

DOI: 10.3724/EE.1672-9250.2024.52.067

CSTR: 32253.14.EE.1672-9250.2024.52.067

基于锶和氢氧同位素方法解析富锶矿泉水中锶的来源

徐昌乾¹, 何钟强^{2,3}, 刁玉山^{2,3}, 黄 鑫^{2,3,*}, 郭 静^{4,5}, 胡 峰¹,
罗安平¹, 张子茵¹, 张晓博⁶

(1.中国地质大学(武汉) 环境学院,武汉 430074; 2.青海省水文地质工程地质环境地质调查院,西宁 810001;
3.青海省水文地质及地热地质重点实验室,西宁 810001; 4.资源与生态环境地质湖北省重点实验室,湖北省地质局,武汉 430034;
5.湖北省地质环境总站,武汉 430034; 6.中国地质大学(武汉) 新能源学院,武汉 430074)

摘 要: 富锶矿泉水作为湟水河流域重要的饮用水源,其锶的富集机理以及不同锶来源的贡献率,是水文地球化学领域的重要研究内容。本文以湟水河流域为典型研究区,基于Pearson相关分析、因子分析和水化学分析研究手段,分析了区内典型富锶矿泉水中锶的分布特征,识别了锶的来源并揭示其在矿泉水形成过程中的富集机理;通过不同来源矿泉水的锶同位素建立了三元混合模型,计算了不同锶来源的贡献率。水化学分析结果表明, $\text{HCO}_3\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ 型矿泉水的主要组分来源于碳酸盐矿物和硅酸盐矿物的溶解;而 $\text{SO}_4\text{-Na}$ 、 $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Na}\cdot\text{Mg}\cdot\text{Ca}$ 、 $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ 以及 $\text{Cl-Na}\cdot\text{Mg}$ 型矿泉水中高浓度的锶则主要来源于蒸发岩类矿物的溶解。湟水河流域的古咸水湖沉积环境是富锶矿泉水形成的物质基础,大气降水为其提供了持续的补给,蒸发浓缩作用则为矿泉水的形成创造了有利条件,而岩石的风化和溶滤作用则是矿泉水中锶元素富集的主要水化学过程。基于锶同位素和锶浓度的三元混合模型表明碳酸盐端元和硅酸盐端元对于补给区矿泉水中锶的贡献占比均为40%~50%,蒸发岩类矿物的贡献占比则低于10%;随着矿泉水向排泄区运移,蒸发岩端元的贡献占比显著增大(>20%),矿泉水中锶浓度也相应急剧上升。本研究表明蒸发岩类矿物的溶解对矿泉水中Sr浓度及 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值具有显著影响,有效促进了矿泉水中锶的富集。这一发现为富锶矿泉水资源的形成机理提供了新的见解,同时也为优质矿泉水的保护与可持续开发利用提供了科学依据。

关键词: 富锶矿泉水;物源分析;Sr同位素;水化学;湟水河流域

中图分类号: P592 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9250(2025)04-0504-12

锶是维持人体生理功能必需的微量元素,能够增强人体骨骼代谢、软化血管、预防心血管疾病等,作为饮用水源的地下水是人体摄入锶的重要来源之一^[1]。根据《饮用天然矿泉水》(GB 8537—2008)标准,当地下水中 Sr^{2+} 浓度超过0.2 mg/L可被认为是富锶矿泉水^[2]。地下水中的锶主要受控于水岩相互作用,大气降水中含有极少量的锶,在其入渗至地下含水层的过程中会溶解围岩中的含锶矿物^[3],例如天青石(SrSO_4)和菱锶矿(SrCO_3)等,从而导致富锶矿泉水的形成。富锶矿泉水通常出现在碳酸盐岩含水层中,锶和钙在化学性质上的相似性导致碳酸盐矿物在形成过程中钙元素容易被锶替换,因此很多研究^[4-6]都报道了碳酸盐岩含水层中有较高含量的锶。值得注意的是,尽管硅酸盐矿物难溶于水,但是在花岗岩和碎屑岩裂隙水中也仍然能发现富锶

地下水^[7]。而在松散层孔隙水中,往往是碳酸盐矿物和蒸发岩类矿物为富锶矿泉水提供主要物质来源^[8]。富锶矿泉水中锶的地球化学起源解析是水文地球化学领域的一项核心研究课题,同时也是锶矿泉水勘查、评价和合理开发利用全链条工作的理论支撑^[9],因此,查明富锶矿泉水中锶的来源不仅有助于评估人类活动对地下水质量的影响,还能让我们深入理解地下水的演化过程,并掌握矿泉水资源的开发潜力,从而为矿泉水产业的健康发展提供科学依据。通过深入解析锶的水文地球化学起源,我们可以精确区分自然与人为因素对地下水锶含量及分布的贡献比例,这对于科学制定地下水保护策略、确保水资源的质量与安全具有重大的理论与实践意义。

稳定同位素是用于分析地下水锶来源的重要手段,例如水中锶同位素和氦、氧同位素^[10]。锶在自然界

收稿日期: 2024-08-13;改回日期: 2024-10-27

基金项目: 青海省地质矿产开发局局计划科研+生产项目[DCY2023SW01(SK)]。

第一作者简介: 徐昌乾(2001—),男,硕士研究生,主要从事水文地球化学方向的研究。email: 343971245@qq.com。

*通信作者: 黄 鑫(1987—),男,高级工程师,主要从事水文地质方向的研究工作。email: 532640607@qq.com。

© Editorial office of Earth and Environment. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license.

中有 ^{84}Sr 、 ^{86}Sr 、 ^{87}Sr 和 ^{88}Sr 四种同位素,在水文地质研究中,锶同位素通常是指 ^{87}Sr 和 ^{86}Sr 的比值,即 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$,其值与围岩年龄以及造岩矿物中的Rb/Sr比值有关^[11]。 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值的变化可以提供有关地下水演化和起源的信息,而这些信息很难通过单独研究水化学特征来获得。由于锶同位素在水环境中很少分馏,并且大气沉降的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值特征总是很快被岩石特征所取代,因此锶同位素可以作为示踪剂,识别含锶矿物溶解的水岩相互作用,进一步反映地下水的岩性来源和流动路径^[4]。目前关于锶的地球化学来源已经有很多研究,学者们通过水化学离子比、水文地球化学、地质构造等方法^[7,12-14],解析了不同水体(河流^[15-17]、雨水^[18-19]和地下水^[10,20-21])的混合来源和水文地球化学过程。水分子中的氢、氧同位素则由于其在水文地球化学过程中受到地下水补给、地表水蒸发作用、地表水—地下水相互作用等影响,可以很好地用于分析地下水的循环过程,并利用不同来源的氢、氧同位素组成差异特征来区分不同水源^[22]。一般情况下,水分子中的氢、氧同位素不会被单独使用,它往往是和其他稳定同位素(例如锶同位素)相结合,从而达到解析地下水物质来源的目的。

湟水河是西宁市内的主干河流,流域内发现有大

量富锶矿泉水。目前对于矿泉水富锶机理还没有形成统一认识,例如侯利朋等^[23]认为青海海东地区天然矿泉水中的锶主要来源于岩浆岩中的硅酸盐矿物溶解;巴瑞寿等^[24]则认为锶主要来源于寒武系地层和侵入岩中富锶矿物(斜长石、钾长石、角闪石和云母等)的共同溶解。实际上,富锶矿泉水的形成往往并非单一物源,地下水流系统复杂,流经的岩层多样,从而导致锶的来源也是多元的。且目前研究大多集中在锶矿泉水的水质评价、富集环境和水化学特征上^[4]。因此,本文通过采集流域内补给区、径流区和排泄区的地下水,利用多元统计方法分析其水化学分布特征,并结合氢氧同位素和锶同位素结果对研究区地下水不同来源的锶进行定性分析,从而揭示湟水河流域富锶矿泉水形成过程中所涉及的水文地球化学过程。该研究成果可为当地富锶矿泉水资源的可持续开发利用提供科学指导。

1 研究区水文地质概况

青海省湟水河位于青藏高原东北部,是黄河青海境内最大的一级支流,发源于海晏县包呼图山,自东南流经西宁市,在青海境内河长335.4 km,流域面积16 100 km²(图1),位于北纬36°02'~37°28',东经100°42'

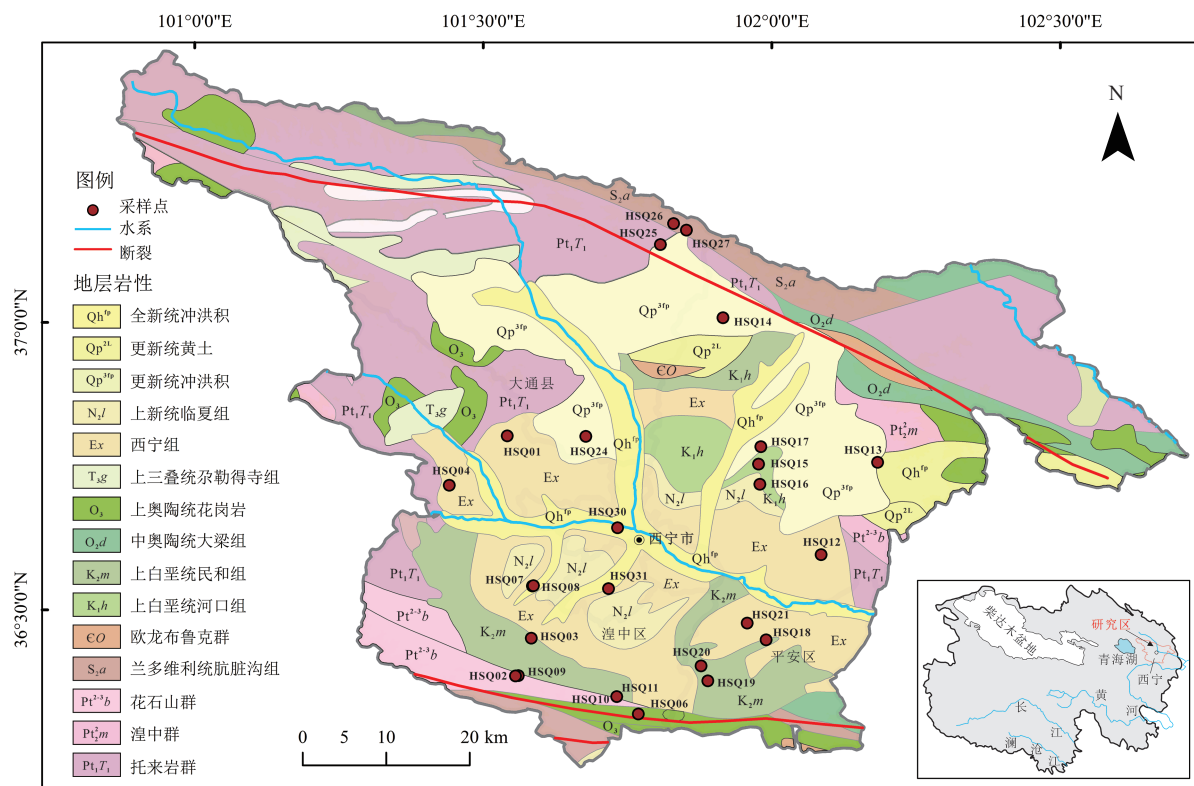


图1 青海省湟水河流域水文地质图及采样点分布

Fig. 1 Hydrogeologic map of Huangshui River catchment in Qinghai Province with the sampling site distribution

~103°01'之间,自东向西流经的区县包括海东市的民和回族土族自治县、乐都区、平安区和互助土族自治县,西宁市5区以及所辖湟源县和大通回族土族自治县以及海北藏族自治州的海晏县^[25]。

湟水河流域属于半干旱的高原大陆性气候,降水夏秋两季多,冬春两季少,季节变化很大。流域地势西高东低,受盆地、高山影响,气候垂直变化明显,且地域差异大^[26]。研究区处于大通山断裂带、拉脊山断裂带和达坂山断裂带之间,大量发育褶皱和断裂,且以山前的逆冲隐伏断裂为主^[27]。研究区所处的西宁盆地和周边山地基岩主要由震旦系、寒武系、奥陶系、志留系、三叠系岩层构成,岩性以千枚岩、灰岩、玄武岩、安山岩、碎屑岩、砂岩和板岩为主(图1)。另外,盆地内新生界地层主要为古近系西宁组和新近系贵德群,岩性以泥岩、粉砂岩为主,并有石膏层沉积,分布于盆地腹地的大部分地区。

地下水类型齐全,含水层有松散岩类孔隙水、碎屑岩类裂隙孔隙水、碳酸盐岩类裂隙溶洞水、基岩裂隙水和冻结层水五大地下水类型。湟水河流域内冻结层水分布范围很小,主要集中在海拔3 800 m以上基岩山区沟脑和分水岭一带。松散岩类孔隙水以潜水为主,分布于湟水河谷地带,含水层岩性以冲洪积砂砾卵石为主^[28]。基岩裂隙水主要赋存于元古界—中生界变质岩,以及各期侵入岩风化裂隙和构造裂隙中。碎屑岩类裂隙孔隙水的水力性质多为承压水或自流水,含水层岩性有砂砾岩、砂岩、泥岩、灰岩、煤系地层及火山岩等,主要分布在西宁盆地西、西南及中央部位,乐都以西湟水谷地和白沈家沟上游地段的古城附近。基岩裂隙水多数情况下水质好,矿化度低,一般小于0.5 g/L,水化学类型多为HCO₃-Ca和HCO₃-Ca·Mg型。裂隙溶洞水较广泛地赋存于侏罗纪前的灰岩、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,主要位于湟水河流域西宁—民和盆地外缘,分布于拉脊山中、西段和达坂山东段中高山区。

2 材料与方法

本研究采样布点策略遵循了水文地质学原理及地下水流动系统的动态特征,旨在全面和系统地覆盖湟水河及其支流区域。我们精心规划了采样点布局,确保从地下水的主要补给区(如代表性水样HSQ25和HSQ27)起始,贯穿活跃的径流区域(包括HSQ04、HSQ15、HSQ16、HSQ17和HSQ24等点),直至最终的排泄区(例如HSQ01、HSQ12和HSQ31),以此实现对整个流域地下水

循环路径的完整且代表性取样。此外,还特别注意到采样点需远离潜在的工业和农业污染源,以最大限度减少人为活动对样本的干扰,从而确保采样能够真实反映流域内地下水的自然状态与水质特征。于2023年11月在青海湟水河流域进行野外调查,共采集了地下水样品26件。除HSQ13为机井采集外,其余地下水样品采集主要来自天然泉水。样品的温度和pH采用美国Hach Sension2和Hach LDOTM HQ10便携式测定仪进行现场测量。采集的水样均通过0.22 μm滤膜进行过滤;阴、阳离子样品分别收集在500 mL和50 mL聚乙烯瓶中,并立即用优级纯HNO₃酸化至pH<2.0。所有样品处理后用Parafilm膜进行密封,立即在4℃冷藏保存直至分析。矿泉水中阳离子(Ca²⁺、K⁺、Mg²⁺和Na⁺等)采用美国IRIS Intrepid II XSP型ICP-AES进行测定,其检出限为10 μg/L,准确度<1%。阴离子(SO₄²⁻、Cl⁻和NO₃⁻)则采用美国DX-120离子色谱仪进行测定,其检出限为0.1 mg/L,准确度<5%。HCO₃⁻通过现场滴定测出。微量元素Sr采用美国Agilent 7800 ICP-MS进行测定,其检出限为0.01 mg/L,准确度<1%。所有样品的阴阳离子和微量元素测定均在中国地质大学(武汉)环境学院分析测试中心完成。样品的氢氧同位素和铈同位素均由中国地质科学院岩溶地质研究所进行测定,其中氢氧同位素的计算结果用维也纳标准平均海水(V-SMOW)的千分差来表示,δD的测试精度优于±0.1‰,δ¹⁸O的测试精度优于±0.05‰。⁸⁷Sr/⁸⁶Sr比值采用⁸⁷Sr/⁸⁶Sr=8.375 209进行指数归一化校正,测量误差(以2σ表示)为±0.000 006。表1列出了26个矿泉水样品的物理参数和水化学参数。

3 结果与讨论

3.1 富铈矿泉水化学特征

研究区样品pH介于6.41~8.12,TDS介于240~6 713 mg/L。根据研究区矿泉水的Durov图(图2)可知,矿泉水中主要的水化学类型为HCO₃-Ca·Mg、HCO₃-Ca和HCO₃-Mg,说明该地区地层中的碳酸盐矿物为矿泉水提供了主要物质来源。由表1可知,湟水河矿泉水的铈含量差异较大,介于0.22~9.82 mg/L,均超过了《饮用天然矿泉水》(GB 8537—2008)标准中对于铈矿泉水所设定的最低浓度要求(0.2 mg/L)。湟水河流域矿泉水含CO₂气极少,矿泉水资源丰富、水质优良、污染小,属于优质的天然富铈矿泉水^[29]。需要注意的是,研究区矿泉水中铈含量明显较高(>2 mg/L)的样品水化学类型有HCO₃-Mg·Ca、SO₄-Na、HCO₃·SO₄-Na·Mg·Ca、HCO₃·SO₄-Ca·Mg和Cl-Na·Mg型水,说明对于铈含量较

表1 青海省湟水河流域矿泉水水样品物理参数和水化学参数
Table 1 Physical and hydrochemical parameters of groundwater samples from the Huangshui River catchment in Qinghai Province

样品编号	采样点	经度	纬度	pH	t/℃	mg/L										Sr ²⁺	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SNOW}}$	
						TDS	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	%			%	
HSQ01	湟中区李家山镇饮用天然矿泉水	101°32'30"	36°48'09"	7.63	6	790	137	32.9	17.7	1.45	427	61.9	42	65.6	0.846	0.712 821	-51.1	-8.19	
HSQ02	湟中区	101°33'39.24"	36°23'7.9"	8.03	4	518	61.6	49.7	0.53	1.53	279	84.2	19.4	5.9	0.304				
HSQ03	湟中区	101°34'60"	36°27'32"	8.12	6	520	84.9	25.7	4.76	0.46	365	17.1	4.91	12.6	0.491				
HSQ04	湟中区	101°26'29"	36°43'10"	7.65	7	670	128	20.8	15.7	0.85	377	63.3	35.4	41.5	0.510	0.712 835	-50.7	-8.23	
HSQ06	湟中区田家寨镇阴坡村黑沟峡	101°46'08"	36°19'28"	6.86	11	846	135	53	3.84	2.47	559	82.4	2.53	2.71	0.311				
HSQ07	湟中西堡葛一村	101°35'7.29"	36°32'28.99"	7.81	9	455	59.6	34.9	4.68	2.05	278	44.4	11.4	14.4	0.442				
HSQ08	湟中西堡葛一村	101°35'13.98"	36°32'31.3"	7.85	9	458	58.8	37.1	6.41	2.19	284	39.6	10.8	13.2	0.387	0.714 085	-49.2	-8.18	
HSQ09	湟中区	101°33'21.9"	36°23'5.79"	6.77	38	1 904	330	91.6	9.49	2.35	1 412	34.8	7.07	0.748	0.448				
HSQ10	湟中区田家寨子沟峡	101°43'53.5"	36°20'56.6"	6.41	18.5	1 435	270	59.9	5.16	2.21	1 051	39.1	2.44	1.86	0.341				
HSQ11	湟中区田家寨子沟峡	101°43'53.4"	36°20'56.27"	6.41	15.5	1 496	269	61.1	6.34	2.47	1 090	39	2.46	0.772	0.380				
HSQ12	互助县红崖子沟米子弯	102°05'9.1	36°35'45.8"	7.40	9.5	1 624	162	81.9	187	18.7	412	524	174	47.9	2.432	0.712 742	-52.2	-8.21	
HSQ13	互助县佑宁寺矿泉水	102°11'0.79"	36°45'24.09"	7.60	6	516	93.8	23.5	2.84	3.08	228	139	7.45	0.557	0.417	0.708 888	-55.1	-8.80	
HSQ14	互助县南门峡镇西山根村	101°54'56.05"	37°00'29.35"	7.62	6	533	92.6	22	8.61	1.95	338	32.3	12.3	17	0.428				
HSQ15	互助县东山大庄村	101°58'38.21"	36°45'12.22"	7.96	6	541	57.1	25.5	51.6	3.06	326	41.9	21.3	14.4	0.49	0.711 247	-60.9	-9.10	
HSQ16	互助县东山大泉村	101°58'46"	36°43'06"	7.78	6	705	65.7	36.9	77.7	3.87	411	56.5	60.5	18.4	0.610	0.711 802	-66	-9.89	
HSQ17	互助县东山大泉村	101°58'53"	36°47'31"	7.64	6	696	84.1	34.9	42.4	3.38	415	39.2	33.6	49.1	0.711	0.711 096	-56.3	-8.64	
HSQ18	平安县冰岭山村	101°59'25.9"	36°26'51.9"	7.02	20~25	6 713	508	364	677	18.1	3 148	1394	292	0.016	2.827				
HSQ19	平安区佛岭饮用天然矿泉水	101°53'21.45"	36°22'35.08"	7.78	7	693	87.7	33.4	41.7	12	378	85.7	28.9	12.9	0.702	0.709 617	-50.6	-8.21	
HSQ20	平安区上尧村	101°52'40.00"	36°24'29"	7.17	7	4 302	720	150	155	43.8	2 185	898	102	0.016	2.135				
HSQ21	平安区洪水泉乡下马圈村	101°57'27.17"	36°28'36.75"	7.65	9.5	5 734	490	156	870	276	239	3212	450	56.1	9.818				
HSQ24	大通县景阳乡天然饮用矿泉水	101°40'40"	36°48'26"	7.57	7	662	123	20	23.7	3.55	344	74.3	33.1	43.7	0.479	0.712 688	-48.9	-7.88	
HSQ25	大通县向化乡下滩村	101°48'25.77"	37°8'7.8"	7.17	6	442	61.6	26.5	7.91	2.24	289	25.9	5.43	6.86	0.313	0.716 690	-50.3	-8.41	
HSQ26	大通县向化乡上滩村	101°49'48.51"	37°10'19.3"	7.70	5.5	322	47.7	20.8	3.94	1.82	217	20.2	3.58	4.43	0.307				
HSQ27	大通县药水庄天然饮用矿泉水	101°51'8.56"	37°9'38.26"	7.00	5	240	31	16.8	1.25	1.7	164	11.5	2.6	4.72	0.22	0.716 947	-51.6	-8.80	
HSQ30	西宁市共字桥	101°43'58.42"	36°38'33.48"	7.68	9	828	79.6	58.9	63.9	6.33	328	161	62.1	49.7	3.370				
HSQ31	城东区泉尔湾村	101°43'1.87"	36°32'13.06"	7.81	10	3542	214	302	497	10.5	427	1081	837	92.7	3.603	0.711 513	-48.6	-7.11	

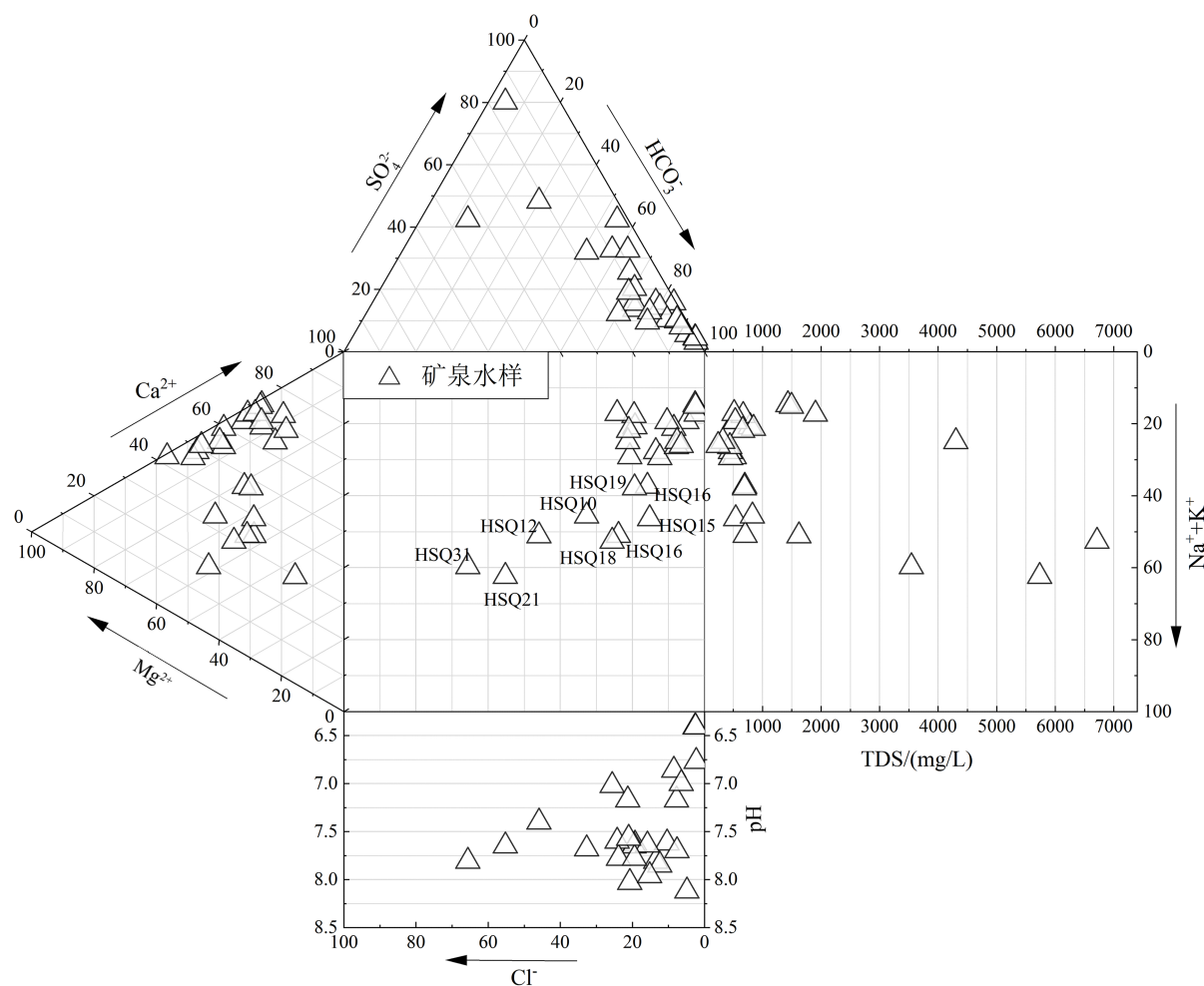


图2 研究区矿泉水Durov图

Fig. 2 Durov diagram of mineral water from the study area

高的矿泉水而言,锶的来源除了碳酸盐岩矿物溶解以外,还有蒸发岩类矿物和硅酸盐矿物的贡献。对矿泉水中化学组分的毫克当量比值分析可知,研究区大多数样品 $(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})/(\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-})$ 的比值在1左右(图3),表明矿泉水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 主要来自方解石、白云石和石膏的溶解,即大部分水样的水化学组分主要受碳酸盐岩和膏盐层的影响;另外,研究区水样中 $(\text{K}^++\text{Na}^+)/\text{Cl}^-$ 毫克当量比值接近于1(图3),说明矿泉水中 Na^+ 和 K^+ 主要来源为蒸发岩类矿物的溶解。

3.2 矿泉水锶的来源及其富集过程分析

3.2.1 锶来源分析

选取 Sr^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 和TDS等10个参数,以26个水样作为样本,对地下水水化学数据进行Pearson相关分析和因子分析,能判断地下水主要离子与锶元素的相关程度,揭示水质组分的可能来源^[21]。相关性分析结果表明(表2),湟水河流

域矿泉水中 Sr^{2+} 与 Na^+ 、 K^+ 和 SO_4^{2-} 呈显著的正相关关系($R^2>0.85$),与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 、TDS、 Cl^- 和 NO_3^- 的相关性较差($R^2<0.75$)。由表3旋转成分矩阵可得, Sr^{2+} 、 K^+ 、 SO_4^{2-} 和 Na^+ 可分为一类(成分1), Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 和TDS为一类(成分2), NO_3^- 和 Cl^- 单独为一类(成分3)。

成分1可认为是矿泉水受膏盐层和硅酸盐矿物溶解共同影响的结果,其代表性水样为HSQ12、HSQ18、HSQ20、HSQ21和HSQ31。这些水样点的普遍特征是 Sr^{2+} 含量都大于2 mg/L,相应的 SO_4^{2-} 、 K^+ 、 Na^+ 含量也都偏高。研究区所处的西宁盆地周边沉积物属于山前洪积扇沉积,从边缘到盆地腹地则逐渐表现为干旱咸水湖沉积,在古近纪时期由于气候炎热干旱以及强烈的蒸发作用,导致大量盐类离子汇聚到盆地腹地形成膏盐层。该地区在形成现代矿泉水的过程中,不断溶滤膏盐层中的石膏(CaSO_4)和芒硝($\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$)等矿物,表现出高TDS的矿泉水并且富含 Sr^{2+} 。不仅如此,在膏盐层中也

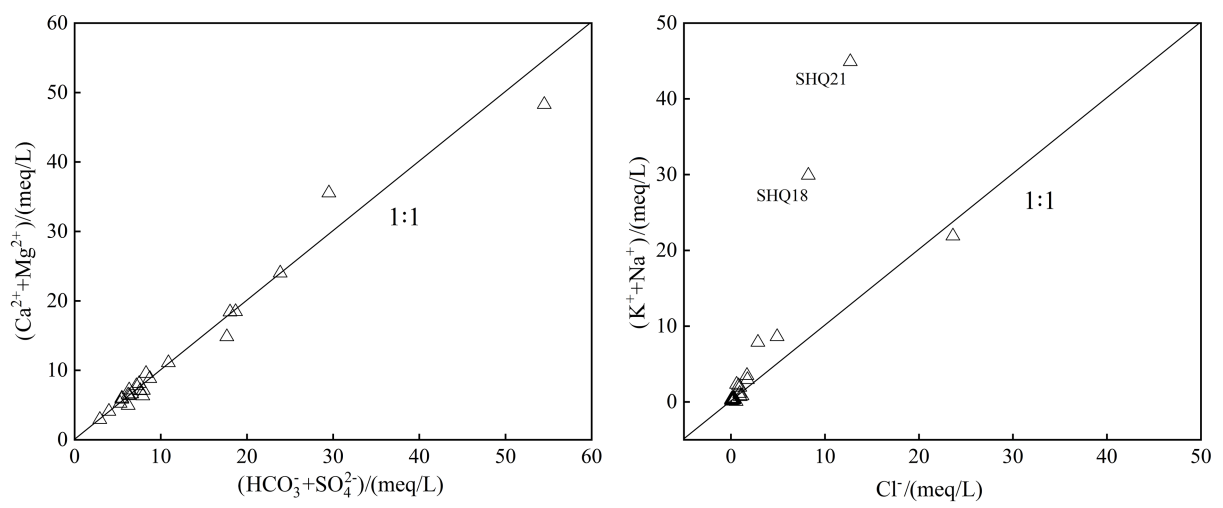


图3 研究区矿泉水中 $(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ 和 $(\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-})$ 、 K^++Na^+ 和 Cl^- 关系图

Fig. 3 Plot of $(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ vs $(\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-})$ and K^++Na^+ vs Cl^- milligram equivalent ratios in mineral water of the study area

表2 湟水河流域矿泉水化学组分相关矩阵

Table 2 Correlation matrix of chemical components in mineral water from the Huangshui River catchment										
参数	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-	Sr^{2+}	TDS
Ca^{2+}	1									
Mg^{2+}	0.669	1								
Na^+	0.612	0.815	1							
K^+	0.502	0.287	0.748	1						
HCO_3^-	0.788	0.683	0.373	-0.006	1					
SO_4^{2-}	0.666	0.656	0.948	0.904	0.270	1				
Cl^-	0.386	0.796	0.806	0.446	0.142	0.706	1			
NO_3^-	-0.057	0.233	0.382	0.268	-3.28	0.339	0.641	1		
Sr^{2+}	0.534	0.542	0.881	0.903	0.095	0.948	0.692	0.494	1	
TDS	0.872	0.891	0.901	0.608	0.711	0.868	0.671	0.150	0.734	1

表3 湟水河流域矿泉水化学旋转成分矩阵

Table 3 Chemical composition rotation matrix of mineral water in the Huangshui River catchment			
参数	成分1	成分2	成分3
K^+	0.991	0.046	0.094
Sr^{2+}	0.875	0.187	0.407
SO_4^{2-}	0.865	0.373	0.322
Na^+	0.690	0.494	0.477
HCO_3^-	-0.034	0.970	-0.166
Mg^{2+}	0.206	0.817	0.512
Ca^{2+}	0.468	0.804	-0.062
TDS	0.552	0.791	0.258
NO_3^-	0.196	-0.239	0.871
Cl^-	0.351	0.344	0.833

伴随有石盐(钠盐和钾盐)的溶解,从而为矿泉水提供 K^+ 。从表2可以看出, SO_4^{2-} 与 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 呈显著相关,表明研究区沉积物中石膏与芒硝、石盐矿物的伴生关系,且石膏为膏盐层中的主要矿物,而芒硝和石盐次之。相比于蒸发盐类,硅酸盐矿物较难溶于地下水,尽管如此,一些山区矿泉水(围岩为砂砾卵石)中也会溶解少量长石类矿物(钾长石或伊利石),从而为矿泉水中提供一定量的 Na^+ 和 K^+ ,例如水样HSQ25、HSQ26和HSQ27。

成分2可认为是矿泉水受碳酸盐岩溶解影响的结果。这一类矿泉水占研究区采样点的绝大多数,其代表性水样为HSQ03、HSQ06、HSQ07、HSQ09、HSQ10和HSQ11等。这一类矿泉水的特点是水化学类型均为

$\text{HCO}_3-\text{Ca}\cdot\text{Mg}$ 或 $\text{HCO}_3-\text{Mg}\cdot\text{Ca}$,TDS与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 呈显著正相关关系,但是所有水样 Sr^{2+} 浓度不会超过0.5 mg/L,且 Sr^{2+} 与这些化学组分相关性均较差或无相关关系。这说明研究区沉积地层中的铍含量背景值本身偏高,无论是在补给区还是排泄区,矿泉水中的铍浓度都是维持在一定水平,碳酸盐岩的溶解只会增加地下水中的主要化学组分,而不会增加水中的 Sr^{2+} 浓度。从前面成分1中的分析中可以看出,矿泉水中高浓度的 Sr^{2+} 均伴随高浓度的 SO_4^{2-} ,说明研究区碳酸盐岩主要为矿泉水提供主要化学组分来源,高浓度的 Sr^{2+} 则更多是由蒸发岩类矿物提供。

成分3中的 Cl^- 和 NO_3^- 可认为是蒸发岩类矿物溶解

的结果,代表性水样为HSQ01、HSQ15、HSQ16、HSQ17和HSQ19。这一类矿泉水的特点为 Cl^- 和 NO_3^- 浓度较高($\text{Cl}^- > 21.3 \text{ mg/L}$; $\text{NO}_3^- > 12.9 \text{ mg/L}$),同时 SO_4^{2-} 浓度较低(浓度范围为 $39.2 \sim 85.7 \text{ mg/L}$)。通常 Cl^- 和 NO_3^- 是作为人为活动污染的指示剂,然而研究区采样点周围人类活动较少,不见城市污水排放或工业活动,由此判断成分3中的矿泉水并非与人类活动有关,而是岩层中的蒸发岩类矿物溶解所致。与成分1中矿泉水不同,成分3的水样处于西宁盆地边缘,古沉积环境由腹地的咸水湖沉积逐渐向边缘演变为咸水-淡水湖相沉积,无石膏层沉积,同时第四系黄土和冲积物也会影响含水层围岩性质。因此,成分3矿泉水中的 Cl^- 和 NO_3^- 虽然来源于蒸发岩类矿物溶解,但并没有过多的石膏层提供高浓度的 SO_4^{2-} 。这类水样中的 Sr^{2+} 浓度范围为 $0.49 \sim 0.846 \text{ mg/L}$,略高于成分2中矿泉水,同样也说明了矿泉水中高浓度的 Sr^{2+} 主要来源于蒸发岩类矿物溶解,而非碳酸盐岩。

3.2.2 矿泉水锶富集过程

湟水河流域的古咸水湖沉积环境为现代矿泉水的形成提供了物质基础,大气降水从西宁盆地周围基岩山区入渗至地下,不断经历溶滤作用和阳离子交换作用,并逐渐向盆地腹地运移,湟水河是地下水的排泄途径之一,高原大陆性气候使得该地区干燥少雨,强烈的蒸发浓缩作用为高原盐湖的形成提供了有利条件。湟水河流域普遍存在富锶矿泉水,蒸发岩类、碳酸盐和硅酸盐矿物都是矿泉水中锶的物质来源,长期的水岩相互作用导致岩层中的锶不断溶解于地下水中,并最终通过蒸发浓缩形成富锶矿泉水。

Gibbs图可以定性地判断区域岩石风化、大气降水、蒸发浓缩作用等对地下水化学的影响程度^[30]。通

过Gibbs图可以简明直观地分析地下水化学形成过程中的主要控制因素,根据研究区矿泉水样离子测试结果绘制Gibbs图可知(图4),矿泉水样品在岩石风化场和蒸发场之间形成了一定的分布,表明研究区内矿泉水水化学进程中岩石风化作用占主导地位^[20],同时受到蒸发浓缩作用的影响,受大气降水的影响十分微弱。还有水样点(HSQ18和HSQ20)落于分布模型之外,可能受到阳离子交换作用或其他因素的影响。

阳离子交换作用广泛存在地下水环境中,是影响水化学组分的重要因素之一,常用 $\gamma(\text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{Cl}^-) / \gamma(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{HCO}_3^-)$ 比值评估其强度^[31]。研究区矿泉水比值呈较为显著负相关性(图5a), R^2 为0.98,表明存在阳离子交换作用。氯碱指数进一步识别锶含量以及揭示阳离子交换作用的方向^[32],CAI1和CAI2均为负值,即为正向阳离子交换^[33]。由研究区矿泉水氯碱指数关系图5b可知,大多数矿泉水发生正向阳离子交换,但少数采样点显示反向阳离子交换。在硅酸盐岩含水层,黏土矿物中 K^+ 、 Na^+ 与富含 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的地下水进行了离子交换,逐渐造成地下水中碱金属的积累。 Sr^{2+} 浓度与 K^+ 、 Na^+ 呈显著正相关性,且正向阳离子交换对 Sr^{2+} 的富集有一定的促进作用。

矿泉水 $\delta^{18}\text{O}$ 在 $-9.89\text{‰} \sim -7.11\text{‰}$ 之间,平均值为 $-8.43\text{‰} \pm 0.66\text{‰}$; δD 在 $-66\text{‰} \sim -48.6\text{‰}$ 之间,平均值为 $-53.19\text{‰} \pm 5.18\text{‰}$ 。全球大气降水线(GMWL)显示了氢和氧的平均降水量之间的关系,表达式为 $\delta\text{D} = 8\delta^{18}\text{O} + 10$ 。当地大气降水线参考青海湖流域的大气降水线以及湟水河流域冬季的地表水线,其方程分别为: $\delta\text{D} = 8.17\delta^{18}\text{O} + 16.2$ ^[34]; $\delta\text{D} = 7.84\delta^{18}\text{O} + 15.06$ ^[35]。研究区矿泉水 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 分布显示(图6a),拟合的线性方程为 $\delta\text{D} =$

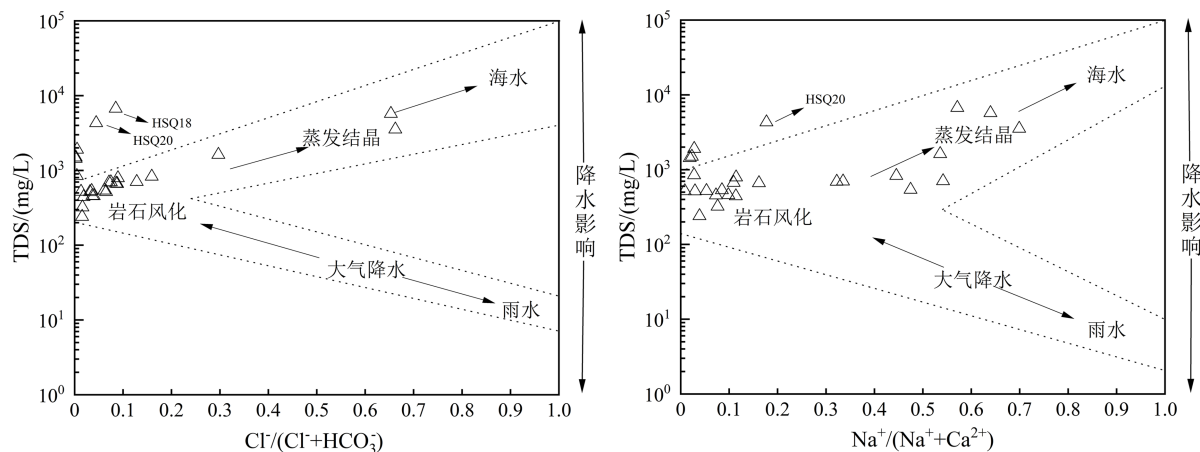


图4 湟水河流域矿泉水Gibbs图

Fig. 4 Gibbs diagram of mineral water from the Huangshui River catchment

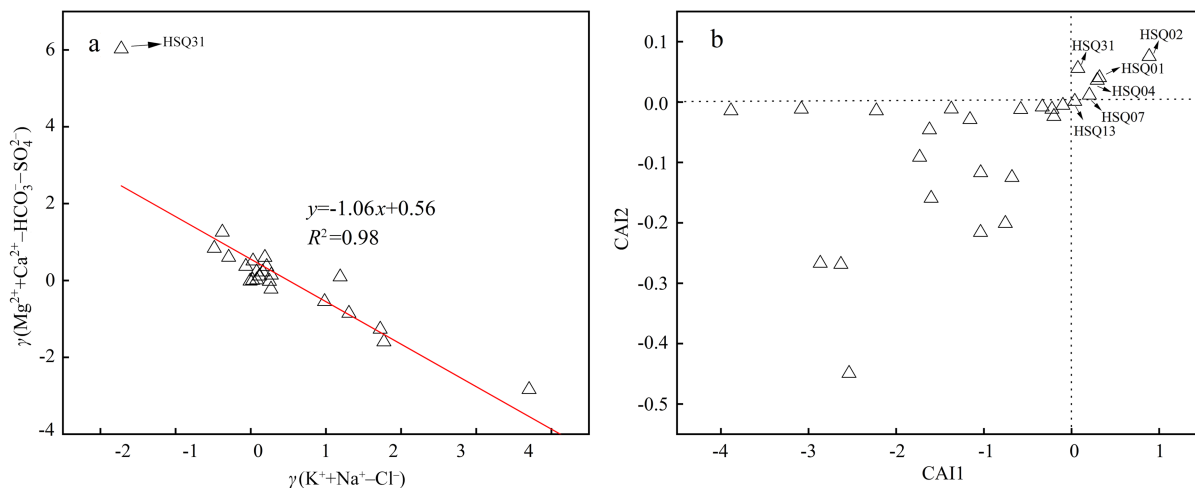


图5 湟水河流域矿泉水阳离子交换比值和氯碱指数关系图

Fig.5 Relationship between cation exchange ratios and chlor-alkali index in mineral water of the Huangshui River catchment

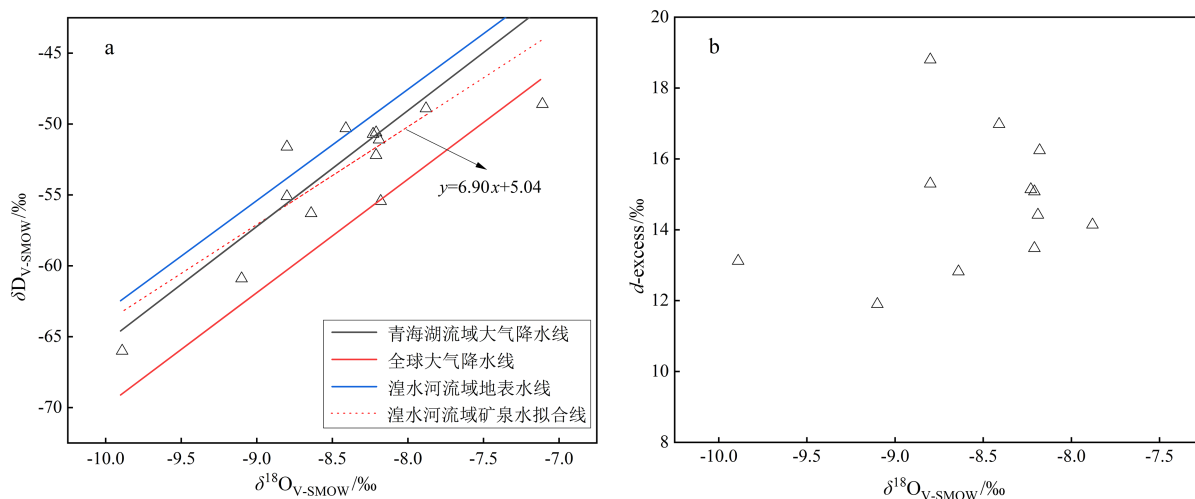
6.90 $\delta^{18}\text{O}+5.04$,其斜率值小于当地的大气降水线8.17,表明冬季矿泉水氢氧同位素组分的富集受到蒸发分馏的影响。矿泉水样品大都集中分布在当地的大气降水线附近,表明补给来源和大气降水密切相关,受蒸发作用影响显著^[36]。矿泉水的同位素数据基本分布于地表水线之下,这可能是当地降水直接入渗的结果,即研究区水样都是溶滤—渗入水。另外,从氘盈余特征($d\text{-excess}$,表达式为: $d\text{-excess}=\delta\text{D}-8\delta^{18}\text{O}$)角度来看(图6b),研究区矿泉水氘盈余全为正,介于8.28‰~18.8‰,平均值为 $14.28\text{‰}\pm 2.58\text{‰}$,波动幅度较大。这表明研究区矿泉水流动相对缓慢,在含水层中滞留时间较长。矿泉水的氘盈余值大都高于全球大气降水的平均氘盈余

值(10‰),表明局部地区蒸发水汽参与了水循环过程。湟水河流域冬季干燥寒冷,降水少,氢氧同位素蒸发作用强,导致氘盈余值的偏高。地下水的蒸发浓缩作用会使水分丢失,从而导致其中的化学组分相对富集。

3.3 矿泉水铯的端元分析及三元混合模型计算

3.3.1 铯混合的端元分析

自然界中为地下水铯提供物质来源的岩石主要包括蒸发盐岩、硅酸盐岩和碳酸盐岩^[29]。大量研究^[37-41]显示,全球范围内硅酸盐风化来源的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值为0.716~0.720,含钾矿物(如钾长石)的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值约为0.720;碳酸盐溶解来源的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 为0.706~0.709,均值为0.708;蒸发岩中 Sr^{2+} 的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值并没有一个明确一

图6 湟水河流域矿泉水 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 分布和氘盈余关系图Fig. 6 Distribution of $\delta^{18}\text{O}$ and δD and deuterium surplus in mineral water from the Huangshui River catchment

致的范围,本文锶的来源与石膏和芒硝等硫酸盐矿物有关,所以蒸发岩参考云南思茅盆地的蒸发岩(硫酸盐),其 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值^[40]为0.709 4~0.710 0。雨水在渗透到地下水系统时,通过与土壤和岩石的相互作用,的确可以改变其初始锶含量和同位素特征。但雨水中锶含量在10~50 $\mu\text{g}/\text{L}$ 之间^[42],对地下水锶的贡献微乎其微,大气降水不能为地下水中的锶提供有效来源。

溶解(风化)等自然过程不会分馏锶同位素,这代表地下水流经不同岩石发生相互作用时, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 可以被认为保守的示踪剂,由此产生的特征取决于岩石溶解于水中锶的浓度。本文通过 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和 Sr/X 比值之间的关系来追踪地下水中锶的来源^[4]。碳酸盐矿物溶解或硅酸盐矿物风化是地下水中锶的来源,可以采用 Sr/Na 比值加以区分,碳酸盐矿物是由于 Sr 丰富而 Na 缺乏进而产生较高的 Sr/Na ,硅酸盐矿物是由于 Na 富集而产生较低的 Sr/Na 。 Sr/Ca 比值也可以用于追踪地下水中锶的来源。对研究区矿泉水水样进行 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 分析, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值范围为0.708 9~0.716 8,其平均值为0.712 5 $\pm$ 0.002 4。图7绘制了 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 与 Sr/Na 、 Sr/Ca 的三维散点图,碳酸盐矿物来源的矿泉水具有较高的 Sr/Na 、较低的 Sr/Ca 和较低的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值,如HSQ13,硅酸盐矿物来源的矿泉水有着较低的 Sr/Na 、较高的 Sr/Ca 和较高的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$,如HSQ25和HSQ27。而蒸发岩类矿物来源的矿泉水处于两者之间,有着较低的 Sr/Na 、中等的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值,如HSQ31。因此,可将HSQ13作为碳酸盐矿泉水端元,HSQ27作为硅酸盐矿泉水端元,HSQ31作为蒸发岩类矿泉水端元。

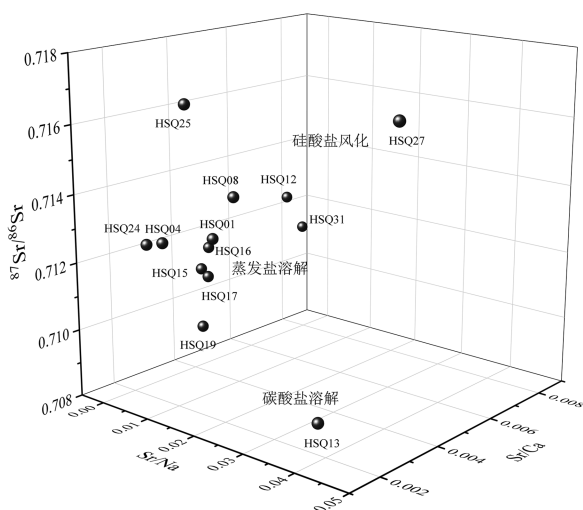


图7 矿泉水样 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 与 Sr/Na 、 Sr/Ca 关系图

Fig. 7 Relationship between $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and Sr/Na , Sr/Ca in mineral water

3.3.2 锶来源的三元混合模型计算及分析

从上述分析中可知,蒸发岩类、碳酸盐和硅酸盐矿物分别是研究区矿泉水中锶的3种物质来源,为了分析每个矿泉水样品中各来源对锶的贡献,需要根据矿泉水的锶浓度和 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值建立了一个三元混合模型^[43],其表达式如下:

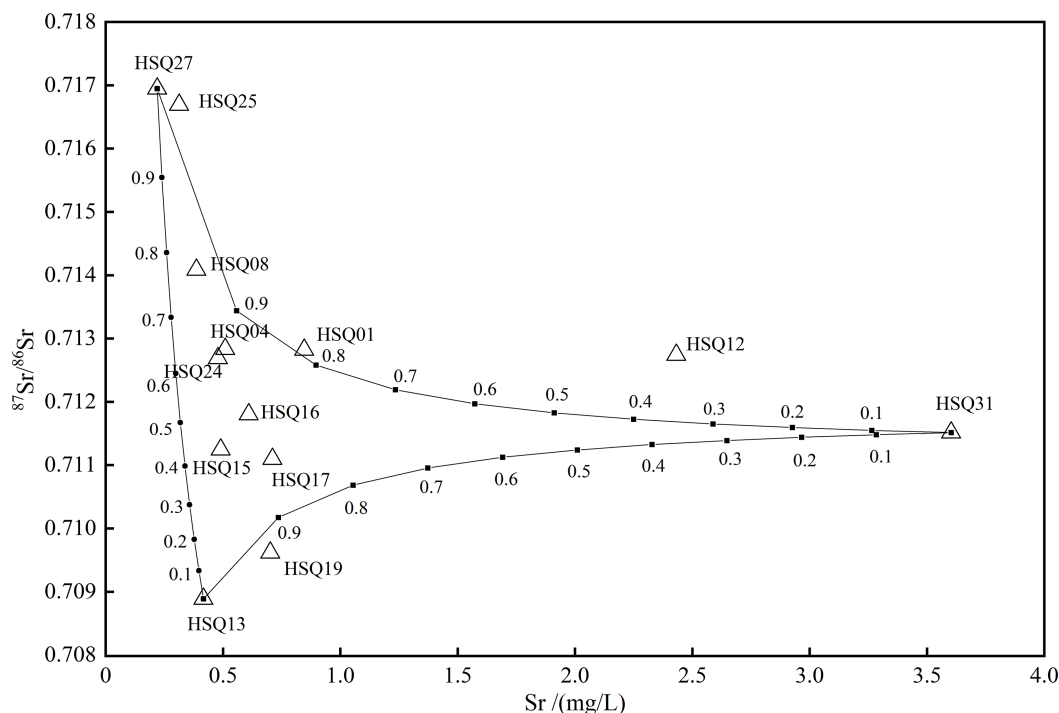
$$\beta_A = \beta_B \times \gamma_B + \beta_C \times \gamma_C + \beta_D \times \gamma_D \quad (1)$$

$$\alpha_A = \alpha_B \times \frac{\beta_B \times \gamma_B}{\beta_A} + \alpha_C \times \frac{\beta_C \times \gamma_C}{\beta_A} + \alpha_D \times \frac{\beta_D \times \gamma_D}{\beta_A} \quad (2)$$

$$\gamma_B + \gamma_C + \gamma_D = 1 \quad (3)$$

式中, α 表示为 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, β 表示为 Sr^{2+} 浓度, γ 代表矿泉水中端元B、C以及D的混合比例, β_A 代表混合之后溶液中 Sr^{2+} 浓度。

在该模型中,HSQ13、HSQ27和HSQ31分别作为3个矿泉水端元,计算结果如图8。水样HSQ27作为硅酸盐矿泉水端元,具有低 Sr^{2+} 浓度和高 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值的特征,与此类似的还有HSQ25,这2个水样均采集于大通回族土族自治县向化乡,海拔接近3 000 m,属于地下水补给区,泉口出露围岩均为砂砾卵石,其较低的溶解度导致TDS值和 Sr^{2+} 浓度均较低。随着矿泉水往排泄区运移,逐渐有碳酸盐端元和蒸发岩端元水的混入,代表性水样为HSQ04、HSQ15、HSQ16、HSQ17和HSQ24。就矿泉水中锶的贡献而言,HSQ04和HSQ24受到硅酸盐端元的混合比例大约为70%~80%,碳酸盐端元的混合比例大约为20%,而蒸发岩端元的混合比例则低于10%;HSQ15、HSQ16和HSQ17因为更接近排泄区,矿泉水运移距离长,因此其硅酸盐端元混合比例为40%~50%,碳酸盐端元混合比例为40%~50%,蒸发岩端元的混合比例低于10%。当矿泉水运移至排泄区(古咸水湖沉积环境),此时地下水 Sr^{2+} 浓度急剧升高, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值趋近于0.711 5,说明蒸发岩端元对于地下水 Sr^{2+} 浓度有显著影响。例如HSQ01,该水样为硅酸盐端元和蒸发岩端元的二元混合,且蒸发岩端元的混合比例仅为18%左右,其锶浓度便从0.220 mg/L上升至0.846 mg/L,而 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值从0.716 7下降至0.712 8。与此类似的还有HSQ19,蒸发岩端元的混合比例尽管低于10%,该样品的锶浓度和 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值便有了较为明显的升高。上述分析表明,湟水河流域矿泉水中锶的富集过程主要受到蒸发岩类矿物溶解的影响,尽管大多数矿泉水的水化学类型表现为 $\text{HCO}_3\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ 型,但少量的蒸发岩端元混合也能导致矿泉水中 Sr 浓度和 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值显著变化。

图8 基于 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值与 Sr^{2+} 关系的矿泉水三元混合模型Fig. 8 A ternary mixing model for mineral water based on the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio and Sr^{2+} relationship

4 结论

在湟水河流域水文地质背景的基础上,运用水化学方法和锶同位素分析相结合的方法,探讨了矿泉水中锶的来源及其水化学特征,并采用三元混合模型方法计算了地下水Sr的混合来源比例,结果表明:

1) 湟水河流域富锶矿泉水分布广泛, Sr浓度为0.22~9.82 mg/L, 达到了国家饮用天然矿泉水锶含量标准, 属于优质的天然锶型矿泉水, 锶的来源除了碳酸盐岩矿物溶解以外, 还有蒸发岩类矿物和硅酸盐矿物的贡献。碳酸盐岩是矿泉水主量化学组分的主要供给源, 而蒸发岩类矿物则是高浓度 Sr^{2+} 的主要来源。在研究区域内, 富锶矿泉水还会溶解微量的长石类矿物, 包括钾长

石或伊利石等, 进而引入一定量的 Na^+ 和 K^+ 。

2) 湟水河流域的古咸水湖沉积环境为现代矿泉水的形成提供了物质基础, 岩石风化和溶滤作用是研究区水化学特征的主要控制因素, 而矿泉水 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 的分布特征则表明研究区存在一定的蒸发浓缩作用, 从而使矿泉水进一步富集锶。

3) 蒸发岩类、碳酸盐和硅酸盐矿物分别是研究区矿泉水中锶的3种物质来源, 三元模型计算结果表明, 湟水河流域矿泉水中锶的富集过程主要受到蒸发岩类矿物溶解的影响。就矿泉水中锶的贡献而言, 少量的蒸发岩端元混合导致矿泉水中Sr浓度和 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值发生显著变化。

参考文献

- [1] 张彦林, 丁宏伟, 付东林, 等. 甘肃省锶矿泉水的富集环境及其形成机理研究[J]. 中国地质, 2020, 47(6): 1688–1701.
- [2] 陆石基, 周宏, 刘伟, 等. 秭归岩溶流域锶的分布特征与富集规律[J]. 中国地质, 2021, 48(6): 1865–1874.
- [3] 刘庆宣, 王贵玲, 张发旺. 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, 2004, 31(6): 19–23.
- [4] Li Y, Bian J, Xu P, et al. Hydrochemistry and strontium isotope fingerprints of solute sources and CO_2 consumption in Changbai Mountain area, Northeast China[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2023, 30(40): 91929–91944.
- [5] Pu J, Yuan D, Zhang C, et al. Tracing the sources of strontium in karst groundwater in Chongqing, China: a combined hydrogeochemical approach and strontium isotope[J]. Environmental Earth Sciences, 2012, 67(8): 2371–2381.
- [6] Török A I, Moldovan A, Tănăsescu C, et al. Sr isotope, major, and trace element signatures in karst groundwaters[J]. Water, 2023, 15(7): 1431.
- [7] Jacobson A D, Wasserburg G J. Anhydrite and the Sr isotope evolution of groundwater in a carbonate aquifer[J]. Chemical Geology, 2005, 214(3/4): 331–350.

- [8] Chen J, Wu X, Zhao J, et al. Hydrochemical characteristics, controlling factors and strontium enrichment sources of groundwater in the Northwest Plain of Shandong Province, China[J]. *Water*, 2024, 16(4): 550.
- [9] 朱雪芹, 刘文波, 李志明, 等. 承德地区天然含锶矿泉水空间分布及特征分析[J]. *水文地质工程地质*, 2020, 47(6): 65–73.
- [10] Wang B, Qin X, Ren E, et al. Geochemical characteristics and formation mechanisms of the geothermal waters from the Reshui Area, Dulan of Qinghai, China[J]. *Water*, 2023, 15(17): 3084.
- [11] 刘静, 季宏兵. 锶及其同位素在环境地球化学研究中的应用[J]. *首都师范大学学报(自然科学版)*, 2008, 29(4): 67–73.
- [12] Dun W, Jian W, Chao W, et al. Identification and prediction of mixed water sources in adjacent limestone aquifers based on conventional hydrochemistry and strontium isotopes[J]. *Journal of Earth System Science*, 2024, 133(1): 44.
- [13] Ma F, Chen J, Chen J, et al. Hydrogeochemical and isotopic evidences of unique groundwater recharge patterns in the Mongolian Plateau[J]. *Hydrological Processes*, 2022, 36(5): e14554.
- [14] 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.
- [15] Zhang H, Jiang X W, Li G, et al. Geological carbon cycle in a sandstone aquifer: evidence from hydrochemistry and Sr isotopes[J]. *Journal of Hydrology*, 2023, 617: 128913.
- [16] Sharma A, Kumar K, Laskar A, et al. Oxygen, deuterium, and strontium isotope characteristics of the Indus River water system[J]. *Geomorphology*, 2017, 284: 5–16.
- [17] Yoshimura T, Wakaki S, Kawahata H, et al. Stable strontium isotopic compositions of river water, groundwater and sediments from the Ganges-Brahmaputra-Meghna River System in Bangladesh[J]. *Frontiers in Earth Science*, 2021, 9: 592062.
- [18] Xu Z, Han G. Chemical and strontium isotope characterization of rainwater in Beijing, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2009, 43(12): 1954–1961.
- [19] Han G, Tang Y, Wu Q, et al. Chemical and strontium isotope characterization of rainwater in karst virgin forest, Southwest China[J]. *Atmospheric Environment*, 2010, 44(2): 174–181.
- [20] 陈京鹏, 吴晓华, 蒋书杰, 等. 山东省平度北部富锶地下水水化学特征及形成机制[J]. *环境科学学报*, 2023, 43(5): 69–78.
- [21] 孙厚云, 毛启贵, 卫晓锋, 等. 哈密盆地地下水系统水化学特征及形成演化[J]. *中国地质*, 2018, 45(6): 1128–1141.
- [22] 刘闻明, 李征. 基于氢氧稳定同位素的地下水循环研究进展[J]. *黑龙江环境通报*, 2024, 37(1): 13–15.
- [23] 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.
- [24] 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(S1): 57–59, 63.
- [25] 赵串串, 杨晓阳, 张凤臣, 等. 基于生态足迹分析的青海湟水河流域可持续发展能力[J]. *干旱区研究*, 2009, 26(3): 326–332.
- [26] 马建华. 湟水水系逐月径流预报方案[J]. *甘肃水利水电技术*, 2003, 39(4): 281–282, 299.
- [27] 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.
- [28] 刘青. 青海东部平安盆地地下水化学特征[D]. 石家庄: 河北地质大学, 2018.
- [29] 祁泽学, 汪生斌, 刘魁, 等. 昆仑山北坡黑刺沟大型天然矿泉水成因分析[J]. *盐湖研究*, 2024, 32(3): 21–31.
- [30] Gibbs R J. Mechanisms controlling world water chemistry[J]. *Science*, 1970, 170(3962): 1088–1090.
- [31] 冯建国, 鲁统民, 高宗军, 等. 新泰市地下水水化学特征及成因探讨[J]. *山东科技大学学报(自然科学版)*, 2020, 39(1): 11–20.
- [32] Schoeller H. Qualitative evaluation of groundwater resources (in methods and techniques of groundwater investigation and development)[J]. *Water Research*, 1967, 33(1): 44–52.
- [33] 崔佳琪, 李仙岳, 史海滨, 等. 河套灌区地下水化学演变特征及形成机制[J]. *环境科学*, 2020, 41(9): 4011–4020.
- [34] 吴华武, 李小雁, 赵国琴, 等. 青海湖流域降水和河水中 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 变化特征[J]. *自然资源学报*, 2014, 29(9): 1552–1564.
- [35] 刘思好, 刘盈斐, 王坤, 等. 水库与城市建设对湟水河流域氢氧同位素特征的影响[J]. *人民长江*, 2022, 53(4): 53–58, 72.
- [36] 廖驾, 朱振华, 彭毅, 等. 湘西北地区岩溶地下水水化学与氧同位素特征分析[J]. *中国岩溶*, 2023, 42(3): 425–435, 481.
- [37] 欧阳波罗, 刘声凯, 赵凯. 桃源县矿区地下水同位素特征分析[J]. *世界有色金属*, 2020(10): 200–201.
- [38] Bao Y, Pang Z, Huang T, et al. Chemical and isotopic evidences on evaporite dissolution as the origin of high sulfate water in a karst geothermal reservoir[J]. *Applied Geochemistry*, 2022, 145: 105419.
- [39] Qian K, Sun H, Li J, et al. Strontium isotopes as tracers for water-rocks interactions of groundwater to delineate iodine enrichment in aquifer of Datong Basin, northern China[J]. *Applied Geochemistry*, 2023, 158: 105783.
- [40] Shen L, Wang L, Liu C, et al. Sr, S, and O isotope compositions of evaporites in the Lanping-Simao Basin, China[J]. *Minerals*, 2021, 11(2): 96.
- [41] Du S, Zheng M, Lü Y, et al. Origin of halite in the Lanping-Simao Basin, Southeastern Tibetan Plateau, China: evidence from Sr and Cl isotopes[J]. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 2022, 96(6): 2028–2039.
- [42] Brown S T, Kennedy B M, DePaolo D J, et al. Ca, Sr, O and D isotope approach to defining the chemical evolution of hydrothermal fluids: example from Long Valley, CA, USA[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 122: 209–225.
- [43] Santoni S, Huneau F, Garel E, et al. Strontium isotopes as tracers of water-rocks interactions, mixing processes and residence time indicator of groundwater within the granite-carbonate coastal aquifer of Bonifacio (Corsica, France)[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 573: 233–246.

Tracing the Origins of Strontium in Strontium-rich Mineral Water Using Strontium, Hydrogen and Oxygen Isotope Analysis

XU Changqian¹, HE Zhongqiang^{2,3}, DIAO Yushan^{2,3}, HUANG Xin^{2,3,*}, GUO Jing^{4,5}, HU Feng¹,
LUO Anping¹, ZHANG Ziyin¹, ZHANG Xiaobo⁶

(1. School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China;

2. Hydrogeology, Engineering Geology and Environmental Geology Survey, Qinghai Province, Xining 810001, China;

3. Key Laboratory of Hydrogeology and Geothermal Geology, Qinghai Province, Xining 810001, China;

4. Hubei Key Laboratory of Resources and Eco-Environment Geology, Hubei Geological Bureau, Wuhan 430034, China;

5. Geological Environmental Center of Hubei Province, Wuhan 430034, China;

6. School of Sustainable Energy, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: Strontium-rich mineral water is an important drinking water source in the Huangshui River basin. Therefore, understanding the enrichment mechanism of strontium (Sr) and the contribution of different Sr sources is a key topic in hydrogeochemistry. Using the Huangshui River basin as a case study, this paper analyzed the distribution of Sr in typical Sr-rich mineral water within the area, aiming to identify the sources of Sr and to uncover its enrichment mechanism during mineral water formation. Based on pearson correlation, factor, and hydrochemical analysis, a three-component mixing model was developed using Sr isotopes from different mineral water sources to estimate the contribution of different Sr sources. The results of hydrochemical analyses indicate that the primary constituents of $\text{HCO}_3\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ type mineral water are derived from the dissolution of carbonate and silicate minerals. Conversely, the elevated Sr concentrations in $\text{SO}_4\text{-Na}$, $\text{HCO}_3\cdot\text{SO}_4\text{-Na}\cdot\text{Mg}\cdot\text{Ca}$, $\text{HCO}_3\cdot\text{SO}_4\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$, and Cl-Na-Mg type mineral water are predominantly attributed to the dissolution of evaporite minerals. Generally, the ancient saline lake sediments in the Huangshui River basin provide the foundational materials for the formation of Sr-rich mineral water. Atmospheric precipitation serves as a continuous recharge source, while evaporation and concentration create favorable conditions for the formation of mineral water. Meanwhile, the weathering and leaching of rocks are the main hydrochemical processes to enrich Sr in mineral water. The ternary mixing model based on Sr isotopes and concentrations show that in the recharge area, both carbonate and silicate end members contributed 40%-50% of Sr in the mineral waters, while the mixing ratio of evaporite minerals constituted less than 10%. As the mineral water is transported toward the discharge area, the mixing proportion of the evaporite end member increases significantly (>20%). This study demonstrates that the dissolution of evaporite minerals significantly impacts the Sr concentration and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratio in mineral water, thereby effectively enriching Sr. This discovery delivers novel insights into the formation mechanism of Sr-rich mineral water resources and simultaneously provides a scientific rationale for the conservation and sustainable exploitation and utilization of high-quality mineral water.

Keywords: strontium-rich mineral water; source analysis; strontium isotope; hydrogeochemistry; Huangshui River catchment