

贵阳市地表水地下水化学组成：喀斯特水文系统水-岩反应及污染特征

郎赞超^{1,2}, 刘丛强¹, 赵志琦¹, 李思亮^{1,2}, 韩贵琳¹

(1. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 为了解喀斯特地区水-岩相互作用特征和辨别地下水污染物的来源, 为揭示人类活动对喀斯特地下水文地球化学环境的影响, 研究了贵州省贵阳市不同岩性含水层地下水和地表水的化学特征。结果发现, 地表和地下水主要有 HCO_3^- 型和 SO_4^{2-} 型以及这两种化学类型的混合型。地下水地表水化学溶解物质主要来源于碳酸盐岩和碎屑沉积岩的化学风化作用, 硫酸盐矿物的溶解和硫化物氧化形成的硫酸对岩石矿物的化学风化是导致水体富集硫酸盐的主要因素。区内地表水和地下水的主要污染物质为 K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 。这一研究成果为评价地表/地下水环境的质量现状, 为喀斯特地区地表水地下水资源的保护和利用提供了科学依据。

关键词: 地表水地下水; 水化学组成; 喀斯特; 水文系统; 水-岩反应; 污染特征; 贵阳市

中图分类号: P342; X523 文献标识码: A 文章编号: 1001-6791(2005)06-0826-07

1 研究区水文地质背景及环境现状

喀斯特地区地下水由于特殊的地理和水文地质环境而极易受到人为活动的污染, 且一旦污染, 治理与恢复将是一项复杂、困难且耗时的工程。

贵州省地处世界岩溶发育最复杂、类型最齐全、分布面积最大的东亚岩溶区域中心。本文选定贵州省贵阳市的地表水地下水为研究对象。该市位于北纬 $26^{\circ}11'00'' \sim 26^{\circ}54'30''$, 东经 $106^{\circ}27'20'' \sim 107^{\circ}03'00''$; 市中心在盆地中心, 北纬 $26^{\circ}35'00''$, 东经 $106^{\circ}42'00''$ 周围。地处贵州省中部的云贵高原东斜坡地带, 地形地貌多样。贵阳地区出露的地层主要有碳酸盐岩和碎屑沉积岩, 地层分布以三叠系最广, 其次为二叠系, 其岩石类型以浅海台地碳酸盐岩(白云岩和石灰岩)为主, 晚三叠世晚期以后均为陆相碎屑地层。区内岩层褶皱明显, 断层裂隙十分发育, 特别是贵阳市区及北部一带, 断层裂隙纵横交错, 地下岩溶裂隙及管道密布, 成为富水地带之一。贵阳地区地下水含水岩系主要为碳酸盐岩(石灰岩和白云岩)和碎屑岩^①。

研究区内地表水大多为雨源性河流, 溪小流短。南明河为贵阳市主要河流。研究区内的地下水均流向贵阳盆地。贵阳市中心位于盆地中心, 因此区内地下水极易受到大气、地表水和人类活动的影响。南明河两岸及市区内大量排放的工业废水及生活污水直接或间接排入河道, 致使南明河水污染十分严重。盆地内断层和裂隙发育, 地裂及塌陷危害大, 污染物易渗入地下水系统^[1]。

2 样品与分析

水样品采自贵阳市中心及周边地区(图1)。于2002年1月(枯水期)和8月(丰水期)共采集72个水样品; 现场测定水温(T)、pH、电导和溶解氧; 采集到的水样品装于已用酸清洗干净的聚乙烯水袋中, 用HCl滴定法测

收稿日期: 2004-05-09; 修订日期: 2004-07-26

基金项目: 中国科学院知识创新工程项目(KZCX3-SW-140; KZCX2-105); 国家自然科学基金资助项目(40273010)

作者简介: 郎赞超(1976-), 女(满族), 北京人, 中国科学院研究生院博士研究生, 主要从事环境地球化学研究。

E-mail: liucqiang@vip.skleg.cn

①贵州省地质矿产局第一水文地质工程地质大队资料。

定重碳酸根 (HCO_3^-) 离子。水样品用 $0.45 \mu\text{m}$ 醋酸纤维滤膜过滤。过滤后的样品部分用于阴离子、阳离子的测定。阳离子用原子吸收光谱(AAS)测定; 阴离子用高效液相色谱(HPLC)测定。所用酸试剂全部是经亚沸蒸馏过的超纯酸; 实验用水为 Millipore 超纯水(电阻为 $18.2 \text{ M}\Omega/\text{cm}$); 样品的测定均在中国科学院地球化学研究所的国家重点实验室和分析测试中心完成。

3 结果与讨论

3.1 pH 和硬度变化特征

枯、丰水期水样品的化学组成数据列于表 1。喀斯特地区地下水多呈弱碱性。除样点 7 外, 所有冬季地下水 pH 值均在 $6.6 \sim 8.0$ 之间。夏季地下水的 pH 值变化很小, 地表水 pH 值不同于地下水, 约高于地下水 pH 平均值一个单位, 其原因可能与土壤带的酸碱度和水溶 CO_2 含量有关。

本文以 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子含量转换成 CaCO_3 总硬度, 发现岩溶水硬度较高。丰水期和枯水期地下水样品中, 极硬水 (CaCO_3 总硬度 $> 450 \text{ mg/L}$) 分别为 2 个和 4 个样品, 9 个和 13 个硬水 ($300 \sim 450 \text{ mg/L}$), 12 个和 10 个微硬水 ($150 \sim 300 \text{ mg/L}$)。枯水期地下水较丰水期的硬度大。地下水中, 极硬水的分布主要集中在市中心的人口密集区和受工业污染较重地区。膏岩层储水硬度最大, 达 1.26 g/L , 其次是与煤系地层中黄铁矿的氧化有关的地下水, 其硬度达 638 mg/L 。依据中国卫生部颁布的《生活饮用水水源水质标准 CJ 3020-93》一级限定标准 ($\leq 350 \text{ mg/L}$) 规定, 枯、丰水期地下水样品超标率分别为 44% 和 32% 。南明河从上游到下游硬度逐渐增加。

表 1 贵阳市不同类型水样品的主元素 (mmol/L)、 SiO_2 (mmol/L) 以及总硬度数据结果

Table 1 Major-element concentrations SiO_2 and total hardness of different origins of water samples from Guiyang city

样品类型	范围	$T/^\circ\text{C}$	pH	K	Na	Ca	Mg	NO_3	Cl	SO_4	HCO_3	SiO_2	总硬度 / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
GYK-GW $n=27$	Mix	14.2	5.96	0.01	0.02	1.02	0.10	0.06	0.07	0.08	2.75	0.01	186
	Max	21.0	8.01	0.35	2.52	9.92	1.88	0.63	3.91	11.17	6.52	0.45	1180
	Mean	16.2	7.29	0.10	0.60	2.66	1.02	0.25	0.75	1.58	4.33	0.13	368
GYF-GW $n=25$	Mix	16.4	6.92	0.01	0.03	1.07	0.14	0.02	0.01	0.11	1.91	0.06	122
	Max	22.2	7.80	0.27	0.94	9.75	2.80	0.84	1.18	10.79	5.76	0.20	1255
	Mean	18.3	7.36	0.09	0.37	2.41	0.97	0.37	0.34	1.40	4.21	0.10	338
GYK-SW $n=8$	Mix	7.8	7.10	0.09	0.33	1.65	0.64	0.02	0.31	0.69	2.02	0.01	229
	Max	10.6	8.07	0.34	2.32	3.23	1.25	0.52	1.79	2.86	4.90	0.19	418
	Mean	9.8	7.78	0.17	0.87	2.41	0.83	0.15	0.77	1.73	3.27	0.05	324
GYF-SW $n=8$	Mix	19.2	7.77	0.07	0.17	1.15	0.36	0.07	0.13	0.52	1.87	0.02	151
	Max	22.1	8.34	0.16	0.34	2.28	0.77	0.25	0.35	2.22	3.68	0.09	301
	Mean	21.0	8.04	0.10	0.26	1.75	0.60	0.15	0.22	1.21	2.81	0.07	235
GYK-Sewage $n=2$	Mix	13.5	6.50	0.19	1.29	2.50	0.70	—	1.28	1.56	2.82	*	330
	Max	30.5	7.66	0.36	2.69	2.60	0.93	—	1.81	2.94	5.03	0.04	343
	Mean	22.0	7.08	0.27	1.99	2.55	0.81	—	1.54	2.25	3.92	0.04	337
GYF-Sewage $n=2$	Mix	24.5	7.67	0.17	1.51	2.62	0.99	—	1.03	1.18	3.11	0.09	361
	Max	26.9	7.70	0.31	1.84	3.71	1.64	0.13	1.07	2.57	3.67	0.12	535
	Mean	25.7	7.69	0.24	1.68	3.17	1.31	0.13	1.05	1.88	3.39	0.10	448

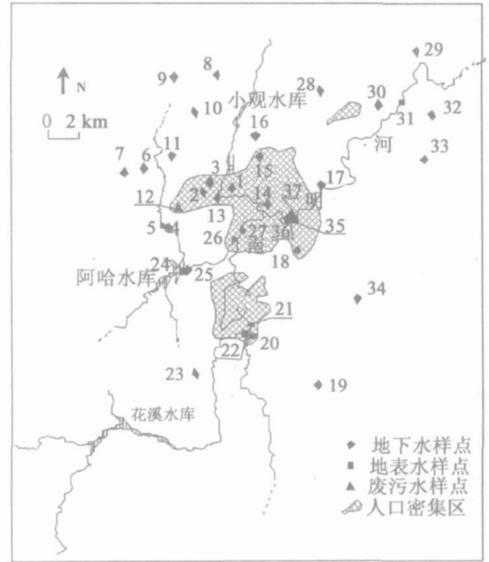


图 1 贵阳地区采样点(和样品号)分布图

Fig. 1 Map showing the sampling sites and numbers in Guiyang city

3.2 水化学组成类型

地下水中主要以 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 离子为主。在阳离子中， Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子占了80%以上，其中 Ca^{2+} 是主要的，占了50%以上，而 Na^+ 和 K^+ 一般低于20%。在阴离子中， HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 占了80%以上，其中多数样品的 HCO_3^- 为50%以上。两季节的地下水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子平均含量变化不大，可能与碳酸盐岩矿物的溶解平衡有关。比较两季节的地表水和地下水的 Na^+ 、 K^+ 和 Cl^- 离子的含量可知，冬季 Na^+ 和 Cl^- 含量的平均值比夏季高约1倍，个别样品甚至达3倍多。而污水中两季节的 Na^+ 、 K^+ 和 Cl^- 离子含量相近，但明显高于地表/地下水平均值。

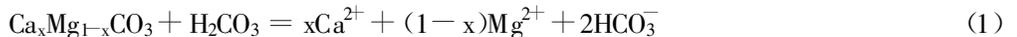
根据图2所示的变化关系，将地下水分为3个主要化学类型：① HCO_3^- 型地下水，具有较高的 $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$ 和最高的 $\text{HCO}_3^-/(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-)$ 比值(接近1)，但 $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比值是变化的，位于城市外围地区；② SO_4 型地下水，主要来自硫化物的氧化或硫酸盐矿物的溶解，具有最高的 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 离子含量，最低的 $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$ (约等于1)和 $\text{HCO}_3^-/[\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-]$ 值；③ 富 Cl^- 型地下水， $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比值近于或大于1，该类地下水多分布在贵阳市区， Na^+ 、 Cl^- 和 NO_3^- 离子含量较高。从图2可以看出，枯水期地下水的阴离子组成变化大，多数样品具有较高的 $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比值，而丰水期的 $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比值均小于1。和枯水期相比，丰水期地表水的 $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比值较高，明显富集 Cl^- 。

3.3 水-岩反应对水化学组成变化的控制

控制水体中主元素化学组成变化的主要因素首先是物质来源，其次是不同的化学反应过程。地表水和地下水中的物质来源主要有3种：矿物的溶解，大气沉降物和污染物的输入。影响水化学组成变化的化学反应涉及矿物的溶解平衡、氧化还原和生物作用。不同来源物质以及地球化学过程控制使得元素之间显示不同的相互关系^[2]，因此通过分析不同元素之间的相关关系以及控制水化学的各种化学反应过程来探讨控制水化学的各种因素和机理。

研究区内的含水层以碳酸盐岩(石灰岩和白云岩)为主，其次是碎屑沉积岩，局部地区存在膏岩层和煤层。不同岩石矿物的溶解首先决定了水化学组成。

石灰岩和白云岩的造岩矿物主要为方解石 [CaCO_3] 和白云石 [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$]。这两种矿物的溶解可以用以下反应式加以描述：



式中 $x \leq 1$ 。根据式(1)，方解石的溶解可形成 Ca-HCO_3 型水，而白云石的溶解主要形成 Ca-Mg-HCO_3 型水。硫酸参与矿物的溶解或硫酸盐矿物的溶解是普遍存在的事实^[3,4]。Han and Liu^[5] 对流经贵州省境内的乌江河水的研究也证实了硫酸参与流域侵蚀的作用。本研究显示地表/地下水含较多 SO_4^{2-} 离子，说明硫酸参与矿物的溶解或硫酸盐矿物的溶解的事实也是明显的。当硫酸参与碳酸盐矿物的溶解时(式(2))，水化学的组成则可能有 $\text{Ca-Mg-SO}_4\text{-HCO}_3$ 类型。

贵州煤矿含有较多的硫化物，硫化物矿物在厌氧条件和微生物“铁氧化硫杆菌”作用下氧化成硫酸，与水中的 Fe^{2+} 反应形成氢氧化铁(三价)，并向水中释放更多的氢离子，进一步降低水体的 pH 值^[9]。

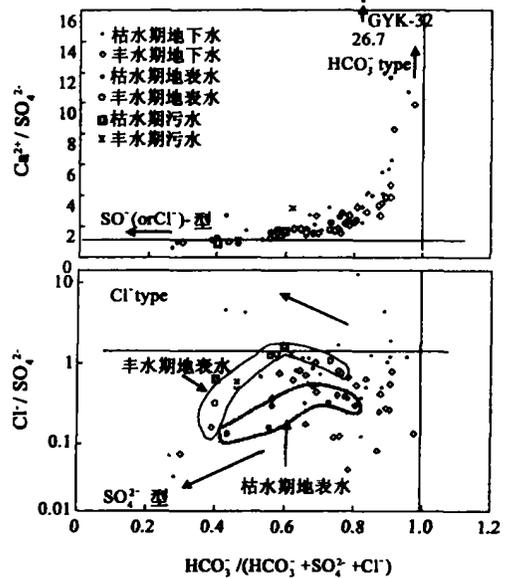
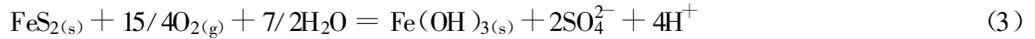


图2 地表水地下水阴离子组成变化和主要水化学类型区分

Fig 2 Compositions of anions in the surface and ground waters and their chemical-type identification



本工作所观察到的7号样品的化学特征便与上述硫化物的氧化有关,在水沟底部与两侧形成棕色胶体沉积物,样品pH是所有样品中最低的,为6.0,且 SO_4^{2-} 离子含量远高于其它样品,仅低于流经膏岩层的地下水样品值。

硫酸参与矿物溶解,使整体水中 SO_4^{2-} 与 HCO_3^- 之间的比值发生变化,因此这两者之间在地表和地下水中不存在任何相关关系。同样,由于白云石和方解石的化学组成,即 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 比值是变化的,地表水和地下水的 Ca^{2+} , Mg^{2+} 与 HCO_3^- 之间几乎都没有相关性。

在枯水期和丰水期的地表和地下水中, SO_4^{2-} 离子几乎都与 Ca^{2+} (有时与 Mg^{2+})存在正相关关系,说明硫酸盐的蒸发盐矿物,如石膏/硬石膏的溶解对地表和地下水中溶质的贡献较大。



丰水期因水量增加,石膏的溶解产生大量的 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 离子,因此丰水期 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 离子之间的回归线相关性($r=0.975$)要高于枯水期的值($r=0.894$)。且 Ca^{2+} , Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 离子的相关性都很好,这可能是由于石膏/硬石膏溶解(见式4)过程中同离子效应作用的结果,使得 Mg^{2+} 随着 SO_4^{2-} 含量的增加而增加。单纯的离子交换作用无法作为 Mg^{2+} 的主要来源^[7]。硫酸参与白云岩的溶解也是造成 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 相关的原因之一。

Marfia等^[8]提出在溶解 CO_2 存在情况下,石膏溶解过程中导致白云岩溶解的不一致。由于在水中 CaSO_4 的溶解度大约是 CaCO_3 的溶解度的299倍,因此反应式(5)得以进行下去:



根据上式,喀斯特地下水从石膏岩层中将 SO_4^{2-} 优先溶解出来,然后很快再与碳酸盐矿物反应(见式(2)),而使硫酸盐离子与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 以及 HCO_3^- 同时增加;如与硅酸盐矿物反应,硫酸盐离子则与 Na^+ 、 K^+ 、 SiO_2 存在正相关关系。

枯水期地下水中 SO_4^{2-} 与pH值具有较好的负相关,由式(3)和式(5)可以很好解释两者的相关关系。另外除了式(5)的反应,可能还存在其它化学反应;如地下水存在有机质时, SO_4^{2-} 在细菌的作用下生成 H_2S ,使水体pH值降低。



喀斯特地区的地下水中 K^+ 和 Na^+ 离子含量一般较低,主要来源有水体对氯化物盐类或含钠、钾的铝硅酸盐矿物(如长石、云母等)的溶滤作用。硅酸盐矿物的溶解可以使水中的 K^+ 和 Na^+ 离子含量增加,同时增加的应有 HCO_3^- 和 SiO_2 。枯水期地表水中的 SiO_2 和 K^+ 、 Na^+ 和 HCO_3^- 具有较好的相关性,说明硅酸盐矿物的化学风化作用对水化学组成的贡献也是显著的。另外水的蒸发或与粘土矿物进行离子交换也可增加水中的 K^+ 和 Na^+ 离子含量^[9]。除 K^+ 和 Na^+ 离子的上述来源外,所研究的地下和地表水中 K^+ 和 Na^+ 离子还明显存在人为输入的来源(见下节讨论)。

3.4 人为活动输入物质的化学组成及其演化

地下水 NO_3^- 离子主要来源于人为活动输入,如农肥、大气输入、“三废”、人畜的排泄物和大面积的生物燃烧,还可能经有机氮和 NH_4^+ 离子的硝化作用转化而来^[2,10,11]。

地表水和地下水丰水期 NO_2^- 离子的检出率(分别为87.5%和52%)明显各高于枯水期(分别为50%和15%)。与人口稀少的农业区相比,位于市中心商住区的多数地下水和地表水样品中 NO_3^- 离子含量较高,这种趋势特别在丰水期更为明显(见图3a)。地下水 NO_3^- 含量检出率为85%以上。枯水期 NO_3^- 含量全部符合国家卫生部颁布的生活饮用水水源水质标准一级饮用水标准限值(NO_3^- 含量 ≤ 0.71 mmol/L, 10 mg/L),但丰水期 NO_3^- 含量明显增加,甚至个别含量超出一级饮用水标准(CJ 3020-93)。夏季地表水中硝酸盐含量普遍高于枯水期各采样点数值(除26号样点因在市区内,冬季时的高值主要来自人为污物的排放),说明地下水在夏季因大

量使用肥料及工业和生活废污水排放量的增加而受到不同程度污染。

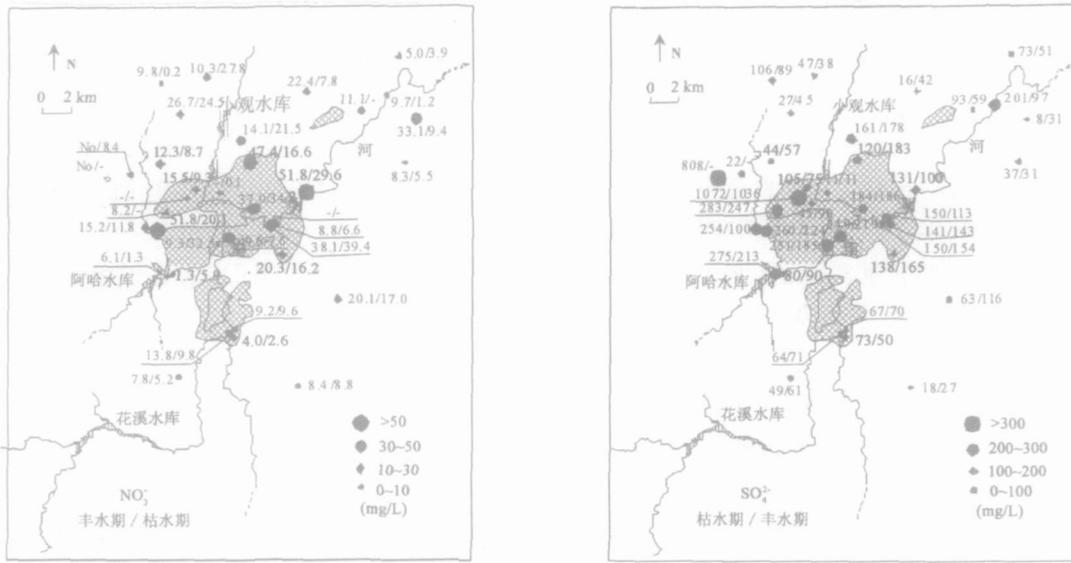


图3 丰水期和枯水期地表水地下水 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 离子的含量空间分布

Fig 3 Spatial distributions of NO_3^- and SO_4^{2-} concentrations of the ground waters

地下水系统中氮以多种形式存在，以 NO_3^- 离子存在形式居多，其次为 NH_4^+ 和 NO_2^- 离子，在一定条件下各离子间可相互转化。除上述人为活动输入外，地下水 NO_3^- 还可能经有机氮和 NH_4^+ 离子的硝化作用转化而来^[2, 10, 11]。硝化作用可用以下方程式表示



两个方程式需要在不同自养细菌的硝化作用下完成有机物的转化。农肥中最常用的尿素 $[\text{NH}_2\text{CONH}_2]$ 也可以在细菌的作用下发生一系列复杂的化学反应，最终生成硝酸盐^[12, 13]。丰水期地下水中的 NO_3^- 和 Ca^{2+} 具有一定正相关，可能性之一是反应式(7)中生成的 H^+ 对含水层中的碳酸盐岩作用可得到 Ca^{2+} 。

采集的城市废污水冬、夏季的4个样品中，具有高 Cl^- 、 K^+ 、 Na^+ 含量特征，但几乎不含 NO_3^- 。其原因除该水样 NH_4^+ (或 NO_2^-) 未氧化或不含 NO_3^- 外，另一可能则是由于有机质的氧化而消耗了废水中的 NO_3^- 离子：



枯、丰水期 SO_4^{2-} 离子含量普遍较高，但分别仅有3个和1个水样超出中国卫生部公布的饮用水源水水质的标准 ($\leq 250 \text{ mg/L}$)。与 NO_3^- 含量分布相似，市中心和工业区内的样点的 SO_4^{2-} 离子含量要高于邻近区域 (图3(b))，说明工业和商住区内废污水的排放导致 SO_4^{2-} 离子含量升高。枯水期间，地表水除了南郊20~22号样品 SO_4^{2-} 离子含量较低外，地表水大部分水样的 SO_4^{2-} 离子均高于 200 mg/L 。主要是由于阿哈水库上游 (即样点5附近) 地区有较多小煤矿开采和含煤地层的分布，且贵阳地区多为高硫煤，其中较多硫化物的氧化形成硫酸盐，致使周围地区地表水中的硫酸盐浓度增高。远离此处的地表水 (如样点20~22) 硫酸盐含量低于 100 mg/L 。丰水期时由于降水量增大，稀释作用导致 SO_4^{2-} 离子含量下降。 SO_4^{2-} 除来自相应的蒸发盐溶解和硫化物氧化外，大气沉降 (如酸雨) 和工业废水输入来源也是存在的。图4表示 SO_4^{2-} 、 Cl^- 与 NO_3^- 相互变化关系，丰水期地下水的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$ ， $\text{Cl}^-/\text{HCO}_3^-$ 比值和 $\text{NO}_3^-/\text{HCO}_3^-$ 比值具有较好的相关关系，说明丰水期 SO_4^{2-} ， Cl^- 和 NO_3^- 的来源是共同的，大气输入和农业活动输入的贡献可能较大。枯水期地表水的 $\text{NO}_3^-/\text{HCO}_3^-$ 和 $\text{Cl}^-/\text{HCO}_3^-$ 比值变化比丰水期大很多，说明冬天局部区域污染程度不同，而夏天丰富的雨水可使之均一化。

此外, 两季节 Na^+ 、 K^+ 分别与 NO_3^- 、 Cl^- 间具有很好的相关性, 说明这些离子有近似相同的来源。由于污水样品的 Cl^- 、 K^+ 、 Na^+ 含量高, 指示人类活动的大量输入, 如工业和家庭使用的 NaCl 和农用钾肥(如 KNO_3 、 KCl 等)渗入到含水层导致 Na^+ 、 K^+ 和 Cl^- 含量大幅度增加。在图 5 中, 污水具有较低的 K/Na 比值, 但相对富 Na ; 枯水期地表水 $\text{K}^+/\text{HCO}_3^-$ 和 $\text{Na}^+/\text{HCO}_3^-$ 的相互变化关系说明地表水受到明显的污染。与枯水期地表水不同, 丰水期地表水具有较高的 K/Na 比值, 也显示了两个端元物质的混合特征。枯水期和丰水期地下水的 K/Na 比值变化大, 可以用一个低 $\text{K}^+/\text{HCO}_3^-$ 和 $\text{Na}^+/\text{HCO}_3^-$ 比值端元物质(碳酸盐岩溶解)和具有不同 K/Na 比值端元物质的混合来加以解释, 其中枯水期地下水似乎比丰水期在较大程度上受到了污染。

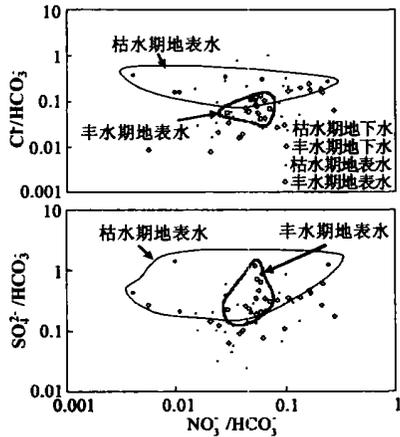


图 4 地表水地下水的 SO_4^{2-} 、 Cl^- 和 NO_3^- 的相互变化关系
Fig 4 Variation of SO_4^{2-} and Cl^- with NO_3^- in the surface and ground waters

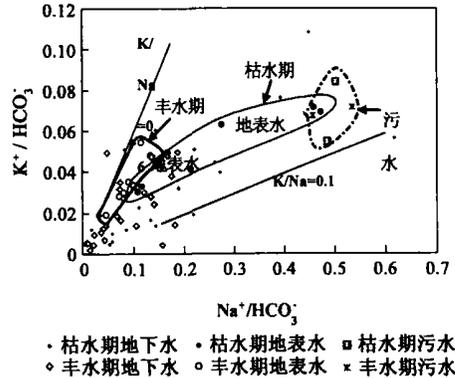


图 5 地表水地下水的 K^+/Na^+ 比值变化
Fig 5 K^+/Na^+ compositional variation in the surface and ground waters

4 结 论

贵阳城区及邻近地区地下水和地表水中的溶解物质主要以 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 离子为主, 主要为 HCO_3^- 型和 SO_4 型以及这两种化学类型水的混合。两季节的地下水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子平均含量变化不大, 但 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 组分在不同季节却有明显不同, 冬季 Na^+ 和 Cl^- 含量的平均值比夏季高约一倍, 说明喀斯特地区地表水和地下水物质交换较活跃。地表和地下水中溶解质主要来源于碳酸盐岩的溶解, 硫酸盐矿物的溶解和富硫煤层和其它含水层中硫化物的氧化形成硫酸参与岩石矿物的溶解也是该区地下和地表水富集硫酸盐离子的主要原因。

地表水和地下水的污染物主要有 K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 。丰水期地表水和地下水 NO_2^- 离子的检出率明显高于枯水期。丰水期 NO_3^- 含量比枯水期高, 检出率亦高。市中心商住区的多数地下水和地表水样品中 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 离子含量和水总硬度较高。地下水在夏季因大量使用肥料及工业和生活废污水排放量的增加而受到不同程度的污染。

致谢: 对中国科学院地球化学研究所分析室莫德明研究员的指导表示衷心感谢; 同时感谢贵州省第一水文地质工程地质大队的大力协助!

参考文献:

- [1] 韩至钧, 金占省. 贵州省水文地质志[M]. 北京: 地震出版社, 1996. 1—508.
- [2] Jeong C H. Effect of land use and urbanization on hydrochemistry and contamination of groundwater from Taejon area, Korea[J]. *Journal of hydrology*, 2001, 253: 194—210.
- [3] Macpherson G L. Hydrogeology of thin limestones—the Konza Prairie LTER Site[J]. *Journal of Hydrology*, 1996, 186: 191—228.
- [4] Montoroi J P, Grünberger O, Nasri S. Groundwater geochemistry of a small reservoir catchment in Central Tunisia[J]. *Applied Geochemistry*, 2002, 17: 1047—1060.
- [5] Han G L, Liu C-Q. Water geochemistry controlled by carbonate dissolution: a study of the river waters draining karst-dominated terrain, Guizhou Province, China[J]. *Chemical Geology*, 2004, 204: 1—21.
- [6] Lawson R T. Aqueous oxidation of pyrite by molecular oxygen[J]. *Chemical Reviews*, 1982, 82: 461—497.
- [7] Hanshaw B B, Back W. Major geochemical processes in the evolution of carbonate-aquifer systems[J]. *Journal of hydrology*, 1979, 43: 287—312.
- [8] Marfia A M, Krishnamurthy R V, Atekwana E A, *et al.* Isotopic and geochemical evolution of ground and surface waters in a karst dominated geological setting: a case study from Belize, Central America[J]. *Applied Geochemistry*, 2004, Available online 24 January.
- [9] Adrián O-G. Origin and geochemical evolution of groundwater in a closed-basin clayey aquifer, Northern Mexico[J]. *Journal of Hydrology*, 2003, 284: 26—44.
- [10] Savoie D L, Prospero J M. Comparison of oceanic and continental sources of non-sea-salt sulfate over the Pacific Ocean[J]. *Nature*, 1989, 339: 685—687.
- [11] Xiao H Y, Liu C Q. Sources of nitrogen and sulfur in wet deposition at Guiyang, southwest China[J]. *Atmospheric Environment*, 2002, 36: 5121—5130.
- [12] Agrawal G D, Lunkad S K, Malkhed T. Diffuse agricultural nitrate pollution of groundwaters in India[J]. *Wat Sci Tech*, 1999, 39(3): 67—75.
- [13] Tandia A A, Diop E S, Gaye C B. Pollution par les nitrates des nappes phréatiques sous environnement semi-urbain non assaini: exemple de la nappe de Yeumbeul, Sénégal[J]. *Journal of African Earth Sciences*, 1999, 29(4): 809—822.

Chemical compositions of surface and ground waters of Guiyang city: discussion of water-rock interaction and contamination in karstic hydrological system

LANG Yun-chao^{1,2}, LIU Cong-qiang¹, ZHAO Zhi-qi¹, LI Si-liang^{1,2}, HAN Gui-lin¹

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;

2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: In order to know the characteristics of water-rock interaction and the sources of the contaminants in the ground water system of the karstic area, we carry out a study on the water geochemistry of the surface and ground water in Guiyang, the capital city of Guizhou Province, China. The waters are characterized mainly by the HCO₃ and SO₄ type, as well as their mixed type. The solutes of the studied waters are mainly derived from the weathering of the carbonate and clastic sedimentary rocks, among which the sulfate ions are probably from the dissolved gypsum and the oxidation of the sulfide minerals in coal-containing strata. Most of K⁺, Na⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, and NO₃⁻ are anthropogenic in origin. The results of this work are applicable to the assessment of water quality and human impacts on the ground water system, and can be used as the data-base for the protection and exploitation of water resources from the surface/ground water system in the karstic area.

Key words: surface/ground water; hydrochemical compositions; Karst; hydrological system; water-rock interaction; contamination character; Guiyang city