

北京平原区第四系含水层中水-岩作用的锶同位素示踪

翟远征,王金生,左锐,滕彦国

北京师范大学水科学研究院;地下水污染控制与修复教育部工程研究中心,北京 100875

摘要 通过采集北京平原区第四系含水层中地下水,并对水样中的 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 和 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值等进行分析,结果表明,地下水中的 Ca^{2+} 和 Sr^{2+} 主要来源于水-岩相互作用,而与地下水补给源的携带关系不大,两者在地下水中经历了相似的水文地球化学过程,可以用于示踪水-岩相互作用过程;地下水样按 Sr^{2+} 浓度大小可明显分为两组,其中低浓度组对应于相对较高的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值,高浓度组对应于相对较低的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值; $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值较大程度上受控于水-岩相互作用,而与海水和当地大气降水中的值有较大不同;地下水中的 Sr^{2+} 以碳酸盐岩风化来源为主,显示出明显的年代累积效应。永定河流域地下水中的 Sr^{2+} 浓度总体高于潮白河流域; $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值沿地下水流向总体上呈增大趋势。

关键词 地下水;水-岩作用; Sr^{2+} ; $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$;水文地球化学

中图分类号 P642.3,P641.6

文献标识码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2011.06.001

Strontium Isotopic Tracing of Water-Rock Interaction in Quaternary Aquifer in Beijing Plain

ZHAI Yuanzheng, WANG Jinsheng, ZUO Rui, TENG Yanguo

College of Water Sciences, Beijing Normal University, Engineering Research Center for Groundwater Pollution Control and Remediation, Ministry of Education of China, Beijing 100875, China

Abstract Sampling and analysis for contents of Ca^{2+} , Sr^{2+} and ratios of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in groundwater were carried out in Quaternary aquifer in Beijing Plain. It is shown that Ca^{2+} and Sr^{2+} in groundwater mainly come from water-rock interaction, and are not closely related with the sources of groundwater; they undergo a similar hydrogeological processes, which can be used to trace the water-rock interaction processes; the samples can be divided into two groups according to the concentration of Sr^{2+} ; that with a lower concentration of Sr^{2+} corresponds a higher ratio of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, and that with a higher concentration of Sr^{2+} corresponds a lower ratio of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$; ratios of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ are mainly controlled by water-rock interactions, which are generally different from those of sea and local precipitation; Sr^{2+} in groundwater comes mainly from carbonate rocks, and sees age effects distinctly. The concentration of Sr^{2+} in groundwater in the Yongding River Basin is greater than that in the Chaobai River, and the ratios of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in groundwater are generally increasing along the flow path.

Keywords groundwater; water-rock interaction; Sr^{2+} ; $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$; hydrogeochemistry

0 引言

北京地区属于典型的暖温带半湿润大陆性季风气候区,多年(1949—2008)平均降水量约 600mm,但降水时空分布的高度不均性,导致其大部分并没有转化为水资源,再加上近

些年经济社会的快速发展,使北京成为十分缺水的城市。在北京市社会供水中,地下水长期居于主导地位。由于全球气候条件的变化及人类活动影响的加剧,北京地区的区域水循环各要素在自然和人为因素的共同作用下已发生了一些重

收稿日期:2010-09-08;修回日期:2011-01-25

基金项目:北京市重大科技项目(D07050601510000)

作者简介:翟远征,博士研究生,研究方向为同位素水文地质学,电子信箱:diszyz@163.com;王金生(通信作者),教授,研究方向为地下水污染控制与修复技术,电子信箱:wangjs@bnu.edu.cn

大变化,如降水量相对减少、连续多年偏旱、极端天气频现、地表水体大幅减少、地下水位持续下降和一些井、泉干涸等。在这些因素的影响下,作为自然环境因子和水循环组成要素的地下水的补给和演化条件也发生了改变。因此,重新认识该地区地下水的补给和演化规律就显得十分必要。

地下水中的环境同位素常常包含了地质历史发展演化的一些证据^[1-2]。沉积盆地地下水中各种盐分的形成通过输入源(主要为大气降水)获取,并通过水-岩作用或与岩层中的水混合而发生变化。锶(Sr)同位素法在研究地下水-岩相互作用,进而揭示地下水演化规律方面有着重要的应用^[3-5]。同样位于元素周期表中第二主族的碱土金属钙(Ca),在化学风化、地球化学和水文地球化学演化等地表过程中也扮演着重要角色,而且与Sr的化学性质十分相似,在地球化学研究中,常认为它们表现出一致的地球化学行为^[6]。

Sr是岩石圈上部含量最多的微量元素,化学性质比较稳定,在自然界中有4种稳定同位素:⁸⁴Sr、⁸⁶Sr、⁸⁷Sr和⁸⁸Sr,其中⁸⁷Sr由⁸⁷Rb衰变(半衰期为 4.88×10^{10} a)生成。由于不同岩石中⁸⁷Rb含量不同,导致因其衰变而生成的⁸⁷Sr的含量也不同。因此,尽管火成岩和变质岩在形成初期Sr的含量可能相同,但随着时间的流逝,也会因⁸⁷Rb的衰变而变得不同。岩石中⁸⁶Sr/⁸⁷Sr比值与Rb/Sr比值呈正相关关系,越老的岩石,尤其是那些原始Rb/Sr比值较高的岩石,与年轻的岩石相比,其中的⁸⁶Sr/⁸⁷Sr比值也往往更高,而且不同岩石中⁸⁷Sr/⁸⁶Sr比值差别也更大。总的来说,地幔中⁸⁷Sr/⁸⁶Sr比值比较均一,介于0.702~0.705之间;在地壳中,由于硅酸岩的Rb/Sr比值较高,因此其⁸⁶Sr/⁸⁷Sr的比值变化也较大,均值约为0.710^[6]。大陆表层的硅酸盐岩风化物 and 冲积物中,⁸⁷Sr/⁸⁶Sr比值约为0.7200,高于显生宙生成的灰岩和白云岩中的比值0.7070~0.7090^[7]。

地下水中Sr的演化受地下水补给源和含水介质的共同影响,全球水循环的各个环节,如海洋水、陆地水和大气水,都是Sr的源汇项。以往研究表明,现代海水中Sr²⁺的浓度约为7700μg/L^[8],⁸⁷Sr/⁸⁶Sr比值为0.70907,比晚侏罗系时期(0.7067)略有增加^[9]。大气降水(地下水最主要的补给源)中携带的Sr²⁺浓度通常很低,与地下水中Sr²⁺的含量相比可以忽略,因此,地下水中Sr²⁺浓度极大程度上取决于地下水与含水介质的水-岩相互作用情况。当地下水与含水介质发生作用时,溶解进入水体中的Sr具有与该含水介质相近或相同的⁸⁷Sr/⁸⁶Sr比值,所以地下水中⁸⁷Sr/⁸⁶Sr比值基本反映了含水介质中Sr的同位素特征。与⁸⁷Rb的半衰期相比,地下水的滞留时间(大部分在10²~10⁴a)要小的多,因此,在研究地下水的演化过程时,认为其中的⁸⁷Sr/⁸⁶Sr比值不会因⁸⁷Rb的衰变而发生变化^[9]。而且,通常情况下地下水中⁸⁷Sr/⁸⁶Sr比值的变化比Sr²⁺浓度的变化要保守得多^[9-10]。另外,与其他几种常用同位素如H、C、N、O和S不同,Sr同位素的分馏作用也小到了可以忽略的程度,所以通常假设其不产生分馏作用^[9]。因此,地下水系统中⁸⁷Sr/⁸⁶Sr比值的不同,可以被认为是由地下水与含水介质之

间的水-岩相互作用或混合作用引起的。基于以上理论,⁸⁷Sr/⁸⁶Sr比值常用于研究地下水-岩相互作用和地下水混合过程^[11]。

受区域地形地貌、地质构造和岩相占地理等多种因素的影响,北京市平原区地下水的水化学演化过程十分复杂。而水化学演化过程主要受控于水-岩间发生的各种化学反应。因此,开展北京市平原区地下水-岩作用机制的研究对于深入认识该地区的水化学演化规律和地下水循环特征具有重要意义。但目前,鲜见在研究区开展过地下水中的Sr及其同位素的水文地球化学过程的相关研究工作。本文对北京平原区第四系地下水中的Sr及其同位素比值(⁸⁷Sr/⁸⁶Sr)特征进行采样研究,并与Ca特征进行对比分析,以期对研究区地下水-岩相互作用机制有进一步的认识,最终为揭示该地区地下水的水化学演化规律和更新演化规律提供依据。

1 研究区概况

北京平原区全境属海河流域,境内河网发育,共有干、支河流100余条,自南向北分属于大清河水系、永定河水系、北运河水系、潮白河水系和蓟运河水系等5大水系。研究区第四系地层由这些河流冲、洪(湖)积作用形成,从山前到腹地,依次可划分成山麓坡积裙,山前洪积扇群,冲洪积扇,冲、洪积缓倾斜平原,扇缘洼地和河道间洼地等几种地貌类型,其中以冲洪积平原分布最为广泛。

研究区地下水主要赋存于由河流冲洪积作用形成的砂及砂卵石中,这些砂及砂卵石成层性好,易形成较连续的含水层,因此大部分含水层赋水条件良好。含水层总的分布规律是从山前冲洪积扇顶部至下部及冲洪积平原地区,沉积厚度由薄变厚,含水介质颗粒由粗变细,含水层结构由单层逐渐过渡为多层,最多至4层,不过上面3层(埋深在138~196m,不同地区有所不同)普遍存在密切的水力联系,且地下水开采程度很高;底界为第四系地层基底,埋深一般在200~300m,局部地区达600m,该层与上层含水层水力联系比较弱,地下水开采程度很低。

2 采样和分析

在研究区布置的地下水采样点位置见图1,全部采样工作集中在2009年6月(旱季)。所采水样代表平原区第四系含水层中的地下水。

采样前,所有采样瓶(高密度聚乙烯瓶)均用pH值为2.0的HCl溶液浸泡2~3d,然后用蒸馏水冲洗干净,并且在采样前用样品水冲洗3次。采样后,在现场马上将装样瓶用封口膜密封。

每个采样点水样计1组,共计40组。Ca²⁺浓度的测试在北京师范大学测试中心完成;Sr²⁺浓度的测试在美国德州大学阿灵顿分校完成;⁸⁷Sr/⁸⁶Sr比值在中国地质科学院完成。Ca²⁺和Sr²⁺浓度的测试误差为±5%,⁸⁷Sr/⁸⁶Sr比值的测试误差为0.00002。

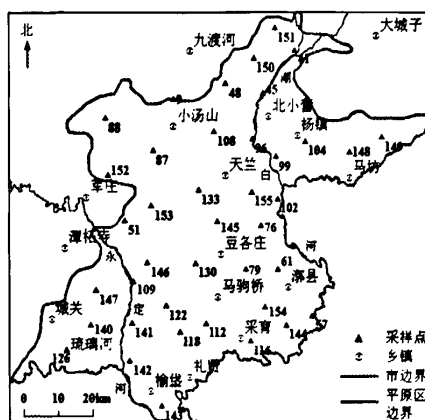


图 1 研究区和采样点位置

Fig. 1 Location of the study area and sampling sites

3 结果和讨论

3.1 $\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$ 及其指示意义

地下水样中 Ca^{2+} 的浓度介于 43.06~186.59mg/L 之间,最大值是最小值的 4 倍多,均值为 116.02mg/L,大部分 Ca^{2+} 浓度介于 50~150mg/L 之间,极端最大值或最小值只是少数情况。 Sr^{2+} 浓度介于 0.19~0.91mg/L 之间,最大值是最小值的 4 倍多,均值为 0.59mg/L。而同期研究区大气降水水中 Ca^{2+} 和 Sr^{2+} 的浓度均值分别为 4.76 和 0.023mg/L; 地表水中的相应浓度均值分别为 24.62 和 0.023mg/L。这些事实表明,① 研究区地下水中 Ca^{2+} 和 Sr^{2+} 的浓度都存在较大的区域性差异,这主要与区内第四系含水层中碳酸盐岩风化物的成片分布,以及研究区内不同位置处的地下水-岩相互作用程度不同有关;② 地表水入渗补给地下水时携带的 Ca^{2+} 和 Sr^{2+} 的量只占很小比例,而大气降水入渗补给时携带的量则小到可以忽略不计,表明地下水中的这两种元素绝大部分来源于含水介质(均以离子形式、经水-岩相互作用从围岩进入到地下水中),进而说明研究区含水层具备良好的供 Ca 和供 Sr 环境和有利于这两种元素在含水层中迁移的水文地球化学环境。

进一步分析还可看出, Ca^{2+} 浓度与 Sr^{2+} 浓度的变幅 (指最大值和最小值的比例关系) 十分接近, 且两者呈较好的正相关关系 (图 2), 这表明地下水与围岩相互作用时, Sr 和 Ca 经历了较为相似的水文地球化学过程。

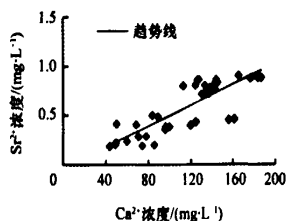


图2 Ca^{2+} 和 Sr^{2+} 的浓度关系

Fig. 2 Relationship between Ca^{2+} and Sr^{2+}

这些特征为利用 Ca 和 Sr 元素示踪地下水-岩相互作用提供方便,进而为揭示地下水更新演化规律提供依据。

3.2 Sr^{2+} 与 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值的关系及其指示意义

地下水样按 Sr^{2+} 浓度的大小可以明显地分为两组(低浓度值介于 $0.19\sim 0.51\text{mg/L}$ 之间;高浓度介于 $0.72\sim 0.91\text{mg/L}$ 之间)(图 3), 区段间的空白区范围达 0.21mg/L 。其中, 低浓度组中出现两个高 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值异常点, 如图 3 左上角椭圆圈闭所示; 高浓度组中出现一个低 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值异常点, 如图 3 中右下角椭圆圈闭所示, 该两处异常同时分别代表了 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值的最大值和最小值。

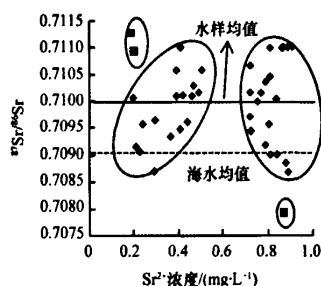
图 3 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值及其与 Sr^{2+} 含量的关系

Fig. 3 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs Sr^{2+}

从分布情况看,地下水中的高 SO_4^{2-} 浓度值主要分布在平原区西南部和南部(属永定河流域),以及西北角(第四系沉积凹陷中心);低浓度值主要分布在平原区东北部和东南部(属潮白河流域)。

地下水样中 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的比值介于 0.707917~0.711287 之间,均值为 0.709959,除了少数几个点,均大于现代海水和研究区大气降水的均值(分别为 0.709073 和 0.709077),表明大气降水入渗补给进入地下水系统后,在与围岩之间的水-岩相互作用过程中,从后者中溶入大量 Sr^{2+} 的同时,更多地溶入了 ^{87}Sr 同位素,从而使地下水中 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值相较于地下水补给源(主要为大气降水)中的普遍偏高。这也说明,研究区地下水中 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值主要受控于水-岩相互作用。

水样中 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值的变幅非常小(最小值和最大值仅相差 0.003370), 且比 Sr^{2+} 浓度的变幅小得多, 这表明研究区含水层中 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的比值区域分布比较均一。而且, 这些水样中 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值大部分介于碳酸盐岩风化源的比值范围(通常为 0.708~0.709)内, 少数位于上限附近, 与硅酸盐岩风化源的比值范围(通常为 0.716~0.720)相去甚远。因此, 有理由相信, 研究区地下水中的 Sr 以碳酸盐岩风化源为主。从区域分布看, 研究区东北部和西北部地下水中 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值普遍偏小, 南部和东南部普遍偏大, 总体上呈沿地下水流路径方向增大的趋势。

在以 Sr^{2+} 浓度大小为依据划分的两个水样组中 (图 3 中两个大椭圆圈), 左边低 Sr^{2+} 浓度区域中 Sr^{2+} 浓度的均值为 0.35mg/L , $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值的均值为 0.710559 , 且 Sr^{2+} 浓度和 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

^{87}Sr 比值间大致呈正相关关系; 右边高 Sr^{2+} 浓度区域中 Sr^{2+} 浓度的均值为 0.81mg/L (是前者的 2.3 倍), $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值的均值为 0.709301 (比前者小 0.001258)。而据前人研究结果显示, 碳酸盐矿物和硅酸盐矿物中, Sr^{2+} 浓度和 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值均存在明显差异, 具体表现为: 碳酸盐矿物中具有明显的高 Sr^{2+} 浓度和低 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值特征, 而硅酸盐矿物中具有明显的低 Sr^{2+} 浓度和高 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值特征^[2]。这些证据表明, 低 Sr^{2+} 浓度、高 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值区的地下水中混入了硅酸盐岩风化源的 Sr^{2+} , 进而揭示这些地下水中可能有相邻含水层中 (很可能是垂向越流, 具体为自下而上的顶托补给, 但有待进一步验证) 地下水的混入。从区域分布情况看, 这些点主要分布在北部山前平原区, 即研究区地下水流程的上游。

4 结论

(1) 北京平原区第四系含水层为 Ca 和 Sr 元素在其中的迁移提供了有利条件, 地下水中 Ca^{2+} 和 Sr^{2+} 的浓度, 以及 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值均受控于水-岩相互作用, 而与地下水补给源中的相应元素特征关系不大。具体来讲, 地下水中 Ca^{2+} 和 Sr^{2+} 的浓度主要受含水介质中相应元素的含量及水-岩相互作用程度的双重影响, 且这两种元素经历了较为相似的水文地球化学过程, 并显示出明显的年代累积效应。

(2) 根据 Sr^{2+} 的浓度, 所采水样可明显分为两组, 其中低浓度组对应于相对较高的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值, 高浓度组则对应于相对较低的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值, 且在低浓度组中, Sr^{2+} 浓度和 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值之间总体上呈正相关关系。

(3) 永定河流域地下水中的 Sr^{2+} 浓度总体高于潮白河流域; $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值沿地下水流向总体上呈增大趋势。

参考文献 (References)

- [1] 王增银, 刘娟, 崔银祥, 等. 延河泉岩溶水系统 Sr/Mg、Sr/Ca 分布特征及其应用[J]. 水文地质工程地质, 2003(2): 15-19.

Wang Zengyin, Liu Juan, Cui Yinxing, et al. *Hydrogeology & Engineering*

Geology, 2003(2): 15-19.

- [2] 郑跃军, 万利勤, 李文鹏, 等. 北京平原周边基岩水和地表水的水化学及同位素分析[J]. 水文地质工程地质, 2009(1): 48-55.
- Zheng Yuejun, Wan Liqin, Li Wenpeng, et al. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2009(1): 48-55.
- [3] 叶萍, 周爱国, 刘存富, 等. 河北平原地下水水-岩作用新证据-锶同位素示踪演变特征[J]. 水文地质工程地质, 2007(4): 41-43, 60.
- Ye Ping, Zhou Aiguo, Liu Cunfu, et al. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2007(4): 41-43, 60.
- [4] Shand P, Darbyshire P F, Love A J, et al. Sr isotopes in natural waters: Applications to source characterization and water-rock interaction in contrasting landscapes[J]. *Applied Chemistry*, 2009, 24(4): 574-586.
- [5] 滕彦国, 左锐, 王金生, 等. 区域地下水演化的地球化学研究进展[J]. 水科学进展, 2010, 21(1): 127-136.
- Teng Yanguo, Zuo Rui, Wang Jinsheng, et al. *Advances in Water Science*, 2010, 21(1): 127-136.
- [6] Faure G. Principles of isotope geology [M]. 2nd ed. New York: Wiley, 1986.
- [7] Capo R C, Stewart B W, Chadwick O A. Strontium isotopes as tracers of ecosystem processes: Theory and methods[J]. *Geoderma*, 1998, 82(1-3): 197-225.
- [8] Burke W H, Denison R E, Hetherington E A, et al. Variation of seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ throughout Phanerozoic time[J]. *Geology*, 1982, 10(10): 516-519.
- [9] Negrel P, Allegre D J, Dupre B, et al. Erosion sources determined by inversion of major and trace element ratios in river water: The Congo Basin case[J]. *Earth Pla Sci Lett*, 1993, 120(1-2): 59-76.
- [10] Guillardet J, Dupre B, Allegre C J, et al. Chemical and physical denudation in the Amazon River Basin[J]. *Chem Geol*, 1997, 142(3-4): 141-173.
- [11] 王东胜, 任福弘. 格尔木冲洪积扇地下水锶物质流通量分析[J]. 地球科学-中国地质大学学报, 1995, 20(4): 469-473.
- Wang Dongsheng, Ren Fuhong. *Earth Science-Journal of China University of Geosciences*, 1995, 20(4): 469-473.
- [12] Han G, Liu C. Water geochemistry controlled by carbonate dissolution: A study of the river waters draining Karst-Dominated terrain, Guizhou Province, China[J]. *Chem Geol*, 2004, 204(1-2): 1-21.

(责任编辑 吴晓面)

·学术动态·



“第九届中国不确定系统年会”征稿

由中国运筹学会主办, 南京理工大学承办的“第九届中国不确定系统年会”将于 2011 年 7 月 27-31 日在南京召开。

会议主题: 不确定理论、可信性理论、不确定分析、不确定规划、随机规划、模糊规划、最优化、对策、控制、人工智能、机器学习、知识表达、近似推理、数据挖掘、多值逻辑、不确定逻辑、信息扩散、智能系统、机器学习、决策科学、软计算、车辆调度问题、可靠性问题、存贮问题、排序问题、网络优化、风险分析、物流与供应链管理、金融工程。

征文截止时间: 2011 年 4 月 8 日。

通信地址: 南京理工大学理学院 (210094) 沈进中, 王银; 电话: 025-84315878; 电子邮箱: email@infcom@mail.njust.edu.cn; 会议网址: http://infcom.njust.edu.cn/conference.