

doi: 10.12029/gc20211224002

赵光帅, 苏春田, 黄奇波, 朱义年, 杨杨, 罗飞, 李小盼. 2024. 湖南省新田县富锶岩溶水矿物饱和指数特征, Sr^{2+} 、 SO_4^{2-} 来源及开发潜力[J]. 中国地质, 51(3): 1046–1058.

Zhao Guangshuai, Su Chuntian, Huang Qibo, Zhu Yinian, Yang Yang, Luo Fei, Li Xiaopan. 2024. Mineral saturation index characteristics, sources of Sr^{2+} , SO_4^{2-} and development potential of strontium-rich karst water in Xintian County, Hunan Province[J]. Geology in China, 51(3): 1046–1058(in Chinese with English abstract).

湖南省新田县富锶岩溶水矿物饱和指数特征, Sr^{2+} 、 SO_4^{2-} 来源及开发潜力

赵光帅^{1,2,3,4,5}, 苏春田^{2,3,4,5,6}, 黄奇波^{2,3,4,5}, 朱义年¹, 杨杨^{2,3,4,5}, 罗飞^{2,3,4,5},
李小盼^{2,3,4,5}

(1. 桂林理工大学环境科学与工程学院, 广西 桂林 541004; 2. 中国地质科学院岩溶地质研究所, 广西 桂林 541004; 3. 自然资源部/广西壮族自治区岩溶动力学重点实验室, 广西 桂林 541004; 4. 联合国教科文组织国际岩溶研究中心/岩溶动力系统与全球变化国际联合研究中心, 广西 桂林 541004; 5. 广西平果喀斯特生态系统国家野外科学观测研究站, 广西 平果 531406; 6. 中国地质大学(武汉), 湖北 武汉 430074)

摘要:【研究目的】湖南新田县发现大型富锶矿泉水田, 然而锶元素来源及锶矿泉开发利用潜力研究相对薄弱, 此外探究富锶岩溶水水化学特征及锶元素来源可为岩溶区寻找富锶地下水提供一定的理论支撑。【研究方法】通过开展水文地质调查, 富锶地下水水化学指标检测分析, 利用 PHREEQC 软件、水化学计量法、端元法、水文地质参数等揭示富锶岩溶水矿物饱和指数特征, Sr^{2+} 、 SO_4^{2-} 来源及富锶地下水开发潜力。【研究结果】方解石在下降泉和机井中均主要处于饱和状态, 白云石由下降泉中未饱和状态转为机井中的饱和状态, 菱锶矿在机井中出现饱和状态, 石膏在下降泉和机井中均为未饱和状态。下降泉中矿物饱和指数随泉水溶解性总固体增加而升高, 两者呈较好的正相关关系, 但在机井中两者相关性较差。下降泉 SO_4^{2-} 和大气降水 SO_4^{2-} 具有较好的拟合关系, 根据 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 化学计量关系, 机井中 SO_4^{2-} 可能来源于石膏溶解。下降泉中 Sr^{2+} 主要来源于石灰岩中以类质同像置换钙的锶, 机井中 Sr^{2+} 较大可能来源于含水层中菱锶矿。研究区 85.2% 水点的地下水符合国家生活饮用水卫生标准, 超标水点多为单指标超标。经计算, 枯水年富锶地下水天然补给资源量、可开采资源量和地下水资源潜力分别为 $3.83 \times 10^7 \text{ m}^3/\text{a}$ 、 $1.05 \times 10^7 \text{ m}^3/\text{a}$ 、 $7.28 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{a}$ 。【结论】新田县富锶地下水中锶主要来源于泥盆系余田桥组地层含锶矿物(类质同像置换钙的锶和菱锶矿)的溶解, 富锶地下水资源量及资源潜力可观, 具有较大的开发利用潜力与价值。

关键词: 富锶岩溶水; 矿物饱和指数; Sr^{2+} 和 SO_4^{2-} ; 开发潜力; 水文地质调查工程; 新田县; 湖南省

创新点: (1) 运用矿物饱和指数、水化学计量法、端元法探究岩溶地下水中 Sr^{2+} 、 SO_4^{2-} 来源及贡献量; (2) 根据新田县气象水文资料、研究区可开采地下水现状, 分析富锶地下水资源量及资源潜力, 评价富锶地下水开发潜力与价值。

中图分类号: P592; P641.72 文献标志码: A 文章编号: 1000-3657(2024)03-1046-13

收稿日期: 2021-12-24; 改回日期: 2022-03-19

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(42372294)、中国地质调查项目(DD20221758)联合资助。

作者简介: 赵光帅, 男, 1989 年生, 博士生, 助理研究员, 主要从事地球化学与岩溶碳循环研究; E-mail: zhaoguangshuai@mail.cgs.gov.cn。

通讯作者: 黄奇波, 男, 1982 年生, 博士, 研究员, 主要从事岩溶水文地质、岩溶碳循环与全球变化研究; E-mail: qbhuang0108@163.com。

Mineral saturation index characteristics, sources of Sr^{2+} , SO_4^{2-} and development potential of strontium-rich karst water in Xintian County, Hunan Province

ZHAO Guangshuai^{1,2,3,4,5}, SU Chuntian^{2,3,4,5,6}, HUANG Qibo^{2,3,4,5}, ZHU Yinian¹, YANG Yang^{2,3,4,5},
LUO Fei^{2,3,4,5}, LI Xiaopan^{2,3,4,5}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, Guangxi, China; 2. Institute of Karst Geology, CAGS, Guilin 541004, Guangxi, China; 3. Key Laboratory of Karst Dynamics, Ministry of Natural Resources & Guangxi Zhuang Autonomous Region, Guilin 541004, Guangxi, China; 4. International Research Centre on Karst under the Auspices of UNESCO, National Center for International Research on Karst Dynamic System and Global Change, Guilin 541004, Guangxi, China; 5. Pingguo Guangxi, Karst Ecosystem, National Observation and Research Station, Pingguo 531406, Guangxi, China; 6. China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, Hubei, China)

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

[Objective] There is limited research on the sources of strontium element and the potential for the development and utilization of karst water in the large-scale strontium rich mineral water field in Xintian County, Hunan Province. Exploring the hydrochemical characteristics of strontium-rich karst water and the sources of strontium element can provide theoretical support for searching for strontium rich groundwater in karst areas. **[Methods]** PHREEQC software, water stoichiometry, end element method and hydrogeological parameters were used in this study to reveal the mineral saturation index characteristics of strontium-rich karst water, as well as the sources of Sr^{2+} and SO_4^{2-} and its development potential through the hydrogeological investigation and hydrochemical test on groundwater in this strontium-rich mineral water field. **[Results]** Calcite is mainly saturated both in the springs and shafts, while dolomite changes from unsaturated in the springs to saturated in the shafts. Strontium is saturated in the shafts, and gypsum is unsaturated both in the springs and the shafts. In the springs, mineral saturation index increases with the total dissolved solids, and they are of a good positive correlation, but of a poor correlation in the shafts. The correlation of SO_4^{2-} between the springs and shafts are positive. According to the stoichiometric relation of Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , HCO_3^- and SO_4^{2-} , SO_4^{2-} in the shafts may come from gypsum dissolution. The Sr^{2+} in the springs are mainly derived from strontium which replaces calcium with isomorphism in limestone, while Sr^{2+} in the shafts probably come from strontium siderite in the aquifer. 85.2% of the groundwater samplings in the research area meet the national standard for drinking water quality, and the excess water samplings are mostly single indicator exceeding the standard. Through calculation, the natural recharge resources, exploitable resources and groundwater resource potential of strontium-rich groundwater in dry years are $3.83 \times 10^7 \text{ m}^3/\text{a}$, $1.05 \times 10^7 \text{ m}^3/\text{a}$, $7.28 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{a}$ respectively. **[Conclusions]** Strontium in the strontium-rich groundwater in Xintian County is mainly derived from the dissolution of strontium-containing minerals in Shetianqiao Formation strata of Devonian. Those minerals, including strontianite, were formed by isomorphically substitute of calcium with strontium. The amount and resource potential of strontium-rich groundwater are considerable, with a great value for development and utilization.

Key words: strontium-rich karst water; mineral saturation index; Sr^{2+} and SO_4^{2-} ; development potential; hydrogeological survey engineering; Xintian County; Hunan Province

Highlights: (1) The sources and contributions of Sr^{2+} and SO_4^{2-} in karst groundwater were studied by using mineral saturation index, water stoichiometry and end element method; (2) The amount and development potential of strontium-rich groundwater in the research area are analyzed based on the meteorological and hydrological information and the current exploitable groundwater resource.

About the first author: ZHAO Guangshuai, male, born in 1989, doctor candidate, assistant researcher, mainly engaged in geochemistry and karst carbon cycle; E-mail: zhaoguangshuai@mail.cgs.gov.cn.

About the corresponding author: HUANG Qibo, male, born in 1982, researcher, mainly engaged in the study of karst hydrogeology, karst carbon cycle and global change; E-mail: qbhuang0108@163.com.

Fund support: Supported by the National Natural Science Foundation of China (No.42372294) and the project of China Geological Survey (No.DD20221758).

1 引 言

地下水化学组分不仅受水岩作用过程和渗透围岩矿物及化学成分的控制(沈照理等, 1993), 在一定程度上还受人类活动的影响。在未对地下水含水岩组进行测试分析的情况下, 地下水中某些矿物是否处于平衡状态的确定, 在一定程度上能够反映该矿物是否为反应性矿物存在于地下水含水岩组中(钱会等, 2012)。李义连等(2002)运用 PHREEQC 软件计算了娘子关泉域岩溶水矿物饱和指数, 发现随 CO_2 气体增加, 地下水 pH 值降低, 方解石饱和指数降低, CO_2 分压值 $10^{3.5}$ Pa 可作为地下水中 CO_2 的推测值(Plummer et al., 1990)。地下水中硫的来源主要有大气酸沉降、土壤中有有机硫矿化、硫化物氧化、蒸发岩溶解、海水入侵以及人类活动等(刘丛强, 2007; 黄奇波, 2019)。不同溶解来源的 SO_4^{2-} 、 $\delta^{34}\text{S}$ 值差异明显(张江华等, 2009)。黄奇波等(2014)运用不同端元水中 SO_4^{2-} 和 $\delta^{34}\text{S}$ 值推算了汾阳地区地下水中 SO_4^{2-} 的来源。李义连等(2000)运用 PHREEQC 模拟了娘子关泉域高 SO_4^{2-} 值的岩溶水, 发现地下水中 SO_4^{2-} 与含水层中硫化物的氧化有关。乃尉华等(2018)通过计算地下水中常规矿物饱和指数, 认为石膏、硬石膏的溶解是地下水中 SO_4^{2-} 的主要来源。前人多运用硫同位素或硫、氧同位素识别地下水中硫酸盐的来源(马致远和范基姣, 2005; Liu et al., 2008; Huang et al., 2016; 任坤等, 2021)。前人对地下水中 Sr 的研究主要集中在利用 Sr、Sr/Ca、Sr/Mg 或锶同位素分析地下水流经的含水岩组及环境(Odum, 1957; 黄奇波等, 2011), 明确不同补给来源地下水的比例(Siegel et al., 2000), 揭示地下水水动力环境(王焰新等, 1997)及补给径流过程(Shawan and Andrew, 2002; 高旭波等, 2020), 划分地下水系统(王增银等, 2003; 郭清海和王焰新, 2006), 阐明水-岩或水-沉积物作用的强度(王焰新等, 1997; Shawan and Andrew, 2002; 叶萍等, 2007)。苏春田等(2017a), 范伟等(2010)分别分析了湖南新田县和东北松嫩平原青肯泡地区地下水中锶的富集环境和成因, 发现新田县岩溶水中锶元素主要富集于泥盆系余田桥组泥灰岩含水层中, 地下水中锶来源于岩石中高含量的锶, 而青肯泡潜水及承压水中锶主要赋存于 HCO_3^- 型水中, pH 范

围 7~8, 随 pH 升高, Sr^{2+} 由水相向吸附相转移, 锶富集成因为水岩作用和非点源污染。刘庆宣等(2004)分析了全国 566 处富含锶的矿泉水, 发现地下水中锶的含量与岩石中锶的丰度呈正相关关系。

地质调查在湖南新田县发现大型富锶矿泉水田, 富锶矿泉水赋存于泥盆系余田桥组(D_3s)中(苏春田等, 2017b), 本文以该富锶地下水区为研究对象, 探究富锶岩溶水矿物饱和指数特征, Sr^{2+} 、 SO_4^{2-} 来源及开发利用潜力。

2 研究区概况及采样测试

2.1 研究区概况

富锶地下水主要分布在新田县县城东北至东南部的莲花圩—大坪塘—茂家—新圩、新隆—龟石坊一带(图 1), 面积约 176.7 km^2 , 地势北西高、南东低, 地貌以峰林谷地、峰林平原为主, 次为峰丛洼地和岩溶丘陵—垄岗, 区域侵蚀基准面新田河流经研究区, 海拔 147 m。研究区地层为泥盆系上统余田桥组(D_3s), 岩性以浅灰色中薄层泥灰岩、泥质灰岩为主, 以浅海相沉积为主, 次为陆相及滨海相碎屑沉积, 相变较大。该区位于南岭纬向构造带的北部, 祁阳弧形构造带的南缘, 经历了加里东—印支期、印支—燕山期多次构造活动。

大气降水是研究区地下水主要补给来源, 地下水系统边界基本与地表水系统边界一致, 地表水、地下水转化较慢(苏春田等, 2020)。研究区含水岩组主要为泥质灰岩、泥灰岩, 含水介质为溶孔、溶隙、裂隙, 局部有微型溶蚀管道, 岩溶发育弱, 地下水天然出露方式主要为下降泉, 流量多位于 $0.5\sim 10 \text{ L/s}$, 地下径流模数 $2.17 \text{ L}/(\text{s}\cdot\text{km}^2)$ (苏春田等, 2017a)。地下水水化学类型主要为钙重碳酸型、钙镁重碳酸型, 在新田河河谷两侧及乡镇中心或附近分布有少量钙镁钠重碳酸型、钙钠镁重碳酸硫酸氯型地下水(赵光帅等, 2019)。受地质构造及地形条件控制, 地下水大致由北东向南西或由西向东径流排入新田河, 地下水水力坡度较小, 水循环较慢。

2.2 采样测试

2016 年 8 月对研究区地下水天然出露点及居民自打机井进行水样采集, 共采取下降泉 33 组, 机井 28 组, 同期采集大气降水 1 组。用 600 mL 聚乙烯瓶采样, 采样前用所取水样润洗采样瓶 3 次, 采

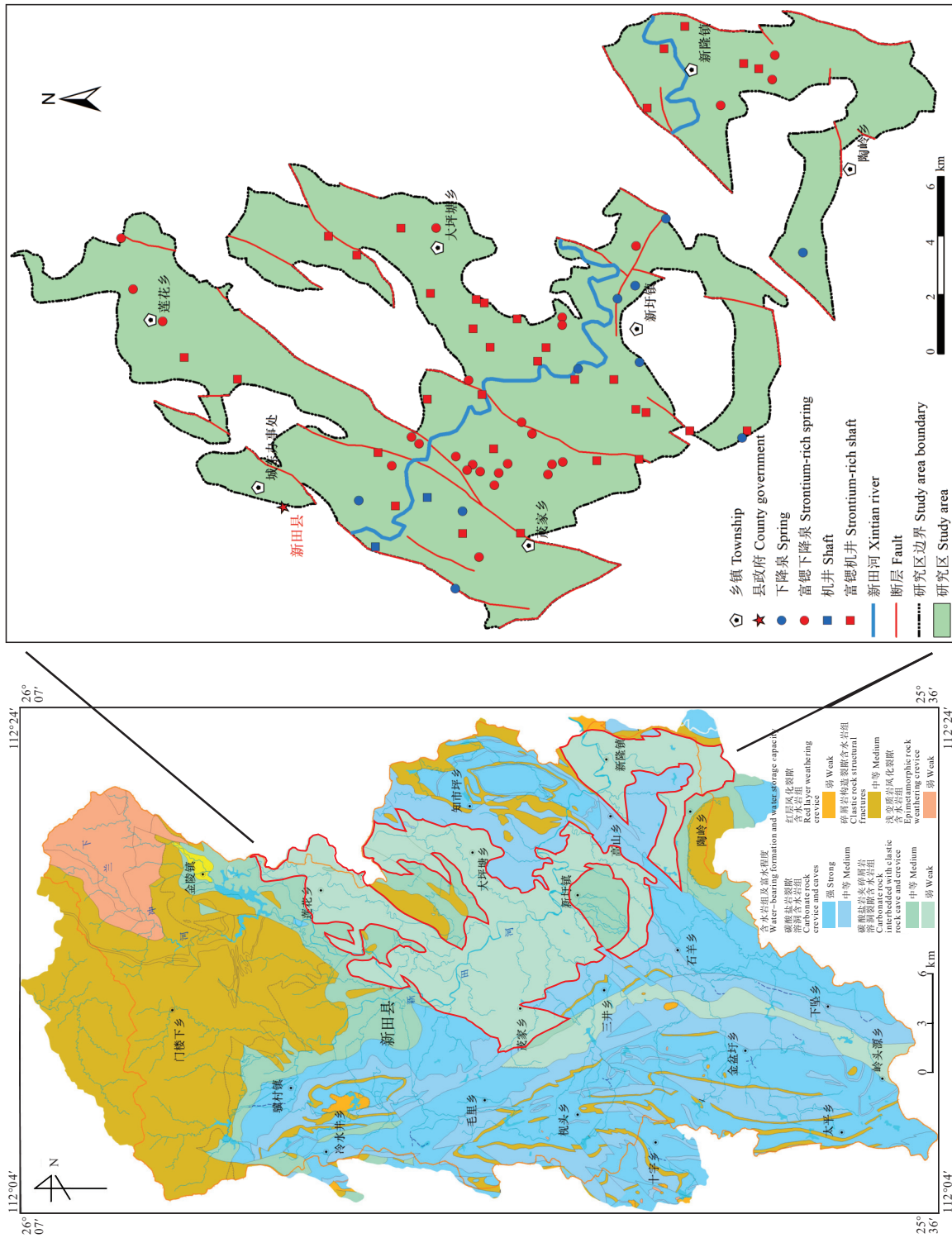


图 1 湖南新田县富锶地下水采样点分布图(据夏日元等, 2017 修改)

Fig. 1 Map showing distribution of sampling sites of strontium-rich groundwater in Xintian County, Hunan Province (modified from Xia Riyuan et al., 2017)

样后加入 1 : 1 浓度硝酸 3 mL, 并放入 4℃ 保温箱中, 5 天内送至自然资源部岩溶地质资源环境监督检测中心对样品进行检测。检测统计结果见表 1。

3 结果与分析

3.1 下降泉、机井矿物饱和指数特征

对地下水含水岩石进行测试分析是判别地下水中可能存在矿物的最佳方法, 但多数情况下, 反应性矿物可能作为风化作用的产物包裹在其他矿物颗粒的表面上, 或作为胶结物处在其他矿物颗粒之间, 在整个岩矿相中只占很小的比例, 含量处于检测限之下难以确认。若某一矿物在地下水中的饱和指数接近零, 则这种矿物很可能存在于含水层环境中, 并控制着地下水的化学成分(钱会等, 2012)。

运用 PHREEQC 软件分别计算大气降水、下

降泉、机井中可能存在矿物的饱和指数, 矿物饱和指数(SI)处于-0.5~0.5 时认为其处于饱和状态(Acheampong and Hess, 1998), 计算结果见图 2。

由图 2 可知, 大气降水中可能存在矿物的饱和指数均小于-1, 均处于未饱和状态, 反映出降水中基本无岩石矿物溶解。下降泉中方解石主要处于饱和状态, 只有两处水点为过饱和状态; 白云石主要处于未饱和状态, 仅有 4 处水点处于饱和状态, 无过饱和状态; 可能存在的文石主要处于饱和状态, 并在未饱和、饱和、过饱和之间轻微变化; 其他可能存在的矿物均处于未饱和状态。由于地下水在含水层中滞留的时间一般在数年、数十年或更长的时间, 反应性矿物不可能在地下水中长期保持未饱和状态(钱会等, 2012), 因此下降泉含水层中可能不存在菱铁矿、石膏等矿物, 或这些矿物不与地下水接触。机井中方解石除两处水点处于过饱和状

表 1 湖南新田县大气降水、下降泉、机井水化学指标含量统计结果

Table 1 Statistics of hydrochemical indicator content in springs, shafts and precipitation

分类	统计量	pH	Sr ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	TDS
下降泉	最小值	6.76	0.03	0.07	0.37	39.38	1.73	132.50	4.29	1.40	136.91
	最大值	7.81	0.67	16.44	15.68	131.14	13.41	398.43	57.71	27.45	411.50
	平均值	7.13	0.26	1.69	3.39	94.31	4.27	277.41	19.19	6.10	286.00
	标准差	0.27	0.16	2.94	4.14	22.76	2.66	62.59	14.55	6.12	74.65
机井	最小值	6.90	0.20	0.28	0.76	33.10	1.86	182.98	5.18	1.68	186.56
	最大值	7.62	8.47	16.04	105.52	159.42	58.22	581.31	98.43	88.78	618.82
	平均值	7.33	2.64	2.57	31.63	91.83	22.92	393.74	40.36	19.96	428.27
	标准差	0.21	2.48	2.94	35.96	37.79	16.31	80.89	25.33	22.00	105.02
大气降水		7.53	0.00771	0.77	0.19	8.92	0.37	31.49	5.53	0.9	36.27

注: 除pH外所有指标含量单位均为mg/L; 大气降水样品数1组, 下降泉样品数33组, 机井样品数28组。

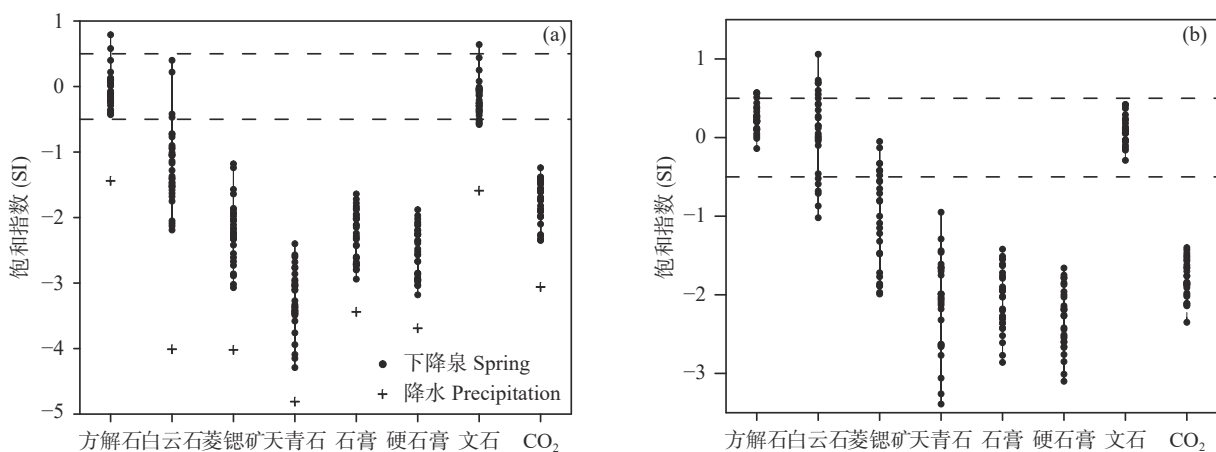


图 2 湖南新田县地下水矿物饱和指数(a—下降泉; b—机井)

Fig.2 Mineral saturation index in groundwater of Xintian County, Hunan Province (a—Spring; b—Shaft)

态外其他水点均处于饱和状态;白云石主要处于饱和状态,但在未饱和、饱和、过饱和之间有较大变化;文石处于饱和状态,其变化趋势在下降泉和机井中均与方解石相似;与下降泉不同的是机井中出现了菱锶矿的饱和状态,这说明深层含水层中可能存在菱锶矿,但大多数水点中菱锶矿仍处于未饱和状态;石膏等其他矿物处于未饱和状态。

3.2 可能存在矿物饱和指数与溶解性总固体关系分析

根据下降泉中方解石、白云石、文石的饱和指数与溶解性总固体(TDS)的关系(图 3)可知,三者的饱和指数均随泉水 TDS 升高而增大,且有较好的正相关关系,说明随地下水径流时间、径流路径的增加,含水层中矿物不断溶解,从未饱和状态逐渐变为饱和状态,同时泉水 TDS 随之升高。对比大气降水与下降泉中 TDS 及各矿物饱和指数可知,大气降水的 TDS 及各矿物的饱和指数值均处于最低值,且该值均位于下降泉 TDS 与矿物饱和指数相关性

曲线下方,说明大气降水只是溶解大气中部分细微矿物颗粒,未发生水岩相互作用,其中矿物远未达到溶解平衡状态。

机井中 TDS 与方解石、白云石、文石饱和指数均没有较好的相关性,这一方面可能由于方解石、白云石、文石均主要处于饱和状态,已达到溶解平衡, TDS 的升高并不能增大其溶解度,但或造成矿物过饱和而发生沉淀。另一方面,在非饱和带含水层中地下水流经不同含水介质时产生的压力和径流速度各有差异,当含水介质由较大的岩溶管道变为细小溶蚀裂隙时会产生较大的压力差,压力的增大致使一部分逸出的 CO₂ 重新回到地下水中,致使碳酸盐矿物由饱和状态转为未饱和状态。

3.3 地下水中 SO₄²⁻、Sr²⁺来源解析

3.3.1 SO₄²⁻来源解析

由图 4 可知,下降泉中有 21% 的水点 SO₄²⁻含量与大气降水 SO₄²⁻含量处于同一水平,说明下降泉中 SO₄²⁻有较大可能来源于大气降水。

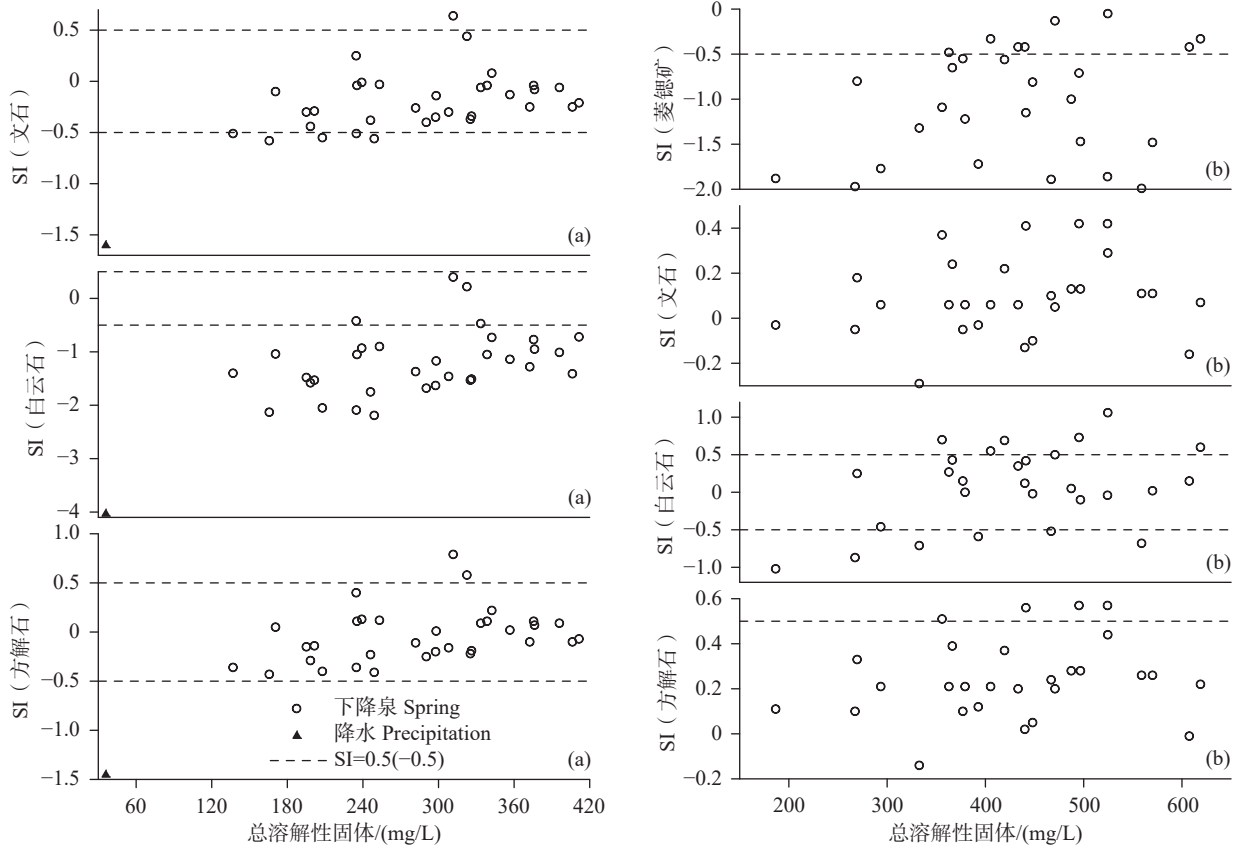
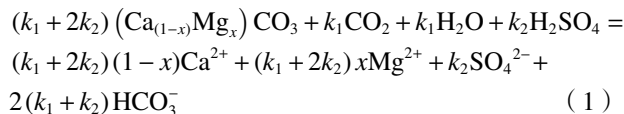


图 3 湖南新田县地下水中矿物饱和指数与 TDS 关系(a—下降泉;b—机井)

Fig.3 Relationship between mineral saturation index and TDS in groundwater of Xintian County, Hunan Province (a—Spring; b—Shaft)

若下降泉中 SO_4^{2-} 来源于硫酸型酸性降水(或其他外源酸), 假设 k_1 mol 碳酸、 k_2 mol 硫酸共同参与了碳酸盐岩的溶蚀, 溶蚀方程可写为:



根据该方程可得:

$$[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}] = k_1 + 2k_2 \quad (2)$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 2(k_1 + k_2) \quad (3)$$

由公式(1)和(2)可计算出 $k_1 = [\text{HCO}_3^-] - [\text{Ca}^{2+} +$

$\text{Mg}^{2+}]$, $k_2 = [\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}] - 1/2[\text{HCO}_3^-]$ 。式中 “[]” 表示离子的物质的量。

本文为分析硫酸型酸性降水与地下水中 SO_4^{2-} 的相关性, 不做定量计算, 暂不考虑土壤产生的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 HCO_3^- 进入地下水的情况, 溶蚀产生的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 的物质的量浓度即为实测数值减大气降水数值。由图 5 可知, 下降泉中 SO_4^{2-} 含量与降水中硫酸含量有很好的相关性, 两者拟合函数: $y=1.33x$, $R^2=0.95$, 说明下降泉中 SO_4^{2-} 主要来源于大气降水。泉水中 SO_4^{2-} 与 TDS 有较好的相关性, 说明酸性降水对泉水中主要化学组分含量具有较好

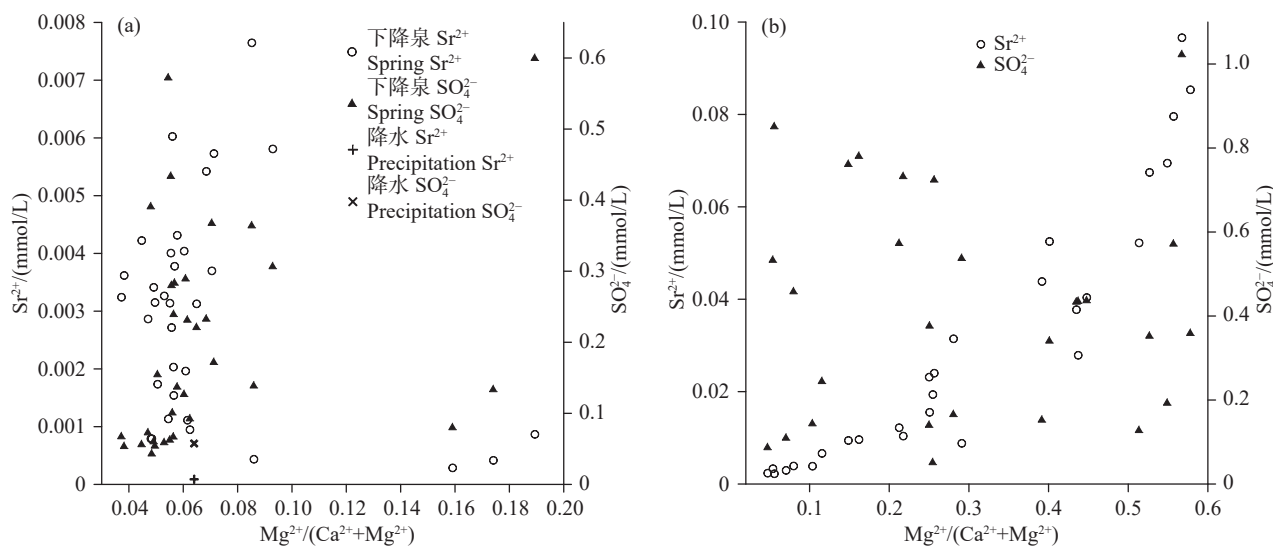


图 4 湖南新田县地下水中 Sr^{2+} 、 SO_4^{2-} 与 $\text{Mg}^{2+}/(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ 关系(a—下降泉; b—机井)

Fig.4 Relationship between Sr^{2+} , SO_4^{2-} and $\text{Mg}^{2+}/(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ in groundwater of Xintian County, Hunan Province (a—Spring; b—Shaft)

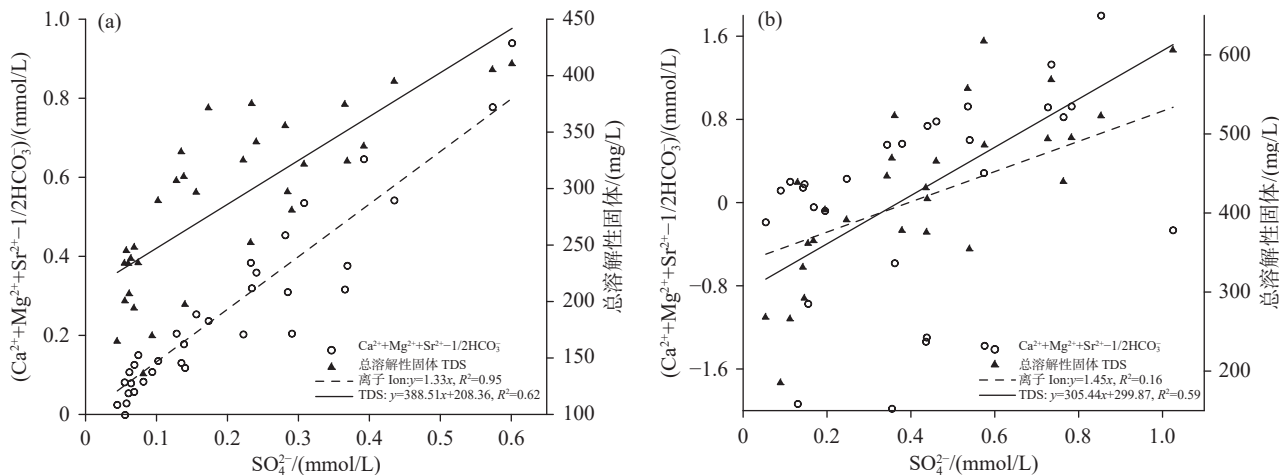


图 5 湖南新田县地下水中外源酸、TDS 与 SO_4^{2-} 关系(a—下降泉; b—机井)

Fig.5 Relationship between exogenous acid, TDS and SO_4^{2-} in groundwater of Xintian County, Hunan Province (a—Spring; b—Shaft)

的控制作用。

机井中 SO_4^{2-} 含量与降水中硫酸含量相关性较差, 两者拟合函数: $y=1.45x-0.57$, $R^2=0.16$, 说明机井中 SO_4^{2-} 并不来源于降水, 但机井中 SO_4^{2-} 含量与 TDS 具有较好的相关性 ($R^2=0.59$), 说明 SO_4^{2-} 可能来源于含水层中某一矿物的溶解。分析机井中石膏饱和指数与 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 含量关系 (图 6) 可知, 石膏饱和指数与 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 均具有一定的正相关性, 且石膏饱和指数与 SO_4^{2-} 的相关性 ($R^2=0.77$) 大于其与 Ca^{2+} 的相关性 ($R^2=0.57$), 这可能是因机井中 SO_4^{2-} 主要来源于含水层中石膏的溶解, 而 Ca^{2+} 除来源于石膏溶解外, 方解石、白云石的溶解也产生了一定量的 Ca^{2+} 。

另外, 根据方解石、白云石、菱锶矿、石膏的溶解化学方程可知, 若机井中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 均来源于方解石、白云石、菱锶矿、石膏的溶解, 无其他来源, 则这五种离子存在如下化学计量关系: $2[\text{Ca}^{2+}]+2[\text{Mg}^{2+}]+2[\text{Sr}^{2+}]=[\text{HCO}_3^-]+2[\text{SO}_4^{2-}]$ 。由图 7 可知, 大部分机井水点位于 $2[\text{Ca}^{2+}]+2[\text{Mg}^{2+}]+2[\text{Sr}^{2+}]=[\text{HCO}_3^-]+2[\text{SO}_4^{2-}]$ 等当量线附近, 说明机井中上述 5 种离子主要来源于方解石、白云石、菱锶矿和石膏的溶解。部分位于等当量线上方、远离等当量线的水点, $[\text{Ca}^{2+}]+[\text{Mg}^{2+}]+[\text{Sr}^{2+}]$ 的当量浓度不能平衡 $[\text{HCO}_3^-]+[\text{SO}_4^{2-}]$ 的当量浓度, 可能是因为 Na^+ 交换了 Ca^{2+} , 使机井中部分 Ca^{2+} 被消耗。

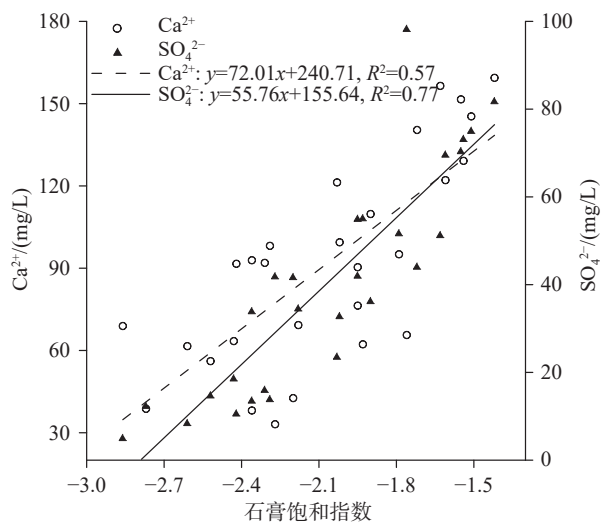


图 6 湖南新田县机井中 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 与石膏饱和指数关系
Fig.6 Relationship between Ca^{2+} , SO_4^{2-} and gypsum saturation index in shafts of Xintian County, Hunan Province

3.3.2 Sr^{2+} 来源解析

根据方解石、白云石溶蚀化学方程可知, 当地下水中 $\text{Mg}^{2+}/(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ 比值小于 0.25 时, 可认为含水层中碳酸盐岩主要为石灰岩 (高旭波等, 2020); 比值处于 0.25~0.5 时, 含水层中方解石和白云石含量大致相等; 比值大于 0.5 时, 以白云岩为主。由 Sr^{2+} 与 $\text{Mg}^{2+}/(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ 关系图 (图 4) 可知, 下降泉 $\text{Mg}^{2+}/(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ 值处于 0.037~0.189 范围内, 说明下降泉含水层中碳酸盐岩主要为石灰岩, 锶元素主要赋存于该岩体中。因为 Sr、Ca 为同主族元素, 化学性质相似, Sr 能够置换 Ca 进入方解石晶格中而保存下来 (Banner, 1995), 当遇水溶蚀时, Sr 随方解石的溶解以 Sr^{2+} 形式进入水体中, 这是下降泉中 Sr^{2+} 的主要来源。

机井中 $\text{Mg}^{2+}/(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ 比值范围为 0.047~0.578, 有 61% 的水点 $\text{Mg}^{2+}/(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ 值大于 0.25, 21% 的水点 $\text{Mg}^{2+}/(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ 值大于 0.5, 说明机井含水层中存在白云石。由 SO_4^{2-} 来源分析可知, 机井含水层中有较大可能存在石膏, 由于石膏的溶解度大于方解石和白云石, 石膏的溶解使地下水中 Ca^{2+} 浓度显著增加, 致使已处于饱和状态的方解石发生沉淀, HCO_3^- 减少, 进而促使白云石溶解以维持 HCO_3^- 的平衡, 故机井中 Mg^{2+} 含量明显高于下降泉。

地下水中 Sr^{2+} 主要来源为碳酸盐、硅酸盐和硫

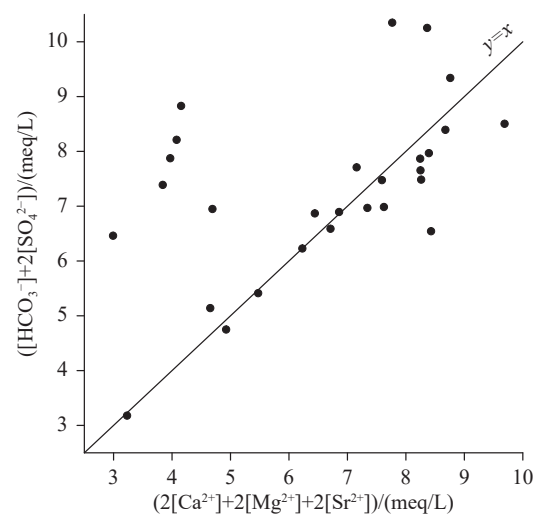


图 7 湖南新田县机井中主要离子当量浓度关系
Fig.7 Equivalent concentration relationship of the main ion in shafts of Xintian County, Hunan Province

酸盐矿物的溶蚀作用,而 Na^+ 、 SO_4^{2-} 可以反映地下水中硅酸盐、硫酸盐矿物溶蚀作用的强弱,由图 8 可知,机井中 Sr^{2+} 与 Na^+ 、 SO_4^{2-} 并没有较好的相关性,说明机井中 Sr^{2+} 并不来源于硅酸盐和硫酸盐矿物的溶解。地下水中 Sr/Ca 、 Sr/Mg 的变化能较好地反映地下水径流时间和径流路径的长短(王增银等, 2003),由图 9 可知,机井中 Sr/Ca 、 Sr/Mg 与 TDS 也无较好的相关性,这主要是因为机井中方解石处于过饱和、饱和状态, Ca^{2+} 产生一定量的 CaCO_3

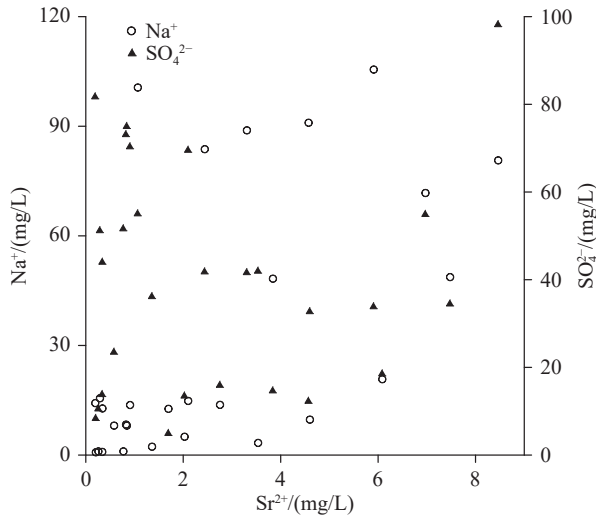


图 8 湖南新田县机井中 Sr^{2+} 与 Na^+ 、 SO_4^{2-} 关系
Fig.8 Relationship between Na^+ 、 SO_4^{2-} and Sr^{2+} in shafts of Xintian County, Hunan Province

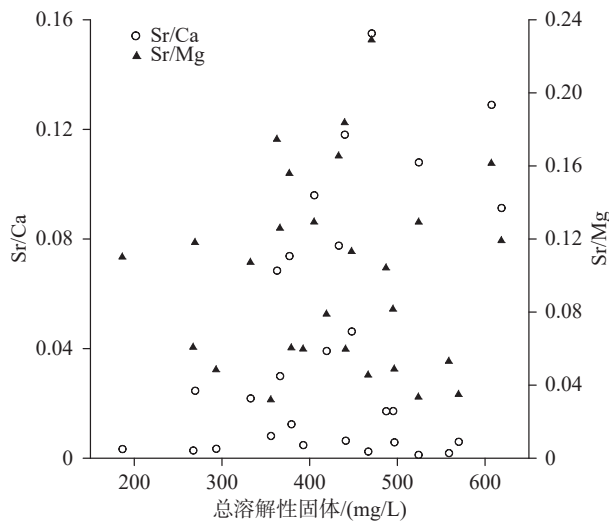


图 9 湖南新田县机井中 Sr/Ca 、 Sr/Mg 与 TDS 关系
Fig.9 Relationship between Sr/Ca 、 Sr/Mg and TDS in shafts of Xintian County, Hunan Province

沉淀,而去白云岩化作用使 Mg^{2+} 产生一定量的增加。此外,机井含水岩组中锶含量最高达 838 mg/kg (苏春田等, 2017a),反映了深层含水层中很可能存在菱锶矿,菱锶矿在机井中出现饱和状态也验证这一点。

4 富锶地下水开发利用潜力分析

4.1 富锶地下水生活饮用卫生标准评价

根据国家《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006),选取肉眼可见物、pH、TDS、Al、Cu、Pb、Zn、Cr、Cd、Mn、As、Hg、Se、Fe、 NO_3^- -N、硫酸盐、氯化物、耗氧量(COD_{Mn} 法,以 O_2 计)19 种指标评价富锶地下水是否可作为生活饮用水。研究区所有出露水点均无异臭、异味,无肉眼可见物,pH、TDS、硫酸盐、氯化物统计结果见表 1,其他指标统计结果见表 2。评价标准为:若某一水点有一种或以上指标超过生活饮用水卫生标准,则认为该水点地下水不能直接作为生活饮用水。

研究区 61 处出露水点,52 处符合国家生活饮用水卫生标准,达标率 85.2%,超标水点多为单指标超标,其中下降泉超标水点 3 处,超标率 9.1%,均为单指标超标,超标水点 S048、S081、S109 分别为 NO_3^- -N(超标 0.78 倍)、Mn(超标 0.90 倍)、Mn(超标 0.07 倍)超标。机井超标水点 6 处,超标率 21.4%,其中 S009、S020、S065、S066、S069 为单指标超标,分别为 Pb(超标 0.50 倍)、Hg(超标 0.87 倍)、 NO_3^- -N(超标 0.46 倍)、 NO_3^- -N(超标

表 2 富锶地下水部分常规指标含量统计结果

Table 2 Statistics of some conventional indexes content in strontium-rich groundwater

指标	下降泉			机井		
	最大值	平均值	最小值	最大值	平均值	最小值
Al($\mu\text{g}/\text{L}$)	178	/	-	670	/	-
Cu($\mu\text{g}/\text{L}$)	1.52	/	-	8.66	/	-
Pb($\mu\text{g}/\text{L}$)	0.76	0.42	0.25	15	1.85	0.32
Zn($\mu\text{g}/\text{L}$)	15.8	/	-	437	/	-
Cr($\mu\text{g}/\text{L}$)	10.4	5.41	1.47	8.99	6.19	2.36
Cd($\mu\text{g}/\text{L}$)	0.2	/	-	0.4	/	-
Mn($\mu\text{g}/\text{L}$)	190	/	-	571	/	-
As($\mu\text{g}/\text{L}$)	1.38	/	-	5.03	/	-
Hg($\mu\text{g}/\text{L}$)	0.14	/	-	1.87	/	-
Se($\mu\text{g}/\text{L}$)	1.98	/	-	2.04	/	-
Fe(mg/L)	0.27	/	-	1.1	/	-
NO_3^- -N(mg/L)	78.94	/	-	64.46	/	-
COD_{Mn} (mg/L)	2.51	/	-	1.37	/	-

注:“-”表示含量低于检测线;“/”表示无数据。

0.42 倍)、Mn(超标 4.71 倍)超标, S104 为 Al 和 Mn 复合超标, 分别超标 2.35 倍、0.24 倍。

4.2 富锶地下水资源量评价

4.2.1 富锶地下水天然补给资源量

地下水天然补给资源量即地下水系统中参与现代水循环和水交替, 可以恢复、更新的重力地下水(中国地质调查局, 2012)。根据新田县气象局 40 年(1976—2015 年)降雨量数据, 研究区面积 176.7 km²(夏日元等, 2017)及余田桥组地层降雨入渗系数 0.17(苏春田等, 2017a), 采用大气降水入渗系数法(公式 4)计算研究区地下水天然补给量。

$$Q_{\text{补}} = 1000F \times x \times \alpha \quad (4)$$

式中: $Q_{\text{补}}$ 为降雨入渗补给量(m³/a); F 为计算面积(km²); x 为年降雨量(mm/a); α 为降雨入渗系数(无量纲)。

降雨是研究区地下水主要补给来源, 设置降雨保证率是人为划定丰水年、平水年及枯水年, 以便对地下水天然补给资源量预算(赵良杰等, 2022), 依据研究区 40 年降雨量数据运用适线法(鲍振鑫, 2010)计算各降水年保证率。将降雨保证率为 25%、50%、75% 的降雨量作为研究区丰水年、平水年、枯水年的年降雨量, 对应年降雨量值分别为 1540 mm、1395 mm、1275 mm。根据公式(4)计算出研究区丰水年、平水年、枯水年地下水天然补给资源量分别为 4.63×10⁷ m³/a、4.19×10⁷ m³/a、3.83×10⁷ m³/a。

4.2.2 富锶地下水可开采资源量

中国西南岩溶地区地下水天然资源量约 1762.82×10⁸ m³/a, 可开采资源量约占天然资源量的 8.0%~56.1%, 平均 33.0%, 研究区(湖南)岩溶水允许开采资源量约占多年平均天然资源量的 27.5%(蒋忠诚等, 2006)。因此采用比拟系数法估算研究区富锶地下水可开采资源量, 计算公式如下:

$$Q_{\text{开采}} = \lambda \times Q_{\text{补}} \quad (5)$$

式中: $Q_{\text{开采}}$ 、 $Q_{\text{补}}$ 分别为富锶地下水可开采资源量和天然补给资源量(m³/a); λ 为比拟系数(无量纲), 取值 0.275。

根据公式(5)计算得出研究区丰水年、平水年、枯水年地下水可开采资源量分别为 1.27×10⁷ m³/a、1.15×10⁷ m³/a、1.05×10⁷ m³/a。

4.3 富锶地下水开发利用潜力

地下水的开发利用受地形地貌、水文地质条件、当地经济发展水平等多种因素制约(曹建文等, 2021), 由于中国西南岩溶区地下水赋存和分布的复杂性导致开发利用率较低, 现开采量仅为 90.53×10⁸ m³/a, 开采程度约 14.56%(夏日元等, 2022)。计算地下水资源潜力可有效评估地下水开发利用现状条件下可供扩大开采的地下水可开采资源量(王宇, 2020)。研究区地下水主要用于居民生活用水和灌溉, 但已有水利设施因年久失修多已废弃或灌渠渗漏严重不能达到设计灌溉面积, 地下水开发利用率仅为 37.97%(苏春田等, 2020)。研究区主要位于城东街道、莲花乡、茂家乡、大坪塘乡、新圩镇、新隆镇, 各乡镇开采利用岩溶地下水资源量分别为 3138.88 m³/d、618.62 m³/d、732.67 m³/d、2985.12 m³/d、928.80 m³/d、422.50 m³/d(苏春田等, 2020), 总计 3.22×10⁶ m³/a, 根据《水文地质调查规范(1:50000)》(DZ/T0282-2015)计算得研究区丰水年、平水年、枯水年地下水资源潜力分别为 9.48×10⁶ m³/a、8.28×10⁶ m³/a、7.28×10⁶ m³/a, 开采程度分别为 0.25、0.28、0.31。按研究区 85.2% 的地下水点达国家生活饮用卫生标准计算, 枯水年可作为生活用水的地下水资源潜力为 5.73×10⁶ m³/a, 同时地下水中锶含量达国家饮用天然矿泉水标准, 富锶地下水开发利用具有较大的潜力与价值。

5 结 论

(1)方解石在下降泉和机井中均主要处于饱和状态, 白云石在下降泉中主要处于未饱和状态, 在机井中主要处于饱和状态。菱锶矿在机井中出现了饱和状态, 深层含水层中可能存在菱锶矿。石膏在下降泉和机井中均为未饱和状态。

(2)下降泉中方解石、白云石、文石的饱和指数均随泉水 TDS 升高而增大, 有较好的正相关关系, 说明随地下水径流时间、径流路径的增加, 含水层中矿物持续溶解, 饱和指数逐渐增大。机井中各矿物饱和指数与 TDS 均没有较好的相关性, 这一方面可能由于矿物均已达到溶解平衡, 另一方面, 非饱和带含水层中含水介质由岩溶管道变为溶蚀裂隙时会产生较大的压力差, 致使一部分逸出的 CO₂ 重新回到地下水中, 碳酸盐矿物由溶解平衡状态转为

溶解状态。

(3)由下降泉 SO_4^{2-} 和降水中硫酸含量拟合关系可知, 泉水中 SO_4^{2-} 可能主要来源于降水。机井 SO_4^{2-} 与降水中硫酸相关性较差, 但与 TDS 有较好相关性。机井中石膏饱和指数与 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 均具有正相关性, 且与 SO_4^{2-} 的相关性大于其与 Ca^{2+} 的相关性, 说明机井中 SO_4^{2-} 可能来源于石膏溶解, 化学计量法也证实机井中 SO_4^{2-} 来源于石膏溶解。

(4)下降泉中 Sr^{2+} 主要来源于石灰岩中以类质同像置换钙的锶元素。机井中 Sr^{2+} 与 Na^+ 、 SO_4^{2-} 相关性较差, 说明深层地下水中 Sr^{2+} 并不来源于硅酸盐和硫酸盐矿物的溶解, 同时由于方解石沉淀和去白云岩化作用, 使 Sr/Ca 、 Sr/Mg 与 TDS 也无较好的相关性, 含水岩组中高含量的锶进一步验证了 PHREEQC 模拟推算深层含水层中可能存在菱锶矿的结果。

(5)依据国家生活饮用水卫生标准, 研究区 61 处出露水点, 52 处符合生活饮用水卫生标准, 达标率 85.2%, 超标水点多为单指标超标。根据研究区降雨量数据、降雨入渗系数等计算, 枯水年富锶地下水天然补给资源量、可开采资源量和地下水资源潜力分别为 $3.83 \times 10^7 \text{ m}^3/\text{a}$ 、 $1.05 \times 10^7 \text{ m}^3/\text{a}$ 、 $7.28 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{a}$, 富锶地下水开发利用具有较大的潜力与价值。

References

- Acheampong S Y, Hess J W. 1998. Hydrogeologic and hydrochemical framework of the shallow groundwater system in the southern Voltaian sedimentary basin, Ghana[J]. *Hydrogeology Journal*, (6): 527–537.
- Banner J L. 1995. Application of the trace element and isotope geochemistry of strontium to studies of carbonate diagenesis[J]. *Sedimentology*, 42(5): 805–824.
- Bao Zhenxin. 2010. Parameter Estimation on Curve-Fitting Methodology in Hydrologic Frequency Analysis[D]. Nanjing: Nanjing Hydraulic Research Institute, 1–81(in Chinese with English abstract).
- Cao Jianwen, Xia Riyuan, Tang Zhonghua, Zhao Liangjie, Wang Zhe, Luan Song, Wang Song. 2021. Groundwater resources in Guangdong–Hong Kong–Macao greater bay area and its development potential[J]. *Geology in China*, 48(4): 1075–1093 (in Chinese with English abstract).
- China Geological Survey. 2012. Handbook of Hydrogeology (Second Edition)[M]. Beijing: Geological Publishing House, 686–694(in Chinese).
- Fan Wei, Yang Yuesuo, Ye Xueyan, Lu Ying. 2010. Hydrogeochemical and environmental characteristics of strontium-enrichment in groundwater and its genesis in Qingken lake area[J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 40(2): 349–355 (in Chinese with English abstract).
- Gao Xubo, Xiang Xuanli, Hou Baojun, Gao Liebo, Zhang Jianyou, Zhang Songtao, Li Chengcheng, Jiang Chunfang. 2020. Application of hydrochemistry coupled with stable isotopes in the study of karst water hydrogeology[J]. *Carsologica Sinica*, 39(5): 629–636 (in Chinese with English abstract).
- Guo Qinghai, Wang Yanxin. 2006. Hydrogeochemistry as an indicator for karst groundwater flow: A case study in the Shentou karst water system, Shanxi, China[J]. *Geological Science and Technology Information*, 25(3): 85–88 (in Chinese with English abstract).
- Huang Q B, Qin X Q, Yang Q Y, Liu P Y, Zhang J S. 2016. Identification of dissolved sulfate sources and the role of sulfuric acid in carbonate weathering using $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ and $\delta^{34}\text{S}$ in karst area, northern China[J]. *Environmental Earth Sciences*, 75(1): 51.
- Huang Qibo, Kang Zhiqiang, Qin Xiaoqun, Yu Jianguo, Su Chuntian. 2011. Distribution characteristics of Sr^{2+} , Sr/Mg , Sr/Ca and its applications in karst water system of Xishui County[J]. *Geological Science and Technology Information*, 30(4): 98–103 (in Chinese with English abstract).
- Huang Qibo, Qin Xiaoqun, Liu Pengyu, Tang Pingping. 2014. The characteristics and influencing factors of SO_4^{2-} and sulfate isotope ($\delta^{34}\text{S}$) in different types of groundwater in Fenyang, Shanxi Province[J]. *Quaternary Sciences*, 34(2): 364–371 (in Chinese with English abstract).
- Huang Qibo. 2019. The Carbon Sequestration Effect in Semi-Arid Karst Area: A Case Study of Liuling Spring Catchment, Shanxi Province[D]. Wuhan: China University of Geosciences, 1–130 (in Chinese with English abstract).
- Jiang Zhongcheng, Xia Riyuan, Shi Jian, Pei Jianguo, He Shiyi, Liang Bin. 2006. The application effects and exploitation capacity of karst underground water resources in Southwest China[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 27(5): 495–502 (in Chinese with English abstract).
- Li Yilian, Wang Yanxin, Zhang Jianghua, Gao Hongbo. 2000. Geochemical modeling of sulfate pollution in karst water of Niangziguan region, Shanxi Province, China[J]. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 25(5): 467–471 (in Chinese with English abstract).
- Li Yilian, Wang Yanxin, Zhou Lairu, Gao Hongbo, Zhang Jianghua. 2002. Hydrogeochemical modeling on saturation of minerals in groundwater: A case study at Niangziguan, northern China[J]. *Geological Science and Technology Information*, 21(1): 32–36 (in Chinese with English abstract).
- Liu Congqiang. 2007. Biogeochemical Processes and Cycling of the Nutrients in the Earth's Surface—Chemical Erosion and Nutrient

- Cycling in Karstic Catchment, Southwest China[M]. Beijing: Science Press, 311–314(in Chinese).
- Liu C Q, Lang Y C, Satake H, Wu J H, Li S L. 2008. Identification of anthropogenic and natural inputs of sulfate and chloride into the karstic ground water of Guiyang, SW China: Combined $\delta^{37}\text{Cl}$ and $\delta^{34}\text{S}$ approach[J]. *Environmental Science & Technology*, 42(15): 5421–5427.
- Liu Qingxuan, Wang Guiling, Zhang Fawang. 2004. Geochemical environment of trace element strontium (Sr) enriched in mineral waters[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 31(6): 19–23 (in Chinese with English abstract).
- Ma Zhiyuan, Fan Jijiao. 2005. Sulfate forming from groundwater in eastern Weibei karst area, Shanxi Province[J]. *Coal Geology & Exploration*, 33(3): 45–48 (in Chinese with English abstract).
- Nai Weihua, Wang Wenke, Wang Yixing, Duan Lei, Shi Jie, Li Bin. 2018. Sulfate distribution and source of groundwater from Kashgar plain[J]. *Xinjiang Geology*, 36(1): 120–123 (in Chinese with English abstract).
- Odum H T. 1957. Strontium in natural waters[J]. *Publications of the Institute of Marine Science, University of Texas*, 4(2): 22–37.
- Plummer L N, Busby J F, Lee R W, Hanshaw B B. 1990. Geochemical modeling of the Madison aquifer in parts of Montana, Wyoming, and South Dakota[J]. *Water Resource Research*, 26(9): 1981–2014.
- Qian Hui, Ma Zhiyuan, Li Peiyue. 2012. *Hydrogeochemistry (Second Edition)*[M]. Beijing: Geological Publishing House, 47–48(in Chinese).
- Ren Kun, Pan Xiaodong, Lan Ganjiang, Peng Cong, Liang Jiapeng, Zeng Jie. 2021. Seasonal variation and sources identification of dissolved sulfate in a typical karst subterranean stream basin using sulfur and oxygen isotopes[J]. *Environmental Science*, 42(9): 4267–4274 (in Chinese with English abstract).
- Shawan S D, Andrew L H. 2002. Strontium and carbon isotope constraints on carbonate–solution interactions and inter–aquifer mixing in groundwaters of the semi–arid Murray Basin, Australia[J]. *Journal of Hydrology*, 262: 50–67.
- Shen Zhaoli, Zhu Wanhua, Zhong Zuoshen. 1993. *Fundamentals of Hydrogeochemistry*[M]. Beijing: Geological Publishing House, 96–97(in Chinese).
- Siegel D I, Bickford M E, Orrell S E. 2000. The use of strontium and lead isotopes to identify sources of water beneath the Fresh Kills landfill, Staten Island, New York, USA[J]. *Applied Geochemistry*, 15(4): 493–500.
- Su Chuntian, Huang Chenhui, Zou Shengzhang, Xie Daixing, Zhao Guangshuai, Tang Jiansheng, Luo Fei, Yang Yang. 2017a. Enrichment environment and sources of strontium of groundwater in Xintian county, Hunan Province[J]. *Carsologica Sinica*, 36(5): 678–683 (in Chinese with English abstract).
- Su Chuntian, Zhang Fawang, Xia Riyuan, Yao Xin, Zou Shengzhang, Luo Fei, Zhao Guangshuai, Yang Yang, Ba Junjie, Li Xiaopan. 2017b. A study of the water–rock interaction of large rich Sr mineral spring in Xintian, Hunan Province[J]. *Geology in China*, 44(5): 1029–1030 (in Chinese with English abstract).
- Su Chuntian, Tang Jiansheng, Luo Fei, Li Zhaolin. 2020. Investigation and Study on Groundwater in Xintian River Karst Basin, Hunan Province[M]. Wuhan: China University of Geosciences Press, 131–153(in Chinese).
- Wang Yanxin, Sun Lianfa, Luo Chaohui, Gao Hongbo, Sun Zhihong. 1997. The analyse of hydrochemical and isotopic information indicating the dynamic environment of Niangziguan springs[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 24(3): 1–5 (in Chinese with English abstract).
- Wang Yu. 2020. Evaluation status and problems of groundwater resource potential in Yunnan Province[J]. *Carsologica Sinica*, 39(2): 137–146 (in Chinese with English abstract).
- Wang Zengyin, Liu Juan, Cui Yinxiang, Wang Tao, Guo Tianyuan. 2003. Distribution characteristics of Sr/Mg, Sr/Ca and applications in Yanhe spring karst water system[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 30(2): 15–19 (in Chinese with English abstract).
- Xia Riyuan, Jiang Zhongcheng, Zou Shengzhang, Cao Jianhua, Qin Xiaoqun, Su Chuntian, Luo Weiqun, Zhou Lixin. 2017. Progress of hydrogeology and environmental geology comprehensive survey in karst area[J]. *Geological Survey of China*, 4(1): 1–10 (in Chinese with English abstract).
- Xia Riyuan, Lu Haiping, Cao Jianwen, Zhao Liangjie, Wang Zhe, Luan Song. 2022. Characteristics of groundwater resources of karst areas in the Southern China and water resources guarantee countermeasures[J]. *Geology in China*, 49(4): 1139–1153 (in Chinese with English abstract).
- Ye Ping, Zhou Aiguo, Liu Cunfu, Wu Jinbo. 2007. New water–rock interaction evidence for groundwater in the Hebei plain: Characteristics of Sr isotope tracer[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 34(4): 41–43 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Jianghua, Liang Yongping, Wang Weitai, Han Xingrui, Hou Guangcai. 2009. A practical use of ^{34}S in the investigation of karst groundwater resource in North China[J]. *Carsologica Sinica*, 28(3): 235–241 (in Chinese with English abstract).
- Zhao Guangshuai, Su Chuntian, Pan Xiaodong, Xie Daixing, Luo Fei, Yang Yang, Ba Junjie, Li Xiaopan, Bi Benteng. 2019. Hydrogeochemical zoning characteristics of the strontium mineral spring in Xintian county, Hunan Province[J]. *Carsologica Sinica*, 38(6): 858–866 (in Chinese with English abstract).
- Zhao Liangjie, Wang Ying, Zhou Yan, Cao Jianwen, Yang Yang, Wang Zhe. 2022. Groundwater resources evaluation in the Pearl River basin based on SWAT model[J/OL]. *Earth Science*, 1–19. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/42.1874.P.20220119.1634.006.html> (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

鲍振鑫. 2010. 水文频率分析适线法参数估计研究[D]. 南京: 南京水

- 利科学研究院, 1-81.
- 曹建文, 夏日元, 唐仲华, 赵良杰, 王喆, 栾松, 王松. 2021. 粤港澳大湾区地下水资源特征及开发潜力[J]. *中国地质*, 48(4): 1075-1093.
- 范伟, 杨悦锁, 冶雪艳, 路莹. 2010. 青肯泡地区地下水中锍富集的水文地球化学环境特征及成因分析[J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 40(2): 349-355.
- 高旭波, 向绚丽, 侯保俊, 高列波, 张建友, 张松涛, 李成城, 姜春芳. 2020. 水化学-稳定同位素技术在岩溶水文地质研究中的应用[J]. *中国岩溶*, 39(5): 629-636.
- 郭清海, 王焰新. 2006. 水文地球化学信息对岩溶地下水流动系统特征的指示意义——以山西神头泉域为例[J]. *地质科技情报*, 25(3): 85-88.
- 黄奇波, 康志强, 覃小群, 俞建国, 苏春田. 2011. 习水县岩溶水系统 $\rho(\text{Sr}^{2+})$ 、 $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Ca})$ 、 $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Mg})$ 分布特征及其应用[J]. *地质科技情报*, 30(4): 98-103.
- 黄奇波, 覃小群, 刘朋雨, 唐萍萍. 2014. 汾阳地区不同类型地下水 SO_4^{2-} 、 $\delta^{34}\text{S}$ 的特征及影响因素[J]. *第四纪研究*, 34(2): 364-371.
- 黄奇波. 2019. 北方半干旱岩溶区岩溶碳汇过程及效应研究——以山西柳林泉岩溶流域为例[D]. 武汉: 中国地质大学, 1-130.
- 蒋忠诚, 夏日元, 时坚, 裴建国, 何师意, 梁彬. 2006. 西南岩溶地下水资源开发利用效应与潜力分析[J]. *地球学报*, 27(5): 495-502.
- 李义连, 王焰新, 张江华, 高红波. 2000. 娘子关泉域岩溶水硫酸盐污染的地球化学模拟分析[J]. *地球科学——中国地质大学学报*, 25(5): 467-471.
- 李义连, 王焰新, 周来茹, 高红波, 张江华. 2002. 地下水矿物饱和度的水文地球化学模拟分析——以娘子关泉域岩溶水为例[J]. *地质科技情报*, 21(1): 32-36.
- 刘丛强. 2007. 生物地球化学过程与地表物质循环——西南喀斯特流域侵蚀与生源要素循环[M]. 北京: 科学出版社, 311-314.
- 刘庆宣, 王贵玲, 张发旺. 2004. 矿泉水中微量元素锍富集的地球化学环境[J]. *水文地质工程地质*, 31(6): 19-23.
- 马致远, 范基姣. 2005. 陕西渭北东部岩溶地下水中硫酸盐的形成[J]. *煤田地质与勘探*, 33(3): 45-48.
- 乃尉华, 王文科, 王艺星, 段磊, 史杰, 李斌. 2018. 喀什平原区地下水硫酸盐分布特征及来源[J]. *新疆地质*, 36(1): 120-123.
- 钱会, 马致远, 李培月. 2012. 水文地球化学(第二版)[M]. 北京: 地质出版社, 47-48.
- 任坤, 潘晓东, 兰干江, 彭聪, 梁嘉鹏, 曾杰. 2021. 硫氧同位素解析典型岩溶地下河流域硫酸盐季节变化特征和来源[J]. *环境科学*, 42(9): 4267-4274.
- 沈照理, 朱宛华, 钟佐燊. 1993. 水文地球化学基础[M]. 北京: 地质出版社, 96-97.
- 苏春田, 黄晨晖, 邹胜章, 谢代兴, 赵光帅, 唐建生, 罗飞, 杨杨. 2017a. 新田县地下水锍富集环境及来源分析[J]. *中国岩溶*, 36(5): 678-683.
- 苏春田, 张发旺, 夏日元, 姚昕, 邹胜章, 罗飞, 赵光帅, 杨杨, 巴俊杰, 李小盼. 2017b. 湖南新田发现大型富锍矿泉水及机理研究[J]. *中国地质*, 44(5): 1029-1030.
- 苏春田, 唐建生, 罗飞, 李兆林. 2020. 湖南新田河岩溶流域地下水调查研究[M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 131-153.
- 王焰新, 孙连发, 罗朝晖, 高红波, 孙志鸿. 1997. 指示娘子关泉群水动力环境的水化学-同位素信息分析[J]. *水文地质工程地质*, 24(3): 1-5.
- 王宇. 2020. 云南省地下水资源潜力评价现状与问题分析[J]. *中国岩溶*, 39(2): 137-146.
- 王增银, 刘娟, 崔银祥, 王涛, 郭天元. 2003. 延河泉岩溶水系统 Sr/Mg、Sr/Ca 分布特征及其应用[J]. *水文地质工程地质*, 30(2): 15-19.
- 夏日元, 蒋忠诚, 邹胜章, 曹建华, 覃小群, 苏春田, 罗为群, 周立新. 2017. 岩溶地区水文地质环境地质综合调查工程进展[J]. *中国地质调查*, 4(1): 1-10.
- 夏日元, 卢海平, 曹建文, 赵良杰, 王喆, 栾松. 2022. 南方岩溶区地下水资源特征与水资源保障对策[J]. *中国地质*, 49(4): 1139-1153.
- 叶萍, 周爱国, 刘存富, 武金博. 2007. 河北平原地下水水-岩作用新证据——锍同位素示踪演变特征[J]. *水文地质工程地质*, 34(4): 41-43.
- 张江华, 梁永平, 王维泰, 韩行瑞, 候光才. 2009. 硫同位素技术在北方岩溶水资源调查中的应用实例[J]. *中国岩溶*, 28(3): 235-241.
- 赵光帅, 苏春田, 潘晓东, 谢代兴, 罗飞, 杨杨, 巴俊杰, 李小盼, 毕奔腾. 2019. 湖南新田锍矿泉水水文地球化学分带特征分析[J]. *中国岩溶*, 38(6): 858-866.
- 赵良杰, 王莹, 周妍, 曹建文, 杨杨, 王喆. 2022. 基于 SWAT 模型的珠江流域地下水资源评价研究[J/OL]. *地球科学*, 1-19. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/42.1874.P.20220119.1634.006.html>
- 中国地质调查局. 2012. 水文地质手册[M]. 第二版, 北京: 地质出版社, 686-694.