

doi: [10.12097/gbc.2022.06.012](https://doi.org/10.12097/gbc.2022.06.012)

安徽省大别山区温泉水化学特征与演化机制分析

李状^{1,2,3}, 周训^{3,4*}, 方斌^{3,4}, 沈晔^{3,4}, 徐艳秋³, 陈柄桦^{3,5}, 拓明明^{3,6}, 隋丽媛³
LI Zhuang^{1,2,3}, ZHOU Xun^{3,4*}, FANG Bin^{3,4}, SHEN Ye^{3,4}, XU Yanqiu³, CHEN Binghua^{3,5},
TA Mingming^{3,6}, SUI Liai³

1. 中国地质调查局天津地质调查中心(华北地质科技创新中心), 天津 300170;
2. 中国地质调查局雄安城市地质研究中心, 天津 300170;
3. 中国地质大学(北京)水资源与环境学院, 北京 100083;
4. 中国地质大学(北京)地下水循环与环境演化教育部重点实验室, 北京 100083;
5. 四川省天晟源环保股份有限公司, 四川 成都 610037;
6. 延安大学建筑工程学院, 陕西 延安 716000

1. *Tianjin Center, China Geological Survey(North China Center of Geoscience Innovation), Tianjin 300170, China;*
2. *Xiong'an Urban Geological Research Center, China Geological Survey, Tianjin 300170, China;*
3. *School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China;*
4. *MOE Key Laboratory of Groundwater Circulation and Environmental Evolution, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China;*
5. *Sichuan Tianshengyuan Environmental Services Company Limited, Chengdu 610037, Sichuan, China;*
6. *College of Civil Engineering and Architecture, Yan'an University, Yan'an 716000, Shaanxi, China*

摘要:【研究目的】分析总结受构造控制的安徽大别山区温泉的水化学特征及其演化机制,有利于加深对独特地质背景下(造山带硅酸盐岩)水-岩相互作用的认识,同时可以为大别山区地热的勘探和合理开发利用提供科学依据。【研究方法】在对研究区温泉水化学组分基本特征分析的基础上,综合利用 Gibbs 图、岩石风化图、离子比例系数、矿物稳定场图等方法对研究区温泉的水-岩相互作用进行研究。此外,还借助 PHREEQC 软件开展反向水文地球化学模拟工作,对地热水在循环过程中主要矿物的溶解及沉淀情况进行定量分析。【研究结果】①大别山区 5 个温泉的水化学类型以 SO_4^{2-} -Na型和 $\text{SO}_4^{2-}\text{HCO}_3^-$ -Na型水为主,均为中低温、弱碱性温泉;②研究区温泉中稀土元素表现出明显的 Eu 正异常,轻稀土元素相对富集,中稀土元素其次,重稀土元素相对缺乏;③研究区温泉水化学组分主要受岩石风化作用的影响。温泉中 Na^+ 主要来自硅酸盐矿物(如钠长石、钠蒙脱石等)的溶滤, Ca^{2+} 来源于碳酸盐矿物和石膏的溶滤; SO_4^{2-} 的含量主要受到石膏溶解的影响; HCO_3^- 含量主要受硅酸盐和碳酸盐矿物溶解的影响。④模拟结果表明,雨水-地下热水路径上发生的水岩相互作用主要为钠长石、钙长石、萤石、石膏、黑云母和 CO_2 的溶解,以及钠蒙脱石、方解石和白云石的沉淀,同时发生了 Ca^{2+} 置换 Na^+ 的阳离子交替吸附作用。【结论】雨水至地下热水路径属于地下水深循环,复杂的深部地层岩性及结构容易阻碍地下水径流,使地下水水流速放缓,发生了充分的水-岩相互作用,完成了 HCO_3^- -Ca型雨水向 $\text{SO}_4^{2-}\text{HCO}_3^-$ -Na型和 SO_4^{2-} -Na型弱碱性温泉的转化。

关键词:温泉;水化学;稀土元素;反向水文地球化学模拟;水岩相互作用;大别山区

创新点:(1)综合利用 Gibbs 图、岩石风化图、硅酸平衡图和离子比例系数等图解法,分析温泉深循环过程中发生的水-岩相互作用和主要的物质来源。(2)利用 PHREEQC 软件进行水化学模拟,对研究区经深循环形成的温泉的水-岩相互作用及水化学组分的迁移和富集进行定量分析。

收稿日期: 2022-06-06; 修订日期: 2022-08-08

资助项目:国家自然科学基金项目《温泉沉积的钙华的形态和微量元素含量变化对环境演变的响应》(批准号:41772261),中国地质调查局项目《京津冀协同发展区暨雄安新区资源环境承载能力监测评价》(编号:DD20221727)、《安庆多要素城市地质调查》(编号:DD20189250)、《天津市地质安全体检与风险评估示范》(编号:DD20243452)

作者简介:李状(1995-),男,工程师,从事水文地质环境地质的研究。E-mail: lizhuang01@mail.cgs.gov.cn

*通信作者:周训(1963-),男,教授,博士生导师,从事地下热水(温泉)、海岸带地下水、地下卤水(盐泉)、矿泉水、地下水循环及其模拟等研究工作。E-mail: zhouxun@cugb.edu.cn

中图分类号: P314.1 文献标志码: A 文章编号: 1671-2552(2025)01-0158-15

Li Z, Zhou X, Fang B, Shen Y, Xu Y Q, Chen B H, Ta M M, Sui L A. Chemical characteristics and evolutionary mechanism of hot spring water in Dabie Mountain area, Anhui Province. *Geological Bulletin of China*, 2025, 44(1): 158–172

Abstract: [Objective] The analysis and summary of the hydrochemical characteristics and evolution mechanism of the tectonically controlled hot springs in Dabie Mountain area, Anhui Province, is conducive to deepen the understanding of water–rock interaction under the unique geological background (orogenic silicic rocks), and can provide scientific basis for geothermal exploration and rational development and utilization in Dabie Mountain area. [Methods] Based on the analysis of the basic characteristics of the chemical components of the hot spring in the study area, the water–rock interaction of the hot spring in the study area is studied by comprehensive use of Gibbs map, rock weathering map, ion ratio coefficient and mineral stability field map. In addition, the reverse hydrogeochemical simulation work was carried out with the help of PHREEQC software to quantitatively analyze the dissolution and precipitation of major minerals during the geothermal water cycle. [Results] ① The hydrochemical types of the five hot springs in Dabie Mountain are mainly $\text{SO}_4\text{-Na}$ and $\text{SO}_4\cdot\text{HCO}_3\text{-Na}$, all of which are moderate–low temperature and weak alkaline hot springs; ② Eu values in hot springs in the study area show obvious positive anomalies, with light rare earth elements relatively abundant, medium rare earth elements second, and heavy rare earth elements relatively lacking; ③ The chemical composition of hot spring water in the study area is mainly affected by rock weathering. Na^+ mainly comes from the leaching of silicate rocks (such as albite and sodium montmorillonite), and Ca^{2+} comes from the leaching of carbonate rocks and gypsum. The content of SO_4^{2-} is mainly affected by the dissolution of gypsum. The content of HCO_3^- is mainly affected by the dissolution of silicate rocks and carbonate rocks. ④ The water–rock interaction on the path of rainwater–deep circulation underground hot water is the dissolution of albite, anorthite, fluorite, gypsum, biotite, and CO_2 , and the precipitation of sodium montmorillonite, calcite, and dolomite, and the cation alternating adsorption of Ca^{2+} replacing Na^+ occurs. [Conclusions] The path from rainwater to underground hot water belongs to the groundwater depth cycle. The complex lithology and structure of deep strata easily hinder groundwater runoff, slowing down groundwater velocity, and thus promote sufficient water–rock interaction in groundwater, completing the transformation of $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ rainwater into $\text{SO}_4\cdot\text{HCO}_3\text{-Na}$ and $\text{SO}_4\text{-Na}$ weakly alkaline hot springs.

Key words: hot spring water; hydrochemistry; rare earth element; reverse hydrogeochemical simulation; water–rock interaction; Dabie Mountain area

Highlights: (1)The water–rock interaction and the main material sources during the deep cycle of hot spring were analyzed by using Gibbs diagram, rock weathering diagram, silicic acid balance diagram and ion proportion coefficient. (2) PHREEQC software was used to conduct hydrochemical simulation, and the water–rock interaction and the migration and enrichment of hydrochemical components in the hot springs formed by deep circulation in the study area were quantitatively analyzed.

中国蕴含着丰富的地热资源,其类别可分为浅层、水热型、干热岩型地热资源等([蔺文静等, 2013](#))。其中浅层地热资源主要分布于中国东北、华北、西北等区域([唐永香等, 2024](#));水热型地热能主要分布于中国东部中、新生代平原盆地、藏南、川西、滇西等地区([周总瑛等, 2015](#))。本文研究区主要位于安徽大别山地区,地热资源以浅层地热资源、水热型资源为主。安徽地区地热资源丰富,主要为低温地热(25~66°C)。其中,可供开发利用且流体温度大于28.5°C的温泉有13个,地热钻孔有28个。地热资源总储存量估算为 $1.12\times10^{20}\text{ J}$ ([吴海权等, 2016](#))。近年来,该地区地下热水的开发和利用发展迅速,因此,研究并掌握安徽大别山区地下热水水化

学特征和演化机制,对于深入了解硅酸岩热储层的地热潜力具有重要意义。

早在1967年, Garrels 和 Mackenzie 针对花岗岩风化作用就进行了水岩作用模拟研究([王蒙蒙, 2020](#))。此后,诸多国内外学者借水文地球化学模拟,深研地下水化学演化与运移,推动水文地球化学模拟研究取得显著进展。Gastmans et al.(2016)利用NETPATH 软件对巴西圣保罗西北部基岩裂隙水的水化学演化进行了探究,模拟结果与玄武岩中矿物(长石和辉石)的溶解及土壤中粘土矿物的溶解一致。Hidalgo et al.(2001)利用质量平衡模型研究了西班牙南部 Baza 平原区地下水组分的水文地球化学演化过程和质量转移量,研究结果表明,该地区地下

水系统存在显著的去白云石化过程。Rosenthal et al.(1998)在研究 Kurnub Group 古水体的化学演化过程中,利用 NETPATH 和 PHREEQC 模拟研究了水-岩相互作用和混合过程,模拟结果与观察到的岩性和矿物相变化一致。Uliana et al.(2001)利用 PHREEQC 软件追踪了雷克萨斯州泉的流动方向和矿物的饱和状态及反应机制。Bretzler et al.(2011)以埃塞俄比亚主裂谷为研究对象,利用 NETPATH 地球化学模拟进一步验证了放射性碳测年法计算的表观地下水年龄的准确性。郭永海等(2002)以河北保定、沧州为研究区,利用水化学模拟建立了深层碱性淡水质量平衡反应模型,认为该地区深层碱性淡水形成和演化主要受 Ca-Na 阳离子交换作用的影响。许多学者利用水化学模拟等方法还对地下热水在局部或区域尺度上的演化特征和水-岩相互作用进行了详细研究。Michard et al.(1983)最先使用地下水化学模拟计算碱性地下热水的热储温度,后来由 Reed 及其同事(Reed et al., 1984; Palandri et al., 2001)将这个方法应用到其他类型的地热系统。地下水化学模拟还可以用于识别和量化地下热水水化学特征演化过程中的水-岩相互作用(Auqué et al., 2009; Ta et al., 2020)。

此外,研究地下热水水化学特征常用的方法还包括离子比例系数法、图解法、同位素方法等。同位素方法在地热学中被学者广泛应用。主要包括氢氧同位素(^2H , ^{18}O)(Craig, 1953)、碳同位素(^{14}C , ^{13}C)(Hershey et al., 2010; Sanliyuksel et al., 2011)、硫和锶同位素(^{34}S , $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)(Sakai et al., 2003)、 ^{226}Ra 同位素、 ^{222}Rn 同位素(Cherdynsev, 1971)等。

近年来众多学者主要关注安徽省地热资源评价、地热地质条件、成因模式等研究工作(程长根等, 2005; 刁天仁等, 2019; 朱训和等, 2020),有力推动了安徽省地热资源开发。然而,以上工作对安徽省区内地下热水的水化学演化机制的研究略显薄弱,研究程度总体较低。本文在分析大别山区温泉基本水化学组分基本特征的基础上,综合利用水化学图件、离子比例系数等方法,对研究区地热水循环过程中的水岩相互作用进行深入研究;此外,还借助 PHREEQC 软件定量揭示水-岩相互作用过程中的物质转移量及各种矿物的溶解和沉淀状态。研究结果有利于加深对独特地质背景下(造山带硅酸盐岩)水-岩相互作用的认识,同时对安徽大别山区温泉的勘查开发利用具有重要的指导意义。

1 区域地质背景

研究区位于大别山区的东部,采样点主要分布在安庆市太湖县、岳西县,六安市舒城县及合肥市庐江县等(图 1)。该区域整体处于大别山区东部,地形以山地、丘陵为主。最高海拔为 1755 m,最低海拔小于 150 m。研究区地势起伏较大,山脉连绵,形成了众多海拔较高的山地地貌。同时,山间分布一些相对平缓的丘陵地带及局部的小型山间盆地。该区域属于亚热带季风气候区,四季分明。夏季高温多雨,降水集中,且多暴雨天气,充沛的降水为区域内地表水的补给提供了丰富的水源,同时也在一定程度上影响着地热水与地表水的水力联系与热量交换。

研究区构造上整体位于中朝地台和扬子板块挤压形成的大别山造山带东部。区内 3 条区域性深大断裂和与之平行或斜交的次生断裂组成研究区主要的构造格架(图 1)。磨子潭深断裂自豫皖交界的九峰尖北至庐江县长岗附近被池-太深断裂所截,长约 195 km;金寨断裂西自金寨县皂鞭冲至舒城县西汤池,长约 135 km(安徽省地质调查院, 2006)。此外,深大断裂将研究区自北向南分为 4 个部分(I、II、III、IV)。研究区分布的岩石主要为变质岩和岩浆岩(吴海权等, 2019)。2002 年,1:25 万片区修测工作将区内广泛分布的复式岩体按其岩浆活动的序次从早到晚划分为无愁、店前河、玄凤寨、天柱山 4 个单元,其中斜长石含量为 25%~40%,钾长石含量为 15%~45%,石英含量为 15%~30%,黑云母含量为 1%~8%。研究区地热属于断裂-深循环型地下热水(周训等, 2017),区域断裂构造控制该地区基岩裂隙分布,同时具有良好的导热、导水性。

2 分析方法

2.1 样品采集与测试

2019 年 6—7 月,对研究区进行野外调查和采样测试,共调查了 5 个温泉点(AH2、AH6、AH7、AH11、AH12)和 1 个雨水点(AHYS1)。5 个温泉分别为太湖县汤泉乡汤湾温泉(AH2)、岳西县温泉镇温泉(AH6)、岳西县菖蒲镇溪沸温泉(AH7)、庐江县东汤池温泉(AH11)、舒城县西汤池温泉(AH12),采样点位置如图 1 所示。野外调查对各温泉的部分物理和化学特征进行了现场检测和记录。如采用手机自带 GPS 软件测定采样点经纬度,用 MIK-CT6821

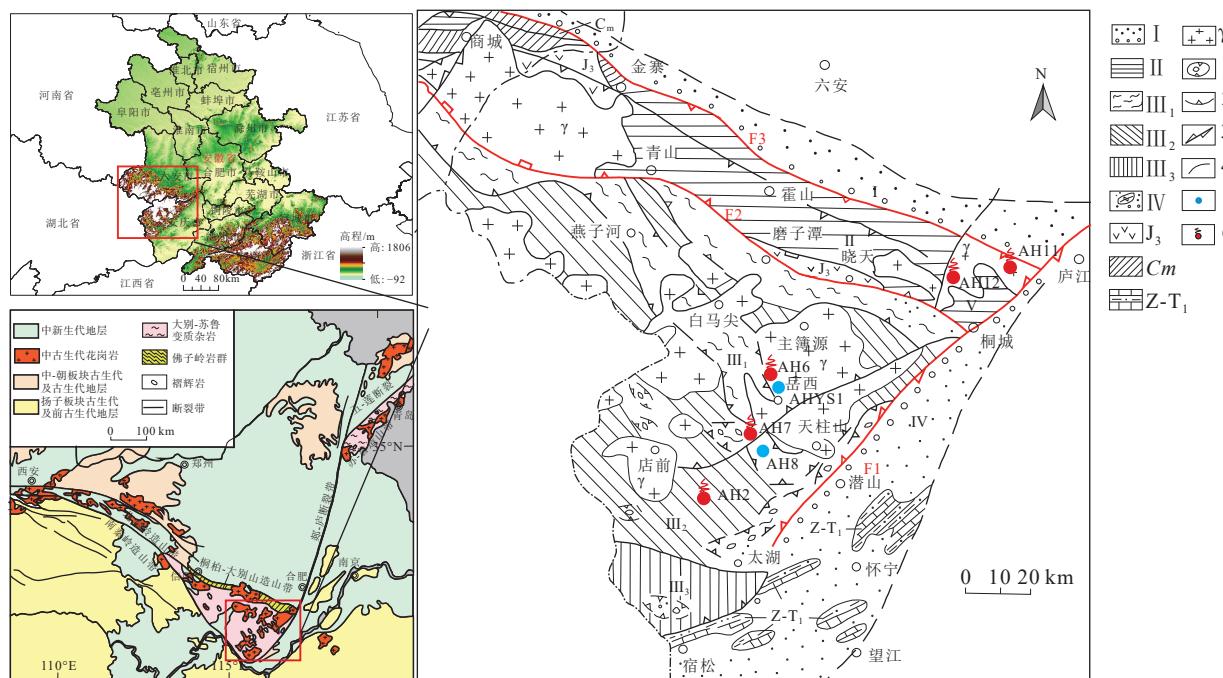


图1 安徽大别山区地质略图(据徐树桐等, 1992 修改)

Fig. 1 Simplified geologic map of the Dabie Mountain area in Anhui

I—江淮台隆和后继盆地; II—北淮阳地槽褶皱带; III—大别山中深变质杂岩带; III₁—罗田-岳西变质杂岩带; III₂—英山-潜山超高压变质岩带; III₃—宿松变质岩带和张八岭构造滑脱带; IV—前陆褶皱冲断带和磨拉斯盆地; Z-T₁—卷入前陆褶皱冲断带的震旦系下三叠统; Cm—石炭系梅山群; J₃—晚侏罗世安山岩; γ—花岗岩; 1—榴辉岩类; 2—冲断带; 3—走滑断层; 4—地质界线; 5—雨水样点及编号; 6—温泉采样点及编号

型便携式 Ph&ORP 计测量 pH 和 Eh, 用探针式数显温度计测量温度, 泉水的游离二氧化碳含量用 NaOH 滴定法测定。

北京市水文地质工程地质大队和核工业北京地质研究院分别承担了样品的水化学和同位素的分析测试工作。其中常量组分采用离子色谱法测定; Li、Zn、Ba、Sr 等次要组分及稀土元素采用电感耦合等离子体质谱法测定; 偏硅酸、溴化物等组分采用等离子体发射光谱仪测定; 部分化学测试结果列于表 1。最后利用阴阳离子平衡公式校核数据误差, 验证了检测结果的准确性(中国地质调查局, 2012)。

2.2 技术方法

基于研究区温泉的水化学组分基本特征, 本研究利用 Gibbs 图、岩石风化图、硅酸盐稳定场图、主要离子比例系数图等方法揭示研究温泉水化学演化特征; 同时, 利用 PHREEQC 进行反向水文地球化学模拟, 定量计算温泉在循环过程中的主要矿物的溶解和沉淀(Parkhurst et al., 1999)。离子比例系数法通过分析地下水组分含量比值相关性及差异性揭示水化学组分的来源和演化过程(Reddy et al.,

2010)。水文地球化学模拟是根据水化学测试数据模拟围岩与含水层中的地下水和可参与水化学反应的气体三者之间可能发生的水岩相互作用, 反推地下水在运移过程中发生的元素迁移和组分变化(钱会等, 2012)。

3 结果分析

研究区温泉及雨水的采样信息及水化学数据列于表 1。由表 1 可知, 此次所采 5 个温泉水样点中, pH 范围为 7.8~8.8, 平均值为 8.26, 呈弱碱性。研究区温泉中低温温泉, 温度范围为 40~64℃。TDS 介于 253~1518 mg/L。Eh 均小于 0, 介于 -160~ -80 mV 之间, 表明研究区温泉水为还原环境。

3.1 常量组分特征

大别山温泉的阳离子中 Na^+ 占主要优势, 其次为 Ca^{2+} ; 其中 Na^+ 的浓度值为 55.2~321 mg/L。大别山温泉阴离子中 SO_4^{2-} 占主要优势, 其次为 HCO_3^- ; SO_4^{2-} 的浓度值为 44.6~913 mg/L(表 1)。

利用 Aquachem 软件绘制了 Piper 图(图 2), 大别山区温泉的阳离子均偏向于 Na^+ 方向, 阴离子偏向

表1 安徽大别山区温泉水化学组分

Table 1 Chemical composition of hot spring water in Dabie Mountain, Anhui Province

化学组分	单位	AH2	AH6	AH7	AH11	AH12	AHYS1
K ⁺	mg/L	5	1.72	3.32	13.7	7.75	2.41
Na ⁺	mg/L	113	55.2	100	321	294	0.96
Ca ²⁺	mg/L	20.6	5.63	16.1	44.2	163	14.6
Mg ²⁺	mg/L	1.31	0.03	0.03	0.03	0.03	0.37
Fe	mg/L	0.19	0.06	0.03	0.05	0.06	0.05
HCO ₃ ⁻	mg/L	94.8	50.2	19.5	58.7	9.48	43.4
CO ₃ ²⁻	mg/L	2.72	12.6	8.71	4.32	4.17	0
Cl ⁻	mg/L	4.61	6.24	4.03	48.9	49.3	0.76
SO ₄ ²⁻	mg/L	188	44.6	192	645	913	4.47
F ⁻	mg/L	5.56	3.38	6.5	8.02	3.86	0.1
NO ₃ ⁻	mg/L	0.04	4.96	0.04	0.04	0.04	0.04
TDS	mg/L	411	253	426	1172	1518	79
偏硅酸	mg/L	72.73	90.26	71.26	93.02	92.16	8.45
游离CO ₂	mg/L	0.66					0.09
总硬度	mg/L	56.83	14.06	40.2	110	407	37.96
Li	μg/L	104	20.9	69.7	255	181	0.73
Sr	μg/L	706	118	543	2238	5659	168
Zn	μg/L	14.9	31.4	3.69	12.5	39.1	34.1
Ba	μg/L	37.2	2.99	22.9	33.8	37.7	37.8
Cr	μg/L	3.76	1.87	1.22	2.6	1.05	2.03
Mn	μg/L	1.17	0.69	0.18	14.8	9.26	13.4
Ni	μg/L	1.34	1.11	1.02	2.48	9.57	1.27
V	μg/L	0.43	4.1	0.1	0.86	0.75	0.4
Eh	mV	-109	-80	-147	-152	-160	169
标高	m	80	408	120	40	100	408
T	℃	46.3	51	40	61.3	64	30.6
pH		7.8	8.8	8.8	8	7.9	7.8
水化学类型		SO ₄ ²⁻ ·HCO ₃ ⁻ ·Na	SO ₄ ²⁻ ·HCO ₃ ⁻ ·Na	SO ₄ ²⁻ ·Na	SO ₄ ²⁻ ·Na	SO ₄ ²⁻ ·Na	HCO ₃ ⁻ ·Ca

于 SO₄²⁻。Na⁺的阳离子毫克当量百分比平均值为 79.08%。SO₄²⁻的阴离子毫克当量百分比平均值为 73.87% (图 2)。根据舒卡列夫分类法 (张人权等, 2018), 确定研究区温泉水质类型主要为 SO₄²⁻·HCO₃⁻·Na 型 (AH2、AH6) 和 SO₄²⁻·Na 型 (AH7、AH11、AH12), 雨水样为 HCO₃⁻·Ca 型。

3.2 微量元素特征

本次样品测试共检测了 46 项微量元素指标, 含量较高的主要有 Br、I、F、Ba、Li、Sr、W、Rb、Zn (表 1)。除溪沸温泉 (AH6) 外, 其他温泉水样中 Sr 元素含量均高于中国饮用天然矿泉水标准 (0.20 mg/L) (中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局等, 2016), 最高含量可达 5.659 mg/L, 为锶矿泉水; 温

泉水样的偏硅酸含量为 71.26~93.02 mg/L, 达到中国饮用天然矿泉水标准 (25 mg/L) 和理疗矿泉水标准 (50 mg/L) (中华人民共和国卫生部等, 2018)。F⁻含量变化范围为 3.38~8.02 mg/L, 含量超过中国生活饮用水卫生标准 (1 mg/L) (中华人民共和国卫生部, 2006), 表明研究区温泉均不可直接饮用。

3.3 稀土元素特征

近年来, 通过对稀土元素地球化学特征 (含量、镧系元素的相对分布及其形成) 在水-岩相互作用、地下水来源和补给过程的描述来研究水文地球化学过程和溶质运移, 受到了学者们的广泛关注。

研究区温泉中总稀土元素 (Σ REE) 含量变化范围为 0.018~0.077 μg/L, 其中轻稀土元素 (Σ La-Nd)

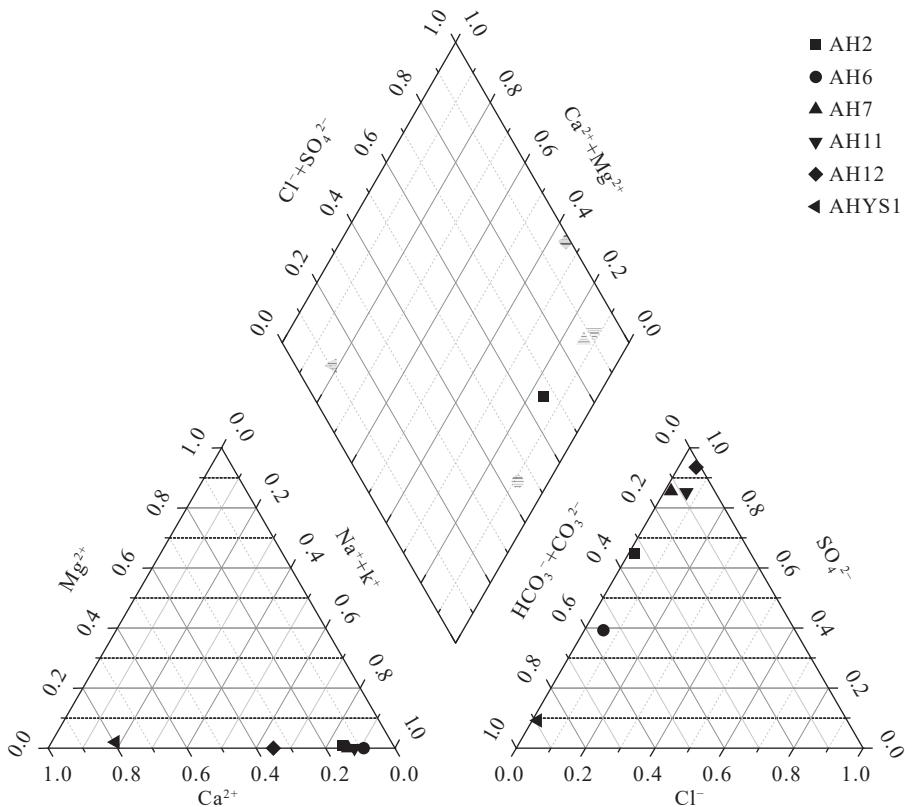


图2 安徽大别山区温泉 Piper 图

Fig. 2 Piper map of hot springs in Dabie Mountain, Anhui Province

的变化范围为 0.018~0.81 $\mu\text{g/L}$, 中稀土元素 ($\sum \text{Sm-Ho}$) 为 0.01~0.023 $\mu\text{g/L}$, 重稀土元素 ($\sum \text{Er-Lu}$) 为 0.004 $\mu\text{g/L}$ 。如图 3 所示, 研究区温泉的轻、中、重稀土元素含量分布于三角图中, 可以明显

看出大别山区温泉中轻稀土元素相对富集, 中稀土元素其次, 重稀土元素相对缺乏。

采用北美页岩(NASC)组分标准值(Haskin et al., 1968)对温泉中稀土元素进行数据处理并绘制温泉稀土元素配分模式图(图 4)。图 4 反映了大别山区温泉稀土元素含量的变化趋势, 显示 Eu 表现出明显的正异常。有学者认为长石类矿物(例如钠长石、钙长石)是围岩中极其常见的富 Eu 成分(刘海燕, 2018)。故推测研究区广泛分布的岩浆岩和变质岩中长石类矿物的风化溶解造成温泉中稀土元素呈现显著的 Eu 正异常特征。

4 讨 论

4.1 水化学演化分析

4.1.1 地下水化学组分的形成作用

Gibbs 图可用于探究地热水在循环过程中的水-岩相互作用(Rajmohan et al., 2004; 王晓翠等, 2022)。如图 5 所示, Gibbs 图的纵坐标为 TDS 浓度值的对数, 横坐标为 $\text{Cl}^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$ 或 $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ 的离子浓度比值。

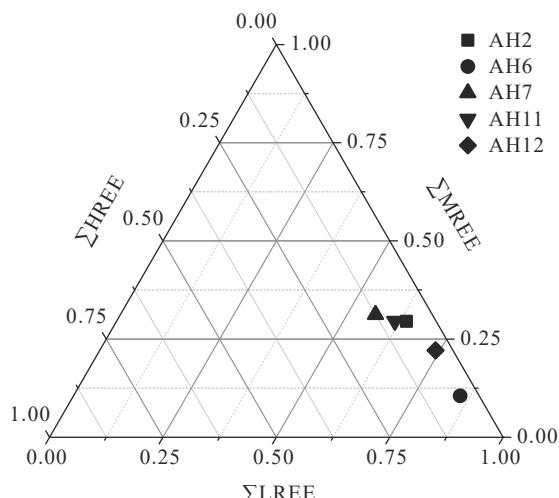


图3 研究区温泉轻、中、重稀土元素含量三角图

Fig. 3 Triangle diagram of contents of light, medium and heavy rare earth elements in hot springs in the study area

如图5-a所示,除AH12外,其他温泉点水样的 $\text{Na}^+/\text{(Na}^++\text{Ca}^{2+})$ 值大于0.5,表明大别山地下热水在循环过程中可能存在阳离子交替吸附作用(Gibbs, 1970)。图5-b显示,研究区所采温泉离子含量投点除AH11(东汤池温泉)和AH12(西汤池温泉)外,大都分布于Gibbs图的左侧,表征了大别山区地下热水的水化学组分主要受岩石风化作用影响。

Gaillardet et al.(1999)利用模型对地下水的水岩相互作用进行了细化,以 Na 标准化的 Ca 与 HCO_3^- 的摩尔比例图评估主要风化作用(硅酸盐风化、碳酸盐风化及石盐溶解)对地下水化学成分的相对贡献量。如图6所示,研究区温泉水样点位于硅酸盐风化区和石盐溶解区右侧,揭示了地下热水在

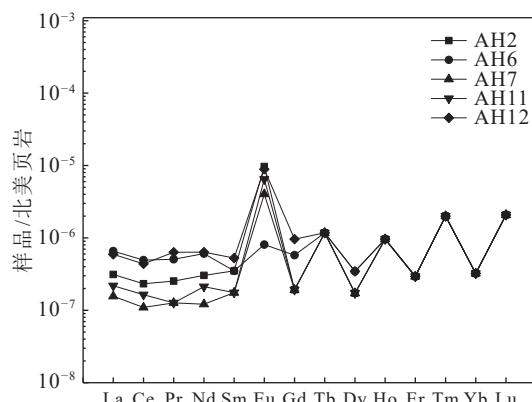


图4 研究区温泉稀土元素配分模式图

Fig. 4 Distribution pattern of rare earth elements in hot springs in the study area

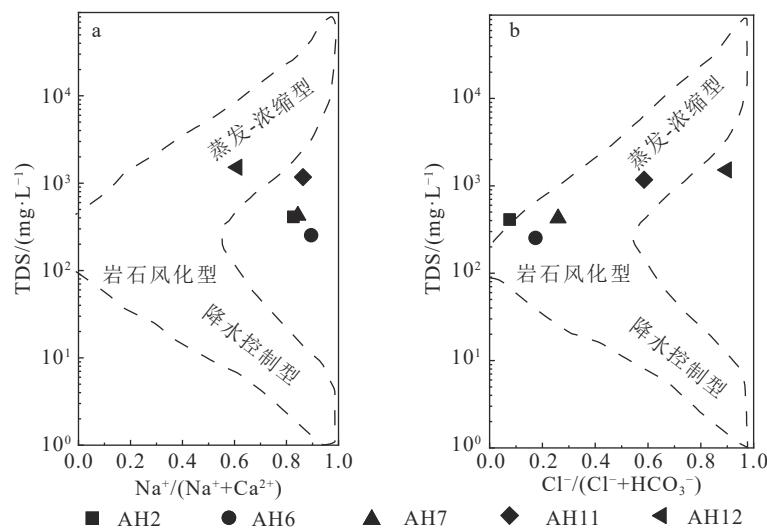


图5 研究区温泉 Gibbs 图

Fig. 5 Gibbs diagrams of hot springs in the study area

循环过程中发生的主要水-岩相互作用为硅酸盐矿物和石盐的溶滤作用。

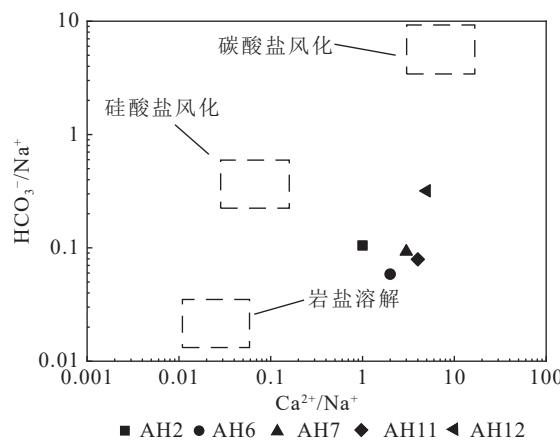
为进一步揭示研究区地热系统内硅酸盐矿物的溶解-沉淀平衡状态,绘制了硅酸盐矿物稳定场图(Tardy, 1971)。在 $\text{SiO}_2-\text{Na}^+/\text{H}^+$ (Helgeson, 1969)系统矿物平衡体系图(图7-a)中,水样点集中落在钠蒙脱石区域;在 $\text{SiO}_2-\text{Ca}^{2+}/\text{H}^+$ (Nesbitt et al., 1984; Rogers, 2010)系统矿物平衡体系图(图7-b)中,水样点集中落在高岭石区域。 SiO_2 含量都超过了石英饱和线,而远未达到非晶质硅饱和线,表明研究区温泉水在循环过程中存在长石类矿物的非全等溶解并产生次生矿物和离子组分等(如 Na^+ 、 HCO_3^- 等),反应方程如表2所示。

4.1.2 离子比例系数

在长期循环过程中,地下水与围岩不断地进行物质和能量的交换,所流经的地层岩性对其组分有重要的影响(周训等, 2017)。因此,地下水中离子组分毫克当量比值的差异性及相关性可用于表征地下水循环过程的水化学演化。

$(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ 与 $(\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-})$ 之间的毫克当量比值可以指示 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的主要来源(王冰等, 2023; 吴君毅等, 2023)。由图8-a可知,取样点位于1:1平衡线下方,主要因为 SO_4^{2-} 的毫克当量浓度过高,而 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 相对含量较低,说明研究区温泉水中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 主要来源于硅酸盐和硫酸盐矿物的溶解。

Ca^{2+} 与 HCO_3^- 之间的毫克当量比值关系可以反映 Ca^{2+} 的来源(Stallard et al., 1983)。由图8-b所示,

图6 $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$ 与 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ 的关系Fig. 6 Relationship between $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$ and $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$

AH2 和 AH6 水样点位于 1:1 平衡线下方。表明需要硅酸盐矿物的非全等溶解产生的 Na^+ 、 K^+ 碱性离子来维持平衡。AH7、AH11 和 AH12 水样点位于 1:1 线上方。说明 Ca^{2+} 离子过剩, 需要硫酸盐溶解产生的 SO_4^{2-} 、 Cl^- 等离子来平衡。

$\text{SO}_4^{2-}-\text{Cl}^-$ 与 HCO_3^- 的毫克当量浓度散点图可以判断地下水化学组分的主要来源(王亚平等, 2010)。如图 8-c 所示, 取样点均位于 1:1 比值线上方, 表明地下热水在深部循环过程中对硫酸盐的溶滤作用强度高于碳酸盐。

Na^+ 与 Cl^- 之间的毫克当量比值关系可以反映 Na^+ 和 Cl^- 的来源(习龙等, 2021)。由图 8-d 所示, 两者毫克当量浓度含量相差很大, 比值明显大于 1, 但是

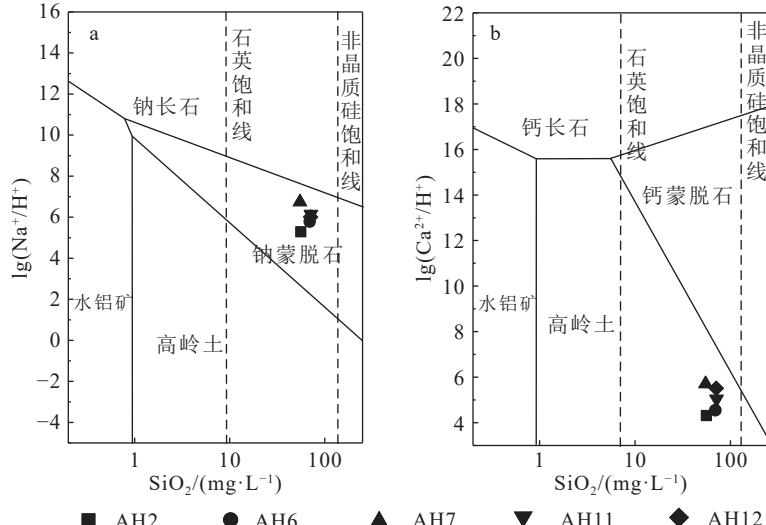
图7 研究区温泉 $\text{SiO}_2-\text{Na}^+/\text{H}^+$ (a) 和 $\text{SiO}_2-\text{Ca}^{2+}/\text{H}^+$ (b) 系统矿物平衡体系图Fig. 7 Activity diagrams for $\text{SiO}_2-\text{Na}^+/\text{H}^+$ (a) and $\text{SiO}_2-\text{Ca}^{2+}/\text{H}^+$ (b)

表2 矿物的溶解反应方程式

Table 2 Dissolution reaction equation of minerals

序号	矿物	反应式
1	钠长石	$7\text{NaAlSi}_3\text{O}_8+6\text{H}^++20\text{H}_2\text{O}=3\text{Na}_{0.33}\text{Al}_{2.33}\text{Si}_{3.67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (钠蒙脱石)+ $6\text{Na}^++10\text{Si}(\text{OH})_4^-$
2	钙长石	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8+2\text{H}_2\text{CO}_3+\text{H}_2\text{O}=\text{Ca}^{2+}+2\text{HCO}_3^-+\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (高岭石)
3	钠蒙脱石	$3\text{Na}_{0.33}\text{Al}_{2.33}\text{Si}_{3.67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2+30\text{H}_2\text{O}+6\text{OH}^-=\text{Na}^++7\text{Al}(\text{OH})_4^-+11\text{H}_4\text{SiO}_4$
4	石膏	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}=\text{Ca}^{2+}+2\text{SO}_4^{2-}$
5	方解石	$\text{CaCO}_3+\text{H}^+=\text{Ca}^{2+}+\text{HCO}_3^-$
6	白云石	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2+2\text{H}^+=\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}+2\text{HCO}_3^-$
7	萤石	$\text{CaF}_2=\text{Ca}^{2+}+2\text{F}^-$
8	黑云母	$\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2+6\text{H}^++4\text{H}_2\text{O}=\text{K}^++3\text{Mg}^{2+}+\text{Al}(\text{OH})_4^-+3\text{H}_4\text{SiO}_4$
9	CO_2	$\text{CO}_2(\text{g})+\text{H}_2\text{O}=\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq}); \text{H}_2\text{CO}_3=\text{H}^++\text{HCO}_3^-$
10	$\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}+2\text{NaX}=2\text{Na}^++\text{CaX}_2$ $2\text{Na}^++\text{CaX}_2=2\text{NaX}+\text{Ca}^{2+}$

2个成分的毫克当量浓度之间又存在良好的正相关关系, R^2 达到 0.95。表明 Na^+ 主要来源于硅酸盐矿物(如钠长石和钠蒙脱石)的溶解, 少量 Na^+ 还来源于石盐溶解等。

$(\text{Na}^+ - \text{Cl}^-)/((\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) - (\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-))$ 的比值关系可以反映阳离子交替吸附(Fisher et al., 1997), 由图 9-a 所示, $(\text{Na}^+ - \text{Cl}^-)/((\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) - (\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-))$ 表现出明显的负相关性, R^2 为 0.995, 斜率接近-1; 在 Na^+ 含量逐步上升的情况下, Ca^{2+} 与 Mg^{2+} 含量呈下降趋势, 而 $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$ 能够体现出 Na^+ 含量的升降变化。

为进一步研究温泉中阳离子交替吸附作用发生的方向和强度, 本文引入氯碱指数(CAI)(Schoeller, 1965; Fisher et al., 1997)(公式(1)、(2))。如图 9-b 所示, 大部分样品 CAI-1 和 CAI-2 均小于 0, 表明研究区地下水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 与围岩中的 Na^+ 、 K^+ 发生了离子交换作用。此外, CAI 可作为阳离子交替作用强度的有效指示指标, 其值越小, 表征阳离子交替

吸附作用的程度越强, 两者呈显著的负相关关系。该指标对于深入探究研究区地下水化学演化进程中离子交换动态具有关键意义。

$$\text{CAI-1} = \frac{\text{Cl}^- - (\text{Na}^+ + \text{K}^+)}{\text{Cl}^-} \quad (1)$$

$$\text{CAI-2} = \frac{\text{Cl}^- - (\text{Na}^+ + \text{K}^+)}{\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-} + \text{NO}_3^-} \quad (2)$$

4.2 反向水文地球化学模拟

4.2.1 水溶组分平衡计算

利用 PHREEQC 进行研究区温泉的水溶组分平衡计算, 可得到温泉中主要矿物的饱和程度, 可以用饱和指数(SI)表示(Parkhurst et al., 1999)。若 $SI < 0$, 表示矿物在地下水中还没有达到饱和; 若 $SI = 0$, 表示矿物刚好处于溶解和沉淀相互平衡的状态; 若 $SI > 0$, 说明矿物已经处于过饱和状态。 SI 的表达式如下(钱会等, 2012):

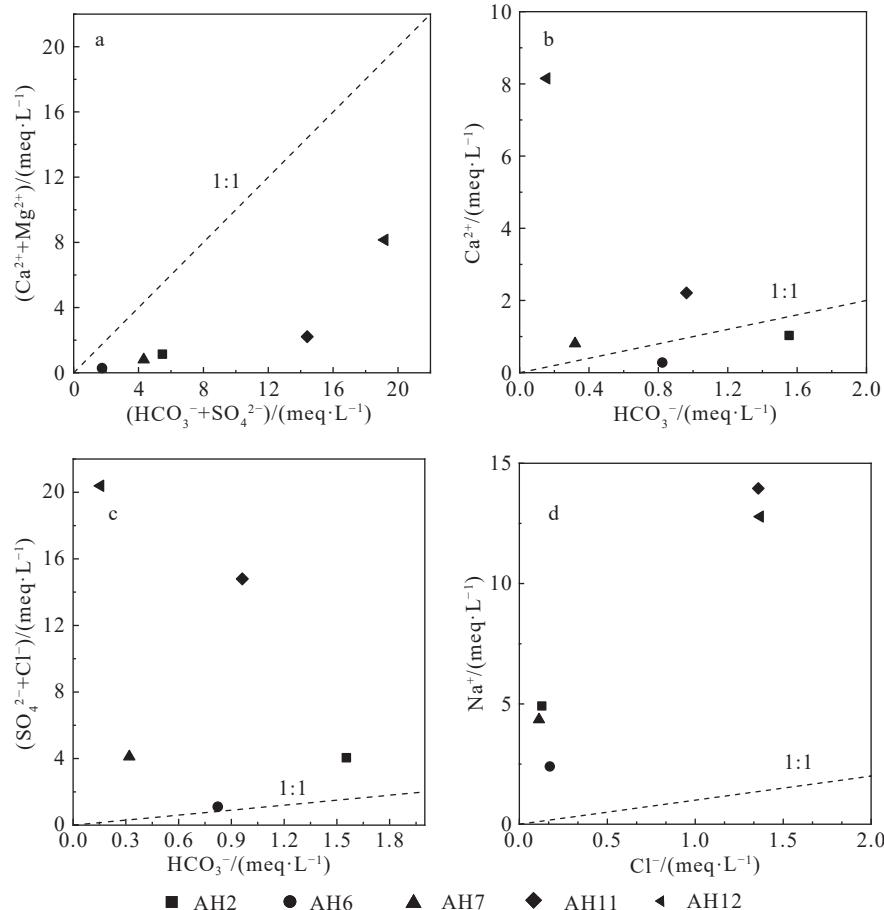


图 8 离子比值关系图

Fig. 8 Relationship between the rate of the main ions

$$SI = \lg \frac{IAP}{K} \quad (3)$$

式中: SI 为饱和指数; IAP 为离子活度积; K 为平衡常数。

利用 PHREEQC 软件模拟计算得出研究区石盐、石膏、硬石膏和方解石的 SI 值。温泉中石盐的 SI 值介于 $-8.07\sim-6.51$ 之间; 石膏的 SI 值介于 $-2.84\sim-0.6$ 之间; 硬石膏的 SI 值介于 $-2.9\sim-0.55$ 之间; 方解石的 SI 值介于 $-0.35\sim0.13$ 之间。这表明采集的地下热水样品中的石盐和石膏均未饱和, 但部分样品的方解石达到了饱和状态。根据饱和指数计算结果, 绘制主要矿物的饱和指数与主要离子的比例关系图(图 10)。如图 10-a 所示, SI (石盐)与 $(Na^+ + Cl^-)$ 呈正相关关系, R^2 为 0.986, 表明 Na^+ 和 Cl^- 的浓度受石盐溶解的显著影响; 如图 10-b 所示, SI (石膏)与 $Ca^{2+} + SO_4^{2-}$ 具有很好的相关性, R^2 为 0.877, 表明在研究区地下热水中石膏的溶解是 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 的主要来源; 如图 10-c 所示, 硬石膏饱和指数与 $Ca^{2+} + SO_4^{2-}$ 呈正相关关系, R^2 为 0.909, 表明硬石膏的溶解对 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 有明显的控制作用。

4.2.2 模拟路径和可能矿物相的确定

模拟路径的选取要遵循起点和终点在同一水流路径上的原则, 其次还要考虑地下水补给、径流、排泄条件等。李状等(2022)基于同位素特征分析对大别山区温泉的循环补给条件和成因模式进行了研究, 认为大别山区温泉的补给来源为大气降水; 大别

山区温泉是由大气降水入渗地表后, 经深循环获得加热并在水头差驱动下上升出露地表(图 11)。因此, 本次模拟共设置 3 条模拟路径, 起点水样均为雨水样 AHYS1, 终点水样为 3 个温泉点(AH2、AH6、AH7)。

可能矿物相的选取主要依据有水化学分析、岩石矿物鉴定、含水介质特征等(Yang et al., 2018)。由于研究区温泉水化学组分主要受岩石风化作用的影响, 温泉水中 Ca^{2+} 主要来源于碳酸盐矿物和石膏的溶滤, Na^+ 主要来源于硅酸盐矿物(如钠长石、钠蒙脱石等)的溶滤, SO_4^{2-} 的含量主要受到石膏溶解的影响, HCO_3^- 含量主要受硅酸盐矿物和碳酸盐矿物溶滤作用的影响; 同时考虑到研究区岩性以中新生代岩浆岩和变质岩为主(徐树桐等, 1992; 吴海权等, 2019), 本研究可以确定的模拟矿物相为石盐、石膏、方解石、白云石、萤石、钠长石、钙长石、钠蒙脱石、高岭石、黑云母等。此外, CO_2 的溶解和逸出可对地下水的 pH 产生较大影响, 应视为可能矿物相。还应考虑阳离子交替吸附作用在地下水循环过程中对水化学组分的影响。可能矿物相的溶解反应式见表 2。

4.2.3 模拟结果及分析

本文进行反向地球化学模拟的目的在于揭示安徽大别山区温泉水化学的形成和演化机制。大别山区温泉(以 SO_4-Na 型和 $SO_4\cdot HCO_3-Na$ 型为主)是由水质类型为 HCO_3-Ca 型雨水从地表入渗后, 向下运

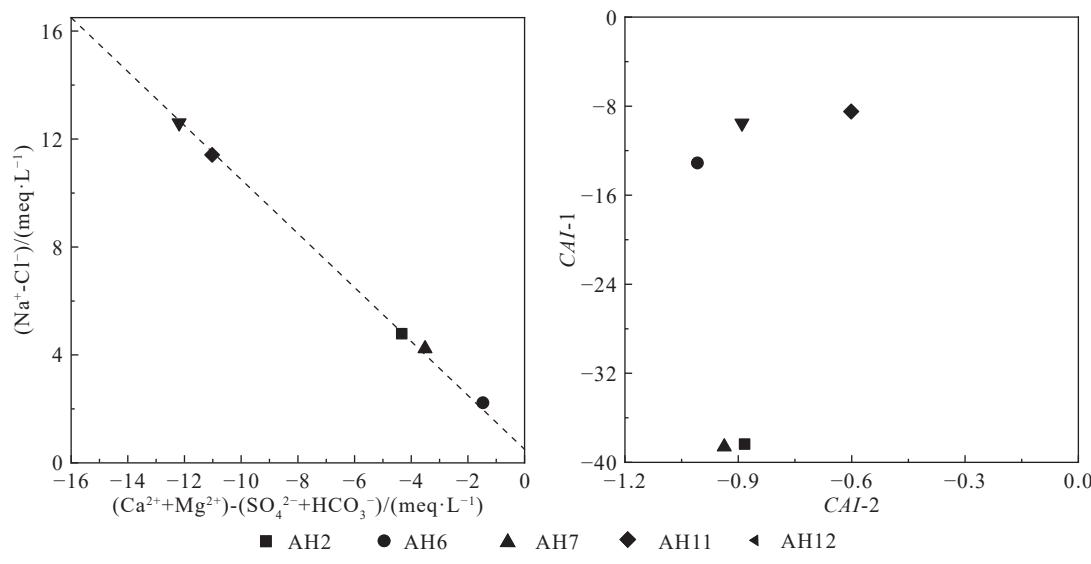


图 9 $[(Ca^{2+} + Mg^{2+}) - (SO_4^{2-} + HCO_3^-)] - (Na^+ - Cl^-)$ 关系及氯碱指数

Fig. 9 $[(Ca^{2+} + Mg^{2+}) - (SO_4^{2-} + HCO_3^-)] - (Na^+ - Cl^-)$ and chlor-alkali index

移经历深循环过程中经受各种水-岩作用而形成(刘春雷等, 2023; 王新娟等, 2023)。如表3所示, 由雨水至深循环地下热水, 一共设置3条模拟路径。分

别为路径I(AHYS1-AH2)、路径II(AHYS1-AH6)和路径III(AHYS1-AH7)。由表1中温泉水化学测试数据, 在这一循环过程中, 地下热水的部分物理化

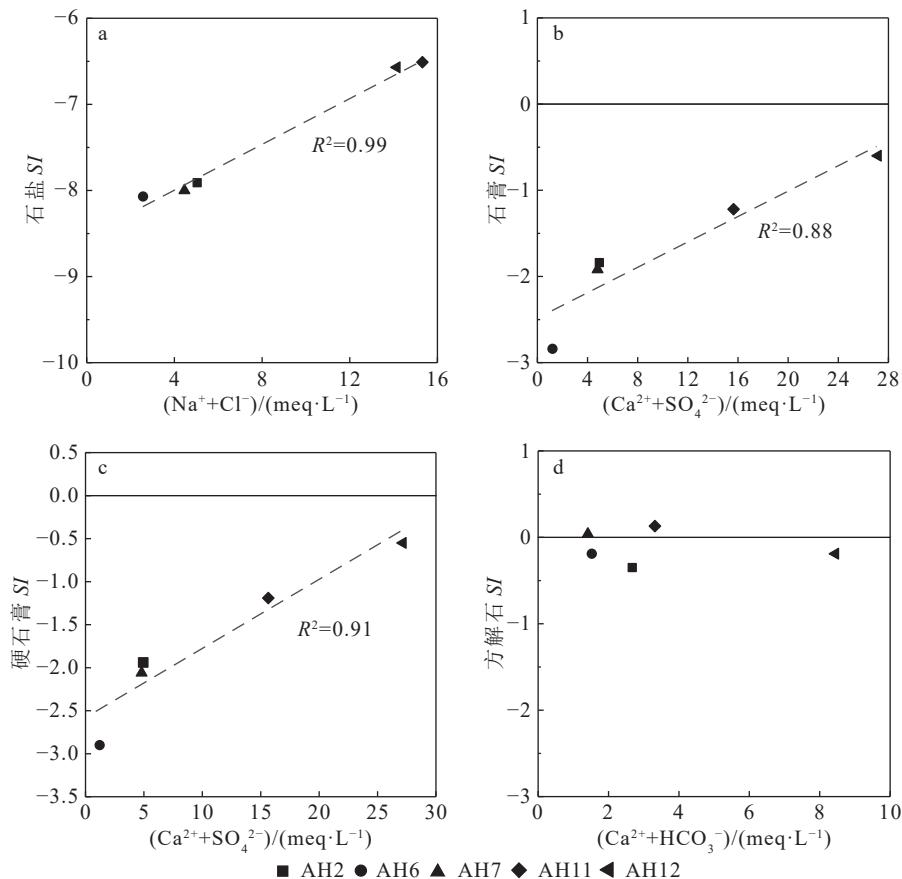


图10 主要矿物饱和指数与主要离子的比例关系图

Fig. 10 The ratio of saturation index of major minerals to major ions

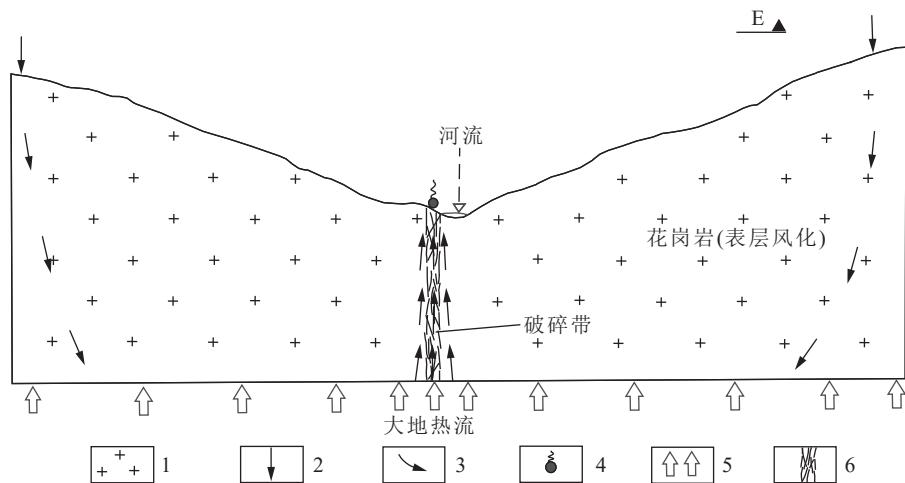


图11 安徽大别山区温泉成因模式示意剖面图(据李状等, 2022)

Fig. 11 Schematic profile showing the formation of the hot springs in the Dabie Mountain area, Anhui Province

1—花岗岩(表层风化); 2—大气降水入渗补给; 3—示意性地下水水流向; 4—温泉; 5—大地热流; 6—破碎带

表3 可能矿物相在各路径上的溶解-沉淀量

Table 3 Dissolution-precipitation amount of possible mineral phases in each path

mmol/L

矿物相	分子式	路径 I	路径 II	路径 III
		AHYS1-AH2	AHYS1-AH6	AHYS1-AH7
钠长石	NaAlSi ₃ O ₈	0.894	1.726	2.871
钙长石	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	0.5924	1.371	3.007
钠蒙脱石	3Na _{0.33} Al _{2.33} Si _{3.67} O ₁₀ (OH) ₂	-0.9206	-1.91	-3.824
方解石	CaCO ₃	-0.3552	-1.729	-3.836
白云石	CaMg(CO ₃) ₂	-0.16	0.0389	-0.09606
萤石	CaF ₂	0.1438	0.0864	0.1686
石膏	CaSO ₄ ·2H ₂ O	1.95	0.4875	1.974
黑云母	K(Mg,Fe) ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (F,OH) ₂	0.0663	-0.01764	0.027
CO ₂ (g)	CO ₂	1.595	1.937	3.514
Na ⁺ /Ca ²⁺		4.028	0.9418	2.347

注: 正值表示溶解或Ca置换Na进入水中, 负值表示沉淀或Na置换Ca进入水中; CO₂(g)表示CO₂以气体相参与水化学反应

学指标和主要组分的浓度均有较大变化。其中, 温度由30℃增加到40~64℃; TDS由79 mg/L增加到253~1518 mg/L; pH值由7.8增加到7.8~9.1; Eh值由169降低至-160~-65, 呈降低趋势。

反应路径I(AHYS1-AH2)上, 水化学类型由HCO₃⁻-Ca型演化为SO₄²⁻-HCO₃⁻-Na型。地下水发生的主要水-岩作用有钠长石、钙长石、萤石、石膏、黑云母和CO₂发生了溶解反应。矿物的溶解量分别为0.894 mmol/L、0.5924 mmol/L、0.1438 mmol/L、1.95 mmol/L、0.0663 mmol/L和1.595 mmol/L; 而钠蒙脱石、方解石和白云石发生沉淀。矿物的沉淀量分别为0.9206 mmol/L、0.3552 mmol/L和0.16 mmol/L; 同时地下水中发生了Ca²⁺置换Na⁺的阳离子交替吸附作用。

反应路径II(AHYS1-AH6)上, 水化学类型由HCO₃⁻-Ca型演化为HCO₃⁻-SO₄²⁻-Na型。地下水发生的主要水-岩作用有钠长石、钙长石、白云石、萤石、石膏和CO₂发生溶解。溶解量分别为1.726 mmol/L、1.371 mmol/L、0.0389 mmol/L、0.0864 mmol/L、0.4875 mmol/L和1.937 mmol/L; 钠蒙脱石、方解石和黑云母发生沉淀。矿物的沉淀量分别为1.91 mmol/L、1.729 mmol/L和0.01764 mmol/L; 还发生了Ca²⁺置换Na⁺的阳离子交替吸附作用。

反应路径III(AHYS1-AH7)上, 水化学类型由HCO₃⁻-Ca型演化为SO₄²⁻-Na型。发生的主要水-岩作用为钠长石、钙长石、萤石、石膏、黑云母和

CO₂发生溶解。矿物的溶解量分别为2.871 mmol/L、3.007 mmol/L、0.1686 mmol/L、1.974 mmol/L、0.027 mmol/L和3.514 mmol/L; 钠蒙脱石、方解石、白云石发生沉淀。矿物的沉淀量分别为3.824 mmol/L、3.836 mmol/L、0.09606 mmol/L; 此外, 还发生了Ca²⁺置换Na⁺的阳离子交替吸附作用。

大别山区温泉是由大气降水入渗地表后, 经深循环加热并在水头差驱动下上升出露地表(李状等, 2022)(图11), 从以上3条路径模拟结果的分析可知, 雨水至深循环地下热水路径上发生的水-岩相互作用较一致。地下水在该阶段循环时间长, 循环深度大, 深部地层岩性及结构相对复杂, 容易阻碍地下水径流, 使地下水水流速放缓, 促使钠长石非全等溶解反应更充分, 生成的次生矿物主要为钠蒙脱石, 钠蒙脱石最后也逐渐饱和沉淀, 而地下水中Na⁺含量显著上升成。地热水还溶解了较多石膏, 且在循环过程中无法对SO₄²⁻进行消耗和沉淀, 进而导致出露的地热水中富集大量的SO₄²⁻, 使其成为地热水中主要的阴离子。温泉中方解石和白云石因为循环过程中始终未达到饱和而发生沉淀, 导致温泉水中Ca²⁺和Mg²⁺含量没有明显增加, 甚至出现减少。其次, 地热水在循环过程中溶解大量CO₂产生H⁺。但是因为钠长石和钙长石的非全等溶解的平衡阶段消耗较多的H⁺, 所以雨水-地热水中pH值没有发生显著变化。最终完成了由HCO₃⁻-Ca型弱碱性雨水向SO₄²⁻-HCO₃⁻-Na型和SO₄²⁻-Na型弱碱性温泉的转化。

5 结 论

(1)大别山区5个温泉出露点温度范围为46.0~64.0°C, pH范围为7.6~9.1, 均为中低温弱碱性温泉; TDS范围为253~1518 mg/L, 其中TDS较高的主要为东汤池温泉(AH11)和西汤池温泉(AH12), 分别为1172 mg/L和1518 mg/L。温泉水化学类型以 SO_4^{2-} -Na型和 $\text{SO}_4^{2-}\cdot\text{HCO}_3^-$ -Na型为主。

(2)研究区温泉中轻稀土元素相对富集, 中稀土元素其次, 重稀土元素相对缺乏。此外, 稀土元素配分模式图表明, 大别山区温泉中稀土元素的Eu数值明显正异常, 认为主要与研究区广泛分布的岩浆岩和变质岩中的长石类矿物的风化溶解有关。

(3)研究区泉水水化学组分主要受岩石风化作用的影响。泉水中 Ca^{2+} 主要来源于碳酸盐矿物和石膏的溶滤, 少量来源于硅酸盐矿物的溶滤; 地下水中 Na^+ 主要来源于研究区广泛分布的硅酸盐矿物(如钠长石、钠蒙脱石等)的溶滤; SO_4^{2-} 的含量主要受到石膏溶解的影响, HCO_3^- 含量主要受硅酸盐矿物和碳酸盐矿物溶滤作用的影响。

(4)雨水至地下热水模拟路径上(AHYS1-AH2、AHYS1-AH6、AHYS1-AH7)发生的水-岩相互作用为钠长石、钙长石、萤石、石膏、黑云母和 CO_2 的溶解及钠蒙脱石、方解石和白云石的沉淀, 还发生了 Ca^{2+} 置换 Na^+ 的阳离子交替吸附作用。其中, 雨水-温泉中钠长石的非全等溶解生成次生矿物为钠蒙脱石。

致谢:课题组同仁在论文撰写过程中给予了指导和帮助, 北京市水文地质工程地质大队和核工业北京地质研究院分析测试研究中心对样品分析提供了帮助, 审稿专家为本文提出了宝贵的意见和建议, 在此一并表示衷心感谢。

References

- Anhui Geological Survey. 2006. 1:250, 000 Regional Geological Survey of Taihu Formation, Anhui Province [M]. Beijing: Geological Press(in Chinese).
- Auqué L F, Acero P, Gimeno M J, et al. 2009. Hydrogeochemical modeling of a thermal system and lessons learned for CO_2 geologic storage[J]. *Chemical Geology*, 268(3/4): 324–336.
- Bretzler A, Osenbrück K, Gloaguen R, et al. 2011. Groundwater origin and flow dynamics in active rift systems – A multi-isotope approach in the Main Ethiopian Rift[J]. *Journal of Hydrology* Amsterdam, 402(3/4): 274–289.
- Cherdynsev V V. 1971. Uranium-234[M]. Jerusalem: Keter Press.
- Cheng C G, Yang L B. 2005. Preliminary Study on Distribution Characteristics and Development and Utilization of Geothermal Water Resources in Anqing City[J]. *Geology of Anhui*, 15(3): 186–189(in Chinese with English abstract).
- China Geological Survey. 2012. *Handbook of Hydrogeology*[M]. Beijing: Geological Press(in Chinese).
- Craig H. 1953. The geochemistry of the stable carbon isotopes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 3(2): 53–92.
- Diao T R, Du F. 2019. Genesis model of geothermal resources and evaluation of geothermal resources in Yuexi County, Anhui Province[J]. *Groundwater*, 41(6): 27–28,31(in Chinese with English abstract).
- Fisher R S, Mullican I W F. 1997. Hydrochemical evolution of sodium-sulfate and sodium-chloride groundwater beneath the northern Chihuahuan Desert, Trans-Pecos, Texas, USA[J]. *Hydrogeology Journal*, 5(2): 4–16.
- Gaillardet J, Dupré B, Louvat P, et al. 1999. Global silicate weathering and CO_2 consumption rates deduced from the chemistry of large rivers[J]. *Chemical Geology*, 159(1/4): 3–30.
- Gastmans D, Hutcheon I, Menegário A A, et al. 2016. Geochemical evolution of groundwater in a basaltic aquifer based on chemical and stable isotopic data: Case study from the Northeastern portion of Serra Geral Aquifer, São Paulo state (Brazil)(Article)[J]. *Journal of Hydrology*, 535(0): 598–611.
- Gibbs R J. 1970. Mechanisms controlling world water chemistry[J]. *Science*, 170(3962): 1088–1090.
- Guo Y H, Shen Z L, Zhong Z S. 2002. Hydrogeochemical modeling for the formation of deep-lying alkaline fresh groundwater in Hebei Plain: A case study in Baoding and Cangzhou Districts[J]. *Earth Science*, 27(2): 35–40(in Chinese with English abstract).
- Haskin L A, Haskin M A, Frey F A, et al. 1968. *Relative and Absolute Terrestrial Abundances of the Rare Earths*[M]. London: Pergamon Press.
- Helgeson H C. 1969. Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions-II. Applications[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 32(8): 853–877.
- Hershey R L, Mizell S A, Earman S. 2010. Chemical and physical characteristics of springs discharging from regional flow systems of the carbonate-rock province of the Great Basin, western United States[J]. *Hydrogeology Journal*, 18(4): 1007–1026.
- Hidalgo M C, Cruz-San Julian J. 2001. Groundwater composition, hydrochemical evolution and mass transfer in a regional detrital aquifer (Baza basin, southern Spain)[J]. *Applied Geochemistry*, 16(7): 745–758.
- Li Z, Zhou X, Fan B, et al. 2022. Hydrochemical and isotopic characteristics and formation of the hot spring in the Dabie Mountain area, Anhui Province[J]. *Geological Bulletin of China*, 41(9): 1687–1697(in Chinese with English abstract).
- Lin W J, Liu Z M, Wang W L, et al. 2013. The assessment of geothermal resources potential of China[J]. *Geology in China*, 40(1): 312–321(in Chinese with English abstract).

- Chinese with English abstract).
- Liu H Y. 2018. Distribution of groundwater rare earth elements in the typical region of the North China Plain and modeling study on their complexation with iron and manganese[D]. Doctoral Thesis of China University of Geoscience (Beijing) (in Chinese with English abstract).
- Liu C L, Li Y S, Hong B Y, et al. 2023. Geochemical characteristics and formation mechanisms of the seawater-recharged geothermal systems in Yantian of Fujian, China[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 50(1): 158–167(in Chinese with English abstract).
- Michard G, Roekens E. 1983. Modeling of the chemical composition of alkaline hot waters[J]. *Geothermics*, 12(12/13): 161–169.
- Nesbitt H W, Young G M. 1984. Prediction of some weathering trends of plutonic and volcanic rocks based on thermodynamic and kinetic considerations[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(7): 1523–1534.
- Palandri J L, Reed M. 2001. Reconstruction of in situ composition of sedimentary formation waters[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(11): 1741–1767.
- Parkhurst D, Appelo C. 1999. User's guide to PHREEQC (Version 2)—A Computer Program for Speciation, Batch-reaction, One-dimensional Transport and Geochemical Calculations[M]. U. S: Geological Survey Water Resour Invest Rep, 99–4259.
- Qi H, Ma Z Y, Li Pei Y, et al. 2012. Hydrogeochemical[M]. Beijing: Geology Press(in Chinese).
- Rajmohan N, Elango L. 2004. Identification and evolution of hydrogeochemical processes in the groundwater environment in an area of the Palar and Cheyyar River Basins, Southern India[J]. *Environmental Geology*, 46(1): 47–61.
- Reed M, Spycher N. 1984. Calculation of pH and mineral equilibria in hydrothermal waters with application to geothermometry and studies of boiling and dilution[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(7): 1479–1492.
- Rosenthal E, Jones B F, Weinberger G. 1998. The chemical evolution of Kurnub Group paleowater in the Sinai–Negev province—A mass balance approach[J]. *Applied Geochemistry*, 13(5): 553–569.
- Reddy A G S, Kumar K N. 2010. Identification of the hydrogeochemical processes in groundwater using major ion chemistry: A case study of Penna–Chitravathi river basins in Southern India[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 170(1/4): 365–382.
- Rogers R J. 2010. Geochemical comparison of ground water in areas of New England, New York, and Pennsylvania[J]. *Ground Water*, 27(5): 690–712.
- Sakai T, Yamaguchi A, Metz P. 2003. Thermal–hydraulic analysis for a sodium-heated steam generator using a multi-shell method[J]. *Nuclear Engineering and Design*, 219(1): 35–46.
- Sanliyuksel D, Baba R. 2011. Hydrogeochemical and isotopic composition of a low-temperature geothermal source in northwest Turkey: Case study of Kirkgecit geothermal area[J]. *Environmental Earth Sciences*, 62(3): 529–540.
- Schoeller H. 1965. Hydrodynamique dans le karst (écoulement emmagasiné)[J]. *Actes Colloques Doubronik*, 1(0): 3–20.
- Stallard R F, Edmond J M. 1983. Geochemistry of the Amazon: 2. The influence of geology and weathering environment on the dissolved load[J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 88(14): 9671–9688.
- Tardy Y. 1971. Characterization of the principal weathering types by the geochemistry of waters from some European and African crystalline massifs[J]. *Chemical Geology*, 7(4): 253–271.
- Ta M M, Zhou X, Guo J, et al. 2020. The Evolution and Sources of Major Ions in Hot Springs in the Triassic Carbonates of Chongqing, China[J]. *Water*, 12(4): 1194.
- Tang Y X, Lin J W, Li Y Y, et al. 2024. The occurrence regularity of deep geothermal resources in the northern of Binhai geothermal field, Tianjin[J]. *North China Geology*, 47(1): 77–84(in Chinese with English abstract).
- Uliana M M, Sharp J M. 2001. Tracing regional flow paths to major springs in Trans-Pecos Texas using geochemical data and geochemical models[J]. *Chemical Geology*, 179(1): 53–72.
- Wang Y P, Wang L, Xu C X, et al. 2010. Hydro-geochemistry and genesis of major ions in the Yangtze River, China[J]. *Geological Bulletin of China*, 29(2/3): 446–456(in Chinese with English abstract).
- Wang M M. 2020. Hydrochemical and isotopic characteristics of geothermal water in the Rehai region in Tengchong of Yunnan[D]. Doctoral Thesis of China University of Geoscience (Beijing) (in Chinese with English abstract).
- Wang X C, Sun H L, Yuan X F. 2022. A study of the hydrochemical characteristics and geothermal water of typical granite geothermal reservoir in the Jiaodong area[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 49(5): 186–194(in Chinese with English abstract).
- Wang X J, Xu M J, Han X, et al. 2023. Study on Groundwater Cycle in Beijing Pinggu Basin Based on Isotopes and Hydrochemistry[J]. *Northwest Geology*, 56(5): 127–139(in Chinese with English abstract).
- Wang B, Zong Z H, Xia Y B, et al. 2023. The characteristics of the main ion components of geothermal fluid and geothermal origin analysis in Tianjin[J]. *North China Geology*, 46(2): 9–16(in Chinese with English abstract).
- Wu H Q, Yang Z D, Shu Q, et al. 2016. Distribution characteristics of geothermal resources in Anhui Province and their development and utilization suggestions[J]. *Journal of Geology*, 40(1): 171–177(in Chinese with English abstract).
- Wu H Q, Li Q, Fan D W. 2019. Discussion of Petrological and Geochemical Characteristics and Formation of Xiangchang Super unit in Anhui Dabie Mountains[J]. *Journal of Suzhou University*, 34(9): 66–72(in Chinese with English abstract).
- Wu J Y, Liu H, OuYang Y, et al. 2023. Hydrochemical Characteristics and Water Quality Assessment of Groundwater in Northern Foothill of Luoji Mountains[J]. *Northwest Geology*, 56(5): 151–164(in Chinese with English abstract).
- Xi L, Chen K H, Huang X Q, et al. 2021. Hydrogeochemistry and origin of groundwater in the south coast of Hainan[J]. *Geological Bulletin of China*, 40(2/3): 350–363(in Chinese with English abstract).
- Xu S T, Jiang L L. 1992. Tectonic framework and evolution of the Dabie

- Mountain in Anhui, eastern China[J]. *Acta Geologica Sinica*, 66(1): 1–14(in Chinese with English abstract).
- Yang N, Wang G C, Shi Z, et al. 2018. Application of Multiple Approaches to Investigate the Hydrochemistry Evolution of Groundwater in an Arid Region: Nomhon, Northwestern China[J]. *Water*, 10(11): 1667.
- Zhang R Q, Liang X, Jin M G, et al. 2018. The Fundamentals of Hydrogeology[M]. Beijing: Geological Publishing House (in Chinese).
- Zhou Z Y, Liu S L, Liu J X. 2015. Study on the Characteristics and Development Strategies of Geothermal Resources in China[J]. *Journal of Natural Resource*, 30(7): 1210–1221(in Chinese with English abstract).
- Zhou X, Jin X M, Liang S H, et al. 2017. Special Topics on Groundwater Sciences (the second editon) [M]. Beijing: Geological Publishing House(in Chinese).
- Zhu X H, He Tao, Wu Q. 2020. Analyzing the causes of Tangwan Hot Spring in Taihu County, Anhui Province[J]. *Western Resource*, (4): 132–134(in Chinese).
- 唐永香,林建旺,李嫄嫄,等.2024.天津滨海地热田北部深部地热资源赋存规律[J].*华北地质*,47(1): 77–84.
- 王亚平,王岚,许春雪,等.2010.长江水系水文地球化学特征及主要离子的成因[J].*地质通报*,29(2/3): 446–456.
- 王蒙蒙.2020.云南腾冲市热海地区地下热水的水化学和同位素特征研究[D].中国地质大学(北京)博士学位论文.
- 王晓翠,孙海龙,袁星芳.2022.胶东典型花岗岩热储地下热水水化学特征及热储研究[J].*水文地质工程地质*,49(5): 186–194.
- 王冰,宗振海,夏雨波,等.2023.天津地区地热流体主要离子组分特征及地热成因分析[J].*华北地质*,46(2): 9–16.
- 王新娟,许苗娟,韩旭,等.2023.基于同位素和水化学的北京平谷盆地地下水循环研究[J].*西北地质*,56(5): 127–139.
- 吴海权,杨则东,疏浅,等.2016.安徽省地热资源分布特征及开发利用建议[J].*地质学刊*,40(1): 171–177.
- 吴海权,李琴,范伟伟.2019.安徽大别山响肠超单元的岩石学和地球化学特征及成因探讨[J].*宿州学院学报*,34(9): 66–72.
- 吴君毅,刘洪,欧阳渊,等.2023.螺髻山北麓地下水化学特征与水质评价[J].*西北地质*,56(5): 151–164.
- 习龙,陈科衡,黄向青,等.2021.海南南部沿海地下水水文地球化学及成因[J].*地质通报*,40(2/3): 350–363.
- 徐树桐,江来利,刘贻灿,等.1992.大别山区(安徽部分)的构造格局和演化过程[J].*地质学报*,66(1): 1–14.
- 张人权,梁杏,靳孟贵,等.2018.水文地质学基础(第七版)[M].北京:地质出版社.
- 中国地质调查局.2012.水文地质手册[M].北京:地质出版社.
- 中华人民共和国卫生部.2006.生活饮用水卫生标准(GB 5749-2006)[S].北京:中国标准出版社.
- 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,国家标准化管理委员会.2016.天然矿泉水资源地质勘查规范(GB/T 13727—2016)[S].北京:中国标准出版社.
- 中华人民共和国卫生部,国家标准化管理委员会.2018.食品安全国家标准 饮用天然矿泉水标准(GB 8537—2018)[S].北京:中国标准出版社.
- 周训,金晓媚,梁四海,等.2017.地下水科学专论(第二版)[M].北京:地质出版社.
- 周总瑛,刘世良,刘金侠.2015.中国地热资源特点与发展对策[J].*自然资源学报*,30(7): 1210–1221.
- 朱训和,何涛,吴琼.2020.解析安徽省太湖县汤湾温泉成因[J].*西部资源*,(4): 132–134.

附中文参考文献

- 安徽省地质调查院.2006.安徽省太湖幅1:25万区域地质调查[M].北京:地质出版社.
- 程长根,杨立本.2005.安庆市地热水资源分布特征与开发利用初步研究[J].*安徽地质*,15(3): 186–189.
- 刁天仁,杜菲.2019.安徽省岳西县溪沸地热成因模式及地热资源评价[J].*地下水*,41(6): 27–28,31.
- 郭永海,沈照理,钟佐燊.2002.河北平原深层碱性淡水形成的水文地球化学模拟——以保定、沧州地区为例[J].*地球科学*,27(2): 35–40.
- 李状,周训,方斌,等.2022.安徽大别山区温泉的水化学与同位素特征及成因[J].*地质通报*,41(9): 1687–1697.
- 蔺文静,刘志明,王婉丽,等.2013.中国地热资源及其潜力评估[J].*中国地质*,40(1): 312–321.
- 刘海燕.2018.华北平原典型区地下水稀土元素的分布特征及其与铁、锰络合反应的模拟研究[D].中国地质大学(北京)博士学位论文.
- 刘春雷,李亚松,洪炳义,等.2023.福建盐田海水补给型地热系统地球化学特征及其成因[J].*水文地质工程地质*,50(1): 158–167.
- 钱会,马致远,李培月,等.2012.水文地球化学[M].北京:地质出版社.