

doi: 10.12029/gc20220405

孙厚云, 孙晓明, 卫晓锋, 陈自然, 刘卫, 黄行凯, 李霞, 殷志强, 刘文波. 2022. 河北承德偏硅酸矿泉水成因模式: 岩石风化与水岩作用证据[J]. 中国地质, 49(4): 1088–1113.

Sun Houyun, Sun Xiaoming, Wei Xiaofeng, Chen Ziran, Liu Wei, Huang Xingkai, Li Xia, Yin Zhiqiang, Liu Wenbo. 2022. Formation mechanism of metasilicate mineral water in Chengde, Hebei Province: Evidence from rock weathering and water–rock interaction[J]. Geology in China, 49(4): 1088–1113(in Chinese with English abstract).

河北承德偏硅酸矿泉水成因模式: 岩石风化与水岩作用证据

孙厚云^{1,2}, 孙晓明^{1,3}, 卫晓锋², 陈自然², 刘卫⁴,
黄行凯², 李霞³, 殷志强³, 刘文波³

(1. 中国地质大学(北京)水资源与环境学院, 北京 100083; 2. 北京矿产地质研究院有限责任公司, 北京 100012; 3. 中国地质环境监测院, 北京 100081; 4. 华北地质勘查局五一四地质大队, 河北承德 067000)

摘要:【研究目的】承德地处京津冀水源涵养功能区, 矿泉水资源丰富, 研究其赋存分布与形成机制对矿泉水可持续利用与水源涵养优化具有重要意义。【研究方法】采用岩石地球化学和水化学分析、化学风化指数、矿物表面微观形态分析, 同位素示踪等方法系统梳理了研究区地下水偏硅酸空间分异的影响因素, 从岩石风化与水化学耦合角度探讨了偏硅酸矿泉水的成藏机制。【研究结果】结果表明: 研究区常温水体偏硅酸含量达 30 mg/L 以上样品占比达 5.16%, 地热水偏硅酸平均含量达 61.76 mg/L。偏硅酸矿泉水成藏受岩石风化和地质构造控制, 风化酸性介质影响, 水化学形成作用制约。风化敏感程度愈高, 易风化矿物含量愈高的含水介质赋存地下水偏硅酸含量愈高。研究区硅酸盐岩总体处于初等化学风化——长石类矿物和辉石等镁铁质矿物风化形成高岭石、蒙脱石和伊利石阶段。构造深部幔源 CO₂、工矿活动和人类生产生活输入的外源硫酸和硝酸共同参与岩石风化脱硅过程, 偏硅酸矿泉水、地热水温泉出露处多为构造复合部位或主干断裂与次级断裂的交汇部位。【结论】承德市偏硅酸矿泉水成因模式可概括为构造断裂深循环淋溶型、风化裂隙浅循环淋溶型和层间孔隙裂隙–补给富集埋藏型 3 类。植被覆盖较好的玄武岩、火山碎屑岩、陆源碎屑岩流域山前宽缓沟谷与导水断裂交汇带, 侵入岩导水导热断裂带、侵入岩与围岩接触带, 花岗岩、片麻岩和陆源碎屑岩与碳酸盐岩接触带为偏硅酸矿泉水开采潜力区。

关键词: 偏硅酸矿泉水; 水文地球化学; 岩石风化; 水岩相互作用; 水文地质调查工程; 承德; 河北省

创新点: (1) 从岩石风化与水岩作用水化学耦合角度探讨了偏硅酸矿泉水的成藏机制; (2) 系统总结了承德市偏硅酸矿泉水空间分布的影响因素与成因模式。

中图分类号: P641.5 文献标志码: A 文章编号: 1000–3657(2022)04–1088–26

Formation mechanism of metasilicate mineral water in Chengde, Hebei Province: Evidence from rock weathering and water–rock interaction

SUN Houyun^{1,2}, SUN Xiaoming^{1,3}, WEI Xiaofeng², CHEN Ziran², LIU Wei⁴,

收稿日期: 2021–3–23; 改回日期: 2021–12–28

基金项目: 中国地质调查局项目“承德市生态文明示范区综合地质调查”(DD20190822)和“地球关键带生态地质调查”(DD20190536)资助。

作者简介: 孙厚云, 男, 1990 年生, 博士生, 研究方向水文地球化学与环境地球化学; E-mail: shyun@cugb.edu.cn。

HUANG Xingkai², LI Xia³, YIN Zhiqiang³, LIU Wenbo³

(1. School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences(Beijing), Beijing 100083, China; 2. Beijing Institute of Geology for Mineral Resources Co., Ltd., Beijing 100012, China; 3. China Institute of Geo-Environment Monitoring, Beijing 100081, China; 4. 514 Brigade of North China Geological Exploration Bureau, Chengde 067000, Hebei, China)

Abstract: This paper is the result of the hydrogeological survey engineering.

[Objective] The orientation of Chengde City's primary function of ecological environment in Beijing-Tianjin-Hebei Urban Agglomeration is a water conservation area due to its abundant water resource endowment. It is of great significance to clarify the occurrence, spatial variation, and formation mechanism of metasilicate mineral water for the sustainable utilization of water resources and the optimization of water conservation. **[Methods]** Multivariate statistical analysis, rock-wreathing lithochemical, hydrogeochemical, and multiple isotopic ($\delta D, \delta^{18}O$ and $\delta^{13}C$) approaches were systematically conducted to identify the influencing factors of the enrichment and spatial variation of metasilicic acid in groundwater in the study area under a water-rock interaction perspective of the Earth's Critical Zone. **[Results]** The results showed that the normal temperature water samples with soluble SiO_2 concentrations higher than 30 mg/L accounted for 5.16%, while the average concentration of soluble SiO_2 of geothermal water reaches 61.76 mg/L. The enrichment of soluble SiO_2 in groundwater was controlled by the rock-weathering desilicization process and water yield property and transmissivity of geological structures, simultaneously restricted by the recharge of weathering medium acidic substances and hydrochemical formation process in aqueous porous media. The higher the weathering sensitivity of water-bearing media, or the higher the content of easily weathered minerals in exposed strata, the higher the concentration of soluble SiO_2 in aquifers tend to obtain. The hypogene silicate rock of the study area was generally in the primary chemical weathering stage that kaolinite, montmorillonite, and illite were formed during the dissolution of feldspar minerals, pyroxene, and other mafic minerals. The mantle-derived CO_2 , exogenous sulfuric acid, nitric acid generated by mining, artificial and agricultural activities were demonstrated to be jointly involved in the rock weathering process. The metasilicate mineral water and geothermal springs were mostly occurring or exposed in the composite parts of the structure or the intersection of main and secondary faults. **[Conclusions]** The genetic model of metasilicate mineral water in Chengde City can be generalized into three types: Deep circulation leaching of tectonic faults, shallow circulation leaching of weathered fissures, and interlayer pore and fracture-recharge enrichment burial type. The intersection zones of the piedmont wide-gentle valley and the water-transmitting faults in the basalt, pyroclastic rock, terrigenous clastic rock basin with high vegetation coverage, water-thermal conduction fracture zone of intrusive rock, contact zones between the intrusive rocks and surrounding rocks, carbonate rocks and granite, gneiss or terrigenous clastic rocks turn out to be the potential exploitation areas of metasilicate mineral water in the bulk horizons.

Key words: metasilicate mineral water; hydrochemistry; rock weathering; water-rock interaction; hydrogeology survey engineering; Chengde; Hebei Province

Highlights: (1)The forming mechanism of metasilicate mineral water were clarified under an Earth's Critical Zone perspective based on coupled rock-wreathing lithochemical and water-rock interaction hydrogeochemical approaches. (2)The genetic model of metasilicate mineral water, controlling and influencing factors for spatial variation of groundwater soluble SiO_2 in Chengde were systematically summarized in this paper.

About the first author: SUN Houyun, male, born in 1990, doctor candidate, engaged in the research on hydrogeochemistry and environmental geochemistry; E-mail: shyun@cugb.edu.cn.

Fund support: Supported by the project of China Geological Survey (No. DD20190536, No. DD20190822).

1 引言

中国天然饮用矿泉水资源丰富,其中以偏硅酸矿泉水开发利用最为广泛,东北和华北地区松嫩平原西北部、西辽河南部、太行山、燕山山前地带是中

国重要的矿泉水开发利用基地(周训等, 2010; Liang et al., 2013)。承德市横跨内蒙古高原、燕山山地和华北平原三大地貌单元,分布潮河、滦河、辽河和大凌河四大水系,水资源量居京津冀首位,为京津唐输送优质水源。承德是京津生态安全的绿

色屏障,定位于建设京津冀“城市群水源涵养功能可持续发展示议程创新示范区”。区内矿泉水资源丰富,打造“华北水产业基地矿泉水城”是其“水源涵养功能区可持续发展示范区”建设的重要内容之一。查明区内矿泉水的赋存与分布规律,地下水偏硅酸富集的岩石风化与水文地球化学耦合成因机制,对承德市矿泉水可持续开发利用及水源涵养优化,支撑京津冀水源涵养功能和生态文明建设具有重要意义。

偏硅酸矿泉水的水化学形成以溶滤作用为主(周训等,2010),受地质构造环境(构造运动、地质发展史)、岩石的岩相组成(风化程度、矿物组分、矿物溶解度、 SiO_2 丰度)、水动力条件(径流途径、水交替强度)、水化学特征(CO_2 含量、pH值)等因素影响(苏春利等,2003;Kim et al., 2019;孙岐发等,2020;孙厚云等,2020a, b)。地下水中偏硅酸主要来源于硅酸盐岩的风化脱硅溶滤作用,极少直接来源于晶质二氧化硅的水合作用(沈照理,1993),故此硅酸盐的风化地球化学行为对偏硅酸矿泉水的形成至关重要。偏硅酸矿泉水的形成受控于岩石风化和水化学作用机制,但以往研究多侧重于从水化学演化角度探讨偏硅酸的水化学成因,对不同类型岩石风化差异对偏硅酸矿泉水成藏影响的对比探讨相对较少,一定程度上忽视了岩石风化机制对地下水偏硅酸富集的影响。承德市岩性分布多样,构造断裂发育,地热资源丰富,硫化物金属矿床分布广泛,影响岩石风化的 CO_2 碳汇来源复杂多样,不同程度上决定了地下水中偏硅酸富集的水岩作用过程。本次研究从岩石风化和水化学形成耦合分析的角度,采用岩石地球化学和水化学分析、多元统计、岩石化学风化指数、同位素示踪等方法探讨了承德市偏硅酸矿泉水的赋存规律和形成机理。

2 研究区概况

承德市位于冀北燕山山地东段,地形自北向南呈台阶式降低,由坝上高原、燕山山脉中低山、燕山南麓丘陵逐步过渡为华北平原区。大地构造位置处于欧亚大陆边缘活动带,华北陆块北缘燕山沉陷带与高原后背斜过渡带,断裂褶皱构造较为发育。区内由北向南展布康保—围场(F_1)、丰宁—隆化(F_2)、大庙—娘娘庙(F_3)、兴隆—喜峰口

(F_7)四大东西向断裂,另有上尚义—平泉(F_4)、黄旗—乌龙沟(F_5)、平坊—桑园(F_6)等北东—北北东向深断裂(图1)(孙厚云等,2020a;朱雪芹等,2020)。独特的构造格局使得区内主要地层分布亦具有空间分带规律,由北向南分别为第四系风成沙,新近系汉诺坝玄武岩;侏罗系和白垩系的中酸性流纹岩、凝灰岩、安山岩;侏罗纪、二叠纪、石炭纪和新太古代花岗岩以及侏罗纪二长花岗岩、碱性花岗岩,太古宙闪长岩、斜长岩杂岩体以及侏罗纪、二叠纪正长岩建造;陆相砂砾岩、砂岩、页岩,碳酸盐岩白云岩,古元古界的片岩、片麻岩(王京彬等,2020;孙厚云等,2020a, c)。

承德市属典型大陆性季风型半干旱半湿润气候,年平均降水量542.77 mm,降雨量总体由北向南逐步递增,地下水水位年际变化显著。区内水系发育,横跨三大流域单元,西侧属潮河、白河和蓟运河流域,位于北京密云水库上游山前地带;中部属滦河流域,占承德全区的72.5%;东侧属辽河流域,分布辽河和大凌河水系(Chen et al., 2021)。地下水赋存类型以松散岩类孔隙水、基岩裂隙水和岩溶水3类为主。北侧坝上地区分布第四系松散岩类孔隙水、玄武岩基岩风化裂隙水和孔洞裂隙水、安山岩和流纹岩基岩裂隙水;中部燕山山地分布侵入岩—变质岩构造裂隙、风化带网状基岩裂隙水,砂岩裂隙孔隙水;南侧分布碳酸盐溶洞、溶孔和溶隙岩溶裂隙水(张雪,2012;孙厚云等,2020a;杨会峰等,2021)。承德市总体属浅切割的剥蚀侵蚀山地地貌,含水层富水性总体相对较弱,地下水补给来源主要为大气降水。区内地下水流向受地形地貌控制,总体呈西北向东南方向。区内河谷和山间沟谷地带多分布风积粉细砂、冲洪积砂砾石、碎石土等,透水性相对较好,河谷带地下水垂向运动较明显。地下水主要以泉形式排泄,同时受蒸发排泄、基流排泄和人工开采等影响。区内特殊的高原至平原过渡带地貌为流域大气降水产汇流和地下水运动提供了有利条件,使得大气降水、地表水和地下水相互转化作用强烈,地下水径流速度相对较快,更新速率高,岩石矿物溶滤作用强烈,地下水动态季节性变化明显。与此同时,承德市地处京津冀生态屏障区,植被覆盖度高,为区内岩石风化提供了丰富的有机碳库(孙厚云等,2022)。

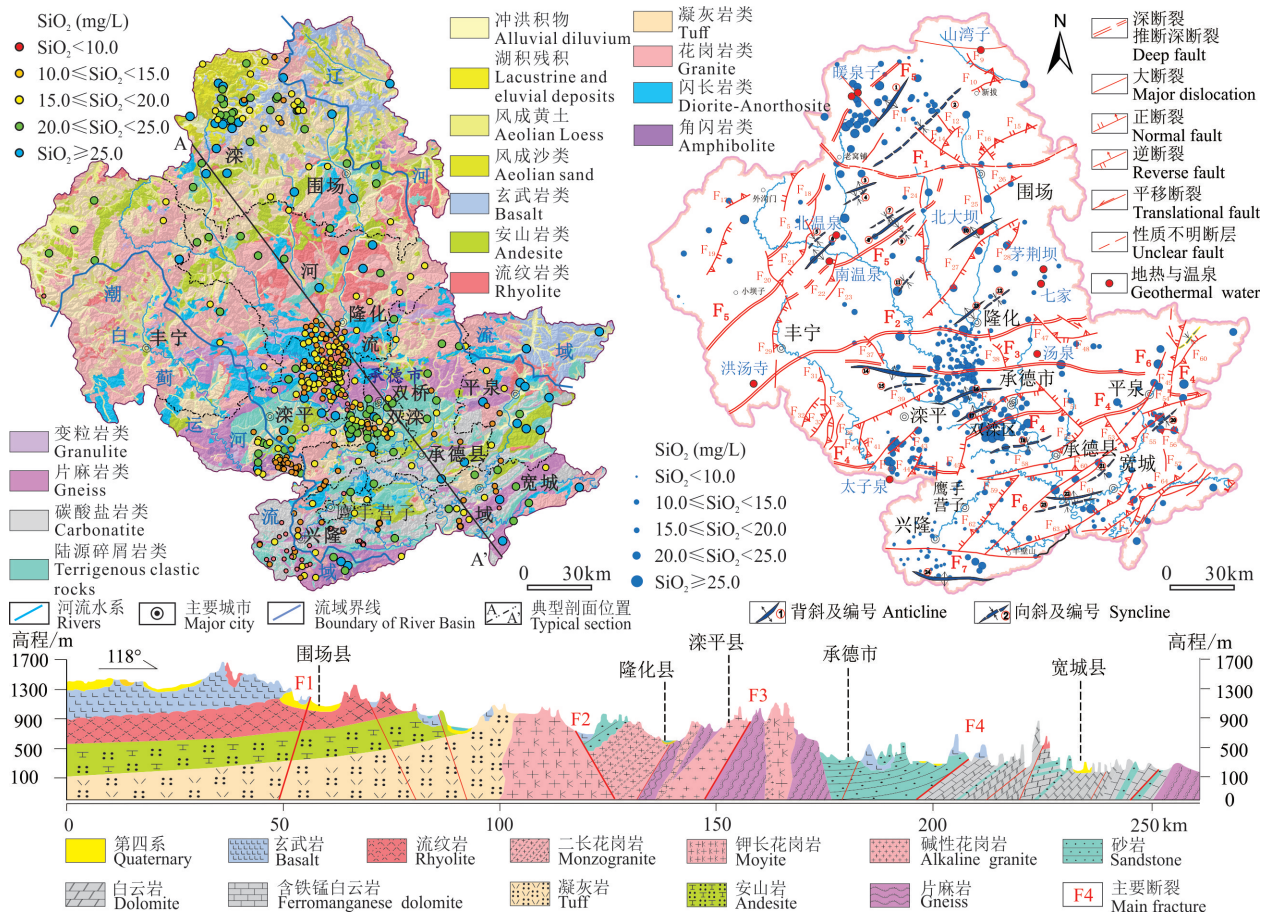


图1 研究区地质建造分区,水样偏硅酸含量与构造耦合分布图
Fig.1 Geological formation, sampling sites and coupling distribution of soluble SiO₂ concentration and structure

3 材料与方法

3.1 样品采集与测试

样品采集主要分水化学和岩土样品两个部分,水样共采集454件,其中井水(民井、机井、钻孔)302件,泉102件,地表水(河流、湖库和矿坑积水)22件,地热水(温泉和地热井,含收集)24件,大气降水样品4件;具体样点分布位置见图1。水质 δD 、 $\delta^{18}O$ 同位素样品133件(含收集地热水 δD 、 $\delta^{18}O$ 同位素33组), $\delta^{13}C$ 样品20组。水样采集使用500mL PET塑料瓶经封口膜密封保存,清洗及保护剂添加参照水质采样样品的保存和管理技术规定执行。水质全分析测试参照饮用天然矿泉水检验(GB 8538-2016)方法完成, K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Sr^{2+} 采用火焰原子吸收光谱仪(ICP-97), SO_4^{2-} 和 Cl^- 采用离子色谱仪分析测定, Mg^{2+} 检出限为0.02 mg/L,其他离子检出限为0.05 mg/L;游离 CO_2 、 HCO_3^- 用盐酸滴定法

测定;可溶性 SiO_2 采用分光光度计法测定,检出限为0.1 mg/L,最低检测质量为5 μg 。测试结果根据离子平衡原理进行误差分析,样品化学分析误差均小于5%。水质 δD 和 $\delta^{18}O$ 同位素采用气体同位素比质谱IRMS(Thermo Fisher Delta V)分析测定, $\delta^{13}C$ 采用加速器质谱仪(AMS)测定,测量精度为 $\pm 0.3\text{‰}$ 。采集不同岩性岩石风化垂向剖面土壤、风化层和新鲜基岩样品共937件,测试指标为主量元素 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O 和 P_2O_5 ,测试仪器采用波长色散X荧光光谱仪(ARL Advant XP+/2413)。土壤(岩石、风化层)元素全量分析 SiO_2 和 P_2O_5 检出限为0.1%, Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 Na_2O 和 K_2O 检出限为0.05%。

3.2 数据分析方法

采用SPSS对水化学数据进行描述性统计和相关分析,确定各样品的舒卡列夫水化学类型。通过水化学主要组分与岩石类型、土地利用及地表植被

覆盖度 NDVI 的冗余分析 (Redundancy analysis, RDA) 识别地下水偏硅酸分布对不同环境因子的响应程度。通过岩矿鉴定, 矿物表面微观形态分析, 化学风化砖红壤化指数 IOL (Index of lateritisation)、化学蚀变指数 CIA (Chemical index of alteration)、镁铁质蚀变指数 MIA (Mineralogical index of alteration) 和斜长石蚀变指数 PIA (Plagioclase index of alteration) 评价不同岩组风化过程中硅的释放机制。结合水化学图解、矿物溶解沉淀平衡特征、同位素示踪等方法阐明地下水中偏硅酸富集的水化学形成过程与岩石风化制约因素。

4 结果与讨论

4.1 偏硅酸与主要水化学组分总体分布

4.1.1 水体偏硅酸总体分布特征

对水样数据统计 (表 1) 表明, 426 件常温水样 (温度 < 25°C) 中, 偏硅酸含量大于 30 mg/L 样点共 22 处, 占常温水样的 5.16%。偏硅酸含量大于 25 mg/L 样点共 73 处, 占常温水样的 17.12%。全区井、泉和地表水样品偏硅酸含量平均分别为 19.21 mg/L、14.38 mg/L 和 18.01 mg/L, 变异系数 (Cv) 分别为 0.30、0.41 和 0.76。井水中偏硅酸含量相对较高, 最

为稳定; 地表水偏硅酸含量波动相对最大, 常温样品偏硅酸极高值点 (57.31 mg/L) 为卸甲营矿集区钒钛磁铁矿露天采坑内积水。地表水相对地下水更易受生活污水、工矿活动和农业活动等影响, 偏硅酸含量空间分异程度相对最高。部分泉点具近源补给-近源排泄特征, 水化学受降雨作用控制, 地下水径流快, 溶滤作用时间相对较短, 使得泉偏硅酸含量相对最低。地热水偏硅酸含量普遍较高, 范围为 19.76~123.50 mg/L, 平均达 61.76 mg/L, 深大断裂周边地热水与浅层地下水的对流混合, 可能亦是部分浅层偏硅酸矿泉水的形成原因之一。

由图 1 知, 水样偏硅酸高值点分布较为分散, 主要分布 5 处高值区, 一处为北侧坝上玄武岩和安山岩-流纹岩分布区, 与区内已有研究偏硅酸型矿泉水主要分布于承德北部地区新近纪汉诺坝玄武岩和白垩纪至侏罗纪流纹岩-凝灰岩-安山岩地层中 (苏宏建等, 2019) 结论相一致。一处为隆化县七家至茅荆坝一带, 位于康保-围场和丰宁-隆化深大断裂间的次级断裂带周围, 即七家温泉地热异常区周边, 推测深部富硅地热水与浅部地下水对流混合, 及深部幔源 CO₂ 上逸参与水岩作用有关。一处为滦平县黄木局子-金鸡沟-青石垛 (千背梁) 一

表 1 研究区水化学参数统计

Table 1 Statistics of hydrochemical parameters of the study area

类别	项目	TDS	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SiO ₂	Si ²⁺	游离 CO ₂	pH
井	Min	83.73	0.17	1.85	0.95	0.04	2.92	0.05	0.16	0.01	2.66	0.07	ND	6.72
	Max	6484.00	106.50	253.10	344.44	86.08	540.00	600.00	350.07	607.39	42.54	6.20	84.66	9.92
	Mean	497.20	4.02	24.86	92.73	19.09	214.61	84.45	31.99	53.79	19.21	0.63	8.64	7.57
	Cv	0.85	2.08	0.90	0.52	0.62	0.37	0.84	1.13	1.31	0.30	0.94	1.35	0.05
泉	Min	68.29	0.49	1.79	7.86	1.90	24.10	0.05	0.39	0.01	6.98	0.04	ND	6.44
	Max	766.20	7.43	42.37	156.20	41.00	398.00	222.70	33.55	58.43	39.84	1.69	60.20	9.29
	Mean	249.21	1.66	9.73	47.12	13.60	152.67	39.61	7.99	16.97	17.48	0.26	14.38	7.49
	Cv	0.52	0.75	0.65	0.55	0.70	0.54	1.04	0.75	0.82	0.41	0.98	1.02	0.06
地表水	Min	85.31	0.96	2.39	4.14	3.57	56.20	5.00	2.00	0.01	1.18	0.07	ND	6.79
	Max	738.87	16.20	151.00	82.99	41.95	253.23	302.62	79.20	56.48	57.31	1.10	7.39	8.54
	Mean	309.76	4.59	31.48	47.42	12.64	151.26	54.65	22.16	10.14	16.35	0.34	18.01	7.96
	Cv	0.56	0.90	1.41	0.50	0.69	0.34	1.27	0.97	1.28	0.76	0.56	0.65	0.06
地热水	Min	302.00	2.16	8.93	1.64	0.12	63.50	8.24	7.10	0.10	19.76	0.17	0.10	6.08
	Max	2559.13	10.00	682.50	85.01	25.43	1657.76	387.20	56.70	21.94	123.50	0.20	148.00	8.88
	Mean	780.50	5.33	186.26	21.97	3.93	280.98	179.35	36.51	6.12	61.76	0.19	25.62	8.03
	Cv	0.61	0.39	0.77	0.89	1.88	1.29	0.72	0.33	1.37	0.44	0.12	1.88	0.07
大气降水	Min	8.01	0.01	0.24	0.43	0.03	5.64	0.94	0.20	0.01	0.16	—	2.07	6.40
	Max	122.14	0.45	5.75	25.07	4.88	126.85	19.18	3.38	0.67	0.16	—	2.07	6.40
	Mean	47.18	0.28	2.08	9.17	1.70	48.27	7.49	1.33	0.34	0.16	—	2.07	6.40
	Cv	0.85	1.52	1.50	1.62	1.41	1.41	1.35	1.34	1.37	—	—	—	—

注: Min 表示最小值; Max 表示最大值; Mean 表示均值; Cv 表示变异系数; ND 表示未检出; pH 无量纲, 其余单位为 mg/L。

带花岗岩和斑状花岗岩与围岩接触带,滦平至双滦区红旗一大庙—黑山钒钛磁铁矿斜长岩体周边,水体偏硅酸富集除受地质构造环境控制外,亦受矿业开采活动影响,金属矿床硫化物氧化产酸(H_2SO_4)和矿山酸性废水(Acid mine drainage, AMD)参与岩石风化溶解,加速了水中偏硅酸的富集。承德南部平泉市东侧尚义—平泉深大断裂周边玄武岩、安山岩和片麻岩出露区,兴隆至宽城兴隆—喜峰口深大断裂一带片麻岩和陆源碎屑砂砾岩分布区亦有地下水偏硅酸高值区。

4.1.2 水化学组成特征及水化学类型

由水样水化学组分统计(表1)可知,井水和泉水pH值范围分别为6.72~9.92,6.44~9.29,变异系数(C_v)均小于0.10,pH值较稳定,多呈中性—弱碱性。井水TDS平均为497.20 mg/L,为低矿化度淡水,局部矿区和农用地及建设用地周围水体TDS含量较高,最高为6484.00 mg/L。泉水TDS含量平均为249.21 mg/L,显著低于地下水。地表水pH值范围为6.79~8.54,TDS含量平均为309.76 mg/L,略高于泉水。井水优势阳离子为 Ca^{2+} ,其次为 Na^+ 和 Mg^{2+} ,优势阴离子为 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} ,部分井水 NO_3^- 和 Cl^- 为优势阴离子,水体TDS含量波动相对较大。泉水优势阳离子为 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} ,优势阴离子为 HCO_3^- ,水化学主要离子平均含量均低于井水。地表水优势阳离子为 Ca^{2+} 和 Na^+ ,优势阴离子为 HCO_3^- ,其 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} 和 HCO_3^- 平均含量低于地下水, SO_4^{2-} 和 Cl^- 平均含量低于地下水,高于泉水; NO_3^- 含量低于井和泉, K^+ 和 Na^+ 平均含量高于井点和泉点。地表水、泉和井水中游离 CO_2 平均含量分别为18.01 mg/L、14.38 mg/L和8.64 mg/L,呈逐渐降低趋势,而地表水、泉和井水中偏硅酸和 HCO_3^- 含量呈依次增高特征,与大气降水入渗和地下水径流过程中,溶滤作用消耗 CO_2 生成 HCO_3^- 并释出可溶性偏硅酸有关。与此同时,区内降雨呈弱酸性并含有丰富的侵蚀性 CO_2 ,有利于降雨入渗过程中溶滤作用的发生。地热与温泉水优势阳离子为 Na^+ ,优势阴离子为 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} ,部分温泉水为富碳酸地下水,游离 CO_2 含量最高达148.00 mg/L,幔源 CO_2 含量丰富的地热流体循环过程中有利于岩石矿物的溶解,使得可溶性 SiO_2 明显升高。

根据水化学舒卡列夫分类,区内73处偏硅酸含

量大于25 mg/L,样品水化学类型以 HCO_3^-Ca 、 $HCO_3^-Na \cdot Ca$ 和 $HCO_3^-Ca \cdot Mg$ 型为主,各占39.73%、16.44%和13.70%,另有其他水化学类型样品19处。围场山湾子和御道口地热水中 HCO_3^- 占绝对优势,属开放型水化学类型 HCO_3^-Na 型,七家—茅荆坝、北大坝、洪汤寺和汤泉等温泉水水化学类型以 $HCO_3^-SO_4^-Na$ 和 SO_4^-Na 型为主。研究区地下水总体流向上,含水岩组分区由西北至东南呈分带特征,分别为玄武岩类、火山岩(流纹岩—安山岩—凝灰岩)类、花岗岩类、角闪—闪长岩类(钒钛磁铁矿赋矿岩体)、陆源碎屑岩类、碳酸盐岩类和片麻岩类(图1剖面)。坝上高原孔隙裂隙水区39件玄武岩区水样水化学类型以 $HCO_3^-Ca \cdot Mg$ 为主,占58.97%,其次为 HCO_3^-Ca 和 $HCO_3^-Na \cdot Ca$ 型,各占10.26%;火山岩区(73件)水化学类型以 HCO_3^-Ca 和 $HCO_3^-SO_4^-Ca$ 型为主,分别占54.79%和20.55%。中部燕山山地侵入岩裂隙水区花岗岩(59件)和角闪—闪长岩(37件)区水样化学类型以 HCO_3^-Ca 和 $HCO_3^-SO_4^-Ca$ 型为主,花岗岩区各占45.76%和33.90%,而角闪—闪长岩区 $HCO_3^-SO_4^-Ca$ 型水样占比达78.38%,硫化物金属矿赋矿岩体周围水体 SO_4^{2-} 含量显著升高。南部燕山山地基岩孔隙裂隙和岩溶裂隙水水化学类型较为多样,以 HCO_3^-Ca 、 $HCO_3^-SO_4^-Ca$ 和 $HCO_3^-Ca \cdot Mg$ 型为主,兴隆至宽城一带 $HCO_3^-SO_4^-Ca \cdot Mg$ 型水样占比显著增加,与白云岩的溶滤作用有关。另外,区内河谷第四系松散岩类孔隙水水化学类型以 HCO_3^-Ca 和 $HCO_3^-SO_4^-Ca$ 型为主,分别占45.16%和40.32%。

Piper(1944)水化学图解能直观反映水化学主要离子的组成特征,辨别水化学形成与演化的控制因素,还能一定程度上反映水化学组分来源的岩石风化端元(Dogramaci et al., 2017; Xu et al., 2021)。如图2所示,玄武岩和火山岩区水样点总体位于Piper图的1/3/5区,水体碱土金属(Ca^{2+} 、 Mg^{2+})毫克当量百分比超过碱金属离子(Na^+ 、 K^+),弱酸根(HCO_3^-)毫克当量百分比超过强酸根离子(Cl^- 、 SO_4^{2-}),地下水离子含量主要受溶滤作用影响,水化学形成受硅酸盐岩石风化和大气降水作用共同控制。花岗岩和角闪—闪长岩区、陆源碎屑岩和片麻岩区水样分布较为分散,阴离子 SO_4^{2-} 含量波动范围较大。一方面与侵入岩山地局部小型盆地地下水循环交替速率相对放

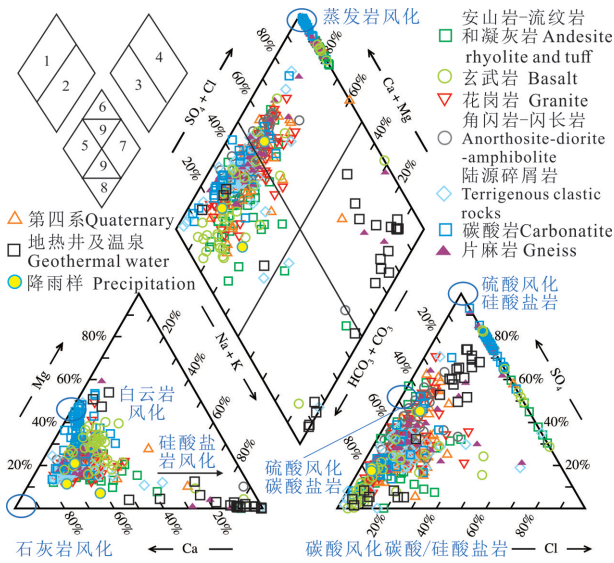


图2 研究区水样水化学Piper图
Fig.2 Piper diagram of hydrochemical parameters

缓,蒸发浓缩作用增强有关,另一方面则与矿业采掘等人类活动影响有关。大庙杂岩体为钒钛磁铁矿赋矿岩体,部分花岗岩体和片麻岩为金属矿床围岩,硫化物含量相对较高,使得部分水体位于1/4/6区, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 毫克当量百分比占绝对优势,与硫酸参与硅酸盐岩风化作用有关。碳酸盐岩区地层主要为白云岩,水样主要分布于1/3/5区,与白云石风化溶滤作用有关;部分样品较集中分布于1/4/6区,与白云岩中蒸发盐石膏和硬石膏的溶滤作用有关。此外,研究区地热温泉和部分混合水样在2/4/7区和2/7/8均有分布,Cl⁻含量显著低于华北断陷盆地封闭

型热田(Wang et al., 2020),区内北侧温泉为岩浆热源型,地热水化学组分主要受硅酸盐岩岩石风化作用控制,而南侧热储盖层为碳酸盐岩,水化学控制因素为碳酸盐溶滤作用。

4.2 水化学对岩性和土地利用类型的响应

包气带和含水介质的岩石结构特征和矿物组成制约着水岩作用(Water-rock interaction, WRI)过程,流域产汇流过程与下垫面岩石类型和地表覆被(土地利用类型和景观格局)密切相关,岩石矿物组成、地下水径流条件直接影响着地下水的水化学组成(Gibbs, 1970; Fan et al., 2015; 孙厚云等, 2018)。为进一步阐明岩石类型和土地利用对偏硅酸矿泉水空间分布的影响,采用RDA分析和Pearson相关分析(图3,图4和表2),剖析不同环境因子对水化学组成的影响程度。

4.2.1 地层岩性

对地下水偏硅酸含量响应程度较高的岩性为玄武和火山岩(图4),由图3知,不同岩性分区地下水偏硅酸含量平均值大小关系为玄武岩>火山岩>陆源碎屑岩>花岗岩>第四系>角闪-闪长岩>片麻岩>碳酸盐岩。玄武岩、火山岩和陆源碎屑砂岩区地下水偏硅山含量相对较高,玄武岩区地下水偏硅酸范围为11.29~33.20 mg/L,平均达22.91 mg/L;火山岩和陆源碎屑岩区地下水偏硅酸含量平均为21.31 mg/L和19.39 mg/L。碳酸盐岩区地下水偏硅酸平均含量相对最低,为14.87 mg/L,与碳酸盐岩矿物成分中SiO₂含量较低有关。其他岩性分区内地下水偏硅

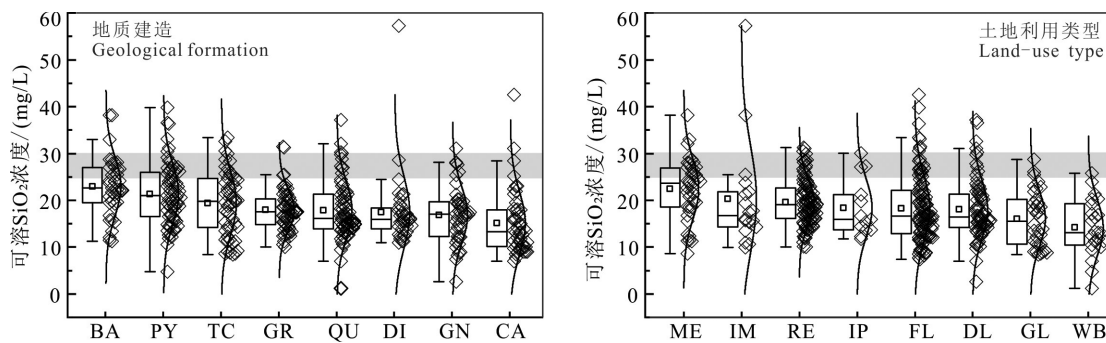


图3 不同地质建造和土地利用类型分区水体可溶性SiO₂浓度

BA—玄武岩;PY—火山碎屑岩;TC—陆源碎屑岩;GR—花岗岩;QU—第四系;DI—闪长岩;GN—片麻岩;CA—碳酸盐;ME—草地;IM—工矿用地;RE—住宅用地;IP—水浇地和水田;FL—林地;DL—旱地;GL—园地;WB—水域滩涂

Fig.3 Statistical boxplot of soluble SiO₂ concentration in different geological formations and land-use types

BA—Basalt; PY— Pyroclastic rock; TC— Terrigenous clastic rocks; GR—Granite; QU—Quaternary; DI—Diorite; GN—Gneiss; CA—Carbonate; ME—Meadow; IM— Industrial and mining land; RE— Residential land; IP— Irrigated land and paddy fields; FL— Forest land; DL— Dryland; GL—Garden land; WB—Water beach

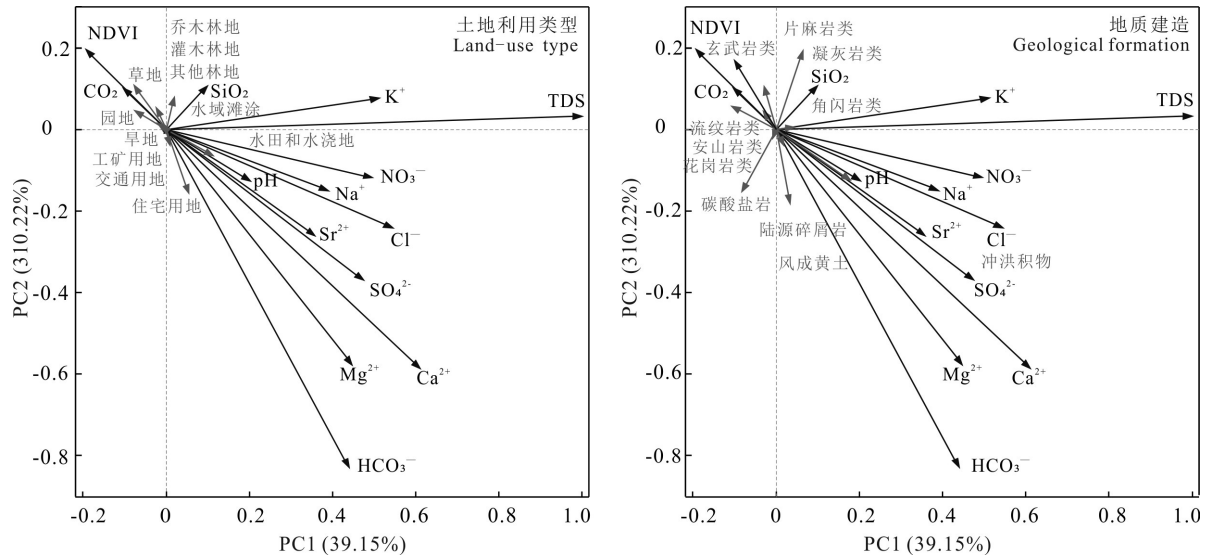


图4 地下水水化学组分与地质建造和土地利用类型RDA对应分析

Fig.4 RDA ordination graph between hydrochemical parameters and geological formation, land-use types

酸含量平均值在 16.93~17.93 mg/L,角闪-闪长岩区地下水偏硅酸含量变异系数为0.44,仅次于白云岩区(0.45),存在高异常值,与硫酸参与溶滤作用有关。

4.2.2 土地利用类型

对地下水偏硅酸含量响应程度较高的地类为草地、工矿用地和住宅建设用地,不同地类区水样偏硅酸含量平均值大小关系为草地 > 工矿用地 > 住宅用地 > 水浇地和水田 > 林地 > 旱地 > 园地 > 水域滩涂。草地内地下水偏硅酸含量范围为 8.59~38.20 mg/L,平均达 22.40 mg/L。研究区草地主要分布于围场北部坝上高原一带,与玄武岩和火山岩分布区耦合程度较高,浅覆盖的草地土壤类型多为草原风沙土,有机质含量高,透气性好,地下水入渗速率高,为水岩作用提供了丰富的侵蚀性 CO₂(孙厚云等, 2022)。工矿用地周边水体偏硅酸含量范围为 9.92~57.31 mg/L,平均为 20.25 mg/L,变异系数为 0.55,波动相对最大。大型铁矿露天开采增加了基岩裸露面积,氧化环境使得金属硫化物氧化产酸,加速了硅酸盐矿物的风化过程,使得矿区及周边区域地表水和地下水中可溶性 SiO₂ 含量升高。住宅和建设用地周边地下水偏硅酸含量范围为 10.07~31.27 mg/L,平均 19.58 mg/L,可能与生活污水中硫酸盐和硝酸盐的水文生物地球化学联合作用过程促进了岩石风化溶滤有关(Xu et al., 2021)。水域滩涂河漫滩地下水与地表水交换最为频繁,水化学受

大气降水作用控制,偏硅酸含量相对最低,平均为 14.16 mg/L;其他用地内水样偏硅酸平均含量在 16.05~18.38 mg/L 范围内。

根据水化学组分相关系数矩阵(表2),偏硅酸含量大于 25 mg/L 样品,可溶 SiO₂ 含量与 Na⁺ 和 K⁺ 呈较显著正相关关系,相关系数分别为 0.604 和 0.434 ($p < 0.01$);且游离 CO₂ 与水化学离子均呈一定的负相关关系,表明偏硅酸主要来源于硅酸盐溶解消耗 CO₂ 的过程。水化学 TDS、Ca²⁺、Sr²⁺ 和 Mg²⁺, K⁺、NO₃⁻ 和 Cl⁻ 总体为一组,呈显著的正相关关系,偏硅酸高值区水化学组成受岩石风化控制,但部分区域受人为活动影响较明显。从常温样品水化学相关关系可以看出, TDS、Ca²⁺ 和 Mg²⁺, NO₃⁻ 和 Cl⁻ 为一组, Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 分布对陆源碎屑岩和碳酸盐岩响应程度较高,与研究区南侧白云岩的溶滤作用有关, NO₃⁻ 和 Cl⁻ 分布对第四系冲洪积物,即水田和水浇地分布区响应程度较高。SO₄²⁻ 与 Sr²⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 呈较显著的正相关关系,空间分异受住宅用地、水田和水浇地影响最为明显,地下水 NO₃⁻ 来源主要为家畜粪尿和生活污水的混合污染,其次为化学肥料淋滤污染(孙厚云等, 2020d), SO₄²⁻ 来源主要为金属硫化物氧化和农业种植施用含硫肥料。水体 pH 与 Na⁺ 含量存在一定程度的正相关关系,与 SiO₂ 含量呈弱正相关关系,相关系数分别为 0.350 和 0.085 ($p < 0.01$)。地下水中游离 CO₂ 含量与植被覆盖度 NDVI 呈弱正

表2 研究区水化学组分相关系数矩阵

Table 2 Correlation coefficient of hydrochemical parameters of the study area

项目	SiO ₂ ≥25 mg/L 样品														
	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	TDS	NO ₃ ⁻	CO ₂	Sr ²⁺	pH	NDVI	
K ⁺		0.276	0.631*	0.803*	0.356	0.659*	0.276	0.816*	0.755*	0.434*	0.211	0.654*	-0.088	-0.215	
Na ⁺	0.180		0.010	0.056	0.296**	0.246	0.385*	0.153	0.328	0.604*	-0.049	0.152	0.630*	0.329**	
Ca ²⁺	0.245	0.235		0.902*	0.660*	0.817*	0.539*	0.824*	0.904*	-0.031	-0.053	0.938*	-0.249	-0.069	
Mg ²⁺	0.253	0.157	0.775		0.578	0.789*	0.499*	0.870*	0.922*	0.132	0.094	0.861*	-0.267	-0.210	
HCO ₃ ⁻	0.212	0.292	0.628*	0.560*		0.242	0.316	0.308	0.510*	0.020	-0.107	0.584*	0.387**	0.044	
常 温 水 样	Cl ⁻	0.209	0.405*	0.745*	0.627*	0.314		0.318	0.905*	0.849*	0.105	0.014	0.846*	0.293**	-0.226
	SO ₄ ²⁻	0.160	0.322*	0.680*	0.549*	0.321	0.330		0.251	0.663*	0.134	-0.101	0.463*	0.470**	0.461**
	NO ₃ ⁻	0.366*	0.241	0.682*	0.634*	0.252	0.847*	0.211		0.846*	0.147	0.101	0.854*	-0.217	-0.235
	TDS	0.344*	0.484*	0.914*	0.773*	0.638	0.763*	0.697*	0.693		0.218*	-0.013	0.877*	-0.061	-0.231
	SiO ₂	-0.063	0.073	-0.023	-0.012	-0.052	0.043	-0.090	0.098	-0.061		0.000	0.493**	0.420*	-0.295
	CO ₂	0.490**	0.075	-0.252	0.136**	-0.149	0.161**	-0.197	-0.008	-0.165	-0.036		0.355**	-0.282	-0.192
	Sr ²⁺	0.149	0.253	0.580*	0.422*	0.438	0.442*	0.409*	0.395*	0.555*	-0.070	-0.193		-0.147	0.430**
	pH	-0.123	0.350*	-0.129	-0.074	0.057	-0.015	0.115**	-0.145	-0.070	0.085	-0.081	0.466**		0.340**
	NDVI	-0.050	-0.162	-0.249	-0.216	-0.221	-0.211	-0.173	-0.152	-0.293	-0.022	0.061	-0.128	-0.075	

注:*表示在0.01水平(双侧)上显著相关;**表示在0.05水平(双侧)上显著相关。

相关关系,与其他离子含量总体均呈负相关关系。植被高覆盖区土壤有机质含量较高,在植物根系呼吸作用影响下降雨入渗使得地下水游离CO₂含量相对升高,水岩作用过程消耗CO₂,水体中溶解性离子含量逐渐升高,故此植被覆盖度与水体CO₂呈正相关关系,与其他离子呈负相关关系。

4.3 岩石风化对地下水偏硅酸富集的影响

偏硅酸含量与岩石类型的RDA分析未能指示和阐明岩性对地下水偏硅酸富集影响的具体机理,而岩性对地下水偏硅酸的影响主要表现为岩石地球化学条件和岩石风化机制两个方面(周训等,2010),故此研究通过岩石矿物组成、岩土化学风化指数探讨岩石风化脱硅过程对偏硅酸富集的影响。

4.3.1 岩石地球化学条件

铝硅酸盐矿物是水体偏硅酸的主要物质来源,不同类型岩石的非晶质SiO₂含量不同,风化敏感程度不同,其对地下水可溶SiO₂的供给程度和速率亦存在差异。根据地球化学原岩类型判别图6a和岩矿鉴定(图5a, b, c),北侧汉诺坝玄武岩(N_{1h})为基性喷出岩,岩相有碧玄岩、碱性橄榄玄武岩和橄榄拉斑玄武岩等,局部气孔和杏仁构造发育, SiO₂含量变化于41.29%~80.96%,平均达50.75%。岩石成分主要由斜长石、单斜辉石(透辉石、普通辉石)和橄榄石(镁橄榄石为主)等暗色矿物组成,其中斜长石含量约占50%,辉石占30%~35%,橄榄石占3%左

右。坝上高原南缘至中部燕山山地一带富铝的中酸性火山岩至中性—碱性火山岩均有分布,包括安山岩、流纹岩,晶屑凝灰岩夹凝灰质粉砂黏土岩和流纹质凝灰岩。安山岩斑晶主要为斜长石和暗色矿物假象,基质由斜长石和少量石英暗色矿物假象组成,蚀变程度较强。流纹岩和流纹质凝灰岩主要组成矿物为斜长石、钾长石和石英。凝灰岩主要由火山角砾和凝灰物组成,火山角砾为流纹岩和流纹质熔结凝灰岩。总体上,火山岩石矿物主要为斜长石、钾长石、石英,钾长石含量45%~50%,斜长石约25%,局部可见角闪石和云母。火山岩SiO₂含量普遍较高,含量范围为46.55%~78.54%,平均为65.77%,显著高于玄武岩基岩。

侵入岩主要沿深大断裂呈近东西向展布,分花岗岩建造和闪长—角闪岩建造两类。花岗岩以富铝的酸性火山岩为主,主要矿物为钾长石、斜长石、石英、黑云母和角闪石。花岗岩基岩SiO₂含量范围为43.62~78.51%,平均为68.90%,在基岩中相对最高,但部分以难风化的晶质二氧化硅—石英形式存在。角闪—闪长岩主要分布于中部元古代大庙基性—超基性杂岩体周边,岩性为角闪岩、斜长岩、苏长岩和辉长岩,以及少量的橄长岩。斜长岩主要由斜长石(70%~75%)、单斜辉石(20%~25%)和黑云母(5%~10%)组成;角闪岩中闪石占70%~75%,次生矿物为磷灰石;辉长岩则由透辉石(55%~60%),角闪石

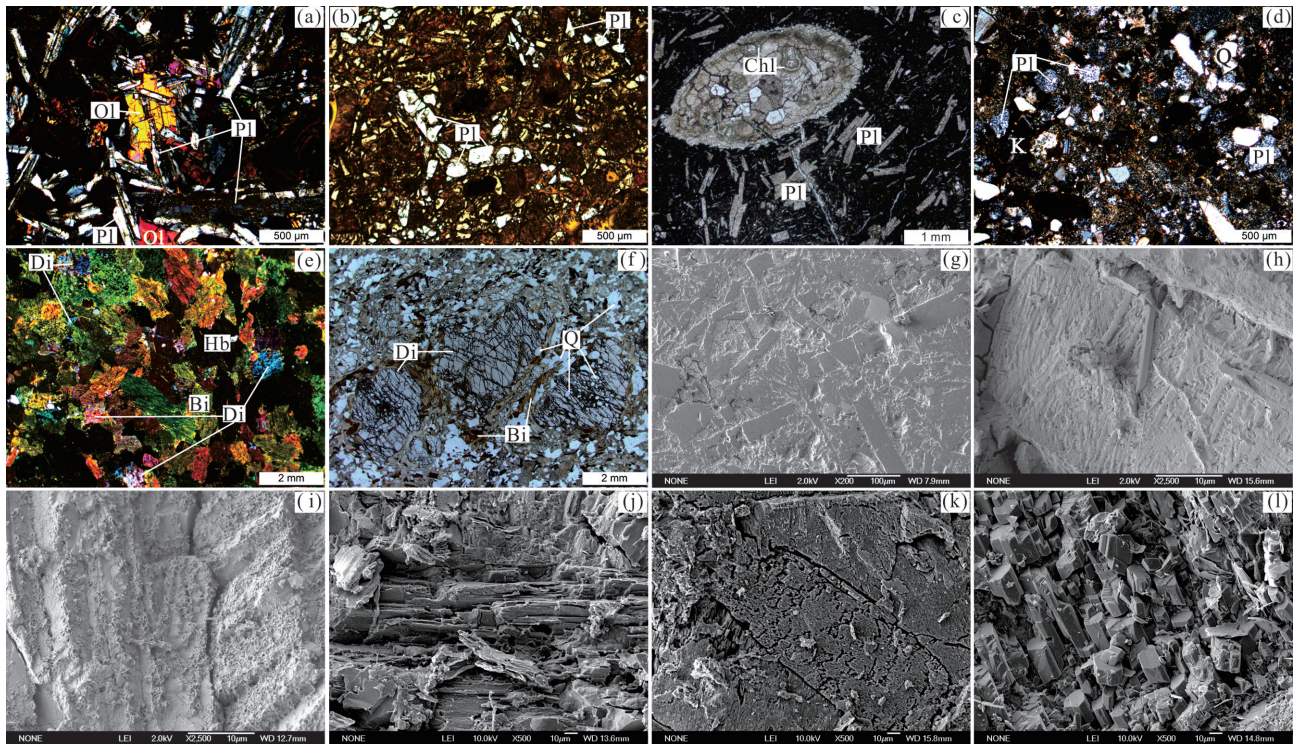


图5 典型岩石样品镜下特征显微照片和风化样品扫描电镜图像

a—玻基橄榄玄武岩—斜长石贯穿橄榄石;b—安山玄武岩—过渡相斑晶熔融蚀变斜长石;c—含绿泥石杏仁安山岩;d—岩屑长石砂岩;e—大庙基性杂岩角闪辉石岩;f—透辉石横切面的正交节理及平直裂理;g—安山玄武岩含有多合成孪晶的新鲜斜长石(BSE);h—含有多合成孪晶的新鲜斜长石颗粒(SEM);i—风化斜长石表面—蒙脱石(SEM);j—斜长角闪岩表面片状卷曲结构(SEM);k—斜长石斑晶微裂缝和溶蚀孔隙(SEM);l—大庙斜长岩新鲜斜长石光洁表面(SEM);Bi—黑云母;Chl—绿泥石;Di—透辉石;Hb—角闪石;K—钾长石;Ol—橄榄石;Pl—斜长石;Q—石英

Fig.5 Micrographs of typical bedrock samples and SEM images of weathering profile samples

a- Olivine basalt-plagioclase penetrates olivine; b- Andesite basalt- phenocryst melt altered plagioclase; c- Chlorite bearing almond andesite; d- Lithic arkose; e- Damiao basic complex- hornblende pyroxenite; f- Orthogonal joints and straight cleavage of diopside cross section; g- Andesite basalt contains fresh plagioclase with multiple synthetic twins (BSE); h- Fresh plagioclase particles containing multiple synthetic twins (SEM); i- Weathered plagioclase surface - montmorillonite (SEM); j- Sheet curl structure of plagioclase amphibolite surface (SEM); k- Microcracks and dissolution pores of anorthosite porphyry (SEM); l- Bright and clean surface of fresh plagioclase of Damiao anorthosite (SEM); Bi-Biotite; Chl-Chlorite; Di-Diopside; Hb- Hornblende; K-K-feldspar; Ol-Olivine; Pl-Plagioclase; Q-Quartz

(40%~45%)和少量黑云母组成(图5e, f)。总体上,区内角闪-闪长岩基岩SiO₂含量范围为38.51%~88.27%,平均为57.44%。片麻岩主要分布于基性杂岩周边,主要为古太古代遵化岩群(Ar₃Z),岩性为黑云斜长变粒岩、黑云斜长片麻岩、角闪斜长片麻岩;主要为长英质岩和镁铁质岩,变质原岩为一套富钠贫钾的花岗岩系。岩石矿物主要为斜长石、钾长石、石英、黑云母、角闪石、透辉石等。斜长片麻岩中斜长石含量65%~70%,局部见斜长片麻岩硫铁矿化,含黄铁矿和黄铜矿,伴生方铅矿和闪锌矿等金属硫化矿物。基岩SiO₂含量范围为37.90%~88.27%,平均为60.23%。陆源碎屑砂砾岩岩石类型较为多样,主要为侏罗系厚层巨厚层状砾岩、砂砾

岩,及蓟县系和长城系的石英岩状砂岩、长石石英砂岩和粉砂岩。砂岩和砂砾岩主要由砂级碎屑和填隙物组成(图5d),砂级碎屑为长石(60%~65%)、石英(10%)、岩屑(15%~20%),陆源碎屑岩SiO₂含量平均达66.84%。碳酸盐岩建造主要为中下奥陶统、震旦系的灰岩和蓟县系和长城系的白云岩、含铁锰白云岩,岩石主要矿物为白云石和石英,基岩SiO₂含量相对最低。

玄武岩和角闪-闪长岩中较易风化的辉石和斜长石含量较高,火山碎屑岩、陆源碎屑砂岩、花岗岩和片麻岩中斜长石和钾长石含量相对较高,碳酸盐岩矿物成分则以方解石和白云石为主。从矿物组分风化敏感度来看,区内碳酸盐岩相对最易风化,

火成岩中玄武岩和角闪-闪长岩易风化程度最高,其次为火山碎屑岩和受化学组分再循环作用影响较大的陆源碎屑岩、变质片麻岩,钾长石含量较高的花岗岩相对较难风化。基岩中SiO₂含量平均大小关系为花岗岩>陆源碎屑岩>火山碎屑岩>片麻岩>闪长岩>玄武岩>碳酸盐岩。而根据不同岩性典型基岩-风化层-土壤剖面SiO₂含量对比可知,除碳酸盐岩和玄武岩区岩石风化过程中由于泥页岩的混合和外源风积沙的混入(孙厚云等, 2020b, 2021), SiO₂相对富集,其他建造区SiO₂表现为淋滤流失。

4.3.2 岩石风化机制

岩石的风化水解脱硅是水体偏硅酸的基本来源,岩石的风化程度影响着水岩作用的反应平衡过程。岩石的风化程度常采用化学风化指数表征,即利用主量元素氧化物成分的比值指示岩石的风化强度(Moses and Barlow, 2014; 吴蓓娟等, 2016)。岩性是影响化学风化速率最为重要的因素(Anderson et al., 2000),区内酸性、中性、碱性火山岩均有分布(图6a), SiO₂含量差异较大,酸性火山岩富铝,玄武岩、角闪-闪长岩、片麻岩中镁铁质矿物含量较高,选取化学风化指数时,除考虑SiO₂组分、碱金属(Na+K)和碱土金属(Ca+Mg)外,还需考虑区域异常组分Fe₂O₃等对化学风化的影响。本次选用砖红壤化指数IOL,化学蚀变指数CIA,镁铁质蚀变指数MIA,斜长石蚀变指数PIA指标评价不同岩组风化过程对岩石SiO₂释放迁聚的影响,计算方法见表3。

土壤的砖红壤过程是铁和铝氧化物取代硅酸盐矿物晶体格架中的硅的过程,IOL指数大小与岩石的砖红壤化程度呈反比关系。水岩作用视角下,砖红壤过程表现为硅酸盐水解或与CO₂及外源酸发生反应,非晶质SiO₂矿物全等或非全等溶解生成可

溶性水化学组分和黏土矿物(Babechuk et al., 2014)。由基岩-风化壳-土壤化学组分的SAF三元图可以直观反映出风化过程中岩土SiO₂的淋失程度。由图6b知,除研究区南侧部分变质程度较高的千枚岩岩土样品处于弱红壤化—中度红壤化阶段外,其他岩组样品风化程度总体处于高岭土化过程中,硅酸盐非全等溶解形成高岭土等黏土矿物并向水体释放可溶性SiO₂是地下水偏硅酸富集的主导作用过程。7类岩组中角闪岩-闪长岩区样点在SAF图中相对其他岩组明显偏向于Fe₂O₃端元;基岩IOL值范围为7.26~53.78,平均为35.92;风化层IOL值范围为11.27~41.21,平均为29.32;土壤样品IOL平均值为28.10。基岩、风化壳、土壤样品IOL值逐渐减小,与风化程度逐渐增强,土壤层中矿物分异程度减小、趋于均一有关。玄武岩基岩-风化层-土壤IOL平均值分别为38.04、31.18和16.54,剖面风化程度分异相对最高,岩石风化速率相对最高。除部分千枚岩风化程度较高外,片麻岩建造区岩土砖红壤化程度总体弱于角闪-闪长岩和玄武岩区。花岗岩基岩-风化层-土壤IOL值与片麻岩区较为接近,花岗岩、片麻岩和陆源碎屑岩土壤层砖红壤指数相对高于基岩层,砖红壤化程度反而较小,与岩石中难风化的晶质SiO₂石英矿物含量相对较高有关。凝灰岩-流纹岩-安山岩区基岩、风化壳和土壤层IOL值较为稳定,与火山碎屑基质胶结物的分布较为均一有关。碳酸盐岩区由于地表物质循环存在外源SiO₂迁入,IOL值对其风化程度反映的敏感程度相对较小。总体而言,区内岩土化学风化仍处于砖红壤化过程早期高岭土化阶段,水岩作用表现为硅酸盐矿物的非全等溶解和高岭土矿物的全等溶解过程,岩土中非晶质SiO₂淋滤流失向水体中转移。橄榄石、辉石和斜长石等较易风化矿物含量较

表3 不同化学风化指数计算方法一览
Table 3 Calculation formula of weathering Index

指标	计算公式	参考文献
IOL	$[(Al_2O_3 + Fe_2O_3) / (Al_2O_3 + Fe_2O_3 + SiO_2)] \times 100$	Babechuk et al., 2014
CIA	$[Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O)] \times 100$	Nesbitt and Young (1982, 1984)
MIA _o	$[Al_2O_3 / (Al_2O_3 + Fe_2O_3 + MgO + CaO + Na_2O + K_2O)] \times 100$	Babechuk et al., 2014
MIA _r	$[(Al_2O_3 + Fe_2O_3) / (Al_2O_3 + Fe_2O_3 + MgO + CaO + Na_2O + K_2O)] \times 100$	Babechuk et al., 2014
PIA	$[(Al_2O_3 - K_2O) / (Al_2O_3 + CaO + Na_2O - K_2O)] \times 100$	Fedo et al., 1995

注:IOL指标运用氧化物的质量分数计算,其余风化指标均运用氧化物的分子摩尔数计算,CaO*为硅酸盐矿物中的摩尔含量,不包括碳酸盐和磷酸盐矿物中的CaO含量;由于硅酸盐中的CaO与Na₂O通常以1:1的摩尔比例存在,所以当CaO的摩尔数大于Na₂O时,CaO*的分子摩尔等于Na₂O的分子摩尔,而小于Na₂O时则有mCaO*=mCaO。

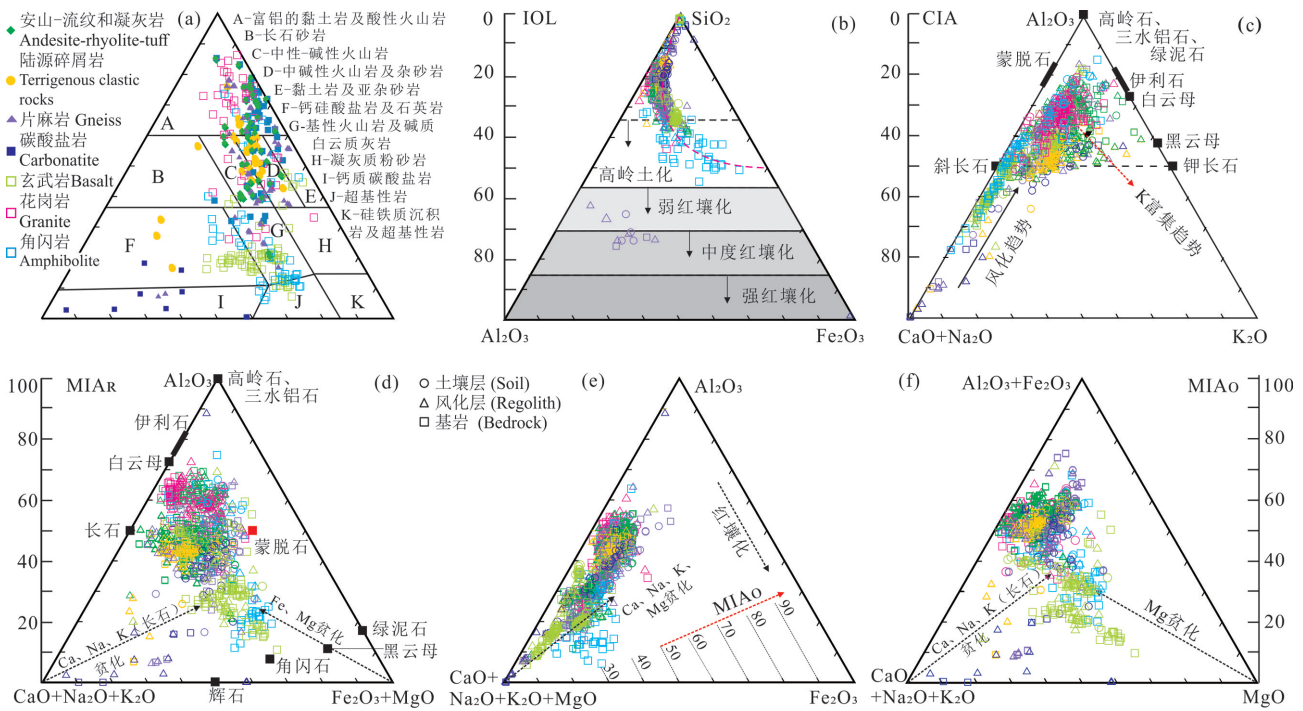


图6 不同岩组岩相判断与岩(土)IOL、CIA、MIA风化指数三元图

a—原岩类型判断图;b—SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃ (SAF) 砖红土化指数(IOL);c—Al₂O₃-CaO+Na₂O-K₂O (A-CN-K) 化学蚀变指数(CIA)图;d—A-CN-K—FM 还原镁铁质蚀变指数(MIA_R);e—A-L-F 氧化镁铁质蚀变指数(MIA_o);f—AF-CN-K—M 氧化镁铁质蚀变指数(MIA_a)

Fig.6 The lithofacies diagram and the CIA, IOL and MIA weathering index of rock (soil)

a- Original rock discrimination diagram; b-SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃ (SAF) index of lateritisation (IOL); c-Al₂O₃-CaO+Na₂O-K₂O (A-CN-K) Chemical alteration index (CIA); d-A-CN-K-FM Reduced mineralogical index of alteration (MIA_R); e-A-L-F Oxide mineralogical index of alteration (MIA_o); f-AF-CN-K-M Oxide mineralogical index of alteration (MIA_a)

高的玄武岩和角闪-闪长岩风化程度相对较高,风化脱硅速率相对更高。

化学风化过程早期为脱Ca、脱Na阶段、中期脱K,晚期脱Si阶段。砖红壤化指数IOL对晶质SiO₂石英矿物组分含量较高的岩石风化指示存在一定局限性。区内火山岩、侵入岩和陆源碎屑岩岩石矿物成分多以长石类矿物为主,化学蚀变指数CIA可以反映风化过程中长石转变成黏土矿物的程度,CIA值愈高,岩石风化程度愈高(Babechuk et al., 2014)。CIA值介于50~65属初等化学风化,CIA值介于65~85属中等化学风化,CIA值介于85~100属强化学风化。由Nesbitt and Young(1984)提出的大陆风化趋势三元图解(图6c)可识别风化过程中不同硅酸盐矿物的风化趋势(Fedo et al., 1995)。在A-CN-K图解中,角闪-闪长岩和玄武岩区样点主要位于A-CN线一侧,靠近斜长石端元,与理想风化趋势线拟合程度较好,与二者斜长石组分含量较高,而斜长石是由钠长石和钙长石按不同比例形成

固溶体系列,Na₂O和CaO含量较高有关。角闪-闪长岩区基岩、风化壳和土壤CIA值平均分别为39.23、54.26和56.43,总体属于初等化学风化阶段。玄武岩区基岩、风化壳、土壤CIA平均分别为34.48、38.27和42.96,相对较低,但土壤风化强度显著高于基岩,与玄武岩中镁铁质矿物含量相对较高有关。花岗岩和片麻岩区样品CIA值较为接近,亦处于初等化学风化阶段。陆源碎屑岩基岩-风化层-土壤CIA平均值分别为48.06、54.57和56.13,样点分布较为分散;火山碎屑岩基岩-风化层-土壤CIA平均值分别为53.14、52.74和59.88,火山碎屑岩和陆源碎屑岩土壤CIA值均明显高于基岩层,可能与基岩的风化过程受物理剥蚀作用影响较大有关。

研究区内各岩组基岩、风化层、土壤层CIA平均值均逐渐增大,除碳酸盐岩区外土壤相对基岩化学蚀变指数CIA值变化程度大小排序为角闪岩>玄武岩>砂砾岩>片麻岩>火山岩>花岗岩。基岩-风化层-土壤样点总体均位于斜长石-钾长石

连线以上($CIA > 50$), 经受一定化学风化蚀变, 风化过程主要处于斜长石非全等溶解形成高岭土阶段, 与SAF图表征结果较为一致。部分火山岩、片麻岩花岗岩和陆源碎屑岩样点靠近伊利石-白云母端元, 与岩石暗色矿物黑云母、透辉石等在水岩作用过程中发生钾交代作用, 非全等溶解形成白云母、伊利石有关。火山碎屑岩、陆源碎屑岩、片麻岩和花岗岩样点分布相对角闪-闪长岩和玄武岩更为分散, 部分点靠近钾长石与黑云母端元, 与其矿物组成钾长石含量升高有关(Fedo et al., 1995)。总体而言, 玄武岩和角闪-闪长岩样品CIA值风化序列相对更为完整, 岩石风化速率相对最高, 火山碎屑岩与陆源碎屑沉积岩由于存在基质-斑晶-碎屑-填隙物结构, 差异风化明显, 更有利于水岩作用的发生, 土壤层亦表现出较高的化学蚀变。

研究区玄武岩富含辉石、橄榄石, 中部角闪岩、苏长岩、辉长岩岩体和片麻岩暗色矿物黑云母、角闪石和透辉石等镁铁质矿物含量较高。以CIA表征岩石风化程度, 未考虑Fe、Mg和P等相对宏量组分对风化指标敏感度的影响, 故进一步采用MIA指数表征镁铁质矿物的风化溶解特征(Babechuk et al., 2014)。花岗岩基岩-风化层-土壤MIA_R平均值分别为44.81、46.27和43.47, 在7类岩组中均处于较高水平, 岩石的镁铁质矿物风化程度相对最高。陆源碎屑岩的基岩-风化层-土壤MIA_R平均值分别为39.79、42.61和43.95, 随风化程度增加, 样品MIA_R值逐渐增大。玄武岩和角闪-闪长岩区土壤相对基岩样品MIA_R变化程度最大, 暗色矿物的风化溶解程度相对较高。玄武岩区基岩-风化层-土壤样品MIA_R平均值分别为20.01、23.57和32.05, 角闪-闪长岩区则为25.56、36.28和39.49, 土壤层MIA_R值显著高于基岩。火山岩(安山岩-流纹岩-凝灰岩)基岩-风化层-土壤样品MIA_R平均值分别为22.32、24.79和25.10, 片麻岩区则分别为16.08、13.50和15.71, 均处于较低水平。

根据A-CN-K-FM图(图6d)和A-CN-K-M-F图解(图6e), 玄武岩和角闪-闪长岩样点靠近图6d的FM顶点(镁铁质矿物), 辉石和角闪石暗色矿物含量较高, 靠近图6e的A-CN-KM线一侧, 风化过程中除长石矿物脱硅导致Ca、Na和K的淋滤流失外, 辉石和角闪石对风化脱硅亦具有显著贡献。花岗岩、

火山碎屑岩和片麻岩主要靠近长石和云母端元, 土壤中黏土矿物高岭石和伊利石含量相对较高, 与岩石钾长石含量丰富, 暗色矿物黑云母、透辉石在水岩作用钾交代过程中, 非全等溶解产生白云母和伊利石等新的矿物成分有关, 风化过程中的暗色矿物角闪石、辉石、黑云母向高岭石、蒙脱石、伊利石等浅色矿物方向转化。不同岩组基岩、风化层和土壤MIA₀值相对大小关系总体与MIA_R值一致, 玄武岩和角闪-闪长岩土壤层相对基岩MIA₀值变化分异程度最高。花岗岩和陆源碎屑岩基岩-风化层-土壤的MIA₀值显著高于其他岩组, 片麻岩区各层MIA₀值则显著低于其他岩组, 片麻岩、花岗岩、火山岩和陆源碎屑岩风化过程主要为长石矿物的风化溶滤, Ca、Na、K和Mg的淋滤流失起主导作用。结合AF-CN-K-M图解(图6f), 镁铁质矿物的风化溶解过程中, 岩石矿物中的Mg元素贫化亏损更为显著, 与该区出露变质原岩镁丰度较高相关, 使得区内地下水水化学类型多以HCO₃-Ca·Mg型为主。区内岩石样品MIA₀总体均略低于CIA, 且具有较好的相关性, 岩石风化过程中Mg、Ca和Na具有相似的风化行为, Ca、Na和K碱金属元素表现为淋滤淋失, Al₂O₃总体较为稳定, Fe₂O₃的迁聚行为分异较为明显, 即富镁的镁橄榄石、辉石、角闪石, 含钙的钙长石相对最易风化, 富钙和钠的钠长石其次, 富钾的钾长石水解难度较大, 富镁富钾的黑云母介于斜长石和钾长石之间。

4.3.3 岩石SiO₂含量与风化指数关系

为更直观地反映不同基岩-风化层-土壤体系中SiO₂含量与风化指数的相关关系, 绘制样品风化指数与SiO₂含量关系图(图7)。由图7a知, 研究区岩石样品总体处于初等化学风化阶段, SiO₂含量总体随CIA值的增大而增大, 角闪-闪长岩、片麻岩和火山碎屑岩区基岩、风化壳、土壤样品SiO₂含量与CIA值呈较显著的正相关关系, 相关系数(R^2)分别为0.650、0.290和0.135, 与矿物中含Ca、Na、K长石和角闪石矿物含量较高有关。长石和角闪石风化表现为硅链格架的断裂和重组(莫彬彬等, 2010; 巴合达尔·巴勒塔别克等, 2019), 非晶质SiO₂的释出, 样品SiO₂含量与CIA值呈较显著的正相关关系。对比不同岩组的SiO₂含量与CIA相关趋势线斜率可以看出, 玄武岩区斜率相对最大, 其次为角闪-闪

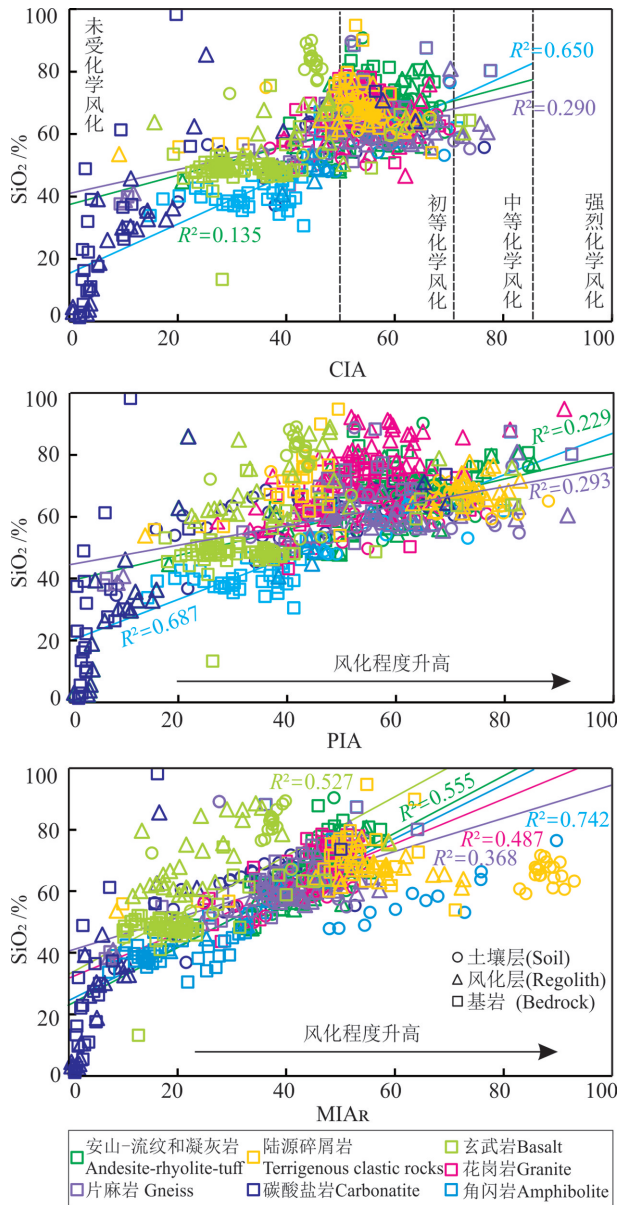


图7 岩(土)样品 CIA、PIA 和 MIA 指数与 SiO₂ 含量关系
Fig.7 Relationships of CIA, PIA, MIA value and SiO₂ content of rock (soil) samples

长岩、火山岩、片麻岩、花岗岩和陆源碎屑岩。

岩石风化脱硅过程中,斜长石的风化占主导作用,进一步引入斜长石风化指数 PIA 表征化学风化程度,并通过 PIA 指数与 SiO₂ 含量关系识别不同建造斜长石风化程度与非晶质 SiO₂ 淋滤释出的关系。花岗岩和陆源碎屑岩的 PIA 值相对较高,花岗岩基岩样品 PIA 范围为 37.07~73.86,平均为 53.06;风化层 PIA 值范围为 37.43~73.86,平均为 59.21,土壤 PIA 范围为 34.52~76.54,平均为 59.56;陆源碎屑

岩区基岩-风化层-土壤 PIA 平均值分别为 47.99、54.97 和 58.26,PIA 值随风化程度增强而增大。角闪-闪长岩和玄武岩区岩土样品 PIA 值略低于花岗岩和陆源碎屑岩,基岩-风化层-土壤 PIA 平均分别为 39.22、56.61、58.61 和 33.50、36.92、40.90,与辉石和橄榄石等矿物影响有关。除碳酸盐岩区外,片麻岩区岩土样品 PIA 值相对最小,与花岗岩中钾长石和石英矿物组分占比较高有关。岩土 SiO₂ 含量随 PIA 值的升高而升高,其中角闪-闪长岩、片麻岩和火山碎屑岩区基岩、风化壳、土壤样品 SiO₂ 含量与 PIA 值呈较显著的正相关关系,相关系数(R²)分别为 0.687、0.293 和 0.229,三类岩组的风化脱硅-非晶质 SiO₂ 释出过程与斜长石的风化显著相关。不同岩组 SiO₂ 含量与 PIA 线性拟合趋势线斜率大小关系为角闪-闪长岩 > 玄武岩 > 火山碎屑岩 > 片麻岩 > 花岗岩 > 陆源碎屑岩,与水中 SiO₂ 的富集程度排序基本一致。

研究区除长石类矿物参与风化脱硅过程外,火山岩和侵入岩中含量较高的镁铁质矿物对非晶质 SiO₂ 的释放亦具有重要贡献。由镁铁质风化指数 MIA_r 与 SiO₂ 含量关系图知,角闪-闪长岩、火山岩、玄武岩、花岗岩和片麻岩岩土样品 SiO₂ 含量均与 MIA_r 指数存在较显著的正相关关系,相关系数(R²)分别为 0.742、0.555、0.527、0.487 和 0.368,与大庙杂岩体中镁铁质矿物辉石、角闪石,玄武岩中辉石、镁橄榄石含量较高有关。不同岩组 SiO₂ 含量与 MIA_r 线性相关趋势线斜率大小排序为玄武岩 > 火山碎屑岩 > 角闪-闪长岩 > 花岗岩 > 片麻岩 > 陆源碎屑岩,与岩石中镁铁质矿物含量大小排序基本一致。

4.4 偏硅酸矿泉水水化学形成作用

岩石风化机制从物质来源角度剖析了不同类型含水介质地下水中偏硅酸富集的难易程度,而水化学组成形成演化能较为直观的反映水岩作用过程(Dogramaci et al., 2017),印证岩石风化特性对水化学组分的控制作用,识别地下水偏硅酸富集过程的控制因素。

4.4.1 溶滤作用

根据水化学 Ca²⁺/Na⁺ 与 HCO₃⁻/Na⁺、Ca²⁺/Na⁺ 与 Mg²⁺/Na⁺ 建立的对数关系散点图,可用于判断溶滤作用条件下水化学组分来源于硅酸盐岩、蒸发盐岩、碳酸盐岩哪一岩性单元(Gaillardet et al.,

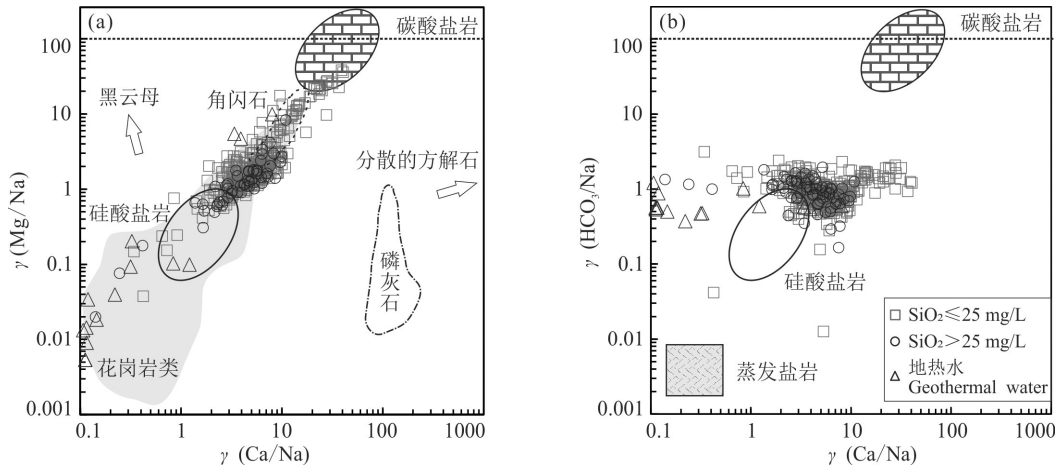


图8 研究区水化学Ca²⁺/Na⁺与HCO₃⁻/Na⁺、Ca²⁺/Na⁺与Mg²⁺/Na⁺关系图
Fig.8 Relationship of Ca²⁺/Na⁺ and HCO₃⁻/Na⁺, Ca²⁺/Na⁺ and Mg²⁺/Na⁺ in study area

1999)。结合吴艳宏等(2015)有关磷的地球化学循环水岩作用识别端元和区内样点分布(图8)知,偏硅酸含量大于25 mg/L样点主要靠近硅酸盐岩端元,部分位于花岗岩和角闪石次端元内。地下水中HCO₃⁻的空间分异相对小于阳离子,可溶性SiO₂主要来源于硅酸盐岩的风化溶滤作用,HCO₃⁻除来自岩石风化的碳汇外,部分还与白云石和方解石的溶解有关。地热点主要分布于花岗岩端元和碳酸盐岩端元两处,与区内北侧温泉为岩浆热源型,而南侧热储盖层为碳酸盐岩有关。

地下水中碱土金属离子Ca²⁺、Mg²⁺和碱金属离子Na⁺、K⁺来源有所差异,Ca²⁺和Mg²⁺可能来源于硅酸盐岩、碳酸盐岩和蒸发盐岩(石膏)的溶解,而Na⁺、K⁺主要来源于大气降水、硅酸盐岩和蒸发盐岩的溶解。理想情况下,硅酸盐岩区地下水可溶性SiO₂由斜长石、角闪石和辉石等硅酸盐的全等或非

全等溶解提供(郭清海和王焰新,2014),水体中 $\gamma[(Ca^{2+}+Mg^{2+}+Na^{+}+K^{+})]/[HCO_3^-]=1.0$ 。若水体中存在外源SO₄²⁻、Cl⁻和NO₃⁻提供阴离子平衡,则样点偏离 $\gamma[(Ca^{2+}+Mg^{2+}+Na^{+}+K^{+})]/[HCO_3^-]=1.0$ 线。根据Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺、K⁺与对应阴离子HCO₃⁻的比值关系,可以判别硅酸盐岩和碳酸盐岩对水化学组分的贡献程度。由图9和图10可知,偏硅酸含量大于25 mg/L点均位于硅酸盐岩风化线上部,水化学由硅酸盐岩风化控制,且参与溶滤作用的岩石矿物多为含钠和含钙矿物。部分样点位于 $\gamma[(Ca^{2+}+Mg^{2+})]/[HCO_3^-]>1.0$ 区域,样点水环境受人为活动影响,水体离子平衡由人类活动输入的NO₃⁻或Cl⁻保持,除碳酸(H₂CO₃)外,还存在其他外源酸参与硅酸盐岩风化作用。地热水点在图内纵横坐标高值区各有一处,与岩浆热源型温泉水化学组分来源于钠长石、钾长石,Na⁺、K⁺为优势阳离子,碳酸盐岩盖层热储型地热水水化学组分来

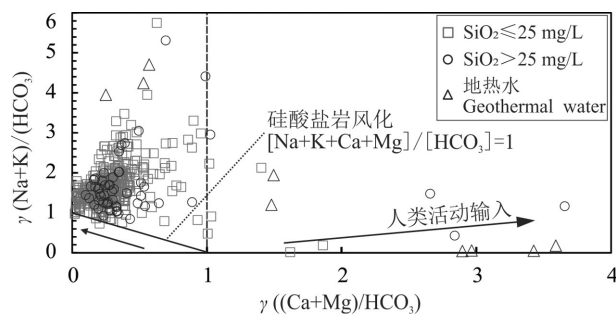


图9 硅酸盐岩和碳酸盐岩风化的相对贡献
Fig.9 Relative contributions from silicate and carbonate weathering by carbonic acid

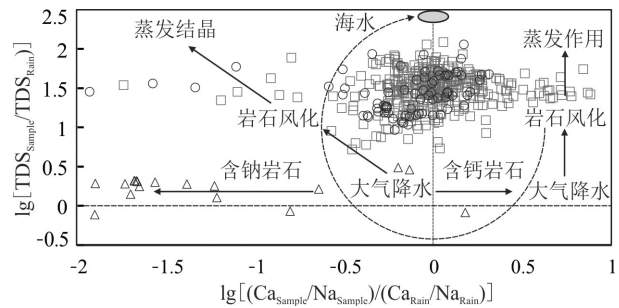


图10 研究区水样Ca-Na-TDS关系
Fig.10 Relationship of the Ca-Na-TDS in groundwater in study area

源于白云石, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 为优势阳离子有关。

研究区南部碳酸盐岩和陆源碎屑岩、片麻岩地层呈接触关系, 地下水中可溶 SiO_2 主要来源于非岩溶地层的硅酸盐风化, 故碳酸盐岩区水体中 SiO_2 含量相对较低。但在碳酸盐岩和硅酸盐岩接触带上, 由于方解石等矿物参与水化学反应, 水溶液中 Ca^{2+} 活度受方解石溶解平衡的制约, 溶液中 $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{H}^+]^2$ 活度积难以升高到钙长石饱和平衡水平, 从而促进了钙长石或含钙斜长石的溶解, 使得硅酸盐和碳酸盐岩接触带地下水中偏硅酸含量升高。在人类活动影响较小区域, 水体 Cl^- 主要来源于大气降水, Na^+ 和 K^+ 来源于大气降水和硅酸盐矿物风化, 可以通过 $\gamma[(\text{Na}^+ + \text{K}^+)/(\text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{Cl}^-)]$ 指示非岩溶地层中硅酸盐岩矿物风化对地下水贡献程度(黄奇波等, 2017)。由图 11a 知, 水体 SiO_2 含量与 $\gamma[(\text{Na}^+ + \text{K}^+)/(\text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{Cl}^-)]$ 值总体呈正相关关系, 但相关关系不显著, 与地下水中 Na^+ 和 Cl^- 存在人类活动输入源有关。地热水可溶 SiO_2 含量随 $\gamma[(\text{Na}^+ + \text{K}^+)/(\text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{Cl}^-)]$ 值增加显著增加, 高温水岩作用下 Na^+ 和 K^+ 来源于硅酸盐矿物的溶解。由化学风化 CIA 和

MIA 指数看, 地下水中 Ca^{2+} 主要来源于含钙硅酸盐和碳酸盐岩风化溶解, Mg^{2+} 除来源于白云石溶解外, 镁铁质硅酸盐矿物橄榄石、辉石和角闪石的贡献程度亦较高, 可通过 $\gamma[(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})]$ 毫克当量比值来判断 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的主要来源(孙厚云等, 2018, 2020b)。由图 11b 知, 地下水中 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ 与 $(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$ 毫克当量比值呈较显著的正相关关系, 偏硅酸高值点 ($> 25 \text{ mg/L}$) 相对偏硅酸低值点更偏离 1:1 线, 与部分角闪-闪长岩、片麻岩和花岗岩区硫化物矿物氧化产酸参与硅酸盐矿物溶解, 对水体 SO_4^{2-} 贡献程度较高有关。结合前期研究(孙厚云等, 2020a), 坝上高原玄武岩和火山碎屑岩区 $\gamma[(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})]$ 值总体接近 1:1 线, 斜长石、橄榄石和辉石风化对地下水中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 贡献程度较高。侵入岩和变质岩分布区 $\gamma[(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})]$ 远小于 1, 水体 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 主要来自硅酸盐的溶解; 而南部碳酸盐岩区地下水 $\gamma[(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})]$ 显著大于 1.0, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 主要来自白云石、方解石的溶解。

研究区大气降水优势阳离子为 Ca^{2+} 和 Na^+ (表

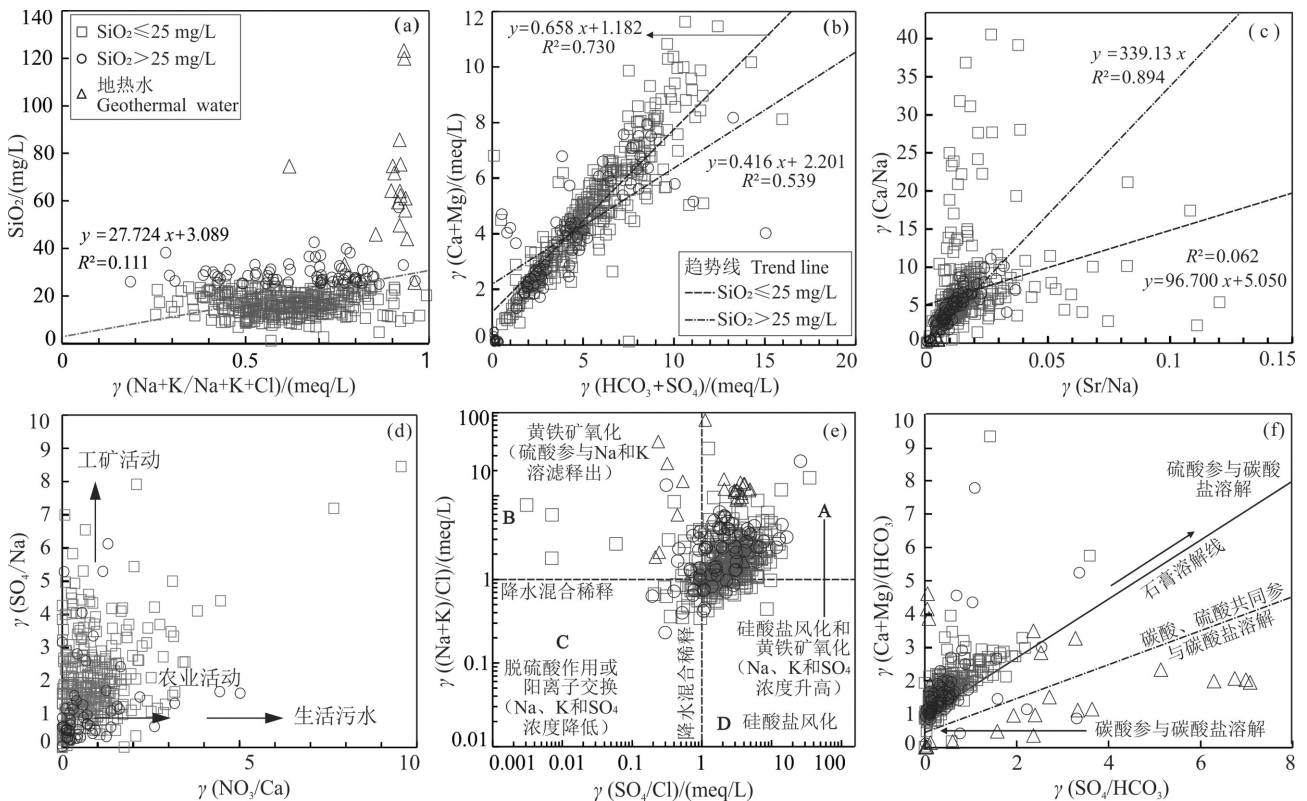


图 11 地下水水化学组分离子比值相关图

Fig. 11 Relationships between the ratios of the selected ions of groundwater

1),为区分大气降水和岩石风化对水化学离子的贡献程度,采用降水水化学特征基准建立地下水相对降水的水化学Ca/Na和TDS关系的对数模型,识别地下水中含钙岩石矿物和含钠岩石矿物对水化学组分的贡献程度(Wu and Gibson, 1992)。以区内3处降水样品水化学组分平均含量为参考基准计算建立Ca/Na和TDS对数关系见图10,水化学组成主要受岩石风化作用控制,偏硅酸含量高值点(>25 mg/L)在含钙和含钠岩石端元均有分布,但在含钠岩石一端分布相对更为分散。北侧地热水明显偏向含钠岩石端元,部分常温水样点亦偏向含钠岩石端,水化学类型为HCO₃⁻-Na或HCO₃⁻·SO₄⁻-Na型,深部富钠的地热水沿导水断裂出露成温泉过程中,与浅部常温降雨入渗地下水发生混合作用,对断裂带周围浅部地下水水化学组分具有一定影响。部分常温水样点靠近蒸发结晶作用端元,与研究区地处半干旱气候区,局部小型山间盆地水化学组分一定程度上受蒸发浓缩作用影响有关。

造岩矿物中Sr常与Ca以类质同象形式存在,矿物溶解-沉淀反应过程中Sr²⁺取代矿物中Ca²⁺的分配系数较小,可以通过 $\gamma(\text{Sr}^{2+}/\text{Na}^+)$ 、 $\gamma(\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+)$ 比值示踪地下水溶质来源,反映水岩作用强烈程度。如图11c所示,偏硅酸高值点(>25 mg/L) $\gamma(\text{Sr}^{2+}/\text{Na}^+)$ 与 $\gamma(\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+)$ 比值呈显著的正相关关系($R^2=0.894$),而偏硅酸低值点二者相关关系弱,表明地下水中Sr²⁺和Ca²⁺具有相似来源。偏硅酸高值点 $\gamma(\text{Sr}^{2+}/\text{Na}^+)$ 与 $\gamma(\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+)$ 拟合趋势线斜率高于偏硅酸低值点,富偏硅酸地下水中Ca²⁺、Sr²⁺、Na⁺和K⁺亦相对富集。前期研究亦表明,滦河流域侵入岩和变质岩分布区 $\gamma(\text{Sr}^{2+}/\text{K}^+)$ 和 $\gamma(\text{Sr}^{2+}/\text{Na}^+)$ 比值相对最高,碳酸盐岩区相对最低,但 $\gamma(\text{Mg}^{2+}/\text{K}^+)$ 和 $\gamma(\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+)$ 比值明显增高,与花岗岩、片麻岩及长石碎屑砂岩中钾长石参与风化水解、阳离子交换吸附作用,南部白云岩参与水解作用有关。研究区中部花岗岩、角闪-闪长岩、陆源碎屑砂岩和片麻岩区地下水水岩相互作用强度相对高于地下水补给区-即玄武岩和火山岩分布区(孙厚云等, 2020b)。

4.4.2 溶解沉淀平衡

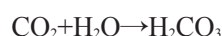
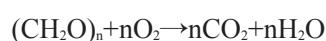
地下水中偏硅酸溶解沉淀平衡过程的控制因素主要为固相非晶质SiO₂的供给来源及其风化过程中所形成的次生矿物的溶解度。通过水化学

酸盐的水化学矿物溶解沉淀平衡体系,可以判断非晶质SiO₂固相矿物的相对饱和度,识别地下水可溶性SiO₂来源(郭清海和王焰新, 2014)。据图12知,在[Na⁺]/[H⁺]-SiO₂系统矿物平衡体系中,样点总体落在钠长石和高岭石稳定区,少量点位于钠蒙脱石稳定端元内,表明矿物水岩作用处在钠长石非全等溶解形成高岭石过程中,与岩石风化多处于初等化学风化(CIA)和高岭石化(IOL)阶段相一致(图6)。[K⁺]/[H⁺]-SiO₂体系中,样点总体位于高岭石稳定区内,部分样点位于微斜长石和白云母稳定端元内,斜长石的易风化程度高于钾长石,研究区地下水钾长石仍处于未饱和阶段。[Mg²⁺]/[H⁺]-SiO₂体系中,样点总体位于绿泥石稳定端元内;[Ca²⁺]/[H⁺]-SiO₂体系中,样点大部分位于钙蒙脱石稳定端元中,少部分位于高岭石和钙长石稳定端元中。所有样品均未达非晶质SiO₂饱和状态,部分样点未达石英饱和线,表明部分样点地下水有继续溶解石英矿物的能力,所有样点均有继续溶解非晶质SiO₂能力(沈照理等, 1993)。矿物平衡体系分析结果表明,地下水中可溶SiO₂主要来自于非晶质SiO₂矿物的全等溶解或与CO₂反应的非全等溶解过程,其中钙长石、钠长石、辉石等非全等溶解产生高岭石、蒙脱石和绿泥石等次生矿物过程为主导过程,同时存在透辉石和黑云母钾交代作用产生伊利石和白云母过程与镁橄榄石、少量蒙脱石和绿泥石的一致溶解过程,与岩土化学风化砖红壤过程总体处于高岭土化阶段,化学蚀变过程处于长石矿物和镁铁质矿物非全等溶脱硅阶段,少量镁铁质暗色矿物钾交代作用产生白云母和伊利石阶段相一致。

4.4.3 外源酸参与岩石风化促进偏硅酸的富集

在金属硫化物高地质背景区,黄铁矿、黄铜矿等氧化使得硫酸亦参与到大陆风化过程(凌斯祥, 2016; 黄奇波等, 2017),且在包气带微生物氧化还原、硝化和反硝化等作用下,土壤和风化壳中有机质、硫素、氮素循环耦合过程的最终产物或中间产物会加速岩石风化,促进矿物中非晶质SiO₂的释出,其具体反应过程如下(Xu et al., 2021):

(1)土壤中有有机酸参与岩石风化过程



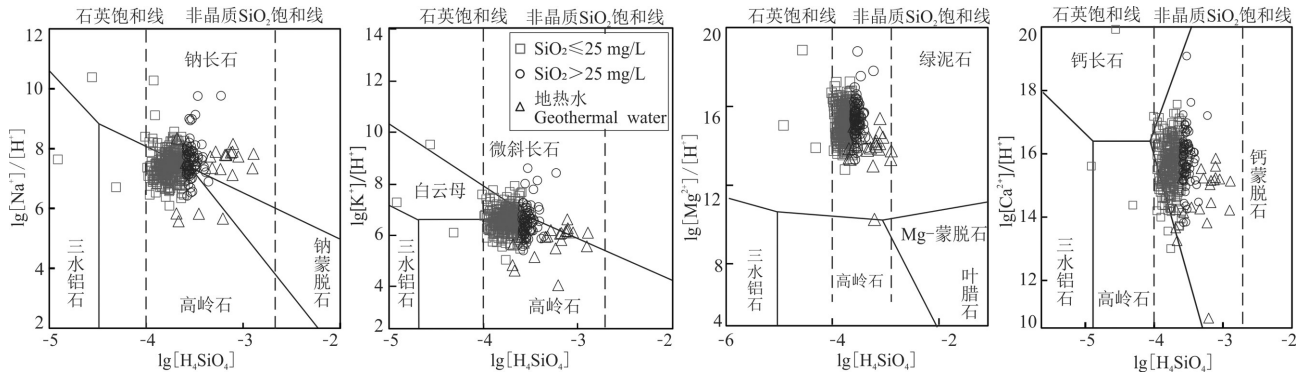
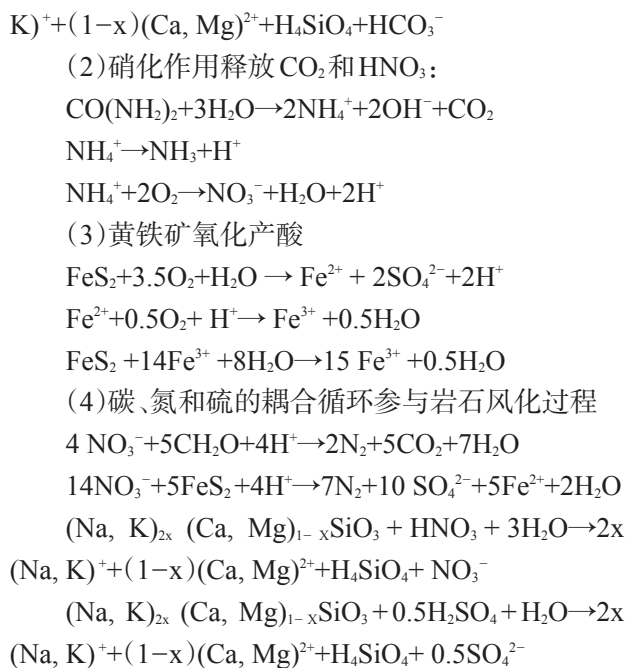


图12 研究区地下水系统矿物平衡体系图
Fig.12 Mineral equilibrium phase diagram for the groundwater in study area



研究区钒钛磁铁矿伴生黄铁矿、黄铜矿等矿物,南部碳酸盐地层含煤质夹层,硫含量较高,硫化物的氧化产酸对区内岩石风化具有重要影响。与此同时,区内居民聚居和农业生产多集中于沟谷地带,生活污水排放和农业施肥等使得硝酸盐成为地区矿泉水水质的主要限制因素(孙厚云等,2020d),鉴于此,硫酸和硝酸对部分区域岩石风化和水化学过程具有重要影响。由水质样品 $\gamma(NO_3^-/Ca^{2+})$ 与 $\gamma(SO_4^{2-}/Na^+)$ 比值相关关系图(图11d)可以看出,工矿活动对部分地区地下水中硫酸 SO_4^{2-} 的输入具有重要贡献,部分偏硅酸高值点与硫酸溶解硅酸盐矿物有关,偏硅酸含量极高值点即为露天采坑积水。部分偏硅酸高值点靠近农业活动和生活污水端元,地下水中 NO_3^- 的输入对偏硅酸的富集亦具有一定

影响。在校正降雨输入的 Na^+ 、 K^+ 和 SO_4^{2-} 后,由 $\gamma[(Na^+ + K^+)/Cl^-]$ 和 $\gamma(SO_4^{2-}/Cl^-)$ 关系能一定程度上反映出硫化物氧化对水体 Na^+ 、 K^+ 和 SO_4^{2-} 输入的影响(Dogramaci et al., 2017),由图11e知,大部分水样位于A和B区,硫化物氧化参与硅酸盐氧化释出 Na^+ 、 K^+ 和 SO_4^{2-} 。再者,通过水体 $\gamma[(Ca^{2+} + Mg^{2+})/HCO_3^-]$ 和 $\gamma(SO_4^{2-}/HCO_3^-)$ 比值的认识硫酸和碳酸参与岩石矿物溶解的贡献程度。由图11f可知,偏硅酸高值点 $\gamma[(Ca^{2+} + Mg^{2+})/HCO_3^-]$ 比值总体大于1.0, HCO_3^- 不足以平衡水体中 $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ 的输入,过剩的 $[Ca^{2+} + Mg^{2+}]$ 当量浓度由 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 Cl^- 的输入平衡,亦显示硫酸参与了矿物的溶解过程。由偏硅酸空间分布对土地利用类型的响应特征亦可看出,工矿用地和住宅建筑用地周边地下水中偏硅酸平均含量仅次于承德北部草地区,黄铁矿氧化产酸,农业活动和生活污水氮素输入、氮肥的反硝化过程促进了碳、氮、硫的耦合循环(Xu et al., 2021),共同参与了岩石风化,即水体偏硅酸的富集过程。

4.4.4 深部幔源 CO_2 和地热水混合作用对地下水偏硅酸的贡献

硫酸与硝酸一定程度上参与了岩石风化,但对岩石矿物自然风化贡献程度最高的反应介质仍为碳酸(H_2CO_3),其主要来源有大气和土壤 CO_2 ,水生植物的光合作用和呼吸作用,方解石和白云石等碳酸盐矿物的溶蚀(王尊波等,2015)。另外在岩浆活动活跃地区火山岩风化碳汇、碳中和相关研究中,深部幔源 CO_2 的贡献亦不可忽略(Kim et al., 2019)。承德古称“热河”,构造断裂发育,地热水广泛分布,深部幔源 CO_2 是水岩作用侵蚀性 CO_2 的重要来源(Alexandra et al., 2015; 刘峰等,2020),对浅

部地下水中偏硅酸的富集具有重要影响。

水岩作用过程中造岩矿物与 CO_2 反应的非全等溶解主要受二氧化碳分压($p\text{CO}_2$)控制,而 $p\text{CO}_2$ 又受水体pH值制约(Foroutan et al., 2021)。在不考虑碳酸盐矿物影响下,根据水体碳酸平衡原理,通过水体无机碳(DIC)含量和亨利定律计算水体的 $p\text{CO}_2$ (Barbara et al., 2017),得到的水体 $p\text{CO}_2$ 与pH关系见图13a。水体 $p\text{CO}_2$ 与pH总体呈负相关关系,常温水样 $p\text{CO}_2$ 总体位于大气分压线以上,气相 CO_2 仍能进入水体中参与矿物溶解。地热水 $p\text{CO}_2$ 低于常温水样约2个数量级,总体位于大气分压限值以下,水-气界面 CO_2 交换通量以脱气为主,深部热水在随导水断裂循环与浅部冷水混合过程中,脱气逸出的 CO_2 会重新进入浅部冷水中参与水岩作用,有利于水中可溶性 SiO_2 的升高。水体 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 关系(图13b)亦表明,地下水补给来源主要为大气降水,且沿地下水流向上水体 δD 与 $\delta^{18}\text{O}$ 呈富集趋势,地热水样存在高温水岩作用 CO_2 交换过程。地热水可溶性 SiO_2 含量相对高于浅层地下水,北部地热水可溶性 SiO_2 含量低于南部温泉水,与大地热流、热储层温度由华北断陷盆地中心至北缘燕山山地逐渐减小有关(Wang et al., 2020;刘峰等,2020)。

图13a中样点 $p\text{CO}_2$ 分压与pH关系与理想碳酸平衡TDIC线存在偏差,地热水中尤为明显,与碳酸平衡体系中存在碳酸盐矿物参与反应有关。樊祺诚等(2010)研究表明,汉诺坝玄武岩喷发形成过程中可能存在碳酸盐岩岩浆交代,形成火成碳酸盐;大庙超基性杂岩体中亦含大理岩捕虏体,杂岩体中富含的磷灰石原生包裹体为流体包裹体,组成中富

含 CO_2 和 CH_4 等,流体包裹体中子矿物为方解石和白云石,蚀变类型亦包含碳酸盐化过程(李立兴等,2010),故中北部以火成岩硅酸盐矿物为主的水岩作用过程中,亦存在方解石和白云石等少量碳酸盐参与溶解沉淀平衡过程。在以硅酸盐矿物为主的风化溶解体系中,存在方解石或白云石矿物溶解时,会使溶液中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 难以升高到钙长石和镁橄榄石平衡水平,从而促进钙长石和镁橄榄石的溶解,使得地下水中可溶性 SiO_2 含量升高;且亦有研究表明,与硅酸盐岩伴生的碳酸盐岩矿物在风化过程中能被更坚硬的硅酸盐(如石英)磨得更细,具有更大的比表面积(Schaller et al., 2010),有利于溶滤作用强度的提高。

根据水化学溶解性无机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 同位素丰度特征(图13c),识别地下水中无机碳(TDIC)的具体来源。地下水中TDIC主要来源于幔源岩浆 CO_2 与土壤 CO_2 混合,与参与水岩作用的硅酸盐矿物多为岩浆热源成因有关。地热水 $\delta^{13}\text{C}$ 值位于幔源 CO_2 端元,钒钛磁铁矿矿坑积水 $\delta^{13}\text{C}$ 比值位于岩浆 CO_2 端元,表明地热水逸出的 CO_2 和硅酸盐矿物中的少量方解石和白云石及包体中的 CO_2 亦参与了水岩作用过程。2处偏硅酸矿泉水点的TDIC体现出土壤 CO_2 与方解石矿物反应分馏的特征。研究区草地区地下水中偏硅酸平均含量相对最高,草地主要位于坝上高原,北接塞罕坝林场,包气带质地为风积粉细砂和冲洪积-湖积亚砂土,透气性好,地下水入渗速度快,地下水埋深较浅,地下水与大气 CO_2 交换频繁,降雨入渗和上游补给区森林土为地下水提供了丰富的 CO_2 。与此同时,深大断裂地热水对流循环

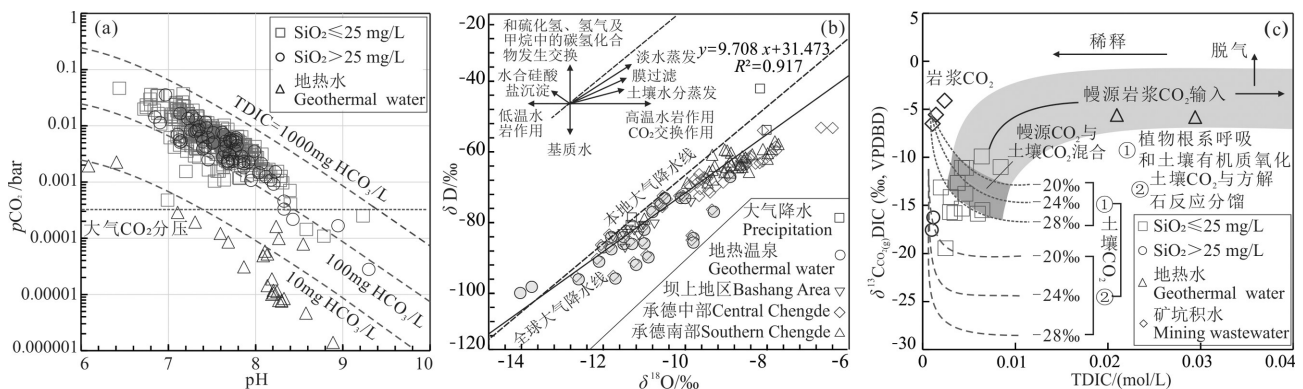


图13 地下水 $p\text{CO}_2$ 与pH相关关系(a), $\delta^{18}\text{O}$ 与 δD (b)及总无机碳(TDIC)与 $\delta^{13}\text{C}$ 关系(c)图
Fig. 13 Relationships between $p\text{CO}_2$ and pH, $\delta^{18}\text{O}$ and δD , versus TDIC and $\delta^{13}\text{C}$ of groundwater

CO₂逸出也参与了水岩相互作用,综合岩石矿物化学组成和地质建造特征,使得玄武岩分布区地下水中偏硅酸平均含量相对最高。

5 偏硅酸矿泉水成因模式

水中可溶 SiO₂ 浓度受水岩作用的固相含硅矿物丰度,液相介质的补给、径流途径,以及风化产物端次生矿物的溶解度等因素影响。岩石地球化学特征,即矿物组成和晶体结构、溶解度等决定着偏硅酸来源-非晶质 SiO₂ 的丰度及其溶滤释放的难易程度。区域深大断裂控制了地质建造和地形地貌轮廓构架,影响着地下水的运动,制约着水岩作用过程和偏硅酸矿泉水成藏类型。岩石风化和水化学作用控制着固-液体体系硅的迁移转化,反应介质以碳酸为主,同时受外源酸硫酸和硝酸影响。承德市内三大岩类均有分布,岩石矿物组成多样;构造断裂发育,地热资源丰富;钒钛磁铁矿、煤矿等含硫矿床广泛分布,农业活动与生活污水对地下水硝酸盐输入影响明显,影响水体偏硅酸富集水岩作用过程的因素复杂多样,以下从岩石风化机制、地质构造、风化酸性介质来源、水文地质条件水化学形成控制因素等几个方面探讨承德市偏硅酸矿泉水成因及其分布影响因素,并总结了承德市偏硅酸矿泉水成因

模式主要为构造断裂深循环淋溶型、风化裂隙浅循环淋溶型和层间-补给富集埋藏型3类(图14)。

5.1 岩石地球化学特征与风化机制

岩石硅酸盐矿物风化为地下水偏硅酸提供物质来源,岩性是岩石风化“脱硅”速率最重要的影响因素(Anderson et al., 2000)。根据不同类型岩石风化大气 CO₂ 消耗速率的全球剥蚀模型(GEM-CO₂)可知,岩石风化敏感程度碳酸盐岩类>页岩类>玄武岩>蒸发盐类>酸性火山岩>砂层与砂岩类>变质岩及深成岩(Suchet, 1995;孙明照,2018)。再者,岩石的矿物组成和结构构造亦对风化敏感度具有重要影响,酸性土壤中矿物的易风化次序为:方解石>磷灰石>绿泥石>黑云母>石榴石>角闪石>辉石>钙长石>钠长石>绿帘石>钾长石>白云母>蛭石>石英(Hodson et al., 1996)。另外,矿物的晶体结构和风化过程中晶体结构的变化对风化速率也具有重要影响。区内大庙杂岩体磷灰石为非硅酸盐矿物,片麻岩和部分花岗岩中含量较高的绿泥石、云母和蛭石为层状硅酸盐,绿帘石和石榴石为正硅酸盐,玄武岩和斜长-辉长杂岩体含量较高的辉石、角闪石为链状硅酸盐,长石类矿物为架状硅酸盐(图5)。在不考虑层状硅酸盐情况下,矿物风化速率排序为正硅酸盐>链状硅酸盐>架状硅酸盐(续海金和马昌

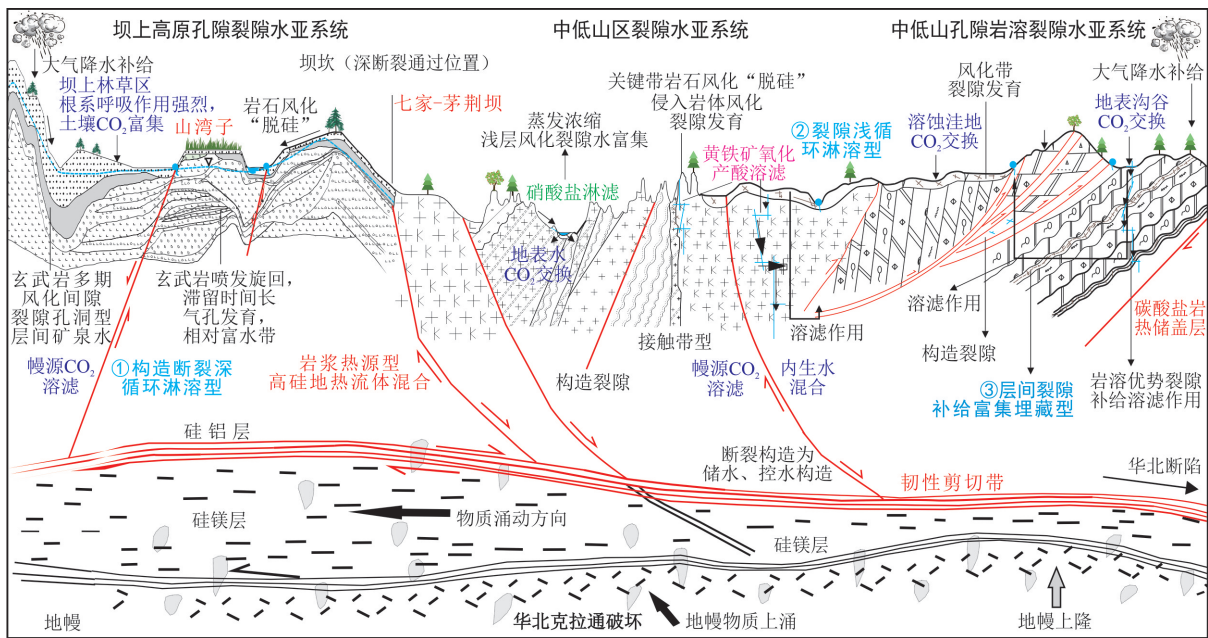


图14 承德市不同地下水系统分区偏硅酸矿泉水成因模式图(参考周训, 2010;孙智杰等, 2018;孙厚云等, 2020b)

Fig. 14 Genetic model of metasilicate mineral water in different groundwater system zones of Chengde City (Zhou Xun, 2010; Sun Zhijie et al., 2018; Sun Houyun et al., 2020b)

前,2002),与Goldich(1938)建立的岩浆结晶分异鲍温(Bowen)反应与造岩硅酸盐矿物风化敏感度排序相一致。造岩硅酸盐矿物的易风化程度随它们从岩浆中结晶出来温度的降低而降低,橄榄石和钙长石最易风化,紧接着是辉石、角闪石、黑云母和钠长石。其次,矿物晶型的微观结构也影响着风化速率,硅酸盐溶解优先发生在晶体中具有过剩表面能的缺陷晶位(如位错、堆垛层错、出溶片晶边界、亚晶界及化学杂质等)位置。随着矿物溶解过程进行,溶蚀坑持续产生、扩大和加深,粒间孔、晶间孔和矿物铸模孔部分连通,溶解速率部分依赖于单位表面积内溶蚀坑的密度和矿物颗粒内部位错的多少(徐则民,2013;凌斯祥,2016)。岩矿鉴定与扫描电镜观察显示,偏硅酸高值区岩石橄榄石、辉石和斜长石等易风化矿物含量总体较高,坝上高原与燕山山地过渡带(坝坎)玄武岩-安山岩熔融过渡带出现斜长石贯穿橄榄石,安山岩中斜长石斑晶熔融蚀变;安山玄武岩含有多合成孪晶,比表面积明显增大(图5g、h)且风化后的斜长石表面蒙脱石化明显,大颗粒晶体演变为粉粒-粒状堆叠结构,呈不规则状(图5i)。中部大庙杂岩体区域斜长角闪岩表面呈片状卷曲结构,辉长岩透辉石横切面具有正交节理及平直裂理(图5f);新鲜斜长石晶型完整,镶嵌黄铁矿等伴生矿物,而中粗粒斑状斜长岩与基质间存在明显的边界裂隙,横切面亦分布微小的溶蚀空隙,结构由致密结构演变为松散多孔结构。

玄武岩和角闪岩中橄榄石、辉石和角闪石等易风化矿物含量较高,岩石易风化程度明显高于其他类型岩组。玄武岩区基岩-风化壳-土壤砖红壤指数IOL分布序列最为完整和分散,角闪-闪长岩剖面样品高岭土化程度相对最高,风化脱硅速率更高。玄武岩和角闪-闪长岩风化剖面的化学蚀变指数CIA、镁铁质风化指数MIA及斜长石风化指数PIA分异程度均相对高于其他岩组,岩土SiO₂含量与CIA和PIA值呈显著的正相关关系且变化速率相对更高。玄武岩和角闪-闪长岩剖面样点与斜长石理想风化趋势线拟合程度较好,土壤相对基岩MIA_r变化程度最大,暗色矿物明显参与风化溶解过程,风化主要处于橄榄石、角闪石水解,斜长石和辉石非全等溶解形成高岭土阶段。玄武岩具有丰富的原生孔洞、原生裂隙、次生裂隙、次生孔洞,和火山

喷发与风化剥蚀沉积旋回形成的古风化壳,构成了复杂的空隙网络储水和导水系统;且宏观和微观上玄武岩均具有“向心”风化结构(徐则民,2013),橄榄石、辉石斜长石等原生矿物中亦发育有不规则裂隙(图5),为岩石矿物风化溶解提供了巨大的反应比表面积,有利于水岩作用的发生。在水质清洁情况下,断裂带周围玄武岩和辉长-斜长岩体地下水偏硅酸矿泉水赋存潜力最大。火山碎屑岩和陆源碎屑岩矿物组成以长石类矿物为主,成岩过程中存在钾交代作用,风化过程仍以斜长石非全等溶解过程为主。火山岩(凝灰岩、安山岩和流纹岩)和陆源碎屑岩具基质-斑晶、角砾-火山凝灰或碎屑-填隙物结构(图5),差异风化明显,物理剥蚀使得火山凝灰、胶结填隙物更易风化剥蚀,形成网状裂隙为地下水渗流提供通道,有利于岩体内部水岩作用产物随地下水向外迁移,促进偏硅酸矿泉水的成藏。火山碎屑岩和陆源碎屑岩裂隙分布均质性差,井泉流量受含水层结构和构造控制明显,火山碎屑岩与断裂交汇部位可能赋存裂隙循环淋溶型偏硅酸矿泉水,由断裂沟通的裂隙较发育的粗砂岩、砂砾岩含水层可能赋存层间裂隙-补给富集埋藏型偏硅酸矿泉水(图14)。研究区片麻岩和以花岗岩为变质基底的片麻岩风化过程处于长石矿物和镁铁质矿物非全等溶解,少量镁铁质暗色矿物钾交代作用产生白云母和伊利石阶段。研究区中北部地热温泉多为岩浆热源型,花岗岩岩体导水导热构造周边为构造断裂深循环淋溶型矿泉水赋存潜力区。

5.2 地质构造条件

地质构造控制着区域地形地貌构架,影响着地下水赋存类型和地下水循环。矿泉水多属于风化裂隙水和构造裂隙水,井泉流量受构造的性质和规模控制。研究区展布的大规模的東西向断裂及褶皱,且深大断裂多为张性、张扭性的导水构造;与此同时火山机构周边环状、放射性断裂发育,侵入岩体与围岩接触带构造裂隙和成岩裂隙发育,为地下水对流循环提供了良好的导水通道,为水岩作用的发生提供了良好的反应空间(程梦林,2015;Zhang et al.,2019)。由图1显示,偏硅酸高值点、温泉出露处多为构造复合部位或主干断裂与次级断裂的交汇部位。围场御道口至燕柏格玄武岩-安山岩偏硅酸矿泉水点位于康保—围场(F₁)与黄旗—乌龙沟(F₂)断裂交

汇部位,滦平盆地至雾灵山一带黄木局子—金鸡沟—千背梁矿泉水潜力区位于尚义—平泉(F₄)深大断裂带上,平泉一带矿泉水点位于大庙—娘娘庙(F₃)、尚义—平泉(F₄)、平坊—桑园(F₆)断裂交汇部位。

另一方面,构造热异常为偏硅酸矿泉水的形成提供了丰富的幔源CO₂和高偏硅酸地热流体。研究区位于华北断陷盆地西北缘—燕山隆起带上,燕山运动期形成的深大断裂空间展布延伸普遍达上百千米,部分深入至硅镁层或上地幔,对深部地热的向上传导起到重要的控制作用。华北克拉通破坏造成的地壳变形、地幔物质上涌、地震及岩浆活动,为华北断陷盆地深部热能向西北运移,地热水循环对流创造了有利条件(Ren et al., 2002; Wang et al., 2020)。断裂带是地热流体与浅层地下水发生沟通的主要通道,可以实现深源流体上行—浅部地下水入渗加热的对流过程。与此同时,岩浆冷凝分异、深部围岩热变质作用,使得地热流体富游离CO₂和可溶性SiO₂,地热水在上行对流过程中,加速了断裂带矿物的溶解,为偏硅酸矿泉水形成提供了物质来源(周训等, 2010)。研究区御道口地热井周围、北大坝、南北温泉、山湾子、茅荆坝—七家温泉周围均有浅层偏硅酸高值地下水点分布(图1)。

5.3 岩石风化酸性介质来源

化学风化的实质是酸性反应介质与矿物发生反应的过程,参与化学风化的不同介质类型有碳酸(H₂CO₃)、硫酸(H₂SO₄)、水(H₂O)、硝酸(HNO₃)和有机酸(nCH₂O)。进入水体的CO₂愈多,水—岩作用愈强烈,矿物释放的溶解性SiO₂进入水体愈多。水环境CO₂的来源主要包括大气降水和土壤CO₂,有机质氧化分解和植物根系呼吸作用产生的CO₂,深部幔源CO₂,碳酸盐岩矿物溶蚀产生的CO₂。水体pCO₂分压与pH、SiO₂含量关系表明对区内岩石风化起决定作用的酸性介质仍为H₂CO₃,水岩作用消耗CO₂,使得水体TDIC和偏硅酸含量增加。承德市位于京津冀生态屏障区,植被覆盖度较高,土壤有机质含量丰富,从图4来看,林草地周边地下水中偏硅酸含量相对较高,地下水游离CO₂含量与植被覆盖度NDVI呈一定程度的正相关关系。区内5处地下水偏硅酸高值区均位于植被高覆盖自然保护区下游,即塞罕坝林场、茅荆坝保护区、雾灵山保护区、都山保护区等地周围,且自然保护区周边包气

带自净能力高,水质优良,偏硅酸矿泉水开采潜力区多位于自然保护区所在流域下游山前宽缓沟谷与导水断裂交汇地带。 $\delta^{13}\text{C}$ 同位素示踪表明地下水中TDIC主要来源于幔源岩浆CO₂与土壤CO₂混合作用,火成碳酸盐、大庙杂岩体磷灰石矿物及其方解石、白云石包裹体参与了岩石矿物溶解沉淀平衡过程,起到了使硅酸盐矿物钙长石、镁橄榄石等溶解反应正向进行“催化剂”的作用。研究区中部赋矿岩体周围水体SO₄²⁻含量显著升高,角闪—闪长岩区HCO₃⁻·SO₄²⁻-Ca型水样占比达78.38%,黄铁矿等氧化产酸(H₂SO₄)参与了岩石风化过程。黄铁矿氧化形成的酸性溶液环境下,可引起石英和伊利石与氢离子反应发生溶解。与此同时,研究区中南部沟谷地下水多具SO₄²⁻和NO₃⁻复合污染特征,农业活动和生活污水氮素输入促进了碳、氮、硫的耦合循环。在微生物氧化还原、硝化和反硝化等作用下,土壤有机质、硫素、氮素循环耦合过程的中间产物或最终产物会加速岩石风化过程,故此承德中部红旗至大庙黑山工矿用地和住宅建筑用地地下水中偏硅酸存在一处高异常区。

5.4 水文地质条件与水化学形成作用

地下水的补给条件决定着矿泉水水资源量,补给水源的水化学组分决定着水溶液对矿物的溶蚀能力。地下水的径流路径决定着地下水的更新速率,地下水环境系统的封闭程度,对偏硅酸矿泉水的水化学形成过程具有控制作用。坝上高原玄武岩分布区及其南缘火山碎屑岩分布区处于滦河流域、辽河流域和潮河流域上游,地下水系统补给区,地下水赋存类型以第四系松散岩类孔隙水和基岩风化裂隙—孔洞水为主,大气降水、地表水和地下水相互转化作用强烈,地下水径流速度相对较快,水化学受大气降水和硅酸盐岩风化作用共同控制,侵蚀能力相对较强,水化学类型以HCO₃⁻-Ca和HCO₃⁻-Ca·Mg型为主。华北克拉通破坏地壳变形、地幔物质上涌使得坝缘深大断裂空间展布延伸距离长,部分深入至硅镁层或上地幔,使得浅层地下水更易受幔源CO₂和地热水混合影响(图14)。暖泉子、山湾子地热水Cl⁻/SiO₂比值高于七家—茅荆坝温泉水(张雪, 2012),循环路径更深,热储层冷水混合作用相对温泉水弱。温泉水形成环境为深大断裂导水,深部地热蒸汽冷凝与渗入冷水混合作用

较强。根据地下水定年数据,暖泉子两处地热井水¹⁴C校正年龄均为43.5 ka, SiO₂含量为25.85 mg/L和20.00 mg/L,上部玄武岩古风化壳承压水¹⁴C校正年龄为4.05 ka, SiO₂含量为17.30 mg/L,断裂带常温水¹⁴C校正年龄为60 a, SiO₂含量为30.50 mg/L(孙厚云等, 2020b),与相邻区域张北县玄武岩地下水滞留时间15~60 a相一致(何锦等, 2021);而丰宁洪汤寺温泉年龄为22 ka以上,个别温泉¹⁴C校正年龄为6.42 ka(张雪, 2012)。地热水具有渗入成因水和内生沉积水混合的特征, SiO₂浓度总体随滞留时间增长而增高,浅部大气和土壤CO₂对地下水偏硅酸富集的影响占主导地位。

中部燕山山地侵入岩出露区地下水类型以基岩风化裂隙与构造裂隙水为主,局部山间盆地如滦平盆地属半封闭一半开放的地下水环境,地下水径流速度相对缓慢,水化学受岩石风化作用控制,蒸发作用影响(孙厚云等, 2020a),偏硅酸矿泉水的成藏以构造断裂循环淋溶型为主,局部硫酸参与岩石风化区为裂隙浅循环淋溶型(图14)。在相对完整的滦平盆地地下水系统中,补给区大石门沟口地下水¹⁴C校正年龄为180 a, SiO₂含量为15.17 mg/L;径流区两间房深层地下水¹⁴C校正年龄为340 a, SiO₂含量为15.49 mg/L;井上村地下水¹⁴C校正年龄为390 a, SiO₂含量为19.11 mg/L;盆地中部边营和花楼沟承压自流井地下水¹⁴C校正年龄分别为34490 a和4650 a, SiO₂含量分别为11.53和31.08 mg/L(孙厚云等, 2020d)。地下水偏硅酸含量总体随径流路径和滞留时间的增长而升高。南部碳酸盐岩与火成岩、片麻岩的接触部位为偏硅酸矿泉水成藏潜力区(图14),方解石、白云石等矿物参与水岩作用,水中碱土金属活度受碳酸盐矿物溶解平衡的制约,促进了钙长石或含钙斜长石的溶解,使得硅酸盐和碳酸盐岩接触带地下水中偏硅酸含量升高。

6 结 论

(1)承德全区426件常温水样中,偏硅酸含量大于30 mg/L水样点22处,占比5.16%。不同地质建造分区地下水偏硅酸平均含量玄武岩>火山岩>陆源碎屑岩>花岗岩>第四系>角闪-闪长岩>片麻岩>碳酸盐区,地层岩性和岩石风化对偏硅酸矿泉水空间分布的影响程度强于土地利用类型。

(2)硅酸盐岩地球化学特征和风化机制对地下水偏硅酸富集具有重要影响,玄武岩和角闪岩化学风化速率相对最快,火山碎屑岩和陆源碎屑岩差异风化明显,片麻岩和花岗岩风化脱硅速率相对缓慢。风化敏感程度愈高,易风化物含量愈多的含水岩组地下水偏硅酸含量相对愈高。研究区硅酸盐岩总体处于初等化学风化—斜长石和辉石等矿物非全等溶解形成高岭石、蒙脱石和绿泥石阶段,同时存在透辉石和黑云母交代形成伊利石和白云母过程。

(3)地下水偏硅酸成藏受岩石风化和地质构造条件控制,风化酸性介质来源影响,水化学形成作用制约。幔源CO₂、硫酸和硝酸共同参与岩石风化脱硅过程,偏硅酸矿泉水、地热温泉出露处多为构造复合部位或主干断裂与次级断裂的交汇部位。偏硅酸矿泉水开采潜力区为植被覆盖度较高的玄武岩、火山碎屑岩、陆源碎屑岩流域山前宽缓沟谷与导水断裂交汇地区,花岗岩和片麻岩导水导热断裂带、侵入岩与围岩接触带及其与碳酸盐岩接触带地区。承德市偏硅酸矿泉水成因模式主要分为构造断裂深循环淋溶型、风化裂隙浅循环淋溶型和层间孔隙裂隙-补给富集埋藏型三类。

Reference

- Alexandra Maskell, Niko Kampman, Hazel Chapman, Daniel J. Condon, Mike Bickle. 2015. Kinetics of CO₂-fluid-rock reactions in a basalt aquifer, Soda Springs, Idaho [J]. *Applied Geochemistry*, 61: 272-283.
- Anderson Suzanne Prestrud, Drever James L, Frost Carol D, Holden Pete. 2000. Chemical weathering in the foreland of a retreating glacier [J]. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 64(7): 1173-1189.
- Babechuk Michael G, Widdowson Mike, Kamber Balz S. 2014. Quantifying chemical weathering intensity and trace element release from two contrasting basalt profiles, Deccan Traps, India [J]. *Chemical Geology*, 363:56-75.
- Baletabieke Bahedaer, Zhao Zhongbao, Wang Genhou, Sun Lijing, Zhao Pengbin. 2019. Research advances of microstructural deformation mechanism of feldspar [J]. *Acta Geologica Sinica*, 93(10): 2678-2697(in Chinese with English abstract).
- Barbara Nisi, Orlando Vaselli, Franco Tassi, Javier de Elio, António Delgado Huertas, Luis Felip, Mazadiego, Marcelo F Ortega. 2013. Hydrogeochemistry of surface and spring waters in the surroundings of the CO₂ injection site at Hontomin-Huermeces (Burgos, Spain) [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 14:151-168.

- Chen Xijie, Wang Longfeng, Jia Liqiong, Jia Ting. 2021. China's water resources in 2020[J]. *China Geology*, 4(3):536–538.
- Cheng Menglin. 2015. Study on Water–rock Interaction in the Fault Zone and its Hydrological Significance[D]. Nanjing: Nanjing University(in Chinese with English abstract).
- Dogramaci Shawan, McLean Laura, Skrzypek Grzegorz. 2017. Hydrochemical and stable isotope indicators of pyrite oxidation in carbonate– rich environment; the Hamersley Basin, Western Australia[J]. *Journal of Hydrology*, 545:288–298.
- Fan Qicheng, Du Xingxing, Sui Jianli, Zhao Yongwei. 2010. Genesis of carbonatite from Hannuoba and Yangyuan[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 26(11): 3189–3194(in Chinese with English abstract).
- Fan Ying. 2015. Groundwater in the Earth's Critical Zone: Relevance to Large– Scale patterns and processes [J]. *Water Resources Research*, 51(5): 3052–3069.
- Fedo Christopher M, Nesbitt H. Wayne, Young Grant M. 1995. Unraveling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rock and paleosols, with implications for paleo weathering conditions and provenance[J]. *Geology*, 23(10): 921–924.
- Foroutan Maziar, Ghazanfari Ehsan, Amirlatif Amin, Perdrial Nicolas. 2021. Variation of pore– network, mechanical and hydrological characteristics of sandstone specimens through CO₂– enriched brine injection[J]. *Geomechanics for Energy and the Environment*, 26:100217.
- Gibbs Ronald J. 1970. Mechanisms Controlling World Water Chemistry[J]. *Science*, 170(3962): 1088–1090.
- Goldich S S. 1938. A study in rock weathering [J]. *Journal of Geology*, 46: 17–59.
- Guo Qinghai, Wang Yanxin. 2014. Simulation of geochemical processes affecting groundwater in Quaternary porous aquifers of Taiyuan basin: A typical Cenozoic rift basin[J]. *Earth Science Frontiers*, 21(4): 83–90(in Chinese with English abstract).
- He Jin, Ma Xuemei, Deng Qijun, Li Wei, Ma Xuejun, Zheng Yidi, Liu Zhao. 2021. Hydrochemical characteristics and formation mechanism of metasilicate mineral water in a cenozoic basaltic aquifer in Zhangbei county, Hebei Province[J/OL]. *Geology in China*, 1– 20. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1167.p.20210111.1113.004.html> (in Chinese with English abstract).
- Hodson M E, Langan S J, Wilson M J. 1996. A sensitivity analysis of the PROFILE model in relation to the calculation of soil weathering rate[J]. *Applied Geochemistry*, 11:835–844.
- Huang Qibo, Qin Xiaoqun, Liu Pengyu, Zhang Liankai, Su Chuntian. 2017. The influence of allogenic water and sulfuric acid to Karst carbon sink in Karst subterranean river in southern Hu'nan[J]. *Advances in Earth Science*, 32(3):307– 318 (in Chinese with English abstract).
- Kim Seong– Hee, Choi Byoung– Young, Lee Gyemin, Yun Seong– Taek, Kim Soon– Oh. 2019. Compositional data analysis and geochemical modeling of CO₂– water– rock interactions in three provinces of Korea[J]. *Environmental Geochemistry & Health*, 41(1): 357–380.
- Li Lixing, Li Houming, Chen Zhengle, Wang Denghong, Chen Weishi. 2010. Hydrothermal mineralization and fluid inclusion study on the Heishan iron deposit, Chengde County, Hebe Province, China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 26(3): 858 –870(in Chinese with English abstract).
- Liang Xiujuan, Li Shu, Li Yunxi, Wu Shili, Xiao Ran, Xiao Changlai. 2013. Experimental study of evolution of aqueous SiO₂ in the mineral water in basalt beds of Jingyu County, China[J]. *Procedia Earth and Planetary Science*, 7: 500–503.
- Ling Sixiang. 2016. Study on Geochemical Behavior and Mechanical Characteristic of Black Shale during Weathering[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University (in Chinese with English abstract).
- Liu Feng, Wang Guiling, Zhang Wei, Yue Chen, Lu Chuan, Huang Qiwei, Ou Xiaoke. 2020. Terrestrial heat flow and lithospheric thermal structure in the middle Yanshan region–A case study from the Qijia– Maojingba geothermal field in Chengde[J]. *Acta Geologica Sinica*, 94(7):1950–1959(in Chinese with English abstract).
- Mo Binbin, Lian Bin. 2010. Study on feldspar weathering and analysis of relevant impact factors[J]. *Earth Science Frontiers*, 17(3): 281–289(in Chinese with English abstract).
- Moses Cherith, Robinson David, Barlow John. 2014. Methods for measuring rock surface weathering and erosion: A critical review[J]. *Earth–Science Reviews*, 135: 141–161.
- Nesbitt H Wayne, Young Grant M. 1982. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites[J]. *Nature*, 299: 715–717.
- Nesbitt H Wayne, Young Grant M. 1984. Prediction of some weathering trends of plutonic and volcanic rocks based on thermodynamic and kinetic considerations[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(7):1523–1534.
- Piper A M. 1994. Graphic procedure in geochemical interpretation of water analyses[J]. *Eos Transactions American Geophysical Union*, 25: 914 –923.
- Ren Jianye, Tamaki Kensaku, Li Sitian, Zhang Junjia. 2002. Late Mesozoic and Cenozoic rifting and its dynamic setting in Eastern China and adjacent areas[J]. *Tectonophysics*, 344(3/4):175–205.
- Schaller M, Blum J D, Hamburg S P, Vadeboncoeur M A. 2010. Spatial variability of long– term chemical weathering rates in the White Mountains, New Hampshire, USA[J]. *Geoderma*, 154(3/4): 294–301.
- Su Chunli, Li Yilian, Wang Yanxin. 2003. Mechanism of form discussion of Donghu mineral water in Shenzhen City[J]. *Geological Science and Technology Information*, 22(4): 85–90(in Chinese with English abstract).
- Su Hongjian, Yang Rui, Duo Xiaosong, Zhao qing, Sun Zhihui, Zhao Hongrui. 2019. Distribution rules and geochemical conditions of mineral water resources in Chengde city[J]. *Geology of Chemical Minerals*, 41(1): 27–34(in Chinese with English abstract).
- Suchet P Amiotte, Probst J L. 1995. A global model for present–day

- atmospheric/soil CO₂ consumption by chemical erosion of continental rocks(GEM-CO₂)[J]. *Tellus*, 47(1-2): 273-280.
- Sun Houyun, Mao Qigui, Wei Xiaofeng, Zhang Huiqiong, Xi Yuze. 2018. Hydrogeochemical characteristics and formation evolutionary mechanism of the groundwater system in the Hami basin[J]. *Geology in China*, 45(6): 1128-1141(in Chinese with English abstract).
- Sun Houyun, Sun Xiaoming, Jia Fengchao, Wang Yanli, Li Duojie, Li Jian. 2020c. The eco-geochemical characteristics of germanium and its relationship with the genuine medicinal material *Scutellaria baicalensis* in Chengde, Hebei Province[J]. *Geology in China*, 47(6): 1646-1667(in Chinese with English abstract).
- Sun Houyun, Wei Xiaofeng, Jia Fengchao, Li Duojie, Chen Ziran, Li Jian, Li Xia. 2022. Spatial variation of ecological stoichiometry characteristics of soil biogenic elements in Chengde City, northern Hebei Province, China[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 42(5):1750-1765 (in Chinese with English abstract).
- Sun Houyun, Wei Xiaofeng, Jia Fengchao, Li Duojie, Li Jian, Li Xia, Yin Zhiqiang. 2020d. Source of groundwater nitrate in Luanping basin based on multi-environment media nitrogen cycle and isotopes[J]. *Environmental Science*, 41(11):4936-4947(in Chinese with English abstract).
- Sun Houyun, Wei Xiaofeng, Sun Xiaoming, Jia Fengchao, Li Duojie, Li Jian. 2021. Element migration and accumulation characteristics of Bedrock-Regolith-Soil-Fruit Plant Continuum of the Earth's Critical Zone in Chengde almond producing area[J]. *Earth Science*, 46(7):2621-2645 (in Chinese with English abstract).
- Sun Houyun, Wei Xiaofeng, Sun Xiaoming, Jia Fengchao, Li Duojie, He Zexin, Li Jian. 2020b. Formation mechanism and geological construction constraints of metasilicate mineral water in Yudaokou Hannuoba basalt area [J]. *Earth Science*, 45(11):4236-4253 (in Chinese with English abstract).
- Sun Houyun, Wei Xiaofeng, Gan Fengwei, Wang Heng, Jia Fengchao, He Zexin, Li Duojie, Li Jia, Zhang Jing. 2020a. Genetic type and formation mechanism of strontium-rich groundwater in the upper and middle reaches of Luanhe River basin [J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 41(1): 65-79(in Chinese with English abstract).
- Sun Mingzhao. 2018. Silicate Weathering Rate and its Controlling Factors: The Study from the Different "Small Watershed Systems" [D]. Nanjing: Nanjing University(in Chinese with English abstract).
- Sun Qifa, Sun Zhuoan, Jia Lingang, Tian Hui, Guo Xiaodong, Du Jizhong, Li Xuguang, Li Xiao, Jia Ligu. 2020. Formation mechanism of the strontium-rich and metasilicic acid groundwater in the Lianhuashan area, Changchun, Jilin Province[J/OL]. *Geology in China*, 1-24. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1167.P.20201019.1838.018.html> (in Chinese with English abstract).
- Sun Zhijie, Gao Zongjun, Wang Xinfeng, Lin Haibin, Song Mian. 2018. Exploration of mineral water outcropping pattern in the mountainous area of South Jiangxi[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 39(5): 565-572(in Chinese with English abstract).
- Wang Guiling, Wang Wanli, Zhang Wei, Ma Feng, Liu Feng. 2020. The status quo and prospect of geothermal resources exploration and development in Beijing-Tianjin-Hebei region in China[J]. *China Geology*, 3(1): 173-181.
- Wang Jingbing, Wei Xiaofeng, Zhang Huiqiong, Gan Fengwei. 2020. The eco-geological survey based on geological formation, exemplified by integrated geological survey of National Ecological Civilization Demonstration Area in Chengde City, Hebei Province[J]. *Geology in China*, 47(6): 1611-1624(in Chinese with English abstract).
- Wang Zunbo, Shen Licheng, Liang Zuobing, Jiang Zeli, Liao Yu. 2015. Characteristics of hydrochemical compositions and stable carbon isotope of natural water in the Daggyia geothermal field, Tibet, China[J]. *Carsologica Sinica*, 34(3): 201-208(in Chinese with English abstract).
- Wu Beijuan, Peng Bo, Zhang Kun, Kuang Xiaoliang, Fang Xiaohong, Zeng Dengzhi. 2016. A New chemical index of identifying the weathering degree of black shales[J]. *Acta Geologica Sinica*, 90(4): 818-832 (in Chinese with English abstract).
- Wu Y, Gibson C E. 1996. Mechanisms controlling the water chemistry of small lakes in Northern Ireland[J]. *Water Research*, 30(1): 178-182.
- Wu Yanhong, Zhou Jun, Bing Haijian, Luo Ji, Sun Hongyang, He Xiaoli, Wang Jipeng, Sun Shouqin, Yang Zijiang. 2019. Phosphorus and Trace Metal Biogeochemical Cycling in Gongga Mountain and its Eco-environmental Effect[M]. Beijing: Science Press.
- Xu Haijin, Ma Changqian. 2002. Review on weathering rates in the crust weathering system[J]. *Advances in Earth Science*, 17(5): 670-678(in Chinese with English abstract).
- Xu Sen, Li Siliang, Su Jing, Yue Fujun, Zhong Jun, Chen Shuai. 2021. Oxidation of pyrite and reducing nitrogen fertilizer enhanced the carbon cycle by driving terrestrial chemical weathering[J]. *Science of the Total Environment*, 768: 144343.
- Xu Zeming. 2013. The chemical water-rock interaction in silicate rock slopes[J]. *Acta Geologica Sinica*, 87(6): 860-871 (in Chinese with English abstract).
- Yang Huifeng, Meng Ruifang, Li Wenpeng, Li Zeyan, Zhi Chuanshun, Bao Xilin, Li Changqing, Liu Futian, Wu Haiping, Ren Yu. 2021. Groundwater resources of the Haihe River Basin and its development potential[J]. *Geology in China*, 48(4): 1032-1051(in Chinese with English abstract).
- Zhang Bajian, Zhao Tian, Li Yanyan, Xing Yifei, Wang Guiling, Gao Jun, Tang Xianchun, Yuan Wenzhen, Zhang Dailei. 2019. The hydrochemical characteristics and its significance of geothermal water in both sides of large fault: Taking northern section of the Liaokao fault in north China as an example[J]. *China Geology*, 2(4): 512-521.
- Zhang Xue. 2012. A Study of the Characteristics of Hot Springs of Low to Moderate Temperature in Chengde District of Northern

- Hebei[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing): 82–85(in Chinese with English abstract).
- Zhou Xun, Jin Xiaomei, Liang Sihai, Shen Ye, Zhang Hongmei. 2010. Monograph on Groundwater Science[M]. Beijing: Geological Press.
- Zhu Xueqin, Liu Wenbo, Li Zhiming, Chen Tan, Ren Yuxiang, Shao Hai, Wang Longfeng. 2020. Distribution and characterization analyses of strontium-bearing mineral spring water in the Chengde region[J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 47(6): 65–73(in Chinese with English abstract).
- ### 附中文参考文献
- 巴合达尔·巴勒塔别克, 赵中宝, 王根厚, 孙丽静, 赵鹏彬. 2019. 长石显微变形机制研究进展[J]. 地质学报, 93(10):2678–2697.
- 程梦林. 2015. 断裂裂隙中的水岩化学作用及其水文地质意义[D]. 南京: 南京大学.
- 樊祺诚, 杜星星, 隋建立, 赵勇伟. 2010. 汉诺坝—阳原火成碳酸岩成因探讨[J]. 岩石学报, 26(11):3189–3194.
- 郭清海, 王焰新. 2014. 典型新生代断陷盆地内孔隙地下水地球化学过程及其模拟:以山西太原盆地为例[J]. 地学前缘, 21(4):83–90.
- 何锦, 马雪梅, 邓启军, 李伟, 马学军, 郑一迪, 刘昭. 2021. 河北省张北县新生代玄武岩偏硅酸矿泉水化学特征及成因[J/OL]. 中国地质: 1–20. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1167.p.20210111.1113.004.html>.
- 黄奇波, 覃小群, 刘朋雨, 张连凯, 苏春田. 2017. 非岩溶水和硫酸参与溶蚀对湘南地区地下河流域岩溶碳汇通量的影响[J]. 地球科学进展, 32(3):307–318.
- 李立兴, 李厚民, 陈正乐, 王登红, 陈伟十. 2010. 河北承德黑山铁矿床热液成矿特征及流体包裹体研究[J]. 岩石学报, 26(3):858–870.
- 凌斯祥. 2016. 黑色页岩风化的地球化学行为及力学特性研究[D]. 成都: 西南交通大学.
- 刘峰, 王贵玲, 张薇, 岳晨, 陆川, 黄起伟, 欧小科. 2020. 燕山中部大地热流及岩石圈热结构特征——以承德市七家—茅荆坝地热田为例[J]. 地质学报, 94(7):1950–1959.
- 莫彬彬, 连宾. 2010. 长石风化作用及影响因素分析[J]. 地学前缘, 17(3):281–289.
- 沈照理, 朱宛华, 钟佐桑. 1993. 水文地球化学基础[M]. 北京: 地质出版社.
- 苏春利, 李义连, 王焰新. 2003. 深圳市东湖矿泉水形成机理探讨[J]. 地质科技情报, 22(4):85–90.
- 苏宏建, 杨瑞, 多晓松, 赵婧, 孙志辉, 赵红瑞. 2019. 承德市矿泉水资源分布规律及其形成的地球化学条件[J]. 化工矿产地质, 41(1): 27–34.
- 孙厚云, 毛启贵, 卫晓锋, 张会琼, 蕙玉泽. 2018. 哈密盆地地下水系统水化学特征及形成演化[J]. 中国地质, 45(6): 1128–1141.
- 孙厚云, 孙晓明, 贾凤超, 王艳丽, 李多杰, 李健. 2020c. 河北承德锆元素生态地球化学特征及其与道地药材黄芩适生关系[J]. 中国地质, 47(6): 1646–1667.
- 孙厚云, 卫晓锋, 甘凤伟, 王恒, 贾凤超, 何泽新, 李多杰, 李健, 张竞. 2020a. 滦河流域中上游富锆地下水成因类型与形成机制[J]. 地球学报, 41(1):65–79.
- 孙厚云, 卫晓锋, 贾凤超, 李多杰, 陈自然, 李健, 李霞. 2022. 冀北承德地区土壤生源要素生态化学计量与空间分异特征[J]. 生态学报, 42(5):1750–1765.
- 孙厚云, 卫晓锋, 贾凤超, 李多杰, 李健, 李霞, 殷志强. 2020d. 基于多环境介质氮素和同位素的滦平盆地地下水硝酸盐来源示踪[J]. 环境科学, 41(11):4936–4947.
- 孙厚云, 卫晓锋, 孙晓明, 贾凤超, 李多杰, 何泽新, 李健. 2020b. 御道口汉诺坝玄武岩偏硅酸矿泉水形成机制及其地质建造制约[J]. 地球科学, 45(11):4236–4253.
- 孙厚云, 卫晓锋, 孙晓明, 贾凤超, 李多杰, 李健. 2021. 承德杏仁产区关键带基岩-土壤-作物果实BRSPC系统元素迁聚特征[J]. 地球科学, 46(7):2621–2645.
- 孙明照. 2018. 硅酸盐风化速率及其控制因素:来自不同“小流域系统”的研究[D]. 南京: 南京大学.
- 孙岐发, 孙苗桢, 贾林刚, 田辉, 郭晓东, 都基众, 李旭光, 李霄, 贾立国. 2020. 吉林省长春市莲花山地区地下水中锆及偏硅酸的形成机理研究[J/OL]. 中国地质. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1167.P.20201019.1838.018.html>.
- 孙智杰, 高宗军, 王新峰, 林海斌, 宋绵. 2018. 赣南山区矿泉水出露模式探讨[J]. 地球学报, 39(5):565–572.
- 王京彬, 卫晓锋, 张会琼, 甘凤伟. 2020. 基于地质建造的生态地质调查方法——以河北省承德市国家生态文明示范区综合地质调查为例[J]. 中国地质, 47(6): 1611–1624.
- 王尊波, 沈立成, 梁作兵, 江泽利, 廖昱. 2015. 西藏搭格架地热区天然水的水化学组成与稳定碳同位素特征[J]. 中国岩溶, 34(3):201–208.
- 吴蓓娟, 孟渤, 张坤, 匡晓亮, 涂湘林, 方小红, 曾志等. 2016. 黑色页岩化学风化程度指标研究[J]. 地质学报, 90(4):818–832.
- 吴艳宏, 周俊, 邴海健, 罗辑, 孙宏洋, 何晓丽, 王吉鹏, 孙守琴, 杨子江. 2019. 贡嘎山磷及微量金属元素地球化学循环与生态效应[M]. 北京: 科学出版社.
- 徐则民. 2013. 硅酸盐岩斜坡水岩化学作用[J]. 地质学报, 87(6):860–871.
- 续海金, 马昌前. 2002. 地壳风化速率研究综述[J]. 地球科学进展, 17(5): 670–678.
- 杨会峰, 孟瑞芳, 李文鹏, 李泽岩, 支传顺, 包锡麟, 李长青, 柳富田, 吴海平, 任宇. 2021. 海河流域地下水资源特征和开发利用潜力[J]. 中国地质, 48(4):1032–1051.
- 张雪. 2012. 河北省北部承德地区中低温温泉特征研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京).
- 周训, 金晓娟, 梁四海, 沈晔, 张红梅. 2010. 地下水科学专论[M]. 北京: 地质出版社.
- 朱雪芹, 刘文波, 李志明, 陈坦, 任玉祥, 邵海, 王龙凤. 2020. 承德地区天然含锆矿泉水空间分布及特征分析[J]. 水文地质工程地质, 47(6):65–73.