

DOI: 10.13476/j.cnki.nsbdtqk.20180020

杨敏, 卢耀如, 张凤娥, 等. 柳林泉域岩溶水化学演化及地球化学模拟[J]. 南水北调与水利科技, 2018, 16(1): 127-134. YANG M, LU Y R, ZHANG F E, et al. Hydrochemical evolution and geochemical simulation of karst groundwater in Liulin springs [J]. South to North Water Transfers and Water Science & Technology, 2018, 16(1): 127-134. (in Chinese)

# 柳林泉域岩溶水化学演化及地球化学模拟

杨敏, 卢耀如, 张凤娥, 张胜, 殷密英, 吴国庆

(中国地质科学院水文地质环境地质研究所, 石家庄 050061)

**摘要:** 为揭示柳林泉域岩溶水化学演化机理, 在对柳林泉域水文地质调查的基础上, 从岩溶水阴阳离子组成和矿物饱和度入手, 分析了岩溶水化学特征及其演化过程, 通过建立逆向地球化学模型, 模拟了岩溶含水层中的水岩作用。结果表明: 沿地下水流动路径, 柳林泉域岩溶水化学类型由补给区的  $\text{HCO}_3^- \cdot \text{Ca} \cdot \text{Mg}$  型演化为径流区的  $\text{HCO}_3^- \cdot \text{SO}_4^{2-} \cdot \text{Ca} \cdot \text{Mg}$  型, 在排泄区演化为  $\text{HCO}_3^- \cdot \text{SO}_4^{2-} \cdot \text{Ca} \cdot \text{Na}$  型。柳林泉域岩溶水化学演化的主要地球化学作用为碳酸盐岩和石膏的溶解作用, 且沿地下水流动路径, 由补给区的方解石和白云石共同溶解作用, 逐渐向径流区的白云石和石膏溶解作用为主演化, 排泄区还发生了岩盐溶解作用。去白云岩化作用和  $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+}$  离子交换吸附作用在径流区和排泄区影响岩溶水化学类型。

**关键词:** 岩溶水; 水化学演化; 饱和度; 逆向模型; 柳林

**中图分类号:** P641.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-1683(2018)01-0127-08

## Hydrochemical evolution and geochemical simulation of karst groundwater in Liulin springs

YANG Min, LU Yaoru, ZHANG Feng'e, ZHANG Sheng, YIN Miying, WU Guoqing

(Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Shijiazhuang 050061, China)

**Abstract:** To reveal the evolution mechanism of groundwater quality in Liulin karst system in northern China, we used the major ions and saturation indices to analyze the hydrochemical characteristics and geochemical processes. Meanwhile, we established a reverse geochemical model to quantitatively simulate the water rock interactions in karst aquifers. The results showed that the hydrochemical type changed from  $\text{HCO}_3^- \cdot \text{Ca} \cdot \text{Mg}$  in the recharge area to  $\text{HCO}_3^- \cdot \text{SO}_4^{2-} \cdot \text{Ca} \cdot \text{Mg}$  in the runoff area and to  $\text{HCO}_3^- \cdot \text{SO}_4^{2-} \cdot \text{Ca} \cdot \text{Na}$  in the discharge area. The geochemical processes of hydrochemical evolution in karst water were the dissolution of carbonate minerals and gypsum. Along the flow path, the processes were evolved from the simultaneous dissolution of calcite and dolomite in the recharge area to the dissolution of dolomite and gypsum in the runoff area, and the dissolution of halite was added in the discharge area. Besides, the dedolomitization and cation exchange between  $\text{Na}^+$  and  $\text{Ca}^{2+}$  in the runoff and discharge areas affected the hydrochemical types of karst groundwater in Liulin.

**Key words:** Karst groundwater; Hydrochemical evolution; Saturation indices; Reverse modeling; Liulin

地下水化学演化受地球化学作用和人类活动的共同影响, 而在天然地下水系统中, 水化学演化的地球化学作用受地质和水文地质因素的控制<sup>[1]</sup>。通常, 控制岩溶水化学演化的主要地球化学作用有碳酸盐岩、蒸发岩、硅酸盐岩的溶解/沉淀作用、混合作用等<sup>[2-4]</sup>。目前, 将传统的水文地球化学方法与地球化学模拟相结

合已经广泛应用于水化学演化研究中<sup>[4-6]</sup>。

柳林泉域位于黄河晋陕峡谷东侧, 泉域内岩溶水是当地生活饮用水源和部分工业企业生产的供水水源<sup>[7]</sup>。近年来, 随着气候变化及人们对岩溶水开采强度的增大, 泉流量呈衰减态势, 岩溶水资源减少的同时, 岩溶水质是否也发生着改变, 这将影响地下

收稿日期: 2017-07-11 修回日期: 2017-12-08 网络出版时间: 2017-12-27

网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/13.1334.TV.20171226.1006.006.html>

基金项目: 国家自然科学基金(41472227); 国家重点研发计划(2016YFC0502601)

Funds: National Natural Science Foundation of China(41472227) and Project of National Key Research and Development Program of China (2016YFC0502601)

作者简介: 杨敏(1984), 女, 山东临沂人, 博士生, 主要从事水文地球化学研究。E-mail: m\_yang13@163.com

通讯作者: 张凤娥(1964), 女, 山西汾西人, 研究员, 博士, 主要从事水文地球化学研究。E-mail: feng\_ezhang@163.com

水资源可持续利用和当地水资源综合规划,不利于供水安全。因此,了解岩溶水在循环过程中的水化学演化机理是非常必要的。以往关于柳林泉域岩溶水化学特征及演化的研究多侧重于岩溶水化学成分空间差异的对比分析<sup>[8-12]</sup>,尤其是三川河南北两岸泉域岩溶水的水化学差异分析,对于泉域岩溶水主要离子来源及引起区域岩溶水化学演化的地球化学作用的研究没有得到关注<sup>[12-13]</sup>。为此,本文将从岩溶水化学组成中阴阳离子的关系入手,结合地下水的流动路径,建立地球化学模型,揭示岩溶水化学组分的来源及其演化机理,为合理开发和保护柳林泉域岩溶水资源提供理论依据,对北方半干旱地区其他泉域岩溶水资源的开发与保护提供借鉴意义。

### 1 研究区概况

研究区地处山西省吕梁山中段西侧,地跨山西、陕西两省,涉及山西省吕梁市的五县一区(方山县、中阳县、柳林县、临县、隰县及离石区)和陕西省的吴堡县,地理坐标 36° 20' N - 38° 20' N、110° 35' E - 111° 40' E(图 1),面积约 6 156 km<sup>2</sup>。属大陆性半干旱气候,多年平均降水量约 500 mm,年均气温 9.2 °C,地势总体上呈东高西低。区内水系属黄河水系,主要有湫水河及三川河,其中三川河由北川、南川、东川三条支流于离石交口汇集而成。

地质构造上研究区位于鄂尔多斯台向斜东翼,山西台背斜吕梁断隆的西翼,总体上构成一向西倾斜的单斜构造,东部吕梁山一带广泛出露太古界、元古界变质岩和花岗岩,南部和中西部主要为下古生界寒武系、奥陶系碳酸盐岩,含蒸发岩石膏夹层;西部为石炭-二叠系砂岩及煤系地层,覆盖于碳酸盐岩之上,位于以米脂为中心的中奥陶统膏盐湖沉积区,不仅沉积大量石膏,同时沉积大量岩盐<sup>[14]</sup>。

构成泉域内含水层顶底板的层组及含水岩组分别是,上古生界石炭系本溪组铁铝质泥页岩构成区域隔水顶板,太古界变质岩构成区域隔水底板,下古生界寒武系中统张夏组鲕状灰岩、奥陶系中统上、下

马家沟组和峰峰组灰岩、泥质灰岩、白云质灰岩、白云岩、泥质白云岩等夹石膏层构成主要含水层(图 2)。含水层主要接受碳酸盐岩裸露区降水入渗补给和河流渗漏补给(图 1);受地形和含水层产状控制,岩溶水总体上由东向西流动;在三川河深切作用下,岩溶水受区域隔水顶板阻挡,顶托补给第四系砂砾石层溢出形成柳林泉群。柳林泉群由大小不等的 80 多个泉点组成,出露标高 790~ 803 m, 1956-2004 年平均总流量 3 15 m<sup>3</sup>/s<sup>[10]</sup>。

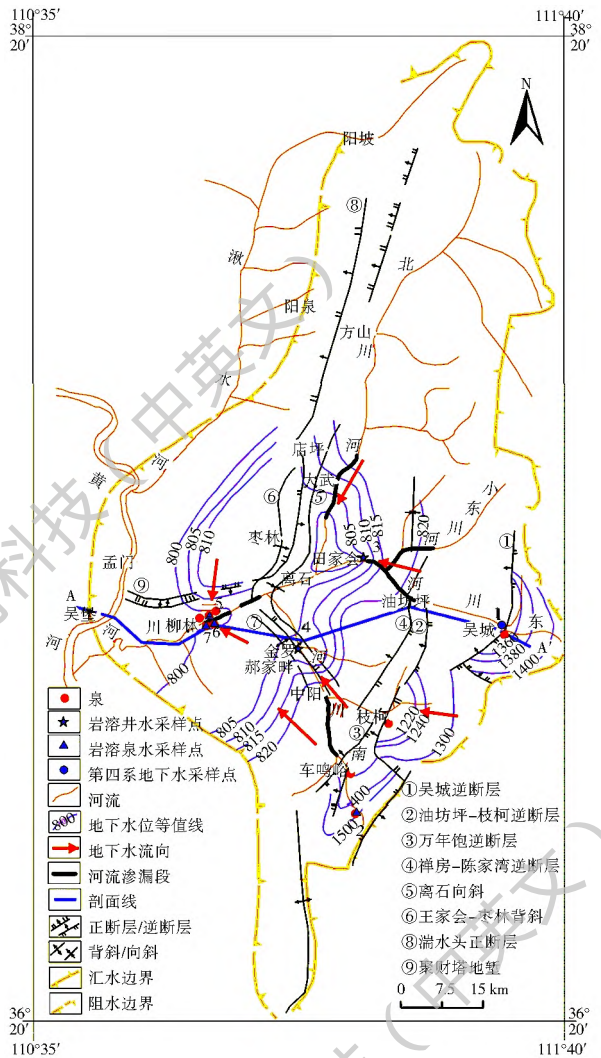


图 1 研究区地质、水文地质简图及采样点分布  
Fig. 1 Map of simplified geology, hydrogeology and sampling location in study area

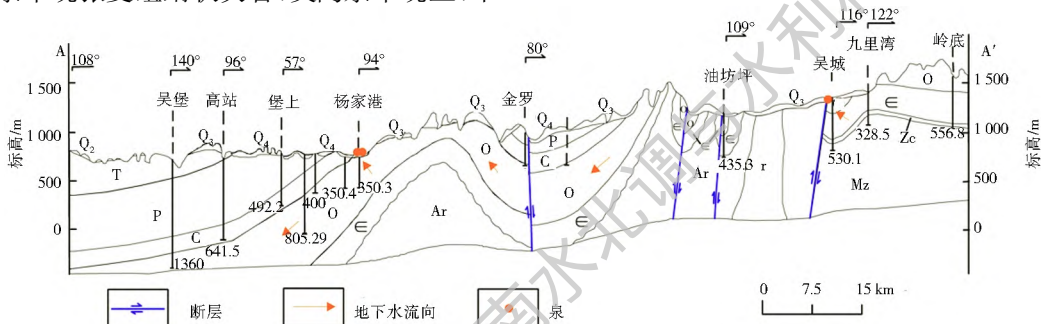


图 2 柳林泉域 A-A' 水文地质剖面

Fig. 2 Hydrogeological cross section along the line A-A' in Liulin karst system

## 2 样品采集与分析

根据水文地质条件的分析,由于泉域北部岩溶水流动过程中受王家会-枣林背斜的控制向西流动,受阻水边界影响,导致地下水流缓慢,水质差,不具有供水意义,故本文仅考虑泉域水循环积极、具有供水意义的地段进行研究,采样位置和类型详见图 1,共取得水样 7 个,其中第四系地下水样 1 个,岩溶井水样 3 个,岩溶泉水样 3 个。其中,第四系地下水样点 1 吴城,在接受大气降水入渗后补给岩溶水系统,

是泉域岩溶水系统演化的起点,因此,在研究过程中与岩溶水样点作为整体进行分析。

水样化学组分参照 GB/T 8538-2008《饮用天然矿泉水检验法》进行检测,其中总溶解性固体(TDS)采用 105 °C 干燥-重量法测定,相对标准偏差为 4.6%;  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Na^{+}$ 、 $K^{+}$  等阳离子采用电感耦合等离子体发射光谱法(ICA P6300)测定; $Cl^{-}$  采用  $AgNO_3$  滴定法; $SO_4^{2-}$  采用离子色谱法,相对标准偏差为 0.9%;  $HCO_3^{-}$  采用酸碱滴定法。检测结果见表 1。

表 1 柳林泉域各样点水化学特征、矿物饱和指数和  $CO_2$  分压

Tab. 1 The hydrochemical characteristics, mineral saturation indices, and  $CO_2$  partial pressure in Liulin karst system

分区	样品类型	编号	采样地点	pH	$K^{+}$ /(mg · L <sup>-1</sup> )	$Na^{+}$ /(mg · L <sup>-1</sup> )	$Ca^{2+}$ /(mg · L <sup>-1</sup> )	$Mg^{2+}$ /(mg · L <sup>-1</sup> )	$HCO_3^{-}$ /(mg · L <sup>-1</sup> )	$SO_4^{2-}$ /(mg · L <sup>-1</sup> )	$Cl^{-}$ /(mg · L <sup>-1</sup> )	TDS /(mg · L <sup>-1</sup> )	$SI_g$	$SI_c$	$SI_d$	$SI_h$	$P_{CO_2}$
-	降雨	0	离石	7.10	-	4.40	6.50	2.0	25.1	10.4	1.50	37.4	-3.33	-2.01	-4.18	-9.70	-2.68
补给区	第四系井水	1	吴城	7.56	1.10	9.53	70.66	15.8	269.4	22.31	9.41	286.5	-2.46	0.2	-0.05	-8.60	-2.19
补给区	岩溶泉	2	关口泉	7.57	1.38	9.79	77.41	16.08	270.6	46.04	8.71	315.5	-2.12	0.05	-0.45	-8.61	-1.94
径流区	岩溶井水	3	田家会	7.65	1.64	41.72	64.01	19.25	270.6	45.56	36.59	365.8	-2.22	0.14	-0.02	-7.38	-2.15
径流区	岩溶井水	4	金罗	7.49	1.71	29.24	82.78	24.61	264.8	103	22.65	417.6	-1.8	0.3	0.31	-7.75	-2.24
排泄区	岩溶泉	5	杨家港泉	7.30	2.54	88.55	72.58	27.12	270.6	135.7	81.88	571.9	-1.77	0.18	0.18	-6.72	-2.18
排泄区	岩溶井水	6	水源地	7.31	1.75	57.31	72.99	22.68	264.8	90.65	57.49	458.4	-1.91	0.09	-0.07	-7.05	-2.05
排泄区	岩溶泉	7	上青龙泉	7.37	1.96	60.24	71.22	23.49	265.9	89.71	51.22	454.7	-1.92	0.15	0.06	-7.08	-2.13

注:降雨数据引自 Zang et al.[12]。 $SI_g$ 、 $SI_c$ 、 $SI_d$ 、 $SI_h$  分别为石膏、方解石、白云石和岩盐的饱和指数; $P_{CO_2}$  为  $CO_2$  分压。

## 3 结果

### 3.1 水化学特征

研究区降雨 pH 值接近 7,地下水的 pH 值均大于 7(表 1),表明降雨为中性,地下水则偏碱性。

地下水中阴离子以  $HCO_3^{-}$  为主,其浓度范围为 264.80~270.60 mg/L,平均为 268.10 mg/L,其含量不随 TDS 增加而变化; $SO_4^{2-}$  浓度范围为 22.31~135.7 mg/L,平均为 76.14 mg/L,随地下水 TDS 增加而增加; $Cl^{-}$  浓度分布在 8.71~81.88 mg/L 范

围内,平均为 38.28 mg/L,随 TDS 增加而增加(图 3(a))。

地下水中阳离子则以  $Ca^{2+}$  为主,其浓度分布在 64.01~82.78 mg/L 范围内,平均为 73.09 mg/L;其次是  $Mg^{2+}$ ,浓度分布在 15.80~27.12 mg/L 范围内,平均为 21.29 mg/L; $K^{+}$  浓度分布在 1.10~2.54 mg/L 范围内,平均为 1.73 mg/L;随 TDS 增加, $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  和  $K^{+}$  浓度的变化幅度较小。 $Na^{+}$  浓度的分布范围是 9.53~88.55 mg/L,平均为 42.34 mg/L,随 TDS 增加而增加(图 3(b))。

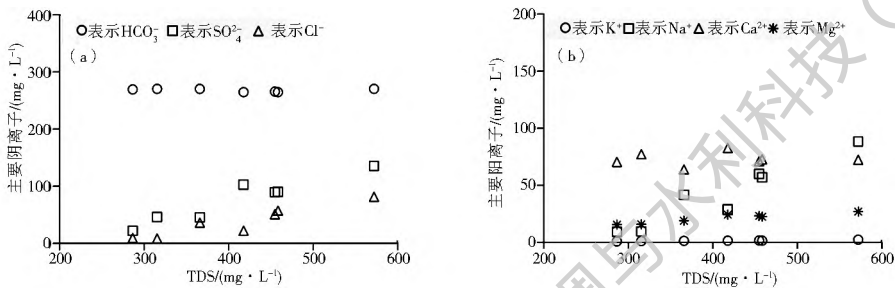


图 3 柳林泉域地下水主要化学组分与 TDS 关系  
Fig. 3 Variations of major ions with TDS of groundwaters in Liulin karst system

图 4 给出了泉域地下水化学组成关系。地下水中阴离子从补给区到排泄区的演化规律为:  $HCO_3^{-}$  的毫克当量百分数从 85% 左右降至 50% 以下;  $SO_4^{2-}$  的毫克当量百分数从补给区的 10%~20% 增

至径流区的 30% 左右,在排泄区降至 25% 左右;  $Cl^{-}$  的毫克当量百分数从 5% 左右持续增加,但始终小于 25%。地下水中阳离子从补给区到排泄区的演化规律为:  $Ca^{2+}$  的毫克当量百分数从 70% 左右降

至 40% 以下;  $Mg^{2+}$  的毫克当量百分数从 25% 降至 20% 左右;  $Na^+ + K^+$  的毫克当量百分数从 10% 以下增至 30% 以上。

按照舒卡列夫分类法, 柳林泉域地下水化学类型从补给区到排泄区的变化规律为: 由  $HCO_3^- \cdot Ca \cdot Mg$  型(补给区)演化为  $HCO_3^- \cdot SO_4 \cdot Ca \cdot Mg$  型(径流区), 最后演化为  $HCO_3^- \cdot SO_4 \cdot Ca \cdot Na$  型(排泄区)(图 4)。

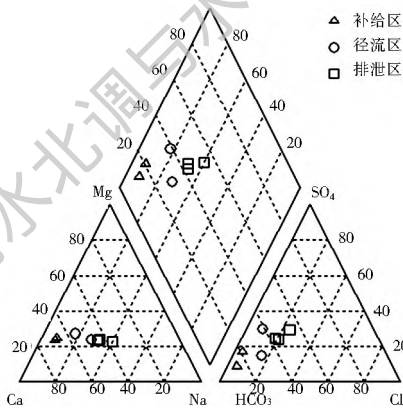


图 4 柳林泉域地下水化学 piper 三线图  
Fig. 4 Ternary diagram of the major ions of groundwater in Liulin

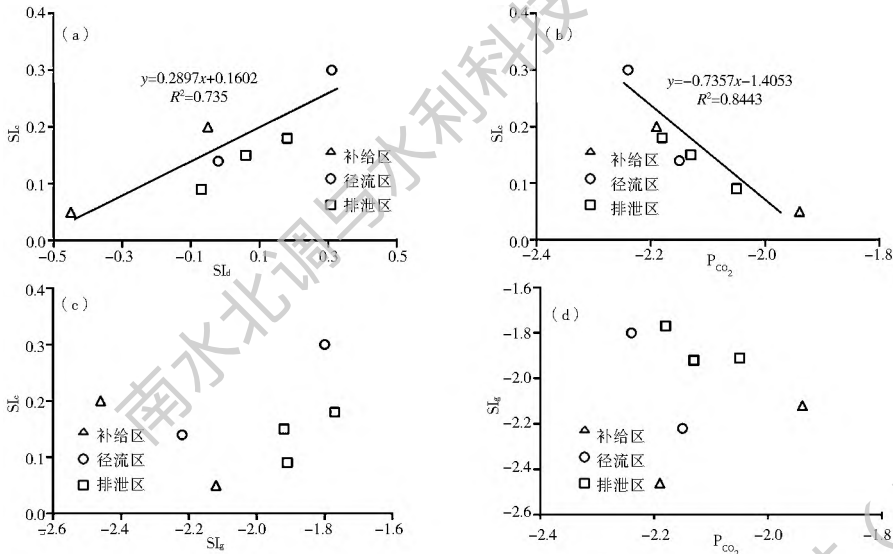


图 5 柳林泉域含水层中的三种可溶矿物饱和指数及其与  $CO_2$  分压的关系  
Fig. 5 Relations of saturation indices for minerals (a, c) and saturation indices with  $P_{CO_2}$  (b, d) in Liulin karst system

## 4 讨论

### 4.1 水文地球化学作用

大气降雨、地表水入渗补给岩溶水系统, 在运移过程中与含水层中的可溶矿物(方解石、白云石、石膏和岩盐)发生水岩反应, 从而使地下水的 pH 值逐渐升高。通过碳酸盐岩或石膏的溶解, 地下水中溶解的  $Ca^{2+}$  浓度增加。按照奥陶系岩溶含水层中的矿物组成可将地下水中的钙离子分为两部分: 即非石膏来源的钙和非碳酸盐岩来源的钙<sup>[6]</sup>。

### 3.2 矿物饱和指数

矿物饱和指数反映了矿物相的溶解和沉淀状态。利用 PHREEQC 计算了石膏、方解石和白云石的饱和指数以及  $CO_2$  分压<sup>[15]</sup>, 计算结果列于表 1。所有矿物在降雨中的饱和指数均为负值, 表明降雨对各矿物具有较强的溶解能力; 而在地下水中石膏的饱和指数始终为负值, 表明其在地下水中始终处于溶解状态; 而方解石的饱和指数基本为正值, 白云石的饱和指数则沿地下水流动路径由负值逐渐演变为正值。地下水中  $CO_2$  分压介于  $-2.24 \sim -1.94$  之间, 大于大气  $CO_2$  分压<sup>[12]</sup>。

图 5 给出了不同矿物饱和指数及其与  $CO_2$  分压间的关系。方解石饱和指数  $SI_c$  和白云石饱和指数  $SI_l$  之间具有较好的正相关关系(图 5(a)), 表明方解石和白云石在岩溶水系统中同步溶解/沉淀。方解石饱和指数  $SI_c$  与  $CO_2$  分压之间具有较好的负相关关系(图 5(b)), 表明方解石的溶解受到  $CO_2$  分压的影响。方解石饱和指数  $SI_c$  与石膏饱和指数  $SI_g$  之间不具有明显的相关关系(图 5(c)), 同样地, 石膏饱和指数  $SI_g$  与  $CO_2$  分压之间的也不具有明显的相关关系(图 5(d)), 表明石膏的溶解不受  $CO_2$  分压的影响。

#### 4.1.1 石膏溶解

如果地下水中  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $HCO_3^-$  和  $SO_4^{2-}$  主要来源于碳酸盐岩和石膏的溶解, 则溶解产生的阴阳离子毫克当量浓度相等<sup>[17-18]</sup>, 即  $[Ca^{2+}] + [Mg^{2+}] = [HCO_3^-] + [SO_4^{2-}]$  (meq/L)。泉域地下水各样点分布于  $[Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]$  与  $[HCO_3^-] + [SO_4^{2-}]$  的 1:1 关系线附近(图 6(a)), 表明地下水中  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $HCO_3^-$  和  $SO_4^{2-}$  主要来源于碳酸盐岩和石膏的溶解, 则石膏溶解是地下水中  $SO_4^{2-}$  的主要来源。图 6(b)

为样点与石膏溶解线(1: 1) 的关系, 在  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度低的补给区, 样点偏离 1: 1 关系线, 且  $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}]$  远大于 1, 表明除石膏溶解外, 还有

其他来源的  $\text{Ca}^{2+}$ ; 随地下水流动过程中  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度的升高, 样点越来越接近 1: 1 线, 因此, 随地下水的流动, 石膏溶解逐渐成为  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  的主要来源。

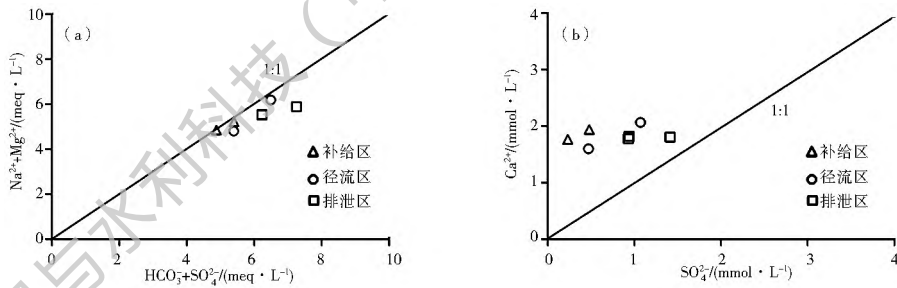
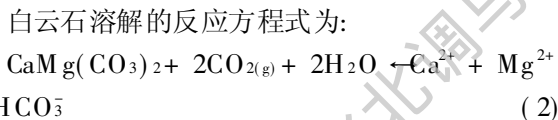
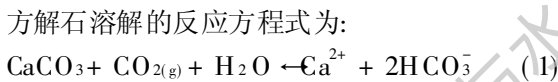


图 6 柳林泉域地下水主要离子关系  
Fig. 6 The relationships of major ions in Liulin

#### 4.1.2 碳酸盐岩溶解和去白云岩化作用

地下水中  $\text{SO}_4^{2-}$  主要来源于石膏的溶解, 则非石膏来源的钙等于地下水中总的  $\text{Ca}^{2+}$  浓度减去与  $\text{SO}_4^{2-}$  平衡的  $\text{Ca}^{2+}$  浓度, 即  $[\text{Ca}^{2+}] - [\text{SO}_4^{2-}]$  (mmol/L), 其来源主要为方解石和(或)白云石的溶解作用。

由于大气降水入渗过程中经过包气带, 溶解了大气和包气带中土壤有机质分解以及植物根部呼吸作用产生的  $\text{CO}_2$ ; 此外, 图 1 表示的三川河的渗漏, 也使得岩溶水系统处于开放状态, 因而, 岩溶水系统中  $\text{CO}_2$  供应充足, 则方解石和白云石发生如下溶解作用。



根据方程式(1)至式(3), 方解石溶解、白云石溶解、方解石和白云石共同溶解产生的  $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$  的摩尔比值分别为 1: 2、1: 4、1: 3, 即  $([\text{Ca}^{2+}] - [\text{SO}_4^{2-}])/[\text{HCO}_3^-] = 1: 2, 1: 4, 1: 3$ ; 而白云石溶解以及方解石和白云石共同溶解产生的  $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$  的摩尔比值分别为 1: 4 和 1: 6。

由图 7 的地下水中非石膏来源的  $\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{HCO}_3^-$  (a) 和  $\text{Mg}^{2+}$  与  $\text{HCO}_3^-$  (b) 关系可看出, 补给区样点位于 1: 3 关系线附近(图 7(a)) 和 1: 6 关系线附近(图 7(b)), 表明补给区地下水化学组成受方解石和白云石共同溶解作用控制。径流区样点在图 7(a) 中 1: 4 关系线附近, 在图 7(b) 中 1: 4 与 1: 6 关系线之间, 表明径流区岩溶水化学组成受方解石和白云石共同溶解作用影响, 且白云石溶解贡献更大。排泄区样点在图 7(a) 中 1: 4 关系线下方 ( $[\text{Ca}^{2+}] - [\text{SO}_4^{2-}] < [\text{HCO}_3^-]$ ), 在图 7(b) 中 1: 4 关系线附近, 据此可以说明排泄区岩溶水化学组成主要受白云石溶解作用的控制, 而  $[\text{Ca}^{2+}] - [\text{SO}_4^{2-}] < [\text{HCO}_3^-]$  的现象, 表明排泄区还发生了其他地球化学作用, 详见 4.1.3。

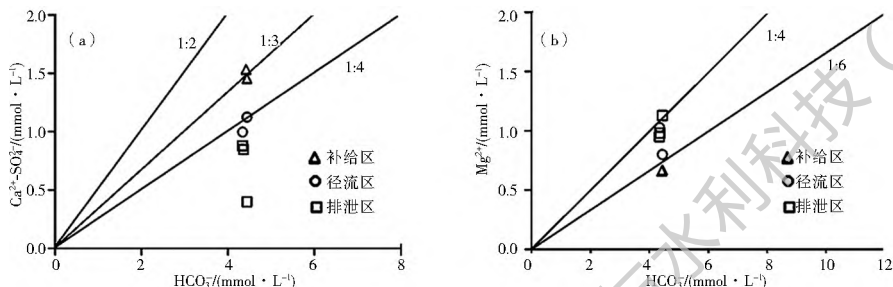
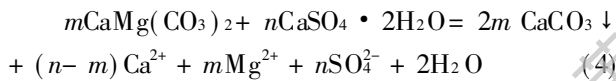


图 7 柳林泉域岩溶水非石膏来源  $\text{Ca}^{2+}$  vs.  $\text{HCO}_3^-$  (a) 与  $\text{Mg}^{2+}$  vs.  $\text{HCO}_3^-$  (b) 关系  
Fig. 7 The relationships of non-gypsum source  $\text{Ca}^{2+}$  vs.  $\text{HCO}_3^-$  (a) and  $\text{Mg}^{2+}$  vs.  $\text{HCO}_3^-$  (b) of groundwaters in Liulin

石膏溶解度大于碳酸盐岩矿物的溶解度, 当地下水流经石膏与白云石共生地层时, 石膏溶解的  $\text{Ca}^{2+}$  与白云石溶解的  $\text{HCO}_3^-$  结合生成方解石沉淀, 降低了地下水中  $\text{HCO}_3^-$  浓度, 促使方程(2)

向右进行, 即白云石溶解,  $\text{Mg}^{2+}$  浓度提高。这种由石膏溶解产生的  $\text{Ca}^{2+}$  的共同离子效应引起方解石沉淀和白云石溶解的作用为去白云岩化作用<sup>[19-22]</sup>, 即:



前已论述, 泉域径流区和排泄区发生石膏溶解, 相应地, 地下水中  $\text{Mg}^{2+}$  浓度也增加(表 1), 说明白云石溶解在石膏溶解发生后进一步加强。

将方解石、白云石、石膏饱和指数与地下水 TDS 对比(图 8(a)、8(b))可知, 当地下水中方解石和白云石达到溶解饱和时, 石膏溶解仍未达到饱和, 其继续溶解使地

下水中石膏饱和指数  $\text{SI}_g$  增大,  $\text{Ca}^{2+}$  浓度进一步增加, 从而促使去白云岩化作用发生。  $\text{SI}_g$  随  $\text{Mg}^{2+}$  浓度增高而增大(图 8(c)), 进一步说明存在去白云岩化作用<sup>[23]</sup>。另外, 根据方程(4), 去白云岩化作用将使岩溶水中  $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]$  的摩尔比趋于一个常数, 如图 8(d)所示, 随地下水流动过程中  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度的升高,  $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]$  在径流区和排泄区趋于常数, 说明柳林泉域岩溶水在径流区和排泄区发生了去白云岩化作用。

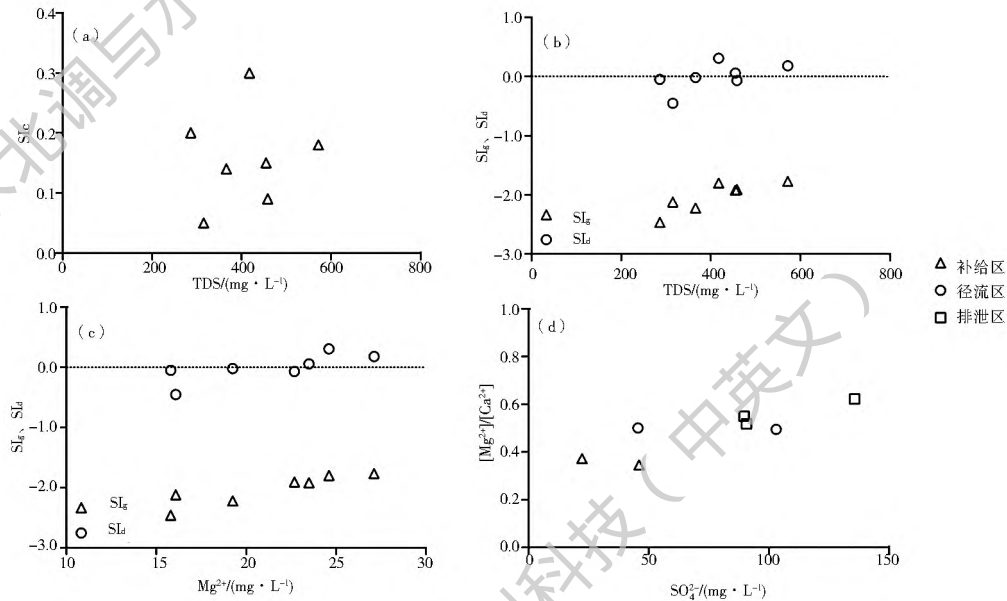


图 8 柳林泉域岩溶含水层矿物饱和指数与水化学指标关系

Fig. 8 Relationships between saturation indices for minerals and hydrochemical components in Liulin

### 4.1.3 岩盐溶解和阳离子交换吸附

自径流区至排泄区,  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  浓度逐渐增大(表 1, 图 4), 且  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  具有很好的相关性( $R^2 = 0.9755$ )(图 9(a)), 由此说明  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  具有共同的来源<sup>[22, 24]</sup>。泉域径流区和排泄区位于中奥陶统膏盐湖沉积区, 其中沉积的大量岩盐的溶解是岩溶水中  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  的主要来源, 理论上, 岩盐溶解来源的  $\text{Na}^+$  与  $\text{Cl}^-$  摩尔浓度应该相等( $[\text{Na}^+]/[\text{Cl}^-] = 1$ ), 而径流区和排泄区岩溶水中  $\text{Na}^+$  相对于  $\text{Cl}^-$  含

量较高( $[\text{Na}^+]/[\text{Cl}^-] > 1$ )(图 9(a))。  $\text{Na}^+$  的增加可能与含水层中泥质灰岩和泥质白云岩等普遍含有的黏土矿物有关, 黏土矿物中的  $\text{Na}^+$ , 在离子交换作用下, 被地下水中部分  $\text{Ca}^{2+}$  置换, 可使地下水中  $\text{Na}^+$  含量增加<sup>[1, 25-27]</sup>。由图 9(b)可知, 随 TDS 增加, 柳林泉域岩溶水的  $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$  当量浓度比呈现增加的趋势。由此说明阳离子交换吸附作用对径流区和排泄区地下水中  $\text{Na}^+$  含量的增加具有一定的贡献, 这也是 4.1.2 中讨论的排泄区地下水 ( $[\text{Ca}^{2+}] - [\text{SO}_4^{2-}] < [\text{HCO}_3^-]$ ) 的原因。

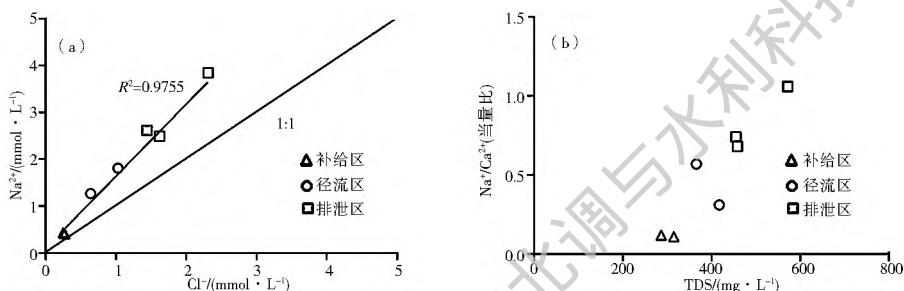


图 9 柳林泉域岩溶水中  $\text{Na}^+$  vs.  $\text{Cl}^-$  (a) 与  $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$  vs. TDS (b) 关系

Fig. 9 Plots of  $\text{Na}^+$  vs.  $\text{Cl}^-$  (a) and  $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$  vs. TDS (b) in Liulin

### 4.2 水文地球化学模拟

为了进一步揭示并验证柳林泉域岩溶水的地球

化学作用, 利用逆向反应模型定量模拟引起岩溶水化学组分变化的水岩作用。为使逆向模型更准确地

反映泉域岩溶水系统的水文地质条件, 分别选择补给区、径流区和排泄区各代表性样点的平均值作为“初始水”和“最终水”, 根据前面分析的泉域内发生的水文地球化学作用, 结合表 1 中计算的矿物饱和指数, 确定各模拟路径上水岩作用过程中可能涉及到的主要矿物相有方解石、白云石、石膏、岩盐以及  $\text{CaX}_2$ 、 $\text{NaX}$  等, 模拟结果见表 2。

从逆向模拟结果来看, 沿模拟路径 I, 降雨入渗补给岩溶含水层过程中, 与含水层中的碳酸盐岩矿物发生了水岩作用, 且碳酸盐岩矿物均处于溶解状态, 由于方解石的溶解速率大于白云石的溶解速率<sup>[28]</sup>, 方解石的溶解量明显大于白云石的溶解量(表 2)。由此说明补给区岩溶水化学演化的主要作用是方解石和白云石的共同溶解作用, 与前述(4.1.2)分析一致, 且方解石溶解作用的贡献更大。

沿模拟路径 II 和 III, 泉域岩溶含水层中方解石的转移量为负值(表 2), 表明其在含水层中发生的是沉淀作用, 而白云石、石膏及岩盐的转移量为正值(表 2), 表明这些矿物在含水层中呈持续溶解状态。

沿地下水流动路径, 白云石饱和指数由负值逐渐演化为正值(表 1), 白云石的转移量逐渐降低(表 2), 表明随地下水的流动, 白云石的溶解作用越来越弱, 但白云石始终处于溶解状态。

上述作用还可从  $\text{CO}_2$  的模拟结果得到进一步佐证(表 2), 在补给区, 溶解  $\text{CO}_2$  最高, 与前面 4.1.2 水化学数据的分析吻合; 在地下水流动过程中, 由于碳酸盐岩的溶解消耗了地下水中的  $\text{CO}_2$ , 出现了沿补给区-径流区溶解  $\text{CO}_2$  减少的现象; 而沿径流区-排泄区, 由于碳酸盐岩溶解作用减弱, 加之地表水渗漏, 因此地下水中溶解  $\text{CO}_2$  增加。

总之, 自补给区至排泄区, 由方解石和白云石的共同溶解作用逐渐演化为以白云石溶解作用为主。石膏和白云石的溶解以及方解石的沉淀<sup>[29]</sup>, 说明泉域岩溶水化学演化过程中去白云岩化作用的存在。另外, 根据表 2 中  $\text{CaX}_2$  和  $\text{NaX}$  之间的转移关系分析, 径流区和排泄区存在  $\text{Na}^+$  与  $\text{Ca}^{2+}$  之间的交换吸附作用, 即黏土矿物中的  $\text{Na}^+$  被地下水中的  $\text{Ca}^{2+}$  置换而进入地下水, 这与 Wang et al.<sup>[30]</sup> 的研究相一致。

表 2 柳林泉域地下水沿模拟路径的摩尔转移量

Tab. 2 Quantity of mole transfers along different modeling paths in Liulin karst system

No.	模拟路径	$\text{CaCO}_3$	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CO}_2$	$\text{NaCl}$	$\text{CaX}_2$	$\text{NaX}$
I	降雨-补给区	0.830	0.580	0.250	2.170	0.220		
II	补给区-径流区	-0.415	0.227	0.417	0.016	0.570	-0.275	0.550
III	径流区-排泄区	-0.295	0.133	0.351	0.161	0.961	-0.208	0.416

注: 摩尔转移量为正表明溶解, 为负表明沉淀。

## 5 结论

柳林泉域岩溶水化学类型沿地下水流动表现出明显的分带性, 由补给区的  $\text{HCO}_3^- \cdot \text{Ca} \cdot \text{Mg}$  型演化为径流区的  $\text{HCO}_3^- \cdot \text{SO}_4^{2-} \cdot \text{Ca} \cdot \text{Mg}$  型, 在排泄区演化为  $\text{HCO}_3^- \cdot \text{SO}_4^{2-} \cdot \text{Ca} \cdot \text{Na}$  型。

不同的地球化学作用控制岩溶水化学特征。在补给区, 为方解石和白云石的共同溶解作用; 在径流区, 为方解石、白云石、石膏和岩盐的溶解作用, 且由于去白云岩化作用的发生, 使得白云石溶解量比方解石的大; 在排泄区, 发生的是白云石、石膏和岩盐的溶解作用以及方解石沉淀作用, 其中岩盐的溶解改变了水化学类型。在径流区和排泄区, 除上述作用外, 还发生了  $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+}$  离子交换吸附作用。

水文地球化学逆向模拟是模拟地球化学作用的有效工具之一, 可用于定量模拟水化学组分变化的水岩作用, 确定水岩作用过程中具体矿物的转移量。

### 参考文献(References):

[1] 沈照理, 朱宛华, 钟佐桑. 水文地球化学基础[M]. 北京: 地质出版社, 1993. (SHEN Z L, ZHU W H, ZHONG Z S. Basis of hydrogeochemistry[M]. Beijing, Geological Publishing House, 1993. (in Chinese))

[2] COWELL D W, FORD D C. Hydrochemistry of a dolomite karst: the Bruce Peninsula of Ontario[J]. Canadian Journal of Earth Science, 1980, 17(4): 520-526. DOI: 10.1139/e80-048.

[3] HANSHAW B B, BACK W. Deciphering hydrological systems by means of geochemical processes[J]. Hydrological Sciences Journal, 1985, 30(2): 257-271. DOI: 10.1080/0262668509490988.

[4] PLUMMER L N, BUSBY J F, LEE R W, et al. Geochemical modeling of the Madison Aquifer in parts of Montana, Wyoming, and South Dakota[J]. Water Resources Research, 1990, 26(9): 1981-2014. DOI: 10.1029/WR026i009p01981.

[5] MARFIA A M, KRISHNAMURTHY R V, ATEKWANA E A, et al. Isotopic and geochemical evolution of ground and surface waters in a karst dominated geological setting: a case study from Belize, Central America[J]. Applied Geochemistry, 2004, 19: 937-946. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2003.10.013.

[6] SÁNCHEZ D, BARBER Á J A, MUDARRA M, et al. Hydrogeochemical tools applied to the study of carbonate aquifers: examples from some karst systems of Southern Spain[J]. Environmental Earth Science, 2015, 74: 199-215. DOI: 10.1007/s12665-015-4307-9.

[7] 黄华. 山西离柳矿区煤炭开发对柳林泉域环境风险影响分析

- [J]. 中国煤炭, 2011, 37(10): 41-43, 52. (HUANG H. Risk assessment of influence of coal development on environment of Liulin springs in Liliu mining area of Shanxi[J]. China Coal, 2011, 37(10): 41-43, 52. DOI: 10.3969/j.issn.1006-530X.2011.10.011 (in Chinese))
- [8] 马腾, 王焰新. 山西柳林泉域地下水化学信息的因子克里格分析[J]. 水文地质工程地质, 1999(1): 44-46. (MA T, WANG Y X. Factor analysis and Kriging model of the chemical data of groundwater from the Liulin karst water system, Shanxi[J]. Hydrogeology and Engineering Geology, 1999(1): 44-46. (in Chinese))
- [9] 裴捍华, 梁树雄. 柳林泉水化学特征及动态分析[J]. 中国岩溶, 2005, 24(3): 232-238. (PEI H H, LIANG S X. Analysis on hydrochemical characteristics and regime of Liulin karst springs[J]. Carsologica Sinica, 2005, 24(3): 232-238. DOI: 10.3969/j.issn.1006-4810.2005.03.012. (in Chinese))
- [10] 高宝玉, 梁永平, 王维泰. 柳林泉域岩溶水特点与地质背景条件分析[J]. 中国岩溶, 2008, 27(3): 209-214. (GAO B Y, LIANG Y P, WANG W T. Features of karst water and geologic background in Liulin spring basin[J]. Carsologica Sinica, 2008, 27(3): 209-214. DOI: 10.3969/j.issn.1006-4810.2008.03.003. (in Chinese))
- [11] 魏晓鸥, 郑秀清, 顾江海. 柳林泉域岩溶地下水水化学特征及演化分析[J]. 人民黄河, 2012, 34(1): 72-75. (WEI X O, ZHENG X Q, GU J H. Analysis of hydrochemical characteristics and evolution of karstic groundwater in Liulin spring catchment[J]. Yellow River, 2012, 34(1): 72-75. DOI: 10.3969/j.issn.1000-1379.2012.01.025. (in Chinese))
- [12] ZANG H F, ZHENG X Q, JIA Z X, et al. The impact of hydrogeochemical processes on karst groundwater quality in arid and semiarid area: a case study in the Liulin spring area, north China[J]. Arabian Journal of Geosciences, 2015, 8: 6507-6519. DOI: 10.1007/s12517-014-1679-1.
- [13] 田蕾, 赵海陆, 刘叶青. 山西省柳林矿区地下水水化学和同位素特征研究[J]. 中国煤炭地质, 2015, 27(12): 56-60. (TIAN L, ZHAO H L, LIU Y Q. Study on Groundwater Hydrochemical and Isotopic Features in Liulin Mining Area, Shanxi Province[J]. Coal Geology of China, 2015, 27(12): 56-60. DOI: 10.3969/j.issn.1674-1803.2015.12.14. (in Chinese))
- [14] 冯增昭, 陈继新, 张吉森. 鄂尔多斯地区早古生代岩相古地理[M]. 北京: 地质出版社, 1991. (FENG Z Z, CHEN J X, ZHANG J S. Lithofacies paleogeography of Early Paleozoic in Ordos area[M]. Beijing: Geology Press, 1991. (in Chinese))
- [15] PARKHURST D L, APPELO C A J. User's Guide to PHREEQC (version 2)-A Computer Program for Speciation, Batch Reaction, One Dimensional Transport and Inverse Geochemical Calculation[R]. USGS Water Resources Investigation Report 1999, 99-4259. U. S. Geological Survey, Denver, 312
- [16] WANG Y X, GUO Q H, SU C L, et al. Strontium isotope characterization and major ion geochemistry of karst water flow, Shentou, northern China[J]. Journal of Hydrology, 2006, 328: 592-603. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2006.01.006.
- [17] KUMAR M, RMANATHAN A L, RAO M S, et al. Identification and evaluation of hydrogeochemical processes in the groundwater environment of Delhi, India[J]. Environmental Geology, 2006, 50: 1025-1039. DOI: 10.1007/s00254-006-0275-4.
- [18] VENUGOPAL T, GIRIDHARAN L, JAYAPRAKASH M, et al. Environmental impact assessment and seasonal variation study of the groundwater in the vicinity of river Adyar, Chennai, India[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2009, 149: 81-97. DOI: 10.1007/s10666-008-0185-x.
- [19] PLUMMER L N, BACK W. The mass balance approach: Application to interpreting the chemical evolution of hydrologic systems[J]. American Journal of Science, 1980, 80: 130-142. DOI: 10.2475/ajs.280.2.130.
- [20] BACK W, HANSHAW B B, PLUMMER L N, et al. Process and rate of dedolomitization: mass transfer and  $^{14}\text{C}$  dating in a regional carbonate aquifer[J]. Geological Society of America Bulletin, 1983, 94: 1414-1429.
- [21] BISCHOFF J L, JULIÁR, SHANKS III W C, et al. Karstification without carbonic acid: Bedrock dissolution by gypsum driven dedolomitization[J]. Geology, 1994, 22: 995-998.
- [22] MA R, WANG Y X, SUN Z Y, et al. Geochemical evolution of groundwater in carbonate aquifers in Taiyuan, northern China[J]. Applied Geochemistry, 2011, 26(5): 884-897. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2011.02.008.
- [23] 赵占锋, 欧璐, 秦大军, 等. 济南岩溶水化学特征及影响因素[J]. 中国农村水利水电, 2012, (7): 31-37. (ZHAO Z F, OUL, QIN D J, et al. Factors controlling hydrochemical characteristics of karstic water in Jinan[J]. China Rural Water and Hydropower, 2012, (7): 31-37. (in Chinese))
- [24] BARZEGAR R, MOGHADDAM A, NAJIB M, et al. Characterization of hydrogeologic properties of the Tabriz plain multilayer aquifer system, NW Iran[J]. Arabian Journal of Geosciences, 2016, 9: 147. DOI: 10.1007/s12517-015-2229-1.
- [25] JAMES I D. The geochemistry of nature waters: surface and groundwater environment[M]. New Jersey, Prentice-Hall, Inc. 1997, 82-85.
- [26] YAMANAKA M, NAKANO T, TASE N. Hydrogeochemical evolution of confined groundwater in northeastern Osaka Basin, Japan: estimation of confined groundwater flux based on a cation exchange mass balance method[J]. Applied Geochemistry, 2005, 20: 295-316.
- [27] MARGHADE D, MALPE D B, ZADE A B. Geochemical characterization of groundwater from northeastern part of Nagpur urban, Central India[J]. Environment Earth Science, 2011, 62: 1419-1430. DOI: 10.1007/s12665-010-0627-y.
- [28] 刘再华, W Dreybrodt, 李华举. 灰岩和白云岩溶解速率控制机理的比较[J]. 地球科学中国地质大学学报, 2006, 31(3): 411-416. (LIU Z H, DREYBRODT W, LI H J. Comparison of dissolution rate determining mechanisms between limestone and dolomite[J]. Earth Science Journal of China University Geosciences, 2006, 31(3): 411-416. DOI: 10.3321/j.issn:1000-2383.2006.03.021. (in Chinese))
- [29] 闫志为. 硫酸根离子对方解石和白云石溶解度的影响[J]. 中国岩溶, 2008, 27(1): 24-31. (YAN Z W. Influences of  $\text{SO}_4^{2-}$  on the solubility of calcite and dolomite[J]. Carsologica Sinica, 2008, 27(1): 24-31. DOI: 10.3969/j.issn.1006-4810.2008.01.005. (in Chinese))
- [30] WANG Y X, MA T, LUO Z H. Geostatistical and geochemical analysis of surface water leakage into groundwater on a regional scale: a case study in the Liulin karst system, northwestern China[J]. Journal of Hydrology, 2001, 246: 223-234.