

高旭波,向绚丽,侯保俊,等.水化学—稳定同位素技术在岩溶水文地质研究中的应用[J].中国岩溶,2020,39(5):629-636.
DOI:10.11932/karst2020y26

水化学—稳定同位素技术在岩溶水文地质研究中的应用

高旭波^{1,2},向绚丽¹,侯保俊³,高列波⁴,张建友³,张松涛³,李成城¹,姜春芳¹

(1. 中国地质大学(武汉)环境学院, 武汉 430074; 2. 自然资源部、广西岩溶动力学重点实验室/中国地质科学院岩溶地质研究所, 广西 桂林 541004; 3. 山西省水资源管理中心, 太原 030001; 4. 山西省娘子关泉域管理处, 山西 阳泉 045000)

摘要:水化学—稳定同位素技术在岩溶水系统分析中得到了广泛的应用,尤其是在指示岩溶水文地球化学过程、识别岩溶水补给循环途径、溶质溯源及岩溶水污染监测防控等方面显示了独特的优势,产生了丰富的成果。本文着重阐述了环境稳定同位素 δD 、 $\delta^{18}O$ 、 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 的工作原理,及水化学—稳定同位素技术在岩溶水文地质研究中的应用。此外,论文还以娘子关泉域和北京西山岩溶水系统为例,介绍了运用水化学—稳定同位素技术分析岩溶水系统补给的思路和方法,展望了该技术在岩溶水文地质和岩溶生态环境领域中的应用前景。

关键词:岩溶水文地质;水化学—稳定同位素技术;岩溶水补给;娘子关泉域;西山岩溶水系统

中图分类号:P641.3 **文献标识码:**A

文章编号:1001-4810(2020)05-0629-08 **开放科学(资源服务)标识码(OSID):**



0 引言

全球岩溶分布面积约为2 200万 km^2 ,占陆地面积的15%,有超过四分之一的人口是以岩溶地下水作为供水水源^[1]。我国是岩溶大国,岩溶面积344万 km^2 ,约占国土面积的1/3。岩溶水资源作为岩溶地区主要的供水水源,在区域社会经济发展中具有举足轻重的地位。由于岩溶介质天然具有的强异质性和各向异性,以及强烈人类活动叠加的影响下,使得岩溶水系统结构、演化和水文循环过程日趋复杂^[2]。开展岩溶水文地质调查研究,查明岩溶水系统的补给、循环、水岩作用和演化过程,对合理开发利用水资源、保护岩溶水资源和水生态具有重要意义。20世纪40年代,“同位素热力学”理论和质谱仪的出

现,为水化学—稳定同位素技术在水文地质学领域的应用奠定了良好的基础。20世纪80年代以后,水资源评价和应对岩溶环境问题的客观需要,使得水化学—稳定同位素技术在国际和国内岩溶水文地质学领域得到了长足的发展^[3]。地下水中水化学和环境同位素的组成、分布和变化规律记载了其运移过程中的众多信息。因此,根据地下水的水化学和稳定同位素组成特征,可以提取出一些重要的水文地质信息^[4]。在岩溶水文地质研究中,借助水化学—稳定同位素技术,进一步揭示岩溶水系统的水文循环规律和水岩作用机制等,有助于解决岩溶水资源可持续利用和岩溶生态环境保护中面临的一系列重大问题^[5]。

基金项目:国家自然科学基金(41877204,41902265)及创新群体项目(41521001);广西岩溶动力学重大科技创新基地开放课题资助(KDL&Guangxi202001);中国博士后科学基金(2018M642944)

第一作者简介:高旭波(1975—),男,研究员,主要从事岩溶水文地质和环境水文地球化学领域研究。E-mail:Xubo.gao.cug@gmail.com。

收稿日期:2020-02-22

1 环境稳定同位素技术原理

1.1 δD 和 $\delta^{18}O$

由于氢氧同位素的相对质量差较大,易于产生显著的分馏效应,因此它们被广泛地应用于水文地质学研究中。利用大气降水、地表水和地下水中的 δD 和 $\delta^{18}O$ 数据,绘制 δD - $\delta^{18}O$ 散点图,通过与全球大气降水线或区域大气降水线进行比较,可以深入分析水体 D 和 ^{18}O 的分馏效应,揭示其发生过程和驱动机制,为岩溶水文地质研究提供示踪作用。

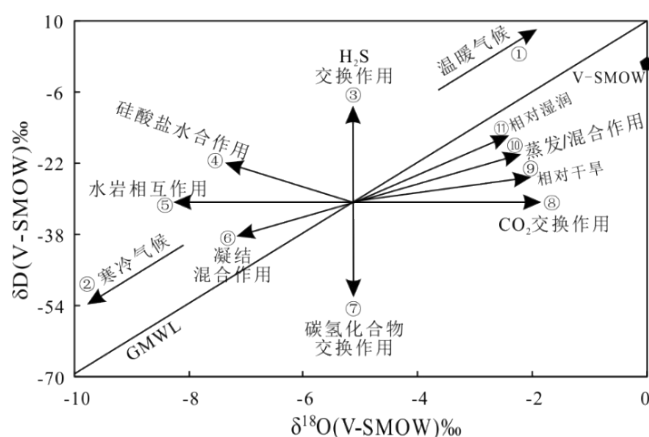


图1 天然水体氢氧同位素组成演化示意图

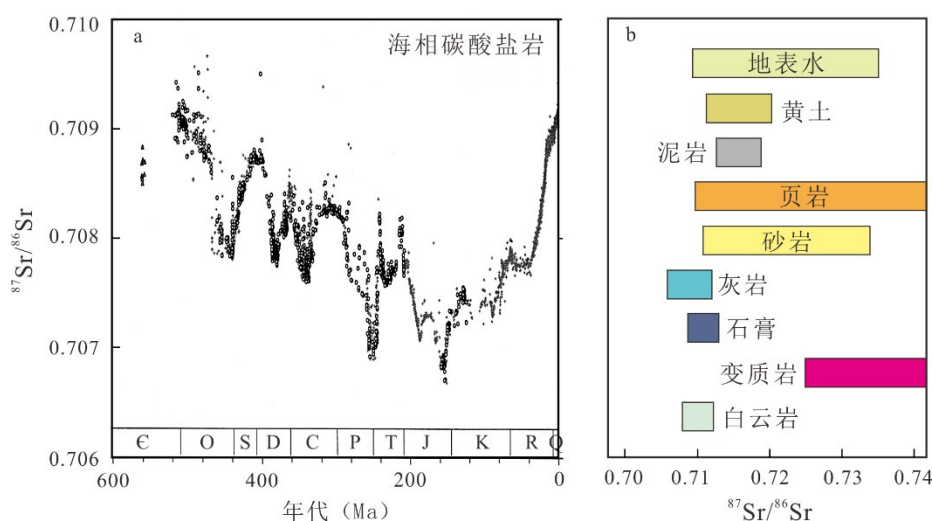
Fig. 1 Sketch showing evolution of compositions of hydrogen and oxygen isotopes in natural water

图1展示了天然水体中氢氧同位素组成的主要演化过程。箭头①和②代表的是大气降水的温度效应:在温暖气候条件下,降雨的氢氧同位素偏重;而在寒冷气候条件下降雨的氢氧同位素则偏负。箭头③表示在硫化氢还原环境中,水体与生成的 H_2S 气体发生氢同位素交换作用,导致水中的 δD 值增高,但 $\delta^{18}O$ 值几乎不会发生变化。箭头④表示在径流过程中,水体与硅酸盐矿物发生水合作用,导致地下水中 ^{18}O 的贫化和 D 的轻微富集。箭头⑤表示强烈水岩作用(低温)过程中水体与围岩发生的强烈氧同位素交换引发的 ^{18}O 亏损。箭头⑥表示的是大气水凝结时,受质量作用驱使,凝结水中更为富集轻同位素 ^{16}O 和轻微的 D 同位素亏损。箭头⑦表示的是大气水与天然环境中的碳氢化合物发生烃基交换,导致水体中的 D 严重亏损。箭头⑧表示高温水岩作用或高 CO_2 分压环境中,水体与环境发生显著的氧同位素交换,导致水体中 ^{18}O 富集。箭头⑩表示的是水体蒸发的不平衡过程,较轻的同位素优先蒸发到气相,较重

的同位素则残留在液相,故氢氧同位素均发生了显著的分馏,但二者的分馏速率有一定差异。蒸发作用对大气、海洋、地表水、土壤水和地下水的氢氧同位素组成均有重要影响。箭头⑨和⑩突出表现了气候条件对水体氢氧同位素组成的影响。在严重干旱少雨的气候环境中,随着蒸发作用的加强,其对氧同位素的分馏效应显著高于氢同位素,水体蒸发线的斜率逐步减小;但在湿润多雨的气候环境中,湿度大、蒸发效应弱,因此水体中氢氧同位素的分馏行为弱于强蒸发环境,偏离降水线的程度也就较低。

1.2 $^{87}Sr/^{86}Sr$

微量元素锶有 ^{84}Sr (0.56%)、 ^{86}Sr (9.86%)、 ^{87}Sr (7.02%) 和 ^{88}Sr (82.56%) 4 种稳定同位素。其中 ^{84}Sr 、 ^{86}Sr 和 ^{88}Sr 是天然的稳定同位素,而放射同位素 ^{87}Sr 是由 ^{87}Rb 衰变而来,其半衰期高达 470 亿年。由于水文地质学的研究对象历时均较短(通常小于数百万年),因此,在实际运用中均把 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 作为稳定同位素值来对待。锶同位素组分在不同地质时期不同地层岩石中的分布极不均匀,这主要是由于物源、初始 Rb/Sr 比和形成时间或后期地质作用上的差异造成的。尽管锶同位素存在着显著的时空变异特征,但地质统计分析结果表明,主要地层岩石的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 值依然呈现出较强的规律性^[6](图2)。天然地质环境样品中的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 值介于 0.700~0.750 之间,其中地热流体中 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 的值较低,在 0.702 左右^[7]。海相碳酸盐岩的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 值也比较低,通常在 0.701~0.709 之间(图2a)。这主要是与全球海平面变化和沉积物对放射性成因锶的封存作用有关^[8]。当然在大气淡水侵入或白云岩化过程中,也会发生锶同位素的分馏,导致轻的 ^{86}Sr 迁移, $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值有相对轻微的升高。比较而言,页岩、砂岩和泥岩等沉积岩中 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 值相对较高(>0.710),这更多地是取决于成岩物源中较高的 Rb/Sr 初值。此外,黄土中的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 值也较高,这与黄土形成过程中母岩的锶同位素组成密切相关。尽管地表水的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 值具有较大的变化范围,但却呈现出较为显著的地质分区:地表水的锶同位素值很大程度上取决于下垫面的性质及水-岩相互作用的程度和类型。在我国南方湿润多雨的裸露岩溶区,地表水的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 值与碳酸盐岩接近;但在干旱的北方地区,如黄土高原等地,广泛分布的硅酸盐岩类矿物赋存于第四系松散沉积物中,地表水的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 值一般均较大(接近或高于 0.710)。

图2 天然地质环境样品中锶同位素组成^[6]Fig. 2 Strontium isotope composition in samples from natural geological settings^[6]

2 水化学—稳定同位素在岩溶水文地质研究中的应用

近年来,随着水化学和同位素测试技术的迅速发展,研究成果逐渐丰富,水化学—稳定同位素技术成为了岩溶研究中不可或缺的重要手段^[9]。特别是在解决岩溶地区水资源、水环境问题方面,发挥着不可替代的作用。

2.1 提取和揭示岩溶水文循环信息

由于岩溶介质系统往往表现出不同程度的异质性,因此岩溶地下水具有来源复杂,多元混合的特征,给岩溶水文地质研究带来了挑战^[10]。环境稳定同位素作为一种天然的示踪剂,可以用来标记和判定地下水的年龄、流速、径流方向及补给量等,在识别岩溶地下水补给来源、分析水力联系、认识径流—排泄规律、刻画岩溶水系统、评估水资源更新能力等方面成效显著。例如,系统的区域大气降水、地表水和岩溶地下水氢氧同位素特征调查研究,能够有效揭示岩溶水的补给来源与补给机制。Al-Charideh^[11]通过分析降雨和岩溶地下水的水化学和D、¹⁸O等环境同位素组成特征,揭示了叙利亚西部 Figeih 和 Al-sin 岩溶泉的补给水源。陈刚等^[12]在对湖北利川洞脑壳温泉的研究工作中,从温泉区域水文地质背景入手,分析了其水文地球化学和氢氧同位素特征,查明温泉水的 δD 和 $\delta^{18}O$ 值落在鄂西标准雨水线附近,其补给来源为大气降水,补给高程为1 609 m,补给层位为齐岳山背斜南东翼二叠系栖霞组—茅口组灰岩地层。对辛安泉域岩溶水的同位素调查表明,奥陶系

灰岩水的 $\delta^{18}O$ 均值为 -0.26‰ ,远低于太原组灰岩水(3.83‰),说明奥陶系灰岩水接受冬季降水补给的比例更大^[9]。基于Sr含量和锶同位素值的研究发现,桂林岩溶地下河的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 值介于表层岩溶水、饱水带裂隙水与地表坡面流之间,说明其接受了多种来源水的混合补给^[13]。

综合运用水化学和多种环境稳定同位素,可以在一定程度上表征岩溶地下水的循环特征和径流条件等,从而为岩溶水资源评估提供关键性的依据。Maurizio等^[14]研究发现意大利中部格兰萨索岩溶含水层的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 值存在季节性变化,在春冬季节,岩溶地下水 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 值较大,指示其流经了较为年轻的岩层;但在夏秋季节,岩溶地下水循环在更老的岩层中。借助水化学和 δD 、 $\delta^{18}O$ 等环境同位素技术,张莹等^[15]查明了六盘山东麓岩溶地下水系统与白垩系地下水系统之间的水力联系,即白垩系盆地地下水接受西侧六盘山东麓岩溶地下水的直接补给。通过分析水文地质条件、水化学组分、氢氧同位素组成,结合水文地球化学模拟方法,王梅等^[16]分析认为宜宾市巡司场小鱼洞暗河、凉风洞暗河和温泉水三者的径流路径相互独立,不存在水力联系。云南毛坪铅锌矿区属于复杂型岩溶裂隙充水大矿床,亟需查明其充水水源、径流途径以开展地下水防治工程设计与优化。基于水化学、氢氧同位素方法对矿区充水水源的辨识具有直接指示意义^[17]。根据荣巩矿区同位素计算的补给高程,张群利等^[18]推断中寒武统张夏组—中奥陶统灰岩在矿区南部出露的范围接受降水补给,以侧向径流的方式进入矿区充水含水层,

矿区处于区域流动系统排泄带。水化学—稳定同位素分析亦可为划分岩溶水系统提供重要依据。在水化学—同位素研究基础上,结合构造控水规律,李向全等^[19]将西北干旱区宁南深层岩溶水系统,划分为3个相对独立的岩溶水子系统。

2.2 判断和识别水—岩相互作用类型和程度

水化学—稳定同位素技术还可应用于定性和半定量判断岩溶地下水在运移过程中发生的水—岩相互作用类型和作用程度等。水化学和稳定碳同位素常被用于岩溶水中碳的生物地球化学循环研究工具。Gonfiantini和Zuppi^[20]根据利比亚昔兰尼加地区的碳同位素数据,推导出岩溶含水层中方解石与地下水中溶解无机碳(DIC)之间的同位素交换率,有效地评估了当地的岩溶溶蚀作用强度。Shawan等^[21]根据澳大利亚东南部半干旱岩溶区地下水的⁸⁷Sr/⁸⁶Sr、Sr/Ca和Mg/Ca比值,证明了含镁方解石的非全等溶解行为是控制岩溶水水化学的主要过程,下伏岩溶含水层和上覆砂岩含水层发生了显著的越流混合作用。运用构造控水理论和水化学—同位素等方法,对宁南岩溶裂隙水系统的研究表明,该区北部岩溶地下水为溶滤蒸发浓缩型高矿化咸水,南部为溶滤混合型低矿化淡水^[19]。张凤娥等^[22]基于硫同位素证据,提出了鄂尔多斯盆地奥陶系岩溶的生物成因模式和风化壳顶部的黄铁矿与风化壳下部压释水岩溶共生的机制。晏浩等^[23]针对九寨沟水岩系统的水化学和碳氢氧同位素分析,发现水体中碳酸氢根离子和钙离子主要来源于土壤CO₂对碳酸盐岩的溶解,九寨沟钙华应为大气成因类钙华或表生钙华,藻类对钙华的形成可能有重要作用。借助主要水化学指标和多种同位素(δD - $\delta^{18}O$, $\delta^{34}S$, $\delta^{13}C$)组分,杨吉龙等^[24]认为大连大魏家水源地的海水入侵过程中控制滨海岩溶含水层中水化学演化的主要水岩作用有方解石等的溶解,伊利石的沉淀、Ca-Na离子交换和CO₂的释放。马腾等^[25]以太原盆地岩溶水水化学、同位素组成特征为线索,认识到:中更新世晚期—晚更新世早期的大气降雨沿汾河等断裂带下渗,经与石炭—二叠煤系地层中的金属硫化物作用,形成了富含硫酸的地下水,补给碳酸盐岩热储层,并与其中存留的更古老的岩溶水混合,促进了碳酸盐岩溶解。

2.3 岩溶水水质污染溯源

水化学与环境同位素技术相结合,为岩溶水污

染物示踪提供了思路。利用稳定同位素(¹⁵N、³⁴S等)判断岩溶水中硝酸盐、硫酸盐污染物的起源和地球化学反应,使得对地下水污染途径的判断及污染物迁移过程的解释更加可靠。通过对安阳和林州地区岩溶饮用水中NO₃⁻、NO₂⁻、NH₄⁺和 $\delta^{18}O$ 和 $\delta^{15}N$ 开展分析研究,杨琰等^[26]证实了岩溶饮用水氮污染主要来自于农家肥和化肥;¹⁸O和¹⁵N同位素资料还表明氧化环境中也可能出现局部反硝化作用。地表污水渗漏是导致岩溶水污染的重要途径。对娘子关泉域水化学—环境同位素特征的调查分析表明,岩溶地下水运移过程中受到了地表河水渗漏和采煤矿井废水的污染^[27]。贵阳岩溶区锶同位素地球化学研究发现,岩溶区硫酸盐污染主要来源于燃煤或流域盆地硫化矿物氧化而形成的大气输入,岩石矿物风化输入次之,海相输入可以忽略不计^[28]。随着城市化的快速发展,大量生活废水的排放严重影响岩溶地下水水质。通过对重庆南山老龙洞流域岩溶地下水、雨水和生活污水的水化学数据与环境同位素⁸⁷Sr/⁸⁶Sr、 $\delta^{34}S$ -SO₄²⁻和 $\delta^{13}C_{DIC}$ 的调查,蒋勇军等^[29]发现生活废水的输入改变了流域地下水锶同位素的地球化学特征,岩溶地下水中的硫酸盐主要来源于生活污水和雨水的输入与石膏的溶解,而城市化过程带来的硫酸改变了岩溶作用过程。郝春明等^[30]采用水化学和稳定同位素技术,探讨了岩溶水中硫酸盐的演化过程,认为峰峰矿区奥陶系岩溶水硫同位素的分馏动力主要来自矿坑水和孔隙水通过导水裂隙的渗漏(越流)补给,以及脱白云石化过程中自身蒸发岩矿物(如石膏等)的溶解。

3 应用水化学—稳定同位素技术分析岩溶水系统补给

3.1 基于 δD - $\delta^{18}O$ 的娘子关泉域岩溶水补给特征分析

娘子关泉域地势西高东低,南北高中间低,河谷沟壑中覆盖第四系松散层。泉域西侧为碳酸盐岩埋藏区,大面积分布石炭—二叠系煤系地层,岩性主要为砂岩、页岩和煤层等。泉域东侧广泛分布有奥陶系碳酸盐岩,是主要的裂隙岩溶含水岩组(图3a)。岩溶地下水在平定县娘子关镇以泉群的形式集中排泄,是阳泉市主要的供水水源,也是华北平原重要的人境水资源。在把握泉域岩溶水文地质条件的基础上,应用 δD - $\delta^{18}O$ 同位素分析技术,开展泉域岩溶水

补给分析,对深入认识研究区岩溶水补给循环特征和水资源可持续利用具有重要意义。

娘子关泉域当地大气降水线(LMWL)为 $\delta D = 6.1842\delta^{18}O - 0.1262$,与全球大气降水线(GMWL)相交,表明当地降雨中 δD 和 $\delta^{18}O$ 较富集^[31]。泉域补给区岩溶水主要接受周边裸露基岩区大气降水的垂向入渗补给。如图3所示,受补给高程效应作用,补给区岩溶水 δD 和 $\delta^{18}O$ 值偏负。沿岩溶地下水流向, δD 和 $\delta^{18}O$ 值有逐渐增大的特点,表明泉域岩溶地下水在径流过程中接受了其它来源水的补给。分布在泉域主要河流桃河、南川河、温河、松溪河、清漳河东源中下游河道附近的岩溶水样(3、2、1、4),均具有较高 δD 和 $\delta^{18}O$ 值,分布在地表水蒸发线附近(图3b)。由于研究区岩溶水水位埋深均较大,不可能直接或间接发生蒸发作用。因此,这些岩溶水与地表水在 δD 和 $\delta^{18}O$ 值上的分布关系,反映出泉域地表河水对岩溶地下水的强烈补给效应。除了示踪地表水与岩溶水的补给作用外, δD 和 $\delta^{18}O$ 还

可以辅助认识岩溶泉的补给来源。分布在泉域天然排泄区的集泉站泉和城西泉, δD 和 $\delta^{18}O$ 值具有明显差异,表明两处岩溶泉在补给来源上具有显著差异。尽管上述泉水均出露于下奥陶统白云岩中,但其在出露位置和高程上存在显著差异。其中,集泉站泉由多个泉点组成,泉口标高360~367 m,泉流量约 $0.1 \sim 0.3 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$,出露于河北岸的河漫滩或一级阶地陡坎下,推测其主要接受来自北侧和北西侧裸露岩溶山区的补给^[5]。结合泉水的 δD 和 $\delta^{18}O$ 值偏负,在 δD 和 $\delta^{18}O$ 散点图上坐落在补给区岩溶水附近,远离地表水,根据同位素的高程效应和温度效应,推断该处岩溶泉水受到了高海拔地区岩溶水的补给,与地表水的水力联系较弱。相对而言,城西泉出露于桃河河漫滩,泉口标高379.0 m,历史泉流量 $1.2 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$,补给水源丰富。该处泉水的 δD 和 $\delta^{18}O$ 值较大,坐落在大部分补给—径流区岩溶水和地表水样点之间,表明其受到了区域岩溶水和地表水的混合补给。

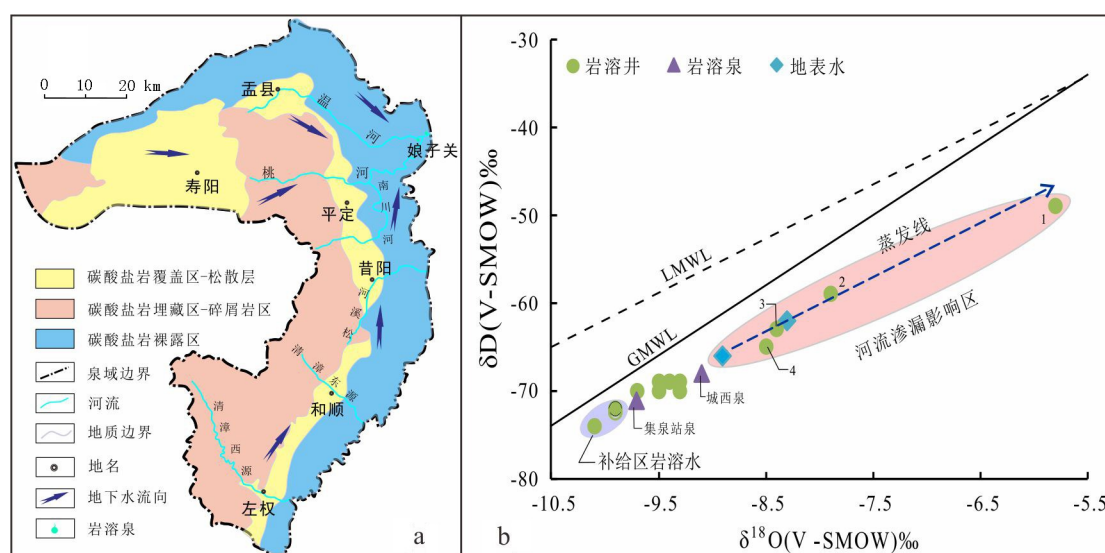


图3 基于 δD - $\delta^{18}O$ 的娘子关泉域岩溶水补给特征分析

Fig. 3 Analysis of recharge characteristics of karst water in Niangziguan karst spring catchment based on δD - $\delta^{18}O$

3.2 基于水化学—锶同位素的北京西山岩溶水补给过程分析

通常情况下,由于地下水低温地球化学过程中锶同位素的分馏作用不显著,因此地下水中 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值主要取决于它流经的岩层的锶同位素组成。故锶同位素在追溯岩溶地下水补给来源、混合作用和水循环过程中发挥着重要作用。北京西山岩溶水系统西部为基岩山区,主要出露有寒武—奥陶系碳酸盐岩和石炭—二叠系碎屑岩,东部为地势较低的平原区,

第四系地层分布广泛(图4a)。岩溶水在西部潭柘寺、北部军庄等地区接受补给后,向东南部四季青、海淀等平原区径流排泄^[32]。西山岩溶水资源对北京平原区地表水、第四系孔隙水具有重要的调控功能,对维持区域水环境水生态具有重要意义。

大量研究工作表明,西山岩溶水具有多元混合补给特征。本文拟分析锶同位素组成和 $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Ca})$ 、 $\text{Ca}+\text{Mg}-1/2\text{HCO}_3$ 、 SO_4 变化规律,以加深对岩溶水补给来源及运移过程的认识。如图4所示,北京市降

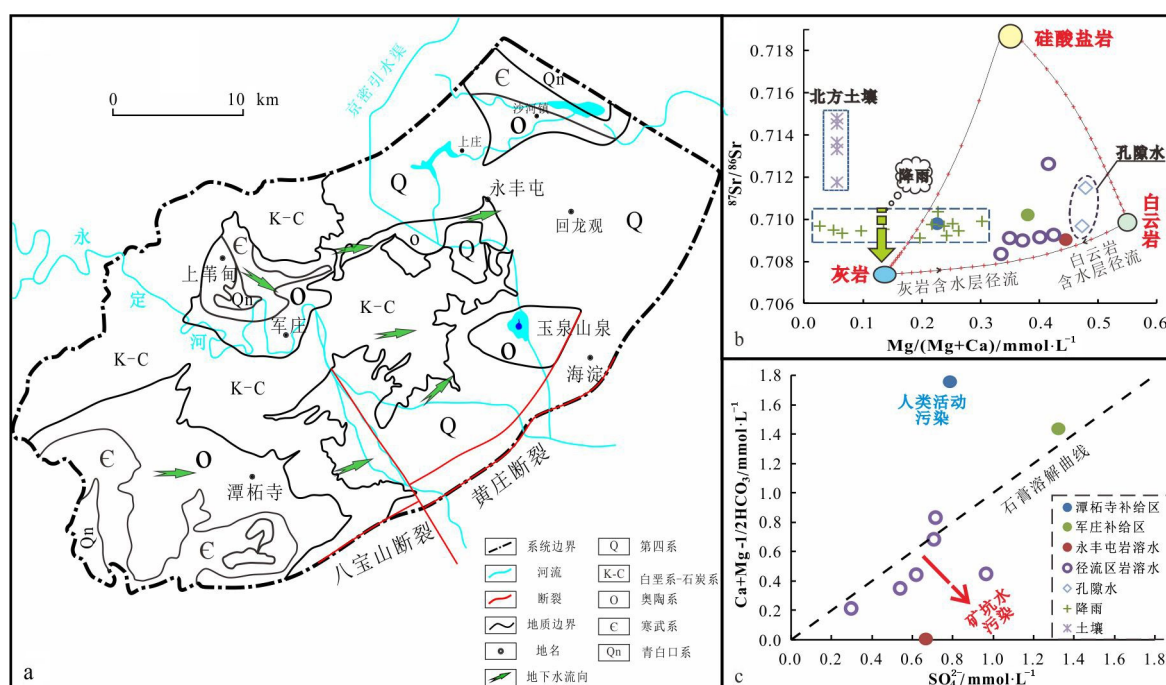


图4 北京西山岩溶水系统水化学—锶同位素分析

Fig. 4 Analysis of hydrochemistry and strontium isotope of the Xishan karst water system, Beijing

雨 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值变化于 0.709~0.710 之间^[33], $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Ca})$ 比值在 0.03~0.3 之间。陆源硅酸盐的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 平均值为 0.720^[34], 受不同基岩风化产物的影响, 本次收集的北方土壤 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值介于 0.711~0.715 之间^[35]。受沉积物中硅酸盐矿物水解作用的影响, 北京市孔隙水的锶同位素值范围为 0.709~0.712^[36]。灰岩端元的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值约为 0.707, 白云岩端元的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值约为 0.711^[37]。研究区大部分岩溶地下水的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值在 0.708~0.710 之间, $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Ca})$ 值集中在 0.2~0.5 范围内, 显示出典型的碳酸盐岩地层径流特征。潭柘寺补给区岩溶水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和 $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Ca})$ 值完全落在北京市降雨的分布范围, 表明大气降水直接入渗补给是该处岩溶地下水的主要补给来源 (图 4b)。同时, 该处岩溶水中较低的 $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Ca})$ 比值 (<0.25), 反映出该处岩溶水主要运移于以灰岩为主的含水层中。军庄补给区岩溶水尽管和潭柘寺岩溶水具有比较接近的锶同位素值, 但其 $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Ca})$ 值却存在一定差异。由图 4b 和图 4c 可知, 军庄岩溶水具有中等的 $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Ca})$ 比值 (0.38), 且 SO_4 含量高达 $1.32 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 说明该处岩溶水水质可能还受到了岩溶地层中石膏的混合溶蚀作用的影响。在石膏的混合溶蚀作用下, 促进了白云石的溶解和方解石的沉淀, 从而导致岩溶水中 $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Ca})$ 比值逐渐增加^[9]。基于硫同位素的监测也表明, 北京西山岩溶

系统中多处岩溶水硫同位素 ($\delta^{34}\text{S}$) 值高达 18~19.36‰^[38]。这进一步从环境同位素的角度确认了本次研究提出的石膏混合溶蚀特征的存在。需要注意的是, 永丰屯岩溶水中呈现出较高的 $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Ca})$ 比值 (0.45) (图 4b), 同时该处岩溶水的 $\text{Ca}+\text{Mg}-1/2\text{HCO}_3$ 值接近于零 (图 4c), 表明其水岩相互作用主要为碳酸盐岩的溶蚀行为。综合考虑该处岩溶水的水化学和锶同位素组成特征, 可以初步判定其主要运移于白云岩或灰质白云岩为主的地层中。由于该处岩溶水远离石膏溶解线, 处于其右下方, 判断其受石膏溶解作用的影响微弱或不受石膏溶解作用影响。但该处岩溶水处于石膏溶解线右下方, 说明有额外的硫酸盐来源。尽管地下水中的硫酸盐具有多种来源, 但在我国北方岩溶区, 除了石膏来源外, 采煤活动也是造成岩溶水中硫酸盐含量增加的重要因素。故推断远离石膏溶解线的两处岩溶水中的硫酸盐部分来自于矿坑水/老窑积水的影响。比较特别的是, 尽管大部分岩溶水的锶同位素 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值在 0.710 以下 (图 4b), 但永定河取水渠附近的岩溶水却显示了较高的锶同位素值, 远离其它岩溶水样。如前所述, 岩溶地层的锶同位素值均较低, 但砂岩、页岩、泥岩、黄土等硅酸盐岩地层的锶同位素值却较高 (图 2)。结合该处的水文地质条件, 可知该处为覆盖—埋藏型岩溶, 初步判定该处岩溶水可能接收了来自于

地表水或孔隙水的季节性渗漏/越流补给。

上述水化学—锶同位素的分析结果表明,北京西山岩溶水系统在接受大气降雨补给后,岩溶地下水沿灰岩和白云岩两种性质的含水层向下游径流,并在径流过程中局部接受了孔隙水/地表水的越流/渗漏补给,发生混合作用。因此,北京西山径流区岩溶水的水化学—稳定同位素证据表现出显著的混合补给特征,这与前人的研究结论总体上是一致的^[32,36,38]。

4 结 语

水化学—稳定同位素技术是国内外研究岩溶水系统的一种重要方法手段。本文总结归纳了岩溶水系统研究中 δD 、 $\delta^{18}O$ 、 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 等环境同位素的工作原理和相关工作进展。结合实例,应用氢氧同位素分析了娘子关泉域岩溶水的补给运移规律,得出集泉站和城西泉两处岩溶泉具有不同的补给来源;泉域补给区岩溶水主要接受来自高海拔碳酸盐岩裸露区大气降水的垂向入渗补给;在泉域内河道渗漏段附近,地表河水对岩溶地下水具有强烈补给效应。其次,借助地下水离子比例系数和锶同位素分析,揭示了北京西山岩溶水系统水岩化学作用和补给过程。岩溶水接受大气降水补给后,沿着灰岩和白云岩含水层径流,在自然因素和人类活动的叠加作用下,发生多元混合,如:地表水、孔隙水和矿坑水等的补给。

近年来,由于岩溶地下水资源的过度开发利用,引发的生态环境风险越来越突出。水生态环境保护和水资源可持续利用持续得到各级政府部门的高度重视,引起广大水文地质学学者的关注。针对地下水污染防治、水资源调控等需求,水化学—稳定同位素分析揭示的岩溶水文循环,水—岩相互作用和污染途径等信息,可以提供主要的理论支持和技术指导。因此,水化学—稳定同位素技术作为一种高效的水文地质调查研究工具,必将在岩溶生态和岩溶环境保护领域中得到广泛的应用。

参考文献

- [1] 曹建华, 蒋忠诚, 袁道先, 等. 岩溶动力系统与全球变化研究进展[J]. 中国地质, 2017, 44(5): 874-900.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] 庞忠和. 同位素水文学领域的国际科研合作与发展援助[J]. 水文地质工程地质, 2004, 30(2): 114-116.
- [5] 王焰新, 孙连发, 罗朝晖, 等. 指示娘子关泉群水动力环境的水化学—同位素信息分析[J]. 水文地质工程地质, 1997, 24(3): 1-5.
- [6] Veizer J, Ala D, Azmy K, et al. $^{87}Sr/^{86}Sr$, ^{13}C and ^{18}O evolution of Phanerozoic seawater[J]. Chemical Geology, 1999, 161(30): 59-88.
- [7] Gaillardet J, Viers J, Dupré B. 7.7—Trace Elements in River Waters[J]. Treatise on Geochemistry, 2014, 181(Suppl 1): 195-235.
- [8] 黄思静, 石和, 沈立成, 等. 西藏晚白垩世锶同位素曲线的全球对比及海相地层的定年[J]. 中国科学(D辑: 地球科学), 2004, 34(4): 335-344.
- [9] Gao X, Wang Y, Wu P, et al. Trace elements and environmental isotopes as tracers of surface water – groundwater interaction: a case study at Xin'an karst water system, Shanxi Province, Northern China[J]. Environmental Earth Sciences, 2010, 59(6): 1223-1234.
- [10] 蒋忠诚, 袁道先. 表层岩溶带的岩溶动力学特征及其环境和资源意义[J]. 地球学报, 1999, 20(3): 302-308.
- [11] Al-Charideh A. Environmental isotope study of groundwater discharge from the large karst springs in West Syria: a case study of Figeih and Al-sin springs[J]. Environmental Earth Sciences, 2011, 63(1): 1-10.
- [12] 陈刚, 万军伟, 郭鹏, 等. 湖北省利川市忠路镇洞脑壳温泉成因[J]. 地质科技情报, 2013, 32(4): 196-200.
- [13] 胡进武, 王增银, 周炼, 等. 岩溶水锶元素水文地球化学特征[J]. 中国岩溶, 2004, 23(1): 37-42.
- [14] Barbieri M, Boschetti T, Petitta M, et al. Stable isotope (2H , ^{18}O and $^{87}Sr/^{86}Sr$) and hydrochemistry monitoring for groundwater hydrodynamics analysis in a karst aquifer (Gran Sasso, Central Italy)[J]. Applied Geochemistry, 2005, 20(11): 2063-2081.
- [15] 张莹, 苏小四, 董维红, 等. 六盘山岩溶水与白垩系地下水的水力联系研究[J]. 人民黄河, 2010, 32(1): 57-58.
- [16] 王梅, 许模, 范辰辰, 等. 宜宾市巡司场地下水径流路径探析[J]. 南水北调与水利科技, 2014, 12(2): 97-101.
- [17] 黄荷, 陈植华, 王涛, 等. 岩溶矿区水文地球化学特征及其水源指示意义[J]. 水文地质工程地质, 2019, 46(1): 19-26.
- [18] 张群利, 郭会荣, 吴孔军, 等. 荣巩矿区岩溶地下水系统的水文地球化学特征及其指示意义[J]. 水文地质工程地质, 2011, 38(2): 1-7.
- [19] 李向全, 张莉, 于开宁. 西北干旱区深层岩溶地下水系统的水化学—同位素研究: 以宁南“南北古脊梁”岩溶水系统为例[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2003, 33(4): 524-529.
- [20] Gonfiantini R, Zuppi G M. Carbon isotope exchange rate of DIC in karst groundwater[J]. Chemical Geology, 2003, 197(1-4): 319-336.
- [21] Dogramaci S S, Herczeg A L. Strontium and carbon isotope constraints on carbonate-solution interactions and inter-aquifer mixing in groundwaters of the semi-arid Murray Basin, Australia

- lia[J]. Journal of Hydrology, 2002, 262(1):50-67.
- [22] 张凤娥, 卢耀如, 殷密英, 等. 埋藏环境中硫酸盐岩生物岩溶作用的硫同位素证据[J]. 地球科学(中国地质大学学报), 2012, 37(2):357-364.
- [23] 晏浩, 刘再华, 邓贵平, 等. 四川九寨沟景区钙华起源初探[J]. 中国岩溶, 2013, 32(1):15-22.
- [24] 杨吉龙, 韩冬梅, 苏小四, 等. 环境同位素特征对滨海岩溶地区海水入侵过程的指示意义[J]. 地球科学进展, 2012, 27(12):1344-1352.
- [25] 马腾, 王焰新, 马瑞, 等. 太原盆地区碳酸盐岩中一低温地热系统演化[J]. 地球科学(中国地质大学学报), 2012, 37(2):229-237.
- [26] 杨琰, 蔡鹤生, 刘存富, 等. NO_3^- 中 ^{15}N 和 ^{18}O 同位素新技术在岩溶地区地下水氮污染研究中的应用[J]. 中国岩溶, 2004, 23(3):206-212.
- [27] 王焰新, 高旭波. 人类活动影响下娘子关岩溶水系统地球化学演化[J]. 中国岩溶, 2009, 28(2):103-112.
- [28] 韩贵琳, 刘丛强. 贵州喀斯特地区河流的研究:碳酸盐岩溶解控制的水文地球化学特征[J]. 地球科学进展, 2005, 20(4):394-406.
- [29] 蒋勇军, 袁道先. 城市发展对岩溶地下水水质影响的地球化学示踪术:以重庆南山老龙洞地下河系统为例[J]. 第四纪研究, 2014, 34(5):1044-1053.
- [30] 郝春明, 何培雍, 王议, 等. 煤炭开采后峰峰矿区奥陶系岩溶水硫酸盐演化过程研究[J]. 中国岩溶, 2014, 33(4):425-431.
- [31] 梁永平, 霍建光, 张江华, 等. 娘子关泉域岩溶地下水资源评价报告[R]. 广西桂林: 中国地质科学院岩溶地质研究所, 2004.
- [32] 秦大军, 孙杰, 郭艺, 等. 永定河对北京西山岩溶水和玉泉山泉的影响[J]. 工程地质学报, 2019, 27(1):162-169.
- [33] Xu Z, Han G. Chemical and strontium isotope characterization of rainwater in Beijing, China[J]. Atmospheric Environment, 2009, 43(12):1954-1961.
- [34] Goldstein S J, Jacobsen S B. Rare Earth Elements in River Water[J]. Earth and Planetary Science Letters, 1988, 89(1):35-47.
- [35] Widory D, Liu X, Dong S. Isotopes as tracers of sources of lead and strontium in aerosols (TSP & PM2.5) in Beijing[J]. Atmospheric Environment, 2010, 44(30):3679-3687.
- [36] 翟远征, 王金生, 滕彦国, 等. 北京平原区永定河地下水系统地下水化学和同位素特征[J]. 地球学报, 2011, 32(1):101-106.
- [37] Han G, Liu C. Water geochemistry controlled by carbonate dissolution: a study of the river waters draining karst-dominated terrain, Guizhou Province, China[J]. Chemical Geology, 2004, 204(1):1-21.
- [38] 任朔. 黑龙关泉域地下水化学—同位素特征研究[D]. 石家庄: 石家庄经济学院, 2013.

Application of hydrochemistry coupled with stable isotopes in the study of karst water hydrogeology

GAO Xubo^{1,2}, XIANG Xuanli¹, HOU Baojun³, GAO Liebo⁴, ZHANG Jianyou³, ZHANG Songtao³, LI Chengcheng¹, JIANG Chunfang¹

(1. School of Environmental Studies, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan, Hubei 430074, China; 2. Institute of Karst Geology, CAGS/Key Laboratory of Karst Dynamics, MNR&GZAR, Guilin, Guangxi 541004, China; 3. Shanxi Water Resources Management Centre, Taiyuan, Shanxi 030001, China; 4. Shanxi Administration for Niangziguan Spring Catchment, Yangquan, Shanxi 045000, China)

Abstract Hydrochemistry coupled with stable isotopes is widely used in the research of karst water systems, especially in terms of interpretation of hydrogeochemical processes, constraints on the recharge, tracing of solutes migration and evaluation of the regeneration capacity of karst water. This paper reviews the basic theory and application of stable isotopes such as δD , $\delta^{18}\text{O}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in the study of karst water hydrogeology at home and abroad. Two cases, the Niangziguan karst spring catchment and Xishan karst water system, are presented to show the way that applying this method to analyze and study the recharge of karst water system. The application prospect of this technology in the field of karst hydrogeology and karst ecological environment is overviewed.

Key words karst hydrogeology, hydrochemistry-stable isotopes, karst water recharge, Niangziguan karst spring catchment, Xishan karst water system

(编辑 张玲)