

文章编号:1001-4810(2007)03-0207-05

桂林地区岩溶水 SF_6 年龄研究^①

李小倩,周爱国,刘存富,蔡鹤生,甘义群,武金博,梁合诚,周建伟

(中国地质大学环境学院,湖北 武汉 430074)

摘要:2006年10月在桂林地区取地下水、地表水水样5个,空气样品5个,用气相色谱“双阀双柱”法测定了 SF_6 的浓度,以质量平衡原理为基础建立了计算地下水 SF_6 年龄的模型。计算结果显示,岩溶裂隙水的 SF_6 年龄比地下河水的年龄偏老,地下河源头水的 SF_6 年龄比出口处的年龄偏老,即桂林市丫吉实验场1号洼地岩溶裂隙水 SF_6 年龄为10年,山脚下地下河出口处水的年龄为8年,冠岩地下河源头水 SF_6 年龄为9年,出口处的年龄为5年。这可能是与地下河出口处受当年大气降水的影响有关。

关键词:岩溶水; SF_6 ;地下水年龄;桂林

中图分类号:P641.3 **文献标识码:**A

0 前言

桂林岩溶地下水年龄有多大?用什么方法测定,这是广大水文地质工作者一直都比较关注的问题。自20世纪80年代以来,测定地下水年龄的方法是 ^{14}C 法和 ^3H 法。这两种方法已经在岩溶区实践过^[1],有不少数据可供参考。后来,又发展了 $^3\text{H}-^3\text{He}$ 法、CFC法和 SF_6 法。这几种方法尚未在桂林岩溶地下水中试用过,其中 SF_6 法在国际上的年轻地下水测年领域中已有逐渐取代其它测年工具(^3H 法、 $^3\text{H}-^3\text{He}$ 法、CFCs法)的趋势。 SF_6 主要用作高压电路电闸和变压器的绝缘材料及金属镁生产中作为熔融操作的掩蔽气体等,大气和地下水中的 SF_6 主要为人工来源,来自电力工业的排放和泄漏。 SF_6 是一种相当稳定的惰性气体,在大气圈中的寿命长(约1 935~3 200年)^[2]。大气中 SF_6 的增长历史曲线稳定,增长速率约为每年7%。地下水中的 SF_6 不与基质反应,不被含水层中的有机质吸附,甚至在强还原条件下也没有明显的生物降解作用。 SF_6 测年技术在一定程度上弥补了年轻地

下水测年的空白,能够测定0~30余年的地下水,特别是适合研究1993年以后补给水的年龄。我们在国家自然科学基金资助下,对桂林地区岩溶水的 SF_6 年龄进行初步研究,现将结果发表,供读者参考。

1 地质、水文地质背景

桂林地处北纬 $24^{\circ}18'$ ~ $25^{\circ}41'$,东经 $109^{\circ}45'$ ~ $104^{\circ}40'$,属于中亚热带季风气候区。境内气候温和,雨量充沛。年平均气温 18.9°C ,年平均降雨量1 949.5mm,平均蒸发量1 490~1 905mm。境内主要河流为漓江,自北向南蜿蜒流经市区,河宽15~20m,年平均水位141.34m,水力梯度为0.65‰。

研究区内出露的地层主要为:寒武系(ϵ)砂页岩,泥盆系(D)砂页岩、灰岩和白云岩,石炭系(C)灰岩、白云岩,白垩系(K)长石石英砂岩、钙质粉砂岩,以及少量的第三系(R)泥岩及第四系(Q)松散沉积物。

研究区位于南岭纬向构造带、湘东—桂东经向构造及广西山字型构造东翼的交汇处。构造断裂和褶皱

① 基金项目:国家自然科学基金项目(编号:40372112,40572140,40602030)

第一作者简介:李小倩(1982—),女,博士研究生,主要从事同位素水文地质研究。E-mail:lxq511030@163.com。

通讯作者:周爱国(1966—),男,教授,博导,主要从事环境地质、同位素水文地质教学与研究。E-mail:aiguozhou@cug.edu.cn。

收稿日期:2007-04-24

发育。该区地下河发育,较大的有冠岩地下河、毛村地下河、浪石地下河等。本研究在冠岩地下河和丫吉地

下河采集SF₆测定样品。研究区位置和采样点分布见图1。

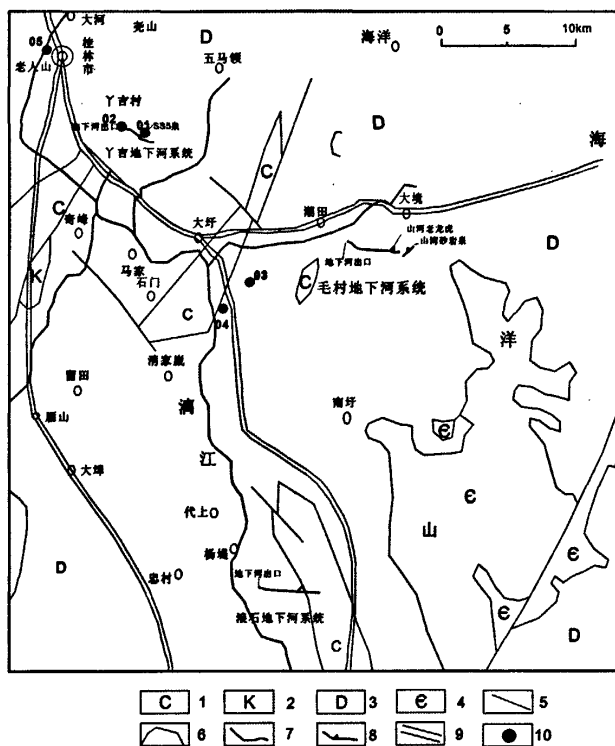


图1 研究区位置和采样点分布图

Fig. 1 Site map of Guilin area showing the sampling locations

1. 石炭系灰岩; 2. 白垩系砾岩; 3. 泥盆系灰岩、白云岩; 4. 寒武系砂页岩;
5. 断层; 6. 地层分界线; 7. 河流; 8. 地下河系统; 9. 公路; 10. 取样点

2 样品类型和采样方法

测定地下水SF₆。年龄需要采集SF₆。水样、SF₆。空气样、惰性气体样及测定¹⁸O与D水样4种样品类型。

2.1 SF₆。水样采集

根据我们的实验条件,需要采集2L水样,一般使用带橡胶塞容积为500mL的窄口玻璃瓶(医用葡萄糖瓶)。采集SF₆。样品最重要的是要避免空气污染。取样前用要取的水将水样瓶清洗3次,使用排气法收集水样,最后用橡胶塞在水中不留顶空将水样瓶密封。从水中取出水样瓶后,用胶布将瓶口塞子包紧,防止水膨胀时将塞子挤出。所取水样放在阴凉处,或放入水中防止膨胀。

2.2 SF₆。空气样品采集

目前,我国尚无大气监测站对大气SF₆。进行长期观测。在一个工作区为了与世界观测的结果作对比,最好在取水样时同时采集一个空气样品。空气样品的

采集方法很多,例如钢瓶贮气法、玻璃管焊封法和气体采样袋贮气法。为了简便起见,一般采用后者。这种气体采样袋容积约为1L,由多层铝塑复合膜(聚乙烯铝膜)制成(国内有售)。采样时,一般在距地面1~2m的高处,先用空气清洗置换气袋3次,采样后,旋紧金属旋帽。在一个采样点上最好采集两个样品,因为这种气体采样袋容易漏气报废。此外,所取样品要尽快分析测试。

2.3 惰性气体样品采集

为了计算地下水中过剩空气的含量在采集测定SF₆。样品的同时,要采集一个测定地下水惰性气体(He, Ne, Ar, Kr, Xe)的样品。采样时需用低钠玻璃制成的特殊采样器^[3]。采样体积100~200mL。

2.4 ¹⁸O和D水样采集

为了计算地下水的补给温度,通常要采集测定¹⁸O和D的水样。取样体积50mL,用HDPE瓶或玻璃瓶装满水样,不留空隙即可。

3 测试方法与分析结果

3.1 水样和空气样品的SF₆测试

水样和空气样品的SF₆含量测试采用中国地质大学环境学院同位素实验室建立的“双阀双柱法”,具

体测试要求可参考《同位素水文学最新研究进展》^[4]。分析结果见表1。

3.2 δ¹⁸O和δD的测试

δ¹⁸O和δD用同位素比值质谱计MAT251测试,由中国地质科学研究院矿产资源研究所完成。

SF₆含量及δ¹⁸O和δD分析测试结果见表1。

表1 桂林地区水样和空气样品SF₆分析结果及δ¹⁸O和δD测试结果
Tab.1 Results of SF₆, δ¹⁸O and δD from water and air samples in Guilin area

样品编号	取样地点及水样类型	取样时间	地下水实测SF ₆ 含量 /×10 ⁻¹⁵ mol/L	空气中SF ₆ 含量/pptv	δ ¹⁸ O /‰	δD /‰
01	1号洼地,岩溶裂隙水	2006.10	1.92	4.81	-6.5	-48
02	1号洼地山脚,地下河水	2006.10	2.01	4.45	-5.9	-39
03	冠岩地下河,源头水	2006.10	1.95	5.71	-5.8	-41
04	冠岩地下河,出口水	2006.10	2.35	5.38	-5.5	-38
05	漓江,河水	2006.10	2.68	5.29	-5.4	-35

4 地下水SF₆年龄计算

4.1 地下水SF₆年龄计算基本原理

测量地下水的SF₆年龄有4个基本假设:①补给含水层的水中SF₆浓度与包气带内大气的浓度达到平衡;②如果包气带相对较薄(小于10m),则包气带内空气的SF₆浓度就接近于对流层中大气的浓度;③地下水没有受到局部SF₆污染源的影响;④含水层中的SF₆没有受到生物的、地球化学的水文过程影响(例如没有降解作用)。若考虑总的情况,地下水中的SF₆浓度(SF_{6total})由质量平衡方程给出:

$$SF_{6total} = SF_{6eq} + SF_{6exc} + SF_{6ter} + SF_{6cunt} - SF_{6loss} \quad (1)$$

式中:SF_{6eq}为空气-水平衡的浓度;

SF_{6exc}为水位抬高时地下水捕获的空气气泡溶解得到的SF₆过饱和浓度(过剩空气);

SF_{6ter}为天然来源加入水中的SF₆浓度;

SF_{6cunt}为地下水受人类污染引进的SF₆浓度;

SF_{6loss}为生物降解、吸附、弥散、基质扩散或其它过程去除的SF₆浓度。

如果式中后三项很小,即没有显著的SF₆天然来源、人为污染源和生物降解、物理化学损耗,(1)式可简化,并且用人们熟悉的常用符号C表示浓度,则可得:

$$C_{total} = C_{eq} + C_{exc} \quad (2)$$

为了测定地下水的年龄,必须将平衡浓度C_{eq}转换为大气中的SF₆浓度。根据亨利(Henry)定律,当空气-

水达到平衡状态时,水中的SF₆浓度(C_{eq}^{*})与SF₆在空气中的分压(P_{SF₆})成正比:

$$C_{eq}^* = K_H \times P_{SF_6} \quad (3)$$

式中:K_H为亨利定律常数;P_{SF₆}为与水中SF₆达到平衡时气相中SF₆的分压。它被定义为:

$$P_{SF_6} = x'(P - P_{H_2O}) \quad (4)$$

式中,x'为干燥空气中SF₆的摩尔份额;P_{H₂O}为水蒸气的分压;P为总大气压力。

将(4)式代入(3)式可得:

$$C_{eq}^* = K_H \times x'(P - P_{H_2O}) \quad (5)$$

在潮湿空气条件下,Weiss和Prece引入一个F函数,它将定义为:

$$F = K_H(P - P_{H_2O}) \quad (6)$$

将(6)式代入(5)式,得:

$$C_{eq}^* = x' \times F \quad (7)$$

Bullister等^[5]进行了环境温度0~40℃条件下的SF₆溶解度实验,根据实验结果拟合出函数F的经验公式:

$$\ln F = a_1 + a_2 \left(\frac{100}{T} \right) + a_3 \ln \left(\frac{T}{100} \right) + s \left[b_1 + b_2 \left(\frac{100}{T} \right) + b_3 \left(\frac{100}{T} \right)^2 \right] \quad (8)$$

式中,a₁、a₂、a₃和b₁、b₂、b₃都是常数,s是盐度。当地下水为淡水时,可以不予考虑。

根据各个取样点的补给温度(T)(用郑淑蕙等的公式计算),代入(8)式即可计算出F值(单位:×10⁻⁵

mol/ (L · Pa))。

过剩空气浓度用下式计算：

$$C_{exc} = A_d \times Z_{SF_6} \tag{9}$$

式中： A_d 是干燥空气的体积； Z_{SF_6} 是 SF_6 气体在干燥空气中的体积份额。

将(7)式和(9)式代入(2)：

$$C_{total} = x' \times F + A_d \times Z_{SF_6} \tag{10}$$

因为实质上 x' 和 Z_{SF_6} 都是补给时空气中 SF_6 的体积份额，即 $x' = Z_{SF_6}$ ，所以：

$$C_{total} = x' (F + A_d)$$

$$\text{于是, } x' = \frac{C_{total}}{F + A_d} \tag{11}$$

式中， C_{total} 是地下水实测的浓度(单位： $\times 10^{-15}$ mol/L)。 F 和 A_d 都是待计算的参数。

通过公式(11)计算后求出的 x' 即补给地下水时大气中的 SF_6 浓度，应用这一浓度从 SF_6 多年增长线上即可查得地下水的补给时间(日历年龄)。根据日历年龄再换算为地下水的表面年龄(或视年龄，即地下水的滞留时间)。WMO(世界气象组织)的 SF_6 全球观测浓度和桂林实测大气 SF_6 浓度见图2。

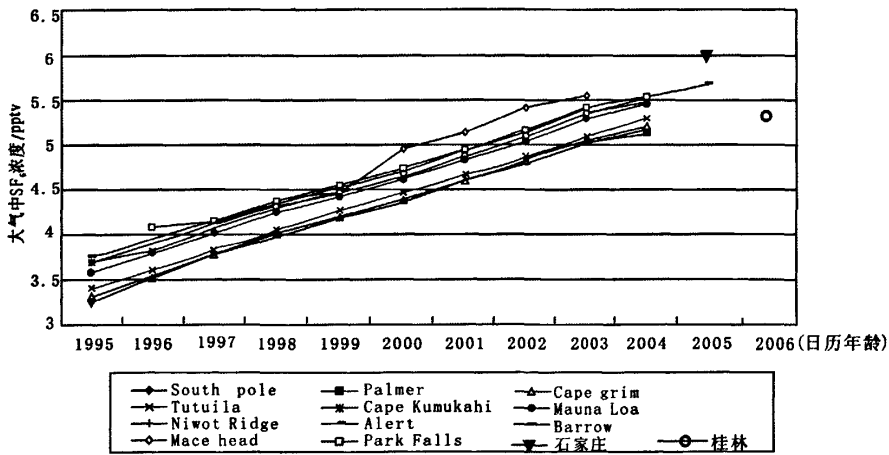


图2 WMO 的 SF_6 全球观测浓度和桂林市大气中 SF_6 浓度(据 WMO, 2005)

Fig. 2 SF_6 concentration in the air from WMO and Guilin city(From WMO, 2005)

4.2 桂林地区岩溶水 SF_6 年龄

SF_6 年龄计算步骤如下：

(1) 补给温度(T)的计算

郑淑蕙等^[6]对我国京广铁路沿线地区的地面平均气温与大气降雨的氢氧同位素间建立了如下关系：

$$\delta^{18}O = 0.35t - 13.0 \quad (‰)$$

$$\delta D = 2.8t - 94.0 \quad (‰) \tag{12}$$

将表1中的 $\delta^{18}O$ 和 δD 的资料代入式(12)中可求出各取样点地下水或地表水的补给温度 $t(^{\circ}C)$ ，并且换算为K氏温度 T (绝对温度)。计算结果见表2。

表2 桂林地区岩溶水 SF_6 年龄计算结果

Tab. 2 Calculation results of SF_6 age of karst water in Guilin area

样品 编号	取样地点	补给温度 / $^{\circ}C$	温度 T / K	实测浓度(total) / $\times 10^{-15}$ mol/L	$\ln F$	$F/\times 10^{-9}$ mol /(L · Pa)	x' /pptv	日历年龄 /a	表面年龄 /a
01	1号洼地	17.86	290.86	1.92	-19.755 5	2.632 0	3.555 3	1996	10
02	1号洼地山脚下	19.97	292.97	2.01	-19.833 1	2.435 6	4.048 5	1998	8
03	冠岩地下河源头	19.75	292.75	1.95	-19.825 3	2.454 6	3.744 2	1997	9
04	冠岩地下河出口	20.72	293.72	2.35	-19.859 7	2.3716	4.593 0	2001	5
05	漓江河水	21.39	294.39	2.68	-19.883 1	2.316 8	5.3006	2006	0

(2) 计算 $\ln F$ 和 F

将温度值(T)代入公式(8)，并且应用表3中的资

料，即可求出各取样点地下水或地表水的 F 和 $\ln F$ 。计算结果(见表2)。

表3 计算F函数的系数表

(据 John L. Bullister 等,2002)

Tab. 3 Table showing coefficients for the function calculation(From John L. Bullister et al,2002)

	质量量纲 / $\times 10^{-5} \text{ mol}/(\text{kg} \cdot \text{Pa})$	体积量纲 / $\times 10^{-5} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{Pa})$
a_1	-74.474 4	-72.544 1
a_2	108.907 3	106.260 6
a_3	27.769 95	26.813 23
b_1	0.026 576	0.030 381
b_2	-0.031 9	-0.033 89
b_3	0.006 708	0.007 023

(3) A_d 值计算

过剩空气中SF₆的浓度($C_{\text{exc}} = A_d \times Z_{\text{SF}_6}$)计算是一个十分复杂的问题。它需要测定地下水中5个惰性气体成分,然后用模型计算。我们在桂林地区没有取惰性气体样品,故不能使用此法。我们试用了一种利用现有资料反求 A_d 值的方法。首先假设,漓江水是当年大气降水补给的,它的SF₆年龄应当为“零年”,即2006年(日历年龄)。我们实测了漓江取样点上的大气SF₆浓度(为5.29pptv)和河水的SF₆浓度(即 C_{total}),根据 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 值计算出河水的温度(为21.39℃),于是计算出F值为 $2.3168 \times 10^{-9} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{Pa})$ 。然后将F值、值和 C_{total} 值代入(11)式求出 A_d 值(+0.00025)。这一结果表明,漓江水也含有过剩空气,可能在水流动过程中,浪花将空气带入水中,否则,漓江水的实测SF₆浓度为 $2.68 \times 10^{-15} \text{ mol}/\text{L}$ 就无法解释。此外,把此 A_d 值直接应用于其它岩溶地下水(或地下水),从理论上讲,不完全正确,因为每一水点,由于地下水的补给时间不同,埋藏深度不同,其 A_d 值也各不相同。但是,也有一定的道理,因为岩溶地下水主要是由近期大气降水补给的,所以 A_d 值很接近河水。总之,使用河水推算的 A_d 只是一个近似计算。在以后研究中还是应当测定惰性气体来求各个取样点的 A_d 值,即 $C_{\text{exc}} = A_d \times Z_i$,其中 Z_i 是某种惰性气体(He、Ne、Ar、Kr、Xe)的体积份额,它是一个常数,有经验值可查阅与应用。

(4) 计算 x' (补给时空气中的SF₆浓度)

将 C_{total} 、F和 A_d 值代入(11)式,求出各点的 x' 值(见表2)。

(5) 查出日历年龄,计算出表面年龄

从图2上查出日历年龄,然后换算为表面年龄。结果见表2。

5 结果分析

根据表2的结果可作出如下分析:

(1) 1号洼地岩溶裂隙水的SF₆年龄为10年,而地下暗河的SF₆年龄为5~9年,因而岩溶裂隙水的SF₆年龄比地下暗河的年龄老,这与袁道先等研究的结果是一致的。这是因为该地区地下河发育,水交替较快,岩溶裂隙水比地下暗河径流要缓慢得多,而且地下暗河有更多的为当年大气降水所补给。

(2) 地下暗河源头水比出口处水的年龄老。这可能是因为地下暗河源头水地下水的份额大于出口处,而且出口处当年的大气降水份额要大些。从表18¹⁸O和 δD 数据中可知,地下暗河的 $\delta^{18}\text{O}$ 值和 δD 值出口处较源头水都偏正,也说明了出口处接受了较多的当年大气降水的补给^[7]。

(3) 漓江水主要是由当年的大气降水补给的,实际上含有一定数量的岩溶地下水。

6 结 语

为了确定岩溶水SF₆年龄,以“四个假设”为前提简化质量平衡方程,利用亨利定律并考虑到过剩空气的影响,将岩溶水中测出的SF₆浓度转换成补给时大气中的SF₆浓度,最后将其与大气中SF₆浓度增长曲线作对比,得到岩溶水的SF₆年龄。通过对桂林地区岩溶水SF₆年龄的研究,发现出口处的地下暗河水要比源头处年轻,这与石家庄地区浅层地下水随径流方向SF₆年龄基本上逐渐变老的规律不一致,这可能是岩溶水的一个典型特点。这与地下暗河出口处受当年大气降水补给影响有关。SF₆测定地下水年龄范围为0~30年,它比氡法能够给出更精确的现代地下水的年龄,而且在岩溶地区特别有效。

参考文献

- [1] 刘金荣,梁耀成. 桂林岩溶地下水¹⁴C年龄测定结果及分析[J]. 中国岩溶,2003,23(4):298-270.
- [2] Patra, P. K., Lal, S., Subbaraya, B. H., Jackman, C. H., and Rajaratnam, p., Observed vertical profile of sulfur hexafluoride (SF₆) and its atmospheric applications [J]. J. Geophys. Res., 1997, 102(D7):8855-8859.
- [3] 孙明良. 水中氦同位素的质谱分析[J]. 质谱学报, 1995. 16(1):34-38.
- [4] 晁念英,刘存富,万军伟,等主编. 同位素水文学最新研究进展[M]. 中国地质大学出版社, 2006:149-158.
- [5] Bullister J.L., et al., The solubility of sulfur hexafluoride in water and seawater[J]. Deep-sea Research, 2002, 149:175-187.
- [6] 郑淑慧,侯发高,尹葆龄. 我国大气降水的氢氧稳定同位素研究[J]. 科学通报,1983,28(13):801-806.
- [7] 涂林玲,王华,冯玉梅. 桂林地区大气降水的D和O同位素的研究[J]. 中国岩溶,2004,23(4):304-309.

(下转第236页)

Evolution of farmland ecosystem in Sanquan town karst area, Nanchuan city, Chongqing Municipality

LUO Huai-liang^{1, 2}, YUAN Dao-xian^{1, 3}, CHEN Hao²

(1. College of Geographical Sciences, Southwest University, Beibei, Chongqing 400715, China;

2. College of Geography and Resources Science, Sichuan Normal University, Chengdu, Sichuan 610066, China;

3. Institute of Karst Geology, CAGS & Karst Dynamics Laboratory, MLR, Guilin, Guangxi 541004, China)

Abstract: Farmland ecosystem is a semi-natural and artificial ecosystem that is deeply affected by human activity. The evolving process of farmland ecosystem reflects the joint effect of human activity and nature. The farmland ecosystem is of some characteristics in karst area, such as fragmentary sections, strictly restricted by water, very sensitive and frail to external impact, heavy population pressure. In the recent 50 years, farmland ecosystem in Sanquan town develops from simple food production to diversification ecosystem with continuous increasing in multiple crop index and continuous expanding in paddy field area. With the increase in farmland component, the structure of the farmland ecosystem becomes more and more complex; eco-environment is gradually improved and develops in a good way. In the future, some measures should be taken into account in the region, such as developing agriculture in the light of local conditions, enhancing farmland capital construction, carrying out agricultural comprehensive development, and promoting stable and sustainable development for the farmland ecosystem.

Key words: farmland ecosystem; karst area; evolution; Sanquan town, Nanchuan city

(上接第 211 页)

SF₆ age of karst water in Guilin

LI Xiao-qian, ZHOU Ai-guo, LIU Cun-fu, CAI He-sheng,

GAN Yi-qun, WU Jin-bo, LIANG He-cheng, ZHOU Jian-wei

(School of Environment, China University of Geosciences, Wuhan, Hubei 430074, China)

Abstract: SF₆ concentration of five groundwater and surface water samples and five air samples from Guilin area were determined by GC with “double valves and columns” method in October, 2006. Based on the principle of mass balance, the model calculating the SF₆ age of groundwater was established. It is shown that SF₆ age of karst crevice water is older than underground river and that it is older at the source than the exit of the underground river. SF₆ age of groundwater is 10 years in the 1st billabong in Yaji test site and is 8 years in the export at the foot of the hill. And it is 9 years at the source in the cap rock underground river and 5 years at the exit. It probably attributes to the influence of atmospheric precipitation in those years.

Key words: karst water; SF₆; groundwater age; Guilin