

新疆木吉地区钙华景观地下水地球化学特征及其环境意义

安 芮, 孙 淼, 张艺伟, 李 斌, 李文鹏, 刘 琨

Hydrogeochemical characteristics and environmental significance of travertine landscape in Muji area

AN Rui, SUN Miao, ZHANG Yiwei, LI Bin, LI Wenpeng, and LIU Kun

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202402016>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

鄱阳湖平原地下水重金属含量特征与健康风险评估

Health risk assessment of groundwater heavy metal pollution in the Poyang Lake Plain

饶志, 储小东, 吴代赦, 颜春, 陈婷, 何景媛 水文地质工程地质. 2019, 46(5): 31-37

三姑泉域岩溶地下水水化学特征及形成演化机制

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

张春潮, 侯新伟, 李向全, 王振兴, 桂春雷, 左雪峰 水文地质工程地质. 2021, 48(3): 62-71

西藏加查象牙泉水文地球化学特征及成因

Hydrogeochemical characteristics and formation of the Ivory Spring in Jiacha County of Tibet

章旭, 郝红兵, 刘康林, 毛武林, 肖尧 水文地质工程地质. 2019, 46(4): 1-9

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

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

承德市富硒土壤区镉的地球化学特征及生态风险评价

Geochemical characteristics and ecological risk assessment of cadmium in selenium-rich soil of Chengde City in Hebei Province

杨帆, 王京彬, 王晨, 何泽新, 贾凤超, 黄行凯, 张晓敏, 刘卫, 崔晓英 水文地质工程地质. 2020, 47(6): 163-172



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

DOI: 10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202402016

安芮, 孙淼, 张艺伟, 等. 新疆木吉地区钙华景观地下水地球化学特征及其环境意义 [J]. 水文地质工程地质, 2025, 52(1): 62-75.
AN Rui, SUN Miao, ZHANG Yiwei, et al. Hydrogeochemical characteristics and environmental significance of travertine landscape in Muji area[J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2025, 52(1): 62-75.

新疆木吉地区钙华景观地下水地球化学特征及其环境意义

安 芮^{1,2}, 孙 淼¹, 张艺伟¹, 李 斌³, 李文鹏¹, 刘 琨¹

(1. 中国地质环境监测院, 北京 100081; 2. 中国地质大学(北京)水资源与环境学院, 北京 100083; 3. 北京大学环境科学与工程学院, 北京 100871)

摘要: 钙华是全球范围内广泛分布的岩溶沉积物。岩溶区地下水是全球水资源的重要组成部分, 提供了关键的生态服务功能和城镇饮用水。然而, 岩溶区尤其是钙华景观的地下水中重金属赋存及风险效应的研究尚有欠缺, 相应的地下水环境动态过程也尚不明晰。随着气候变暖和人类活动的加剧, 钙华景观的各项功能正在逐步退化, 因此, 迫切需要加强对钙华区域环境现状的调查及安全评估。本研究以新疆木吉地区典型的钙华景观为研究对象, 分析了其地下水化学特征和 21 种微量重金属的分布规律。结果表明, 该地区钙华景观地下水溶质以 Ca、Mg 离子为主导, 总体上以 HCO₃-Ca 型水为主, 主要超标金属为 Fe、Mn 和 Sr。进一步研究表明, 岩石风化和矿物溶融是主导形成该区域地下水化学特性的主要过程, 这与包裹颗粒化学组成的分析结果基本一致。57% 的样品表现出重金属的重度污染, 其中, Mn、Sr 和 Co 可能造成人类的非致癌健康风险, As 可能会造成人类的致癌健康风险。Mn、Co 和 As 作为典型的地壳元素, 其经岩石风化并通过矿物溶融作用进入地下水, 可能导致地下水水质退化, 因此应当注意钙华地区岩石风化过程中的水化学特征变化及其导致的重金属风险效应。基于钙华景观保护和人类饮水安全的需求, 本研究对于了解钙华所塑造的水化学环境特征、有效保护钙华景观及合理使用岩溶地区地下水具有重要意义。

关键词: 钙华; 地下水; 水化学; 金属; 健康风险

中图分类号: P641.4

文献标志码: A

文章编号: 1000-3665(2025)01-0062-14

Hydrogeochemical characteristics and environmental significance of travertine landscape in Muji area

AN Rui^{1,2}, SUN Miao¹, ZHANG Yiwei¹, LI Bin³, LI Wenpeng¹, LIU Kun¹

(1. China Institute of Geo-Environment Monitoring, Beijing 100081, China; 2. School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China; 3. College of Environmental Sciences and Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: Travertine is a type of karst deposit widely distributed worldwide. Groundwater in karst areas is the main component of global water resources, providing a large number of ecological services and urban water supply. It is urgent to strengthen the investigation of its environmental status and the assessment of water resources

收稿日期: 2024-02-18; 修订日期: 2024-03-10

投稿网址: www.swdzcgdz.com

基金项目: 中国地质环境监测院研发基金项目(20220109); 中国地质调查局地质调查项目(DD20211771)

第一作者: 安芮(1995—), 博士, 工程师, 主要从事地下水环境研究。E-mail: 18811613151@163.com

通讯作者: 刘琨(1985—), 博士, 高级工程师, 主要从事地下水环境研究。E-mail: tgicgem@sina.com

security. This study analyzed the hydrochemical characteristics of groundwater and the distribution of 21 trace heavy metals in a typical travertine landscape in Muji, Xinjiang. The results show that the groundwater solutes in the travertine landscape in this region were dominated by calcium and magnesium ions, with an overall $\text{HCO}_3\text{—Ca}$ type. Iron, manganese, and strontium were the main metals exceeding the standard. Weathering of rocks and mineral dissolution were the main processes controlling the groundwater chemical properties in this region, consistent with the analysis of the chemical composition of coated particles. 57% of the samples exhibited significant contamination with heavy metals. Among these, manganese, strontium, and cobalt were identified as potential non-carcinogenic health risks to humans, and arsenic was found to pose carcinogenic risks. This study emphasizes that attention should be paid to the changes in hydrochemical characteristics and risk-increasing effects of rock weathering process on groundwater in travertine landscape. Based on the need for the protection of travertine landscape and human drinking water safety, our results are of great significance for understanding the characteristics of hydrochemical environment shaped by travertine landscape, effective protection, and rational use of groundwater in karst areas.

Keywords: travertine; groundwater; water chemistry; metal; health risks

钙华或称石灰华和钙质凝灰岩,是在地下环境中由方解石/文石沉淀形成的陆相碳酸盐岩^[1]。钙华分布广泛,是岩溶地貌的重要组成部分^[2]。钙华景观是具有自然多样性和生物多样性的独特超基因系统的关键地带,不仅包含重要的地质档案,也是气候和生命进化的指纹^[3]。同时,钙华形成的景观是全球自然保护区特有的标志性地貌类型。著名的钙华世界自然遗产包括中国的九寨沟和黄龙、土耳其的棉花堡、美国黄石国家公园的猛犸温泉等。它们都是当地重要的旅游和文化遗产资源,能够给当地带来巨大的社会经济效益。然而,由于碳酸盐岩较其他岩类更容易受到人类扰动,钙华景观面临着气候变化、自然灾害和人类活动造成的退化和消失的危险。当前关于钙华景观保护与可持续开发利用的研究方兴未艾^[4]。然而,以往的研究多集中于钙华景观的形成过程及其地质构造,对钙华景观区域地下水环境安全研究较少。

岩溶地貌特殊的地表-地下高连通性特征使得水可以从地表快速输送到浅层岩溶含水层,因此岩溶地区和钙华景观极易受到外部扰动^[5]。这种开放性质使溶解态和颗粒态的污染物可以在岩溶地区快速迁移^[6],导致重金属及有毒有害有机物超标的问题在岩溶地区和钙华景观内尤为突出。钙华景观的水文地球化学特性是影响钙华沉积过程的主要因素^[7]。地下水中的化学特征通常是在水循环过程中水-岩相互作用形成的,能为研究钙华提供重要信息^[8],也可以用来追踪水文地质过程。此外,地下水化学特征可以反映地下水补给和循环过程,为地下水质量评价提供重要参考^[9-10]。近年来,人类活动对地下水环境产生的扰动

与日俱增,我国北方岩溶地下水质量整体上出现下降趋势,对饮用水安全与人类健康构成重大威胁。因此,研究钙华景观的地下水环境具有地质和生态的双重意义^[11]。

新疆是我国矿产战略储备和重要棉粮产地。水资源的安全对其稳定和发展至关重要。本研究取样地点位于木吉河流域,及时掌握当地的水资源信息,对景观保护、居民健康及国际资源共享至关重要。本研究分析了新疆木吉地区钙华景观地下水中金属浓度与超标状况,探讨了地下水中重金属的主要来源和潜在健康风险,研究结果可以为石灰华/凝灰岩资源的保护和利用提供科学支撑。

1 研究区概况

本研究采样地点(图1)位于新疆维吾尔自治区克孜勒苏柯尔克孜自治州阿克陶县木吉乡的木吉盆地,海拔为3 300~3 800 m。木吉盆地地处高原山地气候区,当地多年平均气温0.7℃,1月平均气温-12.5℃,7月平均气温11℃,无明显四季区分,可分为寒、暖两季。年均降水量低于200 mm,降水主要集中于夏季^[12]。木吉盆地是典型的内流盆地。木吉河横穿而过,其下切作用,加之区域内的地壳抬升作用,形成了沿木吉河的多级河流阶地。大量钙华景观呈线型串珠状分布于木吉河上游两岸的一级阶地上,主要为钙华锥和钙华滩。目前仍有新的钙华不断形成^[13]。

木吉泉华属于冷水沉积泉华,其沉积环境为低温冷泉型,夏季泉水温度约10℃^[14]。研究区的地下水主要为第四系含水层,补给途径包括周边高山冰雪融水

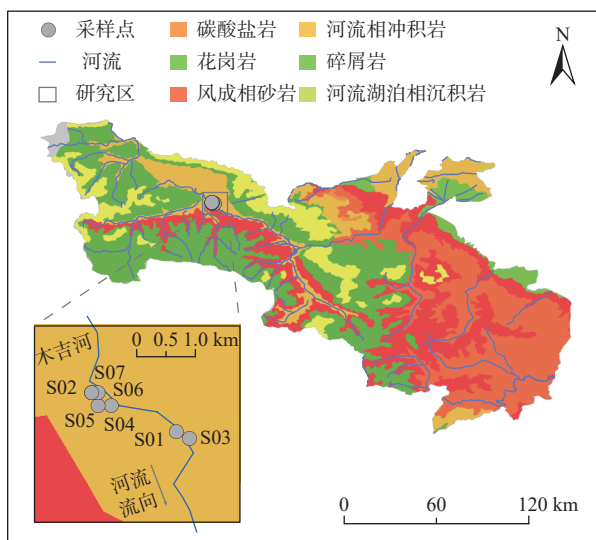


图 1 地下水采样点

Fig. 1 Groundwater sampling points

以及大气降水。研究区矿物丰富,种类包括方解石、磁铁矿、氧化锰、方镁石、钛酸锶、铬铅矿等。木吉地区地层中碳酸盐岩分布广泛,木吉河、卡拉佐克河和泉水中存在高含量的 Ca^{2+} 和 HCO_3^- ,该地区深部的 CO_2 会通过裂隙迁移上升后溶解于地下水中,进一步溶蚀周边的碳酸盐岩,释放岩石中的金属离子。

木吉乡所在的阿克陶县位于天山与昆仑山交界处的帕米尔高原东麓,塔里木盆地西部边缘。全县总面积 $2.52 \times 10^4 \text{ km}^2$,总人口 23.05 万。阿克陶县周边有 8 个对外开放口岸,中-巴国际公路穿境而过,喀和铁路横贯南北。县域境内主要种植作物为:小麦、水稻、棉花和瓜果等。辖有以金属冶炼加工区、建材加工区、高新材料加工区和仓储物流区为主的江西工业园和以纺织、服装、食品、农机组装为主的城北工业园。

钙华景观内通常存在显著的风化作用,导致基岩中的金属元素溶出,对地下水水质安全造成潜在威胁。木吉盆地地处西昆仑造山带是典型的含锂铍稀有金属伟晶岩脉发育的地区^[15]。区域岩浆活动强烈,出露岩体形成于三叠纪,主要为二长花岗岩石英闪长岩、花岗闪长岩、英云闪长岩、白云母花岗岩、黑云母二长花岗岩和奥陶纪的基性-超基性岩等^[16]。境内有开采价值的矿 30 余种,主要有金、银、铜、铁、水晶、煤炭、花岗岩、锰、铅、锌等^[17]。

2 材料与方法

2.1 样品采集和测试

在 2023 年夏季,使用 550 mL 聚乙烯容器从新疆

木吉乡采集 7 个钙华景观地下水中的样品。每个样品由 3 个重复平行样组成,收集重复平行样并原位混合。采样后,48 h 内将样品送往实验室冷藏储存,直至分析。采用离子色谱仪 Integrion,参照《水质无机阴离子(F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-})的测定离子色谱法》(HJ 84—2016)^[18],检测分析了氟化物、氯化物、溴化物、硫酸盐、硝酸盐 5 种阴离子。采用电感耦合等离子发射光谱仪 OPTIMA8300,参照《水质 32 种元素的测定 电感耦合等离子发射光谱法》(HJ 776—2015)^[19],检测分析了钾、钠、镁、钙、硼 5 种金属元素。采用电感耦合等离子体质谱仪 NexION350D,参照《水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》(HJ 700—2014)^[20],检测分析了铈、砷、锌、铅、镉、钼、硒、铍、镍、锑、锡、钒、钴、锂、钛、铝、钡 17 种金属元素。采用紫外可见分光光度计 UV-1800,参照《地下水水质分析方法 第 62 部分:硅酸的测定 硅钼黄分光光度法》(DZ/T 0064.62—2021)^[21],检测分析了偏硅酸。采用紫外可见分光光度计 UV-1800,参照《地下水水质分析方法 第 17 部分:总铬和六价铬量的测定 二苯碳酰二肼分光光度法》(DZ/T 0064.49—2021)^[22],检测分析了六价铬。采用电位滴定仪,参照《地下水水质分析方法 第 49 部分:碳酸根、重碳酸根和氢氧根离子的测定 滴定法》(DZ/T 0064.49—2021)^[23],对碳酸盐和碳酸氢盐进行了检测分析。采用紫外可见分光光度计 UV-1800,参照《地下水水质分析方法 第 60 部分:亚硝酸盐的测定 分光光度法》(DZ/T 0064.60—2021)^[24],检测分析了亚硝酸盐。采用原子荧光光度计 AFS-9530,参照《水质 汞、砷、硒、铋和锑的测定 原子荧光法》(HJ 694—2014)^[25],检测分析了汞。采用电感耦合等离子体质谱仪 NexION350D,参照《水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》(HJ 700—2014)^[20],检测分析了 Fe 和 Mn。通过主离子的浓度总和减去 $1/2\text{HCO}_3^-$,计算得到溶解性总固体(total dissolved solids, TDS)^[26]。样品测试的质量控制严格按照上述水质测定标准进行。所有样品在经过资质认证的中国地质环境监测院实验室完成检测。

为保证数据的可靠性,测试过程进行了实验室空白、20% 平行样的检测,并分析校准曲线中间点进行质量控制,空白测定值和检测相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)控制在规定范围以内(实验室空白低于检出限或测定下限, RSD 低于 10%)。

2.2 污染水平评价与健康风险评估分析

采用重金属污染指数(HPI)、内梅罗指数(NI)和

污染程度(CD)来评估地下水中重金属的污染水平^[27]:

$$HPI = \frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{M_i}{S_i} \times 100 \right) \times \frac{1}{S_i}}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{S_i}} \quad (1)$$

$$NI = \sqrt{\frac{\left(\frac{M_i}{S_i} \right)_{\text{mean}}^2 + \left(\frac{M_i}{S_i} \right)_{\text{max}}^2}{2}} \quad (2)$$

$$CD = \sum_{i=1}^n \frac{M_i}{S_i} \quad (3)$$

式中: M_i ——地下水样品中研究的重金属浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$);
 S_i ——将目标重金属值设定为《中国地下水水质标准》(GB/T 14848—2017)^[28]的Ⅲ类浓度阈值;
 n ——重金属的数量。

HPI 、 NI 和 CD 的分类如下:对于 HPI , $HPI < 15$ 为Ⅰ类低度污染, $15 \leq HPI \leq 30$ 为Ⅱ类中度污染, $30 < HPI \leq 100$ 为Ⅲ类中到重度污染, $HPI > 100$ 为Ⅳ类重度污染;对于 NI , $NI < 1$ 为Ⅰ类低度污染, $1 \leq NI < 2.5$ 为Ⅱ类轻度污染, $2.5 \leq NI < 7$ 为Ⅲ类中度污染, $NI \geq 7$ 为Ⅳ类重度污染;对于 CD , $CD < 6$ 为Ⅰ类低度污染, $6 \leq CD < 12$ 为Ⅱ类中度污染, $12 \leq CD < 24$ 为Ⅲ类较大污染, $CD \geq 24$ 为Ⅳ类非常大污染。

采用美国环境保护署(U. S. Environmental Protection Agency, USEPA)发布的暴露评估(exposure assessment)、非致癌风险评估(non-carcinogenic risk assessment)和致癌风险评估(carcinogenic risk assessment)方法来进行人体健康风险评估^[29]。风险评估是危害和暴露的函数,被定义为估计在特定时间段内发生任何给定程度的不利健康影响的概率的过程。每种金属的健康风险评估基于风险水平的量化,并以环境中的致癌或非致癌金属表示,通常报告为平均日剂量(ADD)。考虑摄入途径接受的剂量是使用美国环境保护署修改的式(1)确定的:

$$ADD = \frac{(C_w \times IR \times EF \times ED)}{(BW \times AT)} \quad (4)$$

式中: ADD ——从摄入金属到饮用水单位的平均日剂量/($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$);

C_w ——水中金属的平均浓度/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$);

IR ——水摄入量/($\text{L} \cdot \text{d}^{-1}$);

EF ——暴露频率/($\text{d} \cdot \text{a}^{-1}$);

ED ——暴露持续时间/a;

BW ——体重/kg;

AT ——平均时间/d。

其中, BW 值按照平均数计量,分别为:婴幼儿 6 kg, 儿童 20 kg, 青少年 46.25 kg, 成人 70 kg; 水摄入量: 婴幼儿 0.75 L/d, 儿童 1.25 L/d, 青少年 1.58 L/d, 成人 1.95 L/d; 暴露频率: 婴幼儿 350 d/a, 儿童 350 d/a, 青少年 350 d/a, 成人 350 d/a; 暴露持续时间: 婴幼儿 2.5 a, 儿童 2.5 a, 青少年 4 a, 成人 26 a; 平均时间(非癌症风险): 婴幼儿 912.5 d, 儿童 912.5 d, 青少年 1 460 d, 成人 9 490 d; 平均时间(癌症风险): 婴幼儿 25 550 d, 儿童 25 550 d, 青少年 25 550 d, 成人 25 550 d。

金属的潜在非致癌风险由风险商数(HQ)计算:

$$HQ = \frac{ADD}{RfDo} \quad (5)$$

其中, 相应的参考剂量($RfDo$)源自 USEPA 基于风险的浓度表。因为, $RfDo$ 是通过摄入有毒金属估计的每日最大剂量, 如果 $HQ \leq 1$, 则暴露的个体被认为是安全的。如果 $HQ > 1$, 则金属可能产生非致癌效用。其中, $RfDo$ 根据 USEPA 选值分别为: 镉 3 $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$, 砷 0.3 $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$, 铜 40 $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$, 锌 300 $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$, 镉 0.5 $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$, 钼 5 $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$, 硒 5 $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$, 镍 20 $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$, 钒 5 $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$, 钴 0.3 $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$, 铝 1 000 $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$, 钡 200 $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$, 锰 24 $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$, 铁 700 $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ 。

为了评估饮用水中多种金属的总体潜在非致癌作用, 采用危险指数(HI), 将所有计算出的金属的 HQ 值相加:

$$HI = \sum_{i=1}^n HQ_i \quad (6)$$

式中: HQ_i ——单个金属的风险商数;

HI ——所有研究的金属的危险指数;

n ——金属数。

$HI > 1$ 表明可能对人类健康产生不利影响, 有必要进一步研究。

金属的潜在致癌风险评估由癌症风险(CR)计算, 该癌症风险通过式(4)评估:

$$CR = ADD \times SF \quad (7)$$

式中: ADD ——70年平均每日摄入量/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$);

SF ——斜率因子/($\text{kg} \cdot \text{d} \cdot \text{mg}^{-1}$), SF 源自 USEPA 基于风险的浓度表。

本研究中 SF : 砷为 0.001 5 $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$, 镉为 0.006 1 $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ 。潜在致癌风险是个体一生中因致癌暴露而患上任何类型癌症的增量概率, 而可接受的

致癌风险应小于 10^{-4} , 一旦超过可接受范围, 认为目标污染物可能存在致癌风险。

3 结果

3.1 地下水化学特征

对木吉地区钙华景观地下水中的水化学组分数据进行分析, 以获得当地地下水的水文地球化学特征。地下水中 TDS 范围为 1 290 ~ 2 580 mg/L, 地下水水样均为微咸水 (TDS 为 1 000 ~ 3 000 mg/L)。由表 1 可知, 地下水中阳离子浓度 $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^{+} > \text{K}^{+}$, 阴离子浓

度 $\text{HCO}_3^{-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^{-}$ 。研究区地下水阳离子以 Ca^{2+} 为主, 阴离子以 HCO_3^{-} 为主。在以往研究中认为, 地下水中人为输入或外来源更可能呈现点状, 因此空间离散度高, 方差、变异系数大。研究区的 Cl^{-} 浓度变异系数较大, 可以指示人类活动对地下水环境的影响^[30]。氮肥的过度使用会导致 NO_3^{-} 污染的加剧, 研究认为 NO_3^{-} 可能指示农业活动对地下水的影响^[31-32]。本研究中, NO_3^{-} 浓度低于地下水质量标准规定限值, 表明当地地下水基本没有受到农业活动的影响。人类扰动更多的来自于工业生产。

表 1 地下水化学参数统计
Table 1 Groundwater hydrochemistry parameters

项目	质量浓度/(mg·L ⁻¹)					变异系数/%
	最大值	最小值	平均值	中位数	标准差	
K ⁺	8.85	7.18	7.83	7.53	0.58	7.41
Na ⁺	163.00	24.60	69.64	28.30	53.33	76.58
Ca ²⁺	464.00	184.00	303.30	316.00	96.05	31.67
Mg ²⁺	110.00	53.50	79.76	75.10	17.88	22.42
Cl ⁻	67.10	4.31	24.71	5.83	23.97	97.00
SO ₄ ²⁻	80.70	40.60	63.32	68.10	15.08	23.82
HCO ₃ ⁻	1 928.33	924.54	1 357.00	1 363.34	317.69	23.41
TDS	2 582.21	1 290.20	1 884.00	1 912.47	398.58	21.16

根据水化学分析结果绘制 Piper 三线图。其中, 1 区代表碱土金属离子大于碱金属离子, 2 区代表碱金属离子大于碱土金属离子, 3 区代表弱酸根大于强酸根, 4 区代表强酸根大于弱酸根, 5 区代表碳酸盐硬度大于 50%, 6 区代表非碳酸盐硬度大于 50%, 7 区代表非碳酸盐碱大于 50%, 8 区代表碳酸盐碱大于 50%, 9 区代表无一对阴阳离子大于 50%。如图 2(a) 所示, 从整体上看, 碱土金属离子 (Ca^{2+} 和 Mg^{2+}) 毫克当量超过碱金属离子 (Na^{+} 和 K^{+}) 并且靠近 Ca^{2+} , 弱酸根 (HCO_3^{-}) 超过强酸根离子 (SO_4^{2-} 和 Cl^{-}), 均表现为碳酸盐岩的风化特征^[33]。根据舒卡列夫分类图表, 该区域地下水总体上以 $\text{HCO}_3\text{—Ca}$ 型为主, 符合当地以钙华景观为主的地貌特征。Gibbs 图可以直观反映地下水化学组分受大气降水、岩石风化、蒸发浓缩的控制作用^[34]。Gibbs 图纵坐标为地下水样的 TDS 值, 横坐标为阳离子 $\text{Na}^{+}/(\text{Na}^{+} + \text{Ca}^{2+})$, 阴离子 $\text{Cl}^{-}/(\text{Cl}^{-} + \text{HCO}_3^{-})$, 若样品阳离子和阴离子比值变化范围为 0.5 ~ 1.0, TDS 小于 10 mg/L, 一般为大气降水型; 若比值小于 0.5, TDS 为 70 ~ 300 mg/L, 一般为岩石风化型; 若比值变化范围为 0.5 ~ 1.0, TDS 大于 300 mg/L, 一般为蒸发浓缩型^[35]。通过 Gibbs 图探究地下水化学特征的形成机制, 如图 2

(b)(c) 所示, 采样点的 TDS 浓度为 800 ~ 1 700 mg/L, $\text{Na}^{+}/(\text{Na}^{+} + \text{Ca}^{2+})$ 分布范围为 0.05 ~ 0.50, 均值为 0.18; $\text{Cl}^{-}/(\text{Cl}^{-} + \text{HCO}_3^{-})$ 分布范围在 0.003 ~ 0.050, 均值为 0.020, 表明岩石风化是控制地区水化学特征形成的关键水文地质过程^[36]。在地下水化学成分中, 许多化学组分之间存在某种相关或共生关系, 依据某些元素之间的固定关系, 可以对地下水的成因和所处环境作出分析和判断, 这种方法被称之为元素比例系数法^[37]。 $\text{Na}^{+}/\text{Cl}^{-}$ 值称为地下水成因系数, 是表征地下水中 Na^{+} 富集程度的水文地球化学参数。海水中 $\gamma(\text{Na})/\gamma(\text{Cl})$ (γ 为毫克当量) 大约为 0.85, 若含水层主要受含盐岩地层溶滤影响, 那么 $\gamma(\text{Na})/\gamma(\text{Cl})$ 接近于 1。由图 2(d) 可知, 本研究中 $\gamma(\text{Na})/\gamma(\text{Cl})$ 均高于 1, 表明 Na^{+} 存在其他来源^[38]。水中的 Na^{+} 主要来源于大气降雨、硅酸盐矿物溶解、盐岩矿物溶解以及阳离子交换作用, Cl^{-} 在地下水中相对稳定, 主要来源于蒸发岩的风化溶解^[39]。因此, Na^{+} 可能另外受到硅酸盐矿物或含钠矿物溶解的影响。地下水中的 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 可以置换出黏土矿物中吸附态的 Na^{+} , 亦可能发生阳离子交换作用。 $\gamma(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} - \text{HCO}_3^{-} - \text{SO}_4^{2-})$ 与 $\gamma(\text{Na}^{+} - \text{Cl}^{-})$ 的相关性可用于评估含水层中发生的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 与 Na^{+} 之间的阳离子交换作用,

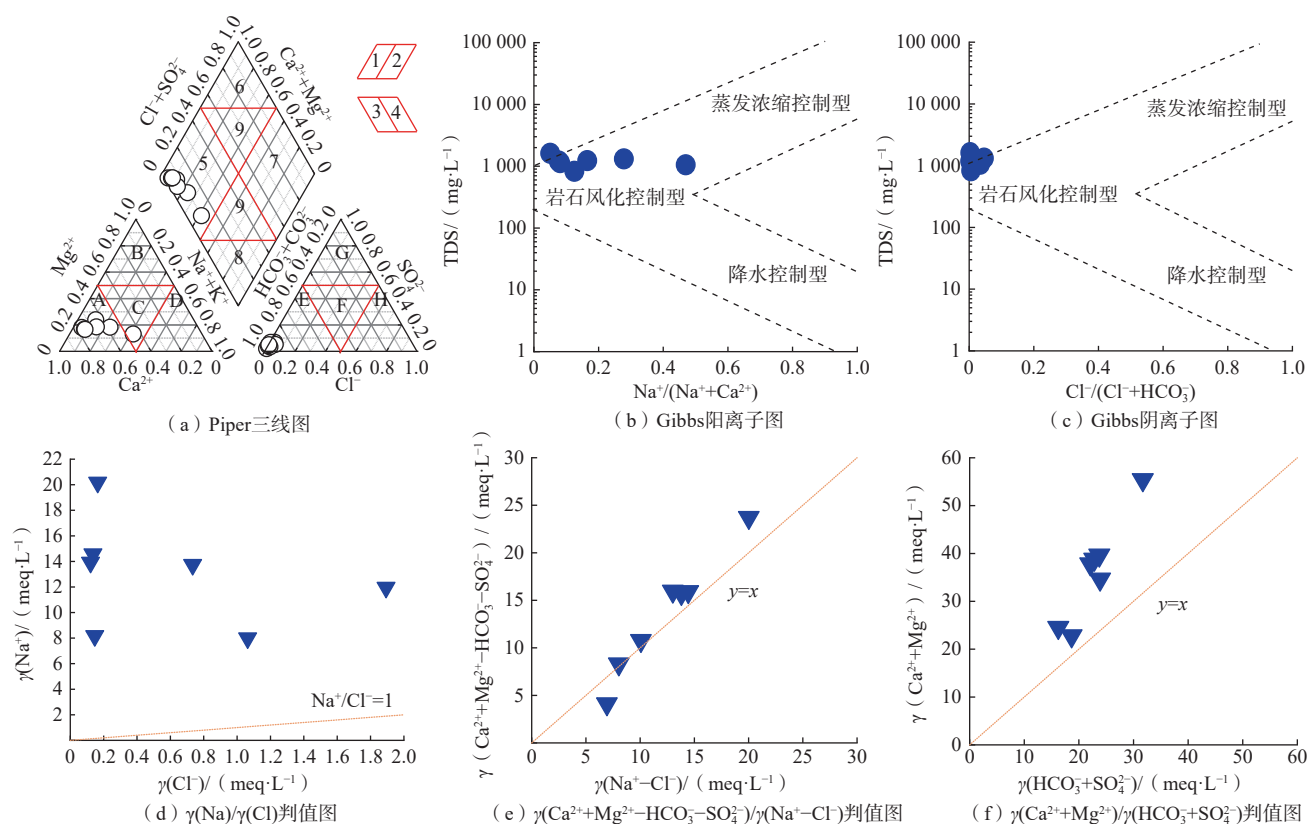


图 2 地下水化学特征

Fig. 2 Hydrogeological characteristics

$\gamma(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}-\text{HCO}_3^--\text{SO}_4^{2-})$ 与 $\gamma(\text{Na}^+-\text{Cl}^-)$ 间的关系通常用来判断地下水中阳离子交换作用的强弱,若线性拟合斜率接近于-1,则证明存在明显的负相关,说明地下水发生阳离子交换作用。由图 2(e)可知,地下水样品点分散在斜率-1 附近,表明水体中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 与 Na^+ 之间发生了离子交换。 $\gamma(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})/\gamma(\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-})$ 的关系可以用来反映 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的来源,如果比值接近于 1,则碳酸和硅酸盐岩溶解是主要来源,如果高于 1,则碳酸盐岩占主导位置,如果低于 1,则硅酸盐岩占主导位置。如图 2(f)所示,在 $\gamma(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})/\gamma(\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-})$ 的比值远大于 1 时, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 主要来自于碳酸盐矿物的溶解^[40]。

水化学条件控制钙华沉积的进程。根据以往的检测数据,研究区的河水中 Ca^{2+} 质量浓度为 16.03 ~ 40.08 mg/L, HCO_3^- 质量浓度为 158.60 ~ 262.30 mg/L,泉水中 Ca^{2+} 质量浓度为 40.08 ~ 116.23 mg/L, HCO_3^- 质量浓度为 817.40 ~ 1 098.00 mg/L。事实上,泉水中的 HCO_3^- 含量不仅高于河水,也高于其他岩溶区的地下水^[41]。而地下水中的 HCO_3^- 含量更高,且 Ca^{2+} 与 HCO_3^- 的毫克当量比值远小于 1。与来自于碳酸盐岩溶解的 Ca^{2+} 不同,冷水型钙华中的 CO_2 一般来源于大气或者生物作

用,但根据水化学特征的分析结果,该地区的高 HCO_3^- 含量来自于深部 CO_2 的向上迁移。 CO_2 溶解于地下水中,并进一步促使了当地碳酸盐岩的溶解。研究区地下水中溶解的矿物没有发生过饱和,金属将会继续析出,造成进一步的环境风险。

3.2 主要金属的浓度及分布特征

本研究共筛选出 21 种金属,其中 16 种有检出,统计结果见表 2。新疆木吉地区地下水中不同类金属含量差异较大,其中,Fe 和 Mn 在大部分采样点高于《地下水质量标准》(GB 14848—2017)^[28] III 类水标准和《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)^[42] 限制,Sr 浓度高于国家饮用天然矿泉水 Sr 含量限值(0.2 mg/L)。Fe 的超标率为 100.00%,Mn 的超标率为 85.71%,Sr 的超标率为 100%。其中,个别点浓度高于 V 类水标准,和全国地下水高 Fe、高 Mn 的水质特征一致。地下水中微量金属的平均浓度为: $\text{Mn} > \text{Sr} > \text{Fe} > \text{Ba} > \text{Li} > \text{Ti} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Al} > \text{Se} > \text{As} > \text{Mo} > \text{V} > \text{Cd} > \text{Be}$,其几何平均值分别为: 1 743.14, 1 306.22, 1 182.00, 105.73, 73.31, 20.49, 12.41, 5.13, 4.50, 2.86, 2.59, 0.84, 0.68, 0.63, 0.41, 0.10, 0.00 $\mu\text{g/L}$ 。

金属元素的检出浓度和空间分布见图 3。总体而

表 2 新疆木吉地区地下水中微量金属的质量浓度

Table 2 Concentration of trace metals in groundwater in Muji Area, Xinjian

元素	检出限 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	质量浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)				Ⅲ类水标准 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	饮用水标准 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
		最小值	最大值	平均值	中位数		
Sr	290	560.65	1 590.98	1 306.22	1 415.00	—	—
As	0.12	0.27	1.00	0.68	0.69	≤ 10.00	10.00
Cu	0.08	1.15	6.42	2.86	2.60	$\leq 1 000.00$	1 000.00
Zn	0.67	2.07	6.87	4.50	4.88	$\leq 1 000.00$	1 000.00
Pb	0.09	ND	ND	ND	ND	≤ 10.00	10.00
Cd	0.05	0.10	0.10	0.10	0.10	≤ 5.00	5.00
Mo	0.06	0.13	1.80	0.63	0.45	≤ 70.00	70.00
Se	0.41	0.69	1.14	0.84	0.77	≤ 10.00	10.00
Be	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	≤ 2.00	2.00
Ni	0.06	6.38	18.87	12.41	12.94	≤ 20.00	20.00
Sb	0.15	ND	ND	ND	ND	≤ 5.00	5.00
Sn	0.08	ND	ND	ND	ND	—	—
V	0.08	0.23	0.50	0.41	0.45	—	—
Co	0.03	0.49	9.83	5.13	5.68	≤ 50.00	—
Li	0.33	57.00	121.68	73.31	66.93	—	—
Ti	0.46	7.50	37.53	20.49	20.64	—	—
Al	1.15	1.37	5.35	2.59	2.39	≤ 200.00	200.00
Ba	0.20	50.90	168.00	105.73	103.00	≤ 700.00	700.00
Mn	0.12	20.00	3 899.00	1 743.14	1 646.00	≤ 100.00	100.00
Fe	0.82	683.00	1 823.00	1 182.00	1 259.00	≤ 300.00	300.00
Hg	0.04	ND	ND	ND	ND	≤ 1.00	1.00

言,在 G3 和 G5 两个采样点,金属离子浓度较高。在 G1 观察到了较之其他点位更高浓度的 V、Mo、Cu 和 As,在 G3 观察到了更高的 Ni、Co、Fe、Mn、Ti,在 G4 观察到了更高的 Se 和 Al,在 G5 观察到了更高的 Sr、Li 和 Ba,在 G7 发现 Zn 和 Cd 的浓度更高。鉴于 Fe、Mn 和 Sr 检测出的浓度超过标准限值,进一步研究这 3 种重金属浓度的空间变化。Mn 沿着河流流向浓度上升而 Fe 与 Sr 浓度下降。Fe 与 Mn 的高浓度可以归因于

当地富含 Fe 和 Mn 的黑云母和花岗岩的岩石风化作用。Sr 的高浓度可能来源于碳酸盐岩的风化溶解^[43]。

为了解木吉地区地下水重金属污染情况,对比之前研究中钙华景观中金属的浓度和分布特征(图 4)。其中, R_1 表示广西桂林会仙岩溶湿地; R_2 表示山西临汾龙子祠泉; R_3 表示天津市周良庄地热田; R_4 表示新疆阿克苏地区平原区; R_5 表示喜马拉雅山南地区; R_6 表示四川黄龙(本研究)。结果显示,研究区的 Fe 浓度远高于广西桂林会仙岩溶湿地(R_1)^[44]、山西临汾龙子祠泉(R_2)^[45]和天津市周良庄地热田(R_3),但低于新疆阿克苏地区平原区(R_4)^[46]。Mn 浓度和新疆阿克苏地区平原区相似,Sr 浓度远低于天津市周良庄地热田(R_3)和喜马拉雅山南地区(R_5)^[47]。 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的浓度远高于天津市周良庄地热田(R_3),高于喜马拉雅山南地区(R_5),与四川黄龙(R_6)^[48]相似。总体而言,不同地区地下水中的重金属浓度差异较大,与其水文地质特性关系密切。

3.3 地下水中金属来源解析

通过数理统计方法和 PMF 模型来识别金属的可能来源。雷建国等^[49]在研究中应用变异系数(C_v),分析了自然和人为来源的异质性。具有非常高方差($C_v >$

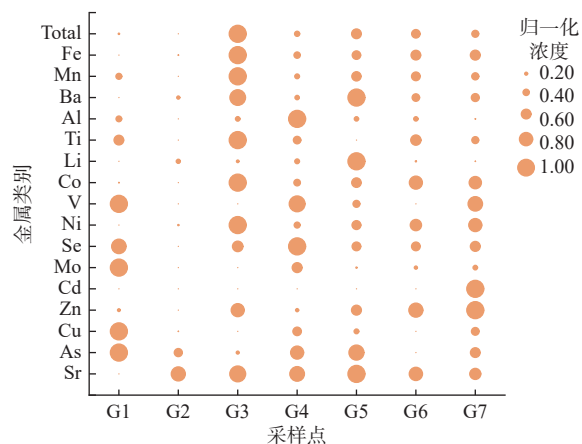


图 3 金属元素沿程浓度分布

Fig. 3 Concentration distribution of metal elements along the flow path

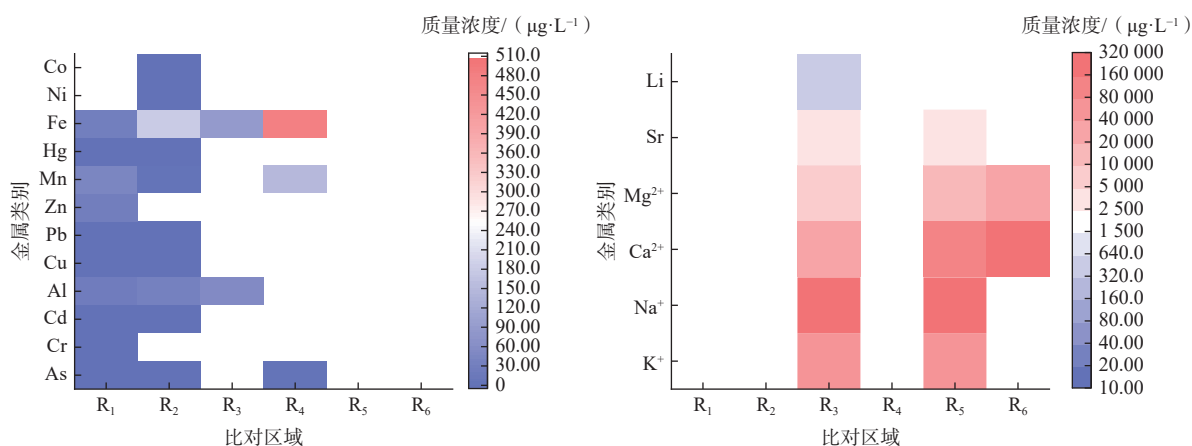


图4 不同岩溶地区地下水重金属的浓度

Fig. 4 Concentrations of heavy metals in groundwater in different karst areas

95%)的金属主要与人为来源有关,而具有低方差($C_v < 95\%$)的金属与地质和母体污染源有关。在本研究中,Mo(96.76%)的 C_v 超过95%,说明其可能存在人为来源。其他所有金属元素,包括超过水质标准的Fe(33.30%)和Mn(67.91%)的 C_v 充分说明其来源与地源和其他天然污染源有关,而通常情况下来源于人为污染的Pb和Cd,在本研究中基本没有被检出,证明采样区基本没有受到人为扰动。

根据斯皮尔曼系数计算地下水中不同金属之间的关系(图5a)。As-Cu(0.80), As-V(0.79), Cu-Se(0.87), Cu-V(0.91), Zn-Ni(0.89), Zn-Co(0.89), Zn-Fe(0.80), Mo-V(0.81), Se-Al(0.77), Ni-Co(0.99), Ni-Ba(0.76), Ni-Mn(0.82), Ni-Fe(0.98), Co-Mn(0.84), Co-Fe(0.98), Ba-Fe(0.80), Mn-Fe(0.88)呈现强正相关($r > 0.70$, $P < 0.05$)。Sr-Mo(-0.84), Sr-Cu(-0.81)呈现强负相关($r <$

-0.70, $P < 0.05$)。水中的Fe来源于火成岩中的矿物质,如辉石、角闪石、黑云母、磁铁矿和橄榄石;Mn和Fe因为均参与风化环境中的氧化还原过程,化学性质比较相似。水中Mn的来源是火成岩和变质岩中的矿物质。它可能存在于玄武岩、橄榄石、辉石和角闪石中,少量也存在于白云岩和石灰岩中^[50]。如前文所述,地下水中出现的高质量浓度的Mn元素和Fe元素,可以归因于采样点附近存在富Fe和富Mn的矿物风化所致。和Fe与Mn正相关的金属具有相似的来源。Sr的地球化学性质与Ca离子相似,通常存在于碳酸盐或钾-硅酸盐中。本研究中地下水中的Sr、K离子和Mg离子具有正相关关系,反映其可能源于碳酸盐岩和硅酸盐岩的溶解,考虑到当地矿物组成,钛酸锶的溶解过程也可能是Sr和Ti的重要来源^[51]。

概率矩阵分解(probabilistic matrix factorization,

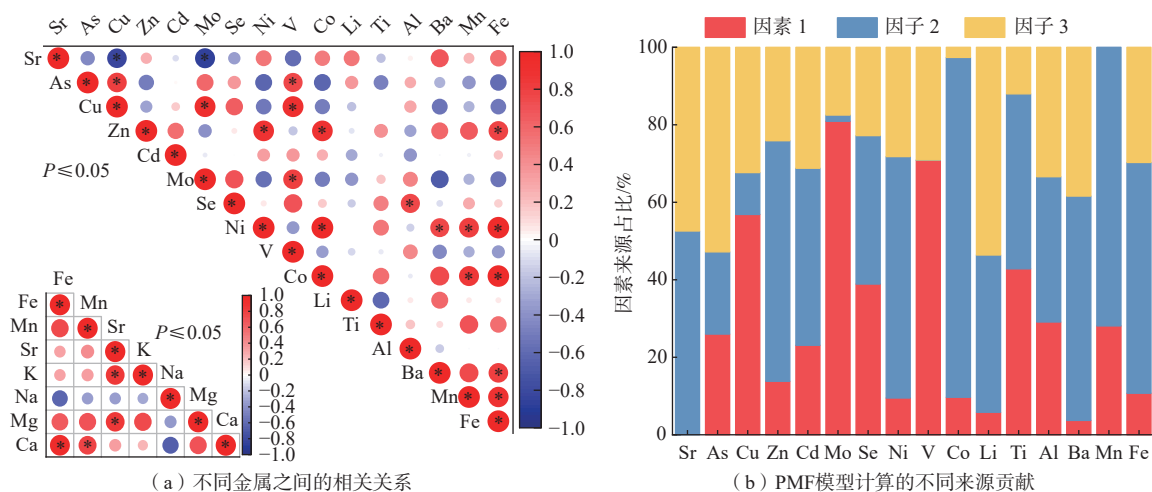


图5 金属来源分析图

Fig. 5 Metal source analysis

PMF)模型用于估计元素不同来源的贡献,因为它不容易受到环境条件变化的影响^[52]。本文将 7 个地下水样品和 21 种金属及其不确定性输入 PMF 模型。Cd 被确定为弱,因为它的信噪比低于 1.0,而其他的金属被确定为强。该模型以随机起始种子数运行了 20 次,并选择了 3 个因子。PMF 模型识别的金属源分布如图 5(b)所示,这些来源被确定为人类干扰(因子 1)、岩石风化(因子 2)和盐岩溶解(因子 3)。因子 1 在 Mo(81%)、V(70.9%)、Cu(56.8%)、Ti(42.8%)占有较高的比重,Mo 的高含量表明,这些元素存在人类扰动的可能;因子 2 在 Mn(71.9%)、Fe(59.5%)、Co(87.8%)、Ba(57.9%)、Ni(62.3%)、Zn(62.1%)、Sr(52.6%)占有主要的比重,Fe 和 Mn 的高含量表明,这些元素作为岩石和土壤风化的产物与自然过程有关,Fe 和 Mn、Co、Ba、Ni、Zn 的关系较强,进一步确定具有相似的来源;因子 3 在 Li(53.6%)、As(52.8%)、Sr(47.4%)占有主要的比重,与其地质环境背景关系较大。当地矿物主要位于昆盖山-库尔浪(裂谷带)Fe-Cu-Mo-Au-Ag-Cr-Ni-

硫铁矿-煤-石棉矿带中^[53],随着当地经济发展和城市规划,锰矿和铜矿等会逐步得到开采,人类开发活动引起的金属释放比例将上升。

4 讨论

4.1 包覆颗粒与地下水金属元素丰度的对比

对比在当地木吉河北岸斜坡采集的鲕状钙华包覆颗粒中和当地采集的地下水中金属元素的组成,可以发现,个别的金属元素在包覆颗粒和地下水中的含量比例存在差异。如图 6(a)所示,地下水中的 Mg、Sr、Co、Mn 相对于 Ca 的浓度比例,较之钙华包覆颗粒更高,而 V 和 Ti 情况相反。对比金属元素在总金属含量中的占比,如图 6(b)所示,Ca、V 和 Ti 在包覆颗粒中含量的占比高于地下水, Mg、Sr、Ni、Co、Ba、Mn 占比更少。整体而言,包覆颗粒和地下水中的金属元素呈现显著的正相关关系($p < 0.05$),说明地下水中的金属元素主要来源于周边岩层的风化与溶解(图 6c)。电子探针对组成包覆颗粒的方解石分析结

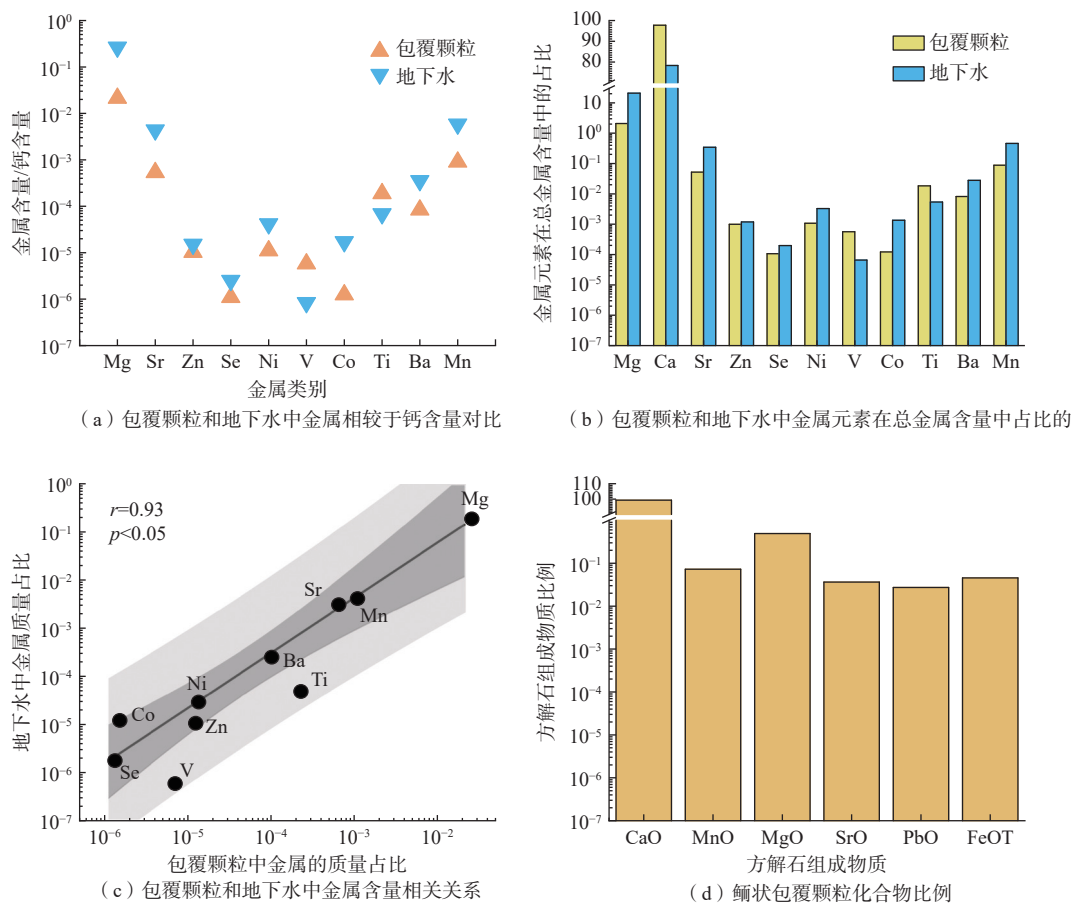


图 6 包覆颗粒和地下水中金属含量的关系

Fig. 6 Relationship between coated particles and metal content in groundwater

果如图 6(d), 包覆颗粒主要由 CaO 组成, 含有微量(占比不超过 1%)的 MgO, SrO, PbO 和 FeOT(全 Fe)。总体而言, 包覆颗粒中, 以钙元素为主导, 占比高达 97.75%; 在地下水样品中, 同样以钙元素为主导, 占比 78.31%, 镁元素占比达到 20.85%。如前文所述, 地下水中 Ca 和 Mg 并不存在显著的正相关关系, 因此二者之间来源并不完全相同。因此, 当地钙华景观地下水中的元素主要受岩石风化过程控制, 但也存在其他的人为扰动。

4.2 地下水金属健康风险评价

充分了解地下水中所有重金属引起的综合污染是区域地下水环境管理的必要条件。本文采用重金属污染指数、内梅罗指数和污染程度 3 种方法测定了地

下水中所有目标重金属的污染程度, 更好地了解了重金属的潜在风险(图 7)。地下水样品的 *HPI* 在 13.96 ~ 224.08 之间, 平均值为 107.26。根据 *HPI* 分级标准, 其中 1 个、2 个和 4 个地下水样品分别表现出重金属的低度、中度至重度和重度污染。总体而言, Fe 和 Mn 的超标导致该研究区的地下水普遍被自然来源的金属离子污染。*NI* 值范围为 0.54 ~ 3.01, 平均值为 1.45。85.7% 的地下水样品呈低度和轻度污染水平, G3 达到了中度污染。*CD* 值范围为 3.16 ~ 46.50, 平均值为 22.34, 1 个、3 个和 3 个地下水样品分别表现出重金属的低度、相当高和非常高的污染。*HPI* 和 *CD* 的评估结果相似, 且均比 *NI* 更严重。考虑到最坏的情况, 选择 *HPI* 结果作为最终评估结果, 6/7 样品存在风险。

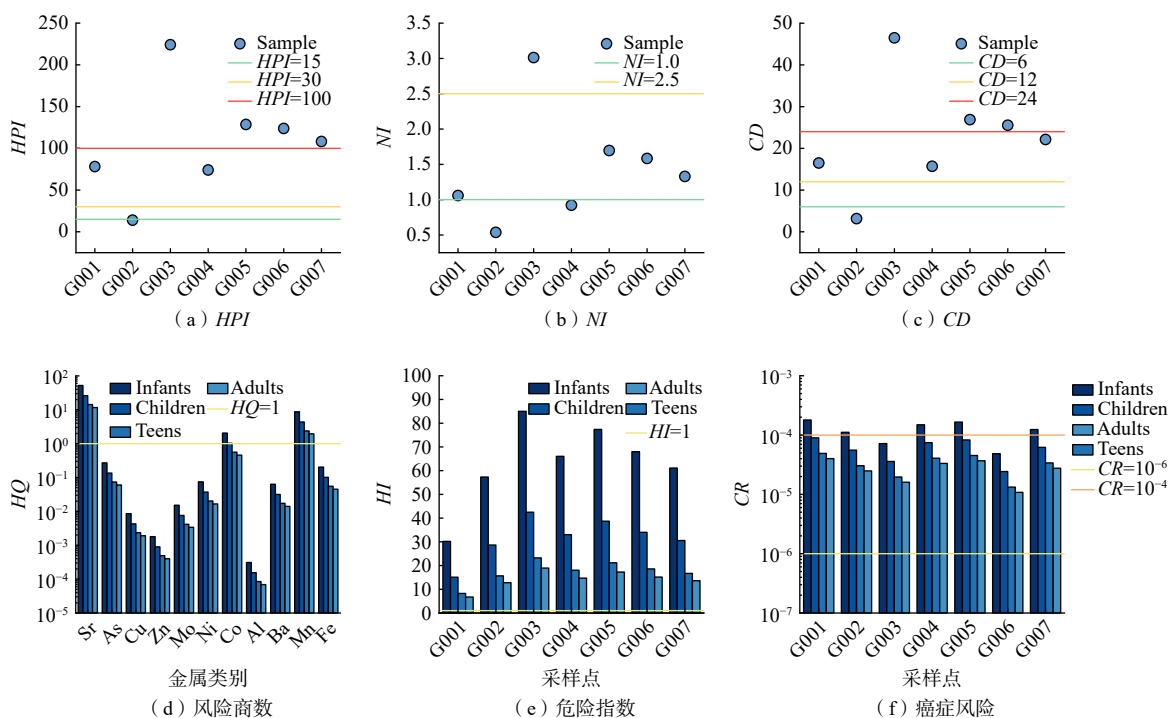


图 7 地下水中金属健康风险评价结果

Fig. 7 Metal health risk assessment in groundwater

通过美国环保署提供的方法, 对成人和儿童饮用水途径非癌症和癌症风险进行量化。非致癌风险方面(图 7d), 其中对于 Sr 和 Mn, 无论是婴儿、儿童、青少年还是成人, 非致癌风险均高于 *HQ* 的阈值 1; 对于 Co, 对婴儿和儿童会产生风险。尽管 Fe 的含量在样品点中全部超标, 但由于其对人体的单位风险对比其他金属而言较低, 因此未产生健康风险。使用 *HI* 评估了所有金属通过摄入地下水的综合影响的潜在风险 Sr、Mn 和 Co 的高风险, 导致婴儿、儿童、青少年和

成人的 *HI* 均高于阈值 1(图 7e), 表明该地地下水不宜作为饮用水源。在地下水中, As 和 Cd 被国际癌症研究机构和美国环保局综合风险信息系统列为已知的人类致癌物^[54]。本研究中评估基于地下水中 As 和 Cd 的浓度致癌风险。考虑到研究区域的几何平均值(图 7f), 经口摄入 As 的致癌风险在 5 个采样点中超过了婴幼儿致癌健康风险的临界阈值。同时, 周边碳酸盐岩在含高 HCO_3^- 的地下水作用下加速溶解, 加之人为采矿活动的发生, 促进金属继续不断进入到地下

水中,造成了潜在的人体健康风险。

4.3 当地产业与环境启示

研究区整体上已有超过一半的采样点位存在重金属引起的综合性污染。其中, Mn 和 Sr 可能带来非致癌性风险, As 会带来致癌性风险。研究区地下水化学环境受到岩石风化和盐岩溶解的控制,因此地下水中金属离子的污染主要是自然形成,而非由人为干扰导致。该地区的地下水并不适宜作为饮用水源。

考虑到当地的产业结构、气候条件以及钙华景观的地质特征,通过纳入生态和社会经济考量,建议建立一个全面有效的地下水污染和水位下降问题监测网络。政府应致力于建立农业或工业应用、经济投资 and 环境保护相结合的可持续框架,以最大限度地科学管理并保护钙华景观。

(1)加强特殊地貌地区的地下水质量监测,对于可能作为饮用水源的地下水,尽量减少通过摄入和皮肤接触途径造成的健康风险;

(2)尽量减少对特殊地貌区泉水和地下水的开发使用。鉴于当地地下水的脆弱性,控制当地矿物的开采和利用,防止矿物开采过程中进一步加剧对当地地下水的污染负荷。

(3)对地下水水位显著下降地区和地下水易受污染地区实施严格监管,规范未受政府许可的灌溉和排水基础设施等人为活动,调整产业结构并将重污染企业远离特殊地貌。

(4)进行国际间政府合作,与吉尔吉斯斯坦和塔吉克斯坦进行信息共享,共同保护地下水资源。

(5)加强钙华景观地区可持续发展环境保护技术的研究与开发。

5 结论

(1)水样中 Fe、Mn 和 Sr 金属的浓度高于我国地下水质量标准和饮用水水质标准。

(2)相关性分析和概率矩阵分解模型计算得到地下水中的金属离子之间具有同源性,岩石风化和盐岩溶解是地下水中金属的主要来源。

(3)研究区存在重金属引起的综合性污染,已经超过一半的采样点位出现了重金属的中度污染。其中, Mn 和 Sr 可能带来非致癌性风险, As 会带来致癌性风险。

(4)由于碳酸盐岩溶解过程的持续,当地地下水的污染风险仍在加剧。本研究表明,该地区的地下水无法用于饮用。同时,应当尽量控制对当地矿物的开采,进一步加强对当地地下水资源的保护。

参考文献 (References) :

- [1] GIUSTINI F, BRILLI M. Uranium geochemistry of Italian travertines and calcareous tufas: Exploring the relationship between carbonate deposition, groundwater circulation and subsurface geology[J]. *Minerals*, 2023, 13(6): 782.
- [2] DONG F Q, DAI Q W, JIANG Z C, et al. Travertine/tufa resource conservation and sustainable development call for a world-wide initiative[J]. *Applied Geochemistry*, 2023, 148: 105505.
- [3] GOLDSCHIEDER N, CHEN Z, AULER A S, et al. Global distribution of carbonate rocks and Karst water resources[J]. *Hydrogeology Journal*, 2020, 28(5): 1661 – 1677.
- [4] DABKOWSKI J. The late-Holocene tufa decline in Europe: Myth or reality?[J]. *Quaternary Science Reviews*, 2020, 230: 106141.
- [5] EL-SHABOURY S R, SALEH G A, MOHAMED F A, et al. Analysis of cephalosporin antibiotics[J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2007, 45(1): 1 – 19.
- [6] RIAZ L, MAHMOOD T, KHALID A, et al. Fluoroquinolones (FQs) in the environment: A review on their abundance, sorption and toxicity in soil[J]. *Chemosphere*, 2018, 191: 704 – 720.
- [7] 唐春雷, 申豪勇, 赵春红, 等. 古堆泉域岩溶地下水化学特征及成因 [J]. *环境科学*, 2023, 44(9): 4874 – 4883. [TANG Chunlei, SHEN Haoyong, ZHAO Chunhong, et al. Hydrochemical characteristics and formation causes of ground Karst water systems in Gudui spring catchment[J]. *Environmental Science*, 2023, 44(9): 4874 – 4883. (in Chinese with English abstract)]
- [8] 刘海生. 云南西部温泉水化学特征及钙华沉积影响因素 [D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2020. [LIU Haisheng. Hydrochemical characteristics of hot springs in western Yunnan and influencing factors of travertine deposition[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2020. (in Chinese with English abstract)]
- [9] SU C, ZHANG X Q, SUN Y W, et al. Hydrochemical characteristics and evolution processes of Karst groundwater in Pingyin Karst groundwater system, North China[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2023, 82(2): 67.
- [10] LIU J, WANG H, JIN D W, et al. Hydrochemical characteristics and evolution processes of Karst groundwater in Carboniferous Taiyuan formation in the Pingdingshan coalfield[J]. *Environmental Earth Sciences*,

- 2020, 79(6): 151.
- [11] 郭高轩, 代垠东, 许亮, 等. 北京西山岩溶地下水化学特征及成因分析 [J]. 环境科学, 2024, 45(2): 802 – 812. [GUO Gaoxuan, DAI Yindong, XU Liang, et al. Chemical characteristics and genetic analysis of Karst groundwater in the Beijing Xishan area[J]. Environmental Science, 2024, 45(2): 802 – 812. (in Chinese with English abstract)]
- [12] 阿克陶县地方志编纂委员会. 阿克陶县县志 [M]. 乌鲁木齐: 新疆人民出版社, 1996: 62 – 73. [Aktao County Chorography Compilation Committee. Aktao County annals[M]. Urumqi: Xinjiang People's Publishing House, 1996: 62 – 73. (in Chinese)]
- [13] 陈兆杰, 宋旭东, 孙森, 等. 新疆木吉盆地鲕状泉华微观结构、地球化学特征及成因探讨 [J]. 第四纪研究, 2023, 43(1): 173 – 186. [CHEN Zhaojie, SONG Xudong, SUN Miao, et al. Microstructure, geochemical and genesis of coated grains in the Muji basin, Xinjiang[J]. Quaternary Sciences, 2023, 43(1): 173 – 186. (in Chinese with English abstract)]
- [14] FORD T D, PEDLEY H M. A review of tufa and travertine deposits of the world[J]. Earth-Science Reviews, 1996, 41(3/4): 117 – 175.
- [15] 李永峰, 田世雄. 新疆阿克陶县木吉西南博多布拉克铜金矿成矿地质特征及找矿标志 [J]. 新疆有色金属, 2021, 44(6): 23 – 24. [LI Yongfeng, TIAN Shixiong. Geological characteristics and prospecting criteria of the Bodubulak copper-gold deposit, Southwest of Muji, Aktao County, Xinjiang [J]. Xinjiang Nonferrous Metals, 201, 44(6): 23 – 24. (in Chinese with English abstract)]
- [16] 朱明田, 董志国, 张连昌. 西昆仑北段木吉地区三叠纪岩体与稀有金属伟晶岩的关系探讨 [J]. 岩石学报, 2022, 38(7): 2003 – 2016. [ZHU Mingtian, DONG Zhiguo, ZHANG Lianchang. Genetic discussion between the Triassic plutons and rare metal pegmatite in the Muji area from north section of the Western Kunlun, China[J]. Acta Petrologica Sinica, 2022, 38(7): 2003 – 2016. (in Chinese with English abstract)]
- [17] 阿克陶人民政府. 走近阿克陶 [EB/OL]. (2022-05-13) [2024-01-25]. [Aktau People's Government. Approaching Aktau[EB/OL]. (2022-05-13) [2024-01-25]. <http://xjakt.gov.cn/xjakt/c104645/list.shtml>, 2022-05-13.(in Chinese)]
- [18] 中华人民共和国环境保护部. 水质 无机阴离子(F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-})的测定 离子色谱法: HJ 84—2016[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2016. [Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. Water quality-determination of Inorganic Anions (F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-})-ion chromatography: HJ 84—2016[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2016. (in Chinese)]
- [19] 中华人民共和国环境保护部. 水质 32 种元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法: HJ 776—2015[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2016. [Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. Water quality-determination of 32 elements-inductively coupled plasma optical emission spectrometry: HJ 776—2015[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2016. (in Chinese)]
- [20] 中华人民共和国环境保护部. 水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法: HJ 700—2014[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2014. [Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. Water quality-determination of 65 elements-inductively coupled plasma optical emission spectrometry: HJ 700—2014[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2014. (in Chinese)]
- [21] 中华人民共和国自然资源部. 地下水水质分析方法第 62 部分: 硅酸的测定 硅钼黄分光光度法: DZ/T 0064.62—2021[S]. 北京: 地质出版社, 2021. [Ministry of Natural Resources of the People's Republic of China. Methods for analysis of groundwater quality—Part 62: Determination of silicic acid—Silicon molybdenum yellow spectrophotometry: DZ/T 0064.62—2021[S]. Beijing: Geological Publishing House, 2021. (in Chinese)]
- [22] 中华人民共和国自然资源部. 地下水水质分析方法 第 17 部分: 总铬和六价铬量的测定 二苯碳酰二肼分光光度法: DZ/T 0064.17—2021[S]. 北京: 地质出版社, 2021. [Ministry of Natural Resources of the People's Republic of China. Methods for analysis of groundwater quality—Part 17: Determination of total chromium and hexavalent chromium contents—Diphenylcarbazide spectrophotometry: DZ/T 0064.17—2021[S]. Beijing: Geological Publishing House, 2021. (in Chinese)]
- [23] 中华人民共和国自然资源部. 地下水水质分析方法 第 49 部分: 碳酸根、重碳酸根和氢氧根离子的测定 滴定法: DZ/T 0064.49—2021[S]. 北京: 地质出版社, 2021. [Ministry of Natural Resources of the People's Republic of China. Methods for analysis of groundwater quality—Part 49: Determination of carbonate, bicarbonate ions, hydroxyl—Titrimetric method: DZ/T 0064.49—2021[S]. Beijing: Geological Publishing House, 2021. (in Chinese)]
- [24] 中华人民共和国自然资源部. 地下水水质分析方法 第 60 部分: 亚硝酸盐的测定 分光光度法: DZ/T 0064.60—2021[S]. 北京: 地质出版社, 2021. [Ministry of

- Natural Resources of the People's Republic of China. Methods for analysis of groundwater quality—Part 60: Determination of nitrite—Spectrophotometry: DZ/T 0064.60—2021[S]. Beijing: Geological Publishing House, 2021. (in Chinese)]
- [25] 中华人民共和国环境保护部. 水质 汞、砷、硒、铋和锑的测定 原子荧光法: HJ 694—2014[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2014. [Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. Water quality-determination of mercury, arsenic, selenium, bismuth and antimony -atomic fluorescence spectrometry: HJ 694—2014[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2014. (in Chinese)]
- [26] 滕跃, 张文强, 王金晓. 淄河流域岩溶地下水化学特征及控制因素分析 [J]. *环境化学*, 2023, 42(6): 1945 – 1956. [TENG Yue, ZHANG Wenqiang, WANG Jinxiao. Analysis on hydrochemical characteristics and controlling factors of Karst groundwater in Zihe River Basin[J]. *Environmental Chemistry*, 2023, 42(6): 1945 – 1956. (in Chinese with English abstract)]
- [27] WEN Xiaohu, LU Jian, WU Jun, et al. Influence of coastal groundwater salinization on the distribution and risks of heavy metals[J]. *Science of The Total Environment*, 2019, 652: 267 – 277.
- [28] 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 地下水质量标准: GB/T 14848—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017. [General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Standard for groundwater quality: GB/T 14848—2017[S]. Beijing: Standards Press of China, 2017. (in Chinese)]
- [29] GIRI S, SINGH A K. Spatial distribution of metal(loid)s in groundwater of a mining dominated area: Recognising metal(loid) sources and assessing carcinogenic and non-carcinogenic human health risk[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2016, 96(14): 1313 – 1330.
- [30] 程东会, 陈鸿汉, 何江涛, 等. 北京城近郊区地下水人为影响和水-岩作用指示性指标研究 [J]. *水文地质工程地质*, 2007, 34(5): 37 – 42. [CHENG Donghui, CHEN Honghan, HE Jiangtao, et al. A study of indicators of anthropogenic influence and water-rock interaction in groundwater system in the urban region of Beijing[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2007, 34(5): 37 – 42. (in Chinese with English abstract)]
- [31] 徐进, 何江涛, 彭聪, 等. 柳江盆地浅层地下水硝酸型水特征和成因分析 [J]. *环境科学*, 2018, 39(9): 4142 – 4149. [XU Jin, HE Jiangtao, PENG Cong, et al. Characteristics and genesis of NO₃ type water in shallow groundwater in Liujiang Basin[J]. *Environmental Science*, 2018, 39(9): 4142 – 4149. (in Chinese with English abstract)]
- [32] LOWENSTEIN T K, TIMOFEEFF M N, KOVALEVYCH V M, et al. The major-ion composition of Permian seawater[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(7): 1701 – 1719.
- [33] 郭高轩, 代垠东, 许亮, 等. 北京市岩溶地下水质量评价及其生态环境效应 [J]. *中国地质*, 2024, 51(4): 1266 – 1279. [GUO Gaoxuan, DAI Yindong, XU Liang, et al. Evaluation of Karst groundwater quality in Beijing and its eco-environmental effects [J]. *Geology in China*, 2024, 51(4): 1266 – 1279. (in Chinese with English abstract)]
- [34] GIBBS R J. Mechanisms controlling world water chemistry[J]. *Science*, 1970, 170(3962): 1088 – 1090.
- [35] 柴蕊. 天津市周良庄地热田地下水的水化学及钙华研究 [D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2006. [CHAI Rui. Study on hydrochemistry and travertine of underground hot water in Zhouliangzhuang geothermal field[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2006. (in Chinese with English abstract)]
- [36] 曾妍妍, 周金龙, 乃尉华, 等. 新疆喀什噶尔河流域地下水形成的水文地球化学过程 [J]. *干旱区研究*, 2020, 37(3): 541 – 550. [ZENG Yanyan, ZHOU Jinlong, NAI Weihua, et al. Hydrogeochemical processes of groundwater formation in the Kashgar River Basin, Xinjiang[J]. *Arid Zone Research*, 2020, 37(3): 541 – 550. (in Chinese with English abstract)]
- [37] 蒙琪. 石羊河流域中下游浅层地下水水化学特征及其成因 [J]. *干旱区资源与环境*, 2021, 35(3): 80 – 87. [MENG Qi. Hydrochemical characteristics and controlling factors of the shallow groundwater in the midstream and downstream areas of Shiyang river basin[J]. *Journal of Arid Land Resources and Environment*, 2021, 35(3): 80 – 87. (in Chinese with English abstract)]
- [38] FAYE S, MALOSZEWSKI P, STICHLER W, et al. Groundwater salinization in the saloum (Senegal) delta aquifer: Minor elements and isotopic indicators[J]. *Science of the Total Environment*, 2005, 343(1/2/3): 243 – 259.
- [39] 王玉雪. 山东龙口地区海水入侵过程中的水文地球化学作用研究 [D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2020. [WANG Yuxue. Study on hydrogeochemistry during seawater intrusion in Longkou area, Shandong Province[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2020. (in Chinese with English abstract)]

- [40] 魏国孝. 现代吉兰泰盆地地下水演化规律及古大湖补给水源研究 [D]. 兰州: 兰州大学, 2011. [WEI Guoxiao. Study on groundwater evolution law in modern Jilantai basin and recharge source of ancient great lakes[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2011. (in Chinese with English abstract)]
- [41] 刘再华, 袁道先, 何师意, 等. 四川黄龙沟景区钙华的起源和形成机理研究 [J]. 地球化学, 2003, 32(1): 1 – 10. [LIU Zaihua, YUAN Daoxian, HE Shiyi, et al. Origin and forming mechanisms of travertine at Huanglong Ravine of Sichuan[J]. Geochimica, 2003, 32(1): 1 – 10. (in Chinese with English abstract)]
- [42] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 生活饮用水卫生标准: GB 5749—2022[S]. 北京: 中国标准出版社, 2022. [State Administration for Market Regulation, Standardization Administration of the People's Republic of China. Standards for drinking water quality: GB 5749—2022[S]. Beijing: Standards Press of China, 2022. (in Chinese)]
- [43] 涂春霖, 和成忠, 陶兰初, 等. 滇东黔西典型岩溶流域地下水中锶富集特征及成因分析 [J]. 环境化学, 2023, 42(2): 456 – 468. [TU Chunlin, HE Chengzhong, TAO Lanchu, et al. Characteristics and genesis of strontium enrichment in groundwater of typical Karst basins in Eastern Yunnan and Western Guizhou[J]. Environmental Chemistry, 2023, 42(2): 456 – 468. (in Chinese with English abstract)]
- [44] 李军, 赵一, 邹胜章, 等. 会仙岩溶湿地丰平枯时期地下水金属元素污染与健康风险 [J]. 环境科学, 2021, 42(1): 184 – 194. [LI Jun, ZHAO Yi, ZOU Shengzhang, et al. Metal pollutions and human health risks in groundwater from wet, normal, and dry periods in the Huixian Karst wetland, China[J]. Environmental Science, 2021, 42(1): 184 – 194. (in Chinese with English abstract)]
- [45] 谢浩, 梁永平, 李军, 等. 龙子祠泉域地下水金属元素分布特征及健康风险评价 [J]. 环境科学, 2021, 42(9): 4257 – 4266. [XIE Hao, LIANG Yongping, LI Jun, et al. Distribution characteristics and health risk assessment of metal elements in groundwater of Longzici spring area[J]. Environmental Science, 2021, 42(9): 4257 – 4266. (in Chinese with English abstract)]
- [46] 陈劲松, 周金龙, 曾妍妍, 等. 新疆阿克苏地区平原区高砷地下水分布特征及富集因素分析 [J]. 环境化学, 2021, 40(1): 254 – 262. [CHEN Jinsong, ZHOU Jinlong, ZENG Yanyan, et al. Spatial distribution and enrichment factors of high-arsenic groundwater in the plain area of Aksu Prefecture, Xinjiang[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40(1): 254 – 262. (in Chinese with English abstract)]
- [47] 黄豪擎, 袁兴成, 彭清华, 等. 喜马拉雅山南地区地热水和钙华地球化学特征与成因机制 [J]. 沉积与特提斯地质, 2023, 43(2): 340 – 356. [HUANG Haoqing, YUAN Xingcheng, PENG Qinghua, et al. Geochemical characteristics and genetic mechanism of geothermal water and travertine in the southern Himalayas[J]. Sedimentary Geology and Tethyan Geology, 2023, 43(2): 340 – 356. (in Chinese with English abstract)]
- [48] 王海静. 四川黄龙沟钙华沉积溪流的水化学和同位素的时空变化研究 [D]. 重庆: 西南大学, 2009. [WANG Haijing. Temporal and spatial changes of hydrochemistry and isotope in travertine sedimentary streams in Huanglonggou, Sichuan[D]. Chongqing: Southwest University, 2009. (in Chinese with English abstract)]
- [49] 雷国建, 陈志良, 刘千钧, 等. 广州郊区土壤重金属污染程度及潜在生态危害评价 [J]. 中国环境科学, 2013, 33(增刊 1): 49 – 53. [LEI Guojian, CHEN Zhiliang, LIU Qianjun, et al. Pollution degree and potential ecological hazard assessment of heavy metals in soil in Guangzhou suburbs[J]. China Environmental Science, 2013, 33(Sup1): 49 – 53. (in Chinese)]
- [50] CARRETERO S, KRUSE E. Iron and manganese content in groundwater on the northeastern coast of the Buenos Aires Province, Argentina[J]. [Environmental Earth Sciences](#), 2015, 73(5): 1983 – 1995.
- [51] CAPO R C, STEWART B W, CHADWICK O A. Strontium isotopes as tracers of ecosystem processes: Theory and methods[J]. *Geoderma*, 1998, 82(1/2/3): 197 – 225.
- [52] KATSOYIANNIS A, BREIVIK K. Model-based evaluation of the use of polycyclic aromatic hydrocarbons molecular diagnostic ratios as a source identification tool[J]. [Environmental Pollution](#), 2014, 184: 488 – 494.
- [53] 张兆宏, 侯继亮. 新疆阿克陶县玛尔坎苏一带锰、铜矿成矿规律及成矿远景 [J]. 中国金属通报, 2022(4): 93 – 95. [ZHANG Zhaohong, HOU Jiliang. Metallogenic regularity and prospect of manganese and copper deposits in Markansu area, Akto County, Xinjiang[J]. China Metal Bulletin, 2022(4): 93 – 95. (in Chinese)]
- [54] IARC. International agency for research on cancer, IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, Supplement 7: Overall evaluations of carcinogenicity: An updating of IARC monographs[R]. New York: IARC, 2011.