松辽盆地西北部中低温地热水水化学特征及 成因机制

原若溪 1,2, 张 薇 1,2, 甘浩男 1,2, 刘 峰 1,2, 魏帅超 1,2, 刘玲霞 1,2

- (1. 中国地质科学院水文地质环境地质研究所;
- 2. 自然资源部地热与干热岩勘查开发技术创新中心

摘 要:地热资源作为一种可再生能源,是实现碳中和目标不可或缺的能源之一。沉积盆地型地热资源具有较高的开发利用潜力,应用前景广泛,是国内外研究地热资源及储热模式的热点地区。本文以松辽盆地西北部的地热系统为研究对象,基于地热流体和浅层地下冷水的水化学及同位素特征,分析地热流水的补给来源和年龄,估算补给高程和深部热储温度,揭示地热系统的深部热源及成因机制。结果表明:地热水化学类型主要为 Cl·HCO₃-Na⁺、HCO₃·Cl-Na⁺和 Cl-Na⁺型水,沿着盆地边缘到盆地中心,由背斜向两侧凹陷,矿化度逐渐增加。同位素分析结果表明:研究区地热水补给来源为古大气降水,补给区海拔 200-700 m 的西北部山区,修正后的 ¹⁴C 年龄显示地热水以非常缓慢的速度(千年规模)流动,且循环率低,从而有足够的时间让水在系统中被加热,选用石英温标估算热储温度为 45.19~83℃。地热水具有层控热储侧向径流补给-大地热流供热的成因模式。莫霍面隆起、上地幔上隆及壳内高导层的存在是盆地地温梯度及大地热流值高的深部原因。本研究将为松辽盆地西北部地热资源的合理开发利用提供科学依据。

关键词: 松辽盆地;水文地球化学;热储温度;同位素

1 引 言

地热资源是可再生能源家族的重要成员,具 有丰富的资源潜力、利用系数高、生命周期二氧化 碳排放低等特点,是实现碳中和目标不可或缺的 能源之一,对地热资源进行科学合理的开发利用 将具有十分可观的经济效益和环境效益(Kong et al.2014; Wang et al.2015; Liu et al.2020; Qiu et al.2018). 中国地热资源分布广泛,尤其是中低温 热液资源(Wang et al.2017). 松辽盆地是我国油气 最富集的地区之一,也是我国规模最大、热流最高 的陆相沉积盆地,它形成演化的大地构造背景和 特殊热构造特征决定该地区赋存极具开发远景的 地热资源(Zhu 2011; Su 2021)。据统计松辽盆地 中低温地热资源量折合标准煤 422 亿吨,每年可 开采量折合标准煤 0.69 亿吨 1.24×10¹⁸ 千焦 (Wang et al. 2017; Zhang et al. 2019; Zhu. 2011). 然而,不受控制地开采地热水可能导致地下水位 和储层温度的持续下降(Duan et al. 2011). 地热资 源的可持续利用是科学界面临的新挑战(Hähnlein et al. 2013).

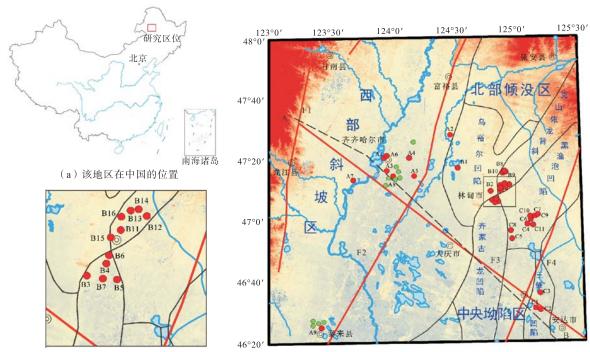
任何地热系统中的储层温度和地下水的循环 过程都需要表征。对地热系统进行系统的水化学 和同位素研究是有效勘探的重要工具。稳定的 δ^{18} O 和 δ^{2} H 同位素结合水化学已被广泛应用于地 下水溯源和描绘地下水系统中发生的水-岩-气相 互作用过程(Belhai M et al.2022; Saibi.2021; Xu et al.2021; Ndikubwimana et al.2020; Guo et al.2010; Xu et al.2017). 地下水年龄可用于评价地下水的 循环率和可再生性(Huang et al. 2017),溶解无机 碳(DIC)中的 ¹⁴C 和 ¹³C 已被水文地质学家常用来 确定年龄(Lu et al. 2018; Arnórsson et al. 2019; Huang et al.2017). 虽然包括石英(Fournier 1977)、玉髓 (Fournier, 1977) 和阳离子地温计 (Fournier 1979; Fournier 和 Truesdel 1973; Giggenbach 1988) 在内的经验化学地温计仍然用 于预测储层温度,但现在已经很普遍了使用基于

化学热力学建模方法的理论化学地温计,这是由Reed 和 Spycher (1984)以及 Pang 和 Reed (1998)提出并改进的。前人的研究主要集中在揭示松辽盆地地质背景、构造框架及深部干热岩方面,针对裂陷盆地地热系统成因机制,热水来源和断裂控水控热等成因要素方面研究尚不系统,缺少典型的成因模式案例(Dong et al. 2021; Jiang et al. 2016; Zhang et al. 2015)。

因此,本文在系统研究区域地热地质条件的 基础上,采集了部分地热井和浅层地下冷水样品, 综合运用水化学和同位素方法,分析了不同构造 分区和地下冷水的水化学特征、氢氧同位素特征 和地下水年龄,探讨地热水的补给来源和水岩作用,评估了深部地热流体的热储温度,揭示裂陷盆地地热系统成因模式,为地热资源合理开发利用提供依据。对促进北方地区冬季清洁供暖,具有十分重要的现实意义。

2 研究区概况

研究区位于松辽盆地西北部。区域构造单元划分为中央凹陷、北俯冲和西斜坡三部分(Wang et al. 2017). 其中中央凹陷区包括二级构造单元黑鱼泡凹陷、齐家—古龙凹陷和三肇凹陷;北部倾没区包括克山依龙背斜带和乌裕尔凹陷(图 1)。



(b) 地质图和采样点(不同地层用不同颜色和相应符号表示)

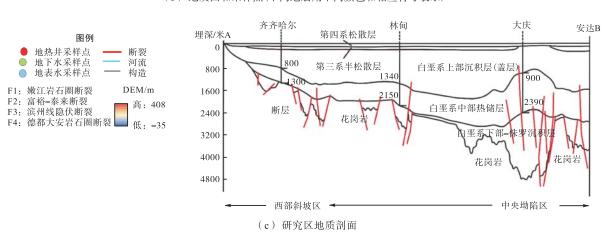


图 1 松辽盆地西北部研究区

西部斜坡区位于盆地西部,是在盆地发展过 程中长期处于区域性大单斜状态的区域。基岩埋 深较浅约 700~2500m,基底岩性主要为海西期花 岗岩,局部地区分布上古生界和前古生界变质岩, 构造比较平缓,断层不发育,在局部有侏罗系地堑 式填充沉积,白垩系自东向西逐层超覆,总厚度 1000~1500m;北部倾没区位于盆地北部,介于斜 坡与隆起之间的构造单元,其内分布的二级构造 隆凹相间。其形态为南北向近方形,与隆起区相 似,基底埋深为 100~3500m, 沉积层构造呈北北 东 - 北东向, 且向西南方向延伸, 倾没于中央坳陷 区。中央坳陷区位于盆地的中部,在盆地演化过程 中长期处于沉降中心,沉积层从侏罗系到第三系 都很发育,厚度可达 7000~10000m。 拗陷层(白垩 系登娄库组及其以上地层)沉积厚度可达 3000m, 研究区主要断裂包括:嫩江岩石圈断裂、富裕-泰 来断裂、滨州线隐伏断裂和德都大安岩石圈断裂, 这些断裂作为导热导水通道对研究区地热系统的 形成起到重要作用。

在该盆地中,晚中新生代陆相地层由火山岩、火山碎屑岩和沉积岩组成,在整个盆地内分布不均。基底主要由中侏罗统花岗岩和古生代地层组成。盆地上侏罗统和白垩统地层由下至上为火石岭(J3h)、沙河子(K1s)、营城(K1y)、登娄库(K1d)、泉头(K2q)、青山口(K2qn)、姚家组(K2y)、嫩江组(K2n)、四方台组(K2s)和明水组(K2m)(Zhang et al. 2015)。

研究区地热水主要富集在白垩系嫩江组局部层段、姚家组、青山口组及泉头组地层中,盖层由第四系、第三系和白垩系的明水组、四方台组、嫩江组等组成;热传导层为白垩系泉头组下部地层登娄库组、侏罗系、石炭-二叠系及侵入地层的花岗岩等。热水温度,根据地热资源温度分级标准,属于中低温地热资源,热储类型为沉积盆地型(传导型),热储具有呈层状,分布面积广,岩性、厚度较为稳定并具有一定的规律变化,构造条件比较简单的特点。

3 材料与方法

3.1 样品采集

本次共采集研究区样品 50 件,其中地热水样品 36 件,全部为钻孔取样(西部斜坡区 9 件,乌裕

尔凹陷 2 件, 齐家古龙凹陷 5 件, 克山依龙背斜 9 件, 三肇凹陷 3 件, 黑鱼泡凹陷 8 件), 浅层地下水 12 件, 地表水 1 件, 雨水 1 件, 采样位置见图 1, 对样品进行了分析结果见表 1。样品均在现场过滤 0.22μm 滤膜, 并收集于 250mL 耐高温聚四氟乙烯瓶, 采样前聚四氟乙烯瓶用待取水样润洗三次。各个采样点采集水样 3 瓶, 其中一瓶加入优级纯硝酸酸化至 pH 低于 1 用于阳离子分析, 一瓶未经处理用于阴离子及 δD 和 ¹⁸O 同位素分析, 一瓶备用, 采集后的样品运回实验室保存于 4℃冷藏箱。

3.2 采样和分析方法

用便携式多参数(HQ40D, HACH, Loveland, CO, USA)原位测量包括温度、pH 和总溶解固体 (TDS)在内的水参数,使用前使用标准溶液进行校准。

所有样品在采集后立即密封并保存在低温保 温箱中。对于二氧化硅分析,地热水样品用去离子 水稀释到初始浓度的 10%。所有水样均在国土资 源部地下水科学与工程重点实验室进行分析。用 ICAP6300 电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICAP6300, Thermo Fisher Science, Waltham, MA, 美国)和电感耦合等离子体质谱(7500C, Agilent, CA, USA) 分别测定主要阳离子和微量元 素的浓度。阴离子用离子色谱仪(DX120, Thermo Fisher Science, MA, USA)测定, HCO; -用碱度滴 定测定。样品的地球化学评估是按照标准技术和 使用离子平衡误差小于±5%的高质量化学数据进 行的。 氢和氧同位素测试使用 MAT 253 型稳定同 位素比质谱仪。对‰18O 和‰2H 的分析精度分别 为±0.1δ 和±1δ。美国贝塔分析公司使用加速器质 谱仪对地下水样品中的Δ13C 和 14C 进行了测 量。对 13C 的分析精度为±0.1PMC,对 14C 的分 析精度为±0.1PMC。‰13C 的分析精度为 ±0.1PMC, δ13C 的分析精度为±0.1PMC。 δ13CTDIC 的同位素值以 δ‰和国际标准 PdB 表 示,准确度为±0.1‰。

3.3 地热温度计

地热温度计可用于估计地热田储层的温度。 对于中低温热液系统,二氧化硅和阳离子地质温 度计可以提供一系列温度估计,这可能给予深入 了解深部母地质流体在循环过程中的地热演化。 基于二氧化硅和阳离子浓度的经验公式列于表 1 中。为了有效地估计储层温度,这些经典的地质温 度计与多组分矿物平衡法相结合,该方法使用 PHREEQCI 地球化学代码和 LNLL 热力学数据库 进行。有必要从含水层的矿物学中推断出可能存 在于储层中的矿物,并因此在建模时考虑到它们。

Tab.1 Geothermometry equations (in ℃) for the cation and silica geothermometers used in this study

	0			
Geothermometer	Calculation formula	Reference		
Quartz no loss	T = [1309/(5.19-	Fournier, 1977		
of steam	Log SiO ₂)]-273			
Quartz maximum	T = [1522/(5.75 -	Fournier, 1977		
steam loss	Log SiO ₂)]-273	routilier, 1977		
Chalcedony	T = [1032/(4.69 -	Fournier, 1977		
Charcedony	Log SiO ₂)]-273	routillet, 19//		
	$T = 1647/\{log(Na/K) +$			
	b[log(Ca1/2/Na)+	Fournier and		
Na–K–Ca	2.06]+2.47}-273	Truesdell, 1973		
	$b = 4/3$, if $T < 100^{\circ}C$;	Trucsucii, 1973		
	b = 1/3, if $T > 100$ °C			
Na-K	T = 1217/[(log(Na/K) +	Fournier 1070		
Na-K	1.483] -273	Fournier, 1979		
V Ma	T = 4410/[(log(K/Mg1/2) +	Ciggonbook 1000		
K-Mg	14] -273	Giggenbach, 1988		

4 结果

4.1 水化学特征和聚类分析

4.1.1 聚类特征

CA是探索地球化学模式和解释水化学特征的便捷有效手段(Wang et al. 2017)。聚类分析被用作方差分析方法(分层聚类)来测量变量聚类之间的距离,试图最小化每个步骤中可能形成的任何两个聚类的平方和(平方欧几里得距离)(Gan et al. 2019)。具有相似性质的水化学数据聚集在一个组中。在本研究中,考虑了主要元素,包括K、Na、Ca、Mg、Cl、SO4和 HCO3,同时使用平均连锁分层方法评估地热泉样品的特性,该方法旨在优化最小方差组内(图2)。为了避免因变量的不同数量级引起的错误分类,对每个变量的方差进行了标准化。

Q-聚类分析结果表明,属于四个聚类的水样 具有显着不同的特征,因此代表了不同的水类别。 4.1.2 水化学特征

水样的不同成分在物理化学特征上表现出明

显的异质性。 出水温度从 20.1℃到 62.5℃不等, 见表 2。

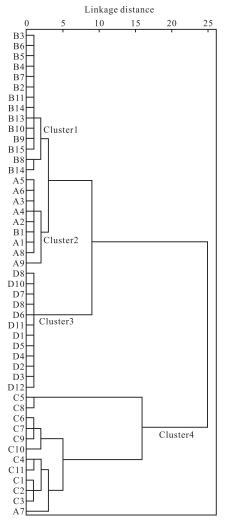


Fig.2 Dendrogram from the Q-cluster analysis of all water samples

总溶解固体(TDS)浓度是指计算得出的主要离子和次要离子浓度之和(mg/L)。地热水样本的平均 TDS 为 4240.73mg/L,最大 TDS 为 9413mg/L,出现在黑鱼堡洼地的水样中。浅层冷地下水样本的平均 TDS 为 204.18毫克/升。分析表明,地热水中的阳离子和阴离子主要是 Na⁺(最大值:46.48mg/L)、CI⁻(最大值:5190.32mg/L)和HCO⁻₃(最大值:1560.77mg/L),而浅层冷地下水中的阳离子和阴离子主要是 Ca²⁺(最大值:3692.5mg/L)和HCO⁻₃(最大值:292.9mg/L)。地热水样本的 pH值为 6.71~8.36(平均:7.93),表明水呈碱性。地下水样本的 pH值为 7.07~7.75(平均:7.3),表明

为中性水。

将研究区不同类型地下水及地表水投影至 Piper 三线图上(图 3),用来分析水化学分布的差 异性。根据水样在三线图上的不同位置,将研究 区水样分成四组,A 组:为盆地边缘的西部斜坡区 地下热水;B 组:为齐家古龙凹陷,乌裕尔凹陷和克山依龙背斜地下热水;C 组:靠近盆地中部的黑 鱼泡凹陷和三肇凹陷地下热水;D 组:包括浅层地下冷水及地表水样,可以看出地下水水化学类型表现出明显的地域特征。

A 组:主要为西部斜坡区地热水样,该组水样位于松辽盆地地热田边缘,水化学类型以Cl·HCO₃-Na型为主,TDS含量为2163~3671mg/L,pH值范围为6.71~8.19,阳离子以Na⁺为主,含量约为857.3~1362mg/L,阴离子以Cl⁻为主其次为HCO $_3$,含量约为754.8~2101mg/L和277.6~1507mg/L。

B 组:主要为齐家古龙凹陷、乌裕尔凹陷和克山依龙背斜地热水样,水化学类型 HCO_3 -Na 型和 HCO_3 -Cl-Na 型, TDS 含量为 $1767 \sim 5956.21$ mg/L,相差较大,pH 值介于 $7.45 \sim 8.36$,阳离子以 Na^+ 为主,含量约为 $675.17 \sim 1150mg/L$,阴离子以

HCO₃ 为主其次为 Cl⁻,含量约为 946.82~1446.1mg/L 和 268.17~1343.68mg/L。

C组:主要为黑鱼泡凹陷和三肇凹陷的地热水样,水化学类型以Cl-Na型为主,TDS含量为5400~9413mg/L,远高于其他地区,属咸水,pH值介于6.71~8.19,阳离子以Na⁺为主,含量约为1860~3692.5mg/L,阴离子以Cl⁻为主,含量约为2149.8~5481.61mg/L。推测C组所处的水文地球化学环境较为封闭,地下水径流缓慢。

D 组:主要为研究区所采集的浅层地下冷水和河水水样,水化学类型为 HCO_3 -Ca-Na 型和 HCO_3 -Ca-Mg 型,为当地地表冷水补给水主要类型。TDS 含量为 $118.5 \sim 285.6 mg/L$, pH 值介于 $7.07 \sim 7.75$, 阳离子以 Ca^{2+} 为主,含量约为 $11.03 \sim 46.48 mg/L$,阴离子以 HCO_3 为主,含量约为 $97.63 \sim 292.9 mg/L$ 。

4.1.3 离子特征

研究区七大离子及 TDS 箱式图 (图 4) 如下图 所示, 结果显示: K^+ 、 Na^+ 、 $C\Gamma$ 和 TDS 在各个组分 之间排序为 C>A>B>D, HCO_3^- 在各个组分之 间排序为 C>B>A>D; Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 在各个组分 之间排序为 D>C>B>A。水中的 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 可

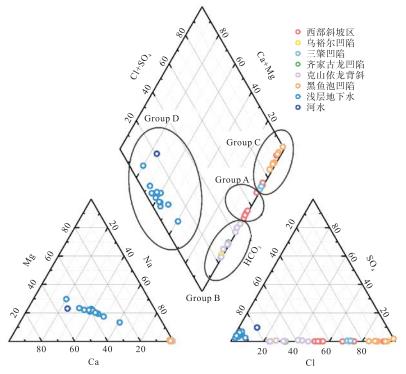
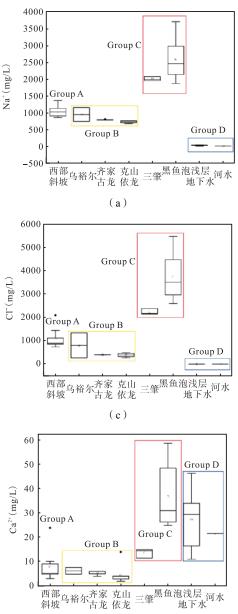


Fig.3 Piper plot of all water samples Piper diagram

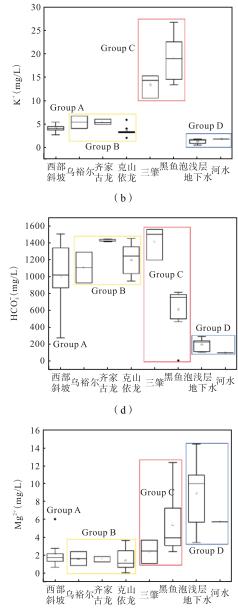
以代表与大气降水或地表水下渗有关的开放环 境,水动力条件较强;而 CI 的来源主要是沉积水, 它的浓度值越高,就说明该沉积水的浓缩作用越 强,即所处的环境就越封闭,水动力条件较弱,阳 离子交换作用使得水中溶解的 Mg²⁺和 Ca²⁺离子 与围岩吸附的 K⁺和 Na⁺进行交换,导致地热水中 K⁺和 Na⁺离子浓度增加, Mg²⁺和 Ca²⁺在低矿化度 的水中含量最高,在地热水中相对含量较低。

封闭, 地热水径流更为滞缓, 溶滤作用更强, 也说 明地下热水的补径排特征由 C 到 B 到 A, 从盆地

时间愈长久,地下水的 TDS 愈低,A、B 组的矿化 度也远低于 C 组。高矿化度水的分布范围也多同 盆地内带的油田及含油区相一致,黑鱼泡凹陷所 由此可以看出C组所处水文地球化学环境更 在的一级构造单元属于中央坳陷区,是松辽盆地 最重要的油气富集区(Luo et al, 2017; 王杰 2017)。 3500 2.5 3000 Group C Group C 2.0



(e)



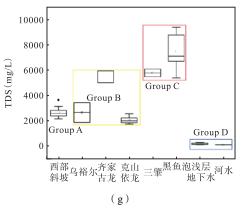
(f)

周边向盆地中心排泄,沿径流方向,渗透性和水动

力条件变差。A 和 B 组比较看, B 组 HCO、为主 要阴离子, A 组 CI 为主要阴离子, 说明 B 组所处

的水文地球化学环境相对开放,水-岩相互作用更

为充分,溶滤的围岩介质中的离子成分更多,持续



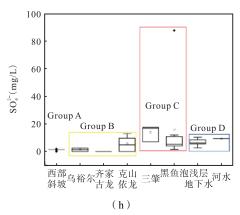


图 4 研究区样品主要水化学组分箱型图

4.2 同位素特征

4.2.1 H and O isotopes

氢氧稳定同位素方法在确定地热水的起源、解决地下水的补给来源、补给区高程、各种补给来源水的混合比例等实际问题具有重要意义 (康凤新等,2020) (Craig,1963). The stable isotope analysis results are given in Table 1. 地热水的 δ^{18} O 和 δ D 值分别在 $-12.14 \sim -14.56‰和 <math>-87.47 \sim -104.26‰$,其中 A 组 δ^{18} O 和 δ D 值普遍在 $-13.26 \sim -14.56‰和 <math>-101.81 \sim -104.26‰$; B 组 18 O 和 δ D 值分别在 $-13.2 \sim -13.7‰和 <math>-99 \sim -104‰$; C 组 18 O 和 δ D 值分别在 $-12.4 \sim -12.7‰和 <math>-100 \sim -103‰$ 。 The δ^{2} H and δ^{18} O in D are the most enriched, with δ^{2} H ranging from $-81 \sim -95‰$ and δ^{18} O from $-10.6 \sim -12.7‰$. 地下热水采样 δ D 值和 δ^{18} O 值明显小于浅层地下冷水,表明地热水来自气候更寒冷海拔较高的补给区 (Lu et al 2018).

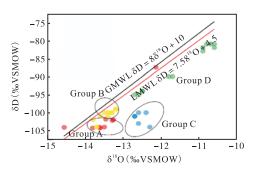


Fig.5 $\delta D - \delta^{18}O$ relationship for the water samples

4.2.2 C 同位素

¹⁴C 法测年是比较成熟的年老的地下水、地热水测年方法,其测年范围大,适用于测定 100~50000aBP 的地下水(Chen et al, 2010). A total of

eight 14 C , δ^{13} C , and tritium(3 H) samples of A were measured. The 14 C activities in dissolved inorganic carbon(DIC) of A8 、A3 and A4 samples are relatively low with values varying from 0.5 to 0.76 pmC. 有五个井的 14 C 值<0.44pmC,低于加速器质谱法检测限,可见研究区地下热水的形成年代久远,补给路径长,径流速度缓慢,其表观年龄大于 43500aB.P. The δ^{13} C in DIC of A samples is relatively enriched with values varying from–2.7 to –10.9‰, 3 H was not detected in A samples.

表 3 研究区地下热水补给高程(m)

样品 编号	¹⁴ C (PMC, %)	测定 年龄(年)	¹³ C (PDB, ‰)
A8	0.5	43849	-7.20
A3	0.62	42069	-6.60
A5	< 0.44	>43500	-9.60
A9	< 0.44	>43500	-5.70
A4	0.76	40384	-10.30
A7	< 0.44	>43500	-2.70
A2	< 0.44	>43500	-10.90
A6	< 0.44	>43500	-7.90

5 讨论

5.1 水岩相互作用

5.1.1 溶滤作用

CI「与沉积骨架不发生化学反应, CI「与 TDS 的关系可以表现出可能存在的溶解。CI/TDS 随着 TDS 的升高而增大(图 5.24a),沿着径流路径,溶滤作用增强,随着温度的升高,沿着径流路径, CI 浓度增加,溶滤作用增强。

5.1.2 阳离子交替吸附作用

Scholler (1967) 提出阳离子交换过程可依据 氯-碱交换指数 (CAI1 和 CAI2) 评价, 公式如下:

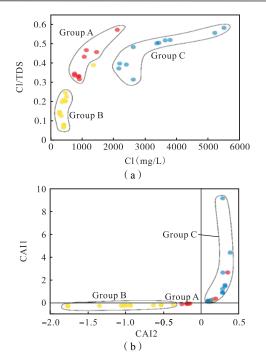


图 6 CI/TDS vs. CI 关系图与 CI vs.T 关系图

CAl1 =
$$[CI^{-}(Na^{+}+K^{+})]/CI^{-}$$
 (4)
CAl2 = $[CI^{-}(Na^{+}+K^{+})]/(SO_{4}^{2-}+$
 $HCO_{3}^{-}+CO_{3}^{2-}+NO_{3}^{-})$ (5)

如果水中溶解的 Na^{+} 和 K^{+} 与岩石中吸附的 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 之间发生离子交换过程,则该指数为 正,若交换按相反顺序进行,则为负。

CAI1 和 CAI2 计算值落在第一或第三象限 (图 6),表明阳离子交换为主要的水岩相互作用。 样点分布规律明显,克山-依龙背斜区 CAI1 和 CAI2 均为负值,表明发生了反向离子交换,即水中溶解的 Ca²⁺和 Mg²⁺与围岩吸附的 Na⁺和 K⁺进行交换,导致水中 Na⁺和 K⁺浓度增加,Ca²⁺和 Mg²⁺浓度降低,发生(式 5-3)反应过程;黑鱼泡凹陷和乌裕尔凹陷区部分样点 CAI1 和 CAI2 计算值均为正值,表明水中溶解的 Na⁺和 K⁺与围岩吸附的 Ca²⁺和 Mg²⁺进行交换,使得热水中 Ca²⁺和 Mg²⁺浓度增加,发生(式 5-4)反应过程。

5.2 Temperature estimates in the geothermal reservoir

流体测温法可用于预测储层温度。本研究采用了阳离子地质测温法、理论化学地质测温法和二氧化硅(SiO₂)地质测温法来综合评价储层温度

(1) Cation geothermometry

阳离子地质测温法阳离子地质测温法的结果见表 3。计算得出的储层温度为 38.51~170.4℃。对于本研究区域来说,它们要么太高,要么低于测量温度,因此是不合理的。计算结果与实测数据的误差均大于 20%。计算结果与实测数据相比误差均大于 20%。

(2) SiO₂ geothermometry

SiO₂地质测温法这种方法是根据 SiO₂ 在地热水中的溶解平衡来预测储层温度。不同 SiO₂ 地质温度计的计算结果如表 4 所示。使用石英地质温度计计算的储层温度范围为 45.19 ~ 78.81℃,使用玉髓地质温度计计算的储层温度范围为 12.57 ~ 47.44℃。

Tab.3 Calculations of geothermal reservoir temperature for the geothermal fields in the research area T in °C

Sample ID	T measured Chalcedony (%) (T1)			Quartz (no loss of	steam) (T2) (%)	Na–K–Ca	Na/K	(%)	K/Mg
A2	53	38.10	-28	69.91	31.9	141.22	43.67	-18	81.60
A3	50	25.58	-49	57.85	15.7	129.26	38.99	-22	63.76
A6	52.3	27.20	-48	59.42	13.6	131.79	38.51	-26	66.47
A8	58.87	21.46	-64	53.86	-8.5	107.08	38.99	-34	61.21
B2	84	38.10	-55	69.91	-16.8	127.23	51.79	-38	63.18
В6	65	27.20	-58	59.42	-8.6	130.17	56.68	-13	70.44
B7	68	12.57	-82	45.19	-33.5	138.21	53.08	-22	73.07
B12	82	31.37	-62	63.44	-22.6	93.14	43.97	-46	-
C1	66.8	38.65	-42	70.44	5.4	170.40	63.57	-5	95.30
C3	59.3	28.58	-52	60.75	2.4	175.19	63.30	7	88.24
C4	84	37.24	-56	69.09	-17.7	147.72	65.74	-22	86.96
C6	82	44.11	-46	75.65	-7.7	170.47	65.57	-20	102.63
C7	84	31.37	-63	63.44	-24.5	169.42	79.87	-5	111.27
C8	85	38.64	-55	70.43	-17.1	151.28	53.38	-37	84.87
С9	78	46.93	-40	78.34	0.4	154.06	63.43	-19	94.22
C10	81	47.44	-41	78.82	-2.7	145.89	52.61	-35	86.52
C11	89	44.11	-50	75.65	-15.0	147.72	65.74	-26	86.96

由表 3 可知,研究区地热水计算温度在12.57℃~170.4℃之间,其中 C 组地热水的温度最高,其次是 B 组, A 组最低,可见热储温度由盆地边缘向中心逐渐升高,热储温度受到基底构造起伏和地下水流动的影响。为了正确评价各地球化学温标估算值的可靠性(difference≤±20%),将不同地球化学温标估算值与地热井实测井底温度做相对误差分析,结果见表 5。石英温标计算温度与实测井底温度误差较小,17 个地热井中,误差小于 20%的占 13 个,仅有两个地热井误差大于30%,分别为31.9%和33.5%。

(3) Theoretical chemical geothermometry

多矿物平衡计算是估计地热储层温度的另一种方法。该方法用于验证储层中的地热水是否与寄主岩石中的相关矿物组合达到平衡,并在平衡建立时提供储层温度。根据当地地质条件,松辽盆地深部泥岩和砂岩中的矿物主要有石英、方解石、蒙脱石、高岭石、钾长石等。使用 PHREEQCI 地球化学程序和 LNLL 热力学数据库计算了 SI 随温度升高的变化。以样品 C11、B2 和 A6 为例说明该方法的应用。如图 7 所示,样品 C11 的曲线在83℃时收敛良好,与89 ℃的实测温度一致。此外,样品 B2 和 A6 的曲线分别在 78℃和 61℃处收敛良好,这分别与84℃和52.3℃的测量温度一致。具有收敛曲线的矿物包括蒙脱石、高岭石、钾长石、方解石、石英和玉髓。

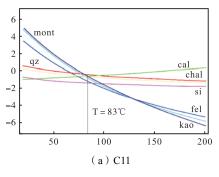
综上,绘制各个地温计计算结果和井底实测温度对比图(图 6),由对比图可知,二氧化硅地温计的温度估计值低于阳离子地温计,这可能是由于热水上升过程中温度和压力的降低,导致二氧化硅含量降低,与浅层地下水混合也会稀释二氧化硅(Suzan Pasvanoğlua, 2018)。Log(SiO₂)-log(K²/Mg)对比图常用来指示流动滞缓的地热流体中 SiO₂ 形态,所有的地热水样点均分布于石英矿物指示线附近,表明石英矿物控制了热水中溶解性 SiO₂ 含量(汪啸,2018)。和实测数据误差也可以看到石英温标相对较低,因此石英温标估算的热储温度相比其他温标更为可靠,也与理论化学地温计算的温度接近。

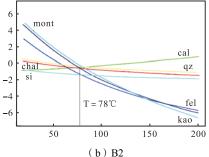
5.3 Reservoir temperature and circulation depth The groundwater circulation depth can be calcu-

lated using the following equation (Li and Li 2010):

$$D = (T - T_0)/G$$

where D is circulation depth (km); T is reservoir temperature ($^{\circ}$ C); T0 is the temperature of the constant temperature zone ($^{\circ}$ C); G is the geothermal





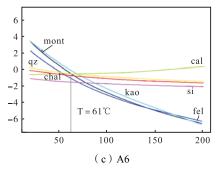


Fig.7 Variation ofmineral saturation indices (SI) with increasing temperature for samples a C11 B2 and A6.The convergence point indicates the calculated reservoir temperature

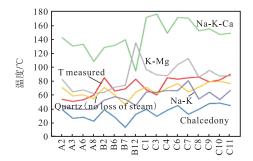


图 8 不同地温计测量结果对比图

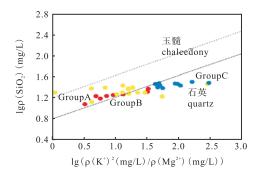


图 9 Lg(SiO₂)和Lg(K²/Mg)对比图

gradient (°C/km). The groundwater circulation depth of 2.2km was obtained with the average reservoir temperature of $80\,^{\circ}\mathrm{C}$ assumed for T, annual average temperature of $15\,^{\circ}\mathrm{C}$ for T0 and average geothermal gradient of $30\,^{\circ}\mathrm{C/km}$ for G.

5.4 Recharge source of geothermal water

The δD vs $\delta^{18}O$ compositions of fluids are plotted in (Fig.4). 大部分样品位于松辽盆地大气降雨水线 (LMWL, $\delta D = 7.58^{18}O+4.5$) 和全球大气水线 (GMWL, $\delta D = 8\delta^{18}O+10$) 附近, indicates a meteoric origin for the thermal waters (Craig, 1961; Xumei Mao, 2015)。部分地下热水采样点低于LMWL,表明降雨在入渗进入地热储层系统过程中受到了蒸发影响和或水-岩同位素交换作用 (Giggenbach, 1992; Liu, 2010; Stefánsson et al., 2019)。

A significant "oxygen shift" exists in the thermal waters as compared to cold groundwater. Extent of oxygen isotope shift depend on initial content of ¹⁸O in the country rock and the geothermal water, local lithology, geothermal reservoir temperature, duration of rock and water interaction, as well as aquifer property (Craig, 1963; Pang et al., 2010).

Geothermal reservoir temperature and contact duration are the most important factors. A strong evidence exists for the "oxygen isotope shift" in the low-medium temperature geothermal field of songliao as a result of long contact duration of rock and water (>30000yr) (Su 2021).

从各个组分来看,D 组浅层地下冷水有轻微的氧漂移现象,显示了不同程度的蒸发浓缩作用。 A 组和 C 组地热水 δD 、 $\delta^{18}O$ 值存在明显的正向偏离大气降水线现象,C 组更加明显,随着循环路径的增加和流动速度缓慢,C 组地热水的水岩反应程度更高,水岩中氧同位素交换时间更长。也可知该区热储温度相对较高,温度越高,氧同位素位移越大,这也证明了上述储层温度计算的合理性(Luo et al., 2017)。

The isotopic elevation effect of $\delta^{18}O$ can be used to evaluate groundwater recharge elevation (Clark and Fritz 1997):

$$H = \frac{\delta_G - \delta_P}{K} + h$$

式中: H 为地热水补给区高程(m); h 为地热水取样点高程(m); δ_G 为地热水的 $\delta^{18}O($ 或 $\delta D)$ 值 (‰); δ_P 为取样点附近大气降水的 $\delta^{18}O($ 或 $\delta D)$ 值 (‰); K 为大气降水 $\delta^{18}O($ 或 $\delta D)$ 值的高度梯度 ($-\delta/100$ m)。张楠等人根据大气降水中氢氧稳定同位素和与高程的关系,认为 δD 的 K 值为-4.95‰/100m,文中采用该值。研究区内西南部低平原区海拔一般在 $140\sim160$ m 左右,东北部高平原 $200\sim270$ m,西部低山丘陵区海拔在海拔在 $200\sim800$ m 之间,由此估算出补给区海拔在 $300\sim700$ m 之间(表 2),可能是盆地西部和北部的山地。

Tab.4 Calculation results of recharge elevation for geothermal groundwater samples

编号	补给高程	编号	补给高程	编号	补给高程	编号	补给高程	编号	补给高程
A1	685.45	B1	685.45	B10	645.05	C8	665.25	D7	483.43
A2	690.71	B2	604.65	B11	604.65	C9	604.65	D8	503.64
A3	686.67	В3	604.65	B12	604.65	C10	624.85	D9	503.64
A4	641.21	B4	584.44	B13	624.85	D1	220.81	D10	483.43
A5	647.88	В5	584.44	B14	624.85	D2	402.63	D11	241.01
A6	644.44	В6	685.45	B15	604.65	D3	402.63	D12	241.01
A7	687.47	В7	584.44	C2	685.45	D4	220.81		
A8	690.51	В8	604.65	C6	624.85	D5	220.81		
A9	351.52	В9	604.65	C7	604.65	D6	261.21		

5.5 Conceptual circulation of the thermal waters

根据水化学和地下热水稳定同位素解释的信息,提出了研究区地热系统形成的概念模型(图 10)。可以概况为三个方面:层控热储-侧向径流补给-大地热流供热。

1.研究区属于中低温传导型地热系统,主要热储层为白垩系下统泉头组、白垩系上统青山口组和姚家组的砂岩,盖层为上覆巨厚第四系、古近系和白垩系明水组、四方台组和嫩江组,岩性以泥岩为主。研究区地壳厚度较薄,莫霍面埋深在 29~33km,在9~17km之下存在一个低速高导层。

2.研究区的水主要来自盆地西部斜坡区以西和盆地北部克山依龙背斜以北的古大气降水,当他们下降到储层后,被加热,随着温度升高,水岩作用变得更强。热储流体在流动过程中逐渐溶解沉积岩中的盐岩和铝硅酸岩等矿物,使得地热水富含 Na⁺、CI和 HCO₃⁻。径流通道除了侧向径流之外,还有断裂带的倒导水导热通道。

3.热储温度,由盆地边缘到中心温度逐渐升高,范围为 50-89℃,热储层地温场受到基地构造起伏即热传导的控制。热源为地幔传导热和地壳放射性生热。

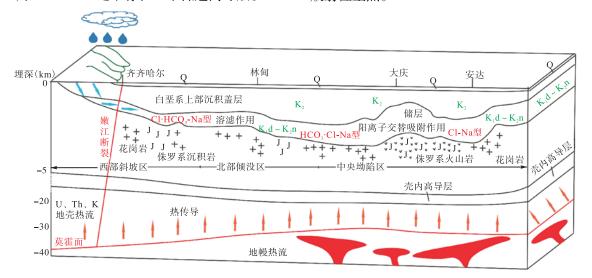


图 10 研究区地热成因机制概念模型

6 Conclusions

(1)研究区由盆地边缘到盆地中心,地下水水化学类型表现出明显的分带特征,各个构造单元组分浓度不同,由A组的Cl·HCO₃·Na[†]型,演化为B组HCO₃·Cl·Na[†]型,到中央凹陷区水文地球化学环境相对封闭,径流滞缓,为C组的Cl·Na[†]型。由背斜向两侧凹陷地区,TDS明显升高。热水在流动过程中逐渐溶滤沉积岩中岩盐、铝硅酸盐等矿物,使得地热流体富Na[†]、Cl⁻和HCO₃⁻,并发生阳离子交替吸附作用

(2)地热水氢氧同位素表明,研究区地热水主要来自盆地西部和北部山区古大气降水的补给,补给高程 300~700m, C 组和 B 组地热水受水岩反应控制产生了明显"氧漂移",说明其水岩反应程度更高,水岩中氧同位素交换时间更长。¹⁴C 同位素可见研究区地下热水的形成年代久远,补给

路径长,径流速度缓慢。

(3)应用二氧化硅温标、阳离子温标和理论化 学温标计算得到研究区热储温度为 12.57℃~ 170.4℃,与实测温度相比较,石英温标和理论化 学温标更为适用。C 组热储温度最高,B 组次之, A 组最低。

(4) 研究区属中低温传导型地热系统,是在"壳幔生热、构造聚热"的地热理论下形成的,具体成因模式为"层控热储-侧向径流补给-大地热流供热"。大气降水沿着断裂下渗到深部热储,过程中不断吸收围岩热量,沿次级裂隙上升至浅部,在渗透性良好的岩层中形成热储,热源为地幔传导热和地壳放射性生热。莫霍面隆起、上地幔上隆及壳内高导层的存在是盆地地温梯度及大地热流值高的深部原因。

Tab.1 Hydrochemical and isotopic characteristics of the sampled waters from west Song-nen Plain, China

1 ab.1 Hydrochemical and isotopic characteristics of the sampled waters from west Song-nen Plain, China															
Sample	рН	K ⁺ (mg/L)	Na ⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	Br ⁻ (mg/L)	SiO ₂ (mg/L)	TDS (mg/L)	δ ¹⁸ O (‰)	δD (‰)	Water type	阴阳离 子平衡 误差/%
A1	8.17	3.66	943.32	10.18	2.72	1053.17	0.61	867.95	1.763	17.09	2437.02	-104	-13.5	Cl·HCO ₃ Na ⁺	0 0.22
	8.13	5.36	1223	5.95	0.87	1444	1.86	873.2	3.1	23.68	3164	-104.26		Cl·HCO ₃ Na ⁺	
	8.17	3.93	1024	5.14	2.13	861.3	1.39	1342	1.89	17.19	2613	-104.06		Cl·HCO ₃ Na ⁺	
A4	7.83	4.12	867.1	4.92	1.28	742.3	1.39	1083	1.69	18.62	2206	-101.81			
A5	8.05	4.46	1127	3.08	0.62	899.8	1.4	1507	1.91	20.84	2841	-102.14		Cl·HCO ₃ Na ⁺	
A6	7.66	3.96	1046	4.81	1.7	885.8	1.4	1373	2.05	17.95	2673	-101.97			
A7	8.15	4.44	1362	23.99	6.01	2101	0	277.6	4.63	11.97	3671	-104.10		Cl ⁻ Na ⁺	
A8	6.71	3.47	904.1	9.14	2.09	1120	1.5	650.4	2.56	15.38	2401	-104.10		Cl·HCO ₃ ⁻ Na ⁺	
	8.19	2.64	857.3	3.56	1.66	745.8	1.39	1019	1.64	13.18	2163	-87.47	-12.14	Cl·HCO ₃ Na ⁺	
	8.13	6.67	1150	7.64	0.81	1343.68	0	925.92	3.956	16.82	3458.14	-104	-13.7	HCO ₃ ·Cl ⁻ Na ⁺	
B2	8.04	4.04	739	4.89	2.37	268.17	2.5	1291.42	0.704	24.90	1892.95	-100	-13.4	HCO ₃ ·Cl ⁻ Na ⁺	
B3	7.45	4.87	784	6.01	1.82	406.04	0	1421.7	1.16	20.00	5956.21	-100	-13.4	HCO ₃ ·Cl ⁻ Na ⁺	
B3	7.43	5.98	792.25	5.01	1.82	392.96	0	1446.1	2.15	20.00	5956.21	-99	-13.4	HCO ₃ ·Cl ⁻ Na ⁺	
B5	8.00	5.24	804.75	6.01	1.22	401.68	0	1415.59	2.13	20.00	5035.29	-99 -99	-13.2	HCO ₃ ·Cl ⁻ Na ⁺	
B6	8.15	4.87	784	6.01	1.82	406.04	0	1413.39	1.16	20.00	5035.29	-104	-13.2	HCO ₃ ·Cl ⁻ Na ⁺	
	7.70						0				5035.29	-104 -99	-13.7	HCO ₃ ·Cl Na ⁺	
B7	8.20	4.46	788.5	4.01	1.22	397.32		1443.05 1036.12	1.26	19.00		-99 -100	-13.2 -13.3	HCO ₃ ·Cl Na ⁺	
B8	8.20	3.2	704 704	4.05	2.47	461.17	9.7		0.912	24.00	2271	-100	-13.3 -13.3	HCO ₃ ·Cl Na ⁺	
B9		3.2		4.05	2.47	461.17	9.7	1036.12		24.00	1872				
	7.83	3.33	675.17	2.11	1.06	494.21	0	946.82	0.987	18.61	2185	-102	-13.8	HCO ₃ ·Cl ⁻ Na ⁺	
	8.24	3.1	745	3.91	0.6	269.9	0	1452.2	0.743	23.18	1835.14	-100	-13.3	HCO ₃ ·Cl ⁻ Na ⁺	
	8.24	3.35	758	14.03	0	324	10.8	1337.37	0.992	24.97	2568.59	-100	-13.5	HCO ₃ ·Cl ⁻ Na ⁺	
	8.02	4	760	4.01	1.22	394.06	4.76	1355.55	0	27.36	1884	-101	-13.4	HCO ₃ ·Cl ⁻ Na ⁺	
	8.00	2	720	1.99	3.62	350.57	2.38	1244.81	1.12	20.00	1767	-101	-13.6	HCO ₃ ·Cl ⁻ Na ⁺	
	8.36	3.1	757.5	2.93	0.6	275.08	0	1394.12	1.04	23.99	2018.53	-100	-13.3	HCO ₃ -Na ⁺	
	8.32	5.87	735.86	4.01	0.12	453.76	12.97	994.63	1.2	29.23	2240	-	-	HCO ₃ ·Cl ⁻ Na ⁺	
C1	7.90	15.25	2063	15.03	2.43	2388.65	7	1502.37	7.438	29.58	6100.26	-	-	Cl·HCO ₃ Na ⁺	
	8.19	10.49	1973.68	14.57	1.03	2174.46	16.82	1560.77	7.113	27.36	5485.5	-104	-12.3	Cl·HCO ₃ Na ⁺	
	8.01	14.28	1945	11.53	3.65	2149.8	17.5	1196.97	6.35	24.46	5789.19	-	-	Cl·HCO ₃ Na ⁺	
C4	7.91	14.5	1860	26.41	4.16	2607.32	5.3	818.48	0	27.41	5400	-	-	Cl ⁻ Na ⁺	
C5	7.46	24	3360	58.82	12.31	5481.61	9.7	469.86	15.2	25.20	9413	-	-	Cl ⁻ Na ⁺	
C6	8.19	19.95	2570	25.05	2.43	3774.22	3.5	749.04	11.675	32.20	7267.77	-101	-12.7	Cl ⁻ Na ⁺	
C7	7.84	26.7	2460	39.12	2.37	3619.4	4.5	762.65	9.375	30.79	6990.02	-100	-12.6	Cl ⁻ Na ⁺	
C8	6.71	21.05	3692.5	58.12	10.33	5190.32	1.5	531.76	13.275	29.18	9330.9	-103	-12.6	Cl ⁻ Na ⁺	
		17.95	2437	34.07	3.65	3416.96	12	766.74	0		6768.99		-12.4	Cl ⁻ Na ⁺	
	7.74		2390	28.06	3.65	3348.64	87.5	7.93	8.725	30.11	6669.91	-101	-12.7	Cl ⁻ Na ⁺	
	7.91	14.5	1860	26.41	4.16	2607.32	5.3	818.48	6.61	27.41	8271.12	-	-	Cl ⁻ Na ⁺	
D1	7.19		37.85	34.3	10.67	3.85	8.43	238	< 0.10	34.03	255	-81	-10.7	HCO ₃ Na·Ca	
D2	7.34	1.38	31.33	27.61	9.8	1.75	5.74	207.5	< 0.10	30.02	216	-90	-11.7	HCO ₃ Na·Ca	
D3	7.43	1.53	34.62	29.38	10.1	5.25	10.39	213.6	< 0.10	31.50	250.1	-90	-11.8	HCO ₃ Na·Ca	
D4	7.28	1.63	41.92	29.69	9.55	2.45	5.7	238	< 0.10	32.83	247.4	-81	-10.6	HCO ₃ Na·Ca	
D5	7.11	1.64	35.16	34	11.13	4.9	8.33	238	< 0.10	32.28	250.7	-81	-10.8	HCO ₃ Na·Ca	
D6	7.32	1.39	36.03	39.57	12.17	2.45	5.28	267.9	< 0.10	32.55	266	-83	-10.9	HCO₃⁻Na·Ca	
D7	7.35	0.61	20.23	12.66	3.93	2.1	6.31	104.3	0.13	26.71	128.4	-94	-12.5	HCO ₃ ⁻ Na·Ca	
D8	7.33	0.46	8.53	19.52	6.92	1.4	5.91	109.8	< 0.10	22.51	123.2	-95	-12.6	HCO ₃ -Mg·Ca	
	7.26	0.68	29	11.03	3.39	5.6	2.57	116.5	< 0.10	24.94	141.5	-95	-12.7	HCO₃ ⁻ Na·Ca	
	7.35	0.97	18.43	13.59	4.41	1.75	2.75	103.7	< 0.10	21.38	121.4	-94	-12.5	HCO₃⁻Na·Ca	
	7.68		35.93	46.48	14.37	2.1	10.35	292.9	< 0.10	25.64	285.6	-82	-10.6	HCO ₃ -Na·Ca	
	7.75	1.76	39.8	31.61	10.27	2.1	8.21	244.7	< 0.10	32.21	250.6	-82	-10.9	HCO ₃ -Na·Ca	
D13	7.07	1.74	10.59	21.71	5.69	7.84	9.41	97.63	< 0.10	9.34	118.5	-	-	HCO ₃ -Mg·Ca	

参考文献略

转自: Yuan, R.; Zhang, W.; Gan, H.; Liu, F.; Wei, S.; Liu, L.Hydrochemical Characteristics and the Genetic Mechanism of Low-Medium Tempera-

ture Geothermal Water in the Northwestern Songliao Basin.Water 2022, 14, 2235. https://doi.org/10.3390/w14142235

巴菲特加码投资地热锂资源, 地热提锂技术前景广阔

Alnsightif 整编

在新能源行业的浪潮中, 锂作为电动汽车、消 费电子产品和电网存储电池的关键成分,其需求 正呈现出爆炸式增长。近日,一则重磅消息传来: 投资大师巴菲特正在加码投资新能源汽车产业链 的上游关键材料——锂。这一举措无疑为锂资源 的开采和利用注入了新的活力,同时也为地热提 锂技术的发展提供了有力支持。据悉, 巴菲特重仓 持股的西方石油公司与旗下的伯克希尔哈撒韦能 源公司(BHE)宣布成立一家合资企业,合作测试 和部署从地热卤水中提取锂的技术。这一技术的 核心在于直接提锂(DLE),它能够将任何含锂盐 水加工成高纯度锂。目前, TerraLithium 正在 BHE 可再生能源公司在帝王谷的地热设施中启动了一 个项目,以展示使用 TerraLithium DLE 技术以环 保方式生产锂的可行性。锂资源的开发和利用对 于新能源汽车行业具有重要意义。根据国际可再 生能源机构的数据,预计2020年至2030年间,电 池锂需求将增长 10 倍,与电池需求增长保持一 致。然而,目前全球锂资源的开采主要依赖于矿山 和盐湖,这些传统方法不仅环境破坏大,而且成本 较高。相比之下, 地热提锂技术具有环保、高效、 低成本等优势,有望成为未来锂资源开发的重要 方向。事实上,近年来,随着新能源汽车的快速发 展,传统燃料行业已经感受到了严峻挑战。许多传 统油气公司纷纷携带雄厚的资金和擅长的地下液 体提取技术,开始了抢矿和提锂的争夺战。它们将

目光瞄向了地下卤水,希望通过直接锂提取 (DLE) 技术从含有锂的油田卤水中开采和加工 锂,以实现业务多样化,确保"后石油时代"的转 型。值得一提的是,地热提锂技术在全球范围内已 经取得了一定的突破。例如,斯伦贝谢新能源公司 在美国内华达州开发的从卤水中提取锂的中试工 厂已经取得了初步成果;埃克森美孚也在阿肯色 州开始锂井钻探工作,预计 2027 年进行首次量 产;挪威国家石油公司则入股了锂开发商 Lithium de France。这些进展表明,地热提锂技术正逐步走 向成熟,有望为全球锂资源的供应提供新的增长 点。对于中国而言,锂资源的开发同样具有重要意 义。作为全球最大的新能源汽车市场,中国对锂资 源的需求日益旺盛。然而,目前国内锂资源的开发 主要依赖于进口,这无疑增加了新能源汽车行业 的成本压力。因此,加大地热提锂技术的研发和应 用,提高国内锂资源的自给能力,对于推动我国新 能源汽车行业的发展具有重要意义。

总之,巴菲特加码投资锂资源,地热提锂技术的前景广阔。随着技术的不断进步和市场的逐步成熟,地热提锂有望成为未来锂资源开发的重要方向。对于中国而言,加大地热提锂技术的研发和应用,提高国内锂资源的自给能力,将为新能源汽车行业的发展提供有力支持。

转自《每日经济新闻》