

南太行山山前平原地下水水化学以及同位素组成研究

刘运涛¹, 张东^{2,3,*}, 赵志琦³

(1. 河南省地质矿产勘查开发局 第五地质勘查院, 郑州; 2. 河南理工大学 资源环境学院, 河南 焦作 454000;
3. 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)

摘要: 采用环境同位素和水化学方法, 通过分析南太行山山前平原不同类型水体氢氧稳定同位素(δD 和 $\delta^{18}O$)、溶解性无机碳同位素($\delta^{13}C-DIC$)和水化学组成特征, 探讨不同水体来源以及人类活动对地下水水质的影响过程。研究区地下水氢氧同位素组成表明, 区内地下水均来自大气降水, 补给区和排泄区浅部含水层地下水较深部含水层地下水氢、氧同位素值均偏正, 氘盈余值(d 值)也偏小, 显示浅部含水层地下水受蒸发作用影响。同时排泄区地下水氢、氧同位素值较补给区地下水偏正, 显示排泄区地下水经历较明显的蒸发过程。研究区地下水溶解性无机碳同位素($\delta^{13}C-DIC$)组成表明, 补给区和排泄区浅部含水层地下水 $\delta^{13}C-DIC$ 值较深部含水层 $\delta^{13}C-DIC$ 值均偏负, 显示浅部含水层地下水无机碳更多来源于有机物分解。同时排泄区地下水 $\delta^{13}C-DIC$ 值较补给区地下水 $\delta^{13}C-DIC$ 值偏负, 表明排泄区地下水溶解性无机碳受有机物分解影响较大。研究区地下水水化学组成表明, 补给区地下水水化学类型以 $Ca-HCO_3$ 型为主, 排泄区地下水水化学类型以 $Na-HCO_3-SO_4$ 型为主。结合同位素组成特征, 补给区地下水水化学组成主要受溶滤作用和人类活动的影响, 排泄区地下水水化学组成则受溶滤作用、蒸发浓缩作用、阳离子交换作用和人类活动的共同控制。

关键词: 氢氧同位素; 溶解性无机碳同位素; 地下水水化学; 焦作市

中图分类号: X523; P597 文献标识码: A 文章编号: 1672-9250(2017)01-0203-11 doi: 10.14050/j.cnki.1672-9250.2017.02.012

华北平原地下水资源对区域经济发展具有重要的支撑作用^[1], 太行山区及山前地带是华北平原地下水重要的补给区^[2-3], 人类活动对地下水水化学组成的影响越来越显著, 因此有必要研究山前平原地下水水来源及化学演变规律, 准确辨识人类活动对其影响方式和影响途径, 确保区域地下水持续有效利用。

太行山山前平原地下水具有良好的分带性^[1,3-5], 补给区、径流区和排泄区水文地球化学过程差异明显, 其中补给区以溶滤作用为主, 径流区发生氧化还原作用以及阳离子交换作用^[5], 排泄区以蒸发浓缩、沉淀作用和离子交换作用为主^[6-7]。氢氧稳定同位素示踪技术和水化学方法已广泛应用于区域地下水来源及水化学演变规律研究, 如宁夏海原盆地^[8]、济源盆地^[9]、甘肃志塬地区^[10]、潮白河流域^[11]以及河套平原^[12]等。地下水中 DIC 主要包括 $H_2CO_3^*$ 、 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} , 其中 $H_2CO_3^*$ 由 CO_2

(aq) 和 $H_2CO_3(aq)$ 组成^[16], 地下水 DIC 来源包括大气 CO_2 、土壤 CO_2 、碳酸盐矿物以及人为输入等^[17]。不同来源的碳同位素组成存在差异, 其中大气 CO_2 碳同位素值为 -7‰ 左右^[18]; 土壤 CO_2 碳同位素与上覆植物种类碳同位素值有关, C3 植物碳同位素均值为 -27‰ , C4 植物碳同位素均值为 -12.5‰ ^[19]; 碳酸盐矿物碳同位素值在 0‰ 左右^[20]; 人为输入的生活污水和工业废水等, DIC 碳同位素值偏负, 西安地区污水 $\delta^{13}C-DIC$ 均值为 -14.5‰ ^[21], 六盘水地区污水 $\delta^{13}C-DIC$ 均值为 -12.91‰ ^[14], 因此可以利用地下水溶解性无机碳(DIC)碳同位素可以用来示踪地下水污染来源以及污染过程^[13-15]。

水体氢氧同位素、地下水溶解性无机碳同位素及水化学相结合, 不但可以指示水来源和水-岩相互作用, 而且可以相互印证人类活动对地下水的影响。太行山山前平原地带人口众多, 工业和农业活

收稿日期: 2016-04-05; 改回日期: 2016-07-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(41103053、41573095); 河南理工大学博士基金项目(B2012-092)。

第一作者简介: 刘运涛(1984-), 男, 工程师, 主要从事水文地质工程地质研究。E-mail: 274297961@qq.com.

* 通讯作者: 张东(1978-), 男, 博士, 副教授, 从事环境地球化学研究。E-mail: zhangdong@hpu.edu.cn.

动频繁,水资源需求量大,地下水是该地区主要饮用水水源。大量抽采地下水造成严重环境问题,如地下水水位下降以及地下水咸化等^[1]。目前借助水体氢氧同位素和水化学方法研究太行山山前平原地下水演化过程已经在河北平原^[2],北京平原^[3],济源盆地^[9]以及新乡^[22]等地区开展,但结合地下水溶解性无机碳同位素来阐明地下水形成过程的研究则主要集中在我国南方地区^[13-15],太行山山前平原地带尚未开展此类研究。因此,本论文选择位于太行山山前平原地区的焦作地区作为研究区,结合现场调查和室内实验,分析地下水补给区和排泄区不同含水层水体氢氧稳定同位素、水化

学及溶解性无机碳同位素组成的时空变化特征,揭示区域地下水的来源及水化学形成过程,讨论水体演化过程的影响因素,为区域水资源管理提供可靠的科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区位于太行山山前平原的焦作市内(图1),该区域面积约405 km²,人口约90万。研究区北部山区大面积出露寒武、奥陶系石灰岩,石炭-二叠系海陆交互碎屑岩隐伏于山前倾斜平原第四系之下,第四系冲洪积物在平原地带分布广泛区内^[22]。

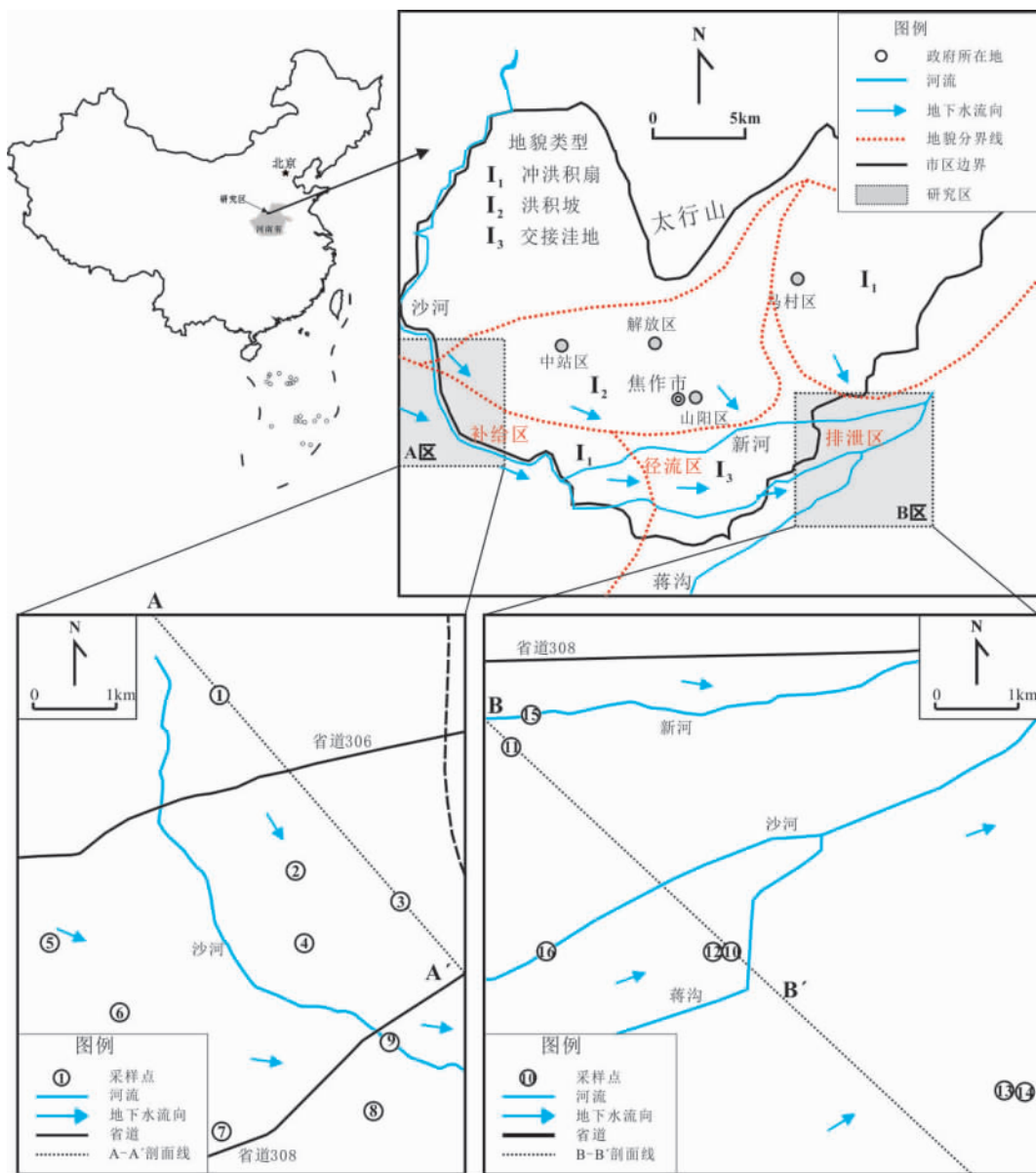


图1 研究区不同水体采样布点图

Fig.1 Location and sampling sites in the studied area

地貌单元分为山前倾斜平原、山前交接洼地和黄沁冲积洪积平原^[23]。地势较为平坦,海拔 100~240 m,总的地势为西北高,东南低,北部为太行山隆起,南部和东部为黄沁冲积洪积倾斜平原^[23]。研究区属于暖温带亚湿润季风气候,1951~2010 年多年平均气温 14.2 °C,多年平均降水量 578.4 mm,多年平均蒸发总量为 993.3 mm^[24]。区内有石河、新河等地表水体,属于海河水系,上游干涸,途径市区部分主要接纳焦作市生活污水和工业废水^[25]。地下水补给区位于山前倾斜平原,岩石类型包括卵砾石、含黏土卵砾石和粗砂卵砾石^[23],含水层埋深一般在 50 m 以下(图 2),地下水补给源包括大气降水和地表水等。排泄区位于山前交接洼地以及黄沁冲积平原地带,岩性包括中砂、细砂、粉砂以及粉土和粉质黏土等^[23],有多个含水层,浅层地下水埋深一般在 30 m 以浅,深层地下水埋深在 80 m 以下。

1.2 采样与分析方法

为对照分析区域地下水补给区和排泄区地下水变化特征,结合区域水文地质条件,2014 年 12 月在地下水补给区(A区)和排泄区(B区)共采集 13 个地下水样品,3 个地表水样品(图 1)。A 区 9 个样品,其中 5 号样品来自北部山区地下水,9 号样品为地表水,其余样品为该区地下水,其中 I₁ 含水层地下水样品 5 个(埋深在 50 m 左右,1 号 2 号 6 号-8 号),I₂ 含水层地下水样品 2 个(埋深在 80 m 以上 3 号和 4 号)(图 2, A 区); B 区 7 个样品,其中 15 号和 16 号样品为地表水,II₁ 含水层地下水样品 3 个(埋深在 30 m 左右,11 号-13 号),II₂ 含水层地下水样品 2 个(埋深 80 m 以上,10 号和 14 号)(图

2, B 区)。

地下水样品均取自农村饮用水井,待水体电导率值(EC)稳定后采集水样。现场测定水体 pH 值、EC 值、溶解氧值(DO)和温度(T)。水样 24 h 内经 0.45 μm 混合纤维滤膜过滤分装,阴离子样品不添加任何保护剂,阳离子样品加入 1 滴优级纯浓硝酸(pH<2),置于 4 °C 冰柜保存待测。HCO₃⁻ 采用盐酸(0.1 mol/L)滴定法测定,阴离子和阳离子采用离子色谱仪(ICS-3000)测定,每 10 个样品插入 3 个标准物质,控制仪器漂移,仪器测试精度优于 5%。水中溶解性无机碳样品过滤后,加入 2 滴饱和氯化汞密封保存,不留空隙。碳同位素采用 Gasbench II + IRMS(Thermo Fisher Scientific)测定,碳同位素测试以 V-PDB 为标准计算 δ¹³C 值,每 10 个样品,内插入 NBS18 和碳酸氢钠溶液,测定精度优于 0.06‰。水中氢氧同位素样品过滤后,置于 10 mL 玻璃瓶密封保存,不留空隙,采用 Flash 2000HT+IRMS(Thermo Fisher Scientific)测定,高温裂解温度为 1380 °C,水的氢氧同位素测试以 VSMOW 为标准计算 δ¹⁸O 和 δD 值,每 10 个样品,内插入国家标准物质 GBW04401、GBW04402、GBW04403 和 GBW04404,测定精度分别优于 0.2‰和 2‰。上述测定工作均在河南省生物遗迹与成矿过程省级重点实验室完成。

结合现场测定的水体 pH 和 T 值以及室内测定的阴阳离子结果,借助 Visual MINTEQ 3.0 软件分别计算水体中方解石和白云石饱和指数以及水体 P_{CO₂} 值。

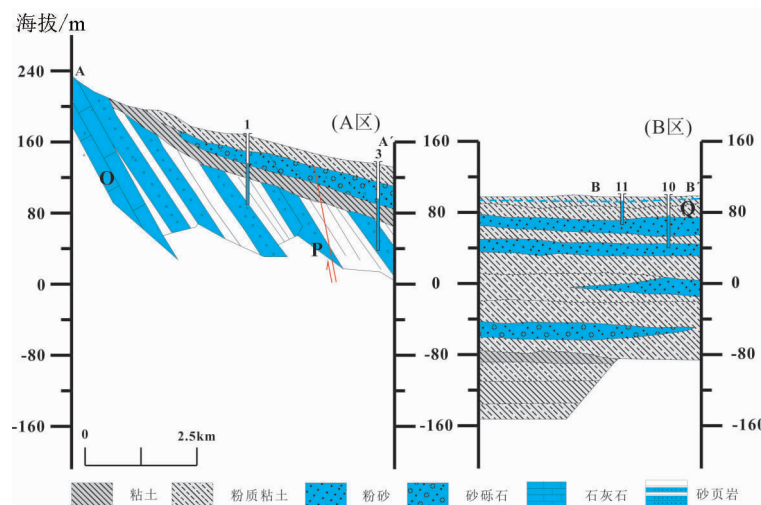


图 2 研究区水文地质剖面示意图(据文献[25])

Fig.2 Sketch map of local hydrogeological profile(after ref. [25])

2 结果与分析

2.1 研究区水体水化学组成特征

补给区(A区) I₁ 含水层地下水 pH 均值 7.33±0.14 (n=5), EC 均值为 1 160±343 μS/cm (n=5), TDS 均值为 812±253 mg/L (n=5) (表 1); I₂ 含水层地下水 pH 均值 7.42±0.16 (n=2), EC 均值为 932±5 μS/cm (n=2), TDS 均值为 643±3 mg/L (n=2) (表 1)。排泄区(B区) II₁ 含水层地下水 pH 均值 7.27±0.53 (n=3), EC 均值为 2 660±1 340 μS·cm⁻¹ (n=3), TDS 均值为 1 967±1 073 mg/L (n=3) (表 1); II₂ 含水层地下水 pH 均值 7.70±0.49 (n=2), EC 均值为 1 674±298 μS/cm (n=2), TDS 均值为 1 200±226 mg/L (n=2) (表 1)。

研究区地下水总的阳离子当量浓度范围为 7.98~43.98 meq/L, 补给区(A区)地下水阳离子以 Ca²⁺ 为主(图 3), 其中 Ca²⁺ 当量浓度百分比范围为 43%~67%, Mg²⁺ 当量浓度百分比范围为 21%~36%, Na⁺ 当量浓度百分比范围为 8%~37%; 排泄区(B区)地下水阳离子以 Na⁺ 为主(图 3), 其中 Na⁺

当量浓度百分比范围为 34%~55%, Ca²⁺ 当量浓度百分比范围为 13%~36%, Mg²⁺ 当量浓度百分比范围为 27%~36%。

研究区地下水总的阴离子当量浓度范围为 8.78~50.77 meq/L, 补给区(A区)地下水 HCO₃⁻ 当量浓度百分比范围为 37%~68%, SO₄²⁻ 当量浓度百分比范围为 17%~38%, Cl⁻ 和 NO₃⁻ 当量浓度百分比范围为 12%~38% (图 3); 排泄区(B区)地下水 SO₄²⁻ 当量浓度百分比范围为 22%~75%, HCO₃⁻ 当量浓度百分比范围为 16%~54%, Cl⁻ 和 NO₃⁻ 当量浓度百分比范围为 9%~31% (图 3)。

补给区(A区)地下水水化学类型主要以 HCO₃-Ca 型(图 3), 排泄区(B区)地下水水化学类型主要以 HCO₃-SO₄-Na 型(图 3), 该变化趋势与周围新乡、济源、大同盆地和关中盆地等地区地下水水化学类型分布规律一致^[6-7, 9, 26]。

研究区地表水总的阳离子当量浓度范围为 14.23~87.87 meq/L, 总的阴离子当量浓度范围为 12.89~91.66 meq/L, 其中 A 区地表水(9 号点) pH 值为 8.34, TDS 值为 6 560 mg/L (表 1), 水化学类

表 1 研究区地下水和地表水水化学及稳定同位素组成

Table 1 Hydro-chemical and isotopic compositions of local ground water and river water samples

ID	pH	T / °C	EC / (μS/cm)	DO / (mg/L)	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	NICB / %	TDS / (mg/L)	δD	δ ¹⁸ O	d	δ ¹³ C	饱和度		P _{CO₂} / Pa	
					/(μmol/L)						/‰			方解石	白云石						
补给区-A 区																					
1	7.55	20.1	905	/	953	3 588	1 267	1 123	446	1 885	4 625	7	624	-67.7	-9.52	8.51	-8.71	0.48	0.02	657.60	
2	7.25	23.2	1 683	/	1 558	6 085	2 363	4 387	360	2 659	5 826	14	1 200	-64.3	-8.61	4.61	-9.23	0.47	0.09	1 581.68	
3	7.53	22.6	935	/	2 945	1 703	820	2 284	518	989	4 685	-18	645	-75.3	-10.34	7.47	-7.58	0.23	-0.31	739.67	
4	7.31	22.0	928	/	2 485	1 755	996	2 474	254	771	4 865	-14	641	-77.9	-10.80	8.49	-6.45	0.02	-0.67	1 218.94	
5	7.26	22.0	1 015	7.12	1 043	3 213	1 308	843	303	1 416	5 586	5	705	-67.4	-10.18	14.05	-8.7	0.25	-0.35	1 524.94	
6	7.34	21.5	829	5.52	1 154	2 291	1 607	953	309	758	6 007	2	569	-68.4	-9.60	8.40	-8.68	0.25	-0.12	1 397.27	
7	7.29	20.8	1 092	6.54	1 232	3 206	1 600	920	917	1 193	6 427	2	760	-68.6	-9.66	8.74	-9.05	0.34	-0.09	1 640.45	
8	7.20	21.2	1 292	4.61	2 036	3 221	2 036	4 465	415	1 344	5 166	-1	905	-67.1	-9.36	7.81	-9.29	0.13	-0.40	1 575.60	
9	8.34	23.8	7 770	10.60	63 534	10 952	1 220	31 674	1 231	28 297	2 162	-4	6 560	-58.3	-7.39	0.79	-5.36	1.00	0.61	44.58	
排泄区-B 区																					
10	7.35	20.6	1 885	4.70	7 982	3 844	2 955	1 810	153	8 576	3 730	-6	1 360	-81.1	-10.83	5.51	-6.96	0.04	-0.51	791.35	
11	7.68	21.1	1 341	4.05	7 064	1 171	1 743	2 323	231	1 223	5 983	15	940	-66.3	-8.98	5.56	-7.43	0.27	0.24	654.56	
12	6.67	19.3	4 020	2.88	15 126	7 709	6 717	11 766	3 996	11 091	12 830	-15	3 080	-62.8	-8.84	7.89	-13.54	-0.02	-0.60	9 348.24	
13	7.45	17.2	2 620	3.17	15 870	2 027	5 723	3 697	229	9 531	7 514	3	1 880	-67.3	-9.08	5.36	-8.9	0.08	0.08	1 201.71	
14	8.05	17.2	1 463	7.50	8 122	1 262	3 010	1 948	28	3 678	9 100	-11	1 040	-78.4	-10.76	7.71	-9.03	0.70	1.24	399.22	
15	7.61	21.3	1 583	6.33	4 726	3 177	1 575	4 603	631	1 279	5 100	9	1 130	-63.5	-8.75	6.50	-9.05	0.55	0.31	639.36	
16	7.76	19.4	1 593	5.88	4 137	4 000	1 920	4 862	64	3 043	6 163	-8	1 140	-63.2	-8.49	4.66	-10.21	0.79	0.77	530.94	

注: NIBC=(Σ 阳离子当量-Σ 阴离子当量)/Σ 阳离子当量×100, “/”代表未检测。

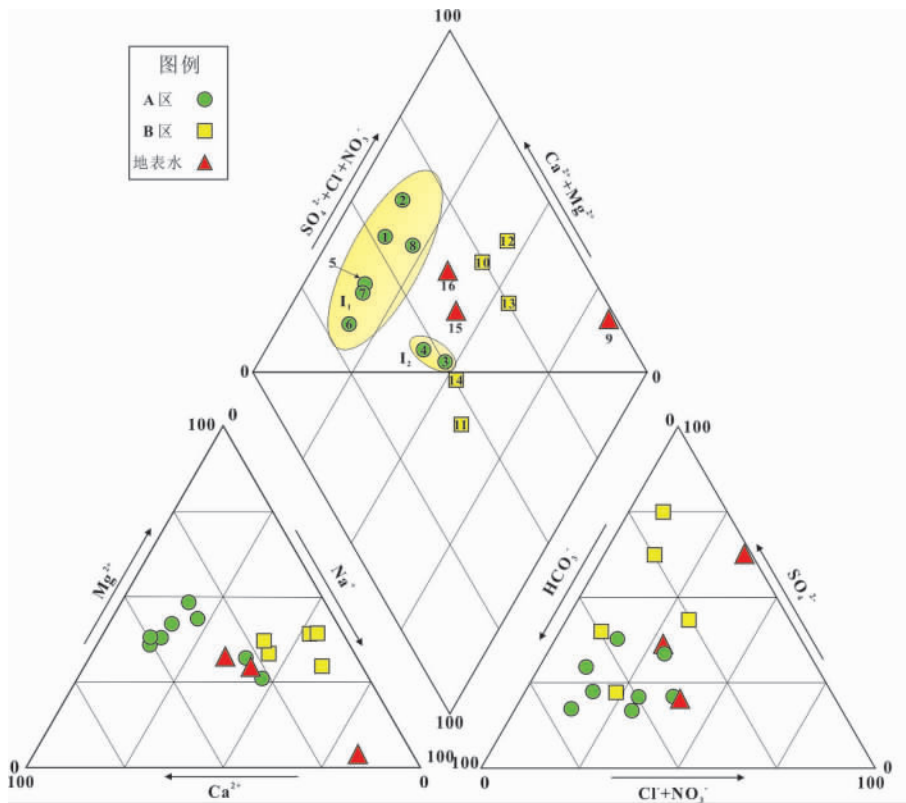


图 3 研究区地下水和地表水水化学组成 Piper 三角图

Fig.3 Piper map of hydrochemical compositions in local groundwater and surface water

型为 Na-SO₄ 型(图 3); B 区地表水(15 号和 16 号) pH 值分别为 7.61 和 7.76, TDS 值接近, 分别为 1 130 mg/L 和 1 140 mg/L (表 1), 水化学类型为 Ca-HCO₃ 型(图 3)。5 号点为北部山区地下水, pH 值为 7.26, TDS 值为 705 mg/L (表 1), 水化学类型为 Ca-HCO₃ 型(图 3)

2.2 研究区水体同位素组成特征

2.2.1 不同水体氢氧同位素组成

研究区地下水 δD 值范围为 -81.1‰ ~ -62.8‰, 均值为 -70.4‰, δ¹⁸O 值范围 -10.83‰ ~ -8.61‰, 均值为 -9.70‰(表 1), 其中补给区(A 区) I₁ 含水层和 I₂ 含水层地下水 δD, δ¹⁸O 值和 *d* 中间值分别为 -67.7‰, -9.52‰ 和 8.40‰, -76.6‰, -10.57‰ 和 7.98‰(图 4a, 4b)。排泄区(B 区) II₁ 和 II₂ 含水层地下水 δD, δ¹⁸O 值和 *d* 中间值分别为 -66.3‰, -8.98‰ 和 5.56‰, -79.7‰, -10.79‰ 和 6.61‰(图 4a, 4b)。补给区和排泄区浅部含水层地下水较深部含水层地下水氢、氧同位素值均偏正, 氕盈余值(*d* 值)也偏小。同时排泄区地下水氢、氧同位素值较补给区地下水偏正。

研究区地表水 δD 值范围为 -63.5‰ ~ -58.3‰, 中间值为 -63.2‰, δ¹⁸O 值范围 -8.75‰ ~ -7.39‰, 中间值为 -8.49‰(表 1), 氕盈余(*d*) 值范围为 0.79‰ ~ 6.50‰, 中间值为 4.66‰(表 1, 图 4)。

2.2.2 不同水体溶解性无机碳同位素组成

研究区地下水溶解性无机碳同位素(δ¹³C-DIC) 值范围 -13.54‰ ~ -6.45‰, 均值为 -8.74‰(表 1), 其中补给区(A 区) I₁ 含水层地下水 δ¹³C-DIC 值范围为 -9.29‰ ~ -6.45‰, 中间值为 -9.05‰(表 1, 图 4d), I₂ 含水层地下水 δ¹³C-DIC 值范围为 -7.58‰ ~ -6.45‰, 中间值为 -7.02‰(表 1, 图 4d); 排泄区(B 区) II₁ 含水层地下水 δ¹³C-DIC 值范围为 -13.54‰ ~ -7.43‰, 中间值为 -8.90‰(表 1, 图 4d), II₂ 含水层地下水 δ¹³C-DIC 值范围为 -9.03‰ ~ -6.96‰, 均值为 -8.00‰(表 1, 图 4d)。补给区和排泄区浅部含水层地下水 δ¹³C-DIC 值较深部含水层 δ¹³C-DIC 值均偏负。同时排泄区地下水 δ¹³C-DIC 值较补给区地下水 δ¹³C-DIC 值偏负。地表水 δ¹³C-DIC 值范围为 -10.21‰ ~ -5.36‰, 中间值为 -9.05‰(表 1, 图 4d)。

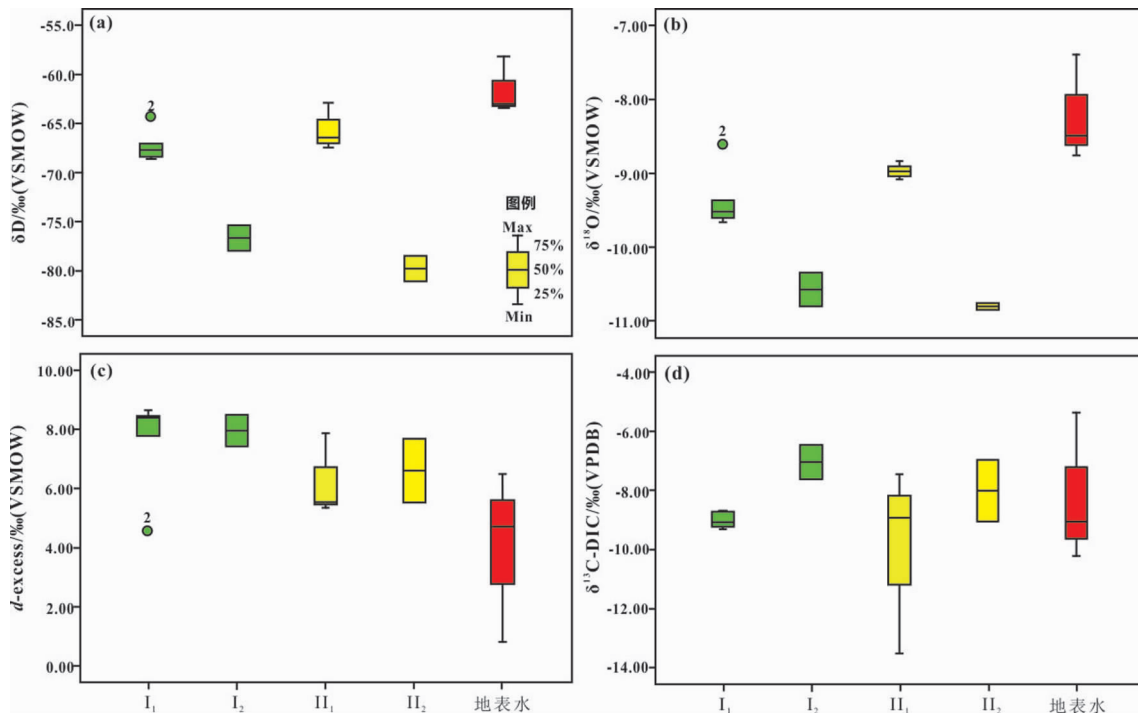


图4 研究区不同水体同位素组成变化范围图

Fig.4 Variations of isotopic compositions of different water bodies in the study area

3 讨论

3.1 研究区地下水来源

水体氢氧同位素广泛应用于示踪水体的来源以及不同水体之间的混合作用^[9,11,26-27]。焦作地区大气降水线方程为 $\delta D = 8.032 \delta^{18}O + 12.68$ ^[28], 研究区地下水和地表水氢氧同位素绝大部分位于当地大气降水直线下方, 说明大气降水是研究区地下水和地表水的主要来源。结合研究区地表水氢氧同位素组成, 当地蒸发线方程为 $\delta D = 4.006 \delta^{18}O - 28.81$ ($r^2 = 0.98$) (图 5a), 蒸发线与大气降水线的交点 ($\delta D = -70.09\text{‰}$, $\delta^{18}O = -10.30\text{‰}$) 为研究区地下水补给源的年平均降水的氢氧同位素组成 (图 5a)^[29]。

由图 5a 可以看出, 研究区地下水氢氧同位素组成主要分布在 2 个区域, 其中 1 区主要位于当地大气降水直线右下方, 显示大气降水补给, 且沿当地蒸发线分布, 显示受到蒸发作用影响; 2 区主要位于当地大气降水线左下方, 显示大气降水补给, 蒸发作用不明显。这一结果与地下水埋深关系密切, 2 区地下水均为深部含水层地下水, 说明地下水埋藏越深, 受蒸发作用影响越小。A 区 5 号点为研究区北部山区岩溶地下水, 靠近当地大气降水线, 说明其主要来源为当地大气降水。A 区 2 号点地下水氢

氧同位素组成与其他地下水差异明显, 与附近地表水 (9 号) 入渗有关^[30]。B 区 15 号和 16 号点地表水氢氧同位素组成与 12 号地下水氢氧同位素组成接近, 说明靠近河流附近的浅层地下水可能受地表水混入的影响。

蒸发作用和溶滤作用是控制水体 TDS 含量的重要因素, 二者均导致水体 TDS 含量升高, 但是对氘盈余 (d) 值影响不同。由于 d 值主要受空气相对湿度控制^[29], 蒸发作用越强烈, 氘盈余值越偏负。研究区地表水 d 均值最小, B 区地下水次之, A 区地下水最大 (图 4c), 说明 A 区地下水受蒸发作用影响最小, 地表水受蒸发作用影响最大。但 A 区 2 号点受地表水入渗影响, d 值偏负 (图 4c)。由图 5b 可以看出, 1 区地下水 TDS 含量升高与蒸发作用密切相关, 该区域地下水主要为浅层地下水; 2 区地下水 TDS 含量升高与溶滤作用有关, 该区域地下水主要是深层地下水。

3.2 研究区地下水溶解性组分来源及控制因素

控制研究区地下水溶解性组分来源的重要因素包括物质来源以及反应过程^[31-32], 潜在物质来源包括矿物岩石溶解、大气干湿沉降以及人为输入等, 反应过程包括溶解沉淀、氧化还原、阳离子交换以及生物作用等^[31]。

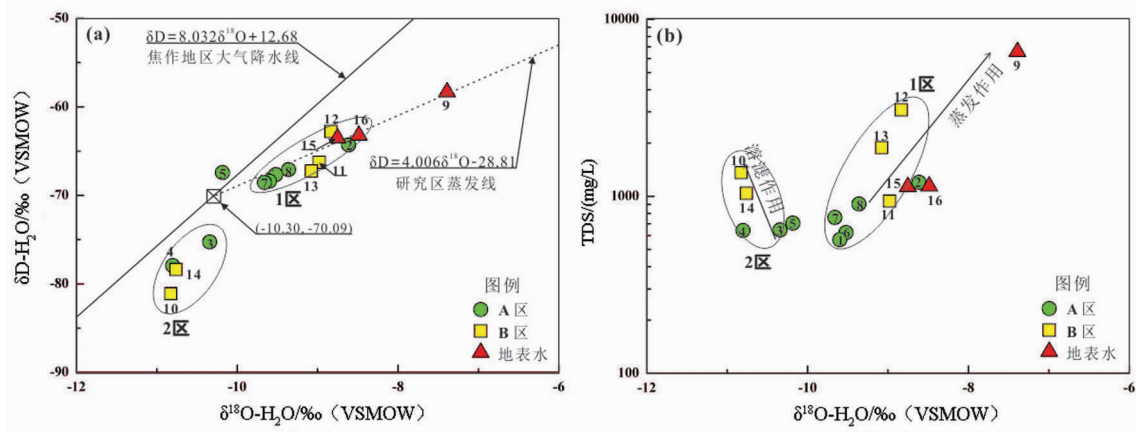


图 5 研究区不同水体同位素组成与 TDS 含量关系图

Fig.5 Relations between isotopic values and TDS contents in different water bodies

3.2.1 水-岩作用

水-岩作用是控制地下水水化学组成的重要因素,水中 Ca/Na 和 Mg/Na 摩尔浓度比值关系常用于水-岩相互作用研究^[33-36],其中碳酸盐岩主导地区水-岩作用结果是水体 Ca/Na 和 Mg/Na 摩尔浓度比值分别为 50 和 20^[36],如我国西南乌江流域河水 Ca/Na 和 Mg/Na 摩尔浓度比值一般都分别大于 10 和 5^[34]。硅酸盐岩主导地区水-岩作用结果是水体 Ca/Na 和 Mg/Na 摩尔浓度比值分别为 0.4 和 0.2^[35]。

研究区地下水 Ca/Na 和 Mg/Na 摩尔浓度比值范围分别为 0.13~3.91 和 0.25~1.52,其中 A 区 I₁ 含水层 5 个地下水 Ca/Na 和 Mg/Na 摩尔浓度比值均值分别为 2.76 和 1.31, I₂ 含水层 2 个地下水 Ca/Na 和 Mg/Na 摩尔浓度比值均值分别为 0.64 和 0.34; B 区 II₁ 含水层 3 个地下水 Ca/Na 和 Mg/Na 摩尔浓度比值均值分别为 0.27 和 0.35, II₂ 含水层

2 个地下水 Ca/Na 和 Mg/Na 摩尔浓度比值均值分别为 0.32 和 0.37; 区内 3 个地表水 Ca/Na 和 Mg/Na 摩尔浓度比值均值分别为 0.60 和 0.27,其中受工业废水影响最严重的石河河水 Ca/Na 和 Mg/Na 摩尔浓度比值分别为 0.17 和 0.02,显示 Na 离子含量较多。

总体而言,该地区地下水 Ca/Na 和 Mg/Na 摩尔浓度比值较低,显示硅酸盐岩矿物融解是主要的。相比较而言, A 区 I₁ 含水层地下水 Ca/Na 和 Mg/Na 摩尔浓度比值较大(图 6a),显示碳酸盐岩矿物融解的影响。这与地下水形成和运移过程中发生水-岩相互作用有关,本次研究中 A 区更靠近太行山,含水层介质多为粗颗粒,山前冲洪积形成的,来源多为太行山石灰岩碎屑; B 区远离山区,含水层介质多为细砂和粉质黏土,为长石类硅酸盐矿物风化产物^[37]。因此 B 区地下水在大气降水入渗过程中参与硅酸盐矿物风化,是硅酸盐岩主导的地下水类型。

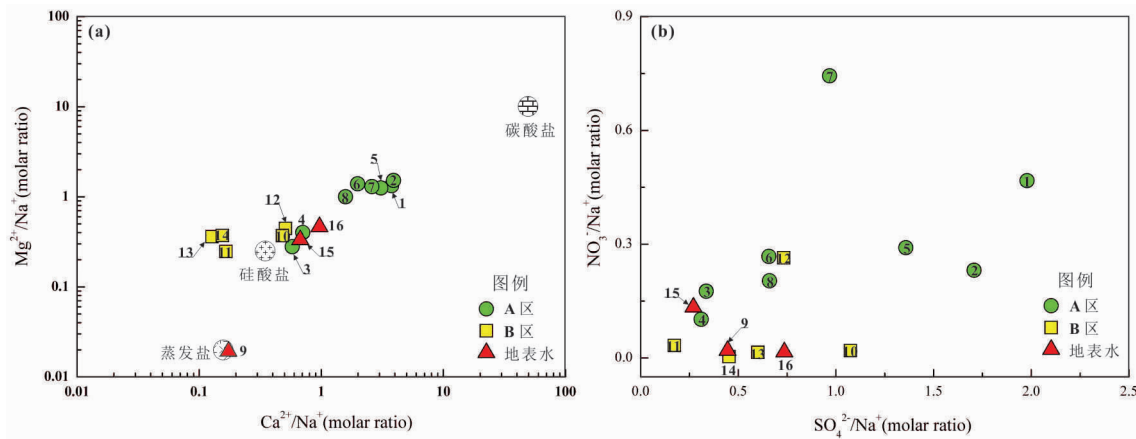


图 6 研究区水体不同离子摩尔浓度比关系图

Fig.6 Relations of different ion molar ratios in local water bodies

3.2.2 溶解沉淀作用

矿物饱和指数常用来描述不同矿物在地下水环境中溶解和沉淀状态,其中方解石和白云石指数大于0.1,指示地下水中方解石和白云石处于过饱和状态,呈现沉淀趋势;如果小于-0.1,说明二者处于不饱和状态,呈现溶解趋势。研究区A区I₁含水层地下水方解石和白云石饱和指数范围分别为0.13~0.48(均值为0.33)和-0.40~-0.09(均值为-0.10),I₂含水层地下水方解石和白云石饱和指数均值分别为0.13和-0.49(表1),显示A区地下水方解石处于过饱和状态,白云石处于不饱和状态;B区II₁和II₂含水层地下水方解石和白云石饱和指数均值分别为0.11和-0.10,0.37和0.37,其中10号点方解石和白云石饱和指数分别为0.04和-0.51(表1),方解石处于平衡状态,白云石处于不饱和状态,14号点方解石和白云石饱和指数分别为0.70和1.24(表1),显示方解石和白云石均处于过饱和状态;地表水方解石和白云石的饱和指数分别为0.78和0.56(表1),说明二者均处于过饱和状态。

3.2.3 阳离子交换作用

地下水阳离子交换过程发生时,地下水中的Ca²⁺、Mg²⁺与含水层颗粒表面吸附的Na⁺、K⁺发生离子交换,结果导致地下水中Na⁺、K⁺增多,Ca²⁺、Mg²⁺相对减少^[7]。相应地[Na⁺]/[Na⁺+Cl⁻](摩尔比值)大于0.5(图7)。研究区A区地下水[Na⁺]/[Na⁺+Cl⁻]比值多在0.5附近,说明未发生明显阳离子交换作用,这与A区位于地下水补给区(山前冲洪积扇)有关,B区地下水[Na⁺]/[Na⁺+Cl⁻]比值大于0.5,说明B区地下水发生明显的阳离子交换作用。另外A区2号点和8号点[Na⁺]/[Na⁺+Cl⁻]比值小于0.5,可能与人为活动输入过多的Cl⁻离子有关,同时导致这些地下水TDS升高(图5b)。

3.2.4 人为输入

人类输入包括工业和生活污水排放以及农业面源输入等,水体中NO₃⁻含量升高多与人为活动有关,如农业化肥、农业粪肥以及工业废水等^[31,34,38]。水体中SO₄²⁻含量升高,除自然原因,如硫化物矿物氧化以及石膏溶解等(但这一过程并不显著提高NO₃⁻含量水平),农业化肥和工业废水中也含有硫酸盐,因此水体NO₃⁻和SO₄²⁻有着共同的人为输入来源。研究区地表水主要接纳沿途产生的工业废水和生活污水,A区地下水SO₄²⁻和NO₃⁻含量水平呈

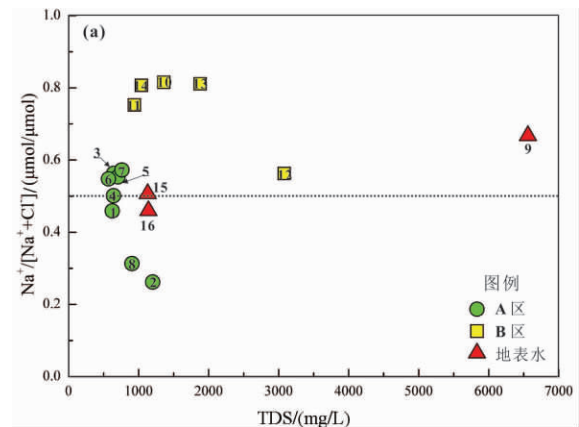


图7 研究区不同水体 TDS 与 [Na⁺]/[Na⁺+Cl⁻] 关系图

Fig.7 Relations between TDS and [Na⁺]/[Na⁺+Cl⁻] ratios of different water bodies in the study area

较好的正相关关系(图6b),说明人类活动,如农业面源,是影响补给区地下水化学组成的重要因素之一;B区二者关系不明显,可能与排泄区地下水环境中污染物发生不同化学反应有关,如硝酸盐反硝化作用等。

3.3 研究区地下水 DIC 来源及控制因素

研究区地下水δ¹³C-DIC值与HCO₃⁻含量之间呈现良好的负相关关系(图8a, r²=0.73),地下水DIC来源主要受到碳酸盐矿物溶解、土壤CO₂溶解以及有机质降解。土壤CO₂来自土壤有机质降解,我国北方土壤有机质碳同位素值在-22‰左右^[39],土壤CO₂扩散过程碳同位素发生富集(+4.4‰)^[18],故土壤CO₂碳同位素值在-17‰左右。土壤CO₂渗入地下水环境,参与碳酸盐矿物溶解,产生的HCO₃⁻碳同位素值在-8.5‰左右。来自粪肥和生活污水等的有机质降解产生的地下水δ¹³C-DIC值约为-14‰,大气CO₂参与碳酸盐矿物溶解产生的地下水δ¹³C-DIC值约为0‰。

研究区A区3号点和4号点地下水以及B区10号点和11号点地下水δ¹³C-DIC值均高于-8.5‰,说明地下水DIC受土壤CO₂与大气CO₂参与碳酸盐矿物溶解控制;B区12号点地下水δ¹³C-DIC值为-13.54‰(表1),说明其DIC主要受到有机质降解的影响,地下水pCO₂值最大,有机质降解产生大量的CO₂,方解石的溶解主要依赖于地下水中CO₂分压^[40],导致方解石饱和指数降低,处于不饱和状态(表1,图8b);剩余地下水样品δ¹³C-DIC值在-8.5‰和-14‰之间,说明土壤CO₂参与碳酸

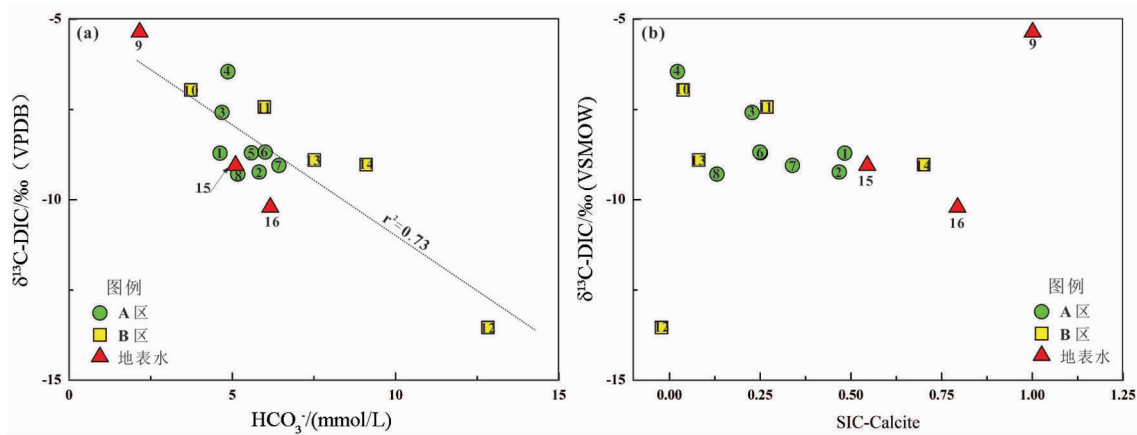


图 8 研究区不同水体 HCO₃⁻ 含量和方解石饱和指数与 δ¹³C-DIC 值关系图

Fig.8 Relations of HCO₃⁻, SIC-Calcite, and δ¹³C-DIC of different water bodies in the study area

盐矿物溶解以及有机质降解产生的 CO₂ 溶解是 DIC 两个重要来源。研究区 A 区 9 号地表水 δ¹³C-DIC 值为 -5.36‰, 方解石和白云石饱和指数均大于 0.1, 显示方解石和白云石处于过饱和状态, p_{CO₂} 为 44.58 Pa, 与大气 CO₂ 分压值 (38.50 Pa) 接近, 大气 CO₂ 与 9 号点地表水 CO₂ 可能存在交换, 导致 9 号点地表水 δ¹³C-DIC 值升高^[41]。15 号和 16 号地表水 δ¹³C-DIC 值偏负, 与生活污水中有机质降解产生 CO₂ 溶解有关。

结合水体溶解性无机碳同位素和水体氧同位素可以发现, 研究区 A 区地下水埋藏较深, 位于地下水补给区, 主要接受大气降水补给, 地下水氧同位素值偏负 (图 9), 水-岩作用以碳酸盐岩矿物和硅酸盐矿物溶滤作用为主。靠近石河 (9 号点) 地下水 (2 号点) 受河水侧向补给, 氧同位素值较高 (图

9)。外界有机物质也容易进入该地下水, 造成其碳同位素值偏负, 同时可以引起硝酸盐含量升高 (图 6b)。

研究区 B 区位于排泄区, 11 号、12 号和 13 号点地下水埋藏浅, 受蒸发作用影响较大, 地下水氧同位素值偏正 (图 9), 其中浅层地下水 12 号点受生活污水等影响较大, 碳同位素值偏负 (图 9), 11 点和 13 点受有机质影响小。B 区 10 号和 14 号点埋藏较深, 蒸发作用微弱, 氧同位素偏负, 地下水无机碳受有机质分解影响小 (图 9)。

4 结 论

1) 研究区大气降水是当地地下水重要补给来源。地下水氢氧同位素组成表明, 无论是补给区还是排泄区, 浅部含水层均受蒸发作用影响; 同时排泄区浅部和深部地下水较补给区地下水氢氧同位素均偏正, 显示排泄区地下水受蒸发作用影响。地表水对补给区地下水存在局部补给作用。

2) 有机质分解是浅部含水层地下水以及排泄区地下水 DIC 重要来源。DIC 碳同位素组成表明, 无论是补给区还是排泄区, 浅部含水层地下水 DIC 碳同位素值较深部地下水均偏负, 显示有机质的贡献。

3) 水化学组成表明, 地下水溶解性组分来源包括碳酸盐和硅酸盐溶解和人为输入, 发生的反应过程主要包括溶解沉淀和阳离子交换作用。补给区地下水水化学类型以 HCO₃-Ca 型为主, 排泄区地下水水化学类型以 HCO₃-SO₄-Na 型为主。补给区地表水为工业废水, 水化学类型为 SO₄-Na

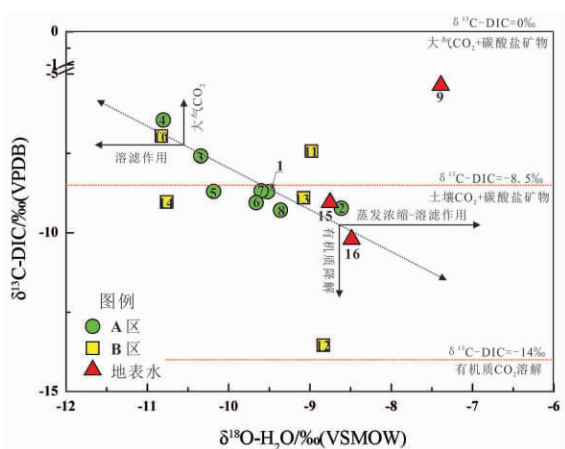


图 9 研究区不同水体 δ¹⁸O-H₂O 与 δ¹³C-DIC 关系图

Fig.9 Relations between δ¹⁸O-H₂O and δ¹³C-DIC of different water bodies in the study area

型,排泄区地表水为生活污水,水化学类型为 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ 型。

4) 结合水体溶解性无机碳同位素和氧同位

素发现,有机质通过孔隙进入地下水造成水体溶解性无机碳同位素偏负,同时孔隙通道有利于地下水蒸发,造成水体氧同位素值偏正。

参 考 文 献

- [1] 石建省,李国敏,梁杏,等. 华北平原地下水演变机制与调控[J]. 地球学报,2014,35(5):527-534.
- [2] 王莹,张琳,张亚哲,等. 河北平原地下水水化学分布特征及演化趋势分析[J]. 南水北调与水利科技,2008,6(6):84-86.
- [3] 郇环,王金生,翟远征,等. 北京平原永定河冲洪积扇地下水水化学特征与演化规律[J]. 地球学报,2011,32(3):357-366.
- [4] 刘锋,李延河,林建. 北京永定河流域地下水氢氧同位素研究及环境意义[J]. 地球学报,2008,29(2):161-166.
- [5] 张翠云,刘文生. 河北平原浅层地下水地球化学演化模拟[J]. 地学前缘,1996,3(1-2):245-248.
- [6] 苏春利,王焰新. 大同盆地孔隙地下水化学场的分带规律性研究[J]. 水文地质工程地质,2008,35(1):83-89.
- [7] 孙一博,王文科,段磊,等. 关中盆地浅层地下水地球化学的形成演化机制[J]. 水文地质工程地质,2014,41(3):29-35.
- [8] 陈立,张发旺,程彦培等. 宁夏海原盆地地下水水化学特征及其演化规律[J]. 现代地质,2009,23(1):9-14.
- [9] 焦艳军,王广才,崔霖峰,等. 济源盆地地表水和地下水的水化学及氢、氧同位素特征[J]. 环境化学,2014,33(6):962-968.
- [10] 潘峰,张清霞,何建华. 甘肃董志塬地区第四系地下水补给环境与水化学特征演化[J]. 干旱区地理,2014,37(1):9-18.
- [11] 宋献方,李发东,于静洁,等. 基于氢氧同位素与水化学的潮白河流域地下水水循环特征[J]. 地理研究,2007,26(1):11-21.
- [12] 汪敬忠,吴敬禄,曾海鳌,等. 内蒙古河套平原水体同位素及水化学特征[J]. 地球科学与环境学报,2013,35(4):104-112.
- [13] 李思亮,刘丛强,陶发祥,等. 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[J]. 地球化学,2004,33(2):165-170.
- [14] 刘小龙,刘丛强,李思亮,等. 碳与锶同位素在六盘水地下水研究中的应用[J]. 生态学杂志,2010,29(5):978-984.
- [15] 李廷勇,李红春,向晓晶,等. 碳同位素($\delta^{13}\text{C}$)在重庆岩溶地区植被-土壤-基岩-洞穴系统运移特征研究[J]. 中国科学(地球科学),2012,42(4):526-535.
- [16] Spence J and Telmer K. The role of sulfur in chemical weathering and atmospheric CO_2 fluxes: Evidence from major ions, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, and $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ in rivers of the Canadian Cordillera [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*,2005,69(23):5441-5458.
- [17] Li S L, Calmels D, HAN G L, et al. Sulfuric acid as an agent of carbonate weathering constrained by $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$: Examples from Southwest China [J]. *Earth and Planetary Science Letters*,2008,270(3-4):189-199.
- [18] Brunet F, Potot C, Probst A, et al. Stable carbon isotope evidence for nitrogenous fertilizer impact on carbonate weathering in a small agricultural watershed [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*,2011,25(19):2682-2690.
- [19] Brookman T, Amerose S. Kangaroo tooth enamel oxygen and carbon isotope variation on a latitudinal transect in southern Australia: Implications for palaeoenvironmental reconstruction [J]. *Oecologia*,2013,171(2):403-416.
- [20] Galy A, France-lanord C. Weathering processes in the Ganges-Brahmaputra basin and the riverine alkalinity budget [J]. *Chemical Geology*,1999,159(1):31-60.
- [21] 郭威,李祥忠,刘卫国. 西安周边河流溶解无机碳浓度及同位素组成初探[J]. 环境科学,2013,34(4):1291-1297.
- [22] 林云,潘国营,靳黎明等. 氢氧稳定同位素在新乡市地下水研究中的应用[J]. 人民黄河,2007,29(10):53-54.
- [23] 潘国营,聂新良,高义丰. 人类活动对焦作地区环境水文地质的影响[J]. 焦作工学院学报,1996,15(5):24-28.
- [24] 侯玉松,马振民,雒芸芸等. 焦作地区水文地质条件对浅层地下水污染的控制作用研究[J]. 中国农村水利水电,2013,(4):40-44.
- [25] 杜琼,张勇. 焦作市1951-2010年气候变化特征分析[J]. 人民黄河,2014,36(1):61-64.
- [26] Zhang D, Li X D, Zhao Z Q, et al. Using dual isotopic data to track the sources and behaviors of dissolved sulfate in the Western North China Plain [J]. *Applied Geochemistry*,2015,52(1):43-56.
- [27] 宋献方,刘相超,夏军,等. 基于环境同位素技术的怀沙河流域地表水和地下水转化关系研究[J]. 中国科学(地球科学),2007,37(1):102-110.
- [28] 裴建国,陶友良,童长水. 焦作地区天然水环境同位素组成及其在岩溶水文地质中的应用[J]. 中国岩溶,1993,12(1):48-56.
- [29] 葛涛,储婷婷,刘桂建,等. 淮南煤田潘谢矿区深层地下水氢氧同位素特征分析[J]. 中国科学技术大学学报,2014,44(2):112-118,170.
- [30] 张东,贾保军. 稳定同位素示踪技术在电厂灰场对浅层地下水影响研究中的应用. 河南理工大学学报(自然科学版),2009,28(1):119-122.
- [31] 郎赞超,刘丛强,赵志琦,等. 贵阳市地表水地下水化学组成:喀斯特水文系统水-岩反应及污染特征[J]. 水科学进展,2005,16(6):826-832.
- [32] 张东,黄兴宇,李成杰. 自然与人为控制下河流水化学组成演变过程[J]. 干旱区资源与环境,2012,26(12):75-80.
- [33] Gaillardet J, Dupré B, Louvat P, et al. Global silicate weathering and CO_2 consumption rates deduced from the chemistry of large rivers [J].

- Chemical Geology, 1999, 159(1) : 3-30.
- [34] Han G, Liu C Q. Water geochemistry controlled by carbonate dissolution: A study of the river waters draining karst-dominated terrain, Guizhou Province, China[J]. Chemical Geology, 2004, 204(1-2) : 1-21.
- [35] 唐文魁, 陶贞, 高全洲, 等. 桂江主要离子及溶解无机碳的生物地球化学过程[J]. 环境科学, 2014, 35(6) : 2099-2107.
- [36] 张东 秦勇 赵志琦. 我国北方小流域硫酸参与碳酸盐矿物化学风化过程研究[J]. 环境科学学报, 2015, 35(11) : 3568-3578.
- [37] 张龙军, 王宝森, 薛明, 王亮, 温志超. 黄河流域硅酸盐风化的讨论(2) -流域耗水量对化学风化消耗大气 CO₂ 的贡献[J]. 中国海洋大学学报(自然科学版), 2011, 41(4) : 109-115.
- [38] 李思亮, 刘丛强, 陶发祥, 等. 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[J]. 地球化学, 2004, 33(2) : 165-170.
- [39] 孟凡乔, 匡星, 杜章留, 等. 不同土地利用方式及栽培措施对土壤有机碳及 $\delta^{13}\text{C}$ 值的影响[J]. 环境科学, 2010, 31(8) : 1733-1739.
- [40] 黄平华, 陈建生, 宁超, 等. 焦作矿区地下水水化学特征及其地球化学模拟[J]. 现代地质, 2010, 24(2) : 369-376.
- [41] HENDY C H. The isotopic geochemistry of speleothems—I. The calculation of the effects of different modes of formation on the isotopic composition of speleothems and their applicability as palaeoclimatic indicators [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1971. 35(8) : 801-824.

Hydro-chemical and Isotopic Compositions of Groundwater in Piedmont Plain of the South Taihang Mountain

LIU Yuntao¹, ZHANG Dong^{2, 3}, ZHAO Zhiqi³

(1. No. 5 Institute of Geo-Exploration, Henan Bureau of Geo-exploration & mineral development, Zhengzhou 450001, China;
2. School of Environment and Resource, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China; 3. State Key Laboratory
of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guiyang 550081, China)

Abstract: Characteristics of hydrogen, oxygen and dissolved inorganic carbon isotopes and hydro-chemical compositions of different water bodies in piedmont plain of the South Taihang Mountain were illustrated by using environmental isotopes and hydro-chemical technologies, to determine sources of different water bodies and effect of human activities on groundwater quantity. The composition of hydrogen and oxygen isotopes demonstrates that local groundwater completely derives from local atmospheric wet deposition. The hydrogen and oxygen values of groundwater buried in shallow aquifer are more positive than those of groundwater in deep aquifer both in recharged and discharged area, indicating that groundwater in shallow aquifer is affected by evaporation. Meanwhile, the hydrogen and oxygen values of groundwater in discharged area are also more positive than those of groundwater in recharged area, showing that groundwater in discharged area has experienced obvious evaporation. The composition of dissolved inorganic carbon isotopes demonstrates that $\delta^{13}\text{C}$ -DIC values of groundwater in shallow aquifer are more negative than those in deep aquifer both in recharged and discharged area, indicating that the dissolved inorganic carbon in shallow groundwater derives mainly from organic carbon deposition. At the same time, $\delta^{13}\text{C}$ -DIC values of groundwater in discharge area are also more negative than those in recharged area due to relatively more organic carbon deposition. Groundwater in recharged area is dominated by Ca^{2+} and HCO_3^- , and that in discharged area is dominated by Na^+ , HCO_3^- and SO_4^{2-} . Combining with isotope compositions, we could conclude that hydro-chemical compositions of groundwater in recharged area are mainly controlled by dissolution and human activities, and those of groundwater in discharged area are mainly affected by dissolution, evaporation and concentration, cation exchange and human activities.

Key words: hydrogen and oxygen isotope; dissolved inorganic carbon isotope; hydro-chemistry of groundwater; Jiaozuo City