

doi:10.3799/dqkx.2017.070

济南泉域岩溶水水化学特征及其成因

王珺瑜^{1,2}, 王家乐^{1,2,3}, 靳孟贵^{1,2*}

1. 中国地质大学盆地水文过程与湿地生态恢复学术创新基地, 湖北武汉 430074

2. 中国地质大学环境学院, 湖北武汉 430074

3. 长江科学院水土保持研究所, 湖北武汉 430010

摘要: 济南泉域水质逐年变差, 查明其污染来源和影响因素, 对岩溶水资源开发利用及生态环境保护具有十分重要的意义, 而对包含补给径流区的全区岩溶水系统分析尚未见报道。综合运用水化学(Piper 三线图、离子比例系数、相关分析)和多元统计(因子分析、聚类分析)方法分析地下水水化学特征, 探讨了不同区域水质影响因素及影响强度。因子分析反映了灰岩水岩作用、工业和生活污染、白云岩水岩作用、农牧业和生活污染对水化学组分的影响, 贡献率依次为 33.1%、28.4%、12.0% 和 11.8%。分析结果表明: 研究区岩溶水水质受水岩作用和人类活动的双重影响; 南部补给区、西郊及其以西排泄区水质优良, 主要受碳酸盐岩溶解的影响; 直接补给径流区部分岩溶水受农牧业和农村生活污染的影响, NO₃⁻ 含量较高; 东郊排泄区、城区及近郊开采区受工业及城镇生活污染的影响, 水质较差, 少数地段 SO₄²⁻、NO₃⁻、TDS 和总硬度超标。

关键词: 济南泉域; 岩溶水; 水化学; 多元统计; 聚类分析; 成因; 水文地质。

中图分类号: P641.3

文章编号: 1000-2383(2017)05-0821-11

收稿日期: 2016-12-27

Hydrochemical Characteristics and Formation Causes of Karst Water in Jinan Spring Catchment

Wang Junyu^{1,2}, Wang Jiale^{1,2,3}, Jin Menggui^{1,2*}

1. Laboratory of Basin Hydrology and Wetland Eco-Restoration, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

3. Soil and Water Conservation Department, Yangtze River Scientific Research Institute, Wuhan 430010, China

Abstract: Water quality of Jinan spring catchment is getting worse year by year. It is of great significance to find out the pollution sources and influence factors for exploitation of the karst water and ecological environment protection. However, analysis of the whole karst water system including the recharge and runoff area has not been reported yet. Hydrochemical method (piper diagram, ion ratio, correlation analysis) and multivariate statistical method (factor analysis and cluster analysis) were comprehensively used to analyze the hydrochemical characteristics of groundwater, as well as the factors affecting water quality and relevant impact strength in different areas in this study. Factor analysis indicates the effects of water-rock interaction between limestone and groundwater, industrial and domestic pollution, water-rock interaction between dolomite and groundwater, and agriculture, husbandry and domestic pollution. Their contribution rates to groundwater quality are 33.1%, 28.4%, 12.0%, and 11.8%, respectively. Combined with hydrochemical and cluster analyses, the results indicate that groundwater quality in the study area is controlled by both water-rock interaction and anthropogenic activities. Groundwater with high quality in the southern recharge area and western discharge area is mainly affected by the dissolution of carbonate minerals. Some parts of the recharge-runoff area are influenced by agriculture, husbandry and rural domestic pollution with higher content of nitrate in the groundwater. Industrial and urban domestic pollution severely impacts the eastern suburb, urban and suburban exploitation area with poor groundwater quality and excessive levels of SO₄²⁻, NO₃⁻, TDS and total hardness in a few sections.

基金项目: 国家自然科学基金项目(No.41672246)。

作者简介: 王珺瑜(1992-), 女, 硕士研究生, 主要从事地下水数值模拟研究。ORCID: 0000-0001-7043-3213. E-mail: jywang@2014.cug.edu.cn

* **通讯作者:** 靳孟贵, ORCID: 0000-0002-0125-4286. E-mail: mgjin@cug.edu.cn

引用格式: 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.

Key words: Jinan spring catchment; karst water; hydrochemistry; multivariate statistics; cluster analysis; formation cause; hydrogeology.

0 引言

岩溶地下水是泉城济南工农业生产和社会发展不可缺少的重要资源。20 世纪 80 年代以来,随着工业化、城市化进程的不断加快,岩溶水开采量不断增大,人类活动对地下水造成了一定程度的污染,岩溶水中 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、总硬度、矿化度等指标均呈持续上升的趋势,泉域水质逐年变差(王东海等, 2003;路洪海和章程, 2007;Kang *et al.*, 2011;高宗军等, 2014;杨丽芝等, 2016)。因此分析济南岩溶泉域地下水化学特征,查明其污染来源和影响因素,对岩溶水资源开发利用及生态环境保护都具有十分重要的意义。

水化学特征研究主要通过水化学统计、图解法、离子比例系数等传统方法分析地下水水质时空分布与演化。当水质数据庞大且参数较多时,采用常规方法难以区分地球化学过程等自然因素和工农业活动等人为因素对地下水水质的影响,这一直是水文地质学、水文地球化学领域研究的难点和前沿(Güler *et al.*, 2002;Wang *et al.*, 2006;安乐生等, 2012;韩宇等, 2016)。因此,多元统计分析、水文地球化学模型和 GIS 技术等新工具、新方法的应用得到越来越广泛的关注(Reis *et al.*, 2004;Valdes *et al.*, 2007;Güler *et al.*, 2012;Machiwal and Jha, 2015;庄亚芹等, 2016),其中多元统计方法能有效利用大量水质数据进行综合分析,揭示水化学样品或指标之间的内在关系,并从众多的水质指标中归纳出影响水化学特征的主要因素,定量解释水化学样品的分类和水化学组分的形成演化规律,已成为研究水化学时空分布、水质评价、污染源或影响因素识别的有效工具(Cloutier *et al.*, 2008;Zhang *et al.*, 2012;Huang *et al.*, 2013;袁建飞等, 2016)。

以往关于济南岩溶水化学特征的研究多采用水化学统计法,研究水质在时空尺度上的变化特征(王东海等, 2003;徐慧珍等, 2007;王兆林等, 2013),针对水化学的成因分析多较为笼统,难以区分自然过程和人类活动等各因素对地下水水质的影响及影响强度(万利勤等, 2008;蒋勇军等, 2009;杨丽芝等, 2015)。相关地下水污染评价多根据各指标的单项和综合污染指数对泉域内地下水水质进行分级分区,而忽略了各指标间的相关关系及其所指示的不同污染源和污染

类型(石建等, 2012;王世臣, 2014;薄克庭和蔡有兄, 2016)。此外,地下水补给、径流与排泄条件控制着地下水的水质分布,目前针对济南泉域的研究均集中于排泄区、直接补给径流区,以及特定流域的水化学及成因分析(孙斌和邢立亭, 2010;张彭飞, 2012;赵占锋等, 2012;Wang *et al.*, 2016),对包含补给径流区的全区岩溶水系统分析尚未见报道。

因此,本文在分析研究区水文地质条件的基础上,采集不同区域岩溶水样品,综合运用水化学(Piper 三线图、离子比例系数、相关分析)和多元统计(因子分析、聚类分析)方法,分析地下水水化学特征,探讨不同区域水质影响因素及影响强度,为岩溶水化学分区提供参考,也有助于相关污染源及污染类型的进一步分析。研究结果揭示了工业化、城市化对济南岩溶水的负面影响,有助于改善地下水资源管理及可持续发展,为岩溶水的合理开发与保护提供依据。

1 研究区概况

济南泉域地处鲁中山地的北缘和山前倾斜平原的交接带,地势南高北低,总体为向北缓倾的单斜构造。泉域东、西分别以相对隔水的东坞断裂和马山断裂为界,南部边界为泰山山麓地表—地下分水岭,北部边界东—中段为辉长岩体和石炭系、二叠系煤系地层,西段以黄河为界,总面积约 1 500 km²(图 1)。

济南位于中纬度内陆地带,属暖温带大陆性季风气候,多年平均气温 14.3 °C,多年平均降水量 641.68 mm(1956—2012 年)。区内降水量年内分配不均,雨季集中在 6~9 月份,降水量占年降水量的 70%以上。降水空间分布也存在差异,自东南向西北递减,南部山区平均降水量大于北部平原,多年平均蒸发量为 1 500~1 900 mm(祁晓凡等, 2015)。

研究区碳酸盐岩裂隙岩溶含水系统由寒武系中统张夏组($\text{C}_2 z$)、上统凤山组至奥陶系($\text{C}_3 f-O$)含水层组成,岩性为灰岩、白云质灰岩、灰质白云岩、白云岩和泥质灰岩。岩溶裂隙发育,连通性好,有利于地下水的补给、径流和富集。泉域由南向北依次为间接补给区(崮山镇—刘家峪—潘家场以南)、直接补给径流区和汇集排泄区(平安店镇—姚家镇以北)。地下水补给主要是大气降水入渗补给,其次为地表水

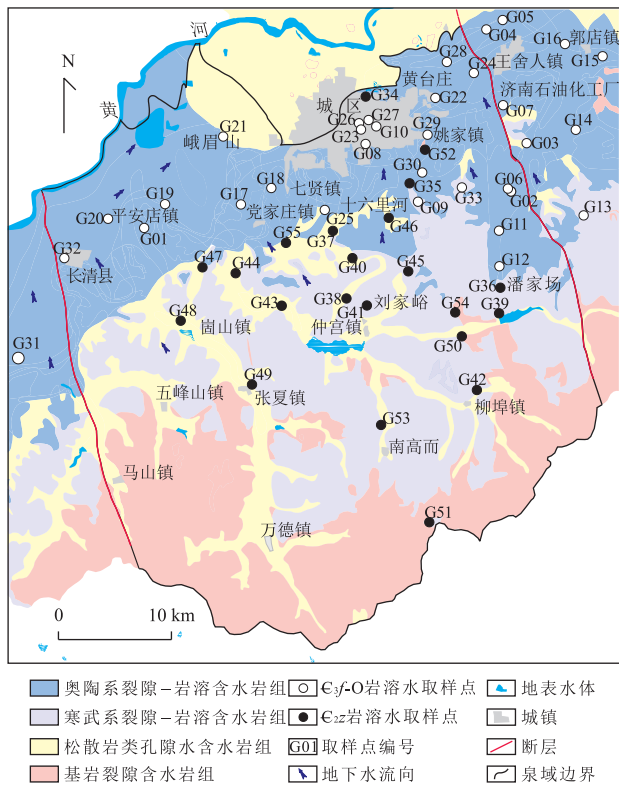


图 1 研究区水文地质略图及采样点分布
Fig.1 The study area and sampling points

渗漏补给,地下径流总体沿地形坡向、地层倾向由南向北运动,在市区及东、西部受辉长岩体及石炭系、二叠系地层阻挡,上升成泉。天然条件下岩溶水以泉的形式排泄,受人类活动的影响,人工开采已成为岩溶水的主要排泄方式,区域地表水与地下水水力联系密切,岩溶含水层极易受地表水体的混合污染。

2 数据来源及研究方法

本文水化学分析数据来源于 2013 年 5 月采集的枯水期 55 组地下水样,采样位置分布见图 1。采样瓶为 500 mL 的聚乙烯瓶,在采样前先用去离子水清洗 3 次,再用待采水样润洗 3 次。采样时确保采集的水样充满采样瓶,每个采样点采集 3 瓶样品,水温、pH 值在现场测定;K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 采用 ICP-OES 分析;Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻、F⁻ 采用阴离子色谱仪测试;HCO₃⁻、总硬度、COD 采用滴定法测定;总溶解固体(TDS)为计算得出。以上分析测试均在山东省地矿工程勘察院实验测试中心完成。

所有水样阴阳离子平衡相对误差小于 5%,利用 AqQA 软件绘制 Piper 三线图;利用水化学模拟软件 PHREEQC 计算矿物饱和指数;利用 Origin

软件绘制离子比例系数图;利用 SPSS 软件进行相关分析和多元统计分析。

3 结果与讨论

3.1 岩溶水水化学特征

济南泉域 55 件岩溶水水化学分析统计结果见表 1。根据地下水质量标准(GB/T 14848-93),区内除 7 个水质点外,其余水样均符合 III 类水标准。pH 值为 7.7~8.5,呈弱碱性;TDS 沿水流方向呈现出升高的趋势,除 G07 外,其余水样 TDS < 1 000 mg/L; SO₄²⁻、NO₃⁻ 最大值分别为 287.5 mg/L、100.3 mg/L,表明局部地区地下水受 SO₄²⁻、NO₃⁻ 严重污染。与 20 世纪 80 年代相比(刘莉,2010),各类水化学指标均呈现上升趋势,其中 Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻ 增加幅度较大,反映了地下水化学场的变化,同时可以认定岩溶水水质已经受到人类活动的影响。

变异系数可反映水化学参数在空间上的离散程度。由表 1 可知,K⁺、Na⁺、Cl⁻ 的变异系数大于 1,表明其含量在空间上的变化程度很大;SO₄²⁻、NO₃⁻、COD 的变异系数均在 0.5 左右,表明其浓度分布存在一定的离散性;其余各成分总体变化不大。

研究区内地下水水化学类型及其分布如图 2 和图 3 所示。阳离子以 Ca²⁺ 为主,阴离子以 HCO₃⁻ 为主,水化学类型主要为 HCO₃-Ca 型和 HCO₃·SO₄-Ca 型,分别占样品总数的 38.2% 和 32.7%;

表 1 济南岩溶水水化学分析结果统计

Table 1 Results of the hydrochemical analysis of karst water in Jinan

参数	单位	极小值	极大值	均值	标准差	变异系数
T	°C	10.3	17.0	16.6	1.22	0.07
pH	/	7.7	8.5	8.1	0.17	0.02
K ⁺ +Na ⁺	mg/L	3.0	170.6	18.9	24.15	1.28
Ca ²⁺	mg/L	66.3	197.0	105.4	26.54	0.25
Mg ²⁺	mg/L	10.4	36.6	20.5	5.48	0.27
Cl ⁻	mg/L	7.6	247.7	35.7	38.12	1.07
SO ₄ ²⁻	mg/L	30.6	287.5	91.2	43.42	0.48
HCO ₃ ⁻	mg/L	144.3	348.3	251.6	41.51	0.17
NO ₃ ⁻	mg/L	5.6	100.3	37.8	22.92	0.61
F ⁻	mg/L	0.1	0.4	0.2	0.07	0.35
TDS	mg/L	270.3	1125	449.9	134.67	0.30
总硬度	mg/L	228.4	607.4	347.7	75.57	0.22
COD	mg/L	0.2	1.8	0.6	0.33	0.54

注:变异系数无量纲。

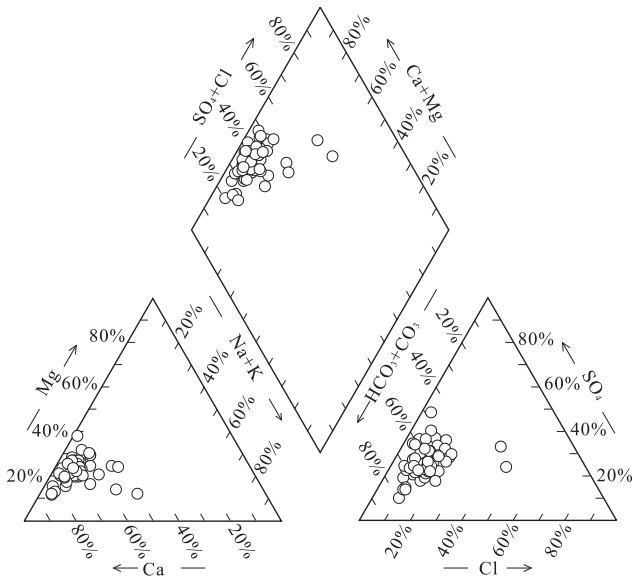


图 2 济南岩溶地下水水化学 Piper 图

Fig.2 Piper diagram of karst groundwater in Jinan

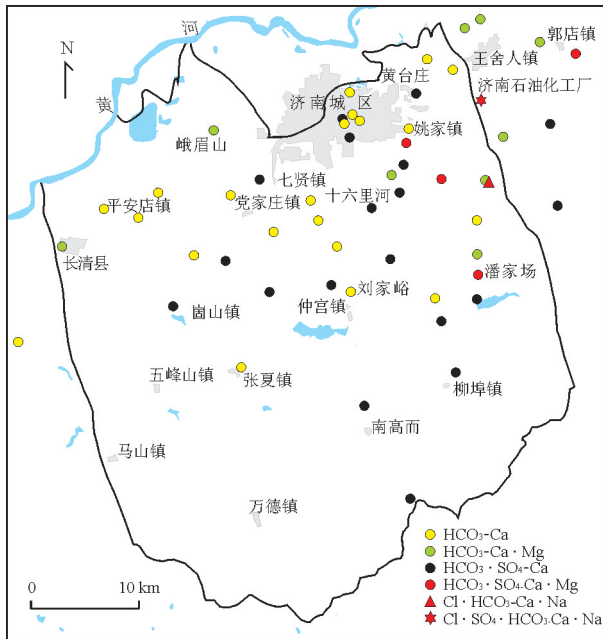


图 3 济南岩溶地下水水化学类型分布

Fig.3 The spatial distribution of hydrochemical types of karst groundwater in Jinan

$\text{HCO}_3\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ 型占 16.4%, $\text{HCO}_3\cdot\text{SO}_4\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ 型占 9.1%; 此外, 还有极个别水样呈 $\text{SO}_4\cdot\text{HCO}_3\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ 、 $\text{Cl}\cdot\text{HCO}_3\text{-Ca}\cdot\text{Na}$ 、 $\text{Cl}\cdot\text{SO}_4\cdot\text{HCO}_3\text{-Ca}\cdot\text{Na}$ 型。由此可见, 随着人类活动的加剧, 济南岩溶地下水天然水化学场已经发生了改变, 受地层、水文、地质构造及相关人类活动等因素的综合影响, 该区地下水的水化学类型呈现一定的复杂性(郎旭娟

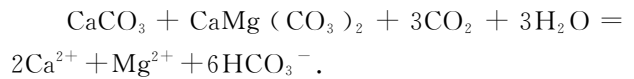
等, 2016)。总体上看, 城区附近及东部径流排泄区水化学类型更为复杂, 受人类活动影响较大。

3.2 离子比例系数分析

矿物饱和度指数计算表明, 研究区 55 组岩溶水样的石膏、岩盐饱和度指数 $\text{SI} < 0$, 且随 TDS 增加而增加; 方解石和白云石的饱和度指数 $\text{SI} > 0$, 均呈现过饱和状态。TDS 与矿物饱和度指数关系见图 4。

研究区岩溶含水层中对地下水化学组分有影响的矿物主要为: 方解石、白云石和石膏。如图 5a 所示, 绝大部分点位于 1:1 直线上侧, 进一步说明地下水水化学形成的主要作用为碳酸盐矿物的溶解, 位于 1:1 直线下侧的点可能伴随有蒸发岩的溶解(洪涛等, 2016)。如图 5b 所示, 样品近似呈直线分布并偏离至 1:1 线以上, 表明有污染物或其他水体混入(万利勤等, 2008)。

为分析矿物溶解对岩溶水化学的影响, 笔者分别计算“非石膏源钙”和“非碳酸岩钙”的量。假设岩溶水中的 SO_4^{2-} 均来自于石膏的溶解, “非石膏源钙”可由总钙减去与 SO_4^{2-} 等量的石膏钙得到, 表示为 $\text{Ca}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$; “非碳酸岩钙”可以表示为 $\text{Ca}^{2+} - 0.33\text{HCO}_3^-$, 系数 0.33 根据下列反应化学计算得出(Wang *et al.*, 2006):



如图 5c 所示, 1:2 和 1:4 关系线分别代表方解石、白云石的溶解平衡。大部分样品分布在 1:4 和 1:2 平衡线之间, 并偏向 1:2 平衡线, 说明岩溶水中的 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 主要来源于方解石的溶解, 其次为白云石的溶解。

如图 5d 所示, Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 浓度较低时, 样品分布在 1:1 平衡线附近, 两种离子主要源于石膏的溶解。随着离子浓度升高, 水样点偏离至 1:1 平衡线以上, 表明岩溶水中有非水岩作用来源的 Ca^{2+} , 高浓度的 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 可能与大气降水、污染物及污染水体的混入有关(赵占锋等, 2012; Wang *et al.*, 2016)。

3.3 相关分析

相关分析可揭示地下水水化学组分间的相似相异性及地下水来源的一致性和差异性, 运用统计学软件 SPSS, 计算本区地下水 11 项水化学指标间的 Pearson 相关系数, 得到相关矩阵如表 2 所示。

TDS 与各指标的相关关系能较好反映地下水的成因。除 NO_3^- 和 F^- 外, TDS 与各指标之间均有较好的线性相关关系, 其中与 Ca^{2+} 与 TDS 的相关

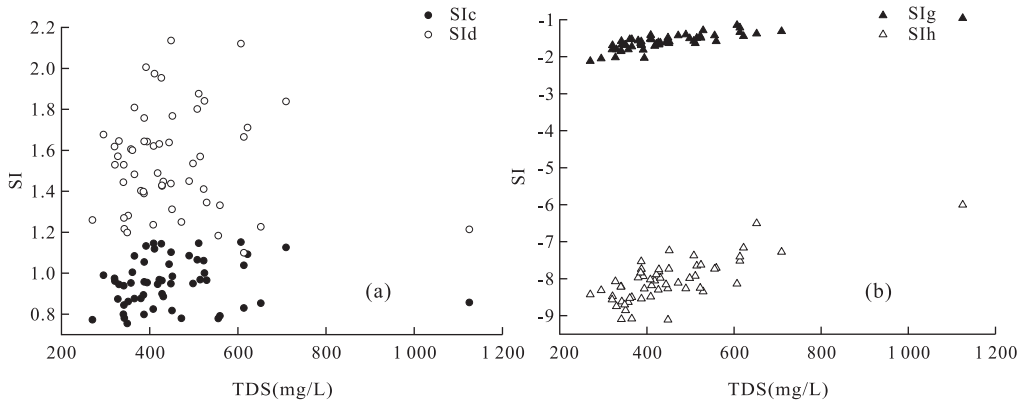


图 4 TDS 与矿物饱和度关系

Fig.4 Relationships between TDS and the saturation indexes of minerals

Sic. 方解石饱和度; Sid. 白云石饱和度; Sig. 石膏饱和度; SIh. 岩盐饱和度

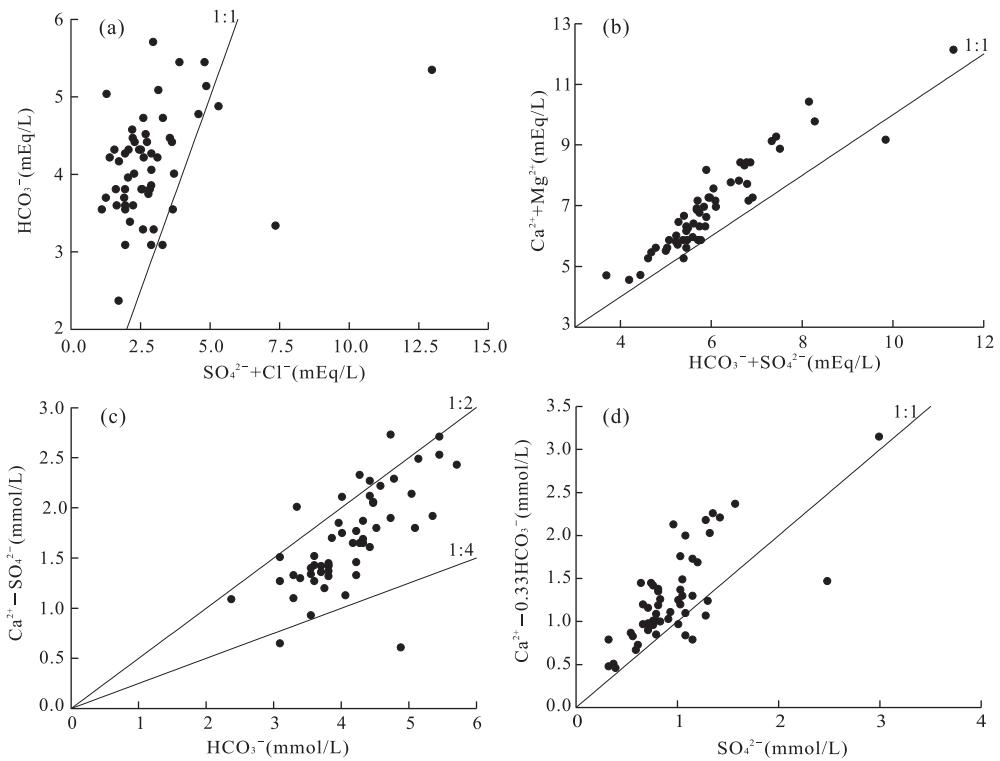


图 5 离子比值关系

Fig.5 Relationships between the ratios of the selected ions

图 a, b 中, mEq/L = mmol/L × 原子价

性最强 ($r=0.91$); 其次为 $K^+ + Na^+$ 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} ($r>0.8$); HCO_3^- 、 Mg^{2+} 与 TDS 的相关系数分别为 0.63、0.46。在受人类活动影响的碳酸盐岩地区, 这 6 种离子共同决定了地下水的主要水化学类型。

Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 与 HCO_3^- 的相关性 ($r=0.70$, 0.51) 说明地下水中主要离子的来源与研究区广泛分布的灰岩、白云岩等可溶性碳酸盐岩的溶解有关, 其中 Ca^{2+} 与 HCO_3^- 的相关性更强, 进一步说明

Ca^{2+} 、 HCO_3^- 主要来源于方解石的溶解, 其次为白云石的溶解, 与离子比例系数分析结果一致。

Ca^{2+} 除了与 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 具有较强的相关性外 ($r \approx 0.7$), 与 Cl^- 、 NO_3^- 也存在一定的相关性 ($r=0.65, 0.47$), 说明除水岩作用以外, 部分 Ca^{2+} 的来源与含 Cl^- 、 NO_3^- 的污染入渗有关。

COD 是指示水体中有机物含量的污染指标, 地下水有机污染的主要来源有: 工农业污染及生活

表 2 岩溶水各水化学组分间的相关系数

Table 2 Correlation coefficient of hydrochemical composition of karst groundwater

项目	K ⁺ +Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	F ⁻	pH	TDS	总硬度	COD
K ⁺ +Na ⁺	1.00	0.55*	0.28*	0.94*	0.68*	0.31*	-0.11	0.14	-0.37*	0.82*	0.57*	0.55*
Ca ²⁺		1.00	0.27*	0.65*	0.69*	0.70*	0.47*	0.11	-0.62*	0.91*	0.96*	0.10
Mg ²⁺			1.00	0.26	0.44*	0.51*	0.11	0.06	-0.23	0.46*	0.54*	0.05
Cl ⁻				1.00	0.61*	0.35*	-0.01	0.14	-0.46*	0.84*	0.65*	0.46*
SO ₄ ²⁻					1.00	0.30*	-0.01	0.06	-0.29*	0.82*	0.74*	0.40*
HCO ₃ ⁻						1.00	0.40*	-0.01	-0.68*	0.63*	0.77*	-0.16
NO ₃ ⁻							1.00	0.35*	-0.21	0.31*	0.44*	-0.25
F ⁻								1.00	0.10	0.18	0.12	0.11
pH									1.00	-0.55*	-0.61*	0.03
TDS										1.00	0.93*	0.31*
总硬度											1.00	0.10
COD												1.00

注：* 表示通过 $\alpha=0.05$ 显著性检验。

污染。K⁺+Na⁺、Cl⁻、SO₄²⁻ 与 COD 的相关性 ($r \geq 0.4$) 表明这 3 种离子的来源与农药化肥的使用、生活及工农业废水的排放、生活垃圾及工业废弃物等有关。

K⁺+Na⁺ 和 Cl⁻ 高度线性相关 ($r = 0.94$)，Ca²⁺、K⁺+Na⁺ 和 SO₄²⁻ 的相关性较强 ($r \approx 0.7$)，说明除了人类活动的影响，地下水在流动过程中也可能发生了岩盐、石膏、芒硝等物质的溶解。

Mg²⁺ 和 SO₄²⁻ 的相关性 ($r = 0.44$) 表明存在脱白云石化作用。由于石膏仍未达到饱和，继续溶解使水中 Ca²⁺ 浓度进一步增加，并产生含 SO₄²⁻ 溶液，白云石中 Mg²⁺ 被 Ca²⁺ 置换产生方解石沉淀，发生脱白云石化。

NO₃⁻ 与 HCO₃⁻、F⁻ 存在一定的相关性 ($r > 0.3$)，且与方解石、萤石饱和指数 (SIc、SIf) 也存在相关关系 ($r = 0.29, 0.42$ ，通过 $\alpha = 0.05$ 显著性检验)，表明硝酸盐污染能够促进碳酸盐岩的溶解及氟的聚集 (宁立波等, 2015)。

3.4 因子分析

因子分析 (factor analysis) 是利用降维的思想，把一些具有错综复杂关系的变量归结为少数几个综合因子的多元统计方法 (向东进等, 2005)，根据研究对象的不同，将其分为研究变量间关系的 R 型因子分析和研究样品间关系的 Q 型因子分析。在水文地球化学研究中，R 型因子分析用于提取相关变量以解释地下水水化学特征的主要影响因素及影响程度 (Güler *et al.*, 2012; Zhang *et al.*, 2012)。

利用 SPSS 软件，对研究区 55 组岩溶水样品的 12 项水化学指标进行 R 型因子分析。根据累计方差贡献率提取 4 个主因子，其累计贡献率达 85.3%，笔

者认为能够反映原始数据的基本信息；为使各公共因子的典型代表变量更加突出，便于解释其实际意义，采用方差最大旋转法对成分矩阵进行旋转。由原始数据计算得到相关系数矩阵的方差贡献率、累积方差贡献率和旋转因子载荷矩阵见表 3。

第 1 主因子 F_1 以 Ca²⁺、HCO₃⁻、pH、TDS 和总硬度为主，其方差贡献率为 33.1%。由离子比例系数及相关性分析可知，岩溶水中 Ca²⁺、HCO₃⁻ 主要来源于方解石的溶解，则 F_1 主要反映灰岩的水岩作用、以及酸碱演化对岩溶水水化学组分的影响。

第 2 主因子 F_2 以 K⁺+Na⁺、Cl⁻、SO₄²⁻、TDS 和 COD 为主，其方差贡献率为 28.4%。与 20 世纪 60、80 年代相比，上述各组分含量均呈明显的上升趋势，说明水质已受到人类活动的影响 (王东海

表 3 旋转因子载荷矩阵

Table 3 Matrix of rotated factor loadings

水化学指标	F_1	F_2	F_3	F_4
K ⁺ +Na ⁺	0.313	0.885*	0.103	-0.007
Ca ²⁺	0.844*	0.385	0.116	0.217
Mg ²⁺	0.201	0.111	0.941*	0.021
Cl ⁻	0.438	0.824*	0.030	0.031
SO ₄ ²⁻	0.337	0.688*	0.409	0.017
HCO ₃ ⁻	0.832*	-0.033	0.367	0.029
NO ₃ ⁻	0.510	-0.292	0.008	0.691*
F ⁻	-0.120	0.174	0.031	0.885*
pH	0.831*	-0.128	0.027	0.180
TDS	0.677*	0.642*	0.283	0.191
总硬度	0.800*	0.371	0.382	0.197
COD	-0.238	0.798*	-0.029	0.009
贡献率 (%)	33.067	28.440	12.007	11.820
累积贡献率 (%)	33.067	61.507	73.514	85.334

注：* 表示较高的因子载荷。

等,2003;路洪海和章程,2007;刘莉,2010;王兆林等,2013;杨丽芝等,2016).

随着人类活动加剧和地下水开采量增加,大气降水、地表水或浅层地下水垂直向下入渗与岩溶水混合,使岩溶水受到不同程度的污染.其中, K^+ 、 Na^+ 主要来源于生活污水, Cl^- 主要来源于生活污水和生活垃圾(蒋勇军等,2009;刘莉,2010;于大潞等,2015); SO_4^{2-} 主要来源于大气降水和工业废水(徐丽华,2007;刘斌和王庆兵,2012;徐军祥等,2012); COD 来源广泛,各类工农业废水和生活污水中均含有机污染物.此外,3.3 节相关分析也表明岩溶水中 $K^+ + Na^+$ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 与有机污染指标 COD 存在一定的相关性.因此, F_2 主要反映工业污染和生活污染对岩溶水水化学组分的影响.

第 3 主因子 F_3 以 Mg^{2+} 为主,其方差贡献率为 12.0%.与 Ca^{2+} 的来源相似,白云石溶解使得 Mg^{2+} 浓度增大,且 Mg^{2+} 浓度的变化与脱白云石化有关,说明 F_3 主要反映白云岩的水岩作用对水化学组分的影响.

第 4 主因子 F_4 以 NO_3^- 和 F^- 为主,其方差贡献率为 11.8%.地下水中 NO_3^- 主要来源于人为活动的输入,特别是氮肥的使用、生活废水、动物和人类排泄物等是其主要影响因素(蒋勇军等,2009;李玉中等,2013);而 F^- 主要来源于含氟矿物的溶解.由 3.3 节相关分析可知,人为活动引起 NO_3^- 浓度升高,能够加快萤石的溶解,使 F^- 浓度升高,因此可以推断 F_4 本质上反映农牧业污染和生活污染对水化学组分的影响.

3.5 聚类分析

聚类分析(cluster analysis)是将样品或变量按照它们在性质上的亲疏、相似程度进行分类的方法(曹阳等,2013;Huang *et al.*,2013).本文采用的是系统聚类法,根据研究对象的不同,可分为对样品聚类的 Q 型聚类和对变量聚类的 R 型聚类.

Q 型聚类法能有效地将不同类别的样品分离出来,有助于研究地下水水化学特征的空间分布规律.利用 SPSS 统计分析软件,选用离差平方和(Ward)算法和欧式距离,对研究区水样进行 Q 型聚类分析.为避免样品间距离受到变量参数数量级不同而产生偏差,聚类变量均进行标准化转换后进行分析,得到样品聚类树状图(图 6).将欧氏距离小于 8 的组合成一类,共分成 5 类,分别命名为 Cluster 1~5,其中 Cluster 1~2 与 Cluster 3~5 可分别看成两大类,它们之间欧氏距离较大,具有显著不同的水化学

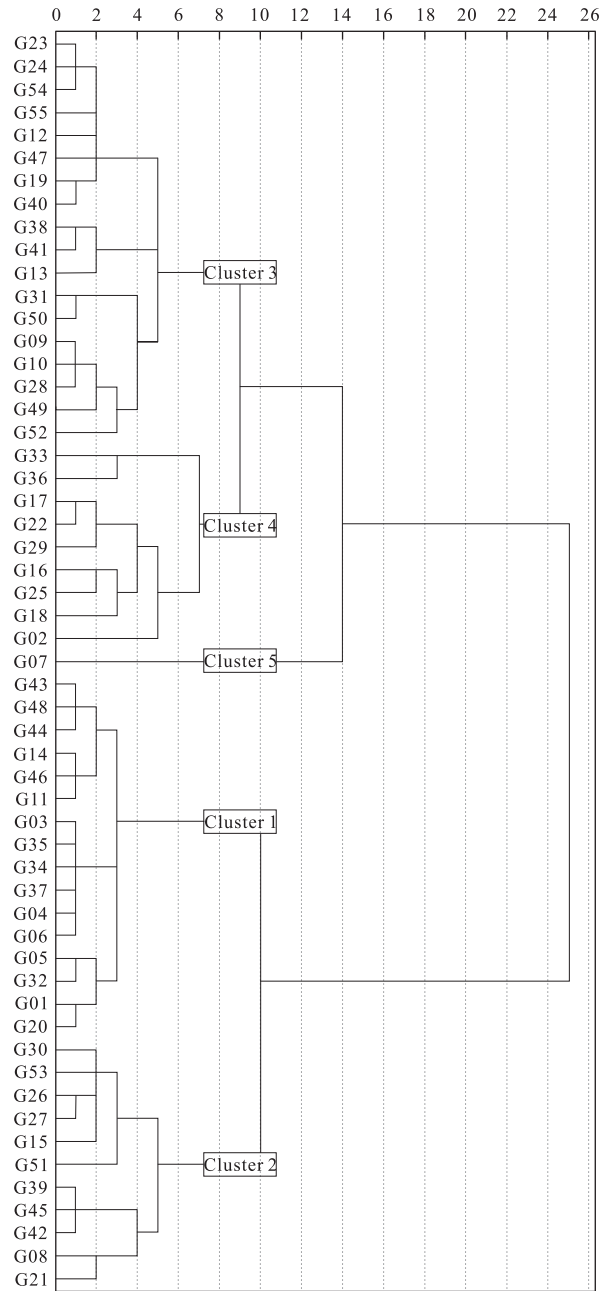


图 6 研究区地下水水化学样品聚类树状图

Fig.6 Cluster dendrogram of groundwater hydrochemical samples in the study area

特征. Cluster 1~5,水样的 TDS 和离子含量基本呈逐渐升高的趋势(表 4).

聚类分组后的水化学样点空间分布如图 7 所示:

Cluster 1 样品主要沿东西向分布于地下水直接补给径流区,各类水化学组分含量均较小,其主要影响因素为 F_1 和 F_3 .碳酸盐岩(灰岩和白云岩)的水岩作用.

Cluster 2 样品主要沿南北向分布,水化学类型以 $HCO_3 \cdot SO_4-Ca$ 型为主,反映出南部山区 E_2z 岩

表 4 系统聚类水化学参数平均含量

Table 4 Average contents of hydrochemical parameters in the clusters determined from HCA

Cluster	<i>n</i>	$K^+ + Na^+$	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	NO_3^-	F^-	pH	TDS	总硬度	COD
1	16	10.9	86.6	18.9	21.4	65.8	239.3	24.9	0.2	8.1	361.0	294.3	0.4
2	11	14.6	84.9	17.3	22.5	87.6	200.2	23.3	0.3	8.3	366.0	283.2	0.9
3	18	15.4	114.3	20.2	31.7	85.2	268.8	53.0	0.2	8.1	468.8	368.6	0.5
4	9	28.4	135.9	27.1	61.6	130.9	293.5	50.7	0.2	8.0	597.8	451.0	0.6
5	1	170.6	197.0	28.0	247.7	287.5	326.3	12.5	0.2	7.7	1125	607.4	1.8

注: *n* 表示各类所包含的样品数量, 各指标(除 pH) 单位均为 mg/L.

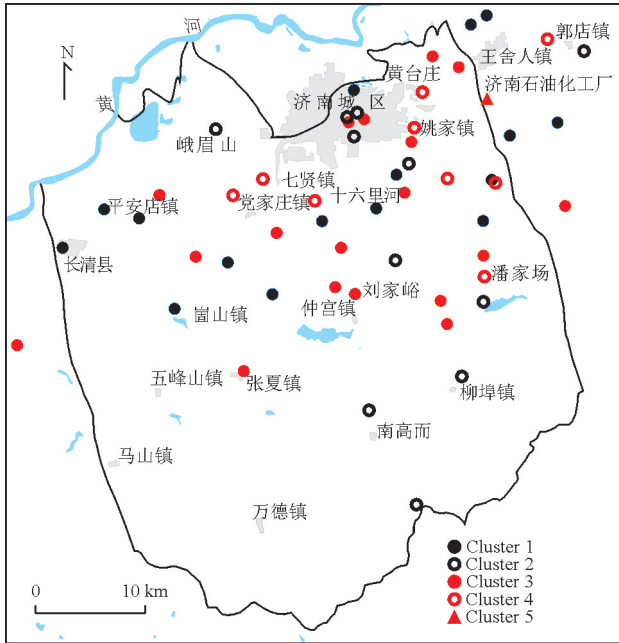


图 7 水化学样品系统聚类空间分布

Fig. 7 Spatial distribution of the hydrochemical sample clusters from HCA

溶水的水化学特征, 表明位于补给区的 ϵ_2 岩溶地下水对东西郊水源地(G15、G21)、市区泉群(G26、G27、G08) $\epsilon_3 f-O$ 含水层的补给作用. 南部补给区与西郊岩溶水水质较好, 受水岩作用的影响; 东郊及城区(G15、G08、G26)岩溶水中 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、COD 含量较高, 受城镇生活污染的影响.

Cluster 3 样品的 NO_3^- 含量明显高于其他几组, 而 Cl^- 、 SO_4^{2-} 的含量与 Cluster 2 相近, 该类岩溶水主要分布于直接径流补给区的耕地及农村居民点附近(刘金花和郑新奇, 2012), 其主要影响因素为 F_4 农牧业污染和生活污染. 位于排泄区的 4 个水质点仅 Cl^- 含量较高, 主要受城镇生活污染的影响.

Cluster 4 样品主要分布于城区附近及近郊工业与生活用水集中区, 如党家庄工业区、姚家、王舍人、黄台庄等地, 岩溶水 Cl^- 、 SO_4^{2-} 含量远高于前 3 组, 其主要影响因素为 F_2 工业和生活污染的影响.

位于直接径流补给区东部的 3 个水质点 Cl^- 、 SO_4^{2-} 含量较高, NO_3^- 含量较低, 主要受农村生活污染的影响.

Cluster 5 由 G07 自成一类, 该点位于济南石油化工厂附近, 受工业污染的影响剧烈, 除 Mg^{2+} 、 NO_3^- 和 F^- 外, 其余各离子含量均远高于前 4 组, 且 SO_4^{2-} 、TDS、总硬度均超出地下水质量 III 类标准, Cl^- 含量也接近超标, 水质极差.

4 结论

本文综合运用水化学和多元统计方法对济南泉域岩溶水化学环境进行分析, 研究结果表明: 济南泉域岩溶水水化学类型以 HCO_3^-Ca 型、 $HCO_3^- \cdot SO_4^-Ca$ 型为主, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 、 F^- 在地下水含量相对稳定, 主要来源于地下矿物的溶解; $K^+ + Na^+$ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、COD 含量在空间上的变化较大, 是随环境因素变化的敏感因子, 主要受人类活动的影响.

因子分析共提取 4 个主因子, 能够很好地解释岩溶水水质的主要影响因素. F_1 主要反映灰岩水岩作用的影响, 贡献率为 33.1%; F_2 主要反映工业和生活污染的影响, 贡献率为 28.4%; F_3 反映白云岩水岩作用的影响, 贡献率为 12.0%; F_4 反映农牧业和生活污染的影响, 贡献率为 11.8%.

聚类分析将样品共分成 5 类. Cluster 1 主要受水岩作用的影响; Cluster 2 指示了南部间接补给区 ϵ_2 岩溶水对西郊和城区等地 $\epsilon_3 f-O$ 含水层的补给作用, 东郊和城区岩溶水水质受城镇生活污染的影响; Cluster 3 主要受农牧业污染和生活污染的影响; Cluster 4 主要影响因素为工业及生活污染; Cluster 5 由水质极差的单点自成一类, 受工业污染的影响剧烈.

综合各类分析结果表明, 研究区岩溶水化学特征受水岩作用和人类活动的双重影响. 南部补给区、

西郊及其以西排泄区主要受水岩作用的影响,岩溶水化学类型单一,水质较好;直接补给径流区部分岩溶水受农牧业和农村生活污染的影响,地下水中 NO_3^- 含量较高;东郊排泄区、城区及近郊开采区受工业及城镇生活污染的影响强烈,水质较差,少数地段 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、TDS和总硬度超标.建议根据不同区域水化学主要影响因素的异同,开展针对性的防治工作.

致谢:感谢山东省地矿工程勘察院在野外工作以及水质分析测试等方面给予的大力支持;感谢匿名审稿专家的意见和建议.

References

- An, L.S., Zhao, Q.S., Ye, S.Y., et al., 2012. Hydrochemical Characteristics and Formation Mechanism of Shallow Groundwater in the Yellow River Delta. *Environmental Science*, 33(2): 370–378 (in Chinese with English abstract).
- Bo, K.T., Cai, Y.X., 2016. Evaluation on Groundwater Pollution Degree in Jinan Karst Area. *Shandong Land and Resources*, 32(3): 51–55 (in Chinese with English abstract).
- Cao, Y., Teng, Y.G., Liu, Y.Z., 2013. Multivariate Statistical Approach to Identify Influencing Factors of Groundwater Quality in Jinji Water Source of Wuzhong City. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 43(1): 235–244 (in Chinese with English abstract).
- Cloutier, V., Lefebvre, R., Therrien, R., et al., 2008. Multivariate Statistical Analysis of Geochemical Data as Indicative of the Hydrogeochemical Evolution of Groundwater in a Sedimentary Rock Aquifer System. *Journal of Hydrology*, 353(3–4): 294–313. doi: 10.1016/j.jhydrol.2008.02.015
- Gao, Z.J., Xu, J.X., Wang, S.C., et al., 2014. The Distribution Characteristics and Hydrogeological Significance of Trace Elements in Karst Water, Jinan, China. *Earth Science Frontiers*, 21(4): 135–146 (in Chinese with English abstract).
- Güler, C., Kurt, M.A., Alpaslan, M., et al., 2012. 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. *Journal of Hydrology*, 414–415: 435–451. doi: 10.1016/j.jhydrol.2011.11.021
- Güler, C., Thyne, G.D., McCray, J.E., et al., 2002. Evaluation of Graphical and Multivariate Statistical Methods for Classification of Water Chemistry Data. *Hydrogeology Journal*, 10(4): 455–474. doi: 10.1007/s10040-002-0196-6
- Han, Y., Bian, J.M., Gu, T.X., et al., 2016. Hydrochemical Parameter Characteristics and Evolution Laws of Groundwater in Songyuan City. *Journal of Jilin Agricultural University*, 38(2): 175–181 (in Chinese with English abstract).
- Hong, T., Xie, Y.Q., Yu, Q.W., et al., 2016. Hydrochemical Characteristics Study and Genetic Analysis of Groundwater in a Key Region of the Wumeng Mountain, Southwestern China. *Earth and Environment*, 44(1): 11–18 (in Chinese with English abstract).
- Huang, G.X., Sun, J.C., Zhang, Y., et al., 2013. Impact of Anthropogenic and Natural Processes on the Evolution of Groundwater Chemistry in a Rapidly Urbanized Coastal Area, South China. *Science of the Total Environment*, 463–464: 209–221. doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.05.078
- Jiang, Y.J., Wu, Y.X., Groves, C., et al., 2009. Identification of Influencing Factors of Groundwater Quality Variation Using Factor Analysis. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 36(4): 1–7 (in Chinese with English abstract).
- Kang, F.X., Jin, M.G., Qin, P.R., 2011. Sustainable Yield of a Karst Aquifer System: A Case Study of Jinan Springs in Northern China. *Hydrogeology Journal*, 19(4): 851–863. doi: 10.1007/s10040-011-0725-2
- Lang, X.J., Lin, W.J., Liu, Z.M., et al., 2016. Hydrochemical Characteristics of Geothermal Water in Guide Basin. *Earth Science*, 41(10): 1723–1734 (in Chinese with English abstract).
- Li, Y.Z., Jia, X.F., Xu, C.Y., et al., 2013. A Study on the Source Tracing of Groundwater Nitrate in Shandong Province. *Ecology and Environmental Sciences*, 22(8): 1401–1407 (in Chinese with English abstract).
- Liu, B., Wang, Q.B., 2012. Pollution Evaluation and Analysis on and Prevention and Control Countermeasures to the Groundwater of Jinan Oil Refinery. *China Population, Resources and Environment*, 22(5): 335–338 (in Chinese with English abstract).
- Liu, J.H., Zheng, X.Q., 2012. Research on Dynamic Change of Landscape Pattern and Characteristics Based on GIS and RS in Jinan City. In: Liu, Y.S., Xiong, K.N., Dan, W.H., eds., *Research on Rural Land Consolidation and Rural-Urban Harmonies Development in China*. Guizhou Science and Technology Publishing House, Guiyang, 497–503 (in Chinese with English abstract).
- Liu, L., 2010. Study on Hydrochemical Character of Karst Water and Its Indication in Jinan Spring (Dissertation). Jinan University, Jinan (in Chinese with English abstract).
- Lu, H.H., Zhang, C., 2007. The Variations of Groundwater

- Quality and Its Relationship with Human Activity. *Research of Soil and Water Conservation*, 14(6): 238—240 (in Chinese with English abstract).
- Machiwal, D., Jha, M. K., 2015. Identifying Sources of Groundwater Contamination in a Hard-Rock Aquifer System Using Multivariate Statistical Analyses and GIS-Based Geostatistical Modeling Techniques. *Journal of Hydrology: Regional Studies*, 4: 80—110. doi: 10.1016/j.ejrh.2014.11.005
- Ning, L. B., Feng, Q. Z., Xu, H. L., et al., 2015. The Distribution and Formation Mechanism of Fluorine in Groundwater of Henan Province. Geological Publishing House, Beijing, 22—39 (in Chinese).
- Qi, X. F., Li, W. P., Li, H. T., et al., 2015. Teleconnections between Groundwater Levels, Precipitation, Air Temperature of the Jinan Karst Springs Watershed and Large Scale Climatic Patterns. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 42(6): 18—28 (in Chinese with English abstract).
- Reis, A. P., Sousa, A. J., Ferreira da Silva, E., et al., 2004. Combining Multiple Correspondence Analysis with Factorial Kriging Analysis for Geochemical Mapping of the Gold-Silver Deposit at Marrancos (Portugal). *Applied Geochemistry*, 19(4): 623—631. doi: 10.1016/j.apgeochem.2003.09.003
- Shi, J., Lu, G. M., Jiang, S., et al., 2012. Study on Present Condition and Countermeasures of Groundwater Pollution in Jinan Spring Areas. *Shandong Land and Resources*, 28(9): 21—24 (in Chinese with English abstract).
- Sun, B., Xing, L. T., 2010. Research on Groundwater Chemical Characteristics in Urban Areas in Jinan. *China Rural Water and Hydropower*, (11): 33—37, 40 (in Chinese with English abstract).
- Valdes, D., Dupont, J. P., Laignel, B., et al., 2007. A Spatial Analysis of Structural Controls on Karst Groundwater Geochemistry at a Regional Scale. *Journal of Hydrology*, 340(3—4): 244—255. doi: 10.1016/j.jhydrol.2007.04.014
- Wan, L. Q., Xu, H. Z., Yin, X. L., et al., 2008. Formation of Hydrochemistry Components of Karst Groundwater in Jinan. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 35(3): 61—64 (in Chinese with English abstract).
- Wang, D. H., Li, C., Gao, Y., et al., 2003. Effect on Groundwater Quality of Jinan Spring Region by Human Activity. *Environmental Monitoring in China*, 19(5): 18—21 (in Chinese with English abstract).
- Wang, J. L., Jin, M. G., Lu, G. P., et al., 2016. Investigation of Discharge-Area Groundwaters for Recharge Source Characterization on Different Scales: The Case of Jinan in Northern China. *Hydrogeology Journal*, 24(7): 1723—1737. doi: 10.1007/s10040—016—1428—5
- Wang, S. C., 2014. Effect on Groundwater Environment in Urbanization of Jinan City (Dissertation). Shandong University of Science and Technology, Qingdao (in Chinese with English abstract).
- Wang, Y. X., Guo, Q. H., Su, C. L., et al., 2006. Strontium Isotope Characterization and Major Ion Geochemistry of Karst Water Flow, Shentou, Northern China. *Journal of Hydrology*, 328(3—4): 592—603. doi: 10.1016/j.jhydrol.2006.01.006
- Wang, Z. L., Gao, Z. J., Xu, Y., et al., 2013. Hydrochemical Characteristics of Karst Water in Jinan Spring Region. *Shandong Land and Resources*, (2): 27—29 (in Chinese with English abstract).
- Xiang, D. J., Li, H. W., Liu, X. Y., 2005. Applied Multivariate Statistical Analysis. China University of Geosciences Press, Wuhan, 100—180 (in Chinese).
- Xu, H. Z., Duan, X. M., Gao, Z. D., et al., 2007. Hydrochemical Study of Karst Groundwater in the Jinan Spring Catchment. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 34(3): 15—19 (in Chinese with English abstract).
- Xu, J. X., Xing, L. T., Wei, L. F., et al., 2012. Research on Karst Water System in Jinan. Metallurgical Industry Press, Beijing, 31—137 (in Chinese).
- Xu, L. H., 2007. Study on the Capacity & Total Quantity Control of SO₂ in Jinan City (Dissertation). Shandong Normal University, Jinan (in Chinese with English abstract).
- Yang, L. Z., Liu, C. H., Qi, X. F., 2016. Study on Characteristic Variation of Hydro-Chemistry of Jinan Spring. *Journal of Water Resources & Water Engineering*, 27(1): 59—64 (in Chinese with English abstract).
- Yang, L. Z., Liu, C. H., Zhu, H. H., 2015. Studies on Hydro-Chemistry Characteristics and the Causation of Variation of Karst Water in the Jinan Wellspring District. In: Hu, X., ed., New Advancement of Geoscience in 2015: Proceedings of the 13th Science and Technology Forum in East China of Six Provinces and One City. Jiangxi Science and Technology Press, Nanchang, 323—327 (in Chinese with English abstract).
- Yu, D. L., Zheng, L. S., Yu, S. L., 2015. Influence Analysis of Waste Landfill in Southern Jinan to Groundwater Quality. *Shandong Land and Resources*, 31(8): 54—57 (in Chinese with English abstract).
- Yuan, J. F., Deng, G. S., Xu, F., et al., 2016. The Multivariate Statistical Analysis of Chemical Characteristics and Influencing Factors of Karst Groundwater in the Northern Part of Bijie City, Guizhou Province. *Geology in China*, 43(4): 1446—1456 (in Chinese with English abstract).

- Zhang, B., Song, X. F., Zhang, Y. H., et al., 2012. Hydrochemical Characteristics and Water Quality Assessment of Surface Water and Groundwater in Songnen Plain, Northeast China. *Water Research*, 46(8): 2737—2748. doi:10.1016/j.watres.2012.02.033
- Zhang, P. F., 2012. A Study on Causes and Prevention Countermeasures of River Basin Water Pollution (Dissertation). Shandong University, Jinan (in Chinese with English abstract).
- Zhao, Z. F., Ou, L., Qin, D. J., et al., 2012. Factors Controlling Hydrochemical Characteristics of Karstic Water in Jinan. *China Rural Water and Hydropower*, (7): 32—37 (in Chinese with English abstract).
- Zhuang, Y. Q., Guo, Q. H., Liu, M. L., et al., 2016. Geochemical Simulation of Thioarsenic Speciation in High-Temperature, Sulfide-Rich Hot Springs: A Case Study in the Rehai Hydrothermal Area, Tengchong, Yunnan. *Earth Science*, 41(9): 1499—1510 (in Chinese with English abstract).
- ### 附中文参考文献
- 安乐生, 赵全升, 叶思源, 等, 2012. 黄河三角洲浅层地下水水化学特征及形成作用. *环境科学*, 33(2): 370—378.
- 薄克庭, 蔡有兄, 2016. 济南地区岩溶地下水污染程度评价. *山东国土资源*, 32(3): 51—55.
- 曹阳, 滕彦国, 刘昫竺, 2013. 宁夏吴忠市金积水源地地下水水质影响因素的多元统计分析. *吉林大学学报(地球科学版)*, 43(1): 235—244.
- 高宗军, 徐军祥, 王世臣, 等, 2014. 济南岩溶水微量元素分布特征及其水文地质意义. *地学前缘*, 21(4): 135—146.
- 韩宇, 卜建民, 谷天雪, 等, 2016. 松原市地下水水化学参数特征及变化规律. *吉林农业大学学报*, 38(2): 175—181.
- 洪涛, 谢运球, 喻崎雯, 等, 2016. 乌蒙山重点地区地下水水化学特征及成因分析. *地球与环境*, 44(1): 11—18.
- 蒋勇军, 吴月霞, Groves, C., 等, 2009. 利用因子分析确定岩溶地下河系统水质的影响因素. *水文地质工程地质*, 36(4): 1—7.
- 郎旭娟, 蔺文静, 刘志明, 等, 2016. 贵德盆地地下热水水文地球化学特征. *地球科学*, 41(10): 1723—1734.
- 李玉中, 贾小妨, 徐春英, 等, 2013. 山东省地下水硝酸盐溯源研究. *生态环境学报*, 22(8): 1401—1407.
- 刘斌, 王庆兵, 2012. 济南炼油厂对地下水污染评价及防治对策分析. *中国人口·资源与环境*, 22(5): 335—338.
- 刘金花, 郑新奇, 2012. 基于 GIS 和 RS 的山东济南近 10 年土地利用景观格局动态变化研究. 见: 刘彦熊, 熊康宁, 但文红, 编, 中国农村土地整治与城乡协调发展研究. 贵阳: 贵州科技出版社, 497—503.
- 刘莉, 2010. 济南泉域岩溶水水化学特征及其指示作用研究 (硕士学位论文). 济南: 济南大学.
- 路洪海, 章程, 2007. 济南泉域岩溶水质演变及其对人类活动的响应. *水土保持研究*, 14(6): 238—240.
- 宁立波, 冯全洲, 徐恒力, 等, 2015. 河南省地下水中氟的分布及其形成机理研究. 北京: 地质出版社, 22—39.
- 祁晓凡, 李文鹏, 李海涛, 等, 2015. 济南岩溶泉域地下水位、降水、气温与大尺度气象模式的遥相关. *水文地质工程地质*, 42(6): 18—28.
- 石建, 逯光明, 姜山, 等, 2012. 济南泉域地下水污染现状及对策研究. *山东国土资源*, 28(9): 21—24.
- 孙斌, 邢立亭, 2010. 济南市附近地下水化学特征研究. *中国农村水利水电*, (11): 33—37, 40.
- 万利勤, 徐慧珍, 殷秀兰, 等, 2008. 济南岩溶地下水化学成分的形成. *水文地质工程地质*, 35(3): 61—64.
- 王东海, 李春, 高焰, 等, 2003. 人类活动对济南泉域地下水水质的影响. *中国环境监测*, 19(5): 18—21.
- 王世臣, 2014. 济南市城市化对地下水环境的影响 (硕士学位论文). 青岛: 山东科技大学.
- 王兆林, 高宗军, 徐源, 等, 2013. 济南泉域岩溶水水化学特征. *山东国土资源*, (2): 27—29.
- 向东进, 李宏伟, 刘小雅, 2005. 实用多元统计分析. 武汉: 中国地质大学出版社.
- 徐慧珍, 段秀铭, 高赞东, 等, 2007. 济南泉域排泄区岩溶地下水水化学特征. *水文地质工程地质*, 34(3): 15—19.
- 徐军祥, 邢立亭, 魏鲁峰, 等, 2012. 济南岩溶水系统研究. 北京: 冶金工业出版社, 31—137.
- 徐丽华, 2007. 济南市 SO₂ 容量及总量控制研究 (硕士学位论文). 济南: 山东师范大学.
- 杨丽芝, 刘春华, 祁晓凡, 2016. 济南泉水水化学特征变异研究. *水资源与水工程学报*, 27(1): 59—64.
- 杨丽芝, 刘春华, 朱恒华, 2015. 济南泉域岩溶水水化学变异特征与成因探讨. 见: 胡宪, 编, 地学新进展——第十三届华东六省一市地学科技论坛文集. 江西科学技术出版社, 南昌, 323—327.
- 于大瀚, 郑丽爽, 于世林, 2015. 济南南部垃圾填埋场对地下水质量的影响分析. *山东国土资源*, 31(8): 54—57.
- 袁建飞, 邓国仕, 徐芬, 2016. 毕节市北部岩溶地下水水化学特征及影响因素的多元统计分析. *中国地质*, 43(4): 1446—1456.
- 张鹏飞, 2012. 流域水污染的成因及防治对策研究 (硕士学位论文). 济南: 山东大学.
- 赵占锋, 欧璐, 秦大军, 等, 2012. 济南岩溶水水化学特征及影响因素. *中国农村水利水电*, (7): 32—37.
- 庄亚芹, 郭清海, 刘明亮, 等, 2016. 高温富硫化物热泉中硫代砷化物存在形态的地球化学模拟: 以云南腾冲热海水热区为例. *地球科学*, 41(9): 1499—1510.