## 华北型煤田奥陶系岩溶水水文地球化学特征 及其对地热的指示意义

张 杰,陈陆望,侯晓伟,张 苗,胡永胜

(合肥工业大学资源与环境工程学院,安徽合肥 230009)

摘 要:华北型煤田奧陶系岩溶水是集水、热于一体的绿色能源,明确受煤层开采影响其补给来源、 热儲賦存环境、径流与循环等形成演化特征对于地热资源的勘探与开发具有重要意义。在充分了 解典型华北型煤田-准北煤田地质、水文地质及地热地质条件的基础上,采集区内岩溶地热水样品 进行水化学及同位素测试并收集相关成果进行数据补充,揭示了岩溶地热水水化学成分特征及水-岩作用类型,明确了地热水补给来源,评估了岩溶热储温度及地热水循环深度,提出了研究区地 热水形成演化模式。结果表明:淮北煤田岩溶地热水主要来源于大气降水补给,北部闸河矿区以 直接入渗补给为主,水化学表现为 HCO<sub>3</sub>-Ca型,水-岩作用以溶滤溶解为主,指示该区地热水更 新速率较快、循环路径短;南部宿县和临涣矿区仅在部分区域接受大气降水蒸发入渗补给并与古 地下水混合明显,水化学类型多样,包括SO<sub>4</sub>-Ca、SO<sub>4</sub>-Ca·Mg、HCO<sub>3</sub>·SO<sub>4</sub>-Ca·Mg、SO<sub>4</sub>-Ca·Na、 Cl·SO<sub>4</sub>-Na、Cl-Na等,水-岩作用类型以溶滤溶解及阳离子交替吸附(正反向)为主并伴有脱白 云石化作用,指示该区地热水滞留时间久、循环路径长,热储环境更为封闭。选用石英温标及改 进的 SiO<sub>2</sub>温标估算该区热储温度范围 34.8~69.1 ℃,地热水循环深度 881~2 281 m。淮北煤田岩 溶地热水形成演化受构造控制明显,地热水循环更新能力、热储温度、循环深度以及水化学环境 均存在显著空间差异,岩溶地热资源的开发和利用应综合考虑区域特点。 关键词:岩溶地热水;水文地球化学;氢氧稳定同位素;热储环境;华北型煤田

中图分类号: P641 文献标志码: A 文章编号: 0253-9993(2023)10-3831-14

# Hydrogeochemical characteristics of Ordovician karst water in North China coalfield and its indicative significance for geothermal energy

ZHANG Jie, CHEN Luwang, HOU Xiaowei, ZHANG Miao, HU Yongsheng

(School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

**Abstract:** Ordovician karst water in the North China coalfield is a green energy source that integrates water and heat. Therefore, it is of great significance for the exploration and development of geothermal resources to clarify the formation and evolution characteristics of the recharge source, geothermal reservoir environment, flow and circulation affected by coal mining. The Huaibei coalfield, one of the typical North China type coalfield, was selected as the study area on the basis of full understanding of its geological, hydrogeological and geothermal geological conditions. The hydrochemistry

作者简介:张杰 (1994—), 男, 安徽合肥人, 博士研究生。E-mail: zhangjie45678@163.com

通讯作者:陈陆望(1973—),男,湖北黄冈人,教授,博士生导师。E-mail: luwangchen8888@163.com

引用格式:张杰,陈陆望,侯晓伟,等.华北型煤田奥陶系岩溶水水文地球化学特征及其对地热的指示意义[J].煤炭学报,2023,48(10):3831-3844.

ZHANG Jie, CHEN Luwang, HOU Xiaowei, et al. Hydrogeochemical characteristics of ordovician karst water in north china coalfield and its indicative significance for geothermal energy[J]. Journal of China Coal Society, 2023, 48(10): 3831–3844.



收稿日期: 2022-11-18 修回日期: 2022-12-27 责任编辑: 王凡 DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.2022.1564 基金项目: 国家自然科学基金面上资助项目 (41972256)

and isotope data and the previous study results were jointly employed to reveal the hydrochemical characteristics of geothermal water and the mechanism of water-rock interactions. Also, they were used to identify the recharge source of geothermal water, evaluate the temperature of geothermal reservoir and the depth of geothermal water circulation, and propose the formation and evolution model of geothermal water in the study area. The results show that the geothermal water of the Zhahe mining district is mainly recharged by precipitation infiltration, and the hydrochemical type and water-rock interaction are dominated by HCO<sub>3</sub>-Ca and leaching dissolution respectively, indicating that the geothermal water in this area has a rapid renewal rate and a short circulation path. In the Suxian and Linhuan mining districts, the geothermal water is only recharged by precipitation with evaporation infiltration in some areas and is obviously mixed with ancient groundwater. There are various hydrochemical types including  $SO_4$ -Ca,  $SO_4$ -Ca · Mg,  $HCO_3 \cdot SO_4$ -Ca · Mg,  $SO_4$ -Ca · Na, Cl · SO\_4-Na, Cl-Na, etc. Meanwhile, the water-rock interactions are dominated by leaching and dissolution and cation alternating adsorption (positive and negative), accompanied by dedolomitization, indicating that the geothermal water in this area has a long residence time, a long circulation path, and a more closed reservoir environment. The thermal reservoir temperature range from 34.8 to  $69.1^{\circ}$ C according to the calculation of quartz and improved SiO<sub>2</sub> geothermometer, and the circulation depth range from 881 to 2 281 m. The formation and evolution of karst geothermal water in the Huaibei coalfield is obviously controlled by structure, and there are significant spatial differences in geothermal water circulation and renewal capacity, reservoir temperature, circulation depth and hydrochemical environment. Therefore, the development and utilization of karst geothermal resources should comprehensively consider the regional characteristics. Key words: karst geothermal water; hydrogeochemistry; stable hydrogen and oxygen isotopes; thermal reservoir environment; North China coalfield

我国煤炭资源禀赋,其在国民经济和能源消费总 量中占有重要地位。华北型煤田作为我国重要的煤 炭产区与西北、西南产区共同占有全国原煤产量的 88.3% 以及煤炭资源保有总量的 95.5%[1]。奥陶系灰 岩岩溶含水层作为华北地区典型灰岩含水层,具有水 量充沛、水压高以及补给范围广泛等特点,是当地居 民重要的生活用水资源。此外, 20世纪 90年代初期 以及"十二五"期间,我国分别对华北平原地热资源开 展了2次详细的系统研究,总结了华北地区地热场特 征及地热资源成藏模式,并评估了地热资源潜力。结 果表明华北平原中、低温地热资源丰富,拥有巨大的 开发潜力,碳酸盐岩岩溶层是地热水主要储层之一<sup>[2-3]</sup>。 因而,华北型煤田奥陶系岩溶水是兼具水、热于一体 的绿色新能源,科学合理的开发该类资源具有可观的 经济与环境效益。但是,随着浅部资源的逐渐枯竭, 近年来华北型煤田煤层开采正快速向深部延伸<sup>[4]</sup>。大 规模地下开采势必对区域地下水系统造成严重扰动, 涉及补给来源、径流通道以及排泄位置等,致使煤矿 区水文地质条件复杂化<sup>[5]</sup>。对华北型煤田地下水而言, 其水文地球化学特征及演化是自然过程(包括地下水 循环、地质构造以及矿物溶解与沉淀等)和人类活动 (包括煤炭开采、疏排地下水、农业灌溉和生活用水) 共同作用的体现[1,6-10]。水文地球化学特征对矿区地 下水所经历的以及正在进行的水文地球化学过程具 有重要的指示意义,同时也为评价采动影响下煤矿区

深部岩溶地热资源赋存环境与形成机制提供了详细 的水文地质信息。

淮北煤田作为典型的华北型隐伏煤田,位于华北 平原南端,其煤炭开采历史始于20世纪60年代,是 我国华东地区重要的煤炭基地[11]。但长期大规模的 开采使得区内煤炭资源逐渐枯竭,北部矿区多数矿井 已闭坑,南部矿区多数矿井也已进入深部开采阶段。 因而,在煤炭资源逐渐枯竭的背景下,结合地区条件, 探索新的经济增长点已成为区内主要城市亟待解决 的关键问题。淮北煤田碳酸盐岩广泛发育,且沉积厚 度大,尤以奥陶系岩溶含水层最为显著。前期资源评 价表明淮北煤田地热分布广、储量大,深部岩溶含水 层地热储存热量为 62.20×10<sup>14</sup> kJ, 约合标准煤 2.11 亿 t, 大力开发地热是该区重点发展方向之一<sup>[12]</sup>。目前为 止,对淮北煤田的地热研究主要集中在通过整理与收 集地面钻孔井温以及井下巷道围岩测温数据基础上, 根据岩样热导率测试结果并结合区域构造分布格局、 岩性变化、岩浆岩等分析地温梯度、地温场与大地热 流分布特征及其控制因素等方面[13-17]。此外,鉴于地 下水活动对于围岩温度场具有重要影响,且不同的运 动方式其影响程度存在显著差异[18-19],亦有学者分析 了淮北煤田各矿区地下水流场与地温分布特征之间 的关系<sup>[20]</sup>。此类研究成果较为全面的阐述了淮北煤 田地热地质条件的形成及控制因素,为后续地热资源 的研究打下了坚实的基础。对于淮北煤田深部岩溶

水水文地球化学研究早期以分析水化学、同位素、微量元素为主,揭示并阐明了其分布特征以及循环模式<sup>[21-23]</sup>。近期相关研究多以分析采动影响下包括灰岩在内的多个含水层的水文地球化学时空演化及其多因素控制机制<sup>[24-27]</sup>。上述成果较为详细的阐明了 淮北煤田深部岩溶水水文地球化学特征与演化规律 以及开采进程中多因素的控制作用。然而迄今为止, 水文地球化学对淮北煤田深部岩溶地热水起源、赋存 环境和形成机制等的指示意义还远未充分认识,致使 区内尚未形成完整的地热研究体系。

综上所述,淮北煤田奧陶系岩溶水是集水、热于 一体的绿色能源,笔者在大量收集地质与水文地质以 及水化学等资料的基础上,利用地面水文孔及井上下 补充勘探孔等采集奥陶系岩溶地热水样,采用试验测 试与理论分析相结合的研究手段,结合区域地质、水 文地质以及地热地质条件等,明确岩溶地热水补给来 源,评估热储温度及循环深度,揭示地热赋存环境空 间差异的水文地球化学响应,阐明水文地球化学特征 对地热分布的指示意义,提出岩溶地热水形成演化模 式。研究成果对淮北煤田深部岩溶中、低温地热资源 的开发和利用具有重要的理论意义与实际应用价值, 同时对于区域生态文明建设具有深远的战略意义。

#### 1 研究区概况

淮北煤田位于安徽省北部,地理坐标范围为东经 114.92°~118.17°,北纬 32.42°~34.58°。在地貌单元 上属华北大平原的一部分,除濉溪、萧县和宿州市北 部符离集—徐州一带为震旦、寒武、奥陶系等基岩裸 露的剥蚀低山、残丘和山间谷地外,其余地区皆为黄、 淮河冲积平原<sup>[28-29]</sup>。其低山、残丘海拔高程一般 为+80~+408 m,平原区海拔高程一般为+20~+50 m, 地势总体上呈现西北高而东南略低的微微倾斜。研 究区地层属华北型地层范畴,区内除晚奥陶世—下石 炭世和三叠纪地层缺失外,其余从太古宙—第四系地 层均有发育<sup>[30-31]</sup>。

研究区先后经历了印支期、早燕山期、晚燕山期 和喜山期等构造运动,多期运动的叠加使得区内形成 了一系列 EW、NNE 和 NE 向断裂交织的复杂网状格 局<sup>[32]</sup>(图 1)。大型断裂往往是划分水文地质单元和矿 区边界的重要依据,以宿北断裂为界研究区划分为 2 个一级水文地质单元,即南区和北区<sup>[29]</sup>。南区又分别 以丰涡断层和南坪断层为界划分为南西亚区、南中亚 区及南东亚区,依次对应涡阳矿区、临涣矿区和宿县 矿区。北区包括北东亚区的闸河矿区和北西亚区的 濉萧矿区,由于北区开采历史悠久,多数矿井已闭坑, 目前仅有部分矿井仍在开采。

研究区内奥陶系灰岩(以下简称"奥灰")厚度大 于 500 m, 岩性为灰褐色、淡肉红色厚层状石灰岩<sup>[22]</sup>。 "奥灰" 岩溶发育与富水性均具有不均一性, 通常在浅 部岩溶裂隙较为发育,表现中等~强富水,往深部岩 溶发育变差,富水性也随之减弱(图 2(a))。淮北煤田 岩溶水系统结构为断块型及其他类型,系统补排关系 多样,无明显特点[33]。北部闸河矿区的闸河向斜两翼 奥陶系地层出露高程相差较小, "奥灰" 地下水并未形 成从一翼补给并运移至另一翼排泄的系统。区域水 文地质条件表明闸河向斜"奥灰"水的补给主要来自 两翼低山丘陵的灰岩地区,通过边缘断裂侧向补给, 而后向核部运移,但由于上覆隔水层的存在,无法从 向斜核部进行排泄。两翼"奥灰"水接受补给后主要 沿含水层或走向断裂由北向南运移,至南部烈山地形 低洼处排泄至第四系松散层[34]。南部宿县和临涣矿 区"奥灰"含水层主要通过层间径流补给,此外亦在第 三隔水层缺失处 (如童亭背斜核部与宿南背斜核部) 以及隐伏露头处与上覆松散含水层产生水力联系,其 通常沿倾向或走向由承压水位高处向低处运移<sup>[35]</sup>。 研究区多年数据表明北部"奥灰"水位整体呈现上升 趋势,且与大气降水联系密切,而南部呈现缓慢下降 趋势(图 2(b)),说明受矿井疏排水影响"奥灰"水部分 补给四含与太灰,并最终以矿井排水方式进行排泄。

相关研究表明研究区现今地温梯度总体呈现出 西高东低、南高北低的特征<sup>[16]</sup>。北部闸河矿区为研究 区地温梯度低值集中区,整体在 2 ℃/hm 以下;西部涡 阳矿区地温梯度为研究区最高,整体在 2.6 ℃/hm 以上且存在多处高温异常区大于 3 ℃/hm;临涣矿区 北西部及童亭背斜东翼地温梯度均高于 2.6 ℃/hm,最 高值达到 2.87 ℃/hm;宿县矿区地温梯度变化范围较 大,徐宿推覆体上盘地温梯度一般在 2.2 ℃/hm 以下, 而下盘地温梯度超过 2.6 ℃/hm,局部达到 2.81 ℃/ hm<sup>[14,16]</sup>。垂向上,温度随埋深的增加而增加,整体表 现出较好的线性趋势,说明研究区为传导型增温形式。 处于背斜轴部和松散层较薄的区域温度随深度变化 较大,而在向斜轴部和松散层较厚区域则较小<sup>[16]</sup>。

#### 2 样品采集与测试

本次研究的样品采集工作主要集中于闸河、宿县 和临涣矿区,通过各生产矿井水文补勘孔,共采集"奥 灰"水样7组。温度(T)、pH和总溶解固体(TDS)均 在现场使用校正过的便携式仪器进行测定。取样前, 使用待取水样润洗500 mL高密度聚乙烯取样容器 3次,所有样品均在现场使用0.45 µm 滤膜进行过滤。





Fig.1 Geological structure and mining distracts of Huaibei coalfield, and the location of samples (Modified from Reference [29])



图 2 研究区岩溶发育与采动影响程度分析 Fig.2 Diagram of karst development and mining effect in the study area

每个取样点采集水样 3 瓶,用于测定阳离子浓度的水 样瓶加入浓硝酸至 pH 低于 2 以进行酸化保护,用于 测定阴离子、*δ*D 与 *δ*<sup>18</sup>O 的水样瓶未加任何试剂。所 有水样瓶上部均不留空隙,使用保鲜膜进行密封处理, 置于低温条件储存,并尽快送至实验室进行测试。

主要离子浓度及氢氧稳定同位素 (D 和<sup>18</sup>O) 测定 于国家煤矿水害防治工程技术研究中心以及生物地 质与环境地质国家重点实验室完成,其中阳离子和总 Si(K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>和 Si) 使用电感耦合等离子体 发射光谱 (ICP-OES) 进行测定,阴离子 (CΓ、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) 使 用离子色谱仪 (ICS-900) 进行测定, HCO<sub>3</sub>和 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>质 量浓度采用酸碱滴定法进行测定。氢氧稳定同位素 (D 和<sup>18</sup>O) 测试仪器为同位素水分析仪 (IWA-35-EP), 结果以相对于 V-SMOW 的 δ(‰) 表示, δD 和 δ<sup>18</sup>O 精 度分别为 0.3‰和 0.1‰。

考虑到研究区范围较大,另收集和整理了各矿井 近年的水文补勘孔成果 31 组进行数据补充,数据包 括取样位置、常规离子质量浓度、pH 值、TDS 质量浓 度、水温和可溶性 SiO<sub>2</sub> 质量浓度。鉴于取样与测试 过程中主客观误差的存在,首先对 38 组水样进行电 荷平衡检验,如式 (1) 所示。

$$E = \frac{\sum m_{\rm c} - \sum m_{\rm a}}{\sum m_{\rm c} + \sum m_{\rm a}} \tag{1}$$

其中, *E*为相对误差, %; *m*<sub>c</sub>和*m*<sub>a</sub>分别为阳离子与阴离 子毫克当量浓度 (meq/L)。经过计算, 38组水样 *E*在±5%范围,因而认为数据可用。氢氧稳定同位素 数据通过整理已发表成果进行补充, 共计 25 组<sup>[36]</sup>。

#### 3 结果与讨论

### 3.1 岩溶地热水化学特征及其形成作用

#### 3.1.1 地热水化学特征

研究区岩溶地热水整体以弱碱性为主, pH 值范 围 6.9~8.1,除 HCO<sub>3</sub>外其余离子质量浓度均在闸河 矿区表现最低,宿县矿区次之,而临涣矿区表现最高 (表 1)。通常情况下地热水滞留时间越久、径流路径 越长,水岩相互作用更充分,其水化学成分浓度更高<sup>[37]</sup>。 从闸河、宿县到临涣矿区岩溶地热水水化学特征变化 规律推测,淮北煤田岩溶地热水补给应为闸河矿区两 翼灰岩裸露区。但由于宿北断层的存在导致南部灰 岩埋藏加深,阻隔了北部地热水向南部运移,因而南 部地热水受大气降水直接补给可能性很小。

Piper 三线图表明岩溶地热水中阳离子以 Ca<sup>2+</sup>和 Na<sup>+</sup>+K<sup>+</sup>为主,个别水样中 Mg<sup>2+</sup>毫克当量百分比较高 (图 3)。阴离子则呈现较为显著的区域差异,其中闸河 矿区水样以 HCO<sub>3</sub>为主,宿县矿区水样 中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和 HCO<sub>3</sub>质量浓度变化较大,临涣矿区水样分别聚集于 以 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>为主、以 CI<sup>-</sup>为主以及过渡的 3 个区域。闸河 矿区岩溶地热水以 HCO<sub>3</sub>-Ca 为主,宿县矿区水化学 类型主要包括 SO<sub>4</sub>-Ca、SO<sub>4</sub>-Ca·Mg、HCO<sub>3</sub>·SO<sub>4</sub>-Ca·Mg、SO<sub>4</sub>-Ca·Na等,临涣矿区水化学类型较为 多样,主要包括 SO<sub>4</sub>-Ca、SO<sub>4</sub>-Ca·Na、Cl·SO<sub>4</sub>-Na·Ca、Cl·SO<sub>4</sub>-Na、Cl-Na、HCO<sub>3</sub>·Cl-Na、SO<sub>4</sub>· HCO<sub>3</sub>·Cl-Na等。闸河矿区水样分布于向斜两翼 (图 1),但常规离子质量浓度及水化学类型差异较小, 对应于向斜两翼均为"奥灰"水补给区,并未形成从一 翼补给运移至另一翼排泄的系统。宿县和临涣矿区

Table 1         Statistics of physicochemical parameters of karst geothermal water samples in the Huaibei coalfield												
矿区	项目	<i>T</i> /℃	pH -	质量浓度/(mg・L <sup>-1</sup> )								
				$K^+$	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	$Mg^{2+}$	Cl	$\mathrm{SO}_4^{2-}$	$HCO_3^-$	SiO <sub>2</sub>	TDS
闸河	最小值	20.1	7.3	0.8	4.4	75.0	23.8	13.3	46.1	275.8	9.0	354
	最大值	31.6	8.1	2.9	52.0	123.1	33.7	33.0	210.7	349.0	12.2	532
	平均值	24.5	7.6	1.6	21.4	93.5	27.7	20.6	98.4	313.9	10.2	420
宿县	最小值	26.1	7.1	2.3	60.7	65.1	28.9	69.9	79.4	317.8	10.0	471
	最大值	43.2	8.0	7.6	318.7	357.0	156.4	279.6	849.1	476.6	22.0	2 042
	平均值	34.5	7.6	4.5	163.0	180.7	68.9	184.3	503.0	387.9	16.0	1 298
临涣	最小值	25.3	6.9	3.5	149.2	55.6	41.1	159.1	171.2	217.8	12.0	991
	最大值	41.0	8.1	30.3	680.3	616.1	286.7	1 737.2	2 193.8	510.3	23.0	4 954
	平均值	33.6	7.5	15.9	278.5	269.4	106.6	378.3	873.1	351.3	15.6	2 088

表1 淮北煤田岩溶地热水样理化参数统计

 最小值
 25.3
 6.9
 3.5
 149.2
 55.6
 41.

 临涣
 最大值
 41.0
 8.1
 30.3
 680.3
 616.1
 286.

 平均值
 33.6
 7.5
 15.9
 278.5
 269.4
 106.

 "奥灰"水化学类型较为多样,即使处于同一矿区,其
 石膏

 水化学类型亦表现出显著的差异,说明在地质构造背
 图 4.

 景的控制下,不同位置处岩溶水赋存环境如水动力条
 图 4.

件、水--岩作用类型与程度以及滞留时间等存在较大 区别。



#### 3.1.2 地热水化学成分形成作用

煤矿区地下水水化学成分形成通常受自然过程和人类活动影响,对淮北煤田深部岩溶地热水而言, 其水化学成分形成主要受控于水-岩作用类型和程度差异<sup>[26-27]</sup>。离子比例可用来探究地热水中主要离子的来源及可能存在的水-岩作用类型<sup>[38]</sup>。若地热水中Ca<sup>2+</sup>和HCO<sub>3</sub>仅来自碳酸盐矿物(方解石和白云石)溶解,  $\rho(\text{HCO}_3)/\rho(\text{Ca}^{2+})$ 分别应为2和4(式(2)和(3))<sup>[39]</sup>。图4(a)水样分布特征表明碳酸盐溶解是闸河矿区主要的水-岩作用类型,而宿县和临涣矿区水样中Ca<sup>2+</sup>除碳酸盐溶解外还存在别的来源,如石膏的溶解。由 石膏溶解产生的 Ca<sup>2+</sup>和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>理论比值应为 1(式 (4)), 图 4(b) 中闸河矿区水样全部位于 y=x 线下部,结合 图 4(a) 证实了该区岩溶水中碳酸盐溶解过程的主控 作用。宿县和临涣矿区水样主要分布于 y=x 线及其 上部,表明石膏溶解是南部地热水中重要的水文地球 化学过程,同时还可能存在 Ca<sup>2+</sup>参加的阳离子交替吸 附作用导致地下水中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>浓度相对富余。

 $CaCO_3 + CO_2(g) + H_2O \longrightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^-$  (2)

 $CaMg(CO_3)_2 + 2CO_2 + 2H_2O \longrightarrow Ca^{2+} + Mg^{2+} + 4HCO_3^- (3)$ 

 $CaSO_4 \cdot 2H_2O \longrightarrow Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2O$  (4)

ρ(K<sup>+</sup>+Na<sup>+</sup>)/ρ(Cl<sup>-</sup>) 通常用于揭示地热水中 K<sup>+</sup>+Na<sup>+</sup> 的来源,图4(c)中Cl<sup>-</sup>与K<sup>+</sup>+Na<sup>+</sup>整体表现正相关,说 明盐岩溶解是研究区岩溶地热水中重要的水-岩作用 类型 (式 (5))。研究区绝大部分水样位于 y=x 线下部, 其表征的是阳离子交替吸附及硅酸盐溶解过程。此 外,亦有少量来自宿县和临涣的水样分布于 y=x 线上 部,可能代表的是反向阳离子交替吸附作用。图 4(d) 证实了岩溶地热水中阳离子交替吸附作用 (第四象 限)及其反向过程(第二象限)的存在(式(6))。岩溶 水中 Ca<sup>2+</sup>+Mg<sup>2+</sup>整体相对于 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>+HCO<sub>3</sub>表现不足 (图 4(e)), 表征可能存在硅酸盐风化产生的额外阳离 子来中和岩溶水中阴离子。但图 4(f) 水样分布特征 表明岩溶水中钠长石风化溶解作用微弱(式(7)),结合 图 4(d)、(e) 分布特征说明硅酸盐溶解对研究区岩溶 水环境整体影响微弱,仅在闸河矿区产生一定影响, 且以钙长石风化溶解为主(式(8))。

$$Na(K)Cl \longrightarrow Na^{+}(K^{+}) + Cl^{-}$$
(5)

$$2Na(K)X + Ca^{2+} \longleftrightarrow 2Na^{+}(K^{+}) + CaX_{2} \qquad (6)$$





报

$$2NaAlSi_{3}O_{8}+2H_{2}CO_{3}+9H_{2}O \longrightarrow Al_{2}Si_{2}O_{5}(OH)_{4}+$$

$$2Na^{+}+2HCO_{3}^{-}+4H_{4}SiO_{4}$$
(7)

$$2CaAl_2Si_2O_8+4CO_2+6H_2O \longrightarrow 2Al_2Si_2O_5(OH)_4+$$
$$2Ca^{2+}+4HCO_3^-$$
(8)

对比图 4(e) 和 (f) 可以看出, 宿县和临涣矿区水 样中离子的电荷平衡受溶解的 SO4 控制显著, 而研究 区岩溶地热水中 SO42-主要来源于石膏的溶解,因而可 以认为石膏的溶解是宿县和临涣矿区岩溶水化学环 境的主控过程。此外,图4(f)中临涣矿区水样中 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>与 Ca<sup>2+</sup>+Mg<sup>2+</sup> 呈负相关性 (y=-0.07x+7.29,  $R^{2}$ = 0.62), 表征同离子效应的存在, 即石膏的溶解促使方 解石产生沉淀 (式 (9))<sup>[40]</sup>。图 4(g) 中临涣矿区水样 SO<sup>2-</sup>与 HCO<sup>-</sup>之间具有良好的负相关性证实了该作用 的存在。同离子效应使得地下水中 Ca<sup>2+</sup>和 HCO<sub>3</sub>浓度 降低,进而导致地下水相对白云石不饱和并使其发生 溶解,致使 Mg<sup>2+</sup>和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>浓度上升以及方解石的沉淀 (式 (10))<sup>[41]</sup>。临涣矿区水样中 Mg<sup>2+</sup>与 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(图 4(h)) 之间的良好相关性证实了上述脱白云石化作用的存 在,这也是临涣矿区岩溶地热水中 Mg<sup>2+</sup>的另一重要 来源。

$$2\text{HCO}_{3}^{-}+\text{CaSO}_{4} \bullet 2\text{H}_{2}\text{O} \longrightarrow 2\text{CaCO}_{3} \downarrow +\text{CO}_{2} \uparrow + \\ \text{SO}_{4}^{2-}+3\text{H}_{2}\text{O}$$
(9)

$$CaMg(CO_3)_2 + CaSO_4 \cdot 2H_2O \longrightarrow 2CaCO_3 \downarrow + Mg^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2O$$
(10)

综合以上分析,研究区岩溶地热水中水-岩作用 类型多样,且各矿区表现出明显差异,其中闸河矿区 以碳酸盐、硫酸盐矿物溶解作用为主,且存在硅酸盐 风化过程;宿县矿区主要作用类型包括碳酸盐和硫酸 盐矿物溶解、阳离子交替吸附和反向阳离子交替吸附; 临涣矿区除上述所有作用类型外还存在同离子效应 以及脱白云石化作用。Raines and Dewers 研究表明 地下水只有在流动缓慢且石膏接近饱和时,石膏的溶 解速度才会变得足够慢,进而与碳酸盐矿物发生脱白 云石化作用<sup>[42]</sup>。因而,相比于闸河和宿县矿区,临涣 矿区高 SO<sub>4</sub><sup>2</sup>浓度水样表征其在含水层中滞留时间更 久,流动更为缓慢。

#### 3.2 岩溶地热水补给来源与循环

#### 3.2.1 岩溶地热水补给

氢氧稳定同位素常用于判断地热水起源与确定 地热水补给条件<sup>[43-44]</sup>。研究区岩溶地热水  $\delta$ D 在 -64.3‰~-42.8‰,  $\delta$ <sup>18</sup>O 在-8.6‰~-5.4‰。水样平行 分布于全球大气降水线 (GMWL:  $\delta$ D=8× $\delta$ <sup>18</sup>O+10)<sup>[45]</sup> 和中国大气降水线 (LMWL: *δ*D=7.9×*δ*<sup>18</sup>O+8.2)<sup>[46]</sup>下方, 表明起源于大气降水 (图 5)。



闸河矿区水样氢氧同位素组成接近于淮北煤田 大气降水年平均值 ( $\delta$ D=-52.4‰, $\delta^{18}$ O=-7.8‰),表明 其具有良好的补给条件。宿县和临涣矿区水样可划 分为 2 组,其中 A 组水样  $\delta$ D: -52.7‰~-42.8‰, $\delta^{18}$ O: -6.9‰~-5.4‰,表现出  $\delta$  富集的特征。考虑到宿县 和临涣矿区相较于闸河矿区纬度约低 0.5°,其  $\delta$ 分别 应增加约 0.92‰( $\delta$ D) 和 0.12‰( $\delta^{18}$ O),但 A 组水样  $\delta$ 明显高于纬度效应计算值,说明该组水样主要受蒸发 作用影响。B 组水样  $\delta$ D: -64.3‰~-55.4‰, $\delta^{18}$ O: -8.6‰~-7.5‰,平行分布于降水线之下。由于宿县 和临涣矿区均被新生界厚松散层所覆盖,区域

"奥灰"含水层无地表露头,因而大气降水无法直接入 渗补给。相关研究表明,宿县和临涣矿区深部碳酸盐 岩含水层存在古地下水混合作用[47]。与现代大气降 水相比,古地下水 $\delta$ 更低,因而推测 B 组水样表征的 是与深层古地下水的混合过程。此外宿县矿区水样 多分布于 A 组, 分属于宿南背斜两翼钱营孜和祁南煤 矿以及宿东向斜附近芦岭和朱仙庄煤矿,表明该区岩 溶地热水与现代大气降水联系密切,对应于表1中该 4个煤矿水样(8、9、10和16)均呈现出较低的离子 与 TDS 质量浓度。根据安徽省煤田地质局水文勘探 队对临涣矿区童亭背斜周围水文地质勘探结果显示, 以杨柳断层为界童亭背斜可划分为南北2个水文地 质区,其中北区临涣和童亭煤矿一带"奥灰"水处于封 闭环境中,补给条件差,径流微弱;南区背斜轴部由于 古潜山的存在致使第三隔水层在部分区域缺失,"奥 灰"含水层能够接受上覆松散层补给[35]。因而临涣矿 区仅有3个水样分布于A区,分属于童亭背斜两翼任 楼和五沟煤矿,说明临涣矿区整体与现代大气降水联

系较低,岩溶地热水更新缓慢,与古地下水混合过程 更为显著。

### 3.2.2 岩溶地热水循环

高的 HCO<sub>3</sub>/Cl<sup>-</sup>质量浓度比往往表明地下水经历 较短的径流路径和较快的水循环,而低比值则反映地 下水循环较慢且经历了较长的流动路径<sup>[48]</sup>。闸河矿 区水样均分布于高 HCO<sub>3</sub>/Cl<sup>-</sup>质量浓度比且 Cl<sup>-</sup>质量 浓度低值区;宿县矿区水样集中分布于中等 HCO<sub>3</sub>/Cl 质量浓度比且 CI 质量浓度低于 300 mg/L 区域; 临涣 矿区水样存在部分与宿县矿区重叠区域,但亦有部分 水样分布于 HCO<sub>3</sub>/Cl<sup>-</sup>质量浓度比低且 Cl<sup>-</sup>质量浓度 高区域,其中来自袁店一井煤矿和任楼煤矿的2个水 样 CI 质量浓度显著高于该矿区其他水样 (图 6), 应为 经历深循环所形成的岩溶地热水。结合3个矿区水 样氢氧稳定同位素组成分布特征分析,闸河矿区处于 开放的热储环境,岩溶地热水循环更新条件良好;宿 县矿区岩溶地热水整体以蒸发入渗补给为主,在局部 区域存在与深部古地下水混合过程,热储环境较为封 闭;临涣矿区岩溶地热水仅在局部区域存在蒸发入 渗补给,其他均表现与古地下水混合,热储环境更为 封闭。





图 7 为 3 个矿区岩溶地热水 TDS 质量浓度与取 样标高关系散点图,本次对研究区北部闸河矿区的取 样主要集中岩溶水补给径流区,因而图 7 的分布特征 表明向斜两翼灰岩裸露区在接受大气降水直接入渗 补给后沿着倾向向核部进行运移,TDS 质量浓度与取 样标高呈现良好线性关系。南部宿县和临涣矿区水 样 TDS 质量浓度与标高虽无明显线性关系,但仍可看 出整体呈现负相关,两矿区水样分布特征表征了南部 岩溶地热水流动循环条件:其一,南部岩溶地热水在 向下的运移过程中往往还会受到层间径流补给,进而 使得即使处于同一标高的水样其 TDS 质量浓度往往 呈现显著的差异性;其二,岩溶地热水在浅部接受大 气降水蒸发入渗补给后,沿倾向向深部流动并与围岩 发生一系列水-岩作用致使 TDS 质量浓度逐渐增加, 而在深部由于水压和热动力驱动使得地热水由深部 向上运移,TDS 质量浓度继续增加,进而导致处于浅 部的水样呈现较高的 TDS 质量浓度。



图 7 研究区岩溶水样 TDS 质量浓度与标高关系 Fig.7 Relation diagram of TDS and elevation of karst water samples in the study area

#### 3.3 岩溶地热水热储温度与循环深度

地热温标通常被用来估算地热水热储温度,常见的包括 Na-K 温标、K-Mg 温标、Na-K-Ca 温标、石英温标、玉髓温标和改进的 SiO<sub>2</sub> 温标等 (式 (11)~(16))<sup>[49-52]</sup>。

$$T(\text{Na} - \text{K}) = 1.390 \left| \left[ 1.75 - \lg \left( \frac{\rho(\text{Na}^+)}{\rho(\text{K}^+)} \right) \right] - 273.15 \quad (11)$$

$$T(K - Mg) = 4.410 \left[ 14 - \lg \left( \frac{\rho^2(K^+)}{\rho(Mg^{2+})} \right) \right] - 273.15 \quad (12)$$

$$T(Na - K - Ca) = 1.647 \left| \left\{ lg\left(\frac{\rho(Na^{+})}{\rho(K^{+})}\right) + \frac{4}{3} \times \left[ lg\left(\frac{\sqrt{\rho(Ca^{2+})}}{\rho(Na^{+})}\right) + 2.06 \right] + 2.47 \right\} - 273.1$$
(13)

石英:  $T(SiO_2) = [1 308/(5.19 - \lg S)] - 273.15$  (14)

玉髓: 
$$T(SiO_2) = [1\ 0.32/(4.69 - \lg S)] - 273.15$$
 (15)

改进SiO<sub>2</sub>: 
$$T(SiO_2) = -44.119 + 0.24469S - 1.7414 \times 10^{-4}S^2 + 79.305 \lg S$$
 (16)

式中, $\rho(Na^+)$ 、 $\rho(K^+)$ 、 $\rho(Ca^{2+})$ 和 $\rho(Mg^{2+})$ 为各离子质量 浓度,mg/L;S为可溶性 SiO<sub>2</sub>质量浓度,mg/L。

研究区水样均位于 Na-K-Mg 三角图中非成熟水 区(图 8(a)),说明岩溶地热水相对于 Na、K、Mg 等长 石类硅酸盐矿物未达到平衡状态,因而一般的阳离子 地温计不适用于研究区热储温度的计算。通过 PHREEQC (Version 3.0)的计算,研究区岩溶地热水中 文石、方解石和白云石饱和指数均大于 0,说明上述 矿物处于过饱和状态,而石膏饱和指数均小于 0 处于 非饱和状态(图 8(b)),因而 Ca 型温标也不适用于研 究区热储温度计算。

图 8(b) 中玉髓和无定型二氧化硅 SiO<sub>2</sub>(a) 饱和指数均小于 0, 而石英饱和指数均大于 0, 说明岩溶地热水中石英处于饱和状态。表 2 列出了取样温度以及石英、玉髓和改进的 SiO<sub>2</sub> 温标计算的热储温度,其中玉髓温标计算结果 3.1~36.9 ℃, 明显低于取样温度, 而石英和改进的 SiO<sub>2</sub> 温标计算结果相近, 热储温度范围分别为 35.9~68.8 ℃和 33.7~69.4 ℃, 略高于实测温度。因而, 石英温标及改进的 SiO<sub>2</sub> 温标均适用于淮北煤田岩溶热储温度计算, 笔者取 2 者的平均值作为最终结果。经计算, 淮北煤田岩溶热储温度范围 34.8~69.1 ℃, 平均值 51.5 ℃。

大气降水补给地热储层后与含水层围岩矿物之 间的的同位素交换受控于温度,通常大气降水在高温 碳酸盐或硅酸盐热储层中会与围岩发生氧同位素交





		ЭЕ			11					
编号			a你/°C		编号	温标/°C				
-714 9	取样	石英	玉髓	改进SiO2		取样	石英	玉髓	改进SiO2	
1	31.6	45.8	13.2	45.0	20	32.8	50.5	18.1	50.2	
2	23.6	40.8	8.1	39.4	21	27.8	59.5	27.3	59.8	
3	23.1	39.3	6.5	37.6	22	34.8	61.2	29.1	61.5	
4	20.1	36.2	3.5	34.2	23	31.7	45.3	12.7	44.4	
5	20.3	35.9	3.1	33.7	24	25.6	48.0	15.4	47.4	
6	28.0	39.6	6.9	38.0	25	25.3	50.5	18.1	50.2	
7	36.7	48.0	15.4	47.4	26	25.6	50.5	18.1	50.2	
8	36.0	45.8	13.2	45.0	27	30.6	58.5	26.2	58.7	
9	41.3	63.4	31.4	63.9	28	26.0	55.3	22.9	55.2	
10	41.1	63.4	31.4	63.9	29	26.4	53.0	20.5	52.8	
11	30.1	67.1	35.1	67.6	30	32.0	55.3	22.9	55.2	
12	36.1	39.3	6.5	37.6	31	26.3	55.3	22.9	55.2	
13	28.1	67.1	35.1	67.6	32	26.1	45.3	12.7	44.4	
14	26.5	53.0	20.5	52.8	33	26.4	57.4	25.2	57.6	
15	43.2	55.3	22.9	55.2	34	26.1	55.3	22.9	55.2	
16	26.1	39.3	6.5	37.6	35	29.3	48.0	15.4	47.4	
17	26.6	57.7	25.4	57.8	36	29.6	50.5	18.1	50.2	
18	32.0	50.5	18.1	50.2	37	30.0	55.3	22.9	55.2	
19	25.5	55.3	22.9	55.2	38	39.1	68.8	36.9	69.4	

表 2 研究区地热温标计算结果 Table 2 Geothermometers calculation results in the study area

换过程造成地热水中出现 δ<sup>18</sup>O 正向漂移现象。相关 研究表明在热储层温度低于 90 ℃ 时,水-岩作用对地 下水中 δ<sup>18</sup>O 的影响较低<sup>[38]</sup>。图 3 中研究区岩溶地热 水样平行于大气降水线的分布特征说明该区岩溶热 储温度应低于 90 ℃,由石英温标及改进的 SiO<sub>2</sub> 温标 计算的平均热储温度符合该范围。循环深度通常依 据式 (17)进行计算。

$$D = (T_Z - T_0)/G + D_0$$
(17)

式中, D 为循环深度, m;  $T_Z$  为通过地热温标计算的热储温度,  $\mathbb{C}$ ;  $T_0$  为研究区年平均气温,  $\mathbb{C}$ ; G 为研究区地温梯度,  $\mathbb{C}$ /hm;  $D_0$  为恒温带厚度,  $m_o$ 

相关研究表明淮北煤田现今平均地温梯度 G=2.42 ℃/hm, 年平均气温约为 14.6 ℃, 恒温带厚度 30 m。经计算,淮北煤田岩溶地热水循环深度范围 881~2 281 m, 其中闸河矿区循环深度 881~1 303 m; 宿县矿区循环深度1015~2209m;临涣矿区循环深 度 1 279~2 281 m。受"奥灰" 勘探钻孔地点的制约, 闸河矿区水样主要分布于补给径流区(图1),未能采 集到排泄区水样,因而由相关公式计算的热储温度及 循环深度应低于实际情况。宿县和临涣矿区最大循 环深度远大于取样深度,由于该区岩溶地热水无天然 排泄点,通常在隐伏露头处与上覆四含产生水力联系, 根据该区岩溶水位缓慢下降的趋势推断受矿井疏排 水影响,岩溶地热水通过越流补给四含再进入矿坑最 后随矿井水被排泄至地面,故而隐伏露头处应为其补 给排泄区,因此由相关公式所计算的热储温度与循环 深度应与实际情况相近。

#### 3.4 岩溶地热水形成演化模式

淮北煤田岩溶地热水形成受构造控制明显,以宿 北断层为界可划分为北部和南部2个子系统。

北部系统在闸河向斜两翼灰岩裸露区接受大气 降水直接入渗补给,氢氧稳定同位素组成沿大气降水 线分布且接近于年大气降水平均值。该系统岩溶地 热水循环更新速率较快,最大循环深度受控于闸河向 斜,岩溶地热水在向核部运移过程中与围岩发生碳酸 盐、硫酸盐以及硅酸盐溶滤溶解作用并受到岩石传导 增温影响,水化学类型主要为HCO<sub>3</sub>-Ca型且TDS质 量浓度低。此外,岩溶地热水在向深部运移过程中与 围岩反应体系将逐渐由开放转为封闭,且温度逐渐增 高,这在一定范围内会促进方解石的溶解。并且根据 矿物饱和指数(图7),在运移过程中石膏会持续保持 溶解产生 Ca<sup>2+</sup>和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,而 Ca<sup>2+</sup>质量浓度的上升也为阳 离子交替吸附提供了充分的物质来源。由于北部岩 溶热储埋藏较浅,岩溶发育情况优于南部,发生同离 子效应及脱白云石化作用的可能性较低。因而,推测 北部地区往深部岩溶地热水将发生碳酸盐、硫酸盐溶 解以及阳离子交替吸附作用。由于闸河矿区范围内 无天然排泄点,两翼低温地下水通常沿倾向向下运动 至向斜核部再沿走向由北向南至闸河矿区以外地形 低洼处排泄至第四系(图9)。鉴于地下水向下运动时 会导致围岩温度降低出现低温异常,阻碍地热资源的 形成,并且过往研究也表明闸河矿区为淮北煤田范围 内的地温梯度低值异常区的集中区段。因而,从地热 资源勘探与开发角度,北部应在闸河矿区南部边界以 外奥灰隐伏露头处设置勘探钻孔。



Fig.9 Formation and evolution model of karst geothermal water in northern Huaibei coalfield

南部宿县和临涣矿区岩溶地热水氢氧稳定同位 素组成整体沿大气降水线分布但变化范围较大,其中 高值表征接受大气降水的蒸发入渗补给,主要分布于 宿县矿区宿东向斜、宿南背斜以及临涣矿区童亭背斜 区域;低值表征的是与古地下水混合过程,主要分布 于临涣矿区除童亭背斜两翼外其他区域。岩溶地热 水在向深部运移过程中受到岩石传导增温,并与围岩 主要发生岩盐、碳酸盐与硫酸盐溶滤溶解、阳离子交 替吸附(正反向)等作用,且在部分循环极其缓慢的区 域还伴有同离子效应和脱白云石化作用的存在 (图 10)。水-岩作用类型的多样性以及程度的差别是 导致岩溶地热水水化学类型以及 TDS 质量浓度存在 显著空间差异的主控因素。地热温标计算热储最高 温度约为 69 ℃, 最大循环深度约为 2 200 m。由于南 部均被厚松散层所覆盖,区内岩溶地热水无天然排泄 点,其一方面通过层间径流进行近水平运动,并在导 水构造处越流补给上覆含水层;另一方面则向上运移

至隐伏露头处补给松散含水层。当经过深循环被岩 石传导增温加热的地下水向上运移往往会导致流经 的围岩温度升高,在浅部形成局部地热异常区,促使 地热资源的形成。宿县和临涣矿区前期地热地质研 究成果也表明南部地温梯度高值区主要分布于童亭 背斜以及宿南背斜等构造隆起部位。因而,南部地热 资源勘探与开发应首先关注构造隆起区,如童亭背斜 与宿南背斜轴部等。



图 10 淮北煤田南部岩溶地热水形成演化模式

Fig.10 Formation and evolution model of karst geothermal water in southern Huaibei coalfield

#### 4 结 论

(1) 氢氧稳定同位素组成指示淮北煤田岩溶地热 水主要接受大气降水补给,北部闸河矿区接受大气降 水直接入渗补给,水化学特征主要为HCO3-Ca型, 水-岩作用以溶滤溶解为主,指示岩溶地热水循环更 新条件良好。南部宿县和临涣矿区仅在部分地区存 在蒸发入渗补给并与古地下水混合明显,水化学类型 多样且存在显著的空间差异,水-岩作用以溶滤溶解、 阳离子交替吸附(正反向)为主,并伴有脱白云石化作 用,指示该区岩溶地热水流动更为缓慢,滞留时间更 久,热储赋存环境更为封闭。

(2) 淮北煤田岩溶地热水样均远离 Na-K-Mg 三 角图平衡线,表明未达水-岩平衡状态,阳离子温标不 适用于热储温度的计算。饱和指数计算结果显示岩 溶地热水样相对于石英达到饱和状态,运用石英温标 及改进的 SiO<sub>2</sub> 温标计算岩溶热储温度 34.8~69.1 ℃, 循环深度 881~2 281 m。

(3) 淮北煤田岩溶地热水形成受构造控制明显, 北 部系统接受大气降水直接入渗补给,循环更新速率较 快,循环深度受控于向斜构造,并至地形低洼处排泄 至第四系松散含水层。南部系统接受大气降水蒸发

入渗补给并与古地下水发生混合,循环更新缓慢,循 环深度受控于岩溶发育及构造开启程度,并通过越流 以及上行等方式进行排泄。淮北煤田深部岩溶地热 资源的开发和利用应综合考虑区域特点。

#### 参考文献(References):

- [1] 孙亚军,张莉,徐智敏,等.煤矿区矿井水水质形成与演化的多场作 用机制及研究进展[J]. 煤炭学报, 2022, 47(1): 423-437. SUN Yajun, ZHANG Li, XU Zhimin, et al. Multi-field action mechanism and research progress of coal mine water quality formation and evolution[J]. Journal of China Coal Society, 2022, 47(1): 423-437.
- [2] 陈墨香,汪集旸,汪缉安,等.华北断陷盆地地热场特征及其形成机 制[J]. 地质学报, 1990, 64(1): 80-91. CHEN Moxiang, WANG Jiyang, WANG Ji'an, et al. The characteristics of the geothermal field and its formation mechanism in the North China down-faulted basin[J]. Acta Geological Sinica, 1990, 64(1): 80-91.
- [3] 陈墨香. 华北地热[M]. 北京: 科学出版社, 1988.
- [4] 袁亮. 我国煤矿安全发展战略研究[J]. 中国煤炭, 2021, 47(6): 1-6. YUAN Liang. Study on the development strategy of coal mine safety in China[J]. China Coal, 2021, 47(6): 1-6.
- [5] WU Q, ZHANG X, ZHAO Y, et al. Numerical simulation of inrush water spreading through a mine: A case study of the beixinyao mine, Shanxi Province, China[J]. Mine Water and the Environment, 2022, 41:487-503.
- [6] LUO A K, WANG G C, DONG S N, et al. Effect of large-scale mining drainage on groundwater hydrogeochemical evolution in semi-arid and arid regions[J]. Frontiers in Environmental Science, 2022, 10: 926866.
- [7] HUANG P H, CHEN J S. Recharge sources and hydrogeochemical evolution of groundwater in the coal-mining district of Jiaozuo, China[J]. Hydrogeology Journal, 2012, 20: 739-754.
- [8] QIAO W, LI W P, ZHANG S C, et al. Effects of coal mining on the evolution of groundwater hydrogeochemistry[J]. Hydrogeology Journal, 2019, 27(6): 2245-2262.
- [9] QU S, WANG G C, SHI Z M, et al. Using stable isotopes ( $\delta D$ ,  $\delta^{18}O$ ,  $\delta^{34}$ S and  ${}^{87}$ Sr/ ${}^{86}$ Sr) to identify sources of water in abandoned mines in the Fengfeng coal mining district, northern China[J]. Hydrogeology Journal, 2018, 26: 1443-1453.
- [10] ZHANG H T, XU G Q, ZHAN H B, et al. Identification of hydrogeochemical processes and transport paths of a multi-aquifer system in closed mining regions[J]. Journal of Hydrology, 2020, 589: 125344.
- [11] 郑刘根, 刘桂建, 齐翠翠, 等. 淮北煤田煤中汞的赋存状态[J]. 地球 科学(中国地质大学学报), 2007, 32(2): 279-284. ZHENG Liugen, LIU Guijian, QI Cuicui, et al. Study on modes of occurrences of mercury in coals from the Huaibei coalfield[J]. Earth Science-Journal of China University of Geoscience, 2007, 32(2): 279 - 284.
- [12] 徐胜平. 两淮煤田地温场分布规律及其控制模式研究[D]. 淮南: 安徽理工大学, 2014: 170-190.

XU Shengping. Study on the distribution law and control mode of

geothermal field in Huainan-Huaibei Coalfield[D]. Huainan: Anhui University of Science and Technology, 2014: 170-190.

- [13] 谭静强, 琚宜文, 侯泉林, 等. 淮北煤田宿临矿区现今地温场分布 特征及其影响因素[J]. 地球物理学报, 2009, 52(3): 732-739.
   TAN Jingqiang, JU Yiwen, HOU Quanlin, et al. Distribution characteristics and influence factors of present geo-temperature field in Su-Lin mine area, Huaibei coalfield[J]. Chinese Journal of Geophysics, 2009, 52(3): 732-739.
- [14] 谭静强, 琚宜文, 张文永, 等. 淮北煤田中南部大地热流及其煤层 气资源效应[J]. 中国科学:地球科学, 2010, 40(7): 855-865.
  TAN Jingqiang, JU Yiwen, ZHANG Wenyong, et al. Heat flow and its coalbed gas effects in the central-south area of the Huaibei coalfield, eastern China[J]. Science China Earth Science, 2010, 40(7): 855-865.
- [15] 彭军,吴基文,彭涛.临涣矿区地温场特征及其异常因素分析研究[J].煤炭工程,2015,47(1):88-91.
   PENG Jun, WU Jiwen, PENG Tao, et al. Distribution characteristics and abnormal factors of geothermal field in Linhuan mine area[J]. Coal Engineering, 2015, 47(1): 88-91.
- [16] 彭涛,吴基文,任自强,等. 淮北煤田现今地温场特征及大地热流 分布[J]. 地球科学 (中国地质大学学报), 2015, 40(6): 1083-1092.
  PENG Tao, WU Jiwen, REN Ziqiang, et al. Distribution characteristics of current geothermal field and terrestrial heat flow in Huaibei coalfield[J]. Earth Science-Journal of China University of Geoscience, 2015, 40(6): 1083-1092.
- [17] 韩锋, 汪宏志. 淮北煤田地温分布规律研究[J]. 煤炭技术, 2016, 35(6): 100-102.

HAN Feng, WANG Hongzhi. Research on temperature distribution law in Huaibei coalfield[J]. Coal Technology, 2016, 35(6): 100–102.

[18] 张发旺,王贵玲,侯新伟,等.地下水循环对围岩温度场的影响及 地热资源形成分析——以平顶山矿区为例[J].地球学报,2000, 21(2):142-146.

ZHANG Fawang, WANG Guiling, HOU Xinwei, et al. An analysis of the formation of geothermal resources and the effects of groundwater circulation on the wall rock temperature field—Taking the Pingdingshan mining field as an example[J]. Acta Geological Sinica, 2000, 21(2): 142–146.

- [19] 王心义, 聂新良, 赵卫东. 开封凹陷区地温场特征及成因机制探析
   [J]. 煤田地质与勘探, 2001, 29(5): 4-7.
   WANG Xinyi, NIE Xinliang, ZHAO Weidong. Geothermal field's characteristics and forming mechanisms in Kaifeng depression[J].
   Coal Geology and Exploration, 2001, 29(5): 4-7.
- [20] 王林涛. 许疃煤矿地温分布特征与控制模式研究[D]. 淮南: 安徽 理工大学, 2021: 53-61.
  WANG Lintao. Study on distribution characteristics and control mode of ground temperature in Xutuan coal mine[D]. Huainan: Anhui University of Science and Technology, 2021: 53-61.
  [21] 陈陆望, 殷晓曦, 桂和荣, 等. 矿区深部含水层水-岩作用的同位素
- 与水化学示踪分析[J]. 地质学报, 2013, 87(7): 1021-1030. CHEN Luwang, YIN Xiaoxi, GUI Herong, et al. Water-rock interaction tracing and analysis of deep aquifers in the mining area using isotope and hydrochemistry methods[J]. Acta Geologica Sinica,

2013, 87(7): 1021-1030.

[22] 桂和荣.皖北矿区地下水水文地球化学特征及判别模式研究[D]. 合肥:中国科学技术大学,2005:74-107.

GUI Herong. Study on hydrogeochemical characteristics and discriminant model of groundwater in Northern Anhui mining district[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2005: 74–107.

- [23] 桂和荣,陈陆望,彭子成.皖北矿区深层岩溶水微量元素主成分分 析[J].煤田地质与勘探, 2004, 32(6): 31-34. GUI Herong, CHEN Luwang, PENG Zicheng. The major constituent analysis of trace element for deep-seated Karst water in mining area in northern Anhui[J]. Coal Geology and Exploration, 2004, 32(6): 31-34.
- [24] LI Q G, JU Y W, LU W Q, et al. Water-rock interaction and methanogenesis in formation water in the southeast Huaibei coalfield, China[J]. Marine and Petroleum Geology, 2016, 77: 435–447.
- [25] WANG M C, GUI H R, HU R J, et al. Hydrogeochemical characteristics and water quality evaluation of Carboniferous Taiyuan Formation limestone water in Sulin mining area in Northern Anhui, China[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2019, 16(14): 2512.
- [26] 陈陆望, 任星星, 张杰, 等. 淮北煤田太原组灰岩水水文地球化学 形成作用及反向模拟研究[J]. 煤炭学报, 2021, 46(12): 3999-4009. CHEN Luwang, REN Xingxing, ZHANG Jie, et al. Hydrogeochemical formation and inverse simulation of limestone groundwater in Carboniferous Taiyuan Formation of Huaibei coalfield[J]. Journal of China Coal Society, 2021, 46(12): 3999-4009.
- [27] ZHANG J, CHEN L W, HOU X W, et al. Effects of multi-factors on the spatiotemporal variations of deep confined groundwater in coal mining regions, North China[J]. Science of the Total Environment, 2022, 823: 153741.
- [28] 姜波,秦勇,范炳恒,等.淮北地区煤储层物性及煤层气勘探前 景[J].中国矿业大学学报,2001,30(5):11-15. JIANG Bo, QIN Yong, FAN Bingheng, et al. Physical property of coal reservoir and exploration prospects for coal bed methane in Huaibei area[J]. Journal of China University of Mining and Technology, 2001, 30(5): 11-15.
- [29] 方婷, 解国爱, 王博, 等. 淮北煤田构造特征和形成机制[J]. 煤田地 质与勘探, 2017, 45(3): 1-6,12.
   FANG Ting, XIE Guoai, WANG Bo, et al. The structure features and forming mechanism of Huaibei coalfield[J]. Coal Geology and Exploration, 2017, 45(3): 1-6,12.
- [30] 安徽省地质矿产局. 安徽省地质志[M]. 北京: 地质出版社, 1986.
- [31] 琚宜文, 王桂梁. 淮北宿临矿区构造特征及演化[J]. 辽宁工程技术 大学学报(自然科学版), 2002, 21(3): 286-289.
  JU Yiwen, WANG Guiliang. Tectonic characteristics and evolution of the Sulin mine area in the Huaibei coalfield[J]. Journal of Liaoning Technical University (Natural Science), 2002, 21(3): 286-289.
- [32] 彭涛. 淮北煤田断裂构造系统及其形成演化机理[D]. 淮南: 安徽 理工大学, 2015: 19-22.

PENG Tao. The fault system and its evolution mechanism of Huaibei coalfield[D]. Huainan: Anhui University of Science and Technology, 2015: 19–22.

[33] 梁永平,王维泰.中国北方岩溶水系统划分与系统特征[J].地球学报,2010,31(6):860-868.
 LIANG Yongping, WANG Weitai. The division and characteristics

of karst water systems in the Northern China[J]. Acta Geoscientica Sinica, 2010, 31(6): 860–868.

- [34] 安徽省煤田地质局第三勘探队. 淮北矿业股份有限责任公司朱庄 煤矿矿井水文地质类型划分报告[R]. 淮北, 2019.
- [35] 安徽省煤田地质局水文勘探队.临涣矿区采煤水害防治水文地质 勘探报告——疏降水资源评价[R].淮北,2005.
- [36] CHEN S, GUI H R. The age, distribution, and geochemical characteristics of groundwater in the Ordovician limestone aquifer in the Huaibei coalfield, China[J]. Water Practice & Technology, 2017, 12(2): 354–362.
- [37] 孙红丽.关中盆地地热资源赋存特征及成因模式研究[D].北京: 中国地质大学(北京), 2015: 61-70.
  SUN Hongli. The bearing features and genetic model for geothermal resources in Guanzhong basin[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2015: 61-70.
- [38] YANG P H, LUO D, HONG A H, et al. Hydrogeochemistry and geothermometry of the carbonate-evaporite aquifers controlled by deep-seated faults using major ions and environmental isotopes[J]. Journal of Hydrology, 2019, 579: 124116.
- [39] LIU P, HOTH N, DREBENSTEDT C, et al. Hydro-geochemical paths of multi-layer groundwater system in coal mining regions – Using multivariate statistics and geochemical modeling approaches[J]. Science of the Total Environment, 2017, 601–602: 1–14.
- [40] JIN L, SIEGEL D I, LAUTZ L K, et al. Calcite precipitation driven by the common ion effect during groundwater-surface-water mixing: A potentially common process in streams with geologic settings containing gypsum[J]. Geological Society of America Bulletin, 2010, 122(7–8): 1027–1038.
- [41] MA R, WANG Y X, SUN Z Y, et al. Geochemical evolution of groundwater in carbonate aquifers in Taiyuan, northern China[J]. Applied Geochemistry, 2011, 26(5): 884–897.
- [42] RAINES M A, DEWERS T A. Dedolomitization as a driving mechanism for karst generation in Permian Blaine formation, southwestern Oklahoma, USA[J]. Carbonates and Evaporites, 1997, 12(1): 24–31.

- [43] 刘明亮,何瞳,吴启帆,等. 雄安新区地热水化学特征及其指示意义[J]. 地球科学, 2020, 45(6): 2221-2231.
  LIU Mingliang, HE Tong, WU Qifan, et al. Hydrogeochemistry of geothermal waters from Xiongan New Area and its indicating significance[J]. Earth Science, 2020, 45(6): 2221-2231.
- [44] 郎旭娟, 蔺文静, 刘志明, 等. 贵德盆地地下热水水文地球化学特征[J]. 地球科学, 2016, 41(10): 1723-1734.
  LANG Xujuan, LIN Wenjing, LIU Zhiming, et al. Hydrochemical characteristics of geothermal water in Guide basin[J]. Earth Science, 2016, 41(10): 1723-1734.
- [45] CRAIG H. Isotopic variations in meteoric waters[J]. Science, 1961, 133: 1702–1703.
- [46] 郑淑蕙,侯发高,倪葆龄.我国大气降水的氢氧稳定同位素研究[J].科学通报,1983(13):801-806.
  ZHENG Shuhui, HOU Fagao, NI Baoling. A study on hydrogen and oxygen isotopes composition of precipitation in China[J]. Chinese Science Bulletin, 1983(13): 801-806.
- [47] CHEN L W, YIN X X, XIE W P, et al. Calculating groundwater mixing ratios in groundwater-inrushing aquifers based on environmental stable isotopes (D, <sup>18</sup>O) and hydrogeochemistry[J]. Natural Hazards, 2014, 71(1): 937–953.
- [48] HAN D M, LIANG X, JIN M G, et al. Evaluation of groundwater hydrochemical characteristics and mixing behavior in the Daying and Qicun geothermal systems, Xinzhou Basin[J]. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 2010, 189: 92–104.
- [49] FOURNIER R O. Chemical geothermometers and mixing models for geothermal systems[J]. Geothermics, 1977, 5(1–4): 41–50.
- [50] YANG P H, CHENG Q, XIE S Y, et al. Hydrogeochemistry and geothermometry of deep thermal water in the carbonate formation in the main urban area of Chongqing, China[J]. Journal of Hydrology, 2017, 549: 50–60.
- [51] GIGGENBACH W F. Geothermal solute equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca geoindicators[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1988, 52(12): 2749–2765.
- [52] VERMA S P, SANTOYO E. New improved equations for Na/K, Na/Li and SiO<sub>2</sub> geothermometers by outlier detection and rejection[J]. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 1997, 79(1-2): 9-23.