# 山东省东汶河沂南地区地下水水化学特征及形成机理

魏善明<sup>1,2,3)</sup>, 丁冠涛<sup>1,2,3)</sup>, 袁国霞<sup>4)</sup>, 汪丽芳<sup>5)</sup>, 聂玉朋<sup>1,2,3)</sup>, 杜金亮<sup>1,2,3)</sup> 1) 山东省地质矿产勘查开发局八〇一水文地质工程地质大队, 山东济南, 250014; 2) 山东省地质矿产勘查开发局地下水资源与环境重点实验室, 山东济南, 250014;

3) 山东省地下水环境保护与修复工程技术研究中心,山东济南,250014;

4) 山东省地质测绘院,山东济南,250002;

5) 中国地质科学院水文地质环境地质研究所,河北石家庄,050061

内容提要:地下水作为人类重要的水源之一,已经受到了人类活动的明显影响而造成污染,深入研究地下水化 学特征及形成机制,对于地下水资源的合理利用具有重要意义。东汶河沂南地区分布着多种类型的含水层,并且 农业、养殖业发达,是进行人类活动影响下的地下水水化学形成研究的理想地区。本文综合利用 Piper 三线图、离 子比值法及数理统计(相关性分析、因子分析、聚类分析)等方法,对东汶河沂南地区地下水水化学特征及形成机理 进行研究。研究结果表明,本区地下水水化学类型总体以 HCO<sub>3</sub>-Ca、HCO<sub>3</sub>-Ca・Mg 型为主,TDS 含量在 243~ 1473 mg/L 之间。地下水中 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>和 Mg<sup>2+</sup>等离子主要来自于碳酸盐类矿物及硫酸盐类矿物的溶解, 而 Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sup>-</sup><sub>3</sub>则主要来自于岩盐溶解和人类活动污染。水岩作用对地下水水化学的影响超过了 62.024%;受人类活动影响明显的水样占到了总水样数的 13.6%,对地下水水化学的贡献率则达到了 20.318%。 河谷平原地区受到农业及养殖业等人类活动的污染明显。

关键词:岩溶;水文地球化学;水岩作用;污染;地下水资源;东汶河沂南地区

地下水作为人类的重要供水水源之一,对社会 经济的可持续发展和保持生态环境稳定具有重要意 义,但由于不合理的开发利用和人类生产生活的污 染,已经造成地下水资源的严重破坏,因此查明人类 活动对地下水水化学特征及形成的影响对于地下水 的合理开发、利用、保护具有十分重要的意义(Jolly et al.,2008; Zurek et al.,2014; Griebler et al., 2015; Song Yu et al.,2018)。在自然状态下,地下 水的水化学特征及形成主要受控于溶滤作用、浓缩 作用、脱硫酸/碳酸作用、阳离子交替吸附以及混合 作用等(王大纯等,1980;Guo Ning et al.,2020),而 受到人类活动的影响,地下水中多种组分则会发生 改变。比如干旱区农业不合理灌溉会导致地下水中 含盐量的增加(Cui Jiaqi et al.,2020)、生活污水的 排放也会导致水中氯离子的升高(王大纯等,1980; Wu Xiancang et al.,2019),而农业、养殖业造成的 污染会引起地下水中硝酸根、有机质、微生物含量的 变化(Harvey et al.,2013; Peraltamaraver et al., 2018;Fu Xuemei et al.,2019;Li Jun et al.,2019) 等。因此,关于人类活动对地下水水环境影响的研 究日益成为地下水环境领域的研究热点。

对于地下水水化学形成机理的研究也一直是水 文地质研究中的热点问题,而由于人类活动影响的 多样化,使得对该课题的研究更加困难和复杂 (Dvory et al., 2018; Jiang et al., 2018; Rayne et al., 2019; Xie Guowen et al., 2019)。目前对地下 水水化学形成的研究方法包括常规水化学研究方法 比如 Gibbs 图、Piper 三线图、离子比值等方法(L

引用本文:魏善明,丁冠涛,袁国霞,汪丽芳,聂玉朋,杜金亮. 2021. 山东省东汶河沂南地区地下水水化学特征及形成机理. 地质学报. 95 (6): 1973~1983, doi: 10.19762/j. cnki. dizhixuebao. 2020285.
Wei Shanming, Ding Guantao, Yuan Guoxia, Wang Lifang, Nie Yupeng, Du Jinliang. 2021. Hydrochemical characteristics and formation mechanism of groundwater in Yi'nan, East Wenhe River basin in Shandong Province. Acta Geologica Sinica, 95 (6): 1973~1983.

注:本文为国家重点研发计划项目(编号 2017YFC0406103)资助的成果。

收稿日期:2020-05-22;改回日期:2020-08-12;网络发表日期:2020-09-17;责任编委:张永双;责任编辑:黄敏、潘静。

作者简介:魏善明,男,1981年生。高级工程师,长期从事环境科学、水文地质研究。E-mail:95526734@qq.com。通讯作者:丁冠涛,男, 1985年生。工程师,长期从事环境地质、水文地质研究。E-mail:531396099@qq.com。

Changsuo et al.,2018; Shi Xiaodi et al.,2019; Shi Meng et al.,2019),数理统计方法,比如相关性分析、聚类分析、因子分析等(Wang Junyu et al.,2017; Zhao et al.,2017)。值得注意的是,单一的研究方法,或者单纯使用水化学分析方法或者数理统计的方法,往往不能获得可靠的结果,因此多种方法的联用也成为当前进行地下水水化学研究的趋势(Ledesmaruiz et al.,2015; Van et al.,2018; Shan Junjie et al.,2019)。Wu Xiancang et al.(2019)就利用 Piper 三线图、离子比值、相关性分析、因子分析等方法对济南地下水形成机理进行了研究,并初步研究了人类活动对地下水水化学的影响。

东汶河是沂河的主要支流,沂南地区是东汶河 流域的主要分布区域(Cao Yuan et al., 2019),区 内分布有第四系松散岩类含水层、岩溶含水层、岩浆 岩裂隙含水层等多种含水层。同时,区内河谷平原 农业活动频繁,养殖业、肉类加工业发达,人类活动 对当地环境已经造成了明显的影响,使得该地区成 为进行人类活动影响下的地下水水化学形成机理研 究的理想研究区。本文选择东汶河沂南地区为研究 区,综合采用 Piper 三线图、离子比值法等水化学分 析方法,相关性分析、因子分析、聚类分析等数理统 计分析方法,对当地地下水水化学特征及形成机理 进行研究,以期明确人类活动对地下水的影响,为当 地地下水合理开发利用提供依据。

# 1 研究区概况

本次研究区位于东汶河中游沂南地区,坐标为 东经118°15′~118°30′、北纬35°30′~35°40′。东汶 河是沂河的主要支流,源自山东省蒙阴县岸堤水库, 主要流域在沂南境内,并由沂南汇入沂河。研究区 属北温带大陆性季风气候区,四季分明。多年平均 气温为13.4℃,多年平均蒸发量为1670.0 mm,多 年平均降水量为786.8 mm。

研究区属于鲁中南丘陵区,地形起伏变化较大, 总体中部低,为东汶河河谷;两侧高,为丘陵区;西北 高,为丘陵区;东南低,为沂河、东汶河冲洪积平原。 丘陵区海拔为130~500 m;东汶河及寨子河冲洪积 山间河谷平原区,地形标高一般为100~130 m。本 区地层分布相对较全,出露地层主要有新元古代南 华纪佟家庄组,古生代寒武纪—奥陶纪长清群李官 组、朱砂洞组、馒头组、九龙群张夏组、崮山组、炒米 店组、三山子组、马家沟群东黄山组、北庵庄组、土峪 组、五阳山组、阁庄组、八陡组,古生代石炭纪本溪 组,中生代侏罗纪一白垩纪三台组、八亩地组,至新 生代第四纪大站组、山前组、临沂组、沂河组。总体 上各组地层倾向北东,局部受断裂及侵入岩影响,倾 向变为南西或南东;倾角较平缓一般在 5°~15°之 间,最大 40°~50°。

根据含水层的岩性组合特征及地下水的赋存条 件、富水程度,将研究区含水岩组可划分为四大类 (图1):①松散岩类孔隙水含水岩组,主要由第四 系、新近系松散沉积为主;②碎屑岩类孔隙裂隙水含 水岩组,主要由南华纪佟家庄组、寒武纪李官组、石 炭纪本溪组、侏罗纪至白垩纪三台组组成,岩性以砂 岩、页岩及砾岩为主,具微弱的孔隙、裂隙;③碳酸盐 岩类裂隙岩溶水含水岩组,主要以寒武纪一奥陶纪 灰岩、白云岩含水为主,地下岩溶裂隙发育较好,且 连通性强,为主要富水含水层;④岩浆岩类裂隙水含 水岩组,进一步可以分为块状岩类裂隙水和喷出岩 孔洞裂隙水两类,块状岩类裂隙水主要分布于新太 古代晚期及中生代白垩纪侵入岩中,喷出岩孔洞裂 隙水则主要赋存于白垩纪八亩地喷出岩中。本区地 下水主要接受大气降水的补给,总体流向受地形影 响较大,由丘陵区流向河谷平原,并向河流下游汇集 (图1)。

# 2 样品采集、测试及数据分析方法

#### 2.1 样品采集与测试

本次样品共采集地下水样品 59 组,地表水样 2 组(采样点分布如图 1 所示),测试项目包括 TDS、 pH、总硬度(以 CaCO<sub>3</sub> 计)、Ca<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>、 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>等。各种样品的采取、保 存和送检均按原地矿部《水质采样技术指导》 (GB12998—91)和《水质采样样品的保存和管理技 术规定》(GB12999—91)相关规定执行。样品的测 试分析委托国土资源部济南矿产资源监督检测中心 及山东省地质环境监测总站实验室,按照《地下水质 检验方法》(DZ/T0064—1993)测试完成。

根据地下水取样层位的不同,将本次地下水取 样点共划分为第四系、白垩系、奥陶系、张夏组、朱砂 洞组及新太古代六组。样品具体测试结果及水化学 类型分类如表1所示。

#### 2.2 数据分析方法

本次研究对所取得水样水质数据进行了不同数 理统计方法的综合分析,具体方法包括相关性分析、 聚类分析和因子分析等。

相关性分析可以分析各个水化学组分之间的关



图 1 山东省东汶河沂南地区水文地质图及水样取样点分布图

Fig. 1 Hydrogeological map of Yi'nan region of East Wenhe River basin in Shandong Province and locations of water samples
1一松散岩类孔隙水含水岩组;2一碎屑岩类孔隙裂隙水含水岩组;3一碳酸盐岩类裂隙岩溶水含水岩组;4一块状岩类裂隙水含水岩组;
5一喷出岩孔洞裂隙水含水岩组;6一取样点;7一地下水流向

1-Loose rock pore water bearing rock group; 2-clastic rock pore fissure water bearing rock group;

 $3-carbonate\ fissure\ karst\ water\ bearing\ formation;\ 4-massive\ rock\ fracture\ water\ bearing\ rock\ group;$ 

5-extrusive rock pore fissure water bearing rock group; 6-sampling point; 7-groundwater flow direction

系,并初步推断地下水中所发生的主要水岩作用类型。本次论文中所采用的相关性分析方法为 Spearman 相关性分析,其计算公式为:

$$\rho = \frac{\sum_{i} (x_i - \overline{x}) (y_i - \overline{y})}{\sqrt{\sum_{i} (x_i - \overline{x})^2 \sum_{i} (y_i - \overline{y})^2}}$$

式中: $\rho$ 为 Spearman 相关系数, $x_i, \overline{x}, y_i, \overline{y}$ 可分别代 表样本中第 i个样本的 x 指标和 y 指标的值以及总 样本的均值。

因子分析则是利用降维的思想,把具有多个水 化学组分的复杂水样归结为由少数几个水质指标构 成的综合因子的统计方法,可以用来分析水化学形 成的主要控制因素。本文中所进行分析的具体方法 为,首先用主成分方法提取特征值大于1的成分矩 阵,而后利用 Kaiser 标准化最大方差法对该成分矩 阵进行旋转,最终得到旋转因子载荷矩阵。

聚类分析是将样品进行分类的有效工具,可以

对具有相似水化学性质的水样点进行分类,进而对 水样点之间的相似性及差异性原因进行分析。本文 采用聚类分析中的系统聚类分析方法,具体采用组 之间链接的方法,根据 Pearson 相关性对样品进行 分类,并绘制谱系图(也即根据欧式距离得到的树状 图)。

# 3 结果与讨论

### 3.1 地下水水化学特征

将采集到的地下水、地表水水化学数据按照主 要离子毫克当量百分比投影到 Piper 三线图中(图 2)。同时,根据各组地下水 TDS 含量的不同制作地 下水 TDS 含量箱图见图 3。根据图 2、图 3 以及水 质检测统计表 1 可以进行如下分析。

两个地表水水化学类型不同,分别为 HCO<sub>3</sub> • SO<sub>4</sub>-Ca • Mg 型和 SO<sub>4</sub>-Ca • Mg 型,TDS 含量也最

表 1 山东省东汶河沂南地区水化学指标及水化学类型统计表

含水岩组	编号	水化学类型	TDS	pН	Ca	Mg	Na	Κ	Cl-	$HCO_3^-$	$SO_4^{2-}$	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	总硬度
	YCL3	HCO <sub>3</sub> • SO <sub>4</sub> -Ca • Mg	242.3	8.1	46.1	15.5	9.2	2.4	15.2	120.0	54.2	24.0	178.8
地表水	YS010	SO <sub>4</sub> -Ca • Mg	177.1	8.7	34.3	8.9	6.7	1.8	12.2	34.3	49.5	28.0	122.5
	YC07	HCO <sub>3</sub> • NO <sub>3</sub> -Ca	816.3	7.6	192.2	23.8	26.2	0.2	51.7	243.0	141.4	239.5	578.0
第四系	YJ044	HCO <sub>3</sub> -Ca	506.2	7.7	129.5	15.5	10.0	0.7	30.4	254.4	84.9	93.1	386.9
松散岩	YJ236	HCO <sub>3</sub> -Ca • Mg	495.3	7.6	104.0	41.6	4.2	0.7	19.8	331.9	80.1	68.3	431.0
举孔隙水	YJ251	HCO <sub>3</sub> -Ca • Mg	854.5	7.8	164.8	70.2	18.3	1.6	62.3	480.2	101.3	171.8	700.4
X IUM/I	YJ253	HCO <sub>3</sub> -Ca	430.6	7.8	93.2	16.1	20.0	0.1	21.3	194.4	80.1	86.5	298.8
	YJ232	$HCO_3 \cdot SO_4$ -Ca $\cdot Mg$	243.8	7.3	40.2	11.9	10.0	7.8	15.2	93.2	51.9	39.5	149.4
日垩系	YI293	HCO <sub>3</sub> -Ca	417.4	7.9	98.1	17.8	15.0	0.3	36.5	194.4	47.1	89.4	318.4
岩浆岩	YJ300	Cl • HCO <sub>3</sub> -Ca • Mg	1131.7	7.6	237.3	60.7	51.1	0.2	234.0	311.5	146.1	224.1	842.4
裂隙水	YJ302	HCO <sub>3</sub> -Ca	422.7	8.1	115.7	16.7	7.1	0.8	19.8	291.5	42.4	62.3	357.6
	YN1	HCO <sub>3</sub> -Ca • Mg	420.4	7.9	84.4	33.3	4.2	0.2	11.8	285.8	88.4	40.6	347.8
	YJ001	HCO <sub>3</sub> -Ca	416.5	8.0	84.4	18.4	23.1	0.2	24.3	254.4	37.7	82.6	286.5
	YJ063	HCO <sub>3</sub> -Ca	637.6	7.6	157.9	18.4	20.0	9.7	41.0	384.3	80.1	86.9	470.2
<b>歯 防</b> 乏	YJ247	HCO <sub>3</sub> -Ca	647.1	7.5	175.6	17.3	15.0	1.9	48.6	363.9	84.9	107.2	509.4
哭 岡 余	YJ258	HCO <sub>3</sub> -Ca	584.6	7.7	149.1	21.4	26.2	0.6	72.9	361.0	96.6	26.4	460.4
<u></u> 伙 宕	YJ262	HCO <sub>3</sub> -Ca • Mg	672.8	7.5	139.3	40.4	32.3	0.9	47.1	398.8	108.4	93.0	514.3
	YJ263	HCO <sub>3</sub> -Ca • Mg	482.7	7.6	113.8	25.6	10.0	0.6	30.4	337.7	73.1	46.0	389.4
	YJ266	HCO <sub>3</sub> -Ca • Mg	512.2	7.9	112.8	31.5	15.0	0.3	41.0	320.1	63.6	75.4	411.4
	YJ299	HCO <sub>3</sub> -Ca	506.7	7.7	121.6	22.6	18.3	0.7	31.9	297.3	99.0	50.1	396.7
	YG001	HCO <sub>3</sub> -Ca	265.7	8.1	62.8	14.3	10.0	2.0	19.8	165.8	49.5	15.1	215.5
	YN2	SO <sub>4</sub> • HCO <sub>3</sub> -Ca	861.2	7.8	163.3	37.1	51.1	3.6	26.5	260.1	388.9	48.3	560.8
	YC11	NO <sub>3</sub> -Ca	923.1	7.7	170.7	32.7	55.6	17.8	82.1	186.3	146.1	301.3	560.8
	YJ134	$SO_4 \cdot HCO_3$ -Ca $\cdot Mg$	759.2	7.7	135.3	69.6	13.6	1.7	6.1	352.3	339.4	0.2	624.5
	YJ220	HCO <sub>3</sub> -Ca	461.7	7.9	145.2	7.1	5.0	0.3	19.8	291.5	58.9	70.2	391.8
张夏组	YJ256	HCO <sub>3</sub> -Ca	465.4	7.8	119.7	22.6	8.3	0.6	24.3	329.0	66.0	48.9	391.8
灰岩	YJ268	HCO <sub>3</sub> -Ca	575.0	7.6	135.3	26.2	23.1	1.6	47.1	320.2	101.3	66.8	445.7
	YJ271	HCO <sub>3</sub> -Ca	450.3	7.6	115.7	17.8	9.2	0.6	24.3	282.4	80.1	47.7	362.5
	YJ298	HCO <sub>3</sub> -Ca	545.9	7.5	149.1	20.2	10.0	0.2	19.8	410.5	73.1	55.6	455.5
	YJ309	HCO <sub>3</sub> -Ca	465.1	7.8	115.7	14.9	9.2	0.8	28.9	267.8	56.6	81.7	350.2
	YJ310	SO <sub>4</sub> • HCO <sub>3</sub> -Ca	1473.1	8.0	378.6	23.8	26.2	0.7	36.5	263.0	782.5	79.2	1043.3
	YJ311	HCO <sub>3</sub> -Ca	804.0	7.7	156.9	33.3	51.1	17.2	88.1	325.8	99.0	180.6	529.0
	YQ09	HCO <sub>3</sub> -Ca	424.8	7.6	120.6	16.1	5.0	0.9	16.7	291.5	56.6	50.5	367.3
	YQ11	HCO <sub>3</sub> -Ca	369.8	7.9	98.1	14.9	5.8	0.8	16.7	263.0	51.9	36.7	306.1
	YQ13	HCO <sub>3</sub> -Ca	436.9	8.0	99.1	19.0	11.7	6.7	28.9	217.2	63.6	84.3	325.7
	YN3	HCO <sub>3</sub> -Ca • Mg	317.5	8.0	67.7	28.0	5.8	0.7	17.7	266.1	25.9	24.4	284.1
	YC09	HCO <sub>3</sub> -Ca • Mg	584.6	8.0	117.7	56.5	16.7	2.7	42.6	454.2	103.7	7.6	526.5
	YC10	HCO <sub>3</sub> -Ca • Mg	467.4	8.0	100.0	30.9	10.0	1.2	28.9	274.4	42.4	102.3	377.1
	YJ042	HCO <sub>3</sub> -Ca	377.8	7.8	101.0	11.9	4.2	0.4	17.7	240.1	55.2	54.5	301.2
	YJ055	$HCO_3 \cdot NO_3$ -Ca $\cdot Mg$	632.9	7.8	127.5	36.9	11.7	1.9	30.4	270.8	75.4	189.8	470.2
	YJ072	HCO <sub>3</sub> • SO <sub>4</sub> -Ca	593.6	8.1	141.2	23.2	20.0	0.3	31.9	250.4	188.6	51.4	448.2
	YJ099	HCO <sub>3</sub> -Ca	496.1	7.7	134.4	22.0	6.7	0.4	21.3	384.3	56.6	52.3	426.1
朱砂洞组	YJ111	SO <sub>4</sub> • HCO <sub>3</sub> -Ca	1370.5	7.4	366.8	46.4	2.5	2.9	12.2	384.3	725.9	2.6	1106.9
	YJ119	HCO <sub>3</sub> -Ca	381.6	7.9	94.2	13.1	7.5	0.1	22.8	250.4	25.9	59.9	289.0
<i>//</i> /11	YJ144	HCO <sub>3</sub> -Ca	369.3	7.8	86.3	16.1	9.2	0.7	22.8	250.4	37.7	39.8	281.6
	YJ146	HCO <sub>3</sub> -Ca	580.5	7.6	150.1	22.0	9.2	0.6	31.9	378.5	47.1	105.3	465.3
	YJ152	HCO <sub>3</sub> -Ca	405.1	8.2	95.1	20.8	11.7	0.7	24.3	253.3	58.9	53.1	323.3
	YJ168	HCO <sub>3</sub> -Ca • Mg	330.3	7.8	75.5	23.8	6.7	0.8	9.1	297.0	33.0	8.2	286.5
	YJ174	HCO <sub>3</sub> • NO <sub>3</sub> -Ca	648.5	8.0	139.3	30.3	16.7	0.4	31.9	238.7	80.1	217.0	472.7
	YJ183	HCO <sub>3</sub> -Ca	422.5	7.7	107.9	22.0	7.5	1.3	15.2	340.6	58.9	26.9	360.0
	YJ203	HCO <sub>3</sub> -Ca • Mg	454.2	8.0	112.8	29.1	5.0	0.7	18.2	355.2	70.7	26.7	401.6
	YJ205	HCO <sub>3</sub> -Ca	477.1	7.9	112.8	14.9	20.0	0.4	34.9	231.5	61.3	104.4	342.9
	YJ212	$HCO_3 \cdot SO_4$ -Ca $\cdot Mg$	322.5	7.2	56.9	15.5	15.0	4.7	22.8	104.8	68.4	71.1	205.7
	YJ278	HCO <sub>3</sub> -Ca	833.8	7.7	178.5	38.1	38.5	9.7	82.1	414.4	99.0	166.0	602.4
	YJ288	HCO <sub>3</sub> • NO <sub>3</sub> -Ca	634.8	7.9	166.7	20.2	8.3	0.4	28.9	254.4	108.4	165.8	499.6
新太古代 碎屑岩 类裂隙水	YC13	$HCO_3 \cdot SO_4$ -Ca $\cdot Mg$	205.4	7.7	33.4	9.5	10.0	1.3	9.1	61.1	44.8	42.3	122.5
	YJ095	$HCO_3 \cdot NO_3$ -Ca $\cdot Mg$	241.0	7.5	33.4	13.7	11.7	1.8	16.7	64.1	37.7	60.3	139.6
	YJ102	HCO <sub>3</sub> -Ca	539.1	7.3	98.1	19.6	32.3	3.5	56.2	218.3	63.6	111.2	325.7
	YJ106	$HCO_3 \cdot NO_3 \cdot SO_4$ -Ca · Na	261.6	7.3	37.3	6.5	20.0	0.4	13.7	61.1	40.1	58.9	120.0
J 4 10 10 / 1	YJ123	$SO_4 \cdot HCO_3$ -Ca $\cdot Mg$	203.0	6.9	26.5	11.3	13.3	0.1	12.2	61.1	70.7	6.2	112.7
	YJ307	HCO <sub>3</sub> -Ca	277.0	7.6	48.1	8.3	20.0	0.6	19.8	142.7	25.9	45.8	154.3

注:表中除 pH外的水化学指标单位均为 mg/L,总硬度为以 CaCO3 计。



图 2 山东省东汶河沂南地区不同含水岩组地下水水化学 Piper 图 Fig. 2 Piper diagram of water samples in different aquifers in Yi'nan region of East Wenhe River basin in Shandong Province





低,在177~242 mg/L 左右,体现出明显的降水补 给的特征。

第四系地下水水化学类型以 HCO<sub>3</sub>-Ca、HCO<sub>3</sub>-Ca、HCO<sub>3</sub>-Ca、Mg 型为主,TDS 含量在  $430 \sim 854 \text{ mg/L}$ 之间。其主要阳离子具有由 Ca<sup>2+</sup>向 Mg<sup>2+</sup>转化,主要 阴离子由 HCO<sub>3</sub> 向 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>转化的趋势,体现出一定的岩溶水的特征,表明第四系地下水受到了岩溶地 下水的补给。

白垩系岩浆岩裂隙水水化学类型以 HCO<sub>3</sub>-Ca 型为主, TDS 含量在 243~1131 mg/L 之间, 在

Piper 三线图上的分布也比较分散,体现出明显的差 异性,说明该含水岩组地下水径流条件较差,不同区 域之间地下水联系不密切。

岩溶地下水是本区主要的富水含水层,包括奥陶系、张夏组及朱砂洞组岩溶水,其水化学类型以HCO<sub>3</sub>-Ca、HCO<sub>3</sub>-Ca·Mg型为主,TDS含量在265~1473 mg/L之间。由Piper图可以看出,岩溶地下水随TDS含量的升高,主要阳离子中Mg<sup>2+</sup>所占比例有升高趋势,明离子中SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>所占比例有升高趋势,地下水水化学类型则由HCO<sub>3</sub>-Ca型向SO<sub>4</sub>·HCO<sub>3</sub>-Ca型演化,总体符合岩溶地下水所具有的一般水化学特征和演化规律(Hu Kuanrong et al, 1993)。三组岩溶水中,奥陶系岩溶水水化学样点在Piper图上分布最为集中,TDS差异也最小,表明该层含水岩组补给水源及径流条件相似。

新太古代碎屑岩类裂隙水水化学类型差异较大,阳离子以Ca•Mg型为主,阴离子则体现出HCO<sub>3</sub>•SO<sub>4</sub>、HCO<sub>3</sub>•NO<sub>3</sub>、SO<sub>4</sub>•HCO<sub>3</sub>等类型, TDS含量在203~539 mg/L之间。该含水岩组地下水水化学差异性也比较明显,同时TDS含量相对较低,结合该含水岩组出露面积较大,推断该含水岩 组直接接受大气补给并且水动力条件较弱。

除此之外,在多个含水岩组中均发现了阴离子 类型包含 NO。型和 Cl 型的地下水,占地下水水样 总数的 13.6%,体现出明显的人类活动的影响。 其中硝酸根含量较高的水样点大多分布于东汶河 河谷及寨子河河谷两侧,该处分布有大量的农田 及养殖场,因此可以判断为农业污染和养殖业污 水来源。

#### 3.2 地下水形成作用分析

#### 3.2.1 相关性分析

对所采集水样中主要水化学指标进行 Spearman 相关性分析,相关性分析结果显示,所得显著性水平均小于 0.05,可认为 Spearman 模型有效,所得各指标的相关系数如表 2 所示。

从表中可以看出, Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Cl<sup>-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>及 SO<sub>4</sub><sup>-</sup>与 TDS 的相关性均≥0.600,体现出明显的正 相关性,表明这几种主要离子可能有相同的来源。 由于本研究区内朱砂洞组、张夏组以及奥陶系含水 层均为岩溶含水层,含水介质为灰岩,因此可以初步 推断地下水中的主要离子来源于方解石、白云岩等 碳酸盐矿物及石膏、硬石膏等硫酸盐矿物的溶解。 同时,Cl<sup>-</sup>与 Na<sup>+</sup>相关系数为 0.700,也体现出明显 的相关性,可以推断二者主要来源一致,可能为岩盐 溶解或者是源自于人类污染。值得注意的是,Cl<sup>-</sup> 与 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 相关系数为 0.709,也具有明显相关性,考 虑到 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 主要为人类活动污染产生(Gao Shuai et al., 2019),所以 Cl<sup>-</sup> 也必然受到了人类活动的 影响。

表 2 山东省东汶河沂南地区主要水化学指标 Spearman 相关系数矩阵

Table 2 Correlation matrices of hydrochemical parameters in Yi'nan region of East Wenhe River basin in Shandong Province

项目	TDS	Ca <sup>2+</sup>	$Mg^{2+}$	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cl-	HCO <sub>3</sub> <sup></sup>	$SO_4^2$	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
TDS	1.000								
$Ca^{2+}$	0.939	1.000							
$Mg^{2+}$	0.738	0.584	1.000						
$Na^+$	0.473	0.321	0.241	1.000					
$\mathrm{K}^+$	0.132	0.070	0.172	0.136	1.000				
$Cl^{-}$	0.700	0.634	0.421	0.700	0.080	1.000			
$HCO_3^-$	0.605	0.638	0.650	-0.061	0.073	0.312	1.000		
$SO_4^{2-}$	0.824	0.752	0.636	0.438	0.129	0.491	0.407	1.000	
$NO_3^-$	0.511	0.469	0.186	0.484	-0.031	0.709	0.030	0.245	1.000

#### 3.2.2 离子比值

地下水中水岩相互作用会导致矿物的溶解或者 沉淀,而矿物中各离子的分子量比值相对恒定,因此 可以用离子比值的方法判断发生反应的主要矿物, 进一步对各离子的主要来源进行细致分析。

(1)γCl<sup>-</sup>/γ(Na<sup>+</sup>+K<sup>+</sup>):可以帮助识别盐分来
源,当二者比值为1:1时可以认为来源于岩盐溶解
(Zhao Qi,2016):

$$NaCl(岩盐) = Na^{+} + Cl^{-}$$
(1)

$$KCl(岩盐) = K^+ + Cl^-$$
(2)

由图 4a 可以看出,在低 TDS 条件下,地下水样点主 要沿 1:1 线分布,说明低 TDS 的地下水中 Cl<sup>-</sup>、 Na<sup>+</sup>主要来源于岩盐溶解。而随着 TDS 的升高,地 下水样点开始偏离 1:1 线,并且大部分位于该线上 方,说明 Cl<sup>-</sup>有其他来源,水质明显受到了人类活动 的影响(王大纯等,1980)。

(2) $\gamma$ (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)/ $\gamma$ (Ca<sup>2+</sup> + Mg<sup>2+</sup>):若地 下水中 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Ca<sup>2+</sup>和 Mg<sup>2+</sup>全部来自硫酸 盐及碳酸盐矿物溶解作用,在 $\gamma$ (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)与  $\gamma$ (Ca<sup>2+</sup> + Mg<sup>2+</sup>)相关图上样点将沿着1:1线分布 (Ma et al.,2011)。由图 4b 可以看出,本次采集地 下水样点大部分略偏离1:1线,并分布在该线下 部,说明本区地下水中 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Ca<sup>2+</sup>和 Mg<sup>2+</sup> 主要来源为碳酸盐矿物、硫酸盐矿物的溶解,同时也 受到了其他作用的影响。值得注意的是,本地区地 下水中存在着相当数量的 NO<sub>3</sub>-,因此除了碳酸盐矿 物及硫酸盐矿物的溶解,硝酸盐污染也应被进一步 研究。在农业活动中,尿素等氨肥被大量使用,尿素 进入土壤中后,会被微生物降解转化为 NH<sup>4</sup>,并在 硝化细菌的作用下进一步转化为硝酸根(Anthonisen et al.,1976; Fleury, 1999; Jiang et al.,2018):

 $CO(NH_2)_2 + 2H_2O \rightarrow 2NH_4^+ + CO_3^{2-}$  (3)

 $NH_4^+ + 1.5O_2 \rightarrow H_2O + 2H^+ + NO_2^-$  (4)

$$NO_{2}^{-} + 0.5O_{2} \rightarrow NO_{3}^{-}$$
 (5)

该过程会进一步释放 H<sup>+</sup>,导致碳酸盐矿物的溶解。 而由于在无污染条件下,碳酸盐矿物的溶解需要溶 解 CO<sub>2</sub> 的参与,化学方程(3)~(5)的反应会产生 H<sup>+</sup>,减少 CO<sub>2</sub>(g)的消耗和 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的释放,进而导 致水样点偏离  $\gamma$ (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> +SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)/ $\gamma$ (Ca<sup>2+</sup> +Mg<sup>2+</sup>) 并分布于该线下方。在图 4c 中,几乎所有水样点均 分布于  $\gamma$ (Ca<sup>2+</sup> +Mg<sup>2+</sup>)/ $\gamma$ (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> +SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> + NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) =1:1线上也证明了这一点。同时在 Ledesmaruiz et al. (2015)、Wu Xiancang et al. (2019)对岩溶地 下水的研究中,也证明了农业活动条件下的硝酸根 污染会造成地下水中水岩作用 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 释放量的相 对减少。



图 4 山东省东汶河沂南地区地下水水化学离子比值关系

Fig. 4 Relationships between the ratios of the selected ions in Yi'nan region of East Wenhe River basin in Shandong Province

通过以上分析可以看出,地下水中 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>--</sup>、Ca<sup>2+</sup>和 Mg<sup>2+</sup>主要来源于碳酸盐矿物及石膏的溶解作用,而 Cl<sup>--</sup>、NO<sub>3</sub><sup>--</sup>则受到了明显的人类活动的影响。

#### 3.2.3 因子分析

利用 SPSS 对所采集样品中主要 10 种水化学 指标进行因子分析(表 3),根据累计方差贡献率共 提取 3 个主因子,其累计贡献率达 82.342%,可以 反映原始水化学数据的基本信息。

第一主因子  $F_1$ 以  $Ca^{2+}$ 、 $SO_4^{2-}$ 、总硬度及 TDS 为主,其方差贡献率为 51.285%,结合相关性分析 及离子比值分析,地下水中  $Ca^{2+}$ 、 $SO_4^{2-}$ 主要来自于 石膏等硫酸盐矿物的溶解,所以  $F_1$ 主要反映以石膏 等硫酸盐矿物溶解为主的水岩相互作用对地下水水 化学的影响。

第二主因子  $F_2$  以 Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>为主, 其方差贡献率为 20.318%。结合前文分析,Na<sup>+</sup>、 K<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>一部分来自于岩盐的溶解,一部分源自于 人类生活污水的污染;NO<sub>3</sub><sup>-</sup>则主要来自于农业活动 污染及养殖业的污水污染。所以,F2 主要反映以岩 盐溶解的水岩相互作用及人类活动污染对地下水水 化学的影响。

表 3 旋转因子载荷矩阵 Table 3 Rotated factor loading matrix

水化学指标	$F_1$	$F_2$	$F_3$
Ca <sup>2+</sup>	0.866	0.189	0.380
$\mathrm{Mg}^{2+}$	0.307	0.214	0.749
Na <sup>+</sup>	0.212	0.872	0.056
$\mathrm{K}^+$	0.108	0.720	-0.188
Cl-	0.069	0.746	0.444
$HCO_3^-$	0.234	-0.058	0.874
$\mathrm{SO}_4^{2-}$	0.984	-0.043	-0.004
$\mathrm{NO}_3^-$	0.048	0.807	0.198
总硬度	0.809	0.220	0.539
TDS	0.832	0.375	0.402
贡献率(%)	51.285	20.318	10.739
累积贡献率(%)	51.285	71.603	82.342

第三主因子  $F_3$  以  $Mg^{2+}$ 、 $HCO_3^-$ 为主,其方差 贡献率为 10.739%。由于地下水中  $Mg^{2+}$ 、 $HCO_3^-$ 主要来源于碳酸盐类矿物的溶解,所以  $F_3$  主要反 映以碳酸盐溶解为主的水岩相互作用对地下水水化 学的影响。

## 3.3 地下水形成作用的区域性差异

本文根据所采集样品的主要化学指标进行系统 聚类分析,将距离小于10的归为一类,共分为五类 (图 5、6)。

Cluster 1 样品点主要为基岩山区、丘陵区地下





水水样,水化学类型为 HCO<sub>3</sub>-Ca、HCO<sub>3</sub>-Ca•Mg 型,TDS 含量也集中在  $300 \sim 600 \text{ mg/L}$ 之间,各类 水化学组分含量也相对较小,主要受到因子  $F_1$ 和  $F_3$ 即碳酸盐及硫酸盐矿物溶解的影响。

Cluster 2 样品点主要分布在研究区内河谷平 原地区,水化学类型以 HCO<sub>3</sub>-Ca、HCO<sub>3</sub>•NO<sub>3</sub>-Ca 型为主,NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 含量相对较高,反映出因子 F<sub>2</sub>中人类 活动污染的影响,也进一步证明河谷平原地下水受 到人类活动污染最为明显。

Cluster 3 样品点分布较为分散,水化学类型中 阴离子以 HCO<sub>3</sub> • SO<sub>4</sub>型、HCO<sub>3</sub> • NO<sub>3</sub> 型为主,并 出现 Cl•HCO<sub>3</sub> 型;阳离子以 Ca•Mg 型为主,并 出现 Ca•Na型。反映出因子 F<sub>2</sub> 即岩盐溶解及人 类活动污染的影响。

Cluster 4 和 Cluster 5 样品点分布也较为分散, 水化学类型以 HCO<sub>3</sub> • SO<sub>4</sub>-Ca、HCO<sub>3</sub> • SO<sub>4</sub>-Ca • Mg、SO<sub>4</sub> • HCO<sub>3</sub>-Ca 为主, TDS 及 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 含量相对较高,体现出因子  $F_3$  硫酸盐矿物溶解的影响。对两组中的岩溶地下水而言,则意味着更加充分的水岩相互作用。

综合以上分析,地下水遭受人类污染比较严重 的地区主要分布在依汶镇、孙祖镇西部、铜井镇三 处。其中依汶镇地区地表主要为临沂组黄褐色砾 石、黏土层以及沂河组砂、砂砾石层,地下水埋深较 浅(在1~3 m之间),加之周边小型河流、沟渠密 布,形成较好的地表入渗条件;同时其周边有大片的 农田分布,也是人口集中区域,造成了农业污染和生 活污水的下渗,引发地下水中硝酸根含量的增加。 孙祖镇西部、铜井镇受污染地下水井主要分布在丘 陵地区,含水层以侵入岩以及灰岩为主,地下水主要 接受大气降水的补给;同时,这两处均分布有众多养 鸭场、养猪场,大量堆积的粪便在雨水冲刷、淋滤的 作用下沿基岩裂隙入渗地下水,引起地下水的污染。 而其他一些零星分布的受污染的点,也多是在靠近 矿山、养殖场或者农田地区,比如采样点 YJ205、 YJ212、YJ253、YC11 位于养殖场附近,YJ044 位于 农田附近。

### 4 结论

东汶河沂南地区地下水水化学类型总体以 HCO<sub>3</sub>-Ca、HCO<sub>3</sub>-Ca•Mg型为主,TDS含量在243 ~1473 mg/L之间。结合对 Piper 三线图、离子比 值法及数理统计分析方法,进一步对本地区地下水 水化学特征及形成机理进行分析,得出以下结论:





Fig. 6 Spatial distribution of different cluster groups in Yi'nan region of East Wenhe River basin in Shandong Province

(1)第四系地下水水化学类型以 HCO<sub>3</sub>-Ca、 HCO<sub>3</sub>-Ca•Mg 型为主,TDS 含量在 430~854 mg/L 之间,并受到了岩溶地下水的补给。白垩系岩浆岩 裂隙水水化学类型以 HCO<sub>3</sub>-Ca 型为主,地下水径 流条件较差。岩溶地下水水化学类型以 HCO<sub>3</sub>-Ca、 HCO<sub>3</sub>-Ca•Mg 型为主,TDS 含量在 265~1473 mg/L 之间,随 TDS 增加,水化学类型体现出由 HCO<sub>3</sub>-Ca型向 SO<sub>4</sub>•HCO<sub>3</sub>-Ca 型演化的趋势。新 太古代碎屑岩类裂隙水水化学类型差异较大,TDS 含量在 203~539 mg/L 之间。

(2)本区地下水中 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Ca<sup>2+</sup>和 Mg<sup>2+</sup> 等离子主要来自于碳酸盐类矿物及硫酸盐类矿物的 溶解,因子分析结果显示,两类矿物的溶解对本区地 下水水化学的贡献率达到 62.024%;地下水中的 Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>则主要来自于岩盐溶解和人类 活动污染,此类主因子对本地区地下水水化学的贡 献率达到了 20.318%。

(3)聚类分析结果显示,受到人类活动影响较大的地下水多分布于研究区内的河谷平原地区,主要

是该地区农业及养殖业分布广泛,对地下水造成了 较大影响。

综合各类分析结果表明,研究区内地下水水化 学同时受到了水岩相互作用及人类活动的影响。山 区及丘陵区地下水受人类活动影响较小,水质较好, 而河谷平原地区则受到明显的人类活动污染,Cl<sup>-</sup>、 NO<sup>3</sup>含量较高。因此,建议针对本地区农业及养殖 业对地下水污染的情况开展进一步的研究,并制定 相关的污水处理及排放措施。

#### References

- Anthonisen A C, Loehr R C, Prakasam T B S, Srinath E G. 1976. Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. Journal (Water Pollution Control Federation), 48(5): 835~852.
- Cao Yuan, Cao Guangjie, Shan Wanwan. 2019. Morphological characteristics of the paleochannel of the Yihe River in the Last Glacial Maximum, Shandong Province, China. Physical Geography, 40(4): 307~322.
- Cui Jiaqi, Li Xianyue, Shi Haibin, Sun Yanan, An Haijun, Xing Jinping. 2020. Chemical evolution and formation mechanism of Groundwater in Hetao Irrigation Area. Environmental Science, 41(9): 4011 ~ 4020. https://doi. org/10. 13227/j. hjkx. 202003150 (in Chinese with English abstract).

Dvory N Z, Livshitz Y, Kuznetsov M, Adar E, Yakirevich A.

2018. Caffeine vs. carbamazepine as indicators of wastewater pollution in a karst aquifer. Hydrology and Earth System Sciences, 22(12): 6371~6381.

- Fleury T L. 1999. A geochemical modeling study of the effects of urea-degrading bacteria on groundwater contaminated with acid mine drainage. National Library of Canada Bibliothèquenationale du Canada.
- Fu Xuemei, Sun Yuanyuan, Su Jing, Zheng Mingxia, Xi Beidou, Qian Guangren. 2019. Source of nitrate in groundwater based on hydrochemical and dual stable isotopes. China Environmental Science, 39(9): 3951~3958 (in Chinese with English abstract).
- Gao Shuai, Li Changsuo, Jia Chao, Sun Bin, Zhang Hailin, Pang Wei. 2019. Spatiotemporal difference study of karst hydrochemical characteristics in the Baotu Spring area of Jinan. Acta Geologica Sinica, 93 (s1): 61 ~ 70 (in Chinese with English abstract).
- Griebler C, Avramov M. 2015. Groundwater ecosystem services: a review. Freshwater Science, 34(1): 355~367.
- Guo Ning, Liu Zhao, Nan Dawa, Sun Huixiao, Li Haoting, Zhao Haihua. 2020. The characteristics and reservoir temperatures of hot springs in Jueyong, Chamdo, Xizang (Tibet). Geological Review, 66(2): 499~509 (in Chinese with English abstract).
- Hu Kuanrong, Cao Yuqing. 1993. Study on water quality and chemical kinetic model in carbonate area. Hydrogeology and Engineering Geology, 20 (3):  $8 \sim 14$  (in Chinese without English abstract).
- Harvey J W, Böhlke J K, Voytek M A, Scott D, Tobias C R. 2013. Hyporheic zone denitrification: controls on effective reaction depth and contribution to whole-stream mass balance. Water Resources Research, 49(10): 6298~6316.
- Jolly I D, Mcewan K L, Holland K L. 2008. A review of groundwater - surface water interactions in arid/semi-arid wetlands and the consequences of salinity for wetland ecology. Ecohydrology, 1(1): 43~58.
- Jiang Y, Cao M, Yuan D, Zhang Y, He Q. 2018. Hydrogeological characterization and environmental effects of the deteriorating urban karst groundwater in a karst trough valley. Nanshan, SW China. Hydrogeology Journal, 26(5): 1487~1497.
- Ledesmaruiz R, Pastenzapata E, Parra R, Harter T, Mahlknecht J. 2015. Investigation of the geochemical evolution of groundwater under agricultural land: a case study in northeastern Mexico. Journal of Hydrology, 521: 410~423.
- Li Changsuo, Wu Xiancang, Sun Bin, Sui Haibo, Geng Fuqiang, Qi Huan, Ma Xueying. 2018. Hydrochemical characteristics and formation mechanism of geothermal water in northern Ji'nan. Earth Science, 43 (S1): 313 ~ 325 (in Chinese with English abstract).
- Li Jun, Zhang Cuiyun, Lan Funing, Zou Shengzhang, Zhou Changsong. 2019. Structure characteristics of microbial community at different depths of groundwater. China Environmental Sciencece, 39(6): 2614~2623 (in Chinese with English abstract).
- Ma R, Wang Y, Sun Z, Zheng C, Ma T, Prommer H. 2011. Geochemical evolution of groundwater in carbonate aquifers in Taiyuan, northern China. Applied Geochemistry, 26(5): 884 ~897.
- Peraltamaraver I, Reiss J, Robertson A L. 2018. Interplay of hydrology, community ecology and pollutant attenuation in the hyporheic zone. Science of the Total Environment, 610-611: 267~275.
- Rayne T W, Bradbury K R, Krause J J. 2019. Impacts of a rural subdivision on groundwater quality: results of long-term monitoring. Ground Water, 57(2): 279~291.
- Shan Junjie, Wang Mingxiang, Li Jiansen, Shan Fashou, Fan Qishun, Wei Haicheng, Qin Zhanjie, Yuan Qin, Zhang Xiangru, Li Qingkuan. 2019. Hydrochemical characteristics of potassium- rich saline spring and its implications for sylvine deposits in the Kuqa basin, Xinjiang. Acta Geologica Sinica,93

(5):  $1180 \sim 1188$  (in Chinese with English abstract).

- Shi Meng, Zhang Jie, Yin Tao, Yang Ning, Jiang Haiyang. 2019. Hydrochemistry characteristic analysis of low-medium temperature convective geothermal resources in Jiaodong Peninsula. Acta Geologica Sinica, 93 (s1): 138 ~ 148 (in Chinese with English abstract).
- Shi Xiaodi, Kang Xiaobing, Xu Mo, Deng Hongke. 2019. Hydrochemical characteristics and evolution laws of karst grounderwater in the slope zone of the canyon area, Sichuan-Yunnan Plateau. Acta Geologica Sinica, 93(11): 2975~2984 (in Chinese with English abstract).
- Song Yu, Li Baozhu. 2018. Hydrochemical and isotopic analysis of groundwater in the Huize lead-zinc mining district, Yunnan. Acta Geologica Sinica, 92(5): 1081~1089 (in Chinese with English abstract).
- Van Geldern R, Schulte P, Mader M, Baier A, Barth J A, Juhlke T R, Lee K. 2018. Insights into agricultural influences and weathering processes from major ion patterns. Hydrological Processes, 32(7): 891~903.
- Wang Junyu, Wang Jiale, Jin Menggu. 2017. Hydrochemical characteristics and formation causes of karst water in Jinan spring catchment. Earth Science, 42(5): 821~831 (in Chinese with English abstract).
- Wu Xiancang, Li Changsuo, Sun Bin, Geng Fuqiang, Gao Shuai, Lv Minghui, Ma Xueying, Li Hu, Xing Liting. 2019. Groundwater hydrogeochemical formation and evolution in a karst aquifer system affected by anthropogenic impacts. Environmental Geochemistry and Health, 1~18.
- Xie Guowen, Yang Pingheng, Sheng Ting, Deng Shujin, Hong Aihua. 2019. Comparison of the geochemical characteristics of Karst springs of a vertically zoned climate region under human activity: a case of Shuifang spring and Bitan spring in the Jinfo Mountain area, Chongqing. Environmental Science, 40 (7): 3078~3088 (in Chinese with English abstract).
- Zurek A J, Witczak S, Dulinski M, Wachniew P, Rozanski K, Kania J, Postawa A, Karczewski J, Moscicki W J. 2014. Quantification of anthropogenic impact on groundwaterdependent terrestrial ecosystem using geochemical and isotope tools combined with 3-D flow and transport modelling. Hydrology and Earth System Sciences, 19(2): 1015~1033.
- Zhao Qi. 2016. Groundwater recharge, discharge, runoff conditions and chemical constituents formation mechanism in the coastal plain, downstream of Yangtze River. Master dissertation of Jilin University (in Chinese with English abstract).
- Zhao Qi, Su Xiaosi, Kang Bo, Zhang Yan, Wu Xiaocang, Liu Mingyao. 2017. A hydrogeochemistry and multi-isotope (Sr, O, H, and C) study of groundwater salinity origin and hydrogeochemical processes in the shallow confined aquifer of northern Yangtze River downstream coastal plain, China. Applied Geochemistry, 86: 49~58.

#### 参考文献

- 崔佳琪,李仙岳,史海滨,孙亚楠,安海军,邢进平.2020. 河套灌区地 下水化学演变特征及形成机制.环境科学,41(9):4011 ~4020.
- 傅雪梅,孙源媛,苏婧,郑明霞,席北斗,钱光人.2019.基于水化学和 氮氧双同位素的地下水硝酸盐源解析.中国环境科学,39(9): 3951~3958.
- 高帅,李常锁,贾超,孙斌,张海林,逄伟.2019.济南趵突泉泉域岩 溶水化学特征时空差异性研究.地质学报,93(s1):61~70.
- 郭宁,刘昭,男达瓦,孙会肖,李皓婷,赵海华. 2020. 西藏昌都觉拥 温泉水化学特征及热储温度估算. 地质论评, 66(2):499 ~509.
- 胡宽瑢,曹玉清.1993. 碳酸盐岩地区水质和化学动力学模型研究. 水文地质工程地质,20(3):8~14.
- 李常锁,武显仓,孙斌,隋海波,耿付强,齐欢,马雪莹.2018.济南 北部地热水水化学特征及其形成机理.地球科学,43(S1):313

 $\sim 325.$ 

- 李军,张翠云,蓝芙宁,邹胜章,周长松. 2019. 区域地下水不同深 度微生物群落结构特征. 中国环境科学, 39(6): 2614~2623.
- 山俊杰,王明祥,李建森,山发寿,樊启顺,魏海成,秦占杰,袁秦, 张湘如,李庆宽.2019.新疆库车盆地富钾盐泉水化学特征与 成钾显示.地质学报,93(05):1180~1188.
- 史猛,张杰,殷焘,杨宁,江海洋.2019. 胶东半岛中低温对流型地 热资源水化学特征分析.地质学报,93(s1):138~148.
- 史箫笛,康小兵,许模,邓宏科. 2019. 川滇高原斜坡地带峡谷区岩 溶水化学特征及演化规律.地质学报,93(11):2975~2984.
- 宋煜,李保珠. 2018. 云南会泽铅锌矿区地下水化学和同位素分析. 地质学报,92(5):1081~1089.
- 王大纯,张人权,史毅红.1980.水文地质学基础.北京:地质出版社.
- 王珺瑜,王家乐,靳孟贵. 2017. 济南泉域岩溶水水化学特征及其 成因. 地球科学,42(5):821~831.
- 谢国文,杨平恒,盛婷,邓书金,洪爱花.2019.人类活动影响下的 垂直气候带岩溶泉地球化学特征对比:以重庆金佛山水房泉、 碧潭泉为例.环境科学,40(7):3078~3088.
- 赵琪. 2016. 长江下游沿海平原地下水补径排条件与水化学形成机 理研究. 吉林大学硕士学位论文.

# Hydrochemical characteristics and formation mechanism of groundwater in Yi'nan, East Wenhe River basin in Shandong Province

WEI Shanming  $^{1,2,3)}$  , DING Guantao  $^{*\,1,2,3)}$  , YUAN Guoxia  $^{4)}$  , WANG Lifang  $^{5)}$  ,

NIE Yupeng<sup>1,2,3)</sup>, DU Jinliang<sup>1,2,3)</sup>

1) No. 801 Hydrogeological and Engineering Exploration Brigade of Shandong Exploration Bureau of Geology and Mineral Resources, Jinan, Shandong 250014, China;

2) Key Laboratory of Groundwater Resources and Environment, Shandong Provincial Bureau of Geology & Mineral Resources, Jinan, Shandong 250014, China;

3) Shandong Province Groundwater Environmental Protection and Rehabilitation Engineering Technology

Research Center, Jinan, Shandong 250014, China;

4) Shandong GEO-Surveying & Mapping Institute, Jinan, Shandong 250002, China;

5) Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, CAGS, Shijiazhuang, Hebei 050061, China

\* Corresponding author: 531396099 @qq. com

#### Abstract

As one of the most important water sources, groundwater has been significantly affected by human activities. The study of chemical characteristics and formation mechanism of groundwater is of great significance for the rational utilization of groundwater resources. Various types of aquifers are distributed in Yi'nan, East Wenhe River basin where agriculture and aquaculture are well-developed. Therefore, this area is ideal for the study of formation and groundwater hydrochemistry under the influence of human activities. The Piper diagram, ion ratio method, mathematical statistical methods (correlation analysis, factor analysis, cluster analysis) and other methods are used to study the groundwater hydrochemical characteristics and formation mechanism in the study area. The results show that the groundwater hydrochemical types are mainly HCO<sub>3</sub>-Ca and HCO<sub>3</sub>-Ca • Mg, and the TDS content is between 243 and 1473 mg/L. The HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Ca<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup> in groundwater mainly come from the dissolution of carbonate and sulfate minerals, while  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Cl^-$  and  $NO_3^-$  mainly come from the dissolution of halite and pollution by human activities. The effect of water-rock interaction on groundwater hydrochemistry exceeds 62.024%. The number of groundwater samples with obvious influence of human activities accounts for 13.6% of the total groundwater samples, and the contribution of anthropogenic impacts to groundwater hydrochemistry reaches 20.318%. The river valley plain is obviously polluted by human activities such as agriculture and aquaculture.

Key words: karst; hydrogeochemistry; water rock interaction; pollution; groundwater resources; Yi'nan of East wenhe River basin