

碳与锶同位素在六盘水地下水研究中的应用^{*}

刘小龙^{1,2} 刘丛强^{1**} 李思亮¹ 李晓东¹

(¹中国科学院地球化学研究所, 贵阳 550002 ²中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要 分季节采集贵州省六盘水市地下水, 并分析其水化学组分、溶解无机碳及其碳同位素和锶同位素组成, 研究其地下水的水质情况和污染特征。结果表明: 研究区水化学组成主要是以 HCO_3^- -Ca 为主, 属于典型的喀斯特区域地下水组成特征; 地下水方解石饱和指数 SI_{calc} 接近稳态, 具有弱侵蚀性, 与 PCO_2 之间呈负相关关系, 说明有机污染物降解 CO_2 对于水岩反应起到了相当程度的影响; 枯水季节溶解无机碳含量高于丰水季节, 而 $\delta^{13}\text{C}$ 季节变化并不明显, 同位素与水化学的分析表明, 区内城镇居民区和农田区地下水受人为活动污染明显; 研究区 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 变化不大, 而污水的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 在 0.7080。通过水化学和同位素分析表明, 人为输入对于地下水的影响与地质背景、污染源特征及水文条件等有关。

关键词 地下水; 溶解无机碳; 锶同位素; 碳同位素

中图分类号 B3 **文献标识码** A **文章编号** 1000-4890(2010)5-0978-07

Evaluation of ground water in Liupanshui City of Guizhou Province based on the determination of $\delta^{13}\text{C}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. LIU Xiaolong², LIU Congqiang¹, LISi-liang¹, LIXiao-dong¹ (¹The State Key Laboratory of Environmental Geochemistry Institute of Geochemistry Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; ²Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China). Chinese Journal of Ecology 2010 29(5): 978-984.

Abstract: Aimed to understand the effects of anthropogenic activities on the quality of the ground water in Liupanshui City of Guizhou Province, water samples were collected in dry and wet seasons, with their chemical composition, dissolved inorganic carbon (DIC), $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ and strontium isotopic composition analyzed. The main ions in the groundwater were Ca^{2+} and HCO_3^- , followed by Mg^{2+} and SO_4^{2-} , being typical in karst area. The saturation index of groundwater calcite (SI_{calc}) had less change and was negatively correlated with PCO_2 , suggesting that the degradation of organic pollutants affected the water-rock interaction to a certain extent. The DIC content was higher in dry season than in wet season, while the $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ did not change obviously. Isotopic and hydrochemical analyses indicated that the groundwater in town and farmland area was obviously contaminated by anthropogenic input. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in study area changed less, and its value in contaminated water was 0.7080. All the results suggested that the effects of anthropogenic input on the groundwater in Liupanshui City were dependent on the geological background, pollutant types, and hydrological conditions.

Key words: groundwater; DIC; strontium isotope; carbon isotope

喀斯特地区地下水中的溶解无机碳主要受水-岩反应、土壤 CO_2 的溶解, 有机质降解以及 CO_2 在水气间的交换共同控制。水体中溶解无机碳 (DIC) 含量是反映岩石风化作用的重要参数, 其碳同位素组成可以反应不同端元对溶解无机碳的贡献以及生物地球化学过程 (Helie et al., 2002; 李思亮

等, 2004; Myrbo & Shapley 2006; Wachniew 2006; 刘丛强, 2007)。对加拿大新不伦瑞克省硫化物矿区地下水的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 同位素组成的研究发现, 地下水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 偏重, 表明在封闭系统下, 碳酸盐岩溶解控制着地下水 DIC 的碳同位素组成, 而土壤 CO_2 的溶解次之 (LeYboume et al., 2006)。Dogramaci 和 Herczeg (2002) 利用 $\delta^{13}\text{C}$ 和锶同位素对澳大利亚东南部的墨累盆地地下水的研究发现, 水体受白云石的溶解影响明显。由于喀斯特地区的岩溶作用

* 国家自然科学基金项目 (40703004, 90610037, 40721002) 和国家重点

基础研究发展计划资助项目 (2006CB403205)。

** 通讯作者 E-mail: liucongqiang@vip.sjkg.cn

收稿日期: 2009-10-28 接受日期: 2010-01-13

强烈, 降水下渗经过表层土壤和包气带到达含水层后对基岩产生溶蚀作用, DIC含量和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值将随之发生相应改变。

锶及其同位素常用于示踪不同地质背景的水文地球化学过程, 如物质的来源及端元、污染物的迁移转化、不同水体混合模式、风化作用及水岩反应等方面 (Blum & Erel 1997; Han & Liu 2004; 郎赞超等, 2005a; 2005b; Lang et al., 2006)。周爱国等 (2005) 对河北平原地下水的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值研究发现, 平原中的水流受区域地质条件控制。而与水文学上年轻的水不同, 较老的水具有明显的放射成因锶 (^{87}Sr), 其 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值可达 0.7153。郎赞超等 (2005a) 利用贵阳市地下水地表水的锶同位素以及水化学组分, 探讨贵阳市人为输入对地下水影响。胡进武等 (2004)、王涛和王增银 (2005) 利用锶同位素研究了桂林地区岩溶地下河系统水的锶同位素组成变化特征, 发现表层岩溶带水、饱水带裂隙水和地下河水具有不同的锶同位素组成。地下水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Sr^{2+} 的变化都具有较好的相关性, 说明碱土金属具有相似或相同的来源 (Lyons et al., 1995)。水化学分析显示, 研究区主要阳离子为 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} , 而由于人为输入的影响, 碱金属离子的来源也受到影响, 通过对 S 同位素组成的分析, 可以帮助了解人为输入对地下水的影响。

伴随着经济的发展, 环境问题日趋严重。由于岩溶环境的脆弱性, 岩溶水污染显得更为突出: 地下水位下降, 地表水通过落水洞、裂隙直接污染地下水。贵州六盘水市水城钢铁厂、周边煤矿、城镇居民等产生的污水开始排入响水河, 再由河道裂隙排入地下。本文主要是通过采集不同类型区域地下水样品, 利用溶解无机碳和锶同位素组成以及水化学组成的变化来探讨地下水中碳的演化、地下水污染状况以及相互联系。

1 研究地区与研究方法

1.1 研究区概况

水城盆地位于贵州高原西部, 六盘水市所在地, 是新的工业城市, 也是重要的农业区。海拔 1800 m 左右, 盆地西北高东南低, 年平均降水量为 1225.7 mm, 多集中在 6—9 月, 当年 12 月—翌年 4 月降水量甚少, 为枯水季节。贯穿盆地中部的响水河, 属于乌江水系发源于黑山梁子, 沿途经过德坞水库, 窑上水库, 以及地下水的补给汇集而成的, 流至爬崖梁

子, 流向往北, 到范家寨潜入地下, 以暗河的形式注入岔河 (贵州省地质局第一水文队, 1982)。六盘水也是贵州重要的产煤区, 煤田可靠储量 711 亿 t (2000 m 以内), 煤种齐全, 煤质优良, 埋藏浅。水城盆地是个典型的构造岩溶盆地, 地下水水源丰富。

1.2 采样和分析

2006 年 11 月和 2007 年 7 月在六盘水市采集地下水 25 个, 以及 3 个地表水以作对比, 并采集了 7 个生活和工业污水样品, 包括水钢厂区工业废水 2 个和城镇区生活污水样品 5 个。研究区主要划分为农田、煤矿、城镇和较少人为活动区 4 个类型 (图 1)。较少的人为活动区域主要分布在盆地边缘, 由于六盘水市特定的盆地类型, 四周山地居住人群较少, 而且由于特定的地势, 人为对于地下水的影响很小。用便携式参数仪现场测定 pH 和温度 (T)。分别用原子吸收光谱 (AAS) 和高效液相色谱仪 (HPLC) 测定主要离子。另取 0.45 μm 滤膜过滤后水样 200 mL 装入塑料瓶中, 加 6 mol/L HCl 酸化保存, 测定 S 同位素。分装 1.5 L 水样并加 10% 饱和 HgCl_2 溶液毒化抑制微生物活动, 不留气泡, 用封口胶 (Parafilm 膜) 密封后盖紧, 用来测定 $\delta^{13}\text{C}$ 。

按照 Atekwana (1998) 的方法, 在实验室测定 DIC 和 $\delta^{13}\text{C}$ 测定的 $\delta^{13}\text{C}$ 值用千分比单位 (‰) 以 δ 符号来表示, 并与国际标准 PDB 相对应:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}(\text{‰}) = [(R_{\text{样品}} - R_{\text{PDB}}) / R_{\text{PDB}}] \times 1000$$

式中, R 为 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ DIC 和 $\delta^{13}\text{C}$ 的分析误差分别小于 1‰ 和 0.1‰。

锶同位素分析的样品均在中国科学院地球化学研究所 100 级超净实验室内分离纯化, 取适量样品蒸干, 经树脂 (Dowex 50W, 200~400 目) 柱富集, 洗脱富集的 Sr 以备测试同位素。S 同位素组成分析在中国科学院地球化学研究所的 MC-ICPMS 进行测试 (Han & Liu 2004)。

利用美国地质调查局 (USGS) 编译的用于计算水体饱和指数及 PCO_2 的水化学模拟软件 (Phreeqc) 对六盘水地下水中的方解石饱和度 ($\text{SI}_{\text{方解石}}$), 二氧化碳分压 (PCO_2) 进行计算 (毛晓敏等, 2004; 郭张军和宋汉周, 2005), 使用现场滴定的碱度和 pH 进行换算, 并利用温度校正。

2 结果与分析

2.1 地下水水化学组成

如图 2 所示, 研究区枯水期和丰水期的地下水

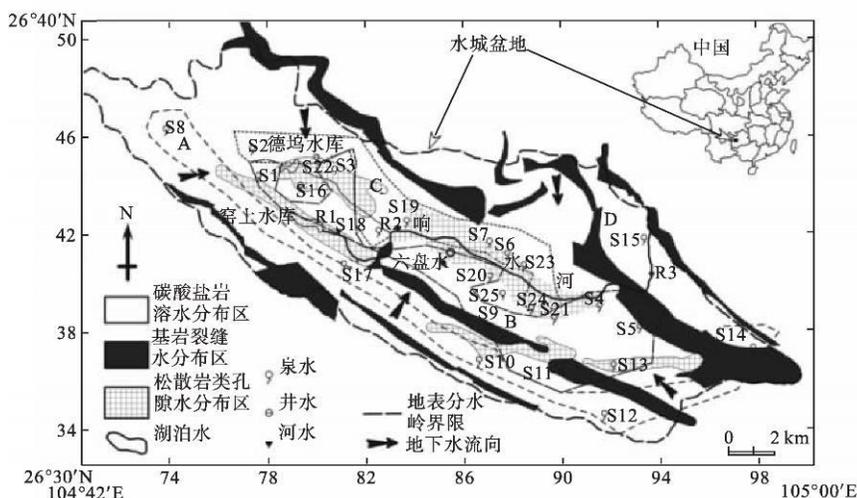


图 1 六盘水市地下水采样点分布示意图

Fig. 1 Map showing locations of sampling sites in Liupanshui area

A 为人为活动较少区域, B 为农田区, C 为城镇区, D 为煤矿区; S₁ ~ S₂₅ 为地下水样品; R₁ ~ R₃ 为河水样品。

阳离子主要是以 $\text{HCO}_3^- \text{-Ca}$ 为主, 其次为 $\text{HCO}_3^- \text{-SO}_4 \text{-Ca}$ 以及少部分的 $\text{HCO}_3^- \text{-SO}_4 \text{-Ca}$ 。Mg²⁺ 属于典型的岩溶地下水组成特征。其中阳离子中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子含量占 90% 以上, 阴离子主要以 HCO_3^- 为主。六盘水地下水与贵阳、遵义等地下水化学组成相似 (Li et al., 2005; 李思亮等, 2006; 刘丛强, 2007), 而与北京 (郑跃军等, 2009)、济南 (徐慧珍等, 2008) 的地下水组成不同。相比于西南岩溶区的六盘水、贵阳和遵义 3 座城市, 北京和济南的地质条件更加复杂, 碳酸盐岩的溶解对地下水水化学的贡献并不是主导, 之外更有硅酸盐岩, 第四纪地层以

及人为输入等因素的影响, 图 2 可以看出, 北京和济南的主要阴阳离子区别比较明显。

图 3 是 Cl^- 和 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 之间的关系图, 研究区样品分布有 4 个区域特征。采用 3 个阴离子与 HCO_3^- 之间的比值作图可以消除稀释效应的影响。由于受到人为生活污水排放的影响, 城镇居民区样品 Cl^- 含量较高, 较少人为活动区分布在水城盆地边缘, 受人为影响较弱。农田区和城镇居民区的 NO_3^- 含量较高, 表明人为活动对于地下水的影响明显。而煤矿区 SO_4^{2-} 高也说明煤矿开发对于区域地下水有明显的影。

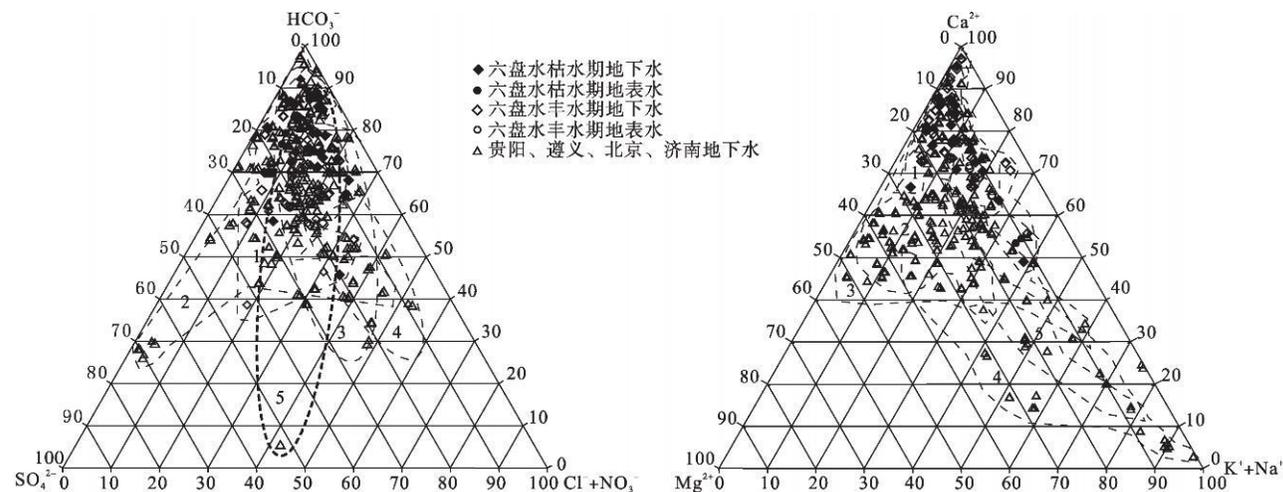


图 2 六盘水与贵阳、遵义等地下水水化学组成三角图

Fig. 2 Characteristics of ions in Liupanshui city and other places

1 为六盘水, 2 为贵阳, 3 为遵义, 4 为北京, 5 为济南。

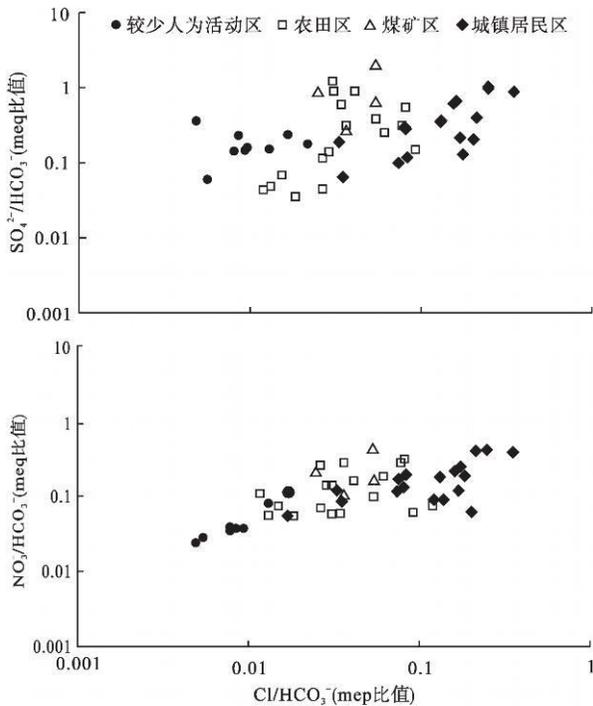


图 3 六盘水地下水中 Cl^- 和 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 之间关系
 Fig 3 Variation of Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-} in different areas

Cl^- 与 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 之间表现出较好的正相关关系, 说明这 3 种离子都受人为活动输入影响明显。而农业区 Cl^- 与 SO_4^{2-} 的相关性不明显, 受面源污染控制, 主要可能是农业耕种导致的化肥、肥料和农药造成的污染来源。

2.2 SI_{calc} 与 PCO_2 关系

方解石饱和度 Ω_{calc} 可以作为判定水化学稳定性的指标 (Appelo & Postma 2004), 一般利用方解

石饱和度 (SI_{calc} 为饱和度的对数值) 作为直接的判断依据。当河水中 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 的活度达到 $CaCO_3$ 活度积时, 河水达到饱和状态, 此时的 SI_{calc} 为 0。计算结果表明, 研究区地下水枯水期 SI_{calc} 均小于 0, 最大值为 -0.11, 最小值为 -1.35, 平均值为 -0.45, 说明水体具有侵蚀性。而丰水期河水 SI_{calc} 均为正值, 平均值为 0.18, 说明河水处于方解石溶解饱和状态, 具有沉积性。丰水期地下水 SI_{calc} 最大值为 0.27, 最小值为 -0.26, 平均值为 -0.04。4 种类型区域的方解石饱和度并不均一, 但相比于枯水期来说, 水体饱和度变高, 说明水体具有较高的稳定性或是沉积性。而采集的丰水期河水的 SI_{calc} 也均为正值, 平均值为 0.24, 较枯水期也有升高。

相关性分析表明, PCO_2 与方解石饱和度 SI_{calc} 之间具有较明显的反相关关系, 随着 PCO_2 增加, SI_{calc} 降低, 研究区特定的盆地环境决定了人为污染输入将向地下水输入大量的有机物质, 而有机物质在微生物驱动下消解过程中, 微生物的呼吸作用将加大水体中的 PCO_2 , 而较高的 PCO_2 会提高水体对围岩的侵蚀作用, 使饱和度 SI_{calc} 降低 (Wang & Cai 2004)。这也反映出研究区人为因素对地下水侵蚀能力的改造。

2.3 DIC 以及碳同位素组成的变化

由表 1 可见, 丰水期地下水 DIC 含量为 1.82 ~ 5.11 $mmol \cdot L^{-1}$, 平均值 3.23 $mmol \cdot L^{-1}$ 。枯水期地下水 DIC 含量为 2.68 ~ 6.59 $mmol \cdot L^{-1}$, 平均值为 3.93 $mmol \cdot L^{-1}$ 。溶解无机碳 DIC 的碳同位素 $\delta^{13}C$ 组成丰水期为 -14.2‰ ~ -8.4‰, 平均值为

表 1 六盘水地下及地表水 DIC 含量和 $\delta^{13}C$ 值

Tab 1 Concentration of DIC and $\delta^{13}C$ values in ground-surface water from Liupanshui City

样品	DIC ($mmol \cdot L^{-1}$)		$\delta^{13}C$ (‰), PDB		样品	DIC ($mmol \cdot L^{-1}$)		$\delta^{13}C$ (‰), PDB	
	丰水期	枯水期	丰水期	枯水期		丰水期	枯水期	丰水期	枯水期
S ₁	5.11	5.64	-8.4	-9.1	S ₁₅	1.82	2.68	-11.1	-9.3
S ₂	2.86	4.14	-10.5	-10.9	S ₁₆	2.86	3.64	-10.7	-10.5
S ₃	3.23	3.41	-11.3	-11.1	S ₁₇	2.67	3.61	-11.2	-11.3
S ₄	2.46	2.84	-9.3	-9.8	S ₁₈	3.14	3.99	-10.9	-10.7
S ₅	2.29	2.70	-10.1	-10.5	S ₁₉	4.78	5.54	-14.2	-13.4
S ₆	3.81	4.59	-10.6	-9.6	S ₂₀	2.54	3.09	-9.9	-10.0
S ₇	3.62	4.39	-11.7	-12.5	S ₂₁	2.54	3.15	-10.1	-9.6
S ₈	2.78	3.25	-13.0	-11.6	S ₂₂	4.31	3.97	-11.8	-11.4
S ₉	3.55	4.50	-9.6	-10.1	S ₂₃	3.77	3.84	-10.8	-11.9
S ₁₀	2.64	2.72	-11.2	-10.4	S ₂₄	4.40	6.59	-10.4	-11.9
S ₁₁	4.42	5.20	-8.7	-11.3	S ₂₅	2.58	4.44	-13.0	-10.7
S ₁₂	2.95	3.60	-11.3	-12.5	R ₁	3.23	3.28	-11.7	-8.8
S ₁₃	3.30	3.57	-8.9	-8.8	R ₂	2.79	3.55	-11.9	-13.0
S ₁₄	2.95	3.26	-11.7	-9.7	R ₃	3.13	4.85	-12.3	-12.1

S 为地下水, R 为地表水。

-10.9‰, 枯水期为 -13.4‰ ~ -8.8‰, 平均值为 -10.8‰。六盘水市地下水 DIC 含量和 $\delta^{13}\text{C}$ 与贵阳、遵义地下水相关报道相似 (李思亮等, 2004; 郎赞超等, 2005b)。丰水期 DIC 含量明显低于枯水期, 六盘水丰水季节雨量充沛, 降雨的稀释作用造成了丰水期地下水 DIC 含量较低 (刘再华和袁道先, 2000)。而 $\delta^{13}\text{C}$ 与 DIC 相关关系分析结果表明, 枯水期与丰水期地下水二者并不存在明显相关性 (图 4), 这与 Cane 和 Clark (1999) 和李思亮等 (2004) 的结论一致。

2.4 溶解无机碳同位素在地下水碳的生物化学循环中的应用

图 4 所示, 六盘水 $\delta^{13}\text{C}$ 季节变化并不明显, 人为扰动和大气降雨对于地下水 DIC 同位素的季节影响不大。丰水期大部分样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 略低于枯水期, 说明生物活动对于丰水期地下水碳的同位素有影响 (Dogramaci & Herczeg 2002)。图中框内为煤矿区样品, 煤矿区地下水枯水期 $\delta^{13}\text{C}$ 平均值为 -9.9‰, pH 为 6.84。丰水期 $\delta^{13}\text{C}$ 平均值为 -10.9‰, pH 为 7.47, 均略低于大部分样品。煤矿区 SO_4^{2-} 含量也较高, 其中 S₅ 的 SO_4^{2-} 含量为 1.92 mmol L⁻¹, 是所有样品中最高的。

六盘水的煤矿含有较多的金属硫化物, 这些硫化物矿物在耗氧条件和微生物作用下被氧化, 水体中硫酸盐的含量以及酸度将会增加。另外, 硫化物

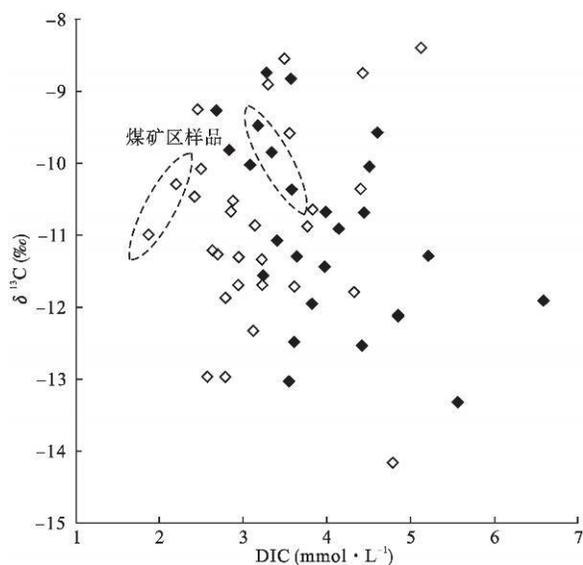


图 4 六盘水地下水 $\delta^{13}\text{C}$ 与 DIC 关系
Fig 4 Relationship between $\delta^{13}\text{C}$ and DIC in groundwater of Lijupanshui

◇为丰水期样品, ◆为枯水期样品, 以下同。

的氧化过程中会向水中释放氢离子, 降低水体的 pH 值 (郎赞超等, 2005b)。

金属硫化物在被氧化后, 生成的硫酸会参与到碳酸盐岩的溶解, 而且硫酸参与后的碳酸盐岩风化速率会大大加强 (刘丛强等, 2008), 所以六盘水市煤矿区矿物废水对地下水的污染不容小视。由于 pH 值通常较低, 所以水体中的阴离子很难以 HCO_3^- 形式存在, 主要是溶解性 CO_2 气体。由于产物 HCO_3^- 不断被消耗, 从而加大了水体侵蚀围岩的速率。因此, 硫化物矿物被氧化后的产物 (H^+) 对碳酸盐岩具有强烈的侵蚀作用。

水化学条件通常会影响到 $\delta^{13}\text{C}$ 的组成变化, 而水城盆地由于城镇区处于地势较低的集水区, 更加剧酸雨及地表水对地下水的影响。如图 5 所示, 地下水中 $\delta^{13}\text{C}$ 与 $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 关系, 表明来自硫化物氧化和土壤有机质降解对碳酸盐岩溶解有强烈的作用, 在煤矿区随着 $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 的增加, 碳同位素变化不大, 这表明土壤 CO_2 与 HCO_3^- 的同位素平衡起了很大作用。

采集的 7 个污水样品 $\delta^{13}\text{C}$ 的平均值为 -12.91‰, 比其他样品中的碳同位素组成偏负, 表明由于含有较高含量的有机质, 微生物降解过程中, 使污水地下水中生物成因的无机碳含量增加, 而 $\delta^{13}\text{C}$ 偏负。

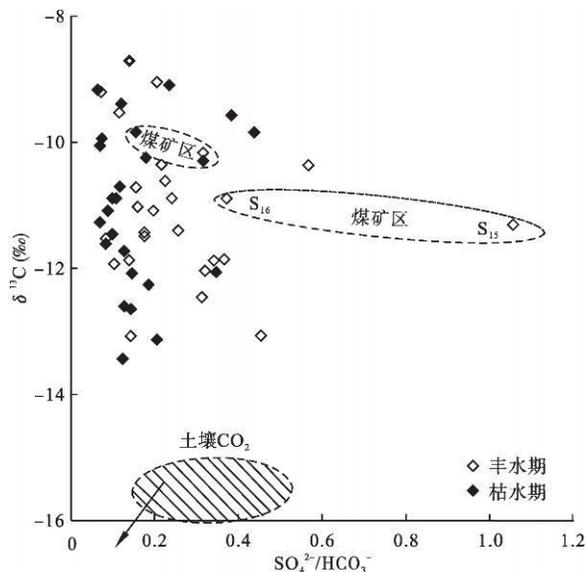


图 5 六盘水市地下水中 $\delta^{13}\text{C}$ 与 $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 摩尔浓度比值的相关关系

Fig 5 $\delta^{13}\text{C}$ and $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$ ratio relationship in groundwater from Lijupanshui

表 2 六盘水污水 DIC 含量和 $\delta^{13}\text{C}$ 值
 Tab 2 Concentration of DIC and $\delta^{13}\text{C}$ values in contaminated waters of Lúpanshuǐ City

样点	类型	PH	EC ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	DIC (mmol L^{-1})	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	Sr ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
W ₁	生活污水	7.8	556	4.39	-11.5	8.10	—
W ₂	生活污水	8.6	957	3.11	-14.1	13.36	—
W ₃	工业废水	8.7	1497	1.98	-12.1	10.83	—
W ₄	生活污水	7.8	567	3.33	-13.9	4.57	0.7080
W ₅	工业废水	8.5	1357	2.31	-14.2	10.28	0.7077
W ₆	生活污水	7.7	661	4.59	-12.7	5.07	0.7076
W ₇	生活污水	7.6	546	4.41	-11.9	5.01	0.7082

— 表示未测。

2.5 锶同位素与水化学关系

分析表明, 丰水期地下水锶浓度为 $0.44 \sim 4.74 \mu\text{mol L}^{-1}$, 平均值为 $1.80 \mu\text{mol L}^{-1}$, 地表水含量平均值为 $2.59 \mu\text{mol L}^{-1}$ 。枯水期锶浓度为 $0.61 \sim 6.60 \mu\text{mol L}^{-1}$, 平均值为 $2.60 \mu\text{mol L}^{-1}$, 地表水为 $3.82 \sim 5.51 \mu\text{mol L}^{-1}$, 平均值在 $4.46 \mu\text{mol L}^{-1}$ 。枯水期地下水 Sr 含量全部高于丰水期样品, 且地表水样品高于大部分地下水样品。六盘水 S^{2+} 含量与贵阳和遵义相当 (李思亮等, 2004; 郎赞超等, 2005 a)。

丰水期地下水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 为 $0.7077 \sim 0.7090$ 平均值为 0.7083 地表水平均值为 0.7083 枯水期地下水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 为 $0.7076 \sim 0.7092$ 平均值为 0.7083 地表水平均值为 0.7081 。由于方解石溶解成因的水体 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 范围为 $0.7075 \sim 0.7080$ 白云石溶解成因水体的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 为 $0.7080 \sim 0.7100$ 白云石在溶解过程中会向水体释放大量的 Mg^{2+} 所以会具有较高的 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 比值。而六盘水地下水具有较低的 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 和 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值, 说明研究区地下水锶主要来自于研究区碳酸盐岩中方解石矿物的溶解。

人为活动较少区相比其他 3 类区域具有较低的 Cl^- 、 NO_3^- 、 Na^+ 、 K^+ 和较负的 $\delta^{13}\text{C}$ 值, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 变化明显。这一区域地势较高, 受人为因素影响较小, 阴阳离子含量低, $\delta^{13}\text{C}$ 主要受土壤 CO_2 的溶解影响而偏负, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 变化主要受控于水岩反应。另外, 由于农田区和煤矿区的 Cl^- 和 NO_3^- 含量均较高, 受污染影响明显。城镇居民区主要是受到人类生活污水排放的影响, 排污水中较高的有机质含量, 其降解过程会导致水体中 $\delta^{13}\text{C}$ 偏负。由于城市和农业用水都是岩溶水, 而锶受吸附和生物作用影响很小, 所以变化并不大。

另外, 所采集的污水样品中 S 的平均浓度为

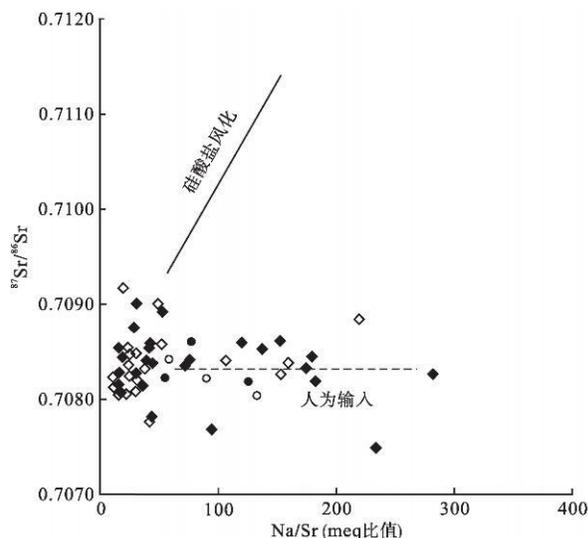


图 6 六盘水地下水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 与 Na/Sr 关系
 Fig 6 Relationship of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and Na/Sr ratio

$8.17 \mu\text{mol L}^{-1}$, 工业废水的 S 含量要高于生活污水。 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 平均值为 0.7080 与研究区碳酸盐岩的锶同位素比值相近, 这与 Han 和 Liu (2004)、郎赞超等 (2005 a) 关于污染物的 S 同位素研究结果相似。 S₁、S₂ 均为农田区地下水, 这两个点位水样均流经附近的煤矿区, 六盘水具有丰富的煤矿资源, 而有研究表明煤矿废水的渗入会影响水岩作用 (王明仕, 2006), 检测结果也发现两个点位的 Ca^{2+} 、 S^{2+} 含量均很高, 但同位素组成和 Mg^{2+} 含量变化并不大, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 都在 0.7078 说明这 2 个点位虽然离子含量较高, 但其 S 来源依然是方解石的溶解。

由于地下水中锶的来源主要是碳酸盐矿物的溶解, 而人为活动输入物质中的锶同位素比值与碳酸盐矿物溶解物质中的无法明显区分, 但是特征离子可以协助识别。图 6 表明, 硅酸盐岩较碳酸盐岩一般具有较高的 $\text{Na}^+/\text{S}^{2+}$ 和 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值, 六盘水地下水部分样品具有低的 $\text{Na}^+/\text{S}^{2+}$ 和 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值, 这些样品主要分布在盆地边缘的人为活动较少区, 另外城镇区和农田区的样品, 表现为高的 $\text{Na}^+/\text{S}^{2+}$ 比值和低的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值, 说明地下水受人为活动排放污染物影响明显。

3 结论

研究区属于典型的喀斯特区域, 地下水水化学组成主要受控于岩性, 阳离子中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子含量占 90% 以上, 阴离子主要以 HCO_3^- 为主。地下水 SI_{calc} 表现为接近稳态, 具有弱侵蚀性, 与 PCO_2 之

间呈负相关关系,说明人为输入有机物质在微生物驱动降解下对于水岩反应起到了相当程度的影响。通过对溶解无机碳 DIC及其碳同位素组成的研究发现,在城镇区和农田区,生活废水、煤矿和工业污染对于地下水的的影响不容忽视, DIC的碳同位素变化特征反映出了碳的地球化学行为,在一定程度上指示了地下水体受污染的特征和机理。

六盘水丰水期地下水锶浓度为 $0.44 \sim 4.74 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 枯水期锶浓度为 $0.61 \sim 6.60 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 枯水期略大于丰水期, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 平均值为 0.7083 季节变化不明显。研究区 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 变化不大,主要来源为方解石的溶解,而污水的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 在 0.7080 。六盘水地区水化学特征、溶解无机碳同位素和锶同位素的研究结果说明了人为输入对于地下水的影响与地质背景,污染源特征及水文条件等有关。

参考文献

贵州省地质局第一水文队. 1982 区域水文地质普查报告. 1: 20万水城幅 [G-48-(15)].

郭张军, 宋汉周. 2005 地下水化学组分存在形式及其 SI值计算. 资源环境与工程, 19(3): 200—202

胡进武, 王增银, 周炼, 等. 2004 岩溶水锶元素水文地球化学特征. 中国岩溶, 23(1): 37—42

郎赞超, 刘丛强, 韩贵琳, 等. 2005 喀斯特水文系统水岩反应及污染特征: 贵阳市区地表/地下水化学与锶同位素研究. 第四纪研究, 25(5): 655—662

郎赞超, 刘丛强, 赵志琦, 等. 2005 贵阳市地表/地下水化学组成: 喀斯特水文系统水岩反应及污染特征. 水科学进展, 16(6): 816—832

李思亮, 韩贵琳, 张鸿翔, 等. 2006 硫酸参与喀斯特流域(北盘江)风化过程的碳同位素证据. 地球与环境, 34(2): 57—60

李思亮, 刘丛强, 陶发祥, 等. 2004 碳同位素和水化学在示踪贵阳地下水碳的生物地球化学循环及污染中的应用. 地球化学, 33(2): 165—170

刘丛强, 蒋颖魁, 陶发祥, 等. 2008 西南喀斯特流域碳酸盐岩的硫酸侵蚀与碳循环. 地球化学, 37(4): 404—414

刘丛强. 2007 生物地球化学过程与地表物质循环 西南喀斯特流域侵蚀与生源要素循环. 北京: 科学出版社.

刘再华, 袁道先. 2000 中国典型层岩溶系统的地球化学动态特征及其环境意义. 地质论评, 46(3): 324—327

毛晓敏, 刘翔, Barry DA. 2004 PHREEQC在地下水溶质反应-运移模拟中的应用. 水文地质工程地质, 31(2): 20—24

王明仕. 2006 中国煤中砷的环境地球化学研究(博士学位论文). 贵阳: 中国科学院地球化学研究所.

王涛, 王增银. 2005 桂林地区岩溶水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 特征. 地球学报, 26(B09): 299—302

徐慧珍, 李文鹏, 殷秀兰, 等. 2008 济南泉域浅层地下水水化学同位素研究. 水文地质工程地质, 35(3): 65—

郑跃军, 李文鹏, 万利勤, 等. 2009 北京昌平地区地下水地球化学. 水文地质工程地质, 36(4): 8—11.

周爱国, 甘义群, 刘存富, 等. 2005 河北平原地下水锶同位素特征. 地球学报, 26(B09): 279—282

Appelo CAJ, Postma D. 2004 Geochimistry Groundwater and Pollution. Netherlands: Balkema, Rotterdam.

Atekwana EA, Krishnamurthy RV. 1998 Seasonal variations of dissolved inorganic carbon and ^{13}C of surface waters: Application of a modified gas evolution technique. Journal of Hydrology, 205: 265—278.

Blum JD, Erel Y. 1997 Rb-Sr isotope systematics of granitic soil chronosequence: The importance of biotite weathering. Geochimica et Cosmochimica Acta, 61: 3193—3204.

Cane G, Clark ID. 1999 Tracing ground water recharge in an agricultural watershed with isotopes. Ground Water, 37: 133—139.

Dogramaci SS, Herczeg AL. 2002 Strontium and carbon isotope constraints on carbonate solution interactions and inter-aquifer mixing in groundwaters of the semi-arid Murray Basin, Australia. Journal of Hydrology, 262: 50—67.

Han GL, Liu CQ. 2004 Water geochemistry controlled by carbonate dissolution: A study of the river waters draining karst-dominated terrain, Guizhou Province, China. Chemical Geology, 204: 1—21.

He Jie, Hillaire MC, Rondeau B. 2002 Seasonal changes in the sources and fluxes of dissolved inorganic carbon through the St. Lawrence River isotopic and chemical constraint. Chemical Geology, 186: 117—138.

Lang YC, Liu CQ, Zhao ZQ, et al. 2006 Geochemistry of surface and groundwater in Guiyang, China: Water/rock interaction and pollution in a karst hydrological system. Applied Geochemistry, 21: 887—903.

LeBloume M, Clark ID, Goodfellow WD. 2006 Stable isotope geochemistry of ground and surface waters associated with undisturbed massive sulfide deposits: constraints on origin of waters and water-rock reactions. Chemical Geology, 231: 300—325.

Li SL, Liu CQ, Tao FX, et al. 2005 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ as a tracer to monitor pollution and ecological changes in ground water. Ground Water, 43: 494—499.

Lyns WB, Tyler SV, Gaudette HE, et al. 1995 The use of strontium isotopes in determining groundwater mixing and brine fingering in a playa spring zone, Lake Tyrrell, Australia. Journal of Hydrology, 167: 225—239.

Mytho A, Shapley MD. 2006 Seasonal water column dynamics of dissolved inorganic carbon stable isotopic compositions ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) in small hardwater lakes in Minnesota and Montana. Geochimica et Cosmochimica Acta, 70: 2699—2714.

Wachniew P. 2006 Isotopic composition of dissolved inorganic carbon in a large polluted river: The Vistula, Poland. Chemical Geology, 233: 293—308.

Wang ZH, Cai WJ. 2004 Carbon dioxide degassing and inorganic carbon export from a marsh-dominated estuary (the Duplin River): A marsh CO_2 pump. Limnology and Oceanography, 49: 341—354.

作者简介 刘小龙,男,1985年生,博士研究生.研究方向为环境地球化学与同位素地球化学. E-mail: liuxiaolong527@163.com

责任编辑 魏中青