

王忠忠, 胡飞跃, 贾龙, 等. 广州北部隐伏岩溶区地下水水化学特征及成因分析[J]. 中国岩溶, 2025, 44(2): 228-237.

DOI: 10.11932/karst20250202

广州北部隐伏岩溶区地下水水化学特征及成因分析

王忠忠¹, 胡飞跃¹, 贾龙², 支兵发¹

(1. 广东省地质调查研究院, 广东 广州 510080; 2. 中国地质科学院岩溶地质研究所, 广西 桂林 541004)

摘要: 为研究广州北部隐伏岩溶区地下水水化学特征及形成演化, 利用14组岩溶水样品和14件岩石化学组分测试分析数据, 综合采用数理统计、Piper图、Gibbs模型、离子比值图、氯碱指数等方法定性分析地下水水化学组分特征和成因, 基于PHREEQC软件定量分析水文地球化学过程, 探讨地下水矿物饱和指数与岩溶发育关系。结果表明: 广州北部隐伏岩溶区岩溶水是以中性水为主的极软~微硬淡水, TDS和总硬度低, pH基本稳定, 离子质量浓度趋势为 $Ca^{2+} > K^{+} + Na^{+} > Mg^{2+}$ 和 $HCO_3^{-} > Cl^{-} > SO_4^{2-}$, 水化学类型主要为 HCO_3 型, 以 HCO_3^{-} 、 Ca^{2+} 为优势离子; 岩溶水水化学组分受岩石风化作用控制条件下的溶滤作用影响, 阳离子交换吸附作用不强烈, K^{+} 、 Na^{+} 、 Cl^{-} 来源于岩盐溶滤, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^{-} 来源于碳酸盐岩矿物溶解, SO_4^{2-} 来源于碳酸盐岩和石膏等蒸发岩盐溶解; 反向水文地球化学模拟定量验证了岩溶水中方解石、白云石、石膏、岩盐发生溶解; 方解石、白云石饱和指数与岩溶发育具有较好对应关系, 可以指示岩溶发育趋势。研究结果可为广州隐伏岩溶区地下水开发利用和地质环境保护提供科学依据。

关键词: 广州北部; 隐伏岩溶区; 地下水水化学特征; 形成演化; 水文地球化学过程

创新点: (1) 利用多种水文地球化学方法, 定性和定量结合地分析了广州北部隐伏岩溶区地下水水化学特征及形成演化; (2) 探讨了地下水矿物饱和指数与岩溶发育关系, 揭示方解石、白云石饱和指数可作为岩溶发育精细化评价的判据。

中图分类号: P641.12 **文献标识码:** A

文章编号: 1001-4810(2025)02-0228-10

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



0 引言

岩溶区地下水水质恶化、岩溶地面塌陷等环境地质问题的发生与地下水密切相关, 地下水运动是生态环境和灾害诱发的重要驱动因子^[1]。在地下水补径排过程中, 受溶滤作用、浓缩作用、阳离子交换吸附、混合作用等影响^[2], 长期的水岩相互作用主导了地下水水化学环境^[3-4]。研究岩溶区地下水水化学环境不仅能揭示其形成演化机制, 而且对地下水资

源科学管理和地质环境保护具有重要的现实意义。

国内外许多学者针对岩溶区地下水水化学特征和岩溶作用进行了深入的研究。唐金平等分析了巴中北部岩溶水化学及分布特征, 并探讨控制地下水化学演化的主要过程^[5]; 蒙彦等利用地下水TDS与离子比例关系有效地预判广州金沙洲地区土洞的发育情况^[6]; 侯文隽等讨论了地下水温度、二氧化碳分压以及端元溶液混合比例对水热协同混合溶蚀作用强度的影响^[7]; Débora等分析了巴西圣湖镇岩溶区地下

资助项目: 广西重点研发计划项目(桂科 AB23026028); 中国地质调查局地质调查项目(DD20230600211); 广东省地质勘查与城市地质专项([2019]-2、[2020]-11)

第一作者简介: 王忠忠(1982—), 男, 硕士, 高级工程师, 研究方向: 主要从事水工环地质调查评价研究。E-mail: ntwz928@163.com。

通信作者: 贾龙(1985—), 男, 博士, 副研究员, 研究方向: 主要从事岩溶地质灾害研究。E-mail: jialong12@foxmail.com。

收稿日期: 2024-03-31

水化学类型, 识别各含水层水化学的关键参数, 界定其最大与最小浓度值, 并分析了地下水流动与水化学条件关系^[8]; Moran 等通过虚拟样品水化学模拟 (VISHMOD) 方法研究了墨西哥东马德雷山脉岩溶水演化过程^[9]。前人对广州岩溶区地下水水化学特征分析主要集中在广花盆地^[6, 10]、帽峰山^[11]等中西部地区, 针对广州北部隐伏岩溶区的相关研究则相对缺乏。

本文以广州北部隐伏岩溶区为研究对象, 利用岩溶水和岩石化学组分测试结果, 分析地下水水化学特征和成因, 探讨地下水矿物饱和指数与岩溶发育关系, 以为广州市北部岩溶地下水可持续利用提供依据。

1 研究区地质背景

广州北部丘陵山区地势总体上南北高, 中间低。地表水网密集, 沟河纵横, 多呈北东向展布, 主要属流溪河水系和滘江水系, 为亚热带季风气候, 全年雨量充沛, 多年平均 800~2178 mm, 集中在 4~9 月。

研究区广泛分布岩浆岩, 石碁子组 (C_1s)、长埭组 (D_3C_1cl) 和天子岭组 (D_3t) 碳酸盐岩受区域上的北东向广从断裂带和东西向佛冈—丰良断裂带控制^[12],

呈条带状隐伏于冲洪积相和河流相沉积的第四系松散堆积物之下 (图 1a), 面积 40.72 km²。隐伏岩溶区浅层岩溶普遍发育, 平均线岩溶率 29.31%; 岩溶形态以溶洞、溶蚀裂隙、溶孔为主; 岩溶发育深度普遍较浅, 一般 7.10~57.05 m。岩溶水是本次重点研究对象, 其水位埋深 1.74~3.55 m, 单井涌水量 20~800 m³·d⁻¹, 局部大于 1000 m³·d⁻¹; 补给来源以大气降水入渗补给、孔隙水和地表水下渗补给为主, 以丘陵区裂隙水侧向补给为辅。

2 样品采集与分析方法

在研究区水文地质钻孔中采集岩溶水样品 14 组 (2017—2018 年枯水期) 和碳酸盐岩化学样品 14 件 (图 1b—图 1d)。样品采集保存后送至广东省地质实验测试中心 (自然资源部广州矿产资源监督检测中心) 分析。其中, 地下水化学成分分析按照《地下水水质检验方法》(DZ/T0064-93) 等规范检测。Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 测试方法为电感耦合等离子体发射光谱法, Cl⁻ 测试方法为银量滴定法, SO₄²⁻ 测试方法为比浊法, HCO₃⁻ 测试方法为滴定法, pH 测试方法为玻璃电极法, TDS 测试方法为 105 °C 烘干测定法, 总硬度测试方法为 EDTA 滴定法。岩石化学成分分析按照

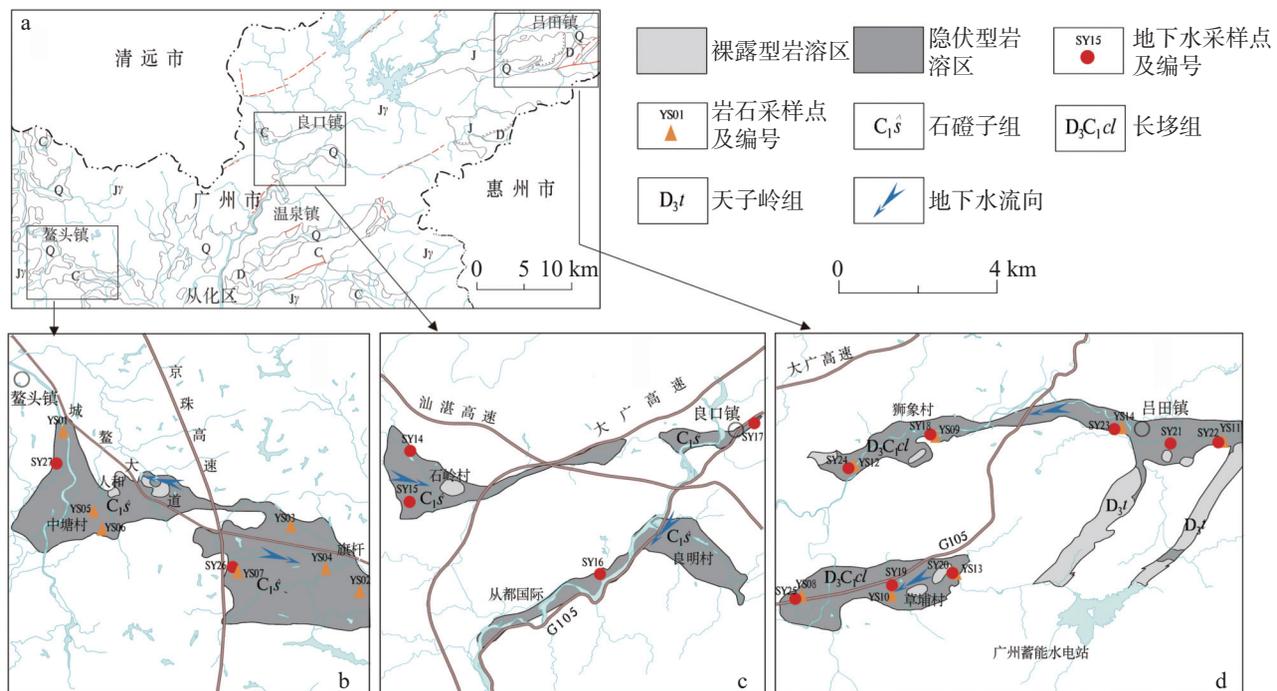


图 1 研究区样品采集点分布图

Fig. 1 Distribution of sampling points of the study area

《GB/T 3286-2012》，SiO₂ 测试方法为比色法和重量法，Al₂O₃ 测试方法为分光光度法和滴定法；CaO、MgO 测试方法为容量法和原子吸收法。

采用 Excel、AquChem、Origin 软件绘制 Piper 三线图、离子比值图等相关图件，应用 PHREEQC 软件分析地下水矿物饱和指数和进行反向水文地球化学模拟。

3 结果

3.1 地下水水化学组分特征

研究区岩溶水 pH 介于 6.65~7.95，TDS 值介于 28.30~249.02 mg·L⁻¹，总硬度介于 12.80~181.00 mg·L⁻¹(表 1)，是以中性水为主的极软—微硬淡水；部分地区岩溶水 TDS 较低，这可能与研究区内隐伏岩溶呈条带状分布，岩溶水径流途径短和水岩作用时间短有关，广花盆地也有类似情况出现^[10]。岩溶水 pH 值、TDS 和总硬度的变异系数均小于 1，空间离散程度较低，表明外在环境因素对其影响较弱^[13]。Mg²⁺、SO₄²⁻ 变异系数大于 1，空间离散程度较高，对人类活动敏感^[14]，且指示岩溶水与孔隙水或地表水具有一定的连通性，其余离子空间离散程度低，受外界环境和人类活动影响较小。

岩溶水优势阴离子为 HCO₃⁻，质量浓度平均值为 100.40 mg·L⁻¹，占阴离子总量 90.56%；优势阳离子为 Ca²⁺，其质量浓度平均值为 25.80 mg·L⁻¹，占阳离子总量 67.30%；阴阳离子质量浓度平均值趋势为：阳离子 $\rho(\text{Ca}^{2+}) > \rho(\text{K}^+ + \text{Na}^+) > \rho(\text{Mg}^{2+})$ ，阴离子 $\rho(\text{HCO}_3^-) > \rho(\text{Cl}^-) > \rho(\text{SO}_4^{2-})$ 。按舒卡列夫水化学分类，岩溶水水化学类型以 HCO₃ 型(占比 85.71%)为主。将 K⁺+Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Cl⁻、HCO₃⁻、SO₄²⁻ 阴阳离子相应的毫克当量百分数投影到 Piper 三线图(图 2)，菱形图中水样点均分布于 1 区，表明岩溶水碱土金属离子超过碱

金属离子，分布于 3 区和 5 区的水样点占样品数的 92.86%，反映出岩溶水的弱酸根大于强酸根并且碳酸盐硬度大于 50%；三角图中岩溶水的阴离子总体偏向 HCO₃⁻ 一侧且阳离子偏向 Ca²⁺ 一侧，主要受碳酸盐岩溶蚀影响较大。

3.2 岩石化学组分特征

广州北部隐伏岩溶区岩性以灰岩为主，白云质灰岩次之；岩石化学组分中 CaO 含量 30.65%~54.29%，MgO 含量 0.45%~21.44%，CaO+MgO 含量 34.20%~54.82%，CaO/MgO 比值 1.43~211.69。CaO、MgO+CaO 含量变异系数仅 0.19 和 0.12，空间离散程度低，碳酸盐岩中方解石、白云石含量稳定。地下水同步溶解碳酸盐岩中方解石和白云石，CaO/MgO 比值指示碳酸盐岩的溶蚀能力^[15]，研究区灰岩的 CaO/MgO 比值(19.36~119.73)远大于白云质灰岩的 CaO/MgO 比值(1.43~4.71)，表明灰岩溶蚀能力明显强于白云质灰岩。

4 讨论

4.1 地下水水化学成因分析

4.1.1 岩石风化作用

以地下水样品 TDS 值的对数为纵坐标，阳离子 $(\text{K}^+ + \text{Na}^+) / (\text{K}^+ + \text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ 或阴离子 $\text{Cl}^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$ 质量浓度比值为横坐标绘制 Gibbs 图，以此分析地下水水化学离子来源的主控因素^[16]，包括蒸发浓缩、岩石风化或大气降水作用控制。研究区岩溶水 $\rho(\text{K}^+ + \text{Na}^+) / \rho(\text{K}^+ + \text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ 范围一般介于 0.1~0.6， $\rho(\text{Cl}^-) / \rho(\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$ 介于 0.1~0.5，基本分布在岩石风化作用控制区域(图 3)，揭示岩溶水水化学离子来源主要受岩石风化作用控制。

表 1 地下水水化学组分统计表

Table 1 Statistics of groundwater hydrochemical composition

统计项目	组分质量浓度/mg·L ⁻¹						TDS/mg·L ⁻¹	总硬度/mg·L ⁻¹	pH
	K ⁺ +Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻			
最大值	19.27	54.11	24.81	24.74	12.40	203.38	249.02	181.00	7.95
最小值	1.47	2.56	0.52	2.30	0.57	8.80	28.30	12.80	6.65
平均值	7.80	25.80	4.72	6.03	4.43	100.40	119.40	83.84	7.29
变异系数	0.77	0.74	1.35	0.96	1.03	0.76	0.63	0.74	0.05

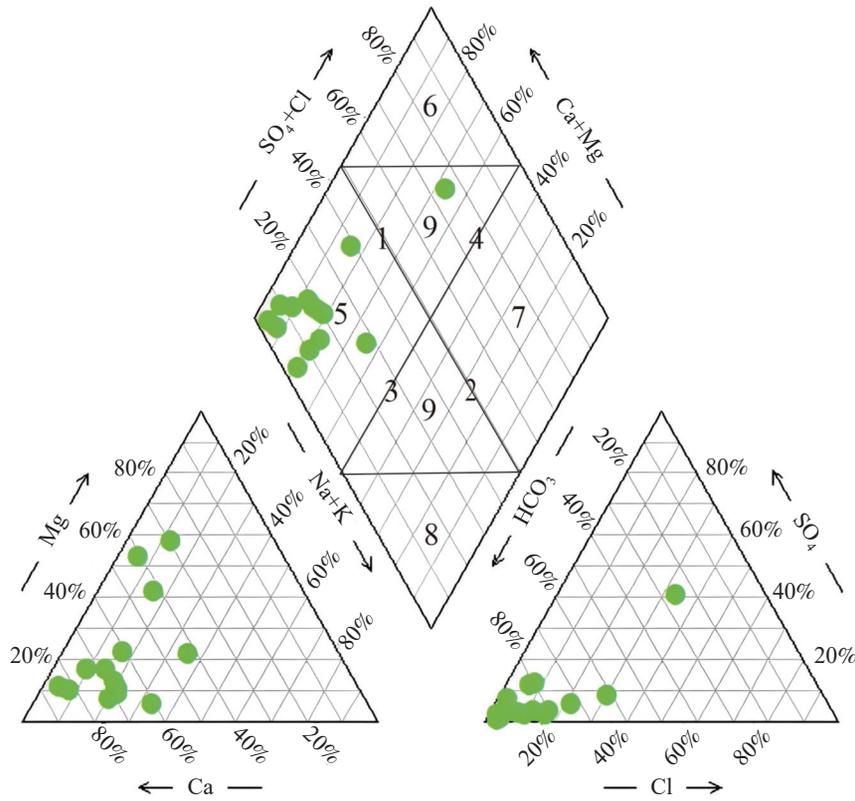


图 2 地下水水化学 Piper 图

Fig. 2 Piper diagram of groundwater hydrochemistry

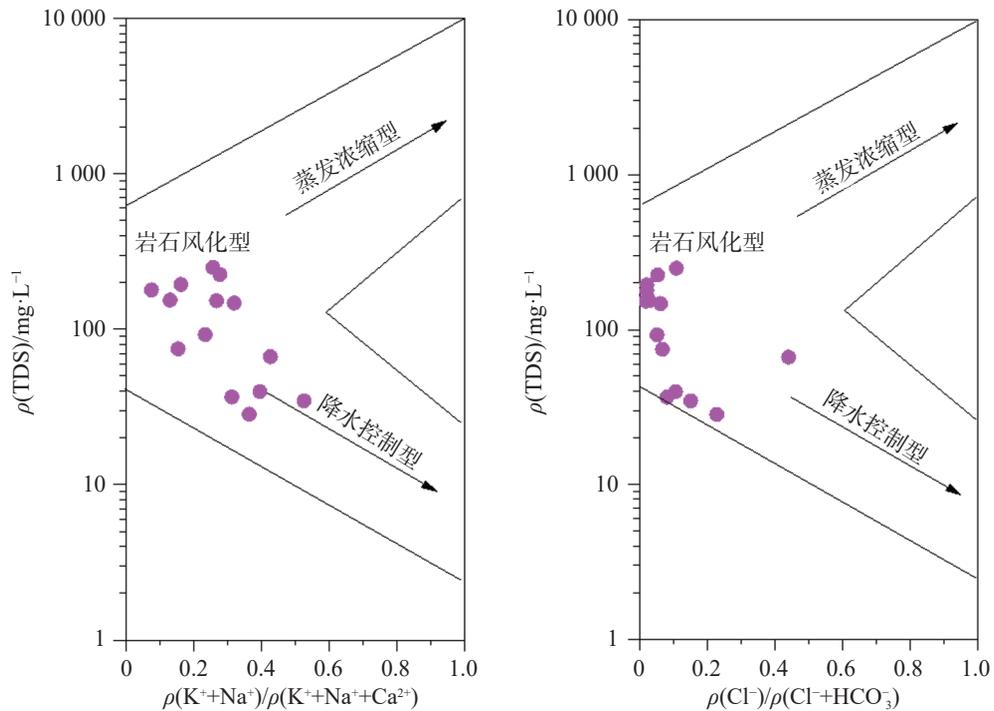


图 3 地下水水化学 Gibbs 图

Fig. 3 Gibbs diagram of groundwater hydrochemistry

4.1.2 溶滤作用

溶滤作用是研究区岩石风化作用控制条件下地

下水水化学组分形成的重要地球化学作用。地下水中某些离子比例系数在数值上有比较明显的差异，

因此可以利用这些离子比值判断在水岩相互作用下地下水水化学形成原因^[17]。 $\gamma(\text{K}^+ + \text{Na}^+)$ 与 $\gamma(\text{Cl}^-)$ 离子比值关系上看^[18-19], 78.57%的水样离子比值在1:1线及上部(图4a), 揭示 K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 大多由岩盐矿物溶滤而来, 这与区域上沉积环境背景比较吻合, 岩盐可能是古近系地层(埭心组、莘庄村组)风化剥蚀后残留的产物^[20]。 $\gamma(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ 与 $\gamma(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$ 离子比值关系上看^[21-22], 水样离子比值均集中在1:1线附近及以上(图4b), 表明 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 主要来源于碳酸盐岩和石膏等蒸发盐岩溶解。 $\gamma(\text{Ca}^{2+})$ 与 $\gamma(\text{HCO}_3^-)$ 离子比值关系上看^[23], 85.71%的水样离子比值在1:1线周围以及1:1线和2:1之间(图4c), 进一步指示 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 主要来源于碳酸盐岩方解石矿物的溶解, 部分 HCO_3^- 来源于孔隙裂隙中 CO_2 的溶解。 $\gamma(\text{Ca}^{2+})$ 与 $\gamma(\text{Mg}^{2+})$ 离子比值关系上看^[24-25], 85.71%水样离子比值在1:1以上(图4d), 表征碳酸盐岩溶解以方解石为主, 其次以白云石溶解为主。

4.1.3 阳离子交换吸附作用

采用 Schoeller 提出的氯碱指数法 (CAI1 和

CAI2)分析地下水和岩石土壤之间的阳离子交换吸附作用^[26-27], 其中 CAI1、CAI2 是 $\gamma(\text{Cl}^-) - \gamma(\text{Na}^+ + \text{K}^+)$ 分别与 $\gamma(\text{Cl}^-)$ 和 $\gamma(\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-) + \gamma(\text{CO}_3^{2-})$ 的比值。研究区岩溶水阳离子交换吸附作用总体不强烈, CAI1 主要在-2~1且 CAI2 在-0.25~0.25(图5a, 图5b)。其中, 78.57%的水样 CAI1 和 CAI2 值小于0, 21.43%的水样大于0, 揭示岩溶水主要发生正向阳离子交换吸附作用, 部分发生反向阳离子交换吸附作用; 个别水样 CAI1 和 CAI2 值接近0, 表明这部分样品点的岩溶水阳离子交换吸附作用较弱。

4.2 水文地球化学过程分析

PHREEQC 是基于质量守恒原理, 用于计算多种条件下的水文地球化学反应模拟软件, 可以定量分析模拟溶解、吸附、阳离子交换、氧化还原等水文地球化学过程。参与反应矿物相的选择是建立水文地球化学过程模型的关键^[28], 选择主要依据有地下水化学离子来源、岩石矿物组成及含水介质特征等^[29]。综合考虑研究区地下水化学组分特征和岩石化学组分特征, 本次选择方解石、白云石、石膏、盐岩作为可能的矿物相, 固液气三相平衡溶解和沉淀

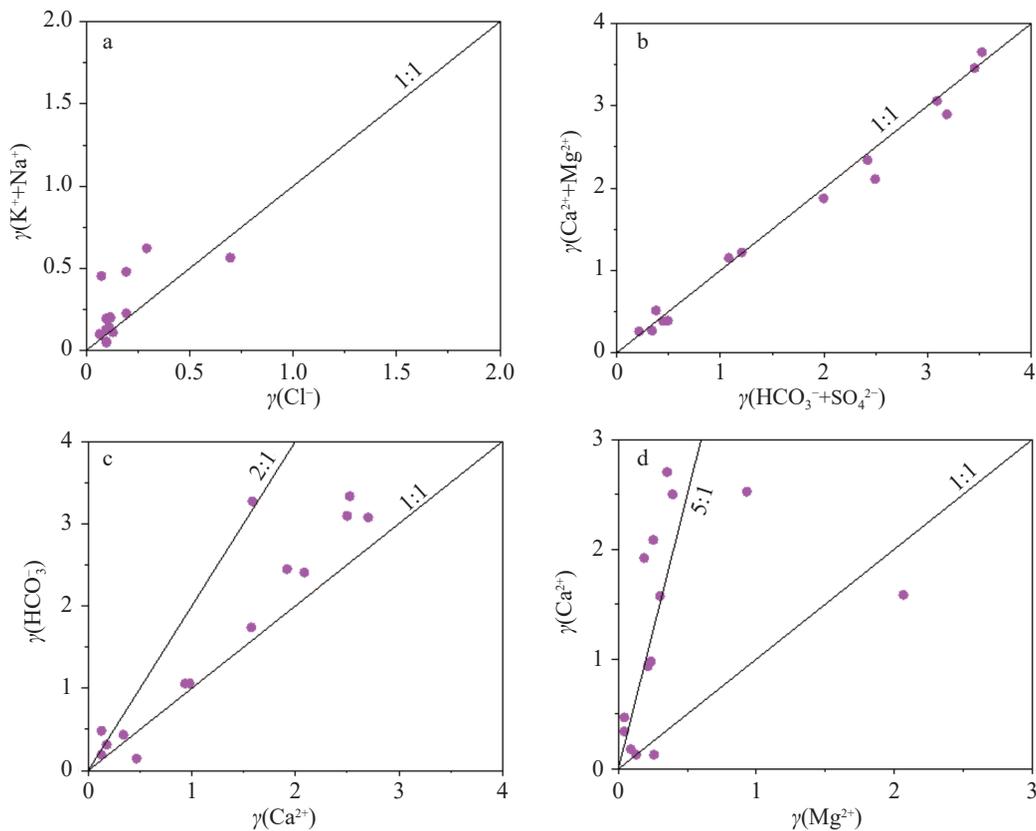


图4 地下水主要离子比值图

Fig. 4 Relationship between the major ions in groundwater

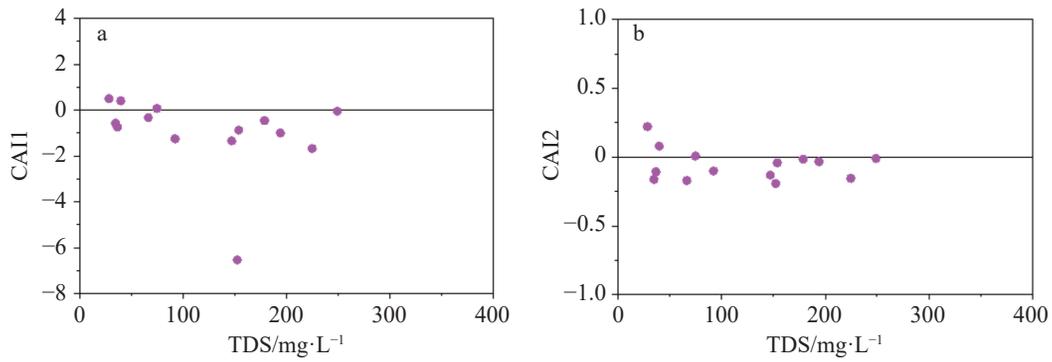


图 5 地下水氯碱指数与 TDS 关系图

Fig. 5 Relationship between groundwater chlor-alkali index and TDS

化学反应见表 2。

岩溶水水化学模拟路径选择在吕田镇草埔地区 (图 6), 区内岩溶裂隙发育, CaO/MgO 比值范围 61.17~102.43, 地下水流向由北东向南西 (SY20→SY19), 径流方向上由初始点向终止点 TDS 有增大趋势。由于反向水文地球化学模拟的不确定性, 可以计算出多种可能路径, 因此要在分析地下水化学成因、岩性矿物等基础上, 对模拟的多组结果进行合理筛选, 确定最优解^[30-31]。水文地球化学过程模拟结果 (表 3) 与实际较吻合, 岩溶水在径流过程中方解石、

白云石、石膏、岩盐发生溶解, 阳离子交换吸附作用较弱; 以方解石溶解为主, 溶解量为 $2.599 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 其对水溶液化学组分贡献度最高, 白云石、岩盐和石膏溶解贡献程度相对低, 因此岩溶水溶液离子以 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 的增加为主, 地下水化学类型由 $\text{HCO}_3\text{-Ca-Na}$ 型转化为 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ 型, TDS 由 $36.50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 升高至 $74.60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

4.3 地下水饱和指数与岩溶发育关系

地下水饱和指数 (SI) 指示了地下水水化学成分变化的趋势^[32]。从 PHREEQC 软件计算得到岩溶水主要矿物相饱和指数, 研究区岩溶水中 50% 的方解石和 14.29% 的白云石处于溶解—沉淀平衡态 ($-0.5 \leq \text{SI} \leq 0.5$), 其余为溶解状态 ($\text{SI} < -0.5$)。对应钻孔揭露的岩溶发育情况来看 (图 7): 方解石处于溶解状态的水样点中有 85.71% 的水样点处岩溶发育, 而白云石处于溶解状态的水样点中有 66.67% 的水样点处岩溶发育, 方解石和白云石饱和指数与岩溶发育具有较好对应关系; SY20、SY22 等水样点地区方解石、白

表 2 可能的矿物相及化学反应方程
Table 2 Possible mineral phases and chemical reaction equations

可能矿物相	化学反应方程
方解石	$\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$
白云石	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- + 2\text{OH}^-$
石膏	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$
岩盐	$\text{NaCl} = \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$
CO_2	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3$

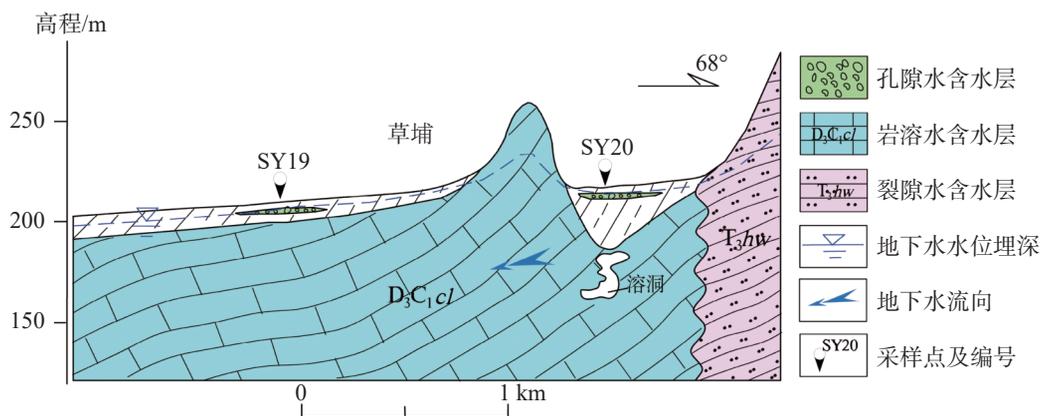


图 6 反向水文地球化学模拟地区水文地质剖面

Fig. 6 Hydrogeological profile of reverse hydrogeochemical simulation area

表 3 水岩相互作用下矿物相转移量

Table 3 Mineral transfer amount during water-rock interaction

路径	可能的矿物相/mol·L ⁻¹			
	方解石	白云石	石膏	岩盐
SY20→SY19	2.599×10^{-4}	8.474×10^{-5}	4.165×10^{-6}	3.446×10^{-5}

注: 正数表示矿物发生溶解作用, 负数表示矿物发生沉淀作用; 阳离子交换中, 正值表示Ca²⁺降低以及溶液中Na⁺的升高; 负值表示Ca²⁺升高以及溶液中Na⁺的降低。“—”表示该矿物相未参加反应或未模拟出。

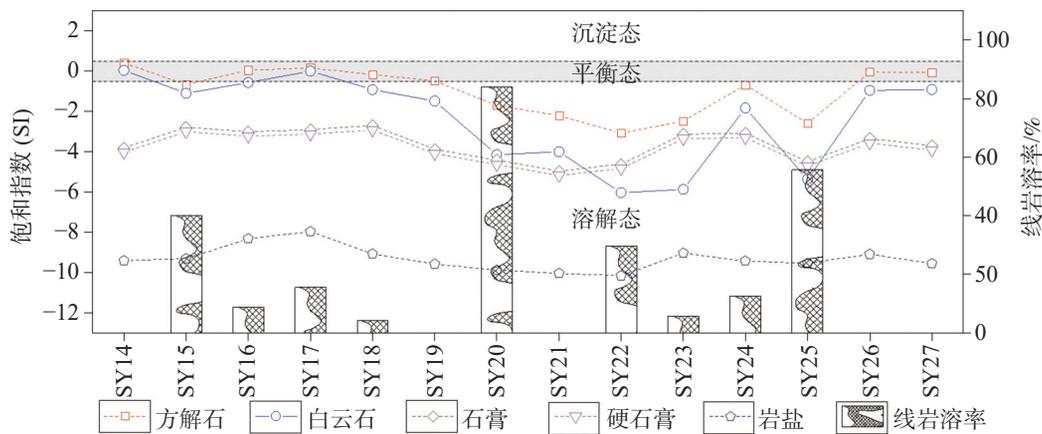


图 7 地下水主要矿物饱和指数结果图

Fig. 7 Saturation indices of main minerals in groundwater

云石处于溶解状态,其地下水水化学条件促进了碳酸盐岩的溶蚀,有利于岩溶发育,溶洞还有进一步扩大的趋势。由此可知,地下水水化学条件是岩溶发育控制因素之一,方解石、白云石饱和指数可以指示岩溶发育趋势,也可作为岩溶发育精细化评价的判据。

5 结论

(1)广州北部隐伏岩溶区岩溶水是以中性水为主的极软~微硬淡水,具有TDS和总硬度低、pH基本稳定(变异系数<0.1)的特点,离子质量浓度趋势为Ca²⁺>K⁺+Na⁺>Mg²⁺,HCO₃⁻>Cl⁻>SO₄²⁻,水化学类型主要为HCO₃型,以HCO₃⁻、Ca²⁺为优势离子。

(2)岩溶水水化学组分主要受岩石风化作用控制条件下的溶滤作用影响,以碳酸盐岩溶解为主,阳离子交换作用不强烈。研究区岩溶水中的K⁺、Na⁺、Cl⁻来源于岩盐溶解,Ca²⁺、Mg²⁺和HCO₃⁻来源于碳酸盐岩矿物溶解,SO₄²⁻来源于碳酸盐岩和石膏等蒸发岩盐溶解。通过反向水文地球化学模拟,定量验证了方解石、白云石、石膏、岩盐发生溶解的水文地球化学过程,以方解石溶解对岩溶水水化学组分贡献度最高。

(3)研究区岩溶水中方解石、白云石饱和指数与岩溶发育具有较好对应关系,可以指示岩溶发育趋势,建议作为岩溶发育精细化评价的判据之一。

参考文献

- [1] 张人权,梁杏,靳孟贵,万力,于青春.水文地质学基础(第六版)[M].北京:地质出版社,2011.
ZHANG Renquan, LIANG Xing, JIN Menggui, WAN Li, YU Qingchun. Fundamentals of hydrogeology(6th Edition)[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2011.
- [2] 苏东,龚绪龙,杨磊,黄敬军,许书刚,龚亚兵,崔龙玉.常州市地下水化学特征与成因分析[J].地质论评,2023,69(3):1039-1049.
SU Dong, GONG Xulong, YANG Lei, HUANG Jingjun, XU Shugang, GONG Yabing, CUI Longyu. Hydrogeochemical characteristics and controlling factors of groundwater in Changzhou[J]. Geological Review, 2023, 69(3): 1039-1049.
- [3] 史箫笛,康小兵,许模,邓宏科.川滇高原斜坡地带峡谷区岩溶水化学特征及演化规律[J].地质学报,2019,93(11):2975-2984.
SHI Xiaodi, KANG Xiaobing, XU Mo, DENG Hongke. Hydrochemical characteristics and evolution laws of karst groundwater in the slope zone of the canyon area, Sichuan-Yunnan Plateau[J]. Acta Geologica Sinica, 2019, 93(11): 2975-2984.
- [4] 屈秋楠,宋小庆,唐娱杰,杨振华.地下含水层水资源赋存条件及其水化学特征:以贵州省安龙县幅为例[J].中国岩溶,2019,

- 38(3): 378-387.
- QU Qunan, SONG Xiaoqing, TANG Yujie, YANG Zhenhua. Groundwater occurrence condition and hydrochemical characteristics: A case study of Anlong county map sheet in Guizhou Province[J]. *Carsologica Sinica*, 2019, 38(3): 378-387.
- [5] 唐金平, 张强, 胡漾, 邵江, 何文君, 张宇. 巴中北部岩溶山区地下水化学特征及演化分析[J]. *环境科学*, 2019, 40(10): 4543-4552.
- TANG Jinping, ZHANG Qiang, HU Yang, SHAO Jiang, HE Wenjun, ZHANG Yu. Hydrochemical characteristics of karst groundwater in the mountains of northern Bazhong city, China[J]. *Environmental Science*, 2019, 40(10): 4543-4552.
- [6] 蒙彦. 广花盆地岩溶塌陷多参数监测预警与风险防控[D]. 武汉: 中国地质大学, 2020.
- MENG Yan. Multi-parameter monitoring, early warning and risk prevention of karst collapse in Guanghua Basin[D]. Wuhan: China University of Geosciences, 2020.
- [7] 侯文隽, 龚星, 刘锋, 李红中. 碳酸盐岩水热协同混合溶蚀作用机理的数值试验研究[J]. *中国岩溶*, 2023, 42(4): 775-784.
- HOU Wenjuan, GONG Xing, LIU Feng, LI Hongzhong. Numerical experiment on the mechanism of mixing corrosion of carbonate rocks by hydrothermal synergistic effect[J]. *Carsologica Sinica*, 2023, 42(4): 775-784.
- [8] Débora Maria Diniz Barbosa, Rodrigo Sérgio De Paula, Leila Nunes Menegasse Velásquez, Matheus Alonso Castelo Pen. Hydrogeochemistry of aquifers in the northern portion of the Lagoa Santa Karst Environmental Protection Area and surroundings, state of Minas Gerais, Brazil[J]. *Journal of South American Earth Sciences*, 2024, 144: 105042.
- [9] Moran-Ramírez J, Ramos-Leal J A, Mahlknecht J, Santacruz-DeLeón G, Martín-Romero F, Fuentes Rivas R, Mora A. Modeling of groundwater processes in a karstic aquifer of Sierra Madre Oriental, Mexico[J]. *Applied Geochemistry*, 2018, 95: 97-109.
- [10] 郝艳茹, 王鹏, 张明珠, 张晋, 李丹, 庞园. 广花盆地地下水化学特征及其演化分析[J]. *生态环境学报*, 2020, 29(2): 337-344.
- HAO Yanru, WANG Peng, ZHANG Mingzhu, ZHANG Jin, LI Dan, PANG Yuan. Hydrochemical characteristic and its driving force of groundwater in the covered Karst in Pearl River basin[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2020, 29(2): 337-344.
- [11] 张明珠, 朱嵩, 曾慧, 庞园. 帽峰山地区地下水化学时空分布特征分析与污染评价[J]. *环境工程*, 2018, 36(10): 135-139.
- ZHANG Mingzhu, ZHU Song, ZENG Hui, PANG Yuan. Spatial and seasonal geochemical characteristics and contamination assessment of groundwater in MaoFeng mountain area[J]. *Environmental Engineering*, 2018, 36(10): 135-139.
- [12] 王忠忠, 黄文龙, 庄卓涵, 胡飞跃, 刘广宁. 珠三角丘陵山区岩溶塌陷发育特征及地质模式: 以广州北部为例[J]. *地质与勘探*, 2023, 59(6): 1304-1314.
- WANG Zhongzhong, HUANG Wenlong, ZHUANG Zhuohan, HU Feiyue, LIU Guangning. Development features and geological models of karst collapse in hilly areas of the Pearl River Delta: A case study of northern Guangzhou[J]. *Geology and Exploration*, 2023, 59(6): 1304-1314.
- [13] 苗迎, 孔祥胜, 宋朝静. 南宁市区地下水水化学特征及形成机制[J]. *中国岩溶*, 2015, 34(3): 228-233.
- MIAO Ying, KONG Xiangsheng, SONG Zhaojing. Hydrochemical characteristics and formation mechanism of groundwater in Nanning City[J]. *Carsologica Sinica*, 2015, 34(3): 228-233.
- [14] 徐建华. 现代地理学中的数学方法[M]. 北京: 高等教育出版社, 2017.
- XU Jianhua. *Mathematical methods in contemporary geography* [M]. Beijing: Higher Education Press, 2017.
- [15] 孙丰英. 淮南煤田岩溶地下水水化学特征及形成机制研究[D]. 淮南: 安徽理工大学, 2021.
- SUN Fengying. Study on hydrochemical characteristics and formation mechanism of karst groundwater in Huainan coalfield[D]. Huainan: Anhui University of Science and Technology, 2021.
- [16] William J. Deutsch, Randy Siegel. *Groundwater geochemistry. Fundamentals and applications to contamination*[M]. New Jersey: CRC Press, 1997.
- [17] 沈照理. 水文地球化学基础[M]. 北京: 地质出版社, 1986: 87-88.
- SHEN Zhaoli. *Hydrogeochemical basis*[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1986: 87-88.
- [18] 王金金. 北京平谷平原区浅层地下水水化学特征演化研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2020.
- WANG Jinjin. Study on evolution of chemical characteristics of shallow groundwater in Pinggu plain of Beijing[D]. Chengdu: China University of Geosciences, 2020.
- [19] 刘绍, 肖长来, 梁秀娟, 刘伟, 李明乾, 张芷豪. 双辽市地下水水文地球化学演化规律研究[J]. *中国农村水利水电*, 2021(9): 85-90, 95.
- LIU Shao, XIAO Changlai, LIANG Xiujuan, LIU Wei, LI Mingqian, ZHANG Zhihao. Research on the evolution law of hydrochemical chemistry of groundwater in Shuangliao city[J]. *China Rural Water and Hydropower*, 2021(9): 85-90, 95.
- [20] 广东省地质矿产局. 广东省区域地质志[M]. 北京: 地质出版社, 1988.
- Guangdong Geology and Mineral Resources Bureau. *Regional geology of Guangdong Province*[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1988.
- [21] HUANG Qibo, QIN Xiaoqun, LIU Pengyu, CHENG Ruirui, LI Tengfang. Regional evolution and control factors of karst groundwater in Liulin spring catchment[J]. *Environmental Science*, 2019, 40(5): 2132-2142.
- [22] 柳浩然, 张文强, 刘文, 马雪莹, 关琴, 张海林. 基于长期监测的济南趵突泉水文地球化学演化规律研究[J]. *中国岩溶*, 2023, 42(5): 1-13.
- LIU Haoran, ZHANG Wenqiang, LIU Wen, MA Xueying, GUAN Qin, ZHANG Hailin. Hydrogeochemical evolution char-

- acteristics of Jinan Baotu Spring based on long-term monitoring[J]. *Carsologica Sinica*, 2023, 42(5): 1-13.
- [23] 刘影, 王中美, 杨秀丽, 罗和平, 李宗发. 贵安新区东部岩溶地下水水化学特征[J]. *长江科学院院报*, 2022, 39(1): 39-46.
LIU Ying, WANG Zhongmei, YANG Xiuli, LUO Heping, LI Zongfa. Analysis of hydrochemical characteristics of karst groundwater in the east of Gui'an New Area[J]. *Journal of Changjiang River Scientific Research Institute*, 2022, 39(1): 39-46.
- [24] GUO Yongli, ZHANG Cheng, XIAO Qiong, BU Hua. Hydrogeochemical characteristics of a closed karst groundwater basin in North China[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2020, 325(3): 365-379.
- [25] 王瑞, 李潇瀚. 百泉泉域岩溶地下水水化学演化特征及成因[J]. *中国岩溶*, 2021, 40(3): 398-408.
WANG Rui, LI Xiaohan. Hydrochemical characteristics and formation causes of karst groundwater in Baiquan spring catchment[J]. *Carsologica Sinica*, 2021, 40(3): 398-408.
- [26] 龚亚兵, 龚绪龙, 许书刚, 唐鑫, 苏东, 吴夏懿. 苏南地区地下水化学特征及演化分析[J]. *地质论评*, 2022, 68(6): 2207-2218.
GONG Yabing, GONG Xulong, XU Shugang, TANG Xin, SU Dong, WU Xiayi. Hydrogeochemical characteristics and evolution of groundwater in southern Jiangsu[J]. *Geological Review*, 2022, 68(6): 2207-2218.
- [27] WEN Yao, QIU Jiahao, CHENG Si, XU Changchang, GAO Xiaojiang. Hydrochemical evolution mechanisms of shallow groundwater and its quality assessment in the estuarine coastal zone: A case study of Qidong, China[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2020, 17(10): 3382-3407.
- [28] 姚锦梅, 周训, 李娟, 戴文育, 康星洪. 广东雷州半岛玄武岩地下水水文地球化学特征及演化模拟[J]. *地质通报*, 2007, 26(3): 327-334.
YAO Jinmei, ZHOU Xun, LI Juan, DAI Wenyu, KANG Xinghong. Hydrogeochemical characteristics and evolution simulation of groundwater in basalts on the Leizhou Peninsula, Guangdong, China. *Geological Bulletin of China*, 2007, 26(3): 327-334.
- [29] YANG Nuan, WANG Guangcai, SHI Zheming, ZHAO Dan, JIANG Wanjun, GUO Liang, LIAO Fu, ZHOU Pengpeng. Application of multiple approaches to investigate the hydrochemistry evolution of groundwater in an arid region: Nomhon, northwestern China[J]. *Water*, 2018, 10(11): 1667-1685.
- [30] 曹振东, 危润初, 段启杉, 谭廷静. 犀牛洞地下水—岩作用反向模拟[J]. *人民黄河*, 2012, 34(10): 74-76.
CAO Zhendong, WEI Runchu, DUAN QiShan, TAN Tingjing. Inverse geochemical simulation of water-rock interaction of Xiniudong underground river of Xinniu cave[J]. *Yellow River*, 2012, 34(10): 74-76.
- [31] 郭钰颖, 吕智超, 王广才, 马栾, 许庆宇, 黄旭娟, 高树志. 峰峰矿区东部地下水水文地球化学模拟[J]. *煤田地质与勘探*, 2016, 44(6): 101-105.
GUO Yuying, LYU Zhichao, WANG Guangcai, MA Luan, XU Qingyu, HUANG Xujuan, GAO Shuzhi. Hydrogeochemical simulation of groundwater in Eastern Fengfeng mining area[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2016, 44(6): 101-105.
- [32] 李义连, 王焰新, 周来茹, 高红波, 张江华. 地下水矿物饱和度的水文地球化学模拟分析: 以娘子关泉域岩溶水为例[J]. *地质科技情报*, 2002(1): 32-36.
LI Yilian, WANG Yanxin, ZHOU Lairu, GAO Hongbo, ZHANG Jianghua. Hydrogeochemical modeling on saturation of minerals in groundwater: a case study at Niangziguan, northern China[J]. *Bulletin of Geological Science and Technology*, 2002(1): 32-36.

Analysis of hydrochemical characteristics and controlling factors of groundwater in the covered karst area of northern Guangzhou

WANG Zhongzhong¹, HU Feiyue¹, JIA Long², ZHI Bingfa¹

(1. *Guangdong Geologic Survey Institute, Guangzhou, Guangdong 510080, China*; 2. *Institute of Karst Geology, CAGS, Guilin, Guangxi 541004, China*)

Abstract Guangzhou is clearly positioned as the core engine of the Guangdong–Hong Kong–Macao Greater Bay Area and shoulders the responsibility of leading the high-quality development of the Greater Bay Area. The northern Guangzhou serves as a demonstration area for urban-rural integration, featuring a distinctive ecological agriculture industry and a functional area for rural tourism. However, the covered karst in this area is highly developed. Consequently, the environmental problems, such as karst ground collapse and the deterioration of groundwater quality, have limited to some extent the local construction and development.

In order to study the hydrochemical characteristics and formation of groundwater in the covered karst area of northern Guangzhou. We utilized fourteen groups of karst water samples and fourteen groups of rock chemical composition test data collected during the dry season from 2017 to 2018. We conducted a qualitative analysis of the

hydrochemical characteristics and controlling factors of groundwater using mathematical statistics, Piper diagrams, the Gibbs model, ion ratio diagrams, the and chlor-alkali index. Additionally, using the hydrogeochemical reaction simulation software PHREEQC, we performed a quantitative analysis of the hydrogeochemical processes, with a particular emphasis on the dissolution-precipitation equilibrium of minerals in groundwater.

The results show, (1) The karst water in the covered karst area of northern Guangzhou is characterized as extremely soft to slightly hard, neutral, and fresh. The total dissolved solids (TDS) and total hardness of the karst water are low, and the pH remains relatively stable. The dominant anion and cation are HCO_3^- and Ca^{2+} , respectively. The trend of ion concentrations is $\text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ + \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+}$ and $\text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$, respectively. The hydrochemical types of karst water are primarily of the HCO_3 type. (2) The $\rho(\text{K}^+ + \text{Na}^+) / \rho(\text{K}^+ + \text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ of karst water ranges from 0.1 to 0.6, and the $\rho(\text{Cl}^-) / \rho(\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$ ranges from 0.1 to 0.5. The chlor-alkali indices (CAI1 and CAI2) mainly fall within the ranges of -2 to 1 and -0.25 to 0.25, respectively, indicating weak cation exchange adsorption. In 78.57% of the water samples, the ratio of $\gamma(\text{K}^+ + \text{Na}^+)$ to $\gamma(\text{Cl}^-)$ ions is at or above the 1 : 1 line, indicating that K^+ , Na^+ and Cl^- primarily originate from the dissolution of rock salt. The ratios of $\gamma(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ to $\gamma(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$ ions are concentrated near or above the 1 : 1 line. Furthermore, 85.71% of the water samples display ratios of $\gamma(\text{Ca}^{2+})$ to $\gamma(\text{HCO}_3^-)$ ions that are either near the 1 : 1 line or between the 1 : 1 line and 2 : 1 line. Additionally, 85.71% of the water samples exhibit ratios of $\gamma(\text{Ca}^{2+})$ to $\gamma(\text{Mg}^{2+})$ ions above the 1 : 1 line. These findings suggest that Ca^{2+} , Mg^{2+} and HCO_3^- ions are derived from the dissolution of carbonate minerals, while SO_4^{2-} ions originate from the dissolution of carbonate rocks and evaporitic salts, such as gypsum. (3) The lithology of covered karst is dominated by limestone, followed by dolomite limestone. The ratio of CaO to MgO in the rock chemical composition of limestone (19.36–119.73) is much larger than that of dolomitic limestone (1.43–4.71), and the dissolution ability of limestone is obviously stronger than that of dolomitic limestone. (4) PHREEQC software has been used to establish a reverse hydrogeochemical model in the rock sampling points from SY20 to SY19 in the Caopu area of Lyutian Town. The simulation results quantitatively confirmed the dissolution of calcite, dolomite, gypsum, and rock salt in karst water, with respective dissolution amounts of $2.599 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $8.474 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $4.165 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, and $3.446 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. (5) The saturation indices of calcite and dolomite in karst water show a good correspondence with karst development. Among the water sampling points where calcite is in a good dissolved state, 85.71% of the points exhibit karst development. In contrast, among the water sampling points where dolomite is in a dissolved state, 66.67% of the points exhibit karst development. The saturation indices of calcite and dolomite in groundwater indicate the trend of karst development and can serve as criteria for fine evaluation of karst development.

This study reveals the hydrochemical characteristics of groundwater, as well as its formation and evolution in the covered karst area of northern Guangzhou. It also explores the relationship between groundwater mineral saturation indices and karst development. The research findings can provide a scientific basis for the exploitation and utilization of groundwater and for the protection of geological environment in the covered karst area of Guangzhou, which holds significant practical implications.

Key words northern Guangzhou, covered karst area, hydrochemical characteristics of groundwater, formation, hydrogeochemical process

(编辑 杨杨)