groundwater in the Jinan spring catchment [J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2007(3): 15-19.
- [15] 李严, 王家乐, 靳孟贵, 马河宽, 柳浩然, 彭涛. 运用水文时间序列分析识别济南泉域岩溶发育特征 [J]. 地球科学, 2021, 46(7): 2583-2593.
- LI Yan, WANG Jiale, JIN Menggui, MA Hekuan, LIU Haoran, PENG Tao. Hydrodynamic characteristics of Jinan karst spring system identified by hydrologic time-series data [J]. *Earth Science*, 2021, 46(7): 2583-2593.
- [16] 高宗军, 徐军祥, 王世臣, 李常锁, 韩克, 李佳佳, 罗斐, 马河宽. 济南岩溶水微量元素分布特征及其水文地质意义 [J]. 地学前缘, 2014, 21(4): 135-146.
- GAO Zongjun, XU Junxiang, WANG Shichen, LI Changsuo, HAN Ke, LI Jiajia, LUO Fei, MA Hekuan. The distribution characteristics and hydrogeological significance of trace elements in karst water, Jinan, China [J]. *Earth Science Frontiers*, 2014, 21(4): 135-146.
- [17] 祁晓凡, 李文鹏, 李传生, 杨丽芝, 马瑜宏. 济南岩溶泉域地下水位与降水的趋势性与持续性 [J]. 灌溉排水学报, 2015, 34(11): 98-104.
- QI Xiaofan, LI Wenpeng, LI Chuansheng, YANG Lizhi, MA Yuhong. Trends and persistence of groundwater table and precipitation of Jinan karst springs watershed [J]. *Journal of Irrigation and Drainage*, 2015, 34(11): 98-104.
- [18] 迟光耀, 邢立亭, 主恒祥, 侯新宇, 相华, 邢学睿. 大气降水与济南泉水动态变化的定量关系研究 [J]. 地下水, 2017, 39(1): 8-11.
- CHI Guangyao, XING Liting, ZHU Hengxiang, HOU Xinyu, XIANG Hua, XING Xuerui. The study of quantitative relationship between the spring water and the dynamic change of the atmospheric precipitation in Jinan [J]. *Ground Water*, 2017, 39(1): 8-11.
- [19] 李常锁, 胡爱民, 游其军, 张中祥, 王珏, 牟强. 济南泉域岩溶水质演变趋势研究 [J]. *山东国土资源*, 2004, 20(1): 35-38.
- LI Changsuo, HU Aimin, YOU Qijun, ZHANG Zhongxiang, WANG Jue, MU Qiang. The research into the evolvement trend of karsts water quality for fountain areas in Jinan [J]. *Shandong Land and Resources*, 2004, 20(1): 35-38.
- [20] 李大秋, 高焰, 王志国, 王东海. 济南泉域岩溶地下水水质变化分析 [J]. 中国岩溶, 2002, 21(3): 202-205.
- LI Daqiu, GAO Yan, WANG Zhiguo, WANG Donghai. Analysis on the variations of groundwater quality in Jinan spring basin [J]. *Carsologica Sinica*, 2002, 21(3): 202-205.
- [21] 高赞东, 段秀铭, 王庆兵, 徐慧珍, 殷秀兰, 李文鹏, 周仰效. 济南岩溶泉域地下水水质监测 [J]. 水文地质工程地质, 2008(2): 10-17.
- GAO Zandong, DUAN Xiuming, WANG Qingbing, XU Huizhen, DUAN Xiulan, LI Wenpeng, ZHOU Yangxiao. Groundwater quality monitoring in the Jinan karstic spring basin [J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2008(2): 10-17.
- [22] 杨丽芝, 刘春华, 祁晓凡. 济南泉水水化学特征变异研究 [J]. 水资源与水工程学报, 2016, 27(1): 59-64.
- YANG Lizhi, LIU Chunhua, QI Xiaofan. Study on characteristic variation of hydro-chemistry of Jinan spring [J]. *Journal of Water Resources and Water Engineering*, 2016, 27(1): 59-64.
- [23] 倪德荫, 孙斌, 秦品瑞. 济南泉水研究 [M]. 济南: 济南出版社, 2017.
- [24] 蔡五田. 济南岩溶水系统水力联系研究 [M]. 北京: 地质出版社, 2013.
- [25] 徐军祥, 李常锁, 邢立亭, 孙斌等. 济南泉水及其保护 [M]. 北京: 地质出版社, 2020.
- [26] 杨丽芝, 刘春华, 朱恒华. 济南泉域岩溶水化学变异特征与成因探讨 [C]//地学新进展-第十三届华东六省一市地学科技论坛文集, 2015.
- [27] 于大璐, 郑丽爽, 于世林. 济南南部垃圾填埋场对地下水质量的影响分析 [J]. 山东国土资源, 2015, 31(8): 54-57.
- YU Dalu, ZHENG Lishuang, YU Shilin. Influence analysis of waste landfill in southern Jinan to groundwater quality [J]. *Shandong Land and Resources*, 2015, 31(8): 54-57.
- [28] 张春潮, 候新伟, 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, 48(3): 62-71.
- ZHANG Chunqiao, 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, 48(3): 62-71.
- [29] 王瑞久. 三线图解及其水文地质解释 [J]. 工程勘察, 1983(6): 6-11.
- WANG Ruijiu. Piper diagram and hydrogeological interpretation [J]. *Engineering Survey*, 1983 (6): 6-11.
- [30] 龚亚兵, 龚绪龙, 许书刚, 唐鑫, 苏东, 吴夏懿. 苏南地区地下水化学特征及演化分析 [J]. 地质论评, 2022, 68(6): 2207-2218.
- GONG Yabing, GONG Xulong, XU Shugang, TANG Xin, SU Dong, WU Xiayi. Hydrogeochemical characteristics and evolution of groundwater in southern Jiangsu [J]. *Geological Review*, 2022, 68(6): 2207-2218.
- [31] 张涛, 蔡五田, 李颖智, 张智印, 耿婷婷, 边超, 赵森, 蔡月梅. 尼洋河流域水化学特征及其控制因素 [J]. 环境科学, 2017, 38(11): 4537-4545.
- ZHANG Tao, CAI Wutian, LI Yingzhi, ZHANG Zhiyin, GENG Tingting, BIAN Chao, ZHAO Miao, CAI Yuemei. Major ionic features and their possible controls in the water of the Niyang river basin [J]. *Environmental Science*, 2017, 38(11): 4537-4545.
- [32] 孙平安, 于寅, 莫付珍, 何师意, 陆菊芳, 原雅琼. 不同地质背景下河流水化学特征及影响因素研究: 以广西大溶江、灵渠流域为例 [J]. 环境科学, 2016, 37(1): 123-131.
- SUN Ping'an, YU Shi, MO Fuzhen, HE Shiyi, LU Jufang, YUAN Yaqiong. Hydrochemical characteristics and influencing

- factors in different geological background: A case study in Darongjiang and Lingqu basin, Guangxi, China[J]. Environmental Science, 2016, 37(1): 123-131.
- [33] 李巧, 周金龙, 高业新, 杜明亮, 程凡, 李丰秀, 孟奇. 新疆玛纳斯河流域平原区地下水水文地球化学特征研究[J]. 现代地质, 2015, 29(2): 238-244.
LI Qiao, ZHOU Jinlong, GAO Yexin, DU Mingliang, CHENG Fan, LI Fengxiu, MENG Qi. Groundwater hydro-geochemistry in plain of Manasi river basin, Xinjiang[J]. Geoscience, 2015, 29(2): 238-244.
- [34] 刘江涛, 蔡五田, 曹月婷, 蔡月梅, 边超, 吕永高, 陈远铭. 沁河冲洪积扇地下水水化学特征及成因分析[J]. 环境科学, 2018, 39(12): 5428-5439.
LIU Jiangtao, CAI Wutian, CAO Yueting, CAI Yuemei, BIAN Chao, LV Yonggao, CHEN Yuanming. Hydrochemical characteristics of groundwater and the origin in alluvial-proluvial fan of Qinhe river[J]. Environmental Science, 2018, 39(12): 5428-5439.
- [35] 吴潇. 柳林泉岩溶水系统水文地球化学演化及污染溯源研究[D]. 武汉: 中国地质大学(武汉), 2021.
WU Xiao. Hydrogeochemical evolution and pollution tracing in Liulin karst water system[D]. Wuhan: China University of Geosciences (Wuhan), 2021.
- [36] 尹子悦, 林青, 徐绍辉. 青岛市大沽河流域地下水水化学时空演化及影响因素分析[J]. 地质论评, 2018, 64(4): 1030-1044.
YIN Ziyue, LIN Qing, XU Shaohui. Spatial-temporal variations and controlling factors of groundwater hydrochemical characteristics in the Dagu river basin[J]. Geological Review, 2018, 64(4): 1030-1044.
- [37] 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.
- [38] 张郑贤. 济南市玉符河多水源回灌补源地表水与地下水转化研究[D]. 济南: 济南大学, 2019.
ZHANG Zhengxian. Study on surface water recharge groundwater with the multi-water sources in Yufu river, Jinan[D]. Jinan: Jinan University, 2019.
- [39] 李凤丽, 王维平, 徐巧艺, 吴深, 张郑贤. 济南市玉符河多水源回灌岩溶水质风险评价[J]. 中国岩溶, 2017, 36(5): 751-758.
LI Fengli, WANG Weiping, XU Qiaoyi, WU Shen, ZHANG Zhengxian. Assessment of water quality risk from karst aquifer recharge with multi-source water in the Yufu river, Jinan[J]. Carsologica Sinica, 2017, 36(5): 751-758.

Hydrogeochemical evolution characteristics of Baotu Spring in Jinan City, based on long-term monitoring

LIU Haoran^{1,2}, ZHANG Wenqiang^{1,2}, LIU Wen^{1,2}, MA Xueying^{1,2}, GUAN Qin^{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. Key Laboratory of Groundwater Resources and Environment, Shandong Provincial Bureau of Geology & Mineral Resources, Jinan, Shandong 250014, China)

Abstract Baotu Spring in Jinan City is of great significance in the fields of ecological regulation, history and culture, tourism economy, etc.; therefore, it is urgent to study its hydrogeochemical evolution characteristics and genesis mechanism, so as to provide a scientific basis for the high-quality protection of Baotu Spring. Based on the long-term hydrogeochemical monitoring data of Baotu Spring, its water chemical dynamic characteristics as well as its hydrogeochemical evolution over past 60 years have been analyzed in this study.

The results show that the chemical composition of Baotu Spring presented a significant regularity from 1958 to 2022. The average contents of main ions in Baotu spring were HCO_3^- , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , Na^+ , Mg^{2+} and K^+ in a descending order, among which HCO_3^- and Ca^{2+} were the dominant ions of anion and cation in spring water. The variation coefficients of SO_4^{2-} and Na^+ contents were relatively large, indicating the varieties of groundwater environment in different periods. The variation coefficients of HCO_3^- , Ca^{2+} and Mg^{2+} contents were relatively small, showing that the source of related ions was stable. The specific gravity of SO_4^{2-} , Cl^- , and Na^++K^+ gradually increased, and the hydrochemical type evolved from $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ to $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca}$. In recent years, the hydrochemical type has shown the $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca-Na}$ type in several periods, indicating that the water chemical components of Baotu Spring are increasingly complex and diversified. The water chemical components of Baotu Spring in the Gibbs chart showed a trend of upward shift to the right, indicating that this spring was mainly controlled by water-rock interaction, and was increasingly influenced by other factors such as human activities. The ion ratio method indicates that the mineral

weathering dissolution of Baotu Spring shifts from carbonate rock to silicate rock, and the ratio of $(K^+ + Na^+)/Cl^-$ is generally below and gradually away from the line of 1 : 1, indicating that there are other sources of Cl^- different from those of Na^+ , and the sources have increased year by year. The contents of Ca^{2+} and HCO_3^- ions in Baotu Spring show a gradual increasing trend, which indicates that the dissolution of carbonate rock has increased gradually. In addition, the Chlor-alkali index (CAI) shows that the water-rock interaction in Baotu Spring is dominated by the dissolution of carbonate rock, while the dissolution of gypsum and silicate rock plays a secondary role, but has gradually increased, indicating that the spring recharge area in the southern part of the gypsum and silicate rock stratum has a stronger recharge effect on groundwater runoff in Baotu Spring. The cation exchange in Baotu Spring is weak on the whole, but it has gradually increased over the years, and the cation exchange is stronger in the dry season than the wet season. The mineral saturation index of Baotu Spring is in a supersaturation state as a whole, and its dispersion becomes larger with the passage of time. Over the years, the mineral saturation index of Baotu Spring during the wet season has been generally higher than that during the dry season and normal season, but the performance is various in different periods. From 1950s to 1980s, the mineral saturation index of Baotu Spring during the wet season was lower than that during the dry season, and the mineral saturation index of Baotu Spring during the wet season was higher than that during the dry season after 1990s, indicating that with the increase of human activities in different historical periods, the source of groundwater and the water-rock interaction changed in dry and wet seasons. The contents of NO_3^-/Cl^- and Cl^- increased first and then decreased under the influence of agricultural activities and domestic sewage discharge. In 1950s–1960s, the contents were greatly influenced by agricultural activities. Since 2000s, with the continuous improvement of spring protection and ecological environment, agricultural activities have gradually weakened the effect, while the influence caused by emission of domestic sewage and other human activities have been strengthened by degrees. Due to the influence of other human activities other than gypsum dissolution, the contents of SO_4^{2-} have increased gradually since 2010s.

In summary, in the quasi-natural state from 1950s to 1960s, the contents of chemical components of Baotu Spring were relatively low. From 1970s to 1980s, the contents were increasingly influenced by agricultural activities, industrial and mining activities and domestic sewage discharge. From 1990s to 2000s, the contents of NO_3^- , Cl^- and SO_4^{2-} gradually increased under the comprehensive influence of human activities such as agricultural pollution in the recharge area, industrial and mining activities, domestic waste landfill, etc. Since 2010, the pollution of industrial and mining enterprises and domestic life has alleviated, and the protection measures of Baotu Spring such as ecological groundwater recharge have become normal. The contents of Ca^{2+} and Mg^{2+} in non-carbonate karst hydrolysis increased gradually, and the contents of Cl^- and SO_4^{2-} affected by human activities increased significantly. The research shows that the water chemical components of Baotu Spring have mainly come from the water-rock interaction since 1958, and the influence of human activities has been increasing continuously. In different historical periods, different human activities (agricultural activities, industrial and mining activities, groundwater recharge, etc.) have different effects on the hydrogeochemical evolution of Baotu Spring.

Key words Baotu Spring, hydrogeochemistry, evolution characteristics, mineral saturation index

(编辑 杨杨 黄晨晖)