

DOI:10.3880/j.issn.1004-6933.2018.03.06

重庆老龙洞岩溶地下水化学特征及影响因素

蓝家程^{1,2}, 孙玉川^{3,4}, 胡宁⁵

(1. 贵州师范大学喀斯特研究院, 贵州 贵阳 550001;

2. 贵州师范大学国家喀斯特石漠化防治工程技术研究中心, 贵州 贵阳 550001;

3. 岩溶环境重庆市重点实验室, 重庆 400715; 4. 西南大学地理科学学院, 重庆 400715;

5. 河南省新乡市地震局, 河南 新乡 453000)

摘要:为研究老龙洞地下河出口(G3)与表层岩溶泉(G1、G2)水化学特征差异及影响因素,利用统计方法对2012年月尺度的水化学数据进行分析。结果表明:研究区地下水水化学组成以 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 为主,水化学类型主要为Ca- HCO_3 型; Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 浓度变异系数较小,主要来源于碳酸盐岩地层溶蚀,且以石灰岩溶解为主;硫酸与硝酸参与了碳酸盐岩的溶蚀,其中硫酸对碳酸盐岩溶蚀的影响更大;地下水中 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 和 NO_3^- 浓度变异系数较大,主要受农业施肥、畜禽粪便、企业废水和生活污水等因素的影响; SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 浓度表现为地下河高于表层岩溶泉,而 NO_3^- 浓度表现为地下河低于岩溶泉。

关键词:岩溶地下水;水化学特征;水-岩作用;影响因素;老龙洞

中图分类号:X523 文献标志码:A 文章编号:1004-6933(2018)03-0037-08

Hydrochemical characteristics of Laolongdong karst groundwater and its impact factors

LAN Jiacheng^{1,2}, SUN Yuchuan^{3,4}, HU Ning⁵

(1. School of Karst Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China; 2. State Engineering Technology Institute for Karst Desertification Control, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China;

3. Chongqing Key Laboratory of Karst Environment, Southwest University, Chongqing 400715, China;

4. School of Geographical Sciences, Southwest University, Chongqing 400715, China;

5. Xinxiang Seismological Bureau, Xinxiang 453000, China)

Abstract: In order to study the differences of hydrochemical characteristics between Laolongdong ground river exist (G3) and epikarst springs (G1, G2) and its impact factors, the statistical approach was applied to analyze the monthly data of groundwater hydrochemistry in 2012. The results showed that the chemical composition of groundwater is mainly composed of Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- and SO_4^{2-} , and the main type of hydrochemistry is Ca- HCO_3 . The concentration variation coefficient of Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- is small, which mainly come from carbonate rock dissolution and mainly be dissolved in limestone. Sulfuric acid and nitric acid are involved in the dissolution of carbonate rocks, in which sulphuric acid has greater influence on dissolution of carbonate rocks. However, affected by factors such as agricultural fertilization, livestock manure, enterprise waste water and domestic sewage, the concentration variation coefficients of SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Na^+ , K^+ , Cl^- and NO_3^- in groundwater are larger, in which

基金项目:贵州省科学技术基金(黔科合J字[2015]2111号,黔科合基础[2017]1417);中国地质调查局地质调查项目(DD20160305);贵州省科技合作计划项目(黔科合LH字[2015]7775号);贵州师范大学2015年博士科研启动项目(600204)

作者简介:蓝家程(1986—),男,副教授,博士,主要从事岩溶生态环境、水化学等研究。E-mail: lanjc2016@163.com

the concentration of SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Na^+ , K^+ , Cl^- in underground river were higher than that in episkarst springs, but NO_3^- concentration in underground river was lower than that in episkarst springs.

Key words: karst groundwater; hydrochemical characteristic; water-rock interaction; impact factor; Laolongdong

岩溶地区由于独特的“二元”水文地质结构^[1], 土层浅薄, 污染质容易通过落水洞、岩溶裂隙等进入地下水系统, 具有特殊的脆弱性。岩溶地下水水文地球化学受地质背景、降水等自然因素及人为因素的影响^[2-3], 导致地下水水质随时空变化。随着岩溶区的农业生产、旅游发展、城市扩张, 其地下水水质不断恶化。人类活动对岩溶地下水水质演变、水文地球化学特征及污染物迁移转化的影响受到越来越多的关注, 揭示不同尺度、不同人类活动对岩溶地下水的影响成为岩溶学和水文地质学研究的热点问题。这些研究集中于: ①不同自然条件和人类活动影响下岩溶地下水系统地球化学敏感性研究^[4-6], 研究表明岩溶地下水地球化学对人类活动非常敏感, 人类活动越强, 其敏性感越明显; ②不同尺度和人类活动对岩溶地下水水化学的影响, 表现为降雨尺度、月尺度、年尺度和长时间尺度条件下, 不同人类活动影响下岩溶地下水水文地球化学变化、污染组分动态变化、地下水来源及运移路径变化^[7-14]。本文基于月尺度水化学数据, 利用统计学方法分析重庆老龙洞地下水水化学特征, 并探讨地下水水化学组成的影响因素, 旨在为地下水污染防治提供科学依据。

1 研究区概况及分析测试方法

1.1 研究区概况

研究区老龙洞地下河流域位于重庆市区东南面南岸区与巴南区境内, 东经 $29^\circ 32' 30''$, 北纬 $106^\circ 37' 30''$, 为典型的岩溶地下河流域。区内海拔为 350 ~

685 m, 为亚热带湿润气候, 年均降雨量为 1 100 mm, 降雨主要集中在 4—9 月, 年均气温为 18.7°C 。区内植被主要为亚热带常绿阔叶林, 土壤为黄壤和石灰土。区域整体地貌类型为背斜低山, 老龙洞地下河流域位于南山岩溶槽谷核部, 沿背斜轴部南北纵向发育, 流域内碳酸盐岩面积约 11 km^2 , 主要出露三叠系地层。

流域面积约为 12.6 km^2 , 其中居民建设用地约占 $1/3 (4.2 \text{ km}^2)$, 厂矿用地约为 2.5 km^2 , 农业用地约为 2 km^2 , 其余为林地及在建地。地下河上游排放的生活污水通过落水洞直接进入地下河系统。流域内污水主要来自于黄桷垭城镇污水和流域内企业、学校及居民点污水。排放的污水几乎未经处理, 直接排入农田和菜地或落水洞, 进而污染地下水。随着城镇化发展, 农地被占用, 建设用地有扩大趋势, 流域内的地下水将遭受更为严重的污染威胁。研究区域内桂花湾泉上覆主要为林地和重庆邮电大学宿舍区, 土层较厚; 赵家院子泉上覆主要为菜地、居民建筑地及山上的林地; 老龙洞地下河为管道系统, 沿途广泛分布落水洞、岩溶洼地, 岩溶裂隙发育, 地下河总长约 6 km, 其出口常流量为 $50 \sim 80 \text{ L/s}$ 。污水取样点位于黄桷垭镇南部污水渠道内。

1.2 采样与分析测试方法

2012 年对代表不同土地覆被的表层岩溶泉桂花湾泉(G1)、赵家院子泉(G2)及黄桷垭城镇污水出口(W), 代表地下河流域出口的老龙洞地下河出口(G3)每月进行采样监测。使用美国 HCAH 公司生产的 HQ340d 多参数水质分析仪野外现场测试

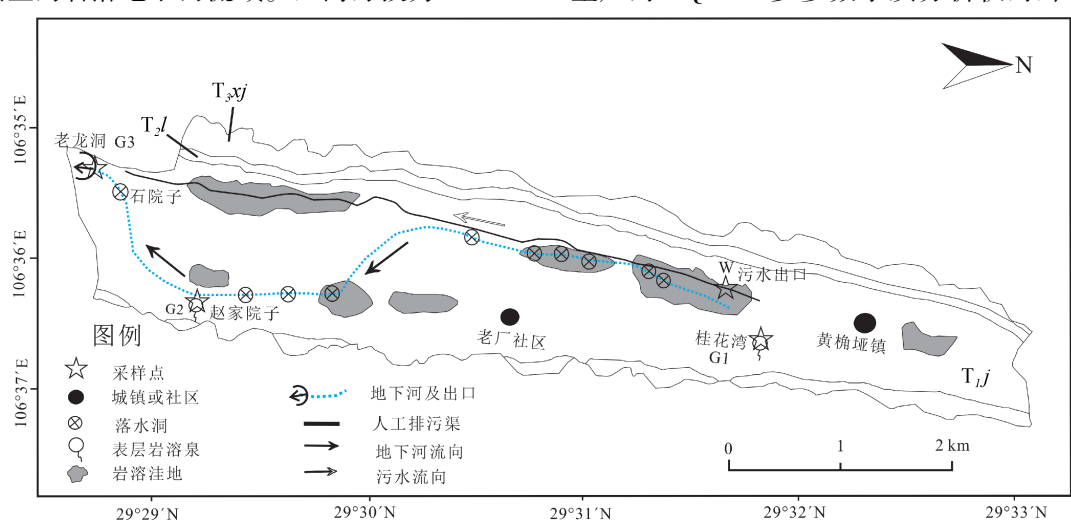


图 1 采样点位置及水文地质

pH、水温、电导率(EC) 和溶解氧(DO), 其测量精度分别为 0.01 pH 单位、0.1℃、1 μS/cm 和 0.01 mg/L; 用德国 Merck 公司的碱度计测量水中的 HCO_3^- 浓度, 其精度为 0.1 mmol/L。

用洁净的 50 mL 高密度聚乙烯塑料瓶采集阴、阳离子水样, 其中阳离子加入 1:1 HNO_3 酸化至 pH 值小于 2。样品带回实验室, 使用紫外分光光度计分析 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 NH_4^+ 的浓度, 其中 SO_4^{2-} 用比浊法测定, PO_4^{3-} 用钼酸铵比色法测定, NH_4^+ 用淀粉钼蓝比色法测定。 Cl^- 用 AgNO_3 滴定法测定, K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 浓度采用 ICP-OES (Optima 2100DV, Perkin-Elmer, 美国) 测定, 检测精度为 0.001 mg/L (相对标准偏差小于 2%)。

用 SPSS17.0 统计分析软件进行描述性统计和单因素方差分析(ONE-WAY ANOVA)。

2 结果与讨论

2.1 水化学类型

为更好地研究老龙洞地下河及表层岩溶泉水化学类型, 根据各离子浓度做相应的 Piper 图(图 2)。Piper 图能够更好地说明水中离子的组成及分布特征, 同时还可以区分水中主要离子和次要离子的来源, 以及岩石风化和人为活动的控制作用。从图 2 可知, 地下水水化学组成中阳离子以 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 为主, 占阳离子比例几乎全高于 80%, Na^+ 和 K^+ 的比例则几乎低于 20%。阴离子以 HCO_3^- 为主(CO_3^{2-} 低于检测值, 可以忽略不计), 占阴离子总量的 55% 以上。地下水水化学类型为 Ca- HCO_3 型或 Ca(Mg)- HCO_3 型, 其中以 Ca- HCO_3 型为主。这 3 种离子主要来源于流域中碳酸盐岩的溶解, 与碳酸盐岩溶蚀作用强度密切相关。从图 2 可见, 3 个取样

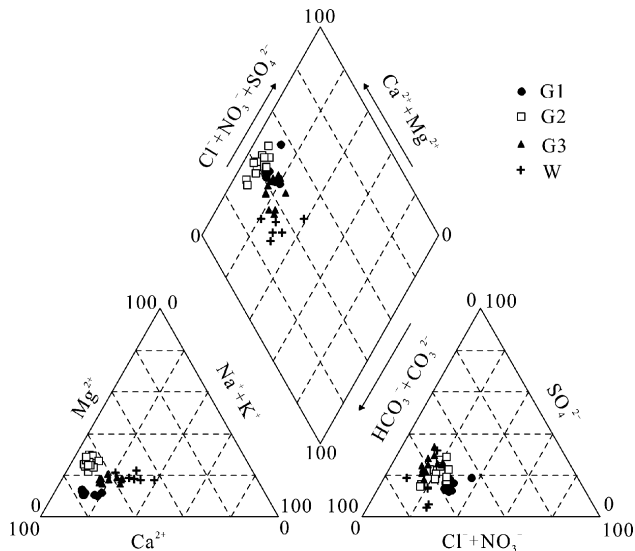


图 2 研究区水化学 Piper 图(单位: %)

点地下水有所差异。 Na^+ 和 K^+ 比例从大到小为 G3、G1、G2, 其中 G1、G3 点的比例超过了 20%, 并且以 Na^+ 为主; G2 点 Mg^{2+} 比例最高, 占 20% 左右。在阴离子三角图中, G1 点 Cl^- 和 NO_3^- 比例大于 20%, 且高于 SO_4^{2-} , 而 G2、G3 点 SO_4^{2-} 比例平均约为 20%, 高于 Cl^- 和 NO_3^- 的比例。因此, 地下水水化学类型 G1 为 Ca- HCO_3 型; G2 为 Ca(Mg)- HCO_3 - SO_4 型; G3 为 Ca- HCO_3 - SO_4 型。从水化学组成上看, 地下水水化学反映了水岩作用的控制, 同时也受人为活动的影响, 取样点之间的差异与地层或人为活动影响的差异有关。

2.2 水化学特征

地下水 pH 值变化范围为 6.15 ~ 8.11, 平均值分别为 7.04 (G1)、7.07 (G2)、7.2 (G3), 基本上呈中性到弱碱性(表 1), 体现了岩溶地下水的特征。研究区地下水 pH 值受 HCO_3^- 浓度的影响, 在一定程度上, pH 值随水中 HCO_3^- 浓度增大而增大, 但一旦受到人类活动的影响, pH 值变化将更为复杂。自然条件下, 相对于岩溶地下河, 表层岩溶泉水岩作用时间较长, 理论上其 pH 值和 HCO_3^- 浓度高于地下河, 然而人类活动的影响使得这一关系比较复杂。研究区表层岩溶泉 pH 值低于地下河, HCO_3^- 浓度平均值从大到小为 G2、G3、G1, G3 点主要是受污水(W) 中较高 HCO_3^- 浓度的影响。地下水水温变化范围为 16.3 ~ 22.3℃, 受气温影响较小, 水温变化幅度不大($C_v < 10\%$)。其中 G3 点地下水水温变化相对较大, 主要是因为 G3 为管道地下河出口, 地表水通过落水洞直接影响地下水(污水温度变异系数 C_v 为 22.1%), 受地表水的影响相对较大, 而 G1 和 G2 为表层岩溶泉, 属裂隙水。电导率可以反映地下水中离子强度, 其变化能够反映水的污染程度。由表 1 和图 3 可知, 地下水电导率平均值从大到小为 G2 (881 μS/cm)、G3 (873 μS/cm)、G1 (764 μS/cm), 均呈现极显著差异($P < 0.01$)。G3 点较高的电导率主要与污水的直接输入有关。电导率显著高于岩溶地质背景相似且以农业活动为主的青木关流域^[15]。

图 3 和表 1 表明, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度表现为 G1、G2 显著大于 G3($P < 0.05$), 即表层泉高于地下河, 这两种离子主要来源于碳酸盐岩地层溶蚀, 其浓度的大小与地质岩性背景密切相关。 HCO_3^- 浓度从大到小为 G2、G3、G1, G1 和 G2 显著差异($P = 0.015$), G3 与 G1、G2 差异不显著($P = 0.066$, $P = 0.522$), 与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度变化并不一致, 说明地下水中 HCO_3^- 浓度不单一地受碳酸溶解碳酸盐岩约束。污水中 HCO_3^- 的平均浓度高达 401.6 mg/L,

表1 水化学分析结果

取样点	项目	pH	水量/ $^{\circ}\text{C}$	EC/ ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	$\rho(\text{DO})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{Ca}^{2+})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{Mg}^{2+})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{Na}^{+})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
G1 (n=12)	平均值	7.04	17.8	764 a	2.1	125.2 a	11.1 a	35.2 a
	变化范围	6.16~7.60	17.1~18.7	705~816	0.5~4.6	112.6~132.4	9.9~12.6	25.1~51.6
	$C_V/\%$	5.1	2.6	4.0	62.9	6.1	6.7	28.4
G2 (n=12)	平均值	7.07	18.3	881 b	3.8	135.7 b	31.8 b	19.5 b
	变化范围	6.26~7.43	17.6~20.1	778~1143	0.5~9.6	120.0~152.0	27.4~34.5	11.9~33.6
	$C_V/\%$	4.5	3.9	10.2	66.8	6.8	6.3	31.9
G3 (n=12)	平均值	7.2	19.1	873 b	2.4	115.6 c	19.1 c	37.6 a
	变化范围	6.15~8.11	16.3~22.3	789~981	0.3~7.2	98.1~135.5	16.2~20.3	27.2~62.1
	$C_V/\%$	6.8	9.3	7.7	105.0	10.1	5.9	27.9
W (n=6)	平均值	7.34	17.6	1035 c	0.8	83.7 d	18.8 c	54.1 d
	变化范围	6.14~7.77	13.2~22.6	839~1201	0.3~1.3	67.1~107.0	16.0~22.8	13.6~70.7
	$C_V/\%$	8.4	22.1	13.3	56.3	18.9	14.4	39.7

取样点	项目	$\rho(\text{K}^{+})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{HCO}_3^{-})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{SO}_4^{2-})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{NO}_3^{-})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{Cl}^{-})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{PO}_4^{3-})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
G1 (n=12)	平均值	6.7 a	291.8 a	59.2 a	49.5 a	42.3 a	0.8 a
	变化范围	5.0~8.6	237.9~329.4	47.6~76.1	40.3~77.1	35.4~48.8	0.2~2.0
	$C_V/\%$	0.1	8.5	17.1	22.8	12.3	66.3
G2 (n=12)	平均值	6.8 a	334.7 b	95.4 b	34.6 b	37.2 a	0.4 a
	变化范围	4.4~9.2	298.9~366.0	56.5~148.1	11.4~44.8	19.1~59.3	0.1~1.1
	$C_V/\%$	25.9	6.2	26.3	27.0	38.5	90.0
G3 (n=12)	平均值	20 b	323.8 ab	104.9 b	4.5 c	47.2 a	3.6 b
	变化范围	13.2~37.3	256.2~402.6	69.1~147.6	0.92~24.5	36.2~59.3	1.2~11.2
	$C_V/\%$	33.3	14.1	43.7	144.0	13.6	72.2
W (n=6)	平均值	27.7 c	401.6 c	67.1 a	8.0 c	62.3 c	9.6 c
	变化范围	17.0~38.7	286.7~481.9	21.0~134.4	2.8~10.6	23.0~90.6	3.1~16.5
	$C_V/\%$	34.2	19.5	63.3	39.0	39.0	58.9

注:同列平均值数据后表不同小写字母者表示差异显著($P < 0.05$)或极显著($P < 0.01$),相同字母表示差异不显著($P > 0.05$)。

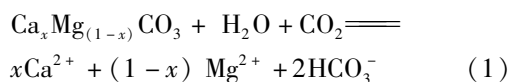
显著高于地下水中 HCO_3^- 浓度,污水的输入可能是地下河 HCO_3^- 浓度较高的原因之一。但从 HCO_3^- 浓度变异系数上看,污水中 C_V 值(78.4%)远高于地下河(14.1%)。由此推测地下河中 HCO_3^- 浓度主要还是受水岩作用的控制。 SO_4^{2-} 浓度表现从大到小为 G3、G2、G1, G1 与 G2、G3 极显著差异($P < 0.01$), G2 和 G3 不显著差异($P = 0.340$)。 PO_4^{3-} 、 K^+ 浓度从大到小表现为 G3、G1、G2, G1、G2 显著低于 G3。 Na^+ 浓度同样从大到小表现为 G3、G1、G2,但 G2 与 G1、G3 显著差异, G2 与 G3 不显著差异。 Cl^- 浓度也从大到小表现为 G3、G1、G2,但两两之间均无显著差异。 NO_3^- 浓度则从大到小表现为 G1、G2、G3,两个表层岩溶泉的 NO_3^- 浓度显著高于地下河。总体上, SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 浓度表现为地下河高于表层岩溶泉,而 NO_3^- 浓度表现为岩溶泉高于地下河。这可能与氮的不同输入来源、转化和存在的形态有关。另外,与地下河直接联系的污水取样点 PO_4^{3-} 、 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 和

NO_3^- 浓度均显著高于地下河。从离子浓度变化上看,来自于水岩作用的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 HCO_3^- 浓度 C_V 较小, G3 点由于受到污水输入的 HCO_3^- 影响,其 C_V 值为 14.1%,其余均小于 10%。而受人类活动影响的 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 和 NO_3^- 浓度 C_V 值较大,人类活动影响越大的,其 C_V 值可能越大。

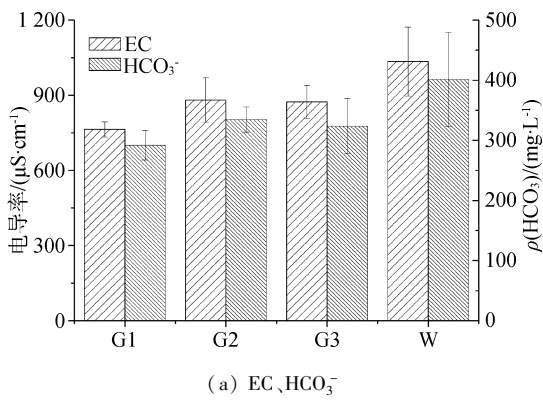
2.3 水化学影响因素分析

2.3.1 地质背景及水岩作用控制

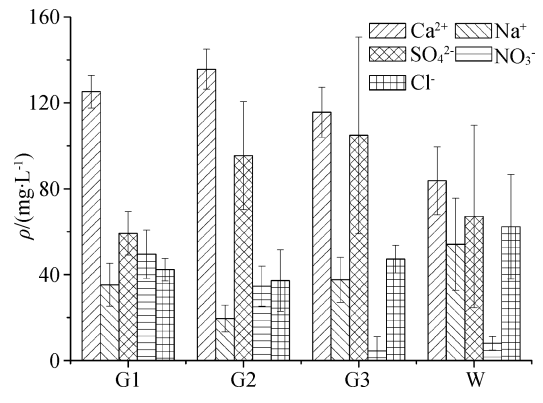
研究区碳酸盐岩地层主要为下三叠统嘉陵江组和中三叠统雷口坡组的灰岩和白云岩。前面分析可知,研究区地下水以 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 为主,而岩溶水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 HCO_3^- 主要来自岩溶作用^[4]。方解石(CaCO_3)和白云石($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)为石灰岩和白云岩主要造岩矿物,其主要的溶解方程式为



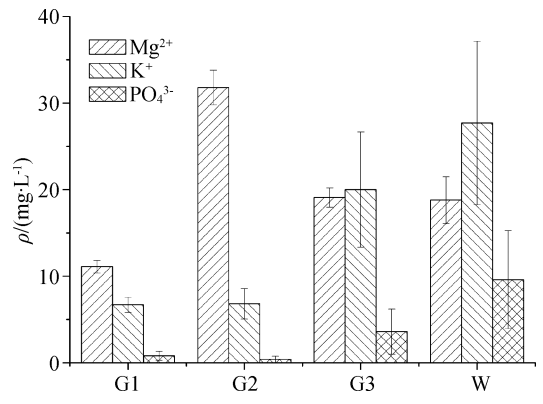
式(1)中, $0 < x \leq 1$, x 和 $(1-x)$ 代表 Ca^{2+} 、 Mg^{2+}



(a) EC, HCO₃⁻



(b) Ca²⁺, Na⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻



(c) Mg²⁺, K⁺, PO₄³⁻

图3 取样点主要水化学指标对比

的比例。当 $0 < x \leq 1/2$ 时,水岩作用以白云石溶解为主;当 $1/2 < x < 1$ 时,水岩作用表现为方解石和白云石共同作用的特征;当 $x = 1$ 时,方解石溶解占主要方式^[4]。因此,不同的造岩矿物风化溶解控制着水中的 Mg^{2+}/Ca^{2+} (指 Mg^{2+} 与 Ca^{2+} 的浓度比,以下类同)^[16-17]。当只有石灰岩溶解时,假设石灰岩有较少的 Mg 替换 Ca, Mg^{2+}/Ca^{2+} 远小于 0.10;当等量的石灰岩和白云岩溶解时, $Mg^{2+}/Ca^{2+} = 0.33$;白云岩相对石灰岩成分增加, Mg^{2+}/Ca^{2+} 接近于 1^[18]。研究区地下水 Mg^{2+}/Ca^{2+} 变化范围为 0.10 ~ 0.50 (图 4), 具体为 G2 (0.32 ~ 0.46)、G3 (0.24 ~ 0.32)、G1 (0.14 ~ 0.17), 即地下水中 Ca^{2+} 的比例分别为 G1 (0.85 ~ 0.88)、G3 (0.76 ~ 0.81)、G2 (0.68 ~ 0.76)。表明研究区地下水中水岩作用表

现为方解石和白云石共同作用的特征,而且以方解石溶解占优势。其中,白云岩溶解在 G2 表现最为明显,其次为 G3,最后为 G1。

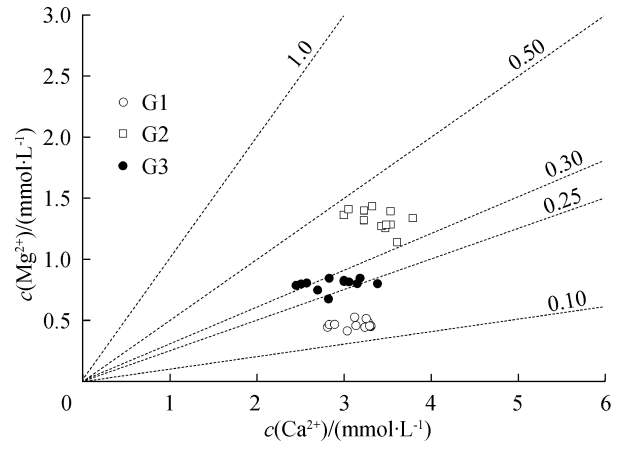
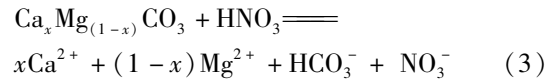
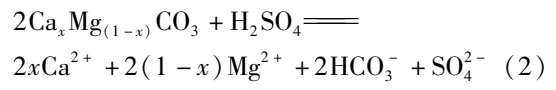


图4 老龙洞地下河流域地下水 Mg²⁺、Ca²⁺ 浓度关系

近年来的研究表明,硫酸和硝酸会参与溶蚀碳酸盐岩^[19-21]。方解石的溶解可形成碳酸盐矿物的溶解^[22-23]。其主要溶解方程式为



研究区地下水中 SO_4^{2-} 浓度较高,说明硫酸可能参与了碳酸盐岩的溶蚀或者存在硫酸盐矿物的溶解。由式(1)可知,在自然条件下,当 CO_2 溶于水形成 H_2CO_3 溶蚀碳酸盐岩后,地下水中 $(Ca^{2+} + Mg^{2+})/HCO_3^-$ 为 0.5,然而,由于人类活动带来的 H_2SO_4 和 HNO_3 能够溶蚀碳酸盐岩,导致 $HCO_3^{2-}/(Ca^{2+} + Mg^{2+})$ 大于 0.5。由图 5 可知,老龙洞地下水中 $(Ca^{2+} + Mg^{2+})/HCO_3^-$ 介于 0.5 ~ 1.0 之间,说明 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 等离子不完全来自纯碳酸盐岩的风化作用, H_2SO_4 和 HNO_3 参与了碳酸盐岩的溶蚀。由于地下水中 SO_4^{2-} 浓度较高而存在较低的 NO_3^- ,尤其是 G3 和 SO_4^{2-} 浓度远高于 NO_3^- ,其次为

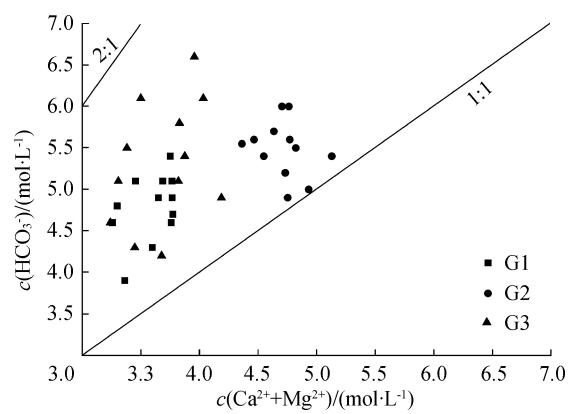


图5 老龙洞地下水中 $(Ca^{2+} + Mg^{2+})$ 与 HCO_3^- 浓度关系

G2,再次为G1。表明硫酸参与了碳酸盐的溶蚀,而且硫酸对流域碳酸盐岩的溶解贡献大于硝酸的贡献。G1中 SO_4^{2-} 浓度与 NO_3^- 相当,表明硝酸有可能参与了G1点碳酸盐矿物的溶解。对城市化过程带来的硫酸对岩溶地质作用过程的影响研究表明,老龙洞地下河硫酸溶蚀碳酸盐岩对地下水($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$)和 HCO_3^- 的贡献率分别变化于32%~62%和19%~45%^[24]。

2.3.2 人类活动的影响

随着城镇化发展,土地利用由农业用地转变为居民及建筑用地,人类活动对地下水的影响发生变化。图3表明,G3点和污水出口(W)的 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 、 PO_4^{3-} 及 NO_3^- 浓度具有一致的变化趋势,污水通过排入落水洞的方式直接影响地下河水质,使得G3点的 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 、 PO_4^{3-} 浓度明显高于G1和G2。

地下水中的 NO_3^- 主要来源于人为活动的输入,例如农业施肥、大气输入、人类和动物排泄物、“三废”以及土壤有机氮矿化和硝化作用转化而来^[25-26]。G3点 NO_3^- 浓度最低,主要原因是:①流域内的黄桷埡镇、居民区生活污水及企业废水排入洼地或落水洞,直接污染地下河。然而污水出口(W)的 NO_3^- 质量浓度仅为8 mg/L,与雨水的 NO_3^- 质量浓度7.7 mg/L^[24]相当。而且与地下河有水力联系的赵家院子落水洞和石院子落水洞的污水 NO_3^- 质量浓度也较低(分别为24.4 mg/L、3.3 mg/L)^[27],这是G3点 NO_3^- 浓度最低的原因之一。②G3点DO质量浓度常年低于2 mg/L,地下河处于还原环境,不利于以 NO_3^- 的形式存在^[27]。因此,农业氮肥施用产生的 NO_3^- -N进入地下河后由于还原作用转化为 NH_4^+ -N。污水中 NH_4^+ -N浓度远远高于 NO_3^- -N,使得G3点的 NH_4^+ -N浓度较高(2.7~12.9 mg/L),因此,地下河以 NH_4^+ -N污染为主, NO_3^- -N污染并不明显。与地下河污染不同,表层岩溶泉(G1,G2)具有较高的 NO_3^- 浓度,较低的 NH_4^+ 浓度(分别为0.09 mg/L、0.48 mg/L)。 NH_4^+ -N浓度远远小于 NO_3^- -N浓度,说明 NH_4^+ -N在表层岩溶泉系统迁移过程中发生了硝化过程。表层泉土地利用方式多为菜地、居民用地。农业施肥和居民点粪便是 NO_3^- -N主要来源。

PO_4^{3-} 主要来源于生活洗涤剂及农业施肥。G3和W的 PO_4^{3-} 浓度远高于G1和G2,说明 PO_4^{3-} 主要为生活污水来源,农业来源不明显。一般来说,岩溶地区 Na^+ 、 K^+ 浓度比较低,主要来自于硅酸盐岩矿物的溶解和水体对氯化物盐类的溶滤作用^[14];另外水的蒸发或与黏土矿物进行离子交换也可增加水中

的 K^+ 和 Na^+ 浓度^[28]。然而,研究区地下水 Na^+ 、 K^+ 浓度较高,其中G3点主要受生活污水影响,G1点和G2点可能受农业活动或分散居民点污水的影响。岩溶水中的 SO_4^{2-} 可能来源有大气降水、石膏的溶解、煤系硫化物的氧化、农业施肥和生活污水。蒋勇军等^[24]运用同位素示踪方法探讨了老龙洞地下河的 SO_4^{2-} 来源,研究表明生活污水、雨水的输入和石膏的溶解是 SO_4^{2-} 的主要来源。G1与G2点 SO_4^{2-} 显著差异,可能是G2点地层中石膏溶解使得其 SO_4^{2-} 最高。

3 结论

重庆市南山老龙洞流域地下水主要以 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 为主,($\text{Na}^+ + \text{K}^+$)和($\text{Cl}^- + \text{NO}_3^-$)、 SO_4^{2-} 分别占阳、阴离子比例约20%。地下水化学类型呈现G1为典型的Ca- HCO_3 型,G2为Ca(Mg)- HCO_3 - SO_4 型,G3为Ca- HCO_3 - SO_4 型。反映了岩溶地质背景对水化学的控制作用。地下水 Mg^{2+} 与 Ca^{2+} 的摩尔比变化范围为0.10~0.50,反映了白云岩和石灰岩共同溶解特征,但以石灰岩溶解为主。 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 与 HCO_3^- 浓度变化不一致,表明 HCO_3^- 浓度不仅仅来源于碳酸盐岩的溶解。人类活动来源的硝酸和硫酸参与了碳酸盐岩的溶蚀,其中硫酸对碳酸盐岩溶蚀的影响更大。

地下河水体中 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 浓度高于表层岩溶泉,其 NO_3^- 浓度低于岩溶泉。污水(W)通过排入落水洞的方式直接影响地下河水质,使得G3点的 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 、 PO_4^{3-} 浓度明显高于G1和G2,污水中 NO_3^- 浓度较低,以及地下河还原环境使得农业施肥、有机质矿化产生的 NO_3^- 进入到地下河后转化为 NH_4^+ -N。 PO_4^{3-} 主要来源于生活洗涤剂及农业施肥。地下水 Na^+ 、 K^+ 浓度较高,其中G3点主要受生活污水影响,G1点和G2点可能受农业活动或分散居民点污水的影响。生活污水、雨水的输入和石膏的溶解是 SO_4^{2-} 的主要来源。

来自水岩作用的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 HCO_3^- 浓度变异系数较小,受人类活动影响的 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 和 NO_3^- 浓度变异系数较大,人类活动影响越大的,其变异系数可能越大。城镇化不仅改变了岩溶地下水水化学,对地下水水质产生重要影响,也改变了碳酸盐溶蚀过程。

致谢:西南大学地理科学学院袁道先院士领导的团队对本论文工作给予了支持和帮助,在此表示感谢!

参考文献:

- [1] 袁道先. 中国岩溶学[M]. 北京:地质出版社,1994.
- [2] YANG P H, YUAN D X, YUAN W H, et al. Formations of groundwater hydrogeochemistry in a karst system during storm events as revealed by PCA [J]. Chinese Science Bulletin, 2010, 55(14): 1412-1422.
- [3] LONG D T, VOICE T C, NIAGOLOVA N D, et al. Effects of human activities on karst groundwater geochemistry in a rural area in the Balkans [J]. Applied Geochemistry, 2012, 27 (10): 1920-1931.
- [4] 何守阳, 朱立军, 董志芬, 等. 典型岩溶地下水系统地球化学敏感性研究[J]. 环境科学, 2010, 31(5): 1176-1182. (HE Shouyang, ZHU Lijun, DONG Zhifang, et al. Study on geochemical susceptibility of groundwater system in representative karstic regions [J]. Environmental Chemistry, 2010, 31(5): 1176-1182. (in Chinese))
- [5] 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. (REN Kun, SHI Yang, LI Xiaochun, et al. Study of the geochemical features and geochemical susceptibility of the groundwater system in a typical karst trough valley [J]. Carsologica Sinica, 2014, 33(1): 15-21. (in Chinese))
- [6] 徐尚全, 杨平恒, 殷建军, 等. 重庆雪玉洞岩溶地下水地球化学敏感性研究[J]. 环境科学, 2013, 34(1): 77-83. (XU Shangquan, YANG Pingheng, YIN Jianjun, et al. Research on the sensitivity of geochemical of underground river in Chongqing Xueyu Cave [J]. Environmental Science, 2013, 34(1): 77-83. (in Chinese))
- [7] 蒲俊兵, 袁道先, 扈志勇, 等. 高分辨率监测岩溶地下水 NO_3^- 的动态变化及对外界环境的响应[J]. 环境科学, 2011, 32(3): 680-686. (PU Junbin, YUAN Daxian, HU Zhiyong, et al. High-resolution research on the NO_3^- changes of karst groundwater and its responses to the outside environmental variations [J]. Environmental Science, 2011, 32(3): 680-686. (in Chinese))
- [8] 于正良, 袁道先, 杨平恒, 等. 基于 PCA 和在线监测技术研究旅游活动对岩溶地下水水化学的影响[J]. 地球学报, 2016, 37(2): 232-240. (YU Zhengliang, YUAN Daoxian, YANG Pingheng, et al. Influences of tourism activities on hydrochemistry of karst groundwater revealed by principal component analysis and on-line monitoring technique [J]. Acta Geoscientica Sinica, 2016, 37(2): 232-240. (in Chinese))
- [9] 杨平恒, 袁道先, 叶许春, 等. 降雨期间岩溶地下水化学组分的来源及运移路径[J]. 科学通报, 2013, 58(18): 1755-1763. (YANG Pingheng, YUAN Daoxian, YE Xuchun, et al. Sources and migration path of chemical compositions in a karst groundwater system during rainfall events [J]. Chinese Science Bulletin, 2013, 58(18): 1755-1763. (in Chinese))
- [10] 王凤康, 梁作兵, 于正良, 等. 岩溶地下水水文地球化学对降雨的响应: 以重庆雪玉洞地下河系统为例[J]. 环境科学, 2014, 35(10): 3716-3721. (WANG Fengkang, LIANG Zuobin, YU Zhengliang, et al. Formation of geochemistry in underground river under rainfall conditions: an example for underground river at Xueyu cave, Chongqing [J]. Environmental Science, 2014, 35(10): 3716-3721. (in Chinese))
- [11] 林永生, 裴建国, 杜毓超, 等. 基于多元统计方法的岩溶地下水化学特征及影响因素分析[J]. 环境化学, 2016, 35(11): 2394-2401. (LIN Yongsheng, PEI Jianguo, DU Yuchao, et al. Hydrochemical characteristics of karst groundwater and their influencing factors based on multiple statistical analysis [J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(11): 2394-2401. (in Chinese))
- [12] 蒋勇军, 袁道先, 谢世友, 等. 典型岩溶农业区地下水水质与土地利用变化分析[J]. 地理学报, 2006, 61(5): 471-481. (JIANG Yongjun, YUAN Daoxian, XIE Shiyu, et al. The groundwater quality and land use change in a typical karst agricultural region: a case study of Xiaojiang watershed, Yunnan [J]. Acta Geographica Sinica, 2006, 61(5): 471-481. (in Chinese))
- [13] 贾亚男, 袁道先. 土地利用变化对水城盆地岩溶水水质的影响[J]. 地理学报, 2003, 58(6): 632-838. (JIA Yanan, YUAN Daoxian. The impact of land use change on karst water in Shuicheng basin of Guizhou Province [J]. Acta Geographica Sinica, 2003, 58(6): 632-838. (in Chinese))
- [14] 朗贇超, 刘丛强, 赵志琦, 等. 贵阳市地表水地下水化学组成: 喀斯特水文系统水-岩反应及污染特征[J]. 水科学进展, 2005, 16(6): 826-832. (LANG Yunchao, LIU Congqiang, ZHAO Zhiqi, et al. Chemical compositions of surface and ground waters of Guiyang City: discussion of water-rock interaction and contamination in karstic hydrological system [J]. Advances in Water Science, 2005, 16(6): 826-832. (in Chinese))
- [15] 詹兆君, 陈峰, 杨平恒, 等. 西南典型岩溶地下水系统水文地球化学特征对比: 以重庆市青木关、老龙洞为例[J]. 环境科学, 2016, 37(9): 3365-3374. (ZHAN Zhaojun, CHEN Feng, YANG Pingheng, et al. Comparison on the hydrogeochemical characteristics of typical karst groundwater system in southwest China: a case of Qingmuguan and Laolongdong in Chongqing [J]. Environmental Science, 2016, 37(9): 3365-3374. (in Chinese))
- [16] WHITE W B. Geomorphology and hydrology of karst terrains [J]. Geological Magazine, 1989, 126(2): 203-204.
- [17] 刘丛强. 生物地球化学过程与地表物质循环: 西南喀斯特流域侵蚀与生源要素循环[M]. 北京: 科学出版社,

2007:265-375.

- [18] SZRAMEK K, WALTER L M, KANDUC T, et al. Dolomite versus calcite weathering in hydrogeochemically diverse watersheds established on bedded carbonates (Sava and Soc̃a Rivers, Slovenia) [J]. *Aquat Geochem*, 2011, 17: 357-396.
- [19] SEMHI K, AMIOTTE SUCHET P, CLAUER N, et al. Impact of nitrogen fertilizers on the natural weathering-erosion processes and fluvial transport in the Graonne basin [J]. *Applied Geochemistry*, 2000, 15(6): 865-874.
- [20] PERRIN A, PROBST J. Impact of nitrogenous fertilizers on carbonate dissolution in small agricultural catchments: implications for weathering CO₂ uptake at regional and global scales [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(13): 3105-3123.
- [21] BARNES R T, RAYMOND P A. The contribution of agricultural and urban activities to inorganic carbon fluxes within temperate watersheds [J]. *Chemical Geology*, 2009, 266(3/4): 327-336.
- [22] MACPHERSON G L. Hydrogeology of thin limestones-the Konza Prairie LTER Site [J]. *Journal of Hydrology*, 1996, 186: 191-228.
- [23] MONTOROI J P, GRÜNBERGER O, NASRI S. Groundwater geochemistry of a small reservoir catchment in Central Tunisia [J]. *Applied Geochemistry*, 2002, 17: 1047-1060.
- [24] 蒋勇军, 袁道先. 城市发展对岩溶地下水水质影响的地球化学示踪: 以重庆南山老龙洞地下河系统为例 [J]. *第四纪研究*, 2014, 34(5): 1044-1053. (JIANG Yongjun, YUAN Daoxian. Geochemical tracers to characterize effects of urbanization on karst groundwater quality from Nanshan underground river system, SW China [J]. *Quaternary Sciences*, 2014, 34(5): 1044-1053. (in Chinese))
- [25] VALDES D, DUPONT J P, LAIGNEL B, et al. A spatial analysis of structural controls on karst groundwater geochemistry at a regional scale [J]. *Journal of Hydrology*, 2007, 340(1/2/3/4): 244-255.
- [26] JEONG C H. Effect of land use and urbanization on hydrochemistry and contamination of groundwater from Taejon area, Korea [J]. *Journal of hydrology*, 2001, 253: 194-210.
- [27] 蓝家程, 杨平恒, 任坤, 等. 重庆老龙洞地下河流域氮、磷及微生物污染调查研究 [J]. *环境科学*, 2014, 35(4): 84-90. (LAN Jiacheng, YANG Pingheng, REN Kun, et al. Investigation of nitrogen, phosphorus and microbial contamination in Laolongdong underground river system of Chongqing [J]. *Environmental Science*, 2014, 35(4): 84-90. (in Chinese))
- [28] ADRIA' N O G. Origin and geochemical evolution of groundwater in aosed-basin clayey quitard, Northern Mexico [J]. *Journal of Hydrology*, 2003, 284: 26-44.

(收稿日期: 2017-09-02 编辑: 徐娟)

欢迎订阅《水资源保护》杂志

中国科学引文数据库来源期刊 中国科技核心期刊 RCCSE 中国核心学术期刊

中国高校优秀科技期刊 江苏十佳精品科技期刊 华东地区优秀期刊

ISSN 1004-6933 CN 32-1356/TV

《水资源保护》是由河海大学和中国水利学会环境水利专业委员会联合主办的科技期刊。本刊针对我国水资源短缺、水环境污染、水生态恶化等突出问题,探讨水资源管理、水环境治理、水生态修复等理论和技术,主要栏目有“水资源”“水环境”“水生态”,并根据需要开设“特约专家论坛”“水事观察”等栏目。

《水资源保护》是中国科学引文数据库(CSCD)来源期刊、中国科技核心期刊、RCCSE 中国核心学术期刊,已被美国化学文摘(CA)数据库、美国《剑桥科学文摘》(CSA)数据库、波兰哥白尼索引(IC)数据库等收录和引用,长期以来一直都是水利界和环保部门备受关注的重点期刊,2012年、2014年连续被教育部科技司授予“中国高校特色科技期刊”称号;2016年被中国高校科技期刊研究会评为“中国高校优秀科技期刊”,被江苏省科技期刊学会评为“江苏十佳精品期刊”;2017年被评为华东地区优秀期刊。

《水资源保护》主要读者对象为全国从事与水资源保护工作有关的工程技术人员、科研人员、管理人员以及大专院校师生,邮发代号:28-298,双月刊,96页,20元/期,全年共计120元,每逢单月20日出版。可向当地邮局订阅,亦可在本刊网站下载征订单订阅。

编辑部地址:南京市西康路1号

邮政编码:210098

电话/传真:(025)83786642

E-mail: bh1985@vip.163.com; bh@hhu.edu.cn

http://www.hehaiqikan.cn/szybh/ch/index.aspx