



济南北部地热水水化学特征及其形成机理

李常锁, 武显仓*, 孙 斌, 隋海波, 耿付强, 齐 欢, 马雪莹

山东省地矿工程勘察院, 山东济南 250014

摘要: 对地热水水化学特征及其形成机理进行研究可以为地热资源开发与保护提供水文地球化学依据. 目前缺乏对济北地热田水化学形成机理的研究, 限制了该地热田的开发. 通过对南部岩溶冷水、地热田地热水采样, 并综合运用 Piper 三线图、相关性分析、离子比值法、矿物饱和指数法及反向地球化学模拟等手段, 对该地热田地热水水化学形成机理展开研究. 结果表明, 由南向北, 地下水中 TDS 含量及主要离子含量均有一定的上升趋势, 地下水水化学类型由 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ 型向 $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$ 、 $\text{SO}_4\text{-Ca}$ 、 $\text{SO}_4\text{-Ca-Na}$ 型转化, 表现出明显的分带特征; 碳酸盐、硫酸盐矿物、岩盐矿物的溶解—沉淀是控制本区地下水水化学特征的重要过程, 同时伴随着钠长石、钾长石等硅酸盐矿物的溶解, 南部冷水受到了人类活动的影响.

关键词: 地下热水; 水文地球化学; 形成机理; 反向地球化学模拟; 地球化学

中图分类号: P641.3

文章编号: 1000-2383(2018)S1-0313-13

收稿日期: 2018-01-25

Hydrochemical Characteristics and Formation Mechanism of Geothermal Water in Northern Ji'nan

Li Changsuo, Wu Xiancang*, Sun Bin, Sui Haibo, Geng Fuqiang, Qi Huan, Ma Xueying

Shandong Geological Engineering Investigation Institute, Ji'nan 250014, China

Abstract: Study on the hydrochemical characteristics and formation mechanism of geothermal water can provide the hydrogeochemical basis for the exploitation and protection of geothermal resources. The insufficient research of hydrochemical formation mechanism is a limitation in the development of geothermal water in northern Ji'nan. Water samples were collected in southern Karst and geothermal wells in this paper. Methods including Piper's trilinear diagram, correlation analysis, ion ratio, mineral saturation index and the inverse geochemical modelling were employed to analyze the hydrochemical characteristics and formation mechanism. The results show that from south to north, the concentration of TDS and main ion content showed a rising trend, and the groundwater chemical types change from $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ to $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$, $\text{SO}_4\text{-Ca}$, $\text{SO}_4\text{-Ca-Na}$ showing zoning characteristics. Carbonate, sulfate minerals and halite mineral dissolution-precipitation in this area were the dominant hydrogeochemical processes to control the groundwater chemical characteristics, accompanied by the dissolution of albite, K-feldspar and other silicate minerals. However, southern cold water is affected by a certain degree of human activity.

Key words: geothermal water; hydrogeochemical; formation mechanism; inverse geochemical modelling; geochemistry

0 引言

地热能作为可再生的新型清洁能源, 具有稳定、利用率高、安全、运行成本低等特点, 已得到了广泛的应用 (李德威和王焰新, 2015). 对地热水水化学的研究有助于识别地热水来源、地热系统中水岩相互作用及地热水运动特征等 (Han *et al.*, 2010; Petrini

et al., 2013), 可以为地热资源开发、避免地热水污染提供依据. 刘明亮 (2015) 对云南热海岩溶地热水化学、同位素进行研究, 搞清了地热水水化学及地热系统形成机制. 覃兰丽 (2008) 对关中盆地岩溶地下热水水化学类型、离子分布特征进行分析, 并利用质量平衡模拟其水化学形成作用, 认为其水化学特征受到了岩盐、钠长石溶解及高岭石、玉髓的沉淀

基金项目: 山东地矿重大科技攻关项目 (No. 2012-045); 国家自然科学基金项目 (No. 41472216).

作者简介: 李常锁 (1976—), 男, 研究员, 主要从事水工环地质及地热地质研究工作. ORCID: 0000-0001-5074-7645. E-mail: lies120@163.com

* **通讯作者:** 武显仓, E-mail: wuxiancang@outlook.com

引用格式: 李常锁, 武显仓, 孙斌, 等, 2018. 济南北部地热水水化学特征及其形成机理. 地球科学, 43 (Suppl. 1): 313–325.

的影响. Marques *et al.* (2013) 利用对水化学及同位素特征的研究, 分析了葡萄牙中部碳酸盐含水层地热水补给、径流特征及水岩相互作用. 除了碳酸盐岩溶热储外, 国内外大量学者也对不同地区的地热水水化学特征及成因做了分析 (Fritz *et al.*, 2010; 王茜, 2012; Ayling and Moore, 2013; 郭静等, 2016), 加深了对地热水的形成演化机理的认识.

济南北部地热田 (济北地热田) 地热资源类型属于层状裂隙岩溶型, 具有良好的开发利用前景 (李常锁等, 2008). 而前人对济北地热田的研究多集中于地热地质特征、地热水的补给来源、循环特征等问题, 认为济北地热水的形成受控于地质构造、岩浆活动等, 其来源主要为南部山区大气降水, 并通过深层径流进行补给 (Kang *et al.*, 2011; 张保建, 2011; Wang

et al., 2015, 2016). 而目前针对于本区地热水水化学特征的形成及演化研究却鲜有报道, 这也限制了济北地热田的开发.

本文在系统研究区域地热地质条件的基础上, 综合运用 Piper 三线图、相关性分析、离子比值法、矿物饱和指数法及反向地球化学模拟等手段, 对济北地热田地热水的水化学特征及形成机理进行探讨, 重点研究地下水运移过程中所发生的水-岩作用, 以期在地热资源的合理开发利用提供依据.

1 研究区概况

济北地热田位于济南北部, 地跨济阳县、齐河县以及济南市部分区域 (图1). 地热田北部以齐广断裂为界, 西部边界为庙廓-焦斌断层, 东部以鸡山断



图 1 研究区位置及所在区域水文地质图、水样点分布

Fig.1 Location and geological map of the study area and locations of water samples

层为界,南部主要以热水温度大于 30~40 °C 界线为界. 地热田东、西边界均为阻水断层,南边界为冷、热水界线,北边界齐广断裂是鲁西地块与济阳拗陷区的分划性断裂,两侧地层分布及厚度差异较大.

本区属于山前冲洪积倾斜平原与黄河冲积平原的结合地带,地形南高北低(孙斌和彭玉明, 2014),西高东低. 济南以北的齐河—广饶隐伏大断裂控制了济南地区的构造格局. 齐广断裂以南主要发育两组断裂,一组呈 NNE 向,一组呈 NNW 向,均归属于鲁西

系外旋回层的伴生构造. 济南地区处于鲁中南台背斜的北部,泰山隆起的北翼. 泰山隆起最高处分布太古界变质岩,其北翼分布古生界寒武系、奥陶系、石炭系、二叠系地层(图2),其中寒武系地层倾向为北西 30°~60°,倾角为 4°~25°,奥陶系地层向北倾斜,倾角较为平缓,本区地层构成总体向北缓倾斜的大型单斜构造. 济南岩浆岩体以南基岩大面积裸露,以北石炭、二叠、白垩系砂、页岩分布区相对下降,隐伏于新近系、第四系之下,地形过渡为山前平原(图3).



图 2 济南地区地层柱状图

Fig.2 Stratigraphic column of Ji'nan

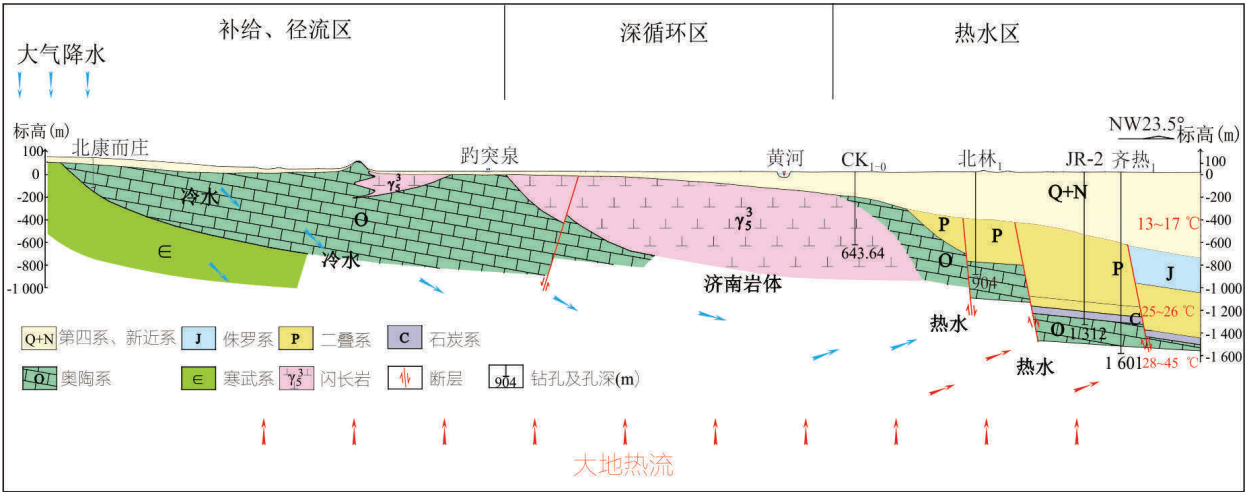


图 3 济南地区地质剖面示意图
Fig.3 Geologic generalized section of Ji'nan

根据含水层的岩性组合特征及地下水的赋存条件、富水程度，将研究区含水岩组可划分为 5 大类（图 1），即：（1）松散岩类孔隙水含水岩组，主要由第四系、新近系松散沉积为主；（2）碎屑岩类裂隙水含水岩组，主要由石炭二叠系地层组成，岩性以砂岩、页岩为主，夹薄层灰岩；（3）碳酸盐岩裂隙-岩溶含水岩组，主要由寒武系九龙群中统张夏组、上统三山子组和奥陶系含水层组成，岩性主要为灰岩、白云岩等；（4）碎屑岩夹碳酸岩岩溶-裂隙含水岩组，由寒武系下统朱砂洞组、李官组、馒头组、上统炒米店和崮山组灰岩组成，此含水岩组灰岩多为薄层，岩溶不发育，故也列入裂隙水含水岩层（组）内；（5）块状岩类含水岩组，主要由变质岩及岩浆岩组成，岩性主要为花岗片麻岩、板岩以及辉长岩、闪长岩等。

济北地热田盖层为新生界第四系和新近系、古生界二叠系和石炭系，热储为奥陶系中、下统灰岩，正常的大地热流为其主要热源。济南岩体的存在阻挡了南部大量冷水的向北径流，同时迫使南部一部分岩溶水向地下深处循环，起到增温和保温的作用，岩体内部深大断裂形成了地热水与深部热源沟通的通道（图 3，剖面位置如图 1 所示）。奥陶系灰岩岩溶水水温为 28~45℃，二叠系、石炭系碎屑岩类裂隙水水温为 25~26℃，第四系、新近系松散岩类孔隙水为 13~17℃。

区内奥陶系石灰岩含水岩层为最佳层状热储，其埋藏深度总体由南而北逐渐增大，至齐广断裂埋深可达 3 000 m 左右，东部受断裂控制埋深差别较大。石灰岩段上部岩溶较为发育，富水性强，向下发育程

度逐渐变弱，富水性也相对变弱，地下水总体流向由南向北径流。

2 样品采集与测试

本次研究的采样工作主要集中在 2013 年 2—4 月，共采集地热水水样 13 组，泉水水样 2 组，南部山区岩溶地下水水样 1 组，采样点分布图如图 1 所示。水样分析项目包括温度、pH、TDS、K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、HCO₃⁻、SO₄²⁻、Cl⁻ 离子等，样品的测试分析工作委托山东省地质环境监测总站实验室和国土资源部济南矿产资源监督检测中心完成。根据水样点的分布及岩溶水水动力特征，将本次水样分为东部、黄河以北、西部及南部冷水 4 类。其中南部冷水为地下水的补给及排泄区，是北部地热田的主要补给区域；西部地热水位于济南岩体以下，处于地下水循环的上游区域；黄河以北为济北地热田地热井主要分布区域，接受南部冷水的深循环补给；东部地热水也主要接受南部冷水的补给，此处水循环条件较为封闭。水样检测结果如表 1。

3 地热水水化学特征

3.1 水化学类型特征

由 Piper 三线图可以看出，地下水水化学类型表现出明显的地域特征（图 4）。

南部冷水：主要是地热田以南奥陶系岩溶水及泉水，水化学类型主要为 HCO₃-Ca 型。TDS 含量在 366~522 mg/L，阳离子以 Ca²⁺ 为主，含量约为

表 1 水样分析结果统计表 (mg/L)
Table 1 Hydrochemical analysis data of groundwater (mg/L)

位置	编号	井深 (m)	取水层位	pH	温度 (°C)	TDS	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	离子平衡检验
东部	YK3	770.41	O	7.4	39	6 528.36	33.33	1 166.67	834.15	140.18	1 961.17	2 261.54	106.60	0.41%
	钢热 1	814.00	O	7.2	43	6 771.55	69.44	1 250.00	790.97	155.42	2 310.13	2 049.94	114.81	-0.47%
	桃 1	572.43	O	7.4	33	3 194.44	25.00	433.33	457.79	96.47	775.16	1 171.39	208.74	0.75%
	桃 3	782.77	O	7.2	38	5 035.19	34.72	714.29	705.24	140.42	1 330.31	1 923.04	161.77	-0.80%
	DR2	576.90	O	7.6	33.5	1 950.59	16.61	250.00	284.57	65.39	452.82	634.51	224.39	2.18%
黄河以北	CK1-0	643.64	O	7.7	38	777.34	4.73	53.33	109.55	32.30	39.51	269.93	244.69	-0.65%
	JR-1	1 800.56	O	7.4	56	3 537.56	28.00	350.00	556.77	121.89	274.90	2 006.20	166.30	1.57%
	北林 1	904.95	O	7.6	43.2	3 167.36	18.23	200.00	569.14	108.26	241.76	1 815.66	185.25	-1.09%
	JR-2	1 312.34	O	7.11	43	3 369.00	18.43	135.75	653.42	141.78	122.91	2 094.49	178.03	0.84%
	BK1	419.10	O	7.65	33	2 421.03	14.50	125.90	437.35	107.42	169.57	1 410.81	178.20	-0.58%
	齐热 1	1 601.57	O	7.1	57	3 424.56	23.00	245.00	598.60	128.71	342.10	1 905.94	154.10	0.03%
西部	淡热 1	770.68	辉长岩	8.2	25.2	516.99	3.13	73.33	35.35	18.22	35.82	158.63	146.12	-1.17%
	济淡 1	1 002.60	O	7.8	27.5	452.00	2.75	16.67	60.98	21.97	17.91	43.93	268.75	-1.31%
南部冷水	南康	—	O	7.94	14	366.22	0.609 3	4.499	97.77	15.61	12.70	81.56	259.34	0.73%
	黑虎泉	—		7.7	15	521.60	1.045	25.73	118.9	21.09	55.61	94.91	299.00	2.33%
	趵突泉	—		7.23	16	421.89	1.165	18.11	103.4	18.09	38.83	71.74	262.39	4.21%

注:表中取水层位 O 表示奥陶系灰岩;离子平衡检验采用公式 $\frac{\sum \text{阳离子毫克当量数} - \sum \text{阴离子毫克当量数}}{\sum \text{阳离子毫克当量数} + \sum \text{阴离子毫克当量数}} \times 100\%$ 计算,计算结果介于 $-5\% \sim 5\%$,则可认为结果准确.

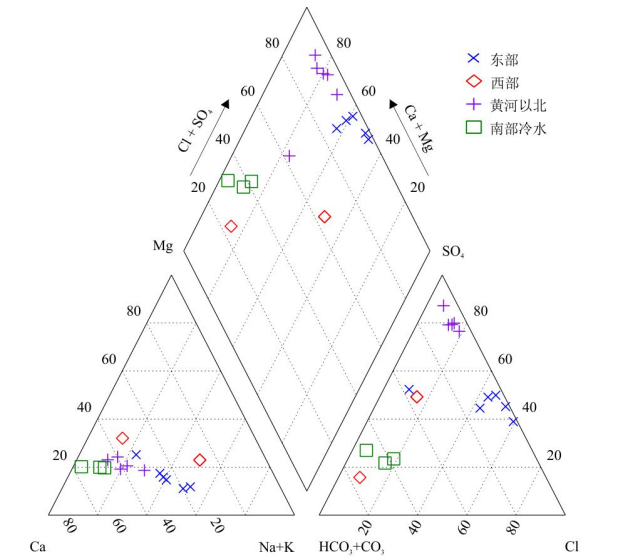


图 4 水化学 Piper 三线图

Fig.4 Piper's trilinear diagram

97~119 mg/L, 阴离子以 HCO_3^- 为主, 含量约为 259~300 mg/L. 南部冷水地下水水化学特征较为稳定,整体变异性不明显.

西部地热井: 主要包括淡热 1、济淡 1 两眼地热井, 这两点水质差别较大, 在 Piper 三线图上分布较为分散. 其中,淡热 1 水化学类型为 $\text{SO}_4 \cdot \text{HCO}_3 \cdot \text{Na} \cdot \text{Ca}$ 型, 济淡 1 为 $\text{HCO}_3 \cdot \text{Ca} \cdot \text{Mg}$ 型, 两者主要阴阳离子差别较大, 主要是因为淡热 1 深度较浅, 并未揭穿济南岩体, 而济淡 1 深度较大, 揭穿岩体, 揭露奥陶系灰岩, 取水层位的不同导致两者水质差别较大.

东部地热井: 位于桃园-坝子一带, 水化学类型主要为 $\text{SO}_4 \cdot \text{Cl} \cdot \text{Ca} \cdot \text{Na}$ 、 $\text{Cl} \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{Na} \cdot \text{Ca}$.TDS 含量在 1 950~6 528 mg/L, 阳离子主要为 Ca^{2+} 、 Na^+ , 含量分别为 284~834 mg/L、250~1 166 mg/L, 阴离子以

SO_4^{2-} 、 Cl^- 为主, 离子含量分别为 634~2 261 mg/L、452~1 961 mg/L. 东部地热水水化学特征差别较大, TDS 含量最大相差约为 3.4 倍, 主要阴阳离子的差别也都在 3~4 倍, 整体水化学特征变异性较大, 推测造成这种情况的主要原因是东部所处水文地球化学环境较为封闭, 地下水径流缓慢, 不同深度处地下水混合作用不明显, 下文将做进一步的讨论.

黄河以北地热井: 位于济北地热田黄河以北部分, 水化学类型以 $\text{SO}_4 \cdot \text{Ca}$ 、 $\text{SO}_4 \cdot \text{Ca} \cdot \text{Na}$ 型为主. 其中 CK1-0 水化学类型为 $\text{SO}_4 \cdot \text{HCO}_3 \cdot \text{Ca}$ 型, 在 Piper 三线图中分布位置与其他水样点差别较大, 主要是因为该地热井未揭穿济南岩体, 而其他地热井取水层位均为奥陶系灰岩, 取水层位的不同造成水质差别较大. 黄河以北地热水中 TDS 含量为 3 167~3 537 mg/L, 阳离子以 Ca^{2+} 为主, 含量约为 437~653 mg/L, 阴离子以 SO_4^{2-} 为主, 含量约为 1 410~2 096 mg/L. 黄河以北奥陶系岩溶地热水水化学类型也比较稳定, 整体变异性不明显.

因此, 在所采集的地下水水样中, TDS 含量南部冷水 < 西部地热水 < 黄河以北地热水 < 东部地热水, 东部地热水水质差别较大, 推测由于东部地热水水文地球化学环境相对封闭, 地下水径流缓慢.

3.2 主要离子空间分布特征

常量离子组分变化趋势主要取决于离子本身性质、离子所组成的化合物的溶解度以及地下水所处含水层中矿物组分、水动力条件等因素控制的水文地球化学环境. 因此, 研究地下热水中 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 等常量离子组分的含量分布特征, 在一定程度上可以了解地热水的水化

学特征和地热水的水文地球化学环境.

(1) Cl^- 和 Na^+

地下水中氯离子的主要来源是沉积岩中岩盐和其他钠盐的溶解以及海相沉积岩中埋藏的海水,其次来自火成岩中一些含氯矿物,以及结晶格架中有分散状态分布的氯的硅酸盐的风化和分解. 钠的所有盐类都具有较高的溶解度导致其具有很强的迁移能力,成为地热水中主要阳离子. 在低矿化相对富钙镁的地下水中,两价的钙、镁离子可从岩石和土壤中交替出一价的钠离子,促进它在地下水中的聚集. 地热流体所处水文地球化学环境越封闭,溶解的氯离子和钠离子就越多.

济北地热田奥灰热储地热流体中 Cl^- 、 Na^+ 含量分布如图5所示. 从图5中可以看出,地热田东部一带地热流体中 Cl^- 、 Na^+ 含量明显高于其他区域,说明地热田东部所处水文地球化学环境相对封闭,这也就解释了东部地热水不同水样之间 TDS 差别较大的原因. 另外,随地热井距离补给区由近到远,地下水中水-岩作用越来越充分,溶滤作用的影响也越来越大,地热流体中氯离子和钠离子呈现逐步增多的趋势.

(2) K^+

钾离子的来源以及在地下水中的分布特点,与钠相近. 它来自含钾盐类沉积岩的溶解,以及岩浆岩、变质岩中含钾矿物的风化溶解.

济北地热田奥灰热储地热流体中 K^+ 含量分布如图6所示. 距补给区从近到远,地热水溶解的 K^+ 含量逐步增多,含量从 9.4~11.88 mg/L 增加到 70.00~71.25 mg/L. 地热田东部一带 K^+ 含量要大于地热田西部,一方面是由于东部所处水文地球化学环境相对封闭;另一方面,地热田东部热储层受岩浆岩侵入影响,地热水中溶解了岩浆岩含钾矿物,造成 K^+ 含量增加.

(3) SO_4^{2-}

地下水中的硫酸根离子主要来自石膏及其他含硫酸盐沉积物的溶解和硫化矿物的氧化和分解. 济北地热田奥灰热储地热流体中 SO_4^{2-} 含量分布如图7所示. 黄河以北地热水中 SO_4^{2-} 含量随径流路径的延长呈现出增加的趋势,表明地下水中硫酸盐矿物的不断溶解.

(4) Ca^{2+} 和 Mg^{2+}

地下水中钙的主要来源是方解石、白云石和灰质胶结物及石膏的溶解,此外是火成岩,特别是基性岩中含钙矿物(钙长石等)的风化和分解.

镁的化学性质与钙相似,但其迁移性能却与钙不同. 镁的主要来源是地下水对白云石、菱镁矿和富镁的基性、超基性岩的溶解. 影响地下水中镁含量的因素,除物质来源外,主要是与地下水温度有关的阳离子交替吸附作用和白云岩化作用. 在一定温度下,随着温度的升高,阳离子交换结果使地下水中相对贫镁而富钠和钙. 白云岩化作用能使水中 Mg^{2+} 减少.

济南北部地热水中 Ca^{2+} 含量在 53.81~605.5 mg/L, Mg^{2+} 含量在 14.07~138.1 mg/L (图8),当地热水 TDS 低于 4 000 mg/L 时,地热水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量与 TDS 呈显著正相关关系,而当 TDS 高于 4 000 mg/L 时,地热水中 Ca^{2+} 含量增速减缓, Mg^{2+} 含量基本保持稳定,表明此时地热水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 已经趋于饱和. 在下文表3中, TDS 含量超过 4 000 mg/L 的 YK3、钢热、桃 3 三个水样中方解石、白云石、石膏矿物的饱和指数均大于或者接近 0,说明此 3 种矿物溶解已接近饱和或者已经过饱和,也就进一步证明了当 TDS 高于 4 000 mg/L 时, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 已经趋于饱和.

3.3 水化学组分相关性分析

利用 SPSS 软件中加权线性回归模型 (Verma, 2012) 对所采集水样中主要水化学指标进行相关性分析,相关性分析结果显示,所得显著性水平均小于 0.05,可认为加权回归模型有效,所得各指标的相关系数如表2所示.

从表2中可以看出 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 及 SO_4^{2-} 与温度的相关系数均 ≥ 0.750 ,表现出明显的正相关关系,表明随着温度的升高地下水中石膏、白云石等矿物的溶解增加. 地下水中除 HCO_3^- 外,其他主要离子与 TDS 含量均表现出明显的正相关关系,表明它们之间可能有相同的来源. 研究发现,济北奥陶系灰岩热储中碳酸盐岩类岩石矿物以方解石、白云石为主,并伴生有石膏、岩盐、长石 (万利勤, 2008; 张保建, 2011) 等矿物,由此初步推断方解石、白云石等碳酸盐矿物、石膏等硫酸盐矿物、长石等铝硅酸盐溶解是本区地热水水体中主要离子来源.

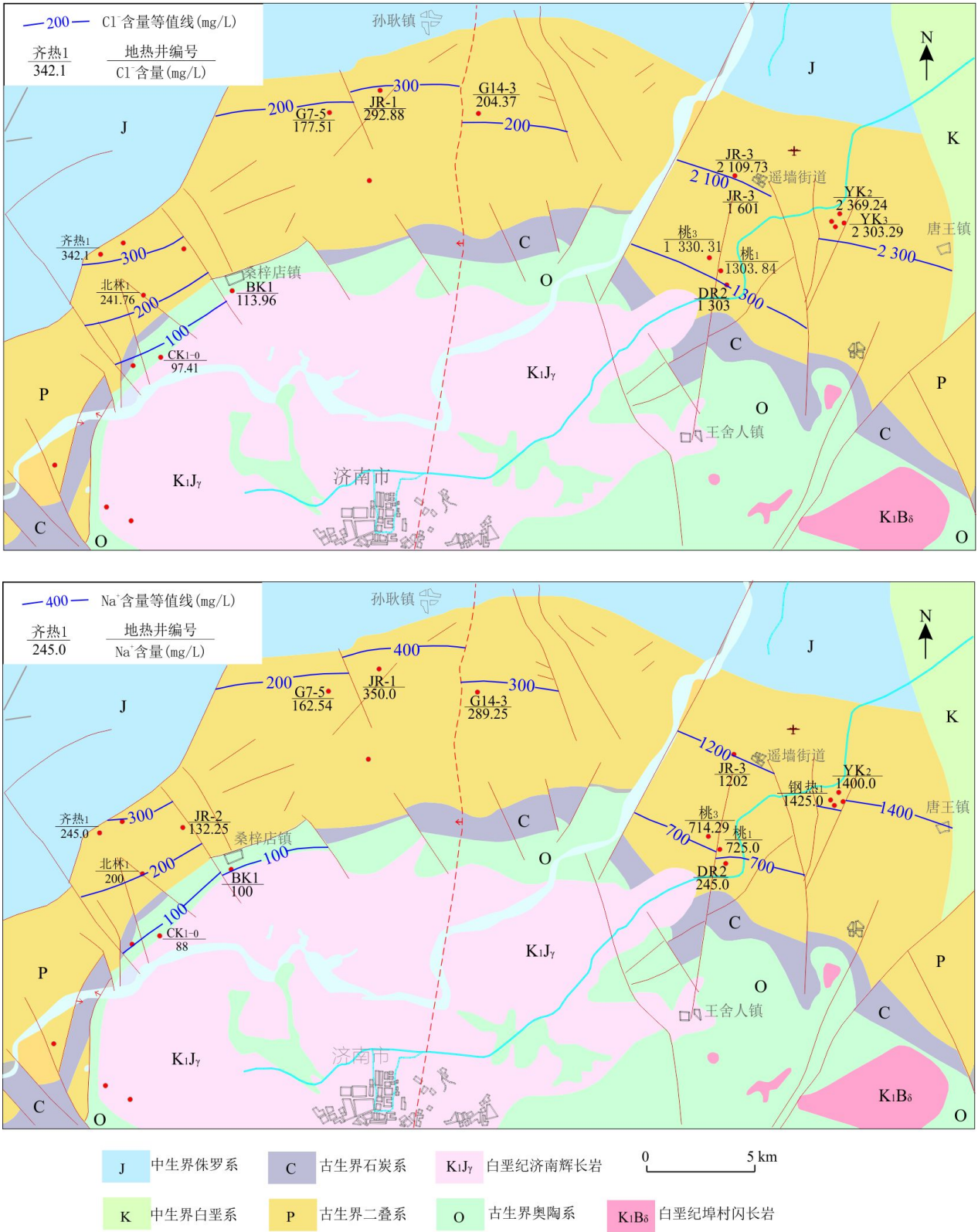


图 5 济南北部地热水 Cl^- 、 Na^+ 含量分布

Fig.5 Spatial distribution of Cl^- and Na^+ in geothermal water in northern Ji'nan

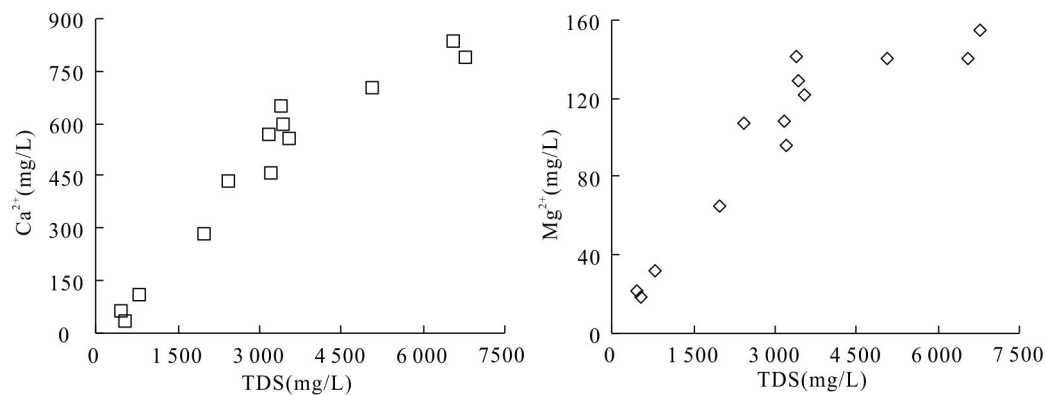


图 8 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量与 TDS 关系散点图

Fig.8 Scatter plot of Ca^{2+} and Mg^{2+} versus TDS

表 2 水化学指标相关系数矩阵

Table 2 Correlation matrices of hydrochemical parameters									
	温度	TDS	K^{+}	Na^{+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^{-}	SO_4^{2-}	HCO_3^{-}
温度	1.000								
TDS	0.773	1.000							
K^{+}	0.762	0.942	1.000						
Na^{+}	0.625	0.969	0.900	1.000					
Ca^{2+}	0.796	0.968	0.865	0.715	1.000				
Mg^{2+}	0.868	0.952	0.977	0.794	0.985	1.000			
Cl^{-}	0.561	0.939	0.758	0.988	0.812	0.778	1.000		
SO_4^{2-}	0.812	0.914	0.851	0.825	0.982	0.989	0.745	1.000	
HCO_3^{-}	-0.764	-0.843	-0.799	-0.712	-0.828	-0.849	-0.628	-0.857	1.000

4 地热水水化学特征形成机理

4.1 离子比值相关关系

$$\gamma(\text{HCO}_3^{-} + \text{SO}_4^{2-}) / \gamma(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$$

若深层地下水中 HCO_3^{-} 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 全部来自石膏及碳酸盐矿物溶解作用，在 $\text{HCO}_3^{-} + \text{SO}_4^{2-}$ 与 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 浓度相关图上样点将沿着 1:1 线分布（Rao, 2002; 赵琪, 2016）。由图9可以看出，本次采集地下水样点均沿 $\gamma(\text{HCO}_3^{-} + \text{SO}_4^{2-}) / \gamma(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) = 1:1$ 线分布，说明本区地下水中 HCO_3^{-} 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 主要来自石膏及碳酸盐矿物溶解作用。值得注意的是，在碳酸盐岩分布区，地下水中水化学类型表现出明显的分带特征（胡宽榕和曹玉清, 1993），为进一步研究本区地下热水水化学演化特征，本文对 $\gamma\text{HCO}_3^{-} / \gamma\text{Ca}^{2+}$ 及 $\gamma\text{SO}_4^{2-} / \gamma\text{Ca}^{2+}$ 比值进行研究。

由图10可以看出，南部冷水中 γHCO_3^{-} 与 γCa^{2+} 、 γMg^{2+} 呈现出明显的正相关关系，相关系数分别为 0.964、0.849，而在 γSO_4^{2-} 与 γCa^{2+} 相关关系图中，南部冷水点明显落于 1:1 线下方，表明了南部冷水中 HCO_3^{-} 与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 主要来源于碳酸盐矿物的溶解，石膏溶解对于水化学成分的影响不明显。而随着

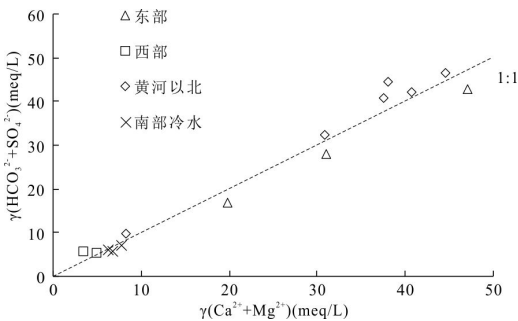


图 9 $\gamma(\text{HCO}_3^{-} + \text{SO}_4^{2-})$ 与 $\gamma(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ 相关关系图

Fig.9 $\gamma(\text{HCO}_3^{-} + \text{SO}_4^{2-})$ versus $\gamma(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ in cold and geothermal groundwater

水流路径的延长,地热水中 γHCO_3^{-} 与 γCa^{2+} 、 Mg^{2+} 呈现出明显的负相关趋势，在 γSO_4^{2-} 与 γCa^{2+} 相关关系图中地热水点明显沿 1:1 线分布,体现出地下水中碳酸盐矿物的沉淀及硫酸盐矿物的溶解.即在地下水由南向北的运移过程中,主导地下水中 HCO_3^{-} 、 SO_4^{2-} 与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量的作用首先以碳酸盐的溶解为主，而随着硫酸盐矿物的不断溶解及碳酸盐矿物溶解的饱和，其主导作用逐渐演变为碳酸盐沉淀及硫酸盐溶解作用.图8中，在 TDS 含量达到 4 000 mg/L 后， Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量逐渐趋于饱和也证明了这一点.

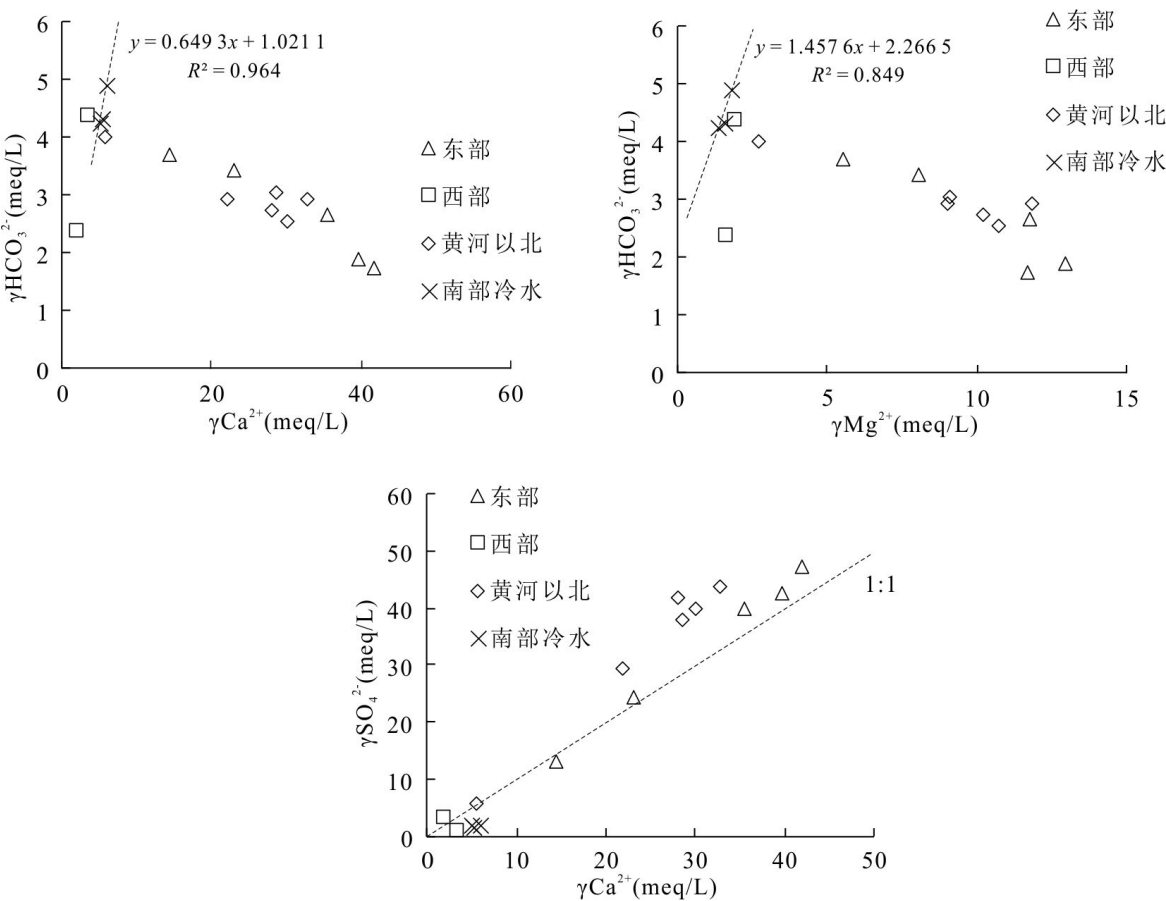


图 10 γHCO_3^{2-} 与 γCa^{2+} 、 γMg^{2+} 及 γSO_4^{2-} 与 γCa^{2+} 相关关系图
Fig.10 Scatter plot of γHCO_3^{2-} versus γCa^{2+} and γMg^{2+} , γSO_4^{2-} versus γCa^{2+}

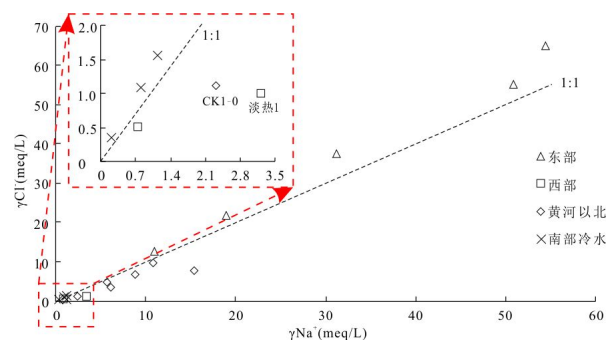


图 11 γCl^- 与 γNa^+ 值相关关系图
Fig.11 Scatter plot of γCl^- versus γNa^+

$\gamma\text{Cl}^-/\gamma\text{Na}^+$

通过 $\gamma\text{Cl}^-/\gamma\text{Na}^+$ 值相关性分析可以帮助识别盐分来源，当二者比值为 1:1 时可以认为来源于岩盐溶解：

$$\text{NaCl(岩盐)} = \text{Na}^+ + \text{Cl}^- \tag{1}$$

由图11可以看出,地下水样点主要沿 1:1 线分布,说明地下水中 Cl^- 、 Na^+ 主要来源于岩盐溶解.而南部冷水中 Cl^- 含量要略高于 Na^+ , 主要是因为南部冷水埋藏深度较浅,水质受到人类活动的污染所致

(王大纯等, 1980). 薄克庭和蔡有兄 (2016) 通过对比不同时期济南地区地下水水质资料发现, 济南大部分地区地下水中 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 含量增加明显, 也反映了人类活动污染的影响. CK1-0、淡热 1 两个样点明显偏离 1:1 线, 分布于右下方 Na^+ 含量明显偏高, 推测可能是因为这两口地热井并未穿透济南岩体, 而济南岩体主要为基性辉长岩 (赵海玲等, 1998), 其中的含钠长石溶解造成 CK1-0、淡热 1 地热水水样中 Na^+ 含量偏高.

4.2 矿物溶解平衡

为进一步验证地热水中所发生的矿物溶解、沉淀作用, 对矿物相平衡溶解—沉淀平衡状态进行计算, 得出了水样中各种矿物的饱和指数 (SI). SI 定义如下：

$$SI = \lg \frac{IAP}{K_T} \tag{2}$$

式中： IAP . 水溶液中组成某矿物的阴、阳离子活度之积； K_T . 矿物在测定温度条件下热力学平衡常数. 当地下水中某种矿物的 $SI > 0$ 时, 说明该矿物在地下水中处于过饱和状态； $SI < 0$ 时该矿物在地下水中处于

非饱和状态; $SI = 0$ 时,该矿物处于平衡状态 (郎旭娟等, 2016)。

由表3可以看出,所采集样品中硫酸盐矿物 (包括石膏、硬石膏)、岩盐均处于未饱和状态,但其 SI 值由南部冷水向北部地热水有升高的趋势,也表明了硫酸盐矿物及岩盐的溶解;碳酸盐矿物 (包括文石、方解石、白云石) 在南部冷水及西部地热水中处于未饱和状态,而在黄河以北及东部地热水中处于过饱和状态,进一步证明了在地下水由南向北的运移过程中,碳酸盐矿物由未饱和的溶解状态逐渐过渡到饱和的沉淀状态。

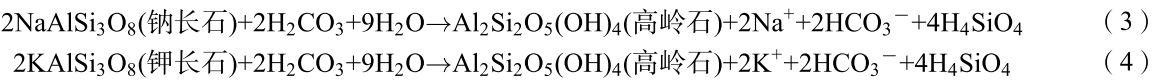
4.3 反向地球化学模拟

基于已有的水化学数据,反向水文地球化学模拟可用于确定地下水系统中发生的水-岩反应,并解决地下水流场中的地球化学演化路径问题 (Hidalgo and Cruz-Sanjulián, 2001; Fu *et al.*, 2014)。PHREEQC 是具有反向地球化学模拟功能的水文地球化学模拟

软件的典型代表 (郭清海和王焰新, 2014)。因此,本文利用 PHREEQC 软件对本区地下水中水-岩反应进行模拟。基于本区水文地质条件,本文选取一条地下水径流路径进行模拟,该路径流经地下水水样为南康 → 黑虎泉 → 北林 1 → 齐热 1 (图1)。

如前文所述,碳酸盐矿物、硫酸盐矿物、岩盐的溶解与沉淀是控制本区地下水水化学演化的重要因素。因此,所建立的水文地球化学模型需要包含碳酸盐矿物、硫酸盐矿物及岩盐。另外,本区灰岩中伴生钾长石、钠长石等硅酸盐矿物也被列入到模型中。由于碳酸盐矿物的溶解需要 CO_2 的参加,因此模型中加入 $CO_2(g)$ 。硅酸盐矿物的非全等溶解会产生高岭石,因此在模型中加入高岭石 (Rajmohan and Elango, 2004; Sung *et al.*, 2012)。

反向地球化学模型中选择的全部矿物相及其沿水流路径的反应量计算结果见表4。



在南部冷水中,地下水靠近补给区,埋藏较浅,岩溶裂隙较发育,地下水径流较快,因而自南康到黑虎泉,水化学成分变化不大,各类矿物溶解量均不超过

1 mmol/kg H_2O ,同时由于受到人类活动的污染,也有 0.287 mmol/kg H_2O 的 Cl^- 溶解到水中。

由黑虎泉到北林 1,由于上覆岩体的阻挡,地下

表 3 主要矿物相饱和指数统计表
Table 3 The SI of the main minerals

位置	编号	硬石膏	文石	方解石	白云石	石膏	岩盐
南部冷水	南康	-1.811	-0.404	-0.252	-1.109	-1.561	-8.798
	黑虎泉	-1.716	-0.271	-0.119	-0.781	-1.467	-7.413
	趵突泉	-1.861	-0.350	-0.200	-0.931	-1.614	-7.717
西部	淡热 1	-1.932	-0.941	-0.797	-1.539	-1.713	-7.162
	济淡 1	-2.231	-0.370	-0.228	-0.523	-2.021	-8.107
黄河以北	北林 1	-0.191	0.238	0.370	0.445	-0.073	-6.046
	JR-2	-0.081	0.314	0.437	0.624	-0.064	-5.783
	BK1	-0.112	0.256	0.388	0.535	0.008	-6.512
	齐热 1	-0.396	0.029	0.168	0.119	-0.213	-6.361
	CK1-0	-0.061	0.336	0.459	0.660	-0.052	-5.842
	JR-1	-1.301	-0.124	0.011	-0.063	-1.147	-7.309
东部	YK3	-0.127	0.024	0.158	-0.025	0.018	-4.413
	钢热 1	-0.169	0.090	0.222	0.189	-0.050	-4.323
	桃 1	-0.483	0.115	0.253	0.235	-0.301	-5.180
	桃 3	-0.207	0.162	0.297	0.321	-0.055	-4.773
	DR2	-0.796	0.048	0.185	0.146	-0.617	-5.621

表 4 反向地球化学模型模拟结果
Table 4 The results of the Inverse geochemical model

路径	方解石	白云石	石膏	岩盐	钾长石	钠长石	高岭石	石英	$CO_2(g)$	Cl^-
南康 → 黑虎泉	0.075	0.226	0.189	0.924	0.011	0.000	-0.006	-0.021	0.247	0.287
黑虎泉 → 北林 1	-9.472	3.599	17.220	5.272	0.441	2.128	-1.284	-5.137	0.000	
北林 1 → 齐热 1	-1.636	0.660	0.949	2.670	0.123	0.000	-0.061	-0.245	0.000	

注:单位为 mmol/kg H_2O ,正值与负值分别代表溶解量与沉淀量。

水埋藏深度增加,径流滞缓,水—岩作用明显增强,各类矿物的溶解量也明显增加.在此路径中,石膏一直处于非饱和状态,导致石膏的大量溶解, Ca^{2+} 离子浓度升高;而石膏的溶解度远大于方解石,抑制了方解石的溶解并进一步导致方解石沉淀.白云石也是由非饱和状态到饱和状态,发生了一定的溶解作用.同时,由于地下水埋藏深度的增加,地下水处于封闭环境, $\text{CO}_2(\text{g})$ 、 Cl^- 不再参与反应.

由北林 1 到齐热 1,地下水埋深进一步加大,径流滞缓,由于该路径相对较短,水—岩作用与上一路径相比明显减弱,但总体反应类型基本一致.

5 结论

(1) 由南部冷水到北部地热水,地下水水化学类型表现出明显的分带特征,具体表现为由 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ 型向 $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$ 型,然后进一步演化为 $\text{SO}_4\text{-Ca}$ 、 $\text{SO}_4\text{-Ca-Na}$ 型水,TDS 含量也逐渐升高;东部地热水由于其水文地球化学环境相对封闭,径流滞缓,主要为 $\text{SO}_4\text{-Cl-Ca-Na}$ 、 $\text{Cl-SO}_4\text{-Na-Ca}$ 型水,其 TDS 含量要明显大于其他区域地下水;

(2) 主要离子含量空间分布特征由南向北均表现出一定的逐渐增大的趋势, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量随 TDS 含量的增高呈现出先升高后逐渐趋于饱和的趋势;地下水中除 HCO_3^- 外,其他主要离子与 TDS 含量均表现出明显的正相关关系,表明它们之间可能有相同的来源.

(3) 碳酸盐、硫酸盐矿物、岩盐是本区主要的含水层矿物,其溶解—沉淀是控制本区地下水水化学特征的重要水文地球化学过程之一.在地下水径流过程中,碳酸盐矿物水文地球化学作用由以溶解作用为主,逐渐过渡到以沉淀作用为主.南部冷水由于埋藏较浅,受到了一定程度的人类活动的影响.

(4) 利用 PHREEQC 进行的反向地球化学模拟定量计算结果与前文分析基本一致,并进一步表明了地下水中同时发生着钠长石、钾长石等硅酸盐矿物的溶解.

由于本次研究项目资金有限,还存在着采样点密度小的缺点,在以后的工作中需要补充相关工作,对济北地热田的水化学特征及其形成机理进行更加精细的研究.此外,笔者认为本次研究成果可以为地热水的人工回灌及回灌过程中的水文地球化学变化研究提供基础;同时,在地热资源开发过程中应根据

不同层位、不同区域及水质的不同对地热水的用途进行分区规划,更加合理的开采.

References

- Ayling, B., Moore, J., 2013. Fluid Geochemistry at the Raft River Geothermal Field, Idaho, USA: New Data and Hydrogeological Implications. *Geothermics*, 47: 116–126. <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2013.02.004>.
- Bo, K.T., Cai, Y.X., 2016. Evaluation on Groundwater Pollution Degree in Jinan Karst Area. *Shandong Land and Resources*, 32(3): 51–55 (in Chinese with English abstract).
- Fritz, B., Jacquot, E., Jacquemont, B., et al., 2010. Geochemical Modelling of Fluid-Rock Interactions in the Context of the Soultz-Sous-Forêts Geothermal System. *Comptes Rendus Geoscience*, 342(7/8): 653–667. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2010.02.005>.
- Fu, C.C., Zhang, W.J., Zhang, S.Y., et al., 2014. Identifying Key Hydrochemical Processes in a Confined Aquifer of an Arid Basin Using Multivariate Statistical Analysis and Inverse Modeling. *Environmental Earth Sciences*, 72(1): 299–310. <https://doi.org/10.1007/s12665-014-3290-x>.
- Guo, J., Mao, X.M., Tong, S., et al., 2016. Using Hydrochemical Geothermometers Calculate Exchange Temperature of Deep Geothermal System in West Coastal Area of Guangdong Province. *Earth Science*, 41(12): 2075–2087 (in Chinese with English abstract).
- Guo, Q., Wang, Y., 2014. Simulation of Geochemical Processes Affecting Groundwater in Quaternary Porous Aquifers of Taiyuan Basin: A Typical Cenozoic Rift Basin. *Earth Science Frontiers*, 4: 012 (in Chinese with English abstract).
- Han, D.M., Liang, X., Currell, M.J., et al., 2010. Environmental Isotopic and Hydrochemical Characteristics of Groundwater Systems in Daying and Qicun Geothermal Fields, Xinzhou Basin, Shanxi, China. *Hydrological Processes*, 24(22): 3157–3176. <https://doi.org/10.1002/hyp.7742>.
- Hidalgo, M.C., Cruz-Sanjulián, J., 2001. Groundwater Composition, Hydrochemical Evolution and Mass Transfer in a Regional Detrital Aquifer (Baza Basin, Southern Spain). *Applied Geochemistry*, 16(7/8): 745–758. [https://doi.org/10.1016/s0883-2927\(00\)00078-0](https://doi.org/10.1016/s0883-2927(00)00078-0).
- Hu, K.R., Cao, Y.Q., 1993. Study on Water Quality and Chemical Kinetics Model in Carbonate Area. *Hydrogeology and Engineering Geology*, 20(3): 8–14 (in Chinese).
- Kang, F.X., Jin, M.G., Qin, P.R., 2011. Sustainable Yield of a Karst Aquifer System: a Case Study of Jinan Springs in Northern China. *Hydrogeology Journal*, 19(4): 851–863. <https://doi.org/10.1007/s10040-011-0725-2>.
- Lang, X.J., Lin, W.J., Liu, Z.M., et al., 2016. Hydrochemical Characteristics of Geothermal Water in Guide Basin. *Earth Science*, 41(10): 1723–1734 (in Chinese with English abstract).
- Li, C.S., Yang, L., Gao, X., et al., 2008. Analysis on Geological Characteristics of Geothermal Field in North Part of Jinan City. *Shandong Land and Resources*, 24(4): 35–39 (in Chinese with English abstract).

- Li, D.W., Wang, Y.X., 2015. Major Issues of Research and Development of Hot Dry Rock Geothermal Energy. *Earth Science*, 40(11): 1858–1869 (in Chinese with English abstract).
- Liu, M., 2015. A Comparison of Geochemistry in Geothermal System with Different Heat Source(Dissertation). China University of Geosciences, Beijing (in Chinese with English abstract).
- Marques, J. M., Graça, H., Eggenkamp, H.G.M., et al., 2013. Isotopic and Hydrochemical Data as Indicators of Recharge Areas, Flow Paths and Water-Rock Interaction in the Caldas da Rainha-Quinta das Janelas Thermomineral Carbonate Rock Aquifer (Central Portugal). *Journal of Hydrology*, 476: 302–313. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2012.10.047>.
- Petrini, R., Italiano, F., Ponton, M., et al., 2013. Geochemistry and Isotope Geochemistry of the Monfalcone Thermal Waters (Northern Italy): Inference on the Deep Geothermal Reservoir. *Hydrogeology Journal*, 21(6): 1275–1287. <https://doi.org/10.1007/s10040-013-1007-y>.
- Qin, L.L., 2008. Study on Chemical Characteristics and Formation Mechanism of Geothermal Water in Guanzhong Basin (Dissertation). Chang'an University, Xi'an (in Chinese with English abstract).
- Rajmohan, N., Elango, L., 2004. Identification and Evolution of Hydrogeochemical Processes in the Groundwater Environment in an Area of the Palar and Cheyyar River Basins, Southern India. *Environmental Geology*, 1(1): 1–1. <https://doi.org/10.1007/s00254-004-1012-5>.
- Rao, N.S., 2002. Geochemistry of Groundwater in Parts of Guntur District, Andhra Pradesh, India. *Environmental Geology*, 41(5): 552–562. <https://doi.org/10.1007/s002540100431>.
- Sun, B., Peng, Y.M., 2014. Boundary Condition, Water Cycle and Water Environment Changes in the Jinan Spring Region. *Carso-logica Sinica* 33(3): 272–279 (in Chinese with English abstract).
- Sung, K.Y., Yun, S.T., Park, M.E., et al., 2012. Reaction Path Modeling of Hydrogeochemical Evolution of Groundwater in Granitic Bedrocks, South Korea. *Journal of Geochemical Exploration*, 118: 90–97. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2012.05.004>.
- Verma, S.P., 2012. Geoquimiometría. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 29(1): 276–298.
- Wang, D.C., Zhang, R.Q., Shi, Y.H., 1980. General Hydrogeology. Geological Publishing House, Beijing (in Chinese).
- Wang, J., Jin, M., Jia, B., et al., 2015. Hydrochemical Characteristics and Geothermometry Applications of Thermal Groundwater in Northern Jinan, Shandong, China. *Geothermics*, 57, 185–195.
- Wang, J., Jin, M., Lu, G., et al., 2016. Investigation of Discharge-Area Groundwaters for Recharge Source Characterization on Different Scales: the Case of Jinan in Northern China. *Hydrogeology Journal*, 24(7): 1723–1737.
- Wang, L., 2008. Trace Study on Karst Groundwater in Jinan Spring Area(Dissertation). China University of Geosciences, Beijing (in Chinese with English abstract).
- Wang, X., 2012. Hydrogeochemical Characteristics and Formation Mode of the Five Thermal Springs in Lushan County, Henan (Dissertation). China University of Geosciences, Wuhan (in Chinese with English abstract).
- Zhao, H.L., Deng, J.F., He, H.Y., et al., 1998. Petrological Record of Orogenic Belt Crust Thickening: A Discussion on Jinan Gabbro and Its Xenolith. *Earth Sci. Front.*, 5(4), 251–256(in Chinese with English abstract).
- Zhao, Q., 2016. Groundwater Recharge, Discharge, Runoff Conditions and Chemical Constituents Formation Mechanism in the Coastal Plain, Downstream of Yangtze River (Dissertation). Jilin University, Changchun (in Chinese with English abstract).
- Zhang, B.J., 2011. Hydrochemical Characteristics and Formation Conditions of the Geothermal Water in Northwestern Shandong Province(Dissertation). China University of Geosciences, Beijing (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 薄克庭, 蔡有兄, 2016. 济南地区岩溶地下水污染程度评价. 山东国土资源, 32(3): 51–55.
- 郭静, 毛绪美, 童晟, 等, 2016. 水化学温度计估算粤西沿海深部地热系统热交换温度. 地球科学, 41(12): 2075–2087.
- 郭清海, 王焰新, 2014. 典型新生代断陷盆地内孔隙地下水地球化学过程及其模拟: 以山西太原盆地为例. 地学前缘, 21(4): 83–90.
- 胡宽璐, 曹玉清, 1993. 碳酸盐岩地区水质和化学动力学模型研究. 水文地质工程地质, 20(3): 8–14.
- 郎旭娟, 蔺文静, 刘志明, 等, 2016. 贵德盆地地下热水水文地球化学特征. 地球科学, 41(10): 1723–1734.
- 李常锁, 杨磊, 高卫新, 等, 2008. 济南北部地热田地热地质特征浅析. 山东国土资源, 24(4): 35–39.
- 李德威, 王焰新, 2015. 干热岩地热能研究与开发的若干重大问题. 地球科学, 40(11): 1858–1869.
- 刘明亮, 2015. 不同热源类型地热系统的地球化学对比 (硕士学位论文). 武汉: 中国地质大学.
- 覃兰丽, 2008. 关中盆地地下热水水化学特征及其形成机制研究 (硕士学位论文). 西安: 长安大学.
- 孙斌, 彭玉明, 2014. 济南泉域边界条件, 水循环特征及水环境问题. 中国岩溶, 33(3): 272–279.
- 王大纯, 张人权, 史毅红, 1980. 水文地质学基础. 北京: 地质出版社.
- 万利勤, 2008. 济南泉域岩溶地下水的示踪研究 (博士学位论文). 北京: 中国地质大学.
- 王茜, 2012. 河南鲁山县五大温泉水文地球化学特征及成因模式 (硕士学位论文). 北京: 中国地质大学 (北京).
- 张保建, 2011. 鲁西北地区地下热水的水文地球化学特征及形成条件研究 (博士学位论文). 北京: 中国地质大学.
- 赵海玲, 邓晋福, 贺怀宇, 等, 1998. 造山带陆壳增厚的一个岩石学记录. 地学前缘, 5(4), 251–256. 1.
- 赵琪, 2016. 长江下游沿海平原地下水补径排条件与水化学形成机理研究 (硕士学位论文). 长春: 吉林大学.