

周施阳,董好刚,李立湘,等. 浙南仙居盆地水化学特征及成因分析[J]. 中国岩溶, 2024, 43(3): 527-537.

DOI: 10.11932/karst20240303

浙南仙居盆地水化学特征及成因分析

周施阳¹,董好刚¹,李立湘¹,袁东方¹,卢丽²,姚飞廷¹,
向翻³,陈林³,王震威¹,吴鑫¹

(1. 中国地质调查局长沙自然资源综合调查中心, 湖南长沙 410600; 2. 中国地质科学院
岩溶地质研究所/广西岩溶资源环境工程技术研究中心, 广西桂林 541004;
3. 中国地质调查局军民融合地质调查中心, 四川成都 611732)

摘要: 仙居盆地是浙南诸河流域主要盆地和社会经济活动区域。为揭示盆地内地表水和地下水的水化学特征, 综合利用数理统计、Piper 三线图、主成分分析和离子比等方法对盆地内地表水及浅层地下水进行水化学统计分析及其成因判别。结果表明, 仙居盆地水化学类型主要为 HCO_3^- -Ca-Na 型, 阳离子以 Ca^{2+} 、 Na^+ 为主, 阴离子 HCO_3^- 为主。 NO_3^- 、 Cl^- 变异系数较大; 地下水溶解性总固体为 45.50~288.00 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 地表水为 20.10~95.80 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。盆地内水化学特征主要受岩石风化及人类活动影响, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 主要来源于硅酸盐岩溶解, 其次为碳酸盐岩; K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 主要来源于硅酸盐岩溶解, 部分来自于人类活动输入; NO_3^- 则主要来源于人类活动, 其中地表水质量主要受工矿业的影响, 地下水质量受工矿活动及农业、生活污水等多种因素影响。研究成果可为区域水资源合理开发利用及保护提供依据。

关键词: 仙居盆地; 水化学特征; 离子来源; 因子分析; 地下水与地表水

创新点: 基于传统水化学方法及因子分析对仙居盆地内水化学数据进行研究, 首次系统分析了仙居盆地水化学演化特征及主控因素, 为浙南红层盆地及共同富裕示范区水资源保护和利用提供科学依据。

中图分类号: P641.3 文献标识码: A

文章编号: 1001-4810(2024)03-0527-11

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



0 引言

仙居盆地是浙江省九大盆地之一, 是浙南诸河流域典型的红层断陷盆地。研究区内旅游业发达, 盆地及其外围是萤石矿的重要成矿区。随着经济社会的发展, 人类活动对地下水系统的影响越来越显著。仙居盆地在二十世纪七、八十年代开展过 1:20 万水文地质调查, 基本查清该区的地质水文地质特征^[1-2]; 近期研究工作主要集中在地表水资源量和水质上^[3]。

已有资料表明, 仙居盆地地下水资源丰富, 部分第四纪泉水流量可达 5 000 $\text{t}\cdot\text{d}^{-1}$, 是潜在重要的应急水源地^[4-5], 但相关地表水和地下水水化学特征及演化研究较少, 与共同富裕示范区建设和水环境保护任务不相称。仙居盆地在地质特征和人类活动上具有典型性, 进一步研究其水化学特征及成因对于区域水环境保护十分必要。

水化学特征能反映区域水化学演化、水文地质背景及影响因素^[6], 判别水化学组分的主要因素以及

资助项目: 中国地质调查项目(DD20230507, DD20221758, DD20230479)

第一作者简介: 周施阳(1991—), 男, 工程师, 主要从事水文地质方面的工作。E-mail: 944426438@qq.com。

通信作者: 董好刚(1970—), 男, 教授级高级工程师, 主要从事水工环方面的研究。E-mail: 645226820@qq.com。

收稿日期: 2023-04-10

区分自然因素和人为因素的影响,是区域水资源利用和水环境保护的基本前提^[7-8]。相关领域的经典文献有 Gibbs 等^[9-10]利用 TDS 与阴阳离子比值的关系,得出全球各大流域水化学成因(大气降水、岩石风化及蒸发结晶)。我国自二十世纪六十年代开始利用图表法、离子比值法等对河流水、地下水化学特征进行研究,在水化学成因、空间变化规律及影响因素方面取得了一系列成果^[6-16]。如马冰洁等^[11]对中国跨境河流的水化学特征及其控制因素进行研究,认为河水离子主要受岩石风化及人类活动影响;张文强等^[12]对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,认为化肥施用、禽畜养殖、生活污水渗入以及煤矿排水等人类活动是影响区域地下水水质的主要因素;刘海等^[13]通过对长江流域安庆段浅层地下水水化学特征及控制因素研究认为,地质因子是浅层地下水水化学组分的重要来源,人类活动则加剧了地下水水化学的演变。在研究方法上,黄金瓯等^[16]基于多元统计方法对杭嘉湖平原的深层孔隙承压水进行研究,认为深层地下水化学受海水入侵与离子交换、天然矿物溶解和人类活动影响,且人类活动已成为影响水化学特征的重要因素。上述研究有效揭示了地下水与环境的相互作用机制,且水化学特征除了受到自然因素影响,人类活动已成为影响水化学组分的重要因素。因此,本文在前人研究基础上,以浙南地区仙居盆地为研究对象,对盆地内地表水与地下水进行采样,通过水化学统计法、图解法、离子比例法及因子分析方法对盆地内水化学特征及成因进行研究,分析主要离子来源及控制因素,为浙南地区红层盆地水资源保护和利用提供科学依据。

1 研究区概况

仙居盆地位于浙江省仙居县境内,是浙江省内重要的火山构造盆地^[1],区域构造上位于江山—绍兴深断裂以东,为 I 级华南加里东褶皱系构造单元。盆地内主要为中生代(J-K)地层,以上侏罗统(J₃)火山岩系最为发育,其次为白垩系(K)陆相碎屑岩层。仙居盆地为一北东东向展布的单斜盆地^[2],面积约 240 km²。北东向断裂为该区域的主干断裂,其控制着仙居盆地的展布以及地层、岩体、萤石矿等非金属矿产的形成和分布^[1]。盆地内大部分被第四系(Q)

松散堆积层覆盖,上部为全新统冲积层,岩性为砂砾石,成分以火山岩为主,见有钙质砂岩、方解石等矿物;下部为上更新统冲积层,岩性为含砾亚砂土及砂砾石等,成分以火山岩为主。仙居盆地为亚热带季风性气候,中低山丘陵地貌,多年平均气温 15~18 ℃,年降水量为 1400~1800 mm,多年平均蒸发量介于 910~1100 mm。盆地内主要河流为永安溪,发源于仙居县与缙云县交界的括苍山脉西部天堂尖,为干流正源,是灵江一级支流,而后流入台州湾汇入东海。河流河床比降大,河道多卵石急滩,为山溪性河流,雨季水流湍急,水位猛涨,枯水期水流量小。研究区地下水的形成和分布规律严格受自然条件、地层岩性及构造等因素控制。地下水含水岩组主要为上侏罗纪岩浆岩类含水岩组,赋水透水性差;白垩纪碎屑岩类孔隙裂隙含水岩组,水量相对贫乏;盆地内的松散岩类孔隙含水岩组,含水层结构松散,水量极为丰富^[2]。

2 样品采集与测试

按照研究目的,地表水样品主要分布在盆地内的永安溪及其支流汇入口一带,样品由上游至下游均匀分布,水样采自水面以下 0.2 m;浅层地下水样品主要分布在人类活动的河流两岸,兼顾山前到盆地中心、含水岩组等影响,均匀布设民井取样点(深度 2~5 m)。盆地内共采集样品 36 件,采样时间为 2021 年 8 月,其中地表水样品 19 件,浅层地下水样品 17 件,采样点位置如图 1 所示。地下水采样时,民井用潜水泵进行充分洗井,抽水时间不少于 30 min。样品取样前均用待测水样润洗取样瓶 3 次,通过便携式多参数测试仪(意大利哈纳 HI98194)测试水样温度(T)、pH、电导率(EC)、溶解性总固体(TDS)、溶解氧(DO)等参数,待各项指标稳定后取样。取样时将水样灌入 3 瓶 550 mL 聚乙烯瓶中至无气泡为止,其中 1 瓶样品用 0.45 μm 过滤膜过滤后加入 1:1 硝酸,至水样 pH<2,水样放置在 4 ℃ 冰箱中保存待测^[17]。

样品水质分析在国土资源部中南矿产资源监督检测中心测试。溶解性总固体(TDS)采用重量法检测^[18],阳离子采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICAP7400)检测,阴离子采用离子色谱仪(930 Compact IC Flex)检测,测试过程均严格参照相关规

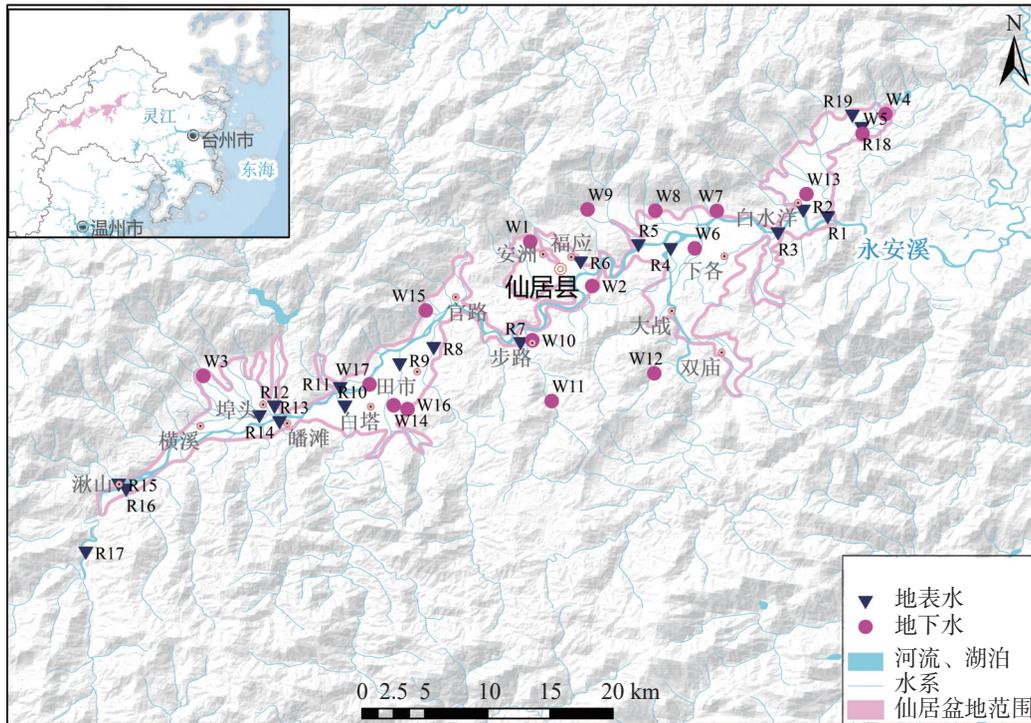


图 1 采样点分布图

Fig. 1 Distribution of sampling points

范及技术要求进行^[17-22]。

本研究主要采用传统的水化学方法(水化学统计法、图解法、离子比例法等)及因子分析方法对水化学组分进行分析。通过绘制主要离子的 Piper 三线图了解研究区水化学特征及类型; Gibbs 图与离子比例系数图分析研究区域水化学成因及人类活动影响方式; 利用因子分析方法, 进一步研究水化学样品中的主要离子组成与周边环境之间的关系。通过

ArcGIS10.7 绘制了采样图, Excel2010 对数据进行了处理, SPSS2022 进行了统计分析, Origin2022 软件完成了相关制图。

3 结果与讨论

3.1 主要化学组分特征及水化学类型

对研究区水样水化学参数及主量元素浓度统计

表 1 水化学参数统计

Table 1 Statistics of hydrochemical parameters of groundwater and river water

单位为 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
Unit: $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

分类	项目	pH	TDS	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	NO_3^-
地下水	最小值	6.48	45.50	1.79	1.74	3.44	0.60	1.45	1.42	20.30	0.25
	最大值	7.81	288.00	51.60	37.70	52.00	6.96	27.40	25.90	287.00	36.80
	平均值	7.13	155.53	10.58	12.48	23.19	3.54	8.53	12.17	107.65	10.85
	标准差	0.34	82.64	12.45	10.14	15.56	2.34	7.15	7.05	80.66	11.45
	变异系数	0.05	0.53	1.18	0.81	0.67	0.66	0.84	0.58	0.75	1.06
地表水	最小值	6.33	20.10	0.89	2.52	0.10	0.01	0.67	3.23	15.00	0.13
	最大值	7.10	95.80	4.49	10.50	15.30	2.05	6.25	11.20	58.80	7.31
	平均值	6.82	54.11	2.36	5.08	7.44	0.94	2.25	6.07	32.47	2.61
	标准差	0.19	18.04	0.96	2.01	3.50	0.46	1.41	2.01	10.81	2.03
	变异系数	0.03	0.33	0.41	0.39	0.47	0.49	0.63	0.33	0.33	0.78

分析(表 1),仙居盆地地下水 pH 值范围在 6.48~7.81,整体上为中性偏弱碱性水。地下水溶解性总固体(TDS)值范围在 45.50~288.00 mg·L⁻¹,地表水 TDS 值范围在 20.10~95.80 mg·L⁻¹。

研究区地下水与地表水中,阳离子各组分含量均表现为 Ca²⁺>Na⁺>K⁺>Mg²⁺,阴离子表现为 HCO₃⁻>SO₄²⁻>NO₃⁻>Cl⁻,Ca²⁺与 HCO₃⁻占主要优势。地下水的主要离子变异系数均强于地表水,其中 K⁺、Na⁺、Cl⁻变异系数较强。整体而言,研究区阴离子中 NO₃⁻变异系数最大,最大值为 36.80 mg·L⁻¹(样品号为 W2、W13),最小值为 0.13 mg·L⁻¹。

Piper 三线图^[9]可知(图 2),研究区水样阳离子主要分布在 Ca²⁺、Na⁺端,阴离子主要分布在 HCO₃⁻端,均相对集中,表明仙居盆地地下水与地表水具相似的水化学类型,主要为 HCO₃-Ca·Na 型。水化学类型较为均一,与滨海平原水化学特征具分带性明显不同^[16],且与上世纪 70、80 年代水化学特征相比并无明显变化^[2],但 NO₃⁻最大值(36.80 mg·L⁻¹)与平均值(10.85 mg·L⁻¹)较之前(最大值与平均值分别为 28.00 mg·L⁻¹、3.59 mg·L⁻¹)^[2]明显增加。

3.2 水化学特征成因及主成分分析

在水化学成因分析中,因子分析在区别人类活动及水岩作用等自然因素对水质的影响中有很好

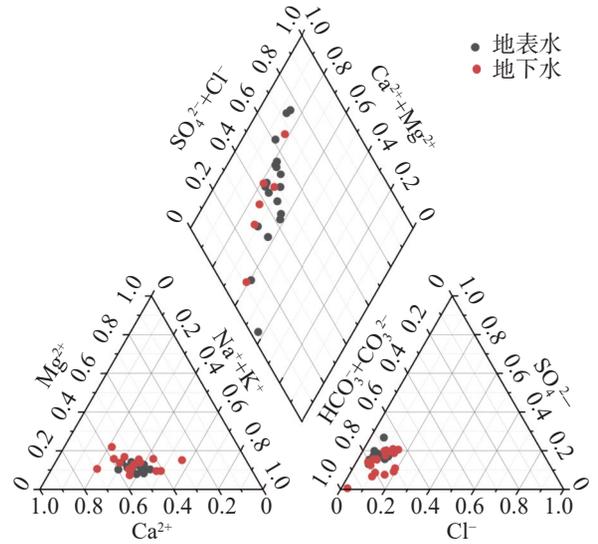


图 2 仙居盆地水化学 Piper 图

Fig. 2 Piper diagram of hydrochemistry of groundwater and river water of the Xianju basin

的效果^[13]。根据因子分析载荷表 2 可知,提取了 2 个公共因子,累计方差百分比 80.63%,其中第 1 因子占 67.89%,与 TDS、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Cl⁻、SO₄²⁻、HCO₃⁻相关性较大,说明水化学离子中主要为天然溶解^[14];第 2 因子占 12.74%,与 NO₃⁻相关性较大,而 NO₃⁻常用来反映人类活动^[23],说明人类活动的贡献较大。

仙居盆地水化学样品的主成分分析如图 3 所示,

表 2 水样品中主离子成分分析及方差累积量

Table 2 Principal component analysis of major ions and cumulative variance of water samples

变量	pH	TDS	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	特征值	方差百分比/%	累积百分比/%
第1因子	0.66	0.99	0.61	0.90	0.95	0.97	0.85	0.77	0.92	0.42	6.79	67.89	67.89
第2因子	-0.29	-0.06	0.12	-0.38	-0.12	0.12	0.14	0.50	-0.35	0.78	1.27	12.74	80.63

提取方法:主成分分析法

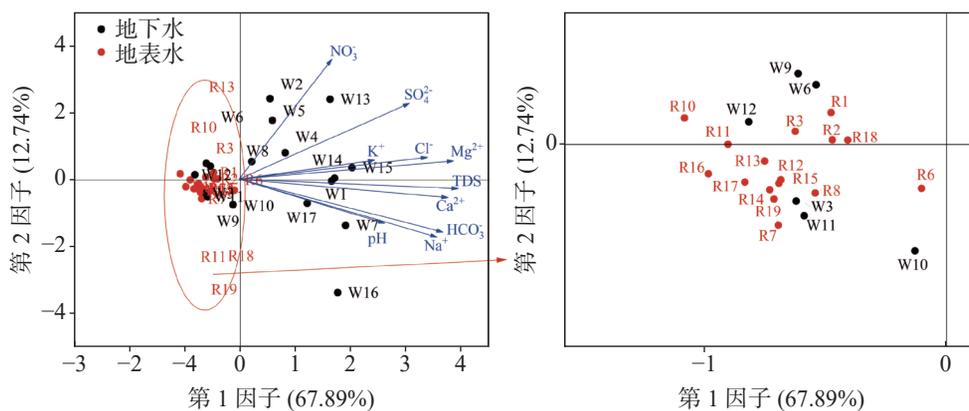


图 3 水化学参数的主成分分析

Fig. 3 Principal component analysis of hydrochemical parameters

由第 1 因子与第 2 因子划分为 4 个象限分区, 第一象限分区表示与两个因子成正相关, 说明水样品中的主要离子含量主要受第 1 因子与第 2 因子控制; 第二象限分区表示主要离子含量受第 2 因子控制; 第三象限分区表示主要离子含量受第 1 因子及第 2 因子影响较小; 第四象限分区表示主要离子含量受第 1 因子控制。

由图 3 可知, 地表水样品大部分落在第三象限分区, 表明地表水主要离子含量受第 1 与第 2 因子影响较小。该区域地表水样品主要分布在仙居盆地永安溪的中上游一带, 这可能与上游流域面积较小, 且水岩作用时间相对较短有关; 只有少量样品落在第二象限分区, 样品号为 R1、R2、R3、R10、R18, 表明主要受第 2 因子影响, 说明地表水主要离子含量受人类活动影响。其中 R1、R2、R3、R18 点位于盆地下游白水洋镇一带, R10 位于白塔镇一带, 均为盆地的主要城镇区, 人口密度大, 人类活动频繁, 人为活动对水环境影响程度明显, 在离子浓度上表现为 Cl^- 及 NO_3^- 离子含量高。整体上从永安溪上游至下游, 人类活动对地表水主要离子含量的影响逐渐变大。

在地下水样品中, 样品 W6、W9、W12 落在第二象限分区, 表明地下水中的主要离子受第 2 因子控制(图 3), 说明该区域主要离子含量受人类活动影响较强。这 3 个样点均位于居民密集区, 周边均有大片农田及作物, 地下水易受到农业活动及生活污水

渗入的潜在影响; 样品 W3、W10、W11 落在第三象限分区, 表明主要离子含量受第 1 因子及第 2 因子影响较小。从地理位置上看, 这 3 个点均位于盆地边缘, W3 位于盆地永安溪上游的横溪镇北侧边缘、W10 位于仙居县城西侧山区边缘、W11 位于 W10 上游的山前, 这可能与水岩作用时间相对短有关。样品 W2、W4、W5、W8、W13、W14、W15 落在第一象限分区, 表明水样品中的主要离子含量主要受第 1 因子与第 2 因子控制, 说明主要离子受水岩作用的天然溶解及人类活动共同影响, 且这些样品点主要分布在盆地永安溪中下游一带, 水岩作用时间相对较长、人类活动频繁。其余样品点多位于盆地边缘的居民区, 且 W14 与 W15 中的 K^+ 、 Cl^- 含量与 W2、W13 中的 NO_3^- 为研究区中的最大值, Na^+ 含量亦较高, 变异系数最强; 样品 W7、W16、W17 落在第四象限分区, 表明水化学组分主要受第 1 因子影响, 说明主要离子受天然溶解影响。这些样品分布在盆地中部边缘一带, 人类活动较弱。

主成分分析表明, 盆地水体的水化学特征主要受天然溶解和人类活动共同影响。从空间上看, 地下水与地表水主要离子含量在盆地上具有一定的分带性: 自盆地永安溪上游至下游, 主要离子含量由受天然溶解影响过渡为受天然溶解及人类活动共同影响; 盆地边缘到盆地中部, 地下水天然溶解过程逐渐增强, 人口密集及农业活动频繁区, 易受到人类活动影响。

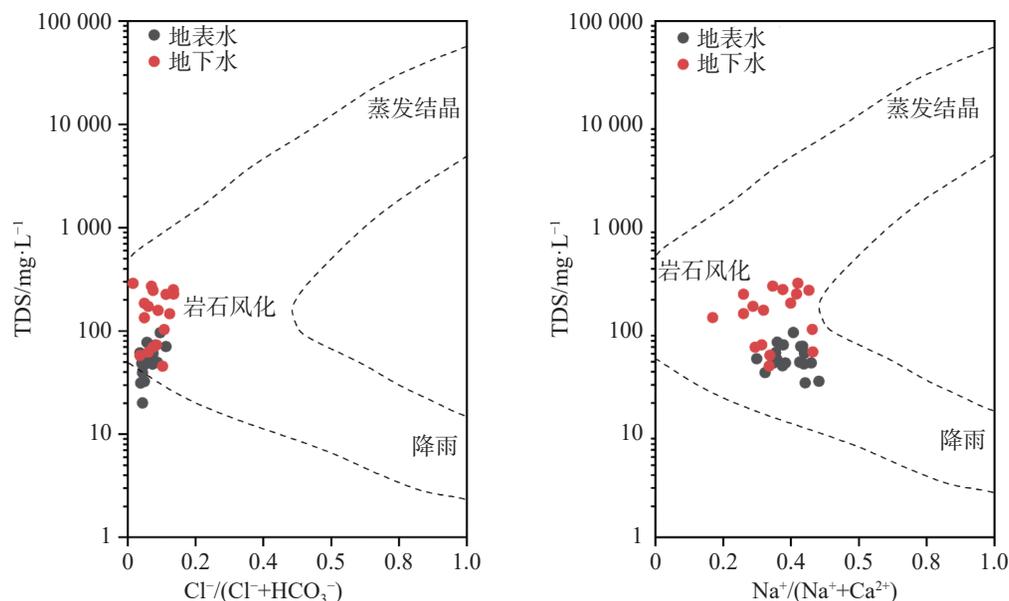


图 4 仙居盆地地表水与地下水 Gibbs 图

Fig. 4 Gibbs diagram of groundwater and surface water of the Xianju basin

3.3 主要离子来源

通过 Gibbs^[10]图可直观反映自然水体中各离子的来源与变化趋势,主要可分为蒸发结晶、岩石风化及大气降雨三大类。由图4可知,仙居盆地水化学样品均落在中间部位,表示该盆地水化学特征主要受到岩石风化作用影响。

天然水体中可溶性离子主要来源于岩石(蒸发盐岩、碳酸盐岩、硅酸盐岩)风化和大气降水^[24]。通过对水化学样品中离子间的比值可以反映研究区的溶滤作用。不同端元的岩性对比常用来分析不同岩性风化对水溶质的影响^[25],而钠校正物质的量比法可消除稀释作用的影响,可用于判断水溶质的主要离子来源^[26]。由 Mg^{2+}/Na^+ 与 Ca^{2+}/Na^+ 比值以及 HCO_3^-/Na^+ 与 Ca^{2+}/Na^+ 的比值(图5a,b)可知,仙居盆地水化学样品主要位于硅酸盐岩端,少量来自于碳酸盐岩,表明盆地内地下水与地表水在岩石风化过程中主要受硅酸盐岩风化作用的影响,其次为碳酸盐岩风化作用影响。

通过 $(Ca^{2+}+Mg^{2+})$ 与 HCO_3^- 的离子比判断地下水中 Ca^{2+} 与 Mg^{2+} 的来源,由图5c可知,研究区水化学样品大部分落在 $(Ca^{2+}+Mg^{2+})/HCO_3^-$ 比值主要落在 1:1 等量线下方,表明水化学组分主要受硅酸盐岩溶解影响。少量地下水样品落在 1:1 等量线上方,表明少量地下水的 Ca^{2+} 与 Mg^{2+} 的来源于碳酸盐岩溶解,进一步说明了研究区水化学组分受到一定的碳酸盐岩溶解影响。

通过 $(SO_4^{2-}+Cl^-)$ 与 HCO_3^- 的离子比来判别水化学组分是否受碳酸盐岩、硅酸盐岩及蒸发盐岩溶解影响。图5d显示,研究区水化学样品均落在在 1:1 等量线下方,表明研究区水化学组分基本不受蒸发盐岩溶解影响。

通过 $(Ca^{2+}+Mg^{2+})$ 与 $(HCO_3^-+SO_4^{2-})$ 的离子比可以确定水化学组分是否受蒸发岩与碳酸盐岩溶解影响。研究区水化学样品主要落在 $(Ca^{2+}+Mg^{2+})$ 与 $(HCO_3^-+SO_4^{2-})$ 比值(图5e) 1:1 与 1:2 之间,表明水化学样品中水化学组分受硅酸盐岩与碳酸盐岩溶解影响,佐证了前文有少量碳酸盐岩溶解这一观点。通过 Mg^{2+}/Ca^{2+} 与 HCO_3^- 的比值关系可进一步确定水样品中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 在碳酸盐岩中的具体来源。由图5f分析表明,研究区地表水与地下水组分中少量来自于碳酸盐岩中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 主要来源于方解石溶解。

$(K^++Na^+)/Cl^-$ 的比值可用来判别 K^+ 、 Na^+ 与 Cl^- 的来源。当 $(K^++Na^+)/Cl^-$ 的比值为 1 时,水化学组分主要受蒸发盐溶解影响;当其比值大于 1 时,可能受硅酸盐溶解和阳离子交换作用;当比值小于 1 时,可能受人类活动输入导致 Cl^- 增加。结果表明,研究区水化学样品均落在 $(K^++Na^+)/Cl^-$ 的比值均大于 1(图5g),且研究区 TDS 较低,表明水化学组分来源于硅酸盐矿物溶解及阳离子交换作用。利用氯碱指数 CAI 可以分析水化学组分中的离子交换能力。如果 CAI 为负值,表明水化学组分中 Ca^{2+} 或 Mg^{2+} 与含水层中含钠矿物发生逆向交换,反之则说明 Na^+ 与含水层中含 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 矿物发生正向交换,且 CAI 绝对值越大,说明离子交换能力越强^[18-23]。图5h显示,研究区地表水与地下水 CAI 指数均为负值,表明水化学组分中离子交换作用以逆向交换为主^[27]。 Na^+ 与 Ca^{2+} 或 Mg^{2+} 发生逆向交换,导致水化学组分中 Na^+ 含量增加,与图5g中 $(K^++Na^+)/Cl^-$ 的比值相吻合。通过计算 CAI 指数平均值的绝对值可知,地下水离子交换能力强于地表水。

相关性大的离子通常具有相同的来源或经过了相同的化学反应过程^[28]。在水化学参数的相关性分析中(图6),地表水中 TDS、 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 间的相关性强,而 NO_3^- 与其他水化学组分相关性差(图6a);地下水中 TDS 与 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 HCO_3^- 相关性强, HCO_3^- 则与 TDS、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 相关性强,且 NO_3^- 与其他水化学组分相关性差(图6b)。整体而言,与前文主成分分析结果一致,表明研究区水化学组分主要来自于硅酸盐岩溶解,其次为碳酸盐岩, NO_3^- 则主要来源于人类活动影响。

3.4 人类活动影响

一般认为, K^+ 、 Na^+ 来源于硅酸盐风化、大气降水及人类活动, Cl^- 来源于盐岩、大气降水及人类活动^[29]。在水化学参数统计中,地下水的 K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 变异系数较强,离子浓度的高值点落在 W14 与 W15 两个地下水样点上。据调查,点 W14 周边有化粪池及污水渗入;点 W15 周边为农作物,生活污水排放及农业化肥的使用为潜在污染源。在图5g中, K^+ 、 Na^+ 与 Cl^- 的相关性($R^2=0.63$)较高,且研究区无明显的蒸发岩出露,表明 K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 的来源除岩石风化外,部分还受到人类活动输入影响,如工业、生活污水排放

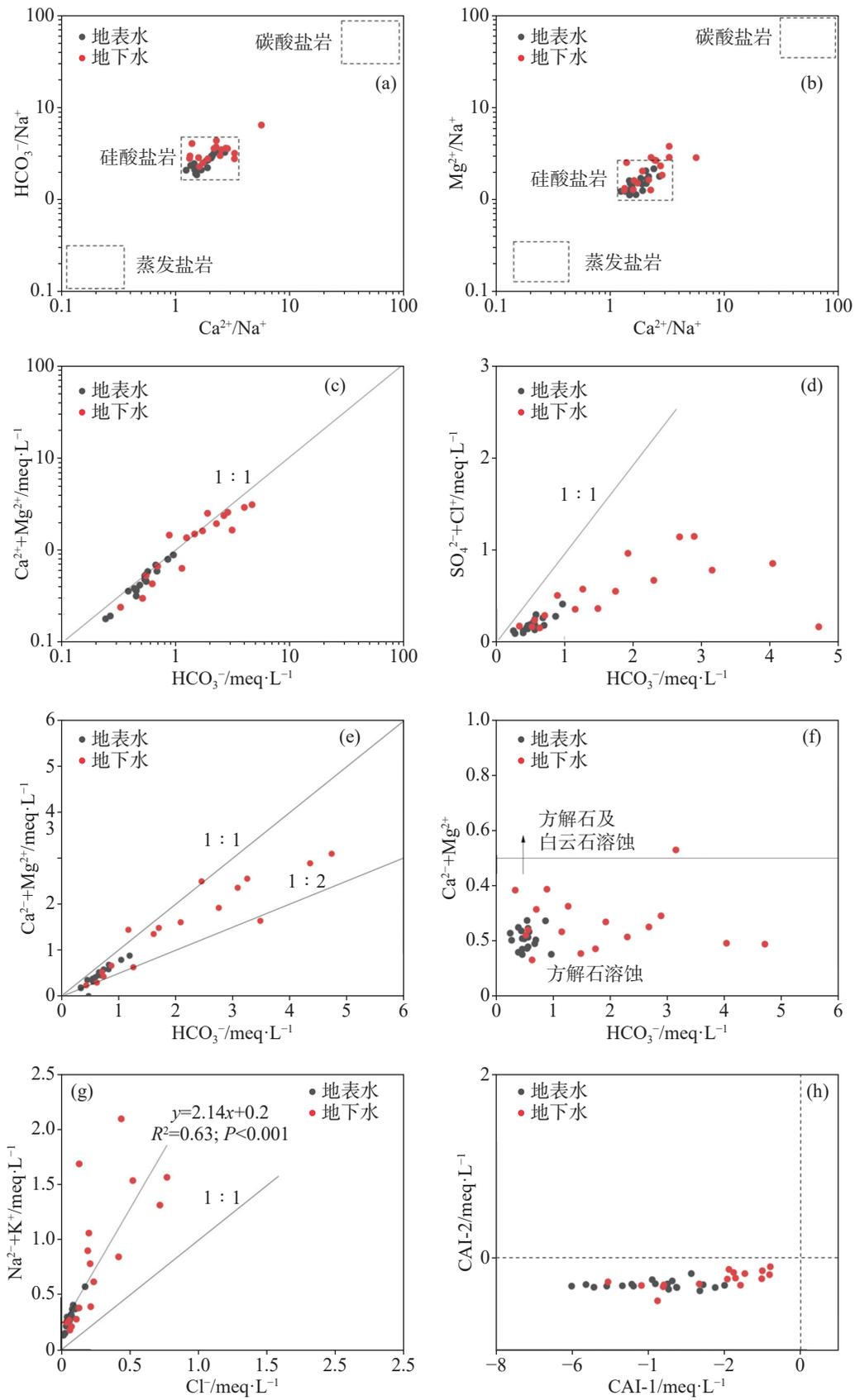


图 5 水化学主要离子比例关系图

Fig. 5 Relationship between the rates of the main ions in terms of hydrochemistry

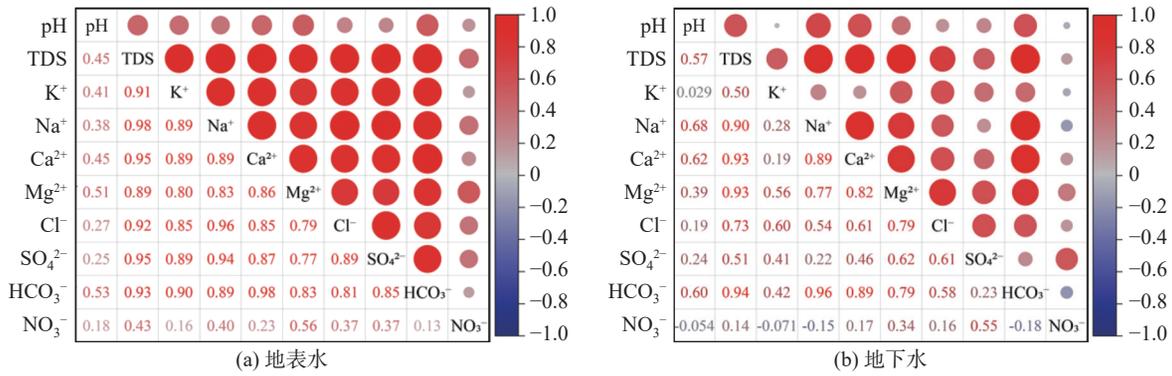


图 6 水化学参数的相关矩阵

Fig. 6 Correlation matrix of hydrochemical parameters

(含 NaCl), 农业化肥(钾肥 KCl)的施用^[30]。

人类活动影响着地下水和地表水的水化学组分特征, 主要体现在 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 和 Na^+ 等离子组分及含量方面^[13]。 Cl^- 、 NO_3^- 和 Na^+ 则受到农业活动、生活污水等的影响^[31], SO_4^{2-} 主要来源于大气沉降、含硫矿物溶解、工业活动等^[29-31]。地下水中 NO_3^- 浓度超过 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时被认为是受到人类活动的影响如化肥施用和生活污水排放等^[32]。研究区地下水样品中, W1、W2、W4、W5、W8、W9、W13 样品点的 NO_3^- 含量在 $7.16\sim 36.80\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 均值为 $19.31\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 说明这些点主要受到农业活动及生活污水排放等影响。 (SO_4^{2-}/Ca^{2+}) 与 (NO_3^-/Ca^{2+}) 的比值关系可以反映人类活动对水化学成分的影响方式。当样品落在 $(NO_3^-/Ca^{2+})/(SO_4^{2-}/Ca^{2+})=1$ 线上方时, 即 NO_3^-/Ca^{2+} 比值大于 SO_4^{2-}/Ca^{2+} 的比值, 表明水化学组分主要受农业活动及生活污水排放的影响, 反之则主要受工矿活动的影响。由图 7 可知, 研究区地表水样均落在 $(NO_3^-/Ca^{2+})/(SO_4^{2-}/Ca^{2+})=1$ 线下方, 表明地表水主要

受工矿活动的影响, 这可能与盆地上游湫山乡及中部步路乡一带萤石矿开采有关。地下水样落在 $(NO_3^-/Ca^{2+})/(SO_4^{2-}/Ca^{2+})=1$ 两侧, 表明地下水受到的影响则较为复杂, 受工矿活动及农业、生活污水等多种因素影响。

4 结论

(1) 仙居盆地地下水与地表水具相似的水化学类型, 主要为 HCO_3^- -Ca-Na 型。地下水溶解性总固体范围在 $45.50\sim 288.00\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 地表水为 $20.10\sim 95.80\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

(2) 仙居盆地水化学组分受天然溶解及人类活动共同影响。 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 主要来源于硅酸盐岩溶解, 其次为碳酸盐岩; K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 主要来源硅酸盐岩溶解, 同时伴随着阳离子交换, 部分来自于人类活动输入; NO_3^- 则主要来源于人类活动。

(3) 在人口密集的城镇、工矿活动及农业活动频繁区, 仙居盆地水化学组分特征易受到人类活动影响。地表水主要受工矿活动的影响, 地下水受工矿活动及农业、生活污水等多种因素影响。

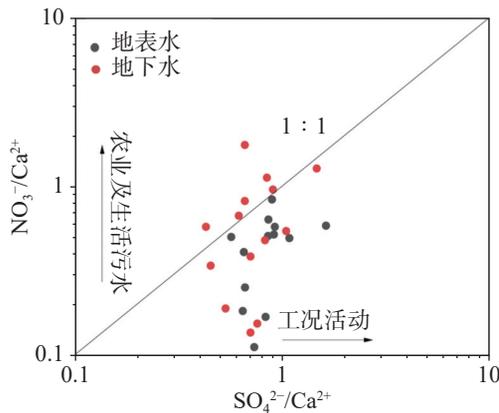


图 7 水样品中 (NO_3^-/Ca^{2+}) 与 (SO_4^{2-}/Ca^{2+}) 比值图

Fig. 7 Relationship between the rate of (NO_3^-/Ca^{2+}) and (SO_4^{2-}/Ca^{2+}) of water samples

参考文献

[1] 浙江省区调大队. 仙居幅 1:20 万区域地质调查报告[R]. 杭州: 浙江省国土资源厅, 1978.

[2] 浙江省水文地质工程地质大队. 仙居幅、临海幅 1:20 万区域水文地质普查报告[R]. 1984

[3] 雷明, 柳永胜, 马勤威, 珠正, 张水军. 基于同位素技术的金衢盆地水循环研究[J]. 人民黄河, 2020, 42(8): 88-92, 99. LEI Ming, LIU Yongsheng, MA Qinwei, ZHU Zheng, ZHANG Shuijun. Water cycle analysis of the Jinqu basin based on isotope techniques[J]. Yellow River, 2020, 42(8): 88-92, 99.

[4] 周丽玲, 张达政, 黎伟, 沈慧珍. 台州城市规划区地下水应急供水研究[J]. 水资源与水工程学报, 2017, 28(6): 158-162.

- ZHOU Liling, ZHANG Dazheng, LI Wei, SHEN Huizhen. Reserch on emergency groundwater supply in Taizhou urban planning area[J]. *Journal of Water Resources and Water Engineering*, 2017, 28(6): 158-162.
- [5] 黎伟, 陈远法, 沈慧珍, 吴孟杰, 诸焯. 浙江温黄平原地下水控采后地面沉降效应分析[J]. *资源调查与环境*, 2015, 36(4): 306-310.
- LI Wei, CHEN Yuanfa, SHEN Huizhen, WU Mengjie, ZHU Ye. Ground subsidence effects since groundwater exploitation restriction in Wenhuan plain[J]. *Resources Survey and Environment*, 2015, 36(4): 306-310.
- [6] 江露露, 隋海波, 康凤新, 李常锁, 魏善明, 于令芹, 李越. 鲁中隆起北缘地热区岩溶热储水化学特征及形成机理[J]. *中国岩溶*, 2023, 42(5): 1005-1026, 1036.
- JIANG Lulu, SUI Haibo, KANG Fengxin, LI Changsuo, WEI Shanming, YU Lingqin, LI Yue. Hydrogeochemical characteristics and formation mechanism of the karst thermal reservoir at the northern edge of the Luzhong uplift[J]. *Carsologica Sinica*, 2023, 42(5): 1005-1026, 1036.
- [7] 张子燕, 伏永朋, 王宁涛, 谭建民, 刘亚磊. 丹江流域山区地表水-地下水水化学特征及其影响因素[J]. *环境科学*, 2024, 45(4): 2107-2117.
- ZHANG Ziyang, FU Yongpeng, WANG Ningtao, TAN Jianmin, LIU Yalei. Hydrochemical characteristics and influencing factors of surface water and groundwater in the mountainous area of Danjiang river basin[J]. *Environmental Science*, 2024, 45(4): 2107-2117.
- [8] 韩朝辉, 王郅睿, 田辉, 牛秋生, 刘林, 朱一龙, 丁廉超, 赵立磊, 赵浩, 赵超, 王凡, 李新斌, 龚文强. 汉中盆地地下水水化学特征及其成因研究[J]. *西北地质*, 2023, 56(4): 263-273.
- HAN Chaohui, WANG Zhirui, TIAN Hui, NIU Qiusheng, LIU Lin, ZHU Yilong, DING Lianchao, ZHAO Lilei, ZHAO Hao, ZHAO Chao, WANG Fan, LI Xinbin, GONG Wenqiang. Hydrochemical characteristics and genesis of groundwater in the Hanzhong basin[J]. *Northwestern Geology*, 2023, 56(4): 263-273.
- [9] Piper A M. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses[J]. *Transactions-American Geophysical Union*, 1944, 25(6): 914-928
- [10] Gibbs R J. Mechanisms controlling world water chemistry[J]. *Science*, 1970, 170(3962): 1088-1090.
- [11] 马冰洁, 张全发, 李思悦. 中国跨境河流水化学特征及其控制因素[J]. *第四纪研究*, 2023, 43(2): 425-438.
- MA Bingjie, ZHANG Quanfa, LI Siyue. Hydrochemical characteristics and controlling factors of trans-boundary rivers in China[J]. *Quaternary Sciences*, 2023, 43(2): 425-438.
- [12] 张文强, 滕跃, 唐飞, 王金晓, 许庆宇, 张海林. 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.
- ZHANG Wenqiang, TENG Yue, TANG Fei, WANG Jinxiao, XU Qingyu, ZHANG Hailin. Groundwater hydrochemical characteristics and evolution of the karst water system in the Feicheng fault block in Shandong Province[J]. *Carsologica Sinica*, 2023, 42(5): 1047-1060, 1084.
- [13] 刘海, 宋阳, 李迎春, 魏伟, 赵国红, 王旭东, 黄健敏. 长江流域安庆段浅层地下水水化学特征及控制因素[J]. *环境科学*, 2024, 45(3): 1525-1538.
- LIU Hai, SONG Yang, LI Yingchun, WEI Wei, ZHAO Guohong, WANG Xudong, HUANG Jianmin. Hydrochemical characteristics and control factors of shallow groundwater in Anqing section of the Yangtze River Basin[J]. *Environmental Science*, 2024, 45(3): 1525-1538.
- [14] 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氮同位素特征分析[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 D¹⁸O and hydrochemical characteristics of karst groundwater in northwestern Hunan Province[J]. *Carsologica Sinica*, 2023, 42(3): 425-435, 481.
- [15] 黄江浔, 李清光, 安丽, 杜双雪, 郭兴强. 喀斯特小流域地表水碳酸盐系统化学平衡对酸性矿山废水的缓冲作用[J]. *中国岩溶*, 2022, 42(1): 19-28.
- HUANG Jiangxun, LI Qingguang, AN Li, DU Shuangxue, GUO Xingqiang. Buffering effect of chemical equilibrium of surface water carbonate system on acid mine drainage in small karst watershed[J]. *Carsologica Sinica*, 2023, 42(1): 19-28.
- [16] 黄金瓿, 鲜阳, 黎伟, 张达政, 庄晓明. 典型滨海平原区地下水流系统水化学场演化及成因: 以杭嘉湖平原为例[J]. *地球科学*, 2021, 46(7): 2565-2582.
- HUANG Jin'ou, XIAN Yang, LI Wei, ZHANG Dazheng, ZHUANG Xiaoming. Hydrogeochemical evolution of groundwater flow system in the typical coastal plain: A case study of Hangjiahu plain[J]. *Earth Science*, 2021, 46(7): 2565-2582.
- [17] DZ/T 0064.2-2021. 地下水水质分析方法 第2部分: 水样的采集和保存[S].
- DZ/T 0064.2-2021. Methods for analysis of groundwater quality. Part 2: Collection and preservation of water samples[S].
- [18] DZ/T 0064.9-2021. 地下水水质分析方法 第9部分: 溶解性固体总量的测定 重量法[S].
- DZ/T 0064.9-2021. Methods for analysis of groundwater quality. Part 9: Determination of total dissolved solids. Gravimetric method[S].
- [19] DZ/T 0064.13-2021. 地下水水质分析方法 第13部分: 钙量的测定 乙二胺四乙酸二钠滴定法[S].
- DZ/T 0064.13-2021. Methods for analysis of groundwater quality. Part 13: Determination of calcium content. EDTA disodium titrimetric method[S].
- [20] DZ/T 0064.14-2021. 地下水水质分析方法 第14部分: 镁量的测定 乙二胺四乙酸二钠滴定法[S].
- DZ/T 0064.14-2021. Methods for analysis of groundwater quality. Part14: Determination of magnesium content.EDTA dis-

- odium titrimetric method[S].
- [21] DZ/T 0064.51-2021. 地下水水质分析方法 第 51 部分: 氯化物、氟化物、溴化物、硝酸盐和硫酸盐的测定 离子色谱法[S]. DZ/T 0064.51-2021. Methods for analysis of groundwater quality. Part 51: Determination of chloride, fluoride, bromide, nitrate and sulfate. Ion chromatography[S].
- [22] 陈磊磊, 陶宗涛, 袁锡泰, 李文英, 余长合. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定地热水中钾、钠、钙、镁的含量[J]. 理化检验(化学分册), 2018, 54(8): 911-915. CHEN Leilei, TAO Zongtao, YUAN Xitai, LI Wenyong, YU Changhe. ICP-AES determination of potassium, sodium, calcium and magnesium in geothermal water[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2018, 54(8): 911-915.
- [23] 胡春华, 周文斌, 夏思奇. 鄱阳湖流域水化学主离子特征及其来源分析[J]. 环境化学, 2011, 30(9): 1620-1626 HU Chunhua, ZHOU Wenbin, XIA Siqi. Characteristics of major ions and the influence factors in Poyang lake catchment[J]. Environmental Chemistry, 2011, 30(9): 1620-1626.
- [24] Lasaga A C, Soler J M, Ganor J, Burch T E, Nagy K L. Chemical weathering rate laws and global geochemical cycles[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1994, 58(10): 2361-2386.
- [25] 刘鑫, 向伟, 司炳成. 渭河和泾河流域浅层地下水水化学特征和控制因素[J]. 环境科学, 2021, 42(6): 2817-2825. LIU Xin, XIANG Wei, SI Bingcheng. Hydrochemistry and its controlling factors and water quality assessment of shallow groundwater in the Weihe and Jinghe river catchments[J]. Environmental Science, 2021, 42(6): 2817-2825.
- [26] Zhou Li, Jun Xiao, Jaivime Evaristo, Zhi Li. Spatiotemporal variations in the hydrochemical characteristics and controlling factors of streamflow and groundwater in the Wei river of China [J] Environmental Pollution, 2019, 254: 113006.
- [27] Zhu B Q, Wang X M, Rioual P. Multivariate indications between environment and ground water recharge in a sedimentary drainage basin in Northwestern China[J]. Journal of Hydrology, 2017, 549(2): 92-113. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2017.03.058>
- [28] 王慧玮, 郭小娇, 张千千, 李兵岩. 滹沱河流域地下水水化学特征演化及成因分析[J]. 环境化学, 2021, 40(12): 3838-3845. WANG Huiwei, GUO Xiaojiao, ZHANG Qianqian, LI Bingyan. Evolution of groundwater hydrochemical characteristics and origin analysis in Hutuo river basin[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40(12): 3838-3845.
- [29] Basak B, Alagha O. The chemical composition of rainwater over Büyükekmece Lake, Istanbul[J]. Atmospheric Research, 2004, 71(4): 275-288.
- [30] 郭小娇, 王慧玮, 石建省, 王伟. 白洋淀湿地地下水系统水化学变化特征及演化模式[J]. 地质学报, 2022, 96(2): 656-672. GUO Xiaojiao, WANG Huiwei, SHI Jiansheng, WANG Wei. Hydrochemical characteristics and evolution pattern of groundwater system in Baiyangdian wetland, North China Plain[J]. Acta Geologica Sinica, 2022, 96(2): 656-672.
- [31] 吕婕梅, 安艳玲, 吴起鑫, 罗进, 蒋浩. 贵州清水江流域丰水期水化学特征及离子来源分析[J]. 环境科学, 2015, 36(5): 1565-1572. LÜ Jiemei, AN Yanling, WU Qixin, LUO Jin, JIANG Hao. Hydrochemical characteristics and sources of Qingshuijiang river basin at wet season in Guizhou Province[J]. Environmental Science, 2015, 36(5): 1565-1572.
- [32] 刘景涛. 珠江三角洲地区地下水化学演化机制及水质监测网络优化研究[D]. 西安: 西北大学, 2020. DOI:10.27405/d.cnki.gxbdu.2020.002275. LIU Jingtao. Hydrochemical evolution mechanism and optimization of monitoring network for groundwater in Pearl River Delta[D]. Xi'an: Northwest University, 2020. DOI:10.27405/d.cnki.gxbdu.2020.002275.

Hydrochemical characteristics and genetic analysis of the Xianju basin in southern Zhejiang Province

ZHOU Shiyang¹, DONG Haogang¹, LI Lixiang¹, YUAN Dongfang¹, LU Li², YAO Feiyan¹, XIANG Fan³, CHEN Lin³, WANG Zhenwei¹, WU Xin¹

(1. Changsha Natural Resources Comprehensive Survey Center, China Geological Survey, Changsha, Hunan 410600, China; 2. Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences/Guangxi Karst Resources and Environment Research Center of Engineering Technology, Guilin, Guangxi 541004, China; 3. Civil-Military Integration Center of China Geological Survey, Chengdu, Sichuan 611732, China)

Abstract The Xianju basin is a typical hydrogeological unit and the main basin in the watershed of southern Zhejiang in which socio-economic activities are concentrated. Therefore, studying the hydrochemical characteristics of this basin is important for the development and utilization of groundwater resources and for the water environmental protection in southern Zhejiang. To reveal the hydrochemical characteristics of surface water and groundwater in the basin, we comprehensively analyzed the hydrochemical characteristics and origins of surface water and shallow groundwater in the Xianju basin with mathematical methods, Piper trilinear diagrams, principal component analysis,

and ion ratios.

The results show that $\text{HCO}_3\text{-Ca}\cdot\text{Na}$ dominates the hydrochemical type of the Xianju basin, with Ca^{2+} and Na^+ as the dominant cations, and HCO_3^- as the dominant anion. The pH values range from 6.48 to 7.81, indicating an overall hydrochemical characteristic of being slightly alkaline to neutral. The values of Total Dissolved Solids (TDS) of groundwater range from $45.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ to $288 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, while TDS values of surface water range from $20.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ to $95.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. The variation coefficients of major ions in groundwater are generally higher than those in surface water, with K^+ , Na^+ , Cl^- , and NO_3^- showing larger variations, especially NO_3^- with a maximum coefficient of $36.80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and a minimum of $0.13 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. TDS values range from $45.50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ to $288.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ in groundwater, and from $20.10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ to $95.80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ water.

Principal component analysis indicates that the hydrochemical characteristics in the Xianju basin are mainly influenced by rock weathering and human activities. Rock weathering accounts for 67.89% of the influence, while human activities contribute 12.74%. Silicate weathering plays a predominant role in rock weathering processes, followed by carbonate weathering, with negligible influence from evaporite dissolution. In terms of correlation analysis of hydrochemical parameters, strong correlations are observed among values of TDS, K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , and HCO_3^- in surface water, while NO_3^- values show weaker correlations with those of other hydrochemical components. In groundwater, values of TDS correlate significantly with those of Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , and HCO_3^- , whereas values of HCO_3^- show strong correlations with those of TDS, Na^+ , Ca^{2+} , and Mg^{2+} . Values of NO_3^- show weak correlation with those of other chemical components. Ca^{2+} , Mg^{2+} , and HCO_3^- primarily originated from silicate rock dissolution, and secondarily from calcite dissolution in carbonate rocks. K^+ , Na^+ , Cl^- mainly originated from silicate rock dissolution, and partially from anthropogenic sources.

The reverse exchange of Na^+ with Ca^{2+} or Mg^{2+} contributes to an increase of Na^+ contents in hydrochemical compositions, and groundwater exhibits stronger ion exchange capacity compared to surface water. NO_3^- primarily originated from anthropogenic activities. Surface water quality is mainly influenced by industrial and mining activities, possibly related to fluorite mining in Jiaoshan township and central Bulu township in the upstream basin. Groundwater, on the other hand, is affected by a complex array of factors including industrial and mining activities, agriculture, and domestic sewage. Spatially, there is a distinct zonation of major ion contents in groundwater and surface water in the basin. From the upper reaches to the lower reaches of Yong'an Creek, the transition occurs from the phenomenon that major ion contents are influenced by natural dissolution to phenomenon that the contents are jointly influenced by natural dissolution and human activities. From the edge to the center of basin, natural dissolution processes in groundwater gradually intensify. The areas with a dense population and with intensive agricultural activities are more susceptible to human activity.

In conclusion, the findings provide a scientific basis for the rational exploitation and protection of regional water resources. Understanding the hydrochemical characteristics and spatial distribution of water bodies in the Xianju basin is crucial for the sustainable utilization of water resources and environmental conservation in southern Zhejiang.

Key words Xianju basin, hydrochemical characteristics, ionic source, factor analysis, groundwater and surface water

(编辑 张玲)