

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017.04.2016091302

郭琴, 龙健, 廖洪凯, 等. 贵州高原喀斯特流域浅层地下水化学特征及质量评价——以普定后寨河为例[J]. 环境化学, 2017, 36(4): 858-866.
GUO Qin, LONG Jian, LIAO Hongkai, et al. Chemical characteristics and quality evaluation of shallow groundwater in a typical karst plateau basin of Guizhou province: A case study of Houzhai river in Puding county [J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(4): 858-866.

贵州高原喀斯特流域浅层地下水化学特征及
质量评价——以普定后寨河为例*

郭 琴¹ 龙 健^{1**} 廖洪凯¹ 李 娟² 刘灵飞¹ 卢 怡¹ 姚 斌³

(1. 贵州师范大学贵州省山地环境重点实验室, 贵阳, 550001; 2. 贵州师范大学地理与环境科学学院, 贵阳, 550001;
3. 中国林业科学研究院荒漠化研究所, 北京, 100091)

摘 要 为研究贵州典型喀斯特流域浅层地下水化学特征及水质状况, 于 2015 年 5 月—12 月对贵州普定后寨河流域进行现场调查并采集浅层地下水样品 28 个, 测定 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 、 NO_3^- -N、 NH_4^+ -N 等 20 种指标, 利用 Duncan 差异显著性检验法进行水化学特征分析, 用水质质量综合评价法对水质进行评价. 结果表明, 浅层地下水呈微碱性, 主要阴离子为 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- , 主要阳离子为 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} . 从季节变化来看, Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 K^+ 、TN 是春季>夏季>秋季, 在冬季时其含量升高, HCO_3^- 是春季≈夏季<秋季<冬季. NO_3^- -N 是夏季<春季<秋季<冬季. Na^+ 、 Mg^{2+} 是秋季和冬季较低. pH、 NH_4^+ -N 是春季和秋季较低, 4 个季节中呈“N”型分布, 可见, 在喀斯特山区浅层地下水具有明显的季节变化特征. 水质综合评价表明, 在喀斯特山区秋、冬季节水质较春、夏季节好, 总体质量较好. 而从单项组分来看, 部分地区有的指标已超过Ⅳ类水的限值, 主要是总 Fe 和 NH_4^+ -N 质量浓度较高影响水质. 总 Fe 的最高质量浓度为 $1.2948\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, NH_4^+ -N 的最高质量浓度为 $0.71\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 这与当地人类生产生活活动有关, 对浅层地下水质量具有潜在的影响. 综上, 研究贵州高原喀斯特流域浅层地下水化学特征及水质, 可为喀斯特山区水资源的保护和管理提供科学依据.

关键词 浅层地下水, 喀斯特山区, 水化学特征, 水质.

Chemical characteristics and quality evaluation of shallow groundwater
in a typical karst plateau basin of Guizhou province:
A case study of Houzhai river in Puding county

GUO Qin¹ LONG Jian^{1**} LIAO Hongkai¹ LI Juan² LIU Lingfei¹ LU Yi¹ YAO Bin³

(1. Guizhou Key Laboratory of Mountain Environment, Guizhou Normal University, Guiyang, 550001, China;
2. Department of Geography and Environment Science, Guizhou Normal University, Guiyang, 550001, China;
3. Institute of Desertification Studies, Chinese Academy of Forestry, Beijing, 100091, China)

Abstract: In order to investigate the shallow groundwater quality and chemistrical characteristics in karst basin, twenty-eight shallow groundwater samples were collected from May to December in 2015 in Houzhai river basin, Puding county of Guizhou Province. Twenty indicators were determined

2016 年 9 月 13 日收稿 (Received: September 13, 2016).

* 国家自然科学基金 (41461072, 31360121, 31460133), 贵州省国际合作项目 (黔科合区域合 [2014] 7003 号), 贵州省科技厅-贵州师范大学联合基金 (黔科合 J 字 LKS [2012] 25 号) 和贵州师范大学博士研究项目资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (41461072, 31360121, 31460133), International Cooperation Projects of Guizhou (Grant No. 2014-7003), Science and Technology Department of Guizhou Province and Guizhou Normal University Department of Joint Fund Project (Grant J No. LKS 2012-25), and PhD, Research Project Funding of Guizhou Normal University.

** 通讯联系人, Tel: 13985318626, E-mail: longjian22@163.com

Corresponding author, Tel: 13985318626, E-mail: longjian22@163.com

seasonally including K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , NO_3^- -N, NH_4^+ -N, and so on. Duncan method was employed to analyze the water chemistry features, and comprehensive evaluation methods of water quality was applied to evaluate the quality of water. The results showed that the shallow groundwater was slightly alkaline. The main anions were HCO_3^- , SO_4^{2-} , and Cl^- , and main cations were Ca^{2+} and Mg^{2+} . Seasonal changes of Cl^- , SO_4^{2-} , K^+ , and TN followed the order of spring > summer > autumn, but their contents increased during winter. The dynamics of HCO_3^- was in the order of spring $\approx$ summer < autumn < winter, and NO_3^- -N was summer < spring < autumn < winter. The contents of Na^+ , Mg^{2+} were lower in autumn and winter. The contents of pH, NH_4^+ -N were lower in spring and autumn, and presented "N" type distribution from spring to winter. Hence, shallow groundwater has strong seasonal variation in karst mountainous area. Comprehensive evaluation of water quality showed that water quality in the autumn and winter seasons were better than spring and summer, and the overall water quality was good for all seasons. However, single water quality analysis suggested that specific water indicator exceeded the limit value of IV water in some sampling sites, which was mainly attributed to the high Fe and NH_4^+ -N concentrations. The highest concentration of Fe was $1.2948 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, and the highest concentration of NH_4^+ -N was $0.71 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. These high concentrations may be related to the human activities, which has a potential impact on the quality of shallow groundwater.

Keywords: shallow groundwater, karst mountain, water chemical characteristics, water quality.

喀斯特山区生态系统脆弱性强,地表水地下水交换迅速,岩溶动力系统对人类活动产生的生态系统变化敏感。人类活动导致的植被退化、石漠化等环境问题已对喀斯特山区的水文水循环过程造成严重影响,水资源问题成为喀斯特山区发展的重要限制因素^[1]。有研究表明,随着喀斯特森林生态系统的退化和石漠化程度的增加,土壤持水能力降低,土壤养分流失严重^[2-3],水环境与植被演替之间存在互动响应,其变化对喀斯特生态环境变迁与演化有着重要的影响,植被演替影响土壤养分循环以及土壤水分运动,从而影响植物可利用养分和水分的变化^[4-5],进一步影响地下水质量,最终影响人类健康。对喀斯特山区浅层地下水化学特征及水质进行研究,可为喀斯特地区水环境的可持续发展提供理论依据。

许多学者进行了有关喀斯特地区浅层地下水的研究,并取得了显著成果^[6-9]。章程等^[10]研究认为乡镇的快速发展、生活和工业污水的直接排放和农药及化肥的过度使用,使得浅层地下水质量下降,地表地下水库的联合调度灌溉、植被的种植和农用地恢复为林地可以改善浅层地下水质量。KELLNER 等^[11]研究了林地和耕地地下水的化学特征,结果表明耕地区地下水氮化物及重金属含量显著高于林地区,而林地区地下水主要阳离子浓度显著高于耕地区。苏跃等^[3]研究表明,土地利用由林地变为耕地后,地下水质量出现一定程度的下降。贾亚男等^[12]研究表明,人类活动越强烈的地区,土地利用越复杂的地区是水质越容易受到影响或破坏的地方。总的来说,生态系统的破坏使得浅层地下水质量下降,而生态恢复有利于水质的改善,植被的正向演替对地下水质量具有正向效应,农业土地利用成为喀斯特山区地下水污染的主要原因,特别是农药、化肥的使用对地下水质量产生了显著影响^[13]。由于区位、历史的原因,广大农村的经济发展依然依赖于土地资源,计生模式单一,造成喀斯特山区土壤质量退化,地下水质量下降,水资源紧缺等问题。而喀斯特山区独特的水文“二元”结构,使得工程性缺水严重,石漠化严重,土壤浅薄,因此,土地利用应遵循水土保持和生态恢复的原则,经济效益与生态效益并重,合理配置土地资源实现可持续发展的生态理念^[14]。普定后寨河流域人类活动频繁,近年来加大了水稻、蔬菜、经济果园的规模,建立了不少的农业示范基地,植被覆盖率非常低,仅 10%—20%。而在喀斯特地区,森林植被的恢复比非喀斯特区要缓慢,因此更需要引起人们的关注,保护森林生态系统,保证水源地水资源的安全尤为重要。

鉴于此,本研究以贵州普定后寨河小流域为例,对浅层地下水进行季节性研究,分析浅层地下水的水化学特征,并利用地下水质量综合评价法对浅层地下水进行综合评价,通过对喀斯特流域浅层地下水化学特征及水质的分析,探讨浅层地下水化学特征及水质在季节变化及人为干扰下的变化特征,为喀斯

特地区生态环境恢复过程中水资源保护和管理提供科学依据.

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 研究区概况

后寨河流域位于贵州省普定县,是典型的高原喀斯特流域.地理位置 105°40′—105°49′ E, 26°12′—26°18′ N,面积约 81 km²,流域地处黔中高原西部的长江水系乌江上游三岔河支流与珠江水系北盘江支流白水河之间的分水岭地区.碳酸盐岩广为分布,出露地层为三叠系中统关岭组(T2g),岩性为灰岩、白云岩、泥质灰岩及页岩夹灰岩,地层产状平缓.流域地势东南高西北低,海拔高度 1100—1400 m.该地区属于亚热带季风气候区,全年湿润,冬暖夏凉.年平均气温 15.2 ℃,年平均降雨量 1178.8 mm,雨季主要集中在 6、7、8 月.流域内岩溶地貌强烈发育,地表、地下河发育典型,地下水资源丰富,地表水较为缺乏,为工程型缺水地区.后寨河是区内唯一的地表河流,河床渗漏严重,河流明暗交替,为季节性河流,后寨地下河水系则相当发育,径流常年不断,为本区重要的供水水源,其水系图见图 1 所示.

流域内土地类型比较简单,除少量的砂页岩和红色黏土外,主要是碳酸盐岩,只发育了黄壤、石灰土和水稻土等少数几种土类.土地质量较差,土层极薄,除水稻田的质量相对较高,上层较厚外,其它土类的质量均不同程度地存在着瘦、黏、砂、薄、酸等问题.自然土中,除了部分硅铁质黄壤外,主要是石灰土,多分布在坡度较陡的山坡地段,土层薄且不连续,裸岩出露,开发利用难.主要由旱地、水田、林地、裸岩、石山、水域等构成,其中旱地面积的占到总面积的 41.48%,水田占流域面积的 28.71%,林地的面积占的比例为 13.88%,大部分为次生的草丛植被和灌丛,原生林极少,难利用的石山、裸岩占流域面积的 10%,水域及其它用地所占比例较小.经济发展以传统的农业为主,农田分布较为集中,是普定县重要的产粮区之一,耕地利用方式以旱地、水田为主,旱地主要种植为玉米、黄豆轮作,套种红薯,冬季以蔬菜为主,水田以种植水稻为主,人类活动主要集中在 5—12 月份.土地的长期不合理利用使得植被覆盖率降低、土壤质量退化,极大影响了浅层地下水的质量,20 世纪末期,浅层地下水水质逐年下降.21 世纪以来,退耕还林还草、石漠化综合治理等生态恢复工程的建立,使生态环境得到了一定的改善.

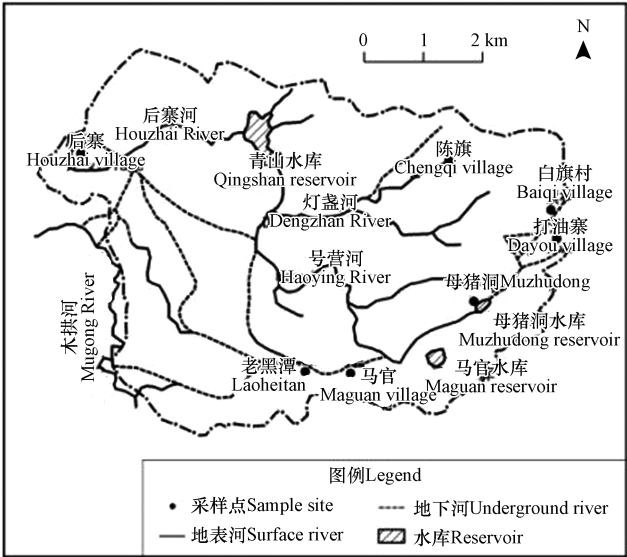


图 1 后寨河流域水系及采样点分布图

Fig.1 Schematic of Houzhai river basin water system and sampling site distribution

1.2 样品的采集与测定

在野外实地调查的基础上,根据土地利用方式及周边环境情况进行综合考虑,对普定县后寨河流域的上游、中游和下游布置 7 个具有代表性的浅层地下水采样点,采样点的分布见图 1,土地利用情况见

表 1.先后 4 次进行采样,共采集水样 28 个,采样时间为 2015 年 5 月(春季)、7 月(夏季)、9 月(秋季)及 12 月(冬季).为减少降雨对浅层地下水的影响,每次采样均选择天晴的时候进行,且采样前 2 天内无降雨,采集岩层裂隙中常年渗出的泉水作为浅层地下水水样.采样时尽量不扰动水体,采用瞬时采样法,水样经 0.45 μm 醋酸纤维滤膜过滤水样后装入 500 mL 聚乙烯瓶中密封于暗箱中保存.测定 pH、HCO₃⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻、Cr⁶⁺的水样不加保护剂,用于测定 K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、总 Fe、总 Mn、总 Cu、总 Zn、总 Pb、总 Cd、总 Hg、总 As 的水样加入优级纯浓 HNO₃将样品酸化至 pH<2,用于测定总磷(TP)、总氮(TN)、氨氮的水样加入优级纯浓 H₂SO₄将样品酸化至 pH<2.采集后 24 h 内送实验室分析.

表 1 采样点土地利用状况及浅层地下水主要污染源
Table 1 The land use of sample sites and main pollution sources of shallow groundwater

采样点 Sample sites		东经 East longitude	北纬 North latitude	土地利用状况 Land use	浅层地下水污染主要来源 Main pollution sources of shallow groundwater
上游	白旗村	105°47′54.32″	26°15′22.86″	居民、旱地	居民生活、施肥
	打油村	105°47′50.90″	26°15′5.71″	水田	施肥
	陈旗	105°46′5.04″	26°15′49.64″	水浇地、水田、林地	施肥
	母猪洞	105°46′45.04″	26°14′1.72″	林地、荒草地	施肥
中游	马官	105°46′11.84″	26°12′32.10″	旱地	施肥
	老黑潭	105°44′20.23″	26°13′22.26″	居民、水田、旱地	居民生活、施肥
下游	后寨	105°41′18.26″	26°16′18.49″	旱地、水田、林地	施肥

样品的测定参照《水和废水监测分析方法(第四版)》,pH 采用玻璃电极法,TN 采用碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法测定,NO₃⁻-N 采用紫外分光光度法测定,NH₄⁺-N 采用纳氏试剂分光光度法测定,SO₄²⁻ 采用铬酸钡分光光度法测定,Cl⁻ 采用硝酸银滴定法测定,HCO₃⁻ 采用酸碱指示剂滴定法测定,K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、总 Fe、总 Mn、总 Cu、总 Zn 采用火焰原子吸收分光光度法测定,总 Pb、总 Cd 采用石墨炉原子吸收分光光度法测定,总 Hg、总 As 采用原子荧光法测定,Cr⁶⁺ 采用二苯碳酰二肼分光光度法测定.实验中同时做试剂空白和样品空白,每 5 个样品任取 1 个测定平行样,数据显示误差范围在±5%以内.

1.3 数据统计及处理

数据经 Excel 整理后,采用 SPSS(18.0)软件进行 Duncan 差异显著性检验;用水质质量综合评价法对水质进行评价.

1.3.1 评价指标的选取及评价标准

评价指标体系的选取是决定评价结果是否具备科学性、准确性、可靠性的关键因素,浅层地下水水质评价的首要任务是根据其评价目的选取具有代表性的、能够全面反应评价问题的评价要素指标体系.

本研究旨在分析喀斯特地区浅层地下水在人为干扰下、生态系统逐渐恢复过程中浅层地下水水质在全年各季节的变化情况及是否可以安全使用的风险性评价,在分析研究区土地利用及人类活动情况下选取 14 个水化学指标(Cl⁻、NO₃⁻-N、NH₄⁺-N、SO₄²⁻、pH、总 Cu、总 Fe、总 Zn、总 Mn、总 As、总 Hg、总 Pb、总 Cd、Cr⁶⁺)对研究区的水质进行评价.评价标注参照《地下水质量标准 GB/T 14848-93》.

1.3.2 评价方法

地下水质量评价以地下水水质调查分析资料或水质监测资料为基础,可分为单项组分评价和综合评价两种.

(1)地下水质量单项组分评价

按指标值所在的指标限值区间确定地下水质量类别,不同地下水质量类别的指标限值相同时,从优不从劣,各指标分类标准值见表 2.

(2)地下水质量综合评价

根据《地下水环境质量标准(GB/T14848—93)》中所规定地下水质量评价方法及各级限值范围,根据地下水样品元素指标含量对应的级别,分别确定单项组分评价分值 F_i ,如表 2 所示.

表 2 地下水质量分类指标

Table 2 Individual components evaluation score

指标 Index	I	II	III	IV	V
pH		6.5—8.5		5.5—6.5 8.5—9.0	<5.5 >9.0
NO ₃ ⁻ -N/(mg·L ⁻¹)	≤2.0	≤5.0	≤20	≤30	>30
NH ₄ ⁺ -N/(mg·L ⁻¹)	≤0.02	≤0.02	≤0.2	≤0.5	>0.5
Cl ⁻ /(mg·L ⁻¹)	≤50	≤150	≤250	≤350	>350
SO ₄ ²⁻ /(mg·L ⁻¹)	≤50	≤150	≤250	≤350	>350
总 Cu/(mg·L ⁻¹)	≤0.01	≤0.05	≤1.0	≤1.5	>1.5
总 Fe/(mg·L ⁻¹)	≤0.1	≤0.2	≤0.3	≤2.0	>2.0
总 Zn/(mg·L ⁻¹)	≤0.05	≤0.5	≤1.0	≤5.0	>5.0
总 Mn/(mg·L ⁻¹)	≤0.05	≤0.05	≤1.0	≤1.5	>1.5
总 As/(mg·L ⁻¹)	≤0.005	≤0.01	≤0.05	≤0.05	>0.05
总 Hg/(mg·L ⁻¹)	≤0.00005	≤0.0005	≤0.001	≤0.001	>0.001
总 Pb/(mg·L ⁻¹)	≤0.005	≤0.01	≤0.05	≤0.1	>0.1
总 Cd/(mg·L ⁻¹)	≤0.0001	≤0.001	≤0.01	≤0.01	>0.01
Cr ⁶⁺ /(mg·L ⁻¹)	≤0.005	≤0.01	≤0.05	≤0.1	>0.1
单项组分评价分值 F _i (分)	0	1	3	6	10

根据 F_i 值,计算各单项组分评分值的平均值 $\bar{F}$ 和综合评分值 F .计算方法如下:

$$\bar{F} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n F_i$$

(1)

$$F = \sqrt{\frac{\bar{F}^2 + F_{\max}^2}{2}}$$

(2)

根据 F 值计算结果,按以下规定(表 3)划分地下水综合质量级别,地下水综合质量评价分 5 级,分别是优良、良好、较好、较差、极差.

表 3 地下水质量分级标准

Table 3 Comprehensive quality evaluation

级别 Grade	F	水质说明 Water quality introduction
优良	<0.80	天然低背景含量.适用于各种用途
良好	0.80—<2.50	天然低背景含量.适用于各种用途
较好	2.50—<4.25	适用于集中式生活饮用水水源及工农业用水
较差	4.25—<7.20	除适用于农业和部分工业用水外,适当处理后可作为生活饮用水
极差	>7.20	不宜饮用,其它用水可根据使用目的使用

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 浅层地下水化学组分的变化特征

通过对后寨河流域的调查,流域内水田分布广泛,另外有旱地、水浇地、林地和少部分的退耕还林地,旱地土层浅薄,水土流失严重.本研究表明,后寨河流域主要阴离子为 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- ,其浓度变化范围分别为 192—338 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、26—193 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 3.83—21 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.从上游到下游 HCO_3^- 的浓度呈下降趋势, SO_4^{2-} 在中游有所增加,在下游有所下降, Cl^- 含量变化不大,这主要是由于从上游到下游,森林植被的覆盖率逐渐增加,耕地地下渗水的溶蚀性减弱,使 HCO_3^- 含量下降^[15], SO_4^{2-} 的变化则与地层岩性的分布及居民生活活动有关,中游老黑潭地区地层夹杂的有多层薄层硬石膏层,这是中游 SO_4^{2-} 较高的主要原因.主要阳离子为 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ,其质量浓度分别为 59—153 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、12—50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.可见,后寨河流域浅层地下水水化学类型以 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ 型为主,研究区岩石主要由碳酸盐岩石构成,胡春华等^[16]研究表明浅层地

下水水化学类型主要受岩石类型影响。 K^+ 、 Na^+ 含量不高, K^+ 质量浓度 0.77—6.08 $mg \cdot L^{-1}$, Na^+ 为 0.64—5.45 $mg \cdot L^{-1}$, 从上游到下游, 其质量浓度呈下降趋势, 从上游到下游, 旱地逐渐减少, 水田增多且集中连成坝子, 水稻种植过程中除在分蘖期施用氮肥作为追肥外, 基本不再施肥, K^+ 、 Na^+ 的来源减少, 使得其含量降低。pH 值变化范围不大为 7.51—8.23, 呈微碱性。本地区氮化物的质量浓度变化为 $NO_3^- - N$: 0.07—10.79 $mg \cdot L^{-1}$ 、 $NH_4^+ - N$: 0.02—0.71 $mg \cdot L^{-1}$ 、 TN : 2.51—17.52 $mg \cdot L^{-1}$, 其质量浓度主要受居民生活活动和农业生产的影响^[17]。

对地浅层地下水中主要化学离子和元素浓度进行多重比较(表 4), 从表 4 可以看出, Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 K^+ 、 TN 是春季>夏季>秋季, 在冬季时其含量升高, HCO_3^- 是春季≈夏季<秋季<冬季。 $NO_3^- - N$ 是夏季<春季<秋季<冬季。 Na^+ 、 Mg^{2+} 是秋季和冬季较低, pH、 $NH_4^+ - N$ 是春季和秋季较低, 4 个季节中呈“N”型分布。可见, 在后寨河流域, 浅层地下水具有明显的季节变化特征, 这与农业生产季节性的周期变化是一致的。JIANG 等^[18]研究表明, 与地质因素相比, 农业活动中化肥、农药的大量使用是影响地下水质量的最主要因素, 夏季正是施用化肥最频繁的时期。

表 4 浅层地下主要水化学组分的变化
Table 4 The main chemical composition of shallow groundwater

指标 Index	春季 Spring(n=7)	夏季 Summer(n=7)	秋季 Autumn(n=7)	冬季 Winter(n=7)
pH	7.79±0.21a	8.02±0.13a	7.79±0.11ab	7.95±0.17b
$NO_3^- - N/(mg \cdot L^{-1})$	3.86±1.09ab	3.04±2.87a	3.96±2.17ab	6.23±2.92b
$TN/(mg \cdot L^{-1})$	8.70±5.15a	6.66±3.32a	6.10±3.75a	8.26±4.73a
$NH_4^+ - N/(mg \cdot L^{-1})$	0.17±0.10a	0.19±0.26a	0.08±0.06a	0.21±0.07a
$Cl^-/(mg \cdot L^{-1})$	15.24±6.56a	10.79±4.16a	9.08±4.21a	11.97±5.51a
$HCO_3^-/(mg \cdot L^{-1})$	235±13a	235±29a	262±26ab	273±36b
$SO_4^{2-}/(mg \cdot L^{-1})$	96±51a	67.18±28a	60±30a	69±28a
$K^+/(mg \cdot L^{-1})$	3.63±1.53a	2.89±1.44a	2.48±125a	2.99±1.67a
$Na^+/(mg \cdot L^{-1})$	2.88±1.06a	3.15±1.61a	1.71±1.09b	2.13±1.09ab
$Ca^{2+}/(mg \cdot L^{-1})$	106±28b	87±16a	71±11a	81±18a
$Mg^{2+}/(mg \cdot L^{-1})$	29±6a	32±11a	26±12a	27±9a

注: 表中数据为平均值±标准差, 字母表示多重比较(SSR)的结果, 同一列中字母不同的处理之间达到 $P<0.05$ 的显著水平。
Note: Mean±SD, and different letters in the same column significance at $P<0.05$ level based on multiple comparisons by SSR.

喀斯特山区浅层地下水的补给主要是大气降水^[19], 而居民生活、农业生产是浅层地下水污染的主要污染源^[20-21], 土地利用主要通过改变地表覆被影响区域环境, 改变降雨和地表径流的蒸散发、截留、下渗等特性, 从而影响浅层地下水化学特征及水质^[1], 不同季节植被覆盖度和降雨量差别较大, 使得浅层地下水表现出明显的季节变化特征, 而作物种植方式和施肥水平是影响浅层地下水质量的主要因素, 且土壤施肥量与 $NH_4^+ - N$ 、 $NO_3^- - N$ 的流失率呈显著相关性^[22-23]。本研究表明夏季和冬季浅层地下水中 $NH_4^+ - N$ 、 $NO_3^- - N$ 的质量浓度较高, 主要与土壤水的淋溶有关, 喀斯特山区夏季多雨, 冬季阴雨天较晴天多, 雨水进入土壤以后加速土壤养分的再分配作用, 由于农业生产加速了土壤在溶痕、溶孔、溶隙等地形内的填充, 使表层土壤较少^[24], 土壤缺乏植被的保护, 淋溶速度加快, 水土流失加重, 地表水/雨水-土壤水-地下水的交换迅速, 土壤养分随土壤水的淋溶作用进入浅层地下水, 从而改变浅层地下水质量。研究表明浅层地下水中污染物的稀释主要依靠岩溶裂隙系统的扩散效应, 生物降解作用微弱^[25], 在污染物的迁移扩散途径方面, 污染物还通过落水洞直接进入到了岩溶地下水系统^[26], 由于喀斯特山区独特的水文结构, 地表水地下水交换迅速, 一旦遭到污染, 治理极为困难, 而居民生活、农业生产已成为影响喀斯特山区浅层地下水质量的主导力量, 因此水资源问题是制约喀斯特山区可持续发展的基础。

2.2 浅层地下水质量评价

为进一步探讨浅层地下水质量的变化, 选择具有代表性的 14 个水化学组分进行质量评价。结果表明, pH 值变化范围为 7.51—8.23, $NO_3^- - N$ 为 0.07—10.79 $mg \cdot L^{-1}$, $NH_4^+ - N$ 为 0.01—0.71 $mg \cdot L^{-1}$, Cl^- 为 3.82—21.40 $mg \cdot L^{-1}$, SO_4^{2-} 为 26.00—193.10 $mg \cdot L^{-1}$, 总 Fe 为 0.0000—1.2948 $mg \cdot L^{-1}$, 总 Zn 为 0.0000—0.0493 $mg \cdot L^{-1}$, 总 Cu 为 0.0000—0.0128 $mg \cdot L^{-1}$, 总 Mn 为 0.0000—0.1258 $mg \cdot L^{-1}$, 总 As 为 0.0005—

0.0009 mg·L⁻¹,总 Hg 为 0.00009—0.00030 mg·L⁻¹,总 Pb 为 0.0043—0.0053 mg·L⁻¹,总 Cd 为 0.0000—0.00026 mg·L⁻¹,Cr⁶⁺ 为 0.0002—0.0022 mg·L⁻¹.参照《地下水环境质量标准(GB/T14848—93)》,从单项组分评价来看,Fe、NH₄⁺-N、NO₃⁻-N、SO₄²⁻ 的质量浓度较高,其中 Fe 和 NH₄⁺-N 部分达Ⅳ类标准的含量,NO₃⁻-N、SO₄²⁻ 的最高质量浓度在Ⅲ类以下,其它测试指标值均在Ⅰ、Ⅱ类标准以内,重金属除 Hg 在Ⅱ类以内外,其余均属Ⅰ类,这可能与贵州的富汞地质有关^[27].

采用 4 个季节的平均值进行综合评价,评价结果见表 5.从表 5 可以看出,春、夏季节的水质较差,秋、冬季节呈现良好状态,主要是总 Fe 和 NH₄⁺-N 的含量较高而影响其水质类别,总 Fe 的最高质量浓度为 1.2948 mg·L⁻¹,NH₄⁺-N 的最高质量浓度为 0.71 mg·L⁻¹,对浅层地下水质量具有潜在的影响.

表 5 普定县浅层地下水水质评价结果
Table 5 Puding shallow groundwater quality evaluation results

		5 月 May	7 月 July	9 月 September	12 月 December
单项污染指数 F_i	pH	0	0	0	0
	NO ₃ ⁻ -N	1	1	1	3
	NH ₄ ⁺ -N	3	3	3	3
	Cl ⁻	0	0	0	0
	SO ₄ ²⁻	1	1	1	1
	总 Cu	0	0	0	0
	总 Fe	6	6	3	3
	总 Zn	0	0	0	0
	总 Mn	0	0	0	0
	总 As	0	0	0	0
	总 Hg	1	1	1	1
	总 Pb	0	0	0	0
	总 Cd	0	0	0	0
	Cr ⁶⁺	0	0	0	0
$\bar{F}$		0.86	0.86	0.64	0.78
综合污染指数 F		4.28	4.28	2.17	2.19
等级		较差	较差	良好	良好

通过以上分析可以看出普定后寨河流域浅层地下水质量主要受为总 Fe、NH₄⁺-N、NO₃⁻-N 的影响,春、夏季节的水质较差,秋、冬季节呈现良好状态,主要原因可能是春季和夏季农业活动频繁,施肥量较大,而进入秋季以后施肥减少,植被覆盖度也较大,地表凋落物较多,有效的拦截了雨水和地表水,“三水”交换速度变小,因此地下水质量出现好转,可见,喀斯特山区植被恢复和施肥量的减少对岩浅层地下水水质具有明显的正向效应,这与刘方等^[28]的研究具有一致性.目前普定后寨河流域发展了包括退耕还林还草、封山育林、经果林(包括葡萄、刺梨等)、生态农业(包括立体复合农林生态农业、生态畜牧业)、小流域综合治理、坡改梯等多种多样的生态恢复措施.而喀斯特山区“水-土-植被”具有高度的相互依存性,由于区位、历史等原因广大农村地区的经济发展严重依赖于环境资源,尤其是土地资源.普定后寨河流域主要以农业经济为主,产业结构单一,土地利用方式多,主要有水田、水浇地、旱地、疏林地,另外有少部分的园地,主要为刺梨、葡萄等经济果园,且从上游到下游植被覆盖率逐渐增加.本研究表明从上游到下游氮化物含量逐渐减小,主要原因可能与上游到下游植被覆盖率逐渐增加有关,森林植被林冠可截留降水的 10%—50%^[29],可有效降低降水对土壤的直接冲刷作用及地表径流的产生,从而防止浅层地下水污染,因此,植被恢复可改善喀斯特山区水资源的质量,对水资源的可持续发展具有现实意义.

3 结论(Conclusion)

(1)在喀斯特山区,浅层地下水主要阴离子为 HCO₃⁻、SO₄²⁻、Cl⁻,主要阳离子为 Ca²⁺、Mg²⁺,水化学类型以 HCO₃-Ca 型为主.K⁺、Na⁺ 含量不高,pH 呈微碱性.

(2)在后寨河流域,浅层地下水具有明显的季节变化特征,其中 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 K^+ 、TN 是春季>夏季>秋季,在冬季时其含量升高; HCO_3^- 是春季 $\approx$ 夏季<秋季<冬季。 NO_3^- -N 是夏季<春季<秋季<冬季。 Na^+ 、 Mg^{2+} 是秋季和冬季较低。 pH 、 NH_4^+ -N 是春季和秋季较低,4 个季节中呈“N”型分布。

(3)地下水质量评价表明喀斯特山区浅层地下水水质春、夏季节较差,秋、冬季节良好,主要是总 Fe 和 NH_4^+ -N 的质量浓度较高而影响其水质类别,具有一定的风险性,可根据当地居民情况,加强生态恢复工程的建设及水资源保护知识的宣传,保证该地区居民生活用水、灌溉用水等其它用水的安全。

参考文献 (References)

- [1] 张军以,王腊春,苏维词,等.岩溶地区人类活动的水文效应研究现状及展望[J].地理科学进展,2014,33(8):1125-1135.
ZHANG J Y, WANG L C, SU W C, et al. Status and prospect of the hydrological effects of human activities in the Karst area[J]. Progress in Geography, 2014, 33(8): 1125-1135 (in Chinese).
- [2] 王思砚,苏维词,范新瑞,等.喀斯特石漠化地区土壤含水量变化影响因素分析——以贵州省普定县为例[J].水土保持研究,2010,17(3):171-175,180.
WANG S Y, SU W C, FAN X R, et al. Influence factors of soil moisture in karst rocky desertification region——A case study of Puding county, Guizhou province[J]. Research of Soil and Water Conservation, 2010, 17(3): 171-175, 180 (in Chinese).
- [3] 苏跃,刘方,李航,等.喀斯特山区不同土地利用方式下土壤质量变化及其对水环境的影响[J].水土保持学报,2008,22(1):65-68.
SU Y, LIU F, LI H, et al. Effects of land-use patterns on soil and environmental water quality in karst hilly areas[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2008, 22(1): 65-68 (in Chinese).
- [4] 万军.贵州省喀斯特地区土地退化与生态重建研究进展[J].地球科学进展,2003,18(3):447-453.
WAN J. Land degradation and ecological rehabilitation in karst areas of Guizhou province, southwestern China[J]. Advance in Earth Sciences, 2003, 18(3): 447-453 (in Chinese).
- [5] 袁道先.中国岩溶学[M].北京:地质出版社,1993.
YUAN D X. China karst study[M]. Beijing: Geology Publishing House, 1993 (in Chinese).
- [6] 章程,曹建华.不同植被条件下表层岩溶泉动态变化特征对比研究——以广西马山弄拉兰电堂泉和东旺泉为例[J].中国岩溶,2003,22(1):1-5.
ZHANG C, CAO J H. Seasonal and diurnal variation of physico-chemistry of typical epikarst springs under different vegetation: A case study of Landiantang spring and Dongwang spring at Nongla village, Mashan county, Guangxi[J]. Carsologica Sinica, 2003, 22(1): 1-5 (in Chinese).
- [7] LANG Y C, LIU C Q, ZHAO Z Q, et al. Geochemistry of surface and ground water in Guiyang, China: Water/rock interaction and pollution in a karst hydrological system[J]. Applied Geochemistry, 2006, 21: 887-903.
- [8] 曹建华,袁道先,章程,等.受地质条件制约的中国西南岩溶生态系统[J].地球与环境,2004,32(1):1-8.
CAO J H, YUAN D X, ZHANG C. Karst ecosystem constrained by ecological conditions in southwest China[J]. Geology-Geochemistry, 2004, 32(1): 1-8 (in Chinese).
- [9] 刘方,王世杰,罗海波,等.喀斯特森林群落退化对浅层岩溶地下水化学的影响[J].林业科学,2007,42(2):21-25.
LIU F, WANG S J, LOU H B, et al. Effects of forest community degradation on water chemical of karst shallow groundwater[J]. Scientia Silvae Sinicae, 2007, 42(2): 21-25 (in Chinese).
- [10] 章程,袁道先.典型岩溶地下河流域水质变化与土地利用的关系——以贵州普定后寨地下河流域为例[J].水土保持学报,2004,18(5):134-138.
ZHANG C, YUAN D X. Hydrochemical variation of typical karst subterranean stream basin and its relationship with land use change: A case study of Houzhai subterranean stream basin, Puding county, Guizhou province[J]. Journal of Soil Water Conservation, 2004, 18(5): 134-138 (in Chinese).
- [11] KELLNER E, HUBBART J A, ABU IKEM. A comparison of forest and agricultural shallow groundwater chemical status a century after land use change[J]. Science of the Total Environment, 2015: 82-90.
- [12] 贾亚男,袁道先,何多兴.桂林东山区土地利用变化对浅层岩溶地下水质的影响[J].西南师范大学学报(自然科学版),2016,31(4):167-171.
JIA Y N, YUAN D X, HE D X. A Study on the relationship between land use change and karst groundwater quality[J]. Journal of Southwest China Normal University (Natural Science), 2016, 31(4): 167-171 (in Chinese).
- [13] ANDREO B, GOLDSCHIEDER N, VADILLO I, et al. Karst groundwater protection: First application of a Pan-European Approach to vulnerability, hazard and risk mapping in the Sierra de L  bar (Southern Spain)[J]. Science of the Total Environment, 2006, 357: 54-73.
- [14] ZHANG Z W, ZHU Z X, WEN Z L. Problems and solutions about land use of different karst environments in southern China[J]. Asian Agricultural Research, 2013, 5(10): 51-55, 60.
- [15] 路洪海,章程.后寨河流域岩溶含水层脆弱性及其对土地利用方式的响应[J].长江流域资源与环境,2007,16(4):519-524.

- LU H H,ZHANG C. Vulnerability of karst aquifers in Houzhai river basin and its relations with land use change[J].Resources and Environment in the Yangtze Basin,2007,16(4):519-524(in Chinese).
- [16] 胡春华,童乐,万齐远,等.环鄱阳湖浅层地下水水化学特征的时空变化[J].环境化学,2013,32(6):974-979.
- HU C H,TONG L,WAN Q Y, et al. Spatial and temporal variation of shallow groundwater chemical characteristics around Poyang Lake[J]. Environmental Chemistry,2013,32(6):974-979(in Chinese).
- [17] AMADI A N, OKUNLOLA I A, DAN-HASSAN M A, et al. Evaluation of groundwater quality in shallow aquifers in minna, north-central Nigeria using pollution load index[J].Journal of Natural Sciences Research,2015,5(8):45-56.
- [18] JIANG Y J, YAN J. Effects of land use on hydrochemistry and contamination of karst groundwater from nandong underground river system, China[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2010, 210(1-4): 123-141(in Chinese).
- [19] ZHANG Y X,LIU J T,ZHANG Y J. Hydrochemical evolution of shallow and deep groundwater in Tongchuan City, China[J].Journal of Coastal Research,2015,73:436-442.
- [20] 鲁垠涛,刘芳,姚宏,等.北京密云水库小流域地下水硝酸盐污染源示踪[J].环境化学,2016,35(1):180-188.
- LU Y T,LIU F,YAO H,et al. Source analysis of nitrate pollution source in groundwater in a small watershed of Miyun Reservoir in Beijing [J].Environmental Chemistry,2016,35(1):180-188(in Chinese).
- [21] LEÓN L M, PARISE M. Managing environmental problems in Cuban karstic aquifers[J]. Environmental Geology,2009,58(2):275-283.
- [22] 姚军,唐春霞,何丙辉.紫色土坡耕地不同施肥水平下氮随径流流失特征研究[J].水土保持研究,2010,17(2):54-57.
- YAO J,T ANG C X, HE B H. Effects of different fertilization level on N-losses alone with surface runoff on slope land of purple soil[J]. Research of Soil and Water Conservation,2010,17(2):54-57(in Chinese).
- [23] 刘方,王世杰,罗海波,等.喀斯特石漠化过程中植被演替及其对径流水化学的影响[J].土壤学报,2006,43(1):26-32.
- LIU F, WANG S J, LUO H B, et al. Vegetation succession with karst rocky desertification and its impact on water chemistry of runoff[J]. Acta Pedologica Sinica,2006,43(1):26-32(in Chinese).
- [24] 梁玉华,张军以,樊云龙.喀斯特生态系统退化诊断特征及风险评价研究——以毕节石漠化为例[J].水土保持研究,2013,20(1):240-245.
- LIANG Y H,ZHANG J Y,FAN Y L. Study on diagnostic characteristics and risk evaluation of degtaded ecosystem in karst area — A case study of Bijie karst rocky desertification[J]. Research of Soil and Water Conservation,2013,20(1):240-245(in Chinese).
- [25] EINSIEDL F, RADKE M, MALOSZEWSKI P. Occurrence and transport of pharmaceuticals in a karst groundwater system affected by domestic wastewater treatment plants[J].Journal of Contaminant Hydrology, 2010,117(1):26-36.
- [26] MORASCH B. Occurrence and dynamics of micropollutants in a karst aquifer[J]. Environmental Pollution, 2013,173:133-137.
- [27] 张清海,林绍霞,林昌虎.贵州农业非点源污染土壤重金属含量特征及区域差异性研究[J].中国环境监测,2011,27(1):88-91.
- ZHANG Q H,LIN S X,LIN C H. The content characteristics of soil heavy mentals and regional differences study on agricultural non-point source pollution in Guizhou province[J].Environmental Monitoring in China,2011,27(1):88-91(in Chinese).
- [28] 刘方,罗海波,刘元生,等.喀斯特石漠化区农业土地利用方式对浅层地下水质量的影响[J].中国农业科学,2007,40(6):1214-1221.
- LIU F, LUO H B, LIU Y S, et al. The effect of agricultural land usage on shallow groundwater quality in karst rocky desertification area [J]. Scientia Agricultura Sinica,2007,40(6):1214-1221(in Chinese).
- [29] 鲍文,何丙辉,包维楷,等.森林植被对降水的截留效应研究[J].水土保持研究,2004,11(1):193-197.
- BAO W,HE B H,BAO W K, et al. Review on rainfall interception researches of forest vegetation[J].Research of Soil and Water Conservation,2004,11(1):193-197(in Chinese).