

doi:10.3799/dqkx.2017.021

腾冲热海地热田高温热泉中的硫代砷化物及其地球化学成因

郭清海^{1,2}, 刘明亮³, 李洁祥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

3. 中国地质大学地质调查研究院, 湖北武汉 430074

摘要:以我国大陆范围内典型的岩浆热源型水热系统——云南腾冲热海为研究区,在国内首次对热泉中硫代砷化物含量及其地球化学成因进行了分析.研究采用的在野外对富硫化物水样进行快速冷冻处理、而后在实验室进行砷的形态分离和测试的方法明显优于当前通用的水样砷含量及其形态分析的预处理和测试方法.主要原因为后者在采样现场对水样的酸化处理可使样品中三硫代砷酸盐以非定形态硫砷化合物的形式沉淀,且用常规阴离子交换柱在野外无法实现硫代砷酸盐的完全回收及其与砷酸盐的分离.受岩浆流体输入和热储内高温条件下强烈流体—岩石相互作用的控制,热海水热系统排泄的中性—偏碱性热泉中富集硫化物和砷,为热泉中硫代砷化物的形成提供了必要条件.热海热泉中检出的硫代砷化物包括一硫代砷酸盐、二硫代砷酸盐和三硫代砷酸盐,在总砷中所占比例最高分别可达26.7%、43.3%和33.7%.热海地热田的2个子区(硫磺塘和澡塘河)的热泉沿不同断裂带出露,地热水升流过程中经历的冷却方式也不同,使硫磺塘热泉具有相对较高的总硫化物含量和总砷含量,并导致其中各类硫代砷酸盐具有更高的含量范围.

关键词:热泉;硫代砷化物;地球化学;热海;腾冲.

中图分类号: P66

文章编号: 1000-2383(2017)02-0286-12

收稿日期: 2016-11-07

Thioarsenic Species in the High-Temperature Hot Springs from the Rehai Geothermal Field (Tengchong) and Their Geochemical Geneses

Guo Qinghai^{1,2}, Liu Mingliang³, Li Jiexiang²

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

3. Geological Survey, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

Abstract: Rehai, located in the Tengchong volcanic region of Yunnan Province, is a typical magma-heated hydrothermal system in mainland China. Taking Rehai as the study area, the thioarsenic species in hot springs were quantitatively determined for the first time and their geochemical geneses were identified. The sulfide-rich geothermal water samples were collected and immediately treated via rapid freezing technique in-situ and then determine the arsenic species in the lab, which is superior to the traditional methods of pretreatment and measurement of aqueous arsenic. The traditional acidification treatment of arsenic-bearing, sulfide-rich water sample inevitably results in the precipitation of tri-thioarsenate as the form of amorphous S-As compounds. Furthermore, the common use of anion-exchange column is not capable of fully collecting thioarsenic species and separating them from arsenate in-situ. Under the control of magmatic fluid input and intense fluid-rock interactions at high reservoir temperatures, the neutral to slightly alkaline hot springs discharged from the Rehai hydrothermal system are rich in sulfide and arsenic, facilitating the formation of thioarsenic species. Mono-thioarsenate, di-thioarsenate and tri-thioarsenate were detected in the Rehai hot springs with ratios to total arsenic up to 26.7%, 43.3% and 33.7%.

基金项目:国家自然科学基金项目(No.41572335);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:郭清海(1978—),男,教授,博士生导师,主要从事高温地热流体地球化学方面的研究. ORCID:0000-0001-6602-9664.

E-mail: qhguo2006@gmail.com

引用格式:郭清海,刘明亮,李洁祥,2017.腾冲热海地热田高温热泉中的硫代砷化物及其地球化学成因.地球科学,42(2):286-297.

respectively. In two sub-hydrothermal areas of Rehai, i.e. the Liuhuangtang area and the Zaoatanghe area, the hot springs are distributed along the main N-S stretching faults and the secondary E-W stretching faults, respectively, and therefore the geothermal waters went through different cooling processes (adiabatic cooling and mixing with shallow cold groundwaters, respectively) prior to their discharge to the surface. Thus the hot springs from Liuhuangtang have relatively higher concentrations of sulfide and arsenic as well as various thioarsenic species.

Key words: hot spring; thioarsenic species; geochemistry; Rehai; Tengchong.

0 引言

砷是公认的环境中危害性最大的致癌物质之一。环境砷异常可导致慢性砷中毒,即高砷环境中的居民经不同途径长期(2个月以上)摄入过量砷化物后出现不同程度的人体病变的过程,典型症状有消化系统紊乱、神经衰弱、皮肤病变等,临床表现为体弱、疲乏、记忆力下降、掌跖角化、躯干色素异常、肝肿大、肢体血管痉挛等,严重者出现贫血、黄疸、肝硬化和癌变(林年丰,1991)。天然高砷水的广泛存在是环境砷异常的重要类型之一,已在世界范围内引发了地方性砷中毒,尤以孟加拉国、中国(山西、内蒙古、台湾等地)、印度西孟加拉邦为甚,在阿根廷、智利、匈牙利、墨西哥、罗马尼亚、越南、美国等也有发现,数亿人深受其害。

鉴于高砷水环境对人类健康的巨大威胁,国内外研究者对环境中砷的来源及其迁移、转化、富集机制开展了大量研究。目前,天然水中砷的地球化学和环境归宿研究通常视砷酸盐、亚砷酸盐、甲基砷和二甲基砷等为砷的主要形态;然而,近年来对富硫化物天然水的研究发现,其中有相当比例的砷以硫代砷化物的形式存在(Bostick *et al.*, 2005; Helz and Tossell, 2008)。特别需要指出的是,具备岩浆热源的高温水热系统在岩浆流体的影响下,所排泄的地热水(热泉或地热井流体)往往同时富集硫化物和砷;硫代砷化物已被证明是美国 Yellowstone 地热区(Planer-Friedrich *et al.*, 2007)和冰岛 Geysir、Fludir、Hellisheidi 等地热区(Keller *et al.*, 2014)的高温地热水中砷的主要存在形式。Planer-Friedrich *et al.* (2007)在美国 Yellowstone 地热区的研究发现硫代砷化物在所采集的所有热泉样品中均可检出(pH 值为 2.1~9.3),在偏碱性地热水中硫代砷化物占到总砷含量的 83%,酸性地热水中也可达 34%。

因此,砷在高温热泉区等富硫化物水环境中的存在形态比一般水环境中通常考虑的常见形态(砷酸盐、亚砷酸盐、甲基砷、二甲基砷等)要复杂得多。硫代砷化物种类繁多,不但存在多种硫代砷酸盐和

硫代亚砷酸盐(单体及其脱质子产物即可能有 36 种之多),也包括不同类型的甲基硫代砷化物。硫代砷化物对砷的环境地球化学行为有重要影响,存在大量待解决的科学问题。例如,热泉排泄后其中硫代砷化物将进一步在富氧大气环境下发生形态转化,其时氧化还原条件的变化、含硫/铁矿物的沉淀、光催化效应等将对砷的不同存在形态的稳定性产生重要影响,而当前缺乏针对上述过程影响下热泉环境中硫代砷化物形态转化的系统研究。再如,已开展的天然水系统中砷、硫、铁地球化学过程的研究并不少见(la Force *et al.*, 2000; Burton *et al.*, 2008; Root *et al.*, 2009; Couture *et al.*, 2010; Guo *et al.*, 2013),但对于热泉环境中硫代砷化物在砷、硫、铁地球化学耦合过程(控制砷的环境地球化学迁移的主要过程)中的作用却所知甚少。

我国的西藏、云南、四川、台湾等地区存在大量富砷/硫化物的高温热泉区(佟伟和章铭陶,1994;佟伟等,2000),开展上述热泉区水环境中硫代砷化物的研究对探讨我国地热成因砷的环境地球化学行为和归宿意义重大。然而,国内迄今为止缺乏公开发表的硫代砷化物测试数据,遑论热泉环境中硫代砷化物的深入地球化学研究。因此,本次研究选择我国云南腾冲火山地热区内已确认具有岩浆热源的热海地热田为研究区,在对热泉中硫代砷化物进行定量测试的基础上,初步开展了其地球化学成因分析。在热海地热田,国内学者已完成了大量地热地质(廖志杰等,1991,1997;上官志冠,2000)、地球物理(白登海等,1994;楼海等,2002)、地球化学(朱梅湘,1985;赵平等,1995;上官志冠和霍卫国,2001;Du *et al.*, 2005; Zhang *et al.*, 2008; 赵慈平,2008; Guo and Wang, 2012; Guo *et al.*, 2014; Liu *et al.*, 2015; 李洁祥等,2015)等方面的研究,为本次工作的开展奠定了良好的基础。

1 研究区概况

热海地热田位于我国大陆范围内滇—川—藏高

温地热带的东南部(图 1),在世界范围内则属地中海—喜马拉雅地热带.地热田处于云南腾冲火山区,是该火山区内水热活动范围最大、强度最高、类型最齐全的地热田,地球物理(白登海等,1994)、地壳形变(赵慈平等,2006)、热泉逸出气体氦同位素测试结果(上官志冠等,2000)等资料均证实地热田之下存在源自地幔的岩浆房,埋深不大(约 7 km).地热田内主断裂方向为南北向,属张性断裂;此外也发育近 EW 向和近 NE-SW 向的次级断裂(廖志杰和赵平,1999).断裂及其交汇部位是导热、导水的良好通道,地热田内几乎所有热泉和其他地热显示均沿断裂分布,如大滚锅、怀胎井、鼓鸣泉、眼睛泉等高温热泉和澡塘河一带的水热爆炸区.出露地层以中新统南林组(N_1n)花岗质砂砾岩为主,不整合覆盖于上白垩统花岗岩($K_2\gamma$)和元古宇高黎贡山群($Ptgl$)变质岩之上(廖志杰等,1997).南林组砂砾岩胶结紧密、普遍高岭土化而渗透性差,是地热田的良好盖层,下伏变质岩和花岗岩经多期构造运动影响,节理、裂隙、断裂发育,为地热水的储存和运移提供了空间和通道,形成了不同层位的多级热储.

热海水热系统是我国大陆典型的具备岩浆热源的地热系统,由于受到深部岩浆房释放的 H_2S (正在冷却的岩浆对水的溶解度将随温度下降,因而可释放出水和 SO_2 、 HCl 、 HF 等酸性气体,其中 SO_2 经歧化反应可形成 H_2S)的影响,其所排泄的地热流体中硫化物的含量远高于其他类型地下水.热海

地热田的热泉中砷和硫化物的富集为硫代砷化物的形成提供了有利条件,因而是开展硫代砷化物地球化学成因研究并分析其环境地质意义的理想场所.

2 热泉样品采集与分析

本次研究的采样区域覆盖了热海地热田的硫磺塘和澡塘河 2 个子区.共采集热泉样品 10 件,样品采自地热田内温度较高、流量较大、有代表性的主要热泉,采样位置见图 1.所有样品在采样现场用 $0.22\ \mu m$ 滤膜过滤.水样的温度、pH、EC、TDS 和 Eh 用 Hach LDOTM HQ10 便携式水质分析仪在现场测定,总硫化物含量用 Hach sension2 便携式比色计在现场测定,碱度在取样当天用稀盐酸滴定.水样编号、采集地点及现场测试指标见表 1.用于阴、阳离子和微量元素分析的样品收集到采样前已用待取水样润洗过 3 次的聚乙烯瓶中,其中阳离子/微量元素分析样品加入优级纯 HNO_3 至 pH 值低于 1,用于 SiO_2 分析的样品用去离子水稀释 10 倍,避免在运回实验室过程中发生沉淀.上述样品采集后在 $4\ ^\circ C$ 环境中保存并于 2 周内完成测试.用于砷形态分析的水样在现场用干冰箱以快速冷冻法迅速降温至 $-20\ ^\circ C$ 以下,采样完成后一直在此温度下保存并立即送往德国拜罗伊特大学完成测试.为分析并说明传统的水样中砷的形态的野外分离方法的缺陷,笔者也在采样现场用 Supelco LC-SAX 阴离子交换柱进

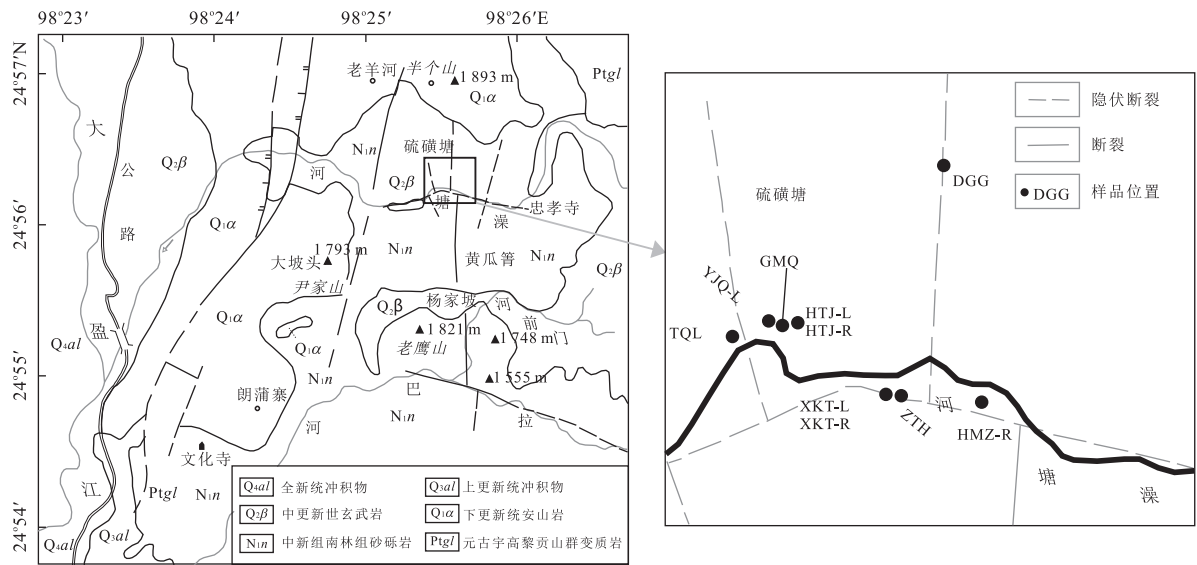


图 1 热海地热田地质简图及采样位置

Fig.1 Simplified geological map of the Rehai geothermal field and sampling locations
据廖志杰和赵平(1999)修改

表 1 热泉采集情况及现场测试指标

Table 1 Sampling information of the hot springs and their in-situ parameters

样品编号	子区	采样位置	采样温度(℃)	pH	EC(μs/cm)	TDS(mg/L)	Eh(Mv)
TQL	硫磺塘	听泉楼	81.3	7.96	3 413	1 680	−292
YJQ-L	硫磺塘	眼镜泉—左	91.0	8.88	3 485	1 708	−390
GMQ	硫磺塘	鼓鸣泉	91.5	8.12	3 331	1 632	−371
HTJ-L	硫磺塘	怀胎井—左	91.2	7.40	3 181	1 559	−364
HTJ-R	硫磺塘	怀胎井—右	82.5	6.88	2 450	1 201	−311
DGG	硫磺塘	大滚锅	96.0	7.45	4 042	1 981	−267
XKT-L	澡塘河	霞客亭—左	75.0	7.46	2 050	1 005	−165
XKT-R	澡塘河	霞客亭—右	95.0	7.53	2 137	1 048	−363
ZTH	澡塘河	澡塘河热泉	85.0	7.13	2 239	1 098	−256
HMZP-R	澡塘河	蛤蟆嘴坡—右	91.0	9.96	2 493	1 222	−326

表 2 热泉水化学组成(mg/L)

Table 2 Hydrochemical compositions of the hot springs (mg/L)

样品编号	碱度	SO ₄	Cl	F	Na	K	Ca	Mg	Li	Rb	Cs	Al	Fe	B	Si	总硫化物
TQL	830	31.1	597.1	14.6	699.0	113.1	0.99	0.07	6.56	1.68	1.02	0.06	0.01	9.08	99.6	2.60
YJQ-L	960	33.1	594.0	15.3	771.0	133.8	1.20	0.10	7.50	1.62	0.83	0.08	0.01	9.73	124.1	5.90
GMQ	848	32.2	593.9	14.5	716.2	127.9	1.28	0.09	6.84	1.95	1.03	0.05	0.02	9.18	113.9	5.20
HTJ-L	795	33.3	560.7	13.8	692.6	124.5	1.02	0.08	6.90	1.50	0.78	0.03	0.02	8.89	102.6	4.20
HTJ-R	640	44.5	464.6	11.5	547.6	100.1	1.42	0.10	5.78	1.27	0.63	0.13	0.02	7.23	99.5	2.10
DGG	1 030	40.3	715.9	19.2	893.4	153.6	0.95	0.13	8.50	1.79	0.90	0.20	0.04	11.3	156.3	0.24
XKT-L	520	64.3	311.2	7.6	430.3	78.3	4.46	0.32	4.40	0.98	0.50	0.11	0.01	5.09	63.4	0.17
XKT-R	600	37.3	335.6	8.0	456.1	81.4	2.19	0.07	4.64	0.98	0.51	0.08	0.02	5.34	66.5	0.71
ZTH	580	43.9	337.6	8.0	449.7	81.9	2.31	0.18	4.61	1.00	0.52	0.11	0.06	5.33	66.3	0.60
HMZP-R	580	52.5	339.5	9.1	469.0	81.0	5.11	0.40	4.67	1.00	0.52	0.10	0.13	5.44	67.0	0.43

表 3 热泉中砷及其不同形态的测试结果(μg/L)

Table 3 Arsenic and its speciation in the hot springs (μg/L)

样品编号	用 ICP-MS 测定			计算值	用 IC-ICP-MS 测定				
	总砷	三价砷	五价砷	各形态砷的总和	亚砷酸盐	砷酸盐	一硫代砷酸盐	二硫代砷酸盐	三硫代砷酸盐
TQL	751	78.8	398.8	1 139.9	81.8	401.3	304.8	169.6	182.5
YJQ-L	897	31.6	574.8	1 348.3	74.6	309.9	247.8	324.1	391.9
GMQ	837	50.7	346.9	842.7	57.4	172.7	151.6	214.3	246.6
HTJ-L	802	127.9	461.4	807.8	91.6	88.8	117.6	349.4	160.5
HTJ-R	593	403.6	151.3	791.8	416.0	44.0	15.9	148.3	167.7
DGG	1 059	940.6	104.6	1 288.6	755.3	84.7	54.0	229.5	165.2
XKT-L	305	21.3	262.0	272.1	31.2	239.8	1.1	0.0	0.0
XKT-R	257	79.4	146.7	272.4	26.9	38.5	17.8	97.3	91.9
ZTH	255	123.2	124.7	283.0	142.7	71.7	24.5	24.6	19.5
HMZP-R	264	153.0	102.1	295.4	155.9	74.9	15.4	27.6	21.6

行三价砷和五价砷的分离,即将水样通过交换柱后,认为获得的子样中仅含三价砷;而后用 1 M 盐酸淋洗交换柱,认为淋洗液中含有先前吸附于交换柱的所有五价砷(该分离方法被广泛用于水中不同价态砷的分离,在硫化物含量低的水样中也确实行之有效,但本次研究证明此方法不适用于富硫化物水样).

水样中的阴离子(SO₄²⁻、Cl⁻、F⁻)用 DX-120 型离子色谱仪(IC)测定(检测限为 0.010 mg/L),阳

离子(Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺)用 IRIS Intrepid II XPS 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定(检测限为 0.010 mg/L),微量元素(总 As、Li、Rb、Cs、Al、Fe、B、Si)和通过 Supelco LC-SAX 阴离子交换柱获得的三价砷及五价砷样品用 POEMSⅢ型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定(检测限为 0.001 mg/L).上述化学组分的测试结果见表 2.采用快速冷冻法在干冰箱中保存的用于砷形态准确分

表 4 热泉中砷及其不同形态的测试结果的相对标准偏差(R.S.D.)

Table 4 Relative standard deviations (R.S.D.) of the analytical results of total arsenic and its species in the hot springs

样品编号	总砷	三价砷	五价砷	亚砷酸盐	砷酸盐	一硫代砷酸盐	二硫代砷酸盐	三硫代砷酸盐
TQL	2.0%	9.9%	3.1%	2.8%	2.1%	1.7%	5.8%	0.3%
YJQ-L	2.5%	7.3%	0.8%	3.8%	1.4%	3.8%	2.5%	2.7%
GMQ	1.5%	10.2%	4.1%	9.6%	1.3%	4.9%	2.0%	1.7%
HTJ-L	0.5%	9.4%	1.0%	2.3%	1.8%	6.4%	1.6%	5.8%
HTJ-R	1.5%	2.1%	6.0%	1.1%	5.5%	5.3%	4.2%	3.7%
DGG	2.1%	2.5%	7.0%	0.3%	7.3%	2.4%	2.2%	1.5%
XKT-L	1.5%	10.0%	2.9%	3.2%	4.5%	12.9%	0.0%	0.0%
XKT-R	4.2%	4.4%	6.2%	11.6%	1.5%	5.6%	0.9%	4.0%
ZTH	1.9%	5.3%	1.2%	4.8%	4.3%	17.3%	2.9%	6.5%
HMZP-R	2.5%	2.9%	7.2%	3.9%	4.5%	2.8%	4.1%	2.0%

析的样品则用 IC-ICP-MS 联用系统测定.首先,在厌氧箱中快速解冻用于干冰保存的砷形态分析样品;然后,以 NaOH 为洗提液,用配置 IonPac AS16 阴离子交换色谱柱的离子色谱仪(IC、IonPac AG/AS16, ICS 3000 SP, Dionex)分离样品中砷的不同形态,洗提液为 NaOH 溶液,浓度梯度为 20~100 mM,淋洗速度为 1.2 mL/min.在交换柱后用阴离子抑制器电化学中和 NaOH 洗提液且去除其中的 Na⁺,以减少其进入 ICP-MS 系统的等离子体的盐分,实现测试精度的提高.最后,用离子色谱分离出来的砷的各种形态用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS、XSeries2 / Thermo Scientific)检测其浓度,均在氧化物模式下检测(*m/z*=91).该方法已就美国黄石国家公园热泉中硫代砷化物的测定得到了成功应用(Planer-Friedrich *et al.*, 2007).采用不同保存和分析方法获取的样品砷含量的分析结果见表 3.其中“总砷”指样品中各种形态砷的总和的测试值,通过 ICP-MS 测定;而“各形态砷的总和”指用 IC-ICP-MS 测定的各种形态砷(在本次研究中包括亚砷酸盐、砷酸盐、一硫代砷酸盐、二硫代砷酸盐、三硫代砷酸盐)的测试值通过求和计算获得的数值.

在测试过程中,对各样品的总砷、三价砷和五价砷含量重复测试 3 次;受样品量限制,对砷的各种形态的含量仅重复测试 2 次.样品总砷、三价砷和五价砷含量测试结果的相对标准偏差(R.S.D.)分别为 0.5%~4.2%、2.1%~10.2%、0.8%~7.2%;样品亚砷酸盐、砷酸盐、一硫代砷酸盐、二硫代砷酸盐、三硫代砷酸盐测试结果的相对标准偏差(R.S.D.)分别为 0.3%~11.6%、1.3%~7.3%、1.7%~17.3%、0.0%~5.8%、0.0%~6.5%(表 4).此外,样品 DDG 和 ZTH 进行了平行样品分析,总砷和砷的各种形态的分析结果的误差均在 5%以内.

3 结果与讨论

3.1 热泉中砷的不同形态的分布特征

本次研究采集的所有热泉样品中均检出了高含量的砷.用 IC-ICP-MS 联用系统测得的各种形态砷的含量之和为 272~1 348 μg/L,远远高于研究区地下冷水样品的总砷含量(本次研究在热海采集 2 个冷泉样品的总砷含量分别仅为 1.8 和 2.6 μg/L).测试结果显示,除总硫化物含量偏低的样品 XKT-L 外,其他所有热泉样品均含有相当浓度的一硫代砷酸盐(15.4~304.8 μg/L,占总砷的 5.2%~8.6%)、二硫代砷酸盐(24.6~349.4 μg/L,占总砷的 8.7%~35.7%)和三硫代砷酸盐(19.5~391.9 μg/L,占总砷的 6.9%~33.7%),也都检出了砷酸盐和亚砷酸盐,但均未检出四硫代砷酸盐(图 2).前人研究表明四硫代砷酸盐仅在强碱性条件下(pH>13)可稳定存在(Planer-Friedrich and Wallschläger, 2009),而本次研究采集的所有热泉样品均为中性或偏碱性(pH 值为 6.88~9.96),远离适宜四硫代砷酸盐存在的 pH 条件.事实上,即便在我国大陆范围内,关于强碱性热泉的报道也非常少见,唯一的例外是《西藏热泉志》(佟伟等, 2000)记录的出露于西藏昌都地区八宿县的碱海子泉,野外实测 pH 值达 12.0,室内分析总砷含量为 0.24 mg/L,但未测试硫化物含量.因此,笔者认为热泉环境中存在溶解态四硫代砷酸盐的可能性很小.

与采自澡塘河子区的样品相比,采自硫磺塘子区的热泉样品具有较高的总砷含量(即基于 IC-ICP-MS 联用系统测得的样品中的所有砷的形态的含量之和)和总硫化物含量.与此相对应,硫磺塘热泉样品中一硫代砷酸盐、二硫代砷酸盐和三硫代砷酸盐的实测含量明显高于澡塘河热泉样品(图 2).硫磺塘

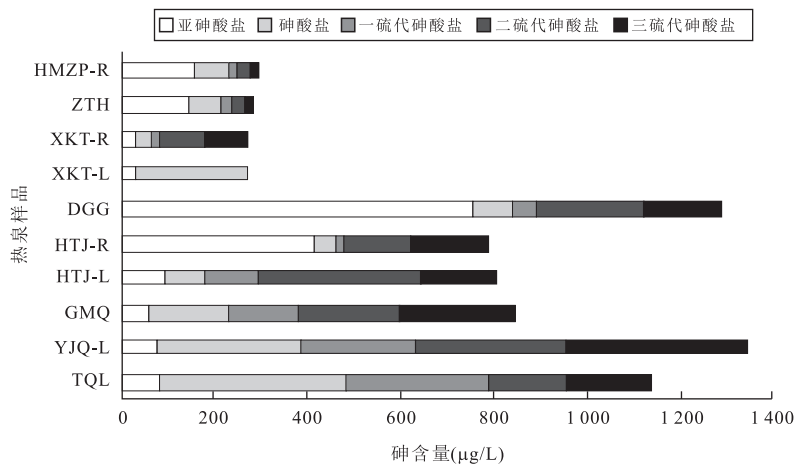


图 2 热泉样品中不同形态砷的含量对比

Fig.2 Comparison of the concentrations of various arsenic species in the hot spring samples

样品中一硫代、二硫代和三硫代砷酸盐在总砷中的百分含量则分别达 2.0%~26.7%、14.9%~43.3% 和 12.8%~29.3%，也普遍高于澡塘河样品(百分含量分别为 0.4%~8.6%、0.0%~35.7%和 0.0%~33.7%)。图 3 显示二者之间具有较好的正相关关系，说明水中硫化物的富集与砷以硫代砷化物形式存在具有一定联系。

3.2 基于 IC-ICP-MS 联用系统的砷形态分析与常规砷含量分析结果的对比

大部分硫磺塘热泉样品的各种形态砷的含量之和(用 IC-ICP-MS 联用系统对野外快速冷冻样品进行测试的结果)明显大于总砷含量(用 ICP-MS 对野外酸化样品进行测试的结果)，而对于澡塘河热泉样

品，二者则大致相当(图 4)。如前所述，硫磺塘热泉样品的总硫化物含量(0.24~5.90 mg/L)和总砷含量(593~1 059 μg/L)明显高于澡塘河热泉样品(分别为 0.17~0.71 mg/L 和 255~305 μg/L)，前者中各类硫代砷酸盐(特别是二、三硫代砷酸盐)的含量(一、二、三硫代砷酸盐的含量范围分别为 15.9~304.8 μg/L、148.3~349.4 μg/L、160.5~391.9 μg/L)也相应远远大于后者(一、二、三硫代砷酸盐的含量范围分别为 1.1~24.5 μg/L、0.0~97.3 μg/L、0.0~91.9 μg/L)。这说明用于总砷含量测试的样品在其常规采样和测试过程中有某些步骤导致了总溶解态砷的损失(在取样过程中，由于采用了快速冷冻法，可以排除样品中砷和硫化物在取样时发生反应形成

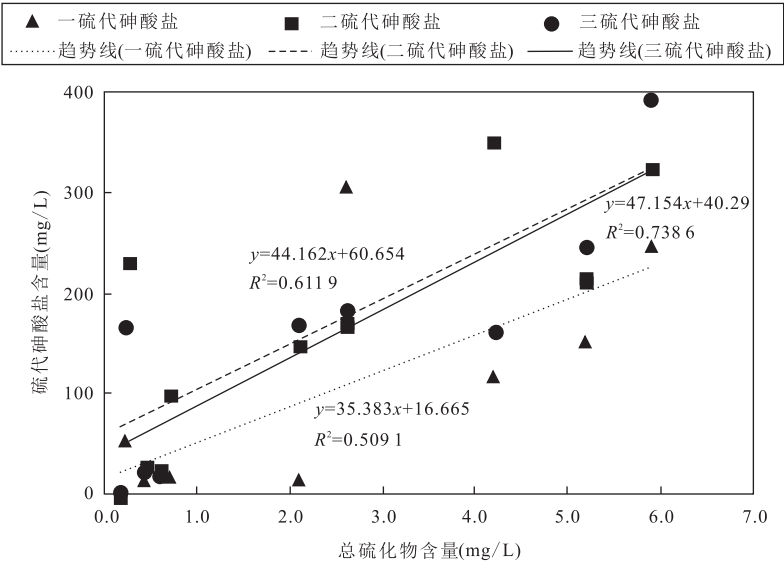


图 3 热泉样品中硫化物和一、二、三硫代砷酸盐含量的相关分析

Fig.3 Correlation analysis of the concentrations of sulfide with those of mono-, di- and tri-thioarsenates in the hot spring samples

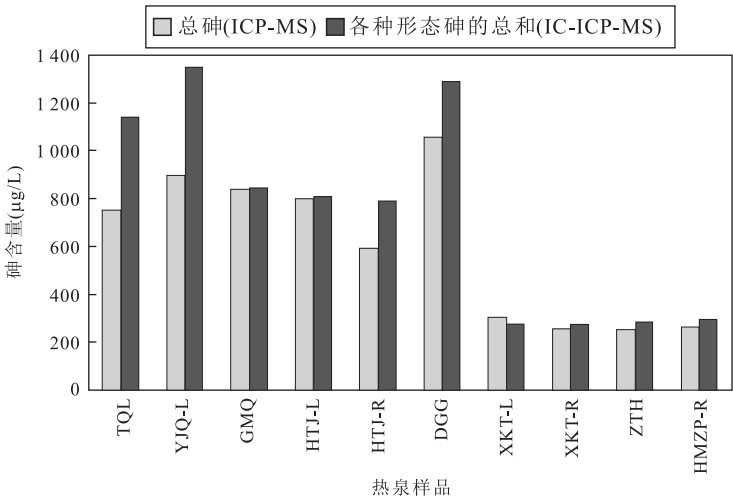


图 4 热泉样品的总砷含量(ICP-MS)和各种形态砷的含量之和(IC-ICP-MS)的对比

Fig.4 Comparison of total arsenic (determined by ICP-MS) and the sum of all arsenic species (determined by IC-ICP-MS) in the hot spring samples

硫代砷化物的可能性). Planer-Friedrich and Wallschläger(2009)的研究显示水中不同种类的硫代砷酸盐对 pH 值变化的响应方式不同,具体为:一硫代砷酸盐在任何 pH 下都保持稳定;二硫代砷酸盐在 pH 由 11 降到 4 的过程中少量向一硫代砷酸盐转化,pH 小于 4 后则显著向亚砷酸盐转变,但即便到 pH 小于 1 后也基本不产生硫砷化合物沉淀;三硫代砷酸盐在 pH 大于 9 后与四硫代砷酸盐共存,pH 小于 7 后,开始迅速向亚砷酸盐转化,pH 小于 5 后,可以观察到沉淀,为非定形态硫砷化合物;而四硫代砷酸盐仅在 pH 大于 13 时可稳定存在,在 pH 为 11.9 时,约一半转化为三硫代砷酸盐,在 pH 小于 9 后,则几乎全部转化为三硫代砷酸盐.因此,在野外采样过程中,对于用于微量元素(包括砷)测试的样品采取的酸化处理将使其中的三硫代砷酸盐从溶液相析出,降低了总砷含量.将硫磺塘热泉样品的各种形态砷的含量之和减去三硫代砷酸盐含量之后,与 ICP-MS 测得的总砷含量就接近了很多,证明以上推断是可靠的.

研究区几乎所有热泉在野外用阴离子交换柱所获的三价砷样品的测试结果与 IC-ICP-MS 系统测得的亚砷酸盐含量非常接近(仅大滚锅热泉为例外,三价砷和亚砷酸盐含量分别为 940.6 $\mu\text{g/L}$ 和 755.3 $\mu\text{g/L}$)(图 5a),说明即便对于富硫化物的热泉样品,在其通过阴离子交换柱后,保留在液相的砷的形态也应与不含硫代砷化物的水样相同,仅为亚砷酸盐.换言之,本次研究野外采集的热泉样品在通过阴离子交换柱后,其中的各类硫代砷酸盐应与砷酸

盐一起被吸附于交换柱.然而,用 1M 盐酸从交换柱淋洗出的砷的测试结果则大于 IC-ICP-MS 系统测得的砷酸盐的含量,且小于 IC-ICP-MS 系统测得的砷酸盐和各类硫代砷酸盐的含量之和(事实上也小于砷酸盐、一硫代砷酸盐和二硫代砷酸盐的含量之和)(图 5b).用 1M 盐酸淋洗交换柱所获含砷溶液呈强酸性(pH 值应略大于 0,但远小于 1),因而其中的三硫代砷酸盐必然几乎全部以非定形态硫砷化合物的形式沉淀,造成溶解态砷的损失;另外,用盐酸虽可从交换柱淋洗出被吸附的所有砷酸盐,但对于被交换柱吸附的一硫代砷酸盐和二硫代砷酸盐,应仅有部分可被淋洗出.仅基于本次研究的测试结果,笔者尚无法回答一硫代砷酸盐和二硫代砷酸盐具体哪一种可被淋洗出,或如二者均可被部分淋洗出,它们各自被淋洗出的比例如何.这些问题的解决需要进一步开展大量室内实验.但无论如何,当前在野外广泛使用的水样中不同价态砷的现场分离方法,经本次研究证明并不适合于富硫化物的天然水.

3.3 热泉中硫代砷酸盐的地球化学成因及其环境地质意义

热海地热田的热泉中大量硫代砷酸盐的存在是热泉中同时富集砷和硫化物的必然结果.热海地热田是典型的岩浆热源型地热田,笔者在热海地热田已开展的地球化学工作也指示该岩浆房释放的岩浆流体对热泉水化学特征有重要影响(Guo and Wang,2012;Guo *et al.*,2014).国外学者提出岩浆流体中普遍存在的二氧化硫经歧化作用可形成硫酸盐和硫化氢(Holland,1965;Einaudi *et al.*,2003),

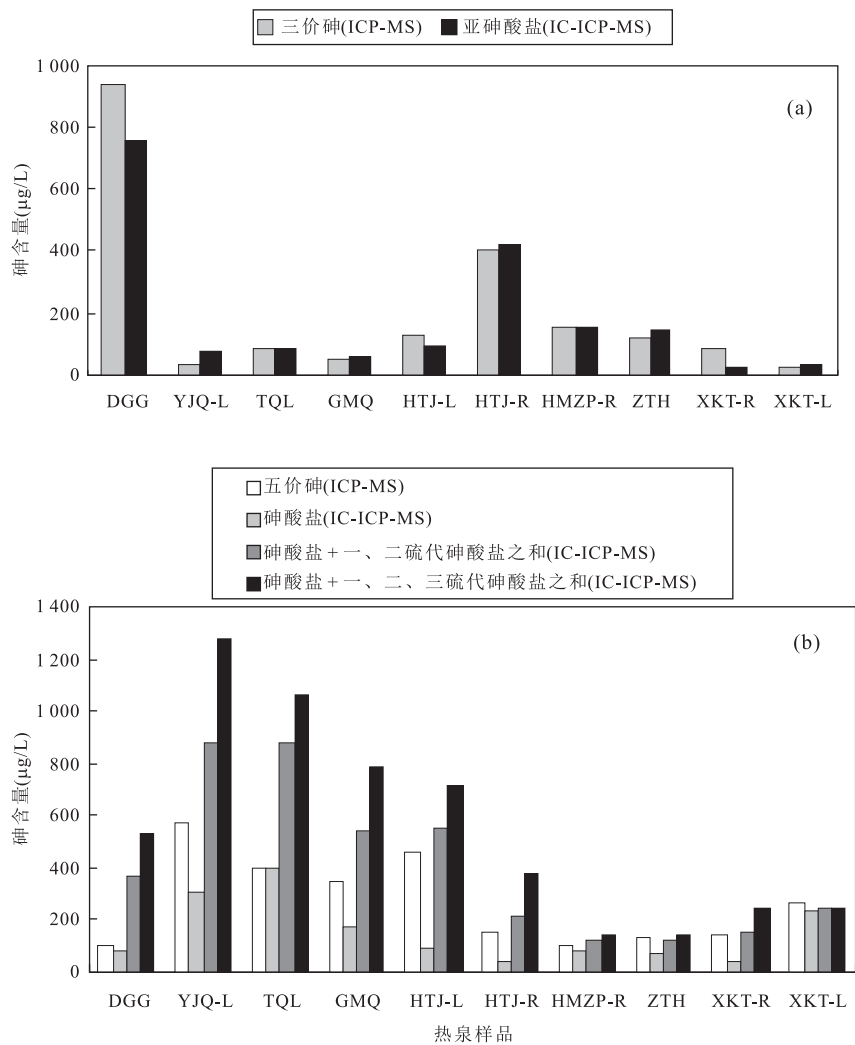


图 5 热泉样品的砷的形态分析结果的对比

Fig.5 Comparison of the measurements of arsenic species in the hot spring samples

后者可沿深断裂迅速上升至浅部热储,并随地热水(以热泉形式)或其他地热气体(以喷气孔形式)排出地表.因此,热海热泉中的硫化物极可能主要来自岩浆硫.与硫化物不同,热泉中的砷被认为主要来自于热储内的流体-岩石相互作用.Webster and Nordstrom(2003)提出即便没有来自岩浆流体的贡献,地热水的砷也可能达到很高的含量.根据热海地热田内水热蚀变矿物的铀系年龄测试结果(Zhu,1992),笔者假定热海水热系统的形成时间为 17.5 万年;如地热田一直以现在的规模排泄热泉,热泉中的砷含量也一直保持在当前的水平,可算出地热田自形成以来共以热泉的形式排出了约 3.28×10^8 kg 的砷.而热海地热田的面积为 8.5 km^2 (佟伟和章铭陶,1989),即便假定与地热水相互作用的热储围岩的厚度为 3 km,可从岩石中淋滤出的砷也仅为 1.06×10^8 kg.因此笔者推断热海热泉中的砷至少有部分应

来自于岩浆流体.

在热海地热田,硫磺塘子区和澡塘河子区的热泉样品具有明显不同的总砷含量、总硫化物含量和砷的形态分布特征.事实上,它们的其他水化学特征同样具有显著差异:硫磺塘热泉样品具有较高的 Na (547.6~893.4 mg/L)、K(100.1~153.6 mg/L)、Li (5.78~8.50 mg/L)、Rb(1.27~1.95 mg/L)、Cs (0.63~1.03 mg/L)、Cl(464.6~715.9 mg/L)、F (11.5~19.2 mg/L)、B(7.23~11.3 mg/L)和 Si (99.5~156.3 mg/L)含量,而对于澡塘河热泉样品,上述组分的含量范围则明显偏低(分别为 430.3~469.0 mg/L、78.3~81.9 mg/L、4.40~4.67 mg/L、0.98~1.00 mg/L、0.50~0.52 mg/L、311.2~339.5 mg/L、7.6~9.1 mg/L、5.09~5.44 mg/L 和 63.4~67.0 mg/L).上述差异与热储温度的分布特征及地热水在排出地表前经历的物理-化学过程有

关.用地球化学温标对热海地热田热泉样品对应的热储温度的计算结果(表 5)显示,硫磺塘子区和澡塘河子区的热泉样品具有非常接近的钠钾温度(都在 280 ℃左右),但前者的平均钾镁温度和平均石英温度(229 ℃和 195 ℃)则分别比后者(192 ℃和 157 ℃)高出 37 ℃和 38 ℃.这说明 2 个子区的热泉来自于相同的深部热储,或者说源自相同的母源地热流体;但具有统一地球化学组成的母地热流体在深部热储形成后沿不同的断裂通道上升,并在升流过程中以不同方式冷却,最终在地表不同位置出露成泉.在升流冷却过程中,地热水相对于钾镁矿物和二氧化硅矿物较易达到在新的环境温度下的再平衡,对钠钾矿物的再平衡则进行得相对缓慢.因而其钠钾温度指示了深部热储的温度,而钾镁温度和石英温度则指示母地热流体升流后在较浅处的温度.

硫磺塘子区的热泉全部沿地热田内南北向的主断裂带分布(如大滚锅热泉即恰好位于硫磺塘—黄芩断裂),因而地热水从深部迅速上升,热泉中相应保留了大量深源的硫化氢.此外,由于地热水在上升过程中以绝热冷却(沸腾)为主,在到达近地表时温度仍较高;绝热冷却也使热泉中主要化学组分(包括砷和硫化物)的含量比母地热流体(或者说沸腾前)更高.而澡塘河子区的热泉沿地热田内近东西向的次要断裂分布(澡塘河断裂),地热水升流过程相对缓慢,其温度的下降方式以传导冷却或与浅层地下冷水的混合为主,因而下降幅度大,且由于和富钙、镁冷水混合的缘故,除钙、镁含量大于硫磺塘样品外(表 2),其他主要水化学组分(包括砷和硫化物)的含量均小于硫磺塘样品.

综上所述,热海地热田的硫磺塘子区和澡塘河子区的热泉是入渗大气降水深循环后沿不同断裂通道升流并最终出露于地表的结果(热泉化学组分也受到岩浆挥发组分的影响),升流冷却方式的不同使 2 个子区的热泉总砷含量和总硫化物含量相差很大.在澡塘河子区,由于总硫化物含量偏低,热泉中的砷主要以亚砷酸盐和砷酸盐形式存在;而在硫磺塘子区,热泉中总硫化物的富集使其中的砷主要以硫代砷酸盐的形式存在,各类硫代砷酸盐在总砷中所占比例可高达 77.7%.与砷酸盐、亚砷酸盐等砷的常见形态相比,不同类型硫代砷化物的毒性和生物毒理作用大不相同(Rader *et al.*, 2004; Planer-Friedrich *et al.*, 2008). Planer-Friedrich *et al.* (2008)在进行硫代砷化物对费氏弧菌的毒理效应研究中发现,硫代砷化物的毒性与其中SH官能团的

表 5 热储温度计算结果(℃)

Table 5 Calculated reservoir temperatures (℃)

样品编号	样品所在子区	采样温度	Na-K 温度	K-Mg 温度	石英温度
TQL	硫磺塘	81.3	274	230	185
YJQ-L	硫磺塘	91.0	281	231	201
GMQ	硫磺塘	91.5	283	233	195
HTJ-L	硫磺塘	91.2	284	232	187
HTJ-R	硫磺塘	82.5	286	218	185
DGG	硫磺塘	96.0	280	231	219
XKT-L	澡塘河	75.0	285	181	155
XKT-R	澡塘河	95.0	283	216	158
ZTH	澡塘河	85.0	285	195	158
HMZP-R	澡塘河	91.0	280	178	158

注:硫磺塘样品的 Na-K 温度平均值为 281 ℃,K-Mg 温度平均值为 229 ℃,石英温度平均值为 195 ℃;澡塘河样品的 Na-K 温度平均值为 283 ℃,K-Mg 温度平均值为 192 ℃,石英温度平均值为 157 ℃. 计算 Na-K 温度和 K-Mg 温度的地热温标引自 Gignenbach (1988),计算石英温度的地热温标引自 Verma and Santoyo(1997).

数量呈正相关;一硫代砷酸盐和二硫代砷酸盐的毒性远小于三硫代砷酸盐,三硫代砷酸盐的毒性则与亚砷酸盐相当.迄今为止,已发表的对热海热泉中的砷进行专门讨论的论文(包括笔者已发表的论文)均未考虑硫代砷化物的存在,而仅报道了热泉的总砷含量、亚砷酸盐含量和砷酸盐含量.鉴于前文已经分析过的原因,上述论文报道的总砷含量应不包括三硫代砷酸盐;同时,必然会把部分一硫代砷酸盐和二硫代砷酸盐作为砷酸盐来报道.因此上述砷含量测试结果不适宜用于热海热泉的环境地质效应评价.

4 结论

硫代砷化物是云南腾冲热海地热田的地热水中砷的主要存在形式,本次研究采集的热泉样品中检出的硫代砷化物包括一、二、三硫代砷酸盐,但未检出四硫代砷酸盐.除一个硫化物含量较低的热泉外,其余热泉中硫代砷化物在总砷中所占比例为 21.9%~77.7%.

研究区热泉中的硫化物主要来自岩浆硫的歧化作用,砷则源自岩浆流体输入和热储内流体—岩石相互作用两方面的贡献,硫化物和砷的富集是硫代砷化物形成的必要条件.硫磺塘子区的热泉沿南北向主断裂出露,地热水升流过程中以绝热冷却为主;而澡塘河子区的热泉沿近 EW 向次级断裂分布,地热水升流时主要经历传导冷却和与浅层地下冷水的混合.与澡塘河热泉相比,硫磺塘热泉对应于相对较高的浅部热储温度,且具有相对较高的地热特征组

分(包括总硫化物和总砷)含量,这导致硫磺塘热泉中各类硫代砷酸盐具有更高的含量范围,在总砷中所占比例也更高(硫磺塘热泉中硫代砷酸盐占到总砷含量的34.8%~77.7%,明显高于澡塘河热泉)。

与用IC-ICP-MS联用系统对野外快速冷冻样品测得的不同形态砷的含量之和相比,用ICP-MS对野外酸化样品测得的总砷含量明显偏低,原因为样品中三硫代砷酸盐在酸化过程中以非定形态硫砷化合物的形式沉淀,造成溶解态砷的损失。在野外常用的通过阴离子交换柱对水样中三价砷和五价砷进行分离的方法同样不适用于富硫化物热泉。一方面,在用盐酸淋洗交换柱中被吸附的砷时,会导致三硫代砷酸盐的沉淀;另一方面,盐酸虽可从交换柱淋洗出被吸附的所有砷酸盐,但对于被交换柱吸附的一硫代砷酸盐和二硫代砷酸盐,应仅有部分可被淋洗出。当前用于水样中砷的含量及其形态分析的常规预处理和测试方法均不适用富硫化物天然水样品。

References

- Bai, D. H., Liao, Z. J., Zhao, G. Z., et al., 1994. The Inference of Magmatic Heat Source beneath the Rehai (Hot Sea) Field of Tengchong from the Results of Magnetotelluric Sounding. *Chinese Science Bulletin*, 39(4): 344—347 (in Chinese).
- Bostick, B. C., Fendorf, S., Brown, G. E., 2005. In Situ Analysis of Thioarsenite Complexes in Neutral to Alkaline Arsenic Sulphide Solutions. *Mineralogical Magazine*, 69(5): 781—795. doi:10.1180/0026461056950288
- Burton, E. D., Bush, R. T., Sullivan, L. A., et al., 2008. Mobility of Arsenic and Selected Metals during Re-Flooding of Iron- and Organic-Rich Acid-Sulfate Soil. *Chemical Geology*, 253(1—2): 64—73. doi:10.1016/j.chemgeo.2008.04.006
- Couture, R. M., Gobeil, C., Tessier, A., 2010. Arsenic, Iron and Sulfur Co-Diagenesis in Lake Sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(4): 1238—1255. doi:10.1016/j.gca.2009.11.028
- Du, J. G., Liu, C. Q., Fu, B. H., et al., 2005. Variations of Geothermometry and Chemical-Isotopic Compositions of Hot Spring Fluids in the Rehai Geothermal Field, Southwestern China. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 142(3—4): 243—261. doi:10.1016/j.jvolgeores.2004.11.009
- Einaudi, M. T., Hedenquist, J. W., Inan, E. E., 2003. Sulfidation State of Fluids in Active and Extinct Hydrothermal Systems: Transitions from Porphyry to Epithermal Environments. In: Simmons, S. F., Graham, I., eds., *Volcanic, Geothermal, and Ore-Forming Fluids: Rulers and Witnesses of Processes within the Earth. Society of Economic Geology Special Publication*, 10: 285—313.
- Giggenbach, W. F., 1988. Geothermal Solute Equilibria—Derivation of Na-K-Mg-Ca Geoindicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(12): 2749—2765. doi:10.1016/0016-7037(88)90143-3
- Guo, H. M., Liu, C., Lu, H., et al., 2013. Pathways of Coupled Arsenic and Iron Cycling in High Arsenic Groundwater of the Hetao Basin, Inner Mongolia, China: An Iron Isotope Approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 112: 130—145. doi:10.1016/j.gca.2013.02.031
- Holland, H. D., 1965. Some Applications of Thermochemical Data to Problems of Ore Deposits. II. Mineral Assemblages and the Composition of Ore-Forming Fluids. *Economic Geology*, 60(1): 1101—1166. doi:10.2113/gsec-geo.60.6.1101
- Guo, Q. H., Liu, M. L., Li, J. X., et al., 2014. Acid Hot Springs Discharged from the Rehai Hydrothermal System of the Tengchong Volcanic Area (China): Formed via Magmatic Fluid Absorption or Geothermal Steam Heating? *Bulletin of Volcanology*, 76(10): 1—12. doi:10.1007/s00445-014-0868-9
- Guo, Q. H., Wang, Y. X., 2012. Geochemistry of Hot Springs in the Tengchong Hydrothermal Areas, Southwestern China. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 215—216: 61—73. doi:10.1016/j.jvolgeores.2011.12.003
- Helz, G. R., Tossell, J. A., 2008. Thermodynamic Model for Arsenic Speciation in Sulfidic Waters: A Novel Use of *ab Initio* Computations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(18): 4457—4468. doi:10.1016/j.gca.2008.06.018
- Keller, N. S., Stefánsson, A., Sigfússon, B., 2014. Arsenic Speciation in Natural Sulfidic Geothermal Waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 142: 15—26. doi:10.1016/j.gca.2014.08.007
- la Force, M. J., Hansel, C. M., Fendorf, S., 2000. Arsenic Speciation, Seasonal Transformations, and Co-Distribution with Iron in a Mine Waste-Influenced Palustrine Emergent Wetland. *Environmental Science & Technology*, 34(18): 3937—3943. doi:10.1021/es0010150
- 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).
- Liao, Z. J., Shen, M. Z., Guo, G. Y., 1991. Characteristics of the Ge-

- othermal Reservoir in the Rehai (Hot Sea) Field in Tengchong County, Yunnan Province, *Acta Geological Sinica*, 65(1):73–85 (in Chinese with English abstract).
- Liao, Z. J., Ying, Z. W., Jia, X. Y., et al., 1997. Conceptual Model of the Rehai (Hot Sea) Geothermal Field in Tengchong, Yunnan Province, China, *Geological Journal of China Universities*, 3(2):212–221 (in Chinese with English abstract).
- Liao, Z. J., Zhao, P., 1999. Yunnan-Tibet Geothermal Belt-Geothermal Resources and Case Histories. Science Press, Beijing (in Chinese with English abstract).
- Lin, N. F., 1991. Environmental Geochemistry of Medicine. Jilin Science and Technology Press, Changchun (in Chinese with English abstract).
- Liu, M. L., Guo, Q. H., Zhang, X. B., et al., 2015. Characteristic Solutes in Geothermal Water from the Rehai Hydrothermal System, Southwestern China, *Journal of Earth Science*, 26(1):140–148. doi: 10.1007/s12583–015–0600–5
- Lou, H., Wang, C. Y., Huang, F. G., et al., 2002. Three-Dimensional Seismic Velocity Tomography of the Upper Crust in Tengchong Volcanic Area, Yunnan Province, *Acta Seismologica Sinica*, 24(3):243–251 (in Chinese with English abstract).
- Planer-Friedrich, B., Franke, D., Merkel, B., et al., 2008. Acute Toxicity of Thioarsenates to *Vibrio Fischeri*, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 27(10):2027–2035. doi:10.1897/07–633.1
- Planer-Friedrich, B., London, J., McCleskey, R. B., et al., 2007. Thioarsenates in Geothermal Waters of Yellowstone National Park: Determination, Preservation, and Geochemical Importance, *Environmental Science & Technology*, 41(15):5245–5251. doi: 10.1021/es070273v
- Planer-Friedrich, B., Wallschläger, D., 2009. A Critical Investigation of Hydride Generation-Based Arsenic Speciation in Sulfidic Waters, *Environmental Science & Technology*, 43(13):5007–5013. doi:10.1021/es900111z
- Rader, K. J., Dombrowski, P. M., Farley, K. J., et al., 2004. Effect of Thioarsenite Formation on Arsenic(III) Toxicity, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23(7):1649–1654. doi:10.1897/03–443
- Root, R. A., Vlassopoulos, D., Rivera, N. A., et al., 2009. Speciation and Natural Attenuation of Arsenic and Iron in a Tidally Influenced Shallow Aquifer, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(19):5528–5553. doi: 10.1016/j.gca.2009.06.025
- Shangguan, Z. G., 2000. Structure of Geothermal Reservoirs and the Temperature of Mantle-Derived Magma Hot Source in the Rehai Area, Tengchong, *Acta Petrologica Sinica*, 16(1):83–90 (in Chinese with English abstract).
- Shangguan, Z. G., Bai, C. H., Sun, M. L., 2000. Mantle-Derived Magmatic Gas Releasing Features at the Rehai Area, Tengchong County, Yunnan Province, China, *Science in China (Series D)*, 30(4):407–414 (in Chinese).
- Shangguan, Z. G., Huo, W. G., 2001. The δD of Releasing H_2 from Rehai Geothermal Field, Tengchong County, Yunnan Province, China, *Chinese Science Bulletin*, 46(15):1316–1320 (in Chinese).
- Tong, W., Liao, Z. J., Liu, S. B., et al., 2000. Thermal Springs in Tibet, Science Press, Beijing (in Chinese).
- Tong, W., Zhang, M. T., 1989. Geothermics in Tengchong. Science Press, Beijing (in Chinese).
- Tong, W., Zhang, M. T., 1994. Thermal Springs in Hengduan Mountains areas. Science Press, Beijing (in Chinese).
- Verma, S. P., Santoyo, E., 1997. New Improved Equations for, and SiO_2 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
- Webster, J. G., Nordstrom, D. K., 2003. Geothermal Arsenic. In: Welch, A. H., Stollenwerk, K. G., eds., Arsenic in Ground Water, Springer-Verlag, Berlin. doi: 10.1007/0–306–47956–7_4
- Zhang, G. P., Liu, C. Q., Liu, H., et al., 2008. Geochemistry of the Rehai and Ruidian Geothermal Waters, Yunnan Province, China, *Geothermics*, 37(1):73–83. doi: 10.1016/j.geothermics.2007.09.002
- Zhao, C. P., 2008. Mantle-Derived Helium Release Characteristics and Deep Magma Chamber Activities of Present-Day in the Tengchong Volcanic Area (Dissertation). Institute of Geology, China Earthquake Administration, Beijing (in Chinese).
- Zhao, C. P., Ran, H., Chen, K. H., 2006. Present-Day Magma Chambers in Tengchong Volcano Area Inferred from Relative Geothermal Gradient, *Acta Petrologica Sinica*, 22(6):1517–1528 (in Chinese with English abstract).
- Zhao, P., Liao, Z. J., Guo, G. Y., et al., 1995. Quantitative Analysis of the Gaseous Component from Rehai Geothermal Field in Tengchong and the Significance, *Chinese Science Bulletin*, 40(24):2257–2260 (in Chinese).
- Zhu, M., 1992. Evidence of Ancient Hydrothermal Activity and the Relation of Gold Mineralization in the Rehai Geothermal System, Yunnan, China, 7th International Symposium on Water-Rock Interaction, Park City.
- Zhu, M. X., 1985. The Clay Minerals among the Hydrother-

mal Alteration Rocks from Rehai Geothermal Field, Tengchong County, Yunnan Province, *Science in China (Series B)*, (12):1130—1137 (in Chinese).

附中文参考文献

白登海,廖志杰,赵国泽,等,1994.从 MT 探测结果推论腾冲热海热田的岩浆热源.科学通报,39(4):344—347.

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.

廖志杰,沈敏子,过帼颖,1991.云南腾冲热海热田的热储特性.地质学报,65(1):73—85.

廖志杰,尹正武,贾希义,等,1997.腾冲热海地热田的概念模型.高校地质学报,3(2):212—221.

廖志杰,赵平,1999.滇藏地热带:地热资源和典型地热系统.北京:科学出版社.

林年丰,1991.医学环境地球化学.长春:吉林科技出版社.

楼海,王椿镛,皇甫岗,等,2002.云南腾冲火山区上部地壳三维地震速度层析成像.地震学报,24(3):243—251.

上官志冠,2000.腾冲热海地热田热储结构与岩浆热源的温度.岩石学报,16(1):83—90.

上官志冠,霍卫国,2001.腾冲热海地热区逸出 H₂ 的 δD 值及其成因.科学通报,46(15):1316—1320.

上官志冠,白春华,孙明良,2000.腾冲热海地区现代幔源岩浆气体释放特征.中国科学(D 辑),30(4):407—414.

佟伟,廖志杰,刘时彬,等,2000.西藏温泉志.北京:科学出版社.

佟伟,章铭陶,1989.腾冲地热.北京:科学出版社.

佟伟,章铭陶,1994.横断山区温泉志.北京:科学出版社.

赵慈平,2008.腾冲火山区现代幔源氦释放特征及深部岩浆活动研究(博士学位论文).北京:中国地震局地质研究所.

赵慈平,冉华,陈坤华,2006.由相对地热梯度推断的腾冲火山区现存岩浆囊.岩石学报,22(6):1517—1528.

赵平,廖志杰,过帼颖,等,1995.腾冲热海地热田气相组分的定量分析及其意义.科学通报,40(24):2257—2260.

朱梅湘,1985.云南省腾冲县热海热田水热蚀变岩石中的粘土矿物.中国科学(B 辑), (12):1130—1137.