

卢丽, 陈余道, 邹胜章, 等. 岩溶区典型工业型城市地下水水化学特征及成因机制[J]. 中国岩溶, 2022, 41(4): 588-598.

DOI: 10.11932/karst20220407

岩溶区典型工业型城市地下水水化学特征及成因机制

卢丽^{1,2,3,4}, 陈余道¹, 邹胜章^{2,3,4}, 樊连杰^{2,3,4}, 林永生^{2,3,4}, 王喆^{2,3,4}

(1. 桂林理工大学岩溶地区水污染控制与用水安全保障协同创新中心, 广西桂林 541004; 2. 中国地质科学院岩溶地质研究所, 广西桂林 541004; 3. 自然资源部、广西岩溶动力学重点实验室, 广西桂林 541004; 4. 广西岩溶资源环境工程技术研究中心, 广西桂林 541004)

摘要: 文章以广西柳州市岩溶地下水为研究对象, 在岩溶水文地质调查和样品采集测试的基础上, 采用数理统计法、水化学方法(Piper图、Gibbs图、离子比值系数、矿物饱和指数计算)、因子分析法和模糊综合评价法, 分析工业型城市岩溶地下水水化学特征及形成机制, 开展岩溶地下水质量评价。结果表明, 研究区岩溶地下水为中-弱碱性水, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 是主要的阴阳离子, 水化学类型以 HCO_3^- -Ca型和 HCO_3^- -Ca-Mg型为主, 且城区的 SO_4^{2-} 型水的比例远高于非城区。区内岩溶地下水水化学组分及演化主要受水-岩作用、工业污染、城镇生活污染和农业活动等主控因素的影响, 贡献率分别为31.52%、25.15%、18.12%和10.74%。其中, 城区的水化学组分受人类活动的影响程度大于非城区的。矿物饱和指数表明, 区内方解石和绝大多数白云石为饱和状态, 而石膏和盐岩均为溶解状态。不同功能区的水化学敏感指标有差异, 工业区以重金属为主, 农业区以三氮为主, 生活区以 K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 为主。研究区整体水质较好, I—III类水的比例高达约87.39%; 但不同区域的水质差异较大, 其中城区的水质较差, 超标因子主要为Al、Mn、Pb、Fe、Hg; 非城区的水质较好, 超标因子主要为三氮。研究成果可以为工业型城市岩溶地下水污染防治提供科学依据。

关键词: 岩溶地下水; 水化学特征; 成因机制; 水质评价; 工业型城市

中图分类号: P641.12 文献标识码: A

文章编号: 1001-4810(2022)04-0588-11 开放科学(资源服务)标识码(OSID):



0 引言

我国南方岩溶地区总面积约为78万 km^2 , 总人口超过1亿人, 人口与资源矛盾突出^[1-3]。随着国家“一带一路”倡议和西部大开发的不断推进, 南方岩溶区城市化和工业化的速度不断加快^[4-5], 由于岩溶区特有的水文地质结构, 即地表-地下二元结构, 使得南方岩溶区的生态环境更加脆弱^[6], 地下水水质呈逐渐恶化态势^[7-8], 严重威胁着当地的生态系统安全和人民群众的身体健康^[9]。针对上述问题, 国内外众多

学者开展了岩溶水化学特征分析^[10-12]、成因机制研究^[13-15]、污染物来源解析^[16-18]、水质评价^[19-21]等多方面研究工作, 主要集中在岩溶泉域^[22-24]、岩溶地下河^[25-27]、岩溶流域^[28-30]、岩溶城市^[31-33]、岩溶地貌单元^[12, 34]、岩溶矿山^[35-37]等典型区域, 取得了许多研究成果。其中, 南方岩溶区的工业型城市是当地主要经济支撑点, 在国家的经济发展中起着重要作用。岩溶地下水作为工业型岩溶城市的主要供水水源, 对城市发展有着重要的作用, 其水质问题一直是当地政府部门关注的焦点。以往研究对工业型城市的

资助项目: 广西重点研发计划项目(桂科 AB22080070); 中国地质调查局地质调查项目(DD20221758); 国家自然科学基金项目(41807218)

第一作者简介: 卢丽(1985—), 女, 硕士, 副研究员, 主要研究方向: 岩溶水文地质环境地质调查评价。E-mail: luli@mail.cgs.gov.cn。

通信作者: 陈余道(1965—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向: 污染水文地质学、水资源保护与可持续利用。E-mail: cyd0056@vip.sina.com。

收稿日期: 2022-03-20

岩溶地下水化学问题关注较少,因此,本研究以广西柳州市岩溶地下水为研究对象,采用数理统计法、饱和指数计算、水化学方法(Piper图、Gibbs图、离子比例系数)、因子分析法和模糊综合评价法,分析工业型城市岩溶地下水水化学特征及形成机制,开展岩溶地下水质量评价,以期当地岩溶地下水污染防治以及合理开发利用提供科学依据。

1 研究区概况

研究区位于广西壮族自治区中北部,地理范围为北纬 23°54'-25°34',东经 108°32'-110°28',包括 5 个市辖区(城中区、鱼峰区、柳南区、柳北区、柳江区)、4 个县(柳城县、鹿寨县、融安县、融水苗族自治县的部分地区),总面积 12 285 km²,其中,市区面积 1 016 km²,岩溶区约为 80%(图 1)。属亚热带气候区,气候温和,雨量充沛,多年平均气温为 21.1 °C,多年平均降雨量为 1 150.2 mm,多年平均蒸发量为 1 676.9 mm。研究区属于珠江流域西江干流柳江支流,地貌由峰丛谷地、孤峰平原、中山山地和丘陵山地共同组成。

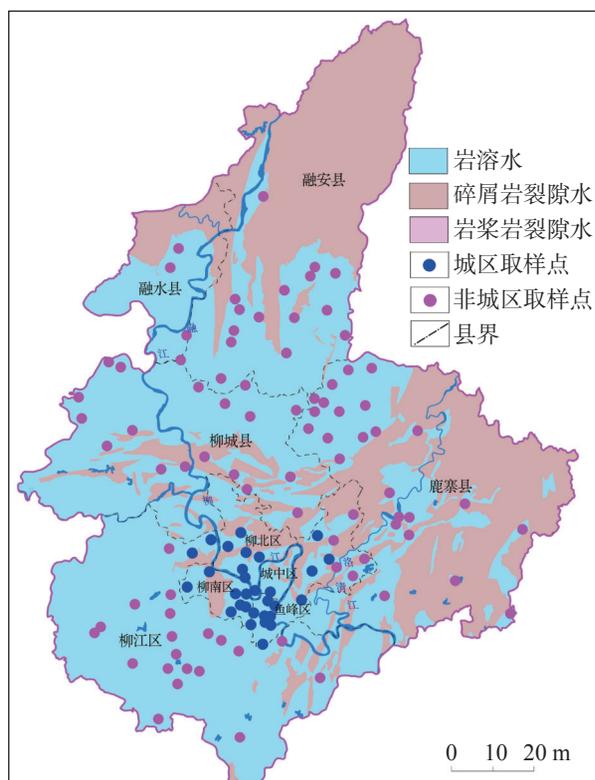


图 1 研究区取样点分布图

Fig. 1 Distribution map of sampling points in the study area

研究区岩性类型较多,主要以碳酸盐岩为主。碳酸盐岩多为泥盆系、石炭系,岩性以白云质灰岩为主,灰岩次之;碎屑岩地层主要分布于三江、融水和融安县一带,主要为白垩系、侏罗系,岩性以砾岩、粉砂岩、砂岩、泥岩为主;第四系有冲积洪积层、坡积层以及残坡积层,其中残坡积层性状松散,以黏土为主,是岩溶谷地覆盖层中的主要类型。

研究区内地下水类型主要为岩溶水和基岩裂隙水,其中岩溶水含水量丰富,是市区唯一可作为供水的地下水类型,在区内大范围出露,包括白云岩裂隙孔洞水和灰岩裂隙溶洞水两种子类型。区内地下水以大气降雨渗透补给为主,局部地段接受地表水补给,补给方式分为面状分散补给和点状集中补给,其中面状分散补给主要分布于柳州市北部融安县和东部鹿寨县的碎屑岩区,而点状集中补给主要分布于柳州市中南部岩溶区,具有补给量较大、补给迅速的特点。受柳江及其支流组成的水文网控制,区内地下水主要由北向南径流。在柳州市中北部地区,基岩裂隙水多以上升泉和上升泉群的方式排泄,具有流量小、较稳定的特点;在柳州市中南部地区,则以岩溶泉、地下河的方式集中排泄。

2 样品测试与研究方法

根据研究区的水文地质条件,共采集地下水样 119 组,其中城区地下水样 31 组,非城区地下水样 88 组,均为岩溶地下水,采样点分布情况详见图 1。采样瓶为 500 mL 聚乙烯棕色瓶,采样前进行润洗并通过 0.45 μm 滤膜过滤。样品的采集、保存和运送参照《地下水环境测技术规范(HJ/T164-2004)》执行。采用德国 Multi3210 型多参数水质仪现场测定地下水样的温度、pH、总溶解性固体(TDS)、电导率(E_c)、溶解氧等指标, Ca^{2+} 和 HCO_3^- 指标由德国 Merck 水质测试盒现场滴定,主要阴、阳离子指标送至自然资源部岩溶地质资源环境监督检测中心进行测试,测试仪器为瑞士万通 940 型离子色谱仪,测试水样阴阳离子电荷平衡误差均在 5% 以内。采用 SPSS 软件进行数理统计分析(包括描述性统计、因子分析等),饱和指数由 Phreeqc 水化学模拟软件计算、Piper 图和离子比例系数图由 Aquachem 水化学分析软件绘制,地下水质量采用模糊综合评价法进行评价。

3 地下水水化学特征

3.1 地下水水化学基本特征

研究区地下水水化学指标如表1。从表1可看出,研究区内岩溶地下水的pH值范围为6.30~8.56,平均值为7.41,整体为中—弱碱性水,少数为酸性水。总硬度和TDS的变化幅度较大,分别为94.43~400.16 mg·L⁻¹和116.38~542.00 mg·L⁻¹,变幅均超过4倍,平均值分别为251.09 mg·L⁻¹和285.35 mg·L⁻¹,属于低TDS中硬水。对比城区岩溶地下水与非城区岩溶地下水的测试数据发现,城区岩溶地下水总硬度和TDS明显高于非城区,表明城区内的人类活动对地下水的影响强度较大。

区内岩溶地下水的主要阳离子为Ca²⁺,含量为28.87~114.08 mg·L⁻¹,平均值为75.95 mg·L⁻¹,其次为Mg²⁺,含量为0.85~39.88 mg·L⁻¹,平均值为14.91 mg·L⁻¹。主要阴离子为HCO₃⁻,含量为91.24~432.58 mg·L⁻¹,平均值为259.87 mg·L⁻¹,其次为SO₄²⁻,含量为4.38~221.22 mg·L⁻¹,平均值为23.44 mg·L⁻¹。城区与非城区在主要阴阳离子方面存在较明显的差异,其中Mg²⁺、Na⁺、Cl⁻、SO₄²⁻和Γ指标的平均值相差2倍以上,剩余指标无明显差异。

采用变异系数(C_v)分析地下水化学组分形成及

演化的复杂程度。一般来说,当C_v小于0.1时,属于弱变异;当C_v介于0.1~1.0之间,属于中等变异,当C_v大于1.0是,属于强变异。从表1可以看出,城区的地下水变异程度明显大于非城区的,除了Na⁺、SO₄²⁻、Γ、三氮和重金属等指标属于中等变异外,剩余指标均属于强变异,pH的变异性最大。

备注:pH、变异系数(C_v)为无量纲;其余单位为mg·L⁻¹;总硬度以CaCO₃计。

3.2 地下水化学类型

利用Piper图展示研究区岩溶地下水的水化学类型(图2)。从图2可看出,城区岩溶地下水与非城区岩溶地下水在Piper图中分布特征存在一定的差异,它们主要分布在菱形的左部,但城区的岩溶地下水点相对集中,非城区岩溶地下水点相对分散。

城区岩溶地下水的水化学类型以HCO₃-Ca·Mg型为主,约占70.97%,其次为HCO₃-Ca型,约占19.35%。非城区岩溶地下水的水化学类型主要为HCO₃-Ca型,约占65.91%,其次为HCO₃-Ca·Mg型,约占30.68%。城区与非城区均有SO₄²⁻型水,但二者相差较大,城区的SO₄²⁻型水占比约为9.68%,远高于非城区的3.41%;城区的SO₄²⁻型水包括HCO₃-SO₄-Ca·Na型水和HCO₃-SO₄-Ca·Mg型水,非城区的SO₄²⁻型水仅有HCO₃-SO₄-Ca·Mg型水,说明城区岩溶地下水污染更为严重,且污染源较多。而以HCO₃-Ca·Mg型为主

表1 研究区地下水水化学参数统计

Table 1 Test data of groundwater hydrochemical indexes in the study area

| 项目 | 总体 | | | | 城区 | | | | 非城区 | | | |
|-------------------------------|--------|-------------------------|-----------------------|----------------|--------|-------------------------|------------------------|----------------|--------|-------------------------|-----------------------|----------------|
| | 最小值 | 最大值 | 平均值 | C _v | 最小值 | 最大值 | 平均值 | C _v | 最小值 | 最大值 | 平均值 | C _v |
| 总硬度 | 94.43 | 400.16 | 251.09 | 4.47 | 135.17 | 389.10 | 287.93 | 4.84 | 94.43 | 400.16 | 238.12 | 4.85 |
| TDS | 116.38 | 542.00 | 285.35 | 3.80 | 150.69 | 542.00 | 348.67 | 3.85 | 116.38 | 440.94 | 263.04 | 4.89 |
| pH | 6.30 | 8.56 | 7.41 | 21.15 | 6.87 | 8.56 | 7.48 | 23.00 | 6.30 | 8.17 | 7.38 | 20.69 |
| Ca ²⁺ | 28.87 | 114.08 | 75.95 | 4.03 | 30.57 | 103.32 | 74.80 | 3.98 | 28.87 | 114.08 | 76.36 | 4.02 |
| Mg ²⁺ | 0.85 | 39.88 | 14.91 | 1.45 | 10.01 | 39.88 | 24.55 | 2.98 | 0.85 | 36.10 | 11.52 | 1.33 |
| K ⁺ | 0.03 | 7.61 | 1.13 | 1.03 | 0.35 | 4.18 | 1.73 | 1.61 | 0.03 | 7.61 | 0.93 | 0.89 |
| Na ⁺ | 0.34 | 61.09 | 4.51 | 0.62 | 0.75 | 61.09 | 11.26 | 1.01 | 0.34 | 20.79 | 2.13 | 0.79 |
| Cl ⁻ | 1.14 | 38.15 | 9.18 | 1.11 | 2.62 | 38.15 | 18.07 | 1.74 | 1.14 | 22.32 | 6.05 | 1.42 |
| SO ₄ ²⁻ | 4.38 | 221.22 | 23.44 | 0.75 | 6.50 | 221.22 | 40.17 | 0.86 | 4.38 | 159.10 | 17.55 | 0.83 |
| HCO ₃ ⁻ | 91.24 | 432.58 | 259.87 | 4.44 | 150.18 | 432.58 | 283.91 | 4.13 | 91.24 | 356.67 | 251.41 | 4.81 |
| Γ | 0.00 | 0.56 | 0.02 | 0.29 | 0.00 | 0.56 | 0.07 | 0.51 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 1.44 |
| F ⁻ | 0.00 | 0.29 | 0.08 | 1.55 | 0.02 | 0.29 | 0.06 | 1.18 | 0.00 | 0.23 | 0.08 | 1.74 |
| 三氮 | 0.00 | 73.17 | 5.62 | 0.57 | 0.00 | 73.17 | 7.86 | 0.75 | 0.00 | 64.16 | 4.93 | 0.77 |
| 重金属 | 0.00 | 450.00×10 ⁻³ | 7.79×10 ⁻³ | 0.34 | 0.00 | 250.00×10 ⁻³ | 11.16×10 ⁻³ | 0.48 | 0.00 | 450.00×10 ⁻³ | 6.65×10 ⁻³ | 0.34 |

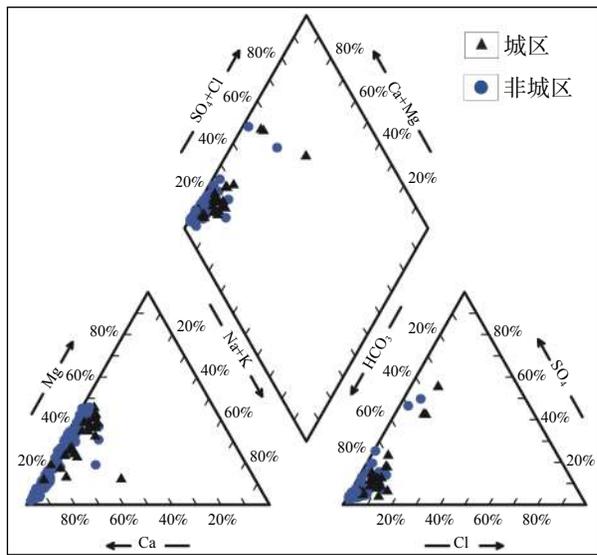


图 2 岩溶地下水 Piper 三线图
Fig. 2 Piper diagram of the karst groundwater

的岩溶地下水成因不仅与白云岩溶解有关,还与白云质灰岩的溶解有关。

3.3 地下水水化学成因机制

3.3.1 Gibbs 图

Gibbs 图由纵坐标轴(TDS 对数值)和横坐标轴

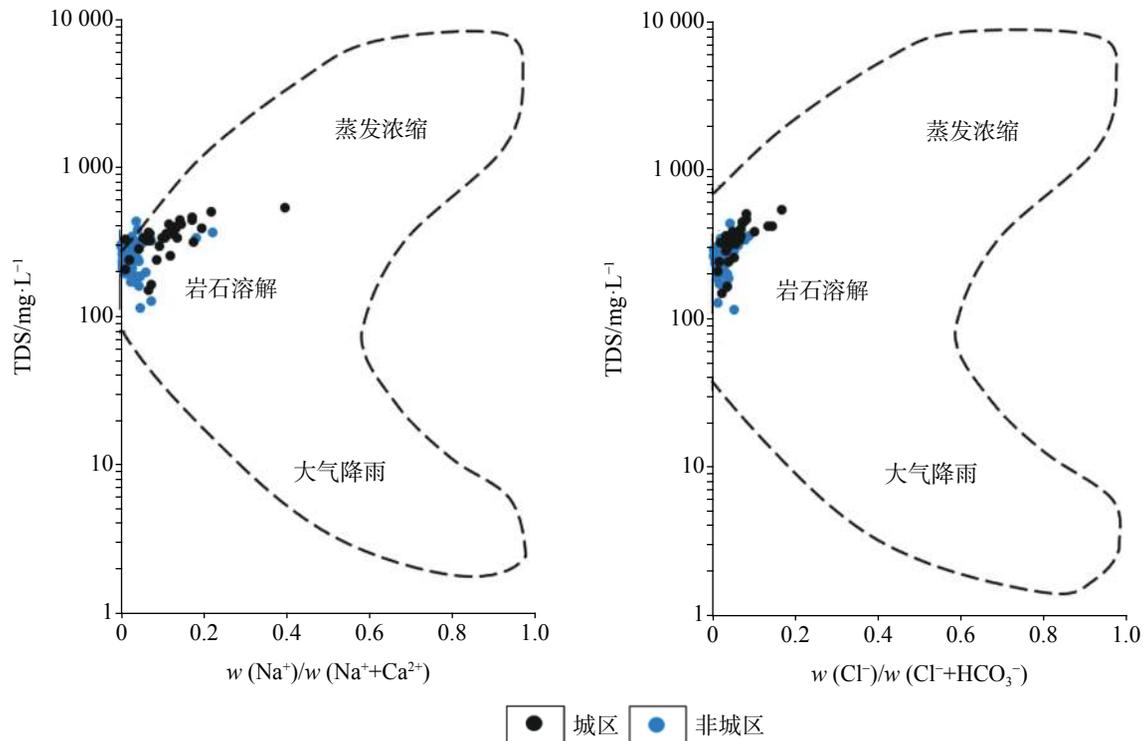


图 3 研究区岩溶地下水 Gibbs 图
Fig. 3 Gibbs diagram of the karst groundwater in study area

($\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ 或 $\text{Cl}^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$ 值)组成,可以反映地下水主要化学组分的来源^[38]。Gibbs 图将水化学组分的控制因素分为三种,分别是大气降雨、浓缩蒸发和岩石溶解^[39]。从图 3 中可看出,研究区岩溶地下水的 TDS 范围为 $116.38 \sim 542.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ 和 $\text{Cl}^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$ 的范围分别为 $0.003 \sim 0.40$ 和 $0.003 \sim 0.17$,表明研究区岩溶地下水样点中大部分分布在岩石溶解区域,少部分有向浓缩蒸发区域迁移的趋势,且城区的迁移程度远大于非城区的,原因是城区位于柳江附近,属于水位埋深较浅且径流相对缓慢的排泄区,蒸发强度较大。另有少部分岩溶地下水样点呈现出向大气降雨区域迁移的趋势,且非城区的迁移程度大于城区的,其原因是非城区大多属于补给区,受大气降雨的影响相对较大。综上所述,研究区的地下水化学组分主要受控于岩石溶解作用,少部分受控于大气降雨作用和浓缩蒸发作用。

3.3.2 离子比值系数的指示意义

受不同水文地下水环境控制,岩溶地下水的相关水化学离子的比值系数存在一定差异,并且利用这种差异可以反演区域内的水文地球化学过程^[40]。

因此,根据研究区内主要阴、阳离子的浓度值绘制离子比值系数图,进而探讨岩溶地下水化学组分的物源关系(图4-图7)。

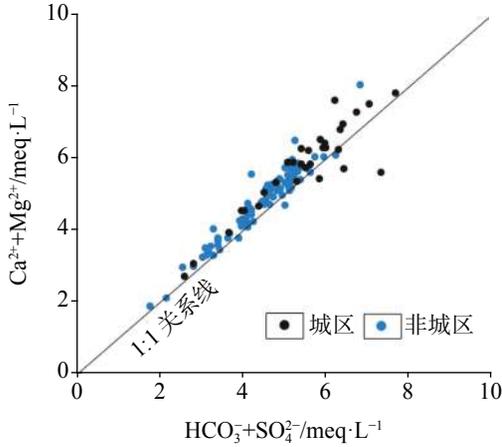


图4 Ca²⁺+Mg²⁺与HCO₃⁻+SO₄²⁻关系

Fig. 4 Relationships between Ca²⁺+Mg²⁺ and HCO₃⁻+SO₄²⁻

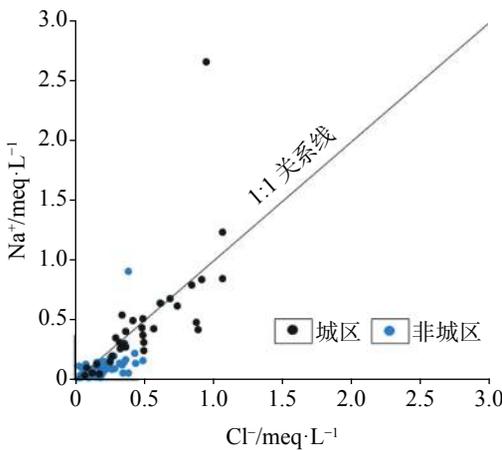


图5 Na⁺与Cl⁻关系

Fig. 5 Relationships between Na⁺ and Cl⁻

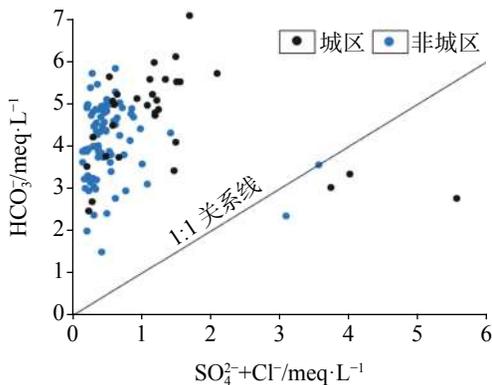


图6 HCO₃⁻与SO₄²⁻+Cl⁻关系

Fig. 6 Relationships between HCO₃⁻ and SO₄²⁻+Cl⁻

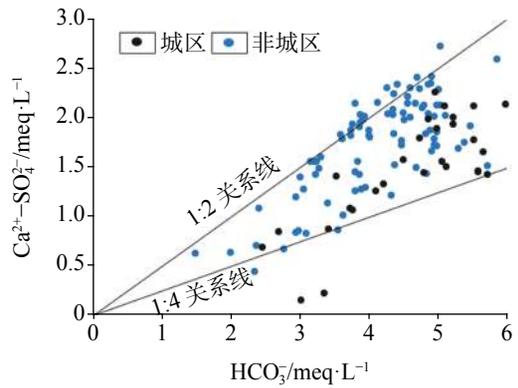


图7 Ca²⁺-SO₄²⁻与HCO₃⁻关系

Fig. 7 Relationships between Ca²⁺-SO₄²⁻ and HCO₃⁻

图4和图5分别显示是Ca²⁺+Mg²⁺与HCO₃⁻+SO₄²⁻、Na⁺与Cl⁻的比值关系。可以看出,区内岩溶地下水点主要分布在1:1关系线附近,表明了形成Ca²⁺、Mg²⁺和HCO₃⁻等水化学组分的是岩溶地下水中碳酸盐岩类矿物溶解,而SO₄²⁻和Cl⁻主要来源于人类活动/土地利用过程中的工业废气、废渣、废水和生活垃圾、废水等。城区岩溶地下水点的分布位置明显位于在非城区的上方,且离散程度更高,究其原因主要是城区内工业污染水和生活污染水的排放量远高于非城区的,导致城区的矿物溶解作用更为强烈、水化学组分的浓度更高。

图6中研究区的岩溶地下水点主要分布在1:1关系线的上方,说明区内碳酸盐岩的溶解作用占主导地位。对比城区和非城区的岩溶地下水点分布位置发现,城区的分布位置明显在非城区的右方,即SO₄²⁻和Cl⁻的整体浓度增大,这说明城区的SO₄²⁻和Cl⁻主要来源于城区内工业“三废”、生活废水等污染源的直排,这造成了SO₄²⁻和Cl⁻的浓度增大,也是工业型城市的典型特征。

为了探讨方解石、白云石等碳酸盐岩类矿物对区内岩溶地下水中Ca²⁺和HCO₃⁻的影响程度,采用Ca²⁺-SO₄²⁻与HCO₃⁻的比值关系进行判定(需要剔除硫酸岩盐类矿物的溶解含量)。当w(Ca²⁺-SO₄²⁻)/w(HCO₃⁻)大于等于0.5时, Ca²⁺和HCO₃⁻主要来源于方解石矿物的溶解;当w(Ca²⁺-SO₄²⁻)/w(HCO₃⁻)小于等于0.25时,主要来源于白云石矿物的溶解;当w(Ca²⁺-SO₄²⁻)/w(HCO₃⁻)介于0.25~0.5之间,来源于方解石和白云石的共同溶解。从图7可看出,岩溶地下水点大部分位于1:2关系线和1:4关系线之间,表明研究区岩溶地下水的Ca²⁺和HCO₃⁻主要来源于

方解石和白云石的共同溶解,但城区与非城区的分布范围有所差异,城区的水点更偏向于1:4关系线,表明主要来源于白云石的溶解;而非城区的更偏向于1:2关系线,表明主要来源于方解石的溶解。

3.3.3 矿物饱和指数

矿物饱和指数(SI)可以显示某种矿物在岩溶地下水中溶解或沉淀的状态。当 $SI>0$ 时,矿物呈饱和状态;当 $SI=0$ 时,矿物处于平衡状态;当 $SI<0$ 时,矿物呈溶解状态。从表2可看出,方解石和白云石的SI范围分别为0.14~1.28和-0.32~2.46,平均值分别为0.76和1.40。因此,研究区的方解石和绝大多数白云石为饱和状态,说明岩溶地下水水化学组分受方解石和白云石的溶解沉淀影响。而石膏和盐岩的最大值分别为-0.38和-5.85,均小于0,表明石膏和盐岩均为溶解状态。结合研究区岩溶地下水中 Mg^{2+} 含量相对较低的特征,得出水中 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 主要来源于方解石溶解结论,这与前文离子比例系数的结论是一致的。

表2 研究区矿物饱和指数计算结果

Table 2 Calculation results of mineral saturation index in the study area

| 矿物 | SI值 | | |
|-----|-------|-------|-------|
| | 最小值 | 最大值 | 平均值 |
| 方解石 | 0.14 | 1.28 | 0.76 |
| 白云石 | -0.32 | 2.46 | 1.40 |
| 石膏 | -2.31 | -0.38 | -1.21 |
| 盐岩 | -9.69 | -5.85 | -8.03 |

3.3.4 因子分析

选择研究区内119组地下水样中的总硬度、TDS、PH、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 NO_3^- 、 F^- 、Mn、Zn、Hg、As、Pb、Cd等18项指标进行因子分析,进而了解研究区内岩溶地下水水化学组分的形成演化机制^[41]。本文提取4个主因子(特征值均大于1),累计贡献率为85.53%(表3),能够反映样本数据的基本信息。

因子1(F_1)的贡献率为31.52%,其中总硬度、TDS、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 HCO_3^- 的荷载值较高。因子1的得分高值区域主要分布在柳州市柳江区、鹿寨县西北部等地区,该区域的地层主要为石炭系中下统

表3 岩溶地下水因子载荷矩阵

Table 3 Factor load matrix of karst groundwater

| 项目 | F_1 | F_2 | F_3 | F_4 |
|-------------|--------|--------|--------|--------|
| 总硬度 | 0.972 | 0.040 | 0.150 | 0.141 |
| TDS | 0.868 | 0.167 | 0.423 | 0.192 |
| pH | 0.274 | -0.216 | -0.016 | 0.749 |
| Ca^{2+} | 0.881 | 0.220 | -0.068 | -0.155 |
| Mg^{2+} | 0.706 | -0.225 | 0.334 | 0.446 |
| K^+ | 0.075 | 0.163 | 0.724 | 0.241 |
| Na^+ | 0.261 | 0.321 | 0.672 | 0.357 |
| Cl^- | 0.420 | 0.093 | 0.636 | 0.438 |
| SO_4^{2-} | 0.158 | 0.334 | 0.849 | -0.119 |
| HCO_3^- | 0.958 | -0.130 | -0.137 | 0.133 |
| NO_3^- | 0.274 | 0.242 | 0.081 | 0.680 |
| F^- | -0.011 | 0.731 | -0.042 | -0.187 |
| Mn | -0.131 | 0.138 | 0.507 | 0.213 |
| Zn | 0.016 | 0.693 | 0.293 | 0.250 |
| Hg | -0.093 | 0.648 | -0.325 | -0.236 |
| As | -0.091 | 0.613 | 0.045 | -0.055 |
| Pb | 0.095 | 0.755 | 0.302 | 0.013 |
| Cd | 0.082 | 0.697 | 0.113 | -0.058 |
| 特征值 | 4.559 | 3.638 | 2.621 | 1.554 |
| 贡献率/% | 31.52 | 25.15 | 18.12 | 10.74 |
| 累计贡献率/% | 31.52 | 74.79 | 49.64 | 85.53 |

(C_{1yt} 、 C_{1y} 、 C_{1-2d} 、 C_{2d})和泥盆系上统(D_{3e} 、 D_{3r}),岩性主要以厚层状的灰岩、白云岩为主,其 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 等指标浓度值较高,与方解石、白云石的溶解相关。因此,因子1代表了研究区内碳酸盐矿物的溶解对岩溶地下水水化学组分的影响。

因子2(F_2)的贡献率为25.15%,其中Mn、Zn、Hg、As、Pb、Cd、 F^- 的荷载值较高。因子2的得分高值区域主要分布于柳州市柳南区、柳北区等地区,该区域属于重工业密集区,拥有柳钢、柳电、柳化、柳工等多家重工业企业,废水、废气和废渣的排放问题一直是柳州市的主要工业污染源,直接导致地下水重金属浓度超标,其中Hg超标最高,最大值超标近8倍。因此,因子2代表了工业污染对重金属组分的影响。

因子3(F_3)的贡献率为18.12%,其中 K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 的荷载值较高。因子3的得分高值区域主要分布在柳州市城中区、鱼峰区以及鹿寨县柳城县县城等地区,这些地区均是人口密集的地区,人类活动强烈,生活污水排放与生活垃圾淋滤所产生的化

学离子多为 K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 。因此,因子3代表了生活污染对岩溶地下水水化学组分的影响。

因子4(F_4)的贡献率为10.74%,其中pH、 NO_3^- 的荷载值较高。因子4的得分高值区域主要分布在柳江、洛清江、龙江等河谷地带内。这些地区是柳州市农业主产区,pH、 NO_3^- 荷载值较高的原因有两个方面,一方面是农业活动过程中化肥、农药使用较多,另一方面是养殖业产生的动物粪便的直接排放。因此,因子4代表了农业活动对岩溶地下水水化学组分的影响。

根据上述4个主因子得分高值区域的分布特征可看出,影响城区和非城区岩溶地下水水化学组分的因子有明显差异。具体表现为:影响城区岩溶地下水水化学组分的因子首要为人为因素,即工业污染(工业“三废”排放)和生活污染(生活垃圾和生活废水);其次为水-岩作用,即碳酸盐矿物溶解作用。而影响非城区的因子主要为水-岩作用(碳酸盐矿物溶解作用),其次为农业活动(化肥及农药使用、养殖业中动物粪便直排)。

4 地下水质量评价

根据《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017),利用模糊综合评价法^[42]对总硬度、TDS、pH、 Na^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 NH_4^+ 、 F^- 、Mn、Zn、Hg、 Cr^{6+} 、As、Pb、Cd、Se、Al、 Γ 等20项指标进行地下水质量评价,评价结果如表4所示。

表4 研究区岩溶地下水水质评价结果
Table 4 Evaluation results of karst groundwater quality in the study area

| 区域 | 水质评价等级 | 数量 | 比例/% |
|-----|--------|-----|-------|
| 城区 | I-III类 | 20 | 64.52 |
| | IV-V类 | 11 | 35.48 |
| 非城区 | I-III类 | 84 | 95.45 |
| | IV-V类 | 4 | 4.55 |
| 合计 | I-III类 | 104 | 87.39 |
| | IV-V类 | 15 | 12.61 |

从表4中可以看出,研究区岩溶地下水水质整体较好,以I-III类水为主,占比87.39%。但不同区域的水质差异较大,其中城区的水质较差,IV-V类水的比例高达35.48%,超标点主要分布在柳州市的柳

南区、柳北区等地区,超标因子主要为Al、Mn、Pb、Fe、Hg,超标原因有两方面,主要原因是受该地区所属的柳钢、柳电、柳化、柳工等多家重工业企业的“三废”排放的影响,但Al、Mn、Fe等离子超标也可能与地球化学背景有关。非城区的水质较好,IV-V类的比例仅为4.55%,超标点主要分布在柳江、洛清江等河谷地带,超标原因是该地区属于农业生产区,化肥、农药等在农业生产中频繁使用,以及农村地区人畜粪便污水的排放,超标因子为三氮。

5 结论

(1)柳州市的岩溶地下水属于中-弱碱性水,主要阳离子为 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} ,主要阴离子为 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} ,在浓度和变异程度上,城区的均大于非城区的。在水化学类型方面,城区的水化学类型以 HCO_3^- -Ca+Mg型为主,非城区则以 HCO_3^- -Ca型为主,城区的 SO_4^{2-} 型水比例远高于非城区的;

(2)研究区地下水化学组分主要受控于岩石溶解作用,以方解石、白云石等碳酸盐矿物溶解为主(城区源于白云石溶解,非城区源于方解石溶解),部分地下水受大气降雨和浓缩蒸发作用影响,表现出水化学组分的主控因素较为复杂。此外,研究区还受到工业污染(重工业企业的“三废”排放)、城镇生活污染和农业活动(化肥、农药、人畜粪便污水等)的影响;不同功能区的水化学敏感指标有差异,工业区以重金属为主,农业区以三氮为主,生活区以 K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 为主。矿物饱和指数表明,区内方解石和绝大多数白云石为饱和状态,而石膏和盐岩均为溶解状态;

(3)研究区岩溶地下水水质整体较好,以I-III类水为主,占比高达87.39%。但不同区域的水质差异较大,其中城区的水质较差,超标点主要分布在柳州市的柳南区、柳北区等地区,超标因子主要为Al、Mn、Pb、Fe、Hg;非城区的水质较好,超标点仅分布在柳江、洛清江等河谷地带,超标因子为三氮。

参考文献

- [1] 夏日元,卢海平,曹建文,赵良杰,王喆,栾崧.南方岩溶区地下水资源特征与水资源保障对策[J].中国地质,2021(网络版).
XIA Riyuan, LU Haiping, CAO Jianwen, ZHAO Liangjie, WANG Zhe, LUAN Song. Characteristics of groundwater resources in southern karst areas and water resources guarantee

- countermeasures [J]. *Geology in China*, <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1167.p.20210726.1711.002.html>.
- [2] 袁道先. 岩溶地区的地质环境和水文生态问题[J]. *南方国土资源*, 2003(1): 22-25.
YUAN Daoxian. Geological environment and hydrologic ecology in karst area[J]. *Nanfang Guotu Ziyuan*, 2003(1): 22-25.
- [3] 曹建华, 袁道先, 童立强. 中国西南岩溶生态系统特征与石漠化综合治理对策[J]. *草业科学*, 2008, 25(9): 40-50.
CAO Jianhua, YUAN Daoxian, TONG Liqiang. Features of karst ecosystem and integrating measure for rock desertification in southwest China[J]. *Pratacultural Science*, 2008, 25(9): 40-50.
- [4] 朱丹尼, 邹胜章, 周长松, 李录娟, 谢浩. 不同城镇功能区岩溶地下水化学敏感因子识别[J]. *中国岩溶*, 2018, 37(4): 484-492.
ZHU Danni, ZOU Shengzhang, ZHOU Changsong, LI Lujuan, XIE Hao. Identification of hydrochemical sensitive factors of karst groundwater in different functional urban areas[J]. *Carsologica Sinica*, 2018, 37(4): 484-492.
- [5] 张海月, 杨平恒, 王建力, 蓝家程, 詹兆君, 任娟, 张宇. 城市化对岩溶水系统化学组分演化的影响: 以重庆市南山老龙洞地下河为例[J]. *中国岩溶*, 2017, 36(4): 541-549.
ZHANG Haiyue, YANG Pingheng, WANG Jianli, LAN Jiacheng, ZHAN Zhaojun, REN Juan, ZHANG Yu. Effect of urbanization on the hydrogeochemical evolution of karst groundwater system: A case of the Laolongdong watershed, Chongqing, China[J]. *Carsologica Sinica*, 2017, 36(4): 541-549.
- [6] Wang Zhe, Li Jiang, Lu Li, Cao Jianwen, Zhao Liangjie, Luan Song. Source, partition and ecological risk of polycyclic aromatic hydrocarbons in karst underground river environment, southern China[J]. *Water*, 2021, 13(19): 2655.
- [7] 刘长礼, 王秀艳, 吕敦玉, 赵悦文. 中国南方岩溶地下水污染源污染风险评估及防控对策[J]. *地球学报*, 2017, 38(6): 910-918.
LIU Changli, WANG Xiuyan, Lü Donyu, ZHAO Yuewen. Risk assessment and control countermeasures of southern China's karst groundwater areal source pollution[J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 2017, 38(6): 910-918.
- [8] 夏日元, 蒋忠诚, 邹胜章, 曹建华, 覃小群, 苏春田, 罗为群, 周立新. 岩溶地区水文地质环境地质综合调查工程进展[J]. *中国地质调查*, 2017, 4(1): 1-10.
XIA Riyuan, JIANG Zhongcheng, ZOU Shenzhang, CAO Jianhua, QIN Xiaoqun, SU Chuntian, LUO Weiqun, ZHOU Lixin. Progress of hydrogeology and environmental geology comprehensive survey in karst area[J]. *Geological Survey of China*, 2017, 4(1): 1-10.
- [9] 吴华英, 李腾芳, 程瑞瑞, 黄奇波, 潘晓东. 我国岩溶地下水受污染的原因与污染特征[J]. *中国矿业*, 2021, 30(S1): 101-104.
WU Huaying, LI Tengfang, CHENG Ruirui, HUANG Qibo, PAN Xiaodong. Causes and characteristics of the pollution of karst groundwater in China[J]. *China Mining Magazine*, 2021, 30(S1): 101-104.
- [10] 唐春雷, 赵春红, 申豪勇, 梁永平, 王志恒. 娘子关泉群水化学特征及成因[J]. *环境科学*, 2021, 42(3): 1416-1423.
TANG Chunlei, ZHAO Chunhong, SHEN Haoyong, LIANG Yongping, WANG Zhiheng. Chemical characteristics and causes of groups water in Niangziguan Spring[J]. *Environmental Science*, 2021, 42(3): 1416-1423.
- [11] 高帅, 李常锁, 贾超, 孙斌, 张海林, 逢伟. 济南趵突泉泉域岩溶水化学特征时空差异性研究[J]. *地质学报*, 2019, 93(S1): 61-70.
GAO Shuai, LI Changsuo, JIA Chao, SUN Bin, ZHANG Hailin, PANG Wei. Spatiotemporal difference study of karst hydrochemical characteristics in the Baotu Spring area of Jinan[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2019, 93(S1): 61-70.
- [12] Li Xian, Wang Yixian, Shu Longcang, WANG Yanqiao, TONG Fang, HAN Junling, SHU Wenyu, LI Delong, WEN Jinmei. The controlling factors of the karst water hydrochemistry in a karst basin of southwestern China[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2021, 80(24): 793.
- [13] 张春潮, 侯新伟, 李向全, 王振兴, 桂春雷, 左雪峰. 三姑泉域岩溶地下水水化学特征及形成演化机制[J]. *水文地质工程地质*, 2021, 48(3): 62-71.
ZHANG Chunchao, HOU Xinwei, LI Xiangquan, WANG Zhenxing, GUI Chunlei, ZUO Xuefeng. Hydrogeochemical characteristics and evolution mechanism of karst groundwater in the catchment area of the Sangu spring[J]. *Hydrogeology and Engineering Geology*, 2021, 48(3): 62-71.
- [14] 王瑞, 李潇瀚. 百泉泉域岩溶地下水水化学演化特征及成因[J]. *中国岩溶*, 2021, 40(3): 398-408.
WANG Rui, LI Xiaohan. Hydrochemical characteristics and genesis of karst groundwater in the Baiquan spring catchment[J]. *Carsologica Sinica*, 2021, 40(3): 398-408.
- [15] 卢丽, 王喆, 裴建国, 邹胜章, 林永生, 樊连杰. 西南地区典型岩溶地下水系统污染模式[J]. *南水北调与水利科技*, 2018, 16(6): 89-96.
LU Li, WANG Zhe, PEI Jianguo, ZOU Shengzhang, LIN Yongsheng, FAN Lianjie. Study on pollution model of typical karst groundwater system in area of southwest China[J]. *South-to-North Water Transfers and Water Science & Technology*, 2018, 16(6): 89-96.
- [16] Li Jun, Zhu Danni, Zhang Si, et al. Application of the hydrochemistry, stable isotopes and MixSIAR model to identify nitrate sources and transformations in surface water and groundwater of an intensive agricultural karst wetland in Guilin, China[J]. *Eco-toxicology and Environmental Safety*, 2022, 231: 113205.
- [17] Qin Wenjing, Han Dongmei, Song Xianfang, Liu Shaohua. Sources and migration of heavy metals in a karst water system under the threats of an abandoned Pb-Zn mine, southwest China[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 277: 116774.
- [18] Ana I,Marín, José Francisco Martín Rodríguez, Juan Antonio Barberá. Groundwater vulnerability to pollution in karst aquifers, considering key challenges and considerations: application to the Ubrique springs in southern Spain[J]. *Hydrogeology Journal*,

- 2021, 29: 379-396.
- [19] 乔肖翠, 李雪, 刘琰. 2种方法在典型岩溶区地下水质量评价中的对比: 以地苏地下河为例[J]. *环境工程技术学报*, 2021, 11(2): 291-297.
QIAO Xiaocui, LI Xue, LIU Yan. Comparison of two methods in groundwater quality assessment in typical karst areas: taking Disu underground river as an example[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2021, 11(2): 291-297.
- [20] 王亚维, 王中美, 王益伟, 褚双燕. 基于GRA-AHP模型的岩溶地下水水质评价[J]. *水力发电*, 2019, 45(8): 1-3, 62.
WANG Yawei, WANG Zhongmei, WANG Yiwei, CHU Shuangyan. Evaluation of karst groundwater quality based on GRA-AHP model[J]. *Water Power*, 2019, 45(8): 1-3, 62.
- [21] 黄晨晖, 时坚, 吴华英. 土地利用对刁江流域岩溶水水质的影响[J]. *湖北农业科学*, 2014, 53(3): 522-527.
HUANG Chenhui, SHI Jian, WU Huaying. Effects of land use on karst groundwater quality in Diaojiang river basin[J]. *Hubei Agricultural Sciences*, 2014, 53(3): 522-527.
- [22] 林云, 曹飞龙, 武亚遵, 任华鑫, 贾方建. 北方典型岩溶泉域地下水水文地球化学特征分析: 以鹤壁许家沟泉域为例[J]. *地球与环境*, 2020, 48(3): 294-306.
LIN Yun, CAO Feilong, WU Yazun, REN Huaxin, JIA Fangjian. Hydrogeochemical characteristics of groundwater in typical karst spring areas of North China: A case study in the Xujiagou spring area, Hebi[J]. *Earth and Environment*, 2020, 48(3): 294-306.
- [23] 唐春雷, 郑秀清, 梁永平. 龙子祠泉域岩溶地下水水化学特征及成因[J]. *环境科学*, 2020, 41(5): 2087-2095.
TANG Chunlei, ZHENG Xiuqing, LIANG Yongping. Hydrochemical characteristics and formation causes of ground karst water systems in the Longzici spring catchment[J]. *Environmental Science*, 2020, 41(5): 2087-2095.
- [24] 赵春红, 梁永平, 卢海平, 唐春雷, 申豪勇, 王志恒. 娘子关泉域岩溶水 SO_4^{2-} 、 $\delta^{34}\text{S}$ 特征及其环境意义[J]. *中国岩溶*, 2019, 38(6): 867-875.
ZHAO Chunhong, LIANG Yongping, LU Haiping, TANG Chunlei, SHEN Haoyong, WANG Zhiheng. Chemical characteristics and environmental significance of SO_4^{2-} and sulfur isotope in the karst watershed of the Niangziguan spring, Shanxi Province[J]. *Carsologica Sinica*, 2019, 38(6): 867-875.
- [25] Hao Liu, Zhang Kaiyi, Tian Maozhong. Investigation on pollution sources of a karst underground river in southwest Guizhou[J]. *IOP Conference Series:Earth and Environmental Science*, 2021, 861(7): 072115.
- [26] 王喆, 李江, 卢丽. 岩溶地下河系统水环境中多环芳烃污染特征[J]. *环境科学与技术*, 2021, 44(5): 186-193.
WANG Zhe, LI Jiang, LU Li. Pollution characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in water environment of karst underground river system[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 44(5): 186-193.
- [27] 蓝家程, 孙玉川, 胡宁. 重庆老龙洞岩溶地下水化学特征及影响因素[J]. *水资源保护*, 2018, 34(3): 37-44.
LAN Jiacheng, SUN Yuchuan, HU Ning. Hydrochemical characteristics of Laolongdong karst groundwater and its impact factors[J]. *Water Resources Protection*, 2018, 34(3): 37-44.
- [28] 张睿东, 陈盟, 李强, 王橛橛. 滇东高原牛栏江流域岩溶区地下水化学特征及成因分析[J]. *环境化学*, 2021, 40(12): 3828-3837.
ZHANG Ruidong, CHEN Meng, LI Qiang, WANG Xiaotong. Hydrochemical characteristics and genesis of groundwater in karst area of Niulanjiang River watershed of eastern Yunnan Plateau[J]. *Environmental Chemistry*, 2021, 40(12): 3828-3837.
- [29] 陆石基, 周宏, 刘伟, 陈乾龙, 燕子琪, 陈丽. 秭归岩溶流域锶的分布特征与富集规律[J]. *中国地质*, 2021, 48(6): 1865-1874.
LU Shiji, ZHOU Hong, LIU Wei, CHEN Qianlong, YAN Ziqi, CHEN Li. Distribution and enrichment of strontium in the Zigui karst watershed[J]. *Geology in China*, 2021, 48(6): 1865-1874.
- [30] 张艳青, 张志才, 陈喜, 王刚, 程勤波, 刘皓, 彭韬. 西南喀斯特流域岩溶水氢氧同位素时空分布特征及水文意义: 以后寨河流域为例[J]. *地球与环境*, 2022, 50(1): 25-33.
ZHANG Yanqing, ZHANG Zhicai, CHEN Xi, WANG Gang, CHENG Qinbo, LIU Hao, PENG Tao. Spatiotemporal features of deuterium and oxygen-18 in karst water and its relation to hydrological regime in the karst catchment of southwest china: A case study of Houzhai catchment[J]. *Earth and Environment*, 2022, 50(1): 25-33.
- [31] 苏春利, 张雅, 马燕华, 刘文波. 贵阳市岩溶地下水水化学演化机制: 水化学和锶同位素证据[J]. *地球科学*, 2019, 44(9): 2829-2838.
SU Chunli, ZHANG Ya, MA Yanhua, LIU Wenbo. Hydrochemical evolution processes of karst groundwater in Guiyang City: Evidences from hydrochemistry and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios[J]. *Earth Science*, 2019, 44(9): 2829-2838.
- [32] 张世旭, 王中美, 代天豪. 毕节地区岩溶地下水水化学特征与水质评价[J]. *长江科学院院报*, 2019, 36(5): 28-33, 41.
ZHANG Shixu, WANG Zhongmei, DAI Tianhao. Chemical characteristics and water quality assessment of karst groundwater in Bijie[J]. *Journal of Yangtze River Scientific Research Institute*, 2019, 36(5): 28-33, 41.
- [33] 李华, 文章, 谢先军, 罗朝辉, 顾栩. 贵阳市三桥地区岩溶地下水水化学特征及其演化规律[J]. *地球科学*, 2017, 42(5): 804-812.
LI Hua, WEN Zhang, XIE Xianjun, LUO Zhaohui, GU Xu. Hydrochemical characteristics and evolution of karst groundwater in Sanqiao district of Guiyang City[J]. *Earth Science*, 2017, 42(5): 804-812.
- [34] MING Xiaoxing, Chris Groves, WU Xinyu, CHANG longyan, ZHENG yanli, YANG Pingheng. Nitrate migration and transformations in groundwater quantified by dual nitrate isotopes and hydrochemistry in a karst World Heritage site[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 735: 138907.
- [35] 杨婷婷, 许光泉, ANESU Mabaire. 淮南潘谢矿区岩溶水化学

- 特征及其形成机制研究[J]. *地球与环境*, 2021, 49(3): 238-249.
- YANG Tingting, XU Guangquan, ANESU Mabaire. Chemical composition of karst groundwater of Panxie coal mining area in Huainan and its formation mechanism[J]. *Earth and Environment*, 2021, 49(3): 238-249.
- [36] Li Bo, Zhang Huiling, Long Jie, Fan Juan, Wu Pan, Chen Mengyu, Liu Pu, Li Tao. Migration mechanism of pollutants in karst groundwater system of tailings impoundment and management control effect analysis: Gold mine tailing impoundment case[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 350: 131434.
- [37] 宋煜, 李保珠. 云南会泽铅锌矿区地下水化学和同位素分析[J]. *地质学报*, 2018, 92(5): 1081-1089.
- SONG Yu, LI Baozhu. Hydrochemical and Isotopic Analysis of Groundwater in the Huize Lead-Zinc Mining District, Yunnan[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2018, 92(5): 1081-1089.
- [38] 韦虹, 吴锦奎, 沈永平, 张伟, 刘世伟, 周嘉欣. 额尔齐斯河源区融雪期积雪与河流的水化学特征[J]. *环境科学*, 2016, 37(4): 1345-1352.
- WEI Hong, WU Jinkui, SHEN Yongping, ZHANG Wei, LIU Shiwei, ZHOU Jiixin. Hydrochemical characteristics of snow meltwater and river water during snow-melting period in the headwaters of the Ertis River, Xinjiang[J]. *Environmental Science*, 2016, 37(4): 1345-1352.
- [39] Moran-Ramírez J, Ramos-Leal J A, Mählknecht J, Santacruz-DeLeón G, Martín-Romero F, Fuentes Rivas R, Mora A. Modeling of groundwater processes in a karstic aquifer of Sierra Madre Oriental, Mexico[J]. *Applied Geochemistry*, 2018, 95: 97-109.
- [40] Zhang Xiaobo, Li Xue, Gao Xubo. Hydrochemistry and coal mining activity induced karst water quality degradation in the Niangziguan karst water system, China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23: 6286-6299.
- [41] 刘学娜, 李海明, 李梦娣, 章卫华, 肖瀚. 天津平原区加油站地下水石油烃污染特征及其生物降解机理研究[J]. *地质前缘*, 2022, 29(3): 227-238.
- LIU Xuena, LI Haiming, LI Mengdi, ZHANG Weihua, XIAO Han. Pollution characteristics and biodegradation mechanism of petroleum hydrocarbons in gas station groundwater in the Tianjin Plain[J]. *Earth Science Frontiers*, 2022, 29(3): 227-238.
- [42] 吴易雯, 李莹杰, 张列宇, 过龙根, 李华, 席北斗, 王雷, 李曹乐. 基于主客观赋权模糊综合评价法的湖泊水生态系统健康评价[J]. *湖泊科学*, 2017, 29(5): 1091-1102.
- WU Yiwen, LI Yingjie, ZHANG Lieyu, GUO Longgen, LI Hua, XI Beidou, WANG Lei, LI Caole. Assessment of lakes ecosystem health based on objective and subjective weighting combined with fuzzy comprehensive evaluation[J]. *Journal of Lake Sciences*, 2017, 29(5): 1091-1102.

Hydrochemical characteristics and water quality evaluation of karst groundwater in typical industrial cities

LU Li^{1,2,3,4}, CHEN Yudao¹, ZOU Shengzhang^{2,3,4}, FAN Lianjie^{2,3,4}, LIN Yongsheng^{2,3,4}, WANG Zhe^{2,3,4}

(1. Collaborative Innovation Center for Water Pollution Control and Water Safety in Karst Area, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi 541004, China; 2. Institute of Karst Geology, Guilin, Guangxi 541004, China; 3. Key Laboratory of Karst Dynamics, MNR & GZAR, Guilin, Guangxi 541004, China; 4. Guangxi Karst Resources and Environment Research Center of Engineering Technology, Guilin, Guangxi 541004, China)

Abstract As economic pillars of the karst area in south China, industrial cities located in this area play an important role in the promotion of national strategy and economic development. Karst groundwater, the main water source of industrial cities in the karst area, is vital for urban development. Therefore, studies on hydrochemical characteristics of karst groundwater and solutions to water pollution problems have always been working focuses of local governments, but little attention to the chemical problems of karst groundwater in industrial cities has been paid in previous studies. This study takes karst groundwater in Liuzhou City, Guangxi as the research object. Based on karst hydrogeological survey, a total of 119 groups of karst underground water samples were collected, including 31 groups of urban underground water samples and 88 groups of non-urban underground water samples. Using mathematical statistics, hydrochemistry method (Piper diagram, Gibbs diagram, ion ratio coefficient, mineral saturation index calculation), factor analysis and fuzzy comprehensive evaluation method, we analyzed the hydrochemical characteristics and formation mechanism of karst groundwater in industrial cities, and carried out the quality evaluation of karst groundwater.

Results show that karst groundwater in the study area is generally medium-weak alkaline water with a small amount of acidic water. The main cations are Ca^{2+} and Mg^{2+} , and the main anions are HCO_3^- and SO_4^{2-} . In terms of concentration and variation degree, karst groundwater in urban areas is larger than that in non-urban areas. In terms of water chemistry types, there are also obvious differences between the two kinds of areas, that is, water chemistry types in urban areas are mainly $\text{HCO}_3\text{-Ca+Mg}$ type, while those in non-urban areas are mainly $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ type. The proportion of SO_4^{2-} type water in urban areas is much higher than that in non-urban areas, reflecting that urban areas suffer serious pollution from more pollution sources than non-urban areas.

The chemical composition of groundwater in the study area is mainly controlled by rock dissolution, industrial pollution, urban pollution and agricultural activities, with contribution rates of 31.52%, 25.15%, 18.12% and 10.74%, respectively. Dissolution factors of rock are mainly carbonate minerals such as calcite and dolomite, primarily from dolomite dissolution in urban areas and calcite dissolution in non-urban areas. The dissolution factors are mainly distributed in Liujiang district and northwestern Luzhai county of Liuzhou City. Industrial pollution factors are mainly distributed in Liunan district, Liubei district and other areas of Liuzhou City. The industrial pollution in these areas is related to the discharge of wastewater, waste gas and waste residue by a number of heavy industry enterprises, leading to the excessive concentration of heavy metals. Urban living pollution factors are mainly distributed in Chengzhong district, Yufeng district, Luzhai county, Liucheng county and other areas, and are related to domestic sewage discharge and domestic garbage leaching. The factors of agricultural activities are mainly distributed in Liujiang river, Luoqing river, Longjiang river and other river valleys, and are related to the use of chemical fertilizers and pesticides in agricultural activities and the direct discharge of animal feces from breeding.

Hydrochemical sensitivity indexes of different functional areas are diverse, among which the industrial area is dominated by heavy metals, agricultural area by trinitrogen, and living area by K^+ , Na^+ , Cl^- and SO_4^{2-} . Mineral saturation indexes show that calcite and most dolomite are saturated, while gypsum and salt rocks are dissolved. The karst groundwater quality is good as a whole, mainly I-III water, accounting for 86.29%, but the water quality varies greatly in different areas. The water quality in the urban area is poor, with the proportion of IV-V water as high as 35.48%. The places with water exceeding permitted levels are mainly distributed in Liunan district and Liubei district of Liuzhou City, and factors exceeding levels are Al, Mn, Pb, Fe and Hg. Reasons for exceeding levels are related to the discharge of "three types of waste" and geochemical background of heavy industry enterprises. The water quality in non-urban areas is better, and the proportion of IV-V water is only 6.45%. The places with water quality exceeding permitted are only distributed in Liujiang river valley and Luoqing river valley, and the factor exceeding levels is trinitrogen, which is caused by the excessive use of chemical fertilizers and pesticides.

Key words karst groundwater, hydrochemical characteristics, genetic mechanism, water quality evaluation, industrial city

(编辑 张玲)