https://doi.org/10.3799/dqkx.2022.222



广东神灶海上温泉的流体地球化学特征及循环模式

天 娇^{1,2},李义曼^{2*},范翼帆³,周晓成¹

1. 中国地震局地震预测研究所,北京 100036

2. 中国科学院地质与地球物理研究所,页岩气与地质工程院重点实验室,北京 100029

3. 中国长江三峡集团有限公司科学技术研究院,北京100038

摘 要:广东神灶温泉出露于海水之中,揭示其流体循环机制对地热资源的可持续开发利用具有重要意义.通过采集神灶温 泉区地热水、地热气体和海水样品,测试其流体地球化学组成及主要同位素组成,得到以下认识:神灶温泉水化学类型为Cl-Na•Ca型,主要由大气降水补给;水中盐分主要来自硅酸盐矿物溶解和现代海水混入,海水混入比例为29%~32%.利用化学 温度计估算热储温度为130°C,地热水循环深度约4km.地热气体以大气起源N₂为主要组分,CO₂、CH₄为壳内有机沉积物的 热变质产物.此外,He同位素指示幔源组分占比不足5%,研究区大地热流值为67~69mW/m².综上,神灶温泉区是以壳内放 射性生热为主要热源的中温对流型地热系统.

关键词:海上温泉;温泉水化学;地热气体化学;地热流体循环模型;热储温度;地球化学。

中图分类号: P66 **文章编号:** 1000-2383(2023)03-894-14 **收稿日期:** 2022-04-29

Geochemical Characteristics and Circulation Conceptual Model of Geothermal Fluid in the Shenzao Coastal Hot Springs in Guangdong Province

Tian Jiao^{1,2}, Li Yiman^{2*}, Fan Yifan³, Zhou Xiaocheng¹

- 1. Institute of Earthquake Forecasting, China Earthquake Administration, Beijing 100036, China
- 2. Key Laboratory of Shale Gas and Geoengineering, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China
- 3. Institute of Science and Technology, China Three Gorges Corporation, Beijing 100038, China

Abstract: Shenzao hot springs are exposed in seawater and it is significant to reveal the circulation mechanism of geothermal fluids for the sustainable development and utilization of geothermal resources. By collecting samples of geothermal water, geothermal gas and the seawater, and testing the chemical and isotopic compositions of the samples, this study draws the following conclusions: the hot spring water is of Cl-Na•Ca type, recharged by the precipitation; the dissolved constituents are mainly derived from the dissolution of silicates and mixture with the seawater, with a mixing ratio of 29% - 32%. According to the hydrochemical geothermometers, the reservoir temperature is 130 °C, implying a circulation depth of 4 km. The atmospheric-derived N₂ is the dominant component in geothermal gas and the CO₂, CH₄ are thermogenic products of the crustal organic sediments. In addition, the helium isotopic compositions suggest that the mantle contribution is less than 5% and the local heat flow value is about 67-69

引用格式:天娇,李义曼,范翼帆,周晓成,2023.广东神灶海上温泉的流体地球化学特征及循环模式.地球科学,48(3):894-907.

Citation: Tian Jiao, Li Yiman, Fan Yifan, Zhou Xiaocheng, 2023. Geochemical Characteristics and Circulation Conceptual Model of Geothermal Fluid in the Shenzao Coastal Hot Springs in Guangdong Province. *Earth Science*, 48(3):894–907.

基金项目:国家重点研发计划项目课题(No. 2019YFC0604901);国家自然科学基金项目(No. 41902252).

作者简介:天娇(1990一),女,副研究员,博士,主要从事地热地质及流体地球化学方向的研究.ORCID:0000-0003-2443-827X.

E-mail: tianjiao375@163.com

^{*} 通讯作者:李义曼, E-mail: liyiman@mail. iggcas. ac. cn

 mW/m^2 . Therefore, the Shenzao geothermal system is a medium-temperature convective system mainly heated by the crustal radiogenic heat source.

Key words: hot springs in the sea; hydrochemistry of hot spring; chemistry of geothermal gas; circulation model of geothermal fluid; reservoir temperature; geochemistry.

全球共有4大地热带,包括:大西洋中脊地热 带、东非裂谷地热带、环太平洋地热带以及地中 海一喜马拉雅地热带.受印度板块和太平洋板块 俯冲的影响,中国处于两个全球地热带上,其西 南地区的喜马拉雅地热带是地中海一喜马拉雅 地热带的一部分,东部的台湾地区地热带则属于 环太平洋地热带(图1a).同样受太平洋俯冲带的 影响,中国大陆的东南沿海地区25°C以上的温 泉超过461个(图1b),占全国温泉数量的21% (陈墨香,1992),是我国重要的中低温地热带.

温泉疗养是最为传统的中低温地热资源直接 利用形式之一,温泉旅游也成为温泉出露区所在 地的支柱经济产业之一.在海岸带附近,海水温泉 是独具特色的地热资源.基于水文地质和水文地 球化学视角,海水温泉地热流体的循环机制和地 热系统成因模式一直是重要的科学问题和研究焦 点,原因是:一方面,这类温泉常以高矿化度为主 要特征,例如山东即墨温泉水矿化度达11g/L (Hao et al., 2020), 福建漳州地热水达12 g/L(庞 忠和,1987),粤西沿海地热水达13g/L(袁建飞, 2013),且高矿化度地热水会诱发地热开发利用 过程中的设备腐蚀问题;另一方面,高浓度微量 组分(如S、Sr、Rn等)的水化学特征和临近海域 的自然风光地理优势,常被用作海水温泉的营销 卖点,而识别其化学组分的来源与流体循环模式 是科学可持续开发利用海水温泉的重要依据.

广东省江门市台山市的神灶温泉,因其地处海滩而得以成为著名的"海上温泉"(图1c,1d). 70~80°C的温泉水自滩涂涌出,且伴有气泡冒出,水温及流量受潮汐影响微弱.因此,结合区域地热地质和水文地质条件,分析包括地热水和地热气体在内的流体地球化学演化机制,将为揭示这一海上温泉的成因机制提供关键信息.

1 研究区地理条件及地质背景

广东省江门市台山市位于珠江三角洲西南部,属于亚热带海洋性季风气候,全年阳光充足,气候温和,年平均气温21.8°C.境内雨量充

沛,具有明显的季节性,年均降雨量1936mm, 降雨年内分配主要集中于4~9月.全市境内有 盆地、平原、丘陵、高山、滩涂等地貌.

台山市区内出露中一晚元古代、震旦纪、白垩 纪和第四纪地层.其中,神灶温泉出露的汶村镇地 处滨海平原,南面南海,西邻镇海湾,北倚笠帽山、 歪头山、马头山等,最高海拔624 m(图1c).研究区 内地层沉积类型以海陆交互沉积为主.岩性主要为 砂砾层、砂层、粉砂及黏土,下伏白垩世侵入岩和中 侏罗世侵入岩,岩石类型主要为花岗岩类和闪长岩 类,具体包括早白垩世二长花岗岩,晚侏罗世二长 花岗岩和中侏罗世花岗闪长岩.从区域构造背景 看,神灶温泉区位于新华夏构造带第二隆起带南部. 受西太平洋板块俯冲的影响,广东省新生代构造活 动强烈,整体受北东向主断裂和北西向次级断裂的 影响.研究区位于恩平一新丰深大断裂带的南段. 该断裂带陆区出露长约450 km,总体走向40°,宽度 约5~20 km.燕山期岩浆沿断裂发生多次侵入事件.

地球物理探测结果表明,东南沿海地区地 壳厚度在 30~32 km 左右(Zhang and Wang, 2007).自晚中生代以来处于滨太平洋构造域, 地壳发生强烈活化.据测定,台山地区地温梯 度为 27.5 °C/km,大地热流值为 82.52 mW/m² (汪啸, 2018);研究区附近平均花岗岩放射性 生热率为 2.8~4.9 μW/m³(赵平等, 1995).

2 样品采集与分析测试

2.1 样品采集方法

本文研究的地热水、地热气体和海水样品采集 于 2020年11月,采样地点位于神灶温泉区,包括4 组地热井水样品,2组地热气体样品和1组海水样 品,采样点位置分布如图1d所示.其中,地热井深度 均在100m左右.此外,收集文献中记录的神灶温泉 区水化学数据4组(Wang et al.,2018),以对比并综 合分析研究区内地热流体地球化学特征.

地热气体采用排水集气法收集于冒泡温泉.将 耐高温、耐酸碱的聚四氟乙烯漏斗连接硅胶管,硅 胶管末端连接尖口玻璃管,确保各连接处不漏气.



图1 全球地热带分布(a);中国大陆东南沿海温泉分布(b)(修改自汪集旸等,1996);神灶温泉附近地形(c);神灶温泉采样点 分布(d)

Fig.1 Distribution of global geothermal belts (a); distribution of hot springs in southeast coastal of Chinese mainland (b; modified from Wang *et al.*, 1996); topographical map of the area near the Shenzao hot spring (c); sampling sites at the Shenzao hot spring (d)

收集温泉气泡时,将上述连接装置的玻璃管端 浸于装有地热水的盆中,用地热水从漏斗一侧 匀速灌入,排出其中气泡.待漏斗中地热水处于 满溢状态时,用塑料膜迅速蒙住整个液面,同时 注意避免液面与塑料膜之间存留气泡.随后,迅 速倒转漏斗并直接覆盖温泉出气孔,继而缓慢 撤出塑料膜.待温泉中冒出的气体将漏斗、硅胶 管和玻璃管中的地热水排出后,浸于盆内的玻 璃管端会有气泡冒出.冒泡持续 3~5 分钟后, 即可用排水法将气体存于盐水玻璃瓶中.

上述地热气体采样时用 50 mL 的盐水玻璃瓶作 为样品容器,排水集气的整个过程玻璃瓶口始终保 持浸没在地热水中,直至瓶中留有少量地热水时用 胶塞封闭玻璃瓶.封闭的玻璃瓶从地热水中取出, 用铝盖压紧瓶口并倒置于盛满地热水的 500 mL 塑 料瓶中.确保塑料瓶中未残留任何气泡后,旋紧瓶 盖,以密封胶带密封塑料瓶盖.这种保存方法旨在 尽可能防止样品在运输、保存及待测过程中发生 气体渗漏,保证样品质量.同时,为防止不同测试 项目导致样品取用污染,每个采样点各采集3个 平行样品,分别用于测试气体组分、稀有气体He、 Ne同位素比值及CO₂、CH₄的碳同位素比值.

水的总溶解固体含量(TDS)、电导率(EC)、 pH、温度等参数均采用便携式多参数仪(Hach-SensIon 156)测定.碱度采用Hach数字滴定器,以 酚酞、甲基橙作酸碱指示剂,通过酸碱中和法在现 场滴定,并最终换算为重碳酸根和碳酸根浓度.用 于室内测试的水样均在现场经过0.45 μm的滤膜 过滤,装入聚乙烯瓶中.聚乙烯瓶使用前,需要用 去离子水润洗2~3遍后再经过滤的水样润洗2~ 3遍.其中,用于测试阳离子浓度、微量元素、锶 同位素的水样中均滴入2滴由优级纯HNO₃和超 纯水配制的溶液,HNO₃浓度为6 mol/L.所有装 满水样的聚乙烯瓶拧紧旋盖后,均以美国产的 Parafilm封口膜密封,防止泄露及空气污染.

2.2 样品测试方法

气体中各组分体积百分比含量测试采用美国 菲尼根玛特公司(Finnigan MAT)研制的磁质谱仪, MAT 271气体同位素质谱仪完成.电离源为电子轰 击型(EI),检测器为法拉第杯,质量范围1~ 350 amu(原子质量单位),在3个量级内灵敏度线性 小于3%,常规浓度检测范围0.0001%~100%,相 对标准偏差小于5%.气体CH4、CO2碳同位素测试 采用同为美国菲尼根公司(Finnigan)研制的 Delta VTM 型稳定同位素比值质谱仪,该仪器属于动态 真空质谱仪,是目前DELTA同位素比值质谱仪中 最灵敏的,误差限为±0.3%.碳同位素比值用相对 千分差 8表示,标准样品参照 PDB(Pee Dee Belemnite from South Carolina). 稀有气体 He、Ne 同位素 测试项目包括³He/⁴He、⁴He/²⁰Ne比值,采用英国 Nu 仪器公司制造的 Noblesse 稀有气体同位素质 谱计完成.该仪器属于静态真空质谱仪,主要针对 微量稀有气体进行分析,其要求超高真空度,一般 在 10⁻¹² mbar 量级, 对样品的纯净度要求高, 纯化 系统复杂.仪器配置了1个法拉第杯,3个电子倍 增器.电子倍增器分辨率>700,确保HD不干 扰³He.⁴He灵敏度>0.2 A/bar. 大气标准样品采集 自兰州皋兰山山顶.稀有气体同位素测试的不确 定度<10%,精度<3%.气体组分和气体碳同位 素在中国科学院西北生态环境资源研究院的稳 定同位素组成分析实验室完成,稀有气体同位素 在该单位的稀有气体同位素分析实验室完成.

水中阳离子浓度采用 ICP-AES (Icap6000, ThermoFisher Scientific)测定.水中46种微量元素 及稀土元素含量采用 ICP-MS(7500C, Agilent)测 定,质量控制采用多元素标准溶液(90243和51844, Fluka),阳离子与微量元素分析精确度小于0.5%; 阴离子采用 Ion Chromatography (Dionex ICS600, ThermoFisher Scientific)测定.氢氧稳定同位素采 用激光水同位素分析仪(L1102-I, Picarro)测定,同 位素比值D/H和¹⁸O/¹⁶O用相对千分差δ表示,即δ= (R_{Sample}/R_{Standard}-1)×1000,标准样品参照VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water). ⁸0 与 8D 的 检测精度分别为±0.1%和±1%.Sr同位素采用热 表面电离质谱仪(9444, Phoenix)测定, Sr同位素表 示方法为⁸⁷Sr/⁸⁶Sr.水化学组分、氢氧稳定同位素及 Sr同位素分析均在核工业北京地质研究院分析测 试中心完成.所有水样分析的各项指标的准确度 和精密度均符合质量要求,绝大部分阴阳离子平衡 相对误差小于10%,样品检测合格率为100%.

3 分析结果

3.1 水化学与同位素组成

神灶温泉水化学与同位素测试数据如表1和表 2所示.采样点地热水露头温度为61~80°C,近中 性,pH值7.0~7.3,地热水样品的阴阳离子电荷平 衡误差为 1.0%~3.7%. 地热水中 TDS 值在 8 110 mg/L 至 8 840 mg/L 之间,远低于海水样品 (SZ05)的 TDS 值(28 200 mg/L),也低于前述中国 东部典型海水温泉的 TDS 值, 如即墨温泉、漳州温 泉等.然而,神灶温泉的TDS值显著高于非沿海温 泉水的 TDS 值, 例如, 广东阳江新洲地热田 TDS 值 最高为3029 mg/L, Chen et al. (2016) 报道的广东 省西南部其他地区地热水 TDS 值多数低于 1000 mg/L;而中国第一个地热电站所在的广东丰 顺地热田 TDS 值仅 257 mg/L,其附近的梅州其他 地区温泉水 TDS 值也多在 200~400 mg/L 之间 (Luo et al., 2022). 如图 2 所示, 地热水化学类型属 于Cl-Na•Ca型,其中Cl浓度为4691.1~5297.3 mg/ L, Na 浓度为2 386.7~2 585.6 mg/L, Ca 浓度为 790.0~922.2 mg/L;海水则为Cl-Na型.地热水中 SiO₂含量(101.2~104.7 mg/L)远高于海水中的硅 含量(12.6 mg/L).此外,地热水中Li浓度高达 2724~2759 µg/L,Sr浓度达15594~17678 µg/L, 远高于海水的相应离子浓度(Li为328 µg/L,Sr为 5021 µg/L), 而 Br、Al、B 等则远低于海水浓度. 地 热水 δ^{18} O 值为 -6.0%~ -5.5%, δ^{2} H 值为 -36.9‰~-34.9‰,与海水同位素比值相比较贫 化;地热水中锶同位素比值(⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 为 0.712 0~ 0.7122)则略高于海水锶同位素比值(0.7100).

3.2 气体化学与同位素组成

地热水溶解气的气体组分分析结果(表3)显示,SZ01采样点的气体以N₂为主要组分,体积百分含量达94.34%,微量气体组成包括O₂、Ar、CO₂、CH₄、He和H₂等,体积百分含量分别为2.45%、1.54%、0.89%、0.31%、0.25%和0.22%.而另一个样品的组分分析结果则与空气组分相近,N₂含量为79.86%,O₂含量为19.09%,指示该采样点用于气体组分测试的样品可能在采样过程中发生了泄露或测试过程中被空气污染.但上述两个采样点用于稀有气体He、Ne同位素测试和¹³C同位素测试的样品则呈现相似比值,指示样品质量较好.SZ01和SZ04采样点的³He/⁴He比值分别为6.17×10⁻⁷和5.17×

表1 水样的基本特征、主量化学组成、同位素组成及基于SiO2浓度的海水混入比例

Table 1
 Major characteristics, chemical compositions and isotopic compositions of geothermal water samples, and the mixing ratios of seawater calculated based on the SiO₂ contents

编号	样品类 型	水温 (°C)	pН	TDS (mg/ L)	Na (mg/L)	K (mg/ L)	Mg (mg/ L)	Ca (mg/ L)	Cl (mg/L)	SO ₄ (mg/L)	HCO ₃ (mg/ L)	SiO ₂ (mg/ L)	EI (%)	水化学类 型	$\delta^{18}O(\%_0)$	δD (‰)	混合 比 (%)
SZ01	地热井	80	7.0	8 730	2 433.9	124.7	9.8	852.4	5 101.5	211.5	71.3	101.2	1.0	Cl-Na•Ca	-6.0	-36.9	0.32
SZ02	地热井	61	7.3	8 840	2 585.6	133.9	10.5	922.2	5 297.3	206.9	63.8	102.5	2.6	Cl-Na•Ca	-5.5	-34.9	0.31
SZ03	地热井	75	7.3	8 110	2 386.7	123.9	9.2	808.9	4 691.1	202.3	63.8	102.3	3.7	Cl-Na•Ca	-5.8	-35.8	0.31
SZ04	地热井	71	7.2	8 130	2 520.4	121.3	8.9	790.0	4 867.3	207.9	73.8	104.7	3.4	Cl-Na•Ca	-5.9	-35.7	0.29
SZ05	海水	26	7.8	28 200	7 594.4	272.7	831.5	350.6	13 144.0	1 821.1	635.9	12.6	0.5	Cl-Na	-5.2	-17.3	0.32

表2 水样部分微量元素、锶同位素比值、摩尔含量比值和稀土元素含量(µg/L)

Table 2 Compositions of some trace elements, molar ratios, isotopic composition of Sr and rare earth elements in water samples $(\mu g/L)$

编号	Li	В	Al	Br	Sr	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	Br/Cl	Na/	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Тb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu
								Cl									5					
SZ01	2 759	517	42.2	12 500.0	$17\ 548.2$	0.712 0	0.001 1	0.74	0.9	0.2	1.0	1.1	0.4	37.1	0.4	2.4	0.3	2.9	2.1	6.0	1.6	4.2
SZ02	2 733	479	31.6	11 944.4	$17\ 678.3$	0.712 1	0.001 0	0.75	0.2	0.1	0.6	0.3	0.4	25.0	2.7	2.4	2.4	2.9	0.6	8.0	3.5	8.3
SZ03	2 741	571	25.1	11 926.6	$15\ 594.4$	0.712 2	0.001 1	0.79	0.3	0.3	0.3	1.2	1.6	8.1	2.9	2.4	2.6	6.7	2.4	6.0	7.4	6.3
SZ04	2 724	466	20.2	11 834.9	15 679.6	0.712 2	$0.001\ 1$	0.80	0.4	0.1	0.8	0.8	3.2	16.1	3.8	3.5	1.2	7.7	3.2	4.0	5.5	25.0
SZ05	328	$2\ 675$	107.0	25 321.1	5 021.4	0.7100	0.000 9	0.74	0.4	0.1	1.4	1.1	1.6	1.6	2.5	4.7	1.0	22.1	2.4	4.0	12.6	10.4



Fig.2 Triangle plot of relative content of main cations (a) and ions (b) in water samples 文献中数据来源于 Wang *et al.*(2018)

 10^{-7} ,相当于 0.44 Ra 和 0.37 Ra (Ra 为空气 中 ³He/⁴He 比值, 1.43×10⁻⁶), ⁴He/²⁰Ne 分别为 132 和 5.8,高于空气特征值 0.318 (Sano and Wakita, 1985).SZ01 和 SZ04 的溶解气 $\delta^{13}C_{co2}$ 值分别为 -16.9% 和 -13.9%; $\delta^{13}C_{cH4}$ 值分别为 -45.3%和-42.5%.

4 讨论

4.1 地热水补给与组分来源

水同位素(δ²H、δ¹⁸O)分析是识别地热水补给来 源的有效方法.如图3所示,本研究报道的地热水同 位素和文献中收集的神灶温泉热水同位素值均位 于大气降水线附近,说明神灶温泉水受大气降水补



图中即墨海水同位素数据引自Hao et al.(2020),广东海水数据引自 Chen et al.(2016),地热水数据引自Wang et al.(2018),当地降水线 引自袁建飞(2013)

给.结合区域地形分析可知(图1c),神灶温泉三 面环山,南面朝海,故周边山地入渗的大气降水 可能是该地热系统的补给水源.同时,图3中地 热水数据点的分布位置相对降水线呈现右上倾 的趋势,因地热水在采样前未经历蒸发过程,且 正向氧漂移并不显著,因此笔者判断神灶温泉水 在出露地表前经历了与海水的混合过程.由于海 水 TDS 值较高,神灶温泉水混入海水是导致其 TDS 值高于多数非沿海地区温泉水的原因.

Na/Cl比值和Br/Cl比值可用于区分海相成因 地热水和非海相成因地热水.在本研究中,神灶温 泉的Na/Cl摩尔比值为0.7~0.8,质量比值为0.5,小 于并接近海水的相应比值(0.9和0.6);Br/Cl摩尔值 为1.0~1.1(表 2),质量比值为0.002 3~0.002 5,高 于海水的相应比值(0.9和0.001 9).这种比值特征 指示地热水中盐分来源主要为现代海水,而非海相 蒸发岩溶滤或残余古海水混入(Hao *et al.*,2020).地 下水中的Ca和Sr具有相似来源,因而常将二者一 同讨论.本研究中,地热水Ca、Sr浓度及Sr同位素 比值与海水样品的差异显著,指示地热水有海水以 外来源的特征.如图4a所示,地热水中富集Ca,其 摩尔浓度达到23 mmol/L,远高于海水中的Ca含量 (8.7 mmol/L);同时,Sr浓度在地热水和海水样品 中也呈现近3倍的差异.这种现象指示Ca、Sr元素 并非来自混入的海水,而与其储层围岩溶滤过程相 关, 地热水的⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比值与全球平均河水⁸⁷Sr/ ⁸⁶Sr比值(0.712)(Sedlacek et al., 2014)相近(图 4b),即与第四纪松散沉积物溶滤作用相关.与此 同时,已有研究多将华南地区温泉成因与遍布的花 岗岩相联系(旷健等,2020),但水中锶同位素比值 显著低于华南地区花岗岩⁸⁷Sr/⁸⁶Sr比值(0.7354) (凌洪飞等,2006),这种情况可能是由于地热水与 低锶同位素比值的海水发生了混合.因此,地热水 中的Ca、Sr可能主要来自于地热水径流过程中对 第四系沉积物和下伏中生代花岗岩的溶蚀.这一 过程可进一步通过对比地热水 Ca/Na 摩尔比和 Mg/Na 摩尔比加以验证.水中Ca/Na 摩尔比和 Mg/Na摩尔比的关系可以评估碳酸盐岩、硅酸盐矿 物、蒸发岩等不同岩性的溶蚀过程对水质的影响. 从图4c可以看出,研究区地热水位于全球平均硅酸 盐溶蚀区,表明硅酸盐矿物的非全等溶解是控制地 热水中Na、Ca和Mg元素相对含量的主要因素.

稀土元素配分模式是示踪地球化学过程的常 用工具,本文选用北美页岩(NASC)为稀土元素标 准化参照,并将稀土元素配分模式展示为如图5所 示的稀土元素含量的标准化值随原子序数的变化 曲线.值得指出的是,本文选择NASC作为标准化 参照,是因为北美页岩的标准化配分模式被人们称 为"海水型"配分模式,表现为重稀土元素相对于轻 稀土元素富集且Ce表现为显著负异常(Goldberg et al., 1963). 将本研究的水样标准化配分图与NASC 配分图对比发现,地热水样品和海水样品均呈现重 稀土元素(HREEs)富集的现象,其中地热水样品表 现出轻微的Ce负异常和显著的Eu正异常.地热水 pH值显示其水环境呈中性,此时碳酸根络合物是无 机络合态稀土元素的主要存在形式,其中富集的 HREEs 主要以 Ln(CO₃)₂⁻的形式存在(Guo et al., 2010).地热水和海水样品均呈现Ce负异常特征,这 与全球海水具有Ce负异常特征的统计现象相吻合, 指示水体经历了开放的氧化环境,导致三价Ce氧化 并沉淀析出,说明经历了深循环的地热水在与海水 混合过程中由强还原环境转变为氧化性环境.Eu的 富集则主要受控于水岩相互作用,长石类矿物,如 斜长石、钠长石等的非全等溶解过程是导致地下水 富含 Eu 的主要原因.这一原因也适用于本研究区 的地热水,因为如上述关于阳离子来源的讨论,地 热水在热储层中参与了硅酸盐矿物的非全等溶解,



图4 水中Ca-Sr浓度关系(a);水中Sr浓度与⁸⁷Sr/⁸⁶Sr比值 关系(b);水中Ca/Na摩尔比与Mg/Na摩尔比指示的 组分来源(c)

Fig.4 Plot of Ca versus Sr content in water samples (a); Sr content versus ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratios in water samples (b); sources of chemical constituents shown by Ca/Na and Mg/Na molar ratios (c)



图5 稀土元素 NASC 标准化配分图

Fig.5 NASC-normalized REE patterns for water samples in this study

NASC 据 Taylor and Mclennan(1985)

必将诱发长石溶解导致的 Eu 正异常.因此,研究区下伏中生代二长花岗岩和花岗闪长岩等的溶蚀过程,控制了神灶温泉的水化学组成.

4.2 热储温度与循环深度估算

热储温度是划分地热系统成因类型和评价地 热资源潜力所不可或缺的重要参数.地球化学温度 计方法,尤其在勘探初期,是评估热储温度既经济 又有效的手段.目前,不同学者提出的温度计方法 已有 20 多种,主要包括:硅温度计、NarK温度计、Nar K-Ca温度计、Mg校正的NarK-Ca温度计、NarK-CarMg 体系平衡图解温度计、多矿物平衡化学温度计、Fix-Al模拟等.这些方法对不同地热系统的适用性各不 相同,尤其对于本研究区地热水受到海水混合的 情况,需要多种方法综合讨论以评价热储温度.

基于硅温度计、Na-K温度计、Na-K-Ca温度计 和K-Mg温度计计算的神灶海上温泉水热储温度及 相应公式列于表4,同时图6a以箱型图的方式给出 各方法所得结果的对比.两种玉髓温度计所得的温 度最低,平均值分别为112°C和110°C;两种Na-K 温度计所得结果最高,平均值达到165°C和183°C; Na-K-Ca温度计所得结果也偏高,为159°C;石英温 度计、K-Mg温度计和另外两种 Na-K温度计所得的 热储温度值相近,集中在130~140°C.这些热储温 度计的提出多基于单一矿物组分溶解平衡,且受浅 部冷水混合影响显著,因此多种温度计所得结果差 异较大.Giggenbach(1988)提出的Na-K-Mg三角图 解法综合考虑了钠长石、钾长石、白云母和斜绿泥 石等多种矿物组合的溶解平衡,用水中的Na/K比 值和K/Mg比值综合限定热储温度.基于这种方法 可以评价水岩反应平衡状态,并将水样划分为未平 衡水、部分平衡水和完全平衡水.如图 6b 所示,神灶

	Table 3 The component and isotopic compositions of geothermal gas and correlated calculation														
							碳同	碳同位素 氦氛同位素及相关计算							
编号	N ₂ (%)	CO ₂ (%)	CH ₄ (%)	Ar (%)	$\begin{array}{c} \mathrm{O}_2 \\ (\%) \end{array}$	He (10 ⁻⁶)	$\delta^{13}C_{CO2}$ (%)	$\delta^{13}C_{CH4}$ (%))	³ He/ ⁴ He (10 ⁻⁷)	⁴ He/ ²⁰ Ne	R/Ra	q (mW/ m ²)	$q_{\rm c}/q$	$T_{\rm 40km}$ (±40 °C)	T _{50 km} (±50 °C)
SZ01	94.34	0.89	0.31	1.54	2.45	2 221	-16.9	-45.3	6.17	132	0.43	69	51.62	848	966
SZ04	79.86	0.12	0.02	0.83	19.09	120	-13.9	-42.5	5.17	5.8	0.36	67	52.83	826	941

表3 地热气体组分、同位素比值及相关计算

表 4	使用地球化学温度计所得的热储温度(℃)及相应公式

Γable 4	The results	of reservoir	temperatures a	and the corres	ponding eq	uations
					1 (2)	

	Chalcedony a	Chalcedony b	Quartz a	Quartz b	Na-K a	Na-K h	Na-K c	Na-K d	Na-K-	K-Mø
	chalcedolly a	chalcedony b	Quartz a	Quartz b	itu itu	i tu it b	itu ite	i tu it u	Са	
20SZ08	111	110	138	138	166	184	129	135	159	135
20SZ09	112	110	139	139	166	185	130	136	160	136
20SZ10	112	110	138	138	167	185	130	136	160	136
20SZ11	113	112	140	140	161	180	124	131	158	136
注:Chalcedony a 7	相应公式为 4.69	$\frac{1032}{-\lg(\operatorname{SiO}_2)} - 273$	3.15,据Four	nier (1977);	Chalcedor	ny b相应	公式为- 4	1 112 .91 — lg ($\frac{1}{\operatorname{SiO}_2} - \frac{1}{2}$	273.15,据
Arnórsson <i>et al.</i> (1983)	;Quartz a 相应公:	式为 $\frac{1309}{5.19 - \lg(Side)}$	$\overline{O_2}$ - 273.15	,据Fournier	(1977);Ç	uartz b 相	应公式为	$\frac{13}{5.205 - 1}$	$\frac{15}{g(SiO_2)}$	- 273.15,
据 Truesdell (1976);Na	a-K a相应公式为	1 217 1.483 + lg (Na/K		룸 Fournier an	d Potter (1979);Na	-Kb相应	公式为 <u>—</u> 1.	$\frac{1390}{750+\lg(1)}$) Na/K) —
273.15,据Giggenbach	(1988);Na-K c 柞	目应公式为 0.780-	833 + lg(Na/K)	- 273.15,据	Tonani (1	980);Na	Kd相应	公式为 <u>—</u> 0.	$\frac{933}{993 + \lg($	Na/K)
273.15,据Arnórsson <i>et</i>	<i>al.</i> (1983);Na-K	T-Ca相应公式为	$g(Na/K) + \beta$	1 647 lg(Ca ^{0.5} /Na)+ 2.24	273.15,	据 Fournie	r and Tru	esdell (19	73),单位
为 mol/kg, <i>t</i> >100 °C 且	lg(Ca ^{0.5} /Na)<0 H	时, $\beta = 1/3$;K-Mg β	相应公式为- 1	$\frac{4410}{4.0 - \lg(\mathrm{K}^2)}$	/Mg) - 2	73.15,据	Giggenbac	ch (1988).	上述公式	式中,除特
殊说明外,水化学组分;	农度单位为mg/L									

温泉水落于部分平衡水区域,并且分别靠近 Na-K温度计 175°C平衡线和 K-Mg温度计 125°C平 衡线,表明地热水并未与含 Na、K、Mg的矿物达 到完全溶解平衡状态(李洁祥等, 2017).

多矿物平衡图解法(Reed and Spycher, 1984) 考虑了热水在储层中与多种矿物之间的化学平衡 状态,通过绘制矿物的lg(Q/K)-T图,当储层中一 组矿物在某一温度下达到溶解平衡,则该温度为热 储温度.进一步地,针对地热水样品在上升至地表 过程中发生脱气、混合等现象以及样品测试过程中 Al浓度测试失准等问题,Pang and Reed(1998)提 出了FixAl方法加以校正模拟.选取本研究区温度 最高的采样点(SZ01)的水化学组成,利用 SolveQ 软件进行FixAl热力学平衡模拟,计算出地热水在 130°C附近接近多矿物溶解平衡(图7).这一结果 与上述Na-K-Mg三角图解法、K-Mg温度计和Na-K温度计等计算结果相近,指示神灶海上温泉水的 热储温度为130°C左右.而玉髓溶解平衡控制的 SiO₂浓度偏低的现象,则归因于海水混入的稀释作 用.根据Arnórsson *et al.*(1983)提出的玉髓溶解平 衡方程,计算得到130°C下SiO₂浓度应为142 mg/ L,进而由海水样品(SZ05)和热水样品中SiO₂浓度 可以计算得到海水混入比例为29%~32%.另一方 面,由上述计算的热储温度(130°C),年平均气温 (21.8°C)和地温梯度(27.5°C/km)可估算神灶温泉 水在地下的循环深度接近4 km.

4.3 气体组分来源及对热背景指示

一般认为,地热气体中,氧气为空气混入组分, 故其所占比例可用于评估样品受到空气污染的程 度;氮气、氩气来源主要为大气,但由于二者化学性 质稳定,不易发生化学反应,大气溶于地表水,地表 水沿着断裂等渗流入地下运移,大气在运移过程中 氧气等活性组分随运移距离增大而由于氧化作用 而耗尽,而氮气、氩气则随运移距离增大含量相对



- 图 6 SiO₂温度计和阳离子温度计所得热储温度箱型图(a); Na-K-Mg三角图(b)
- Fig.6 Box plot of reservoir temperatures calculated based on silica geothermometers and cationic geothermometers (a); triangle plot of Na-K-Mg (b)

增加.正因如此,国内中低温温泉气体以氮气为主 要组分(戴金星等,1994).据前人研究成果,饱和地 下水的 N₂/O₂比值约为 3.7, N₂/Ar 比值约为 40, 大 气中 N₂/Ar 比值约为 83.6(Marty et al., 1991). 对比 表 3 中所列数据, SZ04 样品的 N₂/Ar 比值和 N₂/Ar 比分别为4.2和96.2,接近大气特征值,再次指示用 于气体组分测试的样品收到了较为严重的空气污 染;而SZ01样品的N₂/O₂比值和N₂/Ar比值分别为 38.5和61.3,表明流体循环过程中N。组分发生了累 积,这种积累主要在径流过程中的密闭还原条件 下发生.此外,气体组分中的He含量达到0.25%, 显著高于大气中He含量(0.0005%),也佐证了流 体循环过程中化学性质稳定的气体组分发生了累 积,而这种积累则可能源于中生代花岗岩中放射 性元素²³⁸U、²³⁵U和²³²Th的衰变.神灶温泉地热气 体组分的这种特征与如西藏羊八井地热田(Wang et al., 2022)和四川康定地热田(Tian et al., 2021) 等以CO。为主要气体组分的高温地热系统不 同,说明研究区具有深大断裂带并沟通地幔或 壳内熔融岩浆作为直接热源的可能性极低.

地热研究中,氦同位素得以被广泛应用,因为 不同来源的氦同位素比值 $R(^{3}$ He/ 4 He)差异显著:大 气氦的同位素比值(Ra)为1.43 × 10⁻⁶;代表上地幔 的大洋中脊玄武岩(MORB)中氦同位素比值R约 为8±1 Ra;而地壳中氦同位素比值R通常为 0.005~0.02 Ra左右(Karakuş,2015).如图8a所示, 稀有气体He、Ne同位素特征指示本研究中SZ01和 SZ04两个用于稀有气体同位素测试的样品受空气 污染程度较低(<10%),氦气中幔源组分所占比例 不足5%,而壳内放射性成因氦气占比95%以上.这 种现象说明,以高R比值为特征的幔源岩浆或通过



Fig.7 Plot of $\lg (Q/K)-T$ Original state (a); 0.003 mol/L CO₂ was added and the Al concentration was corrected (b)

流体对流传递的幔源热作为神灶温泉热源的可能 性甚微,而壳内放射性生热是地热系统的主要热源, 结合区域地质背景,中生代花岗岩的放射性生热贡 献不可忽视,因为研究区附近花岗岩放射性生热率 达到2.8~4.9 µW/m³(赵平等, 1995),远高于大陆地 壳平均生热率1 μ W/m³(Waples, 2001).也就是说, 神灶温泉的地热水是大气降水在地壳内渗流过程 中被放射性元素衰变产生的热量加热,进而出露地 表的.此外,利用氦同位素方法可以估算区域热流 值、壳幔热流比值,其原理是:地热气体中的³He主 要来源于地幔,³He通量与地幔热流之间存在正相 关关系;⁴He来源于地壳中铀、钍、钾元素的放射性 衰变,这些元素衰变过程产生的热能则构成了地壳 热流,因而'He 通量与地壳热流呈正相关关系 (Polyak et al., 1979; O'nions and Oxburgh, 1983; 汪 洋,1999,2000).如表3中所列,据样品数据计算得 到神灶温泉区的热流值为67~69 mW/m²,其中地 壳热流占比52%~53%.上述结果低于台山地区大 地热流实测值82.52 mW/m²(汪啸, 2018),高于中 国大陆平均大地热流值 63 mW/m²(Hu et al., 2000), 与华南地区平均热流值(69.4±11.0 mW/ m²)(Jiang et al., 2019)相当.进一步地,根据Duchkov et al.(2010)统计的热流温度与特定深度地层温 度的关系估算神灶温泉区地面以下40km、50km 深度处的地层平均温度分别为837±40°C和 954±50°C.虽然上述计算均基于一系列对地质条 件的假定和统计学意义,但在缺少可用于实测大 地热流的理想地热井时,这些数据可以为日后针 对本研究区的深部地热地质勘察提供基本参考.

上述稀有气体 He、Ne 同位素的分析结果表明 神灶温泉气体中的幔源挥发分含量微弱,以壳内变 质成因为主.因此,CO₂来源以碳酸盐岩和有机沉积 物变质成因为主,CH₄的来源则包含壳内无机成因、 有机物热变质成因和微生物成因.已有研究指出, 海相沉积碳酸盐岩变质成因 CO₂的 δ¹³C 值约为 0± 2 ‰ VPDB;幔源 CO₂的 δ¹³C 值约为 (-6±2)‰ VPDB,有机质成因 CO₂的 δ¹³C 值 <-20‰ (Sano and Marty, 1995).同时,三种不同成因的甲烷碳同 位素比值也不相同.在地热研究中,通常将甲烷碳 同位素比值与二氧化碳的碳同位素比值联合分析, 这样不仅可以直观判断甲烷气体的成因,而且二者 在地下深部发生同位素交换达到平衡时的温度可 以指示深部的环境温度(Ueno *et al.*,2006).例如,图



图 8 地 热 气 体 中⁴He/²⁰Ne 比 值 与 R/Ra 比 值 关 系 (a); CH₄、CO₂碳同位素平衡温度与成因示意(b)



8b 显示神灶温泉气体中 CO₂、CH₄ 为有机沉积 物发生热变质的产物,二者碳同位素交换平衡 温度在 200~300°C 之间.该温度高于上述地热 水的热储温度,这种现象说明有机沉积物变质 生成 CO₂、CH₄等气体的过程发生于地壳深部, 随后因断裂沟通深部地层而输送至地表.

4.4 地热流体循环模式

综合上述分析,可以构建神灶海上温泉的地热 流体循环模型(图9).神灶温泉出露于广东省南部 南海海岸.受中生代以来滨太平洋构造域的构造活 动和岩浆活动的影响,区域地壳厚度为30km左右, 局部大地热流值为67~69 mW/m²,地壳放射性生 热占比52%~53%.由周边山地大气降水补给的地 下水沿断裂或裂隙入渗至下伏中生代花岗岩,发生 水岩反应的同时,消耗了溶解的氧化性气体组分



Fig.9 Conceptual model of the fluid circulation in the Shenzao hot springs

(如O₂),积累了化学惰性的气体组分(如N₂、Ar、 He等),溶解了花岗岩放射性衰变产生的⁴He,并 被储层内放射性生热所加热.在入渗至地下4 km 左右时,地热水温度达到130°C,随后地热流体 遇到张性断裂并沿断裂升流.升流过程中,继续 溶解沿断裂上升的深部来源气体,如CO₂、CH₄、 He等,并在上升至近地表的次级裂隙时与入渗 的现代海水发生混合,混合比例为29%~32%.最 终,温泉水以80°C左右的温度出露于地表.

5 结论

广东省江门市的神灶海上温泉是中国大陆东 南沿海地热带典型的海上温泉.通过对神灶温泉 区的地热水、地热气体进行地球化学研究,结合区 域地质条件及构造背景,得出以下主要结论:

(1)地热水 TDS 值为 8 110~8 840 mg/L,水 化学类型为 Cl-Na·Ca型.地热水²H、¹⁸O 同位素组 成指示温泉水由大气降水补给,且未发生强烈的 水岩反应.水中离子浓度相对含量,如 Na/Cl、Br/ Cl、Mg/Na、Ca/Na等,以及稀土元素配分模式均 指示温泉水中的盐分主要来自于还原环境下水与 硅酸盐矿物的水岩反应和在近地表的现代海水混 入,其中现代海水混入比例为 29%~32%.

(2)受海水混入发生稀释的影响,基于硅温度 计所得的热储温度偏低;而基于单一矿物溶解平衡 的阳离子温度计计算结果差别较大.考虑了钠长 石、钾长石、白云母和斜绿泥石等多种矿物组合 的溶解平衡的Na-K-Mg三角图解法和地球化学 热力学平衡模拟法所得的热储温度相近,指示神 灶温泉热储温度为130°C.进一步地,这一热储温 度表明神灶温泉水的循环深度接近4km.

(3)神灶温泉气体呈现典型的以 N₂为主要组 分的中低温地热系统的气体组成特征 .CO₂、CH₄ 为有机沉积物发生热变质的产物 .He 同位素组成 指示幔源组分所占比例不足 5%,而氦气的积累 主要归因于壳内放射性元素衰变,占比达到 95% 以上 .因此,神灶温泉区的幔源岩浆或通过流体 对流传递的幔源热作为神灶温泉热源的可能性 甚微,而壳内放射性生热是地热系统的主要热 源 .神灶温泉区的局部热流值为 67~69 mW/ m²,地面以下 40 km、50 km 深度处的地层平均 温度可能分别达到 837±40 °C 和 954±50 °C.

致谢:感谢中国科学院地质与地球物理研究所水文地质学科组全体成员及中国地震局 地震预测研究所短临预测研究室的流体地球 化学学科组全体成员.感谢审稿专家及期刊编 辑人员对本稿件的指导!

References

Arnórsson, S., Gunnlaugsson, E., Svavarsson, H., 1983. The Chemistry of Geothermal Waters in Iceland. II. Mineral Equilibria and Independent Variables Controlling Water Compositions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47(3): 547-566

- Chen, L.Z., Ma, T., Du, Y., et al., 2016. Hydrochemical and Isotopic (²H, ¹⁸O and ³⁷Cl) Constraints on Evolution of Geothermal Water in Coastal Plain of Southwestern Guangdong Province, China. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 318: 45–54. https://doi. org/10.1016/j.jvolgeores.2016.03.003
- Chen, M. X., 1992. A New Map of Hot Springs in China and Its Explanation. *Chinese Journal of Geology*, 27(S1): 322-332 (in Chinese with English abstract).
- Dai, J. X., Dai, C. S., Song, Y., et al., 1994. Geochemical Characteristics and Carbon and Helium Isotopic Composition of Natural Gas in Hot Springs in some Areas of China. Science in China (Series B), 24(4): 426– 433 (in Chinese).
- Duchkov, A. D., Rychkova, K. M., Lebedev, V. I., et al., 2010. Estimation of Heat Flow in Tuva from Data on Helium Isotopes in Thermal Mineral Springs. *Russian Geology and Geophysics*, 51(2): 209-219. https://doi. org/10.1016/j.rgg.2009.12.023
- Fournier, R. O., 1977. Chemical Geothermometers and Mixing Models for Geothermal Systems. *Geothermics*, 5(1-4): 41-50. https://doi.org/10.1016/0375-6505 (77)90007-4
- Fournier, R. O., Truesdell, A. H., 1973. An Empirical Na-K-Ca Geothermometer for Natural Waters. *Geochimica* et Cosmochimica Acta, 37(5): 1255-1275. https://doi. org/10.1016/0016-7037(73)90060-4
- Fournier, R. O., Potter, R. W., 1979. Magnesium Correction to the Na-K-Ca Chemical Geothermometer. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43(9): 1543-1550. https://doi.org/10.1016/0016-7037(79)90147-9
- Giggenbach, W. F., 1988. Geothermal Solute Equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca Geoindicators. *Geochimica* et Cosmochimica Acta, 52(12): 2749-2765. https://doi. org/10.1016/0016-7037(88)90143-3
- Goldberg, E. D., Koide, M., Schmitt, R. A., et al., 1963. Rare - Earth Distributions in the Marine Environment. Journal of Geophysical Research, 68(14): 4209-4217. https://doi.org/10.1029/jz068i014p04209
- Guo, H. M., Zhang, B., Wang, G.C., et al., 2010. Geochemical Controls on Arsenic and Rare Earth Elements Approximately along a Groundwater Flow Path in the Shallow Aquifer of the Hetao Basin, Inner Mongolia. *Chemical Geology*, 270(1-4): 117-125. https://doi. org/10.1016/j.chemgeo.2009.11.010

- Hao, Y. L., Pang, Z. H., Kong, Y. L., et al., 2020. Chemical and Isotopic Constraints on the Origin of Saline Waters from a Hot Spring in the Eastern Coastal Area of China. *Hydrogeology Journal*, 28 (7): 2457-2475. https://doi.org/10.1007/s10040-020-02199-7
- Hu, S. B., He, L. J., Wang, J. Y., 2000. Heat Flow in the Continental Area of China: A New Data Set. *Earth and Planetary Science Letters*, 179(2): 407-419. https:// doi.org/10.1016/S0012-821X(00)00126-6
- Jiang, G. Z., Hu, S. B., Shi, Y. Z., et al., 2019. Terrestrial Heat Flow of Continental China: Updated Dataset and Tectonic Implications. *Tectonophysics*, 753: 36-48. https://doi.org/10.1016/j.tecto.2019.01.006
- Karakus, H., 2015. Helium and Carbon Isotope Composition of Gas Discharges in the Simav Geothermal Field, Turkey: Implications for the Heat Source. *Geothermics*, 57: 213-223. https://doi. org/10.1016/j. geothermics.2015.07.005
- Kuang, J., Qi, S. H., Wang, S., et al., 2020. Granite Intrusion in Huizhou, Guangdong Province and Its Geothermal Implications. *Earth Science*, 45(4): 1466-1480 (in Chinese with English abstract).
- Li, J. X., Guo, Q. H., Yu, Z. Y., 2017. Impact of Clay Mineral Formation in High - Temperature Geothermal System on Accuracy of Na-K and K-Mg Geothermometers. *Earth Science*, 42(1): 142-154 (in Chinese with English abstract).
- Ling, H. F., Shen, W. Z., Sun, T., et al., 2006. Genesis and Source Characteristics of 22 Yanshanian Granites in Guangdong Province: Study of Element and Nd-Sr Isotopes. Acta Petrologica Sinica, 22(11): 2687-2703 (in Chinese with English abstract).
- Luo, J., Li, Y.M., Tian, J., et al., 2022. Geochemistry of Geothermal Fluid with Implications on Circulation and Evolution in Fengshun - Tangkeng Geothermal Field, South China. *Geothermics*, 100: 102323. https://doi. org/10.1016/j.geothermics.2021.102323
- Marty, B., Gunnlaugsson, E., Jambon, A., et al., 1991. Gas Geochemistry of Geothermal Fluids, the Hengill Area, Southwest Rift Zone of Iceland. *Chemical Geolo*gy, 91(3): 207-225. https://doi.org/10.1016/0009 -2541(91)90001-8
- O'Nions, R. K., Oxburgh, E. R., 1983. Heat and Helium in the Earth. *Nature*, 306(5942): 429-431. https://doi. org/10.1038/306429a0
- Pang Z. H., 1987. The Geothermal System of Zhangzhou Basin-Studies about the Genesis Model, Geothermal

Potential and Distribution of Geothermal Water (Dissertation). Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing (in Chinese with English abstract).

- Pang, Z. H., Reed, M., 1998. Theoretical Chemical Thermometry on Geothermal Waters: Problems and Methods. Geochimica et Cosmochimica Acta, 62(6): 1083-1091 https://doi.org/10.1016/0016 - 7037(84) 90404-6
- Polyak, B., Tolstikhin, I., Yakutseni, V., 1979. The Isotopic Composition of Helium and Heat-Flow-Geochemical and Geophysical Aspects of Tectogenesis. *Geotectonics*, 13(5): 339-351.
- Reed, M., Spycher, N., 1984. Calculation of pH and Mineral Equilibria in Hydrothermal Waters with Application to Geothermometry and Studies of Boiling and Dilution. Geochimica et Cosmochimica Acta, 48 (7): 1479-1492. https://doi.org/10.1016/0016-7037 (84)90404-6
- Sano, Y., Marty, B., 1995. Origin of Carbon in Fumarolic Gas from Island Arcs. Chemical Geology, 119 (1-4): 265-274. https://doi.org/10.1016/0009-2541 (94)00097-r
- Sano, Y., Wakita, H., 1985. Geographical Distribution of 3He/4He Ratios in Japan: Implications for Arc Tectonics and Incipient Magmatism. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 90(B10): 8729-8741. https://doi.org/10.1029/JB090iB10p08729
- Sedlacek, A. R. C., Saltzman, M. R., Algeo, T. J., et al., 2014. 87Sr/86Sr Stratigraphy from the Early Triassic of Zal, Iran: Linking Temperature to Weathering Rates and the Tempo of Ecosystem Recovery. Geology, 42(9): 779-782. https://doi.org/ 10.1130/G35545.1
- Taylor, S. R., McLennan, S. M., 1985. The Continental Crust: Its Composition and Evolution, An Examination of the Geochemical Record Preserved in Sedimentary Rocks. Blackwell, Oxford.
- Tian, J., Pang, Z.H., Liao, D., et al., 2021. Fluid Geochemistry and Its Implications on the Role of Deep Faults in the Genesis of High Temperature Systems in the Eastern Edge of the Qinghai Tibet Plateau. *Applied Geochemistry*, 131: 105036. https://doi.org/10.1016/j. apgeochem.2021.105036
- Tonani, F. B., 1980. Some Remarks on the Application of Geochemical Techniques in Geothermal Exploration. Advances in European Geothermal Research. Springer, Dordrecht, 428-443.

- Truesdell, A., 1976. Summary of Section III Geochemical Techniques in Exploration. The 2nd UN Symposium on the Development and Use of Geothermal Resources, San Francisco.
- Ueno, Y., Yamada, K., Yoshida, N., et al., 2006. Evidence from Fluid Inclusions for Microbial Methanogenesis in the Early Archaean Era. *Nature*, 440(7083): 516-519. https://doi.org/10.1038/nature04584
- Wang, J. Y., Xiong, L. P., Huang, S. P., 1996. Heat Transfer and Groundwater Activity in Sedimentary Basins. *Quaternary Sciences*, 16(2): 147-158 (in Chinese with English abstract).
- Wang, X., 2018. Formation Conditions and Hydrogeochemical Characteristics of the Geothermal Water in Typical Coastal Geothermal Field with Deep Faults, Guangdong Province (Dissertation). China University of Geosciences, Wuhan (in Chinese with English abstract).
- Wang, X., Lu, G., Hu, B. X., 2018. Hydrogeochemical Characteristics and Geothermometry Applications of Thermal Waters in Coastal Xinzhou and Shenzao Geothermal Fields, Guangdong, China. Geofluids, 2018: 1-24. https://doi.org/10.1155/2018/8715080
- Wang, Y., 1999. A Study on Mantle Heat Flow of Continental Area of China by Helium Isotope Ratio of the Underground Fluid. Acta Geoscientia Sinica, 20 (Suppl.): 48-50 (in Chinese with English abstract).
- Wang, Y., 2000. Estimations of the Ratio of Crust/Mantle Heat Flow Using Helium Isotope Ratio of Underground Fluid. *Chinese Journal of Geophysics*, 43(6): 762-770 (in Chinese with English abstract).
- Wang, Y. C., Li, L., Wen, H. G., et al., 2022. Geochemical Evidence for the Nonexistence of Supercritical Geothermal Fluids at the Yangbajing Geothermal Field, Southern Tibet. *Journal of Hydrology*, 604: 127243. https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2021.127243
- Waples, D. W., 2001. A New Model for Heat Flow in Extensional Basins: Radiogenic Heat, Asthenospheric Heat, and the McKenzie Model. Natural Resources Research, 10(3): 227-238. https://doi.org/10.1023/ A: 1012521309181
- Yuan, J. F., 2013. Study of the Hydrochemical Characteristics of the Coastal Geothermal Systmes in Guangdong Province (Dissertation). China University of Geosciences, Wuhan (in Chinese with English abstract).
- Zhang, Z. J., Wang, Y. H., 2007. Crustal Structure and Contact Relationship Revealed from Deep Seismic Sounding Data in South China. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 165(1-2): 114-126. https://doi.

org/10.1016/j.pepi.2007.08.005

Zhao, P., Wang, J. Y., Wang, J. A., et al., 1995. Characteristics of Heat Production Distribution in SE China. *Acta Petrologica Sinica*, 11(3): 292-305 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 陈墨香,1992.新编中国温泉图及其说明.地质科学,27 (S1):322-332.
- 戴金星,戴春森,宋岩,等,1994.中国一些地区温泉中天然 气的地球化学特征及碳、氦同位素组成.中国科学(B 辑),24(4):426-433.
- 旷健, 祁士华, 王帅, 等, 2020. 广东惠州花岗岩体及其地热 意义. 地球科学, 45(4): 1466-1480.
- 李洁祥,郭清海,余正艳,2017.高温地热系统中粘土矿物 形成对 Na-K和K-Mg地球化学温标准确性的影响.地 球科学,42(1):142-154.
- 凌洪飞,沈渭洲,孙涛,等,2006.广东省22个燕山期花岗

岩的源区特征及成因:元素及Nd-Sr同位素研究.岩石 学报,22(11):2687-2703.

- 庞忠和,1987. 漳州盆地地热系统——成因模式、热能潜力与 热水分布规律的研究(博士学位论文). 北京:中国科学 院地质与地球物理研究所.
- 汪集旸, 熊亮萍, 黄少鹏, 1996. 沉积盆地中热的传递和地 下水活动. 第四纪研究, 16(2): 147-158.
- 汪啸,2018. 广东沿海典型深大断裂带地热水系统形成 条件及水文地球化学特征(博士学位论文). 武汉: 中国地质大学.
- 汪洋, 1999. 利用地下流体 He 同位素比值资料研究中国大陆地幔热流. 地质学报, 20(增刊): 48-50.
- 汪洋,2000.利用地下流体氦同位素比值估算大陆壳幔热流 比例.地球物理学报,43(6):762-770.
- 袁建飞,2013. 广东沿海地热系统水文地球化学研究(博士学 位论文). 武汉:中国地质大学.
- 赵平, 汪集旸, 汪缉安, 等, 1995. 中国东南地区岩石生热率 分布特征. 岩石学报, 11(3): 292-305