

<https://doi.org/10.3799/dqkx.2019.201>



六盘水矿区关键带岩溶水水化学演化特征及驱动因子

叶慧君^{1,2}, 张瑞雪^{2*}, 吴攀^{2,3}, 韩志伟², 查学芳³, 李学先², 覃应机², 石金芳²

1. 中山大学环境科学与工程学院, 广东广州 510006

2. 贵州大学资源与环境工程学院, 贵州贵阳 550025

3. 国土资源部喀斯特环境与地质灾害重点实验室, 贵州贵阳 550025

摘要: 贵州六盘水矿区地表水—地下水交换频繁, 是重要的生活和工、农业用水水源, 为保障该地区用水安全和可持续性, 以六盘水典型矿业集中开发区为研究对象, 于2015年9月共采集水样33件. 运用水化学、相关性分析和离子比值法等进行综合研究, 结果表明: 地下水化学类型大多为Ca-HCO₃型, 部分为Ca-SO₄型; 地表水大多为Ca-HCO₃、Ca-SO₄型; 矿井水为Na-HCO₃, 而酸性矿山排水为Ca-SO₄型. 水体中Ca²⁺、Mg²⁺和HCO₃⁻呈显著正相关性, 主要由碳酸盐岩溶解控制, Na⁺和K⁺主要为硅酸盐岩溶解, Cl⁻主要来源于城镇生活污水, NO₃⁻主要受农业生产影响, SO₄²⁻来源多样. 矿业活动、城镇化和农业生产影响了水体离子组成, 矿业活动还会加速碳酸盐岩的溶解, 三者使水体水化学类型发生明显变化. 喀斯特岩溶关键带人类活动复合影响下, 矿业活动是岩溶水系统中水化学特征变化的关键驱动因子.

关键词: 喀斯特矿区; 复合影响; 水化学演化; 驱动因子; 水文地质.

中图分类号: P641

文章编号: 1000-2383(2019)09-2887-12

收稿日期: 2019-06-27

Characteristics and Driving Factor of Hydrochemical Evolution in Karst Water in the Critical Zone of Liupanshui Mining Area

Ye Huijun^{1,2}, Zhang Ruixue^{2*}, Wu Pan^{2,3}, Han Zhiwei², Zha Xuefang³, Li Xuexian², Qin Yingji², Shi Jinfang²

1. School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510006, China

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

3. Key Laboratory of Karst Environment and Geohazard, Ministry of Land and Resources, Guiyang 550025, China

Abstract: The surface water and groundwater which are critical resources for daily life, industrial and agricultural production exchange frequently in Liupanshui mining area. To ensure the security and sustainability of water system in the karst critical zone, thirty-three water samples were collected from the typical Liupanshui mining area in September 2015. They were analyzed by using the methods of hydrochemistry, correlation analysis and ion ratios. The results show most groundwater hydrochemical type was Ca-HCO₃ type, and some was Ca-SO₄ type. Most surface water was Ca-HCO₃ type and Ca-SO₄ type. Differently, the mine waste water was Na-HCO₃ type and the acid mine waste water was Ca-SO₄ type. There was a significant positive correlation between Ca²⁺, Mg²⁺ and HCO₃⁻ which was mainly controlled by reaction between water and carbonate, and some Na⁺ and K⁺ were controlled by reaction between water and silicate. The sources of Cl⁻ were mainly sewage, most of NO₃⁻ were affected by agricultural production, and SO₄²⁻ came from multiple sources. Mining activities, urbanization and agricultural production have affected the compositions of water ions, in addition mining activities have accelerated the dissolution of carbonate. These three

基金项目: 贵州省公益性基础性地质工作项目(黔国土资地环函[2014]23号); 贵州省科技计划项目(黔科合平台人才[2016]5664, 黔科合LH字[2016]7456).

作者简介: 叶慧君(1993—), 女, 博士研究生, 主要研究方向为环境地球化学. ORCID: 0000-0002-1591-3633. E-mail: ye_huijun@126.com

***通讯作者:** 张瑞雪, E-mail: zhangxuer7908@126.com

引用格式: 叶慧君, 张瑞雪, 吴攀, 等, 2019. 六盘水矿区关键带岩溶水水化学演化特征及驱动因子. 地球科学, 44(9): 2887—2898.

factors have made significant changes in the hydrochemistry types. Under these compound influences affected by human activities, mining activities are the key driving factors for the changes of hydrochemical characteristics in water system of the karst critical zone.

Key words: karst mining area; compound influence; hydrochemical evolution; driving factor; hydrogeology.

0 引言

喀斯特地球关键带作为喀斯特地区重要的物质循环和能量传输区域,由于地质条件复杂性与生态环境脆弱性,使得研究喀斯特地区物质循环过程具有重要的科学意义(Gutiérrez and Gutiérrez, 2016;李华等, 2017;Buckerfield *et al.*, 2019;Kalhor *et al.*, 2019).地下水和地表水是物质运移的关键载体,全球范围内的地下水受到气候变化、人类活动等多重因素的显著影响(Puig *et al.*, 2013;Schilling *et al.*, 2015;曹建华等, 2017;於昊天等, 2017;Buckerfield *et al.*, 2019).喀斯特地区矿业活动、农业生产和城镇化进程等是影响岩溶水资源开发和可持续性利用功能的重要人为因素,受到了国内外学者的广泛关注(Li *et al.*, 2016;Caschetto *et al.*, 2017;Sun *et al.*, 2017;Wu *et al.*, 2018;Kalhor *et al.*, 2019).中国西南喀斯特地区是全球集中连片最大的喀斯特区域(Cao *et al.*, 2015),喀斯特岩溶水资源是支撑地区社会经济发展的重要资源和承载该地区物质循环的重要介质(Hartmann *et al.*, 2014).

贵州六盘水地区岩溶十分发育,地下水地表水交换频繁,“二元结构”突出(Jia and Yuan, 2004;刘小龙等, 2010),具有典型的喀斯特地球关键带特性.区域内煤炭资源储量和开采量居全省前列(石碧, 2016),是贵州重要的矿业开发集中区之一.区域内岩溶水系统需承载矿业、农业及城镇多重环境压力,加之喀斯特地区其自身生态安全脆弱性,使得研究区岩溶水潜在环境风险较高(Li *et al.*, 2010).因此,本文以该区域为例,探究岩溶水环境自然演化,叠加矿业活动、农业生产和城镇化进程影响下岩溶地下水 and 地表水的水化学特征、演化过程及关键驱动因子,有助于更加全面认识喀斯特关键带岩溶水系统功能可持续利用性,为环境风险预测提供科学依据.

1 研究区概况

研究区地处滇东高原向黔中丘原、黔西北高原向广西丘陵过渡的双重过渡地带,地势总体趋势是

西高东低、北高南低,地理区划属贵州省六盘水市.出露的地层主要包括三叠系、二叠系和石炭系.采样点主要分布于三叠系飞仙关组一段(T_1^f)、关岭组二段(T_2^g)和永宁镇组(T_{1yn})、二叠系龙潭组(P_3l)、大隆组(P_3d)、峨眉山玄武岩($P_2\beta$)、茅口组(P_2m)和栖霞组(P_2q)(图1).

研究区气候属北亚热带高原山地季风湿润气候区,年平均气温13~16℃,雨量集中,年均降雨量1173.77 mm,阴雨雾天气较多,具有明显的高原气候特征(祁芙前, 2017).区域内地表河流分别由汪家寨镇和大河镇境内发源,流经城镇和农业区,主要由大气降水和地下水补给,交汇后经腰岩脚流出大河镇,地表径流汇水面积大(图1).

区内主要有汪家寨煤矿(在产)、大河边煤矿(在产)和红旗煤矿(停产)3家大型煤矿企业.农业生产方式较为传统,部分村民就近将岩溶地下水作为集中饮用水源点.总体上,城镇及农村地区生活污水处理设施不完善,无雨污分流管网,矿井水处理不系统,废弃裸露矸石山酸性矿山排水较为普遍.

2 样品采集与研究方法

根据研究区现场调研情况,2015年9月开展了野外采样工作.共采集地下水样18件,包括自然背景区、矿区、农业区以及小城镇内分布的泉水和民用井水;地表水样12件,分别采集于流域不同土地利用类型出口以及有支流汇入后的断面;以及大河镇煤矿的矿井水2件,汪家寨煤矿的酸性矿山废水1件(图1).采样过程中的井水为浅层民用井水(M-S3和M-S11除外),属于潜水,水位埋深1~3 m,含水层厚度为2~5 m;仅M-S3为泵抽地下水,井深约为100 m;M-S11为山体暗河出水.

水质易变参数(EC、Eh、pH、DO、T),现场使用便携式水质参数仪(Multi340i, Germany)测定,现场用0.01 mol/L盐酸溶液滴定 HCO_3^- .用0.45 μm 醋酸纤维滤膜过滤的水样存储在聚乙烯瓶中带回实验室.测定阳离子的样品加入1%(V/V) HNO_3 (优级纯),酸化至 $\text{pH}<2$ 冷藏保存,测定阴离子样品现

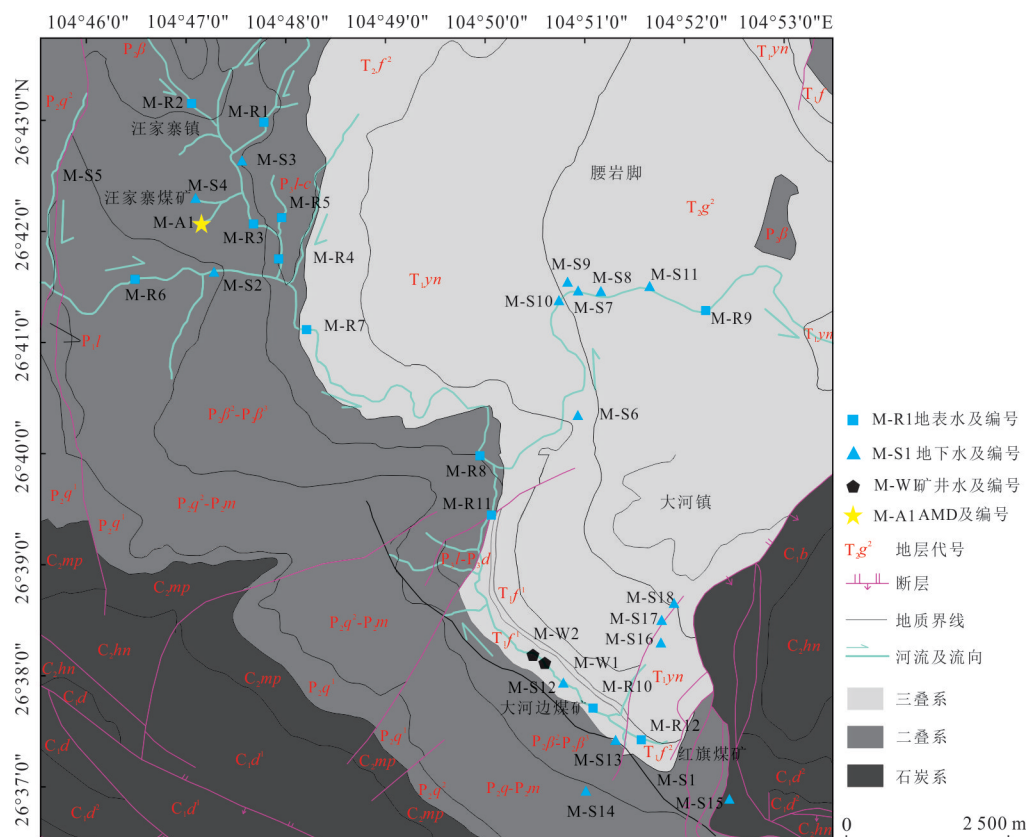


图1 研究区地质图及采样点位

Fig.1 Geological map of the study area

据贵州省水城县(G-48-42-D)和木果底(G-48-42-B),贵州省地质局第一水文地质工程地质大队测制,1964

场过滤后密封冷藏保存(4℃).室内用AAS(ICE3500, Thermo, USA)测定 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} , IC(ICS-1100, Dionex, USA)测定 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 F^- .以上各指标的测定均在贵州大学化工与环境研究测试中心完成,数据质量通过空白样、平行样和内标等控制.此外33件水样离子平衡计算显示,94%的阳离子和阴离子当量浓度差异在10%以内.TDS是在AqQa软件中输入所有已测的阴、阳离子质量浓度和水质易变参数计算得出.相关性分析和计算过程均是基于SPSS20.0软件完成.

3 结果

3.1 主要离子水化学特征

研究区地下水和地表水pH均值比较接近,地表水pH范围为7.55~8.72,地下水pH范围为6.71~8.07,地下水pH略低于地表水,矿井水pH较高,呈弱碱性,酸性矿山废水pH较低(表1).不同类型水体EC和TDS差异很大,总体趋势为煤矿水>地表水>地下水.地下水相比地表水,具有较高的

Eh和较低的DO和温度,酸性矿山废水的Eh、DO和温度相对矿井水都明显较高.地下水和地表水中阴、阳离子的浓度均呈现一致性: $HCO_3^- > SO_4^{2-} > Cl^-$, $Ca^{2+} > Na^+ > Mg^{2+} > K^+$.

绝大部分地下水阳离子主要组分是 $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ ($\geq 70\%$),仅M-S12的 $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ 和 $K^+ + Na^+$ 各约50%;阴离子主要组分 HCO_3^- 在40%~80%之间,其中M-S12的 SO_4^{2-} 约为75%.大部分地表水阳离子主要组分是 $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ ($\geq 70\%$),其中M-R4、M-R5和M-R11的主要阳离子组分是 $K^+ + Na^+$ ($\geq 50\%$);阴离子主要组分是 SO_4^{2-} 和 Cl^- ,在40%~70%之间, HCO_3^- 在30%~60%之间.矿井水主要阳离子组分是 $K^+ + Na^+$ ($> 80\%$);阴离子主要组分是 HCO_3^- ,在60%~70%之间.酸性矿山废水阳离子主要组分是 $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ ($> 90\%$);阴离子几乎全为 SO_4^{2-} (图2).

地下水水化学类型大多数为Ca- HCO_3 型,部分为Ca- SO_4 型和Na- SO_4 型;地表水水化学类型大多数为Ca- HCO_3 和Ca- SO_4 型,部分为Na- HCO_3 型,而矿井水化学类型为Na- HCO_3 型,酸性矿山废水为

表 1 研究区基础水质数据
Table 1 Basic data of water quality in the study area

样品名称	样品类型	经度	纬度	K ⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	(mg/L)										TDS	pH	EC (μs/cm)	Eh (mV)	DO (mg/L)	T(°C)	备注
								HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	F ⁻												
M-S1	泉水	104.86°	26.62°	5.05	132.68	38.94	19.28	248.46	35.01	180.89	26.38	0.11	686.81	7.24	836	226	3.89	17.10	水源地保护点					
M-S2	泉水	104.79°	26.69°	1.01	72.84	3.54	3.53	119.94	1.14	33.86	17.28	0.19	253.33	7.63	295	241	5.42	17.10	水源地保护点					
M-S4	泉水	104.79°	26.70°	0.94	15.41	3.28	3.87	143.72	0.64	19.23	12.01	0.14	199.24	6.71	124	298	8.02	19.00	矿区A1附近					
M-S6	泉水	104.85°	26.67°	4.34	76.27	5.24	16.32	197.05	4.42	59.07	35.29	0.19	398.17	7.87	487	223	7.93	18.10	居民区非生活用水					
M-S7	泉水	104.85°	26.69°	4.19	143.81	15.06	40.15	250.60	14.52	162.45	141.32	0.23	772.34	7.45	945	240	3.67	18.20	农业区					
M-S8	泉水	104.85°	26.69°	2.39	83.84	2.51	18.85	291.29	1.65	50.08	20.66	0.01	471.28	7.78	572	258	6.92	19.40	农业区					
M-S10	泉水	104.85°	26.69°	5.88	79.38	9.80	8.07	235.60	3.99	58.55	35.20	0.30	436.77	7.74	529	214	7.74	17.80	居民区生活用水					
M-S13	泉水	104.86°	26.63°	11.84	81.00	14.53	9.88	115.66	8.55	86.08	54.77	0.16	382.47	8.07	507	219	5.61	19.40	农业区					
M-S14	泉水	104.85°	26.62°	0.15	10.05	6.34	3.89	8.57	0.03	18.86	19.08	0.08	67.06	7.57	105	266	7.80	18.40	自然保护区					
M-S3	井水	104.79°	26.71°	0.95	55.18	6.72	7.81	162.78	0.56	26.78	8.19	0.43	269.39	7.88	309	204	6.71	19.60	水源地保护点 深层地下水					
M-S5	井水	104.76°	26.71°	2.48	82.65	7.58	3.27	137.08	5.29	76.34	19.98	0.09	334.76	7.76	425	206	8.18	19.80	矿区生活用水					
M-S9	井水	104.85°	26.69°	3.55	102.46	9.83	53.63	346.98	7.85	93.84	75.09	0.78	694.03	7.59	805	238	4.72	18.40	居民区生活用水					
M-S12	井水	104.84°	26.63°	10.54	78.64	116.42	15.07	214.19	56.89	204.35	50.52	0.16	746.77	6.98	993	237	3.69	18.80	矿区非饮用水					
M-S15	井水	104.87°	26.62°	1.82	68.87	8.78	8.69	171.35	2.56	58.07	15.33	0.07	335.56	7.54	451	156	2.44	18.30	居民区非生活用水					
M-S16	井水	104.86°	26.64°	2.79	60.90	18.85	8.98	171.35	1.40	69.63	1.69	0.11	335.70	7.52	402	222	1.89	18.00	农业区					
M-S17	井水	104.86°	26.64°	5.48	70.83	10.43	9.38	205.62	3.78	37.26	12.13	0.20	335.10	7.45	425	228	2.44	19.40	农业区					
M-S18	井水	104.86°	26.64°	6.83	58.21	2.51	13.78	179.92	0.71	29.59	18.53	0.22	310.30	7.68	366	223	7.14	18.60	农业区					
M-S11	地下水	104.86°	26.69°	3.11	71.14	4.09	12.55	175.63	1.95	40.90	18.44	0.17	327.98	7.84	394	212	7.54	22.40	山体地下水暗河出水					
均值	--	--	--	4.07	74.68	15.80	14.28	187.54	8.39	72.55	32.33	0.20	408.73	7.57	498	228	5.65	18.77	--					

续表 1

样品 名称	样品 类型	经度	纬度	(mg/L)										pH	EC ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	Eh (mV)	DO (mg/L)	T/($^{\circ}\text{C}$)	备注
				K ⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	F ⁻	TDS						
标准差	--	--	--	3.20	32.30	26.53	13.08	74.71	14.63	55.49	32.81	0.17	195.94	0.33	252	29	2.19	1.20	--
M-R1	河水	104.79°	26.71°	2.74	36.23	22.27	10.64	68.54	3.81	86.43	27.53	0.31	258.50	8.30	351	195	7.46	19.40	流经农业区
M-R2	河水	104.79°	26.71°	2.08	49.65	7.60	8.17	64.26	1.23	95.25	12.05	0.23	240.52	8.72	337	177	8.11	19.70	流经农业区
M-R3	河水	104.80°	26.70°	3.10	64.34	36.41	13.43	98.53	3.66	180.85	2.64	1.18	404.12	7.55	566	254	6.80	19.40	矿区生活污水混 合煤矿水
M-R4	河水	104.80°	26.69°	4.28	63.52	84.01	10.14	244.17	20.79	124.38	19.36	0.22	570.88	8.11	725	194	7.68	19.40	矿区“黑”水
M-R5	河水	104.80°	26.70°	4.74	62.12	221.49	13.48	441.22	91.92	150.83	11.91	0.40	998.11	8.40	1207	161	7.42	20.40	矿区“黑”水
M-R6	河水	104.78°	26.69°	1.76	69.74	9.37	8.40	141.36	2.95	73.55	11.73	0.14	319.02	7.78	402	164	6.95	19.00	流经城镇生活区
M-R7	河水	104.80°	26.69°	1.81	69.61	15.78	7.89	167.92	3.94	74.89	17.16	0.22	359.22	7.84	408	208	5.05	19.60	流经城镇生活区
M-R8	河水	104.83°	26.67°	1.72	67.65	17.53	7.85	141.36	3.90	76.80	14.43	0.19	331.43	8.03	417	207	8.16	20.00	流经城镇生活区
M-R9	河水	104.86	26.69	2.06	68.11	16.28	7.91	149.93	4.10	74.72	12.79	0.52	336.43	7.97	418	178	7.85	23.40	流经山区
M-R10	河水	104.85°	26.63°	8.64	101.28	24.92	11.99	175.63	18.58	131.65	25.10	0.29	498.07	8.01	649	205	5.05	20.40	流经城镇生活区
M-R11	河水	104.83°	26.66°	9.13	85.55	121.68	13.03	325.56	29.55	172.27	18.59	0.45	775.80	8.10	1000	215	7.16	21.60	城镇区黑臭水
M-R12	河水	104.86°	26.62°	10.69	104.23	35.56	11.95	162.78	54.74	153.25	18.59	0.49	552.28	8.05	716	219	6.03	20.80	城镇区黑臭水
均值	--	--	--	4.40	70.17	51.07	10.41	181.77	19.93	116.24	15.99	0.39	470.37	8.07	600	198	6.98	20.26	--
标准差	--	--	--	3.25	19.29	63.46	2.31	108.84	27.66	40.81	6.63	0.28	226.43	0.30	276	26	1.08	1.23	--
M-W1	矿井水	104.84°	26.64°	9.36	25.90	553.35	7.91	942.42	179.05	141.60	5.25	0.78	1865.60	8.48	2130	156	4.87	14.80	矿区矿井原水
M-W2	矿井水	104.84°	26.64°	5.25	49.87	453.45	6.54	663.98	190.93	118.92	3.13	0.22	1492.30	8.25	1815	200	6.45	19.90	矿区处理出水
均值	--	--	--	7.30	37.88	503.40	7.23	803.20	184.99	130.26	4.19	0.50	1678.95	8.36	1973	178	5.66	17.35	--
标准差	--	--	--	2.91	16.95	70.64	0.97	196.89	8.40	16.04	1.50	0.39	263.96	0.17	223	31	1.12	3.61	--
M-A1	矿泉水	104.79°	26.70°	1.19	99.87	9.32	40.31	0.00	0.19	671.05	7.07	0.49	829.48	3.82	1232	460	7.83	19.10	酸性矿山排水

注:S表示地下水,R表示地表水,W表示矿井水,A表示酸性矿山废水,--表示无此项内容。

表 2 研究区地下水各离子相关性
Table 2 Correlation matrix between groundwater chemical variables

变量	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ +K ⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	F ⁻	TDS	pH	EC	Eh	DO	T
Ca ²⁺	1													
Mg ²⁺	0.647**	1												
Na ⁺ +K ⁺	0.238	0.092	1											
HCO ₃ ⁻	0.681**	0.759*	0.170	1										
Cl ⁻	0.435	0.226	0.945**	0.279	1									
SO ₄ ²⁻	0.725**	0.473*	0.473*	0.780**	0.897**	1								
NO ₃ ⁻	0.657**	0.756**	0.213	0.416	0.323	0.597**	1							
F ⁻	0.201	0.646**	-0.069	0.476*	-0.047	0.023	0.347	1						
TDS	0.851**	0.757**	0.757**	0.783**	0.715**	0.886**	0.713**	0.310	1					
pH	0.121	-0.019	-0.449	-0.076	-0.482*	-0.341	-0.027	0.123	-0.210	1				
EC	0.847*	0.702**	0.642**	0.722*	0.754*	0.910**	0.697**	0.246	0.988**	-0.155	1			
Eh	-0.281	0.085	0.004	-0.055	0.032	-0.063	0.106	-0.028	-0.059	-0.494*	-0.138	1		
DO	-0.396	-0.268	-0.379	-0.282	-0.359	-0.466	-0.185	-0.019	-0.426	0.272	-0.461	0.303	1	
T	-0.206	-0.122	-0.113	-0.093	-0.189	-0.266	-0.152	-0.050	-0.212	0.261	-0.199	-0.096	0.317	1

注:**表示在 0.01 水平(双侧)上显著相关;*表示在 0.05 水平(双侧)上显著相关.

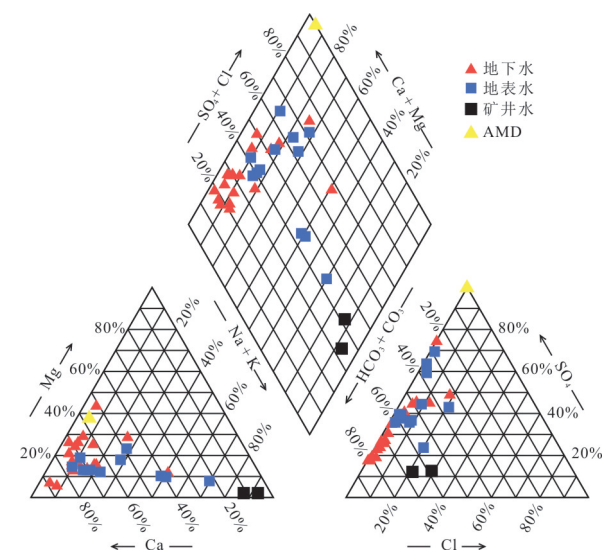


图 2 研究区水样 piper 三线图
Fig.2 Piper diagram of water samples in the study area

Ca-SO₄型.各类型水体化学类型的空间分布如图 3 所示,研究区大部分地表水和地下水水化学特征具有一定相似性,矿井水和酸性矿山废水与地下水和地表水的水化学特征差异很大.受矿业活动和人类活动(城镇污水)影响明显的岩溶地下水水化学类型从 Ca-HCO₃型转化为 Ca-SO₄型和 Na-SO₄型,而地表水水化学类型则从 Ca-HCO₃型

转化为 Ca-SO₄型.

3.2 水体各组分相关性分析

通过皮尔逊相关性分析发现,地下水中 TDS 与 Ca²⁺、Mg²⁺、K⁺+Na⁺、HCO₃⁻、Cl⁻、SO₄²⁻和 NO₃⁻均具有显著相关性,特别是 TDS 与 Ca²⁺($R=0.851$),TDS 与 SO₄²⁻($R=0.886$);EC 与 F⁻之外的其他离子均呈显著正相关(表 2).地表水中 TDS 与 Mg²⁺、K⁺+Na⁺、HCO₃⁻、Cl⁻和 SO₄²⁻具有显著相关性,特别是 TDS 与 K⁺+Na⁺($R=0.958$)、HCO₃⁻($R=0.957$),TDS 与 Cl⁻($R=0.890$);EC 与除 Ca²⁺、NO₃⁻和 F⁻之外的其他离子呈显著正相关(表 3).

研究区地下水、地表水、矿井水和酸性矿山废水的 TDS 范围分别是 69.07~772.34 mg/L、258.50~998.11 mg/L 和 829.48~1 865.60 mg/L (表 1).地下水和地表水中对 TDS 贡献度最大的阳离子是 Ca²⁺,其次是 K⁺+Na⁺,再次是 Mg²⁺.其中,地表水中对 TDS 提升最显著的是 K⁺+Na⁺,地下水中对 TDS 提升最显著的是 Ca²⁺;地下水和地表水中阴离子对 TDS 贡献度从大到小依次是 HCO₃⁻、SO₄²⁻、Cl⁻、NO₃⁻和 F⁻,其中地表水的 HCO₃⁻和地下水中的 HCO₃⁻与 SO₄²⁻对 TDS 的提升效果最明显(图 4).

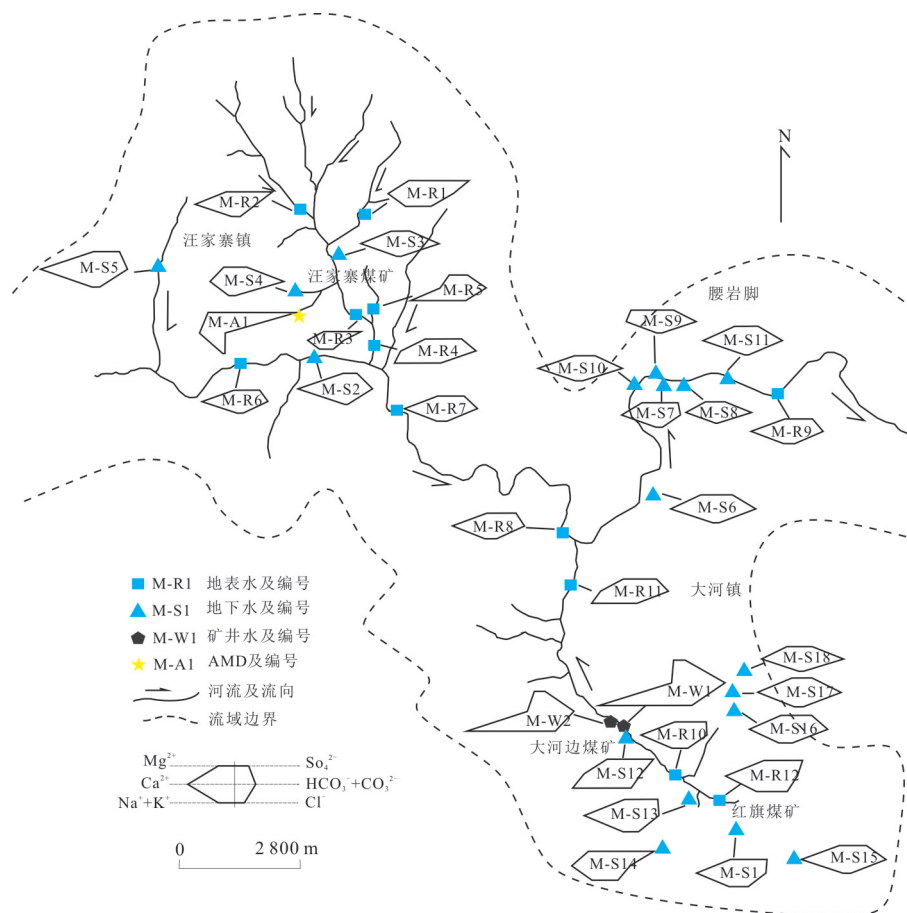


图3 研究区各类型水体水化学类型空间分布

Fig.3 Spatial distribution of the hydrochemical of samples in the study area

表3 研究区地表水各离子相关性

Table 3 Correlation matrix between surface water chemical variables

变量	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ +K ⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	F ⁻	TDS	pH	EC	Eh	DO	T
Ca ²⁺	1													
Mg ²⁺	0.313	1												
Na ⁺ +K ⁺	0.062	0.660*	1											
HCO ₃ ⁻	0.251	0.507	0.939**	1										
Cl ⁻	0.310	0.629*	0.860**	0.812**	1									
SO ₄ ²⁻	0.411	0.928**	0.586*	0.459	0.548	1								
NO ₃ ⁻	0.143	0.003	-0.053	0.001	0.023	-0.177	1							
F ⁻	0.069	0.575	0.096	-0.066	0.051	0.650*	-0.549	1						
TDS	0.343	0.714**	0.958**	0.957**	0.890**	0.675*	-0.003	0.116	1					
pH	-0.351	-0.065	0.277	0.148	0.292	-0.108	0.301	-0.456	0.144	1				
EC	0.359	0.767**	0.947**	0.928**	0.875**	0.739**	-0.008	-0.172	0.995**	0.140	1			
Eh	0.317	0.394	-0.206	-0.262	-0.209	0.528	-0.101	0.661*	-0.086	-0.540	-0.028	1		
DO	-0.612*	-0.224	0.129	-0.005	-0.072	-0.176	-0.284	-0.047	-0.069	0.438	-0.057	-0.355	1	
T	0.340	0.022	0.146	0.251	0.175	0.069	0.016	0.168	0.226	0.032	0.222	-0.083	0.121	1

注:**表示在0.01水平(双侧)上显著相关;*表示在0.05水平(双侧)上显著相关.

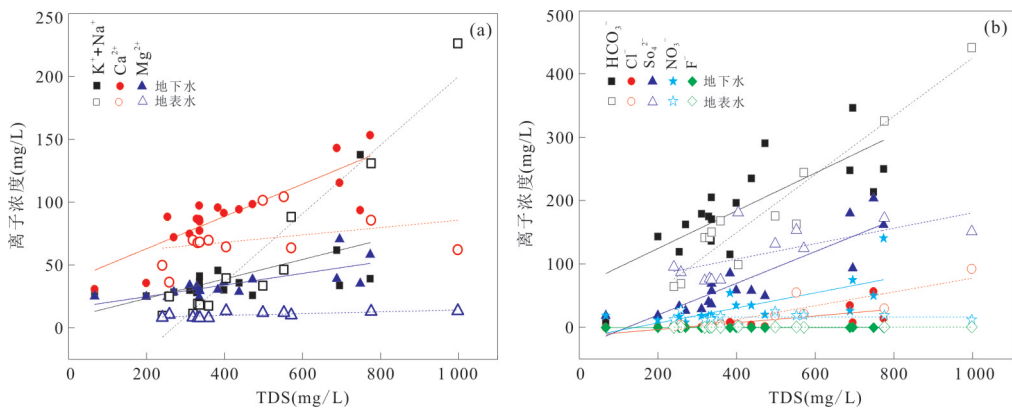


图4 研究区地下水(实心)和地表水(空心)阳离子、阴离子和TDS关系
Fig.4 Cations vs. TDS and anions vs. TDS of groundwater (solid) and surface water (open)

表 4 研究区地下水矿物的饱和指数
Table 4 Mineral saturation indices of groundwater in the study area

样品名称	方解石	白云石	萤石	石膏	硬石膏	盐岩	霏石
M-S1	0.16	-0.27	-2.62	-1.19	-1.44	-7.45	0.01
M-S2	0.10	-0.88	-2.27	-1.99	-2.23	-9.94	-0.05
M-S3	0.39	0.22	-1.74	-2.2	-2.44	-9.97	0.25
M-S4	-1.34	-3.01	-3.42	-2.79	-3.03	-10.21	-1.49
M-S5	0.35	-0.43	-2.97	-1.63	-1.86	-8.96	0.20
M-S6	0.54	0.66	-2.35	-1.80	-2.04	-9.2	0.39
M-S7	0.40	0.51	-2.06	-1.26	-1.50	-8.26	0.25
M-S8	0.67	0.96	-4.81	-1.85	-2.09	-9.95	0.52
M-S9	0.57	1.11	-1.12	-1.61	-1.85	-8.70	0.42
M-S10	0.50	0.26	-1.92	-1.78	-2.02	-8.97	0.35
M-S11	0.51	0.58	-2.51	-1.96	-2.19	-9.67	0.36
M-S12	-0.37	-1.19	-2.58	-1.35	-1.59	-6.77	-0.52
M-S13	0.54	0.44	-2.51	-1.62	-1.86	-8.47	0.39
M-S14	-1.87	-3.88	-3.84	-2.93	-3.41	-11.21	-2.01
M-S15	0.13	-0.38	-3.21	-1.81	-2.05	-9.2	-0.02
M-S16	0.05	-0.47	-2.90	-1.78	-2.02	-9.13	-0.09
M-S17	0.15	-0.31	-2.34	-1.99	-2.23	-8.96	0.00
M-S18	0.24	0.11	-2.31	-2.16	-2.40	-10.3	0.09

3.3 地下水饱和指数

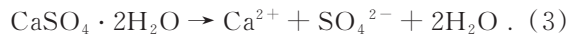
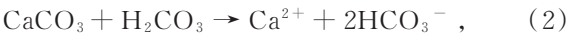
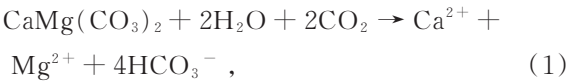
用 PHREEQC 软件计算了研究区地下水的方解石、白云石、萤石、石膏、硬石膏、盐岩和霏石的饱和指数(表 4).

4 讨论

4.1 水体离子组分自然来源

自然条件下,地下水或地表水流经不同的地层发生水岩反应产生 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 等主

量离子(Hendry *et al.*, 1986; Han and Liu, 2004; Sutton *et al.*, 2014; Rashid *et al.*, 2019),使得地表水和地下水中矿物饱和程度各异(表 4).其中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 HCO_3^- 具有显著相关性(表 2,表 3),当其主要来源于方解石和白云石溶解时,由反应式 1 和式 2 可知 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$ 在理论上应是 1:1 关系;但同时存在石膏溶解时(反应式 3),则 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}]$ 应是 1:1 关系(Wu *et al.*, 2009; Pu *et al.*, 2014).



研究区大部分地下水、地表水及煤矿水(矿井水和 AMD)样品点都偏离 1:1 线(图 5a、5c、5d),表明研究区各类型水体中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 等主量离子来源均不是某一岩石类型反应的结果.减去由石膏产生的 Ca^{2+} 后绝大部分地下水和部分地表水都落在 1:1 线上,即与方解石和白云石水岩反应的理论结果具有一致性(图 5b).总体上表明,区域岩溶水化学主要受控于流经地层碳酸盐岩水-岩反应的结果.

如图 5e 所示,大部分样品点都落在 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$ 的 1:1 线上侧,说明有除碳酸盐岩参与的水岩反应之外的 Ca^{2+} 或 Mg^{2+} 输入(Touhari *et al.*, 2014).将石膏溶解反应加入,大部分地下水和地表水都落在了 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}] = 1:1$ 线上(图 5f),即额外的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 可由地下水或地表水与石膏岩层反应产生(Wu *et al.*, 2009; Touhari *et al.*, 2014).

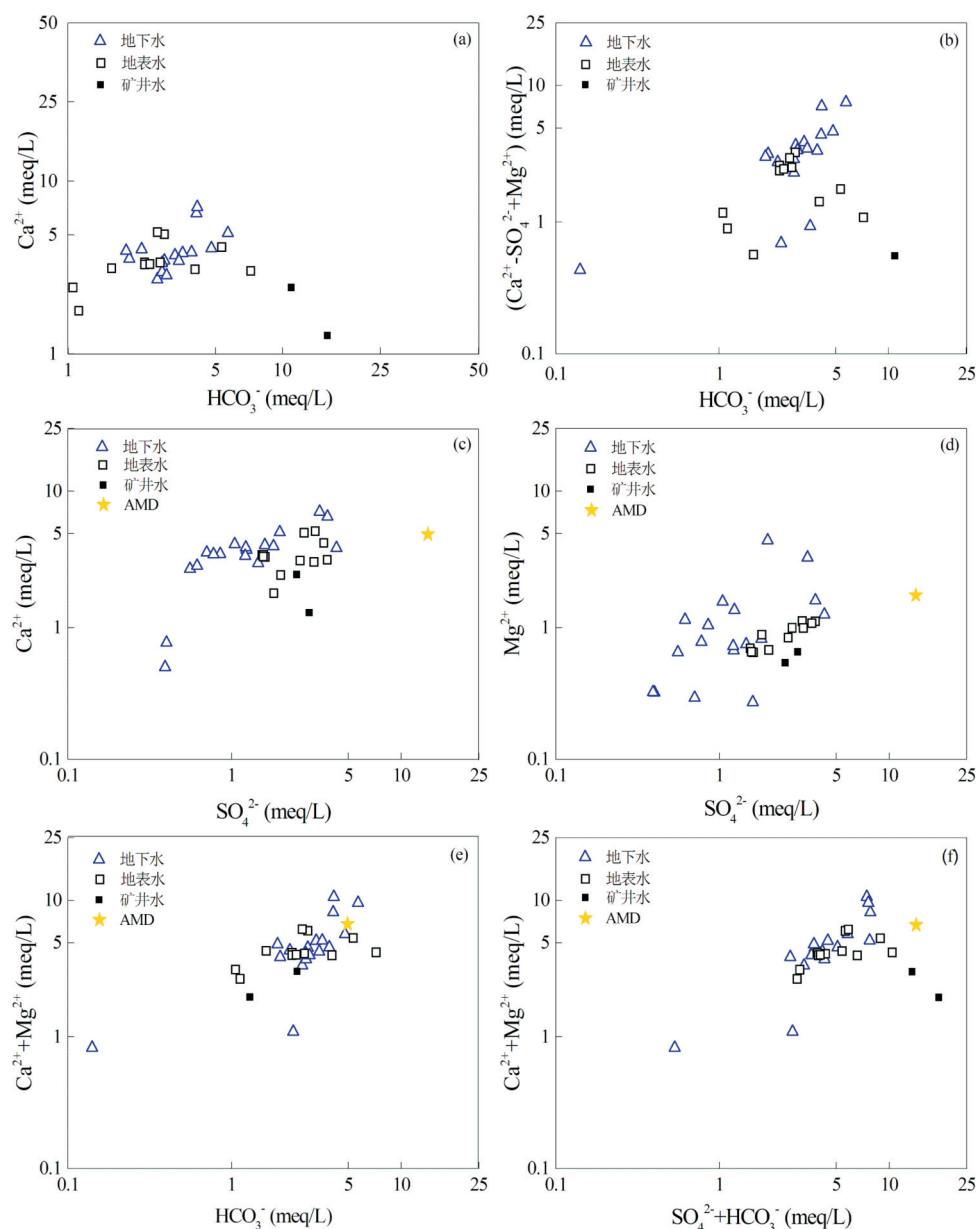


图5 研究区水体主要离子组分关系

Fig.5 Binary diagrams of the main major elements of samples

如图6所示,研究区地下水和地表水投影基本位于硅酸盐岩、碳酸盐岩和蒸发岩之间,除M-W1和M-W2外,研究区地下水和地表水中离子大都继承了母岩的组成特性,硅酸盐岩的风化作用主要控制着富K+Na型水体,碳酸盐岩的风化作用对富Ca+Mg型水体起着重要主导作用.因此,地表水化学组成主要受硅酸盐岩组分溶解的控制;地下水化学组成受碳酸盐岩组分溶解的控制.

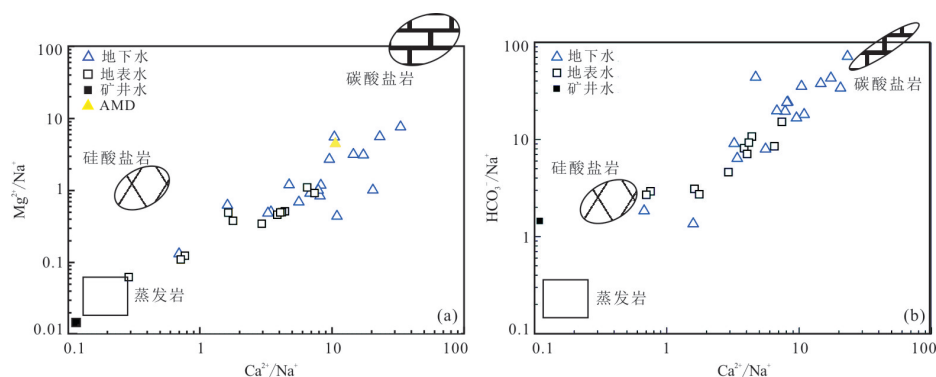
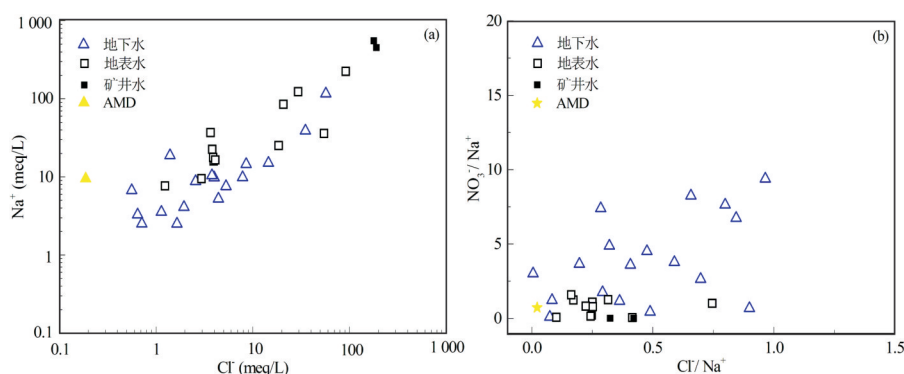
研究区水体中 Na^+ 和 Cl^- 具有显著相关性(表2,表3),地下水盐岩处于不饱和状态,具有侵蚀性(表4),理论上可溶解释放出等量的 Na^+ 和 Cl^-

($\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$).但几乎所有水体的 $[\text{Na}^+]/[\text{Cl}^-]$ 都在1:1线上侧(图7a),这表明多余的 Na^+ 来源于自然条件下水体与硅酸盐岩的反应.

以M-S2(饮用水源)、M-S3(100 m深井)、M-S11(地下暗河)及M-S14(自然背景区)和M-R1、M-R2及M-R6等为代表的“背景”水体几乎不受人类活动影响,其水化学类型为Ca- HCO_3 型和Ca- SO_4 型,是典型的自然演化作用下的结果.

4.2 人类活动对水化学特征的影响

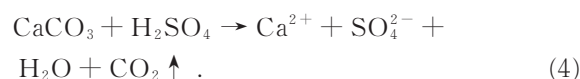
由图7b所示, Cl^-/Na^+ 和 $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$ 并无明显相关性,这表明 Cl^- 和 NO_3^- 来源不同,大部分地下

图6 研究区水体 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ — $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ 关系(a)和 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ — $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$ 关系(b)Fig.6 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ vs. $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ (a) and $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ vs. $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$ (b) of samples图7 研究区水体 Na^+ — Cl^- 关系(a)和 $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$ — Cl^-/Na^+ 关系(b)Fig.7 Na^+ vs. Cl^- (a) and $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$ vs. Cl^-/Na^+ (b) of samples

水和地表水中 NO_3^- 来源于非生活污水, 部分可能来自于农业施肥及土壤铵氧化 (Hosono *et al.*, 2014), 例如位于农业区的 M-S7 和 M-S13. 其中 M-S7 硝酸根含量约为 WHO 标准限值的 3 倍 (World Health Organization, 2008), 受农业活动影响较大. 因此, 研究区地下水和地表水水体离子组成受到了农业活动的影响.

SO_4^{2-} 除地层中石膏矿物溶解外, 部分来源于煤矿开采过程中黄铁矿的氧化 (Hendry *et al.*, 1986; Massmann *et al.*, 2003; Cheung *et al.*, 2010; Pauwels *et al.*, 2010a, 2010b; Hosono *et al.*, 2014; Sun *et al.*, 2017) 及农业生产过程 (Pauwels *et al.*, 2010a, 2010b). M-A1 来源于汪家寨废弃煤矿出水, 其高浓度的 SO_4^{2-} 由煤矿开采后黄铁矿的氧化产生, 且对下游 M-R3 影响显著. 经过与煤矿区雨污管道“黑水” M-R5 直排混合后, 使得 M-R4 兼具煤矿废水和生活污水的特征, 水化学类型为 $\text{Na}-\text{SO}_4$ 型; 红旗煤矿区 M-S1 和 M-R12 受矿业开发影响, 水化学类型为 $\text{Ca}-\text{SO}_4$. 在城镇生活污水及煤矿废水的复合影响下, M-S12 和 M-R11 也呈现为 $\text{Na}-\text{SO}_4$ 型. 流

经碳酸盐岩地区后 M-R7、M-R8 和 M-R9 转变为典型的 $\text{Ca}-\text{HCO}_3$ 型水体, 说明矿业活动加速了碳酸盐岩溶解且其为喀斯特关键带中这一过程的关键驱动力 (式 4).



M-S7、M-S16、M-S17 和 M-S18 位于农业集中区, 受农业活动影响较大, 其中高浓度的硫酸根也可能来源于农业生产过程.

5 结论

(1) 在喀斯特自然演化作用下, 地下水化学类型大多为 $\text{Ca}-\text{HCO}_3$ 型, 部分为 $\text{Ca}-\text{SO}_4$ 型; 地表水化学类型大多为 $\text{Ca}-\text{HCO}_3$ 和 $\text{Ca}-\text{SO}_4$ 型; 矿井水为 $\text{Na}-\text{HCO}_3$ 型, 而酸性矿山废水为 $\text{Ca}-\text{SO}_4$ 型, 研究区各类型水体水化学特征差异明显.

(2) 研究区地下水和地表水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 HCO_3^- 主要源于碳酸盐岩溶解, 部分 Na^+ 和 K^+ 由硅酸盐岩盐控制; Cl^- 主要来源于城镇化生活污水; NO_3^-

主要受农业生产影响;由于煤矿地层中硫化物的氧化,水体中 SO_4^{2-} 主要来源于矿业活动影响,未受人类活动影响的水体中 SO_4^{2-} 来源于大气降水以及地层中石膏的溶解。

(3)喀斯特岩溶地球关键带人类活动对地下水和地表水有强烈影响:城镇污水和农业生产明显影响了水体化学组成,矿业活动会使区域内水体水化学类型发生明显改变,并加速区域内碳酸盐岩的溶解。在岩溶地球关键带自然演化叠加人类活动的影响下,矿业活动是喀斯特关键带岩溶水系统中水化学特征变化的关键驱动因子。

References

- Buckerfield, S. J., Waldron, S., Quilliam, R. S., et al., 2019. How can we Improve Understanding of Faecal Indicator Dynamics in Karst Systems under Changing Climatic, Population, and Land Use Stressors? — Research Opportunities in SW China. *Science of the Total Environment*, 646: 438—447. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.292>
- Cao, J. H., Jiang, Z. C., Yuan, D. X., et al., 2017. The Progress in the Study of the Karst Dynamic System and Global Changes in the Past 30 Years. *Geology in China*, 44(5): 874—900 (in Chinese with English abstract).
- Cao, J. H., Yuan, D. X., Tong, L. Q., et al., 2015. An Overview of Karst Ecosystem in Southwest China: Current State and Future Management. *Journal of Resources and Ecology*, 6(4): 247—256. <https://doi.org/10.5814/j.issn.1674-764x.2015.04.008>
- Caschetto, M., Colombani, N., Mastrocicco, M., et al., 2017. Nitrogen and Sulphur Cycling in the Saline Coastal Aquifer of Ferrara, Italy. A Multi-Isotope Approach. *Applied Geochemistry*, 76: 88—98. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2016.11.014>
- Cheung, K., Klassen, P., Mayer, B., et al., 2010. Major Ion and Isotope Geochemistry of Fluids and Gases from Coalbed Methane and Shallow Groundwater Wells in Alberta, Canada. *Applied Geochemistry*, 25(9): 1307—1329. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2010.06.002>
- Gutiérrez, F., Gutiérrez, M., 2016. Landforms of the Earth: An Illustrated Guide. Springer International Publishing, Switzerland.
- Han, G. L., Liu, C. Q., 2004. Water Geochemistry Controlled by Carbonate Dissolution: A Study of the River Waters Draining Karst - Dominated Terrain, Guizhou Province, China. *Chemical Geology*, 204(1—2): 1—21. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2003.09.009>
- Hartmann, A., Goldscheider, N., Wagener, T., et al., 2014. Karst Water Resources in a Changing World: Review of Hydrological Modeling Approaches. *Reviews of Geophysics*, 52(3): 218—242. <https://doi.org/10.1002/2013rg000443>
- Hendry, M. J., Cherry, J. A., Wallick, E. I., 1986. Origin and Distribution of Sulfate in a Fractured till in Southern Alberta, Canada. *Water Resources Research*, 22(1): 45—61. <https://doi.org/10.1029/wr022i001p00045>
- Hosono, T., Tokunaga, T., Tsushima, A., et al., 2014. Combined Use of $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, and $\delta^{34}\text{S}$ Tracers to Study Anaerobic Bacterial Processes in Groundwater Flow Systems. *Water Research*, 54: 284—296. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.02.005>
- Jia, Y. N., Yuan, D. X., 2004. The Influence of Land Use Change on Karst Water Quality of Shuicheng Basin in Guizhou Province. *Journal of Geographical Sciences*, 14(2): 143—150. <https://doi.org/10.1007/bf02837529>
- Kalhor, K., Ghasemizadeh, R., Rajic, L., et al., 2019. Assessment of Groundwater Quality and Remediation in Karst Aquifers: A Review. *Groundwater for Sustainable Development*, 8: 104—121. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2018.10.004>
- Li, H., Wen, Z., Xie, X. J., et al., 2017. Hydrochemical Characteristics and Evolution of Karst Groundwater in Sanqiao District of Guiyang City. *Earth Science*, 42(5): 804—812 (in Chinese with English abstract).
- Li, X. D., Liu, C. Q., Harue, M., et al., 2010. The Use of Environmental Isotopic (C, Sr, S) and Hydrochemical Tracers to Characterize Anthropogenic Effects on Karst Groundwater Quality: A Case Study of the Shuicheng Basin, SW China. *Applied Geochemistry*, 25(12): 1924—1936. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2010.10.008>
- Li, X. X., Wu, P., Han, Z. W., et al., 2016. Sources, Distributions of Fluoride in Waters and Its Influencing Factors from an Endemic Fluorosis Region in Central Guizhou, China. *Environmental Earth Sciences*, 75(11): 981—995. <https://doi.org/10.1007/s12665-016-5779-y>
- Liu, X. L., Liu, C. Q., Li, S. L., et al., 2010. Evaluation of Ground Water in Liupanshui City of Guizhou Province Based on the Determination of $\delta^{13}\text{C}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. *Chinese Journal of Ecology*, 29(5): 978—984 (in Chinese with English abstract).
- Massmann, G., Tichomirowa, M., Merz, C., et al., 2003. Sulfide Oxidation and Sulfate Reduction in a Shallow Groundwater System (Oderbruch Aquifer, Germany). *Journal of Hydrology*, 278(1—4): 231—243. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2003.09.009>

- doi.org/10.1016/s0022-1694(03)00153-7
- Pauwels, H., Ayraud - Vergnaud, V., Aquilina, L., et al., 2010a. The Fate of Nitrogen and Sulfur in Hard - Rock Aquifers as Shown by Sulfate - Isotope Tracing. *Applied Geochemistry*, 25(1): 105—115. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.11.001>
- Pauwels, H., Pettenati, M., Greffie, C., 2010b. The Combined Effect of Abandoned Mines and Agriculture on Groundwater Chemistry. *Journal of Contaminant Hydrology*, 115(1—4): 64—78. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2010.04.003>
- Pu, J. B., Cao, M., Zhang, Y. Z., et al., 2014. Hydrochemical Indications of Human Impact on Karst Groundwater in a Subtropical Karst Area, Chongqing, China. *Environmental Earth Sciences*, 72(5): 1683—1695. <https://doi.org/10.1007/s12665-014-3073-4>
- Puig, R., Folch, A., Menció, A., et al., 2013. Multi-Isotopic Study (^{15}N , ^{34}S , ^{18}O , ^{13}C) to Identify Processes Affecting Nitrate and Sulfate in Response to Local and Regional Groundwater Mixing in a Large-Scale Flow System. *Applied Geochemistry*, 32: 129—141. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.10.014>
- Qi, F. Q., 2017. Main Types and Characteristics of Groundwater in Liupanshui. *Resource Information and Engineering*, 32(3):77—78 (in Chinese with English abstract).
- Rashid, A., Khattak, S. A., Ali, L., et al., 2019. Geochemical Profile and Source Identification of Surface and Groundwater Pollution of District Chitral, Northern Pakistan. *Microchemical Journal*, 145: 1058—1065. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.12.025>
- Schilling, K. E., Jacobson, P. J., Vogelgesang, J. A., 2015. Agricultural Conversion of Floodplain Ecosystems: Implications for Groundwater Quality. *Journal of Environmental Management*, 153: 74—83. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.02.004>
- Shi, B., 2016. Coal Resource Potential Evaluation in Liupanshui Coalfield, Guizhou Province. *Coal Quality Technology*, (3):26—33 (in Chinese with English abstract).
- Sun, J., Kobayashi, T., Strosnider, W. H. J., et al., 2017. Stable Sulfur and Oxygen Isotopes as Geochemical Tracers of Sulfate in Karst Waters. *Journal of Hydrology*, 551: 245—252. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2017.06.006>
- Sutton, J. E., Screamon, E. J., Martin, J. B., 2014. Insights on Surface-Water/Groundwater Exchange in the Upper Floridan Aquifer, North-Central Florida (USA), from Streamflow Data and Numerical Modeling. *Hydrogeology Journal*, 23(2): 305—317. <https://doi.org/10.1007/s10040-014-1213-2>
- Touhari, F., Meddi, M., Mehaiguen, M., et al., 2014. Hydrogeochemical Assessment of the Upper Chelif Groundwater (North West Algeria). *Environmental Earth Sciences*, 73(7): 3043—3061. <https://doi.org/10.1007/s12665-014-3598-6>
- World Health Organization, 2008. Guidelines for Drinking-Water Quality, Second Edition. World Health Organization, Geneva. https://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/2edvol1i.pdf
- Wu, P., Tang, C. Y., Zhu, L. J., et al., 2009. Hydrogeochemical Characteristics of Surface Water and Groundwater in the Karst Basin, Southwest China. *Hydrological Processes*, 23(14): 2012—2022. <https://doi.org/10.1002/hyp.7332>
- Wu, Y., Luo, Z. H., Luo, W., et al., 2018. Multiple Isotope Geochemistry and Hydrochemical Monitoring of Karst Water in a Rapidly Urbanized Region. *Journal of Contaminant Hydrology*, 218: 44—58. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2018.10.009>
- 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).

附中文参考文献

- 曹建华, 蒋忠诚, 袁道先, 等, 2017. 岩溶动力系统与全球变化研究进展. *中国地质*, 44(5):874—900.
- 李华, 文章, 谢先军, 等, 2017. 贵阳市三桥地区岩溶地下水化学特征及其演化规律. *地球科学*, 42(5):804—812.
- 刘小龙, 刘丛强, 李思亮, 等, 2010. 碳与锶同位素在六盘水地下水研究中的应用. *生态学杂志*, 29(5):978—984.
- 祁英前, 2017. 六盘水市主要地下水类型及特征. *资源信息与工程*, 32(3): 77—78.
- 石碧, 2016. 贵州省六盘水煤田煤炭资源潜力评价. *煤质技术*, (3):26—33.
- 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.