

doi:10.3799/dqkx.2016.144

# 水化学温度计估算粤西沿海深部地热系统热交换温度

郭静, 毛绪美\*, 童晟, 冯亮

中国地质大学环境学院, 湖北武汉 430074

**摘要:** 在实际案例分析中, 采用传统地球化学温标计算的温度与实测温度往往有一定的差距, 研究系统中矿物—流体的平衡状态、判断作为估算热交换温度的地热温标是否使用、选出最合适的计算结果非常重要。在讨论热水与矿物的平衡状态时, 采用 Na-K-Mg 三角图解法和 PHREEQCI 程度模拟计算矿物饱和指数的方法进行研究, 结果表明: (1) 粤西沿海地热系统采集的 23 组水样的分析发现其热水水化学特征为热水呈中低温弱碱性、氟含量较高源于热水与花岗岩的水岩相互作用、由内陆至沿海地区水化学类型由  $\text{HCO}_3 \cdot \text{Cl-Ca} \cdot \text{Na}$  型向  $\text{Cl-Na}$  型转化; (2) 浅层水的混合使得硅温标的估算值低于实测温度; 只有 21 号水样适合用阳离子温标, 其热交换平衡温度为  $150 \sim 170 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 1 号和 19 号样可用 K-Mg 温标计算其热交换温度下限值, 分别为  $136.2$  和  $151.6 \text{ }^\circ\text{C}$ , 其余水样则适合用  $\log(Q/K)-T$  平衡法估算, 深部热水在经历深循环后上升至地表, 在浅层受到冷水混合。

**关键词:** 热交换温度; 水化学温度计; Na-K-Mg 三角图; 矿物饱和指数; 热泉; 环境地质; 地球化学。

中图分类号: P592

文章编号: 1000-2383(2016)12-2075-13

收稿日期: 2016-01-22

## Using Hydrochemical Geothermometers Calculate Exchange Temperature of Deep Geothermal System in West Coastal Area of Guangdong Province

Guo Jing, Mao Xumei\*, Tong Sheng, Feng Liang

Faculty of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

**Abstract:** The estimated temperatures by traditional geochemical geothermometers and borehole temperatures are always different in practice. It is important to decide the equilibrium between minerals and fluids, determine the application of geothermometers for calculating heat exchanging temperatures, and choose the most suitable results. In this study, both Na-K-Mg triangular diagram and PHREEQCI code that simulate minerals saturation indexes were used to judge the equilibrium state between hot waters and minerals. The results show that: (1) the 23 water samples collected from the deep geothermal system in west coastal area of Guangdong Province are characterized by middle-low temperatures with weak alkalinity, high content of fluoride derived from the water-rock interaction between underground water and granite, and the transition of hydrochemical type from  $\text{HCO}_3 \cdot \text{Cl-Ca} \cdot \text{Na}$  to  $\text{Cl-Na}$  in groundwater from inland to coastal area; (2) Hydrochemical geothermometer temperature estimations show that the mixture of shallow water with deep water leads to the lower silica geothermometer temperatures than the actual ones. Only sample 21 with a subsurface equilibrium temperature at  $150 \sim 170 \text{ }^\circ\text{C}$  can be calculated by cation geothermometers. K-Mg geothermometers yield minimum temperatures of heat exchange for samples 1 and 19 at  $136.2$  and  $151.6 \text{ }^\circ\text{C}$ , respectively.  $\log(Q/K)-T$  plot proves better for other samples. The mixing (with cold water) process occurs when thermal waters ascend to the surface after a deep circle.

**Key words:** heat exchange temperature; hydrochemical geothermometer; Na-K-Mg triangular diagram; mineral saturation index; hot springs; environmental geology; geochemistry.

粤西沿海地区中低温地热资源丰富, 尤其是在断裂带内及其附近, 热泉出露密集。热交换温度代表

着断裂构造控制下的区域地热资源的供热能力。确定广东西部沿海地区地热系统深部热交换温度, 可

基金项目: 国家自然科学基金项目 (Nos. 40602031, 41440027)。

作者简介: 郭静 (1993-), 女, 博士研究生, 主要从事水文地球化学研究。E-mail: aritajam@163.com

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

引用格式: 郭静, 毛绪美, 童晟, 等, 2016. 水化学温度计估算粤西沿海深部地热系统热交换温度. 地球科学, 41(12): 2075-2087.

以反映粤西地区热水的形成环境,对于有效利用该地区的地热资源具有重要的意义。

目前,采用地热温标法估算地热系统深部温度的常用温标有 4 类,包括阳离子温标、二氧化硅温标、同位素温标和气体温标。这些地热温标的使用具有一定的前提条件,作为地热温标计算的溶质(离子或者气体)必须与热储中的矿物达到平衡,此时才可以根据地热温标计算热储的温度(郑西来和刘鸿俊, 1996;吴红梅和孙占学,2000)。

当地下水在由地热系统深部向浅层运移的过程中,沸腾、蒸汽散失等过程会引起溶液中化学组分的变化。而当热水与浅层冷水混合时,溶液中原本的溶解平衡往往会遭到破坏,导致溶液中某些溶质的溶解或沉淀(刘军强,2014)。在实际案例分析中,采用传统地球化学温标计算的温度与实测温度往往有一定的差距。因此,人们必须研究系统中矿物-流体的平衡状态,判断作为估算热交换温度的地热温标是否适用,选出最适合的计算结果。本文在讨论热水与矿物的平衡状态时,采用 Na-K-Mg 三角图解法和 PHREEQCI 程序模拟计算矿物饱和指数的方法。

### 1 研究区地质背景

研究区位于广东省西部沿海地区阳江一茂名一

带(图 1),其坐标范围为东经 111° 00' 00" ~ 112°30'00",北纬 21° 20' 00" ~ 22° 20' 00",包括高州市、电白县、阳春市、恩平市、阳东县等地区,面积约为 1 000 km<sup>2</sup>。区内水系分布较多,东南部为南海海岸线。

区内地层自震旦系至第四系间断有出露,以震旦系一寒武系碎屑岩为主。北部分布有泥盆系一三叠系碎屑岩和碳酸岩,东南部沿海地区有第四系沉积物分布,以滨海相和陆相沉积为主。侵入岩岩体主要为寒武系一志留系、侏罗系一白垩系花岗岩。区内散落分布一些白垩系正长岩和多种三叠系侵入岩,包括闪长岩、辉石岩、辉长岩和二长岩。岩浆岩时代跨越加里东期,华力西一印支期和燕山期(林本海等,2006)。

该区断裂构造发育,主要由北东向的深大断裂带控制,也有少数近东西向断裂分布,与广东省的整个构造体系基本一致。区内主要深大断裂为吴川一四会深断裂带(F1 和 F2)和恩平一新丰深断裂带(F3 和 F4),规模大,延伸长。恩平一新丰断裂带总体走向为 40°,经历了漫长的地质历史和多期次岩浆活动,由北至南贯穿整个研究区。吴川一四会断裂带总体走向为 20°~40°,在加里东运动后期形成,是多旋回的岩浆活动带,沿该深断裂带发育有强大的动热变质带(袁建飞,2013;李德威和王焰新,2015)。

两条主要深大断裂带多沿碎屑岩和岩浆岩侵入

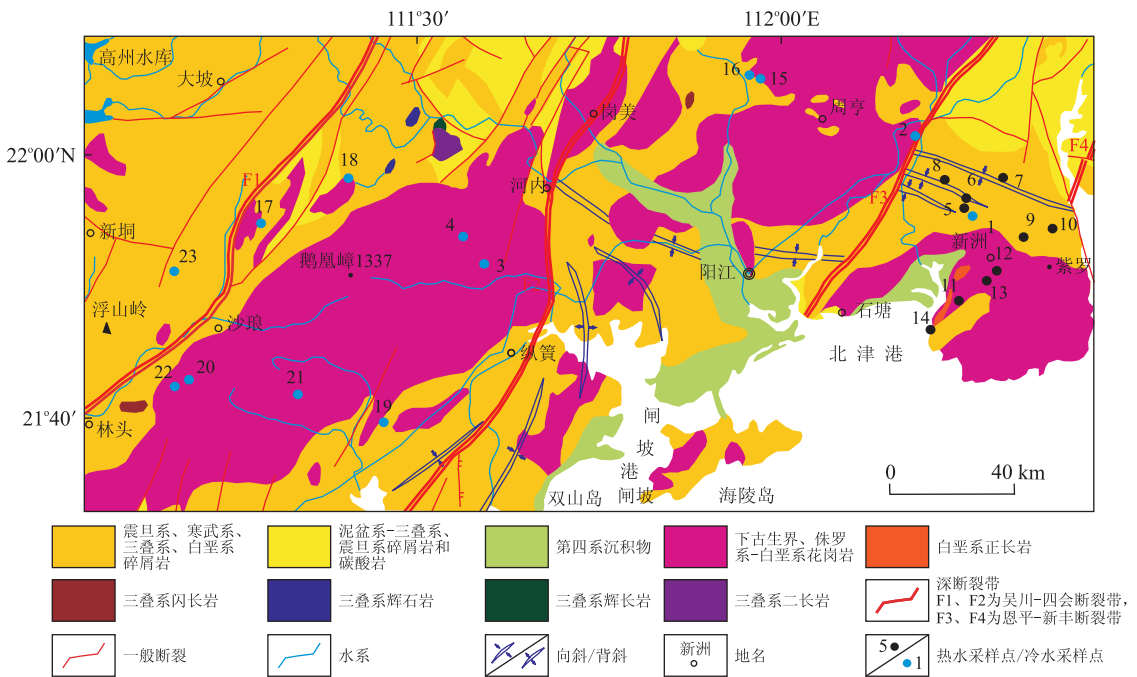


图 1 研究区水文地质简图  
Fig. 1 Hydrogeological sketch of of study area

的接触带方向展布, 热泉主要分布在深大断裂附近及断裂交汇地段. 这些深大断裂规模大, 切割较深, 为深部热水的流动提供运移通道. 在构造复合地段, 岩层断裂破碎十分强烈, 岩层赋水性和导水能力较好, 这种构造条件增大了地球深部的岩浆入侵可能性, 使得热量向上传输, 形成研究区特有的、由深大断裂带控制的地热异常区(袁建飞, 2013). 在褶皱分布的地方, 地热显示也较密集, 本次研究采集的热水样多分布在此. 因此, 岩浆岩与围岩接触的地方、深大断裂带内及其附近以及褶皱分布的地区, 热泉出露多, 且沿这些构造展布方向线性出露.

## 2 采样及方法

### 2.1 水样检测方法

笔者在粤西沿海一带共采集样品 23 组, 包括地表水样(河水和海水)、热泉水、钻孔热水、地下冷水(井水). 其中冷水样 10 组、热水样 13 组, 水化学分析结果见表 1.

其中, 现场测试的指标包括温度( $T$ )、pH 值、电导率( $E_c$ )、矿化度( $TDS$ ), 测试仪器采用便携式野外现场多参数水质分析仪. 需要做地球化学分析的

水样经过滤后, 取部分过滤后的样本用高密度聚乙烯小瓶装好用作阴离子分析, 另外装一小瓶用超纯的硝酸酸化至  $pH < 2$  用作阳离子分析. 本次项目数据均由中国地质大学(武汉)环境学院测试. 主要阴离子( $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  和  $F^-$ )测试采用的是美国戴安(Dionex)离子色谱仪, 型号为 ICS1100. 主要阳离子组分测试采用的是电感耦合等离子体光谱仪, 型号为 ICP-OES(ICAP6300). 二氧化硅含量测试采用的是分光光度法.

### 2.2 地热温标

地热温标是估算深部热交换温度简单而有效的一种方法. 在地热系统中, 热水由深部向浅层运移的过程中, 总是伴随着各种矿物相的溶解和沉淀反应, 当某种矿物浓度在溶液达到反应平衡时, 若该矿物浓度与流体温度呈一定的关系, 则可根据这一浓度反推矿物平衡时的温度, 即当时的环境温度(柴蕊, 2010). 地热温标一般包括二氧化硅温标、气体温标、同位素温标和阳离子温标, 其中, 硅温标和气体温标对溶液平衡后的再次反应过程响应敏感, 如稀释作用. 蒸发、凝结和对蒸汽—溶液比率错误的估算都对气体温标的影响很大.

Pürschelet al. (2013) 根据阳离子温标和二氧

表 1 水样信息及宏量组分分析结果

Table 1 Sampling information and analysis results of major components of water samples

编号	水样来源	$T$ ( $^{\circ}C$ )	pH	$E_c$ ( $\mu s/cm$ )	$TDS$	$K^+$	$Na^+$	$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	$SO_4^{2-}$	$Cl^-$	$F^-$	$HCO_3^-$	$SiO_2$
1	钻孔	92.7	7.19	5 170.0	2 532	176.08	860.62	16.14	18.36	112.09	1 576.82	2.05	44.8	51.623
2	钻孔	72.0	8.01	868.0	426	14.46	141.05	6.72	5.44	37.86	152.05	11.67	132.0	4.773
3	温泉	42.0	9.16	255.6	125	1.39	27.43	2.30	0.78	8.64	49.36	9.48	44.8	13.442
4	温泉	63.7	8.64	246.5	121	1.63	24.45	2.56	0.30	7.35	56.41	7.81	40.2	17.143
5	井	25.2	6.61	196.5	—	1.27	4.69	33.30	1.24	3.97	5.06	0	127.6	—
6	井	28.0	4.95	29.8	—	4.66	5.08	2.27	1.18	2.31	8.02	0	13.1	—
7	井	28.5	6.42	249.9	—	3.37	4.76	35.42	4.44	14.30	7.58	0	127.6	—
8	井	25.5	6.18	248.9	—	7.76	9.93	21.07	5.36	27.49	15.42	0	65.4	—
9	井	27.0	6.20	199.3	—	1.51	6.05	20.94	4.34	11.19	10.00	0	42.5	—
10	井	25.0	7.17	40.3	—	1.26	4.58	1.43	0.79	2.50	4.82	0	21.6	—
11	河流	26.8	6.80	30.0	—	1.67	3.76	1.48	0.33	3.13	5.76	0	13.1	—
12	井	26.0	6.10	290.8	—	2.12	14.26	15.35	6.02	13.41	18.72	0	94.9	—
13	河流	28.5	6.95	53.7	—	1.31	5.57	2.96	1.11	2.77	6.10	0	30.7	—
14	海水	26.0	7.85	35 300.0	—	4.95	131.50	5.21	15.12	33.36	284.92	0	121.0	—
15	温泉	54.5	8.82	494.0	242	3.45	50.87	2.02	7.62	35.34	59.11	19.63	103.3	15.877
16	温泉	55.4	8.74	512.0	250	3.63	51.33	2.36	9.07	41.94	65.05	20.20	102.2	17.727
17	钻孔	25.3	5.67	40.2	20	0.83	0.84	4.33	0.24	4.32	7.42	0.40	19.5	4.870
18	温泉	63.2	8.63	422.0	207	2.54	42.53	2.35	6.56	31.86	43.13	16.01	97.6	13.490
19	钻孔	79.2	6.80	13 620.0	6 666	166.19	1 362.73	1 643.71	6.65	255.96	5 026.07	0.00	33.3	18.117
20	温泉	77.5	8.61	379.0	186	2.89	36.65	2.14	2.14	13.69	61.02	13.49	89.5	22.792
21	温泉	84.0	8.88	928.0	453	9.15	139.89	20.53	0.01	22.75	253.98	6.40	31.0	11.883
22	钻孔	45.0	8.96	405.0	198	2.44	41.25	2.96	5.04	27.27	55.67	19.74	97.6	19.675
23	钻孔	42.2	8.92	413.0	202	2.92	42.14	3.00	5.42	28.91	72.38	20.27	82.6	22.305

化硅温标分别计算了埃塞俄比亚裂谷地热系统的热交换温度,为  $185 \pm 20$  °C。笔者认为在这个高温系统中,Na-K 温标和 Na-K-Ca 温标的计算结果比硅温标、K-Mg、Na-K-Ca-Mg 和 Na-Li 温标所得的结果更可靠。因为前两者受浅层地下水混合作用和上升过程中的再平衡作用影响小。

Chandrajith *et al.* (2013)通过传导冷却和最大蒸汽损失条件下的石英温标、玉髓温标和 Na-Li 阳离子温标计算了斯里兰卡的热储温度。对同一温泉,采用不同的地热温度计计算的结果范围比较大,这是由于温度估算方程的系数不同而引起的。

**2.2.1 阳离子温标** 阳离子温标一般包括 Na-K 温标、Na-K-Ca 温标、K-Mg 温标、Na-Li 温标等,是根据水中的  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Li}^+$  等阳离子在水中的溶解量或溶解比例与温度呈一定的关系而建立的方程,是基于阳离子交换反应之上的(王莹等,2007)。所有阳离子温标计算方法是经验性的近似方法(汪集吻等,1993)。

(1) Na-K 温标。Orville (1963) 和 Hemley (1967)认为当温度较高时,大多天然水中的钠和钾含量受水中钠长石和钾长石溶解的控制。共存的碱性长石之间存在阳离子交换,其反应方程为:



由于共生碱性长石之间钠和钾的交换反应达到平衡的时间较长,因此公式(1)一般适用于循环时间长且温度高于 150 °C 的高温地热系统。当温度为 180~200 °C 时计算的结果较为理想,此时水中的钠长石和钾长石达到平衡状态(Guo, 2012; Guo and Wang, 2012)。在热水温度较低时,计算的结果可能会出现较大偏差(Arnorsson, 1983)。Na-K 温标为:

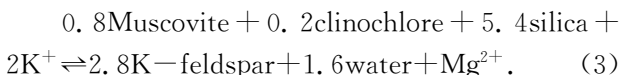
$$T_{\text{Na-K}} = \frac{933}{0.993 + \lg(C_{\text{Na}}/C_{\text{K}})} - 273.15, \quad (2)$$

式中:  $T_{\text{Na-K}}$  为水热系统中 Na、K 平衡时的温度;  $C_{\text{Na}}$ 、 $C_{\text{K}}$  分别代表水中钠、钾离子的质量浓度,单位为 mg/L。

根据 Giggenbach(1988)的讨论,Na-K 地温计指示的结果在酸性或  $\text{SO}_4^{2-}$  含量较高的溶液中不准确;但适用于近中性、 $\text{SO}_4^{2-}$  含量较低或高  $\text{CO}_2$  浓度的热水中。当热水中的钙含量较高,或者热水受到浅层冷水的混合时,公式(2)是不适用的(王彩会等,2015)。

(2) K-Mg 温标。K-Mg 温标是基于钾长石转变为白云母和斜绿石的离子交换反应,该反应的平衡速度较快,因此, K-Mg 温标适用于低温热水系统

(吴红梅等,2006;柴蕊,2010)。反应方程为:



当深部热水上升至地表而与浅层冷水混合时,原本的矿物-流体平衡被打破,热水中的矿物在较低温度下与围岩反应,发生再平衡。由于钾、镁矿物的再平衡程度较高,因此通过该经验公式计算的温度一般低于深部热交换实际温度,而代表着上升过程中某一时刻、某一位置的温度(王彩会等,2015)。K-Mg 温标对温度的变化响应较快,在低温水中易达到平衡,适用于浅层水温度估算(Giggenbach, 1988)。K-Mg 温标为:

$$T_{\text{K-Mg}} = \frac{4410}{14.0 - \lg(C_{\text{K}}^2/C_{\text{Mg}})} - 273.15, \quad (4)$$

式中:  $T_{\text{K-Mg}}$  为水热系统中 K、Mg 平衡时的温度;  $C_{\text{K}}$ 、 $C_{\text{Mg}}$  分别代表水中钾、镁离子的质量浓度,单位为 mg/L。

(3) Na-K-Ca 温标。Fournier and Truesdell (1973)提出公式(5)适用于计算钙含量较高的地热系统中的热交换温度,其中的经验系数  $\beta$  值根据计算结果确定。当计算的温度 < 100 °C 时,经验系数  $\beta$  取 4/3;当计算的温度 > 100 °C 时,经验系数  $\beta$  取 1/3。D'Amore *et al.* (1987)建立了根据  $\text{Mg}^{2+}$  修正的热交换温度计算公式,即公式(6),适用于富镁的中低温地热水中。Na-K-Ca 温标为:

$$T_{\text{Na-K-Ca}} = \frac{1647}{2.24 + \lg(C_{\text{Na}}/C_{\text{K}}) + \beta \lg(C_{\sqrt{\text{Ca}}}/C_{\text{Na}})} - 273.15. \quad (5)$$

修正的 Na-K-Ca 温标:

$$2T_{\text{Na-K-Ca}} = \frac{1647}{2.24 + \lg(C_{\text{Na}}/C_{\text{K}}) + \beta \lg(C_{\sqrt{\text{Ca}}}/C_{\text{Na}}) + 2.06} - 273.15, \quad (6)$$

式中:  $T_{\text{Na-K-Ca}}$  为水热系统中 Na、K、Ca 平衡时的温度;  $C_{\text{Na}}$ 、 $C_{\text{K}}$ 、 $C_{\text{Ca}}$  分别代表水中钠、钾、钙离子的质量浓度,单位为 mg/L。

**2.2.2 二氧化硅温标** 自然界的二氧化硅矿物包括石英、玉髓、方石英、磷石英和非晶质二氧化硅(包括蛋白石、石英玻璃、水溶液和硅藻等),通常用于地热化学研究的矿物为石英、玉髓和非晶质硅(郑西来和郭建青,1996)。常用的二氧化硅温标为石英温标和玉髓温标,这类温标计算公式是建立在热水中  $\text{SiO}_2$  溶解度与温度的关系之上的(徐世光和郭远生,2009)。

由于不同  $\text{SiO}_2$  矿物的溶解度不同,这些矿物在热水中达到溶解平衡的温度也是不同的.因此,当运用二氧化碳温标估算热交换温度时,必须分析是哪一种矿物控制着热水中  $\text{SiO}_2$  的溶解度. Kennedy (1950) 提出水中石英的溶解度和溶液的密度有非常大的联系,并且认为沿着高温下的蒸汽压曲线,溶解二氧化硅达到最大值后( $\sim 330\text{ }^\circ\text{C}$ ),溶液的密度随着温度进一步增大而迅速减小,此时,溶解的二氧化硅含量也减小(Fournier and Rowe, 1966). 当温度小于  $340\text{ }^\circ\text{C}$  时, $\text{SiO}_2$  在热水中的溶解度随温度的升高而增大. 一般情况下,石英地热温标适用于热交换温度较高( $120\sim 180\text{ }^\circ\text{C}$ )的条件,玉髓应用于低温( $<110\text{ }^\circ\text{C}$ )地热条件(Pürschel *et al.*, 2013).

Pasvanoglu and Chandrasekharam (2011) 通过不同的二氧化硅温度计估算了土耳其中部 Nevsehir 地区热储温度,计算结果之间差别不大,反映矿化水中的二氧化硅在随溶液上升的过程中不断沉淀下来,说明在该地区硅温标是不适用的.

Fournier and Rowe (1966) 认为当用热泉中的二氧化硅含量计算地下热储温度时,热水从深部高压区域到地表大气压区域时,需校正水中分离的蒸汽量. 其中一种估算方法是假设绝热冷却时,保持熵值不变或者焓值不变,这种方法在应用时必须满足两个条件:(1)冷却方式为蒸汽散失;(2)计算的温度为石英的最后一次平衡温度. 当石英随着热水上升到地表冷却而沉淀时,这种方法估算的温度偏低. 这种情况包括,热水中含有较多的气体比如  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  等,随着溶液的上升而分离出来,带走系统的能量,减小蒸汽的形成量. 热水与密度相对较低的水或者近地表冷水混合都会导致较低的计算结果.

热水在基岩中的冷却方式对矿物溶解平衡的温度造成不同的影响,传导或者绝热冷却会导致溶液中二氧化硅的聚合或沉淀,使得计算的热交换温度偏低(郑西来和郭建青, 1996). 热水的冷却方式可以分为传导冷却和绝热冷却两种(Fournier and Rowe, 1966), Fournier (1977) 建立了基于石英的热水传导冷却和最大蒸汽散失情况下的两种地热温标. 石英温标(传导冷却)为:

$$T_1 = \frac{1\ 309}{5.19 - \lg S} - 273.15, \quad (7)$$

石英温标(最大蒸汽损失)为:

$$T_2 = \frac{1\ 522}{5.75 - \lg S} - 273.15. \quad (8)$$

同时, Fournier (1977) 提出了基于玉髓在热液

中的溶解平衡的温标计算公式. 随后, Arnórsson (1983) 根据野外调查的结果建立了玉髓温标计算方程.

玉髓温标:

$$T_3 = \frac{1\ 000}{4.78 - \lg S} - 273.15, \quad (9)$$

$$T_4 = \frac{1\ 112}{4.91 - \lg S} - 273.15. \quad (10)$$

Verma and Santoyo (1997) 建立了修正二氧化硅温标计算公式( $\text{SiO}_2 < 295\text{ mg/L}$ ):

$$T_5 = -44.119 + 0.244\ 695 - 1.742\ 4 \times 10^{-4} + 79.305 \lg S, \quad (11)$$

公式(7)~(11)中:  $S$  均为溶液中溶解  $\text{SiO}_2$  的含量.

由于热水在出露后,气压减小,二氧化硅的溶解度会降低,所以热水中的  $\text{SiO}_2$  含量很容易达到饱和状态. 当  $\text{SiO}_2$  温标的计算结果都比较接近实测温度时,反映了地下热水的径流速度是非常快的.

## 3 结果

### 3.1 地下水化学特征

笔者对采集的样品做水化学分析,冷水温度为  $25.2\sim 28.5\text{ }^\circ\text{C}$ ,热水温度为  $42.0\sim 92.7\text{ }^\circ\text{C}$ ,为中低温热水. 冷水 pH 值范围为  $6.10\sim 7.85$ (除 6 号点外),呈中性. 热水偏弱碱性, pH 范围为  $6.80\sim 9.16$ (除 17 号点外). 热水的电导率明显高于冷水,除了海水采样点 14 号为  $35\ 300\ \mu\text{S/cm}$ ,其他冷水样的电导率均在  $300\ \mu\text{S/cm}$  以内,且靠近海岸线的采样点比靠近内陆地区的采样点的电导率大.

热水中可溶性  $\text{SiO}_2$  的含量变化较大,为  $2.23\sim 30.00\text{ mg/L}$ ,相对于高温地热水是偏低的.  $\text{F}^-$  的含量变化较大,为  $0\sim 20.27\text{ mg/L}$ ,且大多数热水点的  $\text{F}^-$  含量都在  $10\text{ mg/L}$  以上,含量比较高. 区内基岩以花岗岩为主,因此可能保存有历史时期侵入残留的岩浆热流,岩浆中通常氟含量较高. 由于氟和钙的性质比较相似,二者通常是同源的. 本区地下热水中  $\text{Ca}^{2+}$  的含量较高,因此  $\text{F}^-$  的含量也很高. 这说明地下水中的物质主要来源于围岩中的矿物,是水-岩相互作用的结果. 深成断裂脉状地下水中氟的含量除了与断裂带的岩石性质有关外,温度和酸碱度都起着重要的控制作用,一般氟含量随地下水温度的升高而增高. 氟在碱性环境中不易沉淀,因此地下水的碱性越强,氟含量越高(梁川等, 2014). 从表 1 的结果可以看出,氟在偏弱碱性的热水中含量普遍较

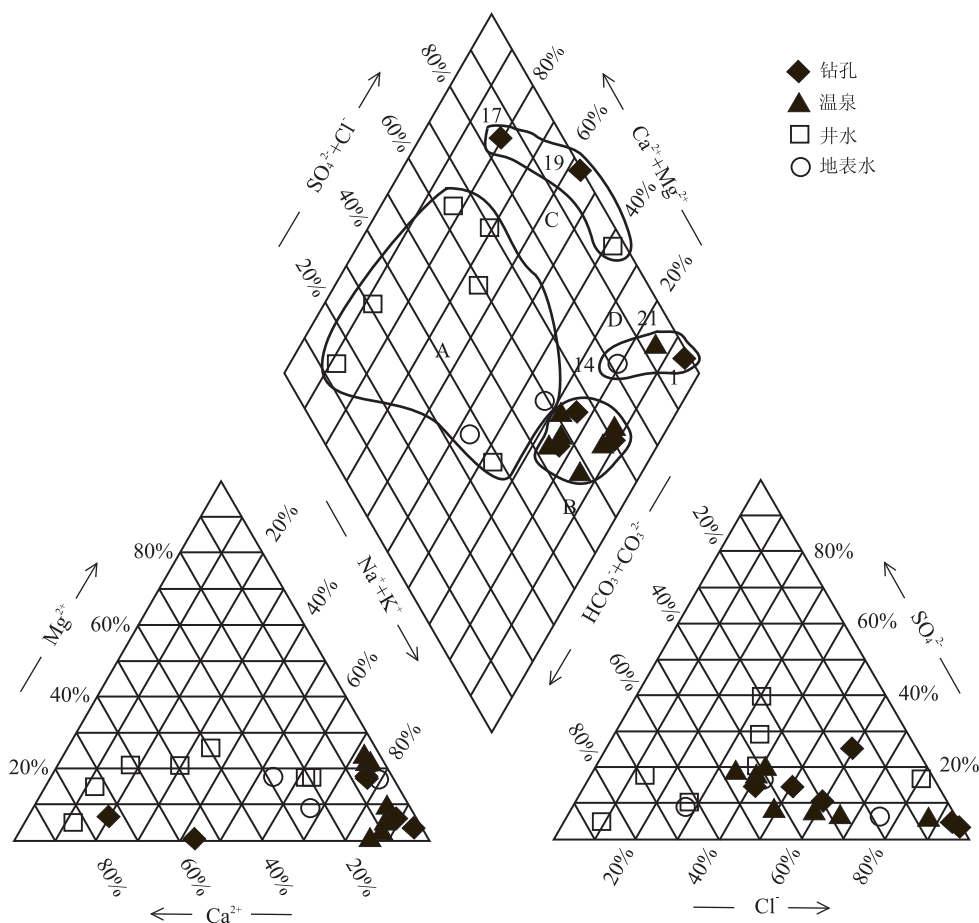


图 2 水样三线图

Fig. 2 The piper chart for water samples

高,而呈中性的冷水中基本上检测不到。

笔者根据冷、热水中各种离子的毫克当量百分数,做出反映地下水水质的主要成分分布图(周文等,2014;李洁祥等,2015),如图 2。图中,右下角三角形中所有采样点都聚集在三角形的下边界,反映出阴离子以  $\text{HCO}_3^-$  为主,随着水-岩相互作用的进行, $\text{SO}_4^{2-}$  的含量逐渐增加,最后演化为阴离子以  $\text{Cl}^-$  为主的地热水。其中, $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{Cl}^-$  是占主要含量的,而  $\text{SO}_4^{2-}$  的含量相对较低。左下角三角形中采样点同样都聚集在下边界,反映出地下水阳离子是以  $\text{Ca}^{2+}$  为主逐渐向以  $\text{Na}^+$  为主转化,而  $\text{Mg}^{2+}$  的含量相对较低。

在菱形图中,地下水类型可以大致划分为 4 块。(1)A 区域为以  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{Ca}^{2+}$  为主的地下水,均为冷水采样点,该区域基岩主要为花岗岩,冷水水化学特征表现出典型花岗岩地区地下水类型特征。(2)B 区域包括阴离子为  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ ,阳离子为  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$  的热水,碎屑岩包括砂岩和砾岩等,其矿物碎屑主要是石英、长石、云母。花岗岩成分为碱性长石和

石英,钠长石矿物分子式为  $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ 、钾长石为  $\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ 、钙长石为  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ,表现为过渡性的水化学类型。(3)C 区域是阴离子为  $\text{Cl}^-$  和阳离子为  $\text{Ca}^{2+}$  的 17、19 号热水点,其中,17 号水样温度常年保持在  $25^\circ\text{C}$ ,高于当地年平均气温( $21^\circ\text{C}$ ),因此被定为热水井,但其水化学特征主要与大气降水一致,TDS 仅  $20\text{ mg/L}$ ,表明径流条件良好, $\text{Cl}^-$  由大气中悬浮颗粒(气溶胶)随雨水入渗补给到地下水系统, $\text{Ca}^{2+}$  则是围岩矿物(钙长石)与水溶性二氧化碳发生反应进入水体;19 号水样靠近海岸线,表现出高 TDS、 $\text{Cl}^-$  的特征, $\text{Ca}^{2+}$  来源于碳酸盐岩和石膏的溶解, $\text{Cl}^-$  是受海水入侵影响,从水化学特征上看两水样之间并无水力联系。(4)D 区域为阴离子为  $\text{Cl}^-$  和阳离子为  $\text{Na}^+$  的 1、14、21 号海水采样点。该类采样点靠近沿海地区,除了 14 号海水采样点以外,较高的  $\text{Cl}^-$  含量可能是受到海水的影响而形成的,也有可能是地热水在径流过程中,在高温下与花岗岩充分反应而形成高盐水。

整体上看,热水表现为由内陆至沿海地区水化

表 2 阳离子温标计算结果(°C)

Table 2 Results of geothermal reservoirs calculated by various cation geothermometers (°C)

样品编号	实测温度	$T_{Na-K}$	$T_{K-Mg}$	$T_{Na-K-Ca}(\beta=4/3)$	$T_{Na-K-Ca}(\beta=1/3)$	$2T_{Na-K-Ca}(\beta=4/3)$	$2T_{Na-K-Ca}(\beta=1/3)$
1	92.7	281.5	136.2	-9 493.2	492.1	315.5	263.5
2	72.0	197.6	82.1	1 527.2	348.2	150.1	188.6
3	42.0	134.5	50.9	612.7	255.3	67.4	135.2
4	63.7	156.8	64.7	622.9	271.8	68.9	145.0
15	54.5	158.5	46.3	959.0	296.7	108.7	159.5
16	55.4	162.2	45.5	939.3	298.3	106.8	160.4
17	25.3	662.3	52.6	321.1	420.0	13.4	227.0
18	63.2	147.8	41.7	797.1	279.1	91.6	149.3
19	79.2	216.2	151.6	1 199.4	349.5	129.0	189.3
20	77.5	171.8	55.7	840.6	299.2	96.5	160.9
21	84.0	155.4	167.6	872.0	289.4	99.9	155.3
22	45.0	146.9	43.5	738.1	274.3	84.5	146.5
23	42.2	160.2	46.3	788.6	287.5	90.6	154.2
平均值	58.9	211.7	75.7	851.5	320.1	109.5	171.9

学类型由  $HCO_3 \cdot Cl-Ca \cdot Na$  型向  $Cl-Na$  型转化趋势。

### 3.2 地热温标估算热交换温度

本文采用常用的阳离子温标和二氧化硅温标估算广东省西部研究区一带深部地热系统的热交换温度,不同地热温标反映的同一水热系统的温度可能差别较大,因此需结合实测数据讨论各类温标的适用性(夏跃珍等,2014; Sanjuan *et al.*, 2016)。表 2 为阳离子地球化学温标对每个水样计算的热交换温度,从计算结果看,Na-K 温标均比 K-Mg 温标计算的热交换温度高(除水样 21 外),这是因为在热泉(或钻井)采集的水样从深部沿断层通道上升到地表的过程中经过传导冷却或与浅层冷水混合而导致 K-Mg 平衡不断被打破和再平衡,使 K-Mg 温标计算结果偏向浅层热交换温度甚至偏向泉(钻井)口温度(图 3),说明除水样 1、19 和 21 外,其他热水样品在上升到接近地表的位置已经到达 K-Mg 平衡;而 Na-K 温标则不易受冷却方式(绝热冷却,传导冷却,冷水混合)影响,从而导致其计算结果偏向深层热交换平衡温度。Na-K-Ca 温标的使用是因为在研究区所采集的水样中有些含有较高的钙离子,如钻孔水样 19,其钙离子含量高达 1 643.7 mg/L。在运用公式(5)计算热交换平衡温度时,结果明显偏离正常范围,这是由于在富镁的中低温地热水中该公式的计算结果会明显偏高,因此笔者同时选择用  $Mg^{2+}$  校正过的 Na-K-Ca 温标(公式(6))进行了热交换平衡温度的估算(表 2)。

在靠近沿海地区的水热系统中,地热水会很容易受到海水入侵的影响而导致各阳离子组分之间不能达到水热平衡,阳离子温标在这种情况下就体现

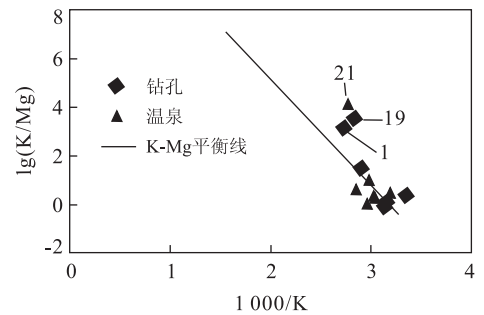


图 3 K-Mg 平衡

Fig. 3 K-Mg equilibrium plot

出了不适用性。表 3 为二氧化硅温标对各热泉(钻井)水样所对应的地下热交换温度进行的估算结果,5 种二氧化硅温标也显示出了差异性,总体而言石英温标计算的热交换平衡温度要比玉髓温标高并且接近于修正后的二氧化硅温标。对于同一种温标,热泉(钻井)在上升过程中所经历不同的冷却方式对计算结果也是有影响的,在所采集的地热水样中,通过绝热冷却方式计算的热交换平衡温度要比传导冷却方式计算的结果高。

## 4 分析与讨论

### 4.1 地热温标适用性

由地热温标计算的结果可以看出,对同一采样点,不同温标的计算结果具有很大的差异性。这是因为地球化学温标是一类经验公式,每一种温标都具有一定的适用条件。其使用的前提是作为温标计算的溶质与围岩达到了溶解-平衡的状态。因此,必须

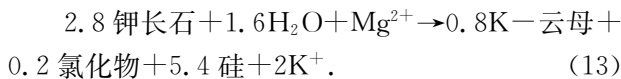
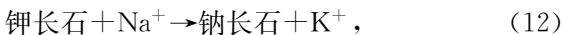
表 3 二氧化硅温标计算结果

Table 3 Results of geothermal reservoirs calculated by silica geothermometers

样品编号	实测温度(°C)	溶解 SiO <sub>2</sub> (mg/L)	lg(SiO <sub>2</sub> )	T <sub>1</sub> (°C)	T <sub>2</sub> (°C)	T <sub>3</sub> (°C)	T <sub>4</sub> (°C)	T <sub>5</sub> (°C)
1	92.7	51.62	1.71	103.3	103.8	52.9	74.7	104.3
2	72.0	4.77	0.68	17.0	27.0	-29.3	-10.3	10.9
3	42.0	13.44	1.13	49.1	56.2	0.7	20.9	48.7
4	63.7	17.14	1.23	57.7	63.9	8.9	29.4	57.9
15	54.5	15.88	1.20	55.0	61.4	6.2	26.6	55.0
16	55.4	17.73	1.25	59.0	65.0	10.0	30.6	59.2
17	25.3	4.87	0.69	17.6	27.5	-28.8	-9.8	11.6
18	63.2	13.49	1.13	49.3	56.3	0.8	21.0	48.8
19	79.2	18.12	1.26	59.8	65.7	10.8	31.3	60.1
20	77.5	22.79	1.36	68.4	73.4	19.1	39.9	69.1
21	84.0	11.88	1.07	44.9	52.4	-3.2	16.8	44.0
22	45.0	19.68	1.29	62.8	68.4	13.7	34.4	63.3
23	42.2	22.31	1.35	67.6	72.6	18.3	39.1	68.3

通过判断矿物—流体的平衡,并结合实际情况,选取适合的温标,确定热交换的温度范围。

Na-K-Mg 三角图解法由 Giggenbach(1988) 提出,将热水采样点的 Na、K、Mg 离子含量通过换算投影到该图中,根据采样点在图中的分布,可以判断热水中的矿物是否达到了饱和,热水中是否有浅层冷水的混入(胡弘等,2003; Qin *et al.*, 2005)。根据热水点在三角图中的散落状况,可以将地热水分为不平衡水(未成熟水)、平衡水(成熟水)和完全平衡水(完全成熟水)3 种类型。完全平衡水是指热水中溶解的矿物与围岩达到了一定的平衡状态。此时根据 Na-K 温标和 K-Mg 温标计算出的结果是相等的,在图中位于两种温标的交点上。该方法是依据钠、钾矿物的溶解度对温度的反应而建立的,反应公式如下(刘军强,2014):



Na-K-Mg 三角图中水样点坐标计算表达式为:

$$S = C_{\text{Na}}/1000 + C_{\text{K}}/100 + \sqrt{C_{\text{Mg}}}, \quad (14)$$

$$\text{Na}\% = C_{\text{Na}}/(10S), \quad (15)$$

$$\text{K}\% = C_{\text{K}}/S, \quad (16)$$

$$\text{Mg}\% = 100\sqrt{C_{\text{Mg}}}/S, \quad (17)$$

式中:  $C_{\text{Na}}$ 、 $C_{\text{K}}$ 、 $C_{\text{Mg}}$  分别为水中钠、钾、镁离子的含量,单位为 mg/L。

将研究区所采集的地下热水中  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  含量投影到三角图中如图 4。由 Na-K-Mg 三角图可以看出研究区的所有热水采样点均靠近右下角顶点处 Mg 端元,反映水—岩平衡的温度较低,热水中的钠、钾矿物均未达到饱和状态。将热水点的位置大致

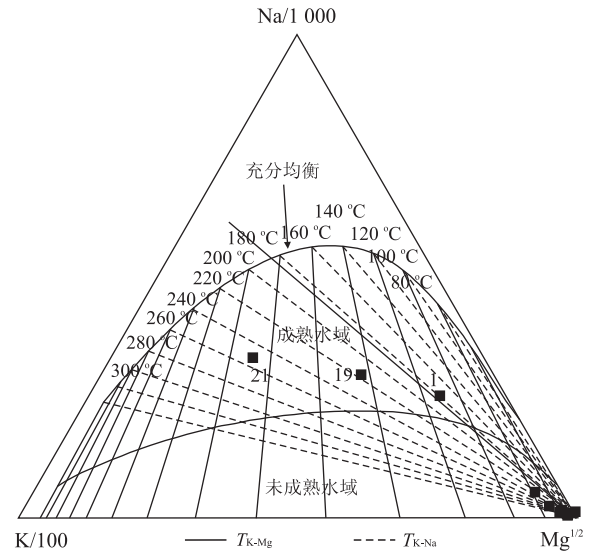


图 4 研究区热水 Na-K-Mg 三角图

Fig. 4 The Na-K-Mg triangular diagram for the hot waters

拟合一条稀释线,其与完全平衡线的交点为热泉达到平衡状态时的温度,可以看出大致为 185 °C。说明经深循环的高温地热水在浅层与冷水混合,原本达到溶解平衡的热水受到冷水的强烈稀释而变成不成熟水。处于部分平衡区域的点(水样 1, 19 和 21),受到混合的冷水份额较少,对这 3 个热水样阳离子温标体现了一定的适用性。

从阳离子化学温标计算的结果可以看出,Na-K 温标和 K-Mg 温标对于这 3 个热水样品计算的热交换平衡温度相近。水样 21 在 Na-K-Mg 三角图中的位置最靠近完全平衡线,  $T_{\text{Na-K}}$  (155.4 °C) 和  $T_{\text{K-Mg}}$  (167.6 °C) 也最接近,说明该水样从深部沿水道上升到地表的过程中受到绝热冷却,热泉流量大,出露温度高(84 °C),  $T_{\text{Na-K}}$  和  $T_{\text{K-Mg}}$  均指向深部热交



换平衡温度;另外,当地热水完全平衡后上升到地表,  $T_{Na-K}$  一般比  $T_{K-Mg}$  计算的温度高,而此处  $T_{K-Mg}$  大于  $T_{Na-K}$ ,说明 K-Mg 比 Na-K 先达到平衡,因此对于水样 21 的  $T_{K-Mg}$  更接近深部热交换平衡温度. 对于水样 1 和 19,  $T_{Na-K}$  和  $T_{K-Mg}$  差异较大而且在 Na-K-Mg 三角图中的位置偏离平衡线较远,这是由于受到传导冷却或者浅层冷水混合作用,导致 K-Mg 温标指向浅层热交换温度,同时水样 1 和 19 均含有较高的钙离子和镁离子,理论上修正后的 Na-K-Ca 温标更接近深部热交换平衡温度;但是水样 1 对应的  $T_{Na-K-Ca}$  (263.5 °C) 和水样 19 对应的  $T_{Na-K-Ca}$  (189.3 °C) 明显与背景地下热交换温度背离,在这里需要考虑海水入侵以及浅层冷水混入对阳离子温标的影响,地热水中 Na/K 要比浅层冷水以及海水中高(图 5),被浅层冷水混入的地热水用 Na-K-Ca 温标会得到一个偏高的热交换平衡温度,所以笔者最终把 172 °C 作为这两个水样热交换平衡温度的上限,  $T_{K-Mg}$  作为热交换平衡温度的下限.

对于其他热水样品,运用 5 种二氧化硅温标计算其对应的热交换平衡温度,由于热水在出露后,气压减小,二氧化硅的溶解度会降低,所以热水中的  $SiO_2$  含量很容易达到饱和状态. 根据  $SiO_2$  经验公式计算的平衡温度大部分都接近温泉(钻井)出口的温度,这一点与 K-Mg 温标相似,导致这种情况的出现不可能是因为热泉(钻井)受到绝热冷却或者传导冷却方式的影响,而浅层冷水的混合则更可能是主要因素. 因此,这些未成熟水样既不适合用阳离子温标也不适合用二氧化硅温标. 在以下硅-焓图中(图 6)也可以看出,从所采集的 13 个热水样品中并不能拟合出一条混合线与石英或玉髓溶解平衡线相交,说明热水在上升过程中与冷水混合后可能重新达到了平衡状态. 浅层水的混入对地热水中 Na/K 值影响不大,但是对  $SiO_2$  的溶解影响较大.  $SiO_2$  测温结

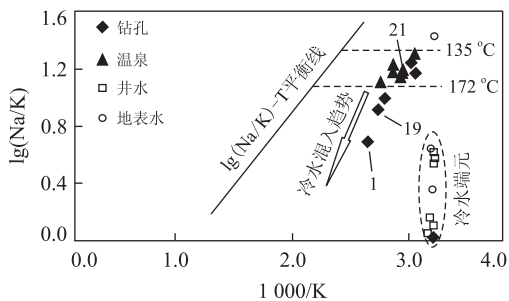


图 5 Na-K 平衡  
Fig. 5 Na-K equilibrium plot

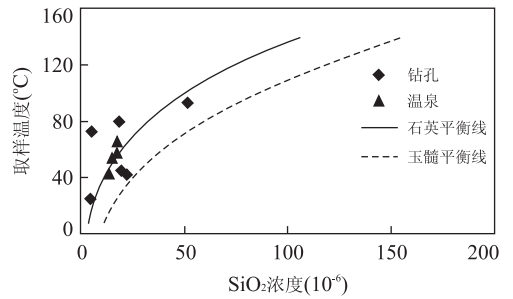


图 6 二氧化硅混合模型

Fig. 6 The mixing model of  $SiO_2$  in the geothermal system

果的差异性说明深部热水在上升的过程中曾经在不同深度的地方有过停留,根据其计算的结果是最后源区的温度,而相对于实际的热交换温度值偏小.

#### 4.2 lg(Q/K)-T 法对热交换平衡温度的估算

从以上分析可以看出,在研究区所采集的 13 个热水样品中只有 3 个能够用地热温标估算热交换平衡温度,对于大部分未成熟的地热水,一般地热温标方法并不能给出合适的计算结果,因此这里引入  $lg(Q/K)-T$  法来对这些未成熟的水样进行热交换平衡温度的估算(其中,  $lg(Q/K)$  为饱和指数  $SI$ ,  $Q$  为计算的离子活度积,  $K$  是平衡常数). 该方法是由 Reed and Spycher 提出(1984),其原理是地热系统中大部分矿物所溶解的组分可以看作是温度的函数,如果地热水中的大部分矿物能够在某一温度下同时达到平衡,表明该温度下热水与围岩达到溶解平衡,即该温度是热交换平衡温度. 如果地热水没有达到平衡或者在上升过程中经过冷却后没有及时达到再平衡,那么热水中的矿物在任何温度下都不可能同时达到平衡(Sharifi *et al.*, 2016).

饱和指数表达的是地下水中某一矿物的溶解饱和程度的特征值,一般用  $SI$  表示. 当  $SI > 0$  时,表示地下水中某一矿物的溶解已经处于过饱和状态,该矿物会从地下水中沉淀下来;  $SI = 0$  说明地下水相对该矿物是处于平衡状态的;  $SI < 0$  则反映了地下水中该矿物的溶解尚未达到饱和,地下水还可以溶解更多的该矿物(郑西来和郭建青,1996). 本文运用 PHREEQCI 软件计算热泉的矿物饱和指数,这个软件由美国地质调查局开发,广泛用于低温含水系统的地球化学参数计算(赵季初和高宗军,2015). 各地热水样中溶解组分所对应的矿物主要有玉髓、石英、非定形  $SiO_2$ 、石膏、硬石膏和萤石,图 7 模拟的是每个地热水样 30~200 °C 各矿物的饱和指数与温度的关系. 从图 7 中可以看出,除水样 1、19 和 21 外,其他未成熟水样中大部分的矿物都能在某一温

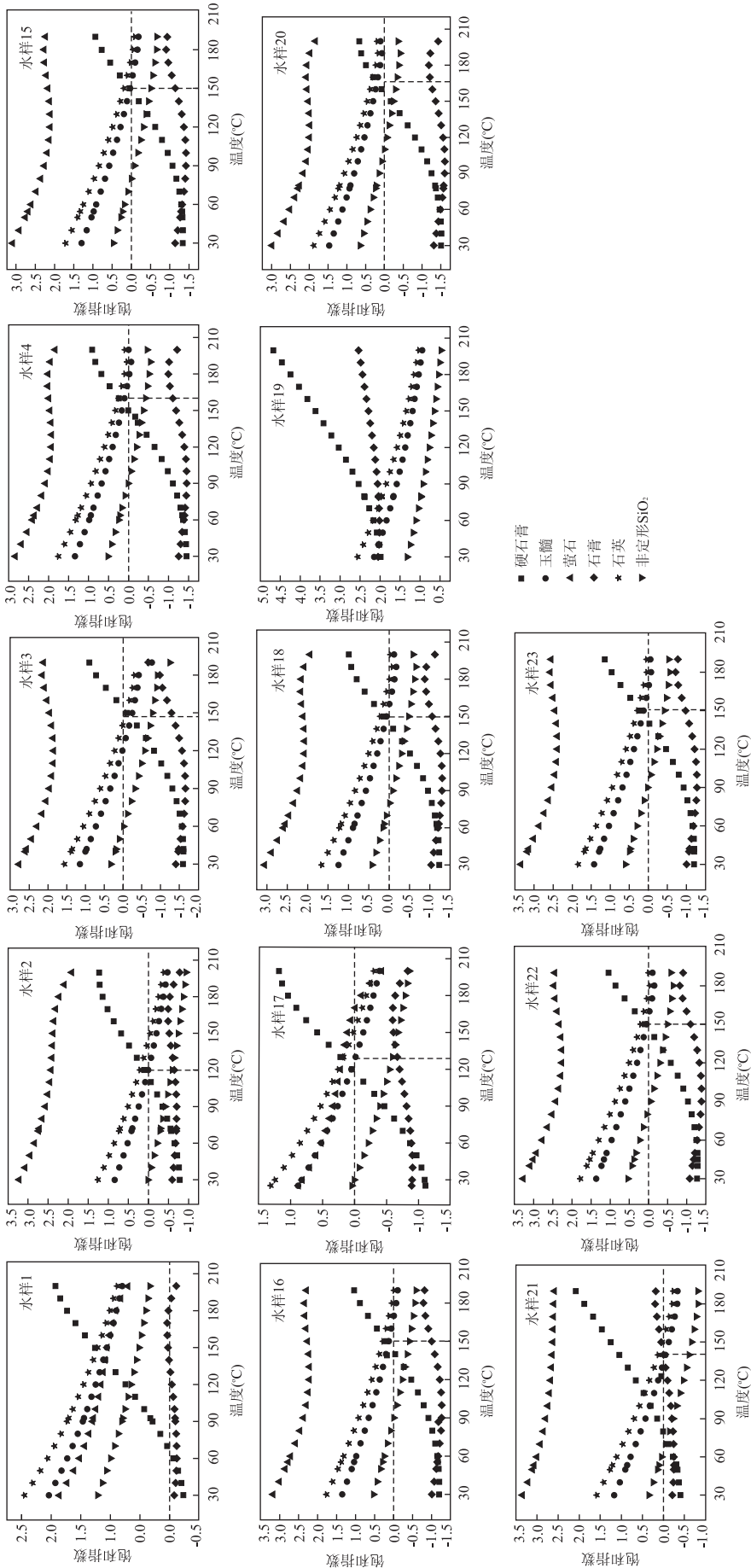


图 7 水样各矿物的饱和指数-温度关系  
 Fig. 7  $SI-T$  of minerals in each thermal water samples

度附近趋于平衡. 在实际计算饱和指数的过程中, 不同的矿物不可能在某一特定温度同时达到平衡, 在这里如果大部分的矿物能够在某一狭窄温度区间内同时达到平衡, 表明该温度区间是矿物—流体在深部热交换达到溶解平衡的温度. 根据  $\lg(Q/K)-T$  方法, 水样 2 和 17 的热交换平衡温度为  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 水样 20 的平衡温度为  $160\sim 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 而其余水样的平衡温度都在  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  左右, 这些水样中的主要矿物比如玉髓、石英和石膏都能在相应的温度范围内同时达到平衡. 水样 1 和 19 在任何温度下都不能使矿物—流体达到溶解平衡, 这与之前分析的结果一致, 这两个水样只能用 K-Mg 温标估算热交换温度下限值, Na-K 温标或者 Na-K-Ca 温标均不能给出合理的上限结果.

## 5 结论

(1) 粤西沿海地区热泉的分布主要受北东向深大断裂带控制. 冷水水化学类型主要为  $\text{HCO}_3\text{-Ca}$  型、 $\text{HCO}_3\cdot\text{Cl-Na}\cdot\text{Ca}$  型, 热水表现为由内陆至沿海地区水化学类型由  $\text{HCO}_3\cdot\text{Cl-Na}\cdot\text{Ca}$  型向  $\text{Cl-Na}$  型转化的趋势. 冷、热水具有同样的补给来源, 离子特征均表现出围岩的矿物特性, 热水中  $\text{SiO}_2$  和  $\text{F}^-$  的含量都较高.

(2) 同一水样采用不同的水化学温标计算的结果差别很大. Na-K 温标计算结果相对于实测的温度偏高, K-Mg 温标和  $\text{SiO}_2$  温标估算的温度与实测值接近, 说明热水在上升到接近地表的位置已经使 K-Mg 以及  $\text{SiO}_2$  重新达到平衡. 在所采集的 13 组地热水样品中, 只有 21 号样适合用阳离子温标并且其在 Na-K-Mg 三角图中的位置最接近完全平衡线, 其热交换平衡温度为  $150\sim 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 而 1 号和 19 号水样由于冷水混入导致 K-Mg 温标计算的是近地表热交换温度.  $\text{SiO}_2$  温标对于所有热水样品都不适用.

(3) 对于地热系统中未成熟水样, 用  $\lg(Q/K)-T$  图更适合估算其对应的热交换平衡温度, 水样 2 和 17 的热交换平衡温度为  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 水样 20 的平衡温度为  $160\sim 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 而其余水样的平衡温度都在  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  左右, 这些水样中的主要矿物比如玉髓、石英和石膏都能在相应的温度范围内同时达到平衡.

## References

Arnórsson, S., 1983. Chemical Equilibria in Icelandic Geo-

- thermal Systems—Implications for Chemical Geothermometry Investigations. *Geothermics*, 12(2-3): 119-128. doi:10.1016/0375-6505(83)90022-6
- Chai, R., 2010. Selection of Geothermometers and Estimate of the Temperature of Geothermal Reservoir in Pingdingshan 8th Mine. *Coal Geology & Exploration*, 38(1): 58-61 (in Chinese with English abstract).
- Chandrajith, R., Barth, J. A. C., Subasinghe, N. D., et al., 2013. Geochemical and Isotope Characterization of Geothermal Spring Waters in Sri Lanka; Evidence for Steeper than Expected Geothermal Gradients. *Journal of Hydrology*, 476: 360-369. doi:10.1016/j.jhydrol.2012.11.004
- d'Amore, F., Fancelli, R., Caboi, R., 1987. Observations on the Application of Chemical Geothermometers to Some Hydrothermal Systems in Sardinia. *Geothermics*, 16(3): 271-282. doi:10.1016/0375-6505(87)90006-x
- Fournier, R. O., 1977. Chemical Geothermometers and Mixing Models for Geothermal Systems. *Geothermics*, 5(1-4): 41-50. doi:10.1016/0375-6505(77)90007-4
- Fournier, R. O., Rowe, J. J., 1966. Estimation of Underground Temperatures from the Silica Content of Water from Hot Springs and Wet-Steam Wells. *American Journal of Science*, 264(9): 685-697. doi:10.2475/ajs.264.9.685
- Fournier, R. O., Truesdell, A. H., 1973. An Empirical Na-K-Ca Geothermometer for Natural Waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37(5): 1255-1275. doi:10.1016/0016-7037(73)90060-4
- Giggenbach, W. F., 1988. Geothermal Solute Equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca Geoindicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(12): 2749-2765. doi:10.1016/0016-7037(88)90143-3
- Guo, Q. H., 2012. Hydrogeochemistry of High-Temperature Geothermal Systems in China; A Review. *Applied Geochemistry*, 27(10): 1887-1898. doi:10.1016/j.apgeochem.2012.07.006
- Guo, Q. H., Wang, Y. X., 2012. Geochemistry of Hot Springs in the Tengchong Hydrothermal Areas, Southwestern China. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 215-216: 61-73. doi:10.1016/j.jvolgeores.2011.12.003
- Hemley, J. J., 1967. Aqueous Na/K Ratios in the System  $\text{K}_2\text{O-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ . *Geol. Soc. Am. Abstr. Progr. New Orleans Mtg.*, 94-45.
- Hu, H., Zhu, J. L., Zhao, J. C., 2003. Na-K Geothermometers Study on Springs in KUIRAU Park, ROTORUA. *Journal of Heilongjiang Institute of Science & Technology*, 13

- (4):45—49 (in Chinese with English abstract).
- Kennedy, G. C., 1950. A Portion of the System Silica-Water. *Economic Geology*, 45 (7): 629—653. doi: 10. 2113/gsecongeo. 45. 7. 629
- Li, D. W., Wang, Y. X., 2015. Major Issues of Research and Development of Hot Dry Rock Geothermal Energy. *Earth Science*, 40 (11): 1858—1869 (in Chinese with English abstract).
- Li, J. X., Guo, Q. H., Wang, Y. X., 2015. Evaluation of Temperature of Parent Geothermal Fluid and Its Cooling Processes during Ascent to Surface: A Case Study in Rehai Geothermal Field, Tengchong. *Earth Science*, 40 (9): 1576—1584 (in Chinese with English abstract).
- Liang, C., Su, C. L., Wu, Y., et al., 2014. Distribution and Geochemical Processes for the Formation of High Fluoride Groundwater in Datong Basin. *Geological Science and Technology Information*, 33 (2): 154—159 (in Chinese with English abstract).
- Lin, B. H., Yang, S. Z., Zhu, B. S., et al., 2006. Geological Structure and Basic Geotechnical Characteristics in Guangdong Province. *Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering*, 25 (Suppl. 2): 3337—3346 (in Chinese with English abstract).
- Liu, J. Q., 2014. Application of Geothermometer to Calculation of Temperature of Geothermal Reservoirs; Using Chongren Hot Springs of Shengzhou as Example. *West-China Exploration Engineering*, 26 (5): 129—132 (in Chinese).
- Orville, P. M., 1963. Alkali Ion Exchange between Vapor and Feldspar Phases. *American Journal of Science*, 261 (3): 201—237. doi: 10. 2475/ajs. 261. 3. 201
- Pasvanoğlu, S., Chandrasekharam, D., 2011. Hydrogeochemical and Isotopic Study of Thermal and Mineralized Waters from the Nevşehir (Kozakli) Area, Central Turkey. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 202 (3—4): 241—250. doi: 10. 1016/j. jvolgeores. 2011. 03. 003
- Pürschel, M., Gloaguen, R., Stadler, S., 2013. Geothermal Activities in the Main Ethiopian Rift; Hydrogeochemical Characterization of Geothermal Waters and Geothermometry Applications (Dofan-Fantale, Gergedo-Sodere, Aluto-Langano). *Geothermics*, 47: 1—12. doi: 10. 1016/j. geothermics. 2013. 01. 001
- Qin, D. J., Turner, J. V., Pang, Z. H., 2005. Hydrogeochemistry and Groundwater Circulation in the Xi'an Geothermal Field, China. *Geothermics*, 34 (4): 471—494. doi: 10. 1016/j. geothermics. 2005. 06. 004
- 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. doi: 10. 1016/0016—7037 (84) 90404—6
- Sanjuan, B., Millot, R., Innocent, C., et al., 2016. Major Geochemical Characteristics of Geothermal Brines from the Upper Rhine Graben Granitic Basement with Constraints on Temperature and Circulation. *Chemical Geology*, 428: 27—47. doi: 10. 1016/j. chemgeo. 2016. 02. 021
- Sharifi, R., Moore, F., Mohammadi, Z., et al., 2016. Estimation of Deepwater Temperature and Hydrogeochemistry of Springs in the Takab Geothermal Field, West Azerbaijan, Iran. *Environmental Monitoring and Assessment*, 188 (1): 1—20. doi: 10. 1007/s10661—015—5037—x
- Verma, S. P., Santoyo, E., 1997. New Improved Equations for SiO<sub>2</sub> Geothermometers by Outlier Detection and Rejection. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 79 (1—2): 9—23. doi: 10. 1016/s0377—0273 (97)00024—3
- Wang, C. H., Zuo, L. Q., Jing, H., et al., 2015. Estimation of Geothermal Reservoir Temperature for the Donghai Hot Spring in Jiangsu. *Journal of Geology*, 39 (1): 111—115 (in Chinese with English abstract).
- Wang, J. Y., Xiong, L. P., Pang, Z. H., 1993. Low-Medium Temperature Geothermal Systems of Convective Type. Science Press, Beijing, 67—82 (in Chinese).
- Wang, Y., Zhou, X., Yu, Y., et al., 2007. Application of Geothermometers to Calculation of Temperature of Geothermal Reservoirs. *Geoscience*, 21 (4): 605—612 (in Chinese with English abstract).
- Wu, H. M., Sun, Z. X., 2000. Calculation of the Fluid-Rock Equilibrium State in the Geothermal System. *Journal of East China Geological Institute*, 23 (1): 39—42 (in Chinese with English abstract).
- Wu, H. M., Zhou, L. D., Guo, Y., 2006. Application of Cation Temperature Scale in Medium-Low Temperature Geothermal Resource. *Journal of Heilongjiang Institute of Science & Technology*, 16 (1): 27—30 (in Chinese with English abstract).
- Xia, Y. Z., Wang, F., Yao, J. J., et al., 2014. Evaluation Methodology Discussion on Reservoir Temperature of Geothermal System. *Energy and Environment*, (2): 10—11 (in Chinese).
- Xu, S. G., Guo, Y. S., 2009. Geothermics Basis. Science Press, Beijing, 36—42 (in Chinese).
- Yuan, J. F., 2013. Hydrogeochemistry of the Geothermal Systems in Coastal Areas of Guangdong Province, South

China (Dissertation). China University of Geosciences, Wuhan, 16-30 (in Chinese with English abstract).

Zhao, J. C., Gao, Z. J., 2015. The Application of Water-Rock Equilibrium in Temperature Estimation at Guantao Group Geothermal Reservoir. *Ground Water*, 37(5): 19-21 (in Chinese with English abstract).

Zheng, X. L., Guo, J. Q., 1996. Silica Geothermometer and Related Methods of Dealing with Problems. *Ground Water*, 18(2): 85-88 (in Chinese).

Zheng, X. L., Liu, H. J., 1996. Study of the Water-Rock Equilibrium State in the Application of Geothermometer. *Journal of Xi'an College of Geology*, 18(1): 74-79 (in Chinese with English abstract).

Zhou, W., Dong, X. G., Wu, B., et al., 2014. Study on the Development of Groundwater Hydrochemistry in the County of Shanshan. *Yellow River*, 36(1): 71-74 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

柴蕊, 2010. 平顶山八矿地热温标的选取及热储温度估算. *煤田地质与勘探*, 38(1): 58-61.

胡弘, 朱家玲, 赵季初, 2003. 新西兰 ROTORUA 市 KUIRAU 热泉 Na-K 地球化学温标研究. *黑龙江科技学院学报*, 13(4): 45-49.

李德威, 王焰新, 2015. 干热岩热能研究与开发的若干重大问题. *地球科学*, 40(11): 1858-1869.

李洁祥, 郭清海, 王焰新, 2015. 高温热田深部母地热流体的温度计算及其升流后经历的冷却过程: 以腾冲热海热田为例. *地球科学*, 40(9): 1576-1584.

梁川, 苏春利, 吴亚, 等, 2014. 大同盆地高氟地下水的分布特

征及形成过程分析. *地质科技情报*, 33(2): 154-159.

林本海, 杨树庄, 朱伯善, 等, 2006. 广东省地质构造与岩土工程基本特征. *岩石力学与工程学报*, 25(增刊 2): 3337-3346.

刘军强, 2014. 应用地热温标估算热储温度——以嵊州崇仁热水为例. *西部探矿工程*, 26(5): 129-132.

王彩会, 左丽琼, 荆慧, 等, 2015. 江苏东海温泉热储温度估算. *地质学刊*, 39(1): 111-115.

汪集昉, 熊亮萍, 庞忠和, 1993. 中低温对流地热系统. 北京: 科学出版社, 67-82.

王莹, 周训, 于媛, 等, 2007. 应用地热温标估算地下热储温度. *现代地质*, 21(4): 605-612.

吴红梅, 孙占学, 2000. 地热系统中矿物-流体化学平衡的计算. *华东地质学院学报*, 23(1): 39-42.

吴红梅, 周立岱, 郭宇, 2006. 阳离子温标在中低温地热中的应用. *黑龙江科技学院学报*, 16(1): 27-30.

夏跃珍, 王飞, 姚晶娟, 等, 2014. 地热系统热储温度评价方法探讨. *能源与环境*, (2): 10-11, 13.

徐世光, 郭远生, 2009. 地热学基础. 北京: 科学出版社, 36-42.

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, 16-30.

赵季初, 高宗军, 2015. 水-岩平衡在馆陶组热储温度估算中的应用. *地下水*, 37(5): 19-21.

郑西来, 郭建青, 1996. 二氧化硅地热温标及其相关问题的处理方法. *地下水*, 18(2): 85-88.

郑西来, 刘鸿俊, 1996. 地热温标中的水-岩平衡状态研究. *西安地质学院学报*, (1): 74-79.

周文, 董新光, 吴彬, 等, 2014. 鄯善县地下水化学演变规律研究. *人民黄河*, 36(1): 71-74.

\*\*\*\*\*

(上接 2074 页)

宋到福, 王铁冠, 李美俊, 2016. 塔中地区中深 1 和中深 1C 井盐下寒武系油气地球化学特征及其油气源判识. *中国科学: 地球科学*, 46(1): 107-117.

孙龙德, 邹才能, 朱如凯, 等, 2013. 中国深层油气形成、分布与潜力分析. *石油勘探与开发*, 40(6): 641-649.

王飞宇, 边立曾, 张水昌, 等, 2001. 塔里木盆地奥陶系海相源岩中两类生烃母质. *中国科学(D辑)*, 31(2): 96-102.

王招明, 肖中尧, 2004. 塔里木盆地海相原油的油源问题的综述评. *科学通报*, 49(增刊 I): 1-8.

夏新宇, 2000. 碳酸盐岩生烃与长庆气田气源. 北京: 石油工业出版社, 78-87.

张立鹏, 边瑞雪, 杨双彦, 等, 2001. 用测井资料识别烃源岩.

测井技术, 25(2): 146-152.

张水昌, 梁狄刚, 张宝民, 等, 2004. 塔里木盆地海相油气的生成. 北京: 石油工业出版社, 19-26.

张水昌, 梁狄刚, 张大江, 2002. 关于古生界烃源岩有机质丰度的评价标准. *石油勘探与开发*, 29(2): 8-12.

张水昌, 张宝民, 边立曾, 等, 2005. 中国海相烃源岩发育控制因素. *地学前缘*, 12(3): 39-48.

张水昌, 张保民, 王飞宇, 等, 2001. 塔里木盆地两套海相有效烃源层——有机质性质、发育条件及控制因素. *自然科学进展*, 11(3): 261-268.

周杰, 庞雄奇, 2002. 一种生、排量计算方法探讨与应用. *石油勘探与开发*, 29(1): 24-27.