

廖驾, 朱振华, 彭毅, 等. 湘西北地区岩溶地下水水化学与氡氧同位素特征分析[J]. 中国岩溶, 2023, 42(3): 425-435, 481.
DOI: 10.11932/karst2023y003

湘西北地区岩溶地下水水化学与氡氧同位素特征分析

廖驾¹, 朱振华¹, 彭毅¹, 韦珊瑚², 罗朝晖², 刘状¹, 徐强强¹, 谢豆³

(1. 中国地质调查局长沙自然资源综合调查中心, 湖南长沙 410600; 2. 中国地质大学(武汉)环境学院, 湖北武汉 430074; 3. 中国地质调查局廊坊自然资源综合调查中心, 河北廊坊 065000)

摘要: 湘西北地区岩溶地下水水化学研究是地下水资源合理开发与利用的保证, 文章在全面采集区内地下水水样进行水化学和同位素分析的基础上, 利用氡氧同位素和综合水文地球化学研究方法对该区地下水的来源与组分成因进行探讨。结果表明: (1) 研究区内岩溶水化学特征整体上三个区之间差异不大, 但各区之间地下水组分的来源与成因仍有较大的不同, 其主要来源于碳酸盐岩矿物的溶滤, 并伴有不同程度的石膏等其他矿物溶滤, 在龙山地区(I区)以方解石/白云石、石膏溶滤为主; 永顺—凤凰地区(II区)内, 酉水流域地下水主要以白云岩溶滤为主; 武水流域地下水中钙镁离子浓度受灰岩、白云岩溶滤作用共同影响。石门地区(III区)主要离子来源于灰岩溶滤, 地下水中钠钾离子、氯离子有多种来源; (2) 研究区内氡氧同位素体现出明显的大陆效应和高程效应, 泉相对井和暗河地下水系统具有相对封闭性, 氡盈余则反映泉相对于暗河是一种快循环、短停留时间的系统。

关键词: 岩溶地下水; 水化学特征; 氡氧同位素; 湘西北地区

中图分类号: P641.134 **文献标识码:** A

文章编号: 1001-4810(2023)03-0425-11

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



0 引言

湘西北地区属于我国南方岩溶山区, 地表及地下岩溶发育^[1-2]。区内岩溶地下水水质好、水量大, 在居民生活中起到十分重要的作用^[3]。随着经济社会的发展和全球性气候变化, 近年来该地区岩溶地下水环境也发生了较大变化, 如在2019-2021年调查统计的28个泉点中, 枯水期泉水总流量减少了 $496.03 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$, 对该地区地下水资源的可持续利用和社会经济发展产生了影响。同时, 以往对该地区研究多集中于水量优化调配、区域水质评价等方面, 缺乏以地下水系统为基础的水文地球化学特征及控制因素研究, 对当地岩溶地下水的系统性认识和水资源

利用有待深入。区域性地下水水化学特征、水化学演变规律及成因的研究^[4-5]不仅有助于揭示该地区地下水质的变化趋势, 同时可为区域地下水资源可持续开发利用和综合管理提供依据。

1 研究区概况

湘西北研究区西接重庆、贵州, 北邻湖北, 东南以沅麻盆地西缘为界。武陵山贯穿于工作区南东部, 地势西北高, 东南低, 西北部海拔高程一般为1300~1500 m, 少数达1760 m以上。岩溶发育充分, 多溶洞、伏流; 地貌形态总体是一个以高原山地为主, 兼有丘陵和小平原, 并向北西突出的弧形山区地貌。

资助项目: 中国地质调查局项目(DD20211557, ZD20220309)

第一作者简介: 廖驾(1987—), 男, 工程师, 主要从事基础地质调查研究工作。E-mail: liaojia2143@163.com。

通信作者: 彭毅(1988—), 男, 助理工程师, 主要从事生态地质调查研究工作。E-mail: zrzy_py@163.com。

收稿日期: 2022-07-30

研究区属亚热带季风湿润气候,具有明显的大陆性气候特征,年平均气温 15.8~19.5 ℃,多年年平均降雨量为 1 400 mm。区内地表水文网主要由长江流域的二级支流沅水、澧水两大水系及其支流和松滋江部分支流构成。

研究区属新华夏系构造的一级隆起区,按构造形迹类型、展布特征,大体可划为北西部以褶皱为主的构造发育带和南东部以断裂为主的构造发育带。湘西区内地层出露齐全,由老到新依次出露有中元古界、晚元古界、早古生界、晚古生界、中生界及新生界。其中研究区北部主要出露的碳酸盐岩主要为寒武、奥陶系地层,南部则主要为石炭系、二叠系及三叠系碳酸盐岩。

在区域上,研究区内主要含水岩层为岩溶含水层,志留系—泥盆系的碎屑岩类地层为区域内的相对隔水层。按照研究区主要的岩溶含水层时代、富水性的空间分布特征以及区域隔水层的展布可分为三个分区:

(1)主要分布在区内西北部龙山一带,以厚层或中厚层细粒白云岩、灰质白云岩、灰岩等为主的寒武—奥陶系碳酸盐岩类强富水性岩溶含水区(以下简称 I 区),地层碳酸盐岩含量 > 70%。该区岩溶较发育,主要岩溶形态有岩溶洼地,溶洞、落水洞、溶沟、溶隙等;

(2)主要分布在研究区中部—南部的永顺—吉首—凤凰一带,主要岩性为奥陶系中上统白云质灰岩、灰岩、白云岩、泥质白云岩的中上寒武—奥陶系碳酸盐岩类中等富水性岩溶含水区(以下简称 II 区);

(3)主要分布在张家界—石门县一带,主要岩性为二叠系—三叠系纯灰岩、泥质条带灰岩的二叠系—三叠系碳酸盐岩类中强含水层岩溶含水区(以下简称 III 区),岩溶强烈发育,主要岩溶形态有漏斗、溶蚀洼地、溶洞等。

2 材料与方法

2.1 样品采集

论文所涉及到的井泉和地下暗河等基础信息均来自于历年地质调查汇集的野外调查资料,基本上囊括中国地质调查局在湘西北目前全部地下水统测点位,具有全面性和代表性。在此基础上进行初步

筛选,拟定采样点位和计划,在野外现场采样中,根据实际条件也进行了一些调整。

样品统一采集于 2021 年 11 月,最终本次采样水点为 43 处,其中泉点 32 处,地下暗河 5 处,民用井 6 眼,具体采样点分布位置见图 1。样点在研究区内主要的含水层位和主要的含水区域的泉点、民用井、地下暗河均有控制。所有水样均进行常量组分分析,重点水点进行氡氧同位素分析。

采样过程中,先用取样点的水将预先清洗过的样品瓶冲洗 3 次,装满样品不留气泡,其中用于金属元素分析的样品用浓 HNO₃ 酸化至 pH < 2。所有采集的样品使用塑料膜封口后送回实验室低温保存,直至分析测试。

2.2 测试分析

采样现场使用便携式水质参数测试仪(型号: SX731)测定 pH 值、电导率、氧化还原电位、温度等参数。采样当天完成 HCO₃⁻ 浓度的滴定测试。样品室内测试由中国地质调查局武汉地质调查中心实验测试室完成。阴、阳离子分别采用 ICS-1100 和 ICP-MS 测定;氢氧同位素采用液态水同位素分析仪 LGR 测定,测量结果以 SMOW 为标准给出。

3 水化学特征

3.1 主要离子特征分析

岩溶水化学成分的形成是地质条件、水文地质条件、物理化学平衡等因素综合控制下元素迁移的结果,岩溶水的水化学组成亦可以反映水动力场的基本特征^[6]。采样点水化学组分统计结果见表 1。

pH、TDS 和主要的离子组分在三个分区中既有相似又有区别,pH 为 I 区 > II 区 > III 区,而 TDS 则正好相反。主要成分上,阴离子均以 HCO₃⁻、SO₄²⁻ 为主,阳离子则以 Ca²⁺、Mg²⁺ 为主,但 III 区 Mg²⁺ 含量较低,不是主要离子。

从离子组分的变异系数来看,Na⁺在各分区地下水中均大于 1,不均匀性表现十分明显。另外,I 区的 Cl⁻ 和 II 区地下水中 K⁺ 变异系数也大于 1,但该区并无明显的岩浆活动或变质过程,可能体现了非碳酸盐岩地层和居民生活生产活动的影响结果。

Piper 三线图可以直观地反映地下水主要离子组成特征,并可用于主要矿物控制端元^[7]。利用 AQQA

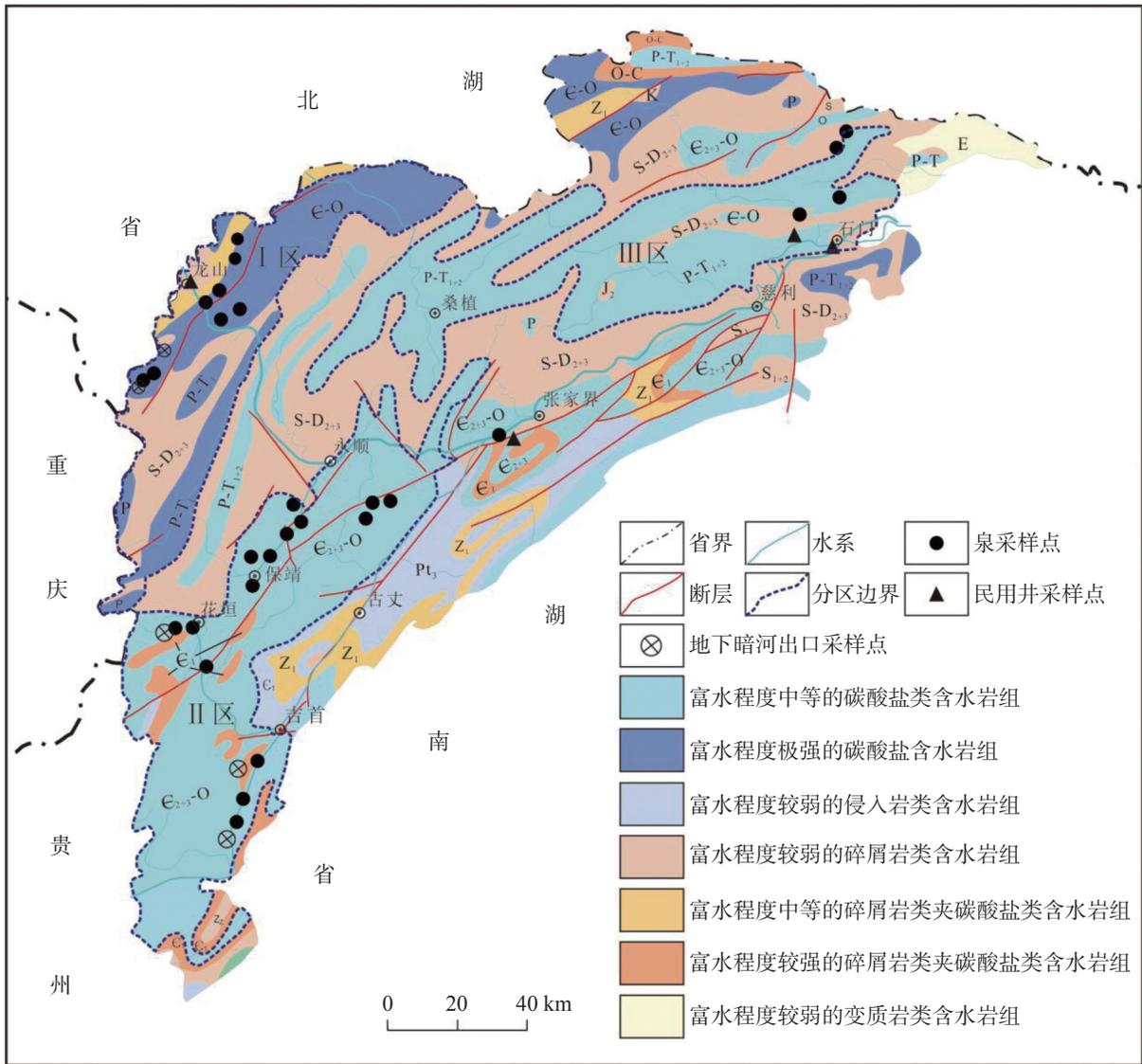


图 1 研究区岩溶地下水采样点分布图

Fig. 1 Distribution of karst groundwater sampling points in the study area

软件绘制 Piper 三线图(图 2),可知,在阴离子三角内, III 区水样点与 I、II 区有差别,体现的是较高的 SO_4^{2-} , 有硫酸盐矿物的参与。而阳离子三角形内三区有较大的区别,主要体现的是 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的比例不同,反映了含水层岩性上从 III 区到 I 区到 II 区,岩性从以灰岩为主转变为以白云岩为主。

3.2 离子来源

离子组合比例系数分析方法是一种常用的可以用来研究岩溶地下水的组分成因和水化学成分的来源的方法,另外 Gibbs 图也可宏观地反映地下水化学成分的主要控制因素^[8]。

依据 Gibbs 图 3(a)、(b)中初步分析可以得出:研究区三个分区中地下水 TDS 普遍偏低,大部分岩

溶水矿化度小于 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ 、 $\text{Cl}^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$ 的值大部分处于 0~0.3 之间,大部分采样点分布在水岩相互作用带,由此可以推测研究区主要受水岩相互作用控制,地下水水化学组分的形成以溶滤作用为主。根据研究区地下水的氧同位素分析也表明研究区内地下水来自于大气降水补给,可以由此初步判断,研究区内各岩溶含水层中地下水水化学组分主要受碳酸盐矿物溶滤作用影响。

通常情况下,地下水中 $\text{Mg}^{2+} / \text{Ca}^{2+}$ 的量比可以用来判别地下水流经地层的岩性^[9]。流经灰岩含水层的地下水,其 $\text{Mg}^{2+} / \text{Ca}^{2+}$ 量比在 0.01~0.26 之间,而流经白云岩含水层的地下水, $\text{Mg}^{2+} / \text{Ca}^{2+}$ 量比则大于 0.85^[10]。在图 4 中, I 区域地下水中钙镁离子主要来自灰岩、白云岩。 II 区域内,分布在酉水流域地下水

表 1 研究区地下水水化学统计表

Table 1 Statistical table of groundwater hydrochemistry in the study area

统计项	pH	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	TDS
最小值	6.81	0.69	-	28.10	4.68	0.51	2.22	109.83	39.80
最大值	8.46	2.03	11.70	120.00	25.7	15.30	16.10	378.31	157.00
I 区 均值	7.84	1.12	2.29	49.25	12.50	2.65	9.09	188.42	76.89
标准偏差	0.44	0.40	3.65	26.82	6.82	4.51	3.95	75.18	31.49
变异系数	0.06	0.36	1.59	0.54	0.55	1.71	0.43	0.40	0.41
最小值	6.94	0.08	-	46.20	2.96	0.45	6.85	167.18	72.00
最大值	8.20	11.80	11.30	87.00	50.00	10.40	81.1	402.71	214.00
II 区 均值	7.38	2.26	1.45	66.81	28.66	3.40	21.90	269.75	124.46
标准偏差	0.29	2.66	2.74	10.74	13.69	2.59	18.94	62.13	32.50
变异系数	0.04	1.18	1.89	0.16	0.48	0.76	0.86	0.23	0.26
最小值	6.60	0.73	-	47.50	2.61	2.24	12.30	128.14	78.10
最大值	8.11	6.97	6.43	128.00	14.20	13.70	69.40	352.68	189.00
III 区 均值	7.32	2.23	1.57	87.34	8.17	6.21	34.86	219.93	140.47
标准偏差	0.48	1.92	2.16	29.23	3.28	3.80	18.97	76.99	42.65
变异系数	0.07	0.86	1.38	0.33	0.40	0.61	0.54	0.35	0.30

注: pH无量纲,其余水化学组分单位均为(mg·L⁻¹),“-”表示未检出。

Note: pH is dimensionless. For other hydrochemical components, the units are all mg·L⁻¹,"-" indicates that it is not detected.

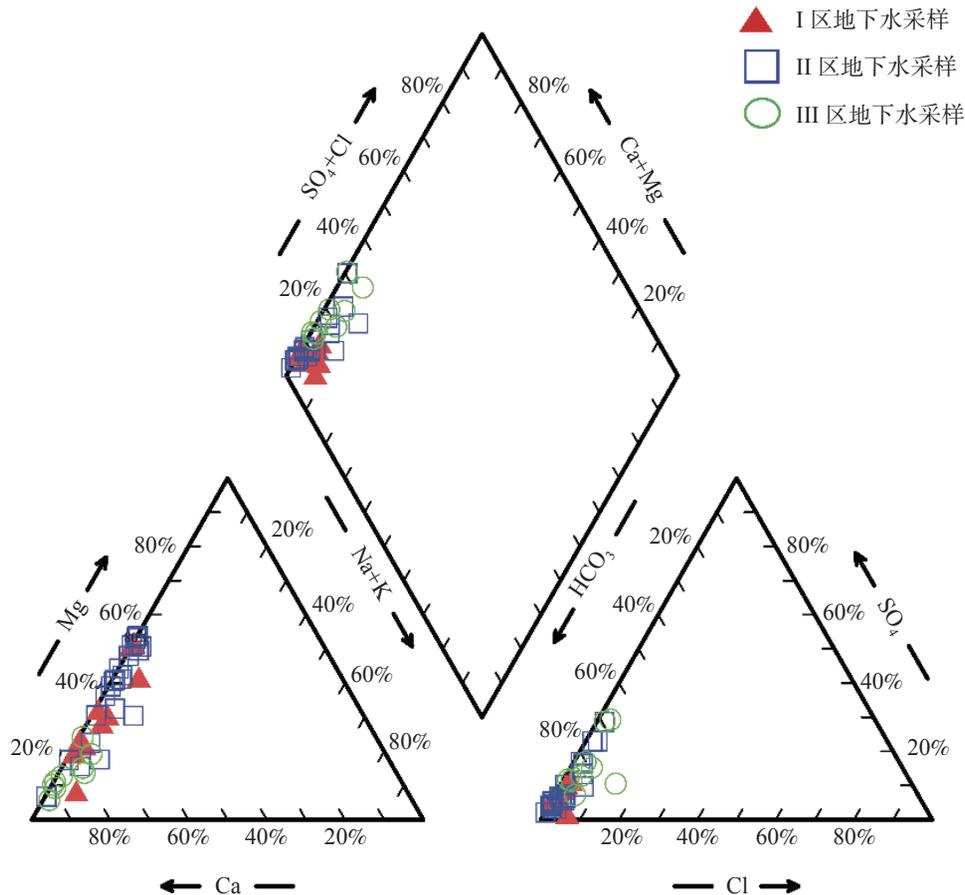


图 2 岩溶地下水 Piper 三线图

Fig. 2 Piper trigram of karst groundwater

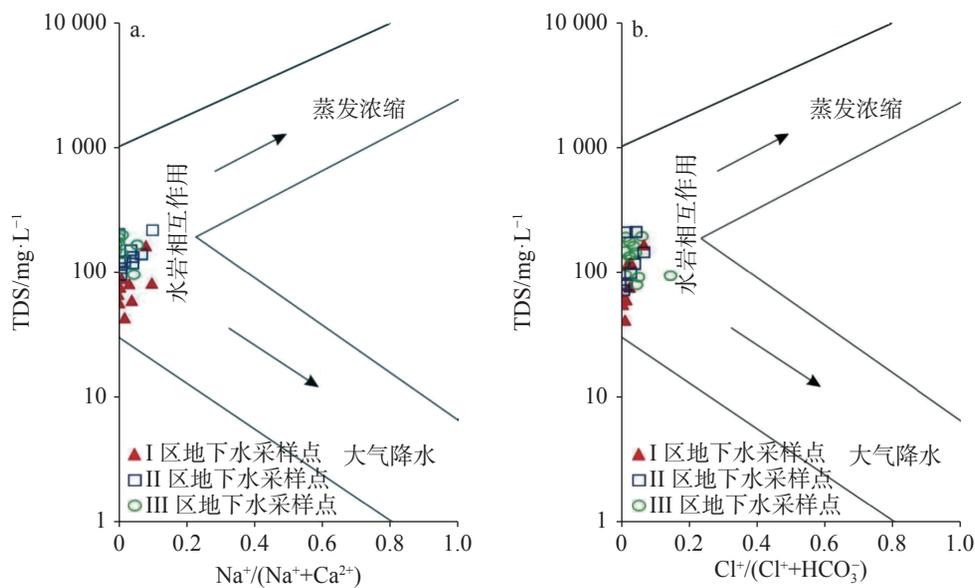


图 3 研究区岩溶地下水 Gibbs 图

Fig. 3 Gibbs diagram of karst groundwater in the study area

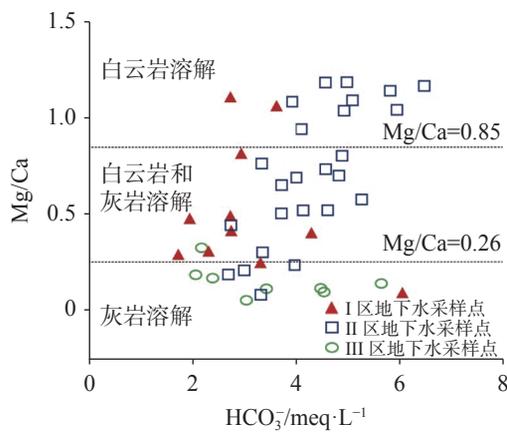


图 4 Mg/Ca 与 HCO_3^- 关系

Fig. 4 Relationship between Mg/Ca and HCO_3^-

中 Mg/Ca 值大于 0.85, 主要以白云岩溶滤为主, 地下水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度主要受白云石溶滤作用控制, 武水流域地下水的 Mg/Ca 值介于 0.26~0.85, 地下水中钙镁离子浓度受灰岩、白云岩溶滤作用共同影响。III 区地下水采样点几乎全部来源于灰岩溶滤, 以方解石溶滤作用为主。由上述离子特征分析可知, III 区地下水中 Mg^{2+} 浓度较低, 水化学类型为 HCO_3^- -Ca、 HCO_3^- · SO_4 -Ca, 可以佐证这一结论。

矿物饱和度 SI 用于反映矿物相在水体中的溶滤或沉淀趋势。若 $\text{SI} < 0$, 该矿物相对水溶液未达到饱和状态, 地下水继续溶滤该矿物; 若 $\text{SI} = 0$, 水溶液与矿物正处于平衡状态; 若 $\text{SI} > 0$, 该矿物处于过饱和状态^[11]。一般认为当 SI 在 -0.5~0.5 之间时, 水溶液

与矿物达到平衡状态。由图 5 中 (a)、(b)、(c) 可知, 研究区内, I 区地下水中石膏饱和度小于 0, 说明水体中石膏处于非饱和状态, 溶液对石膏等硫酸盐岩仍有溶滤作用。方解石、白云石饱和度仅个别水样饱和度小于 0, 其余大于 0, 说明该区域内水体中方解石、白云石处于过饱和状态。II 区地下水中石膏饱和度小于 0, 说明水体中石膏处于非饱和状态。II 区中多数水样的方解石、白云石饱和度大于 0, 该区域内水体中方解石、白云石处于过饱和状态。III 区地下水中多数水样的白云石饱和度、所有水样的石膏饱和度小于 0, 说明水体中白云石、石膏为非饱和状态, 溶液对白云石、石膏仍有溶滤作用。大部分水样的方解石饱和度大于 0, 说明该区域内地下水中方解石处于过饱和状态, 结合上述离子特征分析, 和该区域内地下水中 Mg^{2+} 浓度较低的特征, 说明 III 区地下水水化学组分主要受方解石溶滤作用影响为主。

假设研究区内地下水中 SO_4^{2-} 全部来源于石膏溶滤, 则 Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 比值为 1, 大于 1 表明主要来自方解石或白云石溶滤^[12]。由图 6 可知, I、II、III 区大部分水样分布在 1:1 等值线上方, 水中 Ca^{2+} 浓度高于 SO_4^{2-} 浓度, 说明研究区内地下水说明研究区内岩溶地下水中 Ca^{2+} 除白云石、方解石溶滤外, 还存在其他来源, 如石膏溶滤, 且根据前述离子特征分析可知, 研究区内大部分地下水中硫酸根离子浓度远小于重碳酸根离子浓度, 由此可判断三个分区内主要

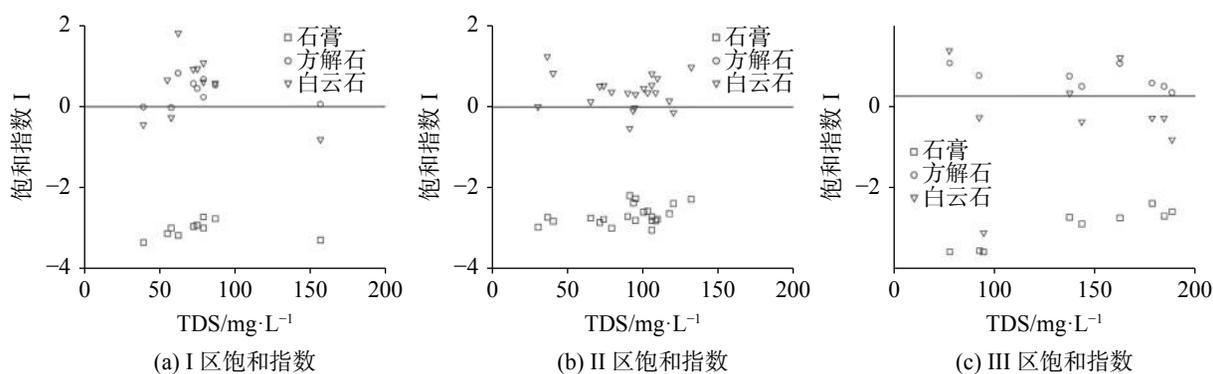
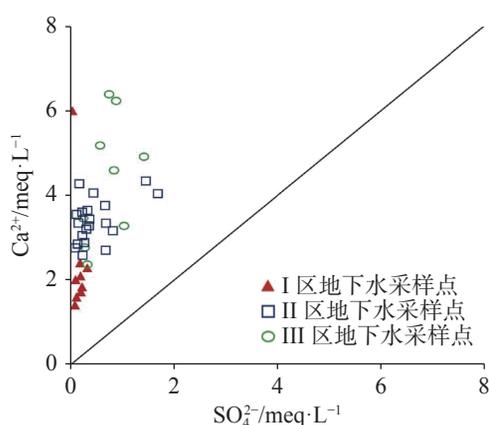
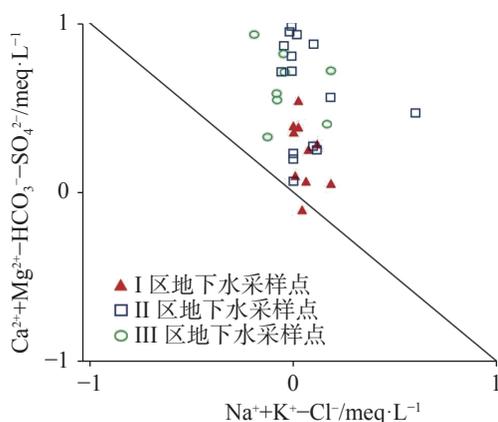


图5 矿物饱和指数与 TDS 的关系

Fig. 5 Relationship between saturation index of mineral and TDS

图6 研究区地下水 Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 关系图Fig. 6 Relationship between Ca^{2+} and SO_4^{2-} of Groundwater in the study area图7 研究区地下水 $\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}-\text{HCO}_3^- - \text{SO}_4^{2-}$ 与 $\text{Na}^++\text{K}^+-\text{Cl}^-$ 关系图Fig. 7 Relationship between $\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}-\text{HCO}_3^- - \text{SO}_4^{2-}$ and $\text{Na}^++\text{K}^+-\text{Cl}^-$ of groundwater in the study area

以碳酸盐岩溶滤作用为主,石膏溶滤作用微弱。

阳离子交替吸附作用对地下水化学组分浓度也存在一定的控制影响。阳离子交替吸附是钾钠离子与钙镁离子之间的交换,由此可用 $(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}-\text{HCO}_3^- -$

$\text{SO}_4^{2-})$ 与 $(\text{Na}^++\text{K}^+-\text{Cl}^-)$ 当量变化反应这一过程^[13]。图7中,研究区内地下水偏离-1比值线,这可能受到了外来物源的影响。钠吸附比值(SAR)可用于判断地下水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 与 Na^+ 的交换作用, SAR 值越大,固相表面对 Na^+ 的吸附趋势越强,阳离子交换作用越强^[14]。研究区内岩溶水的 SAR 值统计结果如表2所列, I 区 SAR 值介于 3.43~0 之间,平均值为 0.67, II 区地下水的 SAR 值介于 0.96~0 之间,平均值为 0.14, III 区地下水的 SAR 值介于 0.78~0 之间,平均值为 0.22。整体看来,研究区内岩溶地下水 SAR 值都不高,说明阳离子交替吸附作用不甚强烈,不是研究区地下水水化学组分的主要影响因素。

盐岩溶滤的地下水 K^++Na^+ 与 Cl^- 的比值基本约为 1,若数值大于 1,则表明地下水溶滤硅酸盐岩^[15]。

图8中, I 区地下水中 $\text{K}^++\text{Na}^+/\text{Cl}^-$ 系数为 1.11~3.91, 平均值 2.14, 该区域离子浓度比值大于 1, K^++Na^+ 与 Cl^- 、 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 相关系数分别为 0.948、0.922、0.931, 可推断 I 区内地下水中钾钠离子、氯离

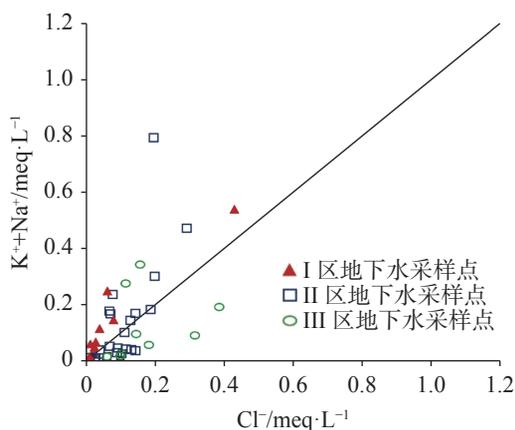
图8 研究区地下水 K^++Na^+ 与 Cl^- 关系图Fig. 8 Relationship between (K^++Na^+) and Cl^- of groundwater in the study area

表 2 岩溶水 SAR 值计算结果统计

Table 2 Statistics of the SAR value of karst water

区域	项目	SAR
I 区	最大值	3.43
	最小值	0
	平均值	0.67
II 区	最大值	0.96
	最小值	0
	平均值	0.14
III 区	最大值	0.78
	最小值	0
	平均值	0.22

子有同一来源,区域内碳酸盐岩溶滤的过程伴随硅酸盐岩溶滤,根据区域内岩性分布,该区域内分布质地较纯的灰岩,推测地下水中钾钠离子可能来源于志留系—泥盆系石英砂岩、粉砂岩的溶滤作用,远程补给岩溶地下水,由于补给不均匀,导致研究区内地下水中钾钠离子、氯离子浓度在空间分布上差异较大。II 区地下水中 K^+Na^+/Cl^- 系数为 0.06~4.04, 平均值为 1.08, K^+Na^+ 与 Cl^- 相关系数为 0.732, 中等相关,可判断区域内 I 区内地下水中钾钠离子、氯离子有同一来源。离子系数比值大于 1 的区域集中在武水流域,推测该区域内地下水中钠钾离子、氯离子浓度受硅酸盐岩溶滤作用影响,使区域内地下水中钾钠离子浓度增加。其余区域内地下水中钾钠离子盐岩溶滤作用影响。III 区地下水 K^+Na^+/Cl^- 系数为 0.20~2.40, 平均值 0.79, 区域内地下水整体离子浓度比值小于 1, K^+Na^+ 与 Cl^- 相关系数为 0.174, 推测该区域内地下水中钠钾离子、氯离子来源不单一。整个研究区内,地下水中钾钠离子、氯离子浓度普遍不高,这与碳酸盐岩地层内盐岩含量偏低且蒸发浓缩作用不强烈有关。

由上述离子比例分析可知,尽管整体上三个区之间差异不大,但其组分的来源与成因仍有较大的不同,岩溶地下水水化学组分主要受为碳酸盐岩溶滤作用影响为主,是地下水中钙镁离子主要来源,钾钠离子、氯离子浓度普遍偏低,这与碳酸盐岩地层内盐岩含量偏低且蒸发浓缩作用不强烈有关,阳离子交替吸附作用微弱,不是研究区地下水水化学组分的主要影响因素。

龙山地区(I 区)岩溶地下水中钙镁离子主要来自灰岩、白云岩。以方解石、石膏溶滤为主,伴随硅

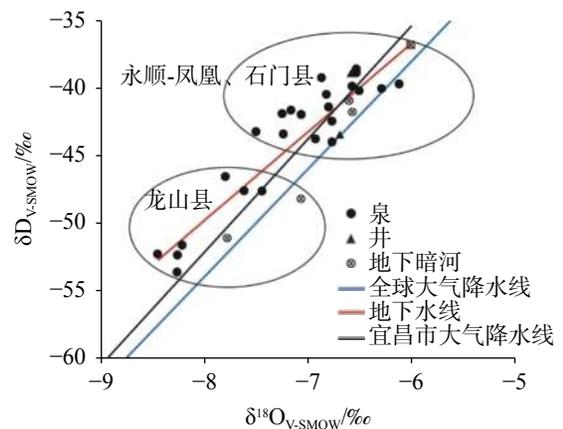
酸盐岩溶滤。富水性较强,水岩相互作用迅速;永顺—凤凰地区(II 区)内,酉水流域地下水主要以白云岩溶滤为主,地下水中钾钠离子受盐岩溶滤作用影响;武水流域地下水中钙镁离子浓度受灰岩、白云岩溶滤作用共同影响,同时发生硅酸盐岩溶滤作用,使区域内地下水中钾钠离子浓度增加。石门地区(III 区)地下水钙镁离子来源于灰岩溶滤,以方解石溶滤作用为主,地下水中钾钠离子来源不单一。

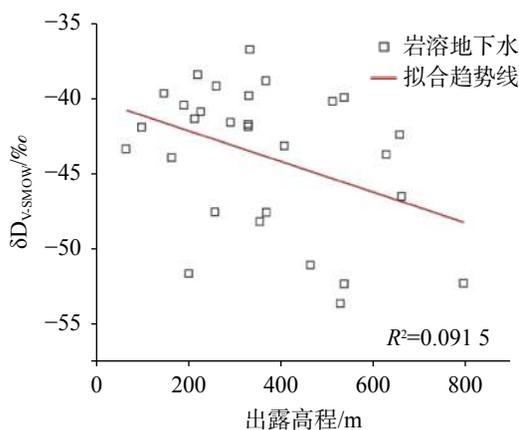
4 氢氧同位素特征

4.1 地下水同位素特征

氢氧同位素常用来示踪地下水的补给来源^[16],判断地下水的径流交替强弱,以及识别地下水径流过程中与围岩发生的水岩相互作用过程^[17]。本次研究共采用 32 组地下水样品用于氢氧同位素测试。测试结果用维也纳标准平均海洋水(V-SMOW)的千分差表示。

湘西北地区地下水 $\delta^{18}O$ 、 δD 的变化范围处于全球和全国的 $\delta^{18}O$ 、 δD 的变化范围之内。当地雨水线采用宜昌大气降水线方程 $\delta D=8.4\delta^{18}O+15$ ^[18], 研究区地下水线 $\delta D-\delta^{18}O$ 关系为: $\delta D=6.5724\delta^{18}O+2.7378$ (图 9)。大气水线能反映水汽来源和降雨时的二次蒸发过程^[19]。从图 10 中看出,绝大部分水样点都集中在当地的大气降水线附近,表明研究区地下水的补给来源主要是大气降水,也与当地岩溶发育、地下水以浅层岩溶地下水为主的特征相符,当地大气降水一般通过落水洞、岩溶管道、岩溶漏斗等形态直接补给地下水。地下水线的斜率小于当地的大

图 9 地下水的 $\delta D-\delta^{18}O$ 关系Fig. 9 $\delta D-\delta^{18}O$ relationship of different water bodies

图 10 $\delta^{18}\text{O}$ 和取样点高程的关系Fig. 10 Relationship between $\delta^{18}\text{O}$ and elevation of sampling point

气降水线的斜率值 8.4。说明大气降水在补给地下水的过程中,可能受到了蒸发作用的影响。不同地下水出露点类型之间的 δD 、 $\delta^{18}\text{O}$ 也存在差异,如表 3 所示。从图 9 也可见,整体上井水与地下暗河水样要偏右和偏上,而泉水点更靠近大气降水线。这可能指示暗河和井点水样有较多的蒸发作用和较快的混合条件,反映了研究区的泉系统相对封闭性较好。

比较不同分区的同位素数据,可以看出龙山县

表 3 地下水 $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}$ 特征Table 3 Characteristics of $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}$ in groundwater

	变化范围/‰	平均值/‰	$\delta^{18}\text{O}$ 与 δD 关系
$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$	-6.00~-8.44	-6.88	$\delta\text{D}=6.57\delta^{18}\text{O}+2.74$, $R^2=0.84$
$\delta\text{D}_{\text{V-SMOW}}$	-36.80~-53.66	-42.57	

(I区)的地下水水样点整体位于图的左下方,呈现出较低的 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值(图 10,表 4),而永顺—凤凰地区(II区)、石门地区(III)区数据相对较高。这可能体现了大陆效应和高程效应的共同影响。在地理位置上 I 区位于研究区的西北部,相对 II 区和 III 区离海更远,位于东南季风的下风向,高程上也相对较高。研究区位于东南季风区,大气团从海上向内陆迁移时,水汽渐次凝析形成降雨。在冷凝分馏过程中重同位素优先进入雨滴,残余大气团中具有更负的 $\delta^{18}\text{O}$ 值和 δD 值,进而影响了区域地下水中的同位素高低。位于西北部的龙山地区有着全区域最低的 δD 、 $\delta^{18}\text{O}$ 值,表现出了明显的大陆效应^[20],也说明了东南季风对湘西北地区的气候影响较大,季风带来的太平洋水汽是湘西北地区水文循环的重要部分,II 区和 III 区数据差异较小,同位素的纬度效应体现不明显。

表 4 不同水体氢氧同位素特征及 d 值

Table 4 Characteristics of hydrogen and oxygen isotopes and d values in different water bodies

类型	$\delta^{18}\text{O}$ 变化范围/‰	$\delta^{18}\text{O}$ 平均值/‰	δD 变化范围/‰	δD 平均值/‰	d变化范围/‰	d平均值/‰
泉	-8.44~-6.12	-6.60	-53.66~-38.47	-40.47	9.24~16.74	12.83
井	-6.69~-6.57	-6.63	-43.47~-38.97	-41.22	10.06~13.62	11.84
地下暗河	-7.78~-6.00	-6.80	-51.11~-36.80	-43.77	8.23~11.87	10.62

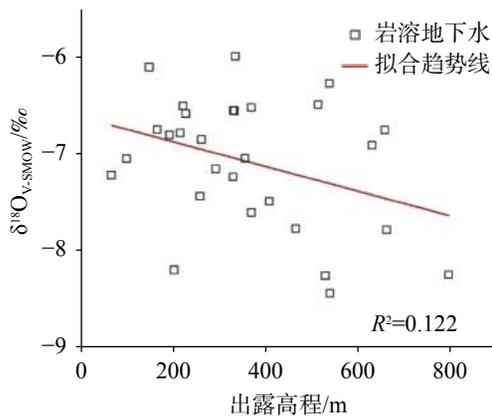
对地下水中的 δD 、 $\delta^{18}\text{O}$ 和取样高程分别进行相关性分析。 $\delta^{18}\text{O}$ 和取样点高程的关系为: $\delta^{18}\text{O}=-0.00127H-6.632$, $R^2=0.0915$ (图 10), δD 和取样点高程的关系为: $\delta\text{D}=-0.01H-40.17$, $R^2=0.122$ (图 11)。

δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 整体趋势表现为随着高程的增加, δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 更负,表现出了大气降水氢氧稳定同位素 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的高程效应^[21]。一般来说,高程效应实际上是温度效应的体现,海拔高度增加,气温下降,大气降水中 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值就越低^[22]。尽管在图 10 和图 11 上可以判断出随高程变化的相关趋势,但研究区高程和同位素的相关系数并不高,相关性较低。究其原因这是由于研究区为弧形山区岩溶地貌,地形切割严重,取样点的高程不能很好地代表泉和地下暗

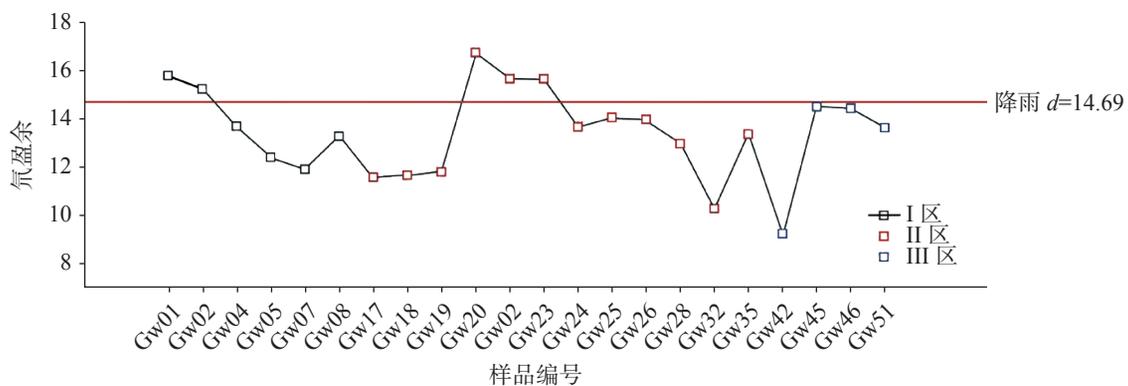
河系统的平均补给高程。

4.2 氡盈余特征

氡盈余指样点与斜率为 8 的大气降水线之间的差值,其表达式为 $d=\delta\text{D}-8\delta^{18}\text{O}$ 。通常情况下,在岩溶区, d 值代表了地下水在地下的循环深度和水岩相互作用的强弱,地下水的 d 值越低,说明地下水的循环深度越深,水岩相互作用越强^[23]。研究区泉水中 d 的变化范围是 9.24‰~16.74‰,平均值是 12.83‰。地下暗河中的 d 的变化范围是 8.23‰~11.87‰,平均值是 10.62‰。当地的降雨加权平均的 d 值是 14.69‰。可以看出,泉的 D 值更加接近大气降水的 d 值,地下暗河的氡盈余 D 值明显小于大气降水

图 11 δD 和取样点高程的关系Fig. 11 Relationship between δD and the elevation of sampling point

与泉水的 D 值, 说明泉水的补给来源更近, 降雨在地下的停留时间更短, 体现的是一种快循环、小面

图 12 不同岩溶区 d 值变化Fig. 12 Variation of d values in different karst areas

5 结 论

(1) 研究区中三个区之间差异不大, 但其组分的来源与成因仍有较大的不同, 其主要来源于碳酸盐岩矿物的溶滤, 并伴有不同程度的石膏等其他矿物溶滤的影响, 区域岩溶地下水中阳离子交替吸附作用微弱, 在 I 区以方解石/白云石、石膏溶滤为主; II 区内, 酉水流域地下水主要以白云岩溶滤为主; 武水流域地下水中钙镁离子浓度受灰岩、白云岩溶滤作用共同影响; III 区主要离子来源于灰岩溶滤。

(2) 研究区内氧同位素体现出明显的大陆效应和高程效应, 岩溶泉系统相对于井和暗河地下水系统具有相对封闭性, 氡盈余则反映出岩溶泉系统相对于暗河系统是一种快循环、短停留时间的

积的地下水系统, 水岩相互作用相对较弱, 这也可以从泉的平均流量体现出来。研究区地下暗河平均流量为 $365 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$, 而泉的平均出水流量为 $32.39 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ 。相对应地, 研究区地下暗河的补给来源更远, 补给范围更广, 水在地下的运移时间长, 流程长, 水岩相互作用更强烈。

通过图 12 可以看出, 三个分区大部分水样点的 D 值低于降雨的 D 值, 说明三个区的地下水都发生了一定的水岩相互作用, 分区间的差异性并不大, 均存在 D 值较高的快速循环系统和 D 值相对较低的慢循环或者深循环系统。相对而言 III 区地下水的 D 值更离散, 且循环更新速度相对较慢, 地下水的滞留时间相对较长, 可能反映了 I 区和 II 区岩溶发育程度较高, 具有更好的岩溶通道。其径流条件好, 地下水的径流速度更快。

系统。

参考文献

- [1] 巩书华, 朱丽芬. 湘西北地区地质地貌特征对岩溶石漠化影响研究: 以张家界市为例[J]. 中国岩溶, 2021, 40(3): 504-512.
GONG Shuhua, ZHU Lifan. Influence of geological and geomorphologic features on karst rocky desertification in northwestern Hunan Province: A case study of Zhangjiajie City[J]. Carsologica Sinica, 2021, 40(3): 504-512.
- [2] 蒋忠诚, 张晶, 黄超, 容悦冰, 吴亮君. 湘西地质公园岩溶峡谷群成因及其地学意义[J]. 中国岩溶, 2019, 38(2): 269-275.
JIANG Zhongcheng, ZHANG Jing, HUANG Chao, RONG Yuebing, WU Liangjun. Causes of formation and geo-scientific significance of karst gorge group in Xiangxi geopark[J]. Carsologica Sinica, 2019, 38(2): 269-275.
- [3] 何师意, 周锦忠, 曾飞跃. 岩溶地下河流域地下水资源评价: 以湖南湘西大龙洞为例[J]. 水文地质工程地质, 2007(5): 33-36.

- HE Shiyi, ZHOU Jinzhong, ZENG Feiyue. Assessment on the karst water resources of Dalongdong underground river catchment of Xiangxi[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2007(5): 33-36.
- [4] 管清花, 李福林, 王爱芹, 冯平, 田婵娟, 陈学群, 刘丹. 济南市岩溶泉域地下水化学特征与水环境演化[J]. *中国岩溶*, 2019, 38(5): 653-662.
- GUAN Qinghua, LI Fulin, WANG Aiqin, FENG Ping, TIAN Chanjuan, CHEN Xuequn, LIU Dan. Hydrochemistry characteristics and evolution of karst spring groundwater system in Jinan[J]. *Carsologica Sinica*, 2019, 38(5): 653-662.
- [5] 刘再华, 袁道先, 何师意. 岩溶动力系统水化学动态变化规律分析[J]. *中国岩溶*, 1999, 18(2): 3-8.
- LIU Zaihua, YUAN Daoxian, HE Shiyi. Analysis on the variation of hydrochemistry in karst dynamic system[J]. *Carsologica Sinica*, 1999, 18(2): 3-8.
- [6] 郭清海. 岩浆热源型地热系统及其水文地球化学判据[J]. *地质学报*, 2020, 94(12): 3544-3554.
- GUO Qinghai. Magma-heated geothermal systems and hydrogeochemical evidence of their occurrence[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2020, 94(12): 3544-3554.
- [7] 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.
- [8] Andres Marandi, Paul Shand. Groundwater chemistry and the Gibbs Diagram[J]. *Applied Geochemistry*, 2018, 97: 209-212.
- [9] 刘伟江, 袁祥美, 张雅, 马燕华, 苏春利. 贵阳市岩溶地下水水化学特征及演化过程分析[J]. *地质科技情报*, 2018, 37(6): 245-251.
- LIU Weijiang, YUAN Xiangmei, ZHANG Ya, MA Yanhua, SU Chunli. Hydrochemical characteristics and evolution of karst groundwater in Guiyang City[J]. *Geological Science and Technology Information*, 2018, 37(6): 245-251.
- [10] 侯俊华, 谢春雷, 张冬. 东滩矿奥陶系灰岩地下水水化学特征与成因[J]. *山东煤炭科技*, 2021, 39(10): 177-180.
- HOU Junhua, XIE Chunlei, ZHANG Dong. Hydrochemical characteristics and genesis of underground water of Ordovician limestone in Dongtan mine[J]. *Shandong Coal Science and Technology*, 2021, 39(10): 177-180.
- [11] 王东海, 李春, 高焰, 李大秋. 人类活动对济南泉域地下水水质的影响[J]. *中国环境监测*, 2003, 19(5): 18-21.
- WANG Donghai, LI Chun, GAO Yan, LI Daqiu. Effect on groundwater quality of Jinan spring region by human activity[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2003, 19(5): 18-21.
- [12] 唐金平, 胡漾, 张强, 何文君, 朱志强, 牛佚凡. 漓江冲洪积扇地下水氮分布特征及灌溉用水适宜性评价[J]. *中国农村水利水电*, 2019(10): 28-33.
- TANG Jinping, HU Yang, ZHANG Qiang, HE Wenjun, ZHU Zhiqiang, NIU Yifan. Characteristics of groundwater nitrogen distribution and suitability evaluation of irrigation water in alluvial-diluvial fan of Jianjiang river[J]. *China Rural Water and Hydropower*, 2019(10): 28-33.
- [13] 贾超, 王丛, 刘森, 杨霄, 刘文, 高帅, 朱恒华. 济南西部冲积平原地下水水文地球化学特征研究[J]. *水利水电技术(中英文)*, 2022, 53(3): 49-60.
- JIA Chao, WANG Cong, LIU Sen, YANG Xiao, LIU Wen, GAO Shuai, ZHU Henghua. Study on hydrogeochemical characteristic of groundwater in the alluvial plain of western Jinan[J]. *Water Resources and Hydropower Engineering*, 2022, 53(3): 49-60.
- [14] 张世殊, 冉从彦, 许模, 郭建平. 开茂水库岩溶地下水水文地球化学特征研究[J]. *地下水*, 2020, 42(5): 17-20.
- ZHANG Shishu, RAN Congyan, XU Mo, GUO Jianping. Hydrochemical characteristics of karst water in Kaimao reservoir[J]. *Ground Water*, 2020, 42(5): 17-20.
- [15] 全晓霞, 刘存富. 西北干旱区冰雪融水氢氧同位素水文地质意义[J]. *环境科学与技术*, 2018, 41(1): 57-63.
- TONG Xiaoxia, LIU Cunfu. Hydrogeological significance of hydrogen and oxygen isotopes in ice and snow melting water in northwest arid region[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 41(1): 57-63.
- [16] Zhang Yinghua, WU Y, SU J, WEN X, LIU F. Groundwater replenishment analysis by using natural isotopes in Ejina basin, Northwestern China[J]. *Environmental Geology*, 2006, 48(1): 6-14.
- [17] 赵家成, 魏宝华, 肖尚斌. 湖北宜昌地区大气降水中的稳定同位素特征[J]. *热带地理*, 2009, 29(6): 526-531.
- ZHAO Jiacheng, WEI Baohua, XIAO Shangbin. Stable isotopic characteristics of atmospheric precipitation from Yichang, Hubei[J]. *Tropical Geography*, 2009, 29(6): 526-531.
- [18] 黄一民, 章新平, 唐方雨, 吴华武, 张剑明. 长沙大气降水中稳定同位素变化及过量氘指示水汽来源[J]. *自然资源学报*, 2013, 28(11): 1945-1954.
- HUANG Yimin, ZHANG Xinping, TANG Fangyu, WU Huawu, ZHANG Jianming. Variations of precipitation stable isotope and vapor origins revealed by deuterium excess in Changsha[J]. *Journal of Natural Resources*, 2013, 28(11): 1945-1954.
- [19] 张明亮. 滇东黔西地下水氢氧同位素特征[J]. *四川地质学报*, 2019, 39(3): 508-511.
- ZHANG Mingliang. The $\delta^{18}\text{O}$ and δD values of groundwater in east Yunnan and west Guizhou[J]. *Acta Geologica Sichuan*, 2019, 39(3): 508-511.
- [20] 焦艳军, 王广才, 崔霖峰, 韩永, 胡亚男, 陈鲁. 济源盆地地表水和地下水的水化学及氢、氧同位素特征[J]. *环境化学*, 2014, 33(6): 962-968.
- JIAO Yanjun, WANG Guangcai, CUI Linfeng, HAN Yong, HU Yanan, CHEN Lu. Characteristics of hydrochemistry and stable hydrogen, oxygen isotopes in surface water and groundwater in

- Jiyuan basin[J]. *Environmental Chemistry*, 2014, 33(6): 962-968.
- [21] Joussaume S, Sadourny R, Jouzel J. A general-circulation model of water, of water isotope cycles in the atmosphere[J]. *Nature*, 1984, 311(5981): 24-29.
- [22] 尹观, 倪师军. 地下水氘过量参数的演化[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2001(4): 409-411.
- YIN Guan, NI Shijun. Deuterium excess parameter evolution in ground water[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2001(4): 409-411.
- [23] Long X, Sun Z Y, Zhou A G, Liu D L. Hydrogeochemical and isotopic evidence for flow paths of karst waters collected in the Heshang cave, Central China[J]. *Journal of Earth Science*, 2015, 26(1):149-156.

Analysis on D/¹⁸O and hydrochemical characteristics of karst groundwater in northwestern Hunan Province

LIAO Jia¹, ZHU Zhenhua¹, PENG Yi¹, WEI Shanhu², LUO Zhaohui²,
LIU Zhuang¹, XU Qiangqiang¹, XIE Gen³

(1. *Changsha General Survey of Natural Resources Centre, China Geological Survey, Changsha, Hunan 410600, China*; 2. *School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan, Hubei 430074, China*; 3. *Langfang General Survey of Natural Resources Centre, China Geological Survey, Langfang, Hebei 065000, China*)

Abstract Understanding hydrochemistry of karst water in northwestern Hunan is the foundation for reasonable utilization of water resources. The study on the causes of water sources and the evolution process of solute components is of great scientific value and practical significance. However, most of the research on this area has focused on the optimal allocation of water quantity and the evaluation of local water quality in the past few years. There is lack of research on hydrological geochemical characteristics and control factors based on groundwater systems, and hence a need of further research on the systematic understanding and utilization of local karst groundwater. This study takes the karst water system in northwestern Hunan Province as a case, aiming to reveal the characteristics, the evolution law and causes of hydrochemistry in this area. The research findings are hoped to play a positive guiding role in the sustainable development, and utilization and integrated management of regional groundwater resources.

On the basis of hydrochemical and isotopic analyses of water samples collected in the study area, the source and composition origin of groundwater in this area have been explored with isotope D and ¹⁸O and with the comprehensive hydrogeochemical research method of multivariate statistics and hydrochemistry (piper trilinear diagram and ion scale coefficient). The results show that although there is little difference among three study zone on the whole, the sources and genesis of groundwater components are still quite different. According to the piper three-line chart and the Gibbs chart, it can be seen that the main component of groundwater mainly derives from the dissolution and leaching of carbonate, accompanied by different degrees of the leaching of gypsum and other minerals. Concentrations of potassium, sodium ions and chloride ions are generally low, which is related to the low content of salt rocks in the carbonate formation and weak effect of evaporative concentration. Because the alternating adsorption of cations is weak, it is not the main influencing factor of the groundwater chemistry in the study area. Longshan area (Zone I), mainly presents the leaching of calcite/dolomite and gypsum. The water abundance in karst aquifers is high and the interaction between water and rock is rapid. In Yongshun-Fenghuang area (Zone II), groundwater in the Youshui basin mainly presents the leaching of dolomite and the concentrations of potassium and sodium ions are affected by the leaching of rock salt. In the Wushui basin, the joint leaching effect of limestone and dolomite that influences the concentrations of calcium and magnesium ions in groundwater, together with the leaching of silicate rock, augments the concentrations of potassium and sodium ions. In Shimen county (Zone III), the main source of ions comes from the leaching of limestone, and there are multiple sources of sodium, potassium, and chloride ions in groundwater. Besides, the recharge source of groundwater in the study area is mainly atmospheric precipitation, groundwater generally

(下转第 481 页)

higher leaf litter N ($16.1 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$) than the trees with arbuscular mycorrhizal ($10.1 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$) and ectomycorrhizal fungi ($10.7 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$). However, tree species with arbuscular mycorrhizal fungi ($0.4 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$) exhibited a significantly higher P concentration than the trees with ectomycorrhizal fungi ($0.1 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$) and N-fixer ($0.08 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$) trees. The concentration of Mg ($0.51 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$) in the tree species with ectomycorrhizal fungi was significantly higher than the trees with arbuscular mycorrhizal fungi ($0.19 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$) and N-fixer trees ($0.03 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$). In addition, the C/P and N/P of N-fixer trees were significantly higher than the tree species with arbuscular. Hence the differences in the chemical properties of leaf litter among different mycorrhizal types should be considered during the restoration of degraded ecosystems, and appropriate tree species for restoration will be selected according to the strategies of nutrient utilization.

Key words litter decomposition, mycorrhiza, stoichiometry, carbon cycle, ecological restoration

(编辑 黄晨晖)

(上接第 435 页)

replenished directly through sinkholes, karst pipelines, karst funnels, etc. The isotope D and ^{18}O of groundwater in the study area presents obvious continental and elevation effects. It is believed that springs show more closure properties compared with wells and underground river systems. Since the study area is a karst landform in an arc-shaped mountainous area, the terrain is severely cut, and the elevation of the sampling point is not very representative of the average supply elevation of springs and underground river systems. The deuterium surplus reflects that the spring system is the one with a faster cycle and shorter retention compared with the system of underground river. However, the underground river has a longer supply source, a wider range of replenishment, a longer movement time and a longer flow of water underground, and stronger water-rock interaction.

Key words karst water, hydrochemical characteristics, hydrogen and oxygen isotopes, northwestern Hunan Province

(编辑 杨杨)