



贵州喀斯特山区地下水化学特征分析

邹银先¹, 褚学伟², 刘 埔², 段先前², 王中美², 王益伟²

1. 贵州省地质环境监测院, 贵州 贵阳 550081; 2. 贵州大学 资源与环境工程学院, 贵州 贵阳 550025

摘 要: 基于贵州省找水打井工程 1 067 口钻孔的水质检测数据, 运用描述性统计分析、变异系数、Piper 图、舒卡列夫分类、Gibbs 图及离子比例系数等方法对研究区喀斯特水化学及分布特征进行分析, 并探讨了主要离子成分的来源及其形成作用。研究表明, 研究区地下水中阳离子以 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 为主, 阴离子以 HCO_3^- 为主, 地下水化学类型主要为 $\text{HCO}_3\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ 型; 地下水化学组分主要来源于碳酸盐岩的溶滤作用, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 主要来自碳酸盐岩矿物的溶解, 且矿物成分对 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量起到控制作用; Na^+ 、 K^+ 的主要来源除受岩盐溶滤作用影响, 还受其他含 Na、K 类矿物及人为作用的影响, 而阳离子交替吸附作用影响较小; SO_4^{2-} 主要来源于石膏等蒸发岩类的溶滤作用。

关键词: 喀斯特山区; 地下水; 水化学特征; 溶滤作用; 贵州省

HYDROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF GROUNDWATER IN KARST MOUNTAINOUS AREAS OF GUIZHOU PROVINCE

ZOU Yin-xian¹, CHU Xue-wei², LIU Pu², DUAN Xian-qian², WANG Zhong-mei², WANG Yi-wei²

1. Guizhou Institute of Geo-environment Monitoring, Guiyang 550081, China;

2. College of Resources and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China

Abstract: Based on the water quality test data of 1 067 boreholes from the water-searching drilling project in Guizhou Province, the study uses the methods including descriptive statistical analysis, variation coefficient, Piper diagram, Schukalev classification, Gibbs diagram and ion ratio coefficient to analyze the hydrochemistry and distribution characteristics of karst water in the study area, and discusses the sources and formation of major ion compositions. The results show that the cations in the groundwater of study area are mainly Ca^{2+} and Mg^{2+} , and the anions mainly HCO_3^- . The hydrochemical type of the groundwater is mainly of $\text{HCO}_3\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$. The chemical compositions of the groundwater are mainly derived from the lixiviation of carbonate rocks, with Ca^{2+} and Mg^{2+} mainly from the dissolution of carbonate rock minerals, which constrain the content of Ca^{2+} and Mg^{2+} . The main source of Na^+ and K^+ is affected by the lixiviation of rock salt, as well as other Na- and K-bearing minerals and human activities, while the cation exchange and adsorption has less effect. The anion of SO_4^{2-} is mainly derived from the leaching of evaporation salts such as gypsum.

Key words: karst mountainous area; groundwater; hydrochemical characteristics; lixiviation; Guizhou Province

收稿日期: 2023-06-01; 修回日期: 2023-08-24. 编辑: 李兰英.

基金项目: 贵州省科学技术厅、贵州省科技支撑计划项目“黔中岩溶山谷型赤泥尾矿库渗漏污染机理及预测”(黔科合支撑[2017]2858).

作者简介: 邹银先(1985—), 男, 高级工程师, 现主要从事水文地质、工程地质与环境地质相关研究工作, 通信地址 贵州省贵阳市观山湖区石林西路 171 号, E-mail//812526840@qq.com

通信作者: 褚学伟(1979—), 男, 博士, 副教授, 现主要从事岩溶水文地质、环境地质相关研究工作, 通信地址 贵州省贵阳市花溪区贵大新校区资环楼, E-mail//28409807@qq.com

0 前言

地下水是水资源的重要组成部分,是重要的供水水源,特别是在喀斯特山区的农村或小型城镇,地下水可能是区域的唯一供水水源。作为供水水源,地下水化学特征的研究就显得尤为重要。地下水中的化学组分是地下水与外界环境长期相互作用的产物^[1],其时空分布在一定程度上能够反映地下水的起源及其化学特征形成过程中的影响因素^[2-5]。然而地下水中的化学组分受含水介质特征、补径排特征及人类活动等因素的影响,涉及的变量很多,而变量之间或多或少的存在一定的关系,要从大量的数据中识别出地下水化学组分成因的控制性因素是一个亟待解决的问题。学者们对地下水水化学特征进行了一系列的研究,刘影等^[6]分析了贵安新区东部喀斯特地下水水化学特征,贺亮亮等^[7]建立了水化学特征库对矿井涌突水源进行识别,孙岐发等^[8]对水化学参数空间分布特征、地下水化学成因进行了研究。

本文以贵州喀斯特山区地下水作为研究对象,运用数理统计分析和水化学分析方法,系统讨论该区域

地下水的水化学特征及岩溶水化学成分形成作用,以期加深对岩溶地下水水化学组分形成作用的理解,为区内地下水资源的合理开发利用与保护提供依据。

1 研究区概况

贵州省位于云贵高原西部,介于东经 103°36′—109°35′、北纬 24°37′—29°13′之间,面积 17×10⁴ km²。气候属亚热带季风性湿润气候区,地势总体西高东低,自中部向北、东、南三面倾斜,平均海拔在 1 100 m 左右。区内河流以苗岭为界,分属长江水系及珠江水系。

贵州省碳酸盐岩分布广泛,为中国西南喀斯特山区中心地带,以裸露型及半裸露型喀斯特为主。碳酸盐岩地层自前震旦系至三叠系均有出露,主要含水岩系有震旦系灯影组、寒武系中上统、奥陶系下统、泥盆系上统、石炭系上统、二叠系中统及三叠系下中统,岩性以灰岩、白云岩以及碳酸盐岩与碎屑岩互层为主(图1),出露面积 12.96×10⁴ km²,占贵州省土地面积的 73.6%。

根据研究区内地下水含水介质特征,结合《贵州省

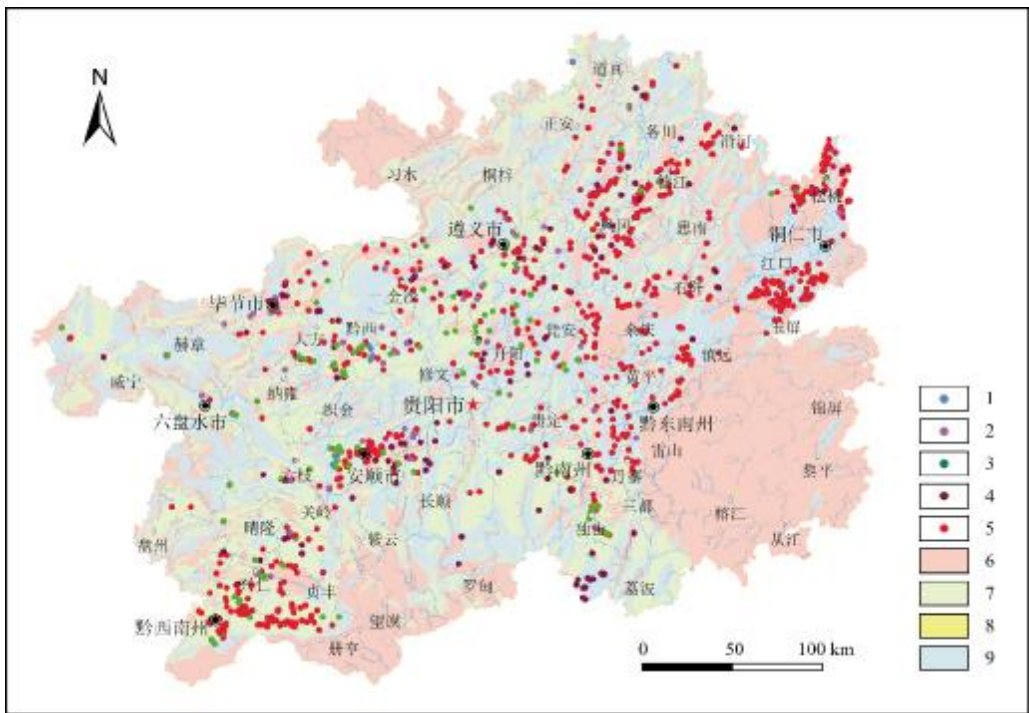


图 1 钻孔及水化学类型空间分布图

Fig. 1 Distribution map of boreholes and hydrochemical types

1—硫酸钙镁型(SO₄-Ca·Mg type); 2—碳酸硫酸钙型(HCO₃·SO₄-Ca type); 3—碳酸硫酸钙镁型(HCO₃·SO₄-Ca·Mg type); 4—碳酸钙型(HCO₃-Ca type); 5—碳酸钙镁型(HCO₃-Ca·Mg type); 6—碎屑岩类(clastic rock); 7—碳酸盐岩类与碎屑岩类互层(carbonate rock interbedded with clastic rock); 8—松散岩类(loose rock); 9—碳酸盐岩类(carbonate rock)

水文地质志》,研究区内的喀斯特含水介质类型可分 3 类:纯碳酸盐岩含水介质(纯灰岩含水介质、纯白云岩含水介质及纯白云岩-灰岩含水介质)、较纯碳酸盐岩含水介质(碳酸盐岩夹少量碎屑岩的含水介质)、不纯碳酸盐岩含水介质(碳酸盐岩与碎屑岩互层的含水介质),见表 1. 区内赋存水类型有纯灰岩溶洞-管道水,纯白云岩溶孔-溶隙水,纯白云岩、灰岩溶隙-溶洞水,

较纯碳酸盐岩溶孔-溶隙(溶洞)水,不纯碳酸盐岩溶孔-溶隙水. 岩溶地下水分布广泛,储水量大,为贵州省地下水开发利用的主要地下水类型.

2 数据来源及研究方法

2.1 数据来源及可靠性分析

本文研究数据来源于 2013 年“贵州省地下水打井

表 1 贵州省主要碳酸盐岩地层 2007—2012 年钻孔水化学类型统计表

Table 1 Hydrochemical type statistics of main carbonate rock strata based on the water-searching drilling project in Guizhou Province during 2007–2012

界	系	统	组	含水介质类型	钻孔数/个	水化学类型				
						HCO ₃ -Ca·Mg	HCO ₃ -Ca	HCO ₃ ·SO ₄ -Ca·Mg	HCO ₃ ·SO ₄ -Ca	SO ₄ -Ca·Mg
中生界	三叠系	中统	杨柳井组	白云岩、灰岩	16	14		1	1	
			关岭组	较纯碳酸盐岩	213	134	14	43	11	11
		下统	嘉陵江组	纯灰岩	127	70	23	20	11	3
			安顺组	纯白云岩	27	18	6	1	2	
			大冶组	纯灰岩	9	3	4		2	
			夜郎组玉龙山段	纯灰岩	24	5	13	1	5	
			二叠系	中统	栖霞组-茅口组	纯灰岩	45	9	21	5
石炭系	上统	黄龙组-马坪组	纯灰岩	17	3	14				
	下统	摆佐组	白云岩、灰岩	11	5	2	3	1		
古生界	泥盆系	上统	高坡场组	纯白云岩	9	8		1		
			尧梭组	较纯碳酸盐岩	10	6	1	2	1	
			望城坡组	较纯碳酸盐岩	26	18	2	6		
	奥陶系	下统	桐梓组-红花园组	白云岩、灰岩	15	10	3			2
	上统	毛田组	白云岩、灰岩	2	2					
		追屯组	白云岩、灰岩	9	9					
		比条组	白云岩、灰岩	5	5					
		娄山关组	纯白云岩	385	361	7	14	1	2	
		寒武系	敖溪组	白云岩、灰岩	4	4				
	平井组		白云岩、灰岩	12	11		1			
	中统		花桥组	白云岩、灰岩	2	2				
	下统	石冷水组	较纯碳酸盐岩	7	7					
		高台组	不纯碳酸盐岩	64	57	1	3	3		
		清虚洞组	白云岩、灰岩	23	19	4				
	新元古界	震旦系	上统	灯影组	纯白云岩	5	3		2	
合计					1067	783	115	103	48	18

工程利用情况调查评估”项目收集的贵州省地质矿产勘查开发局、贵州省煤田地质局等单位于 2007—2012 年找水打井工程实施的 1 067 口机井的成井报告及水质监测资料(图 1).

表 1 列出了贵州省 2007—2012 年打井工程主要涉及的碳酸盐岩地层,为区内打井取水工程的主要目标层位.

数据可靠性采用电荷平衡误差进行分析,相对误差 δ 在 $\pm 5\%$ 以内,其中 $\delta=(TM^+-TM^-)/(TM^++TM^-)$, $TM^+=Ca^{2+}+Mg^{2+}+K^++Na^+$, $TM^-=HCO_3^-+CO_3^{2-}+SO_4^{2-}+Cl^-$, TM^+ 为正电荷总量, TM^- 为负电荷总量, Ca^{2+} 等表示溶液中某离子的毫摩尔浓度,单位 mmol/L.

2.2 研究方法

描述性统计数据(如各离子浓度的均值、极值、变异系数等)能够一定程度上反映地下水的化学组分组成特征及其演化影响因素的复杂程度^[9-10],其中变异系数可以反映统计数据离散程度,可以一定程度上反映某参数的分布与均一状况^[11],变异系数变幅越大,说明地下水演化过程中其影响因素越复杂.

舒卡列夫水化学类型划分方法能够简单明了的看出地下水中主要离子的含量及矿化度,是地下水分类中应用最广的方法^[12-13].Piper 三线图^[14]可以直观反映地下水主要阴阳离子的相对含量,揭露水化学离子的分布特征,确定其所属水文地球化学类型.

Gibbs 图^[15]可直观的反映影响水体离子的特征因素,常用于分析水岩作用对地下水化学类型演化机制的影响^[16-19].离子比例系数法常用来揭示地下水的成因或形成条件,推断地下水化学成分的演化过程^[20-23].

3 结果及讨论

3.1 地下水化学特征

3.1.1 研究区地下水主要化学组分及其变异特征

研究区地下水中主要离子含量采用 Piper 三线图表现出来(图 2).主要离子成分特征值统计见表 2.

研究区内地下水的 pH 值介于 6.45~8.73 之间,为弱酸性—弱碱性水. TDS 为 138.1~2 213.3 mg/L,均值为 371.2 mg/L,为淡水—微咸水类型,其中 TDS 小于 1 g/L 的占所有机井水样的 99.0%,主要为淡水类型.总硬度为 38.4~1 866.5 mg/L,均值为 333.4 mg/L,以微硬水—硬水为主.其中总硬度小于 150 mg/L 的软水占

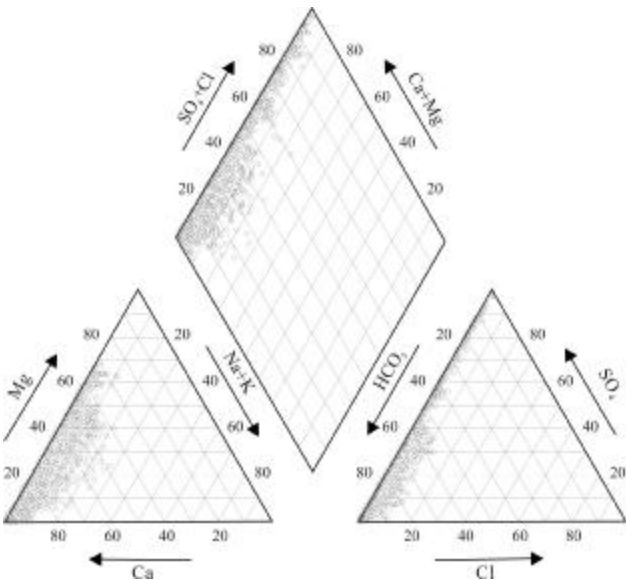


图 2 地下水 Piper 三线图

Fig. 2 Piper diagram of groundwater

表 2 研究区地下水主要离子成分特征值统计表

Table 2 Eigenvalues statistics of major ion compositions in groundwater of the study area

指标	单位	最大值	最小值	均值	标准差	变异系数/%
pH		8.73	6.45	7.38	0.28	3.8
TDS	mg/L	2213.3	138.1	371.2	187.6	50.58
总硬度	mg/L	1866.5	38.4	333.4	167.2	50.18
K ⁺	mg/L	16.3	*	1.3	1.4	107.7
	%	14.1	*	1.1		
Na ⁺	mg/L	65.4	0.14	3.7	4.7	127.0
	%	30.0	*	3.2		
Ca ²⁺	mg/L	523.1	10.1	80.9	46.0	56.9
	%	95.9	33.5	68.0		
Mg ²⁺	mg/L	170.9	1.0	31.8	16.2	50.9
	%	56.6	1.0	27.7		
HCO ₃ ⁻	mg/L	582.4	35.5	312	66.5	21.3
	%	99.5	8.0	85.2		
SO ₄ ²⁻	mg/L	1781.8	1.0	68.4	161.6	236.3
	%	99.3	*	13.2		
Cl ⁻	mg/L	33.7	*	5.8	4.8	82.8
	%	8.0	*	1.5		

* 表示离子浓度小于 0.1 mg/L 或百分含量小于 1%. 百分数值为各离子占阳/阴离子总量百分数.

所有有机井水样的 1.6%;总硬度在 150~300 mg/L 的微硬水占所有有机井水样的 42.5%;总硬度在 300~450 mg/L 的硬水占所有有机井水样的 49.9%;总硬度大于 450 mg/L 的高硬水占所有有机井水样的 6.0%。

由图 2 及表 2 可见,研究区地下水中的主要离子成分为 Ca^{2+} 、 HCO_3^- ,其次为 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} ,另外含有少量的 Na^+ 、 K^+ 及 Cl^- 。其中 Ca^{2+} 含量 10.1~523.1 mg/L,均值为 80.9 mg/L,占主要阳离子含量的 33.5%~95.9%,均值为 68.0%; Mg^{2+} 含量 1.0~170.9 mg/L,均值为 31.8 mg/L,占主要阳离子含量的 1.0%~56.6%,均值为 27.7%; Na^+ 含量 0.14~65.4 mg/L,均值为 3.76 mg/L,占主要阳离子含量的 30.0%以下,均值为 3.2%; K^+ 含量 0~16.33 mg/L,均值为 1.3 mg/L,占主要阳离子含量的 14.1%以下,均值为 1.1%; HCO_3^- 含量 35.5~582.4 mg/L,均值为 312.0 mg/L,占主要阴离子含量的 8.0%~99.5%,均值为 85.2%; SO_4^{2-} 含量 1.0~1781.8 mg/L,均值为 68.42 mg/L,占主要阴离子含量的 0~99.3%,均值为 13.2%; Cl^- 含量均在 33.7 mg/L 以下,均值为 5.79 mg/L,占主要阴离子含量的 0%~8.0%,均值为 1.5%。研究区地下水中阳离子以 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 为主,阴离子以 HCO_3^- 为主,说明研究区内碳酸盐岩的溶解作用对地下水的化学类型起着控制性作用。

从研究区内地下水化学成分变异系数 (C_v) 来看, $C_v(\text{SO}_4^{2-}) > C_v(\text{Na}^+) > C_v(\text{K}^+) > C_v(\text{Cl}^-) > C_v(\text{Ca}^{2+}) > C_v(\text{Mg}^{2+}) > C_v(\text{Na}^+) > C_v(\text{TDS}) > C_v(\text{总硬度}) > C_v(\text{HCO}_3^-) > C_v(\text{pH})$ 。其中, SO_4^{2-} 的变异系数最大,可能与碳酸盐岩地层中含有膏岩类及含硫矿物有关; Na^+ 、 K^+ 的变异系数均超过 1,可能与区内人类活动有关,阳离子交替吸附作用也起到一定的影响; Cl^- 的变异系数相对较高,主要可能受人类活动影响; Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 变异系数较小,说明区内的地下水化学组分主要受碳酸盐岩的溶解作用控制。

3.1.2 研究区地下水化学类型

采用舒卡列夫分类法,研究区内有 783 个钻孔水样表现为 $\text{HCO}_3\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ 型地下水,占取样总数的 73.3%;115 个钻孔水样表现为 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ 型地下水,占取样总数的 10.9%;103 个钻孔水样表现为 $\text{HCO}_3\cdot\text{SO}_4\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ 型地下水,占取样总数的 9.7%;48 个钻孔水样表现为 $\text{HCO}_3\cdot\text{SO}_4\text{-Ca}$ 型地下水,占取样总数的 4.5%;18 个钻孔水样表现为 $\text{SO}_4\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ 型地下水,占取样总数的

1.7% (表 1)。纯灰岩含水介质中 $\text{HCO}_3\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ 型、 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ 型地下水占比分别为 40.5%、33.8%;其他类型含水介质中地下水类型主要以 $\text{HCO}_3\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ 型为主,纯白云岩、白云岩-灰岩、较纯碳酸盐岩、不纯碳酸盐岩中占比分别为 91.5%、81.8%、64.5% 和 89.1%;较纯碳酸盐岩含水介质中 $\text{HCO}_3\cdot\text{SO}_4\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ 型地下水占比 20.0%。研究区内高 TDS 的地下水主要的化学类型为 $\text{SO}_4\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ 、 $\text{HCO}_3\cdot\text{SO}_4\text{-Ca}$ 、 $\text{HCO}_3\cdot\text{SO}_4\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ 型,主要赋存于含膏盐地层中,地下水化学类型中 SO_4^{2-} 占比较高的地下水可能与揭穿膏盐地层有关。

3.2 水化学成因分析

3.2.1 控制因素

Gibbs 图是根据地表水体(海洋、河流、湖泊等)中 $\gamma(\text{Na}^+)/\gamma(\text{Na}^++\text{Ca}^{2+})$ 比例与 TDS 之间的关系给出的水中离子来源的分析图,该方法将地下水中离子的来源归结为岩石风化淋滤、大气降水、蒸发结晶 3 种来源^[15]。根据 Gibbs 图,若 TDS 较低,且 $\gamma(\text{Na}^+)/\gamma(\text{Na}^++\text{Ca}^{2+}) < 0.4$ 时,岩石的风化溶解是地下水中化学组分的主要来源;若 TDS 低,且 $\gamma(\text{Na}^+)/\gamma(\text{Na}^++\text{Ca}^{2+}) > 0.4$ 时,大气降水对地下水中化学组分影响增大;若 TDS 高,且 $\gamma(\text{Na}^+)/\gamma(\text{Na}^++\text{Ca}^{2+}) > 0.4$ 时,蒸发结晶作用对地下水中化学组分影响增大。由图 3 可以看出,研究区 $\gamma(\text{Na}^+)/\gamma(\text{Na}^++\text{Ca}^{2+}) < 0.4$, TDS 一般处于 150~2 000 mg/L,说明研究区内地下水化学组分主要来源于岩石的风化溶解作用。

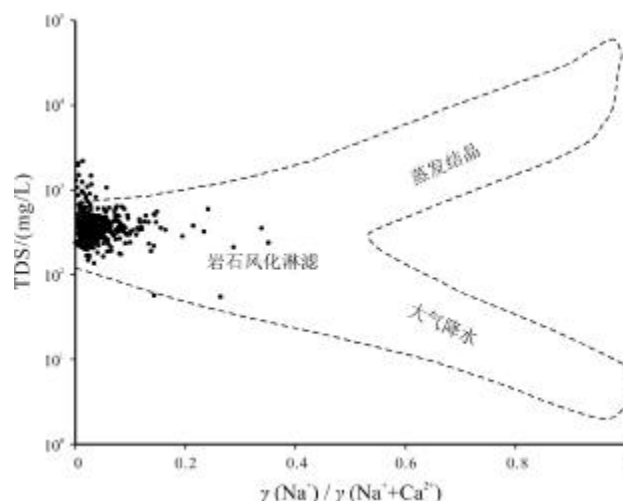


图 3 地下水化学 Gibbs 图

Fig. 3 Gibbs diagram of groundwater chemistry

3.2.2 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的主要来源

$\gamma(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})/\gamma(\text{HCO}_3^-)$ 、 $\gamma(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})/\gamma(\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-})$ 的比例关系可用来反映方解石、白云石和石膏这些碳酸盐和硫酸盐矿物对地下水化学组分的影响。若 $\gamma(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})/\gamma(\text{HCO}_3^-)$ 比值趋近于 1, 说明地下水中的化学组分主要来源于碳酸盐岩的溶解; 若 $\gamma(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})/\gamma(\text{HCO}_3^-) > 1$ 且偏离太大, 说明 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 除来源于碳酸盐岩外, 钙镁的硫酸盐矿物、硅酸盐矿物亦存在一定的影响。若 $\gamma(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})/\gamma(\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-})$ 接近于 1, 则 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 应是来自于碳酸盐矿物(方解石、白云石)和硫酸盐矿物(石膏)的溶解; 若比值大于 1, 则还应硅酸盐矿物成分的溶解; 小于 1 则预示着溶滤作用还伴随着离子交替吸附过程^[24]。由图 4、5 可以看出, $\gamma(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})/\gamma(\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-}) \approx 0.99$, 接近 1, 相关系数 $R^2=0.99$; $\gamma(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})/\gamma(\text{HCO}_3^-)$ 均处于 1:1 直线之上, 且绝大部分靠近 1:1 直线, 说明研究区地下水化学成分主要来自于方解石、白云石等碳酸盐岩矿物的溶解, 而离子交替作用并不明显。图 5 中少部分取样点 $\gamma(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})/\gamma(\text{HCO}_3^-)$ 远离 1:1 直线且居于上方, 这些取样点所处地层(关岭组、嘉陵江组、娄山关组等)大都夹有不同厚度的膏盐层, 结合图 4, 说明硫酸盐矿物的溶解也是研究区地下水化学成分的来源之一。从总体上看, 碳酸盐岩的溶解控制着区域地下水的化学成分, 与上述地下水化学成分变异系数分析的结果一致。

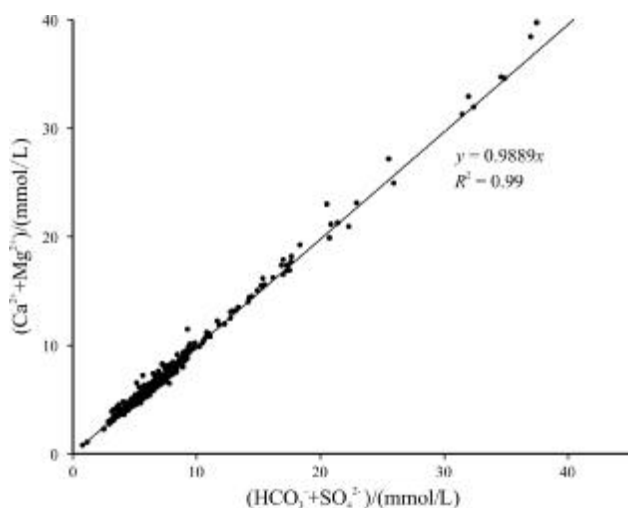


图 4 $\gamma(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})/\gamma(\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-})$ 比例关系图

Fig. 4 Ratio diagram of $\gamma(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})/\gamma(\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-})$

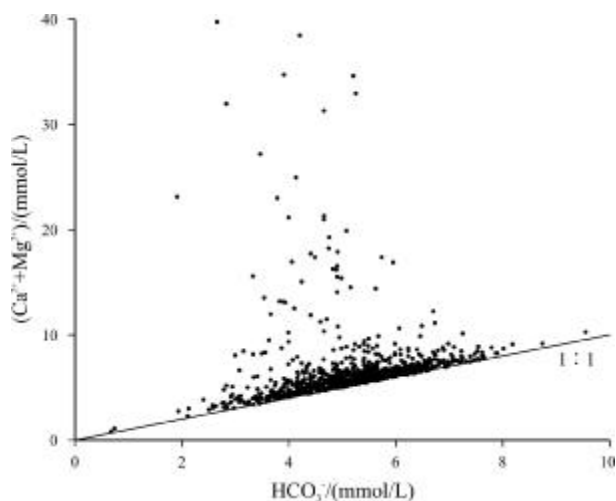


图 5 $\gamma(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})/\gamma(\text{HCO}_3^-)$ 比例关系图

Fig. 5 Ratio diagram of $\gamma(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})/\gamma(\text{HCO}_3^-)$

$\gamma(\text{Ca}^{2+})/\gamma(\text{Mg}^{2+})$ 比例系数常用来指示主要溶解的碳酸盐矿物, 若矿物成分以方解石为主, 其比值大于 1, 如矿物成分以白云石为主, 其比值接近 1。由图 6、表 3 可见, $\gamma(\text{Mg}^{2+})/\gamma(\text{Ca}^{2+})$ 比例关系大多位于 1:1 界限之上, 在纯碳酸盐岩含水介质(纯灰岩含水介质、纯白云岩含水介质及纯白云岩-灰岩含水介质)中最大, $\gamma(\text{Ca}^{2+})/\gamma(\text{Mg}^{2+})$ 比例系数均值为 2.44, 其中在纯灰岩含水介质中 $\gamma(\text{Ca}^{2+})/\gamma(\text{Mg}^{2+})$ 比例系数均值为 4.8, 在纯云-灰岩含水介质中 $\gamma(\text{Ca}^{2+})/\gamma(\text{Mg}^{2+})$ 比例系数均值为 1.61, 在纯白云岩含水介质中 $\gamma(\text{Ca}^{2+})/\gamma(\text{Mg}^{2+})$ 比例系数均值为 1.47; 在较纯碳酸盐岩含水介质(碳酸盐岩夹少量碎屑岩的含水介质)中, $\gamma(\text{Ca}^{2+})/\gamma(\text{Mg}^{2+})$ 比例系数均值为 2.04; 在不纯碳酸盐岩含水介质(碳酸盐岩与碎屑岩互层的含水介质)中最小, $\gamma(\text{Ca}^{2+})/\gamma(\text{Mg}^{2+})$ 比例系数均值为 1.45。综上, 说明碳酸盐岩的矿物成分对地下水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量起到控制作用。

3.2.3 Na^+ 、 K^+ 的主要来源

地下水中 Na^+ 、 K^+ 主要来源于岩盐和铝硅酸盐的溶解、离子交替吸附作用或者是人为影响。 $\gamma(\text{Na}^++\text{K}^+)/\gamma(\text{Cl}^-)$ 、 $\gamma(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}-\text{SO}_4^{2-}-\text{HCO}_3^-)/\gamma(\text{Na}^+-\text{Cl}^-)$ 常用来指示 Na^+ 、 K^+ 的形成作用。若 Na^+ 和 K^+ 的来源主要为岩盐的溶滤作用时, $\gamma(\text{Na}^++\text{K}^+)/\gamma(\text{Cl}^-) \approx 1.0$; 而当 $\gamma(\text{Na}^++\text{K}^+)/\gamma(\text{Cl}^-) > 1.0$ 时, 表示 Na^+ 和 K^+ 的来源除受岩盐溶滤影响外, 还受其他钠盐(如铝硅酸盐)的溶滤作用或人为因素的影响; 当 $\gamma(\text{Na}^++\text{K}^+)/\gamma(\text{Cl}^-) < 1.0$ 时, 可能存在阳离子交替吸附作用致使 Na^+ 浓度减小, 或人

表 3 不同含水介质中地下水的 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 均值
Table 3 Average $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ values of groundwater in different aquifer media

含水介质	纯碳酸盐岩				较纯碳酸盐	不纯碳酸盐岩
	纯灰岩	白云岩、灰岩	纯白云岩	均值		
$\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 均值	4.8	1.61	1.47	2.44	2.04	1.45

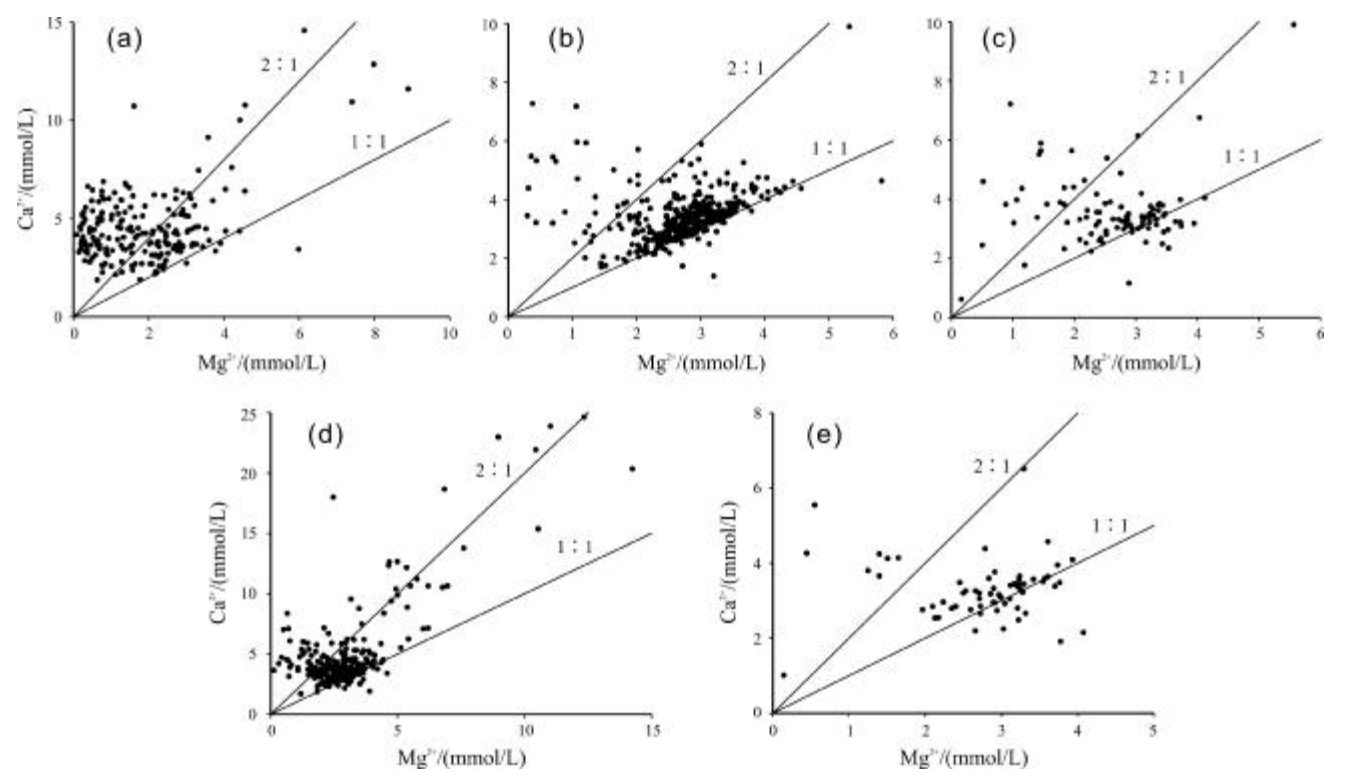


图 6 不同含水介质中地下水 $\gamma(\text{Mg}^{2+})-\gamma(\text{Ca}^{2+})$ 比例关系图

Fig. 6 Ratio diagram of $\gamma(\text{Mg}^{2+})-\gamma(\text{Ca}^{2+})$ of groundwater in different aquifer media

a—纯灰岩含水岩组(pure limestone aquifer group); b—纯白云岩含水岩组(pure dolomite aquifer group); c—纯白云岩-灰岩含水岩组(pure dolomite and limestone aquifer group); d—较纯碳酸盐岩含水岩组(sub-pure carbonate rock aquifer group); e—不纯碳酸盐岩含水岩组(impure carbonate rock aquifer group)

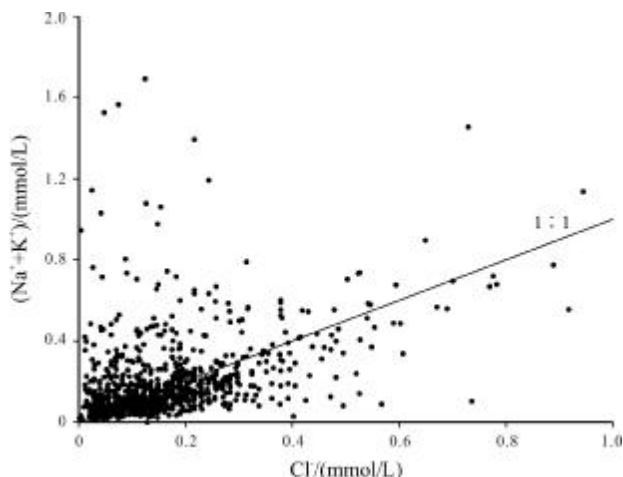
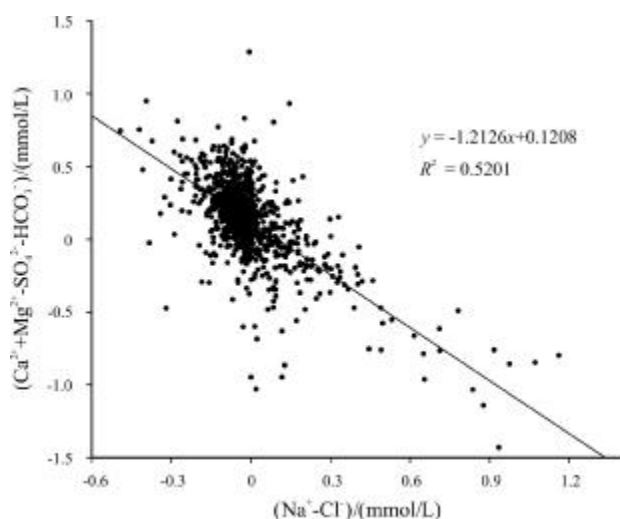
为作用的影响致使 Cl^- 浓度增大; $\gamma(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}-\text{SO}_4^{2-}-\text{HCO}_3^-)/\gamma(\text{Na}^+-\text{Cl}^-)\approx -1$, 且其相关性较高时, 即 Na^+ 的增加(或减少)与 $\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$ 的减少(或增加)关系密切, 阳离子交替吸附作用在地下水化学成分的形成过程中起到了重要作用^[25].

由图 7 可以看出, 研究区内 $\gamma(\text{Na}^++\text{K}^+)/\gamma(\text{Cl}^-)$ 大多分布于 1:1 直线两侧, 说明研究区内 Na^+ 、 K^+ 来源除受岩盐溶滤作用影响外, 还可能受其他含 Na 、 K 类矿物、离子交替及人为作用的影响. 而由图 8 可见, $\gamma(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}-\text{SO}_4^{2-}-\text{HCO}_3^-)$ 与 $\gamma(\text{Na}^+-\text{Cl}^-)$ 相关系数为 $R^2=0.52$, 斜率为 -1.21 , 为中度相关, 相关性不强, 阳离

子交替吸附作用不明显, 这与 $\gamma(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})/\gamma(\text{HCO}_3^-)$ 比例关系得出的结论一致. 故根据图 7、8, 研究区内地下水中 Na^+ 、 K^+ 的主要来源除受岩盐溶滤作用影响外, 还受其他含 Na 、 K 类矿物及人为作用的影响.

3.2.4 SO_4^{2-} 的主要来源

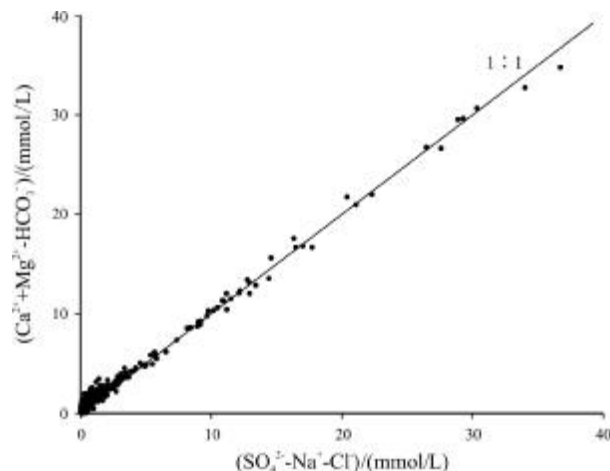
地下水中 SO_4^{2-} 主要来源于石膏等蒸发岩类的溶滤作用、含硫矿物的氧化作用以及人为作用的影响. $\gamma(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}-\text{HCO}_3^-)/\gamma(\text{SO}_4^{2-}-\text{Na}^+-\text{Cl}^-)$ 可表征地下水中 SO_4^{2-} 的来源. 若 $\gamma(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}-\text{HCO}_3^-)/\gamma(\text{SO}_4^{2-}-\text{Na}^+-\text{Cl}^-)$ 接近 1, 说明 SO_4^{2-} 主要来源于石膏等蒸发岩类的溶滤作用; 若 $\gamma(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}-\text{HCO}_3^-)/\gamma(\text{SO}_4^{2-}-\text{Na}^+-\text{Cl}^-)<1$, 则说

图7 $\gamma(\text{Cl}^-)$ - $\gamma(\text{K}^++\text{Na}^+)$ 比例关系图Fig. 7 Ratio diagram of $\gamma(\text{Cl}^-)$ - $\gamma(\text{K}^++\text{Na}^+)$ 图8 $\gamma(\text{Na}^+-\text{Cl}^-)$ - $\gamma(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}-\text{SO}_4^{2-}-\text{HCO}_3^-)$ 比例关系图Fig. 8 Ratio diagram of $\gamma(\text{Na}^+-\text{Cl}^-)$ - $\gamma(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}-\text{SO}_4^{2-}-\text{HCO}_3^-)$

明 SO_4^{2-} 来源可能受含硫矿物的氧化作用或人为作用的影响。由图9可见, $\gamma(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}-\text{HCO}_3^-)$ - $\gamma(\text{SO}_4^{2-}-\text{Na}^+-\text{Cl}^-)$ 比例关系位于1:1直线附近,说明研究区内地下水中的 SO_4^{2-} 主要来源于石膏等蒸发岩类的溶滤作用。

4 结论

(1)研究区地下水pH值介于6.45~8.73之间,为弱酸性—弱碱性水。TDS<1 g/L的样品占所有机井水样的99.0%,主要为淡水类型;地下水中阳离子以 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 为主,阴离子以 HCO_3^- 为主,地下水化学类型主要为 $\text{HCO}_3-\text{Ca}\cdot\text{Mg}$ 型;地下水主要化学组分的变异系数 $\text{Cv}(\text{SO}_4^{2-})>\text{Cv}(\text{Na}^+)>\text{Cv}(\text{K}^+)>\text{Cv}(\text{Cl}^-)>\text{Cv}(\text{Ca}^{2+})>$

图9 $\gamma(\text{SO}_4^{2-}-\text{Na}^+-\text{Cl}^-)$ - $\gamma(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}-\text{HCO}_3^-)$ 比例关系图Fig. 9 Ratio diagram of $\gamma(\text{SO}_4^{2-}-\text{Na}^+-\text{Cl}^-)$ - $\gamma(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}-\text{HCO}_3^-)$

$\text{Cv}(\text{Mg}^{2+})>\text{Cv}(\text{Na}^+)>\text{Cv}(\text{TDS})>\text{Cv}(\text{总硬度})>\text{Cv}(\text{HCO}_3^-)>\text{Cv}(\text{pH})$ 。

(2)研究区内地下水化学组分主要来源于碳酸盐岩的溶滤作用,大气降雨和蒸发结晶的影响相对微弱。

(3)地下水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 主要来自于碳酸盐岩矿物的溶解,且矿物成分对地下水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量起到控制作用; Na^+ 、 K^+ 的主要来源除受岩盐溶滤作用影响外,还可能受其他含Na、K类矿物及人为作用的影响,阳离子交替吸附作用影响较小; SO_4^{2-} 主要来源于石膏等蒸发岩类的溶滤作用。

参考文献(References):

- [1]李玲,周金龙,齐万秋,等.新疆和田河流域绿洲区浅层地下水水化学特征及成因分析[J].水资源与水工程学报,2018,29(3):14-20.
Li L, Zhou J L, Qi W Q, et al. Hydrochemical characteristics and formation reasons of shallow groundwater in oasis area of Hotan River Basin, Xinjiang[J]. Journal of Water Resources and Water Engineering, 2018, 29(3): 14-20.
- [2]栾凤娇,周金龙,贾瑞亮,等.新疆巴里坤-伊吾盆地地下水水化学特征及成因[J].环境化学,2017,36(2):380-389.
Luan F J, Zhou J L, Jia R L, et al. Hydrochemical characteristics and formation mechanism of groundwater in plain areas of Barkol-Yiwu Basin, Xinjiang[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(2): 380-389.
- [3]黄科云,刘德深,马祖陆,等.云南鹤庆西山岩溶地下水主要离子雨季和旱季对比及来源分析[J].地球与环境,2015,43(2):183-189.
Huang K Y, Liu D S, Ma Z L, et al. Major ion chemistry and their

- sources of karstic ground water from the Heqing West Mountain, China during flood and dry seasons [J]. *Earth and Environment*, 2015, 43(2): 183–189.
- [4] 王晓曦, 王文科, 王周锋, 等. 滦河下游河水及沿岸地下水水化学特征及其形成作用[J]. *水文地质工程地质*, 2014, 41(1): 25–33, 73.
- Wang X X, Wang W K, Wang Z F, et al. Hydrochemical characteristics and formation mechanism of river water and groundwater along the downstream Luanhe River, northeastern China [J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2014, 41(1): 25–33, 73.
- [5] 鲁孟胜, 韩宝平, 武凡, 等. 鲁西南地区高氟地下水特征及成因探讨[J]. *中国地质*, 2014, 41(1): 294–302.
- Lu M S, Han B P, Wu F, et al. Characteristics and genesis of high-fluorine groundwater in southwestern Shandong Province [J]. *Geology in China*, 2014, 41(1): 294–302.
- [6] 刘影, 王中美, 杨秀丽, 等. 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 Y, Wang Z M, Yang X L, et al. Hydrochemical characteristics of karst groundwater in the east of Gui'an, Guiyang [J]. *Journal of Yangtze River Scientific Research Institute*, 2022, 39(1): 39–46.
- [7] 贺亮亮, 吕广罗, 胡安焱, 等. 基于水化学特征分析的矿井突水水源判别[J]. *中国煤炭地质*, 2022, 34(6): 34–39.
- He L L, Lyu G L, Hu A Y, et al. Mine water bursting water source discrimination based on hydrochemical features analysis [J]. *Coal Geology of China*, 2022, 34(6): 34–39.
- [8] 孙岐发, 贾林刚, 田辉, 等. 长春莲花山地区地下水化学特征及成因分析[J]. *地质与资源*, 2020, 29(5): 476–482.
- Sun Q F, Jia L G, Tian H, et al. Chemical characteristics and genesis analysis of the groundwater in Lianhuashan area, Changchun City [J]. *Geology and Resources*, 2020, 29(5): 476–482.
- [9] 孙厚云, 毛启贵, 卫晓锋, 等. 哈密盆地地下水系统水化学特征及形成演化[J]. *中国地质*, 2018, 45(6): 1128–1141.
- Sun H Y, Mao Q G, Wei X F, et al. Hydrogeochemical characteristics and formation evolutionary mechanism of the groundwater system in the Hami Basin [J]. *Geology in China*, 2018, 45(6): 1128–1141.
- [10] 李潇瀚, 张翼龙, 王瑞, 等. 呼和浩特盆地地下水化学特征及成因[J]. *南水北调与水利科技*, 2018, 16(4): 136–145.
- Li X H, Zhang Y L, Wang R, et al. Hydrochemical characteristics and formation mechanism of groundwater in Hohhot Basin [J]. *South-to-North Water Transfers and Water Science & Technology*, 2018, 16(4): 136–145.
- [11] 陈雯, 黎清华, 刘怀庆, 等. 广西钦州港地区地下水水化学特征及形成作用[J]. *华南地质与矿产*, 2016, 32(1): 78–84.
- Chen W, Li Q H, Liu H Q, et al. Analysis on hydrochemical characteristics and formation mechanism of groundwater in Qinzhou Port area, Guangxi, China [J]. *Geology and Mineral Resources of South China*, 2016, 32(1): 78–84.
- [12] 张人权, 梁杏, 靳孟贵, 等. 水文地质学基础[M]. 7 版. 北京: 地质出版社, 2018.
- Zhang R Q, Liang X, Jin M G, et al. *Fundamentals of hydrogeology* [M]. 7th ed. Beijing: Geological Publishing House, 2018.
- [13] 寇文杰. 基于 EXCEL 的地下水化学舒卡列夫分类方法[J]. *工程勘察*, 2013, 41(5): 48–50, 96.
- Kou W J. Groundwater chemical Shoka Lev classification method based on EXCEL [J]. *Geotechnical Investigation & Surveying*, 2013, 41(5): 48–50, 96.
- [14] Piper A M. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses [J]. *Eos, Transactions, American Geophysical Union*, 1944, 25(6): 914–928.
- [15] Gibbs R J. Mechanisms controlling world water chemistry [J]. *Science*, 1970, 170(3962): 1088–1090.
- [16] 孔令健, 王振龙, 王兵. 阜阳市集中式深层地下水饮用水源地水化学特征及成因分析[J]. *中国农村水利水电*, 2020(3): 78–82.
- Kong L J, Wang Z L, Wang B. An analysis of the hydro-chemical characteristics and causes of drinking water source of concentrated deep groundwater in Fuyang City [J]. *China Rural Water and Hydropower*, 2020(3): 78–82.
- [17] 唐金平, 张强, 胡漾, 等. 漓江冲洪积扇地下水化学特征及控制因素分析[J]. *环境科学*, 2019, 40(7): 3089–3098.
- Tang J P, Zhang Q, Hu Y, et al. Groundwater chemical characteristics and analysis of their controlling factors in an alluvial fan of Jianjiang River [J]. *Environmental Science*, 2019, 40(7): 3089–3098.
- [18] 魏兴, 周金龙, 乃尉华, 等. 新疆喀什三角洲地下水化学特征及演化规律[J]. *环境科学*, 2019, 40(9): 4042–4051.
- Wei X, Zhou J L, Nai W H, et al. Hydrochemical characteristics and evolution of groundwater in the Kashgar delta area in Xinjiang [J]. *Environmental Science*, 2019, 40(9): 4042–4051.
- [19] 刘春燕, 黄冠星, 荆继红, 等. 黄淮海平原地下水化学演化特征、形成机制及其开发利用建议[J]. *中国地质*, 2023, 50(6): 1705–1719.
- Liu C Y, Huang G X, Jing J H, et al. Characteristics and driving mechanisms of evolution of groundwater chemistry in Huang-Huai-Hai Plain and its exploitation and utilization suggestions [J]. *Geology in China*, 2023, 50(6): 1705–1719.
- [20] Pazand K, Khosravi D, Ghaderi M R, et al. Identification of the hydrogeochemical processes and assessment of groundwater in a semi-arid region using major ion chemistry: A case study of Ardestan Basin in central Iran [J]. *Groundwater for Sustainable Development*, 2018, 6: 245–254.
- [21] Sajil Kumar P J, James E J. Identification of hydrogeochemical processes in the Coimbatore District, Tamil Nadu, India [J]. *Hydrological Sciences Journal*, 2016, 61(4): 719–731.

- Ministry of Natural Resources of the People's Republic of China. DZ/T 0064.2—2021 Methods for analysis of groundwater quality, Part 2: Collection and preservation of water samples[S]. Beijing: Geological Publishing House, 2021.
- [13]李苗,王敏.环境水体样品中挥发酚的稳定性探究[J].云南化工,2022,49(8):95-96,122.
- Li M, Wang M. Study on stability of volatile phenol in environmental water samples[J]. Yunnan Chemical Technology, 2022, 49(8): 95-96, 122.
- [14]中华人民共和国自然资源部. DZ/T 0064.85—2021 地下水水质分析方法 第 85 部分:挥发性酚的测定流动注射在线蒸馏法[S].北京:地质出版社,2021.
- Ministry of Natural Resources of the People's Republic of China. DZ/T 0064.85—2021 Methods for analysis of groundwater quality, Part 85: Determination of volatile phenol compounds: Flow injection online distillation[S]. Beijing: Geological Publishing House, 2021.
- [15]中华人民共和国自然资源部. DZ/T 0064.86—2021 地下水水质分析方法 第 86 部分:氰化物的测定流动注射在线蒸馏法[S].北京:地质出版社,2021.
- Ministry of Natural Resources of the People's Republic of China. DZ/T 0064.85—2021 Methods for analysis of groundwater quality, Part 86: Determination of cyanide: Flow injection online distillation [S]. Beijing: Geological Publishing House, 2021.
- [16]罗淦元. SAN++连续流动分析仪同时测定水体中挥发酚和总磷的方法探究[J].广西水利水电,2023(1)142-145.
- Luo S Y. Study of method for simultaneous determination of volatile phenol and total phosphorus in water with SAN++ continuous flow analyzer[J]. Guangxi Water Resources & Hydropower Engineering, 2023(1)142-145.
- [17]王琬. Seal-AA3 流动注射测定饮用水中阴离子合成洗涤剂[J]. 中国卫生检验杂志,2014,24(14):1994-1995,1999.
- Wang W. Determination of anion synthetic detergent in drinking water by Seal-AA3 flow injection analysis[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2014, 24(14): 1994-1995, 1999.
- [18]俞佳铭,沙贤亮,朱炳祺,等.连续流动注射分光光度法测定杏仁中氰化物和挥发酚的含量[J].理化检验-化学分册,2023,59(6):678-682.
- Yu J M, Sha X L, Zhu B Q, et al. Determination of cyanide and volatile phenol in almond by continuous flow injection spectrophotometry [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2023, 59(6): 678-682.
- [19]张敏,甘瑛琳,吴恩宁,等.连续流动注射分析法同时测定水中挥发酚、氰化物及阴离子合成洗涤剂[J].医学动物防制,2020,36(4):404-407.
- Zhang M, Gan Y L, Wu E N, et al. Simultaneous determination of volatile phenol, cyanide and anion synthetic detergents in water by continuous flow injection analysis [J]. Journal of Medical Pest Control, 2020, 36(4): 404-407.
- [20]中华人民共和国国土资源部. DZ/T 0130—2006 地质矿产实验室测试质量管理规范[S].北京:中国标准出版社,2006.
- Ministry of Land and Resources of the People's Republic of China. DZ/T 0130—2006 The specification of testing quality management for geological laboratories[S]. Beijing: Standards Press of China, 2006.

(上接第 854 页/Continued from Page 854)

- [22]Yang Q C, Li Z J, Ma H Y, et al. Identification of the hydrogeochemical processes and assessment of groundwater quality using classic integrated geochemical methods in the southeastern part of Ordos Basin, China[J]. Environmental Pollution, 2016, 218: 879-888.
- [23]Reddy A G S, Kumar K N. Identification of the hydrogeochemical processes in groundwater using major ion chemistry: A case study of Penna-Chitravathi river basins in southern India[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2010, 170(1/4): 365-382.
- [24]Abdelkader R, Larbi D, Rihab H, et al. Geochemical characterization of groundwater from shallow aquifer surrounding Fetzara Lake N. E. Algeria[J]. Arabian Journal of Geosciences, 2012, 5(1): 1-13.
- [25]Jankowski J, Acworth R I. Impact of debris-flow deposits on hydrogeochemical processes and the development of dryland salinity in the Yass river catchment, New South Wales, Australia [J]. Hydrogeology Journal, 1997, 5(4): 71-88.