

粤西沿海高盐度中低温地热系统水化学特征及形成演化

雷云开¹, 王帅^{2,3}, 黄学莲^{2,3}, 林景昱⁴, 韩永杰¹, 程子豪¹, 祁士华

1,4*

1. 中国地质大学(武汉)地质微生物与环境全国重点实验室, 湖北武汉 430078

2. 中国地质大学(武汉)新能源学院, 湖北武汉 430078

3. 中国地质大学(武汉)深层地热富集机理与高效开发全国重点实验室, 湖北武汉 430078

4. 中国地质大学(武汉)环境学院, 湖北武汉 430078

摘要: 沿海地区地热系统易受到海水入侵, 会使得地热水的盐度升高, 降低地热水的利用效率, 提高利用成本。广东省作为我国重要的中低温地热资源分布区, 其沿海地带地热系统海水入侵情况及其影响作用等仍缺乏系统研究。本研究基于粤西地区 35 个地热水、1 个地下冷水和 1 个海水的理化数据, 综合水化学、同位素及多种图解分析, 探讨其水化学特征、海水入侵情况及形成演化。研究结果表明沿海地区地热水受到明显海水入侵, 具有高盐度的特点, 最高混合比例达到 41.88%, 从内陆到沿海地区, 地热水的水化学类型由重碳酸盐型转变为氯化物型。地热水主要补给来源是大气降水, 在晚更新世~全新世时期, 云开山脉与天露山脉地区的大气降水下参与 90~126°C 的热储围岩接触而逐渐升温; 而后海进运动使得地热水受到大规模古海水混入, 热对流的“抽吸效应”还会加速海水运移, 临海地区持续受到海水侵入, 最终形成高盐度中低温地热水。

关键词: 中低温地热水、水文地球化学、海水入侵、高盐度

中图分类号: P314

收稿日期: 2025-03-25

Hydrochemical Characteristics and Formation-Evolution Analysis of Medium-Low Temperature Geothermal Systems with High Salinity in Coastal Western Guangdong

第一作者简介: 雷云开 (2002), 男, 硕士研究生, 主要从事地热流体研究. E-mail: LYKcug@163.com, ORCID: 0009-0006-6007-5364

*通讯作者简介: 祁士华 (1963), 男, 教授, E-mail: shihuaqi@cug.edu.cn, ORCID: 0000-0003-3620-7647.

Lei Yun-kai¹, Wang Shuai^{2,3}, Huang Xue-lian^{2,3}, Lin Jing-yu⁴, Han
Yong-jie¹, Cheng Zi-hao¹, Qi Shi-hua^{1,4*}

1. State Key Laboratory of Geomicrobiology and Environmental Changes, China University of Geosciences, Wuhan 430078, China

2. School of Sustainable Energy, China University of Geosciences, Wuhan 430078, China

3. State Key Laboratory of Deep Geothermal Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430078, China

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

Abstract: Coastal geothermal systems are prone to seawater intrusion, which can increase the salinity of geothermal water, reduce its utilization efficiency, and raise operational costs. As a significant region for medium-low temperature geothermal resources in China, the coastal areas of Guangdong Province still lack systematic research on seawater intrusion into geothermal systems and its impacts. This study investigates the hydrochemical characteristics, seawater intrusion extent and formation mechanisms based on physicochemical data from 35 geothermal water samples, one cold groundwater sample and one seawater sample in western Guangdong Province. Comprehensive analysis including hydrochemistry, isotopes and multivariate graphical interpretation methods, are employed to explore these aspects. The research results indicate that coastal geothermal water exhibits visible seawater intrusion characteristics with high salinity levels, demonstrating a maximum mixing proportion reaching 41.88%. The hydrochemical types evolve from bicarbonate-type in inland areas to chloride-type in coastal zones. The geothermal water is primarily recharged by atmospheric precipitation. During the Late Pleistocene to Holocene period, infiltrated meteoric water from the Yunkai Mountain and Tianlu Mountain areas interacted with geothermal reservoir rocks at temperature of 90~126°C, undergoing gradual temperature elevation. Subsequently, marine transgression events induced large-scale paleo-seawater mixing into the geothermal system, where seawater migration was accelerated by thermal convection “pumping effects”. Thereafter, sustained seawater intrusion has persistently affected coastal areas, ultimately forming medium-low temperature geothermal water with elevated high salinity characteristics.

Keywords: Medium-Low Temperature Geothermal Water; Hydrogeochemistry; Seawater Intrusion; High Salinity

引言

地热资源作为一种可再生的绿色、低碳、清洁能源，因其储量巨大、用途众多、分布广泛等特点，受到了国际社会的高度关注（Zhu et al., 2015；庞忠和等，2012）。我国地热资源丰富，约占全球地热能储量的 7.9 %（Zhu et al., 2015）。其中，高温地热资源（热储温度 $\geq 150^{\circ}\text{C}$ ）具有能量转换效率高，可利用价值高的特点（Zhang et al., 2019）。而中低温地热资源（热储温度 $30^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ ）的优点在于地域覆盖广，开发利用条件便利，同样拥有广阔的发展前景。

广东省位于欧亚板块的东南沿海地区，是我国中低温地热资源最丰富和温泉资源储量最高的省份之一。全省已探明所有地级市均有地热温泉出露，其中低温以上的天然温泉数量超过三百处（Luo et al., 2022）。然而，沿海地热系统易受到海水入侵的影响，使得地热水盐度升高。高盐度会降低地热水的利用效率，导致设备结垢、腐蚀加剧等问题，提高资源开发成本，影响地热能的可持续利用。因此，研究沿海地热系统的水化学特征及海水入侵机制，对于优化地热资源的开发与利用具有重要的科学价值和工程意义。已有多位学者对广东省沿海地区地热水的高盐度的来源进行了分析，但结论尚存争议：徐钊一鸣和卢国平（2017）将新洲地热田的热咸水解释为地热水和海水的混合作用；Mao et al.（2021）根据饱和指数和主要离子与 TDS 的关系，认为新洲地热田的高盐度主要来源于盐岩溶解，地热系统中并未发生海水的侵入；Yuan et al.（2022）研究了广东沿海地区地下咸热水的水文地球化学演化，认为 C1 型地热水存在海水入侵的迹象。前人的研究多将范围集中于新洲地热田，缺乏对海水入侵的具体情况和发生时期的深入分析，同时未充分考虑地热系统与海水入侵的双向相互作用。

本研究选取粤西沿海地区中低温地热系统的地热水为研究对象，在分析地热水化学特征的基础上，利用同位素、离子比值、海水与淡水混合比例分析等方法，对其化学组分、来源、海水污染程度等进行探讨，结合古海平面的变化构建了粤西高盐度中低温地热水的形成演化模型，并考虑了地热对流对流体横向运移的作用，为广东省及其他沿海地区中低温地热资源的进一步勘探、开发和利用等提供一定依据。

1 研究区概况

研究区为广东省西南部沿海地区，包括阳江市、茂名市、云浮市、恩平市、台山市和开平市，地理坐标范围为东经 $110^{\circ}56'32.2''\sim 112^{\circ}58'54.4''$ ，北纬 $21^{\circ}28'34''\sim 22^{\circ}34'38.9''$ 。该

地区地热资源丰富，其中阳江新洲地热田温泉水的出露温度最高，流量最大。研究区受季风影响明显，属于亚热带季风气候，年平均气温在 21~23℃，年平均降雨量一般在 1800~2500 mm。

研究区地层发育，三大岩类齐全，自元古宙到第四纪地层均有不同程度的出露，伴有沉积间断，其中出露面积较大的沉积岩是泥盆纪（D）粉砂岩、细砂岩和第四纪（Q）砂、粉砂、松散砾石、砂质粘土和粘土。区内岩浆侵入活动较为强烈，按其发生时代，主要有加里东期、海西-印支期和燕山二期，岩性主要为黑云母花岗岩、二长岩和闪长岩等，研究区地热水的热储围岩主要为晚侏罗世（ $\eta\gamma J_3^2$ ）的黑云母二长花岗岩（汪啸，2018）。受原岩类型、岩浆侵入活动、韧性和脆性断裂等作用的影响，区内形成了多种岩性复杂的变质岩，包括变质砂岩、千枚岩类、板岩类、片岩类和片麻岩类等。

研究区在大地构造上处于粤中地块，华南褶皱系粤中拗陷的西南段。燕山运动期间，拉伸作用使得岩石圈减薄，为地热资源的形成创造了良好的地质构造环境（Wang et al., 2022）。同时，该时期侵入的花岗岩产热量在 $3\sim 10 \mu\text{W}/\text{m}^3$ ，为华南盆地带来了高放射性热量（Zhou et al., 2020; Li et al., 2021）。喜山运动期间，太平洋板块和亚欧大陆之间不断挤压碰撞，强烈的构造活动造就了众多断裂带，如 NE 向的恩平-新丰断裂带和吴川-四会断裂带等（Wang et al., 2013; Kuang et al., 2021），研究区即处于这两大断裂带之间（图 1）。切割较深的深大断裂带能够沟通深部软流圈地幔物质，形成局部软流圈上隆区，将深部热量传导至地壳上层，提高区域大地热流值。广东省的大地热流平均值为 $74.0 \text{ mW}/\text{m}^2$ （汪啸，2018），高于全国平均值 $63.0 \text{ mW}/\text{m}^2$ （王一波等，2024），研究区的部分区域大地热流值甚至高于 $80.0 \text{ mW}/\text{m}^2$ 。高大地热流值与生热花岗岩共同组成了研究区地热水的热量来源，而多次强烈的岩浆活动和深大断裂带的反复活动则为中低温地热资源提供了有利的储层和构造通道（Feng, 2023; Li et al., 2024; 熊波等，2024）。

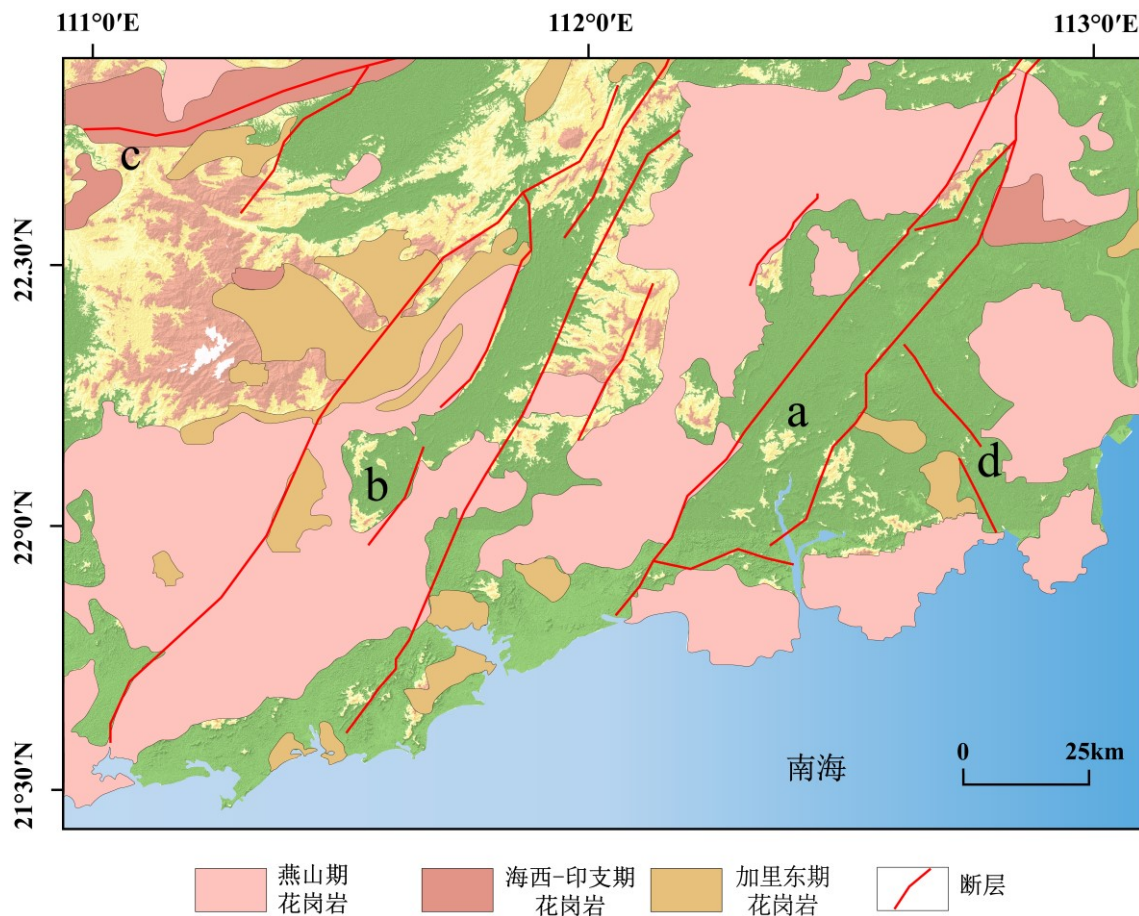


图 1. 研究区地质简图: (a) 恩平-新丰断裂带; (b) 吴川-四会断裂带; (c) 罗定-悦城断裂带; (d) 三舟-西樵山大断裂

Fig.1 Simplified geological map of the study area: (a) Enping-Xinfeng fault zone; (b) Wuchuan-Sihui fault zone; (c) Luoding-Yuecheng fault zone; (d) Sanzhou-Xiqiaoshan large fault

2 样品采集与测试方法

本研究共采集 12 组温泉水样 (表 1: W-01~W-12), 每组水样设置 3 个平行子样, 分别用来测试水样中的阳离子、阴离子、氢氧同位素。其余水样数据来源于 Yuan et al (2022) (表 1: W-13~W-23, Z-01~Z-05, 地下冷水, 海水), Wei et al (2021, 2024) (表 1: W-24~W-26, Z-06~Z-09)。

在采样时, 使用注射器和 0.45 μm 的微孔滤膜对采集的水样进行过滤, 将过滤后的水样转移到预先用所采水样润洗 3 次后的 50 mL HPDE 瓶中, 在此过程中, 保证水样充满整个采样瓶, 以排尽瓶内多余空气, 贴上标签避光保存。采用超纯硝酸对用来测试阳离子 (K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 等) 和微量元素的水样进行酸化, 直至水样的 pH 值低于 2。用来测试水样中阴离子 (F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 SO_4^{2-} 等) 和同位素 (δD 和 $\delta^{18}\text{O}$) 的样品则不需要进行特殊处理。

现场采样时，对于易变水理化参数：温度（T）、pH 值和总溶解性固体（TDS）等，使用哈希多功能参数测试仪（HQ40D，美国 Danaher）进行当场测定，样品的碱度则采用浓度为 0.052 mol/L 的盐酸标液进行现场滴定。

采用离子色谱仪 IC（761/813 型，瑞士万通）对阳离子（ K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} ）和阴离子（ F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 SO_4^{2-} 等）进行测定，微量元素则采用 ICP-MS（IRIS INTREIIXSP，美国 Thermo Electron）进行测试，氢氧同位素使用同位素水质分析仪（IWA-35EP，美国 LGR）进行测定，数据结果根据 VSMOW 标准得出， δD 及 $\delta^{18}O$ 的测试误差分别为 $\pm 0.5\text{‰}$ 和 $\pm 0.15\text{‰}$ ，以上测试工作均在中国地质大学（武汉）地质微生物与环境全国重点实验室完成。

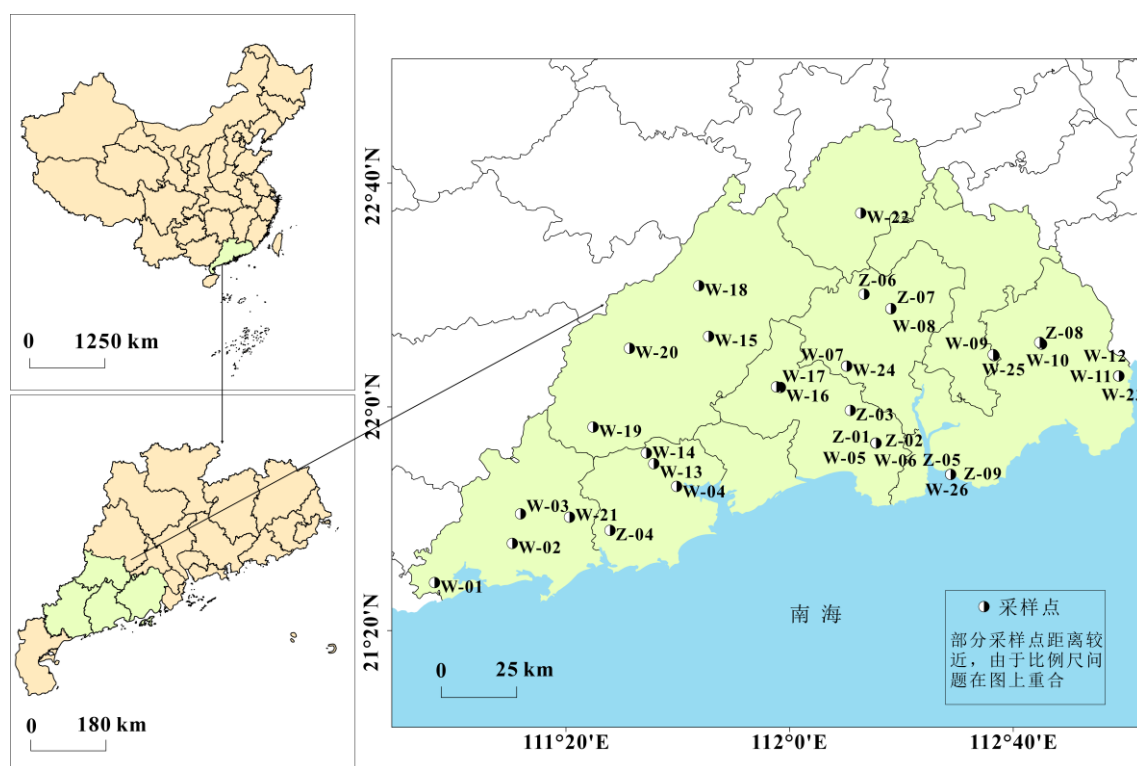


图 2 研究区地理位置及采样点位

Fig.2 Geographical location of the study area and sampling site

表 1 研究区样品水化学及同位素组成

Table 1 Hydrochemistry and isotopic composition of samples in the study area

样品编号	温度(°C)	pH	TDS	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	SiO ₂	Br ⁻	F ⁻	δD‰	δ ¹⁸ O‰	¹⁴ C PMC	δ ¹³ C‰
W-01	76.5	7.12	8490	2028.12	118.68	1033.70	21.92	5356.72	190.11	65.41	51.34	16.93	0.30	-39.4	-5.9	-	-
W-02	78.1	8.1	1208	402.70	29.93	78.61	0.16	596.73	68.59	71.62	46.58	2.06	7.23	-44.6	-6.9	-	-
W-03	76.3	9.48	167.1	84.93	14.84	3.07	0.01	39.65	27.77	77.24	48.38	17.30	13.26	-45.5	-7.3	-	-
W-04	70	7.22	10380	2932.08	87.31	1596.91	37.48	6550.37	429.79	47.14	30.66	31.88	-	-32.1	-5	-	-
W-05	94.4	7.76	2330	882.52	62.82	170.12	0.45	1377.68	102.16	58.06	61.97	17.89	3.92	-42.2	-6.8	-	-
W-06	94.4	7.89	2560	797.05	68.23	153.96	0.49	1382.47	102.49	57.42	65.47	0.00	1.25	-38.1	-6.1	-	-
W-07	80	9.24	201.1	98.10	14.82	3.12	0.03	27.50	47.23	109.64	41.59	0.00	14.17	-41.8	-6.6	-	-
W-08	70	9.31	130	72.93	14.32	0.52	0.01	26.28	22.73	87.08	36.54	18.31	8.83	-44.8	-7.4	-	-
W-09	66.5	8.07	730	307.14	25.85	8.29	0.21	232.84	80.23	324.04	58.70	0.80	12.04	-40.9	-6.8	-	-
W-10	71.5	7.83	732	276.51	22.66	35.14	1.13	334.28	52.48	105.57	31.51	1.21	7.47	-42.8	-7.1	-	-
W-11	83	7.4	5800	2025.44	109.72	812.30	12.50	4018.83	209.94	58.50	37.50	12.06	0.72	-36.6	-6	-	-
W-12	83	7.43	1680	526.93	28.25	204.89	1.20	846.74	97.05	97.94	32.63	3.91	0.87	-40.1	-6.5	-	-
Z-01*	92.7	7.19	4136	44.19	5.45	16.14	0.06	1576.82	112.09	44.76	-	6.26	2.05	-43	-6.4	23.84	-10.17
Z-02*	97.5	7.02	4056	42.34	5.28	15.36	0.05	1585.20	112.82	44.76	138.49	6.52	2.84	-43	-5.5	18.97	-9.82
Z-03*	72	8.01	555.52	83.96	6.72	6.72	0.04	152.05	37.86	132.00	12.55	0.53	11.67	-46.5	-7.24	13.25	-9.18
W-13*	42	9.16	163.584	27.43	1.39	2.30	0.02	10.59	8.64	44.76	63.68	0.00	9.48	-46.4	-7.18	15.43	-13.87
W-14*	63.7	8.64	157.76	24.45	1.63	2.56	0.00	7.57	7.35	40.17	88.82	0.00	7.81	-40	-5.62	7.83	-15.94
W-15*	50.5	6.78	1283.84	12.18	6.39	414.47	54.42	42.08	1287.13	122.81	37.23	0.00	3.43	-36	-5.59	12.89	-5.39
W-16*	54.5	8.82	316.16	50.87	3.45	2.02	0.02	21.33	35.34	103.30	74.51	0.00	19.63	-48.7	-7.34	14.19	-5.08
W-17*	55.4	8.74	327.68	51.33	3.63	2.36	0.04	23.34	41.94	102.15	91.42	0.00	20.20	-47.9	-7.27	4.46	-5.57
W-18*	48.5	8.5	336	53.34	3.06	3.09	0.12	10.14	67.09	149.21	57.17	0.00	11.34	-36.4	-5.62	2.22	-1.72
W-19*	63.2	8.63	270.08	42.53	2.54	2.35	0.00	9.81	31.86	97.56	78.85	0.00	16.01	-44.5	-6.97	7.39	-10.72
W-20*	45	7.05	169.664	23.05	2.51	9.88	0.53	8.58	11.64	110.19	57.17	0.00	9.27	-39.9	-6.49	5.69	-6.78
Z-04*	77	6.85	10712	81.40	5.98	112.75	0.71	5051.16	256.42	30.99	83.18	27.19	0.00	-43	-6	6.56	-14.87

续表 1 研究区样品水化学及同位素组成

样品编号	温度(°C)	pH	TDS	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	SiO ₂	Br ⁻	F ⁻	δD‰	δ ¹⁸ O‰	¹⁴ C PMC	δ ¹³ C‰
W-21*	53.5	8.88	593.92	76.40	3.80	15.41	0.01	253.98	22.75	30.99	53.71	1.28	6.40	-45.6	-6.4	6.25	-9.56
W-22*	60	8.06	269.44	39.58	2.98	6.62	0.14	17.98	24.12	136.59	71.48	0.00	13.60	-40.9	-7.29	45.38	-9.48
Z-05*	80	6.61	11800	110.77	12.51	77.32	0.91	5406.29	217.85	66.57	119.16	26.84	0.23	-38	-5.4	3.53	-10.02
W-23*	79.5	6.64	8904	595.20	42.64	289.80	4.64	4179.05	189.66	54.56	91.48	22.41	0.64	-39	-5.1	34.09	-
Z-06**	54.5	8.61	259	48.44	2.06	8.37	0.01	5.25	6.02	106.80	64.32	0.00	0.13	-44	-7	-	-
W-24**	67.1	8.94	379	88.30	2.19	3.56	0.01	12.95	32.50	122.00	84.62	0.00	13.08	-44.1	-6.5	-	-
Z-07**	67.2	9.04	542	62.35	2.73	2.66	0.01	5.25	7.68	91.53	75.72	0.00	8.37	-45.2	-7.1	-	-
W-25**	86.9	8	1077	284.20	12.56	14.82	0.07	232.80	67.36	332.50	118.23	0.00	11.19	-42.2	-6.9	3.51	-6.4
Z-08**	67.6	7.65	934	262.80	7.64	36.71	0.72	402.70	38.28	109.80	66.38	0.00	7.2	-42.9	-6.8	12.58	-10.0
Z-09**	63	8.58	520	132.00	3.99	10.92	0.01	169.79	8.83	79.50	91.38	0.00	14.81	-46	-7.3	-	-
W-26**	83.5	7.54	8460	2248.00	117.90	747.00	7.23	4937.00	184.30	78.10	117.92	0.00	2.04	-35.3	-5.5	-	-
变异系数	0.20	0.10	1.37	1.69	1.40	2.06	2.72	1.54	1.81	0.67	0.42	1.56	0.76	-	-	-	-
地下冷水*	26.3	6.1	197.0	25.92	19.35	28.01	6.61	35.12	16.58	51.65	13.98	-	-	-38.6	-6.1	32.68	-17.82
海水*	26.0	7.85	23899.8	6624.31	278.57	281.14	725.53	14245.91	1667.78	121.01	16.03	51.06	-	-7.9	-1.4	-	-

*据 Yuan et al (2022); **据 Wei et al (2021, 2024); 单位: mg/L (除 pH)

3 水化学特征

3.1 水化学类型

地热水样的水化学特征统计结果见表 1。区内热水温度为 42.00~97.50 °C，平均值为 70.53 °C，属于中低温地热资源，变异系数水平表明地热水温度的空间变异性较小。pH 为 6.61~9.48，平均值为 8.02，属于弱碱性水。TDS 值为 130.00~11800.00 mg/L，平均值为 2589.45 mg/L，其变异系数为 1.37，表明空间变异性很大，参照地下水分类标准（张人权等，2018），区内微咸水样比例占 17.14 %，咸水样比例占 17.14 %，盐水样比例占 8.57 %，表明区内地热水盐度总体偏高。地热水中阳离子平均含量 $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$ ，阴离子平均含量 $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{F}^- > \text{Br}^-$ ，除 HCO_3^- 和 F^- 外，其余离子均表现出强烈的空间变异性。除 F^- 和 SiO_2 外，总体上呈现出距离海洋越近，TDS 与各离子含量越高的趋势，而 F^- 表现出相反的特征， SiO_2 含量变化则较小，主要在高水温水样中含量较高。

将地热水的 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 的离子浓度转换为毫克当量浓度后，投影到 Piper 三线图上（图 3）。研究区地热水中阳离子以 Na^+ 为主，部分热泉水含有较高含量的 Ca^{2+} ，热泉水中阴离子以 HCO_3^- 和 Cl^- 为主，热井水以 Cl^- 为主。地热水水化学类型多样，主要为 Cl-Na-Ca 、 $\text{HCO}_3\text{-Na}$ 、 Cl-Na 型，结合采样点平面分布特征，研究区临海距离由远及近，地热水水化学类型逐步由重碳酸盐型转变为氯化物型，在内陆阳春市地区（Z-03）还存在硫酸盐型地热水，结合 TDS 空间分布特点可以推测研究区地热水受到不同程度的海水入侵。

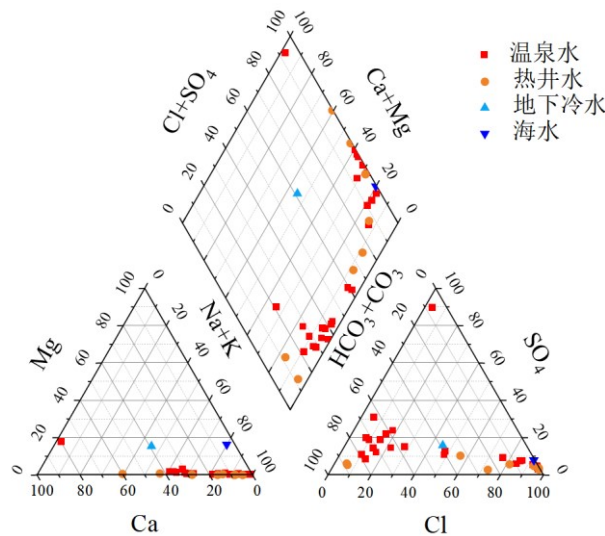


图 3 研究区地热水样 Piper 三线图

Fig.3 Piper diagram of geothermal water sample in the study area

3.2 氕氧同位素特征

研究区地热水中的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 值分别介于-7.40‰~-5.00‰和-48.7‰~-32.1‰，其平均值分别为-6.48 ‰和-41.9 ‰。将水样的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 值绘制在散点图上，得到图 4（a）。图中所有样品均落在当地大气降水线（LMWL）和全球大气降水线（GMWL）（Ndikubwimana et al., 2020）附近，表明研究区地下热水主要接受大气降水补给，属于大气降水成因地热水。部分样品明显偏于 LMWL 和 GMWL 的右侧，其主要分布在沿海地区，且在 piper 三线图中靠近海水端元的位置分布，表明 ^{18}O 的富集主要是由海水混入产生。同时，含水层岩石相较于地下水具有高 $\delta^{18}\text{O}$ 、低 δD 的特点（杨超等, 2024），地下热水与岩石矿物经长期同位素交换作用后会在 δD - $\delta^{18}\text{O}$ 关系图上向右移动。

当地下水主要补给来源是大气降水时，可以利用其高程效应估算地下水的补给区海拔高度（杨超等, 2024）。同位素交换反应和分馏作用对于 δD 的影响远小于 $\delta^{18}\text{O}$ ，选择 δD 进行海拔高度计算的结果更加可靠（式 1）。图 4（b）表明补给区海拔范围在 590~1400 m，平均海拔 931 m。高度范围与研究区西北部云开山脉-天露山脉地区较为一致，推测研究区地热水主要是降雨在地质历史时期从云开山一带下渗补给的。

$$H = h + (-\delta D_p - \delta D) / \alpha \quad (1)$$

式中： H 为补给区海拔高度，m； h 为采样点海拔高度，m； δD_p 为当地大气降水的氕同位素组成，为-60.1‰（袁建飞, 2013）； δD 为地热水样品的氕同位素组成， α 为广东省的氕同位素高程梯度，取-2‰/100 m（陈琿等, 2022）。

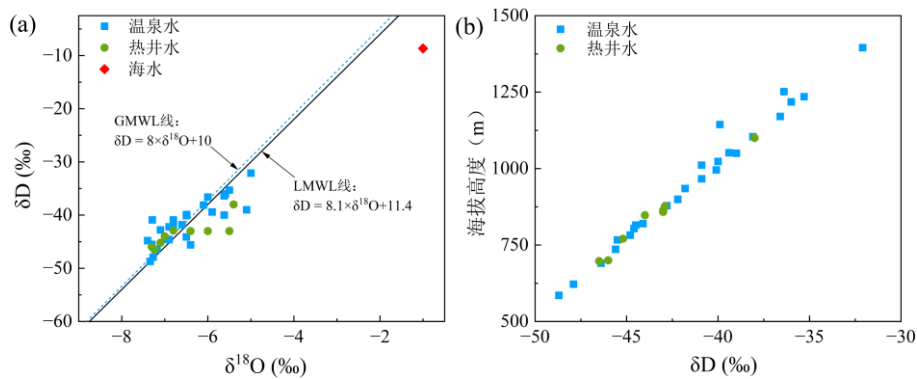


图 4（a）地热水 δD - $\delta^{18}\text{O}$ 分布图；（b）地热水补给区高程

Fig.4 (a) δD - $\delta^{18}\text{O}$ distribution map of geothermal water samples; (b) Elevation of geothermal water recharge area

3.3 ^{14}C 定年

地热水的循环深度较深，更新速度慢，可选用 ^{14}C 测年法对研究区地热水样进行年龄的测定。由于难以确定地热水中的初始 ^{14}C 含量，且含水层中存在着很多影响 ^{14}C 含量的因素，比如含碳物质中的碳同位素交换反应（朱东波等，2020），为正确测定水体的年龄，需要采取一定的方法对地下水年龄进行校正。利用①Vogel 模型、②Tamers 模型、③Pearson 模型、④Gonfiantinie 模型、⑤Mook 模型、⑥Frontes-Garnier 模型计算后，由于③、④、⑤、⑥的结果均出现负值，最终使用以下校正模型：①Vogel 模型；②Tamers 模型，并取两个模型的平均值，测定结果如图 5。

校正后的结果显示，研究区地热水的 ^{14}C 年龄在 2744~27690 年之间，属于晚更新世-全新世时期。其中，最年轻的地下水存在于新兴县地区（W-22），最高值在阳春市圭岗镇（W-18）。在内陆地区阳春市北东一带分布着高值区域，地热水年龄较老，表明该区域的热储流体进行了深部循环，地热水滞留时间长。整体上，研究区地热水的年龄差值较大，在空间上分布不均，在高值区域也存在着较为年轻的地热水，表明研究区内的地热系统具有一定的独立性，并非大区域的地下水径流模式，水平运移路径较短。

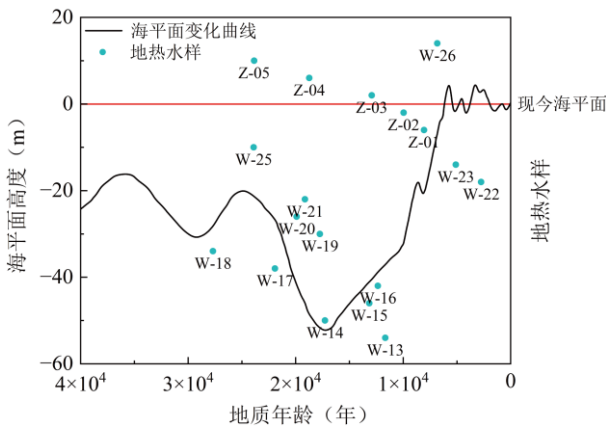


图 5 研究区地热水年龄与海进时间分布图，海平面变化曲线来源于张虎男等（1990）

Fig.5 Distribution map of geothermal water age and transgression time in the study area, Sea level change curve according to Zhang et al (1990)

4 地热水形成演化

4.1 混合作用

4.1.1 海水入侵标志

在地热水与海水混合的过程中，保守组分（ Cl^- 、 I^- 、 B^- 和 Br^- ）受矿物溶解平衡的影响相

对较小，仍保留着其来源的端元特征存在于混合水体中，故保守组分常被用来识别水体的混合过程和程度，非保守组分（ K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 和 HCO_3^- ）与某些保守组分（如 Cl^- ）的比值常用来判断地下水的盐分来源。通常将 Cl^- 含量为 250 mg/L（李雪和叶思源，2016；李志威等，2020）和 TDS 值为 1~2 g/L（李志威等，2020）作为判断海水浸染的界限值。研究区水样中有 12 个样品的 Cl^- 含量远高于 250 mg/L，15 个样品的 TDS 值处于 1~11.8 g/L。海水中 Na^+ 和 Cl^- 的含量比较稳定，不同海域其波动值在 2% 以内（Möller, 1990），标准海水的 Na^+/Cl^- 比值约为 0.87，小于该值表示地下水可能受到了海水入侵的影响（Vengosh and Rosenthal, 1994；Krishna & Achari, 2024）。由图 6（a）可知地热水样中有 19 个点位 Na^+/Cl^- 值小于 0.87，9 个点位 Na^+/Cl^- 值远小于 0.87。此外， Br^- 在地下淡水中的含量通常很低，而在海水中含量较高，因此 Br^-/Cl^- 可以用来判断地热水中的盐分来源，指示海水入侵程度。标准海水的 Br^-/Cl^- 比值为 3.47×10^{-3} ，研究区实测海水的 Br^-/Cl^- 为 3.58×10^{-3} 。图 6（b）中，接近或位于海水稀释线之上的水样属于海相来源，盐岩溶解线的 Br^-/Cl^- 比值为 1.00×10^{-3} ，接近或位于该线之上的水样来源于盐岩的溶滤作用。地热水样中共有 17 个点位检测出 Br^- ，其中 15 个接近或位于海水稀释线上方。

综合 Cl^- 、TDS、 Na^+/Cl^- 和 Br^-/Cl^- 四个指标的分析结果，发现这些指标的异常点位高度重合，这表明研究区确实受到不同程度的海水入侵。

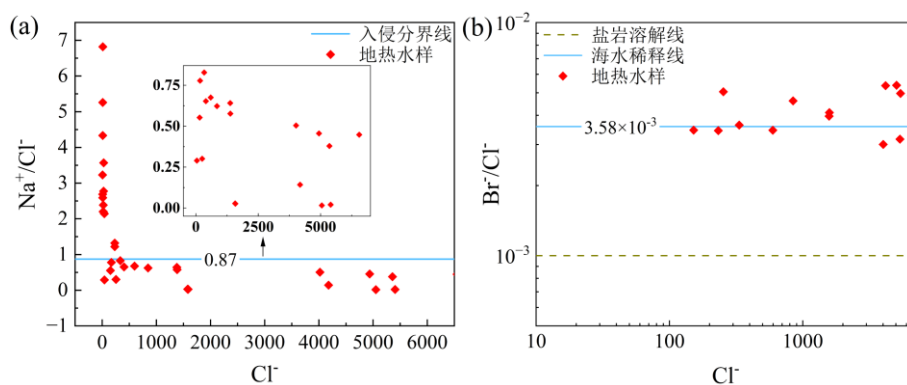


图 6 地热水中离子比值：(a) $Na^+/Cl^- \sim Cl^-$ ；(b) $Br^-/Cl^- \sim Cl^-$

Fig.6 Elevation of geothermal water recharge area: (a) $Na^+/Cl^- \sim Cl^-$; (b) $Br^-/Cl^- \sim Cl^-$

4.1.2 混合比例

为定量说明海水入侵造成的海水与地热水混合程度，本研究将海水和地下淡水作为两个端元，计算地热水样品中海水的混合比例（F）。 Cl^- 是地下水中的保守示踪剂，与地下淡水和含水介质的反应程度很小（Wang et al., 2021；Jiang et al., 2022），对海水入侵结果的反映具有

良好的代表能力，因此选取 Cl^- 作为混合比例的计算指标。海水端元 Cl^- 浓度为 14256.9 mg/L，淡水端元选择距海较远的低 TDS (336 mg/L) 的 $HCO_3^- \cdot SO_4^{2-} \cdot Na$ 型水 W-18 Cl^- 浓度。其计算公式（赵长荣等，2012）如下：

$$f = (C_{Cl^-} - D_{Cl^-}) / (S_{Cl^-} - D_{Cl^-}) \times 100\% \quad (2)$$

式中： f 为以 Cl^- 为计算指标的海水与淡水的混合比例； C_{Cl^-} 是地热水样中 Cl^- 的浓度，mg/L； D_{Cl^-} 是淡水端元 Cl^- 的浓度，10.14 mg/L； S_{Cl^-} 是海水端元 Cl^- 的浓度。研究区内共有 18 个地热水样的混合比例超过 1%，9 个点位的混合比例达到 10% 以上，最大值为阳西县 W-04 的 41.88%。将计算结果进行经验贝叶斯克里金插值得到图 7，混合比例的分布结果与临海距离呈明显负相关关系，在海滨地带混合比例最高，向北逐渐降低，在电白区西南、阳西县、台山市东部和西南地区形成四个高值中心。将 5.01~10.00% 分区线的上界线作为研究区的海侵界线，海侵界线以上的点位划分为内陆组（19 个点），界线以下的点划分为临海组（16 个点），以进行后续分析。

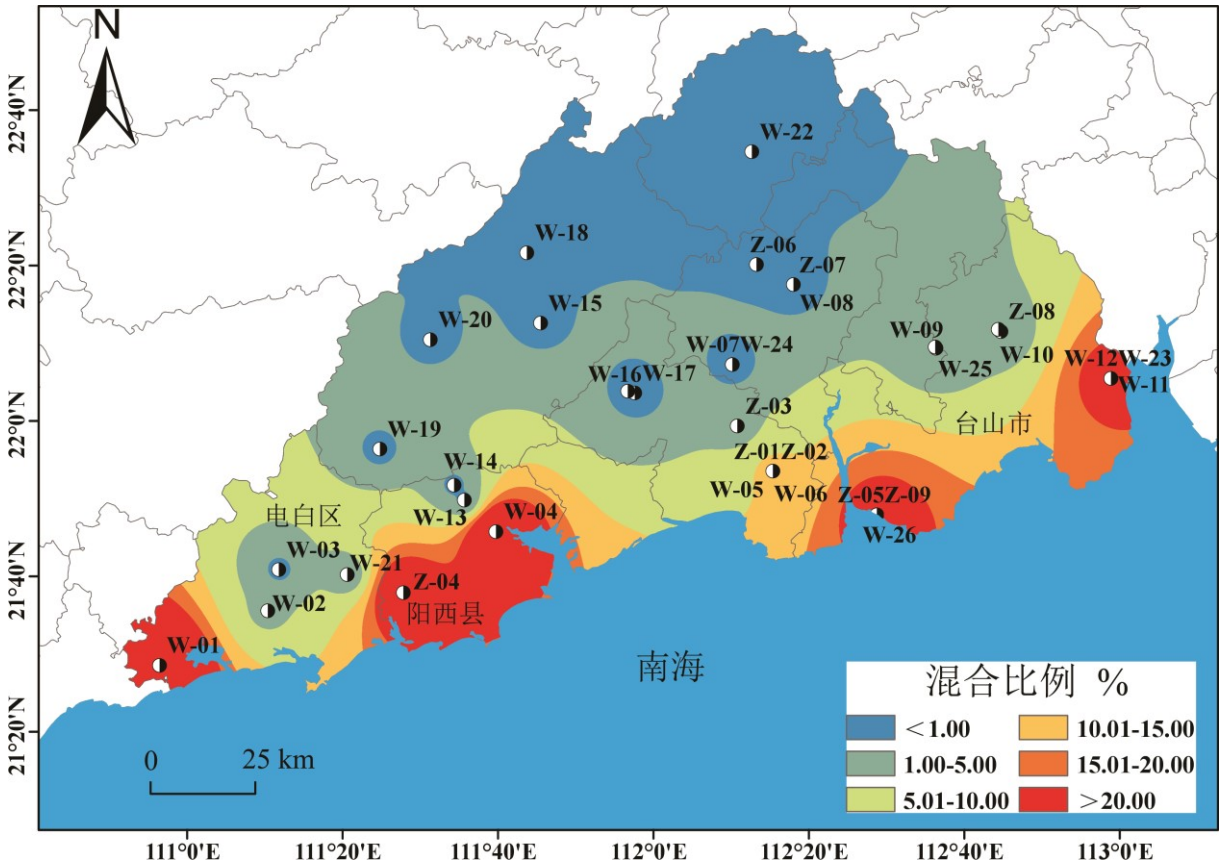


图 7 研究区地热水-海水混合比例分布图

Fig.7 Distribution map of geothermal water-seawater mixing ratio in the study area

4.2 水文地球化学相演化

水文地球化学相演化图（HFE-D）（Giménez-Forcada, 2014）通过阴阳离子的百分比分布来识别沿海含水层海水入侵和淡水淡化阶段，其分出 4 种异质相，分别是：Na-Cl 海水相（4）、Ca-HCO₃/SO₄ 淡水相（13）、Ca-Cl 相（16）和 Na-HCO₃/SO₄ 相（1）两个咸水相。据图 8，地热水样均未沿着保守混合线（CML）进行相序演化，说明混合过程较为复杂，碱基交换反应的影响较为明显。临海组水样主要分布在海水相，在海水入侵地热系统的初期，首先会发生咸淡水混合（I），致使地热水的盐度增加，与此同时发生反向离子交换作用（II），含水层介质捕获 Na⁺，释放出 Ca²⁺，如式（3）所示，因此地热水中阳离子仍以 Ca²⁺ 为主，使得地热水从 Ca-HCO₃ 相演化为 Ca-Cl 相（点 Z-04）。随着海水入侵的不断进行，地热水和海水发生进一步混合（III），最终演化为 Na-Cl 相（16-12-8-4）。临海组除 W-03 和 Z-09 外均分布于 CML 下方，表明正处于咸化阶段，沿海地区地热水仍在受到海水入侵的影响。



内陆组水样主要分布在 Na-HCO₃/SO₄ 相，而点 W-09、W-25、Z-03 位于海水相和 Na-MixCl 相交附近。当淡水冲刷高盐度地热水时，Cl⁻ 含量下降，并引起正向离子交换作用（II'），含水层介质捕获 Ca²⁺，释放 Na⁺，如式（4）所示，地热水从 Na-Cl 相向 Na-HCO₃ 相演变（4-3-2-1），W-09、W-25、Z-03 正处于这一演化路径上（I'）。内陆组除 Z-08 外均分布于 CML 上方，且多数水样距离 CML 较远，表明内陆组淡化趋势较强。

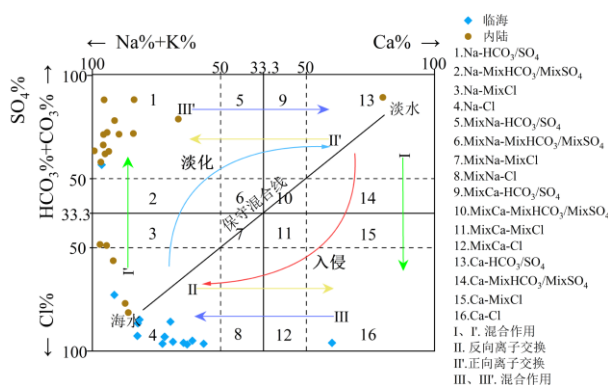


图 8 研究区地热水 HFE-D 图

Fig.8 HFE-D diagram of geothermal water in the study area

4.3 水岩相互作用

饱和指数 (SI) 可以反映出水溶液溶解和沉淀矿物的能力, 进而揭示地热水中所发生的水文地球化学过程 (Nath et al., 2008)。SI=0 时, 矿物处于平衡状态; SI>0 时, 矿物处于过饱和状态, 趋于沉淀; SI<0 时, 矿物处于非饱和状态, 趋于溶解。利用 PHREEQC 计算研究区所采地热水水样的 SI, 结果如图 9。总体上, 研究区地热水中硬石膏 (CaSO_4) 的 SI<0, 表明硫酸盐类矿物处于未饱和状态; 大部分水样中文石 (CaCO_3) 和方解石 (CaCO_3) 的 SI 在 -0.5~0.5 范围内波动, 说明碳酸盐类矿物在地热水中趋近于平衡状态, 部分发生沉淀; 白云石 ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) 的 SI<0, 说明碳酸盐类矿物尚未达到平衡状态, 仍能继续溶解; 大多数水样中萤石 (CaF_2) 的 SI 在 -0.5~0 范围内波动, 即将达到平衡状态; 岩盐 (NaCl) 和钾石盐 (KCl) 的 SI 基本都小于 -5, 说明石盐矿物远未达到饱和, 能够继续溶解; 石英和玉髓的 SI 值主要处于 -0.5~0.5 之间, 表明在地热水中基本达到平衡状态。内陆组除硫酸盐类矿物与岩盐矿物外, 其余矿物相较临海组均更接近于平衡状态, 这可能是由于 CaSO_4 和氯盐的溶度积明显大于其他盐类, 且在海水具有更高的含量。

Gibbs 图 (Gibbs, 1970) 可表征地下水中阳离子比 $\gamma\text{Na}^+ / \gamma(\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ 和阴离子比 $\gamma\text{Cl}^- / \gamma(\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$ 与 TDS 的关系, 并将天然水体水化学特征的主要控制因素划分为蒸发浓缩作用、水岩作用、降水作用。在图 10 (a) 中, 多数水样的 $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ 比值分布在三个主导区域之外, 表明研究区地热水的离子组成受到多个过程的混合影响, 而在图 10 (b) 中, 内陆组水样集中于水岩作用区内, 表明其水化学特征主要受到水岩相互作用的影响, 而临海组水样与图 a 中同样靠近当地海水端元, 指示出海水混合的影响。

若地下水中的 $\text{Ca}^{2+} / (\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$ 比值大于 1, 则说明地下水受到深部卤水上涌的影响 (Vengosh and Rosenthal, 1994), 研究区地热水样中 80% 的样品的 $\text{Ca}^{2+} / (\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$ 值均小于 1, 故受深部卤水影响的可能性较小。而从 SI 值和 Gibbs 图可以看出内陆组的地热水的水岩相互作用程度高于临海组, 在排除深部卤水上涌的影响后, 表明偏内陆地区的地热水的组分主要来源仍是水岩相互作用, 靠海洋地区的地热水的组分主要来源明显有海水加入。

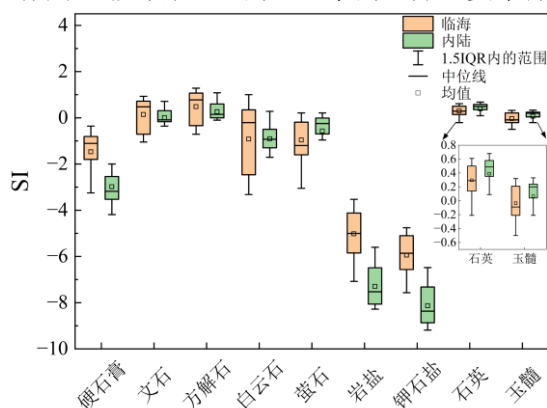


图 9 地热水 SI 箱线图

Fig.9 SI box diagram of geothermal water

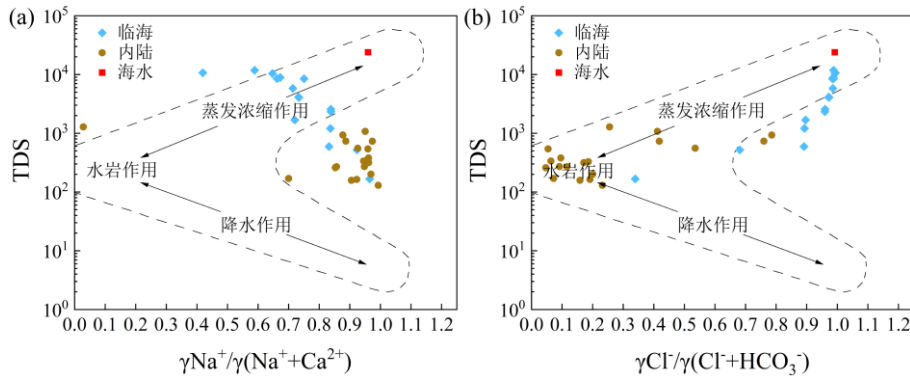


图 10 地热水 Gibbs 图: (a) 阳离子; (b) 阴离子

Fig.10 Gibbs diagram of geothermal water: (a) cations; (b) anions

4.4 热储温度

4.4.1 地热温度计

热储温度是评价地热资源的基本参数,常用地热温标法进行计算,如阳离子温度计、 SiO_2 温度计。地热温标的应用前提是水溶液与矿物达到平衡状态,采用 Na-K-Mg 三角图 (Giggenbach, 1988) 进行判断。将在研究区内采集的水样的 Na^+ 、 K^+ 和 Mg^{2+} 的浓度投影到 Na-K-Mg 三角图中,图 11 表明,多数水样处于部分平衡水区域,内陆点位中 W-14、W-19 水样处于完全平衡区域。内陆组一条相关性较好的 Na-K 比温度线指示热储温度在 $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,表明研究区地热水受到冷水混合作用影响,冷水的混合会使地热水被稀释,平衡状态降低。地热水在发生冷却的过程中,富含钠钾的矿物会发生再平衡,但 Na-K 比值并不受到沸腾及传导冷却的影响 (Giggenbach, 1988),受混合作用及蒸发作用影响也较小 (Nitschke et al., 2018)。但在中低温地热系统中,高 Ca^{2+} 含量会显著提高 Na-K 温度计的计算结果 (李洁祥等, 2024; 赵铨渊等, 2024),而 Na-K-Ca 地热温度计可以很好地克服这一问题 (Fournier & Truesdell, 1973)。此外, SiO_2 含量也与热储温度密切相关,且研究区样品中石英和玉髓均已基本达到平衡状态。因此,本研究选用 Na-K 温度计、Na-K-Ca 温度计和 SiO_2 温度计进行热储温度的计算。

阳离子温度计和 SiO_2 温度计计算结果见表 2,临海组和内陆组温度计算结果相似:对于 Na-K 温度计,由于三角图表明多数地热水样并未达到完全平衡,因此该温度计结果并不适用 (姜颖等, 2023; 王思佳等, 2024);临海组 Na-K-Ca 温度范围为 $118\sim 242\text{ }^{\circ}\text{C}$,平均温度为 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$,内陆组温度范围 $124\sim 218\text{ }^{\circ}\text{C}$,平均温度为 $161\text{ }^{\circ}\text{C}$,该温度计与热储层中任何特定的矿物平衡皆无关 (Li et al., 2020),结果相较于 Na-K 温度计更为合理;石英温度计在无蒸汽损失和最大蒸汽损失条件下平均温度均在 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,玉髓温度计均在 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,但多个水样的玉髓温度

计结果低于采样温度，表明玉髓温度计并不适用。Na-K-Ca 温度计和石英温度计计算结果差距较大，可能是受到混合作用的影响，结果仅具有一定参考意义，还需要结合其他计算方法。

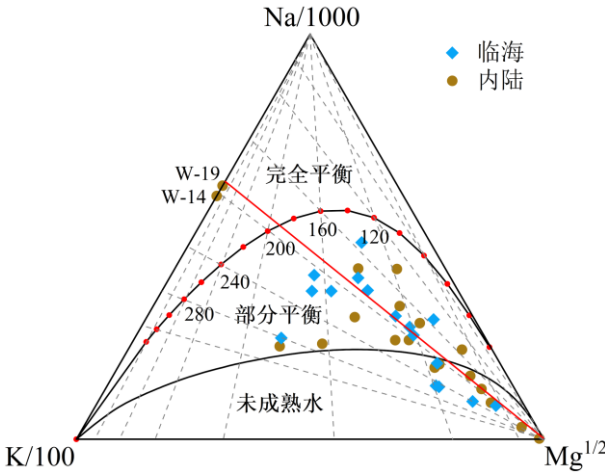


图 11 地热水 Na-K-Mg 三角图

Fig.11 Na-K-Mg triangle diagram of geothermal water

表 2 地热水热储温度

Table 2 Geothermal water thermal storage temperature

ID	临海						ID	内陆					
	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅	T ₆		T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅	T ₆
W-01	158	161	106	103	78	73	W-07	259	212	97	93	69	63
W-02	179	168	102	99	74	68	W-08	296	242	92	88	64	57
W-03	279	218	103	100	76	70	W-09	192	190	111	109	84	80
W-04	106	132	86	80	57	49	W-10	189	174	87	81	58	50
W-05	175	173	113	112	86	83	W-13	186	166	115	113	87	84
W-06	193	182	116	115	89	86	W-14	145	135	129	131	103	103
W-11	151	160	93	89	65	58	W-15	169	145	93	89	65	58
W-12	150	149	88	83	60	52	W-16	496	196	121	121	95	93
W-21	144	135	107	105	80	76	W-17	171	159	131	132	104	105
W-23	176	162	131	132	104	105	W-18	175	160	110	108	83	79
W-26	148	160	143	147	117	121	W-19	156	149	124	124	97	96
Z-01	233	170	151	156	126	132	W-20	159	149	110	108	83	79
Z-02	235	170	126	127	100	99	W-22	219	157	120	119	93	91

续表 2 地热水热储温度

ID	临海						ID	内陆					
	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅	T ₆		T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅	T ₆
Z-04	178	139	143	147	118	122	W-24	180	151	127	128	101	100
Z-05	223	168	131	132	104	105	W-25	132	127	143	147	117	121
Z-09	107	124	106	103	78	73	Z-03	94	118	55	47	27	14
							Z-06	134	140	115	114	88	85
							Z-07	135	150	122	122	95	94
							Z-08	105	124	116	116	89	87
均值	177	161	116	115	89	87	均值	189	160	111	110	84	81

T₁: Na-K, $T = 933 / [\lg(\text{Na}/\text{K}) + 0.993] - 273.15$ (Arnorsson, 1983)

T₂: Na-K-Ca, $T = 1647 / [\lg(\text{Na}/\text{K}) + (1/3)(\lg(\text{Ca}^{1/2}/\text{Na}) + 2.06) + 2.47] - 273.15$ (Fournier and Truesdell, 1973)

T₃: 石英 (最大蒸汽损失), $T = [1522 / (5.73 - \lg\text{SiO}_2)] - 273.15$ (Fournier, 1977)

T₄: 石英 (无蒸汽损失), $T = [1309 / (5.19 - \lg\text{SiO}_2)] - 273.15$ (Fournier, 1977)

T₅: 玉髓 (最大蒸汽损失), $T = [1264 / (5.31 - \lg\text{SiO}_2)] - 273.15$ (Arnorsson, 1983)

T₆: 玉髓 (无蒸汽损失), $T = [1032 / (4.69 - \lg\text{SiO}_2)] - 273.15$ (Fournier, 1977)

4.4.2 硅焓模型

硅焓模型能够计算理想状态下的热储初始温度, 并且适用于有冷水混入的地热水样 (Truesdell and Fournier, 1977)。该模型以流体焓值作为横坐标, 流体中 SiO₂ 含量为纵坐标, 将当地冷水和地热水划分为两个端元, 两个端元数据连接为一条直线并延伸, 该直线与石英无蒸汽损失线交于一点, 交点焓值对应温度即为未发生蒸汽损失的热储温度。直线与当地沸点对应焓值的垂直线相交, 过交点作 X 轴的平行线, 平行线与石英最大蒸汽损失线的交点温度即为发生最大蒸汽损失的热储温度。

临海组由于受到明显的海水混入的影响, 冷水端元添加了海水数据。根据该模型 (图 12), 若混合前没有发生蒸汽损失, 临海组热储温度为 212°C 和 115°C, 内陆组热储温度为 226°C 和 126°C; 若混合前发生蒸汽损失, 临海组热储温度为 151°C 和 110°C, 内陆组热储温度为 157°C 和 115°C。拟合线 2、4 得到的温度与石英温度计计算结果相似, 拟合线 1、3 最大蒸汽损失的温度与 Na-K-Ca 温度计接近。

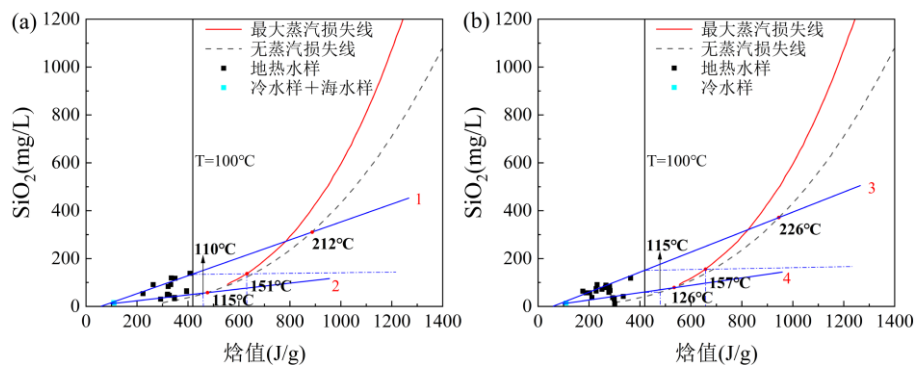


图 12 地热水硅-焓模型: (a) 临海组; (b) 内陆组

Fig.12 Silicon-enthalpy model of geothermal water: (a) coastal; (b) inland

4.4.3 多矿物平衡图解

多矿物平衡法 (Reed and Spycher, 1984) 提出当多数矿物在某一温度下趋于平衡时, 该温度即为热储温度。选择微斜长石作为强制性平衡矿物, 通过 FixAl 修正后, 以 20°C 为步长, 使用 PHREEQC 程序计算在 20~200°C 的温度范围内部分地热水样的矿物饱和指数, 并绘制温度与饱和指数的关系图 (图 13), 指示出热储温度范围在 75~133°C 之间, 同样与石英温度计的计算结果相似。

3 种不同的热储温度计算方法得到的结果具有一定的重合性, 因此, 认为研究区的热储温度介于 90~126°C。

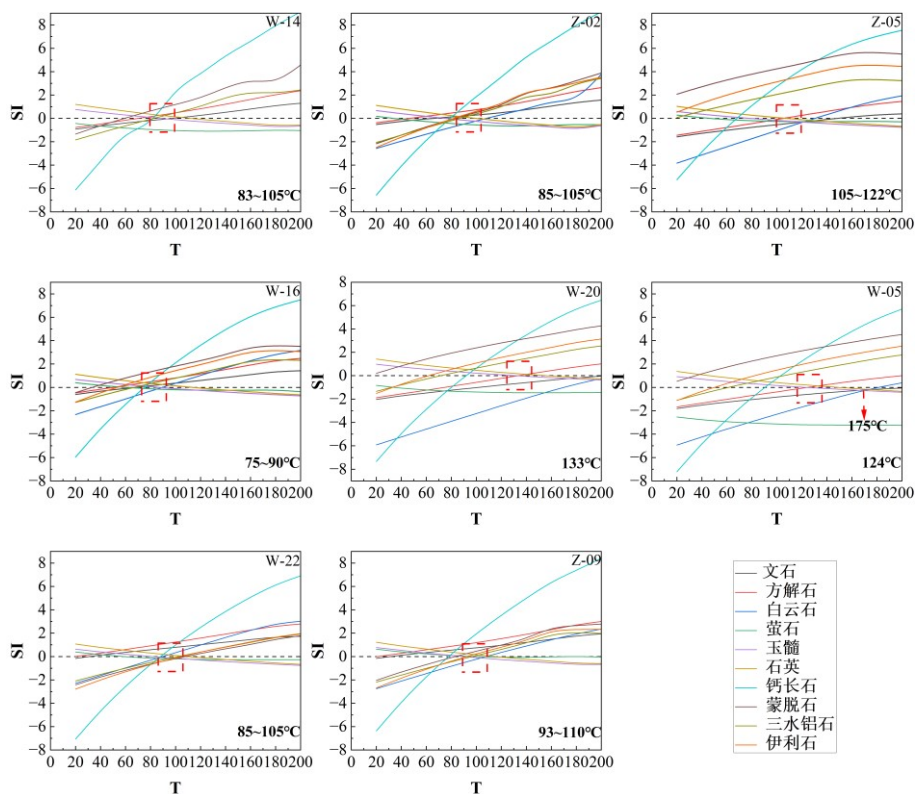


图 13 部分地热水 SI 与 T 的关系

Fig.13 Relationship between SI and T of some geothermal water

5 地热流体演化概念模型

晚更新世~全新世海平面变化（张虎男等，1990）已绘制于图 5 中，在研究区内大部分地热水形成时期，其海平面高度远低于现今海平面，海水水头压力相对较小，故海水在地热水形成初期就混入地热系统内的可能性较小；在 15000 年左右，古海平面开始大幅度抬升，不断向陆地侵入；在 6000 年左右，海平面达到最高水平，高出现今海平面 5~10 m，到达阳春市新洲地区（Z-01、Z-02）（图 14），临海组多个采样点被海水覆盖或处于海陆交界带，海水能够侵入地下淡水含水层或进入岩石裂隙和断裂带中被封存下来。而研究区地热水在热力学浮力的驱动下沿构造通道上升，使得封存的海水混入地热水中。同时，热驱动作用引发热对流，地热水的持续快速上升形成“抽吸效应”，带动水平方向的流体运动，从而加速临海一侧海水的侵入（图 14）。该作用对于一般的地热系统可能并不显著，但广东省整体具有高大地热流值，分布有大量地热水出露点，能够增强这一效应，徐钊一鸣和卢国平（2017）在对新洲地热田的研究中通过数值模拟试验也证明了这一机制的可能性，这也能够解释部分采样点具有高混合比例和较高海拔地区的地热水同样有海水混入的原因。随着海平面逐渐下降并在现今海平

面附近波动，海水楔后退，相对远离海岸的地热水受到海水入侵的影响减弱，并受到来自淡水的冲刷，逐渐淡化，最终形成重碳酸盐型地热水。同时，在内陆一侧，“抽吸效应”主要带动地下淡水运移，由此影响淡化的过程。沿海地区的地热水则持续受到海水混染的影响，形成氯化物型地热水。

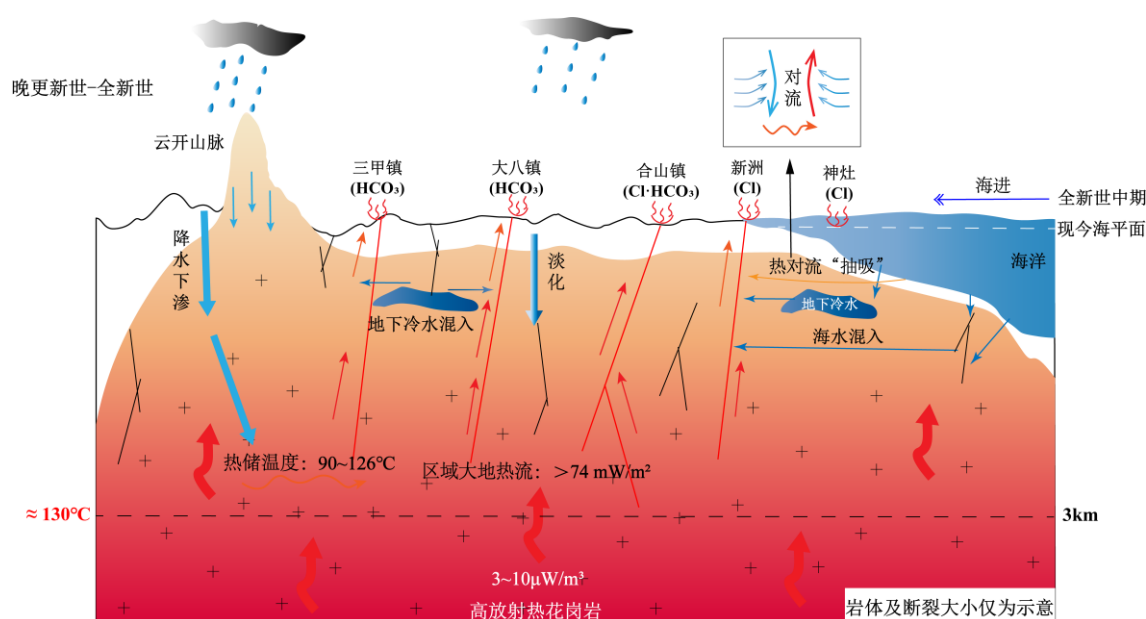


Fig 14 Formation and evolution model of high-salinity geothermal water in western Guangdong, isothermal data according to Wang (2018)

本文主要研究了粤西沿海中低温地热系统地热水的水化学特征及其形成演化过程。首先对其水化学特征与类型进行分析,判断海水混染程度,而后通过同位素特征分析地热水主要来源及形成时期,根据研究区海平面历史变化特征推断海水入侵的时期,建立了研究区地热水的形成演化概念模型。主要结论如下:

Na^+/Cl^- 、 Br^-/Cl^- 离子比值证明研究区地热水受到海水混合的影响，最高混合比例达到 41.88%，内陆组地热水化学组分主要来源于水岩作用，临海组地热水化学组分主要来源于水岩作用和海水。

（2）地热水的主要起源为晚更新世-全新世时期云开山脉-天露山脉地区的大气降水，年龄差值较大且空间分布不均，表明研究区地热系统具有一定的独立性。

（3）根据石英温度计、硅-焓模型、多矿物平衡图解计算出研究区地热水的热储温度为 90~126℃，为中低温热储。

（4）研究区地热水的形成演化概念模型：大气降水下渗至地下深处，经循环加热后，在上升运移至地表的过程中，受到古海水侵入，并在热对流驱动下加速海水的横向运移，而沿海地带持续受到影响，最终形成高盐度地热水。

Reference

- [1] Arnorsson, S., 1983. Chemical equilibria in Icelandic geothermal systems—implications for chemical geothermometry investigations. *Geothermics* , 12(2-3): 119-128.[https://doi.org/10.1016/0375-6505\(83\)90022-6](https://doi.org/10.1016/0375-6505(83)90022-6)
- [2] Chen, H., Zeng, T. R., Zhu, J. L., et al., 2022. Geochemical Characteristics and Genetic Analysis of Geothermal Fluid in Different Lithologic Areas in Shaoguan Area, Northern Guangdong Province. *Mineralogy and Petrology*, 42(2): 125-135 (in Chinese).
- [3] Feng, J. Y., 2023. Factors controlling the distribution of granite reservoirs of hydrothermal system type in South China: A case study of Huangshadong geothermal field in Yuezhang Depression, China. *Energy Geoscience* , 4(4): 100160.<https://doi.org/10.1016/j.engeos.2023.100160>
- [4] 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)
- [5] 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](https://doi.org/10.1016/0016-7037(73)90060-4)
- [6] Gibbs, R. J., 1970. Mechanisms controlling world water chemistry. *Science* , 170(3962): 1088-1090.<https://doi.org/10.1126/science.170.3962.1088>
- [7] 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)
- [8] Giménez-Forcada, E., 2014. Space/time development of seawater intrusion: A study case in Vinaroz coastal plain (Eastern Spain) using HFE-Diagram, and spatial distribution of hydrochemical facies. *Journal of Hydrology* , 517: 617-627.<https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2014.05.056>
- [9] Jiang Y., Li J., Xing Y. F., et al., 2023. Evaluation of Geochemical Geothermometers with Borehole Geothermal Measurements: A Case Study of the Xiong'an New Area. *Earth Science*, 48(3):958-972 (in Chinese with English abstract).
- [10] Jiang, W. J., Sheng, Y. Z., Wang, G. C., et al., 2022b. Cl, Br, B, Li, and noble gases isotopes to study the origin and evolution of deep groundwater in sedimentary basins: a review. *Environmental Chemistry Letters* , 20(2): 1497-1528.<https://doi.org/10.1007/s10311-021-01371-z>
- [11] Krishna, B. V., Achari, V. S., 2024. Groundwater for drinking and industrial purposes: A study of water stability and human health risk assessment from black sand mineral rich coastal region of Kerala, India. *Journal of Environmental Management* , 351: 119783. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.119783>
- [12] Kuang, J., Qi, S. H., Hu, X. Y., 2021. New Insights into Crust and upper Mantle Structure in Guangdong Province, China and Its Geothermal Implications. *Energies* , 14(8): 2236.<https://doi.org/10.3390/en14082236>
- [13] Li, J. X., Xu, Y. D., Lin, W. J., 2024. The applicability of traditional chemical geothermometers. *Earth Science Frontiers*, 31(6): 145-157 (in Chinese with English abstract).
- [14] Li, J., Sagoe, G., Li, Y., 2020. Applicability and limitations of potassium-related classical geothermometers for crystalline basement reservoirs. *Geothermics* , 84: 101728.<https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2019.101728>
- [15] Li, X., Ye, S. Y., 2016. Progress in Seawater Intrusion. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 48(3): 958-972 (in Chinese with English abstract).
- [16] Li, Y. N., Bai, X. M., Huang, C. S., et al., 2024. Genesis of Geothermal Waters in Zhongshan City, China: Hydrochemical and H-O-C Isotopic Implications. *Water* , 16(13): 1765.<https://doi.org/10.3390/w16131765>
- [17] Li, Z. W., Zhang, X. Y., Zhang, M. Z., et al., 2020. Comparison of indicators for the assessment of saltwater intrusion in coastal aquifers-taking aquifers in Pearl River Estuary as an example. *Marine Environmental Science*, 39(1): 16-24 (in Chinese with English abstract).

- [18] Luo, J., Li, Y. M., Tian, J. A., 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>
- [19] 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>
- [20] Möller, D., 1990. The Na/Cl ratio in rainwater and the seasalt chloride cycle. *Tellus B*, 42(3): 254-262. <https://doi.org/10.1034/j.1600-0889.1990.t01-1-00004.x>
- [21] Nath, B., Jean, J. S., Lee, M. K., et al., 2008. Geochemistry of high arsenic groundwater in Chia-Nan plain, Southwestern Taiwan: possible sources and reactive transport of arsenic. *Journal of Contaminant Hydrology*, 99(1-4): 85-96. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2008.04.005>
- [22] Ndikubwimana, I., Mao, X. M., Zhu, D. B., et al., 2020. Geothermal evolution of deep parent fluid in Western Guangdong, China: evidence from water chemistry, stable isotopes and geothermometry. *Hydrogeology Journal*, 28(8): 2947-2961. <https://doi.org/10.1007/s10040-020-02222-x>
- [23] Nitschke, F., Held, S., Neumann, T., Kohl, T., 2018. Geochemical characterization of the Villarrica geothermal system, Southern Chile, part II: site-specific re-evaluation of SiO₂ and Na-K solute geothermometers. *Geothermics*, 74: 217-225. <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2018.03.006>
- [24] Pang, Z. H., Hu, S. B., Wang, J. Y., 2012. A Roadmap to Geothermal Energy Development in China. *Science & Technology Review*, 30(32): 18-24 (in Chinese with English abstract).
- [25] 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](https://doi.org/10.1016/0016-7037(84)90404-6)
- [26] Truesdell, A. H., Fournier, R. O., 1977. Procedure for estimating the temperature of a hot-water component in a mixed water by using a plot of dissolved silica versus enthalpy. *Journal of Research of the US geological Survey*, 5(1): 49-52.
- [27] Vengosh, A., Rosenthal, E., 1994. Saline groundwater in Israel: its bearing on the water crisis in the country. *Journal of Hydrology*, 156(1-4): 389-430. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(94\)90087-6](https://doi.org/10.1016/0022-1694(94)90087-6)
- [28] Wang S. J., Zhang M., Huang X. L., et al., 2024. Geothermometry Calculation and Geothermal Fluid Evolution of Karst Geothermal Reservoir in Longmen County, Guangdong Province. *Earth Science*, 49(3): 992-1004. (in Chinese with English abstract).
- [29] Wang, S., Kuang, J., Huang, X. L., et al., 2022. Upwelling of Mantle - derived Material in Southeast China: Evidence from Noble Gas Isotopes. *Acta Geologica Sinica - English Edition*, 96(1): 100-110. <https://doi.org/10.1111/1755-6724.14686>
- [30] 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: 27-68 (in Chinese with English abstract)
- [31] Wang, Y. B., Liu, S. W., Chen, C. Q., et al., 2024. Compilation of terrestrial heat flow data in continental China (5th edition). *Chinese J. Geophys.*, 67(11): 4233-4265 (in Chinese with English abstract).
- [32] Wang, Y. C., Gu, H. Y., Li, D., et al., 2021. Hydrochemical characteristics and genesis analysis of geothermal fluid in the Zhaxikang geothermal field in Cuona County, southern Tibet. *Environmental Earth Sciences*, 80(11): 415. <https://doi.org/10.1007/s12665-021-09577-8>
- [33] Wang, Y. J., Fan, W. M., Zhang, G. W., Zhang, Y. H., 2013. Phanerozoic tectonics of the South China Block: Key observations and controversies. *Gondwana Research*, 23(4): 1273-1305. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2012.02.019>
- [34] Wei, Z. A., Huang, S. P., Xu, J. W., et al., 2024. Geochemical evolution of geothermal waters in the Pearl River Delta region, South China: Insights from water chemistry and

- d isotope geochemistry. *Journal of Hydrology-Regional Studies* , 51: 101670.<https://doi.org/10.1016/j.ejrh.2024.101670>
- [35] Wei, Z. A., Shao, H. B., Tang, L., et al., 2021. Hydrogeochemistry and geothermometry of geothermal waters from the Pearl River Delta region, South China. *Geothermics* , 96: 102164.<https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2021.102164>
 - [36] Xiong, B., Xu, H., Tang, S. L., et al., 2024. Genetic mechanisms of hot dry rock geothermal resources in central Inner Mongolia. *Coal Geology & Exploration.*, 52(1): 36–45 (in Chinese with English abstract).
 - [37] Xu, F. Y. M., Lu, G. P., 2017. Hydrochemical Characteristics of Xinzhou Geothermal Field, Coastal Guangdong and the Hydrodynamic Characteristics of Seawater Intrusion in the Field. *Safety and Environmental Engineering*, 24(1): 1-10 (in Chinese with English abstract).
 - [38] Yang, C., Qu, W. G., Ren W. H., et al., 2024. Hydrochemical characteristics and formation mechanism of geothermal water in Yinchuan Basin. *Science Technology and Engineering*, 24(30): 12874-12884 (in Chinese with English abstract).
 - [39] Yuan, J. F., 2013. Hydrogeochemistry of the Geothermal Systems in Coastal Areas of Guangdong Province, South China (Dissertation). China University of Geosciences, Wuhan: 65 (in Chinese with English abstract).
 - [40] Yuan, J. F., Xu, F., Zheng, T. L., 2022. The genesis of saline geothermal groundwater in the coastal area of Guangdong Province: Insight from hydrochemical and isotopic analysis. *Journal of Hydrology* , 605: 127345.<https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2021.127345>
 - [41] Zhang, H. N., Zhao, H. M., 1990. Preliminary Study on Late Pleistocene-Holocene Sea-Level Changes along the South China Coast. *Haiyang Xuebao*, 12(5): 620-630 (in Chinese).
 - [42] Zhang, L., Chen, S., Zhang, C., 2019. Geothermal power generation in China: Status and prospects. *Energy Science & Engineering* , 7(5): 1428-1450.<https://doi.org/10.1002/ese3.365>
 - [43] Zhang, R. Q., Liang, X., Jin, M. G., et al., 2018. Fundamentals of Hydrogeology (7th edition). Geology Press, Beijing, 205 (in Chinese).
 - [44] Zhao, B. Y., Wang, S., Chen F., et al., 2024. Hydrogeochemical Characteristics and Genesis of Medium-High Temperature Geothermal System in Northeast Margin of Pamir Plateau. *Earth Science*, 49(10): 3736-3748 (in Chinese with English abstract).
 - [45] Zhao, C. R., Yang J. Long., Xiao, G. Q., et al., 2012. Hydrogeochemical Reactions and Hydrogeological Model for Sea Water Intrusion Processes in the Daweijia Water Source Area, Dalian City. *Geology Survey and Research*, 35(2): 154-160 (in Chinese with English abstract).
 - [46] Zhao, X. G., Wan, G., 2014. Current situation and prospect of China's geothermal resources. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* , 32: 651-661.<https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.01.057>
 - [47] Zhou, Z. M., Ma, C. Q., Qi, S. H., et al., 2020. Late Mesozoic high-heat-producing (HHP) and high-temperature geothermal reservoir granitoids: The most significant geothermal mechanism in South China. *Lithos* , 366-367: 105568.<https://doi.org/10.1016/j.lithos.2020.105568>
 - [48] Zhu, D. B., Mao, X. M., He, Y. Y., et al., 2020. Research on ¹⁴C Age Correction for Mixed Groundwater in Lateral Flow of Discharge Zones. *Geological Review*, 66(S1): 51-53 (in Chinese).
 - [49] Zhu, J. L., Hu, K. Y., Lu, X. L., et al., 2015. A review of geothermal energy resources, development, and applications in China: Current status and prospects. *Energy* , 93: 466-483.<https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.08.098>
 - [50] 陈琿, 曾士荣, 朱金林, 等, 2022. 粤北韶关地区不同岩性区地热流体地球化学特征及成因分析. *矿物岩石* , 42(2): 125-135.
 - [51] 姜颖, 李捷, 邢一飞, 等, 2023. 基于钻孔测温的地球化学温度计适宜性评价:以雄安新区为例. *地球科学* , 48(3): 958-972.
 - [52] 李洁祥, 许亚东, 蔺文静, 2024. 传统水化学地热温度计的适用性分析. *地学前缘* , 31(6): 145-157.

- [53] 李雪, 叶思源, 2016. 海水入侵调查方法研究进展. 海洋地质与第四纪地质, 36(6): 211-217.
- [54] 李志威, 张晓影, 张明珠, 等. 2020. 海水入侵指标对比分析与评价——以珠江口地下水含水层为例. 海洋环境科学, 39(1): 16-24.
- [55] 庞忠和, 胡圣标, 汪集旸, 2012. 中国地热能发展路线图. 科技导报, 30(32): 18-24.
- [56] 王思佳, 张敏, 黄学莲, 等, 2024. 广东省龙门岩溶热储温度计算及流体演化特征. 地球科学, 49(3): 992-1004.
- [57] 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(武汉), 27-68.
- [58] 王一波, 刘绍文, 陈超强, 等, 2024. 中国大陆域大地热流数据汇编(第五版). 地球物理学报, 67(11): 4233-4265.
- [59] 熊波, 许浩, 唐淑玲, 等, 2024. 内蒙古中部干热岩地热资源成因机制研究. 煤田地质与勘探, 52(1): 36-45.
- [60] 徐钊一鸣, 卢国平, 2017. 广东海岸带型新洲地热田水化学及海水入侵水动力特征. 安全与环境工程, 24(1): 1-10.
- [61] 杨超, 屈文岗, 任文豪, 等, 2024. 银川盆地地热水水化学特征及形成机理. 科学技术与工程, 24(30): 12874-12884.
- [62] 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(武汉), 65.
- [63] 张虎男, 赵红梅, 1990. 华南沿海晚更新世晚期—全新世海平面变化的初步探讨. 海洋学报(中文版), 12(5): 620-630.
- [64] 张人权, 梁杏, 靳孟贵, 等, 2018. 水文地质学基础 第7版. 北京: 地质出版社, 205.
- [65] 赵钵渊, 王帅, 陈锋, 等, 2024. 帕米尔高原东北缘中高温地热流体水文地球化学特征及成因机制. 地球科学, 49(10): 3736-3748.
- [66] 赵长荣, 杨吉龙, 肖国强, 等, 2012. 大连大魏家水源地海水入侵过程中水文地球化学作用分析及定量模拟. 地质调查与研究, 35(2): 154-160.
- [67] 朱东波, 毛绪美, 何耀烨, 等, 2020. 排泄区地下水横向径流混合 ^{14}C 年龄校正研究. 地质论评, 66(S1): 51-53.