湖南某铅锌矿区水化学特征及成因分析*

易伟功[1,2]，马振邦[3]，陈华清[3]，陈杰[4]，王笑[1,2]，李君珂[3]，王亚琦[3]，杨柱[1,5]

（1.长沙矿山研究院有限责任公司， 湖南 长沙 410012；
2.国家金属采矿工程技术研究中心， 湖南 长沙 410012；
3.中国地质大学（武汉）环境学院， 湖北 武汉 430078；
4.湖南有色黄沙坪矿业有限公司， 湖南 郴州市 424421；
5.金属矿山安全技术国家重点实验室， 湖南 长沙 410012）

摘要：铅锌矿作为湖南省重要的金属矿床之一，对当地矿区地表水及地下水产生了显著的环境影响。为探究采矿活动对周边水体的影响，采集了矿区地表水样16组、地下水样12组，运用Piper三线图、Gibbs图、离子比值分析、氯碱指数、因子分析、相关性分析、矿物饱和指数及地统计学空间分析（克里金插值、距离衰减拟合、方向变异函数）等方法，对研究区水化学特征及水质成因进行了详细分析。结果表明：研究区水体整体呈弱碱性，溶解性总固体（TDS）质量浓度为70～1 190 mg/L；地下水水化学类型以SO_4-Ca、HCO_3-Ca·Mg型为主，水化学演化过程以碳酸盐岩的风化溶解为主导，以硅酸盐岩主导的正向阳离子交换为辅助过程；硫化矿物氧化与碳酸盐岩中和的耦合作用，是矿区水体“高SO_4^{2-}、高TDS、近中性pH”的成因机制；铅锌矿溶解对不同地下水流动系统的影响存在明显差异，在空间上呈现出极强的水化学空间分布特征，水体矿化度得分以采矿核心区为中心、随距离呈指数衰减，1 km内矿化度得分内衰减至初始幅值的40%，2～3 km范围内矿化度得分趋近区域背景水平，垂直流向上的影响宽度约为1.6 km，采矿活动对周边水体的影响呈辐射状，越临近矿区的水体受影响越强。研究结果可为突水风险预警、水污染防治及矿山水资源合理利用提供依据。

关键词：铅锌矿；水文地球化学；岩溶；多元统计分析；水化学特征；地下水；水质成因

中图分类号：TD741；P641.4$^+$2　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1005-2763(2026)09-0141-14

Hydrochemical Characteristics and Genetic Analysis of a Lead-Zinc Mining Area in Hunan

Yi Weigong[1,2], *Ma Zhenbang*[3], *Chen Huaqing*[3], *Chen Jie*[4], *Wang Xiao*[1,2], *Li Junke*[3], *Wang Yaqi*[3], *Yang Zhu*[1,5]

(1.Changsha Institute of Mining Research Co., Ltd., Changsha, Hunan 410012, China;
2.National Engineering Research Center for Metal Mining, Changsha, Hunan 410012, China;
3.School of Environmental Studies, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan, Hubei 430078, China;
4.Hunan Nonferrous Metals Huangshaping Mining Co., Ltd., Chenzhou, Hunan 424421, China;
5.State Key Laboratory of Safety Technology of Metal Mines, Changsha, Hunan 410012, China)

Abstract: Lead-zinc ore is one of the important metallic mineral deposits in Hunan Province and has exerted significant environmental impacts on surface water and groundwater in the surrounding mining area. To investigate the influence of mining activities on surrounding water bodies, 16 groups of surface water samples and 12 groups of groundwater samples were collected. Piper trilinear diagram, Gibbs diagram, ion ratio analysis, chloro-alkaline index, factor analysis, correlation analysis, mineral saturation index, and geostatistical spatial analysis (Kriging interpolation, distance decay fitting, and directional variogram) were employed to analyze the hydrochemical characteristics and genesis of water quality in the study area. The results show that the water bodies in the study area are generally weakly alkaline, with Total Dissolved Solids (TDS) mass concentration ranging from 70 to 1 190 mg/L. The groundwater is dominated by SO_4-Ca and HCO_3-Ca·Mg hydrochemical types. The hydrochemical evolution is dominated by weathering dissolution of carbonate rocks, supplemented by forward cation exchange dominated by silicate rocks. The coupling of sulfide mineral oxidation and carbonate rock neutralization is the formation mechanism of the high SO_4^{2-}, high TDS, and near-neutral pH characteristics of mine water. The influence of lead-zinc ore dissolution on different groundwater flow systems differs significantly, exhibiting strong spatial differentiation of hydrochemical characteristics. The water mineralization degree score (MDS) is centered on the mining core area and

* **收稿日期**：2026-04-06
基金项目：中国五矿集团有限公司全国重点实验室专项资金项目(2024GZKJ01)；国家重点研发计划项目(2023YFC3708804)
作者简介：易伟功(1986—)，男，湖南长沙人，高级工程师，主要从事矿山防治水方面的研究工作。E-mail：240708323@qq.com
通信作者：马振邦(2002—)，男，湖南长沙人，硕士研究生，主要研究方向为地下水污染防治。E-mail：1277844689@qq.com

decays exponentially with distance, decreasing to 40% of the initial amplitude within 1 km and approaching the regional background level within 2-3 km. The influence width perpendicular to the groundwater flow direction is approximately 1.6 km. The impact of mining activities on surrounding water bodies shows a radial pattern, with stronger effects in water bodies closer to the mining area. The research results can provide a basis for water inrush risk warning, water pollution prevention and control, and rational utilization of mine water resources.

Key words: Lead-zinc mine, Hydrogeochemistry, Karst, Multivariate statistical analysis, Hydrochemical characteristic, Groundwater, Water quality genesis

0 引言

我国铅锌矿资源丰富,分布广泛,储量仅次于澳大利亚[1]。南岭多金属成矿带是我国最重要的铅锌矿产区之一[2-3],该区域碳酸盐岩分布广泛,岩溶发育强烈[4],地下水系统受褶皱、断层、岩溶多重控制[5]。金属矿山的长期开采普遍面临矿坑涌水与矿区水化学场重塑问题[6-7],研究区铅锌矿是该成矿带区域内典型的在采老矿山,于1958年创建,年产铅锌精矿含量超3万t,建矿以来,开采铅锌金属量达200余万t[8],是该成矿带的重要矿床之一[9]。矿区地形为低山丘陵,地势南高北低,属亚热带季风气候,矿区主要充水含水层为梓门桥组、石磴子组碳酸盐岩,浅部岩溶发育强烈,溶洞、溶隙密集,呈强富水性[6,10];深部岩溶快速减弱,富水性转为弱富水性-相对隔水,形成"浅强深弱"的垂直分带特征,地下水发育受褶皱、断层严格控制,分布极不均匀,水体化学组分呈现显著分异,核心采矿区及周边地表水、地下水中 SO_4^{2-}、Ca^{2+} 等离子浓度显著超标,溶解性总固体(Total Dissolved Solids, TDS)偏高,呈重度铅锌矿溶解特征,远离矿区的水体则保持自然水化学特征,在空间上呈辐射状污染梯度。造成该现象的原因是长期开采导致的地下水水力联系复杂化,长期开采活动形成大面积地下水漏斗[11],相邻矿山间的越界开采使原本独立的水文地质单元相互贯通,采矿产生的裂隙与断层活化裂隙连通形成完整突水通道,导致地下水涌入采矿工作面[12],不仅改变地下水原本的径流方向,也增加了水量补给来源与导水路径的复杂性[13]。

对矿区水体进行系统化的水化学调查,研究地下水发育路径与演化成因,对水资源开发利用和生态环境保护具有重要的现实意义[14]。白浩等[15]通过相关性分析、离子比值分析等方法,评估了矿坑涌水的演化成因及灌溉适宜性;Kamdee 等[16]基于离子比值分析和矿物饱和指数分析等方式,系统解析了帕府盆地的地下水化学特征及演化机制;侯泽明等[17]通过因子分析和 ArcGIS 线性插值的方式,对地下水水化学分布特征及影响因素进行了可视化呈现。本文基于以上研究方法,对研究区水体水化学特征及演化成因进行了系统性研究与分析。

1 研究区概况

1.1 自然地理环境

某矿区位于湖南省桂阳县南侧,面积约为6.36 km^2,地处长江水系和珠江水系分水岭—南岭山地的北麓,地势为西南高、东北低,属低山丘陵地形。区域上属亚热带季风气候,气候温暖、四季分明、热量充足、雨水集中、春温多变、夏秋多旱、严寒期短、暑热期长。研究区水文地质剖面见图1。

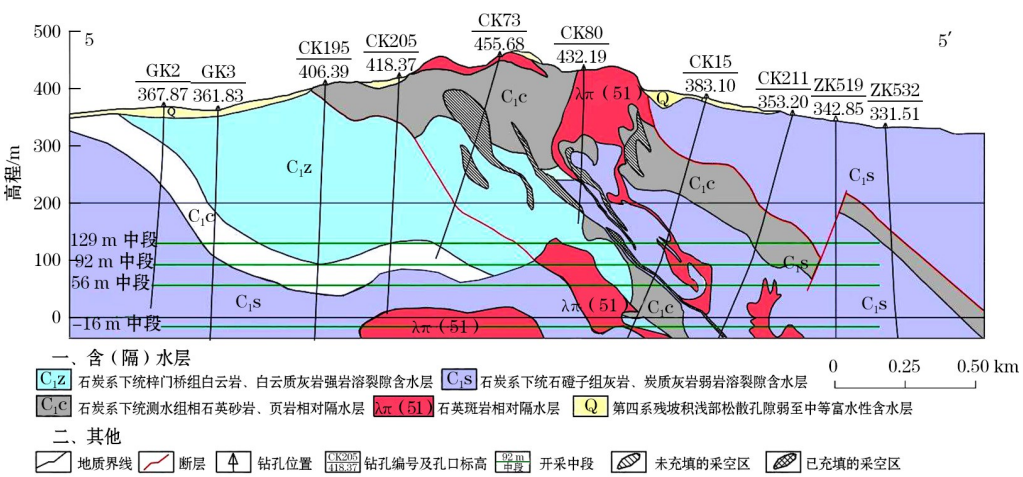


图1 研究区水文地质剖面

Fig.1 Hydrogeological cross-section of the study area

1.2　水文地质概况

研究区矿区位于南岭构造带中段北缘构造交汇部位，矿种多、储量大，是湖南省最重要的铅锌矿床之一[18]。地层以出露泥盆系上统与石炭系下统为主[19]，石磴子组灰岩为主要赋矿层位，同时为主要含水层，测水组砂页岩兼具容矿[20]和屏蔽作用，梓门桥组白云岩为次要含水层。岩性上，除碳酸盐岩与碎屑岩外，发育燕山期石英斑岩、花岗斑岩等浅成侵入体，岩体接触带及断裂构造共同控制矿体分布。

区域含(隔)水层分为岩溶含水层和基岩裂隙含水层，岩溶含水层富水性中等至丰富，梓门桥组－壶天群以岩溶管道水为主，基岩裂隙含水层富水性贫乏，为相对隔水层。地下水靠大气降水补给，径流自南向北，排泄基准面为春陵河欧阳海灌区段，排泄方式包括泉、井及补给地表径流，水位季节变化明显。矿区地下水主要有第四系松散岩类孔隙水、梓门桥组岩溶水、陡岭坳－石磴子组岩溶水。此外，测水组砂页岩和岩浆岩两类含水层，在梓门桥组岩溶水西侧 20 m 标高以上区域的富水性强，深部则逐渐变弱；陡岭坳－石磴子组岩溶水在±0 m 以上富水性中等，以下区域富水性较弱，甚至成为相对隔水层。

2　样品采集与分析

2.1　样品采集

2025 年 7 月在郴州市桂阳县黄沙坪地区共采集水样 28 组，包括地表水样 16 组(样品编号依次为 HSH01、HSH02、……、HSH16，用黄色圆圈表示，颜色标识见电子版)、地下水样 12 组(取自地表钻孔和地下巷道涌水点，样品编号依次为 HSG01、HSG02、……、HSG12，用蓝色圆圈表示)，采样过程严格遵循《地下水环境监测技术规范》(HJ/T 164—2020)，采样点分布如图 2 所示。采集水样时，采用笔式 pH 计测定 pH，采用 DO9100 笔式智能溶解氧分析仪测定溶解氧(DO)，采用 5041 型笔式 ORP 计测定氧化还原电位(ORP)，采用 DI-509B 电导率分析仪测试总溶解固体(TDS)与电导率。每个水样采集 500 mL 以上用于阴、阳离子检测分析。为保证水样中各离子稳定，在水样采集时进行预处理：阳离子样品在采集后立即采用高纯度硝酸酸化处理，使 pH≤2，阴离子则无须酸化处理。所有样品使用无菌聚乙烯瓶采集，在采集前用待采样品润洗取样瓶 3 遍，采集水样时填满取瓶体以保证排出空气，采集后使用封口膜密封，避免水样与大气接触。

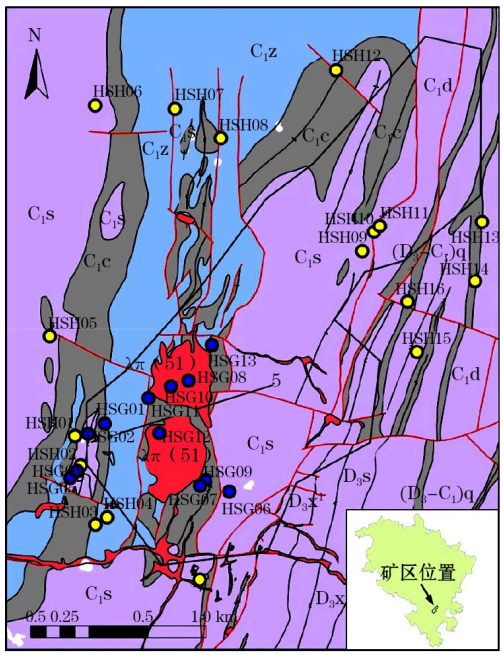


图 2　研究区采样点分布

Fig.2　Distribution of sampling sites in the study area

2.2　样品检测分析

地下水简分析和微量元素指标在中国地质大学(武汉)环境学院专业实验室完成，其中，K^+、Na^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}等主要阳离子采用原子吸收分光光度计(检出下限 0.007 mg/L)测定，Hg、As 采用原子荧光分光光度计(检出下限 0.001 mg/L)测定，无机阴离子采用离子色谱仪(检出下限 0.01 μg/L)测定，CO_3^{2-}、HCO_3^-、FCO_2、碱度等指标采用现场滴定法测定。

3　结果分析

3.1　水化学特征

通过对研究区水体的水化学指标进行数理化统计分析，可以大致判断水体的水化学特征及演化规律[21-22]。研究区地表水的 pH 范围为 3.79～8.66，地下水 pH 范围为 7.33～9.3，pH 平均值分别为 8.00 和 7.98，整体呈弱碱性，地表水 TDS 质量浓度平均值为 269.06 mg/L，地下水 TDS 质量浓度平均值为 509.25 mg/L。地表水与地下水中的主要阳离子均为 Ca^{2+}，次要阳离子均为 Mg^{2+}，地表水中主要阴离子为 HCO_3^-，次要阴离子为 SO_4^{2-}，地下水中主要阴离子为 SO_4^{2-}，次要阴离子为 HCO_3^-。各指标统计数据见表 1。

表 1 研究区水化学参数特征值统计

Table 1 Statistics of characteristic values of hydrochemical parameters in the study area

类型	样品量/个	项目	pH	质量浓度 ρ/(mg/L)							
				K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	TDS
地表水	16	最小值	3.79	1.86	0.94	2.89	—	0.88	12.44	—	70.00
		最大值	8.66	14.63	10.00	161.42	21.08	28.76	1 749.97	299.00	930.00
		平均值	8.00	4.24	4.58	54.79	8.69	6.45	170.37	199.90	307.94
		标准差	1.13	2.89	2.72	32.21	6.22	6.79	413.06	75.49	214.02
		变异系数/%	14.20	68.10	59.20	58.80	71.50	105.30	242.50	37.80	69.50
地下水	12	最小值	7.33	3.11	2.74	—	0.14	1.35	76.79	9.15	118.00
		最大值	9.30	8.81	9.04	236.90	26.34	8.29	1 603.95	341.71	1 190.00
		平均值	7.98	4.69	5.72	88.51	18.45	4.65	561.36	224.25	509.25
		标准差	0.525	1.68	2.06	57.19	6.96	2.16	509.21	92.94	269.77
		变异系数/%	6.60	35.80	35.90	64.60	37.70	46.60	90.70	41.40	53.00

注:—表示未检出。

研究区地表水中的 Ca^{2+}、Mg^{2+}、K^+、Cl^-、SO_4^{2-}、TDS 等指标均存在较高的变异系数,变异性大,可见上述离子局部富集程度高,含量起伏变化大[23],此类指标的空间分布特征与碳酸盐岩、硫化物等矿物的溶解迁移过程密切相关。造成该现象的核心原因是铅锌矿溶解引发的水化学空间分异,其中,位于采矿核心影响区的水样(HSH01、HSH02)中的 Ca^{2+}、SO_4^{2-}、TDS 均高于正常值,表明其水体演化过程已受到采矿活动的显著影响。地下水中的 Ca^{2+}、SO_4^{2-}、TDS 同样属于高变异指标,这一特征主要受控于地下水演化路径的差异性,研究区地下水赋存于不同地层含水层(梓门桥组、石磴子组等),且受断裂构造、岩溶发育程度影响,部分水样在运移过程中流经采矿扰动区或铅锌矿体,受硫化矿溶解影响,Ca^{2+}、SO_4^{2-} 指标显著高于正常值,而未途经采矿区或矿体的水样,受矿物溶解影响较弱,指标浓度维持在天然背景水平。这种差异最终导致地下水相关指标表现出高变异特征。

3.2 水化学类型

Piper 三线图是一种常用的水化学分析工具,能够以图形化的方式展示水中主要阴阳离子的相对比例,从而对水样进行分类和对比[24],由于地下水中 Na^+ 与 K^+ 的来源相似,且 K^+ 浓度远低于 Na^+,所以一般情况下将 K^+ 归类到 Na^+ 中,不进行单独分类[15]。按照舒卡列夫分类法对研究区的水样进行了归类分析(见图 3),研究区地表水水化学类型主要为 HCO_3-Ca、HCO_3-Ca·Mg、HCO_3·SO_4-Ca、SO_4·HCO_3-Ca·Mg 型,从矿区外围至核心区呈过渡趋势,部分地表水表现为 SO_4-Ca·Mg、SO_4-Mg、SO_4-Na·Ca 型。地下水水化学类型主要为 SO_4-Ca、HCO_3-Ca·Mg 型,部分表现为 SO_4-Ca·Mg 型。

研究区水样阳离子分布较为集中,主要阳离子为 Ca^{2+},次要阳离子为 Mg^{2+};阴离子分布存在显著差异,石磴子组上段、中段水样分布相对分散,SO_4^{2-} 和 HCO_3^- 在阴离子中各占一定比值,部分水样(HSG06、HSG13)以 HCO_3^- 为主,石磴子组下段水样阴离子以 SO_4^{2-} 为主,受蒸发盐岩溶解和硫化矿溶解影响较为严重。非天然水体分别是 HSG04(废水处理厂排水)与 HSG05(尾矿渗滤水),水样类型均为 SO_4-Ca 型,表现出极强矿物溶解特征。

由图 3 可知,部分地表水样品与地下水样品落点重合度较高,表明地表水与地下水组分较为相似,存在一定的水力联系。

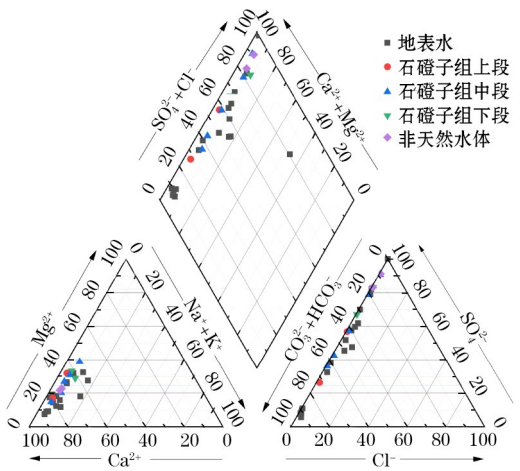


图 3 研究区水体 Piper 三线图

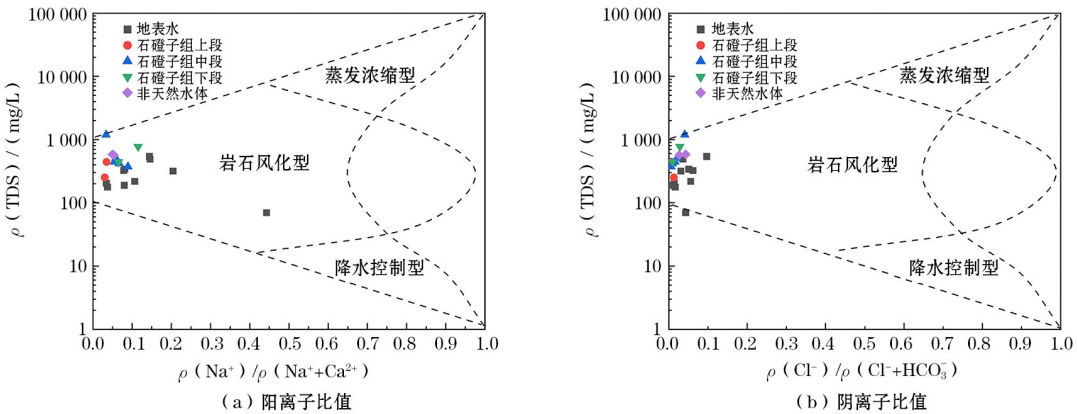
Fig.3 Piper's trilinear diagram of water samples in the study area

4 讨论

4.1 Gibbs 图水化学演化机制分析

地下水中的水化学演化过程多与岩石矿物溶解相关[25],常用 Gibbs 图判断其水体化学成分的控制因素[26]。通过分析水中主要阴阳离子的比例与溶解性总固体(TDS)之间的关系,有助于了解水体的地球化学演化过程及水质特征。根据水样数据分布,Gibbs 图可以表示 3 种成因类型,分别为蒸发浓缩

型、水岩反应型、降水控制型[5]。研究区水体 Gibbs 图如图 4 所示。由图 4 可知，研究区大部分水体处于岩石风化型区域，说明水体化学组成主要受岩石风化溶解控制[27]，地下水落点均远离降水控制单元，表明地下水演化过程受大气降水影响较小[28]。水体 TDS 质量浓度多分布于 100～1 000 mg/L 范围内，呈中等矿化度。水体中阳离子比值 $Na^+/(Na^+ + Ca^{2+})$ 与阴离子比值 $Cl^-/(Cl^- + HCO_3^-)$ 普遍小于 0.2，说明 Ca^{2+} 与 HCO_3^- 在水体中均占有较大的比重，这表明岩石风化溶解是研究区水体最主要的水化学过程，此外，随着阴阳离子比值增大，TDS 变化较小，说明研究区地下水可能存在阳离子交换过程[29]。



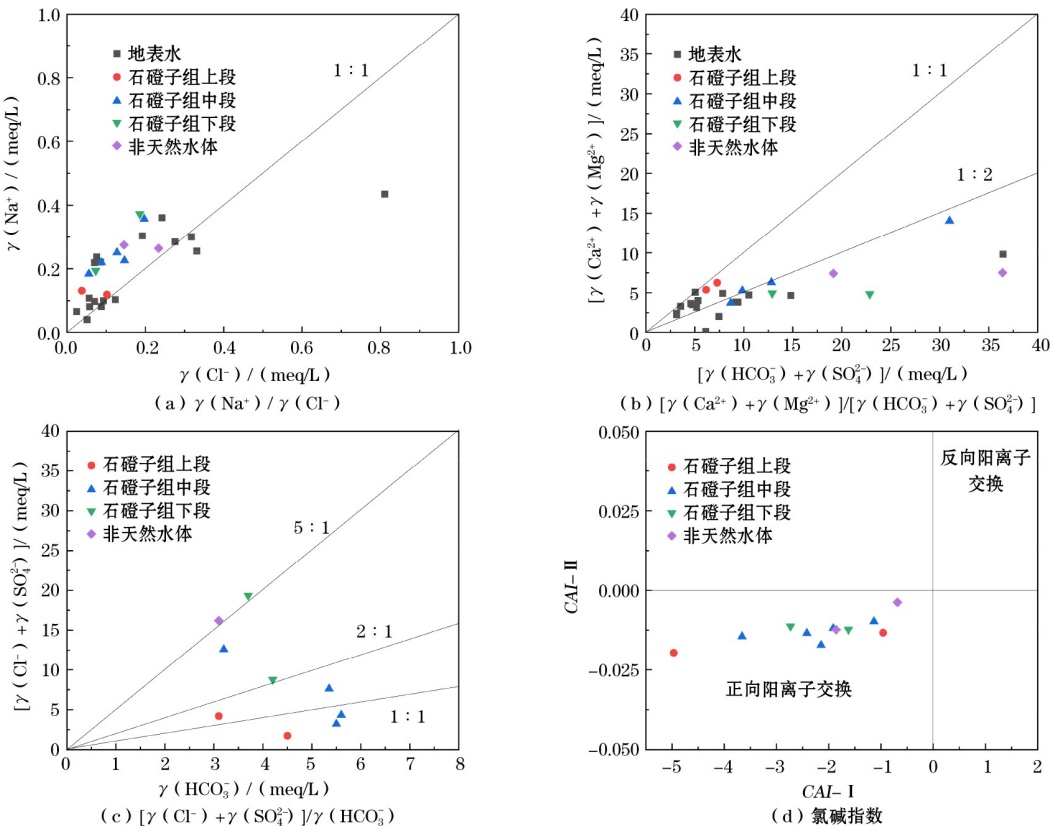
（a）阳离子比值　（b）阴离子比值

图 4　研究区水体 Gibbs 图

Fig.4　Gibbs diagrams of water samples in the study area

4.2　水化学离子比值分析

综合对比分析水体中主要离子浓度比例相关关系，可揭示水体中离子物质来源与迁移转化机制，进而明确水体的演化路径与演化过程[30]。通过绘制不同离子的比例关系图（见图 5），深入探究水体化学演化机理，常用于判断水化学演化过程的离子比例系数，如 $\gamma(Na^+)/\gamma(Cl^-)$、$[\gamma(Cl^-)+\gamma(SO_4^{2-})]/\gamma(HCO_3^-)$ 等。



（a）$\gamma(Na^+)/\gamma(Cl^-)$　（b）$[\gamma(Ca^{2+})+\gamma(Mg^{2+})]/[\gamma(HCO_3^-)+\gamma(SO_4^{2-})]$

（c）$[\gamma(Cl^-)+\gamma(SO_4^{2-})]/\gamma(HCO_3^-)$　（d）氯碱指数

图 5　研究区离子比例相关关系

Fig.5　Relationship between ionic concentration in the study area

4.2.1 $\gamma(Na^+)/\gamma(Cl^-)$

$\gamma(Na^+)/\gamma(Cl^-)$可以反映地下水中 Na^+ 和 Cl^- 的来源,是表征地下水中 Na^+ 富集程度的重要参数,若地下水中的 Na^+ 和 Cl^- 来源于盐岩的溶解,水样点则会沿 1∶1 直线(岩盐溶解线)分布[31]。由图 5(a)可知,地下水样品均位于岩盐溶解线之上,说明地下水中的 Na^+ 除了岩盐溶解还有其他来源,过量的 Na^+ 可能来源于含水层中发生的阳离子交换作用[32],阳离子交换作用是指岩石、土壤颗粒吸附地下水中部分阳离子,同时释放自身已吸附阳离子的物质交换过程[33],反应过程见式(1)。

$$Ca^{2+}\text{或}\ Mg^{2+}+2NaX\rightarrow 2Na^{+}+CaX_2\ \text{或}\ MgX_2 \tag{1}$$

4.2.2 $[\gamma(Ca^{2+})+\gamma(Mg^{2+})]/[\gamma(HCO_3^-)+\gamma(SO_4^{2-})]$

地下水中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 通常来源于碳酸盐岩、硅酸盐岩及蒸发盐岩的溶解[34],因此通常用$[\gamma(Ca^{2+})+\gamma(Mg^{2+})]/[\gamma(HCO_3^-)+\gamma(SO_4^{2-})]$系数来确定 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的来源,若两者比值位于 1∶1 直线附近,说明碳酸盐岩的风化与蒸发盐岩的溶解为地下水演化的主要过程[4,35],若比值小于 1,则表示矿物溶解的同时还伴随有阳离子交替吸附的过程。由图 5(b)可知,处于石磴子组上段的地下水位于 1∶1 直线附近,而处于石磴子组中段的地下水均分布于 1∶2 直线附近,石磴子组下段的水样分布则处于 1∶2 直线之下,离子交换作用的强度呈现出随水样深度而不断增强的趋势,表明由硅酸盐岩主导的阳离子交换是研究区地下水演化的重要过程。

4.2.3 $[\gamma(Cl^-)+\gamma(SO_4^{2-})]/\gamma(HCO_3^-)$

通常用$[\gamma(Cl^-)+\gamma(SO_4^{2-})]/\gamma(HCO_3^-)$系数来识别碳酸盐岩和蒸发盐岩在水岩作用中的控制比例[36],由图 5(c)可知,部分地下水 HSG06(165 m 中段)、HSG12(56 m 中段)、HSG13(56 m 中段)位于 1∶1 直线下方,地下水类型均为石炭系下统石磴子组岩溶裂隙水,其发育过程途径灰岩岩层,碳酸盐岩的溶解作用大于蒸发盐岩;HSG10(−16 m 中段)位于 2∶1 直线上方,其所处地层为石磴子组下段,地下水类型与上述水样存在差异,$[\gamma(Cl^-)+\gamma(SO_4^{2-})]/\gamma(HCO_3^-)$系数较大的原因是其运移路径途径铅锌矿体、方铅矿、闪锌矿等硫化矿,溶解与氧化还原过程释放出 SO_4^{2-} 离子,使 SO_4^{2-} 浓度高于正常值;HSG05(尾矿渗滤水)、HSG11(−16 m 中段)位于 5∶1 直线上,HSG11 与 HSG10 位置接近,属同一地下水流动系统,相较于其他地下水样品,这两者受硫化矿溶解影响极为明显,HSG05 与 HSG04 分别为尾矿淋滤液与废水厂排水,SO_4^{2-} 浓度远高于正常水平。HSG08(92 m 中段)的$[\gamma(Cl^-)+\gamma(SO_4^{2-})]/\gamma(HCO_3^-)$系数极高,其水化学组分与 HSG10(−16 m 中段)、HSG11(−16 m 中段)具有高度相似性,结合地理位置分析,推测其同属于石磴子组中下段地下水流动系统。HSG08 的 SO_4^{2-} 浓度显著高于 HSG10、HSG11,推测该系统内水体运移 HSG08 采样点时,因直接途经铅锌矿体,受硫化矿强烈氧化溶解影响,SO_4^{2-} 大量释放,向下运移至−16 m 中段过程中,经灰岩岩层溶滤稀释作用,SO_4^{2-} 浓度明显降低,在 HSG10、HSG11 采样点呈现出相应的水化学特征。

4.2.4 氯碱指数

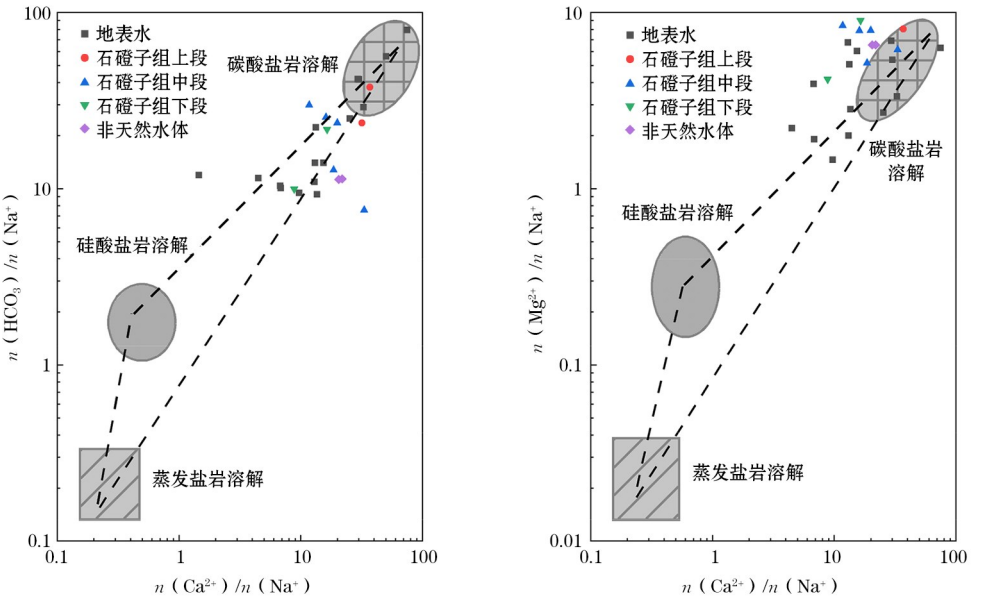
氯碱指数(Chloro-Alkaline Index, CAI)是地下水水化学研究中一个重要的地球化学指标[37-38],主要用于评估地下水中离子交换反应的发生情况及其对水化学组分的影响,*CAI* 的计算公式见式(2)和式(3),当 *CAI* 为负时,硅酸盐矿物向水中释放 Na^+ 与 K^+,吸附 Ca^{2+} 与 Mg^{2+},发生正向阳离子交换,水样点位于第三象限。由图 5(d)可知,研究区所有地下水水样均位于第三象限,说明正向阳离子交换作用广泛存在于矿区地下水演化过程中,是控制水化学特征的重要过程,分析结果与 4.2.2 节所得结论一致。此外,研究区地下水样中的 Ca^{2+} 与 Na^+ 随深度变化分别呈现降低和升高的趋势,进一步印证了上述结论。

$$CAI\text{-}\mathrm{I}=[\gamma(Cl^-)-\gamma(Na^+)-\gamma(K^+)]/\gamma(Cl^-) \tag{2}$$

$$CAI\text{-}\mathrm{II}=\frac{\gamma(Cl^-)-\gamma(Na^+)-\gamma(K^+)}{\gamma(SO_4^{2-})+\gamma(HCO_3^-)+\gamma(NO_3^-)} \tag{3}$$

4.2.5 离子摩尔浓度比值

地下水中的 $n(Ca^{2+})/n(Na^+)$、$n(Mg^{2+})/n(Na^+)$、$n(HCO_3^-)/n(Na^+)$不受流速、蒸发和稀释作用影响,常用其比例关系来定性识别碳酸盐岩、硅酸盐岩和蒸发盐岩风化溶解对地下水溶质的影响[35,39],如图 6 所示,大部分地下水样品分布于碳酸盐岩溶解单元与硅酸盐岩溶解单元之间,其分布偏向于碳酸盐岩单元,表明碳酸盐岩的溶解是地下水演化的主要过程,同时硅酸盐岩风化溶解也对地下水演化过程产生了重要影响[40]。这一结论与前文 $\gamma(Na^+)/\gamma(Cl^-)$、$[\gamma(Ca^{2+})+\gamma(Mg^{2+})]/[\gamma(HCO_3^-)+\gamma(SO_4^{2-})]$、氯碱指数的分析结果一致。



(a) $n(HCO_3^-)/n(Na^+)$ 与 $n(Ca^{2+})/n(Na^+)$ 的关系　(b) $n(Mg^{2+})/n(Na^+)$ 与 $n(Ca^{2+})/n(Na^+)$ 的关系

图 6　研究区离子摩尔浓度比值端元图

Fig.6　End-member diagrams of ion molar concentration ratios in the study area

4.3　Pearson 相关性分析

Pearson 系数矩阵可揭示不同水化学指标之间的相关性[41]，为了探究研究区地下水演化机理，对研究区 9 个地下水水样中的 13 个水化学指标进行了相关性分析(剔除非天然水样与相关指标未检出地下水样 HSG01、HSG04、HSG05)，结果见表 2。由表 2 可知，Ca^{2+} 与 PO_4^{3-} 的相关性系数高达 0.915，呈极强正相关关系，推测其来源于磷灰石矿物($Ca_5(PO_4)_3(F,Cl,OH)$)的溶解；Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 的相关性系数为 0.757，呈强正相关关系，推测矿区富含石膏($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)等含钙硫酸盐矿物；Zn^{2+} 与 SO_4^{2-} 的相关性系数高达 0.851，呈极强正相关关系，闪锌矿(ZnS)的氧化溶解是部分地下水呈现高 SO_4^{2-}、高矿化度的主要原因；Na^+、K^+、Cl^-、SO_4^{2-} 之间的相关性系数均大于 0.7，表明矿区内存在岩盐、钾石盐等矿物，蒸发盐岩的溶解也会对地下水产生一定的影响[28]；TDS 与 K^+、Na^+、Ca^{2+}、Zn^{2+}、Cl^-、PO_4^{3-}、SO_4^{2-} 的相关系数分别为 0.894，0.854，0.818，0.795，0.756，0.906，0.970，均呈强正相关关系，说明地下水矿化过程主要由石膏、岩盐、磷灰石、闪锌矿等矿物的氧化溶解驱动。

表 2　研究区 13 个水质指标的相关系数矩阵

Table 2　Correlation coefficient matrix of 13 water quality indicators in the study area

	pH	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Pb^{2+}	Zn^{2+}	F^-	Cl^-	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}	HCO_3^-	TDS
pH	1	−0.468	−0.849**	−0.138	0.008	0.08	−0.64	−0.585	−0.639	−0.467	−0.632	0.08	−0.532
K^+		1	0.702*	0.888**	0.369	−0.237	0.627	0.499	0.700*	0.919**	0.897**	−0.738*	0.894**
Na^+			1	0.489	0.306	−0.201	0.909**	0.817**	0.866**	0.705*	0.905**	−0.366	0.854**
Ca^{2+}				1	0.471	−0.225	0.415	0.298	0.61	0.915**	0.757*	−0.587	0.818**
Mg^{2+}					1	0.147	0.311	0.101	0.077	0.489	0.422	−0.286	0.569
Pb^{2+}						1	−0.242	−0.156	−0.389	−0.138	−0.213	0.042	−0.226
Zn^{2+}							1	0.910**	.0820**	0.536	0.851**	−0.542	0.795*
F^-								1	0.730*	0.413	0.779*	−0.523	0.696*
Cl^-									1	0.669*	0.834**	−0.342	0.756*
PO_4^{3-}										1	0.850**	−0.494	0.906**
SO_4^{2-}											1	−0.65	0.970**
HCO_3^-												1	−0.619
TDS													1

注：** 表示相关性在 0.01 水平上显著；* 表示相关性在 0.05 水平上显著。

4.4 因子分析

因子分析是常用的多元统计方法,核心是对多个潜在相关的定量指标进行降维,将原始变量转化为综合变量,在浓缩原始数据的同时,最大程度保留原始数据的关键信息[42]。运用 IBM SPSS Statistics 27 软件对黄沙坪 26 个水样(剔除相关指标未检出的水样 HSG01、HSH12,因样本数量较少,本文在此做探索性分析)的 12 个指标进行探索性因子分析,KMO 值为 0.671,大于 0.6,巴特利特球形度检验显著性为 0,小于 0.05,说明各项数据存在一定相关性,适用于因子分析。根据载荷系数表格可以提取出 4 个主因子,累积方差贡献率为 85.267%,大于 80%,可解释总指标的绝大多数信息,旋转因子载荷矩阵见表 3。因子 1 方差贡献率为 44.880%,其中 K^+、Na^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}、F^-、Br^-、PO_4^{3-}、SO_4^{2-}、TDS 载荷较高,说明因子 1 与 TDS、Ca^{2+}、Mg^{2+} 等大多数离子高度相关,因此,可将因子 1 定义为水体矿化程度因子。因子 2、因子 3、因子 4 的方差贡献率分别为 17.930%、11.932%、10.525%。因子 2 与 Cl^-、Na^+、K^+ 离子高度相关,同时也与 pH 呈较高相关度,可定义为氯盐溶解与 pH 缓冲因子,同时表明矿区存在岩盐、钾石盐等矿物,这与相关性分析中所得结论一致;因子 3 与 HCO_3^- 高度相关,同时与 Br^- 存在强相关性,因此因子 3 可解释为碳酸盐矿物与溴化物矿物溶解程度;因子 4 反映出 Br^- 与 K^+ 可能存在吸附竞争现象,或是在矿物溶解过程中,Br^- 与 K^+ 存在相互制约关系,同时因子 4 与 HCO_3^- 也存在强相关性,在一定程度上也可以表征碳酸盐矿物的溶解程度。

表 3 旋转因子载荷矩阵

Table 3 Loading matrix of rotated factor

指标	载荷系数			
	因子 1	因子 2	因子 3	因子 4
pH	−0.505	0.486	−0.421	−0.165
K^+	0.605	0.592	−0.174	0.421
Na^+	0.745	0.532	0.213	0.013
Ca^{2+}	0.751	−0.333	−0.382	0.138
Mg^{2+}	0.698	−0.377	0.271	0.047
F^-	0.810	0.035	0.053	−0.316
Cl^-	0.352	0.876	0.006	0.245
Br^-	0.402	0.255	0.527	−0.599
PO_4^{3-}	0.726	−0.407	−0.274	0.294
SO_4^{2-}	0.867	−0.089	−0.109	−0.359
HCO_3^-	−0.063	−0.130	0.764	0.547
TDS	0.967	−0.073	−0.086	0.061
特征值	5.386	2.152	1.432	1.263
方差贡献率/%	44.880	17.930	11.932	10.525
累计贡献率/%	44.880	62.810	74.742	85.267

4.5 研究区水化学空间分布特征分析

为了进一步展示研究区水化学组分的空间分布规律,本文借助因子分析中归纳出的主因子 1,即矿化度,运用 ArcGIS 10.8 进行 Kriging 插值计算并绘制水体矿化度在研究区的空间分布图[17,43]。矿化度得分(Mineralization Degree Score, MDS)的计算公式见式(4)。

$$MDS = a_{i1}x_{1j} + a_{i2}x_{2j} + \cdots + a_{im}x_{mj} \quad (4)$$

式中:a 为主因子载荷系数;x 为变量测量值;j 为样本编号;m 为变量总数。

运用式(4)计算研究区 24 个水样(剔除 4 个水样,理由见本节末)的 MDS,可系统归纳研究区水体受铅锌矿溶解的影响程度。研究区水体矿化度得分空间分布如图 7 所示。

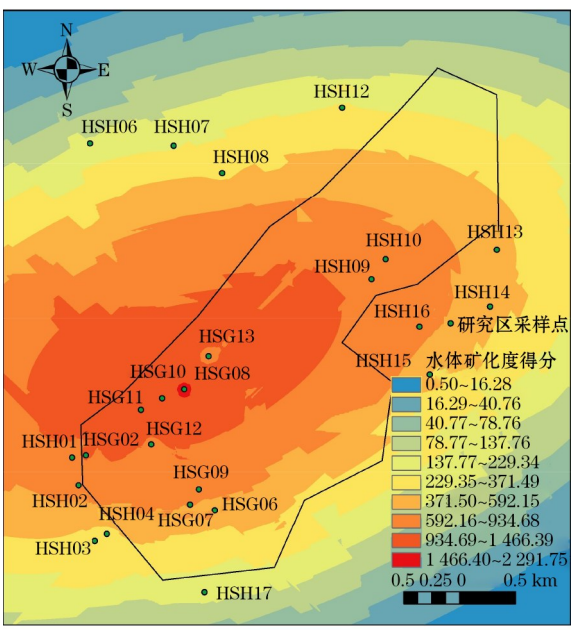


图 7 研究区水体矿化度得分空间分布

Fig.7 Spatial distribution of water mineralization degree score in the study area

由图 7 可知,位于采矿核心区的地下水 HSG02(地表钻孔)、HSG08(92 m 中段)、HSG10(−16 m 中段)、HSG11(−16 m 中段)受铅锌矿溶解扰动较强,均呈现出较高的矿化度得分,其相似的矿化度特征印证了 4.2.3 节中几处水样属于同一地下水流动系统的推测;而同属于地下水的 HSG07(129 m 中段)、HSG09(92 m 中段)、HSG12(56 m 中段)、HSG13(56 m 中段)矿化度水平则相对较低,说明其受铅锌矿溶解的影响远小于前述地下水,属于受扰动较小的天然地下水。从整体上看,矿区铅锌矿

溶解以及人为开采活动对研究区水体的影响呈辐射状，以 HSG08 所处的位置为核心区，影响程度由核心向外逐渐减弱。

需要说明的是，*MDS* 计算与空间分析共采用 24 个水样，其中 HSG01 因 Ca^{2+} 未检出予以剔除；HSG04（废水处理厂排水）、HSG05（尾矿库渗滤水）与 HSH05（尾矿渗滤液）属经人工干预的非天然水体，不代表天然水化学背景，不参与空间分析，HSH05 仅作为硫化物氧化端元单独引用；HSH12 存在 Mg^{2+} 未检出的情况，但 Mg^{2+} 在各主因子上载荷较低，对 *MDS* 得分影响可忽略，故予以保留。

4.5.1　距离衰减拟合

为定量刻画采矿活动产生的辐射状扰动特征，本文采用 *MDS* 最高的 HSG08 为原点，计算各采样点与 HSG08 的欧氏距离 d，采用指数衰减模型[44]对 24 个水样的 *MDS* 进行拟合：

$$\mathrm{MDS}(d)=z_0\cdot \mathrm{e}^{-kd}+b \tag{5}$$

式中：z_0 为原点处衰减分量的初始幅值；k 为衰减常数，m^{-1}；b 为区域背景水平，以全部样品 MDS 最低观测值的 95% 为约束上限，通过网格搜索与最小二乘法确定。

矿化度得分随采矿核心区距离的衰减拟合曲线如图 8 所示。由图 8 可知，*MDS* 与距采矿核心区距离呈显著负相关关系（Spearman $\rho=-0.62$，置换检验 $p=0.002$），拟合参数 $z_0=1\ 235$、$k=0.001\ 07\ m^{-1}$、$b=165$，$R^2=0.44$，特征衰减距离 $1/k\approx0.93$ km。这表明采矿活动对水化学组分的影响随 d 呈指数衰减，$d\leqslant1$ km 时衰减至初始幅值的 40%，$d=2\sim3$ km 时趋近区域背景水平。需要指出的是，基于浓度-距离关系估算的一阶衰减常数受含水层非均质性影响存在固有不确定性[45]，本文中的 k 应理解为表征区域平均衰减趋势的经验参数。

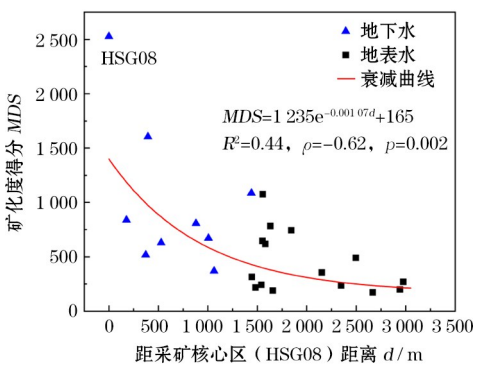


图 8　矿化度得分随距采矿核心区距离的衰减拟合曲线

Fig.8　Attenuation fitting curve of mineralization degree score with distance from the mining core area

4.5.2　方向变异函数分析

通过计算研究区方向变异函数[46]来判断 *MDS* 空间变异是否存在方向性，对 *MDS* 做 $\log_{10}$ 变换后，按式(6)分别沿南北向（沿区域地下水流向）与东西向（垂直流向）计算试验变异函数，并采用球状模型拟合：

$$\gamma(h)=\frac{1}{2N(h)}\sum_{i=1}^{N(h)}[z(x_i)-z(x_i+h)]^2 \tag{6}$$

$$\gamma(h)=\begin{cases}C_0+C & h>a\\ C_0+C\left[\dfrac{3h}{2a}-\dfrac{1}{2}\left(\dfrac{h}{a}\right)^3\right] & 0<h\leqslant a\\ 0 & h=0\end{cases} \tag{7}$$

式中：$\gamma(h)$ 为滞后距 h 处的变异函数值；$N(h)$ 为该滞后距组的样品对数；$z(x_i)$ 为采样点 x_i 处 $\log_{10}(MDS)$ 的值；C_0 为块金值；C 为基台值减去 C_0 的值；a 为观测点之间的影响范围[47]。

计算时以南北向（沿区域地下水流向）与东西向（垂直地下水流向）为两个主方向，方向容差 ±45°，滞后距按 400 m 分组，共获得有效样品 226 对；采用球状模型对各方向试验变异函数进行加权最小二乘拟合，权重为各滞后距组的样品对数。经检验，东北-西南向与西北-东南向的变异函数值均介于两主方向之间，未呈现更强的各向异性结构，表明各向异性主轴与南北 / 东西向一致，故本文仅给出沿流向与垂直流向两个主方向的变异函数。

研究区水体在两个主方向的变异函数及球状模型拟合曲线如图 9 所示。球状模型拟合参数为：东西向 $C_0=0.007\ 3$、$C=0.085\ 2$、$a\approx1.6$ km；南北向 $C_0=0.052\ 3$、$C=0.152\ 8$，因未达基台，其拟合程度超出最大观测距离，故仅作参考。东西向变异函数约于 1.6 km 处达到基台，表明垂直流向上 1.6 km 以外 *MDS* 不再具有空间相关性，可近似表征采矿活动在垂直流向上的影响宽度；南北向变异函数在最大滞后距约 3.2 km 范围内持续上升，未达基台，表明沿地下水流向存在矿化度自采矿核心区向下游沿程递减的变化趋势，与径流对污染组分的定向输移和稀释作用一致，并与式(5)的衰减规律相互印证。此外，短距离范围内（$h<1.5$ km）东西向变异函数值低于南北向，表明垂直流向上 *MDS* 的空间连续性更强，与图 7 中高值区近东西向展布的形态相吻合，反映了采区工程布局对近场水化学异常形态的控制作用。

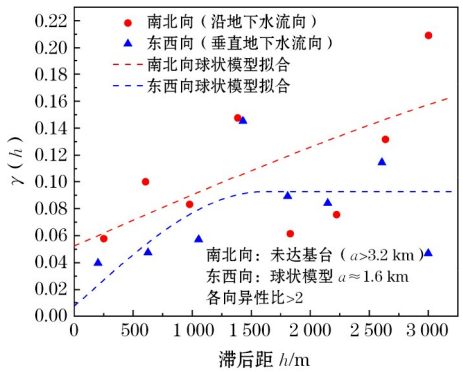


图 9 研究区水体在两个主方向的变异函数及球状模型拟合曲线

Fig.9 Fitting curves of variation function and spherical model of water body in two main directions in the study area

4.6 矿物饱和指数分析

矿物饱和指数(Saturation Index, SI)可用来反映矿物的溶解-平衡状态[48],采用 Phreeqc 3.8.6 对地下水样进行矿物饱和指数计算,以此判断不同矿物在地下水中的具体溶解状态。当 $SI>0$ 时,水体中矿物过饱和,矿物沉淀析出;$SI=0$ 时,矿物处于平衡状态;$SI<0$ 时,矿物未饱和,处于正在溶解的状态。由于矿物平衡常数和离子活度均受到温度影响,饱和指数存在一定不确定性,一般认为当 SI 处于−0.5～0.5 之间时,矿物与水处于平衡状态[13]。

研究区地下水样的矿物饱和指数分布如图 10 所示。

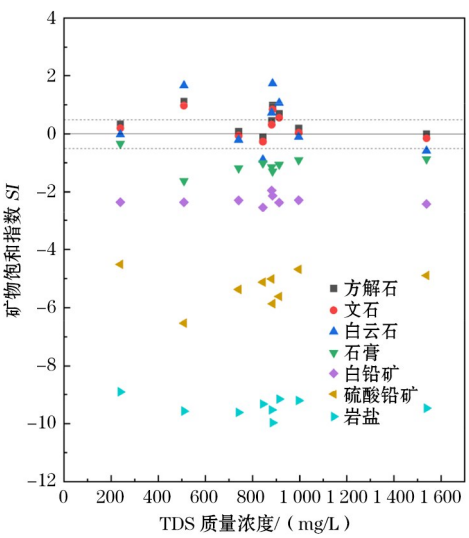


图 10 矿物饱和指数与 TDS 质量浓度的关系

Fig.10 Relationship between saturation indices and TDS mass concentration

大多数水样的方解石、文石、白云石的饱和指数处于平衡状态,部分样品(HSG06、HSG09、HSG10)处于过饱和状态。这表明碳酸盐岩已在地下水中充分溶解,达到平衡与过饱和态;石膏、白铅矿、硫酸铅矿、盐岩的饱和指数普遍处于未饱和状态,白铅矿、硫酸铅矿的 SI 均值分别为−2.29 和−5.29,溶解趋势较强,是地下水中 Pb^{2+}、SO_4^{2-} 的主要潜在来源;HSG08、HSG11 的硫酸铅矿饱和指数分别为−4.15 和−4.89,呈强烈溶解趋势,而硫酸铅矿来源于方铅矿的氧化,说明方铅矿的氧化溶解也是地下水化学组分呈空间分异特征的重要驱动因素之一。

4.7 采矿活动驱动水化学演化机理分析

采矿活动对研究区水化学演化的驱动可概括为“暴露氧化—中和缓冲—通道输移—沿程衰减”4 个相互衔接的过程。巷道开拓、采空区形成与疏干排水使方铅矿、闪锌矿、黄铁矿等硫化矿物大面积暴露于含氧环境中,氧化速率显著提高[7],持续向水体输入 Pb^{2+}、Zn^{2+}、SO_4^{2-}、H^+ 等离子:

$$MS+2O_2\rightarrow M^{2+}+SO_4^{2-}\ (M\text{ 为 Pb、Zn}) \quad (8)$$

$$4FeS_2+15O_2+14H_2O\rightarrow 4Fe(OH)_3+8SO_4^{2-}+16H^+ \quad (9)$$

研究区尾矿渗滤液(HSH05)pH 低至 3.79、SO_4^{2-} 质量浓度高达 1 750 mg/L,是硫化物氧化产酸释硫的直接体现[44],与 4.6 节白铅矿、硫酸铅矿饱和指数显著为负(均值分别为−2.29、−5.29)的结果相互印证。氧化产生的 H^+ 进入石磴子组灰岩含水层后被碳酸盐溶解中和:

$$CaCO_3+H^+\rightarrow Ca^{2+}+HCO_3^- \quad (10)$$

这使得矿区地下水 pH 维持在 7.3～9.3 的弱碱性范围内,中和过程产生的 Ca^{2+} 与氧化过程产生的 SO_4^{2-} 共同形成了研究区 SO_4-Ca 型水化学特征,硫化物氧化与碳酸盐岩中和的耦合效应,是矿区水体呈现“高 SO_4^{2-}、高 TDS、近中性 pH”特征的核心成因。采动裂隙与断层活化裂隙的连通使原本独立的含水层建立水力联系,地下疏干漏斗进一步改变了径流方向与补给路径,控制了氧化流体向深部及外围迁移扩散,造成不同中段地下水水化学组分存在显著差异。污染组分自采矿核心区向外迁移过程中,经稀释、吸附与沉淀等作用影响沿程不断衰减,最终形成以采矿核心区为中心、沿径流方向呈辐射状向外衰减的水化学空间分布格局。

5 结论

(1) 剔除受人为活动直接影响的非天然水样后,研究区水体整体呈弱碱性,TDS 质量浓度为 70～

1 190 mg/L;地下水中的优势离子为 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-},离子浓度分别为 57.19～236.9 mg/L 和 76.79～1 603.95 mg/L,水化学类型主要为 SO_4-Ca,HCO_3-Ca·Mg 型,部分表现为 SO_4-Ca·Mg 型;随着地下水不断向地层深处演化,水化学类型逐渐过渡为 SO_4-Ca 型。

(2) 研究区地表水与地下水水化学组分存在较强的空间分布差异,核心驱动因素为铅锌矿溶解和地下水演化路径的差异,靠近采矿核心区的地表水(HSH01、HSH02)中 SO_4^{2-} 等矿物溶解指标较高,已受到采矿活动的影响;地下水中 Ca^{2+}、SO_4^{2-}、TDS 的变异系数分别为 64.6%、90.7%、53.0%,为高变异指标。这表明流经矿区和矿体的地下水因矿物溶解,相应指标显著升高,而未经扰动的水体则维持天然背景水平。

(3) 研究区地下水演化特征是多重水文地球化学过程共同影响的结果。地下水演化主要受碳酸盐岩风化溶解控制,蒸发浓缩和大气降水的影响较小,以硅酸盐岩主导的正向阳离子交换作用是研究区地下水演化的辅助过程。部分地下水样表现出的高 SO_4^{2-} 浓度特征主要由方铅矿、闪锌矿等硫化矿溶解导致,白铅矿、硫酸铅矿的 SI 均值分别为－2.29 和－5.29,其中 HSG08、HSG11 的硫酸铅矿 SI 低至－4.15 和－4.89,呈强烈溶解趋势。

(4) HSG02(钻孔)、HSG08(92 m 中段)、HSG10(－16 m 中段)、HSG11(－16 m 中段)所属的石磴子组中下段地下水流动系统受铅锌矿溶解影响极为明显,HSG08 的矿化度得分达 2 528,约为区域背景水平(165)的 15 倍,呈现出重度铅锌矿污染特征,矿区矿化度得分随距采矿核心区距离呈指数衰减趋势,1 km 内矿化度得分衰减至初始幅值的 40%,垂直流向上的影响宽度约为 1.6 km。HSG07(129 m 中段)、HSG09(92 m 中段)、HSG12(56 m 中段)、HSG13(56 m 中段)所属的石磴子组中上段地下水流动系统受铅锌矿扰动较小,呈现出相对清洁的天然地下水特征。

参考文献(References):

[1] 张长青,芮宗瑶,陈毓川,等.中国铅锌矿资源潜力和主要战略接续区[J].中国地质,2013,40(1):248-272.
Zhang Changqing, Rui Zongyao, Chen Yuchuan, et al. The main successive strategic bases of resources for Pb-Zn deposits in China[J]. Geology in China, 2013, 40(1): 248-272.

[2] 王登红,陈毓川,陈郑辉,等.南岭地区矿产资源形势分析和找矿方向研究[J].地质学报,2007,81(7):882-890.
Wang Denghong, Chen Yuchuan, Chen Zhenghui, et al. Assessment on mineral resource in Nanling region and suggestion for further prospecting[J]. Acta Geologica Sinica,2007,81(7):882-890.

[3] 秦锦华,王登红,王岩,等.南岭成矿带中段成矿规律与找矿前景分析[J].中国地质,2024,51(4):1095-1122.
Qin Jinhua, Wang Denghong, Wang Yan, et al. Metallogenic law and exploration prospect of the middle part of Nanling metallogeny belt[J]. Geology in China, 2024, 51(4):1095-1122.

[4] Ma Rui, Wang Yanxin, Sun Yizong, et al. Geochemical evolution of groundwater in carbonate aquifers in Taiyuan, northern China[J]. Applied Geochemistry, 2011, 26(5): 884-897.

[5] Wang Heng, Jiang Xiaowei, Wan Li, et al. Hydrogeochemical characterization of groundwater flow systems in the discharge area of a river basin[J]. Journal of Hydrology,2015,527:433-441.

[6] 杨雪,胡俊良,刘劲松,等.湖南香花岭矿区地下水的水文地球化学特征及形成机制[J].环境科学学报,2018,38(7):2575-2585.
Yang Xue, Hu Junliang, Liu Jinsong, et al. Hydrogeochemical characteristics and formation mechanism of groundwater in Xianghualing Mining Area, Hunan Province[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018, 38(7): 2575-2585.

[7] 杨秋,曹英杰,张宇,等.闭坑铅锌矿区地下水-矿坑水水化学特征及成因分析[J].生态环境学报,2023,32(2):361-371.
Yang Qiu, Cao Yingjie, Zhang Yu, et al. Hydrochemical characteristics and its cause analysis of groundwater and mine water in closed lead zinc mining area[J]. Ecology and Environmental Sciences,2023,32(2):361-371.

[8] 祝新友,王京彬,张志,等.湖南黄沙坪铅锌矿 NNW 向构造的识别及其找矿意义[J].地质与勘探,2010,46(4):609-615.
Zhu Xinyou, Wang Jingbin, Zhang Zhi, et al. Identification of the NNW trending ore-controlling structure in the Huangshaping Lead-Zinc Deposit, Hunan Province and its significance to exploration[J]. Geology and Exploration, 2010,46(4):609-615.

[9] 王艳丽,祝新友,王莉娟,等.湖南黄沙坪铅锌矿床流体特征初步研究[J].矿床地质,2010,29(增刊 1):609-610.
Wang Yanli, Zhu Xinyou, Wang Lijuan, et al. Preliminary study on fluid characteristics of the Huangshaping Lead-Zinc Deposit, Hunan[J]. Mineral Deposits, 2010, 29(Suppl.1): 609-610.

[10] 赵光帅,苏春田,黄奇波,等.湖南省新田县富锶岩溶水矿物饱和指数特征,Sr^{2+}、SO_4^{2-} 来源及开发潜力[J].中国地质,2024,51(3):1046-1058.

Zhao Guangshuai, Su Chuntian, Huang Qibo, et al. Mineral saturation index characteristics, sources of Sr^{2+}, SO_4^{2-} and development potential of strontium-rich karst water in Xintian County, Hunan Province[J]. Geology in China, 2024,51(3):1046-1058.

[11] Feng Shaoyi, Liu Zhongpei, Han Yuping, et al. Effect of groundwater depression cone on the hydrochemical evolution process in the people's victory canal irrigation area, China [J]. Processes,2022,10(12):2563.

[12] Zhang Dongjie, Wang Jianduo, Guo Shuai, et al. Research on the underground water inrush mechanism based on the influence of fault [J]. Geotechnical and Geological Engineering,2022,40(7):3531-3550.

[13] 杨梦凡,黄磊,韩萱,等.黄河几字弯煤炭集中开采区地表水与地下水化学特征及控制因素[J].环境科学,2026,47(4):2660-2672.

Yang Mengfan, Huang Lei, Han Xuan, et al. Characteristics of surface water and groundwater chemistry and controlling factors in the centralized coal mining area of the Yellow River at Jiziwan in the river[J]. Environmental Science,2026,47(4):2660-2672.

[14] 刘海,魏伟,宋阳,等.郯庐断裂带(安徽段)浅层地下水水化学特征、控制因素及水质评价[J].环境科学,2024,45(5):2665-2677.

Liu Hai, Wei Wei, Song Yang, et al. Hydrochemical characteristics, controlling factors and water quality evaluation of shallow groundwater in Tan-Lu fault zone (Anhui Section)[J]. Environmental Science,2024,45(5):2665-2677.

[15] 白浩,籍丽勇,李国庆,等.陕北某露天煤矿矿坑涌水化学特征及灌溉适宜性[J].水文地质工程地质,2025,52(4):98-108.

Bai Hao, Ji Liyong, Li Guoqing, et al. Chemical characteristics and irrigation suitability of mine pit water at an open-cast coal mine in northern Shaanxi [J]. Hydrogeology & Engineering Geology,2025,52(4):98-108.

[16] Kamdee K, Nantasin P, Saengkorakot C, et al. Hydrochemistry of groundwater in quaternary aquifers of the phrae basin, northern thailand[J]. Acs Environmental Science and Technology Water,2024,4(12):5339-5353.

[17] 侯泽明,黄磊,韩萱,等.采煤驱动下神东矿区地下水化学特征及成因[J].中国环境科学,2022,42(5):2250-2259.

Hou Zeming, Huang Lei, Han Xuan, et al. Hydrochemical characteristics and controlling factors of groundwater driven by coal mining in Shendong mining area [J]. China Environmental Science,2022,42(5):2250-2259.

[18] 李欢,王冲,朱大鹏,等.黄沙坪矽卡岩型和脉状铅锌矿成矿环境及其对深部找矿的指示[J].中国有色金属学报,2023,33(2):630-651.

Li Huan, Wang Chong, Zhu Dapeng, et al. Metallogenic environment of skarn-type and vein-type Pb-Zn ore bodies in Huangshaping deposit and its implications of deep deposit exploration[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2023,33(2):630-651.

[19] 祝新友,王京彬,王艳丽,等.湖南黄沙坪 W-Mo-Bi-Pb-Zn 多金属矿床硫铅同位素地球化学研究[J].岩石学报,2012,28(12):3809-3822.

Zhu Xinyou, Wang Jingbin, Wang Yanli, et al. Sulfur and lead isotope constraints on ore formation of the Huangshaping W-Mo-Bi-Pb-Zn polymetallic ore deposit, Hunan Province, South China[J]. Acta Petrologica Sinica, 2012,28(12):3809-3822.

[20] 艾昊.湖南黄沙坪多金属矿床成矿斑岩锆石 U-Pb 年代学及 Hf 同位素制约[J].矿床地质,2013,32(3):545-563.

Ai Hao. Zircon U-Pb geochronology and Hf isotopic compositions of ore-related granites from Huangshaping polymetallic deposit of Hunan Province [J]. Mineral Deposits,2013,32(3):545-563.

[21] 蓝坤,梁杏,李静.江汉平原汉江带地下水水化学特征分析[J].安全与环境工程,2020,27(5):1-9+16.

Lan Kun, Liang Xing, Li Jing, et al. Hydrochemical characteristics of groundwater of the Hanjiang zone in the Jianghan Plain[J]. Safety and Environmental Engineering, 2020,27(5):1-9+16.

[22] 彭康宁,张卫,朱恒华,等.山东招远市地下水水化学特征及水质评价[J].安全与环境工程,2018,25(4):106-111+138.

Peng Kangning, Zhang Wei, Zhu Henghua, et al. Hydrochemical characteristics and quality evaluation of groundwater in Zhaoyuan City[J]. Safety and Environmental Engineering,2018,25(4):106-111+138.

[23] 孟利,左锐,王金生,等.基于 PCA-APCS-MLR 的地下水污染源定量解析研究[J].中国环境科学,2017,37(10):3773-3786.

Meng Li, Zuo Rui, Wang Jinsheng, et al. Quantitative source apportionment of groundwater pollution based on PCA-APCS-MLR[J]. China Environmental Science, 2017, 37(10):3773-3786.

[24] Piper A M. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses [J]. Eos Transactions American Geophysical Union,1944,25(6):914-928.

[25] 朱春芳,龚建师,檀梦皎,等.淮北平原浅层地下水化学特征及水质动态研究[J].水文地质工程地质,2025,52(3):56-67.

Zhu Chunfang, Gong Jianshi, Tan Mengjiao, et al. Hydrochemical characteristics and water quality dynamic analysis of shallow groundwater in Huaibei Plain [J]. Hydrogeology & Engineering Geology,2025,52(3):56-67.

[26] Gibbs R J. Mechanisms controlling world water chemistry [J]. Science,1970,170(3962):1088-1090.

[27] 张亚欣,蔡子昭,谭肖波,等.大汶河流域浅层地下水水化学特征与水质类型识别[J].环境科学,2025,46(2):821-832.

Zhang Yaxin, Cai Zizhao, Tan Xiaobo, et al. Hydrochemical characteristics of shallow groundwater and identification of water quality types in the Dawen River Basin[J]. Environmental Science,2025,46(2):821-832.

[28] 丁启振,周殷竹,周金龙,等.吐鲁番盆地平原区地下水水化学成因机制及灌溉适宜性[J].中国环境科学,2024,44(10):5818-5829.
Ding Qizhen, Zhou Yinzhu, Zhou Jinlong, et al. Hydrogeochemical mechanism and irrigation suitability of groundwater in the plain area of Turpan Basin[J]. China Environmental Science,2024,44(10):5818-5829.

[29] 岳昌,高瑞忠,段利民,等.黄河典型支流大黑河流域地下水化学特征、控制因素及健康风险[J].环境科学,2025,46(12):7680-7693.
Yue Chang, Gao Ruizhong, Duan Limin, et al. Groundwater chemical characteristics, control factors, and health risks in the Dahei River Basin of typical tributary of the Yellow River[J]. Environmental Science,2025,46(12):7680-7693.

[30] Gao Li, Zhao Jingyu, Zhao Hongtao, et al. Water-rock action analysis and quality evaluation of shallow groundwater in Rural Areas: a case study of Suzhou City, Northern Anhui, China[J]. Water,2023,15(11):15112006.

[31] 曾丽,叶文荣,黄冀,等.浙东南沿海龙港地区地下水化学特征及成因[J].地质论评,2026(1):1-15.
Zeng Li, Ye Wenrong, Huang Ji, et al. Hydrochemical characteristics and formation mechanisms of groundwater in coastal Longgang area, southeastern Zhejiang[J]. Geological Review,2026(1):1-15.

[32] 汪名鹏.苏北滨海县深层地下水化学特征及成因[J].地质论评,2025,71(1):245-256.
Wang Mingpeng. Hydrochemical characteristics and formation mechanism of deep groundwater in Binhai County, Northern Jiangsu[J]. Geological Review, 2025, 71(1):245-256.

[33] 崔佳琪,李仙岳,史海滨,等.河套灌区地下水化学演变特征及形成机制[J].环境科学,2020,41(9):4011-4020.
Cui Jiaqi, Li Xianyue, Shi Haibin, et al. Chemical evolution and formation mechanism of groundwater in Hetao Irrigation Area[J]. Environmental Science, 2020, 41(9):4011-4020.

[34] Chapman P J, Reynolds B, Wheater H S. Sources and controls of calcium and magnesium in storm runoff: the role of groundwater and ion exchange reactions along water flowpaths[J]. Hydrology and Earth System Sciences,1997,1(3):671-685.

[35] 刘元晴,周乐,吕琳,等.河北省顺平县地下水化学特征及其成因分析[J].环境科学,2023,44(5):2601-2612.
Liu Yuanqing, Zhou Le, Lyu Lin, et al. Hydrochemical characteristics and control factors of groundwater in Shunping County, Hebei Province[J]. Environmental Science,2023,44(5):2601-2612.

[36] 李军,邹胜章,赵一,等.会仙岩溶湿地地下水主要离子特征及成因分析[J].环境科学,2021,42(4):1750-1760.
Li Jun, Zou Shengzhang, Zhao Yi, et al. Major ionic characteristics and factors of karst groundwater at Huixian Karst Wetland, China[J]. Environmental Science, 2021, 42(4):1750-1760.

[37] Samtio M S, Hakro A A A D, Jahangir T M, et al. Impact of rock-water interaction on hydrogeochemical characteristics of groundwater: using multivariate statistical, water quality index and irrigation indices of chachro sub-district, thar desert, sindh, Pakistan[J]. Groundwater for Sustainable Development,2023,20:100878.

[38] 王思翔,刘亚磊,王清,等.鄱阳湖生态经济区依赖地下水生态系统潜力分级评价[J].安全与环境工程,2026,33(3):340-351.
Wang Sixiang, Liu Yalei, Wang Qing, et al. Potential grading assessment of groundwater dependent ecosystems in Poyang Lake Ecological Economic Zone[J]. Safety and Environmental Engineering,2026,33(3):340-351.

[39] Gaillardet J, Dupré B, Louvat P, et al. Global silicate weathering and CO_2 consumption rates deduced from the chemistry of large rivers[J]. Chemical Geology, 1999, 159(1):3-30.

[40] 曹晏风,张明军,瞿德业,等.祁连山东端地表及地下水水化学时空变化特征[J].中国环境科学,2020,40(4):1667-1676.
Cao Yanfeng, Zhang Mingjun, Zhai Deye, et al. Temporal-spatial variation of surface and underground water chemistry in the eastern part of Qilian Mountains[J]. China Environmental Science,2020,40(4):1667-1676.

[41] 郑浩博,钱自卫,姜春露,等.水泥注浆引发砂层地下水环境劣化试验研究[J].中国环境科学,2026,46(2):821-832.
Zheng Haobo, Qian Ziwei, Jiang Chunlu, et al. Experimental study on the deterioration of groundwater environment in sand layers caused by cement grouting[J]. China Environmental Science,2026,46(2):821-832.

[42] 张荣,王中美,周向阳.羊昌河流域岩溶地下水水化学特征及影响因素分析[J].安全与环境工程,2019,26(4):15-20.
Zhang Rong, Wang Zhongmei, Zhou Xiangyang. Hydrochemical characteristics and influencing factors of the karst groundwater in Yangchang River Basin[J]. Safety and Environmental Engineering,2019,26(4):15-20.

[43] 彭岩波,徐东辉,王倩,等.山东省地下水特征污染组分识别研究[J].北京师范大学学报(自然科学版),2020,56(3):409-415.
Peng Yanbo, Xu Donghui, Wang Qian, et al. Identification of groundwater characteristic pollution components in Shandong Province[J]. Journal of Beijing Normal University (Natural Science),2020,56(3):409-415.

[44] Chapman B M, Jones D R, Jung R F. Processes controlling metal ion attenuation in acid mine drainage streams[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,1983,47(11):1957-1973.

[45] Bauer S, Beyer C, Kolditz O. Assessing measurement uncertainty of first-order degradation rates in heterogeneous aquifers[J]. Water Resources Research, 2006, 42(1): 003878.

[46] 王政权.地统计学及在生态学中的应用[M].北京:科学出版社,1999.
Wang Zhengquan. Geostatistics and its application in ecology [M]. Beijing:Science Press,1999.

[47] 代述勇,雷加强,赵景峰,等.塔里木盆地南缘策勒绿洲区地下水 TDS空间变异及水化学特征分析[J].中国沙漠,2010,30(3):722-729.
Dai Shuyong, Lei Jiaqiang, Zhao Jingfeng, et al. Spatial variability of groundwater TDS and hydrochemical characteristics in the Cele oasis area on the southern margin of the Tarim Basin[J]. Journal of Desert Research,2010,30(3):722-729.

[48] 韩双宝,周殷竹,郑焰,等.银川平原地下水化学成因机制与组分来源解析[J].环境科学,2024,45(8):4577-4588.
Han Shuangbao, Zhou Yinzhu, Zheng Yan, et al. Formation mechanism and source apportionment of hydrochemical components in groundwater in the Yinchuan Plain[J]. Environmental Science,2024,45(8):4577-4588.