

对关中盆地腹部深层地下热水 $\delta^{18}\text{O}$ 富集主控因素的再认识

马致远, 吴 敏, 郑会菊, 许 勇, 孟 阳, 党书生

MA Zhiyuan, WU Min, ZHENG Huiju, XU Yong, MENG Yang, DANG Shusheng

长安大学环境科学与工程学院/旱区地下水与生态效应教育部重点实验室, 陕西 西安 710054

College of Environmental Science and Engineering, Chang'an University/Key Laboratory of Subsurface Hydrology and Ecological Effects in Arid Region, Ministry of Education, Chang'an University, Xi'an 710054, Shaanxi, China

摘要:开展关中盆地腹部深层地下热水起源成因的研究,对推动研究区地下热水的可持续开发利用意义重大。中国大多数地下热水赋存地区的热水样点与现代循环水的关系密切,多属循环型热水,而关中盆地深层地下热水却远离大气降水线, $\delta^{18}\text{O}$ 漂移显著,对此,国内外学者专家对引起关中盆地地下热水 $\delta^{18}\text{O}$ 富集的主要因素有不同的认识。应用同位素水文地球化学方法结合关中盆地地质构造演化,对关中盆地不同构造单元深层地下热水 $\delta^{18}\text{O}$ 富集的主控因素进行探索性研究。研究表明,影响关中盆地深层地热水 $\delta^{18}\text{O}$ 富集的因素是多元的,因热储环境开发度而异,在较封闭的热储条件下,其主控因素是水岩反应。热储蒸发实验的结果表明,深层地热水在进入地层前作为补给水源时,存在一定程度的蒸发作用,入渗后进入较封闭热储环境时则主要受控于水岩作用的影响,且受水岩反应的影响程度为固市凹陷>咸礼断阶东>咸礼断阶西及西安凹陷。

关键词:关中盆地;地下热水; $\delta^{18}\text{O}$ 富集;水岩反应;蒸发作用

中图分类号:P314.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1671-2552(2018)02/03-0487-09

Ma Z Y, Wu M, Zheng H J, Xu Y, Meng Y, Dang S S. A re-recognition of the main controlling factors for $\delta^{18}\text{O}$ enrichment in deep geothermal water of Guanzhong Basin. *Geological Bulletin of China*, 2018,37(2/3):487-495

Abstract: The research on the origin of deep geothermal water in Guanzhong Basin has a great significance for promoting the sustainable development and utilization of geothermal water. Deep geothermal water, which is circulating geothermal water, is intimately related to modern circulating water in most regions of China. About this phenomenon, experts both in China and abroad have different opinions concerning the main factors for the enrichment of the $\delta^{18}\text{O}$ in the deep geothermal water in Guanzhong Basin. In this paper, the authors combined tectonic evolution and isotope geochemistry approaches to explore the main factors for the enrichment of $\delta^{18}\text{O}$ in different deep tectonic units in Guanzhong Basin. The results show the factors are diverse, because of the difference of thermal storage circumstance exploitation level, and the main factor is the water-rock interaction under relatively closed geothermal reservoir condition. The underground water evaporation experiments show that, before the geothermal water as the source pours into the geothermal reservoir, there usually occurs some degrees of evaporation. When the supplied water comes into the geothermal reservoir, the enrichment of $\delta^{18}\text{O}$ has been affected by water-rock reaction, and the influence degree of water-rock interaction in different tectonic units is in order of Gushi depression > the east of Xianli terrace > Xi'an depression and the west of Xianli terrace.

Key words: Guanzhong Basin; geothermal water; enrichment of $\delta^{18}\text{O}$; water-rock reaction; evaporation

收稿日期:2016-10-11;修订日期:2018-01-11

资助项目:国家自然科学基金项目《沉积盆地深层孔隙型地下热水回灌堵塞机理研究》(批准号:41472221)和《同位素演化对具地压特征的地下起源成因的指示意义》(批准号:41172211)

作者简介:马致远(1956-),女,硕士,教授,从事地热、同位素水文地球化学研究。E-mail:zhiyuanma56@163.com

盆地型地下热水具有与大气降水线偏离的特征,引起这种变化的过程是多方面的,其中包括温度升高时与沉积岩各种矿物的 $\delta^{18}\text{O}$ 交换^[1],蒸发作用引起的 $\delta^{18}\text{O}$ 与碳氢化合物、 H_2S 和水合矿物的 ^2H 交换,压密、超滤和硬石膏的水合过程^[2]中粘土矿物的脱水,以及与大气水的混合等^[3-5]。沉积岩矿物和沉积流体之间的氧的交换,慢慢使流体的 $\delta^{18}\text{O}$ 组成接近岩石。有专家认为,研究区地下热水的蒸发作用是 $\delta^{18}\text{O}$ 富集的主要影响因素,或水岩反应不是主控因素;笔者研究认为^[6],盆地中部西安、咸阳深部的地压地热流体发生明显的 ^{18}O 同位素交换,并出现 ^2H 同位素交换,表明热储流体发生了强烈的水岩反应。如果是蒸发作用引起的 $\delta^{18}\text{O}$ 富集,深层地下热水既可以是地质历史时期的入渗结果,也可以是现代入渗水,则地下热水有一定的可更新性;如果是水岩反应引起的 $\delta^{18}\text{O}$ 的富集,这就意味着深层地下热水来源于古入渗水或沉积水,说明短时间内地下热水基本不可更新。研究 $\delta^{18}\text{O}$ 富集及其影响因素,不仅是 $\delta^{18}\text{O}$ 富集的理论问题,而且是与关中盆地深层地下热水的可更新性、补给、成因类型等与地下热水开发利用密切相关的现实问题。本文应用同位素及水文地球化学理论^[7-9],讨论水岩反应、蒸发作用及超滤作用对研究区深层地下热水 $\delta^{18}\text{O}$ 富集的影响,判断其主控因素,为深层地下热水的可更新性、补给起源及成因类型提供依据。

1 研究区概况

关中盆地三面环山,横亘于陕西中南部,西起宝鸡,东至潼关,南依秦岭(海拔1000~3880m),位于北纬 $33^{\circ}00' \sim 35^{\circ}20'$ 、东经 $106^{\circ}30' \sim 110^{\circ}30'$ 。研究区

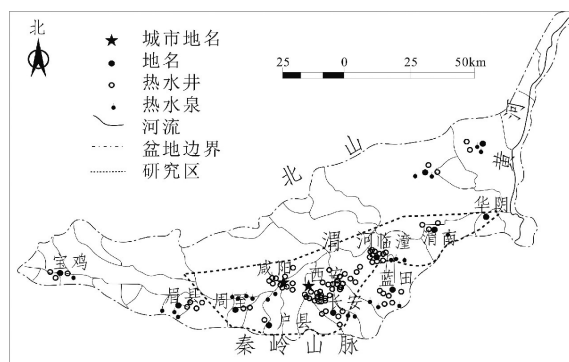


图1 关中盆地自然地理位置

Fig. 1 Location of Guanzhong Basin

位于关中盆地腹部,北以渭河大断裂向北10km为界,南以秦岭山前断裂为界,东以长安-临潼为界,西以哑柏-岐山断裂为界,基本覆盖咸阳市、西安市和渭南市(图1),主要涉及西安凹陷、咸礼断阶、固市凹陷区(图2)。为了对比,本次研究将工作区域扩展至整个关中盆地。关中盆地的年平均降水量为550~750mm,且盆地内呈南部大于北部、西部大于东部的规律。关中盆地古近系一新近系砂岩、砂砾岩孔隙裂隙热储,在关中盆地腹地西安凹陷和固市凹陷中埋藏条件较好。其热储系统划分为5个热储层段,其中以第三热储层段——蓝田灞河组热储条件最佳,是关中盆地地下热水开发的主要热储层位,本文以蓝田灞河组为研究区深层地下热水主要研究对象^[10]。

2 样品采集与测试

本次研究用水样主要取自关中盆地腹地的西安凹陷、咸礼断阶、固市凹陷的深层地下热水,以及秦岭、秦岭山前的地表水,且均严格按照取样标准进行取样。

为了研究关中盆地深层地下热水的同位素特征,2008年采集第一批地下热水氢氧同位素样品共54个,其中咸礼断阶西4个、咸礼断阶东6个,固市凹陷3个、西安凹陷共35个、山前热水7个。由于第一批水样中咸礼断阶西和地表水样点缺乏,给分析带来不便,于是在2010年又采集第二批热水样点共32个,包括咸礼断阶西5个,咸礼断阶东5个、固市凹陷6个、西安凹陷3个,山前热水8个、秦岭北麓地表水共5个。与第一批数据相比,第二批数据的热热水样点显示 $\delta^{18}\text{O}$ 变化不大,但 δD 差异明显,其变化

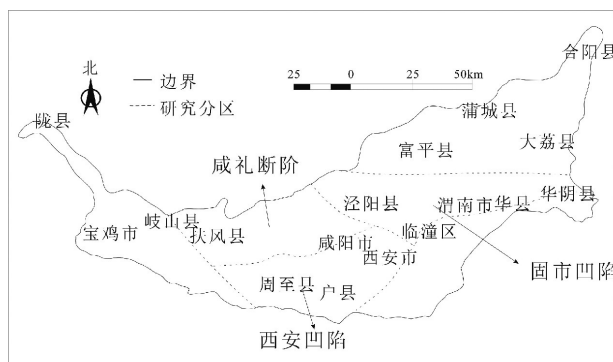


图2 关中盆地板块构造

Fig. 2 Plate tectonic map of Guanzhong Basin

范围在 5‰~30‰ 之间。主要原因为:①不同测试仪器和不同测试人员造成的测量误差;②取样后没有及时进行同位素测试实验,样品放置时间太长,造成样品中硫化氢和甲烷的逸失。故本文继续使用第一批数据,第二批数据中仅采第一批数据没有的咸礼断阶西和地表水样点进行研究。

3 $\delta^{18}\text{O}$ 富集的主控因素

图 3 给出了与岩石高温交换、蒸发作用、超滤作用及与气体同位素的交换作用等典型过程。研究区热水样点均位于大气降水线下方,因此只考虑水岩反应、蒸发作用、超滤作用对 $\delta^{18}\text{O}$ 富集的影响。图 4 则显示中国大部分沉积盆地地热水,如湖南省、山西太原岩溶热水、青海西宁地区、黑龙江镜泊湖地区、羊八井等 30 多个断裂盆地地下热水的热水样点基本都分布在大气降水线附近,且其趋势线与大气降水线也基本平行,说明其与现代循环水的关系密切。而关中盆地深层地下热水却远离大气降水线,且为 $\delta^{18}\text{O}$ 漂移最显著的地区。对此,国内外学者对引起关中盆地地下热水 $\delta^{18}\text{O}$ 富集的主要因素有不同的认识。

3.1 水岩反应对 $\delta^{18}\text{O}$ 富集的影响

通过对研究区温度、热储水岩比、热储岩性、滞留时间及热储埋深的分析研究,揭示水岩反应的同位素证据。

3.1.1 温度

研究区地下热水实际温度的模拟结果表明,热储温度介于 70~156℃ 之间。在地热系统中,当地下水温度高于 60℃ 时,水岩同位素交换反应速度明显

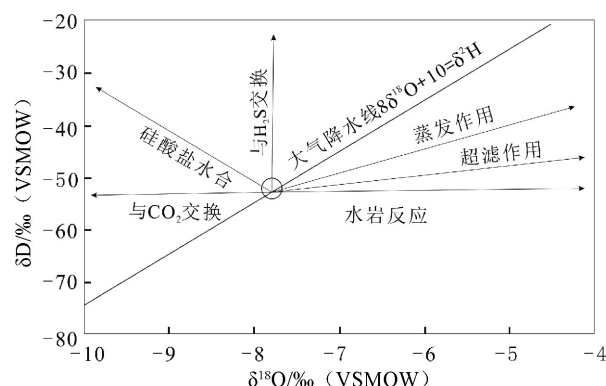


图 3 同位素交换过程中大气降水同位素组成的改变

Fig. 3 The change of atmospheric precipitation isotope composition in the process of isotopic exchange

加快,地下热水 $\delta^{18}\text{O}$ 的富集程度增大。图 5 显示,研究区中咸礼断阶东和固市凹陷地下热水 $\delta^{18}\text{O}$ 与水温呈正相关关系,表明温度是影响 $\delta^{18}\text{O}$ 富集的原因之一。西安凹陷地下热水并未显现出二者的正相关关系,推测西安凹陷部分靠近山前地区混入了低温水。因此,随 $\delta^{18}\text{O}$ 演化方向,其热储温度逐渐增高。换言之,从盆地边缘至腹地随温度的增大, $\delta^{18}\text{O}$ 富集加剧。

3.1.2 热储水岩比

当地下水与其围岩发生同位素交换反应时,系统朝水岩同位素平衡方向移动。在没有大量水源补给的封闭系统中,地下热水在热储层的循环速率低,有利于 $\delta^{18}\text{O}$ 的富集。图 6 显示,随 $\delta^{18}\text{O}$ 漂移程度增大,各构造单元地下热水的 TDS 均增大,提示

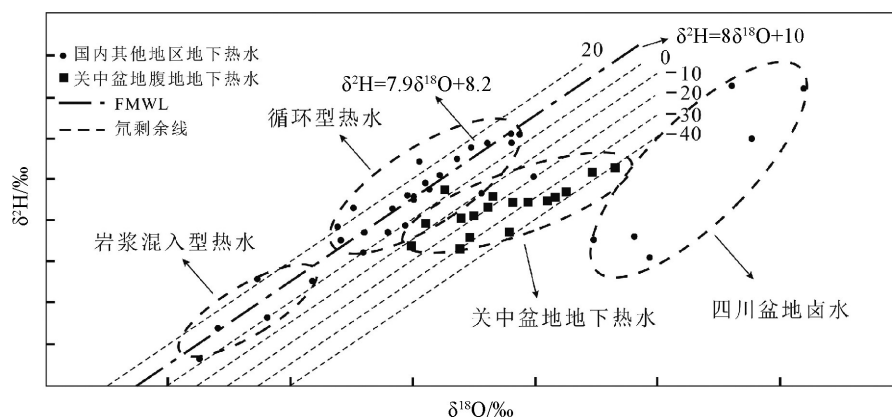


图 4 国内地下热水氢氧同位素关系

Fig. 4 The hydrogen and oxygen isotopes of geothermal water in China

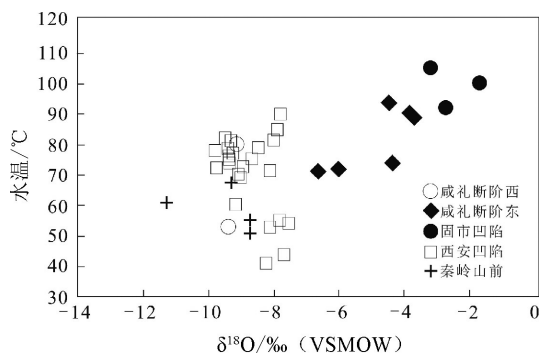
图5 关中盆地地下水 $\delta^{18}\text{O}$ 与水温关系

Fig. 5 The relationship between $\delta^{18}\text{O}$ and geothermal water temperature in Guanzhong Basin

关中腹地尤其是咸礼断阶东和固市凹陷热储环境较封闭,外来水的混入量较少,水岩比较低,此时少量的热水与围岩中的含 ^{18}O 组分交换逐渐变多,导致 $\delta^{18}\text{O}$ 的富集;而西安凹陷及咸礼断阶西热储环境为半开放状态,地表水、大气降水沿着断层、裂隙等深入地层,水岩比较高,热水与围岩中的含氧组分交换相对较少,导致 $\delta^{18}\text{O}$ 的富集程度低于咸礼断阶东及固市凹陷。

3.1.3 热储岩性

流体在运移过程中与围岩的同位素发生交换,围岩和流体之间的初始同位素差异可导致 $\delta^{18}\text{O}$ 的漂移。碳酸盐和大气降水之间的同位素差异为36‰,因此,理论上碳酸盐 ^{18}O 交换的驱动力相当大,在碳酸盐占主导的系统中往往会发生最大程度的 ^{18}O 漂移现象。图7显示,咸礼断阶东 $\delta^{18}\text{O}$ 的富集高出西

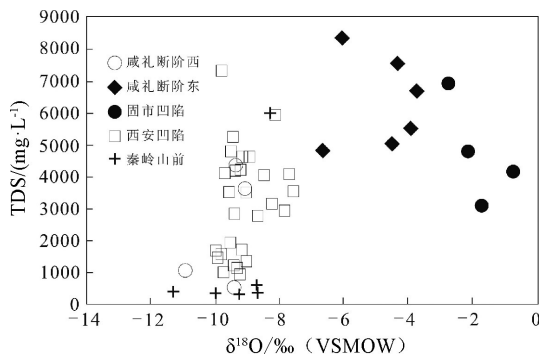
图6 关中盆地地下水 $\delta^{18}\text{O}$ 与TDS关系

Fig. 6 The correlation between $\delta^{18}\text{O}$ and TDS of geothermal water in Guanzhong Basin

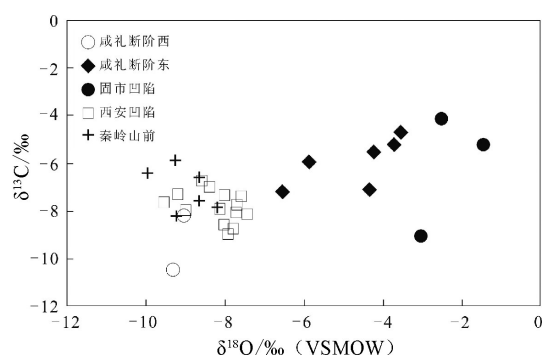
图7 关中盆地地下水 $\delta^{18}\text{O}$ 与 $\delta^{13}\text{C}$ 关系

Fig. 7 The correlation between $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ of geothermal water in Guanzhong Basin

安凹陷4.1‰,推测与其基岩构造为碳酸盐,且补给水源与碳酸盐有关,提示二者成因类型明显不同。图7给出了关中盆地地下水随 $\delta^{13}\text{C}$ 含量的增加, $\delta^{18}\text{O}$ 的变化趋势。除西安凹陷外,各构造单元样点的 $\delta^{18}\text{O}$ 与 $\delta^{13}\text{C}$ 都呈正向线性关系,表明 $\delta^{18}\text{O}$ 富集的方向与碳酸盐溶解的方向一致,由于咸礼断阶东与西安凹陷的 $\delta^{18}\text{O}$ 不同,推测与围岩矿物的种类及其溶解度有关。故而,盆地各构造单元地下热水中参与水岩反应的主要围岩的差异性亦是 $\delta^{18}\text{O}$ 存在差异

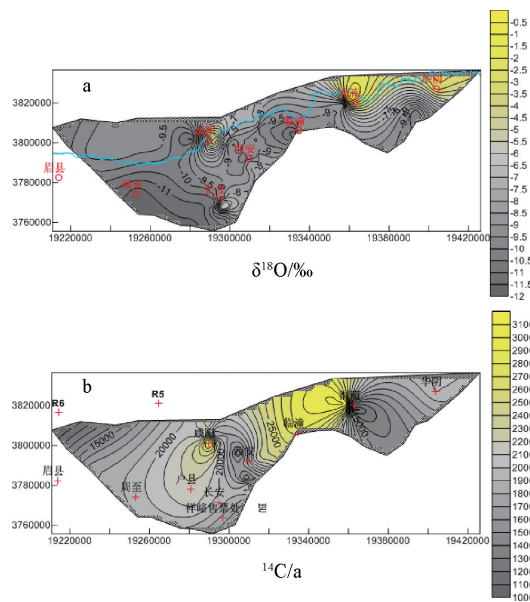
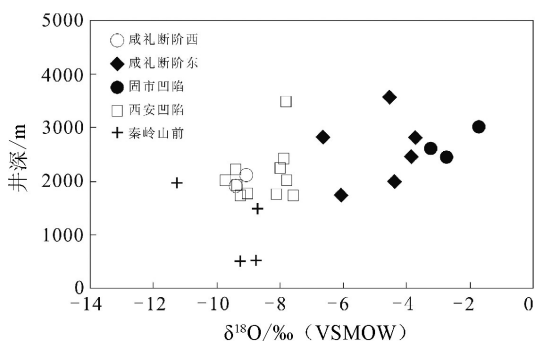
图8 关中盆地蓝田灞河组地下水 $\delta^{18}\text{O}$ 与 ^{14}C 等值线图

Fig. 8 $\delta^{18}\text{O}$ and ^{14}C contour map of geothermal water in Lantian-Bahe Formation in Guanzhong Basin

图9 地下热水 $\delta^{18}\text{O}$ 与井深关系Fig. 9 The correlation between $\delta^{18}\text{O}$ and well depth of geothermal water

的原因之一。

3.1.4 滞留时间

由于研究区地下热水与围岩之间的同位素交换速率非常缓慢,故滞留时间也是影响 $\delta^{18}\text{O}$ 漂移的主要因素之一。滞留时间愈长,地下热水与围岩进行交换就愈充分,围岩组分进入到地下热水中的 ^{18}O 就愈多。图8显示,深部地下热水 ^{14}C 年龄愈大,则 ^{18}O 愈富集。

3.1.5 热储埋深

由图9可见,基本上随着埋深增加地下热水 ^{18}O 偏富,而在破碎体较多或活动性断裂部位,例如咸礼断阶西及西安凹陷也可能出现埋深大于1000m的样点位于大气降水线上,构造条件封闭处、埋深小于1000m的热水点却处于滞流状态的情况。综上所述,研究区井深虽是影响 ^{18}O 富集程度的因素之一,但非关键因素。

综上,关中盆地腹地深部地下热水大幅度的 $\delta^{18}\text{O}$ 漂移,可归因于较高的地下热水温度、较长的滞留时间、较深的埋藏深度、较低的水岩比及热储层围岩与热水之间较大的初始同位素差异值。上述因素提供了深层地下热水有别于浅层地下热水的气象环境信号,表现为非现代入渗成因的同位素水文地球化学的极端过程。因此,水岩反应是影响盆地腹地 $\delta^{18}\text{O}$ 富集的关键性因素。

3.2 蒸发作用对 $\delta^{18}\text{O}$ 富集的影响

那么,除水岩反应是 $\delta^{18}\text{O}$ 富集的影响因素外,关中盆地腹地地下热水在其形成演化过程中,或在地质历史时期接受补给时以地表水体的方式进入热储前后是否存在蒸发作用?这种蒸发作用的影响

是否与热储开放或封闭环境有关?为了回答上述问题,模拟地下热水的形成过程,笔者分别进行了地表水体及地下热储模拟蒸发实验。

3.2.1 自然条件下室外蒸发实验

室外蒸发实验试图模拟地质历史时期地下热水接受地表水补给时蒸发作用的影响。关中盆地西安区域地下热水来源为第四纪末次冰期秦岭北麓大气降水^[11-12]。第四纪末次冰期,中国中部的年均温度比现今至少低10~12℃^[13],西安多年年平均温度为15℃,即地下热水接受补给时的末次冰期的年均温为3~5℃,为了更好地拟合热水形成时的背景条件,将实验放在11~12月份进行,而此时室外温度为2~7℃,基本模拟了研究区地下热水形成时的大气均温。对于第四纪末次冰期的湿度,还原难度较大,尚无文献考证,有待将来进一步研究证实。水中的离子浓度也会影响蒸发速度,因此为了便于自然条件下室外蒸发实验与不同封闭程度下模拟蒸发实验进行对比,将水样调制成为咸礼断阶地下热水平均氯离子等浓度的NaCl溶液,其浓度为2900mg/L。室外蒸发实验的结果如图10所示,指示关中盆地地下热水在入渗前受到一定程度蒸发作用的影响。

3.2.2 室内蒸发实验及其指示意义

当地下热水接受地表水体补给并进入热储层时,热储环境受构造影响,至少存在开放、半开放、封闭3种状况。因此,本次室内实验将密封程度分别设置为全封闭、50%开放和全开放3种类型,以观察不同封闭程度下地下热水氧、氢同位素的演化及其规律。水浴锅温度设置在关中盆地热储平均温度80℃。每组实验均在数十天完成,基本排除发生

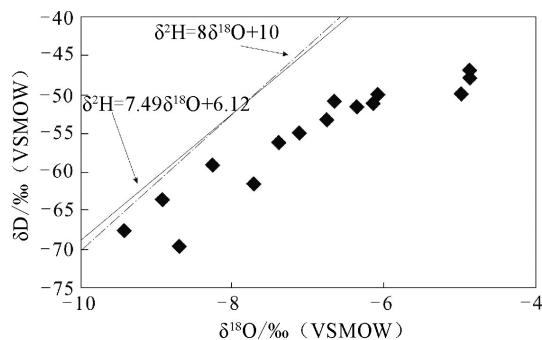


图10 室外蒸发实验氧氢关系

Fig. 10 The $\delta^{18}\text{O}$ - δD correlation of outdoor evaporation experiment

水岩反应的可能性。实验岩样及水样均分别源于固市凹陷的051基地、西安凹陷的商贸学院和咸礼断阶的三普2号的原始岩样及水样。经测试,其离子浓度分别为26590mg/L、1141mg/L、2307mg/L。由图11、图12、图13可见,氕氧同位素均随时间呈逐渐富集的演化趋势,呈现一定蒸发作用。值得注意的是,随着开放程度增大,氕氧同位素的蒸发程度亦随之增加。然而,在全封闭条件下,蒸发微弱,氕氧同位素含量基本不变;而处于全开放的状况时,其演化更明显;热储50%开放条件下,其演化程度居于二者之间。图14显示,地下蒸发模拟实验中西安凹陷、咸礼断阶及固市凹陷的氕氧富集斜率基本一致,分别为3.6093、3.4998、3.5956,说明关中盆地不同构造单元、不同水质条件下,其富集演化趋势变化不大。此外,室外蒸发实验蒸发线SW斜率为4.6123,较之不同封闭程度下地下热水蒸发模拟实验中蒸发线斜率平均值3.5682高出1.0441。这是因为,自然条件下水体蒸发实验水样模拟的是关中盆地地下热水形成时接受补给的地表水体,而地下蒸发模拟实验的水样为关中盆地地下热水原水水样,已经蒸发过的补给水源进入地下热储后,应该进行了一定程度的再蒸发。更重要的是,图14中,关中盆地地下热水实际氕氧富集斜率为2.7703,远低于蒸发模拟实验中氕氧富集斜率平均值3.5682,其演化趋势线更平缓,说明在漫长地质历史时期氕氧同位素的演化中,水岩反应对 $\delta^{18}\text{O}$ 富集的影响首当其冲。蒸发作用在进入热储之前已经发生,赋存地下热储后仍继续发生,但较之水岩作用影响甚微。

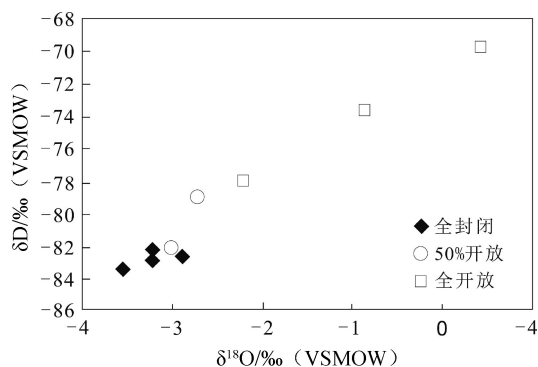


图11 固市凹陷地下蒸发模拟实验

Fig. 11 Simulation of underground evaporation in Gushi depression

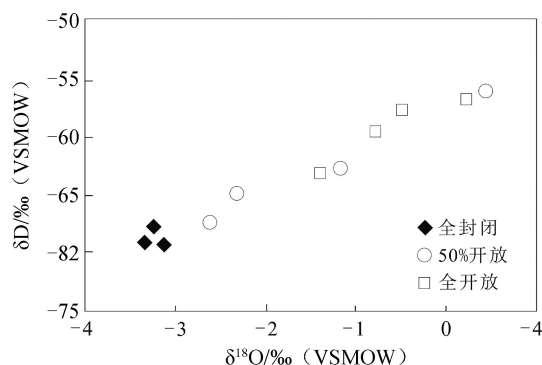


图12 西安凹陷地下蒸发模拟实验

Fig. 12 Simulation of underground evaporation in Xi'an depression

3.3 超滤作用对 $\delta^{18}\text{O}$ 富集的影响

同位素 $\delta^{18}\text{O}$ 富集的影响因素除水岩反应和蒸发作用两大主要因素外,还有同位素超滤作用。在一定情况下,超滤也会使深部地下水中同位素富集,从而解释了低渗透率岩石中所观察到的富集现象。当地下水穿过页岩或粘土等相对隔水岩层,通过平流方式沿水利梯度较大的方向运动时,隔水层介质就像一个具有反渗透性的阻隔层,阻止了大分子的运动。渗透水中就会缺乏较重的同位素,而使相对隔水岩层富集重同位素。

本次研究中室内模拟实验主要装置为高温高压多功能岩心驱替装置。超滤实验结果分析如下:实验历时72h,完全不具备水岩反应的时间需求(千年以上)。热水与岩石未暴露于大气,蒸发作用影响甚微,故本次实验可排除水岩反应和蒸发作用的影响。本次实验溶液的选取,是按照关中盆地腹地

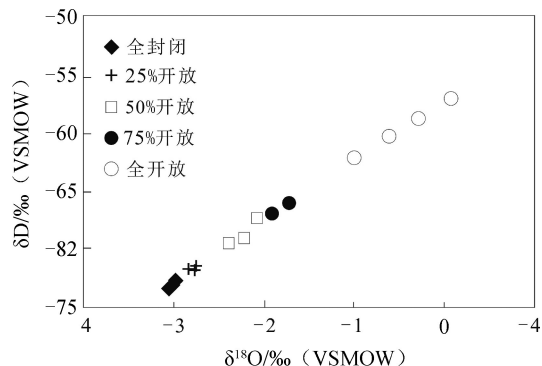


图13 咸礼断阶地下蒸发模拟实验

Fig. 13 Simulation of underground evaporation in Xianli fault terrace

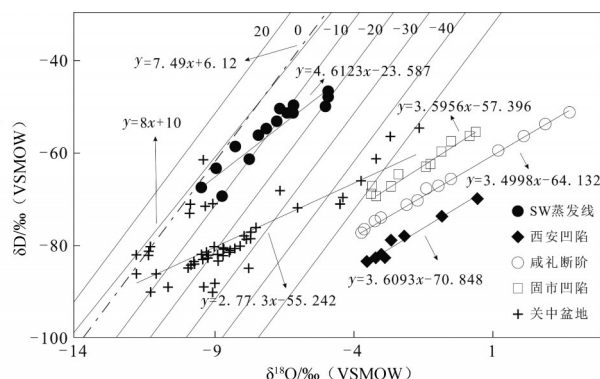


图 14 关中盆地地下热水及实验水体中氢氧同位素关系

Fig. 14 The relationship of $\delta^{18}\text{O}$ - δD between Guanzhong geothermal water and experimental water

蓝田灞河组平均 NaCl 浓度配置的 NaCl 溶液, 表 1 中空白样为未经超滤前的 NaCl 溶液, 编号为 1、2、11 的是 NaCl 溶液加压通过关中盆地蓝田灞河组的粘土层岩心后, 渗滤液中 $\delta^{18}\text{O}$ 的含量。样品 1、2、3 与空白样对比发现 $\delta^{18}\text{O}$ 发生了富集, 提示在此实验条件下, 没有发生超滤作用。

4 $\delta^{18}\text{O}$ 富集的主控因素的判断

不同温度条件下各蒸发皿 $\delta^{18}\text{O}$ - δD 关系 (图 15), 拟合方程分别为 $y=3.009x-24.374(40^\circ\text{C})$, $y=3.021x-24.603(30^\circ\text{C})$, $y=3.043x-24.913(20^\circ\text{C})$ 。结果表明, 各蒸发皿水体蒸发线方程斜率差异不显著, 但随温度的降低有微小的增加^[14]。

在 $\delta^{18}\text{O}$ - δD 图上, 较低的斜率 S 偏离大气降水线, 主要取决于相对湿度。Gonfianini^[15]建立了这个关系的数学模型。在蒸发过程中氘氧同位素富集和湿度的影响关系显示 (图 16), 当湿度 h 值很低, 动力蒸发达到最大值, S 也很低^[16]。

关中盆地地下热水无论是在进入地层前以地

表 1 超滤实验渗滤液中 $\delta^{18}\text{O}$ 及空白样中 $\delta^{18}\text{O}$ 含量
Table 1 The content of $\delta^{18}\text{O}$ in leachate of ultra-filtration experiments and blank sample

编号	温度/ $^\circ\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}/\text{‰}$
1	70	-9.1
2	70	-9.5
11	70	-8.3
空白样	/	-10.3

表水的形式蒸发还是在地下蒸发, 其蒸发时的相对湿度 $h>0$, 因此, 按照理论可知, 关中盆地地下热水的氘氧漂移线的斜率 $S_h>S_0$ (S_0 为相对湿度为零时的氘氧漂移线斜率, 且 $S_0=3.9$)。实际上, 关中盆地地下热水氘氧漂移线斜率为 $S_h=2.77<S_0$ (图 17), 因此关中盆地一定存在水岩反应。

但是蒸发和水岩作用哪个是主控因素, 不仅关系到关中盆地地下热水的来源、补给等关键问题的解决, 还对关中盆地地热水的可持续开发利用有至关重要的影响。以关中盆地固市凹陷段地热水为例, 其同时具有较大的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 富集, 而沉积盆地中引起 δD 富集的主要因素有 H_2S 和水中 H 的水气交换, 以及硬石膏的水合过程^[2]。在大部分正常的地下水系统, 溶解气体很少或几乎不会影响地下水的同位素组成, 而且水的浓度约为 $55.6\text{molH}_2\text{O}$ 每升。但要改变地下水的原始 δD 含量, 仍需要有大量的硫酸盐还原。

根据质量平衡计算显示, 每 $0.1\text{mol H}_2\text{S}$ 生成物将使水中 δD 富集 1‰ 。

$$\text{MH}_2\text{O} \cdot \delta_2^0\text{H}_{2\text{O}} = (\text{mH}_2\text{O} - \text{mH}_2\text{S}) \cdot$$

$$\delta_f^0\text{H}_{2\text{O}} + \text{mH}_2\text{S} \cdot \delta^2\text{H}_{2\text{O}} \quad (1)$$

式中: $\delta_2^0\text{H}_{2\text{O}}$ = 水的初始值 $= -70\text{‰}$; $\delta_f^0\text{H}_{2\text{O}}$ = 水的最终值 $= -69\text{‰}$; $\delta^2\text{H}_{2\text{O}} = \delta_f^0\text{H}_{2\text{O}} - \Delta^2\text{H}_{\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{S}} = -69\text{‰} - 536\text{‰} = -605\text{‰}$; $\text{mH}_2\text{O} = 55.6\text{mol} - \text{H}_2\text{O}/\text{L}$ 。

$\delta^2\text{H}_{2\text{O}}$ 移动 1‰ , 需要产生 0.104mol 或 3.5g/L 的 H_2S 。根据瑞利计算可以确定出类似的结果, 所依据的方程为:

$$\delta_f^2\text{H}_{2\text{O}} \cong \delta_0^2\text{H}_{2\text{O}} + 10^3 \cdot (\alpha^2\text{H}_{\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}} - 1) \cdot \ln f \quad (2)$$

式中: 被反应的水的百分率 $(1-f)$ 等于所产生的

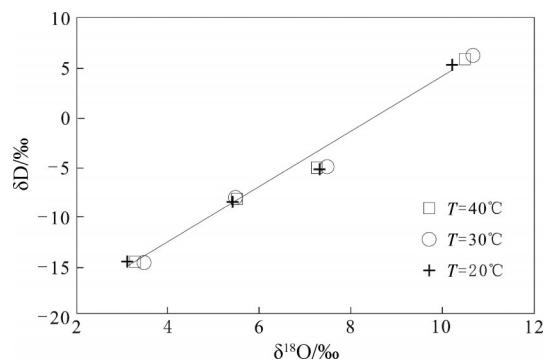


图 15 蒸发过程中氘氧同位素富集和温度关系

Fig. 15 The correlation between $\delta^{18}\text{O}$ - δD and temperature in the evaporation process

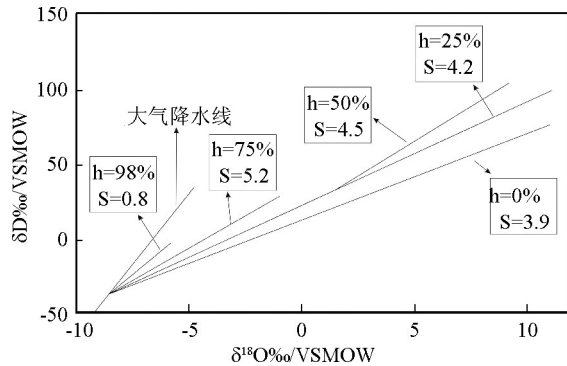


图 16 蒸发过程中氘氧同位素富集与湿度关系

Fig. 16 The correlation between $\delta^{18}\text{O}$ - δD and humidity in the evaporation process

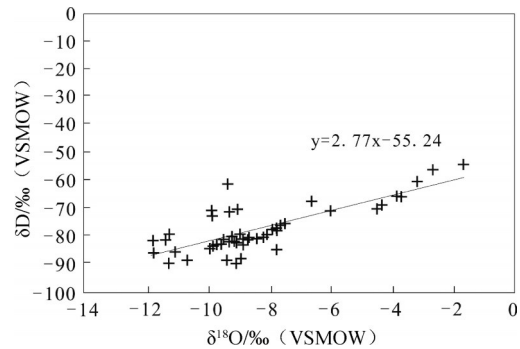


图 17 关中盆地地下热水氧氢关系图

Fig. 17 The $\delta^{18}\text{O}/\delta\text{D}$ correlation of geothermal water in Guanzhong Basin

H_2S 的摩尔分数($\text{mH}_2\text{S}/\text{mH}_2\text{O}$)。

既然这样,那么这个值等于 0.0017 或 0.1mol/L H_2S 。注意 $\alpha^2\text{H}_{\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}}$ 是前面所给值的倒数($1/2.358=0.424$)。明显可识别 $\delta^2\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}$ 的移动(大约 5‰)将产生约 17.6g 硫化物/L,约需 50g/L 的 SO_4^{2-} 参加反应(70g 石膏每升)。但是固市凹陷的 SO_4^{2-} 的浓度还没有达到该浓度。所以关中盆地固市凹陷 H_2S 气体与水中氢发生交换,基本不会对水中 δD 富集产生影响。

固市凹陷地热水体埋藏较深,且固市凹陷沉积中普遍含石膏晶体,反映当时的干旱炎热的氧化环境。通过测量,固市凹陷水岩比为 1:3,岩心中石膏含量约为 14%,而关中盆地固市凹陷取水段热储温度约为 108℃,石膏通过水合作用生成一水石膏。在这个过程中约有 40% 的水通过石膏的水合作用形成结晶水,但是在硬石膏形成一水石膏过程中,结晶水与孔隙水相比, $\delta^{18}\text{O}$ 富集 3‰~4‰。与粘土一样 δD 富集系数正好相反,石膏结合水 δD 约亏损 15‰(表 2)。

利用固市凹陷以修正后的固市凹陷地热水 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的值计算关中盆地水岩反应和蒸发作用所占的比例,因为修正以后 δD 值只受蒸发作用而富集。

关中盆地地热水受到补给时的平均温度为 0.3℃,可以计算出补给起始点 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 分别为 -90‰、-12‰。由于其湿度根据测量一直在 50% 以上, δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的富集趋势主要受到湿度影响,且其在地下湿度远大于 50%。那么就以湿度 50%~90% 的蒸发区间计算水岩反应和蒸发作用所占的比例:

$$\delta^{18}\text{O}+90=k(\delta\text{D}+12)4.5 \leq K \leq 6.8 \quad (3)$$

计算可得,关中盆地固市凹陷段 $\delta^{18}\text{O}$ 富集因素中水岩反应所占的比例为 54%~69%。同理,通过对咸礼断阶计算可知,关中盆地咸礼断阶段 $\delta^{18}\text{O}$ 富集因素中水岩反应所占的比例为 24%~56%。

5 结 论

(1) 理论研究表明,关中盆地深层地下热水随 $\delta^{18}\text{O}$ 的富集具有较高的地下热水温度、较长的滞留时间、较深的埋藏深度、较低的水岩比、较高的 TDS 及较强烈的水与岩石之间的 $\delta^{18}\text{O}$ 交换,为 $\delta^{18}\text{O}$ 富集受控于水岩反应提供了证据。

(2) 自然条件下水体蒸发实验显示,关中盆地深层地下热水在进入地层前作为补给水源的地表水存在时,存在一定程度的蒸发作用,其蒸发斜率

表 2 固市凹陷氢氧同位素测定结果

Table 2 Hydrogen and oxygen isotope analyses of Gushi depression

井位	原始 $\delta\text{D}/\text{‰}$	修正 $\delta\text{D}/\text{‰}$	原始 $\delta^{18}\text{O}/\text{‰}$	修正 $\delta^{18}\text{O}/\text{‰}$
陕西省渭南市中医学院院内	-54.546	-64.546	-1.678	0.322
陕西省渭南市政府招待所	-56.380	-66.380	-2.704	-0.704
华阴县失镇 051 基地	-61.129	-71.129	-3.210	-1.210

为4.61,不同封闭程度下地下热水蒸发实验中蒸发线斜率平均值为3.57,二者均大于关中盆地深层地下热水氧氧漂移线的斜率,说明蒸发作用不是影响 $\delta^{18}\text{O}$ 富集的唯一因素。关中盆地深层地下热水氧氧漂移线的斜率2.77小于相对湿度为0%的斜率3.9,进一步证实 $\delta^{18}\text{O}$ 富集受控于水岩反应。

(3)不同封闭条件下地下热水蒸发模拟实验显示,地下热水在地下仍存在蒸发作用,其蒸发程度与热储环境的封闭程度密切相关。在相同的蒸发条件下,随着封闭程度增大,蒸发作用减弱,而在全封闭的状态下,蒸发作用可忽略不计。西安凹陷及咸礼断阶西热储环境处于半开放状态,蒸发作用与水岩反应同时存在,但 $\delta^{18}\text{O}$ 的富集受控于水岩反应,有部分蒸发作用的影响。咸礼断阶东热储环境较封闭,基本不存在蒸发作用,其 $\delta^{18}\text{O}$ 的富集受控于水岩反应,存在较少的蒸发作用。固市凹陷热储环境基本处于全封闭状态,蒸发作用基本不存在,其 $\delta^{18}\text{O}$ 的富集主要受水岩作用控制。

(4)理论与实验研究结果表明,关中盆地深层地下热水在进入地层前作为补给水源的地表水存在时, $\delta^{18}\text{O}$ 的富集受控于蒸发作用,入渗后进入较封闭热储环境时,则受控于水岩作用。

参考文献

- [1]Clan D, Clark P F. Environmental Isotopes in Hydrogeology[M]. New York: Lewis Publishers, 1997: 208–225.
- [2]Bath A H, Darling W G, George I A, et al. $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^2\text{H}/^1\text{H}$ changes during progressive hydration of a Zechstein anhydrite formation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1987, 51(12):3113–3118.
- [3]Longstaffe D, Aqueous Environmental Geochemistry[M]. Prentice Hall, New Jersey, 1983.
- [4]Bein A, Dutton A R. Origin, distribution, and movement of brine in the Permian Basin (U.S.A.): A model for displacement of connate brine[J]. *Geological Society of America Bulletin*, 1993, 105(6): 918–934.
- [5]Musgrove M, Banner J L. Regional ground-water mixing and the origin of saline fluids: midcontinent, United States[J]. *Science*, 1993, 259(5103): 1877–1882.
- [6]马致远,王心刚,苏艳,等. 陕西关中盆地中部地下热水H、O同位素交换及其影响因素[J]. *地质通报*, 2008, 27(6): 888–894.
- [7]Aquilina L, Ladouche B, Doerfliger N, et al. Origin, evolution and residence time of saline thermal fluids (Balaruc springs, southern France): implications for fluid transfer across the continental shelf[J]. *Chemical Geology*, 2002, 192: 1–21.
- [8]Toran L, Harris R F. Interpretation of sulphur and oxygen isotopes in biological and abiological sulfide oxidation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1989, 53: 2341–2348.
- [9]Bachu S. Synthesis and model of formation-water flow, Alberta Basin, Canada[J]. *AAPG Bulletin*, 1995, 79(8): 1159–1178.
- [10]马致远,何丹,郑磊,等. 关中盆地腹部地下热水成因类型的同位素水文地球化学证据[J]. *第四纪研究*, 2014, 34(5): 1023–1035.
- [11]Ma zhiyuan, Yu Juan, Su Yan, et al. $\delta^{18}\text{O}$ shifts of geothermal water in the central of Weihe basin. NW China[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2010, 59(5): 995–1008.
- [12]Qin Dajun, Tao shuhua. Isotope constraints on the hydraulic relationship of ground waters between Quaternary and tertiary aquifer in Xi'an area, Shaanxi Province[J]. *Science in China (Series E)*, 2001, 44(1): 72–79.
- [13]安芷生,吴锡浩,卢演传,等. 最近两万年中国古环境变迁的初步研究[C]//刘东生. 黄土、第四纪地质、全球变化,第二集. 北京: 科学出版社, 1990: 1–26.
- [14]包为民,胡海英,等. 蒸发皿中水面蒸发氢氧同位素分馏的实验研究[J]. *科学进展*, 2008, 9(3/4): 780–785.
- [15]Gonfiantini R. Environmental isotopes in lake studies In: Fritz P, Fontes. Handbook of environmental isotope geochemistry: The terrestrial environment [M]. Amsterdam Elsevier, 1986: 113–168.
- [16]王焰新,文东光,沈照理,等. 深部地下水的起源及成矿作用[J]. *地质前沿*, 1996, 3(3/4): 274–281.