

doi: 10.12029/gc20160428

袁建飞, 邓国仕, 徐芬, 等. 毕节市北部岩溶地下水水化学特征及影响因素的多元统计分析[J]. 中国地质, 2016, 43(4): 1446–1456.

Yuan Jianfei, Deng Guoshi, Xu Fen, et al. The multivariate statistical analysis of chemical characteristics and influencing factors of karst groundwater in the northern part of Bijie City, Guizhou Province[J]. Geology in China, 2016, 43(4):1446–1456(in Chinese with English abstract).

毕节市北部岩溶地下水水化学特征及影响因素 的多元统计分析

袁建飞¹ 邓国仕¹ 徐芬² 唐业旗¹ 李鹏岳¹

(1. 中国地质调查局成都地质调查中心, 四川 成都 610081; 2. 中国地质大学(武汉), 湖北 武汉 430074)

摘要: 本文利用层次聚类分析和因子分析两种多元统计方法探讨了贵州省毕节市岩溶地下水水化学组分特征及影响因素。结果表明: 研究区地下水组分浓度变化范围较大, 具有明显的空间变异性, 其受到地理因素、水岩作用过程、土壤等自然因素、人类活动的影响。这四个影响因素能够解释地下水水化学组分 82% 的特征, 其中, 水岩作用过程和人类活动是主要影响因素。地下水中 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 主要来源于碳酸盐岩矿物的溶解, 同时也受到人类采煤活动的影响; Cl^- 、 K^+ 、 Na^+ 和 NO_3^- 则主要受到人类活动, 特别是农业化肥、粪肥、农药施用和生活污水排放等因素的影响。本研究有助于深化对西南岩溶地下水水化学特征的理解, 有助于有效预测岩溶地下水污染物来源, 且对岩溶区水资源的合理开发利用具有积极的指导意义。

关键词: 岩溶地下水; 水化学特征; 水岩作用; 人类活动; 多元统计分析

中图分类号: P641.3 文献标志码: A 文章编号: 1000-3657(2016)04-1446-11

The multivariate statistical analysis of chemical characteristics and influencing factors of karst groundwater in the northern part of Bijie City, Guizhou Province

YUAN Jian-fei¹, DENG Guo-shi¹, XU Fen², TANG Ye-qi¹, LI Peng-yue¹

(1. Chengdu Center of China Geological Survey, Chengdu 610081, Sichuan, China; 2. School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430074, Hubei, China)

Abstract: Cluster analysis and factor analysis were used to identify the chemical characteristics and influencing factors of karst groundwater samples collected from northern Bijie City in October, 2013. The results indicated that, due to the influence of geographical factors, water-rock interaction, soil and natural processes and human activity, the karst groundwater exhibited spatial variability, and there was significant variation in the chemical composition. Moreover, the essential hydrochemical characteristics

收稿日期: 2015-06-29; 改回日期: 2015-10-15

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目“乌蒙山片区 1:5 万海子街幅水文地质环境地质调查”(12120113052500)和“乌蒙山区(四川)水文地质环境地质调查”(12120114030301)联合资助。

作者简介: 袁建飞, 男, 1983 年生, 博士, 工程师, 地下水科学与工程专业, 长期从事水文地质、水文地球化学方面的研究;

E-mail: jianfeiyuan@163.com。

(82%) and geochemical processes of groundwater can be explained by geographical factors, water-rock interaction, soil and natural processes and human activity. Among them, the water-rock interaction and human activity were the crucial influence factors. The HCO_3^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} and Mg^{2+} in groundwater mainly came from the dissolution of carbonate rocks, and the mining activity was another source. In addition, the factors of soil and water-rock interactions controlled the concentrations of Mg^{2+} , HCO_3^- and CO_2 . The concentrations of Cl^- , K^+ , Na^+ and NO_3^- in groundwater were mainly influenced by human activities, including runoff of fertilizer and manure, pesticide application and discharge of sewage. The results are instructive for understanding the hydrochemical characteristics of karst groundwater in southwest China, and hence can improve local government's management and utilization of groundwater.

Key words: karst groundwater; chemical characteristics; water-rock interaction; anthropogenic processes; multivariate statistical analysis

About the first author: YUAN Jian-fei, male, born in 1983, doctor, engineer, majors in groundwater science and engineering, engages in research on hydrogeology and hydrogeochemistry; E-mail: jianfeiyuan@163.com.

Fund support: Supported by China Geological Survey Program (No. 12120113052500, No. 12120114030301).

中国西南岩溶区是世界上岩溶连片分布面积最大、岩溶发育最强烈的典型生态脆弱区^[1]。岩溶地下水是该区居民重要、甚至是唯一的生产、生活和农业水源。这里虽然地处亚热带、水热条件较好,但长期的岩溶作用,造成岩溶水资源分布极不均匀,形成结构性缺水^[2-3]。近年来,人类活动及极端气候对岩溶地下水水量、水质的影响日渐明显,地域或季节性缺水问题日益突出,并制约社会经济发展^[4]。

地下水水化学特征是地下水的重要特征之一,其时空分布规律反映了地下水的演化特征、地质及水文地质背景和影响因素,是水文地质及水文地球化学研究的主要内容^[5-10]。然而,要区分地球化学过程等自然因素和工农业活动等人为因素对地下水水化学特征的影响十分困难,这一直是水文地质学、水文地球化学领域研究的热点^[10-11]。地下水化学组分的形成演化受含水层介质特性、化学组分、水动力条件以及人为活动等因素影响,是一个相对复杂的过程,需要通过许多变量才能全面地刻画所涉及的地质现象^[6,12-14]。然而,研究对象中涉及的变量越多,就越难以揭示变量间的相互关系,也不易识别出主要的影响因素。如何从大量的水质数据中识别影响和控制地下水物理化学组分的因素,是一个亟待解决的问题^[15]。

采用常规方法研究多变量的相互关系十分困难,基于多元统计理论的统计分析法通过对隐藏在大规模原始数据群体中重要信息的集中提取,可以

揭示水化学样品或指标之间复杂的内在联系,定量解释地下水的分类和各种地下水水化学组分的形成规律,并从众多的因子指标中归纳出影响水化学特征的主要因素,有助于识别对水化学特征影响较大的水文地球化学作用^[15-21]。近几十年以来,诸如因子分析和层次聚类分析的多元统计学方法广泛应用于水文地球化学研究,并取得了较好的成果,它已成为研究水化学时空变化特征和识别水化学组分来源的有效工具^[9,12,15,22-23]。

本文以贵州省毕节市北部缺水严重的贫困山区海子街镇及其邻区岩溶水为研究对象,利用水化学数据和多元统计学方法来探讨地下水组分浓度变化的影响因素及影响程度。本研究有助于深化对西南岩溶地下水水化学特征的理解,有助于有效预测岩溶地下水污染物来源,且对岩溶区水资源的合理开发利用具有积极的指导意义。

1 研究区概况

1.1 气象和水文

研究区地处贵州省西北部,为乌蒙山腹地、中国西南岩溶地区的中心地带,隶属毕节市七星关区辖区,距贵阳市约210 km,主要涉及乡镇有海子街镇、对坡镇、何官屯镇、田坝桥镇、层台镇和八寨镇(图1)。本区处于高海拔低纬度区,属暖温带季风湿润气候。年平均气温11.8°C,最热为7月(均温21.8°C),最冷1月(均温2.4°C)。降雨主要集中在5~9月,最大日降水量115.8 mm,年平均降水量

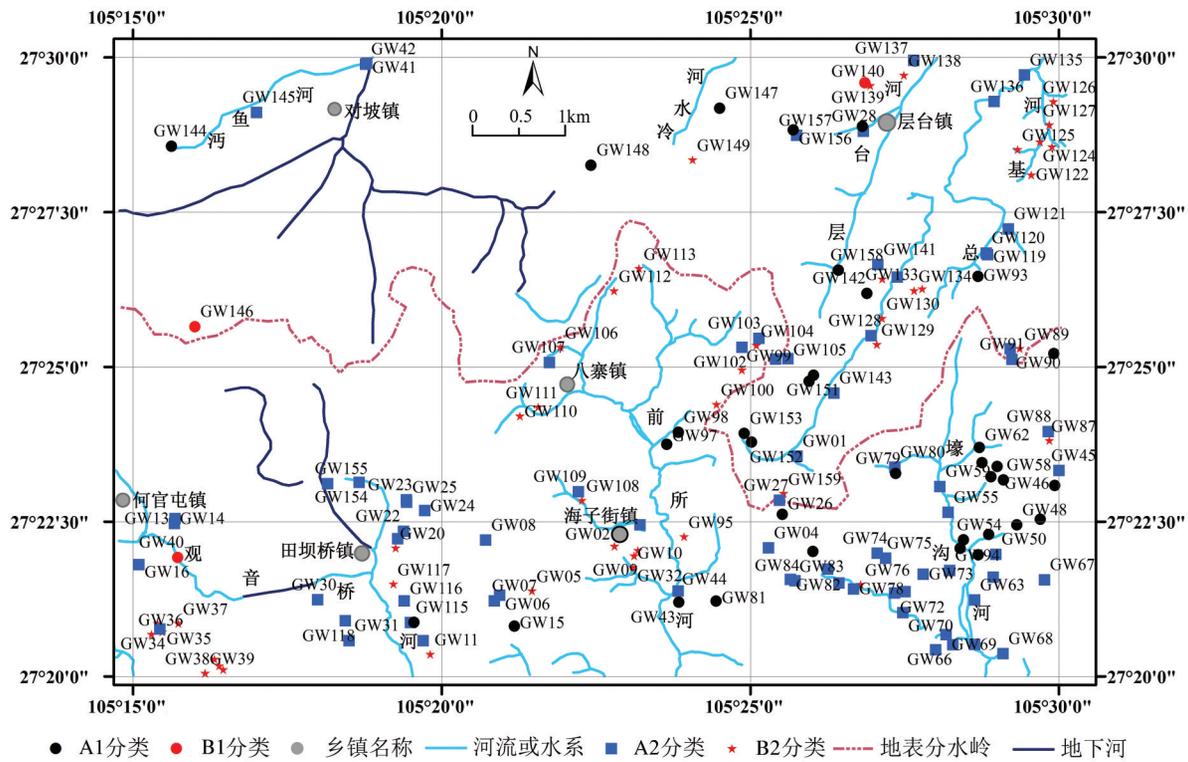


图1 研究区采样点分布图
 (图中地下水样品采用聚类分析进行了分类(见文字部分 3.2), 并将其按照分类结果进行投影)
 Fig.1 Sampling sites in the study area
 (Groundwater samples are classified by cluster analysis (see the section 3.2), and then projected to the map)

841.3 mm, 年均相对湿度 78%~86%。受复杂地形条件影响, 各地气候变化较大, 时有春旱、洪涝、冰雹等灾害性天气。

区内水系较为发育, 以中部大水沟梁子为分水岭, 北部河流主要有总基河、层台河、冷水河、沔鱼河等; 南部河流主要包括壕沟河、海子街河、观音桥河等。所有河流均为山区雨源型河流, 由降水和地下水补给。

1.2 地质与水文地质

研究区隶属于云贵高原中部, 地势由北而南、由西而东缓缓降低, 区内一般高程 1400~2000 m, 相对高差一般 100~500 m。本区地貌以岩溶地貌为主, 其发育和分布特征受 NNE 向和 NE 向断裂构造和地层岩性控制。区内出露地层由老到新依次为: 古生界寒武系、奥陶系、石炭系、二叠系, 中生界三叠系、侏罗系和新生界第四系。研究区实际面积为 454.93 km², 其中岩溶区面积为 399.33 km², 且以碳酸盐岩地层为主, 其主要岩性为灰岩、泥灰岩、白云

质灰岩, 白云岩、钙质白云岩和泥质白云岩。

根据区内地层岩性、地下水赋存条件和径流特征, 将地下水划分为碳酸盐岩类岩溶水、碳酸盐岩夹碎屑岩类岩溶水、基岩裂隙水和第四系孔隙水四类。碳酸盐岩类岩溶水广泛分布于研究区内, 并于碳酸盐岩裂隙、孔隙中出露; 基岩裂隙水分布也较广, 且集中出露于海子街镇和八寨镇东部地区; 碳酸盐岩夹碎屑岩类岩溶水则分布于八寨镇北部及层台镇东部一带; 第四系孔隙水分布面积较小, 仅在海子街镇及层台镇河谷盆地集中出露, 其他地区零散分布。四类地下水均以大气降水补给为主^[24], 受地形、地貌影响, 地下水分别向南、北方向形成地下径流, 后分别以泉或泉群形式沿河谷地带或斜坡坡脚处出露, 并以“线状”排泄方式排入区内河流和支沟(图1)。岩溶水是区内主要的地下水资源, 其含水地层以三叠系灰岩、白云岩和白云质灰岩为主。这些地层广泛分布在研究区内, 并于西部大面积裸露, 其岩溶发育条件较好, 落水洞、溶洞、溶蚀洼地、地下

河普遍发育,泉水流量为0.02~175.00 L/s。基岩裂隙水和第四系孔隙水则零散分布于研究区东部和南部,出露泉水的流量为0.01~1.42 L/s。

1.3 采矿及农畜相关的人类活动

研究区涉及8个乡镇,140个村民委员会,经济以农业为主,耕地面积 $6.48 \times 10^8 \text{ m}^2$,土壤类型为红棕壤,弱酸性,自然肥力较好,盛产烤烟、油菜、大蒜、魔芋等经济作物^[25]。其中,耕地、水田多临近地表河系和岩溶大泉出露区,当地居民使用动物粪肥及包括硫酸 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、硝酸 $(\text{NH}_4)_2\text{NO}_3$ 和尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 等人工化合氮肥施肥耕地,且使用农药为农作物除草和杀虫^[24]。此外,研究区村落亦傍河依水而居,当地居民多养殖鸡、鸭和猪羊等牲畜,生活废水和动物粪便被排入河水或水沟中。区内矿产资源主要有硫、铁、煤、锌、铜、硅铁等20余种矿藏,目前以私采煤矿为主,其矿点主要分布于研究区西部和东北部的何官屯镇和层台镇一带,已废弃的煤矿废井附近分布有褐黄色的地表溪沟^[25]。

2 研究方法和数据来源

2.1 多元统计方法

本文利用SPSS 19.0统计分析软件,选用离差平方和(ward)算法和欧式距离^[26-27],对研究区地下水样的pH、 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 CO_2 、TDS和TH共12项化学组分进行Q型聚类分组。此外,通过主成分提取、方差最大正交旋转因子分析方法^[27-28],完成对研究区地下水样的pH、 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 CO_2 、TDS、TH、SI-Calcite(碳酸钙饱和度)、SI-Dolomite(白云石饱和度)、SI-Gypsum(石膏饱和度)、SI-Anhydrite(硬石膏饱和度)共16项水化学参数的R型因子分析。

2.2 数据来源

为研究毕节市北部岩溶地下水水化学特征及影响因素,于2013年10月对研究区地下水进行了系统的采样,共采集水样159组,采样位置分布见图1。采样点的布设原则为:在兼顾工作区各个地层及不同岩性条件下,选取与本区居民生产、生活和农业相关的,具有开发利用价值的泉水、井水和地下河开展采样工作。采样瓶为350 mL已用去离子水清洗干净的聚乙烯瓶。采样时,用水样润洗取样

瓶3次,再将取样瓶放入泉水中装满,并水下盖紧瓶盖。所有水样当日用0.45 μm 的微孔滤膜进行抽滤,并分成2份。其中,一份不添加任何试剂用于阴离子测试,一份加入优级纯 HNO_3 至pH值小于2,用于阳离子分析。

现场测定了水温、pH值、总溶解性固体(TDS)等指标。碱度在24 h内滴定。其他指标于水样采集后2周内在贵州黔北建筑实验测试有限公司测定。所有测试水样阴阳离子电荷平衡误差均在5%以内。

此外,考虑到研究区主要地层岩性及其矿物组成特征,采用水化学软件PHREEQC 3.1.7程序计算了所采集水样的碳酸钙、白云石、石膏和硬石膏的饱和度,并将其结合到地下水常规化学组分中进行了多元统计分析。

3 结果与讨论

3.1 地下水水化学组分的空间变异性

变异系数是变量变幅和稳定性的特征,变量变幅越小,稳定性越强,变异系数就越小,反之亦然。较大的变异系数说明地下水化学组分形成及演化的影响因素复杂。

由表1可知,研究区地下水整体上呈中性偏弱碱性,少数样品(样品编号GW15和GW81)为酸性,

表1 研究区地下水常规水化学参数统计结果
Table 1 Statistical results of chemical parameters of groundwater in the study area

变量	最小值	最大值	平均值	标准差	变异系数/%
pH	4.90	8.00	7.33	0.36	4.85
K^+ /(mg/L)	0.20	24.70	1.69	2.86	169.39
Na^+ /(mg/L)	0.01	35.50	2.86	3.50	122.47
Ca^{2+} /(mg/L)	9.48	448.30	75.93	43.82	57.71
Mg^{2+} /(mg/L)	1.05	60.64	14.11	13.15	93.22
Cl^- /(mg/L)	0.95	32.16	6.10	4.57	74.93
SO_4^{2-} /(mg/L)	8.00	920.00	71.51	99.23	138.76
HCO_3^- /(mg/L)	4.97	432.48	191.03	79.31	41.52
TDS/(mg/L)	67.61	1519.78	355.49	181.87	51.16
TH/(mg/L)	34.42	1162.47	247.71	131.33	53.02
CO_2 /(mg/L)	1.23	43.10	12.88	6.06	47.07
NO_3^- /(mg/L)	0.01	104.00	20.41	17.31	84.84

注:TH为地下水总硬度, CO_2 为水中游离二氧化碳,下同。

其变异系数较小。除pH值外,其他离子浓度的变异系数较大,特别是 K^+ 、 Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 Mg^{2+} 和 NO_3^- 浓度体现出明显的空间变异特征。

地下水中 K^+ 、 Na^+ 和 Mg^{2+} 的空间变异性较大,其变异系数分别为169.39%、122.47%和93.22%。它们的浓度变化范围分别为0.20~24.70 mg/L, 0.01~35.50 mg/L和1.05~60.64 mg/L。但是,它们的主要来源却存在差异。其中, K^+ 和 Na^+ 主要来源于矿物溶解、离子置换、生活废水、化肥及大气降水^[29],而 Mg^{2+} 来源于碳酸盐岩矿物的溶解、农业污染及土壤输入。

阴离子 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的变异性较大,分别为138.76%和84.84%。浓度变化范围分别为8.00~920 mg/L和0.01~104.00 mg/L。其中, SO_4^{2-} 主要来源于含硫酸盐矿物溶解、含硫酸盐化肥的使用以及采煤矿业尾水排放等^[24, 30],而 NO_3^- 主要来源于人类活动的输入,特别是农业中化肥的施用、生活废水、动物和人类排泄物等是其影响主要因素^[24, 29]。

区内地下水水化学类型较复杂,但以 HCO_3^- -Ca型、 HCO_3^- · SO_4 -Ca型和 HCO_3^- -Ca·Mg型为主。

3.2 聚类分析

结合地下水化学组分基本特征,采用Q型聚类分析将研究区159组样品分为两个大类(即A类和B类),四个子类(即 A_1 、 A_2 、 B_1 和 B_2)。将 A_1 、 A_2 、 B_1 和 B_2 四类地下水样投影到研究区采样点分布图,从中(图1)可以看出:除少数水样外,绝大多数 A_1 类地下水分布于各大河流或溪沟中上游地带,这些区域人类农业活动程度较大,其水化学类型以 HCO_3^- · SO_4 -Ca型为主; A_2 类地下水分布广泛,在区内各河流或溪沟上、中和下游均有出露,其水化学类型较 A_1 类复杂,且水中 Mg^{2+} 离子质量浓度比值增大; B_1 类地下水零散分布于研究区的西部和东北部,该区采矿业,尤其采煤业活动频繁,矿坑尾水随意排放,其水化学组分中 SO_4^{2-} 离子浓度值异常高,超过地下水环境质量标准推荐值(GB/T14848-93)2~4倍; B_2 类地下水主要分布于研究区水系中游地区,这些区域人类活动、农业化程度最大,地下水离子组分质量浓度值变幅也较大,水化学类型最为复杂。

结合聚类分组结果,将分组样品水化学组分 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 质量浓度值做box-whisker图(图2)。从图2中可以看出:

A_1 类与 A_2 类地下水中 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 浓度值相近, B_1 类和 B_2 类地下水中 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 和 NO_3^- 浓度值相近,说明其相似的来源或水化学演化过程。此外,与A类地下水相比,B类水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 浓度值较高,且 B_1 类地下水中 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 浓度值较其他分类均高出许多。地下水中上述离子浓度与区内地形地貌、水岩作用、农业施肥及采矿活动密切相关。

3.3 因子分析

相关系数矩阵是因子分析的基础,表2为研究区地下水化学参数间的相关系数统计表。从表2中可知, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、TDS、TH、碳酸钙、白云石和石膏饱和度相互之间存在显著相关性,说明变量之间存在信息重叠,需要进行数据降维分析。

对研究区159组水样的物理化学指标采用主成分方法提取特征值,经KMO度量及Bartlett球型度检验,认为因子分析法可行,并选取特征根大于1的4个公因子,即 F_1 、 F_2 、 F_3 和 F_4 ,其累计贡献率达到81.98%(表3),认为能够反映原始数据的基本信息。计算了各水样每个公因子的因子得分,其得分高低值反映了公因子对各水样的影响作用程度^[31]。同时,结合Q型聚类分组结果绘制了岩溶地下水4个公因子得分变量的散点图(图3),该图可以清楚地揭示出研究区地下水化学组成特征及演化趋势。

第一主因子 F_1 的综合贡献率为32.96%,其中 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、TDS、TH、 CO_2 和石膏饱和指数的因子载荷较大,且均与 F_1 呈正相关(表3)。 F_1 得分高值点主要为 B_1 类及 B_2 类部分水样点,而 A_1 及 A_2 类水样点 F_1 得分值较低,甚至为负分值,故 F_1 因子控制 B_1 类及 B_2 类部分水样分布区域(图3)。该区域地下水点位于研究区西南部和东北部,为地下水径流排泄区,区内基岩裸露,且为含石膏矿物、煤层或炭质页岩的碎屑岩地层,采煤业发达。因此 F_1 代表了地下水环境中相互反应较充分的水岩作用(石膏等矿物的溶解)和采煤活动对地下水水化学组分的影响。

第二主因子 F_2 的贡献率为18.25%,其中,碳酸钙和白云石饱和度及pH值的因子载荷较大,且均与 F_2 呈正相关(表3)。 F_2 得分值变幅较大,较高正分值位于 A_2 类水样分布区,而较高负分值位于 A_1 类部分水样分布区,且呈现出pH值自 A_2 区向 A_1 区由中偏碱性到酸性的变化(图3)。 F_2 得分高值区域

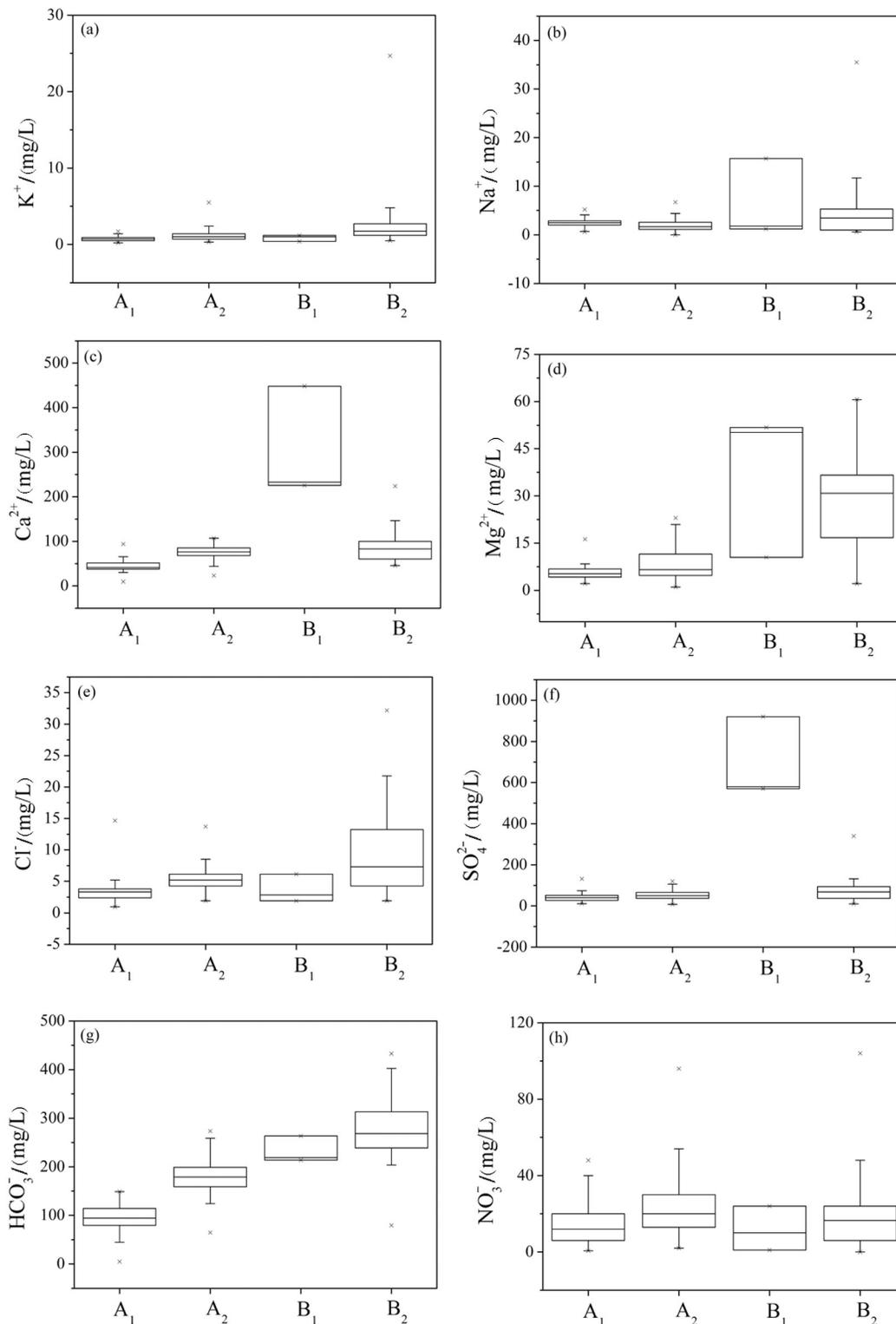


图2 研究区 A₁, A₂, B₁ 和 B₂ 类地下水水化学组分浓度的 Box and whisker 图 a—K⁺, b—Na⁺, c—Ca²⁺, d—Mg²⁺, e—Cl⁻, f—SO₄²⁻, g—HCO₃⁻, h—NO₃⁻

Fig.2 Box and Whisker plots of the concentrations of (a) K⁺, (b) Na⁺, (c) Ca²⁺, (d) Mg²⁺, (e) Cl⁻, (f) SO₄²⁻, (g) HCO₃⁻, and (h) NO₃⁻ in groundwater samples of type A₁, A₂, B₁, and B₂ in the study area

水点分布于研究区南部及东部,为上覆碎屑岩的碳酸盐岩岩溶水排泄区,因此,其代表了弱碱性环境下碳酸盐岩矿物溶解过程对地下水水化学组分的影响。

第三主因子 F_3 的贡献率为16.87%,其中, Mg^{2+} 、 HCO_3^- 和 CO_2 的因子载荷较大,且与 F_3 呈正相关(表3)。 F_3 得分高值点位于 B_2 类大多数水样分布区(图3),该类样品分布于研究区河流中上游地带,地下水沿河或沟谷排泄(图1),地层为土壤覆盖的三叠系砂岩、泥岩,局部夹杂碳酸盐岩地层。因此, F_3 代表了土壤等自然因素及白云石矿物溶解对地下水水化学组分的影响。

第四主因子 F_4 的贡献率为13.91%,其中, K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 和 NO_3^- 的因子载荷值较大,且与 F_4 呈正相关(表3)。 F_4 得分高值点位于 B_2 类少数水样分布区(图3),该类样品分布于研究区西南部和东北部地下水排泄区,是居民密集居住和农业耕作区域,地下水中 K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 和 NO_3^- 浓度值较高,尤其是 NO_3^- 浓度值可达104 mg/L,这与区内农业活动相关。化肥和农药的广泛施用,在促进农作物增产的同时,也

导致水土出现严重的硝酸盐污染^[6]。实际上,只有不超过50%的氮肥可被植物吸收,其余绝大部分或滞留于土壤中,或被农田排水和地表径流排到地下水中^[6]。此外,生活污水排放,动物和人类粪便等也会引起地下水中 K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 和 NO_3^- 浓度的增高。因此, F_4 代表了生活污水及农业活动对地下水水化学组分的影响。

从这4个因子对毕节市北部岩溶地下水水化学特征的影响上来看,第一、第三和第四个影响因子作用较明显。

3.4 研究区地下水水化学组分形成的影响因素

天然条件下,地下水水化学组分浓度主要受控水岩相互作用,土壤物质组成、地层岩性及地下水赋存环境等影响。在生活污水排放、农业施肥、灌溉、采矿等人为活动的影响下,地下水离子浓度会发生变化。此外,土壤“三氮”转化也会影响地下水中 NO_3^- 浓度值^[24]。结合聚类分析和因子分析结果,研究区地下水水化学组分受控因素包括地理因素(表现为地形、地貌特征)、水岩作用、土壤等自然因素及人类活动。

表2 研究区地下水各指标间的相关系数

Table 2 Correlation coefficients of chemical targets in the study area

	pH	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	TDS	TH	CO_2	NO_3^-	SI-Calcite	SI-Dolomite	SI-gypsum	SI-Anhydrite
pH	1.00															
K^+	-0.07	1.00														
Na^+	-0.09	0.45	1.00													
Ca^{2+}	0.06	0.10	0.17	1.00												
Mg^{2+}	0.06	0.53*	0.20	0.20	1.00											
Cl^-	-0.09	0.61*	0.38	0.24	0.34	1.00										
SO_4^{2-}	-0.07	0.11	0.23	0.89*	0.26	0.05	1.00									
HCO_3^-	0.24	0.40	0.18	0.40	0.74*	0.50*	0.16	1.00								
TDS	0.06	0.35	0.24	0.87*	0.57*	0.35	0.82*	0.61*	1.00							
TH	0.08	0.30	0.22	0.92*	0.58*	0.34	0.85*	0.64*	0.96*	1.00						
CO_2	-0.05	0.34	0.24	0.55*	0.43	0.39	0.49	0.51*	0.65*	0.63*	1.00					
NO_3^-	0.03	0.39	0.08	0.12	0.11	0.46	-0.03	0.11	0.17	0.14	0.04	1.00				
SI-Calcite	0.87*	0.10	0.03	0.40	0.28	0.19	0.16	0.61*	0.42	0.45	0.28	0.12	1.00			
SI-Dolomite	0.81*	0.20	0.04	0.32	0.52*	0.23	0.13	0.72*	0.45	0.48	0.30	0.11	0.96*	1.00		
SI-gypsum	0.14	0.19	0.31	0.81*	0.18	0.24	0.76*	0.30	0.74*	0.75*	0.50*	0.09	0.42	0.33	1.00	
SI-Anhydrite	0.14	0.20	0.31	0.81*	0.19	0.24	0.77*	0.30	0.74*	0.75*	0.50*	0.08	0.42	0.33	0.99*	1.00

注: *表示相关系数数值较高;SI-Calcite、SI-Dolomite、SI-gypsum和SI-Anhydrite分别为研究区所采集水样中碳酸钙、白云石、石膏和硬石膏矿物的饱和指数,其数值通过水化学软件PHREEQC 3.1.7程序计算获得。

表3 研究区地下水各参数的旋转因子载荷矩阵
Table 3 Matrix of rotated factor loadings of chemical parameters in the study area

项目	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄
pH	-0.015	0.958*	-0.072	-0.081
K ⁺	0.049	-0.045	0.439	0.732*
Na ⁺	0.236	-0.119	0.084	0.553*
Ca ²⁺	0.935*	0.124	0.131	0.058
Mg ²⁺	0.127	0.116	0.883*	0.166
Cl ⁻	0.103	0.035	0.336	0.781*
SO ₄ ²⁻	0.938*	-0.100	0.120	-0.055
HCO ₃ ⁻	0.204	0.404	0.792*	0.196
TDS	0.816*	0.124	0.463	0.159
TH	0.832*	0.151	0.473	0.117
CO ₂	0.531*	-0.013	0.526*	0.160
NO ₃ ⁻	0.005	0.146	-0.127	0.745*
SI-Calcite	0.263	0.933*	0.197	0.059
SI-Dolomite	0.173	0.884*	0.414	0.061
SI-gypsum	0.909*	0.190	-0.021	0.183
SI-Anhydrite	0.910*	0.189	-0.012	0.183
特征值	5.270	2.920	2.700	2.230
贡献率/%	32.960	18.250	16.870	13.910
累计贡献率/%	32.960	51.210	68.080	81.980

注:*表示较高的因子载荷。

3.4.1 地理因素对地下水的影响

研究区内岩溶泉点绝大多数发育于沟谷、河系谷地,并以“线状”方式排泄,仅少数泉点出露于山坡及丘陵地带,且岩溶大泉出露区溶洞、天窗、洼地、落水洞等岩溶条件发育。独特的地形、地貌影响区内岩溶水补给、径流和排泄条件。除少数水样外,A₁类绝大多数水样分布于河系或溪沟中上游地带,水化学类型以HCO₃·SO₄-Ca型为主,A₂类地下水则广泛分布于区内各水系或溪沟上、中和下游,其水化学类型较A₁类地下水复杂,以HCO₃-Ca型和SO₄·HCO₃-Ca型为主;B₁类地下水零散分布于研究区的西部和东北部碎屑岩地区,其水化学组分中SO₄²⁻离子浓度值异常高,以SO₄-Ca型和SO₄·HCO₃-Ca型为主,B₂类地下水主要分布于研究区水系中游地区,水化学类型最为复杂,以HCO₃-Ca型、HCO₃-Ca·Mg型和HCO₃·SO₄-Ca型水为主。

3.4.2 水岩作用对地下水的影响

研究区地下水主要接受大气降水补给,它沿裂

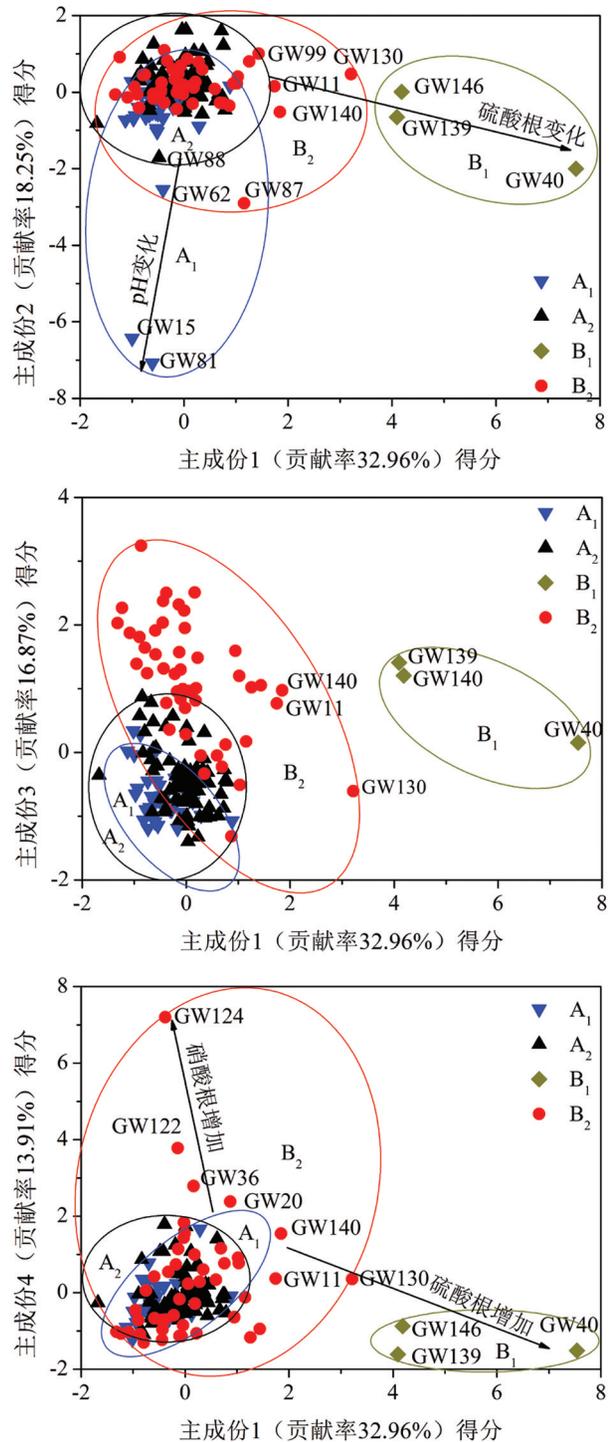


图3 主因子得分相关关系图

Fig.3 Relationship between the four factor scores of principal component analysis

隙、溶洞或孔隙运移并与围岩发生充分的水岩作用,后在适当地形地貌条件下出露。因子分析结果显示,研究区地下水Ca²⁺、SO₄²⁻、Mg²⁺和HCO₃⁻受矿

物溶解因素影响。区内岩溶区面积占总面积的87%以上,其地层以三叠系碳酸盐岩地层为主,其主要岩性为灰岩、白云质灰岩和白云岩,故推测碳酸钙、白云石和石膏等矿物溶解和沉淀作用控制了地下水中 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Mg^{2+} 和 HCO_3^- 的形成和演化。

3.4.3 土壤等自然因素对地下水化学组分的影响

土壤等自然因素对岩溶地下水中 CO_2 、 Mg^{2+} 和 HCO_3^- 具有重要影响^[11,29]。研究区部分碳酸盐岩和碎屑岩上覆较厚的土壤,这导致降水入渗土壤后,溶滤和吸收土壤物质及 CO_2 气体,进而改变地下水中 CO_2 、 Mg^{2+} 和 HCO_3^- 组分的浓度。第二主因子中, CO_2 、 Mg^{2+} 和 HCO_3^- 载荷值较高,说明土壤等自然因素控制地下水中上述组分浓度值。

3.4.4 人类活动对地下水的影响

聚类分析和因子分析均显示 B_2 类地下水水化学类型复杂,且该类地下水中 K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 和 NO_3^- 质量浓度变化范围较大。该类地下水分布区人口集中,农业活动频繁,动物粪肥、尿素和碳酸氢氨等合成化肥及有机肥的施用可导致地下水中 K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 和 NO_3^- 组分上升^[24]。而偏离居民区和农业活动区较远的岩溶泉中 K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 和 NO_3^- 浓度普遍较低,受人类活动影响不明显。因此,地下水中 K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 和 NO_3^- 质量浓度主要受控于农业肥料、生活废水和牲畜粪便等人类活动的影响。

3.4.5 多影响因素的综合作用

当然,任何区域的岩溶地下水都不可能只受到一种因素的影响,水中化学组分的形成是多来源的,一种或两种因子起着主导作用。对毕节市北部岩溶地下水来说,其化学组分来源于水岩作用、土壤输入、采煤矿业、农业施肥及生活污水,并随研究区地形、地貌条件、人类分居特征规律性的变化。

4 结 论

选取贵州省毕节市北部岩溶地下水为研究对象,采用层次聚类分析和因子分析对研究区地下水水化学组成特征及控制因素进行识别和分类,获得如下结论:

(1)Q型层次聚类分析法将岩溶地下水划分为4类: A_1 、 A_2 、 B_1 和 B_2 。绝大多数 A_1 类地下水分布于研究区河系或溪沟中上游地带,其水化学类型以 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{SO}_4 - \text{Ca}$ 型为主; A_2 类地下水分布广泛,在区

内河系或溪沟上、中和下游均有出露,其水化学类型较 A_1 类地下水复杂。 B_1 类地下水零散分布于研究区的西部和东北部,其水化学组分中 SO_4^{2-} 离子浓度值异常高; B_2 类地下水主要分布于研究区水系中游地区,这些区域人类活动、农业活动程度最大,地下水离子组分质量浓度值变幅较大,水化学类型最为复杂。与 A 类地下水相比, B 类化学组分 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 质量浓度值较高,且 B_1 类地下水中 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 质量浓度值较其他分类高出许多。

(2)综合层次聚类分析结果,识别出研究区地下水化学组成及化学类型受地理因素、水岩作用和人类活动的单独或混合影响。

(3)因子分析法提取了4个主因子 F_1 、 F_2 、 F_3 和 F_4 ,能解释研究区81.98%的水化学数据,识别出区内地下水化学组成受到水岩作用、土壤等自然因素、人类活动(生活污水排放、农业化肥、粪肥和农药施用、采煤活动等)等控制因素的影响。

(4)因子分析与层次聚类分析结果较一致,说明多元统计方法适用于研究本区地下水水化学特征及其影响因素。

参考文献(References):

- [1] 杨平恒,袁道先,叶许春,等. 降雨期间岩溶地下水化学组分的来源及运移路径[J]. 科学通报, 2013, 58(18): 1755-1763.
Yang Pingheng, Yuan Daoxian, Ye Xuchun, et al. Sources and migration path of chemical compositions in a karst groundwater system during rainfall events[J]. Chinese Science Bulletin, 2013, 58(18): 1755-1763(in Chinese).
- [2] 袁道先. 我国西南岩溶石山的环境地质问题[J]. 世界科技研究与发展, 1997, 19: 41-43.
Yuan Daoxian. On the environmental and geologic problems of karst mountains and rocks in the southwest China[J]. World Sci-tech R&D, 1997, 19: 41-43(in Chinese).
- [3] 张彦林,李生永,付东林,等. 陇东盆地西部岩溶地下水形成机制研究[J]. 中国地质, 2006, 33(6): 1393-1399.
Zhang Yanlin, Li Shengyong, Fu Donglin, et al. Formation mechanism of karst groundwater in the western Longdong basin, northwestern China[J]. Geology in China, 2006, 33(6): 1393-1399 (in Chinese with English abstract).
- [4] 袁道先,薛禹群,傅家谟. 防止我国西南岩溶地区地下河变成“下水道”的对策与建议[J]. 中国科学院院士建议, 2007, 4: 1-14.
Yuan Daoxian, Xie Yuqun, Fu Jiamo. Suggestion for preventing underground river to sewer in the karst area of southwest China[J]. Suggestions of academicians of Chinese Academy of Sciences, 2007, 4: 1-14(in Chinese).

- [5] 鲁孟胜, 韩宝平, 武凡, 等. 鲁西南地区高氟地下水特征及成因探讨[J]. 中国地质, 2014, 41(1): 294–302.
Lu Mengsheng, Han Baoping, Wu Fan, et al. Characteristics and genesis of high-fluorine groundwater in southwestern Shandong Province[J]. *Geology in China*, 2014, 41(1): 294–302(in Chinese with English abstract).
- [6] 朱琳, 苏小四. 吉林西部地区第四系潜水水质影响因素的R型因子分析[J]. 地球科学与环境学报, 2006, 28(1): 51–56.
Zhu Lin, Su Xiaosi. Application of R-mode analysis in determining influencing factors of Quaternary unconfined groundwater quality in west area of Jilin Province[J]. *Journal of Earth Science and Environment*, 2006, 28(1): 51–56(in Chinese with English abstract).
- [7] 董维红, 苏小四, 侯光才, 等. 鄂尔多斯白垩系地下水盆地地下水水化学类型的分布规律[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2007, 37(2): 288–292.
Dong Weihong, Su Xiaosi, Hou Guangcai, et al. Distribution law of groundwater hydrochemical type in the Ordos Cretaceous artesian basin [J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 2007, 37(2): 288–292(in Chinese with English abstract).
- [8] Chen Kouping, Jiao Jiu Jiu, Huang Jiaming, et al. Multivariate statistical evaluation of trace elements in groundwater in a coastal area in Shenzhen, China[J]. *Environmental Pollution*, 2007, 147(3): 771–780.
- [9] Cloutier V, Lefebvre R, Therrien R, et al. Multivariate statistical analysis of geochemical data as indicative of the hydrogeochemical evolution of groundwater in a sedimentary rock aquifer system[J]. *Journal of Hydrology*, 2008, 353(3): 294–313.
- [10] 黄科云, 刘德深, 马祖陆, 等. 云南鹤庆西山岩溶地下水主要离子雨季和旱季对比及来源分析[J]. 地球与环境, 2015, 43(2): 183–189.
Huang Keyun, Liu Desheng, Ma Zulu, et al. Major ion chemistry and their sources of karstic ground water from the Heqing west mountain, China during flood and dry seasons[J]. *Earth and Environment*, 2015, 43(2): 183–189(in Chinese with English abstract).
- [11] 蒋勇军, 吴月霞, Chris Groves, 等. 利用因子分析确定岩溶地下河系统水质的影响因素[J]. 水文地质工程地质, 2009, (4): 1–7.
Jiang Yongjun, Wu Yuexia, Chris Groves, et al. Identification of influencing factors of groundwater quality variation using factor analysis[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2009, (4): 1–7 (in Chinese with English abstract).
- [12] 鲁守刚, 邓娅敏, 张美雁, 等. 基于多元统计分析的高砷地下水水化学特征研究—以内蒙古杭锦后旗为例[J]. 中国农村水利水电, 2014, (12): 40–44.
Lu Shougang, Deng Yamin, Zhang Meiyang, et al. Application of multivariate statistical analysis to research hydrogeochemistry of high arsenic groundwater: A case study at Hangjinhouqi, Inner Mongolia[J]. *China Rural Water and Hydropower*, 2014, (12): 40–44(in Chinese with English abstract).
- [13] 章光新, 邓伟, 何岩, 等. 中国东北松嫩平原地下水水化学特征与演变规律[J]. 水科学进展, 2006, 17(1): 20–28.
Zhang Guangxin, Deng Wei, He Yan, et al. Hydrochemical characteristics and evolution laws of groundwater in Songnen Plain, Northeast China[J]. *Advances in Water Science*, 2006, 17(1): 20–28(in Chinese with English abstract).
- [14] 沈照理, 王焰新. 水-岩相互作用研究的回顾与展望[J]. 地球科学: 中国地质大学学报, 2002, 27(2): 127–133.
Sheng Zhaoli, Wang Yanxin. Review and outlook of water-rock interaction studies[J]. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 2002, 27(2): 127–133(in Chinese with English abstract).
- [15] 张东, 李成杰, 刘运涛, 等. 基于多元统计的淮河中上游农业区地下水水质控制因素分析[J]. 安全与环境学报, 2011, 11(6): 135–140.
Zhang Dong, Li Chengjie, Liu Yuntao, et al. Multivariate statistical analysis of the factors affecting the groundwater quality of agricultural regions in the upper and middle reaches of Huaihe River[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2011, 11(6): 135–140(in Chinese with English abstract).
- [16] 吴春勇, 苏小四, 郭金淼, 等. 鄂尔多斯沙漠高原白垩系地下水水化学演化的多元统计分析[J]. 世界地质, 2011, 30(2): 244–253.
Wu Chunyong, Su Xiaosi, Guo Jinmiao, et al. Multivariate statistical analysis of hydrogeochemical evolution of groundwater in Cretaceous aquifer Ordos desert plateau[J]. *Global Geology*, 2011, 30(2): 244–253(in Chinese with English abstract).
- [17] Lambrakis N, Antonakos A, Panagopoulos G. The use of multicomponent statistical analysis in hydrogeological environmental research[J]. *Water Research*, 2004, 38(7): 1862–1872.
- [18] Olmez I, Beal J W, J. Villaume F. A new approach to understanding multiple-source groundwater contamination: Factor analysis and chemical mass balances[J]. *Water Research*, 1994, 28(5): 1095–1101.
- [19] Liu Chenwuing, Lin Kaohung, Kuo Yiming. Application of factor analysis in the assessment of groundwater quality in a blackfoot disease area in Taiwan[J]. *Science of the Total Environment*, 2003, 313(1): 77–89.
- [20] Mouser P J, Rizzo D M, Röling W F M, et al. A multivariate statistical approach to spatial representation of groundwater contamination using hydrochemistry and microbial community profiles[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(19): 7551–7559.
- [21] Zeng Xiaoqing, Rasmussen T C. Multivariate statistical characterization of water quality in Lake Lanier, Georgia, USA[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2005, 34(6): 1980–1991.
- [22] Helstrup T, Jørgensen N, Banoeng Yakubo B. Investigation of

- hydrochemical characteristics of groundwater from the Cretaceous–Eocene limestone aquifer in southern Ghana and southern Togo using hierarchical cluster analysis[J]. *Hydrogeology Journal*, 2007, 15(5): 977–989.
- [23] 杨平恒, 袁道先, 袁文昊, 等. 以PCA揭示降雨期间岩溶地下水地球化学的形成[J]. *科学通报*, 2010, 55(9): 788–797.
Yang Pingheng, Yuan Daoxian, Yuan Wenhao, et al. Formations of groundwater hydrogeochemistry in a karst system during storm events as revealed by PCA[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2010, 55(9): 788–797(in Chinese).
- [24] 袁建飞, 邓国仕, 徐芬, 等. 毕节市北部岩溶地下水水文地球化学特征[J]. *水文地质工程地质*, 2016, 43(1):12–21.
Yuan Jianfei, Deng Guoshi, Xu Fen, et al. Hydrogeochemical characteristics of karst groundwater in the northern part of Bijie City[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2016, 43(1):12–21(in Chinese with English abstract).
- [25] 邓国仕, 唐业旗, 李鹏岳, 等. 乌蒙山片区1:5万海子街幅水文地质环境地质调查报告[R]. 成都: 中国地质调查局成都地质调查中心, 2015: 176–177.
Deng Guoshi, Tang Yeqi, Li Pengyue, et al. An Investigation Reports of 1:50000 Hydrogeology and Environmental Geology Survey in the Wumeng Mountain[R]. Chengdu: Chengdu Center, China Geological Survey, 2015: 176–177(in Chinese).
- [26] Yadav I, Devi N, Mohan D, et al. Groundwater classification using multivariate statistical methods: Birimian Basin, Ghana[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2010, 136(12): 1379–1388.
- [27] Omo–Iraor 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[J]. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 2008, 33(8): 666–673.
- [28] 张伟敬, 孙晓明, 柳富田, 等. 曹妃甸地区地下水水化学特征及影响因素的R型因子分析[J]. *安全与环境工程*, 2010, 17(1): 1–5.
Zhang Weijing, Sun Xiaoming, Liu Futian, et al. Application of R-mode analysis on chemical characters and influential factors of Quaternary groundwater in Caofeidian area[J]. *Safety and Environmental Engineering*, 2010, 17(1): 1–5(in Chinese with English abstract).
- [29] 曹敏, 沈立成, 肖琼, 等. 基于SPSS的岩溶地下水水质变化及其影响因素——以重庆市金佛山表层岩溶地下水为例[J]. *湖南师范大学自然科学学报*, 2012, 35(2): 82–87.
Cao Min, Shen Licheng, Xiao Qiong, et al. Application of factor analysis in the assessment of influence factors of karst groundwater quality[J]. *Journal of Natural Science of Hunan Normal University*, 2012, 35(2): 82–87(in Chinese with English abstract).
- [30] 郝春明, 何培雍, 王议, 等. 煤炭开采后峰峰矿区奥陶系岩溶水硫酸盐演化过程研究[J]. *中国岩溶*, 2014, 33(4): 425–431.
Hao Chunming, He Peiyong, Wang Yi, et al. Study on the evolutionary process of sulfate concentration in Ordovician karst water after coal mining in Fengfeng mine[J]. *Carsologica Sinica*, 2014, 33(4): 425–431(in Chinese with English abstract).
- [31] 沈杨, 何江涛, 王俊杰, 等. 基于多元统计方法的地下水水化学特征分析:以沈阳市李官堡傍河水源地为例[J]. *现代地质*, 2013, 27(2): 440–447.
Sheng Yang, He Jiangtao, Wang Junjie, et al. Hydrochemical characteristics of groundwater based on multivariate statistical analyses: Taking the Liguangpu Riparian wellhead area in Shenyang city for example[J]. *Geoscience*, 2013, 27(2): 440–447 (in Chinese with English abstract).