

<https://doi.org/10.3799/dqkx.2019.166>



贵州岩溶区浅层地下水氯化物及硫酸盐环境背景值

宋小庆^{1,2}, 彭钦^{1,2}, 王伟^{1,2*}, 屈秋楠^{1,2}

1. 贵州省地质矿产勘查开发局111地质大队, 贵州贵阳 550008

2. 贵州地质工程勘察设计院, 贵州贵阳 550008

摘要: 以贵州抗旱打井找水项目2007—2015年采集的3 699件浅层地下水化学样品分析数据为依据,在分析区域地质背景和水文地质条件的基础上,对研究区地下水化学数据进行聚类分析及水文地质单元划分,运用箱型图和迭代标准差法剔除异常值,并判断各水文地质区水化学数据的分布类型,最后取剔除异常值后数据的95百分位数作为环境背景值上限阈值。研究表明:贵州岩溶区浅层地下水属中偏碱性,水中阳离子以 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 为主,阴离子以 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 为主,地下水类型主要为 $\text{HCO}_3\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ 和 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ 型,区内地下水中离子的主要来源为岩石矿物的风化水解;地下水 SO_4^{2-} 和 Cl^- 分布类型以正态分布为主,对数正态分布次之,偏态分布最少,三叠系中统关岭组膏岩层及二叠系含煤地层中地下水的 SO_4^{2-} 环境背景值阈值为68.71~164.32 mg/L,其他区域背景值阈值为19.42~39.05 mg/L; Cl^- 背景值阈值为3.45~6.65 mg/L,区域变化较小。

关键词: 贵州;岩溶;氯化物;硫酸盐;环境背景值;水文地质。

中图分类号: P641

文章编号: 1000-2383(2019)11-3926-13

收稿日期: 2019-02-05

Analysis of Environmental Background Values of Chloride and Sulfate in Shallow Groundwater in Karst Area of Guizhou

Song Xiaoqing^{1,2}, Peng Qin^{1,2}, Wang Wei^{1,2*}, Qu Qiunan^{1,2}

1. Geological Party 111, Guizhou Bureau of Geology and Mineral Exploration & Development, Guiyang 550008, China

2. Geo-Engineering Investigation Institute of Guizhou Province, Guiyang 550008, China

Abstract: This study focuses on the environmental background values in shallow groundwater in karst area of Guizhou. Firstly, the study area is divided into different groundwater environmental units according to the analysis data of 3 699 shallow groundwater chemical samples collected for the Guizhou Drought-Resistant Well-Drilling and Water Prospecting Project from 2007 to 2015, and the analysis of the geological background and hydrogeological conditions. Then, the box plot and the iteration standard deviation method are used to eliminate the abnormal values, and determine the distribution type of water chemical data in each hydrogeological area. Finally the 95th percentile of the data is taken as the upper threshold of the environmental background values after deleting the outliers. The results show that the shallow groundwater in Guizhou karst area is neutral alkaline water, the cations are mainly Ca^{2+} , Mg^{2+} , the anions are mainly HCO_3^- and SO_4^{2-} and the groundwater types are mainly $\text{HCO}_3\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ type and $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ type. The main sources of ions in groundwater are weathering and hydrolysis of rocks and minerals. The distribution types of SO_4^{2-} and Cl^- ions in groundwater are mainly normal distribution, followed by lognormal distribution and least skewed distribution. The environmental background threshold values of the SO_4^{2-} ion of the Middle Triassic Guanling Formation and the Permian coal-bearing strata are 68.71—164.32 mg/L, while those of other areas are 19.42—39.05 mg/L. The threshold

基金项目:贵州省地质勘查基金项目(No.黔国土资地环函[2014]23号);贵州省地矿局地质科研项目(No.黔地矿科合[2017]17)。

作者简介:宋小庆(1986—),男,高级工程师,主要从事地下水与地热能研究。E-mail:376109559@qq.com

*通讯作者:王伟, E-mail:445853181@qq.com

引用格式:宋小庆,彭钦,王伟,等,2019.贵州岩溶区浅层地下水氯化物及硫酸盐环境背景值.地球科学,44(11):3926-3938.

background values of Cl^- ion range from 3.45 to 6.65 mg/L, and the regional variations are small.

Key words: Guizhou; karst; chloride; sulfate; background value; hydrogeology.

0 引言

1975年 Connor *et al.* (王景华, 1980) 提出“环境背景值”的概念, 即在不受人类活动的影响下, 组成环境的各个要素中各种化学元素的含量以及基本的化学成分(张敬东, 2015), 环境背景值是相对没有受到污染情况下环境要素基本化学组成的一个相对值. 我国的“环境背景值”调查、研究源于 1976 年在北京等地开展的土壤调查工作(廖磊等, 2016), 20 世纪 80 年代初, 我国水文地质学家又正式提出了“地下水环境背景值”的概念(郭高轩等, 2010), 地下水环境背景值是指没有或基本没有被污染的情况下, 地下水中的化学组分和含量(刘文波等, 2014). 地下水的化学成分取决于水与矿物和气体之间的反应, 是多种因素影响的结果, 如降水入渗强度和速率, 非饱和带的化学和生物过程, 含水层的矿物成分以及地下水的停留时间等(Edmunds and Shand, 2008; Cheng *et al.*, 2017). 地下水天然化学组分在一定空间和时间尺度上均具有变化, 但除自然因素外, 城市、农业、工业以及采矿活动等人类活动都将影响地下水的化学组分及浓度, 地下水化学成分可能受到天然和人为影响. 因此, 了解控制地下水质量和评估天然背景状态下地下水的化学组分对于地下水资源可持续管理至关重要(Biddau *et al.*, 2017). 廖磊等(2018)提出了水化学分析与数理统计相结合的次要组分视背景值研究方法, 并将其应用到柳江盆地, 结果显示该方法计算的背景值较采用的数理统计学方法可靠性及稳定性均有所提高. 任坤等(2016)利用氢氧同位素示踪研究黔中茶店桥地下河流域地表水及地下水中硫酸盐来源, 计算出不同硫酸盐来源的贡献比例. Biddau *et al.* (2017) 利用地球化学和层次聚类分析法, 研究了地中海撒丁岛地下水中氯化物、硫酸盐以及氟化物中受控组分的背景范围, 并估算出背景浓度.

近年来, 贵州省的工业和城镇化发展对推动经济社会发展起到了重要作用, 但与此同时, 在脆弱的岩溶地质环境下, 工农业生产和城镇生活废弃物的大量排放, 也造成了严重的水环境污染, 并成为贵州省内又一个重大的环境地质问题, 使得本来水

资源就缺乏的岩溶地区缺水问题更加严重. 目前, 尚未见到关于贵州省地下水氯化物及硫酸盐背景值的相关研究和报道. 据统计, 硫酸盐是贵州省地下水污染的第二大物质, 硫酸盐超标占受污染地下水的 5.6%, 严重影响了贵州的地下水环境; 对于氯化物而言, 目前我国现行的规程、规范等都未明确将其纳入排放限制污染物, 但随着城镇和工农业的发展, 高浓度的含氯化物废水排放逐渐增加, 这不仅破坏了水生态平衡, 而且还给饮用水水质、农业生产等带来了负面影响. 因此, 本文利用 2007—2015 年采集测试的 3 699 件浅层岩溶地下水化学数据, 进行氯化物和硫酸盐的背景值研究, 为贵州省岩溶地区地下水污染防治及地下水资源可持续开发利用提供科学依据.

1 研究区概况

1.1 自然地理

贵州处在云贵高原向桂中平原、湖南丘陵和四川盆地过渡的斜坡地带, 总体地势西高东低, 自西向北、东、南 3 个方向倾斜(图 1a), 最高为西部赫章县珠市乡韭菜坪海拔 2 900 m, 最低点为黔东南州黎平县水口河出省处海拔 147.8 m. 区内河流处于长江和珠江两大流域的上游交错地带, 分水岭多位于中部的苗岭, 河流受地势影响由西部、中部向北、南、东三面分流. 贵州属亚热带季风气候区, 气候温和, 降水量充沛, 多年年平均气温 10~20 °C, 降雨量为 1 100~1 300 mm, 蒸发量为 650~1 300 mm. 贵州是世界三大喀斯特集中分布区之一的东亚片区中心(李亚云等, 2007), 碳酸盐岩分布面积 $12.96 \times 10^4 \text{ km}^2$ (含裸露型和覆盖型碳酸盐岩), 占全省总面积的 71.7%, 比号称“喀斯特王国”的南斯拉夫高出近 2 倍, 是世界上喀斯特面积最集中、最典型、最复杂, 地下水类型最丰富的一个区域.

本文中的岩溶研究区为贵州省裸露型和覆盖型碳酸盐岩区域, 不包含黔东南变质岩区、黔北习水和黔西南碎屑岩区, 研究区总面积为 $12.96 \times 10^4 \text{ km}^2$. 研究区地貌分为高原山地、丘陵盆地和河谷斜坡 3 种, 高原区多位于河流上游分水岭地带, 朔源侵蚀未波及该区域, 早期地貌保存较好, 地表河

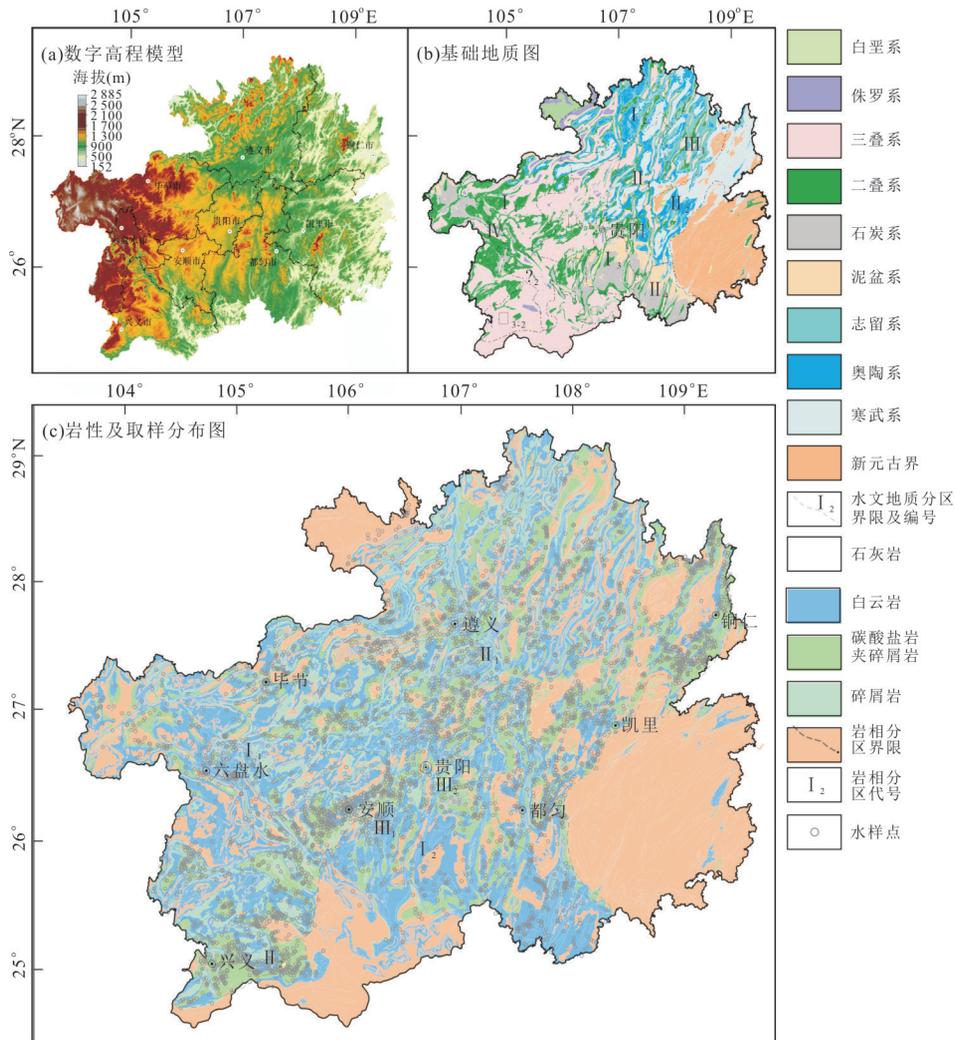


图 1 研究区地理位置

Fig.1 Location of the study area

流浅切割,典型的如一级高原台面威宁、水城和苗岭分水岭地带,二级高原台面黔中地区和遵义以及三级高原台面的黔东地区;过渡斜坡区分布于河谷裂点以上,分水岭(高原区)以下的缓倾斜地带,地貌以峰林谷地、峰丛洼地为主,多发育明流和暗流交替的树枝状地下河系统;峡谷区分布于河流裂点以下,地形切割强烈,常见深达 100~200 m 的竖井、落水洞及大坡降的暗河、伏流、跌水分布,地下水以集中管道流为主,地表明流罕见。

1.2 水文地质条件

研究区地层发育齐全,新元古界至第四系均有出露,其中志留系、奥陶系和寒武系主要分布于遵义、铜仁、凯里一带;二叠系主要分布于西部的威宁、水城、织金、盘州、晴隆等地;三叠系则分布于毕节、兴义及黔中地区(图 1b)。

研究区地下水的发育除与气候环境相关外,主

要与地层岩性、地质构造、地形地貌以及水文网发育程度等因素密切相关,地层岩性和地质构造决定了岩溶地下水含水系统的规模及性质,而地形地貌和水文网则影响区内地下水的补径排条件。岩性是控制地下水类型和富集的主要因素之一,岩溶地下水主要富集在岩溶化程度较高的岩层中,不同的岩性和岩层组合,其岩溶作用和发育程度差别很大,并由此影响地下水的流动状态、水化学特征等。区内碳酸盐岩分属 3 个不同的岩相区(图 1c)(戴传固等,2017), I 区是以开阔台地相石灰岩为主的碳酸盐岩区,分布于研究区南部和西部地区,主要为石炭系黄龙马平组、二叠系栖霞茅口组及三叠系下统地层,含水介质以溶洞、管道为主,多发育地下河及岩溶大泉系统; II 区为局限台地相白云岩分布区,分布在研究区北部和东北部地区,主要包括震旦系灯影组、寒武系娄山关群及三叠系安顺组地层,含

表 1 研究区水文地质分区特征

Table 1 Hydrogeological division in the study area

编号	名称	水文地质特征
I ₁	黔西山地斜坡峰丛洼地型	褶皱发育强烈,碳夹碎相间分布,石灰岩分布地带地表与地下岩溶发育,并形成地表与地下相通的双重排水系统,受地表深切河谷控制,岩层含水极不均匀,斜坡地带地下水位埋藏普遍较深,地下水多在深切河谷中集中排泄
I ₂	黔北垄岗槽谷型	背斜核部多形成谷地,地下水位较浅,岩层含水性及透水性较均匀,富水性较好,向斜核部常形成“高位”岩溶地下水系统,在碳酸盐岩与碎屑岩接触的部位,常有岩溶大泉、地下河出口分布
I ₃	黔南山地斜坡峰丛洼地型	地表与地下岩溶极为发育,地表形成簇状峰丛和深洼,地下发育形成众多的地下河管道,地表明流与地下伏流频繁交替
II ₁	黔北峰丛盆谷型	背斜核部地表多形成岩溶山间盆地或谷地,地下水埋藏浅,富水性良好且含水性及透水性较均匀
II ₂	黔东溶丘谷地型	白云岩大面积分布,岩层倾角平缓,断裂发育呈网状是本类型岩溶水文地质区突出的地质特征
II _{3.1} 、II _{3.2}	黔中丘原、峰林盆地型	地下水埋藏浅、岩层富水性较强,含水性及透水性较均匀,但石灰岩分布区岩溶相对较发育,岩层含水性及透水性不均匀,常有地下河发育
II ₄	黔南峰丛谷地型	东、西部水文地质条件差异较大,主要为峰丛洼地、峰林谷地地貌,区内地表工程性缺水面积较大
III ₁	乌江干流下游峰丛洼地型	受地质构造和地形影响,地下水赋存条件变化较大,相对而言,在河谷斜坡峰丛山地型岩溶水文地质中,其地下水的赋存条件和开发利用条件相对较好
III ₂	北盘江河谷峰丛洼地型	可供有效开发利用的地表水和地下水严重缺乏,工程性缺水是区内主要的地质环境问题
IV	断陷盆地型	盆地中第四系覆盖层较厚,下伏石灰岩地层中岩溶极为发育,地下水浅埋,岩层含水性及透水性相对均匀,岩层富水性强

水介质以溶孔、溶隙为主,多发育岩溶泉及岩溶大泉系统;Ⅲ区为台地边缘相礁灰岩分布区,分布在黔西南的安龙—贞丰—紫云—罗甸一带和贵阳青岩、安顺地区,主要包括二叠系和三叠系礁灰岩地层,含水介质及地下水赋存类型与Ⅰ区相似(王中美,2017)。地质构造除控制岩溶地下水的埋藏及分布外,主要是形成不同的储水空间(即地下水含水系统构架),并使得褶皱、断裂等构造形态在不同部位,岩溶地下水的赋存、运移等均存在较大差异,研究区褶皱构造类型复杂多样,黔东北、黔北地区主要为复式箱状背斜,核部大面积分布寒武系碳酸盐岩,两翼为志留系、奥陶系等碎屑岩,该区背斜褶皱常构成封闭的储水空间,形成较完整的岩溶泉及岩溶大泉系统;黔中地区以宽缓的向斜为主,受断裂构造破坏严重,褶皱构造完整性较差,多形成分散岩溶泉系统;黔南地区多为近南北向的隔槽式褶皱,核部大面积出露石炭系、泥盆系碳酸盐岩,多形成规模较大的地下河系统。

受多因素的影响控制,在一定区域范围内,研究区的岩溶水文地质条件具有一定的相似性,由此将水文地质条件相似、具有同一补径排系统的区域划为同一类型水文地质区,共划分出4个水文地质大区10个亚区(图1b,表1;王明章等,2018)。

2 样品采集与测试

本研究数据来源于贵州省抗旱打井找水项目,该项目于2007—2015年在贵州省岩溶区采取浅层地下水水样3 699件(图1c),取样深度为47.21~299.8 m,采用500 mL聚乙烯瓶进行采样,采样前均先用所采水样清洗3次,样品均送至自然资源部贵阳矿产资源监督检测中心测试,测试内容包括物理、化学、生物指标等46项指标。其中Ca²⁺、Mg²⁺、K⁺、Na⁺等阳离子采用等离子发射光谱仪iCAP6300S-296进行测定;SO₄²⁻、Cl⁻等阴离子采用离子摄谱仪ICS-1100进行测定。

3 背景值研究

3.1 研究方法

确定地下水环境背景值通常采用的方法有类比法、趋势分析法、历时曲线法、数理统计法等(郭高轩等,2010),类比法是与研究区地下水形成条件相似的无污染区域进行对照比较,把未受污染区域的背景值作为研究区地下水的背景值。历时曲线法是通过收集研究区长序列的地下水水质监测资料,研究其变化特征后取未发生阶跃性变化的数据作为背景值,该方法需特别注意取样点的代表性。数理统计法是目前国内外用得最多的方法,

表 2 研究区地下水主要组分特征
Table 2 Main components of groundwater in the study area

水环 境分 区	样本 数 (件)	有效 样本 数 (件)	SO ₄ ²⁻		Cl ⁻		Ca ²⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Na ⁺ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	TDS (mg/L)	pH
			检出 率(%)	浓度(mg/L)	检出 率(%)	浓度(mg/L)						
I ₁	358	345	98.04	0.93~249.72	100.00	0.02~30.60	0.1~549.7	0.4~191.1	0.2~95.1	0.1~99.2	10.8~2156.6	6.3~8.8
I ₂	305	298	100.00	1.00~248.00	100.00	1.41~30.52	3.4~369.5	0.5~75.0	0.0~230.0	0.0~10.10	12.2~1140.1	6.7~8.6
I ₃	123	122	100.00	2.00~148.00	100.00	0.78~26.46	3.3~144.1	0.6~50.6	0.0~80.39	0.0~7.0	23.6~552.8	6.6~8.3
II ₁	542	529	100.00	1.33~204.00	99.82	0.13~33.04	4.3~394.5	1.5~140.5	0.0~84.8	0.0~13.9	35.1~1194.8	6.6~8.4
II ₂	796	794	100.00	1.00~146.27	100.00	0.25~28.38	2.6~200.9	0.8~69.9	0.0~93.4	0.0~21.3	19.5~554.9	6.5~8.4
II ₃₋₁	548	510	100.00	0.07~266.90	100.00	0.27~29.86	4.8~523.1	1.0~170.9	0.1~123.4	0.0~17.0	23.5~1866.5	6.5~8.3
II ₃₋₂	367	357	100.00	0.01~182.57	99.73	0.14~22.34	4.9~603.5	2.0~141.2	0.1~95.6	0.0~20.8	20.6~2126.5	6.7~8.9
II ₄	117	114	100.00	2.00~148.72	100.00	0.85~27.63	2.1~156.5	0.4~53.5	0.2~87.3	0.1~7.0	105.1~499.2	6.7~8.2
III ₁	227	225	100.00	2.00~119.30	100.00	0.96~15.29	6.7~211.7	1.0~97.0	0.2~67.9	0.0~27.2	24.7~383.2	6.6~8.5
III ₂	216	210	100.00	0.02~186.30	100.00	0.03~25.20	7.7~549.7	0.6~96.1	0.0~133.2	0.0~10.9	86.7~1266.9	7.0~8.5
IV	100	94	100.00	2.00~152.29	99.00	0.25~17.40	0.8~560.8	0.1~67.7	0.2~149.2	0.2~4.4	10.9~604.0	6.8~8.1

包括概率图法、回归分析法、计算分布函数法以及迭代标准差法等(方媛等, 2016), 该方法实施的步骤为划分水文地质单元—布置样点—取样分析—剔除异常数据—确定地下水环境背景值。

本次研究采用的 3 699 件浅层地下水样本遍布整个贵州省岩溶区, 剔除调查发现已受污染的水样后, 剩余样品数共计 3 595 件(表 2)。近年来, 国内外许多学者采用聚类分析法进行地下水背景值的研究(Daug Rhney and Reeves, 2005; Guggenmos *et al.*, 2011; 王珺瑜等, 2017), 该方法将地下水数据分为不同类, 并在此基础上剔除异常值和分析不同类型地下水化学特征。据此, 结合含水层岩性特征, 首先对水化学数据进行聚类分析, 然后在水文地质分区的基础上对水化学数据进行分组, 最终采用数理统计法分析区内地下水环境的背景值。

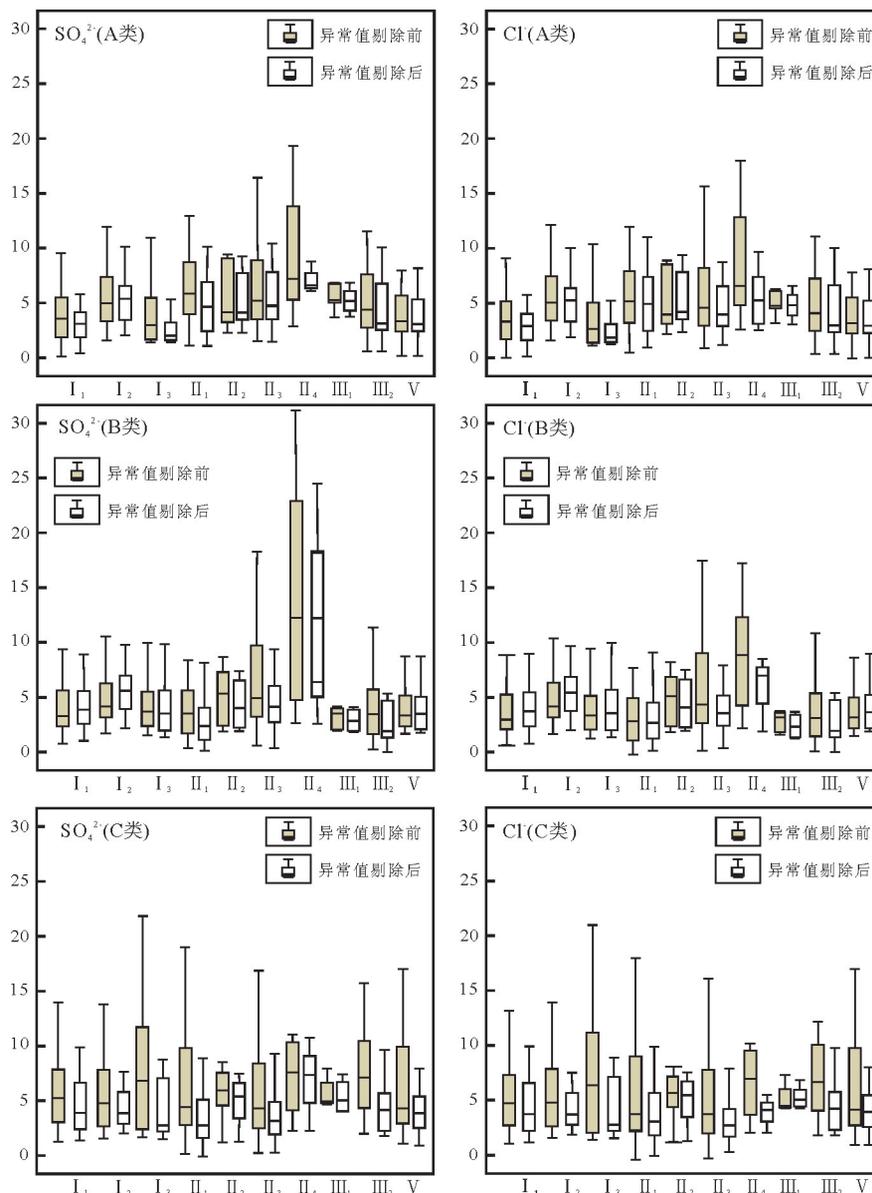
3.2 地下水环境背景值计算

3.2.1 聚类分析 根据不同的研究对象, 聚类分析分为对样品聚类的 Q 型和对变量聚类的 R 型, 本文采用 Q 型聚类法进行统计分析。根据贵州岩溶区地下水水化学特征, 选取 K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Cl⁻、HCO₃⁻、SO₄²⁻、TDS 及 pH 值作为变量, 利用 SPSS 统计分析软件, 在对聚类变量进行标准化转化的基础上, 选用离差平方和算法及欧式距离对研究水化学数据进行聚类分组。根据聚类结果可将研究区地下水分为 A、B、C 三种类型, 其中 A 类地下水类型以 HCO₃-Ca 型为主, 次为 HCO₃-Ca·Mg 型, 含水地层岩性主要为三叠系、二叠系及寒武系灰岩、白云质

灰岩; B 类地下水类型以 HCO₃-Ca·Mg 型为主, 含水地层岩性主要为三叠系和寒武系白云岩; C 类主要为 HCO₃·SO₄-Ca 和 HCO₃·SO₄-Ca·Mg 型地下水, 硫酸根离子含量普遍较高, TDS 较 A、B 类高, 含水地层岩性以三叠系含膏岩层为主。

3.2.2 数据检验 异常数据的剔除常采用数理统计法, 剔除前需进行元素背景值的一致性检验, 对于样本数大于 100 的异常值检验, 通常使用 2 倍或 3 倍标准差准则; 对于样本数小于 100 的异常值检验, 一般采用格鲁布斯法(Grubbs)、狄克松法(Dixon)及 *t* 检验法, 其中狄克松法(Dixon)检验不严格, *t* 检验法虽灵敏度较高但偏严格, 格鲁布斯法(Grubbs)严格度适中, 检验效果最好(樊丽芳和陈植华, 2004)。英国地质调查局在研究影响地下水背景值因素的基础上, 运用箱型图识别异常数据(Edmunds and Shand, 2008)。研究区中除 IV 区样本数小于 100 外, 其余水文地质分区中地下水样品数均大于 100。对于 IV 区采用格鲁布斯法(Grubbs)(显著性水平为 0.01 时判断为异常值)和箱型图对数据中的异常值进行剔除, 其他区域采用迭代标准差法(I₂σ)和箱型图分析异常数据。

利用 SPSS19 软件, 在 10 个水文地质分区的基础上, 根据聚类分析的 A、B、C 三类地下水进行异常数据剔除。根据箱型图(图 2)可以看出, 大部分水文地质区中 SO₄²⁻ 和 Cl⁻ 在未处理异常值的情况下, 数据总体上四分位数与 95 百分位数间的距离明显高于下四分位与 5 百分位数的距离, 数据极大值偏多。

图2 SO_4^{2-} 、 Cl^- 箱型图Fig.2 The box plots of SO_4^{2-} and Cl^-

经过剔除后的 SO_4^{2-} 和 Cl^- 数据在箱型图上,上四分位数与 95 百分位数的距离和下四分位与 5 百分位数的距离更为接近。

3.2.3 背景值计算 剔除数据异常值后,需判断各水文地质分区中样本数服从的分布类型,地下水背景值的特征由环境中元素浓度概率分布类型确定,不同的分布类型对应不同的背景值计算方法(齐万秋和周金龙,1994)。综合运用 Kolmogorov-Smirnov 法和 Q-Q 图法判断分布类型为正态分布或对数正态分布,对于不满足正态分布或对数分布类型的作为偏态处理。地下水背景值一般采用集中值加减标

准差来表示,对于符合正态分布类型的区域,可采用算术平均值法计算背景阈值;符合对数正态分布的区域,则采用几何平均数法进行计算;属偏态分布时则应采用累计频率法求取(刘文波等,2014)。

异常值剔除后,取 95 百分位数作为背景值的阈值。通过对比箱型图和迭代标准差 ($I_2\sigma$) 两种方法计算结果可以看出(表 3),硫酸盐和氯化物背景值指标结果在部分水文地质区中均具有较好的相似结果,说明这两种方法的计算结果是比较合理的(霍晨琛等,2016),取 2 种算法的平均值作为背景值阈值。

表 3 研究区地下水 SO_4^{2-} 、 Cl^- 组分背景值计算结果Table 3 Calculation results of background values of groundwater SO_4^{2-} and Cl^- components in the study area

水文地质分区	类型	方法	SO_4^{2-}					Cl^-							
			分布类型	集中值 M	标准差 S	变异系数 Cv	95 百分位数 (mg/L)	背景值阈值 (mg/L)	分布类型	集中值 M	标准差 S	变异系数 Cv	95 百分位数 (mg/L)	背景值阈值 (mg/L)	
I_1	A	箱型图 $I_2\sigma$	N	28.76	16.89	0.59	34.03	32.57	N	2.90	1.58	0.54	4.33	4.04	
			N	26.40	12.18	0.46	31.11		N	3.38	1.43	0.42	3.75		
	B		N	19.41	11.37	0.59	25.90	23.80	N	3.70	2.10	0.57	4.22		4.11
			N	18.00	10.27	0.57	21.70		LN	3.38	1.60	0.47	4.01		
	C		P	90.00	33.62	0.37	124.51	127.25	N	3.76	2.53	0.67	5.11		4.93
			N	92.66	40.26	0.43	129.98		N	3.96	1.92	0.48	4.74		
I_2	A	P	20.00	11.19	0.56	26.54	27.71	N	5.19	2.36	0.45	5.60	5.31		
		LN	24.00	12.34	0.51	28.88		LN	4.59	1.77	0.39	5.01			
	B	N	22.00	10.29	0.47	27.51	27.32	N	5.39	2.18	0.40	5.31		5.16	
		LN	20.00	10.70	0.54	27.12		LN	4.69	1.84	0.39	5.00			
	C	LN	70.00	10.21	0.17	90.10	94.17	N	3.75	1.82	0.49	5.19		5.00	
		NL	74.00	14.75	0.20	98.23		N	3.79	1.70	0.45	4.82			
I_3	A	N	28.50	27.09	0.95	35.75	34.46	N	1.89	1.46	0.77	4.18	3.70		
		N	22.86	12.26	0.54	33.17		N	2.82	1.35	0.48	3.22			
	B	N	33.00	7.53	0.23	31.29	30.09	N	3.56	2.69	0.76	4.29		4.15	
		N	28.00	11.35	0.41	28.88		N	3.26	1.65	0.51	4.00			
	C	N	93.83	46.04	0.49	124.73	124.37	LN	3.83	2.77	0.72	5.54		5.54	
		N	93.00	47.40	0.51	124.00		LN	3.93	2.67	0.68	5.54			
II_1	A	N	34.00	22.48	0.66	42.43	39.05	N	5.16	3.06	0.59	5.07	5.00		
		LN	24.23	14.51	0.60	35.67		LN	4.16	2.32	0.56	4.93			
	B	N	23.20	15.83	0.68	26.16	25.96	N	3.36	2.67	0.79	3.46		3.45	
		LN	22.00	12.70	0.58	25.75		LN	3.31	1.52	0.46	3.43			
	C	N	122.77	53.77	0.44	142.12	143.84	N	1.71	1.92	1.12	4.43		4.30	
		N	131.48	36.31	0.28	145.55		LN	2.84	2.05	0.72	4.16			
II_2	A	N	26.40	13.61	0.52	26.35	23.67	N	5.56	2.82	0.51	5.12	5.12		
		N	18.79	19.51	1.04	20.99		LN	3.88	2.42	0.62	5.12			
	B	N	16.02	5.78	0.36	20.04	19.42	N	4.05	2.28	0.56	4.93		4.70	
		LN	14.32	9.47	0.66	18.79		LN	4.24	2.00	0.47	4.46			
	C	LN	96.60	27.27	0.22	103.25	106.95	N	5.99	2.57	0.43	6.10		5.68	
		N	106.50	21.78	0.33	110.65		N	5.85	2.38	0.41	5.25			
II_3	A	LN	35.00	17.81	0.51	34.26	31.42	LN	4.69	2.67	0.57	5.07	4.61		
		LN	24.00	19.05	0.79	28.58		LN	3.77	1.89	0.50	4.14			
	B	N	15.00	17.96	1.20	27.18	28.64	LN	4.25	2.12	0.50	4.38		4.23	
		LN	16.96	15.90	0.94	30.09		LN	3.58	2.04	0.57	4.07			
	C	N	115.57	65.79	0.57	142.20	131.87	LN	3.30	2.26	0.68	4.39		4.19	
		LN	101.00	80.69	0.80	121.54		LN	3.30	2.02	0.61	3.98			
II_4	A	N	16.26	9.29	0.57	20.10	20.05	N	4.47	2.48	0.55	5.93	5.57		
		N	16.32	14.41	0.88	20.00		N	5.51	2.59	0.47	5.21			
	B	N	20.00	10.33	0.52	27.44	28.99	N	4.28	3.05	0.71	6.18		5.60	
		N	30.00	19.38	0.65	30.54		N	4.00	2.01	0.50	5.02			
	C	N	98.72	16.48	0.18	108.26	108.13	N	6.67	2.93	0.44	6.93		6.65	
		N	92.00	13.25	0.18	108.00		N	5.85	2.61	0.45	6.36			
III_1	A	N	19.78	5.36	0.27	22.31	21.82	LN	4.79	1.24	0.26	4.86	4.41		

续表3

水文地质分区	类型	方法	SO ₄ ²⁻					Cl ⁻						
			分布类型	集中值 M	标准差 S	变异系数 Cv	95百分位数 (mg/L)	背景值阈值 (mg/L)	分布类型	集中值 M	标准差 S	变异系数 Cv	95百分位数 (mg/L)	背景值阈值 (mg/L)
III ₂	B		N	17.00	11.23	0.66	21.33		N	3.37	1.34	0.40	3.95	
			N	11.04	7.12	0.64	22.07	23.86	LN	2.58	1.03	0.40	5.32	5.28
	C		LN	13.20	10.69	0.81	25.65		LN	2.75	2.12	0.77	5.23	
			P	64.65	6.58	0.10	70.65	68.71	LN	5.40	1.50	0.28	6.52	6.44
	A		P	62.40	10.00	0.16	66.76		LN	4.62	0.86	0.19	6.36	
			N	26.40	16.16	0.61	32.03	30.55	N	2.95	2.82	0.96	5.15	4.93
IV	B		N	20.58	16.14	0.78	29.07		N	3.78	2.05	0.54	4.71	
			N	21.71	18.52	0.85	35.22	35.12	N	1.98	1.81	0.91	5.13	5.00
	C		LN	20.00	17.69	0.88	35.02		LN	2.22	1.35	0.61	4.87	
			N	148.18	53.83	0.36	175.12	164.32	N	4.24	2.41	0.57	6.51	6.51
IV	A		N	128.51	77.09	0.60	153.52		N	5.49	2.41	0.44	6.51	
			N	23.03	22.86	0.99	28.72	29.84	N	2.92	2.47	0.85	4.41	4.20
	B		N	24.97	19.32	0.77	30.96		LN	2.72	1.76	0.65	3.98	
			N	16.00	9.27	0.58	24.89	24.45	N	3.63	2.35	0.65	4.63	4.37
	C		N	15.95	11.30	0.71	24.00		N	2.82	1.33	0.47	4.11	
			N	120.00	55.07	0.46	131.91	127.18	N	2.98	2.27	0.76	4.39	4.24
N	103.53	60.10	0.58	122.45		LN	2.85	1.64	0.58	4.08				

注:分布类型中N表示正态分布;LN表示对数正态分布;P表示偏态分布。

4 分析讨论

4.1 地下水化学特征

研究区地下水的 pH 值区间为 6.4~8.9,平均值为 7.4,总体呈现中偏弱碱性,大多数地下水的 TDS 值小于 1 000 mg/L,属淡水。从图 3 看出,研究区地下水中阳离子以 Ca²⁺为主,其次为 Mg²⁺,石灰岩分布地区(I₁、I₂、II₁、II₃₋₁、II₃₋₂、II₄、III₂、IV)的 Ca²⁺浓度值区间为 0.1~600 mg/L,白云岩分布地区(I₃、II₂、II₄、III₂)的 Ca²⁺浓度多小于 200 mg/L。阴离子主要为 HCO₃⁻,其次为 SO₄²⁻,其中,白云岩中地下水的 HCO₃⁻浓度较石灰岩地区高,最高的为寒武系白云岩(平均值为 308.56 mg/L),三叠系白云岩次之(平均值为 288.78 mg/L),二叠系石灰岩最低(平均值为 221.32 mg/L),HCO₃⁻浓度除与含水层岩性有关外,其主要受地下水动力条件影响,研究区二叠系浅层岩溶水具“快补、快排”的特点,这使得水-岩作用时间相对较短,而白云岩地区以裂隙含水介质为主,地下水循环速度较石灰岩地区慢,水-岩作用较石灰岩地区充分,HCO₃⁻浓度相对较高。区内地下水类型主要为 HCO₃⁻-Ca·Mg 和 HCO₃⁻-Ca 型。

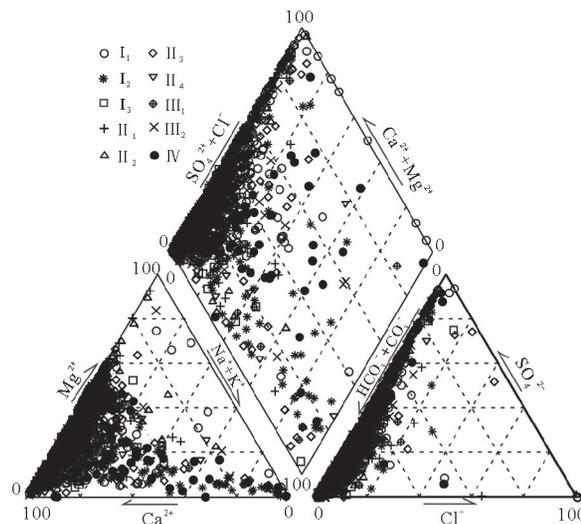


图3 研究区地下水piper图

Fig.3 The piper diagram of groundwater in the study area

4.2 地下水水化学演化过程

地下水化学组分是地下水在径流过程中经过长期的地质历史形成的,主要受到地质环境的影响(Boateng *et al.*, 2016),通过离子比值法可以分析地下水化学组分的主要作用和影响因素(於昊天等, 2017)。

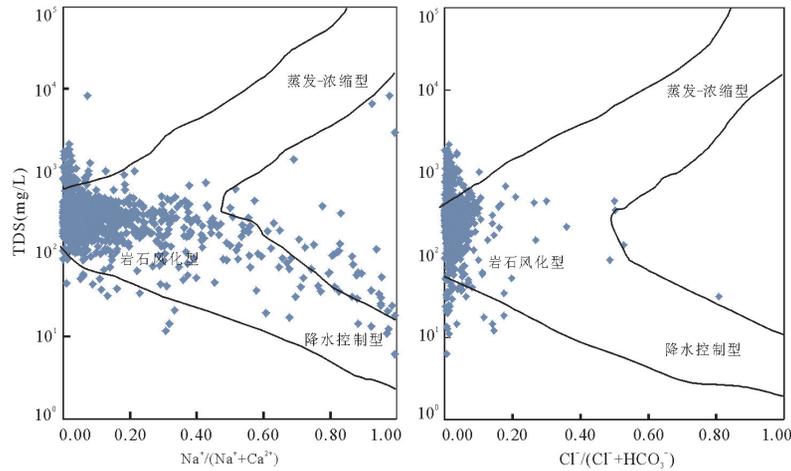


图 4 研究区地下水吉布斯图

Fig.4 The Gibbs diagrams of the groundwater in the study area

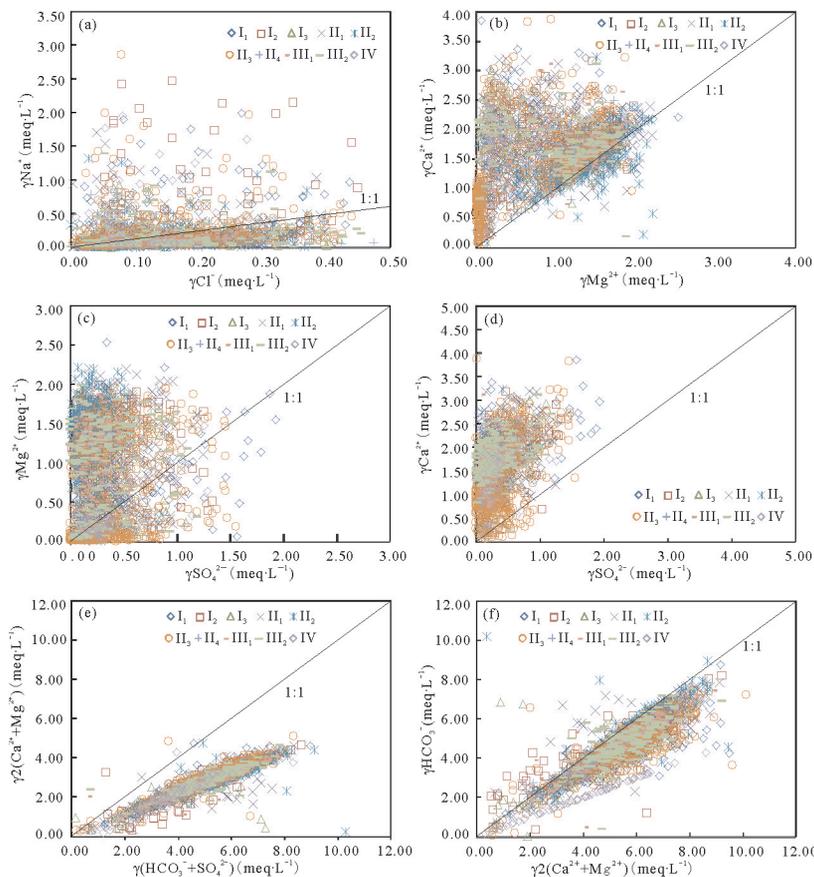


图 5 不同区域浅层地下水主要离子比例系数

Fig.5 Hydrochemical relationships between the selected ions of shallow groundwater in different areas

通过吉布斯图(Gibbs)可以定性分析地下水化学成因,直观地判断出地下水主要组分是属“蒸发-浓缩型”、“岩石风化型”还是“降水控制型”(王亚平等,2010).研究区地下水绝大多数分布于Gibbs图的左侧中部(图4),水中TDS含量中等, $Na^+/(Na^++Ca^{2+})$ 和 $Cl^-/(Cl^-+HCO_3^-)$ 比值多小

于0.5,说明贵州岩溶区浅层地下水中离子的主要来源为岩石矿物的风化水解,地质成因是影响研究区浅层地下水化学组分的主导因素.

研究区地下水样多分布在 $\gamma Na^+/\gamma Cl^-$ 比值图1:1等值线附近(图5a),表明地下水中 Cl^- 主要来源于岩盐的溶解,但II₁、II₂、II₃、II₄及IV区有部分水

样处于 1:1 等值线的下方, Cl^- 相对于 Na^+ 过量, 这些区域多属高原台面区, 地形起伏相对较小, 是城镇和工农业的集中区域, Cl^- 含量的异常可能是受城镇生活污水和工农业活动的影响所致. 图 5b 显示, 研究区绝大多数地下水样处于 1:1 等值线上方, 这反映出贵州大多数区域 Ca^{2+} 较 Mg^{2+} 浓度高, 与区内广布石灰岩相符, II₂ 区地下水样多处于 1:1 等值线附近, 该区域主要为白云岩和白云质灰岩地层分布区, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度相当. Mg^{2+} 与 SO_4^{2-} 比值图显示 (图 5c), 研究区地下水样绝大多数处于 1:1 等值线上方, 说明来自硫酸盐风化的 Mg^{2+} 较少, 而 Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 比值图中 (图 5d), 区内地下水样比图 5c 更为集中的分布于 1:1 等值线上方, 由此说明区内方解石的风化溶解强于白云石. 图 5e、图 5f 中 I₂、I₃、II₁、III₁、III₃ 及 IV 区地下水样主要分布在 1:1 等值线附近, 说明同时存在硫酸盐矿物和碳酸盐矿物溶解, 这些区域多为贵州主要的硫铁矿分布区域 (周琦等, 2014) 和三叠系膏岩层分布区, SO_4^{2-} 来源较为丰富; I₁、II₂、II₃ 及 II₄ 区内地下水样多处于 $\gamma_2(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\gamma(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$ 比值图近 1:1 等值线的上方和 $\gamma_2(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\gamma\text{HCO}_3^-$ 比值图 1:1 等值线的下方, 表明这类区域 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 相对 HCO_3^- 富余, 除碳酸盐岩的风化外还有其他酸的参

与溶解 (吕婕梅等, 2015).

4.3 SO_4^{2-} 、 Cl^- 空间分布特征

研究区 SO_4^{2-} 主要为原生地质环境中的石膏沉积, 其次为硫化物被水中的 O_2 氧化而形成. 通过箱型图和迭代标准差法 ($I_2\sigma$) 计算出研究区 A、B 类地下水中 SO_4^{2-} 的环境背景值阈值为 19.42~39.05 mg/L, 而 C 类地下水中 SO_4^{2-} 的环境背景值阈值为 68.71~164.32 mg/L, 其中 II₃ 和 III₃ 水文地质区中的 C 类地下水的 SO_4^{2-} 背景值阈值明显高于其他区域 (图 6), 分别为 143.84 mg/L、131.87 mg/L 和 164.32 mg/L, 这主要是受三叠系中统关岭组膏岩层的影响所致. II₁ 和 IV 水文地质区中大面积分布二叠系和石炭系含煤地层, 而煤系地层中含黄铁矿 (FeS_2), 由此导致地下水中 SO_4^{2-} 浓度明显高于其他含水层; SO_4^{2-} 离子最小背景值出现在凯里至铜仁一带, 该区域主要沉积寒武系白云岩.

Cl^- 主要来源于含水介质中岩盐成分或其他含氟矿物 (如方钠石、 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 、石盐 NaCl 等) 的风化淋滤. 研究区地下水中 Cl^- 的浓度总体较低, 不同水文地质分区差别较小, 估算背景值阈值为 3.45~6.65 mg/L, 其中高值集中分布于 II₄、III₁ 和 III₂ 区 (图 7), 背景值阈值分别为 5.57~6.65 mg/L、4.41~6.44 mg/L、4.93~6.51 mg/L.

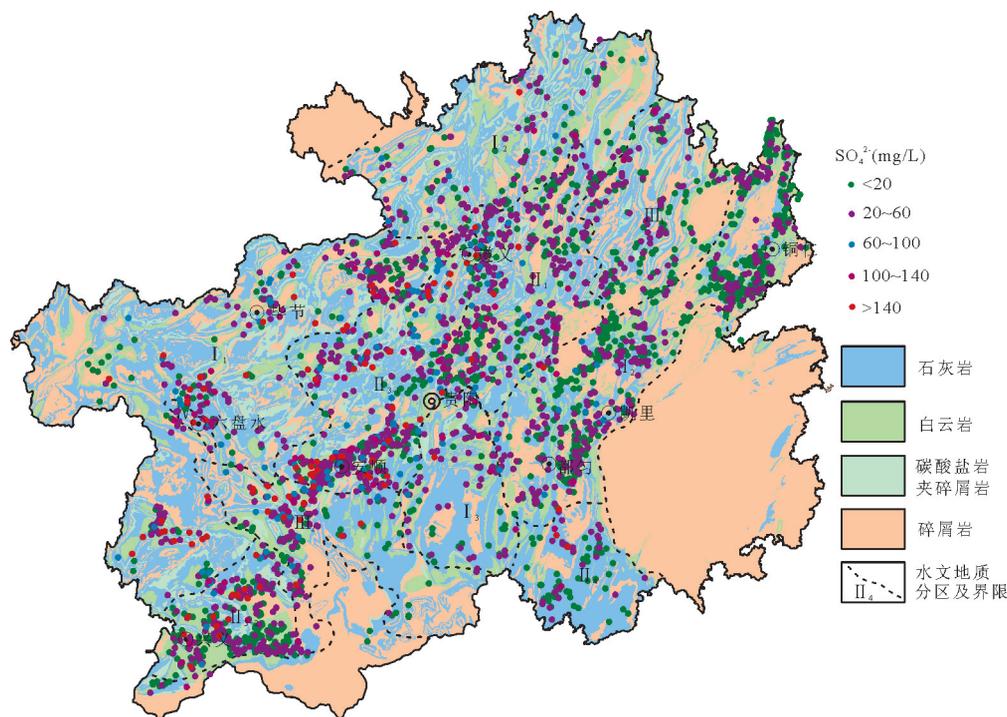
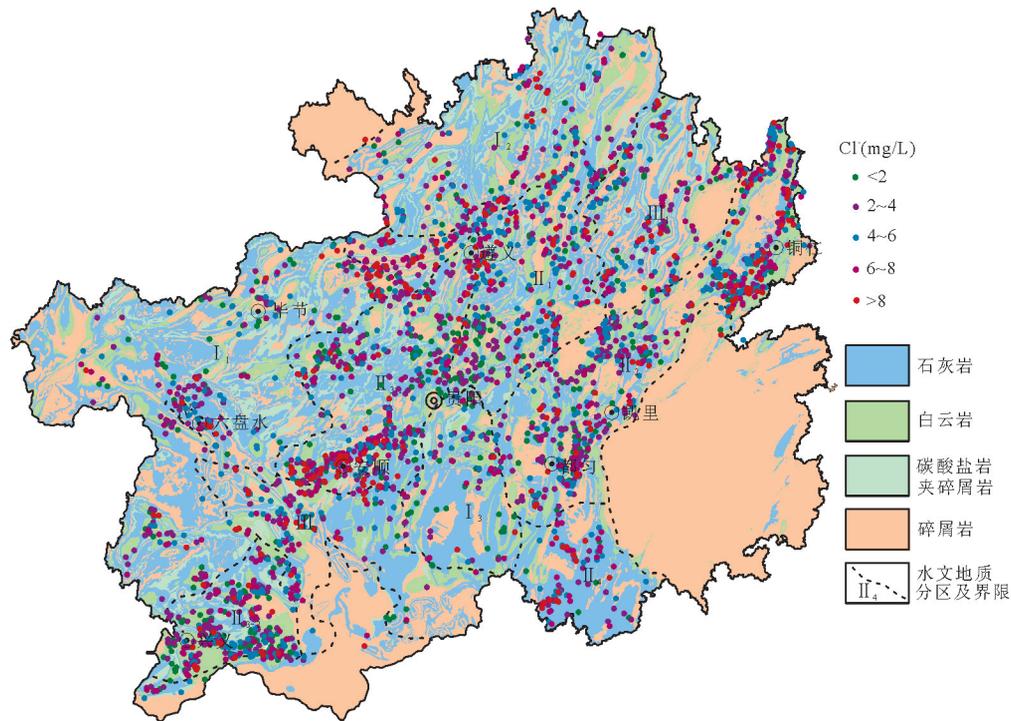


图 6 研究区地下水 SO_4^{2-} 浓度分布

Fig.6 Groundwater SO_4^{2-} concentration distribution map in the study area

图7 研究区地下水Cl⁻浓度分布Fig.7 Groundwater Cl⁻ concentration distribution map in the study area

5 结论

(1) 贵州岩溶区地下水属中偏弱碱性水, 地下水 TDS 值多小于 1 000 mg/L, 属淡水, 地下水阳离子以 Ca²⁺ 为主, Mg²⁺ 次之, 阴离子主要为 HCO₃⁻, SO₄²⁻ 次之. 区内地下水类型主要为 HCO₃-Ca·Mg 和 HCO₃-Ca 型. 离子比值结果表明, 区内地下水中离子的主要来源为岩石矿物的风化水解, 地质成因是影响研究区浅层地下水化学组分的主导因素.

(2) 结合含水层岩性特征, 在水化学数据聚类分析的基础上, 以水文地质分区为单元, 采用箱型图和迭代标准差法 ($I_2\sigma$) 剔除研究区地下水水样异常点, 并取两种方法计算结果的平均值作为 SO₄²⁻ 和 Cl⁻ 的背景值阈值. 研究区三叠系中统关岭组膏岩层及二叠系含煤地层中地下水的 SO₄²⁻ 环境背景值阈值总体较高, 为 68.71~164.32 mg/L, 其他岩溶区背景值阈值为 19.42~39.05 mg/L. 研究区地下水中 Cl⁻ 的浓度总体较低, 背景值阈值为 3.45~6.65 mg/L, 各水文地质分区差别较小.

References

Biddau, R., Cidu, R., Lorrai, M., et al., 2017. Assessing Background Values of Chloride, Sulfate and Fluoride in Groundwater: A Geochemical-Statistical Approach

at a Regional Scale. *Journal of Geochemical Exploration*, 181: 243–255. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.08.002>

Boateng, T. K., Opoku, F., Acquah, S. O., et al., 2016. Groundwater Quality Assessment Using Statistical Approach and Water Quality Index in Ejisu-Juaben Municipality, Ghana. *Environmental Earth Sciences*, 75(6): 1–14. <https://doi.org/10.1007/s12665-015-5105-0>

Cheng, Z. S., Zhang, Y. B., Su, C., et al., 2017. Chemical and Isotopic Response to Intensive Groundwater Abstraction and Its Implications on Aquifer Sustainability in Shijiazhuang, China. *Journal of Earth Science*, 28(3): 523–534.

Dai, C. G., Wang, X. H., Chen, J. S., et al., 2017. Regional Geology of China, Guizhou Province. Geological Publishing House, Beijing (in Chinese).

Daug Rhney, C. J., Reeves, R. R., 2005. Definition of Hydrochemical Facies in the New Zealand National Groundwater Monitoring Programme. *Journal of Hydrology*, 44 (2):105–130.

Edmunds, W. M., Shand, P., 2008. Natural Groundwater Quality. Blackwell Publishing Ltd., Oxford. <https://doi.org/10.1002/9781444300345>

Fan, L. F., Chen, Z. H., 2004. Determination of Environment Background Value of Groundwater. *West-China Exploration Engineering*, 16(7): 90–92 (in Chinese with Eng-

- lish abstract).
- Fang, Y., Wu, H., Huo, C. C., et al., 2016. Environment Background Levels of Phreatic Water in Shizuishan. *Environmental Chemistry*, 35(7): 1361—1371 (in Chinese with English abstract).
- Guggenmos, M. R., Daughney, C. J., Jackson, B. M., et al., 2011. Regional - Scale Identification of Groundwater - Surface Water Interaction Using Hydrochemistry and Multivariate Statistical Methods, Wairarapa Valley, New Zealand. *Hydrology and Earth System Sciences*, 15(11): 3383—3398. <https://doi.org/10.5194/hess-15-3383-2011>
- Guo, G. X., Xin, B. D., Liu, W. C., et al., 2010. Review on the Study of the Environment Background Values of Groundwater in China. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 37(2): 95—98 (in Chinese with English abstract).
- Huo, C. C., Qian, H., Wu, H., 2016. Environmental Background Values of Shallow Groundwater in the Guanzhong Basin. *South-to-North Water Transfers and Water Science & Technology*, 14(4):99—106, 134 (in Chinese with English abstract).
- Li, Y. Y., Huang, D. P., Zhu, X. H., 2007. Spatial Structure Analysis of Land Use of Guizhou Province. *Guizhou Geology*, 24(1): 47—54 (in Chinese with English abstract).
- Liao, L., He, J. T., Peng, C., et al., 2018. Methodologies in Calculating Apparent Background Values of Minor Components in Groundwater: A Case Study of the Liujiang Basin. *Earth Science Frontiers*, 25(1):267—275 (in Chinese with English abstract).
- Liao, L., He, J. T., Zeng, Y., et al., 2016. A Study of Nitrate Background Level of Shallow Groundwater in the Liujiang Basin. *Geology in China*, 43(2): 671—682 (in Chinese with English abstract).
- Liu, W. B., Feng, C. E., Gao, C. R., 2014. Background Value of Groundwater Environment in Hetao Plain. *Earth Science*, 21(4): 147—157 (in Chinese with English abstract).
- Lü, J. M., An, Y. L., Wu, Q. X., et al., 2015. Hydrochemical Characteristics and Sources of Qingshuijiang River Basin at Wet Season in Guizhou Province. *Environmental Science*, 36(5):1565—1572 (in Chinese with English abstract).
- Qi, W. Q., Zhou, J. L., 1994. Environmental Background Values of the Groundwater of Shihezi City. *Arid Environmental Monitoring*, 8(1): 14—16 (in Chinese with English abstract).
- Ren, K., Pan, X. D., Lan, G. J., et al., 2016. Sulfate Concentrations and Source Identification in Different Water Bodies of the Chadianqiao Underground River Basin in Central Guizhou. *Acta Geologica Sinica*, 90(8):1922—1932 (in Chinese with English abstract).
- Wang, J. H., 1980. Geochemical Background Values of Certain Rocks, Soils, Plants and Vegetables in the Continental United States. Science and Technology Press, Beijing (in Chinese).
- Wang, J. Y., Wang, J. L., Jin, M. G., 2017. Hydrochemical Characteristics and Formation Causes of Karst Water in Jinan Spring Catchment. *Earth Science*, 42(5):821—831 (in Chinese with English abstract). <https://doi.org/dqkx/2017.070>
- Wang, M. Z., Chen, P., Wang, Z. M., et al., 2018. Study on Karst Groundwater System and Groundwater Occurrence Law in Guizhou Province. Geological Publishing House, Beijing (in Chinese).
- Wang, Y. P., Wang, L., Xu, C. X., et al., 2010. Hydro-Geochemistry and Genesis of Major Ions in the Yangtze River, China. *Geological Bulletin of China*, 29(2/3):446—456 (in Chinese with English abstract).
- Wang, Z. M., 2017. Characteristics of the Distribution of Carbonate Rocks and Their Control on Karst Groundwater in Guizhou. *Geology and Exploration*, 53(2): 342—349 (in Chinese with English abstract).
- Yu, H. T., Ma, T., Deng, Y. M., et al., 2017. Hydrochemical Characteristics of Shallow Groundwater in Eastern Jianghan Plain. *Earth Science*, 42(5): 685—692 (in Chinese with English abstract). <https://doi.org/dqkx/2017.056>
- Zhang, J. D., 2015. Environmental Science and Environmental Quality of College Students. Tsinghua University Press, Beijing (in Chinese).
- Zhou, Q., Deng, K. Y., Tao, P., et al., 2014. Guizhou Mineral Deposits. China University of Geosciences Press, Wuhan (in Chinese).

附中文参考文献

- 戴传固,王雪华,陈建书,等,2017.中国区域地质志——贵州志.北京:地质出版社.
- 樊丽芳,陈植华,2004.地下水环境背景值的确定.西部探矿工程,16(7):90—92.
- 方媛,吴昊,霍晨琛,等,2016.石嘴山市浅层地下水的背景值.环境化学,35(7):1361—1371.
- 郭高轩,辛宝东,刘文臣,等,2010.我国地下水环境背景值研究综述.水文地质工程地质,37(2):95—98.
- 霍晨琛,钱会,吴昊,2016.关中盆地潜水环境背景值研究.南水北调与水利科技,14(4):99—106,134.
- 李亚云,黄大鹏,朱晓华,2007.贵州省土地利用空间结构分析.贵州地质,24(1):47—54.
- 廖磊,何江涛,彭聪,等,2018.地下水次要组分视背景值研究:以柳江盆地为例.地学前缘,25(1):267—275.

- 廖磊,何江涛,曾颖,等,2016.柳江盆地浅层地下水硝酸盐背景值研究.中国地质,43(2):671—682.
- 刘文波,冯翠娥,高存荣,2014.河套平原地下水环境背景值.地学前缘,21(4):147—157.
- 吕婕梅,安艳玲,吴起鑫,等,2015.贵州清水江流域丰水期水化学特征及离子来源分析.环境科学,36(5):1565—1572.
- 齐万秋,周金龙,1994.石河子市地下水环境背景值.干旱环境监测,8(1):14—16.
- 任坤,潘晓东,兰干江,等,2016.黔中茶店桥地下河流域不同水体硫酸盐浓度特征及来源识别.地质学报,90(8):1922—1932.
- 王景华,1980.美国大陆某些岩石、土壤、植物及蔬菜的地球化学背景值.北京:科学技术出版社.
- 王珺瑜,王家乐,靳孟贵,2017.济南泉域岩溶水水化学特征及其成因.地球科学,42(5):821—831.
- 王明章,陈萍,王中美,等,2018.贵州省岩溶地下水系统及地下水赋存规律研究.北京:地质出版社.
- 王亚平,王岚,许春雪,等,2010.长江水系水文地球化学特征及主要离子的化学成因.地质通报,29(2/3):446—456.
- 王中美,2017.贵州省碳酸盐岩的分布特征及其对岩溶地下水的控制.地质与勘探,53(2):342—349.
- 於昊天,马腾,邓娅敏,等,2017.江汉平原东部地区浅层地下水水化学特征.地球科学,42(5):685—692.
- 张敬东,2015.环境科学与大学生环境素质.北京:清华大学出版社.
- 周琦,邓克勇,陶平,等,2014.贵州矿藏.武汉:中国地质大学出版社.