

张寿川, 刘凯, 王路瑶, 等. 江西洪江—钱山断裂带中低温高氟地热水水文地球化学特征与成因机制[J]. 岩矿测试, 2024, 43(4): 568–581. DOI: [10.15898/j.ykcs.202403030028](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202403030028).

ZHANG Shouchuan, LIU Kai, WANG Luyao, et al. Identifying the Hydrochemical Characteristics and Genetic Mechanism of Medium-Low Temperature Fluoride-Enriched Geothermal Groundwater in the Hongjiang—Qianshan Fault of Jiangxi Province[J]. Rock and Mineral Analysis, 2024, 43(4): 568–581. DOI: [10.15898/j.ykcs.202403030028](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202403030028).

江西洪江—钱山断裂带中低温高氟地热水水文地球化学特征与成因机制

张寿川¹, 刘凯^{1,2*}, 王路瑶¹, 朱伟³, 邓岳飞⁴, 余成华⁵

- (1. 中国地质科学院, 北京 100037;
2. 中国地质大学(北京) 水资源与环境学院, 北京 100083;
3. 山东省第八地质矿产勘查院, 山东 日照 276826;
4. 建设综合勘察研究院有限公司, 北京 100007;
5. 深圳市勘察研究院有限公司, 广东 深圳 518035)

摘要: 江西洪江—钱山断裂沿线中低温地热资源较为丰富, 但地热水中氟离子浓度较高, 长期使用影响人体健康, 探究高氟地热水循环演化机制对合理开发、利用区域地热资源具有重要意义。前人针对本区域地热水的研究仅局限于单一地热田水文地球化学特征分析, 未系统分析区域尺度高氟地热水水文地球化学特征和成因机制。为揭示研究区高氟地热水成因机制, 本文在洪江—钱山断裂共采集 20 组水样, 基于水化学和氢氧同位素测试结果, 结合地热水分布规律及其水文地球化学特征, 应用水文地球化学图解法和离子比例关系法探究深大断裂沿线中低温高氟地热水循环演化机制和成藏模式。结果表明: 研究区地表水、地下水和地热水中阳离子以钙离子和钠离子为主, 阴离子以重碳酸盐为主, 水体呈碱性, 高氟水主要存在于 HCO_3^- -Na 型地热水中, 氟浓度超过国家标准 2~12 倍, 地表水和地下水中氟含量均未超标。地热水主要接受大气降水补给, 补给高程为 797~2186m, 循环深度为 893~1893m, 基于石英温标估算热储温度为 79.4~113.1℃。高氟地热水化学特征受多种水文地球化学作用叠加影响, 富氟矿物风化、溶解是高氟地热水中氟的主要来源, 碱性地热水环境和阳离子交换作用也间接影响氟富集过程。

关键词: 氟; 中低温地热水; 水文地球化学; 同位素; 江西

要点:

- (1) 洪江—钱山断裂高氟地热水的水文地球化学特征为 HCO_3^- -Na 型和高 pH 值。
- (2) 基于氢氧同位素分析得到地热水成因机制为大气降水经历深循环后沿断裂上涌。
- (3) 含氟矿物溶解和阳离子交换作用是研究区地热水中氟的主要来源, 地热水碱度和碱性水环境促进了氟离子富集。

中图分类号: P641.3; P314

文献标识码: A

地热能是典型的清洁能源, 具有分布广、低污染且易于直接利用的特点^[1-2]。江西地处欧亚板块东

南部, 横跨华夏、扬子板块, 构造活动频繁, 地热资源较为丰富, 已查明的热异常泉、钻孔共 170 处, 温度

收稿日期: 2024-03-03; 修回日期: 2024-04-12; 接受日期: 2024-06-06

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目 (DD20221677-2); 中央财政基本科研业务费资助项目 (JKY202406, JKYQN202307)

第一作者: 张寿川, 博士, 助理研究员, 主要从事水文地球化学、地热地质研究工作。E-mail: zhangsc@cags.ac.cn。

通信作者: 刘凯, 正高级工程师, 主要从事水工环研究工作。E-mail: acancer@163.com。

集中在 30 ~ 50℃,最高达 83℃^[3-7]。不合理开发利用地热资源会导致生态环境问题,例如地下水位下降^[8-9]、地面沉降^[10-13]以及地热尾水污染^[14-16]等,其中高氟地热尾水排放导致的氟污染逐渐受到关注。探究高氟地热水中氟的来源、分布特征及成因机制对合理开发地热资源、避免次生污染具有重要意义。

氟是构成人体骨骼和牙齿的基础元素^[17-19],成年人每日氟摄入量约 1.5 ~ 4.0mg,其中约三分之一通过饮水摄入,摄入过量的氟会导致氟斑牙、氟骨病等疾病^[20-22]。《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)规定饮用水中氟化物的限值为 1.0mg/L,当氟含量大于 1.0mg/L 时被定义为高氟水。含氟矿物溶解^[23-25]、蒸发浓缩^[26-27]和阳离子交换^[28-29]等多种水文地球化学作用叠加是导致高氟地下水的主要原因。不同区域高氟地下水成因机制差异较大,可归纳为三种类型:溶滤型、蒸发浓缩型和断裂控制型。溶滤型高氟水主要发生在富氟岩石分布区,富氟矿物在水岩作用下进入地下水体是导致高氟地下水的主要水文地球化学作用;蒸发浓缩型主要分布于平原和盆地地区,地下水位埋深较浅,浅层地下水蒸发作用强烈,蒸发浓缩作用是导致地下水中氟浓度增加的主要水文地球化学作用;断裂控制型高氟水主要分布于深大断裂沿线,多为高氟地热水,断裂带是地球深部与地壳浅部进行物质、能量和信息交换的主要通道,深部物质以地下水为载体,以破碎断裂带为通道,自地壳深部向浅地表运移,在运移过程中发生复杂水文地球化学作用,影响地下水离子组分特征。探究断裂控制型高氟地热水可进一步完善地下水氟富集机制,但受限于地热田特殊的水文地质条件,目前对断裂控制型中低温高氟地热水成因机制的研究较为有限。

高氟地热水具有成因复杂、危害大、难降解等特点,其成因机制尚不明确。江西洪江—钱山断裂沿线的地热资源较为丰富,但氟浓度超标,这为研究中低温高氟地下水循环演化特征及成因机制提供了条件。本研究在洪江—钱山断裂沿线共采集 20 组水样,基于水化学和同位素测试结果,综合应用水文地球化学图解法和离子比例关系法,分析地热水补给、径流与排泄过程,探究断裂控制型中低温地热资源成藏模式,揭示高氟地热水化学特征成因机制,为该地区中低温地热资源可持续开发利用提供理论基础和科学依据。

1 地质背景

洪江—钱山断裂位于江西省宜春市和吉安市境内,地处武功山花岗岩穹隆构造南缘,是武功山岩浆体热穹隆伸展构造南侧断裂带(图 1)。该断裂带呈北东向展布,倾向 120° ~ 130°,倾角 20° ~ 50°,延长 50km,带宽 30 ~ 320m,是区域内规模最大的断裂带,具有多期次、多层次活动特点,既发育有中深层次的韧性剪切带,又具有浅层次脆-脆性挤压断层和表壳相脆性拉张断层的特征。洪江—钱山断裂带构造分带性显著,主要包括:弱硅化碎裂岩化带、硅化碎裂岩带、强硅化构造角砾岩带、硅化石英岩带等。

研究区气候呈亚热带季风气候特征,年平均气温约 16.5℃,年平均降雨量约 1650mm,降雨多集中在每年 3 月至 6 月。研究区地下水类型主要为第四系松散岩类孔隙水和基岩裂隙水,前者主要分布于山间沟谷地带,含水层岩性主要为砂卵石,含水层厚度约 2 ~ 40m,属潜水或微承压水;后者多赋存于变质岩、花岗岩的构造裂隙和风化裂隙中,其中埋藏于浅部潜水含水层以下的花岗岩构造带裂隙水由于其延深的深度较大,可沟通深部地热异常带,为对流型地热储热导热构造带。

2 水样采集与分析测试

2.1 水样采集与处理

2022 年 7 月在江西洪江—钱山断裂开展样品采集工作,共采集样品 20 组,包括:地热水样品 8 组,地下水样品 3 组,地表水样品 8 组,雨水样品 1 组(图 1)。水样采集严格遵循《地下水环境监测技术规范》(HJ/T 164—2004)标准,地热水样品均采集于地热井,为避免井筒内滞留水体干扰样品测试结果,在采集样品前均抽水 30min,确保所取样品 pH 值、温度等指标稳定后再开展采集工作。采集用于阴阳离子测试的样品 500mL,用于氢氧稳定同位素($\delta^2\text{H}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$)测试的样品 30mL。为保证水样中各离子稳定,在水样采集时进行预处理:阳离子样品在采集后立即酸化处理,而阴离子和同位素样品则无需酸化处理。所有样品使用无菌聚乙烯瓶采集,在采集前用地热水润洗取样瓶三遍,样品采集时需填满取样瓶,保证瓶内无气泡,采集后需使用封口膜密封取样瓶,避免所取样品与大气接触。

2.2 水样分析测试

水样分析测试工作分为现场测试和室内测试。

现场测试项目包括地热水温度、pH 值和溶解

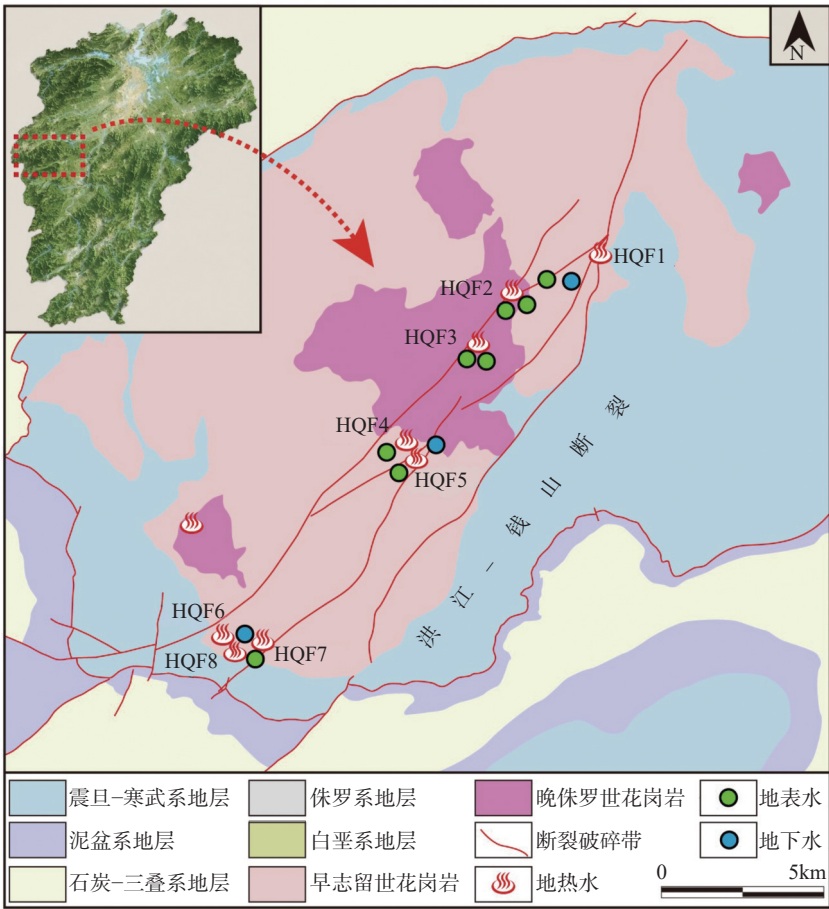


图1 洪江—钱山断裂沿线取样点分布
Fig. 1 The distribution of sampling sites in the Hongjiang—Qianshan Fault.

性总固体 (Total dissolved solids, TDS)。测试工具包括: SX-620 型笔式 pH 计 ($\pm 0.01\text{pH}$; $\pm 0.1^\circ\text{C}$)、SX-650 型笔式电导率/TDS 计 ($\pm 1.0\%\text{FS}$)。

室内测试项目包括氢氧同位素和水化学组分测试。氢氧同位素 ($\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$) 测定工作在中国科学院地理科学与资源研究所完成,应用 MAT-253 同位素质谱仪测定。水化学组分测试由圭瑞测试科技(北京)有限公司完成,测试仪器为离子色谱仪 (ICS600 型) 和原子吸收分光光度计 (TAS-990F 型),钾离子、钠离子测试方法为火焰原子吸收分光光度法,钙离子、镁离子测试方法为原子吸收分光光度法,重碳酸盐测试方法为酸碱指示剂滴定法,氯离子、硫酸盐、氟离子测试方法为离子色谱法。

为保证实验室测试数据真实、可靠,根据下述公式进行阴阳离子平衡检查:

$$CBE = \frac{\left| \sum Zm_{\text{阳离子}} - \sum Zm_{\text{阴离子}} \right|}{\sum Zm_{\text{阳离子}} + \sum Zm_{\text{阴离子}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: CBE 为电荷平衡误差; $m_{\text{阴离子}}$ 和 $m_{\text{阳离子}}$ 分别为阴离子、阳离子摩尔浓度; Z 为离子电荷。若电荷平衡误差的绝对值小于 10%, 则表明水化学测试结果可靠; 若电荷平衡误差大于 $\pm 10\%$, 则水化学测试结果可靠性较低。经计算得知, 本研究中地表水样品电荷平衡取值为 2.85% ~ 7.83%, 地下水样品电荷平衡取值为 1.16% ~ 3.99%, 地热水样品电荷平衡取值为 0.42% ~ 5.44%, 所有水样的电荷平衡误差均在 10% 范围内, 水化学测试结果真实可靠, 可据此开展分析研究工作。

3 结果
3.1 研究区水化学特征

不同水体的水化学组分含量列于表 1, 水化学 Piper 三线图如图 2 所示。研究区地表水 pH 值为 6.16 ~ 8.31, 水温 17.8 ~ 23.5 $^\circ\text{C}$, TDS 为 14 ~ 26mg/L, 地表水化学特征为 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ 和 $\text{HCO}_3\text{-Na}$ 。研究区地下水 pH 值为 6.20 ~ 7.33, 呈弱酸性, 水温

表 1 水样水化学组分分析测试结果统计

Table 1 The analytical results of hydrochemical components of water samples.

水样类型	统计类型	pH	水温 (℃)	Ca ²⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Na ⁺ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	F ⁻ (mg/L)	TDS (mg/L)
地表水	最大值	8.31	23.5	4.15	0.38	4.02	1.03	19.90	3.34	1.57	0.30	26.00
	最小值	6.16	17.8	1.28	0.14	1.26	0.31	2.44	0.50	0.27	0.02	14.00
	平均值	7.68	20.31	2.45	0.22	2.10	0.57	11.91	2.01	0.55	0.10	20.75
地下水	最大值	7.33	30.0	3.51	0.72	19.20	1.67	53.20	5.94	0.83	1.84	64.00
	最小值	6.20	20.1	0.44	0.13	2.60	0.35	10.50	0.43	0.29	0.12	18.00
	平均值	6.91	24.27	1.94	0.43	8.78	1.11	28.43	2.43	0.56	0.79	35.33
地热水	最大值	8.74	60.0	10.40	0.75	80.90	1.81	94.00	39.70	14.50	14.20	272.00
	最小值	7.40	32.5	0.21	0.01	15.20	0.51	6.16	2.83	0.37	1.69	43.00
	平均值	8.23	45.79	3.12	0.16	40.86	1.16	46.95	18.55	5.85	6.29	138.56

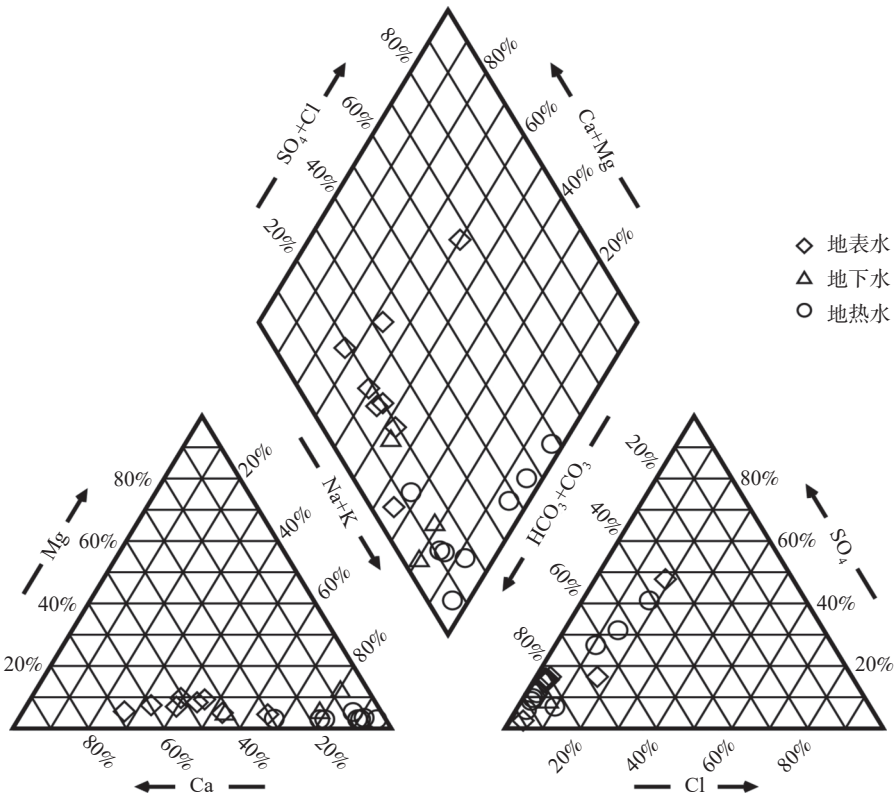


图2 洪江—钱山断裂沿线不同水体水化学 Piper 三线图

Fig. 2 The Piper diagrams of different samples collected from the Hongjiang—Qianshan Fault.

20.1 ~ 30.0℃, TDS 为 18 ~ 64mg/L, 地下水化学特征为 HCO₃-Na。研究区地热水 pH 值为 7.40 ~ 8.74, 水温 32.5 ~ 60.0℃, TDS 为 43 ~ 272mg/L, 地热水化学特征为 HCO₃-Na。

根据国家《饮用天然矿泉水》(GB 8537—2008)规定, 研究区内 HQF3 和 HQF8 地热水中锂离子含量分别为 0.23mg/L 和 0.68mg/L, 达到饮用天然矿泉水标准 (锂离子含量≥0.2mg/L); 根据《天然矿泉水资源地质勘察规范》(GB/T 13727—2016) 规定, 研究区

内 HQF1、HQF4、HQF5、HQF6、HQF7 中的偏硅酸含量分别为 55mg/L、61mg/L、63mg/L、82mg/L 和 59mg/L, 达到理疗矿泉水浓度标准 (H₂SiO₃ 含量 > 50mg/L)。

3.2 研究区氟浓度特征

不同国家和国际组织对地下水中氟含量阈值定义有所差异。世界卫生组织规定水体中氟含量应小于 1.5mg/L, 欧盟《饮用水水质导则》要求水体中氟含量应处于 0.7 ~ 1.5mg/L 范围内, 美国《国家一级饮用

水法规》规定水体中氟含量应小于 2.4mg/L, 中国《地下水环境质量标准》(GB/T 14848—93) 规定水体氟含量应小于 1.0 mg/L。本研究中将氟含量超过 1mg/L 的地下水定义为高氟地下水。

研究区地表水、地下水、地热水中氟浓度变化范围分别为 0.02~0.30mg/L、0.12~1.84mg/L、1.69~14.20mg/L(表 1), 除一处地下水氟浓度超标外, 研究区内其他地表水和地下水氟浓度均符合国家标准, 地热水氟浓度超过国家标准 2~12 倍。本研究重点关注高氟地热水成因机制。

4 讨论

4.1 研究区地热水成因机制

4.1.1 补给来源

基于不同水体中氢氧同位素, 可判断地下水起源及其循环演化过程。Carig^[30] 提出全球大气降水线 $\delta^2\text{H}=8\delta^{18}\text{O}+10$, 于津生等^[31] 总结中国东部地区大气降水线 $\delta^2\text{H}=7.8\delta^{18}\text{O}+6.6$ 。研究区不同水体 $\delta^2\text{H}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值列于表 2, 绘制研究区不同水体氢氧同位素含量关系如图 3a 所示。

研究区雨水 $\delta^2\text{H}$ 值为 -43.60‰ , $\delta^{18}\text{O}$ 值为 -6.49‰ ; 地表水 $\delta^2\text{H}$ 变化范围为 $-52.00\text{‰}\sim-34.65\text{‰}$, 平均值 -38.81‰ , $\delta^{18}\text{O}$ 值变化范围为 $-8.20\text{‰}\sim-5.81\text{‰}$, 平均值 -6.49‰ ; 地下水 $\delta^2\text{H}$ 变化范围为 $-46.62\text{‰}\sim-31.40\text{‰}$, 平均值 -39.79‰ , $\delta^{18}\text{O}$ 值变化范围为 $-7.85\text{‰}\sim-6.40\text{‰}$, 平均值 -7.22‰ ; 地热水 $\delta^2\text{H}$ 变化范围为 $-71.00\text{‰}\sim-42.80\text{‰}$, 平均值 -55.43‰ , $\delta^{18}\text{O}$ 值变化范围为 $-10.30\text{‰}\sim-7.17\text{‰}$, 平均值 -8.75‰ 。由图 3a 可知, 研究区不同水体氢氧同位素均位于全球大气降水线和中国东部地区大气降

水线以上区域, 表明该区域地表水、地下水和地热水均起源于大气降水, 且在循环演化过程中经历硅酸盐水解过程(图 3b)。不同水体氢氧同位素含量分布范围虽略有差异, 但总体变化较小, 表明不同水体间存在水力联系。

4.1.2 补给高程

通过氢氧同位素的高程效应可估算地热水补给高程, 海拔越高, 氢氧同位素越贫化。本文研究应用以下两种经验公式估算地热水补给高程:

$$H = h + (\delta G - \delta P)/k \tag{2}$$

$$H = -50(\delta D + 27) \tag{3}$$

式中: H 为地热水补给高程 (m), δG 为地热水样品 $\delta^2\text{H}$ 值, δP 为研究区大气降水 $\delta^2\text{H}$ 值, δD 为地热水样品 $\delta^2\text{H}$ 值, h 为地热水取样点高程 (m), k 为氢氧同位素梯度值, $\text{‰}/100\text{m}$ 。研究区大气降水 $\delta^2\text{H}$ 值为 -30‰ ^[32], k 值为 -2.3‰ ^[33]。

应用公式 (2) 计算补给高程范围为 804~

表 2 研究区水样氢氧同位素含量

Table 2 The $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values of groundwater sampled in the study area.

样品	参数	$\delta^2\text{H}(\text{‰})$	$\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$
雨水	数值	-43.60	-6.49
地表水	最大值	-34.65	-5.81
	最小值	-52.00	-8.20
	平均值	-38.81	-6.49
地下水	最大值	-31.40	-6.40
	最小值	-46.62	-7.85
	平均值	-39.79	-7.22
地热水	最大值	-42.80	-7.17
	最小值	-71.00	-10.30
	平均值	-55.43	-8.75

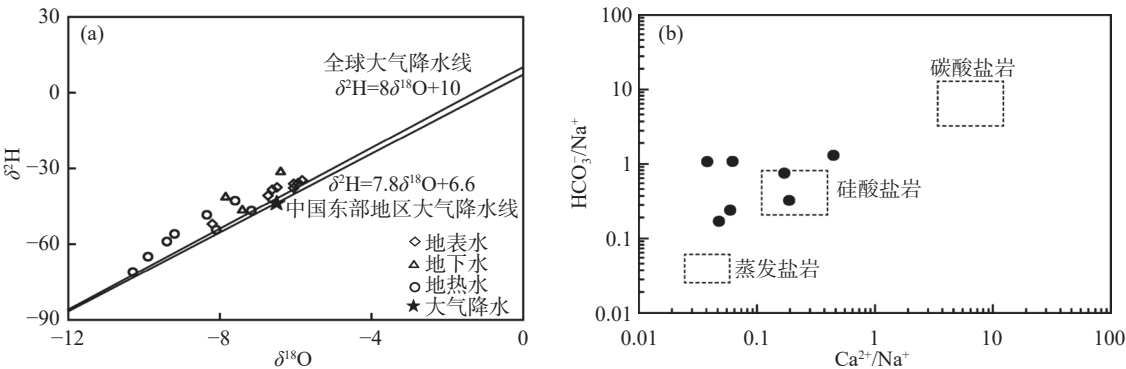


图3 (a) 不同水体样品氢氧同位素关系; (b) 地热水 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^{+}$ 与 $\text{HCO}_3^{-}/\text{Na}^{+}$ 关系
Fig. 3 (a) The relationship between $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ in different samples; (b) The relationship between $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^{+}$ and $\text{HCO}_3^{-}/\text{Na}^{+}$ in geothermal groundwater samples.

2173m(表 3), 应用公式 (3) 计算补给高程范围为 790 ~ 2200m(表 3), 二者结果基本一致, 为减小计算误差、提高计算结果精度, 本研究求取两种方法计算结果平均值, 得出洪江—钱山断裂地热水补给高程为 800 ~ 2200m, 与地热水周边地形条件较为吻合。

4.1.3 循环深度

研究区地热水接受大气降雨补给, 经地下深循环后沿洪江—钱山断裂带上升至地表。地下深循环过程中围岩介质二氧化硅矿物溶于地热水中, 且溶解度与水温成正比例关系, 可根据地热水二氧化硅浓度估算地热水循环深度, 计算公式如下所示:

$$T = \frac{1032}{4.69 - \log_{10} C} - 273.15 \tag{4}$$

$$H = \frac{T - T_0}{G} + h \tag{5}$$

式中: T 为地热水循环至深部时地温 (°C); C 为地热水中二氧化硅浓度 (mg/L); H 为热储深度 (m); T_0 为地下恒温带温度, 研究区恒温带温度为 17°C; h 为恒

温带深度 (m); G 为地温梯度 (°C/100m), 研究区地温梯度为 3.6°C/(100m)^[33]。

通过计算获得洪江—钱山断裂地热水循环深度为 893 ~ 1893m(表 3)。

4.1.4 热储温度

热储温度是地热研究的重要参数, 通常情况下难以直接测量, 常应用地热温标法来估算热储温度。地热温标法是基于地热流体矿物化学平衡而建立, 可以较为精确地估算热储温度, 常用的地热温标包括石英温标、玉髓温标和 Na-K 温标等。采用不同地热温标估算热储温度的适用条件存在差异, 在计算热储温度前, 首先应判断地热水平衡状态。

应用 Na-K-Mg 三角图可以判断地热水中矿物的溶解平衡状态, 如图 4a 所示, 除样品 HQF8 位于部分平衡水区域外, 洪江—钱山断裂沿线地热水均位于未成熟水区域, 因此, 估算研究区地热水热储温度时不能使用 Na-K-Mg 温标。

应用玉髓温标计算得到的热储温度变化范围

表 3 研究区地热水补给高程和循环深度

Table 3 The recharge elevation and circulation depth of geothermal groundwater in the study area.

样品编号	取样点高程 (m)	$\delta^2\text{H}$ (‰)	SiO_2 含量 (mg/L)	公式 (2) 计算的 补给高程 (m)	公式 (3) 计算的 补给高程 (m)	补给高程平均值 (m)	循环深度 (m)
HQF1	390	-71.00	42.2	2173	2200	2186	1325
HQF2	639	-48.50	36.9	1443	1075	1259	1150
HQF3	247	-42.80	30.0	804	790	797	893
HQF4	375	-65.00	46.7	1896	1900	1898	1460
HQF5	370	-46.76	48.5	1099	988	1043	1513
HQF6	206	-59.00	63.2	1467	1600	1533	1893
HQF7	202	-56.00	45.2	1332	1450	1391	1415
HQF8	197	-54.50	48.5	1258	1370	1314	1511

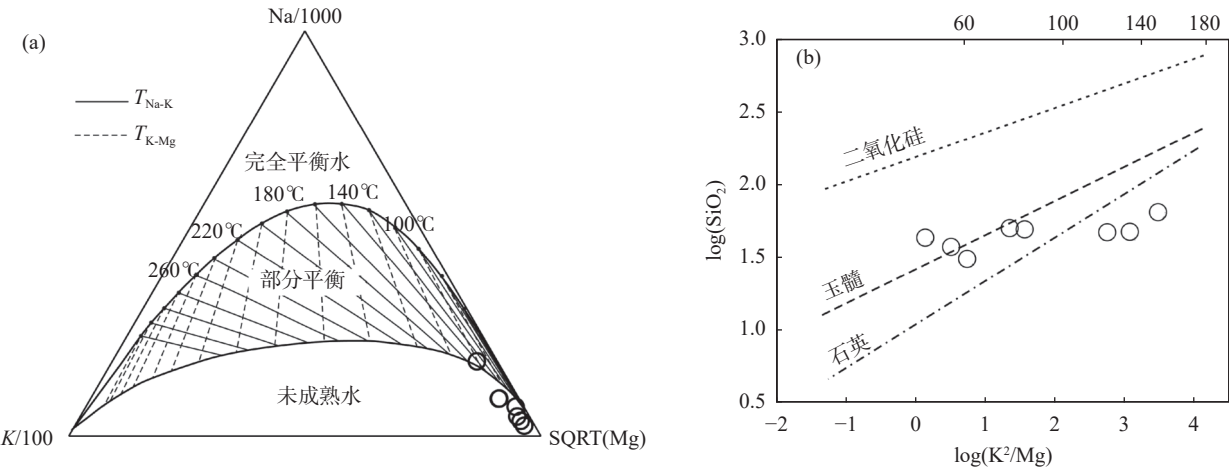


图4 研究区地热水离子关系图: (a)Na-K-Mg 三角图; (b) $\log(K^2/Mg)$ 与 $\log(SiO_2)$ 关系

Fig. 4 The ionic relationship in geothermal groundwater in the study area: (a) Na-K-Mg; (b) $\log(K^2/Mg)$ - $\log(SiO_2)$.

为 48.1 ~ 84.5℃, HQF6 热储温度最高, 为 84.1 ~ 84.5℃ (表 4)。应用石英温标计算得到的热储温度高于玉髓地热温标, 具体是热储温度变化范围为 79.4 ~ 113.1℃, HQF6 热储温度最高, 为 112.3 ~ 113.1℃ (表 4)。为进一步判断哪种地热温标更适用于计算研究区热储温度, 通过绘制 $\log(K^2/Mg)$ 与 $\log(SiO_2)$ 关系图进行确定。由图 4b 可知, 研究区地热水均位于石英矿物指示线上方, 且位于玉髓矿物指示线附近。结合矿物饱和指数 (SI) 计算结果 (图 5a) 可知, 所有地热水样品中石英均处于饱和状态, 而玉髓处于平衡-轻微饱和状态, 此外, 玉髓温标计算得到的热储温度偏低。因此, 应用石英温标估算研究区地热水热储温度更为可靠。

4.2 研究区高氟地热水成因机制

4.2.1 氟富集水化学条件

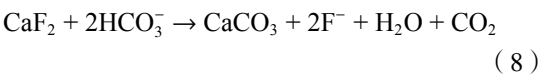
研究区地热水样品 pH 值变化范围为 7.40 ~ 8.74, 且 F^- 浓度随 pH 值增加而增大 (图 5b), 地热水环境呈弱碱性和碱性。在碱性地下水环境中, 氟常以 F^- 、 MgF^+ 、 CaF^+ 、 $BF(OH)_3$ 等形式存在, 其中, 氟离子含量约占总量 80% 以上。碱性地下水环境中存在如下所示的离子平衡关系。



若地下水中 OH^- 浓度增加, 则反应式 (6) 平衡向左移动, 引起地下水中钙离子浓度减小, 进而造成反应式 (7) 平衡也向左移动, 导致含氟矿物 CaF_2 持续溶解, 地下水中氟离子浓度增加。此外, 因 OH^- 与 F^- 的离子半径接近, 当地下水呈碱性环境时, 含水层介质中黏土矿物吸附的氟离子被 OH^- 所取代, 促使 F^- 由吸附态转变为游离态, 导致地下水 F^- 浓度增加。

如图 5b 所示, 对于所有地热水样品, F^- 浓度随着 pH 值增大而呈现增加趋势; 但对于图中椭圆虚线内 4 个地热水样品, pH 值变化范围为 8.68 ~ 8.74, F^- 浓度变化范围为 9.89 ~ 14.20mg/L, 其 F^- 浓度并未随 pH 值增大而呈现持续增加趋势, 表明 pH 值对 F^- 富集有影响, 但并非主控因素。

研究区内地热水样品碱度变化范围为 80 ~ 112mg/L, 平均值 94mg/L; 地表水样品碱度变化范围为 2 ~ 20mg/L, 平均值 12mg/L; 地下水样品碱度变化范围为 11 ~ 53mg/L, 平均值 28mg/L, 可见地热水的碱度显著高于地表水和地下水。地热水 F^- 浓度随碱度增加而升高, 可能与含氟矿物的风化溶解有关, 该水文地球化学过程可表示为:



当含氟矿物中的碳酸根离子进入地下水, 引起地下水碱度增加, 造成上述反应式 (8) 平衡向右移动, 导致地下水 F^- 浓度增加。因此, 地下水碱度增加有利于地下水中 F^- 富集。

4.2.2 氟富集水文地球化学作用

(1) 水岩作用

氟在自然界中以矿物形式存在, 含氟矿物达百余种, 包括萤石 CaF_2 、冰晶石 $Na_3[AlF_6]$ 以及氟磷灰石 $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ 等。不同种类岩石的氟含量差异较大, 氟含量由大到小为: 变质岩 > 花岗岩类 > 复合岩石 > 火山岩。

应用 Gibbs 图探究蒸发作用、水岩作用和大气降雨作用对地热水化学特征影响。由图 6 可见, 研究区地热水 TDS 值变化范围为 43 ~ 272mg/L, 平均值 138.56mg/L, $Na^+/(Na^++Ca^{2+})$ 变化范围为 0.69 ~

表 4 研究区热储温度计算结果

Table 4 The calculation results of geothermal reservoir temperature in the study area.

样品编号	水温 (℃)	石英温标 ^a (℃)	石英温标 ^b (℃)	石英温标 ^c (℃)	玉髓温标 ^d (℃)	玉髓温标 ^e (℃)
HQF1	38	94.1	95.9	94.3	63.6	65.4
HQF2	43.2	88.2	90.7	88.5	57.3	59.5
HQF3	34.6	79.4	83.1	79.8	48.1	50.8
HQF4	60	98.7	99.8	98.8	68.5	70.0
HQF5	60	100.4	101.4	100.5	70.4	71.8
HQF6	47.8	113.1	112.3	113.0	84.1	84.5
HQF7	22.4	97.1	98.5	97.3	66.9	68.5
HQF8	49.2	100.4	101.3	100.4	70.3	71.7

注: ^a 石英温标 (无蒸汽损失): $T=1309/(5.19-\log SiO_2)-273.15$; ^b 石英温标 (最大蒸汽损失): $T=1522/(5.75-\log SiO_2)-273.15$;
^c 石英温标: $T=-44.19+0.2264 \times SiO_2-1.7414 \times 10^{-4}+79.305 \times \log SiO_2$; ^d 玉髓温标 (无蒸汽损失): $T=1032/(4.69-\log SiO_2)-273.15$;
^e 玉髓温标: $T=1112/(4.91-\log SiO_2)-273.15$ 。

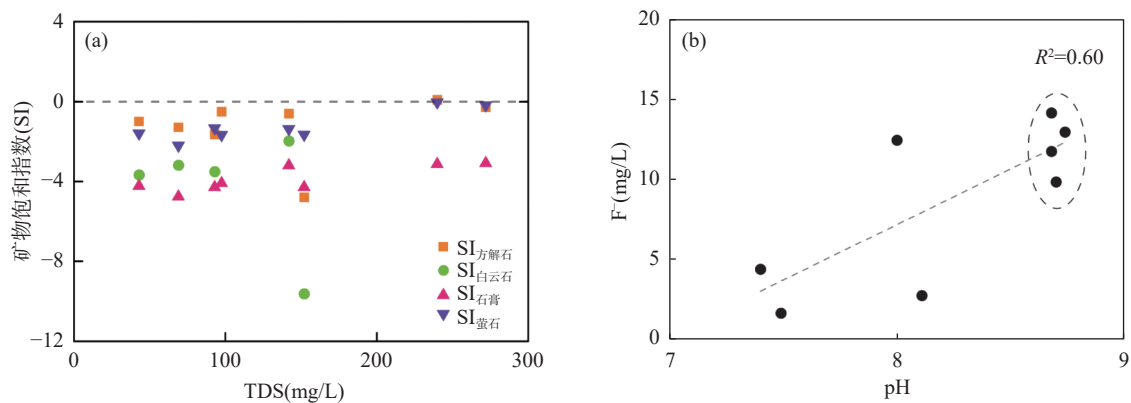


图5 (a) 矿物饱和指数和矿化度关系; (b) 地热水 pH 与氟离子浓度关系

Fig. 5 (a) The saturation index (SI) vs total dissolved solids (TDS) of geothermal groundwater; (b) The diagram of pH and F^- concentration in geothermal samples.

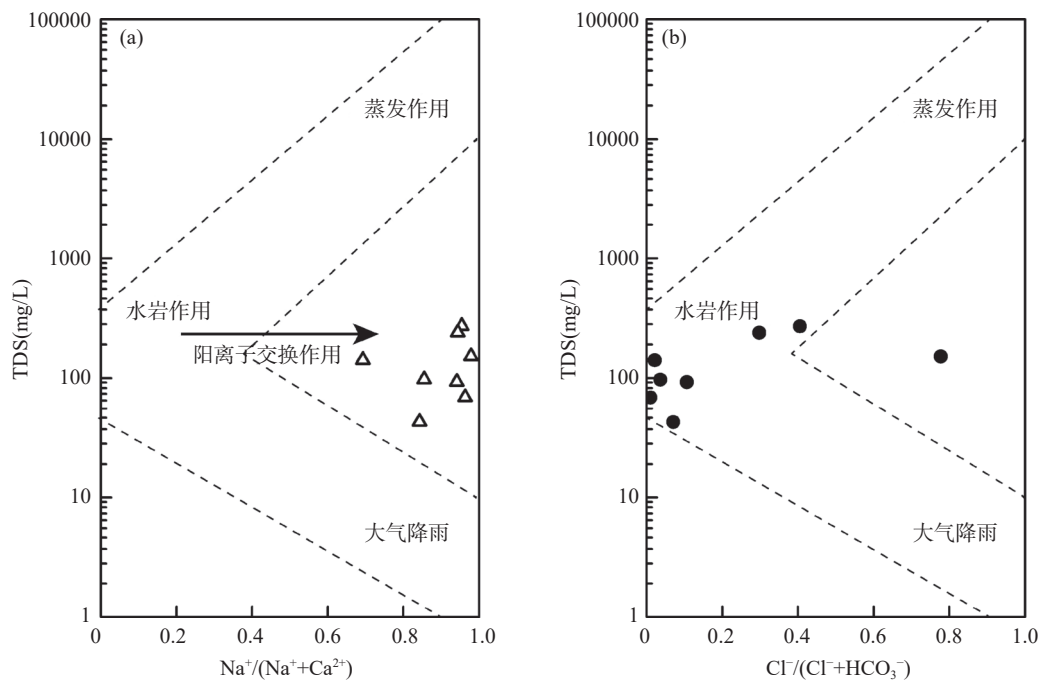


图6 不同水体样品 Gibbs 图: (a) $Na^+/(Na^++Ca^{2+})$ 与 TDS 关系; (b) $Cl^-/(Cl^-+HCO_3^-)$ 与 TDS 关系

Fig. 6 The Gibbs diagrams of different samples: (a) Relationship between $Na^+/(Na^++Ca^{2+})$ and TDS; (b) Relationship between $Cl^-/(Cl^-+HCO_3^-)$ and TDS.

0.99, 平均值 0.90, $Cl^-/(Cl^-+HCO_3^-)$ 变化范围为 0.01 ~ 0.78, 平均值 0.22, 地热水样品集中分布于 TDS 适中且离子浓度比值较小 (小于 0.5) 的区域, 该区域远离大气降雨作用和蒸发作用, 水化学特征受水岩作用主导。因此, 研究区地热水化学组分中的 Na^+ 、 HCO_3^- 和 F^- 等离子含量主要受水岩作用控制。

洪江—钱山断裂沿线岩浆活动较为强烈, 志留纪花岗岩分布较为广泛, 岩性以黑云母二长花岗岩和花岗闪长岩为主, 成岩矿物主要为黑云母、角闪石

和斜长石电气石。在矿物成岩过程中, 岩浆侵入包体边缘导致花岗岩体与岩浆易发生混合岩化作用, 促使萤石重结晶, 大气降水深循环过程中与围岩介质发生水岩作用, 产生物质交换, 促使围岩中含氟矿物溶解进入地下水, 导致地热水 F^- 浓度较高。围岩中富氟矿物溶解是地热水中 F^- 的主要来源。

矿物饱和指数可以判断地下水中某一组分的溶解状态及水文地球化学作用。若矿物饱和指数 $SI < 0$, 则该矿物处于未饱和状态, 会持续溶解; 若矿

物饱和指数 $SI > 0$, 则该矿物处于饱和或过饱和状态。基于 Phreeqc 软件计算洪江—钱山断裂带地热水中方解石、白云石、石膏和萤石矿物饱和指数, 结果如图 5a 所示, 发现地热水 $SI_{白云石}$ 、 $SI_{石膏}$ 和 $SI_{萤石}$ 均小于 0, 表明萤石溶解是洪江—钱山高氟地热水中氟离子的主要来源, 地热水的水化学特征受到白云石、石膏和萤石的溶解影响^[15,22]; 部分地热水 $SI_{方解石}$ 大于 0, 表明部分地热水中方解石处于饱和或过饱和状态, 过饱和的方解石会产生碳酸盐沉淀, 进而造成地热水中钙离子浓度下降, 钙离子从地下水中不断移出导致萤石始终处于未饱和状态 ($SI < 0$), 推动萤石持续溶解 (化学反应式 7), 引起地热水氟离子浓度增加^[25]。

(2) 离子交换作用

F^- 与 Na^+/Ca^{2+} 关系如图 7a 所示, 除 HQF8 之外, 其他地热水中 F^- 浓度随着 Na^+/Ca^{2+} 增大而增加。这可能与阳离子交换作用有关, 围岩颗粒吸附地热水中某些阳离子, 而将原吸附的部分阳离子释放至地热水中。为判断研究区地热水中是否发生阳离子交换作用, 根据以下公式计算研究区地热水样品氯碱指数。

$$CAI\ 1 = \frac{Cl^- - (Na^+ + K^+)}{Cl^-} \quad (9)$$

$$CAI\ 2 = \frac{Cl^- - (Na^+ + K^+)}{HCO_3^- + SO_4^{2-} + CO_3^{2-} + NO_3^-} \quad (10)$$

若 CAI 1 和 CAI 2 均为正值, 地下水中 Na^+ 、 K^+ 与围岩介质中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 发生交换作用, 导致地下水中 Na^+ 和 K^+ 浓度下降而 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度增加; 若二者均为负值, 地下水中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度下降而 Na^+ 和 K^+ 浓度增加。如图 7b 所示, 研究区所有地热水氯

碱指数均为负值, CAI 1 绝对值较大, CAI 2 绝对值较小, 由此可得洪江—钱山断裂带沿线地热水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 与围岩介质中 Na^+ 、 K^+ 产生交换作用, 阳离子交换作用导致地热水中 Na^+ 和 K^+ 浓度增加而 Ca^{2+} 浓度下降, 同时, Ca^{2+} 浓度下降引起含氟矿物 CaF_2 持续溶解, 造成反应式 (7) 离子平衡向左移动, 导致地热水 F^- 浓度增加。因此, 阳离子交换作用在影响地热水化学常量组分浓度的同时也间接影响 F^- 浓度。

5 结论

在江西洪江—钱山断裂带沿线采集 20 组水样, 开展中低温高氟地热水成藏模式和成因机制研究。实验测试结果表明, 地热水温度为 $32.5 \sim 60.0^\circ\text{C}$, pH 值为 $7.40 \sim 8.74$, TDS 为 $43 \sim 272\text{mg/L}$, 部分地热水锂离子浓度达到饮用天然矿泉水标准, 部分地热水偏硅酸含量达到理疗矿泉水浓度标准, 所有地热水样品氟浓度超出国家标准 2 ~ 12 倍。基于水化学和同位素测试结果, 应用水化学图解法和离子比例关系法, 得到研究区地热水特征为 HCO_3^-Na , 大气降水为地热水补给来源, 补给高程为 $797 \sim 2186\text{m}$, 循环深度为 $893 \sim 1893\text{m}$, 应用石英温标估算研究区地热水热储温度为 $79.4 \sim 113.1^\circ\text{C}$ 。地热水中氟离子主要来源于含氟矿物风化、溶解, 通过水岩作用控制地热水化学特征, 地热水碱度、碱性地下水环境和阳离子交换作用影响氟离子富集。

本研究以前人提出的断裂控制型地热水成藏模式为基础, 应用水文地球化学和离子比例关系法, 基于地热水补给、径流和排泄路径中水文地球化学作用, 揭示深大断裂沿线高氟地热水成因机制, 丰富了

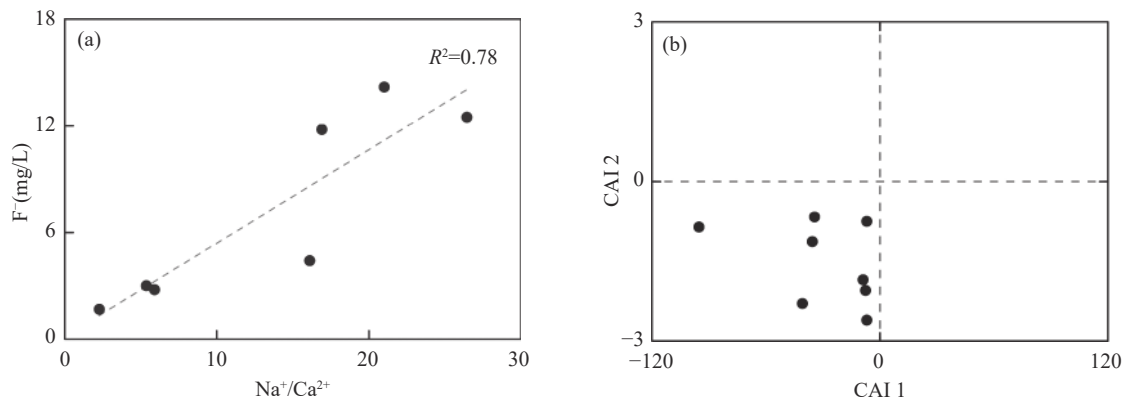


图7 (a) 地热水化学 Na^+/Ca^{2+} 与 F^- 离子关系; (b) 氯碱指数关系

Fig. 7 (a) Relationship between hydrochemical parameters in geothermal groundwater of Na^+/Ca^{2+} vs F^- concentration; (b) The diagram of CAI 1 vs CAI 2.

地热水成藏模式和高氟地热水成因机制, 研究方法和结论对其他中低温高氟地热水成因机制研究具有借鉴意义。今后研究应关注地热水开发利用过程中

氟暴露风险, 此外, 还应关注高氟地热水开采对地下水和地表水水质的影响, 加强水质动态监测和健康风险评价。

Identifying the Hydrochemical Characteristics and Genetic Mechanism of Medium-Low Temperature Fluoride-Enriched Geothermal Groundwater in the Hongjiang—Qianshan Fault of Jiangxi Province

ZHANG Shouchuan¹, LIU Kai^{1,2*}, WANG Luyao¹, ZHU Wei³, DENG Yuefei⁴, YU Chenghua⁵

(1. Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China;

2. School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences, Beijing 100083, China;

3. The No.8 Institute of Geology and Mineral Resources Exploration of Shandong Province, Rizhao 276826, China;

4. CIGIS (China) Limited, Beijing 100007, China;

5. Shenzhen Investigation and Research Institute Co., Ltd., Shenzhen 518035, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The hydrochemical characteristics of fluoride-enriched geothermal groundwater in the Hongjiang—Qianshan fault are $\text{HCO}_3\text{-Na}$ and high pH.
- (2) Based on the analysis of hydrogen and oxygen isotopes, the geothermal groundwater is recharged by meteoric water which infiltrates through a highly fractured rupture.
- (3) The fluorinated mineral dissolution and cation exchange are the main sources of fluorine in the geothermal water. The alkalinity and alkaline geothermal water environment promote the enrichment of fluorine ions.

ABSTRACT: The Hongjiang—Qianshan fault has abundant medium-low temperature geothermal resources. However, the excessive fluorine concentration in geothermal groundwater restricts the development and utilization of geothermal resources. 20 samples were collected in this region for identifying the genetic mechanism of medium-low temperature of fluoride-enriched geothermal resources. The hydrochemical results indicate that the hydrochemical characteristic of high fluoride geothermal groundwater is $\text{HCO}_3\text{-Na}$. The groundwater environment is alkaline and weakly alkaline. The fluoride concentration in geothermal groundwater is 2–12 times greater than the upper limited value, while those in the surface water and shallow groundwater are within the permittable threshold range. The isotopic results reveal that the recharge elevations and circulation depth are 797–2186m and 893–1893m, respectively. Quartz provides the most reliable estimations of reservoir temperatures, ranging from 79.4°C to 113.1°C. The fluoride in geothermal groundwater originates from the rock weathering and mineral dissolution. Cation exchange and alkaline condition are the main influence factors for fluorine enrichment. The BRIEF REPORT is available for this paper at <http://www.ykcs.ac.cn/en/article/doi/10.15898/j.ykcs.yk202403030028>.

KEY WORDS: fluoride; medium-low temperature geothermal water; hydrochemistry; isotope; Jiangxi Province

BRIEF REPORT

Significance: Geothermal resources are characterized by low-carbon, low pollution, and economic viability, and are regarded as the best proper alternative to fossil fuels. With the rapid development of science and technology, the exploitation and utilization degree of geothermal resources has been constantly increasing. However, the overexploitation of geothermal resources may lead to several geo-environmental problems, such as groundwater level decline, land subsidence, and water quality deterioration. The exploitation of fluoride-enriched geothermal groundwater may cause shallow groundwater and surface water environment pollution. In addition, fluorine is one of the trace elements for human health, while excessive intake may be harmful to health, resulting in dental and skeletal fluorosis. Thus, identifying the evolution process and genetic mechanism of fluoride-enriched geothermal groundwater is an important prerequisite for the rational development and utilization of geothermal resources. For the medium-low geothermal groundwater in Jiangxi Province, previous studies focused on the hydrochemical characteristic of a single geothermal field, while few studies systematically identified genetic mechanisms of fluoride-enriched geothermal groundwater at the regional scale. Deciphering the genetic mechanism of fluoride-enriched geothermal resource could make better use of geothermal resources and prevent health hazards caused by the utilizing of geothermal resource. This study aims to investigate the hydrochemical characteristics, clarify the hydrogeochemical process regulating fluoride concentration, and identify the genetic mechanism of medium-low temperature fluoride-enriched geothermal groundwater. The results indicate that the high F^- concentration geothermal groundwater is characterized by HCO_3^-Na with high pH value. The dissolution of fluoride-bearing minerals is the main source of fluoride ions in geothermal water. Moreover, groundwater fluoride enrichment is also facilitated by water-rock interaction, cation exchange and an alkaline environment.

Methods: 8 geothermal groundwater samples, 3 shallow groundwater samples, 8 surface water samples, and 1 rain sample were collected from the Hongjiang—Qianshan fault of Jiangxi Province in July, 2022. The sampling elevation was measured by portable GPS device. The conventional physicochemical parameters, including pH, total dissolved solids (TDS), and water temperature (T), were measured on site by the portable instrument SX-620 ($\pm 0.01pH$; $\pm 0.1^\circ C$) and SX-650 ($\pm 1.0\%FS$). Before sampling, polyethylene bottles were pre-washed by the target water. The collected groundwater samples were filtered ($0.45\mu m$) to remove particulate matter. To ensure the accuracy of cation analysis, a replicate sample was acidified with HNO_3 to avoid precipitation at each sampling point. After sampling, the bottles were sealed and labeled for various tests. All samples were stored at $4^\circ C$. The flame atomic absorption spectrometry method (K^+ and Na^+), the atomic absorption spectrometry method (Ca^{2+} and Mg^{2+}), the titrimetric method (HCO_3^-) and the ion chromatography method (Cl^- , SO_4^{2-} , and F^-) were introduced to determine ion concentration in the laboratory test. The δD and $\delta^{18}O$ isotopes were used to identify the recharge origin of geothermal groundwater, and the elevation and temperature of groundwater in the recharge area. According to the isotope elevation effect, the higher the recharge elevation, the more depleted the isotope content. Based on the δD and $\delta^{18}O$ value, four methods were introduced to estimate the recharge elevation. The circulation depth of geothermal groundwater can be estimated by the geothermal reservoir temperature and the local geothermal gradient.

Data and Results: (1) **The main hydrochemical characteristics.** The hydrochemical parameters of collected samples are summarized in Table 1. For the geothermal groundwater, the pH and TDS value are 7.40–8.74 and 43–272mg/L, respectively. The hydrochemical characteristic is HCO_3^-Na . The surface water is characterized by HCO_3^-Ca and HCO_3^-Na with pH of 6.16–8.31 and TDS of 14–26mg/L. The pH and TDS values of shallow groundwater are 6.20–7.33 and 18–64mg/L, respectively. The hydrochemical type is classified as HCO_3^-Na . The F^- concentration of geothermal groundwater along the Hongjiang—Qianshan fault ranges from 1.69mg/L to

14.20mg/L, which is 2–12 times higher than the national standard, while those in surface water and shallow groundwater are not exceeded.

(2) The isotopic characteristics of different samples. The δD and $\delta^{18}O$ values of geothermal groundwater are -71.00‰ – -42.80‰ and -10.30‰ – -7.17‰ (Fig.E.1a), respectively. For the shallow groundwater, the δD value ranges from -46.62‰ to -31.40‰ , and the $\delta^{18}O$ values are -7.85‰ – -6.40‰ . For the surface water, the δD and $\delta^{18}O$ value are from -52.00‰ to -34.65‰ and from -8.20‰ to -5.81‰ , respectively. All samples are distributed along the GMWL line (GMWL: $\delta D=8\delta^{18}O+10$), which means the geothermal groundwater, shallow groundwater and surface water are recharged by atmospheric precipitation. The geothermal groundwater originates from precipitation in the mountain area with the recharge elevation of 797–2186m. After deep circulation of 893–1893m, groundwater heated by the geothermal reservoir of 79.4–113.1 °C mixes with shallow cold groundwater during the upwelling process.

(3) The genetic mechanism of fluoride-enriched geothermal groundwater. The genetic mechanism of fluoride-enriched geothermal groundwater is dominated by the water-rock interaction (Fig.E.1b) and the dissolution of fluoride-enriched minerals (Fig.E.1c). Moreover, the cation exchange interaction is the common hydrochemical process that regulates the ionic concentration in the groundwater flow system. The sodium adsorbed in clay mineral is replaced by the calcium in geothermal groundwater. In addition, the solubility of fluoride in geothermal groundwater depends on the pH value. The geothermal groundwater environment is slight acidity and moderate alkalinity, which may lead to the increase of solubility coefficient in fluoride. The cation exchange interaction (Fig.E.1d) and alkaline environment affect fluoride ion enrichment in geothermal groundwater.

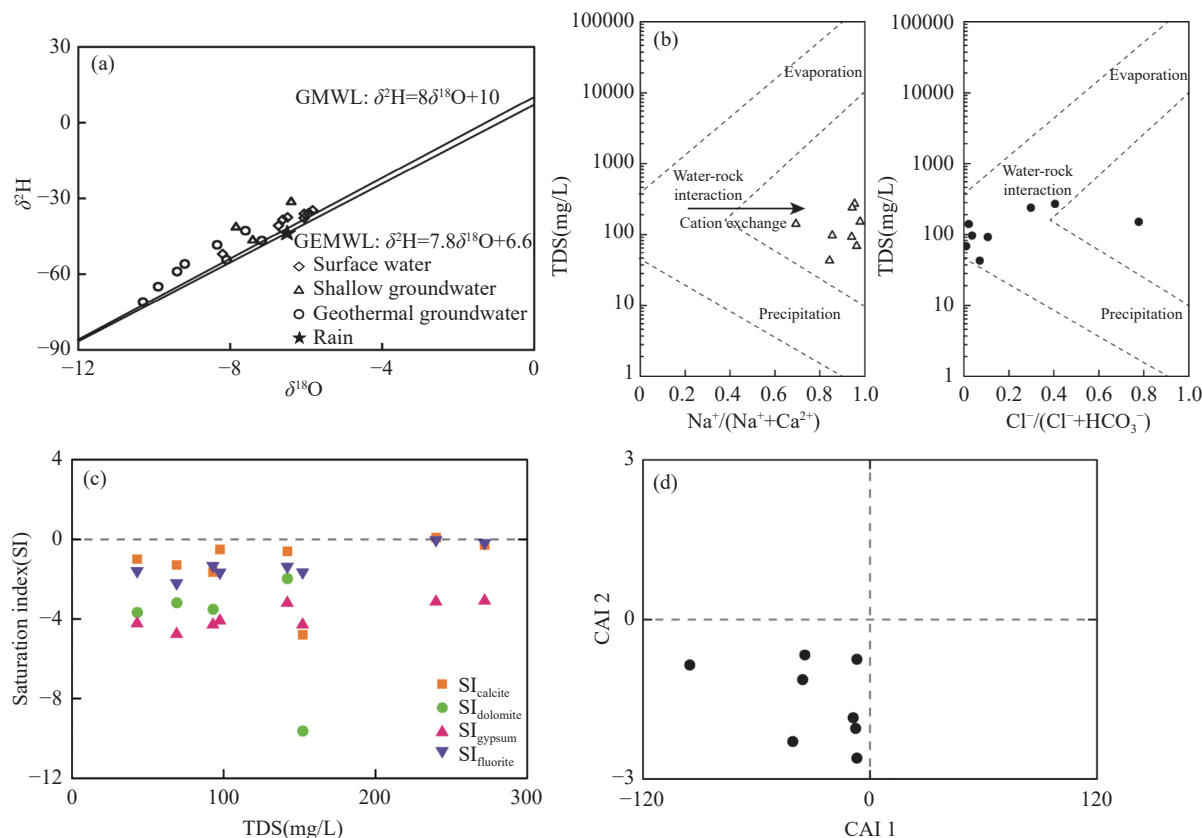


Fig. E.1 (a) The relationship between δ^2H and $\delta^{18}O$ in different samples; (b) The Gibbs diagram of different samples; (c) The saturation index (SI) vs total dissolved solids (TDS) of geothermal groundwater; (d) The diagram of CAI 2 vs CAI 1.

参考文献

- [1] 汪集暘, 庞忠和, 程远志, 等. 全球地热能的开发利用现状与展望[J]. 科技导报, 2023, 41(12): 5–11.
Wang J Y, Pang Z H, Cheng Y Z, et al. Current state, utilization and prospective of global geothermal energy[J]. Science & Technology Review, 2023, 41(12): 5–11.
- [2] 胡虹羽, 卢国平, 李岩, 等. 琼北地区地热水中氟的富集规律[J]. 环境化学, 2023, 42(5): 1633–1641.
Hu H Y, Lu G P, Li Y, et al. Study on enrichment of fluorine in geothermal water in Qiongbai area[J]. Environmental Chemistry, 2023, 42(5): 1633–1641.
- [3] 张浩然, 刘凯, 张垚垚, 等. 江西芦溪县南部大地热流特征[J]. 地球学报, 2024, 45(1): 25–37.
Zhang H R, Liu K, Zhang Y Y, et al. Characteristics of terrestrial heat flow in the south of Luxi County, Jiangxi Province[J]. Acta Geoscientica Sinica, 2024, 45(1): 25–37.
- [4] 王安东, 孙占学, 蔺文静, 等. 江西省地热资源赋存特征及潜力评价[J]. 中国地质, 2023, 50(6): 1646–1654.
Wang A D, Sun Z X, Lin W J, et al. Occurrence features of geothermal resources and geothermal potential assessment of Jiangxi Province[J]. Geology in China, 2023, 50(6): 1646–1654.
- [5] 张垚垚, 刘凯, 童珏, 等. 江西吉安钱山地区地热资源特征及热源机制[J]. 地球学报, 2024, 45(1): 39–52.
Zhang Y Y, Liu K, Tong J, et al. Characteristics and heat source mechanism of geothermal resources in Qianshan area of Ji'an, Jiangxi Province[J]. Acta Geoscientica Sinica, 2024, 45(1): 39–52.
- [6] 刘峰, 王贵玲, 张薇, 等. 江西宁都县北部大地热流特征及地热资源成因机制[J]. 地质通报, 2020, 39(12): 1883–1890.
Liu F, Wang G L, Zhang W, et al. Terrestrial heat flow and geothermal genesis mechanism of geothermal resources in Northern Ningdu County, Jiangxi Province[J]. Geological Bulletin of China, 2020, 39(12): 1883–1890.
- [7] Yang J, Huo Z, Li X, et al. Hot weather event-based characteristics of double-early rice heat risk: A study of Jiangxi Province, South China[J]. Ecological Indicators, 2020, 113(1): 106148.
- [8] 马峰, 王贵玲, 张薇, 等. 古潜山热储开发对地面沉降的影响机制研究[J]. 中国地质, 2021, 48(1): 40–51.
Ma F, Wang G L, Zhang W, et al. Influence mechanism of ancient buried hill geothermal development on land subsidence[J]. Geology in China, 2021, 48(1): 40–51.
- [9] 樊柄宏, 叶海龙, 白细民, 等. 地热流体动态对温汤地— 580 —
热田地热水灌采平衡的指示意义[J]. 地质论评, 2024, 70(S1): 195–198.
Fan B H, Ye H L, Bai X M, et al. Indicative significance of geothermal fluid dynamics on the balance of geothermal water injection and extraction in Wentang geothermal field[J]. Geological Review, 2024, 70(S1): 195–198.
- [10] Cigna F, Tapete D, Garduño-Monroy H V, et al. Wide-area InSAR survey of surface deformation in urban areas and geothermal fields in the eastern Trans-Mexican volcanic belt, Mexico[J]. Remote Sensing, 2019, 11(20): 2341.
- [11] 张永红, 刘冰, 吴宏安, 等. 雄安新区2012—2016年地面沉降 InSAR 监测[J]. 地球科学与环境学报, 2018, 40(5): 652–662.
Zhang Y H, Liu B, Wu H A, et al. Ground subsidence in Xiong'an New Area from 2012 to 2016 monitored by InSAR technique[J]. Journal of Earth Sciences and Environment, 2018, 40(5): 652–662.
- [12] 邹鹏飞, 王彩会, 杜建国, 等. 地热水系统采灌方案模拟优化研究——以苏北农村清洁能源供暖示范区为例[J]. 水文地质工程地质, 2023, 50(4): 59–72.
Zou P F, Wang C H, Du J G, et al. A study of simulation and optimization of the production-reinjection scheme of a geothermal water system: A case study of the geothermal space heating demonstration area in Northern Jiangsu countryside[J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2023, 50(4): 59–72.
- [13] 王贵玲, 刘彦广, 朱喜, 等. 中国地热资源现状及发展趋势[J]. 地学前缘, 2020, 27(1): 1–9.
Wang G L, Liu Y G, Zhu X, et al. The status and development trend of geothermal resources in China[J]. Earth Science Frontiers, 2020, 27(1): 1–9.
- [14] 李娜娜, 陶诚, 孔彦龙, 等. 全球地热发电现状与研究进展[J]. 热力发电, 2024, 53(6): 1–11.
Li N N, Tao C, Kong Y L, et al. Status and research progress of geothermal power generation development and utilization[J]. Thermal Power Generation, 2024, 53(6): 1–11.
- [15] 陈劲松, 周金龙, 陈云飞, 等. 新疆喀什地区地下水氟的空间分布规律及其富集因素分析[J]. 环境化学, 2020, 39(7): 1800–1808.
Chen J S, Zhou J L, Chen Y F, et al. Spatial distribution and enrichment factors of groundwater fluoride in Kashgar region, Xinjiang[J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(7): 1800–1808.
- [16] 韩江涛, 牛璞, 刘立家, 等. 地热资源与地震活动共生深部驱动机制研究现状与展望[J]. 吉林大学学报

- (地球科学版), 2023, 53(6): 1950–1968.
- Han J T, Niu P, Liu L J, et al. Research status and prospect of deep driving mechanism of co-occurrence of geothermal resources and seismic activities[J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 2023, 53(6): 1950–1968.
- [17] 任宇, 曹文庚, 潘登, 等. 2010—2020年黄河下游河南典型灌区浅层地下水中砷和氟的演化特征及变化机制[J]. *岩矿测试*, 2021, 40(6): 846–859.
- Ren Y, Cao W G, Pan D, et al. Evolution characteristics and change mechanism of arsenic and fluorine in shallow groundwater from a typical irrigation area in lower reaches of the Yellow River (Henan) in 2010—2020[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2021, 40(6): 846–859.
- [18] 吕晓立, 郑跃军, 刘可, 等. 兰州不同城镇功能区地下水氟赋存特征及影响因素[J]. *水文地质工程地质*, 2024, 51(2): 215–226.
- Lyu X L, Zheng Y J, Liu K, et al. Characteristic and driving factors of fluoride in groundwater in different urban functional area of Lanzhou City[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2024, 51(2): 215–226.
- [19] Li J, Wu Z, Tian G, et al. Processes controlling the hydrochemical composition of geothermal fluids in the sandstone and dolostone reservoirs beneath the sedimentary basin in North China[J]. *Applied Geochemistry*, 2022, 138: 105211.
- [20] 张福存, 文冬光, 郭建强, 等. 中国主要地方病区地质环境研究进展与展望[J]. *中国地质*, 2010, 37(3): 551–562.
- Zhang F C, Wen D G, Guo J Q, et al. Research progress and prospect of geological environment in main endemic disease area[J]. *Geology in China*, 2010, 37(3): 551–562.
- [21] 赵锁志, 王喜宽, 黄增芳, 等. 内蒙古河套地区高氟水成因分析[J]. *岩矿测试*, 2007, 26(4): 320–324.
- Zhao S Z, Wang X K, Huang Z F, et al. Study on formation causes of high fluorine groundwater in Hetao area of Inner Mongolia[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2007, 26(4): 320–324.
- [22] Qu S, Duan L, Shi Z, et al. Identifying the spatial pattern, driving factors and potential human health risks of nitrate and fluoride enriched groundwater of Ordos Basin, Northwest China[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 376: 134289.
- [23] Wang M Z, Su C L, Wang X G, et al. Spatial pattern, hydrogeochemical controlling processes and non-carcinogenic risks of fluoride-enriched groundwater in the North Henan Plain, Northern China[J]. *Applied Geochemistry*, 2024, 163: 105934.
- [24] 何锦, 张福存, 韩双宝, 等. 中国北方高氟地下水分布特征和成因分析[J]. *中国地质*, 2010, 37(3): 621–626.
- He J, Zhang F C, Han S B, et al. The distribution and genetic types of high-fluoride groundwater in Northern China[J]. *Geology in China*, 2010, 37(3): 621–626.
- [25] Xiao Y, Hao Q C, Zhang Y, et al. Investigating sources, driving forces and potential health risks of nitrate and fluoride in groundwater of a typical alluvial fan plain[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 802: 149909.
- [26] 吴光伟, 李浩林, 王庆兵, 等. 鲁西北平原地下水高氟与高碘成因分析[J]. *岩矿测试*, 2023, 42(4): 793–808.
- Wu G W, Li H L, Wang Q B, et al. Mobilization mechanisms of high fluorine and iodine groundwater in the Northwest Shandong Plain[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2023, 42(4): 793–808.
- [27] 王喜宽, 黄增芳, 赵锁志, 等. 河套地区盐碱化和砷氟中毒问题探讨[J]. *岩矿测试*, 2007, 26(4): 328–330.
- Wang X K, Huang Z F, Zhao S Z, et al. A preliminary study on soil salification and arseniasis-fluorosis in Hetao area[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2007, 26(4): 328–330.
- [28] Su H, Kang W R, Li Y R, et al. Fluoride and nitrate contamination of groundwater in the loess plateau, China: Sources and related human health risks[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 286: 117287.
- [29] Wang Z, Guo H M, Xing S P, et al. Hydrogeochemical and geothermal controls on the formation of high fluoride groundwater[J]. *Journal of Hydrology*, 2021, 598: 126372.
- [30] Craig H. Isotopic variations in meteoric waters[J]. *Science*, 1961, 133(3465): 1702–1703.
- [31] 于津生, 虞福基, 刘德平. 中国东部大气降水氢、氧同位素组成[J]. *地球化学*, 1987(1): 22–26.
- Yu J S, Yu F J, Liu D P. The oxygen and hydrogen isotopic compositions of meteoric waters in the eastern part of China[J]. *Geochimica*, 1987(1): 22–26.
- [32] Jia W H, Liu K, Yan J K, et al. Characteristics of geothermal waters in Eastern Wugongshan based on hydrogen, oxygen, and strontium isotopes[J]. *Applied Geochemistry*, 2023, 161: 105874.
- [33] 余廷溪, 刘凯, 孙军亮, 等. 江西省安福地区地热水化学特征研究[J]. *地球学报*, 2024, 45(1): 99–111.
- Yu T X, Liu K, Sun J L, et al. Hydrochemical characteristics of geothermal water in Anfu area, Jiangxi Province [J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 2024, 45(1): 99–111.