

# 济南岩溶泉域泉群区水化学与环境同位素研究

殷秀兰<sup>1)</sup>, 王庆兵<sup>2)</sup>, 凤蔚<sup>1)</sup>

1) 中国地质环境监测院, 北京, 100081; 2) 山东省地质环境监测总站, 济南, 250014

**内容提要:**本文通过对济南岩溶泉域排泄区地下水样品的分析, 采用主要离子(Cl、NO<sub>3</sub>、Mg、Ca、HCO<sub>3</sub>、SO<sub>4</sub>)、微量元素(Br、Ba、Sr)、氢氧同位素(<sup>2</sup>H 和 <sup>18</sup>O)、硫同位素(<sup>34</sup>S)等示踪因子的综合研究方法, 结合岩溶泉域实际水文地质条件, 揭示了济南泉水的水文地球化学特征、枯丰期水化学动态和环境同位素特征, 确定了泉水在枯、丰水期不同的补给来源及补给途径。研究显示, 泉群区出流的泉水可以分为三组, 黑虎泉出流的路径是经奥陶系灰岩直接出流, 趵突泉是经奥陶系灰岩与第四系沉积层出流地表, 而五龙潭泉、珍珠泉和 53 号井则是在灰岩和侵入岩体的接触地带及第四系沉积层较薄弱处涌出地表; 在丰水期地下水是混合补给, 包括来自奥陶系岩溶水直接补给和硅酸盐岩裂隙水的间接补给, 而在枯水期地下水主要由奥陶系岩溶水直接补给; 泉群区地下水中的 S 主要来源于燃煤, 而且有不增加的趋势。

**关键词:**水化学分析; 环境同位素; 地下水; 泉水; 补给

济南是山东省的省会城市, 也是全省的政治、经济和文化中心。济南泉域岩溶发育, 是北方岩溶的典型代表, 因其特有的地质—水文地质条件及单斜地质构造特征, 岩溶地下水资源十分丰富, 在北部排泄区形成多处泉水喷涌的“泉城”特有现象。多年来, 济南岩溶地下水一直是济南地区工业、农业及生活用水的主要供水水源。

本次研究主要通过通过对济南岩溶泉域排泄区地下水系统布设取样, 并对测试结果中化学组分进行系统的示踪对比分析, 应用多种示踪方法相互补充和印证, 分析研究了泉群排泄区地下水的补给变化以及水质演变过程, 明确了泉域丰、枯水期的水化学和同位素特征, 并通过增加分析组分, 包括<sup>34</sup>S 同位素和微量元素, 进一步细化了泉域地下水的补给和径流分析, 拓展了研究思路, 立足实际数据, 通过多种示踪方法综合研究, 并与相类似的北方岩溶区对比, 得出了符合实际的结论。

## 1 区域水文地质背景

济南岩溶泉域位于鲁中山地的北缘和山前倾斜平原的交接部位, 地势南高北低、东高西低, 地面标高变化显著, 南部为绵延起伏的山区。地处中纬度

内陆地带, 属暖温带大陆性气候, 春季干旱少雨, 夏季炎热多雨, 秋季天高气爽, 冬季干寒。从泉域多年降水量分析, 泉域范围内年际降水量起伏变化较大, 多年平均降水量为 670.5mm, 最大年降水量为 1164mm(1964 年), 最小年降水量为 340.3mm(1989 年)。泉域内河流主要有玉符河、北沙河和小清河等, 黄河位于工作区的北部(Chen Zhenpeng, 1985; Gao Dianqi, 1988; Li Tiexi et al., 2003; Song Suhong et al., 2005; Xing Liting et al., 2006; Cai Wutian et al., 2013)。

济南岩溶泉域位于泰山断块突起的北翼单斜构造水文地质区。古老变质岩系组成的泰山山脉为区域地表水和地下水的分水岭, 古生界寒武系、奥陶系碳酸盐岩地层成单斜状覆盖于变质岩系之上, 与地形倾向基本一致, 向北倾斜, 至北部隐伏于山前第四系地层之下。泉域北部及东、西郊有燕山期火成岩体大面积分布; 西部玉符河以西沿黄河地带, 奥陶系埋藏于石炭、二叠系之下, 成北西—东南向分布。这一特定的地形、地质、构造条件, 控制了该区含水层的空间分布规律、地下水的运动、循环以及富水条件(图 1)(Shang Guangyu, 1992; Dang Mingde et al., 2003; Xing Liting et al., 2006; Zhou Yangxiao et

注: 本文为国土部公益性行业专项(编号 201411074)和中央财政专项(编号 121080000022)联合资助成果。

收稿日期: 2015-05-15; 改回日期: 2016-06-20; 责任编辑: 周健。

作者简介: 殷秀兰, 女, 1968 年生。研究员, 主要从事盆地流体及水化学研究。通讯地址: 100081, 北京市海淀区大慧寺 20 号; Email: yinxl@mail.cigem.gov.cn。

al., 2011)。

区内岩溶水接受大气降水补给后由南向北运动,遇侵入岩受阻,就沿裂隙岩溶于地形较低洼处上升出露成泉。形成了著名的四大泉群(趵突泉群、黑虎泉群、五龙潭泉群、珍珠泉群)(Shang Guangyu, 1992; Li Tiexi et al., 2003)。

## 2 样品采取与分析结果

取样主要集中在济南岩溶泉域泉群排泄区,包括四大泉群(趵突泉、黑虎泉、珍珠泉和五龙潭)及53号井(图1),分别在2012年8月、9月、10月和12月及2013年2月、4月、5月采集了样品,其中水化学样品送由国家地质试验测试中心分析测试,δD、δ<sup>18</sup>O和δ<sup>34</sup>S同位素样品送由中国地质科学院矿

产资源研究所同位素实验室分析测试。样品分析结果见表1。

## 3 水化学分析

### 3.1 Na-Cl 和 NO<sub>3</sub>-Cl 分析

根据图2a可知,泉群排泄区地下水中Na和Cl并无明显的相关关系,Na/Cl比值均位于石盐溶解线(晶体NaCl)(Na/Cl比值1)之下,基本上也低于海水(气溶胶)Na/Cl比值为0.86(Dakin et al., 1983; Salama et al., 1999; Herczeg et al., 1999; Alcalá et al., 2008; Huang Qibo, 2013)。

同时从图2a可知,根据取样点在丰水期和枯水期的离子比例变动,可以将取样点分为三组,第一组:黑虎泉泉群分布,基本上分布于图形的右上方,

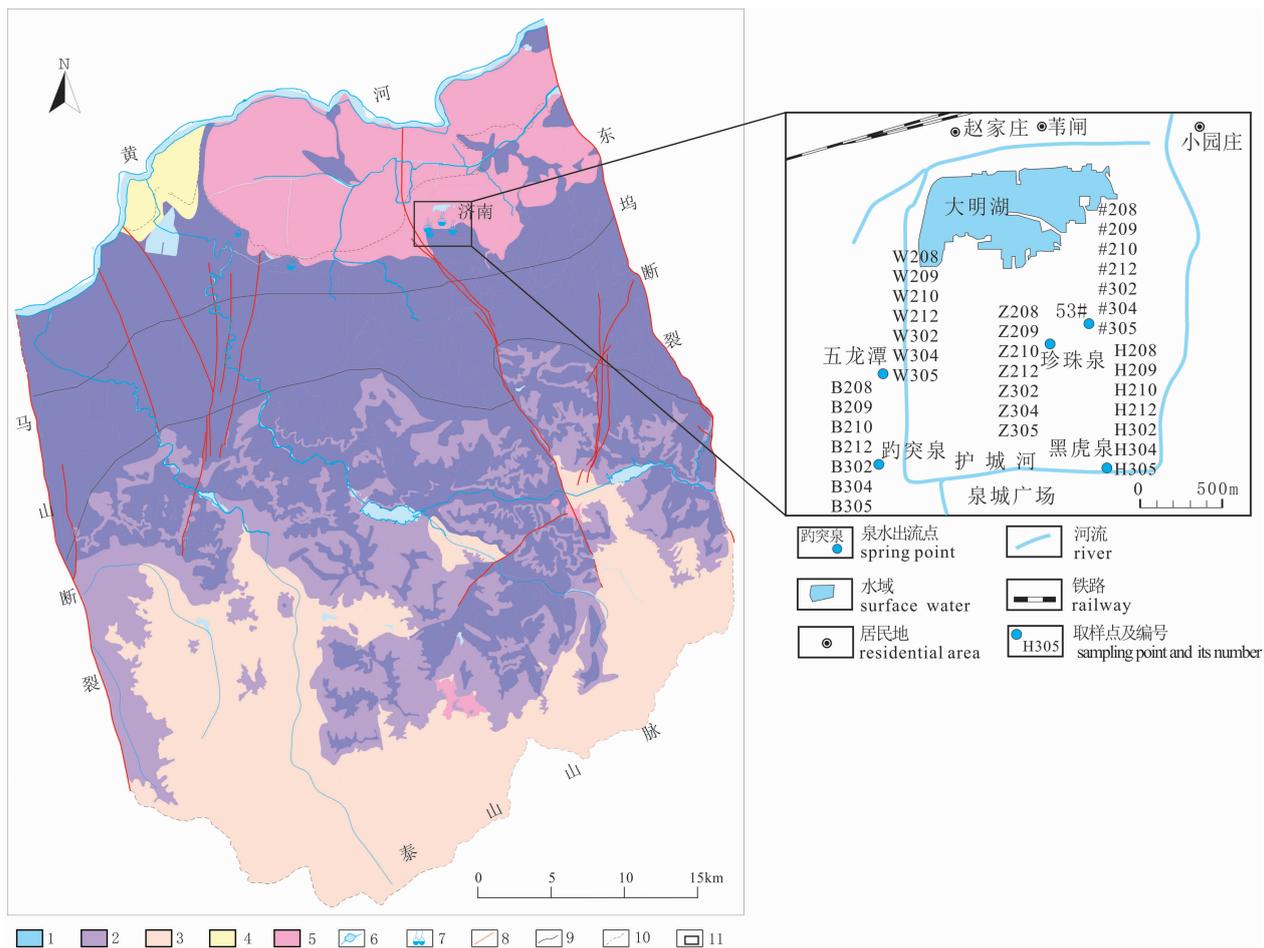


图1 济南岩溶泉域水文地质图及泉群区样品分布图

Fig. 1 Hydro-geological map and distribution map of sampling in Jinan karst spring catchment

- 1—裂隙岩溶含水层; 2—岩溶裂隙含水层组; 3—变质岩裂隙含水层组; 4—砂岩裂隙含水层组; 5—侵入岩体; 6—地表水体(河流和水库);
- 7—泉水; 8—断层; 9—补径排分区线; 10—灰岩顶板埋深100m线; 11—工作区

- 1—Fissure-karst aquifer; 2—karst-fissure aquifer; 3—fissure aquifer of metamorphic rock aquifer; 4—fissure aquifer of sandstone aquifer;
- 5—intrusive body; 6—surface water (river and reservoir); 7—spring; 8—fault; 9—boundary line of recharge, runoff and discharge area;
- 10—100m buried depth of apical layer of limestone; 11—research region

表 1 济南岩溶泉域泉群区水化学和同位素分析测试结果

Table 1 Hydro-chemical and isotopic results in spring area, Jinan karst spring catchment

| 编号   | 符号 | 取样时间    | K <sup>+</sup> | Na <sup>+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | Cl <sup>-</sup> | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | Br <sup>-</sup> | H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> | TDS | CO <sub>2</sub> | Sr <sup>2+</sup> | Ba <sup>2+</sup> | δD  | δ <sup>18</sup> O | δ <sup>34</sup> S |
|------|----|---------|----------------|-----------------|------------------|------------------|-------------------------------|------------------------------|-----------------|-------------------------------|-----------------|---------------------------------|-----|-----------------|------------------|------------------|-----|-------------------|-------------------|
| #208 | ★  | 2012.08 | 0.81           | 13              | 95.6             | 17.2             | 59.3                          | 32                           | 29.8            | 269                           | 0.074           | 16.2                            | 382 | 16.7            | 320              | 40               | -54 | -8.4              | 6.9               |
| #209 | ★  | 2012.09 | 0.79           | 13.2            | 97.1             | 17.7             | 59.4                          | 32                           | 30.1            | 274                           | 0.068           | 17.7                            | 388 | 13              | 300              | 37               | -64 | -8.9              | 7.1               |
| #210 | ★  | 2012.10 | 0.78           | 12.7            | 92               | 16.7             | 58.5                          | 31.7                         | 29.5            | 262                           | 0.07            | 17.3                            | 373 | 10.9            | 330              | 42               | -35 | -8.4              | 7.1               |
| #212 | ☆  | 2012.12 | 0.72           | 12.8            | 88.9             | 16.6             | 56.1                          | 30                           | 28.4            | 253                           | 0.0669          | 15.7                            | 360 | 20.7            | 320              | 46.2             | -63 | -11               |                   |
| #302 | ☆  | 2013.02 | 0.72           | 12.9            | 90.7             | 16.7             | 57                            | 30.3                         | 28.7            | 250                           | 0.0704          | 15.8                            | 362 | 14.4            | 316              | 46.4             | -60 | -11               |                   |
| #304 | ☆  | 2013.04 | 0.7            | 13.9            | 82.1             | 17               | 60.1                          | 31.1                         | 30.8            | 252                           | 0.0734          | 15.8                            | 362 | 21.7            | 323              | 46.9             | -62 | -11               | 8                 |
| #305 | ☆  | 2013.05 | 0.82           | 16.6            | 93.4             | 17.2             | 64.9                          | 30.5                         | 34              | 246                           | 0.102           | 10.8                            | 381 | 26.9            | 16.8             | 4.52             | -62 | -10.9             | 8                 |
| B208 | ▲  | 2012.08 | 0.86           | 17.6            | 109              | 19.4             | 78.4                          | 40.8                         | 42.8            | 291                           | 0.094           | 12.2                            | 454 | 5.85            | 340              | 47               | -63 | -8.6              | 6.4               |
| B209 | ▲  | 2012.09 | 0.89           | 17.5            | 115              | 19.6             | 80.2                          | 45.6                         | 42.8            | 299                           | 0.092           | 17.1                            | 472 | 13.4            | 330              | 45               | -61 | -9.1              | 6.3               |
| B210 | ▲  | 2012.10 | 0.88           | 16.9            | 107              | 18.5             | 81.3                          | 45.5                         | 43.4            | 287                           | 0.11            | 17                              | 458 | 11.7            | 360              | 50               | -62 | -8.5              | 5.6               |
| B212 | △  | 2012.12 | 0.83           | 18.8            | 101              | 18.2             | 74.8                          | 40.7                         | 39.9            | 269                           | 0.0935          | 16                              | 429 | 20.5            | 338              | 53.2             | -61 | -11               |                   |
| B302 | △  | 2013.02 | 0.91           | 18.1            | 104              | 19.2             | 76.9                          | 41.4                         | 41.1            | 271                           | 0.0979          | 15.9                            | 437 | 19.4            | 333              | 52.8             | -59 | -11               |                   |
| B304 | △  | 2013.04 | 0.89           | 18              | 107              | 18.6             | 76.3                          | 40.8                         | 40.6            | 267                           | 0.0954          | 8.29                            | 436 | 27.6            | 14.4             | 6.07             | -60 | -11               | 7.6               |
| B305 | △  | 2013.05 | 1.02           | 18              | 108              | 18.6             | 76.5                          | 40.9                         | 41.4            | 266                           | 0.102           | 12.6                            | 438 | 33              | 27.8             | 7.93             | -63 | -10.9             | 6.9               |
| H208 | ◆  | 2012.08 | 1.16           | 29.8            | 124              | 22.1             | 105                           | 55.7                         | 62.9            | 321                           | 0.11            | 17.2                            | 562 | 12.5            | 320              | 53               | -51 | -8.6              | 6.1               |
| H209 | ◆  | 2012.09 | 1.15           | 30.9            | 132              | 23.1             | 108                           | 58.3                         | 64.2            | 326                           | 0.13            | 19.2                            | 581 | 7.94            | 360              | 57               | -53 | -8.9              | 6.2               |
| H210 | ◆  | 2012.10 | 1.09           | 29.4            | 126              | 21.9             | 110                           | 60.4                         | 65.7            | 318                           | 0.12            | 18.8                            | 574 | 13.4            | 360              | 57               | -62 | -10.4             | 5.9               |
| H212 | ◇  | 2012.12 | 1.05           | 21              | 88.1             | 19.1             | 76.8                          | 40.5                         | 43.1            | 243                           | 0.0927          | 16.3                            | 411 | 20.9            | 336              | 55.4             | -60 | -10.9             |                   |
| H302 | ◇  | 2013.02 | 1.01           | 27              | 121              | 21.5             | 97.9                          | 53.9                         | 57.7            | 300                           | 0.114           | 17.2                            | 530 | 27.2            | 340              | 64.3             | -60 | -10.9             |                   |
| H304 | ◇  | 2013.04 | 1.01           | 26.2            | 126              | 21.3             | 96.4                          | 53.4                         | 56.3            | 294                           | 0.11            | 18.7                            | 528 | 26.9            | 370              | 66.8             | -60 | -10.9             | 8.1               |
| H305 | ◇  | 2013.05 | 1              | 26.3            | 126              | 21.2             | 97.8                          | 53.8                         | 57.5            | 288                           | 0.129           | 12.3                            | 528 | 32.2            | 19.6             | 7.7              | -63 | -10.8             | 6.5               |
| W208 | ■  | 2012.08 | 0.86           | 14.1            | 100              | 18.2             | 61.4                          | 33.4                         | 31.2            | 282                           | 0.071           | 17.9                            | 401 | 10.9            | 320              | 41               | -63 | -11.1             | 7.1               |
| W209 | ■  | 2012.09 | 0.83           | 13.5            | 97               | 17.4             | 61.1                          | 33.3                         | 31.1            | 266                           | 0.073           | 17.3                            | 387 | 9.61            | 310              | 39               | -63 | -9                | 7.1               |
| W210 | ■  | 2012.10 | 0.81           | 13              | 94.3             | 17.2             | 60.5                          | 33                           | 30.9            | 258                           | 0.069           | 17.7                            | 379 | 13.8            | 300              | 40               | -62 | -8.5              | 7.1               |
| W212 | □  | 2012.12 | 0.71           | 13.6            | 87.5             | 16.8             | 58                            | 31.6                         | 29.5            | 257                           | 0.0707          | 16.3                            | 366 | 18.8            | 315              | 48               | -61 | -11               |                   |
| W302 | □  | 2013.02 | 0.74           | 13.7            | 95.1             | 17.1             | 58.9                          | 31.6                         | 30.1            | 254                           | 0.071           | 15.7                            | 374 | 22.1            | 317              | 48.4             | -62 | -11               |                   |
| W304 | □  | 2013.04 | 0.76           | 16.2            | 97.5             | 17.3             | 65.8                          | 34.1                         | 34.5            | 255                           | 0.0857          | 9.95                            | 394 | 25.3            | 20.6             | 7.12             | -62 | -11               | 7.8               |
| W305 | □  | 2013.05 | 1.01           | 26.8            | 95               | 18.1             | 84.2                          | 29.6                         | 48.1            | 245                           | 0.169           | 10.7                            | 425 | 22.8            | 22.2             | 6.72             | -63 | -10.8             | 8.3               |
| Z208 | ●  | 2012.08 | 0.97           | 13.6            | 84.7             | 17.7             | 58.6                          | 28                           | 29.7            | 243                           | 0.074           | 9.28                            | 355 | 5.01            | 330              | 40               | -52 | -9.5              | 6.9               |
| Z209 | ●  | 2012.09 | 0.94           | 13.3            | 96               | 17.5             | 59.1                          | 31.1                         | 29.8            | 269                           | 0.067           | 16.4                            | 382 | 13              | 300              | 37               | -63 | -9.1              | 6.7               |
| Z210 | ●  | 2012.10 | 0.96           | 12.9            | 91.1             | 16.6             | 59.6                          | 30.9                         | 30.1            | 267                           | 0.067           | 14.8                            | 376 | 11.7            | 290              | 37               | -64 | -9                | 7                 |
| Z212 | ○  | 2012.12 | 0.85           | 13.6            | 79.8             | 16.7             | 56                            | 28.5                         | 28.4            | 228                           | 0.0662          | 16.3                            | 338 | 14.2            | 305              | 47               | -61 | -11               |                   |
| Z302 | ○  | 2013.02 | 0.85           | 13.1            | 92.6             | 16.4             | 57.9                          | 29.9                         | 29.6            | 255                           | 0.0692          | 15.5                            | 368 | 18.4            | 307              | 43.8             | -60 | -11               |                   |
| Z304 | ○  | 2013.04 | 0.97           | 15.1            | 87.7             | 16.7             | 62.1                          | 29.4                         | 32.3            | 245                           | 0.0786          | 11.1                            | 367 | 22.4            | 23.3             | 7.5              | -61 | -11               | 9.9               |
| Z305 | ○  | 2013.05 | 1.16           | 19.5            | 90.6             | 17.4             | 68.7                          | 27.8                         | 37              | 242                           | 0.127           | 11                              | 383 | 25.5            | 34.2             | 6.04             | -63 | -10.9             | 8.2               |

注:δD、δ<sup>18</sup>O、δ<sup>34</sup>S单位为‰,Sr和Ba的单位为μg/L,其他离子单位均为mg/L。

黑虎泉泉群在丰水期和枯水期时期,地下水中 Na 和 Cl 变化较基本一致,表现为同步降低。丰水期和枯水期 Na 和 Cl 值浓度最高。第二组:趵突泉,基本上分布于图形的中部,趵突泉泉群在丰水期和枯水期,地下水中 Na 和 Cl 变化不同,其中 Cl 表现为降低而 Na 表现为增长。丰水期和枯水期 Na 和 Cl 值浓度处于中间。第三组:五龙潭、珍珠泉和 53 号井。基本上分布于图形的左下方,五龙潭、珍珠泉和 53 号井在丰水期和枯水期地下水中 Na 和 Cl 同步增加。丰水期和枯水期 Na 和 Cl 值浓度最低。

根据图 2b 可知,与 Na/Cl 相关关系分析类似,泉群排泄区地下水中 NO<sub>3</sub> 和 Cl 并无明显的相关关系,根据取样点在丰水期和枯水期的离子比例变动,

可以将取样点分为三组,第一组:黑虎泉泉群分布,基本上分布于图形的右上方,黑虎泉泉群在丰水期和枯水期时期,地下水中 NO<sub>3</sub> 和 Cl 变化较基本一致,表现为同步降低。与其他两组相比,黑虎泉泉群丰水期和枯水期 NO<sub>3</sub> 和 Cl 浓度最高。第二组:趵突泉泉群,基本上分布于图形的中部,趵突泉泉群在丰水期和枯水期,地下水中 NO<sub>3</sub> 和 Cl 变化较基本一致,表现为同步降低。趵突泉泉群丰水期和枯水期地下水中 NO<sub>3</sub> 和 Cl 浓度处于中间。第三组:五龙潭、珍珠泉和 53 号井。基本上分布于图形的左下方,五龙潭、珍珠泉和 53 号井在丰水期和枯水期地下水中 NO<sub>3</sub> 浓度基本不变,仅表现为 Cl 增加。丰水期和枯水期五龙潭、珍珠泉和 53 号井地下水中

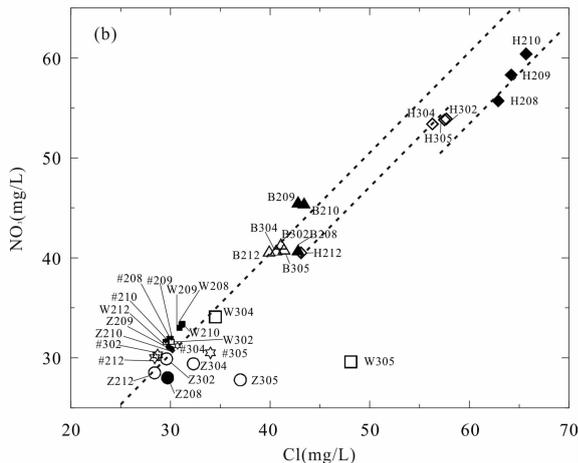
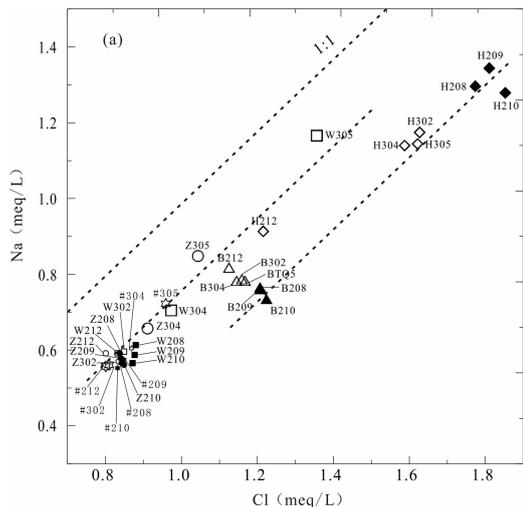


图2 济南岩溶泉域泉群区 Na 和 NO<sub>3</sub> 与 Cl 离子关系图

Fig. 2 Relationship of Na, NO<sub>3</sub> and Cl in Jinan spring area

NO<sub>3</sub>和Cl浓度最低。

从以上分析中可以得出结论：

(1)NO<sub>3</sub>-Cl 和 Na-Cl 关系的丰、枯水期变动说明这三组水的补给路径不同,包括补给区的环境不同,相互之间反映出各自独立的动态变化。

(2)Na 和 NO<sub>3</sub>主要反映出地区污染的情况,当 Na-Cl 关系的所有样点的 Na/Cl 比值都低于海水(气溶胶)的比值 0.86,同样都低于石盐溶解线 1。显示 Na 和 Cl 来源各自的多样性。NO<sub>3</sub>-Cl 关系图上第二组、第三组样品的 NO<sub>3</sub>/Cl 比值(mg/L)近似为 1,而第一组样品 NO<sub>3</sub>/Cl 比值<1。以上变动反映了当地环境的污染影响。

(3)根据上述讨论的限制条件,Br/Cl-Cl 关系图(图3)上第二组、第三组样品 Br/Cl 所处位置的污染主要是食品垃圾和固体垃圾的影响。也就是说这部分污染来自生活垃圾(Edmunds, 1996; Davis et al., 1998; Alcalá et al., 2008)。第一组样品在此基础上,不同程度又受石盐晶体 NaCl 的影响。上面线 0.00347 或 3.47x10<sup>-3</sup> 为海水比值线,大气降水溶解海洋气溶胶输入;1x10<sup>-3</sup> 为石盐晶体溶解线。当枯水期时第三组样品趋向海水比值线。但是 Cl 有增长,排除了降水稀释,而只能是 Br 增长,可能和污染物中有机质增长有关(Matthess, 1982; Melchiorre et al., 2005; Alcalá et al., 2008),第二组样品枯水期变动不大,第一组样品枯水期变动可能和 NaCl 石盐增减有关。

### 3.2 SO<sub>4</sub>-Cl 和 SO<sub>4</sub>-δ<sup>34</sup>S 分析

在图 4a 关系图上,可以明显看出样品在丰水期和枯水期的离子比例关系,将样品分为三组,第一

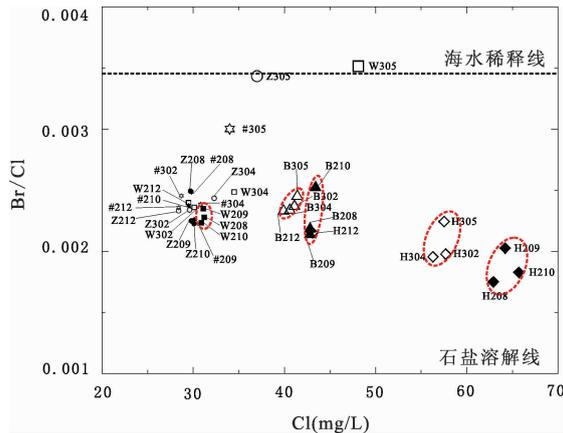
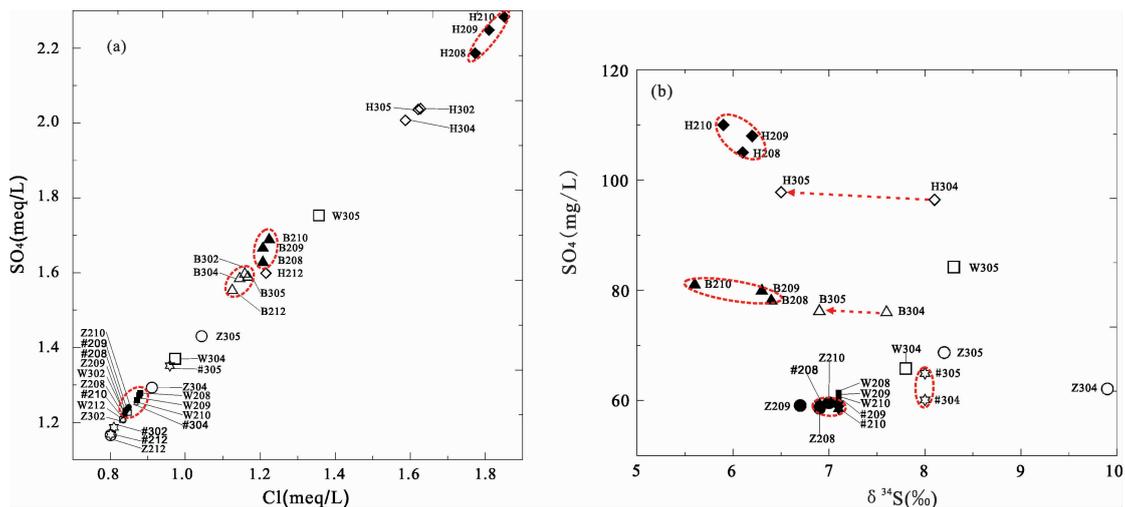


图3 济南岩溶泉域泉群区 Br/Cl 与 Cl 的关系图

Fig. 3 Relationship of Br/Cl and Cl in Jinan spring area

组:黑虎泉泉群分布,基本上分布于图形的右上方,黑虎泉泉群在丰水期和枯水期时期,地下水中 NO<sub>3</sub> 和 Cl 变化基本一致,表现为同步上升或降低。与其他两组相比,黑虎泉泉群丰水期和枯水期 SO<sub>4</sub> 和 Cl 浓度最高。第二组:趵突泉泉群,基本上分布于图形的中部,趵突泉泉群在丰水期和枯水期,地下水中 SO<sub>4</sub> 和 Cl 变化较基本一致,表现为同步降低或上升。趵突泉泉群丰水期和枯水期地下水中 SO<sub>4</sub> 和 Cl 浓度处于中间。第三组:五龙潭、珍珠泉和 53 号井。基本上分布于图形的左下方,五龙潭、珍珠泉和 53 号井在丰水期和枯水期地下水中 SO<sub>4</sub> 和 Cl 变化较基本一致,表现为同步降低或上升。丰水期和枯水期五龙潭、珍珠泉和 53 号井地下水中 SO<sub>4</sub> 和 Cl 浓度最低。

另外 SO<sub>4</sub> 和 Cl 是直线相关,表明泉群区的 SO<sub>4</sub> 和 Cl 是同步增长和降低,SO<sub>4</sub>/Cl(mmeq/L)比值大

图 4 济南岩溶泉域泉群区 SO<sub>4</sub> 与 Cl 离子及 δ<sup>34</sup>S 关系图Fig. 4 Relationship of SO<sub>4</sub> and Cl in Jinan spring area

约为 1.4, 而大气降水和海水气溶胶 SO<sub>4</sub> 和 Cl (mmeq/L) 的比值仅为 0.11。而且 SO<sub>4</sub> 和 Cl 呈现直线关系表明上述三组样品的 SO<sub>4</sub> 和 Cl 来源相同, 而且三组样品丰水期和枯水期变动的相关性证明来源没有明显变化。

图 4b 表明了 SO<sub>4</sub> 和 δ<sup>34</sup>S 的关系, 其中 δ<sup>34</sup>S 数值表示 SO<sub>4</sub> 中 S 原子的质量组成。水样中的 δ<sup>34</sup>S 值代表了 SO<sub>4</sub> 中 S 原子不同来源的混合值。例如海洋气溶胶带来的海水 SO<sub>4</sub>, 其 δ<sup>34</sup>S 值为 20‰~21‰; 古生代碳酸盐中石膏的溶解 SO<sub>4</sub> 的 δ<sup>34</sup>S 值约为 25‰~30‰, 燃煤是在还原环境中形成的, 所含的 S 溶解为 SO<sub>4</sub> 的 δ<sup>34</sup>S 值接近 0‰ 值甚至负值 (Chen Wenjun et al., 1981; Caetano Bicalho et al., 2012; Ettayfi et al., 2012; Samborska et al., 2013)。实际上研究区水样的 δ<sup>34</sup>S 测定值相当三种来源的 SO<sub>4</sub> 溶度和 δ<sup>34</sup>S 值的加权平均。上述分析表明, 在工业革命以前 (人类尚未大量用煤以前) 受降水补给的地下水, 其 δ<sup>34</sup>S 值应该为 20‰ 左右。随着用煤的开始, 工业生活用煤不断增长, 地下水的 δ<sup>34</sup>S 值累进地在减小 (Caetano Bicalho et al., 2012; Ettayfi et al., 2012)。

根据 SO<sub>4</sub> 和 Cl 的关系划分出的三组水中, 主丰水期降水 δ<sup>34</sup>S 输入值大约为 6‰ 左右, 第三组样品 δ<sup>34</sup>S 大约是 7‰ 左右, 反映出补给区存在的差异, 而进入枯水期这三组水 δ<sup>34</sup>S 均接近 8‰, 其中第一组和第二组水中 2013 年 5 月样品存在波动。根据我国北方地层分布虽然济南燃煤没有样品, 但河南焦作研究, 燃烧后煤的 δ<sup>34</sup>S 值大概在 5.2‰~5.3‰,

则上述三组岩溶水中 SO<sub>4</sub> 浓度主要来源于当地的煤。

### 3.3 硅酸盐矿物和微量元素分析

#### 3.3.1 硅酸盐矿物

当水体流经土壤带时, 从植物根部位获得大量 CO<sub>2</sub> 而形成碳酸。去碳酸 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 作用下不同的硅酸盐矿物可以变为高岭土。有关矿物和水之间反应可以用一个通式表达: 反应物相态 → 风化残余物 + 溶解离子 (Marques et al., 2013; Moral et al., 2008; Bruce, 1979)。

硅酸盐矿物可以用表达式: 硅酸盐矿物 → 高岭土 + 溶解离子。一般来说, 除了钙长石以外, 其余硅酸盐矿物都可以生成 SiO<sub>2</sub>, 但是反过来从一个已知的水化学组分, 并不能唯一地去对应一种专门矿物, 而且岩石常常是由矿物的混合物组成 (Moral et al., 2008; Marques et al., 2013)。

根据 H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>-Cl 关系图 (图 5a), 在丰水期黑虎泉的 H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 值为 17mg/L 以上, 进入枯水期以后有下降趋势, 到 2013 年 5 月下降到 12mg/L 左右。趵突泉在丰水期最高达到 17mg/L 左右, 枯水期 2013 年 4 月突降到 18mg/L 左右。五龙潭泉和 53 井丰水期样品在 16mg/L 以上, 进入枯水期后下降到 10~11mg/L, 珍珠泉丰水期数据波动大, 处于 16~9mg/L 之间, 枯水期 2013 年 4、5 月稳定在 11mg/L 左右。从枯水期 2013 年 5 月样品来看, 黑虎泉比 12mg/L 稍高些, 其他都为 11mg/L 左右。

这个枯水期低值数据去同寿光西北洼地地下水样对比 (图 5b), 后者其取样 9 件 (A1~A9) 其 6 件



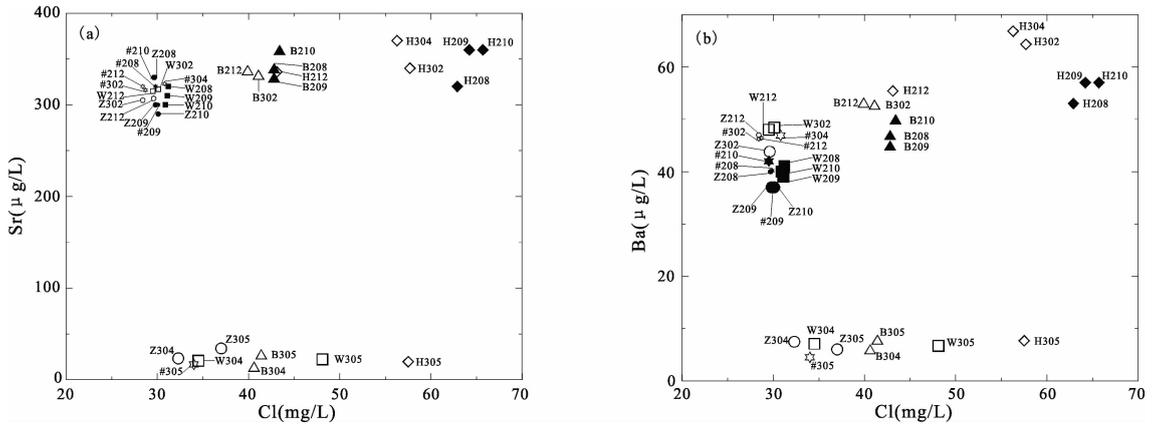


图 6 济南岩溶泉域泉群区 Sr, Ba 和 Cl 离子关系图  
Fig. 6 Relationship of Sr, Ba and Cl in Jinan spring area

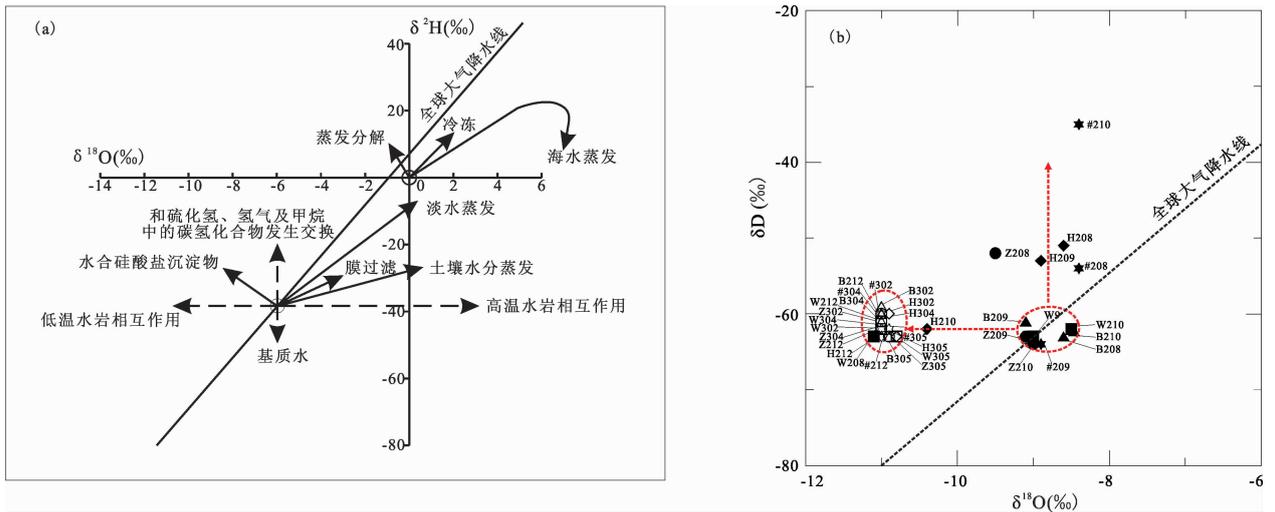


图 7 降水氢、氧同位素关系发生演化和分异的同位素交换过程示意图(a)  
(据 Horita, 2005)及济南岩溶泉域泉群区 δD 和 δ<sup>18</sup>O 关系图(b)

Fig. 7 Exchange process diagram of the evolution and differentiation of hydrogen and oxygen isotopic in precipitation (a) (after Horita, 2005) and relationship of δD and δ<sup>18</sup>O in Jinan spring area (b)

山区补给的降水值,不属于泉口排泄区的降水,反映出同位素的高程效应。

另有丰水期 5 件样品分布在 D 域的正上方,相当 D 域样品中存在氢(正向)飘移。氢的正向飘移通常是在低温下水分子的氢原子和 H<sub>2</sub>S、H<sub>2</sub> 和碳氢化合物的氢发生交换,还有是甲烷生成都可以增大水的 δD 值,表示在水和这些化合物之间发生分馏。

枯水期全部样品加上 2 件丰水期样品的分布相当 D 域样品中存在氧(负向)漂移。氧化负向漂移通常有两种情况,一种是低温下水-岩石相互作用,另一种是与 CO<sub>2</sub> 的低温交换(Horita, 2005)。

从地下水流动角度来看,丰水期样品分布和变动非常明显,代表了丰水期来自不同裂隙带的水体

组成。有些裂隙带的水流路径上存在同位素的不同分馏因素。而在枯水期却趋向一致,和丰水期样品存在明显区别(Wang Ruijiu, 1985; Williams et al., 2005; Horita, 2005; Yin Xiulan et al., 2010)。

### 5 讨论

根据上述泉群区丰水期与枯水期 Na-Cl、NO<sub>3</sub>-Cl 和 Br/Cl 与 Cl 的关系分析,结合泉群区水文地质条件,黑虎泉出流的路径与其他泉群确有区别(图 8),泉水经奥陶系灰岩直接出流。图 9 显示了趵突泉是经奥陶系灰岩与第四系沉积层出流地表。而五龙潭泉、珍珠泉和 53 号井则是在灰岩和侵入岩体的接触地带及第四系沉积层较薄弱处涌出地表。

通过 SO<sub>4</sub> 和 Cl、SO<sub>4</sub> 和 δ<sup>34</sup>S 的关系分析,三组岩

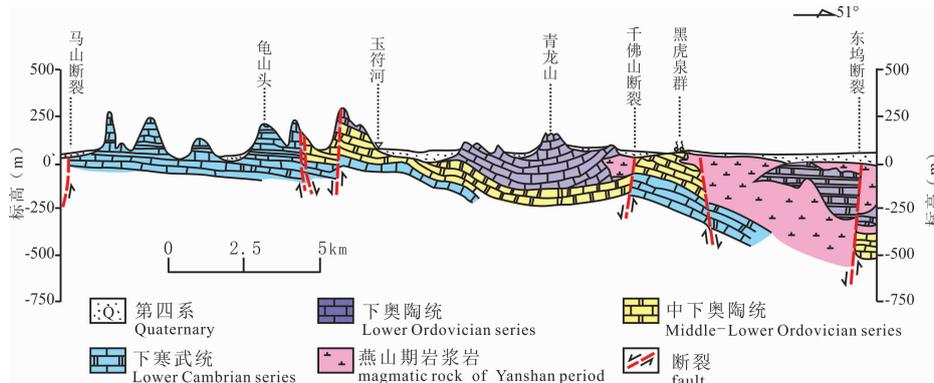


图8 济南岩溶泉域泉群区过黑虎泉地质剖面<sup>①</sup>

Fig. 8 Geological profile of Heihu Spring in Jinan spring area (after Shandong Institute of Geological Engineering Investigation<sup>①</sup>)

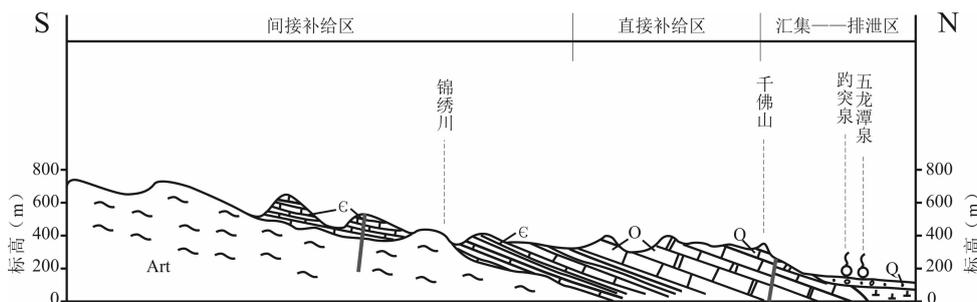


图9 济南岩溶泉域泉群区过趵突泉地质剖面<sup>②</sup>

Fig. 9 Geological profile of Botu Spring in Jinan spring area (after No. 801 Hydrogeological and Engineering Geological Team of Shandong Province Bureau of Geology and Mineral Resources<sup>②</sup>)

溶水中  $SO_4$  浓度主要来源于当地的燃煤。图 10 显示济南泉群区 1983~1984 年和 2012~2013 年  $SO_4$  含量的对比,其中趵突泉 1983~1984 年  $SO_4$  含量为 23.37mg/L,而 2012~2013 年已经达到 78.26mg/L。其他各泉显示了相同的特点, $SO_4$  含量总体呈现增加的趋势。

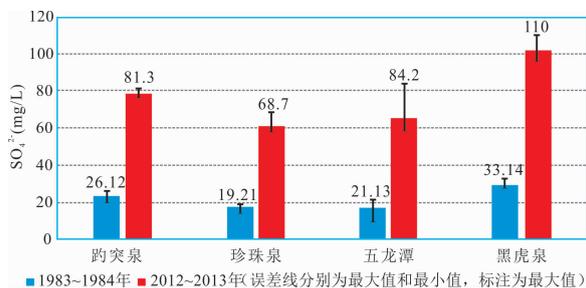


图 10 济南岩溶泉域泉群区不同时间段  $SO_4$  含量对比  
Fig. 10 Comparison of  $SO_4$  in different period in Jinan Spring area

Cl 关系分析,结合 Br/Cl 与 Cl 的关系,提出在泉群区出流的地下水可以分成三组:第一组以黑虎泉为代表,第二组以趵突泉为代表,第三组以五龙潭泉、珍珠泉和 53 号井为代表。

(2)根据  $SO_4$ -Cl 和  $SO_4$ - $\delta^{34}S$  分析显示泉群区地下水中的 S 主要来源于燃煤,而且有不断增加的趋势。

(3)根据硅酸盐矿物和微量元素分析可以推断泉群区的补给存在差异,在丰水期地下水是混合补给,包括来自奥陶系岩溶水直接补给和硅酸盐岩裂隙水的间接补给,而在枯水期地下水主要奥陶系岩溶水直接补给。

(4)由稳定同位素  $\delta D$  和  $\delta^{18}O$  的分析提出丰水期泉群区部分地下水中同位素存在高程效应,主要来源于南部山区的补给;而枯水期地下水中的  $^{18}O$  变小,表现出负漂移,表明是与地表输入的  $CO_2$  交换形成,补给来源应为直接补给区的岩溶水。

### 注 释

① 山东省地矿工程勘察院. 1998. 济南保泉供水系统研究.  
② 山东省地质矿产局八〇一水文地质工程地质大队. 1988. 山东省济南市保泉供水水文地质勘探报告.

## 6 结论

通过上述分析与研究,可以得出以下结论:

(1)通过泉群区丰水期与枯水期 Na-Cl 和  $NO_3^-$

- ③ 中国地质环境监测院. 2014. 莱州湾南岸沿海平原海水入侵的鉴定报告.

## References

- Alcala F J, custodio E. 2008. Using the Cl/Br ratio as a tracer to identify the origin of salinity in aquifers in Spain and Portugal. *Journal of Hydrology*, 359: 189~207.
- Bruce B H, William B. 1979. Major geochemical processes in the evolution of carbonate—aquifer systems. *Journal of Hydrology*, 43: 287~312.
- Caetano Bicalho C, Batiot-Guילה C, Seidel J L, Van Exter S, Jourde H. 2012. Geochemical evidence of water source characterization and hydrodynamic responses in a karst aquifer. *Journal of Hydrology*, 450~451: 206~218.
- Cai Wutian, et al. 2013. Research on Connections between Jinan Karst Waters. Beijing: Geological Publishing House (in Chinese with English abstract).
- Chen Wenjun, Huang Xianqiang, Song Huaize, Dong Bingwei. 1981. Karst ground water in South China. *Acta Geologica Sinica*, (2): 149~160 (in Chinese with English abstract).
- Chen Zhenpeng. 1985. The study of water supply in Jinan under the preservation of springs. *Carsologica Sinica*, 3(1~2): 22~30 (in Chinese with English abstract).
- Dakin R A, Farvolden R N, Cherry J A, Fritz P. 1983. Origin of dissolved solids in groundwaters of Mayne Island, British Columbia, Canada. *J. Hydrol.*, 63: 233~270.
- Dang Mingde, Wang Xiaojun, Lu Min. 2003. Research on recharge path and spring-protection in Jinan. *Shandong Economic Strategy Research*, 4: 35~40 (in Chinese without English abstract).
- Davis S N, Whittemore D O, Fabryka-Martin J. 1998. Uses of chloride/bromide rations in studies of natural waters. *Ground Water*, Vol. 36: 338~350.
- Edmunds W M, Ma Jinzhu, Aeschbach-Hertig W, Kipfer R, Darbyshire D P F. 2006. Groundwater recharge history and hydrogeochemical evolution in the Minqin Basin, North West China. *Applied Geochemistry*, 21: 2148~2170.
- Edmunds W M. 1996. Bromine geochemistry of british groundwaters. *Mineralogical Magazine*, 60: 275~284.
- Edmunds W M. 2005. Contribution of isotopic and nuclear tracers to study of groundwaters. In: Aggarwal P K, Gat J R, Froehlich K F O, eds. *Isotopes in the Water Cycle: Past, Present and Future of a Developing Science*. Netherland: IEA, 171~192.
- Ettayfi N, Bouchaou L, Michelot J L, Tagma T, Warner N, Boutaleb S, Massault M, Lgourna Z, Vengosh A. 2012. Geochemical and isotopic (oxygen, hydrogen, carbon, strontium) constraints for the origin, salinity, and residence time of groundwater from a carbonate aquifer in the Western Anti-Atlas Mountains, Morocco. *Journal of Hydrology*, 438~439: 97~111.
- Fontes J C. 1981. Palaeowaters in Groundwater hydrology. In: Frita P, Fontes J C, eds. *Handbook of Environmental Isotope Chemistry*, Vd. I. The Terrestrial Environmental. A. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier, 273~287.
- Gao Dianqi. 1988. Current state of the hydrogeological environment and spring-protection in Jinan city. *Geology of Shandong*, 4(2): 90~98 (in Chinese with English abstract).
- Herczeg A L, Edmunds W M. 1999. Inorganic ions as tracers. In: Cook P G, Herczeg A L, eds. *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology*. Boston: Kluwer, 31~77.
- Horita J. 2005. Saline water. In: Aggarwal P K, Gat J R, Froehlich K F O, eds. *Isotopes in the Water Cycle: Past, Present and Future of a Developing Science*. Netherland: IEA, 271~287.
- Huang Qibo. 2013. Hydrochemistry characteristics and its effects factors of different types of groundwater in Fenyang area. *Acta Geologica Sinica*, 87(z1): 248~250 (in Chinese without English abstract).
- Li Tiexi, Li Lan, Liu Yejun. 2003. Systematic analysis of characteristics and effected elements of spring in Jinan city. *Shandong Land and Resources*, 19(3): 48~51 (in Chinese with English abstract).
- Marques J M, Graca H, Eggenkamp H G M, Neves O, Carreira P M, Matias M J, Mayer B, Nunes D, Trancoso V N. 2013. Isotopic and hydrochemical data as indicators of recharge areas, flow paths and water-rock interaction in the Caldas da Rainha-Quinta das Janelas thermomineral carbonate rock aquifer (Central Portugal). *Journal of Hydrology*, 476: 302~313.
- Matthess G. 1982. The properties of groundwater. New Jersey: John Wiley and Sons, 255.
- Melchiorre E, Dale Deborah, Mills James Jr, Chapman Brandon. 2005. Geochemical and stable isotope evidence for precipitation and groundwater sourcing of recharge at the Green Valley Site, Vigo County, Indiana. *Mine Water and the Environment* (2005), 24: 88~100.
- Mohammed N, Celle-Jeanton H, Huneau F, Le Coustumer P, Lavastre V, Bertrand G, Charrier G, Clauzet M L. 2014. Isotopic and geochemical identification of main groundwater supply sources to an alluvial aquifer, the Allier River valley (France). *Journal of Hydrology*, 508: 181~196.
- Moral F, Cruz-Sanjulian J J, Olias M. 2008. Geochemical evolution of groundwater in the carbonate aquifers of Sierra de Segura (Betic Cordillera, southern Spain). *Journal of Hydrology*, 360: 281~296.
- Salama R B, Otto C J, Fitzpatrick R W. 1999. Contributions of groundwater conditions to soil and water salinization. *Hydrogeology Journal*, 7: 46~64.
- Samborska K, Halas S, Bottrell S H. 2013. Sources and impact of sulphate on groundwaters of Triassic carbonate aquifers, Upper Silesia, Poland. *Journal of Hydrology*, 486: 136~150.
- Shang Guangyu. 1992. Research on water supply in Jinan under the preservation of springs. *Hydrology*, (S1): 10~14 (in Chinese without English abstract).
- Song Suhong, Shang Guangyu, Zhou Xihai. 2005. Probe into

ancient geographical history and trace to spring source in Jinan. *Groundwater*, 27 (2): 78 ~ 80 (in Chinese with English abstract).

- Wang Ruijiu. 1985. Isotope hydrogeology of the west mountain, Taiyuan. *Acta Geologica Sinica*, 4: 345~355 (in Chinese with English abstract).
- Williams M W, Yang Daqing, Liu Fengjing, Turk John, Melack John M. 2005. Controls on the major ion chemistry of the Urumqi River, Tian Shan, People's Republic of China. *Journal of Hydrology*, 172: 209~229.
- Xing Liting, Lu Min, Hu Lanying. 2006. Present situation and protection strategies for environmental problems of karst groundwater, in Jinan spring region. *Journal of Jinan University (Sci. & Tech.)*, 20(4): 346~349 (in Chinese with English abstract).
- Yang Qiaofeng, Wang Ruijiu, Xu Suning, Li Wenpeng, Wang Zhiyi, Mei Junjun, Ding Zhilei, Yang Peijie. 2016. Hydrogeochemistry and stable isotopes of groundwater from Shouguang, Laizhou and Longkou in the South coast aquifer of Laizhou Bay. *Acta Geologica Sinica*, 90(4): 801~817 (in Chinese with English abstract).
- Yin Xiulan, Li Wenpeng, Wang Juntao, Zhu Jin, Jiang Yue, Huo Chuanying, Li Ning, Xu Zicheng. 2010. Hydro-chemical and Isotopic Research in Chaiwopu Basin, Urumqi River Catchment. *Acta Geologica Sinica*, 84(3): 439~448 (in Chinese with English abstract).
- Zhou Yangxiao, Li Wenpeng. 2011. Groundwater monitoring, information systems, modelling and sustainable development. Science Press: 18~32 (in Chinese with English abstract).

## 参 考 文 献

- 蔡五田,等. 2013. 济南岩溶水系统水力联系研究. 北京:地质出版社.
- 陈文俊,黄显强,宋怀则,董炳维. 1981. 中国南方岩溶地下水. *地质学报*, (2): 149~160.
- 陈振鹏. 1985. 济南保泉供水研究. *中国岩溶*, 3(1~2): 22~30.
- 党明德,王晓军,陆敏. 2003. 对济南泉水的来源路径及其保泉问题的研究. *山东经济战略研究*, 4: 35~40.
- 高殿琪. 1988. 济南环境水文地质现状与保泉问题. *山东地质*, 4(2): 90~98.
- 黄奇波. 2013. 汾阳地区不同类型地下水水化学特征及影响因素. *地质学报*, 87(z1): 248~250.
- 李铁锡,李岚,刘业筠. 2003. 济南泉水特征及影响因素系统分析. *山东国土资源*, 19(3): 48~51.
- 商广宇. 1992. 济南保泉供水研究. *水文*, S1: 10~14.
- 宋苏红,商广宇,周希海. 2005. 追远古地史,溯济南泉源. *地下水*, 27(2): 78~80.
- 王瑞久. 1985. 太原西山的同位素水文地质. *地质学报*, 4: 345~355.
- 邢立亭,陆敏,胡兰英. 2006. 济南泉域岩溶水环境现状与保护对策. *济南大学学报(自然科学版)*, 20(4): 346~349.
- 杨巧凤,王瑞久,徐素宁,李文鹏,王志一,梅军军,丁志磊,杨培杰. 2016. 莱州湾沿岸寿光、莱州和龙口地下水的稳定同位素与地球化学. *地质学报*, 90(4): 801~817.
- 殷秀兰,李文鹏,王俊桃,朱瑾等. 2010. 新疆柴窝堡盆地地下水化学及稳定同位素研究. *地质学报*, 84(3): 439~448.
- 周仰效,李文鹏主编. 2011. 地下水监测信息系统模型及可持续开发. 北京,科学出版社: 18~32.

## Hydro-Chemical and Isotopic Study of the Karst Spring Catchment in Jinan

YIN Xiulan<sup>1)</sup>, WANG Qingbing<sup>2)</sup>, FENG Wei<sup>1)</sup>

1) *China Institute of Geo-Environmental Monitoring, Beijing, 100081;*

2) *Shandong Station of Geo-Environmental Monitoring, Jinan, 250014*

### Abstract

Groundwater is an essential source of water for socio-economical development and ecosystem maintenance in karst spring catchment in Jinan. The paper analyzed hydro-chemistry and isotopic features for the samples from discharge area in the karst spring catchment using tracers such as ions (Cl, NO<sub>3</sub>, Mg, Ca, HCO<sub>3</sub> and SO<sub>4</sub>), trace elements (Br, Ba and Sr) and sulfur isotope (<sup>34</sup>S), coupled with hydrological and geological background of this area. Hydro-chemical and isotopic analysis reveals different sources of recharge and flow paths during drought and raining periods. There are three series of springs in the catchment. Flow path of Heihu Spring is to discharge directly from the Ordovician limestone, Baotu Spring flow out from the Ordovician limestone and Quaternary sediments, and Wulong Springs, Pearl Spring and #53 well flow through the weak of quaternary sediments and contact zone between limestone and intrusive rock. Groundwater in the spring catchment is recharged from the mixed water of the Ordovician karst water and silicate rock fissure water during raining period, but it is recharged mainly from the Ordovician karst water during dry season. Sulfur of groundwater in this area mainly comes from burning coal, and shows a rising trend.

**Key words:** hydro-chemistry;  $\delta D$  &  $\delta^{18}O$  isotopic; groundwater; spring; recharge