

滇东南楔形构造区典型地热流体地球化学特征研究*

王 云^{1,2,3}, 赵慈平², 李其林², 刘耀炜³

(1. 中国地震局地球物理研究所, 北京 100081; 2. 云南省地震局, 云南 昆明 650224;
3. 中国地震局地壳应力研究所, 地壳动力学重点实验室, 北京 100085)

摘要: 对滇东南楔形构造区内4个地震宏观观测点地热流体取样分析及地球化学特征进行研究, 水化学特征表明, 4个泉点中的主量离子组分主要来自地表水对围岩地层中方解石、白云石和石膏等矿物的溶滤, 表明主要离子具有浅层成因。除曲江温泉水岩作用达到部分平衡外, 其余3个泉点均未达到平衡。结合硅無模型判断, 4个泉点具有不同程度的冷水混入。估算曲江温泉、热水塘火车站温泉及海口温泉的循环深度为5~10 km, 属于断裂深循环型地热系统; 气体地球化学特征表明, 曲江温泉逸出气主要是大气源、有机源和壳源的混染, 喷珠池的逸出气的成因主要是地壳无机变质, 其余2个泉点的气体均不具有幔源特征。

关键词: 地热流体; 地球化学特征; 水岩反应; 热储温度; 滇东南

中图分类号: P314.12

文献标识码: A

文章编号: 1000-0666(2018)04-0534-10

0 引言

在滇东南楔形构造区, 地震活动频繁, 历史上曾多次发生7级以上大地震, 并造成了重大的生命及财产损失(何宏林等, 1992; 韩新民, 毛玉平, 1993; 呼楠, 韩竹军, 2013)。对川滇菱形块体东南边界主要断裂系统的构造动力学和地震活动性研究表明, 小江断裂带南段判定为“地震空区”(Wen *et al*, 2008; 闻学泽等, 2011), 应加强对该区域内的大地震危险性的研究与监测。在地震流体监测方面, 震前观测到的物理化学异常变化被认为是可靠的前兆信号, 例如震前的水化学离子异常(Tsunogai, Wakita, 1995; Claesson *et al*, 2004; Skelton *et al*, 2014)和气体地球化学异常(Sugisaki *et al*, 1996; Das *et al*, 2009; Sano *et al*, 2016; 张扬等, 2016; 崔月菊等, 2016)。地热系统具有深循环的特征属性, 是一种天然的地震流体观测“深井”。利用水化学、稳定同位素组成及地下水年龄等能够表征地下水成因与补给、水岩作用、地下水混合作用等方面性质, 指示流体的来源及经历的地质过程(张磊等, 2016)。在

区域应力加载过程中, 断层面新出露矿物与地下水接触, 增强了水岩反应能力, 引起水化学成分或氢氧同位素的变化, 甚至会导致显著的水变色、变味等宏观异常(刘耀炜等, 2015)。

在滇东南楔形构造区, 曲江温泉作为地震的主要监测对象, 其监测手段涵盖了水化学主要离子氢、汞等流体(张立等, 2018), 但目前还未有关于该温泉的地球化学特征及成因等相关研究, 有必要对滇东南楔形构造区典型地热流体的地球化学特征及成因等做进一步深入研究。本文选取滇东南楔形构造区内主要断裂带上具有代表性的4个地震宏观观测泉点为研究对象, 分析其水化特征和其中2个泉点的气体地球化学特征, 并讨论泉水中主要离子来源和逸出气的成因。

1 样品采集与分析测试

1.1 野外样品的采集

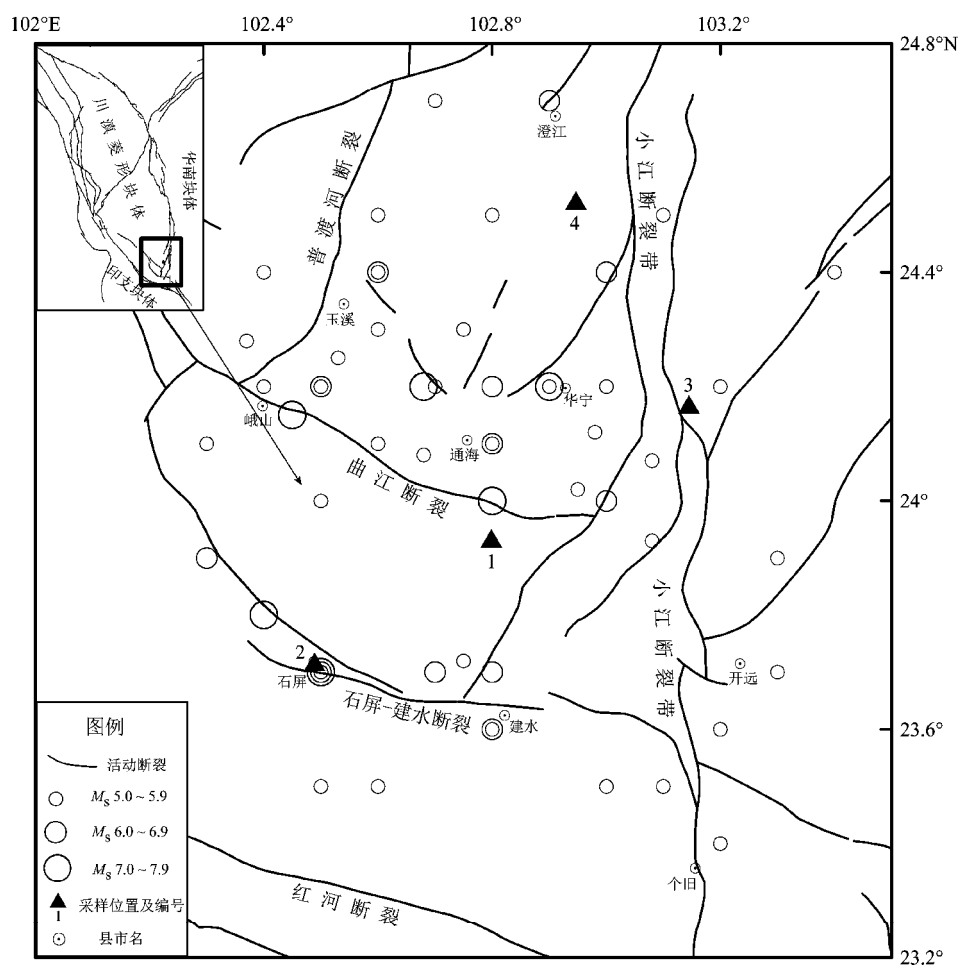
为研究滇东南楔形构造区地球化学特征, 选取该区主要构造带上4个地震宏观观测点, 包括位于曲江断裂带上的曲江温泉, 石屏—建水断裂上的石屏一中喷珠池(冷泉)及小江断裂带上的热

* 收稿日期: 2018-01-18.

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目——云南屏边火山区幔源流体的释放研究(41502315)和云南省地震局科技专项——川滇菱块西北缘洱源—德钦段壳内流变层释放流体地球化学特征研究联合资助。

水塘火车站温泉（3号）和（2号）海口热水塘（4号），采样位置如图1所示。2017年2月，系统采集了这4个泉点的地热流体样品。采样前，用水银温度计测试每个泉点的水温，待所有水样冷却后，经0.45 μm的滤纸过滤，盛装于经去离子水清洗、水样润洗2次的500 mL和250 mL的聚乙

烯瓶中。500 mL水样用于阴离子及SiO₂的分析测试；250 mL水样加入优级纯硝酸溶液调节至pH < 1，用于阳离子的测试。用排水集气法收集了曲江温泉自由逸出气体，并储存于500 mL的铝箔集气袋中，用于气体组分测试。所有水样和气样在14 d内完成分析测试工作。



注：断裂构造参考 1:100 万云南省地质图（云南省地质矿产局地质调查大队，1990）

图1 滇东南楔形构造带主要断裂、地震活动及采样位置分布图

Fig.1 Distributions of major faults, seismicity and sampling sites around the arcuate tectonic belt of southeast Yunnan Fractures structure

1.2 样品测试分析

实验室内使用 WTW 多参数水质分析仪测定水体的电导率、温度、pH 值，测量精度分别为 1 μS/cm，0.1 ℃和 0.01。常规阴阳离子水化学成分用 883 Basic IC plus 离子色谱仪测定，检出限为 0.001 mg/L；HCO₃⁻ 和 CO₃²⁻ 组分含量采用容量法测定（盐酸滴定）；SiO₂ 含量测试前进行水样预处理：水样中加 5% 的 NaOH 溶液，在沸

水浴中加热 0.5 h，用稀 HCl 溶液中和至近中性，稀释 10 倍后，再用硅钼黄法测定（适用浓度范围：0.04 ~ 20 mg/L）。气体组分及含量用 Agilent 7890A 气相色谱仪测定，He，Ne，H₂ 的分析精度均为 5 ppm，CH₄ 为 10 ppm，Ar 和 O₂ 为 0.05%，CO₂ 和 N₂ 为 0.5%。泉点的相关参数及水化学测试结果列于表 1，气体化学组成及含量列于表 4。

表 1 温泉水化分析数据
Tab. 1 Hydrochemical data of springs

参数指标	曲江温泉	喷珠池	热水塘火车站温泉	海口热水塘
地理位置	(23. 93°N, 102. 80°E)	(23. 72°N, 102. 49°E)	(24. 17°N, 103. 14°E)	(24. 53°N, 102. 95°E)
采样日期	2017 - 02 - 23	2017 - 02 - 23	2017 - 02 - 23	2017 - 02 - 24
水温/℃	65	15	47	55
pH (室内)	6. 87	7. 69	7. 60	7. 49
电导率/ (μS · cm ⁻¹)	1 412	1 099	554	1 083
TDS/ (g · L ⁻¹)	0. 763	1. 232	0. 35	0. 784
Na ⁺ / (mg · L ⁻¹)	319. 22	57. 98	10. 91	66. 15
K ⁺ / (mg · L ⁻¹)	9. 75	28. 91	7. 33	18. 47
Ca ²⁺ / (mg · L ⁻¹)	14. 97	362. 87	81. 24	145. 38
Mg ²⁺ / (mg · L ⁻¹)	0. 7	54. 5	31. 41	40. 43
Li ⁺ / (mg · L ⁻¹)	0. 362	0. 146	0. 025	0. 136
NH ₄ ⁺ / (mg · L ⁻¹)	—	0. 734	0. 220	1. 426
Rb ⁺ / (mg · L ⁻¹)	0. 328	0. 118	0. 033	0. 027
Cs ⁺ / (mg · L ⁻¹)	—	0. 136	—	0. 072
Sr ²⁺ / (mg · L ⁻¹)	0. 439	5. 322	0. 547	1. 456
HCO ₃ ⁻ / (mg · L ⁻¹)	776. 13	1 369. 65	408. 13	308. 52
SO ₄ ²⁻ / (mg · L ⁻¹)	22. 63	12. 78	13. 87	347. 38
Cl ⁻ / (mg · L ⁻¹)	2. 6	21. 02	—	6. 34
F ⁻ / (mg · L ⁻¹)	3. 53	1. 81	0. 63	2. 27
NO ₃ ⁻ / (mg · L ⁻¹)	0. 015	0. 015	0. 002	0. 02
PO ₄ ³⁻ / (mg · L ⁻¹)	0. 151	0. 372	0. 101	—
SiO ₂ / (mg · L ⁻¹)	94. 56	28. 59	37. 3	36. 06
阴阳离子平衡误差 (%)	5. 4	5. 3	2. 2	5. 5
围岩类型	砂岩	第四纪沉积物	灰岩	碳酸盐岩, 砂岩
水化学类型	HCO ₃ - Na	HCO ₃ - Ca	HCO ₃ - Ca - Mg	HCO ₃ - SO ₄ - Ca

2 分析结果及讨论

2.1 水化学特征

从表 1 中可以看出, 除 2 号泉 (15℃) 外, 其它 3 个泉水温都在 45℃ ~ 70℃, 属于中高温温泉。pH 值为室内测定值, 均为中性, 但不能代表野外的真实值。一般室内的 pH 测值要比野外测值高, 其主要原因是温泉水温度降至室温, 水溶液中的离子或矿物平衡进行了调整, 从而造成样品溶液更偏向碱性 (pH 升高) (钱会, 李云峰, 1995)。3 号泉电导率 (554 μS/cm) 较低, 可能是泉口出露于南盘江河滩, 有大量的河水混入导致; 其余 3 个温泉的电导率都超过了 1 000 μS/cm。4 个泉点的 TDS 和电导率测值都较高, 与地表水有较大区别。

4 个泉点的主要离子组分差异较大。从图 2a 可以看出, 1, 2, 3 号泉的阴离子以 HCO₃⁻ 为主,

占阴离子百分比的 90% 以上。4 号泉以 SO₄²⁻ 和 HCO₃⁻ 为主, 分别占 52% 和 47%。1 号泉阳离子以 Na⁺ 为主, 占全部阳离子的 95%; 2, 3, 4 号泉则以 Ca²⁺ 为主, 占比超过 50% (图 2b)。根据舒卡列夫分类方法, 将 4 个泉点的水化学类型进行划分: 1 号泉为 HCO₃ - Na 型, 2 号泉为 HCO₃ - Ca 型, 3 号泉为 HCO₃ - Ca - Mg 型, 4 号泉为 HCO₃ - SO₄ - Ca。其它阴离子: 1 号泉 F⁻ 是 4 个泉水中含量最高的 (3. 53 mg/L), 4 号泉次之 (2. 27 mg/L)。NO₃⁻, PO₄³⁻ 等含量一般不超过 0. 5 mg/L。其它微量离子组分: Li⁺, NH₄⁺, Rb⁺, Cs⁺, Sr²⁺ 含量基本在 0. 03 ~ 1. 5 mg/L, 但 2 号泉的 Sr²⁺ 含量例外, 浓度高达 5. 322 mg/L, 远超过其它泉点。

根据 Ca + Mg 与 HCO₃ + SO₄ 相关性分析 (图 3), 除 1 号泉外, 其它 3 个泉点中 HCO₃ + SO₄ 当量浓度与 Ca + Mg 当量浓度有较强的相关性, 矫正相关系数 R² 为 0. 980 6, 表明这 3 个泉点中溶解的主要阴阳离子与其出露的围岩性质以碳酸盐岩为

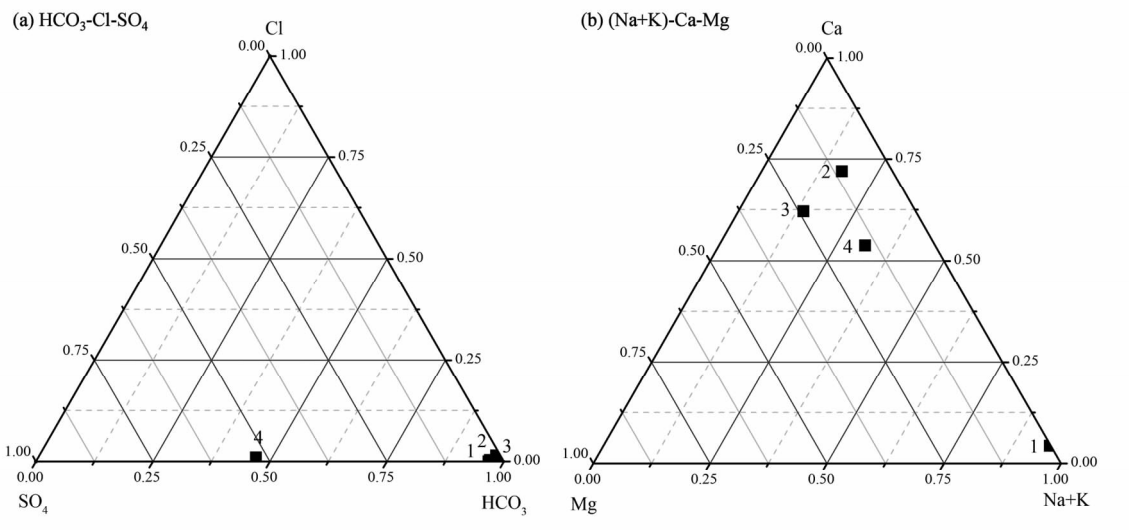


图 2 水样三角图

Fig. 2 Ternary diagrams of water samplings from springs

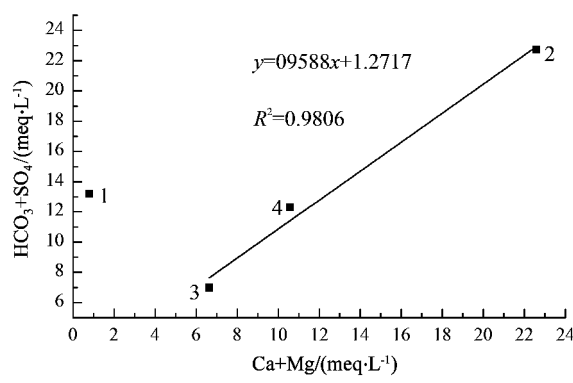


图 3 Ca + Mg 与 $\text{HCO}_3 + \text{SO}_4$ 相关性分析图

Fig. 3 The plot of correlation between Ca + Mg and $\text{HCO}_3 + \text{SO}_4$

主有关，方解石、白云石等矿物溶解是其主要的离子来源，表现为补给区大气降水淋滤水特征。尽管 2 号泉出露于第四纪沉积的石屏—异龙湖盆地，但其地下 100 m 为中元古界浅变质碳酸盐岩（高博，张海义，2001）。4 号泉中高 SO_4^{2-} 可能与温泉出露地层含有石膏等含硫矿物有关。然而，1 号泉，阳离子富 Na^+ ，贫 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ，阴离子则以 HCO_3^- 为主，富 F^- ，其水化学特征与大同盆地地下水类似（Wang *et al*, 2009），推测原因可能是黏土矿物表面发生的 $\text{Ca}-\text{Na}$ 离子交换反应，导致地下水中 Na^+ 含量升高和 Ca^{2+} 含量降低，而 HCO_3^- 较高则主要是铝硅酸盐水解产生大量的 OH^- ，有利于 CO_2 气体的溶解，同时也抑制地下水中 Ca^{2+} 含量，有利于 F^- 的富集。

2.2 水 - 岩平衡判定

为判定水 - 岩反应的平衡程度，将 4 个泉点的水化学数据投到 $\text{Na}-\text{K}-\text{Mg}$ 三角图解（Giggenbach, 1988）中（图 4），发现所有水样均位于完全平衡线下方，仅 1 号泉落在部分平衡区域，其余 3 个泉点都位于 Mg 端的未成熟水区域。表明 1 号泉相较其它 3 个泉点，与围岩进行了较为充分的水 - 岩交换反应，水的成熟度较高，更接近热储区的水化学特征。相反，其余 3 个泉点在地下水循环的过程中与围岩的反应时间较短，或有大量的地表冷水混入，稀释了泉水中的离子含量，形成了未成熟水。

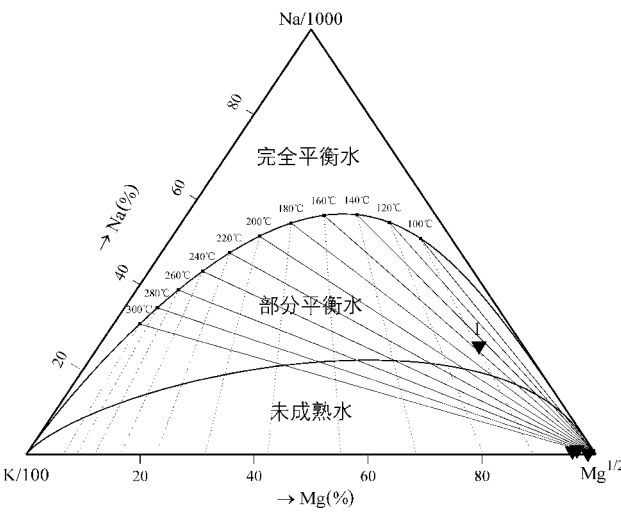


图 4 Na - K - Mg 三角图

Fig. 4 The ternary diagram of Na - K - Mg

水热系统的地球化学特征通常会影 响水-岩反应过程的相平衡,进而影响矿物的溶解或沉淀的趋势,通过矿物的饱和指数 (SI) 可以判断这一趋势 (Wang *et al.*, 2016)。在已知泉水的水化学组成及其它一些物理化学参数的情况下,利用 PHREEQC 程序可以计算出 SI 。其中, $SI > 0$ 表示矿物过饱和, $SI < 0$ 表示矿物未饱和, $SI \approx 0$ 表示矿物接近饱和状态。本文计算了 10 种矿物的饱和指数,由表 2 可见,硫酸盐矿物(硬石膏、石膏)和卤化物矿物(萤石、石盐)的饱和指数基本都小于 0,只有 2 号泉的萤石接近饱和状态,表明这

些矿物将继续溶解。碳酸盐矿物(文石、方解石、白云石)除 1 号泉处于未饱和或接近于饱和状态外,其余 3 个泉点都处于过饱和状态,这与以碳酸盐岩的为主的围岩性质有关。除 1 号和 2 号泉的滑石例外,含硅矿物(玉髓、石英、滑石)也基本处于过饱和或接近于饱和状态,表明 4 个泉深部热水上升过程中受到冷水混合后被快速排泄出地表,含硅矿物没有达到再平衡,保留了原始硅含量。此外,深部过热水中水蒸气的逸散(损失)也可能导致含硅矿物的富集,进而造成硅矿物的过饱和。

表 2 各泉点的矿物饱和指数 (SI)
Tab. 2 SI values of minerals in the springs

序号	泉点名称	矿物饱和指数									
		硬石膏	文石	方解石	玉髓	白云石	萤石	石膏	石盐	石英	滑石
1	曲江温泉	-2.867 3	-0.116 4	0.002 0	0.339 1	-0.824 1	-1.030 9	-2.933 9	-7.770 4	0.658 3	-1.087 9
2	喷珠池	-2.371 9	0.735 3	0.886 5	0.353 2	1.159 5	0.089 5	-2.123 3	-7.532 7	0.814 5	-2.775 6
3	热水塘火车站温泉	-2.558 0	0.175 7	0.304 8	0.106 5	0.711 0	-1.645 8	-2.466 7	—	0.471 7	0.807 0
4	海口热水塘	-1.001 9	0.277 7	0.408 1	0.013 8	0.714 5	-0.493 7	-0.975 7	-8.056 5	0.358 0	1.316 7

2.3 热储温度

地热温标广泛用于估算地热储温度,较为常用的有 SiO_2 温标和阳离子温标。 SiO_2 温标包括石英、玉髓、方石英等,主要基于地热水中的 SiO_2 的溶解度与温度之间的关系建立;阳离子温标包括 $Na-K$, $K-Mg$, $Na-K-Ca$ 等,其基本原理也是基于不同矿物的溶解度是温度的函数而建立的经验或半经验关系 (Fournier, 1981; Giggenbach, 1988)。不同的温标有不同的适用条件,如 SiO_2 温标广泛用于计算较低焓值的热储温度, $Na-K$ 温标适合用于估算超过 180 $^{\circ}C$ 的热储温度,而 $Na-K-Ca$ 温标则更适合于富 Ca 型的地热系统。本文选用 6 种地热温标计算公式分别计算了 4 个泉点的

热储温度,如表 3 所示。

从表 3 可以看出,利用不同地热温标计算的结果差异较大,这主要是因为不同的地热温标是在一系列的先决条件下建立的,其计算结果的准确性取决于实际的水文地质条件与建立地热温标的基本假设和标准条件间的匹配程度。根据 $Na-K-Mg$ 三角图解 (图 4) 判定结果,1 号泉属于部分平衡水,且温泉中的方解石接近饱和状态 ($SI \approx 0$)。从计算结果来看,石英、 $Na-K$ 和 $Na-K-Ca$ 等温标的计算结果非常接近,在 130 ~ 135 $^{\circ}C$ 范围内,平均为 132 $^{\circ}C$,因此这些温标计算的热储温度是可信的。其它温标计算结果都偏低,甚至出现低于泉口温度的不合理现象。2 号、3 号及 4 号

表 3 不同地热温标计算的热储区温度
Tab. 3 The geothermal reservoir temperature calculated by different geothermometer

序号	泉点名称	地热温标/ $^{\circ}C$						硅-焓 图解	冷水混入比 (%)
		石英(无蒸汽损失)	石英(最大蒸汽损失)	玉髓	$Na-K$	$K-Mg$	$Na-K-Ca$		
1	曲江温泉	134	130	107	133	31	135	238	79
2	喷珠池	77	81	46	409	72	65	—	—
3	水塘火车站温泉	89	91	58	462	60	39	160	80
4	海口热水塘	87	90	56	324	60	71	135	68

泉均属于未成熟水,泉水中的各种矿物(表2)也都处于过饱和状态($SI > 0$)或不饱和状态($SI < 0$),其地热温标计算结果相差很大,如Na-K温标结果大于400℃,玉髓和Na-K-Ca温标计算结果接近或低于泉口温度。在Na-K-Mg三角图(图4)中,3个水样都落在靠Mg角处,且远离平衡线,表明水-岩反应未达到平衡。而使用离子温标时一个最为重要的前提是热储中水岩反应必须达到平衡。显然,这3个泉点不适用离子型地热温标来估算其热储温度。

2.4 硅-焓模型

两端元混合模型在评估地热资源方面有着广泛的应用,本文应用硅-焓模型估算了3个泉点的热端温度和冷水混合比例。模型中涉及到2个的硅、焓方程(Fournier, Truesdell, 1974):

$$H_{\text{cold}} \cdot X + H_{\text{hot}} (1 - X) = H_{\text{spg.}} \quad (1)$$

$$Si_{\text{cold}} \cdot X + Si_{\text{hot}} (1 - X) = Si_{\text{spg.}} \quad (2)$$

式中: H_{cold} , Si_{cold} 分别表示混合前冷水端元的焓(cal/g)和 SiO_2 含量(mg/L),本文中冷水端元的焓值和 SiO_2 含量参考当地的年平均气温和冷泉中硅含量的平均值($H_{\text{cold}} \approx 18$ cal/g, $Si_{\text{cold}} \approx 10$ mg/L); H_{hot} , Si_{hot} 分别表示混合前热水端元的焓和 SiO_2 含量; $H_{\text{spg.}}$, $Si_{\text{spg.}}$ 分别为泉水的终焓和 SiO_2 含量,不同温度对应有不同的参考值(Fournier, Truesdell, 1974),一般低于100℃温泉,其焓值等可近似为泉水温度; X 为地下冷水混入比。利用式(1), (2)分别做混合比 X 与温度 T 的曲线,其交点对应值就是该泉点的冷水混入比例和热水端温度。将1号、3号及4号泉用硅-焓模型图解(图5)得到的热水端温度和冷水混入比列于表3中。

从硅-焓模型估算(图5)的结果可以看出,1号、3号和4号泉深部热水端的温度分别为238℃, 162℃和135℃,分别高于各自的 SiO_2 和离子温标计算的温度(表3)。分析主要原因如下:一是硅-焓模型反映的是冷热水混合前热水端元的温度,而温标计算的是冷热水混合后的温度,反映的热储深度不同;二是冷热水混合后,原来热水的平衡状态被破坏或离子浓度被稀释导致用不同温标计算结果的差异。3个温泉都有不同程度的冷水混入(图5),其中1号和3号泉冷水混入

比较高,分别为79%和80%,4号泉的冷水混入比相对较低(68%)。尽管1号泉的冷水混入比最高,但是泉水与矿物交换反应处于部分平衡状态(图3),表明冷热水混合后部分矿物(如石膏等)溶解沉淀反应再一次达到新的平衡,相应的温标计算结果可作为混合点的热储温度(平均值132℃)。而3号和4号泉冷热水混合后水岩反应再没达到新的平衡(图4),但根据温泉出露环境分析,距离泉口不远处(小于50 m)有大量的地表水作为冷水端元的补给源,说明混合作用可能发生在距离泉口不远处。因此,可以推断这2处泉点冷热水混合处的热储温度应该介于泉口温度和石英温标之间,分别为47℃~90℃和55℃~90℃。2号泉属于冷泉,但有研究表明其深部100 m处含水层水温达44℃(高博,张海义, 2001),有深部具有地热异常背景。

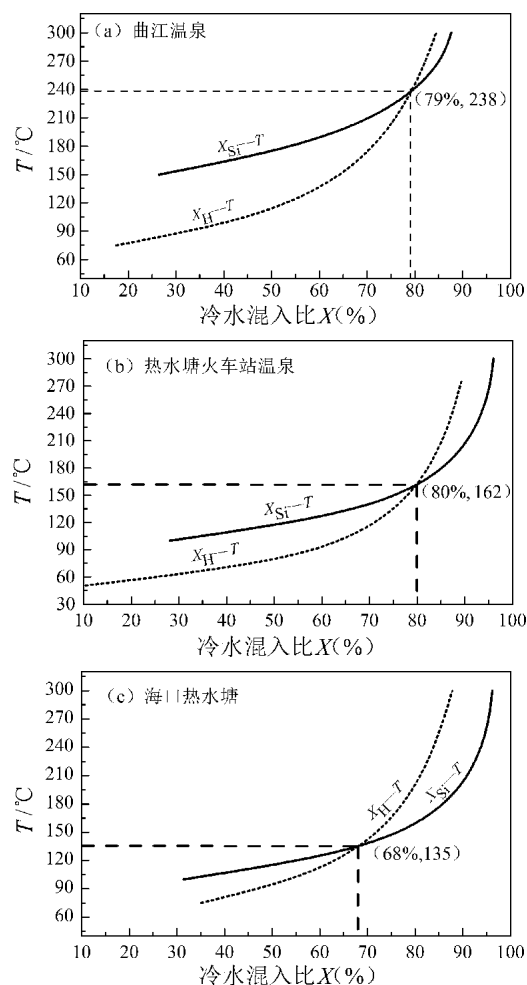


图5 温泉硅-焓模型图解

Fig. 5 The diagram of silica - enthalpy model for thermal springs

2.5 温泉循环深度

滇东南楔形构造区内没有岩浆活动的证据。根据温泉的水化学特征分析,判断曲江温泉、火车站热水塘温泉和海口热水塘 3 个温泉属于热对流深循环型,其热源主要是地热增温加热。因此,温泉水的温度主要由地下水循环深度和冷水的混合比例决定。在混合比例不变的情况,地下水循环深度越大,热水温度越高。地下热水的循环深度公式(汪万红等,2008)为:

$$D = \frac{(T_{\text{热储}} - T_{\text{冷水}})}{\Delta t} + h \quad (3)$$

式中: D 为循环深度; $T_{\text{热储}}$ 为热储温度 ($^{\circ}\text{C}$), 本文按硅-熔模型估算的热水端元温度为深部热储温度; $T_{\text{冷水}}$ 为地表冷水温度, 本文依照 2 号冷泉喷珠池的温度 (15°C); h 为常温层厚度, 平均为 20 m; Δt 为地温梯度 ($^{\circ}\text{C}/100\text{ m}$), 根据云南岩石圈的地温研究(周真恒, 向才英, 1997), 本文的地温梯度确定为滇中和滇东上地壳的平均值: $2.3^{\circ}\text{C}/100\text{ m}$ 。

根据式(3)计算了 1 号、3 号和 4 号泉的循环深度分别为 9 716 m, 6 411 m 和 5 237 m。1 号泉位于曲江断裂带上, 该断裂与南部的石屏—建水断裂和红河断裂带北测一条北倾逆断层交汇于 12 km 深度的基底滑脱面, 属同一断裂构造体系

(闻学泽等, 2011), 为地热流体的深循环提供有利通道。滇南弧形构造区, 小震精定位结果显示震源深度集中分布于 4 ~ 20 km (呼楠, 韩竹军, 2013)。基于重复微震精定位估算小江断裂带滑动速率的结果, 小江断裂中南段(华宁、通海以南) 3 ~ 10 km 的滑动速率达 1.6 ~ 7.5 mm/a (李乐等, 2013), 表明该断裂带中南段应该切割至 10 km, 甚至更深, 并且与区内温泉水循环深度相吻合。小江断裂中南段及弧形构造区上地壳 1 ~ 20 km 三维速度结构显示为低速异常(王椿镛等, 2002; 吴建平, 2013), 该深度范围可能富含流体, 小震活动不排除与上地壳断裂系统中的流体作用有关。由此认为, 3 个温泉热水循环深度在 5 ~ 10 km 是可以理解的。

2.6 气体地球化学特征

1 号泉和 2 号泉的气体组成和氮、碳同位素分析测试结果(表 4)显示, 2 个温泉的气体化学组分含量有所不同。1 号泉气体组分以 N_2 , CO_2 为主, 分别占 62.87% 和 4.63%; 2 号泉气体以 CO_2 为主, 含量高达 91.59%, N_2 仅占 6.81%。2 个泉点的其它气体组分, 如 O_2 , CH_4 , Ar 等含量较低, 体积百分比在 0.09% ~ 1.74% 范围内。 H_2 , Ne 含量不高, 约为 1 ~ 10 ppm。逸出气体组分及含量表明, 2 个泉点的气体来源及混合机制存在差异。

表 4 地热流体的气体化学和同位素组成

Tab. 4 Gas chemical and isotopic composition of geothermal fluids

序号	气体化学/(%)					同位素							
	CO_2	N_2	O_2	CH_4	Ar	He/ppm	H_2 /ppm	Ne/ppm	$^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$	$^3\text{He}/^4\text{He} \times 10^{-6}$	R/Ra	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$
1	41.63	62.87	0.67	1.74	0.93	1920	4	7	1	0.295	0.21	-18.86	-
2	91.59	6.81	0.86	0.26	0.08	330	10	1	417	0.0778	0.06	-5	-23

注: 1. 曲江温泉同位素数据来源于沈立成(2007); 2. 喷珠池全部数据均来源于高博和张海义(2001)。

1 号泉和 2 号泉逸出气中 N_2/O_2 分别为 94 和 8, 超过了空气中的比值(3.6), 这意味着在地下深部存在耗氧机制。由于 Ar, N_2 , He 属于惰性气体, 化学性质不活泼。基于火山、热泉、地热田和矿物沉积等经验气体数据建立 Ar - N_2 - He 三角图(图 6), 可以被用于识别地壳、大气及地幔等不同来源的气体(Cinti *et al.*, 2017)。将 2 个泉点逸出气 Ar, N_2 , He 数据投到三角图中, 发现 1 号泉点落到 He 与大气的趋势线上, 2 号泉点则靠近该趋势线, 表明 1 号泉气体主要成分来源于大气,

2 号泉的为壳幔挥发分的混合。

1 号泉和 2 号泉的氮含量分别为 1 920 ppm 和 330 ppm, 明显高于大气中氮的含量(3 ~ 5 ppm)。2 个泉的 $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ 也有区别, 1 号泉 $^4\text{He}/^{20}\text{Ne} = 1$, 更接近大气中 $^4\text{He}/^{20}\text{Ne} = 0.318$ (Sano, Wakita, 1985), 而 2 号泉的 $^4\text{He}/^{20}\text{Ne} = 417$ 就远远高于大气值。2 个泉的氮同位素组成(R/Ra)显示出明显的壳源特征, 高氮含量可能是地壳中放射性元素衰变产生大量的 ^4He 所致。三端元混合模型可直观表示气体幔源、大气、壳源的贡献情况, 主要是

依据不同端元的同位素比值来判定 (大气: $R/Ra = 1$, $^4\text{He}/^{20}\text{Ne} = 0.318$; 幔源: $R/Ra = 8.00$, $^4\text{He}/^{20}\text{Ne} = 1\ 000$; 壳源: $R/Ra = 0.02$, $^4\text{He}/^{20}\text{Ne} = 1\ 000$; 石灰岩: $\delta^{13}\text{C} = 0\text{‰}$, $R/Ra = 0.02$; 地幔: $\delta^{13}\text{C} = -6.5\text{‰}$, $R/Ra = 8$; 有机物: $\delta^{13}\text{C} = -30\text{‰}$, $R/Ra = 0.02$) (Sano, Wakita, 1985; Sano, Marty, 1995)。从图 7a 可以看出, 1 号泉处于大气源与壳源的混合线上, 但更偏向大气源, 说明气体主要来源为大气。而 2 号泉更接近于地壳来源, 幔源和大气源的贡献非常低。 $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ 与 R/Ra 比值图 (图 7b) 进一步揭示了 2 个泉逸出气的成因模式, 1 号泉指示含碳气体主要为有机成因, 同时有部分海相和幔源成因 3 者混合, 2 号泉指示含碳气体主要是海相碳酸盐成因。 CH_4 气体碳同位素为 -23‰ , 属于典型的无机成因。

通过壳源与上地幔氦同位素混合模式 (Andrews, 1985) 估算 1 号和 2 号泉逸出气幔源氦 (^3He) 的贡献, 分别为 3.4% 和 0.7%。结合气体组分及氮、碳同位素的分析, 认为曲江温泉虽有 ^3He 混入, 但并非来自于地幔, 而是来大气中 ^3He 的混染。因此 2 个泉点的气体来源均认为是源自于地壳或大气混染, 并无幔源特征。

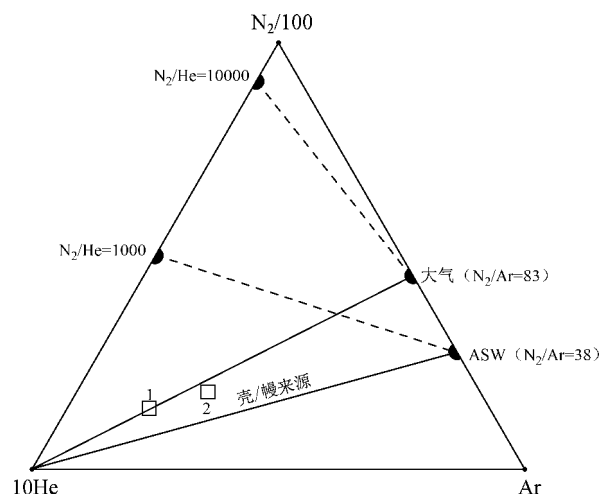
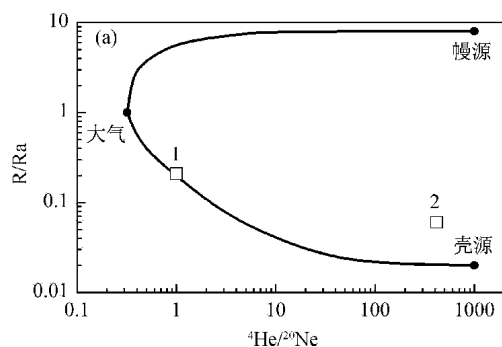


图 6 逸出气 Ar-N₂-He 三角图 (3 种气体的比例计算使用浓度单位为: $\mu\text{mol}/\text{mol}$; ASW 表示空气饱和水 (20℃)) (据 Giggensch, 1988; Cinti *et al.*, 2017)

Fig. 6 Ar-N₂-He ternary diagram for free gases (The proportions among the three gases were calculated by using the concentrations in $\mu\text{mol}/\text{mol}$, ASW: air saturated water at 20℃) (based on Giggensch, 1988; Cinti *et al.*, 2017)

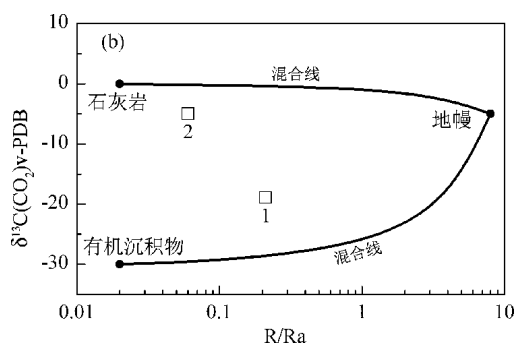


图 7 R/Ra 与 $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ (a) 及 $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ 与 R/Ra (b) 比值图

Fig. 7 The ratios of R/Ra and $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ (a), and $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ and R/Ra (b)

3 结论

基于 4 个泉点 (冷/温泉) 的水化学特征及气体地球化学特征的分析, 对其主要离子成分、逸出气体来源及温泉成因得到如下结论:

(1) 水化学特征显示, 4 个泉点中的主量离子 (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} 等) 与出露围岩的性质有关, 均来源于地下水在循环过程中对

围岩矿物的淋滤, 说明温泉水中主要离子具有浅层成因特征。而且水岩反应平衡判定和硅焓模型图解结果表明, 4 个泉点属于部分成熟 (曲江温泉) 和未成熟水, 浅部冷水混入比为 68% ~ 80%, 表明地热系统中的水岩反应均未达到平衡, 曲江温泉冷水混合重新达到部分平衡。在今后的观测应用中还应结合氢氧同位素等手段, 对比分析同一泉点的水岩平衡程度。

(2) 气体地球化学及氮、碳同位素特征显示,

曲江温泉气体成因较为复杂,来源为大气源和壳源混合。主量组分 N_2 为大气成因, CO_2 为有机生物成因,较高含量的 He 为壳源放射性成因。 $^3He/^4He$ 比值为 0.21 Ra,本文分析认为是大气源(1 Ra)的混染所致,实质上是无幔源成分的加入。曲江温泉的壳源 He 其来源要比大气源的 N_2 和生物源 CO_2 等更深,更能反应深部围岩介质的变化。2 号泉点气体主量组分 CO_2 , N_2 , CH_4 和 He 等均为壳源无机成因,尤其是 CO_2 和 CH_4 属深部热变质成因,可反映地壳深部的热动力过程。

(3) 根据温泉水化学和气体地球化学特征分析,4 个泉都不具备幔源特征,且研究区内也无年轻岩浆活动的证据,温泉主要出露于主要的活动断裂带上。利用 3 个温泉深部热水端元的热储温度估算了循环深度,结果显示曲江温泉循环深度最深,可达 9 716 m,而火车站热水塘温泉和海口温泉深度较浅,但也分别深达 6 411 m 和 5 237 m。因此,判定 4 个泉均为断裂深循环型地热系统。其热源主要为正常的地热梯度增温,而曲江温泉和喷珠池具有较高的 He 含量(主要为 4He),表明深部有放射性元素衰变可提供部分热量来源。

感谢与云南省地震局郑定昌高级工程师进行的有益讨论。

参考文献:

- 崔月菊,杜建国,陈杨,等. 汶川 $M_s8.0$ 地震前后龙门山断裂带 CO 和 CH_4 排气增强[J]. 地震研究,39(2):239-245.
- 高博,张海义. 2001. 云南石屏喷珠池的气体地球化学特征[J]. 矿物岩石地球化学通报,20(1):49-51.
- 何宏林,李坪,方仲景. 1992. 滇东南楔形构造区震害构造背景探讨[J]. 地震地质,14(3):217-226.
- 韩新民,毛玉平. 1993. 石屏建水断裂带未来三十年内七级以上大地震危险性分析[J]. 地震研究,16(1):52-59.
- 呼楠,韩竹军. 2013. 滇东南弧形构造带现今活动性质的地震学研究[J]. 地震地质,35(1):1-21.
- 李乐,陈棋福,钮凤林,等. 2013. 基于重复微震的小江断裂带深部滑动速率研究[J]. 地球物理学报,56(10):3373-3384.
- 刘耀炜,任宏微,张磊,等. 2015. 鲁甸 6.5 级地震地下流体典型异常与前兆机理分析[J]. 地震地质,37(1):307-318.
- 钱会,李云峰. 1995. 温度对地热水 pH 值影响的分析与计算[J]. 勘察科学技术,(4):3-7.
- 沈立成. 2007. 中国西南地区深部脱气(地质)作用与碳循环研究[D]. 重庆:西南大学,115-142.
- 汪万红,张慧,苏鹤军. 2008. 秦岭北缘断裂带温泉循环深度与地震活动性的关系研究[J]. 西北地震学报,30(1):36-41.
- 王椿镛,Mooney W D,王溪莉,等. 2002. 川滇地区地壳上地幔三维速度结构研究[J]. 地震学报,24(1):1-16.
- 闻学泽,杜方,龙锋,等. 2011. 小江和曲江-石屏两断裂系统的构造动力学与强震序列的关联性[J]. 中国科学:地球科学,41(5):713-724.
- 吴建平,杨婷,王未来,等. 2013. 小江断裂带周边地区三维 P 波速度结构及其构造意义[J]. 地球物理学报,56(7):2257-2267.
- 云南省地质矿产局地质调查大队. 1990. 云南省地质图(1:100 万)[M]. 北京:地质出版社.
- 张磊,刘耀炜,任宏微,等. 2016. 氢氧稳定同位素在地下水异常核实中的应用[J]. 地震地质,38(3):721-731.
- 张立,苏有锦,张磊. 2018. 曲江地震观测井水温变化实验分析[J]. 地震研究,41(2):273-279.
- 张扬,戴波,周晓成. 2016. 郯庐断裂带江苏段土壤气体地球化学特征研究[J]. 地震研究,39():444-449.
- 周真恒,向才英. 1997. 云南岩石圈地温分布[J]. 地震地质,19(3):227-234.
- Andrews J N. 1985. The isotopic composition of radiogenic helium and its use to study groundwater movement in confined aquifers[J]. Chemical Geology,49(1):339-351.
- Cinti D,Tassi F,Procesi M,et al. 2017. Geochemistry of hydrothermal fluids from the eastern sector of the Sabatini Volcanic District (central Italy)[J]. Applied Geochemistry,84:187-201.
- Claesson L,Skelton A,Graham C M,et al. 2004. Hydrogeochemical changes before and after a major earthquake[J]. Geology,32(8):641-644.
- Das N K,Bhandari R K,Ghose D,et al. 2009. Significant anomalies of helium,radon and gamma ahead of 7.9 M China earthquake[J]. Acta Geodaetica Et Geophysica Hungarica,44(3):357-365.
- Fournier R O,Truesdell A H. 1974. Geochemical indicators of subsurface temperature Part II, Estimate of temperature and fractions of hot water mixed with cold water[J]. Jour Research US Geol Survey,2(3):263-270.
- Fournier R O. 1981. Application of water geochemistry to geothermal exploration and reservoir engineering[M]// Geothermal Systems: Principles and Case Histories. New Jersey: John Wiley & Sons, 109-143.
- Giggenbach W F. 1988. Geothermal solute equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca geoindicators[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta,52(12):2749-2765.
- Sano Y,Marty B. 1995. Origin of carbon in fumarolic gas from island arcs[J]. Chemical Geology,119(1):265-274.
- Sano Y,Takahata N,Kagoshima T,et al. 2016. Groundwater helium anomaly reflects strain change during the 2016 Kumamoto earthquake in Southwest Japan[J]. Scientific Reports,6:37939.
- Sano Y,Wakita H. 1985. Geographical distribution of $3He/4He$ ratios in Japan: Implications for arc tectonics and incipient magmatism[J]. Journal of Geophysical Research Solid Earth, 90 (B10): 8729-8741.

- Skelton A, Andr  n M, Kristmannsd  ttir H, *et al.* 2014. Changes in ground-water chemistry before two consecutive earthquakes in Iceland[J]. *Nature Geoscience*, 7(10): 752 – 756.
- Sugisaki R, Ito T, Nagamine K, *et al.* 1996. Gas geochemical changes at mineral springs associated with the 1995 southern Hyogo earthquake ($M = 7.2$), Japan[J]. *Earth and planetary science letters*, 139(1 – 2): 239 – 249.
- Tsunogai U, Wakita H. 1995. Precursory chemical changes in ground water; Kobe earthquake, Japan[J]. *Science*, 269(5220): 61 – 63.
- Wang P, Chen X, Shen L, *et al.* 2016. Geochemical features of the geothermal fluids from the Mapamylum non – volcanic geothermal system (Western Tibet, China)[J]. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 320: 29 – 39.
- Wang Y X, Shvartsev S L, Su C L, *et al.* 2009. Genesis of arsenic/fluoride – enriched soda water; a case study at Datong, northern China[J]. *Applied Geochemistry*, 24(4): 641 – 649.
- Wen X Z, Ma S L, Xu X W, *et al.* 2008. Historical pattern and behavior of earthquake ruptures along the eastern boundary of the Sichuan – Yunnan faulted – block, southwestern China[J]. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 168(1 – 2): 16 – 36.

Study on Geochemical Characteristics of Geothermal Fluid in the Wedge – shaped Tectonics, Southeast Yunnan

WANG Yun^{1,2,3}, ZHAO Ciping², LI Qilin², LIU Yaowei³

(1. *Institute of Geophysics, China Earthquake Administration, Beijing 100081, China*)

(2. *Yunnan Earthquake Agency, Kunming 650224, China*)

(3. *Key Laboratory of Crustal Dynamics, Institute of Crustal Dynamics, China Earthquake Administration, Beijing 100085, China*)

Abstract

In this study, geothermal fluid sampling analysis and geochemical characteristics of four seismic macroscopic – observed sites have been conducted in the wedge – shaped tectonics, Southeast Yunnan. The feature of water chemistry shows that the main ions of four springs have shallow formation characteristics, because they are derived from the leaching of minerals such as calcite, dolomite and gypsum in the host rock strata. Except for the Qujiang Hot Spring, where water – rock interaction reached the partial equilibrium, the remaining three springs did not reach the partial equilibrium. Combination with estimation of silica – enthalpy model, four springs are mixed by surface cold water in some degrees. The Qujiang Hot Springs, Railway Station Hot Spring and Haikou Thermal Spring are the deep – circulation type geothermal system in the light of their circulation depth between 5 km and 10 km. Gas geochemical characteristics show that free gas from the Qujiang Hot Spring is the mixture of atmosphere, organic source and crust – derived, while free gas from the Penzhu spring is mainly the origin of the crustal inorganic metamorphism. Both of the spring gases did not show mantle – derived characteristics.

Keywords: geothermal fluid; geochemical characteristics; water – rock interaction; thermal reservoir temperature; Southeast Yunnan