

邵俊杰,李莹,孙凤霞,等. 2022. 水-岩反应过程中离子浓度变化特征实验研究及其对地震异常成因的启示[J]. 地震研究, 45(2): 187-198, doi:10.20015/j.cnki.ISSN1000-0666.2022.0018.

Shao J J, Li Y, Sun F X, et al. 2022. Experimental study of the characteristics of ion concentration changes during water-rock reaction and its implication to the formation of seismic anomalies[J]. *Journal of Seismological Research*, 45(2): 187-198, doi:10.20015/j.cnki.ISSN1000-0666.2022.0018.

水-岩反应过程中离子浓度变化特征实验研究 及其对地震异常成因的启示*

邵俊杰, 李莹*, 孙凤霞, 陈志, 刘雷, 徐超文, 胡乐, 路畅, 刘兆飞, 赵元鑫

(中国地震局地震预测研究所, 北京 100036)

摘要: 针对地震前后离子浓度异常变化成因以及机理等问题, 以不同条件下(温度、粒度、时间), 不同岩石(灰岩、橄榄岩、花岗岩)的水-岩反应为研究对象, 利用控制变量与偏最小二乘法对反应后溶液中 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的变化进行研究, 并与地震台站水化学观测数据进行对比。结果表明: 随着温度升高, Na^+ 、 K^+ 、 SO_4^{2-} 浓度分别增加到初始溶液的 363%、188%、147%。粒度对溶液离子浓度的影响十分明显, 随着粒度减小, 岩石与水接触面积增大, Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 浓度都明显增加。随着反应时间的增加, Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 浓度也出现增加的趋势。以上研究表明: 水-岩反应接触面积是影响离子浓度的主要因素, 含水岩层在构造应力作用下破裂, 导致水-岩反应接触面积改变, 可能是地震前后水化学短临异常的重要成因机制之一。

关键词: 高温高压; 水-岩反应; 水化学异常

中图分类号: P315.724

文献标识码: A

文章编号: 1000-0666(2022)02-0187-12

doi:10.20015/j.cnki.ISSN1000-0666.2022.0018

0 引言

地震的孕育和发生是一个复杂的物理-化学过程。在地震孕育过程中, 岩层中应力状态的变化以及地热异常变化都会引起介质体系的变化和水-岩体系平衡的破坏, 导致岩层中化学组分发生迁移和各种化学过程产生变化(Griffin *et al*, 2017; 张炜等, 1987; Perez *et al*, 2008; Yasuhara *et al*, 2006)。地震监测和研究表明, 大部分中强地震伴有地下流体化学组分的变化(杜建国等,

2018)。大量地震监测数据表明, 地下流体在大地震前会出现较多的短临异常(刘耀炜等, 2006; 车用太等, 2008; 周晓成等, 2012)。以往记载的历史地震的各种地震前兆中, 地下流体异常占一半以上(廖丽霞, 廖春奇, 2002)。

目前, 有关地震水化学前兆形成机理的假说与模型有: 混合机理、膨胀扩散机理、振动机理、孔隙压缩机理、压溶机理、深部物质上溢机理、多元综合机理等(张国民等, 2001; Skelton *et al*, 2008; Ryabinin *et al*, 2011; Zhou *et al*, 2021), 水-岩反应是影响地下流体异常的关键因素之一

* 收稿日期: 2021-11-10.

基金项目: 现代化建设试点(2021IEF1205)、任务项目(2021IEF0704)、“抓大震”科技支撑(2021IEF0707)、河北省省级科技计划(20545401D)和中国地震局预测重点实验室自主课题(2017KLEP03)联合资助。

第一作者简介: 邵俊杰(1997-), 硕士研究生, 主要从事高温高压实验方面研究. E-mail: xiaojiejie613@foxmail.com.

通讯作者简介: 李莹(1978-), 研究员, 主要从事流体地球化学工作. E-mail: subduction6@hotmail.com.

(王世芹等, 2004; 叶秀薇等, 2004; 林国元等, 2015), 对地下流体的地球化学性质有重要影响。因此, 开展水-岩反应模拟实验, 对获取地震前兆信息、确定地震引起的地下水化学组分异常具有重要作用(丁抗, 1989)。一方面, 学者们通过大量水-岩反应实验研究地下流体与岩石变化特征, 探讨地震水化异常现象的形成机理, 主要通过岩石力学实验研究揭示岩石在流体的作用下力学性质的改变, 以及孔隙压力的变化对岩石渗透率等物理性质的影响, 研究结果显示在压力作用下流体的加入使岩石的孔隙度、渗透率等物理性质发生了更明显的变化, 对探讨岩石物理性质变化与地震关系具有重要意义(Rutqvist *et al.*, 2001; Feng *et al.*, 2004; 车用太等, 1995; 梁祥济等, 1994; Yasuhara *et al.*, 2006; Elias, Hajash, 1992; Zhou *et al.*, 2021)。另一方面, 学者们也对水-岩反应中流体的变化进行了研究, 发现压力、温度等环境因素与岩石物理化学性质都会影响溶液的离子浓度, 进而形成不同的溶液类型与水化学异常, 这对于探讨地震水化学异常具有重要意义(Du *et al.*, 2021; Elsworth, Yasuhara, 2006; Zhou *et al.*, 2020)。

在实际环境中, 水-岩反应过程往往更为复杂, 且导致流体中离子浓度变化的因素很多。大多数实验结果反映了测量项目与温度压力之间的定性关系以及地下流体对动力加载效应的响应特征, 缺少对不同岩石在多种因素影响下水-岩反应离子浓度变化的综合分析研究; 当水-岩反应的条件发生变化时, 溶液离子浓度的变化范围、不同离子的敏感性以及影响离子浓度的主要因素, 目前尚不明确。因此, 本文重点通过实验模拟岩石与水的相互作用, 定量研究含水层内 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 对时间、温度、接触面积条件的响应, 从而研究地震孕育过程中地下水化学变化的特征和机理。

1 实验样品与方法

1.1 实验样品

灰岩是地壳分布最广的岩石之一, 我国存在

着大量的灰岩含水层(赵祥龙, 2021; 许国胜等, 2021; 何伟等, 2010), 花岗岩具有较强的孕震能力, 而橄榄岩主要存在于上地幔。因此, 本文选取灰岩(DZC-1)、花岗岩(GZK-1)、橄榄岩(DMP19)作为实验样品, 了解不同岩性对水-岩反应离子浓度的影响。

DZC-1 样品(图 1a、b) 岩石新鲜面为深灰色细层状, 隐晶结构, 条带状构造。岩石主要由方解石与少量石英砂屑组成, 泥粉晶结构, 加入盐酸剧烈起泡, 较致密, 岩石定名为泥晶灰岩。GZK-1 样品(图 1c、d) 新鲜面呈灰白色, 中细粒粒状结构、块状构造, 矿物组成主要包括石英、长石和黑云母, 其中长石以斜长石为主, 含少量钾长石, 定名为中细粒黑云母花岗闪长岩。DMP19 样品(图 1e、f) 新鲜面呈暗灰绿色, 矿物组合以橄榄石为主, 其次为顽火辉石与透辉石, 副矿物为菱铁矿, 岩石结构为显晶粒状结构, 橄榄石等矿物自形程度较好, 块状构造, 定名为二辉橄榄岩。

X 射线衍射分析(XRD) 实验在北京北达燕园微构分析测试中心有限公司的 X 射线衍射仪(D/max-rB) 上进行, 实验结果如图 2 所示。DZC-1 样品灰岩主要由方解石(98%) 与少量白云石(1%) 与石英(1%) 组成; GZK-1 样品主要由石英(42%)、斜长石(14%)、微斜长石(9%)、云母(35%) 等组成; DMP19 样品橄榄岩主要由橄榄石(72%)、顽火辉石(19%)、透辉石(10%) 以及少量菱铁矿(3%) 组成。3 种岩石样品受风化程度小, 矿物粒度均匀, 适合实验。

1.2 实验方法

实验主要研究岩性、时间、温度、粒度 4 种因素对水-岩反应离子浓度的影响。首先将岩石样品清洗干净, 分别粉碎至 <80 目、80~120 目及 >120 目 3 种粒度, 水岩质量比为 3:4, 称量 15 g 岩石样品粉末与 12 mL 超纯水放入反应釜中, 实验所用反应釜如图 3 所示, 分别加热至 100 °C、150 °C 和 200 °C, 反应时间为 24 h、72 h、120 h、168 h。反应结束后, 取出反应溶液, 用 0.45 μm 滤膜进行过滤, 置入无污染聚乙烯瓶中, 对水中主要离子组分进行分析。水热反应釜内部压力依据克劳

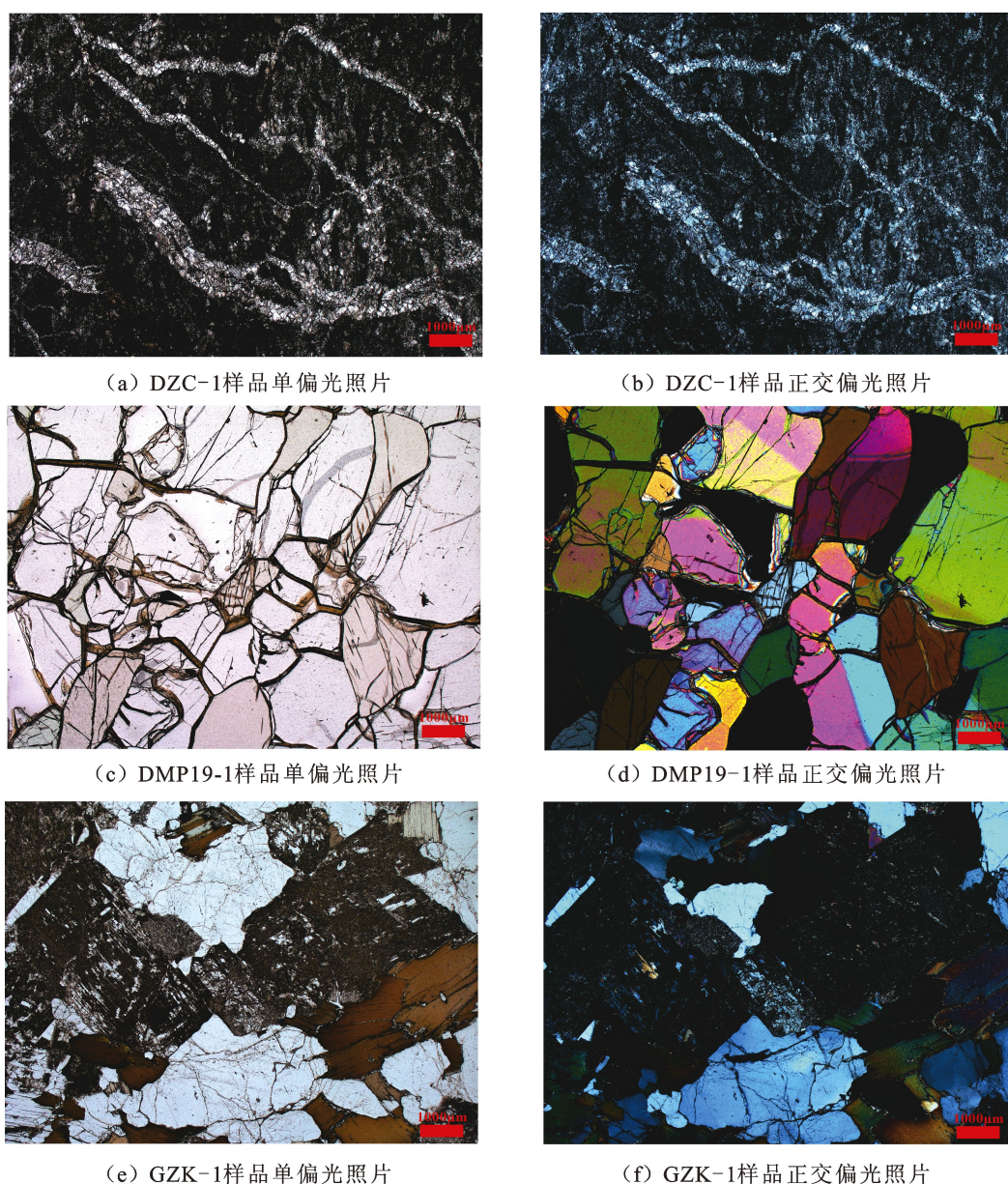


图1 3种岩石样品的镜下照片

Fig. 1 Microscopic photos of three kinds of rock

修斯-克拉贝龙方程计算, 压力在 150 °C 时约为 0.5 MPa, 在 200 °C 时约为 1.6 MPa。水样的水化学组分在中国地震局地震预测重点实验室测定, 使用仪器为 Dionex ICS-900 离子色谱仪及 AS40 自动进样器, 检测限为 0.01 mg/L、测量误差 <5%。

为确定各岩石样品粒度与面积的关系, 对岩石 3 种粒度进行粒度分析, 测试单位为中国科学院地理科学与资源研究所理化分析中心, 分析仪器为英国马尔文仪器有限公司 Mastersizer 2000 型激光粒度散射仪, 粒度测量范围为 0.02 ~ 2 000 μm。分析结果见表 1, 实验得到的数据分为 $D(3,2)$ 与

$D(4,3)$, 两项数据的定义如下:

$$D(3,2) = \frac{\sum d^3}{\sum d^2} \quad (1)$$

$$D(4,3) = \frac{\sum d^4}{\sum d^3} \quad (2)$$

两种计算方法的优点是公式中不包含颗粒的数量, 因此可以在未知颗粒数量的情况下计算粒径平均值。

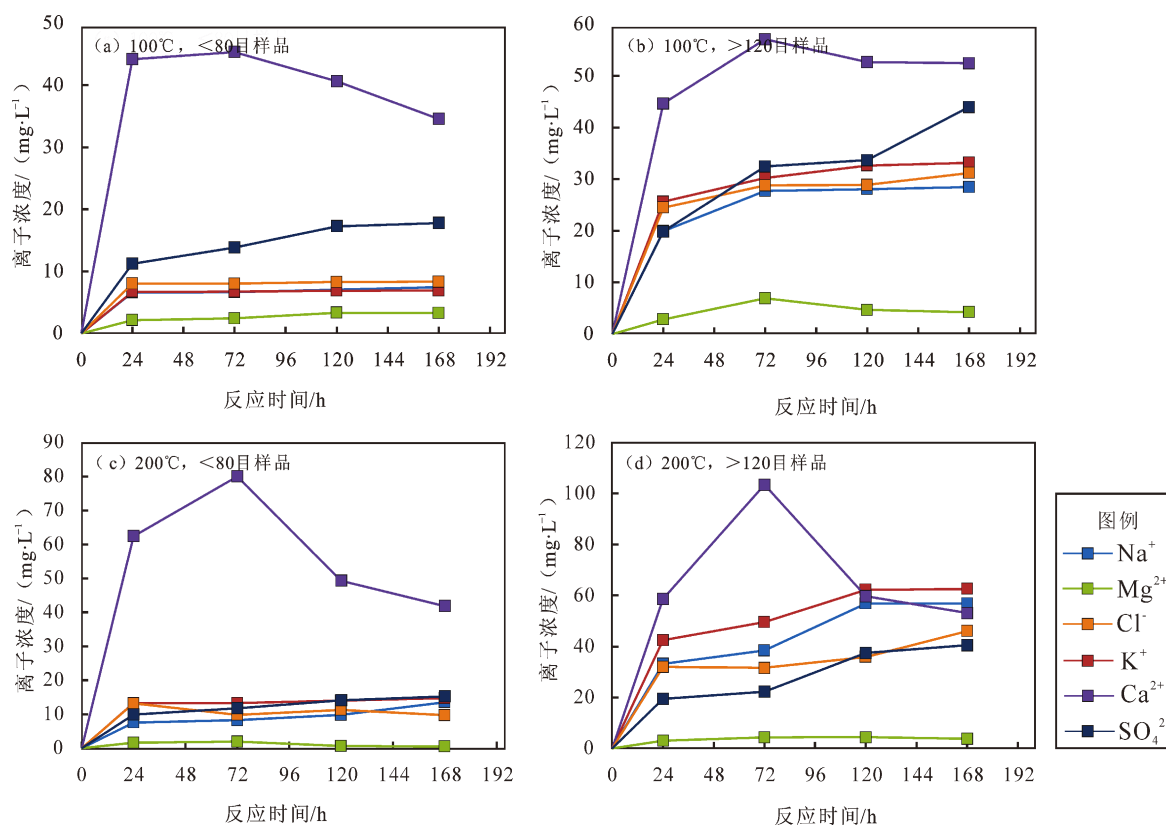


图4 灰岩中离子浓度与反应时间关系

Fig. 4 Variations of ion concentrations in the experimental solutions of limestone with reaction time

Na^+ 、 K^+ 浓度出现相同的增加趋势原因主要是其原子结构相似、最外层电子数相同和化学性质相似。而 Na^+ 、 K^+ 易溶于水，随着反应时间的增加，离子浓度也会出现增加。 Mg^{2+} 浓度变化较小，原因可能为灰岩中 Mg^{2+} 含量较小，且 Mg^{2+} 溶解度较低。 Ca^{2+} 浓度在反应时间为 24 h 时远高于其它离子，主要原因是灰岩的主要矿物为方解石与白云石，大量 Ca^{2+} 溶于水中，导致初始溶液 Ca^{2+} 浓度较高； Ca^{2+} 浓度下降的原因可能为 CaSO_4 的溶度积只与温度有关，当 SO_4^{2-} 浓度增加时，导致 Ca^{2+} 浓度下降。 SO_4^{2-} 溶解速率较高， SO_4^{2-} 可能存在于流体包裹体中，流体包裹体随时间增加不断破裂，导致 SO_4^{2-} 溶解于水中（闫志为，2008）。

在橄榄岩与花岗岩中，各种条件下所有的离子浓度（图 5、6）均表现出相似的规律，即在较低温度（100 °C）、较大粒度（<80 目）条件下， Na^+ 、 K^+ 浓度随反应时间变化无明显变化，当升高温度或减小岩石粒度时，随反应时间增加开始出现增加的趋势。 Mg^{2+} 与 Ca^{2+} 浓度随时间增加出现先升高后降低的趋势， SO_4^{2-} 浓度与反

应时间保持了高度正相关。而 Cl^- 浓度与反应时间关系较小。

2.2 离子浓度随粒度的变化

灰岩在温度为 100 °C、反应时间为 24 h 的条件下，所有离子浓度都随着粒度的减小出现增加趋势（图 7a）。当粒度减小时，岩石样品的总表面积增大，水-岩反应接触面积增大，反应程度加剧，增加了离子的溶解度。 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 浓度最终分别增加到初始浓度的 3.02、3.82、3.04 倍，与粒度表现出明显的正相关关系。而 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度变化范围分别为 2.15 ~ 3.56 mg/L，44.19 ~ 47.15 mg/L，与粒度的关系不明显。原因可能为水-岩反应的接触面积增大，增加了 Ca^{2+} 与 Mg^{2+} 的溶解，同时也增加了方解石的白云石化作用， Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 生成大量沉淀，导致溶液中 Ca^{2+} 与 Mg^{2+} 浓度无明显变化。 SO_4^{2-} 变化幅度为 11.23 ~ 19.89 mg/L。增加反应时间（图 7b）与增加反应温度（图 7c、d）均加剧了离子的溶解反应， Na^+ 、 K^+ 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 浓度与粒度依旧保持正相关关系。

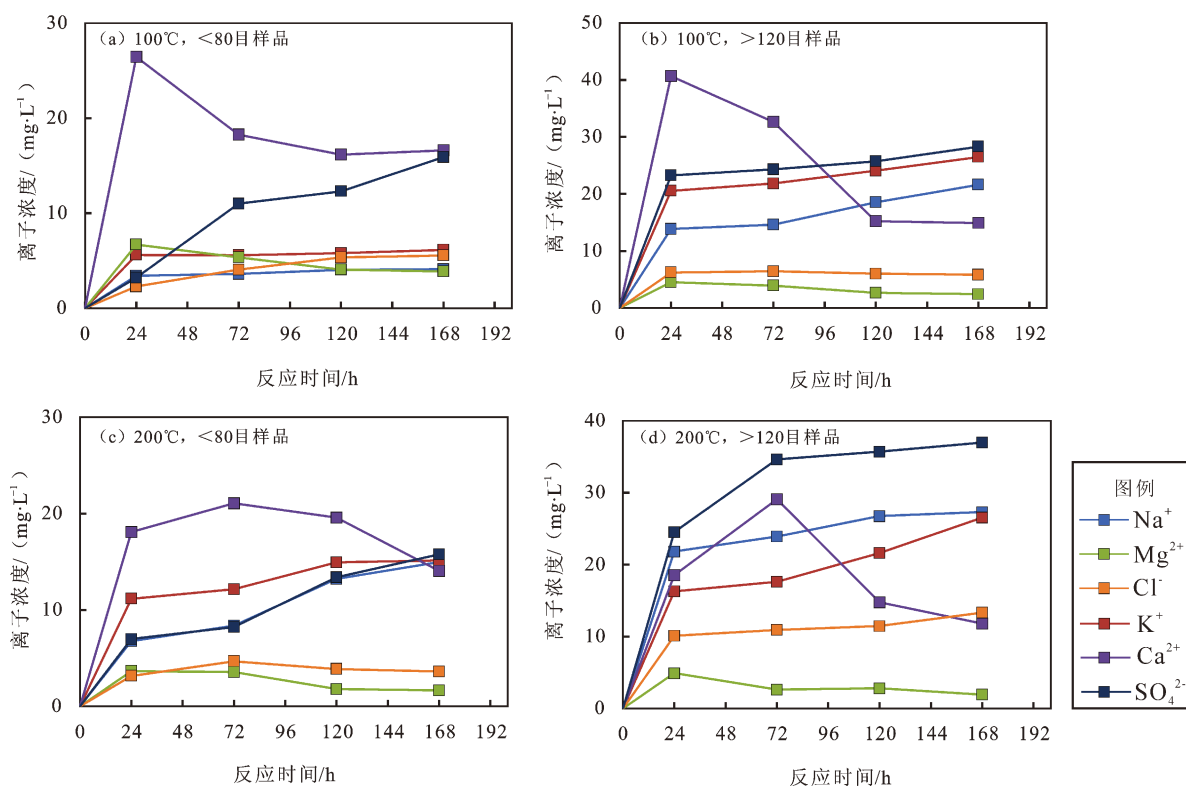


图5 橄榄岩中离子浓度与反应时间关系图

Fig. 5 Variations of ion concentrations in the experimental solutions of peridotite with reaction time

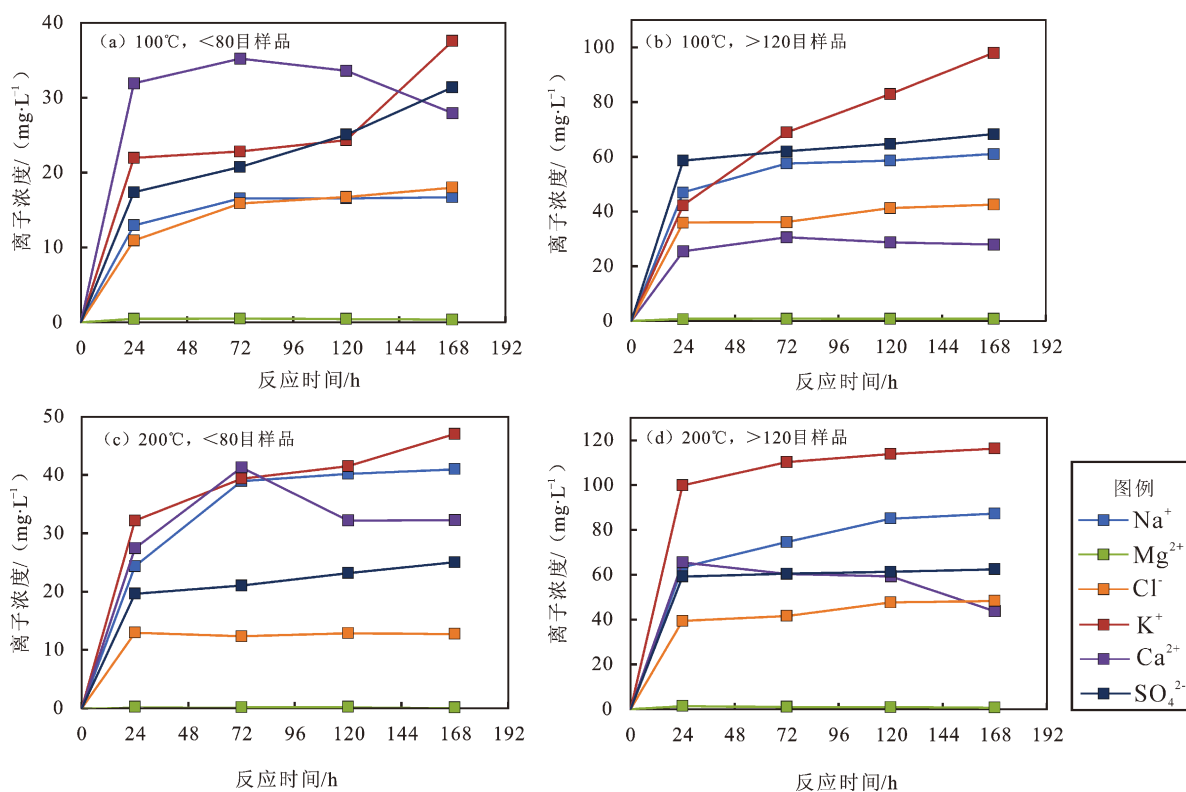


图6 花岗岩中离子浓度与反应时间关系图

Fig. 6 Variations of ion concentrations in the experimental solutions of granite with reaction time

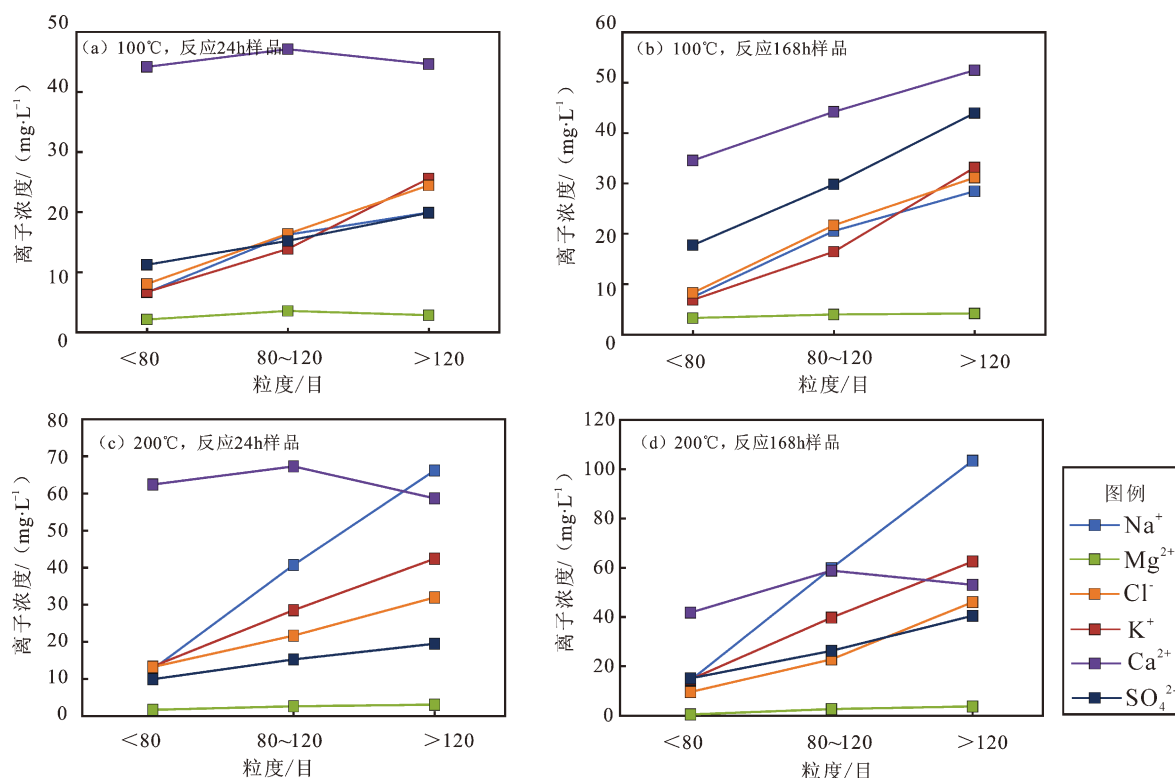


图7 灰岩中离子浓度与粒度关系图

Fig. 7 Variation of ion concentrations in the experimental solutions of limestone with grain size

在橄榄岩与花岗岩中同样出现上述现象，即在不同温度与反应时间下， Na^+ 、 K^+ 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 浓度都随粒度减小出现明显的增加， Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 浓度随粒度减小发生下降。

2.3 离子浓度随温度的变化

灰岩在粒度为<80目、反应时间为24h的条件下（图8a）， Na^+ 、 K^+ 浓度随温度增加呈现增加的趋势，分别从100℃时6.61 mg/L与6.71 mg/L增加到200℃时12.59 mg/L与13.30 mg/L。 Mg^{2+} 浓度出现了降低的趋势，变化范围为2.15~1.63 mg/L， Ca^{2+} 浓度随温度变化明显，变化范围在44.19~62.43 mg/L， Cl^- 浓度对温度不敏感， SO_4^{2-} 浓度随温度增加而降低。当反应时间增加到168h后（图8b），4种离子浓度保持上述规律，当粒度减小到>120目时（图8c、d）， Na^+ 、 K^+ 随温度的变化出现趋势增加，橄榄岩与花岗岩也存在上述的现象。

2.4 各因素对离子浓度影响比较

通过控制变量方法讨论离子浓度变化，忽略了多变量对离子浓度的综合影响。如图4所示， Na^+ 在粒度<80目的条件下随时间变化范围较小，当提高温度或减小粒度时发生明显变化，因此讨论控制离子浓度变化的主要因素，需综合分析多

变量影响，总结各因素对离子浓度变化的影响。

本文选择 $D(4,3)$ 数据作为粒径的平均值，能更好地反映颗粒质量对系统的影响。水-岩反应总接触面积可表示为：

$$S_{\text{总}} = \frac{3 \cdot m}{d \cdot \rho} \quad (3)$$

式中： $S_{\text{总}}$ 为水岩反应总接触面积； m 为岩石质量； d 为岩石的平均粒径。计算得到样品粒度与表面积的关系，见表2。

变量投影重要性（variable importance in projection, VIP）是指自变量 x_j 在解释因变量 Y 时作用的重要性，其定义为：

$$VIP_j = \sqrt{p \sum_{h=1}^m R(Y, t_h) w_{hj}^2 / \sum_{h=1}^m R(Y, t_h)} \quad (4)$$

式中： p 是自变量个数； m 是偏最小二乘方法从原变量中提取的成分个数； t_h 为第 h 个成分； $R(Y, t_h)$ 代表成分 t_h 对因变量 Y 的解释能力，为二者相关系数的平方； w_{hj} 是轴 w_h 的第 j 个分量，而 w_h 是矩阵 $\mathbf{X}_{h-1}^T \mathbf{Y}_{h-1} \mathbf{Y}_{h-1}^T \mathbf{X}_{h-1}$ 的特征向量（王慧文等，2006）。

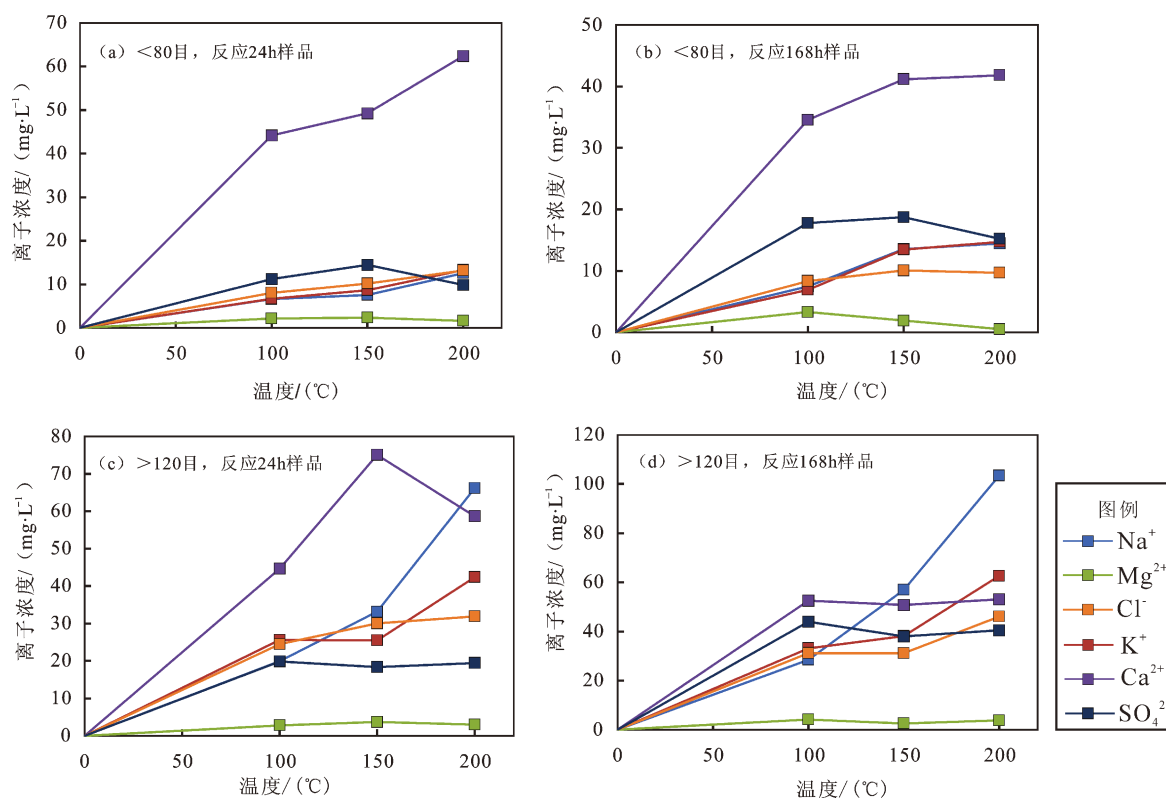


图8 灰岩中离子浓度随温度变化关系图

Fig. 8 Variation of ion concentrations in the experimental solutions of limestone with grain size

表2 样品粒度对应的颗粒半径以及总表面积

Tab. 2 Particle radius and total surface area corresponding to sample size

样品名称	粒度/目	颗粒半径/ μm	总表面积/ cm^2
GZK-1	<80	638.3	2 660.3
GZK-2	80~120	145.6	11 661.4
GZK-3	>120	48.7	34 805.9
DZC-1	<80	410.6	3 592.6
DZC-2	80~120	101.7	14 497.6
DZC-3	>120	24.5	60 201.1
DMP19-1	<80	429.0	3 616.8
DMP19-2	80~120	174.9	8 870.7
DMP19-3	>120	58.1	26 706.8

自变量的 $VIP \geq 1$, 说明自变量在解释因变量时有更加重要的作用; $0.5 \leq VIP < 1$, 自变量解释作用的重要性还不很明确, 需要增加样本或根据别的条件进行判断; $VIP < 0.5$, 则自变量对因变量的解释基本没有意义。因此, VIP 值可以被用来筛选出对模型贡献较大的变量, 通常总是选择 $VIP \geq 1$ 的自变量建立统计回归模型 (Chong, Jun, 2005)。

不同离子的偏最小二乘法回归模型为:

$$C = aX_1 + bX_2 + cX_3 \quad (5)$$

式中: C 代表不同离子浓度; X_1 代表温度; X_2 代表时间; X_3 代表水-岩反应的接触面积, a 、 b 、 c 代表不同系数。统计得到所有离子标准化系数如式 (6) ~ (9) 所示。

如图 9 所示, 不同岩性下 3 种影响因素对 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 浓度的影响是相似的, 温度主要影响 Na^+ 、 K^+ 浓度, 对 Cl^- 、 SO_4^{2-} 浓度的影响较小; 时间主要影响 SO_4^{2-} 浓度, 对其它离子浓度影响较小; 粒度对 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 浓度的影响最明显。而 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度对各条件的响应程度也有较大区别, 主要原因可能是 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度的影响因素不限于温度、时间、粒度, 还有其它控制因素, 如实验未检测的 HCO_3^- 以及其它离子。同时发现, 水-岩反应接触面积对各离子的影响高于温度与时间的影响, 这种影响与岩性无关。本文实验结果印证了程梦林 (2015) 的结论, 水-岩反应程度与岩石接触面积呈正比, 接触面积越大, 反应程度越大。

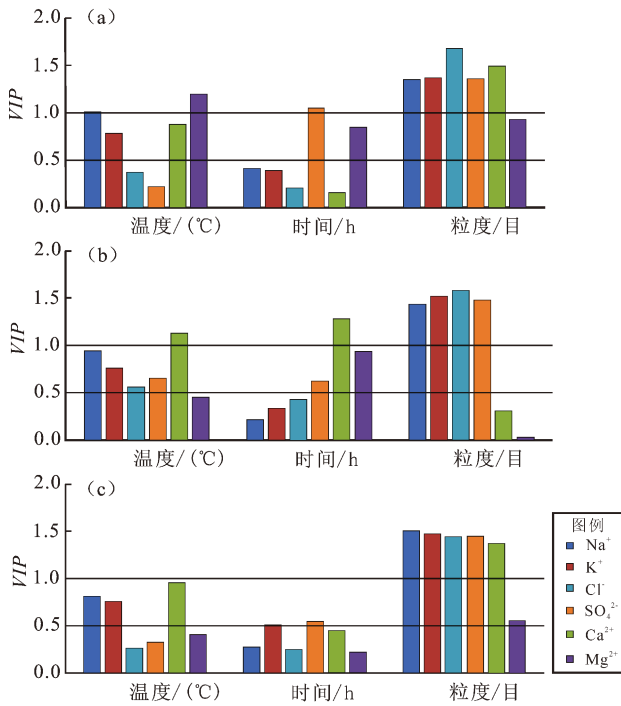


图9 灰岩 (a)、橄榄岩 (b)、花岗岩 (c) 变量重要性图

Fig. 9 Importance of the variables of limestone (a), peridotite (b), and granite (c)

通过对比不同岩性中各离子的标准系数与VIP值(图9),发现 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 浓度变化受岩性的控制较小,因此可以在忽略岩性的条件下得出4种离子浓度与温度、时间、接触面积的回归模型,结果如下:

$$C_{\text{Na}^+} = 0.4206X_1 + 0.1411X_2 + 0.5989X_3 \quad (6)$$

$$C_{\text{K}^+} = 0.2754X_1 + 0.1578X_2 + 0.4507X_3 \quad (7)$$

$$C_{\text{Cl}^-} = -0.0083X_1 + 0.078X_2 + 0.5921X_3 \quad (8)$$

$$C_{\text{SO}_4^{2-}} = 0.0035X_1 + 0.3051X_2 + 0.4661X_3 \quad (9)$$

式中: C 代表不同离子浓度; X_1 代表温度,单位为 $^{\circ}\text{C}$; X_2 代表时间,单位为h; X_3 代表水-岩反应的接触面积,单位为 m^2 。对于 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 来说,离子浓度变化较为复杂,无法给出统一的模型。

地震引起的地热异常在深处温度较高,介于 $100^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$,但地表观测到的温度变化较小,变化幅度在 1°C 内,因此地震导致的地热异常,并不是离子浓度变化的主要原因(Gherardi, Pierotti, 2019; 卢国平等, 2020; 张国红, 刘福生, 2010)。

Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 浓度的时间系数均小于接触面积系数,且在变量重要性分析中不影响离子浓度,因此认为离子浓度主要与接触面积有关。Wells等(1994)和龙锋等(2006)通过统计地震震级与震源破裂面积得出二者之间的经验公式为:

$$M_s = 4.134 + 0.954 \lg A \quad (10)$$

式中: M_s 为震级; A 为破裂面积,单位为 km^2 。

由式(10)推算,当发生1级地震时,震源破裂面积仍可达到 500 m^2 ,当发生更大震级的地震时,将产生更大的破裂面积,因此地震导致的水-岩反应接触面积的数量级将远大于温度与时间。实验结果结合实际情况表明,地震导致水化学异常中,水-岩反应的接触面积是控制离子浓度变化的主要原因。

2.5 地震水化学异常指标响应灵敏性差异

研究温度对水-岩体系离子组分变化有助于解释震前地热异常引起的水化学离子组分变化。水热活动与深大断裂及活动断裂密切相关,地热水可以沿断裂通道迅速运移,温度升高,从而引起水-岩反应的加剧。因此,温泉水化学组分通常对地震响应较为敏感。本文研究中, Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 浓度在高温条件下可以持续地引起水化学异常, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度随温度升高呈现明显的下降趋势,可能与水体中 CO_3^{2-} 形成沉淀有关。Du等(2011)认为浓度随时间变化规律主要为水与流体包裹体混合,矿物中可溶性离子溶解,而存在于硅酸盐晶格中的离子溶解较慢,导致这些离子浓度随浸泡时间的延长而增加,是较为理想的地震水化学异常监测指标。

不同粒度水-岩作用引起的水化学变化反映了地震导致微裂隙的形成所引起的水化学异常。地震孕育以及发生的过程中,岩石内部产生了细小的裂纹,并且随着其发展,裂纹之间彼此贯通从而导致岩石宏观上的破裂,在这一过程中水-岩反应接触面积不断增大,导致水-岩反应作用的加剧,而粒度越小,岩石-水的接触面积越大。在本次实验中, Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 浓度随着粒度降低均发生了较为明显的变化,这表明在微裂隙发展阶段,可溶性盐类 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 将迅速进入到地下水中,从而引起地下水化学前兆异常,因此在灰岩、橄榄岩、花岗岩含水层地区,水-岩反应加剧导致这4种离子

浓度升高, 可以作为地震响应较为敏感的指标。

将实验结果与水化监测数据进行对比, 如在 1997 年 Pyrenean 5.2 级地震前出现了 Cl^- 浓度的升高 (Toutain *et al*, 1997); 日本中部五地震前温泉水出现 Cl^- 、 SO_4^{2-} 浓度升高 (Nishizawa *et al*, 1998); 印度阿萨姆邦花岗岩裂隙水在 2005 年 5.0 级地震前出现了 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 等浓度不同程度的上升, 并认为是新鲜的岩石被地下水溶解造成的 (Skelton *et al*, 2008)。Chen 等 (2015) 通过对川西地区的 32 个温泉样品进行研究发现, 汶川地震前康定地区的样品中的 K^+ 和 SO_4^{2-} 浓度明显增加, 随余震活动的减弱, 震中附近的泉水的水化学参数降低了 20% 以上, 而且芦山地震后康定地区 6 个泉水样品中的 Ca^{2+} 浓度显著升高。林国元等 (2015) 对河源 4.2 级地震水化学研究发现, 地震前的压应力积累导致 Na^+ 、 K^+ 含量升高。以上水化监测资料与本文实验得到的结果一致。因此, Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 浓度的升高及 Mg^{2+} 浓度的下降, 可作为含水层的地震前兆灵敏组分。对比震间与震后的数据, 如 2008 年汶川 $M_s 8.0$ 地震后岷江流域河水中 Na^+ 、 K^+ 浓度增加, Mg^{2+} 浓度降低; 多地区地下水观测表明 Na^+ 、 SO_4^{2-} 和 Cl^- 等地球化学指标的异常与地震的发生呈现出较好的对应关系 (肖琼等, 2009)。新西兰阿尔卑斯山脉的 Copland 温泉在 2010 年 Darfield 7.1 级地震之后, 温泉水中的 SO_4^{2-} 浓度上升 (Cox *et al*, 2015)。1998 年 Adana 6.8 级地震后 Cokcapinar 地区 TR167 号井水的 Na^+ 、 Cl^- 浓度在震后一周内上升近两倍 (Woith *et al*, 2013)。因此在震间与震后, Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 Mg^{2+} 浓度依然可以作为重要的水化学组分监测项。

3 结论

本文基于高温高压水-岩反应实验的 108 组数据, 对 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度与温度、时间、粒度、岩性的关系进行定性分析, 并通过偏最小二乘法分析与变量重要性分析建立离子浓度与温度、时间、粒度的定量模型, 结合地震水化学异常得到以下主要结论:

(1) 通过水-岩反应模拟实验, 对比离子浓度发现 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 浓度对温度变化较为敏感, Na^+ 、 K^+ 、 SO_4^{2-} 浓度对时间变化较为敏感,

Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 浓度对粒度变化较为敏感。因此 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 浓度可作为重要的水化学组分监测项。

(2) 岩性主要影响水-岩反应溶液离子类型, 岩性是控制 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度变化的主要因素。

(3) 偏最小二乘法分析结果显示, 水-岩反应接触面积的变化是控制离子浓度的主要因素, 这表明在脆性含水层中, 响应地应力的微破裂引起的水-岩相互作用可能是地震水化学异常成因机制之一。

参考文献:

- 车用太, 刘成龙, 鱼金子, 等. 2008. 汶川 $M_s 8.0$ 地震的地下流体与宏观异常及地震预测问题的思考 [J]. 地震地质, 30 (4): 828-838.
- 车用太, 唐毅, 鱼金子, 等. 1995. 不同结构的岩石试件变形破坏与孔隙压力关系的实验研究 [J]. 地震, 15 (4): 333-339.
- 程梦林. 2015. 断裂裂隙中的水岩化学作用及其水文地质意义 [D]. 南京: 南京大学.
- 丁抗. 1989. 水岩作用的地球化学动力学 [J]. 地质地球化学, (6): 29-38.
- 杜建国, 仵柯田, 孙凤霞. 2018. 地震成因综述 [J]. 地学前缘, 25 (4): 261-273.
- Gherardi F, Pierotti L. 2019. 意大利皮耶韦福斯切纳地热系统——地震地球化学前兆监测的理想之地 [J]. 姜莉, 译. 世界地震译丛, 50 (6): 501-523.
- 何伟, 吴晓琴, 刘芳. 2010. 硫酸钙在 $\text{Ca}-\text{Mg}-\text{K}-\text{Cl}^- \text{H}_2\text{O}$ 体系转化过程中溶解度研究 [J]. 环境科学与技术, 33 (5): 35-38, 70.
- 梁祥济, 乔莉, 王福生. 1994. 低温低压下水-岩反应动力学实验中一些主要元素的变化规律 [J]. 岩石矿物学杂志, 23 (1): 10-18.
- 廖丽霞, 廖春奇. 2002. 花岗岩层岩性与水文地球化学指标映震能力的探讨 [J]. 华南地震, 22 (3): 44-51.
- 林国元, 朱继斌, 黄其昌, 等. 2015. 2013 年仙游 $M_s 4.8$ 地震福建水化学前兆异常 [J]. 地震地磁观测与研究, 36 (2): 64-70.
- 刘耀炜, 陈华静, 车用太. 2006. 我国地震地下流体观测研究 40 年发展与展望 [J]. 国际地震动态, (7): 3-12.
- 龙锋, 闻学泽, 徐锡伟. 2006. 华北地区地震活断层的震级—破裂长度、破裂面积的经验关系 [J]. 地震地质, 28 (4): 511-535.
- 卢国平, 黄雷辉, 陈幸莲, 等. 2020. 广西北流—广东化州 $M_s 5.2$ 级地震前后阳江新洲深部地热关联地下水异常研究 [J]. 华南地震, 40 (2): 13-18.
- 王惠文, 吴载斌, 孟洁. 2006. 偏最小二乘回归的线性与非线性方法 [M]. 北京: 国防工业出版社.
- 王世芹, 刘丽芳, 付虹. 2004. 云南地区地下水动态的地震源兆与场兆特征分析 [J]. 地震研究, 27 (2): 126-132.
- 肖琼, 沈立成, 袁道先, 等. 2009. 重庆北温泉地下水化学特征对汶川 8.0 级地震的响应 [J]. 中国岩溶, 28 (4): 385-390.
- 许国胜, 罗秀坤, 苏德国, 等. 2021. 黔北煤田厚灰岩下顶板离层水涌

- 突致灾机制研究[J]. 煤炭技术, 40(10): 80-83.
- 闫志为. 2008. 硫酸根离子对方解石和白云石溶解度的影响[J]. 中国岩溶, 27(1): 24-31.
- 叶秀薇, 杨马陵, 贾庆华. 2004. 粤闽地区水化学地震前兆异常特征分析[J]. 地震地磁观测与研究, 25(6): 17-23.
- 张国红, 刘福生. 2010. 文安5.1级地震前昌平平台钻孔应变及地热异常[C]//地壳构造与地壳应力文集, 北京: 地震出版社, 128-134.
- 张国民, 傅征祥, 桂燮泰. 2001. 地震预报引论[M]. 北京: 科学出版社.
- 张炜, 阎立璋, 申春生, 等. 1987. 水文地球化学地震前兆观测与新灵敏组分的探索[J]. 地震, 7(5): 58.
- 赵祥龙. 2021. 煤矿底板强含水层定向钻进注浆治理技术[J]. 煤炭工程, 53(10): 57-60.
- 周晓成, 杜建国, 陈志, 等. 2012. 地震地球化学研究进展[J]. 矿物岩石地球化学通报, 31(4): 340-346.
- Chen Z, Zhou X, Du J, *et al.* 2015. Hydrochemical characteristics of hot spring waters in the Kangding district related to the Lushan $M_s 7.0$ earthquake in Sichuan, China[J]. Nat Hazard Earth Sys, 2(6): 1149-1156.
- Chong I G, Jun C H. 2005. Performance of some variable selection methods when multicollinearity is present[J]. Chemometrics and intelligent laboratory systems, 78(1-2): 103-112.
- Cox S C, Menzies C D, Sutherland R, *et al.* 2015. Changes in hot spring temperature and hydrogeology of the Alpine Fault hanging wall, New Zealand, induced by distal South Island earthquakes[J]. Geofluids, 15(1-2): 216-239.
- Du J, Amita K, Ohsawa S, *et al.* 2010. Experimental evidence on formation of imminent and short-term hydrochemical precursors for earthquakes[J]. Applied Geochemistry, 25(4): 586-592.
- Elias B P, Hajash Jr A. 1992. Changes in quartz solubility and porosity due to effective stress: An experimental investigation of pressure solution[J]. Geology, 20(5): 451-454.
- Elsworth D, Yasuhara H. 2006. Short-timescale chemo-mechanical effects and their influence on the transport properties of fractured rock[J]. Pure and Applied Geophysics, 163(10): 2051-2070.
- Feng X T, Chen S, Zhou H. 2004. Real-time computerized tomography (CT) experiments on sandstone damage evolution during triaxial compression with chemical corrosion[J]. International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences, 41(2): 181-192.
- Griffin S, Horton T W, Oze C. 2017. Origin of warm springs in Banks Peninsula, New Zealand[J]. Applied Geochemistry, 86: 1-12.
- Nishizawa S, Igarashi G, Sano Y, *et al.* 1998. Radon, Cl^- and SO_4^{2-} anomalies in hot spring water associated with the 1995 earthquake swarm off the east coast of the Izu Peninsula, Central Japan[J]. Applied Geochemistry, 13(1): 89-94.
- Perez N M, Hernández P A, Igarashi G, *et al.* 2008. Searching and detecting earthquake geochemical precursors in CO_2 -rich groundwaters from Galicia, Spain[J]. Geochemical Journal, 42(1): 75-83.
- Rutqvist J, Børgesson L, Chijimatsu M, *et al.* 2001. Coupled thermo-hydro-mechanical analysis of a heater test in fractured rock and bentonite at Kamaishi Mine—comparison of field results to predictions of four finite element codes[J]. International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences, 38(1): 129-142.
- Ryabinin G V, Polyakov Y S, Gavrilov V A, *et al.* 2011. Identification of earthquake precursors in the hydrogeochemical and geoaoustic data for the Kamchatka peninsula by flicker-noise spectroscopy[J]. Natural Hazards and Earth System Sciences, 11(2): 541-548.
- Skelton A, Claesson L, Chakrapani G, *et al.* 2008. Coupling between seismic activity and hydrogeochemistry at the Shillong Plateau, North-eastern India[J]. Pure and Applied Geophysics, 165(1): 45-61.
- Toutain J P, Munoz M, Poitrasson F, *et al.* 1997. Springwater chloride ion anomaly prior to a $M_L = 5.2$ Pyrenean earthquake[J]. Earth and Planetary Science Letters, 149(1-4): 113-119.
- Wells B D L, Coppersmith K J. 1994. New empirical relationships among magnitude, rupture length, rupture width, rupture area, and surface displacement[J]. Bull Seism Soc Am, 84(4): 974-1002.
- Woith H, Wang R, Maiwald U, *et al.* 2013. On the origin of geochemical anomalies in groundwaters induced by the Adana 1998 earthquake[J]. Chem Geol, 339: 177-186.
- Yasuhara H, Polak A, Mitani Y, *et al.* 2006. Evolution of fracture permeability through fluid-rock reaction under hydrothermal conditions[J]. Earth and Planetary Science Letters, 244(1-2): 186-200.
- Zhou M, Li J, Luo Z, *et al.* 2021. Impact of water-rock interaction on the pore structures of red-bed soft rock[J]. Scientific Reports, 11(1): 1-15.
- Zhou Z H, Tian L, Zhao J, *et al.* 2020. Stress-related pre-seismic water radon concentration variations in the Panjin Observation Well, China (1994-2020)[J]. Frontiers in Earth Science, 8: 596283.
- Zhou Z H, Zhong J, Zhao J, *et al.* 2021. Two mechanisms of earthquake-induced hydrochemical variations in an observation well[J]. Water, 13: 2385.

Experimental Study of the Characteristics of Ion Concentration Changes during Water – rock Reaction and Its Implication to the Formation of Seismic Anomalies

SHAO Junjie, LI Ying, SUN Fengxia, CHEN Zhi, LIU Lei, XU Chaowen,

HU Le, LU Chang, LIU Zhaoifei, ZHAO Yuanxin

(*Institute of Earthquake Forecasting, China Earthquake Administration, Beijing 100036, China*)

Abstract

Water – rock reaction experiment, which can simulate the subsurface temperature and pressure environment, is an effective way to study the formation mechanism of hydro-chemical anomalies related with the earthquake. This paper, focusing on the issues such as the formation mechanisms and the cause of the abnormal changes in ion concentrations before and after the earthquake, taking the water-rock reactions of different rocks (limestone, peridotite, and granite) under different conditions (temperature, particle size, and time) as the study object, studies the changes of Na^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , and Mg^{2+} in the solutions after the reactions using the controlled variables and the partial least squares. Compared with the hydro-chemical data from seismic stations, the results show that Na^+ , K^+ , and SO_4^{2-} respectively increase to 363%, 188%, and 147% of the initial solution with increasing temperature. The particle size affects dramatically the ion concentration of the solution; as the particle size decreases, the contact area between the rock and the water increases, and the ion concentrations of Na^+ , K^+ , Cl^- , and SO_4^{2-} all increase significantly. An increasing trend of Na^+ , K^+ , Cl^- , and SO_4^{2-} ion concentrations is also observed as the reaction time increases. The results indicate that the contact area of the water-rock reaction is the main factor affecting the ion concentrations. Therefore, the rupture of water-bearing rock formation under the action of tectonic stress, resulting in the change of water-rock reaction contact area, may be one of the important formation mechanisms for the short and impending hydro-chemical anomaly before and after the earthquake.

Keywords: high temperature and high pressure; water-rock reaction; hydro-chemical anomaly