

崔月菊,孙凤霞,杜建国. 2022. 中国大陆东部温泉流体来源解析与地震地球化学异常判识方法[J]. 地震研究, 45(2): 199-216, doi:10.20015/j.cnki.ISSN1000-0666.2022.0051.

Cui Y J, Sun F X, Du J G. Methods for identification of seismic geochemical precursors and source partitioning of hot spring fluids in Eastern Chinese Mainland. 2022. [J]. *Journal of Seismological Research*, 45(2): 199-216, doi:10.20015/j.cnki.ISSN1000-0666.2022.0051.

中国大陆东部温泉流体来源解析与 地震地球化学异常判识方法*

崔月菊, 孙凤霞, 杜建国

(中国地震局地震预测研究所, 高压物理与地震科学联合实验室, 中国地震局地震预测重点实验室, 北京 100036)

摘要: 统计分析已有研究中数千组大气化学、温泉流体化学、水-岩反应实验以及地幔包体气体同位素组成等数据, 从流体组来源解析的角度讨论了温泉水和气体的来源, 提出了估算深部流体和地幔氦贡献量的模式以及温泉地震流体地球化学异常判识步骤方法。温泉水的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 数据表明, H_2O 主要来源于大气降水, 少量的 (< 1%) 深部流体对温泉的离子和热能供给不容忽视。大气降水和空气颗粒物可溶离子数据统计结果表明, 温泉水中海盐的贡献是可以忽略的。通过统计分析大量大气降水、空气颗粒物可溶盐、水-岩反应实验、深部流体和温泉水的离子浓度及其比值, 建立了 $\delta^{18}\text{O} - \delta\text{D}$ 和 $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$ 浓度的离子来源判识模型。380 多组中国东部新生代玄武岩地幔包体的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值统计结果表明其平均值或峰值能够代表本区上地幔的氦、碳同位素比值。在估算温泉气体中地幔氦的百分比时, 用汉诺坝地幔包体的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 均值 ($2.1R_A$) 代表嫩江—紫荆关断裂带以西造山带的上地幔端元值, 选用地幔包体较高的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 峰值 ($7R_A$) 代表断裂带以东上地幔端元 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值, 这有益于合理估算地幔供给温泉系统、地热田和地震孕育的能量。利用所建源解析模型, 提出了从温泉地球化学观测数据中剔除海盐、气象和人为源的干扰, 以及从时间序列中提取地震地球化学异常的步骤方法。在半径约为 500 km 的区域内, 多个观测点地球化学指标一起或短时间内先后出现的异常变化可视为地震地球化学前兆。判断地震流体前兆和利用地震流体前兆预测地震必须结合其他学科的观测资料。

关键词: 温泉流体; 地球化学; 物源解析; 地震前兆; 判识方法

中图分类号: P315.724 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0666(2022)02-0199-18

doi:10.20015/j.cnki.ISSN1000-0666.2022.0051

0 引言

中国大陆东部人口密度大、经济发达, 区内发生过多次破坏性历史地震, 是防震减灾的重点地区。温泉流体携带了深部的地球化学信息, 因此利用温泉进行地球化学地震监测可以获得比较

好的效果。但是, 目前对定量剔除大气输入对温泉水离子的影响、定量估算温泉流体中深部流体和地幔气体贡献量尚待系统深入研究。

预测地震是减轻地震灾害, 特别是减少人员伤亡的有效途径之一, 一直备受关注。虽然人类探索地震预测的历史已有很久, 但目前还蹒跚在经验预测的路上。究其原因有二, 一是对地震孕

* 收稿日期: 2022-04-02.

基金项目: 国家重点研发计划课题 (2019YFC1509203) 和高压物理与地震科技联合实验室开放基金 (2019HPPES08) 联合资助.

第一作者简介: 崔月菊 (1985-), 副研究员, 博士, 主要从事流体地球化学研究工作.

E-mail: cehuicuiyueju@126.com.

♣ 通讯作者简介: 杜建国 (1956-), 研究员, 博士, 主要从事地球化学、岩石物理、地震地质研究工作.

E-mail: jianguodu@hotmail.com.

育和发生的机理尚不清楚, 二是对地震前兆成因机制了解肤浅 (车用太, 鱼金子, 2006; 刘杰, 张国民, 2016; 杜建国等, 2018a, b; Martinelli, 2020; Du *et al.*, 2021)。目前人们还不能进入到地球深部揭秘地震成因, 只能通过地表观测和实验探究地震孕育发生机制及其伴生的地球物理和地球化学异常变化的过程。深循环的大气降水在可渗透地层层位形成储层, 下渗的流体在热储中被深部来源热能加热后沿着断层上升, 在地表或湖泊中喷涌而出形成温泉。全球的温泉、火山和地震震中的空间分布范围的重叠, 表明深部流体是控制三者的共同因素。监测温泉水离子和气体组分以及同位素组成的变化能够捕获温泉流体物质来源及地震地球化学前兆。

地震前兆是预测地震的依据。在过去 25 个世纪的史料记载中, 有大量关于地震前兆现象的记录 (Cicerone *et al.*, 2009; 杜建国等, 2018a; Martinelli, 2020)。地震伴随的地下水和气体地球化学异常变化多出现在大地震前 3 个月内, 因此流体地球化学前兆被视为重要的地震短临预测的依据 (Hartmann, Levy, 2005; 车用太, 鱼金子, 2006; Cicerone *et al.*, 2009; Ingebritsen, Manga, 2014; 杜建国等, 2018a; Martinelli, 2020; Fu *et al.*, 2021)。地震活动不仅与断裂构造关系密切, 还与分布在断裂带附近的温泉的物理化学特征变化密切相关, 因此通过监测断裂带内温泉、水井的水化学和气体成分随时间的变化可以获得地球深部物质运动和地震活动的信息 (杜建国等, 1998; Song *et al.*, 2006; Du *et al.*, 2008; 陈志等, 2014; Zhou *et al.*, 2014; Fu *et al.*, 2021)。虽然地震监测研究表明地震孕育过程伴生地球化学异常变化, 但是如何从地震监测资料中提取与地震相关的地球化学异常仍是亟待解决的问题。

温泉水离子和气体组分以及同位素组成能够反映温泉流体物质来源及其运移过程。温泉流体不同组分有不同的来源 (这里来源是指供给温泉系统的各种组分的物质体系, 有别于组分的成因或起源)。根据流体运移和对温泉流体物质供给, 可以将温泉的 H_2O 来源划分为大气降水与深部流体两类; 将温泉水中离子的来源分为人为源、海盐、大气颗粒物可溶离子、岩石矿物溶解和深部流体等; 将温泉气体的来源分为空气、地壳和地

幔气体 3 类。本文基于温泉流体的物质 (H_2O 、水溶离子和气体)、能量 (供给温泉热能的来源)、时间 (温泉水地下滞留时间及地震前兆出现的时间) 和空间 (温泉所处的壳-幔位置与地震地球化学前兆反映的范围) 4 个要素, 依据大量大气降水、新生代玄武岩地幔包体气体同位素组成、水-岩反应实验和温泉流体的数据统计结果, 从温泉物质来源解析的角度综合研究中国大陆东部深部流体和地幔气体对温泉系统的供给量以及地震地球化学前兆判识方法。

1 温泉 H_2O 的物质来源

大量地下水氢氧同位素研究表明绝大多数温泉 H_2O 主要是来自大气降水 (Amita *et al.*, 2005; 陈志等, 2014; Zhou *et al.*, 2014; 孙凤霞等, 2016; Kosuke *et al.*, 2017; Imaizumi *et al.*, 2018; Fu *et al.*, 2021; 姜莉等, 2021; Zhou *et al.*, 2022)。大气降水渗入地下主要是水头压力 (重力) 的驱动, 大气降水在温泉系统的循环深度一般为 2~3 km。流体的活动性强, 在地质演化中不同成因类型的水 (如岩浆水、变质水、沉积水、海水和大气降水) 容易混合, 从混合的水体中鉴别、区分各种成因水的贡献是很困难的。因此, 在不追溯水的起源和地质演化的情况下, 利用温泉水监测地震活动时, 可以将温泉的 H_2O 来源划分为大气降水和深部流体。

大气降水的组分是指雨雪没有接触到地表之前所含的各种离子、化合物和固体颗粒的总称。大气降水的 H_2O 来源于地表水 (海洋、冰川、湖泊、河流等) 蒸发形成的水汽。大气降水中不同组分的相对含量和来源具有明显的时空变化特征 (Keene *et al.*, 1986; Rozanski *et al.*, 1993; 于晓岚等, 2002; 李小飞等, 2012; 纪嘉彬等, 2016; Bhuyan *et al.*, 2020)。

全球大气降水的氢氧同位素组成 (δD , $\delta^{18}O$, ‰ - SMOW) 呈线性关系 (图 1)。Craig (1961) 给出全球大气降水的同位素方程 (GMWL) 为: $\delta D = 8\delta^{18}O + 10$; Rozanski 等 (1993) 给出的线性方程与 Craig (1961) 基本一致, 但精度有所提高 ($\delta D = 8.17\delta^{18}O + 10.35$)。水的氢氧同位素组成能提供水来源以及水汽运移过程的信息。由

于大气降水的同位素组成主要受气温、纬度、高程以及水汽漂移距离等因素的影响，所以不同地理位置以及相同地理位置不同季节的大气降水的同位素组成有差异 (Rozanski *et al*, 1993; 李小飞等, 2012)。

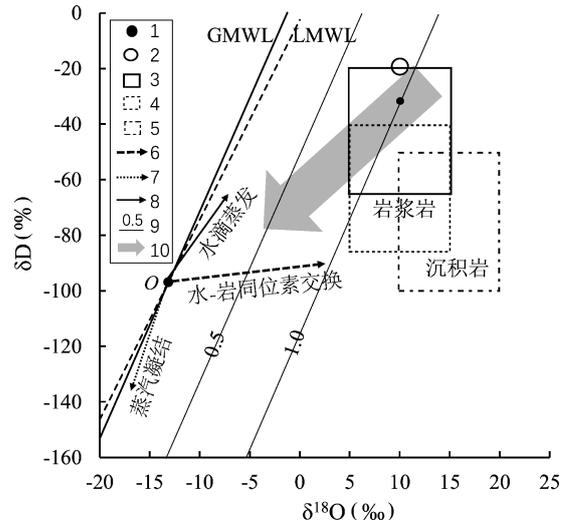
在研究大气降水时，地区大气降水氢氧同位素组成线 (LMWL) 的斜率小于 GMWL 的斜率，一般归因于云团中水滴的蒸发；GMWL 与 LMWL 的交点 *O* 可以代表原始水源的同位素组成 (图 1)。将实测的水的同位素组成数据反映到图 1 中，可以判断降水过程中的同位素分馏及其反映的水汽来源和运移过程。

在云团漂移过程中，水滴被蒸发引起的同位素动力学分馏会导致降水的同位素组成变重，特别是氢的同位素分馏更为显著；相反，如果有同位素组成偏轻的蒸汽凝结水加入，会使水的同位素组成变轻。氧是岩石的主要元素之一，氢在岩石中是微量组分，因此水-岩同位素交换反应引起的氧同位素偏移要比氢同位素组成偏移显著得多。岩石的氧同位素组成变化范围较小 ($5‰ < \delta^{18}\text{O} < 13‰$)，比大气降水的氧同位素组成偏重。大气降水在地下循环过程中与岩石发生氧同位素交换反应，会使水的氧同位素组成向重的方向偏移。中性岩浆水的同位素组成偏重，其氧同位素组成比岩石的氧同位素组成变化范围大且偏重 (图 1)。深部流体与渗入地下的大气降水混合，导致水的同位素组成变重、矿化度增高、水温升高。因此，地下水的同位素组成和离子浓度可以有效地反映水的来源、水-岩反应的程度。

因为结晶岩中 H_2O 含量非常小，所以除沉积盆地中的温泉和承压水之外，造山带的温泉水一般是大气降水和深部流体的混合物。设定安山质 (中性) 岩浆水和深部流体的同位素组成分别为 $\delta^{18}\text{O} = 10‰$ 、 $\delta\text{D} = -20‰$ 和 $\delta^{18}\text{O} = 10‰$ 、 $\delta\text{D} = -32‰$ (Masuda *et al*, 1985; Giggenbach, 1992)，则可利用氧同位素组成估算深部流体混入温泉水的百分比为：

$$X_D = 100(\delta^{18}\text{O}_S - \delta^{18}\text{O}_M) / (\delta^{18}\text{O}_D - \delta^{18}\text{O}_M) \quad (1)$$

式中： $\delta^{18}\text{O}_D$ 、 $\delta^{18}\text{O}_S$ 和 $\delta^{18}\text{O}_M$ 分别为深部流体、温泉水和当地大气降水的氧同位素组成。



GMWL: 全球大气降水线 (Rozanski *et al*, 1993); LMWL: 中国大陆东部大气降水线 (李小飞等, 2012); 1: 深部流体 ($\delta^{18}\text{O} = 10‰$, $\delta^{18}\text{O} = -32‰$, Masuda *et al*, 1985); 2: 中性岩浆水 (Giggenbach, 1992); 3: 深部流体 (据 Amita *et al*, 2005 修改); 4 和 5: 岩浆岩和沉积岩 (Taylor, 1977); 6, 7 和 8: 分别为水-岩氢氧同位素交换反应、蒸汽凝结水加入和水滴在空气中被蒸发引起的同位素组成偏移的趋势; 9: 大气降水与深部流体混合百分比; 10: 安山质 (中性) 岩浆水和深部流体混入大气降水

图 1 水的氢氧同位素组成图解

Fig. 1 Diagram of δD vs $\delta^{18}\text{O}$ for different kinds of waters

2 温泉水中无机盐离子来源

温泉水的无机盐主要来自大气降水输入 (海盐和大气颗粒物可溶离子)、水-岩石反应、深部流体以及人为源的可溶离子。温泉水中离子来源解析是研究水化异常原因和判识地震地球化学异常的基础。

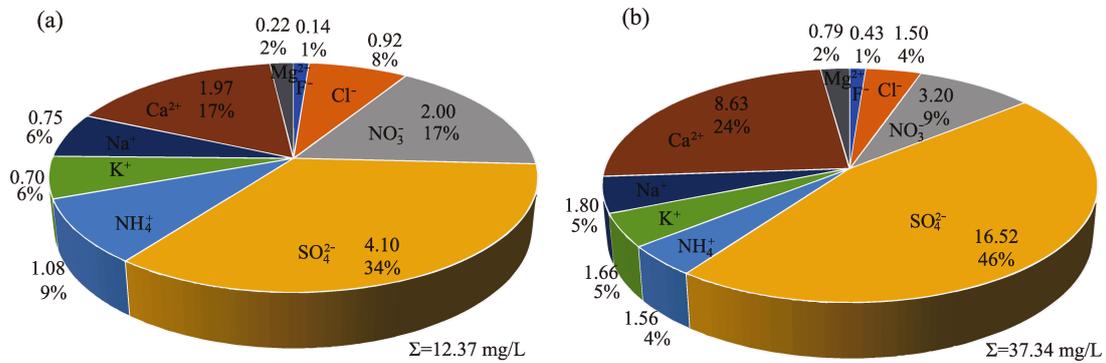
2.1 大气降水中的可溶离子

2.1.1 海洋雨水离子

覆盖地球表面 71% 的海洋和覆盖约 10% 陆地的冰川是大气降水的主要来源。大气降水的矿化度很低，一般总溶解固体 (TDS) 含量小于 20 mg/L (图 2a)。由于大陆颗粒物溶解使大气降水的 TDS 值增大，所以海洋大气降水的矿化度低于大陆大气降水的矿化度。假设在蒸腾和凝结过程中没有发生离子组分的分馏，大洋表面水的离子当量浓度比可作为判识海盐对大气降水离子的贡献。表层海水的离子当量浓度比值为： $\text{Ca}^{2+}/$

$\text{Na}^+ = 0.044 0$ 、 $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+ = 0.228$ 、 $\text{K}^+/\text{Na}^+ = 0.021 8$ 、 $\text{Cl}^-/\text{Na}^+ = 1.17$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+ = 0.121$ 、 $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+ = 0.005 08$ 、 $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+} = 4.40$ 、 $\text{K}^+/\text{Mg}^{2+} = 0.095 8$ 、 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+} = 0.194$ 、 $\text{Cl}^-/\text{Mg}^{2+} = 5.13$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Mg}^{2+} = 0.530$ 、 $\text{HCO}_3^-/\text{Mg}^{2+} = 0.022 3$ 。这些比值与阿姆斯特丹岛和百慕大岛高点大气降水离子浓度 ($\mu\text{eq/L}$) 的线性回归方程 (表 1) 的斜率是一致的 (Keene *et al.*, 1986)。远离大陆的阿姆斯特丹岛和百慕大岛 (High Point 和 Harbor radio tower) 的大气降水的离子可以代表海洋大气降水的化学特征。因此, 上述离子当量浓度比值和回归线性函数的斜率可以作为海盐对大气降水的离子贡献的判据。如果所测得大气降水的离子浓

度比值或其线性函数斜率与海洋或海洋降水的响应浓度值或斜率是一致的, 并且截距值很小, 则表明大气降水中离子来源于海盐。如果研究的地表水 TDS 值较低, 离子浓度比值和斜率与上述的一致, 而且截距值很小, 表明样品中的离子主要是来自海盐; 假如截距绝对值很大, 尽管斜率与海水离子浓度比值相同, 但也存在非海盐贡献。例如, 南极冰雪的离子的当量浓度比值与海盐比值有明显差异, 表明冰雪中离子有非海盐来源的贡献 (于晓岚等, 2002)。一般 Na^+ 、 Cl^- 和 Mg^{2+} 主要来源是海盐, 而 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 K^+ 、 NH_4^+ 除了海盐来源之外, 还可能有陆源以及人为来源的贡献。



(a) 大陆大气降水离子浓度均值; (b) 4 个城市大气降水离子浓度均值 (重庆、北京中关村、西班牙马德里、约旦安曼); 数据来源: 王文兴, 丁安国, 1997; 杨东贞等, 2002; 吴兑等, 2005; 徐敬等, 2008; Feng *et al.*, 2001; Tuncer *et al.*, 2001; Hontoria, 2003; Li *et al.*, 2007; Han *et al.*, 2018; Jia *et al.*, 2019; Bhuyan *et al.*, 2020

图 2 大陆大气降水平均离子浓度分区图

Fig. 2 Partitioning diagram of average concentrations of ions in continental meteoric waters

表 1 阿姆斯特丹岛和百慕大岛大气降水离子浓度之间的线性关系 (Keene *et al.*, 1986)

Tab. 1 Equations of linear regression for concentrations of ions in marine precipitation in Amsterdam and Bermuda Islands (Keene *et al.*, 1986)

阿姆斯特丹岛		百慕大岛高点	
拟合式	R^2	拟合式	R^2
$[\text{Na}^+] = 4.5[\text{Mg}^{2+}] - 1.4$	0.996	$[\text{Na}^+] = 4.34[\text{Mg}^{2+}] + 6$	0.994
$[\text{Cl}^-] = 5.42[\text{Mg}^{2+}] - 12.4$	0.990	$[\text{Cl}^-] = 5.04[\text{Mg}^{2+}] + 7.4$	0.994
$[\text{Ca}^{2+}] = 0.209[\text{Mg}^{2+}] - 0.1$	0.954	$[\text{Ca}^{2+}] = 0.399[\text{Mg}^{2+}] - 3.8$	0.954
$[\text{SO}_4^{2-}] = 0.542[\text{Mg}^{2+}] + 6.9$	0.983	$[\text{SO}_4^{2-}] = 0.644[\text{Mg}^{2+}] + 15.5$	0.873
$[\text{Cl}^-] = 1.20[\text{Na}^+] - 10.8$	0.992	$[\text{Cl}^-] = 1.16[\text{Na}^+] + 0.5$	0.999
$[\text{K}^+] = 0.021 9[\text{Na}^+] - 0.2$	0.985	$[\text{K}^+] = 0.021 5[\text{Na}^+] + 0.0$	0.994
$[\text{SO}_4^{2-}] = 0.120[\text{Na}^+] + 7.1$	0.979	$[\text{SO}_4^{2-}] = 0.148[\text{Na}^+] + 14.4$	0.883

2. 1. 2 大陆地区雨水中离子浓度

大陆不同地区大气降水的离子组成相对浓度

变化很大, 大气降水的 TDS 值变化范围也大, 一般低于 20 mg/L。市区和干旱区降水的 TDS 较高,

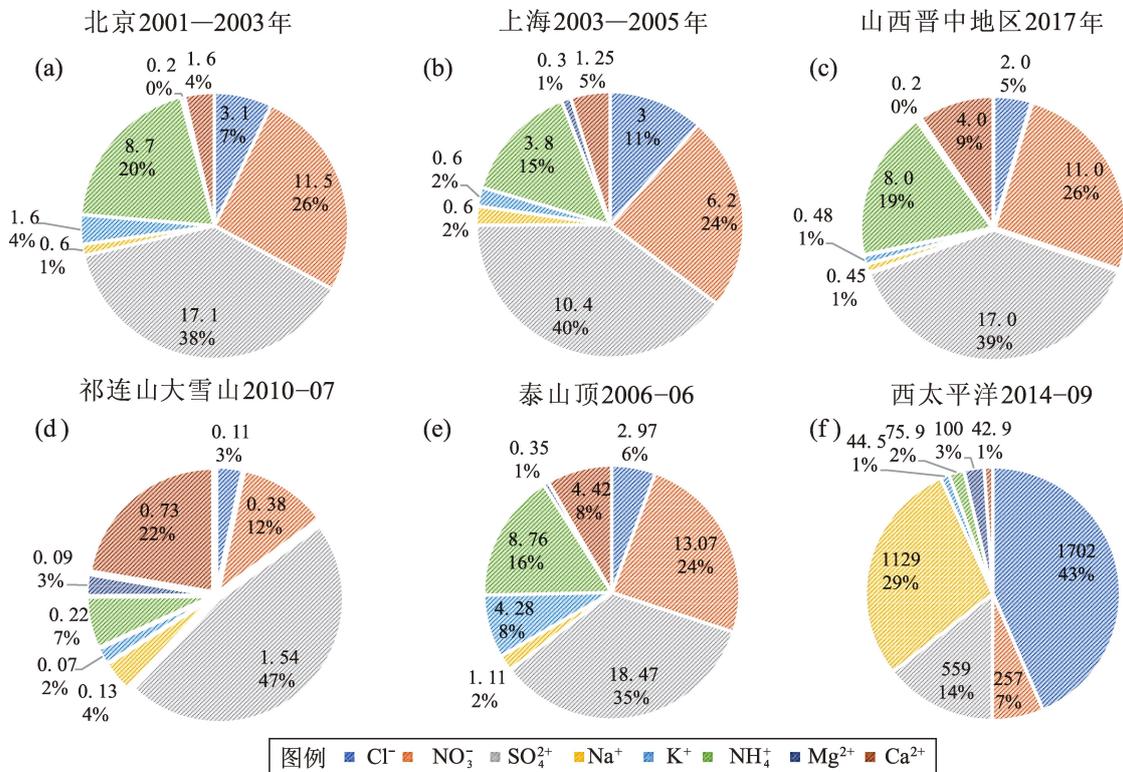
而人类影响较小地区的 TDS 值很低。例如北京中关村、重庆，西班牙马德里，约旦安曼 4 个城市的大气降水的 TDS 平均值 (37.34 mg/L) 高于大陆地区大气降水的 TDS 平均值 (12.37 mg/L) (图 2b)。大气降水离子浓度变化范围大主要是由大气颗粒物可溶离子的贡献造成的。大气颗粒物源于地表土壤以及人类活动产生的颗粒，海洋源颗粒占比极小。值得注意的是，研究大气输入对不同地区地震水化监测点 (温泉) 的影响必须参考当地大气降水的化学特征 (图 2, 3)。

2.1.3 雨水中离子的源解析

大气降水中的无机离子组分主要有 3 个来源：①海盐 (海洋蒸汽携带的离子)；②空气颗粒物源 (地表自然形成的颗粒物、气溶胶和天然矿物质的可溶离子)；③人为源 (人类活动产生的含 N、S 化合物以及 Cl^- 、 F^-)。根据上述利用离子浓度比值和统计分析方法 (有条件时结合稳定同位素方法) 判别离子的来源。 Cl^- 、 Na^+ 和 Mg^{2+} 主要来源于海盐；主要金属离子受大陆自然源的影响； NH_4^+ 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 F^- 、 K^+ 等还受人活

动的影 响。不同地区大气颗粒物 (气溶胶) 可溶无机离子的相对含量统计表明，人口密度大的地区人为源的离子贡献明显更大 (图 3)。2014 年 9 月西太平洋气溶胶可溶无机离子中 Na^+ 和 Cl^- 含量占总量的 72%，离子主要来源是海盐；而北京、上海和山西晋中地区气溶胶可溶无机离子中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 分别占总量的 84%、79% 和 83%，表明地表土壤源和人为源的贡献为主 (纪嘉彬等，2016) (图 3)。北京地区水溶无机离子是大气颗粒物的主要组分，占 PM2.5 总质量的 23% ~ 82%。兰州市区 4 个在线大气监测点冬季细颗粒成分测定结果表明，无机可溶离子含量由高到低为 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 Na^+ ，分别占总量的 23.3%、20.5% 和 19.7%，无机可溶离子来源于土壤源 (包括风沙土壤尘和道路扬尘)、二次转化和人为排放 (王丹璐等，2015)。

大气中颗粒物含量有明显的季节性变化，不同地区季节性变化规律和幅度存在差异。山西晋中地区秋冬颗粒物含量明显高于春夏，主要体现在 PM2.5 的含量显著增加。 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、



单位：(a~e) 为 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，(f) 为 ng/m^3 ；数据来源：王泽斌等，2013；纪嘉彬等，2016；Mu et al, 2019

图 3 不同地区大气颗粒物 (PM2.5) 可溶无机离子平均含量分区图

Fig. 3 Partitioning diagram of dissolvable ion concentrations in atmospheric particles in different areas

Na⁺、NH₄⁺ 和 K⁺ 含量随颗粒直径增大 (PM_{2.5} ~ PM₁₀₀) 而降低, 60% 以上富集在粒径 < 2.5 μm 的颗粒中, 而 F⁻、Mg²⁺ 和 Ca²⁺ 含量随颗粒直径的变化幅度一般 < 10%, 季节性变化幅度也很小 (Mu *et al.*, 2019)。祁连山大雪山地区大气 PM_{2.5} 颗粒中可溶无机离子的 88% 以上为: SO₄²⁻ (1.54 μg/m³)、NO₃⁻ (0.38 μg/m³)、Ca²⁺ (0.73 μg/m³) 和 NH₄⁺ (0.22 μg/m³), 呈现春夏高于秋冬的特征, 表明该区大气中离子主要源于自然源 (王泽斌等, 2013)。粒径小的颗粒在空气中存在的时间长, 被搬运的距离远; 对地下水离子的影响范围大。显然, 大陆大气降水的离子主要来源于空气中的颗粒物, 大气中颗粒物的自然供给比例具有十分显著的地域性, 在边远地区大气降水的离子主要是自然源的贡献, 而在人口密集的地区, 非自然源的贡献显著增加。

大气降水中含氮化合物受人类活动影响最严重。城市大气中的 NO_x 大多来自于人为源, 主要是燃料燃烧。在空气中高温和有机物燃烧产生不稳定的 NO, 其氧化生成 NO₂, NO₂ 与 OH 结合生成 HNO₃; HNO₃ 与 NH₃ 反应生成 NH₄NO₃。自然界 NO_x (NH₄⁺ 与 NO₃⁻) 主要是生物遗体分解、火山喷发、海盐、闪电以及人类活动产生的 NO_x 转化的产物。这两种离子化合生成可溶性 NH₄NO₃, 可以在水中共存。因此, 海洋大气降水中 NO_x 应该主要源于自然源, 随着靠近大陆非自然源 (人为源) 和大陆气溶胶的贡献增加逐渐增加 (纪嘉彬等, 2016)。

不同排放源的 NO_x 的氮同位素组成存在差异, 可依据 δ¹⁵N 值判识其主要来源。研究发现, 羌塘雪冰中 NO₃⁻ 的来源复杂, 主要包括平流层 NO_x (主要源于 N₂O 的氧化) 和对流层闪电合成的 NO_x, 以及土壤过程、粉尘、人类活动、有机物燃烧和太阳活动等。羌塘 1 号冰川冰芯 NO₃⁻ 含量从 1796—1900 年的 372 ng/g 增加到 1950—2011 年的 453 ng/g; 冰芯中 NO₃⁻ 中的 δ¹⁵N 值从 8.7‰ 降到 4.2‰, 并且 δ¹⁵N 的年际变幅也从 8.8‰ 降到 3.9‰。这归因于 1950 年后亚洲区域人为来源 (农田施肥等) 的 NO_x 增加和 1950 年前厄尔尼诺—南方涛动事件 (张玉兰等, 2021)。

如前所述, 大气降水中总固体溶解物 (TDS)

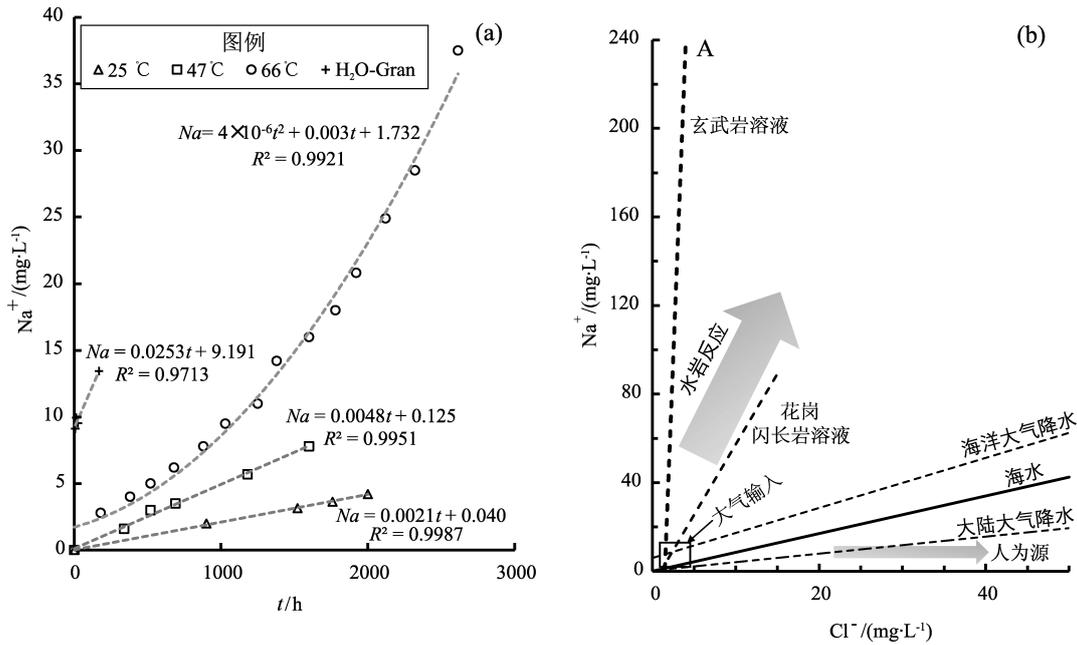
含量很低 (一般小于 20 mg/L), 比温泉水中 TDS 值低 1~3 个数量级。因此, 温泉水中的可溶固体物主要来自水循环过程中水溶解岩石捕获的离子和深部流体混入供给的离子, 但是人为源的 NO₃⁻ 等离子有时会有明显影响。

2.2 岩石水溶液

岩石溶解不仅直接与地下水水质有关, 影响因素还涉及到地震活动、风化过程、土壤形成、建筑物的寿命等。因此, 不同矿物和岩石的溶解一直备受关注。大气降水进入地下的循环过程中与岩石作用 (矿物溶解、交代、沉淀、流体包裹体混入) 使地下水盐分增加, 即岩石溶解是地下水盐分的重要来源之一。水—岩反应的实验数据是利用地下水离子浓度及其比值变化判断离子来源的实验依据。

在近地表环境中, 岩石的溶解度很低。岩石的溶解速率取决于岩石的成分、水—岩质量比、比表面积 (单位质量岩石与水接触的表面积)、温度、压力 (特别是 CO₂ 分压)、大气降水的成分等 (Gislason, Hans, 1987; Gislason, Eugster, 1987; Gislason *et al.*, 1993; Du *et al.*, 2010)。在 1 个标准大气压、25 °C、47 °C 和 66 °C 条件下, 水与玄武岩反应 2 613 h (图 4a) 的结果表明, 在低温时溶液中 Na⁺ 浓度随时间延长呈线性增加, 而在 66 °C 时呈非线性增长 (Gislason *et al.*, 1993)。在常温常压下水和花岗闪长岩反应 (168 h, 岩石粒径 180 μm) 的结果表明, 其溶液的 Na⁺ 浓度明显高于玄武岩溶液, 并随时间增加呈线性增长 (Du *et al.*, 2010)。实验结果的拟合曲线斜率都很小, 表明岩石溶解速率比较小 (图 4a)。不同类型水体的 Na⁺—Cl⁻ 浓度值拟合直线可以厘定水体中 Cl⁻ 和 Na⁺ 的来源。岩石水溶液中 Na⁺—Cl⁻ 浓度的斜率很大, 溶解海盐来源的 Cl⁻、Na⁺ 浓度低 (靠近原点), 海洋大气降水的 Na⁺ 浓度明显比海盐亏损, 大陆大气降水由于颗粒物可溶盐和人为源 Cl⁻ 的加入呈现 Cl⁻ 增加 (图 4b)。

利用纯水、大气降水、盐水、海水以及温泉水溶解岩石 (中酸性岩、基性岩、砂岩等) 的实验表明, 岩石溶解过程是非谐溶过程, 即溶液的离子与岩石中的离子组成有差异。例如, 岩石溶液中离子浓度随时间基本呈线性增加 (在反应一开始例外), 玄武岩和 K⁺, Na⁺ 和 F 能够达到基本



(a) 水与玄武岩反应 (Gislason *et al.*, 1993), 水和花岗闪长岩 ($H_2O-Gran$) 反应 (Du *et al.*, 2010);
 (b) 不同类型水体的 $Cl^- - Na^+$ 浓度值拟合直线

图 4 不同实验条件下玄武岩和花岗闪长岩水溶液中 Na^+ 浓度随时间的变化 (a) 及不同类型水体的 $Cl^- - Na^+$ 浓度值拟合 (b)

Fig. 4 Temporal variations of Na^+ concentrations in aqueous solutions of basalt and granodiorite under the different conditions (a) and the fitting of concentrations of $Cl^- - Na^+$ of different types of water bodies

平衡, 但是 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Si^{4+} 由于形成次生矿物未达到平衡; 在 $7 < pH < 9.5$ 时, 溶解速率与 pH 值无关且不随时间而变化, 对 Na^+ 而言, 与离子强度也无关 (Gislason, Hans, 1987; Gislason *et al.*, 1993)。根据岩石溶解速率, 利用地下水的 Na^+ 浓度可以估算地下水的年龄 (Gislason, Eugster, 1987)。

在 1 个标准大气压、100°C 搅拌的条件下, 河水与泥岩颗粒反应的实验表明, 溶液中主要离子的浓度增大幅度不同, 各种离子浓度与河水的离子浓度的比值依次为 K^+ (8.1), SO_4^{2-} (7.4), Na^+ (4.0), Ca^{2+} (3.2), Mg^{2+} (1.8), HCO_3^- (1.3) 和 Cl^- (1.1), Na^+ 和 Cl^- 含量从反应前 6.2、8.2 mg/L 分别增加到 24.6、9.1 mg/L (Li *et al.*, 2017)。实验室温压条件下, 花岗闪长岩颗粒与水反应表明溶液中 Cl^- 和 SO_4^{2-} 的浓度很快达到高值, 然后随时间增加而无明显变化 (Du *et al.*, 2010)。这是由于这些酸根离子赋存于硅酸盐矿物颗粒表面或流体包裹体中, 快速溶解到溶液中; 一些矿物晶格内的 Cl^- 只能在矿物水解后才能释放

出来, 而且量很少。花岗岩和花岗闪长岩的平均 Cl^- 含量约为 200×10^{-6} , 玄武岩中 Cl^- 含量约为 190×10^{-6} (Gislason, Eugster, 1987), 主要以可溶盐的形式存在于颗粒之间和包裹体内, 比岩石中 K^+ , Na^+ , Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 含量 (黎彤, 尧纪龙, 1963) 低 3~4 个数量级。水岩反应实验表明, 相对于碱土金属和 Si^{4+} , 碱金属离子在溶液中相对富集, 这归因于蚀变矿物沉淀固定了部分碱土金属离子 (Gislason, Hans, 1987)。

温泉水地下滞留时间、岩石溶解速率是影响温泉水矿化度的重要因素。温泉水的地下滞留时间一般几年至几十年, 譬如广东从化温泉水地下滞留时间为 3.2~132.4 a (周海燕等, 2008), 北京延庆县松山温泉水为 14.19~48.95 a (龙汨等, 2014), 九江庐山温泉水为几年~几十年 (鲍志诚等, 2021), 甘肃省隆起山地和沉降盆地区地热 (井、泉) 水为 2.0~48.4 a (张凌鹏等, 2020), 日本福岛温泉水为 10~20 a, 平均 14 a (Kosuke *et al.*, 2017), 日本和新西兰花岗岩地区温泉水为 2.2~29.4 a 和沉积岩地区温泉为 7.8~15.5 a

(Imaizumi *et al.*, 2018), 美国切萨皮克湾温泉水为 1~75 a (Focazio *et al.*, 1998)。实验表明岩石溶解过程中 Na^+ 和 Cl^- 基本全部进入溶液, 含量波动幅度很小; 而 K^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子参与次生粘土矿物沉淀, 含量变化较大 (Gislason *et al.*, 1993; Du *et al.*, 2010)。

在给定岩石类型和温度的情况下, 决定岩石溶解速率的关键因素是岩石的比表面积, 岩石粒径为 2 000 μm 与 180 μm 溶液的离子浓度相差几倍。实验用的岩石比表面积大, 而温泉水循环途经的岩石比表面积很小, 即使是节理密集带或断层角砾岩带的大多数颗粒粒径大于几十厘米, 甚至大于几米, 因此自然界岩石溶解速率比实验结果小得多。例如, 在室温下花岗闪长岩颗粒 (180 μm) 溶解 168 h, 计算得到 Na^+ 溶解速率为 $8.0 \times 10^{-2} \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{min})$; 延庆县孙山花岗岩温泉水 (36°C) 的 Na^+ 含量为 156 mg/L , 假定 Na^+ 全部来自岩石溶解, 按孙山泉水年龄 50 a (龙汨等, 2014) 计算, 得到 Na^+ 溶解速率为 $5.9 \times 10^{-6} \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{min})$, 与实验测得 Na^+ 溶解速率相差 4 个数量级。由于广泛分布的硅酸盐岩石溶解速率很低, 温泉水地下滞留时间较短, 所以高矿化度温泉水存在深部流体的供给。温泉系统中会有少量易溶盐, 但在温泉形成早期就会被溶解消失, 难以长久供给易溶盐离子。

一般岩石中 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 含量比 Cl^- 的含量高约 3~4 个数量级, 花岗闪长岩的 Na^+ 平均含量为 2.72% (黎彤, 尧纪龙, 1963) 和 Cl^- 平均含量为 200×10^{-6} (Gislason, Eugster, 1987), Na^+/Cl^- 为 136。若中酸性岩石中 Na^+ 和 Cl^- 等比例被溶解, 则溶液中 136 mg/L 的 Na^+ 对应的 Cl^- 含量为 1.0 mg/L 。因此, 温泉水中来源于岩石溶解的 Cl^- 量 (浓度) 可以近似地用岩石溶解实验的 Cl^- 浓度 ($\sim 3 \text{ mg}/\text{L}$, Du *et al.*, 2010) 代表, 即该浓度可以近似地作为岩浆岩溶解来源的端元值。

2.3 深部流体

除大气输入、水-岩石反应以及人为源之外, 温泉流体物质的另一个物源就是深部流体——地面 5 km 以下游离的高温高矿化度流体。深部流体可以由地壳内成岩、变质相互作用, 岩浆分异和地幔脱气等多种地质作用形成。深部流体有别于

其他几种相关的流体概念, 比如岩浆水 (初始水) 是地球深部岩浆源区溶解于岩浆的水; 岩浆热液是与岩浆具有密切关系的流体, 岩浆挥发分是其主要的物质和热能来源。地热流体 (水热流体或热液, hydrothermal fluids) 有不同的定义: ①一种含有各种元素、化合物和气体的天然热 ($\sim 50^\circ\text{C}$ ~ 500°C) 水溶液; ②一般指从 1 个标准大气压、 100°C 到岩浆熔融线温压条件下的流体 (Audéat, Edmonds, 2020)。地热流体通常来自于大气降水、海水或其混合物, 也可能混有初始水、岩浆和变质流体。深部流体在地球深部以超临界流体的形式存在, 在世界各地火山区地热田中至少有 25 口钻井发现了超临界流体 (Chambefort, Stefánsson, 2020)。超临界流体是热的良导体, 为温泉系统、地热田和地震孕育发生提供大量热能。因此, 本文针对温泉系统物质、能量供给, 将深部流体作为温泉流体的一个来源。

卤素元素 (F^- 、 Cl^- 和 Br^-) 是不相容元素, 一般不参加地热系统中的氧化还原反应, 被吸附性弱。含卤素元素的矿物在低温环境中是稳定的, 水-岩反应可以改变地下流体阳离子浓度和比值 (如 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+}), 但基本不改变 Cl^- 、 Br^- 浓度和 Br^-/Cl^- 值。因此, 结合其他地球化学指标 (稀有气体、铅同位素和其他挥发组分含量), Cl^- 和 Br^-/Cl^- 值常被用来判断地下流体中盐分的来源、岩浆热液相分离和混合、水岩反应、蒸发过程和成矿环境等 (Bernal, 2015)。赋存卤素元素的地质流体可分为海水 (Cl^- : $18\ 800 \times 10^{-6}$, Br^-/Cl^- : 0.36×10^{-2})、大气降水 (Cl^- : 0.2×10^{-6} ~ 8.9×10^{-6} , Br^-/Cl^- : 0.42×10^{-2} ~ 0.84×10^{-2})、沉积盆地中的成岩水 (Cl^- : 14×10^{-6} ~ $253\ 800 \times 10^{-6}$, Br^-/Cl^- : 2.9 ~ $15\ 160$, 在海水线上随 Cl^- 增大而增大)、地盾区结晶岩和花岗岩区不同深度地下水 (Cl^- : 14×10^{-6} ~ $252\ 000 \times 10^{-6}$, Br^-/Cl^- : 0.305×10^{-2} ~ 1.844×10^{-2})、地盾区的变质流体 (Cl^- : 12×10^{-6} ~ $418\ 000 \times 10^{-6}$, Br^-/Cl^- : 0.73×10^{-3} ~ 30.6×10^{-3})、岩浆热液 (Cl^- : $34\ 000 \times 10^{-6}$ ~ $719\ 000 \times 10^{-6}$, Br^-/Cl^- : 0.11×10^{-3} ~ 7.32×10^{-3}) 和地热和火山喷气 (Cl^- : 390×10^{-6} ~ $19\ 100 \times 10^{-6}$, Br^-/Cl^- : 1.65×10^{-3} ~ 5.88×10^{-3}) (Hanley, Koga, 2018)。

在岩浆演化过程中, Cl^- 相对在液相中富集, 岩浆热液比岩浆岩更富集 Cl^- (Gislason, Eugster, 1987)。火山区温泉水中 Cl^- 主要是由岩浆热液供给的。例如, 日本兵库县有马温泉及其附近的温泉水被认为主要来自安山质岩浆水 (Masuda *et al.*, 1985)。新西兰陶波火山带温泉水中 Cl^- 和 Br^- 的含量线性相关 (斜率为 0.002 1, $R^2 = 0.99$), Br^-/Cl^- 摩尔浓度比值为 0.93×10^{-3} , 与全岩的 Br^-/Cl^- 摩尔浓度比值一致, 表明温泉水中 Cl^- 来自安山质岩浆和流纹质岩浆热液 (Bernal, 2015)。腾冲热海温泉的 Br^-/Cl^- 摩尔浓度比值为 $(1.0 \sim 3.1) \times 10^{-3}$, 与岩浆热液的 Br^-/Cl^- 一致, 表明 Cl^- 来自岩浆热液。

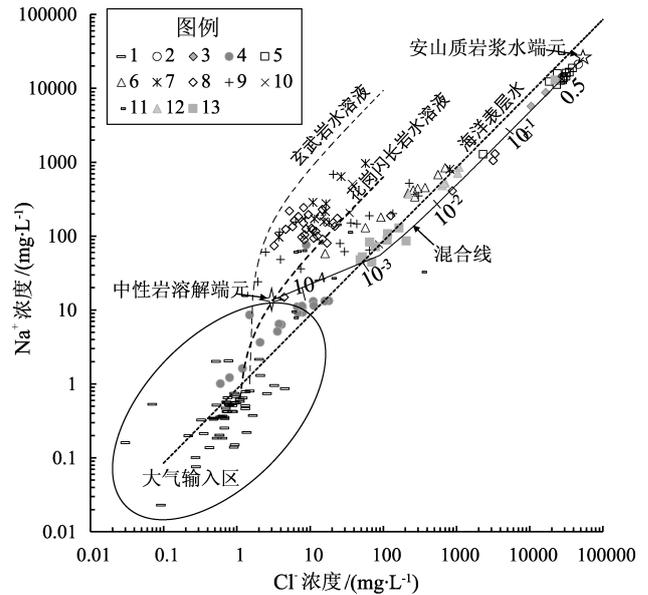
日本有马型深部卤水, 富含 CO_2 、高 Cl^- 含量 (54 g/L)、偏重的 δD (-30‰) 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值 (10‰) (Masdua *et al.*, 1985), 温泉气的 $^3\text{He}/^4\text{He} = 6.9R_A$ 接近幔源氦的值 (Sano, Wakita, 1985), 可能代表了中性岩浆水。根据变质流体的 Cl^- 含量的峰值为 25 212 mg/L (Hanley, Koga, 2018) 和温泉水化学研究资料 (Masdua *et al.*, 1985; Amita *et al.*, 2005), 建议用日本九州源自深部热液的温泉水 Na^+ 和 Cl^- 含量 (16 000 mg/L 和 24 000 mg/L, Amita *et al.*, 2005) 代表深部流体的 Na^+ 和 Cl^- 含量。

中国大陆的温泉主要分布在造山带内中生代岩浆岩分布地区, 温泉中海盐的贡献一般可以忽略。温泉中 Cl^- 主要来源于水岩石反应和深部流体, 尤其是在第四纪火山地区的温泉。因此, 温泉水中的 Cl^- 可以用岩石溶解和深部流体两个端元的代表值估算混合比例 (图 5)。图 5 中椭圆区为海盐来源、大陆悬浮颗粒溶解源以及人为源, Cl^- 含量向右偏离海水线表明人为源 Cl^- 的贡献增加; 曲线及数值表示二元混合百分比。值得注意的是在积盆地中深井水有成岩水, 如临河盆地内八一井的卤水 (孙凤霞等, 2016) 主要是河套盆地成岩水 (图 5 中高 Cl^- 和 Na^+ 的深灰色方块)。

3 温泉气体的来源

3.1 不同来源 CO_2 和 He 的同位素特征

气体是温泉流体中的重要组成部分, 常见气体组分为 CO_2 、 N_2 、 H_2S 、 CH_4 和稀有气体。通过



1: 大气降水 (同图 2); 2: 美国 Puna 和 Salton sea; 3: 墨西哥 Cerro Prieto, 萨尔瓦多 Ahuachapan (Stimac, 2015); 4: 柳江盆地河水 (边智聪等, 2019); 5: 日本大分县温泉 (Amita *et al.*, 2005); 6: 腾冲热海温泉 (Du *et al.*, 2005); 7: 滇西温泉 (Zhou *et al.*, 2022); 8: 福建温泉 (Wang *et al.*, 2021); 9: 川西温泉 (Chen *et al.*, 2014); 10: 藏中温泉 (Yang *et al.*, 2021); 11: 辽东南温泉 (姜莉等, 2021); 12: 肯尼亚地热井热水 (Karingithi *et al.*, 2010); 13: 河套盆地泉水 (孙凤霞等, 2016), 其他数据来源见正文

图 5 不同类型水的 $\text{Cl}^- - \text{Na}^+$ 浓度图解

Fig. 5 Diagram of Cl^- and Na^+ concentrations in different types of waters

研究温泉气体组分相对含量和同位素组成可以判识气体来源及其与地震相关的信息。本文主要讨论利用 He 和 CO_2 稳定同位素进行气体来源的判定。温泉气中 He 体来源可分为大气、地壳和地幔气体来源: 大气 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -7‰ ; 地幔来源 $\delta^{13}\text{C}$ 值 ($-6.5 \pm 2.5\text{‰}$) (Sano, Marty, 1995); 地壳来源包括沉积有机物 ($\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-40\text{‰} \sim -20\text{‰}$) 与海相灰岩 $\delta^{13}\text{C}$ 值 ($0 \pm 2\text{‰}$) (Hoefs, 2015)。由于稀有气体在运移过程中不参与化学反应, 所以常用来判识地幔来源气体的贡献量 (Correale *et al.*, 2016; Yamamoto *et al.*, 2020; 赵文斌等, 2021); 并根据温泉气体的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 判定不同来源的 He 和 CO_2 (Giggenbach, 1996; Du *et al.*, 1999, 2005, 2006; Tao *et al.*, 1997; Xu *et al.*, 2013; Zhao *et al.*, 2019)。低温下降泉的气体一般都是大气来源和地壳来源气体的混合物, 上

升型温泉的气体一般含有地幔来源的气体。大气的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值(R_A)为 1.4×10^{-6} ，地壳 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 为 $0.02R_A$ ，洋中脊玄武岩(MORB)的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值为 $8R_A$ ，代表原始地幔 He (认为没有受到地壳物质的污染)。因此，利用 He 的地壳和地幔二元混合模型，按上述端元组成估算的温泉气体中地幔来源 He 的份额实际是原始地幔 He 的份额 (Sano, Marty, 1995; Deines, 2002; Xu *et al.*, 2013; 赵文斌等, 2021)。

3.2 中国大陆东部上地幔 CO_2 和 He 的同位素组成

地球物理和地球化学研究表明地幔在三维空间呈现物理性质和化学组成的不均匀特征 (Anderson, 2006; Ritsema, Lekić, 2020)。地幔包体地球化学研究揭示了中国大陆东部上地幔的区域性化学不均匀 (Song, Frey, 1989; Tang *et al.*, 2014; 薛笑秋等, 2019)。地幔包体及其矿物气体地球化学数据统计表明，上地幔 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值和 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值分布范围大，而且呈多峰分布 (图 6、7)。中国大陆东部新生代玄武岩中地幔包体的 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值分布直方图 (图 6a) 呈现 -22‰ 峰值 ($n=105$)。剔除了燃烧污染的样品、不含图 6a 中数据，全球其他地幔包体的 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值分布直方图 (图 6b) 的两个峰值大约为 -25‰ 和 -5‰ (Deines, 2002)。碳同位素组成偏负的值一般被认为是地幔对流或板块俯冲带入的地壳有机物造成的，但是不能排除地幔自身化学不均一。

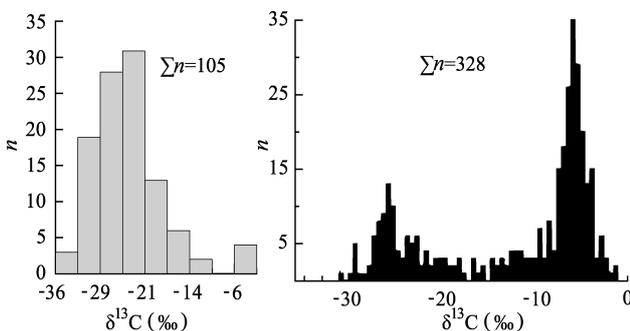


图 6 地幔包体全岩及其单矿物中 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值分布直方图
数据来源: 储雪蕾等, 1995; 陶士振等, 2001; Zhang *et al.*, 2007; (b) 全球地幔包体 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值 (Deines, 2002)

图 6 地幔包体全岩及其单矿物中 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值分布直方图

Fig. 6 Histogram of $\delta^{13}\text{C}$ of CO_2 released from whole mantle xenoliths and separated minerals

中国大陆东部及东面邻区新生代玄武岩中地幔包体的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值分布在 $(0.1 \sim 33) R_A$ ($n=279$) 的范围内，呈现 R_A 多峰值 (图 7a)； $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值与 ^4He 含量变化不相关 ($R^2=0.061$, $n=268$)，表明低 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值不是简单由地壳氦混入引起的，而是体现了地幔氦同位素组成的不均匀性。此外，在中国大陆东部裂谷盆地中发现了许多天然气藏富含幔源氦， $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值分布范围为 $(1.1 \sim 6.2) R_A$ (Du, 1994; Dai *et al.*, 1996; Tao *et al.*, 1997)。汉诺坝新生代玄武岩地幔包体 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 的峰值为 $1R_A$ (图 7b)。

中国大陆地幔在新生代以来不存在地壳物质的混入，可以认为中国大陆东部新生代玄武岩中地幔包体的气体同位素代表了其上地幔的气体组成。因此，若不是讨论地球圈层演化过程，在估算中国大陆温泉气中地幔来源氦时，则应该选用研究区或其附近区域地幔 CO_2 和 He 的同位素组成代表地幔来源气体的端元组成。这不仅能够合理估算温泉中地壳与地幔流体和热能供给的比例，

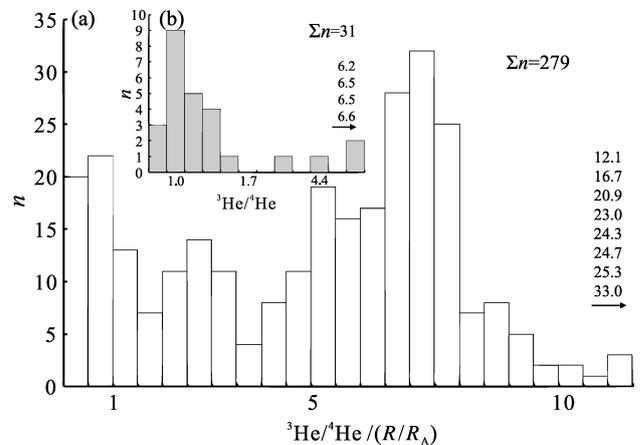


图 7 中国东部及邻区地幔包体全岩及其单矿物 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值分布直方图
数据来源: Zhang *et al.*, 1999; Li *et al.*, 2002; 陶士振等, 2001; 徐胜, 刘丛强, 2002; 吴茂炳等, 2003; Wu *et al.*, 2004; Xu *et al.*, 2003; Yang *et al.*, 2004; Kim *et al.*, 2005; 赖勇等, 2005; Chen *et al.*, 2007; Hu *et al.*, 2007; 汤华云等, 2007a, b; Hahn *et al.*, 2008; Tang *et al.*, 2014; 曾亮等, 2013; He *et al.*, 2011; 苏菲等, 2014; Correale *et al.*, 2016; Yamamoto *et al.*, 2020

图 7 中国东部及邻区地幔包体全岩及其单矿物 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值分布直方图

Fig. 7 Histogram of $^3\text{He}/^4\text{He}$ values of mantle xenoliths and separated minerals in eastern China and neighboring area

而且对研究地震孕育所需的能量和地热能资源评价都十分重要。我们建议在进行中国大陆东部嫩江—紫荆关断裂（大兴安岭—太行—武陵山重力高梯度带）以西的造山带温泉气体源解析时（例如阿尔山、张北、大同火山区），用汉诺坝地幔包体的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 平均值（ $2.1R_A$ ， $n=31$ ）代表上地幔 He 的端元组成；对于嫩江—紫荆关断裂以东大陆东部裂谷系中（如五大连池、镜泊湖火山区等地）温泉气体源解析采用裂谷中地幔包体的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 峰值（ $7R_A$ ，图7）作为上地幔 He 端元组成，该值与次大陆岩石圈地幔的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值（ 6.1 ± 0.9 ） R_A （Hahm *et al.*, 2008）是一致的。新生代玄武岩中地幔包体 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值（ -22‰ ）与生物和非生物成岩 CO_2 的判据值（ -20‰ ，Dai *et al.*, 1996）相当，是否可作为大陆上地幔 CO_2 端元组成尚不能简单判定；但是，这足以表明传统认为上地幔 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -7‰ 是值得商榷的。

3.3 温泉气体源解析

3.3.1 大气组分的判识

空气的气体组分含量（He、Ar、 O_2 ）及其比值（ N_2/Ar ， O_2/Ar ，He/Ne）以及稳定同位素组成（ $^3\text{He}/^4\text{He}$ ， $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ ， $\delta^{13}\text{C}$ ， $\delta^{15}\text{N}$ ， Δ_{30} ）是相对稳定的，可以用来判识温泉气体中大气组分的贡献量（Giggenbach, 1996；赵文斌等, 2021）。温泉气中大气组分是由大气降水溶解的空气带入的，大气组分在水中的溶解度随分子量的增大而增加，因此在计算温泉气中大气组分混入量时用空气饱和水中气体组分相对含量比用大气组分相对含量更合理。温泉气体某组分（ X ）总量扣除大气贡献后的剩余部分称为该组分的过剩量（ X^* ），其百分比计算公式为：

$$X^* = X_{\text{meas}} - Y_{\text{meas}} \times (X/Y)_{\text{asw}} \quad (2)$$

式中： X_{meas} 是气样 X 组分含量测值； Y_{meas} 是气样 Ar、Ne 或 O_2 含量的测值； $(X/Y)_{\text{asw}}$ 是大气饱和水的相应组分的比值。

温泉气体中剩余气体部分来自地壳和地幔气体，这样利用研究区地壳和地幔端元组分的同位素比值按二元混合模型估算地壳和地幔气体各占的比例。

3.3.2 实例分析

以五大连池（Du *et al.*, 1999；Zhao *et al.*, 2019）、阿尔山（赵文斌等, 2021）和京西北张北—大同火山区（Zhang *et al.*, 2016）温泉气体源解析为例，说明利用温泉气体分子和同位素分析数据处理方法和注意要点（表2）：①因为地壳深处不存在游离氧气，空气中 Ar 的含量（0.93%）比地壳内部含量高3~4个数量级，Ar 在水中溶解度较大（ $3.5 \times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ ， 20°C ，0.1 MPa）（Du, Liu, 1991），所以温泉气中的 O_2 和 Ar 绝大部分来源于空气。② O_2 随大气降水进入地下循环系统会被微生物或氧化反应消耗，因此在计算气体组分的空气来源时，利用 Ar 比较好。例如，利用空气饱和水的 N_2/Ar 和 N_2/O_2 值计算的剩余 N_2 （ N^* 和 N^{**} ）相差1.3~3.6倍（表2）。若温泉气的 O_2/Ar 和 N_2/O_2 值接近空气相应的值，则表明气体来自空气，并且水循环时间短暂。③在利用 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值研究温泉气时，常用 $^2\text{He}/^{20}\text{Ne}$ 值进行空气校正（Xu *et al.*, 2013；Zhang *et al.*, 2016；Zhao *et al.*, 2019；赵文斌等, 2021）。实际上当温泉气中 He 含量大于 10×10^{-6} 时，没有必要进行空气校正，因为校正前（ $^3\text{He}/^4\text{He}$ ）后（ $^3\text{He}/^4\text{He}$ ）_c 的值相同或在分析误差范围内（表2）。这是因为空气中 He 含量低于壳幔中的 He 含量，He 在水中的溶解度很小（ $9.27 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ ， 20°C ，0.1 MPa），He 从浓度高的地方向浓度低的地方扩散。④利用壳—幔二元混合模型，地壳和原始地幔氦同位素组成端元分别取值 $0.02R_A$ 和 $8R_A$ 。根据大陆裂谷中区域上地幔氦同位素组成端元值（ $7R_A$ ）估算五大连池火山区温泉气的上地幔 He（ He_{UM} ）值比原始地幔 He（ He_{PM} ）约高4%；按汉诺坝上地幔氦同位素组成端元值（ $2.1R_A$ ）估算的京西北温泉气中 He_{UM} 与 He_{PM} 相差较大，而阿尔山温泉气中 He_{UM} 与 He_{PM} 相差5%左右。地幔 He 的供给量与地幔热的供给量密切相关， He_{UM} 高说明地幔供给温泉系统的热能多。⑤五大连池火山区温泉气中 N_2 和 N^* 值都小， N_2 主要来自空气；但 CO_2 含量高，碳同位素组成与地幔碳同位素高值（ -7‰ ，图6）一致，属于地幔来源。阿尔山和京西北地区温泉气中 CO_2 含量少，碳同位素组成比较偏轻， N_2 和 N^* 值较大，对比中国东部地幔包体

表 2 中国东北几个地区温泉气体来源分析结果

Tab. 2 Source partition of gases from the hot springs in northeastern China

气体组分	五大连池 ^a			京西北地区 ^b				阿尔山 ^c		空气	ASW
	NYQ17	BYQ17	HLQ17	G3	G7	G11	G16	HLH01	HLH02		
T/(°C)	9.2	7.8	19.8	33.1	54.8	36.7	18.6	36.6	24.8	—	3
N ₂ (%)	8.00	3.40	4.60	82.36	83.34	87.82	89.21	96.70	96.60	78.08	17.070
O ₂ (%)	0.35	0.32	0.88	16.3	14.76	11.00	1.74	1.45	1.93	20.95	9.409
Ar (%)	0.16	0.06	0.08	1.09	1.28	1.11	1.28	1.45	1.19	0.93	0.459
CO ₂ (%)	91.1	95.8	94.1	0.07	0.12	0.13	0.85	0.18	0.14	0.039	—
CH ₄ (%)	0.07	0.10	0.02	0.13	0.60	0.01	7.76	—	—	1.80 × 10 ⁻⁶	—
He (× 10 ⁻⁶)	129	379	10	597	1 202	1 417	483	3 191	1 457	5.24	—
He/Ar	0.08	0.64	0.01	0.05	0.09	0.13	0.04	0.22	0.12	563 × 10 ⁻⁶	—
N ₂ /Ar	50.0	58.0	58.0	75.6	65.1	79.1	69.7	66.7	81.2	83.97	37.2
⁴ He/ ²⁰ Ne	182.0	685.0	38.0	176.5	435.0	482.1	284.9	334.0	306.0	0.32	0.3
N ₂ /O ₂	22.9	10.6	5.2	5.1	5.6	8.0	51.3	66.7	50.1	3.7	1.8
O ₂ /Ar	2.2	5.3	11.0	15.0	11.5	9.9	1.4	1.0	1.6	22.5	20.5
³ He/ ⁴ He/(R _A)	2.64	2.26	2.34	0.69	0.33	1.06	1.95	0.17	0.18	1.00	1
(³ He/ ⁴ He) _C /(R _A)	2.64	2.26	2.35	0.69	0.33	1.06	1.95	0.17	0.18	—	—
δ ¹³ C (‰)	-7.2	-7.3	-5.0	-16.3	-15.5	-18.2	-20.3	-6.2	-10.7	-7.0	—
He _{PM} (%)	32.8	28.1	29.1	8.4	3.88	13.0	24.2	1.88	2.01	—	—
He _{UM} (%)	37.5	32.1	33.2	32.2	14.9	50.0	92.8	7.21	7.69	—	—
N* (%)	2.0	1.2	1.6	41.8	35.7	46.5	41.6	42.8	52.3	—	—
N** (%)	7.4	2.8	3.0	53.0	56.8	68.0	86.1	94.1	93.1	—	—

注: a - Zhao *et al.*, 2019; b - Zhang *et al.*, 2016; c - 赵文斌等, 2021; ASW - 在 1 atm、3°C 条件下, 空气饱和和水溶解气, 单位为 mL/L (Weiss, 1971)。

CO₂ 碳同位素组成 (图 6), 表明 CO₂ 和 N₂ 是多来源的 (空气、地壳和地幔)。

4 温泉地震地球化学前兆的判识方法

预测地震的依据是各种地震前兆。尽管报道了大量与地震相关的温泉流体异常, 但是多数都是在震后总结的。如何从温泉流体的物理化学变化中判识与未来地震有关的异常是尚待解决的科学难题 (车用太, 鱼金子, 2006; 刘杰, 张国民, 2016; Martinelli, 2020)。地震孕育和发生的机制是多样的, 不同孕震机制过程伴生的各种地震前兆也不尽相同 (张国民等, 2001; 车用太, 鱼金子, 2006; Cicerone *et al.*, 2009; 杜建国等, 2018a), 因此判识地震前兆应该与地震成因机制联系起来。然而, 地震成因机制尚无定论, 传统的构造地震观点认为地震是断层突然位移释放应变能产生的, 另外固体地球内部流体聚集形成超

高压、发生爆炸产生地震 (岳中琦, 2013; 杜建国等, 2018b; Du *et al.*, 2021)。

流体地震前兆一般是从地下流体物理和化学变量观测数据的时间序列中提取, 前人提出了许多实用性的地震流体前兆的判识方法 (张国民等, 2001; 车用太, 鱼金子, 2006)。这些方法可以归纳为两类: 经验法和统计法。最重要的地震前兆判识依据是观测的物理和化学变量在时间序列中发生陡变 (变化率增大) 或打破固有的周期性变化规律。异常形态多样化, 异常空间分布具有一定的规律性; 地震流体前兆常伴有地形变、地电、地磁、重力、地震活动性与地震学参数等异常 (张国民等, 2001; 车用太, 鱼金子, 2006; Cicerone *et al.*, 2009; Ingebritsen, Manga, 2014; 刘杰, 张国民, 2016; 杜建国等, 2018a; Martinelli, 2020)。本文针对温泉流体的观测资料, 根据深部流体在地震孕育和发生中所起的重要作用, 从流体组分来源解析的角度提出温泉地震流体前兆的

判别步骤与方法：

(1) 首先确定所观测温泉的大地构造位置、水文地质背景和地表环境，分析温泉的成因类型（上升泉或下降泉）。

(2) 排除大气输入和人为干扰，包括观测系统、温泉及观测点附近地下水开发、人为源物质输入等。根据 Na^+/Cl^- （图4b）和 NO_3^- 等浓度（图3），采用因子分析等统计方法判断人为干扰。由于温泉水地下循环时间大于年，所以温泉水化学一般没有气象引起的季节性变化，但是从地表混入的人为源离子贡献会出现季节性变化。

对于中国大陆的低温下降泉，其 TDS 值低于当地大气降水 TDS 值的 20 倍，离子组分主要来自大气输入（空气颗粒物和海盐）、当地岩石溶解以及人为源，深部流体的贡献可以忽略。结合温泉所在区域人为活动污染情况，参照海盐和空气颗粒物可溶盐的离子浓度比（图2~4），判别岩石溶解、大气离子输入的贡献以及人为源的贡献。若 Na^+/Cl^- 值（或斜率，图4）很低， NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 K^+ 含量浓度值较高，则人为源的贡献比较显著。这类温泉的物理化学参数变化受气象因素和人类活动的影响大，不适合进行地震监测。对于 TDS 含量大于 300 mg/L 的下降泉，TDS 含量远大于大陆大气降水 TDS 值（<20 mg/L），大气输入（<5%）可以忽略，但是可能存在人为源主要离子（ NH_4^+ 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 F^- 、 K^+ 等）的输入。

对于上升泉，同样分两种情况分析：①低矿化度（小于当地大气降水 TDS 值 20 倍）温泉，由于大气降水补给快、水循环周期很短，温泉水温一般不高，温泉水中离子是多来源的，包括岩石溶解、大气输入（空气颗粒物和海盐）和人为源以及很少量深部流体（图2~4）。根据 Cl^- 和 Na^+ 浓度及其比值（图5）判断各种来源的相对贡献量。若 TDS 值很低， Na^+/Cl^- 低于海盐的值， NO_3^- 值较高，则人为源的贡献显著，特别是人为源主要离子（参照图2和3）的贡献。②矿化度较高的上升泉，水循环深度较大、滞留时间较长，泉水温度较高（中-高温），没有季节性和年变化；若 NO_3^- 值较小，则人为源和大气输入的贡献可以忽略。

(3) 判断温泉水中水岩反应与深部流体供给量。与绝大部分地震震源深度相比，温泉水的循

环深度较浅，判断深部流体供给量对判别地震流体前兆是十分重要的。如果人为源和大气输入的贡献可以忽略或剔除，则用氧同位素组成和 Na^+/Cl^- 浓度比（图1和5）判别和估算岩石溶解和深部流体的相对贡献。上升泉深部来源离子贡献呈现增大的异常应该与地震孕育密切相关。若深部流体离子浓度变化率增大（供给量增大），温度或涌水量增高，这类异常在一个较大区域同时出现，则可判定为地震前兆。若结合其他学科的监测资料判断地震地球化学前兆信息，则效果更佳。

(4) 温泉气体对地球深部物质运动更为敏感。首先根据 3.3 节叙述的方法剔除空气对温泉气体的影响。若温泉气体主要为空气来源，深部气体组分贡献的变化会被掩盖，难以提取与地震相关的气体地球化学异常。如果温泉气体中空气来源可以忽略或剔除，则结合地质环境利用稀有气体同位素组成、 CO_2 和 N_2 稳定同位素组成判断地壳和地幔气体来源供给；根据 3.3.2 中建议的壳-幔二元体系端元组成（图7）估算地壳和地幔来源气的相对量（式2）。因此，幔源气体供给量大及其供给速率增加，应该视为地震前兆。

(5) 依据来自地幔的深部流体作用范围和地震流体异常震中距统计资料确定地震群体异常。地幔柱是地球深部流体运移显著的地方，其直径一般为 100~250 km，塔里木、峨眉山大火成岩省的分布范围在 1000 km 之内（牛树银，2007）。这意味着一定时期来自地幔的深部流体作用的范围大致为 1000 km。大量震例研究表明，地震流体前兆的震中距绝大多数在 500 km 以内（张国民，罗兰格，1990；Hartmann, Levy, 2005；车用太，鱼金子，2006；杜建国等，2018a）。因此，若是某个时期深部流体作用产生地震（Du *et al.*, 2021），深部流体的影响范围的半径应该在 500 km 之内，在这个区域内，多个观测点地球化学指标一起或短时间内先后出现的异常变化可视为地震地球化学前兆。

(6) 沉积盆地中深井水化学成分的源解析必须考虑成岩水的贡献。从盆地流体观测资料中提取地震流体前兆信息方法与造山带温泉地震信息提取方法基本一致，但是，源解析比较复杂，需要结合具体盆地和汇水域的地层、含水层和水循环路径等水文地质条件进行分析。

5 结语

全球温泉（地热）、火山和地震带的重叠表明它们受控于同一种地质因素——深部流体。出现在地震、火山和地热区断裂带的温泉提供了固体地球内部的信息，是地震地球化学监测的有利场所。

温泉流体中的 H_2O 、离子和气体组分来源复杂，包括深部流体、海盐、大气颗粒物和人为源的离子组分以及空气、地壳和地幔来源气体组分。温泉水的 $\delta^{18}O$ 和 δD 数据表明温泉水主要来源于大气降水。尽管在估算温泉水资源量时， $<1\%$ 的深部流体 H_2O 对温泉水的贡献可以忽略，但是绝不能低估其传输的离子和热能。结合温泉观测点所处环境和地质背景，采用不同离子浓度和浓度比值指标组合的分析方法，对温泉水进行大气输入和人为源的解析，剔除气象和人为因素干扰，获取与地震有关的深部流体信息。在温泉流体物质来源解析的基础上，利用大量流体观测和水岩反应实验数据建立了 $\delta D - \delta^{18}O$ 和 $Na^+ - Cl^-$ 离子浓度的统计判别模型。

根据地幔地球物理与化学不均匀特性和中国大陆东部大陆地幔新生代玄武岩中地幔包体的气体稳定同位素组成，在地震监测中不需要考虑地质历史中地幔演化的情况下，估算中国大陆东部温泉气中地幔 He 和 CO_2 的贡献应该利用观测点所在区域或附近地幔的 $^3He/^4He$ 和 $\delta^{13}C$ 值。在利用二元模型估算温泉气体中幔源氮气的百分含量时，对中国大陆东部大兴安岭—太行—武陵山重力高梯度带以西的造山带温泉气体源解析，上地幔 He 同位素端元组成选用汉诺坝地幔包体的 $^3He/^4He$ 平均值 ($2.1R_A$, $n=31$)；对高梯度带以东大陆东部裂谷系中温泉气体源解析采用裂谷中地幔包体的 $^3He/^4He$ 峰值 ($7R_A$) 作为上地幔 He 端元组成。中国东部新生代玄武岩中地幔包体 CO_2 的 $\delta^{13}C$ 值 (-22%) 是否可作为大陆上地幔 CO_2 端元组成尚需商榷，但这说明用 -7% 代表上地幔 CO_2 的 $\delta^{13}C$ 值不应该是唯一的。

温泉水离子组分来源解析是判别地震地球化学前兆的基础。利用温泉流体监测地震，在数据处理过程中一般采用排除法剔除海盐、空气和人

为源的输入的干扰，提取深部流体离子组分和地幔来源的气体组分携带的信息。通过温泉流体中深部物质来源分析，采取适当的统计方法可以在观测数据的是序列中提取与地震活动密切相关的地球化学异常，典型的地球化学指标 (Cl^- 、 Na^+ 、 $\delta^{18}O$ 、 δD 、 $^3He/^4He$ 、 $^4He/^{20}Ne$ 和 $\delta^{13}C_{CO_2}$) 在一定空间范围内（半径大约为 500 km）多个观测点一起或短时间内先后出现异常变化，这些流体地球化学异常可以判定为地震前兆。在判断地震流体前兆和利用地震流体前兆预测地震三要素时，必须结合其他学科的观测资料，方可获得理想的结果。

感谢贺怀宇研究员提供了地幔包体的氦同位素组成原始数据。

参考文献:

- 鲍志诚, 查小惠, 赵影, 等. 2021. 九江庐山地区地下水水文地球化学特征及成因[J]. 大地测量与地球动力学, 41(5): 471-477.
- 车用太, 鱼金子. 2006. 地震地下流体学[M]. 北京: 气象出版社, 361-419.
- 陈志, 杜建国, 周晓成, 等. 2014. 2012年6月30日新源—和静 $M_{s6.6}$ 地震前后北天山泥火山及温泉的水化学变化[J]. 地震, 34(3): 97-107.
- 储雪蕾, 霍卫国, 樊祺诚, 等. 1995. 中国东部新生代玄武岩中超镁铁质捕虏体的 CO_2 包裹体的碳、氧同位素初步研究[J]. 科学通报, 40(1): 62-64.
- 杜建国, 李营, 崔月菊, 等. 2018a. 地震流体地球化学[M]. 北京: 地震出版社, 272.
- 杜建国, 仵轲田, 孙凤霞. 2018b. 地震成因综述[J]. 地学前缘, 25(4): 255-267.
- 杜建国, 宇文欣, 李圣强, 等. 1998. 八宝山断层逸出气地球化学特征及其与地震对映关系[J]. 地震, 18(2): 155-162.
- 纪嘉彬, 陈立奇, 汪建君, 等. 2016. 西北太平洋及中国东部近海秋季海洋气溶胶分布特征[J]. 应用海洋学报, 35(3): 339-347.
- 姜莉, 崔月菊, 王海燕, 等. 2021. 辽东南地区温泉水化学时空变化[J]. 地震, 41(3): 114-130.
- 赖勇, 刘玉琳, 黄宝玲, 等. 2005. 五大连池和宽甸地幔包体的惰性气体同位素特征——MORB型地幔和交代型地幔[J]. 岩石学报, 21(5): 1373-1381.
- 黎彤, 尧纪龙. 1963. 中国岩浆岩的平均化学成分[J]. 地质学报, 43(3): 271-280.
- 李小飞, 张明军, 袁马, 等. 2012. 我国东北地区大气降水稳定同位素特征及其水汽来源[J]. 环境科学, 33(9): 2924-2931.
- 刘杰, 张国民. 2016. “是否存在有助于预报的地震前兆”的讨论[J]. 科学通报, 61(18): 1988-1994.
- 龙汭, 周训, 李婷, 等. 2014. 北京延庆县松山温泉的特征与成因[J].

- 现代地质, 28(5): 1053–1060.
- 牛树银. 2007. 地幔热柱与资源环境[M]. 北京: 地质出版社.
- 苏菲, 肖燕, 贺怀宇, 等. 2014. 山东昌乐—临朐玄武岩中单斜辉石巨晶及地幔捕虏体的 He–Ar 同位素地球化学[J]. 科学通报, 59(4–5): 374–386.
- 孙凤霞, 崔月菊, 郑红巍, 等. 2016. 河套盆地周缘泉水地球化学对 2015 年 4 月 15 日 M_s 5.8 阿左旗地震的响应[J]. 地震, 36(2): 105–118.
- 汤华云, 郑建平, 余淳梅. 2007a. 华北东部新生代玄武岩中橄榄岩捕虏体的流体及稀有气体组成研究[J]. 岩石学报, 23(6): 1531–1542.
- 汤华云, 郑建平, 陈红汉, 等. 2007b. 山东半岛第三纪基性火成岩 He–Ar 同位素与岩浆起源[J]. 中国科学: 地球科学, 37(4): 451–459.
- 陶士振, 刘德良, 朱文锦, 等. 2001. 中国东部幔源气体同位素地球化学[J]. 大地构造与成矿学, 25(4): 412–419.
- 王丹璐, 张有贤, 牛武江. 2015. 兰州市冬季细颗粒中微量元素及无机可溶性离子来源分析[J]. 环境工程学报, 9(8): 3944–3954.
- 王文兴, 丁安国. 1997. 中国降水酸度和离子浓度的时空分布[J]. 环境科学研究, 10(2): 1–7.
- 王泽斌, 徐建中, 余光明, 等. 2013. 祁连山大雪山地区大气 PM_{2.5} 细粒子中可溶性离子特征[J]. 冰川冻土, 5(2): 336–344.
- 吴兑, 邓雪娇, 范绍佳, 等. 2005. 南岭大瑶山雾区锋面降水的雨水化学成分研究[J]. 中山大学学报(自然科学版), 44(6): 105–109.
- 吴茂炳, 王先彬, 叶先仁, 等. 2003. 辽宁宽甸新生代火山岩和地幔包体 He, Ar 同位素组成[J]. 地球化学, 32(5): 401–405.
- 徐敬, 张小玲, 徐晓斌, 等. 2008. 上甸子本地站湿沉降化学成分与来源解析[J]. 环境科学学报, 28(5): 1001–1006.
- 徐胜, 刘丛强. 2002. 我国东部幔源包体中稀有气体丰度和同位素组成[J]. 科学通报, 47(2): 141–146.
- 薛笑秋, 陈立辉, 刘建强, 等. 2019. 中国东北软流圈地幔中的原始橄榄岩质地幔: 来自大兴安岭地区新生代玄武岩的地球化学证据[J]. 地球科学, 44(4): 1143–1158.
- 杨东贞, 周怀刚, 张忠华. 2002. 中国区域空气污染本底站的降水化学特征[J]. 应用气象学报, 13(4): 430–439.
- 于晓岚, 汤洁, 师昱锋, 等. 2002. 中国南极长城站 1998 年大气降水化学特征的初步研究[J]. 气象学报, (4): 494–501.
- 岳中琦. 2013. 汶川地震与山崩地裂的极高压甲烷天然气成因和机理[J]. 地学前缘, 20(6): 15–20.
- 曾亮, 成志雁, 也尔哈那提·黑扎提, 等. 2013. 山东地区新生代不同类型地幔源样品中稀有气体同位素组成与成因[J]. 地质论评, 59(4): 677–686.
- 张国民, 傅征祥, 桂燮泰. 2001. 地震预报引论[M]. 北京: 科学出版社, 130–212.
- 张国民, 罗兰格. 1990. 地震综合预报的某些进展与展望[J]. 地震, 10(5): 25–32.
- 张凌鹏, 丁宏伟, 张家峰, 等. 2020. 甘肃省地热流体化学及环境同位素特征和形成年龄分析[J]. 干旱区地理, 43(6): 1496–1504.
- 张玉兰, 康世昌, 史贵涛, 等. 2021. 青藏高原冰川氮记录研究进展[J]. 冰川冻土, 43(1): 135–144.
- 赵文斌, 郭正府, 刘嘉麒, 等. 2021. 中国东北新生代火山区 CO₂ 释放规模与成因[J]. 岩石学报, 37(4): 1255–1269.
- 周海燕, 周训, 柳春晖, 等. 2008. 广东省从化温泉热矿水水化学与同位素特征[J]. 自然资源学报, 23(4): 705–712.
- Amita K, Ohsawa S, Du J, *et al.* 2005. Origin of Arima–Type deep thermal water from hot spring wells in Oita Plain, eastern Kyushu, Japan [J]. *Hot Spring Science*, 55(2): 64–77.
- Anderson D L. 2006. Speculations on the nature and cause of mantle heterogeneity[J]. *Tectonophysics*, 416(1–4): 7–22.
- Audétat A, Edmonds M. 2020. Magmatic–hydrothermal fluids [J]. *Elements*, 16(6): 401–406.
- Bernal N F. 2015. The evolution of magmatic–hydrothermal fluids as recorded by stable Cl isotopes and Cl/Br elemental ratios in geothermal systems, porphyry copper and iron–oxide–copper–gold deposits [D]. Canada: University of Alberta.
- Bhuyan P, Ahmed M S, Hopke P K, *et al.* 2020. Understanding the chemistry and sources of precipitation ions in the mid–Brahmaputra Valley of Northeastern India [J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 20(12): 2690–2704.
- Chambefort I, Stefánsson A. 2020. Fluids in geothermal systems [J]. *Elements*, 16(6): 407–411.
- Chen Y, Zhang Y, Graham D, *et al.* 2007. Geochemistry of Cenozoic basalts and mantle xenoliths in Northeast China [J]. *Lithos*, 96(2007): 108–126.
- Chen Z, Du J, Zhou X, *et al.* 2014. Hydrochemistry of the hot springs in western Sichuan province related to the Wenchuan M_s 8.0 earthquake [J]. *Scientific World Journal*, 2014: 1–13.
- Cicerone R D, Ebel J E, Britton J. 2009. A systematic compilation of earthquake precursors [J]. *Tectonophysics*, 476(3–4): 371–396.
- Correale A, Rizzo A L, Barry P H, *et al.* 2016. Refertilization of lithospheric mantle beneath the Yangtze craton in south–east China: Evidence from noble gases geochemistry [J]. *Gondwana Research*, 38: 289–303.
- Craig H. 1961. Isotopic variations in meteoric waters [J]. *Science*, 133(3465): 1702–1703.
- Dai J, Song Y, Dai C, *et al.* 1996. Geochemistry and accumulation of carbon dioxide gases in China [J]. *AAPG Bulletin*, 80(10): 1615–1626.
- Deines P. 2002. The carbon isotope geochemistry of mantle xenoliths [J]. *Earth–Sci Review*, 58(3–4): 247–278.
- Du J, Amita K, Ohsawa S, *et al.* 2010. Experimental evidence on imminent and short–term hydrochemical precursors for earthquake [J]. *Applied Geochemistry*, 25(4): 586–592.
- Du J, Cheng W, Zhang Y, *et al.* 2006. Helium and carbon isotopic compositions of thermal springs in earthquake zone of Sichuan, southwest China [J]. *Journal of Asian Earth Science*, 26(5): 533–539.

- Du J, Li S, Zhao Y, *et al.* 1999. Geochemical characteristics of gases from the volcanic area Wudalianchi, Northeastern China [J]. *Acta Geologica Sinica*, 73(2): 225 – 229.
- Du J, Liu C, Fu B, *et al.* 2005. Variations of geothermometry and chemical – isotopic compositions of hot spring fluids in the Rehai geothermal field, Southwest China [J]. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 142(3 – 4): 243 – 261.
- Du J, Liu W. 1991. Isotopic geochemistry of nonhydrocarbons in natural gas from Sanshui Basin, Guangdong Province [J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, 10(4): 318 – 325.
- Du J, Si X, Chen Y, *et al.* 2008. Geochemical anomalies connected with great earthquakes in China [M] // ÓStefánsson (Ed), *Geochemistry Research Advances*, New York: Nova Science Publishers, 57 – 92.
- Du J, Sun F, Cui Y, *et al.* 2021. Earthquakes generated by fluid overpressure; insights from cryptoexplosive breccias [J]. *Journal of Asian Earth Science*, 6: 100069.
- Du J. 1994. Helium isotope evidence of mantle degassing in rift valley, Eastern China [J]. *Chinese Science Bulletin*, 39(12): 1021 – 1024.
- Feng Z, Huang Y, Feng Y, *et al.* 2001. Chemical composition of precipitation in Beijing area, Northern China [J]. *Water Air Soil Pollution*, 125(1): 345 – 356.
- Focazio M J, Plummer L N, Bohlke J K, *et al.* 1998. Preliminary estimates of residence times and apparent ages of ground water in the Chesapeake Bay watershed, and water quality data from a survey of springs [R]. *USGS Water – Resources Investigations Report*, 97 – 4225.
- Fu C C, Lai C W, Yang T F, *et al.* 2021. An automatic system for continuous monitoring and sampling of groundwater geochemistry in earthquake – prone regions of SW Taiwan [J]. *Frontiers of Earth Science*, 9: 635913.
- Giggenbach W F. 1992. Isotopic shifts in waters from geothermal and volcanic systems along convergent plate boundaries and their origin [J]. *Earth and Planet Science Letter*, 113(4): 495 – 510.
- Giggenbach W F. 1996. Chemical composition of volcanic gases [G] // Scarpa R, Tilling R (Eds). *Monitoring and mitigation of volcanic hazards*. Springer, 221 – 256.
- Gislason S R, Eugster H P. 1987. Meteoric water – basalt interactions. II: A field study in N. E. Iceland [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(10): 2841 – 2855.
- Gislason S R, Hans P E. 1987. Meteoric water – basalt interactions. I: A laboratory study [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(10): 2827 – 2840.
- Gislason S R, Veblen D R, Livi K J T. 1993. Experimental meteoric water – basalt interactions; Characterization and interpretation of alteration products [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(7): 1459 – 1471.
- Hahn D, Hilton D R, Cho M, *et al.* 2008. Geothermal He and CO₂ variations at Changbaishan intra – plate volcano (NE China) and the nature of the sub – continental lithospheric mantle [J]. *Geophysical Research Letter*, 35(22): L22304.
- Han T, Li Y, Qin J, *et al.* 2018. Hydrochemical changes and influencing factors in the Dongkemadi Region, Tanggula Range, China [J]. *Water*, 10(12): 1856.
- Hanley J J, Koga K T. 2018. Halogens in terrestrial and cosmic geochemical systems: abundances, geochemical behaviors, and analytical methods [G] // Harlov D E, Aranovich L. (Eds) *The Role of Halogens in Terrestrial and Extraterrestrial Geochemical Processes*. Springer, 21 – 121.
- Hartmann J, Levy J K. 2005. Hydrogeological and gasgeochemical earthquake precursors – A review for application [J]. *Natural Hazards*, 34(3): 279 – 304.
- He H, Zhu R, Saxton J. 2011. Noble gas isotopes in corundum and peridotite xenoliths from the eastern North China Craton: Implication for comprehensive refertilization of lithospheric mantle [J]. *Physics of the Earth Planetary Interiors*, 189(3 – 4): 185 – 191.
- Hoefs J. 2015. *Stable isotope geochemistry (Eighth Edition)* [M]. Heidelberg: Springer – Verlag, 437.
- Hontoria C, Saa A, Almorox J, *et al.* 2003. The chemical composition of precipitation in Madrid [J]. *Water Air Soil Pollution*, 146(1 – 4): 35 – 54.
- Hu W, Song Y, Chen X, *et al.* 2007. Noble gases in corundum megacrysts from the basalts in Changle, Shandong Province, eastern China [J]. *Chinese Science Bulletin*, 52(3): 380 – 387.
- Imaizumi Y, Tsujimura M, Yamamoto C, *et al.* 2018. Relationship between spring water residence time and microbial information in headwater catchments underlain by different lithology, Japan and New Zealand [C]. *American Geophysical Union, Fall Meeting 2018*, abstract # H13N – 1961.
- Ingebritsen S, Manga M. 2014. Earthquakes; hydrogeochemical precursors [J]. *Nature Geoscience*, 7(10): 697 – 698.
- Jia X, Tang J, Zhang Y. 2019. The precipitation chemistry and acidity over China during 2018 [C]. *E3S Web Conference*, 136: 06020.
- Karingithi C W, Arnórsson S, Grónvold K. 2010. Processes controlling aquifer fluid compositions in the Olkaria geothermal system, Kenya [J]. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 196(1 – 2): 57 – 76.
- Keene W C, Pszenny A A P, Galloway J N, *et al.* 1986. Sea – salt corrections and interpretation of constituent ratios in marine precipitation [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 91: 6647 – 6658.
- Kim K H, Nagao K, Tanaka T, *et al.* 2005. He – Ar and Nd – Sr isotopic compositions of ultramafic xenoliths and host alkali basalts from the Korean peninsula [J]. *Geochemical Journal*, 39(4): 341 – 356.
- Kosuke N, Maki T, Yuichi O, *et al.* 2017. Seasonal change of residence time in spring water and groundwater – a mountainous headwater catchment [C]. *19th EGU General Assembly, EGU2017*, 3857.
- Li C, Kang S, Zhang Q, *et al.* 2007. Major ionic composition of precipitation in the Nam Co region, Central Tibetan Plateau [J]. *Atmospheric Research*, 85(3 – 4): 351 – 360.

- Li Y, Huang T, Pang Z, *et al.* 2017. Geochemical processes during hydraulic fracturing: a water – rock interaction experiment and field test study[J]. *Geoscience Journal*, 21(5): 753 – 763.
- Li Y, Li J, Song H, Guo L. 2002. Helium isotope studies of the mantle xenoliths and megacrysts from the Cenozoic basalts in the eastern China[J]. *Science in China(D)*, 45(2): 174 – 183.
- Martinelli G. 2020. Previous, current, and future trends in research into earthquake precursors in geofluids[J]. *Geoscience*, 10(5): 189.
- Masuda H, Sakai H, Chiba H, *et al.* 1985. Geochemical Characteristics of Na – Ca – Cl⁻ HCO₃⁻ type waters in Arima and its vicinity in the western Kinki district, Japan[J]. *Geochemical Journal*, 19(3): 149 – 162.
- Mu L, Zheng L, Liang M, *et al.* 2019. Characterization and source analysis of water – soluble ions in atmospheric particles in Jinzhong, China [J]. *Aerosol Air Quality Research*, 19(11): 2396 – 2409.
- Ritsema J, Lekic V. 2020. Heterogeneity of seismic wave velocity in Earth's Mantle[J]. *Annual Review of Earth and Planetary Science*, 48(1): 377 – 401.
- Rozanski K, Araguas – Araguas L, Gonfiantinni R. 1993. Isotopic patterns in modern global precipitation [G]//Swart P K, Lohmann K C, McKenzie J. (Eds) *Climate Change in Continental Isotopic Records*. Washington, DC: American Geophysical Union, 1 – 36.
- Sano Y, Marty B. 1995. Origin of carbon in fumarolic gas from island arcs [J]. *Chemical Geology*, 119: 265 – 274.
- 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*, 90(B10): 872 – 881.
- Song S R, Ku W Y, Chen Y L, *et al.* 2006. Hydrogeochemical anomalies in the springs of the Chiayi area in west – central Taiwan as likely precursors to earthquakes[J]. *Pure and Applied Geophysics*, 163(4): 675 – 691.
- Song Y, Frey F A. 1989. Geochemistry of peridotite xenoliths in basalt from Hannuoba, Eastern China: Implications for subcontinental mantle heterogeneity[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(1): 97 – 113.
- Stimac J, Goff F, Goff C J. 2015. Intrusion – related geothermal systems [M]//Sigurdsson H, Houghton B, McNutt S R, *et al.* (Eds) *The Encyclopedia of Volcanoes*, 2nd edition. Elsevier, 799 – 822.
- Tang H, Matsumoto T, Zheng J, *et al.* 2014. Heterogeneous lithospheric mantle metasomatism in the eastern North China Craton: He – Ar isotopes in peridotite xenoliths from Cenozoic basalts[J]. *Journal of Asian Earth Science*, 80(5): 185 – 196.
- Tao M, Xu Y, Shen P, *et al.* 1997. Tectonic and geochemical characteristics and reserved conditions of a mantle source gas accumulation zone in eastern China[J]. *Sci Chin(D)*, 40(1): 73 – 80.
- Taylor H P. 1977. Water/rock interactions and the origin of H₂O in granitic batholiths: Thirtieth William Smith lecture [J]. *Journal of the Geological Society*, 133(6): 509 – 558.
- Tuncer B, Bayar B, Yeşilyurt C, *et al.* 2001. Ionic composition of precipitation at the Central Anatolia (Turkey) [J]. *Atmospheric Environment*, 35(34): 5989 – 6002.
- Wang B, Zhou X, Zhou Y, *et al.* 2021. Hydrogeochemistry and precursory anomalies in thermal springs of Fujian (Southeastern China) associated with earthquakes in the Taiwan Strait [J]. *Water*, 13(24): 3523.
- Wu M, Wang X, Ye X, *et al.* 2004. Helium and argon isotopic composition of Cenozoic alkali basalts and mantle – derived xenoliths from Kuan-dian, Liaoning province, China [J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, 23(2): 141 – 147.
- Xu S, Fang Z, Matsumoto T, *et al.* 2003. He and Ar isotopes in mantle megacryst minerals from Nushan and Yingfengling in Southeast China [J]. *Chinese Science Bulletin*, 48(15): 1624 – 1630.
- Xu S, Zheng G, Nakai S, *et al.* 2013. Hydrothermal He and CO₂ at Wudalianchi intra – plate volcano, NE China [J]. *Journal of Asian Earth Science*, 62: 526 – 530.
- Yamamoto J, Takahata N, Sano Y, *et al.* 2020. Nitrogen and noble gas isotopic compositions of mantle xenoliths from Far Eastern Russia: Implications for nitrogen isotopic characteristics of mantle wedge fluid [J]. *Earth and Planetary Science Letter*, 534: 116109.
- Yang P, Sun X, Liu D, *et al.* 2021. Hydrochemical Characteristics of Groundwater at the Epicenter of the 2021 Biru M6. 1 Earthquake in Central Tibet [J]. *Water*, 13(21): 3111.
- Yang X – Y, Lee I, Kim H. 2004. Preliminary study on noble gas isotopes of mantle – derived peridotite xenoliths along the Tan – Lu Fault belt, Eastern China [J]. *Geoscience Journal*, 8(3): 267 – 272.
- Zhang J, Du J, Liu L, *et al.* 1999. Isotopes of helium and argon in spinel Lherzolite of Damaping, Northern Zhangjiakou [J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, 14(2): 239 – 247.
- Zhang M, Hu P, Niu Y, *et al.* 2007. Chemical and stable isotopic constraints on the nature and origin of volatiles in the sub – continental lithospheric mantle beneath eastern China [J]. *Lithos*, 96(1): 55 – 66.
- Zhang W, Du J, Zhou X, *et al.* 2016. Mantle volatiles in spring gases in the Basin and Range Province on the west of Beijing, China: Constraints from helium and carbon isotopes [J]. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 309: 45 – 52.
- Zhao W, Guo Z, Lei M, *et al.* 2019. Volcanogenic CO₂ Degassing in the Songliao Continental Rift System, NE China [J]. *Geofluids*, 2019(6): 1 – 14.
- Zhou H, Zhou X, Su H, *et al.* 2022. Hydrochemical characteristics of earthquake – related thermal springs along the Weixi – Qiaohou Fault, Southeast Tibet Plateau [J]. *Water*, 14(1): 132.
- Zhou X, Wang W, Chen Z, *et al.* 2014. Gas geochemistry of hot springs in western Sichuan Province, China after the Wenchuan M_s8. 0 earthquake [J]. *Terrestrial, Atmospheric and Oceanic Sciences*, 26(4): 361 – 373.

Methods for Identification of Seismic Geochemical Precursors and Source Partitioning of Hot Spring Fluids in Eastern Chinese Mainland

CUI Yueju, SUN Fengxia, DU Jianguo

(*United Laboratory of High – Pressure Physics and Earthquake Science, Key Laboratory of Earthquake Prediction, Institute of Earthquake Forecasting, China Earthquake Administration, Beijing 100036, China*)

Abstract

The origins of water and gas in hot springs in eastern China's mainland were discussed by means of source partitioning, and the models of assessing percentages of deep fluids and mantle – derived helium in hot spring fluids and methods of identifying seismic geochemical anomalies were proposed by statistically analyzing thousands of geochemical data of meteoritic water, hot spring fluids, experimental rock – water reactions and gaseous isotope compositions in mantle – derived xenoliths from the literatures. $\delta^{18}\text{O}$ and δD data of spring waters indicate H_2O of springs are predominantly originated from meteoric water, while ions and heat energy transported by small amount ($<1\%$) of deep thermal fluids must be emphasized. The statistical results of data of meteoric water and soluble ions of air particles indicated that sea salt contribution to the hot spring water was usually negligible. The models $\delta^{18}\text{O} - \delta\text{D}$ and $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$ for source identification were proposed based on statistical analysis of plenty of chemical data of meteoric water, soluble ions of air particles and ion concentrations of deep thermal fluids and hot spring waters. The mean value or peak value of more than $380 \text{ }^3\text{He}/^4\text{He}$ ratios and $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ values of mantle xenoliths in Cenozoic basalts in eastern China can be considered as the isotopic compositions of He and CO_2 in the local upper mantle. The value of mantle end – member to estimate percentage of mantle – derived He in hot spring gases by using the two end – member model, therefore, average ($2.1R_A$) of $^3\text{He}/^4\text{He}$ of Hannuoba xenoliths should be employed in the orogenic belts in the west of the Nenjiang-Zijingguan fault, while higher peak value ($7R_A$) of $^3\text{He}/^4\text{He}$ of mantle xenoliths in eastern China should be used in the continental rift valley in the east of the fault, which favors reasonable assessment of heat energy supplied from the mantle to the hot spring system, geothermal fields and earthquake generation. The seismic geochemical anomalies could be identified in the time series of geochemically monitoring data of hot springs after ion contributions of sea salt, atmospheric and artificial sources to the spring waters were eliminated by using the proposed source partitioning models. The anomalies of multiple geochemical indicators occurred simultaneously or in short period in an area of 500 km radius could be considered as earthquake precursors. Additionally, the monitoring data from other disciplines should be combined to identify earthquake precursors and predict earthquake using geochemical data.

Keywords: hot spring fluids; geochemistry; source partitioning; earthquake precursor; identifying method