



李晓波, 李明毅, 张学明, 等. 山东泰安市岩溶地下水系统硫酸盐溯源研究[J]. 岩矿测试, 2025, 44(4): 722-734. DOI: [10.15898/j.ykcs.202409110187](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202409110187).
LI Xiaobo, LI Mingyi, ZHANG Xueming, et al. Source Tracing of Sulfate in a Karst Groundwater System in Tai'an City, Shandong Province[J]. Rock and Mineral Analysis, 2025, 44(4): 722-734. DOI: [10.15898/j.ykcs.202409110187](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202409110187).

山东泰安市岩溶地下水系统硫酸盐溯源研究

李晓波^{1,2,3}, 李明毅³, 张学明^{2,3}, 马晓倩³, 孙大伟³, 孟庆鲁³, 马传明^{1*}

- (1. 中国地质大学(武汉)环境学院, 湖北 武汉 430078;
2. 山东省地矿局山水林田湖草重点实验室, 山东 泰安 271000;
3. 山东省第五地质矿产勘查院, 山东 泰安 271000)

摘要:近年来中国北方岩溶地区地下水硫酸盐浓度显著升高, 对人类健康构成潜在威胁, 同时影响工农业用水安全以及生态环境的可持续性, 但相关污染机制尚不明确。本文以北方典型岩溶区山东泰安市为例, 采集区内地下水、地表水样品, 综合运用数理统计, 水化学分析, 氢氧同位素(δD 、 $\delta^{18}O-H_2O$)和硫氧同位素($\delta^{34}S-SO_4$ 、 $\delta^{18}O-SO_4$)分析等技术手段, 深入探讨区内地下水的水文地球化学过程, 揭示地表水、地下水水化学特征, 讨论硫酸盐浓度升高与水化学组分演化机制关系, 厘清硫酸盐同位素特征及物质来源。结果表明: 区内地下水水化学类型以 $HCO_3 \cdot SO_4 \cdot Cl \cdot Ca$ 型为主, 地表水水化学以 $HCO_3 \cdot SO_4 \cdot Cl \cdot Na \cdot Ca$ 型、 $SO_4 \cdot Cl \cdot Na \cdot Ca$ 型为主, 水化学组分主要受碳酸盐岩矿物溶解和人类活动的影响; 大气降水是地下水和地表水的主要补给来源, 补给过程中均受到蒸发作用的影响, 地表水比地下水蒸发作用更强; 地下水中 $\delta^{34}S-SO_4$ 值介于 4.5‰~8.5‰, $\delta^{18}O-SO_4$ 值介于 2.6‰~6.6‰, 与污水排放端元相接近; $\delta^{34}S-SO_4$ 与 SO_4^{2-} 含量的关系分析显示, 区内地下水中细菌异化硫酸盐还原作用较弱, 硫化物氧化对地下水中 SO_4^{2-} 影响也较小, SO_4^{2-} 主要来源于工业企业污水排放。

关键词: 地下水; 北方岩溶; 硫酸盐; 同位素; 人类活动

要点:

- (1) 泰安市岩溶地下水 SO_4^{2-} 浓度显著升高, 原因尚不明确, 运用数理统计、水化学分析结合多元同位素技术进行硫酸盐溯源。
(2) 地下水起源于大气降水, 与地表水水力联系密切, 水化学组分受碳酸盐岩溶解和工业活动的双重影响。
(3) 研究区为典型的“二元结构”, 上覆第四系厚度较薄, 防污性能较差, 导致岩溶地下水极易受污染, 工业企业污水排放是硫酸盐超标的主控因素。

中图分类号: X523; P641.3

文献标识码: A

岩溶水是地下水资源的重要组成部分, 全球约四分之一的人口依赖岩溶水作为水源^[1-2]。在中国水资源匮乏的北方地区, 岩溶水在保障城乡供水、推动经济社会发展以及维护生态环境方面发挥重要作用^[3-6]。然而, 受气候变化和人类活动的影响, 北方

岩溶地下水环境问题不断凸显, 引起地面沉降、供水功能削弱、生态功能退化、海水入侵等一系列环境问题^[2,7-8]。近年来, 中国北方岩溶地下水中无机物和有机物的检出率不断上升, 污染呈现由点到面、由浅入深的趋势, 其中硫酸盐(SO_4^{2-})是主要污染之

收稿日期: 2024-09-11; 修回日期: 2024-10-17; 接受日期: 2024-10-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(41977167)

第一作者: 李晓波, 博士研究生, 工程师, 主要从事水化学研究工作。E-mail: xiaoboli2012@163.com。

通信作者: 马传明, 博士, 教授, 主要从事水化学研究工作。E-mail: machuanming@cug.edu.cn。

一^[9-10]。大量研究表明,北方岩溶地区地下水 SO_4^{2-} 浓度不断升高,对人类健康、工农业用水安全以及生态环境的可持续性构成了潜在威胁^[5,9,11-12]。因此,对中国北方岩溶地下水中 SO_4^{2-} 进行溯源分析,查明其来源及控制因素,对于从源头上控制地下水污染、保障岩溶水供水安全具有重要意义。

地下水环境中的溶解 SO_4^{2-} 来源多样,主要包括大气沉降、硫化矿物氧化、蒸发岩溶解、土壤硫酸盐迁移、矿山排水以及其他人为输入(如生活和工业废水、化肥和洗涤剂)^[13-16]。由于不同来源的 SO_4^{2-} ,其硫和氧同位素组成($\delta^{34}\text{S}-\text{SO}_4$ 、 $\delta^{18}\text{O}-\text{SO}_4$)存在显著差异,且这些同位素在循环过程中较为稳定,因此被广泛应用于水环境中 SO_4^{2-} 的来源分析^[17]。例如,邹霜等^[18]运用 $\delta^{34}\text{S}-\text{SO}_4$ 、 $\delta^{18}\text{O}-\text{SO}_4$ 对豫北山前平原深层地下水 SO_4^{2-} 来源与污染途径进行了研究,指出其 SO_4^{2-} 浓度上升源于工业废水渗入及浅层咸水越流补给。Jiang等^[14]通过硫和氧同位素发现汾河中 SO_4^{2-} 主要来源于人为输入,其中煤矿排水和农业化肥、污水对 SO_4^{2-} 浓度的增加具有显著影响。张海林等^[11]和Zhang等^[19]通过硫氧同位素示踪技术,分别结合IsoSource定量模型和贝叶斯混合定量模型,发现山东济南泉域地表水和地下水中 SO_4^{2-} 污染主要来源于大气沉降、污水和土壤,其研究成果为岩溶地下水污染防治提供了科学依据。董莘等^[20]利用硫和氧同位素的来源解析显示,山东菏泽市河流中 SO_4^{2-} 来源具有时空差异,丰水期来源复杂,枯水期生活污水与工业排放占主导。尽管这些研究利用硫氧同位素对 SO_4^{2-} 来源进行了有效溯源分析,但在北方岩溶地区,结合水化学分析和硫氧同位素的方法对地下水中 SO_4^{2-} 来源及其污染机制的研究还不够深入。

山东泰安市是北方典型岩溶区,其岩溶水是生活、农业和工业的主要供水来源^[21]。现有研究主要集中于泰安市岩溶地下水的动态变化^[22]、超采评价^[23]、补给来源和演化^[24]、健康风险评价^[25]等方面,但对地下水中逐年增加的 SO_4^{2-} 缺乏系统性的研究。监测数据显示,泰安市云山岩溶地下水系统中 SO_4^{2-} 浓度较高,局部达396mg/L,不仅威胁居民用水安全,还对生态环境造成严重影响。本文以泰安市岩溶地下水为研究对象,聚焦 SO_4^{2-} 超标问题,结合水化学分析和稳定同位素技术,旨在:①查明研究区内地表水和地下水水化学特征;②分析地表水和地下水主要化学组分演化机制;③厘清 SO_4^{2-} 的污

染范围、同位素特征,识别其污染物质来源,以期为泰安市地下水资源保护提供科学依据。

1 研究区概况

研究区位于山东省泰安市境内,属温带大陆性半湿润季风气候区,四季分明,寒暑适宜,年平均气温12.9℃,多年平均降水量755.1mm,多年平均蒸发量1213.6mm。研究区地势西北高东南低,地形最高处为西部云山,洸府河、月牙河为区内主要地表水系。周边矿业较发达,东北部有一硫酸电池生产企业,东南部为宁阳煤田,企业生产过程中产生的废水经处理后直接排放到地表水体。

研究区为一个相对独立的岩溶地下水系统,其总面积为35km²,北、西、东部边界为新太古代岩浆岩与寒武—奥陶系地层分界线,南部以二叠系不整合接触带为界。区内除云山外大部分区域被第四系覆盖,下伏寒武系长清群和九龙群、奥陶系马家沟群、石炭—二叠系月门沟群等地层。

区内主要含水层组为第四系松散岩类孔隙水和碳酸盐岩类裂隙岩溶水含水岩组。其中第四系松散岩类孔隙水含水岩组岩性以中砂、细砂为主,分布在研究的大部分区域,富水性一般,不具有供水意义;碳酸盐岩类裂隙岩溶水含水岩组为区内生活供水、灌溉、工业用水主要开采层,含水层岩性以奥陶系马家沟群灰岩、白云岩为主,受地质构造、岩性等因素影响,岩溶裂隙发育不均一,多发育在200m以浅,以小溶洞及蜂窝状溶蚀现象为主,单井涌水量3000~5000m³/d^[26]。区内地下水总体径流方向为由北向南、由西北向东南径流,主要补给来源为当大气降水入渗补给、地表水入渗补给、基岩裂隙水侧向补给、农田灌溉回渗补给。地下水排泄方式以侧向径流、人工抽水和东南部煤矿矿山排水为主。

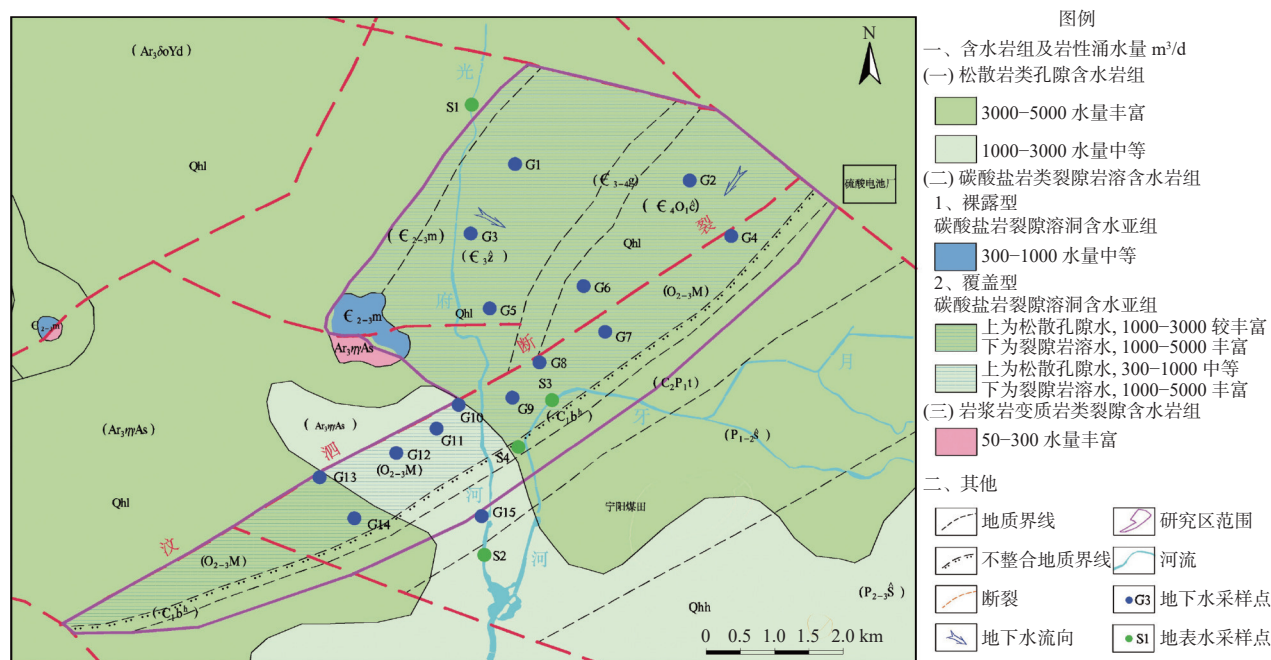
2 实验部分

2.1 样品采集

2023年10月在研究区内采集岩溶地下水样品15组、地表水样品4组(图1)。样品采集用500mL聚乙烯瓶,采样前先用待采水样润洗3次,所有采集的水样都采用0.45μm过滤膜过滤。

2.2 样品主要化学组分测试分析

水温、电导率、pH、氧化还原电位等现场参数采用便携式多参数仪(DZB-712型,上海仪电科学仪器股份有限公司)测定;K⁺、Na⁺含量采用原子吸收光谱法测定(A3F-12型,北京普析通用仪器有限责任



Qhl—临沂组; Qhh—黑土湖组; $P_{2-3}\delta$ —石盒子群未分; $P_{1-2}\delta$ —山西组; C_2P_1t —太原组; C_1b^h —本溪组; $O_{2-3}M$ —马家沟群未分; $C_4O_1\epsilon$ —炒米店组; $C_{3-4}g$ —崮山组; C_3z —馒头组; $C_{2-3}m$ —馒头组未分; $Ar_3\eta As$ —松山单元中粒二长花岗岩; $Ar_3\gamma\delta oYd$ —东南峪单元含斑中细粒黑云英闪长岩。

图1 研究区水文地质略图及采样点位置示意图

Fig. 1 Hydrogeological sketch map and sampling point location map of the study area.

公司, 精度 0.01mg/L (DZ/T 0064.27—2021); Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量采用 EDTA 滴定法测定 (DZ/T 0064.27—2021); Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 含量采用离子色谱法测定 (ICS-600 型, 美国 ThermoFisher 公司, 精度 0.01mg/L) 含量 (DZ/T 0064.27—2021); HCO_3^- 含量、总硬度 (TH) 采用酸碱滴定法测定 (DZ/T 0064.27—2021, HJ 84—2016); 总溶解固体 (TDS) 含量通过离子平衡方程计算得出 (GB/T 5750.4—2006)。

所有地下水样品上述指标由山东省第五地质矿产勘查院实验室测试完成^[27], 所有测试结果均通过正负电荷 5% 平衡检验。

2.3 样品同位素测试分析

同位素的测试分析由中国地质大学 (武汉) 生物地质与环境地质国家重点实验室完成。水中氢、氧同位素 (δD 、 $\delta^{18}O\text{-H}_2O$) 采用液态水同位素分析仪 (L2130i 型) 测定, 测试精度分别优于 0.6‰ 和 0.2‰ ; 硫酸盐硫、氧同位素 ($\delta^{34}S\text{-SO}_4$ 、 $\delta^{18}O\text{-SO}_4$) 采用元素分析仪 (Flash 2000 型) 结合稳定同位素比值质谱仪 (Delta V Advantage 和 MAT 253) 测定, 测试精度分别优于 0.2‰ 和 0.5‰ ^[28]。

2.4 数据分析

采用 MapGIS 6.7 软件绘制水文地质略图及采样点分布图; 采用 SPSS 22.0 软件进行水化学指标统计;

采用 Origin 2021 软件绘制 Piper 三线图、Gibbs 图、端元图、离子比值图等相关图件。

3 结果与讨论

3.1 地表水和地下水水化学特征

3.1.1 主要阴阳离子的水化学特征及硫酸盐含量特征

研究区所采集水样的水化学参数统计分析结果见表 1。地下水的 pH 值介于 $7.00 \sim 7.60$, 平均值 7.16 , 呈弱碱性; 总硬度 (TH) 介于 $539.00 \sim 951.00\text{mg/L}$, 平均值 761.26mg/L , 以极硬水为主 ($\text{TH} \geq 450\text{mg/L}$); 溶解性总固体 (TDS) 含量介于 $850.00 \sim 1150.00\text{mg/L}$, 平均值 1009.53mg/L , 以微咸水为主 ($\text{TDS} \geq 1000\text{mg/L}$); 地下水中的阳离子含量由大到小依次为 $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$, 其中以 Ca^{2+} 占阳离子总量的 70.44% ; 阴离子含量由大到小依次为 $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$, HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 分别占阴离子总量的 40.95% 、 33.63% , 其中 SO_4^{2-} 浓度介于 $171.4 \sim 339.0\text{mg/L}$, 平均值 268.87mg/L , 有 9 件样品超出了地下水质量标准 III 类限值 (250mg/L), 超标率 60.0% , 超标点位主要分布在汶泗断裂、奥陶系灰岩与石炭系泥岩不整合接触带附近, 沿地下水流向 SO_4^{2-} 含量逐渐增加; 从变异系数来看, 地下水中 NO_3^- 、

表1 研究区采样点水化学特征统计

Table 1 Statistics of hydrochemical characteristics of sampling points in the study area.

水样类型	项目	pH	Na ⁺ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	TH (mg/L)	TDS (mg/L)	δD (‰)	$\delta^{18}O$ (‰)	$\delta^{34}S_{SO_4}$ (‰)	$\delta^{18}O_{SO_4}$ (‰)	<i>d</i> (‰)
地下水	最大值	7.00	34.40	2.10	166.50	28.60	140.00	171.40	256.00	6.32	539.00	850.00	-49.93	-6.61	8.5	6.6	8.12
	最小值	7.60	141.80	6.73	307.00	49.60	222.00	339.00	425.30	48.10	951.00	1150.00	-60.71	-8.58	4.5	2.6	2.96
	平均值	7.16	64.98	3.76	248.33	35.46	185.14	268.87	320.55	24.91	761.26	1009.53	-55.87	-7.72	6.5	5.2	5.91
	变异系数	0.02	0.35	0.36	0.18	0.16	0.12	0.22	0.17	0.53	0.15	0.10	0.07	0.09	0.23	0.18	0.29
地表水	最大值	8.00	5.07	49.2	102.00	23.20	116.00	252.00	129.00	5.80	363.00	691.00	-46.20	-5.59	6.0	8.9	4.80
	最小值	8.40	23.5	133.40	201.00	47.10	242.00	396.00	257.00	7.01	695.00	1120.00	-51.18	-6.99	4.0	5.8	-1.48
	平均值	8.22	11.68	12.77	151.08	33.48	157.25	290.50	199.00	6.15	528.75	937.50	-48.55	-6.35	5.3	7.1	2.23
	变异系数	0.02	0.37	0.31	0.28	0.30	0.36	0.24	0.32	0.09	0.27	0.20	0.04	0.09	0.21	0.17	1.24

Na⁺、K⁺、SO₄²⁻变异系数较大,其中NO₃⁻达到了中等变异(CV>0.5),说明地下水组分可能受到人类生活的影响。

地表水 pH 平均值为 8.22,呈碱性,大于地下水,TH、TDS 总体上略小于地下水,阴阳离子的平均含量与地下水一致,说明两者可能有共同的来源;地表水 SO₄²⁻含量相比地下水较高,介于 252.0~396.0mg/L,平均值 290.5mg/L,超标率 100%,也呈现出下游高于上游的特点,其中月牙河浓度要高于洸府河。初步推断周边工矿企业废水经处理达到排放标准后(排放标准 650mg/L)直接排放到月牙河中,经入渗补给导致地下水中 SO₄²⁻浓度上升。

3.1.2 水化学类型

采用舒卡列夫分类对区内地下水与地表水水化学类型进行了划分^[29],15件地下水样品出现了三种水化学类型,其中13件样品为 HCO₃·SO₄·Cl-Ca 型,1件样品为 HCO₃·Cl-Ca 型,1件样品为 HCO₃·SO₄·Cl-Na·Ca 型。由此可见,地下水水化学类型主要为 HCO₃·SO₄·Cl-Ca 型,阳离子以 Ca²⁺为主,阴离子类型多样,除 HCO₃型水外,还出现了 SO₄²⁻型、Cl⁻型水。4件地表水样品出现了2种水化学类型,其中2件样品为 HCO₃·SO₄·Cl-Na·Ca 型,2件样品为 SO₄·Cl-Na·Ca 型。

Piper 三线图是研究水化学类型特征的重要工具,能反映主要阴阳离子的分布,已被广泛用于划分水样的水化学类型及反映水化学演变的研究^[30]。由图2可知,所有样品中阳离子主要分布在 A 区,说明阳离子以 Ca²⁺为主;阴离子主要分布在 D 区,以混合型为主。

结合研究区地层岩性可以推断,区内地下水组分主要来源于方解石、白云石等碳酸盐岩等矿物的风化溶解,因而地下水中 Ca²⁺、HCO₃⁻含量较高,受工

矿企业排水、化肥使用等人类活动的影响,阴离子组分较为复杂,部分点位 SO₄²⁻、Cl⁻含量增加,出现了 HCO₃·SO₄·Cl-Na·Ca 型、SO₄·Cl-Na·Ca 型水。

3.2 水化学组分演化机制分析

3.2.1 水岩相互作用

地下水中主要化学组分通常受岩石风化、大气降水、蒸发浓缩等作用的影响,Gibbs 图可直观地反映出地下水的主控因素^[31]。由图3a可知,研究区地下水采样点绝大部分 TDS 介于 691~1150mg/L, $\gamma Na^+/\gamma(Na^++Ca^{2+})$ 值介于 0.09~0.37,表明岩石风化作用是区内水化学组分的主要控制因素。由图3b可知, $\gamma Cl^-/\gamma(Cl^-+HCO_3^-)$ 值介于 0.40~0.76,且有向右上角移动的趋势,说明蒸发作用对地下水水化学组分也有一定的影响,但是较岩石风化作用较弱^[32]。总体来看,区内水化学组分受岩石风化作用控制,蒸发浓缩、大气降水作用影响较小。

利用 $n(Ca^{2+}/Na^+)$ 、 $n(Mg^{2+}/Na^+)$ 与 $n(HCO_3^-/Na^+)$ 离子比值(摩尔浓度)端元图,可以进一步分析地下水化学离子组分来源。区内硅酸盐岩端元 $n(Ca^{2+}/Na^+)$ 、 $n(Mg^{2+}/Na^+)$ 与 $n(HCO_3^-/Na^+)$ 值分别为 0.35 ± 0.15 、 0.24 ± 0.12 和 2 ± 1 ,碳酸盐岩端元 $n(Ca^{2+}/Na^+)$ 、 $n(Mg^{2+}/Na^+)$ 与 $n(HCO_3^-/Na^+)$ 值分别为 50、10 和 100^[33]。由图3c可知,研究区地下水采样点大部分落在硅酸盐和碳酸盐岩端元之间,离蒸发盐岩端元较远,说明区内地下水水化学组分主要受硅酸盐岩和碳酸盐岩风化溶解的影响。图3d采样点也均落在碳酸盐岩和硅酸盐岩端元之间,但分布较为分散,说明 HCO₃⁻浓度变化范围较大,可能与 SO₄²⁻浓度升高有关。

利用地下水中离子比值可以进一步确定其水化学组分来源^[34]。当 $\gamma(Ca^{2+}+Mg^{2+})/\gamma(HCO_3^-+SO_4^{2-})$ 值为 1 时(方程式 1 和方程式 2),说明水体中 Ca²⁺

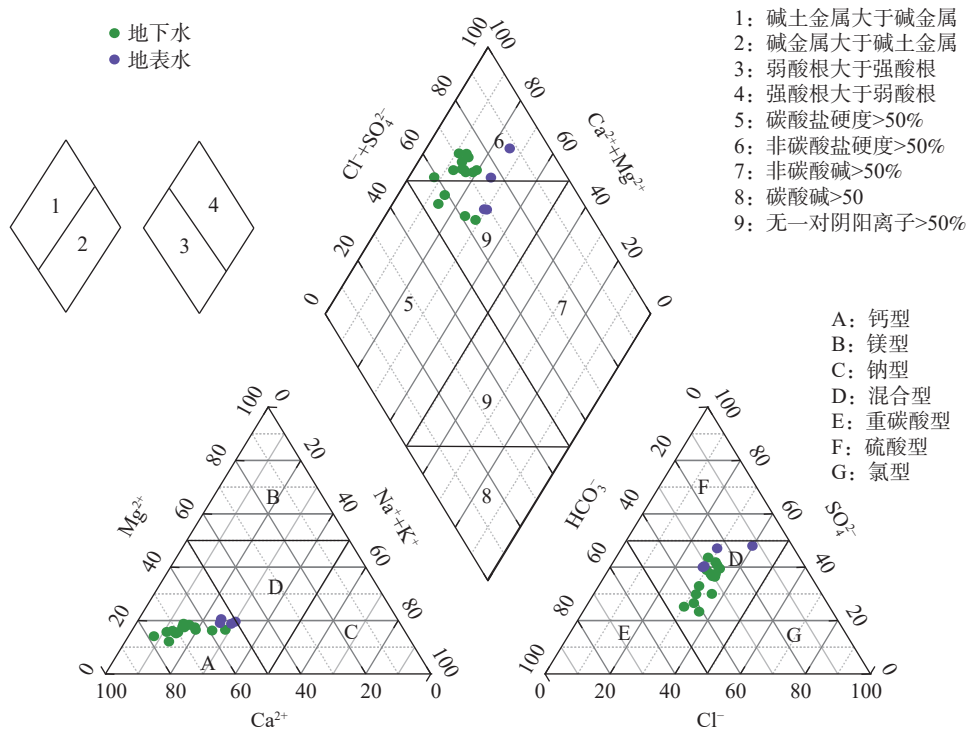
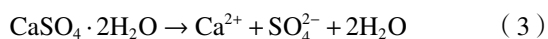
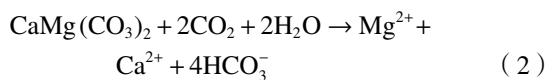
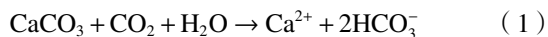


图2 研究区不同水体采样点 Piper 三线图

Fig. 2 Piper diagram of different water sampling points in the study area.

和 Mg^{2+} 主要来源于碳酸盐岩的溶解。当位于 1:1 线下方时,说明 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 不足以平衡水体中 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 含量,可能发生了阳离子交替吸附作用导致水体中 Ca^{2+} 含量减少或者人为活动导致水体中 SO_4^{2-} 含量增加;当水样点位于 1:1 线上方时,说明 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 有盈余 [27, 34-35]。由图 3e 可知,地表水采样点均落在 1:1 线附近,说明地表水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 主要是源于碳酸盐岩的溶解,而地下水采样点落在 1:1 线上方,表明地下水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 除碳酸盐岩的溶解外尚有其他来源。由图 3f 可知,采样点 $\gamma(\text{Ca}^{2+})/\gamma(\text{SO}_4^{2-})$ 值均大于 1,说明在碳酸盐岩溶解的同时,石膏也发生了溶解作用(方程式 3)。



3.2.2 人类活动的输入

随着社会经济的发展,人类活动成为影响地下水水化学特征的主要因素之一,主要表现为 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 等离子含量变化 [36]。 SO_4^{2-} 主要来源于工业废水、矿山开采等 [37-38], Cl^- 、 NO_3^- 主要来源于生活污水、化学肥料的影响 [39], 因此可以用

$\gamma(\text{Cl}^-)/\gamma(\text{Na}^+)$ 和 $\gamma(\text{NO}_3^-)/\gamma(\text{Na}^+)$ 比值来确定 Cl^- 、 NO_3^- 来源。当 $\gamma(\text{Cl}^-)/\gamma(\text{Na}^+)$ 和 $\gamma(\text{NO}_3^-)/\gamma(\text{Na}^+)$ 均较低时,表明水体中 Cl^- 、 NO_3^- 主要受硅酸盐溶解影响;当 $\gamma(\text{Cl}^-)/\gamma(\text{Na}^+)$ 为高值,而 $\gamma(\text{NO}_3^-)/\gamma(\text{Na}^+)$ 为低值时,表明水体中 Cl^- 、 NO_3^- 主要受蒸发岩溶解影响;而当受到人类活动影响时, $\gamma(\text{Cl}^-)/\gamma(\text{Na}^+)$ 和 $\gamma(\text{NO}_3^-)/\gamma(\text{Na}^+)$ 均为高值。由图 4a 可知, $\gamma(\text{Cl}^-)/\gamma(\text{Na}^+)$ 和 $\gamma(\text{NO}_3^-)/\gamma(\text{Na}^+)$ 值较大,采样点大部分落在人类活动影响区域内,说明地下水活动对区内的地下水水化学组分产生了较大的影响。

$\gamma(\text{SO}_4^{2-})/\gamma(\text{Na}^+)$ 与 $\gamma(\text{NO}_3^-)/\gamma(\text{Na}^+)$ 值可以确定是受农业活动的影响还是受工业活动的影响。由图 4b 可知, $\gamma(\text{SO}_4^{2-})/\gamma(\text{Na}^+)$ 值较高,而 $\gamma(\text{NO}_3^-)/\gamma(\text{Na}^+)$ 值较低,说明工业活动对地下水活动影响较大,结合研究区周边污染源分析,区内地下水中 SO_4^{2-} 含量升高,可能与电池生产与煤矿开采等人为活动有关。

3.3 水体氢氧同位素特征

δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 同位素的组成可以反映地下水的补给来源 [39-41]。由表 1 可知,地下水 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值介于 -60.71‰ ~ -49.93‰ 和 -8.58‰ ~ -6.61‰ , 平均值分别为 -55.87‰ 和 -7.72‰ ; 地表水 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值介于 -51.18‰ ~ -46.20‰ 和 -6.99‰ ~ -5.59‰ , 平均值分别为 -48.55‰ 和 -6.35‰ 。地表水 D 和 ^{18}O 同位素

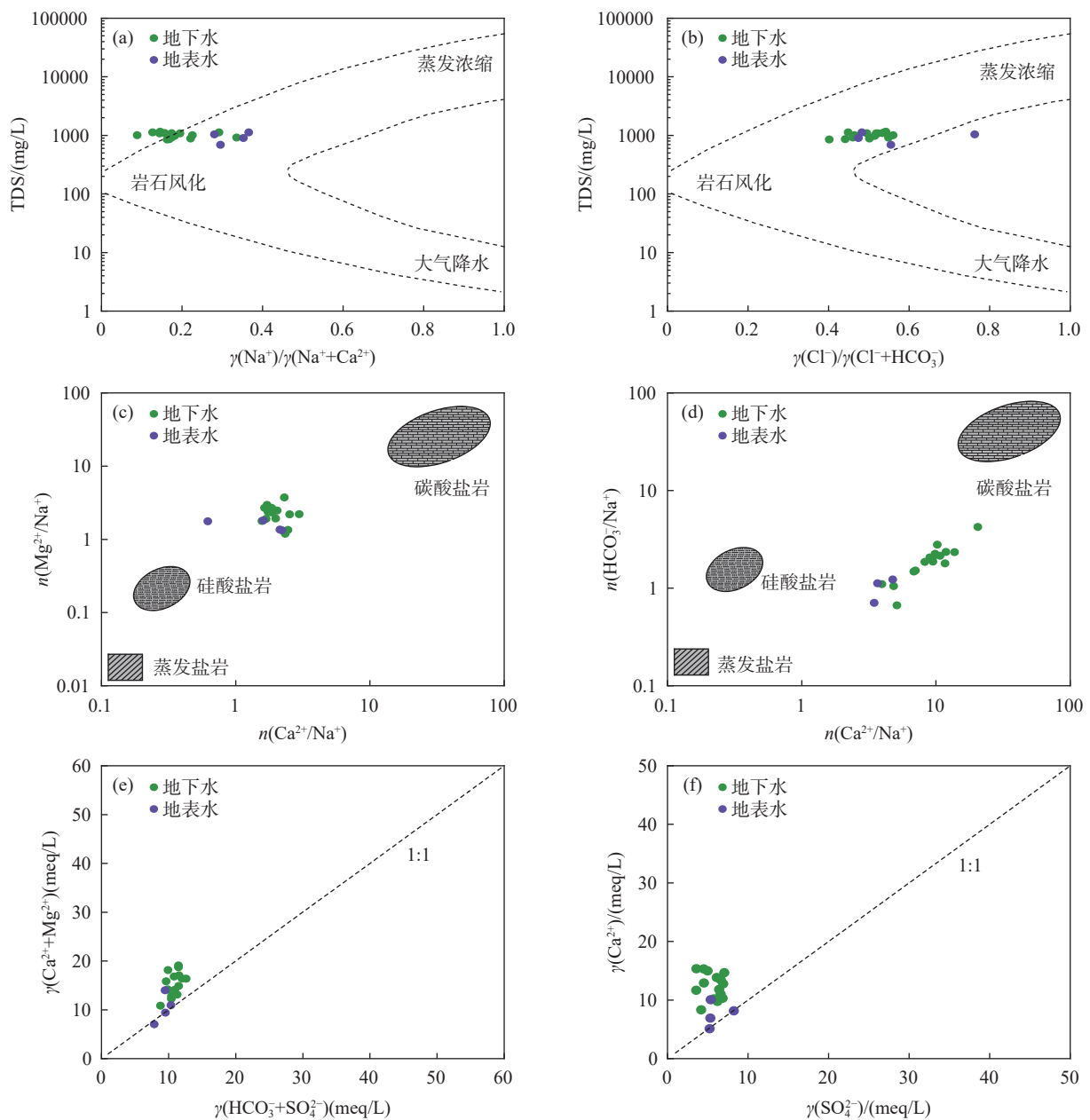


图3 研究区不同水体的离子比值关系

Fig. 3 The ion ratio relationship of different water bodies in the study area.

相较地下水更加富集。

Graig^[42]通过研究全球各地降雨与湖泊、河水的氢氧同位素资料,提出了全球大气降水线 GMWL($\delta D=8\delta^{18}O+10$)。由于气候与环境条件的影响,不同地区的降水存在区域差异性,因此一般采用当地大气降水线进行研究,由于研究区缺少当地的降水量数据,故参照孟令华^[24]对泰安市城区建立大气降水线 (LMWL): $\delta D=7.5\delta^{18}O+5.4$ 。由图 5 可知,研究区地下水点与地表水点均落在当地大气降水线 LMWL 右侧附近,表明地下水与地表水主要源于大

气降水补给。地下水线 (GWL) $\delta D=5.71\delta^{18}O-11.72$ ($R^2=0.96$), 地表水线 (SWL) $\delta D=3.39\delta^{18}O-27.04$ ($R^2=0.95$), 斜率和截距均小于当地大气降水线,说明大气降水在补给地表水和地下水的过程中,受到了蒸发作用的影响,使氢氧同位素含量发生变化,与地下水相比,地表水的斜率、截距更小,表明地表水受到的蒸发作用更加强烈。

氘盈余参数 (d), 是衡量综合环境中大气降水蒸发与凝结平衡程度的指标 ($d=\delta D-8\delta^{18}O$)^[43], 可以表示地下水体受到蒸发作用的大小, d 值越小, 蒸发作

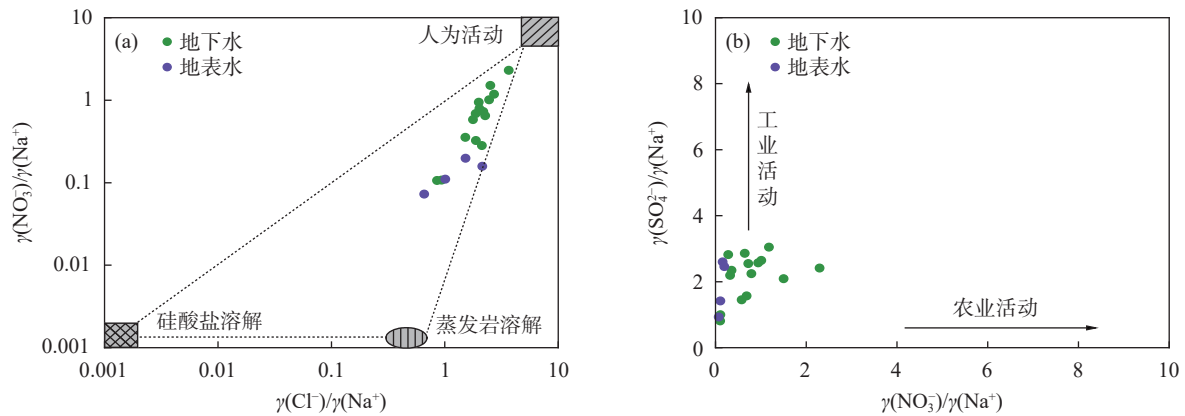


图4 研究区不同水体 (a) $\gamma(\text{Cl}^-)/\gamma(\text{Na}^+)$ 和 (b) $\gamma(\text{SO}_4^{2-})/\gamma(\text{Na}^+)$ 对 $\gamma(\text{NO}_3^-)/\gamma(\text{Na}^+)$ 的关系

Fig. 4 Relationship of (a) $\gamma(\text{Cl}^-)/\gamma(\text{Na}^+)$ and (b) $\gamma(\text{SO}_4^{2-})/\gamma(\text{Na}^+)$ versus $\gamma(\text{NO}_3^-)/\gamma(\text{Na}^+)$ for different water bodies in the study area.

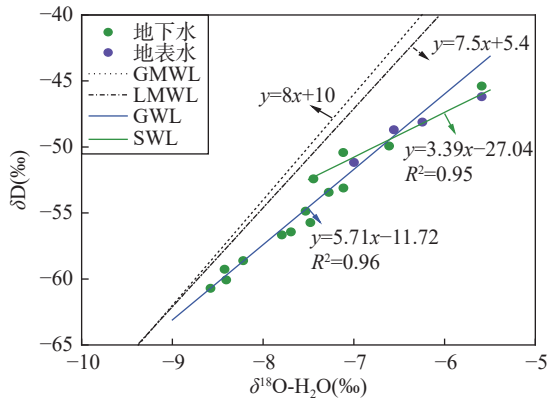


图5 研究区不同水体 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 关系曲线

Fig. 5 The relationship between δD and $\delta^{18}\text{O}$ of different water bodies in the study area.

用越强烈。研究区地下水氘盈余介于 2.96‰ ~ 8.12‰, 平均值 5.91‰; 地表水氘盈余介于 -1.48‰ ~ 4.80‰, 平均值 2.23‰ (表 1)。两者氘盈余值均偏离了全球大气降水平均值 (10‰), 说明在降水过程中发生了二次蒸发作用, 而地表水的氘盈余值相对于地下水更低, 表明地表水受蒸发作用影响较地下水大, 与前文通过 δD 与 $\delta^{18}\text{O}$ 关系曲线的分析结果一致。

3.4 硫酸盐同位素特征与物质来源解析

3.4.1 硫酸盐同位素特征

硫酸盐具有多个来源包括自然来源: 蒸发岩溶解 (EV)、硫化矿物氧化 (OS)、土壤中硫酸盐 (SS) 和大气沉降 (AD), 以及人为来源: 化学肥料 (CF)、洗涤剂 (DE) 和污水 (SE) [44]。不同的输入源具有不同的 $\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4$ 和 $\delta^{18}\text{O}\text{-SO}_4$ 范围, 自然界中不存在明显的 S 同位素分馏, 因此可以运用 $\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4$ 和 $\delta^{18}\text{O}\text{-SO}_4$ 比值关系来确定硫酸盐的来源 [45-47]。汇总前人的研究结果, 大气沉降形成的 $\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4$ 值为

4‰ ~ 7‰, $\delta^{18}\text{O}\text{-SO}_4$ 值为 10‰ ~ 14‰ [9, 48]; 蒸发岩溶解形成的 $\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4$ 值为 14‰ ~ 20‰, $\delta^{18}\text{O}\text{-SO}_4$ 值为 8‰ ~ 18‰ [44, 49]; 化学肥料中 $\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4$ 值为 -3.2‰ ~ 13‰, $\delta^{18}\text{O}\text{-SO}_4$ 值为 7.7‰ ~ 16.5‰ [11, 48, 50]; 合成洗涤剂中 $\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4$ 值为 -3.2‰ ~ 22.8‰, $\delta^{18}\text{O}\text{-SO}_4$ 值为 11.2‰ ~ 16.2‰ [15, 48]; 土壤中硫酸盐 $\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4$ 值为 2.5‰ ~ 4.9‰, $\delta^{18}\text{O}\text{-SO}_4$ 值为 1.2‰ ~ 7.6‰ [49]; 污水 $\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4$ 值为 3.0‰ ~ 12.5‰, $\delta^{18}\text{O}\text{-SO}_4$ 值为 5.2‰ ~ 8.5‰ [50]; 硫化物氧化 $\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4$ 值为 -3.5.0‰ ~ 4.0‰, $\delta^{18}\text{O}\text{-SO}_4$ 值为 3.0‰ ~ 4.0‰ [15]。

由表 1 可知, 研究区地下水中的 $\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4$ 值介于 4.5‰ ~ 8.5‰, 平均值 6.5‰, $\delta^{18}\text{O}\text{-SO}_4$ 值介于 2.6‰ ~ 6.6‰, 平均值 5.2‰; 地表水中 $\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4$ 值介于 4.0‰ ~ 6.0‰, 平均值 5.3‰, $\delta^{18}\text{O}\text{-SO}_4$ 值介于 5.8‰ ~ 8.9‰, 平均值 7.1‰。由图 6 可知, 采样点大多落在污水 (SE) 范围内, 因此可以初步确定区内地下水中 SO_4^{2-} 超标主要受东北部硫酸电池厂影响; 区内第四系厚度较薄, 岩性以粉质黏土、细砂中粗砂为主, 防污性能较差, 硫酸电池企业生产过程中排放的污水直接排放到月牙河中, 河水在向下径流的过程中对地下水进行补给, 从而导致地下水中 SO_4^{2-} 浓度升高。

3.4.2 硫酸盐迁移转化

硫化物氧化是煤矿生产过程中由于煤矿开采, 形成采空区, 煤层中硫化物与空气接触产生的氧化物溶解至地下水中, 形成低 pH、富含重金属和硫酸盐的酸性矿井水 [9, 19]。硫化物氧化形成的 $\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4$ 值较低, 而 $\delta^{18}\text{O}\text{-SO}_4$ 值则取决于 O_2 和周围的 H_2O 两者所占的比例, 因此可以用 $\delta^{18}\text{O}\text{-SO}_4 = 0.62 \times \delta^{18}\text{O}\text{-H}_2\text{O} + 9$ 和 $\delta^{18}\text{O}\text{-SO}_4 = \delta^{18}\text{O}\text{-H}_2\text{O}$ 关系曲线可以确定硫化物氧化范围。由图 7 可知, 采样点大多落在 $\delta^{18}\text{O}\text{-SO}_4 = 0.62 \times \delta^{18}\text{O}\text{-H}_2\text{O} + 9$ 线上方, 说明硫化

物氧化对地下水中 SO_4^{2-} 贡献较小,与图6分析的采样点未落在硫化物氧化端元相一致,表明煤矿生产对区内 SO_4^{2-} 影响较小。

细菌异化硫酸盐还原(SRB)是一种生物地球化学过程,特殊的原核细菌通过催化化学反应获得生长所需的能量,最终将 SO_4^{2-} 还原为硫化物作为最终产物,这一反应结果导致地下水中 SO_4^{2-} 中 $\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4$ 、 $\delta^{18}\text{O}\text{-SO}_4$ 富集,同时 SO_4^{2-} 含量降低^[9]。由图8可知, SO_4^{2-} 与 $\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4$ 之间不存在显著的负相关关系,表明SRB的作用较小。

4 结论

通过测定泰安市伏山岩溶地下水系统地表水、地下水样品主要化学组分及 δD 、 $\delta^{18}\text{O}\text{-H}_2\text{O}$ 、 $\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4$ 、 $\delta^{18}\text{O}\text{-SO}_4$ 同位素组成,并结合描述性统计分析、离子比值分析、同位素定性分析等方法,系统地研究了泰安市伏山岩溶地下水水化学特征、硫酸盐污染源及其影响因素。研究结果表明,区内地表水和地下水均显示出弱碱性、极硬水及微咸水的特征,阳离子含量大小依次为 $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$,阴离子含量大小依次为 $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$,地下水中 SO_4^{2-} 浓度介于171.4~339.0mg/L,平均值268.87mg/L,超标率为60%,地表水中 SO_4^{2-} 浓度介于252.0~396.0mg/L,平均值290.5mg/L,超标率100%;水化学成分受方解石、白云石和石膏等矿物溶解自然因素影响,同时受到工业生产等人类活动的影响,地下水水化学类型以 $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Cl-Ca}$ 型为主。同位素分析显示,区域水体主要受大气降水补给,在补给过程中受到了不同程度的蒸发作用影响,采样点硫氧同位素均落在 $\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4$ 、 $\delta^{18}\text{O}\text{-SO}_4$ 污水端元附近,表明硫酸盐主要来自于工业企业的污水排放,而硫化物氧化、细菌异化还原的影响较小。

本研究以前人提出的水化学、同位素研究方法为基础,系统地分析了研究区硫酸盐的可能性来源,查明了硫酸盐的迁移转化机制,研究方法和结论对北方岩溶地下水硫酸盐迁移转化机理研究具有重要借鉴意义。然而,本文仅在空间尺度上采集了单次样品,未能涵盖不同时间尺度上的硫酸盐浓度变化,今后应综合考虑多因素控制下硫酸盐的时空变化规律,更全面地理解和预测硫酸盐在地下水系统中的行为和影响,进一步完善研究成果,为岩溶地区水源的保护、可持续利用提供科学依据。

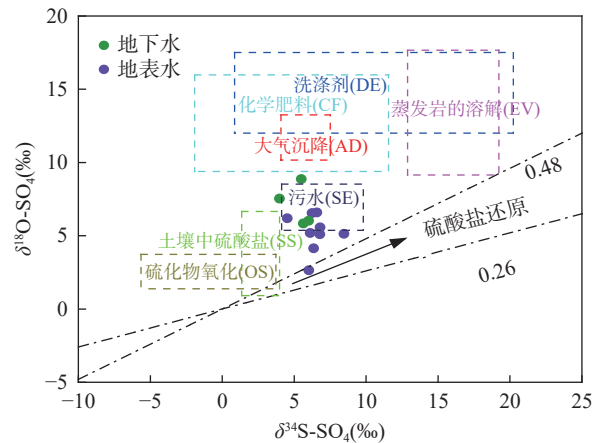


图6 不同 SO_4^{2-} 来源的 $\delta^{18}\text{O}\text{-SO}_4$ 和 $\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4$ 值范围

Fig. 6 The range of $\delta^{18}\text{O}\text{-SO}_4$ and $\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4$ values from different SO_4^{2-} sources.

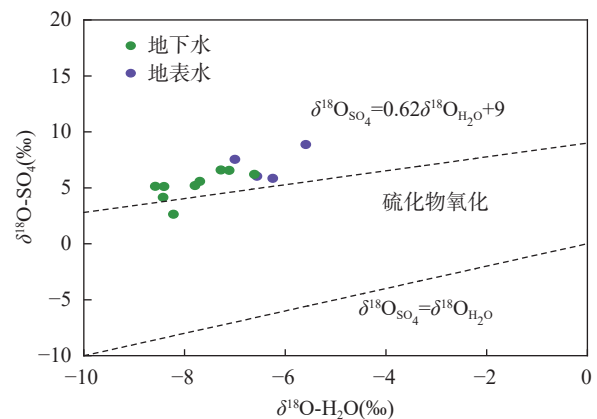


图7 研究区 $\delta^{18}\text{O}\text{-SO}_4$ 和 $\delta^{18}\text{O}\text{-H}_2\text{O}$ 关系图

Fig. 7 The relationship between $\delta^{18}\text{O}\text{-SO}_4$ and $\delta^{18}\text{O}\text{-H}_2\text{O}$ in the study area.

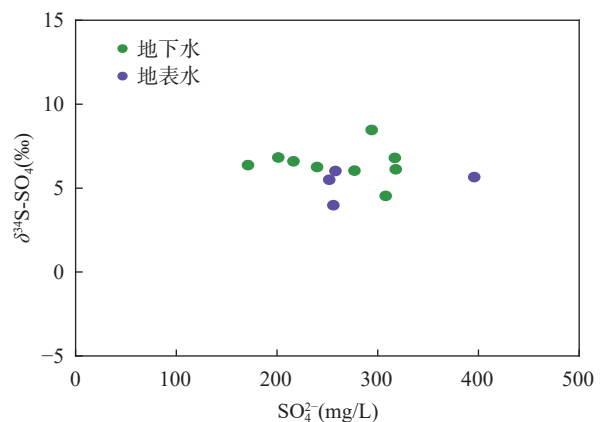


图8 研究区 $\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4$ 和 SO_4^{2-} 关系图

Fig. 8 The relationship between $\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4$ and SO_4^{2-} in the study area.

Source Tracing of Sulfate in a Karst Groundwater System in Tai'an City, Shandong Province

LI Xiaobo^{1,2,3}, LI Mingyi³, ZHANG Xueming^{2,3}, MA Xiaoqian³, SUN Dawei³, MENG Qinglu³, MA Chuanming^{1*}

(1. School of Environmental Studies, China University of Geoscience (Wuhan), Wuhan 430074, China;

2. Key Laboratory of Mountains Rivers Forests Farmlands Lakes Grasslands of Shandong Provincial Bureau of Geological and Mineral Resources, Tai'an 271000, China;

3. Shandong Fifth Institute of Geology and Mineral Exploration, Tai'an 271000, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The reason for the significant increase of the content of SO_4^{2-} in karst groundwater in Tai'an City is not clear. Mathematical statistics, hydrochemical analysis and multi-isotope technology were used to trace the sulfate source.
- (2) Groundwater originates from atmospheric precipitation and is closely related to surface water hydraulics. The hydrochemical components are affected by both carbonate dissolution and industrial activities.
- (3) The research area is characterized by "dualistic structure". The thin Quaternary cover, combined with its low protective capacity, renders the karst groundwater highly vulnerable to contamination. Industrial wastewater discharge is the primary driver of elevated sulfate concentrations.

ABSTRACT: In recent years, the concentration of sulfate in groundwater in northern karst areas has increased significantly, which not only poses a potential threat to human health, but also affects the safety of industrial and agricultural water and the sustainability of the ecological environment. However, the pollution mechanism is still unclear. In order to reveal the hydrochemical characteristics of surface water and hydrochemical process of groundwater in Tai'an City, Shandong Province, the mathematical statistics, hydrochemical analysis, hydrogen and oxygen isotopes (δD , $\delta^{18}\text{O}\text{-H}_2\text{O}$) and sulfur and oxygen isotopes ($\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4$, $\delta^{18}\text{O}\text{-SO}_4$) analysis were employed. Moreover, the relationship between the increase of sulfate concentration and the hydrochemical component were discussed and the isotope characteristics and sources of sulfates were clarified. The results show that the hydrochemical type of groundwater is mainly $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Cl-Ca}$ and $\text{SO}_4\text{-Cl-Na-Ca}$ type, indicating that the hydrochemical components are mainly affected by the dissolution of carbonate minerals and human activities. Groundwater and surface water mainly come from atmospheric precipitation, which is affected by evaporation. The influence of evaporation intensity on surface water is higher than that on groundwater. The $\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4$ and $\delta^{18}\text{O}\text{-SO}_4$ in groundwater are between 4.5‰–8.5‰ and 2.6‰–6.6‰, respectively, which is close to the end element of sewage discharge. The analysis of the relationship between $\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4$ and SO_4^{2-} content shows that the reduction of sulfate by bacteria in groundwater is weak, and the effect of sulfide oxidation on SO_4^{2-} in groundwater is also weak. SO_4^{2-} is mainly derived from sewage discharge of industrial enterprises.

KEY WORDS: groundwater; northern karst; sulfate; isotopes; human activities

参考文献

- [1] Xu B Y, Lin Y, Wu Y Z, et al. Identifying sources and transformations of nitrate in different occurrence environments of carbonate rocks using a coupled isotopic approach ($\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{18}\text{O}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) in karst groundwater system, North China[J]. *The Science of the Total Environment*, 2023, 912: 169300.
- [2] Zhang C C, Li X Q, Hou X W, et al. Characterization of drinking groundwater quality and assessment of human health risk in Xin'an spring basin, a typical mining and karst area of the northern China[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2023, 82: 282.
- [3] 高宗军, 鲁统民, 王敏, 等. 基于岩溶动态的岩溶地面塌陷预测预报方法[J]. *中国岩溶*, 2019, 38(5): 739-745.
- Gao Z J, Lu T M, Wang M, et al. Prediction of karst ground collapse based on karst water regime[J]. *Carsologica Sinica*, 2019, 38(5): 739-745.
- [4] 魏凯, 王延岭, 赵志伟, 等. 泰安旧县水源地地下水位动态特征及可开采量研究[J]. *中国岩溶*, 2023, 42(5): 940-955.
- Wei K, Wang Y L, Zhao Z W, et al. Dynamic characteristics of groundwater level and exploitable amount of groundwater source in Jiuxian County, Tai'an[J]. *Carsologica Sinica*, 2023, 42(5): 940-955.
- [5] 梁永平, 申豪勇, 高旭波. 中国北方岩溶地下水的研究进展[J]. *地质科技通报*, 2022, 41(5): 199-219.
- Liang Y P, Shen H Y, Gao X B. Review of research progress of karst groundwater in northern China[J]. *Bulletin of Geological Science and Technology*, 2022, 41(5): 199-219.
- [6] Li Y G, Li M L, Song X Q, et al. An integrated approach combining LISA, BI-LISA, and the modified COPK method to improve groundwater management in large-scale karst areas[J]. *Journal of Hydrology*, 2023, 625: 130111.
- [7] Lin Y, Ren H X, Wu Y Z, et al. The evolution of hydrogeochemical characteristics of a typical piedmont karst groundwater system in a coal-mining area, northern China[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2019, 78: 557.
- [8] Chen S, Xue Q Z, Yan W S, et al. Hydrochemical characteristics and evolution processes of karst groundwater in Pingyin karst groundwater system, North China[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2023, 82(2): 67.
- [9] 靳孟贵, 张结, 张志鑫, 等. 地下水硫酸盐溯源的进展、问题和发展趋势[J]. *地质科技通报*, 2022, 41(5): 160-171.
- Jin M G, Zhang J, Zhang Z X, et al. A review on source identification of dissolved sulfate in groundwater: Advances, problems and development trends[J]. *Bulletin of Geological Science and Technology*, 2022, 41(5): 160-171.
- [10] 高旭波, 王万洲, 侯保俊, 等. 中国北方岩溶地下水污染分析[J]. *中国岩溶*, 2020, 39(3): 287-298.
- Gao X B, Wang W Z, Hou B J, et al. Analysis of karst groundwater pollution in northern China[J]. *Carsologica Sinica*, 2020, 39(3): 287-298.
- [11] 张海林, 王重, 逢伟, 等. 硫氧同位素示踪污染物来源在济南岩溶水中的应用[J]. *中国地质调查*, 2019, 6(1): 75-80.
- Zhang H L, Wang Z, Pang W, et al. Using sulfur and oxygen isotope to trace the source of sulphate in Baotuquan spring area of Jinan[J]. *Geological Survey of China*, 2019, 6(1): 75-80.
- [12] Gao M, Li X Q, Qian J Z, et al. Hydrogeochemical characteristics and evolution of karst groundwater in Heilongdong spring basin, northern China[J]. *Water*, 2023, 15: 726.
- [13] Gong X H, Zhou Z F, Su D, et al. Sulfur-oxygen isotope analysis of SO_4^{2-} sources in cave dripwater and their influence on the karst carbon cycle[J]. *Environmental Research*, 2024, 240: 117508.
- [14] Jiang C L, Cheng L L, Li C, et al. A hydrochemical and multi-isotopic study of groundwater sulfate origin and contribution in the coal mining area[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2022, 248: 114286.
- [15] 李伟, 耿函, 苏春利, 等. 大冶铁矿区地下水水化学演化过程及铁和硫酸盐污染机制[J]. *安全与环境工程*, 2023, 30(2): 223-232.
- Li W, Geng H, Su C L, et al. Hydrochemical evolution processes and mechanism groundwater iron and sulfate pollution in Daye mining area[J]. *Safety and Environmental Engineering*, 2023, 30(2): 223-232.
- [16] 林云, 熊慧敏, 武亚遵, 等. 太行山前倾斜平原地下水硫酸盐来源解析[J]. *环境科学与技术*, 2023, 46(1): 144-151.

- Lin Y, Xiong H M, Wu Y Z, et al. Source analysis of groundwater sulfate in inclined plain in front of Taihang Mountain[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 46(1): 144–151.
- [17] Sun J, Kobayashi T, Strosnider W H, et al. Stable sulfur and oxygen isotopes as geochemical tracers of sulfate in karst waters[J]. *Journal of Hydrology*, 2017, 551: 245–252.
- [18] 邹霜, 张东, 李小倩, 等. 豫北山前平原深层地下水硫酸盐来源与污染途径的同位素示踪[J]. *地球科学*, 2022, 47(2): 700–716.
- Zou S, Zhang D, Li X Q, et al. Sources and pollution pathways of deep groundwater sulfate underneath the piedmont plain in the North Henan Province[J]. *Earth Science*, 2022, 47(2): 700–716.
- [19] Zhang J, Jin M G, Cao M D, et al. Sources and behaviors of dissolved sulfate in the Jinan karst spring catchment in northern China identified by using environmental stable isotopes and a Bayesian isotope-mixing model[J]. *Applied Geochemistry*, 2021, 134: 105109.
- [20] 董莘, 马强, 徐立荣. 基于硫氧同位素的菏泽市主要河流硫酸盐来源解析[J]. *水生态学杂志*, 2024, 45(5): 151–158.
- Dong X, Ma Q, Xu L R. Source analysis of sulfate in the Major Rivers of Heze City based on stable sulfur and oxygen isotopes[J]. *Journal of Hydroecology*, 2024, 45(5): 151–158.
- [21] 高菡, 宋一心, 刘博瀚, 等. 山东省泰安市岩溶地下水系统划分及循环模式分析[J]. *水利水电快报*, 2024, 45(2): 29–33, 43.
- Gao H, Song Y X, Liu B H, et al. Analysis on division of karst groundwater system and its circulation model in Tai'an City, Shandong Province[J]. *Express Water Resources & Hydropower Information*, 2024, 45(2): 29–33, 43.
- [22] 汪云, 杨海博, 徐建, 等. 基于长短期记忆神经网络模型的地下水水位预测研究[J]. *节水灌溉*, 2019(10): 73–77.
- Wang Y, Yang H B, Xu J, et al. Groundwater level prediction based on long-short-term memory neural network model[J]. *Water Saving Irrigation*, 2019(10): 73–77.
- [23] 刘元晴, 周乐, 马雪梅, 等. 莱芜盆地地下水开发利用中的环境地质问题及成因[J]. *干旱区资源与环境*, 2020, 34(11): 118–124.
- Liu Y Q, Zhou L, Ma X M, et al. Environmental geological problems and causes during development and utilization of groundwater in Laiwu Basin, Shandong Province[J]. *Journal of Arid Land Resources and Environment*, 2020, 34(11): 118–124.
- [24] 孟令华. 基于水化学和氢氧同位素的泰安城区岩溶地下水补给来源及演化过程[J]. *环境科学*, 2024, 45(4): 2096–2106.
- Meng L H. Recharge source and evolution process of karst groundwater in Tai'an urban area based on hydrochemistry and hydrogen and oxygen isotopes[J]. *Environmental Science*, 2024, 45(4): 2096–2106.
- [25] 孟令华, 孔德金, 王磊, 等. 泰安市城区地下水重金属含量及健康风险评估[J]. *干旱区资源与环境*, 2022, 36(12): 113–118.
- Meng L H, Kong D J, Wang L, et al. The heavy metal content and health risk assessment of groundwater in urban area of Tai'an[J]. *Journal of Arid Land Resources and Environment*, 2022, 36(12): 113–118.
- [26] 程娇. 宁阳县胡中屯水源地环境保护问题研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2015: 19–30.
- Cheng J. Study on water environment protection of the Huzhongtun water source, Ningyang County [D]. Tai'an: Shandong Agricultural University, 2015: 19–30.
- [27] 李晓波, 赵新村, 李明毅, 等. 泰安市城区岩溶地下水水化学特征及成因分析[J]. *山东国土资源*, 2022, 38(9): 23–31.
- Li X B, Zhao X C, Li M Y, et al. Hydrochemical characteristics and formation analysis of karst groundwater in district area of Tai'an City[J]. *Shandong Land and Resources*, 2022, 38(9): 23–31.
- [28] 张寿川, 刘凯, 王路瑶, 等. 江西洪江—钱山断裂带中低温高氟地热水水文地球化学特征与成因机制[J]. *岩矿测试*, 2024, 43(4): 568–581.
- Zhang S C, Liu K, Wang L Y, et al. Identifying the hydrochemical characteristics and genetic mechanism of medium-low temperature fluoride-enriched geothermal groundwater in the Hongjiang—Qianshan Fault of Jiangxi Province[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2024, 43(4): 568–581.
- [29] 刘贯群, 李熊, 张淑琪. 黄水河下游地区地下水化学特

- 征及演化规律[J]. *海洋湖沼通报 (中英文)*, 2024, 46(4): 42–52.
- Liu G Q, Li X, Zhang S Q. Hydrochemical characteristics and evolution mechanisms of the groundwater in the lower reaches of Hang Shui River[J]. *Transactions of Oceanology and Limnology*, 2024, 46(4): 42–52.
- [30] 李晓波, 李杭, 杨宝萍, 等. 泰安市旧县水源地水化学特征及成因分析[J]. *环境工程技术学报*, 2022, 12(6): 2002–2010.
- Li X B, Li H, Yang B P, et al. Hydrochemical characteristics and formation mechanism of water source area in Jiuxian County, Tai'an City[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2022, 12(6): 2002–2010.
- [31] Gibbs J R. Mechanisms controlling world water chemistry[J]. *Science*, 1970, 3692: 1088–1090.
- [32] 李星辰, 王婷, 李晓波, 等. 肥城市城区水源地水化学特征及影响因素分析[J]. *环境工程*, 2023, 41(S2): 108–113.
- Li X C, Wang T, Li X B, et al. Hydrochemistry characteristics and formation mechanism of water source in urban area of Feicheng[J]. *Environmental Engineering*, 2023, 41(S2): 108–113.
- [33] 刘海, 宋阳, 李迎春, 等. 长江流域安庆段浅层地下水水化学特征及控制因素[J]. *环境科学*, 2024, 45(3): 1525–1538.
- Liu H, Song Y, Li Y C, et al. Hydrochemical characteristics and control factors of shallow groundwater in Anqing section of the Yangtze River Basin[J]. *Environmental Science*, 2024, 45(3): 1525–1538.
- [34] 李晓波, 李静. 大汶河流域中下游浅层地下水水化学特征及其影响因素[J]. *环境科学研究*, 2024, 37(5): 1015–1026.
- Li X B, Li J. Hydrochemical characteristics and influencing factors of shallow groundwater in the middle and lower reaches of the Dawen River Basin[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2024, 37(5): 1015–1026.
- [35] 王楠, 胥芹, 孙小艳, 等. 趵突泉泉域岩溶水化学特征及成因研究[J]. *中国岩溶*, 2024, 43(2): 279–290.
- Wang N, Xu Q, Sun X Y, et al. Hydrochemical characteristics and formation mechanism of karst water in Baotu Spring watershed[J]. *Carsologica Sinica*, 2024, 43(2): 279–290.
- [36] 孟瑞芳, 杨会峰, 白华, 等. 海河流域大清河平原区地下水水化学特征及演化规律分析[J]. *岩矿测试*, 2023, 42(2): 383–395.
- Meng R F, Yang H F, Bai H, et al. Chemical characteristics and evolutionary patterns of groundwater in the Daqing River plain area of Haihe Basin[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2023, 42(2): 383–395.
- [37] 王荷英, 吴贻创, 杨应增, 等. 裸露型岩溶区人类活动输入对地下河水化学的影响[J]. *地球与环境*, 2024, 52(4): 466–478.
- Wang H Y, Wu Y C, Yang Y Z, et al. Rivers in bare karst area impact of anthropogenic activities on the hydrochemistry of subterranean[J]. *Earth and Environment*, 2024, 52(4): 466–478.
- [38] Baloch J, Zhang M Y. Shallow groundwater quality assessment and its suitability analysis for drinking and irrigation purposes[J]. *Water*, 2021, 13: 3361.
- [39] 李丽君, 刘强. 黑龙江省海伦地区浅层地下水中“三氮”分布特征及来源解析[J]. *岩矿测试*, 2023, 42(4): 809–822.
- Li L J, Liu Q. Distribution characteristics and source analysis of “three nitrogen” in shallow groundwater in Hailun area of Heilongjiang Province[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2023, 42(4): 809–822.
- [40] Yan X X, Wei S C, Zhang W, et al. Reservoirs and hydrogeochemical characterizations of the Yanggao geothermal field in Shanxi Province, China[J]. *Water*, 2024, 16(5): 669.
- [41] 韦欣, 于一雷, 李文彦, 等. 奶水河流域水化学和同位素特征及其指示意义[J]. *环境科学与技术*, 2024, 47(3): 135–145.
- Wei X, Yu Y L, Li W Y, et al. Hydrochemistry and isotopic characteristics of Guishui River Basin and their indicative significance[J]. *Environmental Science & Technology*, 2024, 47(3): 135–145.
- [42] Craig H. Isotopic variations in meteoric waters[J]. *Science*, 1961, 133(3465): 1702–1703.
- [43] 蒋芳婷, 孟玉川, 宋泓苇, 等. 淮河下游地区地表水与地下水同位素特征分析[J]. *水文*, 2022, 42(1): 90–96.
- Jiang F T, Meng Y C, Song H W, et al. Analysis of isotopic characteristics of surface water and groundwater in the lower reaches of Huaihe River[J]. *Journal of*

- [China Hydrology](#), 2022, 42(1): 90–96.
- [44] 刘治政, 李双, 刘柏含, 等. 淄博市刘征水源地西张井群岩溶地下水硫酸盐溯源分析[J]. [中国岩溶](#), 2023, 42(5): 1074–1084.
- Liu Z Z, Li S, Liu B H, et al. Source-tracing of sulfate in groundwater of Xizhang well group in the Liuzheng water source area of Zibo City[J]. [Carsologica Sinica](#), 2023, 42(5): 1074–1084.
- [45] Cheng L L, Jiang C L, Li C, et al. Tracing sulfate source and transformation in the groundwater of the Linhuan coal mining area, Huaibei Coalfield, China[J]. [International Journal of Environmental Research and Public Health](#), 2022, 19(21): 14434.
- [46] Qu S, Zhao Y Z, Zhang K Y, et al. Multi-isotopes (δD , $\delta^{18}O_{\text{water}}$, $^{87}Sr/^{86}Sr$, $\delta^{34}S$ and $\delta^{18}O_{\text{sulfate}}$) as indicators for groundwater salinization genesis and evolution of a large agricultural drainage lake basin in Inner Mongolia, Northwest China[J]. [Science of the Total Environment](#), 2024, 946: 174181.
- [47] 马燕华, 苏春利, 刘伟江, 等. 水化学和环境同位素在示踪枣庄市南部地下水硫酸盐污染源中的应用[J]. [环境科学](#), 2016, 37(12): 4690–4699.
- Ma Y H, Su C L, Liu W J, et al. Identification of sulfate sources in the groundwater system of Zaozhuang: Evidences from isotopic and hydrochemical characteristics[J]. [Environmental Science](#), 2016, 37(12): 4690–4699.
- [48] 韩珣, 任杰, 陈善莉, 等. 基于硫氧同位素研究南京北郊夏季大气中硫酸盐来源及氧化途径[J]. [环境科学](#), 2018, 39(5): 2010–2014.
- Han X, Ren J, Chen S L, et al. Sulfur sources and oxidation pathways in summer aerosols from Nanjing northern suburbs using S and O isotopes[J]. [Environmental Science](#), 2018, 39(5): 2010–201.
- [49] Torres-Martínez J A, Mora A, Mahlkecht J, et al. Determining nitrate and sulfate pollution sources and transformations in a coastal aquifer impacted by seawater intrusion: A multi-isotopic approach combined with self-organizing maps and a Bayesian mixing model[J]. [Journal of Hazardous Materials](#), 2021, 417: 126103.
- [50] Torres-Martínez J A, Mora A, Knappett P S K, et al. Tracking nitrate and sulfate sources in groundwater of an urbanized valley using a multi-tracer approach combined with a Bayesian isotope mixing model[J]. [Water Research](#), 2020, 182: 115962.