

文章编号: 1001-4810(2014)01-0015-07

典型岩溶槽谷区地下水化学特征及地球化学敏感性分析

任 坤^{1,2,3}, 师 阳^{1,2}, 李晓春⁴, 蓝家程^{1,2}, 徐尚全¹

(1. 西南大学地理科学学院/三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400715;

2. 国土资源部岩溶生态环境—重庆南川野外基地, 重庆 408435;

3. 国土资源部、广西壮族自治区岩溶动力学重点实验室, 广西 桂林 541004; 4. 西北大学资源与环境学院, 陕西 西安 710127)

摘 要: 利用 2012 年 4 月—2013 年 3 月的水化学数据研究了重庆老龙洞地下河流域地下水系统地球化学敏感性。结果表明, 研究区表层岩溶泉和地下河水化学阳离子分别以 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 、 Na^+ 为主, 阴离子以 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 为主; 表层岩溶泉雨季 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 摩尔比和地下河雨季 $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ 摩尔比早季大于雨季, 表层岩溶泉和地下河雨季 $\text{HCO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 摩尔比分别为 3.428~6.524、3.122~5.966, 早季 $\text{HCO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 摩尔比分别为 5.693~8.664、3.428~6.524, 表现出低 SO_4^{2-} 、高 HCO_3^- 的特征, 主要受农业活动影响的表层岩溶泉主量元素地球化学敏感性依次为 $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Ca}^{2+} > \text{NO}_3^- > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cl}^-$, 而受农业活动、工业活动、城镇建设活动等多种因子共同影响下的地下河主量元素地球化学敏感性有所变化, 依次为 $\text{HCO}_3^- > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Cl}^- > \text{Mg}^{2+} > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-}$, 随着人类影响的加剧, 离子敏感指数将会有增加的趋势。

关键词: 老龙洞地下河流域; 地下水化学特征; 地球化学敏感性; 岩溶槽谷区; 重庆
中图分类号: P641.3; X131.2 **文献标识码:** A

0 引 言

岩溶环境是地球上一个独特的自然环境, 具有二元三维空间, 是一个物质能量交换复杂的开放系统, 其生态系统变异敏感度高, 环境承载容量低, 灾害忍受阈值小^[1]。岩溶区土层薄, 土被不连续, 成土慢, 水土容易流失, 污染物可以通过落水洞、岩溶漏斗和岩溶裂隙直接或间接进入地下含水系统, 使岩溶水受到污染, 至少是在某一区段内因污染而不能被直接利用^[2]。前人就土地利用方式的变化对岩溶地区地下水水化学的影响做了很多研究^[3-10], 岩溶地下水中污染物质的迁移^[11-12]和脆弱性评价^[13-16]等方面也

受到了广泛的关注, 但是, 对岩溶区突出的地球化学敏感性的定量表达研究得较少^[17], 尤其是不同原因(如农业活动、城镇建设、旅游活动等)引起的外部环境的变化对地下水系统地球化学敏感指标的影响^[18]。

本文以重庆南山老龙洞地下河流域作为研究区, 从地下水系统对不同影响因子响应的敏感程度而表现出的地球化学属性出发, 探讨了典型岩溶槽谷区地下水化学特征及对农业活动、多因素(农业活动、工业活动、城镇建设活动等)共同作用下所表现出来的地球化学敏感性差异, 以求为岩溶区域城镇的建设和岩

基金项目: 重庆市基础与前沿研究计划院士专项项目(cstc2013jcyjys20001); 国家自然科学基金项目(41103068); 2011 年度重庆市国土房管局科技计划项目

第一作者简介: 任坤(1988—), 男, 硕士研究生, 主要从事岩溶水文地质研究。E-mail: rkbhlhk@163.com。

通讯作者: 蓝家程(1986—), 男, 博士, 主要从事岩溶学与环境变化研究。E-mail: lanjc@swu.edu.cn。

收稿日期: 2013-10-28

溶地下水的保护提供科学依据。

1 研究区概况

南山老龙洞地下河流域位于重庆市南岸区,属亚热带湿润性季风气候,冬季平均气温 7.5℃,夏季平均气温 26.5℃,多年平均降雨量 1 180 mm,降雨多集中在 4—10 月(雨季),11—3 月(旱季)降水较少;植被为亚热带常绿阔叶林;土壤为黄壤和石灰土。研究区在大地构造上属于川黔南北构造体系长江南岸南温泉背斜,老龙洞地下河流域处于背斜核部,主要地层为三叠系下统嘉陵江组碳酸盐岩,背斜东西两翼及南北两侧为三叠系上统须家河组长石石英砂岩和泥岩并夹有煤层。由于碳酸盐岩的条带状展布和差异溶蚀,形成了典型的岩溶槽谷型地下河。槽谷底部

落水洞、天窗、岩溶洼地、岩溶漏斗、溶洞和地下河发育(图 1),大型洼地中分布有较厚的土壤覆盖层,其边缘常有泉水出露。

老龙洞地下河流域人口约 5 万人,人口密度约 3 751 人/km²,其上游主要分布有黄桷垭街区、重庆邮电大学等人口聚集区,中下游分布有老厂社区、重庆第二师范学院、“重庆泉山市级小企业创业基地”的二十多家小企业和大量火锅店,下游还建有拉法基水泥厂、巨成石材及两家采石场等厂矿。当地居民和企业利用落水洞排放生活污水、工业废水的现象普遍存在。该流域面积约 13 km²,其中居民建设用地约 4.5 km²,占流域总面积的 34.6%,厂矿用地约 2.5 km²,占流域总面积的 19.2%,农业用地约 2 km²,占流域总面积的 15.4%,其余为未利用地。



图 1 研究区水文地质和采样点分布图(据曹敏^[19])

Fig. 1 Hydrogeology and sample distribution in Laolongdong subterranean river basin

1. 工厂及地名; 2. 地层界线; 3. 洼地; 4. 落水洞; 5. 老龙洞地下河及流向; 6. 污水渠; 7. 流域边界; 8. 取样点; 9. 示踪投放接收点, 其中 D1 为接收点, D2、D3、D4 为投放点

2 材料与方法

选取表层岩溶泉(Q2)、老龙洞地下河出口(D1)为采样点。表层岩溶泉属于岩溶裂隙水,周围土地利用类型以农业用地为主,用于探讨农业活动对地下水系统地球化学敏感性的影响;老龙洞地下河属于岩溶管道水,贯穿整个流域,影响因子较多,用于探讨多因素作用对地下水系统地球化学敏感性的影响。

2.1 采样与测试

样品采集于 2012 年 4 月至 2013 年 3 月,每月一次,用硬度计和碱度计(德国 Merck 公司)现场测定 Ca²⁺ 和 HCO₃⁻ 含量,精度分别为 2 mg/L 和 0.1 mmol/L。用事先通过酸浸泡过的聚乙烯瓶分别采集 50 mL 和 500 mL 用于阳、阴离子浓度室内测试,其中阳离子加入 1:1 HNO₃ 酸化至 pH 值 < 2。所

采水样放入便携式冰袋中保存运回实验室,用 Optima-2100DV 全谱直读型 ICP-OES(美国 Perkin-Elmer 公司,检测精度 0.001 mg/L)测定 K⁺、Na⁺ 和 Mg²⁺ 三种阳离子;阴离子测定方法参考《地下水标准检测方法》与《水和废水检测方法·第四版》,其中 SO₄²⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻ 用 UV2450 紫外分光光度计(日本岛津公司,检测精度 0.01 mg/L)测定,Cl⁻ 的测定采用 AgNO₃ 滴定法。

2.2 地球化学敏感性研究方法

按照参考文献[17—18]中的方法进行地球化学敏感性研究。以(c_{li})、(c_{hi})分别代表枯、丰水期某元素含量,并将其投影到二维坐标图(图 2)上生成二维坐标点(c_{li}, c_{hi})。(c_{li}, c_{hi})到直线 c_{li} = c_{hi} 的距离(d_i)可定量表征元素的地球化学敏感程度,因此把 d_i = 0 的直线定义为地球化学敏感等值线(即 c_{li} : c_{hi} = 1 :

1)。 d_i 可根据下式求得:

$$d_i = |c_{li} - c_{hi}| / \sqrt{2} \quad (1)$$

当 $c_{li} = c_{hi}$ 时,则 i 元素的浓度投影点位于敏感等值线上(点 b),当 $c_{li} < c_{hi}$, i 元素的浓度投影点位于敏感等值线左上方(点 a),当 $c_{li} > c_{hi}$ 时,元素 i 的浓度投影点位于敏感等值线右下方(点 c)。将 $d_i / \sqrt{2}$ 定义为元素地球化学敏感指数(geochemical susceptibility index, GSI_i),即地下水系统中元素相对浓度差表征元素地球化学敏感程度,因此方程(1)可改写成:

$$GSI_i = |c_{li} - c_{hi}| \quad (2)$$

式中, GSI_i 表示 i 元素的地球化学敏感指数。当 $GSI_i = 0$ 时,表示枯水期和丰水期地下水系统中某种元素含量相等,元素表现出不敏感特征; GSI_i 值越大表示 i 元素的地球化学敏感特性越强。

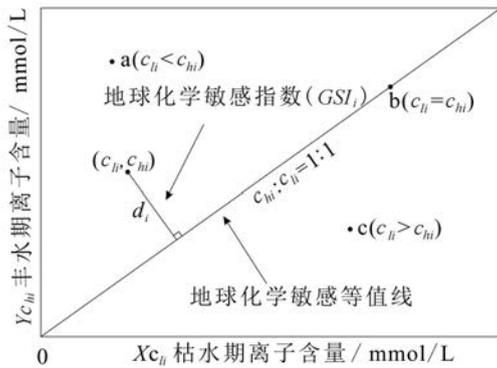


图 2 地下水地球化学敏感性图解

Fig. 2 Plot of the ground water geochemical susceptibility

2.3 示踪试验

为了弄清作为居民生活污水(D2)、工业废水(D3、D4)排放通道的落水洞与地下河的水力联系,使用野外自动化荧光仪 GGUN-FL30(瑞士,每 5 min 测试一组数据)在线监测,示踪剂选用荧光素钠(分辨率 $0.01 \mu\text{g/L}$)和天来宝(检测下限 $0.02 \mu\text{g/L}$),在研究区进行了 3 次示踪实验。2012 年 5 月和 7 月分别在 D3、D2 处投放荧光素钠,2013 年 6 月在 D4 处投放天来宝示踪剂。图 3 分别为 3 次示踪试验结果,结果表明 3 次示踪均在 D1 处回收到示踪剂,说明 D2、D3、D4 与 D1 相连通,彼此间存在水力联系。示踪曲线可以分析岩溶含水层结构特征,影响示踪剂浓度随时间变化曲线的主要因素是地下河的结构特征。从图 3 可以看出,示踪剂浓度历时曲线为单峰型,说明岩溶含水介质极不均匀,通道相对单一,地下河对生活污水、工业废水等污染物质响应迅速。

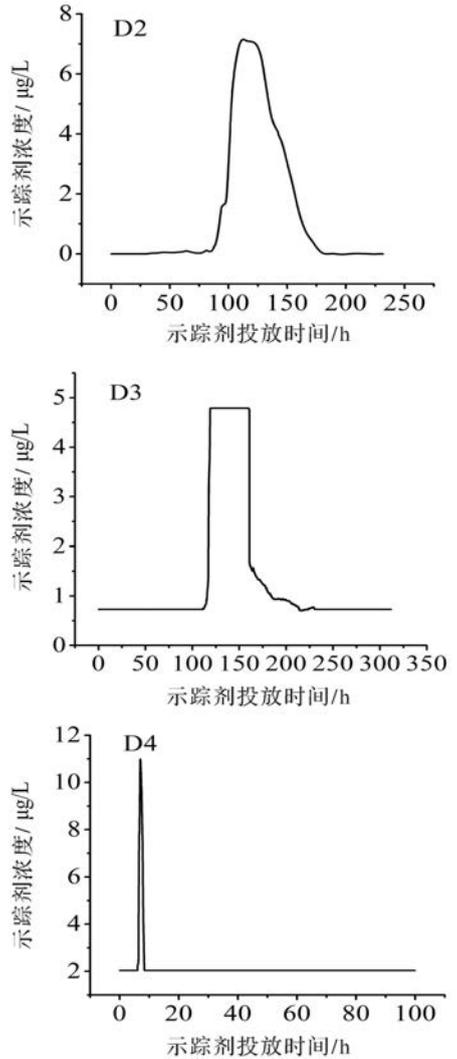


图 3 高分辨率示踪历时曲线

Fig. 3 Curves of high-resolution tracer tests

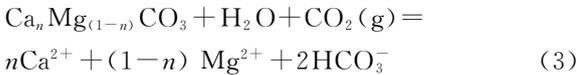
3 结果与讨论

3.1 采样点水化学特征

地下水系统水化学组分受自然条件(岩性、土壤、大气沉降、酸雨等)和人类活动(农业活动、工业活动、城市建设等)的双重影响,并因自然条件的差异和人类活动作用方式及强度不同而有所差异,因此研究地下水化学特征必须与其存在的环境密切联系起来。

重庆地区岩溶地下水的溶解组分主要来源于碳酸盐岩的溶解,阳离子以 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 为主,阴离子以 HCO_3^- 为主,但部分地下河由于受到人类活动的影响阳离子变为以 Ca^{2+} 、 Na^+ 为主,阴离子变为以 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 或 HCO_3^- 和 Cl^- 为主^[20]。由表 1 可以看出,表层岩溶泉阳离子以 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 为主,阴离子以 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 为主,地下河阳离子 Na^+ 的含量超过了

Mg^{2+} , 以 Ca^{2+} 、 Na^+ 为主, 阴离子以 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 为主。可见两个采样点的水化学特征主要受水流经地层岩性控制, 但由于人类活动的干扰, 地下河水化学变化明显。表层岩溶泉 Mg^{2+}/Ca^{2+} 摩尔比为 0.316~0.455, 地下河的 Mg^{2+}/Ca^{2+} 摩尔比为 0.236~0.318, 呈现出高 Ca^{2+} 、低 Mg^{2+} 的特点。但是, 两采样点的 Mg^{2+}/Ca^{2+} 摩尔比却不同, 这主要是由石灰岩和白云岩中不同造岩矿物的风化溶解和水-岩作用差异造成的^[21]。其溶解作用过程可表示为:



式中, n 和 $(1-n)$ 表示石灰岩和白云岩中钙镁比例, 当 $0 < n \leq 1/2$ 时, 矿物的溶解或水-岩相互作用以白云岩中白云石 ($CaMgCO_3$) 为主, 当 $1/2 < n < 1$ 时, 矿

物的溶解表现出以石灰岩和白云岩中的方解石和白云石共同作用为主, 当 $n=1$ 时, 矿物的溶解或水-岩相互作用以石灰岩中的方解石 ($MgCO_3$) 为主。由 Mg^{2+}/Ca^{2+} 的摩尔比可以得知, 研究区地下水系统矿物的溶解或水-岩相互作用以白云岩中白云石 ($CaMgCO_3$) 为主。

另外, 研究区背斜东西两翼及南北两侧夹有煤系地层, 煤层中黄铁矿可氧化水解出无机酸 (H_2SO_4), 并与碳酸盐岩反应产生 CO_2 , 在局部环境下, 这种现象表现得很强烈。无机酸 (H_2SO_4) 和 CO_2 可以提高水的溶蚀力, 导致地下水系统中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量和 Mg^{2+}/Ca^{2+} 摩尔比的变化, 其过程可以表示为:

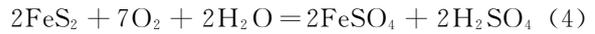


表 1 采样点旱季和雨季主量元素平均值(单位:mg/L)

Table 1 Mean value of major elements during dry and rainy seasons (unit:mg/L)

项目	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	HCO_3^-	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	
Q2	旱季均值	5.99	20.65	132.55	32.46	368.37	83.64	23.84	47.17
	雨季均值	7.75	21.53	130.94	31.04	334.23	110.34	37.53	40.41
D1	旱季均值	19.02	30.17	110.17	18.58	354.82	101.59	1.67	56.07
	雨季均值	21.01	35.94	115.74	18.66	318.47	106.64	2.57	44.95

地下水 Mg^{2+} 的来源除了来自于地层岩性外, 郑洁等^[22]认为还可能存在其他的来源, 并影响 Mg^{2+}/Ca^{2+} 摩尔比变化。

受季风的影响, 表层岩溶泉 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量和 Mg^{2+}/Ca^{2+} 摩尔比及地下河 Ca^{2+} 、 Na^+ 含量和 Na^+/Ca^{2+} 摩尔比的变化都具有明显的季节性。表层岩溶泉雨季 Mg^{2+}/Ca^{2+} 摩尔比为 0.316~0.431, 旱季 Mg^{2+}/Ca^{2+} 摩尔比为 0.368~0.455, 旱季大于雨季, 地下河雨季 Na^+/Ca^{2+} 摩尔比为 0.404~0.561, 旱季 Na^+/Ca^{2+} 摩尔比 0.446~0.583, 旱季也大于雨季, 这可能是地下水系统在雨季受到大气降水和地表水入渗混合作用的影响, 使其 Mg^{2+}/Ca^{2+} 、 Na^+/Ca^{2+} 摩尔比减小, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 含量较旱季有明显变化^[17]。

表层岩溶泉和地下河中阴离子以 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 为主, 同主导阳离子一样, 都存在季节性变化(表 1)。表层岩溶泉和地下河雨季 HCO_3^-/SO_4^{2-} 摩尔比分别为 3.428~6.524、3.122~5.966, 旱季 HCO_3^-/SO_4^{2-} 摩尔比分别为 5.693~8.664、3.428~6.524, 表现出低 SO_4^{2-} 、高 HCO_3^- 的特征。地下水中 SO_4^{2-} 的来源有: 含石膏 ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) 或其他硫酸盐岩石的溶

解、含硫矿物的氧化、酸雨、生活污水、工业废水、含硫化肥农药入渗等。由于研究区内没有石膏及硫酸盐岩, 也缺乏排放含硫“三废”的工业活动, 因此地下水系统中 SO_4^{2-} 可能来源于煤系地层中黄铁矿的氧化水解[公式(4)]、酸雨(研究区雨水中 SO_4^{2-} 的含量大于 30 mg/L)、生活污水、含硫化肥农药。研究区生活污水的排放量比较稳定, 但是降雨和农业活动多集中在雨季, 因此 SO_4^{2-} 在地下水中的含量也存在季节变化。

3.2 农业活动对地下水系统地球化学敏感性分析

表层岩溶泉是地下水系统的组成部分, 其周围的土地利用类型以农业用地为主, 影响因子简单, 而地下河贯穿整个流域, 影响因子较复杂, 因此选用表层岩溶泉作为代表点来分析农业活动对地下水敏感性的影响。表层岩溶泉周围主要是菜地(梯田), 农忙期为 4—6 月(雨季, 有翻地、撒肥和喷药等活动), 农闲期为 12—2 月(旱季, 仍有少量菜苗生长, 但几乎没有翻地、撒肥和喷药等活动)。为此, 选用其 2012 年 4—6 月(农忙期)和 2012 年 12 月到 2013 年 2 月(农闲期)的地下水化学数据, 对农业活动影响地下水的地球化学敏感性进行研究, 运用公式(2)对表层岩溶泉泉水的地球化学敏感性进行计算, 结果见表 2。

表 2 农业活动影响作用下表层岩溶泉水的地球化学敏感指数

Table 2 The geochemical susceptibility index of epi-karst spring influenced by agricultural activities

组分	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻
GSI	0.068	0.076	0.425	0.117	0.700	0.422	0.358	0.063
主量元素 GSI 比较		HCO ₃ ⁻ > SO ₄ ²⁻ > Ca ²⁺ > NO ₃ ⁻ > Mg ²⁺ > Na ⁺ > K ⁺ > Cl ⁻						

注:敏感指数为无量纲。

表层岩溶泉周围农业活动的闲期和忙期刚好处于该流域旱、雨季,由于降雨量、温度的变化致使岩溶作用存在明显的季节性差异^[23-24]。由表 2 可以得知,表层岩溶泉最为敏感的阴阳离子为 HCO₃⁻ 和 Ca²⁺,敏感指数为 0.700 和 0.425,这说明表层岩溶泉主导离子的敏感性与岩溶作用的季节变化紧密相关。表层岩溶泉 Ca²⁺、Mg²⁺、HCO₃⁻ 含量旱季大于雨季,可能是雨季 CO₂ 效应的影响弱于雨水的稀释效应造成的。SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 地球化学敏感性也较高,敏感指数分别为 0.422、0.358。岩溶区土下岩溶作用强烈,地表的氮、硫等营养物质很容易通过土壤层下渗流失^[25-27],成为地下水潜在的污染源。据调查,在表层岩溶泉周围农业活动强度较强期间,菜农大量抽取泉水(泉水水位降低,有时可降低 2.5 m)漫灌梯田种植水生空心菜,农药化肥的施用也集中在此时间段,加上降雨较多,SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 随灌溉水及雨水渗入地下,增加了地下水中 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 的含量。另外,泉水水位的降低会改变水力梯度或地下水流场^[28],加速了 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 的渗入。旱季农业活动强度较弱,雨水较少,几乎没有抽水现象,地下水中 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 的含量较低,使得 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 有较高

的地球化学敏感性,SO₄²⁻ 敏感性最强,是由于雨水中 SO₄²⁻ 的含量较高,雨季降水不但不会稀释地下水中 SO₄²⁻ 的浓度,反而使其浓度升高;与 SO₄²⁻ 相比,雨水中 NO₃⁻ 含量较低,雨季大量雨水的稀释效应会在某种程度上降低它的浓度,因而敏感性要低于 SO₄²⁻。

3.3 多因素作用对地下水系统地球化学敏感性分析

野外调查发现,流域内有一地表排污沟渠(南北方向,设施简陋),流域上游黄桷埡镇所有的污水都排入此沟渠,沿途污水渠中的污水部分泄露至低洼农田和落水洞;在流域的中下游,当地居民和小企业通过落水洞排放污水和倾倒垃圾的现象非常普遍;流域内耕地也较多(占流域总面积 15.4%),农业活动同样影响着地下河地球化学敏感性。可见,地下河深受农业活动、工业活动和城镇建设活动等多因素的影响,因此选取地下水作为代表点,研究多因素作用下地下水系统地球化学敏感性。研究区春节期间可以视为无工农业活动或活动很弱的时段,因此选取地下河出口 2013 年 2 月和 2012 年 6 月的地下水化学数据分别代表地下河枯、丰水期进行分析。运用公式(2)对地下河水的地球化学敏感性进行计算,结果见表 3。

表 3 工、农业多因素作用下老龙洞地下河水的地球化学敏感指数

Table 3 The geochemical susceptibility index of Laolongdong subterranean river influenced by multiple factors

组分	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻
GSI	0.168	0.190	0.178	0.126	0.700	0.022	0.068	0.164
主量元素 GSI 比较		HCO ₃ ⁻ > Na ⁺ > Ca ²⁺ > K ⁺ > Cl ⁻ > Mg ²⁺ > NO ₃ ⁻ > SO ₄ ²⁻						

注:敏感指数为无量纲。

表 3 表明,地下河水的 HCO₃⁻ 和 Ca²⁺ 敏感指数也比较高,分别为 0.700、0.178,反映受水-岩控制作用比较明显。此外,与主要受农业活动影响的赵家院子泉相比还可以发现,地下河水 Na⁺ 的敏感性有所增强,可高达 0.190,成为地下河水敏感性最强的阳离子。这表明地下水 Na⁺ 的增加与人为影响作用密切相关,特别是与工业、建筑等的影响有很大的关系。一个明显的例子是在工厂暂停运营和高校放假

的春节期间地下河水水质明显变好,如 2013 年 2 月地下河水的 Na⁺ 的浓度为 28.34 mg/L,而在工农业活动强盛的 2012 年 6 月,地下河水的 Na⁺ 的浓度则高达 32.71 mg/L。另外据老龙洞管理员介绍,春节期间老龙洞河水明显变清,发黑发臭现象几乎消失。这也从另一个侧面表明了生产生活对老龙洞地下水的影响,以及老龙洞地下水化学敏感性比较高,特别是 Na⁺ 具有很高的地球化学敏感度。

4 结 论

(1)受水-岩作用和人类活动共同影响,研究区表层岩溶泉和地下河水阳离子以 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 、 Na^+ 为主,阴离子以 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 为主。

(2)受季风影响,降雨量、温度在不同的季节变化较大,使 CO_2 效应、雨水的稀释效应及农业活动强度都有季节差异性,促使地下水系统水化学在旱雨季存在较大差异:表层岩溶泉雨季 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 摩尔比为 0.316~0.431,旱季 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 摩尔比为 0.368~0.455,地下河雨季 $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ 摩尔比为 0.404~0.561,旱季 $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ 摩尔比 0.446~0.583,旱季大于雨季;表层岩溶泉和地下河雨季 $\text{HCO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 摩尔比分别为 3.428~6.524、3.122~5.966,旱季 $\text{HCO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 摩尔比分别为 5.693~8.664、3.428~6.524,表现出低 SO_4^{2-} 、高 HCO_3^- 的特征。

(3)主要受农业活动影响的表层岩溶泉主量元素地球化学敏感性依次为 $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Ca}^{2+} > \text{NO}_3^- > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cl}^-$,而受农业活动、工业活动、城镇建设活动等多种因子共同影响下的地下河主量元素地球化学敏感性有所变化,依次为 $\text{HCO}_3^- > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Cl}^- > \text{Mg}^{2+} > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-}$ 。

(4)随着人类影响的加剧,离子敏感指数将会有增加的趋势,地下水系统水化学将变得更加敏感,为此各有关方面应引起足够的重视。

致 谢:感谢王凤康、于正良、李建鸿、梁作兵和江泽丽在野外工作中给予的帮助,感谢评审专家和编辑部韦复才研究员对本文提出的宝贵意见。

参考文献

[1] 杨明德.论喀斯特环境的脆弱性[J].云南地理环境研究,1990,2(1):21-29.

[2] 袁道先,蔡桂鸿编.岩溶环境学[M].重庆:重庆出版社,1988:23-30.

[3] 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.

[4] 贾亚男,袁道先,何多兴.桂林东区土地利用变化对浅层岩溶地下水质的影响[J].西南师范大学学报(自然科学版),2006,31(4):167-171.

[5] 蒋勇军,袁道先,张贵,等.岩溶流域土地利用变化对地下水水质的影响——以云南小江流域为例[J].自然资源学报,2004,19(6):707-715.

[6] 肖德安,罗维均,王世杰,等.喀斯特地区浅层地下水对植被退化的水文地球化学响应——以贵州荔波拉桥小流域为例[J].地球与环境,2012,40(3):297-304.

[7] 李准,刘方,陈祖拥,等.茂兰喀斯特山区不同土地利用方式下浅层地下水化学组成的变化[J].山地农业生物学报,2009,28(1):28-31.

[8] 郭芳,姜光辉,夏青,等.土地利用影响下的岩溶地下水水化学变化特征[J].中国岩溶,2007,26(3):212-218.

[9] 章程,袁道先.典型岩溶地下河流域水质变化与土地利用的关系[J].水土保持学报,2004,18(5):134-137.

[10] 王根绪,杨玲媛,陈玲,等.黑河流域土地利用变化对地下水水资源的影响[J].地理学报,2005,60(3):456-466.

[11] 崔学慧,李炳华,陈鸿汉.太湖平原城近郊区浅层地下水中多环芳烃污染特征及污染源分析[J].环境科学,2008,29(7):1806-1810.

[12] Gou F, Jing G H. Nitrogen budget of a typical subterranean river in peak cluster karst area [J]. Environmental Geology, 2009,58(8):1741-1748.

[13] 章程,蒋勇军,Lettingues M,等.岩溶地下水脆弱性评价“二元法”及其在重庆金佛山的应用[J].中国岩溶,2007,26(4):334-340.

[14] 刘春葵,刘志雨,谢正辉.地下水对气候变化的敏感性研究进展[J].水文,2007,27(2):1-6.

[15] Davis A, Long A, Wireman M. KARSTIC: a sensitivity method for carbonate aquifers in karst terrain [J]. Environmental Geology, 2002,42(1):65-72.

[16] Yuan D X. Sensitivity of karst process to environmental change along the PEP II transect [J]. Quaternary International, 1997, 37(1):105-113.

[17] 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.

[18] 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.

[19] 曹敏.城市化影响下岩溶地下水水文地球化学与同位素特征[D].重庆:西南大学,2012.

[20] 蒲俊兵,袁道先,蒋勇军,等.重庆岩溶地下水水文地球化学特征及环境意义[J].水科学进展,2010,21(5):628-636.

[21] 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物要素循环[M].北京:科学出版社,2007:265-375.

[22] 郑洁,李林立,曹敏,等.典型岩溶槽谷区降雨条件下地下水水质短时间尺度变化过程研究——以重庆南山老龙洞地下水为例[J].西南大学学报(自然科学版),2012,24(12):130-136.

[23] 刘再华,袁道先,何师意.岩溶动力系统水化学动态变化规律分析[J].中国岩溶,1999,18(2):103-107.

[24] 刘再华,袁道先.中国典型表层岩溶系统的地球化学动态特征及其环境意义[J].地质评论,2000,46(3):324-327.

[25] Peterson E W, Davis R K, Brahana J V. Movement of nitrate through regolith covered karst terrane, northwest Arkansas [J]. Journal of Hydrology,2002,256(1):35-47.

[26] 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.

[27] Yang P H, Yuan D X, Ye X C et al. Sources and migration path of chemical compositions in a karst groundwater system during rainfall events [J]. Chinese Science Bulletin, 2013, 58(20):2488-2496.

[28] 王焰新.地下水污染与防治[M].北京:高等教育出版社,2007:65-69.

[29] 杨平恒,袁道先,袁文昊,等.以PCA揭示降雨期间岩溶地下水文地球化学的形成[J].科学通报,2010,55(9):788-797.

Study of the chemical features and geochemical susceptibility of the groundwater system in a typical karst trough valley

REN Kun^{1,2,3}, SHI Yang^{1,2}, LI Xiao-chun⁴, LAN Jia-cheng^{1,2}, XU Shang-quan¹

(1. School of Geographical Sciences, Southwest University / Key Laboratory of Eco-environments in Three Gorges Reservoir, Ministry of Education, Chongqing 400715, China;

2. Field of Scientific Observation & Research Base of Karst Eco-environments at NanChuan in Chongqing, MLR, Chongqing 408435, China;

3. Key Laboratory of Karst Dynamics, MLR&GZAR, Guilin, Guangxi 541004, China;

4. College of Resources and Environment, Northwest University, Xi'an, Shanxi 710127, China)

Abstract: The karst groundwater system is an important drinking water sources in karst regions. However, with urbanization development, groundwater in China has been widely polluted, especially karst groundwater in southwestern China. It is important to study the degree of response and mechanisms of groundwater features by external interference in order to guarantee drinking water safety. Using hydrochemical data for April 2012 to March 2013, the geochemical susceptibility of groundwater in Laolongdong subterranean river and Zhaojiayuanzi epi-karst spring in the river watershed of Nanshan, Chongqing was analyzed, and the principal cations were Ca^{2+} and Mg^{2+} in the epi-karst spring, and Ca^{2+} and Na^+ in the subterranean river. The principal anions were HCO_3^- and SO_4^{2-} in both the subterranean river and the epi-karst spring. The values of $\text{Mg}^{2+} / \text{Ca}^{2+}$ and $\text{Na}^+ / \text{Ca}^{2+}$ were greater in the dry season than in rainy season. The value of $\text{HCO}_3^- / \text{SO}_4^{2-}$ was 5.693–8.664 and 3.428–6.524 in dry season, 3.428–6.524 and 3.122–5.966 in rainy season. This indicates a high concentration of HCO_3^- and low concentration of SO_4^{2-} . Owing to agricultural activities, the rank order of geochemical susceptibility for major elements in the epi-karst spring is $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Ca}^{2+} > \text{NO}_3^- > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cl}^-$. When agricultural activities, industrial activities as well as urban construction activities were all taken into account, the rank order of geochemical susceptibility for major elements in the subterranean river became $\text{HCO}_3^- > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Cl}^- > \text{Mg}^{2+} > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-}$. With anthropic activities, each ion is becoming increasingly susceptible. Thus, more attention should be paid to karst groundwater pollution.

Key words: Laolongdong subterranean river; the chemical features of groundwater; geochemical susceptibility; karst trough valley; Chongqing

(编辑 韦复才)