

赤水河白酒核心产区酿酒用水来源分析

王 王¹, 陈嘉琪², 张一彤³, 陈建生⁴

(1. 河海大学海洋学院; 2. 河海大学信息科学与工程学院; 3. 河海大学土木与交通学院; 4. 河海大学水科学研究院)

摘要:中国白酒主产区多分布于自流盆地,其酿酒用水的地下水补给具有鲜明的地质特征,水体中矿物质与稀土元素含量是形成白酒口感地域差异的主要原因。为了探究白酒酿酒用水的重要成分及来源,对赤水河流域地表水与地下水进行了水化学分析、水量平衡计算和氢氧同位素分析。结果表明,酿酒用水中锶、硫、钙等特征矿物组分来自地下水运移过程中与围岩发生的水岩反应,赤水河超半数水量来自外源水补给,枯水期外源水为主要补给来源,泉水补给源区为青藏高原的河流渗漏水;赤水河中游地层赋存包括天青石、重晶石、石膏的碳酸盐岩层,为水体提供了锶、硫、钙等物质来源,推测青藏高原河流渗漏水在传输过程中将碳酸盐中的锶、钙、硫等矿物质溶解并汇入赤水河中;河水富含酿造茅台、习酒、郎酒等优质白酒所需的特有矿物质与稀土元素,造就了赤水河“美酒河”的独特属性。

关键词:白酒酿造;水化学分析;同位素分析;深循环地下水;赤水河

Analysis of sources of brewing water in core baijiu-producing area of the Chishui River//Wang Wang¹, Chen Jiaqi², Zhang Yitong³, Chen Jiansheng⁴(1. College of Oceanography, Hohai University; 2. College of Information Science and Engineering, Hohai University; 3. College of Civil and Transportation Engineering, Hohai University; 4. Water Science Research Institute, Hohai University)

Abstract: The main producing areas of Chinese baijiu are mostly distributed in artesian basins, and the groundwater recharge for brewing water exhibits distinct geological characteristics. The contents of minerals and rare earth elements in water body are the primary factors contributing to the regional differences in liquor taste. To investigate the key components and source of liquor-brewing water, multiple geochemical approaches were adopted to conduct hydrochemical analysis, water volume calculation, and hydrogen-oxygen isotopic analysis on surface water and groundwater in the Chishui River Basin. The results show that characteristic mineral components such as strontium, sulfur, and calcium in brewing water originate from water-rock reactions between groundwater and surrounding rock during groundwater migration. More than half of water volume in the Chishui River is supplied by exogenous water, which serves as the main recharge source during dry season; spring recharge area is derived from river seepage water in the Qinghai-Xizang Plateau. The midstream strata of Chishui River host carbonate rock formations containing celestite, barite, and gypsum, which provide sources of strontium, sulfur, calcium, and other substances to water body. It is inferred that seepage water from the Qinghai-Xizang Plateau dissolves minerals such as strontium, calcium, and sulfur from carbonate rocks during transport and converges into Chishui River. The river water is rich in unique minerals and rare earth elements required for brewing high-quality liquors such as Moutai, Xijiu, and Langjiu, endowing Chishui River with its distinctive status as the “river of fine liquors”.

Key words: Chinese baijiu brewing; hydrochemical analysis; isotope analysis; deep circulating groundwater; the Chishui River

中国白酒在世界蒸馏酒中独具特色,其口感与酿造工艺与西方白酒差异显著。中国传统酿酒工艺采用固态开放式发酵,而西方则以液态封闭式发酵为主^[1]。中国蒸馏酒的历史可追溯至元代^[2],凭借

其独特的工艺而闻名,在世界蒸馏酒史上占据了重要地位^[3-6]。白酒以谷物等为原料,加酒曲经固态发酵后,通过甑桶蒸馏制成。根据酿造工艺、原料选用、发酵过程及风味特征的不同,中国白酒可初步划

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFC0406601);国家自然科学基金项目(61771183);中央高校基本科研业务费专项资金项目(B260201083)

作者简介:王王(1998—),女,博士,主要从事地下水深循环理论与矿物沉积成因研究。E-mail:wangwang26@hhu.edu.cn
通信作者:陈建生(1955—),男,教授,博士,主要从事地下水深循环理论与同位素水文研究。E-mail:jschen@hhu.edu.cn

分为酱香型、浓香型、清香型与米香型^[1,4-5]四大基础香型。白酒风味还存在地域差异,即便采用相同的工艺与原料,在不同地区酿造同一香型白酒,其口感仍有差异。由此,将白酒香型进一步细分至12种,分别为清香型、浓香型、酱香型、米香型、兼香型、药香型、凤香型、特香型、芝麻香型、老白干香型、馥郁香型和豉香型^[1,7],且各香型地域特征明显。

同等香型白酒的地域差异,被认为是不同产区微生物、菌种、土壤、植被、温度、湿度、海拔、降水等要素差异造成的,但该观点存在不足。1974年,茅台酒新厂选址遵义^[8],与茅台镇老厂相距仅55 km,两地的生态环境、温度、湿度、海拔、降水、土壤、植被、微生物、菌种等条件基本一致,且新厂的技术人员、窖泥、原料甄选、制曲、发酵、蒸馏、贮存、勾调等环节均沿用老厂标准。然而1985年的专家评审结果表明,新厂酿造的白酒与茅台酒存在显著差异。究其原因,应在于酿酒用水的不同,微生物与菌种的作用仅在发酵阶段发挥作用,经蒸馏凝结得到的白酒中已无活性微生物,可见白酒在陈酿期间发生的缓慢化学反应,与微生物活动无直接关联。啤酒酿造用水的相关研究显示,水中的离子会影响酿造过程中的酶促与非酶促反应,从而影响酒的风味^[9]。酿造用水中的硫酸盐也可通过酶促反应等途径转化为挥发性含硫化合物^[10]。因此,对于白酒而言,酿造用水同样对白酒的风味具有重要影响。

白酒的主要成分是乙醇和水,占其总量的98%~99%^[3,11-12]。而决定白酒香气与风格的,仅是占比为1%~2%的可挥发性物质^[11-12],包括有机酸、酯类、非乙醇醇类、醛类、酮类、酚类、含硫化合物、含氮化合物及其他化合物,其中已鉴定出的风味化合物达2 000余种^[11,13]。不同香型、不同品牌白酒中,各类微量成分的含量与配比存在差异^[14-15],因而白酒的风味也各不相同。酱香型白酒中已鉴定出528种化合物^[4,9],其中有机酸(乙酸和乳酸)、醛类和酮类含量较高,脂类含量较低^[4];浓香型白酒中则发现861种化合物^[3],以脂类为主。不同香型白酒中均检出20余种含硫化合物^[4],挥发性含硫化合物是分子结构中含硫的一类香气化合物,因其香气特征显著,在白酒风味构成中占据重要地位,也是影响白酒风味、品质及产生异味的关键因素^[4,16]。白酒中的挥发性含硫化合物,包括糠酰硫醇、甲硫醇、二甲基三硫醚、乙硫醇等,是在发酵过程中通过微生物代谢作用形成的^[4],但关于其硫元素的来源,目前相关研究仍较为缺乏。

自古以来,酿酒从业者对酿酒用水均极为重视,普遍认为优质水源是酿造佳酿的基础^[17]。但是,所

谓“好水酿好酒”的内在机理尚未得到科学解释。本文通过分析赤水河白酒核心产区的酿酒用水,采用水化学与同位素分析方法确定赤水河水中矿物质与稀土元素来源,以期揭示“美酒河”与中国白酒金三角盛产美酒的深层原因。

1 研究区水文地质概况与研究方法

水是白酒酿造的核心原料之一,自古便有“水为酒之血”的说法,水质直接决定白酒品质。古代酿酒主要取用井水、泉水、河水或湖水;如今受人类活动影响,地表水普遍受到污染,酿酒用水多采用泉水、井水,如五粮液(安乐泉)^[18],泸州老窖(龙泉井水)^[18],剑南春(玉妃泉)^[18],汾酒(杏花村井水)^[17],洋河酒(美人泉)^[19],高沟、汤沟与双沟(深井水)^[20-21],古井贡酒(魏井和宋井)^[19],西凤酒(凤凰泉水)^[17]等;此外,也有少数地区仍沿用河水酿酒。初步调查发现,我国白酒主产区的分布与优质地下水分布高度契合,多位于青藏高原河流渗漏水可能的补给区域^[22-23],水中的矿物质与稀土元素可能对酒的品质具有重要作用。

中国名酒、新生代火山岩及自流盆地分布情况如图1所示(根据Zhang等^[23]的研究修改,原审图号为GS(2023)2767)。位于四川泸州、宜宾与贵州遵义三地的川南黔北地区,被称为中国白酒金三角,区域面积约5.6万 km²,水中的矿物质与稀土元素可能对酒的品质具有重要作用。该区域的白酒产量约占全国的20%,涵盖浓香、酱香、兼香等多种香型,白酒销售额占全国一半以上,汇聚了茅台、五粮液、习酒、泸州老窖、郎酒、董酒等中国名酒。其中,赤水河两岸是白酒的核心产区,聚集的上千家白酒企业包括茅台、习酒、泸州老窖、郎酒、董酒等著名酒

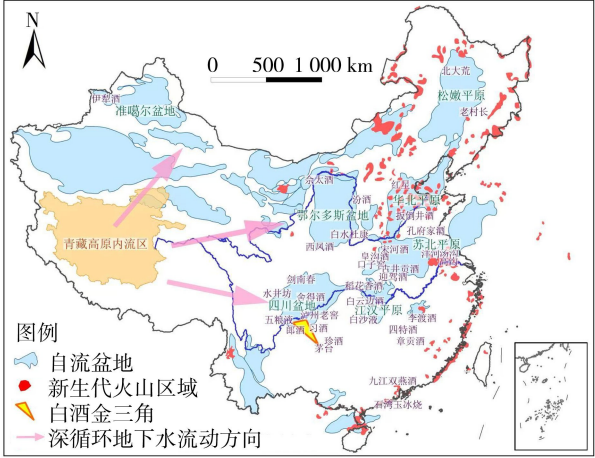


图1 中国名酒、新生代火山岩及自流盆地分布
Fig.1 Distribution of famous Chinese baijiu producing areas, Cenozoic volcanic rocks and artesian basins

企业,均以赤水河水为酿酒用水,赤水河也因此享有“美酒河”的美誉。作为重要的酿酒产区,赤水河水中是否富含矿物质与稀土元素,成为探究酿酒用水与白酒风味关联性的关键问题。

赤水河是长江上游的主要支流^[24],发源自云南省镇雄县,自东向西流经云南、贵州和四川3省(图2)。赤水河流域位于高原与盆地接壤地带,即云贵高原向四川盆地倾斜的斜坡面上,地势西南高、东北低,海拔在200~1890 m;流域水文地质特征受岩性与地质构造的影响,上游石灰岩出露广泛,岩溶发育;两岸陡峭,多险滩急流,河谷两岸溶洞分布广泛^[25-26],二、三叠系灰岩中均有泉水流出,出水点高于河水面40~50 m,泉水流量可达 $0.5 \text{ m}^3/\text{s}$ 。赤水河流域属大陆性气候,冬季干寒,夏季热湿,最高气温可达 39°C ,最低气温可降至 -5°C ,平均气温在 $15\sim 20^\circ\text{C}$ 之间;中、下游夏季炎热,冬季温和。赤水河两岸的白酒企业主要分布在中下游一带,集中于贵州省遵义市仁怀市的茅台镇以及习水县的习酒镇。

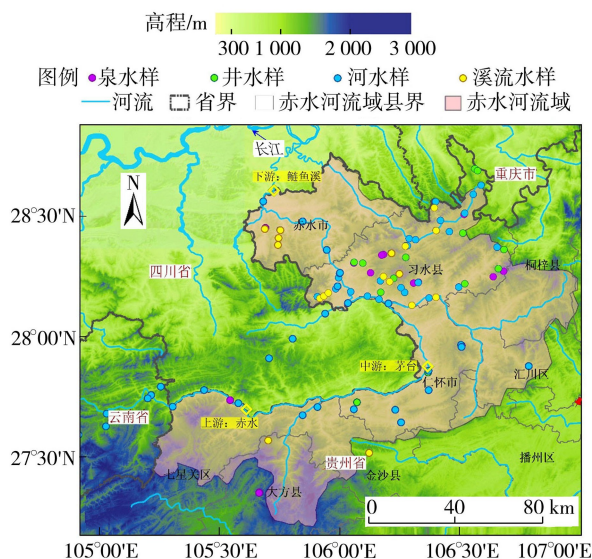


图2 赤水河流域水文地质状况及采样点分布

Fig. 2 Hydrogeology and distribution of sampling points in the Chishui River Basin

赤水河流域上、中、下游的面积分别为 3 178.45、8 098.35、16 570.50 km², 年平均降水量分别为 968、973、989 mm, 从上游到下游呈现增加趋势, 但相差不大, 与长江上游区域均值相当^[27]。赤水河流域 5—10 月的降水量占全年总降水量的 79%, 11 月至次年 4 月为枯水期。依据新安江模型的蓄满产流理论, 枯水期降水量较小, 既无法形成超渗产流, 也难以满足非饱和带蓄满所需的水量条件, 因此枯水期赤水河流域地表径流主要由泉水补给。

为了分析白酒酿造区赤水河的水化学特征及其泉水的补给来源,采用地表水与地下水循环研究常

用的方法——水化学与同位素分析方法^[28-29]。分别于丰水期(2023年10月)与枯水期(2024年4月)在白酒核心产区习水县采集地表与地下水样(地下水包括泉水和井水),两次采样点基本相同,具体分布见图2。河水样按计划每隔约10 km采集1次,实际根据地形适当调整;地下水样依据当地水务局提供的资料及山区村庄居民的指引采集,其中包含位于习水县中南部桑木镇矿床分布区域的两个温泉水样。在采集水样之前,先将聚乙烯瓶用待测水样冲洗3次,再装样并密封。所有水样均送至河海大学水灾害防御国家重点实验室(南京)检测,采用MAT253质谱仪分析 $\delta^2\text{H}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 同位素;同位素检测前,所有样品经0.22 μm 有机滤膜过滤,取2 mL滤液装入注射瓶,采用针提液法测试, $\delta^2\text{H}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 测试结果以相对于维也纳标准海水同位素组成的千分偏差表示。所有样品的阳离子检测由南京聚普检测科技有限公司完成,阴离子检测采用离子色谱仪(ICS-2000, Dionex, ThermoScientific);矿化度超过500 mg/L的需进行稀释处理,检测结果乘以相应稀释倍数。此外,遵义市多年加权降水氢氧同位素资料均值来自IAEA全球降水同位素数据库(<https://nucleus.iaea.org/wiser>);高程数据来自ASTER GDEM(<http://www.gscloud.cn/search>)。

2 结果与分析

2.1 地球水化学分析

丰水期与枯水期水样的水化学与同位素分析结果分别见表 1 和表 2 (TDS 为溶解性总固体)。枯水期地表水(河流、溪流等)氢氧同位素更为富集,该差异表明当地降水对丰水期河水与溪流具有补给作用;枯水期河水水化学成分含量相对较高,反映该时期地下水的补给贡献更为显著。相比之下,泉水在枯水期与丰水期氢氧同位素变化幅度较小,反映其补给来源较为稳定;尽管其水化学成分在枯水期与丰水期存在差异,表明部分泉水可能受到当地降水的影响,然而泉水的主要补给来源并非当地降水,而是外源性水源。井水的同位素及水化学特征与泉水存在显著差异:枯水期井水氢氧同位素显示为富集,而泉水仍维持贫化状态,表明井水可能受当地降水的影响。枯水期泉水锶质量浓度均值为 1.55 mg/L,井水仅为 0.39 mg/L;泉水硅质量浓度(8.02 mg/L)亦显著高于井水(3.89 mg/L),可见井水受当地降水入渗影响更为显著。

赤水河流域中下游地区地下水与地表水不同时期 Gibbs 对比见图 3。可见, $\rho(\text{Cl}^-)/\rho(\text{Cl}^-+\text{HCO}_3^-)$ 均落在岩石-风化型区域, 而 $\rho(\text{Na}^+)/$

表 1 丰水期水化学成分与同位素分析结果

Table 1 Hydrochemical and isotopic analysis results in wet season

类型	样品数量	pH	$\delta D/\text{‰}$	$\delta^{18}O/\text{‰}$	质量浓度/(mg/L)									TDS
					Ca^{2+}	K^{+}	Mg^{2+}	Si^{4+}	Na^{+}	Sr^{2+}	Cl^{-}	NO_3^{-}	SO_4^{2-}	
河水	21	7.11	-49.3	-7.8	48.3	1.78	8.01	2.74	5.78	0.46	5.5	9.8	45.9	321
泉水	12	7.04	-47.3	-7.6	46.9	1.43	9.46	5.17	18.5	0.74	48.5	13.5	46.6	384
井水	12	7.56	-47.2	-7.5	53.3	1.56	6.32	5.04	7.3	0.34	6.5	14.0	34.6	338
溪流	4	7.12	-46.1	-7.2	46.2	4.88	5.75	2.34	9.8	0.49	7.2	12.8	30.5	336

表 2 枯水期水化学成分与同位素分析结果

Table 2 Hydrochemical and isotopic analysis results in dry season

类型	样品数量	pH	$\delta D/\text{‰}$	$\delta^{18}O/\text{‰}$	质量浓度/(mg/L)									TDS
					Ca^{2+}	K^{+}	Mg^{2+}	Si^{4+}	Na^{+}	Sr^{2+}	Cl^{-}	NO_3^{-}	SO_4^{2-}	
河水	29	8.24	-37.5	-6.6	51.4	2.30	9.06	2.53	7.80	0.48	8.20	6.2	54.5	342
泉水	12	7.24	-45.7	-7.6	80.4	3.11	17.10	8.02	29.10	1.55	44.10	28.2	105.0	604
井水	14	7.55	-38.3	-6.6	53.5	1.99	6.50	3.89	6.68	0.39	9.62	13.2	41.0	329
溪流	12	8.27	-35.3	-6.2	41.0	2.84	5.19	2.89	7.73	0.27	10.10	10.8	32.4	287

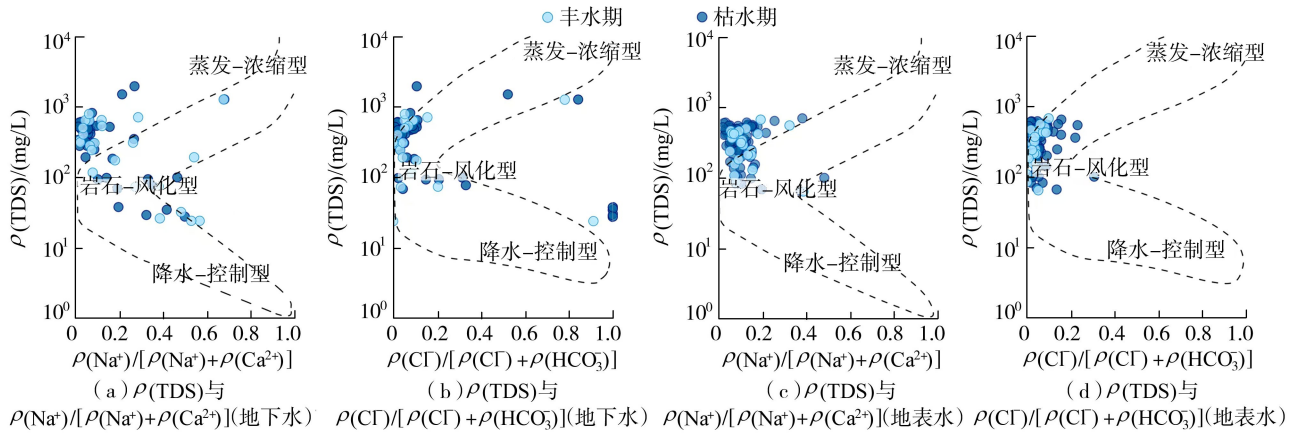


图 3 赤水河流域地下水与地表水不同时期 Gibbs 对比

Fig. 3 Gibbs comparison of groundwater and surface water in different periods in the Chishui River Basin

$\rho(\text{Na}^{+}+\text{Ca}^{2+})$ 则介于岩石-风化型和蒸发-浓缩型区域之间,表明大部分地下水和地表水未受蒸发作用的影响, HCO_3^{-} 主要来自岩石的风化。仅两个地下水样(其中 1 个采集两次)受到蒸发作用影响,均为温泉水,对应的矿化度为 1270~1504mg/L。由于该采样点远离赤水河,因而对酿酒用水没有影响。其余地下水阳离子以 Ca^{+} 为主,阴离子以 HCO_3^{-} 为主;所有采样点均未落入降水-控制型区域内,表明地下水主要补给来源并非当地降水;地表水均分布于岩石-风化型区域,其离子主要来源于水岩作用。 Na^{+} 标准化图(图 4)进一步显示,赤水河流域地表水与地下水主要分布于碳酸盐岩与硅酸盐岩端元之间,说明水中的矿物质主要来自水岩反应。少部分地下水(温泉水样)受蒸发岩的影响。可见,丰水期

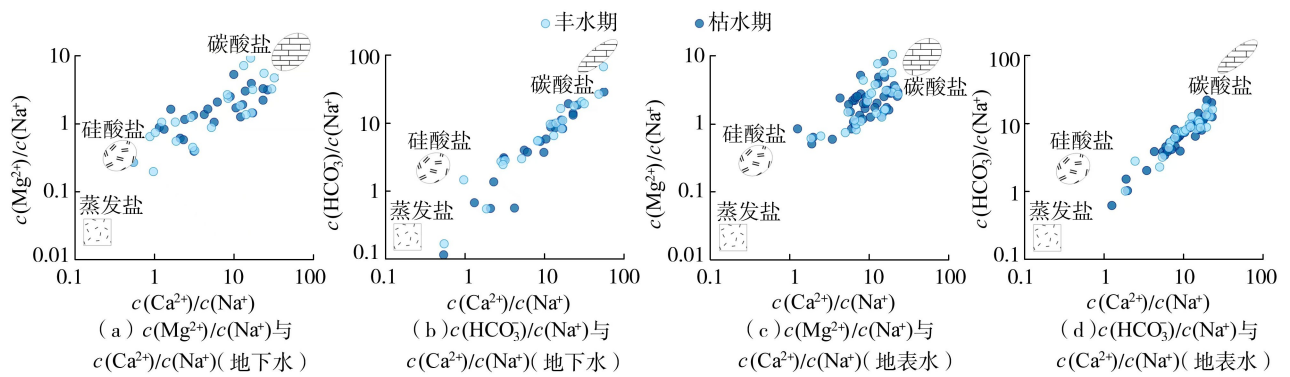


图 4 赤水河地表水与地下水 Na^{+} 标准化图

Fig. 4 Na^{+} standardized map of surface water and groundwater in the Chishui River Basin

与枯水期地表水化学成分来源相似,均非源于大气降水,而是地下水在循环过程中流经碳酸盐岩与硅酸盐岩所致,与区域地质特征相符。

图 5 为赤水河流域丰水期与枯水期不同水体氢氧同位素分布。不同区域降水具有不同的氢氧同位素特征^[30],因此氢氧同位素常被用来分析地下水补给来源。根据遵义市多年降水氢氧同位素加权均值($\delta^{18}\text{O}$ 为 -8.59‰ , $\delta^2\text{H}$ 为 -57.10‰),当地降水氢氧同位素分布较河水、泉水、井水更为贫化,枯水期表现尤为显著。相较于丰水期地下水($\delta^{18}\text{O}$ 为 $-8.99\text{‰}\sim-6.39\text{‰}$, $\delta^2\text{H}$ 为 $-58.03\text{‰}\sim-40.63\text{‰}$)、地表水($\delta^{18}\text{O}$ 为 $-9.01\text{‰}\sim-6.66\text{‰}$, $\delta^2\text{H}$ 为 $-58.61\text{‰}\sim-43.40\text{‰}$),枯水期地下水($\delta^{18}\text{O}$ 为 $-9.59\text{‰}\sim-4.93\text{‰}$, $\delta^2\text{H}$ 为 $-61.68\text{‰}\sim-25.65\text{‰}$)与地表水($\delta^{18}\text{O}$ 为 $-7.41\text{‰}\sim-5.18\text{‰}$, $\delta^2\text{H}$ 为 $-44.02\text{‰}\sim-23.70\text{‰}$)的氢氧同位素更为富集,表明赤水河主要接受同位素富集的外源水补给。需要注意的是,表 2 中泉水矿化度均值高于河水,主要受两个温泉水样的影响。两个温泉水样 TDS 的质量浓度均超过了 1 g/L ,造成泉水整体矿化度均值显著偏高。这两个温泉水样的水化学特征反映了局部水文地球化学作用。由于地下水的氢氧同位素组成主要受补给条件与蒸发作用等影响,水文地球化学作用对其影响较小,因此,温泉水样的氢氧同位素分布仍可指示其潜在补给源特征,二者并不矛盾,补给河

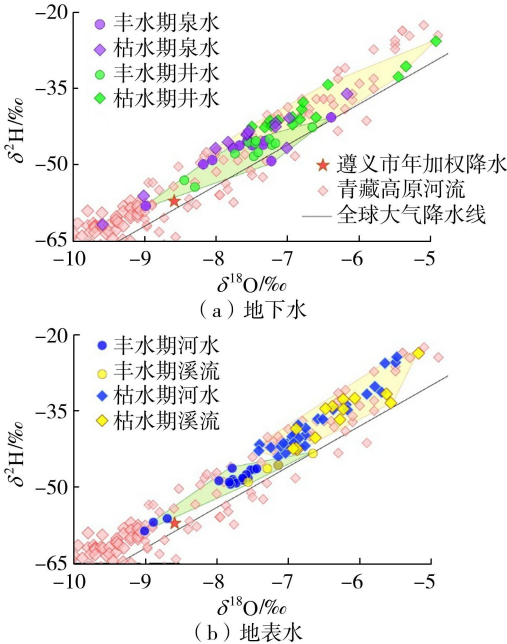


图 5 赤水河流域丰水期与枯水期不同水体氢氧同位素分布

Fig. 5 Distribution of hydrogen and oxygen isotope data points for different water bodies in the Chishui River Basin during wet and dry seasons

水的应为具有相似氢氧同位素特征、但矿化度更低的地下水。

根据与青藏高原河水的同位素对比分析,赤水河流域泉水与青藏高原部分河水氢氧同位素组成一致^[31],表明青藏高原符合赤水河补给水源的氢氧同位素条件。Yong 等^[22]研究表明,青藏高原的河流与湖泊存在渗漏现象,渗漏水可沿裂谷带或深大断裂带下渗^[32-33],经深循环导水通道分 3 路排泄至周边的自流盆地;其中东南一路深循环导水通道向四川盆地及周边地区排泄^[23]。据此判断,源自青藏高原的深循环地下水为赤水河流域的补给来源。

赤水河流域地处欧亚大陆板块一侧,地势西高东低。赤水河源头海拔 $2\,000\text{ m}$,全长 520 km ,天然落差 $1\,588\text{ m}$ 。新生代以来,印度板块与欧亚大陆板块碰撞造成青藏高原隆起,印度板块俯冲插入欧亚大陆板块之下,诱发地幔岩浆流自西向东流经赤水河流域,在流域东部发生火山喷发。火山活动停止后,地幔岩浆冷却成岩,在岩浆岩中出现了导水的收缩缝^[34],从而实现地下水的跨流域传输,该过程可参考图 6。受青藏高原隆升影响,赤水河流域发育多条近东西走向的正断层。该类正断层属于基底断裂带,与地幔岩石圈中的收缩缝连通,经收缩缝传输的深循环地下水可沿断裂带上涌到地表^[34]。

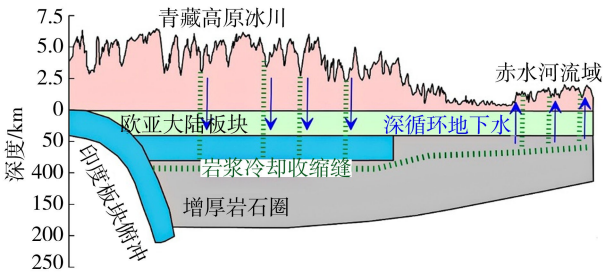


图 6 青藏高原冰川融水深循环补给赤水河示意图
Fig. 6 Schematic diagram of deep circulation recharge to Chishui River by glacier meltwater in Qinghai-Xizang Plateau

赤水河流域位于上扬子地块东南缘^[35],区内地层年代由新至老依次为三叠系、二叠系、石炭系、志留系、奥陶系、寒武系。其中早寒武系中期至晚奥陶系末期(距今 $5.04\text{ 亿}\sim4.39\text{ 亿 a}$),该区域沉积了厚逾千米的海相碳酸盐岩。碳酸盐岩层以上主要岩层为第四纪白云岩、灰岩、砂岩、泥岩等^[36]。新生代以来,青藏高原隆升致使赤水河流域的碳酸盐岩等岩层错断,形成多条与岩浆岩冷却收缩缝连通的张性基底断裂带^[37]。深循环地下水在上涌过程中,与碳酸盐矿物发生水岩反应,矿物中的元素溶解进入地下水,最终汇入赤水河。

2.2 外源水补给量

同位素与水化学分析结果表明,赤水河接受外源水补给。基于赤水河径流量与径流系数,可对外源水补给量进行估算。假设赤水河流域某一支流无外源水补给,利用降水量除以径流量可得到径流系数,将其作为无外源水补给条件下赤水河全流域的径流系数。古蔺河为赤水河中游右岸一级支流,集水面积 965 km²,干流河长 70.75 km;流域多年平均径流深为 422 mm,多年平均流量 5.07 m³/s,年径流量 1.6 亿 m³,年平均径流系数较低,为 22%^[38],假定其仅接受当地降水补给。借鉴古蔺河径流系数,设定无外源水补给条件下赤水河全流域径流系数为 22%。采用赤水河上、中、下游 3 个观测站的实测径流量,与基于降水量计算的理论径流量进行对比,二者差值即为外源水补给量的估算值,计算结果见表 3。

计算结果表明,赤水河上游实测径流量为 14.42 亿 m³/a,其中外源水补给量为 7.65 亿 m³/a,占 53%;中游实测径流量为 30.10 亿 m³/a,外源水补给量为 12.76 亿 m³/a,占 42%;下游实测径流量为 68.76 亿 m³/a,外源水补给量为 32.7 亿 m³/a,占 48%。由于古蔺河存在外源水补给,其径流系数会高于无外源水补给的情况,因而计算得到的赤水河外源水补给量可能较实际值偏小。由此可见,赤水河流域超半数的河水应来自青藏高原深循环补给的外源水。

表 3 赤水河流域降水产生的径流与外源水补给量

Table 3 Runoff generated by precipitation and external water recharge in the Chishui River Basin												
月份	降水量/mm			实测径流量/亿 m ³			计算径流量/亿 m ³			外源水补给量/亿 m ³		
	上游	中游	下游	上游	中游	下游	上游	中游	下游	上游	中游	下游
1	20	21	20	0.57	1.07	2.34	0.14	0.38	0.75	0.43	0.69	1.59
2	18	18	19	0.61	1.10	2.41	0.13	0.31	0.71	0.48	0.79	1.70
3	45	46	49	0.64	1.26	3.12	0.31	0.82	1.79	0.33	0.44	1.33
4	60	61	69	0.79	1.69	4.16	0.42	1.09	2.52	0.37	0.60	1.64
5	103	113	115	1.08	2.49	6.62	0.72	2.01	4.20	0.36	0.48	2.42
6	170	165	175	2.34	5.27	12.51	1.19	2.93	6.37	1.15	2.34	6.14
7	162	159	145	2.53	5.53	11.19	1.13	2.83	5.29	1.40	2.70	5.90
8	157	143	139	2.00	3.89	8.03	1.10	2.55	5.05	0.90	1.34	2.98
9	86	95	95	1.29	2.52	5.74	0.60	1.69	3.46	0.69	0.83	2.28
10	87	93	97	1.20	2.39	5.35	0.61	1.65	3.52	0.59	0.74	1.83
11	31	36	39	0.79	1.75	4.37	0.22	0.63	1.42	0.57	1.12	2.95
12	28	25	27	0.58	1.14	2.92	0.20	0.45	0.98	0.38	0.69	1.94

表 4 习水县主要河流水化学成分与同位素对比

Table 4 Comparison of hydrochemical and isotope analysis of main rivers in Xishui County															
河流	样品数量	δD/‰	δ ¹⁸ O‰	质量浓度/(mg/L)											
				Ca ²⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Si ⁴⁺	Na ⁺	Sr ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	TDS
赤水河	5	-42.6	-7.0	81	4.6	15.5	1.9	17.8	0.8	0.2	17.8	1.5	114	185	557
桐梓河	9	-41.1	-7.0	60	2.2	13.6	2.6	7.2	0.5	0.3	9.7	8.5	64	154	407
习水河	11	-32.8	-6.2	32	1.6	3.8	2.6	4.9	0.3	0.4	4.1	6.4	28	78	211
同民河	4	-36.1	-6.5	49	1.8	5.2	3.1	4.5	0.5	0.2	4.3	5.5	32	127	287

2.3 深循环地下水对酿酒水质的影响

赤水河流域降水集中在夏季,每年端午节(5月下旬)至重阳节(10月上旬),河水因雨季水位上涨、冲刷大量紫红色泥土而呈红色;而重阳节过后,雨量锐减,河水变清。自重阳节至次年的端午节,正是白酒投料、烤酒、取酒等核心酿造工序的实施时段。由于枯水期赤水河主要接受来自深循环的地下水补给,可知赤水河水用于酿酒的部分,实际以深循环地下水为主。

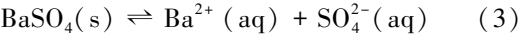
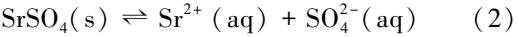
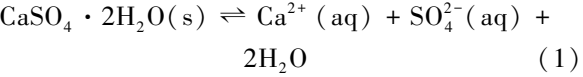
赤水河富含矿物质与稀土元素,这是其区别于其他河流、成为优质白酒核心产区的主要原因。习水县境内 4 条河流水化学成分与同位素的分析结果(表 4)表明,赤水河水化学成分指标显著高于其他 3 条河流。赤水河与桐梓河氢氧同位素显示为贫化,习水河与同民河为富集,4 条河流均接受外源水补给;赤水河与桐梓河 TDS 质量浓度分别为 557、407 mg/L,远高于习水河(211 mg/L)与同民河(287 mg/L),水质更适宜酿酒,尤其是赤水河中硫酸根、锶、钙质量浓度分别达 114、0.8、81 mg/L,显著高于习水县其他 3 条河流。可见,锶、硫、钙等矿物质应是赤水河流域白酒酿造不可或缺的重要元素^[39-41]。

研究表明,硫酸盐可经一系列酶促反应及还原酶作用转化为挥发性含硫化合物^[10,42],具有高风味强度特征,对白酒香气具有显著影响^[43-44]。特别是在赤水河流域闻名的酱香型白酒中,含硫化合物含

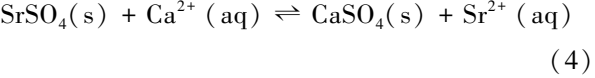
量最高^[45]。而锶元素在酿酒过程中可促进酵母生长发育,增强生物酶在生物体内的活性^[40],从而影响白酒中脂质与有机酸的生物合成;低浓度锶离子有助于细胞增殖与细胞间通信,可能对微生物生长具有重要作用^[40]。硅元素在白酒发酵过程中有益于大曲中微生物群落的生长,溶解在水中的硅可直接促进芽孢杆菌淀粉分解菌和芽孢杆菌地衣状菌的生长^[41,46],芽孢杆菌淀粉分解菌有助于降低有害物质、提升白酒香气,而芽孢杆菌地衣状菌则利于发酵过程中优良风味的形成^[47]。

赤水河水中锶、硫、钙等矿物质含量远高于其他河流乃至地下水,这与流域中游碳酸盐沉积层中赋存石膏、天青石等矿物密切相关^[48]。赤水河流域东北部、华蓥山背斜构造带以南是我国主要的天青石矿床之一,同时伴生重晶石矿^[49]。在裂隙发育的内部碳酸盐岩中,硫酸根与锶元素均具有可溶性,因此,天青石与重晶石应为酿造用水中硫酸根和锶的主要来源。流域中游地层主要矿物组分包含硫化物、硫酸盐、氧化物、硅酸盐、碳酸盐、卤化物共 6 类 11 种。其中硫化物类以重晶石矿为主,化学成分以硫酸钡(BaSO_4)为主;重晶石矿中还含有钙的化合物碳酸钙(CaCO_3),锶的化合物天青石(SrSO_4)等。各矿物占比约为:硫酸盐(重晶石) 71%、硫化物 9.8%、氧化物 8%、卤化物 3.5%、碳酸盐 7.4%。 SrSO_4 的实验室合成温度为 200℃,表明天青石为热液的产物。

石膏、天青石及重晶石在溶解时的化学反应方程式如下:



此外,当水中含有钙离子时,流经天青石地层亦会发生溶质交换。对应化学反应方程式为:



沿断裂带上涌的深循环地下水流经碳酸盐岩层时发生水岩反应,溶出锶、硫、钙等矿物质及稀土元素等并汇入赤水河。深循环地下水排泄区赋存天青石等富锶矿物,实属罕见。赤水河独特的水循环模式与天青石矿物沉积,共同造就了世界上独一无二的“美酒河”。

此外,稀土元素在白酒酿制过程中也起着重要作用,且具有地域香味特征^[50]。赤水河土壤及其成土母岩分析结果显示,中游白酒核心产区表层土壤稀土元素的平均质量比约为 287.1 $\mu\text{g/g}$,高于中国

大陆土壤(186.8 $\mu\text{g/g}$)和地壳(207 $\mu\text{g/g}$)稀土元素丰度^[8,50-51],且轻、重稀土分异显著。贵州其他地区同样发现有高稀土元素含量的土壤,其含量可达基岩的 20 倍^[52],表明稀土元素存在其他来源。由于碳酸盐岩稀土元素含量极低,白酒核心产区土壤中的稀土元素大概率并非来自赤水河流域基岩。根据茅台镇的研究结果,赤水河中游段稀土元素浓度分布存在较大差异^[50]。由于矿物质与稀土元素均为水岩反应产物,若流域内基岩为稀土元素来源,则习水县其他 3 条河流应同样具有高稀土元素含量与高矿化度,但事实并非如此。可见,赤水河特征显著的稀土元素与矿物组分均来自外源,稀土元素极可能由深循环地下水携带而来,并在土壤中沉积。

茅台酒异地生产失败的主要原因在于酿酒用水存在显著差异。遵义汇川的地表水与地下水,其矿物成分及稀土元素含量与赤水河差异明显,汇川并非深循环地下水的主要排泄区。而距离茅台镇 60 km 的习酒厂、郎酒厂酿造的酱香型白酒,其口感更接近茅台酒,正是因为其酿酒用水都来自赤水河,且具有相同或相似的酿酒工艺。

2.4 其他白酒产区深循环水文条件

中国白酒产地大多分布于接受深循环补给的自流盆地,包括茅台、泸州老窖、洋河、双沟等产区,其水源均由青藏高原河流渗漏水以深循环的方式补给^[23,53]。青藏高原内流区水量平衡关系研究表明,羌塘盆地存在显著水量失衡现象,年水量亏损达 540 亿 m^3 ,相当于一条黄河的年径流量^[22]。根据同位素分析,青藏高原河流渗漏水以跨流域深循环形式分三路补给周边的自流盆地^[23]。该跨流域补给通道主要为岩浆流停止流动后冷却成岩过程中出现的收缩缝^[34]。氡与 CFCs 测年结果表明,深循环地下水年龄为 20~40 a,且自西向东地下水年龄逐渐增大^[54-56]。酿酒用水中锶、硫酸盐、钙、镁、硅等及稀土元素含量较高,至少一项指标达到了矿泉水标准。水中矿物质与稀土元素的差异直接影响白酒的香气、口感等,更科学地揭示了酿酒用水对于酒品质的影响。酿酒用水中质量浓度 TDS 一般大于 0.5 g/L,锶大于 0.3 mg/L,硫酸盐大于 60 mg/L,部分区域硫酸盐质量浓度甚至高达数百毫克每升。

此外,地质调查结果证实,优质白酒产地地层均多发育巨厚碳酸盐层^[25,57],包括石灰岩(CaCO_3)、白云岩($\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$)、石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、天青石(SrSO_4)等。因而,深循环地下水涌过程中经过碳酸盐层并发生水岩反应,碳酸盐中的钙、镁、锶、硫等元素被溶解到地下水,最终形成适宜不同香型白酒酿造的优质水源。

3 结 论

a. 赤水河超过半数水量来自外源补给,枯水期主要依赖地下水补给。同位素分析证实,补给赤水河的泉水源自青藏高原河流渗漏。青藏高原东南缘与赤水河流域中游之间存在导水通道,冰川融水经深循环导水通道输送至赤水河及周边地区,以泉水形式出露地表并汇入赤水河。

b. 赤水河流域地层发育巨厚碳酸盐层,赋存天青石、石膏等矿物。深循环地下水在上涌过程中发生水岩反应,将岩石中的锶、硫、钙、镁、硅等矿物组分与稀土元素溶出,最终汇入赤水河。赤水河流域中下游白酒核心产区的酿酒用水均源自深循环地下水,从而造就了茅台、五粮液、习酒、泸州老窖等品牌集聚、不可复制的中国白酒金三角。

参考文献:

[1] Zheng Xiaowei, Han Beizhong. Baijiu, Chinese liquor: history, classification and manufacture [J]. Journal of Ethnic Foods, 2016, 3(1): 19-25.

[2] 毛青钟. 糟烧白酒是中国白酒的起源[J]. 酿酒科技, 2014(10): 143. (Mao Qingzhong. Distilled liquor is the origin of Chinese baijiu [J]. Liquor-Making Science & Technology, 2014(10): 143. (in Chinese))

[3] Wang Junshan, Chen Hao, Wu Yashuai, et al. Uncover the flavor code of strong-aroma baijiu: research progress on the revelation of aroma compounds in strong-aroma baijiu by means of modern separation technology and molecular sensory evaluation [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2022, 109: 104499.

[4] Wang Mingyao, Yang Jiangang, Zhao Qingsong, et al. Research progress on flavor compounds and microorganisms of Maotai flavor baijiu [J]. Journal of Food Science, 2019, 84(1): 6-18.

[5] 赖登燊. 中国十种香型白酒工艺特点、香味特征及品评要点的研究[J]. 酿酒, 2005, 32(6): 1-6. (Lai Dengyi. Study on the technical characteristics, flavor characteristics and evaluation points of ten kinds of Chinese baijiu [J]. Liquor Making, 2005, 32(6): 1-6. (in Chinese))

[6] 郑福平, 马雅杰, 侯敏, 等. 世界六大蒸馏酒香气成分研究概况与前景展望[J]. 食品科学技术学报, 2017, 35(2): 1-12. (Zheng Fuping, Ma Yajie, Hou Min, et al. Progress and prospect in aroma components in top six distilled spirits [J]. Journal of Food Science and Technology, 2017, 35(2): 1-12. (in Chinese))

[7] 张治刚, 张彪, 赵书民, 等. 中国白酒香型演变及发展趋势[J]. 中国酿造, 2018, 37(2): 15-18. (Zhang Zhigang, Zhang Biao, Zhao Shumin, et al. Evolution and development trend of Chinese baijiu flavor types [J].

China Brewing, 2018, 37(2): 15-18. (in Chinese))

[8] 刘盛, 谭宏. 茅台镇土质结构与茅台酒生产的联系[J]. 酿酒科技, 2011(7): 64-67. (Liu Sheng, Tan Hong. Contaction of the soil structure in Moutai Town and the production of Moutai Liquor [J]. Liquor-Making Science & Technology, 2011(7): 64-67. (in Chinese))

[9] Punccharova L, Porizka J, Divis P, et al. Study of the influence of brewing water on selected analytes in beer [J]. Slovak Journal of Food Sciences/Potravinarstvo, 2019, 13(1): 507-514.

[10] Kinzurik M I, Herbst-Johnstone M, Gardner R C, et al. Hydrogen sulfide production during yeast fermentation causes the accumulation of ethanethiol, S-ethyl thioacetate and diethyl disulfide [J]. Food Chemistry, 2016, 209: 341-347

[11] Tu Wengying, Cao Xiaonian, Cheng Jie, et al. Chinese baijiu: perfect works of microorganisms [J]. Frontiers in Microbiology, 2022, 13: 919044.

[12] 田文静, 武亚帅, 王俊山等. 白酒风味密码揭秘程度的研究进展[J]. 食品科技, 2022, 47(9): 74-82. (Tian Wenjing, Wu Yashuai, Wang Junshan. et al. Research progress on demystification degree of baijiu flavor codes [J]. Food Science and Technology, 2022, 47(9): 74-82. (in Chinese))

[13] Hong Jiaxin, Tian Wenjing, Zhao Dongrui. Research progress of trace components in sesame-aroma type of Baijiu [J]. Food Research International, 2020, 137: 109695.

[14] 吴三多. 五大香型白酒的相互关系与微量成分浅析[J]. 酿酒科技, 2001(4): 82-85. (Wu Sanduo. Research on correlations and trace components of five flavour types of liquor [J]. Liquor-Making Science & Technology, 2001(4): 82-85. (in Chinese))

[15] Wang Diqiang, Chen Liangqiang, Yang Fan, et al. Yeasts and their importance to the flavour of traditional Chinese liquor: a review [J]. Journal of the Institute of Brewing, 2019, 125(2): 214-221.

[16] 沙莎. 白酒中挥发性含硫化合物及其风味贡献研究[D]. 无锡: 江南大学, 2017.

[17] 傅金泉. 古今论酿酒用水[J]. 酿酒科技, 2010(8): 98-101. (Fu Jinquan. Discussion on water used for liquor-making [J]. Liquor-Making Science & Technology, 2010(8): 98-101. (in Chinese))

[18] 白晨皓. 醉人川酒: 可以品味的历史[J]. 四川档案, 2017(6): 54-56. (Bai Chenhao. Intoxicating Sichuan wine: a history to savor [J]. Sichuan Archives, 2017(6): 54-56. (in Chinese))

[19] 程伟, 李娜, 张杰. 江淮地区自然环境对柔和型白酒品质的影响[J]. 酿酒科技, 2019(6): 59-64. (Cheng Wei, Li Na, Zhang Jie. Effects of environmental conditions on the quality of soft-flavor baijiu in Jianghuai Region [J].

- Liquor-Making Science & Technology, 2019(6):59-64. (in Chinese))
- [20] 郑欣虹,陈建生. 苏北灌南地下水补给源同位素地球化学分析[J]. 水资源保护, 2018, 34(1):24-30. (Zheng Xinhong, Chen Jiansheng. Isotope geochemistry analysis of groundwater recharge source in Guannan, Northern Jiangsu Province[J]. Water Resources Protection, 2018, 34(1):24-30. (in Chinese))
- [21] 陈建生,韩莉文,马芬艳. 苏北平原隐伏玄武岩地下水研究[J]. 河海大学学报(自然科学版), 2022, 50(6):1-8. (Chen Jiansheng, Han Liwen, Ma Fenyan. Study on the concealed basalt groundwater in Subei Plain[J]. Journal of Hohai University(Natural Sciences), 2022, 50(6):1-8. (in Chinese))
- [22] Yong Bin, Wang Chiyuen, Chen Jiansheng, et al. Missing water from the Qiangtang Basin on the Tibetan Plateau[J]. Geology, 2021, 49(7):867-872.
- [23] Zhang Yitong, Chen Jiaqi, Chen Jiansheng, et al. Inter-basin groundwater flow in the Ordos Basin: evidence of environmental isotope and hydrological investigations[J]. Geoscience Frontiers, 2025, 16(1):101967
- [24] 周玮,高渐飞. 赤水河流域近10年径流特征与变化趋势[J]. 环境科学导刊, 2023, 42(3):73-78. (Zhou Wei, Gao Jianfei. Runoff characteristics and change trend in Chishui River Basin in recent 10 years[J]. Environmental Science Survey, 2023, 42(3):73-78. (in Chinese))
- [25] Liu Shugen, Yang Yu, Deng Bin, et al. Tectonic evolution of the Sichuan Basin, Southwest China[J]. Earth-Science Reviews, 2021, 213:103470.
- [26] Lyu Guosen, Zhang Yunhui, Liu Jiawei, et al. Geochemical characteristics, Li source and genesis mechanism of thermal mineral water in Sichuan Basin, SW China[J]. Geothermics, 2024, 122:103079.
- [27] 胡文韬,余钟波,陈松峰,等. 长江上游卫星反演与再分析降水数据的适用性评估[J]. 河海大学学报(自然科学版), 2024, 52(3):15-24. (Hu Wentao, Yu Zhongbo, Chen Songfeng, et al. Applicability evaluation of satellite and reanalysis precipitation products in upper Yangtze River Basin[J]. Journal of Hohai University(Natural Sciences), 2024, 52(3):15-24. (in Chinese))
- [28] 茅昌平,杨张阳,李广凯,等. 抽水蓄能电站库区水化学特征影响因素及其示踪作用[J]. 河海大学学报(自然科学版), 2023, 51(1):34-42. (Mao Changping, Yang Zhangyang, Li Guangkai, et al. Influencing factors of hydrochemical characteristics in reservoir area of pumped storage power station and their tracing function[J]. Journal of Hohai University(Natural Sciences), 2023, 51(1):34-42. (in Chinese))
- [29] 宋祉君,饶文波,吴志华,等. 赣抚平原灌渠水体硝酸盐同位素组成与来源识别[J]. 河海大学学报(自然科学版), 2025, 53(4):47-55. (Song Zhijun, Rao Wenbo, Wu Zhihua, et al. Nitrate isotope compositions and source identification in irrigation canal water bodies of Ganfu Plain[J]. Journal of Hohai University(Natural Sciences), 2025, 53(4):47-55. (in Chinese))
- [30] 王涛,李其发,张茜,等. 基于多源数据的柴达木盆地降水同位素特征研究[J]. 河海大学学报(自然科学版), 2025, 53(2):29-38. (Wang Tao, Li Qifa, Zhang Xi, et al. Study on isotope characteristics of precipitation in Qaidam Basin based on multi-source data[J]. Journal of Hohai University(Natural Sciences), 2025, 53(2):29-38. (in Chinese))
- [31] Li Lin, Garzione C N. Spatial distribution and controlling factors of stable isotopes in meteoric waters on the Tibetan Plateau: implications for paleoelevation reconstruction[J]. Earth Planetary Science Letter, 2017, 460:302-314.
- [32] 谭红兵,陆是成,拓万全,等. 柴达木盆地那棱格勒河流域的水资源与矿源意义[J]. 河海大学学报(自然科学版), 2020, 48(5):392-397. (Tan Hongbing, Lu Shicheng, Tuo Wanquan, et al. Water resource and mineral source significances of Nalenggele River Catchment in Qaidam Basin[J]. Journal of Hohai University(Natural Sciences), 2020, 48(5):392-397. (in Chinese))
- [33] Liu Xiangmei, Chen Jiaqi, Chen Jiansheng, et al. Shrinking lakes of rift valley system in southern Tibet: is it the climate? [J]. Science of Total Environment, 2023, 858:160016.
- [34] Wang Wang, Chen Jiaqi, Chen Jiansheng, et al. Basalt and dune: critical factors in desert water resource development[J]. ACS ES & T Water, 2024, 4(8):3190-3199
- [35] 金中国,郑明泓,黄智龙,等. 黔西北与黔东南铅锌成矿区地质地球化学特征对比及其地质意义[J]. 矿床地质, 2023, 42(3):531-547. (Jin Zhongguo, Zheng Minghong, Huang Zhilong, et al. Comparative and geological significance on geological and geochemical characteristics of Pb and Zn mineralization in Northwest and East Guizhou[J]. Mineral Deposits, 2023, 42(3):531-547. (in Chinese))
- [36] 徐博,杜秋定,伊海生,等. 黔东南下古生界碳酸盐岩台地演化[J]. 科学技术与工程, 2020, 20(20):8019-8027. (Xu Bo, Du Qiuding, Yi Haisheng, et al. Evolution of lower Paleozoic carbonate platform in Southeast Guizhou[J]. Science Technology and Engineering, 2020, 20(20):8019-8027. (in Chinese))
- [37] He Shun, Qin Qirong, Li Hu, et al. Deformation differences in complex structural areas in the southern Sichuan Basin and its influence on shale gas preservation: a case study of Changning and Luzhou areas[J]. Frontiers in Earth Science, 2022, 9:818534.
- [38] 王文章,程艳,敖天其,等. 基于SWAT模型的古蔺河流域面源污染模拟研究[J]. 中国农村水利水电, 2018(10):32-36. (Wang Wenzhang, Cheng Yan, Ao Tianqi, et

- al. Research on non-point source pollution simulation in Gulin River based on SWAT model [J]. China Rural Water and Hydropower, 2018(10):32-36. (in Chinese))
- [39] 张媛媛,孙金沅,张国锋,等. 扳倒井芝麻香型白酒中含硫风味成分的分析[J]. 中国食品学报, 2012, 12(12): 173-179. (Zhang Yuanyuan, Sun Jinyuan, Zhang Guofeng, et al. Analysis of sulfur-containing flavor components in Bandaoling sesame flavor liquor [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2012, 12(12): 173-179. (in Chinese))
- [40] Qiu Liang, Feng Jundong, Dai Yaodong, et al. Mechanisms of strontium's adsorption by *Saccharomyces cerevisiae*: contribution of surface and intracellular uptakes [J]. Chemosphere, 2019, 215: 15-24.
- [41] Matichenkov V, Bocharnikova E, Romanova A, et al. Growth of *Bacillus amyloliquefaciens* as influence by Si nutrition [J]. Archives of Microbiology, 2021, 203(7): 4329-4336.
- [42] DAHL C. A biochemical view on the biological sulfur cycle [M]//Lens P N L. Environmental Technologies to Treat Sulphur Pollution: Principles and Engineering. London: IWA Publishing, 2020:55-96.
- [43] Sun Jinyuan, Wang Zhe, Sun B. Low quantity but critical contribution to flavor: review of the current understanding of volatile sulfur-containing compounds in baijiu [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2021, 103: 104079.
- [44] Fan Wenlai, Qian M C. Characterization of aroma compounds of Chinese "Wuliangye" and "Jiannanchun" liquors by aroma extract dilution analysis [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, 54(7): 2695-2704.
- [45] Sha Sha, Chen Shuang, Qian M, et al. Characterization of the typical potent odorants in Chinese roasted sesame-like flavor type liquor by headspace solid phase microextraction-aroma extract dilution analysis, with special emphasis on sulfur-containing odorants [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2017, 65(1): 123-131.
- [46] Mohanty B K, Ghosh S, Mishra a K, The role of silica in *Bacillus licheniformis* [J]. Journal of Applied Bacteriology, 1990, 68(1): 55-60.
- [47] Wang Jiwei, Yan Chunyue, Ma Chunlei, et al. Effects of two kinds of *Bacillus* on flavour formation of baijiu solid-state fermentation with pure mixed bacteria [J]. International Journal of Food Science & Technology, 2023, 58(3): 1250-1262.
- [48] 李文杰. 川东南奥陶系桐梓组储集空间的形成与差异化保存机理[D]. 成都: 成都理工大学, 2021.
- [49] Gao Yun, Sun Yan, Wang Denghong, et al. Geological and geochemical constraints on the origin of the Sr mineralization in Huayingshan ore district, Chongqing, South China [J]. Minerals, 2023, 13(2): 279.
- [50] 姜涛, 陈武, 肖唐付, 等. 贵州省茅台地区土壤中稀土元素含量及空间分布规律研究 [J]. 地球与环境, 2013, 42(3): 281-287. (Jiang Tao, Chen Wu, Xiao Tangfu, et al. Concentration and spatial distribution characters of the rare earth elements in soils in Maotai, Guizhou Province [J]. Earth and Environment, 2013, 42(3): 281-287. (in Chinese))
- [51] Taylor S R, McLennan S M. The geochemical evolution of the continental crust [J]. Reviews of Geophysics, 1995, 33: 241-265.
- [52] 王世杰, 季宏兵, 孙承兴. 贵州平坝县白云岩风化壳中稀土元素分布特征之初步研究 [J]. 地质科学, 2001, 36(1): 1-16. (Wang Shijie, Ji Hongbing, Sun Chengxing. Preliminary study on REE distribution characteristics in dolomitite weathering profile in Pingba County, Guizhou [J]. Chinese Journal of Geology, 2001, 36(1): 1-16. (in Chinese))
- [53] Chen Jiansheng, Li Ling, Wang Jiyang, et al. Groundwater maintains dune landscape [J]. Nature, 2004, 432(7016): 459-460.
- [54] 陈建生, 江巧宁. 地下水深循环研究进展 [J]. 水资源保护, 2015, 31(6): 8-17. (Chen Jiansheng, Jiang Qiaoning. Research progress of ground water deep circulation [J]. Water Resources Protection, 2015, 31(6): 8-17. (in Chinese))
- [55] Wang Wang, Chen Jiaqi, Chen Jiansheng, et al. Deep-circulating groundwater from the Tibetan Plateau constructed the Loess Plateau [J]. Geophysical Research Letters, 2025, 52(5): e2024GL110647.
- [56] Wang Wang, Chen Jiaqi, Chen Jiansheng, et al. External groundwater recharge of Tianchi Lake in Changbai Mountain [J]. Water Science and Engineering, 2026, 19(1): 47-55.
- [57] Ma Rui, Wang Yanxin, Sun Ziyong, et al. Geochemical evolution of groundwater in carbonate aquifers in Taiyuan, Northern China [J]. Applied Geochemistry, 2011, 26(5): 884-897.

(收稿日期: 2025 - 01 - 11 编辑: 胡新宇)