

<https://doi.org/10.3799/dqkx.2019.214>



贵阳市岩溶地下水水化学演化机制： 水化学和锶同位素证据

苏春利¹, 张雅¹, 马燕华², 刘文波³

1. 中国地质大学环境学院, 湖北武汉 430074

2. 海南省环境科学研究院, 海南海口 570026

3. 中国地质环境监测院, 北京 100081

摘要: 岩溶地下水的水化学特征及其水岩作用过程研究对岩溶地下水合理开发利用和污染防治具有重要意义。综合利用水化学分析、主要离子比值、锶含量和⁸⁷Sr/⁸⁶Sr比值分析和反向水文地球化学模拟, 深入分析了贵阳市地下水和地表水不同季节的水化学特征变化和水文地球化学演化过程。水化学特征分析表明, 贵阳市地下水以HCO₃·SO₄-Ca型和HCO₃-Ca·Mg型为主, 水化学组成在季节和空间分布上存在一定的规律性变化, 地表水与地下水的直接混合对地下水化学组成有一定的影响。锶同位素比值和水文地球化学反向模拟表明, 地下水水化学组分主要受岩石风化作用的控制, 以方解石和白云石为主的碳酸盐的溶解-沉淀作用以及硫酸盐和岩盐的溶解是控制研究区地下水水化学特征的重要过程, 并受上覆孔隙含水层硅酸盐矿物水解的影响。

关键词: 岩溶地下水; 水-岩作用; 锶同位素; 反向水文地球化学模拟; 贵阳市; 水文地质。

中图分类号: P641.3

文章编号: 1000-2383(2019)09-2829-10

收稿日期: 2019-06-29

Hydrochemical Evolution Processes of Karst Groundwater in Guiyang City: Evidences from Hydrochemistry and ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr Ratios

Su Chunli¹, Zhang Ya¹, Ma Yanhua², Liu Wenbo³

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

2. Hainan Institute of Environmental Sciences, Haikou 570026, China

3. China Geological Environment Monitoring Institute, Beijing 100081, China

Abstract: Study on hydrochemical characteristics and water-rock interaction is of great significance to ascertain the causes of groundwater pollution and the sustainable use of karst water. Hydrochemical components and types, ion ratios, strontium content, ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratio and inverse hydrogeochemical modelling were employed to identify hydrochemical evolutionary processes of karst groundwater in Guiyang City. The results show that the hydrochemical types of groundwater are mainly HCO₃·SO₄-Ca and HCO₃-Ca·Mg, and the hydrochemical compositions of groundwater varied with time and space due to the dissolution/precipitation of different minerals. The mixing of surface water and groundwater has a certain influence on the hydrochemical characteristics of groundwater. Strontium isotope analysis and inverse hydrogeochemical modeling indicate that the hydrochemical characteristics of groundwater are mainly controlled by rock weathering. The dissolution-precipitation of carbonate dominated by calcite and dolomite as well as the dissolution of sulfate and halite are important processes to control the hydrochemical characteristics of groundwater in the study area, and are also affected by the hydrolysis of silicate minerals in the overlying porous aquifer.

基金项目: 贵州省公益性基础性地质工作项目(黔国土资地环函[2014]23号)。

作者简介: 苏春利(1976-), 女, 副教授, 主要从事污染水文地质学、地下水污染与防治研究。ORCID:0000-0003-0393-6042. E-mail:chl.su@cug.edu.cn

引用格式: 苏春利, 张雅, 马燕华, 等, 2019. 贵阳市岩溶地下水水化学演化机制: 水化学和锶同位素证据. 地球科学, 44(9):2829-2838.

Key words: karst groundwater; water-rock interaction; strontium isotope; inverse hydrogeochemical modelling; Guiyang City; hydrogeology.

岩溶地下水是岩溶生态系统的重要组成部分,区域地下水水质主要受自然过程(岩性、水-岩作用、补径排等)、人类活动(农业、工业和城市发展)与大气输入的控制(吕玉香等, 2019). 目前,国内外学者对岩溶水文地球化学演化过程的研究主要集中在水化学组分和水化学演化方面(Capaccioni *et al.*, 2001; Moral *et al.*, 2008; 王珺瑜等, 2017). 人类活动的叠加影响使得岩溶地下水水化学类型及区域水化学演化过程更加复杂(李华等, 2017). 在岩溶地下水分布区,生活污水和工农业废水极易通过岩溶管道、裂隙等渗入含水层,造成地下水污染,近年来贵阳市受城镇化进程的影响,地下水氨氮、亚硝酸根离子含量、硫酸盐等污染日趋严重(杨秀丽等, 2010). 受矿山开采影响,部分地区地下水酸度及有害元素含量普遍偏高(查学芳等, 2008). 因此,查明地下水水化学演化过程及污染原因对岩溶水的污染防治与科学利用具有重要意义.

Sr 同位素组成在一系列地球化学过程中几乎不发生任何显著分馏,其变化主要反映了物质来源变化. 因此, Sr 同位素被广泛用来研究地表与地下水系统的水-岩反应、物质来源(包括污染物的来源)、不同水体混合等(Dogramaci and Herczeg, 2002; Wang *et al.*, 2006; 蒋勇军和袁道先, 2014). 本文综合运用水化学分析、Sr 同位素及反向水文地球化学模拟等手段,对贵阳岩溶水的水化学特征及演化过程进行了探讨,重点研究了岩溶地下水运移过程中的水-岩作用过程,以期加强对岩溶地下水

系统变化进行预判、防治的能力,为区域地下水污染防治和饮用水安全提供技术支持.

1 研究区概况

贵阳市总面积约 2 960 km²,地处低纬度高海拔的云贵高原山区,平均海拔高度在 1 400 m 左右. 地势南北高、中部较低,地貌以山地、丘陵为主,坝地较少. 贵阳市属副热带湿润温和气候,多年平均年降水量为 1 095.7 mm(党爽, 2015),年内降雨多集中在 5~8 月.

区域地层从石炭系到侏罗系连续出露. 岩性以二叠系、三叠系沉积岩为主,石炭纪至三叠纪中期主要由海相碳酸盐岩夹碎屑岩组成;晚三叠世以后开始出现大面积陆相沉积. 由西向东,灰岩、硅质岩逐渐增多,砂页岩及煤层减少. 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. 地层分布以三叠系最广,其次为二叠系,岩石类型以浅海台地碳酸盐岩为主,兼有陆相红色岩系,晚三叠世晚期以后均为陆相碎屑岩地层. 区内岩层褶皱明显,断层裂隙十分发育,特别是贵阳市中心及北部一带,断层裂隙纵横交错,地下岩溶裂隙及管道密布,富水性强.

贵阳市位于长江和珠江两大水系的分水岭,可分为三桥、龙洞堡、党武和湖潮 4 个一级水文地质单元(图 1),包括:(1)三桥水文地质单元包括野鸭堂子单元(I₁)和猫洞子单元(I₂),主要含水层为三叠系灰岩、白云岩;(2)龙洞堡水文地质单元包括贵阳向

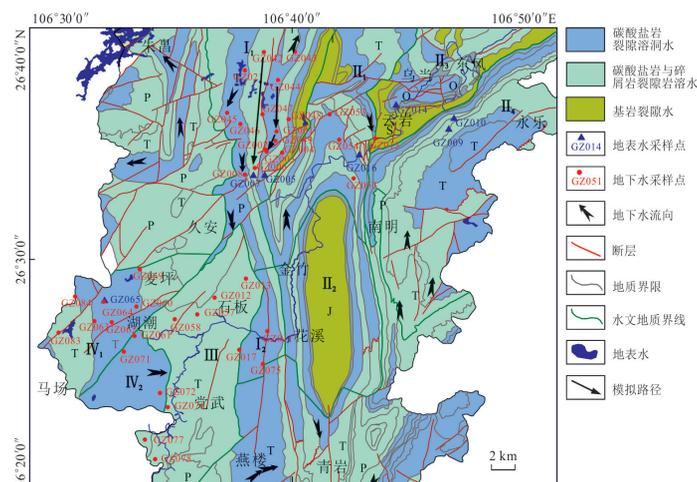


图 1 贵阳市水文地质图及采样点分布

Fig.1 Hydrogeological map and the sampling location of the study area

斜子单元(II₁)、花溪流子单元(II₂)、乌当子单元(II₃)和永乐堡复向斜子单元(II₄),主要含水层为三叠系大冶组薄层灰岩、安顺组白云岩;(3)党武水文地质单元(III);(4)湖潮水文地质单元(IV)。其中,党武水文地质单元与湖潮水文地质单元相邻,所处不同富水性含水系统,花溪断裂为其东边界。

根据含水层的岩性、组合特征,赋水空间的成因,将区内地下水划分为碳酸盐岩岩溶水、基岩裂隙水和第四系松散岩类孔隙水(图1)。地下水富集深度可分上、下两带,其间以200~250 m为界,主要接受大气降水补给。上层带岩溶管道相对发育,含水层非均一性较强;下层带以岩溶裂隙水为主,主要形成原因是西侧地下水通过弱活动断裂或越流侧向补给,并且沿着向斜轴部张裂隙带贮存和富集。区内河流均系河源溪流,流程短且流量小,枯、丰水期流量变化悬殊,主要靠天然降水补给。花溪区桐木岭以北属长江水系,以南属珠江水系。境内河长大于10 km或集水面积大于20 km²的河流有33条,南明河是贵阳市内最大的河流。

贵阳市地下水主要污染源包括矿山开采区、工业污染源、危险废物处置场、垃圾填埋场、加油站、农业污染源等(丁贞玉等,2015)。贵阳市矿产资源丰富,主要的工矿企业污染源包括:云岩区的化学原料厂;乌当区贵阳锦盐场、制药二厂、东风工业园;白云区的贵州福泉磷肥厂、锌制品加工厂、贵州关德兴宝芝林药业有限公司、振兴金属加工厂等;息烽县的开磷集团小寨坝磷化工片区、西洋肥业有限公司;金钟镇开磷集团;修文清镇主要是铝土矿山比较发育(杨秀丽等,2010)。大型污染工、矿企业生产运营中会产生大量废水,若处置不当,极易污染附近地下水资源。

2 样品采集与分析

基于贵阳市的水文地质条件和潜在污染源分布,笔者选取代表性的地下河出口及岩溶水监测点,于2015年1月、8月分别采集枯水期和丰水期地下水样品41个和34个(图1),同时于相应时期分别采集地表水样品7个,以通过水化学成分对比识别地表水对地下水水化学成分的影响。其中,对2015年8月采集的15个地下水和2个地表水样品进行了锶同位素测试分析。

所取水样均通过0.45 μm微孔滤膜过滤后充满整个采样瓶,每个采样点采集3个子样,密封后低温

保存,分别用于阴离子、阳离子和⁸⁷Sr/⁸⁶Sr比值测试。用于阳离子分析的样品用优级纯浓硝酸酸化至pH<2,保存于50 mL聚乙烯瓶中。水温、pH值和电导率(EC)利用便携式HACH水质参数仪测定;HCO₃⁻通过现场酸碱滴定计算获得;阳离子利用ICP-OES(ICAP 6300)测定,阴离子利用ICS-1100离子色谱仪测定。离子分析于中国地质大学(武汉)教育部长江三峡库区地质灾害研究中心完成测试,测试精度均为±0.001 mg/L,平衡相对误差小于5%。⁸⁷Sr/⁸⁶Sr比值采用Nu plasma II MC-ICP-MS测试,使用NIST SRM 987 Sr同位素标准物质为标样,在中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质国家重点实验室完成测试。

3 结果与讨论

3.1 水化学类型演化

贵阳市地下水的pH值范围为6.56~7.74,呈近中性或弱碱性,丰水期地下水pH略高于枯水期。地下水中的主要离子为Ca²⁺、Mg²⁺、HCO₃⁻与SO₄²⁻。在枯、丰水期,地下水中HCO₃⁻、Ca²⁺、Mg²⁺平均浓度变化不显著,水化学类型均以HCO₃⁻-SO₄²⁻-Ca和HCO₃⁻-Ca·Mg型为主(马燕华,2017;刘伟江等,2018)。区域地下水总硬度在枯水期和丰水期都较高,变化范围分别为240.8~490.3 mg/L和54.5~503.9 mg/L,平均含量分别为358.2 mg/L和333.8 mg/L;总溶解性固体(TDS)含量在枯水期和丰水期分别为266.1~650.4 mg/L和64.4~684.7 mg/L,平均含量分别为435.1 mg/L和420.9 mg/L(图2a)。其中,三桥水文地质单元(I₁和I₂)丰、枯水期地下水总硬度平均值分别为365.4、374.6 mg/L, TDS平均含量分别为473.4、476.2 mg/L;龙洞堡水文地质单元(II₁、II₂、II₃和II₄)丰、枯水期的地下水总硬度平均值分别为392.1、397.8 mg/L, TDS平均含量分别为560.9、522.8 mg/L;二者均高于党武和湖潮水文地质单元,这是因为三桥和龙洞堡水文地质单元主要含水岩层为碳酸盐岩,而党武和湖潮水文地质单元主要含水岩层为碳酸盐岩夹碎屑岩。

地下水中硝酸盐最大浓度为76.1 mg/L,硫酸盐最大浓度为283.5 mg/L,超过地下水Ⅲ类水的限值(250 mg/L;GB/T 14848-2017)。地表水中主要离子为HCO₃⁻和Ca²⁺,水化学类型主要为HCO₃⁻-SO₄²⁻-Ca型。个别地表水样的SO₄²⁻和NO₃⁻浓度偏高,受

人类活动影响明显。

地表水和地下水中的主要离子和 TDS 含量比值和季节变化规律高度一致(图 2),这表明区域地表水和地下水水化学组分来源具有同源性。除 K^+ 、 Na^+ 和 NO_3^- 外,枯水期地表水和地下水中各组分及 TDS 含量稍高于丰水期(图 2a)。丰水期由于降水量大,雨水和地表水通过落水洞等直接输入到地下水系统,具有一定稀释作用。但是,枯水期地下水和地表水中 NO_3^- 含量明显低于丰水期(图 2a),表明丰水期土壤中更多的 NO_3^- 通过淋滤作用进入水体中。

区内地下水水化学类型的分布如图 3 所示,其中三桥水文地质单元二级单元野鸭堂子单元(I_1)内,沿地下水径流方向,枯水期时地下水由 $HCO_3 \cdot SO_4$ -Ca 型或 HCO_3 -Ca·Mg 型逐渐演变为 $HCO_3 \cdot SO_4$ -Ca·Mg 型;丰水期时地下水水化学类型由 $HCO_3 \cdot SO_4$ -Ca 型演变为 $HCO_3 \cdot SO_4$ -Ca·Mg 型。湖潮水文地质单元(IV)中,枯水期时,地下水水化学类型主要为 HCO_3 -Ca·Mg 型和 $HCO_3 \cdot SO_4$ -Ca 型;丰水期主要为 $HCO_3 \cdot SO_4$ -Ca 型。猫洞子单元(I_2)、贵阳向斜子单元(II_1)和党武水文地质单元(III)内地下水水化学类型多变。综上可知,沿地下水流动方向,枯水期地下水中硫酸盐含量升高;丰水期白云石等含镁矿物的溶滤作用增强,地下水中 Mg^{2+} 含量升高。

3.2 主要水-岩作用过程和地表水的影响

笔者对 2015 年丰水期(2015 年 8 月)和枯水期(2015 年 1 月)地下水中的阴阳离子和 TDS 含量进行 Pearson 相关分析,显示 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 与 TDS 的相关性在枯水期与丰水期均较好(表 1),说明这些离子对 TDS 的贡献具有重要影响。 Cl^- 和 Na^+ 相关性较好,枯水期和丰水期 Pearson 相关系数均高于 0.9,说明两者有同源关系,指示了地下水中的 Cl^- 和 Na^+ 主要来源于岩盐溶解(刘伟江等, 2018)。枯水期和丰水期 Cl^- 和 Na^+ 毫克当量比值范围分别为 0.58~8.20 和 0.50~3.34,平均值为 1.75 和 0.92,波动较大,表明地下水中 Na^+ 除岩盐溶解来源外,还受其他因素的影响,如第四系含水层中硅酸盐水解释放的 Na^+ 、 Na -Ca 离子交换以及人类活动等。 HCO_3^- 与 TDS 的相关性较差,这是由于研究区地下水的 pH 值大部分处于中性和弱碱性范围(pH 值为 7.0~8.5),一方面,各种碳酸盐衍生物各种存在形式间的比例受地下水 pH 值的控制, HCO_3^- 随 pH 值的升高而减少;另一方面, HCO_3^- 含量还受碳酸盐和/或硫酸盐的溶解/沉淀平衡的控制(赵江涛等, 2016)。

研究区碳酸盐岩矿物以方解石、白云石为主,并伴生有石膏、岩盐、长石等矿物(郎赞超, 2005)。利用水文地球化学模拟软件 Phreeqc3.18 计算了不同矿物的饱和指数(SI),地下水中石膏和岩盐的饱

表 1 地下水 TDS 与离子含量相关性矩阵

Table 1 Correlation matrices of hydrochemical parameters of groundwater

	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	TDS
枯水期 ($n=41$)	K^+	1						
	Na^+	0.766	1					
	Ca^{2+}	0.108	0.277	1				
	Mg^{2+}	0.146	0.345	-0.329	1			
	Cl^-	0.570	0.910	0.442	0.347	1		
	SO_4^{2-}	0.375	0.635	0.573	0.343	0.791	1	
	HCO_3^-	0.153	0.374	0.150	0.651	0.361	0.269	1
	TDS	0.382	0.707	0.651	0.415	0.842	0.928	0.547
丰水期 ($n=34$)	K^+	1						
	Na^+	0.650	1					
	Ca^{2+}	0.267	0.511	1				
	Mg^{2+}	0.227	0.346	-0.174	1			
	Cl^-	0.535	0.958	0.564	0.322	1		
	SO_4^{2-}	0.559	0.776	0.580	0.423	0.762	1	
	HCO_3^-	0.138	0.267	0.438	0.508	0.283	0.202	1
	TDS	0.539	0.832	0.764	0.431	0.847	0.890	0.552

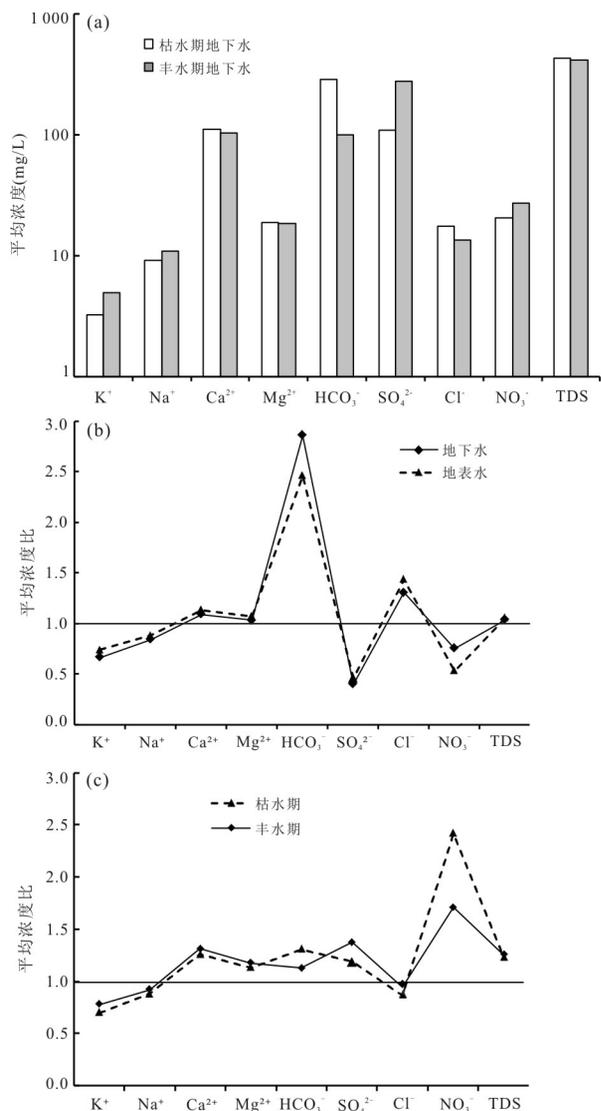


图 2 枯水期和丰水期地下水中各组分的平均浓度(a)、枯水期与丰水期不同溶质平均浓度比(b)以及地下水与地表水中不同溶质平均浓度比(c)

Fig. 2 The average concentration of different solutes in groundwater samples during the rainy and dry seasons (a), ratios of the average solute concentration for rainy season to dry seasons (b), and ratios of the average solute concentration for groundwater to surface water samples (c)

和指数均小于0;方解石和白云石的饱和指数趋近于0,呈溶解/沉淀平衡状态,但白云石的饱和指数相对于方解石波动较大(图4a).除了三桥、党武、湖潮水文地质单元内个别地下水样品外,地下水中方解石均未达饱和,在地下水中均可发生进一步溶解(图4b).结合以上分析,初步推断方解石、白云石、石膏及岩盐溶解是本区地下水中主要离子来源(李常锁等, 2018).所采水样 Gibbs 图和 $\gamma\text{Na}^+/\gamma\text{Ca}^{2+}$ 与

$\gamma\text{Mg}^{2+}/\gamma\text{Ca}^{2+}$ 比值关系表明,研究区地下水中水化学组分主要受到岩石矿物风化溶解的控制,受蒸发作用的影响较小,方解石和石膏等贫镁矿物的溶解—沉淀过程控制着地下水的水化学类型和主要离子含量(刘伟江等, 2018).

Piper 图可以直观反映水体的主要离子组成特征(图5),并可利用其辨别主要矿物控制端元.对阳离子而言,蒸发岩(主要包括石膏和硬石膏岩、盐岩等)风化产物通常落在 $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 一端,石灰岩风化产物中阳离子以 Ca^{2+} 为主,地下水靠近 Ca^{2+} 一端,白云岩风化产物应落在 $\text{Ca}^{2+} - \text{Mg}^{2+}$ 线中间($\text{Ca}^{2+} : \text{Mg}^{2+} = 1:1$),硅酸盐岩类矿物风化产物应落在 $\text{Ca}^{2+} - \text{Mg}^{2+}$ 线偏向 $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 一端;对阴离子而言,碳酸盐岩类矿物风化产物落在 HCO_3^- 一端,蒸发岩风化产物落在 $\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$ 比例较高的一端(徐森等, 2018).从图5可以看出,地下水阳离子靠近 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 比例较高的方向,阴离子更靠近 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 一端,显示地下水主要受碳酸盐岩(石灰岩+白云岩)风化控制,并受硅酸盐岩风化和蒸发岩溶解影响.

地下水中锶浓度的变化及锶同位素可以用来识别地下水系统的主要水—岩作用过程(Klaus *et al.*, 2007; 翟远征等, 2011; Wen *et al.*, 2016).贵阳市地下水中 Sr 的含量变化较大,为 0.30~2.23 mg/L;地表水样品的 Sr 含量分别为 0.63 mg/L 和 0.49 mg/L(表2).Pu *et al.*(2012)的研究表明,不同矿物中的锶同位素组成明显不同,可将 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 平均比值 0.707 5 和低 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 比值(约 0.1)作为石灰岩溶解物质的端元; $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值 0.709 3 和较高 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 值(约 1.05)作为白云岩溶解物质的端元; $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值 0.720 0 和中等 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 值(约 0.7)作为硅酸盐岩溶解物质的端元.

不同来源锶的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 与 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 比值不同,根据各端元锶同位素比值及 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 比值(Pu *et al.*, 2012),结合三端元混合模型(Galy *et al.*, 1999),利用下列方程可定量估算地下水中不同来源的比例:

$$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{水样}} = (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{硅酸盐}} \times f_{\text{硅酸盐}} + (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{石灰岩}} \times f_{\text{石灰岩}} + (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{白云岩}} \times f_{\text{白云岩}}, \quad (1)$$

$$(\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+})_{\text{水样}} = (\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+})_{\text{硅酸盐}} \times f_{\text{硅酸盐}} + (\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+})_{\text{石灰岩}} \times f_{\text{石灰岩}} + (\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+})_{\text{白云岩}} \times f_{\text{白云岩}}, \quad (2)$$

$$f_{\text{硅酸盐}} + f_{\text{石灰岩}} + f_{\text{白云岩}} = 1, \quad (3)$$

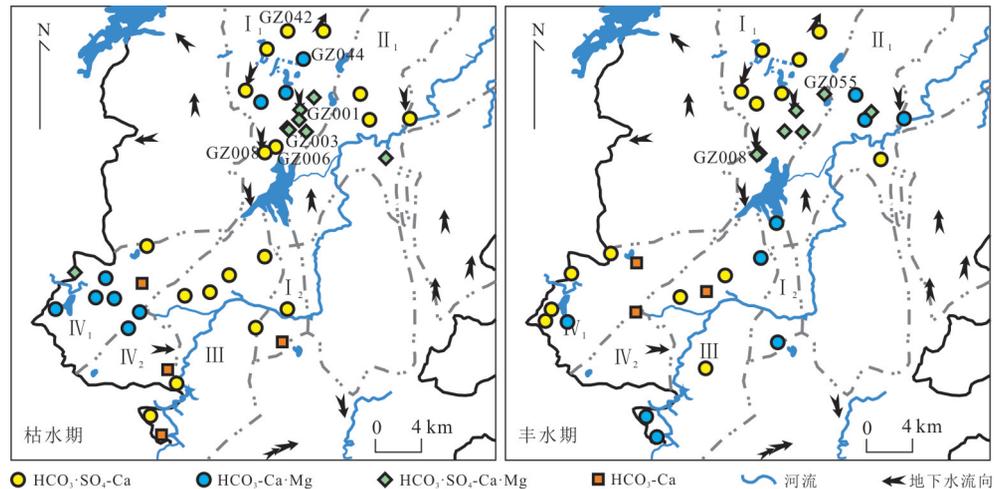


图3 研究区地下水水化学类型分布

Fig. 3 The distribution of groundwater hydrochemical type in the study area

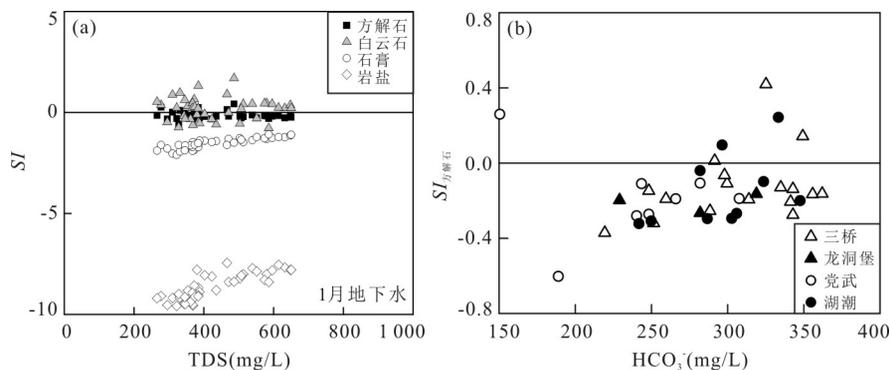


图4 地下水不同矿物饱和指数与TDS的关系(a)及不同水文地质单元地下水的方解石饱和指数与 HCO_3^- 含量的关系(b)
Fig.4 Relationship between mineral saturation index and TDS content in groundwater (a) and relationship between SI_{calcite} and HCO_3^- content in groundwater from different hydrogeological units (b)

式中 f 代表地下水不同来源的贡献率(%),其他符号代表相应来源的端员值以及样品的值。

碳酸盐岩夹碎屑岩采样点主要分布在石灰岩和白云岩端员的混合线附近(图6a);计算结果表明,地下水主要为石灰岩和白云岩风化溶解来源,各占50%左右(表2)。部分采自于碳酸盐岩含水层的地下水受硅酸盐岩的风化影响较大(GZ008),与采样点处的水文地质条件相一致。大部分碳酸盐岩夹碎屑岩岩溶水及雅河地表水中的溶质主要来源于碳酸盐岩的溶解;碳酸盐岩岩溶水及小部分碎屑岩裂隙水和阿哈水库地表水受硅酸盐矿物溶解的影响,但影响较小,结果与区域地质背景相符。采样点GZ008分布于接近碳酸盐岩和碳酸盐岩与碎屑岩的交汇地带,反映了硅酸盐岩的风化对地下水水化学组分的影响。

在碳酸盐矿物溶解过程中,Sr的行为与Mg相

似,因此地下水中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 与Sr的变化都具有较好的相关性,说明碱土金属具有相似或相同的来源(郎赞超等,2005)。因此,可用 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 等比值来示踪研究物质的来源或水-岩反应过程,并以此来划分岩溶水系统。水样中 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 变化的相互关系如图6b所示,丰水期和枯水期数据点分布较为集中,也可用近似三端员组分混合来加以解释,即石灰岩、白云岩和碎屑岩溶解物质,或石灰岩储层水、白云岩储层水和地表水的混合。图6b中仅有5个数据点具有较高的 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 比值,指示了碳酸盐岩的非一致性溶解/沉淀对水体 Ca^{2+} 含量的影响较小。这种非一致性溶解/沉淀作用虽然会使水中 Mg^{2+} 含量升高,但不会导致地下水和地表水中的 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 显著大于与方解石和白云石同时平衡水中的 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 比值($\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 摩尔比值为0.8)。

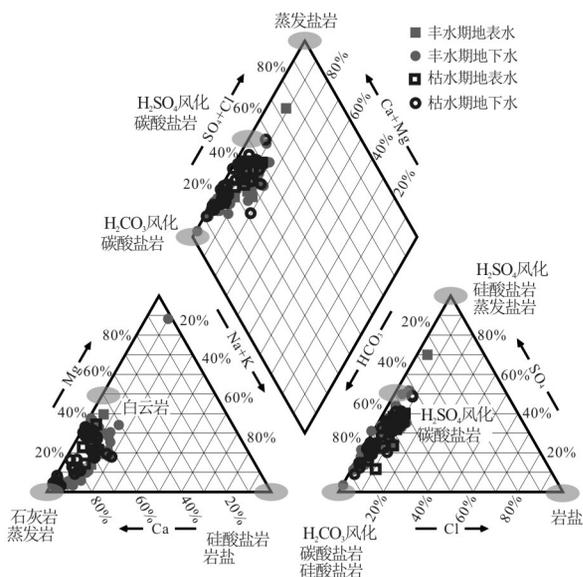


图 5 贵阳市地下水和地表水 Piper 图

Fig.5 Piper diagram of major ionic compositions of the water samples in Guiyang City

表 2 研究区地下水及地表水锶含量、⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 及不同来源贡献率

Table 2 Statistical results of Sr²⁺ concentration and ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratios of groundwater and surface water in the study area and contribution rate of different rock sources

样品	类型	Sr ²⁺ (mg/L)	⁸⁷ Sr / ⁸⁶ Sr	不同来源贡献率 (%)		
				硅酸 盐岩	石灰 岩	白云 岩
GZ075		1.00	0.707 8	0.0	50.0	50.0
GZ004		0.55	0.708 2	0.0	48.0	52.0
GZ046		0.34	0.708 1	0.0	44.0	56.0
GZ021	碳酸盐岩	0.94	0.707 7	2.0	98.0	0.0
GZ015		0.44	0.709 2	14.0	86.0	0.0
GZ054		0.34	0.708 9	9.0	74.0	17.0
GZ053		0.52	0.708 0	3.0	92.0	5.0
GZ008		0.80	0.710 3	19.0	60.0	21.0
GZ003		0.58	0.708 2	0.0	55.0	45.0
GZ001		1.02	0.708 1	0.0	52.0	48.0
GZ047	碳酸盐岩	1.59	0.708 0	0.0	46.0	54.0
GZ044	夹碎屑岩	0.30	0.708 1	0.0	50.0	50.0
GZ043		0.59	0.710 6	22.0	53.0	25.0
GZ052		0.78	0.708 1	0.0	59.0	41.0
GZ055	碎屑岩	0.05	0.710 7	26.0	74.0	0.0
GZ005		0.63	0.708 0	0.0	72.0	28.0
GZ108	地表水	0.49	0.710 3	21.0	65.0	14.0

在喀斯特特殊的地质环境中,落水洞、露头、洞穴等使地下水对于地表水变化的响应很迅速,主要表现在水流速、水化学和稳定同位素组成等方面的变化(郎赟超, 2005).因此,相较于其他类型含水系统,岩溶地区地表水与地下水的相互作用更加强烈.地表水和地下水水化学特征基本相似(图 2, 图 3),且地下水对地表水化学组成的季节变化具有明显的响应. Mg²⁺/Ca²⁺ 和 Sr²⁺/Ca²⁺ 关系显示(图 6b),丰水期和枯水期水样多分布在白云岩含水层、碳酸盐岩含水层和地表水 3 个端员的混合区域内,说明存在地表水直接与地下水混合,从而影响地下水化学组成.

3.3 水文地球化学反向模拟

为了定量分析区域地下水水化学演化过程中不同矿物的贡献,充分考虑地下水径流方向及不同岩溶地下水类型的影响,选取 2 条代表性模拟路径(图 1)进行研究.路径 1 为点 GZ044→点 GZ001→点 GZ003,分布于纯碳酸盐岩含水层;路径 2 为点 GZ042→点 GZ006,分布于碳酸盐岩夹碎屑岩含水层.相对于碳酸盐岩含水层,碳酸盐岩夹碎屑岩含水层是相对弱透水层,并且两含水层之间存在相对隔水层,地下水主要在各自含水层中做顺层运动,即所选 2 条径流路径均为沿地下水的流动方向,满足水文地球化学分析及模拟的基本条件.

区内地层岩性主要是碳酸盐岩,部分地区还夹有膏岩层,主要矿物包括方解石、白云石、石膏和岩盐.方解石和白云石在溶解沉淀过程中有 CO₂ 参与反应,因此 CO₂ 也作为“可能矿物相”考虑.此外,碳酸盐岩夹碎屑岩含水层可能发生离子交换作用,所以路径 2 考虑了阳离子交换作用.2 水流路径起点和终点的水化学资料见表 3,将水流路径上起点与终点的水样作为初始溶液和最终溶液,建立反向模拟模型进行模拟,可获得模拟路径上的矿物转移量(表 4).

沿地下水流路径 1 的 GZ044→GZ001,主要发生了白云石、石膏、岩盐和 CO₂ 的溶解以及方解石沉淀.这种现象可以解释为脱白云石化作用,随着沿途石膏矿物的溶解,大量 Ca²⁺ 进入地下水中,地下水中 Ca²⁺ 浓度升高,方解石首先达到饱和并开始沉淀, Ca²⁺ 浓度的减少使白云石进一步溶解,故该路径上主要发生方解石沉淀而白云石溶解.

GZ001→GZ003 路径上方解石沉淀量减少,白云石、石膏、岩盐继续溶解,尤其是石膏溶解量增加.

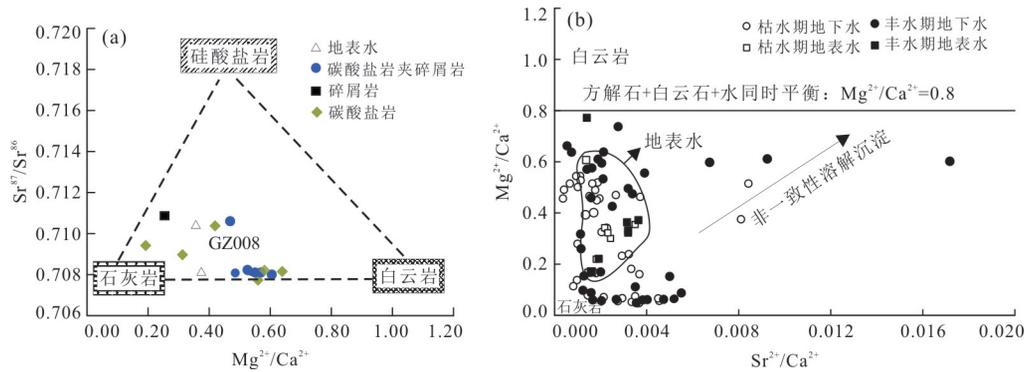


图6 研究区地下水及地表水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 与 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 关系(a)和 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 与 $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 关系(b)

Fig. 6 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs. $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ (a) and $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ vs. $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ (b) of groundwater and surface water samples in the study area
 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 均为摩尔比值

表3 模拟地下水流路径的水样分析统计(mg/L)

Table 3 Hydrochemical data of groundwater samples along the flow path

	水样	pH值	$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-
路径1	GZ044	7.07	8.6	91.8	25.3	13.6	50.6	298.0
GZ044→GZ001	GZ001	7.16	16.9	118.4	32.5	27.2	170.8	355.7
GZ001→GZ003	GZ003	6.69	24.5	123.1	33.3	39.2	203.9	342.9
路径2	GZ042	7.21	16.0	101.0	19.4	17.7	89.4	349.3
GZ042→GZ006	GZ006	6.84	29.2	116.9	25.9	31.8	145.4	334.9

由于白云石不断溶解, Mg^{2+} 不断释放, 地下水中的 Mg^{2+} 含量不断增加(表4). 从GZ044→GZ001→GZ003, 方解石饱和指数 <0 且有继续降低趋势, 白云石饱和指数虽略 >0 但呈降低趋势, 岩盐和石膏饱和指数 <0 且呈降低趋势, 模拟路径上矿物溶解/沉淀情况与饱和指数变化一致, 证明了模拟结果的正确性.

路径2处于碳酸盐岩夹碎屑岩含水层中等(偏弱)富水地区, 沿地下水径流方向, 主要发生方解石沉淀作用以及白云石、石膏、岩盐和 CO_2 的溶解. 与路径1相比, 石膏溶解量大幅增加, 高达 6.218×10^{-4} mol/L, 白云石的溶解减少.

由于石膏的溶解, 游离态的 SO_4^{2-} 含量增加. Ca^{2+} 随 SO_4^{2-} 的增加而增加, 并没有随方解石的沉淀而减少, 增加了15.9 mg/L. 岩盐的溶解导致 Cl^- 的含量增加, 增加量为 3.969×10^{-4} mol/L. 由于岩盐溶解, Na^+ 释放, 其在地下水中聚集, 从而发生了Na-Ca阳离子反交换作用, Na^+ 离开溶液被含水层介质吸附, 而被吸附着的 Ca^{2+} 反而被 Na^+ 取代、进入溶液, 此变化与水样GZ042至水样GZ006的水化学组分变化一致. 地下水中 Na^+ 含量升高则是由于除岩盐溶解与阳离子交换外, 还可能存在其他来源,

表4 反向模拟结果

Table 4 Results of the inverse hydrogeochemical modeling

路径	矿物相	转化量(mol)		化学式
		GZ044→GZ001	GZ001→GZ003	
路径1	方解石	-5.017×10^{-4}	-3.095×10^{-4}	CaCO_3
	白云石	3.391×10^{-4}	3.301×10^{-5}	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
	石膏	1.120×10^{-3}	3.846×10^{-4}	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	岩盐	3.697×10^{-4}	2.961×10^{-4}	NaCl
	CO_2 (g)	1.169×10^{-3}	3.345×10^{-5}	CO_2
路径2	方解石	-9.618×10^{-4}		CaCO_3
	白云石	2.677×10^{-4}		$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
	石膏	6.218×10^{-4}		$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	岩盐	3.969×10^{-4}		NaCl
	CO_2 (g)	1.904×10^{-4}		CO_2
	CaX_2	4.378×10^{-4}		CaX_2
	NaX	-8.756×10^{-4}		NaX

如第四系孔隙水补给(刘伟江等, 2018).

4 结论

贵阳市岩溶地下水水化学类型以 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{SO}_4^-$ -Ca型和 HCO_3^- -Ca·Mg型为主, 且具有较大的时间和空间变化性区域地表水和地下水水化学组分来

源具有一致性,除 K^+ 、 Na^+ 和 NO_3^- 外,枯水期地表水和地下水中各组分含量及TDS稍高于丰水期。丰水期由于降水量大,雨水和地表水通过落水洞等直接输入到地下水系统,具有一定稀释作用。

地下水水化学组分主要受岩石风化作用的影响,主要受碳酸盐以及石膏、岩盐等蒸发岩矿物的溶解/沉淀作用控制。锶含量和同位素比值特征分析表明,区域地表水和地下水中的溶质主要受碳酸盐岩的风化或溶解的影响,并在一定程度受沉积含水层硅酸盐矿物溶解的影响;同时,地表水与地下水的直接混合对地下水化学组成有一定的影响。

水文地球化学反向模拟结果与前文分析基本一致,表明碳酸盐岩含水层地下水中主要发生的水-岩作用包括方解石的沉淀/溶解以及白云石、石膏、岩盐等的溶解作用;碳酸盐岩夹碎屑岩含水层地下水中发生方解石沉淀以及白云石、石膏、岩盐等的溶解作用,同时也发生了阳离子交换作用。

References

- Capaccioni, B., Didero, M., Paletta, C., et al., 2001. Hydrogeochemistry of Groundwaters from Carbonate Formations with Basal Gypsiferous Layers: An Example from the Mt Catria-Mt Nerone Ridge (Northern Apennines, Italy). *Journal of Hydrology*, 253(1-4): 14-26. [https://doi.org/10.1016/s0022-1694\(01\)00480-2](https://doi.org/10.1016/s0022-1694(01)00480-2)
- Dang, S., 2015. Regulation of Karst Groundwater Utilization Risk and Resources Present Situation of Guiyang (Dissertation). Guizhou University, Guiyang (in Chinese with English abstract).
- Ding, Z. Y., Sun, N., Sun, Y. H., et al., 2015. Karst Groundwater Vulnerability and Pollution Risk Control in Guiyang City. *Environmental Protection Science*, 41(6): 104-112 (in Chinese with English abstract).
- Dogramaci, S. S., Herczeg, A. L., 2002. Strontium and Carbon Isotope Constraints on Carbonate-Solution Interactions and Inter-Aquifer Mixing in Groundwaters of the Semi-Arid Murray Basin, Australia. *Journal of Hydrology*, 262(1-4): 50-67. [https://doi.org/10.1016/s0022-1694\(02\)00021-5](https://doi.org/10.1016/s0022-1694(02)00021-5)
- Galy, A., France-Lanord, C., Derry, L. A., 1999. The Strontium Isotopic Budget of Himalayan Rivers in Nepal and Bangladesh. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(13-14): 1905-1925. [https://doi.org/10.1016/s0016-7037\(99\)00081-2](https://doi.org/10.1016/s0016-7037(99)00081-2)
- Jiang, Y. J., Yuan, D. X., 2014. Geochemical Tracers to Characterize Effects of Urbanization on Karst Groundwater Quality from Nanshan Underground River System, SW China. *Quaternary Sciences*, 34(5): 1044-1053 (in Chinese with English abstract).
- Klaus, J. S., Hansen, B. T., Buapeng, S., 2007. $^{87}Sr/^{86}Sr$ Ratio: A Natural Tracer to Monitor Groundwater Flow Paths during Artificial Recharge in the Bangkok Area, Thailand. *Hydrogeology Journal*, 15(4): 745-758. <https://doi.org/10.1007/s10040-007-0175-z>
- Lang, Y. C., 2005. Geochemical Characteristics of Cycling of Substances in Karstic Groundwater System: A Case Study from Guiyang and Zunyi Cities, China (Dissertation). Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang (in Chinese with English abstract).
- Lang, Y. C., Liu, C. Q., Han, G. L., et al., 2005. Characterization of Water-Rock Interaction and Pollution of Karstic Hydrological System: A Study on Water Chemistry and Sr Isotope of Surface/Ground Water of the Guiyang Area. *Quaternary Sciences*, 25(5): 655-662 (in Chinese with English abstract).
- Li, C. S., Wu, X. C., Sun, B., et al., 2018. Hydrochemical Characteristics and Formation Mechanism of Geothermal Water in Northern Ji'nan. *Earth Science*, 43(S1): 313-325 (in Chinese with English abstract).
- Li, H., Wen, Z., Xie, X. J., et al., 2017. Hydrochemical Characteristics and Evolution of Karst Groundwater in Sanqiao District of Guiyang City. *Earth Science*, 42(5): 804-812 (in Chinese with English abstract).
- Liu, W. J., Yuan, X. M., Zhang, Y., et al., 2018. Hydrochemical Characteristics and Evolution of Karst Groundwater in Guiyang City. *Geological Science and Technology Information*, 37(6): 245-251 (in Chinese with English abstract).
- Lü, Y. X., Hu, W., Yang, Y., et al., 2019. Research Progress of Hydrological Cycle in Karst Critical Zone. *Advances in Water Science*, 30(1): 123-138 (in Chinese with English abstract).
- Ma, Y. H., 2017. Process of Hydrochemical Evolution and Contamination of Karst Groundwater Systems in Guiyang City, Southwest China (Dissertation). China University of Geosciences, Wuhan (in Chinese with English abstract).
- Moral, F., Cruz-Sanjulián, J. J., Olías, M., 2008. Geochemical Evolution of Groundwater in the Carbonate Aquifers of Sierra de Segura (Betic Cordillera, Southern Spain). *Journal of Hydrology*, 360(1-4): 281-296. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2008.07.012>
- Pu, J. B., Yuan, D. X., Zhang, C., et al., 2012. Identifying

- the Sources of Solutes in Karst Groundwater in Chongqing, China: A Combined Sulfate and Strontium Isotope Approach. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 86(4): 980–992. <https://doi.org/10.1111/j.1755-6724.2012.00722.x>
- Wang, J. Y., Wang, J. L., Jin, M. G., 2017. Hydrochemical Characteristics and Formation Causes of Karst Water in Jinan Spring Catchment. *Earth Science*, 42(5): 821–831 (in Chinese with English abstract).
- Wang, Y. X., Guo, Q. H., Su, C. L., et al., 2006. Strontium Isotope Characterization and Major Ion Geochemistry of Karst Water Flow, Shentou, Northern China. *Journal of Hydrology*, 328(3–4): 592–603. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2006.01.006>
- Wen, B., Zhou, J. W., Zhou, A. G., et al., 2016. Sources, Migration and Transformation of Antimony Contamination in the Water Environment of Xikuangshan, China: Evidence from Geochemical and Stable Isotope (S, Sr) Signatures. *Science of the Total Environment*, 569–570: 114–122. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.124>
- Xu, S., Li, S. L., Zhong, J., et al., 2018. Hydrochemical Characteristics and Chemical Weathering Processes in Chishui River Basin. *Chinese Journal of Ecology*, 37(3): 667–678 (in Chinese with English abstract).
- Yang, X. L., Zeng, Q., Su, Z. Z., et al., 2010. Pollution Condition and Prevention of Groundwater Pollution in Guiyang City. *Guizhou Geology*, 27(4): 291–295 (in Chinese with English abstract).
- Zha, X. F., Wu, P., Zhu, L. J., et al., 2008. Sustainable Development and Utilization and Measures of Karst Groundwater in Guiyang City. *Environmental Protection and Technology*, 14(1): 27–30 (in Chinese with English abstract).
- Zhai, Y. Z., Wang, J. S., Zuo, R., et al., 2011. Strontium Isotopic Tracing of Water-Rock Interaction in Quaternary Aquifer in Beijing Plain. *Science & Technology Review*, 29(6): 17–20 (in Chinese with English abstract).
- Zhao, J. T., Zhou, J. L., Gao, Y. X., et al., 2016. Spatial-Temporal Evolution of Total Dissolved Solids of Groundwater in Plain Area of Yanqi Basin, Xinjiang. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 32(5): 120–125 (in Chinese with English abstract).
- 附中文参考文献**
- 党爽, 2015. 贵阳地区岩溶地下水资源现状及开发利用风险评价(硕士学位论文). 贵阳: 贵州大学.
- 丁贞玉, 孙宁, 孙运海, 等, 2015. 贵阳市岩溶地下水污染风险与防控监管. *环境保护科学*, 41(6): 104–112.
- 蒋勇军, 袁道先, 2014. 城市发展对岩溶地下水水质影响的地球化学示踪——以重庆南山老龙洞地下河系统为例. *第四纪研究*, 34(5): 1044–1053.
- 郎赞超, 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). 贵阳: 中国科学院地球化学研究所.
- 郎赞超, 刘丛强, 韩贵琳, 等, 2005. 贵阳市区地表/地下水化学与锶同位素研究. *第四纪研究*, 25(5): 655–662.
- 李常锁, 武显仓, 孙斌, 等, 2018. 济南北部地热水水化学特征及其形成机理. *地球科学*, 43(S1): 313–325.
- 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.
- 刘伟江, 袁祥美, 张雅, 等, 2018. 贵阳市岩溶地下水水化学特征及演化过程分析. *地质科技情报*, 37(6): 245–251.
- 吕玉香, 胡伟, 杨琰, 等, 2019. 岩溶关键带水循环过程研究进展. *水科学进展*, 30(1): 123–138.
- 马燕华, 2017. 西南岩溶地区地下水系统水化学演化过程及污染成因研究——以贵阳市为例(硕士学位论文). 武汉: 中国地质大学.
- 王珺瑜, 王家乐, 靳孟贵, 2017. 济南泉域岩溶水水化学特征及其成因. *地球科学*, 42(5): 821–831.
- 徐森, 李思亮, 钟君, 等, 2018. 赤水河流域水化学特征与岩石风化机制. *生态学杂志*, 37(3): 667–678.
- 杨秀丽, 曾群, 苏泽志, 等, 2010. 贵阳市地下水污染现状评价及防治对策. *贵州地质*, 27(4): 291–295.
- 查学芳, 吴攀, 朱立军, 等, 2008. 贵阳市岩溶地下水可持续开发利用与对策. *环保科技*, 14(1): 27–30.
- 翟远征, 王金生, 左锐, 等, 2011. 北京平原区第四系含水层中水-岩作用的锶同位素示踪. *科技导报*, 29(6): 17–20.
- 赵江涛, 周金龙, 高业新, 等, 2016. 新疆焉耆盆地平原区地下水溶解性总固体时空演化. *农业工程学报*, 32(5): 120–125.