

doi: 10.12029/gc20201027001

何锦, 马雪梅, 邓启军, 李伟, 马学军, 郑一迪, 刘昭. 2023. 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]. 中国地质, 50(6): 1887–1902.

He Jin, Ma Xuemei, Deng Qijun, Li Wei, Ma Xuejun, Zheng Yidi, Liu Zhao. 2023. Hydrochemical characteristics and formation mechanism of metasilicate mineral water in a Cenozoic basaltic aquifer in Zhangbei county, Hebei Province[J]. Geology in China, 50(6): 1887–1902(in Chinese with English abstract).

# 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

何锦<sup>1,2</sup>, 马雪梅<sup>1</sup>, 邓启军<sup>1</sup>, 李伟<sup>1</sup>, 马学军<sup>1</sup>, 郑一迪<sup>1</sup>, 刘昭<sup>3</sup>

(1. 中国地质调查局水文地质环境地质调查中心, 河北保定 071051; 2. 吉林大学新能源与环境学院, 吉林 长春 130026; 3. 河北地质大学水资源与环境学院, 河北 石家庄 050031)

**摘要:**【研究目的】河北省坝上地区新生代玄武岩地层蕴含着丰富的偏硅酸矿泉水资源, 研究其形成机制及水岩作用对区内水资源合理利用以及发展矿泉水产业具有重要的现实意义。【研究方法】通过系统采集研究区地下水、雨水等环境水化学样品, 运用数理统计、离子比值分析、同位素分析等方法, 对区内新生代玄武岩偏硅酸矿泉水的形成机制进行了分析。【研究结论】张北县偏硅酸矿泉水主要分布在县域南部坝头一带的地下水补给区, 以低矿化度的  $\text{HCO}_3^-$ -Ca·Mg 型与  $\text{HCO}_3^-$ -Na·Mg 型水为主, 地下水中偏硅酸主要来源于玄武岩中钠长石、斜长石、橄榄石等硅酸盐矿物的水解, 同时受到溶滤作用和阳离子交换作用的影响; 氢氧同位素分析结果显示, 当地地下水主要补给来源为当地夏季降水, 地下水可视年龄在 15~60 a。【结论】河北省坝上地区偏硅酸矿泉水的形成与当地特殊玄武岩地质构造以及特定的水文地球化学过程有关。

**关键词:** 偏硅酸矿泉水; 玄武岩; 水文地球化学; 稳定同位素; 水文地质调查工程; 张北县; 河北省

**创新点:** 总结了新生代玄武岩地区偏硅酸矿泉水的水化学特征; 厘清了坝上地区偏硅酸矿泉水的形成机制。

中图分类号: P641.5 文献标志码: A 文章编号: 1000-3657(2023)06-1887-16

## Hydrochemical characteristics and formation mechanism of metasilicate mineral water in a Cenozoic basaltic aquifer in Zhangbei county, Hebei Province

HE Jin<sup>1,2</sup>, MA Xuemei<sup>1</sup>, DENG Qijun<sup>1</sup>, LI Wei<sup>1</sup>, MA Xuejun<sup>1</sup>, ZHENG Yidi<sup>1</sup>, LIU Zhao<sup>3</sup>

(1. Center for Hydrochemistry and Environmental Geology, China Geological Survey, Baoding 071051, Hebei, China; 2. College of New Energy and Environment, Jilin University, Changchun 130026, Jilin, China; 3. College of Water Resources and Environment, Hebei Geology University, Shijiazhuang 050031, Hebei, China)

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

**[Objective]** Metasilicate mineral groundwater is widely distributed in cenozoic basaltic stratum of Bashang area. It is of great

收稿日期: 2020-10-27; 改回日期: 2021-01-06

基金项目: 中国地质调查局项目(DD20160328)资助。

作者简介: 何锦, 男, 1980年生, 博士, 正高级工程师, 从事水文地球化学方面研究; E-mail: hejing007105@126.com。

practical significance to study the formation mechanism and water-rock interaction for rational utilization of water resources and development of mineral water industry in this area. **[Methods]** The formation mechanism of metasilicate mineral groundwater in Cenozoic basalt in the research area was analyzed by collecting environmental hydrochemical samples such as groundwater and rainwater systematically and using mathematical statistics, ion ratio analysis, isotope analysis and other methods. **[Results]** The metasilicate mineral water is mainly distributed in the groundwater recharge area of the front edge in the Bashang area on southern part of the county; And the mineral groundwater of study area is characterized by low mineralization while the main hydrochemical types of groundwater are  $\text{HCO}_3\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$  and  $\text{HCO}_3\text{-Na}\cdot\text{Ca}$ ; Also, metasilicic acid in groundwater originates from the hydrolysis of sodalase, plagioclase, olivine and other silicate mineral in basalt, and is affected by rock mineral leaching as well as hydrochemical parameters cation exchange. According to the analytical results of hydrogen-oxygen isotope, it is concluded that the main source of groundwater recharge is local precipitation in summer, and the actual age of groundwater is between 15 a and 60 a. **[Conclusions]** The formation of metasilicate mineral water in Bashang area of Hebei Province is related to the local special basalt geological structure and specific hydrogeochemical process.

**Key words:** metasilicate mineral water; basalts; hydrochemistry; stable isotopes; hydrogeological survey engineering; Zhangbei county; Hebei Province

**Highlights:** Summarized the hydrochemical characteristics of metasilicate mineral water in the Cenozoic basalt area; Clarified the formation mechanism of metasilicate mineral water in the Bashang area.

**About the first author:** HE Jin, male, born in 1980, doctor, senior engineer, engaged in hydrogeochemical research; E-mail: hejing007105@126.com.

**Fund support:** Supported by the project of China Geological Survey "Comprehensive Geological Survey of the Northern Section of Taihang Mountain" (No. DD20160328).

## 1 引 言

偏硅酸型矿泉水作为我国主要矿泉水类型之一,它具有降低冠心病发病率、软化主动血管的功效(闫佰忠等,2015;陈荣河,2016)。由于玄武岩特殊的岩性特征、独特的空隙裂隙构造以及较为丰富的地下水储量,使得中国的偏硅酸型矿泉水产业基地多分布于此,如黑龙江五大连池(高思萌等,2019)、吉林靖宇(段乃金和亓协全,2014)、四川峨眉山(王芳,2018)、昆明西山(阮巍,2018)、雷州半岛(尚子琦,2019)等。近些年,前人对于玄武岩类矿泉水进行了大量的科学研究。贾福海(1993)将中国玄武岩地下水总结为裂隙水、裂隙孔隙水、裂隙孔洞水、洞穴水4种地下水类型,并且认为玄武岩地下水主要受地形和地质构造条件控制。庞俊华(2008)等对吉林靖宇县矿泉水空间分布特征调查后发现,偏硅酸矿泉水多在熔岩台地边缘的火山口发育,而玄武岩熔岩本身分异和挥发作用产生大量 $\text{CO}_2$ 气体,为偏硅酸矿泉水的形成提供了必要条件。单婷婷等(2019)通过对昆明二叠系玄武岩矿泉水进行研究后发现,地下水中偏硅酸主要来源于

玄武岩中钠长石、钙长石等硅酸盐矿物的不全等溶解,其浓度的差异取决于不同地段的地球化学条件和裂隙发育特征。孙厚云等(2022)发现河北承德地区玄武岩、火山碎屑岩、陆源碎屑岩流域的山前宽缓沟谷与导水断裂交汇带为偏硅酸矿泉水开采潜力区。

河北坝上地区新生代汉诺坝组玄武岩分布面积为 $1700\text{ km}^2$ ,由于受到新生代活动构造的影响,区内拥有良好的地下水赋存条件。前人在以往的水资源论证工作中,发现该地区存在着大面积偏硅酸矿泉水,但仅是对其空间分布规律做出简单描述,并未对其矿泉水的富集成因及形成机理方面进行深入研究。随着张北县旅游经济的快速发展和人民生活水平的逐步提高,开发矿泉水产业已经成为张北县脱贫致富的核心任务之一。因此,笔者依托中国地质调查局“太行山北段综合地质调查”项目,在阐述张北县新生代玄武岩分布区水文地质条件及偏硅酸矿泉水空间分布规律的基础上,运用水化学及环境同位素分析技术,研究了区内偏硅酸矿泉水的水化学特征及形成机理,从而为矿泉水资源的合理开发利用提供地质依据。

## 2 研究区概况

### 2.1 自然地理概况

张北县位于内蒙古高原的南缘,俗称“坝上”地区。全县总面积为4230 km<sup>2</sup>,平均海拔1437 m。山区分布在县境南部,西部为玄武岩熔岩台地,其上散布者火山口、古火山锥及蝶形洼地多处,沟谷稀少、其西北部、北部边缘,因长期遭受侵蚀切割,呈残丘状。中部为波状平原,聚集着众多的湖泊、洼地等,形成典型的内陆湖盆景观(图1)。

研究区气候属于寒温带半干旱大陆性季风气候。年均降水量380 mm,年均蒸发量1655 mm,平均风速2.4~5.5 m/s,平均气温1.2~3.5℃。受地形控制,区内河流多呈南北走向,河流流程短小,尾间绝大部分是内陆湖泊,少数没入洼地。水源主要靠天然降水补给,部分河流汇集山间泉水溪流,在流过程中下渗或蒸发,成为季节性河流。

### 2.2 地层岩性

研究区位于华北地台北缘中段,内蒙地轴、张北台拱构造单元中。区内构造以北东向隐伏断裂

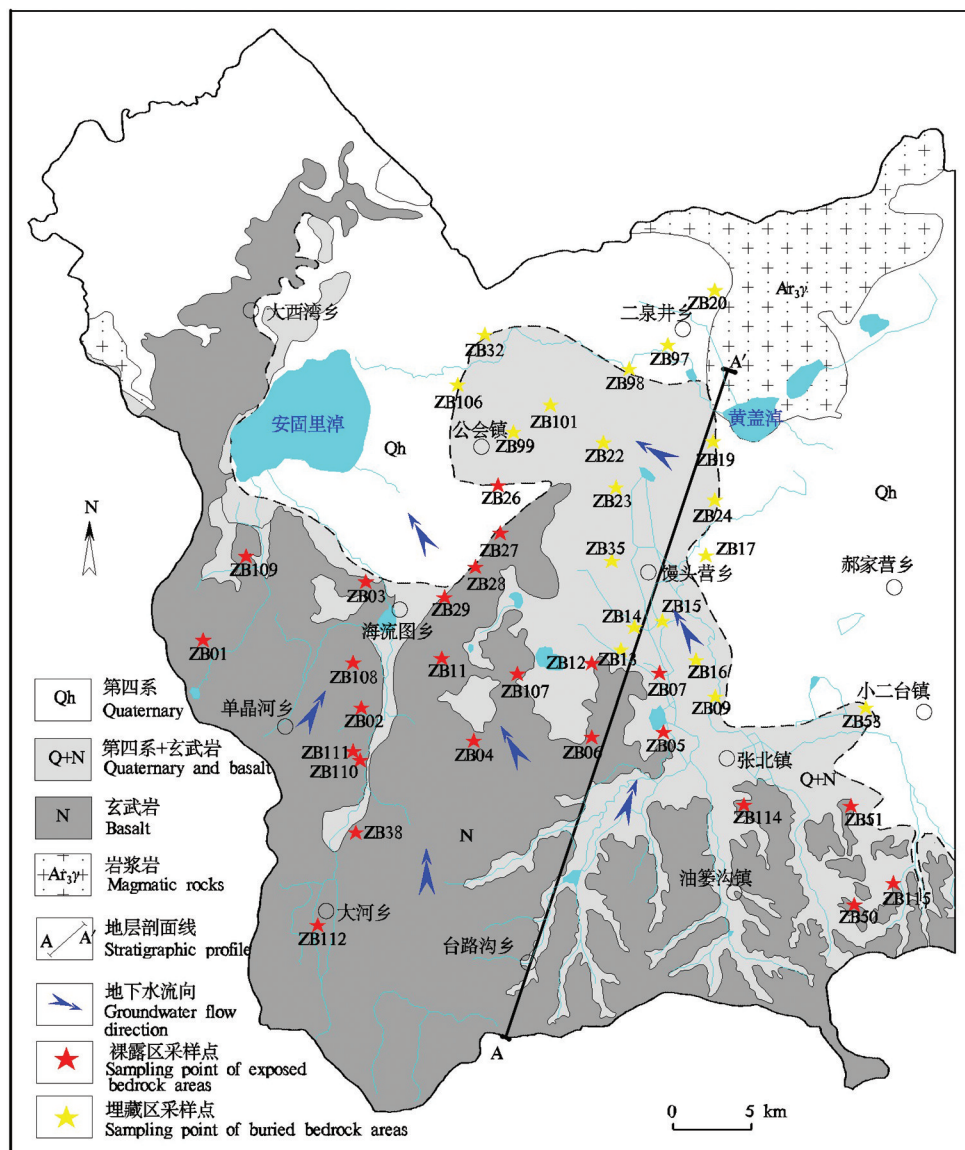


图1 研究区地质图及采样点分布图

Fig.1 Geological map and distribution of sampling sites in the study area

为主,如沽源—张北断裂。全区地层可划分为太古界—古元古界构成的花岗岩基底( $Ar_3y$ )和中元古界—新生界地层构成的盖层。上部的盖层主要由新近系始—中新统开地坊组( $N_1k$ )、汉诺坝组( $N_1h$ )和广泛覆盖全区的第四系( $Q$ )构成。其中汉诺坝组玄武岩主要分布在县城南部、西部,受岩浆活动的周期性与间歇性特点,该区玄武岩具有多层沉积间歇,间歇期沉积的黏土岩、砂岩,分布广泛而稳定。上部玄武岩以灰褐色伊丁石化橄榄玄武岩为主,薄板状层理清晰、解理、裂隙发育,且很少被充填,气孔普遍发育,气孔率20%~30%;下部为橄榄玄武岩,致密坚硬,仅在断裂构造交汇部位岩性较为破碎,主要矿物有橄榄石、透辉石、普通辉石、斜长石。

### 2.3 水文地质概况

根据研究区玄武岩埋藏状态,将玄武岩地下水分分为裸露区潜水和埋藏区混合水(图2)。裸露区潜水多分布在张北县西南部熔岩台地及山区沟谷之中。地下水多在强烈切割的沟谷及台地陡崖处以泉的形式溢出,单泉流量多在1~15 m<sup>3</sup>/h。根据本次地下水水位监测数据,潜水水位年内变化主要受降水量和开采量的共同影响。在每年春灌开始后至雨季来临前的4—6月份出现低水位期,在雨季末至秋收后的9—10月份出现高水位期(图3a)。埋藏区地下水分布在山间盆地及下游平原地带,多为第四

系松散孔隙潜水与玄武岩溶隙裂隙水所形成的混合水。该区玄武岩地下水主要接受补给区侧向补给和松散孔隙潜水的垂向补给,主要消耗于人工开采。由于大气降水入渗补给深层地下水存在滞后,侧向径流补给还未到达,加上农业春灌集中开采地下水,水位持续下降,在6—8月份出现最低水位。而后随着侧向径流的补给和农业开采量的减少,至次年3月份出现一个水文年内的最高水位期(图3b)。

### 3 研究方法

在2019年丰水期,选择张北县玄武岩分布区利用当地机井、自建钻孔、泉点等调查点采集地下水43组(其中玄武岩裸露区潜水24组,埋藏区第四系与玄武岩混合水19组),同时采集大气降水2组,取样点分布如图1。现场测试水温、pH值、溶解氧、电导率EC(HACH sension-156, USA),其他指标送往实验室测试。采集水样前,用蒸馏水对取样瓶进行清洗,然后用样品水反复冲洗3次,每处采样点采集样品3瓶(250 mL 聚氯乙烯瓶),使用0.45 μm 滤膜过滤样品水,其中一瓶加入硝酸,酸化至pH=2用于测试阳离子,其余2瓶不酸化原样保存带回实验室用于测试阴离子和氢氧稳定同位素,采样结束后立即用封口膜密封。水化学的分析测试工作由青岛地质工程勘察院中心实验室承担完成,其中Ca<sup>2+</sup>、

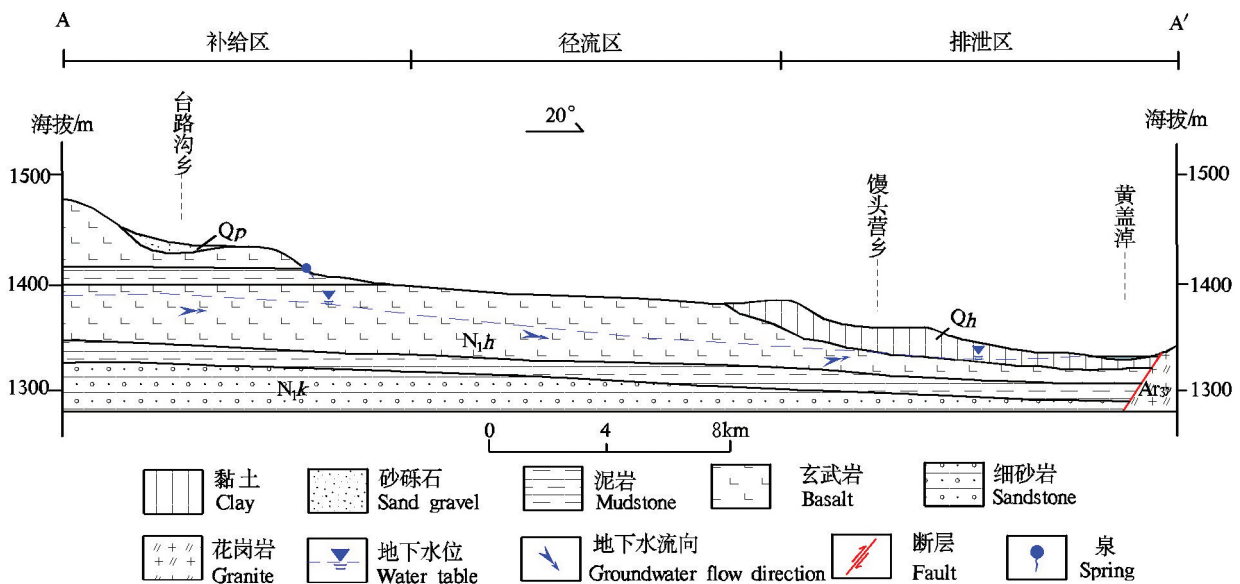


图2 研究区水文地质剖面图  
Fig.2 Diagram of hydrogeologic section in the study area

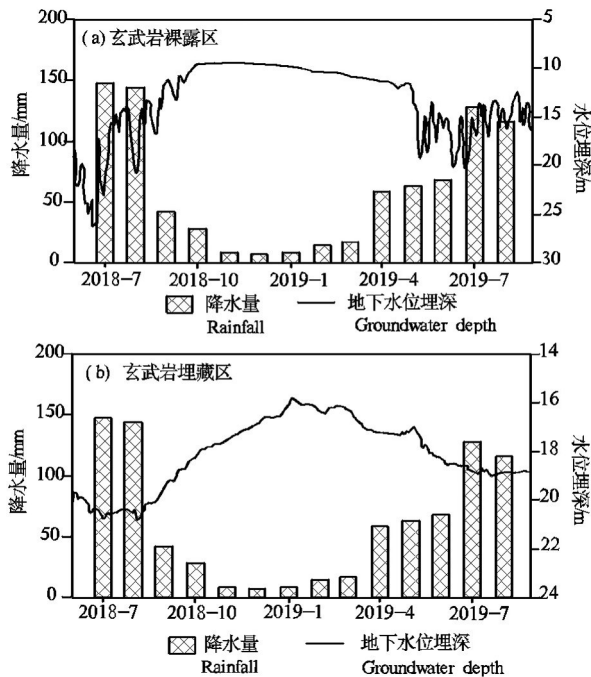


图3 研究区玄武岩(a—裸露区;b—埋藏区)地下水水位动态曲线

Fig.3 Diagram of groundwater level regime(a—basalt outcrop areas; b—basalt buried areas) in basalts aquifer of study area

Mg<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>采用火焰原子吸收光谱法进行测定(contrAA300,德国耶拿公司),相对标准偏差分别为0.43%、0.76%、0.21%和0.44%;CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>采用滴定分析法;Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、F<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>用离子色谱仪器(883,瑞士万通公司)进行测试分析,相对标准偏差分别为0.61%、0.39%、0.27%、0.86%;溶解性总固体(TDS)利用烘干法进行测定;硅酸采用硅钼蓝比色法(TU-1901,北京普析通用公司),测定相对标准偏差为1.42%。同位素样品数据在核工业地质分析测试研究中心测试所得,D和<sup>18</sup>O采用MAT253气体同位素质谱仪测定,精度分别为±1.0‰和±0.1‰,数据结果采用SMOW标准表示。T采用Quantulus1220超低本底液体闪烁谱仪,检测极限和测试精度分别是1.3TU和±0.3TU。

文中用于分析的偏硅酸为测试硅酸含量计算所得,P<sub>co<sub>2</sub></sub>(二氧化碳分压)、SI(矿物饱和指数)为pHreeqc软件计算结果,水化学数据的统计分析采用SPSS20软件完成,水化学分析采用AqQA软件完成,文中图件采用Graphic和Mapgis绘制完成。

## 4 结果与分析

### 4.1 偏硅酸矿泉水分布及水化学特征

根据《饮用天然矿泉水》(GB8537-2018)中有关偏硅酸矿泉水界限指标值的规定:“偏硅酸含量的界限指标值≥25.0 mg/L(其中含量在25.0~30.0 mg/L时,水源地水温应在25℃以上)”。根据现场实测地下水水温值均小于25℃,因此本文将偏硅酸矿泉水的界限指标含量确定为H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>≥30.0 mg/L。经统计发现,本次玄武岩地下水中偏硅酸(H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>)含量在16.08~74.27 mg/L(表1),偏硅酸含量大于30.0 mg/L的水点共有24个,占总样品数的55.81%,其中在玄武岩裸露区占13个,玄武岩埋藏区占11个,分别占本区域样品数的54.16%和57.89%。由此可见,偏硅酸是当地玄武岩分布区地下水中普遍含有且比较丰富的指标之一。

结合Piper三线图(图4)来看,偏硅酸矿泉水点(H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>≥30 mg/L)大部分都落到Piper图的1区和3区,表明其水中Ca<sup>2+</sup>+Mg<sup>2+</sup>等碱土金属阳离子占比超过Na<sup>+</sup>+K<sup>+</sup>等碱金属阳离子,HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>含量占比超过SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>+Cl<sup>-</sup>等强酸根离子,同时溶解性总固体(Total Dissolved solids)多小于500 mg/L。所以偏硅酸矿泉水水化学类型以低TDS的HCO<sub>3</sub>-Ca、HCO<sub>3</sub>-Ca·Mg、HCO<sub>3</sub>·Cl-Ca·Mg型为主。非偏硅酸矿泉水点(H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub><30 mg/L)中各离子分布差异较大,样点多数集中在4区和7区,表明水中各类阳离子在水中占比优势不明显,而阴离子则以SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和Cl<sup>-</sup>为主,水化学类型主要有Cl·HCO<sub>3</sub>-Ca·Mg、Cl·HCO<sub>3</sub>-Na·Mg、HCO<sub>3</sub>·Cl-Na·Mg、Cl·HCO<sub>3</sub>-Ca·Mg等。全区TDS最大值(TDS=3473.29 mg/L)出现在7区,水中各阴阳离子比例相近,反映其所经历的水文地球化学过程较为复杂。

从地下水水化学空间分布规律来看(图5),偏硅酸型矿泉水点多位于张北县西南部玄武岩台地裸露区。此处属于地下水补给区,沟谷发育,风化作用强烈,玄武岩原生裂隙和气孔连通性好,地下水径流迅速,溶解性总固体较低,水化学类型一般以HCO<sub>3</sub>-Ca·Mg、HCO<sub>3</sub>·Cl-Na·Mg型为主,与全国其他新生代玄武岩地区地下水类型相似(陈昌亮,2015;尚子琦,2019)。非偏硅酸型矿泉水点位于馒头营乡—公会镇一线以北,样品点多处在径流区下端或排泄区,

表 1 研究区玄武岩地下水水化学组分统计特征  
Table 1 Statistics characteristic of hydrochemical analysis data of groundwater in basalts aquifer in study area

类型	项目	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (mg/L)	pH	DO (mg/L)	TDS (mg/L)	Na <sup>+</sup> (mg/L)	K <sup>+</sup> (mg/L)	Ca <sup>2+</sup> (mg/L)	Mg <sup>2+</sup> (mg/L)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	Cl <sup>-</sup> (mg/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	Br <sup>-</sup> (mg/L)	F <sup>-</sup> (mg/L)	P <sub>tot</sub> (μm)	δ <sup>2</sup> H /‰	δ <sup>18</sup> O /‰	T /(TU)
非偏硅酸矿泉水 (n=19)	均值	23.60	8.46	3.58	1209.98	237.81	4.09	73.14	80.70	406.85	20.63	290.12	179.44	113.63	0.13	0.99	-8.05	-70.71	-9.07	3.46
	标准差	3.72	0.39	2.93	775.81	255.41	4.32	71.08	55.00	211.78	24.05	216.42	128.31	170.04	0.11	0.79	3.39	5.01	0.92	2.84
	最小值	16.08	7.50	0.28	277.58	22.13	1.09	15.70	23.11	213.27	0.00	27.49	22.52	6.61	0.01	0.15	-10.58	-80.10	-10.53	1.30
	最大值	28.15	8.90	13.12	3473.29	1124.53	19.36	276.08	244.99	1132.63	65.93	751.32	419.92	621.11	0.39	3.12	-2.16	-61.50	-7.00	11.20
	变异系数	0.16	0.05	0.82	0.64	1.07	1.06	0.97	0.68	0.52	1.17	0.75	0.72	1.50	0.83	0.80	-0.42	-0.07	-0.10	0.82
偏硅酸矿泉水 (n=24)	均值	40.88	8.22	2.15	751.00	101.37	2.35	83.76	49.52	398.18	10.36	158.39	90.25	23.62	0.07	0.42	-7.34	-73.93	-9.82	3.38
	标准差	8.82	0.45	1.78	571.34	110.92	1.41	57.93	35.69	221.37	21.04	175.85	82.63	13.74	0.06	0.55	4.03	3.62	0.60	2.76
	最小值	31.10	7.45	0.46	203.43	12.21	0.52	28.93	11.82	152.34	0.00	13.54	11.41	3.91	0.01	0.05	-11.56	-82.30	-11.20	1.30
	最大值	74.27	9.00	7.85	2449.05	473.12	5.42	300.75	132.08	959.51	101.89	620.91	312.07	41.92	0.22	2.49	-1.78	-67.44	-8.98	9.80
	变异系数	0.22	0.06	0.83	0.76	1.09	0.60	0.69	0.72	0.56	2.03	1.11	0.92	0.58	0.80	1.32	-0.55	-0.05	-0.06	0.82
雨水	P01	0.16	7.40		23.01	1.44	0.68	3.25	0.93	10.85		2.35	3.14	0.41				-23.6	-4.1	30.5±0.8
	P02	0.21	6.40		11.38	0.26	0.37	2.01	0.19	5.64		0.41	2.35	0.22				-103.5	-13.9	39.6±0.9

地下水径流缓慢,溶解性总固体明显升高,地下水类型多为Cl-HCO<sub>3</sub>-Na·Mg型或Cl-Na型。

### 4.2 统计分布及因子分析

在了解研究区偏硅酸矿泉水空间分布规律的基础上,利用数理统计方法对其水化学特征进行分析。从表1中可以看出,偏硅酸矿泉水中pH均值为8.22、DO均值为2.15 mg/L、TDS均值为751.00 mg/L,均低于非偏硅酸矿泉水中相对应指标值,说明区内偏硅酸矿泉水中受补给源影响,各离子浓度相对稳定,所经历的水文地球化学过程较为单一;偏硅酸矿泉水中指示水岩相互作用的Br<sup>-</sup>、F<sup>-</sup>等离子含量也小于非偏硅酸矿泉水,说明其地下水速度较快,水岩相互作用较短;同时,非偏硅酸矿泉水中硝酸盐均值为113.63 mg/L,最大值为621.11 mg/L,远超过地下水质量Ⅲ类标准数倍(GB14848-2017),同时也高于偏硅酸矿泉水中相应指标数值,说明在导致非偏硅酸矿泉水中硝酸盐空间分布不均衡,人为影响因素明显,这可能与分布区主要为当地农业活动和城镇集中分布区有关。

利用水化学分析中各指标之间的相关程度,可以识别水化学组分的来源(张涛等,2017)。针对研究区内玄武岩地下水样品中各测试指标进行Pearson相关分析(表2),可以看出TDS与Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>含量显著相关,相关系数为0.879、0.738、0.788、0.940、0.903、0.448,与Ca<sup>2+</sup>明显相关,相关系数为0.327;表明上述离子作为地下水中主要成分共同决定了地下水主要化学成分;同时,H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>指标与Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、TDS成正相关关系,与DO、Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>呈负相关关系,表明地下水中偏硅酸含量与钠长石、斜长石水解有关,同时又受到硫酸盐和盐岩溶解的制约。

### 4.3 偏硅酸水化学形成机理分析

#### 4.3.1 溶滤作用

前人通常利用Gibbs图来判别地下水所经历的水文地球化学过程(Gibbs, 1970; Rao et al., 2012)。将研究区内水化学数据绘制在Gibbs图中(图6),可以看出偏硅酸型矿泉水样品数据均落入Gibbs曲线中岩石风化型区域中,说明控制本区偏硅酸矿泉水水化学形成的主要影响因素为岩石风化作用。玄武岩裸露区潜水中Na<sup>+</sup>/(Na<sup>+</sup>+Ca<sup>2+</sup>)和Cl<sup>-</sup>/(Cl<sup>-</sup>+HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)摩尔浓度比值多数小于0.5,说明水中以碱土阳离子与

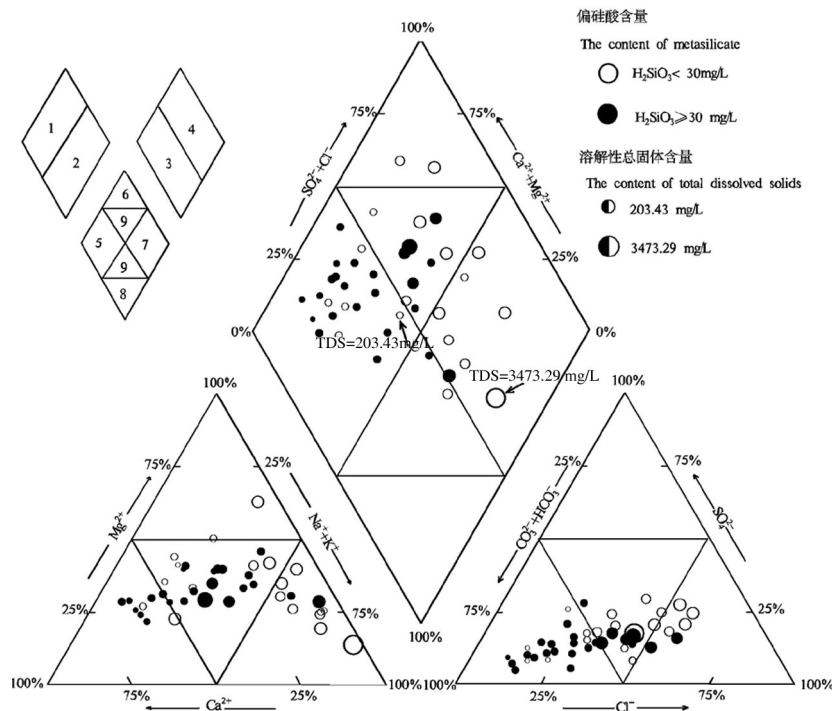
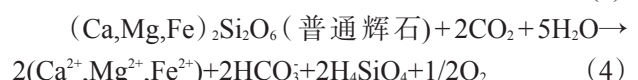
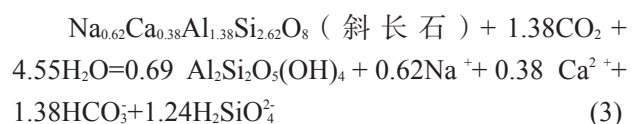
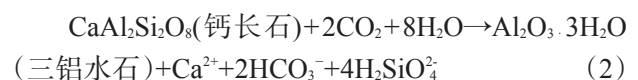
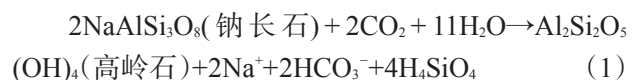


图4 研究区玄武岩地下水 Piper 三线图  
Fig.4 Piper diagram of basalt groundwater in the study area

碳酸盐为主,属于典型矿物溶滤形成的地下水。随着径流途径的增加,TDS和Na<sup>+</sup>与Cl<sup>-</sup>摩尔浓度比值均有增高趋势,说明在玄武岩覆盖区下层玄武岩地下水受到上层第四系潜水的混入导致水中可溶解离子数量增多,水化学过程逐渐偏向于沉淀作用。

水中Ca<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup>和HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/Na<sup>+</sup>等指标之间的比值常用来确定地下水中主要离子的来源(Gaillardet et al.,1999;Li et al., 2014)。从图7中可以看出,所有水样点均分布在硅酸盐岩和碳酸盐岩控制端元之间,这说明该区地下水化学过程主要是受硅酸盐岩和碳酸盐风化溶解共同控制。但是偏硅酸矿泉水与非偏硅酸矿泉水所经历水文地球化学过程没有明显差别。若地下水中偏硅酸组分均由钠长石、钙长石、斜长石、辉石等矿物水解提供,其反应方程式见公式1~4(郭清海和王焰新,2014),即水解产生一个单位的偏硅酸会同时产生同摩尔浓度的碳酸根离子和钙、镁等离子,HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>与Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>摩尔浓度之和应该呈现线性关系。由图8a可看出,偏硅酸矿泉水样点(H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>≥30 mg/L)中r(Na<sup>+</sup>+Mg<sup>2+</sup>+Ca<sup>2+</sup>)与rHCO<sub>3</sub><sup>-</sup>线性关系显著(R<sup>2</sup>=

0.795),非偏硅酸矿泉水(H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub><30 mg/L)中此两种指标关系不明显,说明钙长石、钠长石等硅酸盐矿物风化水解是水中偏硅酸含量增加的主导因素;同时偏硅酸矿泉水中Na<sup>+</sup>与Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>等碱土金属摩尔浓度呈现一般的正相关关系(图8b),说明除上述水解作用外,斜长石和辉石等硅酸盐矿物在水解过程中释放出Ca<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>的同时也伴随着可溶性SiO<sub>2</sub>进入地下水,对于地下水中偏硅酸含量的增加也起到了一定作用(公式1、2、3、4)。



结合地下水中不同矿物的饱和指数(SI值)来看(图9),所有样点方解石和白云石的SI>0,说明此时

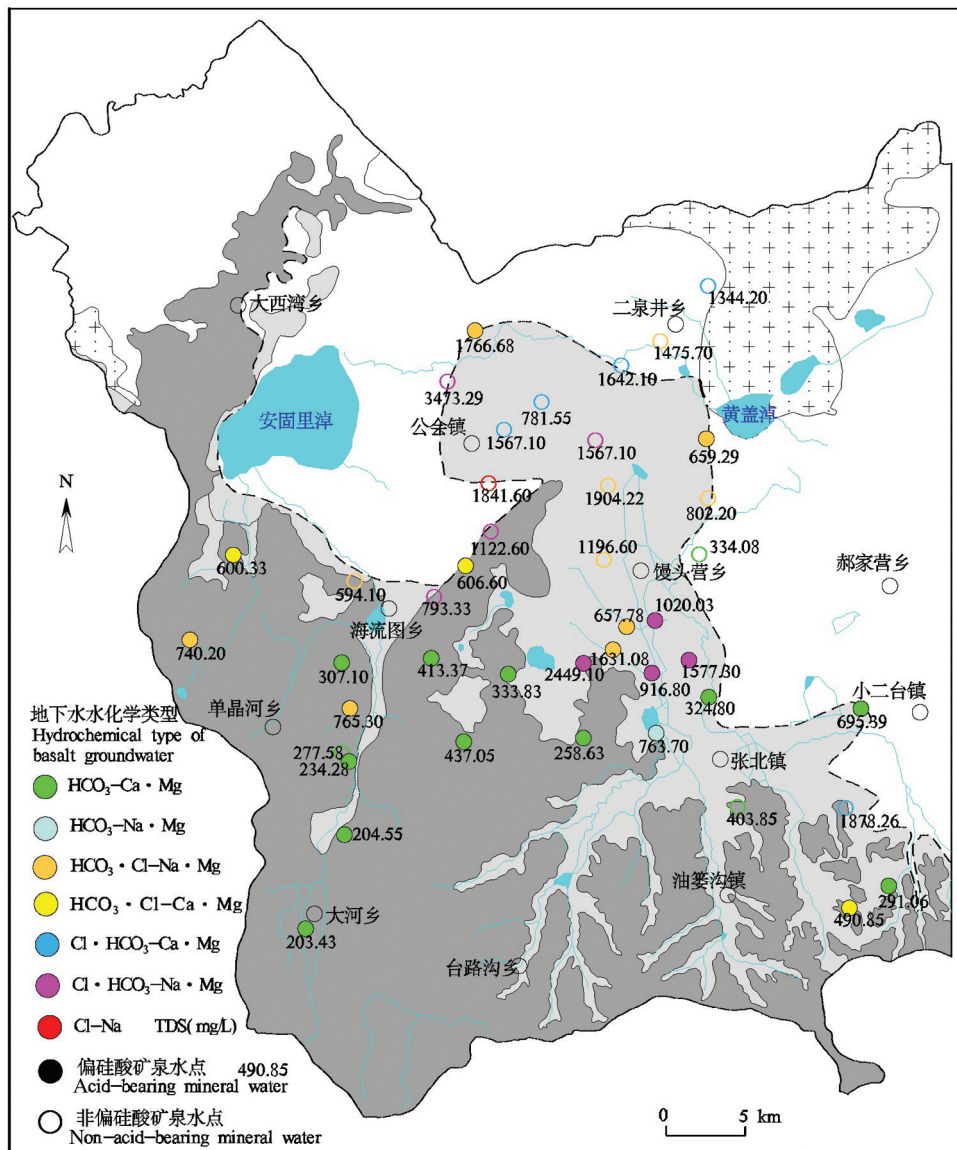


图5 研究区玄武岩地下水化学类型图  
Fig.5 The distribution of hydrochemical type in basalts groundwater of study area

方解石和白云石出于过饱和状态,玄武岩地区地下水无法继续溶解这两种矿物,水中Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>浓度的增加只能由硅酸盐岩水解来提供;此外,大多数地下水点的钙长石和钠长石的饱和指数为负,也从侧面说明了地下水中钙长石和钠长石尚未达到饱和,有继续溶解该矿物的能力,而钠长石的饱和指数可以明显分为两个区域也说明了钠长石在CO<sub>2</sub>充足和CO<sub>2</sub>不足的情况下进行了全等溶解和不全等溶解。

进一步分析玄武岩地区地下水水化学矿物溶解平衡特征可以发现,在[Na<sup>+</sup>]/[H<sup>+</sup>]-SiO<sub>2</sub>和[Ca<sup>2+</sup>]/[H<sup>+</sup>]-SiO<sub>2</sub>系统矿物体系图(图10)中偏硅酸矿泉水的水

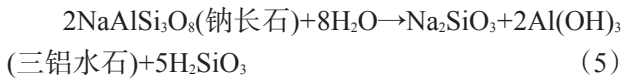
样点分别落在高岭石和三铝水石两个稳定端元中,即除钠长石、辉石、橄榄石等矿物溶解产生较稳定的高岭石矿物外,还有一部分直接水解生成了三铝水石等不稳定的矿物。通常产生这样的原因是由于地下水中没有充足的可溶性CO<sub>2</sub>来支持硅酸盐矿物进行不全等溶解反应(公式1、3、4),其生成的矿物为高岭土,只发生水解反应(公式2、5),其生成的矿物为三铝水石;同时,部分样品位于石英饱和线左侧,说明此时地下水中石英矿物未达到饱和状态,地下水有继续溶解石英矿物的能力(公式6)(沈照理,1993)。



表2 研究区地下水水化学组分相关系数矩阵  
Table 2 Correlation coefficient of hydrochemical parameters of study area

	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	pH	DO	TDS	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>
H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	1														
pH	-0.255	1													
DO	-0.349*	0.194	1												
TDS	0.347*	0.328*	0.689**	1											
Na <sup>+</sup>	0.281*	0.458**	0.466**	0.879**	1										
K <sup>+</sup>	-0.299	0.275	0.332*	0.491**	0.367*	1									
Ca <sup>2+</sup>	-0.076	0.361*	0.508**	0.327*	-0.107	-0.054	1								
Mg <sup>2+</sup>	0.362*	0.305*	0.534**	0.738**	0.532**	0.890**	0.187	1							
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.061	0.303*	0.477**	0.788**	0.757**	0.374*	0.118	0.576**	1						
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-0.124	0.525**	0.378*	0.640**	0.828**	0.375*	-0.309*	0.406**	0.614**	1					
Cl <sup>-</sup>	-0.414**	0.338*	0.603**	0.940**	0.809**	0.562**	0.300	0.782**	0.650**	0.529**	1				
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-0.445**	0.331*	0.644**	0.903**	0.771**	0.617**	0.248	0.811**	0.615**	0.499**	0.908**	1			
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0.290	-0.019	0.468**	0.448**	0.296	-0.074	0.465**	0.120	0.107	0.218	0.278	0.263	1		
Br <sup>-</sup>	-0.328*	0.498**	0.417**	0.800**	0.861**	0.538**	-0.085	0.632**	0.600**	0.704**	0.870**	0.735**	0.141	1	
F <sup>-</sup>	-0.262	0.493**	0.230	0.332*	0.490**	0.121	-0.326*	0.266	0.431**	0.554**	0.218	0.266	0.106	0.282	1

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。



4.3.2 阳离子交换作用

阳离子交换作用也是决定地下水中阳离子浓度的主要水文地球化学过程之一,前人通常采用离子比值法来判断地下水中是否发生了阳离子交换

作用(Gabriela Garcia et al., 2001)。若发生阳离子交换作用,水中 $r(\text{Mg}^{2+}+\text{Ca}^{2+}-\text{SO}_4^{2-}-\text{HCO}_3^-)$ 与 $r(\text{Na}^+-\text{Cl}^-)$ 的关系两者比值应该在-1左右。根据图11a可以看出,研究区偏硅酸矿泉水与非偏硅酸矿泉水中 $r(\text{Mg}^{2+}+\text{Ca}^{2+}-\text{SO}_4^{2-}-\text{HCO}_3^-)$ 与 $r(\text{Na}^+-\text{Cl}^-)$ 指标有着较强的相关关系( $R^2>0.80$ ),且斜率在-0.8左右,说明该区地下水中发生一定阳离子交换作用。结合氯

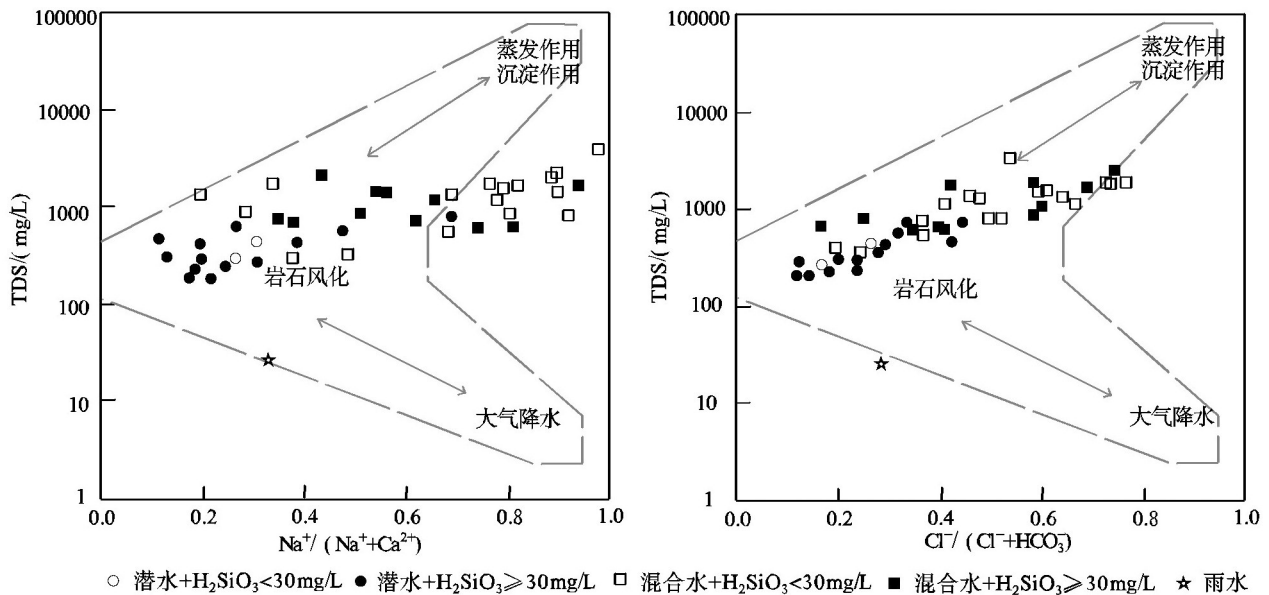


图6 研究区地下水Gibbs图  
Fig.6 Gibbs figure of the hydrochemistry in the study area

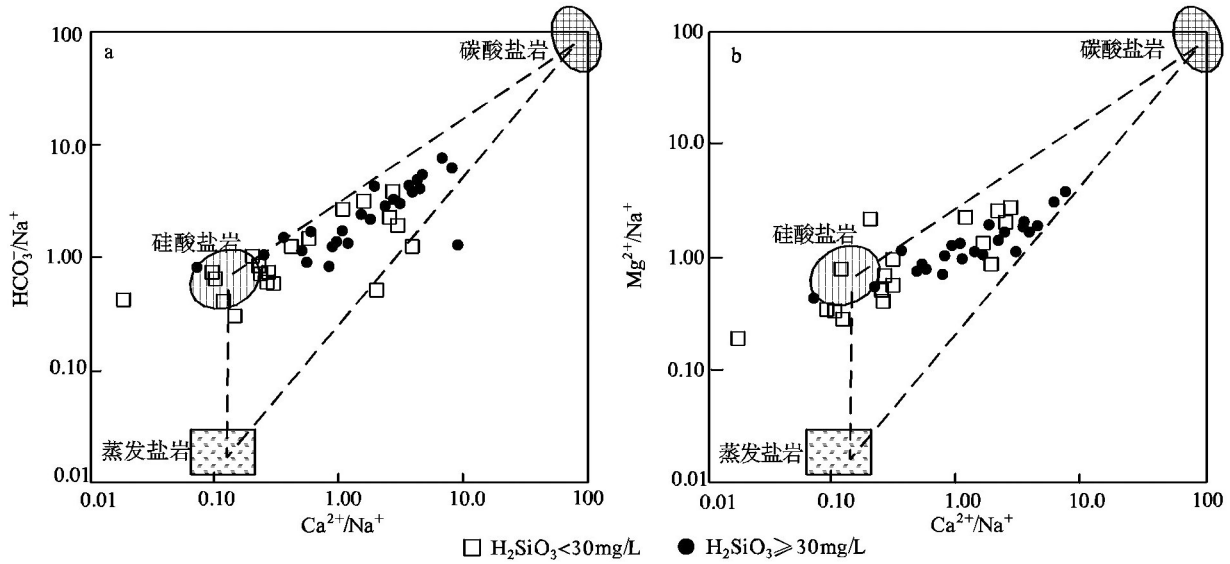


图7 研究区地下水中  $Ca^{2+}/Na^+$  与  $HCO_3^-/Na^+$ 、 $Mg^{2+}/Na^+$  元素比值图

Fig.7 Scatter diagram between  $Ca^{2+}/Na^+$  and  $HCO_3^-/Na^+$ ,  $Ca^{2+}/Na^+$  and  $Mg^{2+}/Na^+$  of groundwater in study area

碱指数(CAI1 和 CAI2)可以确定阳离子交换作用强度(Schoeller, 1967),当氯碱指数均正时,地下水中  $Na^+$ 、 $K^+$  置换含水层矿物中  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ ;反之则是地下水中  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  被含水层矿物中的  $Na^+$ 、 $K^+$  置换出来(公式7、8)。通过图 11b 可以看出,偏硅酸矿泉水中 46% 的样品两个指标为正, 54% 的样品两个指标为

负,说明在偏硅酸矿泉水形成过程中同时发生着正向和逆向离子交换反应。非偏硅酸矿泉水中 85% 的样品两个指标为负,说明主要发生的是正向离子交换反应,结合前文水文地质条件来看(图1,图2),非偏硅酸矿泉水( $H_2SiO_3 < 30 \text{ mg/L}$ )主要分布在区域地下水径流区或排泄区,多数为第四系潜水与深部

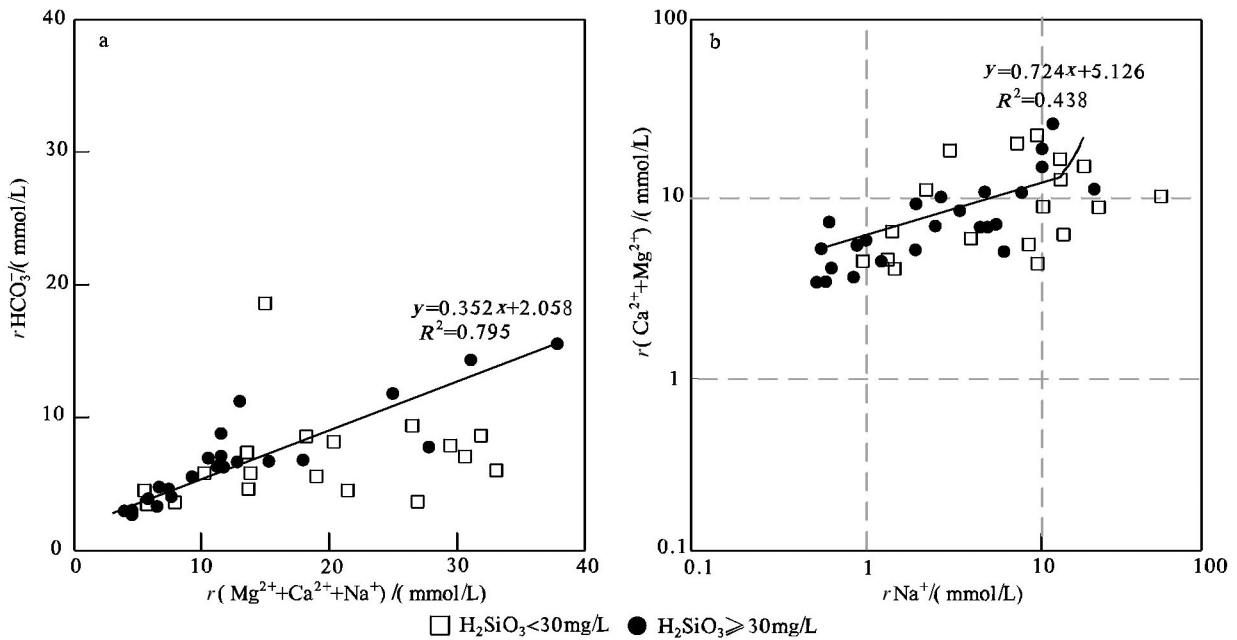


图8 研究区地下水  $r(Mg^{2+}+Ca^{2+}+Na^+)$  与  $rHCO_3^-$ 、 $rNa^+$  与  $r(Ca^{2+}+Mg^{2+})$  离子比值图

Fig.8 Scatter diagram of  $r(Mg^{2+}+Ca^{2+}+Na^+)$  vs  $rHCO_3^-$  and  $rNa^+$  vs  $r(Ca^{2+}+Mg^{2+})$  in groundwater of study area

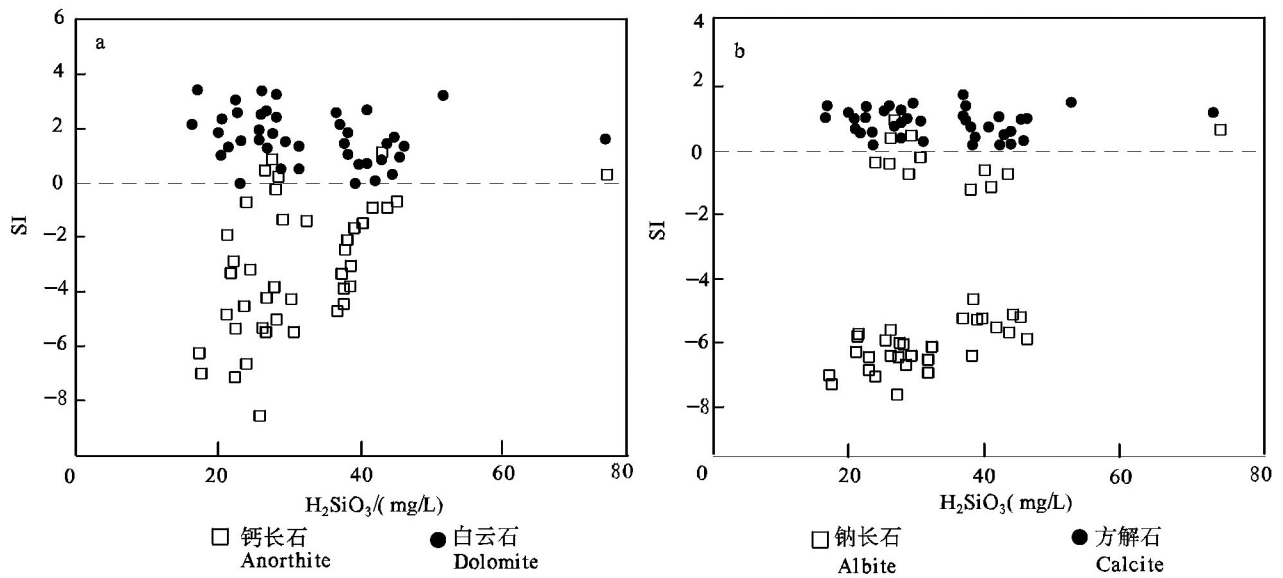
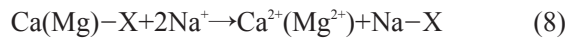
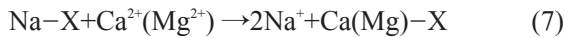


图9 研究区地下水中不同矿物饱和指数图  
 Fig.9 Scatter diagram between SI and H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> of groundwater in study area

玄武岩地下水的混合水,玄武岩含水层中黏土矿物或第四系沉积物中丰富的Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>与补给区富含Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>的地下水进行了离子交换作用,逐渐造成了地下水碱金属的积累,从排泄区地下水中Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>等离子的增加,不利于钾长石、钠长石等矿物水解的正向进行(公式1、2、3),不易富集形成偏硅酸矿泉水。



#### 4.4 补给来源及补给年龄分析

##### 4.4.1 地下水水化学同位素特征

利用地下水中氢氧稳定同位素可以判别地下水的补给来源和演变规律(李桂玲等,2007;殷秀兰等,2017),研究区玄武岩地下水δ<sup>2</sup>H-δ<sup>18</sup>O关系见图12。本次采用李文宝等(2017)测定的区域大气降水线(δ<sup>2</sup>H=7.809 δ<sup>18</sup>O+2.266)来代表区内大气降水

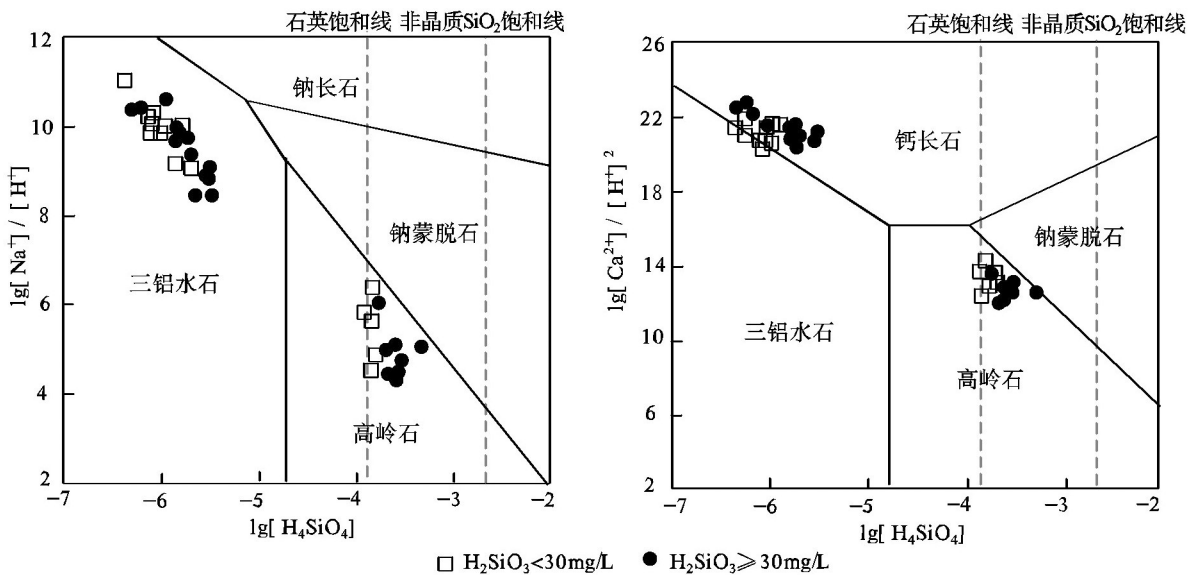


图10 研究区地下水矿物平衡体系图  
 Fig.10 Mineral equilibrium phase diagram for the groundwater in the study area

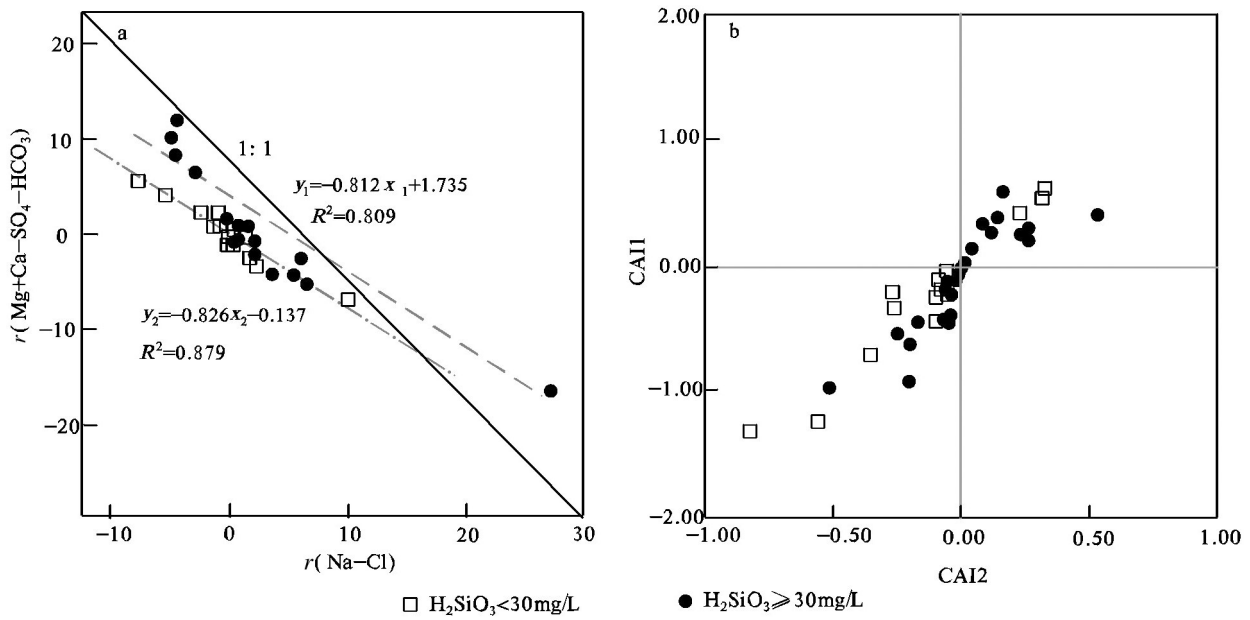


图 11 研究区地下水离子比值相关图  
 Fig.11 Relationships between the ratios of the selected ions of groundwater

的原始特征,结合本次大气降水分析测试结果,可以看出研究区玄武岩地下水样点靠近当地大气降水线附近,说明地下水的主要为当地夏季降水入渗补给,其中偏硅酸矿泉水的  $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^2\text{H}$  变化范围为  $-11.21\text{‰} \sim -8.98\text{‰}$ 、 $-67.44\text{‰} \sim -82.31\text{‰}$ , 值域变化较小且分布比较集中,说明了偏硅酸矿泉水补给来源比较单一,此外部分泉水具有较低的  $\delta^{18}\text{O}$  值,显示

出一定的高程效应和温度效应,结合玄武岩裸露区水位动态分析,其补给来源应该为南部山区大气降水以及冬季冰雪融水;非偏硅酸矿泉水样点分布比较分散,  $\delta^2\text{H}$  值域为  $-80.10\text{‰} \sim -67.00\text{‰}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  值域为  $-10.52\text{‰} \sim -8.98\text{‰}$ , 且样品  $\delta^2\text{H}$  和  $\delta^{18}\text{O}$  向大气降水线右上偏移,水体中  $\delta^2\text{H}$  与  $\delta^{18}\text{O}$  呈现线性富集趋势 ( $R^2=0.864$ ), 即向蒸发混合作用方向富集(图 12)。出现这种现象的原因在于多数非偏硅酸矿泉水所在地区为玄武岩覆盖区,此地区地下水样品混合了上部第四系浅层潜水,而浅层潜水受蒸发浓缩作用会导致重同位素的富集,同时部分样品由于地下水循环深度增加,地下水环境封闭程度增强,水岩作用趋于稳定,也会导致氧同位素的富集。

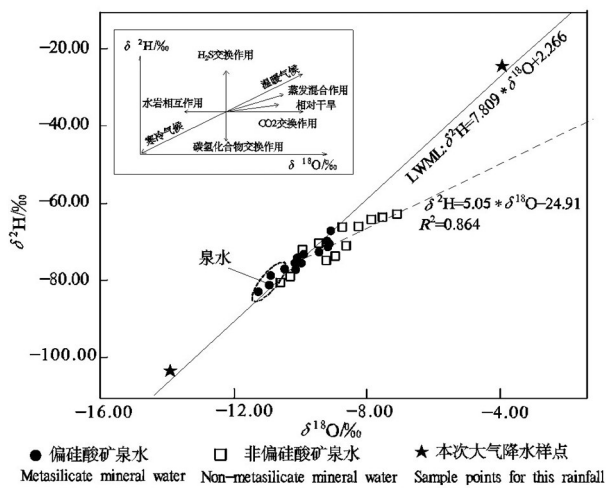


图 12 研究区地下水  $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^2\text{H}$  关系图  
 Fig.12 Scatter diagram between  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^2\text{H}$  of groundwater in study area

#### 4.4.2 地下水年龄

氟同位素由于其较短的半衰期和在水文地球化学过程中良好的惰性,成为标记年轻地下水流动的良好指示剂,虽然目前它在大气中的含量已经降到核爆前水平,但仍然是估算地下水年龄的有效方法之一(Santoni et al, 2016; 陈宗宇等, 2010)。

本次研究利用插值法对张北县大气降水氟浓度历史序列进行恢复,其中 1961—2005 年大气降水中的氟浓度利用因子分析法恢复(章艳红等, 2011), 2005—2019 年的大气降水中的氟浓度利用

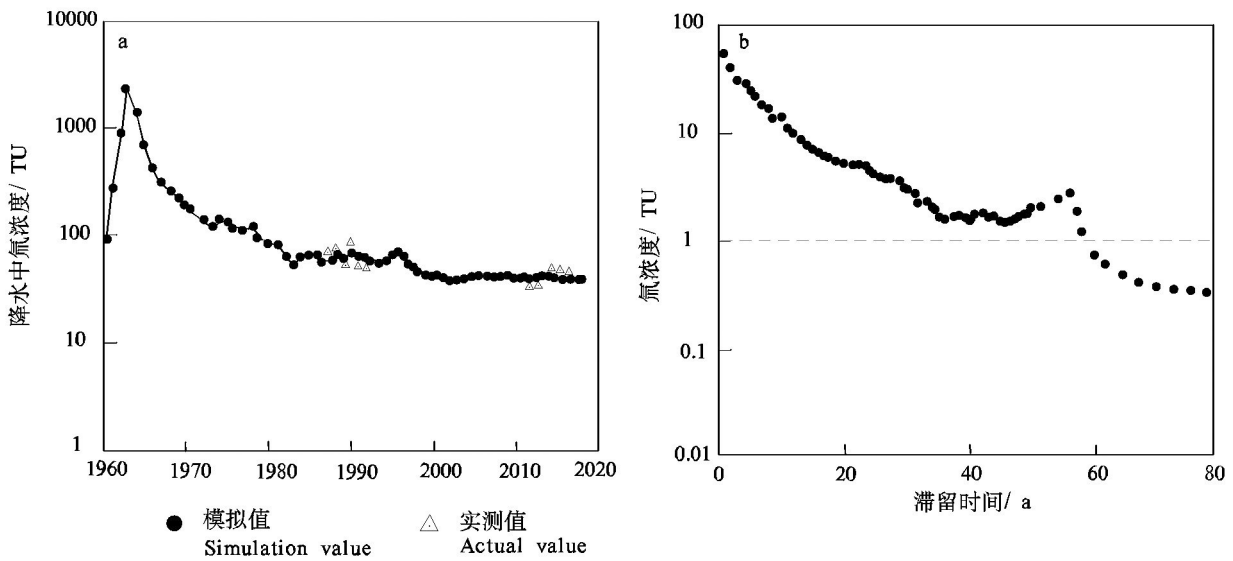


图13 研究区大气降水中氚浓度恢复曲线(a)及地下水滞留时间-氚浓度输出曲线(b)

Fig.13 Recovery curve of tritium concentration(a) and output data by tritium mixed flow model(b) in precipitation of the study area

吴秉钧法进行恢复(吴秉钧,1986),考虑到区域上含水层结构比较简单,均为单一潜水玄武岩含水层或第四系松散潜水与下伏玄武岩微承压含水层,地下水运动速度较慢,在任意时刻均能达到完全混合,故此采用全混合模型对地下水<sup>3</sup>H年龄进行计算(图13a)。结果显示,张北县玄武岩区地下水滞留时间在15~60 a,均为现代水(图13b)。其中偏硅酸含量较高的深井水(井深大于60 m)和泉水中氚含量小于检出限(<1.3 TU),其滞留时间大于60 a,显

示出径流时间较长,补给距离较远,水岩交互作用充分等特点;在下游玄武岩埋藏区部分深井由于受到上部第四系潜水及降水中高氚水的混入,导致地下水中氚含量逐渐升高(ZB20=11.2±0.6 TU),地下水滞留时间在15~40 a。

#### 4.5 偏硅酸型矿泉水形成条件分析

研究区地貌受新构造运动控制,造成南高北低的地表形态,至新生代以来区内岩浆活动喷发了数十次之多,玄武质熔浆在喷发后由南向北流动形成

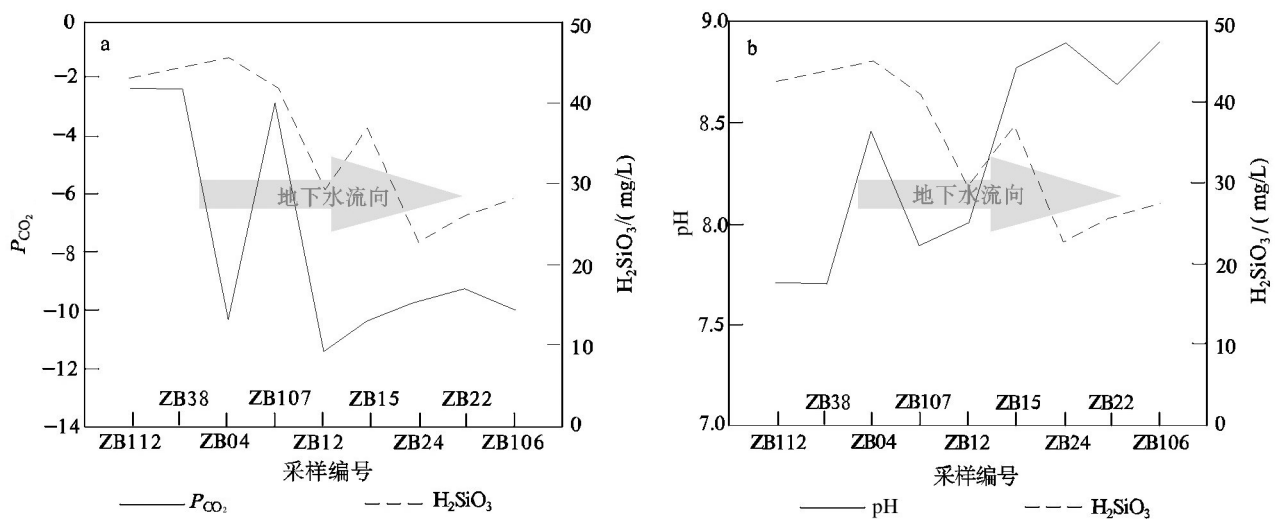


图14 研究区地下水中pH、 $P_{CO_2}$ 与偏硅酸浓度随地下水流向变化曲线

Fig.14 Variation curve of pH、 $P_{CO_2}$ 、 $H_2SiO_3$  along the groundwater flow

层状或似层状的结构,同时熔岩每次喷发后期会在其顶部形成气孔层,在间歇期经风化剥蚀作用,使原生的气孔层逐渐彼此连通,形成水平方向的孔隙溶隙发育带,为地下水运动创造了空间条件。降雨通过玄武岩的节理、裂隙与气孔直接渗入到玄武岩的气孔层与裂隙中形成地下水,之后地下水便自南向北的自然运动。根据玄武岩地下水中 $^3\text{H}$ 推算多数地下水年龄在15~60 a,说明较大的水头差导致了地下水运动速度较快,地下水滞留时间变短,促进了玄武岩-地下水水岩相互作用。

前人研究发现,地下水中绝大部分偏硅酸不是来自石英的水解,而是来自硅酸盐和铝硅酸盐的溶解,其中地下水中 $\text{CO}_2$ 含量是控制斜长石、辉石、橄榄石等硅酸盐溶解速率的关键因素(王蕾等,2013; Steve et al., 2015; Koh et al., 2017)。研究区泉水和玄武岩裸露区部分地下水中 $P_{\text{CO}_2} > -2.5$ (1个标准大气压下 $P_{\text{CO}_2} = -2.5$ ),说明地下水补给区植被茂盛,腐殖质层发育,覆盖层下部多为玄武岩风化壳,孔隙渗透性好,降雨流经腐殖质层下渗入玄武岩含水层时携带了丰富的 $\text{CO}_2$ ,这一部分 $\text{CO}_2$ 为硅酸盐溶解提供了必要的物质来源;同时,玄武岩喷发形成过程可能存在碳酸岩岩浆交代影响,形成火成碳酸盐,而碳酸盐岩溶解和水化学脱碳酸作用亦可能为硅酸盐岩溶解提供了 $\text{CO}_2$ 来源(樊祺诚等,2010)。随着地下水流途径的增加,水中 $\text{CO}_2$ 逐渐消耗殆尽,此时地下水中 $P_{\text{CO}_2} < -8$ (图14a),硅酸盐矿物只进行水解过程,但由于玄武岩沉积层序中黏土矿物的存在,部分地下水受阳离子交换作用造成富钠低钙的环境,进一步造成碱性环境增加(图14b),而pH值的上升对偏硅酸的富集具有制约作用。

## 5 结 论

(1)张北县玄武岩地区地下水中富含偏硅酸,偏硅酸含量为16.08~74.27 mg/L,样品中偏硅酸含量大于30.0 mg/L的占总数的55.81%;偏硅酸矿泉水主要分布在县域南部玄武岩裸露区,TDS多小于1000 mg/L,水化学类型为 $\text{HCO}_3-\text{Ca}\cdot\text{Mg}$ 型和 $\text{HCO}_3\cdot\text{Cl}-\text{Na}\cdot\text{Mg}$ 型。

(2)通过数理统计和水化学特征组分分析,张北县玄武岩地下水中偏硅酸富集的主要原因是玄武岩中硅酸盐矿物风化溶滤作用和阳离子交换吸

附作用。通过氢氧稳定同位素分析和地下水氡年龄恢复,偏硅酸矿泉水主要补给来源为当地夏季降水或山区冰川融水,玄武岩地下水年龄多数在15~60 a,少数泉水的地下水年龄大于60 a。

(3)张北县偏硅酸矿泉水的形成主要受到地质构造和水文地质条件的共同制约。地形地貌和地层沉积相控制着地下水发育的总体形态,水文地质条件影响着偏硅酸矿泉水的空间分布规律,溶滤作用和离子交换作用共同控制着地下水中偏硅酸含量的富集。

**致谢:**项目组李红燕、宋绵、刘元晴等同志在野外水样采样工作中提供了帮助;同时论文得到了匿名审稿人细致的指导性建议,在此一并表示衷心的感谢。

## References

- Chen Changliang. 2015. Study on the Reserve Regularity and Hydrochemical Characteristics of Geothermal Resources in Changbai Mountain Basalt Region[D]. Changchun: Jilin University, 1-83 (in Chinese with English abstract).
- Chen Ronghe. 2016. Biological Effects of Metasilicate-rich Natural Mineral Water [D]. Fuzhou: Fujian Medical University, 1-82 (in Chinese with English abstract).
- Chen Zongyu, Qi Jixiang, Zhang Zhaoji. 2010. The Application of Isotope Hydrogeology Method in the Northern Typical Basins[M]. Beijing: Science Press(in Chinese).
- Duan Naijin, Qi Xiequan. 2014. Distribution characteristics and occurrence condition of mineral water in Jingyu county[J]. Groundwater, 36(6): 47-48(in Chinese with English abstract).
- 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).
- Gabriela Garcia M, Margarita del V Hidalgo, Miguel A B. 2001. Geochemistry of groundwater in the alluvial plain of Tucuman province Argentina[J]. Journal of Hydrology, 9: 597-610.
- Gaillardet J, Dupre B, Louvat P, Louvat, Allègre C J. 1999. Global silicate weathering and  $\text{CO}_2$  consumption rates deduced from the chemistry of large rivers[J]. Chemical Geology, 159: 3-30.
- Gao Simeng, Wen Yujuan, Zhang Wenqin, Zhang Dazhi, Yang Yuesuo. 2019. Microbial characteristics and eco-health implication of mineral spring water in Wudalianchi, Northeast China[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 30(8): 2865-2874(in Chinese with English abstract).
- Gibbs R J. 1970. Mechanisms controlling world water chemistry[J]. Nature, 170: 1088-1090.
- Guo Qinghai, Wang Yanxin. 2014. Simulation of geochemical

- progresses affecting groundwater in Quaternary porous aquifers of Taiyuan basin: Typical Cenozoic rift basin[J]. *Science Frontiers*, 21(4): 83–90(in Chinese with English abstract).
- Li Siliang, Chetelat Benjamin, Yue Fujun, Zhao Zhiqi, Liu Congqiang. 2014. Chemical weathering processes in the Yalong River draining the eastern Tibetan Plateau, China[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 88:74–84.
- Jia Fuhai, Qin Zhixue, Han Ziyue. 1993. Basic characteristics of basalt groundwater in China[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 4: 30–32(in Chinese with English abstract).
- Koh D C, Geneux D P, Koh G W, Ko K S. 2017. Relationship of groundwater geochemistry and flow to volcanic stratigraphy in basaltic aquifers affected by magmatic CO<sub>2</sub>, Jeju Island, Korea[J]. *Chemical Geology*, 467: 143–158.
- Li Guiling, Wang Guoliang, Li Xuening, Meng Lishan. 2007. Hydrochemical characteristics and formation conditions of the natural mineral water in the Guanzhuang Basin in Jixian, Tianjin[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 4: 57–60 (in Chinese with English abstract).
- Li Wenbao, Li Changyou, Jia Debin, Hao Shiqi, Liu Zhijiao, Li Ruizhen. 2017. Change of stable isotopes in summer precipitation in central inner mongolia[J]. *Arid Zone Research*, 34(6): 1214–1221(in Chinese with English abstract).
- Pang Junhua, Zhou Xinyang, Pang Xiangduo, He Di. 2008. Distribution and utilization of natural mineral water for drinking in Jingyu county[J]. *Jilin Geology*, (2): 106–109(in Chinese with English abstract).
- Ruan Wei. 2018. Study on the Genesis of Mineral Water in the Permian Basalt Area of Kunming City[D]. Kunming: Kunming university of Science and Technology, 1–107(in Chinese with English abstract).
- Rao N S, Subrahmanyam A, Kumar S R, Srinivasulu N, Rao G B, Rao P S, Reddy G V. 2012. Geochemistry and quality of groundwater of Gummanampadu sub-basin, Guntur District, Andhra Pradesh, India[J]. *Environmental Earth Sciences*, 67(5): 1451–1471.
- Santoni S, Huneau F, Garel E, Vergnaud-Ayraud V, Labasque T, Aquilina L, Jaunat J, Celle-Jeanton H. 2016. Residence time, mineralization processes and groundwater origin within a carbonate coastal aquifer with a thick unsaturated zone[J]. *Journal of Hydrology*, 540: 50–63
- Schoeller H. 1967. Qualitative evaluation of groundwater resource: Methods and techniques of groundwater investigation and development[J]. *Water Research*, 33: 44–52.
- Shan Tingting, Xu Shiguang, Fan Zhuguo, Ruan Wei. 2019. Characteristics and formation mechanism of metasilicate mineral water in xishan mountain of Kunming[J]. *Journal of Kunming University of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 44 (2): 39–47(in Chinese with English abstract).
- Shang Ziqi. 2019. A Study of the Hydrochemical Characteristics and Genesis of the Springs in Basalt in the Leiqiong Region[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 1–72 (in Chinese with English abstract).
- Sheng Zhaoli. 1993. *Hydrogeochemistry*[M]. Beijing: Geological Publishing House.
- Steve P, Marguerite G, Linda L, Muriel A, Isabelle M, Philippe G. 2015. CO<sub>2</sub> geological storage in olivine rich basaltic aquifers: New insights from reactive-percolation experiments[J]. *Applied Geochemistry*, 52: 174–190.
- 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).
- Wang Fang. 2018. The Study on Recharge and Characteristic Index of Natural Mineral Water in Emei mountain[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 1–49 (in Chinese with English abstract).
- Wang Lei, Xiao Changlai, Liang Xiujian, Jiang Wwei, Yan Baizhong, Li Shu, Wang Yuegang. 2013. Experimental study on the influence of formation process Sr<sup>2+</sup>, SiO<sub>2</sub> with CO<sub>2</sub> in mineral water: A case study of Jinyu county[J]. *Water Saving Irrigation*, (10): 41–43(in Chinese with English abstract).
- Wu Bingjun. 1986. Numerical calculation of tritium in atmospheric precipitation in China[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 13 (4): 38–41(in Chinese with English abstract).
- Yan Baizong, Xiao Changlai, Liang Xiujian, Ma Zhe, Wei Runchu, Wu Shili. 2015. Experiment on the characteristic component (H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) of the mineral water in the basalt in Jingyu county: A case study of Wangdashan spring[J]. *Journal of Jilin University(Earth Science Edition)*, 45(3): 892–898 (in Chinese with English abstract).
- Yin Xiulan, Wang Qingbing, Feng Wei. 2017. Hydro-chemical and isotopic study of the karst spring catchment in Jinan[J]. *Acta Geologica Sinica*, 91(7): 1651–1660(in Chinese with English abstract).
- Zhang Tao, Cai Wutian, Li Yingzhi, Zhang Zhiyin, Geng Tingting, Bian Chao, Zhao Miao, Cai Yuemei. 2017. Major ionic features and their possible controls in the water of the Niyang River Basin[J]. *Environmental Science*, 38(11): 4537–4545(in Chinese with English abstract).
- Zhang Yanhong, Ye Sujun, Wu Jichun. 2011. A global model of recovering the annual mean tritium concentration in atmospheric precipitation[J]. *Geological Review*, 57(3): 409–418(in Chinese with English abstract).

## 附中文参考文献

陈昌亮. 2015. 长白山玄武岩区地热资源赋存规律及其水化学特征

- 研究[D]. 长春: 吉林大学, 1-83.
- 陈荣河. 2016. 高偏硅酸天然矿泉水的生物学效应研究[D]. 福州: 福建医科大学, 1-82.
- 陈宗宇, 齐继祥, 张兆吉等. 2010. 北方典型盆地同位素水文地质学方法应用[M]. 北京: 科学出版社.
- 段乃金, 亓协全. 2014. 靖宇县矿泉水赋存条件及资源分布特征探讨[J]. 地下水, 36(6): 47-48.
- 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.
- 高思萌, 温玉娟, 张文卿, 张大志, 杨悦锁. 2019. 五大连池矿泉水的微生物特征和生态健康效应[J]. 应用生态学报, 30(8): 2865-2874.
- 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.
- 贾福海, 秦志学, 韩子夜. 1993. 我国玄武岩地下水的基本特征[J]. 水文地质工程地质, (4): 30-32.
- 李桂玲, 王国良, 李学宁, 孟利山. 2007. 天津蓟县官庄盆地天然矿泉水田水化学特征及形成条件[J]. 水文地质工程地质, (4): 57-60.
- 李文宝, 李畅游, 贾德彬, 郝世祺, 刘志娇, 李蕊臻. 2017. 内蒙古中部夏季大气降水同位素变化[J]. 干旱区研究, 34(6): 1214-1221.
- 庞俊华, 周兴阳, 庞香多, 何迪. 2008. 靖宇县饮用天然矿泉水分布规律及其开发利用[J]. 吉林地质, (2): 106-109.
- 阮巍. 2018. 昆明市二叠系玄武岩地区矿泉水成因研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 1-107.
- 单婷婷, 徐世光, 范柱国, 阮巍. 2019. 昆明西山偏硅酸矿泉水特征及形成机理[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版), 44(2): 39-47.
- 尚子琦. 2019. 雷琼地区玄武岩泉水水化学特征及成因分析[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 1-72.
- 沈照理. 1993. 水文地球化学基础[M]. 北京: 地质出版社.
- 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.
- 王芳. 2018. 峨眉山天然山泉水水源特性指标分析及分布补给规律[D]. 绵阳: 西南科技大学, 1-49.
- 王蕾, 肖长来, 梁秀娟, 姜薇, 闫佰忠, 李树, 王悦刚. 2013. CO<sub>2</sub>对矿泉水中 Sr<sup>2+</sup>、SiO<sub>2</sub>形成过程的影响实验研究: 以靖宇县为例[J]. 节水灌溉, (10): 41-43.
- 吴秉钧. 1986. 我国大气降水中氡的数值推算[J]. 水文地质工程地质, 13(4): 38-41.
- 闫佰忠, 肖长来, 梁秀娟, 马喆, 危润初, 吴世利. 2015. 靖宇县玄武岩区矿泉水特征组分 H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 成因实验——以王大山泉为例[J]. 吉林大学学报(地球科学版), (3): 892-898.
- 殷秀兰, 王庆兵, 凤蔚. 2017. 济南岩溶泉域泉群区水化学与环境同位素研究[J]. 地质学报, 91(7): 1651-1660.
- 张涛, 蔡五田, 李颖智, 张智印, 耿婷婷, 边超, 赵森, 蔡月梅. 2017. 尼洋河流域水化学特征及其控制因素[J]. 环境科学, 38(11): 4537-4545.
- 章艳红, 叶淑君, 吴吉春. 2011. 全球大气降水中年平均氡浓度的恢复模型[J]. 地质论评, 57(3): 409-418.