

朱丹尼,邹胜章,周长松,等.不同城镇功能区岩溶地下水化学敏感因子识别[J].中国岩溶,2018,37(4):484-492.
DOI:10.11932/karst20180402

不同城镇功能区岩溶地下水化学敏感因子识别

朱丹尼^{1,2},邹胜章^{1,2},周长松^{1,2},李录娟^{1,2},谢浩^{1,2}

(1.中国地质科学院岩溶地质研究所,广西桂林 541004;

2.自然资源部、广西岩溶动力学重点实验室,广西桂林 541004)

摘 要:随着西南地区城镇化进程的不断推进,西南城市区岩溶地下水环境压力迅猛增加,水质恶化显著。采集西南岩溶区四个典型城市(遵义市、桂林市、贵阳市和娄底市)的 86 组地下水样,运用描述性统计分析、变异系数分析及主成分分析法,综合研究了不同城镇功能区岩溶地下水化学特征及易受人类活动影响的敏感因子。结果表明,工业区岩溶地下水中电导率、总硬度、TDS、Na⁺、Mg²⁺、Cl⁻、SO₄²⁻、NO₂⁻、Mn 这 9 项指标的含量均最高,商业住宅区次之,城乡结合处最低;而 K⁺、NH₄⁺ 和 NO₃⁻ 三者浓度表现为商业住宅区最高。研究区各地下水化学组分普遍具有较高的空间变异性,其中工业区易受人类活动影响的敏感因子为 SO₄²⁻、I⁻、Fe,商业住宅区易受人类活动影响的敏感指标为 Na⁺、NO₂⁻、NO₃⁻,城乡结合处的主要敏感指标为 Na⁺、Mg²⁺、NO₂⁻。

关键词:岩溶地下水;城镇功能区;水化学;敏感因子

中图分类号:P641.3

文献标识码:A

文章编号:1001-4810(2018)04-0484-09

0 引 言

随着西部大开发战略的推进,西南地区城镇化速度不断加快,城市的快速发展和市政设施建设的严重滞后,给当地地下水环境带来严峻压力,地下水污染问题突出^[1]。岩溶区特殊的地表—地下双重结构,加剧了地下水环境的恶化,城市用地的改变对脆弱敏感的岩溶地下水系统产生重大影响^[2-3]。5 年(2011—2015 年)的西南主要城市地下水污染调查结果显示,西南主要城市区浅层地下水均受人类活动影响,其中城郊水质恶化显著。近几年诸多学者对不同土地利用方式下岩溶地下水质的研究表明,城镇区、农业区岩溶地下水水质均呈恶化趋势^[4-6]。彭淑慧等^[7]研究表明昆明岩溶盆地底部人类聚居区,1990 年至 2008 年间随着人类活动强度的增加,岩溶地下水中亚硝酸盐、氨氮及 Mn、Fe 含量明显升高。Lan 等^[8]对重庆老龙洞地下河长期水质分析表明,城镇化进程及土地

利用方式的变化引起岩溶地下水污染,且污染组分呈现农业污染物向生活污水和动物粪便污染的转变。目前,对城镇区岩溶地下水化学特征及水质演化研究较多,但就不同城镇功能区岩溶地下水受人类活动影响的对比研究较少,以及对各功能区岩溶地下水受人类活动影响的敏感因子(即水化学指标受人类活动干扰的敏感程度)分析不足。

开展人类活动对地下水水质影响程度的研究,不仅可以掌握地下水的污染状况,还能预测其遭受污染风险的大小,从而为污染防治及规划提供更加科学的依据^[9]。不同城镇功能区由于人类活动形式及强度的差异,人为源物质输入不同,从而对地下水水质影响程度不同,且不同区的特征污染物亦有所差异。本文基于西南主要城市地下水污染调查取得的数据,在分析对比西南典型城市不同城镇区(工业区、商业住宅区、城乡结合处)岩溶地下水化学特征的基础上,运用描

基金项目:国家重点研发计划(2017YFC0406104);中国地质调查局地质调查项目(1212011121166)、(DD20160324)

第一作者简介:朱丹尼(1991—),女,研究实习员,主要从事岩溶水文地质研究。E-mail:zdanni16@karst.ac.cn。

通信作者:邹胜章(1969—),男,研究员,主要从事岩溶水文地质、地下水污染等方面的调查与研究。E-mail:zshzh@karst.ac.cn。

收稿日期:2017-11-20

述性统计分析、变异系数法、主成分分析法探讨各功能区岩溶地下水易受人类活动影响的敏感水化学指标,以期为西南岩溶区地下水污染与防治提供科学的依据。

1 研究材料与方法

1.1 研究区概况

本研究选取贵阳市、遵义市、桂林市和娄底市 4 个典型西南岩溶区城市作为研究对象。

贵阳属峰丛山区大型城市,是资源见长型的综合工业城市,铝、磷、煤矿采选及化工业较发达;地处云贵高原二级梯面,区内主要分布二叠系、三叠系地层,碳酸盐岩及夹层状碳酸盐岩广泛分布,出露岩性主要为灰岩、白云岩及白云质灰岩,岩溶强烈发育。遵义市属典型峰丛山区生态产业型中等城市,位于贵州高原北部,地处黔北高原向黔中丘原过渡地带;出露碳酸盐岩地层,岩性主要为寒武系、奥陶系及二叠系栖霞茅口组的灰岩、白云岩。桂林市属峰林平原区中型城市,为典型的旅游型城市,地处广西区东北部,南岭

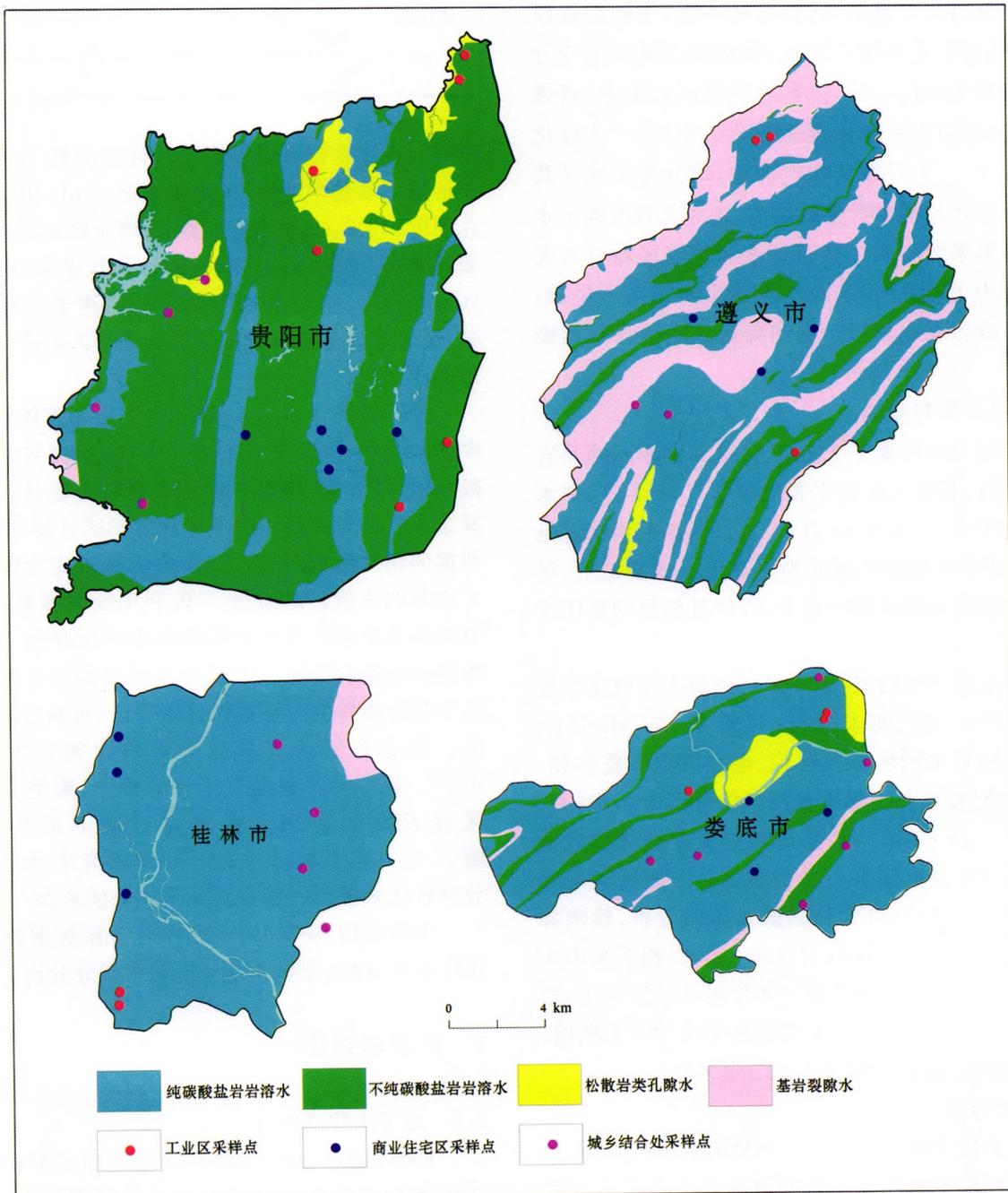


图 1 采样点分布图

Fig. 1 Distribution of sampling sites

山系的西南部,市区位于桂林—阳朔岩溶盆地的北端中部;区内出露地层岩性以泥盆系和石炭系的灰岩、白云岩及白云质灰岩为主,岩溶十分发育。娄底市属溶丘谷地区小型城市,为资源型工业城市,位于湖南中部,湘江支流涟水上游;区内以石炭、二叠系地层分布最为广泛,岩性以泥晶灰岩、生物碎屑灰岩和白云岩为主。

贵阳市大型工矿企业多集中分布于白云区 and 云岩区三桥等地,包括白云区新材料工业园区、贵州铝厂、白云区食品工业园区等几十家化工企业;遵义市工业区主要分布于董公寺、舟水桥一带,工矿企业以酒业、金属加工业及碱厂为主;桂林市工业区主要分布于西南部大风山一带,工矿污染源以轻工业、机械类为主;娄底市工业区主要为两个工业园,一个以化工企业为主,一个以钢铁生产为主,均分布于城区北部。工业生产过程中产生的废水、废渣是岩溶地下水的主要污染来源。四个城市的商业住宅区均以人类生活活动为主,生活污水及垃圾是主要潜在污染源;城乡结合处以农业面源污染和分散式生活点状污染为主。

1.2 样品采集与测试

在各研究区采集了2012—2014年间丰枯两季岩溶地下水样,其中丰水期主要集中在7月、8月,枯水期主要集中于10月和11月,各城市样品采集情况见表1。采样点的选取在保证为岩溶水点的前提下,尽量于各功能区内随机均匀选点,以保证数据的整体代表性。

样品采集严格按照《地下水污染调查评价技术规范》(DD2008—01)要求进行,并用WTW-Muti340i现场测定地下水的水温、pH值、电导率等水质参数,其中pH值、温度和电导率检测精度分别为0.01pH、0.1℃和 $1\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$;样品送至国土资源部岩溶地质资源环境监督检测中心和湖南省矿产测试利用研究所,进行无机常规组分和微量元素的分析,检测标准为DZ/T0064-1993、GB/T8538-2008。地下水中主要阳离子采用全谱直读等离子体发射光谱仪测定,检测精度为 $0.01\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$;主要阴离子采用离子色谱(IC)进行分析,检测精度为 $0.01\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

1.3 分析方法

地下水化学组分是地下水环境的重要组成部分,人类活动对地下水环境的影响可在很大程度上通过水化学成分的变化体现出来^[10]。因此,地下水化学指标的变化可用来反应地下水受人类活动的影响程

表1 研究区样品采集情况一览表(单位:组)

Table 1 Description of samples collection in the study area (unit: group)

城市名称		工业区	商业住宅区	城乡结合处
遵义市	丰水期	3	3	2
	枯水期	3	3	2
桂林市	丰水期	2	3	4
	枯水期	—	3	4
贵阳市	丰水期	6	5	4
	枯水期	6	5	4
娄底市	丰水期	3	3	6
	枯水期	3	3	6
合计		26	28	32

度^[9]。本文首先运用描述性统计法分析了各研究区岩溶地下水化学特征,在此基础上对pH值、电导率、总硬度、TDS、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等18项无机水质指标进行变异系数分析,后运用主成分分析法对变异系数(CV) ≥ 0.5 、空间离散程度较高的离子进行归类划分,最后综合分析各城镇功能区易受人类活动影响的敏感因子。

描述性统计是用来概括、表述事物整体状况以及事物间关联、类属关系的统计方法,本文对各指标的极小值、极大值、均值和标准差进行了统计分析。变异系数是衡量各观测值变异程度的统计量,能够反映数据的相对离散程度^[11],其数学表达式为标准差与平均数的比值。赵微等^[12]曾利用变异系数法,通过刻画所选水化学指标的离散程度来反映地下水受人类活动的影响情况。主成分分析法是将多指标化为几个综合指标的一种统计分析方法,可通过降维技术把一些具有复杂关系的变量归结为少数几个因子^[13]。诸多学者利用主成分分析法、聚类分析法来区分人类活动和天然成因对地下水环境的影响^[14-16]。近年来,水文地球化学研究中常运用主成分分析法来解析一些主要化学组分的来源^[3-17]。

本文运用SPSS19.0软件对各指标数据进行描述性统计分析、变异系数分析和主成分分析。

2 结果与讨论

2.1 地下水化学特征

对研究区86组水样的18项水质参数作描述性统计分析,各功能区水质分析结果分别见表2、表3、表4。由表2可知,城市工业区岩溶地下水中各阳离子平均质量浓度为 $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ >$

NH_4^+ ,各阴离子平均质量浓度为 $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{NO}_2^- > \text{I}^-$ 。商业住宅区岩溶地下水中阴离子、阳离子的质量浓度分布特征与工业区相同。城乡结合处岩溶地下水中阴离子质量浓度分布与前两者相同,而阳离子中 Na^+ 、 Mg^{2+} 的比例有所差异,表现为 $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+$ 。

比较三个功能区岩溶地下水组分可以发现,从工业区、商业住宅区至城乡结合处,地下水中电导率、总硬度、TDS、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_2^- 、Mn 含量呈现显著递减的特征(图 2)。而地下水中 K^+ 、 NH_4^+ 和 NO_3^- 却表现为商业住宅区最高,城乡结合处 K^+ 、 NO_3^- 质量浓度最低,工业区 NH_4^+ 质量浓度最低(图 2)。工业区高强度的人为荷载,一方面导致外源物质输入量的增加,另一方面含酸工业废水的排放可直接溶解碳酸盐岩矿物,其产生的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 和 NO_2^- 等离子随降水下渗直接补给地下水,从而导致该区地下水中各离子浓度普遍高于商业住宅区和城乡结合处。商业住宅区生活污水、垃圾的大量输入可能是地下水中 K^+ 、 NH_4^+ 和 NO_3^- 质量浓度较高的主要原因。

表 2 工业区水化学指标特征统计

Table 2 Statistics of hydrochemical compositions in industrial zones

	极小值 Min	极大值 Max	均值 Mean	标准差 Std	变异系数 CV
pH	6.30	7.78	7.15	0.42	0.06
电导率	403.00	2645.00	781.75	550.17	0.70
总硬度(CaCO ₃)	249.98	552.55	350.88	83.24	0.24
TDS	403.97	1698.00	614.80	324.37	0.53
Ca ²⁺	63.32	178.00	101.30	28.09	0.28
Mg ²⁺	7.97	48.62	23.84	14.16	0.59
K ⁺	0.38	18.15	3.66	4.61	1.25
Na ⁺	2.00	375.50	40.31	97.09	2.41
Cl ⁻	4.18	466.88	56.82	120.25	2.11
SO ₄ ²⁻	19.45	447.35	103.78	105.53	1.00
HCO ₃ ⁻	201.73	356.20	290.85	41.63	0.14
NO ₃ ⁻	1.22	45.70	17.28	13.63	0.79
NO ₂ ⁻	0.00	6.77	0.83	1.91	2.53
NH ₄ ⁺	0.00	0.89	0.15	0.30	2.38
I ⁻	0.00	0.35	0.04	0.09	1.79
耗氧量	0.00	19.68	2.41	5.30	1.74
Fe	0.00	0.30	0.06	0.09	1.56
Mn	0.00	3.00	0.28	0.79	2.86

注:“0.00”表示未检出;电导率单位为 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$,pH 无量纲,其余各项单位为 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

表 3 商业住宅区水化学指标特征统计

Table 3 Statistics of hydrochemical compositions in commercial residential areas

	极小值 Min	极大值 Max	均值 Mean	标准差 Std	变异系数 CV
pH	6.41	7.87	7.15	0.36	0.05
电导率	450.50	964.50	638.32	136.78	0.21
总硬度(CaCO ₃)	186.46	453.97	328.09	77.52	0.24
TDS	283.00	755.72	537.90	126.44	0.24
Ca ²⁺	60.43	148.25	104.71	26.56	0.26
Mg ²⁺	2.72	33.98	16.24	9.32	0.58
K ⁺	0.51	14.16	4.84	4.28	0.88
Na ⁺	5.28	47.03	16.54	10.32	0.62
Cl ⁻	8.92	53.28	23.23	11.76	0.51
SO ₄ ²⁻	19.89	212.12	87.43	55.64	0.64
HCO ₃ ⁻	85.14	446.06	287.31	88.56	0.31
NO ₃ ⁻	2.51	44.89	18.78	13.63	0.73
NO ₂ ⁻	0.00	2.99	0.39	0.85	2.05
NH ₄ ⁺	0.00	15.94	1.28	4.24	3.42
I ⁻	0.00	0.06	0.02	0.02	0.82
耗氧量	0.00	4.82	1.44	1.48	1.05
Fe	0.00	0.70	0.07	0.19	2.27
Mn	0.00	1.33	0.12	0.35	2.64

注:“0.00”表示未检出;电导率单位为 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$,pH 无量纲,其余各项单位为 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

表 4 城乡结合处水化学指标特征统计

Table 4 Statistics of hydrochemical compositions in suburbs

	极小值 Min	极大值 Max	均值 Mean	标准差 Std	变异系数 CV
pH	5.86	7.87	7.15	0.50	0.07
电导率	199.00	957.00	486.03	174.47	0.36
总硬度(CaCO ₃)	123.76	404.72	268.40	75.68	0.29
TDS	156.05	663.12	426.35	127.87	0.30
Ca ²⁺	33.06	134.30	89.12	24.72	0.28
Mg ²⁺	1.07	28.83	11.18	8.35	0.75
K ⁺	0.35	10.72	2.32	2.59	1.08
Na ⁺	0.92	35.26	6.73	8.81	1.20
Cl ⁻	3.42	45.58	12.79	9.80	0.75
SO ₄ ²⁻	9.34	146.84	55.52	42.47	0.77
HCO ₃ ⁻	88.42	417.58	249.50	79.30	0.32
NO ₃ ⁻	1.95	30.50	11.83	8.21	0.71
NO ₂ ⁻	0.00	0.38	0.04	0.10	2.49
NH ₄ ⁺	0.00	12.45	0.79	3.11	3.91
I ⁻	0.00	0.03	0.01	0.01	0.88
耗氧量	0.00	4.38	1.44	1.22	0.84
Fe	0.00	0.89	0.08	0.22	2.60
Mn	0.00	1.18	0.09	0.29	2.67

注:“0.00”表示未检出;电导率单位为 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$,pH 无量纲,其余各项单位为 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

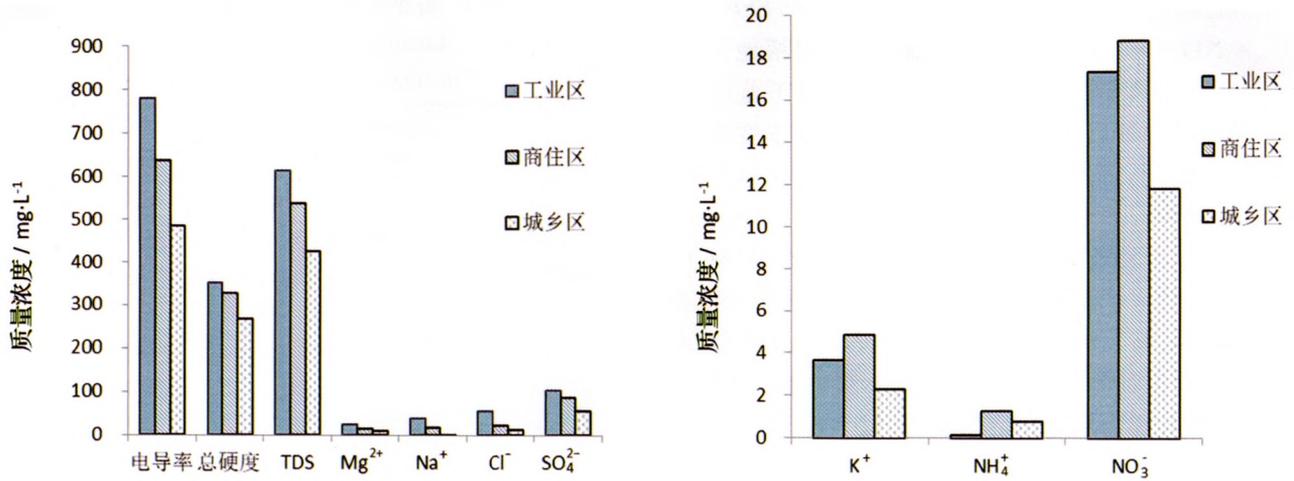


图2 不同城镇功能区主要水化学指标对比图

Fig. 2 Comparison of main hydrochemical indicators in different functional urban areas

2.2 变异系数分析

通常认为变异系数 $CV \leq 0.1$ 为弱变异性, $0.1 < CV < 1$ 为中等变异性, $CV \geq 1$ 为强变异性^[11]。由表2-4可知,研究区除pH值外,其余指标的CV值均大于0.1,表现为中等~强变异性,表明各离子在空间分布上存在较大离散性和波动性。其中,工业区pH、总硬度、Ca²⁺、HCO₃⁻表现为弱变异性,说明这些指标在区域上分布十分稳定;电导率、TDS、Mg²⁺和NO₃⁻表现为中等变异性,表明以上指标在区域上分布稳定性较差;其余指标均呈强变异性,说明这些元素在区域上分布不均匀,局部富集程度高,浓度变化大。商业住宅区地下水中pH表现为弱变异性,电导率、总硬度、TDS、Ca²⁺、Mg²⁺、K⁺、Na⁺、Cl⁻、SO₄²⁻、HCO₃⁻、NO₃⁻和I⁻离子表现为中等变异性,NO₂⁻、NH₄⁺、Fe、Mn表现为强变异性。城乡结合处地下水中pH值表现为弱变异性,电导率、总硬度、TDS、

Ca²⁺、Mg²⁺、Cl⁻、SO₄²⁻、HCO₃⁻、NO₃⁻、I⁻和耗氧量表现为中等变异性,K⁺、Na⁺、NO₃⁻、NH₄⁺、Fe、Mn表现为强变异性。

比较三个功能区各指标的变异系数可以发现,Mg²⁺、K⁺、Na⁺、Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻、NO₂⁻、NH₄⁺、I⁻、耗氧量、Fe、Mn的变异系数均高于0.5,表明这些指标在三个区块均存在不稳定特征。从图3可知,工业区K⁺、Na⁺、Cl⁻、SO₄²⁻、I⁻、耗氧量、Mn的变异系数均高于商业住宅区和城乡结合处,表明这些指标在工业区的不稳定性更高。岩溶区地下水中K⁺、Na⁺、Cl⁻、NO₃⁻、NO₂⁻、NH₄⁺、I⁻、Fe、Mn的天然含量均较低,对人为活动反应敏感,微小的波动都可能引起其浓度的跳动,从而表现出较强或强的空间离散性。研究表明Na⁺具有很高的地球化学敏感性,地下水中Na⁺的增加与人为影响作用密切相关,特别是工业、建筑活动等^[18]。

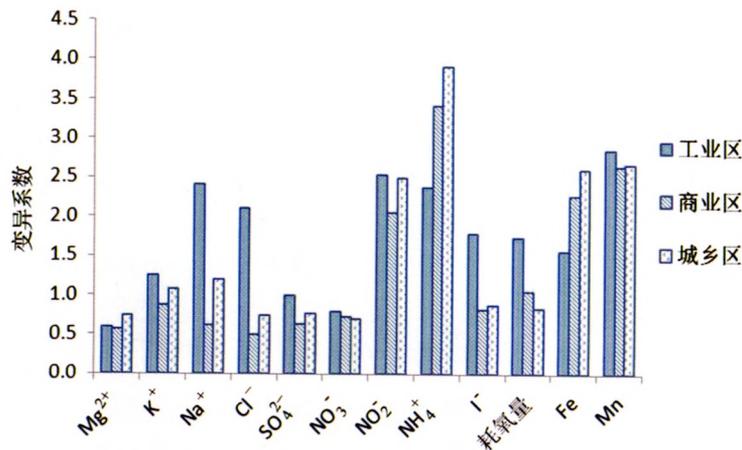


图3 不同城镇功能区变异系数对比图

Fig. 3 Comparison of variation coefficients in different functional urban areas

地下水中人为物质的输入,可导致水化学指标在空间分布上表现出离散程度高、波动性大的特征^[12,19]。地质背景的差异亦可引起水化学指标在空间上的波动,考虑本研究区均为碳酸盐岩地层,就区域上而言地质背景影响较小。因此,可以认为地下水化学指标的变异系数(CV)越高,受人为活动影响的可能性就越大,水化学指标的敏感程度就越大^[14]。为从众多水化学指标中识别出最易受人类活动影响的敏感因子,本文选取 $CV \geq 0.5$ 的离子进行主成分分析。

2.3 主成分分析

对各功能区变异系数大于 0.5 的指标进行 KMO 检验,工业区、商业住宅区、城乡结合处 KMO 检验值分别为 0.54、0.61 和 0.77,均高于 0.5,表明各指标间具有较好的相关性,适合做主成分分析^[20]。各功能区地下水化学指标主成分分析结果分别见表 5、表 6、表 7。

由表 5 可知,城镇工业区共包含 4 个主成分,其累计方差贡献率为 76.19%,可反映样本 76.19% 的信息量。其中,第一主成分以 SO_4^{2-} 、TDS、 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 为主;第二主成分以 I^- 、耗氧量、 NO_2^- 、 NH_4^+ 为主;第三主成分无明显正相关高因子荷载;第四主成分具有较高因子的指标为 Fe 和 Mg^{2+} 。

表 5 工业区因子荷载矩阵

Table 5 Factor loading matrix in industrial zones

项目	因子 1	因子 2	因子 3	因子 4
电导率	0.543	0.031	0.215	0.142
TDS	0.969	0.093	-0.063	-0.044
Mg^{2+}	0.221	-0.182	0.410	0.643
K^+	0.942	0.008	-0.016	-0.147
Na^+	0.965	0.128	-0.089	-0.129
Cl^-	0.914	0.086	-0.150	-0.128
SO_4^{2-}	0.972	-0.067	0.001	0.059
NO_3^-	0.391	-0.398	0.330	0.202
NO_2^-	0.007	0.908	0.276	0.034
NH_4^+	0.088	0.759	0.430	0.195
I^-	-0.041	0.956	0.207	0.031
耗氧量	-0.090	0.923	0.347	-0.003
Fe	0.027	-0.083	-0.122	0.809
Mn	-0.046	0.270	-0.826	0.284
贡献率/%	33.83	23.18	9.86	9.32
累计贡献率/%	33.83	57.01	66.87	76.19

表 6 商业住宅区因子荷载矩阵

Table 6 Factor loading matrix in commercial residential areas

项目	因子 1	因子 2	因子 3	因子 4
Mg^{2+}	0.246	0.601	0.259	-0.441
K^+	0.733	0.359	0.374	0.095
Na^+	0.945	-0.071	0.169	0.171
Cl^-	0.807	-0.119	-0.254	0.298
SO_4^{2-}	0.272	0.156	0.821	-0.146
NO_3^-	-0.206	-0.315	0.541	0.685
NO_2^-	0.110	0.767	0.002	0.308
NH_4^+	0.930	-0.270	-0.043	-0.071
I^-	0.337	0.600	-0.472	0.310
耗氧量	0.709	0.233	-0.134	-0.036
Fe	0.858	-0.351	-0.019	-0.159
Mn	0.919	-0.276	-0.103	-0.101
贡献率/%	44.45	15.90	12.67	8.71
累计贡献率/%	44.45	60.35	73.02	81.73

表 7 城乡结合处因子荷载矩阵

Table 7 Factor loading matrix in suburbs

项目	因子 1	因子 2	因子 3
Mg^{2+}	0.492	0.637	0.386
K^+	0.967	0.078	-0.034
Na^+	0.973	-0.039	-0.055
Cl^-	0.934	-0.013	0.101
SO_4^{2-}	0.444	0.483	-0.420
NO_3^-	-0.115	0.405	-0.507
NO_2^-	-0.107	-0.122	0.614
NH_4^+	0.923	-0.338	-0.083
I^-	0.604	0.348	0.419
耗氧量	0.783	0.357	-0.026
Fe	0.829	-0.432	-0.111
Mn	0.920	-0.369	-0.073
贡献率/%	54.84	12.61	9.78
累计贡献率/%	54.84	67.45	77.23

由表 6 可知,商业住宅区亦有 4 个主成分,其累计方差贡献率为 81.73%。第一主成分中, Na^+ 、 NH_4^+ 、Mn、Fe、 Cl^- 、 K^+ 、耗氧量均具有较高荷载;第二主成分中具有较高因子荷载的指标分别为 NO_2^- 、 Mg^{2+} 、 I^- ;第三主成分中 SO_4^{2-} 表现出较高荷载;第四主成分仅 NO_3^- 具有较高的荷载系数。

由表 7 可知,城乡结合处地下水指标因子分析得三个主成分,其累计方差贡献率为 77.23%。第一主成分中,具有高荷载量的指标有 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 、 NH_4^+ 、Mn、耗氧量及 I^- ;第二主成分中 Mg^{2+} 荷载量较高;第三主成分以 NO_2^- 为主。

2.4 敏感因子分析

主成分分析法各主成分指标间若具有较好的相关性,则表示其具有相似或相同的来源。因此,可根据各水化学离子的来源一致性解析,判断各主成分所代表的水化学意义。

地下水中 K^+ 、 Na^+ 主要来源于氯化物盐类或含钠钾矿物的溶解、水体蒸发作用或与粘土矿物的离子交换作用,另外人类生产生活活动,如工业氯化物盐类的生产及使用、生活污水和农业施肥等均是地下水中 K^+ 、 Na^+ 主要输入方式^[2,21]。碳酸盐岩地区地下水中 Mg^{2+} 主要来源于白云岩的溶解,同时冶金工业、矿山开采及农业生产活动均可导致地下水中 Mg^{2+} 的异常增高^[22-23]。 Cl^- 为保守元素,不参与化学风化,主要来源于氯化物盐类的溶解及人类活动(农业施肥、含盐生活污水、动物粪便及自来水消毒等)^[2,24]。 SO_4^{2-} 主要来源于石膏等硫酸盐类沉积物的溶解^[25],另外工业活动中大量含酸废水的排放,及农耕活动中含硫农药、化肥的施用均可导致地下水中 SO_4^{2-} 浓度的升高^[26-28]。 I^- 作为人体必需的微量元素,其在岩溶地下水中的含量甚微,但 I^- 的工业来源广泛,如制药业、染料工业及碘酒、消毒剂、杀虫剂的生产与使用等。地下水中氮元素主要来源于土壤、植物残渣增肥作用、工业生活污水、化肥、人畜粪便等^[20,29]。岩溶地下水中 Fe、Mn 重金属离子的含量一般较低,其主要人为源包括冶炼、金属加工及采矿活动等。表 8 列出了三个功能区主要高荷载因子的天然来源和人为来源。

表 8 各指标来源分类表

Table 8 Classification of sources of all indexes

指标	天然来源	人为来源
Na^+ 、 K^+	氯化物盐类或含钠钾矿物的溶解	工业氯化物盐类的生产及使用、生活污水和农业施肥等
Mg^{2+}	白云岩的溶解	冶金工业、矿山开采及农业生产活动
Cl^-	氯化物盐类的溶解等	农业施肥、含盐生活污水、动物粪便及自来水消毒等
SO_4^{2-}	石膏等硫酸盐类沉积物的溶解	工业活动中大量含酸废水的排放,及农耕活动中含硫农药、化肥的施用等
I^-	大气降水、海水、含碘可溶盐的溶解等 ^[30]	制药业、染料工业及碘酒、消毒剂、杀虫剂的生产与使用
三氮	土壤、植物残渣堆肥作用等	工业污水、生活污水、化肥、人畜粪便等
Fe、Mn	含铁锰矿物的溶解	冶炼、金属加工及采矿活动等

工业区第一主成分以 SO_4^{2-} 、TDS、 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 为主。其中, SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 均可来自于工业氯化物的生产及使用。因此,第一主成分代表了化工产业对岩溶地下水的影响。第二主成分以 I^- 、耗氧量、 NO_2^- 、 NH_4^+ 为主,耗氧量、 NO_2^- 、 NH_4^+ 均为生活污染源污染地下水的特征指标, I^- 可能来自于家用消毒剂、药品等。综上,第二主成分反映了工业区生活污水、垃圾对地下水的影响。第四主成分具有较高因子的指标为 Fe 和 Mg^{2+} ,反映了冶炼、金属加工等对地下水的影响。

商业住宅区第一主成分以 Na^+ 、 NH_4^+ 、Mn、Fe、 Cl^- 、 K^+ 、耗氧量为主。该组指标中 Mn、Fe 的荷载系数均高达 0.85 以上,商住区较高的 Mn、Fe 荷载可能来源于城区固体废弃物(生活、建筑垃圾)的淋滤液。固体废弃物中有机物分解形成脂肪酸,脂肪酸络合溶出土壤层中的金属离子,后在降水的淋滤作用下缓慢渗入地下^[25];通过该途径进入地下水中的元素均具有明显的季节变化^[31]。分析商业住宅区岩溶地下水中 Mn、Fe 的季节值可发现,丰水期 Mn($0.056 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)、Fe($0.035 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 的平均质量浓度均显著低于枯水期 Mn($0.193 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)、Fe($0.101 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 的值,表明降水对渗滤液的稀释作用强于其入渗作用。另外,生活、建筑垃圾的渗滤液亦可导致地下水中 Na^+ 、 NH_4^+ 、 Cl^- 、 K^+ 、耗氧量的异常。因此,第一主成分综合反映了城区固体废弃物对地下水的影响。第二主成分中具有较高因子荷载的指标分别为 NO_2^- 、 Mg^{2+} 、 I^- ,其中 NO_2^- 、 I^- 一般来源于生活污染,则该主成分代表了生活污水及垃圾对地下水的影响。第三主成分中 SO_4^{2-} 表现出较高荷载,该指标丰、枯含量曲线基本重合(图 4),表明其无明显的季节变化;且其变异系数相对较低,空间离散程度较小,受人类影响不显著。考虑研究区有二叠系煤系地层分布,因此第三主成分可能代表地层岩性的差异对地下水的影响。第四主成分仅 NO_3^- 具有较高的荷载系数, NO_3^- 主要来源于生活污水、人畜粪便及农业活动等。因此,第四主成分代表了生活污水、人畜粪便对地下水的影响。

城乡结合处第一主成分以 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 、 NH_4^+ 、Mn、耗氧量及 I^- 为主,代表了村镇生活污水、垃圾对地下水的影响。第二主成分中 Mg^{2+} 荷载量较高,城乡结合处农业用地广布,含镁磷肥的施用极可能导致地下水中 Mg^{2+} 的异常。丰水期农耕活动频繁,地下水中 Mg^{2+} 的平均质量浓度($12.21 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)要高于枯水期($10.15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。因此,第二主

成分代表了农业化肥的施用对地下水的影响。第三主成分中以 NO_2^- 为主, NO_2^- 可能来自生活污水和氮肥的施用。因此,第三主成分代表了生活和农业活动对地下水的复合影响。

在各主成分中剔除地质背景条件的影响,选择各主成分中荷载系数最高的指标代表该组数据的整体信息^[14],则工业区易受人类活动影响的敏感因子有 SO_4^{2-} 、 I^- 、 Fe ,商业住宅区敏感指标包括 Na^+ 、 NO_2^- 、 NO_3^- ,城乡结合处的主影响指标为 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 NO_2^- 。

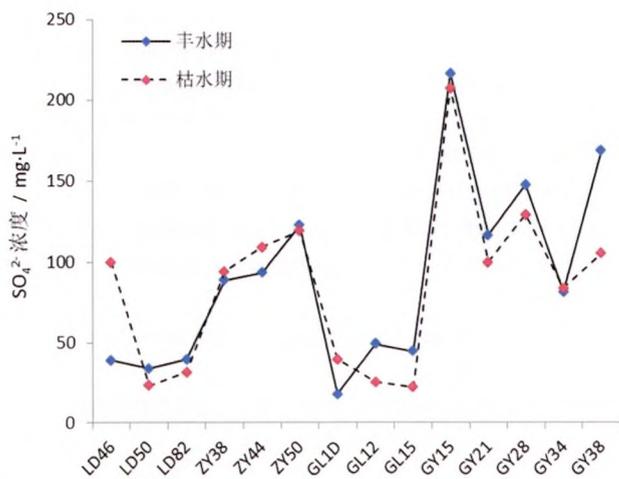


图4 商业住宅区岩溶地下水中 SO_4^{2-} 浓度季节对比图

Fig. 4 Comparison of SO_4^{2-} concentrations in wet and dry season of karst groundwater of commercial residential areas

3 结论

(1)岩溶地下水水化学特征分析表明,工业区和商业住宅区地下水中阳离子以 Ca^{2+} 、 Na^+ 为主,阴离子以 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 为主;城乡结合处地下水中阳离子则以 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 为主,阴离子以 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 为主。工业区由于高强度的人为荷载,其地下水中电导率、总硬度、TDS、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_2^- 、 Mn 含量显著高于后两区,而商住区生活污水及垃圾的大量输入导致地下水中 K^+ 、 NH_4^+ 和 NO_3^- 含量明显高于工业区和城乡结合处。

(2)研究区除 pH 值外,其他指标均表现出中等一强的空间变异性,表明各离子在空间分布上存在较大离散性和波动性。对 $\text{CV} \geq 0.5$ 的离子进行主成分分析得出,工业区第一主成分以 SO_4^{2-} 、TDS、 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 为主,第二主成分以 I^- 、耗氧量、 NO_2^- 、 NH_4^+ 为主,第三主成分无明显正相关高因子荷载,第四主成分具有较高因子的指标为 Fe 和 Mg^{2+} 。商业住宅

区第一主成分包括 Na^+ 、 NH_4^+ 、 Mn 、 Fe 、 Cl^- 、 K^+ 、耗氧量,第二主成分由 NO_2^- 、 Mg^{2+} 、 I^- 组成,第三主成分中 SO_4^{2-} 具有较高荷载,第四主成分中 NO_3^- 具有较高荷载系数。城乡结合处第一主成分中,具有高荷载量的指标有 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 、 NH_4^+ 、 Mn 、耗氧量及 I^- ,第二主成分中 Mg^{2+} 荷载量较高,第三主成分中以 NO_2^- 为主。

(3)综合分析各主成分所代表的水化学意义,筛选得出工业区易受人类活动影响的敏感因子为 SO_4^{2-} 、 I^- 、 Fe ,商业住宅区敏感因子包括 Na^+ 、 NO_2^- 、 NO_3^- ,城乡结合处的敏感因子有 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 NO_2^- 。

参考文献

- [1] 赵新峰,曾松青,陈建耀,等. “珠三角”地区城市化对地下水水质影响案例研究[J]. 生态环境,2008,17(2):533-536.
- [2] 曹敏. 城市化影响下岩溶地下水水地球化学与同位素特征:以重庆南山老龙洞地下河流域为例[D]. 重庆:西南大学,2012.
- [3] 任坤,李晓春,王凤康,等. 岩溶城镇区人类活动对地下水水质的影响[J]. 地下水,2014,36(4):63-66.
- [4] 贾亚男,袁道先. 土地利用变化对水城盆地岩溶地下水水质的影响[J]. 地理学报,2003,58(6):831-837.
- [5] 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.
- [6] 戴明宏,张军以,王腊春,等. 岩溶地区土地利用/覆被变化的水文效应研究进展[J]. 生态科学,2015,34(3):189-196.
- [7] 彭淑慧,王宇,张贵,等. 昆明盆地土地利用对岩溶水质的影响[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版),2011,36(6):1-7.
- [8] Lan J C, He Q F, Hu N, et al. Effects of anthropogenic on karst groundwater geochemistry in an urbanized area[C]//Guilin: 2nd International Conference on Energy and Environmental Protection, 2013a:2418-2423.
- [9] 彭聪,何江涛,廖磊,等. 应用水化学方法识别人类活动对地下水水质影响程度:以柳江盆地为例[J]. 地学前缘,2017,24(1):321-331.
- [10] 王焰新,马腾,郭清海,等. 地下水与环境变化研究[J]. 地学前缘,2005,12(S):14-21.
- [11] 徐建华. 现代地理学中的数学方法[M]. 北京:高等教育出版社,2002:30-35.
- [12] 赵微,林健,王树芳,等. 变异系数法评价人类活动对地下水环境的影响[J]. 环境科学,2013,34(4):1277-1283.
- [13] 向东进. 实用多元统计分析[M]. 武汉:中国地质大学出版社,2005:157-171.
- [14] 刘林,周迅,叶永红. 基于多元统计分析的浅层地下水受人为活动影响表征性指标筛选[J]. 资源调查与环境,2014,35(4):305-310.
- [15] Brink C D V, Frapporti G, Griffionen J, et al. Statistical analysis of anthropogenic versus geochemical-controlled differences in groundwater composition in the Netherlands[J]. Journal of Hydrology, 2007, 336(3-4):470-480.
- [16] Guler C, Kurt M, Alpaslan M, et al. Assessment of the impact

- of anthropogenic activities on the groundwater hydrology and chemistry in Tarsus coastal plain (Mersin, SE Turkey) using fuzzy clustering, multivariate statistics and GIS techniques[J]. *Journal of Hydrology*, 2012, 414/415: 435-451.
- [17] 王志兵, 申林方, 徐则民. 头寨滑坡地下水化学特征及其反映的水-岩(土)相互作用[J]. *水文地质工程地质*, 2016, 43(1): 111-116.
- [18] 任坤, 师阳, 李晓春, 等. 典型岩溶槽谷区地下水化学特征及地球化学敏感性分析[J]. *中国岩溶*, 2014, 33(1): 15-21.
- [19] 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, 35(5): 37-42.
- [20] Kumar P J S. Evolution of groundwater chemistry in and around Vaniyambadi Industrial Area: Differentiating the natural and anthropogenic sources of contamination[J]. *Chemie Der Erde-Geochemistry*, 2014, 74(4): 641-651.
- [21] 杨平恒, 卢丙清, 贺秋芳, 等. 重庆典型岩溶地下水系统水文地球化学特征研究[J]. *环境科学*, 2014, 35(4): 1290-1296.
- [22] Marghade D, Malpe D B, Rao N S. Identification of controlling processes of groundwater quality in a developing urban area using principal component analysis[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2015, 74(7): 5919-5933.
- [23] Kaitantzian A, Kelepertzis E, Kelepertzis A. Evaluation of the Sources of Contamination in the Suburban Area of Koropi-Markopoulo, Athens, Greece[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2013, 91(1): 23-28.
- [24] Zhou J W, Zhang Y P, Zhou A G, et al. Application of hydrochemistry and stable isotopes ($\delta S-34$, $\delta O-18$ and $\delta Cl-37$) to trace natural and anthropogenic influences on the quality of groundwater in the piedmont region, Shijiazhuang, China[J]. *Applied Geochemistry*, 2016, 71: 63-72.
- [25] 沈照理, 朱宛华, 钟佐荣. 水文地球化学基础[M]. 北京: 地质出版社, 1993: 140-142.
- [26] 李俊云, 李林立, 谢世友, 等. 人类活动对川东平行岭谷区岩溶地下水化学性质季节变化的影响[J]. *长江流域资源与环境*, 2007, 16(4): 54-518.
- [27] 郭华明, 倪萍, 贾永锋, 等. 内蒙古河套盆地地表水-浅层地下水化学特征及成因[J]. *现代地质*, 2015, 29(2): 229-237.
- [28] Han D M, Song X F, Currell M J. Identification of anthropogenic and natural inputs of sulfate into a karstic coastal groundwater system in northeast China: evidence from major ions, $\delta C-13$ (DIC) and $\delta S-34$ (SO_4) [J]. *Hydrology and Earth System Sciences*, 2016, 20(5): 1983-1999.
- [29] 张翠云, 张胜, 玛琳娜, 等. 污灌区地下水硝酸盐污染来源的氮同位素示踪[J]. *地球科学: 中国地质大学学报*, 2012, 37(2): 350-356.
- [30] 张伟娜. 环境水体中碘的存在形态及其影响因素研究[D]. 长春: 吉林大学, 2012.
- [31] 王焰新. 地下水污染与防治[M]. 北京: 高等教育出版社, 2007: 14-17.

Identification of hydrochemical sensitive factors of karst groundwater in different functional urban areas

ZHU Danni^{1,2}, ZOU Shengzhang^{1,2}, ZHOU Changsong^{1,2}, LI Lujuan^{1,2}, XIE Hao^{1,2}

(1. Institute of Karst Geology, CAGS, Guilin, Guangxi 541004, China;

2. Key Laboratory of Karst Dynamics, MNR&GZAR, Guilin, Guangxi 541004, China)

Abstract With the development of urbanization in Southwest China, the environmental pressure of karst groundwater has increased rapidly in urban areas and the water quality has deteriorated significantly. To further address this issue, this work collected 86 sets of groundwater samples from four typical cities (Zhunyi, Guilin, Guiyang, Loudi) in the karst areas of southwestern China mainland. Analyses of descriptive statistics, variation coefficients and principal component were conducted to reveal the chemical characteristics of karst groundwater and sensitive factors susceptible to human activities. The results show that the concentrations of electric conductivity, total hardness, TDS, Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_2^- and Mn are highest in industrial zones, the second in commercial residential areas, and the lowest in conjunctions of suburbs. While the contents of K^+ , NH_4^+ and NO_3^- are the highest in commercial residential areas. In the study areas, chemical compositions of groundwater generally have higher spatial variability. The sensitive factors of industrial zones include SO_4^{2-} , I^- and Fe, and the sensitive indexes of commercial residential areas are Na^+ , NO_2^- and NO_3^- , while the main sensitive indicators of suburbs are Na^+ , Mg^{2+} , and NO_2^- .

Key words karst groundwater, urban functional area, hydrochemistry, sensitive factor

(编辑 吴华英)