

PHREEQC 在汤市地热水化学形成作用模拟中的应用

焦春春¹, 肖江^{1*}, 皮建高², 孙锡良²

(1. 湖南科技大学 资源环境与安全工程学院, 湖南 湘潭 411201; 2. 湖南省地质矿产开发局 402 队, 湖南 长沙 410000)

摘要:通过对湖南汤市地热田浅层地下水、常温地下水以及地热水化学特征分析,运用 Phreeqc 模拟软件对地热系统中水-岩作用过程进行模拟.根据质量平衡模型原理计算出从“初始水质”到“终点水质”2条模拟路线上各矿物的饱和指数及溶解(沉淀)量,推测地热水化学形成过程中组分和质量转移情况,模拟结果表明此过程中钠长石、钾长石、方解石、萤石、黄铁矿、二氧化碳产生溶解,石英、高岭石、白云石产生沉淀;地热水与热储中的矿物通常处于平衡状态,这种平衡信息可由热水的化学成分反映出来.根据地热水的水质分析结果运用组分分布模型原理计算出地热水中各矿物的饱和指数,并把热水中多种矿物的饱和指数作为温度的函数绘图,据此推断出热储的平衡矿物及热储温度,模拟结果表明热储形成温度在 70~125 °C 之间.

关键词:地下水化学;饱和指数;平衡矿物;Phreeqc;汤市

中图分类号:P332.7

文献标志码:A

文章编号:1672-9102(2018)01-0049-05

Application of PHREEQC in Simulation of Groundwater Chemical Formation in Geothermal Field of Tangshi

Jiao Chunchun¹, Xiao Jiang^{1*}, Pi Jianguo², Sun Xiliang²

(1. School of Resource Environment and Safety Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China;

2. 402 Geological Brigade, Hunan Geology and Mineral Exploration Bureau, Changsha 410000, China)

Abstract: Through analyzing the chemical character of the shallow groundwater in the geothermal field, the normal temperature of groundwater and geothermal water, this paper applies the Phreeqc simulation software to simulate water-rock interaction process in the geothermal system. It calculates the mineral saturation indices and dissolved quantity in the two motion path simulations, ranging from the initial water quality to the end, based on the principle of mass balance model. It also predicts the components and mass transformation in geothermal water chemical formation process. The simulation results show that this process of sodium feldspar, potassium feldspar, calcite, fluorite, pyrite, and CO₂ is dissolved, while the chalcedony, kaolinite, and dolomite is in precipitation. The mineral in thermal storage and geothermal water is always in a balanced state, which is reflected by the chemical component of geothermal water. It infers the balance of mineral and the temperature of thermal storage according to the water quality analysis results and the saturation index, based on the principle component distribution model. In the process, function plotting of the mineral saturation index of geothermal also plays an important role. The simulation results show that the formation temperature of heat reservoir is between 70 ~ 125 °C.

Keywords: the groundwater chemical; saturation index; balance of mineral; Phreeqc; Tangshi

收稿日期:2017-02-12

基金项目:湖南省研究生科研创新资助项目(CX2016B569)

*通信作者, E-mail: jxiaohn@163.com

地下热水的化学演化是一个复杂的水岩作用过程,汤市地下热水的化学成分在其径流途径上由浅部至深部有着明显变化,这样的变化是通过哪些化学反应产生的值得研究.这些化学反应在地下水径流过程中是动态变化的,一般的水文地球化学方法很难对这种动态的多组分多反应的化学演化过程进行定量研究^[1].然而,在计算机技术上发展起来的水文地球化学模拟技术成为解决这类问题的有效方法.PHREEQC 是以 C 语言为基础的水文地球化学模拟软件,主要用于解决水、气、岩土相互作用系统中的化学组分的分析、溶质运移和动态化学反应方面的研究^[2].本文利用 PHREEQC 对汤市地热田几组具有代表性的水样数据点进行水文地球化学模拟,重塑了汤市热下热水的化学演化历史,推断出此对流型地热系统中地下热水化学成分的形成机制^[3],为该区地热水的开发利用及保护提供理论依据.

1 地下水化学基本特征

本次研究共采集 13 组水样,根据地下水径流深度的不同分为 2 类,浅部为地表水及浅层地下水水样 5 组 (SY1, SY2, SY3, SY4, SY5), 恒温层地下水水样 3 组 (SY10, SY11, SY12); 深部为深层地下热水水样 5 组 (SY6, SY7, SY8, SY9, SY13), 取样点分布情况见 (图 1). 对每组地下水水样的化学成分特征进行分析, 探讨其变化规律. 地表及浅层地下水 pH 平均值为 6.48, 属弱酸性水, TDS 变化范围为 30.6~36.1 mg/L, 属低矿化度水, 水化学类型为 HCO₃-Ca 型水. 恒温地下水 pH 平均值为 6.63, 属弱酸性水, TDS 变化范围为 75.62~124.22 mg/L, 属低矿化度水, 水化学类型为 HCO₃-Ca 型水. 地下热水 pH 平均值为 6.84, 属弱酸性水, TDS 变化范围为 163.44~200.73 mg/L, 属低矿化度水, 水化学类型为 HCO₃-Na 型水.

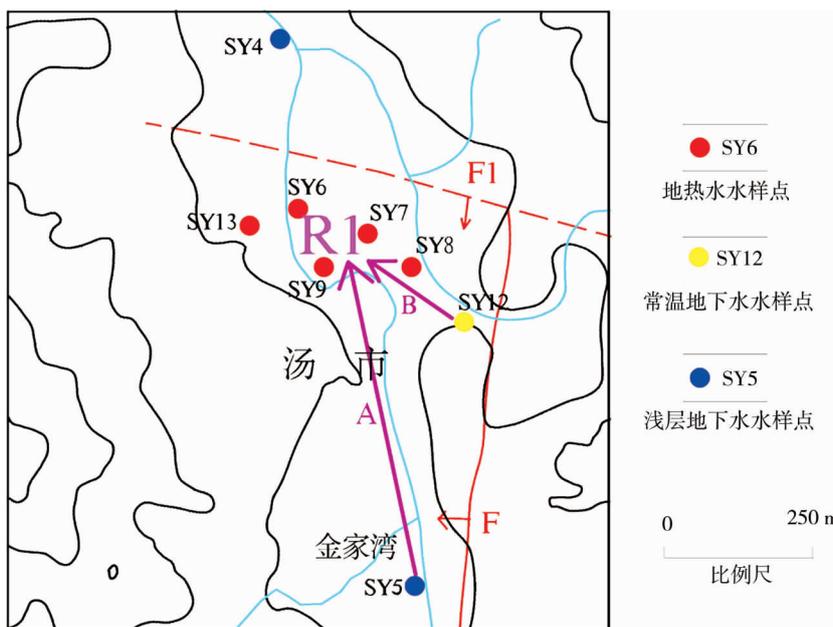


图 1 地下水化学成分形成作用模拟路线

研究区水化学分析诸多常量元素中,某些离子和化合物具有明显的指示性见(表 1),是热水指示性元素,其中以 HCO₃⁻, Na⁺, SO₄²⁻, Ca²⁺, F⁻ 和 SiO₂ 与温度正相关性最好,除 Mg²⁺ 外,浓度总体上随地下水水温的增高而增大(图 2),是热水排泄区含量最大的离子,因此为研究区典型热指示性常量元素^[4].汤市地下水在径流途径上发生了何种化学反应,致使地下水的化学成分产生这样的变化,有待下文进一步的研究.

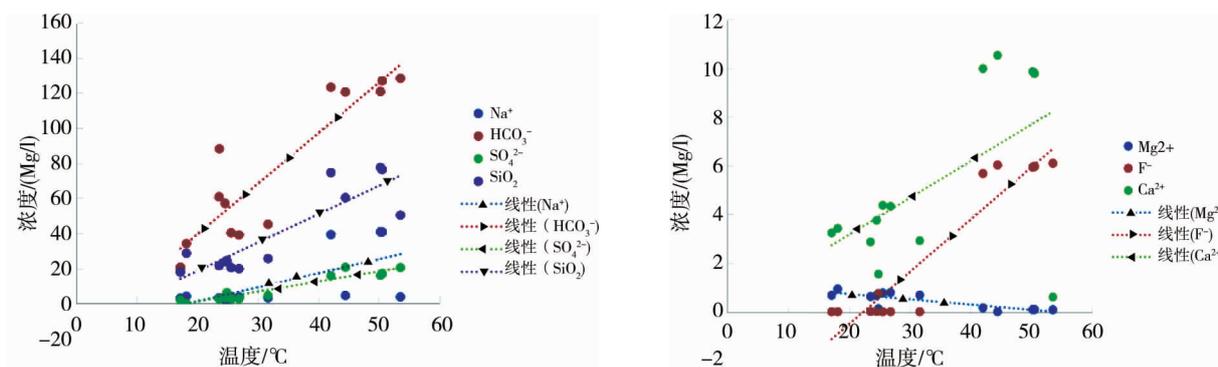


图 2 常量元素浓度与水温关系

表 1 浅层地下水与地热水化学元素含量对比

mg/L

样品编号	对比项目													PH	温度
	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Fe ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	F ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	SiO ₂			
SY-1	3.100	1.381	0.673	0.000	0.000 0	3.231	3.79	2.83	0.000	20.75	1.999 2	17.929 2	6.7	17.2	
SY-2	4.183	1.625	0.931	0.000	0.004 1	3.418	2.74	1.39	0.000	34.17	0.000 0	28.671 4	6.5	18.2	
SY-3	3.200	2.116	0.679	0.024	0.042 0	2.913	2.90	5.75	0.000	45.15	4.595 3	25.628 6	6.2	31.7	
SY-4	3.824	1.607	0.786	0.012	0.119 5	4.323	3.71	1.38	0.000	39.05	2.636 9	19.823 6	6.5	26.9	
SY-5	3.861	1.208	0.770	0.010	0.060 0	4.364	3.52	1.57	0.000	40.27	2.469 1	20.500 7	6.5	25.6	
SY-6	39.250	2.657	0.157	0.010	0.005 0	9.975	3.85	0.00	5.670	123.20	15.823 7	74.592 9	7.0	42.1	
SY-7	40.760	2.321	0.091	0.000	0.000 0	9.770	3.92	0.00	5.958	126.90	16.950 0	76.328 6	7.0	50.6	
SY-8	40.880	2.458	0.092	0.000	0.000 0	9.847	3.88	0.00	5.928	120.80	15.996 5	77.464 0	7.3	50.3	
SY-9	4.600	2.500	0.000	0.010	0.010 0	10.520	4.61	0.05	6.020	120.54	20.670 0	60.321 0	7.2	44.5	
SY-10	3.300	2.000	0.620	0.000	0.040 0	2.860	3.39	1.24	0.010	60.81	2.640 0	21.651 0	6.5	23.6	
SY-11	3.700	2.200	0.660	0.000	0.530 0	3.750	3.78	2.51	0.010	57.02	3.190 0	23.745 0	6.5	24.6	
SY-12	0.400	1.300	0.120	0.000	0.190 0	1.540	19.23	32.95	0.750	95.33	6.300 0	24.516 0	6.9	24.9	
SY-13	3.800	1.000	0.080	0.000	0.000 0	0.600	4.46	0.05	6.090	128.33	20.510 0	50.351 0	7.3	53.6	

2 水岩作用模拟

2.1 主要化学成分形成机制

汤市地热区地层除局部区域第四系覆盖外,主要为彭公庙花岗岩体,主要矿物成分为石英、长石、黑云母等,区内有萤石采矿厂,萤石矿物储藏丰富.地热系统中 Na⁺ 主要来自碱金属硅酸盐的溶解,溶解使得溶液 pH 值升高,因此出现地热水的 pH 值普遍高于地表水及浅层地下水 pH 值的现象,在深部围岩中,斜长石(以钠长石为主)浓度高于钾长石;SiO₂ 主要来自地下水系统围岩中主要矿物成分为含钠、钙、钾、镁、氟的硅铝酸盐的溶解;F⁻ 由含氟矿物(萤石、长石、和云母等)较高的水温条件下水解出,因为研究区内萤石矿物储藏丰富,下文中只考虑萤石矿物的溶解与沉淀,不考虑云母;SO₄²⁻ 和 Fe²⁺ 主要来自含硫矿物黄铁矿在含氧地下水流动和相应温度的作用下形成的 FeSO₄ 的溶解与沉淀.

2.2 地下热水形成过程模拟

由上文水化学分析对比结果可看出地热水中 Na⁺, F⁻, HCO₃⁻, SO₄²⁻, SiO₂ 浓度远高于地表水及浅层地下水,表明研究区内形成地热水的主要水文地球化学过程与降水入渗过程中围岩硅铝酸盐及其他矿物成分(包括碳酸盐、硫酸盐等)的溶解(沉淀)作用有关^[5,6].结合区内地下热水的补径排关系,以及地质特征、水文地质条件、地下热水流动过程中可能发生的化学反应,使用质量平衡模拟确定地下热水流动过程中的矿物溶解(沉淀)量.

根据地下热水的补给深度的差异,对汤市地下热水化学成分形成作用的模拟,分浅层地下水补给地热水和恒温地下水补给地热水 2 种情况分别进行.在研究区选取浅层地下水水样 SY-5 和恒温地下水水样 SY-12 作为“初始水质”,取样点均位于控热构造 F 深大断裂上盘,F1 断裂与 F 断裂交汇处的地热水水样点分布较为集中,水样分析各项目值较为接近,取其水样化学成分的平均值作为“终点水质”,记做水样 R1,模拟路径见(图 1).用计算机编程计算 3 组水样的矿物饱和指数以及从“初始水质”变化至“终点水质”过程中各矿物溶解(沉淀)的量^[7,8].

将“初始水质”与“终点水质”的数据输入 PHREEQC 程序中进行计算,得到计算结果如表 2 所示.计算出水样 SY-5, SY-12, R1 的矿物饱和指数,以及从“初始水质”变化到“终点水质”过程中各矿物溶解(沉淀)的量.

模拟路线 A 上石英处于过饱和状态,萤石、二氧化碳、白云石、黄铁矿均处于未饱和状态.在模拟路线 A 上,钠长石、钾长石、萤石、黄铁矿、二氧化碳、白云石、石英、方解石发生了溶解,高岭石产生沉淀.其中溶解作用以钠长石、钾长石、石英、黄铁矿的溶解量相对较大,溶解量分别为 39.82, 26.35, 19.64, 13.67 mmol/L;而高岭石沉淀量为 25.77 mmol/L.

表 2 地下水热水化学反应模拟路线结果

水样	SI _{钾长石}	SI _{钠长石}	SI _{白云石}	SI _{方解石}	SI _{黄铁矿}	SI _{萤石}	SI _{石英}	SI _{CO₂(g)}	
模拟路线 A	SY-5	-3.608 2	-2.264 0	-0.674 0	-0.880 9	-0.170 0	-0.583 6	0.620 3	-2.458 0
	R1	-2.778 1	-1.601 6	-0.453 0	-0.827 6	-0.587 2	-0.331 6	-0.459 7	-3.661 0
	矿物溶解(沉淀)/(mmol/L)								
钾长石	钠长石	高岭石	白云石	二氧化碳	萤石	石英	方解石	黄铁矿	
26.35	39.82	-25.77	1.37	3.56	10.23	19.64	15.98	13.67	
模拟路线 B	SY-12	-3.892 8	-2.488 9	0.674 0	-0.894 9	-0.563 6	-0.661 5	0.677 4	-1.691 0
	R1	-2.778 1	-1.601 6	0.450 0	-0.827 6	-0.587 2	-0.331 6	0.459 7	-3.661 0
	矿物溶解(沉淀)/(mmol/L)								
钾长石	钠长石	高岭石	白云石	二氧化碳	萤石	石英	方解石	黄铁矿	
23.58	29.76	-26.37	-2.32	3.89	9.23	18.72	12.54	12.15	

模拟路线 B 上石英处于过饱和状态,萤石、钾长石、钠长石、二氧化碳、黄铁矿均处于未饱和状态.在模拟路线 B 上,钠长石、钾长石、萤石、石英、方解石、白云石、黄铁矿、二氧化碳发生了溶解,高岭石产生沉淀.其中溶解作用以钠长石、钾长石、石英、方解石的溶解量相对较大,溶解量分别达到 29.76, 23.58, 18.72, 12.54 mmol/L;而沉淀高岭石的沉淀量为 26.37 mmol/L.

2 条模拟路线计算结果表明,浅层地下水经过深循环加热生成地热水过程中,主要发生了钠长石、钾长石、方解石、萤石、石英、白云石、黄铁矿、二氧化碳的溶解,和高岭石的沉淀.

2.3 地下水热水形成温度模拟

在地热系统中,热水的运移速度相当缓慢,地热水在热储中长时间滞留,使得地下水中的矿物与热储中的矿物通常处于平衡的状态,这种平衡的状态可从热水的化学成分中反映出来.本文根据地热水的水质分析资料运用组分分布模型原理计算矿物在不同温度下的饱和指数,并分析热水中多种矿物的饱和指数与温度的关系.地热水中若有一组矿物在某一温度范围内同时接近平衡,据此便可判断热水在热储中与这组矿物达到了平衡状态,平衡时的温度即可看作为深部热储的温度.因此根据地下水热水的水质分析结果可确定热储中的平衡矿物及热储的形成温度.

根据地下水热水水质分析资料,利用 5 组热水水样水化学成分的平均值,即水样 R1,运用 PHREEQC 水文地球化学模拟软件编程,从 20~200 °C 每隔 5 °C 对热水溶液相对多种矿物的饱和指数进行计算,分析研究区地下水平衡矿物及平衡温度范围.地下热水平衡矿物多以钠长石、石英、黄铁矿、钾长石、萤石、方解石等矿物为主,在

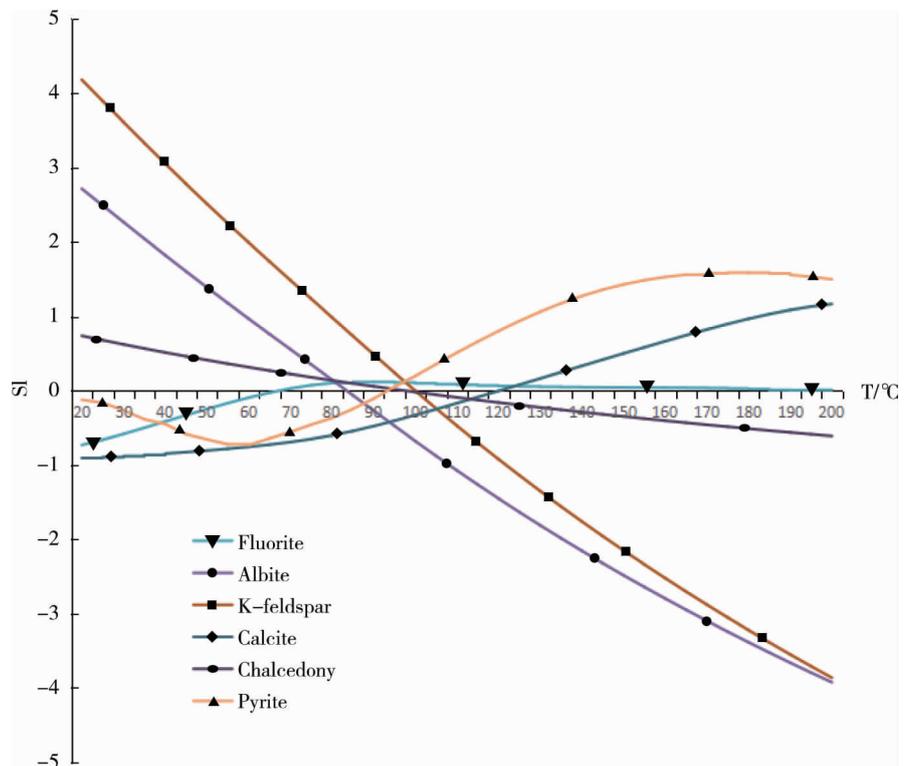


图 3 地热水矿物饱和指数随温度的变化关系

70~125 °C达到饱和(图3),所以热储温度在70~125 °C之间^[11,12]。

3 结论

1)地下水径流过程中主要发生了钠长石、钾长石、石英、方解石、萤石、白云石、黄铁矿、二氧化碳的溶解作用,以及高岭石的沉淀作用。

2)高岭石的沉淀主要是由钾长石和钠长石经过风化作用后溶解而引起的。而其余矿物的溶解作用,则主要与不同深度地下水所处的物化环境有关。

3)地热水中矿物除高岭石和白云石外,钠长石、石英、黄铁矿、钾长石、萤石、方解石等矿物均能在70~125 °C之间达到饱和,由此推断热储形成温度在70~125 °C之间。

4)运用PHREEQC模拟可以为今后地热田地热资源评价工作中出现的一些技术难题提供解决的依据和办法,能更好地为地热资源开发利用与地热环境保护工作服务。

参考文献:

- [1] 谭家华.小三江地热田地温场特征及成因分析[J].地下水,2010,32(2):16-17.
- [2] 徐衍兰,高宗军,李佳佳.PHREEQC在济南泉水来源判别中的应用效果[J].地下水,2015,37(1):4-5.
- [3] 张保健,沈照理,乔增宝.聊城市东部岩溶地热田地下水水化学特征及成因分析[J].中国岩溶,2009,28(3):263-268.
- [4] 吴述来,何力.地球化学方法在麻林桥低温热水勘查中的应用[J].物探与化探,2007,31(3):216-217.
- [5] 钱会,马致远.水文-球化学[M].北京:地质出版社,2005:191-204.
- [6] 刘红战,张小凌,姚明波.云南石林地热地质特征及成因分析[J].东华理工大学学报(自然科学版),2014,37(1):69-74.
- [7] 马尧.地球化学模式PHREEQC在地侵工艺中的应用[J].铀矿冶,2007,26(2):67-71.
- [8] 焦春春,肖江,皮建高,等.麻林桥地热地质特征及成因分析[J].矿业工程研究,2016(4):41-46.
- [9] Berner R A. A new geochemical classification of sedimentary environments[J].J Sed Petrol,1981,51:359-365.
- [10] 蔺文静,刘志明,王婉丽.中国地热资源及其潜力评估[J].中国地质,2013;40(1):312-320.
- [11] 徐世光,郭远生.地热学基础[M].北京:科学出版社,2009:19-21.
- [12] Ingvar B F. Geothermal energy for the benefit of the people. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2010, 5(3): 299-312.