

咸阳城区地下热水地球化学演化模拟

周鑫, 马致远, 李婷, 豆惠萍

(长安大学环境科学与工程学院, 陕西 西安 710054)

摘 要:应用水文地球化学模拟 (PHREEQC 软件) 对咸阳城区地下热水进行了水文地球化学演化和路径模拟。模拟路径分别为西、西北两个补给方向。模拟结果表明, 沿地下水流向发生了一系列的水-岩反应, 西线 R5→SP₂ 水化学类型由 Na-HCO₃-Cl 转化为 Na-Cl 型, 而西北线 R6→SP₂ 水化学类型由 Na-Ca-HCO₃-Cl 转化为 Na-Cl 型, 在水流路径上 SiO₂ (玉髓)、方解石、白云石和高岭石发生了沉淀, 而岩盐、石膏、天青石、钠长石、云母和萤石发生了溶解作用。对研究区地下热水地球化学反应路径模拟, 描述了研究区地下热水补给到排泄的演化特征, 表明水-岩作用模拟对于揭示研究区地下水化学演化环境具有重要的指示意义。

关键词:地球化学模拟; 水岩相互作用; 地下热水; 水文地球化学

中图分类号: P64

文献标识码: A

1 前言

随着地球化学中热力学理论体系的基本形成和不断完善, 地球化学反应的模拟已然逐步引入水文地质领域 (张宗祜等, 2000)。20 世纪 90 年代以来, 我国在此方面的研究也取得了丰硕的成果 (王焰新等, 1998; 李义连等, 2002; 姚锦梅等, 2006; 艾瑶等, 1998)。国内专家石培泽等人, 通过利用 PHREEQC 软件对民勤盆地地下水化学进行了质量平衡模拟, 结果表明, 常量离子浓度升高的物质来源是由于沿水流路径白云石、石膏、CO₂、岩盐和芒硝溶解量的增加 (马培泽等, 2004); Garrels 和 Thompson 对天然水化学进行模拟研究, 1962 年建立海水离子络合模型 (Garrel 等, 1962)。

地下热水作为一种特殊的矿产资源, 它不同于普通的地下水, 一般都存在于地下上千米, 起源久远, 水-岩反应较普通地下水彻底。因此, 对于地

下热水的水文地球化学反向模拟是较为复杂的, 笔者对于地下热水的水文地球化学反向模拟在关中盆地尚属首次, 对关中盆地的地下热水的起源有着相当重要的指示意义。

笔者以咸阳地热田为研究区, 以地下热水为研究对象, 以水化学和 PHREEQC 软件为主要研究手段, 在深入研究区内地热地质和水文地质条件的基础上, 对咸阳地区深层地下热水水文地球化学演化特征进行了模拟, 为咸阳地区地下热水的成因起源的研究提供了科学依据。

2 基本理论

水文地球化学模拟 (质量平衡模拟) 的基本思想是: 对于观测反应路径上的两个已知水文地球化学的水点 (一般称之为起始水和终点水), 终点水的化学组分是由于起点水在径流过程中经历了水-岩作用而形成的。依据起始和终点水溶液组分间的

收稿日期: 2012-03-20; 修回日期: 2012-05-10

基金项目: 国家自然科学基金“同位素演化对地压型热储流体起源成因的指示意义” (41172211)

作者简介: 周鑫 (1986-), 男, 工学硕士, 主要从事环境同位素地下水文学研究。E-mail: zhouxin2006205@163.com

HCO₃-Cl 型演变为 Na-Cl 型,显示了显著的从补给区到排泄区的演化特征(李云峰等,2004)。

由表 1 可知,从起始水到终点水,Mg²⁺、Al³⁺ 浓度降低。浓度分别由 25.3 mg/L、0.02 mg/L 降低为 16.6 mg/L、0.001 mg/L,其他离子含量均有增加。其中,以 Na⁺ 离子、Cl⁻ 离子和 SO₄²⁻ 增速最快,Na⁺ 离子由原来的 106.5 mg/L 增加到 1 850 mg/L,Cl⁻ 离子和 SO₄²⁻ 分别增加了 2 456 mg/L

和 398.1 mg/L。且 Na⁺、Cl⁻ 离子含量以相同的速度增加,表明盐岩的溶解作用较强(图 2)。

饱和度指数计算结果(表 2)显示,方解石、白云石在起始水和终点水饱和指数均大于零,有沉淀趋势,石膏、萤石、盐岩、钠长石、天青石在起始水和终点水处饱和指数均小于零,且饱和指数整体增大,显示了路径上明显的矿物溶滤作用(李健等,2007),故在模型模拟过程中应设为溶解状态。

表 1 咸阳地区各水流模拟路径水化学点分析资料(mg/L)
Tab. 1 The hydrochemical analyse date of simulation routes in Xianyang area(mg/L)

取样地点	T(℃)	pH	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	SiO ₂	F ⁻	Sr
R5	53	7.4	7.4	106.5	57.7	25.3	0.02	114.1	39.9	342	1.1	0.89	0.95
SP2	94	8	85	1850	82.2	16.6	0.001	2570	438	354	54	2.04	14.5
△R5-SP2	41	0.6	77.6	17435	24.5	-8.7	-0.02	2456	398	12	52.9	1.15	13.55

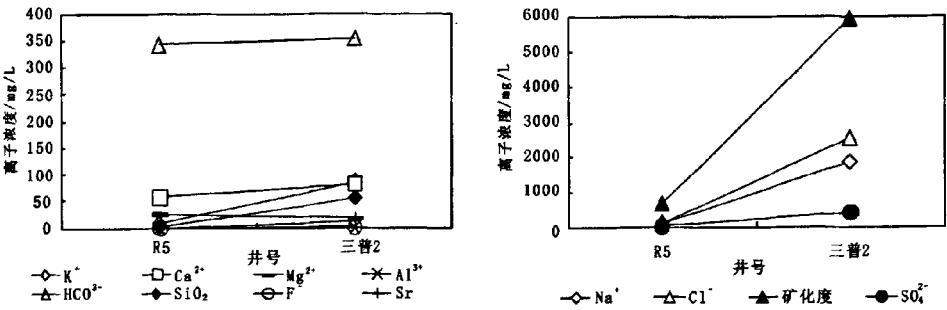


图 2 模拟路径 R5-SP2 上从起点到终点离子浓度变化
Fig. 2 The concentration variation from beginning to destination in simulation route R5-SP2

4.1.2 矿物相的确定

沿水流路径发生的水文地球化学反应的确定主要取决于“可能矿物相”的确定,其主要依据是含水层中的矿物测定结果、地下水的化学成分及地下水的赋存条件等。含水层所含的主要矿物成分应优先考虑,且所选取的“可能矿物相”所含的主要化学元素与地下水中监测出的成分应该保持一致。

根据含水层地层岩性分析,砂岩地区主要矿物以长石和石英为主,应优先考虑。结合热储温度计算中的反应性矿物确定石英、高岭石、白云母为主要地层矿物。模拟路径终点水样各离子含量均有增加,引起钠离子含量变化的因素主要是盐岩和钠长石的溶解(沉淀);钾离子含量的变化主要是含钾矿物如云母的溶解沉淀引起;方解石、石膏、白云石、萤石共同导致了水溶液中钙离子的含量变化;

水中镁离子含量的变化由白云石的溶解沉淀引起;氟离子含量变化可由萤石溶解沉淀引起;硫酸根离子含量的变化可由石膏、天青石的溶解沉淀引起;白云石、方解石、和 CO₂ (g) 的溶解沉淀导致水溶液中含碳组分含量的变化;石英的溶解沉淀引起水溶液中含硅组分的含量变化;氯离子含量的变化主要是由于盐岩的溶解沉淀引起;含铝硅酸盐矿物的溶解沉淀导致铝离子含量的变化;Sr 含量变化起因于天青石的溶解沉淀作用。本区属超深层地下热水,热储环境封闭,CO₂ 的溶解逸散在反应路径上常有发生。最终选取的可能相矿物及其溶解反应方程式见表 3。

4.1.3 模拟结果及分析

沿水流路径 R5 到 SP2 井,热储条件愈来愈封闭,热储温度、压力愈来愈高,经历了水化学类

表 2 模拟路径 R5-SP2 矿物溶解沉淀量计算结果

Tab. 2 Dissolved minerals precipitation calculation results of simulation route R5-SP2

井 号	SI										
	SI石膏	SI玉髓	SI萤石	SI方解石	SI盐岩	SI白云石	SI高岭石	SI钠长石	SI云母	SI天青石	SI _{CO₂}
R5	-2.15	-1.14	-1.56	0.53	-6.57	1.23	-4.41	-7.72	-4.13	-2.18	-1.69
SP2	-1.37	0.08	-1.31	1.34	-4.19	2.18	-5.87	-3.55	-4.40	-0.25	-2.09
模拟路径	溶解沉淀量 /mmol										
R5-SP2	△石膏	△玉髓	△萤石	△方解石	△盐岩	△白云石	△高岭石	△钠长石	△云母	△天青石	△CO ₂
	4.038	-12.51	0.030 8	-3.086	70.07	-0.315	-6.362	6.698	2.009	0.156 4	3.613

注：表中正值表示该矿物相发生溶解作用，进入地下水中；- 表示可能矿物相从地下水中沉淀，离开地下水。

表 3 可能矿物相溶解反应式

Tab. 3 The possible mineral dissolution equations

可能矿物相及其溶解反应方程式	
石 膏	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$
石英（玉髓）	$\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{SiO}_4$
萤 石	$\text{CaF}_2 = \text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^-$
方解石	$\text{CaCO}_3 = \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$
岩 盐	$\text{NaCl} = \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$
白云石	$\text{Ca Mg} (\text{CO}_3)_2 = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$
高岭石	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}^{3+} + 2\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$
钠长石	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + 8\text{H}_2\text{O} = \text{Na}^+ + \text{Al} (\text{OH})_4^- + 3\text{H}_4\text{SiO}_4$
云 母	$\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10} (\text{OH})_2 + 10\text{H}^+ = \text{K}^+ + 3\text{Mg}^{2+} + \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_4\text{SiO}_4$
CO ₂ (g)	$\text{CO}_2 (\text{g}) = \text{CO}_2$
天青石	$\text{SrSO}_4 = \text{Sr}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$

型由 Na-HCO₃-Cl 演变为 Na-Cl 的变化过程，且沿水流路径总溶解固体（TDS）增加显著。水流路径主要发生玉髓、方解石、白云石、高岭石的沉淀作用，沉淀量分别为 12.51、3.086、0.315、6.362 mmol；盐岩、石膏、天青石、钠长石、云母和萤石发生溶解，溶解量分别为 70.07、4.038、0.156 5、6.698、2.009、0.030 8 mmol，其中以盐岩的溶解作用最强。盐岩的大量溶解使水中 Na⁺ 和 Cl⁻ 含量显著增加（浓度分别增加了 1 743.5、2 356 mg/L），成为主导离子。钠长石的溶解对 Na⁺ 的增加也有贡献，故 Na⁺ 的增速较 Cl⁻ 快些。虽然有大量的石膏溶解，但方解石、白云石在地下水中处于过饱和状态，发生沉淀，故使 Ca²⁺ 含量变化不大，Mg²⁺ 含量减小；SO₄²⁻ 含量显著增加，由原来的 39.9 mg/L 增加到 438 mg/L，是由于石膏和天青石的溶解作用。天青石的溶解作用同时使 0.156 mmolSr²⁺ 进入水中，Sr²⁺ 含量由 0.95 mg/L 增加到 14.5 mg/L；水中 F⁻ 离子的来源主要为萤石的溶解作用；CO₂ 的溶解作用使水中 HCO₃⁻

离子含量增加，而方解石和白云石的沉淀作用会带走水中的 HCO₃⁻，故从起始水到终点水，HCO₃⁻ 含量变化不大；硅酸盐矿物既有溶解也有沉淀，玉髓大量沉淀虽然带走了部分硅，但由于钠长石和云母的溶解作用释放了更多的硅进入水中，使水中硅的含量增加。

4.2 反应路径 R6-SP2

4.2.1 反应路径上地下水水化学演化特征

水样从 R6 到三普 2 号井，矿化度显著升高，由 1 187.5 mg/L 增加到 5 941 mg/L，水化学类型由 Na-Ca-HCO₃-Cl 型演变为 Na-Cl 型，显示了显著的从补给区到排泄区的演化特征。

由表 4，从起始水到终点水，Mg²⁺、Ca²⁺ 浓度降低。浓度分别由 24.1、84.6 mg/L 降低为 16.6、82.2 mg/L，其他离子含量均有增加。其中以 Na⁺ 离子、Cl⁻ 离子和 SO₄²⁻ 增速最快，Na⁺ 离子由原来的 271 mg/L 增加到 1 850 mg/L，Cl⁻ 离子和 SO₄²⁻ 分别增加了 2 170.6 mg/L 和 375.6 mg/L（图 3）。且 Na⁺、Cl⁻ 离子含量以相同的速

表 4 咸阳地区各水流模拟路径水化学点分析资料 (mg/L)

Tab. 4 The hydrochemical analysis date of simulation routes in Xianyang area (mg/L)

取样地点	T/℃	pH	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ²⁻	SiO ₂	F ⁻	Sr
R6	48	7.3	24.4	271	84.6	24.1	0.0001	399.5	62.4	299	1.4	1.99	3.15
三普 2 号	94	8	85	1850	82.2	16.6	0.001	2570.1	438	353.9	54	2.04	14.5
△R6-SP2	46	0.7	60.6	1579	-2.4	-7.5	0.0009	2170.6	375.6	54.9	52.6	0.05	11.3

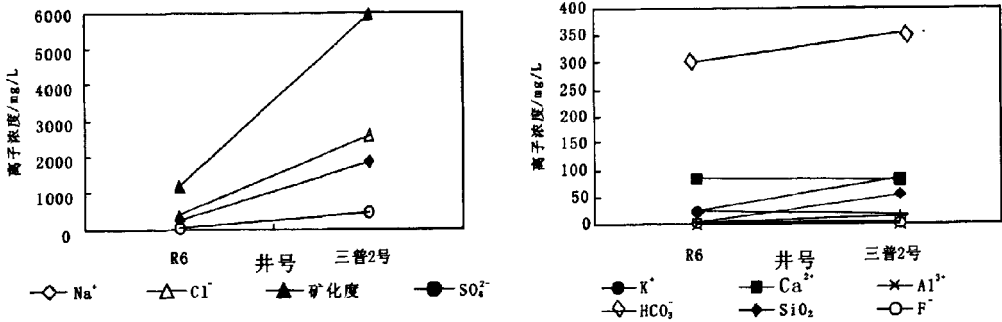


图 3 模拟路径 R6-SP2 上从起点到终点离子浓度变化

Fig. 3 The concentration variation from beginning to destination in simulation route R6-SP2

度增加，表明盐岩的溶解作用较强，并且伴随有一定的方解石和白云石的部分沉淀。

4.2.2 矿物相的确定

矿物相的确定同上，结果和路径与 R5-SP2 的

相同。

4.2.3 模拟结果及分析

沿水流路径 R6 到三普 2 号井（表 5），热储条件愈来愈封闭，热储温度、压力愈来愈高，经历了

表 5 模拟路径 R6-SP2 矿物溶解沉淀量计算结果

Tab. 5 Dissolved minerals precipitation calculation results of simulation route R6-SP2

井 号	SI										
	SI石膏	SI玉髓	SI重石	SI方解石	SI盐岩	SI白云石	SI高岭石	SI钠长石	SI云母	SI天青石	SI CO ₂
R6	-7.27	-3.97	-9.26	-5.27	-11.51	-10.58	-17.41	-22.63	-26.19	-6.92	-4.67
三普 2 号井	-1.37	0.08	-1.31	1.34	-4.19	2.18	-5.87	-3.55	-4.40	-0.25	-2.09
模拟路径	溶解沉淀量/mmol										
R5-SP2	△石膏	△玉髓	△重石	△方解石	△盐岩	△白云石	△高岭石	△钠长石	△云母	△天青石	△CO ₂
	4.442	-15.32	0.05425	-3.115	73.28	-0.6893	-7.353	8.114	2.197	0.1673	7.595

注：表中正值表示该矿物相发生溶解作用，进入地下水中；- 表示可能矿物相从地下水中沉淀，离开地下水。

水化学类型由 Na-Ca-HCO₃-Cl 演变为 Na-Cl 的变化过程，且沿水流路径总溶解固体（TDS）显著增加。水流路径主要发生玉髓、方解石、白云石、高岭石的沉淀作用，沉淀量分别为 15.32、3.115、0.689 3、7.353 mmol；盐岩、石膏、天青石、钠长石、云母和萤石发生溶解，溶解量分别为 73.28、4.442、0.167 3、8.114、2.197、0.054 25 mmol，其中以盐岩的溶解作用最强。盐

岩的大量溶解使水中 Na⁺ 和 Cl⁻ 含量显著增加（浓度分别增加了 1 597、2 170.6 mg/L），成为主导离子。钠长石的溶解对 Na⁺ 的增加也有贡献，故 Na⁺ 的增速较 Cl⁻ 快些。虽然有大量的石膏溶解，但方解石、白云石在地下水中处于过饱和状态，发生沉淀，便使 Ca²⁺ 含量变化不大，Mg²⁺ 含量减小；SO₄²⁻ 含量显著增加，由原来的 62.4 mg/L 增加到 438 mg/L，是由于发生了石膏和天青石的溶解作用。天青石的溶解作用同时使 0.167 3

mmol Sr^{2+} 进入水中, Sr^{2+} 含量由 3.15 mg/L 增加到 14.5 mg/L; 水中 F^{-} 离子的来源主要为萤石的溶解作用; CO_2 的溶解作用使水中 HCO_3^{-} 离子含量增加, 而方解石和白云石的沉淀作用会带走水中的 HCO_3^{-} , 故从起始水到终点水, HCO_3^{-} 含量变化不大; 硅酸盐矿物既有溶解也有沉淀, 玉髓大量沉淀虽然带走了部分硅, 但由于钠长石和云母的溶解作用释放了更多的硅进入水中, 使水中硅的含量增加。

5 结论

(1) 研究区地下热水具有矿化度, 主要离子含量高的特征, 从 R5 沿水流路径到 SP2 水化学类型从由 $\text{Na-HCO}_3\text{-Cl}$ 转化为 Na-Cl 型, 而从 R6 到 SP2 水化学类型由 $\text{Na-Ca-HCO}_3\text{-Cl}$ 转化为 Na-Cl 型, 充分体现了从补给到排泄的演化特征。

(2) 通过模拟计算表明, 研究区从补给到排泄区, 经历了一系列复杂的水-岩反应作用, 包括玉髓、方解石、白云石和高岭石发生了沉淀, 而岩盐、石膏、天青石、钠长石、云母和萤石发生了溶解作用。

(3) 研究区从补给到排泄区, 地下水矿化度显著增加, 石膏、萤石、盐岩、钠长石、天青石在起始水和终点水处饱和指数均小于零, 且饱和指数整体增大, 显示了在反应路径上溶滤作用显著。

参考文献 (References):

- 张宗祜, 沈照理, 薛禹群, 等. 华北平原地下水环境演化 [M]. 北京: 地质出版社, 2000.
- Zhang Zonghu, Shen Zhaoli, Xue Yuqun, et al. Groundwater Environment Evolution In North China Plain [M]. Geological Publishing House, Beijing, 2000.
- 王焰新, 马腾, 罗朝晖, 等. 山西柳林泉域水-岩相互作用地球化学模拟 [J]. 地球科学, 1998, 23 (5): 419-522.
- Wang Yanxin, Ma Teng, Luo Zhaohui, et al. Geochemical Modeling of Water-Rock Interactions in the Liulin Karst System, Shanxi Province [J]. Earth Science, 1998, 23 (5): 419-522.
- 李义连, 王焰新, 周来茹, 等. 地下水矿物饱和度的水文地球化学模拟分析——以娘子关泉域岩溶水为例 [J]. 地质科技情报, 2002, 21 (1): 32-36.
- Li Yilian, Wang Yanxin, Zhou Lairu, et al. Hydrogeochemical Modeling on Saturation of Minerals in Groundwater: A Case Study at Niangziguan, Northern China [J]. Geological Science and Technology Information, 2002, 21 (1) 32-36.
- 姚锦梅, 周训, 周海燕. 天津市宁河北奥陶系灰岩水源地的水文地球化学模拟 [J]. 现代地质, 2006, 20 (3): 494-499.
- Yao Jinmei, Zhou Xun, Zhou Haiyan. Hydrogeochemical Simulation for Ninghebei Ordovician Limestone Well Field in Tianjin [J]. Geoscience, 2006, 20 (3): 494-499.
- 艾瑶, 高明, 藏水汉. 地下水与玄武岩反应趋势分析 [J]. 高校地质学报, 1998, 4 (2): 22-28.
- Ai Yao, Gao Ming, Zang Shuihan. Groundwater and The Basalt Reaction Trend Analysis [J]. Geological Journal of China Universities, 1998, 4 (2): 22-28.
- 马培泽, 马金珠, 赵华. 民勤盆地地下水地球化学演化模拟 [J]. 干旱区地理, 2004, 9 (3): 305-309.
- Ma Peize, Ma Jinzhu, Zhao Hua. Simulation of Geochemical Evolution of Groundwater beneath the Minqin Basin, Gansu Province [J]. Arid Land Geography, 2004, 9 (3): 305-309.
- 姚锦梅, 周训, 李娟, 等. 广东雷州半岛玄武岩地下水水文地球化学特征及演化模拟 [J]. 地质通报, 2007, 26 (3): 327-334.
- Yao Jinmei, Zhou Xun, Li Juan, et al. Hydrogeochemical Characteristics and Evolution Simulation of Groundwater in Basalts on the Leizhou Peninsula, Guangdong, China [J]. Geological Bulletin of China, 2007, 26 (3): 327-334.
- 王东胜, 沈照理, 郭永海. 石家庄平原地下水化学演化的质量平衡模拟 [J]. 地质论评, 1997, 7 (4): 434-440.
- Wang Dongsheng, Shen Zhaoli, Guo Yonghai. Mass Balance Modeling of the Evolution of Groundwater Chemistry in the Shijiazhuang Plain [J]. Geological Review, 1997, 7 (4): 434-440.
- 马致远, 牛光亮, 刘方, 等. 陕西渭北东部岩溶地下水强径流带的环境同位素证据及其可更新性评价 [J]. 地

- 质通报, 2006, 25 (6): 756-761.
- Ma Zhiyuan, Niu Guangliang, Liu Fang, et al. Isotope evidence of strong runoff zones of karst groundwater in eastern Weibei [J]. Geological Bulletin of China, 2006, 25 (6): 756-761.
- 李云峰, 李金荣, 侯光才, 等. 从水文地球化学角度研究鄂尔多斯盆地南区白垩系地下水的排泄途径 [J]. 西北地质, 2004, 37 (3): 91-95.
- Li Yunfeng, Li Jinrong, Hou Guangcai, et al. Study on Cretaceous Groundwater Discharge in the Southern Parts of Ordos Basin as Viewed from Hydrogeochemistry [J]. Northwestern Geology, 2004, 37 (3): 91-95.
- 李健, 王辉, 魏丽琼. 格尔木河流域平原地下水同位素及水化学特征 [J]. 西北地质, 2007, 40 (4): 94-100.
- Li Jian, Wang Hui, Wei Liqiong. Isotopic and Hydrochemical Characteristics of Groundwater in the Golmud River Basin [J]. Northwestern Geology, 2007, 40 (4): 94-100.
- Garrel, Thompson. A chemical model for sea water at 25°C and one atmosphere total pressure [J]. American Journal of Science, 1962, 60: 57-66.

Simulation of Geochemical Evolution of Geothermal Beneath the Xianyang City, Shaanxi Province

ZHOU Xin, MA Zhi-yuan, Li Ting, DOU Hui-ping

(School of Environmental Sci. and Eng., Chang'an University, Xi'an 710054, China)

Abstract: A software for hydrochemical analysis is used to perform the geochemical analysis and flow path simulation of geothermal in Xianyang city. The simulation path directions are respectively west and northwest. The simulation results show that the geothermal water occurred a series of water-rock reaction along the direction of water flow path. The hydrochemistry type of R5-SP2 flow path (western path) changes from Na-HCO₃-Cl to Na-Cl. Meanwhile, R6-SP2 flow path (northwest path) direction hydrochemistry type changes from Na-Ca-HCO₃-Cl to Na-Cl. The quartz, calcite, dolomite and kaolinite have been precipitated when the geothermal water traverse the flow path, but halite, gypsum, lazurite, albite and fluorite dissolved. In the study area, the geothermal water reaction path simulation described the geothermal water evolutionary characteristics from recharge area to discharge area, which revealed that water-rock reaction simulation for the groundwater chemical evolution environment has important significance.

Key words: geochemical modeling; water-rock reaction; geothermal; hydrogeochemistry