

桂林地区岩溶水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 特征

王 涛 王增银

中国地质大学(武汉)环境学院,湖北 武汉,430074

摘 要 锶是岩石圈上部含量最大的微量元素,其元素及其同位素化学性质都比较稳定。不同水岩作用条件下,锶元素含量及其同位素值都不一样。本文通过对桂林地区的两个典型岩溶地下河系统不同类型地下水样 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值和 Sr 含量的分析,得出:流经不同岩层的地下水其 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值和 Sr 含量不同,同一地下河系统中不同类型地下水的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值 Sr 含量不同,其值的差异由岩性和水岩作用决定。说明 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值能反映地下水的形成、径流和混合作用,是较理想的示踪剂,在岩溶水研究中具有很广阔的应用前景。

关键词 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 地下河系统 岩溶 桂林地区

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Characteristics of Karst Water in Guilin Area

WANG Tao WANG Zengyin

School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan, Hubei, 430074

Abstract Strontium is the richest trace element in upper lithosphere. Due to its stable chemical characteristics, it is inactive to most substances under natural conditions. The Sr concentrations and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios are obviously different in different water-rock interaction settings. Based on analyzing Sr^{2+} and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ of different groundwater samples in two underground river systems, this paper has drawn some conclusions. Underground waters passing through different strata have different $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios and Sr concentrations, and different types of underground waters in the same underground river system have different $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios and Sr concentrations. These differences depend on the strata and the water rock interaction. Therefore, the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio can reflect the formation, runoff and mixing of underground water and hence is an ideal tracer with a wide application vista in karst water research.

Key words $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ underground river system karst Guilin area

自然界中锶有 4 个稳定同位素: ^{84}Sr 、 ^{86}Sr 、 ^{87}Sr 和 ^{88}Sr , 它们的平均同位素丰度分别为:0.56%, 9.86%, 7.00% 和 82.58%。其中只有 ^{87}Sr 是放射源的,它由 ^{87}Rb 经过 β 衰变而来,半衰期为 48.8 Ga (刘英俊等,1984)。已有研究表明,在碳酸盐岩中锶主要通过类质同象替换钙而进入。在海相碳酸盐中,锶的浓度可达 $1\,000 \times 10^{-6}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值平均为 0.708 ± 0.001 (向芳等,2001)。

在测试过程中将相分离、化学状态、蒸发作用或生物同化作用等导致的质量分馏进行了校正,因而 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值能反应源区的信息 (Miller 等,1993; Bailey 等,1996; Reinhardt 等,1998)。由于 ^{87}Sr 还可以通过 ^{87}Rb 的放射性衰变形成,因而 ^{87}Sr 的丰度是变化的。然而在碳酸盐类矿物中 ^{87}Rb 的含量极低 (沈渭河,1987),且半衰期长 (刘英俊等,1984),因

此,一般情况下可以不考虑 ^{87}Rb 的衰变对 ^{87}Sr 的贡献。所以 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值的变化是由于不同来源 Sr 的混合造成的 (史忠生等,2003),可以反映其成岩时的状况。

地下水的 Sr 含量低,易受所流经区域岩石、矿物成分及同位素交换作用的影响。当地下水与流程中的矿物发生反应时,溶解进入水体中的 Sr 具有与该矿物相近的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值,所以地下水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值反映了所流经区域岩石、矿物的同位素成分特征 (Ballen 等,1996)。水体中溶解 Sr 同位素成分在地下水演化的时间尺度内,不会由于衰变而发生变化,也不会由于 Sr 从水体中的分离 (矿物沉淀或离子交换) 而发生 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的变化。所以 Sr 同位素常被用于示踪地下水-岩相互作用的程度、地下水混合过程 (Ballen 等,1996; Masgrove 等,1993)。

本文由国家自然科学基金项目(编号:90202006)资助。

第一作者:王涛,男,1978 年生,在读博士研究生,主要从事岩溶水文地质研究;E-mail:twang21@126.com。

本文通过对桂林地区的两个典型岩溶地下河系统不同类型水样 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的分析,得到地下河系统不同类型水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 变化规律,总结了桂林地区岩溶水锶同位素水文地球化学特征。为岩溶水研究提供一些有益的启示。

1 取样点概况

桂林位于广西壮族自治区的东北部,以岩溶地貌发育著称。该区属于亚热带季风型气候,多年平均气温 $18\sim 19\text{ }^{\circ}\text{C}$,多年平均降雨量 $1\,677\text{ mm}$,降雨量80%以上集中在每年的4~8月份,年均蒸发量 $1\,378.3\text{ mm}$ 。主要河流为漓江,其较大支流有恭城河、良丰河、潮田河。漓江从区内中部贯穿岩溶区,是地表水和地下水的主要排泄通道。该区地下河发育,此次研究选择毛村、浪石2条典型地下河为例。

浪石地下河系统分布于漓江左岸峰丛洼地中,属于大气降水渗入单一补给的地下河。地下河长 5 km ,流域面积 6 km^2 ,洼地中落水洞,溶井(天窗)等微地貌形态呈串珠状发育。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崙泉。该地下河系统出露地层为上泥盆统融县组厚层状灰岩,地下河管道发育于融县组灰岩和东岗岭组白云岩接触带部位,地下河出口段呈廊道状,一般宽 $1\sim 1.5\text{ m}$,高 2 m 左右,进入约 50 m 后洞径变小。地下河出口高于漓江水面 20 m 左右。该地下河动态极不稳定,1981年测量洪峰流量为 $3\,247.20\text{ L/s}$,枯流量为 3.1 L/s ,不稳定系数达到 $1\,047.5$ 。2003年7月至2004年6月,地下河流量变化在 $3.07\sim 287.1\text{ L/s}$ 之间。

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 4.0 km ,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 9 km^2 ,枯季流量为 8.66 L/s 。2003年7月21日实测流量为 38.5 L/s 。该地下河系统除接受大气降水补给外,还接受非岩溶区外源水的补给,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。

2 采样与分析

桂林地区岩溶水循环过程比较复杂。由于碳酸盐表层岩溶带发育,具有很好的调蓄功能,因此大气降水首先补给表层岩溶发育带,其中一部分通过裂隙渗流补给深部饱水层,然后再渗流补给地下河系

统;一部分在适当位置溢出地表(或以径流形式)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,直接补给地下河。因此地下河水由表层岩溶带水、饱水层裂隙水和地表坡流水3部分构成,有的地下河还有外源砂岩裂隙水补给,最终通过地下河排泄,构成岩溶水循环系统(袁道先等,1996)。

为研究地下河系统不同类型岩溶水Sr同位素特征(王增银等,2003;胡进武等,2004),在浪石地下河系统布置了鸡赖崙泉(代表灰岩表层岩溶水)、地下河出口监测点。在毛村地下河系统布置了山湾老龙泉(代表白云岩表层岩溶水)、山湾砂岩泉(代表外源水)、地下河出口监测点。因地下河系统内未有钻孔揭露饱水层裂隙水,因此在出露相同岩性融县组灰岩的丫吉地下河系统CF1钻孔布置监测点,代表融县组灰岩饱水层裂隙水。对上述监测点于2003年7月至2004年6月采集水样。地表坡流水只在暴雨后才形成,因此在2004年6月采集了一个灰岩地表坡流水水样。

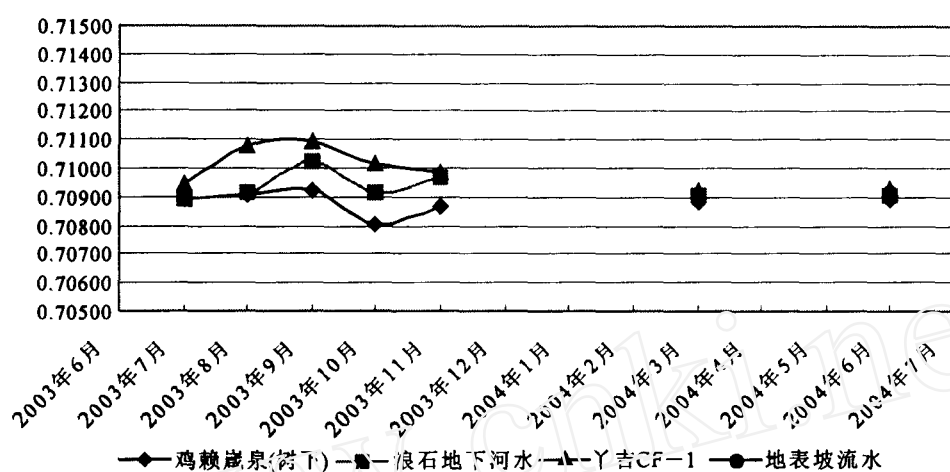
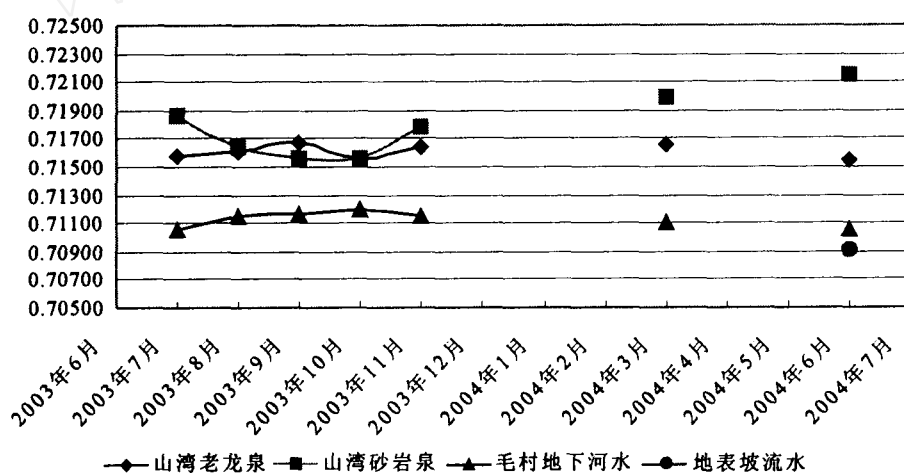
水样中 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 测定是取 500 mL 水样于烧杯中,在电热板上蒸干($60\text{ }^{\circ}\text{C}$),用 $10\text{ mL }6\text{ N HCl}$ 溶液将蒸干的样品溶解,转移至聚四氟乙烯杯中,在电热板上继续蒸干($60\text{ }^{\circ}\text{C}$),再用 $2\text{ mL }6\text{ N HCl}$ 溶液将样品浸取,转移至离心管中,在离心机上进行离心处理。吸取离心分离后的上层清液 1 mL 上离子交换柱($\text{AG-50W}\times 8\text{ H}^+$ 树脂), $2\text{ mL }2.5\text{ N HCl}$ 洗柱壁,使残留在离子交换柱内部的样品全部进入离子交换柱内。以 $15\text{ mL }2.5\text{ N HCl}$ 溶液淋洗Na、K、Fe、Al、Rb、Ca、Mg等,最后用 $10\text{ mL }2.5\text{ N HCl}$ 溶液解吸Sr,收集Sr解吸液,将Sr解吸液蒸干。以 6.0 N HCl 溶液浸取,再次通过离子交换柱进行二次分离纯化并蒸干。将实验室获得的超微量锶的氯化物固体用约 0.03 mL 高纯水溶解,滴在同位素质谱仪(MAT-261)样品盘的铯带上,送进质谱仪样品舱进行 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的测定(张志军等,2002)。

3 地下河系统 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的水文地球化学特征

为研究地下河系统 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的特征,将地下河系统内不同类型地下水的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值作图,浪石地下河系统为图1,毛村地下河系统为图2。

从图1、图2可见:

(1)不同地下河系统中各类型地下水的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值都比较稳定,变化幅度较小,浪石地下河系统

图1 浪石地下河系统不同类型地下水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值图Fig. 1 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in karst water of Langshi subterranean river system图2 毛村地下河系统不同类型地下水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值图Fig. 2 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in karst water of Maocun subterranean river system

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值的范围在 0.70800~0.71200 之间,毛村地下河系统 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值的范围在 0.70900~0.72200 之间。

(2)流经不同岩层的地下水其 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值不同。流经砂岩地区的地下水具有较高的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值,如毛村地下河系统的山湾砂岩泉平均值为 0.71799;流经白云岩地层的表层岩溶带泉水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值也比较高,如毛村地下河系统的山湾老龙泉平均值为 0.71606。而流经灰岩地区的表层岩溶带泉水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值较低,如浪石地下河系统的表层岩溶带泉鸡赖崙泉平均值为 0.70884。这主要是因为,砂岩中含有较高的 Rb,Rb 的衰变使其 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值较高(贺秀斌,1997)。碳酸盐类矿物中 ^{87}Rb 的含量低(沈渭洲,1987),故其 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值也较低, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值主要受不同来源 Sr 的混合影响(史忠生等,

2003)。因此, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值能反映地下水形成和径流信息。

(3)同一地下河系统中不同类型地下水的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值不同,对浪石地下河系统来说,饱水层裂隙水(CF1 孔) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值最高,次之为浪石地下河水,最低为表层岩溶泉水(鸡赖崙泉)。这主要是因为土壤受风化作用影响,其 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值低(马英军等,1999),大气降雨淋滤土壤后使表层岩溶泉的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值也较低。而浪石地下河水是由饱水层裂隙水和表层岩溶泉水及地表坡流水混合而成,其 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值位于饱水层裂隙水和表层岩溶水之间。对毛村地下河系统来说, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 最高值出现在砂岩水中,其次是白云岩表层岩溶带水和地下河水,最低值为地表坡面流。因而, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值能反映地下河系统的混合作用。

(4)灰岩地表坡面水的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值比灰岩表层岩溶水高,其值为 0.70914 ± 2 ,与其相对应的大气降雨的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值为 0.71050 ± 5 。这是因为大气降雨中的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 由铷的同位素丰度决定,为一定值(0.710;贺秀斌,1997),而全球碳酸盐岩的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 平均值为 0.708 ± 1 (向芳等,2001),较降雨低。降雨在地表形成坡流并溶解一定的碳酸盐岩,使得其 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值高于表层岩溶水。

4 结语

根据以上对地下河系统不同类型地下水中 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值和Sr含量的分析:流经不同岩层的地下水其 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值和Sr含量不同,同一地下河系统中不同类型地下水的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值Sr含量不同。说明 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值能反映地下水形成和径流信息,是较理想的示踪剂,在岩溶水研究中具有很广阔的应用前景。

参考文献

- 胡进武,王增银,周炼等. 2004. 岩溶水铷元素水文地球化学特征. 中国岩溶,23(1):37~42.
- 贺秀斌. 1957. 微量元素铷及其同位素的地球化学研究与应用前景. 地球科学进展,12(1):15~19.
- 刘英俊,曹励明,李兆麟等. 1984. 元素地球化学. 北京:科学出版社,360~366.
- 马英军,刘从强. 1999. 生态系统营养离子循环及水化学演化的铷

- 同位素示踪. 地球科学进展,14(4):377~383.
- 沈渭银. 1987. 稳定同位素地质. 北京:原子能出版社,247.
- 史忠生,陈开远,杜雪晴等. 2003. 东濮凹陷下第三纪铷同位素地球化学分析. 西南石油学院学报,25(5):8~12.
- 王增银,刘娟,王涛等. 2003. 铷元素地球化学在水文地质研究中的应用进展. 地质科技情报,22(4):91~95.
- 向芳,王成善. 2001. 铷同位素在沉积学中的应用新进展. 地质地球化学,29(1):79~82.
- 袁道先,戴爱德,蔡五田等. 1996. 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——以桂林羊言村为例. 南宁:广西师范大学出版社.
- 张志军,尹观,张其春. 2002. 碳酸盐岩Sr同位素比值的选择性溶解及测定技术. 地质地球化学,30(4):80~84.
- Bailey S W, Hornbeck J W, Priscoll C T et al. 1996. Calcium inputs and transport in a base poor forest ecosystems interpreted by Sr isotopes. Water Resour Res,32:707~719.
- Bullen T D, Krabbenhoft D P, Kendall C. 1996. Kinetic and mineralogic controls on the evolution of groundwater chemistry and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in a sandy silicate aquifer, northern Wisconsin, USA. Geochim Cosmochim Acta,60(10):1807~1821.
- Miller E K, Blum J D, Friedland A J. 1993. Determination of soil exchangeable-cation loss and weathering rates using Sr isotope. Nature,(362):438~441.
- Musgrove A, Banner J L. 1993. Regional groundwater mixing and the origin of saline fluids: midcontinent, United States. Science, 259: 1877~1882.
- Reinhardt E G, Blenkinsop J, Paterson R T. 1998. Assessment of a Sr isotope($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) vital effect in marine taxa from Lee Stocking Island, Bahamas. Geo-Marine Letters,18(3):241~246.