

# 水化学与同位素分析

## 1 水化学与同位素分析方法

### 1.1 前言

自 20 世纪 70 年代以来, 国际上一直倡导同位素技术与地下水化学以及地下水动力学等学科相结合, 采取多种方法进行水文地质学研究。在许多大型沉积盆地含水层中进行的研究表明, 含水层中包含的地球化学和同位素特征为研究地下水演化历史、径流过程提供了大量可靠的信息<sup>[1-5]</sup>。

水化学成分和稳定同位素可以用来示踪地下水补给来源以及地下水径流过程中发生的变化。 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$  是常用的保守和惰性示踪组分 (Inert tracers), 能够反映补给区降雨输入和环境条件的变化;  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  等主要离子及其比例作为主要的反应示踪组分 (Reactive tracers), 可以示踪地下水径流过程中的水-岩相互作用<sup>[6]</sup>; 另一种惰性示踪组分是氢氧稳定同位素, 不仅可以指示地下水的起源, 而且可以指示地下水水质、补给过程、水-岩相互作用和污染过程等<sup>[7]</sup>。

中荷合作项目应用水文地质学、地下水动力学、水文地球化学和同位素水文学等多学科的原理, 采用惰性化学组分 ( $\text{Cl}^-$  和  $\text{NO}_3^-$ )、反应化学组分主要离子比例 ( $\text{Mg}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-/\text{SiO}_2$ ) 和氢氧稳定同位素 ( $^2\text{H}$  和  $^{18}\text{O}$ ) 等多种示踪方法, 分别从溶质和溶剂角度, 研究了三个示范区地下水化学成分变化和补给、径流、排泄过程。

### 1.2 惰性化学组分 ( $\text{Cl}^-$ 和 $\text{NO}_3^-$ )

地球化学中, 氯化物一般被认为是保守成分, 很少有分馏现象, 它既不容易吸附在黏土上, 也不容易产生氯化物矿物沉淀, 除非氯离子浓度超过 200g/L。它具备以下两个特点: 一是当雨水单纯由海洋起源时, 雨水的  $\text{Cl}^-$  浓度基本上可视为海水成分的强烈稀释, 这一点已在欧洲、美国和亚马逊河沿海一些地区得到证实<sup>[8]</sup>, 而且随远离海岸距离的增加,  $\text{Cl}^-$  浓度呈指数级衰减, 当气团和云雾在大陆上空行进时, 不断吸收大陆上空的尘土和气体, 包括天然的和工业的来源, 它们会改变雨水中  $\text{Cl}^-$  浓度和  $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$  的比值<sup>[9]</sup>; 二是一般情况下,  $\text{Cl}^-$  离子在透水岩石中是不停留的, 尤其在地下水的积极循环带, 不会明显产生  $\text{Cl}^-$  离子<sup>[9]</sup>。因此,  $\text{Cl}^-$  的浓度变化完全与其来源相关, 天然状态下, 透水岩层里地下水中的  $\text{Cl}^-$  含量主要来源于大气降水输入; 在人类活动影响下, 地下水中的  $\text{Cl}^-$  含量会发生很大变化。

不受人类活动影响的降水  $\text{Cl}^-$  输入值很低 (1-2mg/L)<sup>[8]</sup>; 单纯由大气污染造成的降水  $\text{Cl}^-$  输入比不受人类活动影响的值高 (可能在 20mg/L 左右)<sup>[4, 10]</sup>,  $\text{Cl}^-$  含量具备在较大范围内数据接近、分布集中等特点; 来自与人类活动有关的一些地表污染源, 如垃圾场渗滤液、生活废水等与含水层中地

下水的混合，将极大地改变地下水中的  $\text{Cl}^-$  含量，甚至使  $\text{Cl}^-$  含量呈几何倍数增加（如  $\text{Cl}^-$  含量达  $8930\text{mg/L}$ ）<sup>[11]</sup>，这种污染称之为地面污染，特点是  $\text{Cl}^-$  含量具有空间位置上点与点之间差别很大（远大于大气污染数据）、分布分散、没有规律性。

硝酸盐可被作为最好的示踪以前植被条件和植物群落的组分之一，在有氧条件下， $\text{NO}_3^-$  被认为是一种惰性示踪组分，广泛存在于干旱半干旱地区地下水中，并保留作为补给时段环境条件的标记。硝酸盐浓度的大气降水基线值很低（小于  $0.1\text{ mg/L NO}_3\text{-N}$ ）。一旦土壤中  $\text{NO}_3^-$  信号产生，就会保持保守，它的地球化学行为和运动与  $\text{Cl}^-$  相似<sup>[6, 1, 12]</sup>。

基于以上原理，在北京平原、乌鲁木齐河流域柴窝堡盆地和济南岩溶泉域研究中，通过分析地下水中的  $\text{Cl}^-$  和  $\text{NO}_3^-$  含量，获得了许多关于补给区降雨输入和地面环境条件变化的信息。

### 1.3 反应化学组分

地下水中化学物质的分布并不是任意的，它取决于：（1）成岩过程中的各种作用和反应（包括重新结晶，白云石化和胶结）；（2）地壳构造活动；（3）由于地下水活动而发生的矿物溶解和沉淀；以及（4）化学物质质量传输的控制。地下水化学特征是矿物和水流机理之间内在关系所造成的一种结果，它们决定着各种反应的发生、顺序、速度和进程，一个含水层的矿物学特点和地下水地球化学特征是相互影响的，而且各自在这个统一系统中按照通常可预测的模式变化着<sup>[13]</sup>。

地下水与含水介质中的矿物共同组成了一个含有固体相和液体相的地球化学系统，如果在初始状态下地下水中不含矿物中的任何成分，则系统中固、液两相间就处在不平衡状态，含水层中的一些矿物就会溶解，从而使相关组分进入到水溶液中。在地下水的径流过程中，不同矿物不断溶解，通过水和岩石之间的这种相互作用，使地下水中的离子浓度发生变化。这样的离子可视为反应化学组分，如  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{SiO}_2$  等。

#### 1.3.1 $\text{Mg}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$

碳酸盐岩含水层的脱白云石化作用，是岩溶含水层系演变的一种主要地球化学作用，决定了碳酸盐岩含水层地下水的主要化学成分的演化<sup>[13]</sup>。在对脱白云石化进行定量研究时，一般采用数理统计方法计算出岩溶水中  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  之间的关系，确定反应过程中各种主要离子之间的比值<sup>[14, 15]</sup>。在济南岩溶地下水脱白云石化的定量研究中，先用  $\text{Cl}^-$  和  $\text{NO}_3^-$  对样品进行污染鉴别，然后采用相同的数理统计方法计算出  $\text{Mg}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$  比值，分析岩溶地下水的水质混合过程。

### 1.3.2 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/SiO<sub>2</sub>

新疆示范区以铝硅酸盐矿物（包括长石、云母）作为地下水补给区松散堆积物的标记矿物，位于不同位置的冲积扇堆积物其标志矿物的成分和含量都会存在差异。相应不同位置的地下水补给区，标记矿物的成分和含量的差异可以通过地下水中 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>和 SiO<sub>2</sub>含量的关系反映出来<sup>[16,17]</sup>。换句话说，因为沉积物是各种矿物的混合体，所以不同补给区的矿物混合存在差异：

- (1) 铝硅酸盐矿物种类和含量在沉积物中所占比例不同；
- (2) 非铝硅酸盐矿物在沉积物中同样存在不同。

这就直接造成不同补给区的地下水中 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>和 SiO<sub>2</sub>的不同线性关系（斜率和截距的变化）。

## 1.4 氢氧稳定同位素（δ<sup>2</sup>H 和 δ<sup>18</sup>O）

同位素技术应用于水文地质学研究领域始于 20 世纪 50 年代初，主要用来解决水文学中的一些关键性问题，示踪地下水的形成、补给、地下水的滞留时间、地下水的污染源和渗漏等，进而分析地下水资源的可恢复性，为定量研究地下水活动提供科学依据<sup>[18, 19]</sup>。氢氧稳定同位素 <sup>18</sup>O、<sup>2</sup>H 是构成天然水分子的主要部分，水分子以雨水或雪水的形式每年降落在流域或盆地内，是理想的水示踪剂<sup>[7]</sup>。

大气降水来自海洋，所以海水的氢氧稳定同位素值应该具有最大的平均浓度，通常把这个值记为平均标准海水（SMOW）。产生降水的唯一途径是冷却水蒸气气团，空气团从水蒸汽的起源地——海平面出发，在大陆上空行进时，沿途不断被冷却产生降水，水蒸汽不断减少。因为重同位素优先在高密度相富集，当水蒸汽浓缩时，重同位素在液相中（雨、雪）富集，轻的同位素保留在气相中。因此，同位素富集的的雨水从云团中落下，残余水蒸气的 <sup>18</sup>O 和 <sup>2</sup>H 越来越少。随后形成的雨水，尽管与残留水蒸汽相比，同位素富集，但与从同一云团早期形成的雨水相比，同位素减少。这种同位素成分的变更是一种分馏现象，它们分别称为蒸发效应和冷凝效应。

降水过程中，温度不断降低，同位素不断减少。温度与 δ<sup>2</sup>H 和 δ<sup>18</sup>O 的相互关系控制着降水在大气降水线上的位置，据此可以推导出温度效应、纬度效应、大陆效应、雨量效应、季节效应等<sup>[18]</sup>。氢氧稳定同位素在自然水体中的这些分布规律，可以用来解释各种水文地质现象。本项研究涉及以下内容：

(1) 1961 年，Harmon Craig<sup>[20]</sup>通过对全球 400 件来自各地河水、湖水和降雨样品同位素资料的分析，发表了的发现，即全球淡水中 <sup>18</sup>O 和 <sup>2</sup>H 是相关的。他用 Craig 全球大气降水线（the meteoric line）定义了全球雨水的 <sup>18</sup>O 和 <sup>2</sup>H 关系（图 1-1）：

$$\delta^2\text{H} = 8\delta^{18}\text{O} + 10\text{‰SMOW (标准平均海水)}$$

同时发现东非内陆盆地的样品偏离大气水线，位于右下方，系为蒸发作用所致。

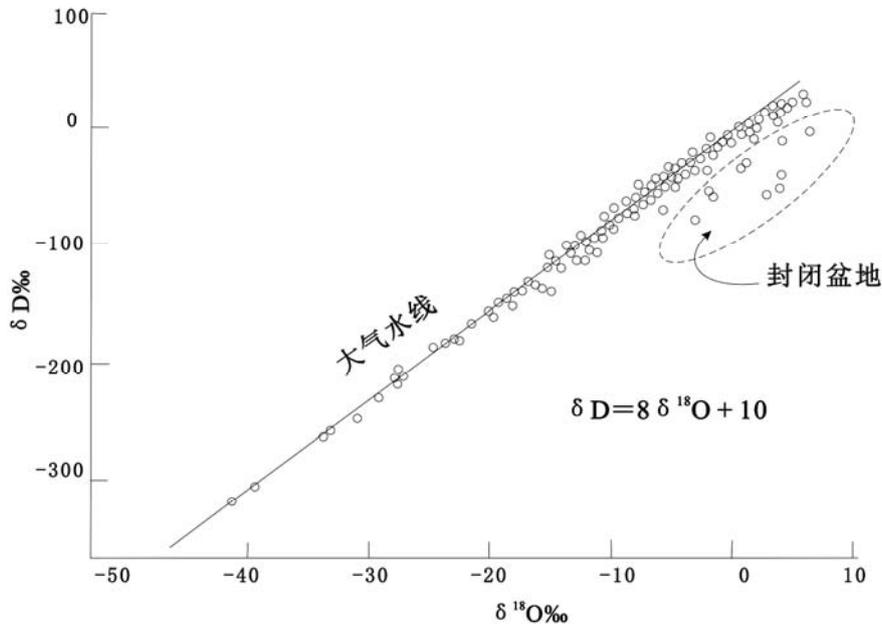


图 1-1 Craig 定义的全局大气雨水线及方程(Craig, 1961)

(2) 1964 年, Dansgaard<sup>[21]</sup>分析了从国际原子能机构(IAEA)收集来的大量同位素资料, 认为温度是决定降水中同位素值的主要参数, 并建立了全球平均年降水  $\delta^{18}\text{O}$  值和地面空气温度之间的线性关系。平均来说, 年平均温度每下降  $1.1^{\circ}\text{C}$  到  $1.7^{\circ}\text{C}$ , 年平均  $\delta^{18}\text{O}$  值下降  $1\text{‰}$ , 氘也发生相应的变化。

(3) 1969 年, Dansgaard<sup>[22]</sup>对格陵兰北部世纪营一根长为 1387m 的冰芯进行了氧-18 含量测定, 得到如下结论: 在过去 8000a 间  $\delta^{18}\text{O}$  值变化不大, 说明 8000a 以来气候相差不多; 而在距今 10000-60000a 的威斯康星冰期(Wisconsinian glaciation)内,  $\delta^{18}\text{O}$  值比现在平均低  $10\text{‰}$ 左右(图 1-2)。

这个差值代表了全新世和晚更新世不同时期降水重同位素含量的不同。很明显, 越靠近地球南极或北极, 差值越大; 越靠近赤道, 差值越小。一般来说, 在我国东部沿海地区地下水样品的差值大概在  $2\text{‰}$ 左右, 所以在相同地理位置不同深度上下相接的含水层中出现以下情况:

- ① 上层地下水的稳定同位素值证实为当地降水入渗 (代表全新世降水);
- ② 下层地下水比上层地下水的  $\delta^{18}\text{O}$  值低  $2\text{‰}$ 以上。

可以证明下层地下水为古水 (非现代气候条件下入渗降水)。

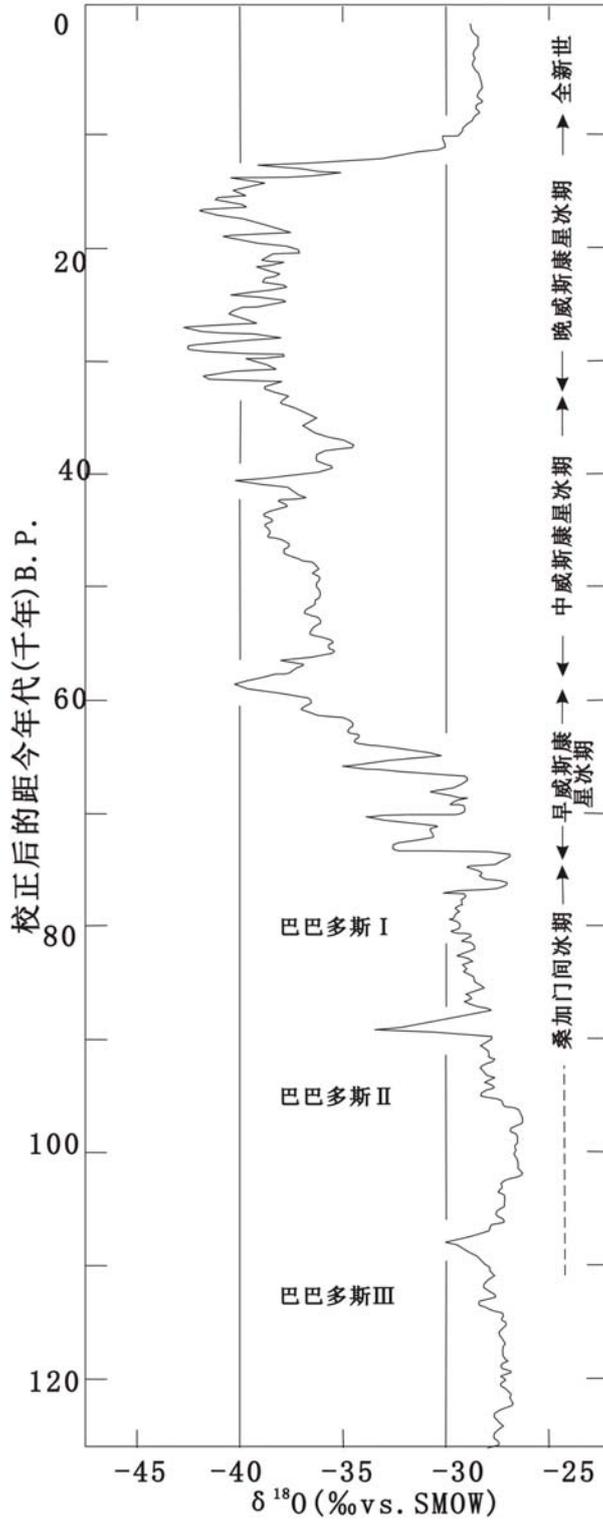


图 1-2 世纪营冰芯  $\delta^{18}\text{O}$  的全部记录 (Dansgaard, 1971)

(4) 大气降水的氢氧稳定同位素高程效应同样被反映在地下水的同位素组分上。尼加拉瓜地下水补给区地下水的  $\delta^{18}\text{O}$  值反映出与当地区域大气降水一致的高程效应，高程每升高 100m，地下水的  $\delta^{18}\text{O}$  值减少-0.26‰ (图 1-3) [23]。

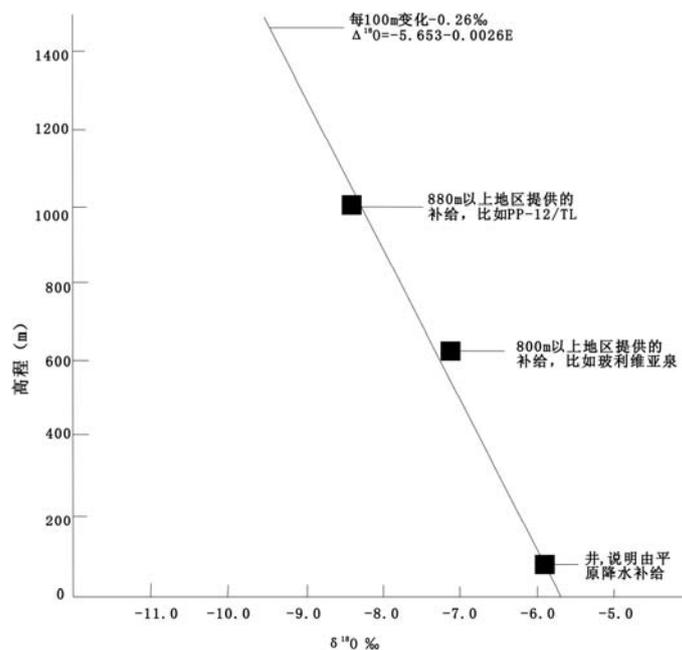


图 1-3 尼加拉瓜地下水的高程效应

总之，水化学和同位素方法在水环境中的应用，为研究地下水提供了一种有效的手段<sup>[24-27]</sup>，对正确认识和评价水资源属性，实现水资源可持续利用与水环境安全调控具有重要意义。

## 2 北京平原地下水化学与同位素分析

为了深入研究北京平原区地下水的补给、径流与排泄特征，2006年6月至8月，在北京平原区开展了水化学和同位素的取样工作，样品大部分取自专业观测孔。在取样前，对专业观测井全部进行了洗井，洗井方式分为两种：一种是用潜水泵抽水（样品号前标 T），一种是压风机洗井（样品号前标 E）。民用生产井在取样前进行了详细调查，并在抽水半小时以后才进行取样（样品号前标 M）。地表水样尽量取自受人类活动影响较小的区域：如河流取样尽量靠近河道的中心位置，水库取样远离旅游区等经常有人出入地段（样品号前标 S）。全部水样的水化学全分析由北京市地质工程勘察院测试中心测定，稳定同位素分析由中国地质科学院矿产资源研究所测定，放射性同位素氡值由中国地质科学院水文地质环境地质研究所测定。

为了统一用词本项研究引用术语如下：

根据 Edmunds 和 Shand.P(2004)<sup>[5]</sup>等的分类，把地下水的滞留时间(Groundwater residence times)分为四个年龄段：

第一类为古水 (Palaeowater)，指末次冰期期间或之前补给的水；

第二类为工业化前的全新世水 (Pre-industrial Holocene water)，无任何人为活动加入的成份（该水样可视为当地背景值或基线值）；

第三类为核爆前的全新世水(Pre-thermonuclear era Holocene water), 是无氡水;

第四类为现代水 (Modern water), 含氡、CFCs (氟利昂) 或其它主要的人为活动加入成份 (例如城镇化、工业化、以及土壤化学等方面)。

我们把这 4 组时段的水体相应称为 I、II、III、IV 型水。需要强调的是, 在这里对地下水体仅从补给时间上进行区分, 其中 II 型水“无任何人为活动加入成份”包含了热核爆炸产生的氡。

关于地下水体补给的空间位置分布, 文内沿用了 Wilson, Guan 和 Sumlon 等 (2004) [28] 的地下水补给的概念和定义:

- 补给 (Recharge) 系指来自上覆包气带或地面水体的水加入到含水层中;
- 扩散 (直接) 补给 (Diffuse (direct) recharge) 指分布在平面上的补给, 像降雨或大面积灌溉;
- 集中 (非直接、或局部) 补给 (focussed、indirect、or localised recharge) 指来自地面低洼地段 (像河流、湖泊和干洼地) 的集中补给;
- 山前和山区补给 (Mountain front and mountain block recharge) 系指山前和山区的水进入到填充在临近山间盆地的含水层中。

相对北京平原而言, 山前补给指降水在山麓地带的就地补给, 包含山体斜坡面的汇水以及山区河水在出口口的入渗 (大多为短暂型水流); 依据北京平原的地形分布, 沿平原区边山分水岭开始, 经由山麓倾斜平原, 在到达河流冲积平原之前, 均可归入山前补给。所以在具体地区分析时, 能明显分出的, 则称山前补给; 若不易划分, 则统称为山前和山区补给。

因为山前和山区补给复杂多样, 山前补给型式只是山前和山区补给的一个组成部分。集中补给指平原区河流、渠道、水库等地面水体的集中入渗补给; 扩散补给指平原区河间地块的降水就地入渗或大面积灌溉水 (利用地下水和地表水) 的入渗。

## 2.1 平原区地表水和基岩水同位素水化学特征

### 2.1.1 氡值分析

本次地表水取样 6 件 (图 2-1, 表 2-1), 除去永定河样点 (S3) 严重受污染外, 其余 5 件样品基本上代表了近年就地降水的化学组分特征, 特别是近五十年来山区水库越建越多, 河流断流时间越来越长, 在水库水样中, 降水直接就地补给的比例越来越高。基岩井水 6 个样品, 取样井深均达到 300m, 其中 M11 号井深为 850m, 这些样品均含有氡, 反映出基岩山区降水的快速入渗补给。以上 11 件样品的含氡量和 Cl<sup>-</sup> 浓度都非常近似, 总体代表了近期当地降水的输入值 (表 2-1)。

表 2-1 北京平原区地表水、基岩水水化学和同位素样品分析结果

样品号	采样位置	孔深 (m)	pH 值	主要离子 (mg/L)											氢氧同位素(V-SMOW ‰)		
				K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	F <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	铁	偏硅酸	T(T.U)	δD	δ <sup>18</sup> O
M4	怀柔红螺镇村西	285	7.59	0.62	10.40	85.2	28.8	354	17.0	16.6	0.18	33.8	0.004	29.8	12.1	-64	-8.4
M6	怀柔瞳里村北	300	7.74	1.20	9.74	45.10	11.8	159	8.6	26.2	0.29	26.1	0.004	21.8	10.6	-62	-8.4
M11	海淀区白家疃村 村西葡萄园	850	7.67	1.85	17.60	54.1	14.6	207	12.7	36.7	0.27	14.1	0.008	22.9	6.0	-69	-9.3
M15	房山区张坊村村北	300	7.62	0.75	10.50	69.7	24.9	299	8.5	29.7	0.17	18.6	0.004	15.6	15.0	-64	-8.9
M16	房山区南尚乐村西	300	7.75	1.34	8.69	62.1	22.7	256	10.4	30.9	0.19	14.3	0.016	11.8	17.9	-61	-8.5
M24	平谷区东高村南	310	7.84	0.98	4.28	55.1	29.2	299	6.8	7.5	0.35	13.6	0.004	15.2	6.8	-64	-9.0
S1	怀柔水库		7.88	2.59	11.60	28.1	14.6	134	10.7	38.5	0.46	0.45	0.004	3.0	16.1	-52	-6.7
S2	密云水库		7.89	2.97	11.80	29.1	14.6	122	10.5	48.3	0.58	<0.05	0.004	1.0	17.2	-27	-1.0
S3	永定河上游		8.4	5.34	93.70	27.1	37.7	176	81.7	143.0	0.76	<0.05	0.004	3.0	12.6	-52	-6.2
S4	昆明湖		7.55	3.16	12.70	34.1	15.2	153	11.2	40.6	0.39	2.21	0.008	2.4	14.4	-49	-6.3
S5	拒马河河水		7.82	1.87	7.24	41.1	20.0	207	7.0	28.0	0.19	3.30	0.004	10.1	16.3	-60	-8.2
S6	海子水库		7.81	2.97	5.45	29.7	23.3	189	7.6	24.0	0.34	1.16	0.004	1.7	14.7	-49	-6.0

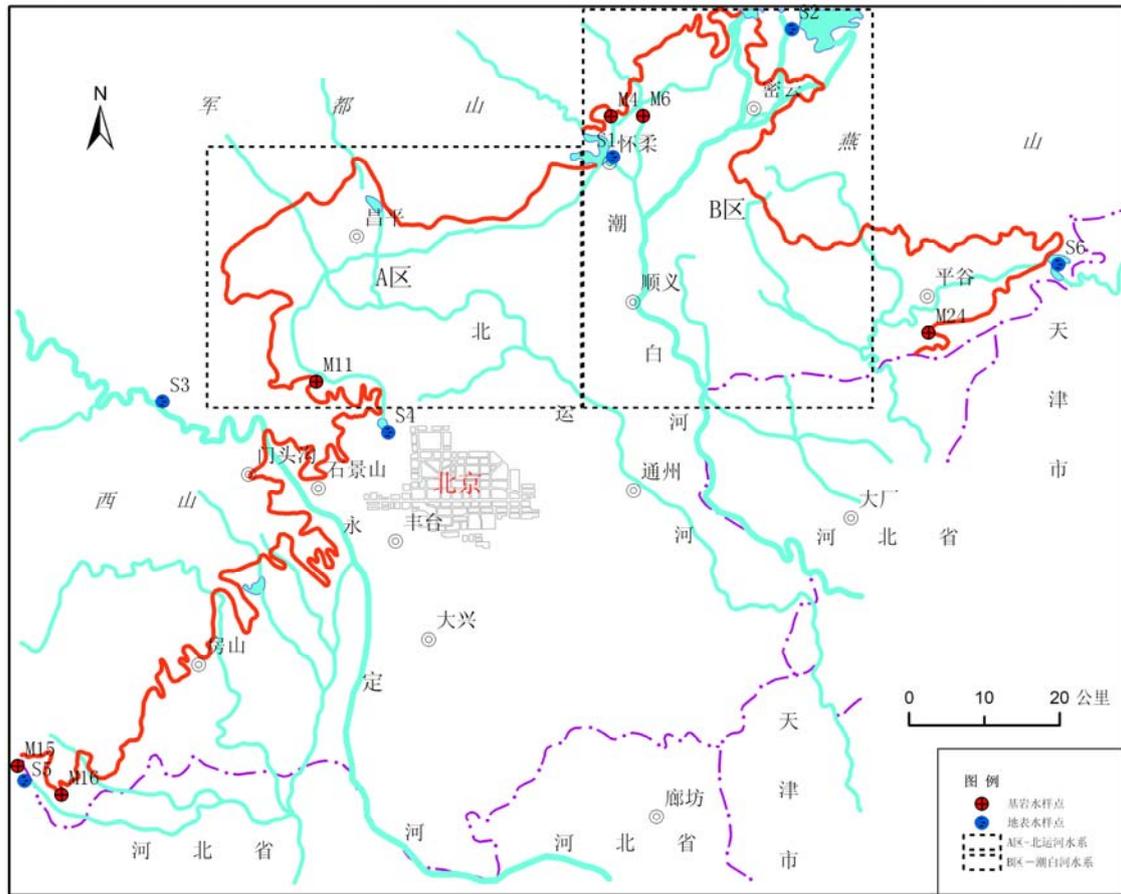


图 2-1 北京平原区地表水、基岩水取样点分布图

### 2.1.2 Cl<sup>-</sup>与 Na<sup>+</sup>关系分析

Cl<sup>-</sup>是一项保守成分，很少有分馏现象。当雨水单纯由海洋起源时，雨水 Cl<sup>-</sup>浓度基本可视为海水成分的强烈稀释。这一点已在欧洲、美国以及亚马逊河沿海地区得到证实<sup>[8]</sup>。例如海水的 Cl<sup>-</sup>浓度为 19410mg/kg，Na<sup>+</sup>浓度为 10800mg/kg，那么它们的比值近似为： $(Cl^-/Na^+) = 1.8$ 。

当气团和云雾在陆地上空行进时，不断吸收大陆上空的尘土和气体，它们会改变雨水中 Cl<sup>-</sup>浓度和 Cl<sup>-</sup>/Na<sup>+</sup>的比值，通过对 11 件样品的 Cl<sup>-</sup>-Na<sup>+</sup>关系分析（图 2-2），显示 Cl<sup>-</sup>和 Na<sup>+</sup>呈现正比关系，其中基岩井水样 M4、M11 有所偏离。我们把这些点群再细分，得出如下结论：

(1) 若从原点以  $(Cl^-/Na^+) = 1.8$  关系引出一条直线，则和样点 M24 最靠近。在现有的数据中，可把 Cl<sup>-</sup> < 6.8mg/L (M24) 取为最逼近工业化前的 Cl<sup>-</sup>输入值，即为基本上没有受到人为的污染。

(2) 图 2-1 上，11 个样点均位于北京平原周边，离市区和工业区较远，在图 2-2 上点群又相应集中，我们把 Cl<sup>-</sup> ≤ 20mg/L 划为区域性（北京地区）大气轻微污染条件下的降水 Cl<sup>-</sup>输入。

(3) 根据以上设定，当 Cl<sup>-</sup> > 20mg/L 时，输入来源就比较复杂，至少有以下 4 种情况：  
——降水从大气带入污染物入渗地下；

- 降水溶解地面污染物入渗地下；
- 降水形成的径流和污染水体混合入渗地下；
- 地下水长期滞留地下，来自矿物的溶解。

根据以上划分，地表水和基岩井水 12 件样品的氡值和  $\text{Cl}^-$  浓度全都划为现代水（IV型水）。

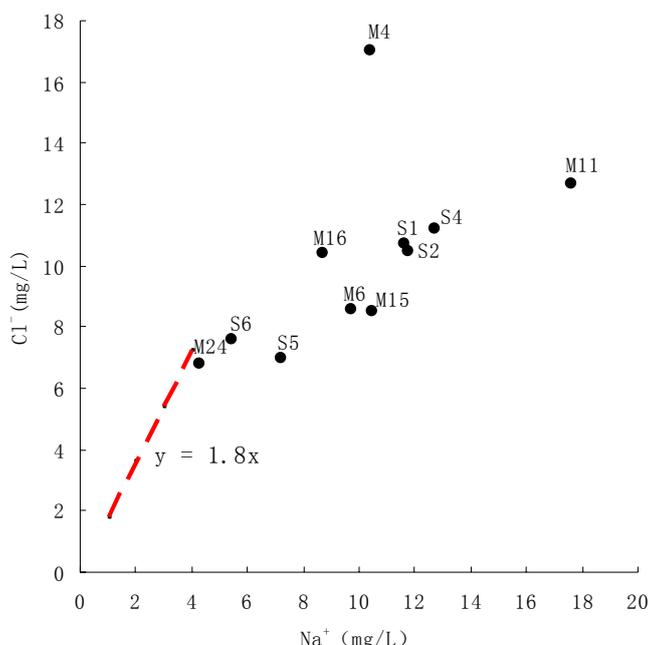


图 2-2 地表水和基岩井水样品的  $\text{Cl}^- \sim \text{Na}^+$ 关系图

### 2.1.3 D 和 $^{18}\text{O}$ 关系分析

在  $\delta\text{D} \sim \delta^{18}\text{O}$  关系图（图 2-3）上，6 件地表水（4 件水库样品，2 件河水样品）的稳定同位素值近似分布在一条直线上，每一个样点都反映了各自的蒸发效应，它们在大气水线上的起点位置可能是不同的。

6 件基岩井水样点分布在大气水线右下方附近，和大气水线距离不等，各自反映了一定的蒸发效应（入渗前可能存在地面小范围的汇水过程）、降水的高程效应及大陆效应。其中除 M11 号样点为山前和山区补给外，其它 5 个样点的地理位置沿山前分布，均为山前补给。根据北京平原地形、东西宽度和南北长度，大部分地段都在 100km 距离以内，而边山的分水岭高程多在 500m 以上，说明稳定同位素在区内变化其高程效应比大陆效应要灵敏。Sonntag C. 等对西欧的地下水和冬季降水建立了一个大陆的同位素梯度，自大西洋沿岸起，每 100km 距离的梯度  $^{18}\text{O}$  和 D 分别为 -0.33‰ 和 -2.4‰<sup>[29]</sup>，同样的梯度，在撒哈拉地下水（阿尔及利亚和利比亚）中亦有发现<sup>[7]</sup>。相比之下，研究区划分的越小，则高程效应越明显。

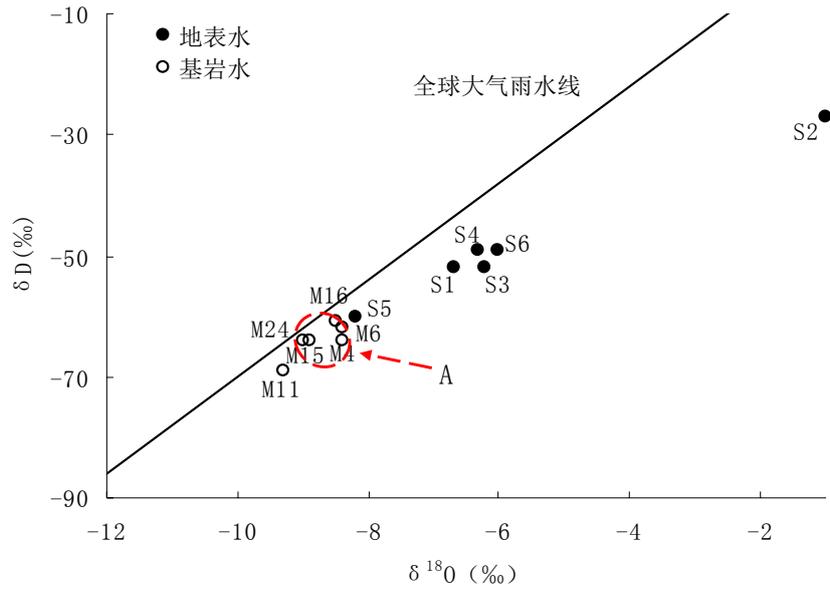


图 2-3 地表水和基岩井水样品的  $\delta D \sim \delta^{18}O$  关系图

在图 2-3 上, 5 件基岩井水样品的  $\delta^{18}O$  值分布在  $-8.4\text{‰} \sim -9\text{‰}$  一线, 代表了本区山前补给的  $\delta^{18}O$  均值范围 (山前补给域), 同时提示平原地区就地入渗值应该位于山前补给域的右上方或上方。

#### 2.1.4 小结

北京平原周边基岩水的氘值基本上处于相近的范围, 都表现为核爆炸试验后的补给, 其补给来源是大气降水的快速入渗; 北京平原区工业化前的地下水中  $Cl^-$  的输入值小于  $6.8\text{mg/L}$ ; 北京地区大气轻微污染条件下的降水  $Cl^-$  输入在  $6.8\text{mg/L}$  至  $20\text{mg/L}$  之间; 在  $\delta D \sim \delta^{18}O$  关系图上, 平原区降水直接入渗补给的位置推测应该在基岩井分布域的上方或右上方, 山区补给的河水进入平原河道后入渗位置, 推测应该在基岩井分布域的下方或左下方。所以, 这张  $\delta D \sim \delta^{18}O$  关系图 (图 2-3) 可视为北京平原区地下水研究的对比样图。

## 2.2 潮白河流域中上游地下水同位素特征

本次研究的重点是顺义区天竺—李家桥以北的潮白河流域中上游地区, 共取水样 14 件, 其中地表水 2 件, 基岩井水 2 件 (在前面已分析), 第四系孔隙松散地下水样品 10 件。取样点分布见图 2-4, 测试数据见表 2-2。

### 2.2.1 氟值和水化学成分分析

根据含氟量的大小，将潮白河流域顺义区天竺—李家桥以北水样分为2组：

第一组 T12、T28、T29 为无氟水；

第二组 T9、T10、T11、M3、M5、

M7、T27 为有氟水（IV型水）。经过对Cl<sup>-</sup>浓度和主要离子浓度分析，发现 T27 和 M3 均已遭受一定程度的地面污染。

根据 Fe~NO<sub>3</sub><sup>-</sup>关系（图 2-5）分析，M3、M5、M7、T11 处于有氧环境；T9、T10、T12、T27、T28、T29 处于还原环境，不过 T28、T29 可能因含水层含铁矿物稀少，导致 Fe 含量偏低。

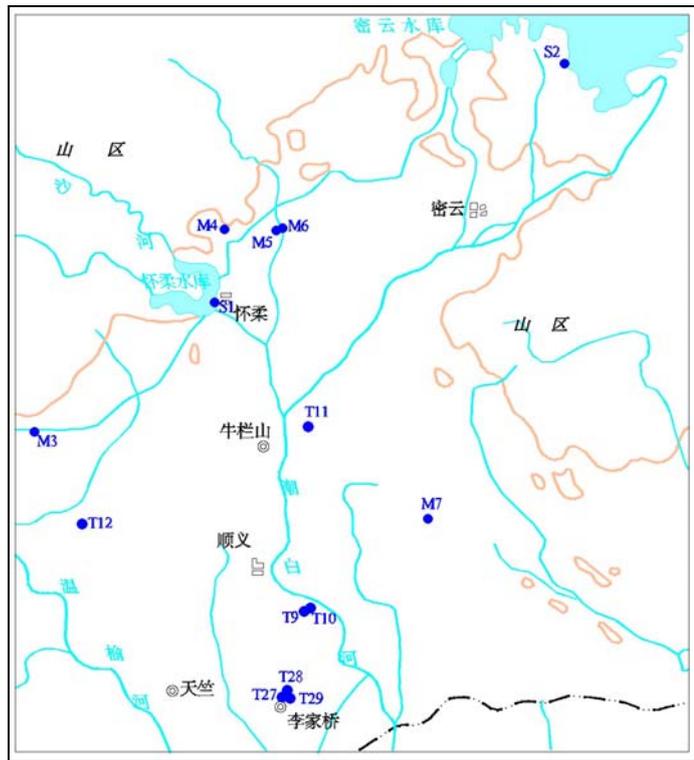


图 2-4 潮白河流域中上游取样点分布图

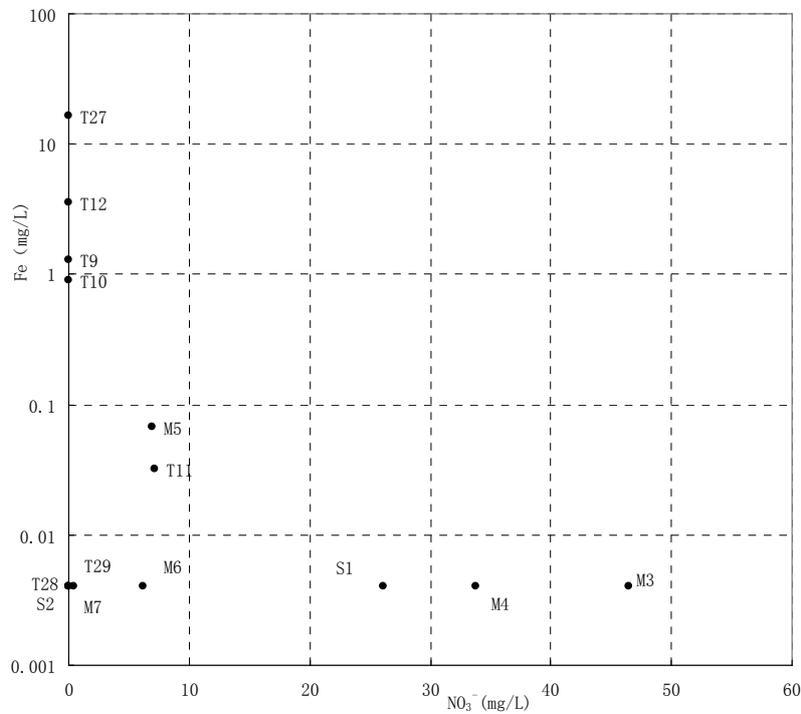


图 2-5 潮白河流域中上游样品 Fe~NO<sub>3</sub><sup>-</sup>关系图

表 2-2 潮白河流域中上游地下水水化学和同位素样品分析结果

样品号	采样位置	孔深(m)	pH 值	主要离子 (mg/L)											氢氧同位素(V-SMOW ‰)		
				K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	F <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	铁	偏硅酸	T (T.U)	δD	δ <sup>18</sup> O
T9	顺义河南村北	25	7.64	0.36	18.5	94.2	21.9	376	16.3	34.8	0.56	0	1.28	22.6	12.5	-57	-8.0
T10	顺义河南村北	105	7.73	0.29	39.9	43.7	18.2	326	2.5	2.5	0.54	0	0.91	20.3	1	-68	-9.1
T11	牛栏山大院	75	7.67	1.21	8.36	41.5	14.3	201	4.5	6.8	0.30	7.16	0.032	19.4	6.3	-69	-9.3
T12	顺义高丽营村	100	7.79	0.58	27.0	62.1	24.5	344	18.3	9.5	0.92	0	3.60	23.3	<1	-59	-8.6
M3	怀柔区下苑村中	70	7.65	0.75	15.7	93.2	37.4	359	35.5	40.6	0.15	46.5	0.004	18.4	15.6	-55	-7.2
M5	怀柔范各庄村东 葡萄园灌溉用井	70	7.82	1.99	9.44	61.1	29.2	293	12.8	35.7	0.10	6.92	0.068	15.6	13.6	-46	-5.6
M7	顺义区红寺村东	90	7.61	0.86	13.1	80.2	24.3	311	15.3	47.0	0.50	6.14	0.004	24.1	19.7	-60	-7.8
T27	顺义李家桥水管站	30	7.36	1.71	56.4	154.0	44.0	714	45.7	40.7	0.27	0	16.4	29.1	3.4	-62	-8.3
T28	顺义李家桥水管站	100	7.83	0.41	48.3	62.1	19.4	409	3.4	0.8	0.48	0	0.004	20.7	<1	-68	-9.2
T29	顺义李家桥水管站	196	7.80	0.34	50.5	50.1	14.6	342	9.2	6.0	0.46	0	0.004	22.9	<1	-78	-10.7

在三线图(图 2-6)上, T10、T28、T29、T12 和 T9、M5、M7 近似呈直线分布, 同时, 在 K+Na~Ca+Mg 关系图(图 2-7)上, T10、T28、T29、T12 样点分布在其它样点的分布范围上方, 表明 T10、T28、T29、T12 存在离子交换现象, 用含氡量对比, 似乎它们的滞留时间明显要长。

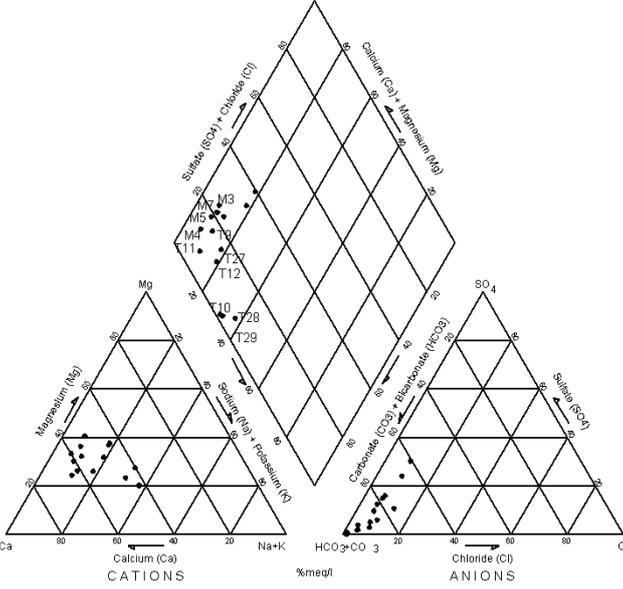


图 2-6 潮白河流域中上游样品水化学三线图

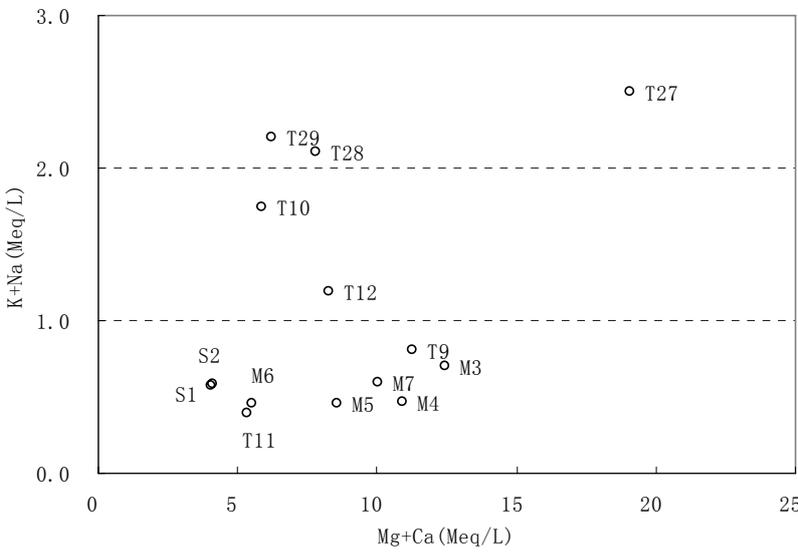


图 2-7 潮白河流域中上游样品 K+Na~Ca+Mg 关系图

2.2.2 稳定同位素分析

T10、T12 和 T28 三个孔的孔深基本相同, 分别为 105m、100m 和 100m, 在  $\delta D \sim \delta^{18}O$  关系图(图 2-8a)上, T10、T28 位置基本相同, 相对大气降水线稍有偏离。从地理位置上看, 这二孔处在

潮白河现代河道上，从含氡量和 Cl<sup>-</sup>含量推算，二孔的水样系上世纪 50 年代初之前和工业化之前的补给（II 型水）。

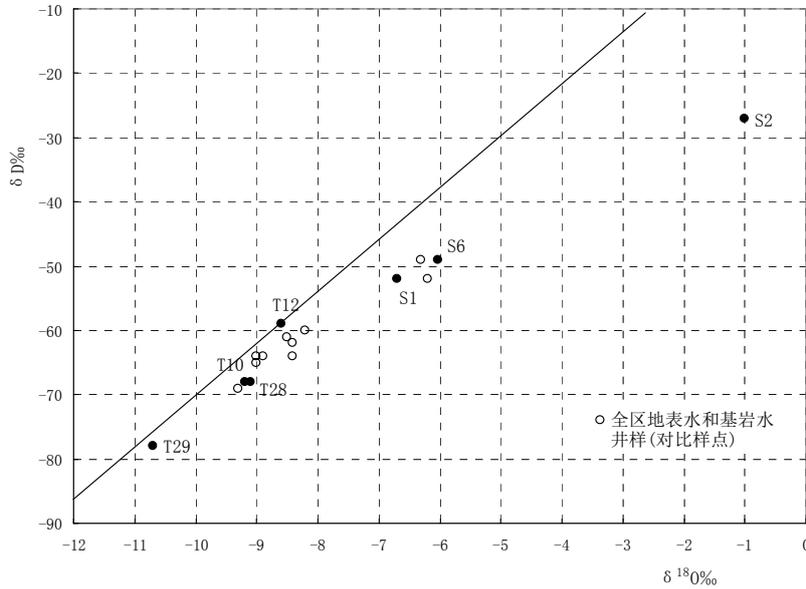


图 2-8a 潮白河流域中上游地下水样品  $\delta D \sim \delta^{18}O$  关系图

相对本片山前补给特征的基岩水井 M4、M6 位置，同位素值明显要低，和 M11 位置相当，反映高程效应更加明显。所以 T10、T28 的稳定同位素值代表上世纪 50 年代初之前，在尚未修建大量水库情况下，潮白河是自然状态下的补给水体，归入河流的集中补给形式。

T12 位于大气水线上，其地理位置处在潮白河现代河道的西侧，当属河间地块，从含氡量推算，属上世纪 50 年代初之前的补给（III 型水），当时地面没有现在的大规模引水渠系，保持着自然的河系状态。相对 M4、M6 而言，因为无蒸发效应，同位素值明显要高。所以 T12 代表了潮白河现代河道西侧河间地块的降水补给值，亦可近似代表北部平原的年均降水补给值。

### 2.2.3 讨论

假设 50 年来，潮白河上游不断修建水库的话，流入本片的潮白河水，其稳定同位素值会作如何变化？

第一个变化趋势是从 T10、T28 样点指向 T12；因为在上游支流因水利工程逐渐断流的话，依靠密云水库库区当地降水的比例会不断增大，很明显，水库的年均补给值向 T12 值接近。

第二个变化趋势，在 T10、T28 样点指向 T12 的直线上，任何点的蒸发效应都反应为向右上方偏离。

如把北部平原的地表水样 S1、S2、S6 和 T12 连成一条直线，表示北部平原最近时期（或最近几年）地表水蒸发效应的上限区间（这里注意，它不是 T12 样点的蒸发线）。

从理论上讲，近 50 年以来，由于不断修建水库，位于本片潮白河现代河道上的井孔，受河道放水的补给影响，其稳定同位素值的分布应该位于 T10、T28——T12——S2 为顶点的三角形区域内（图 2-8b）。

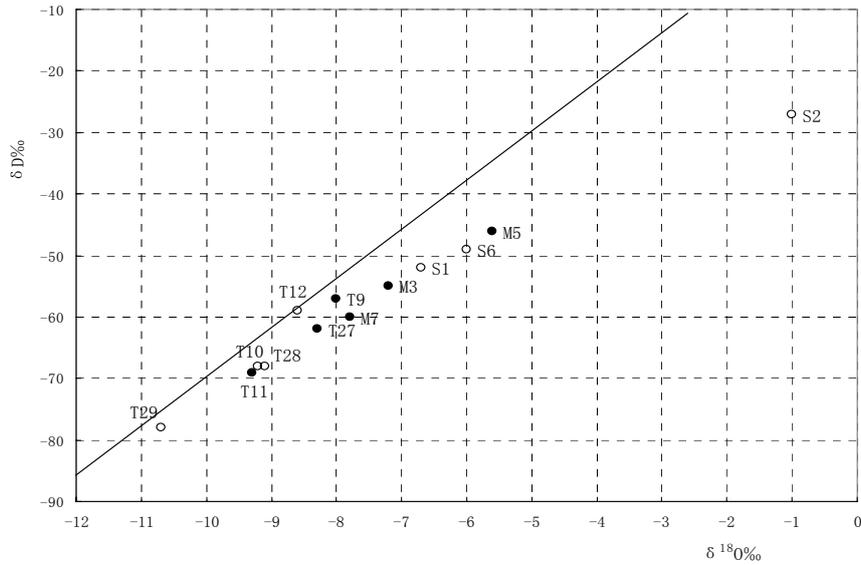


图 2-8b 潮白河流域中上游地下水样品  $\delta D \sim \delta^{18}O$  关系图

下面讨论第二组有氙水 6 件样品，T11（孔深 75m）与 T10、T28 位置相同（图 2-8b），表明以自然状态下潮白河现在河道的河水入渗补给为主。

余下 5 件样品 T9、T27、M3、M5 和 M7 均位于上述的三角区内（图 2-8b），表明是近 50 年密云水库修建以来的不同时期，在潮白河现代河道及其引水渠道上受水库放水的河水补给（集中补给型式）。

其中 T9、T27 为观测孔，孔深在 25~30m；M3、M5、M7 为民用抽水井、井深分别在 70m、70m 和 90m，这二组井孔相比，足以说明开采井水位下降诱导地面水体（河渠）垂直向下入渗的深度和能力。相比之下，观测孔 T11（井深 75m）位于潮白河现代河道的中心位置，仍未明显受到密云水库蒸发水体的影响。

#### 2.2.4 潮白河流域地下水分层

在潮白河流域顺义区天竺—李家桥以北，在潮白河现代河道以及引水渠道位置，地下水的分层性综述如下（表 2-3）。

表 2-3 潮白河流域地下水分层表

含水层位埋深 (m)	地下水补给年代	代表样点
30 以上	现代水 (IV型水), 受地面严重污染影响	T27
70~90	现代水 (IV型水) 近 50 年以来 (或密云水库修建以来)	M3、M5、M7
75~100	核爆前或全新世工业化前或核爆前 (III型水和 II型水)	T12、T28、T10、T11
196	晚更新世古水 (I型水)	T29

(1) T29 样点处在潮白河现代河道位置, 但地下水的补给属于河间地块的就地降雨入渗, 说明在晚更新世并不处在河道之中。就 T27、T28、T29 这组观测孔的资料分析, 潮白河河道在全新世和晚更新世是有变动的。

(2) T28、T10、T11、T12 四孔 (孔深在 75~100m) 保存了全新世 1950 年代初或以前 (尚未大规模修建水利工程包括水库和引水渠道等), 在自然状态下潮白河的补给和河间地块的就地降水补给。

(3) 自大规模修建水库和引水渠道以来, 许多生产井如 M3、M5 和 M7 (井深达到了 70~90m), 井水位下降诱导周边地表水体入渗补给, 说明开采井在以上井深范围内可以扰动周边地下水的分层性。

(4) 现代地面污染影响或危及的深度一般达到 30m, 就北部平原而言, 个别地点可达 50m。

### 2.2.5 小结

潮白河流域顺义区天竺—李家桥以北地区水样既有末次冰期期间或之前补给的古水 (I型水), 又有工业化前的全新世的水 (II型水)、核爆前的全新世的无氡水 (III型水) 和现代水 (IV型水)。水化学成分表明, T10、T28、T29、T12 存在离子交换现象,  $K+Na$  和  $Ca+Mg$  的值发生了明显变化, 体现了离子交换的特征。在潮白河现代河道以及引水渠道位置, 30m 以内的地下水为受地面严重污染影响的现代水, 70~90m 的地下水 (生产井水样) 为近 50 年以来补给的水, 75~100m 的地下水 (观测井水样) 为全新世工业化前或核爆前补给的水, 196m 的地下水 (观测井水样) 为晚更新世古水。

## 2.3 北运河水系地下水同位素特征

### 2.3.1 基本特征

北运河水系共取样品 14 件, 其中基岩井水 1 件 (M11), 余下 13 件均为第四系松散层地下水 (民井样品 2 件、专门监测孔样品 11 件)。样品分布图见图 2-9, 测试数据见表 2-4。

表 2-4 北部西片地下水水化学和同位素样品分析结果

样品号	采样位置	孔深 (m)	pH 值	主要离子 (mg/L)											氢氧同位素(V-SMOW ‰)		
				K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	F <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	铁	偏硅酸	T(T.U)	δD	δ <sup>18</sup> O
T1	沙河 102 队家属院 北院院内	29	7.85	0.07	78.5	87.2	61.1	525	76.8	90.2	0.7	4.38	1.04	15.4	1.1	-67	-9.4
T2	沙河 102 队家属院 北院院内	150	8.42	1.01	94.1	5	0.6	171	36.2	16.6	0.66	0	0.064	0.6	1.0	-70	-10
T3	昌平小汤山三组晒场	29	7.69	26.8	140	89.2	99.6	879	59.0	153.0	5.9	0.62	5.8	27.5	7.1	-56	-7.7
T4	昌平小汤山三组晒场	107	7.98	4.17	105	35.5	10.9	342	21.5	52.3	3.0	0.74	0.73	24.0	<1	-70	-10.1
T5	昌平小汤山三组晒场	127	8.44	2.54	105	20.0	11.5	281	17.0	34.3	2.8	0.43	0.73	23.0	<1	-72	-9.8
T34	昌平马池口村村西南	118	7.85	1.10	12.2	52.1	19.4	256	6.3	15.2	0.3	8.0	0.004	26.1	5.0	-66	-8.9
M9	昌平区西贯村村中	100	7.90	1.03	12.5	52.1	22.7	250	11.8	19.7	0.17	14.6	0.008	25.0	8.6	-68	-9.6
M10	昌平区京城城市学院 西墙外	80	7.96	1.61	5.62	57.1	25.9	236	10.4	30.8	0.17	36.8	0.004	22.0	16.0	-65	-9.4
E10	立水桥水文公司院内	30	8.06	1.01	75.2	33.1	38.5	207	81.1	113.0	0.17	0.22	1.32	7.0	3.7	-68	-8.9
E11	立水桥水文公司院内	63	8.12	1.81	144	16.0	7.0	186	23.3	177.0	1.4	3.1	0.73	14.9	<1	-82	-11.7
E12	立水桥水文公司院内	98	7.69	2.08	52.3	48.1	19.4	266	21.4	71.5	0.37	3.64	1.35	23.9	<1	-81	-11.0
E13	立水桥水文公司院内	190	7.61	2.17	147	20.0	7.9	189	33.9	179.0	1.36	0.76	1.05	14.0	<1	-81	-11.6
E14	立水桥水文公司院内	195	7.58	1.09	144	17.0	7.3	177	38.0	178.0	1.4	0.91	1.1	14.4	<1	-80	-11.3

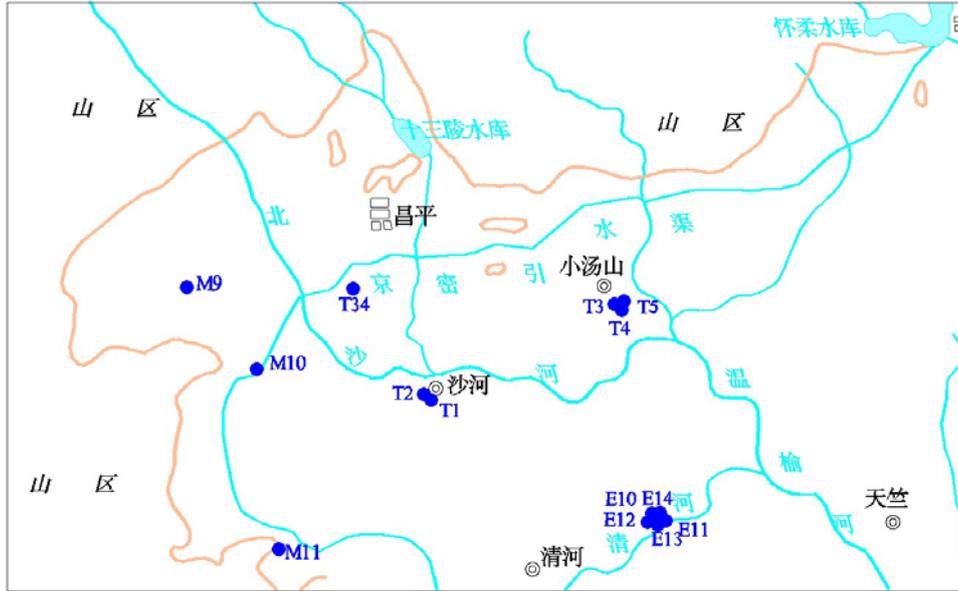


图 2-9 北运河水系取样点分布图

通过三线图（图 2-10）分析，该区样点可以划分为 4 组，第一组为 E11、E13、E14，分布在三线图的右边靠上的区域，分布较为集中，称为 A 组样品；第二组样品为 T2、T4、T5，分布在 A 组样品的下方，分布比较分散，称为 B 组样品；第三组样品为 M9、M10、M11、T34，分布在三线图的左菱形顶角附近，称为 C 组样品；第四组样品为 T1、T3、E10、E12，位于过渡带，称为 D 组样品。

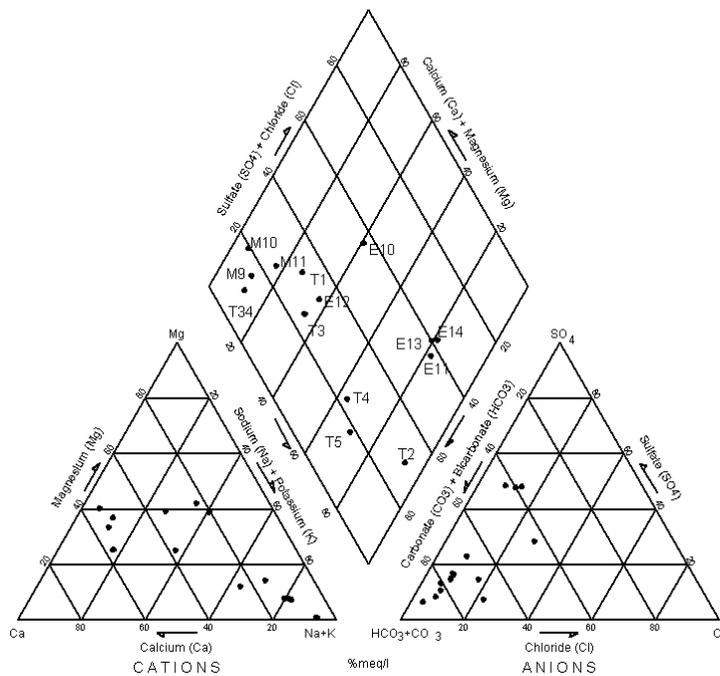


图 2-10 北运河水系样品水化学三线图

从含氟量来看，C 组样品均为有氟水亦为现代水（IV型水），其  $\text{Cl}^-$  浓度是 6.3~12.7mg/L， $\text{NO}_3^-$  浓度是 8~36mg/L，显然全都处在有氧条件下（图 2-11）。

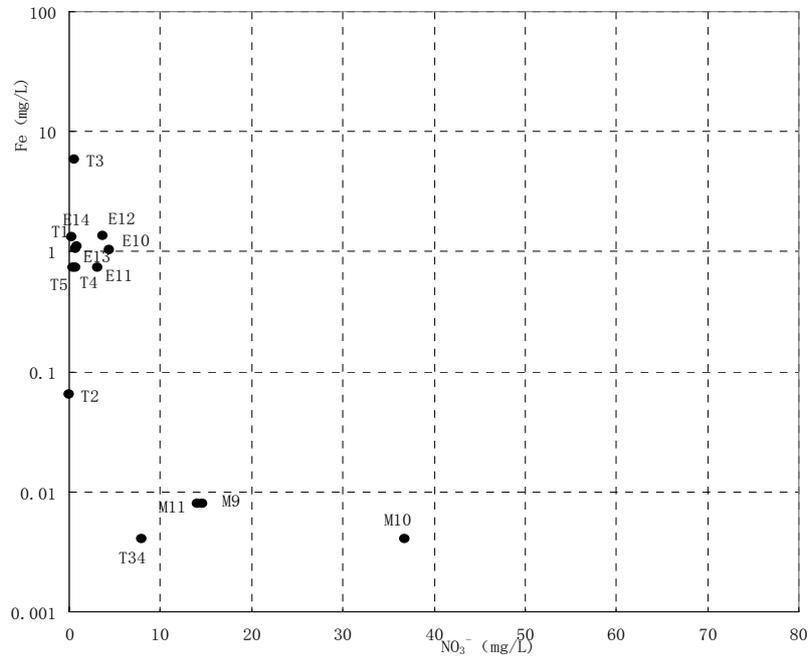


图 2-11 北运河水系样品 Fe~NO<sub>3</sub> 关系图

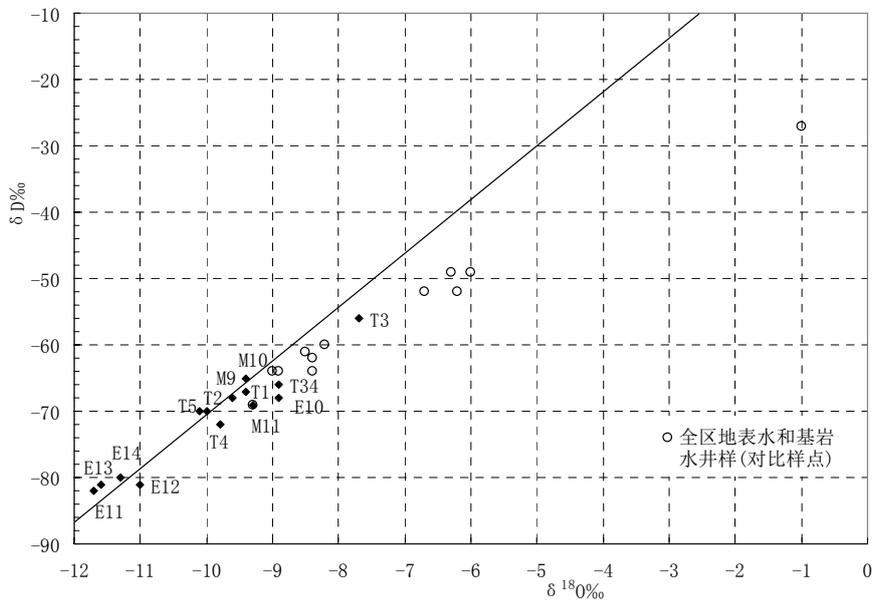


图 2-12 北运河水系样品  $\delta\text{D} \sim \delta^{18}\text{O}$  关系图

以上数据说明这些样品轻微污染，T34 的  $\text{Cl}^-$  浓度为 6.3mg/L，非常接近天然条件下的  $\text{Cl}^-$  浓度输入值，反映出垂向入渗补给的特征。在  $\delta\text{D} \sim \delta^{18}\text{O}$  关系图上（图 2-12），这 4 个样点的分布位置，反

映出各自的高程效应，M11 和 T34 具有一定的蒸发效应。M11 和 T34 偏离大气降水线，反映出这两个样点的蒸发效应。结合各点的具体地理位置，再和全区基岩水井的就地入渗补给（图 2-13）进行对比，除了 M11 样点山前和山区补给外，其余 3 个样点均可归入山前的补给形式，它们的降水平均入渗补给的  $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$  值在  $-9.4\sim 9.6\text{‰}$ 。

A 组样品共 3 件 E11、E13、E14，同时把相同地理位置的 E10、E12 二件样品也放在一起分析。这 5 个样品取自同一位置的不同深度，但 E10 和另外 4 件样品在水化学和同位素成分上存在明显不同。

(1) 在三线图上，C 组样点——E12——A 组样点近似分布在一条直线上，而 E10 明显偏离（图 2-10）；

(2) E10 为有氡水（3.7 T.U），而其余 4 件样品均为无氡水（ $< 1 \text{ T.U}$ ）；

(3) 从  $\text{Cl}^-$  浓度与孔深关系分布图（图 2-13）看出，E10 井深 30m， $\text{Cl}^-$  浓度达到 81.1 mg/L，明显受到地面的严重污染，其余 4 件样品在 21~38 mg/L 之间。

(4) 从稳定同位素来看（图 2-12），E10 的  $\delta^{18}\text{O}$  处在  $-8.9\text{‰}$ ，具有明显的蒸发效应，而 E11~E14 四个点  $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$  值小于  $-11\text{‰}$ ，更靠近大气水线。

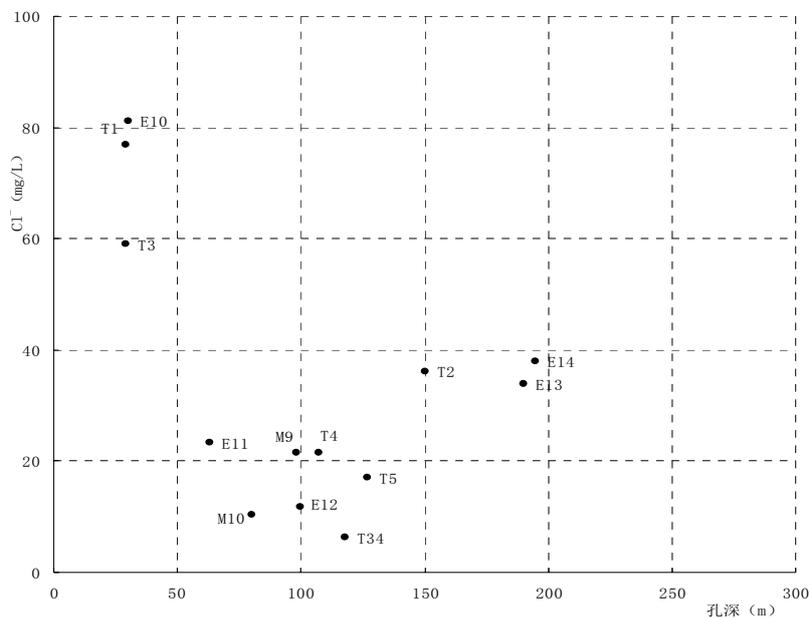


图 2-13  $\text{Cl}^-$  浓度与孔深关系图

以上差异，说明 E10 样品具有明显的垂向入渗的特征，并且在  $\delta\text{D}\sim\delta^{18}\text{O}$  关系图（图 2-12）上，和 C 组样品位置靠近，具有相似的补给特征，属山前补给。

下面对 E11、E13、E14 样点进行分析，该组样品和 C 组样品数据对比见表 2-5。

表 2-5 A 组样品和 C 组样品数据对比表

分析数据	组别 (样品号)	
	A 组 (E11、E13、E14)	C 组 (M9、M10、M11、T34)
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	177~179	15~37
偏硅酸 (mg/L)	14~14.9	22~26
Ca <sup>2+</sup> (mg/L)	16~20	52~57
Na <sup>+</sup> (mg/L)	144~149	12~17
δ <sup>18</sup> O	< -11.00‰	-9.4 ~ -9.6‰

### 2.3.2 讨论

(1) M9、M10、T34 的化学和同位素数据，基本上可以代表当地第四系含水层（大约 100m 深度）接受垂直向下入渗水体的化学成分变化范围。E11（井深 63m）和上述三井资料完全不同，同时和 E10（30m 井深）数据也完全不同，证明 E11 样品在本区不可能来源于垂直向下入渗的结果。

(2) E11、E13、E14 三孔孔深分别为 63m、190m、195m，但化学成分的组成和浓度极为相似，尤其是稳定同位素相似，表明 63m 和 190~195m 这二层水，虽然深度相差 120m 以上，但属同一补给来源。所以推断为当地第四系含水层下面基岩水的顶托补给。

(3) 根据 Ca+Mg~K+Na 关系分析（图 2-14），E11、E13、E14 和 M9、M10、M11、T34 之间存在离子交换现象，显然在基岩顶托补给水体进入到第四系含水层中发生。E12 所处位置说明不仅存在离子交换现象，还伴有和第四系含水层水体一定程度的混合。同样在三线图（图 2-10）和稳定同位素关系图（图 2-12）上也有所反应。

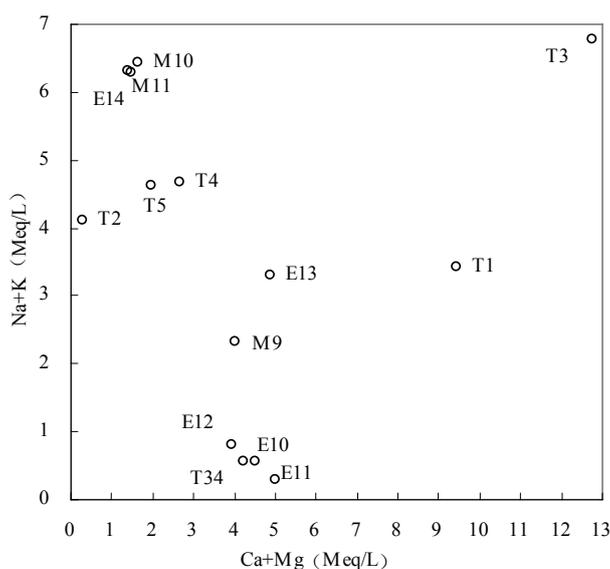


图 2-14 Ca+Mg~K+Na 关系图

(4) 根据 Fe~NO<sub>3</sub> 关系图 (图 2-11), 尽管 E11、E13、E14 样品均处于还原环境 (Fe > 0.1mg/L), 但 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度仍有 0.76~3.1 mg/L, 进一步说明和 E12 有相同之处, E11、E13、E14 样品存在少量第四系含水层水体的混合。它们稳定同位素值分布 (图 2-12) 没有集聚也是一种证明。

(5) E11、E13、E14 三件样品尽管处在还原环境, 但 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 浓度仍高达 177~179 mg/L, 推测在离子交换之前, 基岩顶托补给的水体中可能存在石膏矿物的溶解, 同时间接地反映了这股水体在地层中滞流的时间比较长。

(6) E11、E12、E13、E14 四件样品均为无氟水, 当属山前和山区补给型式, 从稳定同位素值来看存在二种可能: 一为表达高程效应的全新世水 (III型或 II型水), 另一为表达高程效应的晚更新世古水 (I型水), 目前资料尚不足以确认。

B 组 T2、T4、T5 三样品, 井深分别为 150、107、127m, 考虑到地理位置, 结合 T1 (井深 29m) 和 T3 (井深 29m) 二孔一起分析, 根据主要离子浓度 MIC (Major Ionic Concentration, 主要阳离子和阴离子浓度), Cl<sup>-</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 浓度以及氟值的对比 (表 2-6), 讨论如下:

表 2-6 B 组样品主要离子和氟数据对比表

样品号	MIC(mg/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	Cl <sup>-</sup> (mg/L)	T(T.U)
T1	924	90.2	76.8	1.1
T2	427	16.6	36.2	1
T3	1460	153	59	7.1
T4, T5	499~576	52.3~34.3	21.5~17	< 1

(1) T1、T3 样品明显受到地面严重污染, 均属全新世现代水 (IV型水), T2、T4、T5 样品存在轻微污染, 基本上可以划为无氟水, 属全新世核爆前水 (III型水)。

(2) 根据三线图 (图 2-10) 和 Ca+Mg~K+Na 关系图 (图 2-14), T2 和 T4、T5 样品存在二种可能性, 一为结晶岩 (类) 含水层的化学演化, 另一为离子交换。

(3) 根据稳定同位素分析, T1 位于 M9、M10、M11 分布域之中, 属于山前补给型式, T3 明显受到地表水体的蒸发效应影响, 归入河渠的集中补给。T2、T4 和 T5 分布位置靠近, 不同于本区的山前补给分布域 (T1 所在位置), 相比这下, 补给高程还要高些, 推测存在三种可能性, 一为山前和山区补给 (顶托补给); 一为山区河流出山口后在平原的集中补给; 一为和古水的混合。到目前为止, 关于 T2、T4、T5 的补给形式尚无法确认。

### 2.3.3 小结

在北运河水系水化学三线图上, 可以把北运河水系地下水样品区分为 4 组, 这四组样品的水化

学成分差异，反映了地下水的不同来源：A 组样品来源于基岩水的顶托补给，C 组样品来源于大气降水的直接入渗补给。A 组样品和 C 组样品的  $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  含量的变化，表明了这两组样品之间的离子交换。因目前的研究程度有限，很多问题有待深入研究。

### 3 乌鲁木齐河流域水化学与同位素分析

柴窝堡盆地是中、新生代形成的断陷盆地，盆地下伏的基岩表面以柴窝堡——乌拉泊隐伏断裂为界，南山为第三系泥岩构成隔水底板，东山为石炭——二叠系的凝灰岩、砂岩<sup>[30]</sup>。盆地内充填着第四系沉积物，包括卵石、砾石、砂砾和砂、砂和亚粘土等。南山山前多为陡倾的冲积扇、东山山前多缓倾的冲积物。从南北两侧山体向盆地中央倾斜（相当地形等高线 $<1200m$ ），沉积物颗粒由粗变细。在两山之间盆地中央形成一条西北——东南向的低洼地带，基本上和柴窝堡——乌拉泊隐伏断裂走向一致。

通常山前由一系列冲积扇组成，河水出山口在此扇形地带形成地下水的补给区。在河水流量不断减少范围内形成冲积扇的沉积物，定义河流出山口的位置为扇顶<sup>[31, 32]</sup>。在这些地区沿山前由一系列成排的河流把山区汇水流量排泄到平原，结果冲积扇相互叠合，形成山麓冲积扇<sup>[33]</sup>（图 3-1）。因为河道在冲积扇上部（又称扇头）位置深切下去，那么主要在扇顶位置就会发现河道沉积物。

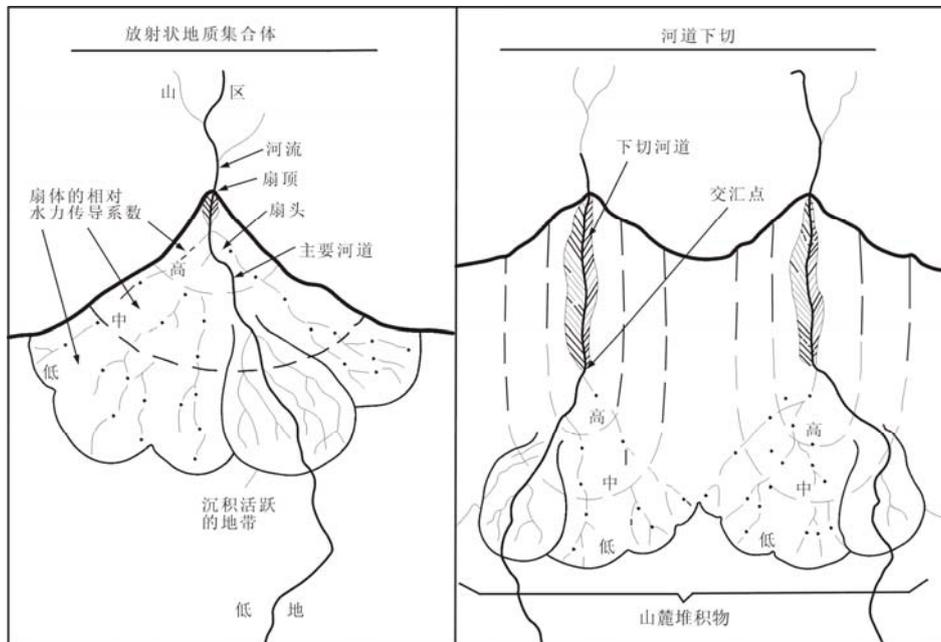


图 3-1 在冲积扇沉积体中沿轴线产生渗透带过程示意图<sup>[31]</sup>

冲积扇具有两种沉积模式，一种是放射状，由扇顶出发，河道沿放射状线分布；另一种是河道

下切，当扇头下切到达扇顶位置就不再向下游扇延伸，这个位置称交汇点，河道底部和冲积扇表面正好相接，河流在这里分叉出支流。所以地下水的流动主要受到冲积扇沉积物结构的影响。

本次在柴窝堡盆地共采集水化学和同位素样品 34 组。主要分布在柴窝堡湖、大小盐湖、乌鲁木齐河流域的青年渠以及乌拉泊水库等（图 3-2）。其中湖水和水库水样品共 6 组、河水样品 4 组、地下水样品 24 组。

水化学样品由新疆第一水文地质工程地质大队实验测试中心进行分析，稳定同位素样品由中国地质科学院地质矿产资源研究所同位素实验室分析。

样品分析结果见表 3-1、表 3-2。另外，表 3-3-1 中还包括收集到的 13 组数据，分别是：柴窝堡湖 4 组、白杨树河 3 组、乌鲁木齐河（青年渠和冰川源头）6 组。

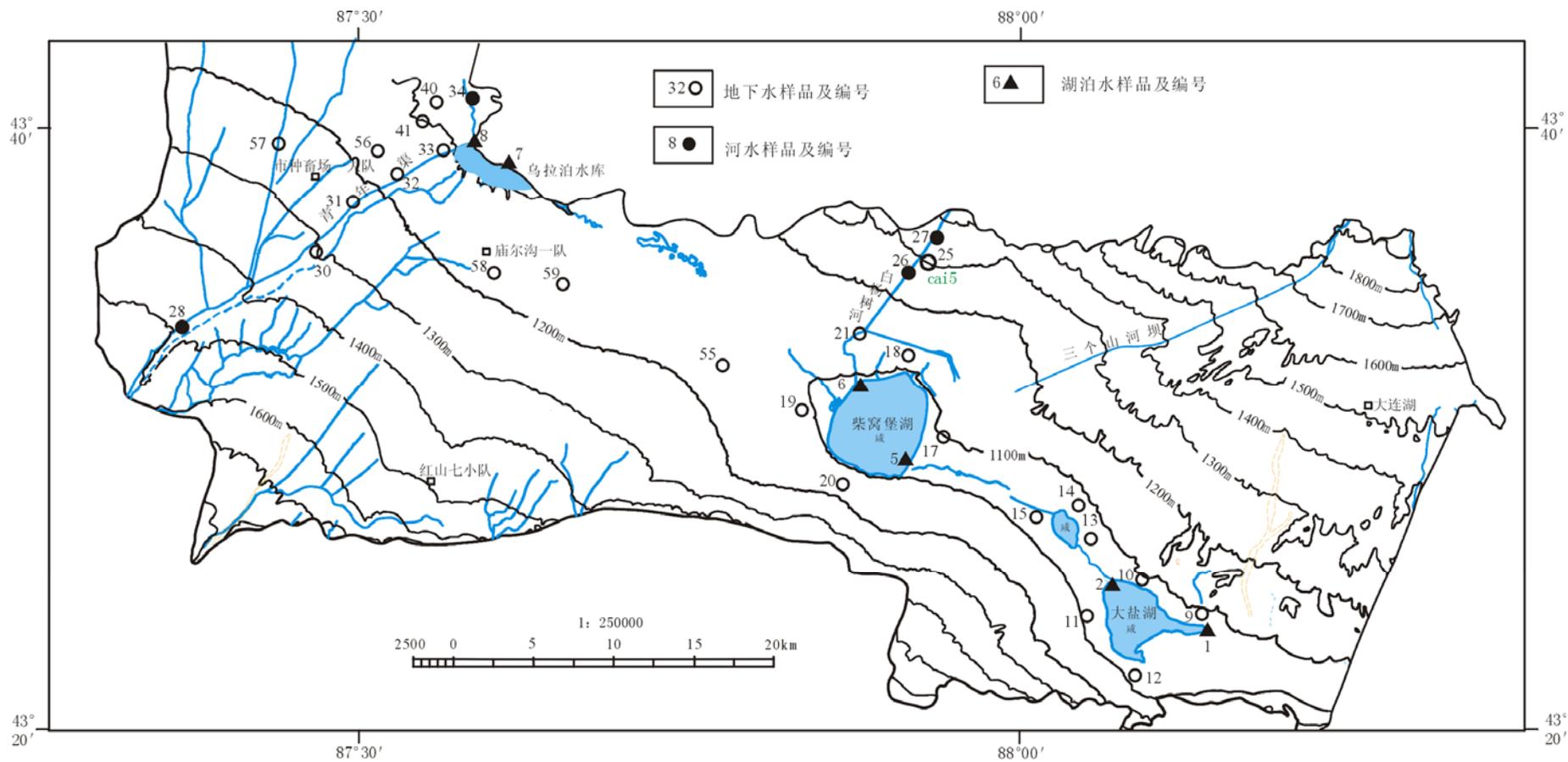


图 3-2 乌鲁木齐河流域柴窝堡盆地水化学和同位素取样点分布图

表 3-1 柴窝堡盆地地表水水化学和同位素样品分析结果

采样类型	样品号	采样位置	取样时间	水温 (°C)	pH 值	主要离子 (mg/L)										稳定同位素 (V-SMOW ‰)	
						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>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	TDS	δD	δ <sup>18</sup> O
湖水	1	大盐湖东南侧	08.6.24		7.7	1731.6	125442	120.4	6002.1	177250	64840.5	787.2	1.2	8.1	375789.5	-24	2.5
	2	大盐湖西北侧	08.6.24		8.42	117.3	20365.2	154.3	324.4	19993.8	16253.4	198.3	0.9	18.5	57347.6	-63	-8.3
	5	柴窝堡湖东南湖水	08.6.23		8.88	28	1367.9	51.3	89.9	744.4	1909.7	413.7	4.9	16	4475.2	-42	-6.7
	6	柴窝堡湖北西岸湖水	08.6.23		8.85	25.1	1256.2	46.1	79	705.5	1709.9	389.3	0.2	16.2	4089.2	-40	-5.9
	7	乌拉泊水库南东地表水	08.6.23		8.26	2.2	51.9	64.1	12.6	45.4	146	140.3	4.5	9.2	406.4	-66	-9.2
	8	乌拉泊水库西北地表水	08.6.23		8.28	2.8	31.2	60.1	8.5	30.1	86.5	147.7	5.9	9.1	308.4	-70	-9.4
	c1*	柴窝堡湖	96.9.16		8.5	21	1095	44.1	65.6	586.7	1415.9	442.4	0.5				
	c2*	柴窝堡湖	97.9.27		8.8	26	1279.1	0.1	70.5	691.3	1743.5	463.8					
	c3*	柴窝堡湖	98.8.13		8.7	21.5	1127.5	44.1	75.3	645.2	1460.1	485.1	13.8				
c4*	柴窝堡湖	99.9.04		8.6	20.5	1198	52.1	74.1	632.1	1522.6	451.5	4.7					
河水	26	白杨河地表水	08.6.25	21.7	8.42	0.5	9.6	43.3	5.3	7.1	25.9	136.7	1.2	11.7	177.8	-65	-9.9
	27	白杨河地表水	08.6.25	18.1	8.08	0.5	11.1	43.3	6.6	7.8	28.8	149.5	1.4	11.5	186	-66	-10.1
	28	乌鲁木齐河地表水	08.6.25	13.8	8	1.4	12.4	47.3	7.8	8.9	31.2	126.9	5.1	8.4	186.2	-55	-8.7
	b1*	白杨树河	83.11.08		7.7	1.2	15.9	54.1	8.5	16	57.6	146.4	2.4				
	b2*	白杨树河	84.5.24		7.9	1.3	13.6	50.1	7.3	14.2	62.4	131.2	3.3				
	b3*	白杨树河	84.8.21		8.1	0.8	8.9	28.1	6.1	7.1	19.2	88.5	3.2				
	34	乌拉泊管理站青年渠	08.6.20	17.6	8.18	1.8	128	79.4	18	74.4	259.4	227.6	3.8	9.9	689.4	-70	-9.5
	q1*	青年渠	89.9.01		7.7	0.4	4.8	28.5	4.6	4.3	2.9	90.9	5.36				
	q2*	青年渠	90.8.25		7.8	0.9	6.8	32.9	4.4	0.9	19.2	106.8	4.18				
	q3*	青年渠	91.8.30		7.7	0	5.0	30.1	3.6	0	14.4	91.5	3.81				
	q4*	青年渠	92.9.05		7.8	1.0	7.5	34.1	6.1	1.0	28.8	109.8	3.9				
S <sup>☆</sup>	上大西沟	92.05		7.7	0.064	1.115	13.447	1.434	1.656	1.256	34.409	1.256					
雪水	snow <sup>☆</sup>	上大西沟	92.05		6.91	0.047	0.223	1.052	0.072	0.351	0.177	3.063	0.177				-12.7

注: \*——数据来源: Yangxiao Zhou,等., 2007<sup>[34]</sup>

☆——数据来源: Williams, 等., 1995<sup>[35]</sup>

表 3-2 柴窝堡盆地地下水水化学和同位素样品分析结果

样品号	采样位置	取样时间	水温 (℃)	pH 值	主要离子 (mg/L)										稳定同位素 (V-SMOW ‰)	
					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>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	TDS	δD	δ <sup>18</sup> O
9	大盐湖岸东盐湖电工厂	08.6.24	13.7	8.1	1.7	151.7	157.1	21.4	205.6	353.5	178.2	22.2	23.8	1026	-73	-10.9
10	大盐湖东南侧	08.6.24	13.2	7.68	1.0	47.6	88.2	17	76.2	151.8	164.8	3.7	22.5	490.6	-75	-11.1
11	大盐湖岸西	08.6.24	12.5	7.95	1.4	86.4	100.2	15.8	82.2	211.3	213.6	6.3	24.5	635.1	-74	-10.9
12	大盐湖岸南	08.6.24	14.0	8.15	1.0	80.2	55.3	5.8	70.2	115.3	134.2	5.3	22.9	423.3	-70	-11.1
13	小盐湖岸东	08.6.25	12.6	8.1	0.6	18.2	28.1	5.3	24.8	30.7	76.3	1.7	17.6	165.4	-78	-11.8
14	小盐湖岸北	08.6.25	12.4	7.9	1.0	23.8	36.1	4.4	39	39.4	74.4	4.2	15.9	201.2	-81	-11.6
15	小盐湖岸西	08.6.25	12.6	7.95	0.7	11.3	52.1	6.8	40.8	65.3	67.1	3.1	15.3	229	-80	-11.6
17	104 团 10 连	08.6.23	11.0	8.02	0.8	16.0	63.3	9.7	38.3	111.4	67.1	5.5	16.9	295.6	-77	-11.5
18	柴窝堡林场开采井	08.6.23	13.1	8.1	0.6	19.9	24.0	4.9	9.6	30.7	91.5	3.8	16.9	156.4	-75	-11.2
19	柴窝堡湖西岸喀拉房子	08.6.23	11.5	8.21	1.6	66.7	40.9	9.2	19.5	78.8	218.5	5.6	19.0	351	-87	-12.1
20	柴窝堡湖南西机井	08.6.23	12.5	8.15	1.6	72.1	40.1	7.8	19.5	74	234.9	3.2	18.6	354.8	-91	-13.2
21	柴窝堡湖北第六水源地	08.6.23	12.6	8.2	1.2	77.2	30.1	6.6	28.4	90.3	163.5	4.2	421.5	339.8	-75	-11.4
25	柴窝堡白杨沟	08.7.1	15.1	7.65	1.0	13.0	42.1	6.1	14.9	52.8	106.8	4.2	12.8	201.1	-78	-11.0
30	市种畜场 1 大队 1 队	08.6.26	11.5	7.88	1.6	21.4	61.3	8.5	12.4	84.5	152.6	16.7	10.6	293.5	-70	-10.0
31	市种畜场 1 大队 2 队	08.6.26	11.9	7.9	1.6	21.5	70.1	10.9	23	107.6	140.3	13.8	9.4	328.2	-63	-9.9
32	大东沟水源地	08.6.20	10.6	8.08	2.2	37.4	66.1	8.0	21.3	111.4	153.8	12.4	10.5	346.4	-61	-10.0
33	乌拉泊机动车驾驶员试场	08.6.19	24.1	7.98	1.6	19.1	54.1	6.6	17	67.2	123.3	6.8	11.2	246	-61	-9.9
40	乌拉泊成功砂厂	08.6.20	10.8	8.08	1.9	33.8	74.1	9.7	35.4	120.1	149.5	9.5	11.7	371.2	-69	-10.2
41	乌拉泊新光公司砂厂	08.6.20	11.7	7.9	3.8	64.7	216	28.2	159.5	432.3	140.3	18.3	12.3	1005	-69	-10.1
55	柴窝堡湖第七水源地	08.6.23	14.8	8.2	1.8	61.8	40.1	7.5	16	68.2	216.6	3.5	19.4	326.9	-83	-12.2
56	乌市乌拉泊甘河水源地	08.6.19	13.2	8.02	1.7	22.8	56.1	7.3	17.7	74	140.3	11.4	10.6	272	-65	-10.0
57	西山水源地	08.6.18	12.2	8.1	3.0	139.2	68.9	11.7	36.2	294.9	212.3	16.5	13.2	690	-68	-10.2
58	乌市草原站机井	08.6.19	10.3	8.05	1.2	18.6	46.1	6.6	14.2	50	135.5	6.0	16.1	226.8	-64	-10.5
59	乌县托里乡乌拉泊村机井	08.6.19	12.3	8.0	2.4	205.0	205.2	36	354.5	456.3	141.6	25.0	15.9	1371	-69	-10.6

### 3.1 地表水样品分析

地表水样品分为两类：河水和湖泊（水库）水。

河流样品取自乌鲁木齐河流域（包括上大西沟、青年渠、青年渠首河段）和白杨树河。湖泊样品取自柴窝堡湖、大盐湖和乌拉泊水库。

#### 3.1.1 河水化学成分分析

##### (1) 乌鲁木齐河

Williams 等 1992 曾在乌鲁木齐河源头上大西沟位置取过冰雪样品（59 次）和河水样品（32 次），其化学成份数据见表 3-2。由表可见冰雪样品化学成份中  $\text{HCO}_3^-$  占阴离子平均浓度的 61%， $\text{Ca}^{2+}$  占阳离子浓度的 64%，认为是粉尘层中含有碳酸盐风化物质造成的。河水样品的化学成份中， $\text{HCO}_3^-$  占阴离子平均浓度的 67%， $\text{Ca}^{2+}$  占阳离子浓度的 78%，河水的平均浓度是季节性融雪的 5-20 倍。说明流域内碳酸盐岩石以很快的速度进行风化<sup>[35]</sup>。

青年渠 4 次采样的数据（1989-1992 年） $\text{Cl}^-$  含量在 0~4.3mg/L（上大西沟在 0.35-1.65mg/L）， $\text{NO}_3^-$  在 3.9~5.36mg/L（上大西沟在 0.17~1.25mg/L）（图 3-3）。这些样品的取样时间和上大西沟样品的取样年份（1992 年），大气污染影响都可以忽略不计，因为工业燃煤的大气污染物中  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  是主要致酸物质，所以本区  $\text{Cl}^-$  和  $\text{NO}_3^-$  含量的输入主要和当地地面环境有关。

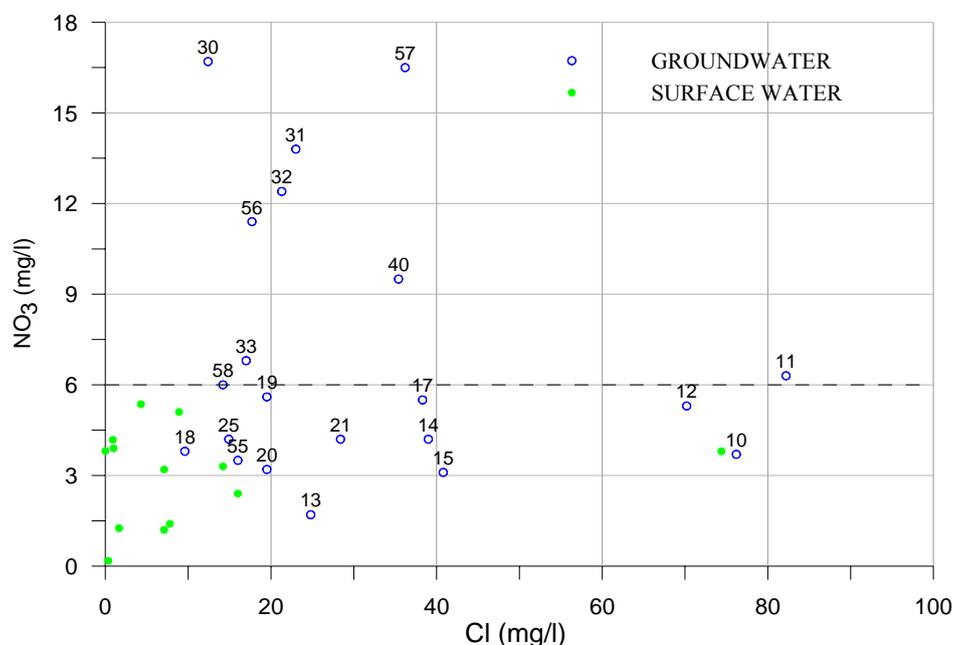


图 3-3 柴窝堡盆地河水和地下水  $\text{Cl}^-$  和  $\text{NO}_3^-$  关系图

本次 2008 年 6 月采取的乌鲁木齐河青年渠（28 号）和管理站渠首（34 号）样品  $\text{Cl}^-$  含量在 8.9~

74.4 mg/L,  $\text{NO}_3^-$ 在 3.8~5.1mg/L。以上数据与青年渠 1992 年以前 4 次采样的数据相比较,  $\text{NO}_3^-$ 含量基本相似, 但其它溶质浓度明显增长, 原因是与当地地面环境污染有关, 大气污染影响并不明显。

### (2) 白杨树河

将 1983~1984 年的数据和 2008 年的数据进行对比:

① 河水化学成份季节性变化明显, 5、6、11 月采集的样品的 TDS 为 283.4~334mg/L, 表明河水的补给源以地下水为主; 而 8 月一次样品的 TDS 仅为 161.9mg/L, 显然融雪水比重增大。

② 5 次数据  $\text{NO}_3^-$ 浓度变化范围为 1.2~3.3mg/L, 和乌鲁木齐河流域相似, 表明目前大气污染并不明显;  $\text{Cl}^-$ 浓度变化在 7.1~16mg/L 之间, 和地面环境有关。

③ 这两组相距 25 年的数据对比, 说明当地大区域的环境变化不明显, 基本仍保持自然状态。

## 3.1.2 湖泊水的化学成分分析

### (1) 柴窝堡湖

柴窝堡湖水共采水样 6 次, 1996~1999 年 4 次, 2008 年 2 次, 相隔 10 年的数据对比可以看出:

① 1996-1999 年的  $\text{Cl}^-$ 浓度变化在 586.7~691.3mg/L,  $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度在 1415.9~1743.5mg/L; 而 2008 年的  $\text{Cl}^-$ 浓度变化在 705~744 mg/L,  $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度在 1709.9~1909.7mg/L。这些成份存在一定程度的增长, 反映出 10 多年来因四周开采地下水的影响, 使进入柴窝堡湖的天然排泄量减少, 而多年平均蒸发量相对是稳定的。

② 下面把 2008 年两次数据和 1996 年数据进行对比, 先计算二者之间各项化学成份的增减量(前者减去后者), 再用化学平衡原理估计主要溶解矿物的类别。

a) 数据相减后发现  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 等离子含量都是增长的, 而  $\text{HCO}_3^-$ 含量却是减少的, 我们可以假设用  $\text{CaCO}_3$  饱和和沉淀来平衡。

b) 余下 6 种离子的增量, 按照易溶矿物溶解度排序进行平衡<sup>[36, 16]</sup>, 结果见表 3-3。

表 3-3 柴窝堡湖的水化学平衡计算表 单位: mmol/L

样品号	NaCl	MgCl <sub>2</sub>	KCl	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CaSO <sub>4</sub>	CaCO <sub>3</sub> ↓
5 号样 (1996 年)	2.26	1.0	0.18	4.80	0.34~0.42	0.24
6 号样 (1996 年)	2.12	0.55	0.11	3.44	0.49~0.66	0.44

柴窝堡湖的水均衡特点是边补给边蒸发, 当在某一时段(1996~2008 年)补给量小于蒸发量时, 湖水化学成分反映的蒸发特征是  $\text{Cl}^-$ 和  $\text{SO}_4^{2-}$ 的累积。其化学成分组成除  $\text{CaCO}_3$  (方解石) 沉淀外, 包含的溶解成份有盐类(石盐 NaCl、钾盐 KCl、镁盐  $\text{MgCl}_2$ ) 和芒硝类(无水芒硝  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、钙芒硝

Na<sub>2</sub>Ca (SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>。

## (2) 大盐湖

柴窝堡盆地大盐湖水经受着强烈的蒸发效应，不断析出盐分。这从湖水样品（1号样、2号样）的 Cl<sup>-</sup> 含量（分别为 177250mg/L 和 19993.8mg/L），以及稳定同位素处在蒸发线上（图 3-4）可以得到证明。

利用大盐湖湖水样品的化学分析，按照易溶矿物溶解度排序进行平衡计算<sup>[36, 16]</sup>，结果见表 3-3-4。

表 3-4 柴窝堡盆地大盐湖水的水化学平衡计算表 单位 mmol/L

样品号	NaCl	MgCl <sub>2</sub>	KCl	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
1 号	4454.6	247.0	44.4	6.45	496.5
2 号	533.4	13.3	3.0	1.63	169.0

上表说明，湖水全部蒸发后产生的矿物主要是石盐（NaCl）和无水芒硝（Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>），其它次要矿物为钾盐（KCl）、镁盐（MgCl<sub>2</sub>）和天然碱（Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>）。

## 3.2 地表水的稳定同位素分析

本次稳定同位素 δD 和 δ<sup>18</sup>O 测试样品共 10 组，其中 3 组为河水，7 组为湖水(图 3-4)。白杨树河和乌鲁木齐河河水样品的氘剩余 d<sup>[21, 37, 7]</sup> (d = δD - 8δ<sup>18</sup>O) 变化在 14.2~14.8‰之间，平均值为 14.5‰。根据新疆奎屯河流域南洼地下水 10 组样品计算出的平均值为 15‰<sup>[36]</sup>。相比于全球大气水线 d = 10‰而言，要高出 4.5~5.0‰，这和新疆当地的地理位置和干旱气候有关。根据 Yamanaka 等 (2004)<sup>[39]</sup>对乌鲁木齐市降水的逐月数据分析的研究，每年秋后到次年春季降水的 d 值明显要高。显然当冰山积雪融化以后形成的河水就可以被反映出来。

取自柴窝堡湖的 5 号和 6 号样品（图 3-4），因该湖是当地地下水的排泄带，来自不同方向的排泄水，其稳定同位素可以有变化，所以不同位置的湖水样品会存在区别，同时该湖湖水又在不断蒸发。在图 3-3-4 上这两个样品的位置是边补给边蒸发的结果。

大盐湖 1 号样品的位置可视为柴窝堡湖水下泄到大盐湖后发生的蒸发结果，相比之下，大盐湖 2 号样品却是由当地地下水(相当于地下水 9、10、11、12 号样)在地面发生蒸发的结果。这样很容易得出 5、6 号样——1 号样，9、10、11、12 号样——2 号样两条近似平行的蒸发线（图 3-4）。

乌拉泊水库及其下游取的样品（7、8、34 号样品）都聚集一起，反映水库内水体比较均匀混合，同时存在蒸发现象。

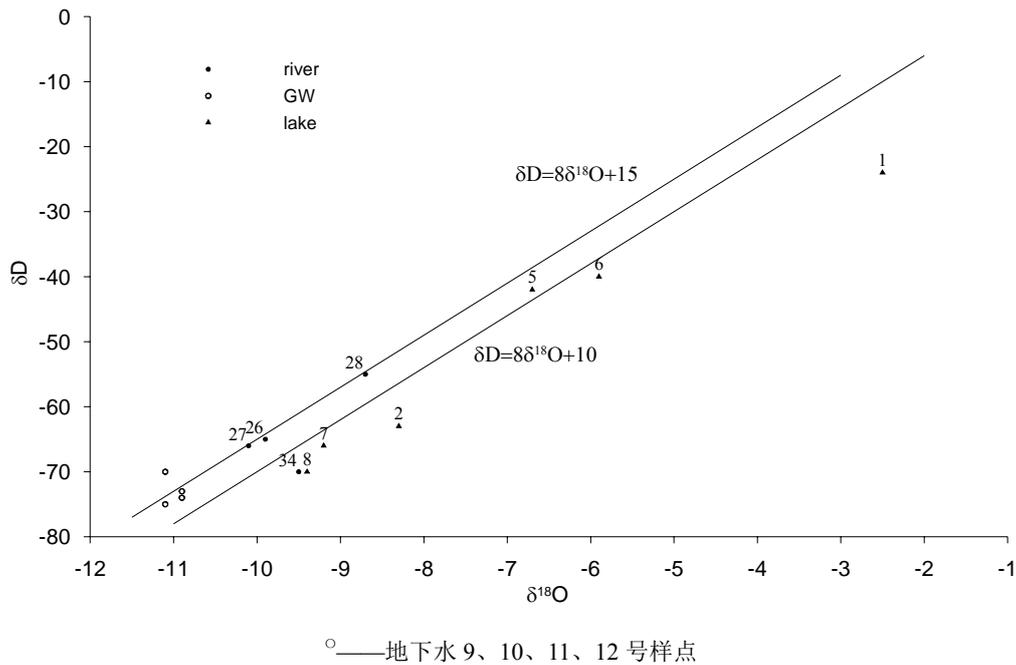


图 3-4 柴窝堡盆地地表水  $\delta D$  和  $\delta^{18}O$  关系图

### 3.3 地下水样品分析

地下水共取样 24 件，其中柴窝堡盆地内 16 件，乌鲁木齐河沿河及西北方向 8 件。

#### 3.3.1 $Cl^-$ 和 $NO_3^-$ 分析

在乌鲁木齐河的源头，冰雪和融雪水的  $NO_3^-$ 含量在 0.18~1.26mg/L， $Cl^-$ 含量在 0.35~1.65mg/L，这组数据代表来自大气圈的降水输入。青年渠（乌鲁木齐河引水）和乌鲁木齐河河水的  $NO_3^-$ 含量在 3.81~5.36mg/L， $Cl^-$ 含量在 0~8.9mg/L。白杨树河的  $NO_3^-$ 含量在 1.2~3.3mg/L， $Cl^-$ 含量在 7.1~16mg/L。这些河水样品为来自地下水的补给和降水相混合的结果，反映出研究区的地质环境背景。

地下水样品一共 24 件，以  $Cl^- = 100 \text{ mg/L}$  为界划分为二组。

其中  $Cl^- \geq 100 \text{ mg/L}$  共有 3 件样品，分别为：

9 号（大盐湖电工厂）： $NO_3^- = 22.2 \text{ mg/L}$      $Cl^- = 205.6 \text{ mg/L}$ ；

41 号（新光公司砂厂）： $NO_3^- = 18.9 \text{ mg/L}$      $Cl^- = 159.5 \text{ mg/L}$ ；

59 号（乌拉泊村机井）： $NO_3^- = 25 \text{ mg/L}$      $Cl^- = 354.5 \text{ mg/L}$ 。

由于三个生产井样品孤立地分布在区内，并且都处于人口密集区（工厂和村子），明显表现出受水井周边人为污染影响。

另一组样品  $Cl^- < 100 \text{ mg/L}$  共有 21 件样品（图 3-3）。

在  $NO_3^- \sim Cl^-$ 关系图上，以  $NO_3^- = 6 \text{ mg/L}$  为界可以分出二组：

**A组:**  $\text{NO}_3^- \leq 6 \text{ mg/L}$  共 14 件样品 (其中 11 号样  $\text{NO}_3^- = 6.3 \text{ mg/L}$  划在 A 组);

**B组:**  $\text{NO}_3^- > 6 \text{ mg/L}$  共 7 件样品。

### (1) A 组样品分析

这组样品分布特征如下:

①  $\text{NO}_3^- \leq 6 \text{ mg/L}$  和乌鲁木齐河 (青年渠)、白杨树河的背景值相似 (图 3-3-5), 说明在柴窝堡盆地内补给区地面的植被环境相似, 没有明显的人为耕作和施用化肥的影响。

②  $\text{Cl}^-$  含量  $70 \sim 80 \text{ mg/L}$  的样品井位 (10、11、12 号样) 均围绕大盐湖分布;

$\text{Cl}^-$  含量  $20 \sim 40 \text{ mg/L}$  的样品井位 (13、14、15、17、21 号样) 均分布在柴窝堡湖和大盐湖一线的东北部;

$\text{Cl}^-$  含量  $10 \sim 20 \text{ mg/L}$  的样品井位分布在乌拉泊水库和柴窝堡湖一线的两侧, 在其东北部有二个样 (18 和 25 号样), 在其西南部有四个样 (55、19、20、58 号样)

其中 18 和 25 号样的  $\text{Cl}^-$  含量与其附近的白杨树河河水数据近似。

③ 从区域的井位分析, 大盐湖地表水 1 号样证明大盐湖是柴窝堡盆地内氯化物的源头 (表 3-4), 其蒸发形成的盐分可以通过当地的风力搬运, 一种可能是搬运到冲积扇的上部补给区, 另一种可能是搬运到井位附近入渗, 总之离大盐湖距离越近,  $\text{Cl}^-$  含量相应就越高。这就直接导致地下水中的  $\text{Cl}^-$  含量输入存在差异。

④ 取样点位置相互靠近的  $\text{Cl}^-$  含量相似 (图 3-2、图 3-3), 有以下样品分组: 10、11、12; 13、14、15; 17、21; 18、25; 19、55、20; 58。

### (2) B 组样品分析

$\text{NO}_3^- > 6 \text{ mg/L}$  的样品共 7 件, 井位都分布在乌鲁木齐河 (青年渠) 的西北方向,  $\text{NO}_3^-$  含量增长超出区域背景值 ( $\text{NO}_3^- \leq 6 \text{ mg/L}$ ), 明显受到当地工农业生产活动的影响, 尤其是农业耕种。

## 3.3.2 $\text{HCO}_3^-/\text{SiO}_2$ 分析

天山山脉主要由沉积岩组成, 局部分布变质岩和火成岩。研究区的南山和东山基岩山区主要分布第三系、侏罗系、三叠系、二叠系和石炭系地层, 其中的石炭系以粉砂岩、凝灰岩为主, 含少量中酸性火成岩和变质岩。

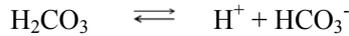
位于山口的冲积扇松散堆积物的矿物组成直接和山区内部的岩层分布相关联。本区研究以铝硅酸盐矿物 (包括长石、云母) 作为地下水补给区松散堆积物的标记矿物, 位于不同位置的冲积扇堆积物其标志矿物的成分和含量都会存在差异。相应不同位置的地下水补给区, 因标记矿物的成分和含量的差异可以通过地下水中  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{SiO}_2$  含量的关系反映出来<sup>[16-17]</sup>。

假定在一个补给区土壤带的标记矿物组成相似, 那么当地面水体入渗通过土壤带时, 在植被根

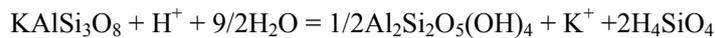
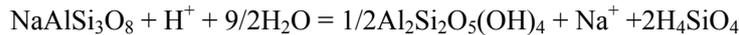
系部位溶入  $\text{H}_2\text{CO}_3$ :



当水体的 pH 值分布在 6~9 之间时, 水中以  $\text{HCO}_3^-$  形态为主, 则有:



当水和铝硅酸盐矿物反应时最终在水中形成  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ 。下面举两个简单的例子说明 (钠长石→高岭土、微斜长石→高岭土):



以上关系说明  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  含量的产生依赖于  $\text{H}^+$  的消耗, 而  $\text{H}^+$  的消耗量又与  $\text{HCO}_3^-$  含量成正比, 所以地下水中  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  含量和  $\text{HCO}_3^-$  含量之间会出现呈正比现象。在实际工作中实验室测试分析 Si 的含量均以  $\text{SiO}_2$  (mg/L) 表示, 如果出现正硅酸 ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ) 或者偏硅酸 ( $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ) 表示时相互可以换算:



把全部 24 件地下水样品的数据列在图 3-3-5 上, 根据图上点位的分布状况分析如下:

① 9、10、11、12 号四件样品的  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{SiO}_2$  (此次水质分析用  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  表示) 近似分布在一条直线上, 呈正比关系, 说明四件样品可能在同一冲积扇入渗。因为标记矿物的组成和含量相似, 但入渗位置的地面存在差异, 因植物根系提供的  $\text{CO}_2$  输入量不同。

② 13、14、15 号三件样品和 17、18、21 号样品的分布与 9、10、11、12 号样品组情况相同, 它们可能所在冲积扇的标记矿物相似, 但入渗位置的  $\text{CO}_2$  输入量存在差异。

③ 25 号取样的地理位置紧靠地表水 26、27 号样品, 在图 3-5 上分析, 既不同于 17、18、21 号三件样品, 也不同于 26、27 号二件样品 (地表水), 位置介于二者之间。推测该样品受到白杨树河河水的直接补给。

④ 19、55 号二件样品在图 3-3-5 上紧密分布在一个位置, 说明这二件样品不仅可能属于同一冲积扇补给, 而且入渗位置地面环境也相同 ( $\text{CO}_2$  输入相同)。另一组 58、59 号样品与 19、55 号样品情况相同。

⑤ 9 号和 59 号样品, 虽然受到当地严重的地面污染 ( $\text{NO}_3^-$  与  $\text{Cl}^-$  分析), 但是并没有明显影响  $\text{HCO}_3^- \sim \text{SiO}_2$  的分析, 说明污染和未污染水体在地层中是分层分布的, 只是在抽水井抽水时才发生混合。实际上  $\text{NO}_3^- \leq 6\text{mg/L}$ ,  $\text{Cl}^- < 100\text{mg/L}$  的地下水样品都受到了地面污染, 作为污染源, 大盐湖蒸发盐主要由盐类和芒硝类矿物组成, 经过地面风力搬运, 推断是在井位附近入渗, 而不是补给区入渗。

⑥ 20 号样品和 19、55 号样品略有差异, 相互之间并不构成  $\text{HCO}_3^- \sim \text{SiO}_2$  的正比关系, 所以 20 号样单独列为一组。

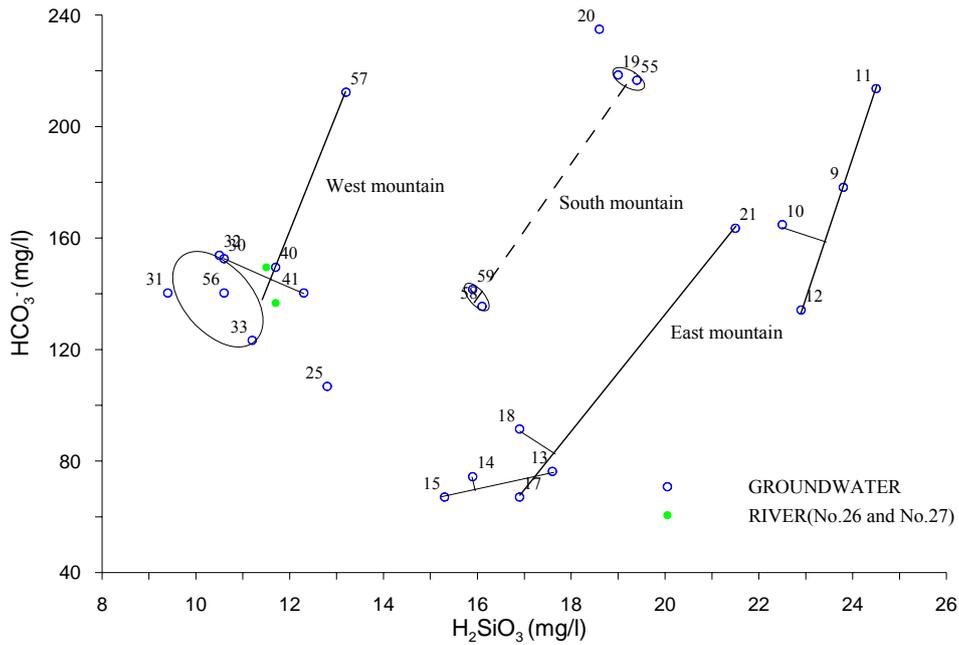


图 3-5 柴窝堡盆地地下水  $\text{HCO}_3^- \sim \text{SiO}_2$  关系分析

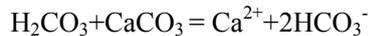
⑦ 分布在乌鲁木齐河（青年渠）西北方向的样品共为 8 件。在图 3-5 上除 57 号样品外，余下 7 件均聚集分布，说明后者所处环境从补给入渗位置的标记矿物构成和  $\text{CO}_2$  输入均比较趋同。由于该地区已属农业耕作区，人为活动较多，更多的细节情况不明。

⑧ 分布在东山、南山和西山（乌鲁木齐河西北部）的山口冲积扇补给区，具有各自类似的标记矿物分布特征。在图 3-5 上，东山的特征大致可以用 11 号样和 17 号样的连线表示，南山大致用 19 号样和 58 号样的连线表示，西山大致用 57 号样和 40 号样连线表示（因为这两个点距乌鲁木齐河最远，受河水影响最小）。这三根直线近似地代表了三个不同补给区的  $\text{HCO}_3^- \sim \text{SiO}_2$  之间的正比关系。

⑨ 因为沉积物是各种矿物的混合体。上述三根直线关系证明不同补给区的矿物混合存在差异：

- 1) 铝硅酸盐矿物种类和含量在沉积物中所占比例不同；
- 2) 非铝硅酸盐矿物在沉积物中同样存在不同。

例如在含碳酸的水中，方解石溶解产生  $\text{HCO}_3^-$  但不产生  $\text{SiO}_2$ ，



结果会改变  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{SiO}_2$  的数量关系。

### 3.3.4 $\delta\text{D}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 关系分析

对本区地下水样品  $\delta\text{D}$  和  $\delta^{18}\text{O}$  数据分析立足于以下前提：

在每个山口冲积扇入渗补给的水源、来自山区汇水区输出的地表水、入渗以后径流到盆地排泄带取样，所以决定样品稳定同位素值的因素有两个<sup>[40]</sup>：

① 全新世以来各个山区汇水区的地表水的平均补给高程；

② 在晚更新世，柴窝堡盆地可能存在降水补给，这部分水称作古水，定义为非现代气候条件下的补给，其实 20 号样品明显有古水痕迹。

实际上样品的稳定同位素值都可能存在混合现象，相当于现在不同山口冲积扇补给的地表水和晚更新世补给的古水混合。由于本次水样取自生产井，对位置接近的井位，其取水深度一般也非常近似，可能混合也较接近。而不同冲积扇排泄带的样品，其混合比可能是不同的。所以现有数据是不能单纯用高程效应来解释的。

全部地下水样品共 24 件标在图 3-6 上，图上对比线代表当地降水线  $\delta D = 8\delta^{18}O + 15$ 。

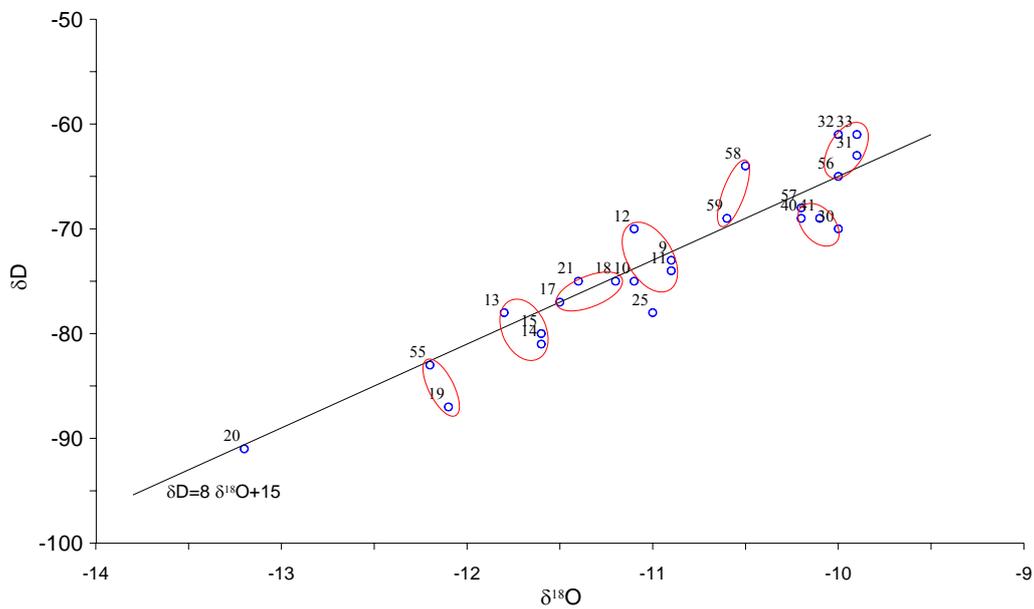


图 3-6 柴窝堡盆地地下水  $\delta D$  和  $\delta^{18}O$  关系图

全部样点的数据在图 3-6 上的分布可以结合以下资料一起分析：

- ① 取样井位置相互靠近；
- ② 水样的  $NO_3^- \sim Cl^-$  关系分析；
- ③ 水样的  $HCO_3^- \sim SiO_2$  关系分析。

以上分析说明取样位置、 $NO_3^- \sim Cl^-$  关系、 $HCO_3^- \sim SiO_2$  关系和  $\delta D \sim \delta^{18}O$  关系四者的解释基本上是一致的（表 3-5）。

表 3-5 乌鲁木齐河流域柴窝堡盆地地下水流系统划分表

分类	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -Cl <sup>-</sup> (mg/L) 关系分析					HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ~SiO <sub>2</sub> 关系分析	δD 和 δ <sup>18</sup> O 关系分析
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ≤ 6			NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> > 6 Cl <sup>-</sup> < 100	Cl <sup>-</sup> > 100		
	Cl <sup>-</sup>						
	10~20	20~40	70~80				
东山 样品	18,25	13,14,15 17,21	10,11,12		9	9,10,11,12 13,14,15 17,18,21 25	9,10,11,12 13,14,15 17,18,21 25
南山 样品	19,20,55 58				59	20 19,55, 58,59	20 19,55 58,59
西山 样品				30,31,32,33 40 56,57	41	57 31,31,32,33, 40,41,56,	30,40,41,57 31,32,33,56

根据取样点位置，柴窝堡盆地的地下水流系统可以划分如下：

东山山口补给区：E1 组水流系统：9、10、11、12 号样品

E2 组水流系统：13、14、15 号样品

E3 组水流系统：17、18、21 号样品

E4 组水流系统：25 号样品

南山山口补给区：S1 组水流系统：20 号样品

S2 组水流系统：19、55 号样品

S3 组水流系统：58、59 号样品

西山山口补给区：W1 组水流系统：31、32、33、56 号样品

W2 组水流系统：30、40、41、57 号样品

我们大体上可以认为一个组的水流系统相当于一个山口冲积扇或一个山麓冲积扇（多个扇组合）的补给系统，其中 W1 组水流系统样点接近乌鲁木齐河（青年渠），明显受到河水的影响，而 W2 组水流系统受河水的影响要小。因为目前研究程度有限，很难再进行细化。

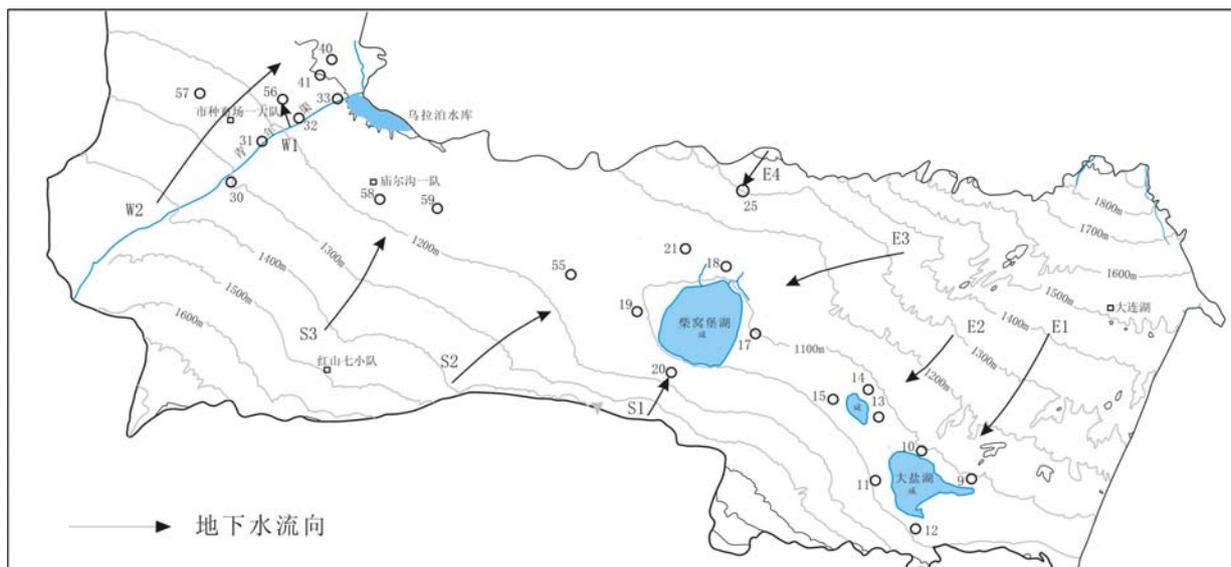


图 3-7 柴窝堡盆地地下水流型式(Groundwater flow pattern)

### 3.5 讨论

因为本次研究同位素数据有限，这里引用一组乌鲁木齐河上游样品作为参考。根据 Williams 等在 1992 年 5 月的样品数据<sup>[35]</sup>（表 3-6 和图 3-8）分析如下：利用 6 个水文站样品的  $\delta^{18}\text{O}$  数据和取样点高程之间作一张关系分析图（图 3-9），证明相关性比较好，当然河水中（ $\delta^{18}\text{O} = -15.5\text{‰}$ ）雪融化量所占比重和流域取样的不同年份、不同季节相关，同时也和取样点位置离河系源头的距离相关，所以对固定取样点而言，同位素值是随时间变化的。本项研究中 28 号样（2008 年 6 月取样）在乌鲁木齐河的取样位置相当 1500m 的高程， $\delta^{18}\text{O}$  值为  $-8.7\text{‰}$ ，而图 3-9 关系线上的应该读数是  $-10.5\text{‰}$ ，出现明显差异。实际上，本区河水的组成包括两部分，冰雪融化水和地下水的排泄，而这两部分所占比重，随时间都在变化。而冰雪的融化不仅受季节性气温变化影响，同时还会受到冰川退缩、融冰面积减少的影响。同样道理，柴窝堡盆地四周出山口的地表水的稳定同位素值也会发生类似变化。

表 3-6 乌鲁木齐河上游同位素样品分析结果（Williams et al., 1995）<sup>[35]</sup>

位置	排泄面积 (km <sup>2</sup> )	高程(m)	距乌市距离(km)	$\delta^{18}\text{O}\text{‰}$
英雄桥	924	1920	62	-10.87
后峡	500	2000	80	-11.05
跃进桥	318	2334	91	-11.39
红五月桥	284	2517	98	-11.46
总控制站	29	3043	113	-11.97
干冰斗	1.7	3820	118	-12.70

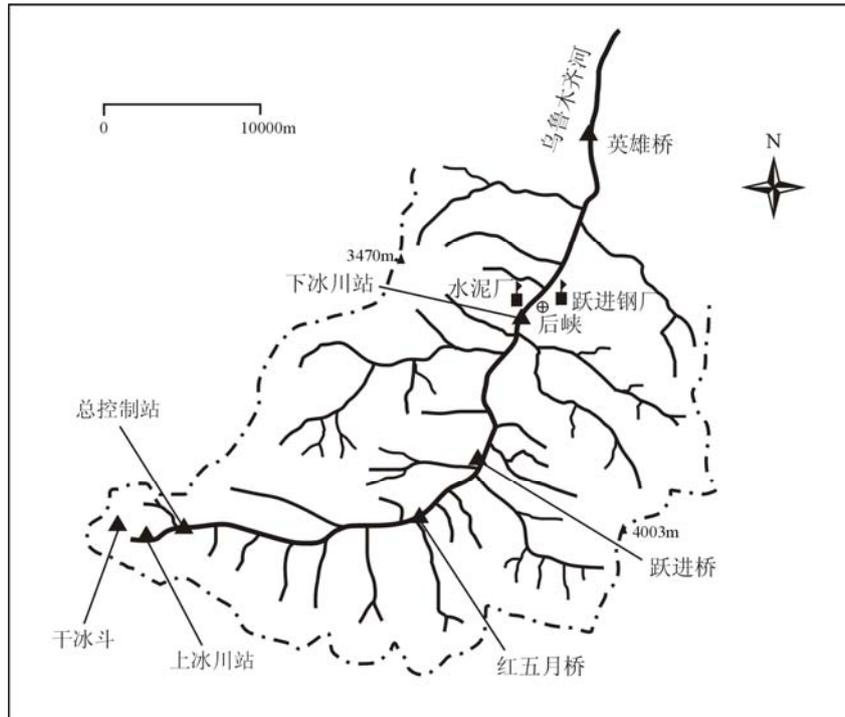


图 3-8 乌鲁木齐河上游取样点分布图 (Williams 等., 1995)

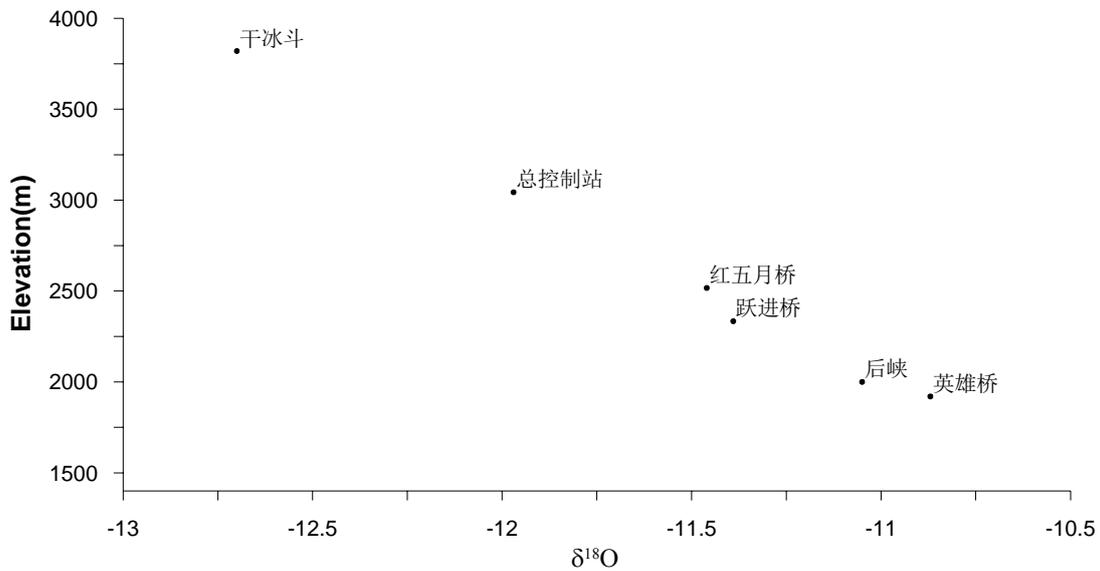


图 3-9 乌鲁木齐河上游高程与  $\delta^{18}\text{O}$  关系图 (根据 Williams 等 (1995) 数据绘制)

根据国际原子能机构 (2001) 提供的严重缺水地区补给的有价值信息, 立足于野外研究, 在 44 个监测点上进行补给计算, 研究说明雨量低于 200mm 通常就没有补给。又根据 Scanlon 等(2006), 以千年尺度的古气候变化, 美国西南部在更新世洪水期的补给变成全新世半干旱期的排泄。在北非更新世产生过补给, 到了全新世一般局限在河道补给<sup>[40]</sup>。和上述情况相似, 柴窝堡盆地目前地下水补给同样局限在山口冲积扇和现有河道。

南山补给区 19、55 号样的  $\delta^{18}\text{O}$  值在-12.1~-12.29‰，20 号样为-13.2‰，明显地低于东山补给区的 7、18、21、13、14、15 号样的值，而南山汇水区（小东沟、张家沟的乌什域沟）源头高程在 2418~3018m，反而低于东山汇水区（白杨树河、苏拉夏、柳树沟）的源头高程（2770—4400m）。

高程和稳定同位素值的矛盾至少可以说明 19、55、20 号样品存在全新世补给水和更新世补给水（古水）的混合，当然也不排除东山补给区样品存在同样混合的可能。显然各取样点的混合比例可以不同，所以混合比例的研究可能是下一步工作的目标。

由于地下水样品取自生产井，在井位附近受到不同程度的污染，除了人类活动（ $\text{NO}_3^- \geq 6\text{mg/L}$ 、 $\text{Cl}^- > 100\text{mg/L}$ ）以外，还有一类是  $\text{Cl}^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  含量偏高，跟蒸发盐在风力作用下搬运有关。根据图 3-3，在已有数据中判断受井位地面污染轻微的样品有 4 件：18、55、25、30 号样，把它们的  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  含量（mg/L）列成表 3-8。

表 3-8 柴窝堡盆地地下水样品  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  含量表

样品号	$\text{NO}_3^-$ (mg/L)	$\text{Cl}^-$ (mg/L)	$\text{SO}_4^{2-}$ (mg/L)
18	3.8	9.6	30.7
55	3.5	16	68.0
25	4.2	14.9	52.8
20	3.2	19.5	74.0

在  $\text{NO}_3^-$  保持稳定情况下， $\text{Cl}^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  含量基本上是正比关系，说明受到蒸发盐的轻微影响。一般来说，污染水体基本上是漂浮在未污染地下水之上的，所以未污染地下水的  $\text{HCO}_3^- \sim \text{SiO}_2$  关系分析受影响不大。

### 3.6 小结

本项研究以地质、水文地质背景资料为基础，结合地下水补给环境的差异，利用水化学和主要成份和水分子的稳定同位素进行示踪研究。依据排泄区的地下水样品，通过  $\text{NO}_3^- \sim \text{Cl}^-$  关系、 $\text{HCO}_3^- \sim \text{SiO}_2$  关系、 $\delta\text{D} \sim \delta^{18}\text{O}$  关系的综合分析，区分出各自的补给区，包括东山、南山和西山补给区。对同一补给区又细分出不同的水流系统。

由于涉及到全新世补给水和更新世补给水的混合问题，地下水排泄区各水流系统只有地理上的分布次序，而无法寻找确切的山口冲积扇补给位置，因为本次研究没有在补给区位置布置工作。

## 4 济南岩溶地下水化学与同位素分析

济南处于我国北方碳酸盐岩溶发育地区，因其特有的地质-水文地质条件，岩溶水资源丰富，泉水众多，素有“泉城”之称。长期以来，岩溶地下水是济南工业及生活用水的主要优质水源，水化学类型以  $\text{HCO}_3\text{-Ca}$  型和  $\text{HCO}_3\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$  型为主，水质优良。

20 世纪 50 年代末和 60 年代初，四大泉群自然喷涌，蔚然壮观，自然出流量在  $30\sim 35 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ ，最大可达  $50 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ 。随着经济发展，城区规模扩展，人口增加，工业、农业和生活用水量剧增，泉域地下水开采量不断增加，至 20 世纪八、九十年代，岩溶水日开采量由 1958 年的不足  $8 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ ，增加到  $80 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ 。开采井主要集中在市区，东郊工业区，西郊腊山、大杨庄、峨眉山一带，农业井遍布全区。

在自然因素和人为因素双重作用下，地下水的补给、径流、排泄条件发生了改变，岩溶水系统的自然平衡被破坏，地下水的天然化学平衡被打破，不但致使泉水面临消失的危险，同时污水排放、垃圾堆放与化肥农药的使用，也使地下水水质受到严重威胁，泉水水质朝着变差的趋势发展。

为系统了解示范区的补给-径流-排泄过程，查明地下水水质状况，项目组分别于 2005 年 10 月和 2006 年 6 月两次在济南示范区采集水化学和环境同位素样品，通过对这些样品测试数据的分析，深入研究了泉域地下水的水化学和同位素特征，为实现保泉供水、合理开发和利用岩溶地下水资源提供了科学依据。

### 4.1 地下水主要化学成分的形成和特点

#### 4.1.1 地下水化学成分的形成

如图 3-4-1 所示，济南泉域岩溶水的流场可以概括为：垂向入渗补给带，存在降水化学成分的输入；横向径流带，存在水和岩石（矿物）的相互反应；汇集排泄带，岩溶水和第四系松散层地下水发生水力联系（混合）。自然状态下，岩溶水水头高于第四系地下水位时会发生顶托（垂直向上）补给；开采情况下，岩溶水水头低于第四系地下水位时会发生二者水体的混合。基于流场和岩溶水与第四系水相互转化的特点，这三个带中地下水化学成分的形成，相应源于以下三种情况<sup>[1]</sup>：

- (1) 通过输入源（指降水）获得；
- (2) 通过累进的水-岩石相互作用（water-rock interaction）获得；
- (3) 通过和其它层位水（上或下层）的混合获得。

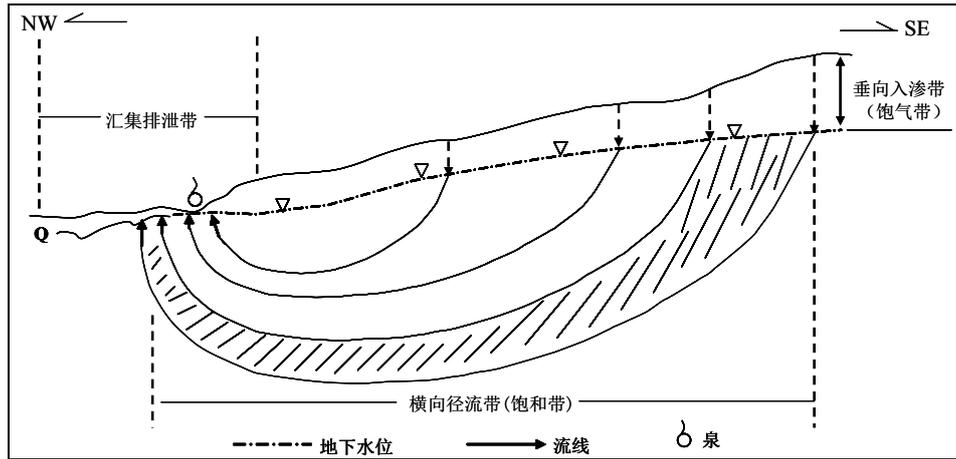


图 4-1 济南岩溶泉域纵剖面流场示意图

通常认为在自然状态下（非开采状态），泉域南部为补给区，中部为径流区，北部为排泄区。2006年，在泉域的几个排泄区采集了 21 件岩溶水化学分析样品。其中，平安店 3 件（样品号 16、17、18），西郊 5 件（样品号 02、19、20、41、42），市区 7 件（样品号 48、49、50、51、52、53、55），东郊 6 件（样品号 27、29、30、32、33、34）。样点分布位置和具体数据如图 4-2 和表 4-1 所示。

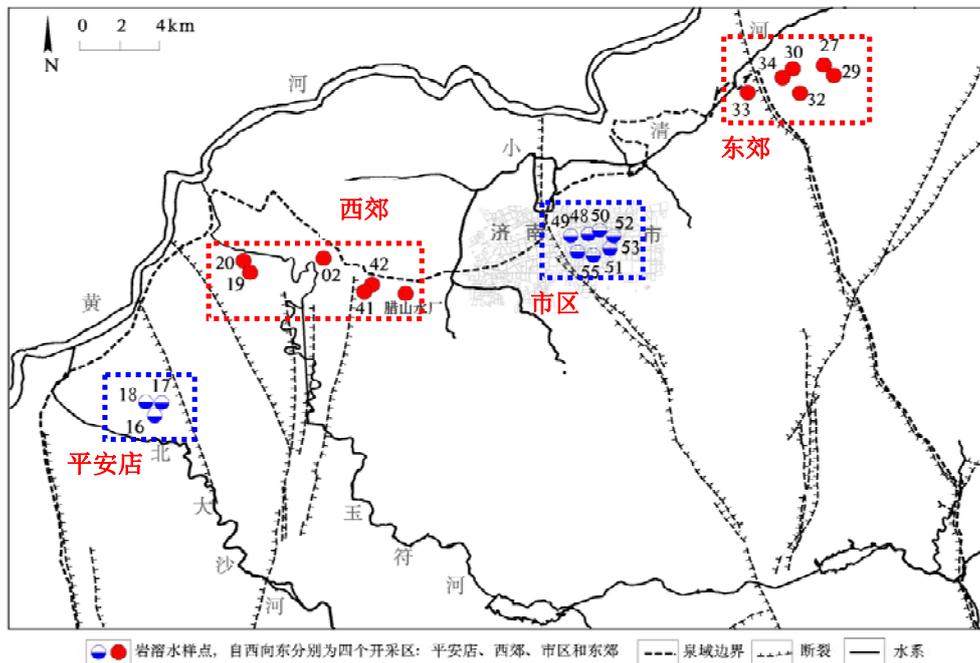


图 4-2 2006 年济南泉域排泄区岩溶水部分取样点分布图

通过分析排泄区  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、和  $\text{SO}_4^{2-}$  等主要离子的地球化学特征，了解补给区的化学成分输入和径流区的化学成分形成过程。

表 4-1 济南泉域排泄区岩溶水主要化学成分分析结果

排泄区 (样品数)	样品号	取样位置	主要离子 (mg/L)						
			K <sup>+</sup> +Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
平安店 (3)	16	桥子里水源地 A 井	13.95	75.71	13.42	234.19	20.82	15.31	40.22
	17	桥子里水源地 B 井	13.95	65.22	12.71	203.38	19.83	13.89	33.29
	18	桥子里水源地 C 井	13.95	73.38	13.42	234.19	22.80	13.78	40.22
西郊 (5)	02	峨眉山水厂 A 井	12.8	69.42	12.15	228.03	18.83	12.8	27.75
	19	古城西水源地 A 井	12.15	60.57	15.54	228.03	14.87	8.55	30.98
	20	古城西水源地 B 井	12.70	61.73	15.54	234.19	14.87	8.88	26.35
	41	大杨庄水厂 B 井	14.45	73.38	14.83	237.28	20.82	18.12	36.99
	42	大杨庄水厂 C 井	12.50	65.22	14.83	224.95	19.83	14.98	30.05
市区 (7)	48	珍珠泉堰口	14.25	86.19	14.13	234.19	29.74	25.28	62.42
	49	五龙潭月牙池堰口	12.80	87.35	16.25	240.36	31.72	31.75	60.10
	50	五龙潭内孔	14.40	87.35	16.25	249.6	31.72	27.45	60.10
	51	黑虎泉	26.40	121.13	19.78	308.15	53.53	54.90	87.85
	52	县西巷 A 区	13.00	60.57	18.37	206.46	24.78	18.00	43.92
	53	县西巷 E 区	10.90	86.19	14.84	243.44	28.75	25.40	50.86
	55	趵突泉闸口处	18.20	101.33	19.08	271.17	41.63	42.63	71.66
东郊 (6)	27	王舍人镇实验中学	13.55	93.18	21.19	295.82	24.78	15.42	61.03
	29	冷水沟水厂内	14.05	78.04	21.19	234.19	28.75	18.6	61.03
	30	冷水沟村西北(自流)	15.45	92.01	19.78	255.77	35.69	22.44	57.79
	32	王舍人镇杨北村	14.88	93.18	21.90	271.17	39.65	29.79	48.55
	33	华山镇洪园村东	24.55	92.01	21.90	261.93	42.62	20.18	67.04
	34	王舍人镇北坡村	14.05	87.35	20.48	274.25	29.74	22.25	43.92

#### 4.1.2 Cl<sup>-</sup>和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>分析

利用表 4-1 中的数据进行垂向入渗补给带的 Cl<sup>-</sup>和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>分析 (图 4-3)。

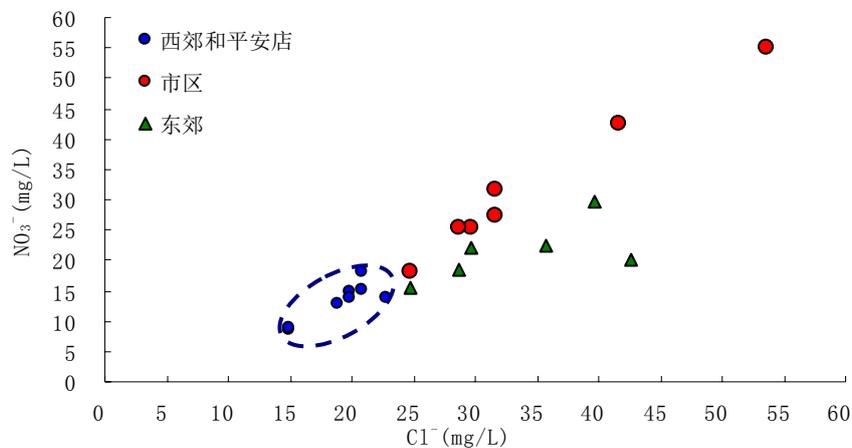


图 4-3 济南泉域排泄区岩溶水 Cl<sup>-</sup> 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 关系图

如图 4-3 所示, 西郊和平安店的 8 件样品,  $\text{Cl}^-$  浓度范围为 14.9~22.8mg/L,  $\text{NO}_3^-$  浓度范围为 8.6~18.1mg/L。尽管取样点在空间位置上很分散, 但数据却相对集中, 明显反映出岩溶水补给区的输入值。相对于英国<sup>[4]</sup> (7.9mg/L) 和北京<sup>[10]</sup> (6.8mg/L) 的非污染、工业化前的降水  $\text{Cl}^-$  输入值, 济南西郊和平安店排泄区的  $\text{Cl}^-$  含量较高, 表明降水输入携有非海相  $\text{Cl}^-$  来源, 把  $\text{Cl}^- \leq 22.8\text{mg/L}$  定义为济南地区轻微大气污染下的降水  $\text{Cl}^-$  输入值。

市区和东郊排泄区的 13 件样品,  $\text{Cl}^-$  浓度范围为 25~54mg/L,  $\text{NO}_3^-$  浓度范围为 15~55mg/L。以上数据分布与西郊、平安店排泄区的数据相比,  $\text{Cl}^-$  含量明显发散, 而且数据偏高一些, 可能受到浅层第四系地下水或近地面土壤的污染(混合), 一方面不同的混合比取决于岩溶水开采水头和第四系地下水位之差; 另一方面浅层地下水或近地面土壤污染程度在不同位置上存在差别。

$\text{NO}_3^-$  能够保留补给时段环境条件的信号, 反映补给区土壤和地面植被的环境状况。这里主要用来辅助  $\text{Cl}^-$  离子的分析。同样道理, 西郊和平安店排泄区样品的  $\text{NO}_3^-$  分布相对集中, 数据相对偏低, 反映了补给区地面环境的特征值; 而市区和东郊却明显不同,  $\text{NO}_3^-$  值分布发散, 数值相应偏高, 这样的分布数据不可能是来自补给区植被的土壤输入, 而是在地下水集中排泄区发生混合或污染的结果。

所以, 西郊和平安店排泄区样品的  $\text{Cl}^-$  和  $\text{NO}_3^-$  含量反映了南部补给区的输入值, 地下水在排泄区没有明显受到浅层地下水的混合, 基本上代表了岩溶地下水的化学成分组成; 市区、东郊排泄区样品反映出地下水在排泄区已明显受到浅层第四系地下水或近地面土壤的污染。

### 4.1.3 水-岩作用分析

#### (1) 化学平衡

碳酸盐岩含水层的脱白云石化作用, 是岩溶含水层系演变的一种主要地球化学作用, 决定了碳酸盐岩含水层中地下水中的主要化学成分。

图 4-4 描绘了碳酸盐岩含水层系统脱白云石化的演变路径<sup>[13]</sup>: 补给区含有较高的  $\text{CO}_2$  总量和较低的溶解固形物, 随地下水经过含水层向下游运动, 开始不断地从岩石中溶解方解石、白云石和石膏, 导致  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  不断增加, 因为方解石相对溶解速度大于白云石(一般快 2.5 倍或更多), 方解石很快趋向饱和, 达到方解石的溶解平衡; 方解石不再从含水层中溶解, 然而地下水对白云石和石膏仍未饱和, 这两种矿物继续溶解。这时, 白云石为溶解提供钙、镁和碳酸根, 而石膏提供钙和硫酸根。这两种来源的  $\text{Ca}^{2+}$  和来自白云石的碳酸根结合起来, 沉淀析出方解石。

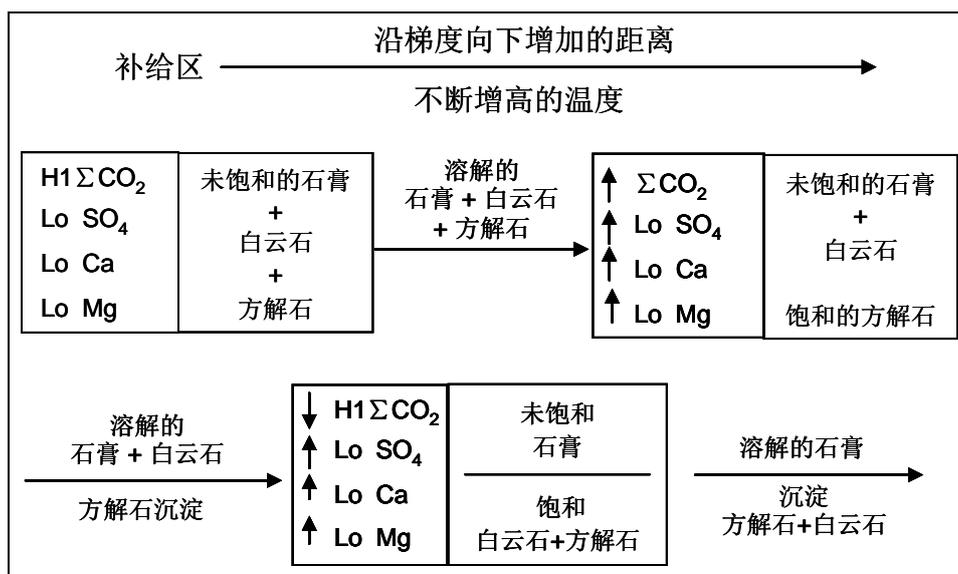


图 4-4 碳酸盐含水层中水化学特征演化的图解模型 (Hanshow, 1979)

济南岩溶泉域构成主要含水层的碳酸盐岩地层对地下水有影响的矿物主要有三种：方解石（ $\text{CaCO}_3$ ）、白云石（ $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ）和石膏（ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）；从地下水化学成分平衡出发，含水层地下水化学成分的演化主要受到以下三项化学反应的影响：



其中，白云石溶解反应过程中，生成方解石沉淀，即为“脱白云石化”<sup>[13, 41~45]</sup>作用。

把上面三个平衡式改为电荷平衡方程（charge-balance equation）<sup>[46]</sup>表示。

$$2(p+n-m)[\text{Ca}^{2+}] + 2m[\text{Mg}^{2+}] = 2p[\text{HCO}_3^-] + 2n[\text{SO}_4^{2-}] \quad (3.4)$$

天然状态下，地下水径流过程中会发生水-岩（或矿物）的相互作用，可溶性岩石（或矿物）按照固定的比例不断溶解，水中的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  都会增长，它们之间的成分遵守矿物溶解的化学平衡方程式（式 1~3），等比例溶解，样点应该落在 1:1 线上；如果在排泄带有任何污染物或其它水体混入，都会扰乱  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  之间的比例分配，使之偏离 1:1 线。

将西郊和平安店、市区、东郊排泄区三组样品的数据用电荷平衡方程式进行判别<sup>[46]</sup>，把样品数据标在  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  (meq/L) ——  $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$  (meq/L) 关系图上（图 4-5），分离出三组数据的分布区域。

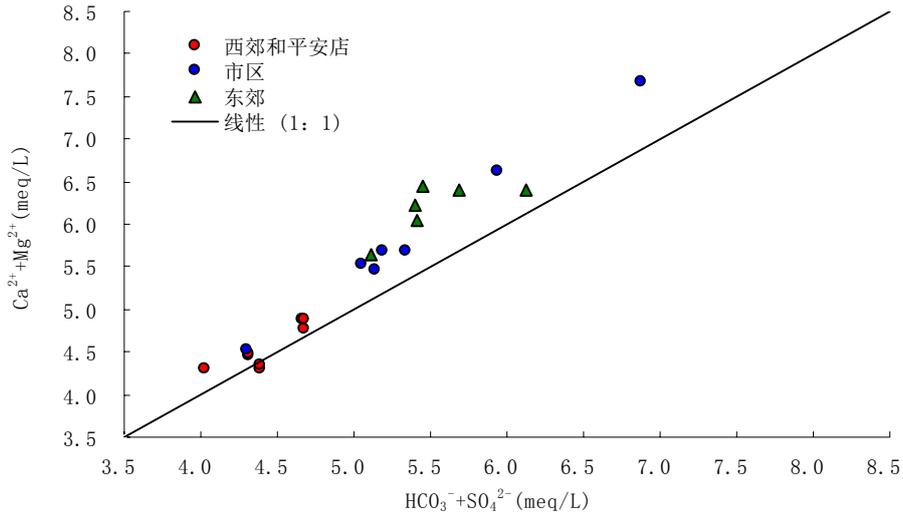


图 4-5 济南泉域排泄区岩溶水  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  和  $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$  关系图

从图 4-5 可以看出，平安店和西郊排泄区的样品，比较接近图上的 1:1 线分布，说明这组数据最逼近电荷平衡方程式；市区排泄区样品近似呈直线分布，直线的下端落入平安店和西郊样品分布区，直线的上端相对 1:1 线有一定程度的偏离，说明这组样品在排泄区受到明显混合，该直线相当于一条混合线；东郊排泄区样品，相对 1:1 线也已偏离，结合水文地质条件考虑，存在两种可能，一种和市区相同，在排泄区水样受到污染，只是污染程度与市区不同；另一种可能是补给-径流-排泄整个水流过程的背景条件有所不同。以上结论与  $\text{Cl}^-$  和  $\text{NO}_3^-$  关系图的分析结果一致。

## (2) 实测数据计算

综上所述，西郊排泄区的 5 件样品受混合影响最轻，可选作化学平衡的计算数据。为减轻偶然性影响，采用 5 件样品实测数据的平均值来计算，得到：

$$\text{Ca}^{2+}=1.65, \text{Mg}^{2+}=0.61, \text{HCO}_3^-=3.78, \text{SO}_4^{2-}=0.32 \text{ (以上单位均为 mmol/L)}$$

再计算电荷平衡误差  $E$  (charge-balance error) [46]：

$$E = \frac{\sum z m_c - \sum z m_a}{\sum z m_c + \sum z m_a} \times 100\% \quad (3.5)$$

式中， $E$  为电荷平衡误差； $z$  为离子价数； $m_c$  为阳离子的 mmol/L 值； $m_a$  为阴离子的 mmol/L 值。

将上述实测数据代入公式 (3.5)，经计算得到： $E \approx 1\%$  (实验室分析野外数据， $E$  值在 5% 之内，说明数据分析结果可靠)。该误差值说明水和岩石 (矿物) 之间存在平衡关系，而且四种离子的比例关系基本上符合化学平衡方程式。

再把上述数据代入公式 (3.4)：

$$2(p+n-m)\text{Ca}^{2+} + 2m\text{Mg}^{2+} = 2p\text{HCO}_3^- + 2n\text{SO}_4^{2-}$$

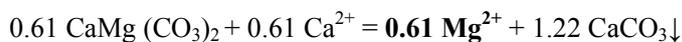
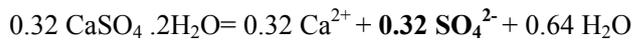
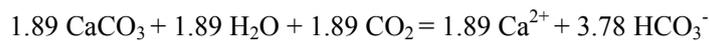
进行系数计算。因为上述数据的单位为 mmol/L，而公式（3.4）是电荷平衡方程式，所以单位变为 meq/L，于是计算如下：

$$2m = 0.61 \times 2; 2p = 3.78 \times 1; 2n = 0.32 \times 2$$

得到：

$m = 0.61$ ， $p = 1.89$ ， $n = 0.32$ ，计算得到  $p + n - m = 1.60$ 。实际上， $\text{Ca}^{2+}$ 的实测值为 1.65，相对误差为： $Er = (1.65 - 1.60) / 1.65 = 3.0\%$ ，该值也在允许误差范围之内。

由此可将计算所得系数（p、m 和 n）放入反应方程式，得到化学平衡方程式为：



因此得出目前情况下（轻微大气污染存在），研究区脱白云石化过程中主要离子比值：

$$\text{Mg}^{2+} : \text{SO}_4^{2-} = 0.61 : 0.32$$

此比值提供了济南泉域岩溶水径流过程中经水-岩（或矿物）相互作用后形成的  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  离子固定比例的参考值。如样品未受污染，则  $\text{Mg}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$  比符合此比值；反之，则样品已受到污染。

## 4.2 地下水氢氧稳定同位素特征

济南泉域岩溶水系统大气降水的补给方式有三种：南部山区灰岩裸露区的降水直接入渗补给、雨季或水库放水河床渗漏集中补给、大气降水通过第四系覆盖层间接入渗补给岩溶水。不同时间、不同位置以及不同的径流过程补给的地下水，其氢氧稳定同位素值都不同，它们具有各自与众不同的“指纹”（fingerprints）<sup>[18]</sup>。济南泉域地形起伏较大，南高北低，南部补给区和北部排泄区之间绝对标高相差 500 多米，来自不同地区大气降水的同位素特征信息被地下水保留，表现出南部岩溶水与北部浅层地下水之间的氢氧稳定同位素高程效应。

### 4.2.1 北部平原浅层地下水

泉域排泄区浅层地下水 2005 年 10 月和 2006 年 6 月共采取水样 17 件，采样点分布位置和样品分析数据分别如图 4-6 和表 4-2 所示。用表 4-2 中的数据分别绘制  $\delta\text{D} \sim \text{TDS}$  关系图（图 4-7）、水化学三线图（图 4-8）和氢氧稳定同位素图（图 4-9）。

表 4-2 济南泉域浅层地下水水化学和同位素样品分析结果

样品号	取样位置	取样时间	井深(m)	水温(℃)	pH 值	主要离子 (mg/L)								稳定同位素 (V-SMOW ‰)	
						K <sup>+</sup> +Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	TDS	δD	δ <sup>18</sup> O
03	西郊峨眉山水厂	2006.06	15	16.5	7.7	20.55	144.43	24.72	295.8	42.62	76.29	171.90	794	-64	-8.8
04	西郊市中心区古城西	2006.06	17	16	7.9	18.00	105.99	19.07	283.5	20.22	64.73	83.20	612	-65	-8.8
05	长清桥子里水源地	2006.06	40	16	9.7	63.00	36.11	0.35	9.25	36.28	129.45	5.89	318	-68	-9.0
06	长清区归德镇新段庄	2006.06	60	17.9	7.7	25.65	109.48	16.95	323.6	39.65	50.86	36.90	622	-66	-9.0
11	长清区老王府	2006.06	23	14.4	7.8	15.75	90.85	16.25	302.0	38.26	25.43	2.74	509	-66	-9.0
12	长清区北张庄	2006.06	20	16	7.7	19.20	76.87	13.42	302.0	17.84	23.12	5.93	477	-66	-9.0
26	王舍人镇赵仙村南	2006.06		17.6	8.0	91.05	194.51	48.03	351.3	137.79	288.5	107.1	1227	-56	-7.9
28	冷水沟水厂西	2006.06	10	16.2	7.6	83.95	326.12	73.46	493.0	174.46	576.07	43.05	1790	-60	-7.9
31	冷水沟村西	2006.06		16	7.6	59.75	156.07	62.16	443.7	148.69	180.31	1.02	1070	-59	-8.4
54	珍池街1号(浅井)	2006.06	5	17.9	7.3	140.00	129.28	28.97	536.2	82.28	113.27	18.5	1090	-53	-7.5
CX7	长清归德镇月庄楮	2005.01			7.8	15.40	78.50	12.10	217.2	21.20	48.30	26.40	419	-62	-8.9
CX39	长清西关西门里	2005.01			7.9	387.50	195.60	57.00	584.9	272.10	217.40	313.8	2028	-59	-9.2
KD1	长清区齐家饭铺	2005.01			7.7	14.00	68.51	11.39	220.1	21.21	28.99	15.05	398	-64	-10.1
J8	平安镇小于庄村内	2005.01			7.3	15.90	119.34	25.46	324.3	40.06	49.27	72.90	667	-62	-9.7
N04	泉城路县西巷民井	2005.01			7.9	246.25	155.81	36.86	680.4	129.59	229.47	9.52	1538	-60	-8.3
251'	王舍人镇冷水沟村	2005.01			7.0	67.65	320.89	77.06	460.4	189.67	560.38	43.25	1740	-56	-8.1
430	南郊矿村	2005.01			7.6	22.00	156.90	10.70	278.0	58.90	111.10	84.80	722	-62	-9.6

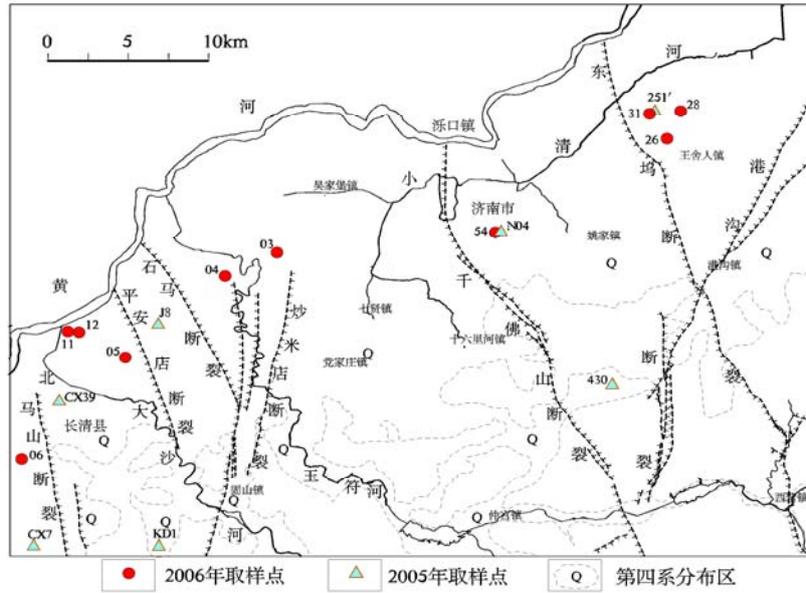


图 4-6 济南泉域浅层地下水取样点分布图

如图 4-7 和图 4-8 所示，浅层地下水样品明显分为两部分：东郊与市区周边的 7 件样品（样品号分别为：430、26、28、31、251'、54、N04）中，除 430 号外，其余 6 件样品均具有  $TDS > 1000\text{mg/L}$ 、 $\delta D > -60\text{‰}$ 、水化学类型分散等共同特征，明显反映了这组水样是降水在地面的垂向入渗，因为地面污染因地而异，同时近地面均处在氧化带，在入渗过程中部分污染物溶解进入地下水中所致，统称这组样品为 A 组；西郊和平安店周边的 10 件样品（样品号分别为 03、04、05、06、11、12、KD1、CX7、CX39、J8）中，除 CX39 号外，其余的 9 件样品均分布在  $TDS < 1000\text{mg/L}$ 、 $\delta D < -60\text{‰}$  的区域内，水化学类型相对集中，称为 B 组。

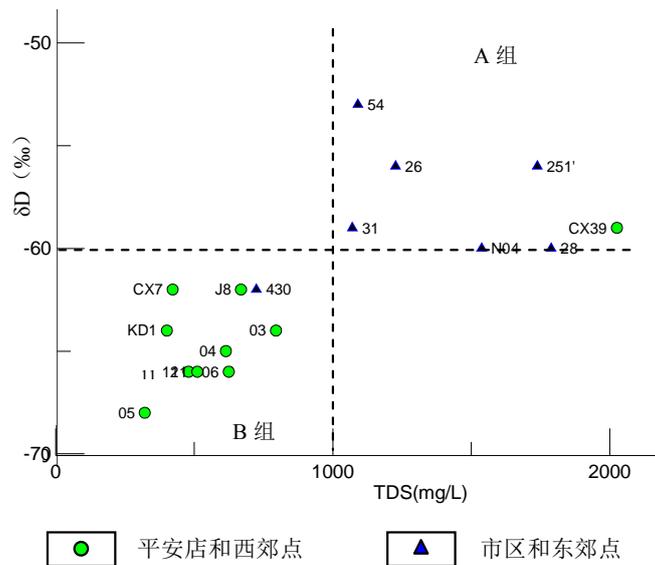


图 4-7 济南泉域排泄区浅层地下水  $\delta D \sim TDS$  关系图



A 组样品  $\delta D$  值趋于接近，其中 CX39 位于大气水线的左边，疑有地表水补给；其它 6 个样品均位于大气水线的右边，54 号  $\delta D$  和  $\delta^{18}O$  值偏高，查其原因井深仅为 5m，水体混合程度差，因潜水多呈层状分布，可能是受季节性影响所致；26、28、31、N04 和 251' 等 5 件样品明确代表了东郊和市区开采区浅层地下水的同位素特征值，主要来自当地大气降水补给，定义为 C 域： $\delta^{18}O$  为 -8.4~-7.9‰， $\delta D$  为 -60~-56‰（图 4-9）。

B 组样品中，J8、KD1 和 430 位于大气水线的左边，可能受到降水或地表水影响，即受到山区洪水或河水的入渗影响；其余 05、06、11、12、CX7、03 和 04 等 7 件样品在三线图上和  $\delta D$ ~ $\delta^{18}O$  图上都显示与岩溶水相似，但前 5 件样品基本上没有明显的地面污染物带入，后 2 件样品明显受到污染。总之，这 7 个样品在  $\delta D$ ~ $\delta^{18}O$  关系图（图 4-9）上归纳为一组，反映出西郊和平安店开采区当地浅层地下水的同位素特征值，表明当地浅层地下水以南部岩溶水顶托补给为主，当地降水补给为辅（影响较小），定义为 D 域。

#### 4.2.2 南部岩溶水

2006 年 6 月，在四个开采区共取岩溶地下水样品 45 件，另外还对位于研究区外的 2 个井深超过 1500m 的地热和矿泉水分别进行了取样。采样点分布位置见图 4-10。因本节只涉及西郊和平安店两个开采区的岩溶水以及古水样品，故只列出相关分析数据（表 4-3）。

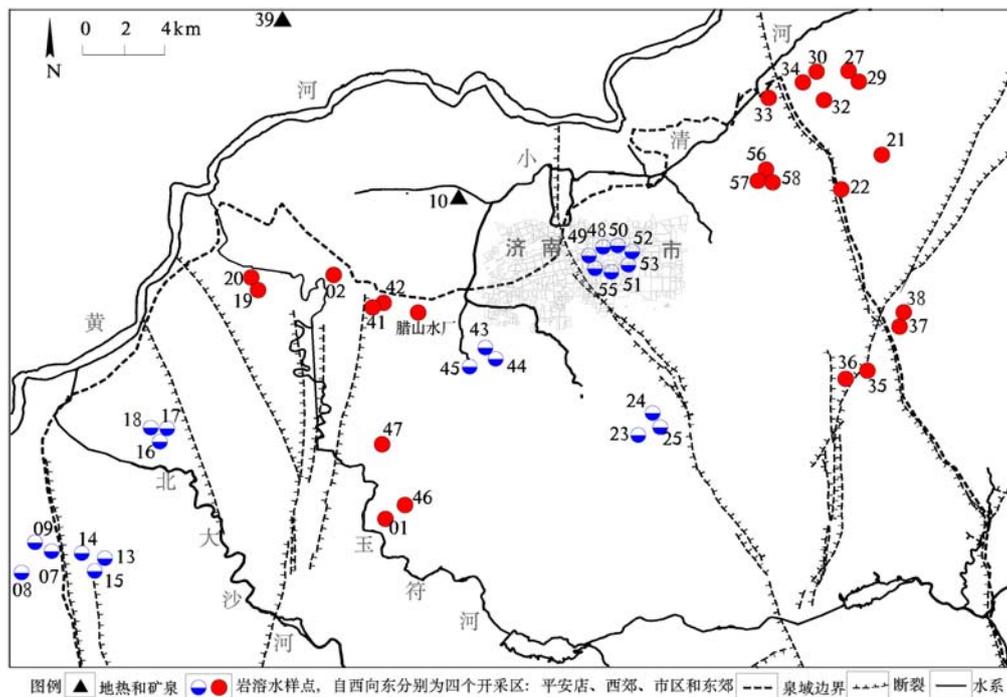


图 4-10 济南泉域排泄区岩溶水取样点分布图

表 4-3 济南泉域岩溶水和古水水化学和同位素样品分析结果

排泄区 (样品数)	样品号	取样位置	井深 (m)	水温(°C)	pH 值	主要离子 (mg/L)								稳定同位素 (V-SMOW ‰)	
						K <sup>+</sup> +Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	TDS	δD	δ <sup>18</sup> O
平安店 (9)	07	长清区南王庄	200	16.0	7.8	16.80	72.21	15.54	246.52	25.18	39.30	10.94	441.69	-64	-8.8
	08	长清区十里铺	100	18.0	7.8	18.50	83.86	15.54	280.42	26.76	50.86	10.48	502.64	-65	-9.0
	09	长清区小房子	230	17.3	8.1	17.05	48.92	16.95	194.14	25.77	39.30	0.40	353.32	-65	-9.0
	13	长清区东苏村	150	20.4	8.1	25.65	128.12	15.54	150.99	44.61	152.57	125.00	658.75	-59	-8.4
	14	长清区西苏村	100	19.5	7.8	20.75	137.44	19.78	187.97	49.96	161.82	98.75	692.71	-60	-8.4
	15	长清区水鸣庄	150	19.5	7.7	41.50	149.08	21.19	283.50	86.24	113.27	99.00	811.02	-61	-8.4
	16	桥子里水源地 A 井	210	16.6	7.8	13.95	75.71	13.42	234.19	20.82	40.22	15.31	428.84	-63	-8.6
	17	桥子里水源地 B 井	200	18.4	8.1	13.95	65.22	12.71	203.38	19.83	33.29	13.89	377.55	-65	-8.7
	18	桥子里水源地 C 井	200	18.5	8.0	13.95	73.38	13.42	234.19	22.80	40.22	13.78	426.90	-65	-8.7
西郊 (8)	01	西郊市中区崔马庄	200	17.8	7.8	17.75	97.84	15.82	229.26	23.79	83.22	33.90	513.12	-58	-8.0
	19	古城西水源地 A 井	200	19.3	8.1	12.15	60.57	15.54	228.03	14.87	30.98	8.55	384.95	-64	-8.6
	20	古城西水源地 B 井	200	19.6	8.0	12.70	61.73	15.54	234.19	14.87	26.35	8.88	388.96	-66	-8.8
	02	西郊峨眉山水厂 C 井	200	18.0	7.9	12.80	69.42	12.15	228.03	18.83	27.75	12.8	393.79	-61	-8.6
	41	大杨庄水厂 A 井	300	19.4	8.0	14.45	73.38	14.83	237.28	20.82	36.99	18.12	431.02	-62	-8.6
	42	大杨庄水厂 B 井		18.6	8.0	12.50	65.22	14.83	224.95	19.83	30.05	14.98	397.12	-60	-8.6
	46	党家镇刘家林村	380	17.5	7.8	15.05	90.85	14.84	224.90	25.77	80.91	32.35	496.17	-57	-8.0
	47	市中区党家镇党西村		17.8	7.7	11.65	107.15	17.66	271.17	33.70	78.60	40.05	572.10	-57	-8.2
其它 (古水)	10	槐荫匡山矿泉眼水	1561	18.0	8.0	185	181.70	28.25	80.12	161.97	621.84	0.40	1299.19	-73	-10.0
	39	齐河地热孔	1600	57.0	7.2	277	594.01	127.14	107.85	341.99	1860.91	1.62	3330.9	-70	-10.2

在 4.2.1 中识别出 7 件岩溶水顶托补给为主的浅层地下水样品（样品号为：03、04、05、06、11、12、CX7），这些样点均位于西郊和平安店开采区，且处于泉域西北部边界附近，基本保留了天然状态下来自南部山区补给的岩溶水的信息。在 4.1.2 中对四个排泄区岩溶水  $\text{Cl}^-$  和  $\text{NO}_3^-$  含量的分析得知，与市区和东郊相比，西郊和平安店的岩溶水样品基本未受污染或混合。因此，选择西郊和平安店开采区的岩溶水样品进行岩溶水氢氧稳定同位素分析。选择原则如下：

- (1) 水源井长期处于开采状态；
- (2) 井深约在 200m，开采层位在中奥陶统灰岩 ( $\text{O}_2$ )；
- (3)  $\text{Cl}^- \leq 22.8\text{mg/L}$ 。

符合上述条件的样品，平安店开采区有 3 件（样品号为：16、17、18），西郊开采区有 5 件（样品号为：02、19、20、41、42）（图 4-10，表 4-3）。根据样点分布的地理位置和氢氧稳定同位素值，将这 8 件样品分为两组：第一组为 16、17、18、19、20，第二组为 02、41、42。但第二组样品  $\delta\text{D}$  值比较大，明显向 D 域上方的全球大气雨水线靠近（图 4-11），显示已经受到当地大气降水直接入渗补给的水体影响，已有混合，不能作为岩溶地下水的对比数据。

经  $\text{Cl}^- \leq 22.8\text{mg/L}$  鉴别，7 件第四系浅层地下水样品中有 3 件可近似代表岩溶水，分别为 04、12 和 CX7 号。

第一组的 5 件岩溶水样品（样品号为：16、17、18、19、20），与受岩溶水顶托补给的第四系地下水的 3 件样品（样品号为：CX7、04、12）一起，大致勾画出一个稳定同位素值分布区域，这 8 件样品所确定的区域代表西郊和平安店开采区来自南部补给的岩溶水氢氧稳定同位素值： $\delta^{18}\text{O}$  为  $-9.0\sim-8.6\text{‰}$ ， $\delta\text{D}$  为  $-66\sim-62\text{‰}$ 。和岩溶水顶托补给的区域（D 域）相比，此区域范围有所缩小，方便起见，仍沿用原来的名称，仍称其为 D 域（图 4-11）。

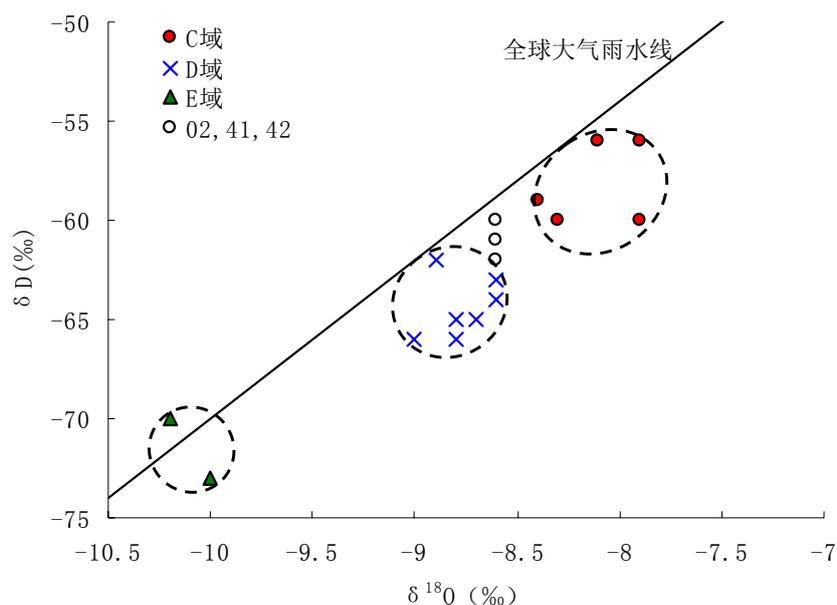


图 4-11 济南泉域浅层地下水、岩溶地下水和古水氢氧稳定同位素特征图

### 4.2.3 古水

本次取到样品中有两件样品 10 号和 39 号（取样位置及分析数据分别见图 4-10 和表 4-3），井深分别为 1561m 和 1600m，Cl<sup>-</sup> 含量分别达到 161.97 和 341.99 mg/L，反映出长期滞留的特征，其氢氧稳定同位素值明显表现为贫化（ $\delta^{18}\text{O}$ : -10.2~-10‰， $\delta\text{D}$ : -73~-70‰），远小于其它样品，属于古地下水<sup>[5]</sup>，来自非现代气候条件下的补给<sup>[18]</sup>，它们代表了济南地区地下水的古水特征值，称其为 E 域（图 4-11）。

### 4.3 四大泉水的水化学和氢氧稳定同位素分析

趵突泉群、珍珠泉群、黑虎泉群和五龙潭泉群是济南最为著名的四大泉群。本节借助 3.4.1 和 3.4.2 章节研究所得的地下水径流过程中水-岩相互作用的 Mg<sup>2+</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 比值，以及地下水补给过程中氢氧稳定同位素的分布特征（C 域和 D 域），将 2005 和 2006 年在四大泉群采集的水化学和稳定同位素样品，与相同地段 20 世纪 80 年代的水质资料（原始数据见“济南泉域西郊岩溶水系统水力联系研究报告”<sup>[47]</sup>）进行对比，对 20 多年来四大泉群的水化学和同位素变化进行分析和探讨。

四大泉群的分布位置见图 4-10，水化学数据和同位素数据见表 4-4 和表 4-5。

表 4-4 四大泉群主要水化学成分分析结果

取样地点	取样时间	样品号	温度 (°C)	pH 值	主要离子 (mmol/L)					
					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>
趵突泉	1984.01-03 均值		15.5	7.69	0.47	1.79	0.51	0.61	0.24	3.85
	1984.07-08 均值		15.5	7.45	0.54	1.82	0.58	0.61	0.27	3.85
	1984.09-10 均值		15.5	7.79	0.45	1.77	0.50	0.62	0.20	3.73
	1985.01-03 均值		15.5	7.89	0.41	1.74	0.51	0.64	0.22	3.67
	2005.10	200		7.40	0.62	2.60	0.78	1.10	0.87	4.55
	2006.06	55	18.0	7.90	0.73	2.53	0.80	1.17	0.75	4.45
珍珠泉	1984.01-03 均值		18.0	7.87	0.43	1.54	0.50	0.43	0.19	3.49
	1984.07-08 均值		18.0	7.62	0.50	1.55	0.48	0.45	0.21	3.65
	1984.09-10 均值		18.0	7.68	0.40	1.52	0.49	0.43	0.19	3.56
	1985.01-03 均值		18.0	7.89	0.41	1.55	0.44	0.44	0.22	3.56
	2005.10	202			0.57	2.15	0.59	0.84	0.65	3.84
	2006.06	48	19.5	7.90	0.52	2.03	0.66	0.80	0.54	3.89
五龙潭	1984.01-03 均值		15.5	7.97	0.41	1.56	0.48	0.46	0.18	3.50
	1984.07-08 均值		15.5	7.60	0.45	1.66	0.37	0.50	0.22	3.55
	1984.09-10 均值		15.5	7.80	0.41	1.49	0.47	0.46	0.21	3.44
	1985.01-03 均值		15.5	7.86	0.39	1.64	0.42	0.49	0.18	3.52
	2005.10	199		7.40	0.65	2.21	0.67	0.86	0.69	4.16
	2006.06	50	18.2	7.80	0.58	2.18	0.68	0.89	0.63	4.09

取样地点	取样时间	样品号	温度(°C)	pH 值	主要离子 (mmol/L)					
					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>
黑虎泉	1984.01-03 均值		17.0	7.79	0.49	2.03	0.58	0.84	0.27	4.03
	1984.07-08 均值		17.0	7.57	0.53	2.03	0.54	0.86	0.29	4.03
	1984.09-10 均值		17.0	7.50	0.44	2.05	0.59	0.86	0.31	4.00
	1985.01-03 均值		17.0	7.73	0.49	2.12	0.54	0.89	0.27	4.06
	2005.10	201		7.30	1.07	3.10	0.94	1.63	0.89	5.03
	2006.06	51	18.0	7.70	1.06	3.03	0.82	1.51	0.92	5.05

(注: 因为 1984 年 1 月~1985 年 3 月逐月数据比较接近, 图上样点容易重叠, 所以用 1984 年 1-3 月均值、1984 年 6-8 月均值、1984 年 9-10 月均值、1985 年 1-3 月均值等 4 个均值表示。)

表 4-5 四大泉群稳定同位素分析结果

样品号	取样位置	水温(°C)	pH 值	稳定同位素(V-SMOW ‰)	
				δD	δ <sup>18</sup> O
48	珍珠泉堰口	19.5	7.9	-61	-8.3
49	五龙潭月牙池堰口	18.1	7.9	-61	-8.4
50	五龙潭内孔	18.2	7.8	-63	-8.6
51	黑虎泉	18.0	7.7	-62	-8.4
55	趵突泉闸口处(三股水)	18.1	7.7	-62	-8.5

### 4.3.1 Mg<sup>2+</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>分析

把表 3-4-4 上的 Mg<sup>2+</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 数据标在 Mg<sup>2+</sup>~SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>关系图上(图 3-4-12)。

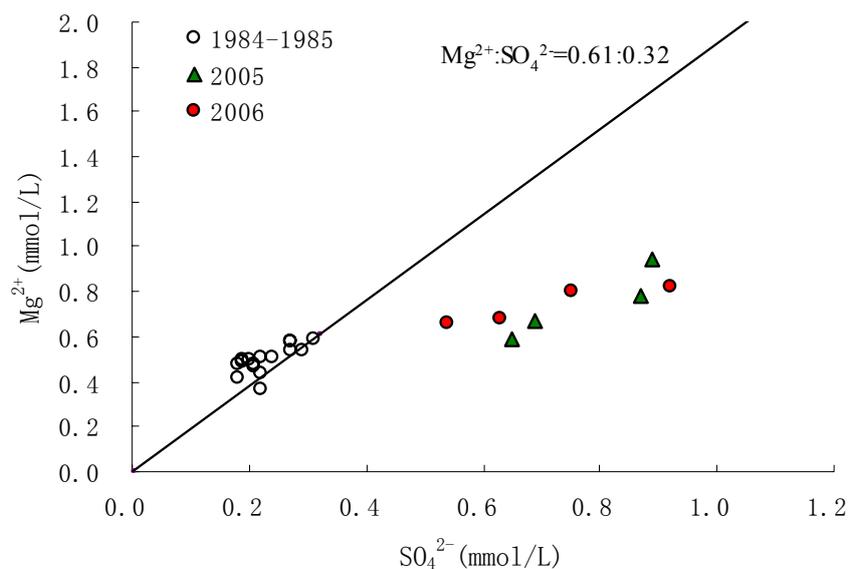


图 4-12 济南泉域四大泉群 Mg<sup>2+</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 关系图

在图 4-12 上，四大泉水 1984 年 1 月~1985 年 3 月的数据都基本靠近  $Mg^{2+}: SO_4^{2-} = 0.61: 0.32$  对比线分布，证明泉水在自流溢出期间，尚未受到当地浅层水或地面污染物的影响，基本上符合不同矿物溶解的比例。而 2005 年和 2006 年的数据明显偏离对比线，反映出  $SO_4^{2-}$  明显增长（和  $Mg^{2+}$  不成比例），说明排泄区的环境已经发生很大变化，泉水受到明显污染或混合。其中以黑虎泉的  $Mg^{2+}$  和  $SO_4^{2-}$  含量最高，趵突泉其次，珍珠泉和五龙潭较低。

比较 22 年前后的环境变化，明显存在两种可能：

(1) 随着经济发展，酸雨趋向严重，不管是在补给区或是在排泄区，降水的  $SO_4^{2-}$  值都在增长，直接影响了补给区降水的输入值和排泄区的混合值；

(2) 随着城市化发展和中心城区面积的不断扩大，四大泉水南部大规模的城市建设和中心城区的垃圾排放都导致地面污染面积和污染程度不断增加，势必引起周边受污染的浅层水和地表水的入渗补给， $SO_4^{2-}$  增长源自污染物或污染水体的混合。

2005 年和 2006 年的数据变动，证明排泄区地面环境的变化，包括降水、地表河水以及工业和生活污染排泄等，都在影响着泉水的化学成分，使之发生变化。

#### 4.3.2 氢氧稳定同位素分析

把表 4-5 上的稳定同位素数据标在  $\delta D \sim \delta^{18}O$  关系图上（图 4-13）。

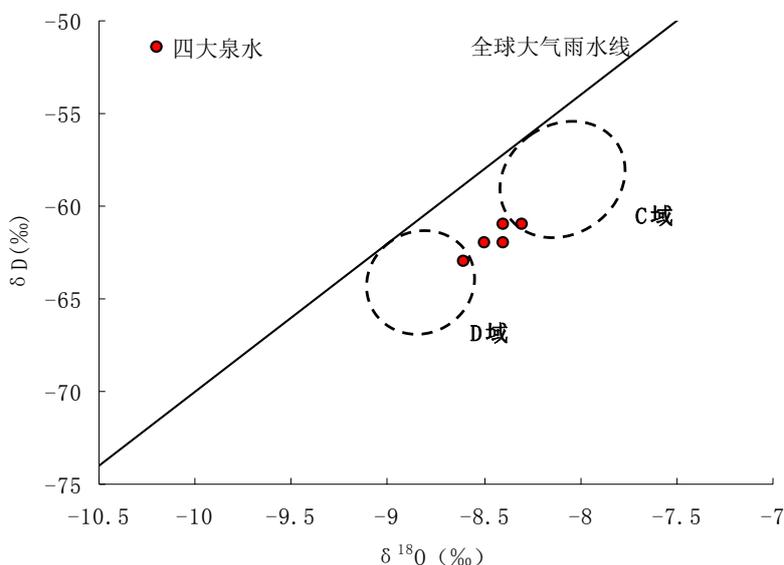


图 4-13 济南泉域四大泉群  $\delta D \sim \delta^{18}O$  关系图

因为不同补给来源的地下水会表现出不同的氢氧稳定同位素特征值，如果四大泉水全部为当地降水直接入渗补给，溶解了地面污染物，或者当地降水形成径流，成为污染水体后入渗，则样品的

氢氧稳定同位素值应该落入 C 域；如果四大泉水仍由南部山区的岩溶水露头入渗补给，稳定同位素值应该落入 D 域；如果四大泉水在排泄区由上述两种补给水体混合形成，则稳定同位素值应该介于 C 域和 D 域之间。

如图 4-13 所示，2006 年四大泉水稳定同位素值落在 C 域和 D 域之间的混合区域，表明目前四大泉水为当地浅层地下水和来自南部山区岩溶水的混合。与  $Mg^{2+}/SO_4^{2-}$  离子比例分析结果一致。

### 4.3.3 小结

与 20 世纪 80 年代相比，2005 和 2006 年四大泉群的  $Mg^{2+}$  和  $SO_4^{2-}$  含量都在增加，而且偏离岩溶水径流过程中水-岩相互作用的  $Mg^{2+}/SO_4^{2-}$  对比线，显示地下水受到一定的污染或混合。

在用  $Mg^{2+}/SO_4^{2-}$  对比线做比较时，还发现 20 世纪 80 年代样品虽靠近对比线，但均在对比线的偏上方分布，表明用 2006 年 6 月西郊开采区样品计算得到的  $Mg^{2+}/SO_4^{2-}$  比值存在微小的误差。这个误差代表了 20 世纪 80 年代和 2006 年样品在补给区的输入值不同，显然是由于受到了酸雨影响，因为计算对比线时没有考虑酸雨的影响，没有扣除因酸雨增加的  $SO_4^{2-}$  含量。尽管如此， $Mg^{2+}:SO_4^{2-}=0.61:0.32$  的对比线仍然不失其科学性和实用性。

四大泉群 2006 年的稳定同位素数据显示，目前市区四大泉水相当于南部补给的岩溶水（D 域）和当地浅层地下水（C 域）之间的混合。

以上过程说明，当岩溶水处于自然状态时，排泄区的水流垂直向上顶托补给浅层地下水并溢出地面；当岩溶水水头不断下降以后，必定引发浅层地下水、地表水或当地降水的垂直向下入渗，导致二者水体的混合。这种混合不但使岩溶水的氢氧稳定同位素值发生改变，而且因携带了地面污染物导致水质遭受一定的污染。

## 参考文献

- [1] W. M. Edmunds. Significance of geochemical signatures in Sedimentary basin aquifer Systems [J]. Water-Rock Interaction, 2001, 29~36
- [2] J. Stimson, S. Frapce, R. Drimmie, et al. Isotopic and geochemical evidence of regional-scale anisotropy and interconnectivity of an alluvial fan system, Cochabamba Valley, Bolivia [J]. Applied Geochemistry. 2001(16): 1097~1114
- [3] Florent Barbecot, Christelle Marlin, Elisabeth Gibert., et al. Hydrochemical and isotopic characterization of the Bathonian and Bajocian coastal aquifer of the Caen area (northern France) [J]. Applied Geochemistry. 2000(15): 791~805
- [4] W. M. Edmunds. P. L. Smedley. Residence time indicators in groundwater: the East Midlands

- Triassic sandstone aquifer [J]. *Applied Geochemistry*, 2000, 15: 737~752
- [5] W. M. Edmunds & P. Shand. *Geochemical baseline as basis for the European Groundwater Directive* [J]. Taylor and Francis Group, London, ISBN 90 5809 6416. 2004, 393~397
- [6] W. M. Edmunds. Groundwater nitrate as a palaeoenvironmental indicator [J]. *Geochemistry of the Earth's Surface*, 1999, 35~38
- [7] Ian D. Clark and Peter Fritz. *Environmental isotopes in Hydrogeology* [M]. America: Lewis Publishers, 1999
- [8] Junge, C. E. and Werby, R. T. The concentration of chloride, sodium, potassium, calcium and sulfate in rain water over the United States [J]. *J. Meteorol.* 1958(15): 417~425
- [9] Appelo. C. A. J. and Postma. D. *Geochemistry, groundwater and pollution* [M], 1993, 22~24
- [10] 李文鹏, 殷秀兰, 徐慧珍, 等. 中荷合作项目“中国地下水信息中心能力建设”2007年度工作进展报告[R]. 北京: 中国地质环境监测院, 2007: 19
- [11] S.V. Panno, K.C. Hackley, S.E. Greenberg, et al. Characterization and Identification of Na-Cl Sources in Ground Water [J]. *Ground Water*. 2006, 44(2): 176~187
- [12] W. M. Edmunds, C. B. Gaye. High nitrate baseline concentrations in groundwaters from the Sahel [J]. *Environ-Quality*. 1997(26): 1231~1239
- [13] 王维勇译自. B. B. 汉肖, W. 巴克. *Contemporary Hydrogeology* [M]. 1979
- [14] 王瑞久, 王怀颖. 太原西山中奥陶统脱白云石化定量研究 [J]. *中国岩溶*. 1984(2): 1~11
- [15] Plummer, L. N., Busby, J. F., Lee, R. W. and Hanshaw, B. B. Geochemical modeling in the Madison aquifer in parts of Montana, Wyoming and South Dakota [J]. *Water Resour. Res.* 1990, 26, 1981~2041
- [16] Freeze. R. A. and J.A. Cherry. *Ground Water*. Prentice-Hall. Inc., 1979
- [17] Tardy, Y. 1971. Characterization of the principal weathering types by the geochemistry of waters from some European and African crystalline massifs. *Chem. Geol.*, 7, pp. 253~271
- [18] Carol Kendall, Jeffrey J. McDonnell. *Isotope tracers in catchment hydrology* [M]. Elsevier Science B. V. 1998
- [19] 钱会, 马致远. *水文地球化学*[M]. 北京: 地质出版社, 2005
- [20] Craig, H. Isotopic variations in meteoric waters [J]. *Science*, 1961(133): 1702~1703

- [21] Dansgaard W. , Stable isotopes in precipitation [J]. *Tellus*, 1964, 16: 436~468
- [22] Ozanski, K. Deuterium and Oxygen-18 in European groundwater links to atmospheric circulation in the past [J]. *Chemical Geology: Isotope Geosciences Section*. 1985, 52: 349~363
- [23] Payne, B. R. and Yurtsever, Y. Environmental isotopes as a hydrogeological tool in Nicaragua [J]. *Isotope Techniques in Groundwater Hydrology 1974*, IAEA, Vienna. 1974(1): 193~202
- [24] Yonge, J. C., Coldenberg, L. And Krouse, H. R. An isotope study of water bodies along a traverse of south-eastern Canada [J]. *Hydrology*. 1989(106): 245~255
- [25] Fritz, P., Drimmie, R. J., Render, F. W. Stable isotope contents of major prairie aquifer in central Manitoba, Canada [J]. *Isotope Techniques in Groundwater Hydrology 1974*, IAEA, Vienna. 1974(1): 379~398
- [26] Fritz, P., Hennings, C. S., Suzolo, O., et al. Isotope hydrology in northern Chile [J]. *Isotope Hydrology 1978*, IAEA, Vienna. 1979(2): 525~544
- [27] Gonfiantini, R., Dincer, T. and Derekoy, A. M. Environmental isotope hydrology in the Hodna region-Algeria [J]. *Isotope Techniques in Groundwater Hydrology 1*, IAEA, Vienna. 1974: 293~316
- [28] Wilson JL, Guan H. 2004. Mountain block hydrology and mountain front recharge. In *Groundwater Recharge in a Desert Environment: The Southwestern United States*, Water Science and Applications Series, Vol. 9, edited by Hogan JF, Phillips FM, Scanlon BR. American Geophysical Union: Washington, DC; 113~137
- [29] Sonntag C, Klitzsch E, Lohnert EP, et al., Palaeoclimatic information from deuterium and oxygen-18 in carbon-14 dated North Saharan groundwater [J]. *Isotope Hydrology 1978*, Vol. II., Vienna: IAEA, 1979: 569~581
- [30] 新疆地质矿产局第一水文地质工程大队, 新疆维吾尔自治区乌鲁木齐市城市地质综合勘查报告 (1: 50000) [R]. 乌鲁木齐, 1988
- [31] Stimson J., Frapet S., Drimmie R., Rudolph D., 2001, Isotopic and geochemical evidence of regional-scale anisotropy and interconnectivity of an alluvial fan system, Cochabamba Valley, Bolivia, *Applied Geochemistry* 16:1097~1114
- [32] Bull, W. The alluvial-fan environment [J]. *Progress in Physical Geography*, 1997, 1, 222~270

- [33] Blissenbach, E. Geology of alluvial fans in semiarid regions [J]. Bull. Geol. Soc. Am. 1954, 65: 176~190
- [34] Yangxiao Zhou, Johannes C. nonner, Wenpeng Li., et al. Strategies and Techniques for Groundwater Resources Development in Northwest China [M]. China Land Press. 2007
- [35] Williams M. W., Daqing Yang, Fengjing Liu, et al. Controls on the major ion chemistry of the Urumqi River, Tian Shan, People' s Republic of China[J]. Journal of Hydrology. 1995, 172: 209~229
- [36] Berner, R. A. 1980, Early Diagenesis: A Theoretical Approach. Princeton, NJ: Princeton University Press
- [37] Mazar E. Chemical and isotopic groundwater hydrology [M]. New York: Marcel Dekker Inc., 2005
- [38] 李亚民, 王英男, 徐旭, 等. 奎屯河流域南洼地地下水补给特征分析, 水文地质工程地质[J]. 2008, 35(4): 31~33
- [39] Yamanaka T., Shimada J., Hamada Y., Tanaka T., Yang Yonghui, Zhang Wanjun and Hu Chunsheng, 2004, Hydrogen and oxygen isotopes in precipitation in the northern part of the North China Plain: climatology and inter-storm variability, Hydro. Process. 18, 2211~2222
- [40] Scanlon B. R., Keese K. E., Flint Alan L., Flint Lorraine E., Gaye Cheikh B., Edmunds W. M. and Simmers Ian, 2006, Global synthesis of groundwater recharge in semiarid and arid regions, Hydrol. Process. 20, 3335~3370
- [41] 张之淦. 岩溶发生学[M]. 桂林:广西师范大学出版社. 2006
- [42] Back, W. and hanshow, B. B. Comparison of chemical hydrology of the carbonate peninsulas of Florida and Yucatan [J]. Hydrology. 1970, 10(4):330~368
- [43] Hanshow, B. B., Back, W. and Deike, R. G.. A geochemical hypothesis for dolemitization by ground water [J]. Environmental Geology. 1971, 66(5): 710~724
- [44] Hanshow B. B., Back W. Major Geochemical Processes in the Evolution of Carbonate Aquifer System [J]. Hydrology. 1979(43): 287~312
- [45] 汉肖, B. B. 区域性碳酸盐类含水层系的水文地质研究 [M]. 国外岩溶裂隙水研究(上册). 地质情报所. 1977: 144~155
- [46] Freeze. R. A. and J.A. Cherry. Chemical Properties and Principles [M]. Prentice - Hall. Inc., 1979, 96~97

[47] 贺庆昌, 蔡玉田, 贺殿彬, 等. 济南泉域西郊岩溶水系统水力联系研究报告[R]. 济南: 山东省地矿局八〇一队, 地矿部岩溶地质研究所, 1992