Pre-pub. on line: www.geojournals.cn/georev

江西武功山西部高氟地热水水文地球化学特征及成因机制

邓岳飞[1)]，张寿川[2)]，刘凯[2,3)]，张垚垚[2)]，贾伍慧[2)]，王路瑶[2)]，余廷溪[2,3)]

1)建设综合勘察研究设计院有限公司，北京，100007；

2)中国地质科学院，北京，100037；

3)中国地质大学(北京)，北京，100083

内容提要：江西省武功山地区地热资源较为丰富，但西部地区地热水中氟浓度较高，制约了区域地热资源的开发和利用。本次研究在武功山西部地区共采集22组水样，基于地热水物化参数和氢氧同位素数据，识别地热水补给来源，估算补给高程、循环深度、热储温度和冷热水混合比例，揭示地热水成因机制；运用Piper三线图、Gibbs图、氯碱指数图和离子比例关系图等方法，基于氟富集的水化学条件及水文地球化学作用两方面探究高氟地热水成因机制。结果表明：研究区地表水、地下水和地热水以Ca^{2+}、Na^{+}和HCO_3^-为主，水体呈碱性，高氟水主要存在HCO_3^--Na^{+}型地热水中，氟浓度超过国家标准3~13倍，地表水和浅层冷水样品氟浓度均未超出国家标准；地热水起源于大气降水，补给高程为1011~1422m，循环深度为470~1893m、热储温度为64.9~113.1℃，地热水中冷水混入比例为0.68~0.93；地热水化学组分受地质因素和水文地球化学作用影响，富氟矿物风化、溶解是高氟地热水中氟的主要来源，阳离子交换作用和碱性地热水环境影响地热水中氟富集。

关键词：氟；地热水；水文地球化学；成因机制；武功山

氟是构成人体骨骼和维持人体新陈代谢的微量元素(左锐等，2015；邢世平等，2022；Wang Zhen et al.，2021)，但摄入过量氟则会对人体产生毒害，主要表现为氟斑牙、氟骨病等(Enalou et al.，2018)。高氟地下水具有难降解、危害大、成因机制复杂等特点(Li Junxia et al.，2020；孙英等，2022)，是多种水文地球化学作用叠加的结果，影响氟富集过程的水文地球化学作用主要包括：含氟矿物溶解(Hossain et al.，2020)、阳离子交换(Gao Xubo et al.，2016)和离子竞争吸附(Xiao Jun et al.，2015)等。不同地质背景、水文地质条件和气候特征的区域，高氟地下水氟富集过程的主控因素存在较为明显的差异(Xiao Yong et al.，2022)，可归纳为三类：溶滤型(康文辉等，2023；任宇等，2021；荆秀艳等，2022)、蒸发浓缩型(刘圣锋等，2021；李强等，2014；秦兵等，2012)和地热型(刘瑞平等，2009；马峰等，2021；丁连靖等，2007)。前人研究成果表明，高氟地下水成因与地热系统密切相关，水温是控制氟迁移的重要影响因素，在我国关中盆地、西藏羊八井以及美国黄石公园等地热异常区域，地热水中氟浓度均较高(林黎等，2006；李宗平等，2006)。

地热资源作为清洁能源的首选，具有稳定、可靠、碳排放量低等特点(孙丹阳等，2023；张庆等，2014)。“十四五规划”中明确指出：积极推进能源革命，建设清洁低碳、安全高效的能源体系。我国地热资源储量巨大、分布广泛，开发利用规模以每年10%的速度快速增长(邹叶锋等，2006；陶勇等，1994)。但在资源开发利用过程中，衍生出一系列环境问题，如：地面沉降(Wang Luyao et al.，2023；Zhou Lai et al.，2021)、热污染(Karunanidhi et al.，2019；陈劲松等，2020)、劣质地热水(Chen Jie et al.，2016；Li Peiyue et al.，2019)等，深部高氟地热水与浅层地下水、地表水混合，可能造成水体污染，导致出现饮用水安全隐患。因此，探究高氟地热水对保障地热资源开发利用安全具有重要意义。江西地区地热资源开发利用历史悠久，最早可追溯至东

注：本文为本文为中国地质调查项目(编号：DD20221677-2)、中国地质科学院基本科研业务费专项(JKY202406；JKYQN202307)成果。
收稿日期：2024-00-00；改回日期：2024-08-28；网络首发：2024-09-20；责任编辑：章雨旭。Doi：10.16509/j.georeview.2024.09.075
作者简介：邓岳飞，男，1982年生，高级工程师，主要从事水文地质研究工作；Email：17692638@qq.com。通讯作者：张寿川，男，1993年生，助理研究员，主要从事水文地质研究工作；Email：zhangsc@cags.ac.cn。

晋时期,明清时期地方志中对庐山星子温泉和遂川汤泉也有明确记载,20 世纪 70 年代在宜春温汤建立了我国第二个中低温地热发电站。武功山西部地热资源较为丰富,但地热水中氟离子浓度较高,这为研究高氟地热水化学特征及氟富集机理提供了便利条件。

本文在武功山西部地区共采集地表水、浅层地下水和地热水样品 22 组,基于水化学和氢氧同位素测试结果,应用水化学图解法和离子比例关系法,识别高氟地热水化学特征,分析影响氟富集的水化学因素,探究地热水氟富集机制。

1 地质背景与样品采集

1.1 地质背景

武功山位于古扬子地块与华夏地块结合部,属华夏地块北缘赣中构造碰撞带。自新元古代以来,该区域经历多期构造运动,主要包括:大陆边缘碰撞隆起、板块碰撞、造山运动等(郭春丽等,2021)。特殊的构造位置导致该区域具有复杂造山带特征:断裂构造较为发育,以北东向为主。区域内基底岩层为南华系、震旦系、寒武系地层,中生界和新生界地层出露较少,第四系地层主要分布在河流两岸和山间谷底。区内主要出露加里东期和燕山晚期花岗岩(图 1; Wang Luyao et al., 2023)。

研究区气候类型属亚热带季风气候,四季分明,气候温和,年平均气温约 17℃,雨量充沛,年平均降雨量约 1670mm,降雨多集中在每年 3~6 月。研究区地下水类型主要为第四系松散岩类孔隙水和基岩裂隙水:第四系松散岩类孔隙水主要分布于沟谷和山间河谷平原地带,含水层岩性主要为砂性土和砂卵砾石,含水层厚度 2~40m,属潜水或微承压水;基岩裂隙水赋存于变质岩、花岗岩的风化裂隙和构造裂隙中,其中埋藏于潜水含水层以下的花岗岩构造裂隙由于其延深的深度较大,可沟通深部地热异常带,为对流型地热的导热构造带。

研究区地热资源主要包括干热岩型和水热型两种,其中干热岩型地热资源主要来源于高产热的燕山期花岗岩,其放射性元素(U、Th、K)含量较高,花

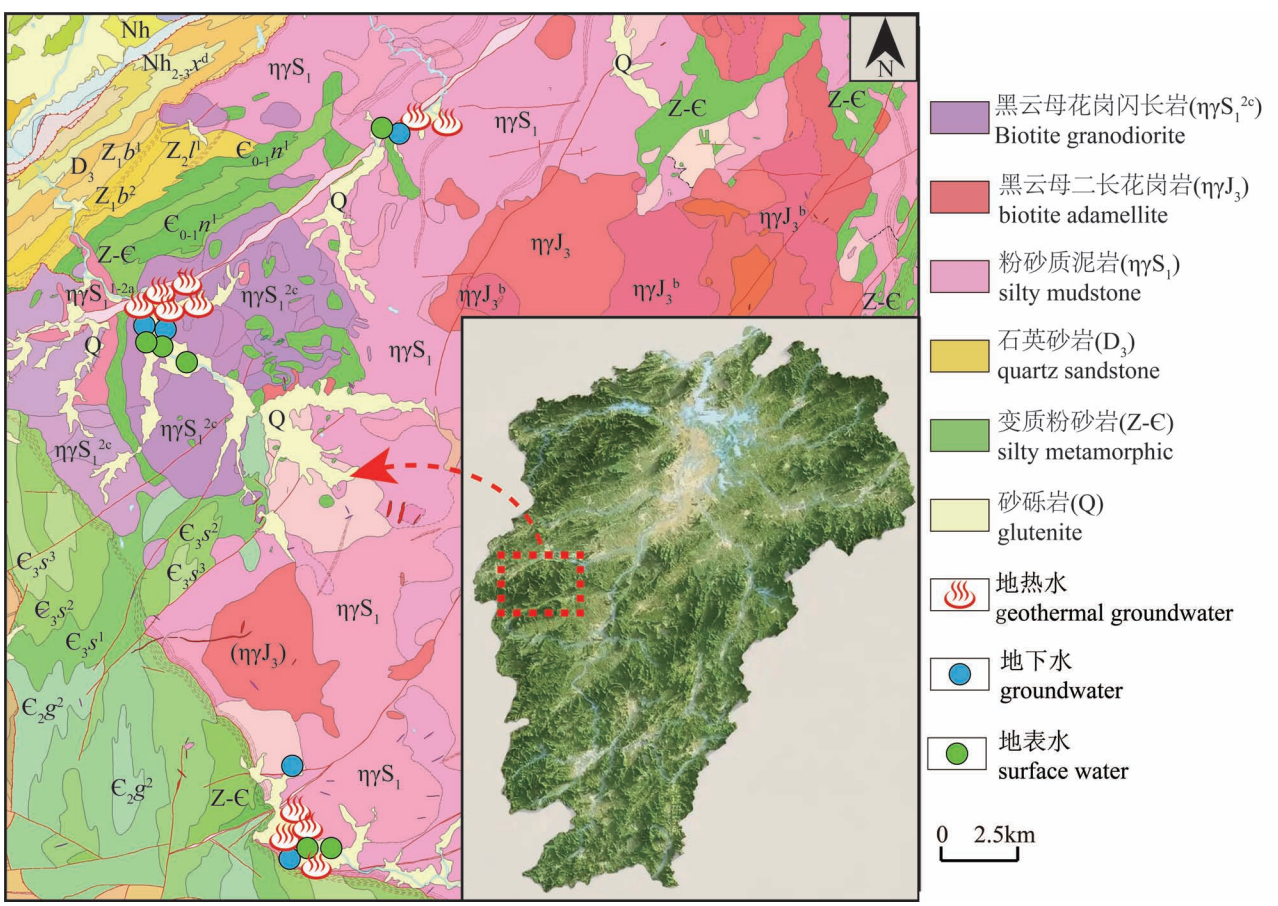

图 1 江西省武功山地区地理位置及取样点分布图

Fig. 1 Geographical location map of Wugong Mountains area and the sampling sites

岗岩体天然裂隙较为发育,为热量传导提供了便利条件,同时,花岗岩上覆低热导率的白垩系、三叠系、第四系等沉积盖层,有利于将热量保存于地层中。水热型地热资源为断裂控制型地热资源,集中分布于断裂破碎带沿线及断裂带交汇处,控热构造为区域性北东向深大断裂(张垚垚等,2023)。区域内无浅部近代火山、岩浆活动。

1.2　样品采集与测试

本研究于 2022 年 7 月在武功山西部地区共采集水样 22 组,包括地热水样品 11 组、地表水样品 6 组、地下水样品 5 组。水样采集过程严格遵循《地下水环境监测技术规范》标准,地热水样品均来源于地热井,为消除井筒内滞留的地热水对水化学指标测试、分析结果的影响,在水样采集前抽水 30 min,保证所取样品的 pH 值、温度等指标稳定。采集样品 500 mL 用于阴、阳离子测试,采集样品 30 mL 用于氢氧稳定同位素($\delta D-H_2O$ 和 $\delta^{18}O-H_2O$)测试。为保证水样中各离子稳定,在水样采集时进行预处理:阳离子样品在采集后立即酸化处理,而阴离子和氢氧同位素样品则无需酸化处理。所有样品使用无菌聚乙烯瓶采集,在采集前用待采样品润洗取样瓶三遍,采集水样时需填满取样瓶以保证不出现气泡,采集后使用封口膜密封取样瓶避免水样与大气接触。

水样测试分析工作分为现场测试和室内实验室测试两部分:现场测试项目包括地热水温度、pH 值和溶解性总固体(TDS),测试工具包括:上海精密仪器仪表有限公司生产的三信牌 SX-620 型笔式 pH 计(±0.01; ±0.1℃)和 SX-650 型笔式电导率/TDS 计(±1.0%FS)。实验室测试项目包括氢氧同位素和水质全分析,氢氧同位素(δD、$\delta^{18}O$)测定工作在中国科学院地理科学与资源研究所完成,应用 MAT-253 同位素质谱仪测定;水化学全分析测定工作由圭瑞测试科技(北京)有限公司完成,测定工作严格按照《水质 65 种元素的测定电感耦合等离子体质谱法》和《地质矿产实验室测试质量管理规范》的要求开展。

为保证实验室测试数据真实、可靠,根据下述公式进行阴、阳离子平衡检查:

$$CBE=\frac{|\sum Z\cdot C(\text{阳离子})-\sum Z\cdot C(\text{阴离子})|}{\sum Z\cdot C(\text{阳离子})+\sum Z\cdot C(\text{阴离子})}\times 100\% \quad (1)$$

其中,CBE 为电荷平衡误差,即在溶液化学平衡体系中各种荷电型体所荷单位正电荷的总浓度与所荷单位负电荷的总浓度的差值;C(阴离子)和 C(阳离子)分别为阴、阳离子的物质的量浓度;Z 为离子电荷。若电荷平衡误差在±10%范围内,则实验室测试结果可靠;若电荷平衡误差大于±10%,则实验室测试结果可信度低。经计算得知本研究中所有样品电荷平衡误差均在±10%范围内,实验室测试数据符合要求,可据此开展水化学分析。

2　结果

2.1　水化学特征

现场测试及实验室分析结果见表 1 和图 2 所示。研究区地表水和地下水以 HCO_3^-—Ca^{2+} 型和 HCO_3^-—Na^+型为主,地表水温度变化范围为 12.0~23.5℃,平均值为 18.7℃,pH 值变化范围为 7.14~8.28,平均值为 7.48,呈弱碱性、碱性,TDS(总溶解固体)变化范围为 16~46 mg/L,平均值为 35mg/L;地下水温度变化范围为 17.6~23.2℃,平均值为 20.1℃,pH 值变化范围为 6.20~7.62,平均值为 7.17,呈弱酸性、弱碱性,TDS 变化范围为 10~122mg/L,平均值为 45mg/L;研究区地热水以

表 1 武功山西部地区水文化学组分统计表

Table 1 The hydrochemical parameters of the samples from western area of the Wugong Mountains

水样类型	样品数量	统计类型	pH	水温(℃)	ρ(mg/L)									
					Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-	F^-	TDS
地表水	6	最大值	8.28	23.5	8.56	3.02	8.81	2.12	45.80	12.20	1.57	2.84	0.08	46
		最小值	7.14	12.0	1.35	0.44	3.55	0.44	13.40	1.63	0.003	0.69	0.003	16
		平均值	7.48	18.7	4.60	1.44	5.59	1.34	27.13	4.80	0.69	1.68	0.02	35
地下水	5	最大值	7.62	23.2	27.10	3.56	6.34	4.60	75.10	15.30	7.52	13.20	0.40	122
		最小值	6.20	17.6	0.44	0.44	1.58	0.69	6.27	0.43	0.29	0.69	0.01	10
		平均值	7.17	20.0	7.30	1.29	4.50	2.17	28.89	4.43	2.68	4.94	0.10	45
地热水	11	最大值	8.90	51.0	14.50	4.00	98.40	2.75	106.00	105.00	22.40	3.50	14.20	283
		最小值	7.40	27.4	0.55	0.01	11.90	0.92	24.60	8.24	4.31	0.17	1.51	83
		平均值	8.24	35.5	5.36	0.54	67.35	1.59	76.75	43.10	12.70	1.20	8.83	210

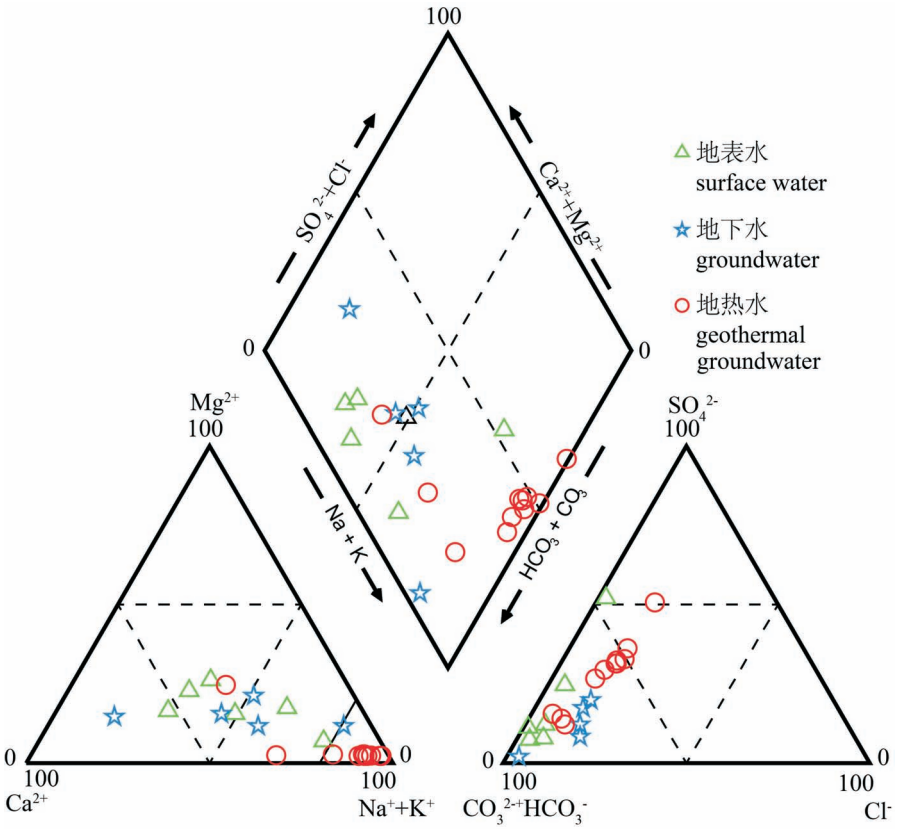

图 2 武功山西部地区地热水水化学 Piper 三线图(图中各离子的单位是 mg/L)

Fig. 2 The Piper diagram of geothermal water in western area, Wugong Mountains

HCO_3^-—Na^+型为主,地热水温度变化范围为 27.4~51.0℃,平均值为 35.5℃,pH 值变化范围为 7.40~8.90,平均值为 8.24,呈碱性,TDS 变化范围为 83~283mg/L,平均值为 210mg/L。研究区地热水 pH、TDS 和氟离子浓度显著高于地表水和地下水。不同水体 NO_3^- 的质量浓度范围为 0.17~13.20mg/L,表明该区域内不同水体受人类活动影响较小。

我国《地下水环境质量标准》和《生活饮用水卫生标准》规定饮用水中氟的质量浓度为 0.5~1.0 mg/L。本研究将水中氟的质量浓度超过 1mg /L 的地下水定义为高氟地下水。研究区地表水、地下水和地热水中氟离子质量浓度变化范围分别为 0.003~0.08mg/L、0.01~0.40mg/L 和 1.51~14.20mg/L,依据《生活饮用水标准》规定,研究区内所有地热水样品氟浓度均严重超标,而地表水和地下水样品氟浓度均未超出国家标准,因此,本研究重点关注研究区高氟地热水成因机制。

2.2 氢、氧同位素组成特征

水中氢氧同位素特征可指示水体所经历的水文循环过程,基于地热水氢氧同位素特征可识别补给来源(李义曼等,2023)。Carig(1961)提出全球大气降水线为 $\delta D=8\delta^{18}O+10$,于津生(1987)在中国东部采集 42 组大气降水样品总结出中国东部地区大气降水线为 $\delta D=7.8\delta^{18}O+6.6$。研究区不同水体氢氧同位素值如表 2 和图 3 所示。

研究区雨水 δD 为 -43.6‰、$\delta^{18}O$ 值为 -6.5‰;地表水 δD 变化范围为 -36.5‰~-29.4‰,平均值为 -33.5‰,$\delta^{18}O$ 值变化范围为 -6.7‰~-5.4‰,平均值为 -6.2‰;地下水 δD 变化范围为 -32.8‰~-29.8‰,平均值为 -31.3‰,$\delta^{18}O$ 值变化范围为 -6.4‰~-5.8‰,平均值为 -5.9‰;地热水 δD 变化范围为 -59.0‰~-49.1‰,平均值为 -53.0‰,$\delta^{18}O$ 值变化范围为 -9.4‰~-7.8‰,平均值为 -8.5‰。由图 3 可知,研究区不同水体氢氧同位素特征差异较小,表明不同水体间存在水力联系,同时均位于全球大气降水线和中国东部地区大气降水线上方区域,表明该地区地表水、地下水和地热水均

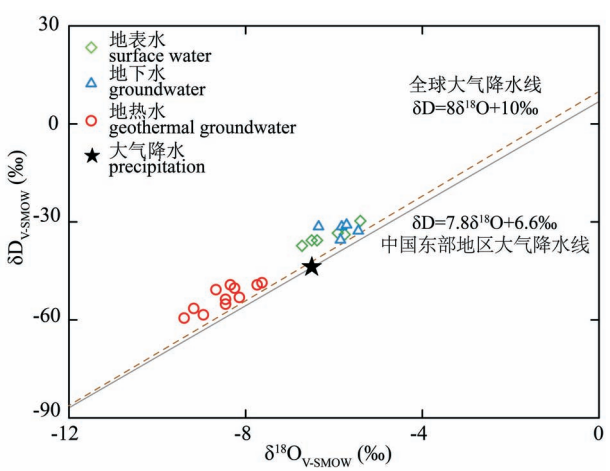

图 3 武功山西部地区不同水体氢氧同位素关系图

Fig. 3 The relationship between δD and $\delta^{18}O$ in the collected samples from geothermal water in western area, Wugong Mountains

表 2 武功山西部地区不同水样氢氧同位素

Table 2 The δD and $\delta^{18}O$ of sampled groundwater from western area of the Wugong Mountains

水样类型	统计类型	δD (V-SMOW, ‰)	$\delta^{18}O$ (V-SMOW, ‰)
雨水	/	-43.6	-6.5
地表水	最大值	-29.4	-5.4
	最小值	-36.5	-6.7
	平均值	-33.5	-6.2
地下水	最大值	-29.8	-5.8
	最小值	-32.8	-6.4
	平均值	-31.3	-5.9
地热水	最大值	-49.1	-7.8
	最小值	-59.0	-9.4
	平均值	-53.0	-8.5

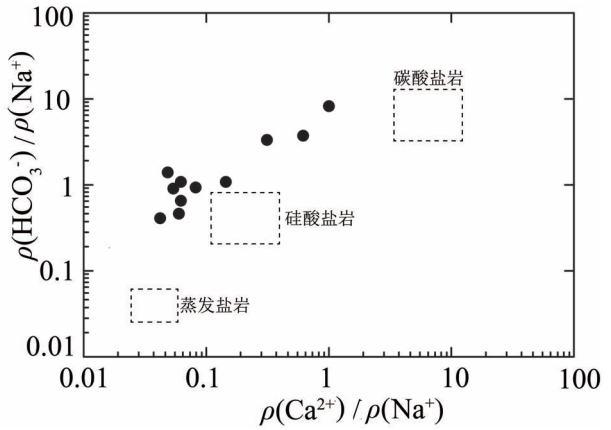

图 4 武功山西部地区地热水 Ca^{2+}/Na^+ 与 HCO_3^-/Na^+ 关系图

Fig. 4 The relationship between Ca^{2+}/Na^+ and HCO_3^-/Na^+ in the geothermal water in western area, Wugong Mountains

接受大气降水补给,地热水在水文循环过程中可能经历硅酸盐水解过程(图 4)。

3　讨论

3.1　地热水成因机制

3.1.1　热储温度及冷热水混合比例

地球化学温标常用于估算深部地热流体的热储温度,常用的地球化学温标包括二氧化硅地热温标和阳离子地热温标。由于每种地热温标的适用条件各不相同,因地制宜选择合适的地热温标是获得可靠热储温度的必要前提。Na—K—Mg 三角图被广泛应用于判断地热流体的平衡状态,以及阳离子地热温标的适用性(Giggenbach, 1988)。该图将地热水划分为完全平衡水、部分平衡水和未成熟水三种类型,若水样点落在未成熟水的区域,则不适宜用阳离子地热温标估算热储温度。如图 5 所示,除 Q009、PX2023 和 PX2024 位完全平衡水区域外,其他地热水样本落在部分平衡水和未成熟水区域,因此需要谨慎使用阳离子地热温标。

各种地热温标估算的热储温度结果见表 3。最大蒸汽损失和无蒸汽损失石英地热温标计算的热储温度的范围分别为 64.9℃ ~ 113.1℃ 和 70.2℃ ~ 112.3℃,由于研究区地热井口的出水温度均小于 100℃,无蒸汽损失存在,因此最大蒸汽损失石英地热温标不适用。与石英地热温标相比,两种玉髓地热温标的计算结果偏低,尤其是 Q009、Q014、PX1008 和 PX2007 水样的计算值接近于井口的实测水温,因此玉髓地热温标也不适用。Na—K 和 Na—K—Ca 地热温标的计算结果显著高于石英地热温标,K—Mg 地热温标的计算结果偏低,甚至得到了负值,进一步验证了阳离子地热温标

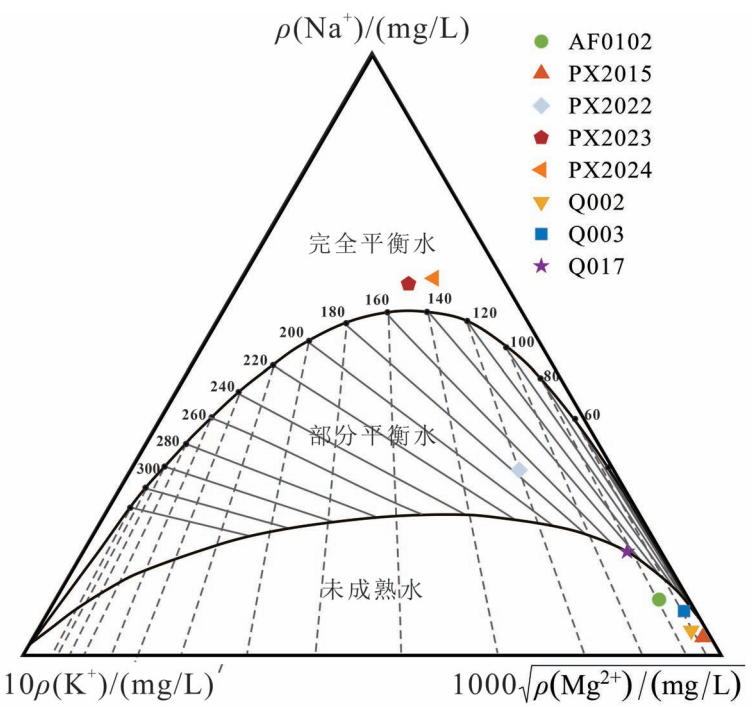

图 5 武功山西部地区地热水 Na—K—Mg 三角图

Fig. 5 Na—K—Mg ternary diagram of geothermal water in western area, Wugong Mountains

不适用于研究区。

根据 Na—K—Mg 三角图(图 5)可知,研究区内大部分地热水样仍处于未完全平衡状态,推测是受到浅部冷水混合和稀释的影响。本研究采用硅焓方程法估算热储温度和冷热水混合比,硅焓方程法假定深部热水二氧化硅溶解处于平衡状态,且在与浅部冷水混合过程中没有热量和二氧化硅含量损失。硅焓方程法利用地热水和浅层冷水焓值和 SiO_2 含量估算混合比例(Fournier and Truedell, 1970),计算公式如下所示:

$$\frac{\rho_c(SiO_2)}{mg/L}X_{Si}+\frac{\rho_h(SiO_2)}{mg/L}(1-X_{Si})=\frac{\rho_s(SiO_2)}{mg/L} \quad (2)$$

$$\frac{Hc}{J}X_h+\frac{Hh}{J}(1-X_h)=\frac{Hs}{J} \quad (3)$$

式中,$\rho_c(SiO_2)$ 为浅层冷水 SiO_2 含量,$\rho_h(SiO_2)$ 为深部地热水 SiO_2 含量,$\rho_s(SiO_2)$ 为混合后地热水 SiO_2 含量;H_c 为冷水焓值,H_h 为深部热水焓值,H_s 为混合后地热水焓值;X 为深部热水中冷水混入比例。研究区浅层冷水温度为 18℃,SiO_2 含量为 12mg/L。由于深部地热水 SiO_2 含量和焓值未知,故采用基于不同温度焓值和 SiO_2 浓度连续曲线图解法确定冷热水混合比例,将深部热储温度作为 X 轴、地热水中冷水混入比例作为 Y 轴,绘制关系图,两条曲线交点即为深部热储温度和地热水中混入冷水的比例。表 4 为不同温度下液态水与蒸汽共存的压力和

表 3 武功山西部地区地热温标计算结果(℃)

Table 3 Results (℃) of geothermometers of western area of the Wugong Mountains

地热温标	Q009	Q011	Q013	Q014	PX1001	PX1004	PX1008	PX2003	PX2007	PX2023	PX2024
$t_{测}$	33.7	40.3	27.4	31.0	36.9	47.8	24.9	51	27.3	47.8	22.4
Na-K[a]	127.6	235.8	125.9	88.0	138.0	85.9	47.7	115.8	75.7	88.0	67.2
Na-K[b]	102.1	233.6	100.1	57.7	158.5	113.4	78.8	139.5	104.3	115.3	96.6
Na-K[c]	147.6	249.8	146.0	109.0	177.2	133.8	100.0	159.1	125.0	135.6	117.5
Na-K-Ca[d]	259.9	285.7	245.8	184.6	187.4	148.6	117.6	171.3	140.5	150.2	133.7
K-Mg[e]	-	48.0	-2.4	37.3	30.9	13.4	20.3	12.5	18.8	-21.4	-15.3
石英-无蒸汽损失[f]	95.0	72.7	89.1	68.9	84.9	97.3	70.2	102.9	73.1	112.3	98.5
石英-最大蒸汽损失[g]	96.7	77.1	91.5	73.8	50.3	65.4	32.9	72.3	36.2	84.1	66.9
玉髓-无蒸汽损失[h]	64.6	41.0	58.3	37.1	52.8	67.1	36.4	73.5	39.6	84.5	68.5
玉髓-传导冷却[i]	66.3	44.1	60.4	40.4	84.9	97.3	70.2	102.9	73.1	112.3	98.5

注:$t_{测}$ 为地热井井口实测水温;"-"表示无数据。

a: $t/℃=\frac{933}{0.933+\lg[\rho(Na)/\rho(K)]}-273.15$ (Arnorsson et al., 1983)

b: $t/℃=\frac{1217}{1.483+\lg[\rho(Na)/\rho(K)]}-273.15$ (Fournier, 1973)

c: $t/℃=\frac{1390}{1.750+\lg[\rho(Na)/\rho(K)]}-273.15$ (Giggenbach, 1988)

d: $t/℃=\frac{1647}{\lg[\rho(Na)/\rho(K)]+\beta\lg\left[\frac{\sqrt{\rho(Ca)/(mg/L)}}{\rho(Na)/(mg/L)}\right]+2.24}-273.15$; 如果 $t<100$ ℃, 则 $\beta=4/3$; 如果 $t>100$℃, $\lg\left[\frac{\sqrt{\rho(Ca)/(mg/L)}}{\rho(Na)/(mg/L)}\right]+2.06<0$,则 $\beta=1/3$ (Fournier and Truesdell, 1973)

e: $t/℃=\frac{4410}{14.0+\lg\left[\frac{\rho^2(K)/(mg/L)}{\rho(Mg)/(mg/L)}\right]}-273.15$ (Giggenbach, 1988)

f: $t/℃=\frac{1309}{5.19-\lg[\rho(SiO_2)/(mg/L)]}-273.15$ (Fournier, 1977)

g: $t/℃=\frac{1522}{5.75-\lg[\rho(SiO_2)/(mg/L)]}-273.15$ (Fournier, 1977)

h: $t/℃=\frac{1032}{4.69-\lg[\rho(SiO_2)/(mg/L)]}-273.15$ (Fournier, 1977)

i: $t/℃=\frac{1112}{4.91-\lg[\rho(SiO_2)/(mg/L)]}-273.15$ (Arnorsson et al., 1983)

温度条件下,液体焓值和 SiO_2 含量。

应用硅焓方程法得出研究区热储温度变化范围为 161 ~ 180℃,地热水中冷水混合比例为 0.68 ~ 0.93(图 6)。石英地热温标法和硅焓方程计算的热储温度的范围差异较大,这是因为研究区断裂破碎带多由石英岩填充,导致地热水在循环上升过程中再次溶解较多 SiO_2,使得硅焓方程所计算热储温度偏高(余廷溪等,2024)。因此,取石英地热温标的计算结果作为研究区地热系统的热储温度范围。

3.1.2　补给高度和循环深度

基于氢氧同位素高程效应可以估算地热水补给高程。分别应用 δD 和 $\delta^{18}O$ 与海拔高程间关系估算研究区补给高程,计算公式如下:

$$H/\mathrm{m}=h/\mathrm{m}+\frac{\delta D_G-\delta D_P}{k} \tag{4}$$

$$\delta^{18}O/‰=\frac{-0.0003\ H}{\mathrm{m}}-5.24 \tag{5}$$

其中,H 为补给高程(m),δD_G 为地热水样品 δD 值,δD_P 为研究区大气降水 δD 值,h 为地热水取样点高程(m),k 为氢同位素梯度值。研究区大气降水 δD 值为 -30‰,k 值为 -2.3‰(中国地质科学院,2022)。

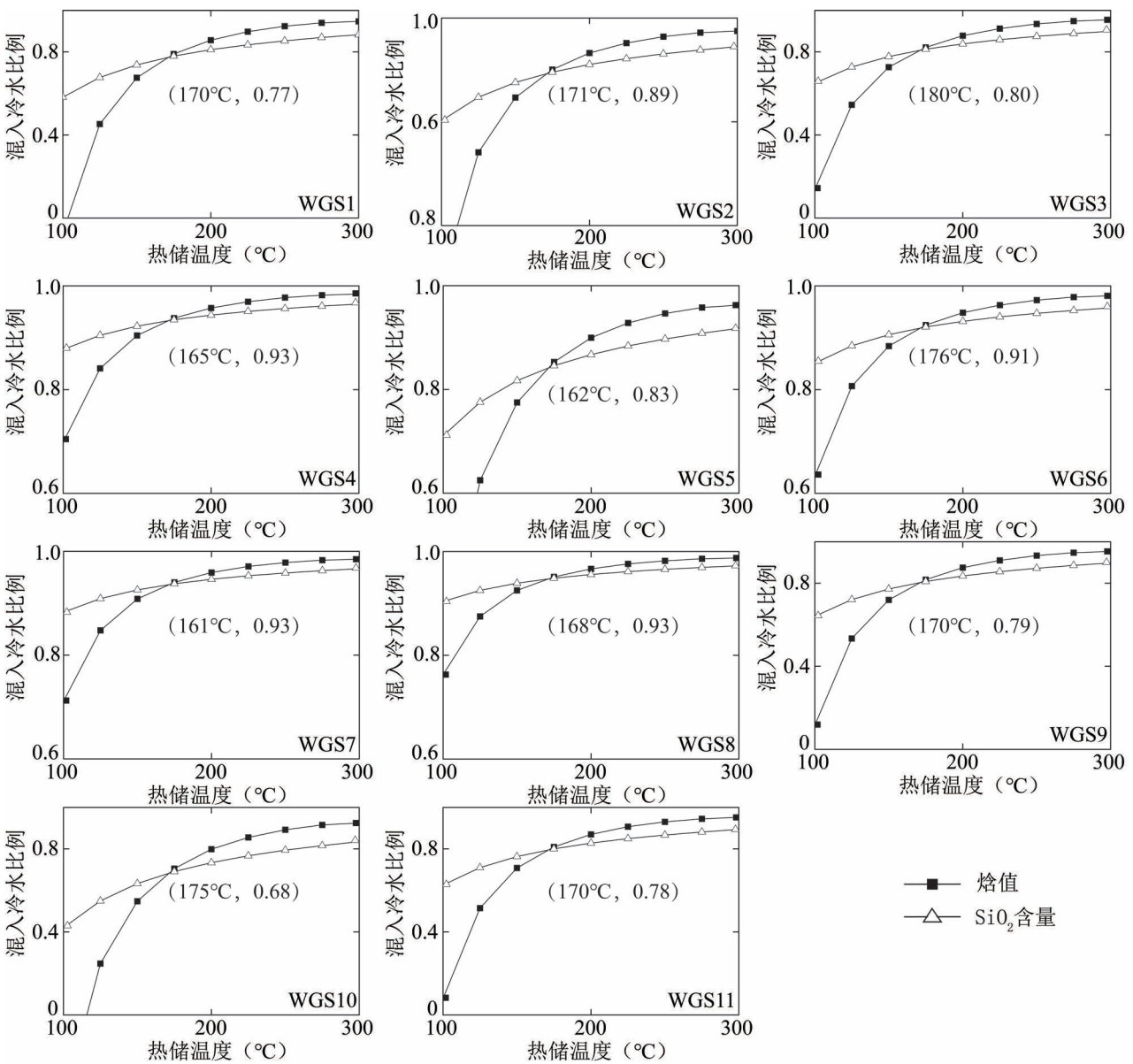

图 6 硅—焓方程法模拟武功山西部地区地热水热储温度和冷水混合比例

Fig. 6 Relation between the ratio of nonthermal water mixed-in and geothermal reservoir temperature of the geothermal water in western area, Wugong Mountains, revealed by silica—enthalpy mixing model

表 4 武功山西部地区深部地热水温度、焓值和 SiO_2 含量间的对应关系

Table 4 Water temperature, enthalpy and SiO_2 content of deep geothermal water in western area of the Wugong Mountains

温度(℃)	焓值(KJ/kg)	SiO_2 含量(mg/L)	温度(℃)	焓值(KJ/kg)	SiO_2 含量(mg/L)
50	11.90	14	200	48.48	265
75	17.85	27	225	54.76	365
100	23.82	48	250	61.72	486
125	29.85	80	275	68.81	614
150	35.96	125	300	76.43	692
175	42.15	185			

应用公式(4)估算补给高程范围为 1083~1458m(表 5),公式(5)估算补给高程范围为 843~1387m(表 5),两种方法计算结果相似,综合两种方法计算结果得出武功山西部地热水补给高程为 1011~1422m,研究区东侧武功山最高峰海拔为 1918.3m,平均海拔约 1300m(中国地质科学院,2022),计算得到的地热水补给高程与周边地形地貌较为吻合,因此,地热水主要接受东部山区大气降水补给。

地热水起源于大气降水,降水入渗后与围岩发生水岩作用,围岩介质中的二氧化硅溶于水中,二氧化硅溶解度与水温呈现正相关关系,因此,可利用地热水 SiO_2 含量估算地热水循环深度,计算公式为:

$$\frac{t}{℃}=\frac{1032}{4.69-\lg\left[\frac{\rho(SiO_2)}{mg/L}\right]}-273.15 \quad (6)$$

$$H/m=\frac{t/℃-t_0/℃}{\frac{G}{℃/100\ m}}+h/m \quad (7)$$

其中 t 为深部地温;H 为热储深度;t_0 为地下恒温带温度,武功山西部地区地下恒温带温度为 17℃(中国地质科学院,2022);h 为恒温带深度;G 为地温梯度,武功山西部地区地温梯度为 3.6℃/100m(中国地质科学院,2022)。计算得到武功山西部地热水循环深度为 470~1893 m(表 5)。

综上所述,武功山西部地热水成因机制可概括为:大气降雨沿断裂构造裂隙入渗,补给高程为 1011~1422m,经历地下深循环,循环深度为 470~1893m,热储温度为 64.9~113.1℃,地热水在温度梯度和压力梯度作用下沿断裂带向地壳浅部运移,沿断裂带上涌时混入冷水,地热水中冷水混合比例约为 0.68~0.93。研究区地热水具有相似循环演化特征,在此基础之上开展高氟地热水成因机制研究。

3.2 氟富集水化学条件

3.2.1 pH 值

氟在地下水中的赋存状态受 pH 值影响(Cao Wengeng et al., 2023)。在碱性地下水环境中,氟以 F^-、CaF^+、MgF^+、AlF_4^-、$BF(OH)_2$ 等形式存在,且随着 pH 值增加 F^-浓度也逐渐增大。碱性地下水环境中存在以下离子平衡关系:

$$Ca(OH)_2 \rightleftharpoons Ca^{2+}+2\ OH^- \quad (8)$$

$$Ca^{2+}+2F^- \rightleftharpoons CaF_2 \quad (9)$$

当地下水处于碱性环境时,地下水中 OH^-浓度偏高,促使反应式(8)平衡向左移动,造成地下水中 Ca^{2+}浓度减小,同时,反应式(9)平衡也随之向左移

表 5 武功山西部地区地热水补给高程和循环深度

Table 5 The recharge elevation and circulation depth of geothermal groundwater in western area of the Wugong Mountains

编号	取样点高程(m)	δD(‰)	$\delta^{18}O$(‰)	SiO_2(mg/L)	公式 2 补给高程(m)	公式 3 补给高程(m)	补给高程平均值(m)	循环深度(m)
WGS1	238.9	−53.00	−8.4	50.38	1239	1053	1146	1565
WGS2	225.6	−52.50	−8.36	31.54	1204	1040	1122	953
WGS3	214.5	−50.5	−8.26	43.08	1106	1007	1056	1351
WGS4	252.6	−49.1	−8.31	23.08	1083	1023	1053	587
WGS5	327.6	−50.3	−8.48	37.69	1210	1080	1145	1177
WGS6	323.1	−50.2	−7.77	25.38	1201	843	1022	696
WGS7	251.8	−54.00	−8.2	22.62	1295	986	1141	564
WGS8	260.3	−50.5	−7.85	20.77	1152	870	1011	470
WGS9	195.6	−58	−8.9	43.85	1413	1220	1316	1375
WGS10	196.8	−59.00	−9.4	63.23	1458	1387	1422	1893
WGS11	198.5	−56.00	−9.2	45.15	1329	1320	1324	1415

动,引起含氟矿物 CaF_2 持续溶解,导致地下水中 F^- 浓度增加。此外,由于 F^- 和 OH^- 离子半径接近,当地下水环境呈碱性时,OH^- 可取代含水层介质中黏土矿物吸附的 F^-,促进 F^- 解吸附。因此,地下水碱性环境有利于 F^- 富集。研究区地热水 pH 值变化范围为 7.40~8.90,属碱性地下水,有利于 F^- 富集,但 F^- 浓度并未随 pH 值增加而持续升高,表明 pH 值对 F^- 富集有影响,但并非主要因素。

3.2.2　碱度

地热水碱度是指水中能够接受氢离子与强酸进行中和反应的物质含量。研究区内地热水碱度变化范围为 47.20~114.00mg/L,平均值为 87.75mg/L,地表水碱度变化范围为 13.40~45.80mg/L,平均值为 27.13mg/L,地下水碱度变化范围为 6.27~21.60mg/L,平均值为 17.34mg/L。地热水碱度显著高于浅层冷水和地表水碱度。研究区地热水 F^- 浓度随碱度增加呈升高趋势,这可能与含氟矿物风化、溶解有关,其化学反应式为:

$$CaF_2+2HCO_3^- \longrightarrow CaCO_3+2F^-+CO_2 \qquad (10)$$

含氟矿物羟基、碳酸根离子进入地下水,导致地下水碱度增加且上述反应平衡向右移动,有利于 F^- 富集。因此,地下水碱度增加有利于 F^- 富集。

3.3　氟富集水文地球化学作用

3.3.1　岩石风化作用

自然界中,氟以矿物形式存在,含氟矿物有百余种,如萤石(CaF_2),冰晶石($Na_3[AlF_6]$)以及氟磷灰石($Ca_{10}[PO_4]_6F_2$)等,前人研究成果表明,岩石中含氟矿物风化、溶解是地下水中氟的主要来源(吴初等,2018)。不同类型岩石的氟含量差异较大:变质岩>花岗岩类>复合岩石>火山岩>水成岩。基于 Gibbs 图分析蒸发浓缩、岩石风化和降雨作用对地热水化学特性的控制,结果如图 7 所示,研究区地热水主要位于岩石风化区域,表明岩石风化作用是影响地热水化学特征的主要因素,同时,在一定程度上也影响氟富集。

武功山地区岩浆活动较为强烈,志留纪花岗岩在研究区分布较为广泛,岩性主要以黑云母二长花岗岩、花岗闪长岩和二长花岗岩为主,黑云母、角闪石、钾长石、斜长石电气石为主要组成矿物(张垚垚等,2023)。在岩浆侵入包体边缘,花岗岩体与岩浆易发生混合岩化作用,这一地质过程促进萤石重结晶(吴初等,2018)。含水层中赋存的地热水在其循环、演化过程中不断与围岩发生水岩作用,围岩中富氟矿物水解是研究区高氟地热水中 F^- 的主要来源。

3.3.2　矿物溶解与沉淀作用

矿物饱和指数可以反映地下水中某一组分溶解状态,矿物饱和指数 *SI* 小于 0,表明该矿物处于未饱

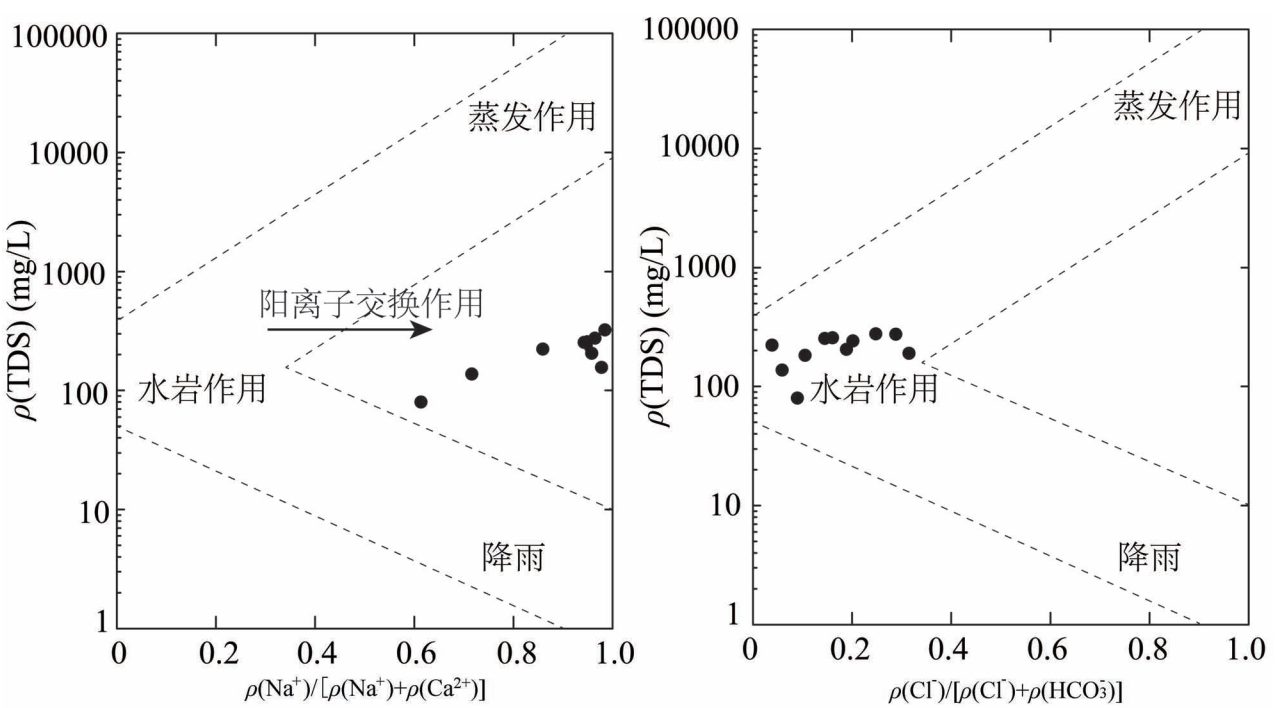

图 7 武功山西部地区地热水 Gibbs 图

Fig. 7 The Gibbs diagram of the geothermal water in western area, Wugong Mountains

表 6 武功山西部地区地热水矿物饱和指数计算结果

Table 6 The saturation index (SI) and total dissolved solids (TDS) of geothermal groundwater in western area of the Wugong Mountains

序号	矿化度(mg/L)	萤石	方解石	白云石	石膏
WGS1	220	-0.26	0.53	-0.57	-2.95
WGS2	136	-0.5	-0.53	-2.07	-2.94
WGS3	10	-5.15	-3.28	-6.55	-4.94
WGS4	122	-6.26	-0.95	-2.47	-2.65
WGS5	34	-4.46	-1.81	-3.91	-4.04
WGS6	39	-3.93	-1.62	-3.44	-3.8
WGS7	254	-0.17	0.13	-0.92	-2.93
WGS8	46	-4.11	-0.61	-1.62	-3.76
WGS9	203	-0.39	0.19	-0.82	-3.07
WGS10	272	-0.17	-0.28	-1.72	-3.08
WGS11	240	-0.03	0.1	-1.04	-3.13

和状态,会持续溶解;矿物饱和指数 *SI* 大于 0,表明该矿物处于饱和或过饱和状态(Cao Wengeng et al., 2023)。

应用 Phreeqc 软件定量计算地热水中矿物饱和指数,分析萤石、石膏、白云石和方解石等矿物溶解状态(Parkhurst and Appelo, 2013)。计算结果如表 6 和图 8 所示,地热水中萤石、石膏和白云石的矿物饱和指数均小于 0,表明萤石溶解是武功山西部地区高氟地热水中氟离子的主要物质来源,研究区地热水的水化学特征受到萤石、石膏和白云石溶解影响;部分地热水中方解石矿物饱和指数大于 0,表明部分地热水中方解石处于饱和或过饱和状态. 过饱和的方解石会产生碳酸盐沉淀,进而造成地热水中 Ca^{2+} 浓度下降,Ca^{2+} 从地下水中不断移出导致萤石始终处于未饱和状态($SI<0$),推动萤石持续溶解(平衡反应式 9),引起地热水氟离子浓度增加。

3.3.3 阳离子交换作用

阳离子交换作用是指在特定条件下,围岩颗粒吸附地下水中某些阳离子,而将原来吸附的部分阳离子释放转化为地下水组分(白华等,2023)。根据 F^- 与 Na^+/Ca^{2+}、Na^+/Mg^{2+} 关系图可知(图 9),地下水中 F^- 浓度随着 Na^+/Ca^{2+}、Na^+/Mg^{2+} 的增加而升高,这与黏土矿物上所吸附的 Na^+ 被地下水中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 所替代有关,上述离子交换作用使得地热水中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度减小,促使 CaF_2 持续溶解,导致地热水 F^- 浓度升高。

为进一步探究阳离子交换作用对地热水 F^- 浓度影响,应用氯碱指数(CAI I 和 CAI II)分析地热水阳离子交换作用:

$$CAI\ I=\frac{\rho(Cl^-)-\rho(Na^+)-\rho(K^+)}{\rho(Cl^-)} \tag{11}$$

$$CAI\ II=\frac{\rho(Cl^-)-\rho(Na^+)-\rho(K^+)}{\rho(HCO_3^-)+\rho(SO_4^{2-})+\rho(CO_3^{2-})+\rho(NO_3^-)} \tag{12}$$

当 CAI I 和 CAI II 均为正值时,地热水组分中的 Na^+、K^+ 与围岩中的 Ca^{2+}、Mg^{2+} 发生离子交换作用;反之,则是地热水中 Ca^{2+}、Mg^{2+} 与围岩中 Na^+、K^+ 发生交换作用。如图 10 所示,所有地热水样品的氯碱指数均为负数,CAI I 绝对值较大,CAI II 绝对值较小且接近 0 值,表明地热水中 Ca^{2+}、Mg^{2+} 与围岩中 Na^+、K^+ 发生交换作用。该地球化学作用过程在影响地热水化学组分特征的同时,也影响 F^- 富集。

4 结论

本文应用水化学和氢氧同位素数据,基于地热水环境和水文地球化学作用,分析了武功山西部地区地热水成因机制,揭示了高氟地热水的水化学特征及成因机制,得出以下结论:

(1)研究区地热水 pH、TDS、碱度和氟离子浓度

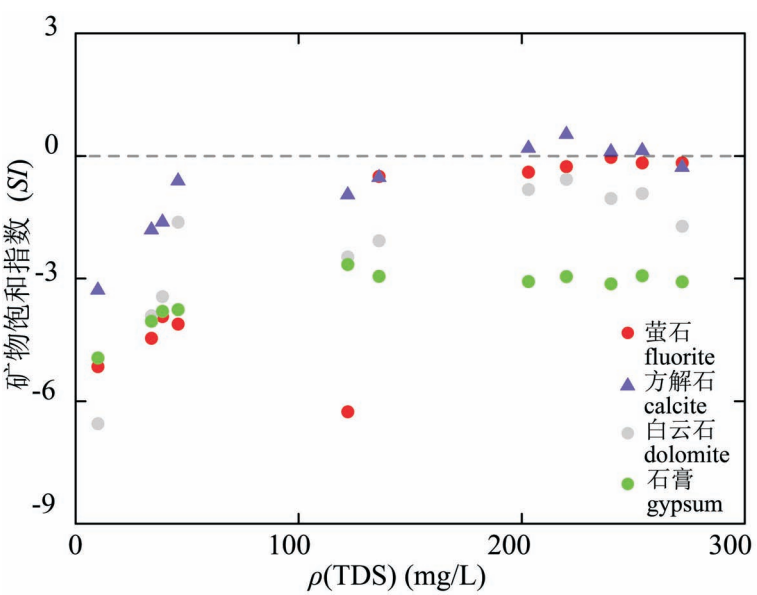

图 8 武功山西部地区地热水矿物饱和指数和矿化度关系图

Fig. 8 The saturation index (*SI*) vs. total dissolved solids ρ(TDS) of geothermal water in western area, Wugong Mountains

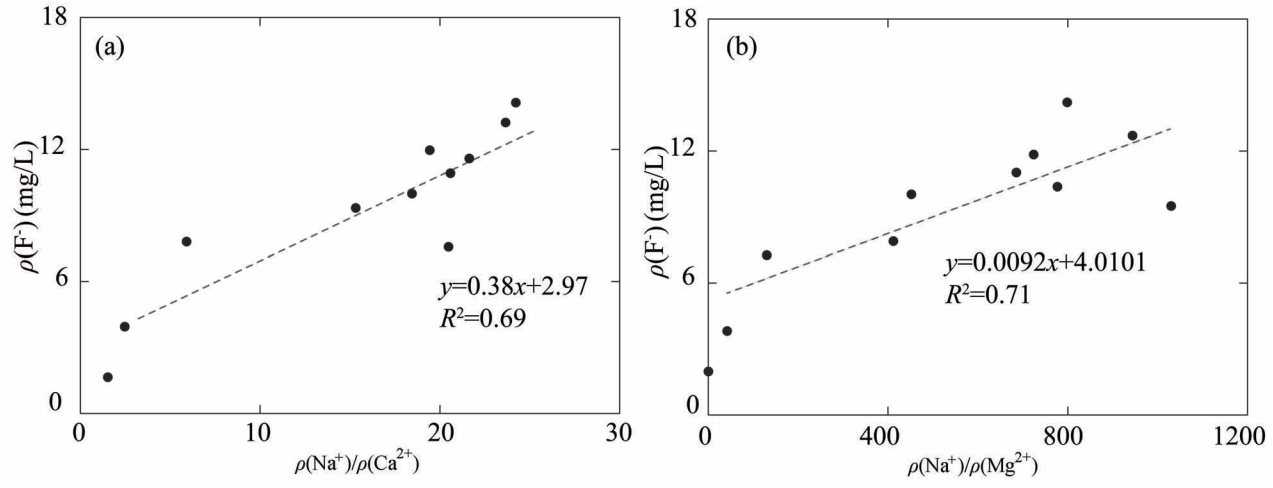

图 9 武功山西部地区地热水化学离子关系图:(a) $\rho(Na^+)/\rho(Ca^{2+})$—$\rho(F^-)$;(b) $\rho(Na^+)/\rho(Mg^{2+})$—$\rho(F^-)$

Fig. 9 Relationships between hydrochemical parameters of the geothermal water in western area, Wugong Mountains: (a) $\rho(Na^+)/\rho(Ca^{2+})$ vs. $\rho(F^-)$; (b) $\rho(Na^+)/\rho(Mg^{2+})$ vs. $\rho(F^-)$

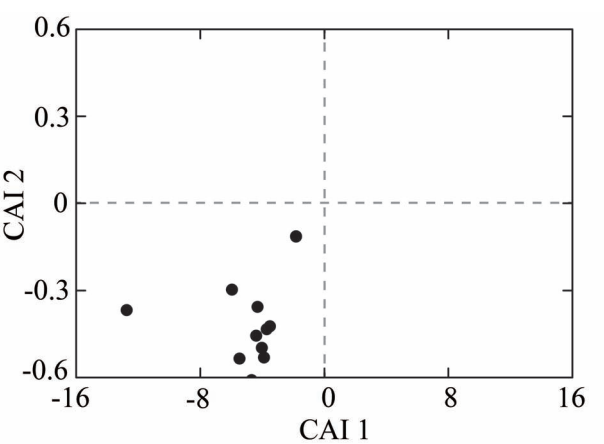

图 10 武功山西部地区地热水 F^-浓度与氯碱指数关系图

Fig. 10 Relationships between hydrochemical components with CAI I and CAI II of geothermal water in western area, Wugong Mountains

显著高于地表水和地下水。地表水和地下水以 HCO_3^-_Ca^{2+}和 HCO_3^-—Na^+型为主,pH 呈酸性和弱碱性,TDS 较小;地热水以 HCO_3^-—Na^+型为主,具有高钠低钙、碱性的特征。地热水氟浓度为 1.51~14.20mg/L,地表水和地下水氟浓度均未超出国家标准。

(2)氢氧同位素结果揭示武功山西部地热水起源于大气降水,补给高程为 1011~1422m,经历地下深循环,循环深度为 470~1893m,热储温度为 64.9~113.1℃,沿断裂带上涌时混入浅层冷水,地热水中冷水混入比例为 0.68~0.93。

(3)岩石风化和矿物溶解作用是控制研究区高氟地热水化学特征的主要地球化学过程。富氟矿物溶解是地热水中氟的主要来源,在碱性地热水环境影响下,OH^-、HCO_3^- 与 F^-的竞争吸附作用和阳离子交换作用有利于 F^-富集。

参 考 文 献 / References

(The literature whose publishing year followed by a "&" is in Chinese with English abstract; The literature whose publishing year followed by a "#" is in Chinese without English abstract)

白华, 杨会峰, 孟瑞芳, 徐步云, 闫晓雪. 2023. 保定平原区地下水化学特征及演化. 地质论评, 69(6): 2216~2228.

陈劲松, 周金龙, 陈云飞, 张杰, 魏兴, 范薇. 2020&. 新疆喀什地区地下水氟的空间分布规律及其富集因素分析. 环境化学, 39(7): 1800~1808.

丁连靖, 冉伟彦, 柯柏林, 周艳富. 2007. 北京延庆地区地热开发对水文地质条件的影响. 水文地质工程地质, 6(1): 20~23.

郭春丽, 刘泽坤. 2021. 华南地区加里东期花岗岩:成岩和成矿作用的地质与地球化学特征. 地球科学与环境学报, 43(6): 927~961.

荆秀艳, 李小珍, 王文姬, 张文媛, 董强飞. 2022. 银川平原地下水中氟分布特征及健康风险评价. 环境科学与技术, 45(2): 174~181.

康文辉, 周殷竹, 孙英, 周金龙, 曹月婷, 鲁涵, 涂治. 2024. 新疆玛纳斯河流域地下水砷氟分布及共富集成因. 干旱区研究, 20(2):1~12.

李强, 董丽丽. 2014. 运城盆地高氟地下水水质分析. 水资源与水工程学报, 25(4): 211~214.

李义曼, 罗霁, 陈凯, 黄天明, 天骄, 程远志. 2023. 广东省丰良地热田高氟地热流体成因及热储温度评价. 地质论评, 69(4): 1337~1348.

李宗平, 张战锋. 2006. 西安市热水资源开采对地面形变的影响分析. 地质灾害与环境保护, 22(1): 35~38.

林黎, 赵苏民, 李丹, 马风如, 李会娟. 2006. 深层地热水开采与地面沉降的关系研究. 水文地质工程地质, 26(3): 34~37.

刘瑞平, 朱桦, 亢明仲, 焦建刚, 杨炳超, 乔刚, 赵阿宁, 刘建雄. 2009. 关中盆地大荔地区地下水氟水文地球化学规律. 水文地质工程地质, 36(5):84~88.

刘圣锋, 高柏, 张海阳, 罗跃, 葛勤. 2021. 海拉尔盆地地下水氟的分布特征及富集机理. 干旱区资源与环境, 35(10): 169~177.

马峰, 王贵玲, 张薇, 朱喜, 张汉雄, 孙占学. 2021. 古潜山热储开发对地面沉降的影响机制研究. 中国地质, 48(1):40~51.

秦兵, 李俊霞. 2012. 大同盆地高氟地下水水化学特征及其成因. 地质科技情报, 31(2): 106~111.

任宇, 曹文庚, 潘登, 王帅, 李泽岩, 李谨丞. 2021. 2010~2020 年黄河下游河南典型灌区浅层地下水中砷和氟的演化特征及变化机制. 岩矿测试, 40(6): 846~859.

孙丹阳, 李和学, 刘强, 李俊霞. 2023. 地下水停采后地面沉降区地下水氟的演化规律:以沧州市为例. 地质科技通报, 42(4):218~227.

孙英, 周金龙, 杨方源, 纪媛媛, 曾妍妍. 2022. 塔里木盆地南缘绿洲带地下水砷氟碘分布及共富集成因. 地学前缘, 29(3): 99~114.

陶勇, 陈亚妍, 王华敏, 林少彬, 阎惠珍. 1994. 地热水的开发利用对环境和健康的影响. 中国环境科学, 2 (1): 37~40.

吴初, 武雄, 张艳帅. 2018. 秦皇岛牛心山高氟地下水分布特征及成因. 地学前缘, 25(4): 307~315.

邢世平, 郭华明, 吴萍, 胡学达, 赵振, 袁有靖. 2022. 化隆-循化盆地不同类型含水层组高氟地下水的分布及形成过程. 地学前缘, 29(3): 115~128.

于津生, 虞福基, 刘德平. 1987. 中国东部大气降水氢、氧同位素组成. 地球化学, 2 (1): 22~26.

余廷溪, 刘凯, 孙军亮, 王路瑶, 王书训. 2024. 江西省安福地区地热水化学特征研究. 地球学报, 45(1): 99~111.

张庆, 谭红兵, 渠涛, 张文杰, 张燕飞, 孔娜. 2014. 西藏地热水中典型有害元素对河流水质的影响. 水资源保护, 30(4): 23~29.

中国地质科学院. 2022. 环武功山地区地热资源调查评价成果报告[R]. 北京: 中国地质科学院.

邹叶锋, 陈锁忠. 地下热水开发引起的环境问题分析. 工程勘察, 2006(10): 32~34.

左锐, 谷鹏, 滕彦国, 王强, 王金生, 王膑. 2015. 下辽河平原高氟地下水空间分布及成因分析. 水文地质工程地质, 42(3): 135~141.

张垚垚, 刘凯, 何庆成, 童珏, 邓岳飞, 余成华, 孙军亮, 余廷溪, 郭骏瀚, 王书训. 2023. 江西武功山早古生代花岗岩的岩石学、锆石 U-Pb 和 Lu—Hf 同位素地球化学特征及其地质意义. 地质论评, 69(3): 1004~1020.

Arnorsson S, Gunnlaugsson E, Svavarsson H. 1983. The chemistry of geothermal waters in Iceland. III. Chemical geothermometry in geothermal investigations. Geochimica et Cosmochimica Acta, 47 (3): 567~577.

Bai Hua, Yang Huifeng, Meng Ruifang, Yan Xiaoxue. 2023&. Chemical characteristic and evolution of groundwater in Baoding Plain. Geological Review, 69(6): 2216~2228.

Cao Wengeng, Zhang Zhuo, Guo Hhuaming, Fu Yu, Gao Zhipeng, Nan Tian, Ren Yu, Li Zeyan. 2023&. Spatial distribution and controlling mechanisms of high fluoride groundwater in the coastal plain of bohai rim, north china. Journal of Hydrology, 617: 128952.

Chen Jie, Wu Hao, Qian Hui, Gao Yanyan. 2016&. Assessing nitrate and fluoride contaminants in drinking water and their health risk of rural residents living in a semiarid region of northwest China. Exposure and Health, 9(3): 183~195.

Chen Jinsong, Zhou Jinlong, Chen Yunfei, Zhang Jie, Wei Xing, Fan Wei. 2020&. Spatial distribution and enrichment factors of groundwater fluoride in Kashgar region Xinjiang. Environmental Chemistry, 39(7):1800~1808.

Chinese Academy of Geological Sciences. 2022#. Report on the Results of the Investigation and Evaluation of Geothermal Resources in the Wugong Mountain Area [R]. Beijing: Chinese Academy of Geological Sciences.

Craig H. 1961. Isotopic variations in meteoricwaters. Science, 133 (346): 1702~1703.

Ding Lianjing, Ran Weiyan, Ke Bolin, Zhou Yanfu. 2007&. Effect of hydrogeological condition due to geothermal development in the Yanqing District of Beijing. Hydrogeology & Engineering Geology, 6 (1):20~23.

Enalou H, Moore F, Keshavarzi B, Zarei M. 2018. Source apportionment and health risk assessment of fluoride in water resources, south of Fars Province, Iran: Stable isotopes ($\delta^{18}O$ and δD) and geochemical modeling approaches. Applied Geochemistry, 98:197~205.

Fournier R, Truesdell A. 1970. Chemical indicators of subsurface temperature applied to hot spring waters of Yellowstone National Park, Wyoming, U. S. A. Geothermics, 2: 529~535.

Fournier R, Truesdell A. 1973. An empirical Na—K—Ca geothermometer for natural waters. Geochimica et Cosmochimica acta, 37(5): 1255~1275.

Fournier R. 1977. Chemical geothermometers and mixing models for geothermal systems. Geothermics, 5(1~4): 41~50.

Fournier R. 1979. A revised equation for the Na/K geothermometer. GRC Transactions, 3: 221~224.

Gao Xubo, Hu Yandi, Li Chengcheng, Dai Chong, Li Liang, Ou Xiong, Wang Yanxin. 2016. Evaluation of fluorine release from air deposited coal spoil piles: A case study at Yangquan city, northern China. Science of the Total Environment, 545~546: 1~10.

Giggenbach W. 1988. Geothermal solute equilibria: Derivation of Na—K—Mg—Ca geoindicators. Geochimica et Cosmochimica Acta, 52 (12): 2749~2765.

Guo Chunli, Liu Zekun. 2021&. Caledonian granites in South China: The geological and geochemical characteristics on their petrogenesis and mineralization. Journal of Earth Sciences and Environment, 43 (6): 927~961.

Hossain M, Patra K. 2020. Hydrogeochemical characterisation and health hazards of fluoride enriched groundwater in diverse aquifertypes. Environmental Pollution, 258: 113646.

Jin Xiuyan, Li Xiaozhen, Wang Wenji, Zhang Wenyuan, Dong Qiangfei. 2022&. Distribution characteristics and health risk assessment of fluorine in groundwater in Yinchuan Plain. Environmental Science & Technology, 45(2):174~181.

Kang Wenhui, Zhou Yinzhu, Sun Ying, Zhou Jinlong, Cao Yueting, Lu Han, Tu Zhi. 2024&. Distribution and co-enrichment of arsenic and fluorine in groundwater of Manas River Basin, Xinjiang. Arid Zone Research. 1~12.

Karunanidhi D, Aravinthasamy P, Subramani T, Roy P, Srinivasamorrthy K. 2019. Risk of fluoride-rich groundwater on

human health: Remediation through managed aquifer recharge in a hard rock terrain, south India. Natural Resources Research, 29: 2369~2395.

Li Junxia, Wang Yuting, Zhu Chenjing, Xue Xiaobin, Qian Kun, Xie Xianjun, Wang Yanxin. 2020. Hydrogeochemical processes controlling the mobilization and enrichment of fluoride in groundwater of the North China Plain——Science Direct. Science of the Total Environment, 730: 138877.

Li Peiyue, He Xiaodong, Li Yi, Xiang Gang. 2019. Occurrence and health implication of fluoride in groundwater of loess aquifer in the Chinese Loess Plateau: A case study of Tongchuan, northwest China. Exposure and Health, 11(2):95~107.

Li Qiang, Dong Lili. 2014&. Analysis on water quality of high fluorine groundwater in Yuncheng Basin. Journal of Water Resources and Water Engineering, 25(4):211~214.

Li Yiman, Luo Qi, Chen Kai, Huang Tianming, Tian Jiao, Chen Zhiyuan. 2023&. Genesis of geothermal fluid with high fluorine content and reservoir temperature assessment in fengliang geothermal field, eastern Guangdong. Geological Review, 69(4): 1337~1348.

Li Zongping, Zhang Zhanfeng. 2006#. Analysis of the relationship between geothermal water exploitation and land deformation in Xi'an City. Journal of Geological Hazards and Environment Preservation, 22(1):35~38.

Lin Li, Zhao Sumin, Li Dan, Ma Fengru, Li Huijuan. 2006&. A study of the relationship between exploitation of geothermal water in deep-seated aquifers and land subsidence. Hydrogeology Engineering Geology, 2006(3):34~37.

Liu Ruiping, Zhu Hua, Kang Mingzhong, Jiao Jiangang, Yang Bingchao, Qiao Gang, Zhao Aning, Liu Jianxiong. 2009#. Hydrogeochemistry of the fluoride in groundwater in the Dali area of the Guanzhong Basin. Hydrogeology & Engineering Geology, 36(5):84~88.

Liu Shengfeng, Gao Bai, Zhang Haiyang, Luo Yue, Ge Qin. 2021&. Distribution characteristics and enrichment mechanism of aroundwater fluorine in Hailaer Basin. Journal of Arid Land Resources and Environment, 35(10):169~177.

Ma Feng, Wang Guiling, Zhang Wei, Zhu Xi, Zhang Hanxiong, Sun Zhanxue. 2021&. Infuence mechanism of ancient buried high geothermal deveopment on and subsidence. China Geology, 48(1): 40~51.

Parkhurst D, Appelo C. 2013. Description of input and examples for PHREEQC Version 3-A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. U. S. Geol. Surv. Tech. Methods, B. 6, chapter A43 6~43A.

Qin Bing, Li Junxia. 2012&. Hydrochemistry and occurrence of high fluoride groundwater in Datong Basin. Bulletin of Geological Science and Technology, 31(2):106~111.

Ren Yu, Cao Wengeng, Pan Deng, Wang Shuai, Li Zeyan, Li Jincheng. 2021&. Evolution characteristics and change mechanism of arsenic and fluorine in shallow groundwater from a typical irrigation area in the Lower Reaches of the Yellow River(Henan) in 2010~2020. Rock and Mineral Analysis, 40(6):846~859.

Sun Danyang, Li Hexue, Liu Qiang, Li Junxia. 2023&. The evolution process of groundwater fluorine in ground subsidence area after groundwater stoppage: A case study of Cangzhou. Bulletin of Geological Science and Technology, 42(4):218~227.

Sun Ying, Zhou Jinlong, Yang Fangyuan, Ji Yuanyuan, Zeng Yanyan. 2022&. Distribution and co-enrichment genesis of arsenic fluorine and iodine in roundwater of the oasis belt in the southern maroin of Tarim Basin. Earth Science Frontiers, 29(3): 99~114.

Tao Yong, Chen Yayan, Wang Huamin, Lin Shaobin, Yan Huizhen. 1994#. Environmental and health impacts of geothermal water development and utilization. China Environmental Science, 2(1): 37~40.

Wang Luyao, Liu Kai, Zhang Shouchuan, Zhang Yaoyao, Jia Wuhui, Yu Tingxi, Guo Junhan. 2023. Estimation of reservoir temperature and analysis of the mechanism of origin of a granite dome-controlled geothermal system in the western Wugongshan area, southeast China. Frontiers in Earth Science, ▲▲▲11▲▲卷期页码? ▲.

Wang Zhen, Guo Huaming, Xing Shiping, Liu Haiyan. 2021. Hydrogeochemical and geothermal controls on the formation of high fluoride groundwater. Journal of Hydrology, 598: 126372.

Wu Chu, Wu Xiong, Zhang Yanshuai. 2018&. Distribution characteristics and genesis of high-fluoride groundwater in the Niuxin Mountain, Qinhuangdao. Earth Science Frontiers, 25(4): 307~315.

Xiao Jun, Jin Zhangdong, Zhang Fei. 2015. Geochemical controls on fluoride concentrations in natural waters from the middle Loess Plateau, China. Journal of Geochemical Exploration, 159: 252~261.

Xiao Yong, Hao Qichen, Zhan, Yunhui, Zhu Yuchen, Yin Shiyang, Qin Limao, Li Xiaohan. 2022. Investigating sources, driving forces and potential health risks of nitrate and fluoride in groundwater of a typical alluvial fan plain. Science of the Total Environment, 802: 149909.

Xing Shiping, GuoHuaming, Wu Ping, Hu Xueda, Zhao Zhen, Yuan Youjing. 2022&. Distribution and formation processes of high fluoride groundwater in different types of aquifers in the Hualong—Xunhua Basin. Earth Science Frontiers, 29(3):115~128.

Yu Jinsheng, Yu Fuji, Liu Deping. 1987#. The oxygen and hydrogen isotopic compositions of meteoric waters in the eastern part of China. Geochimica, 2(1): 22~26.

Zhang Qing, Tan Hongbing, Qu Tao, Zhang Wenjie, Zhang Yanfei, Kong Na. 2014&. Impacts of typical harmful elements in geothermal water on river water quality in Tibet. Water Resources Protection, 30(4):23~29.

Zhang Yaoyao, Liu Kai, He Qingcheng, Tong Jue, Deng Yuefei, Yu Chenghua, Sun Junliang, Yu Tingxi, Guo Junhan, Wang Shuxun. 2023&. Petrological, zircon U-Pb, Lu—Hf isotopic geochemical characteristics of the Early Paleozoic granites in Wugong Mountain area, Jiangxi Province,and their geological significance. Geological Review, 69(3): 1004~1020.

Zhou Lai, Zheng Shuangshuang, Chen Di, Yuan Xunke, Lu Mengsheng, Feng Qiyan, Zhu Xueqiang. 2021. Hydrogeochemistry of fluoride in shallow groundwater of the abandoned Yellow River delta, China. Hydrology Research, 52(2): 572~584.

Zou Yefeng, Chen Suozhong. 2006&. Analysis on environmental problems caused by exploitation of geothermal water. Geotechnical Investigation & Surveying, 6(10):32~34.

Zuo Rui, Gu Peng, Teng Yanguo, Wang Qiang, Wang Jinsheng, Wang Bin. 2015&. Spatial distribution and genesis of the high-fluorine groundwater in the Lower Liaohe River Plain. Hydrogeology & Engineering Geology, 42(3):135~141.

Hydrochemical characteristic and genetic mechanism of fluoride-enriched geothermal water in western area of Wugong Mountains, Jiangxi Province

DENG Yuefei[1)], ZHANG Shouchuan[2)], LIU Kai[2,3)], ZHANG Yaoyao[2)], JIA Wuhui[2)], WANG Luyao[2)], YU Tingxi[2,3)]

1) *China Institute of Geotechnical Investigation and Surveying Limited*, *Beijing*, 100007;

2) *Chinese Academy of Geological Sciences*, *Beijing*, 100037;

3) *China University of Geosciences* (*Beijing*), *Beijing*, 100083

Objectives: The geothermal resources are abundant in the Wugong Mountain area. However, the fluoride-enriched geothermal groundwater in the western region restricts the development and utilization of geothermal resources.

Methods: In this paper, a total of 22 samples were collected in the western part of the Wugongshan area. Based on the physical parameters and isotopic data, the recharge source of geothermal groundwater is identified, and the recharge elevation, circulation depth, heat storage temperature and mixing ratio are estimated for revealing the genetic mechanism of geothermal water. Based on the several hydrochemical analysis method, the genetic mechanism of high fluoride geothermal groundwater is analyzed by the environment and process of hydrochemistry.

Results: The results indicate that: Ca^{2+}, Na^{+} and HCO_3^- are the main ions in the surface water, shallow groundwater and geothermal groundwater. The hydrochemical characteristic of high fluoride geothermal groundwater is HCO_3-Na. The fluoride concentration in geothermal groundwater is 3~13 times greater than the upper limited value, while these in the surface water and shallow groundwater are within the permittable threshold range. Geothermal groundwater is originated from meteoric precipitation. The recharge elevation is 1011 ~ 1422m, circulation depth is 470~1893m, heat storage temperature is 64.9~113.1℃, the proportion of cold water mixed in geothermal water is 0.68~0.93.

Conclusions: The hydrochemical characteristic of geothermal groundwater is controlled by the geological setting and hydrogeochemical process. The fluoride in geothermal groundwater is originated from the rock weathering and mineral dissolution. Cation exchange and alkaline condition are the main influence factors for fluorine enrichment.

Keywords: Fluoride; Geothermal groundwater; Hydrogeochemical; Genetic mechanism; The Wugong Mountains area

Acknowledgements: This research is financially supported by the project of China Geological Survey (No. DD20221677-2), Chinese Academy of Geological Sciences Basal Research Fund (No. JKY202406; JKYQN202307)

First author: DENG Yuefei, male, born in 1983, senior engineer, is mainly engaged in hydrogeological research; Email: 17692638@qq.com

Corresponding author: ZHANG Shouchuan, male, born in 1993, assistant research fellow, is mainly engaged in hydrogeological research; Email: zhangsc@cags.ac.cn

Manuscript received on: 2024-00-00; Accepted on: 2024-08-28; Published online on: 2024-09-20

Doi: 10.16509/j.georeview.2024.09.075 **Edited by**: ZHANG Yuxu