

文章编号 1001 - 7410(2005)05 - 655 - 08

贵阳市区地表 地下水化学与锶同位素研究^{*}

郎赞超^{①②} 刘丛强^① 韩贵琳^① 赵志琦^① 李思亮^{①②}

①中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002

②中国科学院研究生院, 北京 100039

摘要 贵阳市及邻近地区地表和地下水的化学与 Sr 同位素组成变化反映了典型喀斯特地区地表 地下水文系统的水-岩反应和城市污染特征: 水体中的化学溶解物质主要来源于碳酸盐岩(石灰岩和白云岩)的风化作用和膏岩层的溶解, 其次为人为污染物的输入; 污染物以 K^+ , Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- 为主, 枯水期因大气降水补给小而受人为活动影响较大; 丰水期和枯水期地表 地下水的化学组成变化说明地表 地下水交换活跃, 地下水环境容易受到人为活动影响。

关键词 喀斯特 地表 地下水 污染 锶同位素

中图分类号 P597 P641.3 **文献标识码** A

Sr 有 4 种同位素, 即 ^{84}Sr , ^{86}Sr , ^{87}Sr 和 ^{88}Sr 其中 ^{87}Sr 可由 ^{87}Rb 经 β^- 衰变形成。 Sr^{2+} 和 Rb^+ 分别与 Ca^{2+} 和 K^+ 具有相近的离子半径, 因此 Sr 与 Rb 分别富集在富钙和富钾的矿物中。碳酸盐岩和硅酸盐岩的 Sr 含量和同位素组成则明显不同: 相对于前者, 后者的 Sr 含量较低而同位素 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) 比值较高。Sr 同位素组成在一系列地球化学过程中几乎不发生任何显著分馏, 其变化主要反映了物质来源变化。因此, Sr 同位素被广泛用来研究地表与地下水系统的水-岩反应、物质来源(包括污染物的来源)、不同水体混合等^[1-8]。

王增银等^[9]指出, 目前国内应用锶元素及其同位素研究水文地质问题的工作并不多, 已有的研究多是应用锶和锶同位素来解决古环境问题。近来, 胡进武等^[10]利用锶同位素研究了桂林地区岩溶地下水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, 反映了流经地层岩性的控制规律。由于喀斯特地区地下水系统具有水量丰富, 流动快, 排泄集中, 动态变化大等特点^[11], 其地下水系统极易受到人为活动的影响, 而且一旦污染, 治理与恢复将是一项复杂、困难且耗时的工程。本项工作运用水文

地球化学和锶同位素的理论和方法对贵州省贵阳市地下水系统进行研究, 以期能够了解喀斯特地区水-岩相互作用和地下水的部分污染特征, 为喀斯特地区地下水资源的合理开发和利用提供科学依据。

1 研究区水文地质背景与环境现状

贵阳市位于北纬 $26^\circ 11' 00'' \sim 26^\circ 54' 30''$, 东经 $106^\circ 27' 20'' \sim 107^\circ 03' 00''$, 地处云贵高原东斜坡地带, 地形地貌多样, 海拔高, 纬度低, 具有亚热带湿润温和型气候特点。贵阳地区地下水含水岩系主要为碳酸盐岩(石灰岩和白云岩)和碎屑岩(图 1a)。地层分布以三叠系最广, 其次为二叠系, 其岩石类型以浅海台地碳酸盐岩为主, 兼有陆相红色岩系, 晚三叠世晚期以后均为陆相碎屑地层。区内岩层褶皱明显, 断层裂隙十分发育, 特别是贵阳市中心及北部一带, 断层裂隙纵横交错, 地下岩溶裂隙及管道密布, 成为富水地带之一^[1]。研究区位于长江和珠江水系的分水岭以北地区, 地表水大多为雨源性河流, 溪小流短。南明河为贵阳市主要河流, 最终汇入乌江支流。研究区内的地下水均流向贵阳盆地, 市中心位于盆地中心, 区内工业和人口高度集中, 地下水极易受到大气、地表水和人为活动的影响。

第一作者简介: 郎赞超 女 28 岁 博士研究生 环境地球化学专业 E-mail: langzy822@163.com

*中国科学院知识创新工程项目(批准号: KZCX3-SW-140 KZCX2-105)和 国家自然科学基金项目(批准号: 40273010 40372108)资助
2004-11-19 收稿, 2005-05-27 收修改稿

联系人: 刘丛强 男 49 岁 研究员 地球化学专业 E-mail: liucongqiang@vip.skleg.cn

1)贵州省地质矿产局第一水文地质工程地质大队资料

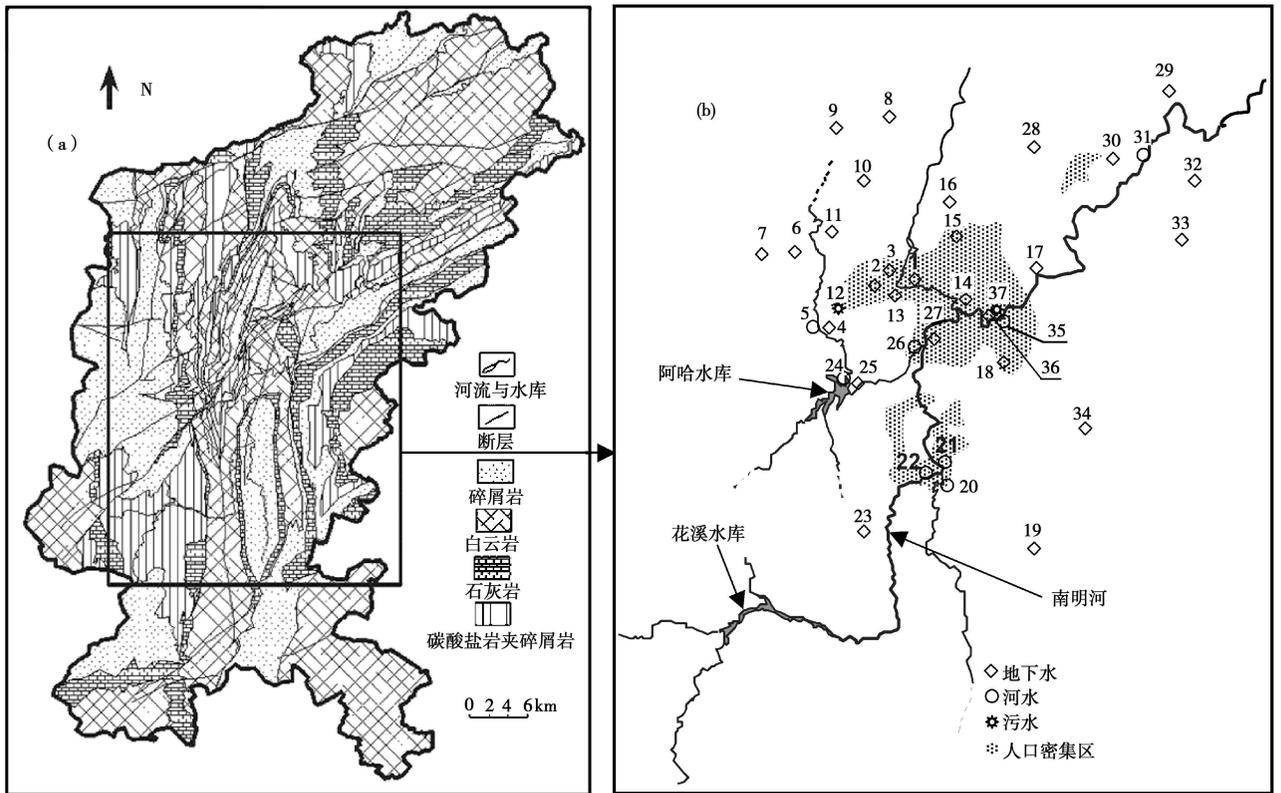


图 1 贵阳地区水文地质图 (a) 和采样点分布图 (b)

图 b 中数字代表两个季节采样点

Fig. 1 Hydrogeological map (a) and a sketch map (b) showing sampling sites of the Guiyang area

2 采样与分析方法

2.1 采样与样品分析

为了了解研究区地表水、地下水物质循环以及水-岩作用对水地球化学组成的影响,本工作采集了研究区内主要泉水和地表水。地下水样品于 2002 年 1 月(枯水期)和 8 月(丰水期)采自贵阳市中心及其周边地区(图 1b)。现场测定水温(T)、pH 值、电导、溶解氧, HCl 滴定法测定重碳酸根(HCO_3^-)离子。阳离子(K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+})及铯含量用原子吸收光谱仪(AAS)测定;阴离子(F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-})用高效液相色谱仪(HPLC)测定。

2.2 铯同位素组成分析

用于铯同位素分析的样品均在 100 级超净实验室内分离纯化:取适量样品置于清洗过的聚四氟乙烯烧杯中蒸干,用 2N HCl 溶解已去除有机质的样品,经再生好的树脂(Dowex® 50W, 200~400 目)柱富集, 2N HCl 将 Sr 与其他主元素分离纯化。Sr 同位

素组成分析在中国科学院地球化学研究所的 MC-ICP-MS(Nu Instrument Ltd)完成,部分样品同时用表面热电离固体质谱(VG 354 中国科学院地质与地球物理研究所)进行了对比分析(此处未列)。样品测试期间 NBS987 标准测定值为: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}=0.710275\pm 0.000021$ (2σ , $n=12$; VG 354 MS)和 0.710278 ± 0.000018 (2σ , $n=66$; MC-ICP-MS)。 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值经过 $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}=0.1194$ 标准化校正。

3 结果与讨论

3.1 水化学特征

结果^[12]表明,地下水水温随季节温度变化较小。除 7 号样点外,地下水的 pH 值变化不大(6.7~8.0),比地表水约低。地下水中主要以 Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} 离子为主,其含量占离子总数的 80% 以上。两季节的地下水中 Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} 离子平均含量变化不大,可能与碳酸盐岩矿物的溶解平衡有关。与河水相比,地下水两季节的 NO_3^- 含量均较高,丰水期时 NO_3^- 含量高于枯水期数值^[12]。

3.2 锶及其同位素组成变化

地表 地下水的锶含量及其同位素数据列于表 1, Sr同位素误差为最后一位数字的 2σ 误差。地下水中 Sr含量变化很大, 分布在 $1.14 \sim 184.32 \mu\text{mol/L}$ 之间, 其中大部分样品集中在 $2 \sim 5 \mu\text{mol/L}$ 浓度范围。流经膏岩层的 2号样品具有最高的 Sr含量。相对于地下水, 地表水中 Sr含量变化不大。

工业废水中 Sr含量比生活污水的值高。枯水期地表水的 Sr含量普遍高于丰水期, 而地下水则有部分枯水期样品低于丰水期样品的 Sr含量。

表 1得出两个季节所有地表水和地下水样品的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值变化均不大: 枯水期地下水中的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值 ($0.70734 \sim 0.71081$) 略低于丰水期 ($0.70756 \sim 0.71175$); 相对于地下水, 地表水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值变化在枯水期 ($0.70760 \sim 0.70814$) 和丰水期 ($0.70770 \sim$

表 1 贵阳地区地表水、地下水和废水的锶含量及其同位素数据

Table 1 Sr concentration and isotopic ratios of surface, ground waters, and sewage collected from the Guiyang area

样号	枯水期(2002年1月)		样号	丰水期(2002年8月)	
	$\text{Sr}^{2+} / \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$		$\text{Sr}^{2+} / \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
地下水 (groundwater)					
GYK-1	4.26	0.70904 ± 2	GYF-1	4.22	0.70915 ± 2
GYK-2	172.88	0.70790 ± 2	GYF-2	184.32	0.70802 ± 1
GYK-3	10.51	0.70812 ± 2	GYF-3	3.99	0.70829 ± 2
GYK-4	11.73	0.70797 ± 3	GYF-4	9.47	0.70810 ± 3
GYK-6	3.80	0.70813 ± 2	GYF-6	*	*
GYK-7	55.49	0.70734 ± 2	GYF-7	*	*
GYK-8	4.30	0.70791 ± 2	GYF-8	3.31	0.70805 ± 3
GYK-9	12.02	0.70808 ± 2	GYF-9	6.39	0.70827 ± 2
GYK-10	3.37	0.70803 ± 2	GYF-10	2.28	**
GYK-11	10.49	0.70800 ± 2	GYF-11	4.91	0.70815 ± 3
GYK-13	20.13	0.70895 ± 2	GYF-13	25.68	**
GYK-14	3.97	0.70903 ± 1	GYF-14	4.22	0.70905 ± 2
GYK-15	3.38	0.70801 ± 2	GYF-15	6.28	0.70806 ± 4
GYK-16	5.60	0.70818 ± 2	GYF-16	7.53	0.70810 ± 4
GYK-17	3.36	0.70791 ± 2	GYF-17	2.40	0.70818 ± 7
GYK-18	5.18	0.70818 ± 1	GYF-18	4.22	0.70809 ± 2
GYK-19	3.26	0.70804 ± 2	GYF-19	3.65	0.70792 ± 4
GYK-23	1.85	0.70831 ± 2	GYF-23	1.83	0.70835 ± 3
GYK-25	2.23	0.70757 ± 2	GYF-25	1.94	0.70756 ± 2
GYK-27	3.42	0.70820 ± 2	GYF-27	3.77	0.70810 ± 4
GYK-28	1.41	0.70825 ± 2	GYF-28	1.60	0.70842 ± 3
GYK-29	3.37	0.70784 ± 2	GYF-29	1.83	0.70810 ± 2
GYK-30	15.20	0.70805 ± 2	GYF-30	3.31	0.70821 ± 3
GYK-32	1.19	0.71081 ± 2	GYF-32	1.14	0.71175 ± 3
GYK-33	2.57	0.70768 ± 2	GYF-33	1.83	0.70801 ± 3
GYK-34	2.04	0.70821 ± 2	GYF-34	2.74	0.70836 ± 2
GYK-36	3.52	0.70829 ± 2	GYF-36	3.88	0.70832 ± 3
地表水 (surface water)					
GYK-5	15.06	0.70789 ± 2	GYF-5	5.93	0.70806 ± 2
GYK-20	4.66	0.70814 ± 2	GYF-20	1.83	0.70891 ± 3
GYK-21	5.55	0.70802 ± 2	GYF-21	4.57	0.70812 ± 2
GYK-22	4.65	0.70793 ± 2	GYF-22	6.51	0.70796 ± 2
GYK-24	9.25	0.70760 ± 2	GYF-24	7.76	0.70770 ± 1
GYK-26	8.47	0.70764 ± 2	GYF-26	7.42	0.70780 ± 3
GYK-31	7.10	0.70789 ± 2	GYF-31	4.91	0.70816 ± 2
GYK-35	7.01	0.70793 ± 2	GYF-35	6.85	0.70809 ± 3
废水 (sewage)					
GYK-12	10.25	0.70804 ± 2	GYF-12	8.90	0.70800 ± 3
GYK-37	6.28	**	GYF-37	4.91	0.70800 ± 3

* 未采集样品

** 未分析数据

0.708 91)均较小。所测的生活污水与工业废污水的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值相同,为 0.708 00。

3.3 城市排污对地下水系统的影响

大量的研究证明,地表 地下水中的 NO_3^- 离子主要来源于人为活动输入。夏季由于农业肥料,如 KNO_3 , $\text{CO}(\text{NH}_4)_2$ 等的大量使用和细菌的硝化作用增强,地表 地下水的 NO_3^- 离子含量较枯水期高。另外,地下水中的 NO_3^- 离子含量一般高于地表水,其原因可能是地表水向下渗透还将土壤中的 NO_3^- 离子带入地下水,在没有反硝化条件时,地下水中的 NO_3^- 离子可以逐步累积或存在较长时间^[13]。在冬、夏季采集的 4 个废水样品均具有高 Cl^- , K^+ , Na^+ 和 SO_4^{2-} 含量特征,但几乎检测不到 NO_3^- 离子。其原因除该废水铵根离子(或 NO_2^-)在采样时尚未氧化或不含 NO_3^- 外,另一可能则是由于有机质的氧化而消耗了废水中的 NO_3^- 。两季节地表 地下水的 Na^+ , Cl^- 和 NO_3^- 离子含量变化较明显。枯水期生活污水的 Na^+ 和 Cl^- 含量明显高于丰水期,工业废污水的值变化很小,说明地表水及地下水中 Na^+ 和 Cl^- 离子受生活废水影响较大。

本工作测得的两个生活污水与工业废污水的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值相同,与地下水和地表水的 Sr 同位素比

值没有明显差别。Négrel 等^[14 15], Böhlke 和 Horan^[5] 研究了不同人为输入物质的 Sr 同位素组成,但发现农业活动输入的锶的含量和同位素比值有较大变化范围。Vilmei 等^[6] 曾报道过垃圾沥滤液的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值为 0.708 45%。由于 Sr 的载体矿物主要为碳酸盐矿物,其来源主要为矿物的溶解,因此单纯用 Sr 的同位素比值来示踪污染物来源存在一定困难。图 2 表示了样品的 $\text{Na}^+/\text{Sr}^{2+}$ 和 $\text{K}^+/\text{Sr}^{2+}$ 与 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值的变化关系,指示不同来源物质的混合。一般认为,与碳酸盐岩相反,硅酸盐岩具有较高的 $\text{Na}^+/\text{Sr}^{2+}$, $\text{K}^+/\text{Sr}^{2+}$ 和 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值。图 2 中 1 个污水样品具有很高的 $\text{Na}^+/\text{Sr}^{2+}$ 和 $\text{K}^+/\text{Sr}^{2+}$, 但其 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值则很低,反映了污染物的特征。尤其是枯水期,相当部分样品具有较高的 $\text{Na}^+/\text{Sr}^{2+}$ 和 $\text{K}^+/\text{Sr}^{2+}$, 以及较低的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值,证明地下水显著受到了人为活动排放污染物的影响。

3.4 水 岩作用与风化物质来源判别

研究区的含水层以碳酸盐岩(石灰岩和白云岩)为主,其次是碎屑沉积岩,局部地区存在膏岩层和煤层。碳酸盐岩和膏岩层的溶解首先决定了水化学组成。从图 3 可以看出,在 $\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$, HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 之间接近物质的平衡。2 号样品采自流经膏岩层的地下水,具有最高的 TDS(总溶解质, total

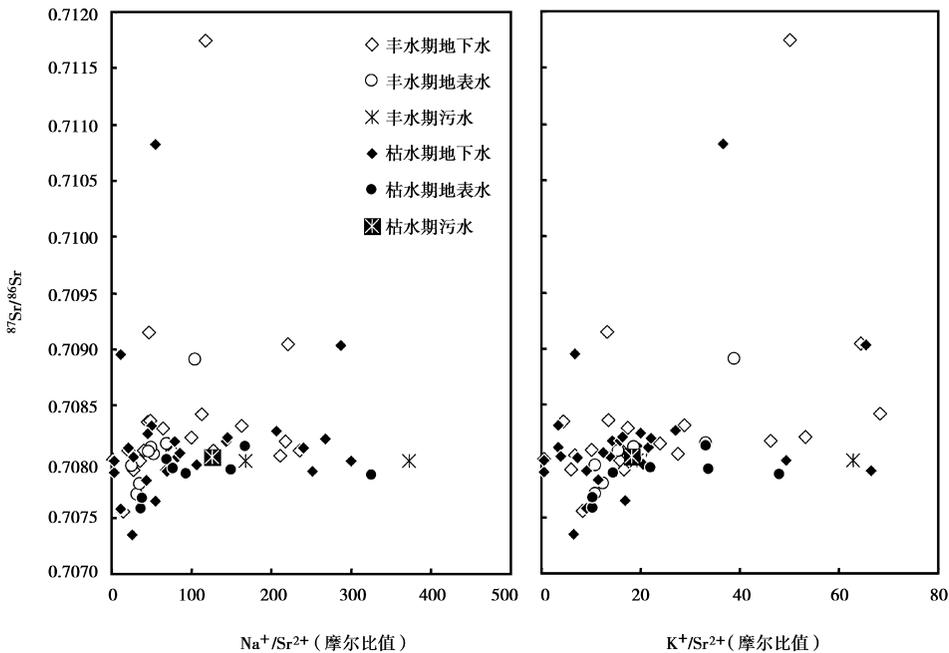


图 2 贵阳地区地表 地下水的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 与 $\text{Na}^+/\text{Sr}^{2+}$ 和 $\text{K}^+/\text{Sr}^{2+}$ 比值的变化关系

Fig 2 Variations of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ with $\text{Na}^+/\text{Sr}^{2+}$ and $\text{K}^+/\text{Sr}^{2+}$ in the surface and ground waters of the Guiyang area

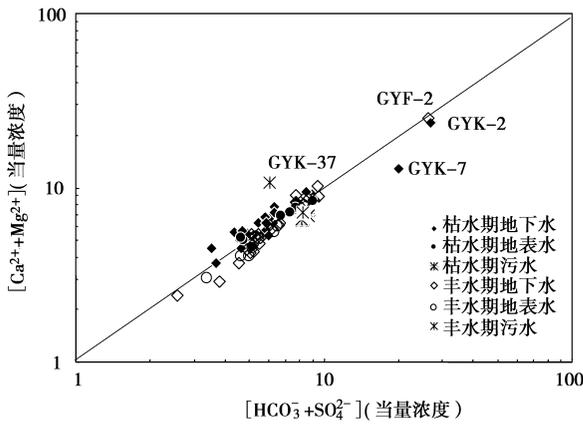
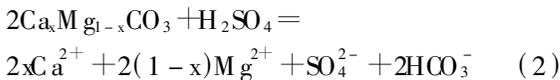
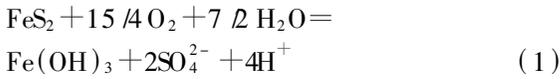


图 3 贵阳地区地表 地下水中溶质 $[HCO_3^- + SO_4^{2-}]$ 和 $[Ca^{2+} + Mg^{2+}]$ 的平衡关系

Fig 3 Balance between $[HCO_3^- + SO_4^{2-}]$ and $[Ca^{2+} + Mg^{2+}]$ equivalents of the surface and ground waters of the Guiyang area

dissolved solutes). 硫酸盐离子的来源可以是硫酸盐蒸发盐矿物(如石膏)的溶解,也可由硫化物氧化形成的硫酸或也可能是大气酸沉降,后两者均可与碳酸参与碳酸盐矿物的溶解,其反应式如下:



因废污水样品中 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 离子含量和组成与地下水和地表水相似,受污染影响小,故选用 Mg^{2+}/Ca^{2+} 比值与锶同位素组成的变化来判断溶质

的来源(图 4)。根据目前大量的研究,人们普遍认为全球范围内硅酸盐风化来源的 Sr 的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 值应为 0.716 ~ 0.720 碳酸盐风化来源的 Sr 的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 值为 0.708。25 号样品具有很低的 Sr 同位素和 Mg^{2+}/Ca^{2+} 比值,可以代表喀斯特地区碳酸盐岩的特征值,其锶同位素比值为 0.70756 与世界相应时代海相碳酸盐岩地比值相似。图 4 中的白云岩的 Mg^{2+}/Ca^{2+} 比值设为 1,其 Sr 同位素比值是根据 Han 和 Liu^[8] 对乌江河水的的结果获得的。从图 4 看出,绝大部分数据点分布在石灰岩和白云岩端员的混合线附近,说明地表水和地下水中的溶质主要来源于碳酸盐岩的风化或溶解,而硅酸盐矿物溶解对地表和地下水化学组成的影响很小。32 号样品产自第四纪堆积物,具有明显高的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 值,表明碎屑岩风化的显著贡献。

在碳酸盐矿物溶解过程中 Sr 的行为与 Mg 相似,因此地下水中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 与 Sr 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^[4 16 17]。另外,由于 Sr 取代 Ca 的分配系数较小,为 5.7×10^{-21} ^[18],但随着水-岩反应或化学风化的程度增高,水体中的 Sr 含量不断增加。因此,不少学者用 Mg^{2+}/Ca^{2+} , Sr^{2+}/Ca^{2+} 和 Sr^{2+}/Mg^{2+} 比值示踪研究物质的来源和或水-岩反应过程,并因此用来划分岩溶水系统,如王增银等^[19]。图 5 表示了样品中 Mg^{2+}/Ca^{2+} 和 Sr^{2+}/Ca^{2+} 变化的相互关系。丰水期样品数据点的分布可以近似用三端员组分混合来加以解释,即石灰岩、白云岩和碎屑岩溶解物质,或

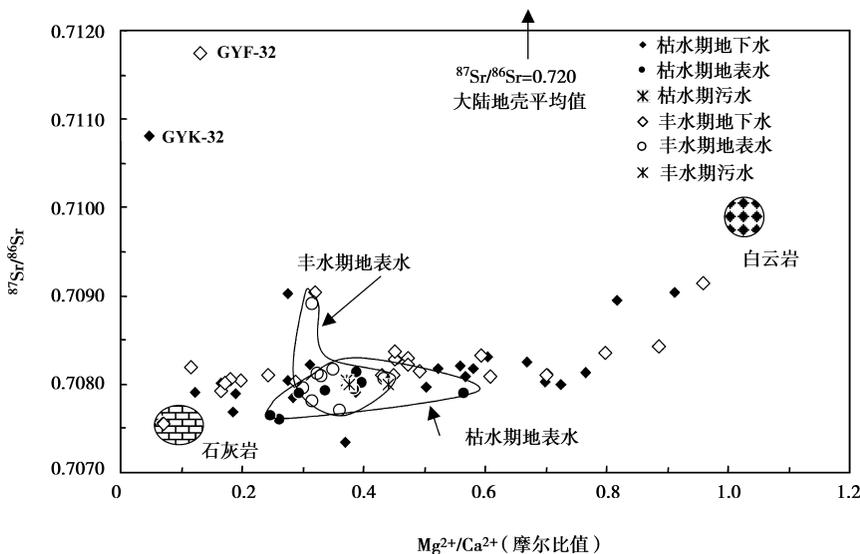


图 4 贵阳地区地表 地下水 Sr 同位素比值与 Mg^{2+}/Ca^{2+} 摩尔比值的相互变化关系

Fig 4 Variation of Sr isotope with Mg^{2+}/Ca^{2+} molar ratios in the surface and ground water samples from the Guiyang area

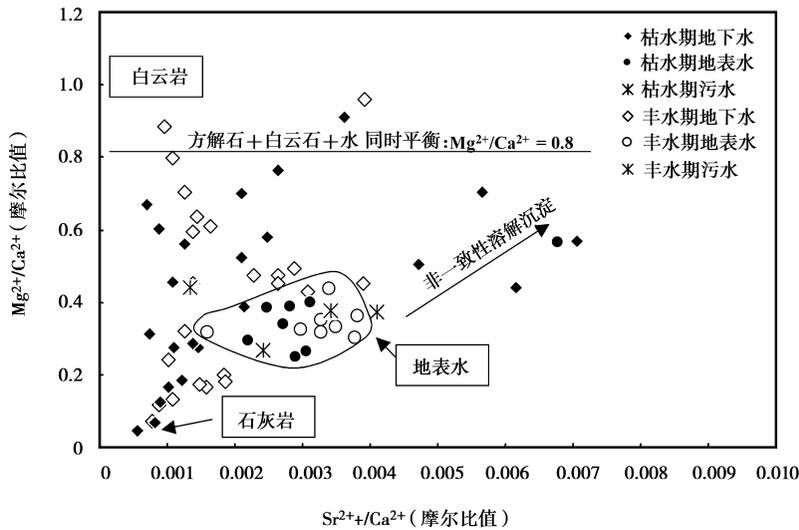


图 5 贵阳地区地表、地下水的 Mg^{2+}/Ca^{2+} 和 Sr^{2+}/Ca^{2+} 摩尔比值的变化关系

Fig 5 Variations of Mg^{2+}/Ca^{2+} with Sr^{2+}/Ca^{2+} molar ratios of the surface and ground waters of the Guiyang area

石灰岩储层水、白云岩储层水和地表水的混合。枯水期有较多的地下水具有较高的 Mg^{2+}/Ca^{2+} 和 Sr^{2+}/Ca^{2+} 比值,反映了溶解-沉淀过程中,方解石的逐步沉淀而使地下水中的 Sr^{2+} 和 Mg^{2+} 离子含量增加。另外,当地下水中的 Mg 含量较低时,碳酸盐岩会释放出较多的 Mg 及矿物晶格中的 Sr 、 Ba 、 Fe 等微量元素,导致溶解过程中有更多的 Sr 进入到地下水中。这种不一致性溶解-沉淀作用虽然会使水中的 Mg^{2+} 离子含量升高,但不会导致地下和地表水中的 Mg^{2+}/Ca^{2+} 显著大于与方解石和白云石同时平衡水中的 Mg^{2+}/Ca^{2+} 比值 (Mg^{2+}/Ca^{2+} 摩尔比值为 0.8)。

3.5 地表-地下水相互作用

在喀斯特特殊的地质环境中,落水洞、露头、洞穴等使地下水对于地表水变化的响应很迅速,主要表现在水流速、水化学和稳定同位素组成等方面的变化。Desmarais 和 Rojstaczer^[20] 研究泉水对洪水的物理和化学方面的响应后,指出溪流的流量增加主要受含水层中来自洪水的水量控制,而不是从地表经过土壤层渗入的水量所影响。

通过比较地表水和地下水水化学(图 6)可以清晰地看出地表水各主离子含量的变化与地下水相应离子含量的变化相似性,说明地下水对地表水化学组成的季节变化具有明显的响应。尤其是 Na^+ 和 Cl^- , 枯水期时地表水和地下水的含量明显高于丰水期,表明夏季由于大量降水,雨水和地表水通过落水洞等地直接输入到地下水系统,水量的增加导致

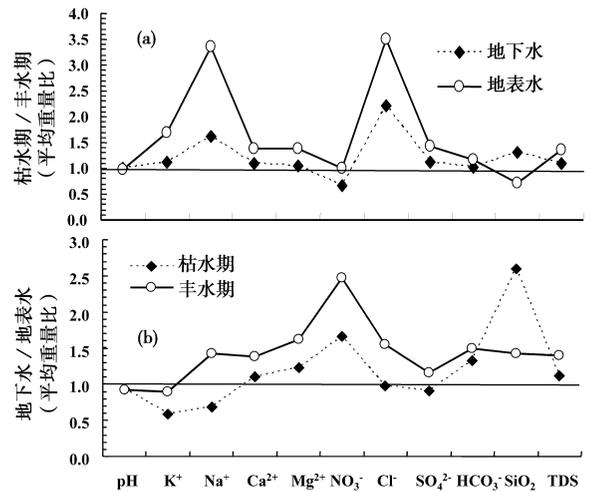


图 6 冬与夏季水 (a) 和地下水与地表水 (b) 的各溶质在枯水期与丰水期的平均比值

Fig 6 Diagram (a) shows the average ratios of pH values and concentrations of different chemical components between winter and summer water samples and (b) shows the average ratios of pH values and concentrations of different chemical components between ground water and surface water samples collected in both summer and winter seasons

了稀释作用。从图 5 中 Sr^{2+}/Ca^{2+} 和 Mg^{2+}/Ca^{2+} 关系可以看出,丰水期样品多数分布在白云岩含水层、碳酸盐岩含水层和地表水这 3 个端员的混合区域内,说明地表水直接与地下水混合对地下水化学组成的影响。枯水期时,地下水的化学组成则显示地表水的较小影响,碳酸盐矿物溶解的不一致性也可改变元素对的比值,较大程度上控制了地下水的地

球化学组成。

4 结论

综合上述研究得到:

(1)贵阳市地表水和地下水中溶解态 Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} 离子占离子总数的 80% 以上, 主要与喀斯特地区碳酸盐岩(石灰岩和白云岩)的化学风化以及地下水系统中含水层的水-岩反应程度有关。硫酸盐矿物的溶解和硫化物氧化形成的硫酸对岩石矿物的化学风化是导致水体富集硫酸盐离子的主要因素。

(2)贵阳市地表地下水中的 K^+ , Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- 具有明显的人为活动输入来源, 尤其是 Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- 可以作为本市城镇地下水污染的主要指标。地下水中的 NO_3^- 含量较地表水高, 说明地下水文过程中硝化作用强或反硝化作用较弱, 或说明地下水硝酸盐污染可能会存在较长时间。当与其他化学指标同时考虑时, 锶同位素比值可以示踪污染物的来源。

(3)地下水对地表水季节性地球化学组成变化的响应明显, 地球化学证据进一步证明喀斯特地区地下水与地表水之间的交换比较活跃, 说明喀斯特地区地下水极易收到地表污染物的污染。

致谢 样品采集过程中得到顾复、周志华博士和郑厚义硕士的帮助。同时感谢贵州省第一水文地质工程地质大队的大力协助!

参考文献 (References)

- Oetting G G, Banner J L, Sharp J M Jr. Regional controls on the geochemical evolution of saline groundwaters in the Edwards aquifer central Texas. *Journal of Hydrology*, 1996, 181(1~4): 251~283
- Vautier L, Drogue G, Ganelly L et al. Relations between the structure of storage and the transport of chemical compounds in karstic aquifers. *Journal of Hydrology* 1997, 199(3~4): 221~238
- Armstrong S G, Surchio N G, Hendy M J. Strontium isotopic evidence on the chemical evolution of pore waters in the Milk River Aquifer Alberta Canada. *Applied Geochemistry* 1998, 13(4): 463~475
- Palmer M R, Edmond J M. Controls over the strontium isotope composition of riverwater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1992, 56(5): 2099~2111
- Böhke J K, Horan M. Strontium isotope geochemistry of groundwaters and streams affected by agriculture. Locust Grove MD. *Applied Geochemistry* 2000, 15(5): 599~609

- Vilmot J D, Angeletti B, Moustier S et al. Application of strontium isotopes for tracing landfill leachate plumes in groundwater. *Environmental Science and Technology* 2001, 35: 4675~4679
- Dogramaci S S, Herzog A L. 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* 2002, 262(1~4): 50~67
- Han G L, Liu C Q. Water geochemistry controlled by carbonate dissolution: A study of the river waters draining karst dominated terrain, Guizhou Province, China. *Chemical Geology*, 2004, 204(1~2): 1~21
- 王增银, 刘娟, 王涛等. 锶元素地球化学在水文地质研究中的应用进展. 地质科技情报, 2003, 22(4): 91~95
Wang Zengyin, Liu Juan, Wang Tao et al. Application advances of strontium geochemistry in hydrogeology research. *Geological Science and Technology Information*, 2003, 22(4): 91~95
- 胡进武, 王增银, 周炼等. 岩溶水锶元素水文地球化学特征. 中国岩溶, 2004, 23(1): 37~42
Hu Jinwu, Wang Zengyin, Zhou Lian et al. Hydrogeochemical characteristics of the strontium in karst water. *Carsoologica Sinica* 2004, 23(1): 37~42
- 韩至钧, 金占省. 贵州省水文地质志. 北京: 地震出版社, 1996, 30~60
Han Zhijun, Jin Zhansheng. Hydrology of Guizhou Province, China. Beijing: Seismological Press, 1996, 30~60
- 郎赞超, 刘丛强, 赵志琦等. 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, 2005 (印刷中)
Lang Yunchao, Liu Congqiang, Zhao Zhiqui et al. Chemical compositions of surface and ground waters of Guiyang city: A discussion on water-rock interaction and contamination in karstic hydrological system. *Progress in Water Sciences* 2005, in press
- Agrawal G D, Lunkad S K, Malhed T. Diffuse agricultural nitrate pollution of groundwaters in India. *Water Science and Technology* 1999, 39(3): 67~75
- Négrel P, Gossbois C. Changes in chemical and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ signatures distribution patterns of suspended matter and bed sediments in the upper Loire River basin (France). *Chemical Geology* 1999, 156(1~4): 231~249
- Négrel P, Petelet-Giraud E, Babier J et al. Surface water-groundwater interactions in an alluvial plain: Chemical and isotopic systematics. *Journal of Hydrology* 2003, 277(3~4): 248~267
- Lorenz R B. Sr, Cd, Mn and Co distribution coefficients in calcite as a function of calcite precipitation rate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1981, 45(4): 553~561
- Lyons W B, Tyler S W, Gaudette H E et al. The use of strontium isotopes in deterring groundwater mixing and brine fingering in a playa spring zone, Lake Tyrrell, Australia. *Journal of Hydrology* 1995, 167(1~4): 225~239
- Katz B G, Bullen T D. The combined use of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and carbon and water isotopes to study the hydrochemical interaction between groundwater and lakewater in mantled karst. *Geochimica et*

Cosmochimica Acta 1996 60(24): 5075~5087

- 19 王增银, 刘娟, 崔银祥等. 延河泉岩溶水系统 Sr/Mg-Sr/Ca 分布特征及其应用. 水文地质工程地质, 2003(2): 15~19
Wang Zengyin, Liu Juan, Cui Yinxiang et al. Distribution characteristics of Sr/Mg-Sr/Ca and applications in Yanhe spring

karstwater system. *Hydrogeology and Engineering Geology*, 2003(2): 15~19

- 20 Desmarais K, Rojstaczer S. Inferring source waters from measurements of carbonate spring response to storms. *Journal of Hydrology* 2002 260(1~4): 118~134

CHARACTERIZATION OF WATER-ROCK INTERACTION AND POLLUTION OF KARSTIC HYDROLOGICAL SYSTEM: A STUDY ON WATER CHEMISTRY AND Sr ISOTOPE OF SURFACE/GROUND WATER OF THE GUIYANG AREA

Lang Yunchao^{①②}

Liu Congqiang^①

Han Guilin^①

Zhao Zhiqi^①

Li Siliang^{①②}

① State Key Laboratory of Environmental Geochimistry, Institute of Geochimistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002;

② Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039

Abstract

The chemistry and Sr isotopic composition of surface/ground waters of the Guiyang city and its adjacent areas represent a typical hydrogeochemical signature of a typical karstic hydrological system. Dissolved load of surface and ground waters are mainly dominated by Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} and HCO_3^- , which are derived mainly from chemical weathering of carbonate rocks (limestone and dolomite) and dissolution of sulfate evaporates. Contribution of silicate weathering to the water system is very small. The variations of major cation compositions, such as $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ and $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ ratios, are controlled by both weathering sources and water-rock interaction.

The Sr isotope compositions of the sewage samples show no significant differences with those of the surface and ground waters, and hence can not be used to trace the contaminant cycling. However, Sr isotope, when combined with chemical composition, can be a powerful tool to trace the source of contaminants. Anthropogenic inputs to the ground water system are mainly K^+ , Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} and NO_3^- , among which the Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} and NO_3^- components can be used as the indicators of the ground water pollution. These contaminants are of higher concentrations in winter season water, as a result of a smaller volume of water and hence smaller buffering capacity of the water system. The ground waters have more NO_3^- than the surface water, indicating that the NO_3^- can be accumulated or present for a long time in the ground water system.

The ground waters show co-variations in chemical composition with the surface water and show significant differences in chemical composition in winter and summer season. In addition, the chemical compositions of the studied waters show a mixing of surface and ground waters. The obtained geochemical evidence demonstrates that the surface and ground water in the karstic hydrological system exchanges quickly and hence is an easily subject to impact of human activities.

Key words karst surface/ground water pollution Sr isotope