

doi: 10.12097/gbc.2023.04.011

水化学和同位素揭示的广东儒洞地热咸水形成机制

邵誉炜, 毛绪美*, 查希茜, 李翠明, 赵桐

SHAO Yuwei, MAO Xumei*, ZHA Xixi, LI Cuiming, ZHAO Tong

中国地质大学(武汉)环境学院, 湖北 武汉 430074

School of Environment, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, Hubei, China

摘要: 地热咸水的形成机制是开发地热资源的重要参考, 地热咸水中的化学组分可以揭示经历的水化学作用, 同位素的示踪可以指示地下水的来源和水化学过程。因此, 选用水化学和同位素来揭示广东儒洞地热咸水的来源和形成机制。研究表明, 广东儒洞地热田发育高盐度地热水 (TDS > 8000 mg/L), Cl^- 和 Ca^{2+} 的含量分别高达 5059.76 mg/L 和 1991.42 mg/L, 为 Cl-Ca-Na 型水。K-Mg 温标和玉髓温标估算热储温度 88.13~121.42℃, 循环深度 1963~2790 m。水文地质条件和氢氧同位素结果证实, 地热水来自于东部丘陵地区的大气降水补给, 补给高程为 260~315 m。通过离子比例系数和 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 分析, 儒洞地热田地下水运移的环境较封闭, 高温下发生了较充分的花岗岩矿物的溶解, 同时围岩中蒸发成因盐岩的溶解提供了主要水化学组分, 海水入侵的可能性较小, 地热咸水和围岩存在一定的阳离子交换作用。因此, 围岩中的蒸发成因盐岩的溶解和花岗岩矿物的溶解是地热咸水化学成分形成的主因。

关键词: 地热咸水; 水化学; 氢氧同位素; $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$; 地热温度计; 广东

中图分类号: P314.2; P597 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-2552(2024)05-0779-10

Shao Y W, Mao X M, Zha X X, Li C M, Zhao T. The formation mechanism of geothermal salty water based on hydrochemistry and isotopes in Rudong geothermal field, Guangdong Province. *Geological Bulletin of China*, 2024, 43(5): 779–788

Abstract: The formation mechanism of geothermal salty water is important scientific basis for the exploitation of geothermal resources. The chemical components in geothermal salty water can reveal the experienced hydrochemistry, and the isotopic tracing can indicate the source of groundwater and hydrochemical processes. Therefore, water chemistry and isotopes were chosen to reveal the source and formation mechanism of geothermal salt water in Rudong geothermal field, Guangdong. The hydrochemistry indicates that the Rudong geothermal field develops high salinity geothermal water (TDS > 8000 mg/L) with Cl^- and Ca^{2+} contents as high as 5059.76 mg/L and 1991.42 mg/L, respectively, which is Cl-Ca-Na type water. The reservoir temperatures estimated with K-Mg geothermometer and chalcedony geothermometer are about 88.13~121.42℃, and the circulation depths are about 1963~2790 m. Hydrogeological conditions and hydrogen-oxygen isotope results confirm that the geothermal water comes from atmospheric precipitation recharge in the eastern hills with the recharge elevations of 260~315 m. Based on the ion ratio coefficient and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, the environment for groundwater transport in the Rudong geothermal field is relatively closed, and the dissolution of granite minerals occurs more fully at high temperatures, while the dissolution of evaporative salt rock in the surrounding rocks provides the main water chemical components. The possibility of seawater intrusion is weak, and there is a certain cation exchange between the geothermal salty water and the surrounding rocks. Therefore, the dissolution of evaporative salt rock in the surrounding rocks and the dissolution of granite minerals are the main source of chemical composition for the geothermal salty water in Rudong geothermal field.

Key words: geothermal salty water; hydrochemistry; hydrogen and oxygen isotopes; $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$; geothermometer; Guangdong Province

收稿日期: 2023-04-07; 修订日期: 2023-07-08

资助项目: 国家自然科学基金项目《富 CO_2 热泉水 ^{14}C 年龄校正及其指示的广东深部地热水更新能力研究》(批准号: 41440027)

作者简介: 邵誉炜(1999-), 男, 在读硕士生, 水利工程专业。E-mail: 1132195379@qq.com

* 通信作者: 毛绪美(1977-), 男, 博士, 副教授, 从事地热水文地质学研究。E-mail: maoxumei@cug.edu.cn

高盐度地下热水广泛分布于许多沿海地区 (Magri et al., 2012; Wang et al., 2012)。地热系统可分为高温地热系统和低温地热系统。高温地热系统主要与岩浆活动有关, 常发育在活火山地区 (Henley et al., 1983); 中低温地热系统常与花岗岩发育、构造活动等有关, 发育广泛 (赵慈平等, 2006)。地热系统中的地下水化学组分的来源主要与围岩矿物的溶解有关, 围岩矿物溶解越多, 溶解性固体总量值(TDS)越大。在高温水热系统中, 围岩矿物的溶解更容易达到平衡状态, 深部地热水可以形成较高的盐度(TDS 普遍大于 5 g/L)。而在中低温水热系统中, 地热水的盐度一般较低(TDS 普遍小于 2 g/L)。然而, 沿海地区断裂带发育, 可以连通海水进入地热系统中, 形成地热咸水 (Ghabayen et al., 2006)。例如, 吉布提共和国的阿萨尔裂谷钻探的深层地热勘探井中地热水的 TDS 超过 100 g/kg, 可能是海水入侵和盐岩溶解共同作用的结果 (D'Amore et al., 1998)。地热水中的盐度过高, 会产生积盐和结垢, 严重影响地热水的利用和地热能的转换。那么, 查明地热田中地下水化学的形成机制, 对于地热水盐度的来源具有重要的科学意义。

中低温地热系统中地热水的 TDS 一般较低, 主要是围岩矿物的溶解程度有限。在花岗岩或碳酸岩地热系统中, TDS 值大多在 200~700 mg/L 之间, Ca^{2+} 主要来源于方解石的溶解, Cl^- 的含量不超过 100 mg/L (Aydin et al., 2020)。然而, 在一些干旱的内陆盆地, 同样存在 TDS 较高的地热咸水。在四川宁南的清水河盆地, 地下水溶解了含水层介质中大量的膏盐, 导致矿化度增高, 从而形成了地下咸水 (李向全等, 2006)。孙红丽等 (2022) 通过对 Cl^- 的示踪, 发现由于深部热液携带高盐物质上涌至上层含水层, 导致西宁盆地地下热水 TDS 的平均值达到 14 g/L。那么, 在没有海水入侵的情况下, 中低温地热系统中高 Cl^- 和 Ca^{2+} 含量的地热咸水的形成, 必然具有其独特的地球化学成因机制。这对于地热水的开发利用、水中盐分的矿产化开采都具有重要的意义。

广东阳江儒洞地热田中的地热水为咸水 (TDS > 8000 mg/L), 其中 Cl^- 和 Ca^{2+} 含量分别高达 5059.76 mg/L 和 1991.42 mg/L。地热地质条件和水化学温度计结果表明, 该地热田为中低温地热系统。本文基于儒洞地热田地热咸水的水化学和同位素结果, 讨论地热水中 Cl^- 和 Ca^{2+} 高含量的来源, 探讨地热咸水

形成的地球化学机制。

1 地质条件

广东儒洞地热田位于阳江市阳西县儒洞镇搭枳村 (图 1), 地理坐标为北纬 $21^{\circ}37'53.2''$ 、东经 $111^{\circ}27'52.0''$ 。儒洞地热田所在地区属于亚热带季风气候, 海洋性气候明显。年平均气温为 22.7°C , 年平均降雨量为 2438.3 mm, 雨量充沛, 降雨量分布不均。

广东省的地形北高南低, 东西两侧向腹部倾斜, 是一个典型的多旋回造山区, 构造对山地、丘陵等地貌特征的形成起到了控制作用 (黄耀丽等, 1995), 省内强烈的岩浆活动、构造活动形成了众多的断裂带 (汪啸, 2018)。

研究区靠近吴川—四会深断裂带 (图 1), 在区域构造应力作用下形成了主深部断裂和一系列次生断裂。这些断裂和裂隙成为地下水的富集区和地热水的运移通道。吴川—四会深断裂带被认为是地下水进入深循环被加热的主要通道 (袁建飞, 2013)。吴川—四会断裂带呈 NNE 向, 伴随大量的 NW 向次生断裂。采样点均为地热井, 井周围有大量淤泥, 热水井水咸度较高, 井径为 160~219 mm。9 个地热井水的自流量平均约为 4.225 L/s, 水位埋深为 0.45 m。目前并没有被使用, 泉水自然涌出排泄。研究区出露地层有寒武系八村群 (ϵbc) 和第四系 (Q), 中—薄层细粒长石石英砂岩已大部分变质为石英岩、云母片岩等。其他低洼地带分布大量冲洪积砂、砾、粘土等。通过地热钻孔测得儒洞地热田的孔口热水温度在 $66.5\sim 79.2^{\circ}\text{C}$ 之间, 地下热水一般都经历过深循环 (张珂等, 2002)。

2 样品采集与测试

在儒洞地热田 9 个地热井中采集了 9 件样品。现场使用 5-Star 多参数水质分析仪 (520M-01 型) 测定了地热水的温度、pH 值、总溶解固体 (TDS)。用 0.025 mol/L 的稀盐酸滴定碱度, 获得 HCO_3^- 含量。阴阳离子采样时使用 0.45 μm 的微孔滤膜进行过滤收集, 然后将水样存储在润洗过的聚乙烯 (HDPE) 瓶中。阳离子分析样品中加入超纯浓硝酸, 调节水样 pH < 2; 阴离子分析样品使用原水样。水样的阴阳离子测试使用型号为 ICS1100 的 Dionex 离子色谱仪及型号为 ICAP6300 的电感耦合等离子体光谱仪 (ICP-OES)、电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS)。同

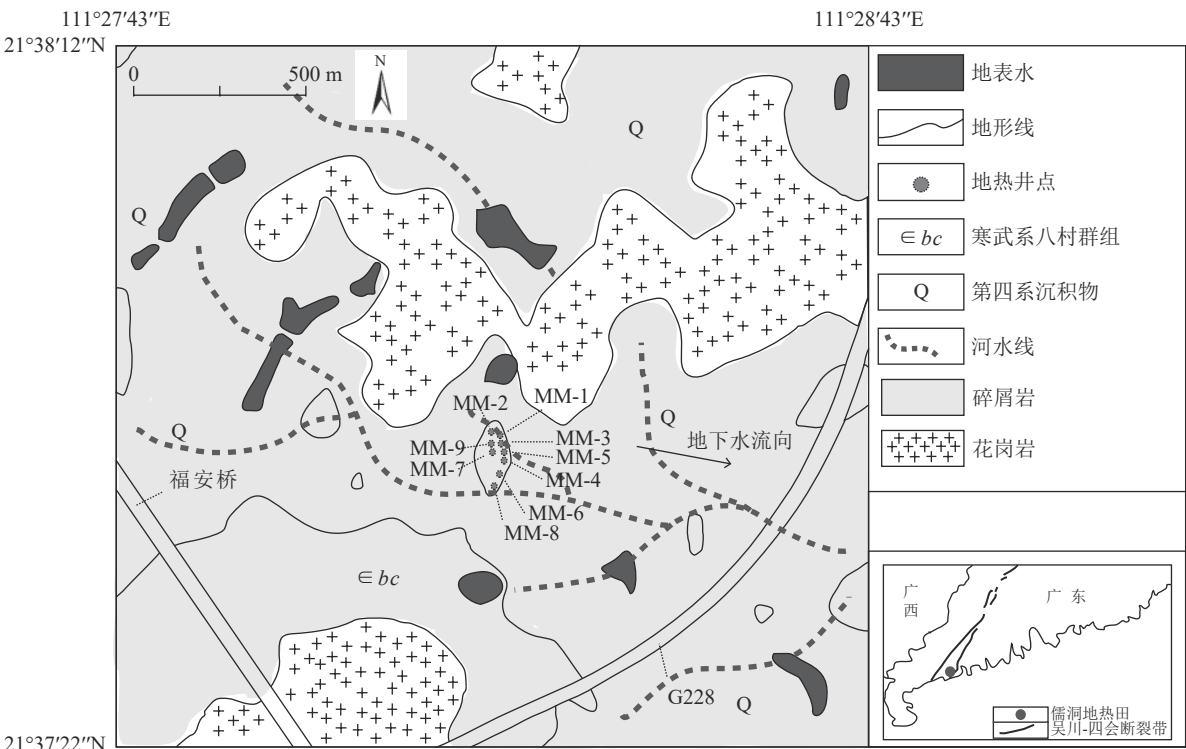


图 1 研究区采样点位置分布图

Fig. 1 Location map showing the sampling points in the study area

位素 δD 和 $\delta^{18}O$ 的测试, 将 50 mL 聚四氟乙烯 (PTFE) 小瓶中装满样品, 无顶空, 密封, 在实验室使用气体稳定同位素质谱仪 (MAT253) 进行测定, 测试结果用 SMOW 标准表示, δD 和 $\delta^{18}O$ 误差分别为 $\pm 0.5\%$ 和 $\pm 0.2\%$ 。 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 使用表面热电离质谱仪 (MAT261) 进行测定。分析工作在中国地质大学 (武汉) 环境学院和生物地质与环境地质国家重点实验室完成, 样品测试结果见表 1。

3 结果与讨论

3.1 地热咸水的地球化学特征

水样的 pH 值为 6.72~6.9, 采样点的 pH 值均小于 7, 为弱酸偏中性。TDS 的大小在 8876.58~9129.25 mg/L 之间。主要离子含量: HCO_3^- 含量在 28.89~33.29 mg/L 之间, Ca^{2+} 含量在 1863.90~1971.42 mg/L 之间, K^+ 含量在 23.1~59.9 mg/L 之间, Mg^{2+} 含

表 1 广东儒洞地热田地热水化学和同位素测试结果

Table 1 Chemical and isotopic test results of geothermal water in Guangdong Rudong geothermal field

编号	温度/ ℃	pH	TDS	Ca^{2+}	Na^+	K^+	Mg^{2+}	HCO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	SiO_2	Sr	$\delta^{18}O$	δD	水化学 类型
MM-1	79.2	6.8	9032.14	1886.92	1683.57	59.9	7.2	33.29	5026.07	255.96	93.8	2.07	-5.5	-43	Cl-Ca-Na
MM-2	79	6.72	9129.25	1991.42	1679.71	28.2	12.8	30.17	5019.13	289.1	89.8	4	-6	-42	Cl-Ca-Na
MM-3	77	6.85	9106.35	1908.59	1705.92	59.8	7.06	30.99	5051.6	256.42	99.4	2.06	-6	-43	Cl-Ca-Na
MM-4	66.5	6.9	9012.64	1894.63	1731.38	35.8	4.28	32.11	4984.82	236.71	97.3	11.66	-5.9	-42	Cl-Ca-Na
MM-5	76.5	6.74	8937.01	1863.9	1671.09	29.5	3.95	30.17	4995.91	261.7	84.6	11.27	-5.5	-43	Cl-Ca-Na
MM-6	73.5	6.87	9048.51	1927.89	1666.27	37.3	2.09	30.17	5059.76	227.51	108.4	4.2	-5.5	-43	Cl-Ca-Na
MM-7	74	6.76	8876.58	1952.02	1667.98	26.9	7.3	29.03	4896.26	236.9	69.7	5	-5.8	-43	Cl-Ca-Na
MM-8	76	6.75	8900.17	1948.9	1687.27	23.1	6.56	28.89	4873.69	272.7	68.5	5	-6	-43	Cl-Ca-Na
MM-9	77.5	6.75	8958.74	1911.86	1693.83	50.3	7.7	28.89	4952.68	203.56	108.9	15.46	-5.8	-43	Cl-Ca-Na

量在 2.09~12.8 mg/L 之间, Na^+ 含量在 1666.27~1731.38 mg/L 之间, Cl^- 含量在 4873.69~5059.76 mg/L 之间, SO_4^{2-} 含量在 203.56~289.10 mg/L 之间。在 Piper 三线图(图 2)中,所有样品的水化学类型一致,都属于 Cl-Ca-Na 型水。

δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值分别位于 -43‰ ~ -42‰ 和 -6‰ ~ -5.5‰ 之间,平均值分别为 -43.71‰ 和 -5.78‰ 。Craig(1961a,b) 在研究中性和弱碱性地下水时发现,不同地热区喷出的热水及蒸汽的 $\delta^{18}\text{O}$ 值是不同的,而 δD 值则保持基本不变;因此,如果地热咸水的氢氧同位素组成非常相似,表明它们可能来源一致,或者经历了相同的水化学过程。地下水的主要来源一般为大气降水,大气降水氢氧同位素具有温度效应、高程效应、降水量效应等(Friedman et al., 1970; Gat, 1996; Mook, 2000),可广泛用于地热水的研究(Wang et al., 2013),其组成可以示踪地热水的补给来源或经历的水化学作用。全球各地的大气降水氢氧同位素组成具有良好的线性关系。将地热咸水样品点置于雨水线关系图(图 3)中,样品点位于 LMWL(当地雨水线: $\delta\text{D}=8.1\delta^{18}\text{O}+11.4$)(Mao et al., 2015)和 GMWL(全球雨水线: $\delta\text{D}=8\delta^{18}\text{O}+10$)(Craig, 1961a,b) 线附近,显示它们的大气降水来源的属性。然而,它们都位于雨水线的下方,且不位于大气降水与海水的混合线(Hiroshiro et al., 2006)上,发生了明显的“氧漂移”。这说明,不存在海水入侵地下热水的情况。

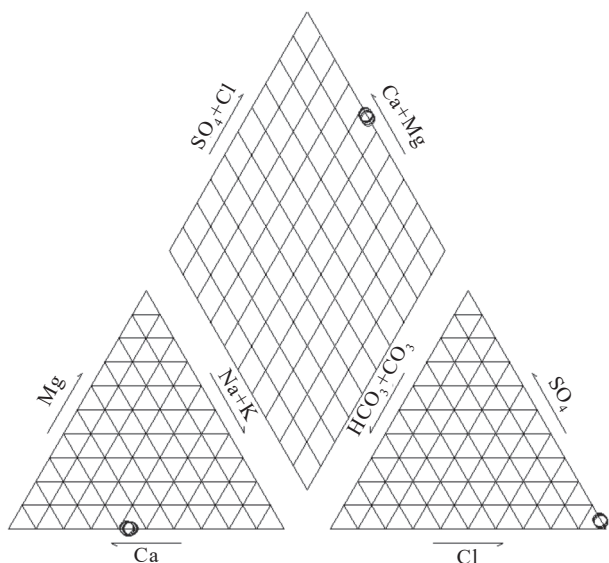


图 2 广东儒洞地热田地热水化学 Piper 三线图

Fig. 2 Chemical Piper trilinear map of geothermal water in Guangdong Rudong geothermal field

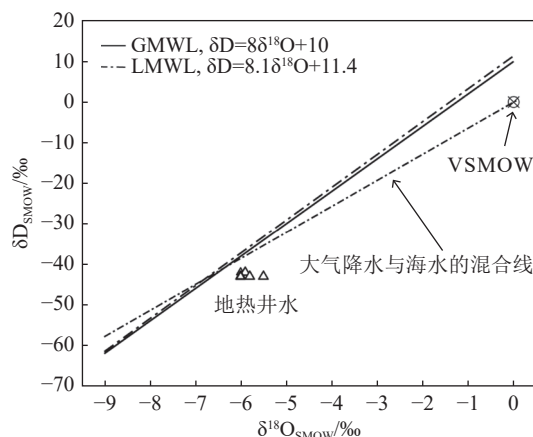


图 3 广东儒洞地热井水氢氧同位素关系图

Fig. 3 Hydrogen and oxygen isotope relationship map of geothermal well water in Rudong, Guangdong Province
GMWL—全球雨水线; LMWL—当地雨水线; VSMOW—维也纳标准平均海水

况,是水-岩相互作用产生的化学组分和地热水与围岩矿物氧同位素交换导致地热水的氧同位素发生“偏正”。从儒洞地热咸水的水化学组分看,含氧矿物溶解在地热水中主要形成了 SO_4^{2-} 和溶解性 SiO_2 。所以,石膏和玉髓矿物在地热水中的溶解可能是引起“氧漂移”的原因之一。

3.2 热储温度和循环深度估算

3.2.1 地热水的热储温度

Na/1000-K/100-Mg^{1/2} 三角图解(图 4)可以用来判断地热水的水-岩相互作用的平衡状态(Giggenbach, 1988)。在图 4 中,所有样品点位于部分平衡水区,说明形成地热咸水的水-岩相互作用中,地下热水与钠长石、钾长石及镁长石矿物的反应基本达到平衡状态。因此,使用水化学温度计评估热储温度是较可靠的。

使用不同的地热温度计会得到不同的热储温度,本文使用 Na-Li 温标(Fouillac et al., 1981)、Na-K-Ca 温标(Fournier et al., 1973)、Na-K-Ca-Mg 温标(Nieva et al., 1987)、Na-K 温标(Arnórsson et al., 1983)、K-Mg 温标(Giggenbach et al., 1983)、玉髓温标(Fournier, 1977)、石英矿物地热温度计(Fournier, 1977)7 种温标进行估算,结果见表 2。由研究区水化学类型(图 2)和三角图(图 4)可知, Ca^{2+} 和 Na^+ 含量异常,选用 Na-K-Mg 温标、Na-K-Ca-Mg 温标和 Na-K 温标会产生较大误差。地热水处于部分平衡状态且 SiO_2 具有显著特征,特别是玉髓温

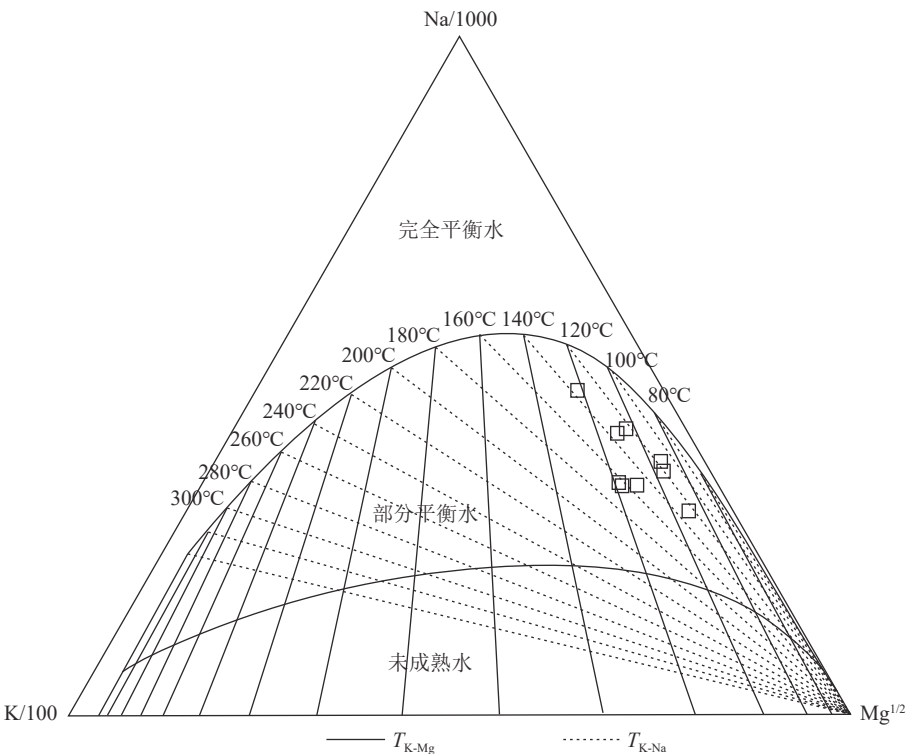


图 4 研究区采样点 Na/1000-K/100-Mg1/2 三角图

Fig. 4 Na/1000-K/100-Mg1/2 triangular diagram of sampling points in the study area

表 2 地热水深部热储温度估算值

Table 2 Temperature estimation of deep geothermal water reservoir								℃
地热温标	Na-Li	Na-K-Ca	Na-K-Ca-Mg	Na-K	K-Mg	玉髓	K-Mg-玉髓	石英
MM-1	-19.12	404.07	118.50	108.94	117.03	106.57	111.80	133.65
MM-2	-25.63	373.77	110.41	63.92	88.13	103.94	96.04	131.27
MM-3	-18.89	403.54	118.36	107.94	117.27	110.12	113.70	136.86
MM-4	36.62	382.31	109.68	75.31	109.54	108.81	109.18	135.67
MM-5	36.90	375.98	106.79	66.59	105.16	100.41	102.79	128.06
MM-6	-7.33	384.79	106.62	79.85	121.42	115.55	118.49	141.75
MM-7	-22.28	372.33	107.61	61.81	94.23	89.37	91.80	117.97
MM-8	-24.54	366.59	105.36	53.47	91.62	88.41	90.02	117.09
MM-9	52.75	396.43	116.35	97.04	110.88	115.85	113.37	142.01

标。玉髓矿物颗粒的直径相比石英矿物颗粒的要小。玉髓矿物在温度较低的情况下比石英更容易溶解在地下水中。因此,玉髓矿物地热温度计更适用于中低温地热系统(Fournier, 1977)。

因此,可选用玉髓温标、K-Mg-玉髓和石英温标。从水化学温度计评估结果对比看,K-Mg 温标和玉髓温标估算的热储温度相近,且二者在中低温地热系统中均具有良好的指示作用,因此选用两者均值作为儒洞地热田的热储温度值(K-Mg-玉髓),计算的热储温度范围在 90.02~118.49℃ 之间。

3.2.2 补给高程和循环深度

儒洞地热田中地热水来源于大气降水,地下水的氢同位素在地热系统中受到的影响较小,可以利用地热水的氢同位素高程效应来评估补给高程,验证补给位置。补给高程评估公式如下(王恒纯, 1991):

$$H = H_0 + \frac{D_0 - D}{g} \tag{1}$$

式中, H 为研究区地热水补给高程值(m); H_0 为采样点高程值(m); D_0 为采样点大气降水的 δD 值

(-37‰, SMOW); D 为样品的 δD 值(‰, SMOW); g 为研究区大气降水 δD 值随高程递减的梯度值(-2‰, SMOW/100 m)(Wang et al., 2018)。计算可知, 地下热水的补给高程为 260~315 m(表 3), 即为儒洞东侧的丘陵地区。

热储温度和地温梯度可以用来评估地热水的循环深度, 计算公式如下(Mao et al., 2015):

$$D_t = \frac{T - T_0}{G} + Z_0 \tag{2}$$

式中, D_t 为地热水循环深度(m); T 为热储温度(℃); T_0 为研究区年平均气温(℃); G 为地温梯度

(℃/100 m); Z_0 为恒温区厚度(0 m)。广东阳江年平均气温为 22.5℃, 研究区地温梯度为 3.44℃/100 m(袁建飞, 2013)。计算可得, 研究区最小循环深度为 1963 m, 最大循环深度为 2790 m, 平均循环深度为 2405 m。

3.3 水-岩相互作用与物质来源

3.3.1 地下水水化学成分的形成作用

地下水水化学组分的形成, 通常认为有溶滤作用、脱硫酸作用、蒸发浓缩作用、混合作用、阳离子交换作用等(Frape et al., 1984; 汪洋等, 2022)。地热水可能与常温地下水存在水力联系(袁星芳等, 2023)。地热咸水的水化学组分, 可能主要来源于围岩矿物的溶解, 沿海地区也可能存在海水的混合作用(袁建飞, 2013)。Gibbs 图解可广泛用于分析地下水化学组分的形成作用(Gibbs, 1970), 通过 $Cl^-/(Cl^-+HCO_3^-)$, $Na^+/(Na^++Ca^{2+})$ 值分别与 TDS 的位置关系来判断来源是水-岩相互作用、蒸发浓缩作用、大气降水入渗作用。 $Na^+/(Na^++Ca^{2+})$ -TDS 图解(图 5-a)表明, 地热水受到水-岩相互作用和蒸发浓缩作用的共同控制; $Cl^-/(Cl^-+HCO_3^-)$ -TDS 图解(图 5-b)表明, 地热水化学组分主要是蒸发浓缩作用控制。地下水流动过程中水体经历了蒸发浓缩作用和水-岩相互作用, 其中, 水化学成分由蒸发成因的含盐矿物的溶解决定。因此, 地下热水运移过程中对岩盐层

表 3 研究区补给高程和循环深度评估值
Table 3 Circulation depth and recharge elevation of the study area

地下水样品	采样点高程/m	补给高程/m	循环深度/m
MM-1	11	311	2596
MM-2	10	260	1927
MM-3	12	312	2651
MM-4	14	264	2520
MM-5	10	310	2334
MM-6	10	310	2790
MM-7	15	315	2015
MM-8	13	313	1963
MM-9	11	311	2641

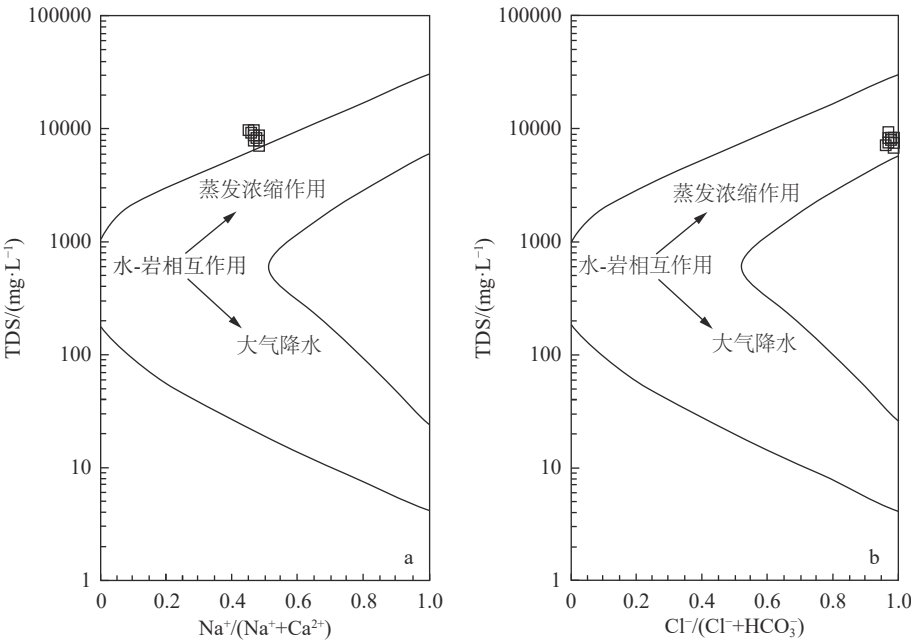


图 5 地热水 Gibbs 图解

Fig. 5 Gibbs diagrams of geothermal water

的溶解作用是儒洞地热田高 TDS 的成因。

3.3.2 离子比例系数判别

地下水中特征离子的比值能反映地下水的赋存环境和运移过程,对地下水的演化具有重要的指示意义。地热系统中地下水化学组分形成于高温环境,离子比例系数可以反映地热水溶质来源及其运移变化(表 4)。

rNa/rCl 系数值为变质系数,可以客观地反映水体环境的封闭性,变质系数值越小,含水层的封闭性越好。海水的 rNa/rCl 系数值约为 0.85,强烈的水-岩相互作用会使得变质系数小于 0.85。而广东阳江儒洞地热水的地下水成因系数值在 0.329~0.347 之间,表明地下热水与围岩在封闭水体环境中发生了充分的水-岩相互作用。

rSO_4/rCl 系数值为脱硫系数,通常指示地下水赋存环境的还原性。脱硫系数值越小,说明地下水在还原环境中滞留的时间越长,脱硫酸作用越强,含水层封闭性越好(Delgado-Outeiriño, 2009)。广东阳江儒洞地热水的脱硫系数值在 0.015~0.021 之间,该数值偏小,可以推测研究区地热水所处地层封闭性较好,为地下水的赋存提供了较良好的还原性条件。采样点阳江儒洞地热水中 Cl^- 含量在 4873.69~5059.76 mg/L 之间,显著高于其他离子含量,表明地热水所处的地下水化学环境较封闭且其径流路径较长,地下水循环平均深度不深,受到浅层地下水的影

响较小。 rCa/rMg 系数值与地下热水的封存时间、含水层封闭性相关。 rCa/rMg 系数值越大则说明含水层的封闭性越好,地下热水的封存时间越长。一般而

言,深层地下热水的 rCa/rMg 系数值大于 3,广东阳江儒洞地热水的 rCa/rMg 系数值远大于 3,表明发生了阳离子交换作用,使得地热水中 Ca^{2+} 富集。另外, rCa/rSr 系数值可以指示海水入侵的作用。儒洞地热水的 rCa/rSr 系数值在 123.66~926.50 之间,远高于海水的值 (33),说明咸水的高 TDS 值可能与海水入侵无关(Mao et al., 2021)。

3.3.3 矿物饱和指数

基于地下水化学组分,可以探讨水-岩相互作用时溶解矿物的饱和程度,即为矿物饱和指数,它可以用来指示地下水化学组分的形成过程(Battistel, 2014)。饱和指数(SI)定义如下:

$$SI = \lg \frac{IAP}{K} \tag{3}$$

式中, IAP 是该温度下的离子活度积, K 为矿物的平衡常数。一般而言, $SI=0$ 即为平衡状态, SI 大于 0 为过饱和状态, SI 小于 0 为未饱和状态。 SI 在 -0.5~0.5 之间趋近于平衡状态。

儒洞地热水的 SI 结果列于表 5 中。结果表明:硬石膏、石英、玉髓矿物处于平衡状态;方解石、文石矿物处于过饱和状态;白云石、石膏、天青石、菱锆矿、 $SiO_2(a)$ 、岩盐及钾盐矿物均处于未饱和状态,其中菱锆矿发生的矿物溶解作用较强烈。菱锆矿常伴生于含硫化物、碳酸盐的物质中,其处于未饱和状态,说明水-岩相互作用的矿物溶解还处于持续进行的过程中。方解石、文石等碳酸盐类矿物的饱和状态及白云石的未饱和状态,会使 Ca^{2+} 富集和 Mg^{2+} 未饱和。岩盐和钾盐的未饱和状态,说明盐类矿物的溶解为 Cl^- 提供了来源。白云石、石膏、天青石、菱锆矿、 $SiO_2(a)$ 等矿物的溶解为 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 等离子提供了物质来源。地热环境有利于萤石的溶解(肖荣阁等, 2001),萤石处于未饱和状态则说明可能存在浅层地下水的混合,表明阳江儒洞地热水的封闭环境是相对的,即地下热水运移的大部分过程处于封闭环境内,然而在浅表层仍然存在部分潜水的混合。

3.3.4 锶同位素特征及来源分析

锶同位素组成($^{87}Sr/^{86}Sr$)可以用来示踪地下水中水化学组分的来源(贺秀斌, 1997)。大气降水补给成为地下水,当地下水与含水介质发生作用时,溶解进入水体中的 Sr 具有与该含水介质相近或相同的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 值,所以地下水中 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 值基本反映了含

表 4 广东儒洞地热水离子比例系数值

Table 4 Ratio coefficient of hydrothermal water ions in Rudong, Guangdong Province

编号	rNa/rCl	rSO_4/rCl	rCa/rMg	rCa/rSr
MM-1	0.335	0.019	262.07	911.56
MM-2	0.335	0.021	155.58	497.86
MM-3	0.338	0.019	270.34	926.50
MM-4	0.347	0.018	442.67	162.49
MM-5	0.334	0.019	471.87	165.39
MM-6	0.329	0.017	922.44	459.02
MM-7	0.341	0.018	267.40	390.40
MM-8	0.346	0.021	297.09	389.78
MM-9	0.342	0.015	248.29	123.66

表 5 选取部分矿物的 PHREEQC 饱和指数值 (SI)
Table 5 PHREEQC saturation index (SI) values of selected minerals

矿物	MM-1	MM-2	MM-3	MM-4	MM-5	MM-6	MM-7	MM-8	MM-9
方解石	0.63	0.38	0.64	0.63	0.45	0.68	0.35	0.32	0.52
文石	0.53	0.28	0.54	0.53	0.35	0.59	0.25	0.22	0.42
白云石	-1.21	-1.23	-1.23	-1.38	-1.66	-1.79	-1.45	-1.54	-1.42
石膏	-0.50	-0.50	-0.49	-0.54	-0.53	-0.52	-0.60	-0.54	-0.59
硬石膏	0.01	-0.12	0.04	-0.05	-0.09	0.05	-0.25	-0.21	-0.07
石英	0.21	0.34	0.22	0.25	0.25	0.21	0.27	0.28	0.26
玉髓	-0.01	0.09	0	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.04
萤石	—	1.96	—	—	—	0.89	1.63	1.97	—
天青石	-1.49	-1.24	-1.48	-0.78	-0.78	-1.19	-1.24	-1.19	-0.71
菱锆矿	-2.06	-2.02	-2.06	-1.31	-1.49	-1.72	-1.94	-1.97	-1.30
SiO ₂ (a)	-0.62	-0.56	-0.61	-0.59	-0.62	-0.59	-0.65	-0.64	-0.57
岩盐	-3.93	-3.91	-3.93	-3.92	-3.92	-3.94	-3.92	-3.92	-3.94
钾盐	-5.25	-5.52	-5.25	-5.47	-5.52	-5.48	-5.53	-5.59	-5.34

水介质中 Sr 的同位素特征(翟远征, 2011)。

儒洞地热田地热咸水中的⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 值在 0.73619~0.73646 之间(表 6), 平均值为 0.736249。Sr 含量的变化明显, 其中 MM-9 中 Sr 元素的含量高达 15.46 mg/L。Sr 元素及其同位素在时间尺度上存在累积效应, 即地热水与围岩发生水-岩相互作用的时间越长, 地热水中 Sr 元素越富集, 而其同位素比值也会越趋近于围岩矿物的同位素比值(乃尉华, 2019)。地下热水⁸⁷Sr 元素含量的变化表明, 地下热水运移过程中的时间累积效应存在一定差异。已知地表河水和地下冷水的⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 值分别为 0.72718 和 0.72018, 海水的⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 值为 0.70907, 花

岗岩矿物的⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 值为 0.73719(汪啸, 2018)。研究区地热水⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 值均高于地表河水、地下冷水和海水, 其⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 值接近于花岗岩矿物(图 6)。所以, 地热咸水中的锶同位素及其他化学组分大部分来源于花岗岩矿物的溶解, 海水、地表河水和地下冷水对儒洞地热咸水化学组分的影响可忽略不计。因此, 除去蒸发成因盐岩的溶蚀作用, 花岗岩矿物的溶蚀作用也是研究区地下水化学组分形成的重要原因。

4 儒洞地热田高 TDS 形成过程

根据儒洞地热田水文地质条件、地热水循环过

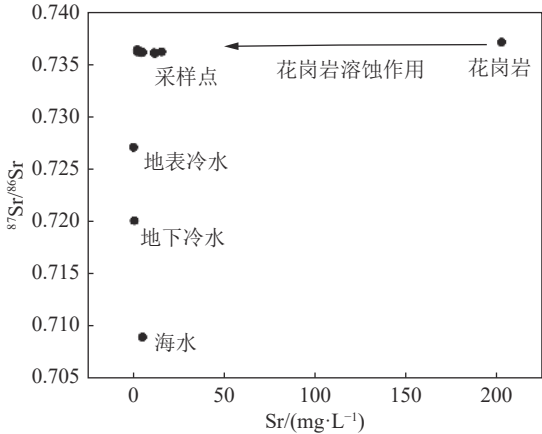


图 6 研究区采样点 Sr 含量与⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 值关系图解
Fig. 6 Sr content at sampling points in the study area and the ratio of ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr

表 6 研究区 Sr 元素及其同位素测试值
Table 6 Sr elements and their isotope values in the study area

编号	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	Sr/(mg·L ⁻¹)
MM-1	0.73646	2.070
MM-2	0.736294	4.000
MM-3	0.73628	2.060
MM-4	0.736116	11.660
MM-5	0.73619	11.270
MM-6	0.73619	4.200
MM-7	0.736223	5.000
MM-8	0.736211	5.000
MM-9	0.736275	15.460

程,结合地热水水化学组分特征和成因机制,儒洞地热田的深层断裂是深层循环地热流体和传热框架的流动通道,而高温非凝固花岗岩是华南地区最重要的热源,它是华南地块深部热构造活动期间形成的(Zhou et al., 2020)。广东省断裂带处深度约 15 km 的高温非凝固花岗岩是儒洞地热田的深层热源(Xi et al., 2018)。地下水在非凝固花岗岩的高温加热后,沿着断层带在地热井中出露,沿途经历了绝热冷却过程,出露温度低于实际的热储温度。也可能存在与浅层地下水的混合,导致温度进一步降低。根据水化学和同位素结果,儒洞地热田的地下热水经历了围岩花岗岩矿物的溶蚀和蒸发成因盐岩的溶解,并在浅层与少量潜水发生了混合。其中水化学成分主要由蒸发成因盐岩的溶解决定,同时花岗岩的溶蚀作用贯穿于整个地下热水的运移过程(图 7)。因此,花岗岩矿物的溶蚀和蒸发成因盐岩的溶解共同贡献了地热水的高盐度。

5 结 论

(1) 广东阳江儒洞地热田地下水为咸水(TDS>8000 mg/L),水化学类型为 Cl-Ca·Na。通过 K-Mg 温标和玉髓温标估算的热储温度范围在 88.13~121.42 °C 之间,属于中低温地热系统。儒洞地热田中地下水的循环深度为 1963 m,最大循环深度为 2790 m,平均循环深度约为 2405 m,地热

田的补给高程为 260~315 m。地下热水运移的大部分过程处于封闭环境内,然而在浅表层仍然存在部分潜水的混合。

(2) 水化学和同位素数据表明,儒洞地热田高盐度地热水化学的形成与海水入侵关系不大,花岗岩矿物的溶蚀和蒸发成因盐岩的溶解是地热水形成高盐度的主因,阳离子交换作用存在一定的贡献。

参考文献

Armórrsson S, Gunnlaugsson E, Svavarsson H. 1983. The chemistry of geothermal waters in Iceland. III. Chemical geothermometry in geothermal investigations[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47(3): 567-577.

Aydin H, Karakuş H, Mutlu H. 2020. Hydrogeochemistry of geothermal waters in eastern Turkey: Geochemical and isotopic constraints on water-rock interaction[J]. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 390: 106708.

Battistel M, Hurwitz S, Evans W, et al. 2014. Multicomponent geothermometry applied to a medium-low enthalpy carbonate-evaporite geothermal reservoir[J]. *Energy Procedia*, 59: 359-365.

Craig H. 1961a. Isotopic variations in meteoric waters[J]. *Science*, 133(3465): 1702-1703.

Craig H. 1961b. Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural water[J]. *Science*, 133: 1833-1834.

D'Amore F, Giusti D, Abdallah A. 1998. Geochemistry of the high-salinity geothermal field of Asal, Republic of Djibouti, Africa[J]. *Geothermics*, 27(2): 197-210.

Delgado-Outeiriño I, Araujo-Nespereira P, Cid-Fernández J A, et al. 2009. Behaviour of thermal waters through granite rocks based on

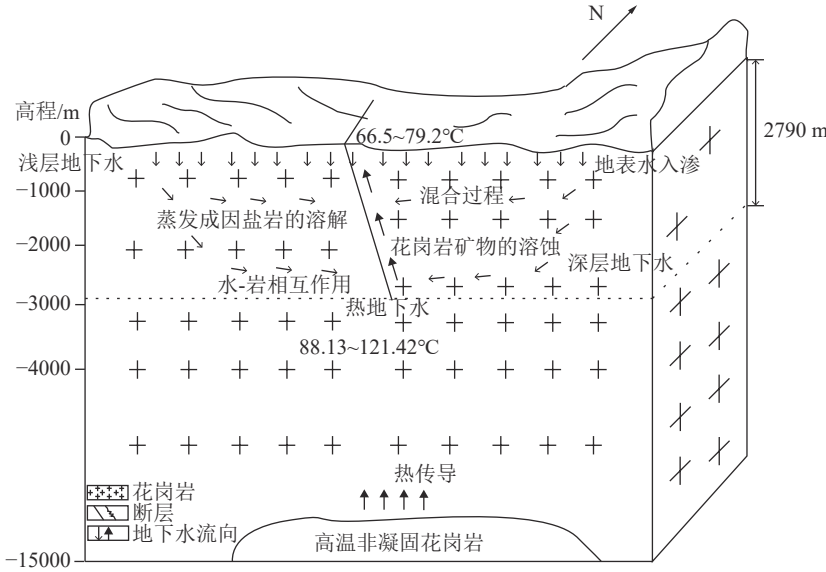


图 7 广东儒洞地热田地热系统概念模型

Fig. 7 Conceptual model of geothermal system in Rudong geothermal field, Guangdong Province

- residence time and inorganic pattern[J]. *Journal of Hydrology*, 373(3/4): 329–336.
- Fouillac C, Michard G. 1981. Sodium/lithium ratio in water applied to geothermometry of geothermal reservoirs[J]. *Geothermics*, 10(1): 55–70.
- Fournier R O, Truesdell A H. 1973. An empirical Na–K–Ca geothermometer for natural waters[J]. *Geochimica et Cosmochimica acta*, 37(5): 1255–1275.
- Fournier R O. 1977. Chemical geothermometers and mixing models for geothermal systems[J]. *Geothermics*, 5(1/4): 41–50.
- Frape S K, Fritz P, McNutt R H. 1984. Water-rock interaction and chemistry of groundwaters from the Canadian Shield[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(8): 1617–1627.
- Friedman I, Smith G I. 1970. Deuterium content of snow cores from Sierra Nevada area[J]. *Science*, 169(3944): 467–470.
- Gat J R. 1996. Oxygen and hydrogen isotopes in the hydrologic cycle[J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 24(1): 225–262.
- Ghabayen S M S, McKee M, Kemblowski M. 2006. Ionic and isotopic ratios for identification of salinity sources and missing data in the Gaza aquifer[J]. *Journal of hydrology*, 318(1/4): 360–373.
- Gibbs R J. 1970. Mechanisms controlling world water chemistry[J]. *Science*, 170(3962): 1088–1090.
- Giggenbach W F, Gonfiantini R, Jangi B L, et al. 1983. Isotopic and chemical composition of Parbati valley geothermal discharges, north-west Himalaya, India[J]. *Geothermics*, 12(2/3): 199–222.
- Giggenbach W F. 1988. Geothermal solute equilibria. derivation of Na–K–Mg–Ca geothermometers[J]. *Geochimica et cosmochimica acta*, 52(12): 2749–2765.
- Henley R W, Ellis A J. 1983. Geothermal systems ancient and modern: A geochemical review[J]. *Earth-Science Reviews*, 19(1): 1–50.
- Hiroshiro Y, Jinno K, Berndtsson R. 2006. Hydrogeochemical properties of a salinity-affected coastal aquifer in western Japan[J]. *Hydrological Processes: An International Journal*, 20(6): 1425–1435.
- Magri F, Akar T, Gemici U, et al. 2012. Numerical investigations of fault-induced seawater circulation in the Seferihisar-Balçova Geothermal system, western Turkey[J]. *Hydrogeology Journal*, 20(1): 103.
- Mao X, Wang Y, Zhan H, et al. 2015. Geochemical and isotopic characteristics of geothermal springs hosted by deep-seated faults in Dongguan Basin, Southern China[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 158: 112–121.
- Mao X, Zhu D, Ndikubwimana I, et al. 2021. The mechanism of high-salinity thermal groundwater in Xinzhou geothermal field, South China: Insight from water chemistry and stable isotopes[J]. *Journal of Hydrology*, 593: 125889.
- Mook W G. 2000. Environmental isotopes in the hydrological cycle: principles and applications[J]. *International Hydrological Programme*, 3(39): 1–98.
- Nieva D, Nieva R. 1987. Developments in geothermal energy in Mexico—part twelve: A cationic geothermometer for prospecting of geothermal resources[J]. *Heat Recovery Systems and CHP*, 7(3): 243–258.
- Wang S, Pang Z, Liu J, et al. 2013. Origin and evolution characteristics of geothermal water in the Niutuozen geothermal field, North China Plain[J]. *Journal of Earth Science*, 24(6): 891–902.
- Wang X, Lu G, Hu B X. 2018. Hydrogeochemical characteristics and geothermometry applications of thermal waters in Coastal Xinzhou and Shenzao geothermal fields, Guangdong, China[J]. *Geofluids*, 2018: 1–24.
- Wang Y, Jiao J J. 2012. Origin of groundwater salinity and hydrogeochemical processes in the confined Quaternary aquifer of the Pearl River Delta, China[J]. *Journal of Hydrology*, 438: 112–124.
- Xi Y, Wang G, Liu S, et al. 2018. The formation of a geothermal anomaly and extensional structures in Guangdong, China: Evidence from gravity analyses[J]. *Geothermics*, 72: 225–231.
- Zhou Z M, Ma C Q, Qi S H, et al. 2020. Late Mesozoic high-heat-producing (HHP) and high-temperature geothermal reservoir granitoids: The most significant geothermal mechanism in South China[J]. *Lithos*, 366: 105568.
- 贺秀斌. 1997. 微量元素锶及其同位素的地球化学研究与应用前景[J]. *地球科学进展*, 12(1): 15.
- 黄耀丽, 储茂东. 1995. 广东地质构造特征及其与地貌发育的关系[J]. *云南地理环境研究*, 7(2): 85–89.
- 李向全, 余秋生, 侯新伟, 等. 2006. 宁南清水河盆地地下水循环特征与苦咸水成因[J]. *水文地质工程地质*, (1): 46–51.
- 乃尉华, 王艺星, 韩玉杰. 2019. 喀什三角洲地下水锶元素的分布特征及其来源[J]. *西部探矿工程*, 31(7): 144–146, 153.
- 孙红丽, 王贵玲, 蔺文静. 2022. 西宁盆地地下热水的 TDS 分布特征及富集机理[J]. *地质科技通报*, 41(1): 278–287, 299.
- 汪啸. 2018. 广东沿海典型深大断裂带地热水系统形成条件及水文地球化学特征[D]. 中国地质大学(武汉) 博士学位论文: 20–22.
- 汪洋, 张旭虎, 蒲丛林, 等. 2022. 河北廊坊南部地区地热水化学特征及成因机制[J]. *地质通报*, 41(9): 1698–1706.
- 王恒纯. 1991. 同位素水文地质概论[M]. 北京: 地质出版社: 37–57.
- 肖荣阁, 张汉城, 陈卉泉, 等. 2001. 热水沉积岩及矿物岩石标志[J]. *地质学前沿*, 8(4): 379–385.
- 袁建飞. 2013. 广东沿海地热系统水文地球化学研究[D]. 中国地质大学(武汉) 博士学位论文: 21–26.
- 袁星芳, 邢立亭, 贾群龙, 等. 2023. 威海市七里汤地热田特征及其成因机制[J]. *西北地质*, 56(6): 209–218.
- 翟远征, 王金生, 左锐, 等. 2011. 北京平原区第四系含水层中水-岩作用的锶同位素示踪[J]. *科技导报*, 29(6): 17–20.
- 张珂, 马浩明, 蔡剑波. 2002. 华南沿海温泉成因探讨[J]. *中山大学学报: 自然科学版*, 41(1): 82–86.
- 赵慈平, 冉华, 陈坤华. 2006. 由相对地热梯度推断的腾冲火山区现存岩浆囊[J]. *岩石学报*, 22(6): 1517–1528.