

刘治政, 李双, 刘柏含, 等. 淄博市刘征水源地西张井群岩溶地下水硫酸盐溯源分析[J]. 中国岩溶, 2023, 42(5): 1074-1084.
DOI: [10.11932/karst20230517](https://doi.org/10.11932/karst20230517)

淄博市刘征水源地西张井群岩溶地下水硫酸盐溯源分析

刘治政¹, 李 双¹, 刘柏含¹, 张学松¹, 刘华峰¹, 彭俊峰², 刘运德³

(1. 山东省地质调查院, 山东 济南 250014; 2. 淄博市水利事业服务中心, 山东 淄博 255000;
3. 中国地质大学(武汉), 湖北 武汉 430074)

摘要: 淄博市刘征水源地位于北方典型岩溶区, 承担着当地居民和企业供水的任务, 具有重要的战略保障地位。水源地水质整体较好, 但西张井群硫酸盐、总硬度、氨氮等指标超出地下水Ⅲ类水标准。为查明西张井群硫酸盐的来源, 开展了综合溯源分析, 通过水文地质调查、水化学分析、示踪试验、同位素指示分析等综合手段研究, 推测西张井群岩溶地下水硫酸盐主要来源于水源地的“特殊补给区”王寨盆地中的 A 污染源, 其次来源于大气降水和其它未知因素。

关键词: 刘征水源地; 岩溶; 地下水; 硫酸盐溯源; 同位素

中图分类号: P641.3 **文献标识码:** A

文章编号: 1001—4810 (2023) 05—1074—11

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



0 引言

淄博市刘征水源地位于北方典型岩溶区, 属大武水文地质单元的径流-排泄区, 承担着居民和企业供水的任务, 具有非常重要的战略保障地位。随着人类活动的加剧及岩溶地下水的开采, 水源地地下水的自然演化过程受到强烈干扰, 导致西张井群等局部地段水质恶化, 亟需开展人类活动影响下地下水化学特征变化研究及水化学组分溯源分析。

地下水中化学组分来源, 一般基于地质、水文地质等条件, 采用统计分析、水文地球化学分析、模糊数学、数值模拟等开展系统研究^[1-11]。统计分析是利用一定的地质统计方法寻求源汇之间数值上的联系, 通常需要足够的数据量, 统计结果有时并不能代表实际情况; 数值模拟主要通过溶质运移模型反演进

行溯源分析, 对点状污染源较为有效; 水文地球化学法是利用地下水中特征指标或者稳定同位素指示污染源信息的溯源方法, 重点关注具有源特异性的指标, 能快速准确进行溯源, 但难以识别污染的具体过程。因此, 多种研究方法的联合使用对于准确识别污染过程与来源将是未来研究的重点。

目前对刘征水源地岩溶水系统的研究已经取得了一定成果, 一方面通过地下水动态特征和变化规律探索岩溶地下水补给、径流和排泄机制; 另一方面通过水化学分析揭示岩溶地下水环境的时空变化规律, 但研究成果侧重于水质水量在时间上的动态变化规律和空间上的分布特征, 对岩溶地下水中的化学组分定向来源研究较少^[12-16]。本文通过分析水源地水文地质条件和水化学特征, 初步确定了西张井群岩溶地下水硫酸盐来源的动力源, 并采用示踪试

资助项目: 刘征水源地补充性水文地质调查(ZBWT2018083)

第一作者简介: 刘治政(1985—), 男, 硕士, 从事水工环地质研究。E-mail: 664323877@qq.com。

通信作者: 张学松(1985—), 男, 硕士, 从事项目管理工作。E-mail: 252724319@qq.com。

收稿日期: 2023—04—20

验进行印证研究,再通过同位素指示分析研究,最终确定了西张井群岩溶地下水硫酸盐主要来源于水源地的“特殊补给区”王寨盆地中的某个特殊污染源。研究成果对科学指导水资源合理开发利用及保障当地经济社会可持续发展具有重要意义。

1 刘征水源地概况

刘征水源地隶属淄博市临淄区和潍坊市青州市,位于大武水文地质单元的中部,为其径流-排泄区,西张井群为刘征水源地的四大抽水井群之一,包括LK05-LK08 四眼水井。

水源地处山间洼地及河谷地带,第四系厚度一般 20~70 m,西北部山前一带较薄,东北部可达 70 m,下伏九龙群($E_3-O_{j,l}$)炒米店组($E_4O_{l,c}$)、三山子组($E_4O_{l,s}$)、马家沟群($O_{2,3}mj$)、东黄山组(O_2d)、北庵庄组(O_2b)、土峪组(O_2t)、五阳山组(O_2w)、阁庄组(O_2g)、八陡组($O_{2,3}b$)等地层。兴旺庄村以南局部地区出露炒米店组、三山子组地层,岩性以竹叶状灰岩、白云岩为主,LK05-LK07 水井均有揭露该两组地层。马家沟群地层出露全,连续性好,广泛分布在研究区

山区及山前地带,岩性以厚层微晶灰岩及白云岩、泥质白云岩为主,LK05-LK07 水井揭露土峪组、五阳山组,LK08 水井揭露阁庄组、五阳山组。

区内断裂构造发育,主要有淄河断裂带、边河断层、王寨断层、冯家断层、边河-刘征断层等,以正断层和平推断层为主,对地层分布和地下水运动起到控制作用。

含水岩层(组)有松散岩类孔隙含水层和碳酸盐岩类裂隙岩溶水含水岩组。目前有供水意义的含水岩组主要为碳酸盐岩类裂隙岩溶含水岩组,含水层岩性以马家沟群及九龙群三山子组灰岩、白云质灰岩及白云岩为主(图 1)。水源地与周边地区富水性差异显著(图 2),受淄河断裂带影响,水源地内裂隙岩溶十分发育,深度为 63.40~438.30 m,含水层厚度 20.00~100.00 m,最厚可达 136.76 m,富水性极强,单井涌水量 3 000~7 000 $m^3 \cdot d^{-1}$,降深 0.10~3.00 m。

水源地岩溶地下水总体径流方向沿淄河断裂带而呈北偏东向。地下水动态受人工开采及大气降水的双重影响,年内主要受大气降水和淄河地表水量的影响,年际主要受降水和开采量的影响。地下水开采历史悠久,以集中开采为主,分散开采为辅,开采量随

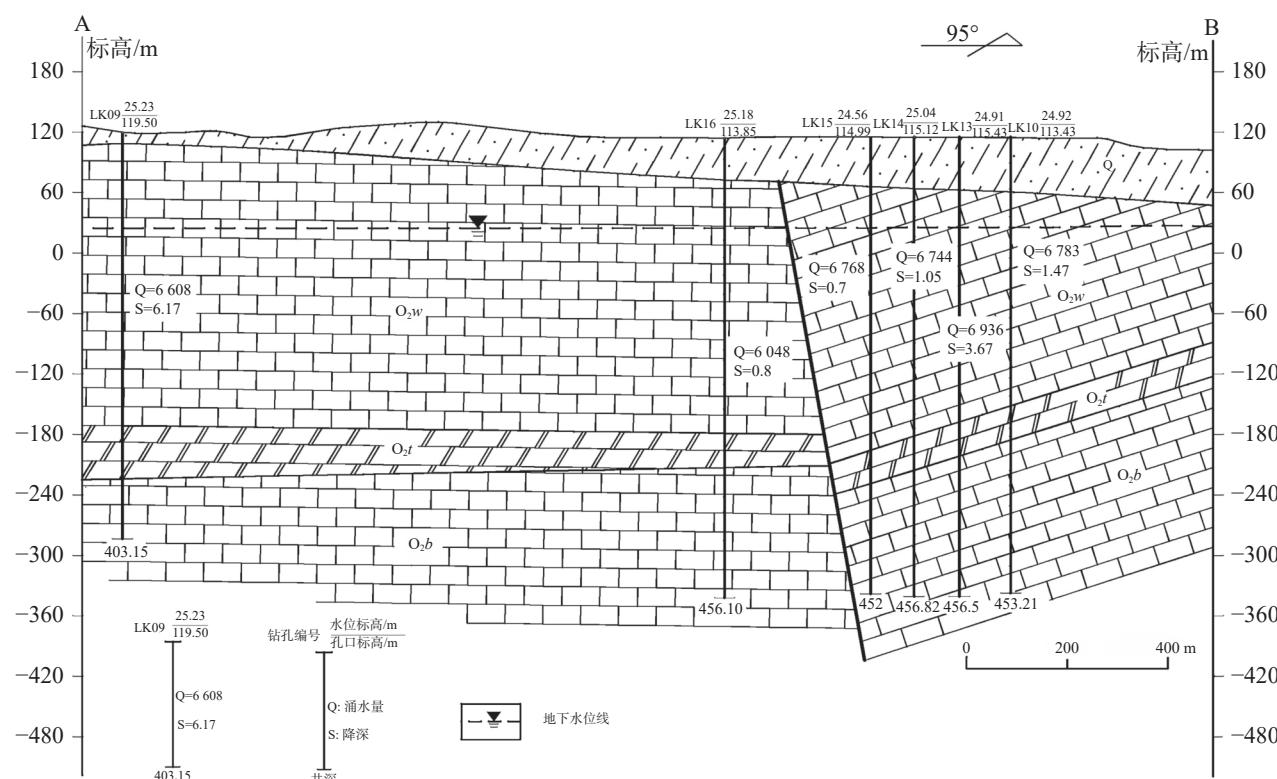


图 1 刘征水源地水文地质剖面图

Fig. 1 Hydrogeological profile of the Liuzheng water source area

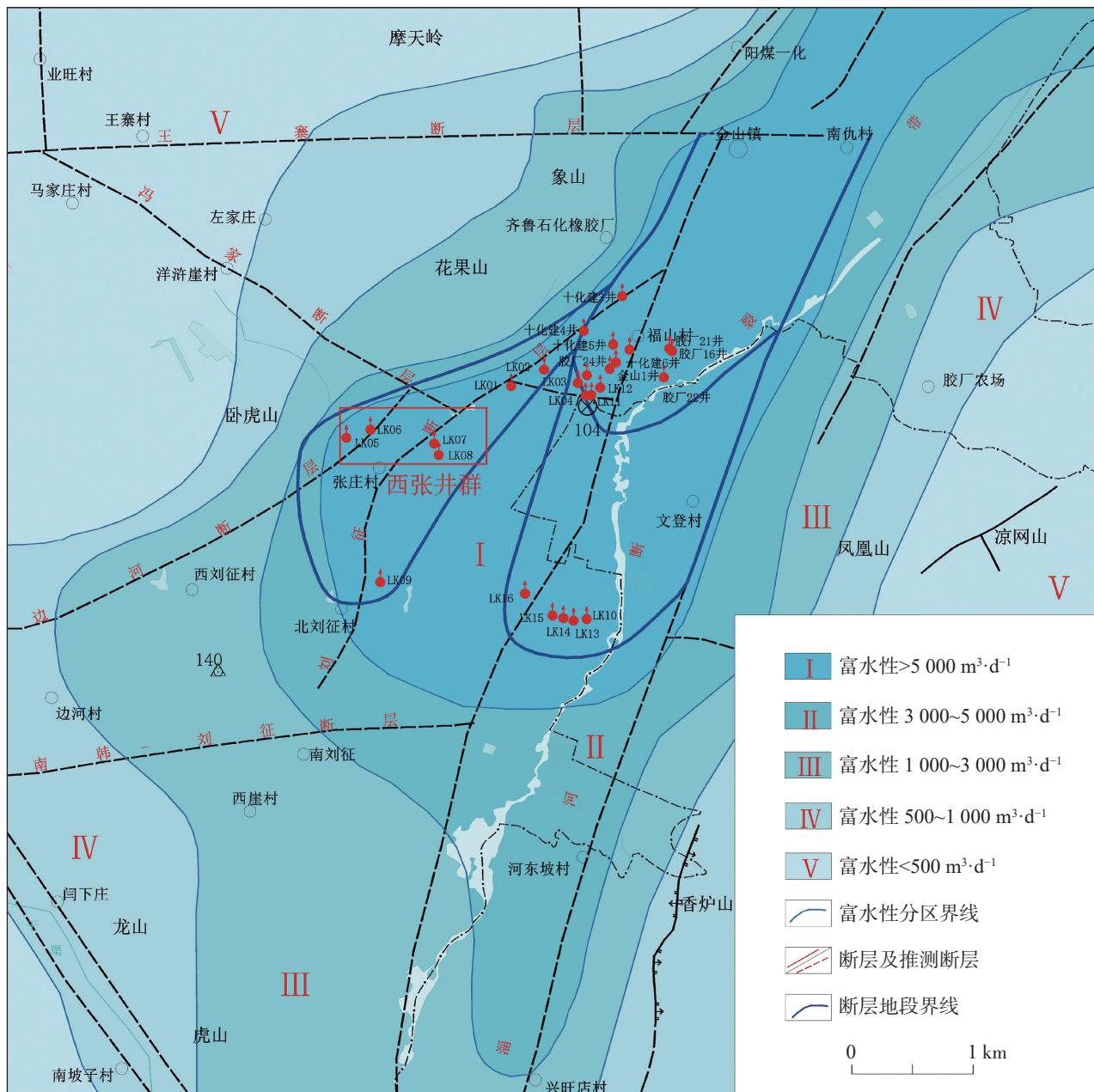


图2 刘征水源地岩溶水富水性分区图

Fig. 2 Zoning of karst water-abundance in the Liuzheng water source area

着供水规划不断发生变化，总体处于动态平衡状态。

天然状态下，水源地岩溶地下水化学类型以 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ ($\text{Ca}\cdot\text{Mg}$)为主，而西张井群则为 $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca}$ ，个别时段有 $\text{SO}_4\text{-HCO}_3\text{-Ca}$ 型，尽管采取了相关的防治措施，但没有从根本上得到改善，存在较高的污染风险^[17]，亟需查明该地段超标指标的来源。

2 西张井群水质及硫酸盐分布特征

为掌握西张井群岩溶地下水水质特征，于2018

年7月20日—8月15日连续6次对LK05-LK07四眼水井进行岩溶地下水样品采集，共22件，测试分析结果显示， SO_4^{2-} 、总硬度、 NH_4^+ 、 NO_2 等指标均有超《地下水质量标准(GB/T 14848-2017)》Ⅲ类水质标准(表1)。

通过对西张井群及周边地区岩溶地下水测试分析，圈定出硫酸盐超标区域主要分布在洋浒崖村—双洋油脂一带，面积约 2.5 km^2 ，向外延伸到西张庄、东张庄一带， SO_4^{2-} 浓度较高，含量在 $200\text{--}250 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间，其中LK05、LK07虽未超标，但 SO_4^{2-} 含量仍高于

表 1 西张井群部分水质监测指标一览表/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
Table 1 Monitoring indexes of water quality in Xizhang Well Group/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

井编号	取样日期	NH_4^+	Cl^-	NO_2	NO_3^-	SO_4^{2-}	pH	COD	总硬度	溶解性总固体
LK05	7.20	2.78	69.85	6.60	55.71	215.89	7.59	1.58	546.66	741.10
	7.25	<0.04	71.27	8.79	55.92	230.83	7.66	0.82	549.49	754.16
	7.30	1.25	72.87	5.00	55.74	234.93	7.31	0.87	534.08	707.98
	8.05	3.03	68.97	<0.008	52.78	222.14	7.88	0.82	528.56	715.04
	8.10	<0.04	70.70	3.78	58.49	224.61	8.08	1.33	527.86	696.22
	8.15	<0.04	70.82	6.86	53.88	225.74	7.84	1.61	570.48	697.01
LK06	7.20	4.55	79.93	10.19	56.67	255.03	7.58	0.81	547.72	799.76
	7.25	3.25	84.16	6.02	56.74	267.13	7.44	0.82	584.33	828.38
	7.30	1.67	82.74	5.00	56.69	262.59	7.32	0.75	576.13	784.43
	8.05	4.53	82.31	<0.008	54.39	257.12	7.96	0.73	564.30	786.43
	8.10	<0.04	81.69	10.42	54.82	254.90	7.95	4.50	552.44	751.66
	8.15	<0.04	81.18	4.84	54.92	253.59	7.74	4.21	605.70	762.58
LK07	7.25	<0.04	88.02	8.30	54.79	260.11	7.60	1.39	586.74	821.78
	7.30	2.03	86.51	6.25	53.21	255.55	7.54	0.71	559.22	761.84
	8.05	3.58	81.52	<0.008	51.70	240.11	7.80	0.73	555.98	753.86
	8.10	<0.04	81.55	7.79	52.30	238.51	7.90	3.33	539.33	725.95
	8.15	<0.04	81.27	7.77	52.03	237.06	7.78	3.37	587.63	740.58
	7.25	<0.04	68.97	4.87	50.74	207.45	7.66	1.47	530.44	713.39
LK08	7.30	<0.04	57.87	2.00	47.71	180.34	7.41	1.46	476.55	731.96
	8.05	1.03	52.18	0.86	44.96	163.12	7.71	0.82	470.32	600.12
	8.10	<0.04	53.16	未检出	48.65	162.06	7.88	0.67	423.17	545.79
	8.15	<0.04	52.73	2.08	46.01	162.28	7.87	1.35	496.17	576.71

水源地其它井群(图 3)。

3 西张井群硫酸盐溯源分析

前人研究结果表明, 地下水中的硫酸盐物质来源, 可以利用硫同位素之间的相互关系进行分析。氧化条件下进入水体中 SO_4^{2-} 的硫同位素值保持了含硫矿物的硫同位素特征, 水体中 SO_4^{2-} 的硫同位素组成一旦形成, 氧化条件下几乎没有发生变化。但在还原条件下, 会发生细菌硫酸盐还原反应(BRS), 反应过程中会使 SO_4^{2-} 浓度减少, 同时使 ^{34}S 富集。地下水硫酸盐的来源通常包括蒸发岩的溶解、硫化物氧化、大气降水及人类活动。

本文在分析刘征水源地地下水动态特征和补给、径流和排泄机制基础上, 通过示踪试验对硫酸盐来源的动力源进行分析, 确定硫酸盐来源的靶区范围。在靶区范围及周边地区采集同位素样品, 通过 ^2H 、 ^{18}O 、 ^{34}S 分析, 对硫酸盐的物质来源进行分析, 最终确

定源头指向。

3.1 动力源分析

大气降水、南部侧向径流补给、淄河渗漏补给是刘征水源地的主要补给来源。在丰水期来临时, 各类补给形成的地下径流通过淄河断裂带首先到达刘征水源地, 再继续向北运移, 补给大武水文地质单元北部, 待北部岩溶地下水水位升到一定高度后, 随着南北之间水力坡度的逐渐减小, 刘征水源地水位开始上升, 进入蓄水阶段。此外, 根据前人研究成果, 西张井群西北的王寨盆地也是刘征水源地的特殊补给区, 王寨盆地接受大气降水后, 岩溶地下水由四周向中间汇集, 由北向南东径流, 通过隐伏的冯家断层径流补给水源地。为证实这一论断, 同时从宏观上掌握这一动力源的补给特性, 在王寨盆地进行了一组示踪实验。

示踪剂投放井位于盆地西部的 WK01 井, 水位埋深 130 m, 并以此为中心, 向四周侧重于东和东南

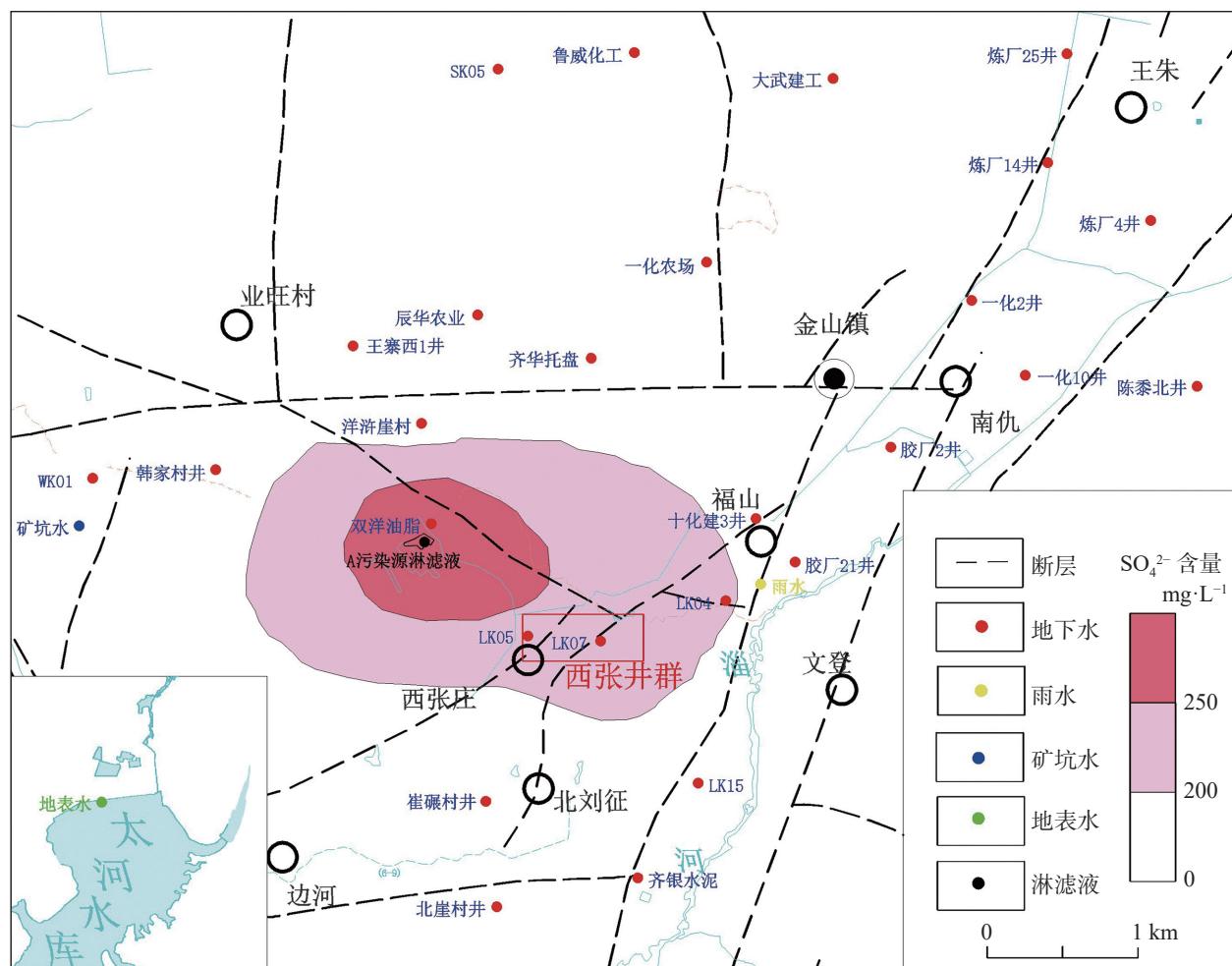


图3 西张井群及周边同位素样品采集及硫酸盐含量分布图

Fig. 3 Isotope sample collection and content distribution of SO_4^{2-} in Xizhang Well Group and its surrounding areas

方向上,在不同岩溶含水层和不同地段上布置示踪剂监测点27个。选择钼酸铵为示踪剂,经计算实际注入210 kg,于次日开始采集样品,共历时75 d。试验前采集测试各监测点钼离子浓度确定背景值^[11],根据测试分析结果将钼离子浓度大于 $5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的监测点视为示踪剂到达。投放后第14天,示踪剂到达西张井群的西张水1井,自此至示踪试验结束,一直有示踪剂检出,并出现了明显的峰值。自西张水1井检出示踪剂后,又在西张井群上、下游方向上增加了澳信机井、西刘村井和崔碾村井进行监测,至示踪试验结束,均未检出示踪剂(图4)。

对试验区示踪剂进行回收量估算,27个检出点共消耗12.765 kg,地下水滞留量消耗170.600 kg,投源点残留量15.246 kg,共计198.611 kg,占投放量的94.58%,说明监测点布设合理,示踪剂没有通过其它途径流出^[18-21]。

从示踪剂流向示意图上可以看出,王寨盆地地下水有向东南方向的西张井群运动,且运动速度较快,印证了王寨盆地是刘征水源地的特殊补给区,向东南方向的补给驱动力要大于其它方向。而到达西张井群后,沿着水源地地下水水流方向的下游区域并未检出,但回收量估算结果又符合要求,说明王寨盆地的侧向补给量对整个水源地的影响非常小,西张井群可能存在向正北方向的径流通道,建议在西张井群开展示踪试验、地下水水流速流向测试等相关研究工作。

综上,西张井群硫酸盐的动力源来自于大气降水入渗、南部侧向径流和王寨盆地径流。

3.2 物质源分析

在西张井群及周边地区采集了31组同位素样品(图3),包括岩溶地下水样品27组,地表水样品2组(西张井群南部太河水库和西部王寨盆地露天矿

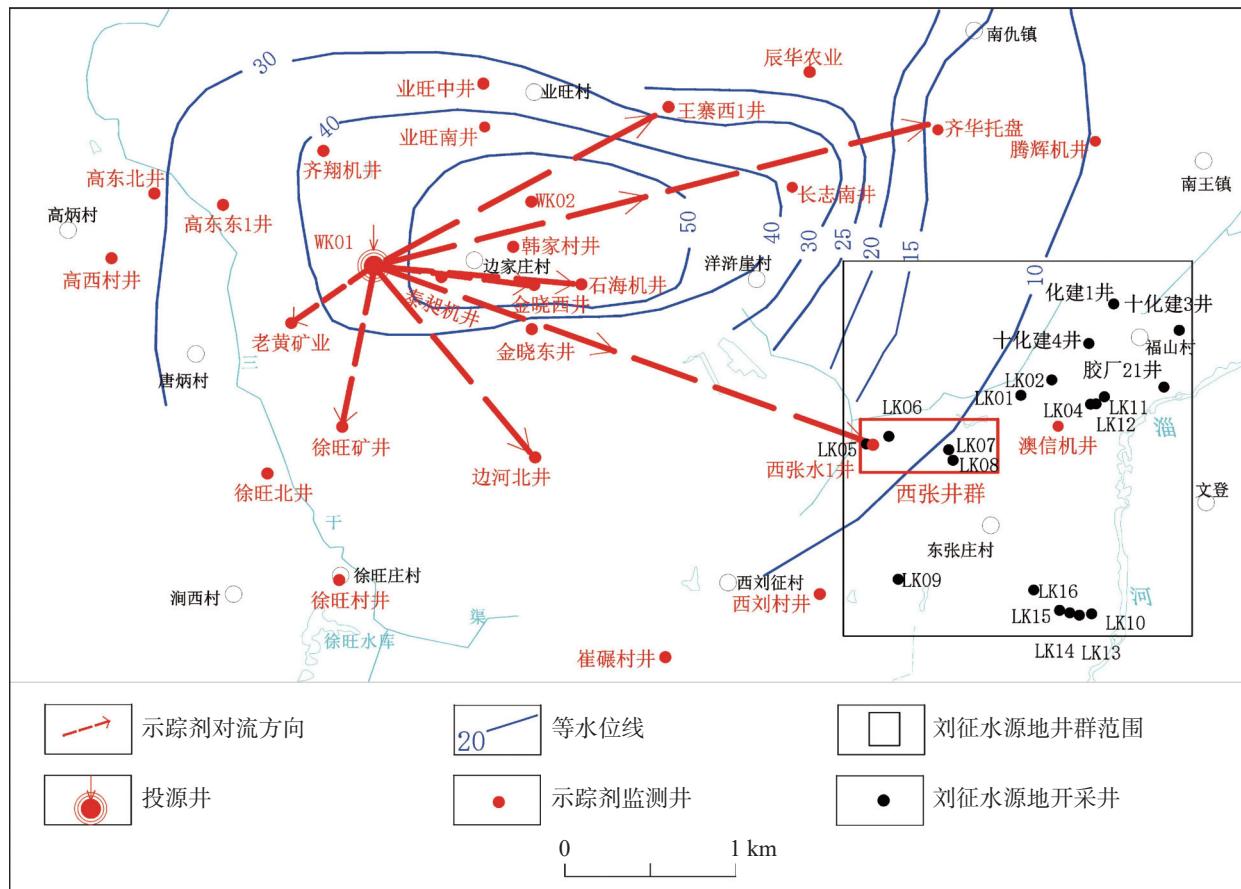


图 4 示踪试验示踪剂流向示意图

Fig. 4 Tracer flow direction of tracer test

坑各 1 组), 雨水样品 1 组, 位于西张井群西北的 A 污染源固体淋滤液样品 1 组, 测试指标为常规指标及²H、¹⁸O、³⁴S。

从本次采集的样品来看(表 2), 研究区内地表水中硫酸盐的 δ³⁴S 值为 3.6‰, δ¹⁸O 值为 5.67‰; 地下水中硫酸盐的 δ³⁴S 值介于 +1.7‰~+8.7‰ 之间, 平均值为 4.02‰, δ¹⁸O 值介于 +4.7‰~+11.2‰ 之间, 平均值为 6.8‰; 西张井群西部王寨盆地露天矿坑矿坑水中硫酸盐的 δ³⁴S 值为 5.5‰, δ¹⁸O 值为 5‰。

地下水硫酸盐来源中, 蒸发岩溶解来源的硫酸盐同位素组成通常明显富集重同位素(如二叠系-三叠系石膏 δ³⁴S(SO₄²⁻) 值为 10‰~28‰), 而本次取得水样的 δ³⁴S(SO₄²⁻) 均小于 10‰, 因此选取 3 个地下水潜在硫酸盐来源端元: A 硫化矿物氧化 SO₄²⁻, B 大气降水 SO₄²⁻ 和 C 未知端元^[22-26]。

本次未取得大气降水硫同位素, 选用 2014 年中国地质大学周建伟等在山东淄博地区采集的大气降水硫同位素值(SO₄²⁻ 浓度 20.02 mg·L⁻¹, δ³⁴S=3.3‰) 作为参考值; J-7 地下水样的水化学类型为 HCO₃⁻

SO₄²⁻·Cl·Ca·Na, 在图 5 和图 6 中, 又位于 C 端元处, 因此, 推测 C 端元为人为活动的影响, 取 J-7 的 SO₄²⁻ 浓度 322.00 mg·L⁻¹, δ³⁴S=8.7‰ 作为 C 端元的值; 根据 A 污染源淋滤液样品分析结果, 结合图 5 和图 6, B 端元的值取为 SO₄²⁻ 浓度 2 159.76 mg·L⁻¹, δ³⁴S=1.3‰。

利用硫酸盐含量及其硫氧同位素组成的三元混合模型, 可计算三个端元来源对地下水中硫酸盐的贡献量, 进而量化分析西张井群污染的物质来源^[27]。计算公式如下:

$$\begin{aligned} \delta^{34}\text{S}_A \times F_A + \delta^{34}\text{S}_B \times F_B + \delta^{34}\text{S}_C \times F_C &= \delta^{34}\text{S}_{\text{样品}} \\ [\text{SO}_4^{2-}]_A \times f_A + [\text{SO}_4^{2-}]_B \times f_B + [\text{SO}_4^{2-}]_C \times f_C &= [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{样品}} \\ f_A + f_B + f_C &= 1 \\ F_A &= [\text{SO}_4^{2-}]_A \times f_A / [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{样品}} \\ F_B &= [\text{SO}_4^{2-}]_B \times f_B / [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{样品}} \\ F_C &= [\text{SO}_4^{2-}]_C \times f_C / [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{样品}} \end{aligned}$$

式中: F_A 、 F_B 、 F_C 代表硫化矿物氧化、大气降水和未知端元 C 对地下水样品硫酸盐贡献比例; f_A 、 f_B 、 f_C 代

表 2 西张井群污染来源分析部分样品测试结果一览表

Table 2 Test results of pollution source analysis of some samples collected from the Xizhang Well Group

样品采集点	TDS mg·L ⁻¹	总硬度 mg·L ⁻¹	Cl ⁻ mg·L ⁻¹	SO ₄ ²⁻ mg·L ⁻¹	δ ² H (H ₂ O)	δ ¹⁸ O (H ₂ O)	δ ¹⁸ O (SO ₄ ²⁻)	δ ³⁴ S (SO ₄ ²⁻)
WK01	617.50	501.57	35.62	194.98	-58.1	-8.1	6.56	1.7
王寨西1井	967.11	826.28	151.99	206.42	-60.3	-8.5	9.75	2.8
齐华托盘	939.20	672.61	154.34	186.55	-53.5	-7.8	5.94	2.6
一化农场	770.57	661.56	53.26	127.79	-62.9	-8.6	4.74	3.8
J-7	1 314.44	697.89	341.33	322.00	-53.7	-7.2	10.88	8.7
LK05	715.09	543.50	69.40	224.02	-60.5	-8.2	-	-
北崖村井	553.05	473.04	65.89	113.84	-58.2	-8.1	5.68	3.3
LK15	357.27	304.67	27.79	71.17	-61.3	-8.7	5.63	3.8
LK04	575.98	424.01	66.97	189.44	-62.2	-8.7	7.50	4.7
胶厂2井	443.66	369.34	48.27	81.65	-60.1	-8.5	6.02	4.5
炼厂25井	419.82	360.74	40.81	69.21	-61.9	-8.4	5.12	3.4
大武建工	461.14	370.48	26.44	124.16	-57.9	-8.1	6.74	3.6
SK05	565.45	486.61	59.89	102.49	-60.6	-8.4	5.51	3.2
炼厂4井	413.05	356.89	41.91	71.78	-61.8	-8.4	5.62	3.9
陈黍北井	845.54	663.25	164.05	165.53	-57.6	-8.2	5.50	4.2
徐旺矿坑	371.49	282.09	47.29	126.12	-52.5	-6.8	5.00	5.5
天河水库	23.62	14.40	0.42	76.55	-52.5	-7.2	5.66	3.6
雨水	238.02	191.04	13.45	4.75	-58.1	-8.2	-	-
A污染源淋滤液				2 159.76			19.29	4.1

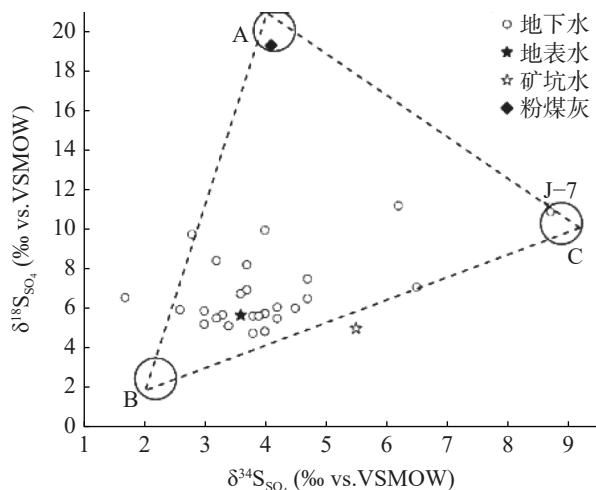


图 5 硫酸盐硫氧同位素关系图

Fig. 5 Relationship of sulfate-sulfur-oxygen isotope

表硫化矿物氧化、大气降水和未知端元 C 占地下水体积分数。

计算结果表明, 地下水中硫酸盐来源于硫化物氧化的比例较大(A 来源超过 50% 的水样有 17 个), 因区内无含煤地层, 只有该 A 污染源, 其中的硫酸盐

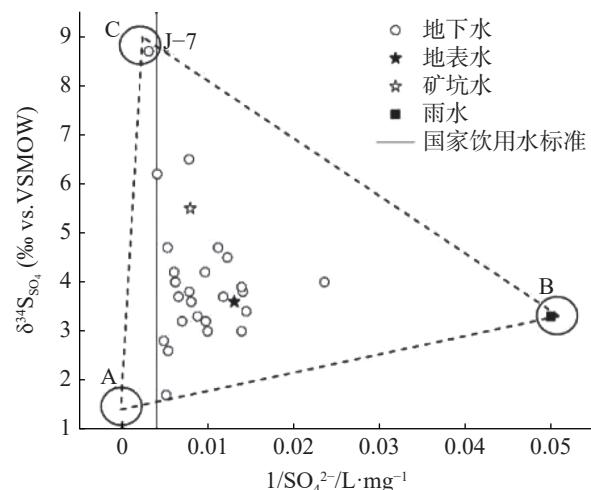


图 6 硫酸盐 δ³⁴S 值与 1/[SO₄²⁻] 关系图

Fig. 6 Relationship between δ³⁴S value of sulfate and 1/[SO₄²⁻]

是硫化物经燃烧氧化遇水后产生的^[28], 即 A 端元代表了硫酸盐来源于该污染源; B 端元没有占比超过 50% 的水样, 说明大气降水对水体中的硫酸盐贡献较小; C 端元占比超过 50% 的水样有 3 个(其中 1 个是矿坑水), 说明其它人为因素(包括工业污水、生活污水排放)也占一定的贡献比例(图 7)。

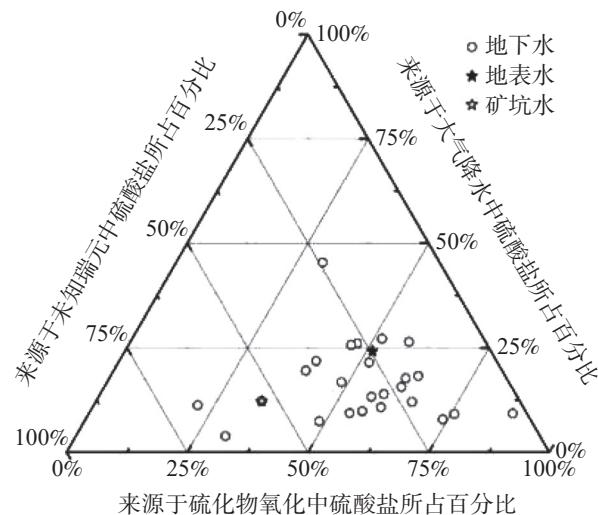


图 7 硫酸盐来源贡献比三线图

Fig. 7 Triplex chart of contribution ratio of sulfate source

综上, 推测西张井群岩溶地下水硫酸盐物质来源主要为 A 污染源, 其次来源于大气降水和其它未知因素。

4 结 论

(1) 在分析地下水补给、径流和排泄机制基础上, 通过示踪试验研究硫酸盐来源的动力源, 确定来源靶区范围, 再通过稳定同位素样品采集与测试, 分析硫酸盐来源的物质源, 最终确定源头指向, 是一种行之有效的溯源方法。

(2) 示踪试验及水源地岩溶地下水动力条件分析表明, 西张井群超标指标的动力源来自于大气降水入渗、南部侧向径流和王寨盆地径流。王寨盆地是刘征水源地的特殊补给区, 向东南方向的补给驱动力大于其它方向, 但王寨盆地的侧向补给量对整个水源地的影响非常小。

(3) 通过硫酸盐含量及其硫氧同位素组成的三元混合模型计算结果, 推测西张井群硫酸盐物质来源主要为 A 污染源, 其次来源于和大气降水和其他未知因素。

参考文献

- [1] 张江华, 梁永平, 王维泰, 韩行瑞, 侯光才. 硫同位素技术在北方岩溶水资源调查中的应用实例[J]. 中国岩溶, 2009, 28(3): 235-241.
- ZHANG Jianghua, LIANG Yongping, WANG Weitai, HAN Xingrui, HOU Guangcai. A practical use of ^{34}S in the investigation of karst groundwater resource in North China[J]. *Carsologica Sinica*, 2009, 28(3): 235-241.
- [2] 李瑞, 肖琼, 刘文, 郭芳, 潘谋成, 于庚. 运用硫同位素、氮氧同位素示踪里湖地下河硫酸盐、硝酸盐来源[J]. 环境科学, 2015, 36(8): 2877-2886.
- LI Rui, XIAO Qiong, LIU Wen, GUO Fang, PAN Moucheng, YU Shi. Using $\delta^{34}\text{S}-\text{SO}_4^{2-}$ and $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$, $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ to trace the sources of sulfur and nitrate in Lihu lake underground water, Guangxi, China[J]. *Environmental Science*, 2015, 36(8): 2877-2886.
- [3] 张可嘉. 宁阳化工区地下水水化学特征及污染来源识别研究[D]. 济南: 济南大学, 2015.
- ZHANG Kejia. Research on groundwater chemical characteristics and pollution source identification in Ningyang Chemical Industry Area[D]. Jinan: Jinan University, 2015.
- [4] 吴锡松, 张强, 姜光辉, 郭芳, 吴华英, 骆俊晖. 桂林甑皮岩岩溶地下水硝酸盐来源与转化[J]. 中国岩溶, 2020, 39(2): 164-172.
- WU Xisong, ZHANG Qiang, JIANG Guanghui, GUO Fang, WU Huaying, LUO Junhui. Sources and transformation of nitrate in karst groundwater of Zengpiyan site, Guilin.[J]. *Carsologica Sinica*, 2020, 39(2): 164-172.
- [5] 马文娟, 刘丹妮, 杨芳, 王鹤立, 王希欢, 李崇蔚, 廖海清. 水环境中污染物同位素溯源的研究进展[J]. 环境工程技术学报, 2020, 10(2): 242-250.
- MA Wenjuan, LIU Danni, YANG Fang, WANG Heli, WANG Xihuan, LI Chongwei, LIAO Haiqing. Research progress in isotope methods for tracing contaminants in water environment[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2020, 10(2): 242-250.
- [6] 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.
- [7] 叶匡曼, 孟凡生, 张铃松, 姚志鹏, 薛浩, 程佩喧, 张道萍. 松花江流域氮时空分布特征及源解析研究[J]. 环境科学研究, 2020, 33(4): 901-910.
- YE Kuangmin, MENG Fansheng, ZHANG Lingsong, YAO Zhipeng, XUE Hao, CHENG Peixuan, ZHANG Daoping. Spatial-temporal variation characteristics and source analysis of nitrogen pollution in the Songhua river basin[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2020, 33(4): 901-910.
- [8] 彭凯, 刘文, 魏善明, 刘传娥, 陈燕, 董浩, 苏动, 袁炜, 韩琳. 基于水化学、同位素特征的济南岩溶地下水补给来源研究[J]. 中国岩溶, 2020, 39(5): 650-657.
- PENG Kai, LIU Wen, WEI Shanming, LIU Chuane, CHEN Yan, DONG Hao, SU Dong, YUAN Wei, HAN Lin. Study on the recharge source of karst groundwater in Jinan City based on hydrogeochemical and isotopic characteristics[J]. *Carsologica Sinica*,

- Sinica*, 2020, 39(5): 650-657.
- [9] 王会霞, 史浙明, 姜永海, 廉新颖, 杨昱, 冯帆, 贾永锋. 地下水污染识别与溯源指示因子研究进展[J]. *环境科学研究*, 2021, 34(8): 1886-1898.
- WANG Huixia, SHI Zheming, JIANG Yonghai, LIAN Xinying, YANG Yu, FENG Fan, JIA Yongfeng. Research progress on indicator of groundwater pollution identification and traceability[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2021, 34(8): 1886-1898.
- [10] 靳孟贵, 张结, 张志鑫, 曹明达, 黄鑫. 地下水硫酸盐溯源的进展、问题和发展趋势[J]. *地质科技通报*, 2022, 41(5): 160-171.
- JIN Menggui, ZHANG Jie, ZHANG Zhixin, CAO Mingda, HUANG Xin. Progress, problems and development trend of sulfate traceability in groundwater[J]. *Geological Science and Technology Bulletin*, 2022, 41(5): 160-171.
- [11] 翟虎威, 胡晓兵, 张凯, 马永明, 高旭波, 靳建红. 基于同位素指示的辛安泉域岩溶水系统识别[J/OL]. 中国岩溶: 1-13 [2023-02-17]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/45.1157.P.20230203.1754.001.html>.
- ZHAI Huawei, HU Xiaobing, ZHANG Kai, MA Yongming, GAO Xubo, JIN Jianhong. Identification of karst water system in Xin'an spring region based on isotope indication[J]. *Carsologica Sinica*: 1-13 [2023-02-17]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/45.1157.P.20230203.1754.001.html>.
- [12] 杨丽芝, 刘治政, 朱恒华, 周洋, 纪汶龙, 刘柏含, 刘春华, 李双, 包锡麟, 尚浩. 淄博市大武水源地三维可视化信息系统建设成果报告[R]. 济南: 山东省地质调查院, 2019.
- [13] 荆甫荣, 徐绍辉, 张胜亮, 魏鲁峰, 李万香, 赵玉仁. 淄博市大武水源地地下水资源验算报告[R]. 济南: 山东省地矿局801水文地质工程大队, 1989.
- [14] 陈奂良, 徐士民, 汪新芹, 程秀明, 秦耀军, 王庚, 马超, 范国城, 王彬, 郭道冉, 马丁, 孙静, 李娅, 张若曦. 淄博市刘征地区供水水文地质勘察报告[R]. 济南: 山东省地矿工程勘察院, 2013.
- [15] 徐士民, 姜玉敏, 范国城. 王寨盆地水文地质条件新认识[J]. *科技视界*, 2014, 102(15): 70.
- XU Shimin, JIANG Yumin, FAN Guocheng. New understanding of hydrogeological conditions in Wangzhai basin[J]. *Science & Technology Vision*, 2014, 102(15): 70.
- [16] 兰晓荀, 曹倩倩, 迟光耀. 淄博市大武水源地示踪试验研究报告[R]. 济南: 济南大学, 2018.
- LAN Xiaoxun, CAO Qianqian, CHI Guangyao. Research report on tracing test of Dawu water source in Zibo City[R]. Jinan: Jinan University, 2018.
- [17] 陈奂良, 王金晓, 林广奇, 张文强, 滕跃. 岩溶地下水污染预警: 以山东省刘征水源地为例[J]. 安全与环境工程, 2021, 28(3): 130-136.
- CHEN Huanliang, WANG Jinxiao, LIN Guangqi, ZHANG Wenqiang, TENG Yue. Early warning evaluation of karst groundwater contamination: The case of Liuzheng water source in Shandong Province[J]. *Safety and Environmental Engineering*, 2021, 28(3): 130-136.
- [18] 程亚平, 陈余道. 岩溶地下河定量示踪研究方法综述[J]. *桂林理工大学学报*, 2016, 36(2): 242-246.
- CHEUNG Yaping, CHEN Yudao. Review of quantitative tracing studies on karst underground river[J]. *Journal of Guilin University of Technology*, 2016, 36(2): 242-246.
- [19] 刘树林, 范泽英, 杨平恒, 卢丙清, 黄山松, 张宇, 陈雪彬. 基于在线高分辨率示踪试验的岩溶地下河管道特征分析: 以重庆市彭水县岩窝沱至纸厂泉段地下河为例[J]. *西南大学学报(自然科学版)*, 2015, 37(10): 125-130.
- LIU Shulin, FAN Zeying, YANG Pingheng, LU Bingqing, HUANG Shansong, ZHANG Yu, CHEN Xuebin. Determination of the conduit structure in a karst subterranean river based on the technique of online and high-resolution tracing test: A case study in Pengshui county, Chongqing[J]. *Journal of Southwest University (Natural Science Edition)*, 2015, 37(10): 125-130.
- [20] 邢立亭, 李常锁, 周娟, 宋广增, 邢学睿. 济南泉域岩溶径流通道特征[J]. *科学技术与工程*, 2017, 17(17): 57-65.
- XING Liting, LI Changsuo, ZHOU Juan, SONG Guangzeng, XING Xuerui. The characteristics of karst channel in the spring of Jinan spring region[J]. *Science Technology and Engineering*, 2017, 17(17): 57-65.
- [21] 杨立峥, 刘俊业. 试用示踪剂浓度-时间曲线分析岩溶管道的结构特征[J]. *成都地质学院学报*, 1979(4): 44-49.
- [22] 余江祥, 李升. 干旱区地下水 SO_4^{2-} 来源与地下水循环分析[J]. *水电能源科学*, 2022, 40(12): 120-124, 185.
- YU Jiangxiang, LI Sheng. SO_4^{2-} source of groundwater in arid area and analysis of groundwater circulation[J]. *Hydropower Energy Science*, 2022, 40(12): 120-124, 185.
- [23] 曹慧丽, 李伟, 苏春利, 赵乐, 方卫成, 陈志宇, 梁川. 水化学及硫同位素对大冶矿区地下水硫酸盐污染的指示[J]. *地球科学*, 2023, 48(9): 3432-3443.
- CAO Huili, LI Wei, SU Chunli, ZHAO Le, WEI Fangcheng, CHEN Zhiyu, LIANG Chuan. Indication of hydrochemistry and $\delta^{34}\text{S}-\text{SO}_4^{2-}$ on sulfate pollution of groundwater in Daye mining area[J]. *Earth science*, 2023, 48(9): 3432-3443.
- [24] 邱述兰. 利用多同位素($\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{15}\text{N}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$)方法示踪岩溶农业区地下水中硝酸盐和硫酸盐的污染: 以重庆市青木关地下河系统为例[D]. 重庆: 西南大学, 2012.
- QIU Shulan. Use of multiple environmental isotopes ($\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{15}\text{N}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) to trace sulfate and nitrate contaminations of karst groundwater in an agricultural area: A case from Qingmuguan subterranean stream system[D]. Chongqing: Southwest University, 2012.
- [25] 张晟瑀. 宁夏南部西吉县劣质地下水形成机理及治理技术研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2013.
- ZHANG Shengyu. Study on formation mechanism and treatment technology of inferior groundwater in Xiji county, southern Ningxia[D]. Jilin: Jilin University, 2013.
- [26] 黄奇波, 覃小群, 刘朋雨, 唐萍萍. 汾阳地区不同类型地下水 SO_4^{2-} 、 $\delta^{34}\text{S}$ 的特征及影响因素[J]. *第四纪研究*, 2014, 34(2): 364-371.

- HUANG Qibo, QIN Xiaoqun, LIU Pengyu, TANG Pingping. The characteristics and influencing factors of SO_4^{2-} and sulfate isotope ($\delta^{34}\text{S}$) in different types of groundwater in Fenyang, Shanxi Province[J]. *Quaternary Sciences*, 2014, 34(2): 364-371.
- [27] 张秋霞, 周建伟, 康凤新, 林尚华, 魏东, 张黎明, 袁磊. 淄博煤矿区地下水污染水动力和同位素解析[J]. 环境科学与技术, 2016, 39(8): 116-122.
- ZHANG Qiuxia, ZHOU Jianwei, KANG Fengxin, LIN
- Shanghua, WEI Dong, ZHANG Liming, YUAN Lei. Hydrodynamic analysis and isotope tracing for probing into groundwater pollution of Zibo mining area[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 39(8): 116-122.
- [28] 朱勋杰. 齐鲁石化热电厂洋浒崖灰场扬尘控制技术及优化研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2007.
- ZHU Xunjie. Research on dust control technology and optimization of Yanghu cliff ash field in Qilu petrochemical thermal power plant[D]. Suzhou: Soochow University, 2007.

Source-tracing of sulfate in groundwater of Xizhang Well Group in the Liuzheng water source area of Zibo City

LIU Zhizheng¹, LI Shuang¹, LIU Baihan¹, ZHANG Xuesong¹, LIU Huafeng¹, PENG Junfeng², LIU Yunde³

(1. Shandong Institute of Geological Survey, Jinan, Shandong 250014, China; 2. Zibo Water Conservancy Service Center, Zibo, Shandong 255000, China; 3. China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan, Hubei 430074, China)

Abstract Affiliated to both Linzi district of Zibo City and Qingzhou City of Weifang City, the Liuzheng water source area belongs to the run-off and drainage area of the Dawu hydrogeological unit. This area plays a significant role in the water supply for residents and enterprises, and thus enjoys an important strategic position. There are four pumping well groups in the water source area, among which the Xizhang Well Group is located in the west of the water source area, including four wells from LK05 to LK08. The water source area is located in the intermountain depression and river valley area with the Quaternary system of 20-meter to 70-meter thickness, underlain with Jiulong Group ($\text{C}_3\text{-O}_1\text{J}$) and Majiagou Group (O_{2-3}M). Zihe fault zone, Bianhe Fault, Wangzhai fault and other fault structures are developed in this area, which control the stratum distribution and groundwater movement. At present, the water-bearing rock groups with water-supply significance in the water source area are mainly those of carbonate fissure karst, which are representatives in areas of karst water source in the north of China. The aquifer lithology, highly rich in water, is mainly composed of limestone, dolomitic limestone and dolomite of the Majiagou Group and Jiulong Group of Sanshanzi Formation. The overall runoff of karst groundwater is northeast oriented along the fault zone of the Zihe river, and the groundwater dynamics are influenced by human mining and atmospheric precipitation. The hydrochemical type is mainly $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ ($\text{Ca}\cdot\text{Mg}$), and the water quality is generally good, but the indexes of sulfate, total hardness and ammonia nitrogen in the Xizhang Well Group exceed the permitted standard of Class III groundwater. Based on the test analysis of karst groundwater in Xizhang Well Group and its surrounding areas, it is found that the area where sulfate exceeds the permitted level is mainly distributed in the area of Yanghuya-Shuangyangyouzhi, and the sulfate content decreases from the center of this area to its surrounding parts.

At present, the research on karst water system in the Liuzheng water source area mainly focuses on the sequential dynamic change of water quality and quantity and the spacial distribution characteristics. However, few studies have been conducted on the directional sources of chemical components in karst groundwater. In order to ensure the safety of water supply, it is urgent to carry out the source-tracing analysis of groundwater sulfate under the influence of human activities. The sources of chemical components in groundwater are generally studied systematically by statistical analysis, hydrogeochemical analysis, fuzzy mathematics, numerical simulation and other methods based on geological and hydrogeological conditions. All kinds of methods have specific applicable conditions and advantages, but most of them are difficult to trace the source quickly and accurately, and identify the specific migration process. In this study, hydrogeochemical analysis, tracer test, isotope indication analysis and other methods are used to carry out a comprehensive source-tracing analysis of sulfate in the Xizhang Well Group. The results show that the method used in this study is effective in source-tracing.

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  $\text{SO}_4^{2-}$ , 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)