

# 川西甘孜-理塘断裂带典型地热水： 水化学过程与稀土元素地球化学特征

魏帅超<sup>1,2</sup>, 刘 峰<sup>1,2</sup>, 张 薇<sup>1,2</sup>, 张汉雄<sup>1,2</sup>,  
赵佳怡<sup>1,2</sup>, 廖煜钟<sup>1,2</sup>, 闫晓雪<sup>1,2</sup>

(1. 中国地质科学院水文地质环境地质研究所, 石家庄, 050061;

2. 自然资源部地热与干热岩勘查开发技术创新中心, 石家庄, 050061)

**摘要:** 地热系统的水文地球化学过程和水-岩相互作用对地热系统水化学演化过程和成因机制的认识很重要。本研究对甘孜-理塘断裂带的典型温泉的水化学、氢氧同位素和稀土元素进行了测定和分析。结果表明: 地热水为  $\text{Na-HCO}_3$  型, 受蒸发溶解和硅酸盐风化共同作用。 $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$  同位素组成表明地热水是大气降水补给, 格扎地热水中的氧同位素漂移可能由水岩作用造成。地热水总稀土元素含量为  $0.059 \sim 0.547 \mu\text{g/L}$ , 含量明显受  $\text{pH}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mn}$  影响。球粒陨石标准化配分模式显示地热水、冷泉和围岩均呈右倾, 并且地热水具有铈正异常。稀土元素的分异受  $\text{HCO}_3^-$  络合反应、锰矿物溶解及阳离子交替吸附影响, 而铈的正异常可能是围岩中长石类矿物溶解所致。地热水和冷泉的稀土元素主要络合形式为  $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ 、 $\text{LnCO}_3^+$ , 而络合形式变化特征受络合反应稳定常数和  $\text{pH}$  影响。本研究为进一步认识甘孜-理塘断裂带地热系统的水化学演化和过程提供了依据。

**关键词:** 水化学; 水岩作用; 稀土元素球粒陨石标准化配分; 铈异常; 络合形式

## 0 引言

为应对气候变化带来威胁这一重大挑战, 全球陆续确立了节能减排的目标和举措, 如《巴黎协定》(The Paris Agreement, 联合国)、欧盟推动落实的“欧洲绿色协议”和中国的“碳中和、碳达峰”战略决策等, 人们迫切需要可持续、绿色、清洁能源(Jolie et al., 2021; 胡鞍钢, 2021)。作为清洁能源中的一种, 地热资源凭借不受季节变化因素和国际商品价格波动影响等优势不仅在化石燃料向可再生能源过渡过程中扮演着重要角色, 而且也对“碳减排”起到积极的促进作用。因此, 对地热系统中水文地球化学过程和水-岩相互作用的研究显得十分必要, 这有助于了解地热系统水化学演化过程和成因机制, 还有利于地热资源的合理化开发利用。

作为地中海-喜马拉雅地热活动带的重要组成部分, 西藏南部、云南西部和四川西部构成了我国高温地热资源较为丰富的地区(廖志杰和赵平, 1999), 包括了著名的羊八井地热田、腾冲热海、茶洛温泉、格扎温泉及灌顶温泉等(Guo and Wang,

2012; Zhao et al., 2021; Wei et al., 2022; 赵平等, 1998)。近年来, 该地区成为了研究地热系统水文地球化学研究的热点, 包括包括常量元素和微量元素(Guo and Wang, 2012; Guo et al., 2017; Zhang et al., 2018; Zhang et al., 2019; Guo et al., 2020; Tian et al., 2021; Li et al., 2022), 这些研究为示踪温泉的物质来源、补径排条件、热储层特征、成因机制及水文地球化学过程提供了许多关键信息。Guo et al. (2017) 识别和评价了康定地区地热水的混合和脱气的水文地球化学过程; Tian et al. (2021) 利用地热流体和气体的地球化学手段揭示深部断裂在高温地热系统中的作用; Li et al. (2022) 分析了然乌和热坑地热田的迁移过程和水-岩相互作用, 并估算了热储温度。然而, 以往的研究方法多局限于传统的水化学和氢氧同位素, 缺乏对水体中稀土元素含量和分布特征的讨论, 难以准确全面地反映深大型断裂地热系统中较为复杂的水文地质化学演化过程和水-岩作用。本研究采用水化学和稀土元素组合分析的方法, 对深大断裂带典型温泉中的水-岩石相互作用进行了更

精细刻画。

稀土元素(Rare earth elements)是物理化学性质相似的微量元素组合,在地球化学过程中一般不分离(Henderson, 1984),因此成为了一种有价值的研究流体溯源工具,被广泛运用于示踪地表水中水-岩相相互作用等过程(Goldstein and Jacobsen, 1988; Ménager et al., 1992; Johannesson et al., 1997; Dia et al., 2000; Göb et al., 2013; Gonzalez et al., 2020)。此外,稀土元素也被用于地热水示踪元素来源和水文地球化学过程,如 Shakeri et al. (2015)根据 Taftan 地热水稀土元素球粒陨石标准化配分模式,认为地热水具有酸性-硫酸盐地热系统特征,并与主岩特征相似; Wang et al. (2020)研究发现腾冲热海地热水稀土元素球粒陨石标准化配分模式继承了主岩的特征,并且稀土元素含量主要受 T、TDS、pH 及 Fe/Mn 矿物等因素影响。因此,本研究采集了川西地区甘孜-理塘断裂带上两个典型温泉、冷泉及河水,分析水化学、氢氧同位素和稀土元素特征,讨论水化学过程和稀土元素及分异的控制因素,进一步阐明水文地球化学过程和水-岩相互作用。

## 1 区域地热地质特征

川西地区主要由鲜水河、甘孜-理塘、金沙江断裂等三条走滑断裂(Dewey et al., 1988; Yan and Lin, 2015)和松潘-甘孜褶皱带、义敦弧组成(图 1a, b) (SBGMR, 1991; Zhang et al., 2013; Tang et al., 2017)。而研究区位于甘孜-理塘断裂带上,该断裂带其切割深度甚至到达上地幔(张健等, 2017; 张薇, 2020)。研究区内燕山晚期-喜山期断裂叠加于先期构造行迹,切开先期构造,形成棋盘式构造。这造成了较明显的破碎带、裂隙面,为地下热水的补给、径流提供了良好的通道。同时,棋盘式构造对水热活动有明显得制约,使得温泉多沿断裂带走向展布。印支期构造则延伸远、深度大,不仅控制着区内岩浆活动,还控制着深部水热对流。而上述两种构造行迹交汇部位,是高温水热活动集中地段(SIGEI, 2017)。本次研究的卡辉、格扎温泉均位于构造交汇部位。

研究区位于构造侵蚀丘状高原地貌区,海拔在 4000m 以上。地面起伏平缓,地面起伏高差多

在 20 ~ 100m,最高达 300m。地势宽阔平坦,谷底宽达数千米至数十千米,形成了毛垭坝大草原。研究区年平均温度为 3.0℃,最高气温达 24.4℃,最低仅-30.6℃。降水量较小,时空分布不均,降水集中在 6 至 9 月,年平均降雨量为 726mm(张薇, 2020)。区内主要河流为无量河,发源于夏塞雪山垭口,自西北向东南流,最后注入雅砻江,水量较丰富且稳定,全长 516km,年径流量约 50.86 亿  $m^3$ ,主要是降水、少量融雪补给。

研究区内地层缺失严重,广泛分布中生界地层,主要出露三叠系地层,尤其是上三叠统,此外还出露印支期花岗岩(图 1C) (SBGMEDBRGST, 1980)。温泉出露于三叠系图姆沟组和曲嘎寺组地层中,故对这两个地层重点描述。曲嘎寺组( $T_3q$ )出露于亚火—卓西断裂以东、金厂沟断裂以北地区,分为两个岩性段:上段( $T_3q^2$ )主要岩性为灰色变质石英砂岩、粉砂质板岩、灰黑色板岩、绢云千枚岩等,厚度大于 2300m;下段( $T_3q^1$ )主要岩性为浅灰色片理石英千枚岩、变质砂岩、板岩等,厚度大于 1260m。与上覆图姆沟组下段( $T_3t^1$ )假整合至整合接触。图姆沟组( $T_3t$ )可分为三个岩性段,下段( $T_3t^1$ )主要岩性为灰黑色钙质绢云母板岩、粉砂质板岩夹少量变质砂岩,底部为砂砾岩及生物碎屑岩,厚 500-1630m,下与上三叠统曲嘎寺组上段( $T_3q^2$ )假整合至整合接触;中段( $T_3t^2$ )主要岩性为灰色变质岩屑长石石英砂岩与黑色板岩不等厚互层,夹流纹岩、灰岩,厚度大于 500m;上段( $T_3t^3$ )主要岩性为灰黑色板岩夹少量变质岩屑砂岩及岩屑长石石英砂岩,厚度大于 1200m,与上覆三叠统拉纳山组下段( $T_3l^1$ )呈整合接触关系。

研究区内地热资源主要分布在奔戈乡格扎村至卡辉村一带,主要受理塘-马岩断裂、亚火-卓西断裂、热纳断裂、夏也断裂等影响,多在断裂带附近低洼地带溢出地表,出露于河漫滩处的温泉丰期有时会被淹没。

其中,格扎温泉以泉群形式出现,出露于亚火-卓西断裂与金厂沟断裂交汇处,构造断裂极其发育,岩体破碎。根据附近 DZK01 钻孔资料,岩性以千枚岩、白云岩、砂质板岩等为主,岩芯破碎(SIGEI, 2017)。该处断裂作用使岩层陡立,温泉均在断裂带上以泉群形式呈条带状出露,泉水温

度 42 ~ 87℃, 总流量达 17.5L/s。格扎温泉由于热水侵蚀作用形成宽约 1.5m 的凹槽(图 2a), 形成多处泉点。泉群沿断裂带延伸长度约 100m, 泉口与

下方地面高差 10 ~ 20m, 由于温度、压力变化导致化学沉积形成了大量的钙华扇、钙华锥堆于泉口下方, 呈瀑布状展示(图 2b)。

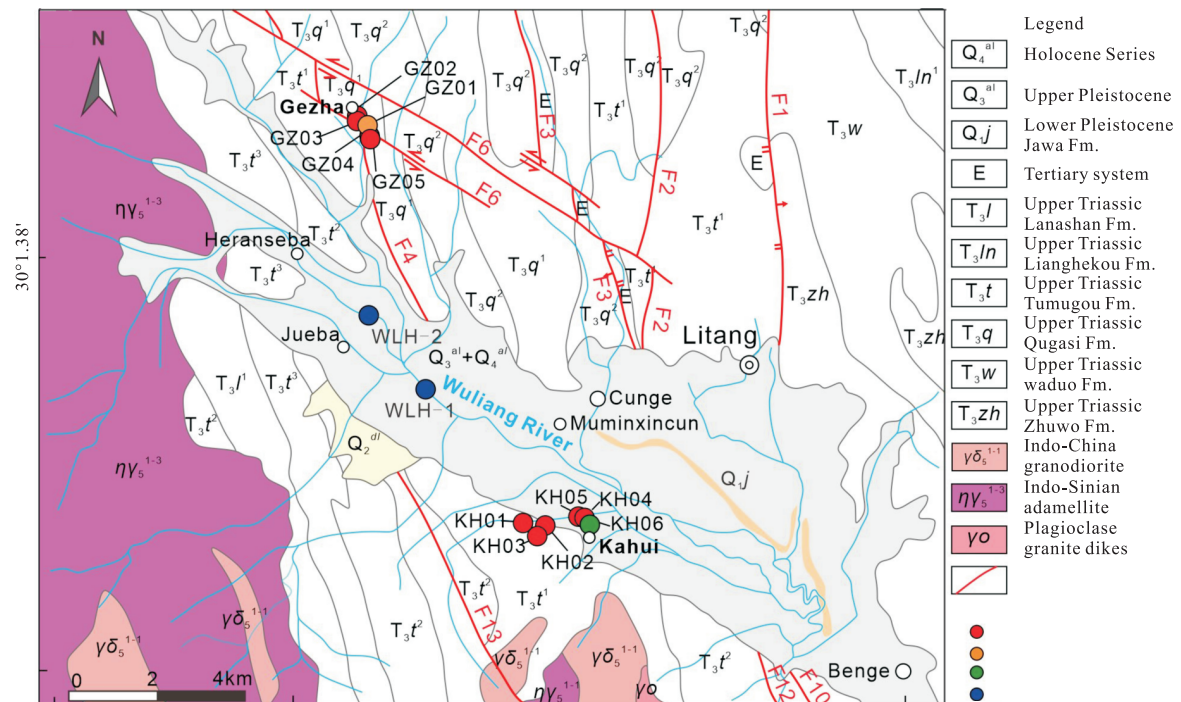
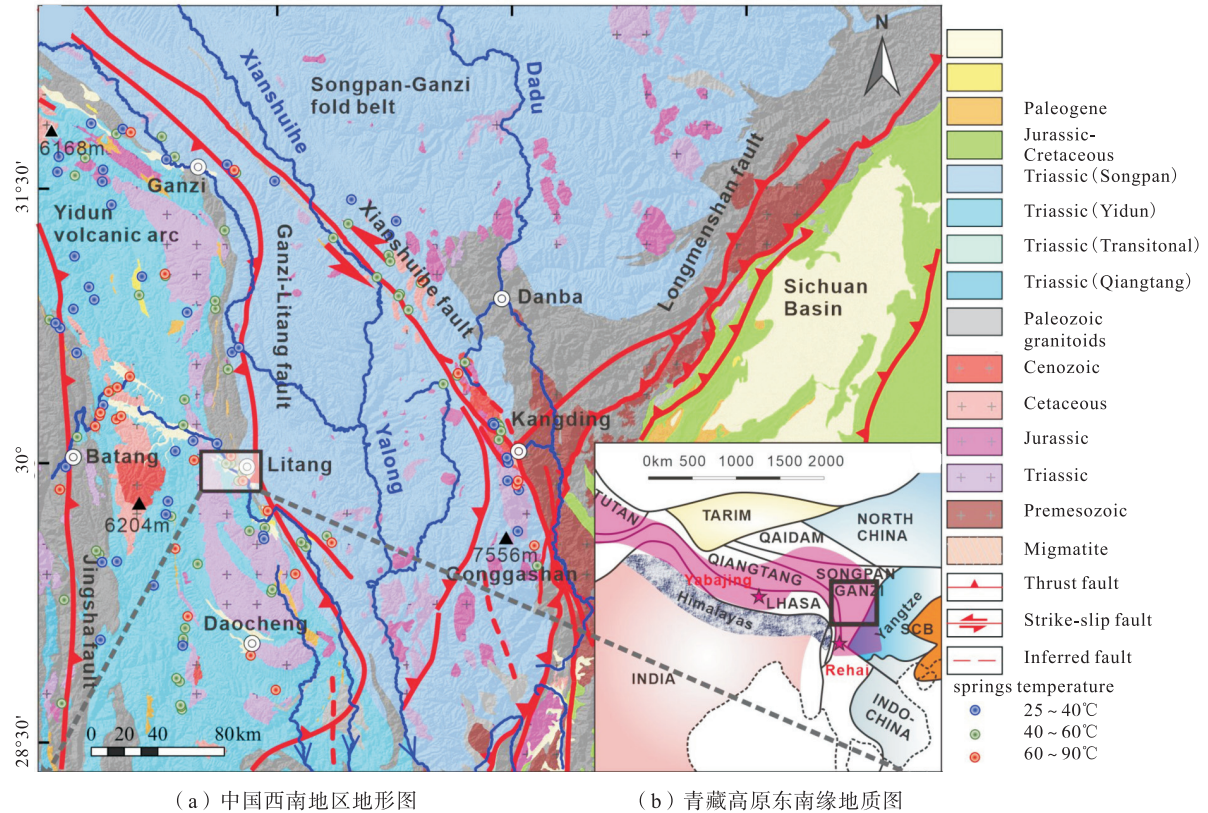


图 1 中国西南地区地形图;青藏高原东南缘地质图(据 Zhang et al., 2017; Tang et al., 2018);研究区地质图(据 SBGMEDBRGST, 1980 修改)

卡辉温泉均位于理塘一级阶地上方陡坎下部斜坡地带,主要受理塘-马岩断层和热纳断层影响,均以泉群形式出露地表(图 2c, 2d), 温度  $58 \sim 87^{\circ}\text{C}$ , 总流量达  $56.4\text{L/s}$ 。其中 KH05 温泉有几十处泉眼, 泉眼呈线状、面状分布, 泉华展布面积达

$1300 \text{ m}^2$ , 泉水呈股状溢出地表, 温泉下方均出现了大量的白色钙华沉积或由于冲刷及氧化作用形成的红褐色块石, 堆于泉口下方。岩性以三叠系图姆沟组砂岩、板岩为主, 岩体较破碎, 泉水温度、流量较稳定, 年际动态变化小。



图 2 野外照片

## 2 取样与测试

取样工作于 2017 年 4 月进行, 我们采集了 5 组卡辉温泉样品, 4 组格扎温泉样品、1 组地热井样品(图 1c), 此外还采集了卡辉村附近 1 组冷泉水样和 2 组无量河河水样。在野外利用便携式水质分析仪对各类水质现场测定 pH、TDS、温度。我们使用 500mL 聚乙烯瓶采集水样, 在取样前进行了清洗和漂洗。

水样测试由在中国地质科学院水文地质环境地质研究所自然资源部地下水科学与工程重点实验室完成, 样品的稀土元素含量测定在在国土资源部中南矿产资源监督检测中心完成。对于做阳离子、微量元素测试的水样, 取样后用浓盐酸滴加至水样  $\text{pH} < 2$ ; 而用于做阴离子测试的水样不做酸化处理。水样在测试前用盐酸滴定以消除微生物及其它杂质的影响。阳离子、阴离子及微量元素的测定方法参照 GB/TB 538-2008《饮用天然矿泉水检验方法》检测, 其中使用 ICP 法进行阳离子

离子浓度, 使用离子色谱对阴离子测定, 阴阳离子平衡误差控制在 3%以内。水样的稀土元素测试在等离子质谱仪上完成, 分析误差优于 5%。氢氧同位素利用波长扫描-光腔衰荡光谱法(WS-CRDS)在温度  $23^{\circ}\text{C}$ , 湿度 50%环境下进行测定, 测试结果以维也纳标准平均海水(V-SMOW)的千分差表示( $\delta^2\text{H}$  和  $\delta^{18}\text{O}$ , ‰)。

## 3 结果与讨论

### 3.1 水化学特征

研究区水样的水化学组成见表 1。Schoeller 图(图 3)能反映出样品的理化性质, 研究区水样的 pH 差异不大, 卡辉地热水和冷泉略显弱碱性, 格扎地热水与河水接近中性; 地热水与冷泉两者具有相似的化学组成, 地热水的主要离子浓度更高, 而河水与地热水化学组成有较大差异(图 3)。卡辉地热水、格扎地热水、冷泉及河水的溶解性总固体(TDS)分别为  $202.8 \sim 275.1\text{mg/L}$ 、 $1442 \sim$

1618mg/L、42.58mg/L、87.71 ~ 113.39mg/L。在大多数水样中,阴离子以  $\text{HCO}_3^-$  为主,含量排序为  $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ ,阳离子以  $\text{Na}^+$  为主,含量排序为  $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ ,而河水中  $\text{Ca}^{2+}$  相比较其他阳离子占优势(图3)卡辉、格扎地热水中的阳离子总量( $\text{TZ}^+ = \text{Na}^+ + \text{K}^+ + 2\text{Mg}^{2+} + 2\text{Ca}^{2+} + \text{NH}_4^+$ )变化范围分别为 2.62 ~ 3.45meq/L(平均值为 3.15 meq/L)、23.36 ~ 27.11meq/L(平均值为 25.15 meq/L);阴离子总量( $\text{TZ}^- = \text{Cl}^- + 2\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^- + 2\text{CO}_3^{2-} + \text{NO}_3^-$ )分别为 2.77 ~ 3.21meq/L(平均值为 2.98meq/L)、23.97 ~ 27.28meq/L(平均值为 26.03 meq/L)。地热水样品阴阳离子电荷平衡指数( $\text{NICB} = (\text{TZ}^+ - \text{TZ}^-) / \text{TZ}^+$ )均在  $\pm 10\%$  内(Table 1),表明地热水中的离子基本处于平衡状态(Moon et al., 2007)。

水样的 Piper 图解(图4)(Piper et al., 1944)显示了阳离子( $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ )和阴离子( $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ )的散点图,并对水化学特征进

行了分类。根据图4确定了三种水化学类型,地热水均为  $\text{Na-HCO}_3$  型,冷泉为近混合  $\text{Ca-Na-HCO}_3$  型,河水为  $\text{Ca-HCO}_3$  型。地热水中较高的主要离子浓度、TDS 值,反映出热水滞留时间较长,水-岩相互作用较强(Zhang et al., 2018)。

### 3.2 水化学过程

水中可溶性离子可能来源于多种自然过程,如降水、水-岩相互作用或者蒸发等。利用 Gibbs 图解可以区分这些不同过程(Gibbs, 1970)。在 Gibbs 图解的 TDS vs  $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$  和  $\text{Cl}^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$  (图5a, b)中,地热水的  $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$  比值为 0.92 ~ 0.95,处于水岩相互作用和蒸发作用区域,其  $\text{Cl}^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$  比值为 0.02 ~ 0.08,处于水岩相互作用区域内,表明地热水阳离子主要受水岩相互作用和蒸发作用控制,而阴离子由水岩相互作用主导。河水及冷泉在 Gibbs 图解中均落于水岩相互作用区域内,表明其水化学成分受水岩相互作用控制。

$\text{Ca}^{2+} / \text{Na}^+ - \text{Mg}^{2+} / \text{Na}^+$  及  $\text{Ca}^{2+} / \text{Na}^+ - \text{HCO}_3^- / \text{Na}^+$  图解常用来探讨水-岩相关作用的具体类型(Gaillardet et al., 1999)。根据该图解(图5c, d),地热水样品落在蒸发盐矿物溶解区域周边,冷泉位于蒸发盐矿物溶解和硅酸盐风化之间,而河水位于碳酸盐岩溶解与硅酸盐风化区域之间。这说明蒸发盐矿物溶解和硅酸盐风化为理塘地区地热水及冷泉水化学作用的主要类型,而河水为碳酸盐溶解和硅酸盐风化共同作用。

根据研究区围岩的岩性(花岗岩、火山岩、变质岩及灰岩等),推断水样中主要离子来源于硅酸盐矿物、碳酸盐岩、硫酸盐矿物及卤盐等矿物的溶解。水中阴阳离子含量间的相关性可以反映水-岩作用的水化学过程(Li et al., 2020)。在这些离子中, $\text{Cl}^-$ 即使在受高温、高压条件下也不容易受水-岩作用和矿物吸附的影响,因此  $\text{Cl}^-$  与其他离子的相关性能表明地热水循环中的水化学过程(Li et al., 2020)。如果  $\text{Na}^+$  来源于石盐溶解,那  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  的摩尔比应为 1:1。图6a显示,地热水、河水及冷泉的  $\text{Na}^+ / \text{Cl}^-$  在 1:1 线左侧,摩尔比大于 1,这意味着过量的  $\text{Na}^+$  可能来源于硅酸盐风化(Zhang et al., 2018)。地下水中的  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  会受到石膏溶解和沉淀的影响,如果地下水在只发

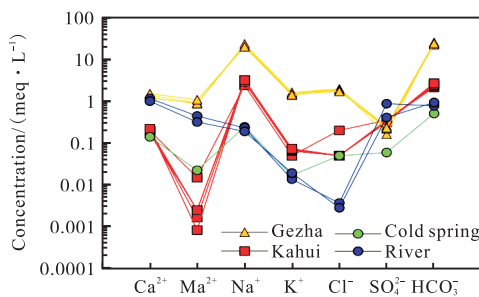


图3 研究区地热水、冷泉及河水的 Schoeller 图

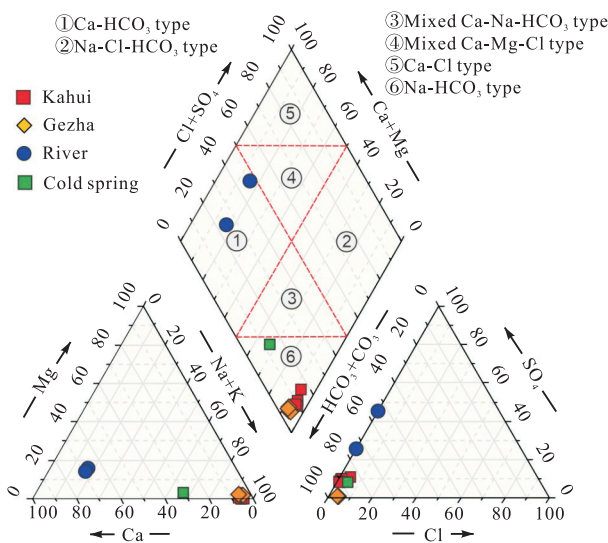


图4 研究区地热水、冷泉及河水的 piper 图解(据 Piper, 1944; Zhang et al., 2018 修改)

生石膏的溶解和沉淀,如公式(1),那  $\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{SO}_4^{2-}$  的摩尔比应该是 1:1。在  $\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{SO}_4^{2-}$  的关系图(图 6B)中,卡辉地热水和冷泉沿 1:1 线分布,格扎地热水落于 1:1 线左侧,这意味着卡辉地热水

和冷泉中  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  可能是石膏溶解产生,而格扎地热水和河水中较高含量的  $\text{SO}_4^{2-}$ ,可能是受到有其他硫酸盐矿物溶解或者人类活动影响(Zhang et al., 2018)。

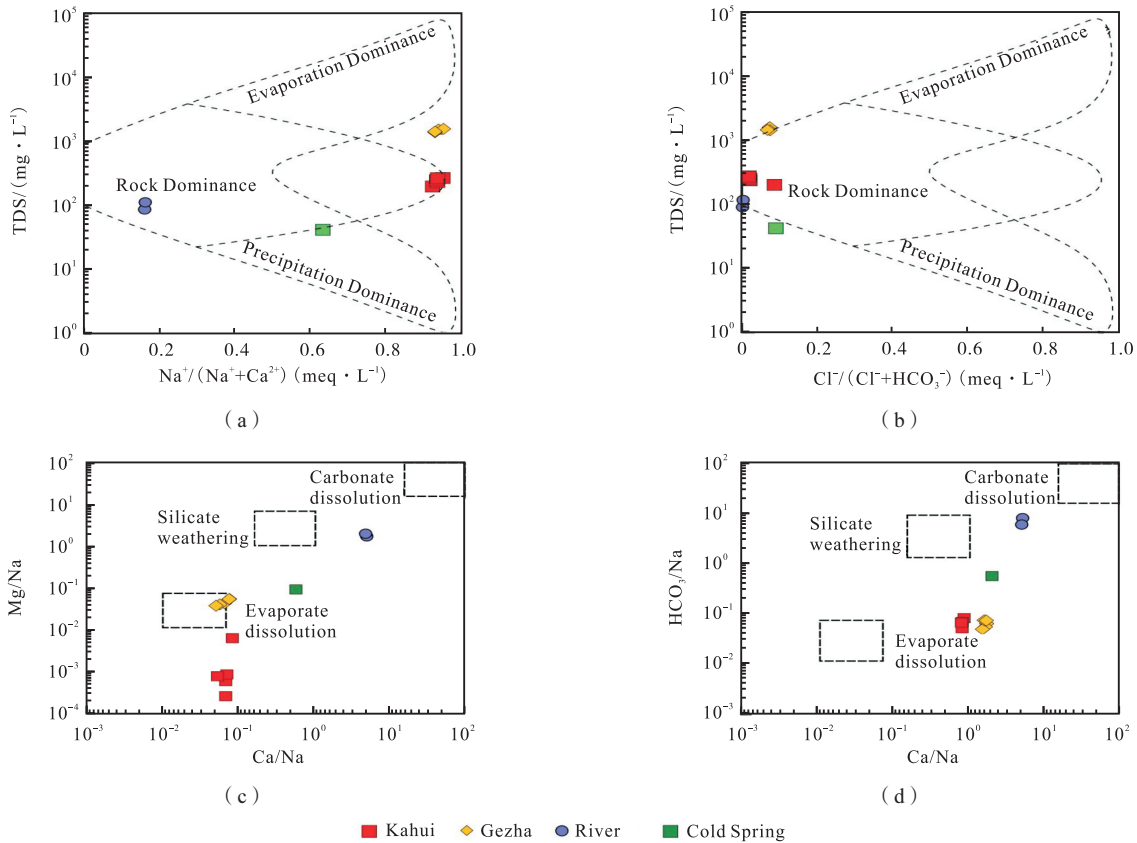


图 5 研究区地热水、冷泉及河水的 Gibbs 图及  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+-\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$  及  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+-\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$  图

当地下水中  $\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{HCO}_3^-$  的摩尔比为 1:2 时,那表示  $\text{Ca}^{2+}$  是碳酸盐矿物溶解(公式 2)(Guo et al., 2020)。在  $\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{HCO}_3^-$  的关系图(图 6c)中,地热水均在 1:2 线左侧,其  $\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{HCO}_3^-$  的摩尔比远小于 1:2,这说明地热水来源于硅酸盐矿物溶解。冷泉接近 1:2 线,表明冷泉来源于碳酸盐矿物溶解。河水在 1:2 线右侧,表明河水除了碳酸盐矿物溶解外可能有其他含钙矿物溶解,比如石膏。

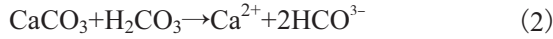
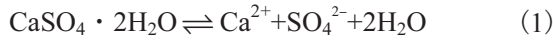
当地下水中的  $(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$  与  $(\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-})$  的摩尔比为 1:1 时,说明  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  是从碳酸盐岩和硫酸盐矿物的溶解得到的。在 1:1 线左侧,说明离子交换过程为主导过程(公式 3),在 1:1 线右侧,则表明存在反向的离子交换(公式 4)。从水样的  $(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$  与  $(\text{HCO}_3^-$

+ $\text{SO}_4^{2-}$ ) 的关系图(图 6d)上,仅河水沿 1:1 线分布,地热水和冷泉均落于 1:1 线左侧,由于地热水中的  $\text{Ca}^{2+}$  浓度大于  $\text{Mg}^{2+}$ ,那我们推测地热水和冷泉中相对亏损  $\text{Ca}^{2+}$  可能是受到了离子交换(公式 3)的影响,这是硅酸盐风化的所引起的。

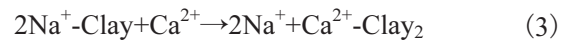
$\text{Na}-\text{HCO}_3$  型地热水中  $\text{HCO}_3^-$  含量较高,反映水- $\text{CO}_2$ -岩相互作用发生在较深的深度, $\text{Na}-\text{HCO}_3$  型地热水的成因可能是钠长石、钾长石等储层岩石中  $\text{Na}/\text{K}$ -硅酸盐溶解的作用(公式 5、公式 6)(Tian et al., 2018; Yi et al., 2021)。 $\text{HCO}_3$  型地热水中  $(\text{Na}+\text{K})/\text{HCO}_3$  比值接近于 1:1 线,正是反映了卡辉、格扎地热水主要为硅酸盐溶解作用引起(图 6e)。

在  $(\text{Na}^++\text{K}^+)-\text{Cl}^-$  和  $(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})-(\text{SO}_4^{2-}+\text{HCO}_3^-)$  的关系图中(图 6F),地热水与冷泉基

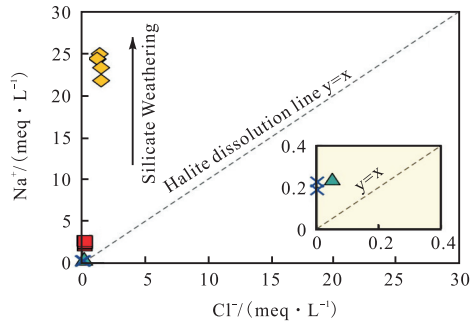
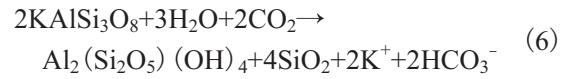
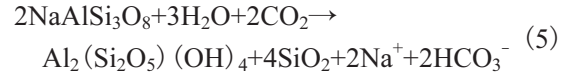
本沿 1:1 线分布,这说明地热水、冷泉及河水主要受阳离子交换控制,这也是硅酸盐溶解作用所引起的(Li et al., 2020)。通过水中主要离子见的摩尔比图综合认为,研究区水化学过程主要是受硅酸盐矿物溶解控制。



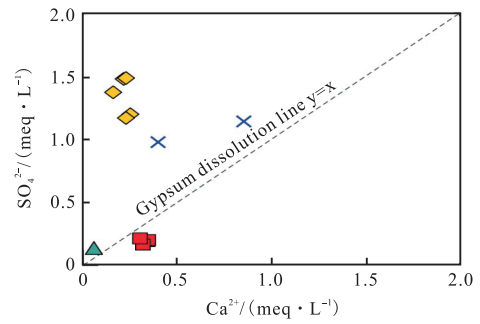
Ion exchange:



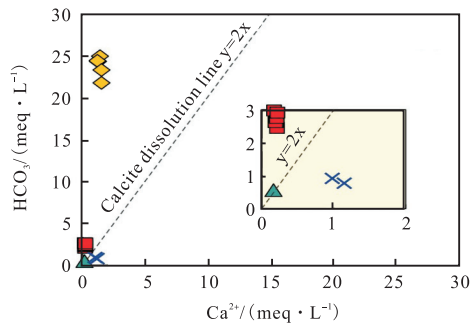
Reverse Ion exchange:



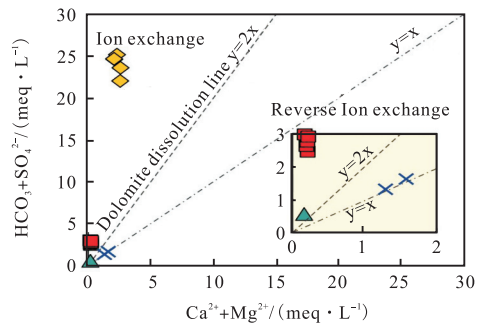
(a)  $\text{Cl}^-$  vs.  $\text{Na}^+$



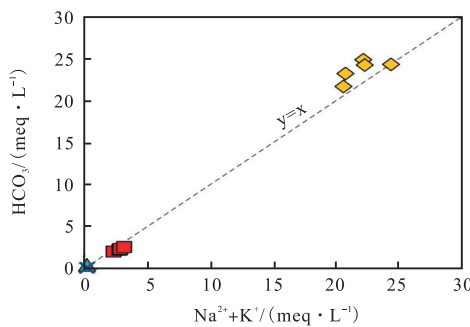
(b)  $\text{Ca}^{2+}$  vs.  $\text{SO}_4^{2-}$



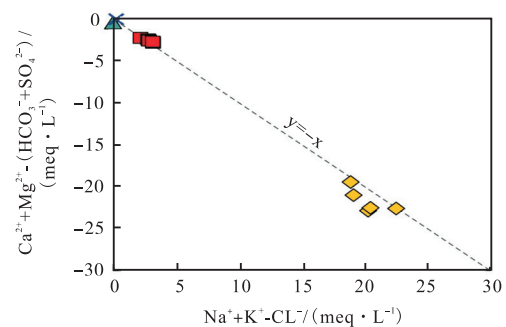
(c)  $\text{Ca}^{2+}$  vs.  $\text{HCO}_3^-$



(d)  $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$  vs.  $(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$



(e)  $(\text{Na}^+ + \text{K}^+)$  vs.  $\text{HCO}_3^-$



(f)  $(\text{Na}^+ + \text{K}^+) - \text{Cl}^-$  vs.  $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) - (\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-)$

■ Kahui ■ Gezha ● River ■ Cold Spring

图6 根据水中主要离子间的摩尔比确定水化学过程的图解

Na-K-Mg 三角图解可以将地热水的平衡状态分为完全平衡、部分平衡和未成熟状态,以此指示水-岩反应程度(Giggenbach, 1988)。在 Na-K-Mg

三角图解(图 7)中,格扎地热水、冷泉及河水落在 Mg 端元附近,均位于未成熟水区域,表明地下水的水岩作用未达到离子平衡状态,为循环较快的

浅层冷水补给(张磊等, 2021)。大部分卡辉地热水落在部分平衡水区域, 但靠近 Mg 端元, 表明卡辉地热水的水岩作用程度相对较大。此外, 卡辉和格扎地热水样品呈现线性关系, 表明地热水的 Na-K 浓度比几乎是恒定的, 由此推测在卡辉和格扎地热水在上升过程中, 与下渗的地下水混合是一个稀释过程, 水-矿物反应对 Na、K 浓度比没有进一步的影响(Li et al., 2022)。

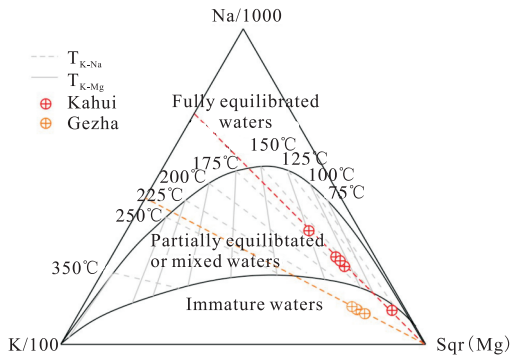


图7 研究区地热水、冷泉及河水的 Na-K-Mg 图解

### 3.3 氢氧同位素组成分布特征

自从全球大气降水线 (GMWL,  $\delta^2\text{H} = 8\delta^{18}\text{O} + 10$ , Craig, 1961) 发现以来,  $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$  图解常用来确定水的来源与补给、水-岩相互作用及地下水混合作用等水文循环特征(Pang et al., 2017)。研究区位于青藏高原东缘, 当地大气降水线为区域大气降水线 (LMWL,  $\delta^2\text{H} = 8.41\delta^{18}\text{O} + 16.72$ , Kong et al., 2019)。本次研究中, 卡辉、格扎地热水的  $\delta^2\text{H}$  分别为  $-21.5\text{‰} \sim -21.2\text{‰}$  (平均值为  $-21.38\text{‰}$ ) 和  $-21.5\text{‰} \sim -18.2\text{‰}$  (平均值为  $-18.92\text{‰}$ ), 两者的  $\delta^{18}\text{O}$  分别为  $-163\text{‰} \sim -159\text{‰}$  (平均值为  $-161.8\text{‰}$ ) 和  $-163\text{‰} \sim -157\text{‰}$  (平均值为  $-158.8\text{‰}$ ), 格扎地热水比卡辉具有更高的  $\delta^2\text{H}$  和

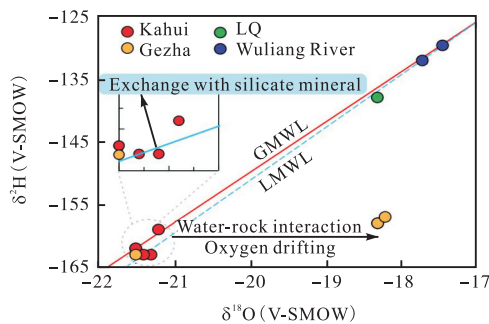


图8 研究区水样  $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$  图解及其与 GMWL、LMWL 的关系

$\delta^{18}\text{O}$ 。

研究区水样的  $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$  图解(图 8)显示河水、冷泉及卡辉地热水的  $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$  靠近 GMWL 和 LMWL, 说明补给来源均为大气降水成因。冷泉的同位素与附近河水接近, 能代表当地降水的平均同位素, 其略显右偏移大气降水线表明冷泉水在补给过程中的蒸发作用引起了同位素的富集。地热水与附近的河水、冷泉的同位素相比, 具有更低的  $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$  的值, 这表明近距离的河水和周边大气降水不是主要补给来源, 地热水的补给来源为远距离的大气降水下渗经地下裂隙和管道运移补给(张磊等, 2021)。部分卡辉地热水向左偏移大气降水线, 推测这些地热水同位素与所处地层的砂板岩中硅酸盐矿物发生了交换。

另外, 大部分格扎地热水呈现向右侧偏离大气降水线特征, 明显发生了氧正漂移, 这可能由于地热水循环过程中与岩石发生了氧同位素交换作用, 导致地热水重同位素富集, 氧同位素向大气降水线右侧偏移, 这也显示出高温作用下地热水一定程度的水岩作用特征。而卡辉地热水几乎没有氧同位素偏移, 可能是由于卡辉地热水的补给与循环速度快(张磊等, 2021)。

### 3.4 稀土元素含量特征及控制因素

研究区水样的稀土元素组成见表 2。卡辉、格扎地热水及冷泉的稀土元素总含量分别为  $0.059 \sim 0.182\mu\text{g/L}$  (均值为  $0.105\mu\text{g/L}$ )、 $0.256 \sim 0.547\mu\text{g/L}$  (均值为  $0.349\mu\text{g/L}$ ) 及  $0.092\mu\text{g/L}$ 。其中, 格扎地热井水 GZ01 稀土元素总含量最高 ( $0.547\mu\text{g/L}$ )。由此可见,  $\Sigma\text{REE}$ (地热井水)  $> \Sigma\text{REE}$ (温泉水)  $> \Sigma\text{REE}$ (冷泉), 这与康定地区特征一致(张云辉等, 2018), 说明稀土元素在深部热水中更容易富集。

研究区水样稀土元素中 LREE (La、Ce、Pr、Nd)、MREE (Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho)、HREE (Er、Tm、Yb、Lu) 占比情况见图 9。卡辉地热水中 LREE 占比最大, MREE 和 HREE 占比相近; 格扎地热水以 LREE 和 MREE 为主, HREE 最低; 冷泉中的 LREE、MREE 及 HREE 占比情况与卡辉基本一致。与格扎地热水和冷泉相比, 卡辉地热水 LREE、HREE 占比较高, 而 MREE 占比较低。

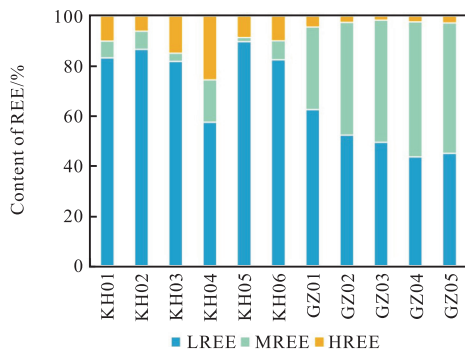


图9 研究区水样中 LREE、MREE 及 HREE 占比情况

#### 4.4.1 岩性对稀土含量的影响

通常认为地下水中稀土元素含量与它流经的岩石性质和水岩作用程度有关。格扎地热水中 $\Sigma$ REE 大于卡辉,前者热储为三叠系曲嘎寺组板岩、砂质板岩和泥质板岩,后者热储岩性为图姆沟组砂岩、板岩及灰岩,其中灰岩稀土元素含量一般较低。因此,推测卡辉和格扎热储岩性和水岩作用的差异性是导致两者稀土元素含量有差别的根本原因。卡辉地热水中 $\Sigma$ REE 与冷泉接近,可能是卡辉地热水在向上运移过程中发生了浅部冷水混入的结果。通过与川西地区其他温泉比较发现,研究区地热水中 $\Sigma$ REE 含量均低于康定地区平均值( $0.670\mu\text{g/L}$ ) (张云辉, 2018)。另外,格扎地热水中 $\Sigma$ REE 略高于巴塘地区平均值( $0.309\mu\text{g/L}$ ) (Wei et al., 2022),这反映出川西地区不同地热水之间存在差异,可能也是不同的热储岩性和水文地球化学作用造成的。

#### 4.4.2 pH、阴阳离子及 Fe、Mn 矿物对稀土元素含量的影响

已有研究表明,水体中稀土元素的来源包括矿物风化或溶解、沉积物中 Fe、Mn 矿物的还原溶解、次生矿物的淋滤和溶解以及人类活动 (Markert and Zhang, 1991; Dia et al., 2000; Tweed et al., 2006; Sanada et al., 2006; Kynicky et al., 2011),而主导因素为 pH 和矿物吸附/溶解 (Leybourne et al., 2000; Noack et al., 2014; Gruau et al., 2004; Koeppenkastrop and De Carlo, 1992; Coppin et al., 2002)。

其中, pH 对稀土元素含量影响最大。Noack et al. (2014) 研究发现,当地下水的 pH 介于 2~8 时, pH 与稀土元素含量存在良好的负相关性,这

是由于酸性条件下,稀土矿物更易化学风化,促使固相中稀土元素溶解接入水体中。而在碱性条件下,水体中的稀土元素更易被氧化物或粘土吸附或共沉淀 (刘海燕, 2018)。从研究区地热水 pH 与 $\Sigma$ REE 关系图 (图 10a), pH 与 $\Sigma$ REE 具有良好的正相关性,说明地热水中稀土元素明显受 pH 影响。

研究区水体中主要阴阳离子分别为  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{Na}^+$ ,  $\Sigma$ REE 与  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Na}^+$  之间表现出显著相似的正相关关系 (图 10b、c), 随着  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Na}^+$  的增加,稀土含量也呈现升高的趋势,说明高含量的  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Na}^+$  有利于稀土富集 (谢先军等, 2012) 锰矿物还原性溶解可以将之前吸附的稀土元素溶解至水体中,造成稀土元素含量增加 (刘海燕, 2018; 樊连杰等, 2021)。从 Fe、Mn 与 $\Sigma$ REE 关系图 (图 10d、e), Fe 与 $\Sigma$ REE 基本无相关性,而 Mn 与 $\Sigma$ REE 存在良好正相关性,这说明研究区地热水中 $\Sigma$ REE 浓度变化受锰矿物的还原性溶解影响。

### 3.5 稀土元素分异特征及控制因素

#### 3.5.1 稀土元素配分模式及影响因素

研究区所有样品稀土元素浓度进行球粒陨石 (Sun and McDonough, 1989) 标准化处理。标准化配分模式图 (图 11) 所示,研究区所有样品基本呈右倾 (图 11a、b),表明轻稀土元素富集。随着稀土元素的原子序数增加,稀土元素标准化浓度逐渐减小至重稀土元素时有一定上升趋势。格扎地热水的稀土配分具有良好的一致型,并具有显著的铕正异常,而卡辉地热水的稀土配分模式一致性相对较差,仅 KH01 具有铕正异常,其他基本无异常。

与地热水及冷泉配分模式相比,围岩中的三叠系砂岩、板岩和印支期花岗岩配分模式同样呈显著右倾 (图 11c、11d),也表现为轻稀土富集,但具有铕负异常。并且三叠系砂岩和板岩的稀土元素标准化浓度明显高于印支期花岗岩。围岩标准化模式与地热水及冷泉不完全一致,无铕的正异常,可能存在其他因素影响研究区地热水和冷泉的稀土元素配分模式。

为定量描述轻稀土元素至重稀土元素之间的分异程度,我们常用中稀土元素 (MREEs) 与轻稀土元素 (LREEs)、重稀土元素 (HREEs) 与中稀土

元素 (MREEs) 的浓度之比来表示。Noack et al. (2014) 报告了这两个比值的有效性, 并利用三种轻稀土元素 (La、Pr、Nd)、中稀土元素 (Gd、Tb、Dy) 和重稀土元素 (Tm、Yb、Lu) 的标准化值的平均值计算的 R 值能简洁地描述 REE 配分模式。通过以下计算可以得到:

$$R_{(M/L)} = \text{Log} \left( \frac{\text{MREE}_N}{\text{LREE}_N} \right) = \text{Log} \left[ \frac{(\text{Gd}_N + \text{Tb}_N + \text{Dy}_N)/3}{(\text{La}_N + \text{Pr}_N + \text{Nd}_N)/3} \right] \quad (7)$$

$$R_{(H/M)} = \text{Log} \left( \frac{\text{HREE}_N}{\text{MREE}_N} \right) = \text{Log} \left[ \frac{(\text{Tm}_N + \text{Yb}_N + \text{Lu}_N)/3}{(\text{Gd}_N + \text{Tb}_N + \text{Dy}_N)/3} \right] \quad (8)$$

式中,  $R_{(M/L)}$  为中、轻稀土元素之比,  $R_{(H/M)}$  为重、中稀土元素之比, LREEN、MREEN、HREEN 均为球粒陨石标准化浓度。将所有样品计算得到的  $R_{(M/L)}$ 、 $R_{(H/M)}$  进行投图 (图 11e; Duvert et al., 2015)。由于比值换算为对数, 所以分析图中有原点 (0, 0)。正值代表着较重的稀土元素相对较轻的稀土元素富集的分馏模式 (即  $R_{(M/L)}$  中 MREEs 富集和  $R_{(H/M)}$  中 HREEs 富集), 而负值则对应着较轻的稀土元素相对较重的稀土元素富集的分馏模式 (即  $R_{(M/L)}$  中 HREEs 富集和  $R_{(H/M)}$  中 MREEs 富集) (Duvert et al., 2015)。此外,  $R_{(M/L)}$ 、 $R_{(H/M)}$  的绝对值越高, 代表球粒陨石标准化配分曲线越陡。

研究区大部分地热水及冷泉样品的  $R_{(M/L)}$  为负值, 表明发生了 MREEs 的亏损, 但卡辉地热水  $R_{(M/L)}$  比格札地热水更小, 反映出卡辉地热水

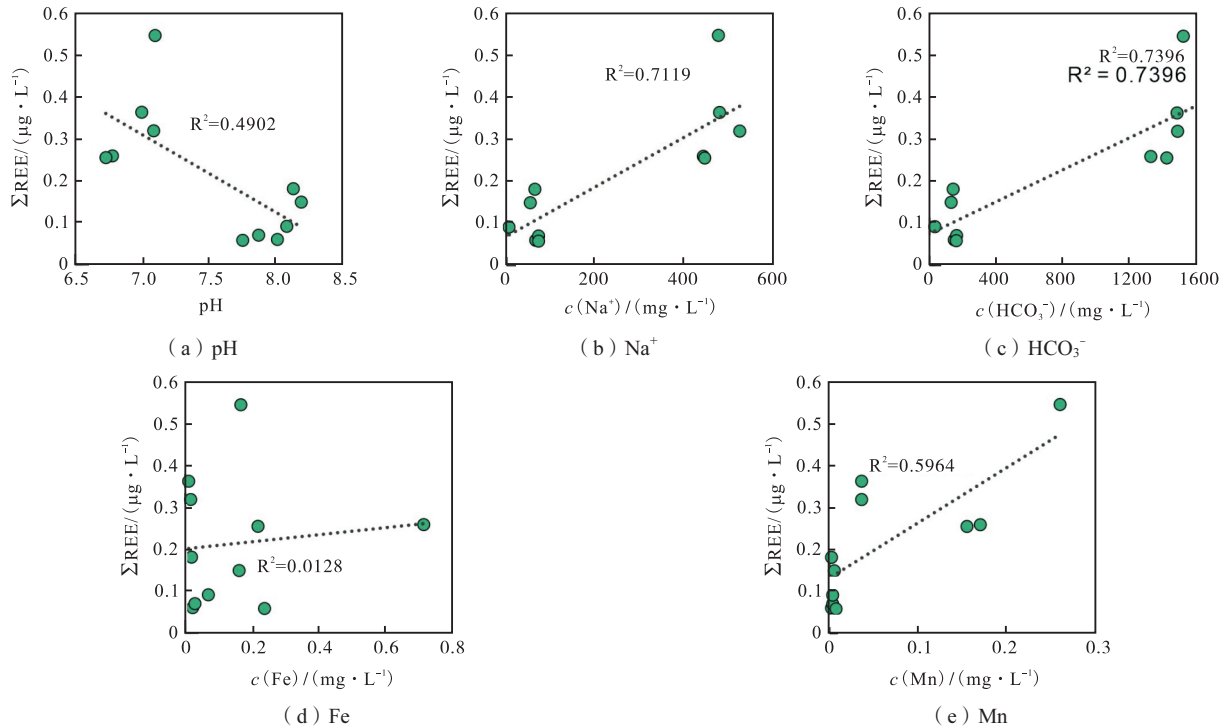
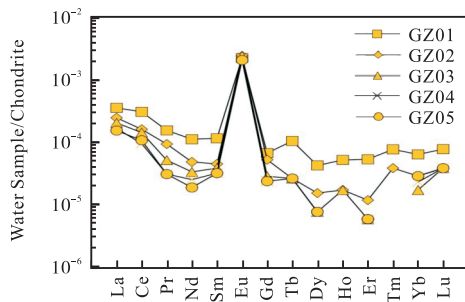
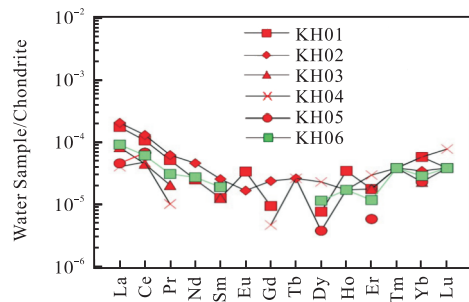


图 10 研究区水样中  $\Sigma\text{REE}$  与  $\text{pH}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Fe}$  和  $\text{Mn}$  之间关系



(a) 格札地热水



(b) 卡辉地热水及冷泉

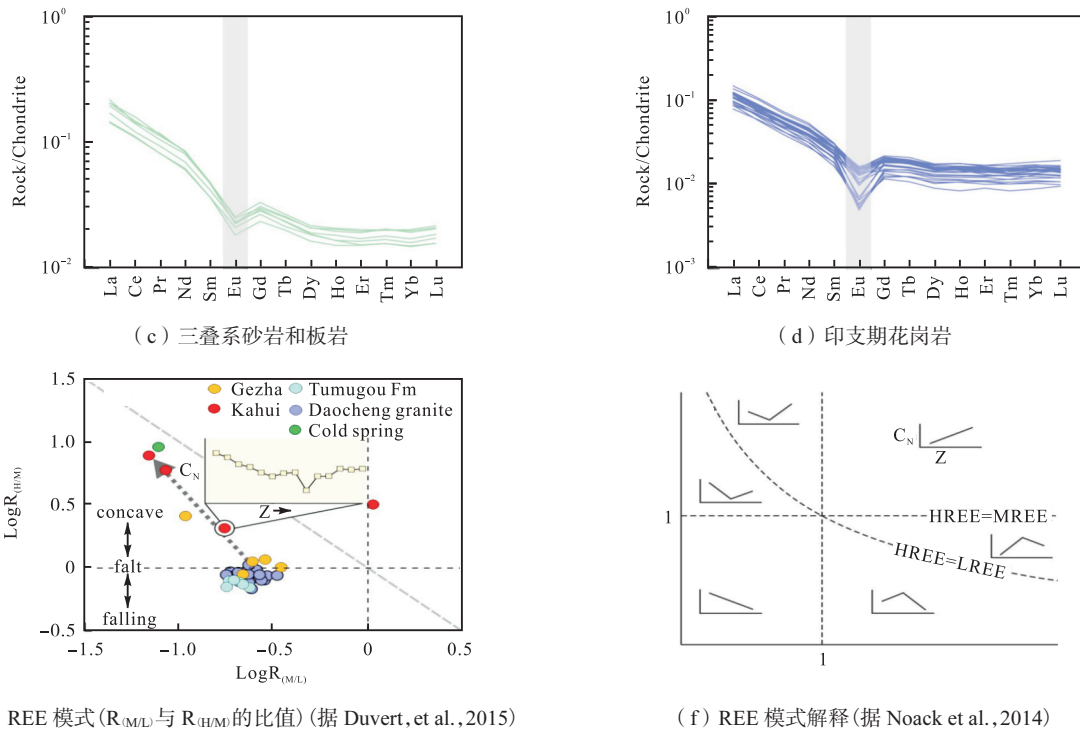


图 11 研究区样品稀土元素球粒陨石标准化配分图

(球粒陨石数据引自 Sun and McDonough, 1989; 稻城岩体稀土元素数据引 Deng et al., 2013; 图姆沟组砂岩和板岩数据引 Wei et al., 2022; 连永牢等, 2010)

MREEs 亏损程度更大。格扎大部分地热水的  $R_{(H/M)}$  在  $Y = 0$  ( $HREE = MREE$ ) 附近, 表明样品没有发生 HREEs 的亏损, 而卡辉大部分地热水和冷泉  $R_{(H/M)} > 0.31$ , 表明样品发生了 HREEs 富集。收集的研究区周边印支期花岗岩、三叠系砂岩、板岩样品在分析图(图 12e)中分布比较集中, 绝大部分位于  $Y = 0$  线以下,  $X = -0.5$  线左侧, 并且三叠系砂岩和板岩 ( $-0.75 < R_{(M/L)} < -0.63$ ,  $-0.16 < R_{(H/M)} < -0.10$ ) 基本在印支期花岗岩 ( $-0.75 < R_{(M/L)} < -0.48$ ,  $-0.17 < R_{(H/M)} < 0.02$ ) 的范围之内, 表明围岩的 MREEs 和 HREEs 均发生了亏损。此外, 在图 12e 中, 水样基本上落在围岩上方, 表明地热水和冷泉相比较围岩发生了 HREEs 的富集, 此外, 大多数卡辉地热水和冷泉相比较围岩还发生了 MREEs 亏损。

根据前人研究, 在中性至碱性水体中, 稀土元素的无机络合形态以碳酸根络合为主 (Wood, 1990)。在碳酸根络合为主的地下水中, 中稀土和重稀土相对较轻稀土元素优先稳定而在地下水富集, 而且由于中稀土和重稀土络合物较轻稀土元

素更稳定, 在迁移过程中, 不易被吸附, 更倾向留在水体中 (Wood, 1990; 刘海燕, 2018)。图 12A, B 为研究区水样稀土元素分异系数  $(Gd/La)_N$ 、 $(Yb/La)_N$  与  $HCO_3^-$  浓度之间的关系。 $(Gd/La)_N$  与  $HCO_3^-$  浓度之间有显著的正相关性, 反映中稀土受  $HCO_3^-$  络合反应影响;  $(Yb/La)_N$  与  $HCO_3^-$  浓度之间存在弱负相关性, 这一定程度上与  $HCO_3^-$  络合反应相矛盾, 表明重稀土可能受其他因素影响。

另外, 铁、锰矿物的吸附/络合反应也是稀土元素分异的重要控制因素, 水体中铁、锰发生氧化沉淀时, 会优先吸附轻稀土, 导致水体中中稀土和重稀土相对富集; 而当铁、锰矿物经过还原性溶解, 会释放出更多的中轻稀土, 导致水体中稀土相对富集 (Tang and Johansson, 2006)。从 Fe、Mn 与  $(Gd/La)_N$ 、 $(Yb/La)_N$  的关系图 (图 12c、d、e、f), Fe 与  $(Gd/La)_N$ 、 $(Yb/La)_N$  无相关性, Mn 与  $(Gd/La)_N$  有弱正相关性, 而 Mn 与  $(Yb/La)_N$  有微弱负相关性, 随 Mn 含量增大, 中稀土呈富集的趋势, 重稀土呈亏损的趋势, 这与前人研究一致, 表明研究区

水体中锰矿物的溶解释控制了稀土元素的分异。此外,研究区的围岩表现轻稀土富集(图 11b),如其他阳离子  $\text{Na}^+$  一样,围岩中的轻稀土元素也会与水体中重稀土元素发生阳离子交替吸附,以致轻稀土富集、重稀土亏损(殷晓曦等, 2017)。

### 3.5.2 Eu、Ce 特征及影响因素

稀土元素里对氧化还原敏感的 Ce、Eu 也常用

来反映稀土元素的分异特征。计算  $\text{Ce}/\text{Ce}^*$ 、 $\text{Eu}/\text{Eu}^*$  的公式有多种,本次我们使用以下公式(Guo et al., 2010):

$$\text{Ce}/\text{Ce}^* = \frac{\text{Ce}_N}{(\text{La}_N \times \text{Pr}_N)^{0.5}} \quad (9)$$

$$\text{Eu}/\text{Eu}^* = \frac{\text{Eu}_N}{(\text{Sm}_N \times \text{Gd}_N)^{0.5}} \quad (10)$$

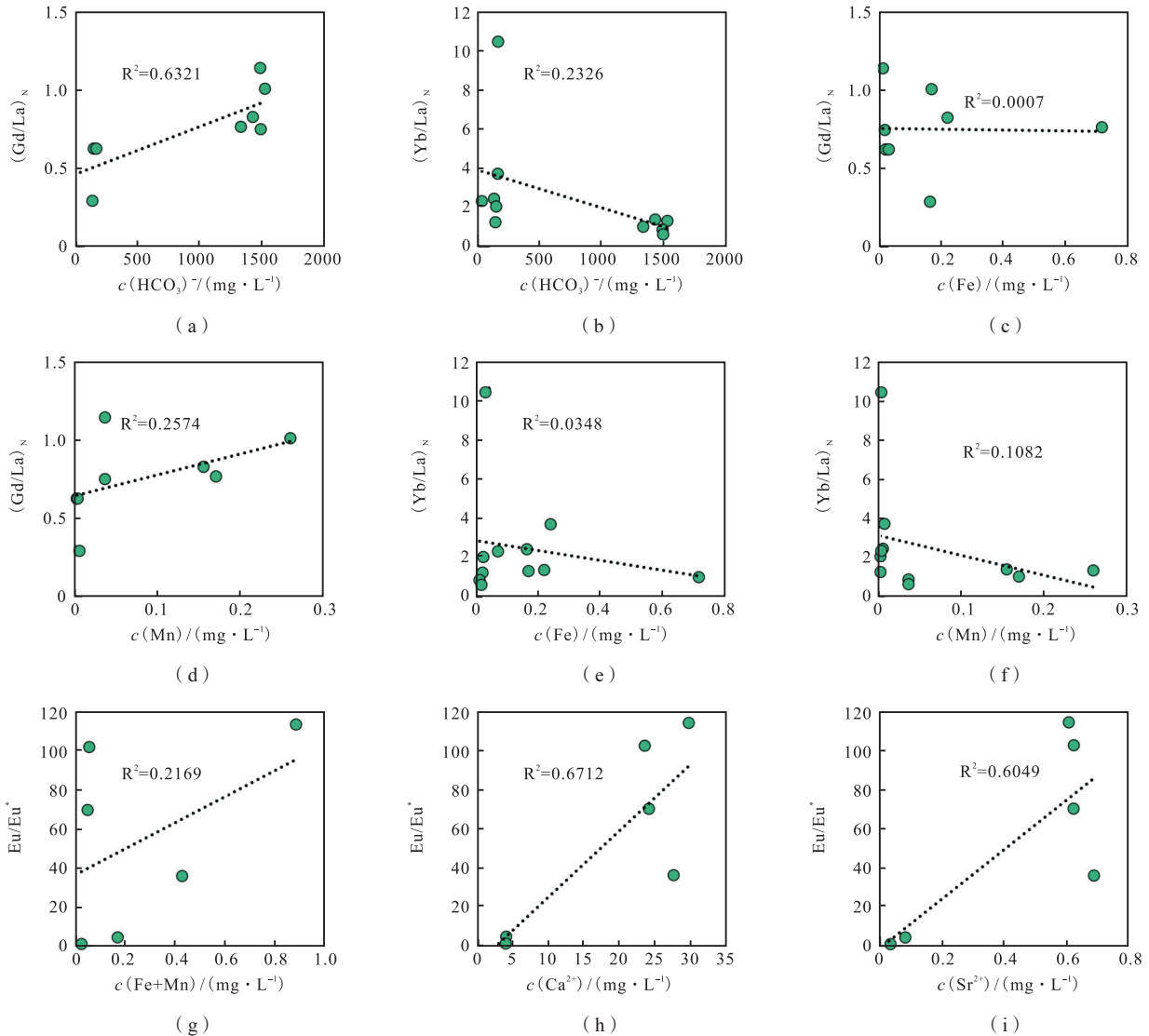


图 12 研究区水样分异性与影响因素相关性

当  $\text{Ce}/\text{Ce}^*$ 、 $\text{Eu}/\text{Eu}^*$  大于 1 时通常称为正异常,小于 1 时通常称为负异常。

研究区水中  $\text{Ce}/\text{Ce}^*$  变化范围为 1.064 ~ 2.349, 平均值为 1.349, 反映 Ce 为基本无异常。 $\text{Eu}/\text{Eu}^*$  变化范围为 0.684 ~ 79.487, 平均值为

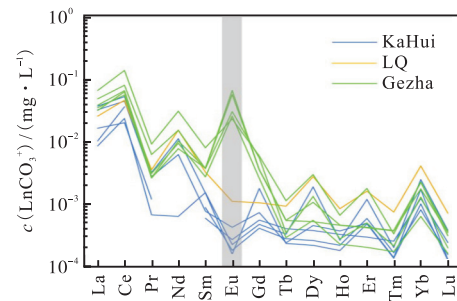
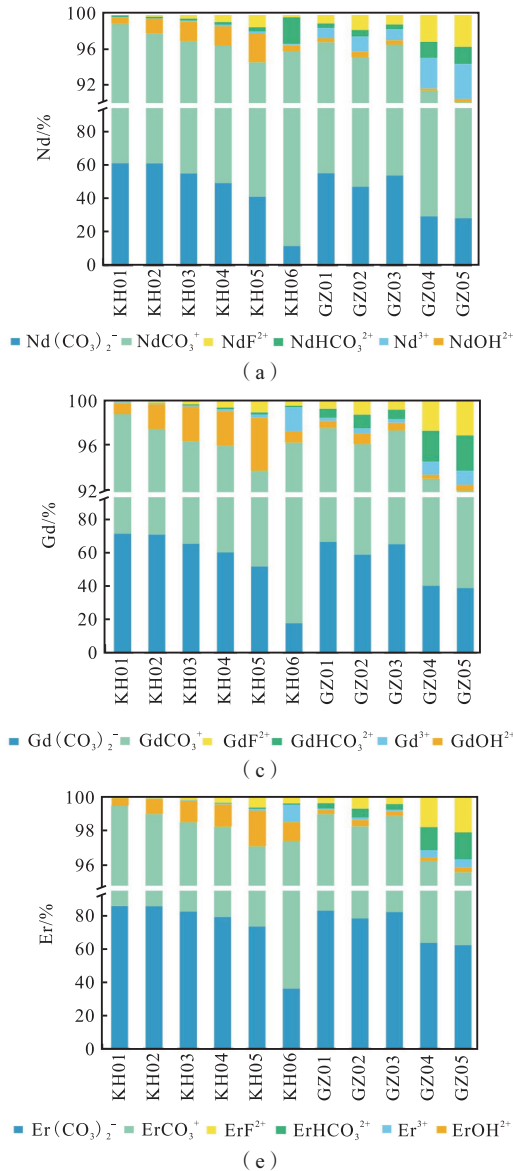
43.107, 表明 Eu 呈正异常。根据前人研究, Eu 正异常主要有两个原因,一是还原条件下  $\text{Eu}^{3+}$  被还原成  $\text{Eu}^{2+}$  (Guo et al., 2010), 二是围岩中的富 Eu 矿物溶解到水体 (Lee et al., 2003; Liu et al., 2016)。水体中低含量的  $\text{SO}_4^{2-}$  特征及  $\text{H}_2\text{S}$  气味, 表

明研究区地热水呈还原环境,并且  $\text{Eu}/\text{Eu}^*$  与  $\text{Fe}+\text{Mn}$  弱的正相关性(图 12g)也说明,还原环境对  $\text{Eu}$  的富集有利(谢先军等,2012),但两者没有表现出显著的正相关性也说明还原环境不是导致  $\text{Eu}$  正异常的主要原因。因此,研究区  $\text{Eu}$  正异常应该是富含  $\text{Eu}$  矿物风化溶解所致。在还原环境中,  $\text{Eu}^{2+}$  与  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  具有相似的地球化学性质,  $\text{Eu}^{2+}$  相对比其他稀土元素极易与  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  发生类质同象替换,这种替换常存在于长石类矿物溶解中(Banks et al., 1999; Lee et al., 2003)。研究区围岩的岩性也表明长石类矿物普遍存在。 $\text{Eu}/\text{Eu}^*$  与  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  的相关性显示(图 12h、i),  $\text{Eu}/\text{Eu}^*$  与

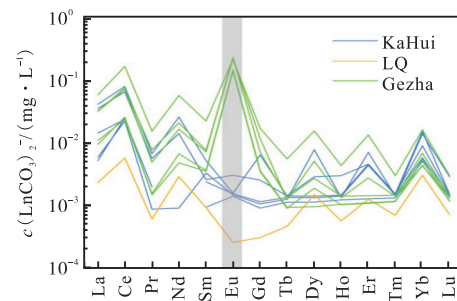
$\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  呈显著的正相关性,这表明围岩中长石类矿物的溶解可能是控制研究区水体中  $\text{Eu}$  正异常的重要原因。

### 3.6 稀土元素络合形式分布特征

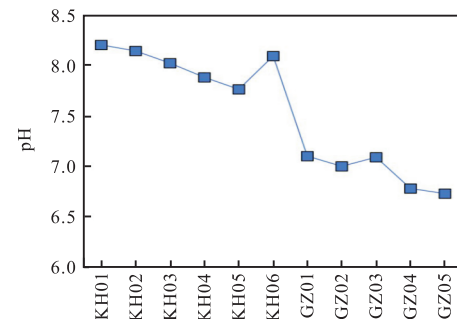
利用 Visual MINTEQ ver. 3.1 软件计算模拟分析地热水及冷泉中稀土元素组分的组成和形态,将实测温度、pH、主要阴阳离子和稀土元素的浓度输入到 MINTEQ 软件中,模拟计算温泉水中稀土元素无机络合形态。模拟结果显示所有水体中主要络合形式为  $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ 、 $\text{LnCO}_3^+$  ( $\text{Ln}$  表示稀土元素),与偏碱性水体基本一致(王慧群等, 2021)。



(b)



(d)



(f)

图 13 研究区水样 REE 形态(以 Nd、Gd、Er 为例)及 REE 与  $\text{HCO}_3^-$  络合作用的变化规律

以 Nd、Gd 为例(图 13a、13b), 地热水以  $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ 、 $\text{LnCO}_3^+$  络合形式为主, 卡辉地热水  $\text{Ln}(\text{OH})^{2+}$  含量较卡辉比较高, 格扎的  $\text{LnF}^{2+}$ 、 $\text{Ln}^{3+}$  比例卡辉高。而以 Er 为例(图 13c), 地热水以  $\text{Gd}(\text{CO}_3)_2^-$  为主, 分别为 63% ~ 87%, 其次为  $\text{GdCO}_3^+$ , 含量为 12% ~ 32%, 卡辉地热水  $\text{Gd}(\text{OH})^{2+}$  含量较卡辉比较高, 格扎的  $\text{ErHCO}_3^+$ 、 $\text{GdF}^{2+}$  比例卡辉高。

从 Nd-Gd-Er,  $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$  占比逐渐增大, 而其他络合形态占比逐渐减小, 这与稀土元素的络合反应常数有关,  $\text{LnCO}_3^+$  络合反应稳定常数( $\lg K$ )随稀土元素序数增加而增大(刘海燕, 2018), 尤其是  $(\text{CO}_3)_2^-$ , 其  $\lg K$  大于其他络合形式, 这就导致随稀土元素序数的增加,  $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$  络合反应就越强, 占比也就越大。冷泉中稀土元素以  $\text{LnCO}_3^+$  为主, 从 Nd-Gd-Er,  $\text{LnCO}_3^+$  比例逐渐减小,  $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ 、 $\text{Ln}(\text{OH})^{2+}$  比例逐渐增大。

随着 REE 原子序数的上升,  $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ 、 $\text{LnCO}_3^+$  在地热水和冷泉中含量降低(图 13d、e), 表明 LREE 与  $\text{HCO}_3^-$  的络合能力强于 MREE、HREE, 因而 LREE 在高含量的  $\text{HCO}_3^-$  地热水中迁移能力更强, 从而导致地热水中 REE 富集。格扎地热水中  $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ 、 $\text{LnCO}_3^+$  含量高于卡辉地热水, 这反映出 pH 值是控制 REE<sup>3+</sup> 络合形态分布的重要因素。pH 值的增大会使含水介质中矿物表面负电荷含量会上升(Yan et al., 2013), 带负电荷的矿物表面会吸附正电的  $\text{LnCO}_3^+$  离子使其在地热水中含量降低。

#### 4 结 论

基于水化学、氢氧同位素和稀土元素分析, 为全面了解理塘地区卡辉和格扎地热水系统提供基础, 可总结如下:

1、水样的 Schoeller 图和 piper 图解表明地热水的离子基本处于平衡状态, 阴离子以  $\text{HCO}_3^-$  为主, 阳离子以  $\text{Na}^+$  为主, 而河水中阳离子以  $\text{Ca}^{2+}$  为主; 地热水为 Na- $\text{HCO}_3$  型, 冷泉为混合 Ca-Na- $\text{HCO}_3$ , 河水为 Ca- $\text{HCO}_3$  型。

2、主要离子的相关性表明, 蒸发盐矿物溶解

和硅酸盐风化是理塘地区地热水及冷泉水化学作用的主要类型, 而河水为碳酸盐溶解和硅酸盐风化共同作用。另外, 格扎地热水和河水的水化学作用可能受到人类活动影响, 未来还需更多结合其他地球化学分析来进一步研究。

3、格扎地热水、冷泉及河水为未成熟水, 而大多数卡辉地热水处于部分平衡状态。 $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$  同位素揭示了该地区地热水、冷泉和河水的大气成因。地热水是由远距离大气降水下渗经地下裂隙和管道运移补给, 而冷泉和河水为近距离周边大气降水补给, 并且格扎地热水发生了明显氧漂移, 可能水岩作用所致。

4、稀土元素特征表明, 稀土元素在深部地热水更容易富集, 并且不同地热水稀土元素含量的差异可能和不同热储岩性和水文地球化学作用有关。格扎地热水以 LREE、MREE 为主, 而卡辉地热水 MREE 占比较低。地热水中稀土元素含量和储层岩性有关, 明显受 pH、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Na}^+$ 、Mn 影响。

5、稀土元素球粒陨石标准化配分模式显示所有地热水、冷泉和围岩呈右倾, 表现为轻稀土富集。除继承围岩配分特征外, 地热水具有铈正异常, 地热水和冷泉发生了 HREEs 的富集, 并且卡辉地热水和冷泉发生了 MREEs 亏损。稀土元素配分分异系数、Eu 与阴阳离子的相关性, 表明稀土元素会受  $\text{HCO}_3^-$  络合反应、锰矿物溶解及阳离子交替吸附影响。而铈的正异常可能是与围岩中长石类矿物溶解所致。

6、经计算模拟分析发现, 研究区地热水和冷泉的稀土元素主要络合形式为  $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ 、 $\text{LnCO}_3^+$ 。随着原子序数增长, 稀土元素络合形态的变化与络合反应稳定常数有关。另外, pH 也是 REE<sup>3+</sup> 络合形态分布的重要因素。

转自: Wei S, Liu F, Zhang W, et al. Typical geothermal waters in the Ganzi-Litang fault, western Sichuan, China: hydrochemical processes and the geochemical characteristics of rare-earth elements[J]. Environmental Earth Sciences, 2022, 81: 538.