

三姑泉域岩溶地下水水化学特征及形成演化机制

张春潮, 侯新伟, 李向全, 王振兴, 桂春雷, 左雪峰

Hydrogeochemical characteristics and evolution mechanism of karst groundwater in the catchment area of the Sangu Spring

ZHANG Chunchao, HOU Xinwei, LI Xiangquan, WANG Zhenxing, GUI Chunlei, and ZUO Xuefeng

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202004059>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于水化学和氢氧同位素的兴隆县地下水演化过程研究

Evolutional processes of groundwater in Xinglong County based on hydrochemistry and hydrogen and oxygen isotopes

杨楠, 苏春利, 曾邯斌, 李志明, 刘文波, 康伟 水文地质工程地质. 2020, 47(6): 154-162

贵州洪家渡盆地泉水水化学和碳同位素特征及成因

Characteristics and controls of the hydrochemistry and carbon isotope of the spring water in the Hongjiadu Basin of Guizhou

任坤, 潘晓东, 焦友军, 黄宇, 曾洁, 彭聪, 梁嘉鹏 水文地质工程地质. 2019, 46(3): 9-9

滦河三角洲地区深层地下水化学演化规律及成因分析

Characteristics and causes of hydrochemical evolution of deep groundwater in the Luanhe Delta

牛兆轩, 蒋小伟, 胡云壮 水文地质工程地质. 2019, 46(1): 27-27

招远金矿区水体中硫同位素特征及其对污染来源的指示

Characteristics of sulfur isotope in water bodies near the Zhaoyuan gold mine area and its indicative function of pollution sources

贾晓岑, 周建伟, 朱恒华, 余露, 张秋霞, 朱越 水文地质工程地质. 2020, 47(5): 179-188

典型草原露天煤矿区地下水环境演化机理研究

Evolution mechanism of a groundwater system in the opencast coalmine area in the typical prairie

冯海波, 董少刚, 张涛, 李铤, 刘晓波, 李政葵, 王超 水文地质工程地质. 2019, 46(1): 163-163

涿源北盆地地下水氢氧同位素特征及北海泉形成模式

Characteristics of hydrogen and oxygen isotopes in the groundwater and formation mode of the Beihai springs in the northern Laiyuan Basin

王忠亮, 郭春艳, 张彦鹏 水文地质工程地质. 2021, 48(1): 27-35



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

DOI: 10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202004059

三姑泉域岩溶地下水水化学特征及形成演化机制

张春潮^{1,2,3}, 侯新伟^{1,3}, 李向全^{1,3}, 王振兴^{1,3}, 桂春雷^{1,3}, 左雪峰^{1,3}

(1. 中国地质科学院水文地质环境地质研究所, 河北 石家庄 050061; 2. 中国地质大学(北京), 北京 100083; 3. 自然资源部地下水科学与工程重点实验室, 河北 石家庄 050061)

摘要: 三姑泉域岩溶地下水对晋东南地区居民生活及煤炭基地建设起着重要支撑作用。受煤炭资源大规模开采及人类活动加剧的影响, 岩溶地下水水化学环境演变剧烈。通过分析三姑泉域的 125 个岩溶地下水、14 个地表水及 14 个雨水样品, 综合利用统计分析、变异系数分析、氢氧稳定同位素、Gibbs 模型、离子相关关系、矿物饱和指数及因子分析, 确定岩溶地下水的补给来源, 分析三个子系统间岩溶地下水水化学特征、差异及形成演化机制。结果表明: 岩溶水 δD 值为 -77‰ ~ -42‰ , $\delta^{18}O$ 值为 -10.6‰ ~ -4.5‰ , 且沿大气降雨线分布, 显示岩溶地下水以大气降水入渗补给为主。子系统 I 与子系统 II 和子系统 III 具有明显不同的水化学特征和水文地球化学演化进程。子系统 I 岩溶水为低 TDS 软水, 73% 为 $HCO_3-Ca(Mg)$ 型水; 子系统 II、子系统 III 为低 TDS 软水—高 TDS 硬水, 水化学类型复杂, 36% ~ 40% 为 $HCO_3\text{-}SO_4-Ca\text{-}Mg$ 型水, 24% ~ 45% 为 $SO_4\text{-}HCO_3-Ca$ 型水。因子分析表明, 区域岩溶地下水化学形成演化主要受控于水-岩作用、人类活动、地表水和局部裂隙水渗漏的影响。水-岩作用使得岩溶水化学组分以 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 为主, 采矿活动导致 SO_4^{2-} 含量增加, 农业活动导致 NO_3^- 含量增加, 污水排放和裂隙水渗漏导致 Cl^- 和 Na^+ 含量增加。研究结果可为岩溶水水资源开发和管理提供科学依据。

关键词: 岩溶地下水; 水化学特征; 水-岩作用; 采矿活动; 三姑泉域

中图分类号: P641.3

文献标志码: A

文章编号: 1000-3665(2021)03-0062-10

Hydrogeochemical characteristics and evolution mechanism of karst groundwater in the catchment area of the Sangu Spring

ZHANG Chunchao^{1,2,3}, HOU Xinwei^{1,3}, LI Xiangquan^{1,3}, WANG Zhenxing^{1,3},
GUI Chunlei^{1,3}, ZUO Xuefeng^{1,3}

(1. *Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, Chinese Academy of Geosciences, Shijiazhuang, Hebei 050061, China*; 2. *China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China*; 3. *Key Laboratory of Groundwater Science and Engineering, Ministry of Natural Resources, Shijiazhuang, Hebei 050061, China*)

Abstract: The karst groundwater in the catchment area of the Sangu Spring plays an important supporting role in the residents' living and coal base construction in southeastern Shanxi Province. With the large-scale coal mining and the intensification of human activities, the hydrochemistry of the regional karst groundwater has changed drastically. In this study, 125 karst groundwater, 14 surface water and 14 rain water samples were collected and tested. The descriptive statistical analysis, coefficient of variation analysis, hydrogen and oxygen stable isotopes, Gibbs model, ion correlation, mineral saturation index and factor analysis are comprehensively used to determine the replenishment sources of the karst groundwater, the differences of hydrochemical characteristics and evolution mechanism among the subsystems. The results show that the δD and $\delta^{18}O$ values of the karst groundwater range from -77‰ to -42‰ and from -10.6‰ to -4.5‰ , respectively, and the data points fall near the local meteoric

收稿日期: 2020-04-10; 修订日期: 2020-07-01

基金项目: 中国地质科学院基本科研业务费项目(JYYWF20180401); 中国地质调查局地质调查项目(DD20160296; DD20201123)

第一作者: 张春潮(1989-), 男, 硕士, 助理研究员, 主要从事水文地球化学的研究工作。E-mail: ihgzcc@163.com

water line (LMWL), indicating that the karst groundwater are mainly recharged by infiltration from precipitation. The hydrochemical characteristics and hydrogeochemical evolution processes between subsystems I and II-III were obviously different. The karst groundwater of subsystem I has low salinity and is soft water, and 73% of the groundwater is of $\text{HCO}_3\text{—Ca(Mg)}$ type. However, the karst groundwater in subsystems II and III changes from low salinity and soft water to high salinity and hard water, and 36% to 40% of the water is of $\text{HCO}_3\text{·SO}_4\text{—Ca·Mg}$ type and 24% to 45%, of $\text{SO}_4\text{·HCO}_3\text{—Ca}$ type. Factor analyses show that the hydrochemical evolution processes of the regional karst groundwater are mainly controlled by water-rock interactions, human activities, leakage of surface water and local fissure water. Hydrochemical compositions of HCO_3^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} and Mg^{2+} are mainly controlled by water-rock interactions. A higher concentration of SO_4^{2-} is controlled by mining activities, NO_3^- is controlled by agriculture activities and Cl^- and Na^+ are controlled by sewage discharge and leakage of fissure water. The results will be instructive for improving the management and utilization of groundwater resources for the local government.

Keywords: karst groundwater; hydrochemical characteristics; water-rock interaction; mining activities; Sangu Spring

世界上约有 1/4 人口在利用岩溶地下水资源,其对人类生活和社会发展的重要性不言而喻^[1-2]。由于岩溶地区具有特殊的地表、地下二元结构体系,地表水和污染物极易通过裂隙发育段、岩溶天窗、落水洞等裂隙、管道直接进入岩溶地下水中,地下水水质迅速恶化^[3-5]。水质型缺水已是制约岩溶区经济发展、保障饮用水安全的重大问题之一^[6]。

区域地下水水化学特征反映了地下水的演化特征、地质及水文地质背景和影响因素,是水文地质及水文地球化学研究的主要内容^[7-10]。然而,地下水水化学组成的形成演化除受地质特性及水文地质条件等自然因素控制外,对人类活动的响应也是快速且敏感的^[11-13]。如何识别影响和控制地下水水化学组分的主要因素、区分自然因素和人为因素的影响,是水文地球化学领域研究的热点^[14-15]。

三姑泉域位于山西省东南部,是晋东煤炭基地晋城矿区分布区,岩溶水是当地居民生活和煤炭工业发展的重要水源。受采煤活动、城镇生活污水及化工企业污水排放的影响,区域岩溶地下水环境已发生不同程度的恶化。前人研究主要集中在三姑泉域水环境质量评价、地下水资源评价、煤炭开采对地下水环境的影响^[16-20],缺乏区域上水化学特征及形成演化机制的系统研究。本文以此为背景,选取三姑泉域岩溶地下水为研究对象,采用统计分析、稳定同位素、Piper 三线图、Gibbs 模型、离子相关关系和因子分析等方法,对区内岩溶地下水补给来源、水化学特征及形成演化机制进行了系统研究。成果有助于深化理解北方岩溶水水化学特征及水文地球化学形成演化机制,预测污染物来源,为该区地下水污染防治及岩溶水资

源的合理开发利用和管理提供科学依据。

1 研究区概况

研究区位于山西省东南部边缘(图 1),太行山脉的南端,总体地势是四面高山环绕,中部地势低且呈波状起伏,形成宽阔的山间盆地和丘陵。三姑泉出露于山西省晋城市泽州县河西乡孔庄村东北 5 km 处的丹河河谷西岸,现已被青天河水库淹没,泉域面积 3 214 km²。区内出露地层有寒武系、奥陶系、石炭系、二叠系、第四系。

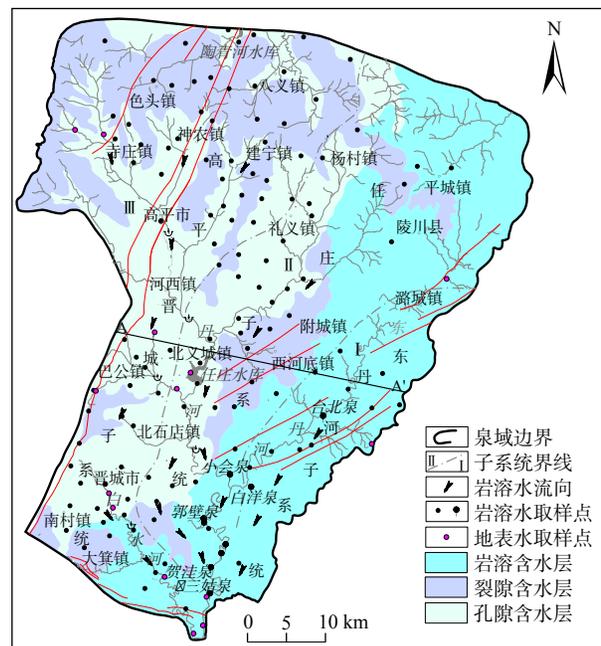


图 1 研究区水文地质简图及取样点分布图

Fig. 1 Simplified hydrogeological map of the study area and location of the sampling points

研究区属于暖温带半湿润大陆性季风气候。年平均气温最低值出现在 1956 年,为 9.0℃;最高值出现在 1989 年,为 12.8℃。晋城近 50 年气温呈上升趋势,1986 年以后,气温增温明显。近 50 年来,晋城市降水量总体呈下降趋势,多年平均降雨量为 593.66 mm,多年平均蒸发量为 1 633.95 mm^[21]。

区内水系分属于黄河流域和海河流域,以丹株岭、金泉山为界,北部为海河流域,南部为黄河流域,以丹河水系为主,海河流域的漳河水系仅分布在工作区的北部边缘地带。区内最大的河流为丹河,是沁河的一级支流。丹河主要支流有东仓河、许河、东大河、巴公河、东丹河和白水河。

碳酸盐岩类岩溶水是研究区最主要的地下水资源,奥陶系中统马家沟组和寒武系中统张夏组为主要含水层,奥陶系下统和寒武系上统为相对隔水层(图 2)。岩溶水在泉域的北部、东部灰岩裸露、半裸露区直接接受大气降水入渗补给,在灰岩分布区的河谷和水库区接受地表水体的渗漏补给,在覆盖和埋藏区接受上覆含水层的越流补给;地下水自北向南西运动;最后以泉、人工开采和潜流的方式排泄。根据区域构造和水文地质条件,三姑泉域可以进一步划分为三个子系统:东丹河子系统(I)、任庄子系统(II)、高平—晋城子系统(III)^[21]。

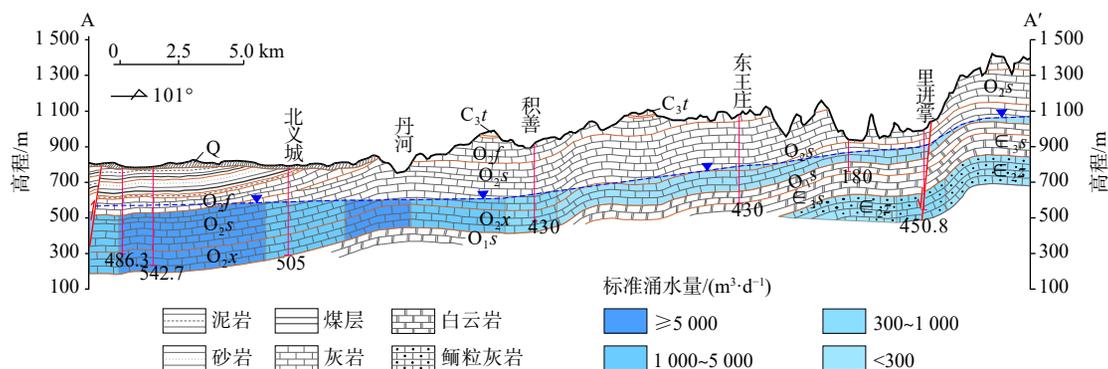


图 2 研究区水文地质剖面 (A-A'剖面)

Fig. 2 Hydrogeological profile (along line A-A' in Fig. 1) of the study area

2 样品测试与研究方法

2015 年 5 月—2016 年 11 月,在研究区采取岩溶地下水样共 125 个。其中高平—晋城子系统地下水样 69 个样品,主要分布在泉域西部高平市—巴公镇—晋城市一带,以机民井点为主,采样深度为 195~620 m,由北向南采样深度逐渐减小,取水层位主要为奥陶系马家沟组;任庄子系统地下水样 41 个样品,主要分布于泉域中部陵川县—任庄水库—郭壁泉一带,以泉点和机民井点为主,井点采样深度为 34~500 m,东北部泉域边缘的地下水埋深相对较大,取水层位主要为奥陶系马家沟组,排泄带部分为寒武系张夏组地层;东丹河子系统 15 个样品,分布于泉域东部路城镇—台北村—三姑泉一带,以泉点和机民井点为主,井点采样深度为 80~295 m,北部补给区含水层主要为奥陶系马家沟组,南部排泄带含水层主要为寒武系张夏组。样品用于常量组分和微量组分测试,采样点分布图见图 1。岩溶地下水样品中,选取 105 组进行氢氧同位素(δD 、 $\delta^{18}O$)测试,地表水 14 组,大气降雨 14 组用于当地大气降雨线分析。采样瓶选用 500 mL 聚乙

烯棕色瓶,采样前分别用蒸馏水和水样润洗 3 次,水样采用 0.45 μm 的滤膜过滤,一份加入纯 HNO_3 至 pH 值小于 2,用于阳离子分析;另外两份不做任何处理,用于氢氧稳定同位素和阴离子测试。

水样的温度、pH 值、电导率(Ec)、溶解性总固体(TDS)等易变性指标采用便携式 HANNA 多参数水质测试仪,碱度在 24 h 内滴定。其他离子指标和氢氧同位素送至中国地质科学院水文地质环境地质研究所地下水与矿泉水监测中心进行测试。测试水样阴阳离子电荷平衡误差均在 5% 以内,氢同位素和氧同位素测定仪器的误差分别为 $\pm 2\%$ 和 $\pm 0.1\%$ 。

采用 SPSS 21 统计分析软件,对离子组分的极大值、极小值、平均值和变异系数等参数进行统计分析;选取岩溶水主要水化学参数进行相关性分析和主成分分析;借助 PHREEQC 软件对岩溶水中方解石、白云石、石膏、硬石膏等矿物饱和指数进行分析。

3 结果分析

采集的岩溶地下水和地表水样品水化学统计参数见表 1。

表1 岩溶水和地表水水化学参数

Table 1 Statistical parameters of the dissolved chemical components of karst groundwater and surface water

项目	岩溶地下水				东丹河子系统(I)				任庄子系统(II)				晋城-高平子系统(III)				地表水			
	最小值	最大值	均值	C_v	最小值	最大值	均值	C_v	最小值	最大值	均值	C_v	最小值	最大值	均值	C_v	最小值	最大值	均值	C_v
总硬度	175.10	1324.00	474.34	0.47	175.10	431.90	296.48	0.21	264.70	1315.00	414.60	0.47	246.00	1324.00	548.51	0.41	159.10	983.80	444.61	0.54
TDS	218.70	2781.00	751.21	0.60	218.70	510.20	338.81	0.23	301.70	2781.00	731.46	0.66	371.40	2762.00	852.59	0.51	218.90	1540.00	759.06	0.54
pH	7.08	8.57	7.74	0.03	7.43	7.89	7.62	0.02	7.08	8.57	7.82	0.04	7.20	8.53	7.72	0.03	7.42	8.61	7.96	0.04
Ca^{2+}	49.37	455.00	132.88	0.56	49.37	148.60	88.27	0.26	74.87	394.00	118.08	0.56	53.60	455.00	151.38	0.53	38.30	250.40	121.19	0.53
Mg^{2+}	12.59	80.10	34.49	0.40	12.59	24.98	18.45	0.19	16.90	80.10	29.05	0.35	18.02	77.90	41.21	0.30	9.19	86.95	34.49	0.59
K^+	0.15	16.56	1.33	1.34	0.40	2.74	1.12	0.51	0.35	7.42	1.09	1.05	0.15	16.56	1.51	1.45	1.55	33.54	9.78	0.87
Na^+	3.32	304.00	51.72	1.35	3.32	25.27	7.28	0.74	4.42	304.00	67.77	1.20	5.04	284.00	51.84	1.28	4.30	165.60	76.84	0.62
Cl^-	0.36	224.00	25.40	1.16	2.50	27.07	9.91	0.67	0.36	118.70	22.26	1.10	5.36	224.00	30.64	1.10	6.07	239.30	74.27	0.82
SO_4^{2-}	21.86	1731.00	269.23	0.98	21.86	107.50	50.10	0.45	26.28	1731.00	253.36	1.18	53.92	1322.00	326.30	0.75	66.08	850.50	281.55	0.73
HCO_3^-	146.00	441.10	299.80	0.15	159.00	321.00	270.22	0.18	146.00	428.00	294.30	0.13	208.00	441.10	309.49	0.15	134.50	422.00	239.28	0.35
NO_3^-	0.20	209.50	19.41	1.17	3.92	85.60	16.31	1.23	3.76	209.50	21.40	1.46	0.20	98.30	18.90	0.87	1.88	124.40	27.14	1.21
F^-	0.10	2.10	0.54	0.68	0.10	0.52	0.23	0.54	0.18	1.53	0.51	0.71	0.26	2.10	0.63	0.59	0.50	1.70	0.85	0.41
耗氧量	0.20	10.40	1.49	1.09	0.37	6.40	1.35	1.36	0.29	4.80	1.27	0.81	0.20	10.40	1.65	1.13	1.08	24.00	5.18	1.15

注: pH、变异系数(C_v)为无量纲;其余单位为mg/L;总硬度以 $CaCO_3$ 计。

3.1 主要离子组分特征

岩溶地下水 pH 值为 7.08~8.57, 整体上属于中—弱碱性水。TDS 及总硬度变化范围较大, 分别为 218.7~2781 mg/L 和 175.1~1324 mg/L, 均值分别为 751.21 mg/L 和 474.34 mg/L 属低 TDS 软水—高 TDS 硬水。TDS 均值显著高于世界平均值 100 mg/L, 显示了三姑泉域岩溶地下水剧烈的水-岩作用。对于三个岩溶水子系统而言, 东丹河子系统(I)与任庄子系统(II)和晋城—高平子系统(III)相比, 存在明显差异。子系统 I 的 TDS、总硬度和其他离子组分与子系统 II 和 III 相比明显较小, TDS 为 218.7~510.2 mg/L, 总硬度为 175.1~431.9 mg/L, 为低 TDS 软水。子系统 II 和 III 的水化学统计参数分布范围及均值较为相近。

岩溶地下水特征阳离子主要为 Ca^{2+} , 含量为 49.37~455 mg/L, 均值为 132.88 mg/L; 其次为 Na^+ , 含量为 3.32~304 mg/L, 均值为 51.72 mg/L。特征阴离子主要为 HCO_3^- , 含量为 146~441.1 mg/L, 均值为 299.8 mg/L; 其次为 SO_4^{2-} , 含量为 21.86~1731 mg/L, 均值为 269.23 mg/L。子系统 I 的 Na^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 组分均值与子系统 II、III 存在明显差异, 子系统 II、III 的 Na^+ 是子系统 I 的 9.3 倍和 7.1 倍; Cl^- 分别为 2.2 倍和 3.1 倍; SO_4^{2-} 分别为 5.1 倍和 6.5 倍。其他离子组分无明显差异。

变异系数(C_v)可说明地下水化学组分形成及演化的影响因素复杂程度, 通常 $C_v \geq 1$, 为强变异性; $0.1 < C_v < 1$, 为中等变异性; $C_v \leq 0.1$, 为弱变异性。岩溶地下水各统计参数中 K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 、 NO_3^- 和耗氧量为强变异性, pH 值为弱变异性, 其他离子组分属中等变异性。

3.2 水化学类型

将岩溶地下水和地表水投影至 Piper 三线图^[22-23], 其中岩溶地下水按照子系统分别进行投影, 结果见图 3。

子系统 I 岩溶水与 II、III 在 Piper 图中具有明显不同的分布格局。子系统 I 岩溶水点集中分布在菱形左部, 子系统 II、III 岩溶水点则相对比较分散, 分布于菱形上半部。地表水与子系统 II、III 的岩溶水有相似分布特征。

子系统 I 岩溶水的水化学类型主要为 $HCO_3^-Ca(Mg)$ 型, 占比 73%; 其次为 $HCO_3^-SO_4-Ca-Mg$ 型, 占比为 27%。子系统 II 岩溶水的水化学类型主要为 $HCO_3^-SO_4-Ca-Mg$ 型(36%), 其次为 $SO_4-HCO_3-Na-Ca$ 型(24%)和 $HCO_3-Ca-Mg$ 型(24%), 部分岩溶水为 $SO_4-Ca-Na$ 型和 $SO_4-HCO_3-Ca-Na$ 型。子系统 III 岩溶水的水化学类型主要为 SO_4-HCO_3-Ca 型(45%), 其次为 $HCO_3^-SO_4-Ca-Mg$ 型(40%), 部分岩溶水为 $HCO_3-Ca-Mg$ 型、 $SO_4-Ca-Na$ 型和 $SO_4-HCO_3-Na-Ca$ 型。

地表水的水化学类型相对比较复杂, $HCO_3^-SO_4$ 型水占比为 29%; SO_4 型水占比达 71%, 主要为 $SO_4-HCO_3-Ca-Na$ 型、 $SO_4-HCO_3-Ca-Mg$ 型, 部分为 $SO_4-HCO_3-Cl-Ca-Na$ 型、 $SO_4-Ca-Mg$ 型和 $SO_4-Cl-HCO_3-Ca-Na$ 型, 说明地表水已受到不同程度的污染。

4 讨论

4.1 岩溶水补给来源

氢氧同位素广泛应用于地下水补给来源示踪、不

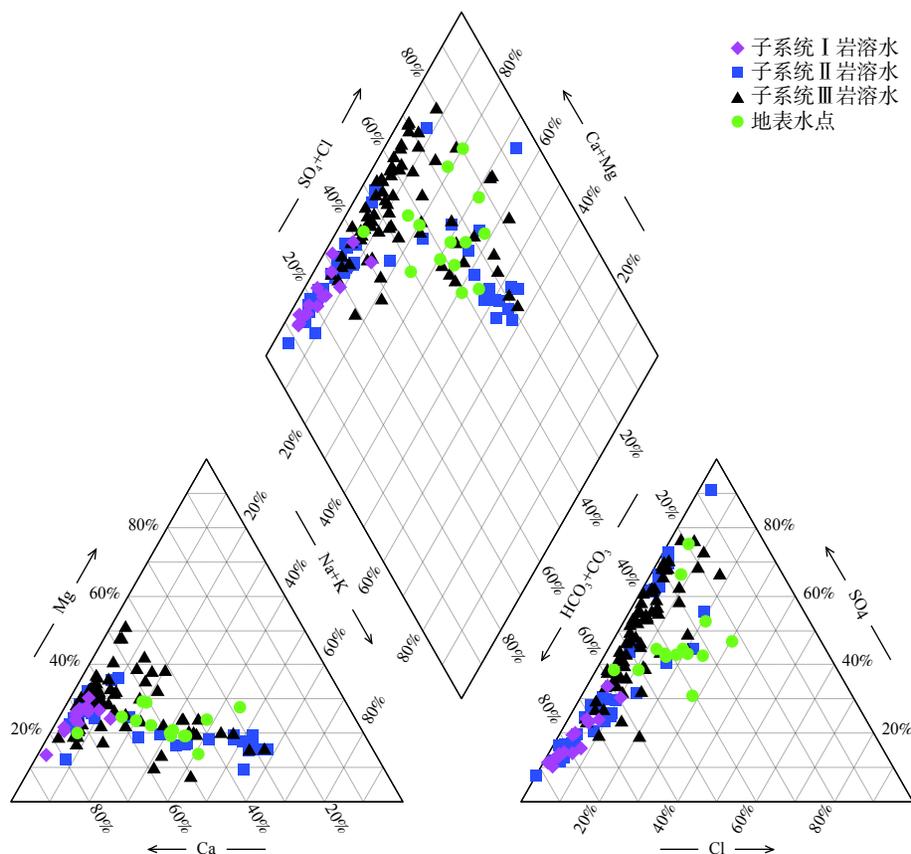


图 3 岩溶水及地表水 Piper 三线图

Fig. 3 Piper diagram of the karst groundwater in subsystems and surface water

同水体混合比例及地下水循环特征等研究中^[22]。不同水体的氢氧同位素值分布见图 4。

全球大气降水线为 $y=8x+10$ ，当地雨水线为 $y=8.42x+13.35$ 。岩溶水趋势线为 $y=6.12x-11.59$ ，其斜率和截距均小于全球和当地降水线。这是由于降雨过程中的蒸发作用产生氢氧同位素的不平衡分馏，进而造成氢氧同位素的富集。研究区空气干燥，年平均蒸发量为降雨量的 3 倍左右，蒸发作用较为强烈，导致

其斜率和截距相对较低。

区内岩溶水 δD 值为 $-77\text{‰} \sim -42\text{‰}$ ， $\delta^{18}O$ 值为 $-10.6\text{‰} \sim -4.5\text{‰}$ ；地表水的 δD 值为 $-70\text{‰} \sim -42\text{‰}$ ， $\delta^{18}O$ 值为 $-9.1\text{‰} \sim -3.9\text{‰}$ 。岩溶水点分布与大气降水线趋势一致，说明大气降水是岩溶水的主要补给来源。岩溶水氢氧同位素特征明显，I 组岩溶水主要为浅部和表层岩溶水，直接接受大气降雨入渗和地表水渗漏补给，循环路径短，水位埋藏浅，蒸发作用较强，出现明显的氧漂移现象。II 组岩溶水主要分布在径流区，氢氧同位素较为贫乏，循环缓慢且路径较长；排泄区泉点也分布在该区，这是因为排泄区为大面积碳酸盐岩裸露区，在泉点排泄周边接受大气降水入渗的直接补给；该区分布有地表水点，与 I 组不同，代表了河流下游岩溶水向地表水排泄的过程，使得地表水表现出与该区岩溶水同位素一致的特征。III 组岩溶水主要分布在深埋滞缓区，位于泉域北部及西北部，上覆厚层石炭、二叠系地层，地下水埋藏深，径流滞缓，氢氧同位素最为贫乏。

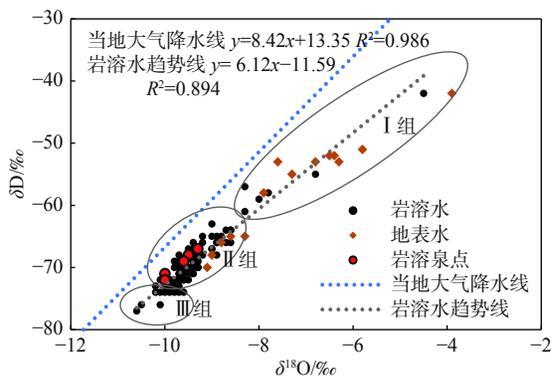


图 4 不同水体 $\delta D-\delta^{18}O$ 关系

Fig. 4 Plot of $\delta D-\delta^{18}O$ of the water samples

4.2 Gibbs 模型

Gibbs 模型能够清楚地表示地下水中各种离子的

大气输入、水-岩作用及蒸发浓缩效应等起源机制和变化的趋势过程^[23-24]。该模型将天然水化学组分的控制因素分为三类:降雨控制型、水-岩作用型和蒸发浓缩作用型。

根据研究区内岩溶地下水的 Gibbs 图(图 5),子系统 I 的全部水点和子系统 II、III 的大部分岩溶水点落在 Gibbs 模型内部及水-岩作用控制区,说明区内岩溶地下水水化学组分主要受控于水-岩相互作用;子系统 II、III 的小部分水样点落在蒸发作用控制区,说明蒸发浓缩作用对地下水化学组分有一定的控制作用,这部分水点主要为浅层及表层岩溶水。大部分水样点的 $c(\text{Cl}^-)/c(\text{Cl}^-+\text{HCO}_3^-)$ 和 $c(\text{Na}^+)/c(\text{Na}^++\text{Ca}^{2+})$ 值小于 0.5,说明总体上岩溶水的 $c(\text{HCO}_3^-)$ 相对于 $c(\text{Cl}^-)$, $c(\text{Ca}^{2+})$ 相对于 $c(\text{Na}^+)$ 占有优势。随着 $c(\text{Na}^+)/c(\text{Na}^++\text{Ca}^{2+})$ 值的增加, TDS 含量无明显差异,这可能是因为存在阳离子交换作用,因为 1 mmol/L 的 Ca^{2+} (40 mg/L)与 2 mmol/L 的 Na^+ (46 mg/L)交换,其质量浓度不会发生明显变化。

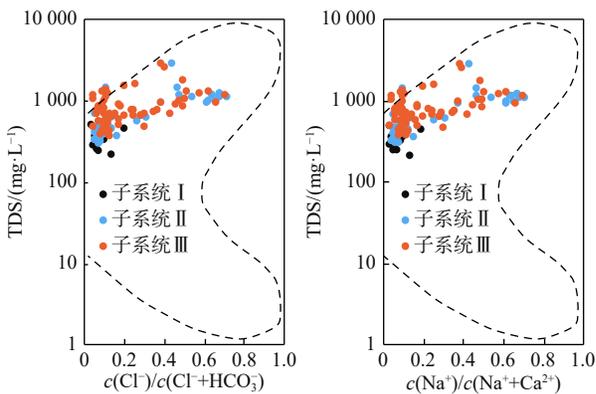


图 5 研究区岩溶地下水 Gibbs 图

Fig. 5 Gibbs diagram of the karst groundwater in study area

4.3 阳离子交换作用

众多学者采用 $\gamma[(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})-(\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-})]$ 和 $\gamma(\text{Na}^+-\text{Cl}^-)$ 的关系分析地下水中的阳离子交换作用^[25-27]。该关系图反映了方解石、白云石和石膏的溶解或沉淀产生的剩余的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} , 与岩盐的溶解或沉淀产生的剩余的 Na^+ 之间的相关关系。

图 6 所示,岩溶地下水点分布于斜率大致为-1的直线两侧,表明了剩余 Na^+ 与 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 之间呈负相关,即 $\gamma[(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})-(\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-})]$ 随着 $\gamma(\text{Na}^+-\text{Cl}^-)$ 的增加而减小,指示了在地下水流过程中, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 与吸附于岩石表面的 Na^+ 发生交换作用, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 发生沉淀导致剩余量减小。

4.4 矿物溶解作用

岩溶含水层中方解石、白云石、石膏的溶解方程为:

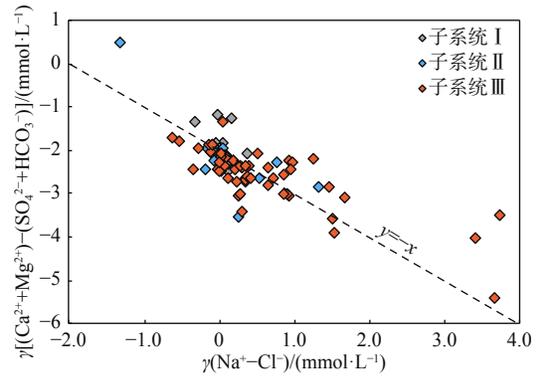
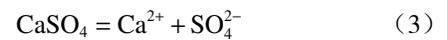
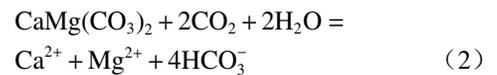
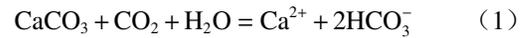
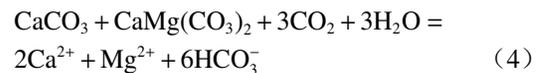


图 6 岩溶水 $\gamma[(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})-(\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-})]$ 和 $\gamma(\text{Na}^+-\text{Cl}^-)$ 关系

Fig. 6 Relationship between $\gamma[(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})-(\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-})]$ and $\gamma(\text{Na}^+-\text{Cl}^-)$ of the karst groundwater



方解石和白云石共同溶解方程为:



式(1)、式(2)、式(4)生产的 $\gamma(\text{Ca}^{2+})/(\text{HCO}_3^-)$ 摩尔比值为 1:2、1:4 和 1:3,可用其判别主要矿物溶解类别; $\gamma(\text{Ca}^{2+}-\text{SO}_4^{2-})$ 和 (HCO_3^-) 的关系可用来表示非石膏来源的 Ca^{2+} ; $\gamma(\text{Ca}^{2+}-0.33\text{HCO}_3^-)$ 和 (SO_4^{2-}) 的关系可用来识别石膏溶解所贡献的 Ca^{2+} 含量(图 7)。

当岩溶地下水水化学组分受控于碳酸盐岩和石膏共同溶解时,地下水点的 $\gamma(0.5\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$ 和 $\gamma(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ 摩尔浓度比应接近 1:1 关系线。由图 7(a)可以看出,岩溶水点沿 1:1 关系线分布,说明岩溶水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 组分的来源主要为碳酸盐岩和石膏矿物的溶解。但大部分岩溶水点位于 1:1 线的右下方,说明尚有其他矿物的溶解导致 $\gamma(0.5\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$ 相对于 $\gamma(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ 过剩。由图 7(b)可以看出,子系统 I 岩溶水点大致沿 1:2 关系线分布,说明子系统 I 岩溶水方解石为主要溶解矿物。子系统 II 和 III 的岩溶水点一部分分布在 1:2 和 1:4 关系线之间,指示了方解石和白云石矿物的共同溶解;一部分分布于 1:4 关系线的下部,其形成过程可能存在两个方面的原因,一是导致 Ca^{2+} 浓度减小的过程,如碳酸盐岩矿物的沉淀或阳离子交换作用,使得 $\text{Ca}^{2+}-\text{SO}_4^{2-}$ 偏小;二是除石膏等硫酸盐矿物溶解外,还存在有其他 SO_4^{2-} 的来源,使得 $\text{Ca}^{2+}-\text{SO}_4^{2-}$ 偏小。图 7(c)表明非碳酸盐岩来源的 Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 的关系,可以看出,子系统 I 基本沿 1:1 关系线分布,表明硫酸盐矿物的

溶解作用。子系统 II 和 III 的大部分岩溶水点分布于 1:1 关系线的右下方,说明 SO_4^{2-} 有其他来源供给。图 7(d) 中,子系统 I 岩溶水和子系统 II、III 的部分岩溶水,其 Cl^- 与 Na^+ 大致沿 1:1 关系线分布,指示了岩盐矿物的溶解作用;子系统 II、III 的其他岩溶水点多分布于 1:1 关系线的上方, Na^+ 摩尔浓度显著高于 Cl^- ,说明对于子系统 II、III 而言,除岩盐矿物溶解外,还存在有其他来源供给了相当一部分量的 Na^+ 。

4.5 矿物饱和指数

矿物饱和指数反映了矿物在地下水中的溶解/沉

淀趋势。方解石、白云石、石膏、硬石膏、岩盐和萤石的饱和指数见图 8。各子系统岩溶水中方解石和白云石矿物接近饱和状态,仅子系统 I 中部分岩溶水白云石未达到饱和状态。其余矿物如石膏、硬石膏、岩盐和萤石均未达到饱和状态。区内大气降水 pH 值为 5.65~6.4, TDS 为 20.35~46.4 mg/L^[21],低 TDS 的弱酸性雨水在入渗过程中,与碳酸盐岩迅速反应,使得岩溶水中方解石和白云石矿物迅速达到饱和。

矿物饱和指数与 TDS 关系表明,区内岩溶水中的方解石、白云石的饱和指数与 TDS 无明显相关性;石

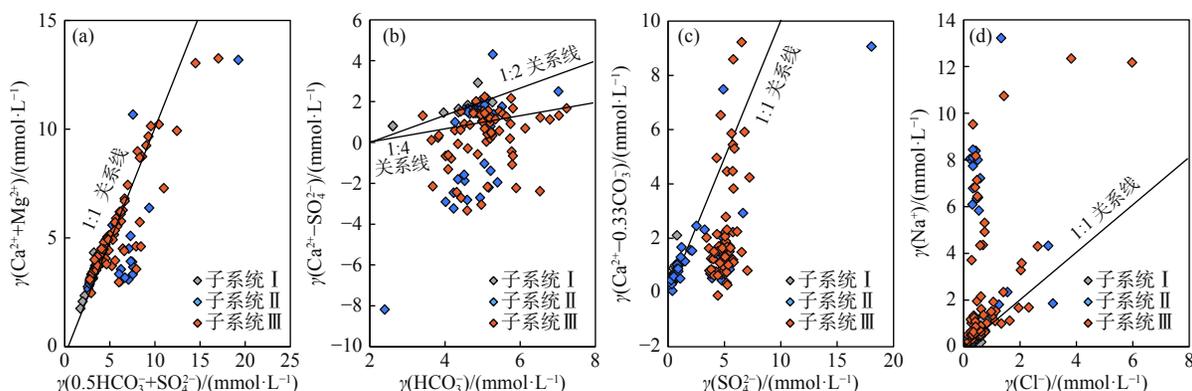


图 7 岩溶水离子组分关系

Fig. 7 Relationships between ions in the karst groundwater

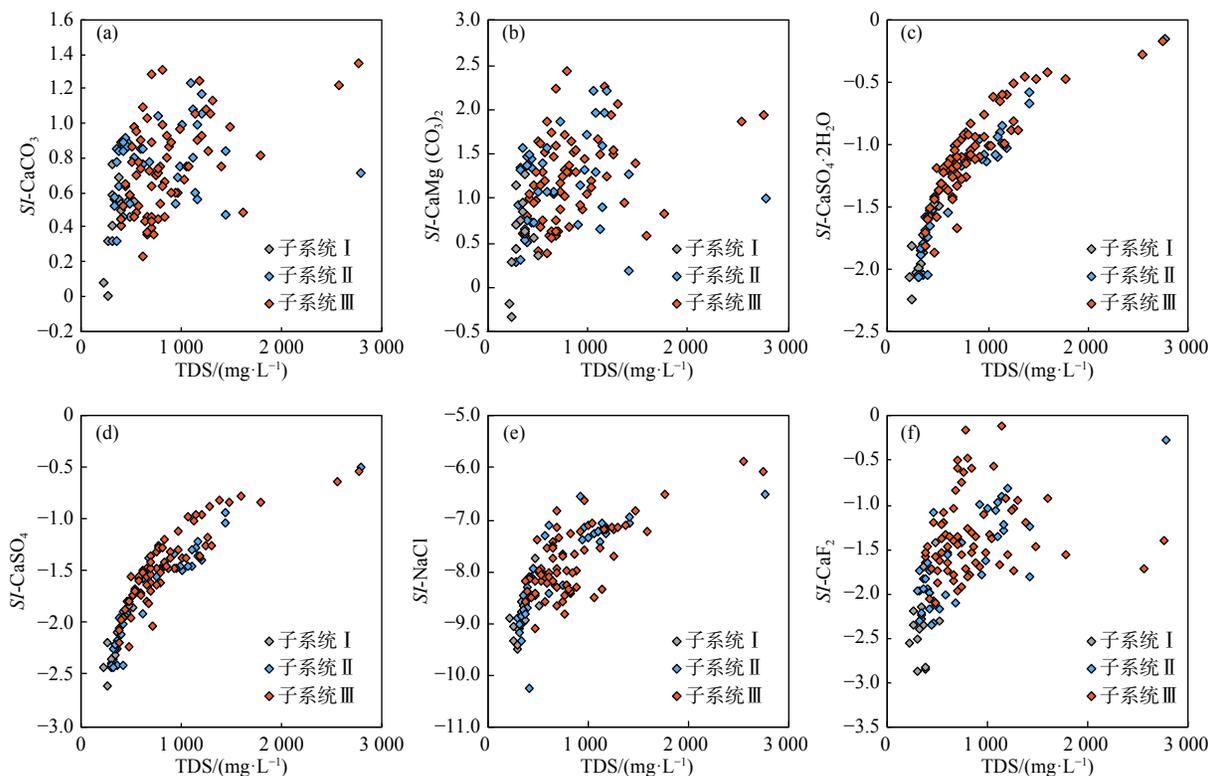


图 8 方解石、白云石、石膏、硬石膏、岩盐、萤石的饱和指数与 TDS 相关关系

Fig. 8 Relationships between saturation indices of calcite, dolomite, gypsum, anhydrite, halite and fluorite and TDS

膏、硬石膏和岩盐矿物的饱和指数与TDS具有较好的相关性,呈指数正相关;萤石与TDS具有一定的正相关关系。说明了岩溶地下水盐度的升高主要受控于石膏、硬石膏和岩盐矿物的溶解作用。

4.6 因子分析

为了解区域上岩溶地下水化学形成演化机制,对研究区内的125个样品,选取总硬度、TDS、pH、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 NO_3^- 、 F^- 、 $SI\text{-CaCO}_3$ 、 $SI\text{-CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 、 $SI\text{-CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $SI\text{-CaSO}_4$ 、 $SI\text{-NaCl}$ 、 $SI\text{-CaF}_2$ 指标进行主成分分析,经KMO度量及Bartlett球型度检验,满足因子分析的要求,并选取特征值大于1的为主因子。本次共提取出了4个主因子,其累积贡献率达82.729%(表2),即4个主因子可对82.729%的样点数据进行解释,能够反映样本数据的基本信息。对每个主因子叙述如下:

第一主因子 F_1 的贡献率为46.721%,其中总硬度、TDS、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 $SI\text{-CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $SI\text{-CaSO}_4$ 表现出较高的载荷,与 F_1 呈正相关。 F_1 得分高值点主要分布在泉域西北部、晋城市北义城镇以北,为岩溶水径流区及深埋滞缓区。 F_1 表征了岩溶水较为充分的水-岩作用,主要是石膏及硬石膏矿物的溶解。此外,

表2 岩溶水各参数因子载荷矩阵

Table 2 Rotated component matrix and extraction sums of squared loadings

项目	F_1	F_2	F_3	F_4
总硬度	0.863*	-0.363	-0.046	0.240
TDS	0.943*	-0.052	0.103	-0.167
pH	0.197	0.867*	0.396	-0.142
Ca^{2+}	0.820*	-0.425	0.086	0.214
Mg^{2+}	0.504	0.635*	-0.469	0.239
K^+	0.218	-0.240	-0.212	-0.378
Na^+	0.500	0.226	0.227	0.699*
Cl^-	0.512	-0.484	0.468	0.642*
SO_4^{2-}	0.926*	-0.031	-0.025	-0.205
HCO_3^-	0.295	0.810*	0.008	0.311
NO_3^-	0.268	-0.529	0.526*	0.054
F^-	0.409	0.394	0.649*	-0.083
$SI\text{-CaCO}_3$	0.455	0.609*	0.415	0.313
$SI\text{-CaMg}(\text{CO}_3)_2$	0.386	0.738*	0.283	0.296
$SI\text{-CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.949*	-0.044	-0.106	0.013
$SI\text{-CaSO}_4$	0.949*	-0.044	-0.106	0.013
$SI\text{-NaCl}$	0.512	-0.050	0.243	0.336
$SI\text{-CaF}_2$	0.456	0.263	0.594*	-0.009
特征值	8.410	2.845	2.054	1.583
贡献率/%	46.721	15.808	11.409	8.792
累积贡献率/%	46.721	62.529	73.938	82.729

注: *为主因子中具有较高载荷。

该区为采煤活动较为强烈的地区,除硫酸盐矿物溶解外, SO_4^{2-} 的其他来源主要有两方面:一是采煤活动导致煤系地层中的含硫矿物氧化溶解而产生 SO_4^{2-} ;二是采煤过程中矿坑水疏排至地表水中,并渗漏段补给至岩溶水中。地表水中 SO_4^{2-} 含量均值为281.55 mg/L,最大为850.50 mg/L,因此地表水对 SO_4^{2-} 的输入贡献不容忽视。故 F_1 因子代表了硫酸盐矿物的溶解以及采煤活动对地下水化学组分的影响。

第二主因子 F_2 的贡献率为15.808%,其中pH、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 、 $SI\text{-CaCO}_3$ 和 $SI\text{-CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 表现出较高的载荷。 F_2 得分高值区主要分布在泉域中部,为地下水径流区及主径流带分布区。 F_2 表征了方解石和白云石的溶解作用。故 F_2 因子代表了碳酸盐矿物的溶解对地下水化学组分的影响。

第三主因子 F_3 的贡献率为11.409%,其中 NO_3^- 、 F^- 和 $SI\text{-CaF}_2$ 表现出较高的载荷。 F_3 得分高值点主要分布在任庄水库以南丹河及白水河周边,泉域东北部及东部碳酸盐岩半裸露区,上覆第四系黄土,为地表水影响区和降雨入渗直接补给区,同时也是主要的农业活动区,使得地下水中的 NO_3^- 浓度较高,最高达125.3 mg/L。 NO_3^- 与农业活动过程中农药和化肥的施用密切相关,也与人类及动物粪便有关。区内有14%的岩溶水属高氟地下水($\text{F}^- > 1.0$ mg/L),这主要与萤石矿物的溶解有关;地表水中F-含量介于0.5~1.7 mg/L之间,均值为0.85 mg/L,因此地表水的输入也不容忽视。故 F_3 因子代表了人类活动、农业活动及萤石矿物的溶解对地下水化学组分 NO_3^- 、 F^- 的影响。

第四主因子 F_4 的贡献率为8.792%,其中 Na^+ 和 Cl^- 表现出较高的载荷。 F_4 得分高值点主要分布在高平以南的丹河、白水河附近,呈点状分布,为地表水强烈影响区;泉域北部岩溶水深埋区,为岩溶水与裂隙水沟通区。在地表水影响区,城镇及化工企业排污是岩溶地下水 Cl^- 和 Na^+ 整体偏高的主要原因;在岩溶水深埋区,裂隙水的渗漏补给是 Na^+ 组分偏高的主要原因,裂隙水中含钠矿物的溶解,使其 Na^+ 含量最高达407.4 mg/L^[21],经由构造或钻孔与岩溶水发生联系。因此,区内岩溶水 Na^+ 和 Cl^- 组分主要受控于污水排放和裂隙水渗漏补给的影响。

5 结论

(1)区内岩溶地下水的主要补给来源为大气降水入渗补给,在地表水渗漏段岩溶水接受河流渗漏的补给。浅层岩溶水和表层岩溶水、径流区岩溶水及深部滞缓区岩溶水其氢氧同位素表现出明显不同的特征。

(2)岩溶水子系统 I 和子系统 II、III 相比具有明显不同的水化学特征。子系统 I 为低 TDS 软水,水化学类型主要为 $\text{HCO}_3\text{-Ca(Mg)}$ 型;而子系统 II、III 岩溶水总硬度和 TDS 变化范围大,为低 TDS 软水—高 TDS 硬水,水化学类型复杂,以 $\text{HCO}_3\cdot\text{SO}_4\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ 型和 $\text{SO}_4\cdot\text{HCO}_3\text{-Ca}$ 型水为主,反应了子系统 II、III 具有强烈的水文地球化学过程。

(3)岩溶水子系统 I 水化学组分特征主要受控于碳酸盐岩、硫酸盐矿物的溶解作用及阳离子交换作用的影响。而子系统 II、III 水化学形成机制复杂,除受到水-岩作用和阳离子交换作用的影响,还有其他水化学过程供给相对量的 SO_4^{2-} 和 Na^+ ,使岩溶水中 SO_4^{2-} 和 Na^+ 明显偏高。岩溶地下水盐度的升高主要受控于石膏、硬石膏和岩盐矿物的溶解作用。

(4)因子分析表明,区内岩溶地下水化学组成及演化主要受水-岩作用(碳酸盐岩、硫酸盐岩、萤石的溶解及含硫矿物氧化、阳离子交换作用)、人类活动(农业活动、人畜粪便、城镇和企业污水排放及采煤活动)、地表水和裂隙水渗漏等控制因素的影响。

参考文献 (References) :

- [1] KOLLARITS S, KUSCHNIG G, VESELIC M, et al. Decision-support systems for groundwater protection: innovative tools for resource management[J]. *Environmental Geology*, 2006, 49(6): 840 – 848.
- [2] GHASEMIZADEH R, HELLWEGER F, BUTSCHER C, et al. Review: Groundwater flow and transport modeling of karst aquifers, with particular reference to the North Coast Limestone aquifer system of Puerto Rico[J]. *Hydrogeology Journal*, 2012, 20(8): 1441 – 1461.
- [3] 何守阳,朱立军,董志芬,等.典型岩溶地下水系统地球化学敏感性研究[J]. *环境科学*, 2010, 31(5): 1176 – 1182. [HE Shouyang, ZHU Lijun, DONG Zhifang, et al. Study on geochemical susceptibility of groundwater system in representative karstic regions[J]. *Environmental Science*, 2010, 31(5): 1176 – 1182. (in Chinese with English abstract)]
- [4] 刘再华,袁道先.中国典型表层岩溶系统的地球化学动态特征及其环境意义[J]. *地质论评*, 2000, 46(3): 324 – 327. [LIU Zaihua, YUAN Daoxian. Features of geochemical variations in typical epikarst systems of China and their environmental significance[J]. *Geological Review*, 2000, 46(3): 324 – 327. (in Chinese with English abstract)]
- [5] 徐尚全,杨平恒,殷建军,等.重庆雪玉洞岩溶地下水地球化学敏感性研究[J]. *环境科学*, 2013, 34(1): 77 – 83. [XU Shangquan, YANG Pingheng, YIN Jianjun, et al. Research on the sensitivity of geochemical of underground river in Chongqing Xueyu cave[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(1): 77 – 83. (in Chinese with English abstract)]
- [6] 张超,张保祥,张吉圣,等.肥城市岩溶水水化学特征及形成机制[J]. *中国岩溶*, 2018, 37(5): 698 – 707. [ZHANG Chao, ZHANG Baoxiang, ZHANG Jisheng, et al. Analysis of hydrochemical characteristics and formation mechanism of karst water in Feicheng City[J]. *Carsologica Sinica*, 2018, 37(5): 698 – 707. (in Chinese with English abstract)]
- [7] 霍俊伊,于爽,张清华,等.湘西岷河流域水化学特征及无机碳通量计算[J]. *水文地质工程地质*, 2019, 46(4): 64 – 72. [HUO Junyi, YU Shi, ZHANG Qinghua, et al. Hydrochemical characteristics and estimation of the Dissolved inorganic carbon flux in the Donghe River Basin of western Hunan[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2019, 46(4): 64 – 72. (in Chinese with English abstract)]
- [8] 殷晓曦,陈陆望,谢文萃,等.采动影响下矿区地下水主要水-岩作用与水化学演化规律[J]. *水文地质工程地质*, 2017, 44(5): 33 – 39. [YIN Xiaoxi, CHEN Luwang, XIE Wenping, et al. Main water-rock interactions and hydrochemical evolution in the aquifers under the mining-induced disturbance in a mining district[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2017, 44(5): 33 – 39. (in Chinese with English abstract)]
- [9] 黄奇波,覃小群,程瑞瑞,等.左江中游岩溶峰林区河流交互带水化学特征与控制因素[J]. *水文地质工程地质*, 2019, 46(5): 1 – 8. [HUANG Qibo, QIN Xiaoqun, CHENG Ruirui, et al. Hydrochemical characteristics and control factors of karst hyporheic zones in the karst peak forest region of the middle reaches of the Zuo River[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2019, 46(5): 1 – 8. (in Chinese with English abstract)]
- [10] 刘英学,梁韵,乔梁.邢台百泉岩溶地下水系统水-岩反应特征分析[J]. *南水北调与水利科技*, 2009, 7(4): 63 – 66. [LIU Yingxue, LIANG Yun, QIAO Liang. Analysis on water-rock reaction characteristics of groundwater system in Xingtai-Baiquan springs[J]. *South-to-North Water Transfers and Water Science & Technology*, 2009, 7(4): 63 – 66. (in Chinese with English abstract)]
- [11] 邓启军,李方红,李伟,等.蒲阳河流域地下水水化学及同位素特征[J]. *水文地质工程地质*, 2017, 44(2): 8 – 14. [DENG Qijun, LI Fanghong, LI Wei, et al. The chemical and isotopes characteristic of groundwater in Puyang river basin[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2017, 44(2): 8 – 14. (in Chinese with English abstract)]
- [12] 张军以,王腊春,苏维词,等.岩溶地区人类活动的水

- 文效应研究现状及展望[J]. *地理科学进展*, 2014, 33(8): 1125 - 1135. [ZHANG Junyi, WANG Lachun, SU Weici, et al. Status and prospect of the hydrological effects of human activities in the Karst area[J]. *Progress in Geography*, 2014, 33(8): 1125 - 1135. (in Chinese with English abstract)]
- [13] 刘绍华, 郭芳, 姜光辉, 等. 桂林市峰林平原区岩溶水文地球化学特征[J]. *地球与环境*, 2015, 43(1): 55 - 65. [LIU Shaohua, GUO Fang, JIANG Guanghui, et al. Hydrogeochemical characteristics of peak forest plain in Guilin City, China[J]. *Earth and Environment*, 2015, 43(1): 55 - 65. (in Chinese with English abstract)]
- [14] 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 Keyun, LIU Deshen, MA Zulu, 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. (in Chinese with English abstract)]
- [15] 蔡月梅, 蔡五田, 刘金巍, 等. 河南省某大型水源地岩溶水水化学及同位素特征[J]. *水文地质工程地质*, 2018, 45(5): 41 - 47. [CAI Yuemei, CAI Wutian, LIU Jinwei, et al. Chemical and isotopic characteristics of the karst groundwater in the wellfield in Henan Province[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2018, 45(5): 41 - 47. (in Chinese with English abstract)]
- [16] 李慧清. 晋城市三姑泉域地下水生态现状分析及修复对策[J]. *山西水利科技*, 2018(2): 61 - 64. [LI Huiqing. Analysis on the groundwater ecological status in the Sanguquan spring-feeding area of Jincheng City and restoration countermeasures[J]. *Shanxi Hydrotechnics*, 2018(2): 61 - 64. (in Chinese with English abstract)]
- [17] 王振兴, 李向全, 侯新伟, 等. 煤炭开采条件下三姑泉域岩溶含水层保护评价[J]. *中国岩溶*, 2019, 38(1): 28 - 39. [WANG Zhenxing, LI Xiangquan, HOU Xinwei, et al. Karst aquifer protection evaluation to the Sangu spring basin under the condition of coal mining[J]. *Carsologica Sinica*, 2019, 38(1): 28 - 39. (in Chinese with English abstract)]
- [18] 刘晓红, 张永波. 山西晋城三姑泉域地下水资源评价[J]. *太原科技大学学报*, 2009, 30(3): 261 - 263. [LIU Xiaohong, ZHANG Yongbo. Groundwater resources evaluation on Sangu spring region of Jincheng of Shanxi Province[J]. *Journal of Taiyuan University of Science and Technology*, 2009, 30(3): 261 - 263. (in Chinese with English abstract)]
- [19] 刘晓红, 张永波. 山西晋城三姑泉域岩溶地下水水质评价[J]. *山西建筑*, 2009, 35(5): 173 - 174. [LIU Xiaohong, ZHANG Yongbo. On the karst underwater water quality assessment of Sanguquan in Jincheng of Shanxi[J]. *Shanxi Architecture*, 2009, 35(5): 173 - 174. (in Chinese with English abstract)]
- [20] 许志峰, 张志祥, 刘晓霞. 三姑泉域水环境质量评价及水污染控制对策[J]. *地下水*, 2012, 34(4): 87 - 90. [XU Zhifeng, ZHANG Zhixiang, LIU Xiaoxia. Water environmental quality assessment and strategy for water pollution control in Sangu spring basin[J]. *Ground Water*, 2012, 34(4): 87 - 90. (in Chinese with English abstract)]
- [21] 侯新伟, 李向全, 王振兴, 等. 晋东能源基地水文地质环境地质调查报告[R]. 石家庄: 中国地质科学院水文地质环境地质研究所, 2016: 45-189. [HOU Xinwei, LI Xiangquan, WANG Zhenxing, et al. Hydrogeological and environment geological survey report of Jindong energy base[R]. Shijiazhuang: Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, 2016: 45-189. (in Chinese)]
- [22] 黄平华, 陈建生, 宁超, 等. 焦作矿区地下水水化学特征及其地球化学模拟[J]. *现代地质*, 2010, 24(2): 369 - 376. [HUANG Pinghua, CHEN Jiansheng, NING Chao, et al. Hydrochemical characteristics and hydrogeochemical modeling of groundwater in the Jiaozuo mining district[J]. *Geoscience*, 2010, 24(2): 369 - 376. (in Chinese with English abstract)]
- [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] 韦虹, 吴锦奎, 沈永平, 等. 额尔齐斯河源区融雪期积雪与河流的水化学特征[J]. *环境科学*, 2016, 37(4): 1345 - 1352. [WEI Hong, WU Jinkui, SHEN Yongping, et al. Hydrochemical characteristics of snow meltwater and river water during snow-melting period in the headwaters of the Ertis River, Xinjiang[J]. *Environmental Science*, 2016, 37(4): 1345 - 1352. (in Chinese with English abstract)]
- [25] CAROL E, MAS-PLA J, KRUSE E. Interaction between continental and estuarine waters in the wetlands of the northern coastal plain of Samborombón Bay, Argentina[J]. *Applied Geochemistry*, 2013, 34: 152 - 163.
- [26] HUANG G X, SUN J C, ZHANG Y, et al. Impact of anthropogenic and natural processes on the evolution of groundwater chemistry in a rapidly urbanized coastal area, South China[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 463/464: 209 - 221.
- [27] LIU F, SONG X F, YANG L H, et al. The role of anthropogenic and natural factors in shaping the geochemical evolution of groundwater in the Subei Lake basin, Ordos energy base, Northwestern China[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 538: 327 - 340.