



湟水河流域矿泉水水化学分布特征及界限指标来源分析

胡峰¹, 刁玉山^{2*}, 何钟强², 黄鑫², 邓斌¹, 罗安平¹, 孟越¹, 张子茵¹

1. 中国地质大学(武汉)环境学院, 武汉 430078;

2. 青海省水文地质工程地质环境地质调查院青海省水文地质及地热地质重点实验室, 西宁 810001

第一作者, E-mail: 1467364298@qq.com

* 通信作者, E-mail: 1142712931@qq.com

2024-02-14 收稿; 2024-05-15 修回; 2024-05-17 接受

基金项目: 青海省地质矿产开发局计划科研和生产项目(DCY2023SW01(SK))

中图分类号: P641.5

文章编号: 2096-8523(2025)03-0309-15

doi: 10.19509/j.cnki.dzkq.tb20240055

摘要:天然矿泉水不仅是宝贵的矿产资源,还能够为地表水环境系统(例如湿地与河岸带)提供补给水源,在保持生态系统多样化方面扮演重要角色。发源于青海省海晏、湟源的湟水河流域内发现了大量富锶矿泉水,少量泉水同时富含锂和偏硅酸。然而,目前对矿泉水中这些界限指标的来源及其相关水化学演化过程尚缺乏研究,同时个别采样点存在限量指标超标的情况,直接影响了矿泉水的开发利用,是亟待解决的问题。以青海湟水河流域为研究区,通过采集流域内天然泉水样品,采用水文地球化学分析及物质迁移模拟方法揭示矿泉水水化学特征与成因机制,这对理解湟水河流域地下水水化学演化过程具有重要意义。结果表明:研究区地下水样品中大部分达到了国家饮用天然矿泉水的标准,且 Sr 质量浓度全部大于 0.2 mg/L,少数样品富含锂和偏硅酸。水化学分析结果表明,地下水从补给区到排泄区,其水化学类型逐渐从 $\text{HCO}_3\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ 型过渡到 $\text{SO}_4\text{-Na}$ 型,这是地下水在运移过程中不断溶解石膏层的结果。从 Sr 与 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 Cl^- 的相关性分析表明,碳酸盐岩对地下水 Sr 质量浓度的贡献程度有限;相反,由于 Ca 与 Sr 化学性质相似,在矿物中易发生原子交换,从而石膏层或蒸发岩类矿物中可能富含 Sr 矿物,此类岩层在水岩作用下会释放一定量的 Sr。地下水中 Li 的来源主要与古咸水湖沉积环境有关,过量的偏硅酸则来源于地热水在深循环过程中溶滤的铝硅酸盐矿物。对物质迁移模拟分析表明,在北部流径上,地下水主要溶解石膏、石盐和伊利石,而天青石和锂辉石的溶解贡献了 Sr 和 Li;在南部流径上,石膏和石盐的溶解导致高总溶解固体(TDS)值,且去白云石化过程显著。研究成果能够为矿泉水资源的合理开发利用和保护提供科学依据。

关键词:天然矿泉水;界限指标;水文地质成因;湟水河流域;青海省

天然矿泉水是赋存于特定含水岩层中具有特殊化学组分的地下矿水,其所含的微量元素或矿物质组分对人体有益,是宝贵的矿产资源^[1-2]。同时,矿泉水能够为地表水环境系统(例如湿地与河岸带)提供补给水源,在保持生态系统多样化方面扮演重要角色。近年来,随着生活方式的改变,人类越来越关注

饮用水质量安全及其对人体的影响,对于天然矿泉水的研究也与日俱增^[3-5]。

我国矿泉水类型主要为富 Sr、偏硅酸和碳酸类型,少量富含 Zn、Li 和 Se 元素^[6-8]。青海省已针对基岩裂隙水和碳酸盐岩裂隙岩溶水开展了多项勘查工作^[9-10]。资料显示,青海省内刚察、海晏、平安、茶

著录信息: 胡峰, 刁玉山, 何钟强, 等. 湟水河流域矿泉水水化学分布特征及界限指标来源分析 [J]. 地质科技通报, 2025, 44(3): 309-323.

HU Feng, DIAO Yushan, HE Zhongqiang, et al. Characteristics of hydrochemical distribution and source analysis of threshold value elements of mineral water in Huangshui River catchment [J]. Bulletin of Geological Science and Technology, 2025, 44(3): 309-323.

卡、湟中、贵德等地均发现具有开发潜力的天然矿泉水^[11-13]。青海省位于青藏高原东北部,受新生代以来的印度-欧亚板块碰撞、造山等一系列构造活动影响,特别是新生代以来以强烈隆升为主的新构造运动尤为活跃,使中、新生代地层中富含 Li、Sr、Ba 等微量元素^[14]。湟水河发源于青海省海晏、湟源,流经西宁、平安并汇入大通河,是黄河的一级支流。湟水河流域内已被发现大量界限指标达到天然矿泉水标准的泉眼,最常见的为锶矿泉水,其次为偏硅酸矿泉水和少量锂矿泉水。

自 20 世纪 90 年代以来,全国范围内的矿泉水勘查评价工作陆续开展起来,主要针对不同区域矿泉水的物质溯源、水文地球化学过程、资源分布、储量评估以及开发利用条件等方面进行基础研究工作^[15]。水文地球化学分析是研究矿泉水资源的基础方法,它通过测定地下水中的化学成分和同位素来揭示水的来源、径流路径和水岩相互作用^[16]。陈皓龙等^[3]通过研究安徽省泾县天然矿泉水的水化学和同位素特征,并结合水文地质条件系统分析了矿泉水的补给来源和形成机制。陈万利等^[17]通过分析湖南省安化县锶矿泉水水化学特征,认为方解石、白云石和石膏的溶解以及离子交换是矿泉水形成的主要水化学过程。物质迁移模拟方法中利用 PHREEQC 等软件模拟地下水与矿物的反应过程,进行地下水化学成分变化的定量描述,从而帮助研究人员理解特定地质条件下矿泉水的成因机制^[14]。李义连等^[18]利用 PHREEQC 软件通过计算地下水中矿物的饱和度,得出由于 CO₂ 挥发而造成饱和指数过高的结论,解释了当计算饱和度为过饱和状态但地下水仍处于非饱和状态的原因。何家宝等^[19]利用 PHREEQC 软件,选择 2 条不同的径流路径,分别模拟分析了丰水期和枯水期的水岩作用过程。因此,合理利用水化学模拟软件可为矿泉水资源合理开发利用提供指导性作用。

前人^[17, 20-22]研究表明,矿泉水中的矿物质元素来源于围岩矿物的淋滤溶解,该过程与化学环境无显著关系,主要取决于围岩矿物中矿物质元素的含量、水循环路径、水岩相互作用时间以及温度条件,除此之外,沉积速率、介质环境、矿物晶体生长机制和生物聚集关系也是影响矿物溶解的重要因素。由于 Sr 和 Ca 的化学性质相似,导致在碳酸盐岩地层和碎屑岩地层中常常能够发现锶矿泉水。然而,不同泉眼出露的矿泉水成因由于水文地质条件的非均一性而各有差异,现有研究对于地下水化学成分与

地区特定地质背景之间的关联性探讨尚且不足。因此,笔者以青海省湟水河流域为研究区,通过采集流域内天然泉水,采用水文地球化学分析及 PHREEQC 物质迁移模拟方法深入探讨湟水河流域矿泉水的水化学特征及其与研究区地质背景之间的关系,从而揭示研究区矿泉水成因机制,进而对矿泉水资源合理开发利用提供指导。

1 区域水文地质背景

湟水是黄河上游较大的支流,位于大通山、达坂山和拉脊山之间。在青海省境内先后经海晏、大通、湟源、湟中、西宁、互助、平安、乐都、民和等 8 县 1 市,贯穿切割了研究区的中-新生代地层并形成了良好的天然剖面^[23]。河道长 373.9 km,其中在青海省境内长 335.4 km,流域面积 $1.61 \times 10^4 \text{ km}^2$,多年平均流量为 $65.6 \text{ m}^3/\text{s}$ 。年径流总量为 $20.7 \times 10^8 \text{ m}^3$ 。西宁盆地地层主要由基底地层和盖层地层组成,其基底地层为古元古界东岔沟组、中生界侏罗系、中生界白垩系组成;盖层地层为新生代沉积的西宁群和贵德群^[24]。古元古界东岔沟组岩性为变质岩系,局部发生混合岩化,主要由二云片岩、黑云斜长片岩、斜长角闪片岩组成,为研究区地下水提供钠长石、钾长石等反应矿物来源;侏罗系岩性主要由含煤碎屑岩组成,以泥岩、页岩及粉砂岩为主,提供了白云石、方解石等主要反应矿物来源;白垩系岩性主要为河湖相碎屑岩、泥页岩及蒸发岩,同时提供了白云石、方解石、岩盐、石膏等多种反应矿物来源^[24]。新生界由古近系西宁群和新近系贵德群组成,其岩性以砂质泥岩,石膏为主,沉积物颜色大多为红色,其中含有大量厚层石膏层^[24]。湟水河流域位于祁连山、东昆仑山和西秦岭的交汇地带,区内古近系保存相对完整,新生界又被细分为古新统祁家川组(E_{1q})、始新统洪沟组(E_{2h})和渐新统马哈拉沟组(E_{3m})^[25]。古新统祁家川组岩性以棕红色泥岩、粉砂岩、含砾砂岩和泥质石膏岩为主,渐新统马哈拉沟组为互层的泥岩与砂砾岩。侏罗系出露面积较小,仅在研究区中心的小范围区域,白垩系早期的红色沉积层构成了研究区的基底(图 1)。

湟水河流域按含水岩组岩石结构可分为层状岩类裂隙水和块状岩类裂隙水,根据基岩裂隙水泉水流量将流域内基岩裂隙水富水性分为丰富(单泉流量 $>1.0 \text{ L/s}$)、中等(单泉流量 $0.1 \sim 1.0 \text{ L/s}$)和贫乏(单泉流量 $<0.1 \text{ L/s}$)3 级。湟水河拉脊山北坡基岩山区

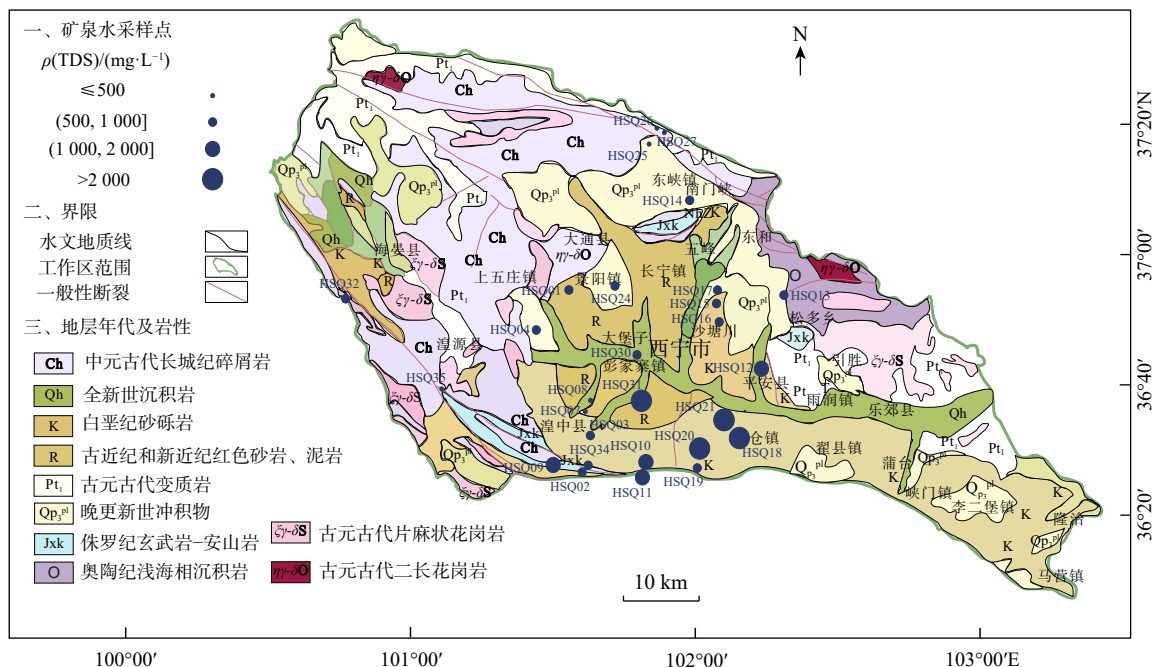


图1 青海省湟水河流域水文地质图及采样点

Fig. 1 Hydrogeological map and sampling points of Huangshui River catchment in Qinghai Province

均属中高山区,地质构造复杂,褶皱断裂和节理裂隙发育,降水丰沛,为基岩裂隙水的赋存创造了条件,从地层岩性及构造条件看,裂隙水多富集于侵入岩接触带、岩脉、向斜、背斜储水构造或由隔水层阻水作用形成的储水构造内,水化学类型简单,多为 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ 型或 $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$ 型,泉水动态变化较大,许多泉为季节性泉,泉水量随降水量的变化而变化。

块状岩类裂隙水由于受断裂、褶皱等构造的控制,零星出露且大小不一。地下水主要赋存于加里东期、华力西期花岗岩、花岗闪长岩、混合花岗片麻岩以及古元古代深变质岩的风化裂隙和构造裂隙中。这些岩石都经历了多次构造变动和长期物理风化作用,岩体具有较发育的风化裂隙和构造裂隙,但由于块状岩体多处于基岩山体的中下部和沟谷两侧,补给条件较差,富水性中等或贫乏。含水层主要接受大气降水补给,一般单泉流量小于 1.0 L/s 。

裂隙溶洞水较广泛地赋存于早侏罗世的灰岩、结晶灰岩、大理岩、白云岩及其所夹的砂板岩、火山碎屑岩的裂隙孔洞中。多以大泉形式沿构造断裂或层间孔洞泄出。岩层富水性从丰富到贫乏皆有,很不均匀。裂隙溶洞水主要分布于湟水河流域西宁-民和盆地外缘的拉脊山中、西段和达坂山东段中高山区,分布面积达 554 km^2 。碳酸盐岩的可溶性较大,地下水在其循环径流过程中的长期溶蚀、溶滤作用,致使其溶沟、溶隙、溶孔、溶洞、构造裂隙等岩溶现象比较发育,特别是在断裂破碎带尤为发育,为裂隙

岩溶水的赋存创造了良好的条件。

2 样品采集及分析

研究区地下水采样点主要分布在湟水河流域(包括湟中区、互助县、平安县和大通县),采集样品一共30组,除样品HSQ13和HSQ35为机井地下水外,其余样品均为天然泉水。采集水样所需的聚乙烯瓶需提前在实验室用稀 HNO_3 浸泡24 h,然后用去离子水润洗3遍后烘干。对于天然泉水样品,可以直接采集,但如果是机井中的地下水样品,则需要先抽水10 min,保证地下水温度恒定以后再取样。采集水样过程中应尽量保证液面与瓶口齐平,尽量防止空气进入,所有样品均在现场用 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤。每个采样点根据不同水化学指标的测试需求单独采集样品,同一个采样点的样品瓶数应满足碱度测试、阴离子分析、阳离子分析以及 SiO_2 分析。对于不稳定的水化学参数,包括温度、pH、电导率(EC)和溶解氧(DO),在采样现场用美国Hach LDOTM HQ10及Hach Sension2便携式测定仪在现场测定,测定之前仪器需经过校正。碱度在取样当天用浓度为 0.025 mol/L 的盐酸滴定,样品在 $0 \sim 4^\circ\text{C}$ 条件下避光保存,其他水化学指标在采集后一周内测定(所有化学指标采样和保存方法均按照《食品安全国家标准饮用天然矿泉水检验方法》(GB8538-2022)[26]执行)。 Ca^{2+} 、 K^{+} 、 Mg^{2+} 、 Na^{+} 等阳离子采用

美国 IRISIntrepid II XSP 型 ICP-AES 测定,微量元素采用美国 Agilent 7800 ICP-MS 测定;阴离子采用美国 Dionex 公司的 DX-120 离子色谱仪测定。所有地下水水化学组分组成见表 1~4。地下水中矿物饱和指数分析以及水化学演化模拟采用 Phreeqc Interactive 3.7.3 软件完成。水文地球化学逆向模拟是一种通过模拟过去水岩相互作用来重建地下水化学成分历史变化的方法,模拟首先要选取水样点,水样点必须处于统一地下水径流路径上;其次要进行矿物相的选择,矿物相应包含研究区主要矿物成分或气体成分,以确定地下水径流路径上可能发生的

各种水文地球化学反应;模拟结果需要与实际测试结果比对,若差距较大则需要调整相关参数以达到良好的模拟效果。在本研究中,采样点主要分布在湟水河南北两侧,涵盖了从补给区到排泄区的流域面积,以确保结果的代表性和全面性。在物质迁移模拟中,选择了湟水河南北两侧 HSQ02→HSQ10→HSQ20→HSQ18 及 HSQ27→HSQ15→HSQ12 2 条路径,路径完整且沿补给区向排泄区分布,能够较理想地反演地下水流系统中可能发生的各种水化学反应;对于矿物的选择,结合研究区的区域地质条件如白垩系岩性主要为河湖相碎屑岩、泥页岩及蒸发岩,

表 1 青海省湟水河流域地下水现场物理指标
Table 1 On-site physical indicators of groundwater in Huangshui River catchment, Qinghai Province

泉点 编号	地理位置	水温/℃	感官要求			
			色度/(°)	浑浊度/(°)	滋味 气味	状态
			≤10	NTU≤1	无	透明
HSQ01	湟中区李家山镇饮用天然矿泉水	6	<5	<0.5	无	无
HSQ02	湟中区	4	<5	<0.5	无	无
HSQ03	湟中区	6	<5	<0.5	无	无
HSQ04	湟中区	7	<5	<0.5	无	无
HSQ06	湟中区田家寨镇阴坡村黑沟峡	11	<5	<0.5	无	无
HSQ07	湟中西堡葛一村	9	<5	<0.5	无	无
HSQ08	湟中西堡葛一村	9	<5	<0.5	无	无
HSQ09	湟中区	38	<5	<0.5	无	无
HSQ10	湟中区田家寨子沟峡	18.5	<5	<0.5	无	无
HSQ11	湟中区田家寨子沟峡	15.5	<5	<0.5	无	无
HSQ12	互助县红崖子沟米子弯	9.5	<5	<0.5	无	无
HSQ13	互助县佑宁寺矿泉水	6	<5	<0.5	无	无
HSQ14	互助县南门峡镇西山根村	6	<5	<0.5	无	无
HSQ15	互助县东山乡大庄村	6	<5	<0.5	无	无
HSQ16	互助县东山乡大泉村	6	<5	<0.5	无	无
HSQ17	互助县东山乡哈家沟村	6	<5	<0.5	无	无
HSQ18	平安县冰岭山村	20~25	<5	<0.5	无	无
HSQ19	平安区佛岭饮用天然矿泉水	7	<5	<0.5	无	无
HSQ20	平安区上尧村	7	<5	<0.5	无	无
HSQ21	平安县洪水泉乡下马圈村	9.5	<5	<0.5	无	无
HSQ24	大通县景阳乡天然饮用矿泉水	7	<5	<0.5	无	无
HSQ25	大通县向化乡下滩村	6	<5	<0.5	无	无
HSQ26	大通县向化乡上滩村	5.5	<5	<0.5	无	无
HSQ27	大通县药水庄天然饮用矿泉水	5	<5	<0.5	无	无
HSQ30	西宁市共字桥	9	<5	<0.5	无	无
HSQ31	城中区泉尔湾村	10	<5	<0.5	无臭微咸	无
HSQ32	海晏县文迦牧场	3	<5	<0.5	无	无
HSQ33	海晏县甘子河达玉村	51	<5	<0.5	无	无
HSQ34	湟中区门旦峡	6	<5	<0.5	无	无
HSQ35	湟源县加牙麻村	6	<5	<0.5	无	无

注: NTU. nephelometric turbidity unit, 是一种国际公认的浊度测量单位

表 2 青海省湟水河流域地下水界限指标
Table 2 Groundwater threshold value elements of Huangshui River catchment, Qinghai Province

泉点 编号	Li	Sr	Zn	Se	偏硅酸	游离CO ₂	总溶解固体(TDS)
界限指标 ρ_B /(mg·L ⁻¹)							
HSQ01	0.009	0.846	<0.0008	<0.00025	12.7	4.07	790
HSQ02	0.005	0.304	0.001	<0.00025	9.17	1.02	518
HSQ03	0.011	0.491	0.002	<0.00025	16.0	1.02	520
HSQ04	0.011	0.510	0.004	<0.00025	15.3	2.03	670
HSQ06	0.005	0.311	0.017	<0.00025	7.4	145.00	846
HSQ07	0.010	0.442	<0.0008	<0.00025	9.07	4.47	455
HSQ08	0.011	0.387	<0.0008	<0.00025	9.21	2.23	458
HSQ09	0.028	0.448	0.004	<0.00025	31.3	113.00	1904
HSQ10	0.011	0.341	<0.0008	<0.00025	15.8	132.00	1435
HSQ11	0.013	0.380	<0.0008	<0.00025	17.6	232.00	1496
HSQ12	0.038	2.432	0.016	<0.00025	13.2	4.47	1624
HSQ13	0.004	0.417	0.028	<0.00025	6.06	3.35	516
HSQ14	0.010	0.428	0.004	<0.00025	13.0	5.08	533
HSQ15	0.010	0.490	0.003	<0.00025	9.89	1.02	541
HSQ16	0.016	0.610	0.008	<0.00025	13.2	2.03	705
HSQ17	0.014	0.711	0.002	<0.00025	11.2	4.07	696
HSQ18	0.447	2.827	0.025	<0.00025	14.8	79.20	6713
HSQ19	0.016	0.702	<0.0008	<0.00025	12.8	6.03	693
HSQ20	0.118	2.135	0.020	<0.00025	22.1	141.00	4302
HSQ21	0.349	9.818	<0.0008	<0.00025	16.4	3.35	5734
HSQ24	0.007	0.479	0.002	<0.00025	11.3	5.08	662
HSQ25	0.007	0.313	0.002	<0.00025	9.35	7.81	442
HSQ26	0.003	0.307	0.0008	<0.00025	8.93	1.12	322
HSQ27	0.004	0.220	0.007	<0.00025	6.32	1.01	240
HSQ30	0.054	3.370	<0.0008	<0.00025	13.6	3.35	828
HSQ31	0.057	3.603	0.001	<0.00025	12.1	3.05	3542
HSQ32	0.005	0.428	0.007	<0.00025	12.9	1.01	607
HSQ33	0.051	0.437	0.003	<0.00025	45.6	20.10	890
HSQ34	0.006	0.372	0.004	<0.00025	12.5	3.05	764
HSQ35	0.003	0.312	<0.0008	<0.00025	8.58	2.01	346

注：界限值. $\rho(\text{Li}) \geq 0.2, \rho(\text{Sr}) \geq 0.2, \rho(\text{Zn}) \geq 0.2, \rho(\text{Se}) \geq 0.01, \rho(\text{偏硅酸}) \geq 25, \rho(\text{游离CO}_2) \geq 250, \rho(\text{TDS}) \geq 1000$

提供了白云石、方解石、岩盐、石膏等反应矿物来源；新生界岩性以砂质泥岩，石膏为主，沉积物中含有大量厚层石膏层，选择了可能参与水化学反应的主要矿物成分，包括钠长石、钾长石、石膏、方解石、白云石、玉髓、石英、萤石、石盐、伊利石、高岭石、白云母、黄铁矿、天青石、菱锆矿、锂辉石和 CO₂ (g)。

3 结果与讨论

3.1 地下水水化学特征

根据国家《食品安全国家标准饮用天然矿泉水》(GB8537-2008)^[27]，天然地下水中感官要求(色度、浑浊度、臭和味、可见物)、界限指标(Li、Sr、Zn、Se、偏硅酸、游离 CO₂ 和总溶解固体)、限量指标(Se, Sb,

Cu, Ba, Cr, Mn, Ni, Ag, 溴酸盐、硼酸盐、硝酸盐、氟化物、耗氧量)、污染物指标(挥发酚、氰、矿物油、亚硝酸盐、阴离子合成洗涤剂和总 β 放射性)各项指标需达到相应浓度范围内才能被评价为饮用天然矿泉水。调查分析结果(表 1~4)表明，研究区所采集的地下水样品的 $\rho(\text{Sr})$ 全部大于 0.2 mg/L，除样品 HSQ18、HSQ20、HSQ21、HSQ32 和 HSQ33 存在限量指标超标的情况(其中，Mn、Ni 和耗氧量超标可能与工业排污或城市生活废水有关；过量的氟化物主要来自地层中萤石矿物的溶解；总 β 放射性则是含铀矿物的溶解)，其余样品均没有限量指标和污染物指标超标，全部样品均达到了饮用天然矿泉水的标准。其中有 8 个样品(HSQ09,HSQ10,HSQ11,HSQ12, HSQ18, HSQ20, HSQ21 和 HSQ31 等)总溶解固体

表 3 青海省湟水河流域地下水限量指标
Table 3 Groundwater limit indicators for Huangshui River catchment, Qinghai Province

泉点 编号	Se	Sb	Cu	Ba	Cr	Mn	Ni	Ag	溴酸盐	硼酸盐	氟化物	耗氧量	挥发酚	氰	矿物油	阴离子 合成 洗涤剂	总β放 射性/ (Bq·L ⁻¹)
限量指标 $\rho_B/(\text{mg}\cdot\text{L})^{-1}$																	
HSQ01	<0.00025	<0.00008	<0.00009	0.287	0.007	<0.00006	<0.00007	<0.00003	/	<0.20	0.223	0.87	<0.002	<0.002	<0.01	<0.05	0.22
HSQ02	<0.00025	<0.00008	<0.00009	0.075	0.006	<0.00006	<0.00007	<0.00003	/	<0.20	0.153	1.11	<0.002	<0.002	<0.01	<0.05	0.06
HSQ03	<0.00025	<0.00008	<0.00009	0.199	0.008	<0.00006	<0.00007	<0.00003	/	<0.20	0.359	0.87	<0.002	<0.002	<0.01	<0.05	0.08
HSQ04	<0.00025	<0.00008	<0.00009	0.137	0.006	<0.00006	<0.00007	<0.00003	/	<0.20	0.243	0.95	<0.002	<0.002	<0.01	<0.05	0.17
HSQ06	<0.00025	<0.00008	0.001	0.099	0.006	0.023	0.003	<0.00003	<0.005	<0.20	0.170	0.95	<0.002	<0.002	<0.01	<0.05	0.15
HSQ07	<0.00025	<0.00008	<0.00009	0.169	0.002	0.001	<0.00007	<0.00003	<0.005	<0.20	0.055	0.79	<0.002	<0.002	<0.01	<0.05	0.07
HSQ08	<0.00025	<0.00008	<0.00009	0.174	0.002	<0.00006	<0.00007	<0.00003	<0.005	<0.20	0.100	0.79	<0.002	<0.002	<0.01	<0.05	0.07
HSQ09	<0.00025	<0.00008	<0.00009	0.399	0.005	<0.00006	<0.00007	<0.00003	/	0.53	0.327	0.95	<0.002	<0.002	<0.01	<0.05	2.55
HSQ10	<0.00025	<0.00008	<0.00009	0.229	0.005	0.005	0.001	<0.00003	<0.005	<0.20	0.281	0.71	<0.002	<0.002	<0.01	<0.05	0.29
HSQ11	<0.00025	<0.00008	<0.00009	0.266	0.007	0.032	0.001	<0.00003	<0.005	<0.20	0.328	1.19	<0.002	<0.002	<0.01	<0.05	0.35
HSQ12	<0.00025	<0.00008	<0.00009	0.025	0.006	0.004	<0.00007	<0.00003	<0.005	0.46	0.466	1.19	<0.002	<0.002	<0.01	<0.05	0.09
HSQ13	<0.00025	<0.00008	<0.00009	0.071	<0.00009	0.002	<0.00007	<0.00003	<0.005	<0.20	0.142	0.95	<0.002	<0.002	<0.01	<0.05	0.07
HSQ14	<0.00025	<0.00008	<0.00009	0.193	<0.00009	<0.00006	<0.00007	<0.00003	<0.005	<0.20	0.229	1.03	<0.002	<0.002	<0.01	<0.05	0.05
HSQ15	<0.00025	<0.00008	<0.00009	0.034	0.002	0.003	<0.00007	<0.00003	<0.005	<0.20	0.519	1.03	<0.002	<0.002	<0.01	<0.05	<0.01
HSQ16	<0.00025	<0.00008	<0.00009	0.036	0.002	0.002	<0.00007	<0.00003	<0.005	<0.20	0.395	1.11	<0.002	<0.002	<0.01	<0.05	<0.01
HSQ17	<0.00025	<0.00008	<0.00009	0.086	<0.00009	<0.00006	<0.00007	<0.00003	<0.005	<0.20	0.661	1.03	<0.002	<0.002	<0.01	<0.05	0.05
HSQ18	<0.00025	<0.00008	<0.00009	0.099	0.005	0.431	0.077	<0.00003	<0.005	2.82	1.110	0.95	<0.002	<0.002	<0.01	<0.05	6.8
HSQ19	<0.00025	<0.00008	<0.00009	0.204	0.007	<0.00006	<0.00007	<0.00003	<0.005	<0.20	0.428	1.11	<0.002	<0.002	<0.01	<0.05	0.03
HSQ20	<0.00025	<0.00008	<0.00009	0.044	0.005	0.305	0.012	<0.00003	<0.005	1.96	1.970	1.43	<0.002	<0.002	<0.01	<0.05	<0.01
HSQ21	<0.00025	<0.00008	0.001	0.229	0.009	0.031	0.002	<0.00003	<0.005	2.51	1.860	2.3	<0.002	<0.002	<0.01	<0.05	<0.01
HSQ24	<0.00025	<0.00008	<0.00009	0.154	0.006	<0.00006	<0.00007	<0.00003	/	<0.20	0.130	0.95	<0.002	<0.002	<0.01	<0.05	0.06
HSQ25	<0.00025	<0.00008	<0.00009	0.156	<0.00009	<0.00006	<0.00007	<0.00003	<0.005	<0.20	0.114	0.63	<0.002	<0.002	<0.01	<0.05	<0.01
HSQ26	<0.00025	<0.00008	<0.00009	0.193	<0.00009	<0.00006	<0.00007	<0.00003	<0.005	<0.20	0.075	0.95	<0.002	<0.002	<0.01	<0.05	<0.01
HSQ27	<0.00025	<0.00008	<0.00009	0.197	<0.00009	0.001	<0.00007	<0.00003	<0.005	<0.20	0.092	0.87	<0.002	<0.002	<0.01	<0.05	0.16
HSQ30	<0.00025	<0.00008	<0.00009	0.63	0.014	0.050	<0.00007	<0.00003	<0.005	0.29	0.789	1.03	<0.002	<0.002	<0.01	<0.05	0.04
HSQ31	<0.00025	<0.00008	<0.00009	0.009	0.018	<0.00006	<0.00007	<0.00003	/	1.41	0.826	0.95	<0.002	<0.002	<0.01	<0.05	0.28
HSQ32	<0.00025	<0.00008	<0.00009	0.048	<0.00009	0.002	<0.00007	<0.00003	<0.005	<0.20	0.175	3.01	<0.002	<0.002	<0.01	<0.05	0.17
HSQ33	<0.00025	<0.00008	<0.00009	0.131	<0.00009	0.058	<0.00007	<0.00003	<0.005	0.44	2.940	1.35	<0.002	<0.002	<0.01	<0.05	0.24
HSQ34	<0.00025	<0.00008	<0.00009	0.156	0.007	<0.00006	<0.00007	<0.00003	/	<0.20	0.146	0.95	<0.002	<0.002	<0.01	<0.05	0.17
HSQ35	<0.00025	<0.00008	<0.00009	0.152	<0.00009	<0.00006	<0.00007	<0.00003	<0.005	<0.20	0.145	1.19	<0.002	<0.002	<0.01	<0.05	<0.01

注: 限量值. $\rho(\text{Se}) < 0.05$, $\rho(\text{Sb}) < 0.005$, $\rho(\text{Cu}) < 1.0$, $\rho(\text{Ba}) < 0.7$, $\rho(\text{Cr}) < 0.05$, $\rho(\text{Mn}) < 0.4$, $\rho(\text{Ni}) < 0.02$, $\rho(\text{Ag}) < 0.05$, $\rho(\text{溴酸盐}) < 0.01$, $\rho(\text{硼酸盐}) < 5$, $\rho(\text{氟化物}) < 1.5$, $\rho(\text{耗氧量}) < 2.0$, $\rho(\text{挥发酚}) < 0.002$, $\rho(\text{氰}) < 0.01$, $\rho(\text{矿物油}) < 0.05$, $\rho(\text{阴离子合成洗涤剂}) < 0.3$

大于 1000 mg/L, 而 HSQ18 和 HSQ21 则富含锂, HSQ09 和 HSQ33 富含偏硅酸。

地下水的水化学类型与地下水循环条件和储层围岩类型密切相关, 地下水的径流速度、路径长短和围岩矿物的溶解性决定了水岩相互作用的强烈与否。将研究区所采集水样(包括地热水和地下冷水)按其 主要组分 Ca^{2+} 、 Na^{+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^{-} 、 Cl^{-} 、 SO_4^{2-} 的浓度百分比投影到 Piper 三线图中(图 2), 对其水化学类型进行分析。从图 2 中可以看出, 研究区地下水样品的主要阳离子为 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} , 阴离子主要为 HCO_3^{-} 和 SO_4^{2-} , 水化学类型呈现从 $\text{HCO}_3\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ 型

向 $\text{SO}_4\cdot\text{HCO}_3\text{-Mg}\cdot\text{Ca}$ 型过渡的趋势。从整个湟水河流域来看, 湟水河作为主干河流地势低, 为流域排泄区, 其南北两侧分别为达板山和拉脊山, 为流域补给区。水样 HSQ25, HSQ26 和 HSQ27 采集于补给区大通县北部达板山断裂带附近, 海拔在 2800 ~ 3000 m, $\rho(\text{TDS})$ 小于 500 mg/L, 水化学类型则为 $\text{HCO}_3\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ 型; 水样 HSQ15, HSQ16 和 HSQ17 采集于径流区, $\rho(\text{TDS})$ 处于 500 ~ 1000 mg/L 之间, 各离子浓度显著上升, Na^{+} 和 SO_4^{2-} 占比增大, 水化学类型由 $\text{HCO}_3\text{-Mg}\cdot\text{Na}\cdot\text{Ca}$ 型转变为 $\text{HCO}_3\text{-Mg}\cdot\text{Ca}$ 型; 水样 HSQ12 采集于排泄区湟水河北侧平安县, $\rho(\text{TDS})$

表 4 青海省湟水河流域地下水主要常量组分及水化学类型

Table 4 Main constant components and hydrochemical types of groundwater in huangshui River catchment, Qinghai Province

泉点 编号	Sr	Ca	Mg	Na	K	重碳 酸根	硫酸根	氯化物	硝酸根	pH	Fe	碳酸根	亚硝酸根	磷酸根	氟化物	总硬度	水化学类型
主要常量组分 $\rho_B/(mg \cdot L^{-1})$																	
HSQ01	0.846	137	32.9	17.7	1.45	427	61.9	42.0	65.6	7.63	<0.05	0	<0.016	<0.051	0.223	477.89	HCO ₃ -Ca·Mg
HSQ02	0.304	61.6	49.7	0.53	1.53	279	84.2	19.4	5.9	8.03	<0.05	0	<0.016	<0.051	0.153	358.63	HCO ₃ -SO ₄ -Mg·Ca
HSQ03	0.491	84.9	25.7	4.76	0.46	365	17.1	4.91	12.6	8.12	<0.05	0	<0.016	<0.051	0.359	317.89	HCO ₃ -Ca·Mg
HSQ04	0.510	128	20.8	15.7	0.85	377	63.3	35.4	41.5	7.65	<0.05	0	<0.016	<0.051	0.243	405.52	HCO ₃ -Ca
HSQ06	0.311	135	53	3.84	2.47	559	82.4	2.53	2.71	6.86	<0.05	0	<0.016	<0.051	0.170	556.31	HCO ₃ -Mg·Ca
HSQ07	0.442	59.6	34.9	4.68	2.05	278	44.4	11.4	14.4	7.81	<0.05	0	<0.016	<0.051	0.055	292.47	HCO ₃ -Mg·Ca
HSQ08	0.387	58.8	37.1	6.41	2.19	284	39.6	10.8	13.2	7.85	<0.05	0	<0.016	<0.051	0.100	299.57	HCO ₃ -Mg·Ca
HSQ09	0.448	330	91.6	9.49	2.35	1412	34.8	7.07	0.748	6.77	<0.05	0	<0.016	<0.051	0.327	1202.35	HCO ₃ -Ca·Mg
HSQ10	0.341	270	59.9	5.16	2.21	1051	39.1	2.44	1.86	6.41	<0.05	0	<0.016	<0.051	0.281	921.09	HCO ₃ -Mg·Ca
HSQ11	0.380	269	61.1	6.34	2.47	1090	39.0	2.46	0.772	6.41	<0.05	0	<0.016	<0.051	0.328	924.20	HCO ₃ -Mg·Ca
HSQ12	2.432	162	81.9	187	18.7	412	524	174	47.9	7.4	<0.05	0	<0.016	<0.051	0.466	740.78	SO ₄ -Na
HSQ13	0.417	93.8	23.5	2.84	3.08	228	139	7.45	0.557	7.6	<0.05	0	<0.016	<0.051	0.142	331.15	HCO ₃ -Mg·Ca
HSQ14	0.428	92.6	22	8.61	1.95	338	32.3	12.3	17.0	7.62	<0.05	0	<0.016	<0.051	0.229	321.99	HCO ₃ -Mg·Ca
HSQ15	0.490	57.1	25.5	51.6	3.06	326	41.9	21.3	14.4	7.96	<0.05	0	<0.016	<0.051	0.519	247.58	HCO ₃ -Mg·Na·Ca
HSQ16	0.610	65.7	36.9	77.7	3.87	411	56.5	60.5	18.4	7.78	<0.05	0	<0.016	<0.051	0.395	315.89	HCO ₃ -Mg·Na·Ca
HSQ17	0.711	84.1	34.9	42.4	3.38	415	39.2	33.6	49.1	7.64	<0.05	0	<0.016	<0.051	0.661	353.57	HCO ₃ -Mg·Ca
HSQ18	2.827	508	364	677	18.1	3148	1394	292	<0.016	7.02	<0.05	0	<0.016	<0.051	1.110	2766.38	HCO ₃ -SO ₄ -Na·Mg·Ca
HSQ19	0.702	87.7	33.4	41.7	12	378	85.7	28.9	12.9	7.78	<0.05	0	<0.016	<0.051	0.428	356.63	HCO ₃ -Ca·Mg
HSQ20	2.135	720	150	155	43.8	2185	898	102	<0.016	7.17	<0.05	0	<0.016	<0.051	1.970	2414.86	HCO ₃ -SO ₄ -Ca·Mg
HSQ21	9.818	490	156	870	276	239	3212	450	56.1	7.65	<0.05	0	<0.016	<0.051	1.860	1864.66	SO ₄ -Na
HSQ24	0.479	123	20	23.7	3.55	344	74.3	33.1	43.7	7.57	<0.05	0	<0.016	<0.051	0.130	389.21	HCO ₃ -Ca
HSQ25	0.313	61.6	26.5	7.91	2.24	289	25.9	5.43	6.86	7.17	<0.05	0	<0.016	<0.051	0.114	262.89	HCO ₃ -Mg·Ca
HSQ26	0.307	47.7	20.8	3.94	1.82	217	20.2	3.58	4.43	7.70	<0.05	0	<0.016	<0.051	0.075	204.79	HCO ₃ -Ca·Mg
HSQ27	0.220	31	16.8	1.25	1.7	164	11.5	2.6	4.72	7.00	<0.05	0	<0.016	<0.051	0.092	146.68	HCO ₃ -Mg·Ca
HSQ30	3.370	79.6	58.9	63.9	6.33	328	161	62.1	49.7	7.68	<0.05	0	<0.016	<0.051	0.789	441.20	HCO ₃ -Mg·Ca
HSQ31	3.603	214	302	497	10.5	427	1081	837	92.7	7.81	<0.05	0	<0.016	<0.051	0.826	1781.08	Cl-Na·Mg
HSQ32	0.428	107	19.1	15	3.89	358	33.6	15.7	28.2	8.13	<0.05	0	<0.016	<0.051	0.175	345.42	HCO ₃ -Ca
HSQ33	0.437	120	55.2	14.4	9.4	533	95.0	6.23	<0.016	7.18	<0.05	0	<0.016	<0.051	2.940	525.73	HCO ₃ -Ca·Mg
HSQ34	0.372	99.1	61.1	2.84	0.65	475	106	5.32	11.9	7.52	<0.05	0	<0.016	<0.051	0.146	499.26	HCO ₃ -SO ₄ -Ca·Mg
HSQ35	0.312	62.8	10.4	3.18	4.04	216	23.8	5.21	11.4	7.84	<0.05	0	<0.016	<0.051	0.145	199.68	HCO ₃ -Ca

上升至 1624 mg/L, Na⁺和 SO₄²⁻ 质量浓度分别高达 187, 524 mg/L, 水化学类型为 SO₄-Na 型。地下水从补给区到排泄区, 其水化学类型逐渐从 HCO₃-Ca·Mg 型过渡到 SO₄-Na 型, 说明地下水在运移过程中随着径流路径增长, 水岩相互作用程度也会愈加强烈, 而围岩矿物类型则决定了地下水的演化趋势。以本研究区为例, 在湟水河北侧补给区, 地下水主要溶解碳酸盐矿物, 因此其 HCO₃⁻ 和 Ca²⁺、Mg²⁺呈正相关关系(图 3a, b); 随着地下水向排泄区运移, 可能会流经石膏岩层并不断将 SO₄²⁻和 Ca²⁺溶出, 导致排泄区的地下水中硫酸根富集, 而过量的 Ca²⁺则会与 Mg²⁺以及碳酸根结合形成沉淀, 从而使重碳酸根的浓度减少。从石膏和方解石饱和指数的相关关系图(图 3d)中也能看出, 研究区几乎所有水样的石膏都处于未饱和

状态(石膏饱和指数 SI(石膏)<0), 而方解石则逐渐趋于饱和甚至过饱和, 这也说明研究区地下水在循环过程中经历石膏层, 导致过量的 Ca²⁺发生沉淀, 硫酸根逐渐富集。浓度逐渐升高的 Na⁺则可能是来自蒸发岩类的溶解, 这一点可以从 $\rho(Cl^-)-\rho(Na^+)$ 相关关系图上可以看出, $\rho(Cl^-)$ 与 $\rho(Na^+)$ 呈线性正相关关系(图 3c)。

研究区 $\rho(TDS)$ 最大的采样点位于湟水河南侧排泄区, 分别为 HSQ18(6713 mg/L)、HSQ20(4302 mg/L)、HSQ21(5734 mg/L)和 HSQ31(3542 mg/L), 且湟水河南侧采样点 $\rho(TDS)$ 普遍高于北侧(图 1), 即使高山补给区湟中区门旦峡(HSQ34), 其 $\rho(TDS)$ 也达到了 764 mg/L, 这说明湟水河南侧含水层围岩相较于北侧更易发生淋滤作用。湟水河南侧的采样点水化

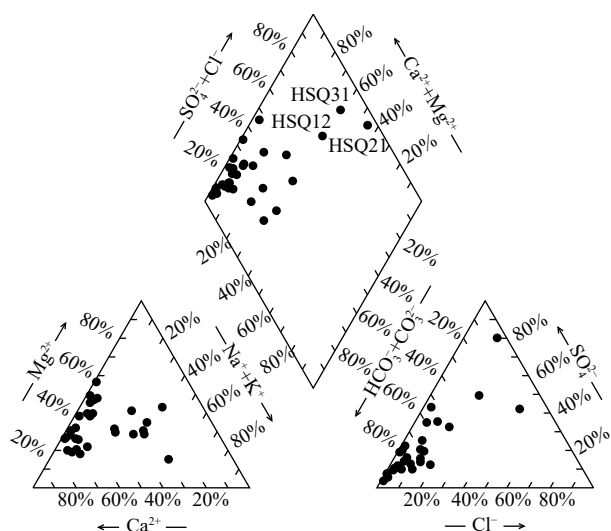


图2 青海省湟水河流域地下水样品 Piper 三线图

Fig. 2 Piper's trilinear diagram of groundwater samples in Huangshui River catchment, Qinghai Province

学类型差异较大, $\rho(\text{TDS})$ 最高的 4 个采样点也呈现不同的水化学特征。例如, HSQ18 和 HSQ20 具有极高质量浓度的 HCO_3^- (大于 2000 mg/L), 而 HSQ21 则具有极高质量浓度的 SO_4^{2-} (3212 mg/L), 且其 HCO_3^- 仅 239 mg/L, 除此之外, HSQ31 同时具有较高质量浓度的 SO_4^{2-} (1081 mg/L) 和 Cl^- (837 mg/L), 这说明

湟水河南侧水文地质条件复杂, 存在不同级次的水流系统, 即地下水流动路径的长度和复杂性不同, 导致了不同的水岩接触时间和接触面积, 进而影响矿物质的溶解和水化学成分的变化, 且采样点之间的水力联系较弱, 因此在水化学演化上不具有连续性。另一方面, 研究区基底岩性主要为一套蒸发岩、泥页岩以及河湖相碎屑岩, 同时盖层存在厚层石膏层, 结合地下水中的高 TDS, 分析其主要受石膏和蒸发岩类等矿物(例如芒硝和石盐)的溶解影响, 其中石膏提供了 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} , 芒硝提供了 Na^+ 和 SO_4^{2-} , 石盐则提供了 Na^+ 和 Cl^- 。

3.2 地下水中介指标锶、锂和偏硅酸的分布特征及其来源

3.2.1 锶

锶极易与其他元素结合形成各种化合物, 在岩石风化的作用下, 含锶矿物大部分可分解成可溶性的重碳酸盐、氯化物和硫酸盐进入地下水中^[28-30]。 SrSO_4 和 SrCO_3 可以在 CO_2 或 HCl 的作用下生成重碳酸盐和氯化物, 而同时锶的重碳酸盐和氯化物又极易溶于水, 在水流系统中, 溶滤作用越强, 含锶矿物的溶解作用越强烈, 锶越富集。因此, 锶矿泉水中的锶成分大量来源于岩石中锶元素的溶滤, 主要为

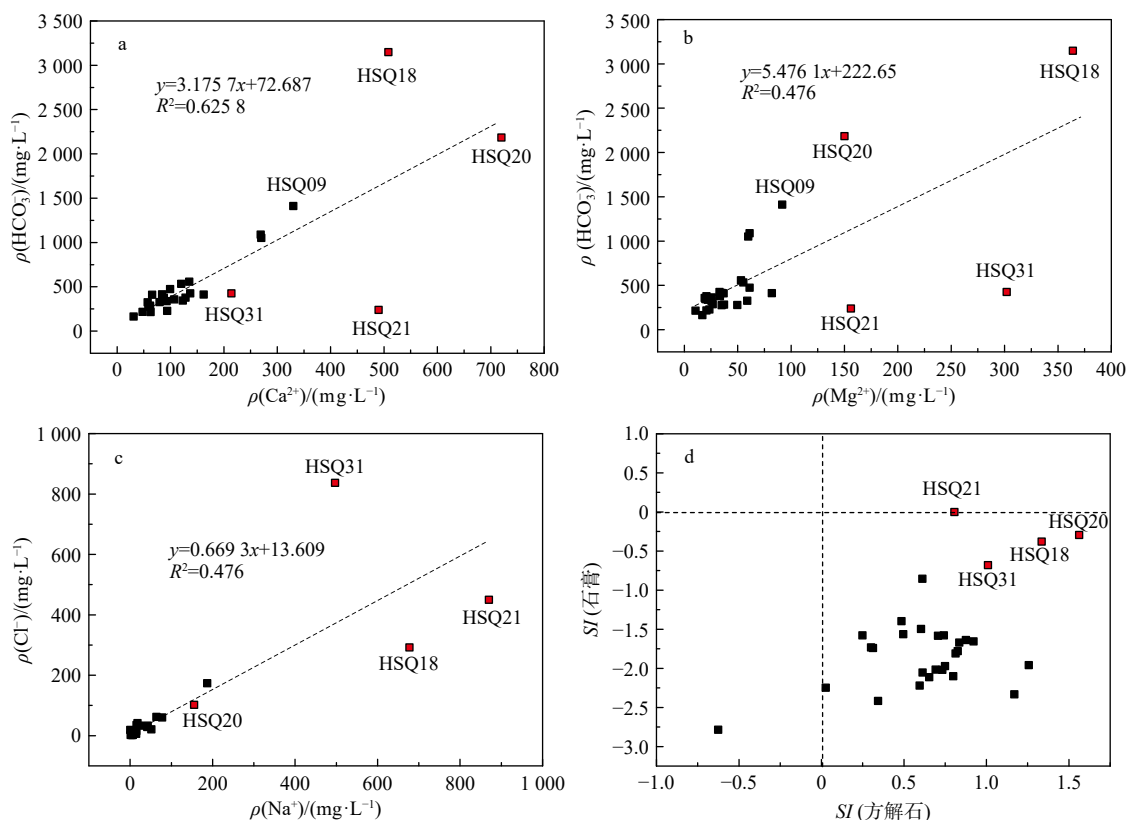


图3 地下水样品离子相关关系图(a~c)和石膏与方解石的饱和度指数相关关系图(d)

Fig. 3 Correlation diagram of ion of groundwater samples (a-c) and correlation diagram of the saturation index of gypsum and cal (d)

天青石(SrSO_4)、菱锶矿(SrCO_3)等矿物的溶解。地下水中锶的浓度与岩石中锶的丰度呈正相关,除地层岩性条件外,富锶矿泉水的形成还与包括地下水循环条件、水化学特征(包括水化学类型、矿化度和PH值等)、溶滤作用强度等条件相关^[31-32]。对锶富集最有利的环境是膏盐和碳酸盐岩地层,其次是碎屑岩地层,区域地质资料表明,研究区广泛出露二叠系、三叠系、古近系及新近系沉积物,岩性主要为凝灰质粉砂岩、凝灰岩、砂岩、灰岩及石膏层,这些岩石中锶的平均丰度较高,是锶富集有利环境。

研究区地下水从补给区到排泄区,样品中Sr浓度全部达到国家矿泉水标准界限值($\rho(\text{Sr}) \geq 0.2 \text{ mg/L}$),说明湟水河流域地层中广泛存在富Sr矿物。其中,样品HSQ12、HSQ18、HSQ20、HSQ21、HSQ30和HSQ31是研究区地下水Sr浓度最高的6个采样点($\rho(\text{Sr}) > 2 \text{ mg/L}$,最高点为HSQ21, $\rho(\text{Sr}) = 9.818 \text{ mg/L}$),这些采样点均分布在湟水河干流两侧。从 $\rho(\text{Sr})$ 与 $\rho(\text{TDS})$ 关系图来看,地下水 $\rho(\text{Sr})$ 基本呈现随 $\rho(\text{TDS})$ 升高而升高的趋势,说明地下水中的Sr主要来源于围岩矿物的溶解(图4a)。在3.1小节中,分析表明研究区含水层系统围岩给地下水提供物质来源的矿物主要包括碳酸盐矿物(方解石或白云石)、

石膏和蒸发岩矿物(石盐或芒硝),将地下水样品中的 $\rho(\text{Sr})$ 分别与 $\rho(\text{HCO}_3^-)$ 、 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 和 $\rho(\text{Cl}^-)$ 作相关关系图可以发现(图4b~d), $\rho(\text{Sr})$ 与 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 和 $\rho(\text{Cl}^-)$ 都呈现出较好的正相关关系,而在 $\rho(\text{Sr})$ — $\rho(\text{HCO}_3^-)$ 关系图中出现了显著的分异现象(图4b),即部分样品 $\rho(\text{Sr})$ 随 $\rho(\text{HCO}_3^-)$ 升高而升高,但也有部分样品在 $\rho(\text{HCO}_3^-)$ 为500 mg/L左右时呈近水平向的分布,以HSQ21为例,其 $\rho(\text{HCO}_3^-)$ 为239 mg/L,但是 $\rho(\text{Sr})$ 也高达9.818 mg/L,是全域Sr浓度最高的采样点。同样地,HSQ9,HSQ10和HSQ11这3个样品中 $\rho(\text{HCO}_3^-)$ 尽管都大于1000 mg/L,但是其 $\rho(\text{Sr})$ 都低于0.5 mg/L。由此可见,对于湟水河流域的地下水来说,碳酸盐岩所携带的含Sr矿物较少,对地下水Sr浓度的贡献程度较低。相反,由于Ca与Sr化学性质相似,在矿物中易发生原子交换,从而石膏层或蒸发岩类矿物中可能富集含Sr矿物,此类岩层在水岩作用下会释放一定量的Sr。

3.2.2 锂

在湟水河流域所采集的30个地下水样品中,HSQ18和HSQ21中的 $\rho(\text{Li})$ 达到了界限指标范围($\rho(\text{Li}) \geq 0.2 \text{ mg/L}$),同时这2个样品的 $\rho(\text{TDS})$ 也是研究区内最高,分别为6713, 5734 mg/L,可以划分

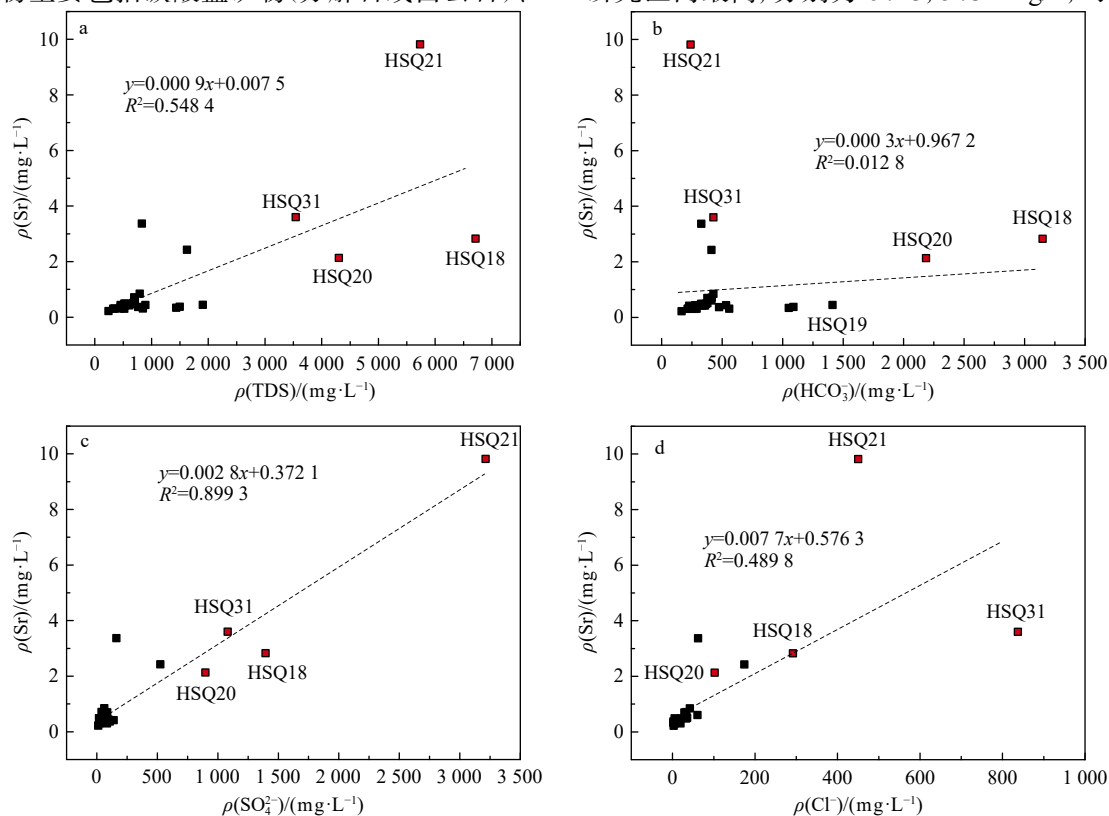


图4 研究区地下水Sr与TDS(a)、 HCO_3^- (b)、 SO_4^{2-} (c)以及 Cl^- (d)质量浓度相关关系图

Fig. 4 Correlation diagrams between the concentration Sr with TDS (a), HCO_3^- (b), SO_4^{2-} (c) and Cl^- (d) of groundwater concentrations in the study area

为咸水。高浓度的锂通常出现在干旱盆地的咸水湖中^[33-36],而湟水河所流经的西宁盆地便是古新世时期的咸水湖。从沉积学来看,西宁盆地古近系西宁组呈现由粗到细的沉积旋回,并在始新世晚期出现石膏盐的沉积,在盆地腹地尤其集中^[37]。野外钻孔资料表明,西宁组沉积厚度从昆仑山前至西宁盆地逐渐变薄,沉积物依次由砂砾岩到砂岩进而到泥岩以及含石膏泥岩过渡,分别对应了洪积扇沉积、盆地边缘的远端沉积和干旱咸水湖相沉积。当西宁组沉积时,拉脊山还未隆升,盆地面积较大且封闭,气候干旱,蒸发浓缩作用强,流域内大量盐类离子随地下水汇集至盆地腹地从而形成膏盐层,这种古咸水湖沉积环境必然给现代地下水提供了锂的来源,加上长期的水岩相互作用导致 HSQ18 和 HSQ21 地下水中具有较高浓度的锂。研究区内还有 2 个采样点 $\rho(\text{TDS})$ 值也较高,分别为 HSQ20($\rho(\text{TDS})$ 为 4302 mg/L) 和 HSQ31($\rho(\text{TDS})$ 为 3542 mg/L),但是其 $\rho(\text{Li})$ 均未达到界限浓度标准,这可能是由于这 2 处采样点含水层中缺乏富锂源岩。

3.2.3 偏硅酸

研究区地下水样品中,只有 HSQ09 和 HSQ33 偏硅酸质量浓度达到界限指标范围($\geq 25 \text{ mg/L}$),这 2 个样品均是地热水,温度分别为 38, 51℃,为研究区内次高和最高,其他地下水样品均为冷水。通常在地热水系统中,不同矿物中硅的溶解度随温度升高而升高,这也是为什么 HSQ09 和 HSQ33 样品中的偏硅酸浓度要明显比其他地下水样品高。岩性对地下水偏硅酸的影响主要表现在岩石地球化学条件和岩石风化机制 2 个方面,从岩石地球化学条件来看,岩石中铝硅酸盐矿物是水体偏硅酸的主要物质来源,硅酸盐矿物的类型、丰度和稳定性对偏硅酸的溶解和释放起着决定性作用。例如,石英(SiO_2)是一种非常稳定的矿物,在自然环境中不易发生化学风化,因此在含有较多石英的岩石(如花岗岩和片麻岩)中,偏硅酸的释放速率相对较慢。相反,含有较多非晶形 SiO_2 的岩石(如蛋白石)则更容易在化学风化过程中释放偏硅酸^[38]。从岩石风化机制来看,岩石风化机制通常分为物理风化(机械风化)、化学风化和生物风化,同时温度、pH 值和水岩比例等环境因素对岩石风化机制和铝硅酸盐矿物的溶解也有不同程度的影响,不同类型岩石的非晶质 SiO_2 含量不同,风化敏感程度不同,其对地下水可溶 SiO_2 的供给程度和速率亦存在差异^[39]。

结合实际地质背景分析,研究区侵入岩中包含

斜长石、单斜辉石(透辉石、普通辉石)和橄榄石(以镁橄榄石为主)等暗色矿物组成。流纹岩和流纹质凝灰岩主要组成矿物为斜长石、钾长石和石英。凝灰岩主要由火山角砾和凝灰物组成,火山角砾为流纹岩和流纹质熔结凝灰岩。花岗岩以富铝的酸性火山岩为主,主要矿物为钾长石、斜长石、石英、黑云母和角闪石。角闪-闪长岩中较易风化的辉石和斜长石含量较高,火山碎屑岩、陆源碎屑砂岩、花岗岩和片麻岩中斜长石和钾长石含量相对较高,碳酸盐岩矿物成分则以方解石和白云石为主。对研究区主要矿物组分的风化敏感度分析表明:石英是一种非常稳定的矿物,抵抗风化作用的能力很强,因此它的风化敏感度最低;斜长石、钾长石在风化过程中相对稳定,如在酸性条件下可以发生化学风化作用;黑云母在化学风化过程中相对容易分解,尤其是在酸性条件下;方解石、白云石风化敏感度相似,对化学风化非常敏感,尤其是在酸性条件下可以迅速溶解^[40-41]。因此,结合主要矿物组分的风化敏感度分析,区内碳酸盐岩相对最易风化,火成岩中玄武岩和角闪-闪长岩易风化程度最高,其次为火山碎屑岩和受化学组分再循环作用影响较大的陆源碎屑岩、变质片麻岩,钾长石含量较高的花岗岩相对较难风化。基岩中 SiO_2 含量平均值大小关系为花岗岩>陆源碎屑岩>火山碎屑岩>片麻岩>闪长岩>玄武岩>碳酸盐岩。

3.3 研究区地下水物质迁移模拟分析

为了进一步分析研究区从补给区到排泄区天然矿泉水的具体演化过程,本研究选择两条地下水径流路线,分别为湟水河以北 HSQ27→HSQ15→HSQ12 以及湟水河以南 HSQ02→HSQ10→HSQ20→HSQ18。在该水化学模型中,选取研究区地层中具有代表性的矿物作为水岩相互作用反应物,包括钠长石、钾长石、石膏、方解石、白云石、玉髓、石英、萤石、石盐、伊利石、高岭石、白云母、黄铁矿、天青石、菱锆矿、锂辉石和 $\text{CO}_2(\text{g})$ 。上述矿物的溶解反应方程式以及各反应的化学平衡常数均包含在 `llnl.dat` 数据库中,最终模拟结果见表 5, 6。

总体来看,在 HSQ27→HSQ15→HSQ12 流径上,地下水主要溶解的矿物为石膏、石盐和伊利石,这些矿物给地下水提供了 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 和 Cl^- 。而在 HSQ27→HSQ15 的路径上,方解石的溶解量(40.7 mol/L)几乎完全等于白云石的沉淀量(-40.7 mol/L),且伊利石的大量溶解(163 mol/L)也伴随了高岭石的大量沉淀(-138 mol/L)(表 5),这种变化也出现在 HSQ15→HSQ12 路径上,可以看出在

表 5 研究区 HSQ27→HSQ15→HSQ12 流径上水化学演化模拟结果

Table 5 Simulation results of hydrochemical evolution on the flow path HSQ27→HSQ15→HSQ12 in the study area

矿物名称	化学式	HSQ27→HSQ15	HSQ15→HSQ12
		浓度转移量/ (mol·L ⁻¹)	
钠长石	NaAlSi ₃ O ₈	1.81×10 ⁻³	-1.92×10 ⁻³
方解石	CaCO ₃	4.07×10 ¹	4.29×10 ¹
天青石	SrSO ₄	0	1.01×10 ⁻⁵
玉髓	SiO ₂	0	0
白云石	CaMg(CO ₃) ₂	-4.07×10 ¹	-4.29×10 ¹
萤石	CaF ₂	6.46×10 ⁻⁶	-3.09×10 ⁻⁵
石膏	CaSO ₄ ·2H ₂ O	7.10×10 ⁻⁵	3.80×10 ⁻³
石盐	NaCl	3.77×10 ⁻⁴	3.01×10 ⁻³
伊利石	K _{0.6} Mg _{0.25} Al _{1.8} Al _{0.5} Si _{3.5}	1.63×10 ²	1.72×10 ²
高岭石	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	-1.38×10 ²	-1.46×10 ²
白云母	KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂	1.84×10 ⁻³	-1.54×10 ⁻³
菱锆矿	SrCO ₃	-2.07×10 ⁻⁶	0
CO ₂	CO ₂	4.07×10 ¹	4.29×10 ¹
钾长石	KAlSi ₃ O ₈	-9.77×10 ¹	-1.03×10 ²
锂辉石	LiAlSi ₂ O ₆	1.44×10 ⁻⁶	1.21×10 ⁻⁶

表 6 研究区 HSQ02→HSQ10→HSQ20→HSQ18 流径上水化学演化模拟结果

Table 6 Simulation results of hydrochemical evolution on the flow path HSQ02→HSQ10→HSQ20→HSQ18 in the study area

矿物名称	化学式	HSQ02→HSQ10	HSQ10→HSQ20	HSQ20→HSQ18
		浓度转移量/ (mol·L ⁻¹)		
钠长石	NaAlSi ₃ O ₈	3.21×10 ⁻⁴	3.88×10 ⁻³	1.75×10 ⁻²
方解石	CaCO ₃	2.62×10 ⁻³	1.50×10 ⁻³	0
天青石	SrSO ₄	2.81×10 ⁻⁶	2.45×10 ⁻⁵	7.94×10 ⁻⁶
玉髓	SiO ₂	-7.60×10 ¹	-1.10×10 ²	0
白云石	CaMg(CO ₃) ₂	1.49×10 ⁻³	6.18×10 ⁻³	-9.58×10 ⁻³
萤石	CaF ₂	6.13×10 ⁻⁶	5.20×10 ⁻⁵	-2.27×10 ⁻⁵
石膏	CaSO ₄ ·2H ₂ O	1.28×10 ⁻⁴	9.36×10 ⁻³	5.20×10 ⁻³
石盐	NaCl	-1.04×10 ⁻⁴	2.89×10 ⁻³	5.40×10 ⁻³
伊利石	K _{0.6} Mg _{0.25} Al _{1.8} Al _{0.5} Si _{3.5}	0	0	7.24×10 ⁻²
高岭石	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	3.80×10 ¹	5.49×10 ¹	-8.69×10 ⁻²
白云母	KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂	-3.80×10 ¹	-5.49×10 ¹	1.69×10 ⁻²
菱锆矿	SrCO ₃	0	0	0
CO ₂	CO ₂	1.02×10 ⁻²	2.19×10 ⁻²	3.51×10 ⁻²
钾长石	KAlSi ₃ O ₈	3.80×10 ¹	5.49×10 ¹	-6.10×10 ⁻²
锂辉石	LiAlSi ₂ O ₆	9.88×10 ⁻⁷	1.73×10 ⁻⁵	4.79×10 ⁻⁵

湟水河以北从补给区到排泄区的路径上发生了明显的去白云石化和高岭石化的过程。需要注意的是,钠长石和白云母在 HSQ27→HSQ15 路径上是溶解过程,而在 HSQ15→HSQ12 路径上是沉淀过程,这说明地下水围岩性质在这 2 条路径上发生了显著的变化。对于地下水中的 Sr 而言,天青石的溶解是其主要贡献,这是因为在整条 HSQ27→HSQ15→HSQ12 流径上,天青石的溶解量为 1.01×10⁻⁵ mol/L,菱锆矿则发生沉淀过程,沉淀量为 2.07×10⁻⁶ mol/L,

消耗了地下水中的 Sr,因此水中富集的 Sr 应主要来源于天青石的溶解。同样地,地下水中的 Li 则主要来源于锂辉石的溶解,溶解量达到 2.65×10⁻⁶ mol/L。

而在湟水河以南的 HSQ02→HSQ10→HSQ20→HSQ18 流径上,地下水的化学演化与湟水河以北有很大不同。首先是石膏、石盐等易溶矿物的溶解量变大,使得 HSQ20 和 HSQ18 具有较高的 ρ(TDS)(表 2)。其次是在 HSQ02→HSQ10→HSQ20 流径上,方解石和白云石是共同溶解,给地下水同时输入

Ca 和 Mg, 而到了 HSQ20→HSQ18 流径上, 此时已不见方解石的溶解, 更多的是白云石的沉淀(表 6), 即去白云石化过程。在整条流径上, 天青石和锂辉石都保持着一定量的溶解, 不断给地下水输入 Sr 和 Li。

物质迁移模拟也验证了上文水化学特征以及界限指标的相关结论。首先, 3.1 节中地下水从补给区到排泄区, 水化学类型由 $\text{HCO}_3\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ 型向 $\text{SO}_4\text{-Na}$ 型转变, 这一变化通过模拟地下水与围岩矿物的反应得到验证: 石膏和石盐溶解, 以及方解石、白云石的沉淀作用导致了 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的浓度变化, 以及 Na^+ 、 SO_4^{2-} 的逐渐富集。其次, 3.2 节中讨论了地下水中界限指标锶、锂和偏硅酸的分布特征及其来源。对于 Sr, 模拟分析确认了天青石 (SrSO_4) 的溶解是地下水中 Sr 的主要来源, 与 3.2.1 节的讨论一致。模拟结果还显示, 石膏层或蒸发岩类矿物中可能富集含 Sr 矿物, 进一步证实了 Sr 的来源与围岩矿物的溶解有关。对于 Li, 3.2.2 节中提出, Li 的来源主要与古咸水湖沉积环境有关, 模拟分析中, 锂辉石 ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) 的溶解为地下水提供了 Li, 这与古咸水湖沉积环境中 Li 的富集相符合。

4 结 语

对研究区地下水物质迁移模拟的分析表明, 湟水河流域矿泉水的出现很大程度上是由古咸水湖沉积环境引起的。在地下水径流的过程中, 方解石的溶解往往伴随着去白云石化。始新世晚期沉积的易溶膏盐、石盐等矿物给地下水带来丰富的硫酸根和氯离子, 导致了地下水在水化学演化中出现了从 $\text{HCO}_3\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ 型向 $\text{SO}_4\text{-Na}$ 型转变的特征, 这一变化反映了地下水与围岩相互作用的增强, 以及硫酸盐和钠离子的逐渐富集。Sr 的主要来源是含锶矿物, 如天青石 (SrSO_4) 和菱锶矿 (SrCO_3)。模拟分析表明, 天青石在地下水流动过程中逐渐溶解, 从而为地下水贡献了较高浓度的 Sr, 同时由于 Sr 与 Ca 之间易发生原子互换, 导致石膏岩层中出现一定量的天青石矿物, 从而给地下水中输入了较高浓度的 Sr, 进而形成了锶矿泉水。Li 的来源也与古咸水湖沉积环境有关, 其中锂辉石 ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) 的溶解为地下水提供了 Li。偏硅酸界限指标仅有 2 个地热水采样点达标, 分析其与含非晶形 SiO_2 的岩石的风化及高温下的溶解有关。本研究揭示了湟水河流域矿泉水的水化学及相关界限指标的分布特征和成因机制, 通过水化学

逆向模拟明确了 Sr、Li 和偏硅酸等重要元素的来源和输入过程。这些发现不仅丰富了湟水河流域矿泉水水化学特征及界限指标来源的科学认识, 也为相关水资源的可持续管理和保护提供了实际指导。

所有作者声明不存在利益冲突。

The authors declare that no competing interests exist.

参考文献:

- [1] BODOR K, TOKOS B, BODOR Z, et al. Hydro-geochemical characterization of the main European mineral water brands[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2023, 122: 105438.
- [2] LI Y H, BIAN J M, LI J L, et al. Hydrochemistry and stable isotope indication of natural mineral water in Changbai Mountain, China[J]. *Journal of Hydrology (Regional Studies)*, 2022, 40: 101047.
- [3] 陈皓龙, 谢杰, 宋武元, 等. 安徽泾县榔桥镇马渡村饮用天然矿泉水成因及水化学特征研究[J]. *地下水*, 2023, 45(5): 50-52.
CHEN H L, XIE J, SONG W Y, et al. Study on the origin and the water chemical characteristics of drinking natural mineral water in Madu Village, Langqiao Town, Jing County, Anhui Province[J]. *Ground Water*, 2023, 45(5): 50-52. (in Chinese with English abstract)
- [4] 李云峰, 张庆, 周小平, 等. 安庆大别山区矿泉水化学特征及成因模式[J]. *华东地质*, 2021, 42(2): 193-201.
LI Y F, ZHANG Q, ZHOU X P, et al. Chemical characteristics and genetic model of mineral water in Dabie Mountain area of Anqing City[J]. *East China Geology*, 2021, 42(2): 193-201. (in Chinese with English abstract)
- [5] 祁泽学, 汪生斌, 李祥坤, 等. 柴达木盆地东缘天峻县阳陇沟天然饮用矿泉水成因分析[J/OL]. *宁夏大学学报(自然科学版)*: 1-6 [2025-03-05]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/64.1006.N.20230504.1505.016.html>.
QI Z X, WANG S B, LI X K, et al. Genetic analysis of natural drinking mineral water in Yanglonggou eastern of Qaidam Basin[J/OL]. *Journal of Ningxia University (Natural Science Edition)*: 1-6 [2025-03-05]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/64.1006.N.20230504.1505.016.html>. (in Chinese with English abstract)
- [6] TOMASCAK P B, WIDOM E, BENTON L D, et al. The control of lithium budgets in island arcs[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2002, 196(3/4): 227-238.
- [7] 党学亚, 顾小凡, 曾庆铭. 柴达木盆地矿泉水资源前景和开发利用条件[J]. *西北地质*, 2021, 54(3): 213-221.
DANG X Y, GU X F, ZENG Q M. Prospect, development and utilization of the mineral water resources in Qaidam Basin[J]. *North-western Geology*, 2021, 54(3): 213-221. (in Chinese with English abstract)
- [8] 刘延兵, 张彦林, 刘海生, 等. 甘肃省河西地区锶矿泉水富集分布规律和水质特征分析[J]. *城市地质*, 2023, 18(3): 112-117.
LIU Y B, ZHANG Y L, LIU H S, et al. Strontium mineral water enrichment, distribution and water quality characteristics in Hexi

- region of Gansu Province[J]. *Urban Geology*, 2023, 18(3): 112-117. (in Chinese with English abstract)
- [9] 侯利朋, 赵振, 王万平, 等. 青海海东地区矿泉水的形成条件及特征分析[J]. *地下水*, 2016, 38(5): 44-46.
HOU L P, ZHAO Z, WANG W P, et al. Formation conditions and characteristics of mineral water in Haidong area of Qinghai Province[J]. *Ground Water*, 2016, 38(5): 44-46. (in Chinese with English abstract)
- [10] 韦华鹏, 许伟林, 罗银飞, 等. 基于层次分析法的青海省矿泉水开发利用潜力评价[J]. *地下水*, 2022, 44(4): 1-4.
WEI H P, XU W L, LUO Y F, et al. Evaluation of the development and utilization potential of mineral water in Qinghai Province based on the analytic hierarchy process[J]. *Ground Water*, 2022, 44(4): 1-4. (in Chinese with English abstract)
- [11] 廖先远, 胡雨柔. 青海曲海天然饮用富锶型矿泉水形成机制分析[J]. *四川地质学报*, 2017, 37(4): 592-595.
LIAO X Y, HU Y R. Genetic mechanism for the Sr-rich mineral water in Quhai, Qinghai[J]. *Acta Geologica Sichuan*, 2017, 37(4): 592-595. (in Chinese with English abstract)
- [12] 杨小波, 张晓冬, 陈海斌, 等. 青海省大柴旦镇马海地区矿泉水水源地的水文地质特征分析[J]. *中国锰业*, 2018, 36(6): 75-77.
YANG X B, ZHANG X D, CHEN H B, et al. An analysis on hydrogeologic characteristics of mineral water source in Mahai area of Qinghai Province[J]. *China's Manganese Industry*, 2018, 36(6): 75-77. (in Chinese with English abstract)
- [13] 赵振, 陈惠娟, 罗银飞, 等. 青海玉树热水沟天然矿泉水形成条件及水质分析[J]. *地下水*, 2013, 35(6): 4-6.
ZHAO Z, CHEN H J, LUO Y F, et al. A study on the formation condition and quality analysis of natural mineral water in Reshuigou in Qinghai[J]. *Ground Water*, 2013, 35(6): 4-6. (in Chinese with English abstract)
- [14] XUE F, TAN H B, ZHANG X Y, et al. Contrasting sources and enrichment mechanisms in lithium-rich salt lakes: A Li-H-O isotopic and geochemical study from northern Tibetan Plateau[J]. *Geoscience Frontiers*, 2024, 15(2): 101768.
- [15] 巴瑞寿, 袁有靖, 李文斌, 等. 黄河流域化隆段天然矿泉水成因机理研究[J]. *人民黄河*, 2021, 43(增刊 1): 57-59.
BA R S, YUAN Y J, LI W B, et al. Study on genetic mechanism of natural mineral water in Hualong section of the Yellow River Basin[J]. *Yellow River*, 2021, 43(S1): 57-59. (in Chinese with English abstract)
- [16] APPELO C A J, POSTMA D. *Geochemistry, groundwater and pollution*[M]. Boca Raton: CRC Press, 2004.
- [17] 陈万利, 刘虹, 王惠东, 等. 安化县玉溪村地段矿泉水成因水文地球化学模拟分析[J]. *陕西水利*, 2023(10): 89-91.
CHEN W L, LIU H, WANG H D, et al. Hydrogeochemical simulation analysis of mineral water genesis in Yuxi Village, Anhua County[J]. *Shaanxi Water Resources*, 2023(10): 89-91. (in Chinese with English abstract)
- [18] 李义连, 王焰新, 周来茹, 等. 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*, 2002, 21(1): 32-36.
LI Y L, WANG Y X, ZHOU L R, et al. Hydrogeochemical modeling on saturation of minerals in groundwater: A case study at Niangziguan, northern China[J]. *Geological Science and Technology Information*, 2002, 21(1): 32-36. (in Chinese with English abstract)
- [19] 何家宝, 杨章贤. 砀山县浅层地下水盐分反向水文地球化学模拟研究[J]. *地下水*, 2021, 43(4): 56-58.
HE J B, YANG Z X. Reverse hydrogeological simulation study of shallow groundwater salinity in Dangshan County[J]. *Ground Water*, 2021, 43(4): 56-58. (in Chinese with English abstract)
- [20] 苏宏建, 杨瑞, 多晓松, 等. 承德市矿泉水资源分布规律及其形成的地球化学条件[J]. *化工矿产地质*, 2019, 41(1): 27-34.
SU H J, YANG R, DUO X S, et al. Distribution rules and geochemical conditions of mineral water resources in Chengde City[J]. *Geology of Chemical Minerals*, 2019, 41(1): 27-34. (in Chinese with English abstract)
- [21] 文美霞, 郑晓明, 周爱国. 湖北省饮用天然矿泉水分布特征与赋存规律研究[J]. *安全与环境工程*, 2020, 27(6): 13-22.
WEN M X, ZHENG X M, ZHOU A G. Study on the distribution characteristics and occurrence of drinking natural mineral water of Hubei Province[J]. *Safety and Environmental Engineering*, 2020, 27(6): 13-22. (in Chinese with English abstract)
- [22] 杨致萍, 宋晨, 金翔霖, 等. 贵州六盘水太阳沟天然矿泉水特征与成因分析[J]. *地下水*, 2020, 42(4): 22-23.
YANG Z P, SONG C, JIN X L, et al. Characteristics and cause analysis of natural mineral water in Liupanshui Taiyanggou, Guizhou Province[J]. *Ground Water*, 2020, 42(4): 22-23. (in Chinese with English abstract)
- [23] 李翠明, 彭红明, 毛绪美, 等. 地下水 H、O、C 同位素揭示的末次冰盛期以来青海东部岩溶发育响应[J]. *地球与环境*, 2023, 51(6): 583-592.
LI C M, PENG H M, MAO X M, et al. Response of karstification in eastern Qinghai since the last glacial maximum revealed by groundwater H, O and C isotopes[J]. *Earth and Environment*, 2023, 51(6): 583-592. (in Chinese with English abstract)
- [24] 胥彪. 晚中新世西宁盆地沉积演化及环境变化[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2017.
XU B. Sedimentary evolution and environmental changes in Xining Basin in Late Miocene[D]. Beijing: China University of Geosciences(Beijing), 2017. (in Chinese with English abstract)
- [25] 张海云, 马海州, 程怀德, 等. 青海上庄含碳酸岩杂岩体的地球化学特征及其地质意义[J]. *盐湖研究*, 2024, 32(2): 62-71.
ZHANG H Y, MA H Z, CHENG H D, et al. Geochemical characteristics and geological significance of the Shangzhuang carbonate complex, Qinghai[J]. *Journal of Salt Lake Research*, 2024, 32(2): 62-71. (in Chinese with English abstract)
- [26] 中华人民共和国国家卫生健康委员会, 国家市场监督管理总局. 食品安全国家标准饮用天然矿泉水检验方法: GB8538-2022[S]. 北京: 中国标准出版社, 2022.
National Health Commission of the People's Republic of China, State Administration for Market Regulation. Food safety national standard test methods for drinking natural mineral water: GB8538-2022[S]. Beijing: China Standard Press, 2022. (in Chinese)
- [27] 中华人民共和国国家卫生健康委员会, 国家市场监督管理总局.

- 食品安全国家标准饮用天然矿泉水: GB8537-2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- National Health Commission of the People's Republic of China, State Administration for Market Regulation. Food safety national standard for drinking natural mineral water: GB8537-2008[S]. Beijing: China Standard Press, 2008. (in Chinese)
- [28] 江峰, 吉勤克补子, 高峰, 等. 贵州省饮用天然矿泉水化学特征及锶型矿泉水分布规律[J]. 地下水, 2021, 43(2): 17-20.
- JIANG F, JI Q, GAO F, et al. Chemical characteristics and distribution law of strontium type natural mineral water for drinking in Guizhou Province[J]. Ground Water, 2021, 43(2): 17-20. (in Chinese with English abstract)
- [29] 苏春田, 罗飞, 杨杨, 等. 湖南新田富锶矿泉水形成机理浅析[J]. 中国矿业, 2019, 28(增刊 1): 347-348.
- SU C T, LUO F, YANG Y, et al. Analysis on the formation mechanism of strontium-rich mineral water in Xintian, Hunan Province[J]. China Mining Magazine, 2019, 28(S1): 347-348. (in Chinese with English abstract)
- [30] 杨文亮, 蒲秀超, 曹振东. 贵州纳雍县沙包镇下木村富锶矿泉水成因分析及开采量计算[J]. 矿产与地质, 2023, 37(4): 823-830.
- YANG W L, PU X C, CAO Z D. Origin analysis and mining quantity calculation of strontium-rich mineral water of Xiamu Village, Shabao Town, Nayong County, Guizhou[J]. Mineral Resources and Geology, 2023, 37(4): 823-830. (in Chinese with English abstract)
- [31] 李辉, 翟星, 刘硕, 等. 冀东都山地区富锶矿泉水锶的运移与赋存特征分析[J]. 科学技术与工程, 2021, 21(2): 458-464.
- LI H, ZHAI X, LIU S, et al. Analysis on the migration of strontium and occurrence characteristics of the strontium mineral water in Dushan area, eastern Hebei Province[J]. Science Technology and Engineering, 2021, 21(2): 458-464. (in Chinese with English abstract)
- [32] 刘硕, 马百衡, 翟星, 等. 华北克拉通北缘典型高锶花岗岩区域锶型矿泉水分布特征及成因[J]. 科学技术与工程, 2021, 21(5): 1721-1729.
- LIU S, MA B H, ZHAI X, et al. Distribution characteristics of strontium mineral water in the typical high-Sr granite area in the northern margin of the North China Craton[J]. Science Technology and Engineering, 2021, 21(5): 1721-1729. (in Chinese with English abstract)
- [33] DUGAMIN E J M, RICHARD A, CATHELINEAU M, et al. Groundwater in sedimentary basins as potential lithium resource: A global prospective study[J]. Scientific Reports, 2021, 11(1): 21091.
- [34] LI Y L, MIAO W L, HE M Y, et al. Origin of lithium-rich salt lakes on the western Kunlun Mountains of the Tibetan Plateau: Evidence from hydrogeochemistry and lithium isotopes[J]. Ore Geology Reviews, 2023, 155: 105356.
- [35] KESLER S E, GRUBER P W, MEDINA P A, et al. Global lithium resources: Relative importance of pegmatite, brine and other deposits[J]. Ore Geology Reviews, 2012, 48: 55-69.
- [36] 陈晨, 闫庆贺, 章荣清, 等. 锂的圈层循环与资源富集过程: 从高原盐湖到造山带伟晶岩[J]. 岩石学报, 2024, 40(2): 591-604.
- CHEN C, YAN Q H, ZHANG R Q, et al. Lithium mineralization in plateau brines and orogen pegmatites: A lithium cycling perspective[J]. Acta Petrologica Sinica, 2024, 40(2): 591-604. (in Chinese with English abstract)
- [37] 张亚峰, 姬丙艳, 沈骁, 等. 西宁盆地咸水湖相沉积型富硒土壤的形成机理及意义[J]. 物探与化探, 2023, 47(2): 470-476.
- ZHANG Y F, JI B Y, SHEN X, et al. Formation mechanisms and significance of saline-lacustrine Se-rich soils in the Xining Basin[J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2023, 47(2): 470-476. (in Chinese with English abstract)
- [38] BLOUNT C W, DICKSON F W. Water-rock interactions and the chemical evolution of a paleozoic groundwater system[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1971, 35(4): 401-419.
- [39] 何锦, 马雪梅, 邓启军, 等. 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, 2023, 50(6): 1887-1902.
- HE J, MA X M, DENG Q J, et al. Hydrochemical characteristics and formation mechanism of metasilicate mineral water in a Cenozoic basaltic aquifer in Zhangbei County, Hebei Province[J]. Geology in China, 2023, 50(6): 1887-1902. (in Chinese with English abstract)
- [40] 史乐, 李婷, 杜引鱼, 等. 准噶尔盆地西北缘 LQ 区石炭系火山岩风化壳储层分带性及勘探方向[J/OL]. 地质科技通报: 1-12[2025-01-24]. <https://link.cnki.net/doi/10.19509/j.cnki.dzkq.tb20240018>.
- SHI L, LI T, DU Y Y, et al. Formation mechanism and characteristics of Carboniferous volcanic buried hill reservoirs in the north-west margin of LQ area in Junggar Basin[J/OL]. Bulletin of Geological Science and Technology: 1-12[2025-01-24]. <https://link.cnki.net/doi/10.19509/j.cnki.dzkq.tb20240018>. (in Chinese with English abstract)
- [41] 冉倍, 杨向荣, 齐爽怡, 等. 早志留世华南扬子地区大陆风化作用与上升洋流演化及其对龙马溪组黑色页岩有机质富集的指示[J/OL]. 地质科技通报: 1-19. [2025-04-23]. <https://doi.org/10.19509/j.cnki.dzkq.tb20240678>.
- RAN B, YANG X R, QI S Y, et al. The evolution of continental weathering and upwelling in Early Silurian and the implications for the organic matter accumulations in the shales of Longmaxi Formation[J/OL]. Bulletin of Geological Science and Technology: 1-19[2025-04-23]. <https://doi.org/10.19509/j.cnki.dzkq.tb20240678>. (in Chinese with English abstract)

Summary for “湟水河流域矿泉水水化学分布特征及界限指标来源分析”

Characteristics of hydrochemical distribution and source analysis of threshold value elements of mineral water in Huangshui River catchment

HU Feng¹, DIAO Yushan^{2*}, HE Zhongqiang², HUANG Xin², DENG Bin¹,
LUO Anping¹, MENG Yue¹, ZHANG Ziyin¹

1. School of Environmental Studies, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430078, China;

2. Hydrogeology, Engineering Geology and Environmental Geology Survey, Key Laboratory of Hydrogeology and Geothermal Geology, Xining 810001, China

First author, E-mail: 1467364298@qq.com

* Corresponding author, E-mail: 1142712931@qq.com

Abstract: Natural mineral water is not only a valuable mineral resource but also an essential water source for surface water systems (e.g., wetlands and riparian zones), which are critical for maintaining biodiversity. A significant amount of strontium-rich mineral water has been discovered in the Huangshui River catchment, which originates in Haiyan and Huangyuan, Qinghai Province, with some springs also containing lithium and metasilicic acid. **[Objective]** However, studies on the genesis of threshold-value elements and the related hydrochemical evolution processes are limited. Furthermore, some sampling points have exceeded the threshold values, directly affecting the development and utilization of mineral water, presenting an urgent issue that needs to be addressed. **[Methods]** This study focuses on the Huangshui River catchment as a target area, employing hydrogeochemical and modeling methods to uncover the hydrochemical characteristics and genesis of mineral water. Spring samples from the catchment were collected to gain insights into the hydrogeochemical processes within the groundwater system of the Huangshui River catchment. **[Results]** Most groundwater samples in this study area meet the national drinking natural mineral water standards, with strontium concentrations exceeding 0.2 mg/L, and some samples are enriched with lithium and metasilicic acid. Hydrogeological results show that groundwater moving from the recharge area to the discharge area undergoes a transition in hydrochemical types, from $\text{HCO}_3\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ to $\text{SO}_4\text{-Na}$, which results from the dissolution of gypsum in groundwater. The relationships between Sr and major anions such as HCO_3^- , SO_4^{2-} , and Cl^- indicate that carbonates contribute minimally to the Sr concentration in groundwater. Instead, gypsum layers likely contain Sr-bearing minerals due to the ion exchange between Ca and Sr. These Sr-bearing minerals are responsible for the high Sr concentration in groundwater. The genesis of Li and Si in groundwater can be explained by the ancient salt lake sedimentary environment for lithium, and the dissolution of aluminosilicate minerals for metasilicic acid. Inverse modeling indicates that the groundwater primarily dissolves gypsum, rock salt, and illite, while the dissolution of azurite and lithium pyroxene contributes to the strontium and lithium concentrations in the northern catchment. The dissolution of gypsum and halite, combined with the dedolomitization process, leads to the high total dissolved solids (TDS) in the groundwater of the southern catchment. **[Conclusion]** The findings of this study provide a scientific basis for the exploration and preservation of mineral waters.

Key words: natural mineral water; threshold value element; hydrogeological mechanism; Huangshui River catchment; Qinghai Province

Received: 2024-02-14; Revised: 2024-05-15; Accepted: 2024-05-17

doi: [10.19509/j.cnki.dzkq.tb20240055](https://doi.org/10.19509/j.cnki.dzkq.tb20240055)