

文章编号: 1674-9057(2012)04-0505-07

doi:10.3969/j.issn.1674-9057.2012.04.010

# 习水地区不同类型水主要离子及 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Ca})$ 、 $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Mg})$ 组成特征

黄奇波, 覃小群, 唐建生, 苏春田

(a. 中国地质科学院岩溶地质研究所; b. 国土资源部/广西岩溶动力学重点实验室, 广西 桂林 541004)

**摘要:** 通过对习水地区不同类型水的主要阴阳离子及  $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Ca})$ 、 $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Mg})$  组成分析, 发现水中各种主要离子及 TDS 含量基岩裂隙水小于岩溶水, pH 则相反。地下河出口水的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、TDS 浓度及  $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Ca})$ 、 $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Mg})$  值均位于灰岩水、白云岩水、基岩裂隙水、雨水之间, 反映出地下水是由这 4 种水混合而成。流经不同岩层的地下水具有不同的  $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Ca})$ 、 $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Mg})$  值。一般来说, 流经砂岩层的基岩裂隙水  $\text{Sr}^{2+}$  含量低, 而  $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Ca})$ 、 $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Mg})$  值较高, 当砂岩中的基岩裂隙水受到灰岩水或煤系地层水补给时, 其  $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Ca})$ 、 $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Mg})$  值均较高; 岩溶水补给区  $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Ca})$ 、 $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Mg})$  值低, 径流排泄区较高, 径流滞缓区最高, 且  $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Ca})$ 、 $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Mg})$  值不受环境污染影响, 能较好的反映岩溶水的形成环境。

**关键词:**  $\text{Sr}^{2+}$ ;  $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Ca})$ ;  $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Mg})$ ; 水; 习水; 贵州

**中图分类号:** P641.3

**文献标志码:** A

近年来, 锶(Sr)元素地球化学行为被广泛应用于认识流域汇水盆地矿物化学风化速率、区域气候变化、上地壳地球化学组成特征以及地下水径流条件等问题的研究中<sup>[1-7]</sup>。过去十多年, 众多学者对我国北方岩溶大泉运用微量元素锶开展了大量的基础研究<sup>[7-9]</sup>, 取得了很多新的认识。我国西南地区碳酸盐岩分布面积大、岩溶发育, 一般均含有非碳酸盐岩地层, 研究相对复杂。目前对南方岩溶水的锶及锶同位素特征也有大量研究<sup>[10-13]</sup>, 但对含有非碳酸盐岩地层的岩溶水系统采用微量元素锶进行系统研究却少有报道。本文对贵州习水地区不同类型地下水中的  $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Ca})$ 、 $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Mg})$  值进行对比研究, 深入分析不同类型地下水中  $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Ca})$ 、 $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Mg})$  值差异成因, 运用  $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Ca}) - \text{TDS}$ 、 $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Mg}) - \text{TDS}$  对岩溶水的径流条件进行了分析, 取得了较好的效

果, 这为岩溶水径流条件的分析提供了一种新的思路。

## 1 区域水文地质特征

习水县位于贵州省遵义市东北部, 距遵义市区 200 km。该区属于亚热带季风型气候, 多年平均气温 18~19℃, 多年平均降雨量 1 008.7 mm。研究区以习水县城为中心, 面积约 60 km<sup>2</sup>。四周为地势较高的中低山, 高程 1 400~1 600 m。中部、中南部相对较低, 高程 1 000~1 200 m, 属峰丛洼地地貌, 地形切割较浅, 相对高差小于 500 m。

研究区主要分布有松散岩类孔隙水、碎屑岩类裂隙水和碳酸盐岩岩溶水。松散岩类孔隙水主要赋存于第四系岩层中, 零星分布于中部峰丛洼地底部粘土层和河流附近冲积砂层中, 其含水性较好, 构成潜水含水层。碎屑岩类裂隙水主要赋存

收稿日期: 2012-02-20

基金项目: 中国地质调查项目(1212011087121); 中国地质科学院岩溶地质研究所所控项目(2010007)

作者简介: 黄奇波(1982—), 男, 硕士, 助理研究员, 研究方向: 岩溶水文地质, qbhuang0108@163.com。

引文格式: 黄奇波, 覃小群, 唐建生, 等. 习水地区不同类型水主要离子及  $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Ca})$ 、 $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Mg})$  组成特征 [J]. 桂林理工大学学报, 2012, 32(4): 505-511.

于上二叠统龙潭-长兴组( $P_2l-c$ )、下三叠统夜郎组( $T_{1y}$ )、上三叠统须家河组( $T_{3xj}$ )砂岩、页岩及石英砂岩裂隙中,主要分布于研究区西部、南部和北部。岩溶水主要赋存于下三叠统茅草铺组( $T_{1m}$ )、中三叠统松子坎组( $T_{2s}$ )灰岩、白云岩中。主要分布于研究区西部、中部和中北部。茅草铺组( $T_{1m}$ )岩层岩性为灰岩夹少量泥质灰岩,碳酸盐纯度高,连续厚度大,且位于向斜核部,地势相对较低,补给汇流条件好,岩溶发育,发育一条地下暗河,形成裂隙溶洞水。三叠统松子坎组( $T_{2s}$ )岩层岩性为白云岩、泥质白云岩,岩溶不发育,地下水赋存空间主要是表层岩溶裂隙中,形成溶洞裂隙水(图1)。

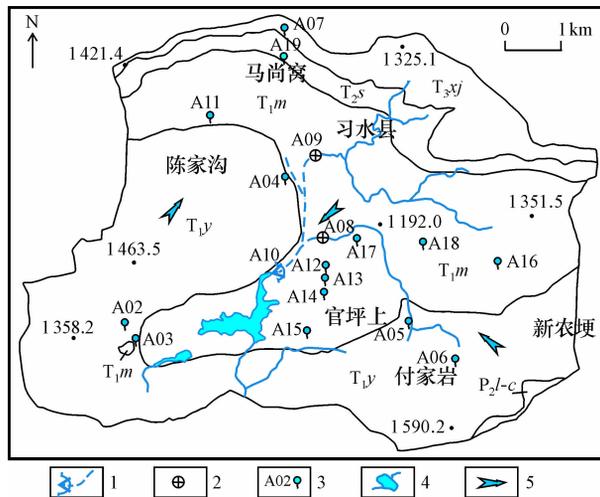


图1 研究区水文地质图

Fig. 1 Hydrogeology map in study area

1—地下河及出口; 2—落水洞; 3—泉点及取样点编号; 4—水体及河流; 5—地下水流向; 6—地层界线;  $P_2l-c$ —上二叠统龙潭-长兴组裂隙水;  $T_{1y}$ —下三叠统夜郎组裂隙水;  $T_{1m}$ —下三叠统茅草铺组裂隙溶洞水;  $T_{2s}$ —中三叠统松子坎组溶洞裂隙水;  $T_{3xj}$ —上三叠统须家河组裂隙水

大气降水是本区地下水的主要补给来源。研究区北部、东部、西部地势较高,为碎屑岩组成的中低山,形成地表分水岭,地表分水岭与地下分水岭一致;中部地势相对较低,构成一向斜盆地,地表水均向中部习水县城一带汇集,造成中部水量丰富,泉点较多且流量大,岩溶发育,形成一近南北走向的地下暗河。在研究区东部、东南部发育有两条常年性地表溪流,均发源于碎屑岩山体的沟谷中,流入中部茅草铺组灰岩地层后均通过落水洞A08、A09潜入地下,最后通过地下河出口A10集中排泄(图1)。在地下河出口修有一水库,地下水除一部分用水管引至下游马临县城外,大部分

均排入水库中,最后通过南部与水库相连的河流排出研究区。所以研究区为一四周地表分水岭圈闭,地下水向中南部集中汇流排泄的岩溶水系统。

## 2 采样与分析方法

地下水的成分是水与周围介质(大气圈、生物圈、岩石圈)相互作用的结果,地下水所处环境不同,其化学成分各异<sup>[14]</sup>。为了对比研究不同类型水的水化学特征差异,于2010年10月下旬对区内的各种类型泉水进行取样分析,其中基岩裂隙水样6个,灰岩水样8个,白云岩水样1个,地下河出口水样1个,因建水库地下河出口被淹,在出口附近水库中取得水样,代表地下河出口水样。采样期间降小雨,用经过蒸馏水清洗过的塑料盆放置室外,取得大气降水水样1个。

主要采用仪器现场测试、现场滴定和样品室内测试相结合的研究方法。野外现场利用德国生产pH/Cond340i测试仪测试各泉水的水温、pH值、电导率,分辨率分别为0.01℃、0.01pH单位、0.01μS/cm;使用德国Merck公司生产的碱度计和硬度计测定泉水的 $HCO_3^-$ 和 $Ca^{2+}$ 质量浓度,分辨率分别为6和1mg/L;流量采用陕西欣源科技有限公司生产的YSD5本安型流速测量仪测量,测试精度为0.01L/s;Sr浓度用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)测定。水样送至中国地质科学院岩溶地质研究所测试中心进行分析测试,测试结果见表1。

## 3 结果与讨论

### 3.1 地下水主要元素组成特征

地下水样均为 $HCO_3^- \cdot SO_4^{2-} - Ca$ 型水, $Ca^{2+}$ 、 $HCO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 为主要成分,其次为 $Mg^{2+}$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Cl^-$ 、 $NO_3^-$ ,其他离子和微量元素的含量都微小。水中各种离子含量及TDS基岩裂隙水小于岩溶水,pH则相反。

大量研究表明,地下水中 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $HCO_3^-$ 主要来自于土壤及碳酸盐岩的风化溶解<sup>[6,15-16]</sup>;研究区基岩裂隙水中的 $Ca^{2+}$ 、 $HCO_3^-$ 、 $Mg^{2+}$ 主要来源于表层土壤,而岩溶水中 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $HCO_3^-$ 除一部分来源于表层土壤外,大部分来源于碳酸盐岩的溶解,因此,这3种离子在岩溶水中的浓度大于基岩裂隙水(表1、图2、图3);

表1 不同类型水中各种主要离子浓度及  $Sr^{2+}$ 、 $\rho(Sr)/\rho(Ca)$ 、 $\rho(Sr)/\rho(Mg)$  组成特征

Table 1 Composition characteristics of major ions and  $\rho(Sr^{2+})$ ,  $\rho(Sr)/\rho(Ca)$ ,  $\rho(Sr)/\rho(Mg)$  value in different types of water

取样点 编号	类型	取样 地层	流量/ ( $L \cdot s^{-1}$ )	$\rho_{in}/(mg \cdot L^{-1})$						pH	矿化度 TDS	$\rho(Sr^{2+})$	$\rho(Sr)/\rho(Ca)^*$	$\rho(Sr)/\rho(Mg)^*$	平均 $\rho(Sr^{2+})$	平均 $\rho(Sr)/\rho(Ca)^*$	平均 $\rho(Sr)/\rho(Mg)^*$	
				K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>									HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
A01	雨水			0.9	1.4	3.4	0.5	3.5	4.1	7.9	7.88	14.8	0.006 5	0.19	1.27	0.01	0.19	1.27
A02	裂隙水	T <sub>1</sub> y	3.42	1.9	5.2	56.9	6.1	5.2	38.8	144.7	7.58	132.6	0.494 9	0.87	8.13			8.13
A03	裂隙水	T <sub>1</sub> y	4.47	1.0	4.2	56.9	6.1	1.8	41.0	136.8	7.90	129.4	0.425 8	0.75	6.99			6.99
A04	裂隙水	T <sub>1</sub> y	2.94	1.8	5.6	83.7	6.1	7.0	50.7	157.9	7.63	217.8	0.356 4	0.43	5.85	0.62	1.15	10.76
A05	裂隙水	T <sub>1</sub> y	5.72	1.5	12.8	61.9	4.6	7.0	72.5	115.8	7.30	183.2	0.685 0	1.11	14.99			14.99
A06	裂隙水	T <sub>1</sub> y	8.74	1.8	10.8	60.3	6.6	4.4	68.8	126.3	7.58	164.8	1.678 0	2.79	25.42			25.42
A07	裂隙水	T <sub>3</sub> wj	1.15	1.4	3.2	11.0	3.3	2.6	14.4	31.6	7.71	38.9	0.104 9	0.95	3.18			3.18
A10	地下河出口	T <sub>1</sub> m		7.3	20.6	68.1	10.7	24.1	57.9	157.9	7.30	225.2	0.581 1	0.85	5.45	0.58	0.85	5.45
A11	灰岩水	T <sub>1</sub> m	12.87	8.8	15.7	119.7	9.1	21.0	111.0	192.1	7.20	376.8	2.113 0	1.77	23.12			23.12
A12	灰岩水	T <sub>1</sub> m	26.60	3.1	10.8	85.7	10.2	14.0	75.0	168.4	7.45	237.4	0.845 6	0.99	8.33			8.33
A13	灰岩水	T <sub>1</sub> m	41.70	2.5	13.8	88.7	15.2	8.7	103.1	194.7	7.15	255.0	0.630 2	0.71	4.14			4.14
A14	灰岩水	T <sub>1</sub> m	33.72	2.5	13.8	89.6	7.6	7.0	104.8	186.8	7.40	258.2	0.682 7	0.76	8.97	0.72	0.69	6.63
A15	灰岩水	T <sub>1</sub> m	0.47	1.8	5.8	123.0	12.7	15.7	115.6	250.0	7.42	320.6	0.405 5	0.33	3.20			3.20
A16	灰岩水	T <sub>1</sub> m	1.47	4.0	16.7	108.8	23.9	21.8	112.5	276.3	7.38	328.5	0.514 9	0.47	2.16			2.16
A17	灰岩水	T <sub>1</sub> m	0.55	2.2	5.0	94.6	12.2	13.1	39.4	244.7	7.45	231.3	0.107 5	0.11	0.88			0.88
A18	灰岩水	T <sub>1</sub> m	1.26	4.3	12.3	130.6	22.3	21.8	143.8	255.2	7.26	398.3	0.500 4	0.38	2.24			2.24
A19	白云岩水	T <sub>2</sub> s	0.62	6.4	21.1	118.0	36.0	36.7	134.4	218.4	7.16	521.9	0.330 0	0.28	0.92	0.33	0.28	0.92

注: $\rho(Sr^{2+})/(mg \cdot L^{-1})$ ; \*为便于比较,表中的值为计算值 $\times 100$ 。

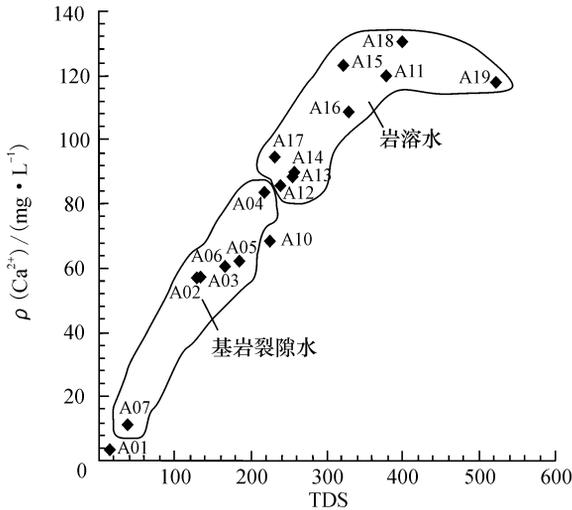


图2 TDS与 $\text{Ca}^{2+}$ 浓度关系

Fig. 2 Relationship between TDS and concentration of  $\text{Ca}^{2+}$  in different types of water

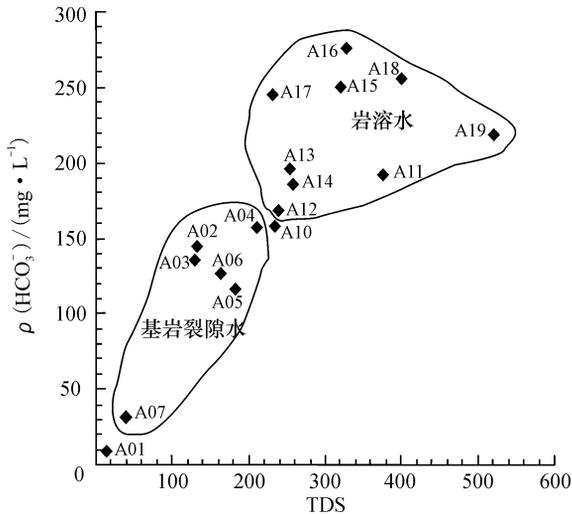


图3 TDS与 $\text{HCO}_3^-$ 浓度关系

Fig. 3 Relationship between TDS and concentration of  $\text{HCO}_3^-$  in different types of water

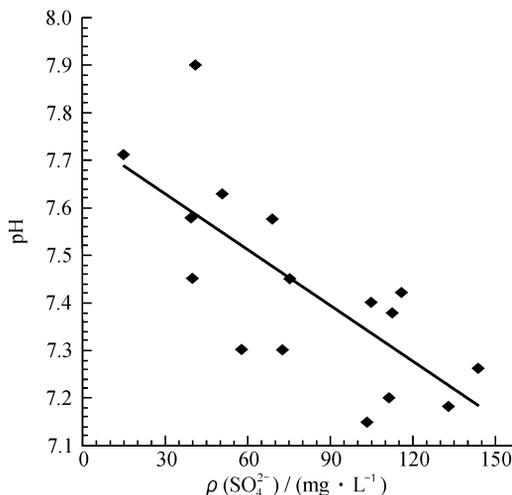
基岩裂隙水样 A04 出露于  $T_{1y}$  砂页岩地层与  $T_{1m}$  灰岩地层交界处, 因受灰岩水的补给, 水中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、TDS 浓度比其他基岩裂隙水高, 与岩溶水相仿; 水样 A07 因有地表水的混入作用,  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、TDS 浓度均较低, 与雨水样 A01 接近 (图 2、图 3), 地下河出口水样 A10 中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、TDS 浓度位于岩溶水、基岩裂隙水、雨水之间, 反映出地下河水是由这 4 种水混合而成。因为研究区中部地势较低, 地下水向中部汇集, 最后均通过中部地下河集中排泄。

地下水中  $\text{K}^+$  的含量为 1.0 ~ 8.8 mg/L,  $\text{Na}^+$

的为 3.2 ~ 16.7 mg/L,  $\text{Cl}^-$  的为 1.8 ~ 36.7 mg/L,  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  在岩石中的含量比其在水中和土壤中的含量要少得多<sup>[17]</sup>, 水中  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  主要来源于大气降水的输入、土壤以及人类活动的输入<sup>[6]</sup>。水样 A19 附近为居民区, 受居民生活污染严重, 水体呈黄色并有异味, 其  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  浓度高, 矿化度 (TDS) 也最大。地下河出口水样 A10 中  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  浓度也较高, 水体已被污染。习水县城居民生活污水未经处理直接排入河流中再通过地下河入口 A08、A09 汇入地下河中, 造成地下水污染,  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  含量高。

$\text{SO}_4^{2-}$  主要来源于石膏的溶解、硫化物的氧化、燃煤以及人类活动的输入<sup>[6]</sup>。习水县煤炭资源丰富, 居民以煤炭作为燃料, 基岩裂隙水样中的  $\text{SO}_4^{2-}$  主要来源于燃煤及人类活动, 而水样 A05、A06 因受东南部二叠统龙潭—长兴组 ( $P_2l-c$ ) 煤系地层水的补给, 水中的  $\text{SO}_4^{2-}$  含量较其他基岩裂隙水高 (表 1); 煤系地层中含有大量的硫化物, 硫化物氧化生成  $\text{SO}_4^{2-}$  溶解于地下水中, 使  $\text{SO}_4^{2-}$  含量增加, A04 因有地表雨水混入,  $\text{SO}_4^{2-}$  含量较低。出露于  $T_{1m}$  中的灰岩水和出露于  $T_{2s}$  中白云岩水中的  $\text{SO}_4^{2-}$  含量均大于基岩裂隙水,  $T_{1m}$  灰岩水中的  $\text{SO}_4^{2-}$  除部分来源于燃煤和人类活动外, 大部分来源于该地层中的膏溶角砾岩的溶解;  $T_{2s}$  白云岩水中的  $\text{SO}_4^{2-}$  除部分来源于燃煤和人类活动外, 主要来源于该地层中石膏夹层的溶解。而灰岩水的水样 A17 中  $\text{SO}_4^{2-}$  含量低, 与基岩裂隙水相当, 主要是因为其为表层岩溶泉, 水岩作用时间短, 水中溶解的  $\text{SO}_4^{2-}$  少, 可从其中的 Sr 含量低得到进一步佐证。

水样 pH 值为 7.15 ~ 7.90, 为偏碱性环境, 雨水和基岩裂隙水的 pH 一般大于岩溶水, 雨水的 pH 为 7.88, 基岩裂隙水的 pH 在 7.58 ~ 7.90, 但 A05 的 pH 较低, 为 7.3, 主要是其受到东南侧煤系地层的补给, 流经煤系地层的水因与其中的硫化物作用生成  $\text{SO}_4^{2-}$ , 其 pH 降低<sup>[18]</sup>; 岩溶水的 pH 低, 在 7.16 ~ 7.45, 主要是地下水溶入了碳酸盐岩地层中的石膏及膏溶角砾岩,  $\text{SO}_4^{2-}$  含量增大, pH 降低, 通过对水样的 pH 与  $\text{SO}_4^{2-}$  相关性分析, 两者都出现较好的负相关 (图 4)。

图4 pH与 $\text{SO}_4^{2-}$ 关系Fig. 4 Relationship between pH and  $\text{SO}_4^{2-}$  concentration in groundwater

### 3.2 地下水的 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Ca})$ 、 $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Mg})$ 特征

从表1知,不同类型岩溶水  $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Ca})$ 、 $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Mg})$  特征不同。雨水的这3个值低;出露于砂页岩中的基岩裂隙水  $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  含量一般较岩溶水低,但  $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Ca})$ 、 $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Mg})$  值高,如基岩裂隙水  $\text{Sr}^{2+}$  的平均含量为 0.62 mg/L,其值低于灰岩水中  $\text{Sr}^{2+}$  含量的平均值 0.72 mg/L,而  $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Ca})$  和  $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Mg})$  的平均值分别为 1.15 和 10.76,均高于灰岩水的  $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Ca})$  (0.69)、 $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Mg})$  (6.63) 值。已有研究表明砂页岩中 Sr、Ca 含量较低<sup>[19-20]</sup>,其地下水中 Sr、Ca 的含量较低,但  $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Ca})$ 、 $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Mg})$  值较高。出露于同一地层的水样 A05、A06 的  $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Ca})$ 、 $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Mg})$  值均较高,主要是两水样均出露于研究区东南部,东南侧分水岭地带出露有上二叠统龙潭-长兴组 ( $\text{P}_2\text{l}-\text{c}$ ),该两泉水均受到龙潭-长兴组地层水的补给。龙潭-长兴组中夹有灰岩和煤层,煤层中含有大量的硫,地下水经过煤层地层后溶蚀性增强,再与其中的灰岩夹层作用,致使该两泉水中的  $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  含量增加,如 A06 号泉水 Sr 含量比大部分灰岩水的 Sr 含量还要高。加之该两泉出露位置低,补给范围大,流量较大,水-岩作用时间也相对较长,锶元素富集。

地下河出口水  $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Ca})$ 、 $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Mg})$  值 (0.85、5.45) 介于大气降水 (0.19、1.27)、基岩裂隙水 (1.15、10.76)、灰岩水 (0.69、6.63)、白云岩

水 (0.28、0.92) 之间。进一步佐证了地下水是由这4种水混合而成。

### 3.3 岩溶水的 $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Ca})$ 、 $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Mg})$ - TDS 关系特征

Sr 是地球岩石圈上部微量元素中丰度最大的一个元素。碳酸盐岩中锶主要是替换矿物中的钙离子而进入岩石的, Sr 的这种地球化学特征使得其在碳酸盐岩中相对富集<sup>[21]</sup>。由于碳酸盐岩中 Sr 的分配系数较小,一般在  $10^{-2} \sim 10^{-3}$  数量级<sup>[22-23]</sup>, Sr 的含量较低,使得岩溶水中  $\text{Sr}^{2+}$  也较低,在通常情况下不易达到饱和。因而  $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Ca})$ 、 $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Mg})$  不受矿物的溶解度影响,能反映岩溶水的形成环境<sup>[24]</sup>。为分析岩溶水的径流条件,对研究区的岩溶水作了  $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Ca})$  - TDS (图5)、 $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Mg})$  - TDS 关系图(图6)。

根据  $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Ca})$  - TDS 关系图(图5),可将岩溶水分3个区: I区反映的是补给区,  $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Ca})$  值也较低,变化范围为 0.11 ~ 0.47,主要包括水样 A15、A16、A17、A18、A19,它们位于研究区东部及南部,均属地下水补给区,补给区水循环交替快,水-岩作用时间短,致使水样中的  $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Ca})$  值低。其中 A17 的  $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Ca})$  值最小,属近源补给,流程较短,径流条件较好,其  $\text{SO}_4^{2-}$ 、TDS 也最低。I 区水样 TDS 变化范围大,在 231.3 ~ 521.9 mg/L,其  $\text{Cl}^-$  含量也比其他水样高,据前文分析地下水中  $\text{Cl}^-$  大部分来源于人类活动,说明这5个泉水均不同程度的受到人类活动的影响, TDS 最大的为北部补给区水样 A19,达 512.9 mg/L,受生活污染最严重,水体呈黄色,其中的  $\text{Cl}^-$  含量达 36.7 mg/L,但  $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Ca})$  值低,因此  $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Ca})$  值不受环境污染影响,能很好的反映地下水的形成环境。II 区为径流排泄区,有较高的  $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Ca})$  值,共有3个水样(A12、A13、A14),均位于中部,属向斜核部汇水,泉水流量较大且稳定,汇水面积大,水-岩作用时间相对较长,锶相对富集;因受人类活动影响小,3个水样中的  $\text{Cl}^-$  含量小,其 TDS 也较 I 区小。III 区反映的是径流滞缓区,有水样 A11,其  $\text{Sr}^{2+}$  和  $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Ca})$  值均较高;  $\text{Sr}^{2+}$  含量为 2.11 mg/L,  $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Ca})$  值为 1.77; 其位于研究区中北部,地下水径流条件差,水-岩作用时间长,富集锶<sup>[25-26]</sup>。因受到人类活动的影响,其  $\text{Cl}^-$  含量高, TDS 较大。

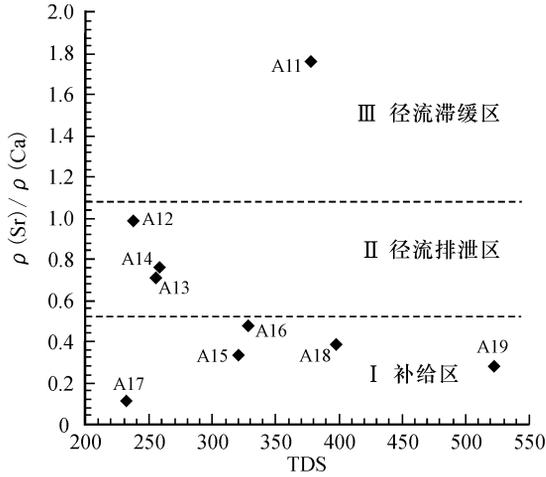


图5 岩溶水  $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Ca})$  与 TDS 的关系

Fig. 5 Relationship between  $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Ca})$  value and TDS in karst water

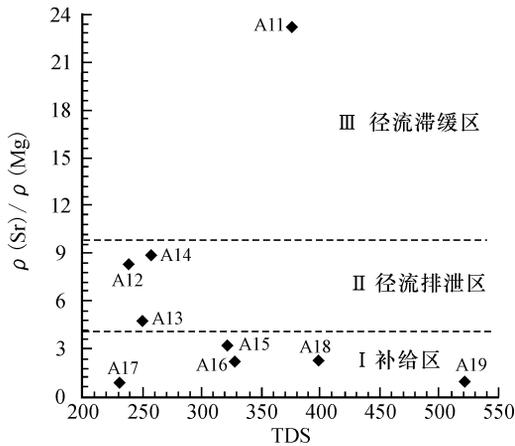


图6 岩溶水  $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Mg})$  与 TDS 的关系

Fig. 6 Relationship between  $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Mg})$  value and TDS in karst water

根据  $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Ca}) - \rho(\text{Sr})/\rho(\text{Mg})$  关系建立线性回归方程, 其相关系数为 0.846, 各水样在  $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Ca}) - \text{TDS}$  关系图和  $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Mg}) - \text{TDS}$  关系图中分布规律基本一致。因地下水中  $\text{Mg}^{2+}$  含量小于  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Mg})$  值要高于  $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Ca})$  值, 根据  $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Mg}) - \text{TDS}$  的关系(图6), 可将岩溶水分为 3 个区: I 区反映的是补给区,  $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Mg})$  值也较低, 变化范围 0.88 ~ 3.20, 主要包括水样 A15、A16、A17、A18、A19, 它们位于研究区北部、东部及南部, 均属地下水补给区, 水样中的  $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Mg})$  值低。因 5 个泉水均不同程度的受到人类活动的影响, 水样 TDS 变化范围大, 但  $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Mg})$  低, 因此,  $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Mg})$  不受环境污染影响, 能很好的反映地下水的形成环境。II 区为径流排泄区,

有较高的  $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Mg})$  值, 共有 3 个水样, 它们是 A12、A13、A14, 均位于中部, 属向斜核部汇水, 水-岩作用时间相对较长, 锶相对富集; 因受人类活动影响小, 其 TDS 也较小。III 区反映的是径流滞缓区, 其  $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Mg})$  值均较高; 其位于研究区中北部, 地下水径流条件差, 水-岩作用时间长, 富集锶。因受到人类活动的影响, TDS 较大。

## 4 结论

(1) 对习水地区不同类型水主要阴阳离子、pH、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Ca})$ 、 $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Mg})$  组成研究表明, 水样 pH 均大于 7, 为偏碱性环境, 雨水和基岩裂隙水的 pH 一般大于岩溶水, 而各种主要离子含量及 TDS 基岩裂隙水小于岩溶水。基岩裂隙水中的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{HCO}_3^-$  主要来源于表层土壤, 而岩溶水中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{HCO}_3^-$  除一部分来源于表层土壤外, 大部分来源于碳酸盐岩的溶解, 造成这 3 种离子在岩溶水中的浓度大于基岩裂隙水。地下河出口水中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、TDS 浓度及  $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Ca})$ 、 $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Mg})$  值位于灰岩水、白云岩水、基岩裂隙水、雨水之间, 反映出地下水是由这 4 种水混合而成。

(2) 流经不同岩层的地下水具有不同的  $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Ca})$ 、 $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Mg})$  值。一般来说, 流经砂岩层的基岩裂隙水  $\text{Sr}^{2+}$  含量低, 而  $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Ca})$ 、 $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Mg})$  值较高, 当砂岩中的基岩裂隙水受到灰岩水或煤系地层水补给时, 其  $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Ca})$ 、 $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Mg})$  值均较高。人为污染会引起地下水中  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  含量及 TDS 增加, 但对水中  $\text{Sr}^{2+}$  含量及  $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Ca})$ 、 $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Mg})$  值影响小, 地下水中  $\text{Sr}^{2+}$  含量及  $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Ca})$ 、 $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Mg})$  值只与水-岩作用的时间有关。因此, 采用  $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Ca})$ 、 $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Mg})$  值对岩溶水径流条件进行分析, 其不受环境污染影响, 能较好的反映岩溶水的形成环境。

## 参考文献:

- [1] Han Guilin, Liu Congqiang. Hydrogeochemistry of Wujiang river water in Guizhou province, China [J]. Chinese J. Geochem., 2001, 20 (3): 240-247.
- [2] Capo R C, Stewart B W, Chadwick O A. Strontium isotopes as tracers of ecosystem processes: theory and methods [J]. Geoderma, 1998, 82 (1): 197-225.
- [3] 王中良, 刘丛强. 长江河口区水体的锶同位素地球化学

- 对水与沉积物相互作用过程的反映 [J]. 地球与环境, 2004, 2 (2): 26-30.
- [4] 赵继昌, 耿冬青, 彭建华, 等. 长江河源区的河水主要元素与 Sr 同位素来源 [J]. 水文地质工程地质, 2003, 30 (7): 89-93, 98.
- [5] 王兵, 李心清, 周会. 河流锶元素及其同位素地球化学研究现状与问题 [J]. 地球与环境, 2009, 37 (2): 170-177.
- [6] 王兵, 李心清, 袁洪林, 等. 西江干流河水主要离子及锶同位素地球化学组成特征 [J]. 地球化学, 2009, 38 (4): 345-353.
- [7] 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 (3): 1-5, 9.
- [8] 王增银, 刘娟, 崔银祥. 延河泉岩溶水系统 Sr/Mg、Sr/Ca 分布特征及其应用 [J]. 水文地质工程地质, 2003 (2): 15-19.
- [9] 汪玉松, 王增银, 胡进武, 等. 山西省郑庄地区浅部地下水  $\rho(\text{Ca})/\rho(\text{Sr})$  和  $\rho(\text{Mg})/\rho(\text{Sr})$  分布特征及其地热示踪意义 [J]. 地质科技情报, 2004, 23 (4): 105-108.
- [10] 王涛. 西南岩溶山区地下河系统水化学与水循环 [D]. 武汉: 中国地质大学, 2006.
- [11] 王涛, 王增银. 桂林地区岩溶水  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  特征 [J]. 地球学报, 2005, 26 (S): 299-302.
- [12] 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.
- [13] 祁晓凡, 蒋忠诚, 邓艳. 典型表层岩溶泉锶、钡水文地球化学特征 [J]. 人民黄河, 2009, 31 (4): 63-66.
- [14] 沈照理, 朱宛华, 钟佐焱, 等. 水文地球化学基础 [M]. 北京: 地质出版社, 1993.
- [15] 潘根兴, 曹建华, 何师意, 等. 岩溶土壤系统对空气  $\text{CO}_2$  的吸收及其对陆地系统碳汇的意义——以桂林丫吉村岩溶试验场的野外观测和模拟实验为例 [J]. 地学前缘, 2000, 7 (4): 580-587.
- [16] 潘根兴, 曹建华, 何师意, 等. 土壤碳作为湿润亚热带表层岩溶作用的动力机制: 系统碳库及碳转移特征 [J]. 南京农业大学学报, 1999, 2 (3): 49-52.
- [17] 郭芳, 姜光辉, 袁道先. 南方岩溶区地下河主要离子浓度变化趋势分析 [J]. 水资源保护, 2008, 24 (1): 16-19.
- [18] 张利田, 陈永勤. 西江干流近 20 年来水质变化趋势研究 [J]. 中山大学学报, 2002, 41 (4): 97-100.
- [19] 刘英俊, 曹励明, 李兆, 等. 元素地球化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1984.
- [20] 勒斯勒 H J, 朗格 H. 地球化学表 [M]. 卢焕章, 徐仲伦, 译. 北京: 科学出版社, 1985.
- [21] 牟保磊. 元素地球化学 [M]. 北京: 北京大学出版社, 1999.
- [22] Anthony J T, James F P. Solid solution partitioning of  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ , and  $\text{Cd}^{2+}$  to calcite [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1996, 60 (6): 1053-1063.
- [23] Weinbauer M G, Velimirov B. Calcium, magnesium and strontium concentrations in the calcite sclerites of Mediterranean gorgonians (Coelenterata: Octocorallia) [J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 1995, 40 (1): 87-104.
- [24] 俞锦标. 中国喀斯特规律研究 [M]. 北京: 科学出版社, 1990.
- [25] 李彬, 袁道先, 林玉石, 等. 洞穴次生化学沉积物中 Mg、Sr、Ca 及其比值的环境指代意义 [J]. 中国岩溶, 2000, 19 (2): 115-122.
- [26] 张海伟, 蔡演军, 谭亮成. 石笋矿物类型、成因及其对气候环境的指示 [J]. 中国岩溶, 2010, 29 (3): 222-228.

## Composition Characteristics of Major Ions and $\rho(\text{Sr}^{2+})$ , $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Ca})$ , $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Mg})$ Value in Different Types of Water in Xishui

HUANG Qi-bo, QIN Xiao-qun, TANG Jian-sheng, SHU Chun-tian

(a. Institute of Karst Geology, CAGS; b. Karst Dynamics Laboratory, MLR and Guangxi, Guilin 541004, China; )

**Abstract:** After sampling and analyzing major ions concentration and  $\rho(\text{Sr}^{2+})$ ,  $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Ca})$ ,  $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Mg})$  value in different types of water from Xishui basin, low major ions concentration is found in bedrock fracture water. But TDS content and pH value are higher than in the karst water. The concentration of  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , TDS and the value of  $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Ca})$  and  $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Mg})$  in outlet water of under ground river are as the value in limestone water ture dolomite water, bedrock fracture water, and rainwater, reflecting that the underground river water is the mixtave of these four types of water. The underground water flowing over different rock formation has different value of  $\rho(\text{Sr}^{2+})$ ,  $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Ca})$ ,  $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Mg})$ . Generally speaking, the bedrock fracture water flowing over sandstone formation contains low  $\rho(\text{Sr}^{2+})$  but high  $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Ca})$ ,  $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Mg})$ . Recharged by the water from limestone or coal measure formation, the fracture water of sandstone has high  $\rho(\text{Sr}^{2+})$ ,  $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Ca})$  and  $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Mg})$ . The value of  $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Ca})$ ,  $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Mg})$  is low in recharge area of karst water, but high in runoff and discharge area, yet highest in slow runoff area, not affected by environmental pollution, reflecting the formation environment of karst water.

**Key words:**  $\text{Sr}^{2+}$ ;  $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Ca})$ ;  $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Mg})$ ; underground water; Xishui; Guizhou