

doi:10.3799/dqkx.2017.011

高温地热系统中粘土矿物形成对 Na-K 和 K-Mg 地球化学温标准确性的影响

李洁祥^{1,2}, 郭清海^{1,2*}, 余正艳^{1,2}

1. 中国地质大学生物地质与环境地质国家重点实验室, 湖北武汉 430074

2. 中国地质大学环境学院, 湖北武汉 430074

摘要: 传统地球化学温标在估算高温地热系统内浅层热储温度(一般为 100~200 °C)时存在局限性, 其中应用广泛的 Na-K 温标和 K-Mg 温标出现误差的原因仍不清楚。在收集了全球代表性热田内采自地热井的 201 个流体样品的水文地球化学数据后, 利用软件 WATCH 将井口流体地球化学数据还原为热储条件下的对应值; 在此基础上, 对 Na-K 温标和 K-Mg 温标进行了评价, 发现钾长石和常见富钾双八面体粘土矿物均可能对浅层热储内地热流体中的钾含量产生影响, 富镁双八面体粘土矿物也可达到与地热流体的平衡, 而地热流体中钠含量则受水-岩相互作用的影响很小。因此, 浅层地热流体的 Na-K 比值与热储温度不具有对应关系, 而 K-Mg 温标在计算浅层热储温度时虽然具有一定指示意义, 但仍无法得到足够准确的结果。

关键词: 高温地热系统; 浅层热储; Na-K 温标; K-Mg 温标; 双八面体粘土矿物; 水文地质。

中图分类号: P641.3

文章编号: 1000-2383(2017)01-0142-13

收稿日期: 2016-06-16

Impact of Clay Mineral Formation in High-Temperature Geothermal System on Accuracy of Na-K and K-Mg Geothermometers

Li Jiexiang^{1,2}, Guo Qinghai^{1,2*}, Yu Zhengyan^{1,2}

1. State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

Abstract: Traditional geochemical geothermometers have limitations when used to estimate the temperature of shallow reservoirs(100–200 °C) in high-temperature geothermal systems, and it remains unclear about the cause of the error due to the widely used geothermometers of Na-K and K-Mg. In this study, the hydrogeochemical data of 201 water samples from geothermal wells in the typical hydrothermal areas across the world were collected, based on which the corresponding geochemical compositions of reservoir fluids are calculated using the code WATCH. An evaluation of Na-K and K-Mg geothermometers was further made. The results show that K-feldspar and common dioctahedral potassium-rich clay minerals are likely to control the content of potassium in geothermal fluid from shallow reservoirs and dioctahedral magnesium-rich clay minerals can be equilibrated with geothermal fluid as well, whereas the content of sodium in geothermal fluid is little affected by water-rock interactions. Hence, the Na-K ratio of shallow geothermal fluid doesn't match well with reservoir temperature. K-Mg geothermometer is capable of indicating shallow reservoir temperature to some degree, but still not accurate enough.

Key words: high-temperature geothermal system; shallow reservoir; Na-K geothermometer; K-Mg geothermometer; dioctahedral clay mineral; hydrogeology.

基金项目: 国家自然科学基金项目(No. 41572335); 国家电力投资集团公司科技项目(No. 2015-138-HHS-KJ-X); 中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质国家重点实验室自主研究课题(No. GBL11505)。

作者简介: 李洁祥(1989-), 男, 博士在读, 主要从事高温地热流体水文地球化学的研究。ORCID:0000-0002-6515-6466。

E-mail: 1127044826@qq.com

* **通讯作者:** 郭清海, ORCID:0000-0001-6602-9664. E-mail: qhguo2006@gmail.com

引用格式: 李洁祥, 郭清海, 余正艳, 2017. 高温地热系统中粘土矿物形成对 Na-K 和 K-Mg 地球化学温标准确性的影响. 地球科学, 42(1): 142–154.

地热系统通常由赋存地热流体的多级热储层组成,热储温度的计算则常借助于水文地球化学方法,人们称之为地热温标,地热温标均建立于水-气-岩相互平衡的基础之上.对高温地热系统而言,使用 Na-K 和 K-Mg 温标计算深部热储温度时准确性非常好,因而这 2 种温标在世界范围内得到了广泛应用.然而,Na-K 和 K-Mg 温标也存在局限性.高温地热系统内母地热流体经历的后期冷却过程可能使研究者在利用 Na-K 和 K-Mg 温标计算浅层热储温度时出现很大的偏差.

20 世纪 50~80 年代,大批学者提出了各自的 Na-K 温标表达式(White, 1957; Ellis and Mahon, 1967; Fournier, 1979; Giggenbach, 1988),这些 Na-K 温标可以较准确地计算出 180~350 °C 的热储温度(Ellis, 1979),但在实际热储温度低于 180 °C、特别是低于 120 °C 时便不再适用(Nicholson, 1993).1983 年, Giggenbach 首次提出了 K-Mg 温标,之后又于 1988 年从机理上对 K-Mg 温标进行了详细讨论,给予 K-Mg 温标以理论支撑. K-Mg 温标在用于非高温热储的温度计算时可能有效(Nicholson, 1993),但其计算精度还有待准确评价.事实上, Giggenbach *et al.* (1983) 的 K-Mg 温标在低温条件下与实际热储温度常出现较大的偏差(Fournier, 1990).另外, Na-K 和 K-Mg 温标的研究者长期以来更多着眼于对热储温度数据和温标计算结果的统计分析;近年来,钠、钾、镁矿物的化学热力学数据不断更新,却未见关于 Na-K 和 K-Mg 温标的准确性的定量评价成果.换言之, Na-K 温标与 K-Mg 温标在计算低温热储温度时的准确性与可靠性仍是未知的.

众多学者指出粘土矿物很可能对地热流体的 Na、K 含量产生影响. Arnórsson(1978)在对冰岛部分热田的研究中推断地热流体中的主要阳离子受蒙脱石、绿泥石等粘土矿物的层间交换反应的影响; Giggenbach(1988)指出在非强酸性条件下,地热流体 Na-K 比值的升高一般是因为其中的 K 参与了富 K 粘土矿物的形成.其后, Fournier(1989)则认为在低温环境中地热流体的 Na-K 比值可能由其酸度以及钾长石和富钠粘土矿物(如钠蒙脱石)控制; Nicholson(1993)也指出 Na-K 温标的计算结果出现偏差的原因与粘土矿物的形成有关.以上学者对 Na-K 温标适用性的探讨具有重要学术意义,但仍有必要在粘土矿物对地热流体化学组成及 Na-K 和 K-Mg 温标的影响方面开展定量研究.

1 数据和方法

本文选取了已公开发表的 201 个地热流体样品的水文地球化学数据,这批数据具有很好的代表性和可信度.这些地热流体样品采自 11 个国家的地热田,包括冰岛(36 个, Arnórsson *et al.*, 1983)、印度(8 个, Giggenbach *et al.*, 1983)、意大利(4 个, Duchi *et al.*, 1992; Gianelli and Grassi, 2001; Valentino *et al.*, 1999)、日本(17 个, Chiba, 1991)、肯尼亚(15 个, Karingithi, 2000)、墨西哥(17 个, González-Partida *et al.*, 2005)、新西兰(16 个, Giggenbach, 1995)、菲律宾(30 个, Rae *et al.*, 2011)、中国(13 个, 日本国际协力机构和 中国西藏自治区电力工业局, 2006)、土耳其(9 个, Mutlu, 1998; Tarcan *et al.*, 2000, 2005)和美国(16 个, McMurtry *et al.*, 1977; Nathenson *et al.*, 1980).

为得到地热流体在热储温度下各种化学组分的活度,笔者利用水文地球化学模拟软件 WATCH(版本 2.4, 2010 年)对采自地热井的水样进行了水文地球化学模拟.当缺少部分井口地热蒸汽相关数据时,则假定地热流体在到达井口时,于标准大气压下水气分离,并且地热流体中的气体组分(如 CO₂ 等)在水气分离的过程中达到了平衡,之后利用软件 WATCH 进行还原.热储温度的确定主要基于实测温度,如地热井从 2 个或 2 个以上的热储中抽取地热流体,则取不同热储实测温度的平均值.在没有实测热储温度的情况下,选用 SiO₂ 温标的计算结果代表热储温度(大于 180 °C 选取石英温标,小于 180 °C 选取玉髓温标),原因是地热流体从浅层热储升流到流出井口一般非常迅速, SiO₂ 不易在短时间内沉淀,同时也不易与入渗的地下冷水混合,即 SiO₂ 温标与常用阳离子地球化学温标相比往往更接近于实际浅层热储温度.如图 1 所示,实测热储温度与 SiO₂ 温标计算的结果相差不大(其中不包括直接取自 SiO₂ 温标的计算结果),这也表明使用 SiO₂ 温标的计算结果代表热储温度是比较准确的.除此之外,一些热泉出露地表过程中沸腾或者 CO₂ 脱气,加上在水样运输的过程中 CO₂ 也会从溶液中逸失,使分离后地热流体的 pH 发生较大的变化(Pang and Reed, 1998),而对于那些未沸腾的热泉,在泉口处水溶液相对于方解石往往处于平衡状态(Arnórsson, 1978).如图 2 所示,软件 WATCH 的模拟结果显示,方解石的饱和情况除了少数的几个与实际情况有所偏差,总体来看,模拟结果较为准

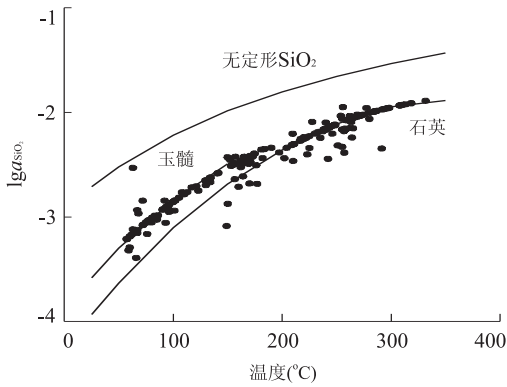


图 1 热储中玉髓和石英的饱和状态

Fig. 1 The saturated state of chalcedony and quartz in thermal reservoirs

据 Stefánsson and Arnórsson(2000)

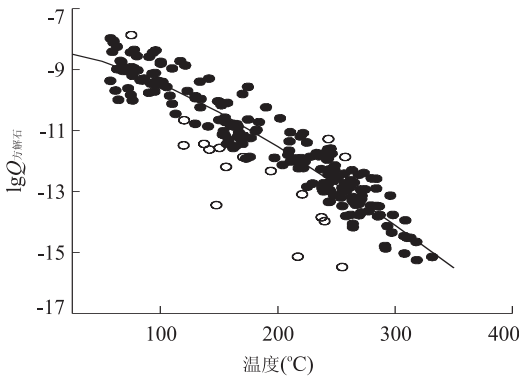


图 2 热储中方解石的饱和状态

Fig. 2 The saturated state of calcite in thermal reservoirs

据 Stefánsson and Arnórsson(2000)

确,同时,笔者选取那些在热储温度下与方解石接近或者刚好达到饱和的水样($|\lg Q_{\text{方解石}} - \lg K_{\text{方解石}}| < 1$),这样可以更好地反映出热储中地热流体的水文地球化学状态。

2 Na-K 温标和 K-Mg 温标的应用及其理论基础

Na-K 温标已经被广泛地应用于各类地热系统深部热储温度的计算。最初, Na^+ 、 K^+ 比值用于定性指示深部高温热储存在的可能性; 经数十年发展后, Na-K 温标已可较为准确地定量计算出地热系统深部高温热储的温度(Nicholson, 1993)。在高温热储中, 地热流体中的 Na^+ 、 K^+ 含量受共存的碱性长石(钠长石与钾长石)之间交换反应的控制, 即 Na^+ 、 K^+ 比值只受温度影响, 因此用 Na-K 温标可以有效指示热储温度。上述交换反应过程可表示为: 钠长

石 + K^+ (aq) = 钾长石 + Na^+ (aq)。

Na-K 温标在指示高温热储温度方面有特殊优势。 Na^+ 、 K^+ 交换反应在新的环境条件下达到重新平衡通常要比 SiO_2 的溶解、沉淀以及 K^+ 、 Mg^{2+} 交换反应缓慢得多; 相对于 SiO_2 温标, Na-K 温标受地下冷水混合和沸腾的影响更小; 此外, Na-K 温标计算结果受水中络合物的影响也很小(Chiodini *et al.*, 1991)。因此, 与其他地球化学温标(SiO_2 含量、K-Mg 比值)相比, 热泉的 Na^+ 、 K^+ 比值与深部热储流体的对应值更加接近(Nicholson, 1993), 更有利于指示深部热储温度。

国外学者总结、提出了大量 Na-K 温标表达式(表 1), 各表达式所反映的 Na^+ 、 K^+ 比值与温度的关系曲线如图 3 所示。表 1 指示 Na-K 温标虽然很早就已建立, 但直到近几年仍在不断被修正; 图 3 显示 Na-K 温标的计算结果在高温条件下相差并不大, 但小于 200 °C 时曲线开始分散, 热储温度计算的准确度降低。Fournier(1990)认为对于不同地热系统, 热储围岩中中长石矿物的结构往往并不相同, 造成其与标准长石矿物的化学热力学数据产生差异, 进而使 Na-K 温标计算结果失真; 但 Na-K 温标在较高热储温度下普遍适用, 因此上述推断并没有太大说服力。Stefánsson and Arnórsson (2000) 指出 Na^+ 、 K^+ 活度的比值即使在低至 50 °C 时也可用碱性长石(钠长石与钾长石)之间的交换反应来描述, 不过该结论并没有得到进一步的验证。事实表明靠更新化学热力学数据和改变数学统计方法来提高 Na-K 温标的计算精度在较低温度条件下效果并不明显, 那么应该还有其他因素影响地热流体的 Na^+ 、 K^+ 比值。

在自然界, 次生钠长石在斜长石中含量可达 80% 以上, 因此可取低钠长石的活度 0.891(钠长石 90%, 钙长石 10%)来进行理论上的分析计算, 次生钾长石则接近于纯相(Stefánsson and Arnórsson, 2000)。热储中 Na-K 活度的比值和理论计算出的 Na^+ 、 K^+ 活度比值与温度之间的关系如图 4 所示。可以看出在较高温度下(大于 180 °C), 控制流体的 Na^+ 、 K^+ 活度比值的热储矿物是低钠长石和微斜长石。而在较低温度下(小于 180 °C), Na^+ 、 K^+ 活度比值与温度无明显相关关系, 即无法用 Na-K 温标准确计算热储温度——这就是 Na-K 温标在低温条件下不适用的原因, 但仍缺乏理论上的支撑。

与 Na-K 矿物交换反应相比, 与 Mg^{2+} 有关的交换反应要快得多, 这样 K-Mg 温标计算结果更宜代

表 1 不同的 Na-K 温标表达式

Table 1 Different Na-K geothermometer expressions

Na-K 温标表达式	参考文献
$T=883/[\lg(\text{Na}/\text{K})+0.780]-273.15$	Tonani(1980)
$T=933/[\lg(\text{Na}/\text{K})+0.993]-273.15$	25~250 °C, Arnórsson <i>et al.</i> (1983)
$T=1319/[\lg(\text{Na}/\text{K})+1.699]-273.15$	250~350 °C, Arnórsson <i>et al.</i> (1983)
$T=1217/[\lg(\text{Na}/\text{K})+1.483]-273.15$	Fournier(1979)
$T=1178/[\lg(\text{Na}/\text{K})+1.470]-273.15$	Nieva and Nieva(1987)
$T=1390/[\lg(\text{Na}/\text{K})+1.750]-273.15$	Giggenbach(1988)
$T=(1289\pm 76)/[(\lg(\text{Na}/\text{K})+1.615(\pm 0.179))-273.15$	Verma and Santoyo(1997)
$T=733.6-770.511\lg(\text{Na}/\text{K})+378.189\lg(\text{Na}/\text{K})^2-95.753\lg(\text{Na}/\text{K})^3+9.544\lg(\text{Na}/\text{K})^4$	Arnórsson(2000)
$T=1052/\{1+\exp[1.714\lg(\text{Na}/\text{K})+0.252]\}+76$	Can(2002)
$T=1273.2\tanh\{[-0.4144\lg(\text{Na}/\text{K})-0.5642]+1156.9$	Díaz-González and Santoyo(2008)
$T=(883\pm 15)/[(\lg(\text{Na}/\text{K})+0.894(\pm 0.032))-273.15$	Díaz-González and Santoyo(2008)

注:Na/K 为泉水中浓度的比值。

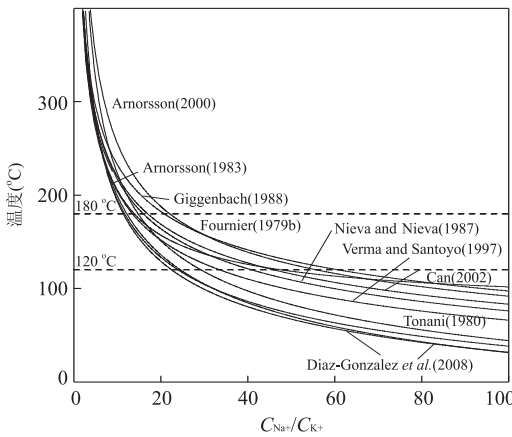


图 3 不同 Na-K 温标中的 Na⁺、K⁺ 比值与温度的关系
Fig. 3 The relationship between Na⁺、K⁺ ratio with different geothermometers and temperature

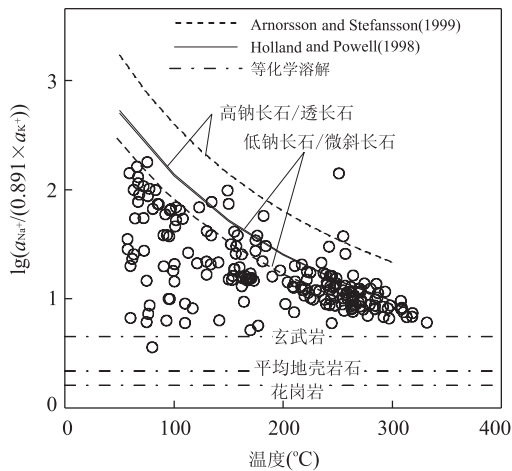
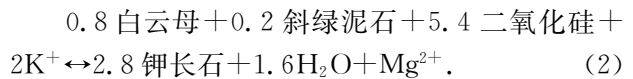


图 4 不同热储温度下 Na⁺、K⁺ 的活度比值
Fig. 4 The activity ratio of Na⁺、K⁺ in different thermal reservoir temperature

和含 Mg 矿物(绿泥石)的水-岩相互作用平衡建立了 K-Mg 温标,并对其进行了详细讨论. 所得 K-Mg 温标最终表达式为:

$$\lg(C_{K^+}^2/C_{Mg^{2+}}) = 14 - (4410/T), \quad (1)$$

式中: C_{K^+} 、 $C_{Mg^{2+}}$ 分别为 K^+ 、 Mg^{2+} 的质量浓度(mg/L), T 为热力学温度(K). 上述反应可表示为:



天然伊利石和绿泥石中白云母和斜绿泥石的活度来自于 Capuano and Cole(1982)提供的 Roosevelt 热泉区钻孔岩屑和 Walshe(1986)提供的各类水热成因层状硅酸盐矿物的平均值. $\lg a_{\text{白云母}}$ 在 $-0.73 \sim -0.15$, 取平均值为 -0.33 ; $\lg a_{\text{绿泥石}}$ 在 $-4.70 \sim -1.35$, 取平均值为 -2.20 .

Fournier(1990)提出了一个分段表达式来拟合 $C_{K^+}^2/C_{Mg^{2+}}$ 比值与温度的关系,使其计算结果更接近于实际情况.

当 $\lg(C_{K^+}/\sqrt{C_{Mg^{2+}}}) > 1.25$ 时,

$$t(^{\circ}\text{C}) = \frac{2330}{7.35 - \lg\left(\frac{C_{K^+}}{\sqrt{C_{Mg^{2+}}}}\right)} - 273.15, \quad (3)$$

当 $\lg(C_{K^+}/\sqrt{C_{Mg^{2+}}}) < 1.25$ 时,

$$t(^{\circ}\text{C}) = \frac{1077}{4.03 - \lg\left(\frac{C_{K^+}}{\sqrt{C_{Mg^{2+}}}}\right)} - 273.15, \quad (4)$$

同时 Fournier(1990)也提出了一个 $C_{K^+}^2/C_{Mg^{2+}}$ 比值与温度的统计学关系式:

$$10^3/T = 3.66 - 0.542\lg(C_{K^+}^2/C_{Mg^{2+}}) + 0.05751\lg(C_{K^+}^2/C_{Mg^{2+}})^2 - 0.0027484\lg(C_{K^+}^2/C_{Mg^{2+}})^3, \quad (5)$$

式中: C_{K^+} 、 $C_{Mg^{2+}}$ 分别为 K^+ 、 Mg^{2+} 的质量浓度,

表浅层热储温度(Giggenbach, 1988). Giggenbach(1988)基于地热流体与含 K 矿物(白云母、钾长石)

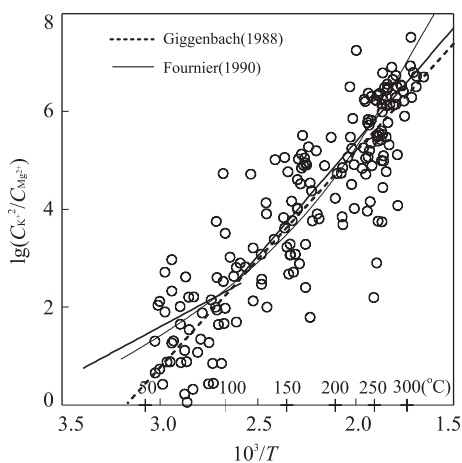


图 5 不同热储温度下 $C_{K^{+2}}/C_{Mg^{2+}}$ 的比值

Fig. 5 The value of $C_{K^{+2}}/C_{Mg^{2+}}$ in different thermal reservoir temperature

据 Fournier(1990)

t 为温度($^{\circ}\text{C}$), T 为热力学温度(K).

井孔中地热流体的 $C_{K^{+2}}/C_{Mg^{2+}}$ 比值和理论的 $C_{K^{+2}}/C_{Mg^{2+}}$ 比值与热储温度之间的关系如图 5 所示. 可以看出 K-Mg 温标无论在高温还是低温情况下都有一定的指示意义, 但目前仍没有学者明确指出 K-Mg 温标产生误差的原因.

3 高温地热系统中常见粘土矿物的形成过程

在地热系统中, 水-岩相互作用最重要的蚀变产物是双八面体类粘土矿物(如伊利石、多硅白云母、蒙脱石等; Giggenbach *et al.*, 1985). Browne (1978) 对世界上著名地热田的水热蚀变矿物进行了统计, 其中在冰岛的低温系统中, 双八面体类粘土矿物大量形成, 而次生钠长石并没有出现, 其他地区的地热系统中, 粘土矿物也广泛存在. 粘土矿物在相互转化的过程中, 不可避免地影响了地热流体中 Na^{+} 、 K^{+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 的含量, 甚至对上述组分含量有决定性的控制. 双八面体类粘土矿物在地热系统中出现的次序(由深至浅)大致为白云母、伊利石、混层粘土、贝得石、蒙脱石、高岭石(Steiner, 1968; Hoffman and Hower, 1979; Inoue and Utada, 1983; Inoue *et al.*, 1992; Lutz *et al.*, 1996; Yang *et al.*, 2001; Yan *et al.*, 2001; Mas *et al.*, 2006). 以上主要双八面体粘土矿物在地热系统中的分布情况也大概指示了这些矿物的形成温度. 伊利石、混层粘土、贝得石和蒙脱石的结构及组成并不是

唯一的, 但可用 3 个端元矿物白云母、叶腊石、绿帘石来表示(Aagaard and Helgeson, 1983). 通过在硅氧四面体和铝氧八面体中原子取代的个数以及在粘土矿物层间交换离子的百分比来确定碱性云母和叶腊石的活度, 用以描述水热蚀变系统中常见的双八面体粘土矿物的变化范围, 这也给定量评价地热系统中的粘土矿物对地热流体中主要阳离子组分的影响提供了可能, 因此笔者此次就借助于该方法来研究地热流体中 K^{+} 可能受到的后期作用的影响.

Giggenbach(1985)使用端元的标准矿物来等效替代水热系统中的常见的双八面体粘土矿物, 化学热力学数据采用软件 SUPCRT 的计算结果, 绘制出了关于双八面体粘土矿物的稳定场图. 而通过稳定场图是否能够对矿物之间的相关关系进行准确有效的的评价, 化学热力学数据的准确性至关重要. 笔者此次研究选用的化学热力学数据主要来源于经过数据更新后的 SUPCRT, 并且之后 Holland and Powell (1998)进行了修正. 除此之外, Inoue(1995)根据统计结果得出, 在 $0\sim 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的酸性条件下, 水铝矿为稳定的铝羟基矿物; 在 $100\sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 一水软铝石趋于稳定; 在较高的温度下, 对应的稳定矿物为一水硬铝石. 因此笔者此次在绘制关于水热系统中常见的双八面体粘土矿物的稳定场图时, 采用了在该温度下稳定的铝羟基矿物, 比 Giggenbach(1985)提出的稳定场图更接近于实际.

根据 Giggenbach(1985)得到的结论, 水热系统中的粘土矿物伊利石 $A_{\text{碱}}(\lg a_{\text{碱性云母}})$ 范围为 $-0.5\sim 0.0$, $A_{\text{叶}}(\lg a_{\text{叶腊石}})$ 为 $-3.0\sim -1.2$; 多硅白云母 $A_{\text{碱}}$ 范围为 $-1.0\sim -0.5$, $A_{\text{叶}}$ 为 $-3.0\sim -1.2$; 绿帘石 $A_{\text{碱}}$ 范围为 $-2.0\sim -1.0$, $A_{\text{叶}}$ 为 $-3.0\sim -1.2$; 混层粘土的 $A_{\text{碱}}$ 范围为 $-2.0\sim 0.0$, $A_{\text{叶}}$ 为 $-0.8\sim -1.2$; 蒙脱石 $A_{\text{碱}}$ 范围为 $-2.0\sim -0.5$, $A_{\text{叶}}$ 为 $0.0\sim -0.8$; 贝得石 $A_{\text{碱}}$ 范围为 $-0.5\sim 0.0$, $A_{\text{叶}}$ 为 $-0.8\sim 0.0$; 绘制的 $\text{K}_H\text{-Si}$ 稳定场图如图 6 所示, 其中 $\text{K}_H = \lg(a_K/a_H)$, $\text{Si} = \lg(a_{\text{SiO}_2})$. 钾长石与白云母之间的相互作用平衡是水-岩相互作用达到完全平衡的标志(Giggenbach, 1988), 因此可以将钾长石与白云母之间的平衡作为最终水-岩相互作用平衡的参考点进行分析, 图 6 中表示出了各个不同温度下平衡时的 K_H 、Si 值.

地热流体在热储中达到水-岩相互作用平衡后, 对应温度下的最终平衡点基本上都位于伊利石或混层粘土的稳定区. 因此, 在地热系统中, 深部达到水-岩相互作用平衡的地热流体升流时, 图 6 中

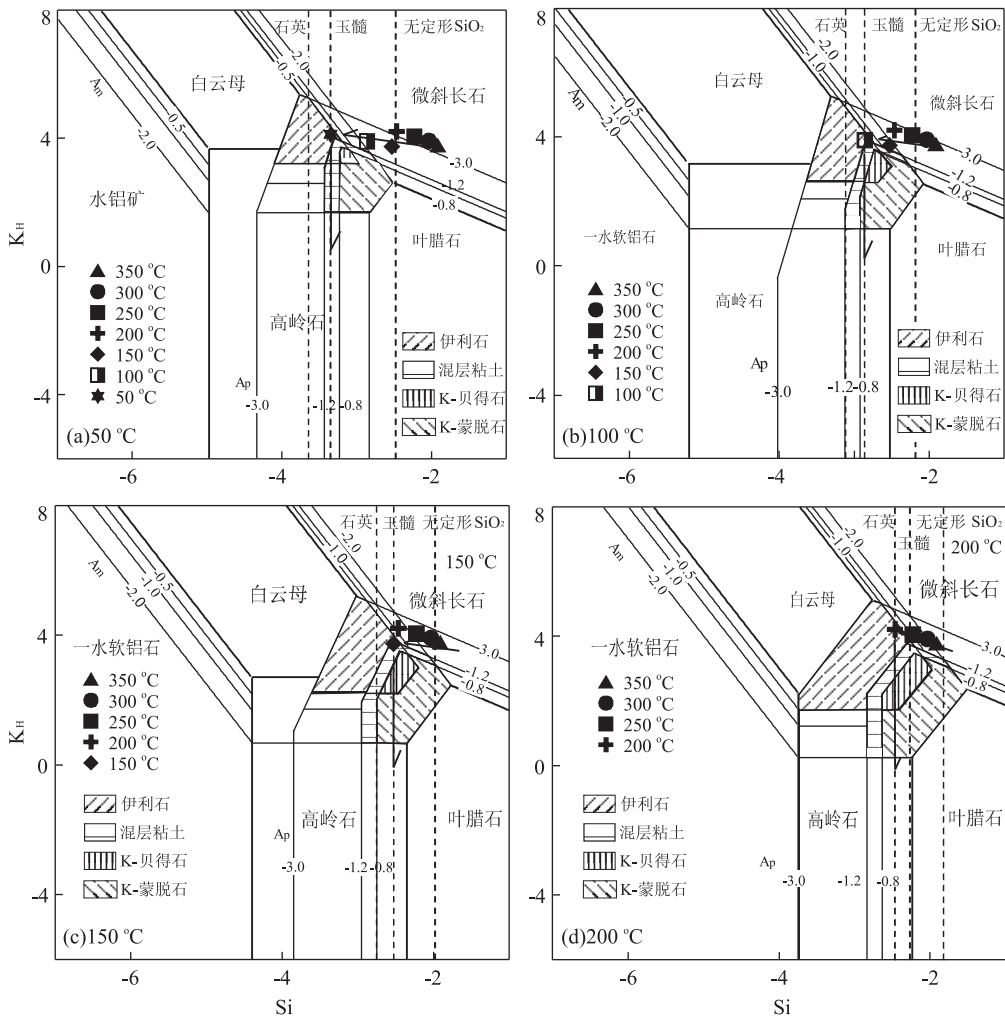


图 6 常见双八面体粘土矿物的 K_H -Si 稳定场

Fig. 6 K_H -Si stability sketch for common dioctahedral clay minerals

在不同温度下的平衡点可以当作 K_H 的上边界值, 玉髓或者石英的饱和线则为流体中二氧化硅含量的最低边界, 在两条边界围成的区域内蒙脱石、贝得石和混层粘土的稳定区域最大. 而混层粘土中伊利石-蒙脱石混层粘土分布最广泛, 约占 90% (Weaver and Pollard, 1973), 并且伊利石、蒙脱石以独立两相存在 (Aja and Rosenberg, 1992). 叶腊石在较低的环境温度中不易形成 (Browne, 1978; Inoue, 1995). 因此笔者推测在深部地热流体升流的过程中 (包括在此过程中形成的浅层热储), 伊利石、蒙脱石和贝得石依次生成, 如图 6 所示, 并且在重结晶作用的后期可能也会有高岭石的产生, 这与地热系统中实际钻孔的地层矿物分布情况是一致的.

当热储中的地热流体全部来自于入渗地下水的补给或者混入了大量的入渗地下水时, 溶滤作用会使地热流体与围岩趋于平衡, 同时也会伴随着重结晶作用, 其经历的具体过程为: 地热流体中的化学组

分与围岩作用达到与一种铝羟基矿物的平衡之后发生重结晶作用, 在最初阶段, 地热流体溶滤地层中的硅酸盐矿物, 使地热流体中的 Al^{3+} 的浓度升高, 水铝矿最先形成, 随着石英的溶解, SiO_2 浓度升高, 水铝矿开始向高岭石转变, 当某种阳离子达到较高的浓度时, 其所对应的云母类矿物生成, 最后则会进一步形成稳定的长石矿物, 从而达到完全的平衡 (Giggenbach, 1985), 如图 7 所示, 其中 $Al_H = \lg(a_{Al^{3+}} / (a_{H^+})^3)$. 从图 7 也可以看出对应温度下的完全平衡点都位于伊利石及混层粘土的稳定区域, 在其达到完全平衡点的过程中也可能有贝得石、蒙脱石和伊利石的形成. 因此笔者推测, 即使是高度不平衡的地表水对围岩进行化学溶解作用后, 在其达到最终稳定的过程中, 双八面体粘土矿物也极易形成. 当然, 判断指定矿物是否形成只靠 Al_H -Si、 K_H -Si 稳定场图是不够的, 但其所指示的可能的矿物形成区域与实际情况是相符的, 这也验证了使用碱性云

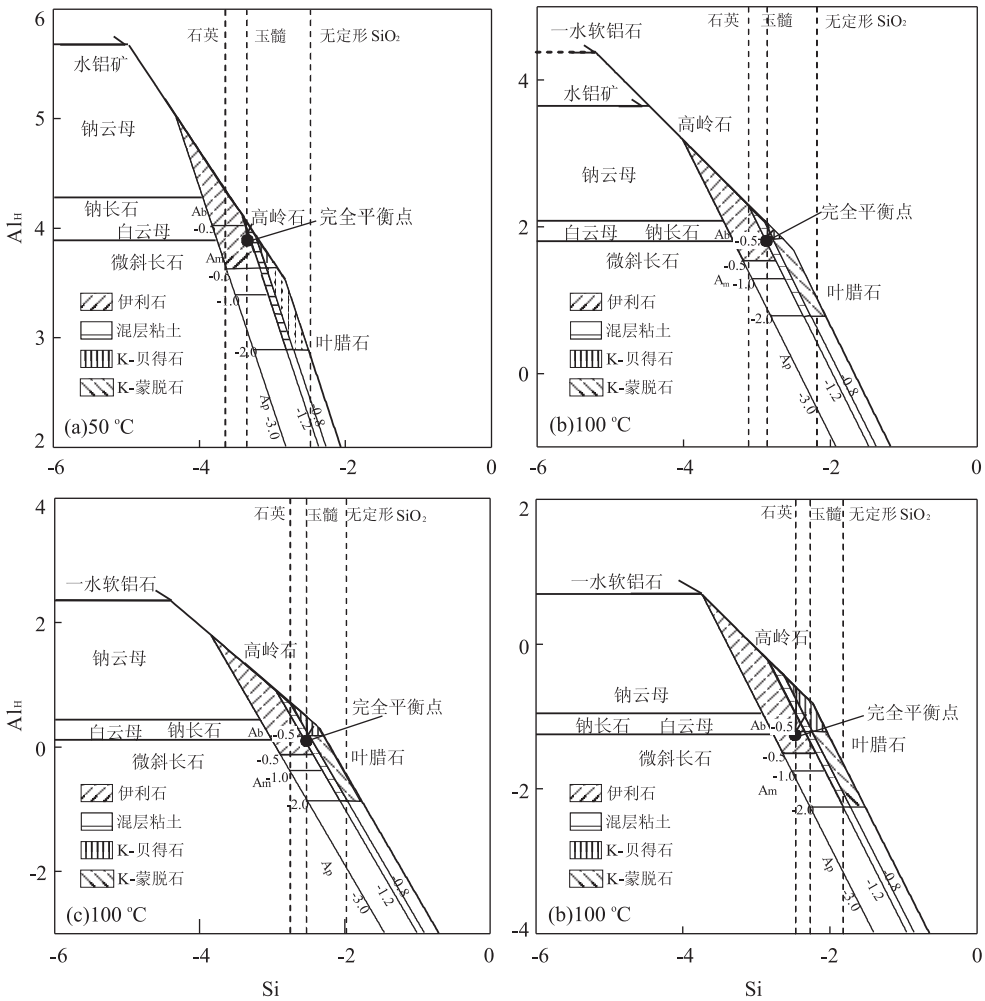


图 7 常见双八面体粘土矿物的 Al_H -Si 稳定场

Fig. 7 Al_H -Si stability sketch for common dioctahedral clay minerals

母和叶腊石来替代双八面体类粘土矿物的可行性。下面则用另一种方法来找出在不同温度的热储中可能已经达到稳定的矿物,从而确定出在较低温条件 ($<200\text{ }^\circ\text{C}$) 下地热流体中影响 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 含量的矿物。

4 粘土矿物对地热流体所含主要阳离子的影响

笔者首先对地热流体中的 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 进行整体上的概括分析。在地热流体升流过程中, Cl^- 难以被围岩矿物吸附或以水热蚀变矿物的形式沉淀出来 (Truesdell *et al.*, 1977)。因此, Cl^- 可作为一种保守组分用于指示地热流体经历的混合过程,并分辨其他过程对其地球化学组成的影响 (李洁祥等, 2015)。图 8 显示 Cl^- 与 Na^+ 之间呈良好的线性关系, Cl^- 与 K^+ 之间虽然也存在正相关趋势,

但其相关程度略低。原因可能是:入渗水循环至地热系统内靠近岩浆房的部位,岩浆脱出的酸性气体 (HCl 、 H_2S 、 HF 等) 被地下水吸收后呈强酸性,与周围的岩石发生强烈的相互作用,最后形成接近于中性的地热流体,其主要阴离子为 Cl^- , 主要阳离子为 Na^+ 、 K^+ (Giggenbach, 1988)。地热流体中的 Na^+ 一旦与围岩中的钠长石达到完全的水-岩相互作用平衡后,仅受升流过程中混合作用的影响,因此与 Cl^- 呈近似线性相关关系。与 Na^+ 相比,地热流体中的 K^+ 易受白云母、明矾石等矿物沉淀过程的影响,导致其与 Cl^- 的相关性变差。而地热流体中的 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 受到多种热储过程影响,因此它们与 Cl^- 相关性很差。

Pang and Reed (1998) 提出了 Fix-Al 法,用于校正地热流体样品中 Al^{3+} 的浓度,同时也可以较为准确地得到热储中流体的实际温度。在 Fix-Al 法中,通过软件 SOLVEQ 计算出某种矿物在指定的

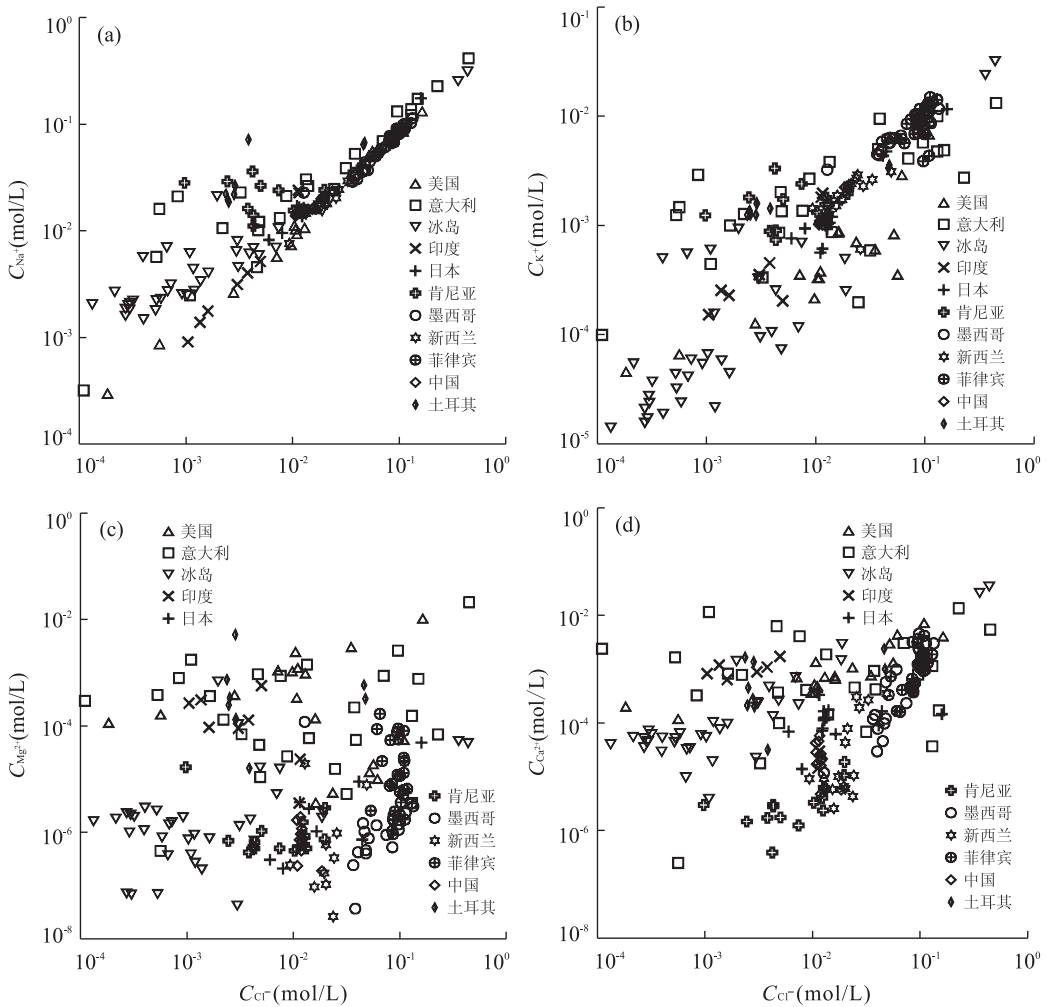


图 8 地热流体中主要阳离子组分(Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+})与 Cl^- 的相关关系

Fig. 8 The correlation between major cation (Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+}) and Cl^- in geothermal fluid

温度下水-岩相互作用平衡时的 Al_H 值,如果有一种或者更多种矿物也同时达到了平衡,则可以把计算出的 Al_H 值作为地热流体中实际的 Al_H ,从而实现对实测 Al^{3+} 浓度的校正,这个温度即为热储层中流体的实际温度. 根据与 Fix-Al 法类似的原理,对于本研究所选取的采自地热井的样品,笔者直接计算出在热储温度下不同矿物在达到水-岩相互作用平衡时的 Al_H ,之后通过 Al_H 的计算结果来判断在热储的流体中可能达到平衡的矿物. 粘土矿物没有一个确定的化学分子式,但是其在自然界的存在形式还是有一定的规律性,通过理论计算得到伊利石达到完全稳定时,层间 K^+ 的摩尔百分数为 77% (Eberl, 1980),日本粘土矿物的数据统计结果显示,纯相的伊利石层间负电荷的摩尔百分数为 72%,蒙脱石类粘土矿物层间的总电荷为 $0.33/\text{O}_{10}(\text{OH})_2$,而且伊利石的层间多为不可交换的 K^+ (Inoue and Utada, 1983). 之后的进一步统计结果

显示伊利石的层间不可交换的 K^+ 含量为 $0.75/\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (Inoue *et al.*, 1987). 所以此次选取具有一定代表性、理想状态的粘土矿物的表达式用以定量研究,与 Fix-Al 法中选取的粘土矿物的理想表达式及其热力学数据是一致的,其中伊利石为: $\text{K}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{2.25}(\text{SiO}_2)_{3.5}\text{O}_3(\text{OH})$,蒙脱石为: $(\text{Mg}/\text{Ca}_{0.165}, \text{K}/\text{Na}_{0.33})\text{Mg}_{0.33}\text{Al}_{1.67}\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{H}_2$,贝得石为: $(\text{Mg}/\text{Ca}_{0.165}, \text{K}/\text{Na}_{0.33})\text{Al}_{2.33}\text{Si}_{3.67}\text{O}_{12}\text{H}_2$.

如图 9 所示,对于含 K、Mg 的粘土矿物在较低温度下(小于 200°C)计算出的 Al_H 有重合的部分,即含 K、Mg 的粘土矿物在这个温度区间中可能与地热流体之间达到了水-岩相互作用的平衡,笔者进一步推测其很可能对地热流体中 K^+ 、 Mg^{2+} 的含量产生影响. 同时图中还显示对含 K、Mg 粘土矿物起控制作用的最高温度在 200°C 左右,最低温度在 100°C 左右.

含 Ca 的粘土矿物在不同热储温度下达到平衡

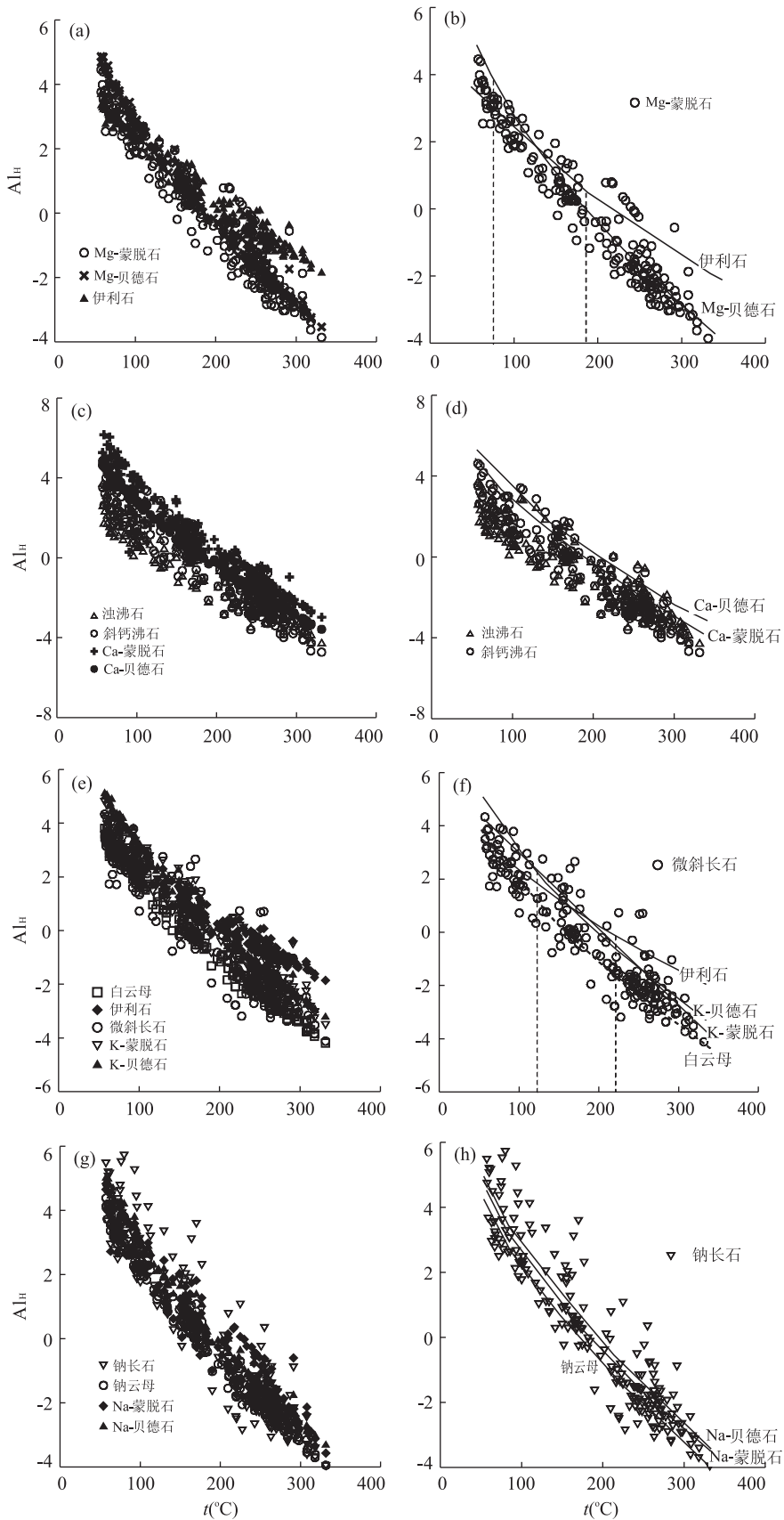


图 9 在热储温度下地热流体与不同矿物达到饱和时 Al_H 值

Fig. 9 The value of Al_H when the different minerals is saturated with geothermal fluid in the reservoir temperature

时的 Al_H 没有重合的地方,但是浊沸石与斜钙沸石却大部分重合,特别是在 $200\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$,说明其对地热流体中的 Ca^{2+} 并没有起控制作用,控制地热流体中 Ca^{2+} 含量的为浊沸石与斜钙沸石. 笔者通过钠长石及钾长石计算得到的 Al_H 分散程度很大,可能的原因是入渗地下水与深部地热流体混合,造成之后形成的热储中 Na^+ 、 K^+ 含量变化范围较大. 含 Na 粘土矿物之间虽然也没有相交的温度区间,但是在高于 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 时,基本上都与钠长石重合,随着温度的降低,流体中 Na^+ 含量发生变化,含 Na 粘土矿物与钠长石之间一直保持着相同的趋势,因此笔者推测,在低温地热储中流体 Na^+ 含量不受矿物溶度积常数的控制,这与图 8 得到的结论是一致的,即地热流体在温度较高的深部热储达到水-岩相互平衡后,其中的 Na^+ 在升流过程中受矿物沉淀或溶解的影响很小,与地表水的混合成为控制其 Na^+ 含量变化的主要因素.

通过以上分析可知,地热流体中 K^+ 、 Mg^{2+} 的含量在较低的温度下可能受到相应粘土矿物的控制,浊沸石和微斜长石虽然也可能控制地热流体中 Ca^{2+} 的含量,但是其中 CO_2 的含量对其影响很大(Giggenbach, 1988),在地热流体升流过程中水气分离使 CO_2 大量逸失,进而影响流体中 Ca^{2+} 的含量,使其失去温度指示意义. 因此如果要用于指示中低温浅层热储中流体的温度,相比 Na^+ 、 Ca^{2+} 而言, K^+ 、 Mg^{2+} 更为适合. 斜绿泥石可用作控制地热流体中 Mg^{2+} 含量的热力学代理矿物,其活度范围 $lg a_{斜绿泥石}$ 为 $-4.7\sim -1.3$ (Giggenbach, 1988). 因此,本次研究也将采用斜绿泥石替代可能控制地热流体中 Mg^{2+} 的相关粘土矿物进行定量的计算分析,其活度取 $lg a_{斜绿泥石}$ 为 -2.2 .

地热系统中常见的双八面体粘土矿物在中低温的热储中已经达到水-岩相互作用的平衡,那么就可以利用白云母和叶腊石来进行替代,从而对 K-Mg 温标进行分析评价. 地热流体中 K^+ 含量的变化,可能不受主要原生矿物(钾长石)的热力学上的影响,对应的双八面体粘土矿物由于是地热流体中的化学组分在不同温度下重结晶后直接形成的,也可能受原生矿物(钾长石)的影响,钾长石发生蚀变、溶滤作用后重结晶形成对应的粘土矿物.

如图 10 所示,实际的水样数据点基本上都位于原生矿物(钾长石)蚀变的区域. 虽然数据点也落在粘土矿物控制区的范围内,但是实际地热系统中会有大量蒙脱石等粘土矿物的形成,这与实际情况并

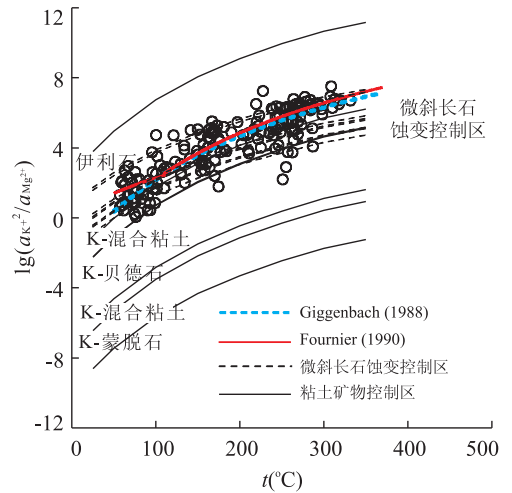


图10 地热流体中 K^+ 、 Mg^{2+} 活度的比值与温度之间的关系
Fig. 10 The relationship of the activity ratio of K^+ , Mg^{2+} and temperature in thermal fluid

不相符. 因此可以说明原生矿物钾长石也会对 K^+ 的含量起控制作用,地热系统中常见的含 K 的双八面体粘土矿物的形成主要为原生矿物钾长石蚀变后形成的. Giggenbach(1988)提出的 K-Mg 温标虽然可以很好的对地热系统原生矿物的蚀变过程进行描述,但是其理论依据却需要纠正,在中低温的浅层热储中,影响地热流体中 K^+ 含量的过程并不是钾长石向白云母的蚀变,而是钾长石向含 K 的双八面体类粘土矿物的蚀变,同时这个过程可能也对地热流体中的 K^+ 含量起控制作用. 从图 10 中可以看出,即使高温地热系统内的钾长石和含 K、Mg 双八面体粘土矿物在浅层热储中控制了流体中 K^+ 、 Mg^{2+} 的含量,但是使用端元矿物进行替代来进行定量分析的结果显示, K-Mg 温标仍不能准确地指示浅层热储温度.

5 结论

(1) 在高温系统的浅层热储(一般为 $100\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$)中, Na^+ 、 K^+ 比值与热储温度不具有对应关系, $Na-K$ 温标无法指示中低温浅层热储的温度. $K-Mg$ 温标(Giggenbach, 1988)在计算中低温热储温度时虽然具有一定的指示性,但由于 K、Mg 双八面体粘土矿物结构的不确定性,仍无法准确地计算出高温地热系统中浅层热储的温度.

(2) 高温系统的热浅层热储中,地热流体中对应的 K、Mg 双八面体粘土矿物达到了水-岩相互作用的平衡,对地热流体中 K^+ 、 Mg^{2+} 的含量起一定

的控制作用;地热流体中的 Na^+ 一旦在热储中达到与钠长石的相互平衡之后,在浅层热储中很难达到重新的平衡, Na^+ 含量的变化主要受地表水的混合作用影响, Ca^{2+} 的含量则很可能受浊沸石和斜钙沸石的影响。

(3) 地热系统的浅层热储中,常见含 K 的双八面体粘土矿物的形成主要为原生矿物钾长石蚀变后形成的,同时这个过程可能也对地热流体中的 K^+ 起控制作用。

References

- Aagaard, P., Helgeson, H. C., 1983. Activity/Composition Relations among Silicates and Aqueous Solutions: II. Chemical and Thermodynamic Consequences of Ideal Mixing of Atoms on Homological Sites in Montmorillonites, Illites, and Mixed-Layer Clays. *Clays and Clay Minerals*, 31(3): 207—217. doi: 10.1346/ccmn.1983.0310306
- Aja, S. U., Rosenberg, P. E., 1992. The Thermodynamic Status of Compositionally-Variable Clay Minerals: A Discussion. *Clays and Clay Minerals*, 40(3): 292—299. doi: 10.1346/ccmn.1992.0400307
- Arnórsson, S., 1978. Precipitation of Calcite from Flashed Geothermal Waters in Iceland. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 66(1): 21—28. doi: 10.1007/bf00376082
- Arnórsson, S., 2000. The Quartz and Na/K Geothermometers. I. New Thermodynamic Calibration, Proceedings of the World Geothermal Congress, Kyushu, 929—934.
- Arnórsson, S., Gunnlaugsson, E., Svavarsson, H., 1983. The Chemistry of Geothermal Waters in Iceland. II. Mineral Equilibria and Independent Variables Controlling Water Compositions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47(3): 547—566. doi: 10.1016/0016-7037(83)90277-6
- Browne, P. R. L., 1978. Hydrothermal Alteration in Active Geothermal Fields. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 6(1): 229—248. doi: 10.1146/annurev.ea.06.050178.001305
- Can, I., 2002. A New Improved Na/K Geothermometer by Artificial Neural Networks. *Geothermics*, 31(6): 751—760. doi: 10.1016/s0375-6505(02)00044-5
- Capuano, R. M., Cole, D. R., 1982. Fluid-Mineral Equilibria in a Hydrothermal System, Roosevelt Hot Springs, Utah. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(8): 1353—1364. doi: 10.1016/0016-7037(82)90271-x
- Chiba, H., 1991. Attainment of Solution and Gas Equilibrium in Japanese Geothermal Systems. *Geochemical Journal*, 25(4): 335—355. doi: 10.2343/geochemj.25.335
- Chiodini, G., Cioni, R., Guidi, M., et al., 1991. Chemical Geothermometry and Geobarometry in Hydrothermal Aqueous Solutions: A Theoretical Investigation Based on a Mineral-Solution Equilibrium Model. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(10): 2709—2727. doi: 10.1016/0016-7037(91)90438-b
- Díaz-González, L., Santoyo, E., 2008. A New Precise Calibration of the Na/K Geothermometer Using a World Database of Geothermal Fluids and Improved Geochemical Techniques. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(12): 215.
- Duchi, V., Minissale, A., Manganelli, M., 1992. Chemical Composition of Natural Deep and Shallow Hydrothermal Fluids in the Larderello Geothermal Field. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 49(3—4): 313—328. doi: 10.1016/0377-0273(92)90020-e
- Eberl, D. D., 1980. Alkali Cation Selectivity and Fixation by Clay Minerals. *Clays and Clay Minerals*, 28(3): 161—172. doi: 10.1346/ccmn.1980.0280301
- Ellis, A. J., 1979. Chemical Geothermometry in Geothermal Systems. *Chemical Geology*, 25(3): 219—226. doi: 10.1016/0009-2541(79)90143-8
- Ellis, A. J., Mahon, W. A. J., 1967. Natural Hydrothermal Systems and Experimental Hot Water/Rock Interactions (Part II). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 31(4): 519—538. doi: 10.1016/0016-7037(67)90032-4
- Fournier, R. O., 1979. A Revised Equation for the Na/K Geothermometer. *Transactions-Geothermal Resources Council*, 3: 221—224.
- Fournier, R. O., 1989. Lectures on Geochemical Interpretation of Hydrothermal Waters. Geothermal Training Programme, the United Nations University, Reykjavik, 41—47.
- Fournier, R. O., 1990. Interpretation of Na-K-Mg Relations in Geothermal Waters. *Transactions-Geothermal Resources Council*, 14: 1421—1425.
- Gianelli, G., Grassi, S., 2001. Water-Rock Interaction in the Active Geothermal System of Pantelleria, Italy. *Chemical Geology*, 181(1—4): 113—130. doi: 10.1016/s0009-2541(01)00276-5
- Giggenbach, W. F., 1985. Construction of Thermodynamic Stability Diagrams Involving Octahedral Potassium Clay Minerals. *Chemical Geology*, 49(1—3): 231—242. doi: 10.1016/0009-2541(85)90158-5
- Giggenbach, W. F., 1988. Geothermal Solute Equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca Geothermometers. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(12): 2749—2765. doi: 10.1016/

0016—7037(88)90143—3

- Giggenbach, W. F. , 1995. Variations in the Chemical and Isotopic Composition of Fluids Discharged from the Taupo Volcanic Zone, New Zealand. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* , 68(1—3): 89—116. doi: 10. 1016/0377—0273(95)00009—j
- Giggenbach, W. F. , Gonfiantini, R. , Jangi, B. L. , et al. , 1983. Isotopic and Chemical Composition of Parbati Valley Geothermal Discharges, North-West Himalaya, India. *Geothermics* , 12(2—3): 199—222. doi: 10. 1016/0375—6505(83)90030—5
- González-Partida, E. , Carrillo-Chávez, A. , Levresse, G. , et al. , 2005. Hydro-Geochemical and Isotopic Fluid Evolution of the Los Azufres Geothermal Field, Central Mexico. *Applied Geochemistry* , 20(1): 23—39. doi: 10. 1016/j. apgeochem. 2004. 07. 006
- Hoffman, J. , Hower, J. , 1979. Clay Mineral Assemblages as Low Grade Metamorphic Geothermometers; Application to the Thrust Faulted Disturbed Belt of Montana, U. S. A. . *Special Publications* , 26: 55—79. doi: 10. 2110/pec. 79. 26. 0055
- Holland, T. J. B. , Powell, R. , 1998. An Internally Consistent Thermodynamic Data Set for Phases of Petrological Interest. *Journal of Metamorphic Geology* , 16(3): 309—343. doi: 10. 1111/j. 1525—1314. 1998. 00140. x
- Inoue, A. , 1995. Formation of Clay Minerals in Hydrothermal Environments. *Origin and Mineralogy of Clays* , 268—329. doi: 10. 1007/978—3—662—12648—6_7
- Inoue, A. , Kohyama, N. , Kitagawa, R. , et al. , 1987. Chemical and Morphological Evidence for the Conversion of Smectite to Illite. *Clays and Clay Minerals* , 35(2): 111—120. doi: 10. 1346/ccmn. 1987. 0350203
- Inoue, A. , Utada, M. , 1983. Further Investigations of a Conversion Series of Dioctahedral Mica/Smectites in the Shinzan Hydrothermal Alteration Area, Northeast Japan. *Clays and Clay Minerals* , 31(6): 401—412. doi: 10. 1346/ccmn. 1983. 0310601
- Inoue, A. , Utada, M. , Wakita, K. , 1992. Smectite-to-Illite Conversion in Natural Hydrothermal Systems. *Applied Clay Science* , 7(1—3): 131—145. doi: 10. 1016/0169—1317(92)90035—1
- Japan International Collaboration Agency, Tibet Electric Power Company, 2006. Final Report for the Development Program of the Geothermal Resource at Yangba-jing. Tibet Electric Power Company, Tibet (in Chinese).
- Karingithi, C. W. , 2000. Geochemical Characteristics of the Greater Olkaria Geothermal Field, Kenya. Geothermal Training Programme, the United Nations University, Reykjavik, 165—188.
- Li, J. X. , Guo, Q. H. , Wang, Y. X. , 2015. Evaluation of Temperature of Parent Geothermal Fluid and Its Cooling Processes during Ascent to Surface: A Case Study in Rehai Geothermal Field, Tengchong. *Earth Science* , 40(9): 1576—1584 (in Chinese with English abstract).
- Lutz, S. J. , Moore, J. N. , Copp, J. F. , 1996. Integrated Mineralogical and Fluid Inclusion Study of the Coso Geothermal System, California. Proceedings of the Twenty-First Workshop on Geothermal Reservoir Engineering, Stanford University, Palo Alto, 187—194.
- Mas, A. , Guisseau, D. , Mas, P. P. , et al. , 2006. Clay Minerals Related to the Hydrothermal Activity of the Bouillante Geothermal Field (Guadeloupe). *Journal of Volcanology and Geothermal Research* , 158(3—4): 380—400. doi: 10. 1016/j. jvolgeores. 2006. 07. 010
- McMurtry, G. M. , Fan, P. F. , Coplen, T. B. , 1977. Chemical and Isotopic Investigations of Groundwater in Potential Geothermal Areas in Hawaii. *American Journal of Science* , 277(4): 438—458. doi: 10. 2475/ajs. 277. 4. 438
- Mutlu, H. , 1998. Chemical Geothermometry and Fluid-Mineral Equilibria for the Ömer-Gecek Thermal Waters, Afyon Area, Turkey. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* , 80(3—4): 303—321. doi: 10. 1016/s0377—0273(97)00051—6
- Nathenson, M. , Urban, T. C. , Diment, W. H. , et al. , 1980. Temperatures, Heat Flow, and Water Chemistry from Drill Holes in the Raft River Geothermal System, Cassia County, Idaho. *Hydrothermal Systems*. doi: 10. 2172/5294453
- Nicholson, K. , 1993. Geothermal Fluids. Springer-Verlag, Berlin, 72—73. doi: 10. 1007/978—3—642—77844—5
- Nieva, D. , Nieva, R. , 1987. Developments in Geothermal Energy in Mexico—Part Twelve. A Cationic Geothermometer for Prospecting of Geothermal Resources. *Heat Recovery Systems and CHP* , 7(3): 243—258. doi: 10. 1016/0890—4332(87)90138—4
- Pang, Z. H. , Reed, M. , 1998. Theoretical Chemical Thermometry on Geothermal Waters; Problems and Methods. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 62(6): 1083—1091. doi: 10. 1016/S0016—7037(98)00037—4
- Rae, A. J. , Cooke, D. R. , Brown, K. L. , 2011. The Trace Metal Chemistry of Deep Geothermal Water, Palinpinon Geothermal Field, Negros Island, Philippines; Implications for Precious Metal Deposition in Epithermal Gold Deposits. *Economic Geology* , 106(8): 1425—1446. doi: 10. 2113/econgeo. 106. 8. 1425
- Stefánsson, A. , Arnórsson, S. , 2000. Feldspar Saturation

- State in Natural Waters, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(15): 2567—2584. doi: 10. 1016/s0016—7037(00)00392—6
- Steiner, A. , 1968. Clay Minerals in Hydrothermally Altered Rocks at Wairakei, New Zealand. *Clays and Clay Minerals*, 16(3): 193—213. doi: 10. 1346/cmn. 1968. 0160302
- Tarcan, G. , Filiz, S. , Gemici, U. , 2000. Geology and Geochemistry of the Salihli Geothermal Fields, Turkey. Proceedings World Geothermal Congress, Kyushu-Tohoku, 1829—1834.
- Tarcan, G. , Gemici, Ü. , Aksoy, N. , 2005. Hydrogeological and Geochemical Assessments of the Gediz Graben Geothermal Areas, Western Anatolia, Turkey. *Environmental Geology*, 47(4): 523—534. doi: 10. 1007/s00254—004—1174—1
- Tonani, F. B. , 1980. Some Remarks on the Application of Geochemical Techniques in Geothermal Exploration. *Advances in European Geothermal Research*, 428—443. doi: 10. 1007/978—94—009—9059—3_38
- Truesdell, A. H. , Nathenson, M. , Rye, R. O. , 1977. The Effects of Subsurface Boiling and Dilution on the Isotopic Compositions of Yellowstone Thermal Waters. *Journal of Geophysical Research*, 82(26): 3694—3704. doi: 10. 1029/jb082i026p03694
- Valentino, G. M. , Cortecchi, G. , Franco, E. , et al. , 1999. Chemical and Isotopic Compositions of Minerals and Waters from the Campi Flegrei Volcanic System, Naples, Italy. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 91(2—4): 329—344. doi: 10. 1016/s0377—0273(99)00042—6
- Verma, S. P. , Santoyo, E. , 1997. New Improved Equations for Na/K, Na/Li and SiO₂ Geothermometers by Outlier Detection and Rejection. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 79(1—2): 9—23. doi: 10. 1016/s0377—0273(97)00024—3
- Walshe, J. L. , 1986. A Six-Component Chlorite Solid Solution Model and the Conditions of Chlorite Formation in Hydrothermal and Geothermal Systems. *Economic Geology*, 81(3): 681—703. doi: 10. 2113/gsecongeo. 81. 3. 681
- Weaver, C. E. , Pollard, L. D. , 1973. The Chemistry of Clay Minerals. *Developments in Sedimentology*, 15: 213. doi: 10. 1016/S0070—4571(09)70015—9
- White, D. E. , 1957. Thermal Waters of Volcanic Origin. *Geological Society of America Bulletin*, 68(12): 1637—1658. doi: 10. 1130/0016—7606(1957)682. 0. co;2
- Yan, Y. H. , Tillick, D. A. , Peacor, D. R. , et al. , 2001. Genesis of Dioctahedral Phyllosilicates during Hydrothermal Alteration of Volcanic Rocks: II. The Broadlands-Ohaaki Hydrothermal System, New Zealand. *Clays and Clay Minerals*, 49(2): 141—155. doi: 10. 1346/cmn. 2001. 0490204
- Yang, K. , Browne, P. R. L. , Huntington, J. F. , et al. , 2001. Characterising the Hydrothermal Alteration of the Broadlands-Ohaaki Geothermal System, New Zealand, Using Short-Wave Infrared Spectroscopy. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 106(1—2): 53—65. doi: 10. 1016/s0377—0273(00)00264—x

附中文参考文献

- 日本国际协力机构, 中国西藏自治区电力工业局, 2006. 中华人民共和国西藏羊八井地热资源开发计划调查最终报告. 中国西藏自治区电力工业局, 西藏.
- 李洁祥, 郭清海, 王焰新, 2015. 高温热田深部母地热流体的温度计算及其升流后经历的冷却过程: 以腾冲热海热田为例. *地球科学*, 40(9): 1576—1584.