

许兰芳,倪泽华,涂世亮,等. 广东青莲水岩溶-裂隙水系统的地下水化学物质来源解析[J]. 中国岩溶, 2025, 44(2): 213-227.

DOI: 10.11932/karst20250201

广东青莲水岩溶-裂隙水系统的地下水 化学物质来源解析

许兰芳,倪泽华,涂世亮,姜守俊,黄文龙,庄卓涵,杨宏宇

(广东省地质调查研究院, 广东 广州 510080)

摘要: 作为国家“两屏三带”生态安全格局中典型流域的基本单元,掌握青莲水流域地下水水质状况,对筑牢南方丘陵山地生态安全屏障、维护粤港澳大湾区生态安全具有重要意义。结合水文地质调查和地下水化学指标特征分析,采用正矩阵因子分解模型(PMF)分析方法,追踪地下水化学物质来源并定量分析影响地下水质量的因子贡献率。研究表明,流域内地下水化学物质主要来源于含镁碳酸盐和硅酸盐矿物的风化溶解(F1)、生活废水、农用肥料等人类活动(F2)、碳酸盐矿物的水-岩作用(F3)、含硫化肥的使用(F4)以及硅酸盐矿物和岩盐的风化溶解(F5)。各类矿物的风化和含水层水-岩作用等自然因素的贡献率为64%,是流域内地下水化学物质的主要来源,人类活动影响的来源仅占36%。水化学指标高含量分布区域和来源因子贡献率的空间分布区域有显著相关性,表明水化学对岩性和土地利用空间分布有响应关系。整体而言,岩溶水化学成分来源主要是碳酸盐、硅酸盐和岩盐矿物等风化溶解,局部地区还受生活废水和农用化肥的使用等人为活动的影响;火成岩裂隙水来源主要为硅酸盐矿物的风化溶解。地下水离子来源贡献率的定量分析有助于加深对研究区裂隙和岩溶含水层的认识,为地下水的科学管理提供依据。

关键词: 青莲水流域; 岩溶-裂隙地下水系统; 水化学特征; PMF; 地下水离子来源分析; 贡献率定量分析

创新点: 基于水文地质调查和地下水化学指标含量分析,首次采用正矩阵因子分解模型(PMF)对影响粤北青莲水流域岩溶-裂隙水系统地下水水质的因素的贡献率进行量化评估。

中图分类号: P641.12 文献标识码: A

文章编号: 1001-4810(2025)02-0213-15

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



0 引言

地下水,是人类最重要的淡水资源之一,对经济活动和增长、粮食安全、社会经济发展以及适应气候变化的影响至关重要。由于人口快速增长、城市化进程加速推进以及社会用水模式演变,大量地下

含水层正在以不可持续的速度被开采。在中国,近400个城市依靠地下水资源满足生活、工业和农业需求,约占城市总数的61%^[1]。地下水水质状况受到多种因素和过程的影响,包括水文地球化学过程^[2]和城市化^[3]、工农业生产^[4]等人为影响。地下水以前被认为是一种安全、清洁的水资源。然而,自然和人

资助项目: 广东省地质勘查与城市地质专项“广东北江中上游地区1:25万水文地质调查”(2023-31、2024-23、2025-21); 广东省2023年度国家公园建设专项“广东南岭国家公园生态水文地质调查”(2023GJGY023)

第一作者简介: 许兰芳(1985-),女,水工环地质工程师,博士,从事地球化学研究工作。E-mail: lanfangivy@163.com。

通信作者: 姜守俊(1980-),男,正高级工程师,从事水工环地质调查与研究工作。E-mail: 59415122@qq.com。

收稿日期: 2024-01-01

为活动已经威胁到地下水的供应。根据中国生态环境状况公报, 2023 年的“农村千吨万人”集中式生活饮用水的地下水水源监测中, 不达标点位的占比超 31.2%^[5]。地下水一旦被过度开采和污染, 很难恢复到原来的状态, 特别是岩溶地下水^[3]。

青莲水流域位于国家“两屏三带”中的南方丘陵山地带上(图 1)^[6], 是连江河流的源头, 将其作为北江流域较为典型的流域基本单元开展地下水化学物质来源研究, 对于筑牢南方丘陵山地生态安全屏障、维护粤港澳大湾区生态安全具有重要意义。青莲水流域有大面积的碳酸盐岩分布, 区内地下水的开发利用大部分处于自然状态, 农灌水多是自然径流供下游农田灌溉, 部分水点因水质水量问题已弃用, 部分作为饮用水源的水点现仅用于生活洗涤。大部分村民饮用水源的优先次序是: 山间溪沟水、民井、泉点和地下河, 很多村庄仅在溪沟干涸情况下使用泉点或地下河。总体上, 当前区内地下水主要用于灌溉, 少部分用于生活饮用, 仅在人口密集地区的部分大泉和地下河用于集中供水。水化学成分决定了水的可饮用性、农业和旅游业的可用性以及与生物系统的相互作用^[7]。研究该流域地下水主要离子化学物质来源, 有助于深入了解控制水质的机制和科学管理流域水资源。

基于源识别和源分配的污染源控制是当前评价地下水状况最基本、最有效的方法之一。由于空间分布不均匀、污染源复杂多样以及数据集无法覆盖全域等问题, 地下水中化学物质的来源难以准确衡量。一般来说, 受体模型可以根据物质的物理和化学性质识别来源并量化贡献。目前可用的受体模型包括正矩阵因子分解(Positive matrix factorization, PMF)^[9-11], 绝对主成分得分-多元线性回归(APCS/

MLR)^[12], 化学质量平衡(CMB)^[13], 潜在源贡献函数(PSCF)^[14], UNMIX^[15]和 PCA-APCS-MLR^[16]等。PMF 模型是目前应用最广泛的受体模型。PMF 模型是由美国环境保护署(USEPA)科学家开发的数学受体模型, 为空气和水质标准的制定和实施以及环境取证提供科学支持。PMF 模型已经成功应用于环境空气^[17]、沉积物^[18]、土壤^[19]和水体^[20]等环境样本数据的来源解析中, 表现出该模型的良好性能。PMF 模型将复杂分析数据集中的大量变量简化为源类型和源贡献的物种组合。通过将源类型与测量的剖面进行比较来识别源类型, 源贡献则用于确定每个源对样本的贡献程度。而且, PMF 在求解过程中对因子载荷和因子得分做非负约束时, 会赋予每组数据一定的不确定性估计, 避免了因子载荷出现负值的情况。

在水文地质调查基础上, 本文采用水化学参数和多元统计分析(Durov 图、Gibbs 图、Schoeller 图和 PMF 模型)等方法, 综合分析了青莲水流域地下水的水文地球化学特征以及地下水水化学的控制因素, 探讨主要离子的可能来源及其贡献率。本文将进一步加深对北江流域喀斯特含水层的认识, 为科学管理地下水管理提供依据。

1 研究区概况

青莲水位于广东省清远市阳山县北部(图 1), 属亚热带季风气候区。全年无霜期约 300 d, 年均气温 18.1~19.9 °C, 最冷月为 1 月份, 其平均气温为 7.7~9.6 °C, 最热月为 7 月份, 其平均气温为 26.2~28.6 °C, 雨热同季。当南海的台风或暖湿气流通过山脉时, 受区内北部海拔 1 902 m 的猛坑石(也叫石坑崆)地势抬升的影响, 降水量大, 形成秤架瑶族乡一带的多

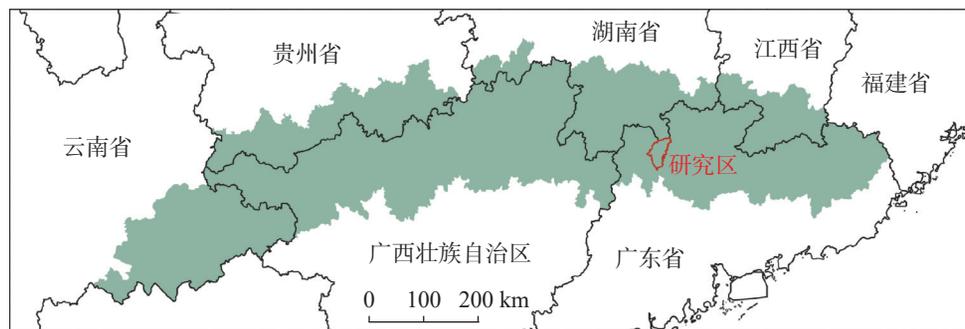


图 1 青莲水流域在南方丘陵山地带中的位置图(据文献^[6,8]修改)

Fig. 1 Location of the Qinglian River Basin in the hilly and mountainous area of South China (modified from references^[6,8])

地、水体、建设用地等 4 类(图 2c)。耕地包括旱地和水田,建设用地包括城镇及其他建设用地。林地主要位于北部火成岩分布区,耕地和建设用地都主要分布在岩溶盆地和山间沟谷地带。2023 年,研究区内各类土地利用占比分别为林地 87.30%、耕地 11.31%、建设用地 1.14%、水体 0.27%。

根据地下水的赋存条件及含水介质特征,研究区地下水类型主要为岩溶水、火成岩裂隙水、碎屑岩裂隙水和松散岩类孔隙水(图 2b)。

(1)岩溶水分布面积约占研究区总面积的 55%,主要岩性为三叠系、二叠系、石炭系、泥盆系灰岩(图 3),含白云质灰岩较多的地层较少。按出露和埋藏条件不同,可划分为裸露型和覆盖型两种类型。裸露型灰岩分布面积较大,主要分布于秤架瑶族乡南部、岭背镇和青莲镇,含较多白云质灰岩夹碎屑岩的灰岩分布面积较少,主要分布于黄盆镇西侧。以大泉流量、单井涌水量以及枯季地下径流模数作为评价富水性的主要指标,水量丰富至贫乏类型均存在。其中,水量丰富的块段主要在青莲镇以东、青莲镇以北地下暗河发育地区,水量贫乏块段仅分布在黄盆镇中部,其余岩溶区皆为水量中等区域。岩溶水的补给形式多样,以大气降水垂向入渗补给为主,其次为地表水集中入渗,或垂向、侧向渗漏补给。岩溶区溶洞、溶潭、岩溶洼地、岩溶漏斗、地下暗河、

伏流、岩溶天窗、岩溶峰丛、岩溶峰林等岩溶形态发育(图 3a),具有汇集周围山区地表径流的良好条件。岩溶水最终主要通过泉和地下暗河排泄地下水。

(2)火成岩裂隙水分布面积占比约为 33%,主要分布于秤架瑶族乡北部大东山地区,主要岩性为侏罗系及白垩系花岗岩(图 3)。其补给来源为大气降水。花岗岩分布区多形成中山、低山地形,谷深坡陡,冲沟发育,降雨大部分成为地表径流排走,部分渗入浅部裂隙。因为该区风化及植被比较发育,地下径流比较缓慢而得以在地下保存较长时间,所以火成岩裂隙水水量属于中等。

(3)碎屑岩地层面积占比约为 8%,主要为三叠系、二叠系和石炭系砂岩、粉砂岩、页岩、泥质粉砂岩等(图 3),仅在岭背镇和黄盆镇呈带状分布。碎屑岩地区,补给和径流条件与花岗岩相似,但植被及风化带不及花岗岩发育,径流速度较快。这些含水层主要是构造裂隙富水,由于有页岩阻隔,地下水的层间流动更为明显,侧向补给受到限制,故一般水量贫乏。

(4)第四系松散岩类孔隙水面积占比约为 4%,主要分布在岭背镇的岩溶盆地以及山间谷地,下覆石炭系白云质灰岩。以单井涌水量作为富水性评价指标,松散岩类孔隙水的单井涌水量 $<100\text{ m}^3\cdot\text{d}^{-1}$,水量极贫乏。其主要补给来源是大气降水,在平原山

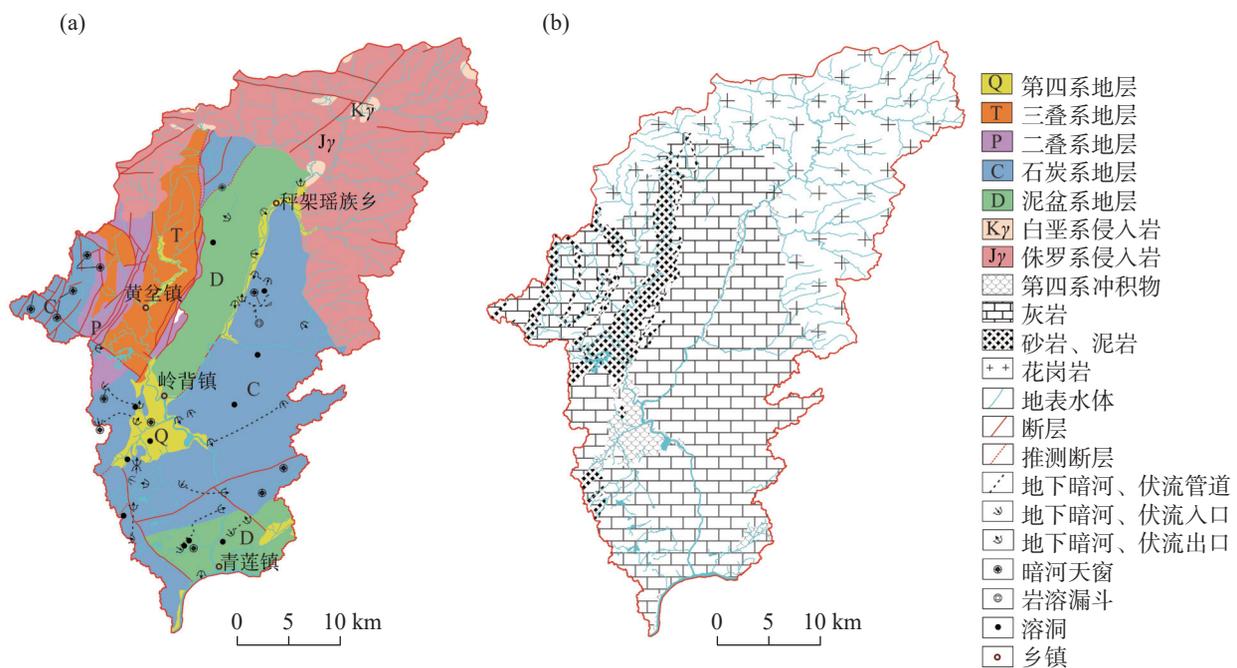


图 3 青莲水地质(a)和岩性分布图(b)

Fig. 3 Geological map (a) and lithologic distribution (b) of Qinglian River

前地带还得到地表水的渗入补给。

2 材料与方法

2.1 样品采集与分析

为研究区域内火成岩裂隙水和岩溶水成分来源的差异,在 2023 年 7 月至 2024 年 1 月期间对区内地下水进行采样,包括泉点 31 个,地下暗河 14 个,民井 5 个,钻孔 3 个,共计 53 个。具体采样点分布位置见图 2b。测试单位为广东省地质实验测试中心,主要对地下水的钠(Na^+)、钾(K^+)、钙(Ca^{2+})、镁(Mg^{2+})、氯离子(Cl^-)、硫酸根(SO_4^{2-})、重碳酸根(HCO_3^-)、硝酸根(NO_3^-)、溶解性总固体(TDS)、pH 值等测试指标进行水文地球化学分析。阳离子采用电感耦合等离子体发射光谱仪(型号: Optima 8300DV)测定;阴离子 HCO_3^- 和 Cl^- 采用滴定法测定; SO_4^{2-} 采用紫外可见分光光度计(型号: Uvmini-1240)比浊法测定; NO_3^- 采用紫外可见分光光度计(型号: UV-1700)紫外分光光度法测定; TDS 采用重量法进行测定,分别采用电热恒温鼓风机干燥箱(型号: DHG-9240A)和电子天平(型号: ME-204E/02)进行烘干和称重。化学分析遵循 DZ/T 0064-2021《地下水质量分析方法》^[22] 中的标准分析程序和方法。本文采用阴阳离子电荷平衡(CBE, charge balance error)方法对水质数据进行检验^[15]后再用于模型计算,计算公式(1):

$$\text{CBE} = 100 \times \left(\frac{\sum \gamma_{\text{阳离子}} - \sum \gamma_{\text{阴离子}}}{\sum \gamma_{\text{阳离子}} + \sum \gamma_{\text{阴离子}}} \right) \quad (1)$$

式中: γ 为离子当量浓度($\text{meq} \cdot \text{L}^{-1}$)。本文水化学分析的离子电荷平衡误差 $\leq \pm 10\%$ ^[15],表明水质数据质量可行。

2.2 正矩阵因子分解模型 (PMF)

采用正矩阵因子分解模型(PMF)对地下水进行分析,以了解地下水中化学物质的来源贡献率。PMF 模型是利用最小二乘法进行迭代^[9],对原始矩阵 X 进行分割,得到最优矩阵 G 和 F ,计算公式(2):

$$X = G \times F + E \quad (2)$$

式中: X 是样品浓度矩阵,代表 n 个样品的 m 种化合物的浓度组($n \times m$); F 为源成分谱矩阵($p \times m$); G 代表

贡献率矩阵($n \times p$); E 是残差矩阵($n \times m$)。这个基本公式在计算时可以转化成公式(3):

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{ki} + e_{ij} \quad (3)$$

式中: x 是样品 j 在 i 点的浓度; g_{ik} 是因子 k 在 i 点的贡献率浓度; f_{ki} 是因子 k 在样本 j 的贡献率; e_{ij} 代表残差; p 代表来源因子的数量。

PMF 模型将所有样本的不确定度和残差之和以目标函数 Q 来表达,当目标函数达到 Q 最小时,该矩阵分解达到最优结果,目标函数 Q 表达为公式(4):

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{e_{ij}}{u_{ij}} \right)^2 \quad (4)$$

式中: u_{ij} 表示样本分量 j 的不确定性。

样本的不确定性由公式(5)和(6)进行计算^[10-11]:

$$\text{Unc} = \frac{5}{6} \times \text{MDL}, c \leq \text{MDL} \quad (5)$$

$$\text{Unc} = \sqrt{(EF + c)^2 + (0.5 \times \text{MDL})^2}, c > \text{MDL} \quad (6)$$

式中: Unc 为分析项目的不确定度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; MDL 为分析项目的检出限, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; c 为分析项目的质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; EF (Error fraction) 为地下水质量分析项目的误差系数。

本研究中, PMF 模型的输入种 (species) 为地下水测试指标的含量 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。一共设置了 4 至 7 个因素并通过多次运行确定物源的因子数。每次运行都以迭代的随机起始点开始。在检查了大量运行结果后确定 5 个物源因子是最佳的解决方案。离子的标度残差的频率分布在 $-3 \sim +3$ 范围,表明 PMF 模型的运行结果与输入数据吻合较好。

2.3 统计分析

根据舒卡列夫分类方法,确定各地下水样品水化学类型,利用 Grapher20.0 软件绘制扩展的 Durov 图^[23]。

绘制 Gibbs 图用于定性分析地下水中各种离子的起源机制^[24-25]。纵坐标 TDS 含量 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 与横坐标 $\gamma \text{Cl}^- / (\gamma \text{Cl}^- + \gamma \text{HCO}_3^-)$ 或 $\gamma \text{Na}^+ / (\gamma \text{Na}^+ + \gamma \text{Ca}^{2+})$ 比值分布将天然水化学组分控制因素分为蒸发浓缩、岩石风化或大气降水作用等^[26-27]。

实验数据用 Excel 2021 对水质原始数据进行分类和处理。等值区图和 scholler 图采用 Grapher 20 软件绘制, PMF 的计算通过 EPA PMF5.0 软件模型进行。

3 结果与讨论

3.1 地下水化学指标空间分布分析

地下水中理化变量(pH、TDS)和主要离子(Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 和 NO_3^-)情况统计如图4和表1所示。

岩溶水离子优势度顺序:阳离子为 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ ,阴离子为 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 。其pH值在6.87~8.09之间,平均值为7.40,呈现中性至弱碱性特征。 HCO_3^- 是溶解固体的主要成分,岩溶水 HCO_3^- 含量范围从 $67.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 到 $360.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,平均值为 $242.46 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,其中岩溶盆地的含量为最大(图4g)。TDS是反映地下水水质的重要指标,其整体分布趋势和 HCO_3^- 相近(图4i)。由表1可知,岩溶水TDS平均值为 $249.88 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。水体的TDS主要是矿物迁移和蒸发岩溶解的结果。岩溶水的TDS较火成岩裂隙水高,主要是因为岩溶区处于下游,利于水中溶解物质的积累。如图2和图4所示, Na^+ 、 K^+ 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 等指标的最高含量皆分布在地形平缓、人类活动频繁的岩溶盆地。 Cl^- 在青莲、岭背和黄盆镇等地区的地下水中含量较高(图4c)。

火成岩裂隙水的pH在5.86~7.57之间(图4j),整体呈现出中性至弱酸性特征。火成岩裂隙水离子优势度顺序为:阳离子为 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Mg^{2+} ,阴离子为 HCO_3^- 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 。其 HCO_3^- 含量较岩溶区的小,范围在 $11.00\sim 56.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,平均值为 $22.40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。火成岩裂隙水中 Na^+ 含量较岩溶区的大,范围在 $11.00\sim 56.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,平均值为 $22.40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。火成岩裂隙水的TDS总体上较低,平均为 $48.80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

火成岩裂隙水各指标含量皆未超过GB/T 14848-2017《地下水质量标准》限定含量^[28]。研究区部分地段松散岩类孔隙水 K^+ 和 NO_3^- 的含量超过《地下水质量标准》,这两个指标的超标可能与人类农业活动的干扰有关^[29]。

3.2 地下水水化学类型

除岩溶盆地外,岩溶区的岩溶水化学类型以 HCO_3-Ca 型为主(图5),其TDS值为 $66.00\sim 322.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,pH为6.39~8.09。岩溶盆地的第四系松散岩类孔隙水多为 $\text{HCO}_3\cdot\text{SO}_4-\text{Ca}$ 型。研究区西部白云质

灰岩、碎屑岩分布地区地下水为 $\text{HCO}_3-\text{Ca}\cdot\text{Mg}$ 型水,因为白云岩的溶解是 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的重要来源之一^[27]。 $\text{HCO}_3-\text{Ca}\cdot\text{Na}(\text{Na})$ 型主要分布于火成岩分布区,其TDS值极低,为 $25.00\sim 110.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,pH为5.86~7.57。

3.3 地下水的化学物质来源

3.3.1 化学物质来源的贡献率

PMF受体模型能有效确定地下水中主要离子不同来源的贡献^[10, 16, 20]。地下水物质来源因子贡献率的空间分布和相关统计如图6所示。因子F1占比为18%,以 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 和TDS等指标为特征。这些指标可以作为碳酸盐和硅酸盐矿物化学风化的标记,尤其是白云质灰岩^[30-31]。因子F2以 NO_3^- 、 Cl^- 和 Na^+ 表征, NO_3^- 指标一般代表人为活动造成的影响,表明因子F2主要受到生活、农业的影响^[4],其贡献率占总因子的20%。因子F3在 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 和TDS中富集,可作碳酸盐矿物的风化溶解的标志物^[32]。碳酸盐矿物的自然溶蚀作用(水-岩作用)是地下水中 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 的主要来源,最终导致地下水中TDS含量升高^[30]。因子F3贡献率占总因子的27%,为最重要影响因素。因子F4以 SO_4^{2-} 为主,其贡献率占总因子的16%。一般来说,地下水中的 SO_4^{2-} 的来源主要为大气降水^[33]、含硫矿物(石膏)的溶解^[34]以及农业中含硫化肥的使用。如果来源于含硫矿物,则 $\gamma\text{Ca}^{2+}/\gamma\text{SO}_4^{2-}$ 比值应该接近1。但是,研究区地下水的 $\gamma\text{Ca}^{2+}/\gamma\text{SO}_4^{2-}$ 比值范围为2.53~518.40,表明 SO_4^{2-} 的主要来源不是含硫矿物的溶解。因子F4的主要的影响区域与耕地分布区域相关性显著,所以 SO_4^{2-} 的来源不是大气降水,而是农业生产活动。因子F5的特征指标是 Na^+ 、 K^+ 和 Cl^- 和TDS,主要来自硅酸盐和岩盐等矿物的风化溶解^[26],其贡献率占总因子的19%。在5个来源因子中,各类岩石矿物的风化和水-岩作用等自然因素的贡献为64%,人类活动的影响占36%。

3.3.2 化学物质来源的影响因素

水化学对岩性和土地利用类型有响应关系,岩石类型和土地利用类型的空间分布对地下水空间分布有影响^[35]。在5个来源因子中,只有因子F2和F4与人为活动(对应耕地和建筑用地空间分布)相关,而且人为影响因素在火成岩区影响不大。因子F1、F3和F5等三个来源因子主要与岩石类型有响应关

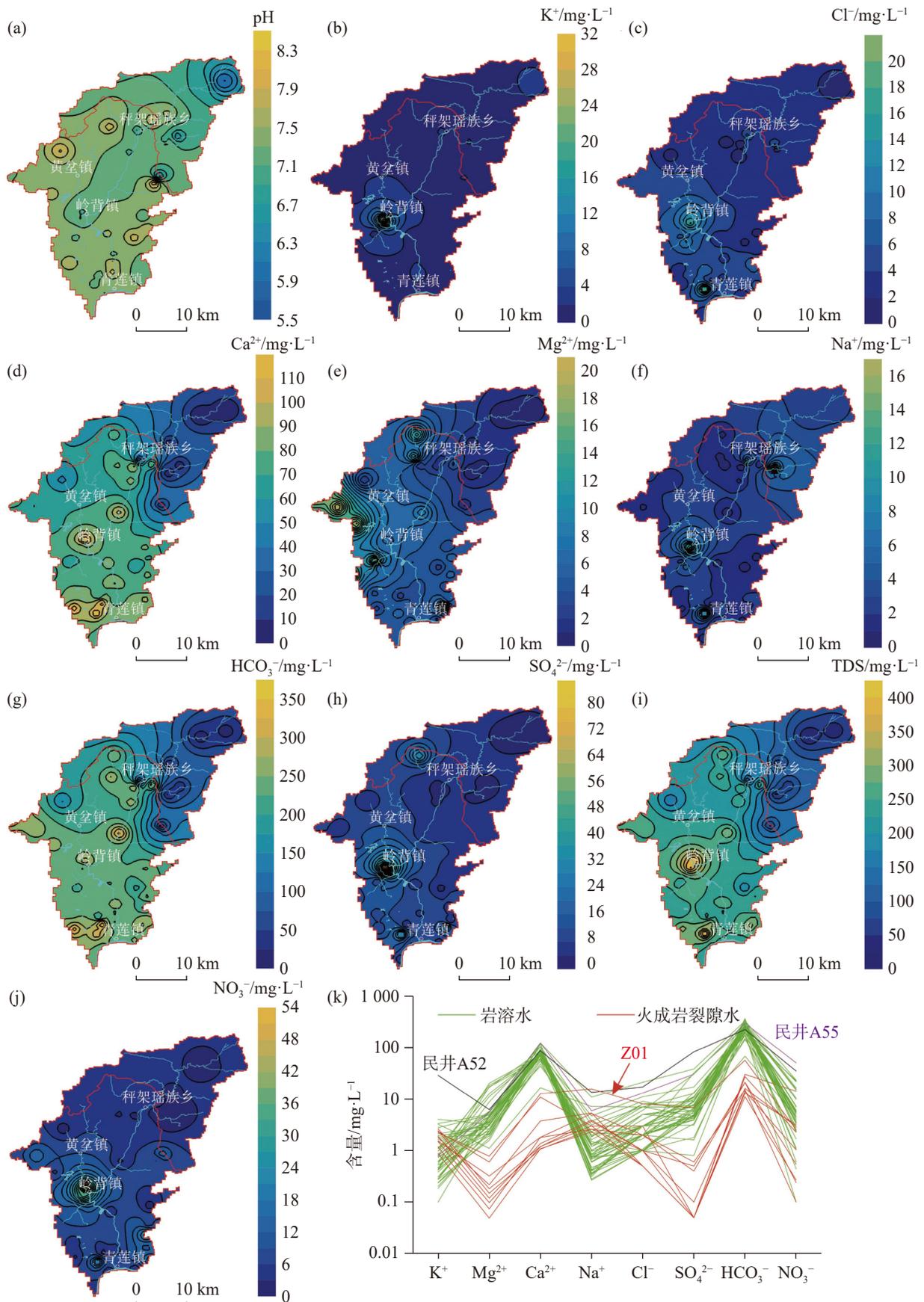


图 4 地下水化学指标空间分布图(a-j)和 Schoeller 图(k)

Fig. 4 Spatial distribution of chemical parameters (a-j) and the Schoeller diagram of groundwater (k)

表 1 青莲水流域地下水样品的化学参数统计汇总表

Table 1 Statistical summary of chemical parameters of the groundwater samples in Qinglian River Basin

化学指标	pH	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	TDS
	无量纲	mg·L ⁻¹	mg·L ⁻¹	mg·L ⁻¹	mg·L ⁻¹	mg·L ⁻¹				
地下水质量标准 ^a	6.50~8.50	—	100.00	—	—	—	250.00	250.00	20.00	1000.00
岩溶水	最大值	8.09	28.60	13.40	122.00	20.10	360.00	21.00	81.30	415.00
	最小值	6.87	0.10	0.27	16.50	1.10	67.00	1.00	0.80	95.00
	平均值	7.40	1.62	1.91	79.55	5.40	242.46	4.39	10.73	249.88
	标准偏差	0.27	4.31	2.73	20.45	4.70	55.38	4.37	13.81	63.33
火成岩裂隙水	最大值	7.57	2.64	15.60	12.60	0.78	56.00	8.00	6.80	110.00
	最小值	5.86	0.88	2.32	1.06	0.05	11.00	0.50	0.05	25.00
	平均值	6.76	1.83	4.72	3.66	0.26	22.40	1.95	0.87	48.80
	标准偏差	0.59	0.58	3.96	4.33	0.24	13.32	2.28	2.10	24.85

注: ^a, GB/T 14848-2017《地下水质量标准》^[28], “—”表示不是评价指标, 无限值。

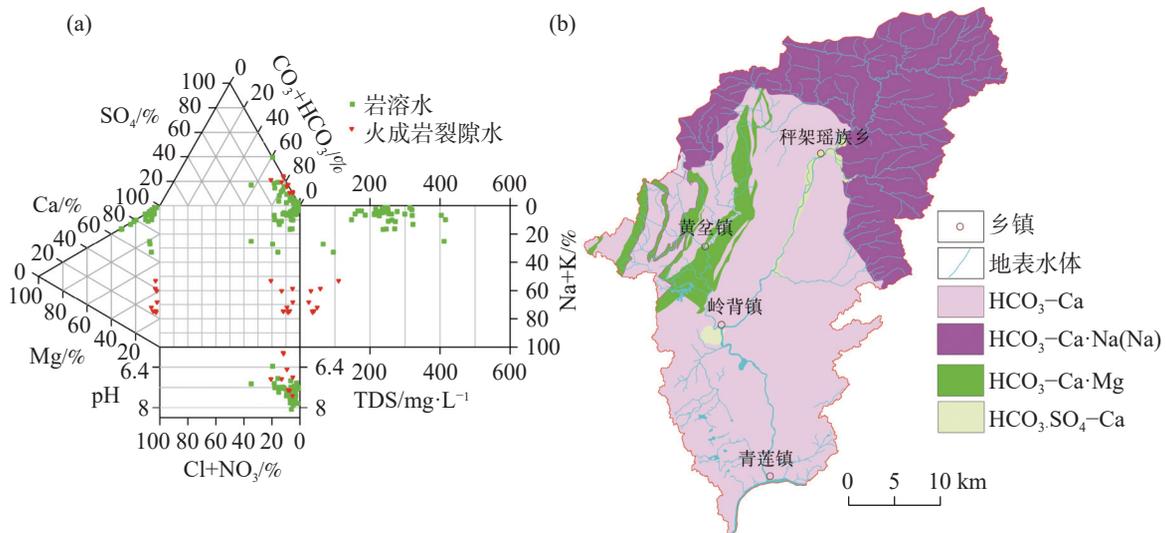


图 5 青莲水流域地下水水化学 Durov 图(a)和水化学类型分布图(b)

Fig. 5 Durov diagram (a) and distribution map (b) of groundwater chemistry in the Qinglian River Basin

系,受到与人为活动影响较弱。如图 7 所示,岩溶水集中在岩石风化控制区,所有样品均明显偏离蒸发浓缩控制区,表明水岩相互作用是这些地区地下水化学组分主要控制因素,岩石风化强度以及水-岩作用程度非常高^[24,27]。火成岩裂隙水一半落在岩石风化控制区,一半落在大气降水控制区,表明这类地下水水化学组分受到了岩石风化及大气降水影响,这可能与部分样品采集前的降雨有关,也侧面表明该区域地下径流时间少和径流长度短,火成岩裂隙水的水-岩作用不强。

因子 F1 以地下水中高含量 Mg²⁺、HCO₃⁻和 TDS 作为特征。Mg²⁺来源非常广泛,可以来源于硅酸盐(橄榄石、辉石和角闪石)和碳酸盐(白云石)等矿物的溶解^[36]。结合图 3 和图 4e, Mg²⁺含量较高区域的

岩性主要为含白云石较多的二叠系灰岩,其空间分布区域也与因子 F1 的主要影响区域(图 6a)相关性显著。白云石(CaMg(CO₃)₂)是含 Mg²⁺较多的矿物,遇 CO₂ 和水后溶解的产物为 Mg²⁺、HCO₃⁻和 CaCO₃^[26],最终促使地下水中 Mg²⁺含量增加。这些地区的地下水皆为 HCO₃-Ca-Mg 型水,也佐证了这一分析。地下水中 Ca²⁺可能来源于含钙硅酸盐和碳酸盐矿物的风化溶解, Mg²⁺除了来源于白云石溶解外,镁铁质硅酸盐矿物角闪石的贡献程度亦较高,可以用 $[(\gamma\text{Ca}^{2+} + \gamma\text{Mg}^{2+})/(\gamma\text{HCO}_3^- + \gamma\text{SO}_4^{2-})]$ 比值来判断 Ca²⁺和 Mg²⁺的主要来源^[37]。火成岩裂隙水样品位于 $[(\gamma\text{Ca}^{2+} + \gamma\text{Mg}^{2+})/(\gamma\text{HCO}_3^- + \gamma\text{SO}_4^{2-})]$ 比值的 1:1 线左下方(图 8a),表明地下水中 Ca²⁺和 Mg²⁺主要来自硅酸盐的风化溶解;而岩溶水大部分位于 $[(\gamma\text{Ca}^{2+} + \gamma\text{Mg}^{2+})/(\gamma\text{HCO}_3^- + \gamma\text{SO}_4^{2-})]$

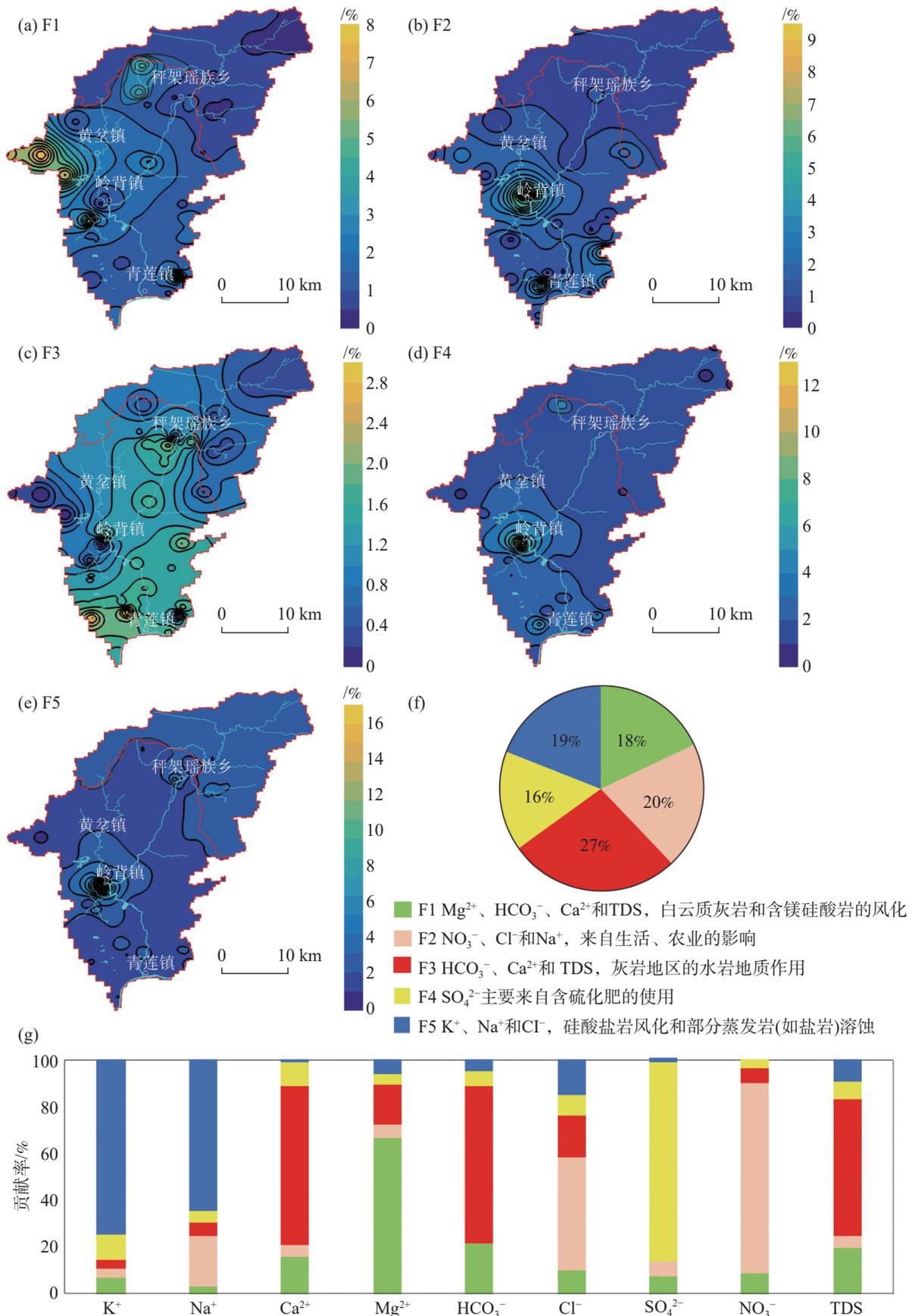


图 6 地下水物质来源因子贡献率的空间分布图(a-e), 饼图(f)和柱状图(g)

Fig. 6 Spatial distribution (a-e), pie chart (f), and bar chart (g) of contribution rates of factors of groundwater substance sources

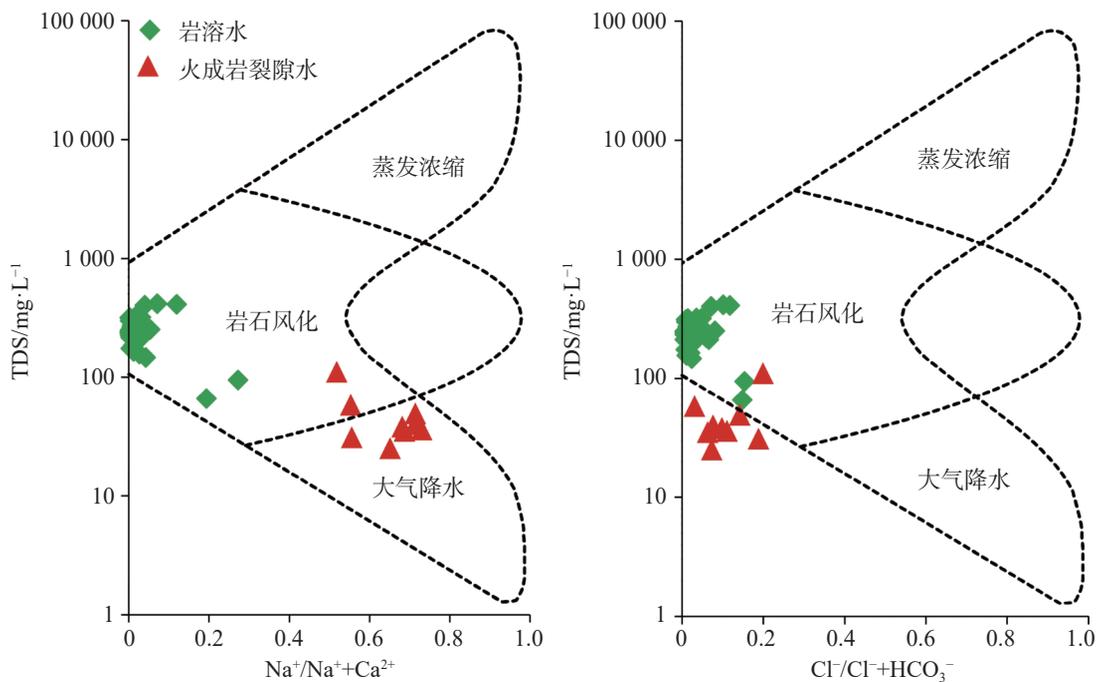


图7 青莲河流域地下水 Gibbs 图

Fig. 7 Gibbs plot of groundwater in the Qinglian River Basin

($\gamma\text{HCO}_3^- + \gamma\text{SO}_4^{2-}$) 比值的 1:1 线上方,表明大部分地下水中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 主要来自白云石、方解石的风化溶解^[36]。有些样品直接落在 1:1 线附近,可能与人为来源的 SO_4^{2-} 的加入有关。其中,火成岩和灰岩的岩性接触带地下水组分的 Mg^{2+} 和 HCO_3^- 来源机制更接近火成岩分布区的(图 8a)。

结合土地利用图(图 2c)和来源因子贡献率的空间分布图发现,因子 F2 的主要影响地区与 NO_3^- 、 Cl^- 、 Na^+ 和 K^+ 的高含量分布区域,以及土地利用图中的农业用地和建设用地分布地区是对应的。而且,影响最严重地区位于人为活动最密集的岭背镇岩溶盆地。许多研究表明,不同地区的土地利用模式存在显著差异会导致硝酸盐污染及其来源的差异^[38]。通常,富含有机物质废水的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 含量($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)比值集中在 0.1~0.2 附近^[39],所以研究区的部分地下水中 NO_3^- 来源于生活废水(图 8c)。氮肥和钾肥常作为农业种植的主要肥料,如复合肥、尿素、硝酸铵、硫酸钾肥和草木灰等^[40],但施肥过多和利用率低等问题^[29]会导致地下水中 NO_3^- 、 Cl^- 、 Na^+ 和 K^+ 等化学指标浓度升高。这也是我国农村面临的严重问题之一^[26]。另外,在青莲河流域水土流失成因分析中轻度水土流失分布在林草地,流域内坡耕地数量多且坡度较陡,不易保水保土,容易造成中度及以上水土流失^[21]。

坡耕地上的农业活动造成的 NO_3^- 等物质会进入地下随着地下径流排泄到岩溶盆地,进一步增高岩溶盆地地下水中 NO_3^- 等物质的含量。流域内农业用地和建设用地主要集中在岩溶区,高含量的硝酸盐和钾离子也主要分布在地下水系统中间地带的岩溶盆地,化学指标含量空间分布与该流域的土地利用空间分布具有显著相关性。硅酸盐矿物的风化也可能对提高地下水中 Na^+ 含量发挥了重要作用,这一因素将在因子 F5 分析中进行讨论。

在因子 F3 中, HCO_3^- 、 Ca^{2+} 是碳酸盐矿物的自然溶蚀作用(水-岩作用)的产物^[30]。 Ca^{2+} (图 4d)、 HCO_3^- (图 4g)和 TDS(图 4i)的含量较高的区域为岩溶区,且与因子 F3 的影响区域具有显著相关性(图 6c)。 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 具有显著的相关性($R^2=0.95$,图 8b),表明其来源为文石、方解石等矿物的风化溶解。另外,这些区域的地下水样品都落在 Gibbs 图的岩石风化区(图 7),且水化学类型皆为 HCO_3^- -Ca 型(图 5),进一步佐证上述观点。从总体贡献率来说,因子 F3 的贡献率占比为 27%,为 5 个因子中最大的占比,与岩溶区面积在流域中最大的占比(55%)相对应,是流域地下水中化学物质的最主要来源。

因子 F4 的主要化学指标为 SO_4^{2-} 。通常, SO_4^{2-} 以各种化学形式被添加到合成肥料中,其添加量因肥

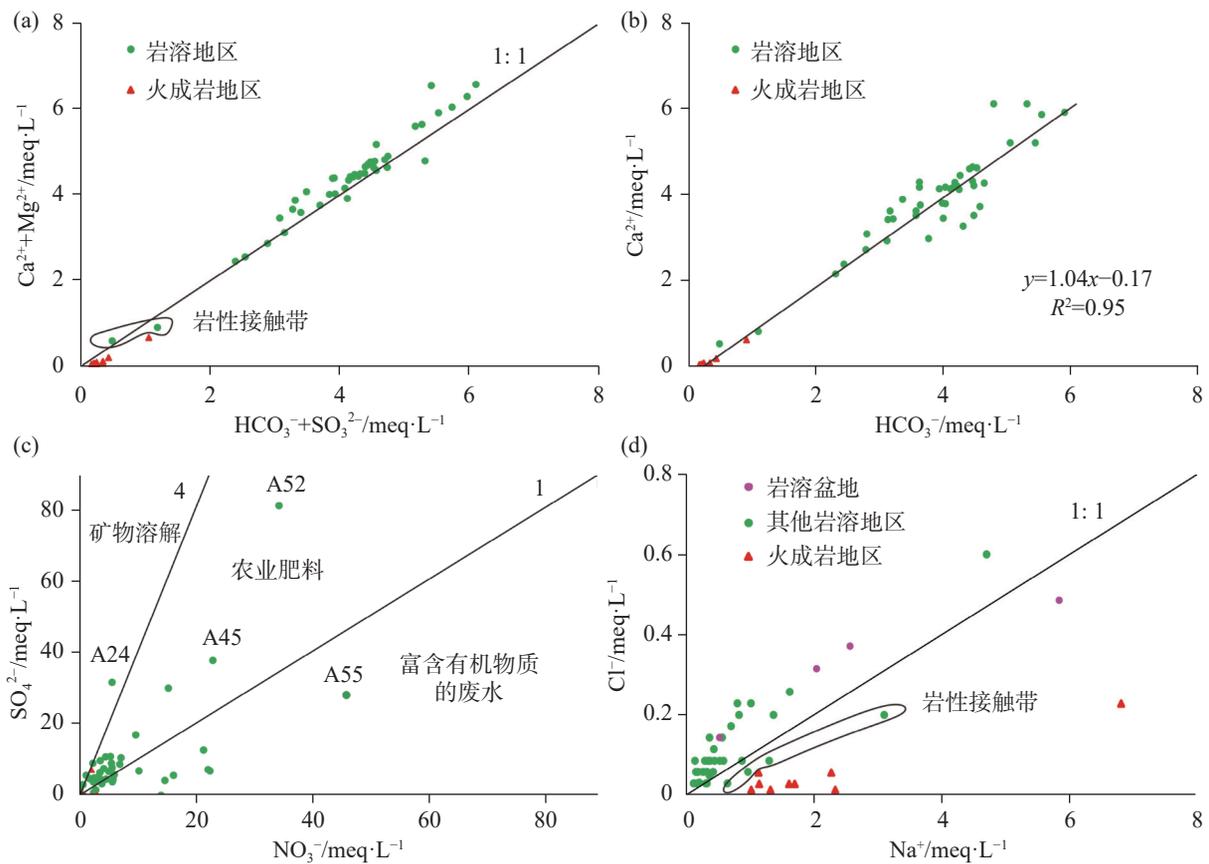


图 8 $(Ca^{2+} + Mg^{2+}) - (HCO_3^- + SO_4^{2-})$ (a)、 $Ca^{2+} - HCO_3^-$ (b)、 $SO_4^{2-} - NO_3^-$ (c)、 $Na^+ - Cl^-$ (d) 关系图

Fig. 8 Relationship plot of $(Ca^{2+} + Mg^{2+}) - (HCO_3^- + SO_4^{2-})$ (a), $Ca^{2+} - HCO_3^-$ (b), $SO_4^{2-} - NO_3^-$ (c), and $Na^+ - Cl^-$ (d)

料类型和生产者而异,但其与氮的重量比从不小于 1^[41]。硫酸镁 ($MgSO_4$) 和硫酸铵 ($(NH_4)_2SO_4$) 是农业中经常使用的肥料。Cuoco E.^[41] 等通过研究发现, SO_4^{2-}/NO_3^- 比值可以指示其不同的来源。农业肥料来源的 SO_4^{2-}/NO_3^- 比值为 1~4 之间^[39-41], SO_4^{2-}/NO_3^- 比值大于 4 的则为天然矿物溶解来源。如图 8c 所示, 研究区大部分地下水 SO_4^{2-}/NO_3^- 含量比值位于 1~4 比值之间, 主要的来源是农业活动。此结论与土地利用现状 (图 2c) 以及研究区农业化肥农药的广泛使用, 使得区内部分泉点 (地下暗河) 水质存在恶化的倾向的调查现状相符合。值得注意的是, 岩溶盆地松散岩类孔隙水 SO_4^{2-} 含量较高, 部分甚至影响了水化学类型, 从 $HCO_3^- - Ca$ 型变为 $HCO_3^- \cdot SO_4^{2-} - Ca$ 型。但是, 以 Z08 为代表的覆盖型岩溶水 SO_4^{2-} 含量 ($6.90 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 没有受到人为活动的影响, 其水化学类型为 $HCO_3^- - Ca \cdot Mg$ 型, 与其白云质灰岩的岩性相符合。

因子 F5 主要的影响区域为岩溶盆地和北部火成岩分布区。在这些区域, 地下水中的 Na^+ 、 K^+ 和 Cl^- 和 TDS 含量也较高。一般来说, 地下水中 Na^+ 和 Cl^-

如果来源于岩盐溶解, Na^+ 的当量浓度应该和 Cl^- 相等^[34]。如图 8b 所示, 岩溶区小部分样品部分落在 1:1 线附近, 表明这些样品的 Na^+ 主要来源于岩盐的溶解。岩溶区大部分样品 (包括岩溶盆地) 落在 1:1 线上方且 Cl^- 含量远高于 Na^+ , 表明岩溶地区的这些样品的 Cl^- 可能受到蒸发或人类活动的影响。岩溶盆地的 Na^+ 含量最大, 也可能与生活污水中硫酸盐和硝酸盐的水文、生物地球化学联合作用过程促进了岩石风化过程有关。北部火成岩区样品都落在 1:1 线以下, 表明地下水 Na^+ 不是来源于岩盐, 而是其他含 Na^+ 多的矿物。火成岩区的岩性以黑云母二长花岗岩为主, 矿物中的钠长石和钾长石的风化作用对地下水中 Na^+ 和 K^+ 离子的贡献起重要作用^[42]。另外, 北部火成岩区的人类活动影响较小, 地下水中 Cl^- 主要来源于大气降水, 且其优势阴离子为 HCO_3^- (表 1 和图 5), 所以北部火成岩裂隙水中 K^+ 和 Na^+ 主要来源于大气降水和硅酸盐矿物风化溶解^[36]。而且, 岩性接触带的地下水组分 K^+ 和 Na^+ 来源机制更接近火成岩分布区的 (图 8d)。

综上所述,岩溶水化学成分来源不仅有白云石、文石和方解石等碳酸盐、含钠硅酸盐和岩盐等矿物风化溶解,局部地区还受生活废水和农用化肥的使用等人为活动的影响(图 9);火成岩裂隙水化学成分来源较为单一,主要为含钾和钠硅酸盐矿物的风化溶解,受人为活动影响较少。

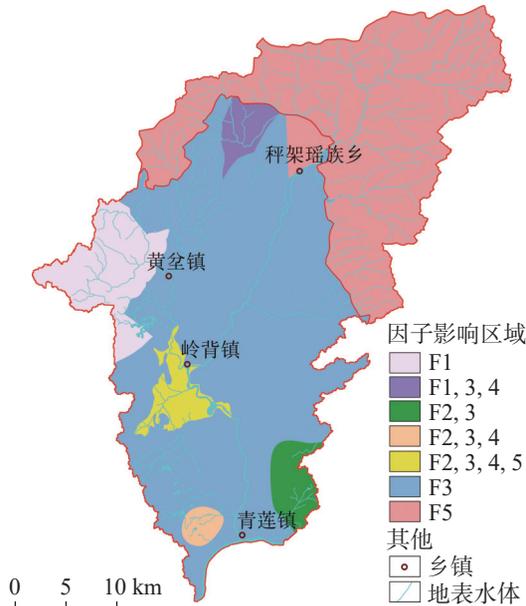


图 9 来源因子影响区域的分布图

Fig. 9 Distribution of the main areas affected by the source factors

4 结论

(1)流域内地下水的来源因子 F1 为碳酸盐和硅酸盐矿物的风化溶解,特征指标为 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 和 TDS,贡献率为 18%;因子 F2 特征指标为 NO_3^- 、 Cl^- 和 Na^+ ,来源于生活、农业等人类活动,贡献率为 20%;因子 F3 特征指标为 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 和 TDS,为碳酸盐矿物的风化溶解造成,是贡献率占比(27%)最大的因子;因子 F4 以 SO_4^{2-} 为主,来源与农业中含硫化肥的使用有关,贡献率占比(16%)较小;因子 F5 特征指标为硅酸盐矿物风化与少量岩盐溶解产生的 Na^+ 、 K^+ 和 Cl^- 和 TDS,贡献率占比为 19%。

(2)结合水化学指标和来源因子贡献率的空间分布特征,水化学对岩性和土地利用空间分布有响应关系。所以,因子 F1、F3 和 F5 与岩石类型有显著的响应关系,属于岩石的风化和水-岩作用等自然因素,其贡献率为 64%,因子 F2 和 F4 与耕地和建设用

地的分布相关性显著,属于人类活动的影响因子,其贡献率为 36%。

(3)岩溶水化学成分来源主要是碳酸盐、硅酸盐和岩盐矿物等风化溶解,局部地区岩溶水还受生活废水和农用化肥的使用等人为活动的影响;火成岩裂隙水化学成分主要来源于硅酸盐矿物的风化溶解,受人为活动影响较少。

参考文献

- [1] 中华人民共和国环境保护部. 全国地下水污染防治规划(2011-2020年)[R]. 2011. Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. National groundwater pollution control plan (2011-2020) [R]. 2011.
- [2] 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 Zhaohui, LIU Zhuang, XU Qiangqiang, XIE Gen. Analysis on $D^{18}O$ and hydrochemical characteristics of karst groundwater in north-western Hunan Province[J]. *Carsologica Sinica*, 2023, 42(3): 425-435, 481.
- [3] 张海月,杨平恒,王建力,蓝家程,詹兆君,任娟,张宇. 城市化对岩溶水系统化学组分演化的影响:以重庆市南山老龙洞地下河为例[J]. 中国岩溶, 2017, 36(4): 541-549. ZHANG Haiyue, YANG Pingheng, WANG Jianli, LAN Jiacheng, ZHAN Zhaojun, REN Juan, ZHANG Yu. Effect of urbanization on the hydrogeochemical evolution of karst groundwater system: A case of the Laolongdong watershed, Chongqing, China[J]. *Carsologica Sinica*, 2017, 36(4): 541-549.
- [4] 卢丽,王喆,裴建国,杜毓超,林永生,樊连杰. 红水河中上游流域岩溶地下水水质影响因素的 R 型因子分析[J]. 中国岩溶, 2015, 34(4): 415-419. LU Li, WANG Zhe, PEI Jianguo, DU Yuchao, LIN Yongsheng, FAN Lianjie. R-mode analysis for influencing factors of karst groundwater quality in middle and upper reaches of the Hongshuihe river[J]. *Carsologica Sinica*, 2015, 34(4): 415-419.
- [5] 中华人民共和国生态环境部. 2023 中国生态环境状况公报[R]. 2023. Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. 2023 Bulletin of the State of Ecological Environment in China [R]. 2023.
- [6] Wang Liangjie, Ma Shuai, Jiang Jiang, Zhao Yuguo, Zhang Jinch. Spatiotemporal variation in ecosystem services and their drivers among different landscape heterogeneity units and terrain gradients in the southern hill and mountain belt, China[J]. *Remote Sensing*, 2021, 13(7): 1375.
- [7] Zhu Chen, Schwartz Franklin. Hydrogeochemical processes and controls on water quality and water management[J]. *Elements*,

- 2010, 7: 169-174.
- [8] Xu Lanfang, Ni Zehua, Huang Wenlong, Tu Shiliang, Jiang Shoujun, Zhuang Zhuohan, Zhao Libo, Yang Hongyu. Groundwater geochemistry in the karst-fissure aquifer system of the Qinglian River Basin, China[J]. *Hydrology*, 2024, 11(11): 184.
- [9] Paatero Pentti, Tapper Unto. Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values[J]. *Environmetrics*, 1994, 5(2): 111-126.
- [10] Brown Steven G. , Eberly Shelly, Paatero Pentti, Norris Gary A. Methods for estimating uncertainty in PMF solutions: Examples with ambient air and water quality data and guidance on reporting PMF results[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 518-519: 626-635.
- [11] Paatero P, Eberly S, Brown S G, Norris G A. Methods for estimating uncertainty in factor analytic solutions[J]. *Atmos. Meas. Tech.*, 2014, 7(3): 781-797.
- [12] Haji Gholizadeh Mohammad, Melesse Assefa M. , Reddi Lakshmi. Water quality assessment and apportionment of pollution sources using APCS-MLR and PMF receptor modeling techniques in three major rivers of South Florida[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 566-567: 1552-1567.
- [13] Argyropoulos Georgios, Samara Constantini. Development and application of a robotic chemical mass balance model for source apportionment of atmospheric particulate matter[J]. *Environmental Modelling & Software*, 2011, 26(4): 469-481.
- [14] Koçak Ebru, Balçılar İlker. Spatio-temporal variation of particulate matter with health impact assessment and long-range transport - case study: Ankara, Türkiye[J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 938: 173650.
- [15] Chen Kai, Liu Qimeng, Peng Weihua, Liu Xianghong. Source apportionment and natural background levels of major ions in shallow groundwater using multivariate statistical method: A case study in Huaibei Plain, China[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 301: 113806.
- [16] Zhang Han, Cheng Siqian, Li Hongfei, Fu Kang, Xu Yi. Groundwater pollution source identification and apportionment using PMF and PCA-APCA-MLR receptor models in a typical mixed land-use area in Southwestern China[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 741: 140383.
- [17] Wang Xiaoping, Zong Zheng, Tian Chongguo, Chen Yingjun, Luo Chunling, Li Jun, Zhang Gan, Luo Yongming. Combining positive matrix factorization and radiocarbon measurements for source apportionment of PM2.5 from a national background site in north China[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 10648.
- [18] Saba Tarek, Su Steave. Tracking polychlorinated biphenyls (PCBs) congener patterns in Newark Bay surface sediment using principal component analysis (PCA) and positive matrix factorization (PMF)[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 260: 634-643.
- [19] Wei Rongfei, Meng Zirui, Zerizghi Teklit, Luo Jie, Guo Qingjun. A comprehensive method of source apportionment and ecological risk assessment of soil heavy metals: A case study in Qingyuan city, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 882: 163555.
- [20] Chen Ruihui, YanguoTeng, Chen Haiyang, Hua Bin, Yang Jie, Yue Weifeng. Groundwater pollution and risk assessment based on source apportionment in a typical cold agricultural region in Northeastern China[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 696: 133972.
- [21] 郑悦华, 张晓远, 刘协亭. 基于 GIS 的粤北青莲水流域水土流失成因分析[J]. *广东水利水电*, 2016(5): 24-28.
- ZHENG Yuehua, ZHANG Xiaoyuan, LIU Xieting. Causes analysis of soil erosion in Qinglian River Satershed of north area of Guangdong Province based on GIS[J]. *Guangdong Water Resources and Hydropower*, 2016(5): 24-28.
- [22] 中华人民共和国自然资源部. DZ/T 0064-2021《地下水质量分析方法》[S]. 2021.
- Ministry of Natural Resources, People's Republic of China. DZ/T 0064-2021 Methods for groundwater quality analysis [S]. 2021.
- [23] Piper A M. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses[J]. *Eos, Transactions American Geophysical Union*, 1944, 25(6): 914-928.
- [24] Gibbs Ronald J. Mechanisms controlling world water chemistry[J]. *Science*, 1970, 170(3962): 1088-1090.
- [25] 姜守俊, 许兰芳, 倪泽华, 杨宏宇, 涂世亮. 广东清远盆地地下水水文地球化学及流场特征[J]. *华南地质*, 2023, 39(4): 672-685.
- JIANG Shoujun, XU Lanfang, NI Zehua, YANG Hongyu, TU Shiliang. Hydrogeochemical characterization and flow field of groundwater in the Qingyuan Basin of Guangdong Province, China[J]. *South China Geology*, 2023, 39(4): 672-685.
- [26] Li Peiyue, Wu Jianhua, Qian Hui. Assessment of groundwater quality for irrigation purposes and identification of hydrogeochemical evolution mechanisms in Pengyang County, China[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2013, 69(7): 2211-2225.
- [27] Pu Junbing, Yuan Daoxian, Xiao Qiong, Zhao Heping. Hydrogeochemical characteristics in karst subterranean streams: a case history from Chongqing, China[J]. *Carbonates and Evaporites*, 2015, 30(3): 307-319.
- [28] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局和中国国家标准化管理委员会. GB/T 14848-2017《地下水质量标准》[S]. 中国, 2017.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China and Standardization Administration of China. GB /T 14848-2017 Groundwater quality standard [S]. China, 2017.
- [29] Cui Yuhuan, Wang Jie, Hao Shuang. Spatial variability of nitrate pollution and its sources in a hilly basin of the Yangtze River based on clustering[J]. *Scientific Reports*, 2021, 11(1): 16752.
- [30] Jiang Yongjun, Wu Yuexia, Groves Chris, Yuan Daoxian, Kambesis Pat. Natural and anthropogenic factors affecting the groundwater quality in the Nandong karst underground river sys-

- tem in Yunan, China[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2009, 109(1-4): 49-61.
- [31] 王若帆, 赵良杰, 李强, 吉勤克补子, 焦恒, 江峰, 陈刚. 黔中洋水背斜分散排泄系统地下水化学特征[J]. *中国岩溶*, 2023, 42(4): 733-741.
WANG Ruofan, ZHAO Liangjie, LI Qiang, JI Qinkebuzi, JIAO Heng, JIANG Feng, CHEN Gang. Chemical characteristics of groundwater in the dispersed drainage system of Yangshui anticline in central Guizhou[J]. *Carsologica Sinica*, 2023, 42(4): 733-741.
- [32] Chen Kai, Liu Qimeng, Yang Tingting, Ju Qiding, Hou Xikang, Gao Wei, Jiang Shaojie. Groundwater pollution source identification and health risk assessment in the North Anhui Plain, eastern China: Insights from positive matrix factorization and Monte Carlo simulation[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 895: 165186.
- [33] Xing Jianwei, Song Jinming, Yuan Huamao, Li Xuegang, Li Ning, Duan Liqin, Qu Baoxiao, Wang Qidong, Kang Xuming. Chemical characteristics, deposition fluxes and source apportionment of precipitation components in the Jiaozhou Bay, North China[J]. *Atmospheric Research*, 2017, 190: 10-20.
- [34] Su Yong Hong, Feng Qi, Zhu Gao Feng, Si Jian Hua, Zhang Yan Wu. Identification and evolution of groundwater chemistry in the Ejin Sub-Basin of the Heihe River, Northwest China[J]. *Pedosphere*, 2007, 17(3): 331-342.
- [35] Sun Houyun, Sun Xiaoming, Wei Xiaofeng, Chen Ziran, Liu Wei, Huang Xingkai, Li Xia, Yin Zhiqiang, Liu Wenbo. Formation mechanism of metasilicate mineral water in Chengde, Hebei Province: Evidence from rock weathering and water-rock interaction[J]. *Geology in China*, 2022, 49(4): 1088-1113.
- [36] 孙厚云, 孙晓明, 卫晓锋, 陈自然, 刘卫, 黄行凯, 李霞, 殷志强, 刘文波. 河北承德偏硅酸矿泉水成因模式: 岩石风化与水岩作用证据[J]. *中国地质*, 2022, 49(4): 1088-1113.
SUN Houyun, SUN Xiaoming, WEI Xiaofeng, CHEN Zan, LIU Wei, HUANG Xingkai, LI Xia, YIN Zhiqiang, LIU Wenbo. Formation mechanism of metasilicate mineral water in Chengde, Hebei Province: Evidence from rock weathering and water-rock interaction[J]. *Geology in China*, 2022, 49(4): 1088-1113.
- [37] Mao Meng, Wang Xia, Zhu Xueqin. Hydrochemical characteristics and pollution source apportionment of the groundwater in the east foothill of the Taihang Mountains, Hebei Province[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2021, 80(1): 14.
- [38] Shen Zhenyao, Hou Xiaoshu, Li Wen, Aini Guzhanuer, Chen Lei, Gong Yongwei. Impact of landscape pattern at multiple spatial scales on water quality: A case study in a typical urbanised watershed in China[J]. *Ecological Indicators*, 2015, 48: 417-427.
- [39] Federico Cinzia, Aiuppa Alessandro, Favara Rocco, Valenza Mariano. Geochemical monitoring of groundwaters (1998–2001) at Vesuvius volcano (Italy)[J]. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 2004, 133: 81-104.
- [40] Abascal E, Gómez-Coma L, Ortiz I, Ortiz A. Global diagnosis of nitrate pollution in groundwater and review of removal technologies[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 810: 152233.
- [41] Cuoco E, Darrah T H, Buono G, Verrengia G, De Francesco S, Eymold W K, Tedesco D. Inorganic contaminants from diffuse pollution in shallow groundwater of the Campanian Plain (Southern Italy). Implications for geochemical survey[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2015, 187(2): 46.
- [42] Subramani T, Rajmohan N, Elango L. Groundwater geochemistry and identification of hydrogeochemical processes in a hard rock region, Southern India[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2010, 162(1-4): 123-137.

Analysis of chemical substance sources in the groundwater of karst-fissure groundwater system in the Qinglian River, Guangdong Province, China

XU Lanfang, NI Zehua, TU Shiliang, JIANG Shoujun, HUANG Wenlong,
ZHUANG Zhuohan, YANG Hongyu

(Guangdong Geological Survey Institute, Guangzhou, Guangdong 510080, China)

Abstract The Qinglian River Basin is a typical basin unit within the ecological security pattern. Therefore, clarifying its groundwater quality is crucial for strengthening the ecological security barrier of the hilly and mountainous areas in South China and for maintaining the ecological security of the Guangdong–Hong Kong–Macao Greater Bay Area. The chemical composition of water is significantly related to water potability, availability for agriculture and tourism, and interaction with biological systems. However, the lack of understanding regarding the nature of groundwater has presented some challenges for the scientific management of groundwater in the Qinglian Basin, particularly concerning irrational spatial exploitation of groundwater. To address these challenges, methods such as hydrochemical parameters and multivariate statistical techniques-including Durov diagram, Gibbs plot, Schoeller diagram and Positive Matrix Factorization (PMF) model-were employed to trace the sources of chemical substances in groundwater and quantify

the contribution rates of various factors affecting groundwater quality.

The main land use types in the study area include forest land, cultivated land, construction land, and water bodies, which account for 87.30%, 11.31%, 1.14%, and 0.27%, respectively. Based on the deposit conditions of groundwater and the characteristics of water-bearing media, the types of groundwater are mainly classified as karst water, igneous-fissure water, clastic-fissure water, and pore water. According to the extended Durov diagram, the pore water in Quaternary sediments predominantly exhibits $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca}$ characteristics, while the igneous-fissure water is classified as $\text{HCO}_3\text{-Ca}\cdot\text{Na}$ (Na). The groundwater in areas with dolomitic limestone and clastic rocks is primarily of $\text{HCO}_3\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ types, whereas the other karst water is mainly classified as $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ type.

In the PMF model, a total of 53 groundwater samples were used for the identification and apportionment of groundwater chemical sources. Five major factors of groundwater chemical sources within the basin were identified. Factor 1 (F1) is characterized by Mg^{2+} , HCO_3^- , and total dissolved solids (TDS), originating from weathering and dissolution of dolomitic limestone and Mg-containing silicate minerals, with a contribution rate of 18%. Factor 2 (F2) is characterized by NO_3^- , Cl^- , and Na^+ , which are derived from anthropogenic activities such as domestic and agriculture practices, with a contribution rate of 20%. In addition, agricultural activities on sloping farmland can cause substances such as NO_3^- to be discharged into the karst basin through underground runoff, further increasing the concentrations of chemical substances in the groundwater of the karst basin. Factor 3 (F3), is characterized by HCO_3^- , Ca^{2+} , and TDS, resulting from the weathering and dissolution of carbonate minerals, and it is the factor with the highest contribution rate (27%). The dominance of F3 among the five factors corresponds to the largest proportion of karst area in the basin (55%), making it the primary source of chemical substances in the groundwater of the Qinglian River Basin. The most relevant parameter of Factor 4 (F4) is mainly SO_4^{2-} , and its apportioned contribution rate is 16%. The majority of ratios of SO_4^{2-} to NO_3^- in groundwater fall between one and four, indicating that the primary source is the use of sulfur-containing fertilizers in agricultural activities. Notably, the pore water in loose rock formations within the karst basin has a relatively high concentration of SO_4^{2-} , with a maximum value of $81.30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, showing a significant impact from human activities. However, the underlying karst water has a lower concentration of SO_4^{2-} ($6.90 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), indicating less influence from human activities. F5 is characterized by Na^+ , K^+ , Cl^- , and TDS, which are derived from the weathering of silicate minerals and the dissolution of a small amount of halite, with a contribution rate of 19%.

The distribution areas with high concentrations of chemical parameters are significantly correlated with the spatial distribution of contribution rates of source factors, which indicates that water chemistry responds to the spatial distribution of lithology and land use. F1, F3 and F5, belonging to natural factors such as rock weathering and water-rock interaction, contribute 64% and have a significant correlation with lithology. F2 and F4 are significantly correlated with the distribution of cultivated land and construction land, and are considered to be influenced by human activities, with a contribution rate of 36%. In general, the main sources of the chemical substances in karst water are the weathering and dissolution of carbonate, and silicate and halite minerals. In some areas, human activities such as domestic wastewater and the use of fertilizers areas also have an impact. The main source of igneous-fissure water is the weathering and dissolution of silicate minerals. The quantitative analysis of the contribution rates of groundwater ion sources helps to deepen the understanding of fissures and karst aquifers in the study area, and provide a basis for the scientific management of groundwater.

Key words the Qinglian River Basin, karst-fissure groundwater system, hydrochemical characteristic, PMF, analysis of groundwater ion sources, quantitative analysis of contribution rates

(编辑 杨杨)