第41卷 第2期	中国	岩	溶	Vol. 41 No. 2
2022年4月	CARSOLOG	GICA	SINICA	Apr. 2022

周鑫,王璨,郑鹏飞,等.湘南泥盆系碳酸盐岩区富锶饮用天然矿泉水成矿规律:以新田县新圩矿泉水为例[J].中国岩溶,2022,41(2):197-209.

DOI: 10.11932/karst20220202

湘南泥盆系碳酸盐岩区富锶饮用天然矿泉水成矿规律 ——以新田县新圩矿泉水为例

周 鑫,王 璨,郑鹏飞,姚腾飞,巫政卿,米茂生,覃佐辉,李 杨 (湖南省地质灾害调查监测所,湖南长沙 410004)

摘 要:湘南地区泥盆系碳酸盐岩分布广泛,文章在分析湖南省新田县新圩富锶饮用天然矿泉水形 成的岩性、构造、水文地质条件、水文地球化学成因的基础上,通过探究影响锶富集的因素,揭示出 泥盆系碳酸盐岩分布区富锶饮用天然矿泉水的成矿规律:泥盆系佘田桥组泥灰岩中锶的高丰度、相 对封闭的地下水循环交替条件和弱的水动力条件是形成富锶饮用天然矿泉水的根本条件,循环深度 和水温是锶富集的重要影响因素。湘南地区台盆相佘田桥组泥灰岩分布区是寻找富锶饮用天然矿 泉水的首选靶区,特别是平缓的溶丘岗地地区的阻水断裂上盘以及靠近岩浆岩岩体和区域导热断裂 附近是寻找富锶饮用天然矿泉水的有利地段。

关键词:富锶矿泉水;泥盆系;碳酸盐岩;成矿规律;新田县新圩镇

中图分类号: P641.5 文献标识码: A

文章编号:1001-4810(2022)02-0197-13 开放科学(资源服务)标识码(OSID):



0 引 言

湖南省境内北纬 26°30′以南的广大地区俗称湘 南,包括湘东南的汝城至湘西南的道县一带,区内广 泛分布泥盆系碳酸盐岩。

在湘南地区新田县严重缺水的碳酸盐岩地区进 行找水勘查时,在新圩镇附近发现 ZK13-10、ZK1601、 ZK1602 三个钻孔的地下水经多次采样分析其锶元 素含量分别达到国标《饮用天然矿泉水(GB8537-2018)》界限指标 0.2 mg·L⁻¹的 2.05~33.8 倍,其含水 层或补给来源均位于泥盆系碳酸盐岩地层中^[1]。

锶(Sr)对人体生理机能具有重要的生物学意义 及毒理学意义,是人体必须的微量元素,有着不可替 代的生理作用,富锶饮用天然矿泉水是大自然赋予 人类一笔非常宝贵而又不可多得的财富,近几十年 来全国均加大了对富锶矿泉水的开发利用,国内众 多学者对富锶矿泉水进行深入分析,特别是在其成 因和分布特征等方面取得了诸多成果^[2-9]。刘庆宣等^[2] 分析统计锶富集的地球化学环境,发现碳酸盐岩中 Sr 的平均丰度最高,达 703.11×10⁻⁶,岩石中 Sr 的丰 度与矿泉水 Sr 的含量存在正相关关系。陈德生^[3] 分 析湘东南硅酸—锶矿水化学特征及形成条件,认为 碳酸盐岩及其他含钙岩类断裂裂隙带附近对形成锶 矿水有利;朱雪芹等^[4]利用 GIS 数据空间叠加分析 等方法将承德地区含锶矿泉水分布与岩性、构造在 空间上叠加并进行关联分析。对于碳酸盐岩区富锶 矿泉水的研究,苏春田等^[5-6]探讨湖南新田地下水锶 富集环境、来源和形成机理,通过对新田县 103 组地

通信作者: 王璨(1984-), 男, 硕士研究生, 高级工程师, 主要从事水文地质和地质灾害调查评价方面的工作与研究。 E-mail: 185450148 @qq.com。 收稿日期: 2021-04-02

基金项目:中国地质调查局地质调查项目"湖南新田县重点地区岩溶水勘查与开发示范"(1212010913039,1212011121159,1212011220957)

第一作者简介:周鑫(1983—), 男, 高级工程师, 长期从事水文地质和环境地质方面的工作与研究。E-mail: 187352815 @qq.com。

下水水样测试数据分析,地下水 Sr 的含量具有 D₃s>D₃x¹>D₂q 的规律,认为岩石中高锶含量给富锶 地下水形成提供了物质基础,平缓的产状、低的降水 人渗系数、面状补给、分散渗流为富锶地下水形成 提供水文地质基础;廖先远等^[7]对曲海泥盆系中统 下那吾组碳酸盐岩区天然饮用富锶型矿泉水形成机 制进行分析;黄迅等^[8]分析婺源县冷水亭区石炭系黄 龙组微—粉晶灰岩富锶矿泉水的出露成因。赵光帅 等^[9]分析新田锶矿泉水水文地球化学分带特征,发 现新田县锶含量大于 0.2 mg·L⁻¹的水点均位于 D₃s 泥灰岩地层中,并具有垂向上正向的地球化学分带 特征,深度小于 20 m的潜水带,锶含量小于 0.3 mg·L⁻¹,20~50m 深度锶含量为 0.3~0.6 mg·L⁻¹,50~80 m 深度锶含量大于 1.0 mg·L⁻¹,90~138 m 深度锶含量

前人对碳酸盐岩区含锶矿泉水的研究成果,多 为分析其成因、分布特征以及水化学特征及变化等, 而对其成矿规律、结合沉积相分析找矿潜力方面涉 及相对较少,本文以新田县新圩镇附近富锶饮用天 然矿泉水为研究对象,在分析研究其地质、水文地 质和水文地球化学条件以及锶富集的影响因素的基 础上,探索碳酸盐岩区富锶饮用天然矿泉水的成矿 规律,并结合沉积相特征分析,以期为碳酸盐岩地区 (特别是湘南广泛分布的泥盆系碳酸盐岩区)寻找富 锶饮用天然矿泉水潜力分布区提供参考依据和靶向 目标建议。

1 研究区概况

研究区位于湖南省新田县南部, 面积约 30 km², 属亚热带湿润季风气候, 气候温和, 热量富足, 雨量 充沛, 降雨集中; 年平均气温为 18.1 ℃, 多年年平均 降水量为 1427.5 mm, 其中春、夏(4-8 月)降水最集 中, 占全年总降水量的 72%。研究区地貌类型主要 为构造溶蚀丘岗地貌。由于长期剥蚀、溶蚀, 地表呈 波状起伏, 总体地势南高北低, 最高标高为 258.5 m, 最低标高在 170 m 左右, 相对高差 88.5 m。研究区 地表水系主要为新田河的枝状支流, 近南北向流经 整个研究区并于北部汇入新田河。

2 研究区水文地质条件及水化学特征

2.1 地层岩性及富水性

研究区内分布主要为泥盆系中上统碳酸盐岩, 其岩性及分布特征等见表1、图1,其岩性变化较大, 岩溶发育强度差异较大,富水程度不一。

		Table 1	Stratum lithol	ogy in Xinxu
地层	符号	岩性	厚度/m	分布
泥盆系锡矿山组下段	$D_3 x^1$	灰岩、白云质灰岩	72~436	研究区西部及南东角局部,出露面积0.56 km ²
泥盆系佘田桥组	D_3s	泥质灰岩、泥灰岩	551~915	研究区大部,新圩背斜翼部,出露面积16.69 km²
泥盆系棋梓桥组	D_2q	厚层状生物碎屑灰岩	193~1048	研究区中部,分布面积12.86 km ² ,多被第四系覆盖
泥盆系跳马涧组	$D_2 t$	石英砂岩、含砾砂岩	165~588	研究区中部新圩背斜核部,无出露,仅在ZK1602孔被揭露

表 1 研究区地层岩性表

(1)泥盆系上统锡矿山组下段(D₃x¹)研究区内主要为灰岩、白云质灰岩及白云岩互层,岩溶形态稀疏, 仅出露泉水一眼,流量为 0.150 L·s⁻¹,岩溶不发育,含 贫乏岩溶裂隙水;

(2)泥盆系上统佘田桥组(D₃s)含水层 灰色及深 灰色泥质灰岩、泥灰岩,区内发育少量洼地、漏斗, 地下洞穴少见,钻孔岩溶率平均约 5%,未见岩溶大 泉和地下暗河,区内出露泉水密度平均 0.78 眼·km⁻², 最大流量为 0.69 L·s⁻¹,最小流量为 0.06 L·s⁻¹,平均 为 0.283 L·s⁻¹。钻孔涌水量为 0.11~7.43 L·s⁻¹,岩溶 发育中等,含中等岩溶裂隙水,但富水性不均匀;

(3) 泥盆系中统棋梓桥组(D₂q)含水层 灰黑、深 灰色厚层状生物碎屑灰岩, 区内洼地、漏斗较多, 溶 洞发育, 钻孔岩溶率约 12%, 研究区发育地下河一条, 实测流量为 228.0 L·s⁻¹(2015.11.16); 岩溶大泉两眼, 实测流量分别为 24.90 L·s⁻¹(2015.11.13)、42.8 L·s⁻¹ (2015.11.14); 泉水平均密度 2.26 眼·km⁻², 最大流量 为 8.95 L·s⁻¹, 最小流量为 0.10 L·s⁻¹, 平均流量为 1.913 L·s⁻¹。钻孔涌水量 7.428 L·s⁻¹, 岩溶发育强烈, 含丰 富岩溶裂隙溶洞水, 但富水性不均匀;





(4)泥盆系中统跳马涧组(D₂t)研究区属埋藏型, 仅在 ZK1602 孔揭露,含构造裂隙水,据抽水试验水 位降深 44.04 m,涌水量为 3.332 L·s⁻¹,富水性中等。

2.2 地质构造及其控水特征

研究区构造活动频繁,经历多次构造运动,形成 以加里东—印支期的东西向构造、南北向构造与印 支—燕山期的新华夏系构造、北东向、北北西向构 造等多期构造的复合,主要有新圩短轴背斜和 NW向、NE向两组断裂构造(图1)。

(1)新圩背斜 轴线呈近南北向展布,属过渡型短 轴背斜,轴部由 D₂q、两翼由对称的 D₃s、D₃x¹ 地层组 成。两翼地层产状平缓,岩层倾角一般为 9°~21°。 背斜轴部发育的张裂隙,为地下水顺轴部由南往北 径流提供了赋存和运移通道;

(2)NW 向断裂 主要包括 F₁ 断裂及其次级断裂,

F₁断层性质为正断层, 走向由西部的近 EW 向逐渐 过渡到 NW-SE 向, 倾向 NNE, 推测生成于海西-印支期, 为导水断裂。其次级断裂发育于中段南侧, 延伸规模相对较小, 走向 NW, 与区内地下水总体径 流方向近垂直, 断裂性质为张性, 附近岩石裂隙发育, 地下水径流至此一部分沿断裂带出露形成岩溶泉、 岩溶大泉, 一部分继续向北东径流排泄(图 2);

(3)NE向断裂包括 F₂-F₇, 推测生成于加里东 期, 呈平行状排列, 走向北东 40°左右, 其中 F₂-F₄ 有 出露, F₂ 断裂倾向 SE, F₅-F₇ 为隐伏断裂, 本组断裂 性质相似, 以压性或压扭性为主。由于断裂的阻水 作用, 地下水径流受阻, 另外使得一部分深部地下水 上升运移。

2.3 地下水补给、径流、排泄条件

区内地下水系统边界与地表水系基本一致。地



图 2 15 044 岩溶泉水文地质剖面图

Fig. 2 Hydrogeological profile of karst spring 15 044

下水的主要补给来自于大气降水,通过岩溶溶蚀沟 槽、溶隙等直接灌入或沿溶缝(隙)缓慢入渗补给地 下水,溶洞、管道成为岩溶含水层的主要导储水空间。 研究区属平缓的溶丘岗地地貌区,受地形、构造和附 近排泄基准控制,区内岩溶水系统的流向总体是由 南西向北东侧径流汇集和排泄,径流模式包括分散 渗流和集中管流,其中 D₃s、D₃x¹分布区由于岩溶发 育相对较弱,地下水多以分散渗流方式在裂隙中缓 慢径流,部分以小泉或成片散流状分散排泄;D₂q 由 于岩溶发育较强烈,地下水多以集中管流方式沿岩 溶管道径流,受地貌、岩性变化和构造控制,通过岩 溶大泉、地下河集中排泄(图 2,图 3)。





Fig. 3 Hydrogeological profile of underground river 15 065

2.4 地下水化学特征

通过对研究区水源点(钻孔和部分泉水点)的多次采样测试分析(表 2),区内仅 ZK13-10、ZK1601、 ZK1602 三个钻孔的地下水锶元素含量大于 0.2 mg·L⁻¹, 其余机井以及泉水点地下水锶元素含量均小于 0.2 mg·L⁻¹。据图 4,区内机井、泉水点地下水化学类型 均为 HCO3-Ca·Mg、HCO3-Ca 型。

3 研究区富锶矿泉水成矿规律

3.1 富锶矿泉水岩性条件

岩性条件是形成矿泉水的基础,岩石中的锶元

表 2 研究区水源点地下水水化学特征统计表

	Table 2 Statistics of hydroenemical characteristics for groundwater in Anixu							
指标	单位	ZK13-10	ZK1601	ZK1602	ZK1603	ZK1604	ZK1605	Q15100
水温	$^{\circ}\mathrm{C}$	17.4	23.0	23.8				
pН	/	7.21	7.26	7.20	7.18	7.09	7.47	6.55
Sr	$mg \cdot L^{-1}$	1.66	6.76	0.41	0.05	0.032	0.067	0.087
\mathbf{K}^{+}	$mg \cdot L^{-1}$	1.37	2.38	1.70	2.56	0.84	3.15	0.28
Na^+	$mg \cdot L^{-1}$	2.84	10.60	8.90	5.05	1.74	3.30	0.50
Ca ²⁺	$mg \cdot L^{-1}$	93.74	70.20	96.70	96.00	98.40	80.80	104.00
Mg^{2+}	$mg \cdot L^{-1}$	39.07	44.60	10.50	2.02	6.88	3.60	1.50
Cl^{-}	$mg \cdot L^{-1}$	3.04	6.60	10.20	13.30	4.30	7.50	0.50
SO_{4}^{2-}	$mg \cdot L^{-1}$	12.22	22.10	17.40	10.70	7.78	19.90	5.70
HCO_3^-	$mg \cdot L^{-1}$	473	456	348	275	324	235	326
CO_{3}^{2-}	$mg \cdot L^{-1}$	0	0	0	0	0	0	0
TDS	$mg \cdot L^{-1}$	639	486	332	300	297	252	286



图 4 研究区水源点 Piper 三线图 Fig. 4 Piper tri-line graph of groundwater in Xinxu

素是形成富锶矿泉水的物质来源。锶在地壳岩石圈 的组成中属微量元素,其平均丰度值为375×10⁻⁶,但 不同岩石中其丰度值差别很大^[4-5],正是这些岩石中 Sr 丰度的不同决定了地下水中 Sr 含量的差异;在相 同岩性中,锶的丰度值高导致地下水中锶含量也随 之增高。据刘庆宣等^[2]统计不同含水层中富 Sr 水点 与岩石中 Sr 的平均丰度,发现岩石中 Sr 的丰度与矿 泉水 Sr 的含量存在正相关关系(图 5),此外地下水 中锶元素含量还受很多其他因素的影响。

根据研究区 ZK1601 等 5 个钻孔共 80 组岩芯岩 矿分析结果统计(表 3), D₃s 岩性主要为泥灰岩, 其 Sr 含量普遍达 400×10⁻⁶~700×10⁻⁶, 部分高达 800×10⁻⁶,





平均524×10⁻⁶; D₂q 岩性主要为灰岩,其Sr 含量为100×10⁻⁶~ 300×10⁻⁶,平均239×10⁻⁶; D₂t 石英砂岩中Sr 含量多 为300×10⁻⁶,个别达400×10⁻⁶,平均322×10⁻⁶。对研 究区内7个钻孔地下水和多个泉水点共44次矿泉 水或锶元素的单项分析,仅ZK13-10、ZK1601孔锶 含量分别为1.66 mg·L⁻¹、6.76 mg·L⁻¹,ZK1602孔锶 含量为0.41 mg·L⁻¹,其原因主要和含水层岩石中锶 含量密切相关,ZK13-10、ZK1601孔含水层为D₃s 泥 灰岩,ZK1602孔含水层虽为D₂t中构造裂隙带,但是, 补给来源主要为高锶的D₃s 泥灰岩分布区,泥灰岩中 锶的高丰度是3个钻孔中地下水锶元素富集的物质 基础。

研究区其余位于 D₂q 以及 D₃x¹ 地层中的钻孔和 水点主要由于锶元素来源相对不足等原因, 经采样 检测地下水中锶元素含量均小于 0.2 mg·L⁻¹。

表 3 研究区钻孔岩石中 Sr 平均丰度与地下水中 Sr 含量表 Table 3 Average abundance of Sr in rock and in groundwater in Xinxu

		-		-	
地屋	<u>11.</u>		岩石中Sr含量/×10	₩丁北0-☆昌/1-1	
地层	石性	样本数	范围值	平均丰度	地下小SI 百重/mg·L
D_3s	泥灰岩	45	400~800	524	0.08~6.76
D_2q	灰岩	26	100~400	239	0.03~0.13
$D_2 t$	石英砂岩	9	300~400	322	0.41

3.2 富锶矿泉水水文地质成因

矿泉水中锶元素来源主要为水岩之间的相互作 用,地下水对岩石进行溶滤、溶解时间的长短即地下 水在岩石中停留时间的长短直接影响到地下水中锶 含量的高低。

滞留时间的长短和地下水的循环条件密切相关, 总体上地下水滞留时间的长短是随地下水的深度增 加而增加,而同一地点同一径流带矿泉水中锶含量 也随深度增加而升高^[10]。地下水径流具有垂向上的 分带性,其浅循环径流带包括渗流带、季节变动带和 潜流带。浅部渗流带、季节变动带地下水交换频繁, 岩石中的锶元素难以溶滤到地下水中。浅潜流带地 下水以水平渗流为主,交替循环减弱,在长时间的水 岩作用下,岩石中的锶元素溶滤到地下水中形成浅 层低锶地下水。深潜流带埋藏深度较大,与大气降 水等地表水不发生直接联系,水动力循环条件弱,水 岩作用时间长,形成深层高锶地下水^[9,11-13]。

研究区内三个地下水中锶含量大于 0.2 mg·L⁻¹

的钻孔中, ZK13-10 锶含量为 1.66 mg·L⁻¹, 明显低于 ZK1601 孔 6.76 mg·L⁻¹, 其原因主要是由于两孔地下 水补给循环条件的差异。ZK1601 孔含水段埋深 87.6~125.18 m, 地下水主要为深层高锶地下水, 其补 给来源主要为南东侧丘岗地带降雨入渗, 补给、径流 区均为 D₃s 泥灰岩区, 地下水主要在岩层裂隙中径流, 径流途径距离较远, 径流深度较大; ZK13-10 含水段 埋深 4.4~167.0 m, 其补给来源中一部分与 ZK1601 孔相同, 但有一部分补给来源较近, 径流深度较小, 同时与地表溪水有一定的水力联系, 地下水为深层 高锶水、浅层低锶水以及浅部地下水的混合(图 6)。 ZK1602 孔补给径流区包括高锶的 D₃s 泥灰岩以及锶 含量相对较低的 D₂q 灰岩和 D₂t 石英砂岩, 但裂隙含 水段埋深大(232~296 m), 其补给径流距离较远, 水 岩作用时间长, 循环条件有利于锶的富集。

此外,地下水循环条件又与地质构造密切相关,研究区 ZK13-10、ZK1601、ZK1602 三个钻孔均位于 NE向压性断裂构造的上盘,由于断裂的阻水作用改





变了地下水径流条件,一方面在一定程度上延长了 方面使得一部分深部的高锶地下水向上运移(图 6, 水岩作用时间,有利于地下水中锶元素的富集,另一 图 7)。



图 7 丰水期深潜流带高锶水上升示意图

Fig. 7 Runoff sketch of strontium-rich groundwater in the zone of deep subsurface flow during wet season

从抽水试验成果、岩层富水程度等资料可知: ZK1601 孔最大单位涌水量为 0.017 L·(s·m)⁻¹, 渗透 系数为 0.05 m·d⁻¹; ZK13-10 孔的最大单位涌水量为 0.126 L·(s·m)⁻¹, 渗透系数为 0.158 m·d⁻¹; ZK1602 孔 的最大单位涌水量为 0.0069 L·(s·m)⁻¹, 渗透系数为 0.27 m·d⁻¹。三个钻孔中 ZK1601 孔渗透性更差, 循环 环境相对更封闭, 也更有利于地下水中锶的富集。

c(CΓ)/c(Ca²⁺) 系数常作为体现水动力特点的一 个参数,其值越大,水动力条件越差^[14],地下水中锶 元素越容易富集。根据研究区水源点的多次采样测 试分析(表 2),三个富锶钻孔 c(CΓ)/c(Ca²⁺) 系数为 0.032~0.060 之间,其余水源点 c(CΓ)/c(Ca²⁺) 系数多 在 0.002~0.024 之间,这在一定程度上也反映出研究 区地下水中锶元素含量差异与水动力条件的关系。 ZK1605 孔 c(Cl⁻)/c(Ca²⁺) 系数为 0.138,地下水中锶元 素含量仅为 0.067 mg·L⁻¹,水动力条件差但地下水中 锶含量低,这个异常也说明地下水中锶元素含量还 受很多其他因素的影响。

综上所述,研究区三个富锶钻孔的水文地质条 件差异如下表 4。

研究区不属于地热异常区,地下水水温的升高 主要来源于地下水循环到一定深度后接受地温梯度 加热,ZK1601 孔矿泉水温度在 23 ℃ 左右,ZK1602 孔在 23.8 ℃ 左右,均高于正常水温(17~18 ℃),

	Table 4 Co	mparison of hydrog	eological conditions of strontium-rich shafts in Xinxu
钻孔	Sr含量/mg·L ⁻¹	含水段深度/m	地下水补给径流循环条件对比
ZK1601	6.76	87.6~125	补给、径流区岩性为D₃s泥灰岩, 锶含量高; 补给来源较远, 径流距离较远; 渗透系数为0.05 m·d ⁻¹ , 径流循环条件封闭; c(CГ)/c(Ca ²⁺)=0.053, 水动力条 件较弱; 水温23 ℃相对较高, 循环深度相对较大
ZK13-10	1.66	4.4~167.0	补给、径流区岩性为D₃s泥灰岩, 锶含量高; 部分补给来源和径流距离较远部分补给来源和径流距离近; 渗透系数为0.158 m·d ⁻¹ , 径流循环条件相对较开放; c(Cl)/c(Ca ²⁺)=0.032, 水动力条件相对较强; 水温17.4 ℃正常, 循环 深度相对较小
ZK1602	0.41	232~296	补给、径流区岩性部分为D ₃ s泥灰岩,部分为D ₂ q灰岩和D ₂ t石英砂岩,锶含 量较低;补给来源较远,径流距离较远;渗透系数为0.27 m·d ⁻¹ ,径流循环条 件相对较开放; c(Cl ⁻)/c(Ca ²⁺)=0.060,水动力条件较弱;水温23.8 ℃相对较 高,循环深度相对较大

表 4 研究区富锶钻孔水文地质条件对比表

ZK13-10 孔矿泉水温度多在 17.4 ℃ 左右, 也反映出 地下水循环深度的差异, 相同条件下地下水循环深 度越大, 水中锶含量越高。

研究区内位于 D_{3s} 泥灰岩分布区的其他钻孔和 水点地下水锶含量均小于 0.2 mg·L⁻¹,其重要原因是 受地下水循环条件的影响,例如,ZK1605 孔含水层 埋深 2.07~125.87 m,与 ZK13-10 孔条件类似,含水 层 D_{3s} 泥灰岩中 Sr 含量为研究区内最高,达 0.07%~ 0.08%,但其最大单位涌水量达 1.378 L·(s·m)⁻¹,渗透 系数达 9.34 m·d⁻¹,说明补给条件好,径流交替强烈, 地下水循环时间短,不利于地下水中锶元素的富集, 故 ZK1605 孔地下水中 Sr²⁺含量未能达到国标《饮用 天然矿泉水(GB8537-2018)》界限指标 0.2 mg·L⁻¹。 据表 5, ZK1602 孔不同季节样品检测结果显示 其变异性较小,主要是由于其含水层埋深大(232~ 296 m),位于深部潜流带,水动力循环条件弱,与外 部联系弱,故地下水中锶含量较稳定。ZK13-10 不同 季节样品检测结果显示丰水期(4-6月份)锶含量最 高,平水期、枯水期较低,这是由于 ZK13-10 上段裂 隙不发育相对隔水,含水段裂隙发育且埋深较大 (87.6~125 m),浅部水较难与深部富锶水混合,平水、 枯水期主要依靠浅潜流带富锶水补给,丰水期由于 大气降水补给抬高地下水位,加上断裂的阻水作用, 导致高锶潜流带水上升进入裂隙发育的含水段,使 得水中锶含量升高(图 7)。枯水期反之,机井中地下 水锶含量与大气降水补给呈正相关性^[15]。

表 5 研究区达标水源点不同季节锶含量测试结果统计表

富锶机井	ZK13-10					ZK1	602	
测试日期/年.月.日	2014.5.29	2014.7.14	2016.4.11	2016.12.30	2016.8.15	2016.12.30	2017.1.10	2019.1.30
锶元素含量/mg·L ⁻¹	3.02	1.68	3.63	1.66	0.96	0.98	0.90	0.41

3.3 富锶矿泉水水文地球化学成因

矿泉水形成过程主要是地下水对岩石进行溶滤、 溶解,然后产生离子交换和沉淀,是一个复杂的物理、 化学过程。

锶作为一种微量元素,在自然界中多以硫酸盐(天 青石 SrSO₄)、碳酸盐(菱锶矿 SrCO₃)形式存在,或以 分散形式呈类质同象存在于钙长石和钾长石等矿物 中,因此锶水主要与硫酸盐岩类和碳酸盐岩类的岩 石有关。富锶矿泉水中 Sr²⁺的富集主要有以下几种途径:

(1) 以同价类质同象形成与 Ca²⁺相互替换 Sr 与 Ca 同属 Ⅱ_A族,有相近的键性和离子半径,进而在同 类化合物中有相同的晶体化学结构,故锶、钙常以同 价类质同象形成相互替换。在地下水与周围碳酸盐 岩作用时生成 Ca²⁺, Sr²⁺将替换 Ca²⁺而溶于地下水中^[16]。

(2) 与地下水中盐酸或碱金属氯化物等反应生成 Sr²⁺ 碳酸锶、硫酸锶、硅酸锶难溶于水, 但锶的卤族化合物(氟化锶除外)和重碳酸盐易溶于水, 当水中含有盐酸或碱金属氯化物时,碳酸锶、硫酸锶会与之产生化学反应形成氯化锶而溶于水, 化学反应式如下:

 $SrSO_4 + 2HCl \rightarrow SrCl_2 + H_2SO_4$ $SrCO_3 + 2NaCl \rightarrow SrCl_2 + Na_2CO_3$ (3)借助 CO₂的侵蚀性增加含锶矿物的溶解反应生成 Sr²⁺地下水中含有 CO₂时,也可借助 CO₂的 侵蚀性增加其溶解反应,促使锶溶解于水中成为离子状态^[8-9],反应式如下:

 $Sr_2SiO_4 + 4CO_2 + 4H_2O \rightleftharpoons 2Sr^{2+} + 4HCO_3 + H_4SiO_4$

根据矿泉水中 Sr²⁺富集的水化学反应形成机理, Sr²⁺与 Cl⁻、Sr²⁺与SO₄²⁻表现为正相关关系,研究区机 井 Sr²⁺与 Cl⁻、SO₄²⁻关系见图 8,部分 Sr²⁺含量异常受 其他因素干扰。

由图 4可知, 区内地下水化学类型均为 HCO₃-Ca·Mg、HCO₃-Ca 型, 体现出含水介质对地下水中 Ca、 Mg 成分的制约作用, 机井地下水中 Ca、Mg 的来源 既有方解石也有白云石的溶解^[13]。由于深部地下水 中 CO₂ 含量少, 地下水中 Ca²⁺达到过饱和而发生沉 淀时, Sr²⁺常置换 Ca²⁺发生共沉淀, 此时方解石不再发 生溶解, 而 Mg 含量较高的白云石仍可继续溶解, 故 地下水中 Sr²⁺含量与 Mg²⁺在阳离子的百分占比呈正 相关, 与 Ca²⁺在阳离子的百分占比表现为负相关, 如 图 9、图 10, 即 Sr²⁺>0.2 mg·L⁻¹ 机井阳离子毫克当量 饼图中 Mg²⁺占比明显高于 Sr²⁺<0.2 mg·L⁻¹ 机井。

如前所述,富锶矿泉水的形成另一方面也是锶 溶解于水中成为离子状态的一个物理过程,所以地





下水中锶含量受温度、CO₂含量影响明显,温度较低时,碳酸对方解石和白云石的溶解起主要作用^[3,10,16-17],试验证明 CO₂含量的增加有助于 Sr²⁺的释放^[16],水中 CO₂浓度越大,方解石和白云石的溶解度越大,地 温场温度升高时方解石和白云石的溶解度随着温度的升高而逐渐增大^[17],从而增加地下水中 Sr²⁺的含量。

研究区 ZK1604 孔位于 D₃s 泥灰岩分布区,含水 层深度 0.5~52 m,岩石 中锶含量达 500×10⁻⁶~600× 10⁻⁶,而地下水中锶含量仅 0.07 mg·L⁻¹,究其原因,除 了与前述含水层主要处于渗流带的原因外,还由于 ZK1604 孔含水性差,最大单位涌水量为0.002 L·(s·m)⁻¹, 渗透系数仅为 0.01 m·d⁻¹, 岩层裂隙不发育, c(Cl)/ c(Ca²⁺) 系数为 0.138, 水动力条件极弱, 在空间上导 致水岩相互作用少, 地下水得不到足够补给, 产生化 学反应、物理溶解所需的 CO₂ 等物质也得不到有效 补充, 且浅部地温场温度低, 多种原因导致其地下水 中锶富集不够。

4 建 议

湘南地区地处华南陆块的北缘,加里东运动后, 由于 NNE 向基底断裂同沉积期的扩张活动,形成东 西两侧高而中部低陷的古地理面貌(图 11),泥盆纪 海侵自南西向北东侵入,泥盆系碳酸盐岩广泛分布, 东西两侧逐步发展成为碳酸盐台地,中部低陷地区 (主要分布于新田、宁远、蓝山等地)则发展过渡为 水体相对较深的台间盆地(台盆)。湘南泥盆系不同 的沉积相地层中锶含量变化规律(表 6)表明,从浅水 台地到深水盆地,沉积物由颗粒灰岩及白云岩到泥 晶灰岩或泥质灰岩,锶的含量逐渐增高,佘田桥组高



Fig. 10 Statistics of mg equivalent of cation in bore holes (the content of $Sr^{2+} < 0.2 \text{ mg} \cdot L^{-1}$)





于棋梓桥组[16,18-19]。

因此,湘南地区台盆相D₃s 地层可作为寻找富锶 饮用天然矿泉水的首选靶区,其次为台盆边缘即盆 缘斜坡相和台棚相 D₃s 地层。根据湖南省矿泉水资 源调查^[20],目前湘南地区富锶饮用天然矿泉水共 24 处(含复合型),其中位于佘田桥组碳酸盐岩中的共 10 处,占比 41.6%,说明湘南 D₃s 地层中寻找富锶饮 用天然矿泉水具有广泛前景。

富锶矿泉水的形成除必备的充足锶元素物质来 源外,其重要的水文地质基础就是相对封闭的交替 循环条件,地下水运移路径愈长、分散渗流愈缓慢和 深部循环的时间愈久,则溶解的锶元素含量就愈高, 湘南地区许多平缓的溶丘岗地地貌具备形成富锶矿 泉水的循环条件,若存在隔水盖层起到隔水作用,可 防止浅层水下渗淡化深部高锶矿泉水。此外,湘南 地区断裂主要走向为 NE、NNE 向,多为压性或压扭 性断裂,导水性差,这在一定程度上改变了部分地下 水的径流条件,对矿泉水的形成有控制作用,故平缓 的溶丘岗地地貌区的 NE、NNE 向断裂上盘附近也 是寻找富锶矿泉水的有利地段。

地温场也是影响富锶矿泉水形成的一个重要制 约因素。湘南地区碳酸盐岩分布广泛,但同时也是 岩浆岩分布集中的地区,包括姑婆山—诸广山、郴 州—蓝山、阳明山—塔山、关帝庙—骑田岭等数个 地热异常带在区内纵横交错。据龙西亭等^[21]研究, 上述岩浆岩均属于低—高生热率岩体,生热率多在 3.6~11.4 μW·m⁻³,在都庞岭—平江断裂、郴州—蓝山、 阳明山—骑田岭、道县—连县等数条控热断裂导热 作用下,附近地温场地温梯度为 2.40~2.75 ℃·(100 m)⁻¹(背景值为 1.80 左右),地温升高对加速含锶矿物 的化学反应和增加溶解度具有明显影响,这有利于 锶在地下水中的富集,因此上述岩体和控热断裂附 近的碳酸盐岩分布区也是寻找富锶矿泉水的有利 地段。

5 结 论

(1)研究区内 ZK13-10、ZK1601、ZK1602 三个 钻孔地下水中锶含量达到《饮用天然矿泉水(GB8537-2018)》界限指标,均位于泥盆系佘田桥组泥灰岩分 布区;区内富锶饮用天然矿泉水的形成与其地下水 补给、径流区岩石中高锶含量密不可分,区内台盆相 泥盆系佘田桥组泥灰岩岩石中锶含量平均达 524×10⁻⁶,这是形成富锶饮用天然矿泉水的物质基础;

(2)研究区内地下水中锶含量差别较大,其主要 是由于地下水循环条件差异造成的,三个锶含量达

	78 0	/伯肖//// 通方	、WW的血石中、	51 儿系百里	【水(加)	们又均	r≥5冊)	
Table 6	Sr content	in Devonian	carbonate area	in southern	Hunan	(modified	l according	to $Liu^{[18]}$)

沉积相		层位	岩性	Sr含量范围值/×10 ⁻⁶	Sr含量平均值/×10 ⁻⁶
台地	日阳ム 地()定湖)	D_2q	白云岩	25.94~136.90	64.85
	间限百地(冯砌)	D_3s	白云岩	27.47~123.80	77.13
	巳阳ム 地(湖坂)	D_2q	灰岩	102.50~259.10	169.44
	间限百地(船杆)	D_3s	灰岩	66.65~370.40	185.09
	开放台地	D_3s	灰岩	179.40~404.90	297.31
人相		D_2q	泥质灰岩	143.00~523.70	303.40
		D_3s	泥质灰岩	196.10~402.10	300.78
盆缘斜坡		D_3s	灰岩	214.20~1244.00	522.46
台盆		D_3s	泥质灰岩	304.60~1158.00	769.72

标的钻孔中地下水主要来源于深潜流带的深层高锶 水;较大的循环深度、相对封闭的地下水循环交替条 件和弱的水动力条件是形成富锶饮用天然矿泉水的 根本条件;受地形地貌、渗流条件、断裂构造位置和 控水性质等因素制约,地下水补给径流距离越远,循 环深度越大,越有利于锶的富集,易形成深层高锶地 下水;

(3)研究区三个钻孔地下水水温差异是影响其 地下水中锶含量高低的另一个重要因素,一方面水 温影响地下水对含锶矿物的溶解和离子替换,另一 方面水温影响地下水中 CO₂含量及其侵蚀性,从而 影响地下水中锶元素的富集,而循环深度和地温场 对地下水水温起控制性作用。

参考文献

[1] 周鑫,刘勇,郑鹏飞,李杨,戴济斌,覃佐辉.湖南省新田县新圩 天然矿泉水勘查报告[R].长沙:湖南省地质矿产勘查开发局 四〇二队,2019.

> ZHOU Xin, LIU Yong, ZHENG Pengfei, LI Yang, DAI Jibin, QIN Zuohui. Exploration report of drinking natural mineral water in Xinxu, Xintian county, Hunan Province [R]. Changsha: 402 Geological Prospecting Party, 2019.

- [2] 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, 33(6): 19-23.
 LIU Qingxuan, WANG Guiling, ZHANG Fawang. Geochemical environment of trace element strontium (Sr)enriched in mineral waters[J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2004, 33(6): 19-23.
- [3] 陈德生.湘东南硅酸—锶矿水化学特征及形成条件[J].湖南 地质, 1989, 8(2): 46-50.
 CHEN Desheng. Chemical feature of silica-strontium mineral water and their forming condition in southeastern Hunan[J]. Hunan Geology, 1989, 8(2): 46-50.
- [4] 朱雪芹,刘文波,李志明,陈坦,任玉祥,邵海,王龙凤.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.

ZHU Xueqin, LIU Wenbo, LI Zhiming, CHEN Tan, REN Yuxiang, SHAO Hai, WANG Longfeng. Distribution and characterization analyses of strontium-bearing mineral spring water in the Chengde region[J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2020, 47(6): 65-73.

 [5] 苏春田,黄晨晖,邹胜章,谢代兴,赵光帅,唐建生,罗飞,杨杨.
 新田县地下水锶富集环境及来源分析[J].中国岩溶,2017, 36(5):678-683.

> SU Chuntian, HUANG Chenhui, ZOU Shengzhang, XIE Daixing, ZHAO Guangshuai, TANG Jiansheng, LUO Fei, YANG Yang. Enrichment environment and sources of strontium of groundwater in Xintian county, Hunan Province[J]. Carsologica

Sinica, 2017, 36(5): 678-683.

 [6] 苏春田,张发旺,夏日元,姚昕,邹胜章,罗飞,赵光帅,杨杨,巴 俊杰,李小盼.湖南新田发现大型富锶矿泉水及机理研究[J].
 中国地质,2017,44(5):1029-1030.

SU Chuntian, ZHANG Fawang, XIA Riyuan, YAO Xin, ZOU Shengzhang, LUO Fei, ZHAO Guangshuai, YANG Yang, BA Junjie, LI Xiaopan. A study of the water-rock interaction of large rich Sr mineral spring in Xintian, Hunan Province[J]. Geology in China, 2017, 44(5): 1029-1030.

- [7] 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 Xianyuan, HU Yurou. Genetic Mechanism for the Sr-rich Mineral Water in Quhai, Qinghai[J]. Acta Geologica Sichuan, 2017, 37(4): 592-595.
- [8] 黄迅,余泉.婺源县冷水亭富锶矿泉水机理研究[J].中国高新 科技,2020(24):66-67.

HUANG Xun, YU Quan. Study on the mechanism of strontiumrich mineral water in Lengshuiting of Wuyuan County[J]. China High New Technology, 2020(24): 66-67.

[9] 赵光帅,苏春田,潘晓东,谢代兴,罗飞,杨杨,巴俊杰,李小盼, 毕奔腾.湖南新田锶矿泉水水文地球化学分带特征分析[J]. 中国岩溶,2019,38(6):858-866.

> ZHAO Guangshuai, SU Chuntian, PAN Xiaodong, XIE Daixing, LUO Fei, YANG Yang, BA Junjie, LI Xiaopan, BI Benteng. Hydrogeochemical zoning characteristics of the strontium mineral spring in Xintian county, Hunan Province[J]. Carsologica Sinica, 2019, 38(6): 858-866.

[10] 许佩瑶,丁志农.含锶饮用天然矿泉水的形成[J].勘察科学技术,1997(5):36-38.
 XU Peiyao, DING Zhinong. Formation of potable natural min-

eral spring water containing strontium[J]. Site Investigation Science and Technology, 1997(5): 36-38.

- [11] 王宇. 岩溶高原地下水径流系统垂向分带[J]. 中国岩溶, 2018, 37(1): 1-8.
 WANG Yu. Vertical zoning of groundwater runoff system in karst plateau[J]. Carsologica Sinica, 2018, 37(1): 1-8.
- [12] 王大纯,张人权,史毅虹,许绍倬.水文地质学基础[M].北京: 地质出版社,1995.

WANG Dachun, ZHANG Requan, SHI Yihong, XU shaozhuo. General Hydrogeology[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1995.

[13] 袁道先, 蒋勇军, 沈立成, 蒲俊兵, 肖琼. 现代岩溶学[M]. 北京: 科学出版社, 2016.

YUAN Daoxian, JIANG Yongjun, SHEN Licheng, PU junbing, XIAO Qiong. Modern karstology[M]. Beijing: Science Press, 2016.

[14] 苏春田, 聂发运, 邹胜章, 赵光帅, 罗飞, 黄奇波, 巴俊杰, 李小 盼, 梁嘉鹏, 杨杨. 湖南新田富锶地下水水化学特征与成因分 析[J]. 现代地质, 2018, 32(3): 554-564.
 SU Chuntian, NIE Fayun, ZOU Shengzhang, ZHAO Guang-shuai, LUO Fei, HUANG Qibo, BA Junjie, LI Xiaopan, LIANG

Jiapeng, YANG Yang. Hydrochemical Characteristics and Formation Mechanism of Strontium-rich Groundwater in Xintian County, Hunan Province [J]. Geoscience, 2018, 32(3): 554-564.

- [15] 苏春田,杨杨,巴俊杰,罗飞,李小盼,赵光帅.新田县富锶地下 水动态特点与成因分析[J].中国岩溶,2020,39(1):24-33.
 SU Chuntian, YANG Yang, BA Junjie, LUO Fei, LI Xiaopan, ZHAO Guangshuai. Dynamic characteristics and genesis of strontium-rich groundwater in Xintian county, Hunan Province[J]. Carsologica Sinica, 2020, 39(1): 24-33.
- [16] 王蕾,肖长来,梁秀娟,姜薇,闫佰忠,李树,王悦刚. CO₂对矿泉水中Sr²⁺、SiO₂形成过程的影响实验研究: 以靖字县为例[J]. 节水灌溉, 2013(10): 41-43.
 WANG Lei, XIAO Changlai, LIANG Xiujuan, JIANG Wei, YAN Baizhong, LI Shu, WANG Yuegang. Experimental study on the effect of CO₂ on the formation of Sr²⁺ and SiO₂ in mineral water-A case study of Jingyu County[J]. Water Saving Irrigation, 2013(10): 41-43.
- [17] 闫志为, 刘辉利, 张志卫. 温度及CO₂对方解石、白云石溶解度 影响及特征分析[J]. 中国岩溶, 2009, 28(1): 7-10.
 YAN Zhiwei, LIU Huili, ZHANG Zhiwei. Influences of temperature and CO₂ on the solubility of calcite and dolomite[J]. Carsologica Sinica, 2009, 28(1): 7-10.

- [18] 刘文均. 湘南泥盆纪碳酸盐岩中锶的分布特点及其环境意义[J]. 沉积学报, 1989, 7(2): 14-20.
 LIU Wenjun. The distributive characters and environmental signeficance of strontium in carbonate rocks of devonean in southern Hunan[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1989, 7(2):
- 14-20.
 [19] 蒋德和. 湘南中晚泥盆世台盆沉积特征及其演化[J]. 岩相古 地理, 1990(6): 21-29.
 JIANG Dehe. Sedimentary characteristics and evolution of middle and late Devonian platform basins in southern Hunan[J].
 Sedimentary Facies and Palaeogeography, 1990(6): 21-29.
- [20] 黄树春,夏友.湖南省矿泉水资源调查及其开发利用评价报告
 [R].长沙:湖南省地质环境监测总站,2015.
 HUANG Shuchun, XIA You. Mineral water resources investigation and development and utilization evaluation report in Hunan Province[R]. Changsha: Hunan Geological Environment Monitoring Station,2015.
- [21] 龙西亭, 皮景, 姚腾飞. 湖南省地下热水资源[M]. 武汉: 中国 地质大学出版社, 2019.
 LONG Xiting, PI Jing, YAO Tengfei. Geothermal water resources in Hunan Province[M]. Wuhan: China University of Geosciences Press 2019.

Metallogenic regularity of strontium-rich drinking natural mineral water in Devonian carbonate area in southern Hunan: Taking strontium-rich drinking mineral water in Xinxu town, Xintian county as an example

ZHOU Xin, WANG Can, ZHENG Pengfei, YAO Tengfei, WU Zhengqing, MI Maosheng, QIN Zuohui, LI Yang

(Hunan Institute of Geological Disaster Investigation and Monitoring, Changsha, Hunan 410004, China)

Abstract The study area is located in Xinxu, Xintian county, the middle of southern Hunan, in which Devonian carbonate rocks are widely distributed in the south of N26°30'. 44 samples have been taken from some boreholes and springs in different lithologic distribution areas in different seasons for many years. The sampling sites are located in the marl distribution area of Shetianqiao formation of Devonian interplatform basin (D₃s). Testing statistics of these samples show that the strontium content of groundwater in ZK13-10, ZK1601 and ZK1602 boreholes is 1.66 mg·L⁻¹, 6.76 mg·L⁻¹ and 0.41 mg·L⁻¹ respectively, which can prove the existence of strontium-rich drinking natural mineral water.

Based on the analysis of lithology, structure, hydrogeological conditions, hydrogeochemical origin and influencing factors of strontium enrichment, the metallogenic regularity of strontium-rich mineral spring water in Devonian carbonate distribution area is preliminarily revealed. According to the statistics of rock and mineral analysis and test results of 80 groups of rock cores at different depths of 5 boreholes, the average content of strontium in marl of Shetianqiao formation of Devonian interplatform basin ($D_{3}s$) is 524×10^{-6} , peaking at 800×0^{-6} , much higher than that in other rocks.

The high abundance of strontium is the material basis for the formation of strontium-rich mineral water in the study area. Primarily, the content variety of strontium in groundwater is closely related to groundwater circulation conditions. Three spots of strontium-rich groundwater in the study area mainly come from strontium-rich water in the

zone of deep subsurface flow. High circulation depth, relatively closed groundwater circulation and weak hydrodynamic conditions are the main constraints for the formation of strontium-rich mineral spring. Because the groundwater recharge runoff is restricted by topographic and geomorphic conditions, seepage conditions, fault structure location and water control properties, the farther the distance of groundwater recharge runoff is, the higher the circulation depth will be, and in turn the more conducive will be to the enrichment of strontium and the formation of

deep strontium-rich water. The water temperature is another important factor affecting the enrichment of strontium in groundwater because it affects the dissolution and ion replacement of minerals containing strontium, and it also affects the CO_2 content and corrosiveness in groundwater, thus affecting the enrichment of strontium in groundwater. Meanwhile, the circulation depth and geothermal field will control the groundwater temperature.

The metallogenic regularity of Xinxu strontium-rich drinking mineral water shows that the marl distribution area of Shetianqiao formation of Devonian interplatform basin (D_3s) is a favorable area for people to look for the strontium-rich mineral spring in southern Hunan. In particular, the hanging wall of water-blocking faults in gentle karst hills as well as the location close to magmatic rocks and regional thermal conductivity faults are the target areas.

Key words strontium-rich mineral water, Devonian, carbonate rocks, metallogenic regularity, Xinxu town in Xintian county

(编辑 黄晨晖)