

DOI:10.13656/j.cnki.gxkx.20181030.001

李瑞,肖琼. 广西里湖地下水化学特征及其影响因素[J]. 广西科学,2018,25(5):544-552.

LI R,XIAO Q. Hydrochemical feature and its influencing factors of Lihu underground water,Guangxi[J]. Guangxi Sciences,2018,25(5):544-552.

广西里湖地下水化学特征及其影响因素* Hydrochemical Feature and Its Influencing Factors of Lihu Underground Water,Guangxi

李瑞^{1,2},肖琼^{1**}

LI Rui^{1,2},XIAO Qiong¹

(1. 中国地质科学院岩溶地质研究所,自然资源部/广西岩溶动力学重点实验室,广西桂林 541004;2. 成都师范学院史地与旅游学院,四川成都 611130)

(1. Key Laboratory of Karst Dynamics,Ministry of Natural Resources of the People's Republic of China/Guangxi Zhuang Autonomous Region,International Research,Institute of Karst Geology,Chinese Academy of Geological Sciences,Guilin,Guangxi,541004,China;2. School of History,Geography and Tourism,Chengdu Normal University,Chengdu,Sichuan,611130,China)

摘要:【目的】岩溶地下水由于储量相对丰富,水质优良,是良好的供水水源。因此,揭示岩溶地下水水化学特征及其影响因素,能够为保护和利用岩溶地下水提供科学依据。【方法】以广西里湖地下水为研究对象,于不同季节对里湖地下水河上游到下游的河水进行水化学分析。【结果】里湖地下水主要阴离子为 HCO_3^- ,主要阳离子为 Ca^{2+} ,水化学类型为 HCO_3^- -Ca型,影响水质变化的主要离子为 Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} ;各离子浓度从上游到下游变化不一致,总体呈现先升高再降低的趋势,季节变化体现在雨季离子浓度偏低,旱季偏高。【结论】地下水地球化学组成受控于碳酸盐岩的自然风化溶解;污染物质主要来源于人类活动的输入,降雨的稀释作用是影响水质季节性变化的主要原因,地下河自身存在的自净能力使得污染物浓度降低,尤其是甘田坝到小龙洞洞穴流段水体中部分污染物的浓度显著降低。

关键词:水化学特征 岩溶地下水 人类活动 自净作用

中图分类号:X523.P95 **文献标识码:**A **文章编号:**1005-9164(2018)05-0544-09

Abstract:【Objective】Karst groundwater has been considered as an important source of water supply because of the relatively abundance and excellent quality. Therefore, revealing the hydrochemistry features of karst groundwater and its influencing factors can provide a scientific basis for the protection and utilization of karst groundwater. 【Methods】Taking the underground

lake of Lihu in Guangxi as the research object, the water chemical analysis was carried out on the upstream and downstream rivers of the Lihu underground river in different seasons. 【Results】The main anion in the underground water of Lihu Lake is HCO_3^- , the cation is Ca^{2+} , and the hydrochemistry type is HCO_3^- -Ca. The main ions affecting the change of water quality are Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} . The variation of each ion concentration from upstream to downstream is in-

收稿日期:2018-07-12

修回日期:2018-09-20

作者简介:李瑞(1990-),女,助教,主要从事岩溶水文地质研究。

* 广西自然科学基金项目(2016GXNSFAA380064),中国地质科学院基本科研业务费项目(YWYF201639),中南半岛5国水文与环境地质合作编图项目(DD20160111)和成都师范学院校级科研项目(CS18ZC03)资助。

** 通信作者:肖琼(1984-),女,副研究员,主要从事岩溶碳汇、水文地质研究,E-mail:xiaoqiong-8423@163.com.

consistent, and the overall trend is to increase first and then decrease. The seasonal variation is reflected in that the ion concentration is lower in rainy season and higher in dry season. **【Conclusion】**The hydrochemistry composition of groundwater is controlled by the natural weathering and dissolution of carbonate rocks. Contaminants are mainly derived from the input of human activities, and the dilution of rainfall is the main cause of seasonal changes in water quality. Moreover, the self-purification ability of the underground river itself reduces the concentration of pollutants. In particular, the concentration of some pollutants in the water body of the cavern from the Gantianba to Xiaolongdong caverns was significantly reduced.

Key words: hydrochemistry, karst underground water, human action, self-purification

0 引言

【研究意义】地下水是世界上主要的淡水资源之一,是城市和工农业用水的重要水源,全球有超过 15 亿的人口将地下水作为饮用水源^[1],巴巴多斯、丹麦、荷兰等国则几乎全部依靠地下水^[2]。在地水下储量相对丰富、水质优良的岩溶地区,以岩溶水为饮用水源的居民占世界人口的 25%^[3]。但由于特殊的岩溶环境,岩溶区成土速率慢,土层薄,缺少防渗或过滤层,地表产生的各种污染物极易通过落水洞等结构直接进入含水层或地下河,使地下水对环境污染敏感^[4-8]。**【前人研究进展】**我国广西岩溶面积广阔,岩溶地下水资源丰富,约为 $3.74 \times 10^{10} \text{ m}^3 \cdot \text{a}^{-1}$,占广西地下水资源的 53%。随着城市化进程加快,工业农业发展以及资源的开采,地下河慢慢沦为“排污暗道”。广西岩溶地下水的水质逐渐变差,表现出典型的“水多、水少、水脏”现象,据调查,在广西 4 000 多万农村人口中有 1 500 万人饮水达不到安全标准^[9]。郭芳等^[10]分析广西境内 32 条地下河主要离子 20 年来的变化和原因后,指出其水质有恶化倾向,水中硫酸盐、硝酸盐浓度显著升高,SO₂、CO₂等酸性气体的过度排放,化肥的大量施用和石漠化是其主要原因。于爽等^[11]、张洪波等^[12]研究表明桂江中游硫酸盐、硝酸盐的偏高和西江硫酸盐、硝酸盐的季节变化均由人类工农业活动引起。里湖地下河是南丹县的重要水源,马振杰^[13]研究表明里湖地下河已受到一定程度的污染,氨氮是其主要污染指标,亚硝态氮、锰、总铁、化学需氧量(Chemical oxygen demand, COD)、生化需氧量(Biochemical oxygen demand, BOD)部分浓度超过国家Ⅲ类水标准,砷、铬、硝态氮的部分浓度值超过国家Ⅱ类水质量标准,部分采样点水污染严重,已基本不能利用。**【本研究切入点】**在已有研究的基础上,于 2014 年 5 月、2014 年 10 月、2015 年 1 月、2015 年 7 月按季度对里湖地下河至上游向下游进行取样,通过检测水体主要离子浓度,深入调查岩溶地

下河物质组成特征及其影响因素。**【拟解决的关键问题】**为从源头上减少和控制地下水污染,最大限度地解决岩溶区人畜饮水问题,维持岩溶区人民生活稳定和社会安定提供参考。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

里湖地下河位于广西西北部河池市南丹县城关镇和里湖瑶族乡境内,是区内最大的地下河水系,兼有城市供水、农业灌溉、工业用水等多重社会和经济功能(图 1),其流域面积为 517.4 km²,其中碳酸盐岩出露面积占总面积的 85%左右,出露地层主要为石炭系、二叠系、三叠系,仅在南丹河河谷地带存在第四系堆积物。地下河流域位于海拔 650~1 200 m 之间,相对高差 300~700 m,地势总体为北西高南东低。里湖地下河发源于拉易、关西的峰林、峰丛盆地、峰丛洼地地区,水系呈树枝状展布,于贵州省荔波县拉娘村西北打狗河西岸陡崖脚出露排泄。

根据地下河水系分布特征布置相关取样点,共布设南丹河、拉易洞、凉风洞、桥村水源地、红星河出口、甘田坝、小龙洞 7 个采样点。在小场镇采集里湖地下河上游的南丹河水样,此段河流流经南丹县城居民区,生活和生产废水被直接或间接排入河,影响河水水质。拉易洞为其上游地表河转化为地下河的结点,是里湖地下河的主要入口之一。拉易洞到小龙洞距离为 25.6 km,其中拉易洞到甘田坝处于河流上游,共 10 km;甘田坝到小龙洞处于河流下游,共 15.6 km。凉风洞、甘田坝、红星河出口是里湖地下水的出露点,其间明暗流交替,红星河出口和桥村水源地两个采样点位于里湖地下河的支流,桥村水源地是南丹县的备用水源地,根据柳州水文队调查,认为该股水与拉易洞水为上下层关系,最终将汇入里湖地下河。小龙洞是里湖地下河汇入打狗河的出口(图 2)^[13]。

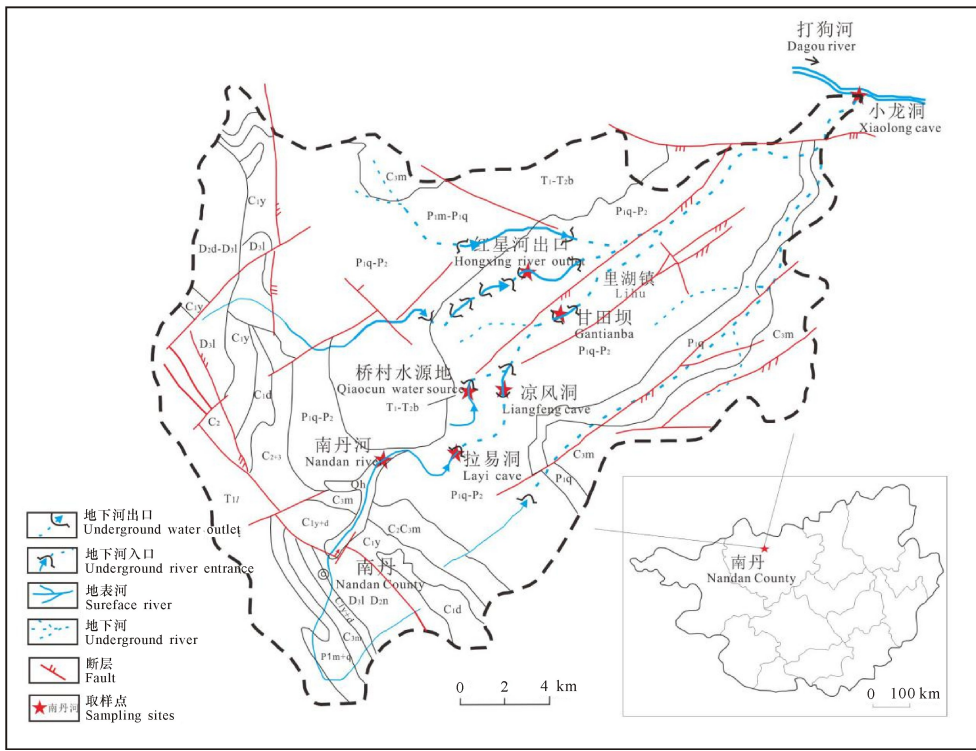


图1 研究区水文地质图及采样点位置(根据张连凯等^[14]修改)

Fig.1 Hydrogeological map of study area and the locations of sampling sites(modified from ZHANG,et al.^[14])

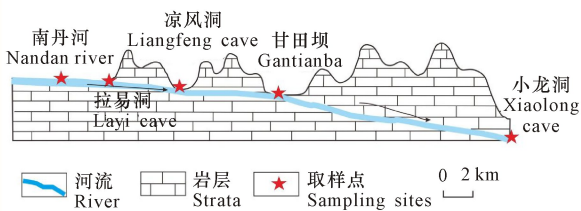


图2 里湖地下河纵剖面示意图(修改自李瑞^[15])

Fig.2 The vertical section map of Lihu subterranean stream(modified from Li R^[15])

研究区为亚热带季风性气候,年平均气温为17~20℃,月平均最高气温为27℃,最低气温7℃。区内降水主要集中在5-8月,达965.2 mm,占全年降水量的65.7%,是地下水的主要补给来源之一^[16]。受降水季节变化的影响,地下河平水期流量4 593.75 L·s⁻¹,枯水期流量3 339.66 L·s⁻¹,其中地表水补给流量1 259.05 L·s⁻¹。

1.2 方法

分别于2014年5月、2014年10月、2015年1月、2015年7月按季度对里湖地下河7个采样点(图1)进行监测与采样;采样现场用WTW 3430多参数水质测定仪(德国WTW公司)测定水温(T)、溶解氧(dissolved oxygen,DO)、pH值、电导率(*Ec*),精度分别为0.1℃、0.01 mg·L⁻¹、0.01个pH单位、1 μS·cm⁻¹;HCO₃⁻和Ca²⁺采用德国Merck公司便携式试剂盒,精度分别为0.1 mmol·L⁻¹和2

mg·L⁻¹。

现场用直径50 mm、0.45 μm的醋酸纤维脂膜过滤水样,并用过滤后的水样清洗采样瓶3~4次后,然后存储于100 mL聚乙烯采样瓶中,带回实验室用离子色谱分析仪(型号为美国DIONEX公司的ICS-900)测定SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻(此测试工作在广西/国土资源部岩溶动力学重点实验室完成);取过滤水样,装于事先用水样清洗过的50 mL聚乙烯样瓶中,并立即加1:1优级纯硝酸溶液5~8滴,调节pH值小于2,用美国Perkin Elmer公司产的Optima 2100DV全谱直读型ICP-OES测定水样中的K⁺、Na⁺、Mg²⁺,阳离子测试在西南大学地理科学学院地球化学同位素实验室完成。

2 结果与分析

2.1 地下水水化学特征

里湖地下河水水化学时空变化特征数据如表1所示。地下水的pH值为7.10~8.87,平均为7.75,呈弱碱性。电导率为291~523 μS·cm⁻¹,水温受气温的季节变化影响为12~24.6℃。水中主要的阳离子为Ca²⁺,为54~82 mg·L⁻¹,占阳离子总量的87%;其次为Mg²⁺,为0.87~5.34 mg·L⁻¹。水体中K⁺、Na⁺、Cl⁻等离子浓度分别为0.10~6.54 mg·L⁻¹、0.10~18.97 mg·L⁻¹、0.97~20.07 mg·L⁻¹。阴离子以HCO₃⁻为主,浓度为115.9~

225.7 mg · L⁻¹, 占阴离子总量的 73%; 其次为 NO₃⁻、SO₄²⁻, 浓度分别为 1.16~19.78 mg · L⁻¹、12.35~59.09 mg · L⁻¹。里湖地下河阳离子当量浓度 (TZ⁺ = 2Ca²⁺ + Na⁺ + 2Mg²⁺ + K⁺) 为 3.18~5.30 meq · L⁻¹, 平均为 4.04 meq · L⁻¹; 阴离子当量浓度 (TZ⁻ = HCO₃⁻ + 2SO₄²⁻ + NO₃⁻ + Cl⁻) 为 3.07~5.41 meq · L⁻¹, 平均为 3.91 meq · L⁻¹, 阴、阳离子当量浓度基本平衡。取研究区 7 个采样点分别在 4 个季度的采样数据制作水化学 Piper 三线图

(图 3), 该图以 3 组主要的阳离子 (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ + K⁺) 和阴离子 (Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻ + CO₃²⁻) 的每升毫克当量的百分数来表示。在阳离子三角图上, 从阳离子浓度均值来看, Ca²⁺ > Mg²⁺ > Na⁺ > K⁺; 阴离子浓度均值来看, HCO₃⁻ > SO₄²⁻ > Cl⁻ > NO₃⁻, 水化学类型为 HCO₃-Ca 型。其水化学特征反映碳酸盐岩的风化溶解控制着区域地下水的物质组成, 同时, 相对偏高的 SO₄²⁻、Na⁺ 反映出地下水可能受到人类活动的影响。

表 1 里湖地下河部分测试数据

Table 1 A portion of the testing data referring to Lihu underground water

采样时间 Sampling time	样点名称 Sampling sites	水温 Water temperature (°C)	pH value	电导率 Conductivity (us · cm ⁻¹)	Ca ²⁺ (mg · L ⁻¹)	Mg ²⁺ (mg · L ⁻¹)	K ⁺ (mg · L ⁻¹)	Na ⁺ (mg · L ⁻¹)	HCO ₃ ⁻ (mmol · L ⁻¹)	Cl ⁻ (mg · L ⁻¹)	NO ₃ ⁻ (mg · L ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ (mg · L ⁻¹)
2014 年 5 月 May 2014	南丹河 Nandan river	18.7	7.7	365	68	1.00	0.20	0.54	146.4	2.56	15.34	45.35
	拉易河 Layi river	19.5	7.5	367	68	1.27	0.41	1.02	152.5	5.07	14.52	47.11
	桥村水源地 Qiaocun water source	18.8	7.2	311	65	2.18	0.39	1.27	158.6	2.30	7.19	21.59
	凉风洞 Liangfeng cave	20.8	7.6	349	70	2.99	1.01	2.25	146.4	3.66	12.04	45.00
	甘田坝 Gantianba	20.1	8.0	352	70	1.99	0.62	1.61	115.9	3.49	11.58	44.35
	红星河出口 Hongxing river outlet	19.5	7.9	295	57	—	—	—	146.4	2.28	7.21	38.15
	小龙洞 Xiaolong cave	20.9	7.6	364	68	0.87	0.10	0.11	189.1	1.45	3.97	16.58
2014 年 10 月 Oct. 2014	南丹河 Nandan river	24.6	8.9	359	68	4.09	2.64	6.42	170.8	5.63	4.04	48.10
	拉易河 Layi river	22.4	7.7	412	70	4.12	3.50	9.84	176.9	10.44	9.10	46.50
	桥村水源地 Qiaocun water source	19.5	7.1	419	84	4.32	1.16	4.35	213.5	4.51	11.47	40.26
	凉风洞 Liangfeng cave	20.9	7.5	373	70	3.72	2.53	6.60	170.8	6.65	14.88	40.38
	甘田坝 Gantianba	20.5	8.0	373	71	3.82	2.47	5.95	201.3	6.11	13.98	40.93
	红星河出口 Hongxing river outlet	20.1	7.6	368	76	4.22	1.12	3.44	176.9	3.42	8.09	27.92
	小龙洞 Xiaolong cave	21.7	7.5	337	72	2.3	0.43	0.10	201.3	0.97	4.27	14.24
2015 年 1 月 Jan. 2015	南丹河 Nandan river	12.0	7.6	512	80	5.34	5.47	16.37	225.7	16.25	1.16	59.09
	拉易河 Layi river	13.8	7.6	523	74	4.99	6.54	18.97	213.5	20.07	6.12	52.82
	桥村水源地 Qiaocun water source	18.6	7.4	420	82	4.93	1.03	4.71	201.3	4.93	10.91	39.79

Continue table 1

采样时间 Sampling time	样点名称 Sampling sites	水温 Water temperature (°C)	pH value	电导率 Conductivity (us · cm ⁻¹)	Ca ²⁺ (mg · L ⁻¹)	Mg ²⁺ (mg · L ⁻¹)	K ⁺ (mg · L ⁻¹)	Na ⁺ (mg · L ⁻¹)	HCO ₃ ⁻ (mmol · L ⁻¹)	Cl ⁻ (mg · L ⁻¹)	NO ₃ ⁻ (mg · L ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ (mg · L ⁻¹)
2015年7月 Jul. 2015	凉风洞 Liangfeng cave	14.5	7.7	448	76	4.63	4.46	14.04	170.8	14.93	19.78	48.47
	甘田坝 Gantianba	14.7	8.2	432	78	4.72	3.67	11.70	189.1	12.29	17.49	45.60
	红星河出口 Hongxing river outlet	18.2	7.5	389	80	4.71	1.06	4.34	176.9	4.66	9.28	30.82
	小龙洞 Xiaolong cave	16.0	7.5	415	72	3.08	0.88	1.02	189.1	1.16	4.25	12.35
	南丹河 Nandan river	21.0	8.2	315	60	3.39	1.51	3.20	152.5	3.74	9.05	33.56
	拉易河 Layi river	21.2	7.9	321	57	3.75	1.26	2.94	134.2	2.72	7.43	44.24
	桥村水源地 Qiaocun water source	19.6	7.6	291	54	3.86	0.97	2.95	152.5	2.48	9.20	20.90
	凉风洞 Liangfeng cave	19.9	7.6	305	59	3.24	1.03	2.05	152.5	2.05	5.78	31.21
	甘田坝 Gantianba	20.3	8.0	312	62	3.08	1.14	1.69	140.3	1.56	5.47	30.63
	红星河出口 Hongxing river outlet	21.0	8.8	296	57	4.07	2.01	2.62	152.5	2.67	7.45	27.45
2015-06-05	雨水 1 Rain sample 1	—	—	—	—	—	—	—	—	0.16	0.46	0.74
	雨水 2 Rain sample 2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.46	0.71
	雨水 3 Rain sample 3	—	—	—	—	—	—	—	—	0.17	0.49	0.99
	雨水 4 Rain sample 4	—	—	—	—	—	—	—	—	0.19	0.53	0.75

注：“—”表示数据缺失

Nate: "—" refers to data which are not achieved

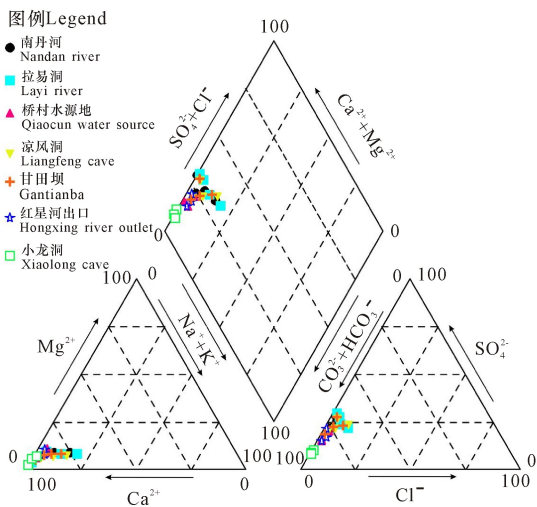


图 3 里湖水化学 piper 三线图

Fig. 3 Piper diagram of Lihu underground water

2.2 时空变化特征

从空间变化上看, K⁺、Na⁺、Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻ 等

离子总体上由上游向下游呈现波动下降的趋势, K⁺、Na⁺ 主要是在地表河段逐渐升高, 在拉易洞达到最大值, 然后逐渐降低, 到小龙洞达到最低值。K⁺、Na⁺、Cl⁻ 等离子均在拉易河达到最大值, 而非在城镇聚集的上游南丹河处, 主要可能由于 2010 年 4 月 30 日起位于拉易洞上游约 200 m 处的污水处理厂开始运营, 集中处理由城镇排放出的生活和生产污水, 使南丹河中各离子浓度有所降低。Ca²⁺、Mg²⁺、HCO₃⁻ 等离子具有不同于其他离子的空间分布特征, 从上游到下游的运移途中, 离子浓度波动较大。

季节变化来看, 从图 4 中可以看出, 总体上各离子浓度 2015 年 1 月(冬季) > 2014 年 10 月(秋季) > 2014 年 5 月(春季) > 2015 年 7 月(夏季), 总体来说呈现出各离子浓度冬季偏高, 夏季偏低趋势。里湖地下河流域为亚热带季风气候, 雨热同期, 5—8 月为里湖地下河的雨季, 降水的稀释作用对里湖地下水

中离子浓度的季节变化影响较大,使得地下水各离子浓度表现出明显的偏低,旱季偏高的特征。

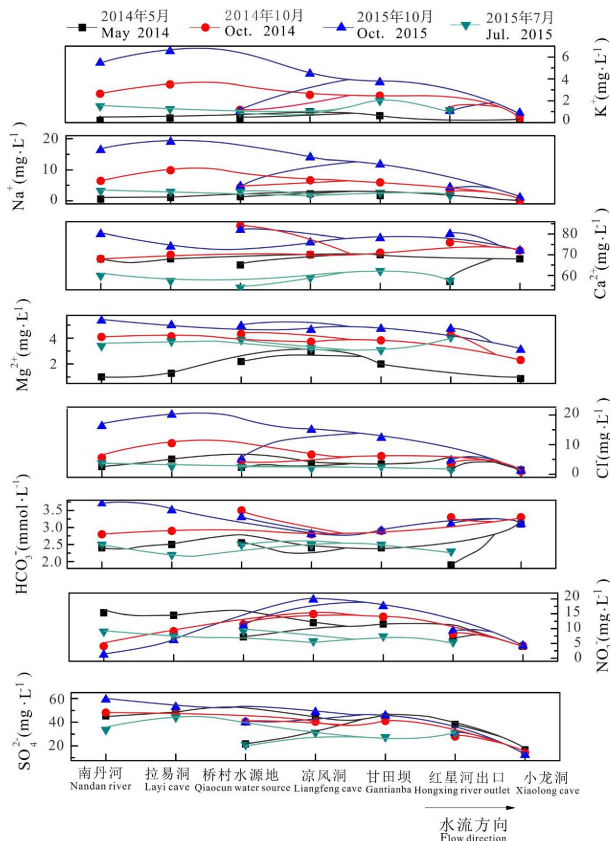


图4 里湖水化学时空变化

Fig. 4 Spatial and temporal variation of the hydrochemistry in Lihu underground water

3 讨论

3.1 地质背景与地下水化学组成

里湖地下河流域面积为 517.4 km², 出露地层主要为石炭系、二叠系、三叠系, 其中碳酸盐岩出露面积占总面积的 85% 左右, 矿物主要成分以方解石为主, 含少量白云石。在研究区年平均气温 17~20℃、相对湿度 79.78%~81.88%, 以及降水充沛且集中的亚热带季风性气候的影响下, 碳酸盐岩溶蚀成为离子最主要的来源, 溶解出大量的 Ca²⁺ 和 HCO₃⁻, 呈现出高 Ca²⁺ 和 HCO₃⁻ 的特点, 其中 Ca²⁺ 浓度为 54~84 mg·L⁻¹, 平均占阳离子组成的 87%; 其次为 Mg²⁺, 平均占阳离子组成的 7%; HCO₃⁻ 为 115.9~225.7 mg·L⁻¹, 为水体中主要的阴离子, 平均占阴离子组成的 73%。从图 4 看, Ca²⁺、Mg²⁺、HCO₃⁻ 等离子具有不同于其他离子的空间分布特征, 从上游到下游的运移途中, 离子浓度波动较大, 指示其主控来源与其他离子具有差异, 即受到地质背景的强烈控制, 并且在叠加其他因素影响的条件下, 表现出更加复杂的变化。

3.2 地下水污染物质的基本来源

Cl⁻ 是保守元素, 基本上不受流域一般地球化学过程的影响而产生形态变化^[17]。里湖地下河含水层为岩溶含水层, 其岩组为碳酸盐岩, 碳酸盐岩含水层中 Cl⁻ 含量非常低; 但里湖地下河中 Cl⁻ 含量变化幅度大, 为 0.97~14.93 mg·L⁻¹, 在此条件下可认为自然条件下输入的 Cl⁻ 主要来自于大气降水, 而就 2015 年 6、7 月采集的雨水样 Cl⁻ 浓度(平均为 0.18 mg·L⁻¹) 而言, 显著低于各采样点的浓度, 因此分析认为里湖地下河中 Cl⁻ 除极少部分来源于大气降水外, 其沿流程的波动变化均源自人类活动的干扰。从图 4 可以看出, 除 Cl⁻ 外, NO₃⁻、SO₄²⁻ 与 Cl⁻ 呈现相似的时空变化规律, 即除在桥村水源地、红星河出口浓度较低外, 从上游到下游整体上呈现波动下降的趋势, 在下游小龙洞处达最低值(图 4), 因此认为 NO₃⁻、Cl⁻、SO₄²⁻ 与 Cl⁻ 具有相似的来源, 即来源于农业化肥、城市排污、工业排放等。考察研究区发现, 城关镇小场采集的南丹河水样流经南丹县城, 途径居民区、菜市场, 生活和生产废水直接或间接地排放到南丹河, 污染物质在向下运移的途中不断积累; 拉易洞为地表河转为地下河的入口, 汇集了来自上游的大量地表污水, 加上周围分布有采石场、水泥厂、砖厂等, 堆积在地表的岩石风化物 and 工业污水被输入到河水中; 凉风洞、甘田坝、红星河出口周围为大片农田, 农业活动也是地下水污染的重要来源之一, 另外凉风洞周围进行的旅游开发, 对地下河污染也起到一定程度的加剧作用。

3.3 大气降水与水质季节性变化

从表 1、图 4 可以看出, 总体上各离子浓度 2015 年 1 月(冬季) > 2014 年 10 月(秋季) > 2014 年 5 月(春季) > 2015 年 7 月(夏季), 总体来说呈现出各离子浓度冬季偏高, 夏季偏低。里湖地下河流域地处亚热带季风气候区, 流域降水丰富, 由于大气降水是里湖地下河的主要补给来源, 因此里湖地下河流量较大, 平水期流量可达 4 593.75 L·s⁻¹, 又由于该流域季风性气候显著, 降水的季节变率大, 主要集中在 5—8 月, 占全年降水量的 65.7%, 因而里湖地下河出现明显的丰水期和枯水期, 其中, 枯水期流量 3 339.66 L·s⁻¹, 明显低于平水期流量。由于大气降水中各离子浓度通常较低, 降落地表形成地表径流或下渗补给地下水后, 通常表现为稀释效应, 由降水量的季节差异而产生不同程度的稀释效应, 受此影响地下水各离子浓度也表现出明显的季节差异。即夏季受降水稀释作用最为明显, 与冬季相比, 各离子平均稀释 1.34~4.77 倍(表 2); 其中主要受地层控制的 Ca²⁺、

Mg²⁺、HCO₃⁻的稀释比例相对较小,从均值来看其倍数分别为 1.35, 1.38, 1.34; 地下水中 SO₄²⁻、NO₃⁻本底值较高,降水对其影响有限,稀释倍数均值分别为 1.51, 1.74; 但对 K⁺、Na⁺、Cl⁻等本身浓度较低的离子稀释作用明显,稀释倍数均值分别达到 2.84, 4.51, 4.77, 同时也说明它们对外界环境敏感。空间上,上游南丹河、拉易洞两个采样点主要受城镇、工业排污影响,因一年中排污量较为稳定,所以在降雨集

表 2 里湖各采样点离子浓度夏季稀释倍数

Table 2 Dilution rate of ion in Lihu underground water in summer

采样点 Sampling sites	稀释倍数 Dilution rate							
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
南丹河 Nandan river	1.34	1.57	3.63	5.11	4.34	1.48	0.13	1.76
拉易河 Layi river	1.29	1.33	5.21	6.45	7.38	1.59	0.82	1.19
桥村水源地 Qiaocun water source	1.51	1.28	1.07	1.60	1.99	1.32	1.19	1.90
凉风洞 Liangfeng cave	1.29	1.43	4.35	6.85	7.29	1.12	3.42	1.55
甘田坝 Gantianba	1.39	1.16	0.93	2.57	2.99	1.35	1.70	1.01
红星河出口 Hongxing river outlet	1.25	1.53	1.83	4.47	4.61	1.16	3.20	1.66
小龙洞 Xiaolong cave	—	—	—	—	—	—	—	—
平均值 Average	1.35	1.38	3.39	1.38	4.77	1.34	1.74	1.51

注:“—”表示数据缺失

Note: “—” refers to data which are not achieved

3.4 水体自净与水质变化

污染物进入水体后,一方面对水体造成污染,另一方面会因水体的净化作用而浓度降低,即经过水体的物理、化学与生物的作用,使水体中污染物的浓度得以降低。水体的自净能力大小可通过污染物的衰减来表征,引起自然衰减的方式主要包括稀释、扩散、沉淀、吸附、挥发及生物与非生物降解^[18-19]。里湖地下河物质组成总体上由上游向下游呈现降低趋势,其可能受到沿途低浓度地表水或地下水的汇入而被稀释,河流底泥的吸附、污染物在地下河管道中的沉淀、挥发和氧化还原反应等也会有影响,地下河的明流段还存在水生植物的吸收利用。与其他自净作用相比,稀释可以无处不在,并且不受地下水中生物和化学条件的限制,这在岩溶地下河更为普遍,但稀释作用虽能降低污染物的浓度,却会把污染物从一个系统移到另一个系统,而对降低河流污染物浓度具有重要意义的其他自净作用常常被其掩盖。从里湖地下河水化学数据可以看出,从上游拉易洞到甘田坝段, K⁺、Na⁺、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻浓度由于人类活动的干扰,逐渐增大,而上游河段忽明忽暗,其自净作用体现不明。从甘田坝到小龙洞基本为伏流阶段,高度为几

米到十几米,水位埋深在 30 m 内。因该段为伏流段,水域内未见水生植物的生长,由水生植物吸收利用 K⁺、NO₃⁻等营养元素而引起的自净作用很小,人为干扰小,基本属于自然衰减状态。因此,为探讨这些自净作用,以 2014 年 5 月、2014 年 10 月、2015 年 1 月 3 季的甘田坝和小龙洞的 K⁺、Na⁺、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻浓度来计算衰减速率和衰减比例,计算结果见表 3。结果显示,衰减比例由高到低依次为 Na⁺、K⁺、SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻、Mg²⁺。各离子衰减比例差异较小,最大的为 2014 年 5 月的 Na⁺(93.17%),最小为 2015 年 1 月的 Mg²⁺(35.42%)。K⁺、Na⁺、Mg²⁺衰减比例季节变化幅度较大,2014 年 5 月最大,2015 年 1 月最小;SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻衰减比例季节性变化小,3 种离子衰减比例均为 60%左右。同时,根据地下河距离计算衰减速率(表 3),衰减速率与衰减比例有所不同,衰减速率最大的为 SO₄²⁻,其次为 NO₃⁻、Cl⁻,与郭芳等^[10]计算数据存在较大差异。根据郭芳计算,Cl⁻、K⁺、Na⁺衰减速率均较高,而 SO₄²⁻衰减速率却为负数,表明 SO₄²⁻并未衰减,反而增加负荷量。郭芳等^[10]认为,SO₄²⁻向下游的增加可能是与人类活动和地层硫的氧化有关,而从本次监测结果来

看,SO₄²⁻在此段衰减明显,地层中并不存在地层硫的氧化,存在这种差异可能与取样时受其它因素的影响有关。但就研究结果表明,地下河的确存在自净能力且在洞穴伏流段水体的自净能力最强,从而使部分污染物的浓度显著降低,地下河自净能力有助于降低溶解态的污染,但丰富的地下河沉积物会引起一些污染物的二次悬浮。

表3 甘田坝至凉风洞段地下河系统中离子衰减比例及衰减速率

Table 3 Attenuation velocity and attenuation proportion for major ions between Gantianba and Liangfeng cave

离子 Ions	采样时间 Sampling time	衰减速率 Attenuation velocity (mg·km ⁻¹ ·L ⁻¹)	衰减比例 Attenuation proportion (%)
Mg ²⁺	2014年5月 May 2014	0.07	56.28
	2014年10月 May 2014	0.10	40.86
	2015年1月 Oct. 2014	0.11	35.42
K ⁺	2014年5月 May 2014	0.03	83.87
	2014年10月 Oct. 2014	0.13	80.63
	2015年1月 Jan. 2015	0.18	62.56
Na ⁺	2014年5月 May 2014	0.10	93.17
	2014年10月 Oct. 2014	0.38	88.64
	2015年1月 Jan. 2015	0.68	76.07
Cl ⁻	2014年5月 May 2014	0.13	58.45
	2014年10月 Oct. 2014	0.33	77.29
	2015年1月 Jan. 2015	0.71	74.55
NO ₃ ⁻	2014年5月 May 2014	0.49	65.72
	2014年10月 Oct. 2014	0.62	65.26
	2015年1月 Jan. 2015	0.85	66.94
SO ₄ ²⁻	2014年5月 May 2014	1.78	62.62
	2014年10月 Oct. 2014	1.71	66.10
	2015年1月 Jan. 2015	2.13	68.60

4 结论

里湖地下河电导率为 291~523 μs·cm⁻¹,pH

值为 7.10~8.87,呈弱碱性,受气温的季节变化,水温为 12~24.6℃。水中主要阴离子为 HCO₃⁻,主要阳离子为 Ca²⁺、Mg²⁺,基本水化学类型为 HCO₃-Ca型。水体中离子的主要来源为碳酸盐岩的风化,形成高 Ca²⁺、HCO₃⁻的特点;从 NO₃⁻、SO₄²⁻、K⁺、Na⁺等离子与 Cl⁻呈现相似的时空变化规律可知,地下水组成还受到人为活动输入。空间上,各离子在桥村水源地、红星河出口浓度均较低,在小龙洞处达到最低值,在拉易洞、凉风洞、甘田坝等浓度较高。

里湖地下河河水水化学特征主要受地质背景的控制,人类活动使得地下河污染物质的组成和含量增加。降雨的稀释作用使得各离子浓度在雨季减小,旱季增大。岩溶地下河的自净作用使得其从上游到地下河出口处离子浓度,特别是污染物质的离子浓度产生衰减,出口处离子浓度达到最低值。

参考文献:

- [1] ALLEY W M, HEALY R W, LABAUGH J W, et al. Flow and storage in groundwater systems[J]. Science, 2002, 296(5575): 1985-1990.
- [2] ABDULRAHMAN I, ALABDULA'AL Y. Nitrate concentrations in Riyadh, Saudi Arabia drinking water supplies[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 1997, 47: 315-324.
- [3] FORD D C, WILLIAMS P W. Karst geomorphology and hydrology[M]. London: Unwin Hyman, 1989.
- [4] 袁道先. 中国岩溶学[M]. 北京: 地质出版社, 1994. YUAN D X. Chinese karstology[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1994.
- [5] 任坤, 杨平恒, 杜伟, 等. 重庆老龙洞地下河间隙水重金属污染及毒性评估[J]. 中国岩溶, 2014, 33(2): 231-237. REN K, YANG P H, DU W, et al. Heavy metal pollution and toxicity assessment of interstitial water from Laolongdong subterranean river, Chongqing[J]. Carsologica Sinica, 2014, 33(2): 231-237.
- [6] 王焰新, 高旭波. 人类活动影响下娘子关岩溶水系统地球化学演化[J]. 中国岩溶, 2009, 28(2): 103-112. WANG Y X, GAO X B. Geochemical evolution of Nian-gziguan karst water system under the impact of human activities[J]. Carsologica Sinica, 2009, 28(2): 103-112.
- [7] 徐建国, 朱恒华, 徐华, 等. 济南泉域岩溶地下水有机污染特征研究[J]. 中国岩溶, 2009, 38(3): 249-254. XU J G, ZHU H H, XU H, et al. Study on organic pollution of karst underground water in Jinan spring area [J]. Carsologica Sinica, 2009, 38(3): 249-254.
- [8] WILLIAMS P W. Karst terrains: Environmental changes and human impact[J]. Catena Supplement, 1993, 25: 268.

- [9] 袁道先. 西南岩溶石山地区重大环境地质问题及对策研究[M]. 北京: 科学出版社, 2014: 4-51.
YUAN D X. Major environment geological problems and counter measures in karst regions of Southwest China [M]. Beijing: Science press, 2014: 4-51.
- [10] 郭芳, 姜光辉, 裴建国, 等. 广西主要地下河水质评价及其变化趋势[J]. 中国岩溶, 2002, 21(3): 195-201.
GUO F, JIANG G H, PEI J G, et al. Assessment on the water qualities of major subterranean rivers in Guangxi and their changing trend[J]. *Carsologica Sinica*, 2002, 21(3): 195-201.
- [11] 于爽, 孙平安, 杜文越, 等. 人类活动影响下水化学特征的影响——以西江中上游流域为例[J]. 环境科学, 2015(1): 72-79.
YU S, SUN P A, DU W Y, et al. Effect of hydrochemistry characteristics under impact of human activity: A case study in the upper reaches of the Xijiang river basin[J]. *Environmental Science*, 2015(1): 72-79.
- [12] 张洪波, 何师意, 于爽, 等. 桂江流域河流水化学特征及影响因素[J]. 中国岩溶, 2012, 31(4): 395-401.
ZHANG H B, HE S Y, YU S, et al. Hydrochemical characteristics and influencing factors of the river water in the Guijiang [J]. *Carsologica Sinica*, 2012, 31(4): 395-401.
- [13] 马振杰. 城市生活废弃物对岩溶地下河的污染研究——以南丹县里湖地下河为例[D]. 重庆: 西南大学, 2011.
MA Z J. Study on the influence of municipal domestic wastes on karst underground water: A case in Lihu subterranean stream of Nandan County, Guangxi [D]. Chongqing: Southwest University, 2011.
- [14] 张连凯, 杨慧. 岩溶地下河中砷迁移过程及其影响因素分析——以广西南丹县里湖地下河为例[J]. 中国岩溶, 2013, 32(4): 377-383.
ZHANG L K, YANG H. Transport process of arsenic in karst subterranean stream and analysis on the influence factors: A case in Lihu subterranean stream of Nandan County, Guangxi [J]. *Carsologica Sinica*, 2013, 32(4): 377-383.
- [15] 李瑞. 里湖地下河 N、S 来源及其水-岩作用过程[D]. 重庆: 西南大学, 2016.
LI R. Sources of sulfate, nitrate and its water-rock interaction process in Lihu underground water [D]. Chongqing: Southwest University, 2016.
- [16] 黄丽秋, 黎玉梅, 周慧僚. 南丹县 45 年气温、降水变化特征分析[J]. 农家之友: 理论版, 2010, 12: 36-38.
HUANG L Q, LI Y M, ZHOU H L. Characteristics of temperature and precipitation in Nandan county during 45 years [J]. *Friend Farm: Theor Ed*, 2010, 12: 36-38.
- [17] 刘丛强. 生物地球化学过程与地表物质循环——西南喀斯特流域侵蚀与生源要素循环[M]. 北京: 科学出版社, 2007.
LIU C Q. Bio-geochemical processes and cycling of nutrients in the Earth's surface: Erosion of karst catchment and nutrient cycling in Southwest China [M]. Beijing: Science Press, 2007.
- [18] WILCOCK R J, MULLER K, VAN ASSEMA G B, et al. Attenuation of nitrogen, phosphorus and *E. coli* inputs from pasture runoff to surface waters by a farm wetland: The importance of wetland shape and residence time [J]. *Water Air & Soil Pollution*, 2012, 223(2): 499-509.
- [19] BENOIT R J. Self-purification in natural waters [M]. New York: Water and Water Pollution Handbook, 1971.

(责任编辑: 米慧芝)