

doi:10.3799/dqkx.2017.068

贵阳市三桥地区岩溶地下水水化学特征及其演化规律

李华, 文章*, 谢先军, 罗朝辉, 顾栩

中国地质大学环境学院, 湖北武汉 430074

摘要:贵阳市三桥地区岩溶地下水是贵阳市重要的生活及工农业用水水源,而贵州省岩溶系统发育异常复杂,对于岩溶水水化学及其演化特征尤其是水-岩相互作用方面的研究尚未见报道,为了保障该地区供水水质安全,以贵阳市三桥地区岩溶地下水为研究对象,通过系统的样品采集与氢氧同位素分析和水文地球化学模拟,针对岩溶地下水水化学组分的空间分布、演化特征及水-岩作用过程进行了系统的研究。研究表明:岩溶地下水水化学类型主要为 $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4\text{-Ca} \cdot \text{Mg}$ 型、 $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4\text{-Ca}$ 型、 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ 型和 $\text{HCO}_3\text{-Ca} \cdot \text{Mg}$ 型;研究区岩溶水主要来源于大气降水补给;研究区水化学特征主要受方解石、白云石、岩盐和石膏的溶解作用以及阳离子交替吸附作用控制。

关键词:贵阳市三桥地区;岩溶地下水;水化学演化;水文地球化学模拟;水文地质。

中图分类号: P592

文章编号: 1000-2383(2017)05-0804-09

收稿日期: 2016-12-20

Hydrochemical Characteristics and Evolution of Karst Groundwater in Sanqiao District of Guiyang City

Li Hua, Wen Zhang*, Xie Xianjun, Luo Zhaohui, Gu Xu

School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

Abstract: The karst groundwater in Sanqiao district of Guiyang City is the main water sources for local people, and the development of karst system in Guiyang is very complicated. However, the study of karst water chemistry and its evolutionary characteristics, especially water-rock interaction, has not been reported. In order to ensure the safety of water supply in the region, chemical components and hydrogen and oxygen isotopic data of the groundwater in the Sanqiao district of Guiyang are combined to determine the spatial distribution and evolution of chemical components in groundwater and distinguish the water-rock interaction processes in this study. It is found that the hydrochemical type of groundwater can be classified into $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4\text{-Ca} \cdot \text{Mg}$, $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4\text{-Ca}$, $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ and $\text{HCO}_3\text{-Ca} \cdot \text{Mg}$. The hydrogen and oxygen isotopes of groundwater show that the recharge of groundwater in research area is precipitation. Besides, hydrogeochemical simulation shows that the hydrochemical characteristics are controlled by the solution of calcite, dolomite, halite and gypsum as well as cation exchange.

Key words: Sanqiao area of Guiyang City; karst groundwater; hydrochemical evolution; hydrogeochemical simulation; hydrogeology.

0 引言

目前,国内外学者在进行岩溶水水文地球化学的研究中常采用的方法有水化学类型法、饱和指数法、离子比值法。近年来,同位素分析方法(吉淑华, 2007; Kohfahl *et al.*, 2008; 黄奇波等, 2015)和统计

学方法(Love *et al.*, 2004; 刘文波, 2015)也逐渐应用于该领域,而对于水-岩相互作用,则主要是水文地球化学模拟(Daniele *et al.*, 2011; 庄亚芹等, 2016),本文采用了以上该领域的常用方法,且与同位素分析和模拟方法相结合,研究了三桥地区的岩溶地下水,而此前,关于三桥岩溶地下水水化学及

基金项目:贵州省地勘基金项目(No.[2014]23)。

作者简介:李华(1992-),女,硕士研究生,主要从事水文地球化学相关工作。ORCID:0000-0003-0642-3584.E-mail:18071458022@163.com

* 通讯作者:文章, ORCID:0000-0001-9672-3219.E-mail:wenz@cug.edu.cn

引用格式:李华,文章,谢先军,等,2017.贵阳市三桥地区岩溶地下水水化学特征及其演化规律.地球科学,42(5):804-812.

水-岩相互作用的分析鲜有研究。

由于地质构造、水文地质结构及水动力条件的控制,导致贵州省岩溶系统发育异常复杂(杨明德, 1990)。贵阳市作为典型岩溶泉分布区,褶皱与断裂发育,岩溶水文地质条件复杂,因此,众多学者针对贵阳地区岩溶地下水开展了大量工作,主要包括岩溶地下水补、径、排条件,以及地下水动态特征的研究(綦娅和褚学伟, 2011;王中美和谭正莲, 2013)。此外,部分学者对该地区岩溶地下水水化学也开展了一定的研究工作,但主要集中在地下水环境同位素方面(李思亮和刘丛强, 2006;郎赞超等, 2008),而对于岩溶水水化学及其演化特征尤其是水-岩相互作用方面的研究尚未见报道。

贵阳市三桥地区岩溶地下水是贵阳市重要的生活及工农业用水水源,所以科学认识研究区地下水化学特征及其演化规律对于保障该地区供水水质安全具有重要意义。本文以贵阳市三桥地区岩溶地下水为研究对象,通过系统的样品采集与分析,识别了地下水化学类型以及其补给来源,分析了地下水在径流路径上的演化规律以及水-岩相互作用。

1 研究区概况

三桥地区位于贵阳市西郊(图 1),属亚热带湿

润温和气候地区,年平均温度为 15.3℃,7、8 月为全年最热的两个月,平均温度为 24℃;12 月至次年 2 月是一年中 最冷的 3 个月,平均温度 6℃左右。年降雨量为 1 200 mm 左右,降雨多集中于 5~8 月,占全年降雨量的 60%以上。

区内水系较发育,流经的河流主要有南明河、小车河、市西河等,均属乌江水系。

研究区地貌以岩溶山地地形为主,一系列近南北走向的溶丘与洼地、槽谷相间分布。地势总趋势为北高南低。山峰最高点漆树老包 1 363 m、点灯坡 1 375 m,最低处二桥 1 080 m、蔡家关(工学院) 1 100 m。

区内碳酸盐岩分布最为广泛,其次为碎屑岩,碳酸盐岩主要分为灰岩与白云岩。区内古、中生界产生强烈褶皱和断裂,区内褶皱和断裂以北北东向为主,主要构造有:长坡岭背斜、二桥向斜、长坡岭逆断层、小关逆断层、老阳关断层和黔灵湖断层(郎赞超, 2005)。

在三桥地区,由于缺乏统一规划,各单位在开采地下水的过程中,为了方便都就近打井取水,造成地下水开采相对集中,开采量大,形成降落漏斗群,破坏了该区水文地质结构,产生环境水文地质效应。在三桥地段年内正常使用的生产开采井有 6 眼,3026 号井为较大单位用水,抽水时间为连续每日定时抽水,其余生产井均为不定时抽水井。累计年开采量为

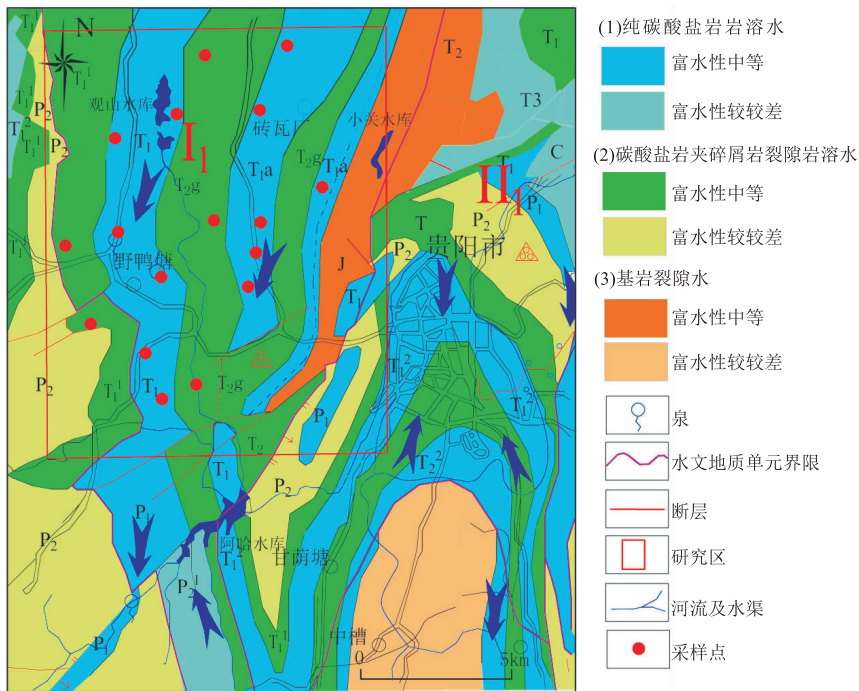


图 1 研究区水文地质及采样点分布

Fig.1 Study area and location of the sampling points

34.07 万 m^3 , 枯、丰水期降落漏斗面积分别为 2.26 km^2 和 2.06 km^2 , 漏斗中心水位位于 3062 ~ 3072 号生产井之间。

区内岩溶地下水多为潜水, 其埋藏浅, 主要在地势低洼的地区排泄(李兴中和李双岱, 1986)。根据三桥的水文地质背景和地下水存储状态、地下水的动力特征等因素, 三桥地区的地下水可以被分为以下两种类型: 碳酸盐岩岩溶水和基岩裂隙水。碳酸盐岩岩溶水又可以分为以下两类: 纯碳酸盐岩岩溶水和碳酸盐岩夹碎屑岩岩溶水(图 1)。

本文主要以碳酸盐岩岩溶水为研究对象。研究区位于贵阳三桥一级水文地质单元的野鸭堂子单元, 此单元以北为地下水的补给区, 地下水在单元内由北向南流动(图 1), 出露在地表低洼的地方, 在阿哈水库南面有可溶岩段, 其中部分地下水向南流动, 流入到阿哈水库中(张罗致, 2011)。

三桥水文地质单元是以南部地下水分水岭为南边界, 黔灵湖—阿哈寨阻水断裂结合三叠系上统和侏罗系砂页岩地层为东边界, 西边界是二叠系吴家坪组顶部(P_2w)、长兴组底部(P_2c^1)的页岩、硅质岩、煤层及二叠系上统大冶组上段页岩(T_1d^1), 此边界为隔水边界, 猫跳河与南明河分水岭为北边界。该单元内地表岩溶发育, 呈串珠状分布了南北向的落水洞、洼地、溶潭等, 地下水自北向南径流, 在三桥一带排泄, 因含水层上部常有泥质层覆盖, 故部分地区地下水具有承压性。

野鸭堂子单元(I_1): 阿哈水库和花溪水库下游的断裂富水带是野鸭堂子单元与猫洞子单元之间的分水岭。单元内地下水主要从北面补给, 顺层向南流动, 部分在地表低洼处出露, 阿哈水库南面可溶岩段有部分地下水则向南流动汇入阿哈水库。

2 样品采集与测试

采样点的布置如图 1 所示, 基于地下水流动方向、地层特征, 笔者选取部分具有代表性的地下河出口及岩溶泉完成样品采集。研究小组于 2015 年 1 月和 8 月分别对贵阳市三桥及周边进行枯水期和丰水期的野外采样工作, 共采集枯水期样品 21 件, 其中碳酸盐岩岩溶水 15 件、碳酸盐岩夹碎屑岩岩溶水 6 件; 丰水期样品 17 件, 其中碳酸盐岩岩溶水 14 件、碳酸盐岩夹碎屑岩岩溶水 3 件。所有样品均完成主要离子含量测试分析, 丰水期样品同时完成氢氧同位素测试分析, 于 2016 年 4 月补采了枯水期水样用

于氢氧同位素测试, 由于分析结果与丰水期一致, 所以本文只采用了丰水期数据进行分析, 没有赘述枯水期相关分析内容。

采样瓶采用 50 mL 聚乙烯瓶, 取样前用去离子水清洗采样瓶 3 次, 所采水样润洗 3 次, 所有地下水样均用 0.45 μm 微孔滤膜过滤; 用于氢氧同位素测试的样品保证水样装满采样瓶, 无顶空; 用于阳离子测试的样品, 添加 0.1 mL 优级纯 HNO_3 使其 $\text{pH} < 2$; 用于阴离子测试的样品, 过滤后直接保存用于测试分析。

现场测定指标包括 pH 、氧化还原电位(E_h)和水温(T), 采用 HACH 便携式多参数水质分析仪测试。碱度在现场用稀盐酸滴定的方法测定。实验室测试的指标包括: Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 等阴离子使用离子色谱仪 ICS-1100 进行测定; Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 等阳离子和微量元素用 ICP-OES 等离子体光谱仪(Thermo, iCAP 6300)进行测定; 氢氧同位素则是用北京理加公司液态水同位素仪测试。所测水样的阴阳离子电荷平衡误差在 5% 以内, δD 的误差为 $\pm 0.6\%$, $\delta^{18}\text{O}$ 的误差为 $\pm 0.2\%$ 。

3 结果与分析

3.1 研究区水化学特征

枯水期和丰水期地下水水样的 pH 为 6.67 ~ 7.68, 大多数水样偏弱碱性, 其中, 枯水期 pH 变化范围为 6.67 ~ 7.46, 丰水期 pH 变化范围为 6.97 ~ 7.68, 丰水期 pH 环境较枯水期而言偏碱性(表 1)。

按照舒卡列夫分类法, 研究区内碳酸盐岩含水岩组地下水主要类型是 $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4\text{-Ca}$ 型, 碳酸盐岩夹碎屑岩含水岩组地下水主要类型是 $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4\text{-Ca} \cdot \text{Mg}$ 型, 其次是 $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4\text{-Ca}$ 型。总体上, 研究区地下水以 $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4\text{-Ca} \cdot \text{Mg}$ 和 $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4\text{-Ca}$ 型为主, 含有少量的 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ 和 $\text{HCO}_3\text{-Ca} \cdot \text{Mg}$ 型地下水。 $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4\text{-Ca} \cdot \text{Mg}$ 型地下水较多, 主要分布在研究区中部, 矿化度为 274 ~ 653 mg/L , 平均值为 538 mg/L ; 地下水 $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4\text{-Ca}$ 型分布较广, 在研究区东、南、西、北 4 个方向都有分布, 矿化度为 375 ~ 692 mg/L , 平均值为 536 mg/L ; $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ 型地下水较少, 在研究区西北部一带少量分布, 矿化度为 389 ~ 474 mg/L , 平均值为 431 mg/L ; $\text{HCO}_3\text{-Ca} \cdot \text{Mg}$ 型地下水很少, 在研究区西部零星出现, 矿化度为 314 ~ 359 mg/L , 平均值为 358 mg/L (表 1, 图 2)。所有水

表1 枯水期和丰水期水样测试数据

Table 1 The data of groundwater samples in dry season and wet season

样品编号	T(°C)	pH	(mg·L ⁻¹)								
			K ⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻	TDS
枯水期											
GY01	16.1	7.16	3.25	118.40	13.65	32.49	27.16	170.84	36.94	355.7	586
GY03	16.2	6.69	3.95	123.10	20.54	33.31	39.17	203.94	33.23	342.9	636
GY04	16.6	6.83	2.07	113.90	17.42	33.11	32.12	199.87	40.70	314.6	599
GY06	16.4	6.78	8.55	139.00	18.40	27.95	31.96	229.56	20.55	342.9	652
GY07	16.5	6.67	6.16	151.30	14.92	12.00	33.28	160.21	32.59	282.0	557
GY08	6.5	6.97	1.35	136.00	6.09	3.81	11.62	61.42	14.15	299.6	389
GY10	12.4	6.95	1.38	84.58	21.37	17.09	26.09	110.45	0.00	219.5	385
GY11	13.3	7.07	1.69	91.77	6.89	25.34	13.63	50.56	32.93	298.0	376
GY12	15.7	6.75	4.85	118.90	13.14	11.10	20.62	103.23	25.13	251.5	427
GY13	19.2	7.11	0.91	79.93	2.85	24.64	8.36	37.14	10.97	291.6	314
GY15	16.4	7.46	1.14	101.40	9.70	32.79	15.75	120.72	42.44	325.2	489
GY16	17.6	6.74	1.48	125.90	8.87	33.53	21.41	176.54	25.46	362.1	579
GY17	16.7	7.20	4.15	63.62	3.55	19.61	6.27	61.43	0.00	214.7	274
GY18	17.2	6.78	3.36	133.60	17.38	31.23	35.07	262.70	30.60	272.4	653
GY19	16.5	6.74	2.91	115.90	13.69	27.66	22.94	154.21	15.82	307.6	510
GY02	16.2	6.8	1.72	105.50	11.92	32.22	30.32	125.57	35.43	341.3	516
GY05	16.7	6.84	6.69	116.90	22.50	25.93	31.77	145.41	22.15	334.9	547
GY09	12.3	7.21	9.48	101.00	6.48	19.38	17.71	89.37	0.00	349.3	474
GY14	15.1	6.90	1.96	85.03	16.48	26.01	11.85	71.64	8.52	288.4	359
GY20	15.7	6.94	5.77	112.00	13.59	10.72	22.66	122.90	0.00	229.1	407
GY21	17.6	6.75	9.88	139.30	24.84	22.90	43.80	179.87	33.98	318.8	621
丰水期											
GY01	19.7	7.09	6.48	104.74	24.12	36.47	29.38	164.24	36.86	373.0	727
GY03	17.9	6.99	8.50	108.23	33.99	36.16	38.50	196.28	41.48	344.1	776
GY04	18.1	7.15	4.94	105.49	35.05	39.34	36.77	203.80	52.63	327.1	777
GY06	19.9	7.18	11.26	126.94	21.31	33.58	23.72	283.54	25.62	281.1	833
GY07	19.3	6.97	11.60	131.41	26.15	12.30	37.42	176.87	51.47	281.1	758
GY08	22.2	7.34	1.95	105.39	7.80	2.87	7.50	48.26	11.09	303.2	476
GY10	20.9	7.21	16.83	69.75	18.47	20.63	13.46	91.06	33.03	248.7	481
GY11	19.3	7.56	1.74	71.01	9.14	25.55	11.74	47.29	36.42	304.9	451
GY12	19.4	7.25	8.87	105.52	15.32	9.71	15.13	114.05	25.36	269.1	568
GY13	21.7	7.37	0.89	63.74	3.95	25.47	7.38	40.38	25.42	304.9	407
GY17	19.4	7.68	7.20	52.75	5.70	19.90	5.09	97.05	16.22	218.0	389
GY19	19.9	7.10	4.11	97.60	15.29	30.11	16.77	176.17	20.16	291.3	636
GY22	18.7	7.51	1.46	68.67	3.47	19.64	3.70	56.71	12.60	252.1	385
GY23	20.3	7.22	5.13	126.79	27.76	7.34	37.31	137.77	76.14	218.0	692
GY14	19.7	7.30	4.47	69.56	7.40	26.62	10.94	60.85	10.97	299.8	435
GY20	20.3	7.09	10.27	101.85	20.70	10.50	20.33	116.36	29.27	235.1	561
GY21	20.6	7.07	19.48	115.93	40.27	22.78	43.51	164.91	49.69	328.8	771

样都是矿化度小于1000 mg/L的淡水.重碳酸型水主要分布在地下水径流路径的上游以及人口分布较少地区,重碳酸硫酸型水分布在地下水径流路径的下游以及人口密集区.因此笔者推测,地下水类型在区域上的分布也许与地下水的流动途径或人类活动有关.

3.2 径流路径上水化学特征

结合研究区地下水自北向南的流动方向,本文选取了两条径流路径来分析,路径1:GY10→

GY11→GY01→GY16→GY03,路径2:GY09→GY14→GY05,见图1,这两条路径分别位于纯碳酸盐岩含水层和碳酸盐岩夹碎屑岩含水层.由研究区的水文地质条件可知,碳酸盐岩夹碎屑岩含水层的富水性相对于碳酸盐岩含水层而言是相对弱透水层,并且两个含水层之间存在相对隔水层阻隔,地下水主要是在各自含水层中做顺层运动,含水层之间的越流可以忽略,研究区地下水的流动方向由北至南,即此两条径流路径都是顺着地下水的流动方向.

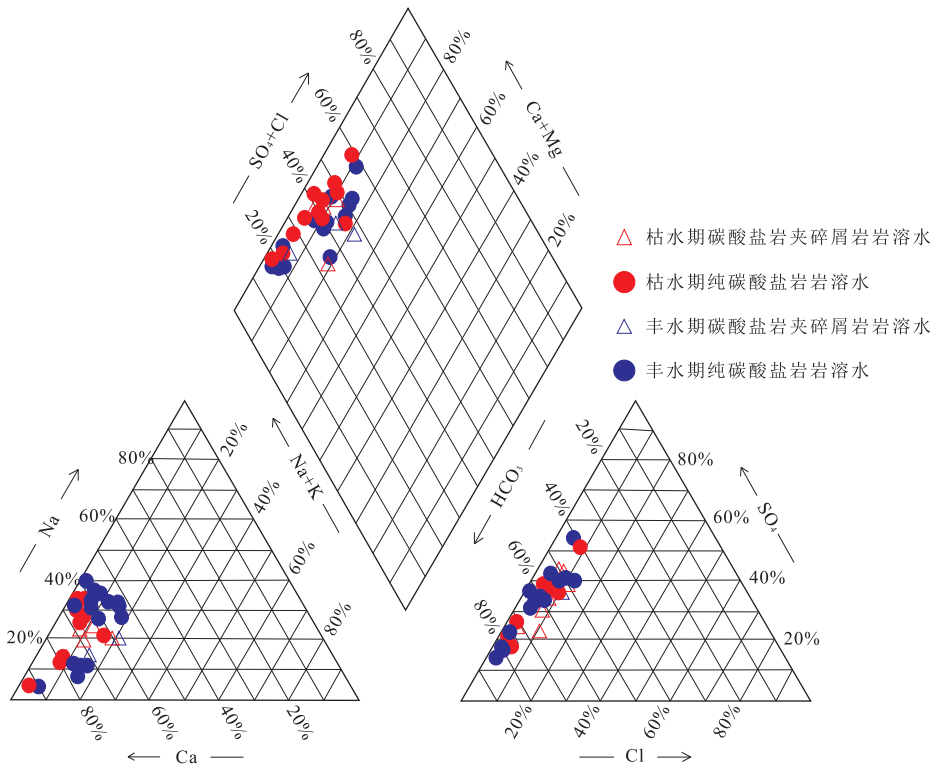


图 2 地下水样品 Piper 三线图

Fig.2 Piper diagram of groundwater samples

路径 1 上地下水的类型由 $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4\text{-Ca}$ 、 $\text{HCO}_3\text{-Ca} \cdot \text{Mg}$ 型水转化为 $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4\text{-Ca} \cdot \text{Mg}$ 型水；路径 2 上地下水的类型由 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ 型水转化为 $\text{HCO}_3\text{-Ca} \cdot \text{Mg}$ 型水，再转化为 $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4\text{-Ca}$ 型水，即由重碳酸型水转化为重碳酸硫酸型水。

从图 3a 和 3b 可以看出，沿着地下水的流动方向，两条径流路径上的地下水温度都呈逐步升高趋势，由 GY10 地下水样点的 $12.4\text{ }^\circ\text{C}$ 升高到 GY06 地下水样点的 $17.2\text{ }^\circ\text{C}$ ，升高了 $4.8\text{ }^\circ\text{C}$ ；由 GY09 至 GY05 采样点，地下水温度升高了 $4.4\text{ }^\circ\text{C}$ 。从图 3c 和 3d 可以看出，在 2005 年 4 月，此 5 个水样点的地下水 pH 值均在 7 以上，均值为 7.5，而 2015 年的水样点的 pH 值都在 6.8 左右，因此，地下水的 pH 值是随着时间呈递减趋势，地下水由偏碱性变为偏酸性。其产生的原因可能是城镇化进程中，修建的越来越多的化工厂将工业废水直接排入河流等地表水，而地表水进而补给地下水，导致地下水被污染，pH 值降低。另外，从路径 1 和路径 2 的曲线可以看出，在地下水的流动方向上，pH 值是逐步降低的，从中性逐步变为偏酸性。从图 3e~3h 可以看出，阳离子和阴离子的含量顺着地下水的流动方向都是呈递增趋势，这一趋势可能与水-岩作用有关，顺着地下水的

流动方向，矿物被不断溶解，例如方解石和白云石的溶解导致水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 不断增多。阳离子浓度大小依次是 $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ ，阴离子浓度大小依次是 $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ 。从图 3i 和 3j 可以看出，方解石、白云石、石膏和盐岩的矿物饱和指数呈逐步增大趋势，表明在地下水的径流路径上，由于以上矿物的不断溶解，导致地下水中的相关离子含量增多，最终可能致使其矿物达到饱和或者接近饱和状态。同时可以看出，盐岩的饱和指数明显低于其他 3 种矿物。4 种矿物中，只有方解石的饱和指数增长到了 0 以上，表示已经达到饱和状态。白云石的矿物饱和指数越来越接近于 0，表示白云石接近饱和状态。

3.3 岩溶水的补给来源

氢氧同位素是研究地下水起源与演化的理想示踪剂，本研究利用地下水中的稳定氢氧同位素识别研究区地下水补给来源(邢丽娜, 2012; 袁建飞等, 2016)，结果如图 4 所示。由 GNIP 可知贵阳市当地大气降水线为 $\delta\text{D}=8.82\delta^{18}\text{O}-22.065$ ， $R^2=0.98$ 。贵阳市当地大气降水线方程斜率 8.82 略高于全球大气降水线斜率 8，为大洋来源(太平洋及印度洋)水汽受瑞利分馏所引起的纬度效应及气候效应微弱所致。大气降

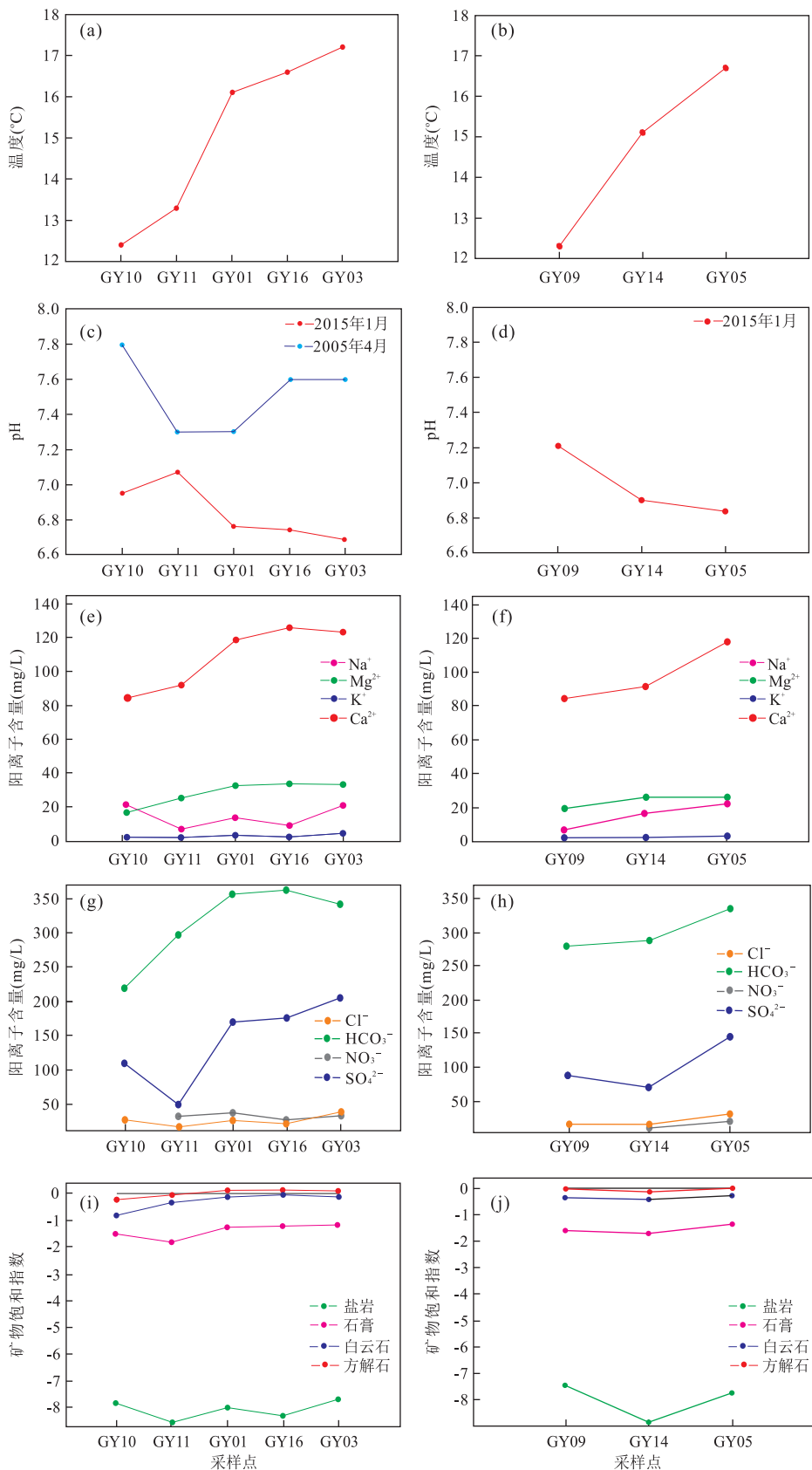


图 3 路径 1(左)和路径 2(右)温度变化(a,b)、pH 变化(c,d)、阳离子变化(e,f)、阴离子变化(g,h)和矿物饱和指数变化(i,j)
 Fig.3 The changes of temperature (a,b),pH (c,d),positive ion (e,f),negative ion (g,h) and saturation indexes (i,j) on route 1(left) and route 2 (right)

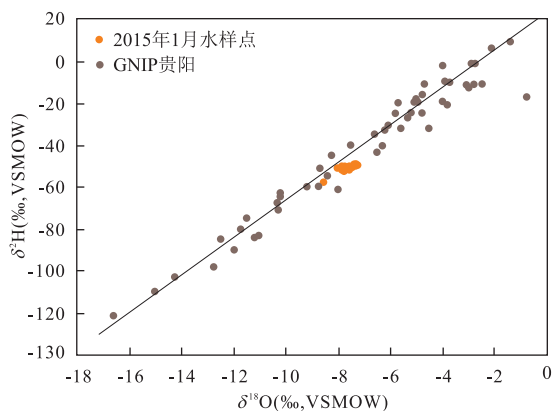


图 4 研究区地下水氢氧同位素组成

Fig.4 Plot of oxygen and hydrogen isotopic compositions of groundwater in the study area

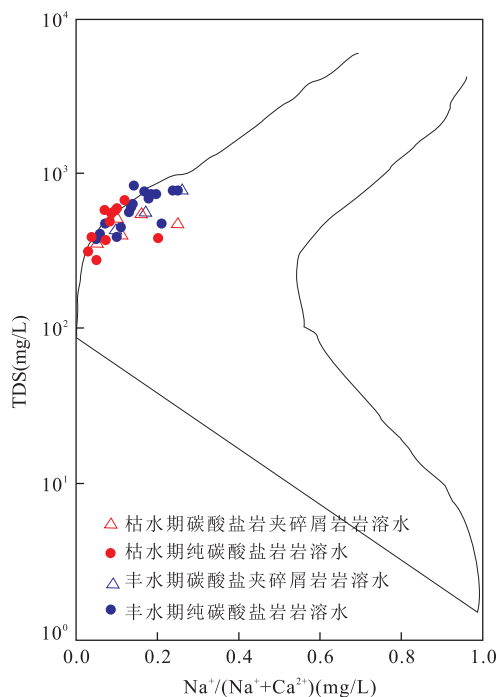


图 5 研究区地下水样品 Gibbs 图

Fig.5 The Gibbs graph of groundwater samples in study area

水中自 1988 年 1 月到 1992 年 12 月, δD 范围为 $-121.2\text{‰} \sim 16.5\text{‰}$, 均值 -37.5‰ ; $\delta^{18}O$ 范围为 $-16.7\text{‰} \sim -0.73\text{‰}$, 均值 -6.75‰ 。所采样品中 δD , $\delta^{18}O$ 相对集中, δD 的变化范围为 $-47.79\text{‰} \sim -57.66\text{‰}$, 均值为 -44.77‰ ; $\delta^{18}O$ 的变化范围为 $-7.26\text{‰} \sim -8.52\text{‰}$, 均值为 -7.71‰ 。岩溶水水样点都是集中分布在贵阳市当地大气降水线附近, 表明研究区地下水的补给来源是大气降水为主。

3.4 水-岩相互作用

3.4.1 岩石化学风化作用 将研究区的地下水样

投在 Gibbs 图上, 从图 5 可以看出, 地下水样均分布在 Gibbs 图中部左侧位置, $Na^+/(Na^+ + Ca^{2+})$ 浓度比较小, 全部小于 0.3, TDS 值主要分布在 200~800 mg/L 之间, 同时丰水期的 TDS 值和 $Na^+/(Na^+ + Ca^{2+})$ 都略大于枯水期的 TDS 值和 $Na^+/(Na^+ + Ca^{2+})$, 碳酸盐岩夹碎屑岩岩溶水的 $Na^+/(Na^+ + Ca^{2+})$ 要稍高于碳酸盐岩岩溶水, 以上特征表明研究区地下水样的阳离子主要来自于岩石化学风化作用, 大气降水和蒸发浓缩作用对 $Na^+/(Na^+ + Ca^{2+})$ 比值的影响较弱。

3.4.2 PHREEQC 模拟

水文地球化学模拟是研究地质生态、地下水污染的一种新的方法, 还可以定量模拟各种自然过程和人类活动影响下的水-岩相互作用(陈宗宇, 1995; 郭永海等, 1997)。本文选择了两条径流路径(图 1), 路径 1: GY10→GY11→GY01→GY16→GY03; 路径 2: GY09→GY14→GY05。路径 1 位于纯碳酸盐岩含水层, 路径 2 位于碳酸盐岩夹碎屑岩含水层。地下水均在各自的含水层中做顺层运动, 流动方向由北向南。

三桥地区的岩性主要是碳酸盐岩, 比如灰岩和白云岩, 部分地区地层中还夹有石膏, 地下水中 Cl^- 和 Na^+ 主要来自于盐岩的溶解, 方解石、白云石的水解过程中需要 CO_2 参与反应, 在纯碳酸盐岩含水层中, 由于其中并没有发生阳离子交替吸附作用的地层, 所以路径 1 上不考虑阳离子交替吸附作用, 而碳酸盐岩夹碎屑岩含水层中的碎屑岩地层即是发生阳离子交替吸附作用的场地, 所以路径 2 将阳离子交替吸附作用设为“可能矿物相”。所以, 该模型中确定的主要“可能矿物相”有方解石、白云石、石膏、盐岩、 CO_2 、阳离子交换以上 6 种, 路径 1 中不考虑阳离子交替吸附作用。

结果表明: 路径 1 上刚开始方解石、白云石、石膏和盐岩都是发生溶解作用, 然后, 随着石膏的溶解, 溶液中 Ca^{2+} 浓度的增加, 方解石首先沉淀下来, 水中 Ca^{2+} 减少, 使白云石进一步溶解, 发生脱白云石化作用, 随着地下水的溶滤作用的继续发生, 地下水中的离子含量继续增加, 其次白云石也开始沉淀, 石膏和盐岩一直处于溶解状态(表 2); 路径 2 上只有方解石沉淀, 白云石、石膏、方解石和盐岩一直处于溶解状态。两条路径上的矿物的溶解沉淀规律与前文求得的路径上的矿物的饱和指数变化规律也相吻合(表 3)。

表2 路径1反向模拟结果

Table 2 The reverse simulation results of route 1

摩尔转移量		GY10→GY11	GY11→GY01	GY01→GY16	GY16→GY03
矿物相	化学式				
方解石	CaCO ₃	1.911×10 ⁻⁴	-5.017×10 ⁻⁴	-2.025×10 ⁻⁵	-
白云石	CaMg(CO ₃) ₂	2.873×10 ⁻⁴	3.391×10 ⁻⁴	3.658×10 ⁻⁴	-2.504×10 ⁻⁴
石膏	CaSO ₄ ·2H ₂ O	3.974×10 ⁻⁴	1.120×10 ⁻³	5.822×10 ⁻⁴	4.721×10 ⁻⁴
盐岩	NaCl	1.394×10 ⁻⁴	3.697×10 ⁻⁴	-	4.096×10 ⁻⁴
CO ₂	CO ₂	1.060×10 ⁻⁴	1.169×10 ⁻³	2.883×10 ⁻⁴	-3.369×10 ⁻⁴

注:负值表示沉淀,正值表示溶解;“-”表示该矿物未参与反应。

表3 路径2反向模拟结果

Table 3 The reverse simulation results of route 2

摩尔转移量		GY09→GY14	GY14→GY05
矿物相	化学式		
方解石	CaCO ₃	-7.330×10 ⁻⁴	-
白云石	CaMg(CO ₃) ₂	3.263×10 ⁻⁴	1.257×10 ⁻⁴
石膏	CaSO ₄ ·2H ₂ O	1.629×10 ⁻⁴	6.929×10 ⁻⁴
盐岩	NaCl	2.325×10 ⁻⁴	5.623×10 ⁻⁴
CO ₂	CO ₂	-	3.313×10 ⁻⁴
阳离子交换	CaX ₂	-1.014×10 ⁻⁴	2.296×10 ⁻⁴
	MgX ₂	-	-
	Na ₂ X	2.027×10 ⁻⁴	-3.001×10 ⁻⁴

注:负值表示沉淀,正值表示溶解;“-”表示该矿物未参与反应。

4 结论

研究区内纯碳酸盐岩岩溶水和碳酸盐岩夹碎屑岩岩溶水都是以大气降水补给来源,地下水类型主要是以 HCO₃⁻·SO₄⁻-Ca·Mg 和 HCO₃⁻·SO₄⁻-Ca 型水为主,含有少量的 HCO₃⁻-Ca 和 HCO₃⁻-Ca·Mg 型水。阳离子以 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 为主,阴离子以 HCO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 为主。

沿着地下水的流动方向,阴阳离子的浓度呈递增趋势;研究区内方解石、白云石、石膏和盐岩的矿物饱和指数在地下水径流路径上逐步增长,所以矿物的溶解沉淀顺序为4种矿物共同溶解→方解石沉淀,其他3种矿物继续溶解→方解石、白云石沉淀,石膏和盐岩继续溶解。地下水中离子来源主要是碳酸盐岩矿物的溶解作用,其中还有阳离子交替吸附作用。

References

Chen, Z. Y., 1995. Advancements of Hydrogeochemical Modeling. *Advance in Earth Sciences*, 10 (3): 278 - 282 (in Chinese with English abstract).

Daniele, L., Vallejos, A., Sola, F., et al., 2011. Hydrogeochemical Processes in the Vicinity of a Desalination Plant (Cabo de Gata, SE Spain). *Desalination*, 277 (1-3): 338 - 347. doi:10.1016/j.desal.2011.04.052

Guo, Y. H., Shen, Z. L., Zhong, Z. S., 1997. Geochemical Simulation Chemical Environment Evolution of Groundwater in Hebei Plain. *Science in China (Ser. D)*, 27 (4): 360 - 365 (in Chinese).

Huang, Q. B., Qin, X. Q., Liu, P. Y., et al., 2015. Impact of Acid to $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ of Karst Groundwater and Carbon Sink in Dry Season in Guilin. *Earth Science*, 40 (7): 1237 - 1247 (in Chinese with English abstract).

Ji, S. H., 2007. The Role of Oxygen-Hydrogen Isotopic Research in Ordovician Limestone Karstic Water Recharge, Runoff and Drainage Conditions in Kouquangou South, Datong Mining Area. *Coal Geology of China*, 19 (1): 36 - 38 (in Chinese with English abstract).

Kohfahl, C., Rodriguez, M., Fenk, C., et al., 2008. Characterising Flow Regime and Interrelation between Surface-Water and Ground-Water in the Fuente de Piedra Salt Lake Basin by Means of Stable Isotopes, Hydrogeochemical and Hydraulic Data. *Journal of Hydrology*, 351 (1-2): 170 - 187. doi: 10.1016/j.jhydrol.2007.12.008

Lang, Y. C., 2005. Geochemical Characteristics of Cycling of Substances in Karst Groundwater System: A Case Study from Guiyang and Zunyi Cities, China (Dissertation). Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing (in Chinese with English abstract).

Lang, Y. C., Liu, C. Q., Satake, H., et al., 2008. $\delta^{37}\text{Cl}$ and $\delta^{34}\text{S}$ Variations of Cl⁻ and SO₄²⁻ in Groundwater and Surface Water of Guiyang Area, China. *Advances in Earth Science*, 23 (2): 151 - 159 (in Chinese with English abstract).

Li, S. L., Liu, C. Q., 2006. The Character and Application of $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ in the Groundwater of Guiyang. *Carsologica Sinica*, 25 (2): 108 - 111 (in Chinese with English abstract).

Li, X. Z., Li, S. D., 1986. On the Karst Hydrogeological Conditions and Some Related Issues in Guiyang Area Based on the Interpretation of Aerial and Satellite Images. *Carsologica Sinica*, (S1): 88 - 98 (in Chinese with English abstract).

Liu, W. B., 2015. Groundwater Hydro-Chemical Characteristics Study in Hetao Plain (Dissertation). China University of

- Geosciences, Beijing (in Chinese with English abstract).
- Love, D., Hallbauer, D., Amos, A., et al., 2004. Factor Analysis as a Tool in Groundwater Quality Management: Two Southern African Case Studies. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 29(15–18): 1135–1143. doi: 10.1016/j.pce.2004.09.027
- Qi, Y., Chu, X. W., 2011. Evaluation of Underground Water in Guiyang City. *Environmental Science and Management*, 36(10): 173–175 (in Chinese with English abstract).
- Wang, Z. M., Tan, Z. L., 2013. Analysis of Dynamic Characteristics on Karst Groundwater in Guiyang City. *Journal of Guizhou University (Natural Sciences)*, 30(1): 27–32, 42 (in Chinese with English abstract).
- Xing, L. N., 2012. Groundwater Hydrochemical Characteristics and Hydrogeochemical Processes Approximately along Flow Paths in the North China Plain. China University of Geosciences, Beijing.
- Yang, M. D., 1990. A Brief Account of Karst Landscape Characteristics of Guizhou Plateau. *Journal of Guizhou Normal University (Natural Sciences)*, 8(2): 1–3 (in Chinese).
- Yuan, J. F., Deng, G. S., Xu, F., et al., 2006. Hydrogeochemical Characteristics of Karst Groundwater in the Northern Part of the City of Bijie. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 43(1): 12–21 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, L. Z., 2011. Main Hydrogeological Question of Guiyang Urban Rail 1 Line Project (Dissertation). Chengdu University of Technology, Chengdu (in Chinese with English abstract).
- Zhuang, Y. Q., Guo, Q. H., Liu, M. L., et al., 2016. Geochemical Simulation of Thioarsenic Speciation in High-Temperature, Sulfide-Rich Hot Spring: A Case Study in the Rehai Hydrothermal Area, Tengchong, Yunnan. *Earth Science*, 41(9): 1499–1510 (in Chinese with English abstract).
- 10(3): 278–282.
- 郭永海, 沈照理, 钟佐桑, 1997. 河北平原地下水化学环境演化的地球化学模拟. *中国科学(D辑)*, 27(4): 360–365.
- 黄奇波, 覃小群, 刘朋雨, 等, 2015. 酸雨对桂林枯水期岩溶地下水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 及碳汇效应的影 响. *地球科学*, 40(7): 1237–1247.
- 吉淑华, 2007. 大同矿区口泉沟南氢氧同位素研究在分析奥灰岩溶水补径排条件中的应用. *中国煤田地质*, 19(1): 36–38.
- 郎赟超, 2005. 喀斯特地下水文系统物质循环的地球化学特征——以贵阳市和遵义市为例 (博士学位论文). 北京: 中国科学院地球化学研究所.
- 郎赟超, 刘丛强, Satake, H., 等, 2008. 贵阳地表水—地下水的硫和氯同位素组成特征及其污染物示踪意义. *地球科学进展*, 23(2): 151–159.
- 李思亮, 刘丛强, 2006. 贵阳地下水硝酸盐氧同位素特征及应用. *中国岩溶*, 25(2): 108–111.
- 李兴中, 李双岱, 1986. 从航卫片解译对贵阳地区岩溶水文地质条件的探讨. *中国岩溶*, (增刊 1): 88–98.
- 刘文波, 2015. 河套平原地下水化学特征研究 (博士学位论文). 北京: 中国地质大学.
- 綦娅, 褚学伟, 2011. 贵阳市地下水资源评价. *环境科学与管理*, 36(10): 173–175.
- 王中美, 谭正莲, 2013. 贵阳市岩溶地下水动态特征分析. *贵州大学学报: 自然科学版*, 30(1): 27–32, 42.
- 邢丽娜, 2012. 华北平原典型剖面上地下水化学特征和水文地球化学过程. 北京: 中国地质大学.
- 杨明德, 1990. 贵州高原喀斯特景观特征简述. *贵州师范大学学报: 自然科学版*, 8(2): 1–3.
- 袁建飞, 邓国仕, 徐芬, 等, 2016. 毕节市北部岩溶地下水水文地球化学特征. *水文地质工程地质*, 43(1): 12–21.
- 张罗致, 2011. 贵阳市轨道交通 1 号线主要水文地质问题分析 (硕士学位论文). 成都: 成都理工大学.
- 庄亚芹, 郭清海, 刘明亮, 等, 2016. 高温富硫化物热泉中硫代砷化物存在形态的地球化学模拟: 以云南腾冲热海水热区为例. *地球科学*, 41(9): 1499–1510.

附中文参考文献

陈宗宇, 1995. 水文地球化学模拟研究的现状. *地球科学进展*,