

以 PCA 揭示降雨期间岩溶地下水文地球化学的形成

杨平恒^①, 袁道先^{①②}, 袁文昊^①, 旷颖仑^①, 贾鹏^①, 贺秋芳^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 中国地质科学院岩溶地质研究所, 国土资源部岩溶动力学重点实验室, 桂林 541004

E-mail: balance@swu.edu.cn

2009-06-10 收稿, 2009-09-28 接受

国家自然科学基金(批准号: 40672165)、科技部“十一五”国家科技支撑计划(编号: 2006BAC01A09, 2006BAC01A16)、重庆市科技攻关项目(编号: CST C2007BC7001, CSTC2009BA0002)、三峡库区森林生态保护与恢复重庆市重点实验室开放基金(编号: CKL200802)和西南大学研究生科技创新基金(编号: ky2008001, kb2009004)资助

摘要 通过对降雨条件下重庆青木关地下河出口姜家泉水文地球化学指标的高分辨率监测, 发现各种指标对降雨响应迅速. 采用主成分分析(PCA), 提取能代表 84.961%信息量的 3 个主成分, 来反映岩溶地下水水文地球化学的形成. 结果表明, 降雨造成的以浊度、 Al^{3+} 、全 Fe、全 Mn、 Ba^{2+} 和 NO_2^- 等离子浓度升高为代表的土壤流失, 和以 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 等与灰岩溶解有关的离子浓度和电导率降低为代表的稀释效应, 对水文地球化学特征变化的贡献率为 41.495%; 以 Na^+ 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 K^+ 、 Cl^- 等离子浓度和电导率升高为代表的农田中残留肥料及鸭子代谢物, 对水文地球化学特征变化的贡献率为 37.449%; 白云质灰岩、白云岩的溶解对水文地球化学特征变化的贡献率为 6.017%. 第一场降雨期间, 水质变化主要受进入地下河的农田中残留肥料和鸭子代谢物的控制, 而在第二场降雨期间, 水质变化则主要为土壤流失所影响.

关键词

主成分分析
降雨
岩溶地下水
水文地球化学
土壤流失
水质
姜家泉

岩溶地下水是人类重要的水源, 全球约有 20%~25%的人口依靠岩溶地下水作为饮用水源^[1]. 岩溶区具有独特的水文地质特征, 含水介质具有内在的结构不均一性, 加之地表土壤覆盖层薄甚至缺失, 渗透性急剧增强, 导致地下水的变化与地表水存在直接的联系, 因而岩溶地下水系统一旦遭到破坏, 其恢复难度比非岩溶区更大^[1~4]. 我国南方岩溶地区(包括贵州、云南、广西、重庆、湖北、湖南、四川、广东等 8 个省、市、自治区)的岩溶总面积约有 $60 \times 10^4 \text{ km}^2$, 岩溶地下水是这些地区生产生活用水的重要来源. 近年来, 随着该地区经济的发展和石漠化治理进程的推进, 岩溶地下水资源战略储备显得特别重要. 但人类活动对岩溶地下水水质的影响日渐明显^[5,6], 水环境问题呈现污染源多样化, 3066 条地下河面临城市生活、工业、矿山以及农业多重污染的挑战, 受到国内岩溶研究学者的高度关注^[7,8].

随着实验室测试技术和野外自动化监测技术的不断发展, 地下水长时间尺度(年际)和短时间尺度(极端气候事件, 如暴雨、干旱)的水文地球化学动态变化过程可被持续记录, 产生庞大的数据. 而这些数据所包含的指标之间往往存在一定的相关性, 用一般方法很难进行充分的分析并得出可靠的结论^[9,10]. 主成分分析(PCA)正是利用降维的思想, 将大量具有一定相关关系的变量重新组合成几个互不相关的综合指标, 替代原来的多个变量, 从而使进一步的研究变得相对容易, 因而 PCA 被广泛地应用在地学研究上^[11~15].

然而目前用 PCA 来研究地下水、地表水的地球化学过程, 主要集中于盐渍化过程、污染质的来源和地下水径流路径等方面^[11~15]. 用该方法来研究地下水尤其是岩溶地下水, 在极端事件期间水文地球化学的形成和水质恶化的污染源辨别上的研究甚少.

英文版见: Yang P H, Yuan D X, Yuan W H, et al. Formations of groundwater hydrogeochemistry in a karst system during storm events as revealed by PCA. Chinese Sci Bull, 2010, 55, doi: 10.1007/s11434-010-0083-9

本文基于 PCA, 揭示 2008 年 4 月下旬 2 场降雨条件下重庆青木关岩溶地下河系统的水文地球化学特征形成的机理, 辨别引起水质变化的主控因素. 这将有助于深化对岩溶动力系统的理解, 有助于对岩溶地下水污染物来源进行有效的预测, 对于岩溶地下水资源的合理开发和利用也有着积极的指导意义.

1 研究区概况

青木关地下河系统是西南大学地理科学学院于 2007 年建成的岩溶动力学野外观测基地. 位于重庆平行岭谷区华蓥山帚状褶皱束温塘峡背斜中段, 坐标为 $106^{\circ}16'48'' \sim 106^{\circ}20'10''\text{E}$ 和 $29^{\circ}40'40'' \sim 29^{\circ}47'00''\text{N}$ 之间, 行政位置处于北碚区、沙坪坝区和璧山县的交界处. 区内地层主要由下三叠统嘉陵江组(T_{1j})厚层块状灰岩、白云岩、白云质灰岩夹角砾状灰岩, 以及中三叠统雷口坡组(T_{2l})白云质灰岩、白云岩及泥灰岩, 夹角砾状灰岩及灰绿、黄绿色页岩组成. 碳酸盐岩地层被两侧上三叠统须家河组(T_{2xj})灰色长石石英砂岩夹灰黑色炭质页岩及煤层包围. 碳酸盐岩为背斜核部, 须家河组地层为背斜两翼, 背斜成山, 向斜成谷, 表现为“一山二岭一槽”的典型岩溶槽谷地貌, 槽两侧的岭脊由须家河组砂岩组成, 流域面积约 13.4 km^2 . 区内地势北高南低, 发育着一条自 NNE 向 SSW 流动的地下河, 长约 7.4 km (图 1), 地下河伏流入口为岩口落水洞, 上游甘家槽洼地水田的农灌回水主要通过岩口落水洞补给地下河. 地下河主要在流域最南端姜家泉(海拔约 320 m)排泄^[16], 出露后注入青木溪, 最终流入嘉陵江. 研究区多年平均降水量为 1250 mm , 多年平均气温为 16.5°C . 区内土壤覆盖以地带性黄壤和非地带性石灰土为主.

2 研究方法

2.1 野外监测和采样方法

在岩溶地下水水文过程中, 仅靠一个或几个水样数据来揭示这种快速动态的过程几乎是不可能的, 因而高分辨率的采样显得非常必要^[17].

使用 WGZ-1 型光电数字水位计(重庆华正水文仪器有限公司)测量姜家泉泉水排泄渠道的实时水位(分辨率为 1 mm), 再利用水位-流量关系曲线将水位转化为流量. 通过安装在研究区中游大木水窝洼地(图 1)的 HOBO 小型自动气象站(美国 ONSET 公司),

观测降雨量(精度为 $\pm 1.0\%$), 代表整个流域的降雨情况. 采用 CTDP300(澳大利亚 Greenspan 公司)自动记录仪测定水温、pH 和电导率(精度分别为 0.01°C , 0.01 和 $0.1 \mu\text{S/cm}$), 数据采集间隔设定为 15 min . 采用野外自动化荧光仪(瑞士 Neuchâtel 大学)测定浊度(精度为 0.01 NTU), 测定时间间隔为 4 min . 降雨期间根据水位变化情况, 每 $1 \sim 2 \text{ h}$ 取 1 次泉水样, 取样测试指标包括阴、阳离子, 共取 82 组水样. 阴离子取样方法: 将水样装于清洗过的 1 L 聚乙烯样瓶中, 12 h 内运至实验室 4°C 冷藏; 阳离子取样方法: 将水样装于清洗过的 60 mL 聚乙烯样瓶中, 加 $1+1$ 硝酸溶液若干滴, 调 $\text{pH} < 2$, 12 h 内运至实验室 4°C 冷藏.

2.2 实验室分析方法和 PCA

NO_2^- 在采样后 12 h 内分析完毕, 其他离子在 10 d 内分析完毕; NO_3^- , Cl^- , PO_4^{3-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , NO_2^- 测试方法参考《饮用天然矿泉水检测方法》(GB/T 8538-1995)^[18]. 阳离子使用 ICP-OES Optima 2100DV(美国 PerkinElmer 公司)检测, 仪器稳定性: 1 h 内 $\text{RSD} < 1\%$, 相对标准偏差 $\text{RSD} \leq 0.5\%$. 以上分析在西南大学地球化学与同位素实验室、岩溶环境微生物实验室完成. PCA 的具体原理和得分计算方法见文献[19], 其计算在 SPSS16.0 软件中运行完成.

3 结果

3.1 水文地球化学对降雨的响应

气象站的降雨记录数据显示, 2008 年 4 月下旬研究区有 2 场比较集中的降雨(storm1 和 storm2), storm1 期间的降雨量为 24.6 mm (2008-04-21 04:39~2008-04-22 02:19), storm2 期间降雨量为 22.0 mm (2008-04-22 22:14~2008-04-23 07:19). 重庆市为国际上著名的酸雨分布区之一^[20,21]. 表 1 为 storm1 和 storm2 降雨雨水的主要化学成分, 从中可以看出雨水为 $\text{HCO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}-\text{Ca}$ 型, 其 8 大离子的含量相对岩溶地下水几乎可以忽略不计, pH 显示为弱酸性, 方解石饱和指数(SIc)、白云石饱和指数(SId)的平均值分别为 -3.15 和 -7.37 .

图 2 为 storm1 和 storm2 降雨过程中姜家泉 20 种水文地球化学指标的变化趋势. storm1 期间, 姜家泉流量在降雨约 7 h 后开始上升, 约 23 h 后到达峰值; storm2 期间, 姜家泉流量在降雨开始约 8 h 后得到响

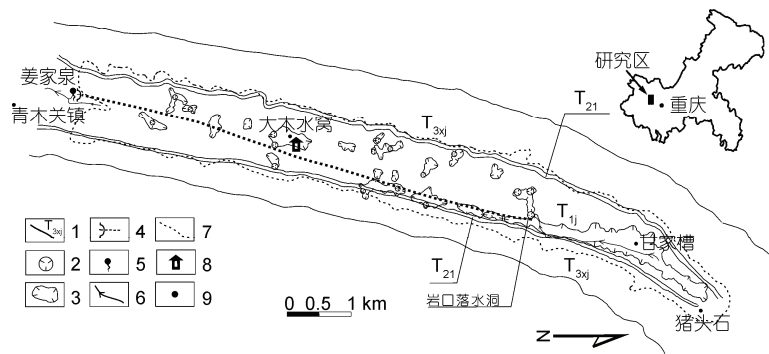


图 1 研究区水文地质示意图

1, 地层界线及代号; 2, 落水洞; 3, 洼地; 4, 青木关地下河及出口; 5, 泉点; 6, 地表水流向; 7, 地表分水岭; 8, 气象站; 9, 地物名

表 1 雨水的水化学特征^{a)}

时间	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	NO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	pH	SIc	SI _d	水化学类型
storm1 期间	6.99	0.186	0.266	0.281	2.48	12.38	0.68	8.98	6.32	-2.97	-7.17	HCO ₃ :SO ₄ -Ca
storm2 期间	3.83	0.207	0.273	0.281	2.77	9.28	0.86	5.58	6.34	-3.32	-7.56	HCO ₃ :SO ₄ -Ca

a) 离子浓度单位为 mg/L; 由于雨水中各种离子含量较低, 检测误差相对较大

应, 并在约 4 h 后流量达到峰值(图 2). 这表明研究区岩溶含水介质不均匀的特性^[16]决定了地下水水文过程对降雨响应迅速.

表 2 为 storm1 和 storm2 两场降雨期间姜家泉 20 种水文地球化学指标的相关系数矩阵. 可知电导率虽与流量的相关系数不高($r = -0.217$)(表 2), 但其在两场降雨期间流量上升的过程中都出现短暂的升高, 随后便下降(图 2), 表现为活塞效应^[1]. pH 与流量呈极好的负相关关系($r = -0.947$)(表 2、图 2). 水温与流量的相关系数 $r = -0.097$ (表 2), 但水温在这 2 场降雨过程中表现为持续的降低(图 2). 浊度、Al³⁺、全 Fe、全 Mn、Ba²⁺和 NO₂⁻等几种离子与流量具有较高的正相关性, 相关系数 r 分别为 0.801, 0.883, 0.929, 0.864, 0.769 和 0.810(表 2), 其变化与流量基本同步(图 2). HCO₃⁻, Ca²⁺和 Sr²⁺与流量的相关系数 r 分别为 -0.526, -0.501 和 -0.436(表 2), 存在一定的反相关关系(图 2). Mg²⁺, PO₄³⁻, K⁺, Na⁺, NO₃⁻, Cl⁻和 SO₄²⁻与流量的相关系数很小(表 2); PO₄³⁻, K⁺在降雨期间持续降低, Na⁺, NO₃⁻和 Cl⁻出现的最高峰值与流量有一定的相关性, SO₄²⁻在 storm1 流量衰减的过程中增高, 且随后浓度波动较大(图 2).

3.2 PCA 结果

从表 2 可以看出, 诸多水文地球化学指标之间存

在直接的相关性, 证明它们之间存在大量信息的重叠, 增加了问题分析的复杂性. 如果分别分析每个指标, 分析又可能是孤立的. 而盲目减少指标则很可能会损失很多信息, 容易得到错误的结论. 因而进行 PCA 显得非常有必要.

对姜家泉这 20 种水文地球化学指标进行 PCA, 经 KMO 及球型检验认为该数据符合 PCA 的要求. 选取特征根 > 1 的 3 个主成分(PC1, PC2 和 PC3), 其载荷、方差贡献率、累积方差贡献率列于表 3. 从表 3 可以看出, 3 个主成分的方差贡献率分别为 41.495%, 37.449%和 6.017%, 累积贡献率为 84.961%, 包含了这 20 种水文地球化学指标的大部分信息, 可作进一步的分析.

4 讨论

4.1 PC1 解译

将 PC1 和 PC2 的载荷绘图(图 3). 从载荷大小来看, 与 PC1 密切正相关的是流量、浊度、Al³⁺、全 Fe、全 Mn、NO₂⁻和 Ba²⁺, 其载荷分别为 0.849, 0.752, 0.811, 0.903, 0.811, 0.679 和 0.629(表 3, 图 3). 表明 PC1 反映了降雨造成的地下河流域内地表的土壤流失. 随着降雨的持续和雨强的增大, 雨水将土壤击碎并分解, 被与之同时形成的坡面流通过落水洞、竖井

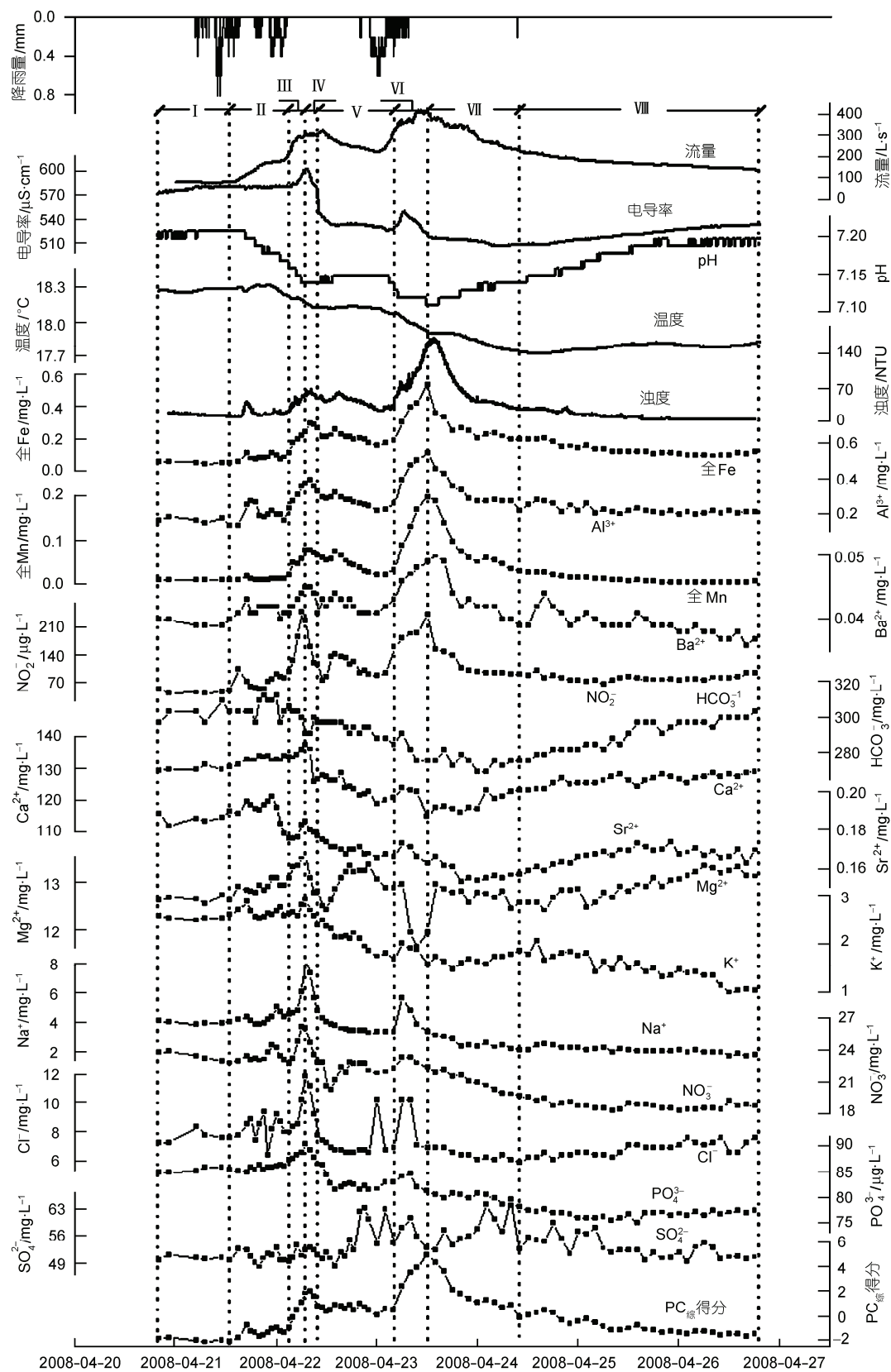


图 2 姜家泉水文地球化学指标的变化趋势图

表2 地下水水文地球化学指标的相关系数矩阵($n=82$)^{a)}

	流量	水温	电导率	pH	浊度	Al ³⁺	全Fe	全Mn	K ⁺	Na ⁺	Ba ²⁺	Sr ²⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻
流量	1																			
水温	-0.097	1																		
电导率	-0.217	0.862 ^{**}	1																	
pH	-0.947 ^{**}	0.148	0.308 ^{**}	1																
浊度	0.801 ^{**}	0.076	-0.099	-0.747 ^{**}	1															
Al ³⁺	0.883 ^{**}	-0.076	-0.125	-0.807 ^{**}	0.839 ^{**}	1														
全Fe	0.929 ^{**}	-0.171	-0.280 [*]	-0.888 ^{**}	0.838 ^{**}	0.949 ^{**}	1													
全Mn	0.864 ^{**}	0.007	-0.118	-0.790 ^{**}	0.932 ^{**}	0.932 ^{**}	0.931 ^{**}	1												
K ⁺	-0.01	0.867 ^{**}	0.822 ^{**}	0.01	0.103	0.005	-0.086	0.041	1											
Na ⁺	0.273 [*]	0.767 ^{**}	0.802 ^{**}	-0.220 [*]	0.282 [*]	0.326 ^{**}	0.218 [*]	0.306 ^{**}	0.836 ^{**}	1										
Ba ²⁺	0.769 ^{**}	0.250 [*]	0.097	-0.733 ^{**}	0.847 ^{**}	0.834 ^{**}	0.798 ^{**}	0.871 ^{**}	0.320 ^{**}	0.517 ^{**}	1									
Sr ²⁺	-0.436 ^{**}	0.817 ^{**}	0.891 ^{**}	0.520 ^{**}	-0.217 [*]	-0.283 ^{**}	-0.447 ^{**}	-0.263 [*]	0.738 ^{**}	0.617 ^{**}	0.005	1								
Mg ²⁺	-0.207	0.123	0.236 [*]	0.252 [*]	-0.260 [*]	-0.309 ^{**}	-0.365 ^{**}	-0.371 ^{**}	-0.002	0.094	-0.312 [*]	0.159	1							
Ca ²⁺	-0.501 ^{**}	0.529 ^{**}	0.792 ^{**}	0.578 ^{**}	-0.465 ^{**}	-0.399 ^{**}	-0.557 ^{**}	-0.458 ^{**}	0.582 ^{**}	0.497 ^{**}	-0.260 [*]	0.786 ^{**}	0.337 ^{**}	1						
NO ₂ ⁻	0.810 ^{**}	-0.023	-0.005	-0.734 ^{**}	0.770 ^{**}	0.878 ^{**}	0.834 ^{**}	0.829 ^{**}	0.065	0.456 ^{**}	0.753 ^{**}	-0.21	0.006	-0.230 [*]	1					
NO ₃ ⁻	0.246 [*]	0.871 ^{**}	0.787 ^{**}	-0.204	0.365 ^{**}	0.281 [*]	0.187	0.331 ^{**}	0.836 ^{**}	0.890 ^{**}	0.536 ^{**}	0.614 ^{**}	0.066	0.357 ^{**}	0.358 ^{**}	1				
HCO ₃ ⁻	-0.526 ^{**}	0.648 ^{**}	0.747 ^{**}	0.651 ^{**}	-0.428 ^{**}	-0.466 ^{**}	-0.585 ^{**}	-0.464 ^{**}	0.457 ^{**}	0.359 ^{**}	-0.293 ^{**}	0.809 ^{**}	0.433 ^{**}	0.759 ^{**}	-0.362 ^{**}	0.349 ^{**}	1			
Cl ⁻	0.068	0.536 ^{**}	0.758 ^{**}	0.034	0.044	0.216	0.047	0.128	0.567 ^{**}	0.813 ^{**}	0.284 ^{**}	0.620 ^{**}	0.208	0.609 ^{**}	0.377 ^{**}	0.638 ^{**}	0.471 ^{**}	1		
SO ₄ ²⁻	0.359 ^{**}	-0.316 ^{**}	-0.457 ^{**}	-0.499 ^{**}	0.186	0.270	0.388 ^{**}	0.234 [*]	-0.238 [*]	-0.142	0.227 [*]	-0.514 ^{**}	-0.173	-0.547 ^{**}	0.19	-0.085 [*]	-0.603 ^{**}	-0.257 [*]	1	
PO ₄ ³⁻	0.176	0.903 ^{**}	0.865 ^{**}	-0.117	0.240 [*]	0.18	0.082	0.221 [*]	0.886 ^{**}	0.918 ^{**}	0.424 ^{**}	0.676 ^{**}	0.077	0.494 ^{**}	0.255 [*]	0.949 ^{**}	0.464 ^{**}	0.688 ^{**}	-0.206	1

a) *表示95%置信区间显著,**表示99%置信区间显著

表3 地下水水文地球化学指标的载荷、特征根及方差贡献率矩阵

指标	PC1	PC2	PC3
流量	0.849	0.411	0.117
水温	-0.478	0.778	-0.253
电导率	-0.624	0.755	0.017
pH	-0.872	-0.324	0.009
浊度	0.752	0.496	-0.022
Al ³⁺	0.811	0.486	0.14
全 Fe	0.903	0.367	0.053
全 Mn	0.811	0.502	0.003
K ⁺	-0.384	0.803	-0.3
Na ⁺	-0.146	0.947	0.041
Ba ²⁺	0.629	0.68	-0.102
Sr ²⁺	-0.736	0.58	-0.101
Mg ²⁺	-0.385	0.008	0.73
Ca ²⁺	-0.798	0.372	0.198
NO ₂ ⁻	0.679	0.551	0.416
NO ₃ ⁻	-0.134	0.929	-0.15
HCO ₃ ⁻	-0.829	0.311	0.172
Cl ⁻	-0.283	0.746	0.345
SO ₄ ²⁻	0.545	-0.157	-0.234
PO ₄ ³⁻	-0.263	0.92	-0.136
特征根	7.96	7.109	1.326
方差贡献率(%)	41.495	37.449	6.017
累积方差贡献率(%)	41.495	78.944	84.961

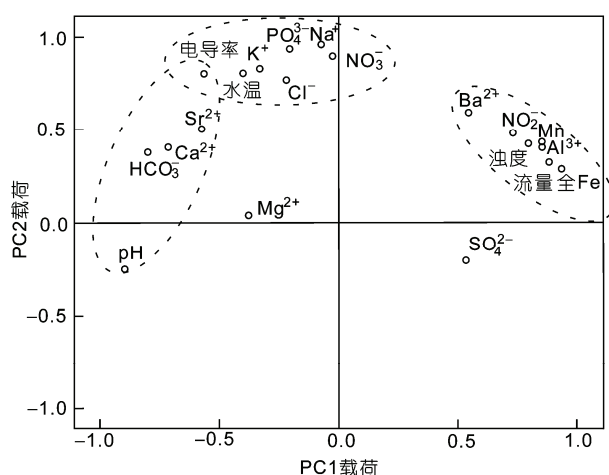


图3 PC1 和 PC2 的载荷相关图

等连接地表地下的通道,携带入地下河.降雨造成地下河流量增大的同时还造成地下水中土壤颗粒(含悬浮颗粒物)浓度的增高,引起浊度的增高.然而土壤侵蚀和产沙不仅是分散、剥离和搬运泥沙的过程,同时也伴随着大量营养元素的搬运和流失^[22].流失土壤尤其是细颗粒表面吸附的养分是流失养分的主体.

亚热带湿润气候条件下,研究区成土母质中的碳酸钙大量淋失,残留于土体中的主要成土物质则为母岩中的副成分——铝锰铁及黏土矿物.降雨将地表土壤堆积物带入地下河,使得地下水中的全 Mn, Al³⁺, 全 Fe 和 Ba²⁺等离子浓度增大. PC1 中的 NO₂⁻具有较高的载荷,可能的原因是吸附在土壤胶体上的 NH₄⁺随坡面流进入地下河,在快速紊流的地下水中,在氨氧化菌的作用下形成 NO₂⁻,来不及被进一步氧化或还原而生成其他形态的氮素,就在泉口排泄.

与 PC1 密切负相关的是 pH, Ca²⁺和 HCO₃⁻,其载荷分别为-0.872, -0.798 和-0.829, 电导率、Sr²⁺与 PC1 也存在一定的负相关,其载荷分别为-0.624 和-0.736 (表 3, 图 3). Ca²⁺, HCO₃⁻, Sr²⁺是灰岩溶解的产物,电导率是其表现.说明 PC1 也反映了降雨造成地下水中与灰岩溶解有关离子的稀释效应.由表 1 可知,两场降雨雨水的 pH 偏弱酸性,其 SIc 平均值远小于 0,表明雨水对灰岩具有较强的溶蚀能力,在岩溶管道运移过程中溶蚀了围岩.但降雨形成地下河流量的急剧增大,使得与灰岩溶解有关的离子表现为稀释效应,电导率也相应降低(图 2).这与国外很多学者在岩溶区的研究结果^[23~25]一致,而与贵州茂兰表层岩溶泉^[26]、桂林实验场的 CF1 钻孔^[27]在暴雨后的变化恰恰相反.当然,整个降雨过程中研究区地下水中 HCO₃⁻, Ca²⁺, Sr²⁺等离子的溶解通量比常规天气下大得多.

4.2 PC2 解释

与 PC2 具有密切正相关的是 Na⁺, NO₃⁻, PO₄³⁻, K⁺, Cl⁻, 电导率和水温,其载荷分别为 0.947, 0.929, 0.92, 0.803, 0.746, 0.755 和 0.778, Ba²⁺与 PC2 也存在一定的正相关关系,其载荷为 0.68(表 3, 图 3).表明 PC2 反映农业肥料对地下水的影响.来自农业活动和牲畜的非点源污染已成为当今世界地下水资源的主要威胁^[28].流域内洼地数量 20 余个,土层深厚,多为农用地,尤其是上游的甘家槽洼地,以水田占绝对优势,其面积约有 60 hm².据实地调查,每年 5~6 月份主要施用合成化肥,如尿素、碳酸氢铵,一次性施肥量分别约为 225 和 750 kg/hm²,此外还施有一定量的磷酸二氢钾.从岩口落水洞至姜家泉之间槽谷两侧山坡多为旱地,以种植玉米、番薯和蔬菜为主,春夏秋冬季节均有施肥,肥料种类包括粪肥和氮磷钾无机复合肥.已有研究表明,肥料未被作物充分吸收是非常普遍的,大量的有机肥和无机肥在农田残

留^[29,30]. 另外, 冬季, 汇入岩口落水洞的甘家槽洼地水田的地表水基本断流, 当地居民在闲置的水田中放养了大量的鸭子. 研究表明, 鸭子新陈代谢形成的粪尿会引起水田中含有 N 和 K 的有机肥料含量急剧升高^[31]. 而 storm1, storm2 为 2008 年开春的第 2, 3 场降雨, 降雨在农田里形成大面积的地表径流, 携带着大量的残留肥料和鸭子代谢物进入地下河, 导致地下水中的 K^+ , Na^+ , NO_3^- , PO_4^{3-} , Ba^{2+} 和 Cl^- 浓度上升, 进而引起电导率的升高. 汪智军等人^[32]利用稳定 ^{15}N 同位素技术, 发现本研究区春季地下水河中硝态 N 来源为稻田中残留的化肥, 初步验证了本文的分析结果. 水温在 PC2 中有较高的载荷, 很可能是因为温度较地下水高的地表蓄水补给地下河, 在一定程度上提高了地下水温度.

4.3 PC3 解释

与 PC3 具有密切正相关的是 Mg^{2+} , 其载荷为 0.73(表 3). 表明 PC3 反映白云质灰岩、白云岩的溶解. 研究区中下三叠统地层中夹有几段白云质灰岩和白云岩. Mg^{2+} 与 Ca^{2+} 虽同为碳酸盐岩溶解的产物, 但在整个水文过程中, Mg^{2+} 与 Ca^{2+} 的地球化学行为有所不同. Mg^{2+} 在流量峰值附近表现为稀释效应, 而其他时段 Mg^{2+} 整体上呈升高的趋势, 这主要是由于雨水的 SI_d 均值(-7.37)大大低于 SI_c 均值(-3.15), 雨水对白云石的溶蚀强度超过地下水的稀释强度. 因而 Mg^{2+} 浓度在 PC3 中的载荷表现为正值.

4.4 降雨期间岩溶地下水水质的形成及变化

以往的文献在研究岩溶地下水环境变化的影响因素时, 往往只是注重人类活动或人类活动与地质背景共同对水环境的影响^[33~38], 并未关注地下水的水文过程是否受到降雨和水文过程的影响. 将由 PCA 得到的 PC1, PC2 和 PC3 三个主成分得分与其方差贡献率乘积再求和, 得到综合得分(PC_综得分)(图 2). PC_综 得分反映不同流量时段地下水的水文地球化学状况, 也是水质评价的主要依据, 其得分越高, 表明受外界环境物质输入量越大, 水质也越差. 由于 PC3 的方差贡献率明显小于 PC1 和 PC2, 因而本文只讨论 PC1 和 PC2 得分对青木关地下河系统水质变化的影响.

通过对 PC1 与 PC2 得分相关图(图 4)分析发现, 影响岩溶水文地球化学的主成分 PC1, PC2 得分不断变化, 因而分时段讨论显得非常有必要.

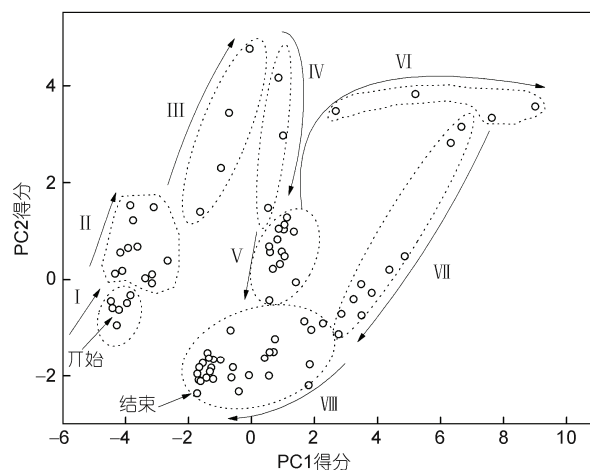


图 4 PC1, PC2 得分相关图

I 阶段: 时间 2008-04-20 20:00~2008-04-21 13:00, 为地下河流量响应降雨之前一段时间, 流量稳定在 80 L/s 左右, PC1, PC2 和 PC_综 得分分别在 -4.194, -0.567 和 -1.909 附近波动(图 2 和 4), 但 PC2 得分的均值明显高于 PC1. 表明水质稳定, 残留在农田的肥料和鸭子代谢物(下文统称农田肥料)较土壤流失对水质的贡献率更大.

II 阶段: 时间 2008-04-21 13:00~2008-04-22 03:00, 为地下河流量响应于降雨的初期, 流量从 97 L/s 上升到 214 L/s. PC1, PC2 得分分别从 -4.329, 0.121 上升至 -2.667, 1.533(图 4), 而 PC_综 得分在 -1.227 左右浮动, 但总体略呈上升趋势(图 2). 表明水质的略微恶化为土壤流失和农田肥料的输入量增大而引起的, 但农田肥料的贡献率较土壤流失更大.

III 阶段: 时间 2008-04-22 03:00~2008-04-22 07:00, 在短短的 4 h 中, 流量从 214 L/s 急剧上升至 293 L/s, PC1 得分从 -1.629 升至 0.714, 均值为 -0.843, PC2 从 1.44 急剧上升至 4.759, 均值为 2.974(图 4), 而 PC_综 得分从 -0.099 上升至 1.879(图 2). 表明这一时段地下河流量增大, 土壤流失和农田肥料的输入量急剧增大, 造成水质急剧恶化, 但 PC2 得分均值明显大于 PC1, 表明总体上农田肥料较土壤流失的贡献率更大.

IV 阶段: 时间 2008-04-22 07:00~2008-04-22 10:00, 流量基本稳定在 310 L/s 左右, PC2, PC_综 得分分别从 4.160, 2.007 降至 1.480, 0.833(图 2 和 4), 而 PC1 得分在 0.860 附近浮动(图 4). 表明水质的明显好转主要归源于农田肥料输入量的减少.

V阶段: 时间 2008-04-22 10:00~2008-04-23 04:00, 流量从峰值的 323 L/s 逐渐衰减至 223 L/s, PC1, PC2 和 PC_综得分分别在 0.925, 0.620 和 0.631 附近波动(图 2 和 4). 表明土壤流失与农田肥料输入稳定, 水质较为稳定.

VI阶段: 时间 2008-04-23 04:00~2008-04-23 12:00, storm1 期间产生的流量在衰减的过程中, storm2 的降雨补给地下河, 流量从 223 L/s 上升至 409 L/s(图 2). PC1, PC_综得分分别从 2.679, 2.424 急剧升至 9.008 和 5.024, 而 PC2 得分基本在 3.5 左右浮动(图 2 和 4). 表明土壤流失是引起水质快速恶化的主要原因.

VII阶段: 时间 2008-04-23 12:00~2008-04-24 08:00, 流量从 409 L/s 急剧衰减至 236 L/s, PC1, PC2 和 PC_综得分分别从 7.631, 3.336 和 4.396 减至 2.853, -1.125 和 0.888(图 2, 4), 降幅分别为 4.778, 4.461 和 3.508. 表明在流量快速衰减的过程中, 地下水水质的明显好转归因于土壤流失和农田肥料输入量的同步减少.

VIII阶段: 时间 2008-04-24 08:00~2008-04-26 18:00, 流量继续逐渐衰减, 从 236 L/s 衰减至 142 L/s, PC1 和 PC_综得分分别从 1.812, 0.529 降至 -1.722 和 -1.607, 而 PC2 得分在 -1.7 左右稳定浮动(图 2 和 4). 表明水质的逐渐好转主要归因于土壤流失输入量的下降.

综上所述, storm1 期间, 地下水水文地球化学特征和水质的变化主要受进入地下河的农田肥料的影响, 但土壤流失也有一定的影响. storm2 期间, 地下水水文地球化学特征和水质的变化主要受土壤流失控制, 农田肥料也起一定的作用. 在这 2 场降雨期间, 水质变化的主控因素不尽相同, 主要是因为大量的农田肥料被 storm1 产生的地表坡面流带入地下河, 而 storm2 产生的地下河流量虽然大于 storm1, 但农田肥料得不到供应, 被带入地下河的量也减少, 因而与农田肥料有关的离子浓度较 storm1 期间低(图 2). 另外也正是因为 storm2 产生的流量大于 storm1, 引起 storm2 期间地下河中受侵蚀土壤有关的浊度和离

子浓度明显高于 storm1 期间, 从而使得 storm2 期间地下水水质主要受土壤流失控制. 而降雨期间这些由地表进入地下河的土壤、元素的量不断增大, 不但会导致地下水水文地球化学特征的急剧变化, 引起地下水水质恶化, 还很可能造成排泄区水体的富营养化^[39,40], 严重破坏水生生态环境.

5 结论

(1) 两场降雨期间青木关地下河出口姜家泉的流量对降雨响应的时间分别为 7 和 8 h, 水文地球化学对降雨响应迅速, 且诸多水文地球化学指标之间存在一定的相关性.

(2) 通过 PCA, 提取了能代表 84.961% 信息量的 3 个主成分, 第一主成分反映降雨造成的地下河流域的土壤流失和稀释效应. 由于降雨的持续, 进入地下河土壤流失造成地下水的浊度、全 Fe, Al³⁺, 全 Mn, NO₂⁻ 和 Ba²⁺ 等浓度增大, 同时也造成灰岩溶解的 HCO₃⁻, Ca²⁺, Sr²⁺ 以及电导率的稀释效应. 第二主成分反映人类农业活动, 即在农田中残留的肥料和放养的鸭子的新陈代谢产物进入地下水, 引起 Na⁺, NO₃⁻, PO₄³⁻, K⁺, Cl⁻ 和电导率的升高; 第三主成分反映白云质灰岩、白云岩受雨水的溶解作用.

(3) 降雨对于地下水水文地球化学特征的变化有着极为关键的影响, 而水质是水文地球化学指标的综合反映. 因而在不同流量时段, 主导地下水水质变化的因子不尽相同, 需要进行高分辨率的采样, 进而综合各种水文地球化学指标, 将流量也纳入岩溶区地下水水质评价的指标中, 全面探讨岩溶地下水水质变化的影响因素. 在第一场降雨期间, 青木关地下河水质变化主要受农田残留肥料和鸭子代谢物的影响; 第二场降雨期间, 水质的变化主要为土壤流失引起的浊度和离子浓度增大的控制, 农田残留肥料和鸭子代谢物也起一定的作用.

致谢 本研究在野外采样和实验室测试的过程中, 得到西南大学地理科学学院张典、肖琼、夏凯生、扈志勇、张强、刘仙、杨梅、马振杰等研究生的帮助, 在此表示感谢!

参考文献

- 1 Ford D C, Williams P W. Karst Geomorphology and Hydrology. Chichester: Wiley, 2007
- 2 Williams P. Environmental change and human impact on karst terrains: An introduction. Catena, 1993, 25: 1—19
- 3 Massei N, Lacroix M, Wang H Q, et al. Transport of suspended solids from a karstic to an alluvial aquifer: The role of the karst/alluvium

- interface. *J Hydrol*, 2002, 260: 88—101
- 4 Prohic E. Pollution assessment in carbonate terranes——A review. In: LaMoreaux, ed. *Hydrology of Limestone Terranes, Annotated Bibliography of Carbonate Rocks*. IAH, 1989. 61—82
- 5 Jiang Y J, Zhang C, Yuan D X, et al. Impact of land use change on groundwater quality in a typical karst watershed of southwest China: A case study of the Xiaojiang watershed, Yunnan Province. *Hydrogeol J*, 2008, 16: 727—735
- 6 贾亚男, 刁承泰, 袁道先. 土地利用对埋藏型岩溶区岩溶水质的影响——以涪陵丛林岩溶槽谷区为例. *自然资源学报*, 2004, 19: 455—461
- 7 李晓明. 西南岩溶区地下水环境告急. *科学时报*, 2009-02-19, A1 版
- 8 袁道先, 薛禹群, 傅家谟, 等. 防止我国西南岩溶地区地下河变成“下水道”的对策与建议. *中国科学院院士建议*, 2007, 4: 1—14
- 9 Wunderlin D, Diaz M, Ame M, et al. Pattern recognition techniques for the evaluation of spatial and temporal variations in water quality. A case study: Suquia river basin (Cordoba, Argentina). *Water Res*, 2001, 35: 2881—2894
- 10 Simeonov V, Stratis J, Samara C, et al. Assessment of the surface water quality in northern Greece. *Water Res*, 2003, 37: 4119—4124
- 11 Carroll S, Goonetilleke A. Assessment of high density of onsite wastewater treatment systems on a shallow groundwater coastal aquifer using PCA. *Environmetrics*, 2005, 16: 257—274
- 12 Koonce J E, Yu Z, Farnham I M, et al. Geochemical interpretation of groundwater flow in the southern Great Basin. *Geosphere*, 2006, 2: 88—101
- 13 Lamouroux C, Hani A. Identification of groundwater flow paths in complex aquifer systems. *Hydrol Process*, 2006, 20: 2971—2987
- 14 Omo-Irabor O O, Olobaniyi S B, Oduyemi K, et al. Surface and groundwater water quality assessment using multivariate analytical methods: A case study of the Western Niger Delta, Nigeria. *Phys Chem Earth*, 2008, 33: 666—673
- 15 Rao N S, Rao J P, Subrahmanyam A. Principal component analysis in groundwater quality in a developing urban area of Andhra Pradesh. *J Geol Soc India*, 2007, 69: 959—969
- 16 杨平恒, 罗鉴银, 彭稳, 等. 在线技术在岩溶地下水示踪试验中的应用——以青木关地下河系统岩口落水洞至姜家泉段为例. *中国岩溶*, 2008, 27: 215—220
- 17 Ryan M, Meiman J. An examination of short-term variations in water quality at a karst spring in Kentucky. *Ground Water*, 1996, 34: 23—30
- 18 饮用天然矿泉水检测方法. GB/T 8538-1995
- 19 张文霖. 主成分分析在 SPSS 中的操作应该. *理论与方法*, 2005, 12: 31—34
- 20 Zhao D, Seip H, Zhang D. Pattern and cause of acidic deposition in the Chongqing region, Sichuan Province, China. *Water Air Soil Pollut*, 1994, 77: 27—48
- 21 Xue H, Schnoor J. Acid deposition and lake chemistry in southwest China. *Water Air Soil Pollut*, 1994, 75: 61—78
- 22 Mahler B J, Valdes D, Musgrove M, et al. Nutrient dynamics as indicators of karst processes: Comparison of the Chalk aquifer (Normandy, France) and the Edwards aquifer (Texas, USA). *J Contam Hydrol*, 2008, 98: 36—49
- 23 Vesper D J, White W B. Metal transport to karst springs during storm flow: An example from Fort Campbell, Kentucky/Tennessee, USA. *J Hydrol*, 2003, 276: 20—36
- 24 Ashton K. The analysis of flow data from karst drainage systems. *T Cave Res Group Great Brit*, 1966, 7: 161—203
- 25 Hess J, White W. Storm response of the karstic carbonate aquifer of southcentral Kentucky. *J Hydrol*, 1988, 99: 235—252
- 26 刘再华, Dreybrodt W, 王海静. 一种由全球水循环产生的可能重要 CO₂ 汇. *科学通报*, 2007, 52: 2418—2422
- 27 刘再华, 李强, 汪进良, 等. 桂林岩溶试验场钻孔水化学暴雨动态和垂向变化解释. *中国岩溶*, 2004, 23: 169—176
- 28 Bouwer H. Integrated water management: emerging issues and challenges. *Agr Water Manage*, 2000, 45: 217—228
- 29 Bronson K F, Malapati A, Booker J D, et al. Residual soil nitrate in irrigated Southern High Plains cotton fields and Ogallala groundwater nitrate. *J Soil Water Conserv*, 2009, 64: 98—104
- 30 Yadav S. Formulation and estimation of nitrate-nitrogen leaching from corn cultivation. *J Environ Qual*, 1997, 26: 808—814
- 31 白秀娟. 稻鸭共生生态模式(一). *农民科技培训*, 2005, 8: 14—15
- 32 汪智军, 杨平恒, 旷颖仑, 等. 基于 ¹⁵N 同位素示踪技术的地下河硝态氮来源时空变化特征分析. *环境科学*, 2009, 30: 3548—3554
- 33 Valdes D, Dupont J P, Laignel B, et al. A spatial analysis of structural controls on Karst groundwater geochemistry at a regional scale. *J Hydrol*, 2007, 340: 244—255
- 34 Calo F, Parise M. Waste management and problems of groundwater pollution in karst environments in the context of a post-conflict scenario: The case of Mostar (Bosnia Herzegovina). *Habitat Int*, 2009, 33: 63—72
- 35 Currens J C. Changes in groundwater quality in a conduit-flow-dominated karst aquifer, following BMP implementation. *Environ Geol*, 2002, 42: 525—531

- 36 Markovic T, Miko S, Kapelj S, et al. Behaviour of metals and nutrients in soils and groundwater of a karst polje. J Geochem Explor, 2006, 88: 124—129
- 37 Zhou W F, Beck B F, Wang J, et al. Groundwater monitoring for cement kiln dust disposal units in karst aquifers. Environ Geol, 2007, 52: 761—777
- 38 刘方, 罗海波, 刘鸿雁, 等. 土地利用方式对喀斯特浅层地下水质量的影响. 矿物学报, 2007, 27: 540—544
- 39 Elmi A, Madramootoo C, Egeh M, et al. Water and fertilizer nitrogen management to minimize nitrate pollution from a cropped soil in southwestern Quebec, Canada. Water Air Soil Pollut, 2004, 151: 117—134
- 40 Voutsas D, Manoli E, Samara C, et al. A study of surface water quality in Macedonia, Greece: Speciation of nitrogen and phosphorus. Water Air Soil Pollut, 2001, 129: 13—32

中国科学: 地球科学

第 40 卷 第 3 期 2010 年 3 月

目 次

评述

绕月探测工程的初步科学成果	261
---------------------	-----

论文

嫦娥一号激光测距数据及全月球 DEM 模型	281
嫦娥一号图像数据处理与全月球影像制图	294
融合升降轨 SAR 干涉相位和幅度信息揭示地表三维形变场的研究	307
香精油和原油中单萜类单体化合物稳定碳同位素组成	319
杨树防护林带三维结构模型及其参数求解	327
内蒙古锡林河流域主要针茅属草地土壤呼吸变化及其主导因子	341
气候变化对黄土高原黑河流域水资源影响的评估与调控	352
区域土壤湿度模拟检验和趋势分析 ——以陕西省为例	363
基于区域 ATOVS 数据同化的 2008 中国南方低温雨雪冰冻灾害的暴雪监测研究	380