

陈浩,王家鼎,王琳琳,等. 山东省邹城市东部地下水水化学特征及形成机制[J]. 中国岩溶, 2023, 42(1): 139-148.

DOI: 10.11932/karst20230110

# 山东省邹城市东部地下水水化学特征及形成机制

陈浩<sup>1,2</sup>,王家鼎<sup>1</sup>,王琳琳<sup>2</sup>,杨传伟<sup>2</sup>,姜福红<sup>2</sup>

(1. 西北大学, 陕西 西安 710069; 2. 山东省鲁南地质工程勘察院(山东省地质矿产  
勘查开发局第二地质大队), 山东 济宁 272100)

**摘要:**为研究山东省邹城市东部缺水山区地下水水化学特征、水质状况和水化学过程,采集研究区各类型地下水样品32件,检测 $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $HCO_3^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $F^-$ 、TH和TDS等化学指标,综合利用图解法、相关性分析和主成分分析等方法探讨其地下水的水化学特征和形成机制。结果表明:(1)研究区裂隙水、孔隙水与岩溶水具有相似的水化学特征,裂隙水和孔隙水的水化学类型以 $HCO_3-Ca$ 型为主,而岩溶水水化学类型为 $HCO_3-Ca \cdot Mg$ 型;(2)孔隙水、裂隙水和岩溶水水化学形成机制主要以水-岩相互作用为主,其次还受到人类活动的影响。孔隙水受水-岩相互作用和人类活动影响的比例分别为77.7%和10.5%,而裂隙水受影响的比例分别为63.9%和11.3%。

**关键词:**裂隙水;水化学特征;形成机制;主成分分析;邹城市

中图分类号: P641.1 文献标识码: A

文章编号: 1001-4810(2023)01-0139-10

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



## 0 引言

地下水水化学特征通常受水-岩作用、阳离子交换、混合作用、人类活动、蒸发、降水等多种因素共同影响<sup>[1-6]</sup>。这些因素决定地下水的化学成分,进而影响地下水水质的优劣。弄清楚地下水形成的影响因素对于地下水资源可持续开发利用、水资源的科学管理及水资源的利用方向等具有重要意义。传统水化学分析方法(如Piper图、Gibbs图及离子比值等方法)虽能对地下水化学特征及形成进行分析,但研究多变量的相互关系十分困难。近年来,主成分分析和聚类分析等多元统计学方法得到广泛应用,并取得较好效果,已成为研究水化学时空变化特征和识别水化学组分来源的有效工具<sup>[7]</sup>。张超等<sup>[8]</sup>综合运用数理统计方法、水文地质学、水文地球化学的

基本理论,探讨肥城市水化学特征及其时空分布规律、水化学特征形成机制及水文地球化学过程。王瑞等<sup>[9]</sup>在水文地质调查和样品采集测试的基础上,采用统计学方法、饱和指数计算和水化学方法对河北省邢台市百岁泉岩溶水化学特征展开系统分析,认为泉域岩溶地下水化学组分的含量主要受溶滤作用的影响,并以碳酸盐和硫酸盐类的风化溶解为主,局部伴随着硅酸盐矿物的溶解,而 $Na^+$ 和 $Cl^-$ 主要来源于少量岩盐的溶解。盛婷等<sup>[10]</sup>深入分析重庆市金佛山水房泉主要化学成分来源和地球化学敏感性,认为地下水系统水化学在人类活动的影响下更为敏感。彭凯等<sup>[11]</sup>基于水化学、同位素特征研究济南岩溶地下水补给来源,认为旱季泉水的主要来源为间接补给区岩溶地下水。叶慧君等<sup>[12]</sup>综合运用相关性分析、主成分分析等方法,并结合PHREEQC软

资助项目:山东省地下水水源地调查评价(鲁西南)项目[鲁地环(2016)02号]

第一作者简介:陈浩(1980—),男,硕士,高级工程师,主要研究方向为水文水资源。E-mail: lnychenhao@163.com.

通信作者:王家鼎(1962—),男,博士,教授,主要研究方向为水文地质工程地质。E-mail: wangjd@nwu.edu.cn.

收稿日期: 2022-01-01

件对矿物饱和度指数的计算结果,探讨贵州水城盆地地下水、地表水水化学特征现状及其影响因素。管清花等<sup>[13]</sup>对山东省济南市趵突泉泉域的岩溶地下水水化学特征与水环境进行分析,揭示各化学指标的区域分布特征、时间变化特征以及相互转化关系,总结出济南地区地下水环境现状与演化规律。综上所述,众多研究者关注的重点为开发利用程度较高的岩溶水,而对相对贫水区关注较少。

本研究区位于邹城市东部,岩浆岩广泛分布,区域水文地质条件研究程度低,是济宁市乃至山东省重要的缺水地区,多年来缺水成为困扰当地居民农业生产和生活的主要问题。近年来,山东省各级政府投入大量资金拟解决缺水地区居民的用水问题。本文基于山东省1:50 000水文地质调查项目取得的数据,采用传统水化学分析与多元统计相结合的方法,拟分析研究区地下水的水化学特征和形成机制,以期为类似缺水地区的地下水开发利用和水资源管理提供参考。

## 1 研究区概况

研究区位于山东省邹城市东部,面积约400 km<sup>2</sup>,为低山丘陵区,低山、丘陵相互穿插,中部凤凰山主峰海拔649 m,是区内最高峰;田黄镇至城前镇为山间谷地,地面标高一般在120~150 m。

研究区属暖温带半湿润季风气候区,四季分明,雨热同期。春季多风,气候干燥;夏季炎热,降水集中;秋季气温急降,降水较少;冬季低温寒冷,干旱少雪。区内多年平均降水量约为86 mm,最小为397.72 mm,最大为1 126.25 mm。降水在时间上分布不均,主要集中在夏季,其他季节降水稀少,年际之间和年内各季节的降水极不平衡。

研究区新太古代岩浆岩广泛分布,仅在研究区中部有寒武系地层零星出露。第四系松散层厚度较薄,一般不超过15 m,主要分布在山间谷地。区内有孔隙水、岩溶水和裂隙水三种地下水类型,其中以裂隙水为主(图1)。孔隙水赋存于第四系松散层中,含水层岩性以粉砂、砂质黏土和含砾砂质黏土为主,富水性相对较差,单井出水量一般小于500 m<sup>3</sup>·d<sup>-1</sup>;岩溶水赋存于寒武系九龙群馒头组与长清群朱砂洞组中,含水层岩性以灰岩、白云岩为主,富水性相对较好,单井出水量一般大于1 000 m<sup>3</sup>·d<sup>-1</sup>,在断裂带附近,

单井涌水量可达5 000 m<sup>3</sup>·d<sup>-1</sup>;裂隙水广泛分布于除研究区中部以外的大部分地区,岩性为新太古代、中元古代和中生代时期侵入的花岗岩、闪长岩,地下水主要赋存于浅部风化带或构造裂隙中,风化带深度一般小于30 m,构造裂隙空间发育差,总体富水差,单井涌水量一般小于100 m<sup>3</sup>·d<sup>-1</sup>。研究区地下水主要接受大气降水入渗,由丘陵山区向山间谷地流动,以农田灌溉和乡村生活开采的方式排泄。

## 2 研究方法

### 2.1 样品采集及测试方法

2020年5月(枯水期)对研究区32个取样点进行取样,其中裂隙水水样24个,孔隙水水样6个,岩溶水水样2个(图1)。取水样之前抽水数分钟,将井管内的陈旧水排出。采样前,利用预采样品对采样瓶进行3次以上的冲洗。采样后,样品放置在采样车中的恒温箱中保存运输,并在当天送至试验室。所有样品均在山东省鲁南地质工程勘察院水土测试中心进行分析。K<sup>+</sup>和Na<sup>+</sup>采用火焰发射光谱法测定, Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>和总硬度(TH)利用乙二胺四乙酸二钠滴定法测定, Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、F<sup>-</sup>和NO<sub>3</sub><sup>-</sup>采用离子色谱法测定, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>利用滴定法测定。

### 2.2 数据分析方法

利用Piper三线图和Gibbs图对水化学类型及水化学形成作用进行分析。Piper三线图和Gibbs图分别采用GW-Chart Calibration Plots和Surfer软件绘制。采用SPSS软件对水化学参数进行统计分析、相关性分析和主成分分析,结合研究区相关地质、水文地质资料,探讨研究区地下水水化学特征和形成机制。

## 3 结果与讨论

### 3.1 水化学特征及类型

#### 3.1.1 水化学特征

表1为研究区裂隙水、孔隙水和岩溶水水化学组分统计表。裂隙水和孔隙水中阳离子浓度均表现为Ca<sup>2+</sup>>Na<sup>+</sup>>Mg<sup>2+</sup>>K<sup>+</sup>,而两处岩溶水均表现为Ca<sup>2+</sup>>Mg<sup>2+</sup>>Na<sup>+</sup>>K<sup>+</sup>,但Mg<sup>2+</sup>与Na<sup>+</sup>相差不大;裂隙水、孔

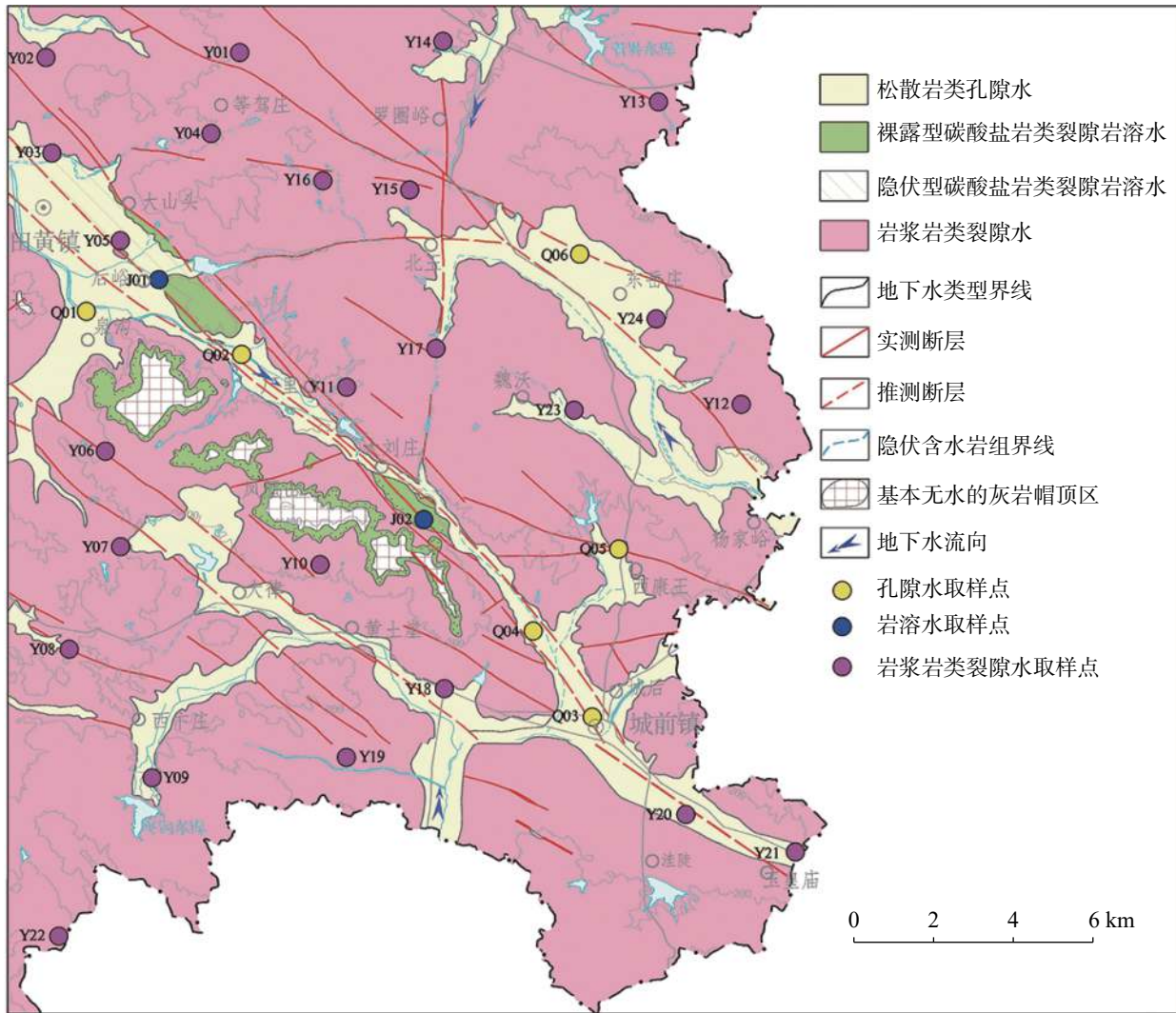


图 1 研究区水文地质及取样点位置分布图

Fig. 1 Distribution of sampling locations and hydrogeology in the study area

表 1 研究区水化学参数特征值统计表/mg · L<sup>-1</sup>

Table 1 Statistics of hydrochemical parameters of groundwater and surface water in the study area/mg · L<sup>-1</sup>

地下水类型	项目或编号	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (N)	TH	TDS
裂隙水 (n=24)	最小值	30.35	5.38	11.61	1.03	70.41	24.31	6.54	0.07	0.10	97.94	188.98
	最大值	173.67	26.05	80.99	9.52	333.82	137.78	99.30	1.33	48.08	521.16	765.08
	平均值	91.61	16.25	29.41	3.45	198.27	66.11	45.60	0.27	18.15	295.69	459.78
	标准差	39.01	5.41	16.58	2.03	69.85	29.93	27.76	0.28	13.26	113.47	178.43
	变异系数/%	42.59	33.28	56.36	58.87	35.23	45.27	60.88	103.14	73.06	38.38	38.81
孔隙水 (n=6)	最小值	60.42	11.53	13.72	1.43	133.53	29.91	19.97	0.10	0.28	198.35	271.09
	最大值	189.67	52.15	125.62	5.14	524.40	154.21	159.23	0.24	41.10	688.42	1152.00
	平均值	107.57	23.40	42.68	2.71	297.20	73.91	65.14	0.17	10.90	364.98	532.97
	标准差	50.86	14.86	44.48	1.53	180.21	42.81	52.32	0.05	16.04	185.68	331.25
岩溶水 (n=2)	变异系数/%	47.28	63.51	104.24	56.49	60.64	57.93	80.33	29.41	147.16	50.87	62.15
	J1	84.37	19.64	13.10	1.24	213.65	47.75	31.64	0.10	12.88	291.57	378.02
	J2	79.82	19.80	6.31	5.69	269.49	31.01	8.55	0.17	6.91	280.86	337.78



隙水和岩溶水阴离子浓度均表现为 $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- (\text{N}) > \text{F}^-$ 。孔隙水总硬度和 TDS 平均值均最大,而岩溶水与裂隙水的平均值差不多。研究区内裂隙水的 TH 平均浓度为  $295.69 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,与岩溶水 TH 基本一致,3 处水点大于  $450 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  可能是受到人类活动影响;孔隙水的 TH 平均浓度为  $364.98 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,其中 Q03 和 Q04 号点分别达到  $482.80$  和  $688.42 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,远大于岩溶水 TH 浓度,可能是因为该两处取样点位于城前镇附近,受人类活动影响强烈。孔隙水、裂隙水和岩溶水中的  $\text{F}^-$  浓度均较小,其中孔隙水  $\text{F}^-$  浓度介于  $0.1\sim 0.24 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  之间,平均值为  $0.17 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;两处岩溶水的  $\text{F}^-$  浓度分别为  $0.1$  和  $0.17 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;裂隙水中的  $\text{F}^-$  浓度一般介于  $0.07\sim 0.45 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  之间,但位于研究区东北角的 Y13 和 Y14 号点稍大,分别为  $1.33 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $0.87 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,可能受该地段岩浆岩岩性影响,该地段分布有大面积酸性正长花岗岩。除裂隙水  $\text{F}^-$  和孔隙水的  $\text{Na}^+$ 、 $\text{NO}_3^- (\text{N})$  变异系数较大,其他指标变异系数较为稳定,裂隙水为  $33.28\%\sim 60.88\%$ ,孔隙水为  $47.28\%\sim 80.33\%$ ,即  $\text{Na}^+$ 、

$\text{F}^-$  和  $\text{NO}_3^-$  表现出明显的空间分布不均,而其他指标空间分布相对较均匀,其原因可能是  $\text{F}^-$  受地层岩性影响,而  $\text{Na}^+$  和  $\text{NO}_3^-$  易受人类活动影响。整体上看裂隙水中的  $\text{NO}_3^- (\text{N})$  和  $\text{F}^-$  浓度高于岩溶水和孔隙水,  $\text{NO}_3^- (\text{N})$  浓度高可能是由于裂隙水多位于丘陵区,其固氮作用弱,而  $\text{F}^-$  浓度高可能受地层岩性影响。而其他水质指标浓度则为孔隙水高于岩溶水和裂隙水,可能是由于孔隙水位于山间谷地地下水排泄区,且易受农业活动影响。

### 3.1.2 水化学类型

由图 2 可知,裂隙水水化学类型有 5 种,以  $\text{HCO}_3-\text{Ca}$  型为主,占到总数的  $62.5\%$ ,其他还有  $\text{HCO}_3-\text{Cl}-\text{Ca}$  型、 $\text{HCO}_3-\text{Ca}\cdot\text{Mg}$  型、 $\text{HCO}_3-\text{Ca}\cdot\text{Na}$  型和  $\text{HCO}_3-\text{SO}_4-\text{Ca}$  型;孔隙水水化学类型有 4 种,同样以  $\text{HCO}_3-\text{Ca}$  型为主,占到总数的  $50\%$ ,其他还有  $\text{HCO}_3-\text{Cl}-\text{Ca}$  型、 $\text{HCO}_3-\text{Ca}\cdot\text{Na}$  型和  $\text{HCO}_3-\text{SO}_4-\text{Ca}$  型;两处岩溶水均为  $\text{HCO}_3-\text{Ca}\cdot\text{Mg}$  型。总体上看,研究区各类型地下水水化学类型较为接近,所有水样阴

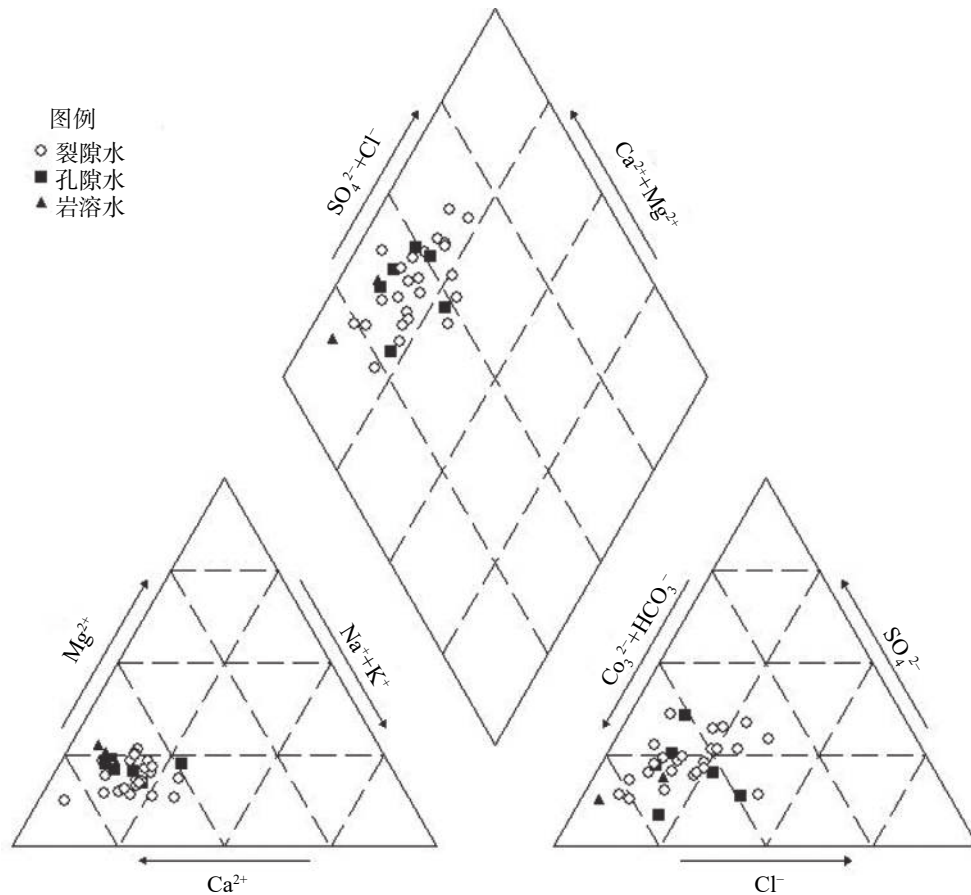


图 2 研究区地下水水化学组成 Piper 三线图

Fig. 2 Piper diagram of groundwater in the study area

离子类型均含有  $\text{HCO}_3^-$ ，而阳离子类型均含有  $\text{Ca}^{2+}$ 。通常  $\text{NO}_3^-$  是不计入水化学类型划分的，但研究区有 4 处裂隙水其  $\text{NO}_3^-$  含量已占比 25% 以上，达到了命名的标准。

### 3.2 水化学参数间相关性分析

研究区裂隙水、孔隙水和岩溶水均来自于大气降水，其水化学特征和水化学类型也较为接近，因此对研究区所有类型地下水进行水化学参数相关性分析。表 2 为研究区地下水水化学参数的 Pearson 相关系数。除  $\text{F}^-$  外，TDS 与其他所有水化学参数均有

较好的相关性，其中与  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$  等离子相关性系数大于 0.8，表明这些离子对 TDS 的贡献率较大。主要阳离子  $\text{Ca}^{2+}$  与其他指标的相互关系中， $\text{Ca}^{2+}$  与 TH 和 TDS 的相关性均较好，相关系数达到 0.9 以上，表明  $\text{Ca}^{2+}$  是 TH 和 TDS 的重要组成部分；主要阴离子  $\text{Cl}^-$  与其他指标的相互关系中， $\text{Cl}^-$  与  $\text{Na}^+$  的相关性最好，相关系数为 0.873，表明岩盐溶解是地下水中  $\text{Cl}^-$  与  $\text{Na}^+$  的重要来源； $\text{F}^-$  与所有其他水化学参数相关性均较差，表明地下水中  $\text{F}^-$  与其他离子不同，除受地层岩性影响外可能还受人类活动影响。

表 2 研究区地下水水化学参数相关性系数矩阵

Table 2 Correlation matrices of hydrochemical parameters of groundwater in the study area

	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{HCO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Cl}^-$	$\text{F}^-$	$\text{NO}_3^-$	TH	TDS
$\text{Ca}^{2+}$	1	0.726**	0.677**	0.302	0.783**	0.731**	0.824**	-0.403	0.650**	0.983**	0.935**
$\text{Mg}^{2+}$		1	0.755**	0.265	0.750**	0.644**	0.792**	-0.387	0.479**	0.839**	0.811**
$\text{Na}^+$			1	0.367*	0.662**	0.701**	0.873**	-0.115	0.592**	0.735**	0.870**
$\text{K}^+$				1	0.186	0.171	0.344	-0.037	0.505**	0.309	0.399*
$\text{HCO}_3^-$					1	0.449**	0.628**	-0.340	0.185	0.818**	0.723**
$\text{SO}_4^{2-}$						1	0.716**	-0.240	0.598**	0.749**	0.803**
$\text{Cl}^-$							1	-0.274	0.676**	0.861**	0.924**
$\text{F}^-$								1	-0.187	-0.421	-0.311
$\text{NO}_3^-$									1	0.641**	0.772**
TH										1	0.954**
TDS											1

注：\*和\*\*分别代表0.05和0.01显著水平。

### 3.3 水化学形成机制

#### 3.3.1 水-岩相互作用

Gibbs 图解法可用来分析降水、水-岩作用和蒸发在地下水化学演化中的作用<sup>[14-20]</sup>。研究区裂隙水、孔隙水和岩溶水均较集中的位于 Gibbs 图水-岩作用主导区(图 3)，其  $\text{Cl}^-/(\text{Cl}^-+\text{HCO}_3^-)$  值分别介于 0.06~0.38、0.11~0.31 和 0.03~0.13 之间； $\text{Na}^+(\text{Na}^++\text{Ca}^{2+})$  值分别介于 0.08~0.39、0.15~0.40 和 0.07~0.13 之间；TDS 值分别介于 189~765  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、271~1 152  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和 338~378  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  之间，说明它们均主要受水-岩作用影响。研究区地下水的主要来源为大气降水入渗补给。降水后一部分形成地表径流，沿地形由高向低流动，汇入河流，另一部分直接入渗补给地下水，过程中与岩土体作用，溶解岩土体中的可溶盐成分。

研究区岩浆岩广泛分布，岩性以闪长岩和花岗岩为主；在中部也分布有小范围的沉积岩，岩性以含燧石结核白云岩、灰岩、泥云岩、页岩、砂岩、白云岩等为主。

各种组分之间的比例系数常用来研究具体的水-岩作用。 $(\text{Na}^++\text{K}^+)/\text{Cl}^-$  之间的摩尔分数关系可反映  $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  的来源。当  $\gamma(\text{Na}^++\text{K}^+)/\gamma\text{Cl}^-$  (钠、钾离子的毫摩尔浓度与氯离子毫摩尔浓度比) 大于 1 时，表示发生的是盐岩的溶解，反之表示是硅酸盐的溶解<sup>[12]</sup>。由图 4a 可知，研究区取样点总体上分布于  $\gamma(\text{Na}^++\text{K}^+)/\gamma\text{Cl}^-=1$  的两侧，说明研究区地下水中  $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  同时来自盐岩及硅酸盐岩的溶解。地下水中的  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  主要来自碳酸盐岩或硅酸盐岩及蒸发岩的溶解，因此可以用  $(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$  与  $(\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-})$  之间的摩尔分数来判断  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  的主要来源。当

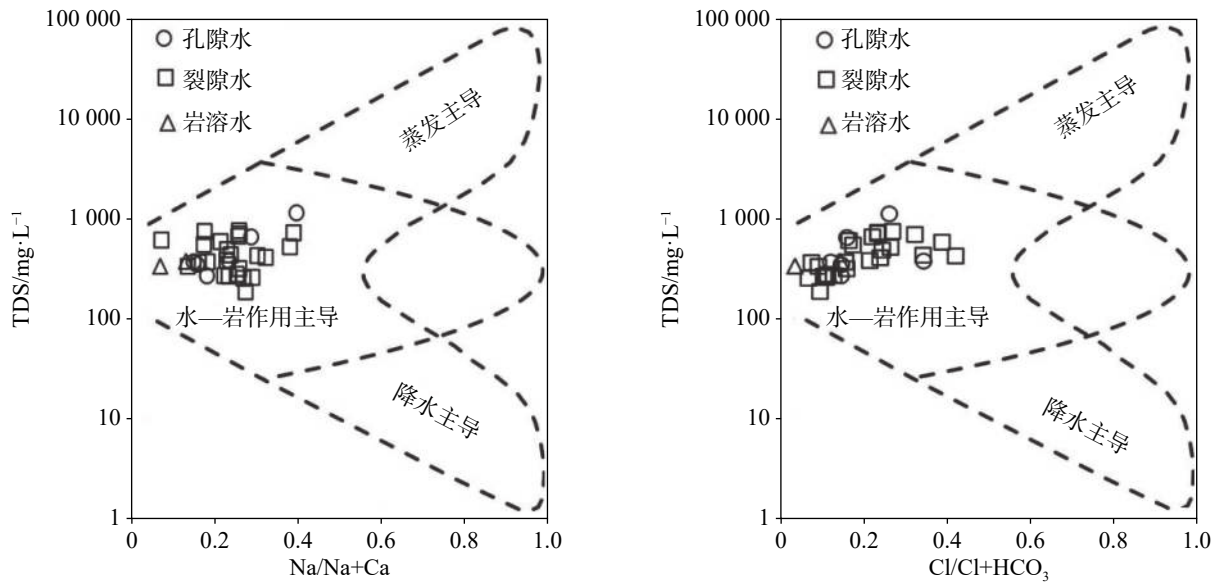


图3 研究区地下水 Gibbs 图  
Fig. 3 Gibbs diagram of groundwater in the study area

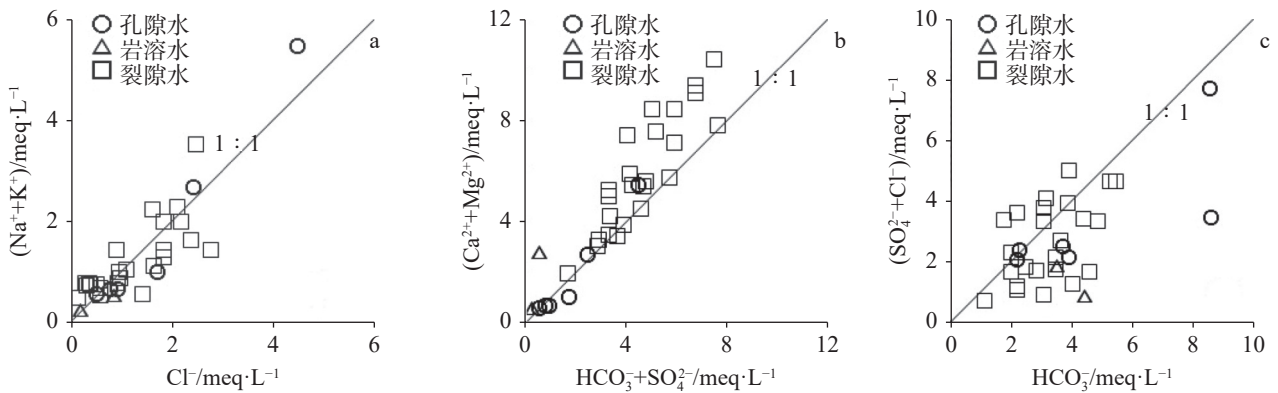


图4 研究区地下水中各离子相关关系散点图  
Fig. 4 Hydrochemical relationships between the rates of the selected ions of water samples

$\gamma(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})/\gamma(\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-})$  大于 1 时, 表示来自碳酸盐岩的溶解, 反之表示来自硅酸盐及蒸发岩的溶解。由图 4b 可知, 地下水大多数取样点  $\gamma(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})/\gamma(\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-})$  大于 1, 说明研究区地下水中的  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  主要来源于碳酸盐岩的溶解。 $(\text{SO}_4^{2-}+\text{Cl}^-)$  与  $\text{HCO}_3^-$  的摩尔分数关系反映地下水中化学成分的主要来源。当  $\gamma(\text{SO}_4^{2-}+\text{Cl}^-)/\gamma\text{HCO}_3^-$  大于 1 时, 表示地下水中化学成分主要来自蒸发岩的溶解, 反之表示来自碳酸盐岩的溶解。由图 4c 可知, 除 8 处裂隙水和 1 处孔隙水取样点  $\gamma(\text{SO}_4^{2-}+\text{Cl}^-)/\gamma\text{HCO}_3^-$  大于 1, 其他取样点均小于 1, 说明碳酸盐岩的溶解占主导作用。

### 3.3.2 人类活动

$\text{NO}_3^-$  常常被用来证实化肥农药使用、生活污水

排放等人类活动的影响<sup>[13]</sup>。研究区 1 处孔隙水、10 处裂隙水硝酸盐氮达到  $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  以上, 其中 Y07 号取样点硝酸盐氮含量达到  $48 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 表现出明显受人类活动影响。另外, 地下水中  $\text{Cl}^-$  和  $\text{NO}_3^-$  呈正相关关系(图 5), 表明  $\text{Cl}^-$  除来源于岩盐溶解外, 还可能受人类活动的影响。研究区位于低山丘陵区, 区内无工矿企业, 因此可对地下水水化学特征造成影响的人类活动主要是农业生产和居民生活。

### 3.3.3 阳离子交换作用

$(\text{Na}^++\text{K}^+-\text{Cl}^-)$  与  $[(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})-(\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-})]$  之间的相互关系和氯碱指数(CAI-1、CAI-2)均可用来解释阳离子交换作用<sup>[13]</sup>。当阳离子交换作用是地下水水化学形成的主要影响因素时,  $(\text{Na}^++\text{K}^+-\text{Cl}^-)$  与

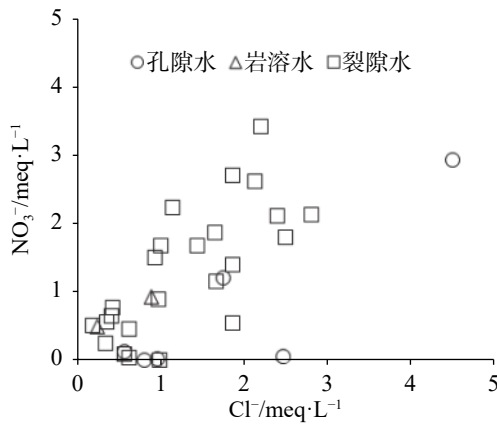


图 5 Cl<sup>-</sup>与NO<sub>3</sub><sup>-</sup>相关关系图

Fig. 5 Correlation between Cl<sup>-</sup> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

[(Ca<sup>2+</sup>+Mg<sup>2+</sup>)-(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>+SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)] 关系曲线呈线性, 且斜率接近-1。裂隙水和岩溶水的相关方程分别为  $y = -1.4564x + 1.4017$  和  $y = -1.6816x + 0.8517$ , R<sup>2</sup> 分别为 0.4443 和 1; 而孔隙水的相关方程为  $y = 0.2053x + 0.8645$ , R<sup>2</sup> 为 0.0174 (图 6a)。对比分析裂隙水、岩溶水和孔隙水相关方程及相关系数, 裂隙水和岩溶

水表现出比孔隙水受阳离子交换作用影响更大。

氯碱指数的表达式见式(1)和(2)。当氯碱指数为正时, Na<sup>+</sup>与 Ca<sup>2+</sup>交换按式(3)发生, 即 Ca<sup>2+</sup>进入地下水而 Na<sup>+</sup>被固体颗粒吸附, 为正方向; 当氯碱指数为负时, Na<sup>+</sup>与 Ca<sup>2+</sup>向反方向交换 [式(4)]。氯碱指数的绝对值越大, 阳离子交换作用越强。图 6b 显示, 裂隙水、岩溶水和孔隙水氯碱指数正负均有, 即阳离子交换作用正反方向均有, 但整体上看反方向阳离子交换作用更强烈, 另外裂隙水和岩溶水的阳离子交换作用要比孔隙水更强烈, 氯碱指数分析结果与 (Na<sup>+</sup>+K<sup>+</sup>-Cl<sup>-</sup>) 与 [(Ca<sup>2+</sup>+Mg<sup>2+</sup>)-(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>+SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)] 之间的相互关系分析结果相一致。

$$CAI-1 = \frac{Cl^- - (Na^+ + K^+)}{Cl^-} \quad (1)$$

$$CAI-2 = \frac{Cl^- - (Na^+ + K^+)}{HCO_3^- + SO_4^{2-} + CO_3^{2-} + NO_3^-} \quad (2)$$

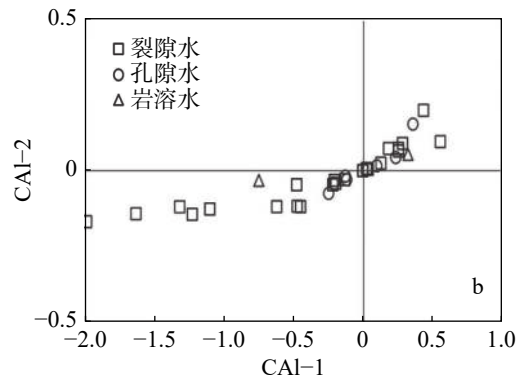
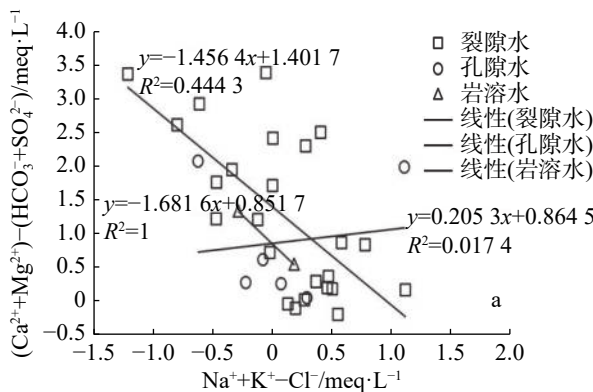
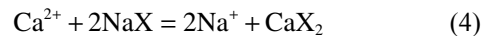
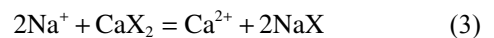


图 6 研究区地下水阳离子交换作用相关关系图

a. (Na<sup>+</sup>+K<sup>+</sup>-Cl<sup>-</sup>) 与 [(Ca<sup>2+</sup>+Mg<sup>2+</sup>)-(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>+SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)] 相互关系 b. CAI-1 与 CAI-2 相互关系

Fig. 6 Bivariate diagrams of cation exchange in the study area

### 3.4 主成分分析

由表 3 可知, 对于孔隙水, 基于特征值大于 1 提取了 2 个主成分, 解释了原始变量的 88.241%, 其中主成分 RC1 和 RC2 分别解释了方差的 77.703% 和 10.538%。其主成分 RC1 与除 F<sup>-</sup>以外的其他 10 种指标均具有较高的相关性, 相关系数多数大于 0.9, 最小为 0.771, 说明代表盐岩、碳酸岩、硅酸岩和石膏等的溶解, 即水-岩相互作用; 主成分 RC2 与 F<sup>-</sup>密切相关, 相关系数为 0.765, 代表人类活动(如农药、化肥使用、生活污水排放等)影响。

对于裂隙水, 基于特征值大于 1 也提取了 2 个主成分, 解释了 75.270% 的方差, 其中主成分 RC1 和主成分 RC2 分别解释了 63.938% 和 11.332% 的方差。其主成分 RC1 与除 K<sup>+</sup>和 F<sup>-</sup>以外的其他 9 种指标均具有较好的相关关系, 相关系数均大于 0.7; 主成分 RC2 与 K<sup>+</sup>和 F<sup>-</sup>具有较好的相关关系, 相关系数分别为 0.568 和 0.565。不难看出, 裂隙水 RC1、RC2 与孔隙水 RC1、RC2 代表的意义基本相同, 也是水-岩相互作用和人类活动影响。研究区地下水不论是孔隙水还是裂隙水均主要受水-岩相互作用和人类活



表3 地下水主成分分析结果

Table 3 Results of principal component analysis of groundwater

参数	孔隙水		裂隙水	
	RC1	RC2	RC1	RC2
Ca <sup>2+</sup>	0.952	0.224	0.933	-0.154
Mg <sup>2+</sup>	0.986	0.104	0.797	-0.231
Na <sup>+</sup>	0.996	0.024	0.742	0.421
K <sup>+</sup>	0.808	-0.458	0.433	0.568
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.837	0.358	0.703	-0.399
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.771	0.100	0.827	0.005
Cl <sup>-</sup>	0.987	-0.089	0.896	0.158
TDS	0.997	0.072	0.985	0.090
F <sup>-</sup>	-0.290	0.765	-0.529	0.565
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.851	-0.341	0.800	0.355
TH	0.976	0.187	0.957	-0.178
特征值	8.547	1.159	7.033	1.246
方差百分数/%	77.703	10.538	63.938	11.332
累计方差百分数/%	77.703	88.241	63.938	75.270

动影响。

## 4 结论

(1) 研究区裂隙水和孔隙水阳离子均表现为 Ca<sup>2+</sup> > Na<sup>+</sup> > Mg<sup>2+</sup> > K<sup>+</sup>, 而岩溶水阳离子表现为 Ca<sup>2+</sup> > Mg<sup>2+</sup> > Na<sup>+</sup> > K<sup>+</sup>; 三种类型地下水阴离子均表现为 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> > SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > Cl<sup>-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (N) > F<sup>-</sup>; 整体上看裂隙水中的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (N) 和 F<sup>-</sup> 浓度高于岩溶水和孔隙水, 而其他水质指标浓度则为孔隙水高于岩溶水和裂隙水。孔隙水和裂隙水水化学类型均以 HCO<sub>3</sub>-Ca 型为主, 而岩溶水均为 HCO<sub>3</sub>-Ca·Mg 型;

(2) 地下水中除 F<sup>-</sup> 外的 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 TH 均与 TDS 高度相关, 表明 F<sup>-</sup> 与其他指标不同, 其他指标主要受水-岩作用影响, 而 F<sup>-</sup> 可能主要受人类活动影响;

(3) 孔隙水和裂隙水的形成均主要受水-岩作用及人类活动影响, 孔隙水分别有 77.703% 和 10.538% 的形成受水-岩作用和人类活动影响, 而裂隙水受影响的比率分别为 63.938% 和 11.332%。裂隙水和岩溶水还受一定程度的阳离子交换作用影响。

## 参考文献

- [1] 袁建飞, 邓国仕, 徐芬, 唐业旗, 李鹏岳. 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[J]. 中国地质, 2016, 43(4): 1446-1456.
- [2] 罗飞, 苏春田, 潘晓东, 杨杨, 赵光帅. 典型岩溶丘陵区地下水水化学特征及地球化学敏感性分析: 以武冈东部地区为例[J]. 中国岩溶, 2018, 37(2): 211-217.
- [3] 沈杨, 何江涛, 王俊杰, 杨广元, 刘丽雅. 基于多元统计方法的地下水水化学特征分析: 以沈阳市李官堡傍河水源地为例[J]. 现代地质, 2013, 27(2): 440-447.
- [4] 刘伟江, 袁祥美, 张雅, 马燕华, 苏春利. 贵阳市岩溶地下水水化学特征及演化过程分析[J]. 地质科技情报, 2018, 37(6): 245-251.
- [5] Peiyue Li, Rui Tian, Rong Liu. Solute geochemistry and multivariate analysis of water quality in the Guohua Phosphorite mine, Guizhou Province, China[J]. Exposure and Health, 2019, 11(2): 81-94.
- [6] Heng Wang, Xiaowei Jiang, Li Wan, Guilin Han, Huaming Guo. Hydrogeochemical characterization of groundwater flow systems in the discharge area of a river basin[J]. Journal of Hydrology, 2015, 527: 433-441.
- [7] 李状, 苏晶文, 董长春, 叶永红, 杨洋. 安徽马鞍山市当涂地区地下水水化学特征及演化机制[J]. 中国地质, 2022, 49(5): 1509-1526.
- [8] 张超, 张保祥, 张吉圣, 邸燕. 肥城市岩溶水水化学特征及形成机制[J]. 中国岩溶, 2018, 37(5): 698-707.
- [9] 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.
- YUAN Jianfei, DENG Guoshi, XU Fen, TANG Yeqi, LI Pengyue. The multivariate statistical analysis of chemical characteristics and influencing factors of karst groundwater in the northern part of Bijie City, Guizhou Province[J]. Geology in China, 2016, 43(4): 1446-1456.
- LUO Fei, SU Chuntian, PAN Xiaodong, YANG Yang, ZHAO Guangshuai. Hydrochemical characteristics and geochemical sensitivity of groundwater in typical karst hilly regions: A case study of eastern Wugang[J]. Carsologica Sinica, 2018, 37(2): 211-217.
- SHEN Yang, HE Jiangtao, WANG Junjie, YANG Guangyuan, LIU Liya. Hydrochemical characteristics of groundwater based on multivariate statistical analyses: Taking the Liguangpu riparian wellhead area in Shenyang City for example[J]. Geoscience, 2013, 27(2): 440-447.
- LIU Weijiang, YUAN Xiangmei, ZHANG Ya, MA Yanhua, SU Chunli. Hydrochemical characteristics and evolution of karst groundwater in Guiyang City[J]. Geological Science and Technology Information, 2018, 37(6): 245-251.
- ZHANG Chao, ZHANG Baoxiang, ZHANG Jisheng, DI Yan. Analysis of hydrochemical characteristics and formation mechanism of karst water in Feicheng City[J]. Carsologica Sinica, 2018, 37(5): 698-707.
- WANG Rui, LI Xiaohan. Evolution characteristics and成因 of karst groundwater in Baiquan area[J]. China Karst, 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.
- [10] 盛婷, 杨平恒, 陈峰, 詹兆君, 谢国文. 典型岩溶泉主要化学成分来源及地球化学敏感性研究[J]. *中国岩溶*, 2018, 37(6): 827-834.
- SHENG Ting, YANG Pingheng, CHEN Feng, ZHAN Zhaojun, XIE Guowen. Study on sources of chemical elements and geochemical susceptibility of a typical karst spring[J]. *Carsologica Sinica*, 2018, 37(6): 827-834.
- [11] 彭凯, 刘文, 魏善明, 刘传娥, 陈燕, 董浩, 苏动, 袁炜, 韩琳. 基于水化学、同位素特征的济南岩溶地下水补给来源研究[J]. *中国岩溶*, 2020, 39(5): 650-657.
- PENG Kai, LIU Wen, WEI Shanming, LIU Chuan'e, CHEN Yan, DONG Hao, SU Dong, YUAN Wei, HAN Lin. Study on the recharge source of karst groundwater in Jinan City based on hydrogeochemical and isotopic characteristics[J]. *Carsologica Sinica*, 2020, 39(5): 650-657.
- [12] 叶慧君, 张瑞雪, 吴攀, 李学先, 覃应机, 查学芳, 韩志伟. 基于主成分分析的岩溶水水化学组成及影响因素研究: 以贵州水城盆地为例[J]. *中国岩溶*, 2017, 36(2): 215-225.
- YE Huijun, ZHANG Ruixue, WU Pan, LI Xuexian, QIN Yingji, ZHA Xuefang, HAN Zhiwei. Hydrogeochemical characterization of groundwater and surface water and their influencing factors based on principal component analysis: An example in the Shuicheng basin of Guizhou[J]. *Carsologica Sinica*, 2017, 36(2): 215-225.
- [13] 管清花, 李福林, 王爱芹, 冯平, 田婵娟, 陈学群, 刘丹. 济南市岩溶泉域地下水水化学特征与水环境演化[J]. *中国岩溶*, 2019, 38(5): 653-662.
- GUAN Qinghua, LI Fulin, WANG Aiqin, FENG Ping, TIAN Chanjuan, CHEN Xuequn, LIU Dan. Hydrochemistry characteristics and evolution of karst spring groundwater system in Jinan[J]. *Carsologica Sinica*, 2019, 38(5): 653-662.
- [14] Qingchun Yang, Zijun Li, Hongyun Ma, Luchen Wang, Jordi Delgado Martín. Identification of the hydrogeochemical processes and assessment of groundwater quality using classic integrated geochemical methods in the southeastern part of Ordos basin, China[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 218: 879-888.
- [15] Fei Liu, Xianfang Song, Lihu Yang. The role of anthropogenic and natural factors in shaping the geochemical evolution of groundwater in the Subei Lake basin, Ordos energy base, Northwestern China[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 538: 327-340.
- [16] Peiyue Li, Yuting Zhang, Nuan Yang, Lijun Jing, Peiyuan Yu. Major ion chemistry and quality assessment of groundwater in and around a mountainous tourist town of China[J]. *Expo Health*, 2016, 8: 239-252.
- [17] Chengcheng Li, Xubo Gao, Yanxin Wang. Hydrogeochemistry of high-fluoride groundwater at Yuncheng Basin, Northern China[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 508: 155-165.
- [18] 王晓曦, 王文科, 王周锋, 赵佳莉, 谢海澜, 王小丹. 滦河下游河水及沿岸地下水水化学特征及其形成作用[J]. *水文地质工程地质*, 2014, 41(1): 25-32.
- WANG Xiaoxi, WANG Wenke, WANG Zhoufeng, ZHAO Jiali, XIE Hailan, WANG Xiaodan. Hydrochemical characteristics and formation mechanism of riverwater and groundwater along the downstream Luanhe river, Northeastern China[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2014, 41(1): 25-32.
- [19] 孙岐发, 贾林刚, 田辉, 李旭光, 郭晓东, 于慧明, 朱巍. 长春莲花山地区地下水水化学特征及成因分析[J]. *地质与资源*, 2020, 29(5): 476-482.
- SUN Qifa, JIA Lingang, TIAN Hui, LI Xuguang, GUO Xiaodong, YU Huiming, ZHU Wei. Chemical characteristics and genesis analysis of the groundwater in Lianhuashan area, Changchun City[J]. *Geology and Resources*, 2020, 29(5): 476-482.
- [20] Peiyue Li, Jianhua Wu, Hui Qian. Hydrogeochemical characterization of groundwater in and around a wastewater irrigated forest in the southeastern edge of the Tengger Desert, Northwest China[J]. *Water Quality, Exposure and Health*, 2016, 8(3): 331-348.

## Hydrochemical characteristics and formation mechanism of groundwater in east Zoucheng City, Shandong Province

CHEN Hao<sup>1,2</sup>, WANG Jiading<sup>1</sup>, WANG Linlin<sup>2</sup>, YANG Chuanwei<sup>2</sup>, JIANG Fuhong<sup>2</sup>

( 1. Northwest University, Xi'an, Shaanxi 710069, China; 2. Shandong Provincial Lunan Geology and Exploration Institute (Shandong Provincial Bureau of Geology and Mineral Resources No.2 Geological Brigade), Jining, Shandong 272100, China )

**Abstract** The study area is located in the southwest of Shandong Province, which is a typical water shortage area in Shandong Province, and groundwater is an important water supply source in this area. There are distributed pore groundwater, karst groundwater, and fissure groundwater. The distribution of pore groundwater is small and discontinuous, with poor water-richness. Although the karst aquifer is relatively in good water-richness, its distribution is more limited. The fissure water presents a wide distribution, but its water-richness is extremely poor. In recent years,

with the rapid development of economy and the continuous growth of urban population, the demand for groundwater resources is increasing, thus exacerbating the contradiction between supply and demand of water resources, which is bound to seriously restrict the improvement of local people's living standard and economic and social development. Therefore, the study on the hydrochemical characteristics and formation mechanism of groundwater in the water-scarce mountainous area of eastern Zoucheng City can provide a strong theoretical basis for promoting the construction of new rural areas and the implementation of drinking water safety projects. Based on this, 32 samples of different types of groundwater (24 fracture water samples, 6 pore water samples and 2 karst water samples) were collected in this study, and the water chemistry indexes such as  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $F^-$ , TH and TDS were measured in the water-scarce mountainous area in eastern Zoucheng city as a typical research area. The water chemistry characteristics and formation mechanism of groundwater in the region were explored in depth by graphical method, correlation analysis and principal component analysis.

Results show that the cations of both fracture water and pore water are  $Ca^{2+} > Na^+ > Mg^{2+} > K^+$ , while the cations of karst water are  $Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^+ > K^+$ , and the anions of all three types of groundwater are  $HCO_3^- > SO_4^{2-} > Cl^- > NO_3^- > F^-$ . The water chemistry types of fracture water and pore water are mainly  $HCO_3^-$ -Ca type, while the type of karst water is  $HCO_3^-$ -Ca-Mg. The water chemistry formation mechanism of pore water, fracture water and karst water is mainly related to water-rock interaction, followed by the human activities. The results of principal component analysis show that water-rock interaction and human activities affect 77.7% and 10.5% of pore water, and 63.9% and 11.3% of fracture water, respectively.

**Key words** fissure water, hydrochemical characteristics, formation mechanism, principal component analysis, Zoucheng City

(编辑 黄晨晖)

(上接第 138 页)

Jining, etc. have recently experienced increasing trend of karst collapse. Besides, the karst collapse usually occurs in the thin-covered karst area, and the strata are mainly Ordovician Majiagou group, followed by Sanshanzi formation and Cambrian Chaomidian formation. The thickness of soil layer in karst collapse area is less than 30 m, and the structure of overburden layer is mainly composed of multi-element structure, then binary structure and single-element structure, and the sloughing resistance of cohesive soil is related to its water content and porosity ratio. A large fluctuation of karst water level is the most important factor of collapse, and karst groundwater level is most likely to cause collapse when it fluctuates around the bedrock surface. Karst collapse areas in Shandong are mainly distributed in important groundwater source areas; therefore, the water level drop or fluctuation caused by irrational exploitation and utilization of groundwater is the main human-induced factor. The karst collapses in Laiwu iron mining area is obviously affected by the drainage in this area. In addition, the vibration load of the railway in Tai'an City and Dongwangzhuang-Xiwangzhuang of Dongping town is another important human factor.

**Key words** karst collapse, law of development, distribution characteristics, inducing factor, Shandong Province

(编辑 黄晨晖)