

赵春红,梁永平,卢海平,等.娘子关泉域岩溶水 SO_4^{2-} 、 $\delta^{34}\text{S}$ 特征及其环境意义[J].中国岩溶,2019,38(6):867-875.
DOI:10.11932/karst20190604

娘子关泉域岩溶水 SO_4^{2-} 、 $\delta^{34}\text{S}$ 特征 及其环境意义

赵春红^{1,2},梁永平²,卢海平²,唐春雷²,申豪勇²,王志恒²

(1. 中国矿业大学环境与测绘学院, 江苏徐州 221116; 2. 中国地质科学院岩溶地质研究所/
自然资源部、广西岩溶动力学重点实验室, 广西桂林 541004)

摘要:在分析区域地质、水文地质条件及水化学同位素的基础上,研究了山西娘子关泉域岩溶水的 SO_4^{2-} 、硫同位素分布特征。研究表明:(1)泉域西北、西南地区岩溶水的 SO_4^{2-} 主要来源于石膏的溶解;(2)泉域中部汇流区岩溶水的 SO_4^{2-} 含量高而 $\delta^{34}\text{S}$ 值低,其中的 SO_4^{2-} 主要来源于煤系矿坑水,这是因为温河、桃河及南川河沿岸的岩溶水接受了被矿坑水污染的河水的渗漏补给以及部分地区受到钻孔串层污染;(3)娘子关泉群中城西泉水中的 SO_4^{2-} 主要来源于煤系矿坑水,而五龙泉和集泉站水中的 SO_4^{2-} 主要来源于石膏的溶解;(4)泉域东北部及东部河流沿岸以外的地区,岩溶水中的 SO_4^{2-} 主要来源于大气降水、石膏溶解,并受到所处地层岩性的影响。

关键词:水化学特征;硫同位素;岩溶水;娘子关泉域

中图分类号:P641.3 **文献标识码:**A

文章编号:1001-4810(2019)06-0867-09 **开放科学(资源服务)标识码(OSID):**



0 引言

自然界中不同来源硫的稳定同位素($\delta^{34}\text{S}$)组成存在较大差异,而硫同位素在循环过程中具有良好的稳定性,因此利用硫的稳定同位素方法已成为不同学科研究硫的来源的重要手段。矿物成分中硫的同位素组成可反映铅锌矿等矿产资源中矿物质来源^[1-7],有机硫同位素的组成可应用于确定沉积物中有机硫的起源,查明天然气油气的来源^[8]。运用硫的稳定同位素可广泛示踪大气环境的变化及其对生态环境的影响^[9-11]。在区域性地表水环境变化研究中,可应用硫同位素示踪区域性地表水中 SO_4^{2-} 的来源,用于研究周边矿物溶解、土壤硫酸盐溶解及人类活动等对地表水造成的影响^[12-16]。地下水中的 SO_4^{2-} 是

导致地下水水质恶化的主要因素,可利用硫同位素研究水中 SO_4^{2-} 的来源^[17-22]。以上研究显示了硫同位素研究方法在水文地球化学研究中具有广阔的应用前景。

娘子关泉域岩溶地下水是阳泉市主要供水水源,供水量占全市取水总量的70%以上。近年来,泉域内岩溶地下水总硬度、硫酸根趋势性增加,水质不断恶化^[22-25]。因此,查明泉域岩溶地下水中硫酸根特征及来源尤为重要。本文在前人研究的基础上,测试分析娘子关泉域内岩溶水水化学成分以及硫同位素,研究泉域内水化学特征的影响因素及岩溶水中硫酸盐的来源,以为娘子关泉域岩溶水的开发与保护提供科学依据。

基金项目:国家自然科学基金项目(41672253);国家重点研发计划(2017YFC0406104);中国地质调查局地质调查项目(DD20190334; DD20160242)

第一作者简介:赵春红(1986—),女,助理研究员,主要从事岩溶水文地质研究。E-mail: zhaochunhong@karst.ac.cn。

通信作者:梁永平(1962—),男,研究员,主要从事北方岩溶水文地质研究。E-mail: lyp0261@karst.ac.cn。

收稿日期:2018-10-22

1 研究区概况

娘子关泉域位于山西省东部太行山腹地,泉域面积为 7 217 km²(图 1)。泉域内中奥陶灰岩为主要含水岩组,下奥陶统除在排泄区和部分补给径流区可构成含水层外,大部分地区为含水系统隔水底板。中上寒武系含水岩组主要位于泉域东部及东北部边缘。泉域内岩溶地下水主要接受大气降水入渗补给和河流渗漏补给,以娘子关泉群和岩溶水开采为排泄点。根据泉域内地下水贮存和运移特征,将泉域分为补给径流区、汇流区、排泄区和滞流区^[24]四个水动力分区(图 1)。受沁水向斜北东部翘起的影响,泉域北部、东南部大面积出露的碳酸盐岩区接受降水入渗补给的岩溶水首先顺地层倾向向向斜轴部渗流,在碳酸盐岩裸露区西南侧受上覆隔水顶板阻挡而在阳泉、平定一带汇集,大致沿地层走向分别在北部和南部形成岩溶地下水主径流带。由于桃河、温河的下切,汇集的岩溶地下水改向向娘子关一带径流排泄,形成了逆地层倾向的东西向径流带^[24],沿强径流带及两侧形成了岩溶地下水的富水区。

2 样品采集与分析

2014 年 6 月系统采集了娘子关泉域内岩溶水、地表水及矿坑水样品 70 组(图 1),分析其水化学及硫同位素组成(表 1),地下水水样按《地下水环境监测技术规范(HJ/T 164-2004)》进行采集、保存、送样。用便携式多参数仪野外现场测定各水点的水温、pH 值

和电导率。水化学组分测试在自然资源部地下水矿泉水及环境监测中心进行,阳离子、阴离子的测定方法参照 DZ/T0064-93《地下水水质检验方法》,主要设备为 iCAP6300 等离子体发射光谱仪。硫同位素测试由自然资源部中南矿产资源监督检测中心测试,水样中沉淀的硫酸钡先过滤、清洗烘干后,再与五氧化二钒及二氧化硅混合均匀,在真空条件下高温加热,纯化后收集二氧化硫。采用气体质谱仪 MAT251 对收集的二氧化硫气体进行硫同位素组成分析。硫同位素分析结果用相对于国际标准 V-CDT 值的千分差 δ 值表示。

3 水化学特征

娘子关泉域内岩溶水样的 pH 值范围在 6.96~8.10 之间(表 1),呈中性。电导率介于 479~2 500 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,水温介于 14.00~25.90 $^{\circ}\text{C}$ 之间。阴离子以 SO_4^{2-} 为主, HCO_3^- 为辅, SO_4^{2-} 及 HCO_3^- 变化幅度比较大。 SO_4^{2-} 在 21.74~1 197.00 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,66 个岩溶水样品中 SO_4^{2-} 含量大于 250 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ [地下水质量标准(GB/T 14848-2017)中 III 类水标准]的样品数有 37 个,占到总数的 50%; HCO_3^- 在 12.14~303.60 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间。阳离子以 Ca^{2+} 为主, Mg^{2+} 次之。地表水样中 pH 值在 7.99~8.49 之间,电导率介于 1 767~2 270 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,水温介于 18.20~29.00 $^{\circ}\text{C}$ 之间;阴离子以 SO_4^{2-} 为主,阳离子以 Ca^{2+} 为主。矿坑水样的 pH 值为 3.39,呈酸性,电导率为 7 250 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, SO_4^{2-} 含量为 4 182 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

表 1 娘子关泉域采样点水化学特征简表

Table 1 Hydrochemical characteristics of karst water in Niangziguan spring watershed

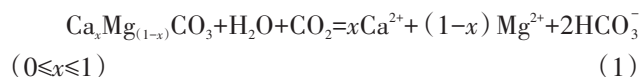
水样 类型	pH	Ec/ $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	水温/ $^{\circ}\text{C}$	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-
							$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$			
岩溶水	最大值	8.10	2 500	25.90	6.56	193.60	375.80	79.78	327.90	1 197.00
	最小值	6.96	479	14.00	0.72	6.26	62.11	16.50	5.32	21.74
	平均值	7.59	1 100	18.37	1.84	45.00	157.00	38.80	34.45	370.00
地表水	最大值	8.49	2 270	29.00	18.03	264.00	351.00	75.62	138.30	974.40
	最小值	7.99	1 767	18.20	7.66	65.86	194.40	47.19	58.50	578.90
	平均值	8.18	1 984	24.50	13.87	147.62	259.93	58.10	104.00	763.30
矿坑水		3.39	7 250	27.50	2.99	343.00	495.00	415.00	144.00	4 182.00

4 结果与讨论

4.1 硫酸及碳酸对岩溶作用的影响

岩溶作用发生在固、液、气三相不平衡的开放系

统中,为 CO_2 -水-Ca 三相动态平衡过程^[26]。当参与岩溶作用的化学过程仅有 CO_2 时,其反应过程如下^[15]:



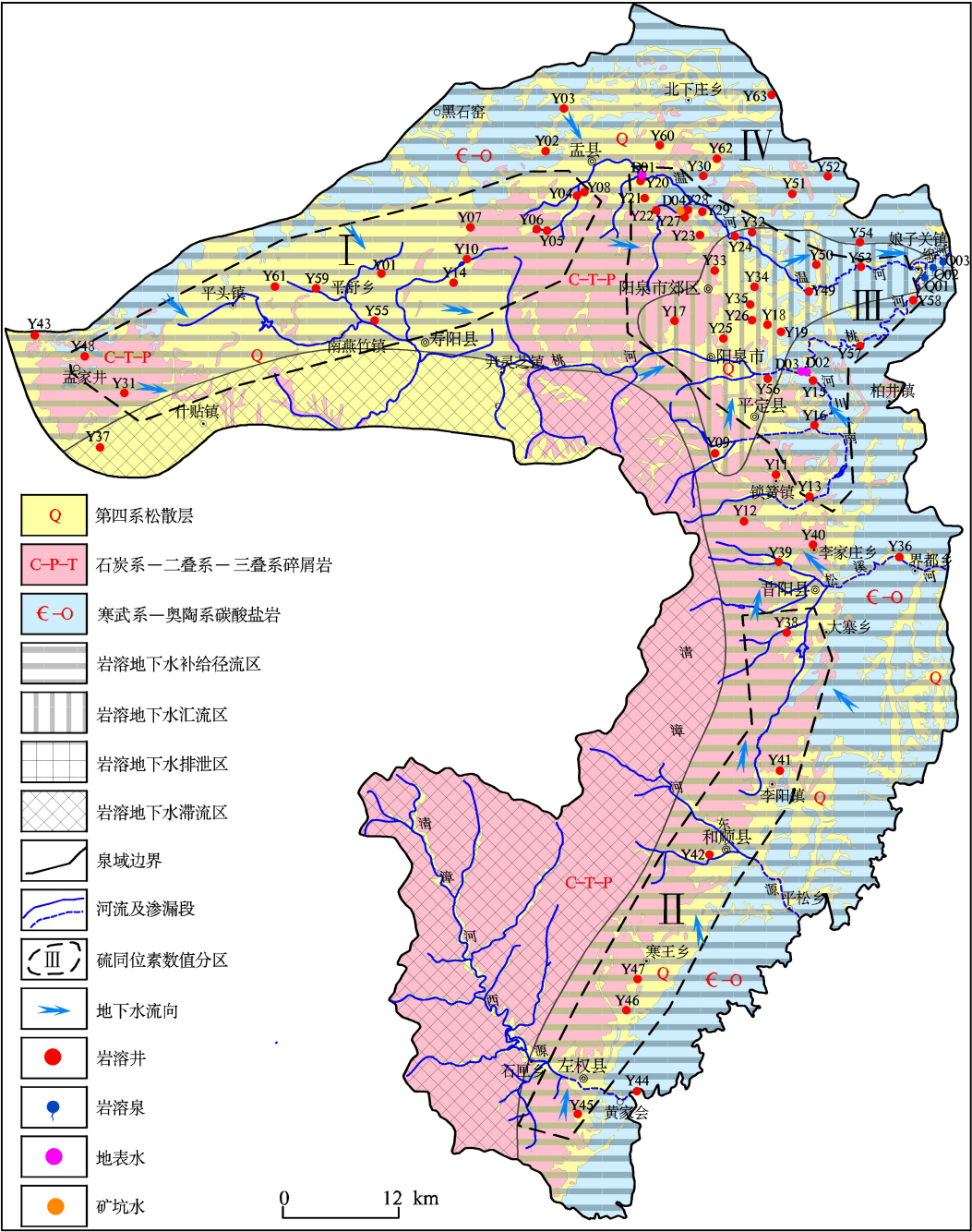


图1 娘子关泉域水文地质略图
Fig. 1 Hydrogeological sketch of Niangziguan spring watershed

当参与岩溶作用的化学过程仅有 CO_2 时,水体中的 $(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ 当量浓度与 HCO_3^- 的当量浓度比应为 1 : 1。绘制泉域内各类型水的 $(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ 与 HCO_3^- 当量浓度曲线图(图2)发现,泉域内所有样品点都位于 1 : 1 线之上,只有极少部分样品点接近于 1 : 1 这条线(即水中 $(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ 的当量浓度接近 HCO_3^- 的当量浓度),这表明此部分点主要是由 H_2CO_3 控制水体的

水化学特征。泉域内大部分样品点 $(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ 的当量浓度超过了 HCO_3^- 的当量浓度,这表明岩溶水中钙、镁离子可能存在其他来源。当水中 H_2CO_3 与 H_2SO_4 一起参加岩溶作用时,其化学反应过程为^[15]:

$$3\text{CaMg}_{(1-x)}\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{CO}_3 = 3x\text{Ca}^{2+} + 3(1-x)\text{Mg}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{HCO}_3^- \quad (0 \leq x \leq 1) \quad (2)$$

当水中 H_2CO_3 与 H_2SO_4 一起参加岩溶作用时,水

体中的 $(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ 当量浓度与 $(\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-})$ 的当量浓度比应为1:1。由图3可知,所有采样点都位于1:1这条线附近,即各类型水中 $(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ 的当量浓度接近 $(\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-})$ 的当量浓度,这表明 SO_4^{2-} 对维

持泉域内水中主要阴阳离子平衡做出了贡献,也表明泉域内各类型水体中阳离子以 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 为主,阴离子以 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 为主,不同来源的 SO_4^{2-} 对地下水化学成分具有控制作用。

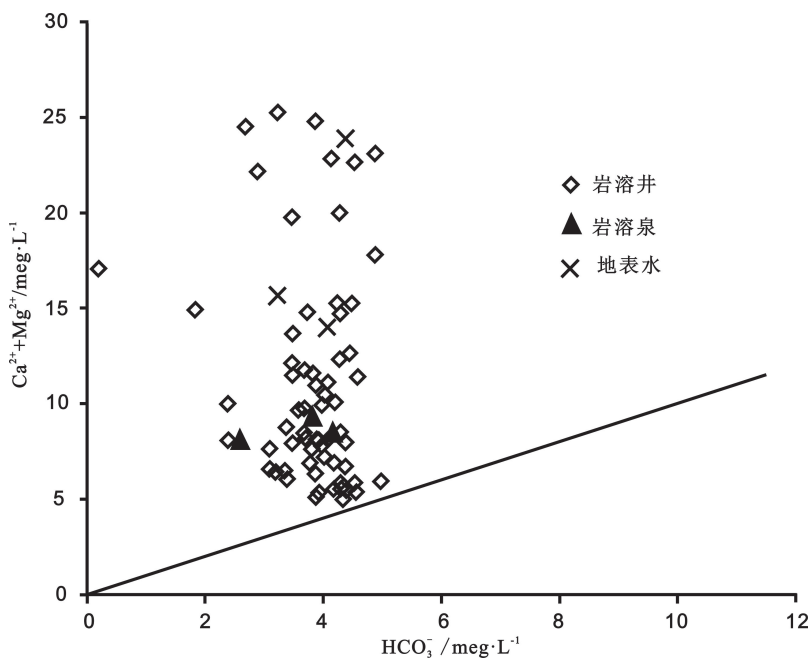


图2 娘子关泉域各类型水中 $(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ 与 HCO_3^- 的当量浓度比
Fig. 2 Equivalence ratio of $(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ and HCO_3^- in Niangziguan spring watershed

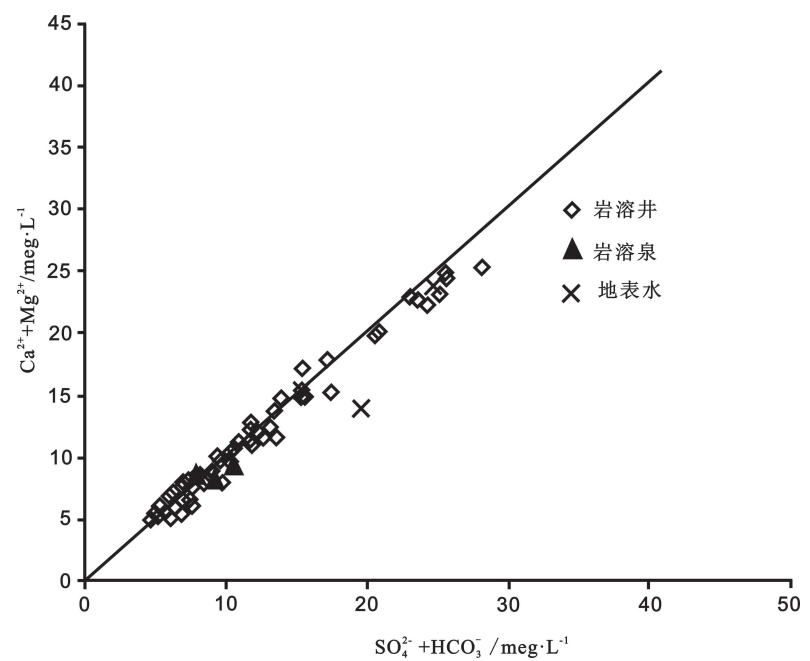


图3 娘子关泉域各类型水中 $(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ 与 $(\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-})$ 的当量浓度比
Fig. 3 Equivalence ratio of $(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ and $(\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-})$ in Niangziguan spring watershed

4.2 SO_4^{2-} 的来源及不同端元水的 $\delta^{34}\text{S}$ 值

娘子关泉域位于沁水向斜东北部,从西向东、从

南向北都有从石炭系—二叠系煤系地层向寒武系、奥陶系由新到老的地层分布序列。煤系地层在泉域

内的分布面积占泉域总面积的 60% 以上。煤系地层为海陆交互相沉积,除了煤层外,其中还有碳酸盐岩夹层、砂岩、页岩等。碳酸盐岩夹层以及砂岩构成夹层式岩溶含水层和碎屑岩裂隙水含水层。石炭系底部本溪组为一套风化残积泥岩和页岩层,通常情况下阻隔其中地下水与下伏奥陶系岩溶地下水的垂向水量交换,使泉域内部地下水相对独立循环。天然条件下,煤层与页岩层都是良好的隔水层,地下水主要在石灰岩夹层以及砂岩中运移^[24],总体上地下水水质比较好。当煤矿开采后,破坏了隔水层,导致地下水进入矿坑系统,同时改变了煤层原有的氧化—还原环境,煤层中硫铁矿氧化后形成的 H^+ 可进一步溶解碳酸盐岩,增加水中总硬度和溶解性总固体等,这些污水再通过不同途径进入岩溶含水层,从而污染岩溶水。

中奥陶统含水层中的碳酸盐岩岩溶裂隙地下水是娘子关泉域最重要的供水水源。中奥陶系上马家沟组、下马家沟组及峰峰组底部均沉积了潮坪强烈蒸发环境下的含石膏的泥云岩或泥灰岩。阳泉市平

定县岔口、郊区三郊及河底等乡镇分布有石膏矿,品级多为 I、II 级,估算储量在 2 000 万吨以上。和顺泊里、平定北暂石、阳泉市公路桥西一带石膏层厚 40~160 m。石膏的溶解度远远高于碳酸盐岩,地下水在长距离的渗流过程中,不断溶解易溶的石膏、碳酸盐岩,使得地下水的硫酸根、硬度等普遍增高,成为岩溶水的原生污染源^[25]。

定性研究表明,娘子关泉域岩溶水中的 SO_4^{2-} 主要来源于石膏层的溶解以及煤系矿坑水^[19]。根据黄奇波等^[27]研究娘子关泉域石膏溶解端元的 $\delta^{34}\text{S}$ 取值为 15.85‰~25.65‰。由于煤系矿坑水中还有其他硫的来源,因此将煤系地层中黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值作为煤系矿坑水的 $\delta^{34}\text{S}$ 值的端元。根据张之淦^[20]煤系地层黄铁矿(3 样平均)的 $\delta^{34}\text{S}$ 为 0.8‰,霍建光等^[19]研究硫铁矿还原的单硫同位素值(目前所测的最小值)为 -9.4‰,因此将煤系矿坑水的 $\delta^{34}\text{S}$ 值的端元取值为 -9.4‰~0.8‰。

泉域内不同端元水的 $\delta^{34}\text{S}$ 值差异较大,本文将通过分析泉域内各类型水的 $\delta^{34}\text{S}$ 与 SO_4^{2-} 关系(图 4),进一步探讨岩溶水中 SO_4^{2-} 的来源。

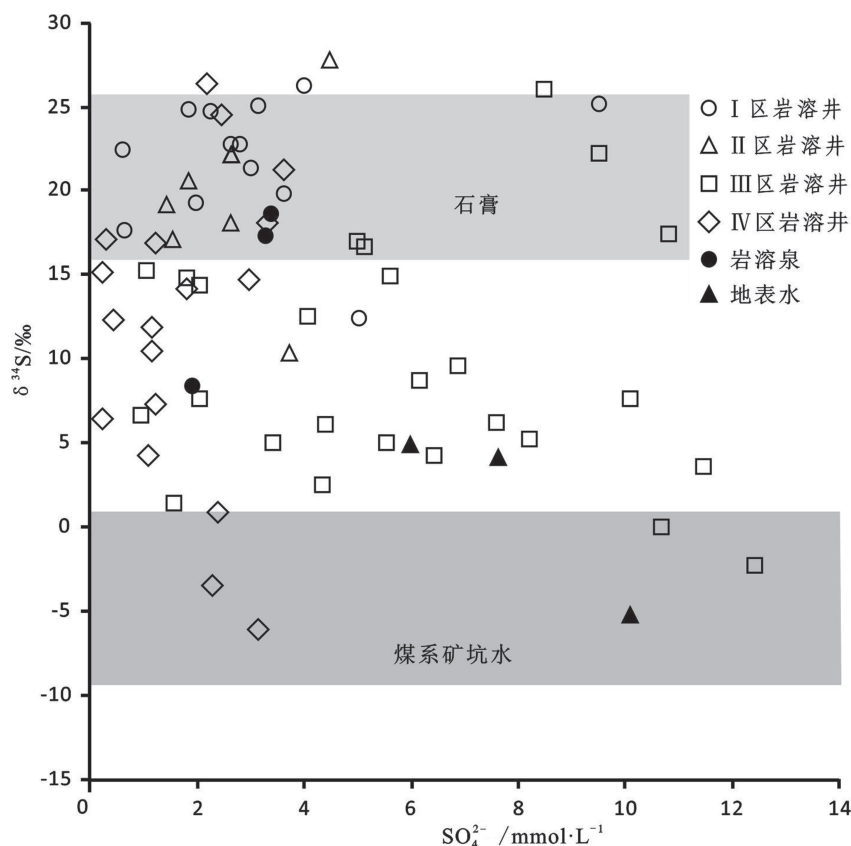


图 4 娘子关泉域各类型水中 SO_4^{2-} 含量与 $\delta^{34}\text{S}$ 关系图

Fig. 4 Relationship between SO_4^{2-} and $\delta^{34}\text{S}$ in karst water in Niangziguan spring watershed

4.3 岩溶水的 $\delta^{34}\text{S}$ 、 SO_4^{2-} 特征及环境意义

(1) I 区、II 区

泉域内岩溶水的 $\delta^{34}\text{S}$ 值范围从 -6.11‰ ~ 27.68‰ , 具有较大的跨度。结合泉域区域地质、水文地质、岩溶发育特征以及水化学特征, 将泉域岩溶水的 $\delta^{34}\text{S}$ 值分区(图 1、表 2)如下:

如图 1 所示, I 区位于泉域西北部, 分布于孟县盆地西南到晋中市榆次区地带; II 区处于泉域西南部, 分布于昔阳到左权县的阳左公路沿线, I 区、II 区的 SO_4^{2-} 含量一般在 $100\sim 500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 有 17 个水样的

表 2 娘子关泉域采样点 SO_4^{2-} 和 $\delta^{34}\text{S}$ 测试结果
Table 2 Test results of SO_4^{2-} and $\delta^{34}\text{S}$ in water in the Niangziguan spring watershed

分区	点类型	编号	SO ₄ ²⁻ / mg·L ⁻¹	δ ³⁴ S _{V-CDT} /‰	分区	点类型	编号	SO ₄ ²⁻ / mg·L ⁻¹	δ ³⁴ S _{V-CDT} /‰			
I	岩溶井	Y01	63.58	22.26	I	岩溶井	Y14	181.6	24.62			
		Y04	351.6	19.61			Y31	222.0	24.52			
		Y05	918.3	24.97			Y48	64.2	17.46			
		Y06	487.8	12.27			Y55	293.7	21.18			
		Y07	307.4	24.87			Y59	272.6	22.65			
		Y08	386.4	26.06			Y61	193.6	19.08			
		Y10	257.7	22.60			—	—	—			
II	岩溶井	Y38	176.6	20.52	II	岩溶井	Y45	252.8	18.03			
		Y41	139.5	19.16			Y46	147.5	17.00			
		Y42	357.8	10.31			Y47	431.7	27.68			
III	岩溶井	Y13	202.0	7.49	III	岩溶井	Y27	793.0	5.05			
		Y15	733.6	6.04			Y28	821.0	25.87			
		Y16	664.6	9.41			Y29	331.3	4.80			
		Y17	975.2	7.43			Y32	422.4	2.37			
		Y18	200.1	14.24			Y33	396.9	12.31			
		Y19	177.6	14.66			Y34	495.6	16.45			
		Y20	155.5	1.21			Y35	541.7	14.81			
		Y21	95.68	6.46			Y49	1 029.0	—0.21			
		Y22	916.5	22.06			Y50	105.6	15.04			
		Y23	1 043.0	17.30			Y53	1 197.0	—2.41			
		Y24	1 105.0	3.44			Y56	427.0	5.98			
IV	岩溶井	Y25	595.1	8.56	IV	岩溶井	Y57	536.2	4.84			
		Y26	484.6	16.82			Y58	623.5	4.03			
		Y02	111.5	11.86			Y40	112.5	10.43			
		Y03	21.74	6.37			Y43	24.4	15.12			
		Y09	286.6	14.60			Y44	231.6	0.77			
		Y11	320.8	17.98			Y51	236.2	24.47			
		Y12	175.7	14.10			Y52	41.7	12.24			
		Y30	29.12	17.02			Y54	349.8	21.15			
		Y36	221.2	—3.54			Y60	117.3	16.87			
IV	岩溶泉	Y37	304.2	—6.11	IV	岩溶泉	Y62	211.8	26.35			
		Y39	118.4	7.22			Y63	106.0	4.24			
		Q01	185.3	8.31			Q03	326.9	18.54			
		Q02	315.1	17.26			—	—	—			
		地表水	D01	974.4			—5.40	地表水	D03	736.6	3.94	
			D02	578.9			4.79		矿坑水	D04	4 182.0	—4.58

$\delta^{34}\text{S}$ 值在17‰以上,最大值为左权县宏远煤业公司自备井样品,为27.67‰。从图4可看出,I区、II区Y06、Y42点位于2个端元的混合区中间,其余样品点均位于石膏溶解端元的范围内,说明I区、II区岩溶水中的 SO_4^{2-} 主要来源于石膏的溶解。I区、II区均处于泉域岩溶地下水径流区的碳酸盐岩埋藏区,大部分水位埋深大于300 m,含水层主要为 O_2 灰岩,岩溶发育不均一,岩溶地下水主要接受降水入渗补给并经过长距离的渗流,水-岩作用时间长,导致中奥陶统灰岩含水层中石膏夹层的大量溶解,使水中 $\delta^{34}\text{S}$ 值相对较高,而Y06(12.27‰)和Y42(10.31‰)样品的 $\delta^{34}\text{S}$ 值相对较低,Y06、Y42为分布在煤系地层区的深层岩溶水开采井,其揭穿了煤系地层和下伏岩溶含水层,成井时为防止2个含水层间水量交换,一般都做了止水处理,但随着时间推移,尤其是煤矿开采后形成的大量酸性水,对钻孔套管长期腐蚀,使止水性能失效,导致上部矿坑水通过井孔下渗进入岩溶含水层^[25]。该区水化学类型多为 $\text{SO}_4\cdot\text{HCO}_3\text{--Ca}\cdot\text{Mg}$ 型和 $\text{HCO}_3\cdot\text{SO}_4\text{--Ca}\cdot\text{Mg}$ 型。

(2) III区

III区(图1),处于由温河、桃河和南川河构成的三角地带为泉域汇流区,该区各类构造复合交汇,溶蚀裂隙、溶孔、小溶洞发育,为强含水岩组,主要含水层为 $\text{O}_{2x}+\text{O}_{2s}$ 灰岩,厚200~400 m。岩溶水除接受大气降水补给外还接受河水入渗补给。这一区的特点是低 $\delta^{34}\text{S}$ 值而高 SO_4^{2-} 含量, $\delta^{34}\text{S}$ 值一般在17‰以下,26个水样中有19个样品的 SO_4^{2-} 含量高于 $350\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,其水化学类型主要为 $\text{SO}_4\cdot\text{HCO}_3\text{--Ca}\cdot\text{Mg}$ 型、 $\text{SO}_4\text{--Ca}\cdot\text{Mg}$ 型。图4所示,温河沿岸圪套村(Y49) $\delta^{34}\text{S}$ 值为-0.21‰,上董寨村(Y53) $\delta^{34}\text{S}$ 值为-2.41‰,位于煤系矿坑水的端元,而温河沿岸其他点如温池水源地(Y19)、大洼村桥沟深井(Y32)和韩庄村机电井(Y24)的 $\delta^{34}\text{S}$ 值也均较低,接近煤系矿坑水的溶解端元,说明这些样品的 SO_4^{2-} 主要来源于煤系矿坑水。桃河、南川河沿岸程家村深井(Y58)、上盘石村深井(Y57)、南坪村深井(Y15)、陈家庄村深井(Y13)和西郊村深井(Y16)的 $\delta^{34}\text{S}$ 值在4.84‰~9.41‰之间,处于2个端元的混合区且相对较靠近于煤系矿坑水的溶解端元,这说明是2个端元水的混合。根据温河、桃河、南川河河流地表水及山底河矿坑水的 $\delta^{34}\text{S}$ 值测定结果(温河为-5.40‰、桃河为3.94‰、南川河为4.79‰、山底河为-4.58‰)分析,泉域内各河流在上

游碎屑岩区产流进入碳酸盐岩裸露区后渗漏补给岩溶地下水,因此受矿坑水污染的河水渗漏补给是控制沿岸岩溶地下水 $\delta^{34}\text{S}$ 值低的主因。其次,区内西部碳酸盐岩埋藏区, $\delta^{34}\text{S}$ 值在5‰~8‰之间,这一地带是煤炭长期大规模开采区,分析岩溶水 $\delta^{34}\text{S}$ 值低的原因是由于长期采煤导致上层煤层水与下层奥陶系岩溶含水层间的隔水性能遭到破坏,存在区域上矿坑水向下伏岩溶含水层的越流渗漏补给^[25](如下层Y17岩溶水水位为393 m,其周边上层煤系水水位为710 m),同时,大量揭穿煤系与下伏岩溶含水层的废旧钻孔止水失效后串层污染也是其原因之一。跃进煤矿(Y22)、河底(Y23)、郊区大西庄(Y26)、山底(Y28)以及东落菇堰村(Y34)其 $\delta^{34}\text{S}$ 值分别为22.06‰、17.3‰、16.82‰、25.87‰和16.45‰,均位于石膏溶解端元,这部分点位于桃河与温河间的碳酸盐岩裸露区,是本区岩溶水 $\delta^{34}\text{S}$ 值最高区域,这一范围同时受西北低值侧向补给区和本地近源降水直接入渗控制,因此也出现了黑土岩(Y19) SO_4^{2-} 含量在 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下的低值区。

(3) IV区

主要指泉域东北部及东部河流沿岸以外岩溶地下水补给径流区以及娘子关泉域排泄区(图1)。

泉域东北部及东部河流沿岸以外岩溶地下水补给、径流区含水层主要为 O_1 、 ϵ_3f 白云岩及 ϵ_2z 鲕状灰岩及 O_2 灰岩,岩溶发育不均一,受构造控制作用明显,该区多形成沿构造断裂带分布的岩溶水脉,岩溶水具潜水性,大气降水为主要补给来源,地下水运动既有垂直运动又有水平运动^[24]。水化学类型多为 $\text{HCO}_3\text{--Ca}\cdot\text{Mg}$ 型,溶解性总固体小于 $0.7\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。该区 $\delta^{34}\text{S}$ 值分布规律性较差,从4.24‰~26.35‰不等。

(1)从图4可看出,其岩溶水中来源于2个端元及其混合区的均有分布,说明此区域岩溶水中 SO_4^{2-} 来源于煤系矿坑水和石膏溶解的混合,可利用 $\delta^{34}\text{S}$ 值判别水中 SO_4^{2-} 来源于煤系矿坑水和石膏溶解的比例,以便于分析岩溶水水质恶化的原因^[19];

(2)泉域东部及东北部碳酸盐岩裸露区岩溶水主要接受大气降水入渗补给,阳泉、盂县和平定大气降水的 SO_4^{2-} 含量一般在 $20\sim40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,其主要来源于燃煤的 SO_2 ,具有较低的 $\delta^{34}\text{S}$ 值;

(3)泉域东北部地区(如点Y62、Y51等处)含水岩组主要为中奥陶统峰峰组及马家沟组,碳酸盐岩夹较多石膏层;大气降水以低 $\delta^{34}\text{S}$ 值入渗进入岩溶含

水层后,不断溶解其中石膏,导致水中 SO_4^{2-} 含量不断增加,同时 $\delta^{34}\text{S}$ 值也随之增大;

(4)个别寒武系碳酸盐岩区岩溶水样品(如Y44),其 $\delta^{34}\text{S}$ 的值较低(0.77‰),除了受降水影响外,区内寒武系岩溶含水层中的 $\delta^{34}\text{S}$ 值本身较低。

娘子关泉域排泄区,是区域岩溶水排泄中心,强径流带深入地表以下50~100 m(或进入寒武系),主要含水层为 O_1 及 ϵ_{2+3} 白云岩。岩溶发育强度和富水性极不均一,介质结构为溶隙管道,绵河沿岸岩溶较为发育,泉口及构造裂隙发育部位见有大型溶洞。该区岩溶地下水以管道流为主,主泉眼为地下管道出口,岩溶最发育,富水性也最强^[24]。下奥陶统本身富水性较弱,但受构造作用影响,在排泄区起到了导通下伏寒武系岩溶水的功能。泉域排泄区共取3个泉点样品(图1),分别是城西泉(Q01)、五龙泉(Q02)和集泉站泉(滚泉、河北泉、禁泉、桥墩泉混合,Q03),其 SO_4^{2-} 含量和硫同位素值见表2。从图4可看出,五龙泉、集泉站泉的 $\delta^{34}\text{S}$ 值位于石膏溶解的端元,而城西泉位于2个端元的混合区,说明五龙泉、集泉站泉水中的 SO_4^{2-} 含量主要来源于石膏的溶解,而城西泉水中的 SO_4^{2-} 含量主要来源于受煤矿矿坑水污染的桃河水的渗漏补给^[22]。上游城西泉水中的 SO_4^{2-} 含量较低,而下游五龙泉和集泉站泉水中的 SO_4^{2-} 含量较接近,且较高。

娘子关泉域滞流区:主要位于泉域西部,碳酸盐岩埋藏在二、三叠系砂页岩之下,奥陶系灰岩深埋于1 000~1 200 m,地下水驱动力减小,岩溶发育程度相对微弱,地表对岩溶水基本无补给,地下径流条件差,岩溶发育微弱,推断地下深处岩溶水处于滞流状态。滞流区岩溶井较少,基本上已停用,据收集的保安煤矿岩溶水水化学资料,其水化学类型为 SO_4 — $\text{Mg}\cdot\text{Ca}$ 水,TDS为3 406.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、HB为2 496 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 SO_4^{2-} 为2 016 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 Cl^- 为276.6 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 F^- 为3.2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,体现了地下水处于一种循环缓慢的滞流环境的水化学形态。

5 结 论

娘子关泉域内岩溶水中的 SO_4^{2-} 主要来源于石膏层的溶解以及煤系矿坑水,泉域内岩溶水的 $\delta^{34}\text{S}$ 值的大小取决于石膏和煤系矿坑水中硫来源的混合比,而石膏和煤系矿坑水的 $\delta^{34}\text{S}$ 值控制了泉域内岩溶水的 $\delta^{34}\text{S}$ 值的最大值与最小值:(1)泉域西北、西南地区岩溶水中的 $\delta^{34}\text{S}$ 值大部分在17‰以上,表明其 SO_4^{2-}

主要来源于石膏的溶解;(2)泉域中部汇流区岩溶水中的 SO_4^{2-} 含量高而 $\delta^{34}\text{S}$ 值低, $\delta^{34}\text{S}$ 值一般在17‰以下,温河、桃河及南川河沿岸岩溶水受到被矿坑水污染的河流水的渗漏补给以及部分地区受到钻孔串层污染,导致其岩溶水中的 SO_4^{2-} 主要来源于煤系矿坑水;(3)泉域东北部及东部河流沿岸以外的地区,岩溶水中 SO_4^{2-} 的来源除有石膏的溶解外,还受到大气降水以及本身所处的地层岩性的影响;(4)娘子关泉群中城西泉的 SO_4^{2-} 主要来源于煤系矿坑水,而五龙泉和集泉站泉的 SO_4^{2-} 主要来源于石膏的溶解。

参考文献

- [1] 孔志岗,吴越,张锋,等.川滇黔地区典型铅锌矿床成矿物质来源分析:来自S—Pb同位素证据[J].地学前缘,2018,25(1):125-137.
- [2] 章勇,罗建镠,孔华,等.湘南宝山铅锌银矿床硫同位素的地球化学特征及地质意义[J].地质与勘探,2018,54(1):82-89.
- [3] 李壮,王立强,李海峰,等.西藏浦桑果铜铅锌多金属矿床S、Pb同位素组成及对成矿物质来源的示踪[J].现代地质,2018,32(1):56-65.
- [4] 朱路艳,苏文超,沈能平,等.黔西北地区铅锌矿床流体包裹体与硫同位素地球化学研究[J].岩石学报,2016,32(11):3431-3440.
- [5] Ohmoto H. Stable isotope geochemistry of ore deposits[J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 1986, 16(1): 491-559.
- [6] A T Walker, K A Evans, C L Kirkland, et al. Tracking mineralisation with in situ multiple sulphur isotopes: a case study from the Fraser Zone, Western Australia[J]. Precambrian Research, 2019, 332: 105379.
- [7] Dengfeng Li, Huayong Chen, Xiaoming Sun, et al. Coupled trace element and SIMS sulfur isotope geochemistry of sedimentary pyrite: Implications on pyrite growth of Caixiashan Pb-Zn deposit[J]. Geoscience Frontiers, 2019, 10(6): 2177-2188.
- [8] 蔡春芳.有机硫同位素组成应用于油气来源和演化研究进展[J].天然气地球科学,2018,29(2):159-167.
- [9] 洪业汤,张鸿斌,朱詠焯,等.中国大气降水的硫同位素组成特征[J].自然科学进展,1994,4(6):741-745.
- [10] 石磊,郭照冰,姜文娟,等.南京地区大气 $\text{PM}_{2.5}$ 潜在污染源硫同位素组成特征[J].环境科学,2016,37(1):22-27.
- [11] 韩珣,任杰,陈善莉,等.基于硫氧同位素研究南京北郊夏季大气中硫酸盐来源及氧化途径[J].环境科学,2018,39(5): 2010-2014.
- [12] 李瑞,肖琼,刘文,等.运用硫同位素、氮氧同位素示踪里湖地下河硫酸盐、硝酸盐来源[J].环境科学,2015,36(8): 2877-2886.
- [13] 李小倩,刘运德,周爱国,等.长江干流丰水期河水硫酸盐同位素组成特征及其来源解析[J].地球科学(中国地质大学学报),2014,39(11): 1647-1654,1692.
- [14] 张东,黄兴宇,李成杰.硫和氧同位素示踪黄河及支流河水硫

- 酸盐来源[J]. 水科学进展, 2013, 24(3): 418-426.
- [15] 蒋颖魁, 刘从强, 陶发祥. 贵州乌江水系河水硫同位素组成特征研究[J]. 水科学进展, 2007, 18(4): 558-565.
- [16] 洪业汤, 顾爱良, 王宏卫, 等. 黄河硫同位素组成与青藏高原隆起[J]. 第四纪研究, 1995(4): 360-366.
- [17] 臧红飞, 郑秀清, 张永波, 等. 柳林泉域岩溶水中 SO_4^{2-} 的来源探讨[J]. 水文地质工程地质, 2017, 44(1): 9-15.
- [18] 李小倩, 张彬, 周爱国, 等. 酸性矿山废水对合山地下水污染的硫氧同位素示踪[J]. 水文地质工程地质, 2014, 41(6): 103-109.
- [19] 霍建光, 赵春红, 梁永平, 等. 娘子关泉域径流—排泄区岩溶水污染特征及成因分析[J]. 地质科技情报, 2015, 34(5): 147-152.
- [20] 张之淦. 应用硫同位素方法研究天然水中 SO_4^{2-} 离子起源一例. 见: 中国矿物岩石地球化学学会同位素专业委员会编[C]. 全国同位素地球化学学术讨论会(摘要汇编), 1986: 316.
- [21] Jianwei Zhou, Qiuxia Zhang, Fengxin Kang, et al. Using multi-isotopes (^{34}S , ^{18}O , ^2H) to track local contamination of the groundwater from Hongshan—Zhaili abandoned coal mine, Zibo city, Shandong province [J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2018, 128: 48-55.
- [22] 梁永平, 赵春红, 唐春雷, 等. 山西娘子关泉水及污染成因再分析[J]. 中国岩溶, 2017, 36(5): 633-640.
- [23] 梁永平, 王维泰, 赵春红, 等. 中国北方岩溶水变化特征及其环境问题[J]. 中国岩溶, 2013, 32(1): 34-42.
- [24] 中国地质科学院岩溶地质研究所, 娘子关泉域管理处. 娘子关泉域岩溶地下水资源评价报告[R]. 2004.
- [25] 梁永平, 赵春红, 王桃良, 等. 娘子关泉域(阳泉市范围)岩溶水污染调查评价及保护对策[R]. 2015.
- [26] 袁道先, 章程. 岩溶动力学的理论探索与实践[J]. 地球学报, 2008, 29(3): 355-365.
- [27] 黄奇波, 覃小群, 刘朋雨, 等. 汾阳地区不同类型地下水 SO_4^{2-} 、 $\delta^{34}\text{S}$ 的特征及影响因素[J]. 第四纪研究, 2014, 34(2): 364-371.

Chemical characteristics and environmental significance of SO_4^{2-} and sulfur isotope in the karst watershed of the Niangziguan spring, Shanxi Province

ZHAO Chunhong^{1,2}, LIANG Yongping², LU Haiping², TANG Chunlei², SHEN Haoyong², WANG Zhiheng²

(1. School of Environment Science and Spatial Informatics, China University of Mining and Technology, Xuzhou, Jiangsu 221116, China;
2. Institute of Karst Geology, CAGS/Key Laboratory of Karst Dynamics, MNR& GZAR, Guilin, Guangxi 541004, China)

Abstract The Niangziguan spring watershed is located in the hinterland of the Taihang mountains, eastern Shanxi Province, with an area of 7,217 km². The middle Ordovician limestone dominates its aquifer group, and the lower Ordovician is the aquifer floor of the aquifer system in most areas except the drainage area and part of the recharge area. The middle-upper Cambrian aquifer formation is mainly located in the eastern and northeastern margins of the spring watershed. The karst groundwater in the spring area is supplied by the recharge of atmospheric precipitation infiltration and river leakage, and the Niangziguan spring and karst water exploitation are the discharge sites. The karst groundwater in Niangziguan spring is the primary source of water supply in Yangquan City, which accounts for more than 70% of the total water intake in the city. In recent years, the total hardness and sulfate radical of karst groundwater in this spring area have increased, and the water quality has been deteriorating. Therefore, it is very important to clarify the characteristics and sources of sulfate in karst groundwater of the spring area. On the basis of previous studies, this work tests and analyzes the chemical composition and sulfur isotope of karst water in the Niangziguan spring area were tested and analyzed, and studies the influencing factors of hydrochemical characteristics and the source of sulfate in karst water to provide scientific basis for the development and protection of karst water. The research shows that, (1) SO_4^{2-} of karst water in the northwest and southwest of the watershed is mainly derived from the dissolution of gypsum. (2) The karst water near the Wenhe /Taohe /Nanchuanhe rivers of the central confluence area is recharged by the river water which is polluted by the mine pit water, or polluted by the drilling string in some areas. In the karst water, SO_4^{2-} mainly comes from the coal mine water. (3) The SO_4^{2-} in the Chengxi spring is mainly derived from coal mine water, while SO_4^{2-} of the Wulong spring and Jiquan spring is mainly derived from the gypsum dissolution. (4) In the northeast of the spring and the east of the river, SO_4^{2-} comes from meteoric precipitation and gypsum dissolution, and is also affected by stratum lithology.

Key words hydrochemical characteristics, sulfur isotope, karst water, Niangziguan spring area

(编辑 黄晨晖)