

地热 CO₂-水-碳酸盐岩系统的地球化学特征 及其 CO₂ 来源*

——以四川黄龙沟、康定和云南中甸下给为例

刘再华 袁道先 何师意 张美良

(国土资源部岩溶地质研究所, 桂林 541004)

张加桂

(国土资源部环境地质研究所, 北京 100081)

摘要 以四川黄龙沟、康定和云南中甸下给为例分析了地热 CO₂-水-碳酸盐岩系统的水文地球化学、碳稳定同位素特征及 CO₂ 来源, 发现该类系统的水文地球化学和碳稳定同位素特征与受生物圈强烈影响的表层 CO₂-水-碳酸盐岩系统明显不同, 前者具有较高的 CO₂ 分压, 并富集重碳稳定同位素. 此外, 该类系统与出露在火成岩地层中的地热系统也不同, 后者水中缺少 Ca²⁺, 因而地表很少钙华沉积, 且相对富集轻碳稳定同位素. 进一步分析发现, 该类系统 CO₂ 来源于碳酸盐岩地层变质 CO₂ 与幔源 CO₂ 的混合.

关键词 地热 CO₂-水-碳酸盐岩系统 水文地球化学 碳稳定同位素 CO₂ 来源

在执行国际地质对比计划项目 IGCP 379 “岩溶作用与碳循环”、国家自然科学基金重点项目“我国典型岩溶动力系统与环境的相互作用与演变”及国土资源部重大科技项目“我国典型岩溶环境系统的运动规律及其对全球变化的影响”的过程中, 我们既研究了表层岩溶动力系统碳酸盐岩溶解对大气 CO₂ 汇(沉降)的贡献^[1, 2], 也探讨了碳酸盐沉积时 CO₂ 释放对大气 CO₂ 源的影响^[1]. 后者包括表层岩溶动力系统碳酸盐沉积时 CO₂ 的释放和本文将要讨论的地热 CO₂-水-碳酸盐岩系统碳酸盐沉积(钙华)时 CO₂ 的释放. 研究发现, 地热 CO₂-水-碳酸盐岩系统有与表层岩溶动力系统和出露在火成岩地层中的地热系统不同的水文地球化学和碳稳定同位素特征, 反映出其特有的 CO₂ 来源.

1 研究区概况

研究点位置如图 1 所示.

1.1 四川黄龙沟

黄龙沟位于川西高原西北部, 海拔约 3 400m. 由于其美丽的自然风景, 包括大量的钙华景观, 被联合国教科文组织列为国际自然遗产保护地.

1999-05-05 收稿

* 国际地质对比计划 IGCP379、国家自然科学基金(批准号: 49632100, 49703047)和国土资源部(批准号: 9501104, 9806)资助项目

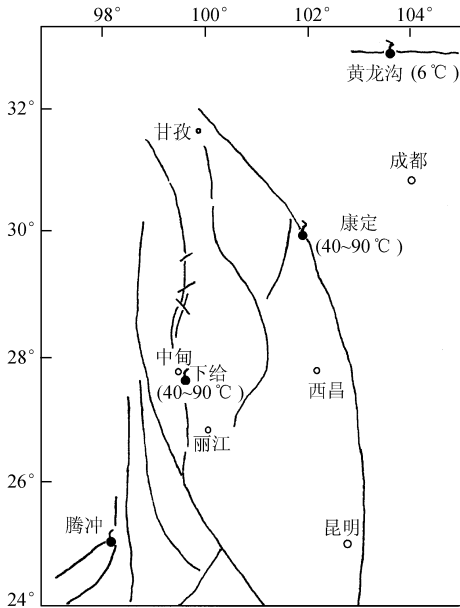


图 1 黄龙沟、康定和中甸下给地热系统位置及与深大活动断裂关系示意图

黄龙沟气候属于高寒山区型，年均降水量 759 mm，年均气温 1.1°C。该沟长约 3.5 km，宽 250 m，巨厚的钙华沉积形成于沟内。钙华南起流量达 50 L/s 的断层泉组(转花池泉)，北至横切该沟的涪江。

地质上，黄龙沟仍处于新构造运动活动区，周围出露地层由老至新为志留系硅质板岩夹砂岩、泥盆系板岩夹灰岩、石炭-二叠系灰岩、三叠系凝灰质砂岩、板岩和干枚岩、第四系冰碛砂及碎块石。钙华属第四纪产物。黄龙沟及源头地质剖面如图 2 所示。

1.2 四川康定

康定位于我国著名的鲜水河活动断裂带上，地处青藏高原的北东边缘。据重力和航磁解析，鲜水河断裂是一条切穿地壳的岩石圈断裂，它控制了康定一带折多山大型花岗岩体的发育。康定泉群共有 5 个主要泉点，均向大气释放大

量 CO₂，其中灌顶泉、龙头沟和折多塘泉三者出露具有相似性，即均发育在花岗岩体中，而二道桥泉和游泳池泉则分别出露于古生代灰岩与中生代砂岩夹板岩和干枚岩交界处及古生代灰岩地层中(图 3)。

1.3 云南中甸下给

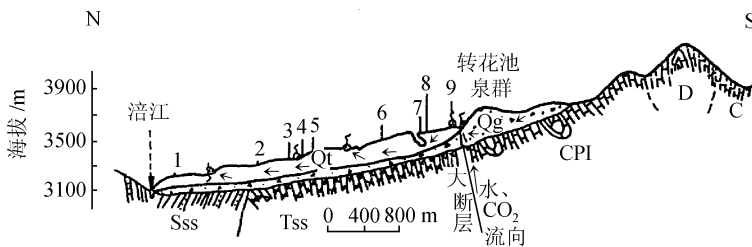


图 2 黄龙沟转花池泉出露地质剖面图

Qt/Qg 为第四系钙华/冰碛砂及砾石，Tss 为三叠系凝灰质砂岩、板岩和干枚岩，CPI 为石炭-二叠系灰岩，D 为泥盆系板岩夹灰岩，Sss 为志留系硅质板岩夹砂岩

中甸下给地热系统位于中甸县东南，距县城约 18 km，海拔 3 400 m。泉群出露处地层主要为三叠系中上统的砂岩、泥岩和灰岩(图 4)。泉群以北约 4 km 一带，在上三叠统王吃卡组一、二段中夹 500 m 余厚的印支期安山岩和火山碎屑岩；在泉群以东约 4 km 有印支晚期石英闪长斑岩和石英闪长岩。从区域构造看，下给泉群位于川滇菱形断块内，其周边由深大活动断裂围限(图 1)。泉口可见大量气体(主要是 CO₂ 气体)释放，而且泉群出露地伴随有大量钙华沉积，长约 400 m，宽约 300 m，厚达 50 m。

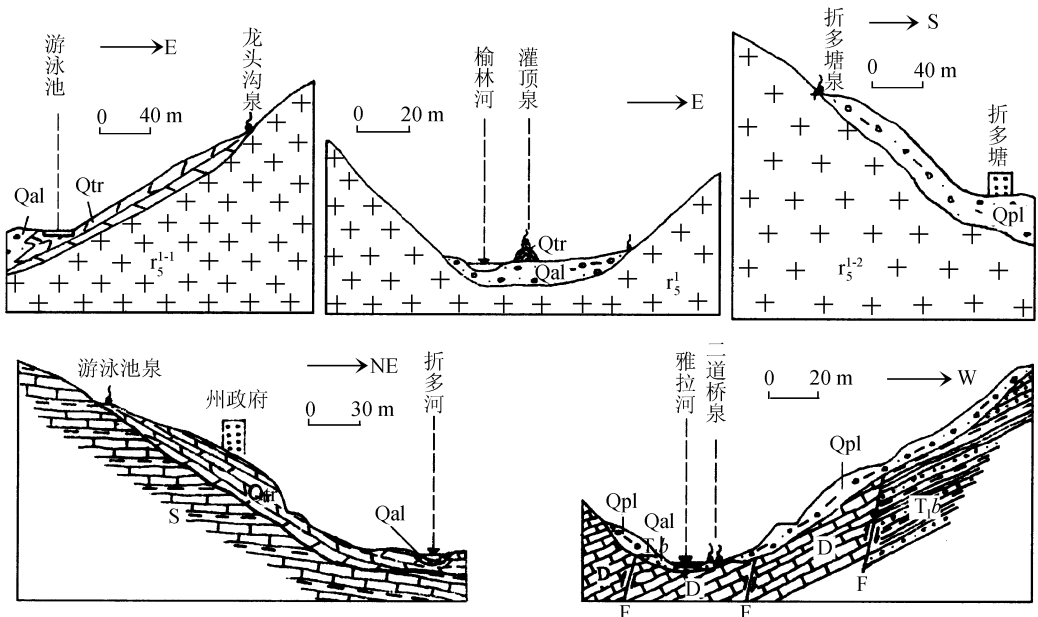


图 3 康定泉群出露地质剖面图

Qtr 为第四系钙华, Qal 为第四系冲积物, Qpl 为第四系洪积物, T_{1b} 为三叠系波茨坦组砂岩夹砂质板岩及千枚岩, D 为泥盆系灰岩, S 为志留系灰岩夹板岩, r 为花岗岩, F 为断裂

2 分析方法

(1) 考虑到系统的三相不稳定性, 水温、pH 值、HCO₃⁻ 等水化学指标分别用美国产精密 Cole Parmer pH 计(带温度探头)和德国产 Aquamerk 碱度计现场测定, 其他水化学指标, 取水样送实验室测定。

(2) 水的 CO₂ 分压(P_{CO₂})和方解石饱和指数(SIc)通过输入有关水化学指标由 Solmin-eq.88 软件^[3]计算获得。

(3) 泉口 CO₂ 气体用排水取气法收集、水中溶解总碳用 KOH 和 BaCl₂ 现场沉淀, 并采集泉口钙华样品。所有样品送同位素实验室分析碳稳定同位素组成。

3 结果和讨论

3.1 地热 CO₂-水-碳酸盐岩系统的水文地球化学特征

对于黄龙沟系统, 尽管水温只有 6.3°C, 但考虑到这里年均气温仅 1.1°C 及源头雪山的影响和深大活动断裂的存在, 所以仍可将其归入地热系统。其水文地球化学特征表现为低 pH 值, 低 K⁺, 低 Na⁺, 低 Cl⁻, 高 Ca²⁺, 高 HCO₃⁻ 和高 CO₂ 分压(P_{CO₂}), 水化学类型为 HCO₃-Ca 型(表

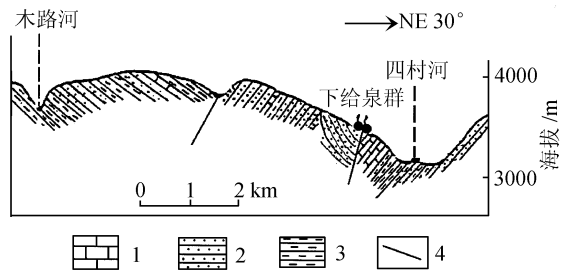


图 4 中甸下给泉群出露地质剖面图

1 示灰岩, 2 示砂岩, 3 示泥岩, 4 示断裂

1). 这些特征与出露在火成岩体中的典型地幔型地热系统(如云南腾冲,(表 2)的不同在于后者

表 1 四川黄龙沟、康定和云南中甸下给地热系统的水文地球化学特征^{a)}

取样地点	水温 /°C	pH 值	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	SIc	P _{CO₂} × 10 ⁴ /Pa	水化学类型
黄龙沟 ^[4, 5]												
转花池泉	6.3	6.41	0.1	2.69	202.0	21.71	3.5	17.39	774.7	-0.20	2.6	HCO ₃ -Ca
8 号观测点	7.8	7.86	0.1	2.48	174.8	19.89	3.0	15.95	658.8	+1.16	0.079	HCO ₃ -Ca
康定												
灌顶泉	88	7.20	39.8	210.1	198.4	10.3	174	57.6	976.3	+1.57	1.6	HCO ₃ , Cl- Ca, Na
龙头沟泉	73	7.06	56.6	606.7	68.7	34.3	205	174.9	1521.6	+0.93	2.6	HCO ₃ -Na
折多塘泉	60	7.20	66.6	615.9	26.7	5.5	325	25.5	1288.9	+0.51	1.3	HCO ₃ , Cl-Na
游泳池泉	29	6.40	17.7	120.3	502.9	22.3	39	26.2	1613.3	+0.66	5.8	HCO ₃ -Ca
二道桥泉	42	6.32	18.0	122.4	389.2	37.0	198	153.9	1387.6	+0.56	7.2	HCO ₃ -Ca
中甸下给												
3 号泉	58	6.48	21.5	241.5	102.9	6.4	31	25.1	931.2	+0.31	4.8	HCO ₃ -Na, Ca
6 号泉	47	6.19	17.7	196.9	76.1	5.9	26	41.9	666.7	-0.35	5.6	HCO ₃ -Na, Ca

a) 表中各离子值含量单位为 mg/L

K⁺, Na⁺和 Cl⁻含量高, 而 Ca²⁺含量低, 水化学类型表现为 HCO₃, Cl-Na 型或 Cl-Na 型^[6]. 造成这些差异的原因, 可以从两类系统出露的岩性不同得到解释. 由图 2 可知, 黄龙沟系统出露的岩石主要为石炭-二叠系灰岩, 而腾冲地热系统出露于花岗岩体中^[6]. 黄龙沟系统与典型表层岩溶系统(如桂林岩溶试验场, 表 2)的不同在于后者 CO₂分压较低. 因而, 尽管两者都出露于石灰岩地层中, 但表层岩溶系统的溶蚀能力较小, 所以系统的 HCO₃⁻和 Ca²⁺含量也较低, 而 pH 值较高. 此外, 转花池泉水出流后, 由于大量 CO₂释放, 水的 CO₂分压显著降低、pH 值迅速升高, 水由方解石不饱和变为过饱和(SIc 由负值变为正值, 表 1), 从而发生钙华沉积, 使水中 HCO₃⁻和 Ca²⁺含量降低(表 1 中 8 号观测点).

表 2 腾冲地热系统和桂林表层 CO₂-水-碳酸盐岩系统的水化学特征^{a)}

取样地点	水温 /°C	pH 值	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	SIc	P _{CO₂} × 10 ⁴ /Pa	水化学类型
腾冲 ^[6]												
大滚锅泉	87.7	7.07	120	840	0.1	0.02	698	31	1232	-1.80	2.9	HCO ₃ , Cl- Na
桂林												
S25 号泉	19.4	7.02	0	0.27	84.1 7	0.24	3.55	15.37	237.98	-0.21	0.2	HCO ₃ -Ca

a) 表中各离子含量单位为 mg/L

对于康定地热系统, 其水文地球化学特征可以明显地分为两类: 一类富集 Ca²⁺, pH 值较低, 水化学类型为 HCO₃-Ca 型, 如二道桥泉和游泳池泉系统; 另一类则明显富集 Na⁺, 水化学类型为 HCO₃-Na 或 HCO₃, Cl-Na 型, 如龙头沟泉和折多塘泉系统(表 1). 联系前述各泉出露的地质条件分析, 第一类系统的水化学特征无疑与古生代灰岩的影响有关, 它类似于黄龙地热系统; 而第二类系统的水化学特征则主要取决于花岗岩体的影响, 它类似于腾冲地热系统.

对于中甸下给地热系统, 水文地球化学特征表现为 HCO₃⁻, Na⁺和 Ca²⁺含量均较高, 水化学类型为 HCO₃-Na, Ca 型, 反映出火成岩与灰岩共同影响的特点, 这与泉群出露在夹有印支

期安山岩和火山碎屑岩的砂岩、泥岩和灰岩地层中不无关系。

3.2 地热 CO₂-水-碳酸盐岩系统的碳稳定同位素特征

由上述分析可知, 黄龙沟、康定和中甸下给 3 个地热系统的水化学特征均存在碳酸盐岩地层的影响。碳酸盐岩地层同样影响着这些系统的碳稳定同位素特征(表 3)。具体表现为: 与典型非碳酸盐岩地热系统(如腾冲地热系统)和表层岩溶系统(桂林岩溶试验场)相比(表 4), 前者无论气相、液相还是固相碳组分均富集重碳稳定同位素。值得指出的是, 按照 Deines^[7]的经验公式计算, 只有黄龙转花池泉的气液两相(CO₂-HCO₃⁻)碳基本上达到了同位素交换平衡, 计算获得的平衡温度为 7°C, 与实测水温(6.3°C)近似。而灌顶泉、龙头沟泉、下给 3 号泉和 6 号泉的气液两相(CO₂-HCO₃⁻)碳均未达到同位素交换平衡, 计算获得的平衡温度分别为 119, 122, 129 和 148°C, 与实测水温(分别为 88, 73, 58 和 47°C)相距甚远。后者可能与泉水远离方解石化学平衡(SIc 远大于 0 或远小于 0)有关(表 1)。

表 3 黄龙沟、康定和中甸下给地热系统的碳稳定同位素特征(‰, PDB)^{a)}

取样地点	$d^{13}C_{CO_2}$	$d^{13}C_{\text{溶解碳}}$	$d^{13}C_{\text{钙华}}$
四川黄龙沟 ^[4, 5]			
转花池泉	-6.8	+2.7	+
8 号观测点	-	+2.7	+4.1
四川康定			
灌顶泉	-4.2	-1.6	+0.9
龙头沟泉	-4.6	-2.1	+2.0
折多塘泉	-	-4.9	-
游泳池泉	-	-	+6.9
二道桥泉	-2.8	-0.3	-
云南中甸下给			
3 号泉	-1.4	+0.9	+4.8
6 号泉	-1.4	+0.3	+

a) + 为泉口无钙华沉积; - 为未取样

表 4 腾冲地热系统和桂林表层岩溶系统的碳稳定同位素特征(‰, PDB)

取样地点	$d^{13}C_{CO_2}$	$d^{13}C_{\text{溶解碳}}$	$d^{13}C_{\text{钙华}}$
腾冲地热系统	-9.78	-5.58	-0.4
桂林表层岩溶系统	-20.7	-12.6	-8.4

3.3 地热 CO₂-水-碳酸盐岩系统的 CO₂ 来源分析

目前, 对不同地热系统的 CO₂ 来源已经有了较多的研究^[5, 6, 8~11], 主要是用碳稳定同位素方法。已有研究表明^[10, 11], 土壤生物成因的 CO₂ 的 $d^{13}C = -25‰$ (变化范围 -16‰~-28‰), 大气 CO₂ 的 $d^{13}C = -7‰$, 地幔成因 CO₂ 的 $d^{13}C = -4‰~-11‰$, 石灰岩变质成因 CO₂ 的 $d^{13}C = \pm 3‰$ 。根据表 1 和 3 中黄龙沟、康定和中甸下给 3 系统的 CO₂ 分压及其碳稳定同位素特征分析, 并联系系统出露的地质构造条件可知, 系统的 CO₂ 主要为地幔成因 CO₂ 与石灰岩变质成因 CO₂ 的混合物。

业已测得 3 地区灰岩的 $d^{13}C$ 平均为 3.0‰, 假定其高温分解完全, 则形成的 CO₂ 的 $d^{13}C$ 应为 3.0‰左右^[11]。此外, 云南腾冲火山地区没有灰岩的影响。因此, 其产出的 CO₂ 可认为是深部纯岩浆起源的^[5]。由表 4 知, 此种 CO₂ 的 $d^{13}C_{\text{岩浆}} = -9.78‰$ 。又设各地区释放 CO₂ 中灰岩分解起源的 CO₂ 占 $x\%$, 则岩浆起源的 CO₂ 占 $(100-x)\%$, 由同位素质量守恒可得:

$$x \cdot d^{13}C_{\text{灰岩}} + (100-x)d^{13}C_{\text{岩浆}} = 100 \cdot d^{13}C_{CO_2}$$

据此, 由黄龙沟、康定和中甸下给 3 系统 CO_2 气体的碳同位素值($d^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$), 表 3)可对各泉 CO_2 气体的来源作出定量评价(表 5).

表 5 黄龙沟、康定和中甸下给 3 系统 CO_2 来源评价表

泉名	黄龙沟	康定	下给			
	转花池泉	灌顶泉	龙头沟泉	二道桥泉	3 号泉	6 号泉
变质 $\text{CO}_2/\%$	23	44	41	55	66	66
幔源 $\text{CO}_2/\%$	77	56	59	45	34	34

由表 5 可知, 云南中甸下给地热系统和康定第一类地热系统的 CO_2 主要来源于地层中石灰岩变质产生的 CO_2 , 而黄龙沟系统和康定第二类地热系统的 CO_2 主要来源于地幔成因的 CO_2 .

4 结论

综合上面的分析可以得出以下结论:

- (1) 地热 CO_2 -水-碳酸盐岩系统的水文地球化学特征表现为高 CO_2 分压、富含 HCO_3^- 和 Ca^{2+} , 水化学类型以 $\text{HCO}_3(\text{Cl})-\text{Ca}(\text{Na})$ 为主. 地表钙华沉积丰富.
- (2) 地热 CO_2 -水-碳酸盐岩系统的碳稳定同位素特征表现为富集 ^{13}C .
- (3) 地热 CO_2 -水-碳酸盐岩系统的 CO_2 来源于石灰岩变质 CO_2 与幔源 CO_2 的混合.

参 考 文 献

- 1 Liu Z, Yuan D, He Sh, et al. Contribution of carbonate rock weathering to the atmospheric CO_2 sink. In: Proceedings of 28th Congress of IAH, Las Vegas, American Institute of Hydrology, USA, 1998. 187~193
- 2 Liu Z, He D. Special speleothems in cement-grouting tunnels and their implications of the atmospheric CO_2 sink. *Environmental Geology*, 1998, 35(4): 258~262
- 3 Kharaka Y K, Gunter W D, Affarwall P K, et al. Solmineq 88: A computer Program Code for Geochemical Modeling of Water-Rock Interactions. In: U S Geological Survey Water Investigations Report 88-05. 1988
- 4 Liu Z, Svensson U, Dreybrodt W, et al. Hydrodynamic control of inorganic calcite precipitation in Huanglong Ravine, China: Field measurements and theoretical prediction of deposition rates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(15): 3 087~3 097
- 5 刘再华, 袁道先, 何师意. 不同岩溶动力系统的碳稳定同位素和地球化学特征及其意义——以我国几个典型岩溶地区为例. *地质学报*, 1997, 71(3):281~288
- 6 Wang J, et al. *Geothermics in China*. Beijing: Seismological Press, 1996. 218~232
- 7 Deines P, Langmuir D, Harmon R S. Stable carbon isotope ratios and the existence of a gas phase in the evolution of carbonate waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1974, 38: 1 147~1 164
- 8 上官志冠, 刘桂芬, 高松升. 川滇块体边界断裂的 CO_2 释放及其来源. *中国地震*, 1993, 9(2): 146~153
- 9 上官志冠, 郑雅琴, 董继川. 长白山天池火山地热区逸出气体的物质来源. *中国科学*, 1997, 27(4): 318~324
- 10 Craig H. The geochemistry of the stable carbon isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1953, 3: 53~92
- 11 Faure G. *Principles of Isotope Geology*. New York: John Wiley & Sons Inc, 1977. 379~402