

王楠, 胥芹, 孙小艳, 等. 趵突泉泉域岩溶水化学特征及成因研究[J]. 中国岩溶, 2024, 43(2): 279-290.

DOI: 10.11932/karst20240203

趵突泉泉域岩溶水化学特征及成因研究

王楠^{1,2}, 胥芹³, 孙小艳⁴, 武显仓⁵, 李常锁^{1,2}, 高帅^{1,2}

(1. 山东省地矿工程勘察院(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. 山东省地下水环境保护与修复工程技术研究中心(筹), 山东 济南 250014; 3. 山东金利地质勘察有限公司,
山东 济南 250014; 4. 山东地矿新能源有限公司, 山东 济南 250013; 5. 济南大学, 山东 济南 250022)

摘 要: 趵突泉泉域是中国北方岩溶的典型分布区, 近年来面临着水质恶化问题。为系统研究趵突泉泉域岩溶水水化学形成机制, 采集 60 组趵突泉泉域地表水、地下水样品, 利用 Piper 三线图、离子比值、相关性分析、因子分析和聚类分析等多元统计方法, 并结合 ArcGIS 地理统计功能, 对趵突泉泉域岩溶水水化学形成机制及空间差异性进行研究。结果表明, 研究区地表水水化学类型主要为 $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca}$, 地下水以 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ 、 $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca}$ 、 $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$ 型水为主, SO_4^{2-} 占比有升高趋势。研究区地下水水化学组成主要受到碳酸盐、硫酸盐、岩盐等矿物溶解的影响。人类活动的污染导致地下水中 Cl^- 、 NO_3^- 含量增加, 并对地下水中天然水岩相互作用机制造成了影响。研究区地下水总体受污染程度不大, 水化学组成主要受到水岩相互作用的影响, 而受到 Cl^- 、 NO_3^- 污染的地下水则主要分布在研究区的中部岩溶强渗漏带区域。

关键词: 趵突泉泉域; 地下水水化学; 多元统计; 空间分布

创新点: 综合多种数理统计方法、ARCGIS 空间分析方法及水化学方法进行研究; 阐明了 Cl^- 、 NO_3^- 污染可以改变地下水水化学天然形成机制。

中图分类号: P641 文献标识码: A

文章编号: 1001-4810(2024)02-0279-12

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



0 引 言

岩溶地区占全球陆地总面积的 15% 左右, 岩溶地下水为全球约 10% 的人口提供饮用水源, 岩溶地下水水质保护一直是一个重要的研究课题^[1], 进行岩溶水水化学形成机制的研究可以为岩溶水水质保护提供理论支撑。

对岩溶水水化学形成机制的研究较为常见的方法包括水文地球化学分析方法、多元统计方法、水文地球化学模拟等, 前人基于这些方法已经取得了一系列的成果^[2-3]。Tang 等^[4]利用 Piper 三线图、离子比

值法结合同位素示踪讨论娘子关泉的水化学形成机制, 并识别了地下水中硫酸根的来源。Wu 等^[5]利用水化学、同位素数据, 结合 Piper 三线图、离子比值法、因子分析及地球化学模拟的方法, 探讨了济南岩溶水水化学形成机制。岩溶水水化学的形成受局部水文地质条件、人类活动的强度及方式等因素的影响明显, 随着人类活动影响的多样化, 对岩溶水水化学的研究更加困难和复杂^[6-7]。单一的研究方法, 如单独使用水化学或者数理统计的方法, 往往不能获得可靠的结果, 因此多种方法(比如水化学方法、多元统计方法、GIS 空间分析等)联合使用成为当下研究的趋

基金项目: 国家自然科学基金项目(42202294); 山东省自然科学基金项目(ZR2021QD084)

第一作者简介: 王楠(1981—), 女, 硕士, 高级工程师, 主要从事水工环方面研究工作。E-mail: 878870341@qq.com。

通信作者: 李常锁(1976—), 男, 博士, 研究员, 主要从事岩溶水文地球化学方向的研究。E-mail: lics120@163.com。

收稿日期: 2023-08-04

势。比如,魏善明等^[8]在常规水化学分析的基础上,通过聚类分析结合 GIS 空间分析的方法,探讨了汶河沂南地区地下水水化学形成作用的区域性差异。

趵突泉泉域是典型的中国北方岩溶区,区内分布着趵突泉、黑虎泉、五龙潭、珍珠泉四大泉群。近年来,趵突泉泉域地下水面临着硫酸根、硝酸根含量增多的问题^[9-10],对趵突泉泉域地下水水化学形成及演化机制的研究也不断涌现^[11-12]。但当前的研究主要基于对水化学或者同位素数据的分析,缺少综合采用多种数理统计方法结合水化学分析的研究。

本文在分析趵突泉泉域水文地质条件的基础上,对水化学数据进行分析。结合 Piper 三线图、离子比值、相关性分析、因子分析及聚类分析等水文地球化学及多元统计方法对水化学形成机制进行分析,综合 ArcGIS 地理统计功能,初步分析研究区内不同区域地下水水化学形成机制差异,以期为研究区因地制宜地进行地下水水质保护提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

趵突泉泉域位于山东省济南市,地理坐标为:36°14'35"~37°44'36"N, 116°41'16"~117°19'53"E,总面积为 1 486.44 km²。研究区地处中纬度内陆地带,属暖温带大陆性季风气候,四季分明。年均降水量为 765.5 mm,降水在年内分配不均,多集中在夏季(6—8 月份),降水年际变化大。

研究区地处鲁中山地的北缘,北临黄河,南依泰山,地形南高北低。北部为冲积平原,中部为冲洪积倾斜平原,南部为绵延起伏的山区。研究区整体呈现为一个向北缓慢倾斜的大型单斜构造,以古生代地层为主体,出露地层由老至新依次为:太古代泰山岩群变质岩,下古生代寒武系、奥陶系碳酸盐岩,新生代古近系及新近系泥岩、砂岩,第四系冲洪积、残坡积中粗砂、卵砾石及粉质黏土等。

根据含水层岩性类型和地下水形成及富集特征,研究区地下水含水岩组可划分为四种主要类型(图 1,图 2):第四系和新近系松散岩类孔隙含水岩组,岩性以中粗砂层、砂砾石夹黏土层为主;新太古代泰山岩群变质岩类裂隙含水岩组,岩性以黑云斜长片麻岩、角闪斜长片麻岩、斜长角闪岩以及黑云变粒岩为主;侏罗系、三叠系碎屑岩类孔隙裂隙含水岩组,岩性以

砾岩、砂页岩为主;碳酸盐岩裂隙岩溶含水岩组,该岩组主要赋存在寒武系九龙群炒米店组上部、奥陶系九龙群三山子组和马家沟组裂隙岩溶中,是区内最主要的含水岩组。根据对研究区水文地质情况,通常将研究区划分为间接补给区、直接补给区以及排泄区三个子区域。

趵突泉泉域岩溶水中主要离子浓度在 20 世纪 60 年代,保持在较低水平(<20 mg·L⁻¹)。而自 20 世纪 80 年代,离子含量快速上升,SO₄²⁻、Cl⁻、NO₃⁻、Ca²⁺和 TDS 的含量分别达到了 100 mg·L⁻¹、50 mg·L⁻¹、40 mg·L⁻¹、120 mg·L⁻¹ 和 600 mg·L⁻¹。离子浓度随时间的显著变化反映了人类活动等是导致岩溶水中离子含量升高的主要因素。岩溶水中较高的硝酸盐浓度主要来自人类活动的影响,特别是农业活动^[6]。虽然岩盐溶解是岩溶水中氯化物的主要来源之一,但岩溶水中氯化物浓度的快速增加并不伴随钠含量的同步增加,所以岩溶水中较高的氯含量应该是生活污水排放或地表水泄漏污染的结果^[13]。

1.2 样品采集与测试

本次样品采集工作主要集中在 2022 年 9、10 月份进行,共采集水质样品 60 组(图 1),其中地表水样品 3 组,孔隙水 6 组,岩溶地下水 47 组,裂隙水 4 组(表 1)。

地下水样采自机井及民井,完成洗井后进行水样采集。所采集水样均在现场用 0.45 μm 的滤膜过滤,过滤后添加适当保护剂保存在高密塑料瓶中。所采集水样在现场采用哈希探头(HQ40D, USA)进行 pH、Eh、溶解氧(DO)及温度的测试,在校准探头的情况下,检测误差为±3%,并在 24 小时内进行碱度的滴定。阳离子采用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES, PerkinElmer, Avio 200)进行测试;阴离子采用离子色谱(ICS-1100, Thermo Fisher Scientific)进行测试。样品阴阳离子平衡计算误差严格控制在 5% 以内。

1.3 数理统计方法

本次研究对所取得水样水质数据进行了不同数理统计方法的综合分析,具体方法包括相关性分析、因子分析和聚类分析等,并结合 ArcGIS 地理统计功能进行相应分析。

相关性分析用以分析各个水化学组分之间的关系,并初步推断地下水中主要离子来源及控制地下

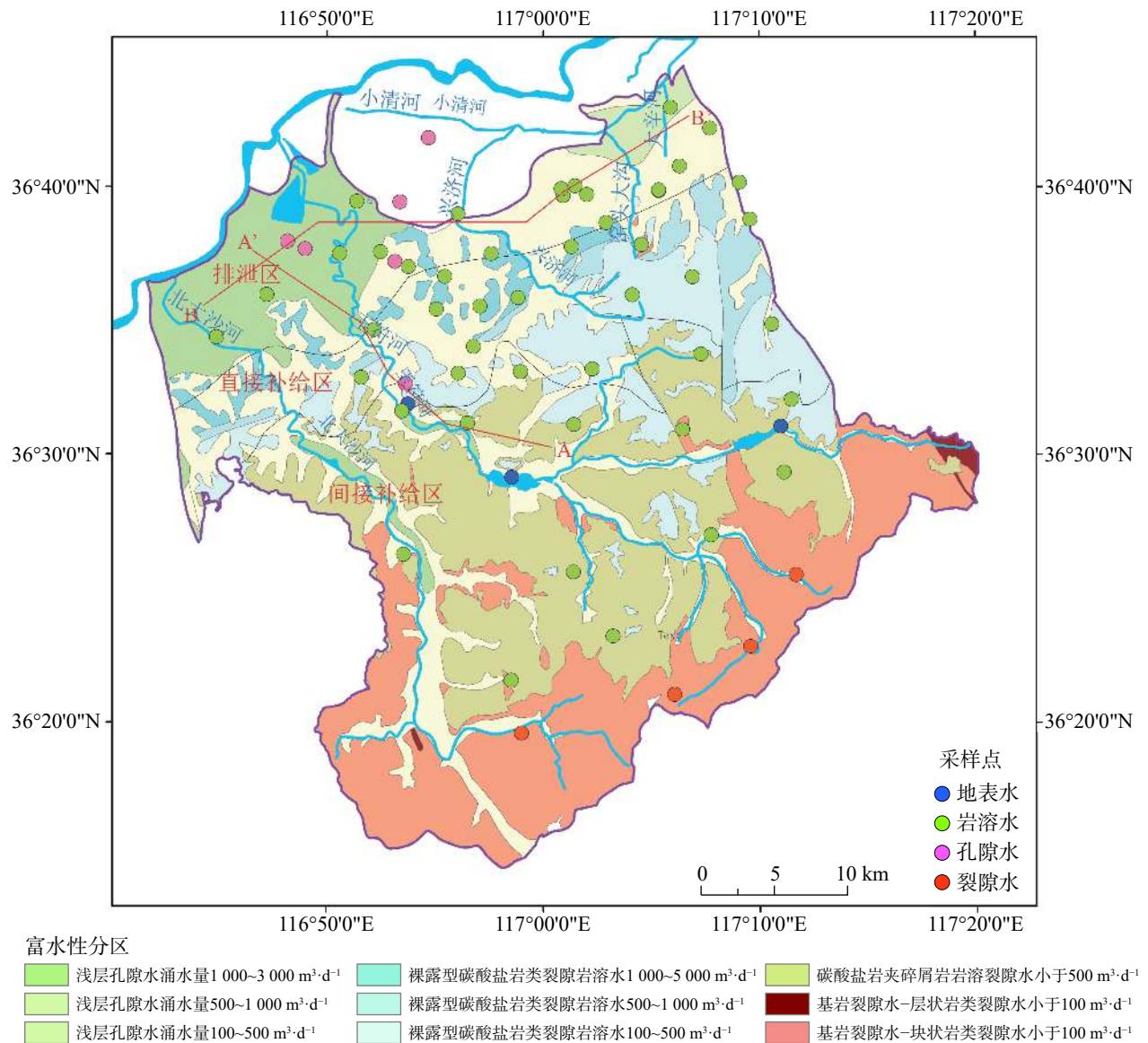


图 1 研究区水文地质简图及采样点分布情况

Fig. 1 Hydrogeological map of the study area and locations of water samples

水水化学的主要水岩相互作用。本次论文中所采用的相关性分析方法为 Spearman 相关性分析方法, 主要是因为 Spearman 相关性分析对原始变量的分布不做要求, 属于非参数统计方法, 而 Pearson 相关性分析要求两个变量总体是正态分布或者接近正态的单峰分布, Kendall 相关性分析则适用于两个变量均为有序分类的情况, 而水化学数据往往无法满足 Pearson、Kendall 分析的数据要求。

$$\rho = \frac{\sum_{i=1}^i (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^i (X_i - \bar{X})^2 \sum_{i=1}^i (Y_i - \bar{Y})^2}} \quad (1)$$

式中: ρ 表示相关系数; X 、 Y 分别为容量为 i 的变量; $\bar{X}$ 、 $\bar{Y}$ 为两个变量的平均值。

因子分析是利用降维的思想, 把多个变量化为少数几个综合变量的多变量分析方法, 其目的是用有限个不可观测的隐变量来解释原始变量之间的相关关系。在本研究中, 因子分析的目的是把具有多个水化学组分的复杂水样归结为由少数几个水质指标构成的综合因子的统计方法, 进一步分析水化学形成的主要控制因素。因子分析的原理是: 因子分析中的公共因子是不可直接观测但又客观存在的共同影响因素, 每个变量都可以表示成公共因子的线性函数:

$$X_i = a_{i1}F_1 + a_{i2}F_2 + \cdots + a_{i1}F_1 + \varepsilon_i, (i = 1, 2, \cdots, p) \quad (2)$$

式中: a 为系数; F_1 、 F_2 、 $\cdots$ 、 F_m 为公共因子; ε_i 成为 X_i 的特殊因子。

表 1 取样点情况及水温、pH 统计表
Table 1 Statistics of situations, water temperatures, and pH of sampling points

编号	深度/m	含水层	类型	水温/℃	pH	编号	深度/m	含水层	类型	水温/℃	pH
J1	170	花岗岩	裂隙水	17.2	7.54	J32	—	石灰岩	岩溶水	13.7	7.78
J2	47	闪长岩	裂隙水	15.1	7.38	J33	0.5	—	地表水	17.4	7.42
J3	75	花岗岩	裂隙水	17.1	6.88	J34	215	石灰岩	岩溶水	17.4	7.14
J4	120	石灰岩	岩溶水	16.2	7.23	J35	58	白云岩	岩溶水	15.9	7.91
J5	86	白云岩	岩溶水	17.0	7.22	J36	0.5	—	地表水	17.1	7.56
J6	130	白云岩	岩溶水	18.3	7.83	J37	2 300	石灰岩	岩溶水	16.4	7.26
J7	127	石灰岩	岩溶水	16.8	7.39	J38	100	白云岩	岩溶水	14.5	7.17
J8	148	石灰岩	岩溶水	16.9	7.51	J39	352	白云岩	岩溶水	14.9	7.70
J9	152	石灰岩	岩溶水	16.6	7.69	J40	250	石灰岩	岩溶水		7.91
J10	26	粉砂	孔隙水	17.4	7.46	J41	4	白云岩	岩溶水	14.2	7.82
J11	100	石灰岩	岩溶水	17.6	7.43	J42	50	石灰岩	岩溶水	14.6	7.34
J12	183	石灰岩	岩溶水	18.6	7.58	J43	31	石灰岩	岩溶水	17.6	7.84
J13	130	白云岩	岩溶水	16.2	7.07	J44	200	白云岩	岩溶水	17.7	7.65
J14	137	白云岩	岩溶水	19.1	7.52	J45	300	石灰岩	岩溶水	19.0	7.85
J15	87	石灰岩	岩溶水	15.9	7.38	J46	20	石灰岩	岩溶水	16.2	7.56
J16	60	石灰岩	岩溶水	16.8	7.21	J47	23	石灰岩	岩溶水	16.6	7.49
J17	213	石灰岩	岩溶水	16.0	7.35	J48	36	白云岩	岩溶水	19.2	7.49
J18	158	石灰岩	岩溶水	16.5	7.13	J49	3	石灰岩	岩溶水	17.7	7.72
J19	0.5	—	地表水	15.3	8.02	J50	180	石灰岩	岩溶水	17.3	7.47
J20	186	石灰岩	岩溶水	17.0	7.49	J51	220	石灰岩	岩溶水	17.2	7.54
J21	125	石灰岩	岩溶水	17.2	7.05	J52	350	石灰岩	岩溶水	18.5	7.25
J22	22	砂质黏土	孔隙水	16.8	7.48	J53	260	石灰岩	岩溶水	18.6	7.34
J23	93	石灰岩	岩溶水	18.1	7.51	J54	280	石灰岩	岩溶水	19.7	7.44
J24	146	石灰岩	岩溶水	14.9	8.05	J55	40	砂质黏土	孔隙水	16.5	7.28
J25	33	石灰岩	岩溶水		7.61	J56	183	石灰岩	岩溶水	18.2	7.57
J26	—	—	岩溶泉	18.0	7.36	J57	15	粉砂	孔隙水	16.4	7.10
J27	—	白云岩	岩溶水		7.28	J59	5	砂质黏土	孔隙水	16.8	7.80
J29	—	石灰岩	岩溶水	14.1	7.58	J60	30	砂质黏土	孔隙水	17.6	7.54
J30	245	闪长岩	裂隙水	14.5	7.55	J61	—	白云岩	岩溶水	16.9	7.27
J31	50	白云岩	岩溶水	16.1	7.40	J62	—	—	岩溶泉	17.6	8.06

的变异系数(均大于 0.85),说明NO₃⁻的变化受到不同区域人类活动的方式或者强度影响较为明显。而地表水中NO₃⁻含量(均值为 9.44 mg·L⁻¹)低于地下水,表明河流的渗漏可能不是地下水中NO₃⁻的主要来源。

2.1.2 水化学类型

研究区地表水主要为 HCO₃·SO₄-Ca 型水,孔隙水的水化学类型主要为 HCO₃-Ca 型水,个别为 HCO₃-Ca·Mg、HCO₃·SO₄-Ca·Na 型水,裂隙水则主要为 HCO₃-Ca 型水(图 3)。三种水体中,阴离子均有向 SO₄²⁻ 占比升高的趋势发展,表明 SO₄²⁻ 已成为研究区地表水、孔隙水及裂隙水中的主要化学组分之一。

岩溶水中间接补给区水化学类型以 HCO₃-Ca 和 HCO₃·SO₄-Ca 型为主,并出现了 HCO₃·SO₄-Ca·Na 和 HCO₃·SO₄-Ca·Mg 型水。直接补给区岩溶水的水化学类型主要有 HCO₃·SO₄-Ca 和 HCO₃-Ca 型水,此外还有一部分属于 HCO₃·Cl-Mg·Na、HCO₃·SO₄-Cl-Mg·Ca·Na 型水。排泄区岩溶水水化学类型以 HCO₃-Ca 和 HCO₃-Ca·Mg 型为主。岩溶水阳离子主要以 Ca²⁺、Mg²⁺ 为主;间接补给区和排泄区岩溶水主要以 HCO₃⁻、SO₄²⁻ 为主,直接补给区岩溶水中 SO₄²⁻ 和 Cl⁻ 占比明显增大。直接补给区岩溶水水化学类型趋向复杂的原因可能是因为受到了人类生活污水的渗漏补给。市区四大泉群处泉水的水化学类型也存在一定

表 2 水化学指标数学统计表
Table 2 Statistics of hydrochemical parameters

水样 类型	数学 指标	Na ⁺ mg·L ⁻¹	K ⁺ mg·L ⁻¹	Mg ²⁺ mg·L ⁻¹	Ca ²⁺ mg·L ⁻¹	Cl ⁻ mg·L ⁻¹	NO ₃ ⁻ mg·L ⁻¹	SO ₄ ²⁻ mg·L ⁻¹	HCO ₃ ⁻ mg·L ⁻¹	TDS mg·L ⁻¹
地表水	最大值	31.16	3.71	17.41	77.05	32.67	10.96	114.38	180.42	379.75
	最小值	10.06	1.76	12.04	64.62	12.07	7.81	67.99	174.69	268.65
	平均值	18.91	2.61	14.82	68.93	21.93	9.44	90.61	178.51	317.86
	变异系数	0.47	0.31	0.15	0.08	0.38	0.14	0.21	0.02	0.15
孔隙水	最大值	70.75	2.59	49.96	234.58	105.47	93.72	159.12	549.86	948.69
	最小值	12.08	0.61	15.98	75.02	23.91	4.35	10.47	226.24	283.85
	平均值	32.73	1.47	29.45	142.14	54.77	41.77	82.42	336.98	554.27
	变异系数	0.58	0.56	0.44	0.36	0.60	0.85	0.68	0.31	0.37
岩溶水	最大值	98.78	8.91	42.10	216.20	95.05	148.44	187.12	549.86	822.35
	最小值	3.98	0.38	7.43	10.12	1.82	1.71	23.62	80.19	191.65
	平均值	23.76	1.57	19.73	112.12	40.92	39.51	92.80	276.27	475.44
	变异系数	0.69	0.84	0.31	0.36	0.57	0.87	0.40	0.26	0.30
裂隙水	最大值	23.56	4.00	26.26	106.07	37.04	69.50	74.00	340.80	454.51
	最小值	10.12	1.32	7.23	41.96	7.85	1.99	30.49	111.69	160.27
	平均值	18.23	2.13	14.00	63.82	17.98	31.67	46.05	207.63	298.47
	变异系数	0.30	0.51	0.54	0.39	0.65	0.93	0.36	0.45	0.36

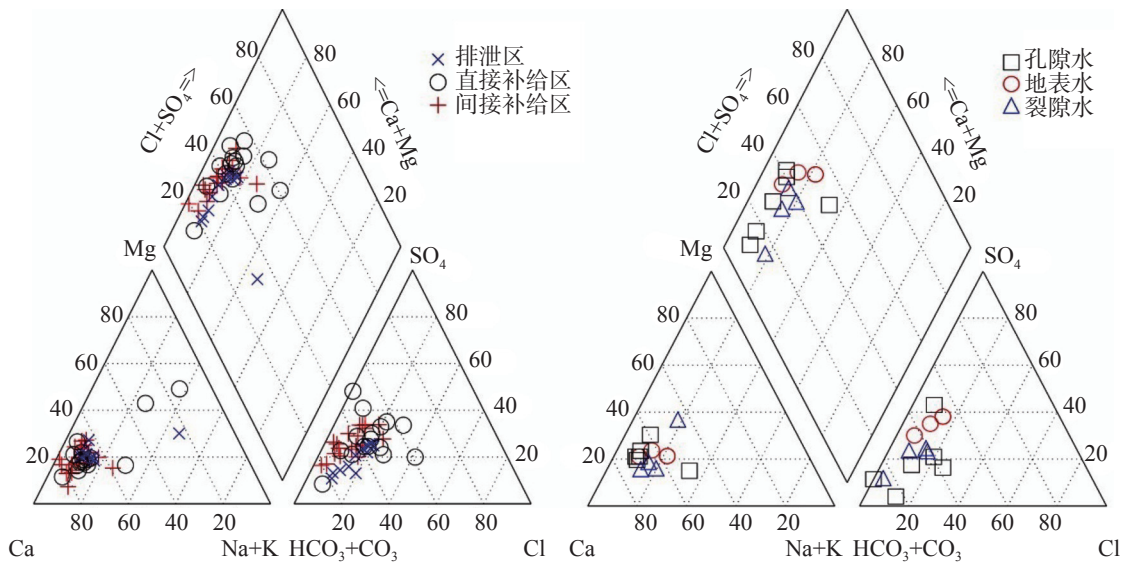


图 3 研究区水样 Piper 三线图
Fig. 3 Piper diagram of water samples in the study area

差异, 其中, 珍珠泉和五龙潭泉为 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ 型水, 趵突泉和黑虎泉为 $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca}$ 型水。这种泉群水化学类型上的差异说明各泉群分别接受了不同来源岩溶水的补给^[15-16]。

总体来看, 岩溶水从间接补给区到排泄区岩溶水水化学类型由比较单一的 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ 型或 $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca}$ 型水到较为复杂的多种水化学类型并存, 再至泉群排泄点处较为简单的 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ 型或 $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca}$ 型水。

$\text{SO}_4\text{-Ca}$ 型水, 说明在排泄区的岩溶泉水还接受了其他来源水的补给。

2.2 相关性分析

对主要水化学指标进行 Spearman 相关性分析, 分析结果如表 3 所示。水化学指标中 TDS 含量和 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 含量呈高度正相关关系 ($R>0.8$, $p<0.01$), 表明 TDS 的增加主要来自于 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 含量的增加;

表 3 水化学指标 Spearman 相关系数矩阵
Table 3 Spearman correlation matrices of hydrochemical parameters

	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	TDS
Na ⁺	1.000								
K ⁺	0.134	1.000							
Mg ²⁺	0.468**	-0.021	1.000						
Ca ²⁺	0.401**	-0.344**	0.309*	1.000					
Cl ⁻	0.658**	-0.214	0.451**	0.567**	1.000				
NO ₃ ⁻	0.150	-0.371**	0.193	0.675**	0.535**	1.000			
SO ₄ ²⁻	0.606**	-0.044	0.200	0.651**	0.553**	0.467**	1.000		
HCO ₃ ⁻	0.227	-0.337*	0.462**	0.600**	0.384**	0.441**	0.205	1.000	
TDS	0.686**	-0.234	0.456**	0.850**	0.741**	0.668**	0.815**	0.585**	1.000

** 相关性在 0.01 层上显著(双尾); * 相关性在 0.05 层上显著(双尾)。
** The correlation is significant at the level of 0.01 (double-tail). * The correlation is significant at the level of 0.05 (double-tail).

同时 TDS 与 Na⁺、HCO₃⁻、Cl⁻、NO₃⁻ 含量呈明显正相关关系,表明此 TDS 的增加也受到了此三者含量增加的影响,考虑到 Cl⁻、NO₃⁻ 含量增加可以表明人类活动污染的影响,因此研究区地下水受到了人类活动的污染。

Ca²⁺ 含量与主要阴离子(HCO₃⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻)含量均呈明显正相关关系(R>0.6, p<0.01),表明了研究区地下水水化学主要受控于方解石、石膏、白云石等矿物溶解的控制,Ca²⁺ 含量与NO₃⁻ 含量的正相关关

系则可能表明人类活动所导致的硝酸盐污染已经参与与到岩溶水水化学演变中,并改变了天然条件下岩溶水的水岩相互作用机制^[6,17]。

Na⁺ 含量与 Cl⁻ 含量呈明显正相关关系(R=0.658, p<0.01),表明岩盐溶解对水化学形成的影响。

2.3 离子比值分析

为进一步明确岩溶水中水化学特征的形成机制,对岩溶水中主要离子进行离子比值分析(图 4)。

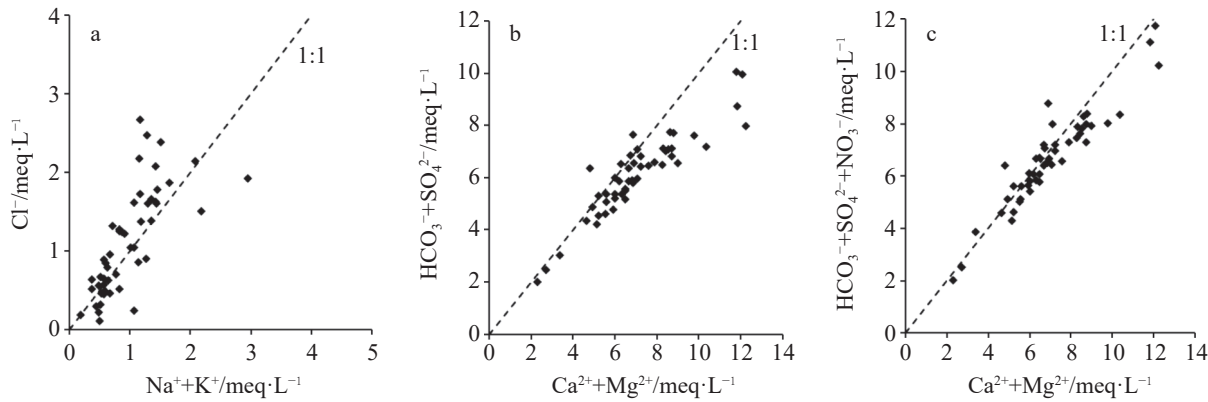


图 4 岩溶水中主要离子比值图
Fig. 4 Ratios of main ions in karst water

在 Cl⁻/(Na⁺+K⁺) 图中,大部分样点均沿 1 : 1 线分布,表明这三种离子的主要来源于岩盐矿物的溶解^[18]。但部分样点落于 1 : 1 线左侧,Cl⁻ 占比增加,主要是因为水质受到人类活动的污染所致^[19]。

若岩溶水中 Mg²⁺、Ca²⁺、SO₄²⁻ 和 HCO₃⁻ 全部来自碳酸盐和硫酸盐矿物溶解,在 Ca²⁺+Mg²⁺ 与 HCO₃⁻+

SO₄²⁻ 比值相关图上样点将沿着 1 : 1 线分布。由图 4(b) 可知,本次采集岩溶水样点大部分在 1 : 1 线的右侧分布,说明除碳酸盐和硫酸盐溶解外,Mg²⁺、Ca²⁺ 有其他来源。在本次采集的所有样品中均有 NO₃⁻ 离子的检出,因此需要在水化学形成机制的分析中考虑 NO₃⁻ 的迁移转化行为。图 4(c) 中,所有样品点均

沿 $\gamma(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)/\gamma(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) = 1:1$ 线分布, 表明 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 有其他来源与 NO_3^- 的来源密切相关。Wu 等^[6] 指出, 农业生产中氮肥使用后, 随着氨根离子进入地下水中并进行硝化作用会释放 H^+ , 导致碳酸盐矿物溶解过程中消耗的碳酸减少, 进而造成水中 HCO_3^- 含量相对天然条件下碳酸盐矿物溶解所产生的 HCO_3^- 含量有所降低。

因此, 结合相关性分析及离子分析可知, Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 HCO_3^- 主要来自于岩盐、碳酸盐、硫酸盐等矿物的溶解, Cl^- 、 NO_3^- 则受到了人类活动的污染。

2.4 因子分析

利用 SPSS 对所采集水质样品中 10 种主要的水化学指标进行因子分析(表 4)。KMO 检验的结果显示, KMO 的值为 0.627, 可以进行因子分析。本次共提取 3 个主因子, 贡献率分别为 35.712%、20.122%、18.059%, 累计贡献率达 73.893%, 可以反映原始水化学数据的基本信息。

表 4 旋转因子载荷矩阵
Table 4 Loading matrix of rotated factor

	F1	F2	F3
Na^+	0.203	0.787	-0.238
K^+	-0.138	0.123	-0.824
Mg^{2+}	0.000	0.845	0.251
Ca^{2+}	0.785	0.155	0.486
Cl^-	0.669	0.479	0.086
NO_3^-	0.838	-0.019	0.265
SO_4^{2-}	0.808	0.297	-0.125
HCO_3^-	0.403	0.352	0.743
TDS	0.845	0.425	0.302
pH	-0.463	0.129	-0.185
贡献率(%)	35.712	20.122	18.059
累积贡献率(%)	35.712	55.834	73.893

第一主因子 F1 以 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 及 TDS 为主, 这些指标均具有较高的正载荷, 荷载量均大于 0.6。地下水中 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 主要来自于硫酸盐矿物的溶解; Cl^- 一方面来自于岩盐的溶解, 另一方面也可能来源于人类活动的污染; NO_3^- 及则主要来自于人类活动的污染^[6, 20]。因此 F1 因子主要反映以石膏为主的硫酸盐矿物和岩盐的溶解, 以及人类活动的污染。

在因子得分分布图中(图 5), F1 因子得分整体

表现为南低北高, 中部出现极高值的规律, 并且在研究区西北角 F1 因子得分较低。南部 F1 因子得分较低主要是因为一方面南部地区作为间接补给区, 地下水水流路径较短, 另一方面南部多山区, 导致水岩相互作用并不充分, 同时人类活动强度相对较小。而随着地下水向北径流, 水岩相互作用增强, 造成 F1 因子得分增加。图 5 中 F1 因子得分的极高值区域均为地表水的强渗漏区域, 可能表明这些区域受到地表水渗漏的污染较为明显。在三个极高值区域中心的取样点分别为 J18、J34、J45 三个取样点, 其 Cl^- 含量分别达到了 $87.72 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $56.86 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $84.84 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, NO_3^- 含量则分别达到了 $140.57 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $125.59 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $148.44 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 是所有采样点中含量最高的, 也证明了此处受到人类活动的污染明显。研究区西北角 F1 因子得分同样较低, 主要是因为此处第四系厚度较大, 减少了人类活动对岩溶地下水的直接影响。

第二主因子 F2 以 Na^+ 、 Mg^{2+} 为主, 这些指标均具有较高的正载荷, 荷载量均大于 0.5。岩溶地下水中 Na^+ 主要来自于岩盐溶解, 而 Mg^{2+} 主要来自于白云石等含镁矿物的溶解^[21], 因此 F2 因子主要反映以岩盐及白云石等矿物溶解的影响。在因子得分分布图中(图 5), F2 因子得分整体表现为由南到北逐渐升高的趋势, 反映出随水流路径的增加, 地下水水岩相互作用作用增强的变化。

第三主因子 F3 以 K^+ 和 HCO_3^- 为主, 其中 K^+ 为负载荷, 为 HCO_3^- 为正载荷, HCO_3^- 为该因子的主控指标。F3 主要反映以方解石、白云石为主的碳酸盐矿物的溶解。F3 因子得分在北部, 尤其是西北部排泄区较大, 并在研究区中部及西南部出现三个低值区域。若 F3 因子仅反映碳酸盐矿物的溶解, F3 因子得分应该表现出由南向北逐渐增加的趋势, 在中部区域出现低值区域可能是因为这些区域地下水中 K^+ 浓度过高所致, 在图 6 中, K^+ 浓度的高值区域与图 5 中 F3 因子得分低值区域基本吻合, 加之 K^+ 负载荷, 造成了这些区域中 F3 因子得分偏低。 K^+ 主要来自于钾盐类矿物溶解, 少部分岩浆岩、变质岩中含钾矿物的风化溶解, K^+ 的来源与分布与 Na^+ 相近也可反映人类活动的污染。在图 6 中, K^+ 浓度高值区主要分布在窑头大沟、催马、南部山区区域等地表河流附近。经现场调查, 这些地区地表岩溶发育, 渗漏强烈, 极易受到人类活动的污染, 因此 F3 因子也能部分反映

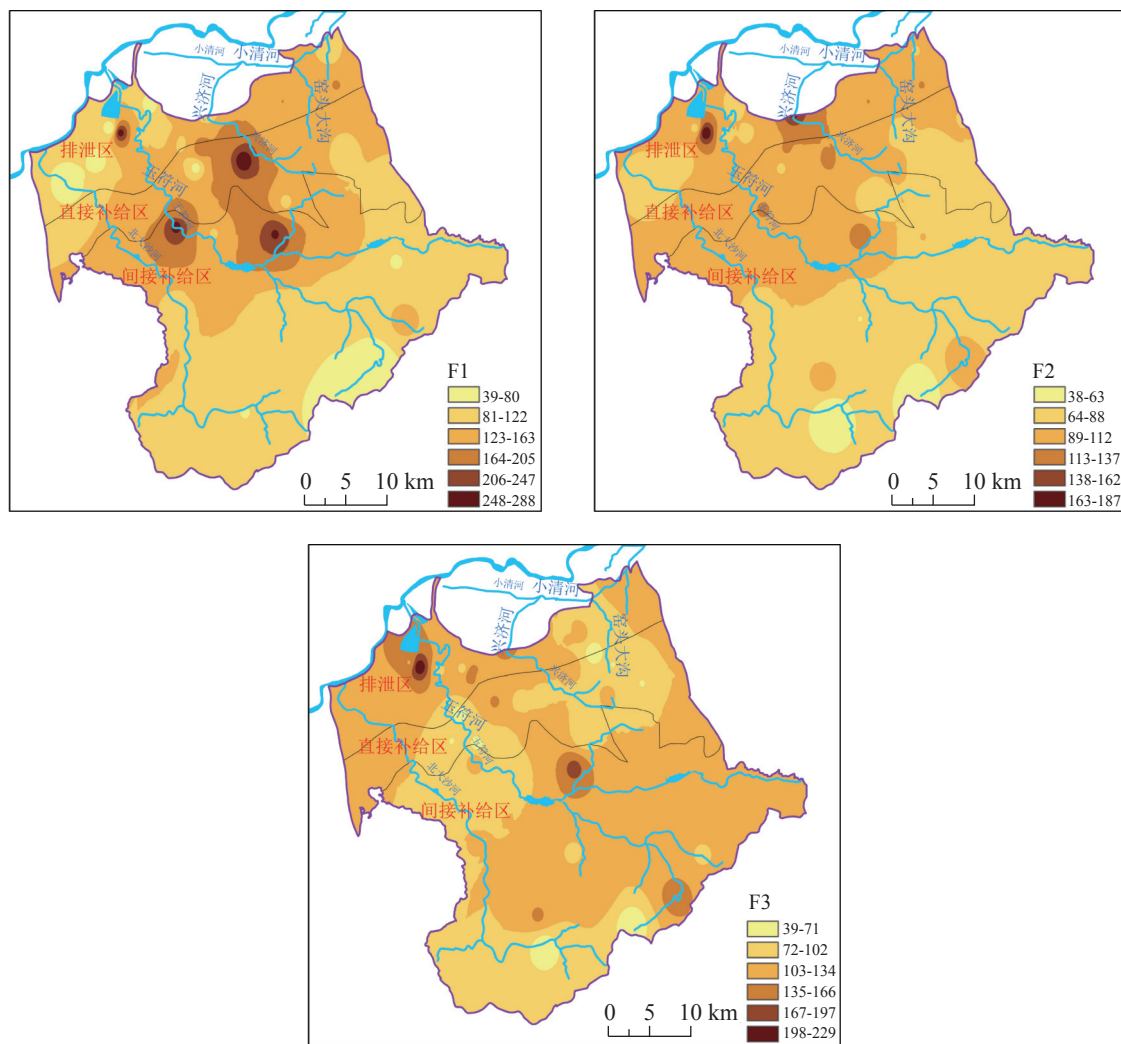
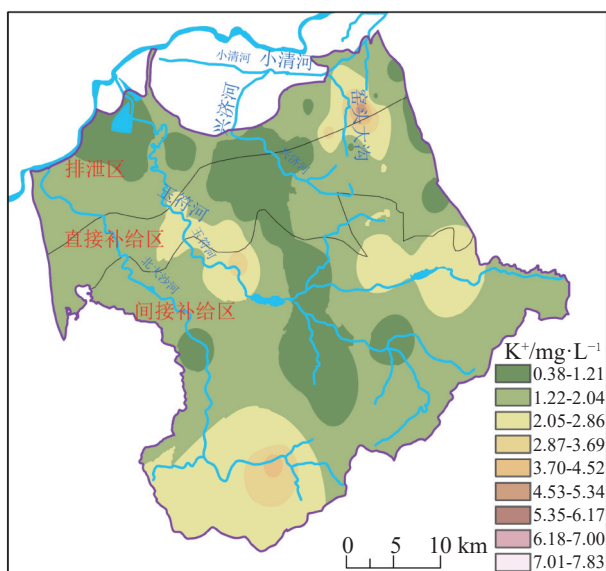


图 5 研究区岩溶水水化学指标各因子得分空间分布图

Fig. 5 Spatial distribution of hydrochemical indexes of karst water in the study area

图 6 研究区地下水中 K^+ 浓度空间分布图Fig. 6 Spatial distribution of K^+ concentration in the study area

人类活动的影响。

2.5 聚类分析

本文根据所采集样品的主要化学指标进行系统聚类分析,将距离小于 10 的归为一类,共分为三类(图 7,图 8)。

分组 1 是本次聚类分析中占比最大的一组,约占到总地下水样品数的 85.7%,水样中 TDS 含量在 $271.22\sim 643.91\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间。由图 7 可知,分组 1 中的样品广泛分布于研究区内,推测此类地下水的水化学组成主要受控于水岩相互作用的影响,反映出这些地下水样点受到的人类活动污染影响较小。

分组 2 共有三个地下水样点,分别是 J3、J30、J43,占到总地下水样品数的 5.4%,样品 TDS 含量较低,在 $160.27\sim 253.33\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间。水样点主要分布于南部山区,径流路径较短,反映较弱的水岩相互作用。

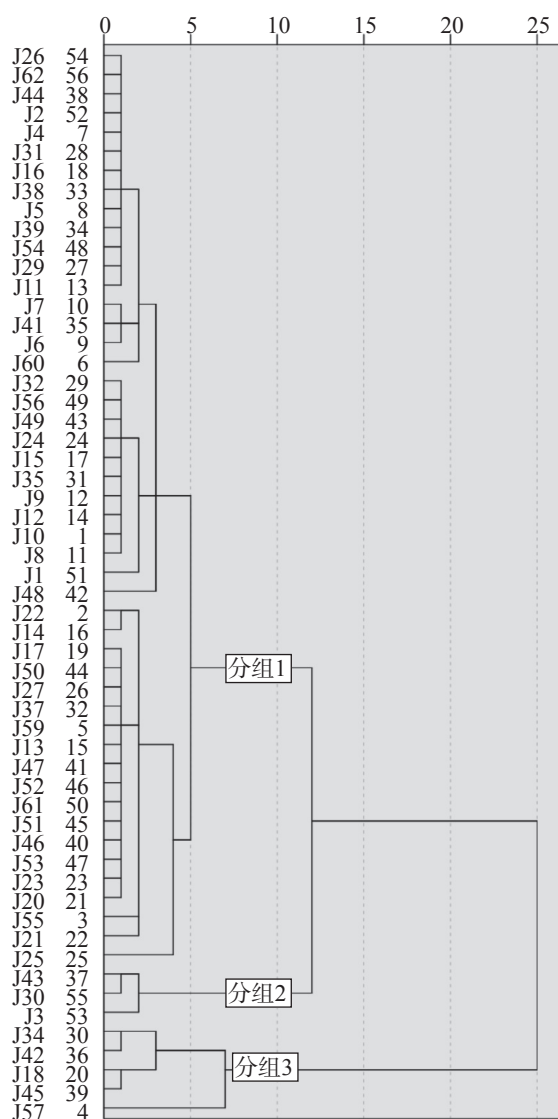


图7 研究区地下水水化学样品聚类树状图

Fig. 7 Cluster dendrogram of hydrochemical samples of groundwater in the study area

用以及降水混合的影响。

分组3共有五个地下水样点,分别为J18、J34、J42、J45、J57,占到总地下水样品数的8.9%,这部分地下水中TDS含量较高,在 $784.47\sim 948.69\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,同时这些样品点也具有较高的 Cl^- 、 NO_3^- 含量,分别在 $56.86\sim 105.47\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $93.72\sim 140.57\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间。水样点主要分布于地下水强渗漏带中,反映人类活动污染的影响,这也与因子分析结果相一致。

3 结论

(1)趵突泉泉域地表水水化学类型主要为 HCO_3^- 、 SO_4 -Ca型,地下水以 HCO_3^- -Ca、 HCO_3^- · SO_4 -Ca、 HCO_3^- -

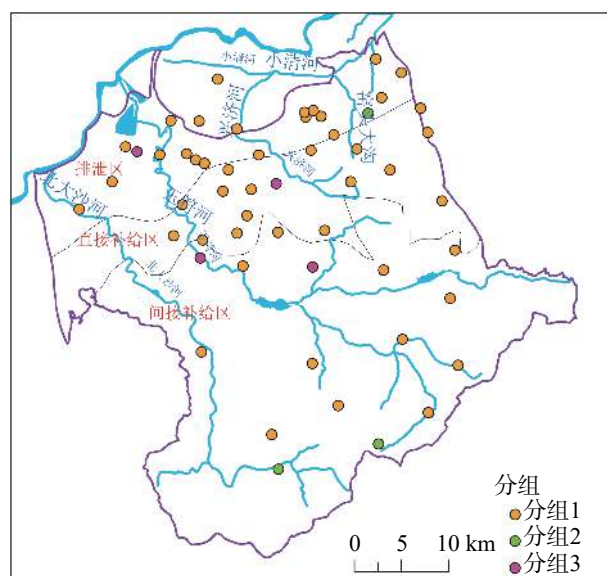


图8 研究区地下水样不同聚类分组的空间分布

Fig. 8 Spatial distribution of different groundwater cluster groups in the study area

Ca-Mg型为主,TDS含量在 $268.65\sim 317.86\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $191.65\sim 948.69\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,阴离子均有向 SO_4^{2-} 占比升高的趋势发展。

(2)趵突泉泉域岩溶地下水水化学组成主要受到碳酸盐、硫酸盐、岩盐等矿物溶解的影响,同时,由于人类活动的污染导致地下水中 Cl^- 、 NO_3^- 含量增加,并对地下水中水岩相互作用机制造成了影响。

(3)因子分析和聚类分析结果显示,研究区地下水总体受污染程度不大,绝大部分水样点可以划分为同一组,主要受到水岩相互作用的影响。而受到 Cl^- 、 NO_3^- 污染的地下水则主要分布在研究区的中部岩溶强渗漏带区域。

参考文献

- [1] Goldscheider N, Chen Z, Auler A S, Bakalowicz M, Broda S, Drew D, Hartmann J, Jiang G H, Moosdorf N, Stevanovic Z, Veni G. Global distribution of carbonate rocks and karst water resources[J]. *Hydrogeology Journal*, 2020, 28(5): 1661-1677.
- [2] Vigni L L, Daskalopoulou K, Calabrese S, Brusca L, Bellomo S, Cardellini C, Kyriakopoulos K, Brugnone F, Parelo F, D'Alessandro W. Hellenic karst waters: Geogenic and anthropogenic processes affecting their geochemistry and quality[J]. *Scientific Reports*, 2023, 13(1): 11191.
- [3] Liu J, Wang H, Jin D W, Xu F, Zhao C H. Hydrochemical characteristics and evolution processes of karst groundwater in Carboniferous Taiyuan Formation in the Pingdingshan coalfield[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2020, 79: 1-14.
- [4] Tang C L, Jin H, Liang Y P. Using isotopic and hydrochemical

- indicators to identify sources of sulfate in karst groundwater of the Nianziguan spring field, China[J]. *Water*, 2021, 13(3): 390.
- [5] Wu X C, Li C S, Sun B, Geng F Q, Gao S, Lyu M H, Ma X Y, Li H, Xing L T. Groundwater hydrogeochemical formation and evolution in a karst aquifer system affected by anthropogenic impacts[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2020, 42: 2609-2626.
- [6] Fang L, Zhou A G, Li X Q, Zhou J W, Pan G F, He N J. Response of antimony and arsenic in karst aquifers and groundwater geochemistry to the influence of mine activities at the world's largest antimony mine, Central China[J]. *Journal of Hydrology*, 2021, 603: 127131.
- [7] Zhou J X, Wu Q X, Gao S L, Zhang X Y, Wang Z H, Wu P, Zeng J. Coupled controls of the infiltration of rivers, urban activities and carbonate on trace elements in a karst groundwater system from Guiyang, Southwest China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2023, 249: 114424.
- [8] 魏善明, 丁冠涛, 袁国霞, 汪丽芳, 聂玉朋, 杜金亮. 山东省东汶河沂南地区地下水水化学特征及形成机理[J]. *地质学报*, 2021, 95(6): 1973-1983.
- WEI Shanming, DING Guantao, YUAN Guoxia, WANG Lifang, NIE Yupeng, DU Jinliang. Hydrochemical characteristics and formation mechanism of groundwater in Yi'nan, east Wenh river basin in Shandong Province[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2021, 95(6): 1973-1983.
- [9] 张海林, 王重, 林广奇, 徐源, 马雪莹, 关琴. 济南趵突泉泉域岩溶水硝酸盐污染特征及其来源识别[J]. *中国岩溶*, 2022, 41(6): 998-1006.
- ZHANG Hailin, WANG Zhong, LIN Guangqi, XU Yuan, MA Xueying, GUAN Qin. Nitrate pollution characteristics and identification of nitrate sources in Baotu Spring area of Jinan[J]. *Carsologica Sinica*, 2022, 41(6): 998-1006.
- [10] Zhang J, Jin M G, Cao M D, Huang X, Zhang Z X, Zhang L. Sources and behaviors of dissolved sulfate in the Jinan karst spring catchment in Northern China identified by using environmental stable isotopes and a Bayesian isotope-mixing model[J]. *Applied Geochemistry*, 2021, 134: 105109.
- [11] 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*, 2020, 39(5): 650-657.
- [12] Wang K R, Chen X Q, Wu Z, Wang M S, Wang H B. Traceability and biogeochemical process of nitrate in the Jinan karst spring catchment, North China[J]. *Water*, 2023, 15(15): 2718.
- [13] 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.
- [14] 薄克庭, 蔡有兄. 济南地区岩溶地下水污染程度评价[J]. *山东国土资源*, 2016, 32(3): 51-55.
- BO Keting, CAI Youxiong. Evaluation on groundwater pollution degree in Jinan karst area[J]. *Shandong Land and Resources*, 2016, 32(3): 51-55.
- [15] 李江柏, 邢立亭, 侯玉松, 邢学睿, 邓忠, 张凤娟, 孟庆哈, 武东强. 基于模糊相似优先比法的济南四大泉群补给来源[J]. *科学技术与工程*, 2021, 21(3): 918-926.
- LI Jiangbai, XING Liting, HOU Yusong, XING Xuerui, DENG Zhong, ZHANG Fengjuan, MENG Qinghan, WU Dongqiang. Replenishment sources of four great springs in Jinan based on fuzzy similarity priority ratio[J]. *Science Technology and Engineering*, 2021, 21(3): 918-926.
- [16] 孟庆哈, 王鑫, 邢立亭, 董亚楠, 朱恒华, 武朝军, 李传磊, 于苗, 侯玉松. 济南四大泉群补给来源差异性研究[J]. *水文地质工程地质*, 2020, 47(1): 37-45.
- MENG Qinghan, WANG Xin, XING Liting, DONG Ya'nan, ZHU Henghua, WU Zhaojun, LI Chuanlei, YU Miao, HOU Yusong. A study of the difference in supply sources of the four groups of springs in Jinan[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2020, 47(1): 37-45.
- [17] Ledesma Ruiz R, Pasten Zapata E, Parra R, Harter T, Mahlknecht J. Investigation of the geochemical evolution of groundwater under agricultural land: A case study in Northeastern Mexico[J]. *Journal of Hydrology*, 2015, 521: 410-423.
- [18] 廖驾, 朱振华, 彭毅, 韦珊瑚, 罗朝晖, 刘状, 徐强强, 谢亘. 湘西北地区岩溶地下水水化学与氧同位素特征分析[J]. *中国岩溶*, 2023, 42(3): 425-435, 481.
- LIAO Jia, ZHU Zhenhua, PENG Yi, WEI Shanhu, LUO Zhao-hui, LIU Zhuang, XU Qiangqiang, XIE Gen. Analysis on D/¹⁸O and hydrochemical characteristics of karst groundwater in north-western Hunan Province[J]. *Carsologica Sinica*, 2023, 42(3): 425-435, 481.
- [19] 王大纯, 张人权, 史毅红, 许绍卓, 于青春, 梁杏. 水文地质学基础[M]. 北京: 地质出版社, 1980.
- [20] 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, 521(Suppl.1): 410-423.
- 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, 521(Suppl.1): 410-423.
- [21] Li C S, Zhang X Z, Gao X B, Li C C, Jiang C F, Liu W, Lin G Q, Zhang X, Fang J C, Ma L J, Zhang X B. Spatial and temporal evolution of groundwater chemistry of Baotu karst water system at Northern China[J]. *Minerals*, 2022, 12(3): 348.

Hydrochemical characteristics and formation mechanism of karst water in Baotu Spring watershed

WANG Nan^{1,2}, XU Qin³, SUN Xiaoyan⁴, WU Xiancang⁵, LI Changsuo^{1,2}, GAO Shuai^{1,2}

(1. Shandong Provincial Geo-mineral Engineering Exploration Institute (No. 801 Hydrogeological and Engineering Geology Brigade of Shandong Provincial Bureau of Geology and Mineral Resources), Jinan, Shandong 250014, China; 2. Shandong Engineering Research Center for Environmental Protection and Remediation on Groundwater (under preparation), Jinan, Shandong 250014, China; 3. Shandong Jinli Geological Survey Co., Ltd., Jinan, Shandong 250014, China; 4. Shandong Geo-Mineral New Energy Co., Ltd., Jinan, Shandong 250013, China; 5. University of Jinan, Jinan, Shandong 250022, China)

Abstract Karst groundwater is an important water source for human production and livelihood, but it faces the risk of pollution. The study of the hydrochemical formation mechanism of karst groundwater is an important research topic. However, due to the evident control of factors such as local hydrogeological conditions and the intensity and manner of human activities on karst groundwater, it is challenging for us to explore the hydrochemical formation mechanism of karst groundwater. The Baotu Spring watershed is a typical distribution area of karst in Northern China, which has faced water quality deterioration in recent years. However, there is a lack of comprehensive case studies that combine multiple mathematical and statistical methods with hydrochemical analysis in the study of spatial differences in the hydrochemical formation mechanism of groundwater in Baotu Spring watershed. This study collected three surface water samples, six pore water samples, 47 karst groundwater samples, and four fracture water samples from the Baotu Spring watershed. Hydrochemical and multivariate statistical methods, such as Piper diagram, ion ratio, correlation analysis, factor analysis, and cluster analysis, were used. Additionally, ArcGIS geostatistical functionality was applied to investigate the hydrochemical formation mechanism and spatial differences of karst groundwater in the Baotu Spring watershed.

The results indicate that the contents of Total Dissolved Solid (TDSs) in surface water samples ranged from 268.65 to 317.86 mg·L⁻¹, with small spatial variations in different chemical parameters. The hydrochemical type was primarily HCO₃·SO₄-Ca, indicating good connectivity of surface water. The TDS contents in groundwater samples ranged from 191.65 to 948.69 mg·L⁻¹, with large variations in all chemical parameters except for K⁺, indicating significant influences from local hydrogeological conditions or human activities on karst groundwater. The hydrochemical types of karst groundwater were mainly HCO₃-Ca, HCO₃·SO₄-Ca and HCO₃-Ca·Mg, with an increasing proportion of SO₄²⁻. The dominant cations in karst groundwater were Ca²⁺ and Mg²⁺. For anion, in the indirect recharge zone and discharge zone, karst groundwater was mainly dominated by HCO₃⁻ and SO₄²⁻, while in the direct recharge zone, the proportions of SO₄²⁻ and Cl⁻ in karst groundwater significantly increased. Correlation analysis and ion ratio analysis reveal that the hydrochemical composition of karst groundwater in the study area is mainly influenced by the dissolution/precipitation of minerals such as carbonate, sulfate, and halite. With an increase in the flow path, the interaction between water and rock became more thorough, leading to an increase in ion content in groundwater. Pollution caused by human activities increased the concentration of NO₃⁻ in groundwater, and the nitrification process reduced the release of carbonates resulting from carbonate mineral dissolution. Therefore, human activities can directly pollute groundwater and affect the natural water-rock interaction mechanisms in groundwater. Overall, the degree of pollution in groundwater in the study area is not significant, with the hydrochemical composition being mainly influenced by water-rock interactions. However, human activities have also led to the contamination of Cl⁻ and NO₃⁻ in groundwater, with the polluted groundwater primarily distributed in the central karst zone with strong leakage in the study area. The karst groundwater in the northwest area was polluted in a lower degree, mainly because the thickness of the Quaternary system may reduce the direct pollution of karst groundwater by human activities. This study explores the hydrochemical formation mechanisms of the Baotu Spring watershed and provides preliminary analysis of the spatial differences in the hydrochemical formation mechanism, which can support the protection of local groundwater environment.

Key words Baotu Spring watershed, groundwater hydrochemistry, multivariate statistics, spatial distribution

(编辑 杨杨)