

吕琳, 李伟, 刘元晴, 等. 太行山北段金龙洞岩溶泉水化学及同位素动态特征[J]. 中国岩溶, 2023, 42(1): 149-160, 181.

DOI: 10.11932/karst20230111

太行山北段金龙洞岩溶泉水化学及同位素动态特征

吕琳^{1,2}, 李伟^{1,2}, 刘元晴^{1,2}, 宋绵^{1,2}, 邓启军^{1,2}, 郑一迪^{1,2}

(1. 中国地质调查局水文地质环境地质调查中心, 河北保定 071051; 2. 中国地质调查局地下水勘查与开发工程技术研究中心, 河北保定 071051)

摘要:以太行山北段金龙洞岩溶泉为研究对象,通过数理统计、离子比值及饱和指数等方法,分析泉水水化学和同位素动态特征、水中主要离子来源及演化、水-岩相互作用过程等内容。结果显示:(1)金龙洞泉补给来源为大气降水,泉流量对其响应程度高,泉流量较小时,水中主要离子含量相对较高,水化学类型为 $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4\text{-Ca-Mg}$ 型,泉流量大时,水中离子含量低,水化学类型为 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ 、 $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca}$ 型,泉流量增加引起的稀释作用对离子含量影响明显;(2)控制泉水水化学特征的主要因素为溶滤作用和稀释作用,且 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 主要来源于碳酸盐岩溶解, SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 K^+ 、 Sr 主要来源于安山岩中长石、黄铁矿等矿物的风化溶解, NO_3^- 则来源于人类活动;(3)降水集中期,泉水主要由灰岩区孔洞裂隙水进行补给,补给路径短,降水较小时,则由海拔相对较高的火山岩分化裂隙水进行补给,径流路径较长;(4)氢氧稳定同位素动态特征表明:水中 D、 ^{18}O 含量变化主要受降水和入渗过程中的蒸发及地表水混入影响,且不同季节和时期泉水主要补给来源不同。

关键词: 太行山北段; 岩溶泉; 水化学动态; 同位素; 水-岩相互作用

中图分类号: P641.3 文献标识码: A

文章编号: 1001-4810(2023)01-0149-12

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



0 引言

随着全球环境急剧变化,人类面临着人口、环境污染、气候变暖、生态环境退化、生物物种灭绝、土地荒漠化以及淡水资源短缺等一系列全球性问题^[1],由此带来的人均水资源匮乏、用水规模激增、供需矛盾尖锐等问题日益凸显。在水资源总量不变,以及现有技术无法改变水资源分布不均衡等现实条件下,谋求水资源精细化管理及合理开发配置成为降低供需矛盾程度的可行途径之一。以岩溶大泉为代表的北方岩溶水是支撑区域工业、农业及旅游业发展的基础条件之一。

中国是世界上岩溶发育程度最强烈的国家之一,岩溶区总面积约为 $344 \times 10^4 \text{ km}^2$, 占陆地国土面积的 35.8%^[2]。根据降水、温度、湿度等环境因素及纬度、海拔、地形等因素可将中国岩溶区分为南、北两区,其中北方地区主要分布在鄂尔多斯盆地西缘、吕梁山、太行山地区、北部燕山地区、东部鲁中、徐淮地区、辽河谷地两侧的山地,以及豫西的桐柏山、伏牛山等山区,几十处岩溶大泉分布其间^[3],如山西辛安泉、娘子关泉、神头泉、龙子寺泉,河北金龙洞泉、水磨槽泉群、涞源泉群,山东济南泉群、郭娘泉等。南方地区则主要分布于云贵高原等地,且因气候、岩层沉积环境等差异,岩溶发育更为强烈,形成巨大的地

资助项目: 中国地质调查局地质调查项目 (DD20192059, DD2022175403)

第一作者简介: 吕琳(1987—),男,工程师,硕士,主要从事基岩山区水文地质调查、水文地球化学方面工作。E-mail: lvlin0207@126.com。

通信作者: 刘元晴(1988—),男,高级工程师,硕士,主要从事基岩山区水文地质调查工作。E-mail: lyq198896@126.com。

收稿日期: 2021-01-20

下岩溶管道系统,地下水往往以地下暗河形式排泄。岩溶大泉作为典型岩溶水文地质现象,是地下水的集中排泄点,代表了区域地下水水量的多寡及水质好坏,其动态特征对于研究区域地下水补径排条件及区域水资源合理高效开发具有重要意义。但目前北方岩溶大泉的动态研究多集中于降水量与泉涌水量关系、气候环境变化对泉流量变化的影响、泉域污染防治及生态保护等方面,对泉水化学及同位素动态研究等内容报道较少。本文通过对太行山北段典型岩溶泉金龙洞泉月度连续取样测试,基于水文地球化学、同位素水文地质学等理论,分析金龙洞泉水化学及稳定同位素动态特征,探讨水中主要离子来源及演化过程,以期为进一步开发利用奠定基础。

1 研究区概况

1.1 自然地理

研究区位于太行山腹地河北省阜平县东北部与涞源县交界处,北高南低,高程 373~1 870 m,地貌为侵蚀构造中低山类型。气候属东部季风区暖温带半

干旱气候,四季分明,夏季湿热,冬季燥冷,平均气温为 12.5 ℃。年均降雨量 620 mm,主要集中于 6-8 月,该时段降水量占年降水量的 80% 以上。区内江河坡发育板峪河源头,河流经南安沟—炭灰铺—金龙洞一线沟谷由北往南径流,金龙洞泉在金龙洞中桥由泉口流出汇入该河,最终至下游王林口村汇入王快水库。

1.2 地质背景

研究区为一处火山—沉积盆地,位于黄旗—灵山断裂北西侧,是太行山中北段逆冲推覆构造的典型代表之一。该逆冲推覆构造由一系列飞来峰及逆冲断裂组成^[4],呈近似椭圆状,由北西向南东展布,盖层出露范围大,地层发育齐全,自下而上依次为长城系高于庄组、蓟县系雾迷山组、青白口系长龙山组、寒武系、奥陶系、石炭系本溪组及侏罗系髫髻山组地层,岩性主要为白云岩、灰岩、页岩及安山岩。沉积岩体周围出露阜平期片麻岩,与盖层为断层接触(图 1)。

1.3 水文地质条件

研究区主要含水层为奥陶系中上统马家沟组、

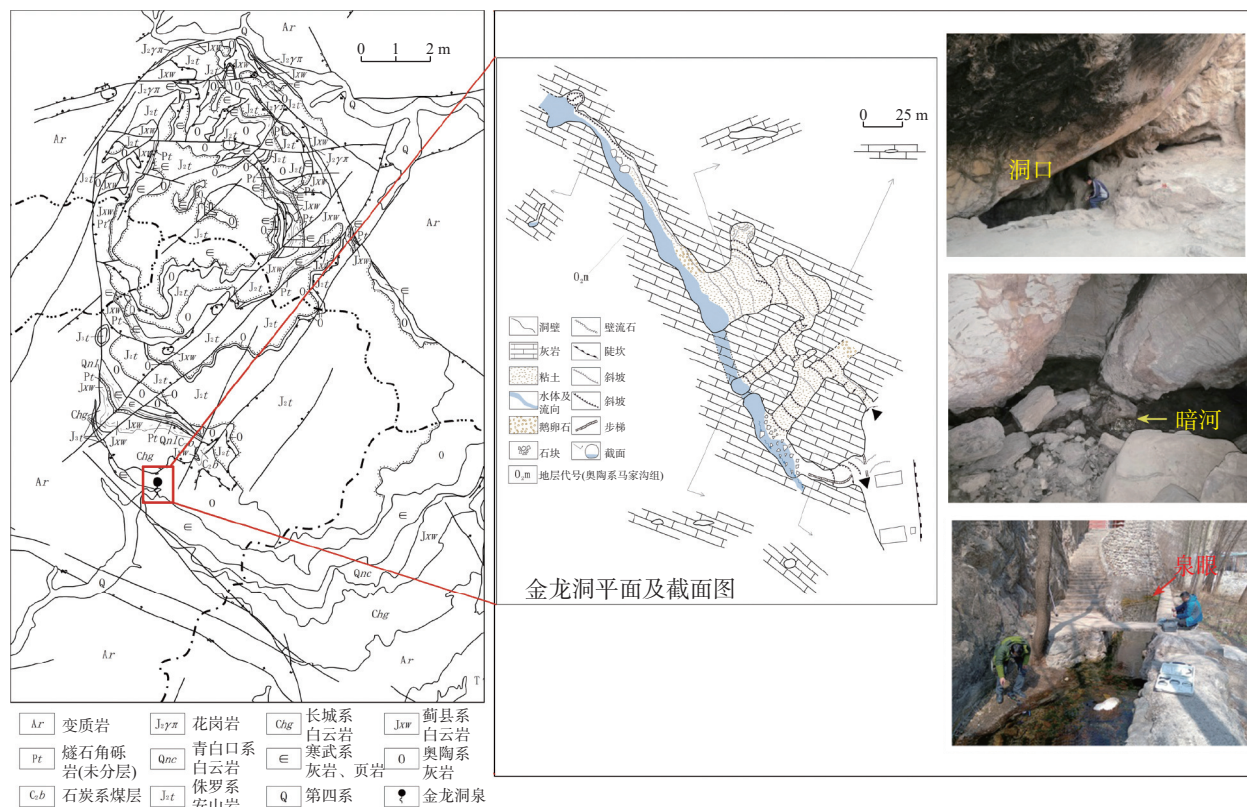


图 1 区域地质图及金龙洞地理位置图

Fig. 1 Geology of the study area and geographical location of Jinlong Cave

冶里组、亮甲山组中一厚层灰岩及白云岩,寒武系上统崮山组等灰岩,地下水类型为裸露型碳酸盐岩溶洞裂隙水,其中,马家沟组岩溶发育程度最高,加之断裂构造发育,在研究区南部形成多处小规模溶洞,金龙洞便是其中之一。青白口系长龙山组砂岩及寒武系下统馒头组页岩形成相对隔水层。侏罗系髫髻山组安山岩表层发育风化裂隙,但发育程度低,形成弱富水性含水层,地下水类型为碎屑岩类裂隙水。沉积岩体周围片麻岩区表层风化程度高,裂隙发育,形成浅表层变质岩裂隙含水层,水量一般较小,且由于下部岩石完整,极易在遇岩脉、岩墙等阻水地段或地势低洼处排出地表。

金龙洞位于研究区西南部,主体发育于奥陶系马家沟组厚层灰岩,洞口出露于奥陶系亮甲山组底部,上覆奥陶系三山子组和马家沟组,厚度为172~765 m,洞口方向约正东。洞口附近区域岩溶极为发育,自洞口向北西形成多期溶洞,目前探明长度约160 m,其中有水段70余米,形成地下暗河,洞口处有人工建房屋,暗河经由建筑物地基下方流过并在其靠河流一侧涌出成泉。据监测结果,泉流量为224~3 330 m³·h⁻¹,并随季节变化。根据调查结果,金龙洞泉主要由奥陶系灰岩含水层及上部侏罗系安山岩裂隙含水层补给,面积分别为8.3 km²和23.7 km²,补给路径长度为1.5~4.0 km。降水经由奥陶系表层岩溶带向下汇聚至岩溶管道,进而由金龙洞排出;而上部侏罗系安山岩虽裂隙发育较弱,但分布广,厚度大,降水亦可经细小裂隙向下入渗形成地下水,并最终补给奥陶系岩溶含水层。另外,在降水量较大时,髫髻山组安山岩分布区可形成地表明流汇入板峪河,其他时段则呈干涸状态。

2 样品采集与测试

自2019年10月至2020年12月,按月采集金龙洞泉水样,其中2020年2-3月因疫情影响,未进行样品采集。共采集全分析样品9组,D、¹⁸O同位素样品7组,³⁴S、⁸⁷Sr同位素样品各1组。另外,收集金龙洞泉附近泉水、钻孔全分析样品13组,D、¹⁸O同位素样10组。

2.1 样品采集与野外测定

在金龙洞泉口处进行样品采集,水样清澈透明,

无悬浮物。样品容器为用稀盐酸及蒸馏水洗净并烘干的聚乙烯塑料瓶。全分析用1 L取样瓶取2件,1件原水,1件加硝酸,使其pH<2待测。D、¹⁸O同位素用50 mL取样瓶采集,³⁴S同位素用5 L采样桶采集,⁸⁷Sr同位素用200 mL取样瓶采集。所有取样瓶均取满无空气残留,完成后就地用密封膜密封瓶口,保证空气无法进入,并低温保存待测。

水化学现场参数与样品采集同步进行。其中,pH、水温、氧化还原电位、电导率采用德国WTW Multi 3630型现场水质测试仪进行检测,精度分别为0.01、0.1℃、0.1 mV、0.1 μs·cm⁻¹。与此同时还对金龙洞泉流量进行测定,其中流速测定仪器为美国Global Water FP111型杆式测流仪,精度为0.1 m·s⁻¹,水面宽度及水深采用钢板尺进行测量,数据精确到0.1 cm。

2.2 室内测试

金龙洞泉2019年10月-2020年12月水化学样品送往青岛地质工程勘察院实验室测试,同位素样品送往核工业北京分析测试研究中心测试。其中,水化学K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Cl⁻、SO₄²⁻、F⁻等采用离子色谱法测定,NO₃⁻、H₂SiO₃采用分光光度计法测定,HCO₃⁻采用滴定法测定,Sr采用ICP-MS质谱仪测定;同位素D、¹⁸O采用MAT-253气体同位素质谱计测量,测试精度均为0.1‰,³⁴S采用Delta v plus气体同位素质谱计,测试精度为0.1‰,⁸⁷Sr采用Phoenix热表面电离质谱仪测试。

3 分析与讨论

3.1 降水量及泉流量动态

区域降水量季节变化较明显,主要集中于5-8月,金龙洞泉流量变化与降水量变化基本同步,说明当地降水是该泉的主要补给来源。2019年10月至2020年4月,降水量稀少,泉流量整体呈下降趋势,至2020年6月,降至全年最低值,为224 m³·h⁻¹。期间5、6月虽有降水,但可能由于降水量小且不集中,导致泉流量持续减小,说明该时段区域地下水整体减少,且小型降水入渗对泉流量减少趋势影响有限。7月,持续时间较长降雨及短时强降雨增加,降水集中,降水量大幅增加,至8月达到全年降水量最大值;同时,泉流量同步增大,至8月增加至全年最大流量,

达 3 330 m³·h⁻¹, 泉流量对降水的迅速响应, 说明该时期降水可快速形成地下水并补给泉水。自 9 月始, 降水大幅减少, 泉流量亦逐步减小, 地下水在经历降水补给高峰后进入长时减少期, 直至次年降水集中期的到来。

另外, 据 2015 年 4 月至 2016 年 4 月金龙洞泉与当地降水量长期监测数据显示, 降水量在 7 月 25 日达到全年峰值(160 mm), 且在 8 月 14 日、30 日仍出现较大降水(143 mm、122 mm), 而泉流量在 9 月 13 日达到峰值(5 208 m³·h⁻¹), 据此可确定, 泉流量对于降水的响应滞后 14~50 d, 随后在 10 月 13 日, 泉流量大幅回落(2 119 m³·h⁻¹), 并在此后缓慢下降。

3.2 水化学动态特征

金龙洞泉出露与奥陶系马家沟组灰岩, 地下水类型为碳酸盐岩裂隙溶洞水。据表 1 分析, 水中主要阳离子为 Ca²⁺, 均值为 64.41 mg·L⁻¹, 其次为 Mg²⁺、Na⁺, 均值分别为 14.82 mg·L⁻¹、11.92 mg·L⁻¹; 主要阴离子为 HCO₃⁻, 均值为 182.53 mg·L⁻¹, 其次为 SO₄²⁻、Cl⁻, 均值分别为 75.70 mg·L⁻¹、6.20 mg·L⁻¹, 按舒卡列夫分类, 地下水水化学类型以 HCO₃·SO₄-Ca 为主, HCO₃·SO₄-Ca·Mg 型、HCO₃-Ca 型出现时间较短。其余指标中, pH 范围为 7.29~8.00, TDS、NO₃⁻、Sr、H₂SiO₃ 均值分别为 285.79 mg·L⁻¹、18.08 mg·L⁻¹、0.83 mg·L⁻¹、12.04 mg·L⁻¹(表 1)。

金龙洞泉 pH 范围 7.29~8.00, 均值 7.69, 低值出

现于降水量最多的 8 月, 整体看, pH 变幅较小且无明显规律, 电导率亦如此, 但在降水显著增加的 7、8 月, 水中游离 CO₂ 含量亦随之升高, 进而影响水中 pH 变小。一般情况下, 地下水中游离 CO₂ 的增加, 可加剧水对碳酸岩盐的溶解, 进而导致地下水中电导率升高及 Ca²⁺、Mg²⁺等含量升高^[5], 但金龙洞泉该现象不明显, 可能原因为泉水量的大幅增加, 使得稀释作用占主导地位, 导致水中电导率及 Ca²⁺、Mg²⁺等含量升高不明显。该现象说明降水集中期, 降水对泉的补给较为快速, 且自降水入渗至流出泉口, 路径较短。水温动态变化则表现为降水集中期高, 其他时段相对低的特点, 该现象可能与泉补给区大气温度变化有关, 水温高值期与夏季高温期重合, 再此证明金龙洞泉主要源于大气降水补给(图 2)。

金龙洞泉主要离子浓度变化与随泉流量和降水量变化存在不同程度改变(图 3), 总体表现为降水量集中期(7、8 月)泉水中各离子浓度相对低, 其他时段则相反, 水中各离子浓度相对高。其中, 2019 年 10 月至 2020 年 4 月, Ca²⁺呈下降趋势, Mg²⁺、Na⁺则呈上升趋势, 而后至 7 月, Ca²⁺呈上升趋势, Mg²⁺、Na⁺则趋于稳定; 在 8 月泉流量最大时期, Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺均呈现不同程度下降, 且 Na⁺下降幅度最大; 至 10 月, Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺基本平稳, 后至 12 月, 则呈不同程度上升趋势。SO₄²⁻波动幅度较小, 但变化平缓, 总体变化规律与 Mg²⁺、Na⁺相似; HCO₃⁻则波动幅度较

表 1 金龙洞泉流量及水化学组分

Table 1 Spring flow and hydrochemical parameters in Jinlong Cave

样品 编号	取样 日期	水温/ ℃	当月降 水量/mm	流量/ m ³ ·h ⁻¹	pH	Ec/ μs·cm ⁻¹	TDS	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻ Cl ⁻ SO ₄ ²⁻ NO ₃ ⁻ Sr H ₂ SiO ₃						
												mg·L ⁻¹						
JLDQ01	2019.9.23	13.8	38.6	973.9	7.76	490.0	279.92	9.50	1.75	66.72	13.98	152.34	5.42	69.79	24.60	0.63	11.00	
JLDQ02	2019.11.21	12.6	6.2	521.3	7.83	525.0	285.75	13.98	1.77	64.65	14.90	170.62	5.55	79.40	20.20	0.65	13.74	
JLDQ03	2019.12.12	13.1	1.6	693.7	7.70	450.0	300.33	14.12	1.73	65.49	14.52	207.18	7.24	74.72	18.92	0.58	11.98	
JLDQ04	2020.1.14	13.3	2.4	568.8	7.85	388.0	273.76	16.46	1.71	63.74	14.95	194.99	5.24	70.41	16.11	0.77	13.74	
JLDQ05	2020.4.23	13.4	0.4	398.9	7.32	506.0	290.83	15.20	1.88	57.80	17.94	205.93	5.59	75.69	13.77	1.25	12.89	
JLDQ06	2020.5.18	14.0	61.6	655.2	7.61	513.0	297.16	14.49	1.83	65.57	16.57	175.65	7.02	77.31	14.63	1.20	12.89	
JLDQ07	2020.6.16	13.7	46.0	224.3	7.80	517.0	295.08	14.30	1.85	65.62	16.65	151.42	7.60	80.46	15.02	1.28	13.45	
JLDQ08	2020.7.16	14.7	137.8	1 061.1	7.46	513.3	311.07	14.59	2.16	68.39	16.26	205.93	7.40	79.81	19.49	0.91	12.55	
JLDQ09	2020.8.22	14.7	203.5	3 330.0	7.29	437.7	264.89	5.27	1.59	63.02	12.25	159.16	5.60	75.39	22.19	0.62	9.83	
JLDQ10	2020.9.28	14.2	25.3	1 524.6	7.58	447.0	279.20	5.20	1.55	63.63	12.85	198.95	5.60	70.74	20.17	0.65	11.19	
JLDQ11	2020.10.18	13.5	0.0	1 160.2	8.00	400.8	264.50	5.67	1.46	62.73	12.89	189.45	5.38	70.12	18.28	0.65	10.85	
JLDQ12	2020.11.20	13.4	28.7	663.1	7.90	499.0	287.04	14.22	1.68	65.56	14.14	185.69	5.99	79.00	13.61	0.79	10.34	
JLDQ13	2020.12.14	13.4	0.4	501.6	7.91	474.0	282.30	13.77	1.68	63.36	14.36	179.05	4.86	77.71	17.03	0.51	11.01	

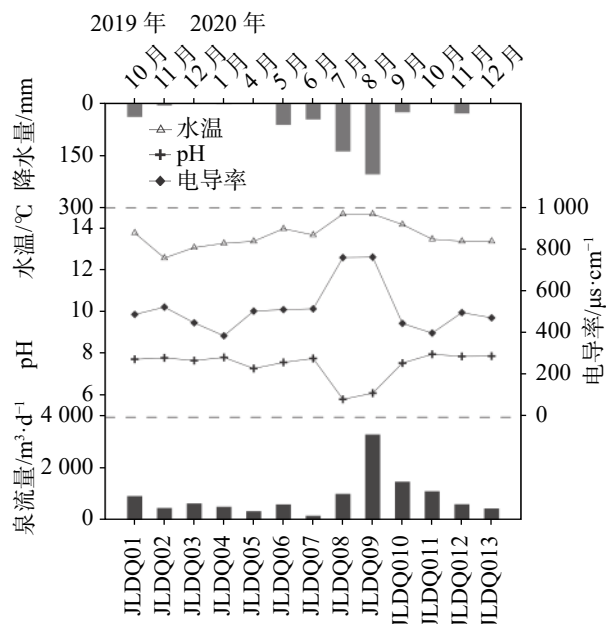


图2 pH、水温、电导率动态曲线图

Fig. 2 Dynamic of pH, temperature and conductivity in spring water

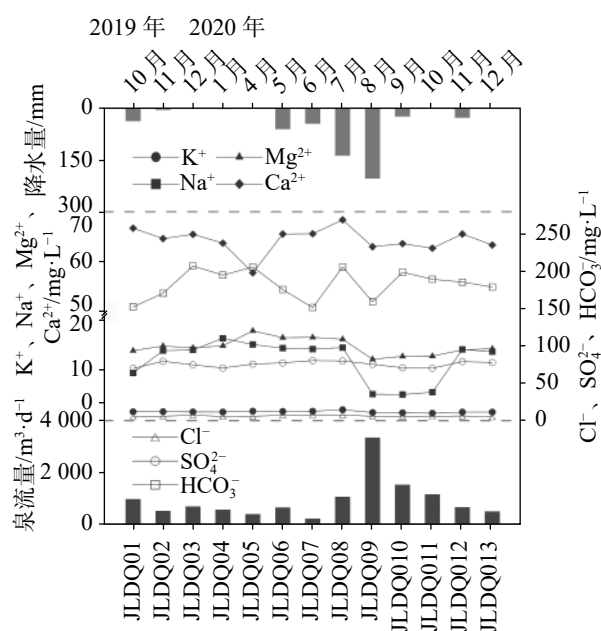
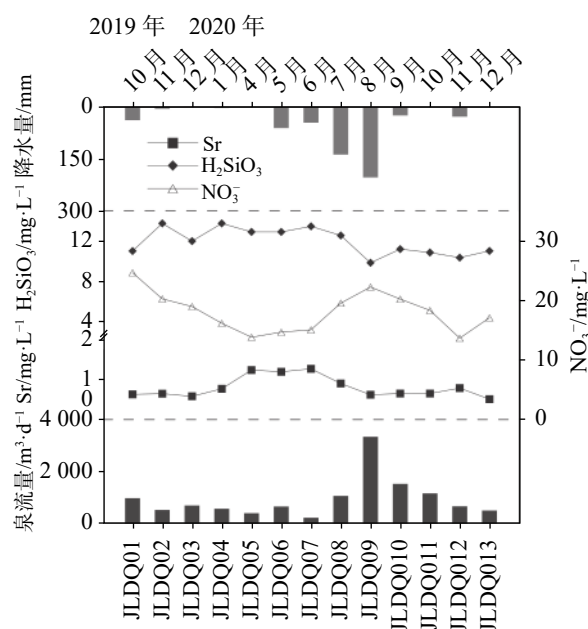


图3 主要离子浓度动态曲线图

Fig. 3 Dynamic of main ion concentration in spring water

大,无明显规律; K^+ 随泉流量变化波动较为平稳; Cl^- 以2020年6月为分界点,前期呈上升趋势,后期则呈下降趋势。另外,水化学类型亦随泉流量变化而改变。2019年10月至次年1月泉水水化学类型为 $HCO_3 \cdot SO_4 \cdot Ca$,4-6月泉流量较小时,则为 $HCO_3 \cdot SO_4 \cdot Ca \cdot Mg$,7月变化为 $HCO_3 \cdot Ca$,之后再次变化为 $HCO_3 \cdot SO_4 \cdot Ca$ (图3)。

水中Sr元素含量与泉流量一定程度负相关,即泉流大时水中Sr含量较小,泉流量小时则反之,具体表现为在2019年10月至2020年5月泉流量持续减小时,水中Sr含量持续升高,并于2020年6月达到最大值($1.28 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),在8月随着泉流量增加,Sr含量下降,并在此后维持稳定。对比于Sr, NO_3^- 则相反,其与泉涌水量呈正相关,在泉流量处于低值期的4-6月,水中 NO_3^- 含量也相对较低,之后在降水集中期随泉流量增加而升高,并在8月达到峰值后持续下降。相较与前二者, H_2SiO_3 含量波动幅度较小,但在降水集中的2020年8月,其含量明显下降,并在此后小幅上升后保持稳定(图4)。

图4 Sr 、 H_2SiO_3 、 NO_3^- 动态曲线图Fig. 4 Dynamic of Sr, H_2SiO_3 and NO_3^- in spring water

上述现象说明,泉水中各主要离子浓度变化与泉流量密切相关,且各离子对泉流量变化响应程度及规律不同。相对于2019年10月至次年1月,4月至6月泉流量较小时, Ca^{2+} 和 HCO_3^- 相对含量减少, Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 相对含量增加,以及水化学类型由 $HCO_3 \cdot SO_4 \cdot Ca$ 变化为 $HCO_3 \cdot SO_4 \cdot Ca \cdot Mg$,说明该时期泉水主要由流经白云岩区等径流路径较长的地下水组成。降水量集中期,泉流量大,离子浓度自2020年8月大幅降低,并延续至10月,说明泉流量增加是引起离子浓度降低的主要原因,影响水化学成分变化的主要作用为水量增加引发的稀释作用^[6]。但 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 相对含量增加, Mg^{2+} 和 Na^+ 相对含量减少以及水化学类型的改变,说明泉水中来自灰岩区的

补给量逐渐增加。Sr 与泉流量关系表明,其主要来源于径流路径更长的地下水,或者补给区更高的地下水。另外,Sr 与 Ca 为同族元素,化学性质相似,研究区岩石中其最高含量为侏罗系火山沉积岩。Sr 在氯化物型和重碳酸型地下中迁移性能较好,一般情况下,溶滤碳酸盐岩地层的地下水中 Ca/Sr 值约为 200^[7]。计算泉水 Ca/Sr 值,范围为 46.35~124.24,均小于 200,说明碳酸盐岩不是泉水中 Sr 的主要来源,Sr、Ca 随泉涌水量变化不同步,也说明了这一点。

基于现有研究结果,地下水中NO₃⁻主要源于日常生活、养殖业及农业生产等人类活动^[8],金龙洞泉水中NO₃⁻浓度变化与泉涌水量呈正相关,可能原因是水

中该离子来源范围发生了变化。降水集中期,泉附近低海拔人类活动区亦有降水通过岩溶孔隙洞补给泉水,进入地下水中的NO₃⁻相对增加;降水量较小期,泉附近区域接受降水补给水量大幅减少,地下水主要接受高海拔、人类活动较少区域裂隙水补给,随降水进入地下水中的NO₃⁻相对减少。

3.3 同位素动态特征

据前文,在金龙洞泉取稳定同位素水样 9 组,其中 D、¹⁸O 同位素样品 7 组,³⁴S、⁸⁷Sr 同位素样品各 1 组。泉水 δD、δ¹⁸O 值范围分别为-70.6‰~-62.4‰、-10.2‰~-9‰,均值分别为-67.35‰、-9.65‰,变幅分别为 8.2‰、1.2‰(表 2)。

表 2 金龙洞泉同位素测试数据
Table 2 Isotopic data of the spring in Jinlong Cave

样品编号	取样时间	δ ¹⁸ O _{VSMOW} /‰	δD _{VSMOW} /‰	d-excess	δ ³⁴ S/‰	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr
JLDQ01	2019.10.14	-9.0	-62.4	9.6		
JLDQ07	2020.6.16	-10.2	-69.5	12.1		
JLDQ08	2020.7.16	-9.9	-66.8	12.4		
JLDQ10	2020.9.28	-9.6	-68.0	8.8	-0.5	0.710 197
JLDQ11	2020.10.18	-9.1	-66.8	6.0		
JLDQ12	2020.11.20	-10.1	-70.6	10.2		
JLDQ13	2020.12.14	-9.5	-64.7	11.3		

自 2019 年 4 月,在河北省曲阳县灵山镇设置降水同位素样品收集站点,站点所在地貌类型为岩溶沉积盆地,海拔标高 155 m,距金龙洞泉直线距离 31.7 km。至 2020 年 12 月,共采集降水同位素样品 23 组并完成测试,并以此数据生成区域大气降水线。根据金龙洞泉 δD、δ¹⁸O 值绘制散点图,其值均落在当地大气降水线左下方附近(图 5),表明金龙洞泉水源于当地大气降水^[9],但其 δD、δ¹⁸O 值与降水均值相比较为贫化,说明补给区位置高于泉口位置。另外,2020 年 6 月至 10 月,随着泉流量及降水量的大幅增加,δ¹⁸O 值表现为上升趋势,δD 呈波动状态,上升趋势不明显;至 10 月达到峰值,并于 11 月下降,12 月则再次上升。同时期,d-excess 均为正值,范围为 6.0~12.4,大部分样点 d-excess 靠近 10‰,为海洋水汽降水特征;动态则表现为,在降水量集中期随泉流量大幅增加,泉水 d-excess 表现为先下降,至 10 月达到最小值,随后持续上升(图 6)。

结合降水同位素动态分析,出现该现象的原因

可能为:夏季降水云下蒸发强烈,雨滴在降落过程中受蒸发进行不平衡分馏,导致降水中 δ¹⁸O 和 δD 值增大。另外,在进入地下裂隙下渗过程中,亦可能受到蒸发作用。结合实际地下水径流条件,泉水在由补

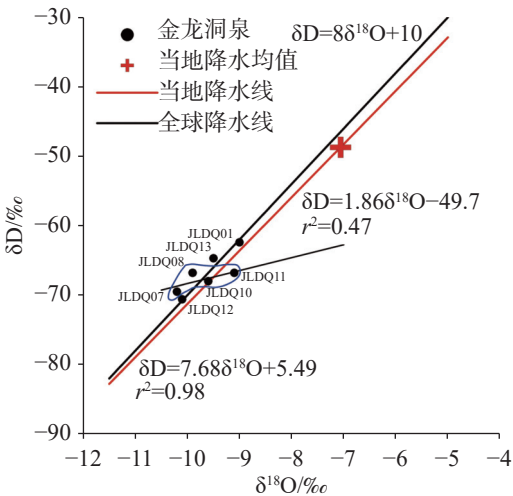
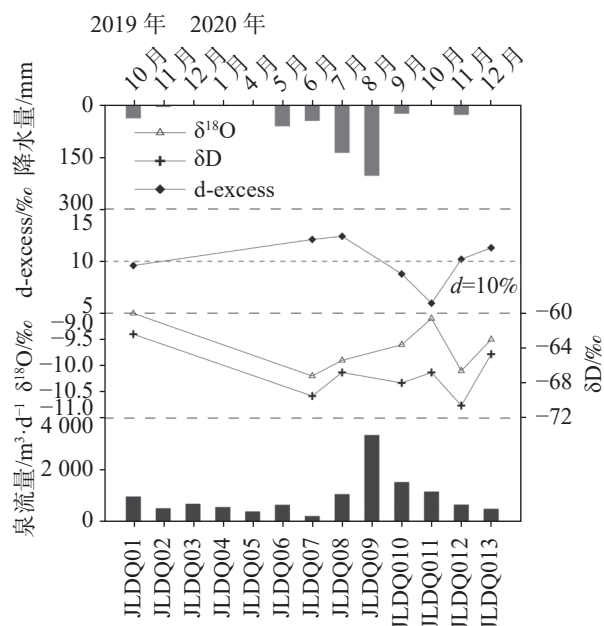
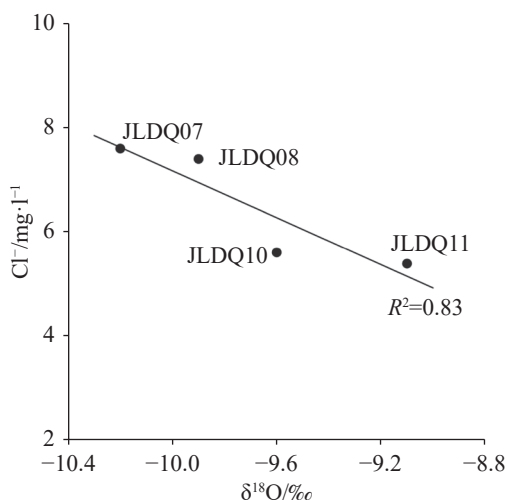


图 5 δD-δ¹⁸O 关系曲线图

Fig. 5 Relationship between δD and δ¹⁸O in spring water

图 6 δD 、 $\delta^{18}O$ 动态曲线图Fig. 6 Dynamic of δD and $\delta^{18}O$ in spring water

给区至排泄区运动过程中,多以裂隙或岩溶孔洞作为径流通道,无大面积强烈蒸发条件。再者,若是蒸发造成水中 ^{18}O 及D逐渐富集, $\delta^{18}O$ 和 δD 值应呈同步变化,但泉水中 $\delta^{18}O$ 和 δD 值变化并不同步。 $\delta^{18}O$ -Cl⁻关系曲线一般可作为判断水中 ^{18}O 富集是否为蒸发引起的依据,若为蒸发引起,则Cl⁻浓度与 $\delta^{18}O$ 值呈正相关关系^[10-12]。金龙洞泉水 $\delta^{18}O$ -Cl⁻关系曲线显示(图7)显示,水中 $\delta^{18}O$ 和Cl⁻存在较好相关关系($r^2=0.83$),且随 $\delta^{18}O$ 值增大,Cl⁻浓度减小,与现有研究结果相悖。2020年6月至10月,泉水 ^{18}O 的持续富集并非由蒸发引起,可能原因是随时间推移水汽

图 7 Cl^- - $\delta^{18}O$ 关系曲线图Fig. 7 Relationship between Cl^- and $\delta^{18}O$ in spring water

源地发生改变,导致降水中重同位素富集。此外,由侏罗系安山岩分布区裂隙地下水排泄而汇聚成河流的地表水,在渗入奥陶系含水层前会持续受蒸发影响,使得泉水中 ^{18}O 和D持续富集。进入11月后,气温逐渐降低,地表水蒸发程度下降,地下水中 $\delta^{18}O$ 和 δD 值趋于稳定。

S同位素中应用较为广泛的为 ^{34}S ,在生物作用下, ^{34}S 在化合物之间强烈分馏,在无机化学或物理过程中一般无显著分馏。天然水中 ^{34}S 含量应与围岩中 ^{34}S 含量趋于一致,因为在含硫矿物溶解过程中不发生S的分馏^[7,13]。本次采样测试 ^{34}S 同位素物质基础为水中硫酸盐,测定值为-0.5‰,介于火成岩、煤系地层中 ^{34}S 分布区间。Sr同位素在自然界迁移过程中不发生显著分馏,其变化主要反映物质来源变化,故目前广泛被用于研究地表水与地下水系统的水-岩反应、物质来源(包括污染物的来源)、不同水体混合等特征^[14-15]。本次采集金龙洞泉锶同位素水样1组, $^{87}Sr/^{86}Sr=0.710197$,其值介于硅酸盐风化产物比值和碳酸盐风化产物比值之间。

综上所述,同位素数据再次证明金龙洞泉水来自于区域大气降水补给。泉水 ^{34}S 测试结果表明,水中 SO_4^{2-} 并非来自于石膏溶解,同时 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 值表明泉水由硅酸盐地层分布区地下水和碳酸盐岩地层分布区地下水混合而成。

3.4 泉水主要离子来源及形成演化

一般情况下,地下水各种离子主要来源于地壳中的各种元素,而其含量高低取决于该种元素所形成的化合物在水中的溶解程度和该元素所形成的矿物在地层中的分布和富集情况,在地壳中丰度的大小,或者含有该种元素的化合物在岩层中的分布情况^[7,13]。金龙洞所处地区地下水运动受构造及岩性控制,水力梯度大,水循环交替强烈,岩石中各种盐类受冲刷程度较高,以降水作为主要营力作用的溶解、水解、氧化等化学风化过程在这里强烈进行。

根据覆盖区域基础地质、水文地质及地球化学调查成果,本区各主要含水层岩石化学特征如下:长城纪、蓟县纪、寒武—奥陶纪中富含方解石、白云石等碳酸岩盐矿物;侏罗纪髫髻山组地层岩性以安山岩、集块岩为火山沉积岩,主要矿物为长石、石英、黄铁矿等硅酸盐矿物和含铁矿物,上述岩层中的各种矿物为泉水地下水水化学特征的形成提供了物质

基础。

地下水中主要化学成分会如实反映地下水流动路径上地层中主要元素含量及易溶物富集程度,及其进行的主要水文地球化学作用,故用水化学成分分析方法可在一定程度上解释地下水来源及流动途径。水化学各离子比值及统计学特征可用于解释离子来源,解释地下水环境演化过程,其至今作为一种简单、可靠的分析方法被广泛应用于水文地球化学领域的各个研究方向。D、¹⁸O 等稳定同位素在水文地质学中应用较为广泛,主要用于示踪地下水来源

及其形成过程。本节利用离子比值等方法,通过 Grapher 软件绘制散点图、曲线图等,分析解释研究区地下水中主要离子来源及地下水主要补给来源和形成过程。

已有研究结果表明,若仅碳酸参与含钙、镁矿物的溶解,则 $\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$ 与 HCO_3^- 当量比应为 1, SO_4^{2-} 与 HCO_3^- 当量比应为 0(式 1);反之,仅硫酸参与溶解,则 $\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$ 与 HCO_3^- 当量比为 2, SO_4^{2-} 与 HCO_3^- 当量比应为 1^[16-18](式 2)。金龙洞泉水中, $\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$ 与 HCO_3^- 当量比值介于 1 : 1 和 1 : 2 之间, $\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$ 相

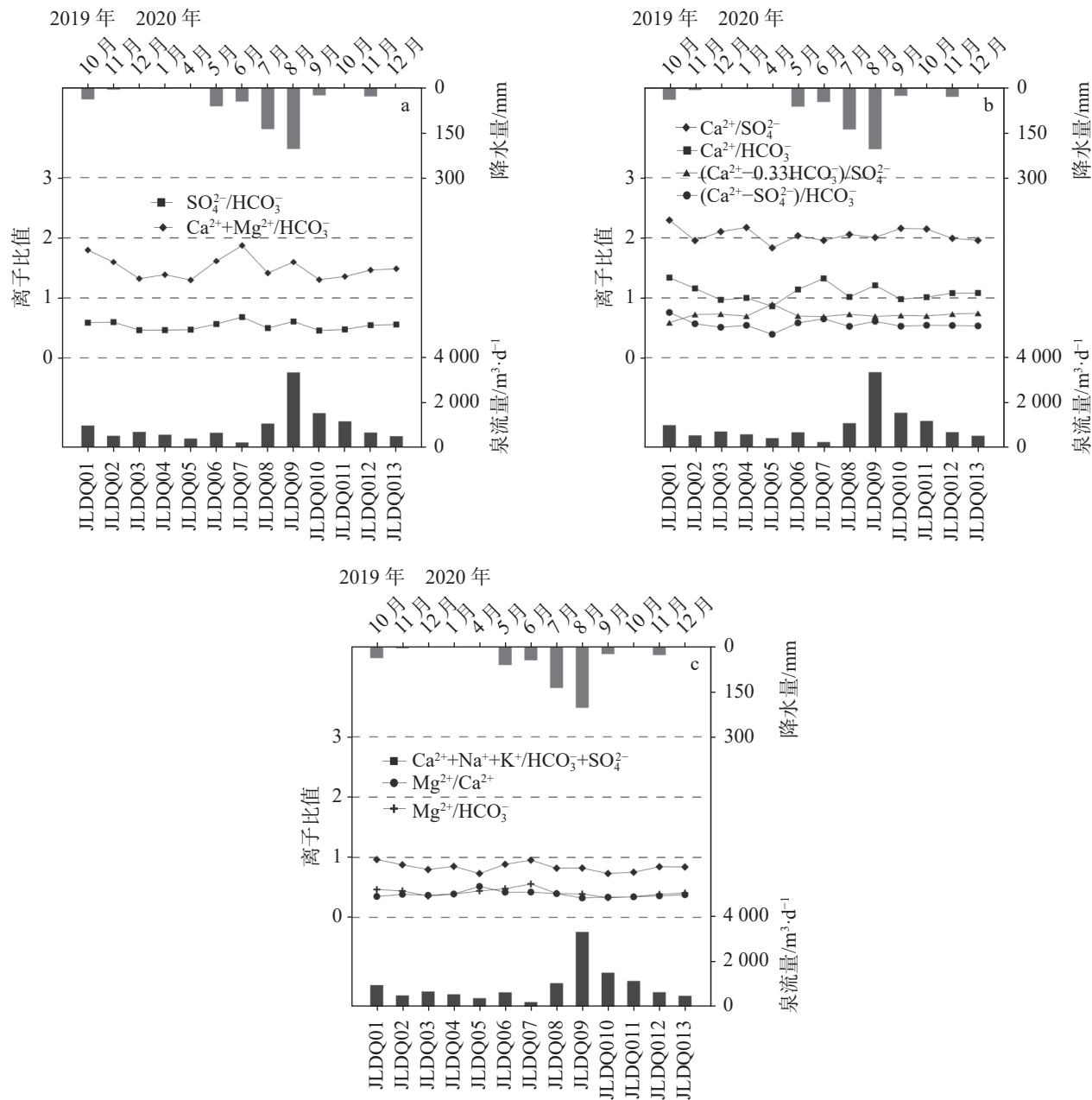
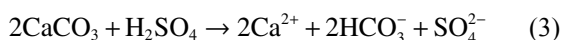
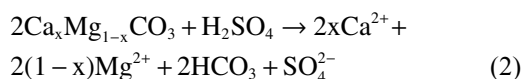
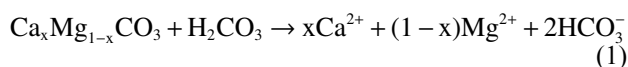


图 8 离子比值动态变化图

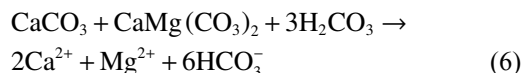
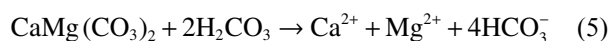
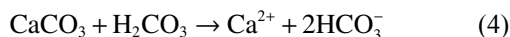
Fig. 8 Dynamic change of ion ratio in spring water of Jinlong Cave

对于 HCO_3^- 过量,表明水中不仅发生方解石、白云石等矿物溶解过程,还发生其他含钙镁矿物的溶解过程。结合 SO_4^{2-} 与 HCO_3^- 当量比小于1的情况(图8a),说明泉水在发生碳酸参与矿物溶解过程的同时,硫酸对矿物的溶解亦在发生。2020年6月,泉流量最小时期, $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 与 HCO_3^- 当量比值接近2,且 SO_4^{2-} 与 HCO_3^- 当量比值略有升高,说明该时期泉水主要离子由硫酸溶解控制。

碳酸岩盐分区地下水中 SO_4^{2-} 主要源于蒸发岩溶解和大气降水等,前人用 $[\text{Ca}^{2+} - 0.33\text{HCO}_3^-]$ 表示水中与 SO_4^{2-} 平衡的 Ca^{2+} ,故水中除平衡 HCO_3^- 外的 Ca^{2+} 应与 SO_4^{2-} 呈1:1关系^[19]。结果显示,金龙洞泉 $[\text{Ca}^{2+} - 0.33\text{HCO}_3^-]$ 与 SO_4^{2-} 当量比值小于1, SO_4^{2-} 相对 Ca^{2+} 过量,表明水中 SO_4^{2-} 有蒸发岩溶解以外的来源;与此同时,泉水 Ca^{2+} 与 HCO_3^- 当量比值位于1:1线上或线两侧, Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 当量比值接近2,且 SO_4^{2-} 与 HCO_3^- 当量比值接近0.5(图8b),结合式3可发现蒸发岩溶解不是水中 SO_4^{2-} 主要来源。



用 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 当量比可指示地下水中 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 主要来源。如果地下水中主要发生方解石溶解,则 Mg^{2+} 与 Ca^{2+} 当量比应接近于0(式4),如果主要发生白云石溶解,则 Mg^{2+} 与 Ca^{2+} 当量比应接近于1(式5),如两者同时发生,则 Mg^{2+} 与 Ca^{2+} 当量比应接近于0.5(式6)^[20-21]。泉水中 Mg^{2+} 与 Ca^{2+} 当量比介于0~1之间(图8c),具体为:2020年4月为0.51,该时段水中 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 主要来源于白云石和方解石的共同溶解;其他时段在0.31~0.42间波动,主要以方解石溶解为主。结合上文,说明水中 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 主要来源于以方解石为主的碳酸盐矿物溶解。



金龙洞泉水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 主要来源于硫酸参与的方解石及白云石溶解,结合区域1:20万地质调查结果,泉上游区域髫髻山组可分为上、下两段:下段厚度>126 m,主要岩性为安山质砾岩,砾石

主要成分为安山岩和石灰岩,含量为55%~65%;上段厚度>564 m,主要岩性为安山岩,受侵入岩体影响,岩石黄铁矿化、绢云母化极为发育。故可判断,研究区降水入渗促进黄铁矿氧化过程,低价硫被氧化为 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} ,并与水中 H^+ 作用形成 H_2SO_3 、 H_2SO_4 ,降低了水的pH,从而加剧其他酸易溶矿物的溶解过程(式7),水中 SO_4^{2-} 亦主要来源于此。



据前文,研究区地下水部分来源于高海拔区侏罗系髫髻山组安山岩分布区降水补给,金龙洞泉亦是如此,但随着降水量变化,泉流量随之改变,水化学组分浓度亦呈现不同程度变化。金龙洞泉离子浓度的变化预示着地下水在径流过程中水文地球化学过程的改变。

矿物饱和指数可指示相应离子在地下水中的饱和程度,并以此来判断矿物处于溶解还是沉淀过程^[18-19,22]。利用PHREEQCI软件计算金龙洞泉地下水中方解石、白云石、石膏、文石、石英5中矿物饱和指数,并将其和降水量、泉涌水量绘于一张图内(图9)。结果显示:石膏和石英饱和指数随降水量和泉涌水量变化,并无明显改变;但石膏饱和指数为负,均值-2.15,呈过不饱和状态,石英为正,均值为0.34,呈微饱和状态。方解石、白云石及文石饱和指数随降水量和泉涌水量变化呈负相关波动,尤其在降水

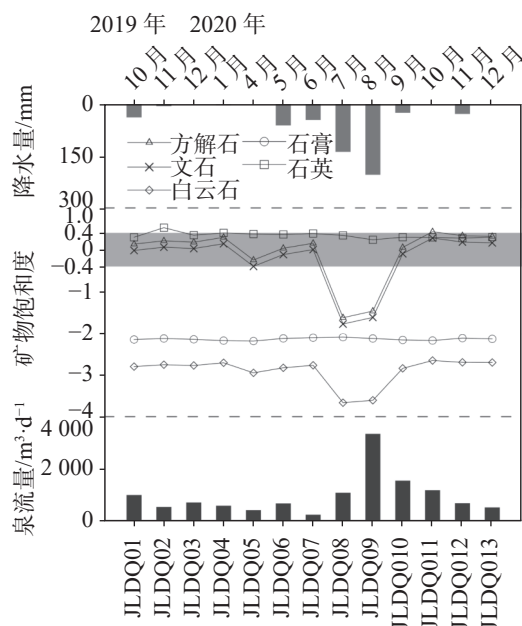


图9 金龙洞泉矿物饱和度动态变化图

Fig. 9 Dynamic change of mineral saturation in spring water of Jinlong Cave

最多的 2020 年 7、8 月份, 饱和指数剧烈减小; 其中, 方解石在大部分时间段内, 饱和指数为正, 呈微饱和状态, 2020 年 7、8 月为负, 其值分别为-1.63、-1.47, 呈不饱和状态, 文石及白云石饱和指数亦有相同规律, 且白云石与方解石饱和状态变化程度极为接近。上述现象说明, 降水量增加引起泉水涌水量增大, 产生了稀释效应^[23-24]。

结合区域地层岩性及岩石裂隙发育情况分析, 金龙洞泉水地下水由两部分组成, 即降水集中时期, 金龙洞地下水主要接受溶洞等岩溶裂隙极为发育、可快速将降水转化为地下水的碳酸盐岩区降水入渗补给, 而在降水量较小时期, 其地下水主要源于海拔较高、以风化裂隙为主以及流速相对缓慢的火山沉积岩区地下水的补给。

4 结 论

(1) 金龙洞泉水水化学主要组分为 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 NO_3^- 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ , 水化学类型为以 $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca}$ 为主, $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$ 型、 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ 型出现时间较短。泉水水化学特征主要控制因素为溶滤作用及稀释作用, 且根据 D、 ^{18}O 同位素特征判断, 泉水主要源于区域降水补给;

(2) 随着金龙洞泉涌水量动态变化, 水中化学组分及 D、 ^{18}O 含量均呈现不同程度变化, 其中, 随泉流量逐渐减少, 水中主要阳离子含量呈升高趋势, 但趋势并不明显, 主要阴离子含量变化亦有变动, 但整体波动较平稳, 主要受溶滤作用控制。随泉涌水量剧增, 方解石、白云石等矿物不饱和度增加, 稀释作用显现, 水中主要离子浓度出现不同程度下降, 此过程中 Sr 动态变化最为典型。此外, NO_3^- 含量随泉涌水量的动态变化说明, 集中降水期, 泉水主要接受距离泉口较近降水所形成的地下水的补给, 而在降水量较少时期, 则主要接受远离泉口含水层地下水的补给;

(3) 金龙洞泉水水中 SO_4^{2-} 主要来源于侏罗系髫髻山组黄铁矿等含硫矿物的氧化溶解, HCO_3^- 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 则来源于硫酸主导的碳酸盐岩溶解。降水入渗促进了黄铁矿氧化过程, 低价硫被氧化成为 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} , 与水中 H^+ 作用形成 H_2SO_3 、 H_2SO_4 , 加剧其他酸易溶矿物的溶解过程;

(4) 金龙洞泉 D、 ^{18}O 同位素动态变化过程则表

明, 降水集中期, 泉水 D、 ^{18}O 含量贫化, 泉流量大时, 相对富集, 且该现象可能主要由降水二次蒸发及地表水混入引起。

参考文献

- [1] 王焰新, 马腾, 郭清海, 马瑞. 地下水与环境变化研究[J]. *地学前缘*, 2005, 12(A1): 14-21.
WANG Yanxin, MA Teng, GUO Qinghai, MA Rui. Groundwater and environmental change[J]. *Earth Science Frontiers*, 2005, 12(A1): 14-21.
- [2] 梁永平, 赵春红. 中国北方岩溶水功能[J]. *中国矿业*, 2018, 27(A2): 297-299.
LIANG Yongping, ZHAO Chunhong. Karst water function in Northern China[J]. *China Mining Magazine*, 2018, 27(A2): 297-299.
- [3] 徐永新, 张志祥, 张永波, 梁永平, 曹建华, 蒋忠诚. 山西岩溶泉研究进展与前瞻[J]. *太原理工大学学报*, 2017, 48(3): 413-426.
XU Yongxin, ZHANG Zhixiang, ZHANG Yongbo, LIANG Yongping, CAO Jianhua, JIANG Zhongcheng. Research advance in karst springs of Shanxi Province[J]. *Journal of Taiyuan University of Technology*, 2017, 48(3): 413-426.
- [4] 何娇月, 王金贵, 申宗义, 郭彬, 陈圆圆, 季虹, 张立国, 张鹏程. 太行山中北段神仙山逆冲推覆构造发展与演化[J]. *中国地质调查*, 2020, 7(3): 75-81.
HE Jiaoyue, WANG Jingui, SHEN Zongyi, GUO Bin, CHEN Yuanyuan, JI Hong, ZHANG Liguang, ZHANG Pengcheng. Development and evolution of Shenxian Mountains overthrust nappe structure in the middle and north section of Taihang Mountains[J]. *Geological Survey of China*, 2020, 7(3): 75-81.
- [5] 孙钰霞, 李林立, 魏世强. 喀斯特槽谷区表层喀斯特水化学的暴雨动态特征[J]. *山地学报*, 2012, 30(5): 513-520.
SUN Yuxia, LI Linli, WEI Shiqiang. Dynamic characteristics of surface karst hydrochemistry and heavy rain in karst valley[J]. *Mountain Research*, 2012, 30(5): 513-520.
- [6] 原雅琼, 孙平安, 苏钊, 于爽, 钟丽华, 何师意, 徐茜. 岩溶流域洪水过程水化学动态变化及影响因素[J]. *环境科学*, 2019, 40(11): 2143-2151.
YUAN Yaqiong, SUN Pingan, SU Zhao, YU Shi, ZHONG Lihua, HE Shiyi, XU Qian. Dynamic changes in hydrochemical characteristics and influencing factors in the karst watershed flood process[J]. *Environmental Science*, 2019, 40(11): 2143-2151.
- [7] 李学礼, 孙占学, 刘金辉. 水文地球化学(第三版)[M]. 北京: 原子能出版社, 2010.
LI Xueli, SUN Zhanxue, LIU Jinhui. Hydrogeochemistry(third edition)[M]. Beijing: Atomic Energy Press, 2010.
- [8] 吴锡松, 张强, 姜光辉, 郭芳, 吴华英, 骆俊晖. 桂林甑皮岩岩溶地下水硝酸盐来源与转化[J]. *中国岩溶*, 2020, 39(2): 164-172.

- WU Xisong, ZHANG Qiang, JIANG Guanghui, GUO Fang, WU Huaying, LUO Junhui. Sources and transformation of nitrate in karst groundwater of Zengpiyan site, Guilin[J]. *Carsologica Sinica*, 2020, 39(2): 164-172.
- [9] 隋海波, 康凤新, 李常锁, 韩建江, 邢丽亭. 水化学特征揭示的济北地热水与济南泉水关系[J]. *中国岩溶*, 2017, 36(1): 49-58.
- SUI Haibo, KANG Fengxin, LI Changsuo, HAN Jianjiang, XING Liting. Relationship between north Ji'nan geothermal water and Ji'nan spring water revealed by hydrogeochemical characteristics[J]. *Carsologica Sinica*, 2017, 36(1): 49-58.
- [10] 马转转. 兰州市南北两山土壤水氢氧稳定同位素动态变化特征及对降水的响应研究[D]. 兰州: 西北师范大学, 2020.
- MA Zhuanzhuan. Dynamic change characteristics of stable hydrogen and oxygen isotopes in soil water at the north and south mountains of Lanzhou City and its response to precipitation[D]. Lanzhou: Northwest Normal University, 2020.
- [11] 吴秀杰. 氢氧同位素指示沙漠地下水来源研究: 以巴丹吉林沙漠为例[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2018.
- WU Xiujie. Hydrogen and oxygen isotopes indicate the source of desert groundwater: A case study of Badain Desert[D]. Beijing: China University of Geosciences(Beijing), 2018.
- [12] 吴月. 巴丹吉林沙漠地下水同位素特征与地下水年龄研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2014.
- WU Yue. Study on isotopic characteristics and age of groundwater in Badain Desert[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2014.
- [13] 钱会, 马致远. 水文地球化学[M]. 北京: 地质出版社, 2006.
- QIAN Hui, MA Zhiyuan. Hydrogeochemistry[M]. Beijing: Geology Press, 2006.
- [14] 苏春利, 张雅, 马燕华, 刘文波. 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[J]. *地球科学*, 2019, 44(9): 2829-2838.
- SU Chunli, ZHANG Ya, MA Yanhua, LIU Wenbo. Hydrochemical evolution processes of karst groundwater in Guiyang City: Evidences from hydrochemistry and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios[J]. *Earth Science*, 2019, 44(9): 2829-2838.
- [15] 胡进武, 王增银, 周炼, 刘文波. 岩溶水锶元素水文地球化学特征[J]. *中国岩溶*, 2004, 23(1): 37-42.
- HU Jinwu, WANG Zengyin, ZHOU Lian, LIU Wenbo. Hydrogeochemical characteristics of the strontium in karst water[J]. *Carsologica Sinica*, 2004, 23(1): 37-42.
- [16] 唐金平, 张强, 胡漾, 邵江, 何文君, 张宇. 巴中北部岩溶山区地下水化学特征及演化分析[J]. *环境科学*, 2019, 40(10): 4543-4552.
- TANG Jinping, ZHANG Qiang, HU Yang, SHAO Jiang, HE Wenjun, ZHANG Yu. Hydrochemical characteristics of karst groundwater in the mountains of northern Bazhong City, China[J]. *Environmental Science*, 2019, 40(10): 4543-4552.
- [17] 徐森, 李思亮, 钟君, 苏靖, 陈率. 赤水河流域水化学特征与岩石风化机制[J]. *生态学杂志*, 2018, 37(3): 667-678.
- XU Sen, LI Siliang, ZHONG Jun, SU Jing, CHEN Shuai. Hydrochemical characteristics and chemical weathering processes in Chishui River Basin[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2018, 37(3): 667-678.
- [18] 王攀, 靳孟贵, 路东臣. 河南省永城市浅层地下水化学特征及形成机制[J]. *地球科学*, 2020, 45(6): 2232-2244.
- WANG Pan, JIN Menggui, LU Dongchen. Hydrogeochemistry characteristics and formation mechanism of shallow groundwater in Yongcheng City, Henan Province[J]. *Earth Science*, 2020, 45(6): 2232-2244.
- [19] 王瑞, 李潇瀚. 百泉泉域岩溶地下水水化学演化特征及成因[J]. *中国岩溶*, 2021, 40(3): 398-408.
- WANG Rui, LI Xiaohan. Hydrochemical characteristics and genesis of karst groundwater in the Baiquan spring catchment[J]. *Carsologica Sinica*, 2021, 40(3): 398-408.
- [20] 袁建飞, 邓国仕, 徐芬, 唐业旗, 李鹏岳. 毕节市北部岩溶地下水水文地球化学特征[J]. *水文地质工程地质*, 2016, 43(1): 12-21.
- YUAN Jianfei, DENG Guoshi, XU Fen, TANG Yeqi, LI Pengyue. Hydrogeochemical characteristics of karst groundwater in the northern part of the city of Bijie[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2016, 43(1): 12-21.
- [21] R Umar, A Absa. Chemical characteristics of groundwater in parts of the Gambhir River basin, Bharatpur District, Rajasthan, India[J]. *Environmental Geology*, 2003, 44(5): 535-544.
- [22] 卢丽, 陈余道, 邹胜章, 樊连杰, 林永生, 王喆. 岩溶区典型工业型城市地下水水化学特征及成因机制[J]. *中国岩溶*, 2022, 41(4): 588-598.
- LU Li, CHEN Yudao, ZOU Shengzhang, FAN Lianjie, LIN Yongsheng, WANG Zhe. Hydrochemical characteristics and genetic mechanism of groundwater in typical industrial cities in karst areas[J]. *Carsologica Sinica*, 2022, 41(4): 588-598.
- [23] N Subba Rao. Geochemistry of groundwater in parts of Guntur district, Andhra Pradesh, India[J]. *Environmental Geology*, 2002, 41(5): 535-544.
- [24] 刘再华, Chris Groves, 袁道先, Joe Meiman, 姜光辉, 何师意. 水-岩-气相互作用引起的水化学动态变化研究: 以桂林岩溶试验场为例[J]. *水文地质工程地质*, 2003, 30(4): 13-18.
- LIU Zaihua, Chris Groves, YUAN Daoxian, Joe Meiman, JIANG Guanghui, HE Shiyi. Study on the hydrochemical variations caused by the water-rock-gas interaction: An example from the Guilin karst experimental site[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2003, 30(4): 13-18.

Dynamic analysis of hydrochemistry and isotope of the karst spring of Jinlong Cave in the northern section of Taihang Mountains

LYU Lin^{1,2}, LI Wei^{1,2}, LIU Yuanqing^{1,2}, SONG Mian^{1,2}, DENG Qijun^{1,2}, ZHENG Yidi^{1,2}

(1. Center for Hydrogeology and Environmental Geology Survey, China Geological Survey, Baoding, Hebei 071051, China; 2. Engineering Research Center for Groundwater Survey and Exploitation, China Geological Survey, Baoding, Hebei 071051, China)

Abstract Karst groundwater is an important part of the groundwater system and one of the important resources to ensure human survival and development. The study area is located in the northern part of Taihang Mountains in the west of Baoding City, Hebei Province. The spring water samples were collected monthly in Jinlong Cave, and their dynamic characteristics of hydrochemistry and isotope were analyzed. The study area presents a low-middle mountain landform with erosive structure and warm temperate semi-arid climate. It is a volcano-sedimentary basin with complex geological and structural conditions, which is one of the typical representatives of the thrust nappe structure in the north-central section of Taihang Mountains. The caprock is exposed in a large area. And the strata are well developed with Precambrian, Cambrian, Ordovician, Carboniferous Benxi Formation and Jurassic strata from the bottom to the top. The lithology is mainly composed of dolomite, limestone, shale and andesite. The Fupingian gneiss, in fault contact with the caprock, is exposed around the sedimentary rock mass. The main water-bearing rock formations are medium-thick limestone and dolomite of the middle and upper Ordovician Majiagou formation, Yeli formation and Liangjiashan formation, and limestone of the upper Cambrian Gushan formation. The groundwater type is the fissure water in exposed carbonate karst cave.

Through the analysis of spring water samples and spring flow monitoring data, the change of spring flow is basically synchronized with the change of precipitation, indicating that the local precipitation is the main source of supply for the spring. According to the flow monitoring data, the response of spring flow to precipitation lags 14-50 days. The main ion concentration in the spring, the spring flow and precipitation all experience changes in different degrees. Generally speaking, the concentration of each ion in the spring water is relatively low at the period of concentrated precipitation (July and August). However, it is opposite in other periods that the concentration of each ion in water is relatively high with different fluctuation ranges in different periods. In a word, the main controlling factors of the chemical characteristics of spring water are leaching and dilution. In addition, trace elements such as Sr and NO_3^- in spring water also change with the spring flow. Sr is negatively correlated with spring flow, which is mainly controlled by dilution. On the contrary, NO_3^- is positively correlated with the spring water volume, indicating that the range of spring water supply changes in different seasons. Based on the dynamic analysis of precipitation isotope, spring water $\delta^{18}\text{O}$ and δD is positively correlated with the change of spring discharge. The main reason is that the evaporation under cloud is strong in summer, and raindrops experience unbalanced fractionation, which may result in the increase of $\delta^{18}\text{O}$ value and δD value during the precipitation. Besides, the spring water may also be subject to evaporation in the process of infiltration into underground fissures. According to the analysis of d-excess data, the spring water is mainly supplied by the precipitation of ocean water vapor. The analysis of ^{34}S and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ data also proves that the spring water of Jinlong Cave is supplied by regional atmospheric precipitation, and the SO_4^{2-} in water is not from gypsum dissolution, while the spring water is mixed with the groundwater from the silicate area and the groundwater from the carbonate area. Furthermore, according to the analysis of ion ratio and mineral saturation data of spring water, HCO_3^- , Ca^{2+} and Mg^{2+} in spring water mainly come from the dissolution of carbonate rock dominated by sulfuric acid; SO_4^{2-} mainly comes from the oxidation dissolution of sulfur-containing minerals such as pyrite in Jurassic andesite. The PHREEQCI software was used to calculate the saturation indexes of calcite, dolomite, gypsum, aragonite

(下转第 181 页)

area. Sampling types include coal mine water, Ordovician limestone water, rain water, surface water, etc. Coal mine water includes mine water, goaf water and mine drainage.

Through the sampling test, the results of hydrochemical and isotope analyses show that there is a hydraulic relation and mutual influence between Ordovician limestone water and coal mine water in the study area. The sulfate in groundwater in this area mainly comes from the oxidation of sulfide minerals in coal-bearing strata, and the Ordovician limestone water is polluted by the coal mine water in cross-strata, which leads to the increase of sulfate concentration in Ordovician limestone water.

Results show that the hydrochemical type of Ordovician limestone water is complex, and some Ordovician limestone water is characterized by high SO_4^{2-} concentration, high hardness and high TDS. The concentration range of high SO_4^{2-} is basically consistent with the coal mine area and its downstream. The normal Ordovician limestone water environment in the area has been disturbed, because of the mixture of extraneous water. The hydrogen and oxygen isotopic compositions of some Ordovician limestone water and coal mine water are similar, and δS values present positive and negative deviations. According to the characteristics of sulfates and sulfur isotopes, the sulfates in Ordovician limestone water mainly come from the cross-strata pollution of coal mine water, and the pollution is more serious than it is before treatment. It is speculated that there is still a hydraulic connection between coal mine water and Ordovician limestone water. Therefore, further treatment is suggested to identify and control the water channel, strengthen the pumping and drainage of coal mine water and encourage the comprehensive utilization. Besides, the water level of mine pit should be controlled to avoid the pollution of Ordovician limestone water.

Key words abandoned coal mine, hydrochemical characteristics, ^{34}S isotope, cross-strata pollution

(编辑 黄晨晖)

(上接第 160 页)

and quartz in the groundwater of Jinlong Cave. Results show that the saturation indexes of gypsum and quartz do not change significantly with the change of precipitation and spring water, but gypsum is in an unsaturated state and quartz in a slightly saturated state. Calcite and dolomite are in unsaturated states when the spring flow is large, while they are in saturated states at other times. Aragonite is always in an unsaturated state, but when the spring flow is large, the degree of unsaturation increases. These phenomena prove that dilution is one of the main factors controlling the chemical dynamics of spring water. Therefore, it is considered that the groundwater of Jinlong Cave can be divided based on two periods: during the period of intense precipitation, the groundwater of Jinlong Cave is mainly recharged by the precipitation infiltration in the carbonate rock area where karst fissures such as karst caves are very developed and can quickly convert precipitation into groundwater; during the period of small precipitation, the groundwater is mainly recharged by the groundwater with relatively slow flow rate in the volcanic sedimentary rock area dominated by weathered fissures at high altitude.

Key words the northern section of Taihang Mountains, karst spring, hydrochemical dynamics, isotope, water-rock interaction

(编辑 黄晨晖)