

常海宾,肖江,皮景. 湖南省地热水水文地球化学特征[J]. 中国岩溶, 2021, 40(2): 298-309.  
DOI: 10. 11932/karst20210213

## 湖南省地热水水文地球化学特征

常海宾<sup>1</sup>,肖江<sup>1</sup>,皮景<sup>2</sup>

(1. 湖南科技大学, 湖南湘潭 411100; 2. 湖南省地质矿产勘查开发局  
四〇二队, 湖南长沙 410004)

**摘要:**为了查明湖南省地热水的赋存状况、估算研究区热储的温度、冷热水的混合比值及热水循环深度等信息,文章利用离子比值法、phreeqc计算矿物饱和指数法以及硅-焓模型等方法,对研究区69处地热水进行水文地球化学分析。结果表明:研究区地热水主要的水化学类型为HCO<sub>3</sub>-Ca和HCO<sub>3</sub>-Ca·Mg,其次为SO<sub>4</sub>·HCO<sub>3</sub>-Ca·Mg和SO<sub>4</sub>-Ca;77%地热水中钙镁离子的比值大于3,表明地热水的封存时间久;利用phreeqc计算出多矿物饱和指数,表明二氧化硅矿物最接近饱和状态;使用硅-焓混合模型估算研究区热储温度和冷水混入比例,表明热储温度范围为32~226℃,均值为140℃,冷水混入比例平均为85%,占比较大;利用地温梯度计算地热水循环深度范围为5~6 km,平均深度5.34 km。总之,湖南省地热水演化时间长,径流时间比较长,区域循环深度大,热液经热储增温后,经过长时间的径流、水岩作用等,地热水在高压以及热动力驱动下向地表循环,在地表附近与冷水混合后形成以低温为主的“未成熟”中低温热水。

**关键词:**地热水;水文地球化学;饱和指数;硅-焓模型;湖南省

**中图分类号:**P314;P641.3 **文献标识码:**A

**文章编号:**1001-4810(2021)02-0298-12 **开放科学(资源服务)标识码(OSID):**



### 0 引言

地热能是可再生的绿色洁净能源,主要包括地热水、干热岩、热蒸汽、岩浆和地压流体等。我国高温地热资源主要分布在藏南、滇西、川西等地区,中低温地热资源主要分布于大型沉积盆地和山地的断裂带上。国内外关于地热水地球化学特征的研究已经十分成熟,徐刚<sup>[1]</sup>、赵佳怡<sup>[2]</sup>等利用硅-焓模型对藏北温泉盆地地热田和四川巴塘地热田的热储温度、冷水混合比例进行了计算;刘颖超等<sup>[3]</sup>分析了北京地区地热水地球化学特征;吴红梅<sup>[4]</sup>、王皓<sup>[5]</sup>等总结了地热温标在地热系统中的应用;Frengstad<sup>[6]</sup>等分析了挪威地下水化学各种元素含量值随pH升高的原

因等;Edmunds等<sup>[7]</sup>研究了墨西哥地下水的水文地球演化路径。

湖南省中、新生代地质构造背景特殊,因而发育了丰富的地下热水资源<sup>[8]</sup>,主要以中低温地热资源为主<sup>[9-10]</sup>,总体勘查程度偏低。自上世纪八十年代,李佐海<sup>[11]</sup>、龙绍都等<sup>[12]</sup>对湖南省地热资源的分布特征、水化学特点、与围岩的关系、补给条件等进行了研究。梅金华<sup>[13]</sup>、段平等<sup>[14]</sup>对210处地热资源的开发利用提出了详细的规划建议。焦春春<sup>[15-16]</sup>、沈川等<sup>[17]</sup>利用phreeqc模拟了汤市和汝城两处最典型的地热田水化学形成过程,并利用氢氧同位素特征分析了温泉水的补给来源。

综合以往的研究资料,本文利用Piper三角图法、

基金项目:国家自然科学基金项目(41673070);湖南省地质矿产勘查开发局科研项目(201701-05)

第一作者简介:常海宾(1990-),男,硕士研究生,主要从事岩土工程设计。E-mail:1282485624@qq.com。

通信作者:肖江(1963-),男,教授级高工,研究生导师,主要研究方向为地下水资源。E-mail:jxiaohn@163.com。

收稿日期:2020-12-21

离子比值法、Na-K-Mg三角图法、饱和指数法、pH-qc及硅-焓混合模型,综合分析湖南省地热水的流体特征、水化学类型、地热水演化程度、热储温度及循环深度等,以期对湖南省地热水资源合理开发利用提供参考。

## 1 地质背景

湖南省东、南、西三面环山,中部、北部低平,形成向东北开口的不对称马蹄形盆地,山脉为北东—南西走向,山体大体为东西向,地处两个二级大构造单元之间,西北部为扬子陆块的冻缘,东部为华南褶皱带的主体,扬子陆块的构造活动以升降运动为主,形成了完整连续的褶曲形式,而华南褶皱带主要以非连续性的褶曲为主,复杂而多变的构造形式为地热水的赋存和运移提供了场所与通道,湖南省自西北向东南分布的控热构造有一级断裂构造带5条(图1):①石门—古丈—新晃北东向断裂带,沿断裂带分布多处温泉,水温均在40℃以上,热水主要出露于二叠系和奥陶系灰岩中;②新宁—娄底—公田北东向断裂带,该断裂带上分布有公田和灰汤温泉,最高温度91℃,温泉出露于花岗岩破碎带中;③都庞岭—平江北东向断裂带,沿断裂带分布有平江黄龙庙温泉、浏阳大光洞温泉和衡南泉湖温泉,水温26~36℃,热水储层为砂岩;④炎陵—郴州—蓝山北东向断裂带,该断裂与北西向断裂带的交汇处温泉分布密集,水温26~48℃,热水储层为灰岩;⑤常德—桃江—衡东—资兴北西向断裂带,该断裂带北西段与新晃—古丈—石门北东向断裂带的交汇处,是全省温热水温泉最集中的地区之一,南东段分布着汝城热水圩热泉,最高温度98℃,中段分布着宁乡灰汤热泉,最高温度92℃,北西段为全省温热水聚集处,可能有隐伏地热田。其次还有7条二级断裂构造和1条三级断裂构造<sup>[18]</sup>。这些断裂构造控制了湖南大多数温泉和地热田的分布。

湖南省境内出露的温泉及钻孔揭露的地热水均属隆起山地对流型地热水,地下热水主要赋存于灰岩岩溶裂隙层状含水层及花岗岩构造破碎带脉状含水层中<sup>[2]</sup>。温泉或地热井出露于不同地层不同岩性中,其热储特点和盖层条件也并不相同。湖南省地热水热储主要分为碳酸盐岩、岩浆岩、浅变质岩和碎屑岩,碳酸盐岩是湖南省地热水热储层分布层位的主要岩层,占全省地热基本单元的63.8%,热储地层

时代以石炭系最多,占27.5%,二叠系、奥陶系、泥盆系地层基本相当,占比20%~25%<sup>[19]</sup>,岩浆岩热储层岩性以花岗岩为主。

## 2 样品收集与检测

本次样品为湖南省测试数据全面的69处地热资源,包括温泉水39处,钻孔水30处。根据《湖南省地质志》(2012),将湖南省6个三级构造单元划分为5个研究区,洞庭盆地暂未发现地热资源,5个研究区依次为:湘北断褶带(包含16个地热单元(XB-1~XB-16))、雪峰构造带(包含20个地热单元(XF-1~XF-20))、桂湘早古生代陆缘沉降带(包含9个地热单元(XG-1~XG-9))、云开晚古生代沉陷带(包含10个地热单元(YK-1~YK-10))以及粤湘赣早古生代沉陷带(包含14个地热单元(YXG-1~YXG-14))。

水质的检测分析以及氢氧同位素分析由核工业二三〇研究所分析测试中心完成,水质检测方法根据中华人民共和国国家标准饮用天然矿泉水检验方法(GB/T 8538-2008)检测,阳离子检测方法为电感耦合等离子体质谱法,阴离子检测方法为离子色谱法。

## 3 地热流体化学特征

### 3.1 主要离子特征

根据69组测试数据可知,湖南省地下热水以低温(25~40℃)和温水(40~60℃)为主,这两种地热资源占地热水资源总数的97%,高于80℃的地热水有两处,分别是位于郴州市汝城县热水镇的钻孔热水,水温89.1℃,以及位于长沙市宁乡县灰汤镇灰汤温泉,水温91℃。湖南省地热水pH范围(图2)为6.70~9.33,均值为7.73,其中pH小于7的有4处,地热水整体呈弱碱性,究其原因,湖南省地热水中阴离子以重碳酸根为主,而HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>的水解是大于电离的,使水溶液呈弱碱性。TDS是反映地下水水化学特征的重要指标,根据TDS的高低可以将地下水划分为淡水(TDS<1 g·L<sup>-1</sup>)和咸水(TDS>1 g·L<sup>-1</sup>)<sup>[20]</sup>。研究区TDS>1 g·L<sup>-1</sup>的地热水单元有7处,占地热水单元总数的10%,且TDS<1 g·L<sup>-1</sup>的地热水单元有62处,占90%,因此根据含盐量划分湖南省地热水属于淡水资源。

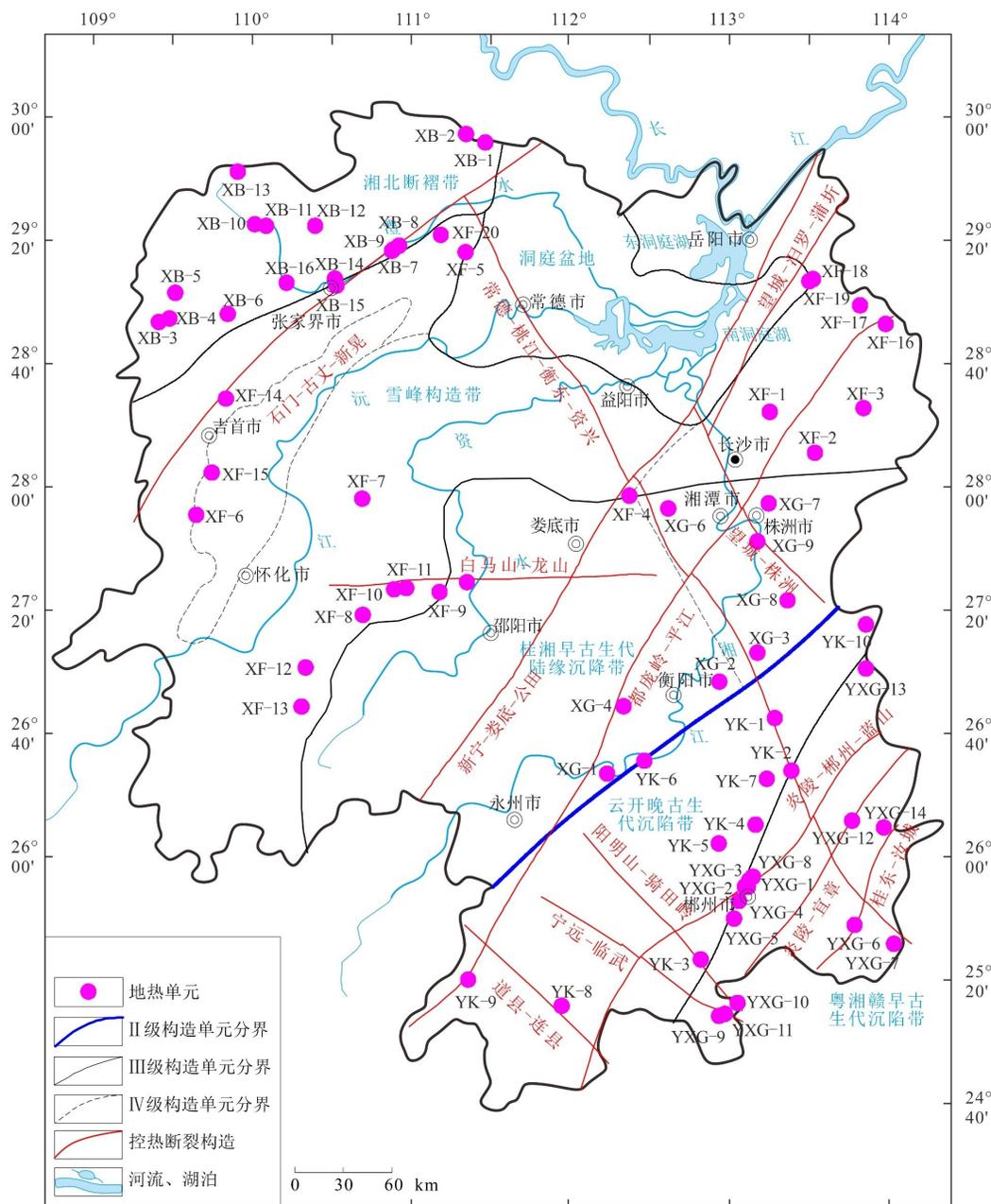


图1 地热单元分布

Fig. 1 Distribution of geothermal units

地下热水中水化学组分取决于其补给、径流及排泄途中与外界发生的溶质交换及自身转换,地下水系统所处的围岩的岩性、风化程度,地下水系统的水动力条件和温度条件等,决定了地下水径流过程中所发生的一系列物理化学反应,最终决定地下水的化学组成<sup>[21]</sup>。由图2可知, $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{HCO}_3^-$ 为研究区主要阴离子,其次为 $\text{Cl}^-$ 。 $\text{SO}_4^{2-}$ 含量为 $2.09\sim 1\,439.58\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,均值为 $137.32\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , $\text{SO}_4^{2-}$ 在湘北断褶带和粤湘赣早古生代沉陷带有部分异常高值,变化幅度较大,但中位线在各个构造单元都一致; $\text{HCO}_3^-$ 含量为

$22.16\sim 439.23\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,均值为 $185.54\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,除了雪峰构造带的 $\text{HCO}_3^-$ 含量偏低外,其余四个构造单元的 $\text{HCO}_3^-$ 含量中位线和均值基本相似; $\text{Cl}^-$ 含量为 $0.08\sim 30.45\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,均值为 $2.98\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。一般来讲,水溶液中的TDS越高, $\text{Cl}^-$ 越占主导地位,湖南省地热水中 $\text{Cl}^-$ 含量很低,说明热储岩层中含氯矿物很少。

研究区地下热水中阳离子主要为 $\text{Ca}^{2+}$ ,含量 $2.55\sim 483.47\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,均值 $71.60\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,雪峰构造带较其余四个构造单元含量较低,在湘北断褶带富集比较明显。

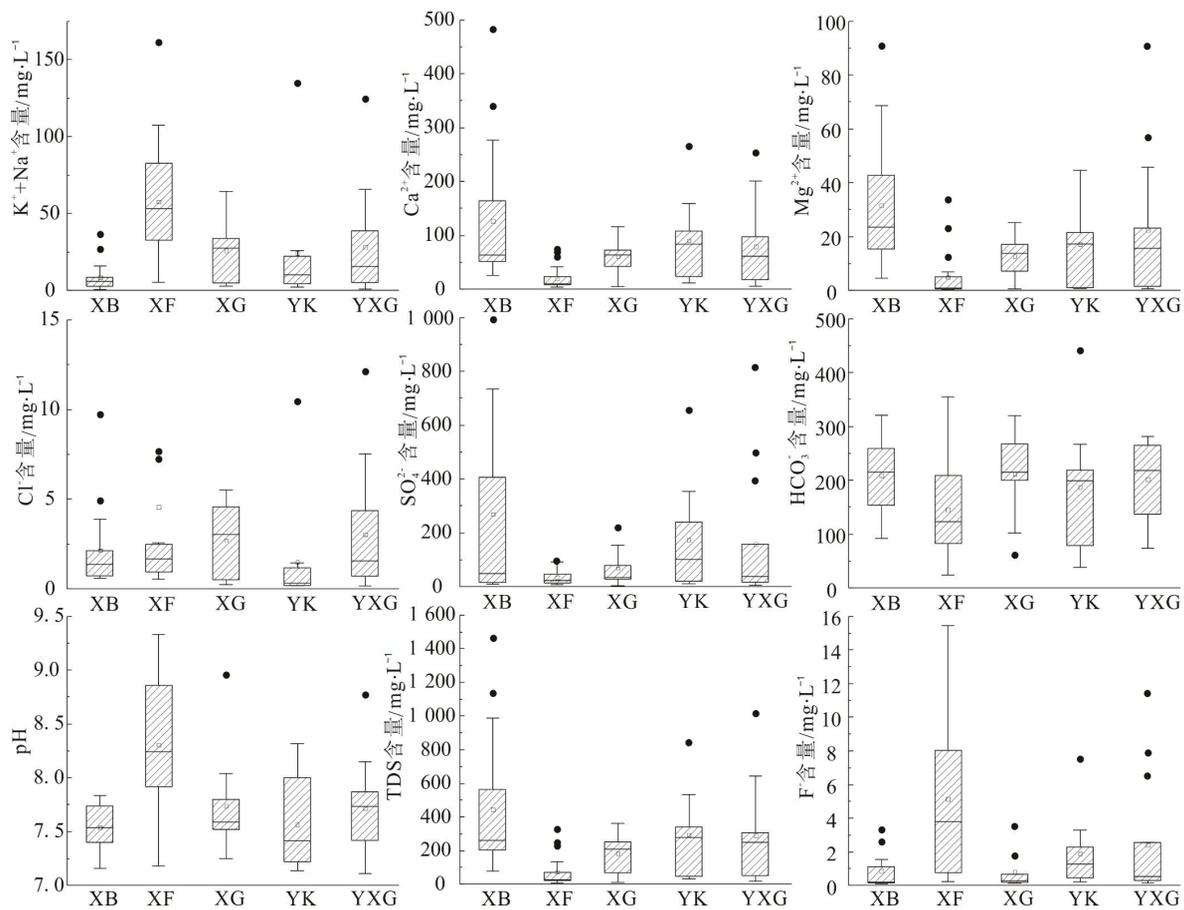


图 2 各构造单元主要离子组分及 pH 箱线图

Fig. 2 Main ion components and pH box diagrams of various structural units

此外,当 TDS<300 mg·L<sup>-1</sup>时,地热水中 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 占主导地位,且 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 与 TDS、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 相关性较好:

$$R^2(\text{HCO}_3^-, \text{TDS})=0.71$$

$$R^2(\text{HCO}_3^-, \text{Ca}^{2+})=0.69$$

$$R^2(\text{HCO}_3^-, \text{Mg}^{2+})=0.72$$

表明此时地热水中主要离子来源是相同的,以碳酸盐类的沉积物溶解为主,如灰岩、白云岩、泥灰岩等矿物;当 TDS>300 mg·L<sup>-1</sup>时,地热水中以 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 为主,并且 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 与 TDS、Ca<sup>2+</sup> 相关性很好。

$$R^2(\text{SO}_4^{2-}, \text{TDS})=0.89, R^2(\text{SO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+})=0.93$$

说明此时地热水中的溶解性物质主要来源于硫酸钙等矿物。Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup> 与 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 相比较,在各个构造单元的含量呈相反关系,考虑可能是同离子效应的原因,Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的含量不同,导致化学反应(1)和(2)平衡向左或者向右移动。



对研究区各个地热水样进行舒卡列夫分类,由

Piper 三线图(图 3)可以发现,各个构造单元的三线图在菱形的左端都有地热点分布,该区域主要受重碳酸根和钙镁离子的控制,因此地热水主要水化学类型为 HCO<sub>3</sub>-Ca 和 HCO<sub>3</sub>-Ca·Mg,这和湖南省地热水主要补给来源为大气降水以及湖南省地热水储层岩性主要为灰岩和花岗岩等因素相关(表 1)。湘北断褶带、云开晚古生代沉陷带和粤湘赣早古生代沉陷带三个构造单元在菱形上端有分布,主要水化学类型为 SO<sub>4</sub>·HCO<sub>3</sub>-Ca·Mg 和 SO<sub>4</sub>-Ca,菱形下端主要有雪峰构造带热水点分布,以及少量粤湘赣早古生代沉陷带热水点,水化学类型主要为 HCO<sub>3</sub>-Na 和 HCO<sub>3</sub>-Na·Ca,该结果与潘晟等<sup>[22]</sup>得出的湘西北、湘中、湘东和湘东南的水化学类型相一致。湖南省在地域上从湘西北至湘东南的水化学类型过渡并不明显,仅表现在 HCO<sub>3</sub>-Na 向 HCO<sub>3</sub>·SO<sub>4</sub>-Ca 过渡的弱趋势,表明湖南省地热水的径流循环和水岩作用强度是相似的,但不同的岩性构造以及不同的温度、压力条件导致地热水在上升过程中与冷水的混合比例不同,进而导致离子含量的差异性比较大。

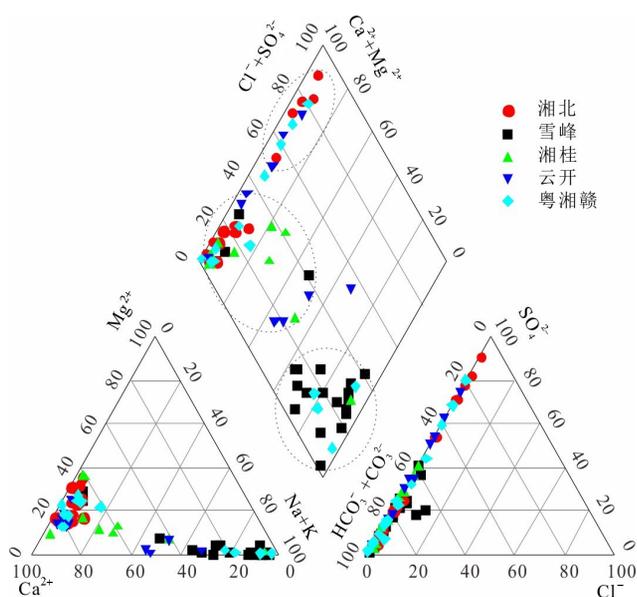


图3 研究区Piper三线图

Fig. 3 Piper plot of study area

表1 各构造单元地热水储层岩性表

Table 1 Lithology of geothermal water reservoirs in each structural unit

构造单元	岩性/%				
	灰岩	花岗岩	板岩	变质砂岩	砂砾岩 砂岩
湘北	100	—	—	—	—
雪峰	15	60	10	10	— 5
桂湘	67	22	—	—	11
云开	60	20	—	—	— 20
粤湘赣	79	14	—	7	—

Cl<sup>-</sup>和Na<sup>+</sup>在地下水中的含量常用来说明地下水的演变历程。径流时间越长,地下水中Cl<sup>-</sup>、Na<sup>+</sup>的含量也就越高<sup>[20]</sup>。雪峰构造带中地下热水的Na<sup>+</sup>含量均值为56.14 mg·L<sup>-1</sup>,相比于其他构造单元的Na<sup>+</sup>含量高出很多,说明雪峰构造带蕴含的地热水径流时间最长,热循环深度也最大<sup>[23]</sup>。经计算,全省的地热水中Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>比值大于2的地热单元有66个,而围岩白云岩(CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)的溶解线比值为2,说明地热水中的Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>除了来源于白云石的溶解外,还可能有方解石、钙长石等矿物的溶解。地热水中钙镁系数(Ca<sup>2+</sup>/Mg<sup>2+</sup>)大于3时,可以认为地热水的封存时间较长,离子成分的交换程度也高<sup>[24-25]</sup>,湖南省有53处地热单元的钙镁系数大于3,最高达到151,说明了湖南省地热水封存时间久,也说明了地热水的开发程度相对较低。

### 3.2 微量离子特征

地热水在与围岩进行离子交换的同时,常常会富集一些微量离子,如F<sup>-</sup>、Li<sup>+</sup>、Sr<sup>2+</sup>等。研究区地热水微量离子含量丰富,尤其是富含F<sup>-</sup>,水中含少量的F<sup>-</sup>,可以预防龋齿,对牙齿是有益的<sup>[26]</sup>,但F<sup>-</sup>含量过高则会引起氟中毒等不良影响<sup>[27]</sup>,根据《食品安全国家标准饮用天然矿泉水》(GB8537-2018)的要求,F<sup>-</sup>含量不能高于1.5 mg·L<sup>-1</sup>,研究区F<sup>-</sup>含量为0.09~15.39 mg·L<sup>-1</sup>,未超出限量标准的地热水单元有43个,达标率为62%。相比于地表及浅层地下水,地热水中通常含有较高浓度的F<sup>-</sup>,因此,高浓度的F<sup>-</sup>可为寻找地热资源提供辅助线索<sup>[28-29]</sup>。利用地下水中最稳定的Cl<sup>-</sup>来追踪微量离子的来源,分析发现,研究区地下水中F<sup>-</sup>、Li<sup>+</sup>、Sr<sup>2+</sup>与Cl<sup>-</sup>含量并没有很显著的相关关系(图4),只有雪峰构造带的F<sup>-</sup>、云开晚古生代沉陷带的Li<sup>+</sup>与Cl<sup>-</sup>相关性比较好,说明这些微量离子是水一岩作用过程中不同矿物溶解获得的。但当SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>大于50 mg·L<sup>-1</sup>时,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和F<sup>-</sup>有着明显的线性关系,且相关系数为R<sup>2</sup>=0.82,据王存龙等<sup>[30]</sup>研究表明,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>可以置换岩层中的F<sup>-</sup>,因此研究区SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含量越高,越有利于地热水中F<sup>-</sup>的聚积。通常情况下,天青石、碳酸锶矿和石膏中Sr<sup>2+</sup>含量比较高,研究区地热水的SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和Sr<sup>2+</sup>有着明显的线性关系,相关系数R<sup>2</sup>=0.87,体现出SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>与Sr<sup>2+</sup>来源的一致性。

## 4 热储温度及循环深度估算

### 4.1 热储温度估算

Na-K-Mg三角图法<sup>[35]</sup>是用来判断地热水水盐平衡以及水化学类型的,因此可以使用不同的地热温标方法来计算热储的温度。研究区地热水中镁离子富集很明显(图5),仅雪峰构造带的XF-1、XF-6、XF-8和XF-14共4个地热单元落在了部分成熟区域,其他65个地热单元均在Mg<sup>2+</sup>端元附近,属于未成熟区。说明研究区Mg<sup>2+</sup>含量高,水一岩反应的平衡温度低,很可能有大量的冷水混入<sup>[31]</sup>,理论上不适合使用阳离子温标估算热储温度。

饱和指数法是指根据某种矿物的饱和指数,来推断该矿物的溶解程度,在各构造单元中,分别取XB-3、XF-6、XG-4、YK-3、YXG-2共5个地热单元,利用phreeqc软件计算地热水中各种矿物在其所处环境下的饱和指数(表2),表2可以看出石英矿物最接近于水一岩作用的平衡状态。利用多矿物平衡法可

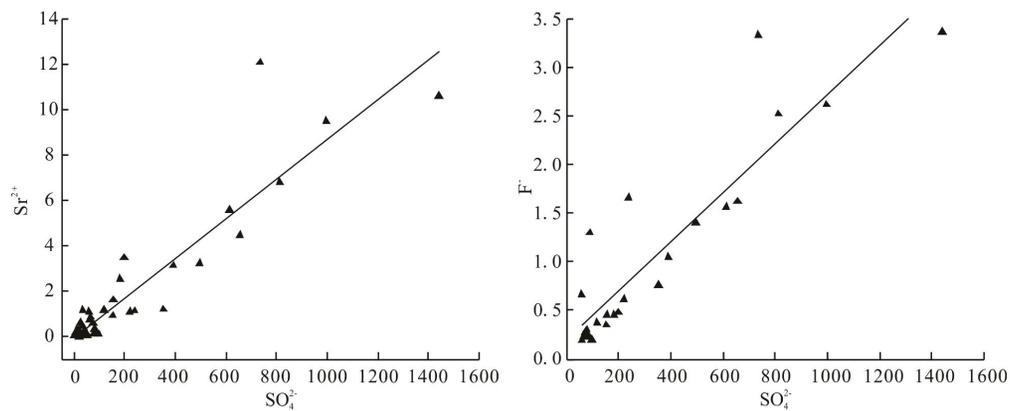


图 4 研究区  $SO_4^{2-}$  与  $Sr^{2+}$ 、 $F^-$  关系图

Fig. 4 The relationship between  $SO_4^{2-}$  and  $Sr^{2+}$ ,  $F^-$  in the study area

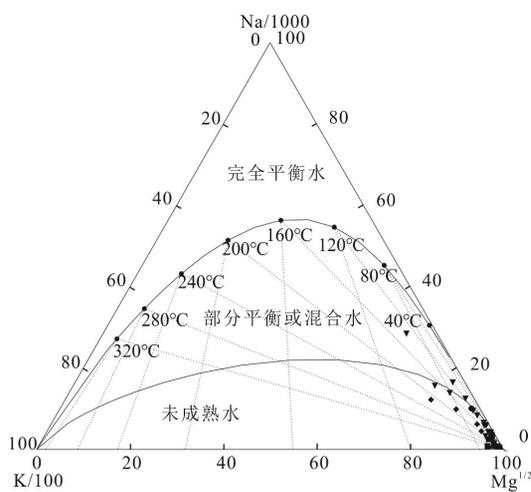


图 5 K-Na-Mg 平衡图

Fig. 5 K-Na-Mg balance diagram

以判断矿物和溶液之间的化学平衡状态<sup>[32]</sup>,对 5 个地热单元使用 phreeqc 计算出硬石膏、方解石、玉髓、白云石和石英矿物在不同温度下的 SI 值,并做出 SI-温度图(图 5)。由 SI-温度图可知,在温度低于 120 °C 时,石英和玉髓的饱和指数最接近于平衡状态,即 SI=0,而硬石膏和方解石矿物一直处于过饱和状态,白云石处于未饱和状态。结果表明使用石英二氧化硅温标比阳离子温标更加合理。但因石英饱和指数几乎都小于 0,可能直接导致计算出的热储温度偏低。

本文采用硅-焓模型<sup>[33]</sup>来估算研究区热储温度和冷水混入比例。以化学温标估算为参考,使用石英二氧化硅温标时,假设热液没有蒸汽损失,阳离子温标及二氧化硅温标计算公式如下:

Na-K-Ca 地热温标<sup>[34]</sup>:

表 2 各矿物对应的饱和指数

Table 2 Saturation index corresponding to each mineral

	硬石膏	文石	方解石	玉髓	白云石	石膏	石英	海泡石
	SI							
XB-3	-0.49	0.30	0.43	-0.40	0.59	-0.35	-0.02	-4.18
XF-6	-3.97	0.67	0.81	-0.41	1.04	-3.80	-0.02	-1.61
XG-4	-1.61	0.02	0.16	-0.41	-0.10	-1.33	0.02	-5.39
YK-3	-2.71	0.28	0.41	-0.31	-0.44	-2.62	0.07	-2.75
YXG-2	-1.97	0.55	0.69	-0.45	1.36	-1.78	-0.06	-2.16

$$t = \frac{1647}{\log\left(\frac{C_{Na}}{C_K}\right) + \beta \left[ \log\left(\frac{\sqrt{C_{Ca}}}{C_{Na}}\right) + 2.06 \right] + 2.47} - 273.15 \quad (3)$$

式中:当  $t < 100$  °C 时,  $\beta = 4/3$ ;  $t > 100$  °C 时,  $\beta = 1/3$ ;  $C_{Na^+}$ — 钠离子浓度 ( $mg \cdot L^{-1}$ )。

K-Mg 地热温标<sup>[35]</sup>:

$$t = \frac{4410}{14.0 - \log\left(\frac{C_K^2}{C_{Mg}}\right)} - 273.15 \quad (4)$$

$C_{Mg^{2+}}$ —镁离子浓度( $mg \cdot L^{-1}$ )。

无蒸汽损失石英二氧化硅温标<sup>[36]</sup>:

$$t = \frac{1309}{5.19 - \log SiO_2} - 273.15 \quad (5)$$

化学温标计算结果表明,K-Mg温标计算结果普

遍偏低,甚至低于出水口实测温度,很可能是镁离子富集导致的,而Na-K-Ca温标也因钙离子富集使计算结果偏高。二氧化硅温标的计算结果比前两者更接近实际情况,但由于冷水的混入其结果也是偏低的(图6)。

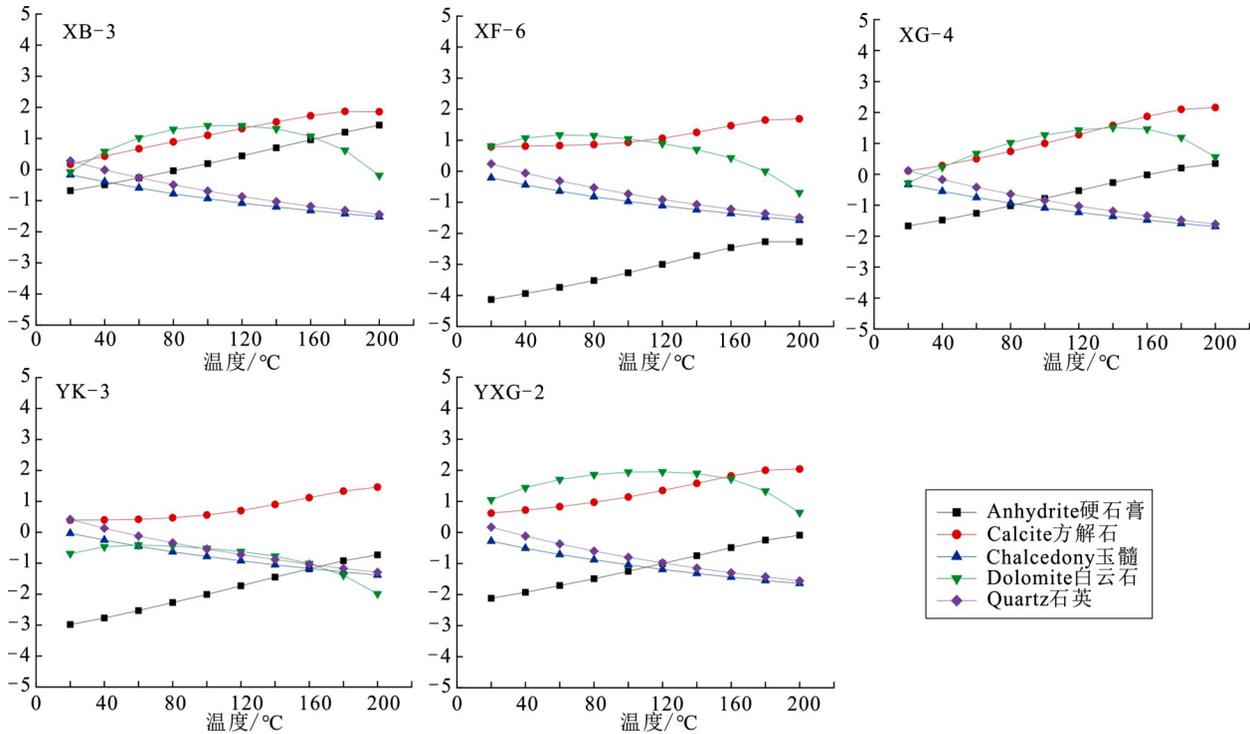


图6 研究区矿物饱和指数与温度关系图

Fig. 6 Relationship between mineral saturation index and temperature in the study area

在使用硅—焓混合模型估算热储温度和冷水混入比时,应先假定最初始的 $SiO_2$ 含量仅受石英溶解度的影响,且冷水混入前后没有 $SiO_2$ 的溶解及析出,在溶解性硅焓图中(图7),以冷水点作为起点,经过地热水点并延长后与石英溶解度曲线相交,一般认为该交点对应的焓值就是初始热水的焓值。根据冷水钻孔资料,本次取冷水二氧化硅含量为 $5 mg \cdot L^{-1}$ ,温度取年平均气温 $17.75 \text{ }^\circ\text{C}$ ,以XB-3、XF-6、XG-4、YK-3、YXG-2五个地热单元为例绘制硅焓图,其交点对应的焓值分别为 $563.0 J \cdot g^{-1}$ 、 $628.9 J \cdot g^{-1}$ 、 $755.1 J \cdot g^{-1}$ 、 $690.8 J \cdot g^{-1}$ 、 $538.0 J \cdot g^{-1}$ ,相应的温度为 $134 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $149 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $178 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $164 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $128 \text{ }^\circ\text{C}$ ,这些温度就是热水初始温度,即热储温度。69处地热单元热储温度计算结果(表3)表明,湘北断褶带热储温度范围为 $32 \sim 195 \text{ }^\circ\text{C}$ ,平均温度 $107 \text{ }^\circ\text{C}$ ;湘桂早古生代陆缘沉降带热储温度范围为 $85 \sim 178 \text{ }^\circ\text{C}$ ,平均温度 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ ;雪峰构造带热储温度范围为 $85 \sim 226 \text{ }^\circ\text{C}$ ,平均温度 $155 \text{ }^\circ\text{C}$ ;粤湘赣早古生代沉降带热储温度范围为 $86 \sim 199 \text{ }^\circ\text{C}$ ,平均

温度 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ ;云开晚古生代沉降带热储温度范围为 $97 \sim 225 \text{ }^\circ\text{C}$ ,平均温度 $170 \text{ }^\circ\text{C}$ 。可以看出从湘西北至湘东南,热储温度略有增加的趋势。

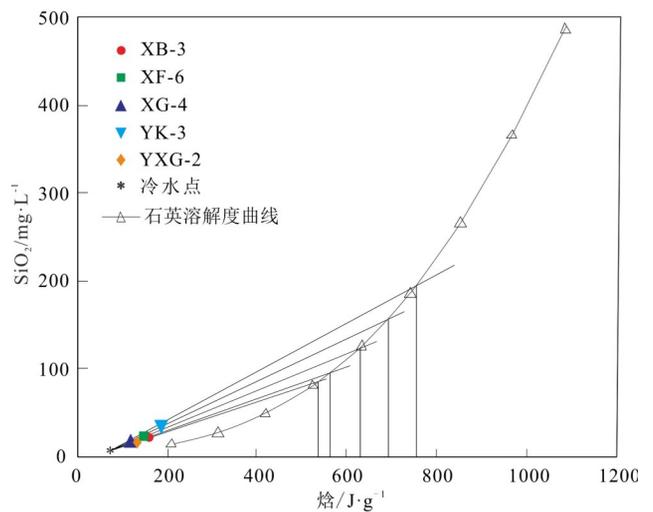


图7 溶解性硅焓图

Fig. 7 Dissolved silicon-enthalpy diagram

根据 Fournier 等<sup>[37]</sup>提出的地下温度的水化学指标,设定冷水混入热水的比例为  $\delta$ ,可以得出以下关系:

$$H_{hot} = \delta H_{cold} + (1 - \delta) H_{initial} \quad (6)$$

$$C_{hot} = \delta C_{cold} + (1 - \delta) C_{initial} \quad (7)$$

式中,  $H_{hot}$ 、 $C_{hot}$  分别表示混合后地热水的焓值( $J \cdot g^{-1}$ )和

$SiO_2$  的含量( $mg \cdot L^{-1}$ );  $H_{cold}$ 、 $C_{cold}$  为冷水的焓值和  $SiO_2$  含量;  $H_{initial}$ 、 $C_{initial}$  表示初始状态的焓和  $SiO_2$  含量。根据 (4)(5) 式可知:

$$\delta = (H_{initial} - H_{hot}) / (H_{initial} - H_{cold}) \quad (8)$$

$$\delta = (C_{initial} - C_{hot}) / (C_{initial} - C_{cold}) \quad (9)$$

表 3 研究区 69 个地热单元水化学及热储温度

Table 3 Water chemistry and thermal reservoir temperature of 69 geothermal units in the study area

地热单元 及编号	水 温/ $^{\circ}C$	地热水各组分含量/ $mg \cdot L^{-1}$					化学温标估算热储温度/ $^{\circ}C$			硅焓图 解/ $^{\circ}C$	冷水 混入 比/ $\%$	最终温 度/ $^{\circ}C$	循环深 度/ $km$
		K	Na	Ca	Mg	$SiO_2$	t(K-Mg)	t(Na-K-Ca)	t( $SiO_2$ )				
XB-1	29.3	1.42	1.15	65.85	37.05	10.52	16.75	136.02	40.92	91	85	91	2.79
XB-2	40.3	10.72	5.31	276.95	62.96	24.70	49.02	219.51	71.56	146	83	146	4.86
XB-3	40.3	9.27	27.40	340.50	68.61	22.30	45.21	237.01	67.58	134	81	134	4.41
XB-4	30.9	5.94	3.53	241.98	48.67	16.66	39.84	181.89	56.71	150	90	150	5.02
XB-5	30.1	0.09	0.32	61.26	27.95	4.42	-20.98	32.48	14.91	-	-	32	0.56
XB-6	40.8	2.75	5.31	87.81	21.98	20.24	32.82	184.18	63.89	119	78	119	3.85
XB-7	44.3	1.69	5.31	64.83	22.92	16.73	23.73	169.01	56.87	86	62	86	2.60
XB-8	34.8	1.95	4.36	35.74	8.48	6.75	35.28	194.89	27.03	-	99	195	6.71
XB-9	46.7	1.82	3.65	66.37	22.29	19.82	25.27	165.60	63.11	98	64	98	3.05
XB-10	26.1	0.23	0.68	25.35	4.65	8.85	4.31	83.59	35.34	90	89	90	2.75
XB-11	37.5	0.09	0.32	48.50	10.05	20.24	-14.40	36.37	63.89	134	83	134	4.41
XB-12	40.1	1.29	1.98	37.78	7.22	19.56	29.17	157.02	62.60	118	78	118	3.81
XB-13	41.2	15.85	11.23	483.47	90.88	7.51	53.31	237.38	30.27	-	99	53	1.37
XB-14	30.5	0.49	2.10	54.62	27.00	9.87	2.46	105.71	38.84	75	78	75	2.19
XB-15	27.5	1.16	5.19	63.30	24.18	8.65	16.89	150.81	34.64	73	82	73	2.11
XB-16	46.3	1.56	1.63	62.79	20.65	22.22	23.25	146.85	67.45	112	69	112	3.58
XG-1	25.0	3.68	49.46	115.88	17.58	10.11	40.44	236.45	39.61	125	93	125	5.13
XG-2	25.1	0.47	3.69	62.79	13.63	10.99	7.00	107.68	42.33	140	94	140	5.85
XG-3	32.0	0.69	28.04	58.71	12.37	13.59	13.84	155.16	49.51	112	85	112	4.51
XG-4	26.8	1.29	31.81	102.10	16.64	15.74	21.83	170.24	54.68	178	95	178	7.66
XG-5	30.8	1.16	62.40	4.08	0.31	34.11	58.12	329.94	84.78	-	95	85	3.23
XG-6	26.1	0.43	12.16	71.47	16.77	10.12	4.08	116.43	39.66	113	91	113	4.56
XG-7	27.0	0.43	2.55	72.49	6.91	9.20	10.95	96.31	36.57	89	87	89	3.42
XG-8	29.2	2.00	25.15	21.64	3.26	35.11	45.02	256.61	86.02	-	96	86	3.28
XG-9	26.5	0.14	1.91	41.86	24.87	13.47	-14.55	67.98	49.20	156	94	156	6.61
XF-1	36.0	2.47	104.80	9.06	0.06	57.35	96.11	370.56	108.32	-	94	108	4.61
XF-2	25.9	0.58	30.39	11.54	0.25	33.96	45.89	205.91	84.60	-	97	85	3.44
XF-3	29.8	1.78	41.25	41.35	6.59	18.43	35.98	229.85	60.39	173	92	173	7.91
XF-4	91.0	3.87	84.19	7.66	0.19	86.63	92.70	428.58	129.33	173	53	173	7.91
XF-5	51.5	1.80	3.32	69.43	12.25	28.51	30.41	161.95	77.32	125	68	125	5.47
XF-6	37.4	2.58	158.86	7.66	0.63	22.98	68.02	404.39	68.74	149	85	149	6.69

续表

地热单元 及编号	水 温/°C	地热水各组分含量/mg·L <sup>-1</sup>					化学温标估算热储温度/°C			硅焙图 解/°C	冷水 混入 比/%	最终温 度/°C	循环深 度/km
		K	Na	Ca	Mg	SiO <sub>2</sub>	t(K-Mg)	t(Na-K-Ca)	t(SiO <sub>2</sub> )				
XF-7	30.6	1.01	4.58	74.02	33.60	13.85	11.96	137.75	50.17	123	87	123	5.37
XF-8	36.3	0.63	40.64	6.13	0.08	26.34	59.57	245.43	74.12	176	88	176	8.06
XF-9	30.9	1.16	61.23	4.59	0.31	44.59	58.12	321.92	96.55	—	95	97	4.05
XF-10	40.3	0.89	53.87	3.06	0.63	40.44	45.25	318.45	92.16	215	88	215	10.04
XF-11	27.3	0.89	50.93	2.55	0.31	46.72	52.49	328.10	98.68	—	96	99	4.15
XF-12	32.3	1.02	14.17	8.17	0.63	28.39	47.99	241.15	77.15	218	92	218	10.19
XF-13	34.1	0.76	34.02	8.68	0.31	32.58	49.22	238.19	82.85	225	92	225	10.55
XF-14	26.0	0.76	70.05	9.19	0.63	12.92	42.13	252.56	47.78	157	93	157	7.09
XF-15	27.2	1.57	75.95	25.53	4.40	20.79	37.38	257.80	64.91	223	95	223	10.44
XF-16	36.0	2.71	54.47	17.62	3.32	56.82	50.99	313.88	107.87	—	94	108	4.61
XF-17	39.6	0.58	40.89	19.40	0.89	42.13	33.65	191.39	93.99	226	89	226	10.60
XF-18	25.7	2.71	99.97	7.55	5.13	70.50	46.55	393.01	118.55	—	97	119	5.16
XF-19	34.5	3.21	94.68	10.78	0.33	78.47	80.90	383.05	124.08	—	94	124	5.42
XF-20	48.5	2.24	4.58	59.73	22.80	38.11	28.75	184.32	89.56	169	79	169	7.70
YXG-1	26.3	1.30	16.66	64.83	22.80	12.97	19.29	175.21	47.91	153	93	153	5.23
YXG-2	35.3	1.52	6.03	63.81	21.98	17.78	22.26	166.29	59.08	128	84	128	4.27
YXG-3	34.0	1.56	1.63	65.31	15.68	12.16	25.65	145.64	45.74	86	76	86	2.65
YXG-4	29.1	9.53	114.22	3.57	0.63	19.65	100.86	701.35	62.77	190	93	190	6.65
YXG-5	42.0	1.08	3.03	55.13	21.98	16.69	16.50	143.42	56.77	93	68	93	2.92
YXG-6	36.8	1.65	2.46	54.98	8.68	16.62	31.97	160.38	56.63	112	80	112	3.65
YXG-7	89.1	3.42	61.23	5.11	0.31	79.57	83.26	433.94	124.82	166	52	166	5.73
YXG-8	48.8	3.61	4.48	94.44	15.07	33.38	41.56	193.58	83.86	151	76	151	5.15
YXG-9	45.5	5.36	9.91	199.20	45.53	29.27	38.51	203.09	78.40	147	78	147	5.00
YXG-10	33.9	4.27	9.91	158.26	56.52	23.97	32.22	198.71	70.39	179	90	179	6.23
YXG-11	45.0	8.22	21.15	251.68	91.06	41.37	40.07	236.66	93.18	194	84	194	6.80
YXG-12	51.0	3.02	50.93	14.80	1.26	49.54	63.74	332.85	101.38	194	81	194	6.80
YXG-13	26.5	0.25	0.02	31.65	9.42	10.20	0.29	45.07	39.89	110	90	110	3.57
YXG-14	38.2	1.56	36.23	8.17	0.31	33.50	64.65	298.33	84.02	199	89	199	7.00
YK-1	25.4	0.69	1.70	57.69	21.04	12.80	9.59	114.72	47.46	164	94	164	5.65
YK-2	41.2	4.31	4.53	158.25	33.28	27.13	37.34	184.39	75.31	155	82	155	5.30
YK-3	45.0	0.76	20.05	22.45	0.39	33.12	46.89	187.86	83.53	164	81	164	5.65
YK-4	28.4	0.14	3.17	69.94	16.96	17.46	-11.96	62.83	58.41	178	93	178	6.19
YK-5	48.6	14.95	10.71	264.95	44.27	57.00	59.76	260.86	108.03	225	85	225	8.00
YK-6	36.4	5.81	128.87	107.21	16.64	14.45	50.10	300.20	51.65	97	76	97	3.07
YK-7	38.8	2.44	1.70	95.46	16.64	40.37	33.18	155.49	92.09	225	90	225	8.00
YK-8	38.6	1.30	21.15	10.21	0.63	20.52	53.00	257.52	64.42	131	81	131	4.38
YK-9	34.6	0.87	9.03	11.74	0.63	22.05	44.80	205.39	67.16	163	88	163	5.61
YK-10	41.0	5.73	4.32	99.55	18.21	37.96	48.89	218.68	89.38	202	87	202	7.11

不同温度对应的焓值和SiO<sub>2</sub>的饱和含量见表4。以上述5个构造单元为例计算出每种焓值下对应的 $\delta$ ,将计算结果绘制温度与冷水混入比 $\delta$ 图(图8),两曲线交点对应的 $\delta$ 值就是冷水混入初始热水的占比。计算结果表明,XB-3、XF-6、XG-4、YK-3、YXG-2地热水中冷水混入比分别为81%、85%、95%、81%、84%,研究区69处地热单元冷水混入比见表3,冷水混入比范围为55%~99%,平均值为85%。湖南省年降水量高达1750 mm,地下水资源丰富,湖南省境内断裂构造以及岩溶极其发育,复杂的导水断裂和岩溶通道为地热水和冷水交汇提供了有力条件,这也直接导致了研究区内冷水混入地热水所占的份额很大。

表4 不同温度下石英溶解度和水的焓  
Table 4 Solubility of quartz and enthalpy of water at different temperatures

温度/°C	焓值J/g	SiO <sub>2</sub> /mg·L <sup>-1</sup>	温度/°C	焓值J/g	SiO <sub>2</sub> /mg·L <sup>-1</sup>
50	209.29	13.5	200	852.24	265
75	313.94	26.6	225	966.51	365
100	419.00	48	250	1084.97	486
125	523.65	80	275	1209.71	614
150	632.06	125	300	1343.66	692
175	740.90	185			

注:据Fournier、Truesdell<sup>[37]</sup>修改。

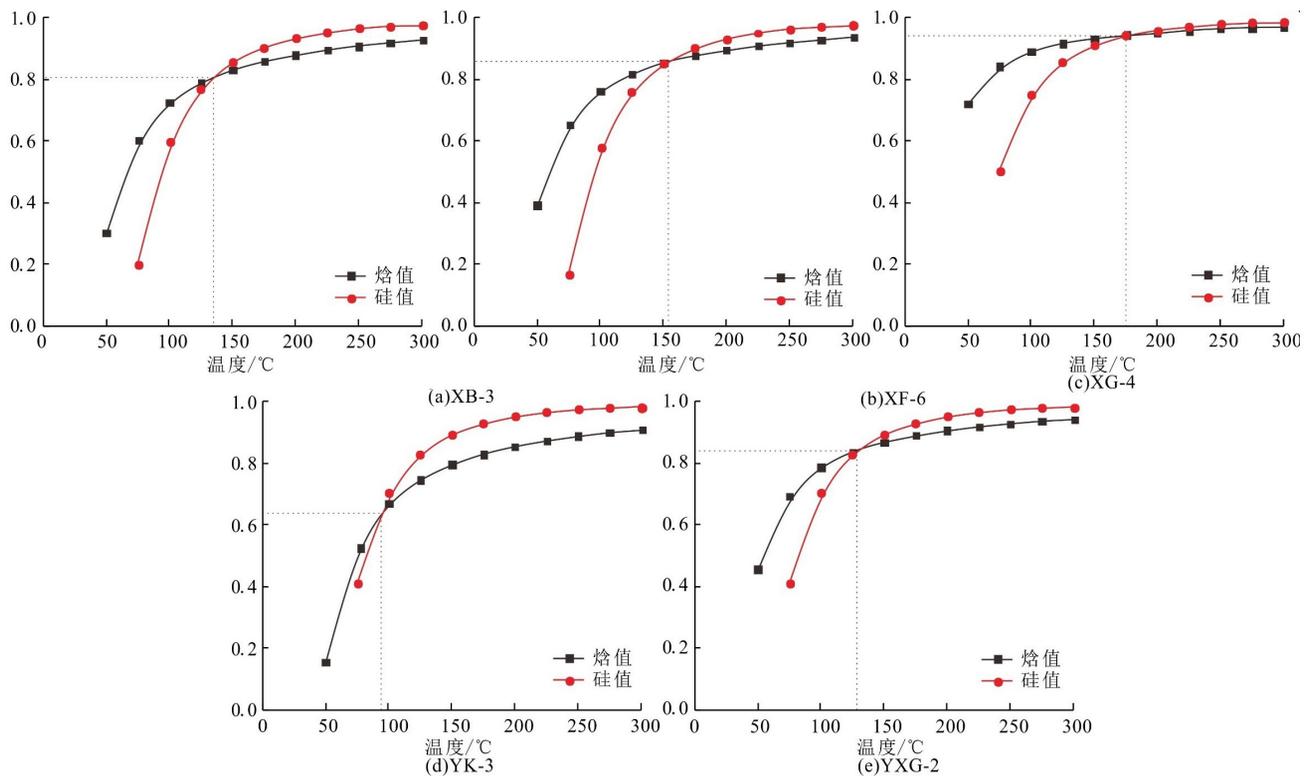


图8 研究区地热水硅—焓模型

Fig. 8 Geothermal water silicon-enthalpy model in study area

#### 4.2 地热水循环深度

利用地温梯度计算地热水循环深度,其公式为:

$$T = t + (H - h)K \quad (10)$$

式中, $T$ 为估算热储温度(°C), $t$ 为恒温带温度(°C), $H$ 是热水循环深度(m), $h$ 为恒温带厚度(m), $K$ 表示地温梯度(°C/100 m),湖南省年平均气温为17.75 °C,恒温带平均厚度为25 m。各个构造单元的平均地温梯度分别为湘北断褶带2.65 °C/100 m、雪峰构造带1.97 °C/100 m、桂湘早古生代陆缘沉降带

2.1 °C/100 m、云开晚古生代沉陷带和粤湘赣早古生代沉陷带为2.6 °C/100m<sup>[12]</sup>。计算结果表明湖南省热储深度主要集中在5~6 km,均值为5.34 km,热储深度比较大,导致热水在运移的过程中热量损失也较高,解释了湖南省地热水以低温地热资源为主的原因。

#### 5 结论

(1)湖南省地下热水属于弱碱性水质,主要为淡

水资源。主要的水化学类型为  $\text{HCO}_3\text{-Ca}$  和  $\text{HCO}_3\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$  型地热水,硫酸根型地热水虽然远不如重碳酸型水多,但也是湖南省主要的水化学类型之一;

(2)  $\text{Na-K-Mg}$  三角图表明了湖南省地热水基本都是“未成熟”的水,通过 *phreeqc* 计算出多矿物在不同温度下的饱和指数,发现石英矿物最趋于平衡;

(3) 利用硅—焓模型估算湖南省的热储温度属于中低温型,地热水中混入冷水比例达 85%。利用地温梯度计算湖南省地热水循环深度在 5~6 km, 循环路径较长;

(4) 湖南省地热水演化时间长,径流时间比较长,区域循环深度大,热储通过对流方式对地热水增温后,经过长时间的径流、水岩作用等,在高压以及热动力驱动下使地热水向地表循环,在地表附近与冷水混合,形成以低温为主的“未成熟”中低温热水,大部分出露地表形成温泉。

## 参考文献

- [1] 徐刚,伍坤宇,王鹏,等.藏北温泉盆地地热田水文地球化学特征研究[J].中国岩溶,2020,39(3):299-310.
- [2] 赵佳怡,张薇,张汉雄,等.四川巴塘地热田水文地球化学特征及成因[J].水文地质工程地质,2019,46(4):81-89.
- [3] 刘颖超,刘凯,孙颖,刘久荣,刘宗明.北京市地热水地球化学特征[J].南水北调与水利科技,2015,13(2):324-329.
- [4] 吴红梅,周立岱,郭宇.阳离子温标在中低温地热中的应用研究[J].黑龙江科技学院学报,2006(1):27-30.
- [5] 王皓,柴蕊.地热温标在地热系统中的应用研究[J].河北工程大学学报(自然科学版),2009,26(3):54-58.
- [6] Frengstad B, Skrede A K M, Banks D, et al. The chemistry of Norwegian groundwaters: III. The distribution of trace elements in 476 crystalline bedrock groundwaters, as analysed by ICP-MS techniques[J]. Science of the Total Environment, 2000, 246(1):21-40.
- [7] Edmunds W M, Carrillo-Rivera J J, Cardona A. Geochemical evolution of groundwater beneath Mexico City[J]. Journal of Hydrology, 2002, 258(1-4):1-24.
- [8] 李超文,彭头平.湖南地热资源分布及远景区划[J].湖南地质,2001,20(4):272-276.
- [9] 王贵玲,张薇,梁继运,等.中国地热资源潜力评价[J].地球学报,2017,38(4):449-459.
- [10] 周华,李芳,皮景.湖南省地下水分布特征[J].区域治理,2019(5):269-270.
- [11] 李佐海.湖南省地下水特征及其成因类型和开发利用[J].湖南地质,1985,4(3):38-52.
- [12] 龙绍都,何斌,赵强,等.湖南省地下水资源评价概要[J].地质科技情报,1982(S1):131-132.
- [13] 梅金华,邓丹.湖南地下热水资源的开发利用[J].国土资源导刊,2009,6(3):60-63.
- [14] 段平国,王兴光.湖南省地热水资源勘查开发利用现状及规划建议[J].地下水,2016,38(2):64-66.
- [15] 焦春春.资兴汤市中低温对流型地热系统形成机制及评价研究[D].湘潭:湖南科技大学,2017.
- [16] 焦春春,肖江,皮建高,等. PHREEQC 在汤市地热水化学形成作用模拟中的应用[J]. 矿业工程研究,2018,33(1):49-53.
- [17] 沈川,颜越.汝城热水温泉水文地球化学特征研究[J].中国锰业,2018,36(6):112-115,119.
- [18] 龙西亭.湖南省地下热水资源[M].武汉:中国地质大学出版社,2019:47-48,61-62.
- [19] 皮景,巫政卿,皮建高.湖南省地下热水资源及开发利用现状[J].国土资源导刊,2019,16(2):43-47.
- [20] 张人权,梁杏,靳孟贵,等.水文地质学基础[M].北京:地质出版社,2011:53-54,66-67.
- [21] 文武飞,肖江,皮建高,等.汤市地热流体化学成因分析[J].矿业工程研究,2016,31(1):64-67.
- [22] 潘晟,皮建高.湖南省地下热水资源及可持续利用[A]//2005年全国地下水资源与环境学术研讨会[C].中国地质学会,2005.
- [23] 张未,程东会,齐丽军.吉林省长岭县浅层地下水水文地球化学演化规律分析[J].水资源与水工程学报,2016,27(5):59-63.
- [24] 李廷伟.柴达木盆地西部油田卤水形成演化的水化学和锶同位素研究[D].青海:中国科学院研究生院(青海盐湖研究所),2007.
- [25] 徐国芳.深层地下水成因类型的同位素水文地球化学证据[D].西安:长安大学,2014.
- [26] B. Shomar, G. Müller, A. Yahya, S. Askar, R. Sansur. Fluorides in groundwater, soil and infused black tea and the occurrence of dental fluorosis among school children of the Gaza Strip[J]. Journal of Water and Health, 2004, 2(1).
- [27] WH Organization. Guidelines for Drinking-water Quality 4th Ed.[J].2011:371-373.
- [28] 杨东义.氟与地热田的分布[J].工程勘察,1986(6):58.
- [29] 孙红丽,马峰,刘昭,等.西藏高温地热显示区氟分布及富集特征[J].中国环境科学,2015,35(1):251-259.
- [30] 王存龙,庞绪贵,王红晋,等.高密市高氟地下水成因研究[J].地球与环境,2011,39(3):355-362.
- [31] 刘军强.应用地热温标估算热储温度:以嵯州崇仁热水为例[J].西部探矿工程,2014,26(5):129-132.
- [32] 杨雷.重庆市温塘峡背斜地下水水文地球化学特征研究[D].重庆:西南大学,2012.
- [33] Fournier R O. Chemical geothermometers and mixing models for geothermal systems [J]. Geothermics, 1977, 5 (1-4): 41-50.
- [34] Fournier R O, Truesdell A H. An empirical Na-K-Ca geothermometer for natural waters[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 1973, 37(5):1255-1275.

- [35] Giggenbach W F . Geothermal solute equilibria. Derivation of Na—K—Mg—Ca geothermometers [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1988, 52(12):2749-2765.
- [36] Fournier R O . Chemical geothermometers and mixing models for geothermal systems [J]. *Geothermics*, 1977, 5 (1-4) : 41-50.
- [37] Fournier R O, Truesdell A H. Geochemical indicators of subsurface temperature Part II , Estimate of temperature and fractions of hot water mixed with cold water. *Journal of Research of the U.S. Geological Survey*, 1974, 2(3):263-270.

## Hydrogeochemical characteristics of geothermal water in Hunan Province

CHANG Haibin<sup>1</sup>, XIAO Jiang<sup>1</sup>, PI Jing<sup>2</sup>

(1. Hunan University Of Science And Technology, Xiangtan, Hunan 411100, China; 2. 402 Geological Prospecting Party, Changsha, Hunan 410004, China)

**Abstract** Hunan Province hosts abundant geothermal water resources, while little research of hydrochemistry on them has been made. research is not thorough. The purpose of this work is to analyze the occurrence of geothermal water in Hunan Province, estimate the temperature of the heat storage in the study area, the mixing ratio of cold and hot water, and the depth of hot water circulation. Using the ion ratio method, phreeqc calculation of mineral saturation and the silicon enthalpy model, we analyze hydro—geochemistry of geothermal water at 69 sites in the study area. The results indicate that the main hydrochemical types of geothermal water are  $\text{HCO}_3\text{—Ca}$  and  $\text{HCO}_3\text{—Ca}\cdot\text{Mg}$ , followed by  $\text{SO}_4\cdot\text{HCO}_3\text{—Ca}\cdot\text{Mg}$  and  $\text{SO}_4\text{—Ca}$ ; The ratio of calcium to magnesium ions in 77% of all geothermal water in the study area is greater than 3, reflecting the long storage time of geothermal water in Hunan Province. Using phreeqc to calculate the multi—mineral saturation index finds that the silica mineral is closest to the saturated state. Using the silicon—enthalpy mixing model to estimate the heat storage temperature and the mixing ratio of cold water in the study area, the results show that the thermal storage temperature ranges 32 °C ~226 °C, 140 °C on average, and the average cold water mixing ratio is 85%, which is relatively large. The geothermal gradient is used to calculate the geothermal water circulation depth, yielding of 5—6 km, 5.34 km on average. In general, the geothermal water in Hunan Province has a long evolution time, a relatively long runoff time, and a large regional circulation depth. After the hydrothermal fluid is warmed by the thermal storage a long period of runoff and water—rock interaction, the geothermal water is driven by high pressure and thermodynamics. The geothermal water circulates to the surface of the ground, where it is mixed with cold water near the surface to form "immature" medium—low temperature hot water, dominated by low temperature.

**Key words** geothermal water, hydrochemistry, saturation index, Si—enthalpy model, Hunan province

(编辑 张玲)