

# 腾冲火山区温泉甲烷气体现场富集取样效果研究<sup>\*</sup>

冉 华, 赵慈平, 陈坤华

(云南省地震局, 昆明 650224)

**摘要:** 对具有甲烷富集功能的温泉逸出气体取样装置在腾冲火山区部分泉点采集样品的现场富集效果进行了分析, 发现  $\text{CO}_2$  含量和温度对甲烷富集效果的影响较大。在  $\text{CO}_2$  含量很高 (90%) 的情况下, 温度相对较高 ( $> 50^\circ\text{C}$ ) 的泉点富集效果好, 而低温泉点 ( $< 50^\circ\text{C}$ ) 富集效果差, 原因是: 温度越高化学反应速率越大, 反应越充分; 高  $\text{CO}_2$  的低温泉水中饱和的  $\text{HCO}_3^-$  与  $\text{NaOH}$  反应, 消耗掉了大量的  $\text{NaOH}$  导致  $\text{NaOH}$  浓度降低, 从而大大降低了对  $\text{CO}_2$  的吸收。据此, 通过改用其他干净清洁的泉水 (或纯净水) 配制  $\text{NaOH}$  溶液和手动控制气体吸入流量等措施, 对低温泉点的现场富集取样方法进行了改进, 改进后的取样方法可以显著提高温泉自由气体的  $\text{CH}_4$  富集效果。

**关键词:** 甲烷富集; 气体取样; 改进; 温泉; 腾冲火山

**中图分类号:** P317.6 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-0666(2008)增刊-0599-08

## 0 引言

溶解在岩浆中的气体是火山喷发中的驱动力, 因此火山气体观测研究是火山活动监测的重要手段。人们在活火山面前首先注意到的是含硫的火山气体和看得见的水蒸汽, 实际还有大量看不见的气体也通过喷气孔、火山喷发通道和多孔的地面逃逸到大气中。当岩浆向地表上升运移、喷出或在地下冷却结晶时都可释放出气体。常量气体在火山岩浆运移和喷发中起着重要作用, 尤其是在爆炸性喷发中起着支配作用。而微量气体组分和同位素组成资料可用于热力学计算, 从而用以研究深部岩浆的物理化学状态。火山气体中的二氧化碳 ( $\text{CO}_2$ ) 和甲烷 ( $\text{CH}_4$ ) 的碳同位素组成因可以反演地下岩浆囊的温度而备受关注 (Urey 1947; Craig 1953, 1963; Bottinga 1969<sup>a</sup>, 1969<sup>b</sup>; Richet 等, 1977; Gëgenbach 1982; Horita 2001; 赵慈平, 2008)。在正处于喷发的火山活动区, 可以通过喷气孔采集这些火山气体样品。在休眠火山区, 则主要是通过采集温泉逸出的自由气体来获得这些火山气体样品。由于腾冲火山区大多数低温温泉的  $\text{CH}_4$  含量过低 (上

官志冠等, 2000), 不能满足气相色谱—质谱仪对  $\text{CH}_4$  碳同位素分析样品制备和分析测试的要求, 致使甲烷的现场富集采样技术成为腾冲火山现今地下岩浆囊温度研究的一个技术难点。针对这个技术难点, 我们专门研制了具有甲烷现场富集功能的温泉逸出气体样品取样器 (冉华等, 2006), 并在腾冲火山区实施了 1 期现场富集取样。本文中我们通过对这期取样及其分析测试结果的分析讨论, 介绍了该取样器的取样效果、对不足之处的改进及取样中应注意的问题。

## 1 样品采集与分析

### 1.1 现场考察与实地取样

2006 年 7 月我们在腾冲火山区进行了现场富集取样工作。取样温泉点分布于南北长 120 km 东西宽 40 km 面积 4 800  $\text{km}^2$  范围 (图 1)。共考察温泉 34 个, 测量温泉温度 31 个, 取得经富集的用于甲烷碳同位素分析测试的气体样品 40 个 (表 1)。

### 1.2 样品外送测试

未富集的常规气体成分分析测试样品 47 个和  $\text{CH}_4$  富集样品 40 个送中国地震局地质研究所火山

<sup>\*</sup> 收稿日期: 2008-10-20.

表 1 2006年腾冲火山甲烷富集取样点及考察取样内容

考察取样 日 期	取样编号	样点名称	甲烷同位素 分析样品(富集)	测量温度	备注
2006-07-03	1 #	迭水河井	采集 2袋	测量	
2006-07-04	2 #	大塘沙坝		测量	水质清澈, 无泉华、多气泡。
2006-07-04		大塘董家寨		测量	水质清澈, 无泉华、多气泡。
2006-07-04	3 #	大塘中寨澡塘		测量	有浓重的硫磺味, 流量大, 气泡多。
2006-07-04		大塘转山澡塘		测量	气泡多
2006-07-04	4 #	周家洼麻栎山澡塘		测量	有微弱的硫磺味
2006-07-05	5 #	石墙	采集 1袋	测量	
2006-07-05	6 #	永安澡塘	采集 1袋	测量	
2006-07-05	7 #	曲石硝塘坝	采集 2袋	测量	逸气量巨大
2006-07-06		扯雀塘			现为一直径约 1 m的小死水塘, 无水流出, 无气泡逸出, 闻有异味, 在其下方的河边(干季)取的样
2006-07-06	8 #	绿甸田	采集 2袋	测量	逸气量大
2006-07-06		下表院硝塘		测量	无气泡
2006-07-06		铜厂脚硝塘沟 1			有极微量气泡
2006-07-06		铜厂脚硝塘沟 2			因开矿消失, 据当地人讲有沸腾状气泡
2006-07-07	9 #	攀枝花硝塘	采集 2袋	测量	强烈喷气, 有硫磺味
2006-07-09	10 #	速庆澡塘	采集 2袋	测量	有硫磺味
2006-07-09	11 #	黑石河澡塘	采集 2袋	测量	有硫磺味
2006-07-11		竹坝澡塘		测量	共考察 3处, 无气泡
2006-07-11	12 #	邦腊掌大沸泉西	采集 2袋	测量	
2006-07-11	13 #	邦腊掌电信疗养院南	采集 2袋	测量	
2006-07-12	14 #	钻水河温泉	采集 2袋	测量	
2006-07-13	15 #	养喜		测量	2004年的结果显示, CH <sub>4</sub> 含量超过 1%, 常规样品可用于 CH <sub>4</sub> 碳同位素测定, 不需通过富集采集 CH <sub>4</sub> 碳同位素测定样品
2006-07-13		黄草山温泉		测量	水浅起泡少, 未取样
2006-07-13	16 #	靛地温泉	采集 2袋	测量	
2006-07-14	17 #	五合革家寨热水井	采集 2袋	测量	
2006-07-15	18 #	和顺东	采集 2袋	测量	
2006-07-16	19 #	尹家湾温泉	采集 2袋	测量	
2006-07-16	20 #	袁家塘	采集 2袋	测量	
2006-07-17	21 #	蚌别温泉	采集 2袋	测量	
2006-07-17	22 #	荷花温泉	采集 2袋	测量	
2006-07-18	23 #	朗蒲寨热水塘	采集 2袋	测量	富集样取样时极慢
2006-07-19	24 #	热海大滚锅	采集 2袋	测量	
2006-07-19	25 #	热海黄瓜箐	采集 2袋	测量	
2006-07-19	26 #	永乐澡塘		测量	

注: 甲烷同位素分析样品用自制防大气污染富集采样器经 NaOH溶液富集采样, 用 500 ml 专用铝塑气体样品袋盛样, 如甲烷含量超过 1%或几乎不含二氧化碳, 则按常规样品采样, 无须进行富集采样; 温度用 100℃或 150℃水银温度计测量。

研究中心火山流体实验室分析。分析仪器: Agilent 6890N型气相色谱仪。分析人: 赵慈平、上官志冠。分析测试项目: H<sub>2</sub>S、SO<sub>2</sub>、He、H<sub>2</sub>、Ar、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>浓度。

围。圆内的不规则封闭曲线代表火山岩, 不同的颜色代表不同的时代: 紫色代表上新世 (N<sub>2</sub>) 火山岩; 蓝色代表早更新 (Q<sub>1</sub>) 世火山岩; 绿色代表中更新世 (Q<sub>2</sub>) 火山岩; 黄色代表晚更新世 (Q<sub>3</sub>) 火山岩; 红色代表全新世 (Q<sub>4</sub>) 火山岩。红

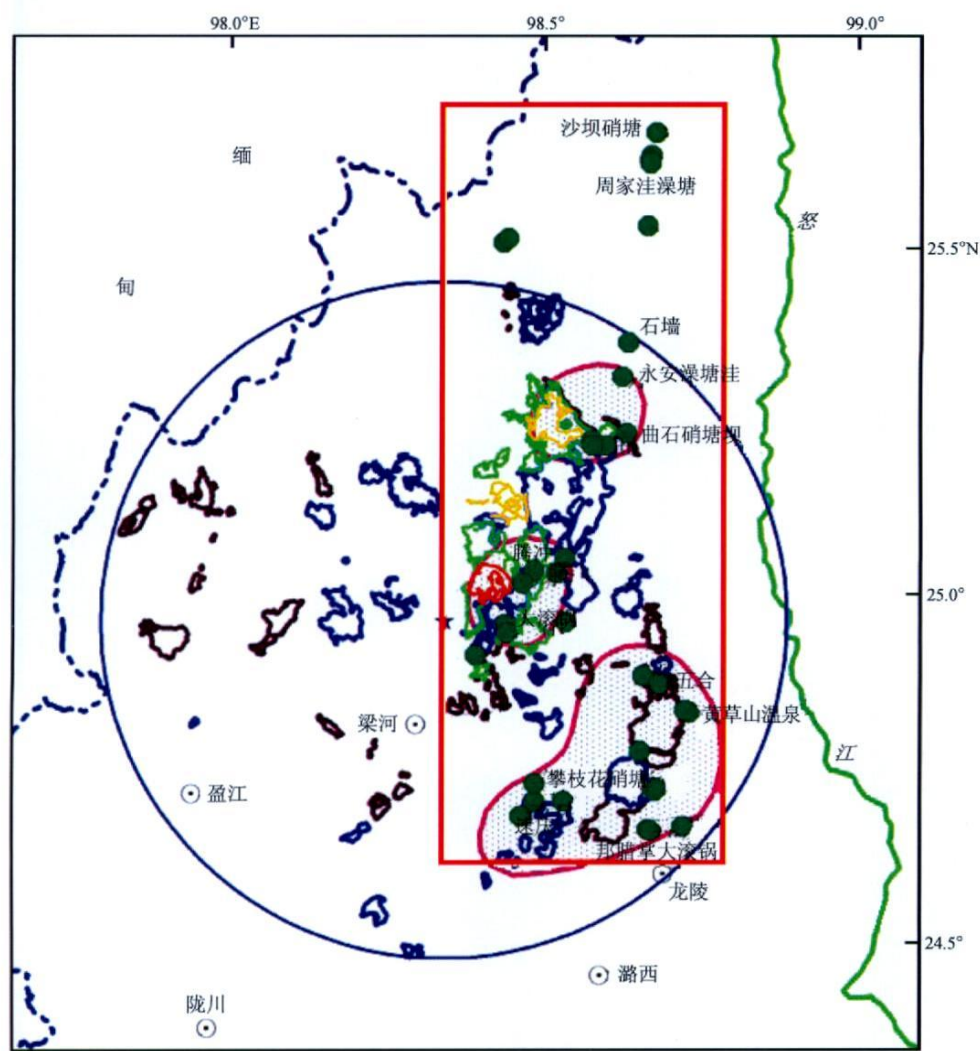


图 1  2006 年腾冲火山地球化学观测取样点分布图

色矩形为 2006 年考察取样范围。实心绿色圆点代表 2006 年考察取样温泉。红边黑色点阵区域为经地球化学观测研究确定的三大岩浆囊。

2 样品分析测试结果

2006 年腾冲火山地球化学观测共通过水银温度计实地测量 31 个温泉的温度，通过 Agilent 6890N 型气相色谱仪分析测试获得了 26 个温泉的自由气体 H<sub>2</sub>S、SO<sub>2</sub>、He、H<sub>2</sub>、Ar、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub> 等常规组分浓度数据 234 个，和其中 19 个温泉的自由气体 CH<sub>4</sub> 富集样 H<sub>2</sub>S、SO<sub>2</sub>、He、H<sub>2</sub>、Ar、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub> 等常规组分浓度数据。全部分析数据见表 2

3 富集效果分析

本次采集温泉自由气体样品总体上富集效果理想，多数样品通过富集后基本能够达到仪器分析测试的要求，但也有部分泉点样品富集效果不理想。根据富集效果及采样泉点类型主要分为以下 3 种情况：

3.1 富集效果理想泉点

此类泉点的条件是泉点水温在 50℃ 以上，CO<sub>2</sub> 含量高（>90%），样品通过富集后微量组分 CH<sub>4</sub> 浓度增长可以达到 25 倍以上，He、Ar 等惰性组分和 H<sub>2</sub> 含量大幅度提高，作为主要成分的 CO<sub>2</sub> 浓度大幅度下降（表 3）。

表 2 2006 年腾冲火山区采样泉点气体化学组成

泉点名称	采样日期	温度/(℃)	气体化学组成										备注
			H <sub>2</sub> S/ppm	SO <sub>2</sub> /ppm	He/ppm	H <sub>2</sub> /ppm	Ar(%)	O <sub>2</sub> (%)	N <sub>2</sub> (%)	CH <sub>4</sub> (%)	CO <sub>2</sub> (%)	Σ (%)	
送水河井 a	2006-07-03	24.3	1.61	1.94	135	12		1.07	4.34	0.141	94.52	100.086	CH <sub>4</sub> 未富集
送水河井 b	2006-07-03	24.3			1 109	61	0.32	0.96	25.37	0.325	72.96	100.052	CH <sub>4</sub> 富集
曲石硝塘坝 a	2006-07-05	31	2.24	1.48	340	4.91		1.01	1.75	0.005	95.22	98.020	CH <sub>4</sub> 未富集
曲石硝塘坝 b	2006-07-05	31			122	32		0.6	1.61	0.025	94.58	96.830	CH <sub>4</sub> 富集
绿甸田 a	2006-07-06	28.2	3.54	0.9	85	4.95		0.98	1.93	0	93.96	96.879	CH <sub>4</sub> 未富集
绿甸田 b	2006-07-06	28.2			54	957		1.31	2.51	0.035	93.31	97.266	CH <sub>4</sub> 富集
攀枝花硝塘 a	2006-07-07	99.3	6.94	11.18	153	4 255		4.4	11.51	0.35	80.51	97.213	CH <sub>4</sub> 未富集
攀枝花硝塘 b	2006-07-07	99.3			95	31 988		21.91	49.15	1.32	21.31	96.898	CH <sub>4</sub> 富集
速庆澡塘 a	2006-07-09	53.2	3.58	0.22	828	143	1.08	1.51	59.66	3.56	31.85	97.757	CH <sub>4</sub> 未富集
速庆澡塘 b	2006-07-09	53.2			1 128	138	2.02	0.78	75.19	4.94	12.67	95.727	CH <sub>4</sub> 富集
黑石河澡塘 a	2006-07-09	78.6	1.72	0.56	71	355		1.07	5	1.03	92.26	99.403	CH <sub>4</sub> 未富集
黑石河澡塘 b	2006-07-09	78.6			209	1 066		6.26	28.49	5.02	58.08	97.978	CH <sub>4</sub> 富集
邦腊掌大沸泉西 a	2006-07-11	85.5	6.72	5.51	41	3 365		1.9	9.85	0.28	85.99	98.362	CH <sub>4</sub> 未富集
邦腊掌大沸泉西 b	2006-07-11	85.5			244	24 025	1.87	0	59.81	2.18	30.36	96.647	CH <sub>4</sub> 富集
邦腊掌电信疗养院南 a	2006-07-11	89	39	40.72	87	3917	2.75	0.07	8.48	0.51	86.83	99.048	CH <sub>4</sub> 未富集
邦腊掌电信疗养院南 b	2006-07-11	89			388	19 758	1.94	0.88	50.6	3	42.52	100.955	CH <sub>4</sub> 富集
钻水河温泉 a	2006-07-12	61.2	2.9	2.17	362	16	1.243	0	76.69	0.87	19.44	98.281	CH <sub>4</sub> 未富集
钻水河温泉 b	2006-07-12	61.2			427	41	1.411	0	87.09	0.93	11.09	100.568	CH <sub>4</sub> 富集
旋地温泉 a	2006-07-13	39.5	3.66	1.1	482	44	1.05	0.5	73.79	0.44	21.39	97.223	CH <sub>4</sub> 未富集
旋地温泉 b	2006-07-13	39.5			747	61	1.34	0	92.1	0.21	4.02	97.751	CH <sub>4</sub> 富集
五合草家寨井 a	2006-07-14	68.7	2.79	1.9	490	35	0.42	0.48	20.19	2.38	76.53	100.053	CH <sub>4</sub> 未富集
五合草家寨井 b	2006-07-14	68.7			1 732	126	1.55	0.95	80.5	8.73	6.73	98.646	CH <sub>4</sub> 富集
和顺北 a	2006-07-15	26.1	9.48	1.19	767	11	0.14	5.8	61.96	0.099	32.1	100.178	CH <sub>4</sub> 未富集
和顺北 b	2006-07-15	26.1			1 063	18.54	0.03	8.71	85.87	0.081	5.72	100.519	CH <sub>4</sub> 富集
尹家湾 a	2006-07-16	26.5	4.52	1.05	597	5.59		10.91	62.44	0.019	24.4	97.830	CH <sub>4</sub> 未富集
尹家湾 b	2006-07-16	26.5			942	44.41		12.29	79.68	0.021	8.8	100.890	CH <sub>4</sub> 富集
袁家塘 a	2006-07-16	25.2	4.33	0.57	703	6.81		10.99	74.17	0.019	13.34	98.590	CH <sub>4</sub> 未富集
袁家塘 b	2006-07-16	25.2			777	31		11.8	87.18	0.034	1.37	100.465	CH <sub>4</sub> 富集
蚌别大澡塘 a	2006-07-17	46.5	3.65	1.52	410	13.04	1.11	0.58	60.86	0.49	36.96	100.043	CH <sub>4</sub> 未富集
蚌别大澡塘 b	2006-07-17	46.5			592	77.53	1.21	0.68	82.04	0.69	15.39	100.077	CH <sub>4</sub> 富集
荷花澡塘 a	2006-07-17	43.2	2.33	2.02	430	17.22	1.28	0.32	64.02	0.33	31.79	97.785	CH <sub>4</sub> 未富集
荷花澡塘 b	2006-07-17	43.2			652	307.52	1.31	0.39	87.05	0.48	8.51	97.836	CH <sub>4</sub> 富集
朗蒲寨热水塘 a	2006-07-18	85.5	1.61	0.56	18	212		0.49	3.5	0.049	91.54	95.602	CH <sub>4</sub> 未富集
朗蒲寨热水塘 b	2006-07-18	85.5			114	9735	1.05	8.09	75.92	1.16	10.05	97.255	CH <sub>4</sub> 富集
热海大滚锅 a	2006-07-19	92	4.26	9.02	99	597		0.21	2.02	0.641	93.87	96.812	CH <sub>4</sub> 未富集
热海大滚锅 b	2006-07-19	92	17.38	0.9	1 974	13 022	0.47	0.82	27.8	15.15	51.46	97.201	CH <sub>4</sub> 富集
热海黄瓜管 a	2006-07-19	51.2	2.58	5.74	101	613	0.01	0.19	2.28	0.79	96.57	99.912	CH <sub>4</sub> 未富集
热海黄瓜管 b	2006-07-19	51.2	2.93	1.82	2 750	18 611	1.192	2.173	53.62	22.89	16.74	98.752	CH <sub>4</sub> 富集

注: 表中 a 为原始样, b 为 CH<sub>4</sub> 富集样。

表 3 富集效果理想的泉点

泉点名称	采样日期	温度 / (℃)	气体化学组成					备注
			He / ppm	H <sub>2</sub> / ppm	Ar (%)	CH <sub>4</sub> (%)	CO <sub>2</sub> (%)	
朗蒲寨热水塘	2006-07-18	85.5	18	212		0.049	91.54	未富集样
			114	9735	1.05	1.16	10.05	富集样
热海大滚锅	2006-07-19	92	99	597		0.641	93.87	未富集样
			1974	13022	0.47	15.15	51.46	富集样
热海黄瓜箐	2006-07-19	51.2	101	613	0.01	0.79	96.57	未富集样
			2750	18611	1.192	22.89	16.74	富集样

3.2 富集效果一般的泉点

此类泉点的条件为：温度较高（>50℃），但CO<sub>2</sub>含量在50%~90%的温泉，通过富集后微量组分CH<sub>4</sub>浓度增长了4~8倍，He、A等惰性组

分和H<sub>2</sub>含量有较大幅度的提高，作为主要成分的CO<sub>2</sub>含量有较大幅度的下降（表4），个别泉点的个别成分含量（攀枝花硝塘的He）在富集前后没有增加反而下降，可能是分析结果有误的原因。

表 4 富集效果一般的泉点

泉点名称	采样日期	温度 / (℃)	气体化学组成					备注
			He / ppm	H <sub>2</sub> / ppm	Ar (%)	CH <sub>4</sub> (%)	CO <sub>2</sub> (%)	
攀枝花硝塘	2006-07-07	99.3	153	4255		0.35	80.51	未富集样
			95	31988		1.32	21.31	富集样
邦腊掌大沸泉西	2006-07-11	85.5	41	3365		0.28	85.99	未富集样
			244	24025	1.87	2.18	30.36	富集样
邦腊掌电信疗养院南	2006-07-11	89	87	3917	2.75	0.51	86.83	未富集样
			388	19758	1.94	3	42.52	富集样
五合革家寨井	2006-07-14	68.7	490	35	0.42	2.38	76.53	未富集样
			1732	126	1.55	8.73	6.73	富集样

3.3 富集效果较差的泉点

此类泉点主要分为两类：  
(1) 低温（温度接近当地常温）、CO<sub>2</sub>含量较高（>90%）的泉点，通过富集后微量组分CH<sub>4</sub>浓度增

长很少，He、A等惰性组分和H<sub>2</sub>含量的变化很小（个别较大变化可能是分析误差），作为主要成分的CO<sub>2</sub>含量降低很少（表5），说明CO<sub>2</sub>气体和NaOH溶液的反应几乎没有进行，没有达到富集的目的。

表 5 低温、CO<sub>2</sub>含量较高（>90%）的泉点

泉点名称	采样日期	温度 / (℃)	气体化学组成					备注
			He / ppm	H <sub>2</sub> / ppm	Ar (%)	CH <sub>4</sub> (%)	CO <sub>2</sub> (%)	
迭水河井	2006-07-03	24.3	135	12		0.141	94.52	未富集样
			1109	61	0.32	0.325	72.96	富集样
曲石硝塘坝	2006-07-05	31	340	4.91		0.005	95.22	未富集样
			122	32		0.025	94.58	富集样
绿甸田	2006-07-06	28.2	85	4.95		0	93.96	未富集样
			54	957		0.035	93.31	富集样

(2) CO<sub>2</sub>含量低（<50%）的泉点，通过富集后微量组分CH<sub>4</sub>浓度所有增长，He、A等惰性组分和H<sub>2</sub>含量也有同步的一定幅度的提高，作为主要成分的CO<sub>2</sub>含量有较大幅度的下降

（下降一半以上），说明富集采样还是有一定的效果，对原始气体中CH<sub>4</sub>浓度接近富集目标（≥1%）温泉，通过富集采样还是可以达到富集目的的。对原始气体中CH<sub>4</sub>浓度极低的温泉，

由于其  $\text{CO}_2$  浓度本身较低,  $\text{CH}_4$  的富集不会有太大的提升空间。个别泉点的个别成分含量在富集前后没有增加反而下降, 可能是分析结果误差的原因 (表 6)。

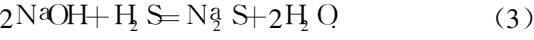
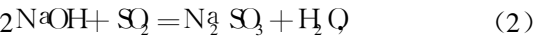
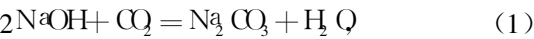
表 6  $\text{CO}_2$  含量低 ( $<50\%$ ) 的泉点

泉点名称	采样日期	温度 / ( $^{\circ}\text{C}$ )	气体化学组成					备注
			$\text{He}/\text{ppm}$	$\text{H}_2/\text{ppm}$	$\text{Ar}(\%)$	$\text{CH}_4(\%)$	$\text{CO}_2(\%)$	
速庆澡塘	2006-07-09	53.2	828	143	1.08	3.56	31.85	未富集样
			1128	138	2.02	4.94	12.67	富集样
靛地温泉	2006-07-13	39.5	482	44	1.05	0.44	21.39	未富集样
			747	61	1.34	0.21	4.02	富集样
和顺北	2006-07-15	26.1	767	11	0.14	0.099	32.1	未富集样
			1063	18.54	0.03	0.081	5.72	富集样
尹家湾	2006-07-16	26.5	597	5.59		0.019	24.4	未富集样
			942	44.41		0.021	8.8	富集样
袁家塘	2006-07-16	25.2	703	6.81		0.019	13.34	未富集样
			777	31		0.034	1.37	富集样
蚌别大澡塘	2006-07-17	46.5	410	13.04	1.11	0.49	36.96	未富集样
			592	77.53	1.21	0.69	15.39	富集样
荷花澡塘	2006-07-17	43.2	430	17.22	1.28	0.33	31.79	未富集样
			652	307.52	1.31	0.48	8.51	富集样

4 讨论

4.1 反应吸收富集原理

富集装置富集原理是利用强碱溶液通过酸碱中和和除去温泉气体中  $\text{CO}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  等酸性气体组分, 主要是除去高含量的  $\text{CO}_2$  (许多温泉的  $\text{CO}_2$  含量超过 80% 以上) 以达到一些微量组分 (如  $\text{He}$ 、 $\text{CH}_4$  等) 的相对富集, 现在一般使用  $\text{NaOH}$  溶液, 其碱性强, 价格便宜。反应式如下 (要求碱过量)。



由上述反应方程式可以看出, 该富集装置对  $\text{CO}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  等酸性气体总含量较高的温泉气体会会有显著的富集效果, 但是, 即使  $\text{CO}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  等酸性气体总含量较高的温泉气体, 其微量组分的具体富集效果还会受温泉的物理化学条件、富集采样装置本身的性能以及取样操作方法等诸多因素影响。

4.2 富集效果影响原因分析

综合以上富集效果分析和  $\text{CO}_2$  吸收反应富集

$\text{CH}_4$  的原理可知, 对热泉点 (水温  $50^{\circ}\text{C}$  以上), 富集效果未受其他条件影响, 微量组分的富集效果跟理论一致:  $\text{CO}_2$  浓度越高富集效果越明显, 因此, 对  $\text{CO}_2$  含量较低 (低于 50%) 的泉点, 如果  $\text{CH}_4$  的含量虽没有达到但已接近富集目标的, 通过采样仍然可达到富集采样的目的; 而对  $\text{CH}_4$  含量极低的这类温泉, 富集采样是达不到目的的。

对冷泉水 (水温  $50^{\circ}\text{C}$  以下), 如硝塘坝、绿甸田、迭水河井等几个泉点, 其富集效果较差, 其中的  $\text{CO}_2$  浓度变化较小, 归纳原因主要有两点:

① 冷泉水温度低, 化学反应的速率降低, 导致  $\text{NaOH}$  吸收  $\text{CO}_2$  的速度减慢, 而这些冷泉气体流量又很大, 反应还没有充分进行, 储气装置中的气体就已充满整个空间, 从而导致富集效果降低。

② 冷泉水中饱和的  $\text{HCO}_3^-$  与  $\text{NaOH}$  反应, 消耗掉了大量的  $\text{NaOH}$ , 导致  $\text{NaOH}$  浓度降低, 从而大大降低了对  $\text{CO}_2$  的吸收。同时, 由于大量的  $\text{CaCO}_3$  沉淀的产生, 堵塞了富集采样器的管路系统, 可能也影响了溶液对  $\text{CO}_2$  的吸收。

4.3 针对低温泉点气体富集采样的改进方法

(1) 在配制  $\text{NaOH}$  溶液过程中尽量不用该泉溢出的泉水而改用其他干净清水的泉水, 以减少碱

液消耗及  $\text{CaCO}_3$  沉淀的产生。

(2) 手动控制气体流量, 具体方法是用手轻压进气管, 使气体缓慢经过碱液, 从而保证碱溶液对  $\text{CO}_2$  的充分吸收。

#### 4.4 对于整个富集装置的改进

在储气瓶排水管末端放入一个配制好  $\text{NaOH}$  溶液的回收瓶, 采样前通过该排水管将部分  $\text{NaOH}$  溶液吸入集气瓶中, 这样, 大量在富集装置中没被吸收的  $\text{CO}_2$  可以在集气瓶中继续被吸收。通过我们反复实验证明, 这种改进不管对低温泉点还是高温泉点的气样, 富集效果都相当明显。

## 5 结论

(1) 本套气体富集采样装置对  $\text{CO}_2$  含量高的高温泉点完全能够达到其自由气体中  $\text{CH}_4$  组分的富集, 富集样品的测试结果已经为腾冲火山区地球化学研究工作提供了许多有用的资料。

(2) 对高温泉点气体的富集效果随泉点逸出气中  $\text{CO}_2$  含量的不同而相异,  $\text{CO}_2$  含量高 (90% 以上) 的温泉富集效果最好, 而还需  $\text{CO}_2$  含量较低 (低于 50%) 的泉点富集效果则还需取决于  $\text{CH}_4$  本身的含量, 当其接近富集目标 ( $\geq 1\%$ ) 时, 通过富集采样还是可以达到富集目的的; 而对于  $\text{CH}_4$  含量极低的温泉, 由于其  $\text{CO}_2$  浓度本身较低,  $\text{CH}_4$  的浓度不会有太大的提升空间。

(3) 常温泉点的气体样品富集不太理想, 但可以通过采样方法的改进获得较好的富集效果。具体方法是一方面改用较纯净的水配制  $\text{NaOH}$  溶液, 另一方面手动控制气体流量, 使气体缓慢经过碱液, 从而保证碱溶液对  $\text{CO}_2$  的充分吸收。

(4) 在储气瓶排水管末端放一个  $\text{NaOH}$  溶液回收瓶, 使吸收碱液不流失, 可提高  $\text{CO}_2$  的吸收率, 显著增强  $\text{CH}_4$  的富集效果。

#### 参考文献:

- 冉华, 赵慈平, 陈坤华. 2006. 岩石圈排气气体富集取样装置的研制及取样方法的研究 [J]. 地震研究, 29 (增刊): 509—511.
- 上官志冠, 白春华, 孙明良. 2000. 腾冲热海地区现代幔源岩浆气体释放特征 [J]. 中国科学 (D辑), 30 (4): 407—414.
- 赵慈平. 2008. 腾冲火山区现今幔源氢释放特征及深部研究活动研究 [D]. 北京: 中国地震局地质研究所.
- Böttger Y. 1969a. Carbon isotope fractionation between graphite, diamond and carbon dioxide [J]. Earth Planet Sci Lett 5: 301—307.
- Böttger Y. 1969b. Calculated fractionation factors for carbon and hydrogen isotope exchange in the system calcite-carbon dioxide-graphite-methane-hydrogen-water vapor. Geochim [J]. Cosmochim. Acta 33: 49—64.
- Craig H. 1953. The geochemistry of the stable carbon isotopes [J]. Geochim Cosmochim Acta 3: 53—92.
- Craig H. 1963. The isotope geochemistry of water and carbon in geothermal areas [J]. // Tongji E (ed). Nuclear Geology on Geothermal Areas. CNR, Pisa: 17—53.
- Götschbach W F. 1982. Carbon-13 exchange between  $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_4$  under geothermal conditions [J]. Geochim Cosmochim Acta 46: 159—165.
- Horita J. 2001. Carbon isotope exchange in the system  $\text{CO}_2$ - $\text{CH}_4$  at elevated temperatures [J]. Geochim Cosmochim Acta 65 (12): 1907—1919.
- Richet P, Böttger Y, Javoy M. 1977. A review of hydrogen, carbon, nitrogen, oxygen, sulphur, and chlorine stable isotope fractionation among gaseous molecules [J]. Annu Rev Earth Planet Sci 5: 65—110.
- Urey H C. 1947. The thermodynamic properties of isotopic substances [J]. J Chem Soc: 562—581.

Enrichment Effect of Methane Escaped from Hot Springs  
in the Tengchong Volcanic Area

RAN hua ZHAO C i Ping CHEN Kun hua

(Earthquake Administration of Yunnan Province Kuming 650224 Yunnan China)

Abstract

We sampled methane escaped from the hot spring in the Tengchong volcanic area and analyzed the effect of enriching methane of sampling equipment. We find that the enrichment effect is constrained by both content of  $\text{CO}_2$  in spring and temperature of spring water. When the content of  $\text{CO}_2$  is high ( $> 90\%$ ), the enrichment effect of methane from high temperature spring ( $> 50^\circ\text{C}$ ) is better than that from low temperature ones ( $< 50^\circ\text{C}$ ). This is because that the temperature impacts chemistry reaction speed or the ability for  $\text{CO}_2$  to dissolve into spring water. In the condition of high temperature, the content of  $\text{HCO}_3^-$  in spring water is low and the reaction velocity between  $\text{CO}_2$  and  $\text{NaOH}$  solution is quick. In the condition of low temperature, because the content of  $\text{HCO}_3^-$  in spring water is saturated or supersaturated, it makes  $\text{NaOH}$  depleted and the absorption of  $\text{CO}_2$  weaken. We improve sampling method for low temperature springs by two measures, using more clear water (purified water) to compound  $\text{CO}_2$  absorption solution ( $\text{NaOH}$  solution) and employing manually controlling the flow of gas which enters the sample collecting installation. These measures increase the effect of  $\text{CH}_4$  enrichment significantly.

Key words: methane enrichment; gas sampling; improvement; spring; Tengchong volcano