

承德北部茅荆坝地热田地热流体的水化学和同位素特征及其成因

庞菊梅, 王英男, 金爱芳, 邵海, 殷志强, 万利勤, 殷秀兰, 于军

Hydrochemical and isotopic characteristics and genesis of geothermal fluids in the Maojingba geothermal field, northern Chengde city

PANG Jumei, WANG Yingnan, JIN Aifang, SHAO Hai, YIN Zhiqiang, WAN Liqin, YIN Xiulan, and YU Jun

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202205008>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

沉积型和火山型地热流体的同位素水文地球化学对比研究

A comparative study of isotopic hydrogeochemistry of geothermal fluids of sedimentary basin type and volcanic type

马致远, 李嘉祺, 翟美静, 吴敏, 许勇 水文地质工程地质. 2019, 46(6): 9-18

四川巴塘地热田水文地球化学特征及成因

Hydrogeochemical characteristics and genesis of the geothermal fields in Batang of Sichuan

赵佳怡, 张薇, 张汉雄, 屈泽伟, 李曼, 岳高凡 水文地质工程地质. 2019, 46(4): 81-89

四川广安铜锣山背斜热储性质及地热成因模式

A study of the characteristics of geothermal reservoir and genesis of thermal groundwater in the Tongluoshan anticline near Guang'an in east Sichuan

李明辉, 袁建飞, 黄从俊, 刘慧中, 郭镜 水文地质工程地质. 2020, 47(6): 36-46

胶东典型花岗岩热储地下热水水化学特征及热储研究

A study of the hydrochemical characteristics and geothermal water of typical granite geothermal reservoir in the Jiaodong area

王晓翠, 孙海龙, 袁星芳 水文地质工程地质. 2022, 49(5): 186-194

川藏铁路康定隧址区地热水成因及其工程影响分析

An analysis of the genesis and engineering influence of geothermal water in the Kangding tunnel site of the Sichuan-Tibet Railway

张云辉, 李晓, 徐正宣, 常兴旺, 黄, 多吉 水文地质工程地质. 2021, 48(5): 46-53

云南勐海县勐阿街温泉水化学和同位素特征及成因

Hydrochemical and isotopic characteristics and formation of the Mengajie hot spring in Menghai county of Yunnan

谭梦如, 周训, 张齐, 刘海生, 余鸣潇, 海阔 水文地质工程地质. 2019, 46(3): 70-70



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

DOI: 10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202205008

庞菊梅, 王英男, 金爱芳, 等. 承德北部茅荆坝地热田地热流体的水化学和同位素特征及其成因 [J]. 水文地质工程地质, 2024, 51(1): 224-236.

PANG Jumei, WANG Yingnan, JIN Aifang, et al. Hydrochemical and isotopic characteristics and genesis of geothermal fluids in the Maojingba geothermal field, northern Chengde city[J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2024, 51(1): 224-236.

承德北部茅荆坝地热田地热流体的水化学和同位素特征及其成因

庞菊梅^{1,2}, 王英男³, 金爱芳², 邵海², 殷志强², 万利勤², 殷秀兰¹, 于军⁴

(1. 中国地质环境监测院, 北京 100081; 2. 中国地质调查局自然资源综合调查指挥中心, 北京 100055; 3. 自然资源部国土整治中心, 北京 100035; 4. 河北省地质矿产勘查开发局第四地质大队, 河北承德 067000)

摘要: 承德北部茅荆坝地区地表出露的地热水温度高达 98.7 °C, 赋存于裂隙较发育的侏罗世中粗粒二长花岗岩热储, SO₄²⁻ 含量较高, 但关于该区地热流体的补给来源、循环演化过程与成因机制研究尚少。为了认识该基岩山区地热系统的成因以合理开发利用地热资源, 在区域地热地质调查的基础上, 测试分析了不同水体的水化学组分、地下水年龄 (³H 和 ¹⁴C)、硫酸盐硫、氧同位素 ($\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ 和 $\delta^{18}\text{O-SO}_4^{2-}$)、碳酸盐碳同位素 ($\delta^{13}\text{C-HCO}_3^-$)、锶同位素 (⁸⁷Sr、⁸⁶Sr) 等特征值。结果表明: (1) 茅荆坝地区地热水化学类型以 SO₄-Na 型为主, 硅酸盐矿物的溶解及阳离子交换作用促进了地热水中 Na⁺、K⁺ 和 SiO₂ 的富集, 水中 SO₄²⁻ 并非来源于硫酸盐岩矿物溶解, 推测为 H₂S 气体从深部还原环境上升到浅部氧化后生成 SO₄²⁻, 也可能来源于高温地热水与硫反应形成的硫酸盐; (2) 地热水 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 均值为 0.709 2, 与海相碳酸盐岩比值接近, 揭示热储深部可能存在海相碳酸盐岩储层; (3) 地热水属于古地下水, ¹⁴C 校正年龄为 11.9 ~ 14.9 ka, 循环更新能力差, 由周边山区的大气降水补给, 补给高程在 1 532 ~ 1 632 m; (4) 地热系统深部热储温度为 142 ~ 144 °C, 高温中心位于热田北部。研究结果对冀北山地地热资源的可持续开发利用具有重要意义。

关键词: 茅荆坝地热田; 流体循环; 地热水年龄; 硫同位素; 热储温度

中图分类号: P314

文献标志码: A

文章编号: 1000-3665(2024)01-0224-13

Hydrochemical and isotopic characteristics and genesis of geothermal fluids in the Maojingba geothermal field, northern Chengde city

PANG Jumei^{1,2}, WANG Yingnan³, JIN Aifang², SHAO Hai², YIN Zhiqiang², WAN Liqin²,
YIN Xiulan¹, YU Jun⁴

(1. China Institute of Geo-Environment Monitoring, Beijing 100081, China; 2. Natural Resources Comprehensive Survey Command Center, China Geological Survey, Beijing 100055, China;

3. Land Consolidation and Rehabilitation Center, Ministry of Natural Resources, Beijing 100035, China;

收稿日期: 2022-05-04; 修订日期: 2022-10-27

投稿网址: www.swd zgcdz.com

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目 (DD20230489; DD20230503); 河北省地质资源环境监测与保护重点实验室开放课题 (JCYKT202201)

第一作者: 庞菊梅 (1985—), 女, 博士, 高级工程师, 主要从事地热水地质调查研究。E-mail: pangjumei@mail.cgs.gov.cn

通讯作者: 殷志强 (1980—), 男, 博士, 正高级工程师, 主要从事第四纪环境演变研究。E-mail: yinzhiqiang@mail.cgs.gov.cn

4. The Fourth Geological Brigade of Hebei Geological and Mineral Resources Exploration
and Development Bureau, Chengde, Hebei 067000, China)

Abstract: The temperature of geothermal water exposed on the surface in the Maojingba area, northern Chengde city, can reach up to 98.7 °C, mostly occurring in the Jurassic coarse-grained diorite with well-developed fractures and high SO_4^{2-} content. However, few studies on the recharge, evolution, and genetic mechanism of the geothermal fluids in this area. In order to understand the genesis of the geothermal system in the bedrock mountain area and evaluate its development and utilization potential, this study, based on the regional geothermal geological survey, tested and analyzed the hydrochemical composition of different water bodies, groundwater dating isotopes (^3H and ^{14}C), sulfur and oxygen isotopes in sulfate ($\delta^{34}\text{S}-\text{SO}_4^{2-}$ and $\delta^{18}\text{O}-\text{SO}_4^{2-}$), carbon isotopes ($\delta^{13}\text{C}-\text{HCO}_3^-$) and strontium isotope (^{87}Sr and ^{86}Sr) to explore the fluid genesis of the Maojingba geothermal system. The results show that: (1) the chemical type of geothermal water in Maojingba area is mainly SO_4-Na type. The dissolution of silicate mineral and cation exchange promote the enrichment of Na^+ , K^+ and SiO_2 in the geothermal water. The source of SO_4^{2-} in water is speculated to be H_2S oxidation from deep reduction environment or the reaction between high-temperature geothermal water and sulfur, rather than the dissolution of sulfate minerals. (2) The average ratio of $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ in the geothermal water is 0.709 2, close to the ratio of marine carbonate rock, indicating that marine carbonate rock may occur in the deep geothermal reservoir. (3) The geothermal water in the study area is old groundwater with poor circulation and renewal ability, based the groundwater age of 11.9–14.9 ka from ^{14}C . The recharge of the geothermal water is from precipitation in the surrounding mountains, with elevation of 1 532–1 632 m. (4) The deep geothermal reservoir temperature of the geothermal system is 142–144 °C, and the highest temperature is located in the northern part of the geothermal field. The research results are of great significance for the sustainable development and utilization of geothermal resources in the mountainous areas of northern Hebei Province.

Keywords: Maojingba geothermal field; fluid circulation; age of geothermal water; sulfur; thermal storage temperature

地热系统是地球深部热源在上地壳聚集形成的相对独立的热能储存、运移、转换的系统, 热量和流体循环是地热系统形成的关键要素^[1-2]。依据地热能储存的地质环境和开发利用方式, 地热能可分为浅层地热能、水热型地热资源和干热岩地热资源^[3]。其中, 水热型地热系统依据热流体温度高低, 可分为中低温水热系统(<150 °C)和高温水热系统(>150 °C)^[4]。不同地热系统地热流体的成因不同, 已有研究多结合水文地球化学和同位素特征, 识别地热流体的补给来源与循环深度, 分析地热流体与围岩之间的相互作用过程, 计算冷热水混合比例, 估算热储温度及地热水年龄^[5-8], 为地热田形成机理和开发利用提供依据。

河北省地热资源分布广泛, 储量丰富, 水热型地热资源在平原区主要分布于华北断拗构造沉降区, 在山区主要呈点状或带状分布于燕山基岩山区及山间盆地等。已有研究主要集中在燕山山区地热资源的空间分布^[9]、地球物理勘查^[10]、大地热流与岩石圈热

结构^[11]、温泉水化学特征^[12]、温泉资源的利用^[13]等方面。根据已有调查, 河北山区分布有 39 处地热异常区, 主要沿深大断裂和活动断裂附近分布, 受控于大地构造特征。地热水出水温度为 25 ~ 98 °C, 可开采量可达 $36.55 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{a}$ ^[14]。

承德位于冀北山地, 地热地质条件较好, 沿深大断裂和活动断裂附近分布有多处中—低温地热异常区, 其北部茅荆坝乡至七家镇一带沿着两家—锦山断裂带有多处温泉出露, 温泉分布特征受到当地地质构造控制^[15], 是燕山山区水热型地热系统的典型代表。不少学者对本区地热水进行过调查研究, 主要集中在地热水的起源、热储温度估算、含氟矿物溶解影响地热流体的分析, 以及深大断裂对地热资源形成的影响等^[16-19]。但针对茅荆坝地热田地热水中高浓度硫酸盐的来源和成因机制的研究相对较少。根据前人研究成果, 地热水中硫酸盐主要有海水、海相蒸发岩、有机硫的分解及含硫矿物的溶解等来源^[20-21]。不同

来源硫酸盐同位素组成存在显著差异,并且受到水岩反应和同位素交换、以及变质脱气作用等因素的影响^[22]。

本文在前人研究的基础上,对承德茅荆坝地热田进行了水文地球化学和地热地质调查,利用不同水体的水化学组分、地下水年龄(^3H 和 ^{14}C)、硫酸盐硫、氧同位素($\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4^{2-}$ 和 $\delta^{18}\text{O}\text{-SO}_4^{2-}$)、碳酸盐碳同位素($\delta^{13}\text{C}\text{-HCO}_3^-$)以及锶同位素($n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$)等手段,系统描述了茅荆坝地热田地热流体的同位素特征,着重分析了花岗岩热储中地下水的补给来源、循环路径、热水年龄和热储温度等特点。研究结果可为区域地热资源的进一步勘查和可持续开发利用提供科学依据。

1 研究区概况

承德市隆化县茅荆坝地热田位于冀北山地燕山山脉东段北部山麓,地势北高南低,海拔 647~1 126 m。该区为构造剥蚀中低山地貌,剥蚀作用强烈,山脊两侧坡度一般为 $20^\circ\sim 40^\circ$,陡处为 $50^\circ\sim 70^\circ$ 。年均气温 7.9°C ,年均降水量 532 mm。

研究区处于燕山构造带丰宁—隆化深断裂北侧,在两家—锦山 NNE 向断裂带上,北部分布有康保—围场深断裂和上黄旗—乌龙沟深断裂北支,这些深大断裂共同构成了研究区的深部断裂构造格局(图 1)。茅荆坝地热田主要受两家—锦山断裂构造控制,该断裂形成较早,在各个地壳运动时期都有活动,燕山运动

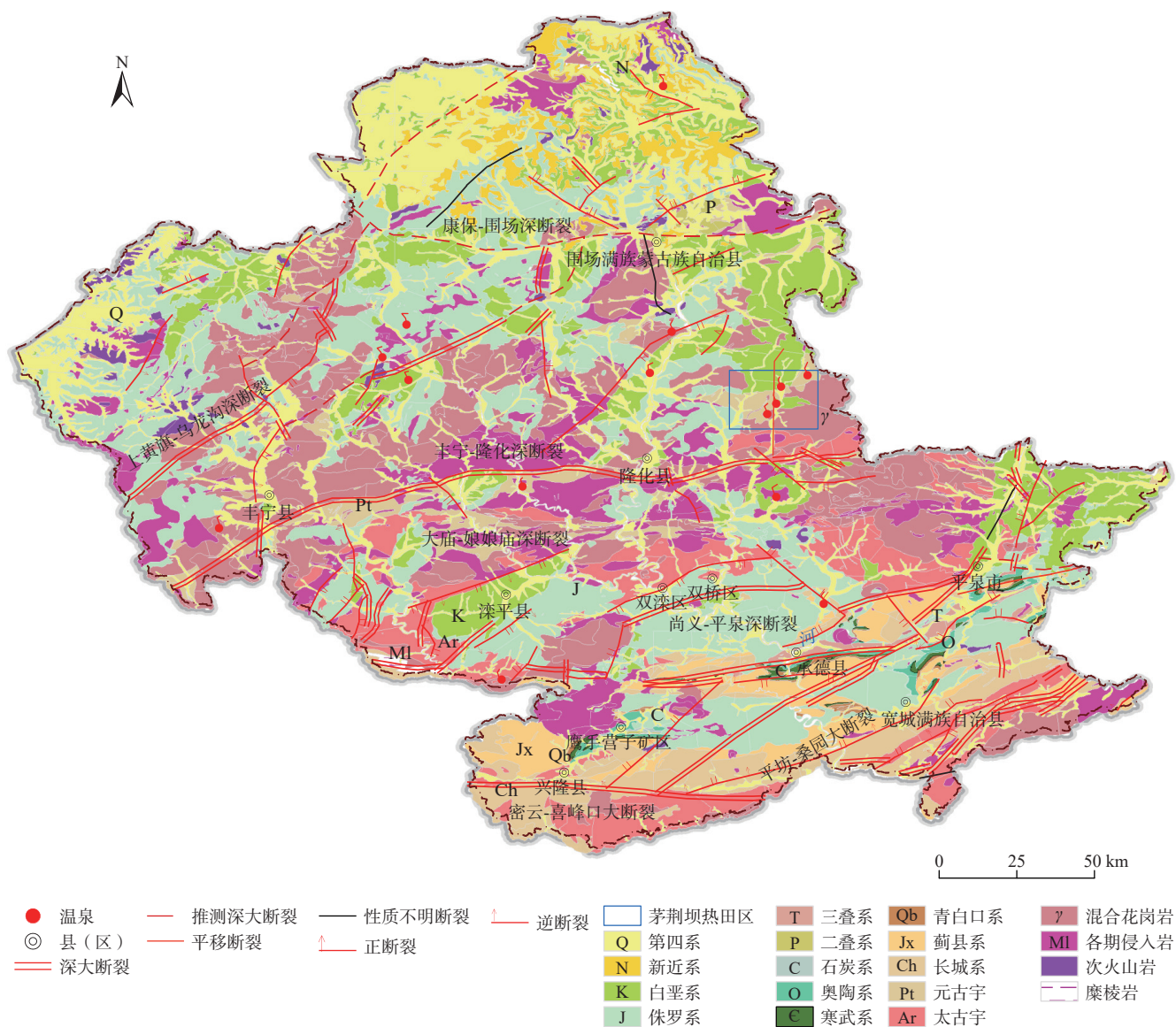


Fig. 1 Geological overview of the study area

晚期仍有规模不等的岩浆侵入活动。在该断裂两侧有多条 NW 向、NNW 向、NE 向的小规模断裂,这些断裂共同控制着地下热水的出露。

研究区属于滦河流域,滦河二级支流茅沟河由东北向西南流经全区。区内主要发育第四系沉积物、火成岩和变质岩。第四系沉积物主要为河流冲积层,分布于河谷及山麓斜坡,岩性为砂、砂卵石、漂石,厚 4.0~7.0 m,其上部有 1.0~3.0 m 厚的灰黄、灰褐色亚黏土层。火成岩包括中生界白垩系大北沟组火山岩系和晚侏罗世的酸性火山岩。火成岩分布广泛,以硫酸质安山岩、流纹质熔凝灰岩、流纹岩为主。变质岩为太古界单塔子群白庙组片麻岩系,其岩性以斜长角闪片麻岩、黑云角闪斜长片麻岩为主。侵入岩主要为燕山早期花岗岩,分布在地热田东部、南部和西南部。

地热水沿茅沟河东岸呈带状分布,主要分布在一级阶地后缘及二级阶地上,地下热水温度普遍大于 60 °C,呈现出从西向东逐渐增高的趋势,茅荆坝地区北部钻孔出水温度最高为 98.7 °C。

2 地质构造与热水通道

研究区所在的大地构造位置为中朝准地台(I级)内蒙地轴(II级)围场拱断束(III级)喀喇沁台穹(IV级)西南隅的断陷盆地。区内发育近 EW 向深大断裂,这些断裂主要形成于燕山运动中—晚期,以晚侏罗世—早白垩世为主。深大断裂及其两侧岩浆活动频繁,形成了多期侵入岩、火山岩。茅荆坝地区的两家—锦山断裂、武烈河断裂等,均为丰宁—隆化深断裂和大庙—娘娘庙深断裂的派生构造(图 1),其切割深度可达到数十公里,沟通了由火山活动及岩浆侵入活动所形成的隐伏热源体^[14],构成地热田(区)的主要热源。次级断裂所形成的断裂带宽度可达几十米至数百米,呈现张性-张剪性质的地段多由拉张岩块、碎块岩、角砾岩等组成,结构疏松、空隙较大、连通性较好,是研究区对流型地热系统中主要的导水、导热构造。

地热资源勘查结果显示盆地内地热水主要赋存地层有:(1) 侏罗纪火山熔岩,岩性以凝灰岩、安山岩、流纹岩为主;(2) 太古宙、元古宙变质岩,主要为片麻岩、角闪岩、片岩等;(3) 各类侵入岩(γ 、 δ 、 η 、 μ 等),其中酸性、中性岩类如花岗岩、闪长岩、正长斑岩等,风化裂隙、构造裂隙为张性,热储条件较好;而基性、超基性岩类如辉长岩、斜长岩等,节理裂隙不连续,热储条件较差^[3]。新生界松散岩层为区内主要盖层。

茅荆坝地热田地下水水流场受地形地貌、地层岩性、地质构造等多方面因素的影响。由于隆化县 NE—NNE 向为主的构造格局以及北高南低的总体地势,地下水总体由北向南顺势径流。

3 样品采集与测试

为掌握地热流体的循环特征,2021 年 9 月在茅荆坝地区进行了系统采样,共采集 12 件水样。其中,地热井水样 3 件,温泉水样 2 件,河水样品 4 件,第四系浅层地下水样 3 件。采样点位置分布如图 2(a)所示。

水样测试项目包括:水化学、 ^3H 、 δD 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 ^{14}C 、 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{34}\text{S}$ - SO_4 、 $\delta^{18}\text{O}$ - SO_4 和 ^{87}Sr 、 ^{86}Sr 。其中,水化学分析测试在中国科学院地质与地球物理所完成,阴阳离子平衡检查的相对误差 $\leq \pm 5\%$;其他几项测试在核工业北京地质研究院分析测试研究中心完成。 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 利用同位素质谱仪完成,测试结果以相对于标准平均海洋水(SMOW)的千分差表示,绝对偏差分别为 $\pm 1\text{‰}$ 和 $\pm 0.3\text{‰}$ 。 ^3H 用 Quantulus 1 220-003 低本底液闪仪完成测试,检出限为 1.3 TU。 $\delta^{34}\text{S}$ - SO_4 和 $\delta^{18}\text{O}$ - SO_4 采用气体同位素质谱计完成测试,测试结果分别采用相对于国际标准 V-CDT 和 V-SMOW 值的千分差表示,测试精度分别优于 0.2‰和 0.5‰。 Sr 同位素采用热表面电离质谱仪(Isoprobe-T)测定,表示方法为 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 。 ^{14}C 和 $\delta^{13}\text{C}$ 样品委托 BETA 实验室完成测试,采用加速器质谱完成,绝对偏差分别为 $\pm 0.2\text{ pMC}$ 和 $\pm 0.3\text{‰}$ 。

4 结果

七家—茅荆坝地区水样测试结果见表 1。地热水出水温度在 58~102 °C 之间,属于中低温地热水。地热水的 pH 分布在 7.4~8.6 范围内,为弱碱性水。地热水的溶解性总固体(TDS)为 480~590 mg/L,河水的为 170~240 mg/L,浅层地下水的为 210~400 mg/L。

地热水中主要离子为 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 和 Cl^- ,其中 Na^+ 和 SO_4^{2-} 的含量较高。地热水中 H_2SiO_3 质量浓度为 119.5~176.6 mg/L,达到矿泉水中偏硅酸的限值($> 25\text{ mg/L}$)^[13]。地热井水和温泉中 SO_4^{2-} 普遍大于浅层地下水和河水,地热水 SO_4^{2-} 均值为 260 mg/L,超过《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017)中的Ⅲ类值(250 mg/L)^[23]。浅层地下水 SO_4^{2-} 均值为 48 mg/L,河水 SO_4^{2-} 均值为 41 mg/L。

同位素样品测试结果见表 2。河水样品 $\delta^{18}\text{O}$ 分

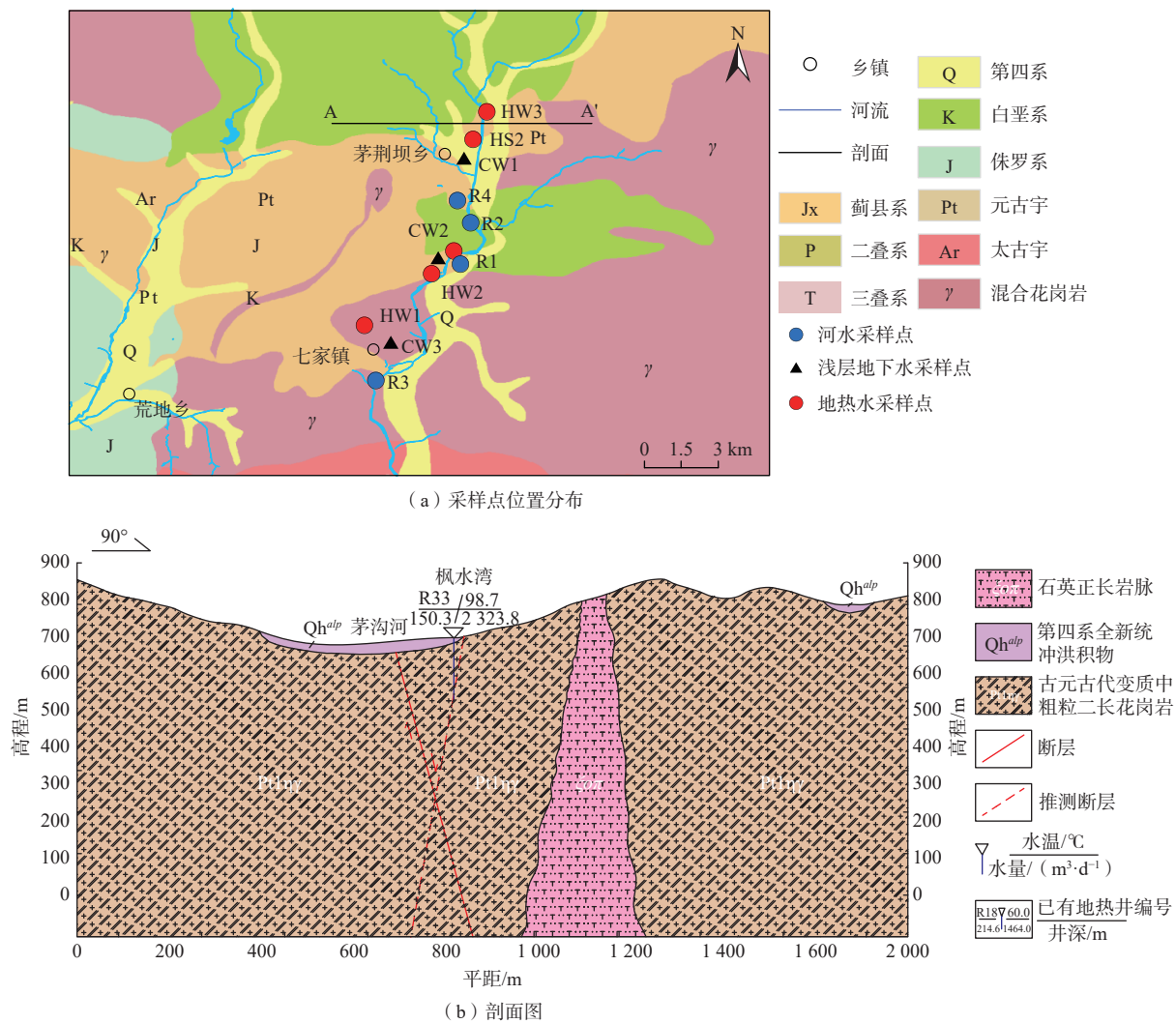


图 2 采样点位置及地质剖面图
Fig. 2 Distribution map of sampling point locations and geological profile of sampling area

表 1 茅荆坝地热田地热水、河水 and 浅层地下水水化学数据

Table 1 Hydrogeochemical value of geothermal water, river water and shallow groundwater in Maojingba area

样品编号	类别	温度/°C	pH	质量浓度(ρ)/(mg·L ⁻¹)									
				TDS	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Si
HW1	地热井水	58	7.96	550	13.5	0.7	143.0	5.1	122.5	25.2	3.0	236.0	42.9
HS1	温泉	60	7.44	490	34.1	1.8	114.0	4.6	147.9	20.8	1.9	225.1	33.2
HW2	地热井水	90	8.63	540	15.1	0.3	147.0	5.4	112.4	25.3	—	257.2	43.5
HW3	地热井水	102	8.53	590	10.8	0.2	166.0	9.0	125.0	27.8	0.2	286.0	63.4
HS2	温泉	90	8.06	480	26.0	0.7	115.0	7.0	172.8	21.1	0.7	192.2	32.0
R1	河水	22	8.04	170	38.5	4.6	8.2	1.5	87.0	7.8	14.8	50.5	5.6
R2	河水	22	8.27	240	51.4	6.1	17.0	2.5	137.9	13.5	24.1	56.5	7.3
R4	河水	22	8.60	170	36.6	4.5	10.1	1.8	87.0	8.0	13.4	51.2	6.3
QS1	河水	21	8.35	170	39.1	5.2	7.3	0.7	94.2	8.1	3.2	54.4	5.7
CW1	第四系地下水	20	8.43	230	47.9	6.0	20.4	2.9	126.6	13.2	27.6	59.9	7.4
CW2	第四系地下水	20	8.46	210	44.8	4.1	15.8	2.0	113.6	8.6	10.9	65.3	7.7
CW3	第四系地下水	20	8.21	400	72.3	12.1	32.1	8.2	162.9	29.2	106.6	78.4	6.6

注：“—”表示无此数据。

布范围为-11.2~-10.1‰, δD分布范围为-83.8~-68.7‰。浅层地下水 δ¹⁸O 分布范围为-10.0~-10.3‰, δD 分布范围为-68.1~-68.9‰。温泉和地热井水样的 δ¹⁸O 分布范围为-12.0~-10.8‰, δD 分布范围为-86.0~-75.9‰。浅层地下水中³H 含量分布在 10.8~11.7 TU 之间, 温泉分布在 4.5~5.7 TU 之间。地热井水样中³H 含量均低于检测限, ¹⁴C 含量在 16.44~67.37 pmc 之间, δ¹³C-HCO₃⁻ 值在-8.6‰~-12.9‰之间。研究区地热水、温泉水、浅层地下水、河水的 δ³⁴S-SO₄²⁻ 值分别在 10.7‰~12.2‰、7.2‰~7.4‰、6.4‰~8.8‰、7.1‰~8.2‰之间; δ¹⁸O-SO₄²⁻ 值分别在 1.5‰~2.7‰、0.6‰~0.9‰、0.2‰~5.5‰、1.1‰~3.8‰之间。研究区地热水的 *n*(⁸⁷Sr)/*n*(⁸⁶Sr) 比值范围为 0.709 0~0.709 7, 平均值为 0.709 2, 浅层地下水和河水的 *n*(⁸⁷Sr)/*n*(⁸⁶Sr) 比值范围为 0.709 6~0.710 2, 平均值为 0.709 8。

5 讨论

5.1 不同水体的成因

从水化学 Piper 三线图可见(图 3), 地热水化学类型为 SO₄-Na 和 SO₄·HCO₃-Na 型, 浅层地下水和河水的水化学类型为 HCO₃·SO₄-Ca 型。Gibbs 图通过 TDS 与 ρ(Na⁺)/ρ(Na⁺+Ca²⁺)、TDS 与 ρ(Cl⁻)/ρ(Cl⁻+HCO₃⁻) 的关系(ρ 为质量浓度), 反映地表水和地下水中各离子的来源和演化过程, 如图 4(a)(b)所示。研究区河水和浅层地下水分布于 Gibbs 图的大气降水区域, 与大气降水有关。地热水分布于岩石风化区域, 受水-岩相互作用影响。

进一步根据水体中 *c*(Ca²⁺)/*c*(Na⁺) 与 *c*(HCO₃⁻)/*c*(Na⁺)

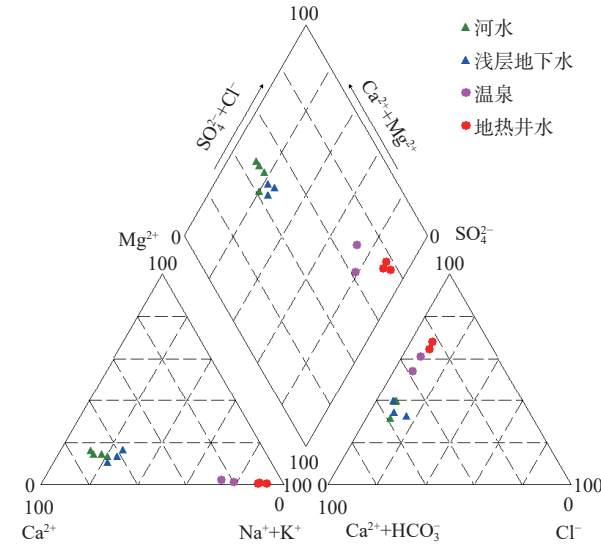


图 3 研究区不同水体 Piper 三线图

Fig. 3 Piper diagram of the water samples in the study area

注: 各离子质量浓度单位为 mg/L。

(*c* 表示物质的量浓度)建立对数关系散点图, 来评估碳酸盐岩、硅酸盐岩和蒸发盐岩风化作用对地热水成分的相对贡献。从图 4(c)可见, 地热水样点主要靠近硅酸盐岩风化区。结合研究区地热地质条件, 地热水赋存地层岩性主要为早元古代变质中粗粒斑状二长花岗岩和中侏罗世中细粒二长花岗岩, 外围出露地层为富含硅酸盐矿物的斜长角闪片麻岩、黑云角闪斜长片麻岩。推测地热水从深部花岗岩热储向上径流过程中流经硅酸盐岩风化区, 表现出溶解硅酸盐矿物的特征。

根据各类水体主量组分之间相关性分析, 水中 *c*(Ca²⁺) 和 *c*(Mg²⁺) 的相关系数为 0.92, 具有强相关关系, 说明水中 Ca²⁺和 Mg²⁺的来源较为一致, 可能来源

表 2 茅荆坝地热田地热水、河水和浅层地下水同位素数据

Table 2 Isotope value of geothermal water, river water and shallow groundwater in Maojingba area							
样品编号	类别	δ ¹⁸ O/‰	δD/‰	³ H/TU	¹⁴ C/pmc	δ ³⁴ S-SO ₄ ²⁻ /‰	δ ¹⁸ O-SO ₄ ²⁻ /‰
HW1	地热井水	-12.0	-86.0	—	23.62	10.7	1.5
HS1	温泉	-11.3	-79.8	4.5	—	7.4	0.9
HW2	地热井水	-11.8	-85.9	—	16.44	12.2	1.9
HW3	地热井水	-11.2	-83.8	—	21.61	11.9	2.7
HS2	温泉	-10.8	-75.9	5.7	67.37	7.2	0.6
R1	河水	-11.2	-83.8	—	—	7.1	3.8
R2	河水	-10.8	-75.9	—	—	7.2	2.6
R4	河水	-10.3	-69.8	—	—	7.7	1.1
QS1	河水	-10.1	-68.7	—	—	8.2	1.6
CW1	第四系地下水	-10.3	-68.9	10.8	—	6.4	2.1
CW2	第四系地下水	-10.1	-68.4	11.7	—	6.7	0.2
CW3	第四系地下水	-10.0	-68.1	10.9	—	8.8	5.5

注: “—”表示未测。

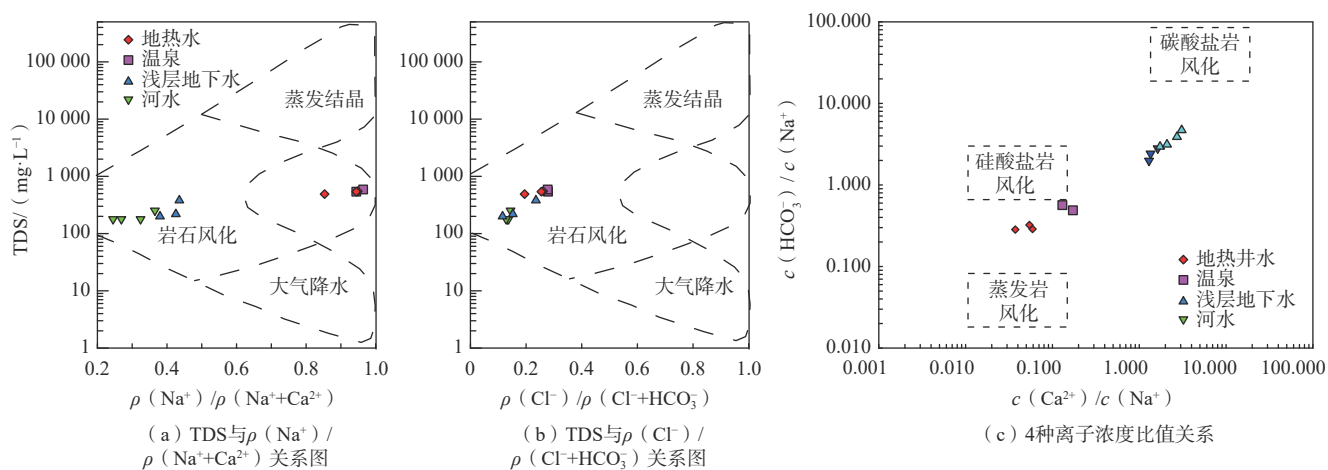


图 4 不同水体 Gibbs 图与 $c(\text{Ca}^{2+})/c(\text{Na}^+)$ - $c(\text{HCO}_3^-)/c(\text{Na}^+)$ 关系图

Fig. 4 Gibbs diagrams and the relationship between $c(\text{Ca}^{2+})/c(\text{Na}^+)$ and $c(\text{HCO}_3^-)/c(\text{Na}^+)$ in geothermal water, geothermal spring, river water, and shallow groundwater

于同种矿物溶滤或者发生了相似的水文地球化学过程。地热水中 $c(\text{HCO}_3^-)/c(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ 大于 1 (图 5a), 表明水中 HCO_3^- 不单来源于碳酸盐岩矿物的溶解, 可能还经历了其他水文地球化学作用, 比如地热气体组分中 CO_2 溶解在水中达到溶解沉淀平衡, 使地热水中

HCO_3^- 含量增加。地热水中 Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 两种组分存在负相关关系 (图 5b), 表明水中 SO_4^{2-} 并非来源于硫酸盐岩矿物溶解, 可能为高温地热水与硫反应形成硫酸根, 也可能是地热气体组分 H_2S 从深部还原环境上升过程中氧化生成 SO_4^{2-} 。

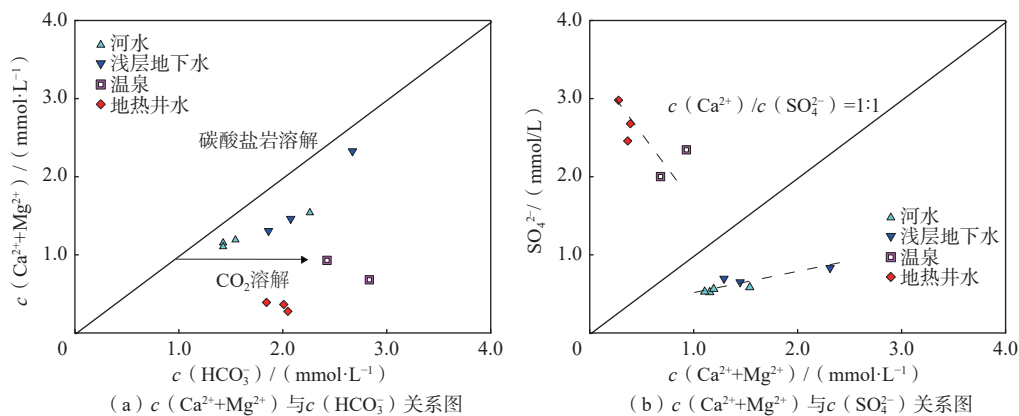


图 5 不同水体 $\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$ 与其他离子 (HCO_3^- 、 SO_4^{2-}) 关系图

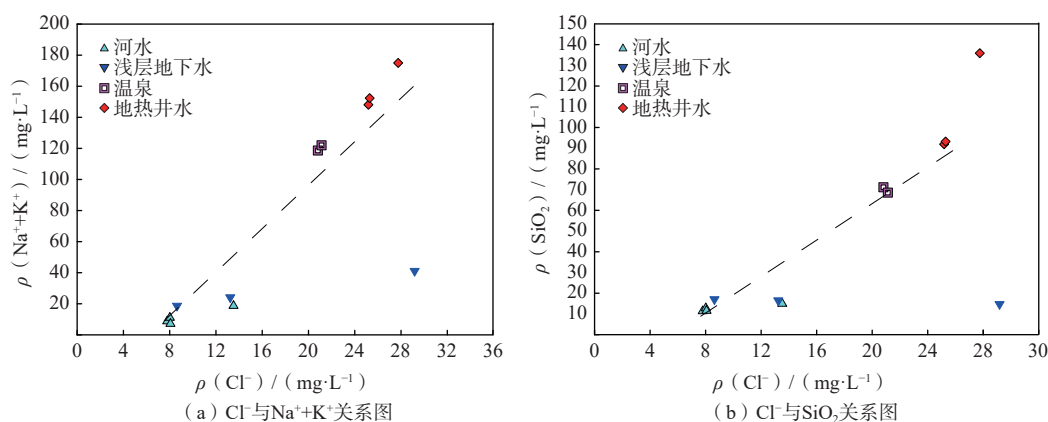
Fig. 5 Relationship between $\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$ and other ions (HCO_3^- 、 SO_4^{2-}) in geothermal water, geothermal spring, river water, and shallow groundwater

深部热储流体通过断裂系统或者人工钻孔运移至地表过程中, 极易与浅层地下水发生混合。根据图 6 显示的 Cl^- 与 Na^++K^+ 及 SiO_2 的关系, 初步可以判定钻孔揭露的地热水以及出露地表的温泉水是深部热储流体上升过程中发生混合作用形成的, 并且由于阳离子交换作用导致地热水中 Na^+ 、 K^+ 和 SiO_2 更加富集。

5.2 氢氧同位素特征和补给来源

研究区不同水体的 $\delta^{18}\text{O}$ 、 δD 组成如图 7 示, 当地大气降水线引自距承德较近的北京地区大气降水线^[24]。

河水的同位素组成 $\delta^{18}\text{O}$ 均值为 -10.2‰ , δD 均值为 -68.9‰ 。浅层地下水 $\delta^{18}\text{O}$ 均值为 -9.9‰ , δD 均值为 -67.9‰ 。根据区域水文地质条件, 浅层地下水赋存地层为第四系晚更新统砂卵石含水层, 接受大气降水的垂直补给和山前侧向径流补给。温泉和地热井水样均落在当地大气降水线附近, 表明地热水起源于当地大气降水。地热井水样的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 组成比较集中, 分布范围为 $-12.0\text{‰} \sim -10.8\text{‰}$, 相对贫重同位素, 是同位素高程效应的反应。

图 6 不同水体 Cl 与其他离子 (Na⁺+K⁺, SiO₂) 关系图Fig. 6 Relationship between $\rho(\text{Cl}^-)$ and other ions ($\text{Na}^+\text{+K}^+$, SiO_2) in geothermal water, geothermal spring, river water, and shallow groundwater

研究区地热水起源于当地大气降水, 其补给来源可利用同位素的高程效应来确定。结合区域水文地质条件, 利用地下水补给高程的计算公式(式 1), 计算地热水补给高程:

$$H = \frac{\delta^{18}\text{O}_r - \delta^{18}\text{O}_a}{\text{grad}^{18}\text{O}_r} + h \quad (1)$$

式中: H ——补给高程/m;

h ——当地高程/m;

$\delta^{18}\text{O}_r$ ——补给处大气降水同位素组成/‰;

$\delta^{18}\text{O}_a$ ——当地大气降水同位素平均组成/‰;

$\text{grad}^{18}\text{O}_r$ ——流域内大气降水 $\delta^{18}\text{O}$ 随高程变化的梯度值/(‰·km⁻¹)。

引用华北地区降水 $\delta^{18}\text{O}$ 高程效应, 取 $\text{grad}^{18}\text{O}_r$ 为 -2‰/km^[24]。根据区域水文地质条件, 研究区第四系浅层地下水和河水的补给来源均为盆地内大气降水的垂直入渗补给和侧向径流补给, $\delta^{18}\text{O}_a$ 选择浅层地下水和河水 $\delta^{18}\text{O}$ 均值, 为 -10.1‰。 $\delta^{18}\text{O}_r$ 取研究区地热井水样 $\delta^{18}\text{O}$ 均值。 h 取采样点平均海拔高程, 为 682 m。计算得出地热水的补给高程在 1 532 ~ 1 632 m 之间。结合茅荆坝地区所处山间谷地的地形地势、地质构造条件以及地下水运动的总体趋势, 判断补给区为研究区北部海拔高度 1 061 ~ 1 651 m 的七老图山。

5.3 地热水年龄与循环演化特征

5.3.1 地热水年龄

地热水的可更新能力与其年龄有关, 年龄越老, 更新能力越差。按照年龄大小可以分为现代水和古水, 现代水指最近数十年入渗补给的地下水, 古地下水是指 1 000 a 以前入渗补给的地下水^[25]。本文利用放射性同位素 ³H 及 ¹⁴C 来测定各类水体年龄。

茅荆坝地区浅层地下水中 ³H 含量分布在 10.8 ~ 11.7 TU 范围内(表 2)。考虑到 ³H 的半衰期为 12.36 a, 引用北京 1985 年大气降水中 ³H 含量实测数据的月均值 32.6 TU^[26], 表明浅层地下水与大地降水联系紧密, 年龄较小, 年龄为距今 20 ~ 30 a。温泉水中 ³H 含量分布在 4.5 ~ 5.7 TU 范围内(表 2), 表明温泉水为现代水与极低氡地热水的混合。

地热井水样中 ³H 含量均低于检测限, 说明地热水没有与现代降水发生混合, 与现代降水并无水力联系。根据 ¹⁴C 数据计算地热水年龄:

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{A_0}{A_t} \right) = 8\,267 \ln \left(\frac{A_0}{A_t} \right) \quad (2)$$

式中: t ——¹⁴C 校正年龄/a;

λ ——¹⁴C 衰变常数, 取 $12.1 \times 10^{-6}/\text{a}$;

A_0 ——母核的初始放射性浓度/pmc, 取 100 pmc^[27];

A_t ——样品的 ¹⁴C 放射性浓度/pmc。

计算得出地热水的 ¹⁴C 校正年龄分别为 12.7, 11.9, 14.9 ka, 表明研究区地热水属于古地下水, 循环更新能力差。

5.3.2 地热水硫酸盐同位素特征及成因分析

我国北方内陆地区地下水中溶解的 SO_4^{2-} 可以有多种来源: 大气干湿沉降硫、土壤和植被中的硫、蒸发岩中硫酸盐矿物(主要是石膏)和硫化物(主要为黄铁矿)溶解、火山喷发、人为活动的输入等^[28]。在地热系统中, 溶解 SO_4^{2-} 的硫氧同位素特征可以用来示踪硫的来源, 了解地热水的径流途径和水岩作用过程。海相成因大气降水的 $\delta^{34}\text{S}-\text{SO}_4^{2-}$ 值在 15‰ ~ 21‰ 之间; 化石燃料燃烧以及矿物冶炼产生的硫化物气体形成的大气降水中 $\delta^{34}\text{S}-\text{SO}_4^{2-}$ 偏负, 在 -3‰ ~ 9‰ 之间^[29]。膏岩

层一般富集 ^{34}S , 二叠三叠纪膏岩层中石膏 $\delta^{34}\text{S}$ 范围为 $14.5\text{‰} \sim 32.5\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}$ 范围为 $13\text{‰} \sim 15\text{‰}$ ^[30-31]。溶解石膏类矿物水体中 $\delta^{34}\text{S}$ - SO_4^{2-} 值较高, 一般大于 20‰ ^[32]。

研究区地热水、温泉水、浅层地下水、河水的 $\delta^{34}\text{S}$ - SO_4^{2-} 值分别在 $10.7\text{‰} \sim 12.2\text{‰}$ 、 $7.2\text{‰} \sim 7.4\text{‰}$ 、 $6.4\text{‰} \sim 8.8\text{‰}$ 、 $7.1\text{‰} \sim 8.2\text{‰}$ 之间; $\delta^{18}\text{O}$ - SO_4^{2-} 值分别在 $1.5\text{‰} \sim 2.7\text{‰}$ 、 $0.6\text{‰} \sim 0.9\text{‰}$ 、 $0.2\text{‰} \sim 5.5\text{‰}$ 、 $1.1\text{‰} \sim 3.8\text{‰}$ 之间(图 7)。地热水样最高 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 12.2‰ , 未表现出蒸发岩溶解的同位素特征。结合水化学风化特征中 SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 相互关系所反应的石膏类蒸发岩矿物溶解不是地热水中 SO_4^{2-} 的主要来源, 初步可排除蒸发岩溶解对水体 SO_4^{2-} 的贡献。

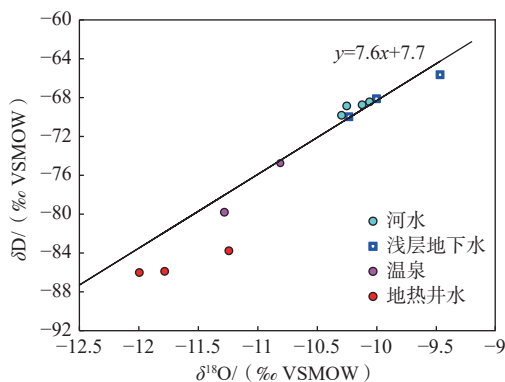


图 7 茅荆坝地热田不同水体 $\delta^{18}\text{O}$ — δD 关系图

Fig. 7 Relationship between $\delta^{18}\text{O}$ and δD in geothermal water, geothermal spring, river water, and shallow groundwater in the Maojingba geothermal field

根据硫氧同位素分布范围, 浅层地下水和河水数据点落在土壤硫酸盐溶解区, 表明 SO_4^{2-} 主要来源于土壤硫酸盐的溶解(图 8)。地热井水样中硫同位素均值为 11.7‰ , 氧同位素均值为 2.1‰ , 接近土壤硫酸盐区和无机硫化物氧化生成的硫酸盐区。在野外调查和

采样的过程中, 能够闻到臭鸡蛋气味, 推测地热水中 SO_4^{2-} 是由 H_2S 从深部还原环境上升到浅部氧化后生成 SO_4^{2-} 。温泉水存在与浅层地下水的混合, 水中 SO_4^{2-} 表现为土壤硫酸盐成因。

5.3.3 地热水碳酸盐同位素特征及成因分析

地下水溶解无机碳(DIC)的 ^{13}C 同位素是示踪水中碳酸盐演化过程的良好示踪剂。碳的来源不同, $\delta^{13}\text{C}$ 值变化很大。研究区内各类水体 pH 分布在 $7.4 \sim 8.6$ 范围内, 地下水中溶解的无机碳主要以 HCO_3^- 形式存在。大气中 CO_2 来源的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 为 -7‰ ; 碳酸盐变质作用的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 为 $-3\text{‰} \sim 3\text{‰}$; 上地幔物质来源的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 为 $-8\text{‰} \sim -4\text{‰}$; 有机物来源的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 为 $-10\text{‰} \sim -35\text{‰}$; 生物来源的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 为 $-22\text{‰} \sim -25\text{‰}$ ^[33]。

测试结果(表 3)显示, 研究区温泉和地热井水中 HCO_3^- 浓度与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 之间相关性较好, 水体中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 主要为 $\delta^{13}\text{C}-\text{HCO}_3^-$ 。 $\delta^{13}\text{C}-\text{HCO}_3^-$ 值在 $-8.6\text{‰} \sim -12.9\text{‰}$ 之间, 表明其碳的多种来源性, 推测地热水中 HCO_3^- 主要为幔源成因与有机沉积物来源的混合。

表 3 茅荆坝地区地热水 HCO_3^- 和碳同位素数据

Table 3 HCO_3^- and carbon isotope value in geothermal water in the Maojingba area

样品编号	类别	$\rho(\text{HCO}_3^-)/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$^{14}\text{C}/\text{pmc}$	$\delta^{13}\text{C}-\text{HCO}_3^-/\text{‰}$
HW1	地热井水	122.5	23.62	-9.3
HW2	地热井水	112.4	16.44	-8.6
HW3	地热井水	125.0	21.61	-8.9
HS2	温泉	172.8	67.37	-12.9

5.3.4 地热水的锶同位素特征及成因分析

在地热系统中, $n(^{87}\text{Sr})$ 与 $n(^{86}\text{Sr})$ 的比值可以研究水岩相互作用以及热水的深部滞留环境, 区分不同的水热循环系统。变质岩 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 约为 0.7200 , 其中硅酸盐的 Sr 含量及放射性成因的 ^{87}Sr 均较高; 海相碳酸盐岩 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 约为 0.7080 ; 玄武岩 $n(^{87}\text{Sr})/$

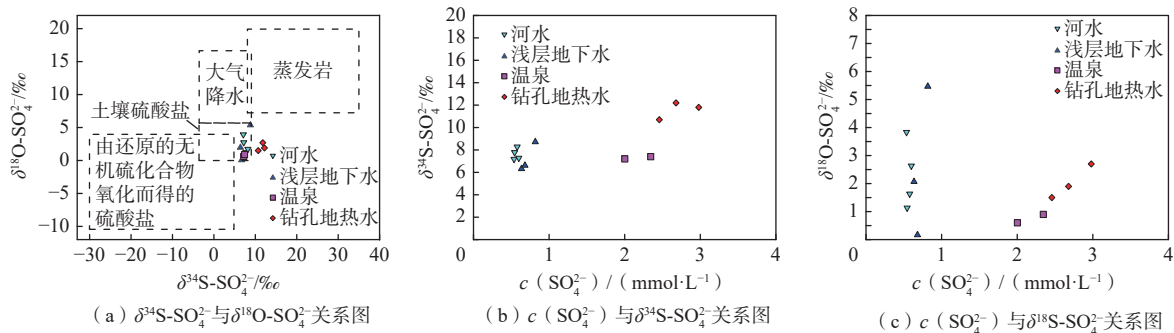


图 8 不同水体 $\delta^{34}\text{S}$ - $\delta^{18}\text{O}$ 以及 $c(\text{SO}_4^{2-})$ 与 $\delta^{34}\text{S}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 关系图

Fig. 8 Relationship between $\delta^{34}\text{S}$ - $\delta^{18}\text{O}$, and $c(\text{SO}_4^{2-})$ with $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{18}\text{O}$ in geothermal water, geothermal spring, river water, and shallow groundwater

$n(^{86}\text{Sr})$ 最低, 约为 0.704 0^[34-36]。测试结果显示, 研究区地热水的 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 范围为 0.709 0 ~ 0.709 7, 平均值为 0.709 2, 与海相碳酸盐岩比值接近 (图 9)。此外, 地热水的 $c(\text{Ca}^{2+})/c(\text{Sr}^{2+})$ 范围为 46 ~ 58, 平均值为 50, 低于沉积岩比值 (约 200), 与海相碳酸盐岩比值 (约 33) 较为接近 (图 10), 表明地热水主要受海相碳酸盐岩影响, 深部可能存在海相碳酸盐岩储层, 或者深部地热水可能存在海相沉积水来源, 在向上运移过程中受到浅部沉积岩及变质岩改造, 变质岩以硅酸盐岩为主, 故 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 比值增高。

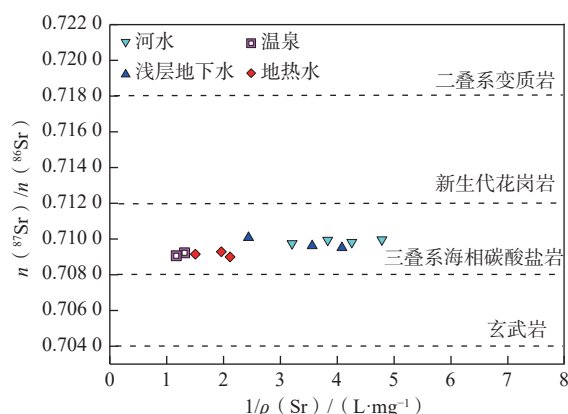


图 9 不同水体锶含量与锶同位素比值关系图

Fig. 9 Relationship between $\rho(\text{Sr})$ and $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ in geothermal water, geothermal spring, river water, and shallow groundwater

浅层地下水和河水的 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 范围为 0.709 6 ~ 0.710 2, 平均值为 0.709 8。 $c(\text{Ca}^{2+})/c(\text{Sr}^{2+})$ 比值为 328 ~ 401, 平均值为 370, 接近于沉积岩的 $c(\text{Ca}^{2+})/c(\text{Sr}^{2+})$ 比值。

5.4 热储温度

根据 5.1 节的讨论, 地热流体从热储深部上升到浅部的过程中, 发生了水—岩相互作用。根据水—岩反应的平衡状态, 可将地热水区分为非平衡、部分平衡和完全平衡 3 种类型^[37]。研究区地下水的平衡状态如图 11 所示, 第四系地下水位于 Na-K-Mg 三角图右下角, 表明第四系地下水为“非成熟”水, 水岩作用尚未达到平衡。地热水和温泉水均位于部分平衡区, 且指示热储温度约为 160 °C, 远高于出水温度。采用矿物组合地温计更加科学准确地计算深部热储温度。

矿物组合地温计基于地热水化学组分数据计算多种矿物在不同温度下的饱和指数, 将多种矿物与地热水溶解-沉淀反应达到平衡状态时的温度, 作为热储温度^[38]。矿物的选择基于茅荆坝区域地层岩性和含水层特征, 选取方解石、石英、微斜长石、浊沸石、钾蒙

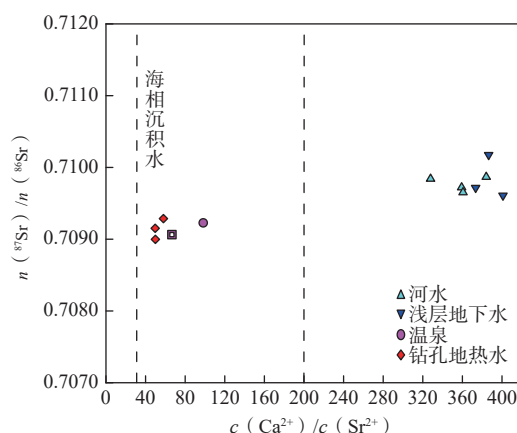


图 10 不同水体 $c(\text{Ca}^{2+})/c(\text{Sr}^{2+})$ 与 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 关系图

Fig. 10 Relationship between $c(\text{Ca}^{2+})/c(\text{Sr}^{2+})$ and $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ in geothermal water, geothermal spring, river water, and shallow groundwater

脱石、钠蒙脱石等水热系统中的常见矿物。采用 Solveq-XPT 软件, 基于 Soltherm-XPT.dat 热力学数据库来计算矿物的饱和指数。考虑到地热水在上升至地表或井口的过程中, CO_2 脱气作用会造成碳酸盐矿物在热平衡温度下过饱和而发生沉淀, 因此, 需要对 CO_2 脱气过程进行校正。利用 SOLVEQ 软件进行 CO_2 脱气修正, 向地热水中依次加入一定量的 CO_2 , 直至方解石和石英矿物指示的平衡温度一致。在重建后的平衡曲线中, 地热水中 6 种常见矿物收敛于 142 ~ 144 °C (图 12), 与 Na-K-Mg 三角图给出的热储温度基本一致。热储温度模拟值高于地热井口的出水温度, 表明在地层深部地热流体与岩石热交换充分, 热储温度较高。依据计算所得热储温度的空间分布, 地热田高温中心位于热田北部, 与当地地热水出水温度的空间分

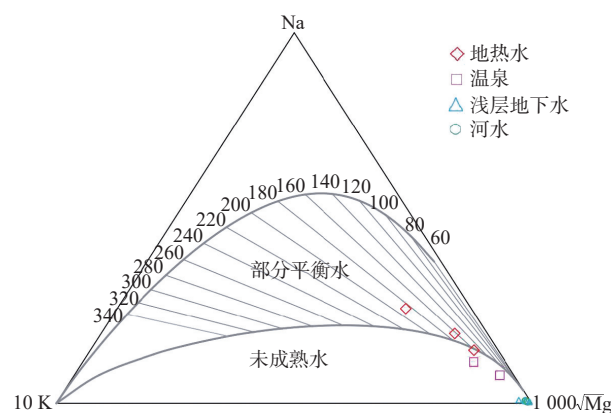


图 11 茅荆坝地热田不同水体 Na—K—Mg 三角图

Fig. 11 Na—K—Mg diagram of geothermal water, geothermal spring, river water, and shallow groundwater in the Maojingba geothermal field

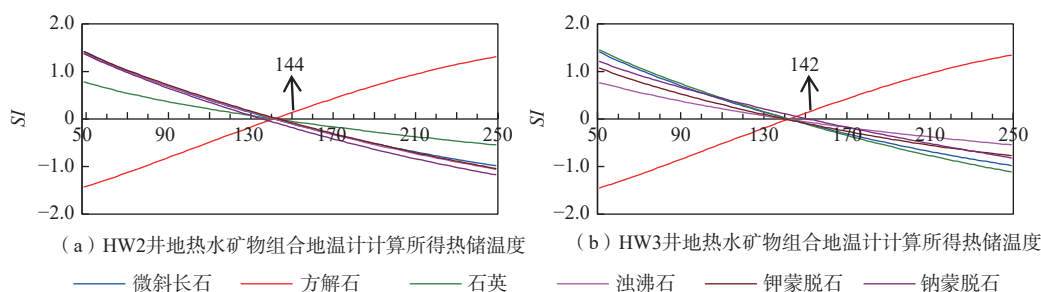


图 12 基于矿物组合地温计热储温度计算结果

Fig. 12 Geothermal reservoir temperature based on multi-mineral thermometer

布相吻合。综上,认为茅荆坝地热系统的热储温度为 142 ~ 144 °C。

6 结论

(1)茅荆坝地热田地热水来源于当地大气降水补给,基于 ^{18}O 同位素高程效应,计算得出地热水的补给高程为 1 532 ~ 1 632 m,判断补给区为地热田北部的七老图山。

(2)基于 ^{14}C 定年方法确定的茅荆坝地区地热水的 ^{14}C 校正年龄在 11.9 ~ 14.9 ka,属于古地下水,循环更新能力差。水化学和 ^3H 同位素特征分析表明,该区温泉水是现代水与极低氘地热水的混合。

(3)茅荆坝地区地热水化学类型以 $\text{SO}_4\text{—Na}$ 型为主,硅酸盐矿物的溶解及阳离子交换作用促进了地热水中 Na^+ 、 K^+ 和 SiO_2 的富集,水中 SO_4^{2-} 并非来源于硫酸盐岩矿物溶解,推测为 H_2S 气体从深部还原环境上升到浅部氧化后生成 SO_4^{2-} ,也可能为高温地热水与硫酸反应形成硫酸盐。地热水 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 均值为 0.709 2,与海相碳酸盐岩比值接近,揭示热储深部可能存在海相碳酸盐岩储层。

(4)多矿物地温计方法得出茅荆坝地热系统深部热储温度在 142 ~ 144 °C 之间,地热田高温中心位于热田北部。

参考文献 (References) :

- [1] 庞忠和,黄少鹏,胡圣标,等.中国地热研究的进展与展望(1995~2014)[J].地质科学,2014,49(3):719-727. [PANG Zhonghe, HUANG Shaopeng, HU Shengbiao, et al. Geothermal studies in China: Progress and prospects 1995-2014[J]. Chinese Journal of Geology (Scientia Geologica Sinica), 2014, 49(3): 719-727. (in Chinese with English abstract)]
- [2] 王贵玲,蔺文静.我国主要水热型地热系统形成机制与成因模式[J].地质学报,2020,94(7):1923-1937.

[WANG Guiling, LIN Wenjing. Main hydro-geothermal systems and their genetic models in China[J]. Acta Geologica Sinica, 2020, 94(7): 1923-1937. (in Chinese with English abstract)]

- [3] 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 Guiling, LIU Yanguang, ZHU Xi, et al. The status and development trend of geothermal resources in China[J]. Earth Science Frontiers, 2020, 27(1): 1-9. (in Chinese with English abstract)]
- [4] 汪集暘.地热学及其应用[M].北京:科学出版社,2015:261-275. [WANG Jiyang, et al. Geothermics and its applications[M]. Beijing: Science Press, 2015: 261-275. (in Chinese with English abstract)]
- [5] PANG Zhonghe, KONG Yanlong, LI Jie, et al. An isotopic geoinicator in the hydrological cycle[J]. Procedia Earth and Planetary Science, 2017, 17: 534-537.
- [6] PANG Zhonghe, REED M. Theoretical chemical thermometry on geothermal waters: problems and methods[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1998, 62(6): 1083-1091.
- [7] KONG Yanlong, PANG Zhonghe, SHAO Haibing, et al. Recent studies on hydrothermal systems in China: A review[J]. Geothermal Energy, 2014, 2(1): 1-12.
- [8] PANG Jumei, PANG Zhonghe, LV Min, et al. Geochemical and isotopic characteristics of fluids in the Niutuozen geothermal field, North China[J]. Environmental Earth Sciences, 2018, 77(1): 1-21.
- [9] 陈墨香.华北地热[M].北京:科学出版社,1988:40-48. [CHEN Moxiang. North China geothermal[M]. Beijing: Science Press, 1988: 40-48. (in Chinese)]
- [10] 邵海,王英男,殷志强,等.承德坝上高原如意河流域地表基质调查与编图探索[J].水文地质工程地质,2023,50(2):150-159. [SHAO Hai, WANG Yingnan, YIN Zhiqiang, et al. An exploration on investigation and mapping of ground substrate in Ruyi River Basin, Bashang

- Plateau, Chengde City[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2023, 50(2): 150 – 159. (in Chinese with English abstract)]
- [11] 刘峰,王贵玲,张薇,等.燕山中部大地热流及岩石圈热结构特征——以承德市七家-茅荆坝地热田为例[J]. *地质学报*, 2020, 94(7): 1950 – 1959. [LIU Feng, WANG Guiling, ZHANG Wei, et al. Terrestrial heat flow and lithospheric thermal structure in the middle Yanshan region: A case study from the Qijia-Maojingba geothermal field in Chengde[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2020, 94(7): 1950 – 1959. (in Chinese with English abstract)]
- [12] 孙厚云,孙晓明,卫晓锋,等.河北承德偏硅酸矿泉水成因模式:岩石风化与水岩作用证据[J]. *中国地质*, 2022, 49(4): 1088 – 1113. [SUN Houyun, SUN Xiaoming, WEI Xiaofeng, et al. Formation mechanism of metasilicate mineral water in Chengde, Hebei Province: Evidence from rock weathering and water-rock interaction[J]. *Geology in China*, 2022, 49(4): 1088 – 1113. (in Chinese with English abstract)]
- [13] 朱雪芹,刘文波,李志明,等.承德地区天然含锶矿泉水空间分布及特征分析[J]. *水文地质工程地质*, 2020, 47(6): 65 – 73. [ZHU Xueqin, LIU Wenbo, LI Zhiming, et al. Distribution and characterization analyses of strontium-bearing mineral spring water in the Chengde region[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2020, 47(6): 65 – 73. (in Chinese with English abstract)]
- [14] 张德忠,刘志刚,卢红柳,等.河北地热[M].北京:地质出版社,2013:56 – 75. [ZHANG Dezhong, LIU Zhigang, LU Hongliu, et al. *Hebei geothermal*[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2013: 56 – 75. (in Chinese)]
- [15] 杨建坤,张桂凤.河北隆化七家温泉构造形迹特征及作用[J]. *河北地质大学学报*, 2019, 42(4): 35 – 39. [YANG Jiankun, ZHANG Guifeng. Structural shape characteristics and functions of the Qijia hot spring of Longhua, Hebei[J]. *Journal of Hebei GEO University*, 2019, 42(4): 35 – 39. (in Chinese with English abstract)]
- [16] 王卫星,李攻科,李宏,等.河北汤泉地热流体水文地球化学特征及其成因[J]. *中国地质*, 2013, 40(6): 1935 – 1941. [WANG Weixing, LI Gongke, LI Hong, et al. Hydrogeochemical characteristics and origin of the geothermal fluid in Tangquan area, Hebei Province[J]. *Geology in China*, 2013, 40(6): 1935 – 1941. (in Chinese with English abstract)]
- [17] 郭瑞林,郭帅,张立剑.河北省隆化县七家温泉特征及成因分析[J]. *东华理工大学学报(自然科学版)*, 2015, 38(2): 218 – 226. [GUO Ruilin, GUO Shuai, ZHANG Lijian. Characteristics and forming analysis of the qijia hot spring in Longhua County of Hebei Province[J]. *Journal of East China Institute of Technology (Natural Science)*, 2015, 38(2): 218 – 226. (in Chinese with English abstract)]
- [18] 张雪,周训,李再光,等.河北丰宁县洪汤寺温泉的水化学与同位素特征[J]. *水文地质工程地质*, 2010, 37(5): 123 – 127. [ZHANG Xue, ZHOU Xun, LI Zaiguang, et al. Hydrochemical and isotopic characteristics of the Hongtangsi hot spring in Fengning County of Hebei Province[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2010, 37(5): 123 – 127. (in Chinese with English abstract)]
- [19] 原若溪,王贵玲,刘峰,等.冀东北地区中低温对流型地热系统的氟指示意义研究[J]. *地质论评*, 2021, 67(1): 218 – 230. [YUAN Ruoxi, WANG Guiling, LIU Feng, et al. Study on the indication of fluorine of the low—medium temperature convective geothermal system in Northeastern Hebei Province[J]. *Geological Review*, 2021, 67(1): 218 – 230. (in Chinese with English abstract)]
- [20] 储雪蕾.北京地区地表水的硫同位素组成与环境地球化学[J]. *第四纪研究*, 2000, 20(1): 87 – 97. [CHU Xuelei. Sulfur isotopic compositions and environmental geochemistry of surface water in Beijing district[J]. *Quaternary Sciences*, 2000, 20(1): 87 – 97. (in Chinese with English abstract)]
- [21] 蔡春芳,李宏涛.沉积盆地热化学硫酸盐还原作用评述[J]. *地球科学进展*, 2005, 20(10): 1100 – 1105. [CAI Chunfang, LI Hongtao. Thermochemical sulfate reduction in sedimentary basins: A review[J]. *Advances in Earth Science*, 2005, 20(10): 1100 – 1105. (in Chinese with English abstract)]
- [22] 李云,姜月华.地下水中硫酸盐的硫、氧同位素应用[J]. *水文地质工程地质*, 2008, 35(增刊): 222 – 227. [LI Yun, JIANG Yuehua. Application of sulfur and oxygen isotopes in groundwater sulfate[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology supplementary issue*, 2008, 35(Sup): 222 – 227. (in Chinese with English abstract)]
- [23] 国家市场监督管理总局,中国国家标准化管理委员会.地下水质量标准:GB/T 14848—2017[S].北京:中国标准出版社,2017. [General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization

- Administration of the People's Republic of China. Standard for groundwater quality: GB/T 14848—2017[S]. Beijing: Standards Press of China, 2017. (in Chinese)]
- [24] LI Jie, PANG Zhonghe, KONG Yanlong, et al. Groundwater isotopes biased toward heavy rainfall events and implications on the local meteoric water line[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2018, 123(11): 6259 – 6266.
- [25] LIU Jianrong, SONG Xianfang, YUAN Guofu, et al. Characteristics of $\delta^{18}\text{O}$ in precipitation over Eastern Monsoon China and the water vapor sources[J]. Chinese Science Bulletin, 2010, 55(2): 200 – 211.
- [26] 翟远征, 郭慧, 滕彦国, 等. 北京大气降水中氚时间序列的恢复 [J]. 原子能科学技术, 2013, 47(9): 1661 – 1664. [ZHAI Yuanzheng, GUO Hui, TENG Yanguo, et al. Reconstruction of tritium time series in precipitation of Beijing[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2013, 47(9): 1661 – 1664. (in Chinese with English abstract)]
- [27] CLARK I D, FRITZ P. Environmental isotopes in hydrogeology[M]. Boca Raton, FL: CRC Press/Lewis Publishers, 1997: 80 – 86.
- [28] 汪建国, 陈代钊, 严德天. 重大地质转折期的碳、硫循环与环境演变 [J]. 地学前缘, 2009, 16(6): 33 – 47. [WANG Jianguo, CHEN Daizhao, YAN Detian. Variation in carbon and sulphur isotopes and environments during the critical geological transitions[J]. Earth Science Frontiers, 2009, 16(6): 33 – 47. (in Chinese with English abstract)]
- [29] 洪业汤, 张鸿斌, 朱詠煊, 等. 中国大气降水的硫同位素组成特征 [J]. 自然科学进展, 1994, 4(6): 741 – 745. [HONG Yetang, ZHANG Hongbin, ZHU Yongxuan, et al. Characteristics of sulfur isotopic composition of meteoric water in China[J]. Progress in Natural Science, 1994, 4(6): 741 – 745. (in Chinese)]
- [30] 肖琼, 杨雷, 蒲俊兵, 等. 重庆温塘峡背斜地表水-地下水-浅层地热水中硫同位素的环境指示意义研究 [J]. 地质学报, 2016, 90(8): 1945 – 1954. [XIAO Qiong, YANG Lei, PU Junbing, et al. The environmental significance of sulfur isotope in surface water-ground water-shallow thermal water in Wentang gorge anticline, Chongqing, China[J]. Acta Geologica Sinica, 2016, 90(8): 1945 – 1954. (in Chinese with English abstract)]
- [31] 罗璐, 庞忠和, 杨峰田. 苏北盆地建湖隆起碳酸盐岩储层中的硫酸盐型热矿泉水成因 [J]. 地学前缘, 2015, 22(2): 263 – 270. [LUO Lu, PANG Zhonghe, YANG Fengtian. Genesis analysis of sulfate thermal mineral water in carbonate aquifers at Jianhu Uplift, Subei Basin[J]. Earth Science Frontiers, 2015, 22(2): 263 – 270. (in Chinese with English abstract)]
- [32] 贾晓岑, 周建伟, 朱恒华, 等. 招远金矿区水体中硫同位素特征及其对污染来源的指示 [J]. 水文地质工程地质, 2020, 47(5): 179 – 188. [JIA Xiaocen, ZHOU Jianwei, ZHU Henghua, et al. Characteristics of sulfur isotope in water bodies near the Zhaoyuan gold mine area and its indicative function of pollution sources[J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2020, 47(5): 179 – 188. (in Chinese with English abstract)]
- [33] ZHANG Weibin, DU Jianguo, ZHOU Xiaocheng, et al. Mantle volatiles in spring gases in the Basin and Range Province on the west of Beijing, China: constraints from helium and carbon isotopes[J]. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 2016, 309: 45 – 52.
- [34] BROWN S T, KENNEDY B M, DEPAOLO D J, et al. Ca, Sr, O and D isotope approach to defining the chemical evolution of hydrothermal fluids: Example from Long Valley, CA, USA[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2013, 122: 209 – 225.
- [35] MILLOT R, HEGAN A, NÉGREL P. Geothermal waters from the Taupo Volcanic Zone, New Zealand: Li, B and Sr isotopes characterization[J]. Applied Geochemistry, 2012, 27(3): 677 – 688.
- [36] 袁利娟, 张进平, 何云成, 等. 北京市通州区地热流体水化学和同位素特征及其地热学意义 [J]. 地质论评, 2021, 67(5): 1545 – 1556. [YUAN Lijuan, ZHANG Jinping, HE Yuncheng, et al. Hydrochemical and isotopic characteristics of geothermal fluids in Tongzhou District, Beijing, and their geothermal significance[J]. Geological Review, 2021, 67(5): 1545 – 1556. (in Chinese with English abstract)]
- [37] GIGGENBACH W F. Geothermal solute equilibria. derivation of Na-K-Mg-Ca geothermometers[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1988, 52(12): 2749 – 2765.
- [38] 李义曼, 罗霖, 陈凯, 等. 广东省丰良地热田高氟地热流体成因及热储温度评价 [J]. 地质论评, 2023, 69(4): 1337 – 1348. [LI Yiman, LUO Ji, CHEN Kai, et al. Genesis of geothermal fluid with high fluorine content and reservoir temperature assessment in Fengliang geothermal field, eastern Guangdong[J]. Geological Review, 2023, 69(4): 1337 – 1348. (in Chinese with English abstract)]

编辑: 汪美华