www.cagsbulletin.com

滦河流域中上游富锶地下水成因类型与形成机制

孙厚云^{1,2)},卫晓锋²⁾,甘凤伟²⁾,王 恒²⁾,贾凤超²⁾, 何泽新²⁾,李多杰²⁾,李 健²⁾,张 竞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,北京 100012; 3)中国地质调查局天津地质调查中心,天津 300170

摘 要:承德市滦河流域富锶矿泉水资源丰富,成因类型多样,具有典型研究意义。通过水化学图解与多元统 计分析、离子比值分析、矿物平衡体系分析,分析富锶地下水形成的地球化学背景,分区阐述富锶地下水水化 学特征,探讨富锶地下水的形成机制。结果表明,研究区水化学类型以HCO3-Ca·Mg、HCO3·SO4-Ca、HCO3-Ca、 HCO3·SO4-Ca·Mg为主。富锶地下水的形成受地质构造格局和岩浆活动控制,地质建造锶元素丰度影响,水文 地球化学条件制约。断裂构造和地层岩性控制着富锶地下水形成分布的总体特征,水文地质条件影响着地下 水化学锶元素的地球化学响应机制。地下水锶富集来源为含水介质长石矿物、碳酸盐矿物的风化溶解和阳离 子交换吸附作用,矿泉水出露机制分为构造断裂深循环淋溶型、裂隙浅循环淋溶型、补给富集埋藏型 3 种类 型。坝上高原孔隙裂隙水系统富锶地下水形成作用主要受大气降水和溶滤作用控制,滦河中上游裂隙水系统 地下水阳离子交换吸附作用强烈,滦河中游孔隙岩溶裂隙水系统地下水化学主要受溶滤作用控制,蒸发浓缩

关键词: 富锶地下水; 滦河流域; 成因类型; 形成机制; 承德 中图分类号: P641.3; P641.6 文献标志码: A **doi:** 10.3975/cagsb.2019.061701

Genetic Type and Formation Mechanism of Strontium-rich Groundwater in the Upper and Middle Reaches of Luanhe River Basin

SUN Hou-yun^{1, 2)}, WEI Xiao-feng²⁾, GAN Feng-wei²⁾, WANG Heng²⁾, JIA Feng-chao²⁾, HE Ze-xin²⁾, LI Duo-jie²⁾, LI Jian²⁾, ZHANG Jing³⁾

School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083;
 Beijing Institute of Geology for Mineral Resources, Beijing 100012;
 Tianjin Center, China Geological Survey, Tianjin 300170

Abstract: The Luanhe River Basin in Chengde City is rich in strontium-rich groundwater resources with various formation types, and hence it has typical research significance for the study of formation mechanism of mineral water. Based on hydrochemical graphic interpretation, multivariate statistical analysis, ion ratio analysis, and mineral equilibrium system, the authors analyzed the geochemical background for the formation of strontium-rich groundwater, elaborated hydrochemical characteristics of strontium-rich groundwater in various subregions, and investigated the formation mechanism of strontium-rich groundwater. The results show that the main hydrochemical types of groundwater are $HCO_3-Ca \cdot Mg$, $HCO_3 \cdot SO_4-Ca$, HCO_3-Ca and $HCO_3 \cdot SO_4-Ca \cdot Mg$. The formation of strontium-rich groundwater is controlled by geological structure and magmatic activity, influenced by the abundance of strontium elements in geological formations and restricted by hydrogeochemical conditions. The fracture structure and stratigraphic lithology control the general characteristics of distribution of strontium-rich groundwater, while hydrogeological conditions affect the geochemical response mechanism of the strontium element in groundwater. The strontium in groundwater of Luanhe River Basin mainly comes from

本文由中国地质调查局地质调查项目(编号: DD20160229-01; DD20190822)资助。

收稿日期: 2019-03-09; 改回日期: 2019-06-15; 网络首发日期: 2019-06-19。责任编辑: 张改侠。

第一作者简介:孙厚云,男,1990年生。博士研究生。水文地质专业,主要从事环境水文地质研究。通讯地址:100012,北京市朝阳区 安外北苑五号院四区。E-mail: shyun2016@126.com。

weathering dissolution and cation exchange adsorption of feldspar minerals and carbonate minerals. The outcropping mechanism of mineral water can be divided into three types: deep cyclic leaching of tectonic faults, shallow cyclic leaching of fissures and enrichment of recharge type. The hydrochemical formation of Bashang Plateau pore and fissure water subsystem is mainly controlled by atmospheric precipitation and leaching, while the fracture water subsystem of the middle and upper reaches of the Luanhe River is controlled by the cation exchange adsorption. The hydrochemical formation of pore karst fissure water subsystem is mainly controlled by leaching and affected by evaporation and human activities.

Key words: strontium-rich groundwater; Luanhe River Basin; genetic type; formation; Chengde

天然条件下,地下水中锶主要来源于水岩相互 作用(苏春田等,2018),锶在地下水营力作用下迁移 和转化,通过岩石矿物的风化作用、水解溶滤作用 进入地下水中(范伟等,2010)。天然富锶地下水的形 成主要受地质建造、水化学特征、水动力条件、地 下水赋存介质等因素影响(胡进武等,2004;刘庆宣 等,2004)。地下水锶及主要化学组分的迁移、聚集 和分散受溶滤作用、蒸发浓缩、阳离子交换吸附等 水岩相互作用控制,人为活动影响。地下水水化学 特征可以反映地下水补给、径流、排泄过程所经区 域的岩石岩性、气象水文与地质环境特征,示踪地 下水循环途径,指示地下水锶来源与水文地球化学 形成作用、识别地下水锶富集演化过程的控制因素 (Böhlke and Horan, 2000; Dogramaci and Herezeg, 2002),对富锶地下水成因研究具有重要意义。

近年来,河北唐山市、赣南山区、新疆于田、 湖南新田、吉林长春、松嫩平原麦肯泡地区、深圳 市东湖等地(苏春利等,2003;梁爽等,2008;范伟等, 2010;刘永林等,2013;孙智杰等,2018),均有锶型 饮用天然矿泉水发现,富锶地下水在碳酸盐岩、花 岗岩体(花岗岩基质变质岩)、玄武岩、粗安岩各种 凝灰质火山碎屑岩中均有出露。承德市滦河流域已 查明饮用天然矿泉水出露点384 处,锶型天然饮用 矿泉水资源丰富,且流域由北至南分布有玄武岩、 粗安岩火山碎屑岩型,中酸性火山岩(或花岗岩基 质变质岩)型,碳酸盐岩(白云岩)型多种类型的富锶 地下水,是富锶地下水水化学特征与形成模式的理 想研究区。

1 研究区概况

研究区为承德市境内滦河流域, 属滦河中上游地 区(图 1)。承德是京津地区生态安全的绿色屏障, 其国 土空间主体功能定位为京津冀水源涵养功能区, 拟打 造华北最大的水产业基地, 查明富锶矿泉水水化学特 征与成因机制, 对区内水资源配置及水源涵养优化具 有重要意义。研究区位于干旱-半干旱温带季风性气候 带, 蒸发量大、降水少, 气候南北差异明显, 常年平均 降水量为 531 mm, 总趋势由北向南逐步递增, 地下 水水位年际变化显著(王晓曦, 2014)。 滦河流域地势南低北高,由北向南地貌从坝上 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。区域构造处于欧亚大陆边缘活动带, 新华夏构造体系第二沉降带中段,是一级构造单元 中朝准地台的组成部分,断裂褶皱构造较为发育。 区内由北向南展布康保一围场(F₁)、丰宁一隆化 (F₂)、大庙一娘娘庙(F₃)、兴隆一喜峰口(F₄)四大东 西向断裂,另有上黄旗一乌龙沟(F₅)、平坊一桑园等 北东一北北东向深断裂。受构造控制,地层岩性由 北向南分布为新近系汉诺坝玄武岩; 侏罗系和白垩 系的中酸性火山岩; 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, 太古宙闪长岩以及侏罗纪、二叠纪正长岩; 陆相砂 岩页岩,碳酸盐岩白云岩,古元古界的片岩、片麻 岩(张雪, 2012)。

区内地下水赋存类型主要为松散岩类孔隙水、 基岩裂隙水和岩溶水。北部坝上一带发育孔隙水、 孔洞裂隙水, 主要赋存于玄武岩建造、碎屑岩裂隙 孔隙之中、松散第四系亚砂土-亚黏土的孔隙含水层 中。中部发育基岩裂隙水构造裂隙水, 赋存于侵入 岩-变质岩构造节理、裂隙、风化带网状裂隙、砂岩 裂隙孔隙含水层中。南部发育岩溶裂隙水, 赋存于 碳酸盐溶洞、溶孔、溶隙含水层中。总体而言,承 德地区地层富水性较弱。地下水补给来源主要为大 气降水,同时接受河流及渠道渗漏补给。浅层地下 水流向与地表水流向总体一致,由西北向东南流, 山前侧向径流补给也是浅层地下水的重要补给来 源。垂向上,山间沟谷上部多分布砂性土,主干流 宽缓河谷多为砂、砾石卵石的连续沉积, 且其间所 夹的弱透水层分布不连续,地下水垂直运动明显。 地下水除蒸发排泄、基流排泄和人工开采,大部分 以泉水排泄,并有局部呈地下暗流补给沟谷第四系 孔隙水,或者通过断裂带下渗成为深部承压水或层 间水。深部基岩具有微量层状孔隙-裂隙及岩溶水, 主要赋存于陆相沉积岩及构造盆地中, 埋藏较深, 岩层透水性弱,径流排泄条件较差。区内大气降水-地表水-地下水相互转化作用强烈,山前地下水补 给条件好,径流速度快,更新速率高,盐分溶滤水 岩相互作用强烈,地下水动态季节性变化明显。



图 1 滦河流域地理位置与水质样品采集位置分布图 Fig. 1 Map of the Luanhe River Basin and the sampling sites

滦河流域地下水系统具有完整、独立的地下水补给、 径流、排泄体系,含水层组具有统一的水力联系, 水平和垂向水循环交替强烈。根据区内构造特征、 地层出露与水文地质条件,结合河北省地下水系统 分区(魏瑞均,2018),可将研究区分为高原孔隙裂隙 水亚系统(I区)、滦河中上游裂隙水亚系统(II区)、 滦河中游孔隙岩溶裂隙水亚系统(III区)。

2 样品采集与分析方法

本次地下水水化学数据均源自于调查取样分析,沿已有矿泉水点及周边民井、机井、供水井布 设取样点,采集样品主要为井水与泉水。共采集水 质样品 167 件,其中 I 区 35 件,II 区 68 件,III 区 64 件; *δ*D、*δ*¹⁸O 同位素样品 65 件,具体采样点分布位 置见图 1。水样采集使用 500 mL PET 塑料瓶采集并 用封口膜密封保存,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。水质分析由华 北有色地质勘查局燕郊中心实验室完成,K⁺、Na⁺采 用火焰原子吸收光谱仪进行测定,Ca²⁺、Mg²⁺采用 EDTA 滴定法测定,Cl⁻、SO²-和 NO₃采用离子色谱 仪分析测定, HCO₃ 用盐酸滴定法测定, Sr²⁺采用等 离子体发射光谱(ICAP6300)测定, 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 δ D、 δ ¹⁸O 同位素测定由中国地质科学 院水文地质环境地质研究所与美国 BETA 实验室完 成,采用气体同位素比质谱 IRMS(Thermo Fisher Delta V)分析。采集典型土壤与岩石化学样品共 500 件,其中土壤样品 400 件, 岩石样品 100 件; X 射线 衍射分析样品分析 50 件。利用 SPSS 对水化学参数 进行基本统计与相关性分析、主成分分析, 确定各 样品的舒卡列夫水化学类型; 绘制水化学 Piper 三 线图; 分析水质离子比例系数关系, 特征矿物饱和 度与平衡体系, δ D、 δ ¹⁸O 同位素特征, 揭示研究区 水化学主要形成作用与控制因素。

3 富锶地下水的成因类型

地质构造运动形成的区域深大断裂控制了地 形地貌轮廓构架,直接影响研究区水文地质条件和 基岩地下水分布格局。大地构造运动常伴随大规模 岩浆活动, 岩体与围岩接触带部位多裂隙发育, 为 地下水循环提供了良好的导水通道,为水岩作用提 供了良好的反应空间,常有天然矿泉水点出露,如 I 区丰宁县杨木栅子一红汤寺正长斑岩、斑状二长 花岗岩和石英斑岩与围岩接触带,Ⅱ区兴隆县三岔 口一塔西一南大洼正长岩和正长斑岩与围岩接触 带、滦平县黄木局子一金鸡沟一青石垛(千背梁)一 带花岗岩和斑状花岗岩与围岩接触带均有矿泉水点 出露。如图 2 所示, 地下水 Sr²⁺高值区主要沿断裂 带呈近东西向分布。研究区流纹岩、安山岩、凝灰 岩,海西期花岗岩,太古界的片麻岩和片岩,为富 锶地层, 锶元素自然丰度较高, 为富锶地下水的形 成提供了丰富物源。基岩与浅层土壤锶元素地球化 学异常明显受断裂控制, 与构造运动制约地层出露 有关, 富锶地下水分布区主要位于锶元素地球化学 高异常南侧,并呈晕散状态,与锶元素沿地下水流 向下游迁移有关。III 区 HCO3含量高值区主要沿地 表水系周边分布,同时与地下水 Sr²⁺含量高值分布 区较为一致, 与 III 区白云岩分布区为地表水汇流 区, 侵蚀性 CO₂分布较广, 受 CO₂分压影响, 地下 水溶滤作用强烈,碳酸盐矿物中的 Sr 得到释放有 关。

在气象水文、地形地貌、水文地质、人类活动 等多重因素控制下,研究区三个地下水亚系统的主 导性地下水地球化学过程具有明显差异。I 区草原 稀树高原景观区,浅层第四系松散堆积物孔隙水分 布较广,地下水更新速率快,水化学组分受降雨作 用控制,浅层第四系含水层少有富锶地下水分布。

67

富锶地下水点多沿断裂构造分布,形成方式主要为 断裂深循环淋溶型。II 区基岩风化裂隙水、构造裂 隙水广泛分布, 地下水锶含量较为稳定, 局部山间 盆地属半封闭-半开放的地下水环境,地下水循环 速率相对缓慢,水岩作用充分,岩石风化溶解作用 与阳离子交换吸附作用最为强烈,同时分布构造断 裂深循环淋溶型与裂隙浅循环淋溶型富锶地下水。 III 区碳酸盐岩岩溶裂隙水、层间裂隙水发育, 地表 水-地下水相互转化作用强烈,具有较强侵蚀性的 地下水通过岩溶裂隙和断裂构造导通,碳酸盐岩溶 滤作用占主导地位。岩溶裂隙含水层富锶地下水成 因类型为构造断裂深循环淋溶型、裂隙浅循环淋溶 型, 层间裂隙富锶地下水成因多为补给富集埋藏 型。研究区各地下水亚系统含水层介质,地下水补 给径流排泄途径,循环和交替速率,影响着地下水 化学锶元素的水文地球化学响应机制。综上,研究 区锶型矿泉水总体可分为构造断裂深循环淋溶型、 裂隙浅循环淋溶型、补给富集埋藏型三种成因类型。 断裂构造和地层岩性控制着富锶地下水形成分布的 总体特征,但富锶地下水的形成与含水介质的锶元 素地球化学丰度、地下水的水化学特征、水动力条 件和地下水水岩作用环境密切相关。

4 富锶地下水分布与水化学形成作用

4.1 锶元素地球化学分布特征

本次地下水样品主要采集自机井、民井与泉水, 井深 10~200 m,泉水主要分布于断裂带沿线。取水 层位 2.5~110 m,样品地下水类型主要为第四系松散 岩类孔隙水、基岩风化裂隙-孔隙水、岩溶裂隙水。 由水化学统计表 1 可知,167 件水质样品中,地下水 总体锶含量为 0.04~3.42 mg/L,其中 131 件锶含量超 过 0.20 mg/L,97 件锶含量超过 0.40 mg/L。I 区地下 水锶含量平均值 0.30 mg/L,锶含量超过 0.20 mg/L 点主要分布于围场县西北部粗安岩火山碎屑岩出露 一带。II 区地下水锶含量平均值 0.46 mg/L,锶含量 超过 0.40 mg/L 点分布相对分散,主要沿围场隆化交 界处康保一围场深断裂一带,丰宁一隆化、大庙一娘 娘庙深断裂一带及滦平盆地上缘侵入岩接触带



图 2 滦河流域不同环境介质锶含量与地下水 HCO3含量分布图 Fig. 2 Distribution of strontium values in different media and HCO3 in Luanhe River Basin

分布。III 区地下水锶含量平均值 0.59 mg/L, 锶含量 超过 0.40 mg/L 点分布最为集中,沿宽城—平泉兴 隆一喜峰口、尚义—平泉深断裂一带分布。地下水 锶含量 III 区含量总体高于 II 区, II 区总体高于 I 区, 由北向南逐渐升高;与前人总结的赋存于不同岩性 含水层水中锶平均含量具有碳酸盐岩 > 碎屑岩 > 变 质岩 > 喷出岩 > 新生代松散层 > 中酸性侵入岩的规 律相一致,也与沿地下水流向蒸发作用增强相关。 II 区地下水锶含量变异系数最小,为 0.54,地下水 锶含量较为稳定; III 区地下水锶含量变异系数为 0.85,空间分布变异性为中等; I 区地下水锶含量变 异系数最大,达 1.46,地下水锶含量波动较大。

地下水中锶主要来源于水岩相互作用,地下水补给入渗所经土壤介质与径流接触岩石的锶元素丰度对地下水锶含量有重要影响。地球大陆上地壳中锶的平均丰度为 320 mg/kg,中国东部地壳锶克拉克值为 350 mg/kg;全国土壤锶元素地球化学背景值为 197 mg/kg(王学求等, 2016)。锶元素丰度在沉

积岩中以黏土碳酸盐岩、石膏等中最高。在岩浆岩 中,以碱性与中性岩浆岩中,尤其是安山玢岩中较 高(年秀清, 2018)。根据采集的土壤样品、基岩半风 化层样品、基岩样品分析数据可知(图 3), I、II 区广 布的火山碎屑岩、岩浆岩为富锶地层,且基岩锶丰 度高于半风化层锶丰度, 半风化层锶丰度高于土壤 层, 锶元素经水岩作用, 从土壤、岩石介质中转移 至地表水与地下水中。I区土壤层锶平均含量 164 mg/kg; 半风化层锶平均含量 299.0 mg/kg; 基 岩锶平均含量 997.0 mg/kg。II 区土壤层锶平均含量 317.0 mg/kg; 半风化层锶平均含量 488 mg/kg; 基 岩锶平均含量 552 mg/kg。III 区样品采集相对较少, 采集样品为纯晶质白云岩, 锶含量相对较低, 基岩 锶含量 41.4~210 mg/kg。I、II 区基岩锶的平均丰度 高于大陆上地壳中锶平均丰度, 土壤锶元素平均含 量高于全国土壤锶背景值, 与碱性花岗岩、中酸性 火山岩等富锶岩石出露分布规律相一致, 为地下水 锶元素提供了丰富物源。

表 1 研究区水化学参数统计 Table 1 Statistics of hydrochemical parameters of the study area

			· · ·			-						
分区	项目	TDS	Ca ²⁺	Mg^{2+}	Na^+	K^+	HCO_3^-	\mathbf{SO}_4^{2-}	Cl	pН	Sr^{2+}	偏硅酸
ΙΣ	Min	68.29	7.86	1.90	4.86	0.54	68.29	0.05	1.75	6.44	0.04	4.73
	Max	795.57	185.00	53.32	71.20	5.76	795.57	90.95	180.00	8.78	2.28	29.16
	Mean	257.33	46.96	12.50	13.54	1.83	257.33	21.86	17.73	7.37	0.30	21.64
	Std.	150.39	40.66	9.42	11.67	1.10	150.39	23.60	31.93	0.46	0.44	5.19
	Cv	0.58	0.87	0.75	0.86	0.60	0.58	1.08	1.80	0.06	1.46	0.24
II 🗵	Min	68.29	7.86	1.90	4.86	0.54	68.29	0.05	1.75	6.44	0.07	4.73
	Max	1 091.10	344.44	86.08	50.18	23.41	324.00	175.00	250.00	8.58	0.98	38.20
	Mean	330.34	96.93	20.92	20.47	4.01	173.13	56.78	44.67	7.57	0.46	25.94
	Std.	318.11	104.26	25.48	13.44	7.36	95.88	53.99	79.94	0.52	0.25	7.60
	Cv	0.96	1.08	1.22	0.66	1.84	0.55	0.95	1.79	0.07	0.54	0.29
III 🗹	Min	182.92	52.10	8.06	5.35	0.81	77.80	40.00	8.00	7.48	0.07	13.18
	Max	453.45	132.00	40.11	24.50	3.34	335.00	75.00	70.00	7.98	3.42	25.18
	Mean	318.00	87.59	24.00	13.22	1.73	210.90	61.11	24.89	7.78	0.59	18.46
	Std.	105.50	31.91	12.13	6.06	0.70	101.74	12.69	19.64	0.18	0.63	4.20
	Cv	0.33	0.36	0.51	0.46	0.40	0.48	0.21	0.79	0.02	0.85	1.07

注: Min 表示最小值; Max 表示最大值; Mean 表示均值; Std.表示标准偏差; Cv 表示变异系数; pH 无量纲, 其余单位为 mg/L; TDS-total dissolved solids, 总溶解性固体。





4.2 水化学组成特征及水化学类型

4.2.1 主要水化学离子分布特征

根据地下水系统分区,对水样常规水化学参数 进行基本统计(表 1),可知: I 区地下水 TDS 平均值 为 257.33 mg/L,为低矿化度淡水,pH 范围 6.44~8.78。地下水水质优势离子为 Ca²⁺, HCO₃。 II 区 TDS 平均值 330.34 mg/L,水体 pH 范围为 6.44~8.58,水体 TDS 与 pH 较 I 区略有升高。地下 水水化学优势离子为 Ca²⁺、HCO₃,但 Mg²⁺含量毫 克当量百分比较 I 区升高,HCO₃平均质量浓度较 I 区 减小, SO₄²⁻和 Cl平均质量浓度较 I 区升高。I 区降雨 量相对较大,地下水水化学受降雨作用控制。II 区 地下水溶滤作用较 I 区相对减弱,蒸发浓缩作用相 对增强,由构造运动形成的局部小型盆地构造径流 排泄条件较差,地下水循环交替速率相对放缓。

III 区地下水 TDS 平均值为 318.00 mg/L, 较 I 区高, II 区低; 水体 pH 范围为 7.48~7.98, 较 I 区、II 区升 高。阳离子质量浓度排序与 II 区一致, Mg²⁺含量毫 克当量百分比继续升高; HCO₃、SO²-平均质量浓度 升高, CF平均质量浓度减小,与含水岩组变为白云 岩有关。除 SO²⁻₄、CF外, I 区地下水水化学主离子 变异系数均小于 1.0, 主离子含量较稳定, TDS 波动 较小,受大气降水影响地下水运动较频繁; II 区水 体 Ca²⁺、Mg²⁺、CF、K⁺含量变异系数均大于 1.0, K⁺含量变异系数最大,达 1.84,与二区岩浆岩钾长 石含量较高有关; III 区地下水水化学主离子变异系 数均小于 1.0,主离子含量稳定, TDS 空间分布变异 性最小,地下水循环运动较缓慢。

4.2.2 水化学类型及分布特征

地下水亚系统 I 区水化学类型主要为 HCO₃-Ca·Mg、HCO₃-Ca型,分别占总样品的 45.71%、22.86%; 其次为 HCO3-Na·Ca、HCO3·Cl-Ca 型, 各有 3 处分布; 另有 HCO3·SO4 型 3 处, HCO3·SO4·Cl型2处分布。II 区地下水化学类型主 要为 HCO₃-Ca、HCO₃·SO₄-Ca 型, 分别占总样品的 50.00%、35.29%; 其次 HCO3-Na·Ca 型 3 处分布、 HCO3-Ca·Mg 型 2 处分布; 同时分布 HCO3·Cl、 HCO3·SO4·Cl型水各2处,主要受矿业活动、农业 生产等人类活动影响。II 区地下水 SO₄⁻含量较 I 区 显著增加,与Ⅱ区分布大量岩浆侵入岩及硫化物矿 床, 岩体硫化物自然丰度较高, 同时岩浆侵入与构 造活动塑造了局部滞留型盆地广泛分布的地貌格局, 地下水交替速率缓慢,蒸发作用增强有关。III 区广 布碳酸盐岩裂隙-岩溶水,岩石成层明显,地下水多 为层间裂隙水经构造裂隙导通循环,局部含水层水 力联系较弱, 地下水化学类型分布差异相对较大,

以 HCO₃-Ca·Mg 、 HCO₃·SO₄-Ca 、 HCO₃-Ca 、 HCO₃·SO₄-Ca·Mg 四 种 类 型 为 主 , 另 有 HCO₃·SO₄-Na·Ca、HCO₃-Na·Ca 各 2 处分布。

Piper(1944)三线图解可以直观反映水化学溶质 主离子的相对含量和分布特征,常用于分析水化学 成分的演化规律,辨别水化学形成与演化的控制因 素(Capo et al., 1998)。如图 4 所示, I 区水样主要落 在 Piper 图解的 1/3/5 区,水样主离子碱土金属 (Ca²⁺、Mg²⁺)毫克当量百分比超过碱金属离子(Na⁺、 K⁺),弱酸根毫克当量百分比(HCO₅)含量超过强酸 根离子(Cl⁻、SO₄²⁻),水体碳酸盐硬度超过 50%,地 下水离子含量主要受溶滤作用影响。II、III 区水样 在 Piper 图解上分布较为分散,样品点在 5/6/9 区均 有分布,阴离子含量波动变化较大,II、III 区硫酸盐 含量较 I 区增加, HCO₅含量降低; II 区阳离子含量较 为集中,水质较为稳定; III 区 Mg²⁺含量毫克当量百 分比继续升高,与碳酸盐岩,主要是白云岩风化作 用影响有关。

4.3 水化学参数间相关性分析

对地下水水化学数据进行相关性分析(表 2)、主 成分因子识别,能判断地下水主离子与锶元素的相 关程度,揭示识别水质组分的可能来源(孙厚云等, 2018)。通过主成分分析结果表明,TDS、Ca²⁺、Mg²⁺ 属因子分析提取的三大主成分因子;全区第一因子 TDS 与 Ca²⁺、Mg²⁺、SO₄²⁻呈显著相关关系,相关系 数分别为 0.928、0.853、0.772,表明地下水主要组 分来源于大气降水补给及硅酸盐岩、碳酸盐岩的风 化溶解。主成分因子提取 Na⁺、K⁺占累积贡献率的 8.37%,、6.65%,分列水质组分影响成分的四五位。 I 区 Sr²⁺与 Ca²⁺、Na⁺水质主离子相关性中等,相关



图 4 研究区地下水水化学 Piper 图 Fig. 4 Piper diagram of hadrochemistry of groundwater

系数分别为 0.592 和 0.542,与 K⁺相关性不显著,相 关系数仅为 0.164; II 区 Sr^{2+} 与 SO_4^{2-} 、 HCO_3^{-} 、 Ca^{2+} 相对 I 区较弱,相关性系数分别为 0.368、0.356、 0.265,与 K⁺相关性相对较小,为 0.103; III 区 Sr^{2+} 与 K⁺相关性最高,相关性系数为 0.388,与 Mg^{2+} 、 HCO_3^{-} 呈不明显负相关关系,与其它水质组分无明 显相关性关系;总体上, Sr^{2+} 与 Na^+ 、 K^+ 相关性较





其他水质组分相比较高。因子分析载荷图中(图 5), Sr²⁺、K⁺为一组,环境地球化学行为较为一致,同源 性较高。据此可初步推断,I区地下水主离子主要来 源于大气降水补给与硅酸盐矿物的风化溶解;II区 地下水 Sr²⁺来源与钾长石等硅酸盐岩矿物的风化溶 解较为相关;III区地下水 Sr²⁺来源除接受 II区侧向 补给外,来源于硅酸盐矿物与方解石、白云石等碳 酸盐矿物风化溶解作用。

4.4 富锶地下水水化学形成作用

4.4.1 溶滤作用

研究区 I 区水化学离子组成主要受大气降水作 用控制, 岩石风化作用影响; II 区、III 区水化学离子 组成主要受岩石风化作用控制, 大气降水作用影响。 Gaillardet(1999)通过硅酸盐岩、蒸发盐岩、碳酸盐岩 单一岩性地下水系统水化学特征的对比分析, 表明可以利用 Ca²⁺/Na⁺与 Mg²⁺/Na⁺、Ca²⁺/Na⁺与 HCO₃ /Na⁺关系判别不同岩石风化溶滤对水体溶质的 影响。从图 6 可以看出, 研究区 I、II 区水样点较为 集中分布在硅酸盐岩端元附近, 地下水主化学组分 主要来源于硅酸盐岩风化溶解, III 区部分点靠近

表 2 研究区水化学成分相关系数矩阵 Table 2 Correlation coefficient matrix of groundwater chemical composition of the study area

	TDS	Ca ²⁺	Mg^{2+}	Na^+	\mathbf{K}^+	HCO_3^-	\mathbf{SO}_4^{2-}	Cl^-	Sr^{2^+}	SiO ₂
TDS	1.000									
Ca^{2+}	0.928**	1.000								
Mg^{2+}	0.853**	0.771**	1.000							
Na^+	0.736*	0.701*	0.458	1.000						
\mathbf{K}^+	0.369	0.330	0.305	0.439	1.000					
HCO_{3}^{-}	0.659*	0.670*	0.612	0.396	0.170	1.000				
\mathbf{SO}_4^{2-}	0.772**	0.689*	0.654*	0.548	0.251	0.349	1.000			
Cl	0.752*	0.798**	0.598	0.740	0.383	0.289	0.435	1.000		
Sr^{2+}	0.233	0.254	0.102	0.271	0.255	0.207	0.261	0.175	1.000	
SiO_2	0.159	0.184	0.034	0.181	0.046	0.044	0.027	0.203	0.015	1.000

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。



图 6 研究区水化学 $Ca^{2+}/Na^+ \subseteq Mg^{2+}/Na^+(a)$ 、 $Ca^{2+}/Na^+ \subseteq HCO_3^-/Na^+(b)$ 关系图 Fig. 6 Relationships of Ca^{2+}/Na^+ and $Mg^{2+}/Na^+(a)$, Ca^{2+}/Na^+ and $HCO_3^-/Na^+(b)$ in the study area

碳酸盐岩单元,与 III 区接受上游硅酸盐岩风化溶滤 作用侧向径流补给与地表水补给,同时接受碳酸盐 岩风化溶滤作用共同控制有关。水化学溶滤作用特 征与 I 区广布中生界火山岩系、火成岩, II 区大面积 出露侵入岩, III 区分布中震旦系灰岩、奥陶系与中上 寒武系灰岩、白云岩地质背景较为一致。

地下水化学组分差异主要与形成于不同条件 下的岩石其元素丰度密切相关,水文地球化学研究 中常用这种差异来表征不同的地下水形成环境;通 过计算地下水溶质主离子、特征微量元素含量间的 比值关系可以指示水岩相互作用,反映水化学形成 作用与控制因素(Semhia et al., 2017)。

γ[(Na⁺+K⁺)/Cl⁻]毫克当量比值关系可以反映 Na⁺和 K⁺的来源,如图 7a 所示,I、III、III 区水化学 离子 γ[(Na⁺+K⁺)/Cl⁻]毫克当量平均值均小于 1.0,且 II 区比值最小,回归线斜率最低,表明 II 区 Na⁺和 K⁺来源中钠长石、钾长石等硅酸盐岩贡献率最大,I、 III 区 Na⁺和 K⁺来源除硅酸盐岩溶解外,降雨入渗补 给和碳酸盐岩溶解亦为主要来源之一。

图 7b 为水化学 y[(SO₄²⁻+Cl⁻)/HCO₃]毫克当量比 值散点图,可以反映水体中溶解的碳酸盐情况 (Yang et al., 2017),三个区水样点大部分分布于 1:1 直线下部,表明区内地下水水化学 SO²₄ 与 CГ离子 来源既有硅酸盐岩溶解,亦有碳酸盐矿物的溶解。 Ⅲ 区离子比值回归线斜率低于 I 区、Ⅱ 区曲线斜率, Ⅲ 区水化学 SO²₄ 与 CΓ离子来源主体受碳酸盐矿物 溶解控制。

地下水中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 主要是来自碳酸盐 或 硅 酸 盐 矿 物 的 溶 解 , 因 此 可 以 用 $\gamma[(Ca^{2+}+Mg^{2+})/(HCO_3^-+SO_4^{2-})]$ 毫克当量比值来判断 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的主要来源(Philippe et al., 2018), 如图 7c 所示,研究区地下水 $\gamma[(Ca^{2+}+Mg^{2+})/(HCO_3^-+SO_4^{2-})]$ 毫 克 当 量 比 值 总 体 低 于 1:1 线 , I 、 II 区 $\gamma[(Ca^{2+}+Mg^{2+})/(HCO_3^-+SO_4^{2-})]$ 毫克当量比值相当,均 小于 III 区,与 I、II 区分布火山碎屑岩、岩浆侵入 岩, III 区分布碳酸盐岩地质背景较为一致。I、II 区 地下水中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 主要来自硅酸盐溶解; III 区水 化学 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、CI=主要来自于碳酸盐矿物 溶解。

4.4.2 阳离子交换吸附作用

γ[(Na⁺-Cl⁻)/((Ca²⁺+Mg²⁺)-(SO₄²⁻+HCO₃⁻))]毫克 当量比值关系可以反映阳离子交换作用强度。如图 7d 所示, γ[(Na⁺-Cl⁻)/((Ca²⁺+Mg²⁺)-(SO₄²⁻+HCO₃⁻))] 毫克当量比值表现出显著的负相关性,且I、II、III



Fig. 7 Relationships between the ratios of the selected ions of groundwater

区水体离子γ[(Na⁺-Cl⁻)/((Ca²⁺+Mg²⁺)-(SO₄²⁻+HCO₃))] 毫克当量比值线性回归线斜率逐渐增大,负相关性 逐渐减弱。地下水阳离子交换作用,I区强于 II 区, II 区强于 III 区,与地下水径流方向沿途钠吸附比变 化规律一致。

与此同时, 氯碱指数可以识别判断地下水 Sr²⁺ 含量与阳离子交换吸附强度的关系(Schoeller, 1967), 其计算方法如下:

$$CAI1 = \frac{Cl^{-} - (Na^{+} + K^{+})}{Cl^{-}}$$
$$CAI2 = \frac{Cl^{-} - (Na^{+} + K^{+})}{HCO_{3}^{-} + SO_{4}^{2-} + CO_{3}^{2-} + NO_{3}^{-}}$$

当 CAI1 和 CAI2 均为正,则地下水中 Na⁺、K⁺ 与围岩中 Ca²⁺、Mg²⁺发生离子交换;反之,则是地 下水中 Ca²⁺、Mg²⁺与围岩中 Na⁺、K⁺发生交换作用。 当 CAI1 和 CAI2 绝对值越大,阳离子交换作用越易 发生。III 区 CAI1 值集中于-1~1 间,CAI2 值集中在 -0.1~0 之间,氯碱指数值变异系数较小;I、II 区氯 碱指数值变异系数较大,波动范围大。总体上,II 区 氯碱指数变异性相对最大,阳离子交换吸附作用最 强。水质 Sr²⁺含量愈高,氯碱指数 CAI 负值越小,即 绝对值愈大,阳离子交换吸附作用越强,表明地下 水 Sr²⁺来源主要为地下水中 Ca²⁺、Mg²⁺与围岩中 Na⁺、K⁺发生交换作用时从围岩中释出。

在氯碱指数基础上,进一步通过 Sr²⁺与 Ca²⁺、 Mg²⁺、Na⁺、K⁺阳离子的比值关系判断各区地下水 Sr²⁺ 的主要来源。Sr 为二价碱金属离子, 离子半径与 Ca²⁺ 相近, 在矿物溶解-沉淀反应过程中, Sr²⁺取代岩石矿 物中 Ca²⁺的分配系数较小, 水岩反应平衡时, 水体中 Sr²⁺含量总体趋于升高(Katz and Bullen, 1996)。与此同 时,碳酸盐矿物溶解-沉淀水岩作用过程中,Sr²⁺与 Mg²⁺具有类似的水化学行为(Plummer et al., 1974), 水 体中 Mg²⁺含量相对较低时,非全等溶解可以使高镁 碳酸盐矿物中的 Mg²⁺以及矿物晶格中的 Sr²⁺更多的 转移至水中。另外,在岩浆结晶分异过程中,早期岩 浆也富集较多的锶(Rosemary et al., 1998), Sr²⁺亦可以 取代钙长石、钾长石等含钾铝硅酸盐中的 K⁺, 矿物水 解反应过程中,也可向水体中释放一定的 Sr²⁺(Hanshaw and Back, 1998)。基于以上锶的水文地 球化学特性, y(Mg²⁺/Ca²⁺), y(Sr²⁺/Ca²⁺)和 y(Sr²⁺/Mg²⁺) 比值常用以示踪地下水溶质的来源或水岩反应过程 (王增银等, 2003), 表征地下水的水动力环境, 反映地 下水循环深度与水岩作用强烈程度。

由图 7g 可知, γ(Sr²⁺/Ca²⁺)毫克当量比值平均值 II 区 > III 区 > I 区, I 区 Sr²⁺与 Ca²⁺呈正相关关系,相关系数 为 0.795, 说明 Sr²⁺与 Ca²⁺有相似来源。II 区 γ(Sr²⁺/Ca²⁺)

毫克当量比值总体较高,说明 II 区水岩作用越强烈,地下水 Sr²⁺相对富集。III 区 Sr²⁺与 Ca²⁺线性相关关系 不显著,与 III 区分布白云岩,及高镁方解石的不一致 溶解有关。

如图 7 所示,研究区地下水溶质组分主要来源 于硅酸盐岩和碳酸岩盐的风化,比较 Sr²⁺与 Na⁺、 K⁺(硅酸盐岩来源为主)和 γ(Ca²⁺/Mg²⁺)(碳酸盐岩为 主)的比值关系,可以更好地识别溶质组分的来源 变化(Semhi et al., 2000)。研究区 y(Sr²⁺/K⁺)与 y(Mg²⁺/K⁺)毫克当量比值(图 7h)相关性系数均小于 0.390, 无明显的线性相关关系, 但γ(Sr²⁺/K⁺)毫克当 量比值 II 区 > III 区 > I 区, III 区 $\gamma(Mg^{2+}/K^{+})$ 毫克当 量比值明显增高。同时,地下水 y(Sr²⁺/Na⁺)与 y(Ca²⁺/Na⁺)毫克当量比值(图 7i)呈现类似变化特征, $y(Sr^{2+}/Na^{+})$ 毫克当量比值 II 区 > III 区 > I 区, y(Ca²⁺/Na⁺)毫克当量比值 III 区最高。II、III 区地下 水锶元素与其他碱金属离子较为显著的分为两个演 化端元,与Ⅱ区富钾长石等硅酸盐、硅铝酸盐的风 化水解, III 区碳酸盐分布区, 白云石(CaMg(CO₃)₂) 矿物的风化水解有关。图 7j 中, III 区方解石和白云 石在水体中已达饱和状态,碳酸盐岩的不一致性溶 解对水体 Ca²⁺含量的影响较小,由此可导致水体的 y(Sr²⁺/Ca²⁺)毫克当量比值随着 Ca²⁺含量的增加而升 高(刘丛强, 2007)。II 区 y(Sr²⁺/Ca²⁺)毫克当量比值相 对较高, III 区 γ(Mg²⁺/Ca²⁺)毫克当量比值较高, 与 II 区硅酸盐岩较 III 区碳酸盐岩 Ca 含量低, III 区岩石 主要为白云岩有关,地质背景较大程度的控制了地 下水的地球化学组成。水岩反应过程中, I、II 区富 钾富锶铝硅酸盐的碱金属离子交换吸附, III 区碳酸 盐分布区岩石矿物晶格中的锶得到释放, 致使水体 中锶含量增加并富集至一定浓度。

4.4.3 人为活动影响

人为活动一方面导致地下水水量变化,干扰了 地下水运动条件,影响了地下水化学作用;一方面 直接影响地下水 Na⁺、Cl⁻、SO₄²⁻、NO₅等溶质含量 的变化,导致地下水溶滤作用、阳离子交替吸附作 用、混合作用的变化。承德市矿业活动强烈,山区 工农业活动也多集中于河谷沟谷地带,对地下水溶 质变化造成了一定影响。II、III 区人类活动强烈,硫 化物矿床开发造成的表土剥离,基岩裸露,一定程 度上加强了岩石风化作用,导致了地下水 SO₄²⁻含量 的升高,也增加了锶元素在土壤、水环境中的富集, 与 II 区水化学 SO₄²⁻升高, Sr²⁺含量富集相一致。在碳 酸盐地区,Cl⁻可以很好地示踪人为活动输入影响 显著;如图 7k 所示,III 区地下水 y(Na⁺/Cl⁻)毫克当 量比值位于 0.86 线以下,地下水 CL含量升高,表明 部分地下水受人为活动影响。由图 71 可知, I、II、III 区部分地下水点均一定程度上收到农业活动的影响, 造成地下水 SO²⁻、NO³含量的变化, γ(SO²⁻₄/NO³)毫克 当量比值总体较小,表明该区农业活动对地下水组 分的影响强于工业活动。

4.4.4 溶解沉淀平衡

地下水微量元素主要来源于岩石矿物风化溶 解,含水层和渗流介质的地球化学组成对富锶地下 水的形成具有重要影响。采集典型岩石样品与原位 风化土壤样品,通过 X 射线衍射定量分析基岩与土 壤矿物成分。I、II区岩石与土壤常见的矿物为石英、 长石、云母等硅铝酸盐, 黏土矿物中以蒙脱石和高 岭土石为主,局部地区可见方解石、绿泥石等矿物, 如图 8a 与 8b 的 XRD 图谱显示, II 区钾长花岗岩, 长 石成分占27.57%,石英成分58.06%,云母约5.74%, 蒙脱石与角闪石分别占 4.38%、4.25%; 原位风化土 壤长石成分占39.65%,石英占比39.65%,云母约占 7.73%, 蒙脱石、高岭石成分各占 5.86%、3.87%; 除 石英外,岩石与土壤矿物主要成分为长石。II、III 区片麻岩成分与钾长花岗岩成分较为一致,如图 8c 岩石矿物成分长石占 49.52%, 石英占 39.70%, 云 母、蒙脱石、角闪石分别占 11.36%、7.29%、4.73%; 如图 8d 土壤矿物成分长石占 29.37%, 石英占 35.24%, 角闪石占 10.33%, 云母、蒙脱石、绿泥石、 白云石分别占 5.36%、8.27%、6.25%、5.18%。区 内出露太古界单塔子群黑云母斜长片麻岩、迁西岩 组正长片麻岩, 变质原岩花岗岩, 矿物成分亦以长 石为主。III 区白云岩与白云岩原位风化土壤,主要 矿物成分均为白云石;如图 8e 硅质白云岩白云石 占 58.24%,石英占 27.84%,长石与蒙脱石各占 9.55%、5.37%;图 8f 晶质白云岩白云石成分占比 95.42%,其余组分为长石等。根据岩石矿物成分推 断,区域水体的主要离子来源为石英、长石等硅铝 酸盐,方解石、白云石等碳酸盐矿物的风化溶解, 锶元素伴随风化溶解作用由岩石与土壤矿物组分进 入水体中。

硅酸盐和铝硅酸盐矿物、白云石与方解石等碳 酸盐矿物是区域地下水组分的主要来源,其溶解-沉淀作用是控制水化学组成的重要水文地球化学过 程,影响着微量元素锶的迁移。利用水化学矿物平 衡体系分析研究区水化学硅酸盐和铝硅酸盐矿物、 饱和度计算分析白云石与方解石等碳酸盐矿物的溶 解-沉淀水化学作用。

如图 9 所示,在[Na⁺]/[H⁺]-SiO₂系统矿物平衡 体系中,I 区水样点总体均落在高岭石稳定区内,II、 III 区大部分点落在高岭石稳定区内;II 区落在钠长 石端元内水样点比例高于III 区,III 区存在个别点落 入纳蒙脱石端元内。在[K⁺]/[H⁺]-SiO₂系统矿物平衡 体系中,I 区水样也总体落在高岭石稳定区内;II 区 大部分点落在高岭石与白云母稳定端元内,部分点 位于钾长石稳定端元内;III 区主体均落在高岭石与 白云母稳定端元内。[Mg²⁺]/[H⁺]-SiO₂系统矿物平衡 体系中,水样均位于绿泥石稳定端元内; [Ca²⁺]/[H⁺]-SiO₂平衡体系中,水样均位于烛沸石稳 定端元内。系统矿物平衡体系分析结果表明,地下



V—石英; X—长石; F—云母; A—蒙脱石; H—角闪石; O—高岭石; W—白云石; L—绿泥石。
V-quartz; X-feldspar; F-mica; A-montmorillonite; H-amphibole; O-kaolinite; W-dolomite; L-chlorite.
图 8 典型基岩与土壤样品的 XRD 图谱



水溶质组分与钠长石、高岭石、钠蒙脱石等矿物处 于溶解-沉淀的动态平衡,钠长石、钾长石、黑云母 等发生非全等溶解,水解为高岭石、蒙脱石、白云母、 斜长石等绿泥石等矿物(郭清海和王焰新, 2014)。

II 区广布的火山碎屑岩、岩浆岩,太古界单塔 子群、迁西岩组片麻岩长石矿物的水岩反应具有典 型性。风化壳中黏土矿物主要为高岭石、蒙脱石, II 区、III 区地下水溶质 Na⁺、K⁺、Mg²⁺、HCO₃ 含 量较 I 区明显升高, 表明硅酸盐矿物和铝硅酸盐矿 物的溶解作用是II、III区水化学组分的主要来源。 在水解反应过程中, Sr²⁺可以取代长石等含钾矿物 中的 K⁺; 与此同时, 硅铝酸盐矿物中 Si⁴⁺被 Al³⁺取 代时, Sr²⁺也可以取代蛭石、蒙脱石等含钾矿物中的 K⁺(Han and Liu, 2004; Lang et al., 2006), 富钾长石 矿物的水解作用是 II 区地下水 Sr²⁺含量高且分布较 广的主要原因。碳酸盐岩区,菱锶矿等含锶矿物多 呈饱和状态,而 Sr²⁺半径与 Ca²⁺相近,与白云石、石 膏、方解石、文石等含钙矿物中的 Ca²⁺交换吸附活 化, 使得 Sr²⁺进入水中, 同时, Sr²⁺与 Mg²⁺的矿物溶 解水化学行为较为相似, 高镁碳酸盐矿物的非全等 溶解能释放更多的 Mg²⁺, 以及矿物晶格中的 Sr²⁺, 导致较多的 Mg²⁺、Sr²⁺进入水中。

4.5 地下水形成环境变化

4.5.1 水化学离子系数

通 过 计 算 比 较 地 下 水 化 学 钠 氯 系 数 (r(Na⁺/Cl⁻))、脱硫酸系数(r(SO₄⁻×100)/Cl⁻))、变质系 数(r(Cl⁻-Na⁺)/Mg²⁺)),可以反映地下水水文地球化 学形成环境的封闭程度(Matthias et al., 2009),表征 地下水循环的深度。

如图 10 所示, I 区地下水离子钠氯系数平均值 为 2.77, 变质系数平均值为 0.25, 脱硫酸系数远大 于 10.0, 总体处于开放的水文地球化学环境。II 区 地下水离子钠氯系数平均为 2.22, 地下水溶质 Cl 含量相对 I 区升高; 变质系数平均为 0.31, 脱硫酸 系数平均值为 335.76, 地下水 SO²⁻溶质含量亦有增 高,且变化强度高于 Cl⁻; II 区地下水形成环境封闭 程度较 I 区高, 总体处于半开放-半封闭的水文地球 化学环境, 与 Ⅱ 区断裂构造发育, 山间盆地分布较 广有关。III 区地下水离子钠氯系数平均为 1.46, 低 于I区与II区,地下水溶质CF含量继续升高,人为 输入对地下水环境影响相对增大;变质系数平均为 0.10, 低于I区与II区, 与白云岩溶滤作用致地下水 溶质 Mg²⁺含量升高有关; III 区脱硫酸系数与 II 区基 本一致; III 区总体处于半开放-半封闭的水文地球 化学环境。沿地下水径流方向,水质钠氯系数逐渐



Fig. 9 Mineral equilibrium phase diagram for the groundwater in the study area



图 10 不同分区地下水 TDS 与钠氯系数、脱硫酸系数和变质系数的关系 Fig. 10 Relationships between TDS of groundwater in different zones and Na-Cl coefficient, desulfurization coefficient and metamorphic coefficient

减小,变质系数 II 区 > I 区 > III 区,脱硫酸系数 II 区 > III 区 > I 区,表明 II 区局部地下水封闭程度较 高; I 区地下水主要受大气降雨作用影响,开放程度 最高; III 区为滦河流域地表水汇集区,溶滤作用强 烈,同时多为岩溶断裂构造裂隙水、层间裂隙水地 下水,地下水形成环境具有多样性,部分地下水封 闭较高,循环深度较深,部分属开放环境。

4.5.2 地下水水化学同位素特征

水体氢氧稳定同位素常用以示踪水循环转化 特征,分析地下水的补给来源与循环模式,揭示地 下水的形成环境(Bakari et al., 2013)。

通过研究区 65 组同位素样品结合滦河下游沿 岸地下水同位素数据分析(图 11),沿地下水径流方 向同位素丰度呈明显分带规律,样点逐渐向本地大 气降水线右上方偏移,反映了地下水子系统水动力 条件的差异,蒸发浓缩作用的逐渐增强。样品均聚 集于大气降水线附近,表明区内地下水的主要补给 来源为大气降水。I 区水样点较 II、III 区较集中分 布于降雨线右下区,一方面是由于 I 区地下水受降 雨作用控制显著,水循环深度大部分为浅循环,另 一方面则是由于 I 区海拔相对较高,地下水补给



图 11 研究区地下水 δ¹⁸O-δD 分布图 Fig. 11 Relationships between δ¹⁸O and δD of groundwater in the study area

高程较大。II、III 区较 I 区由于蒸发浓缩作用的影 响发生同位素漂移,氢氧同位素有一定程度的富 集。II 区水样点主要分布于全球大气降水线左侧, III 区水样点则多位于右侧,表明 II 区低温水岩作用 相对 III 区强烈;与 II 区山间盆地地下水滞留时间 较长,地下水环境封闭程度增强;III 区地表水汇流, 补给来源丰富,地表水与地下水交替频繁有关。

5 富锶地下水形成机制讨论

研究区富锶地下水的形成,受地质构造格局 (岩浆活动)、岩石锶元素地区化学特征及水文地球 化学条件等三种条件因素影响。地质构造和岩浆活 动控制着地下水的赋存环境,岩石矿物为地下水溶 质提供了物质来源,水文地球化学条件制约着锶元 素的迁移转化。富锶地下水的形成机理可通过地下 水锶元素富集来源与矿泉水成藏出露机制两方面论 述。锶富集来源主要为包气带与含水介质的岩石矿 物水岩相互作用;矿泉水出露机制主要指地下水的 补给、径流、排泄条件,即水循环运动途径。

研究区富锶地下水含水层与青岛西北地区橄 榄安粗岩系安山玄武岩、粗安岩各种凝灰质火山碎 屑岩含水层,唐山市迁西群片麻岩和白云岩含水层, 新疆于田海西期花岗岩和太古界的片麻岩和片岩含 水层相一致。富锶包气带岩土、含水层介质为富锶 地下水的形成提供了丰富物源。I火山碎屑岩、 II区侵入岩、侵入岩基质变质岩主要矿物组分为长 石,以分散形式呈类质同象共存于钾长石、钙长石 中的锶通过阳离子交换吸附、风化水解作用进入地 下水体。另外,研究区土壤与含水介质中高岭石、 蒙脱石等黏土矿物含量较低,减少了地下水渗流过 程中对锶的吸附作用;矿业开发等人为活动一定程 度上加剧了富锶岩石的风化作用,加速了水体中的 锶元素富集。

滦河流域各地下水子系统含水层介质,地下水 补给径流排泄途径,循环和交替速率,影响着地下

水化学锶元素的水文地球化学响应机制。I 区富锶 地下水点多沿断裂构造分布,形成类型主要为断裂 深循环淋溶型。Ⅱ 区富锶地下水除分布于断裂构造 两侧外, 主要分布于浅层风化裂隙带, 形成类型有 构造断裂深循环淋溶型与裂隙浅循环淋溶型。III区 局部白云岩层间裂隙水为富锶地下水, 赋存类型可 见补给富集埋藏型。断裂深循环锶型矿泉水的形成 主要取决于断裂破碎带岩石的溶滤时间长短, 地下 水停留时间随地下水循环深度的增加而增加。研究 区部分深大断裂的疏张地带的次级构造裂隙多呈张 性,形成了富水性较好的蓄水构造,在导水断裂带 钙硅质岩土矿物中锶含量可能相对较低, 但由于断 裂带地下水的循环较深, 锶的水迁移系数较大, 故 亦可使水中具有一定的锶含量。II 区由于构造运动 形成若干小型的山间盆地, 断裂构造与岩浆活动使 得基岩风化裂隙发育,为溶滤作用和阳离子交换吸 附作用提供了半封闭-半开放水文地球化学环境; 为矿泉水的贮存、运移提供了良好的空间和有利的 导水通道。大气降水入渗形成基岩风化裂隙水,淋 溶所流经包气带、含水层介质岩石矿物成分,并经 蒸发浓缩作用等一定程度上富集, 形成锶型矿泉 水。区内地下水径流途径较短,循环深度较浅,裂 隙水循环交替速率较缓,形成类型即裂隙浅循环淋 溶型。补给富集埋藏型多见于 III 区白云岩含水层 层间裂隙带,地下水赋存类型为层间裂隙水,层间 岩溶裂隙带水岩相互作用致地下水中锶元素富集形 成锶富集埋藏型地下水含水层,经地下水开采井揭 穿层间裂隙含水层后出露。

6 结论

(1)滦河流域富锶地下水分布较广,地下水总体 锶含量为 0.04~3.42 mg/L,样品中锶含量超过 0.20 mg/L 的占 78.44%,超过 0.40 mg/L 的占 58.08%。

(2)研究区坝上高原孔隙裂隙水亚系统水化学 类型主要为 HCO₃型(HCO₃-Ca·Mg、HCO₃-Ca型), 滦河中上游裂隙水亚系统主要为 HCO₃-Ca、 HCO₃·SO₄-Ca型, 滦河中游孔隙岩溶裂隙水亚系统 区以 HCO₃-Ca·Mg、HCO₃·SO₄-Ca、HCO₃-Ca、 HCO₃·SO₄-Ca·Mg为主。

(3)滦河流域富锶地下水的形成,受地质构造和 岩浆活动格局控制,地质建造锶元素丰度影响,水 文地球化学条件制约。断裂构造和地层岩性控制着 富锶地下水形成分布的总体特征,水文地质条件影 响着地下水化学锶元素的地球化学响应机制。锶型 矿泉水的形成出露机制可分为构造断裂深循环淋溶 型、裂隙浅循环淋溶型、补给富集埋藏型三种类型。 (4)滦河流域富锶地下水的水化学形成作用主 要为岩石风化溶滤作用与阳离子交换吸附作用。坝 上高原孔隙裂隙水亚系统浅层地下水主要受大气降 水和溶滤作用控制;滦河中上游裂隙水亚系统地下 水属半开放-半封闭地下水环境,阳离子交换吸附 作用相对最强烈;滦河中游孔隙岩溶裂隙水亚系统 地表水-地下水相互作用强烈,地下水化学主要受 溶滤作用控制,蒸发浓缩作用影响。

致谢:感谢中国地质大学(北京)研究生院研究生樊刘 洋、杨耀宗、李啟松、齐海鹏等在样品采集过程中给 予的支持与帮助,中国地质科学水文地质环境地质研 究所在同位素样品测试中给予的支持。

Acknowledgements:

This study was supported by China Geological Survey (Nos. DD20160229-01 and DD20190822).

参考文献:

- 范伟,杨悦锁,冶雪艳,路莹.2010.青肯泡地区地下水中锶富 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):349-355,367.
- 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.
- 胡进武,王增银,周炼,汪玉松. 2004. 岩溶水锶元素水文地球 化学特征[J]. 中国岩溶,23(1): 38-43.
- 梁爽,田西昭,张瑞强,赵德刚.2008. 唐山市饮用天然矿泉水 地球化学特征与成因探讨[J].水资源与水工程学报,19(6): 102-107.
- 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.
- 刘庆宣,王贵玲,张发旺. 2004. 矿泉水中微量元素锶富集的地 球化学环境[J]. 水文地质工程地质, (6): 19-23.
- 刘永林, 雒昆利, 倪润祥, 王少彬, 田兴磊, 王林, 张晓, 高星. 2013. 新疆于田县优质富锂富锶天然饮用矿泉水及其开发 前景[J]. 自然资源学报, 28(12): 2150-2158.
- 年秀清. 2018. 柴达木盆地西部富锶地层的地球化学特征及其 地质意义[D]. 西宁: 中国科学院大学.
- 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(04): 85-90.
- 苏春田, 聂发运, 邹胜章, 聂发运, 邹胜章, 赵光帅, 罗飞, 黄 奇波, 巴俊杰, 李小盼, 梁嘉鹏, 杨杨. 2018. 湖南新田富 锶地下水水化学特征与成因分析[J]. 现代地质, 32(3): 554-564.
- 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.

王晓曦. 2014. 滦河沿岸地下水循环演化研究[D]. 西安: 长安

大学.

- 王学求,周建,徐善法,迟清华,聂兰仕,张必敏,姚文生,王 玮,刘汉粮,刘东盛,韩志轩,柳青青.2016. 全国地球化 学基准网建立与土壤地球化学基准值特征[J].中国地质, 43(5):1469-1480.
- 王增银, 刘娟, 崔银祥, 王涛, 郭天元. 2003. 延河泉岩溶水系 统 Sr/Ca、Sr/Mg分布特征及应用[J]. 文地质工程地质, 30(2): 15-19.
- 魏瑞均.2018. 漳卫河流域平原区地下水资源评价及典型地段 地表水与地下水转化关系研究[D].北京:中国地质大学 (北京):19-20.
- 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).

References:

- BAKARI S S, AAGAARD P, VOGT R D, RUDEN F, JOHANSEN I, VUAI S A. 2013. Strontium isotopes as tracers for quantifying mixing of groundwater in the alluvial plain of a coastal watershed, south-eastern Tanzania[J]. Journal of Geochemical Exploration, 130: 1-14.
- BÖHLKE J K, HORAN M. 2000. Strontium isotope geochemistry of groundwaters and streams affected by agriculture, Locust Grove, MD[J]. Applied Geochemistry, 15(5): 599-609.
- CAPO R C, STEWART B W, CHADWICK O A. 1998. Strontium isotopes as tracers of ecosystem processes: theory and methods[J]. Geoderma, 82(1/3): 197-225.
- DOGRAMACI S S, HEREZEG A L. 2002. Strontium and carbon isotope constraints on carbonate-solution interactions and inter-aquifer mixing in groundwater of the semi-arid Murray Basin, Australia[J]. Journal of Hydrology, 262(1-4): 50-67.
- FAN Wei, YANG Yue-suo, YE Xue-yan, 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, 367(in Chinese with English abstract).
- GAILLARDET J, DUPRÉ B, LOUVAT P, ALLÈGRE C J. 1999. Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers[J]. Chemical Geology, 159(14): 3-30.
- GUO Qing-hai, WANG Yan-xin. 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.
- HAN Gui-lin, LIU Cong-qiang. 2004. Water geochemistry controlled by carbonate dissolution: a study of the river waters draining karst-dominated terrain, Guizhou Province[J]. China Chemical Geology, 204(1-2): 1-21.
- HANSHAW B B, BACK W. 1979. Major geochemical processes in the evolution of carbonate-aquifer systems[J]. Journal of Hydrology, (43): 287-312.
- HU Jin-wu, WANG Zeng-yin, ZHOU Lian, WANG Yu-song. 2004.

Hydrogeochemical characteristics of the strontium in karst water[J]. Carsologica Sinica, 23(01): 38-43(in Chinese with English abstract).

- HUH Y, TSOI M Y, ZAITSEV A, EDMOND J M. 1998. The fluvial geochemistry of the rivers of eastern Siberia: I. Tributaries of the Lena river draining the sedimentary platform of the Siberian Craton[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 62(10): 1657-1676.
- KATZ B G, BULLEN T D. 1996. The combined use of ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr and carbon and water isotopes to study the hydrochemical interaction between groundwater and lakewater in mantled karst[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 60(24): 5075-5087.
- LANG Yun-chao, LIU Cong-qiang, ZHAO Zhi-qi, LI Si-liang, HAN Gui-lin. 2006. Geochemistry of surface and groundwater in Guiyang City, China: Water rock interaction and pollution in a karst hydrological system[J]. Applied Geochemistry, 21(6): 887-903.
- LIANG Shuang, TIAN Xi-zhao, ZHANG Rui-qiang, ZHAO De-gang. 2008. Primary discussion of geochemistry characteristic and formation of potable natural mineral water in Tangshan City[J]. Journal of Water Resources & Water Engineering, 19(6): 102-107(in Chinese with English abstract).
- LIU Cong-qiang. 2007. Biogeochemical processes and cycling of nutrients in the earth's Surface: Cycling of nutrients in soil-plant system of karstic environments, Southwest China[M]. Beijing: Science Press(in Chinese).
- LIU Qing-xuan, WANG Gui-ling, ZHANG Fa-wang. 2004. Geochemical environment of trace element strontium (Sr) enriched in mineral waters[J]. Hydrogeology & Engineering Geology, (6): 19-23(in Chinese with English abstract).
- LIU Yong-lin, LUO Kun-li, NI Run-xiang, WANG Shao-bin, TIAN Xing-lei, WANG Lin, ZHANG Xiao-jun, GAO Xing. 2013. High quality natural Li-rich and Sr-rich drinking-water in Yutian County, Xinjiang and its development Prospect[J]. Journal of Natural Resources, 28(12): 2150-2158(in Chinese with English abstract).
- MATTHIAS R, JOHN A W, DARREN A B. 2009. Strontium isotopes as tracers to delineate aquifer interactions and the influence of rainfall in the basalt plains of southeastern Australia[J]. Journal of Hydrology, 367(3/4): 188-199.
- NIAN Xiu-qing. 2018. Geochemical characteristics of the rich strontium stratum in Western Qaidam Basin and it's geological sionificance[D]. Xining: Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences(in Chinese with English abstract).
- PHILIPPE N, PAUWELS H, CHABAUX F. 2018. Characterizing multiple water-rock interactions in the critical zone through Sr-isotope tracing of surface and groundwater[J]. Applied Geochemistry, (93): 102-112.
- PIPER A M A. 1994. Graphic Procedure in Geochemical

Interpretation of Water Analyses[J]. Eos Transactions American Geophysical Union, 25: 914-923.

- PLUMMER L N, MACKENZIE F T. 1974. Predicting mineral solubility from rate data, application to the dissolution of magnesium calcite[J]. American Journal of Science, 274: 61-83.
- SCHOELLER H. 1967. Qualitative evaluation of groundwater resource: methods and techniques of groundwater investigation and development[J]. Water Research, 33: 44-52.
- SEMHI K, CLAUER N, PROBST J L. 2000. Strontium isotope compositions of river waters as records of lithology-dependent mass transfers: the Garonne river and its tributaries (SW France)[J]. Chemical Geology, 168(3-4): 173-193.
- SEMHIA K, ABDALLA O, AL ABRI R, ALHOSNI T, CLARK I D. 2017. Strontium isotopes as a tool for estimation of groundwater recharge and aquifer connectivity[J]. Groundwater for Sustainable Development, (4): 1-11.
- SU Chun-li, LI Yi-lian, WANG Yan-xin. 2003. Mechanism of form discussion of Donghu mineral water in Shenzhen City[J]. Geological Science and Technology Information, 22(04): 85-90(in Chinese with English abstract).
- SU Chun-tian. NIE Fa-yun, ZOU Sheng-zhang, ZHAO Guang-shuai, LUO Fei, HUANG Qi-bo, BA Jun-jie, LI Xiao-pan, LIANG Jia-peng, YANG Yang. 2018. Hydrochemical characteristics and formation mechanism of Strontium-rich groundwater in Xintian County, Hunan Province[J]. Geoscience, 32(3): 554-564(in Chinese with English abstract).
- SUN Hou-yun, MAO Qi-gui, WEI Xiao-feng, ZHANG Hui-qiong, XI Yu-ze. 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 Zhi-jie, GAO Zong-jun, WANG Xin-feng, LIN Hai-bin, SONG Mian. 2018. Exploration of mineral water outcropping pattern in the mountainous area of South Jiangxi[J]. Acta

Geoscientica Sinica, 39(05): 565-572(in Chinese with English abstract).

- WANG Kai-yan, LI Qiong-fang YANG Yong, ZENG Ming, LI Peng-cheng, ZHANG Jie-Xiang. 2015. Analysis of spatio-temporal evolution of droughts in Luanhe River Basin using different drought indices[J]. Water Science and Engineering, 8(4): 282-290(in Chinese with English abstract).
- WANG Xiao-xi. 2014. Groundwater Cycle along Luan River[D]. Xi'an: Chang'an University(in Chinese with English abstract).
- WANG Xue-qiu, ZHOU Jian, XU Shan-fa, CHI Qing-hua, NIE Lan-shi, ZHANG Bi-min, YAO Wen-sheng, WANG Wei, LIU Han-liang, LIU Dong-sheng, HAN Zhi-xuan, LIU Qing-qing. 2016. China soil geochemical baselines networks: Data characteristics[J]. Geology in China, 43(5): 1469-1480(in Chinese with English abstract).
- WANG Zeng-yin, LIU Juan, CUI Ying-xiang, WANG Tao, GUO Tian-yuan. 2003. Distribution characteristics of Sr/Mg, Sr/Ca and applications in Yanhe spring karst water system[J]. Hydrogeology and Engineering Geology, 30(2): 15-19(in Chinese with English abstract).
- WEI Rui-jun. 2018. Evaluation of Ground water Resources in Plain Area of Zhang Wei River Basin and Relationship between Surface Water and Groundwater Conversion in Typical Section[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing): 19-20(in Chinese with English abstract).
- YANG Ping-heng, CHENG Qun, XIE Shi-you, WANG Jian-li, CHANG Long-ran, YU Qin, ZHAN Zhao-jun, CHEN Feng. 2017. Hydrogeochemistry and geothermometry of deep thermal water in the carbonate formation in the main urban area of Chongqing, China[J]. Journal of Hydrology, 549: 50-61.
- ZHANG Xue. 2012. A study of the characteristics of hot springs oflow to moderate temperature in Chengdedistrict of northern Hebei[D]. Beijing: China University of Geosciences(Beijing) (in Chinese with English abstract).