

<https://doi.org/10.3799/dqkx.2022.170>



中低温地热系统低盐度地热水高含量钠的地球化学成因:以广东惠州黄沙洞地热田为例

史自德,毛绪美*,叶建桥,董亚群

中国地质大学环境学院,湖北武汉 430078

摘要: 高温地热系统中地热水中 Na^+ 含量一般超过 300 mg/L,盐度也较大($\text{TDS}>1000$ mg/L).而在中低温地热系统中,低盐度地热水的 Na^+ 含量一般小于 160 mg/L.但在广东黄沙洞中低温地热系统出露的地热水中 Na^+ 高达 325.4 mg/L, TDS 小于 650 mg/L.经典的水文地球化学作用(矿物溶解、离子交换等)很难解释其成因.样品水化学结果表明,地热水水化学类型均为 $\text{HCO}_3\text{-Na}$ 型,钠含量高(平均值为 240.06 mg/L).氢氧同位素结果表明地热水与浅层地下水均具有相同的大气来源,都是瑶坑山区大气降水补给.水化学地温计和多组分矿物平衡(MME)评估的热储温度为 $100\sim 130$ °C,地热水循环深度最大为 2.43 km.Cl⁻作为混合比计算指标揭示浅层地下水混入地热水的比例为 51%~72%,深部地热水中 Na^+ 实际含量应该高达 685.2 mg/L.水-岩相互作用模拟结果表明,矿物溶解和离子交换对地热水中 Na^+ 富集的贡献较小,也揭示出地热水中存在 Na^+ 的额外来源.花岗岩流体包裹体微小但广泛存在于结晶矿物颗粒之间,其中 Na^+ 含量平均值为 11 758.9 mg/L.在地热水加热情况下,断裂和花岗岩裂隙网络层面及附近的流体包裹体膨胀破裂,流体混入到地热水中,为地热水提供了平均 83%的 Na^+ .因此,花岗岩流体包裹体可能是中低温地热系统低盐高钠地热水中 Na^+ 的主要来源.

关键词: 水化学;低盐高钠地热水;水化学温度计;花岗岩流体包裹体;黄沙洞地热田;水文地质.

中图分类号: P597;P641

文章编号: 1000-2383(2024)01-271-17

收稿日期: 2021-12-06

Source Analysis of Sodium of Low-Salinity High-Sodium Geothermal Water in Huangshadong Geothermal Field from East Guangdong

Shi Zide, Mao Xumei*, Ye Jianqiao, Dong Yaqun

School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430078, China

Abstract: The Na^+ content in the geothermal water in the high-temperature geothermal system generally exceeds 300 mg/L, and the salinity is also large ($\text{TDS}>1000$ mg/L). In the medium- and low-temperature geothermal system, the Na^+ content of low-salinity geothermal water is generally less than 160 mg/L. However, geothermal water with Na^+ as high as 325.4 mg/L and TDS less than 650 mg/L was found in the Huangshadong medium-low temperature geothermal system in Guangdong. It is difficult to explain their formation with typical hydrogeochemical reactions (mineral dissolution, ion exchange, etc.). The water chemistry results show that the chemical types of geothermal water are all $\text{HCO}_3\text{-Na}$ type, with high sodium content (average 240.06 mg/L). The results of hydrogen and oxygen isotopes show that both geothermal water and shallow groundwater have the same

基金项目: 国家自然科学基金项目(No. 41440027).

作者简介: 史自德(1997-),男,硕士研究生,主要从事地热水文地球化学研究. ORCID: 0000-0003-2888-0794. E-mail: 547112366@qq.com

* **通讯作者:** 毛绪美, E-mail: maoxumei@cug.edu.cn

引用格式: 史自德,毛绪美,叶建桥,董亚群,2024.中低温地热系统低盐度地热水高含量钠的地球化学成因:以广东惠州黄沙洞地热田为例.地球科学,49(1):271-287.

Citation: Shi Zide, Mao Xumei, Ye Jianqiao, Dong Yaqun, 2024. Source Analysis of Sodium of Low-Salinity High-Sodium Geothermal Water in Huangshadong Geothermal Field from East Guangdong. *Earth Science*, 49(1): 271-287.

atmospheric source which is in the Yaokeng mountainous area. According to the hydrochemical geothermometer and the multicomponent mineral equilibrium (MME), the thermal storage temperature is estimated to be 100–130 °C and the maximum circulation depth is 2.43 km. Cl⁻ is used as a mixing ratio calculation indicator to reveal that the proportion of shallow groundwater mixed into geothermal water is 51%–72%. The actual content of Na⁺ in deep geothermal water should be as high as 685.2 mg/L. The simulation results of water-rock interaction indicate that mineral dissolution and ion exchange make a minor contribution to Na⁺ enrichment in geothermal water, and also reveal the existence of additional sources of Na⁺ in geothermal water. Granite fluid inclusions are tiny but widespread among crystalline mineral grains, and its average Na⁺ content is 11 758.9 mg/L. In the case of geothermal heating, the fluid inclusions at and near the fracture and granite fissure network expand and rupture, and the fluid is mixed into the geothermal water, providing average of 83% of Na⁺ for the geothermal water. Therefore, granite fluid inclusions may be the main source of Na⁺ for the low-salinity and high-sodium geothermal water in medium-low temperature geothermal system.

Key words: hydrochemistry; low - salinity and high - sodium geothermal water; geothermometer; granite fluid inclusion; Huangshadong geothermal field; hydrogeology.

0 引言

地下水化学成分主要来源于含水层矿物,水-岩相互作用类型和程度对地下水化学组分的特征及其含量具有重要意义(沈照理和王焰新,2002)。例如 HCO₃⁻-Ca 型地下水常常是灰岩含水层中碳酸盐矿物的溶解形成的(郭钰颖等,2016)。地下水流动过程中的水文地球化学作用,决定了地下水水化学组分的演化。这些水文地球化学作用包括:矿物溶解和沉淀、阳离子交换、蒸发和浓缩等。含水层矿物溶解通常受温度、可溶性矿物类型、孔隙度控制的反应接触面积等多种因素的影响(王周锋等,2015)。例如水热系统中温度越高,更有利于含水层矿物的溶解(孙占学等,2004);而水-岩接触面积越大,矿物溶解更容易发生(Rowe and Brantley, 1993)。因此,含水层矿物和含水层中的水文地球化学环境对水-岩相互作用具有重要影响。

水热系统中地热水化学成分主要是高温状态下水-岩相互作用的结果。Na⁺含量较高的地热水在高温地热系统中比较常见(Benmarce *et al.*, 2021),多属于高盐度地热水(TDS>1 000 mg/L)。罗璐等(2019)对咸阳的高盐度地热水的补给来源研究显示 Na⁺含量平均为 520 mg/L;廖昕等(2020)对西藏高温地热系统中的地热水成因研究也表明 Na⁺含量平均为 290 mg/L。而中低温地热系统中一般都为低盐度地热水(TDS<1 000 mg/L),地热水中 Na⁺含量一般较低。例如 Aydin *et al.* (2020)研究了土耳其东部中低温地热系统的低盐度地热水(TDS 含量 200~700 mg/L),其中 Na⁺含量为 40~130 mg/L;而 Sun *et al.* (2017)和吴孔军(2010)分别研究了江西省和郑州市的低盐度地热水,

Na⁺含量都不超过 160 mg/L。然而,海水入侵或蒸发盐岩溶解可以导致中低温地热系统中高钠地热水(Na⁺>400 mg/L)的形成,但 Cl⁻含量往往超过 600 mg/L(Mao *et al.*, 2021)。因此,在没有海水入侵和盐岩溶解的情况下,中低温地热系统中形成低盐度高钠的水化学组分,用矿物溶解和离子交换等水-岩相互作用很难解释其成因。

中低温地热系统地热水中高含量的 Na⁺,可能有多个来源。大多数情况下,地热系统中含钠矿物溶解可提供平均 63 mg/L 的 Na⁺含量,离子交换可提供不超过 60 mg/L 的 Na⁺含量(吴孔军和马传明, 2010; Das *et al.*, 2021)。因此,中低温地热系统中由水-岩相互作用产生的 Na⁺含量一般不超过 150 mg/L。然而,岩浆侵入形成花岗岩的过程中,结晶矿物颗粒之间的空隙成为岩浆挥发份和结晶分异后溶液的储存空间,成为花岗岩流体包裹体。花岗岩流体包裹体自身体积很小,但是广泛存在于结晶矿物颗粒之间(郭伟等,2020)。如日本稻田花岗岩中石英及长石中的流体包裹体平均直径为 2 μm,每单位体积内的稻田花岗岩中所包含的流体包裹体的密度大约是 10⁵ 个/mm³(林为人等,2003)。这些花岗岩流体包裹体往往是高含量 Na⁺溶液(卢焕章, 1996),如果破裂就可能为低盐度高钠地热水提供额外的 Na⁺丰富来源(Nordstrom *et al.*, 1989)。

广东黄沙洞地热田属于中低温水热系统,地热水的 TDS 小于 650 mg/L,但 Na⁺含量可达 325.4 mg/L,是低盐度高钠地热水。黄沙洞地热田地热水在花岗岩裂隙网络中流动,并在断裂带中汇集排泄成热泉。本文基于水化学和同位素结果,建立黄沙洞地热田地热水循环模型,讨论低盐高钠地热水的水文地球化学成因,分析

花岗岩流体包裹体提供 Na⁺ 的可能贡献。

1 水文地质条件

黄沙洞地热田位于中国广东省惠州市的丘陵地带。研究区属于亚热带季风气候,年平均气温为 21.6~22 °C,年平均降水量为 1 700~2 000 mm,年平均蒸发量为 1 600~1 800 mm,降雨主要集中在 4 月至 9 月。

广东省位于欧亚板块的东南边缘,邻近太平洋板块和印度洋板块交界地带,强烈的地壳运动形成一系列的深大断裂(张敏等,2021)。其中的紫金-博罗断裂为活动断裂,控制了黄沙洞地热田的形成

(于彬春,2011)。该断裂形成初期受加里东运动的影响,志留纪后发生隆起和剥蚀,中三叠世末的印支运动,地层发生褶皱,以挤压为主,并形成一系列次生断裂(荀忠,2021)。如图 1 中的次生断裂,北-北东方向的 F1 和 F2 断层与北-北西方向的 F6 断层相交。地热田导热构造由规模较大的燕山期构造体系和时代较新的喜山期构造体系叠加作用控制,分布特征受控于喜山期走向的留名坑、石芽寨正断层控制的惠州断陷系统。研究区北东向断裂 F1、F2 和北西向断裂 F6 最为发育,其中 F1、F2 断层具有压扭性特征,是导热性构造;F6 断层为张性断裂,断层带内岩石较两侧发育明显破碎,其导热构造的特点是地热水上升运移的良好基础。

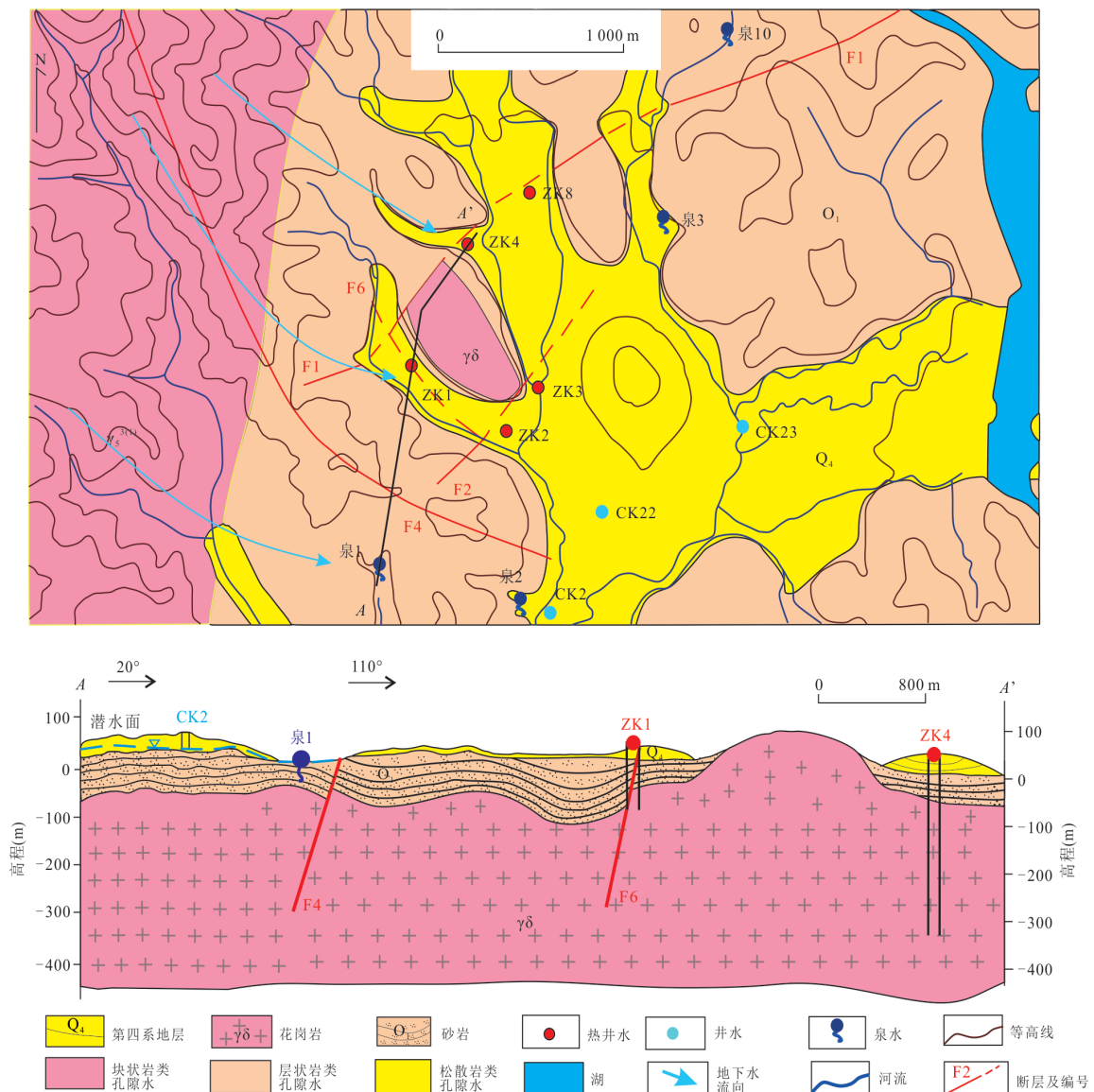


图 1 广东黄沙洞地热田水文地质简图及采样位置

Fig. 1 The simplified hydrogeological map and sampling location in Huangshadong geothermal field, Guangdong

研究区出露的地层包括第四系全新统冲洪层和粘土层,沉积地层以奥陶系、泥盆系石英砂岩和粉砂岩为主,多时期发育的花岗岩广泛分布.地下水类型包括松散土层孔隙水、块状岩类裂隙水和层状岩类裂隙水.泉水属于层状岩类裂隙水,含水层为泥盆系扬溪组、老虎头组砂岩,地下水以泉的形式排泄出地表;热井水为块状岩类裂隙水,其含水层岩性为下伏花岗闪长岩,水量中等,而井水取自潜水,含水层主要岩性为第四系粉土、粉细砂.研究区基岩以中生代花岗岩为主,以中粗粒黑云母花岗岩为主要岩性,中部存在印支期黑云母花岗闪长岩.花岗岩冷凝过程中的残留热量,可能是黄沙洞地热田的主要热源,同时花岗岩中铀、钍等放射性热也提供了部分贡献(旷健等,2020).华南地区大地热流值较高,平均超过 72 mW/m^2 ,黄沙洞地热田的大地热流值在 $70\sim 80 \text{ mW/m}^2$ 之间(Hu *et al.*, 2000).

2 样品采集与水化学特征

2.1 样品采集与测试

在黄沙洞地热田采集了 12 组样品,其中 5 个地热井水、3 个常温井水和 4 个泉水(图 1).地热井水取自花岗岩裂隙水,泉水来自砂岩裂隙水,常温井水为第四系中的潜水.温度、pH、TDS 用多参数水质分析仪(520M-01 型)现场测量;碱度现场滴定(甲基橙指示剂, 0.025 mol/L 稀盐酸),滴定精度控制在 $\pm 0.5 \text{ mg/L}$.采样时通过 $0.45 \mu\text{m}$ 的微孔滤膜进行过滤收集,然后将水样存储在润洗过的聚乙烯(HDPE)瓶中.用于阳离子分析的样品添加超纯浓硝酸,调节 $\text{pH} < 2$.将 50 mL 聚四氟乙烯(PTFE)小瓶中装满溢出无顶空,用于 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 测试.

水样的阴阳离子分别使用 Dionex 离子色谱仪(型号: ICS1100)和电感耦合等离子体光谱仪(ICP-OES, 型号: ICAP6300)进行测定,所有水样中阴阳离子的电荷平衡误差均控制在小于 $\pm 3\%$.稳定同位素比质谱仪(MAT253)用于 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的测量,测试结果使用 SMOW 作为标准,精度分别为 $\pm 0.5\%$ 和 $\pm 0.2\%$.所有分析工作均在中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质国家重点实验室完成,测试结果见表 1.

2.2 水化学特征

研究区年平均气温为 $21.6\sim 22 \text{ }^\circ\text{C}$,最高气温为 $38.9 \text{ }^\circ\text{C}$.本文将高于 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 的地下水认定为地热水,低于 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 的认定为常温地下水.采

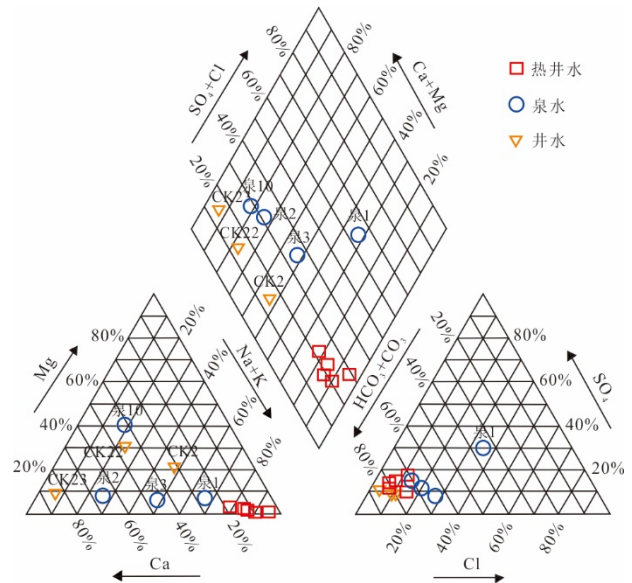


图 2 黄沙洞地下水 piper 三线图

Fig. 2 Piper diagrams of thermal groundwater from Huangshadong geothermal field

集的地热水出露温度为 $47\sim 89 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 为 $7.12\sim 7.8$.泉水和井水样品的 pH 值略低(CK23 的 pH 值为 7.73 除外).地热水的总溶解固体(TDS)平均值为 533.16 mg/L ,而常温地下水的则为 69.5 mg/L .热井水中 Na^+ 含量为 $131.8\sim 325.4 \text{ mg/L}$,井水中 Na^+ 含量为 $3.8\sim 21.0 \text{ mg/L}$,而泉水中 Na^+ 含量仅为 $0.7\sim 5.5 \text{ mg/L}$.

从 piper 三线图中可以看出(图 2),地热水阳离子都以 Na^+ 为主,且比例均超过 90% ,阴离子主要以 HCO_3^- 为主;大多数井水样品的阳离子以 Ca^{2+} 为主,阴离子都以 HCO_3^- 为主;泉水的离子含量都较低,阴离子仍以 HCO_3^- 为主,阳离子以 Na^+ 和 Ca^{2+} 为主.根据舒卡列夫分类,地热水化学类型为 $\text{HCO}_3\text{-Na}$ 型;井水为 $\text{HCO}_3\text{-Na}$ 和 $\text{HCO}_3\text{-Na+Ca}$ 型;泉水的水化学类型主要为 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ 和 $\text{HCO}_3\text{-Na+Ca}$ 型.

2.3 氢氧同位素

热井水的 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值分别为 $-46.1\sim -40.8$ 和 $-7.2\sim -6.4$,平均值为 -43.71 和 -6.91 ;井水的 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值分别为 $-46.0\sim -35.2$ 和 $-6.8\sim -5.1$,平均值为 -40.82 和 -6.22 ;泉水的 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值为 $-46.2\sim -40.5$ 和 $-7.2\sim -5.8$,平均值为 -43.56 和 -6.99 .在 $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}$ 关系图上(图 3),地热水和常温地下水大部分(CK2 和泉 2 除外)都落在全球大气降水线(GMWL) $\delta\text{D} = 8\delta^{18}\text{O} + 10$ (Craig, 1961) 和当地大气降水线(LMWL) $\delta\text{D} = 8.1\delta^{18}\text{O} + 11.4$ (Mao *et*

表 1 广东黄沙洞地热田样品水化学和同位素组成(水化学组分单位:mg/L)
 Table 1 Hydrochemical and stable isotopic characteristics of the sampled waters from Huangshadong geothermal field in Guangdong (mg/L)

样品 编号	类型	井深 (m)	温度 (°C)	pH	TDS	HCO ₃ ⁻	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SiO ₂	Li	Al	B	Sr	δD (‰)	δ ¹⁸ O (‰)
ZK8	热井水	591.5	89	7.54	638.6	631.4	15.585	57.240	112.893	26.090	325.40	12.41	0.403	142.000	1.215	0.066	0.600	0.256	-44.1	-6.8
ZK4	热井水	380	52	7.16	503.4	596.5	6.222	60.027	48.722	18.780	209.20	44.52	3.899	56.432	0.878	0.027	0.439	0.407	-40.8	-6.4
ZK1	热井水	100	58	7.80	301.1	285.6	15.244	14.429	36.006	7.207	131.80	12.41	0.260	95.173	0.255	0.041	0.073	0.301	-46.1	-7.2
ZK2	热井水	360	50	7.12	608.1	682.2	8.506	41.330	77.908	22.86	273.60	39.38	1.966	74.893	1.094	0.089	0.540	0.393	-44.2	-7.1
ZK3	热井水	310	47	7.69	614.6	666.3	9.084	34.621	69.798	21.950	260.30	35.86	1.919	65.481	1.060	0.015	0.535	0.420	-43.3	-6.9
泉 10	泉水		22	5.64	17.2	25.4	0.066	2.942	3.983	0.302	0.69	1.61	0.926	10.538	-	0.022	0.007	0.004	-43.9	-7.2
泉 3	泉水		23	5.29	32.0	38.1	0.099	9.399	3.469	3.653	5.30	6.07	0.458	12.016	-	0.107	0.007	0.017	-43.6	-7.4
泉 2	泉水		22.5	6.11	54.3	50.8	0.218	8.757	5.953	2.230	5.53	15.00	1.042	8.617	-	0.053	0.012	0.027	-40.5	-5.8
泉 1	泉水		23	5.37	24.7	6.3	0.131	3.681	4.048	1.141	2.41	1.06	0.129	8.311	-	0.086	0.006	0.003	-46.2	-7.5
CK2	井水	10.2	25	6.64	95.3	120.6	1.557	6.514	6.831	4.196	21.01	13.45	5.184	43.939	0.062	0.063	0.024	0.079	-35.2	-5.1
CK22	井水	9.6	26	6.58	134.6	88.8	0.616	4.512	5.162	2.042	8.39	16.19	6.400	36.195	-	0.020	0.005	0.082	-41.3	-6.7
CK23	井水	11	26	7.73	128.4	158.6	0.910	5.052	13.527	1.909	3.81	51.29	3.209	21.018	-	0.027	0.007	0.077	-46.0	-6.8

al., 2015)上或者附近,表明它们为大气降水来源.

研究区南部相对平缓,其他 3 个方向都是具有一定高度的山区.水文地质调查发现,黄沙洞地热田地下水主要补给区位于北方约 4.6 km 的瑶坑山.理论上讲,地热水经历了长时间的水-岩相互作用,地热水和围岩矿物进行了氧同位素交换,使得水的氧同位素组成变大,在雨水线关系图中会出现向右平移的现象,即为“氧漂移”.尽管 CK2 和泉 2 的样品位于 GMWL 和 LMWL 下方,但是仍然在雨水线附近,在图 3 中并没有观察到明显的“氧漂移”.CK2 和泉 2 的样品位于雨水线右段,可能是夏季雨水的补给或者受到一定蒸发作用的影响.热井水没有出现明显的“氧漂移”,说明地热水和围岩矿物进行的氧同位素交换程度不够,没有导致地热水氧同位素组成发生明显的变化.氧过量参数被定义为 $d = \delta D - 8\delta^{18}O$,是区域水岩氧同位素交换程度的总体反映.地下水体 d 值的演化主要受控于围岩岩性、含水层封闭条件、水体滞留时间等,与补给区 d 值相差愈大或本身 d 值愈小,表明水在含水层中滞留时间愈长(苏艳等, 2007).根据定义方程式,计算地热水的 d 平均值为 11.53,本身 d 值较大.能代表大气降水的泉水 d 平均值为 12.37,与地热水 d 值差值较小,说明地热水被加热后的运移较为迅速,没有足够的时间让地热水和围岩矿物的氧同位素交换达到平衡.

3 讨论

3.1 地热水的循环

当地热流体与围岩矿物达到溶解平衡,其化学组分含量与温度正相关,就可以通过地热流体的化学组分含量推断反应平衡时的温度,这是水化学温度计的基本原理.在地热水上升的过程中,温度变化不明显或者没有与浅层地下水混合,出露的温(热)泉也可以用水化学温度计来评估热储温度(Craig, 1953).通过对不同温度地热系统的

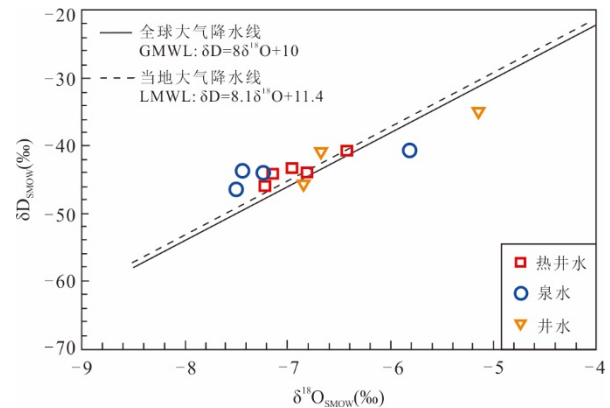


图 3 广东黄沙洞地热田地热水和常温地下水氢氧同位素关系

Fig. 3 Plot of δD vs. $\delta^{18}O$ compositions for thermal groundwater and non-thermal groundwater sampled from Huangshadong geothermal field, Guangdong

水化学组分-实测温度进行对比分析,发展出一系列经验公式,用来基于出露的温(热)泉水化学结果评估深部热储温度(或者热交换温度).本文使用水化学温度计评估的温度结果列于表 2.

地热水在向上运移排泄过程中,容易受到浅层常温地下水的混合,导致水温和水化学组分含量都会发生变化.由此可能导致水化学温度计评估的温度出现偏差.为了减小(或者消除)这种混合的影响,发展出多矿物组分平衡法.多矿物组分平衡法是基于一定温度范围内潜在储层矿物饱和指数($\lg(Q/K)$)的计算,然后将饱和指数逼近零来估算储层温度.其原理是若地热水中多种矿物的饱和指数在某一特定温度同时接近平衡($SI=0$),此温度即为深部热储温度.这种方法比经典的水化学温度计方法更具优势,因为它取决于对地热水的完整分析,而不是取决于少量矿物的溶解度.在这种水文地球化学模拟技术中,在计算饱和指数之前,可以通过校正稀释或混合现象来重建深层流体的成分(Pang and Reed, 1998).在本文中,“FixAl”法用于

表 2 广东黄沙洞地热田地热水热储温度评估

Table 2 Calculated temperatures using geochemical geothermometers and multicomponent mineral equilibrium method

样品编号	测量温度 (°C)	玉髓地温计	校正 SiO ₂	Na-K- Ca-Mg	Na- K	K- Mg	Na- K-Ca	多矿物组 分平衡法	循环深度 (km)
ZK8	89	130.1	161.3	149.4	186.7	136.2	184.7	130	2.43
ZK4	52	78.9	108.6	132.3	198.1	93.0	171.4	100	1.75
ZK1	58	106.2	136.1	119.9	151.9	103.8	149.8	128	2.39
ZK2	50	93.2	122.9	136.2	190.8	107.8	173.4	110	2.27
ZK3	47	86.3	115.9	136.3	191.7	107.0	173.8	105	1.87

表 3 广东黄沙洞地热水中矿物溶解化学反应方程式

Table 3 Chemical reaction equation of mineral dissolution in thermal groundwater of Huangshadong geothermal field, Guangdong

矿物名称	溶解反应方程式
角闪石	$2\text{NaCa}_2\text{Fe}_5[\text{Si}_7\text{AlO}_{22}](\text{OH})_2 + 3\text{CO}_2 + 39\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2\text{SiO}_5(\text{OH})_4 + 30\text{HCO}_3^- + 2\text{Na}^+ + 4\text{Ca}^{2+} + 10\text{Fe}^{2+} + 12\text{H}_4\text{SiO}_4$
钾长石	$2\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{CO}_3 + 9\text{H}_2\text{O} = 2\text{K}^+ + 5\text{H}_2\text{SiO}_4 + 2\text{HCO}_3^- + \text{Al}_2\text{SiO}_5(\text{OH})_4$ (高岭石)
岩盐矿物	$\text{NaCl} = \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$
方解石	$\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$
白云石	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- + 2\text{OH}^-$
石膏	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$

恢复低温地热系统的热平衡状态,通过选择铝硅酸盐矿物钾长石平衡,可以克服水化学分析结果中缺乏铝和铝分析结果不准的影响,并用于计算其他各种矿物质的饱和指数值.在图 4 中,不同位置的地热水显示矿物质饱和度曲线有很好的收敛性.利用研究区的常见矿物包括玉髓、方石英、菱镁矿、单水方解石、透锂长石、石英和鳞石英,它们分别在 130、100、110、128 和 105 °C 与平衡线相交 ($\lg(Q/K) = 0$),代表在不同位置计算出的深层储层温度.

对比 SiO_2 温度计、阳离子温度计和多矿物组分平衡的温度结果,玉髓温度计与校正二氧化硅温度计的平均值 (93.8~145.7 °C) 和多矿物作废平衡温度较为接近,它们也同样适合中低温地热系统.因此,选择 100~130 °C 作为热储温度的合理估值.

使用当地的年平均温度 21.8 °C、0 m 恒温区,根据《东南沿海厦门-琼北地区地热资源调查——干热岩地质调查项目》得到当地的地热梯度 4.45 °C/100 m 来计算地热水的循环深度(闫晓雪等, 2019),计算循环深度公式如下(Mao *et al.*, 2015):

$$D = \frac{T - T_0}{G} + Z_0, \quad (1)$$

其中: D 是地热水循环的最大深度(m); T 是估计的储层平衡温度(°C); T_0 是当地的年度温度(°C); G 是温度梯度(°C/100 m), Z_0 是恒温区的厚度.根据循环深度计算公式得到研究区的地热水最大循环深度为 2.43 km,平均循环深度为 2.14 km(表 2).

3.2 水-岩相互作用

饱和指数(SI)反映了溶液溶解或沉淀相关矿物的能力,并且能够反映流体与几种特定矿物之间的平衡状态. $SI = 0$ 为平衡状态; $SI < 0$ 为不饱和状态; $SI > 0$ 为过饱和状态.利用 SI 可以确定地下水中矿物的溶解程度.除了难溶性的石英类矿物,花岗岩中角闪石、钾长石、云母等矿物在高温地热水中可以蚀变,生成粘土类矿物,从而为地热水提供化学

组分.主要发生的溶解反应方程式列于表 3.

使用 PHREEQC 模拟得到地热水样品(出露温度下)几种不同矿物的饱和指数(图 5).钾长石矿物在地热水中充分溶解,且非闪石这类普通角闪石矿物在地热水中溶解程度要大于浅层地下水.一些碳酸盐矿物(方解石和白云石)、硫酸盐矿物(石膏)在地热水中的饱和指数较大,说明在地热水中溶解程度高于浅层地下水,揭示了地热水和浅层地下水在矿物溶解环境上的显著差异,说明经历过深循环的地热水中的矿物溶解比浅层地下水更充分.

地热水在向上运移过程中常受到浅层地下水的混合,热井水很难代表真实的深部地热水的水化学成分(张梦昭等, 2023).矿物溶解生成的深层地热水的水化学组分可以通过含水层矿物在热储温度下的溶解平衡来评估(李静等, 2017).利用代表浅层地下水的泉水(泉 3)作为模拟深层地热水中水化学组分的起点,选择 11 种矿物(包括硬石膏、文石、方解石、玉髓、白云石、钾长石、石膏、石英、少量萤石和岩盐矿物)作为水-岩相互作用反应矿物,反应温度为热储温度 100~130 °C.将模拟得到的地热水化学组分列于表 4.

硅熔混合模型被广泛运用来评估深部地下水与浅层地下水的混合比,硅熔混合模型的适用条件是混合过程中不会造成地热水热量和二氧化硅的损失(Fournier, 1977; 李娜, 2020).然而地热水因围岩热传导可能产生热量损失,以及溶解二氧化硅出现沉淀,硅熔混合模型对中低温地热系统评估混合比可能会产生较大误差.地下水中相对稳定的氯离子(Cl^-)可扩展用于混合比的计算(Han *et al.*, 2010).本文采用稳定且不易受干扰的 Cl^- 计算混合比,假设浅层地下水与真实深部地热水的混合比例为 X ,则列出以下等式:

$$\text{Cl}_{\text{S}}X + \text{Cl}_{\text{R}}(1-X) = \text{Cl}_{\text{Mix}}, \quad (2)$$

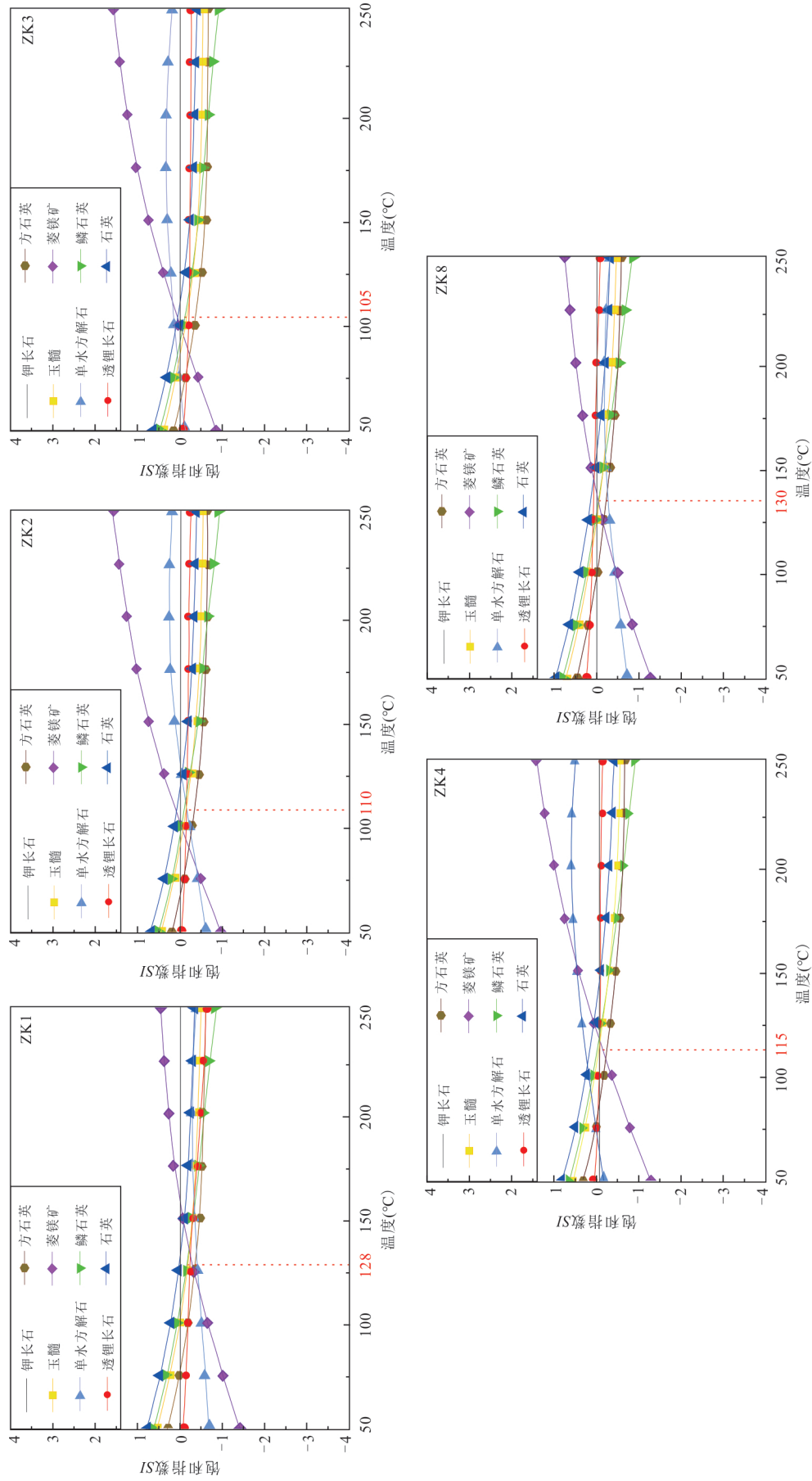


图 4 热井水(ZK8、ZK1、ZK2和ZK3)的多种矿物的饱和指数(SI)与温度关系
Fig. 4 The diagrams of saturation index (SI) vs. temperature of various minerals in thermal well water (ZK8, ZK4, ZK1, ZK2 and ZK3)

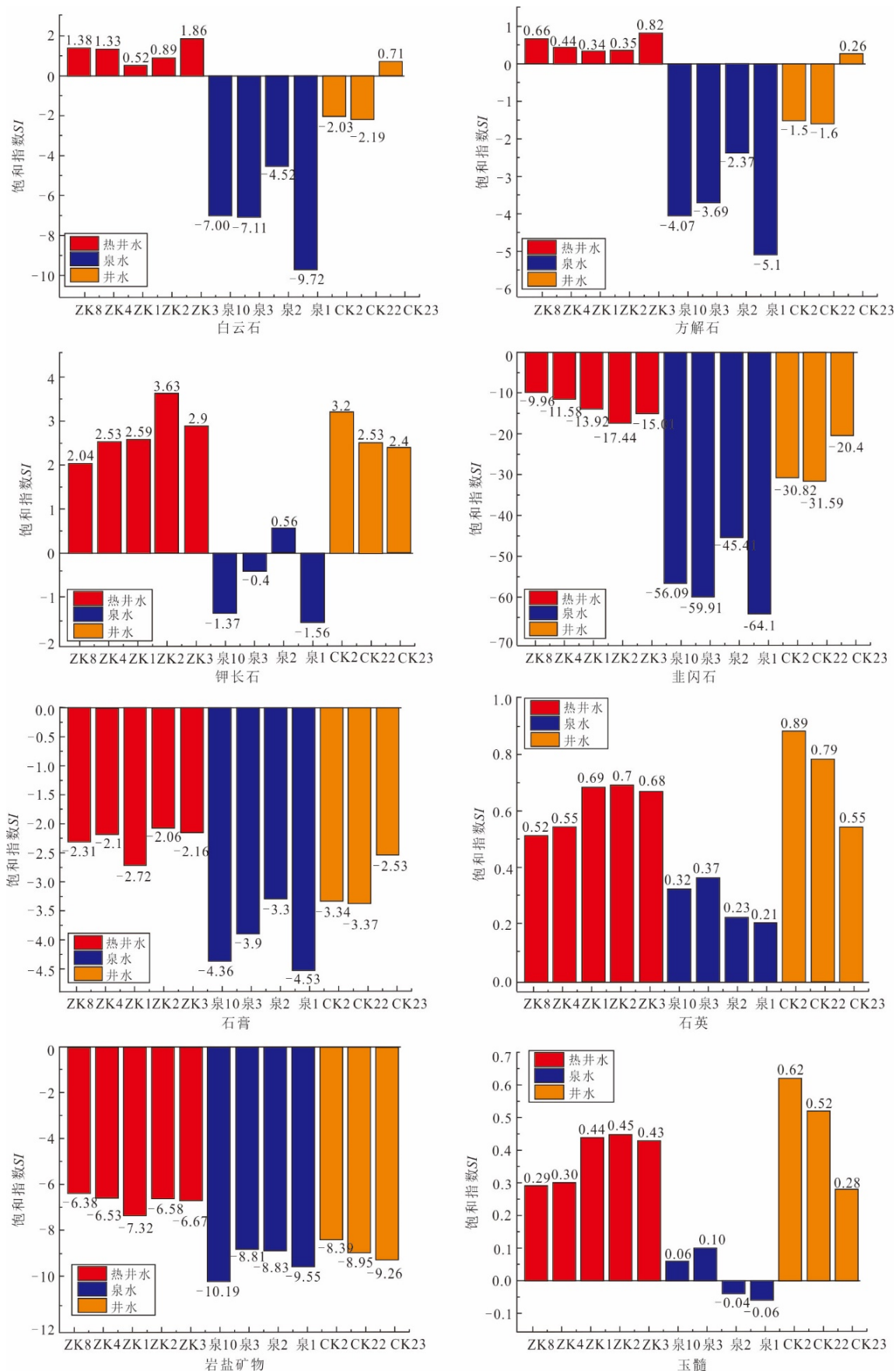


图 5 地热水出露温度下各种矿物饱和指数(SI)

Fig. 5 Saturation index (SI) of various minerals at measured temperature

表 4 黄沙洞地热田中模拟的地热水组分(mg/L)

Table 4 The water chemical composition (mg/L) of simulated geothermal water from Huangshadong geothermal field

样品	HCO ₃ ⁻	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SiO ₂
ZK8	379.91	5.45	111.01	74.73	5.03	71.16	45.16	0.83	135.42
ZK4	571.45	6.32	151.76	72.69	4.01	96.81	89.72	1.81	61.68
ZK1	125.17	5.95	28.90	65.46	4.70	17.91	63.32	1.14	96.18
ZK2	152.74	5.97	80.30	94.41	4.29	51.01	83.52	1.60	78.60
ZK3	175.25	6.19	66.14	70.55	4.15	41.91	80.32	1.57	70.02

其中, Cl_r 代表真实深层地下水的 Cl⁻ 含量; Cl_s 代表浅层地下水的 Cl⁻ 含量; Cl_{mix} 代表混合地下水的 Cl⁻ 含量. 那么, 浅层地下水混入地热水的比例 X 的计算公式为:

$$X = (Cl_r - Cl_{mix}) / (Cl_r - Cl_s) \quad (3)$$

利用 Cl⁻ 计算出的混合比 (51%~72%) 是较为合理的, 实际深部地热水中 Na⁺ 含量可利用混合比进行反算, 含量为 454.6~685.2 mg/L (表 5). 将真实深部地热水中的 Na⁺、Cl⁻ 含量与矿物溶解模拟得到的含量进行比较, 两者的 Cl⁻ 含量相差不大, 而 Na⁺ 含量相差很大. 深部地热水中 Na⁺ 含量与矿物溶解获得的地热水中 Na⁺ 含量平均差值为 507 mg/L, 说明地热水中 Na⁺ 含量受其他作用的影响, 可能是离子交换或花岗岩流体包裹体混入 (Nordstrom *et al.*, 1989; 李娜, 2020). 利用 Na⁺ 含量计算的不合理混合比 (-1.045%~-123%) 也证实了 Na⁺ 额外来源的存在.

通过上述方法分析得知, 研究区地热水存在冷水混入并且可能存在 CO₂ 脱气作用. 故需对深部液体进行重建, 模拟混合作用和脱气作用对地热水水化学平衡的影响, 进而判断深部热储温度 (李永革等, 2021). 图 6 是考虑了水混合作用、脱气作用的 FixAl 法的 PHREEQC 模拟结果, 其模拟条件是根

据矿物溶解平衡的化学组分 (表 4) 及混合比 (表 5) 进行深部地热水化学组分校正, 同时在溶液中加入适量 CO₂ 气体. 校正后结果普遍都比之前偏高, 但差值不大, 认为可能原因是被选用的矿物被等比例稀释, 因此不校正混合也能得到合理的温度.

3.3 水化学演化过程

Na-K-Mg 三角图包括完全平衡水、部分平衡水和未成熟的水 3 个区域, 可以用来判别地热水中矿物溶解平衡状态 (Giggenbach, 1988). 图 7 中浅层地下水处于未成熟区域, 表明浅层地下水仍处于水-岩相互作用的初始阶段, 尚未达到平衡; ZK8 地热水的采样深度为 591.5 m, 该水样处于部分平衡水区域, 而所有其他地热水样品均位于未成熟区域. 但是它们靠近部分平衡的区域, 表明水-岩相互作用的程度可能与深度有关, 大部分热水处于未平衡区域, 可能是地热水与浅层地下水混合引起的.

地下水 and 围岩矿物也会发生离子交换, 从而可能改变地下水化学组分及其含量. 石膏和碳酸盐矿物 (例如白云石和方解石) 易于溶解在地下水中 (图 5), 这些矿物的溶解会带来 Ca²⁺、Mg²⁺、HCO₃⁻ 和 SO₄²⁻ (表 3). 用 $\gamma[\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} - (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})]$ 表示相对于这些矿物质的溶解, 地热水中 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 是否减少; 而 $\gamma(\text{Na}^+ - \text{Cl}^-)$ 表示随着岩盐矿物的溶解, Na⁺ 是否增加. 当它们的比率接近 1 时, 表明 Na⁺ 的增加伴随着 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 的减少, 这可能表明地热水中的 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 替代了地热水中粘土矿物吸附的 Na⁺. 图 8 中地热水和常温地下水的比值均接近 -1, 这说明 Na⁺ 的增加伴随着 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 的减少. 那么, 减少的 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 可能在地下水中形成沉淀. 另外, 在现场钻探中发现了片麻岩热蚀变形成的粘土矿物. 粘土矿物的存在为离子交换反应提供了物质基础, 可以形成 Na⁺ 的富集. 地热水由于温度较高, 阳离子交换作用更容易发生 (图 8).

表 5 华南黄沙洞地热田中不同地下水的钠含量(mg/L)及混合比

Table 5 The sodium content (mg/L) in different groundwaters and mixing ratio in geothermal water from Huangshadong geothermal field, South China

样品	混合比(Cl ⁻) (%)	混合比(Na ⁺) (%)	矿物溶解平衡后地热水的 Na ⁺	真实深部地热水的 Na ⁺	矿物溶解平衡后地热水的 Cl ⁻	真实深部地热水的 Cl ⁻
ZK8	53	-361	71.2	685.2	111.0	111.0
ZK4	64	-123	96.8	578.7	151.8	152.9
ZK1	72	-920	17.9	454.6	28.9	41.8
ZK2	51	-458	51.0	551.3	80.3	77.4
ZK3	53	-1045	41.9	546.3	66.1	63.8

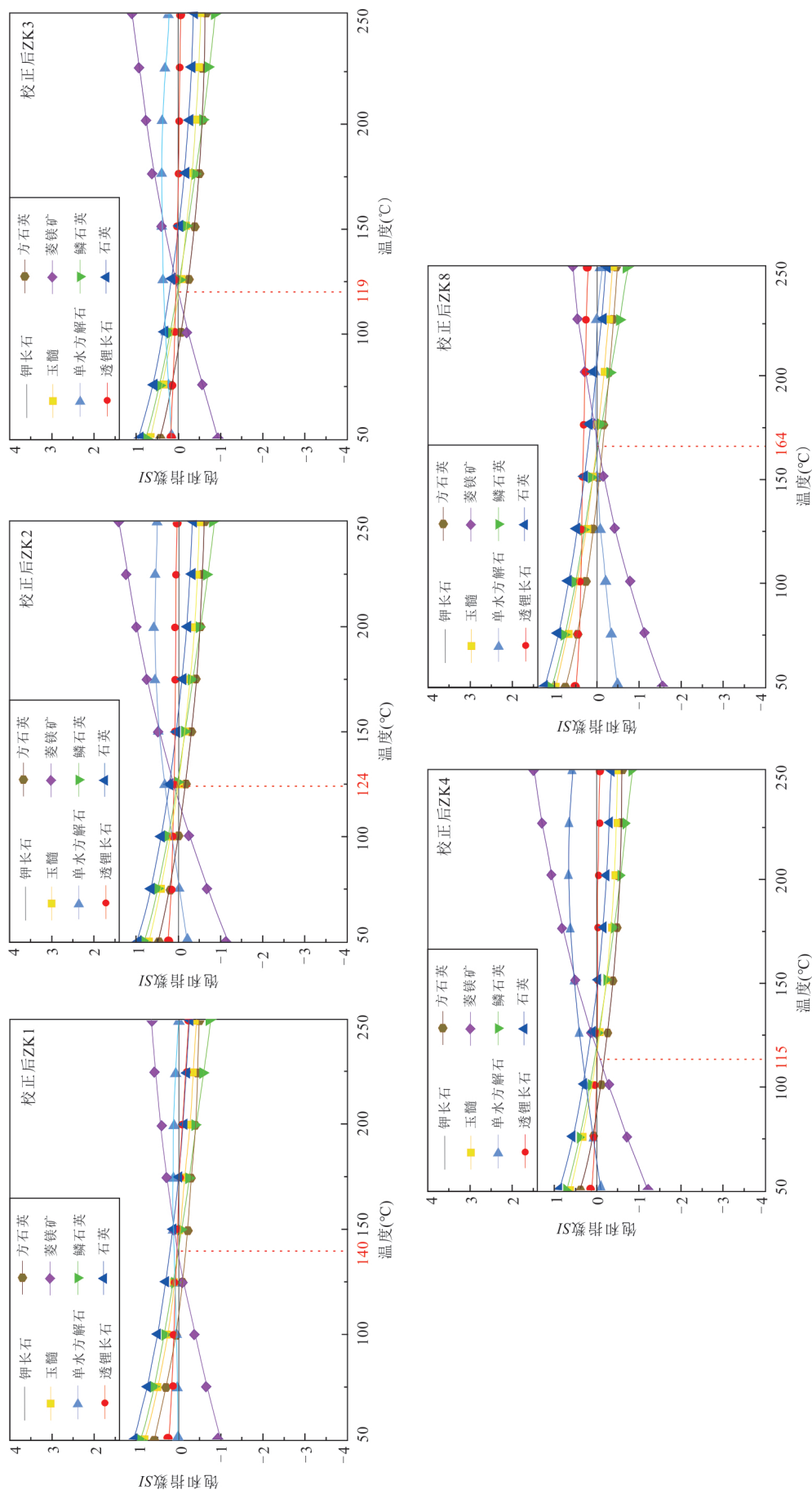


图 6 热井水(ZK8、ZK4、ZK1、ZK2和ZK3)校正后的多种矿物的饱和指数(SI)与温度关系 (ZK8, ZK4, ZK1, ZK2 and ZK3)

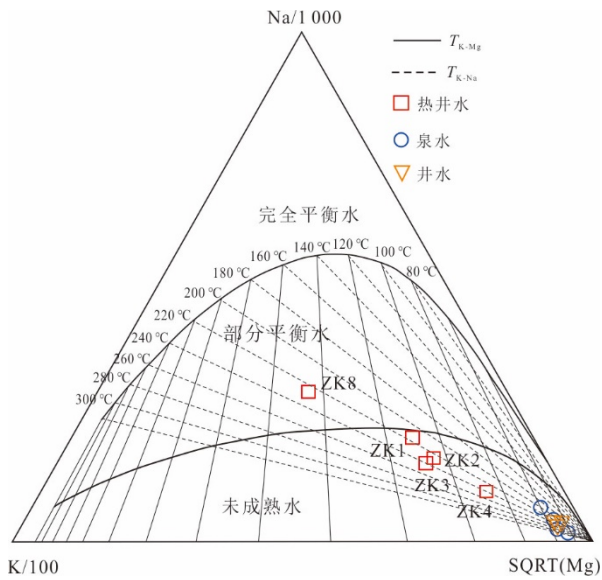


图7 黄沙洞地热田中地下水的Na-K-Mg三角图

Fig. 7 The Na-K-Mg triangular diagram for the groundwater from Huangshadong geothermal field

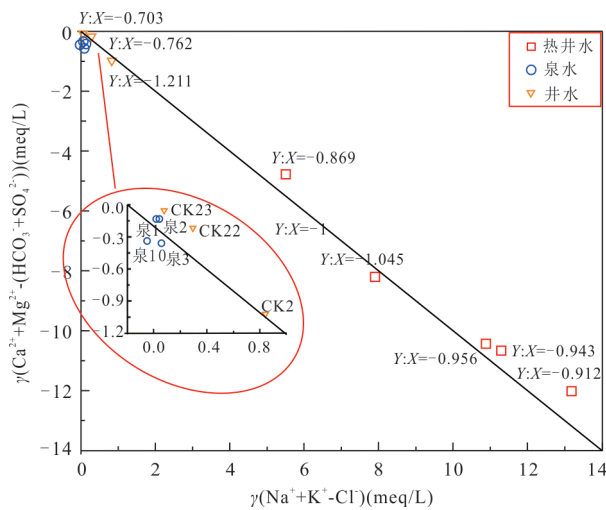


图8 研究区地下水离子毫克当量比值图

Fig. 8 Diagram of ionic milligram equivalent ratio of groundwater in the study area

氯碱指数(CAI1和CAI2)可以确定阳离子交换作用方向和强度,当地下水氯碱指数CAI1均为正时,地下水中 Na^+ 、 K^+ 置换矿物中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ;反之则是地下水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 被 Na^+ 、 K^+ 置换出来. 地热水的CAI1值为负值且绝对值较大,这意味着地热水中 Na_2SO_4 和 NaHCO_3 含量丰富,绝对值越大代表离子交换程度越深(Marques *et al.*, 2010). 从图9中可以看出泉水中离子交换作用程度很小,而地热水的离子交换作用程度比井水要大得多.

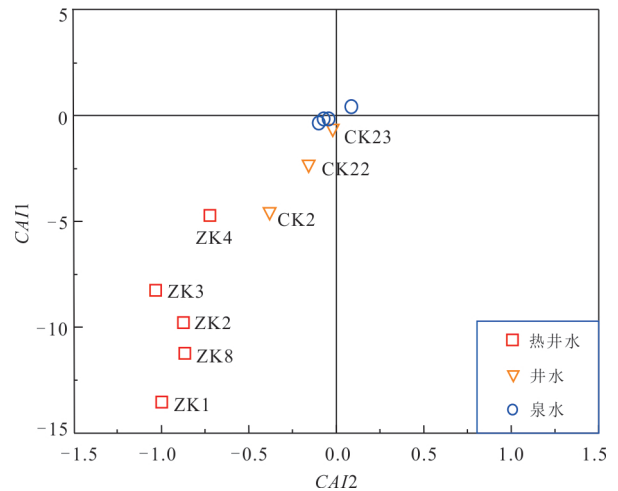


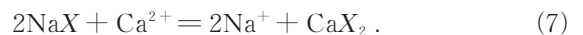
图9 研究区地下水氯碱指数(CAI)图

Fig. 9 The chloro-alkaline indices (CAI) of groundwater in the study area

$$CAI1 = \frac{\gamma[\text{Cl}^- - (\text{Na}^+ + \text{K}^+)]}{\gamma\text{Cl}^-} \quad (5)$$

$$CAI2 = \frac{\gamma[\text{Cl}^- - (\text{Na}^+ + \text{K}^+)]}{\gamma(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{CO}_3^{2-} + \text{NO}_3^-)} \quad (6)$$

地热水从热储位置上升运移到某一位置与浅层地下水发生混合作用,这段过程中地热水发生离子交换作用,表4显示矿物溶解作用产生 K^+ 与 Mg^{2+} 的浓度不高,推测在地热水中 $\text{Na}-\text{Ca}$ 的置换为主要的离子交换作用. 利用混合前的真实地热水中 Ca^{2+} 的含量以及混合后的 Ca^{2+} 含量,可以计算出地热水中离子交换作用提供的 Na^+ 含量. $\text{Ca}-\text{Na}$ 离子交换作用方程式如下:



地下水中的 Ca^{2+} 可置换出2倍数目 Na^+ 来进行离子交换作用,在深部热储位置的地热水水化学组分中的 Ca^{2+} 与混合前地热水中的 Ca^{2+} 差值意味着地热水在上升运移过程中经历 $\text{Na}-\text{Ca}$ 离子交换作用失去的 Ca^{2+} . 表6显示,离子交换作用程度最大的为ZK1的热井水样品,而程度最小的是ZK4热井水样品,这与氯碱指数CAI2表示的地热水离子交换作用程度相吻合(图9).

3.4 富钠地热水成因

地热井水和深部地热水的平均 Na^+ 含量分别为240.06 mg/L和563.22 mg/L. 深部热储温度条件下围岩矿物溶解能够达到的 Na^+ 含量平均值为55.76 mg/L,而地热水中的离子交换作用对 Na^+ 的

表 6 地热水离子(mg/L)交换作用结果

Table 6 The ion (mg/L) exchange results of geothermal water

样品编号	混合后的地热水的 Ca ²⁺ (热井水)	矿物溶解平衡后 地热水的 Ca ²⁺	混合前的地 热水的 Ca ²⁺	离子交换作用的 Ca ²⁺ 含量	离子交换作用的 Na ⁺ 含量
ZK8	12.41	45.16	18.15	27.01	54.02
ZK4	44.52	89.72	84.00	5.72	11.44
ZK1	12.41	63.32	23.42	39.90	79.81
ZK2	39.38	83.52	74.30	9.22	18.44
ZK3	35.86	80.32	67.66	12.66	25.32

表 7 石英矿物中单个流体包裹体的化学成分(10⁻⁶)Table 7 Chemical compositions (10⁻⁶) of individual fluid inclusion trapped by quartz

Spot	Li7	Na23	Mg24	Al27	K39	Sc45	Ti49	Mn55	Fe57	Cu63	Zn66
1	3 993	14 949	<LOD	12 517	<LOD	450.3	<LOD	<LOD	<LOD	1 192	<LOD
2	376	14 949	<LOD	<LOD	<LOD	48	<LOD	<LOD	<LOD	138	<LOD
3	3 330	14 949	<LOD	3 635	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	1 721.5	<LOD
4	<LOD	11 022	1 243	839	2 678	<LOD	<LOD	25 438	122 424	<LOD	1 891
5	9 194	14 949	<LOD	<LOD	<LOD	2 278.4	<LOD	<LOD	<LOD	3 344	<LOD
6	16 045	14 949	<LOD	<LOD	<LOD	2 640.4	<LOD	<LOD	<LOD	7 541	<LOD
7	2 836	1 562	<LOD	<LOD	22 768	540	<LOD	<LOD	<LOD	1 425	<LOD
8	<LOD	13 958	52.1	<LOD	1 518	3.3	79.2	47	<LOD	6.9	6.7
9	<LOD	6 624	4 400	6 775	<LOD	<LOD	4 416	62 549	271 070	<LOD	4 113.3
10	2 001	1 260	<LOD	<LOD	23 282	293.2	<LOD	<LOD	<LOD	933	<LOD
11	<LOD	13 482	<LOD	9 239	2 489	<LOD	67.9	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
12	<LOD	12 184	1 461	2 616	<LOD	<LOD	5 180	13 791	114 088	<LOD	2 207.5
13	<LOD	10 423	2 392	2 757	<LOD	<LOD	5 025	25 452	167 508	<LOD	2 446.9
14	<LOD	14 519	227	545	<LOD	<LOD	218	1 889	12 639	<LOD	267.3
15	<LOD	11 540	1 802	4 107	<LOD	<LOD	1 036	15 814	111 855	<LOD	1 745
16	<LOD	13 938	534	3 001	<LOD	<LOD	752	6 487	55 285	<LOD	536.6
17	<LOD	14 644	161	262	<LOD	<LOD	145.5	1 113	10 948	<LOD	224.1

注:据 Yang *et al.*, 2019; <LOD 表示低于检测限。

富集影响不大, Na-Ca 离子交换作用造成地热水中 Na⁺ 含量增大的平均值为 37.8 mg/L。那么, 经典的水文地球化学作用很难解释地热水中高 Na⁺ 含量的来源, 唯有花岗岩流体包裹体成为可能的高 Na⁺ 来源。

花岗岩流体包裹体通常形成于花岗岩中的石英、长石和萤石等矿物之间(林为人等, 2003)。它们是岩浆演化后期到岩浆后期热液阶段的产物, 少数流体包裹体会在构造运动的应力作用下破裂, 更多的微小流体包裹体会在被加热后膨胀破裂(Nordstrom *et al.*, 1989)。关于华南地区花岗岩流体包裹体化学成分已有细致的研究(Yang *et al.*, 2019), 其中 Na⁺ 含量平均值为 11 758.9 mg/L(表 7)。根据流体包裹体相关研究(林为人等, 2003; 王晓地等,

2008), 假定研究区内花岗岩中石英及长石中的流体包裹体平均直径为 5 μm, 每单位体积内的花岗岩中所包含的流体包裹体的密度大约是 10⁵ 个/mm³。基于简单混合模式, 在 1 L 的地热水中可能混入的流体包裹体中流体体积大概为 4.52 × 10⁻² L, 根据流体包裹体中 Na⁺ 的平均浓度 11 758.9 mg/L, 计算流体包裹体对 1 L 地热水所贡献的 Na⁺ 含量为 531 mg 左右。根据对研究区地热水中矿物溶解作用和离子交换作用的过程分析, 二者各自提供的 Na⁺ 浓度平均值为 55.76 mg/L 和 37.81 mg/L, 而花岗岩流体包裹体提供了剩余的 Na⁺ (平均值为 448 mg/L), 其对深层地热水 Na⁺ 含量的平均贡献率为 83%。

流体包裹体一般有 3%~6% 的盐度(NaCl), 也可能存在 CO₂ 和 H₂O 的流体包裹体成分, 以及 SO₂、

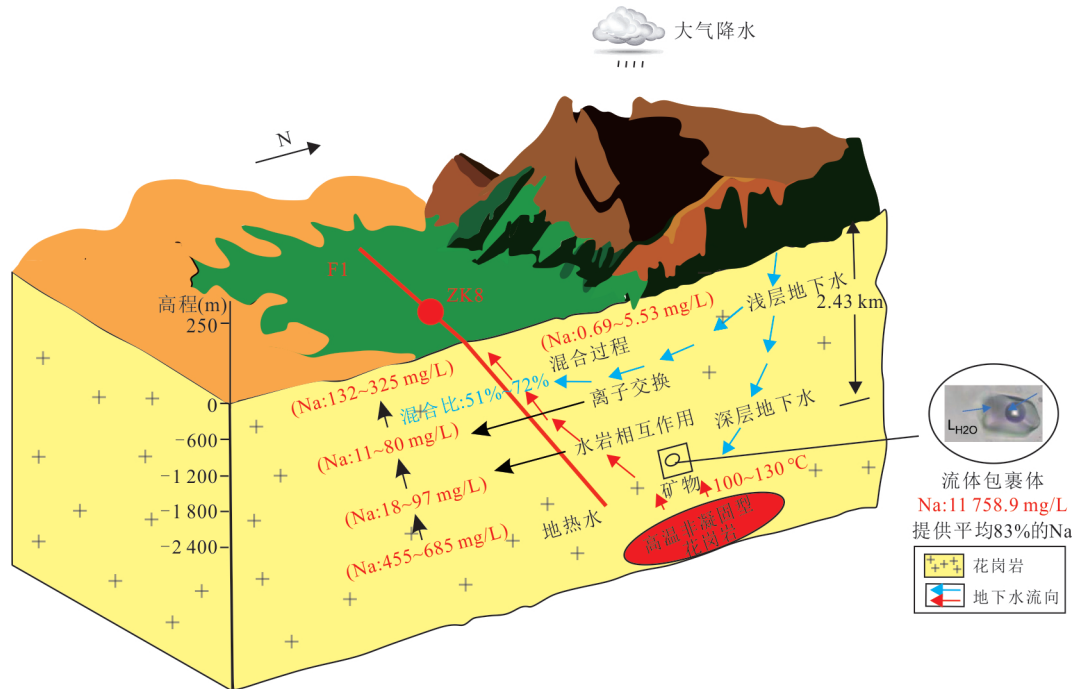


图 10 广东黄沙洞地热田低盐高钠地热水成因概念模型

Fig. 10 Conceptual model of formation of low-salinity and high-sodium geothermal water in Huangshadong geothermal field, Guangdong

H₂S 等有机质成分(王晓地等, 2008). 这些元素为地热水中 HCO₃⁻、SO₄²⁻ 等化学组分的形成提供了来源基础. 因为流体包裹体与热液成矿有密切联系(倪培等, 2021), 通常研究重点与金属元素有关, 所以在华南花岗岩流体包裹体研究中测试成分聚焦于阳离子而没有列出阴离子的成分. 花岗岩流体包裹体中的阴离子可能为 HCO₃⁻、SO₄²⁻ 和 Cl⁻, 根据离子电荷平衡, 浓度也会较高. 那么, 伴随 Na⁺ 的混合, 它们应该在地热水中也有响应. 花岗岩裂隙水中 Cl⁻ 含量一般较低 (6.8~12 mg/L) (Qiu *et al.*, 2018), 而黄沙洞地热田 Cl⁻ 含量为 14.429~60.027 mg/L, 这可能就是花岗岩流体包裹体的破裂对 Cl⁻ 含量的富集贡献, 富集程度不如地热水 Na⁺ 的原因可能是流体包裹体中的 Cl⁻ 在高温溶液中与微量元素形成络合物(Bau, 1996). 同时, ZK8 中 SO₄²⁻ 含量达到 112.893 mg/L, 而反演的深部地热水中其含量仅为 74.73 mg/L, 这极可能是花岗岩流体包裹体提供了额外的高含量 SO₄²⁻. 尤其是所有地热井中 HCO₃⁻ 含量 (285.6~682.2 mg/L) 都高于深部地热水中 HCO₃⁻ 含量 (125.17~571.45 mg/L), 表明存在明显的额外高含量 HCO₃⁻ 来源, 同样预示着花岗岩流体包裹体的贡献.

根据地热水的循环过程和 Na⁺ 含量变化, 本

文提出黄沙洞地热田低盐高钠地热水成因的概念模型(图 10). 根据广东省重力异常的研究结果, 推测在深度 15 km 左右存在高温非凝固花岗岩(Xi *et al.*, 2018), 可能是黄沙洞地热田的深部热源, 它是华南地块深部热构造活动期间形成的. 深大断裂可能是沟通深部热源快速运移的通道, 黄沙洞地热田的次级断裂是花岗岩裂隙网络的集水和导水通道, 入渗的大气降水在其中被加热成地热水. 在断裂和花岗岩裂隙层面及其附近, 由于深部导热升温, 使得花岗岩流体包裹体加热膨胀破裂, 大量的 Na⁺ 混合到地热水中; 地下水被加热后的水-岩相互作用也提供了部分 Na⁺ 进入地热水; 在地热水向上运移过程中与浅层地下水混合, Na⁺ 含量因混合稀释而有所降低.

4 结论

(1) 黄沙洞地热田的地热水出露温度 47~89 °C, 总溶解固体(TDS)平均值为 533.16 mg/L, Na⁺ 含量为 131.8~325.4 mg/L, 属于低盐高钠地热水, 水化学类型为 HCO₃-Na. 地热水中 Na⁺ 含量远高于浅层地下水. 水文地质条件和氢氧同位素结果表明, 地热水为大气降水补

给,在地热系统中没有出现明显的“氧漂移”。

(2) 多组分矿物平衡和修正的二氧化硅地热温度计评估出深部热储温度为 100~130 °C,地热水最大循环深度为 2.43 km。深部地热水在上升过程中,混入了 51%~72% 的浅层地热水,推导深部地热水的 Na⁺ 含量为 453.6~685.2 mg/L。

(3) 根据地热水的水-岩相互作用和水化学演化分析,地热水中矿物溶解只能提供 55.76 mg/L 的 Na⁺,离子交换引起的 Na⁺ 的富集不明显(37.81 mg/L),在断裂和花岗岩裂隙层面及其附近的流体包裹体破裂提供了平均 83% 的 Na⁺。因此,花岗岩流体包裹体可能是中低温地热系统低盐高钠地热水 Na⁺ 的主要来源。

References

- Aydin, H., Karakuş, H., Mutlu, H., 2020. Hydrogeochemistry of Geothermal Waters in Eastern Turkey: Geochemical and Isotopic Constraints on Water-Rock Interaction. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 390: 106708. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2019.106708>
- Bau, M., 1996. Controls on the Fractionation of Isovalent Trace Elements in Magmatic and Aqueous Systems: Evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and Lanthanide Tetrad Effect. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 123(3): 323–333. <https://doi.org/10.1007/s004100050159>
- Benmarce, K., Hadji, R., Zahri, F., et al., 2021. Hydrochemical and Geothermometry Characterization for a Geothermal System in Semiarid Dry Climate: The Case Study of Hamma Spring (Northeast Algeria). *Journal of African Earth Sciences*, 182: 104285. <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2021.104285>
- Craig, H., 1953. The Geochemistry of the Stable Carbon Isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 3(2–3): 53–92. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(53\)90001-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(53)90001-5)
- Craig, H., 1961. Isotopic Variations in Meteoric Waters. *Science*, 133(3465): 1702–1703. <https://doi.org/10.1126/science.133.3465.1702>
- Das, P., Maya, K., Padmalal, D., 2021. Hydrochemistry, Geothermometry and Origin of the Low Temperature Thermal Springs of South Konkan Region, India. *Geothermics*, 90: 101997. <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2020.101997>
- 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](https://doi.org/10.1016/0375-6505(77)90007-4)
- Giggenbach, W. F., 1988. Geothermal Solute Equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca Geothermometers. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(12): 2749–2765. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(88\)90143-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(88)90143-3)
- Guo, W., Lin, X., Hu, S. H., 2020. Advances in LA-ICP-MS Analysis for Individual Fluid Inclusions and Applications. *Earth Science*, 45(4):1362–1374 (in Chinese with English abstract).
- Guo, Y.Y., Lü, Z.C., Wang, G.C., et al., 2016. Hydrogeochemical Simulation of Groundwater in Eastern Fengfeng Mining Area. *Coal Geology & Exploration*, 44(6): 101–105 (in Chinese with English abstract).
- Han, D. M., Liang, X., Jin, M. G., et al., 2010. Evaluation of Groundwater Hydrochemical Characteristics and Mixing Behavior in the Daying and Qicun Geothermal Systems, Xinzhou Basin. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 189(1–2): 92–104. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2009.10.011>
- 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](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(00)00126-6)
- 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., Liang, X., Chen, N.J., et al., 2017. Determination of Chemical Compositions of Pore Water in Clay-Rich Formations Using Geochemical Modeling. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 44(1): 1–8 (in Chinese with English abstract).
- Li, N., 2020. Genetic Model of Karst Hot Water in Xiangxi River Basin and Inversion of Hydrogeological Parameters: A Case Study of Nanyang Hot Spring in Xingshan County, Hubei Province (Dissertation). China University of Geosciences, Wuhan (in Chinese with English abstract).
- Li, Y.G., Lin, W.J., Xing, L.X., et al., 2021. Estimation of Deep Geothermal Reservoir Temperature in Qabqa Area, Qinghai Province. *Geology and Resources*, 30(4): 479–484, 511 (in Chinese with English abstract).
- Liao, X., Jiang, H., Xu, Z.X., et al., 2020. Hydrogeochemical Characteristics and Genesis Mechanism of Geothermal Water in Awang, Eastern Tibet. *Journal of Engineering Geology*, 28(4): 916–924 (in Chinese with English abstract).
- Lin, W.R., Suzuki, S., Takahashi, X., et al., 2003. Fluid

- Inclusions and Thermal Microcracking in Inada Granite. *Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering*, 22(6): 899–904 (in Chinese with English abstract).
- Lu, H.Z., 1996. Magmatic, Fluid-Magmatic and Fluid Inclusions Studies on Granites, South China. *Journal of Guilin Institute of Technology*, 16(1):1–13 (in Chinese with English abstract).
- Luo, L., Zhu, X., He, C.Y., et al., 2019. Study on the Genesis of Geothermal Fluid in Xianyang Geothermal Field. *Geological Review*, 65(6): 1422–1430 (in Chinese with English abstract).
- Mao, X.M., Wang, Y.X., Zhan, H.B., et al., 2015. Geochemical and Isotopic Characteristics of Geothermal Springs Hosted by Deep-Seated Faults in Dongguan Basin, Southern China. *Journal of Geochemical Exploration*, 158: 112–121. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2015.07.008>
- Mao, X.M., Zhu, D.B., Ndikubwimana, I., et al., 2021. The Mechanism of High-Salinity Thermal Groundwater in Xinzhou Geothermal Field, South China: Insight from Water Chemistry and Stable Isotopes. *Journal of Hydrology*, 593: 125889. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2020.125889>
- Marques, J.M., Matias, M.J., Basto, M.J., et al., 2010. Hydrothermal Alteration of Hercynian Granites, Its Significance to the Evolution of Geothermal Systems in Granitic Rocks. *Geothermics*, 39(2): 152–160. <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2010.03.002>
- Ni, P., Fan, H.R., Pan, J.Y., et al., 2021. Progress and Prospect of Fluid Inclusion Research in the Past Decade in China (2011–2020). *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 40(4): 802–818, 1001 (in Chinese with English abstract).
- Nordstrom, D.K., Lindblom, S., Donahoe, R.J., et al., 1989. Fluid Inclusions in the Stripa Granite and Their Possible Influence on the Groundwater Chemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(8): 1741–1755. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(89\)90295-0](https://doi.org/10.1016/0016-7037(89)90295-0)
- 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/S0016-7037\(98\)00037-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00037-4)
- Qiu, X.L., Wang, Y., Wang, Z.Z., et al., 2018. Determining the Origin, Circulation Path and Residence Time of Geothermal Groundwater Using Multiple Isotopic Techniques in the Heyuan Fault Zone of Southern China. *Journal of Hydrology*, 567: 339–350. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2018.10.010>
- Rowe, G.L., Brantley, S.L., 1993. Estimation of the Dissolution Rates of Andesitic Glass, Plagioclase and Pyroxene in a Flank Aquifer of Poás Volcano, Costa Rica. *Chemical Geology*, 105(1–3): 71–87. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(93\)90119-4](https://doi.org/10.1016/0009-2541(93)90119-4)
- Shen, Z.L., Wang, Y.X., 2002. Review and Outlook of Water-Rock Interaction Studies. *Earth Science*, 27(2): 127–133 (in Chinese with English abstract).
- Su, Y., Ma, Z.Y., Liu, F., et al., 2007. Deuterium Excess Parameter Features Study on Thermal Groundwater of Xi'an and Xianyang. *Coal Geology & Exploration*, 35(3): 39–41 (in Chinese with English abstract).
- Sun, Z.X., Gao, B., Shvartsev, S., et al., 2017. The Thermal Water Geochemistry in Jiangxi Province (SE-China). *Procedia Earth and Planetary Science*, 17: 940–943. <https://doi.org/10.1016/j.proeps.2017.01.031>
- Sun, Z.X., Zhu, Y.G., Zhang, W., 2004. Brief Review on Advancement of Geochemical Kinetic Studies of Mineral-Water Interactions. *Journal of East China University of Technology (Natural Science)*, 27(1): 14–18 (in Chinese with English abstract).
- Wang, X.D., Liu, J.Q., Wang, X.W., 2008. Preliminary Study on Composition of Individual Fluid Inclusion in Minerals from Certain of W-Sn-Be Deposits, Nanling. *Geology and Mineral Resources of South China*, 24(3): 40–45 (in Chinese with English abstract).
- Wang, Z.F., Hao, R.J., Yang, H.B., et al., 2015. Research Progress on Water-Rock Interaction. *Journal of Water Resources and Water Engineering*, 26(3): 210–216 (in Chinese with English abstract).
- Wu, K.J., Ma, C.M., 2010. Geochemical Characteristics of Geothermal Water in Zhengzhou City. *Geotechnical Investigation & Surveying*, 38(5):45–49 (in Chinese with English abstract).
- Xi, Y.F., Wang, G.L., Liu, S., et al., 2018. The Formation of a Geothermal Anomaly and Extensional Structures in Guangdong, China: Evidence from Gravity Analyses. *Geothermics*, 72: 225–231. <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2017.11.009>
- Xun, Z., 2021. Evolution Characteristics of Zijin-Boluo Fault in Shiba-Huangshadong Area of Huizhou City and Its Relationship with Deep Geothermal Energy. *Western Resources*, (4): 106–108 (in Chinese with English abstract).
- Yan, X.X., Gan, H.N., Yue, G.F., 2019. Hydrogeochemical Characteristics and Genesis of Typical Geothermal Fields from Huangshadong to Conghua in Guangdong. *Geological Review*, 65(3): 743–754 (in Chinese with English abstract).

English abstract).

- Yang, J. H., Kang, L. F., Liu, L., et al., 2019. Tracing the Origin of Ore-Forming Fluids in the Piaotang Tungsten Deposit, South China: Constraints from In-Situ Analyses of Wolframite and Individual Fluid Inclusion. *Ore Geology Reviews*, 111: 102939. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.102939>
- Yu, B. C., 2011. Analysis of Active Tectonics and the Evaluation of Regional Crustal Stability Based on GIS in Pearl River Delta (Dissertation). China University of Geosciences, Wuhan (in Chinese with English abstract).
- Zhang, M., Kuang, J., Xiao, Z. C., et al., 2021. Geological Evolution since the Yanshanian in Huizhou, Guangdong Province: New Implications for the Tectonics of South China. *Earth Science*, 46(1): 242–258 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, M. Z., Guo, Q. H., Liu, M. L., et al., 2023. Geochemical Characteristics and Formation Mechanisms of the Geothermal Waters in the Xinzhou Basin, Shanxi Province. *Earth Science*, 48(3): 973–987 (in Chinese with English abstract).

中文参考文献

- 郭伟, 林贤, 胡圣虹, 2020. 单个流体包裹体 LA-ICP-MS 分析及应用进展. *地球科学*, 45(4): 1362–1374
- 郭钰颖, 吕智超, 王广才, 等, 2016. 峰峰矿区东部地下水水文地球化学模拟. *煤田地质与勘探*, 44(6): 101–105.
- 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.
- 李静, 梁杏, 陈乃嘉, 等, 2017. 地球化学模拟方法确定黏性土孔隙水化学组分. *水文地质工程地质*, 44(1): 1–8.
- 李娜, 2020. 香溪河流域岩溶热水成因模式及水文地质参数反演研究: 以湖北省兴山县南阳温泉为例(博士学位论文). 武汉: 中国地质大学.
- 李永革, 蔺文静, 邢林啸, 等, 2021. 青海省恰卜恰地区深部热储温度估算. *地质与资源*, 30(4): 479–484, 511.
- 廖昕, 蒋翰, 徐正宣, 等, 2020. 西藏东部阿旺地下水热水化学特征及其成因初探. *工程地质学报*, 28(4): 916–924.
- 林为人, 铃木舜一, 高桥学, 等, 2003. 稻田花岗岩中的流体包裹体及其导致高温条件下微小裂纹的形成. *岩石力学与工程学报*, 22(6): 899–904.
- 卢焕章, 1996. 华南花岗岩的岩浆与岩浆-流体包裹体及其意义. *桂林工学院学报*, 16(1): 1–13
- 罗璐, 朱霞, 何春艳, 等, 2019. 陕西咸阳市地热田地热流体成因研究. *地质论评*, 65(6): 1422–1430.
- 倪培, 范宏瑞, 潘君屹, 等, 2021. 流体包裹体研究进展与展望(2011–2020). *矿物岩石地球化学通报*, 40(4): 802–818, 1001.
- 沈照理, 王焰新, 2002. 水-岩相互作用研究的回顾与展望. *地球科学*, 27(2): 127–133.
- 苏艳, 马致远, 刘方, 等, 2007. 西安、咸阳地下热水气过量参数研究. *煤田地质与勘探*, 35(3): 39–41.
- 孙占学, 朱永刚, 张文, 2004. 矿物-水反应的地球化学动力学研究进展. *东华理工学院学报*, 27(1): 14–18.
- 王晓地, 刘家齐, 汪雄武, 2008. 南岭某些钨锡铍矿床中单个流体包裹体成分初步研究. *华南地质与矿产*, 24(3): 40–45.
- 王周锋, 郝瑞娟, 杨红斌, 等, 2015. 水岩相互作用的研究进展. *水资源与水工程学报*, 26(3): 210–216.
- 吴孔军, 马传明, 2010. 郑州市地下热水地球化学特征. *工程勘察*, 38(5): 45–49.
- 荀忠, 2021. 惠州市石坝-黄沙洞地区紫金-博罗断裂演化特征及其与深层地热的关系. *西部资源*, (4): 106–108.
- 闫晓雪, 甘浩男, 岳高凡, 2019. 广东惠州-从化典型地热田水文地球化学特征及成因分析. *地质论评*, 65(3): 743–754.
- 于彬春, 2011. 基于 GIS 的珠江三角洲地区活动构造分析及区域地壳稳定性评价(硕士学位论文). 武汉: 中国地质大学.
- 张敏, 旷健, 肖志才, 等, 2021. 广东惠州燕山期以来地质构造演化: 对华南构造的新启示. *地球科学*, 46(1): 242–258.
- 张梦昭, 郭清海, 刘明亮, 等, 2023. 山西忻州盆地地热水地球化学特征及其成因机制. *地球科学*, 48(3): 973–987.