

文章编号: 1001- 4810(2004)03- 0317- 05

# 桂林地区岩溶水中 Ba 元素的水文地球化学特征<sup>\*</sup>

宁霞<sup>1</sup>, 王增银<sup>2</sup>, 杨建成<sup>1</sup>

(1. 中国地质大学研究生院, 湖北 武汉 430074; 2. 中国地质大学环境学院, 湖北 武汉 430074)

**摘要:** 钡是岩石圈上部最丰富的微量元素之一, 与镁、钙、锶同属碱土金属族元素, 它们的化学性质比较接近, 但在不同的岩石中它们的含量却有显著区别, 所以不同类型岩溶水  $\text{Ba}^{2+}$  含量有较大差别。对桂林地区不同类型岩溶水  $\text{Ba}^{2+}$  含量分析, 可以发现如下一些特点: 桂林地区各种岩溶水中的  $\text{Ba}^{2+}$  浓度普遍不高, 其浓度介于  $4.08 \times 10^{-6} \sim 28.12 \times 10^{-6} \text{g/l}$  之间。  $\text{Ba}^{2+}$  浓度随着  $\text{Sr}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  浓度增大而减小, 随着  $\text{Mg}^{2+}$  浓度增大而增大。不同岩层地下水的  $\text{Ba}^{2+}$  浓度有明显差别, 灰岩表层岩溶带水中  $\text{Ba}^{2+}$  浓度明显低于白云岩表层岩溶带水中的  $\text{Ba}^{2+}$  浓度; 三条地下河中, 毛村地下河的  $\text{Ba}^{2+}$  浓度最高, 其次为浪石地下河, 最后是丫吉地下河。可见, 钡在河水中的含量与其补给径流区的岩石组分有关, 是较好的天然示踪剂。

**关键词:** 钡元素; 岩溶水; 地下河

**中图分类号:** P641.3 **文献标识码:** A

## 0 前言

钡是岩石圈上部最丰富的微量元素之一, 它与镁、钙和锶同属碱土金属族元素, 在化学性质上很接近。锶主要与钙产生类质同象; 另外, 由于  $\text{Ba}^{2+}$  与  $\text{K}^{+}$  的离子半径接近, 因而钡较多地与钾产生类质同象, 由于  $\text{Ba}^{2+}$  离子半径太大, 很难替代矿物中的  $\text{Ca}^{2+}$ , 所以钡不易进入钙矿物中, 致使其分布受到一定的限制<sup>[1]</sup>。

国外关于钡元素地球化学的应用主要有: 将钡作为海洋古生产力和重建示踪剂<sup>[2~4]</sup>。Timothy J. Shaw 等<sup>[5]</sup>对美国东南部沿海水域 Ba 的通量进行研究, 结果发现该地区地下水输入的 Ba 比河水输入的 Ba 多得多; Magnus Land 等<sup>[6]</sup>用  $\text{Ba}/\text{Sr}$ 、 $\text{Ca}/\text{Sr}$  比研究了瑞典北部 Kalix 河流水来源, 区别来自不同类型的水所占的比例。国内近些年对钡的研究多用于对古沉积环境研究。将  $\text{Sr}/\text{Ba}$  比作为常用的沉积环境判别标志之一, 在淡水沉积中  $\text{Sr}/\text{Ba} < 1$ , 而在海相沉积中

$\text{Sr}/\text{Ba} > 1$ 。王爱华<sup>[7]</sup>对黄河三角洲不同沉积环境的全样锶钡比  $(\text{Sr}/\text{Ba})_T$  和稀盐酸可溶性锶钡比  $(\text{Sr}/\text{Ba})_A$  进行了对比研究, 结果表明  $(\text{Sr}/\text{Ba})_T$  对沉积环境的变化反映不明显, 而  $(\text{Sr}/\text{Ba})_A$  则具有明显的指相性。史忠生等<sup>[8]</sup>对在运用锶钡比值判定沉积环境时所出现的一些问题也进行了探讨。分析认为影响锶钡比值判定沉积环境准确性的主要因素为: 陆相盐湖中的高  $\text{SO}_4^{2-}$  含量, 陆源碎屑矿物中呈硅酸盐矿物结构的锶钡。由于锶置换钙进入方解石或文石中, 对锶钡比值造成影响。对这一点, 在进行锶钡比值分析时必须给予充分考虑。彭立才<sup>[9]</sup>、孙广立<sup>[10]</sup>等分别在不同的地区对  $\text{Sr}/\text{Ba}$  比进行了研究。

本文通过对桂林地区浪石、毛村、丫吉等三个典型岩溶地下河系统不同类型岩溶水化学组分进行分析, 得到不同地下河系统不同类型岩溶水钡元素变化规律, 初步研究了桂林地区岩溶水钡元素水文地球化学特征。

\* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(90202006)

第一作者简介: 宁霞(1974-), 女, 中国地质大学研究生院环境工程硕士。E-mail: ninaxia@tom.com。

收稿日期: 2004- 07- 23

## 1 研究区概况

桂林以岩溶发育著称,属于亚热带季风型气候,降雨的季节不均匀性及气温的季节变化是该地区最大的气候特点。该区多年平均气温 18~19,年平均降雨量 2000mm 左右,降雨量的全年分配不均匀,4

-7 月份占全年的 62%,为雨季;10 月至次年 2 月为旱季<sup>[11]</sup>。主要河流为漓江,其较大支流有恭城河、良丰河、潮田河。漓江从中部南北贯穿本区,是地表水和地下水的主要排泄通道。该区地下河发育,本次工作选取了较典型的浪石、毛村、丫吉地下河系统(图 1)作为研究对象。

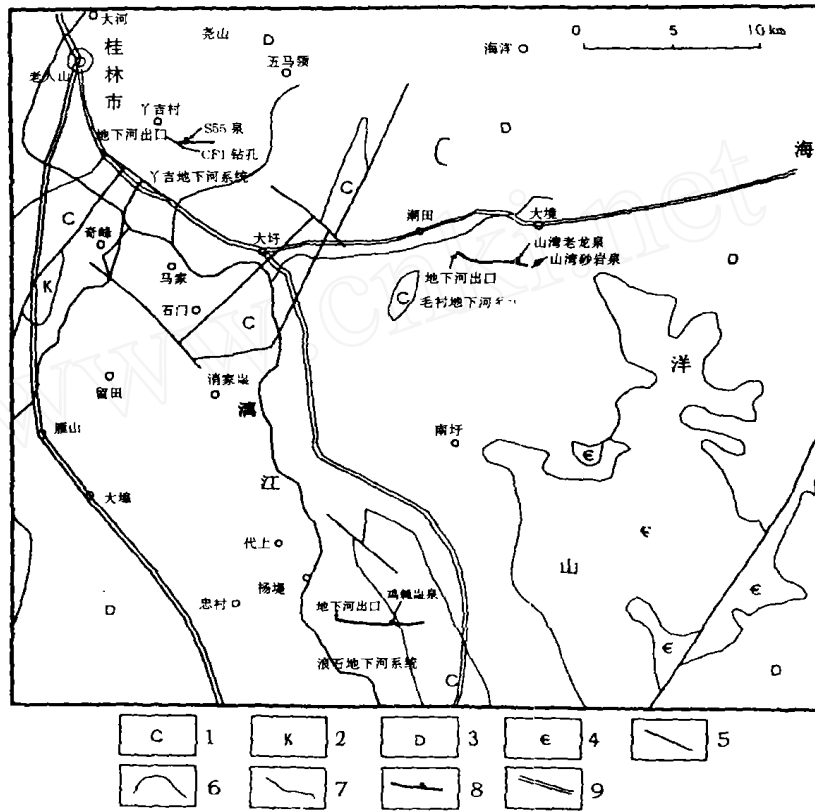


图 1 桂林地区典型地下河系统分布图<sup>[11]</sup>

Fig 1 Typical underground river systems in Guilin

1. 石炭系灰岩; 2. 白垩系砾岩; 3. 泥盆系灰岩、白云岩; 4. 寒武系砂页岩; 5. 断层; 6. 地层分界线; 7. 河流; 8. 地下河系统; 9. 公路

浪石地下河系统分布于漓江东岸峰丛洼地中,属单向补给型地下河<sup>[12]</sup>。上游补给区为峰丛洼地,于漓江边浪石村流出,全长 5.2km,流域面积 6.0km<sup>2</sup>。地面标志主要是长条形洼地及洼地中的落水洞、溶井(天窗)等微地貌形态呈串珠状排列。在洼地周边有众多表层岩溶带泉出露,其中比较大的是鸡赖崧泉。出露地层为上泥盆统融县组厚层状灰岩,地下河管道主要受近东西向张性构造裂隙控制。地下河管道位于融县组灰岩和东岗岭组白云岩接触带附近,呈廊道状,一般宽 1~1.5m,高 2m 左右。地下河出口高出漓江水面 10 多米。该地下河动态极不稳定,不稳定系数达到 1047.5。1981 年测量洪峰流量为 3247.20 l/s,枯流量为 3.1 l/s。2003 年 7-12 月实测流量为 8.5~39 l/s。

毛村地下河系统出口位于灵川县潮田乡毛村。出口段为上泥盆统融县组厚层状灰岩,上游补给区为中泥盆统东岗岭组上段白云岩和灰岩。该地下河全长 5.0km,中间有多处明流,是一条明流、暗流交互发育的地下河。流域面积 9km<sup>2</sup>,枯季流量为 8.66 l/s。2003 年 7-12 月实测流量为 13.4~67.7 l/s。毛村地下河系统除接受大气降水补给外,还接受非岩溶区外源砂岩裂隙水的补给,地下河上游东岗岭组白云岩中表层岩溶带泉较发育,最大的是老龙泉,常年有水流。

丫吉地下河系统位于典型岩溶峰丛山区的桂林市东郊丫吉村。区内分布上泥盆统融县组灰岩,层厚质纯,峰丛洼地内表层岩溶带泉发育。暗河出口分布在西部峰林平原及峰丛山地的接触带上。该地下河全长约 1km,流域面积 1km<sup>2</sup>。2003 年 7 月 23 日实测流

量为 0.034 l/s, 11 月以后即断流。

袁道先、刘再华等对桂林丫吉岩溶水文地质试验场的研究表明<sup>[13, 14]</sup>, 在厚层块状灰岩中存在表层岩溶带, 具有很好的调蓄功能。大气降水首先补给表层岩溶带, 其中一部分通过裂隙渗流补给深层饱水带, 然后再渗流补给地下河; 另一部分在适当位置溢出形成表层岩溶带泉, 再流入落水洞补给地下河。只有降水超过表层岩溶带调蓄能力时, 才形成地表坡流汇入落水洞补给地下河。因此地下河水来源由地表坡流水、表层岩溶带水和饱水带裂隙水三部分组成。所以本次研究选择桂林地区浪石、毛村、丫吉地下河系统为对象, 于 2003 年 7 月至 12 月共 6 个月, 分别采集三条地下河系统的地表坡面流(用雨水代表)、地下水、表层岩溶带泉水、饱水带裂隙水(丫吉 CF1 钻孔)和外源水等水样。由于丫吉地下河在 11 月和 12 月断流, 所以未取样。测试结果见表 1、2。

表 1 桂林地区岩溶水 Ba<sup>2+</sup>、Sr<sup>2+</sup> 含量

Tab. 1 The Ba<sup>2+</sup> and Sr<sup>2+</sup> Concentration in karst water in Guilin

取样地点	Ba <sup>2+</sup> (μg/l)						Sr <sup>2+</sup> (μg/l)					
	7 月	8 月	9 月	10 月	11 月	12 月	7 月	8 月	9 月	10 月	11 月	12 月
鸡赖崙泉	7.15	7.40	8.31	11.24	10.10	7.63	52.80	55.70	50.60	39.50	39.90	41.70
山湾老龙泉	8.83	8.92	11.25	11.00	12.40	8.55	21.20	24.90	25.30	21.10	26.10	22.40
丫吉地下河	6.01	6.18	6.12	5.39			44.70	49.90	45.30	32.30		
毛村地下河	11.00	10.80	12.35	15.80	13.10	9.10	38.30	41.80	41.10	34.00	35.60	32.20
浪石地下河	6.50	5.90	9.63	9.74	9.69	6.42	39.10	47.80	41.50	30.20	37.50	32.80
丫吉 CF1 钻孔	21.30	22.80	28.12	25.74	26.20	20.00	42.30	48.10	44.40	32.30	39.10	33.90
山湾砂岩泉	11.40	10.30	11.09	12.80	11.50	5.61	7.07	11.60	10.70	10.80	9.50	5.15

表 2 桂林地区岩溶水 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 含量

Tab. 2 The Ca<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup> Concentration in karst water in Guilin

取样地点	Ca <sup>2+</sup> (mg/l)						Mg <sup>2+</sup> (mg/l)					
	7 月	8 月	9 月	10 月	11 月	12 月	7 月	8 月	9 月	10 月	11 月	12 月
鸡赖崙泉	97.69	95.96	99.95	96.99	99.79	103.44	2.72	2.79	1.46	0.91	2.03	1.79
山湾老龙泉	35.85	36.28	38.74	37.08	43.05	43.89	18.92	18.81	19.44	18.62	21.41	21.63
丫吉地下河	100.37	100.35	99.13	96.19			1.96	2.05	0.80	0.82		
毛村地下河	69.03	66.33	67.38	73.48	69.86	68.65	11.06	10.28	10.86	12.61	11.79	11.71
浪石地下河	92.81	93.43	89.24	86.79	93.43	96.45	8.27	7.82	5.94	6.06	6.59	6.79
丫吉 CF1 钻孔	82.00	79.82	79.86	81.91	90.97	77.63	2.43	2.03	0.75	0.76	0.93	0.80
山湾砂岩泉	6.28	7.12	6.81	7.37	8.09	8.96	3.70	4.06	3.01	3.08	3.64	3.47

2 岩溶水 Ba<sup>2+</sup> 特征

通过对测试数据结果分析, 发现岩溶水 Ba<sup>2+</sup> 具有如下特征:

(1) 桂林地区各种岩溶水中的 Ba<sup>2+</sup> 浓度普遍不高, 其浓度介于 4.08 × 10<sup>-6</sup> ~ 28.12 × 10<sup>-6</sup> g/l 之间。岩溶水中 Ba<sup>2+</sup> 离子含量很低的原因: 一是钡元素本身在岩石圈上部就是微量元素; 其次是地下水的组分受赋水介质的组分影响较大, 已有的研究又表明, 钡元素在灰岩中的含量较低。W·艾格尔海特认为<sup>[11]</sup>: 部分原因是因为当石灰岩形成时, 钡的数量已不足产生沉积, 此外, 在低温条件下钡与钙亦难以产生类质同象的替代。而石灰岩中所含的钡有一部分是由泥质混合物所夹带。

(2) 岩溶水中 Ba<sup>2+</sup> 浓度随着 Sr<sup>2+</sup> 和 Ca<sup>2+</sup> 浓度增大而减小(图 2、3)。这主要是由于含钙高的矿物有利于锶而不利钡的替代引起。锶主要与钙产生类质同象, 而 Ba<sup>2+</sup> 由于离子半径太大很难替代矿物中的 Ca<sup>2+</sup>, 为此钡不易进入钙矿物中而致使其分布受到一定的限制。因此当含 CO<sub>2</sub> 的水与岩石接触产生溶蚀形成的地下水时, Ba<sup>2+</sup> 浓度具有随着 Sr<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup> 浓度增大而减小的规律。各类型岩溶水的 Ba<sup>2+</sup> 浓度与 Sr<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup> 浓度呈线性负相关, 相关系数分别为 -0.533 和 -0.611, 相关性较好。

(3) 岩溶水中 Ba<sup>2+</sup> 浓度随着 Mg<sup>2+</sup> 浓度增大而增大(图 4)。这主要是由于钡不易进入含钙矿物中, 当岩层中含较多的白云石时, Mg<sup>2+</sup> 浓度增加, 相应地岩层中方解石分布减少, Ca<sup>2+</sup> 的浓度降低, 从而有利于

$\text{Ba}^{2+}$  的富集,  $\text{Ba}^{2+}$  浓度与  $\text{Mg}^{2+}$  浓度呈线性正相关, 相关系数为 0.596, 相关性也较好。

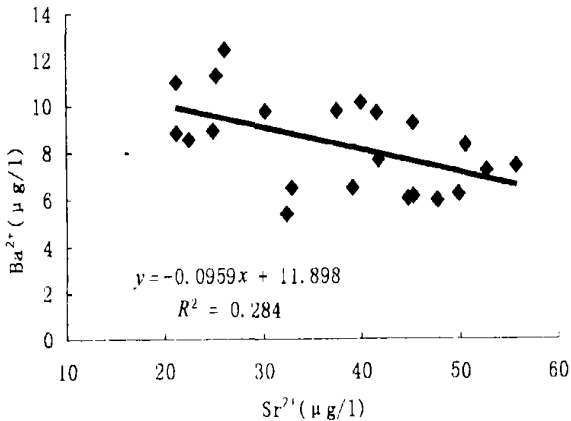


图2 桂林地区岩溶水  $\text{Ba}^{2+}$  与  $\text{Sr}^{2+}$  浓度关系图

Fig. 2 Relationship between  $\text{Ba}^{2+}$  and  $\text{Sr}^{2+}$  concentration in karst water in Guilin

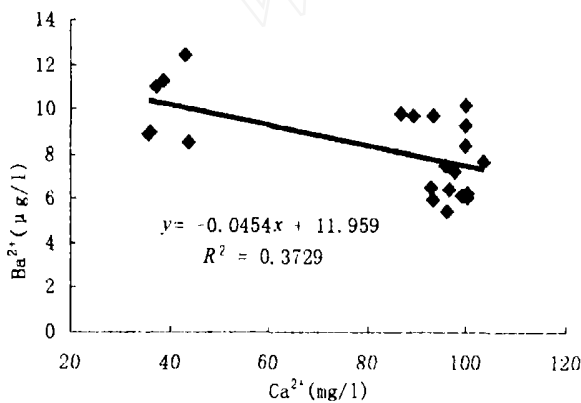


图3 桂林地区岩溶水  $\text{Ba}^{2+}$  与  $\text{Ca}^{2+}$  浓度关系图

Fig. 3 Relationship between  $\text{Ba}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  concentration in karst water in Guilin

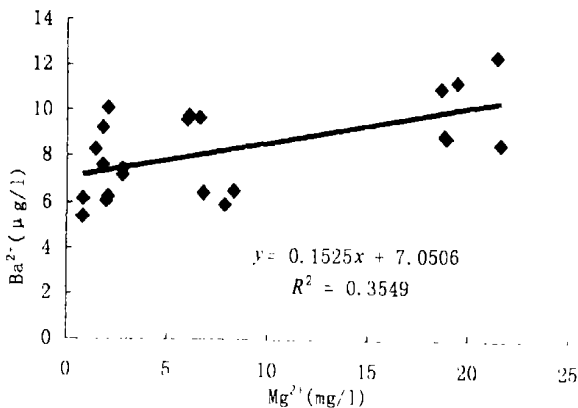


图4 桂林地区岩溶水  $\text{Ba}^{2+}$  与  $\text{Mg}^{2+}$  浓度关系图

Fig. 4 Relationship between  $\text{Ba}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  concentration in karst water in Guilin

(4) 不同岩层地下水的  $\text{Ba}^{2+}$  浓度有明显差别(图5)。由以上的分析可以知道, 岩溶水  $\text{Ba}^{2+}$  浓度随着  $\text{Sr}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  浓度增大而减小, 随着  $\text{Mg}^{2+}$  浓度增大而增大。因此灰岩表层岩溶带水(鸡赖崧泉)中  $\text{Ba}^{2+}$  浓度明显低于白云岩表层岩溶带水(山湾老龙泉)中  $\text{Ba}^{2+}$  浓度。在三条地下河中, 毛村地下河大部分流经白云岩区, 只有少部分流经灰岩区, 另外毛村地下河还有砂岩外源水流入, 所以毛村地下河水  $\text{Ba}^{2+}$  浓度在三个地下河中最。J. 布朗(Brown, 1962)也曾发现阿拉斯加钡河水中的含量变化与河水补给区的岩石组分有关, 补给区为砂岩和板岩时, 河水中钡的含量最高<sup>[1]</sup>。浪石地下河系统地表均为灰岩, 但其基底为白云岩, 所以其  $\text{Ba}^{2+}$  浓度仅次于毛村地下河; 丫吉地下河系统全部为灰岩, 因此其  $\text{Ba}^{2+}$  浓度最小。饱水带裂隙水由于是在钻孔中取样, 可能由于钢管受腐蚀而使水样受到污染, 所以其中的  $\text{Ba}^{2+}$  浓度较大。

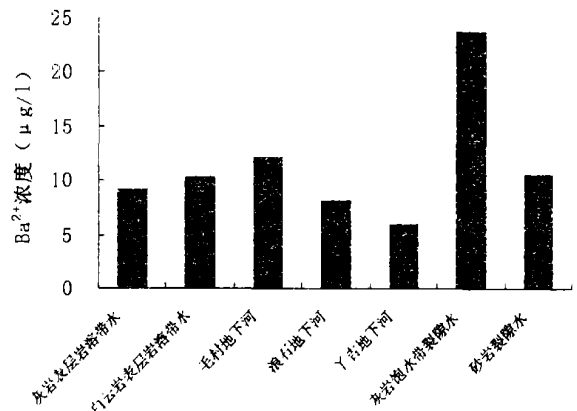


图5 不同岩溶地下水的  $\text{Ba}^{2+}$  浓度图

Fig. 5  $\text{Ba}^{2+}$  concentration in different kind of karst groundwater

### 3 结 论

通过对桂林地区不同类型岩溶水进行研究, 得出以下结论:

(1) 桂林地区各种岩溶水中的  $\text{Ba}^{2+}$  浓度普遍不高, 其浓度介于  $4.08 \times 10^{-6} \sim 28.12 \times 10^{-6} \text{g/l}$  之间。  $\text{Ba}^{2+}$  浓度随着  $\text{Sr}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  浓度增大而减小, 随着  $\text{Mg}^{2+}$  浓度增大而增大。

(2) 不同类型地下水的  $\text{Ba}^{2+}$  浓度有明显差别。灰岩表层岩溶带水中  $\text{Ba}^{2+}$  浓度低于白云岩表层岩溶带水中  $\text{Ba}^{2+}$  浓度。三条地下河系统因径流区岩性不同, 其  $\text{Ba}^{2+}$  含量也不同, 其中毛村地下河的  $\text{Ba}^{2+}$  浓度最高, 其次为浪石地下河, 丫吉地下河  $\text{Ba}^{2+}$  浓度最低。由此可见, 钡元素含量的变化能够反映岩溶水形成的

条件, 是较好的天然示踪剂。

## 参考文献

- [1] 刘英俊. 元素地球化学[M]. 科学出版社, 1984
- [2] J. Klump, D. Hebbeln, G. Wefer, The impact of sediment provenance on barium-based productivity estimates[J]. Marine Geology, 169(2000): 259- 271.
- [3] James M. Manus, William M. Berelson, Gary P. Klinkhammer etc., Geochemistry of barium in marine sediments: Implications for its use as a paleoproxy[J]. Geochemical et Cosmochimical Acta, 1998, Vol 62, No. 21/22
- [4] Dymond, J., Suess, E., Lyle, M., Barium in deep-sea sediment: a geochemical proxy for paleoproductivity [J]. Paleoceanography, 1992, 7(2): 163- 181.
- [5] Timothy J. Shaw, Willard S. Moore, Jeremiah Kloefer etc., The flux of barium to the coastal waters of the southeastern USA: The importance of submarine groundwater discharge[J]. Geochemical et Cosmochimical Acta, 1998, vol 62, No. 18, pp. 3047- 3054
- [6] Magnus Land, Johan Ingri, Per S. Andersson etc., Ba/Sr, Ca/Sr and Sr87/Sr86 ratios in soil water and groundwater: implications for relative contributions to stream water discharge [J]. Applied Geochemistry, 2000, 15: 311- 325
- [7] 王爱华. 不同形态锶钡比的沉积环境判别效果比较[J]. 沉积学报, 1996, 14(4).
- [8] 史忠生, 陈开远, 史军, 等. 运用锶钡比判定沉积环境的可行性分析[J]. 断块油气田, 2003, 10(2).
- [9] 彭立才, 韩德馨. 陆相咸化湖泊沉积中钡/锶比值及其地质意义[J]. 中国矿业大学学报, 1999, 28(1).
- [10] 孙广立, 谢周清, 赵俊琳. 南极阿德雷岛湖泊沉积物 Sr/Ba 与 B/Ga 比值特征[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2000, 20(4).
- [11] 朱学稳. 桂林岩溶[M]. 上海科学技术出版社, 1988
- [12] 胡进武, 王增银, 周炼, 等. 岩溶水锶元素水文地球化学特征[J]. 中国岩溶, 2004, 23(1).
- [13] 袁道先, 戴爱德, 蔡五田, 等. 中国西南裸露型岩溶峰丛山区岩溶水系统及其数学模型的研究——以桂林丫吉村为例[M]. 广西师范大学出版社, 1996
- [14] 刘再华. 桂林岩溶水文地质试验场岩溶水文地球化学的研究[J]. 中国岩溶, 1992, 11(3): 209- 217.

# HYDROGEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF BARIUM IN KARST WATER IN GUILIN

NING Xia<sup>1</sup>, WANG Zeng-yin<sup>2</sup>, YANG Jian-cheng<sup>1</sup>

(1. Graduate School, China University of Geosciences, Wuhan, Hubei 430074, China;

2. Environmental Faculty, China University of Geosciences, Wuhan, Hubei 430074, China)

**Abstract:** As one of the richest elements in the upper lithosphere, barium is similar to other alkaline-earth metals as Mg, Ca, Sr. But the content of barium is quite different in different kind of rocks, leading to obvious difference in the concentration of Ba<sup>2+</sup>. The following features are discovered through analysis on the Ba<sup>2+</sup> concentration in different types of karst water in Guilin: (1) The concentration of Ba<sup>2+</sup>, low in all types of karst water in Guilin, ranges from  $4.08 \times 10^{-6}$  to  $28.12 \times 10^{-6}$  g/l. The concentration of Ba<sup>2+</sup> decreases with the increase in Sr<sup>2+</sup> and Ca<sup>2+</sup> concentration, but increases with the increase in Mg<sup>2+</sup> concentration. (2) There is obvious difference in the concentration of Ba<sup>2+</sup> in groundwater from different strata. The Ba<sup>2+</sup> concentration of epikarst water from limestone is obviously lower than that from dolomite. Among the three underground rivers, the Maocun underground river has the highest Ba<sup>2+</sup> concentration, the Langshi underground river the second and the Yaji underground river the lowest. Because the barium concentration in rivers is relevant to the component of rocks in the runoff and recharge areas, so it can reflect the information of the karst water's formation and is a better natural tracer.

**Key words:** Barium; Karst water; Underground river