

<https://doi.org/10.3799/dqkx.2020.287>



西藏搭格架高温热泉中钨的水文地球化学异常

郭青海, 杨 晨

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

摘 要: 西藏搭格架水热区的热泉含异常高浓度的钨, 其钨/钼比也远高于常见天然水。开展了搭格架典型热泉的地球化学研究, 发现中性热泉的钨浓度显著高于偏酸性热泉; 前者是深部母地热流体经绝热冷却、传导冷却等过程后排出地表而形成, 其中的钨主要来自岩浆水的贡献; 而后者为中性地热水和蒸汽加热型强酸性水的混合产物, 贫钨蒸汽加热型水的稀释使其钨浓度不同程度降低。在地热水中, 钨与典型保守组分氯相似, 不易自液相沉淀或被热储介质吸附; 但地热水含硫化物时, 钨则极易以辉钼矿的形式沉淀, 导致搭格架热泉的钨/钼比偏高。虽然搭格架地热水中存在硫化物, 但钨在水中主要以钨酸盐的形式存在, 少量硫代钨酸盐的形成对钨的水文地球化学过程影响不大。

关键词: 热泉; 钨; 硫代钨酸盐; 水文地球化学; 搭格架; 西藏; 水文地质学。

中图分类号: P66

文章编号: 1000-2383(2021)07-2544-11

收稿日期: 2020-10-07

Tungsten Anomaly of the High-Temperature Hot Springs in the Daggyai Hydrothermal Area, Tibet, China

Guo Qinghai, Yang Chen

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

Abstract: Extremely high concentrations of tungsten was detected in the hot springs discharged from the Daggyai hydrothermal area, Tibet, and their tungsten to molybdenum ratios are much higher than common natural waters as well. A hydrogeochemical study of typical Daggyai hot springs was carried out, based on which it was found that the tungsten concentrations of the neutral springs are significantly higher than those of the acid springs. The neutral hot springs at Daggyai were formed via the adiabatic cooling or conductive cooling of the parent geothermal fluids ascending from the deep levels to the surface, and the tungsten in these waters is primarily from the contribution of magmatic fluids. In contrast, the slightly acid hot springs are basically a mixture of the steam-heated acid waters and neutral geothermal waters, and the dilution of tungsten-depleted steam-heated waters lowered the tungsten concentrations of these springs to various degrees. In geothermal systems, tungsten behaves generally like chloride, a typical conservative component, and is difficult to precipitate from geothermal water or to be adsorbed by reservoir rocks. However, molybdenum is prone to precipitate from sulfide-rich Daggyai geothermal waters as the form of molybdenite, resulting in the high tungsten to molybdenum ratios of the Daggyai hot springs. Moreover, although sulfide exists in the Daggyai geothermal waters, the major species of tungsten is tungstate instead of thiotungstates. The formation of trace thiotungstates has little effects on the tungsten-involved hydrogeochemical processes.

Key words: hot spring; tungsten; thiotungstates; hydrogeochemical; Daggyai; Tibet; hydrogeology.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (Nos. 41772370, 41861134028).

作者简介: 郭青海 (1978—), 男, 教授, 主要从事高温地热系统地球化学工作. ORCID: 0000-0001-6602-9664. E-mail: qhguo2006@gmail.com

引用格式: 郭青海, 杨晨, 2021. 西藏搭格架高温热泉中钨的水文地球化学异常. 地球科学, 46(7):2544-2554.

0 引言

钨为元素周期表第VI副族过渡金属元素,在天然水环境中一般属典型微量元素;由于钨以金属或合金形式存在时无毒性且在环境中迁移能力弱,其环境健康效应长期以来未引起足够重视(Koutsospyros *et al.*, 2006). 然而,钨在天然水体和沉积物中常呈氧化态(+VI价),以钨酸盐形式存在(Kletzin and Adams, 1996),在此情况下钨的毒性乃至致癌性已在近年来引起相关研究者的关注(Marquet *et al.*, 1997; Koutsospyros *et al.*, 2006; Witten *et al.*, 2012)——大鼠实验证明摄入高剂量的钨酸盐可导致肿瘤形成与DNA损伤(Kalinich *et al.*, 2005; Kelly *et al.*, 2012);临床研究表明人体尿液或血液钨酸盐含量高可引发痉挛、中风或心血管疾病(Marquet *et al.*, 1996; Tyrrell *et al.*, 2013);环境地球化学调查则指示环境中钨酸盐含量异常可能与幼童白血病群发事件密切相关(Sheppard *et al.*, 2006, 2007; Steinberg *et al.*, 2007).

天然水体中钨的背景含量一般较低. 大气降水的钨含量仅为 $0.000\ 76\ \mu\text{g/L}$;河水钨含量一般小于 $0.1\ \mu\text{g/L}$ (Krauskopf, 1974; Van der Sloot *et al.*, 1985);海水的平均钨含量约为 $0.01\ \mu\text{g/L}$ (Sohrin *et al.*, 1987; Sohrin *et al.*, 1999). 然而,在特定人类活动(如钨矿开采和冶炼、军事工业中以钨代替铅用于弹药生产、某些工农业和生活污水的排放等)或天然过程(如大气干/湿沉降、火山活动、富钨岩石/土壤的风化/淋滤等)的影响下,天然水环境中的钨含量可能远超过其背景值. 如印度Orissa邦Brahmani河水钨含量可达 $0.89\ \mu\text{g/L}$ (Konhauser *et al.*, 1997);美国内华达州Yuca山区地下水中钨含量可达 $4.36\ \mu\text{g/L}$ (Farnham *et al.*, 2003),该州Walker和Truckee河水中的钨含量分别达 4.07 和 $72.10\ \mu\text{g/L}$ (Johannesson *et al.*, 2000). 与上述类型的天然水相比,地热水一般具有更高的钨含量,如冰岛北部玄武岩区地热水的钨含量达 $11.50\ \mu\text{g/L}$ (Arnórsson and Óskarsson, 2007),加拿大Nahanni地区热泉中钨含量高达 $224.50\ \mu\text{g/L}$ (Hall *et al.*, 1988),印度洋中洋脊、北太平洋和中国东部海域的海底水热系统排泄的地热流体的钨含量分别可达 0.039 、 2.800 、 $22.600\ \mu\text{g/L}$ (Kishida *et al.*, 2004). 事实上,地热水的排泄也常常是周围其他类型天然水体钨含量异常的重要原因之一. 例如,美国黄石国家公园内

Gibbon河的钨含量在热泉输入的影响下,由 $0.28\ \mu\text{g/L}$ (背景值)激增至 $6.40\ \mu\text{g/L}$ (McCleskey *et al.*, 2010);再如北大西洋海水的钨含量可达 $0.10\ \mu\text{g/L}$,虽可能存在北半球工业活动的影响,但将其归因于“海底水热活动”的观点仍是主流. 因此,地热成因钨可能成为环境中钨的重要来源.

搭格架水热区是西藏著名间歇泉区,区内水热活动强烈,地表地热显示包括沸泉、热泉、间歇泉、喷气孔等. 我们发现搭格架水热区所排泄热泉的钨浓度(最高达 $961.20\ \mu\text{g/L}$)不但显著高于大气降水、河水、海水、地下冷水等非地热水,比国内外诸多水热区所排泄的地热水的钨含量也高得多. 这样,搭格架是研究富钨地热水的地球化学成因的理想场地. 笔者曾以西藏古堆、色米、搭格架等水热系统和云南腾冲热海水热系统为研究对象,探讨了热储水—岩相互作用对地热水中钨富集的意义,并在上述水热区重点分析了地热成因钨在随热泉排出地表后在环境中的迁移和归宿(Guo *et al.*, 2019a). 本文则针对搭格架水热系统具备岩浆热源的地热地质背景及其热泉中钨的水文地球化学异常,重点评价了岩浆水补给对搭格架热泉富钨的贡献;此外,也深入分析了搭格架地热水中硫代钨酸盐的分布及其影响因素,并就硫代钨酸盐形成对热储中钨的水文地球化学过程的影响进行了客观评价.

1 研究区概况

搭格架水热区位于拉萨—冈底斯地块南缘,雅鲁藏布江缝合带中段(图1),在行政区划上则隶属于我国西藏日喀则地区昂仁县桑桑镇. 搭格架是我国大陆范围内最典型的间歇泉区,海拔约 $5\ 000\sim 5\ 200\ \text{m}$,所有地表水热显示均沿贯穿水热区的长马曲在其两岸分布(图2).

水热区内主要出露第四系沉积物,外围出露的基岩地层包括侏罗系砂岩/板岩、白垩系(下一中白垩统昂仁组)砂岩/泥岩夹灰岩透镜体、古近系—新近系(包括古新统一始新统典中组和渐新统一中新统大竹卡组)砂砾岩夹泥岩. 水热区局部出露燕山晚期酸性侵入岩. 区内构造活动强烈,发育北东—南西向、南北向、北西—南东向、北北西—南南东向4组断层,是地热流体储集和运移的有利条件,热泉密集分布区即位于以上4组断裂构造交汇处(图2;郑绵平等, 1995).

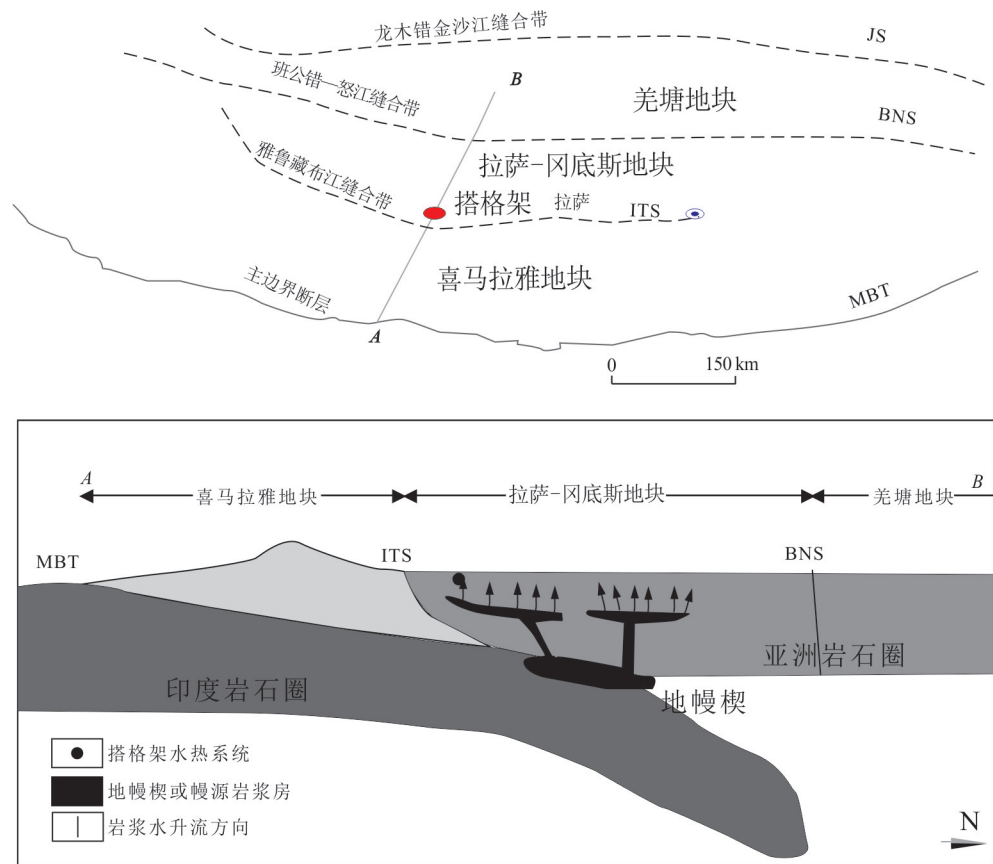


图 1 搭格架水热系统的区域大地构造背景

Fig. 1 Regional tectonic setting of the Daggyai hydrothermal system

MBT, 主边界断层; ITS, 雅鲁藏布江缝合带; BNS, 班公错-怒江缝合带; JS, 龙木错-金沙江缝合带; 据 Guo *et al.* (2019b) 修改

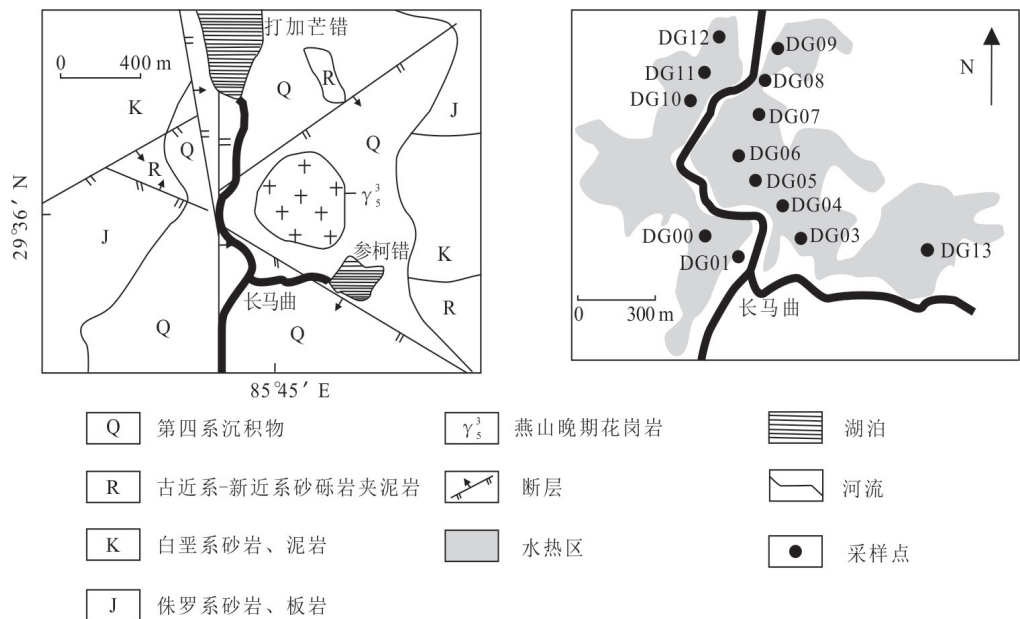


图 2 搭格架水热区地质简图及采样位置

Fig. 2 Simplified geological map of the Daggyai hydrothermal area and sampling locations

据郑绵平等(1995)修改

2 研究方法

2.1 热泉样品采集与分析

本次研究共在搭格架水热区采集热泉样品 13 件,均采自温度较高、流量较大、有代表性的主要热泉(采样位置见图 2)。所有样品在采样现场用 0.22 μm 滤膜过滤。水样的温度、pH、EC 用 Hach LDOTM HQ10 便携式水质分析仪在现场测定,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。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 HNO₃至 pH 值低于 1。用于 D、¹⁸O 分析的水样装入 100 mL 的低密度聚乙烯瓶(LDPE)内,除过滤外不需经过特殊的预处理。上述样品采集后在 4 °C 环境中保存并于 2 周内完成测试。水样中的阴离子(SO₄²⁻、Cl⁻、F⁻、Br⁻)用 DX-120 型离子色谱仪(IC)测定(检测限为 0.01 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 0.01 mg/L),微量元素(W、Mo、As、Sb、Li、Rb、Cs、Al、Fe、B、Si、Se、Ni)用 POEMS III 型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定(检测限为 0.001 mg/L)。氢氧同位素组成采用稳定同位素比值质谱仪(MAT 253)测定,测试数据相对于 VS-MOW(维也纳标准平均海水)表示,δ¹⁸O 和 δD 的分

析精度分别为±0.1‰和±0.5‰。限于篇幅,本文仅列出了对本次研究意义最大的钨、钼等水文地球化学指标以及氢氧同位素组成的测试结果,见表 1。

2.2 水文地球化学模拟

由于搭格架热泉普遍含有硫化物,硫代钨酸盐可能是其中钨的重要存在形态;然而,目前世界范围内尚无针对天然水体中硫代钨酸盐的定量测试方法。因此,本次研究采用水文地球化学模拟方法对热泉样品中钨的形态分布进行计算。首先,在美国地质调查局开发的水文地球化学模拟软件 PHREEQC 的 wateq4f 数据库中加入了 W-O-S 体系的化学热力学数据(见表 2),而后基于样品的水文地球化学组成计算了其中不同形态钨酸盐和硫代钨酸盐的浓度,结果见表 3。

另外,在天然水系统(特别是地热水系统)中,完全的氧化还原平衡极难达到。因此,实测的氧化还原电位(*E_H*)往往并不能反映地热水的真实氧化还原状态。与此相反,水中某些氧化还原电对(如 S(—II)/S(VI))相对容易达到氧化还原反应平衡;由于其活度比值受控于氧化还原电位,故可用于更准确地评价氧化还原状态。鉴于上述原因,我们基于地热水的实测硫酸盐和硫化物含量,利用 PHREEQC 对热泉的氧化还原电位(*E_H*)进行了计算,所得 *E_H* 值换算为 *pe* 值后,再输入 PHREEQC,用于进一步求取热泉样品中钨的各种存在形态的浓度。

表 1 搭格架热泉样品的水文地球化学和同位素地球化学特征
Table 1 Hydrogeochemical and isotopic characteristics of the Daggyai hot springs

样品编号	T(°C)	pH	EC(μs/cm)	<i>E_H</i> (V)	W(μg/L)	Mo(μg/L)	W/Mo	硫化物 (mg/L)	δD(‰ SMOW)	δ ¹⁸ O(‰ SMOW)
DGJ00	79.3	8.59	1 873	−0.389	899.9	32.20	28	0.15	−153	−20.5
DGJ01	79.5	8.24	1 910	−0.357	868.5	30.20	29	0.09	−153	−20.2
DGJ03	69.1	4.46	386	−0.060	323.1	1.41	230	0.04	−156	−15.3
DGJ04	80.1	7.40	1 912	−0.307	879.2	27.40	32	0.07	−148	−19.3
DGJ05	78.9	8.25	2 004	−0.358	950.1	32.00	30	0.13	−147	−18.8
DGJ06	74.1	6.96	1 916	−0.272	897.6	36.10	25	0.15	n.a.	n.a.
DGJ07	82.1	6.97	1 872	−0.278	890.4	41.50	21	0.11	−148	−19.7
DGJ08	75.5	6.92	1 994	−0.269	923.1	37.40	25	0.09	n.a.	n.a.
DGJ09	41.5	6.90	1 678	−0.212	919.9	26.10	35	0.20	n.a.	n.a.
DGJ10	81.9	7.35	1 914	−0.320	925.6	33.20	28	0.49	−156	−20.0
DGJ11	79.9	6.99	1 966	−0.287	961.2	29.30	33	0.26	n.a.	n.a.
DGJ12	77.8	7.00	1 805	−0.285	849.3	28.60	30	0.15	−159	−19.7
DGJ13	80.2	6.00	1 502	−0.203	795.7	33.30	24	0.12	−157	−19.4

注:n.a. 未分析;表中水化学数据据 Guo *et al.* (2019a)。

表 2 水中钨的不同形态的化学热力学数据
Table 2 Chemical thermodynamic data of various tungsten species in water

钨的形态	化学结构式	化学反应式	log(K)	来源
钨酸盐	$H_nWO_4^{n-2}$	$WO_4^{2-} + H^+ = HWO_4^-$	3.60	Smith and Martell(2004)
	($n=0, 1, 2$)	$WO_4^{2-} + 2H^+ = H_2WO_4$	5.80	Smith and Martell(2004)
一硫代钨酸盐	WSO_3^{2-}	$WO_4^{2-} + H_2S = WSO_3^{2-} + H_2O$	3.08	Mohajerin <i>et al.</i> (2014)
二硫代钨酸盐	$WS_2O_2^{2-}$	$WSO_3^{2-} + H_2S = WS_2O_2^{2-} + H_2O$	3.22	Mohajerin <i>et al.</i> (2014)
三硫代钨酸盐	WS_3O^{2-}	$WS_2O_2^{2-} + H_2S = WS_3O^{2-} + H_2O$	2.76	Mohajerin <i>et al.</i> (2014)
四硫代钨酸盐	WS_4^{2-}	$WS_3O^{2-} + H_2S = WS_4^{2-} + H_2O$	2.36	Mohajerin <i>et al.</i> (2014)

表 3 搭格架热泉中钨酸盐和硫代钨酸盐的浓度(mol/L)
Table 3 Concentrations of tungstate and thiotungstate in the Daggyai hot springs (mol/L)

样品编号	钨酸盐			一硫代钨酸盐	二硫代钨酸盐	三硫代钨酸盐	四硫代钨酸盐
	WO_4^{2-}	HWO_4^-	H_2WO_4	WSO_3^{2-}	$WS_2O_2^{2-}$	WS_3O^{2-}	WS_4^{2-}
DGJ00	4.90×10^{-6}	3.08×10^{-11}	1.06×10^{-17}	3.40×10^{-12}	3.26×10^{-18}	1.08×10^{-24}	1.43×10^{-31}
DGJ01	4.73×10^{-6}	6.68×10^{-11}	5.16×10^{-17}	3.16×10^{-12}	2.92×10^{-18}	9.33×10^{-25}	1.19×10^{-31}
DGJ03	2.83×10^{-7}	3.06×10^{-8}	1.55×10^{-10}	3.09×10^{-10}	4.68×10^{-13}	2.45×10^{-16}	5.11×10^{-20}
DGJ04	4.79×10^{-6}	4.67×10^{-10}	2.50×10^{-15}	2.64×10^{-11}	2.01×10^{-16}	5.32×10^{-22}	5.59×10^{-28}
DGJ05	5.18×10^{-6}	7.06×10^{-11}	5.30×10^{-17}	5.86×10^{-12}	9.14×10^{-18}	4.95×10^{-24}	1.07×10^{-30}
DGJ06	4.89×10^{-6}	1.33×10^{-9}	1.96×10^{-14}	1.84×10^{-10}	9.51×10^{-15}	1.71×10^{-19}	1.22×10^{-24}
DGJ07	4.85×10^{-6}	1.27×10^{-9}	1.82×10^{-14}	8.16×10^{-11}	1.89×10^{-15}	1.52×10^{-20}	4.88×10^{-26}
DGJ08	5.03×10^{-6}	1.50×10^{-9}	2.42×10^{-14}	1.40×10^{-10}	5.36×10^{-15}	7.12×10^{-20}	3.77×10^{-25}
DGJ09	5.01×10^{-6}	1.63×10^{-9}	2.80×10^{-14}	4.70×10^{-10}	6.09×10^{-14}	2.74×10^{-18}	4.90×10^{-23}
DGJ10	5.04×10^{-6}	5.50×10^{-10}	3.29×10^{-15}	2.04×10^{-10}	1.14×10^{-14}	2.20×10^{-19}	1.70×10^{-24}
DGJ11	5.24×10^{-6}	1.31×10^{-9}	1.80×10^{-14}	2.50×10^{-10}	1.64×10^{-14}	3.75×10^{-19}	3.41×10^{-24}
DGJ12	4.63×10^{-6}	1.16×10^{-9}	1.57×10^{-14}	3.15×10^{-10}	2.96×10^{-14}	9.65×10^{-19}	1.25×10^{-23}
DGJ13	4.32×10^{-6}	1.12×10^{-8}	1.54×10^{-12}	9.79×10^{-10}	3.06×10^{-13}	3.32×10^{-17}	1.43×10^{-21}

3 结果与讨论

3.1 热泉总体水文地球化学特征及其钨浓度

本次研究采集的搭格架热泉样品中,除编号为 DGJ09(泉口温度:41.5 °C)的样品外,其余样品温度在 69.1~82.1 °C 之间,接近、达到或略超过当地水的沸点(约 81 °C);除样品 DGJ03(pH: 4.46)和 DGJ13(pH: 6.00)之外,热泉 pH 值在 6.90~8.59 之间(表 1). 样品 Piper 三线图(图 3)显示,搭格架中性热泉为 Na-HCO₃-Cl 型,而偏酸性热泉为 Ca-SO₄ 型.

搭格架热泉普遍具有较高的钨浓度(表 1). 中性热泉的钨浓度在 795.7~961.2 μg/L 之间,显著高于偏酸性热泉(DGJ03; 323.1 μg/L);但即便 DGJ03 中钨的浓度也显著高于一般天然水体,如大气降水、海水和河水. 与钨浓度相比,搭格架热泉的钼浓度低得多:中性热泉样品的钼浓度在 23.3~41.5 μg/L 之间,偏酸性热泉 DGJ03 中钼浓度为 1.41 μg/L.

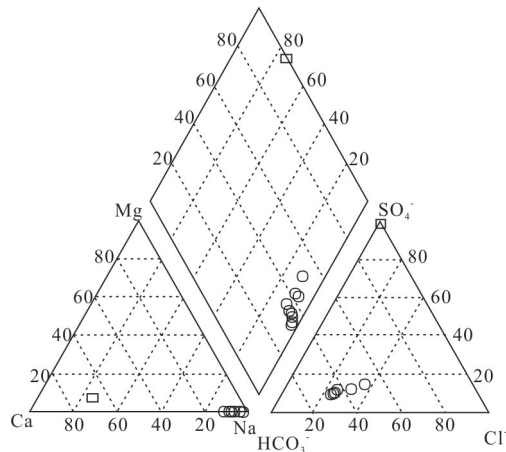


图 3 搭格架热泉样品的 Piper 三线图
Fig. 3 Piper diagram of the Daggyai hot springs

中性热泉样品的钨/钼比相当接近,在 21~35 之间;酸性热泉样品 DGJ03 的钨/钼比则高达 230(图 4). 与搭格架地热水不同,天然水体中钼浓度常高于钨浓度. 如在未受污染的河水中,钨浓度一般低于钼

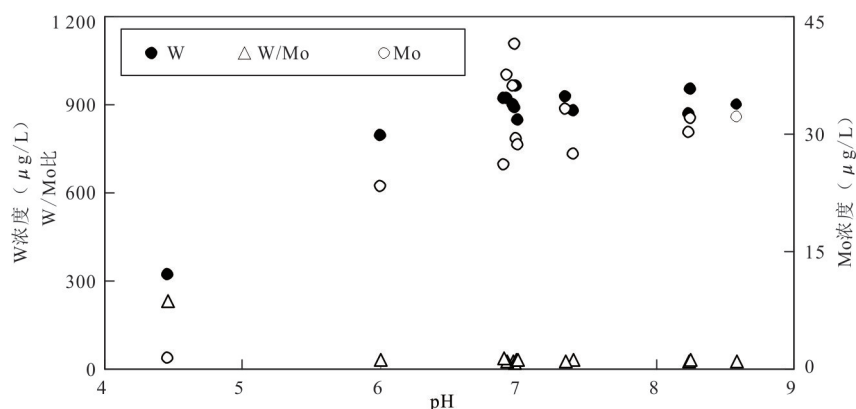


图4 搭格架热泉样品的钨、钼浓度和钨/钼比

Fig. 4 Concentrations of tungsten and molybdenum as well as their ratios of the Daggyai hot springs

浓度一个数量级(Johannesson *et al.*, 2000);在海水中,钨浓度则比钼浓度低得多(后者摩尔浓度约为前者的2 000倍),平均滞留时间也短得多(分别为14 000~61 000 a和740 000~800 000 a)(Firdaus *et al.*, 2008).因此,搭格架地热水中偏高的钨浓度及钨/钼比是非常值得研究的水文地球化学异常.

3.2 热泉中钨的形态分布的水文地球化学模拟

在富硫化物天然水体中,含氧络阴离子(如硫酸盐、砷酸盐、铋酸盐、钼酸盐、钨酸盐等)中的氧常被硫取代,硫代化合物的形成对水中相关组分的地球化学行为有重要影响.为判断搭格架地热水中是否存在硫代钨酸盐并讨论硫代钨酸盐对热储中与钨相关的水文地球化学过程的可能影响,我们在更新PHREEQC的wateq4f数据库的前提下,用该软件对搭格架热泉样品中钨的各种存在形态的浓度进行了计算.结果表明:在所采集热泉样品中,钨酸盐(包括 WO_4^{2-} 、 HWO_4^- 、 H_2WO_4)是钨的主要存在形态.所有热泉样品中钨酸盐的百分含量均超过99.9%,硫代钨酸盐的百分含量则均低于0.1%.在钨酸盐的3种存在形式中, WO_4^{2-} 的百分含量又远高于 HWO_4^- 和 H_2WO_4 ——这在中性热泉样品中尤为明显.在4种硫代钨酸盐中,一硫代钨酸盐是占绝对优势地位的存在形态,其在硫代钨酸盐中的百分含量均超过99.8%,百分含量占第二位的二硫代钨酸盐不超过0.2%,三硫代钨酸盐和四硫代钨酸盐的浓度则非常低,其百分含量可忽略不计.

无须赘言,水中硫化物的存在是硫代钨酸盐形成的必要前提.然而,出乎我们意料的是,搭格架热泉样品中硫代钨酸盐在总钨中所占百分含量并不与其硫化物含量呈正相关(见图5a);图5b则显示硫代钨酸盐百分含量与pH呈负相关.这说明在水中

硫化物含量超过某一阈值后,其含量的增加并不能进一步促进含氧络阴离子(包括钨酸盐)中氧被硫的取代.我们在对云南腾冲热海热泉中硫代砷酸盐的研究中同样发现了上述规律(Guo *et al.*, 2017).对搭格架热泉样品而言,其硫化物浓度在0.04~0.49 mg/L之间,应均超过了形成硫代钨酸盐所需的最低硫化物浓度;此时,样品pH值成为控制水中硫代钨酸盐含量的主导性因素.换言之,在水中存在足够硫化物的前提下,酸性条件比中性和碱性条件更有利于硫代钨酸盐的形成——这与硫代砷酸盐的形成规律恰好相反——我们先前开展于云南腾冲热海水热区的研究表明硫代砷酸盐易形成于中性/碱性条件,在酸性条件下则不能检出或含量极低(Guo *et al.*, 2017).相似地,搭格架样品中一硫代钨酸盐和二硫代钨酸盐在硫代钨酸盐中所占百分含量也与硫化物含量关系不大(图6a),而与pH分别呈正相关和负相关(图6b),表明硫代钨酸盐的硫代程度随pH上升而降低.

总体来看,由于硫代钨酸盐在总钨中所占百分含量很低,可以认为搭格架地热水中硫代钨酸盐的形成对热储中钨的水文地球化学过程影响不大.

3.3 热泉中钨的来源及相关水文地球化学过程

如前所述,搭格架水热区属地中海—喜马拉雅高温地热带,区内沸泉密布,且存在间歇喷泉.在构造上,该水热区则恰好处于渐新世前伊始的印度板块向欧亚板块俯冲的部位(张知非等, 1982).因此,搭格架水热区之下极可能存在仍处于熔融状态的岩浆房;与拉萨—冈底斯地块南部其他诸多著名水热区(如羊八井水热区、羊易水热区等)相同,至今仍在持续的印度岩石圈向亚洲岩石圈的俯冲过程所形成的地幔楔以及因其上涌而导致的古特提斯

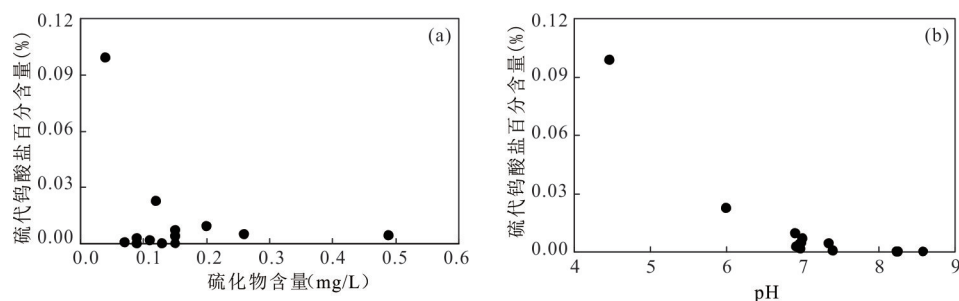


图5 搭格架热泉样品中硫代钨酸盐占总钨的百分含量与硫化物浓度(a)及pH(b)的关系

Fig. 5 Ratio of thio-tungstates to total tungsten vs. sulfide concentration (a) and pH (b) of the Daggyai hot springs

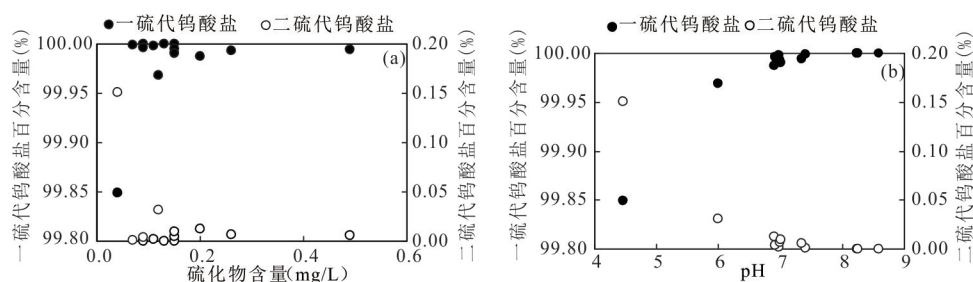


图6 搭格架热泉样品中一硫代钨酸盐和二硫代钨酸盐占硫代钨酸盐的百分含量与硫化物浓度(a)及pH(b)的关系

Fig. 6 Ratios of mono-thio-tungstate and di-thio-tungstate to total thio-tungstates vs. sulfide concentration (a) and pH (b) of the Daggyai hot springs

巨厚沉积地层的局部重熔(图1),应为搭格架水区之下岩浆房形成的直接原因。相比之下,喜马拉雅地块、羌塘地块、甚至拉萨—冈底斯地块北缘的水热系统均远离地幔楔以及在其上涌过程中形成的近地表岩浆房的影响范围(图1),这些水热系统也确实绝大多数均非高温水热系统(Guo *et al.*, 2019b)。这样,搭格架热泉的水文地球化学组成应在某种程度上受到岩浆房所释放出的岩浆水的强烈影响。具体而言,从岩浆房脱出并上升的富含 CO_2 、 HCl 、 HF 和 SO_2 或 H_2S (压力较低时为 SO_2 ,较高时为 H_2S)等酸性气体和多种金属元素的超临界岩浆水可等化学溶解深部岩石,并在大量沉淀蚀变矿物后形成中性母地热流体。搭格架中性热泉即是深部母地热流体经绝热冷却、传导冷却、与地下冷水混合等过程后排出地表而形成,其水化学组成(特别是钨浓度)不但受热储流体—围岩相互作用的影响(Guo *et al.*, 2019a),更与水热区深部岩浆水的补给有重要联系。搭格架热泉的氢氧同位素特征也支持岩浆水向地热储的输入。图7显示部分搭格架中性热泉样品具明显氧漂移,且几乎所有中性热泉样品均落在岩浆水与入渗水的混合区内,指示岩浆水补给对热储地热流体确有影响。事实上,在成矿研究领域,钨矿床被普遍认为是岩浆分异晚期产生的浆液过渡态流体演化至热液阶段而形成,其化

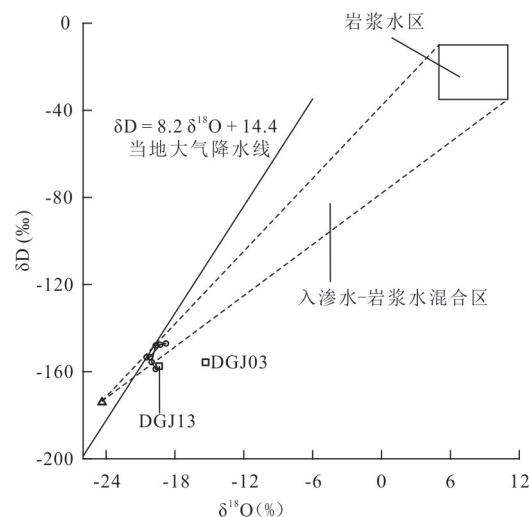


图7 搭格架热泉的 δD - $\delta^{18}\text{O}$ 关系

Fig. 7 δD - $\delta^{18}\text{O}$ relations of the Daggyai hot springs

岩浆水氢氧同位素组成引自Giggenbach (1992);大气降水线引自Tan *et al.* (2014);□. 酸性热泉;○. 中性热泉;△. 入渗水;引自Guo *et al.* (2010)

学组成受控于成矿流体性质——这意味着岩浆水中富集钨的情况并不罕见(陈叙安等, 2018;徐培言等, 2019;闫国强等, 2020)。因此,富钨的搭格架热泉在某种意义上甚至可作为该水热区深部正在发生钨矿成矿过程的判据。

与中性热泉不同,两个偏酸性热泉(DGJ03和

DGJ13)在图7中均落在岩浆水与入渗水的混合区之外,特别是酸性更强的DGJ03更是远离混合区——这与酸性热泉的地球化学成因异于中性热泉有关。对于具有深埋型岩浆热源的水热区(西藏所有的岩浆热源型水热区均属深埋型)而言,出露的强酸性热泉往往是热储内中性地热流体(可能为母地热流体,也可能为母地热流体升流后演化形成的产物)在绝热冷却过程中分离出来的蒸汽加热浅层地下冷水且蒸汽中的 H_2S 在浅部偏氧化环境被氧化为硫酸的结果;此类酸性热泉中除硫酸盐来自深源 H_2S 的氧化外,其他水化学组分本质上源于入渗水在近地表浅循环过程中对浅部含水层介质的溶滤。腾冲热海水热区(Guo *et al.*, 2014a)和美国黄石水热区(Guo *et al.*, 2014b)所排泄的强酸性热泉(pH在1~2左右)即为上述成因。需要指出的是,此类强酸性热泉的形成需要以下条件的同时满足:(1)深部热储温度足够高且与浅部热储的压力和温度差足够大,以使深部地热流体在升流过程中发生绝热冷却过程(即沸腾过程)并分离出足够的地热蒸汽;(2)地热蒸汽中 H_2S 的含量足够高,以使其在近地表氧化过程中产生足够的酸度(该氧化过程中会形成多级氧化产物,但最终氧化产物为硫酸);(3)形成的酸性地热水与下伏中性地热水之间应有低渗透性岩层的阻隔,以免酸性地热水回流后因受到中性地热水的一定程度的中和而降低其pH值。与热海水热区和黄石水热区的酸性热泉相比,搭格架偏酸性热泉的pH值要高得多,应为蒸汽加热型酸性水受到中性地热水混合的结果,因此可以推断,搭格架水热系统虽满足前述条件(1)和条件(2),但应不满足条件(3),导致形成的酸性地热水在以热泉形式排出地表前不同程度地受到了中性地热水的混合;故在此意义上,pH值为6.00的DGJ13热泉也应为中性地热水和蒸汽加热型酸性水的混合产物,但DGJ13中中性地热水的混合比例显然远高于DGJ03,相应地,DGJ13的pH值也明显高于DGJ03(4.46)。因此,在中性地热水混入的影响下,搭格架偏酸性热泉的钨含量虽明显低于中性热泉,但仍远高于一般天然水体。另外,由于偏酸性热泉中的酸性水混合端元一则与岩浆水无关,二则受到近地表强烈蒸发浓缩作用的影响,其在图7上的位置也进而远离大气降水线和入渗水—岩浆水混合区,且酸性水混合比例更大的DGJ03的偏离程度也明显更高。

钨和钼常伴生成矿,说明岩浆热液中同时富集上述两种金属元素的情况并不少见。在地壳和花岗岩中,钨的平均含量分别为 1.3×10^{-6} (Smith, 1994)和 1.5×10^{-6} (Krauskopf, 1974),钼则分别为 1.0×10^{-6} 和约 2.0×10^{-6} (Krauskopf, 1974),二者也非常接近。我们推测,搭格架水热区之下岩浆房所释放的岩浆水也非常可能同时富含钨和钼且二者浓度在同一数量级。然而,在岩浆水与深部岩石强烈作用并进入热储形成母地热流体后以及热储流体以热泉形式排泄的过程中,钨和钼的地球化学行为可能有很大差异。我们绘制了搭格架热泉中钨和典型保守性组分氯的散点图(图8a),发现二者具有显著正相关关系($R^2=0.9807$),钨与化学行为偏保守的组分钠($R^2=0.9611$)和砷($R^2=0.9700$)同样显著正相关(图8b,图8c),说明热储内地热流体中的钨很难从液相沉淀或被热储介质吸附。相反,热泉中钨和钼的散点图(图8d)则表明二者无相关关系(钼和氯、钠等组分也无相关关系;限于篇幅,散点图未显示),意味着钼为非保守性组分,源自岩浆水的钼在热储中容易以某种方式自地热流体中移除。我们用PHREEQC计算了搭格架热泉样品相对于常见含钼矿物的饱和指数(见表4),发现所有样品对于硒钼矿、钼钙矿、钼铁矿、钼镁矿、钼镍矿、钼华等矿物均呈欠饱和状态,但相对于辉钼矿则明显过饱和。这说明辉钼矿是控制搭格架地热水中钼浓度的主要矿物;换言之,地热水中的钼应已在热储中、地热水升流通带、热泉口等环境以辉钼矿的形式沉淀,使水中钼浓度下降。这样,辉钼矿的形成是导致搭格架地热水中钼浓度相对偏低而钨/钼比相对较高的主要原因。Stefánsson and Arnórsson (2005)对冰岛地热水的研究同样表明其中钼的含量受辉钼矿溶度积常数的控制,但在热储和近地表未发现含钨矿物沉淀过程发生的证据,地热水钨含量因此也不会受到此类过程的影响。

4 结论

(1)搭格架水热区所排泄热泉的钨浓度远高于常见天然水体。在搭格架,中性热泉的钨浓度又显著高于偏酸性热泉。与钨浓度相比,搭格架热泉的钼浓度低得多——同样异于常见天然水体。

(2)搭格架地热水中含量可观的硫化物使钨部分以硫代钨酸盐的形式存在,但硫代钨酸盐在总钨中的比例很低,对钨的水文地球化学过程的影响非

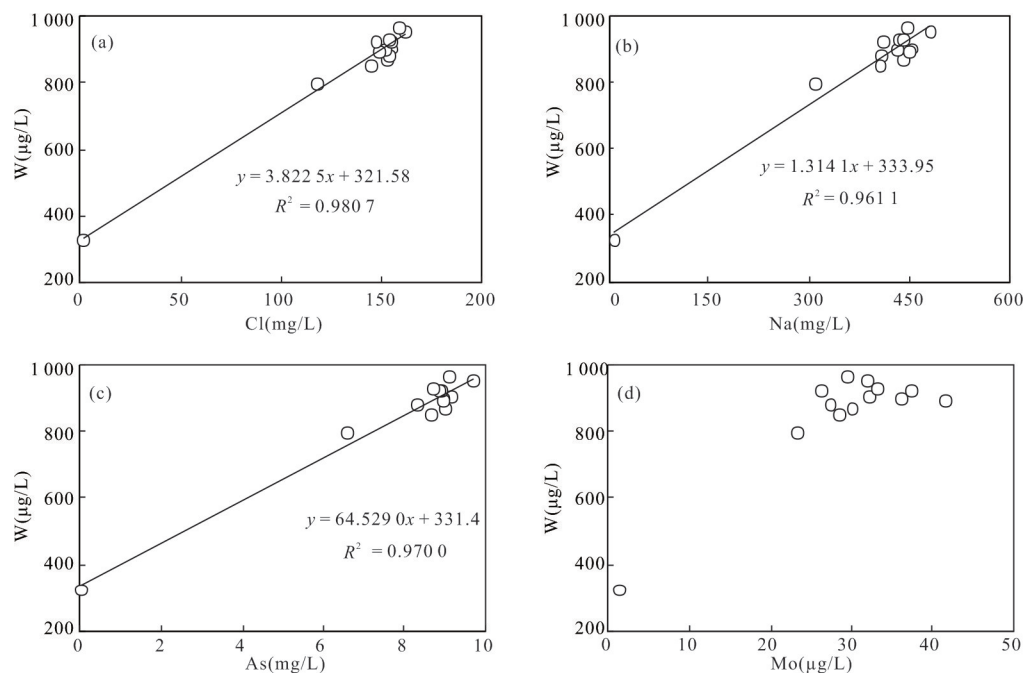


图 8 搭格架热泉样品的钨—氯(a)、钨—钠(b)、钨—砷(c)、钨—钼(d)散点图

Fig. 8 Relations of tungsten vs. chloride (a), tungsten vs. sodium (b), tungsten vs. arsenic (c), and tungsten vs. molybdenum (d) in the Daggyai hot springs

表 4 搭格架热泉样品相对于常见含钼矿物的饱和指数

Table 4 Saturation indices of the Daggyai hot springs with respect to common molybdenum-bearing minerals							
样品编号	辉钼矿 ⁺	硒钼矿 ⁺	钼钙矿 ⁺	钼铁矿 ⁺	钼镁矿 ⁺	钼镍矿 ⁺	钼华
DGJ00	5.77	−26.04	−1.75	−29.99	−10.85	−10.40	−11.88
DGJ01	6.21	−24.62	−1.75	−28.67	−10.86	−9.80	−11.21
DGJ03	18.83	n.a.	−3.24	−24.30	−12.16	−8.64	−5.09
DGJ04	9.41	−21.27	−1.67	−26.72	−10.78	−9.19	−9.57
DGJ05	6.79	n.a.	−1.81	−28.45	−11.15	−10.01	−11.21
DGJ06	12.78	n.a.	−1.74	−26.07	−10.89	−8.14	−8.57
DGJ07	11.09	6.88	−1.74	−25.32	−10.94	−8.24	−8.53
DGJ08	12.39	−19.48	−2.29	−26.91	−11.43	−8.31	−8.47
DGJ09	17.99	11.37	−1.91	−26.59	−11.14	−8.00	−8.57
DGJ10	11.31	n.a.	−1.69	−26.63	−10.80	−8.87	−9.39
DGJ11	12.18	−19.84	−2.08	−26.69	−11.39	−8.61	−8.72
DGJ12	12.77	−19.85	−2.45	−28.50	−11.56	−8.91	−8.74
DGJ13	15.10	n.a.	−2.36	−24.46	−11.54	−7.80	−6.82

注:n.a. 由于样品中硒未检出,未计算样品相对于硒钼矿的饱和指数.

常有限.

(3)岩浆成因钨是搭格架中性热泉中钨的主要来源之一. 与中性热泉相比,搭格架的偏酸性热泉是贫钨的蒸汽加热型强酸性水以不同比例混入的结果,故钨浓度也相应在不同程度上有所下降.

(4)钨在地热水中的行为偏保守,但钼则在地热水中存在硫化物的前提下极易以辉钼矿的形式沉淀. 因此,搭格架热泉普遍具有较高的钨/钼比.

(5)在搭格架,富钨热泉的排泄可导致负面环境效应,对此进行系统、科学的评价具有重要意义.

References

Arnórsson, S., Óskarsson, N., 2007. Molybdenum and Tungsten in Volcanic Rocks and in Surface and <100°C Ground Waters in Iceland. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(2): 284–304. <https://doi.org/10.1016/j>.

- gca.2006.09.030
- Chen, X., Deng, X., Zhang, J., et al., 2018. Fluid Inclusions Constraints on the Origin of the Xiaobaishitou W-Mo Deposit in Hami, Xingjiang, NW China. *Earth Science*, 43(9): 3086—3099 (in Chinese with English abstract).
- Farnham, I. M., Johannesson, K. H., Singh, A. K., et al., 2003. Factor Analytical Approaches for Evaluating Groundwater Trace Element Chemistry Data. *Analytica Chimica Acta*, 490(1/2): 123—138. [https://doi.org/10.1016/s0003-2670\(03\)00350-7](https://doi.org/10.1016/s0003-2670(03)00350-7)
- Firdaus, M.L., Norisuye, K., Nakagawa, Y., et al., 2008. Dissolved and Labile Particulate Zr, Hf, Nb, Ta, Mo and W in the Western North Pacific Ocean. *Journal of Oceanography*, 64(2): 247—257. <https://doi.org/10.1007/s10872-008-0019-z>
- Giggenbach, W. F., 1992. Isotopic Shifts in Waters from Geothermal and Volcanic Systems along Convergent Plate Boundaries and their Origin. *Earth and Planetary Science Letters*, 113(4): 495—510. [https://doi.org/10.1016/0012-821x\(92\)90127-h](https://doi.org/10.1016/0012-821x(92)90127-h)
- Guo, Q. H., Li, Y. M., Luo, L., 2019a. Tungsten from Typical Magmatic Hydrothermal Systems in China and its Environmental Transport. *Science of the Total Environment*, 657(2—3): 1523—1534. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.146>
- Guo, Q. H., Planer-Friedrich, B., Liu, M. L., et al., 2019b. Magmatic Fluid Input Explaining the Geochemical Anomaly of very High Arsenic in some Southern Tibetan Geothermal Waters. *Chemical Geology*, 513(3): 32—43. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.03.008>
- Guo, Q. H., Liu, M. L., Li, J. X., et al., 2014a. 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. <https://doi.org/10.1007/s00445-014-0868-9>
- Guo, Q. H., Nordstrom, D.K., McCleskey, R.B., 2014b. Towards Understanding the Puzzling Lack of Acid Geothermal Springs in Tibet (China): Insight from a Comparison with Yellowstone (USA) and Some Active Volcanic Hydrothermal Systems. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 288(Nb2): 94—104. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2014.10.005>
- Guo, Q. H., Planer-Friedrich, B., Liu, M. L., et al., 2017. Arsenic and Thioarsenic Species in the Hot Springs of the Rehai Magmatic Geothermal System, Tengchong Volcanic Region, China. *Chemical Geology*, 453(1): 12—20. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.02.010>
- Guo, Q. H., Wang, Y. X., Liu, W., 2010. O, H, and Sr Isotope Evidences of Mixing Processes in Two Geothermal Fluid Reservoirs at Yangbajing, Tibet, China. *Environmental Earth Sciences*, 59(7): 1589—1597. <https://doi.org/10.1007/s12665-009-0145-y>
- Hall, G. E. M., Jefferson, C. W., Michel, F. A., 1988. Determination of W and Mo in Natural Spring Waters by ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry) and ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry): Application to South Nahanni River Area, N.W.T., Canada. *Journal of Geochemical Exploration*, 30(1/2/3): 63—84. [https://doi.org/10.1016/0375-6742\(88\)90050-7](https://doi.org/10.1016/0375-6742(88)90050-7)
- Johannesson, K.H., Lyons, W.B., Graham, E.Y., Welch, K. A., 2000. Oxyanion Concentrations in Eastern Sierra Nevada Rivers-3. Boron, Molybdenum, Vanadium, and Tungsten. *Aquatic Geochemistry*, 6(1): 19—46.
- Kalinich, J. F., Emond, C. A., Dalton, T. K., et al., 2005. Embedded Weapons - Grade Tungsten Alloy Shrapnel Rapidly Induces Metastatic High - Grade Rhabdomyosarcomas in F344 Rats. *Environmental Health Perspectives*, 113(6): 729—734. <https://doi.org/10.1289/ehp.7791>
- Kelly, A. D. R., Lemaire, M., Young, Y. K., et al., 2012. In Vivo Tungsten Exposure Alters B-Cell Development and Increases DNA Damage in Murine Bone Marrow. *Toxicological Sciences*, 131(2): 434—446. <https://doi.org/10.1093/toxsci/kfs324>
- Kishida, K., Sohrin, Y., Okamura, K., et al., 2004. Tungsten Enriched in Submarine Hydrothermal Fluids. *Earth and Planetary Science Letters*, 222(3/4): 819—827. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2004.03.034>
- Kletzin, A., Adams, M. W. W., 1996. Tungsten in Biological Systems. *FEMS Microbiology Reviews*, 18(1): 5—63. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6976.1996.tb00226.x>
- Konhauser, K. O., Powell, M. A., Fyfe, W. S., et al., 1997. Trace Element Chemistry of Major Rivers in Orissa State, India. *Environmental Geology*, 29(1/2): 132—141. <https://doi.org/10.1007/s002540050111>
- Koutsospyros, A., Braida, W., Christodoulatos, C., et al., 2006. A Review of Tungsten: From Environmental Obscurity to Scrutiny. *Journal of Hazardous Materials*, 136(1): 1—19. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.11.007>
- Krauskopf, K.B., 1974. Tungsten. In: Wedepohl, H.K., ed., *Handbook of Geochemistry*, Vol. 5. Springer, New York.
- Marquet, P., François, B., Vignon, P., et al., 1996. A Soldier Who Had Seizures after Drinking Quarter of a Litre of Wine. *The Lancet*, 348(9034): 1070. [https://doi.org/10.1016/s0140-6736\(96\)05459-1](https://doi.org/10.1016/s0140-6736(96)05459-1)

- Marquet, P., François, B., Lotfi, H., et al., 1997. Tungsten Determination in Biological Fluids, Hair and Nails by Plasma Emission Spectrometry in a Case of Severe Acute Intoxication in Man. *Journal of Forensic Sciences*, 42(3): 14162J. <https://doi.org/10.1520/jfs14162j>
- McCleskey, R. B., Nordstrom, D. K., Susong, D. D., et al., 2010. Source and Fate of Inorganic Solutes in the Gibbon River, Yellowstone National Park, Wyoming, USA. II. Trace Element Chemistry. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 196(3/4): 139–155. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2010.05.004>
- Mohajerin, T. J., Helz, G. R., White, C. D., et al., 2014. Tungsten Speciation in Sulfidic Waters: Determination of Thiotungstate Formation Constants and Modeling their Distribution in Natural Waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 144(53): 157–172. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.08.037>
- Sheppard, P. R., Ridenour, G., Speakman, R. J., et al., 2006. Elevated Tungsten and Cobalt in Airborne Particulates in Fallon, Nevada: Possible Implications for the Childhood Leukemia Cluster. *Applied Geochemistry*, 21(1): 152–165. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2005.09.012>
- Sheppard, P. R., Speakman, R. J., Ridenour, G., et al., 2007. Temporal Variability of Tungsten and Cobalt in Fallon, Nevada. *Environmental Health Perspectives*, 115(5): 715–719. <https://doi.org/10.1289/ehp.9451>
- Smith, G. R., 1994. Materials Flow of Tungsten in the United States. US Department of the Interior, Bureau of Mines, Information Circular, C9388, New York.
- Smith, R. M., Martell, A. E., 2004. NIST Standard Reference Database 46: NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes Database. US Department of Commerce Technology Administration, New York.
- Sohrin, Y., Isshiki, K., Kuwamoto, T., et al., 1987. Tungsten in North Pacific Waters. *Marine Chemistry*, 22(1): 95–103. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(87\)90051-x](https://doi.org/10.1016/0304-4203(87)90051-x)
- Sohrin, Y., Matsui, M., Nakayama, E., 1999. Contrasting Behavior of Tungsten and Molybdenum in the Okinawa Trough, the East China Sea and the Yellow Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(19/20): 3457–3466. [https://doi.org/10.1016/s0016-7037\(99\)00273-2](https://doi.org/10.1016/s0016-7037(99)00273-2)
- Stefánsson, A., Arnórsson, S., 2005. The Geochemistry of As, Mo, Sb, and W in Natural Geothermal Waters, Iceland, Proceedings World Geothermal Congress, Antalya, Turkey.
- Steinberg, K. K., Relling, M. V., Gallagher, M. L., et al., 2007. Genetic Studies of a Cluster of Acute Lymphoblastic Leukemia Cases in Churchill County, Nevada. *Environmental Health Perspectives*, 115(1): 158–164. <https://doi.org/10.1289/ehp.9025>
- Tan, H. B., Zhang, Y. F., Zhang, W. J., et al., 2014. Understanding the Circulation of Geothermal Waters in the Tibetan Plateau Using Oxygen and Hydrogen Stable Isotopes. *Applied Geochemistry*, 51: 23–32. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.09.006>
- Tyrrell, J., Galloway, T. S., Abo-Zaid, G., et al., 2013. High Urinary Tungsten Concentration is Associated with Stroke in the National Health and Nutrition Examination Survey 1999–2010. *PLoS ONE*, 8(11): e77546. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0077546>
- Van der Sloot, H. A., Hoede, D., Wijkstra, J., et al., 1985. Anionic Species of V, As, Se, Mo, Sb, Te and W in the Scheldt and Rhine Estuaries and the Southern Bight (North Sea). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 21(5): 633–651. [https://doi.org/10.1016/0272-7714\(85\)90063-0](https://doi.org/10.1016/0272-7714(85)90063-0)
- Witten, M. L., Sheppard, P. R., Witten, B. L., 2012. Tungsten Toxicity. *Chemico-Biological Interactions*, 196(3): 87–88. <https://doi.org/10.1016/j.cbi.2011.12.002>
- Xu, P., Zheng, Y., Yang, Z., et al., 2019. Sources of Ore-Forming Fluids and Materials of Jiagangxueshan W-Mo Deposit. *Earth Science*, 44(6): 1974–1986 (in Chinese with English abstract).
- Yan, G. Q., Wang, X. X., Huang, Y., et al., 2020. Constraint of Pb Isotope on Ore-Forming Source Origin of Nuri Polymetallic Deposit, Tibet. *Earth Science*, 45(1): 31–42 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, Z., Zhu, M., Liu, S., et al., 1982. Preliminary Study of Hydrogeochemistry of Thermal Waters in Tibet. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 1(3): 88–96 (in Chinese with English abstract).
- Zheng, M., Wang, Q., Duo, J., et al., 1995. New Types of Hydrothermal Mineralization: Cesium Sinter Deposit in Tibet. Geology Press, Beijing (in Chinese).

附中文参考文献

- 陈叙安, 邓小华, 张静, 等, 2018. 新疆哈密小白石头钨钼矿床流体包裹体及矿床成因. *地球科学*, 43(9): 3086–3099.
- 徐培言, 郑远川, 杨竹森, 等, 2019. 西藏甲岗雪山钨钼矿床成矿流体及成矿物质来源. *地球科学*, 44(6): 1974–1986.
- 闫国强, 王欣欣, 黄勇, 等, 2020. Pb同位素对努日铜钨钼多金属矿床成矿物源的制约. *地球科学*, 45(1): 31–42.
- 张知非, 朱梅湘, 刘时彬, 等, 1982. 西藏水热地球化学的初步研究. *北京大学学报(自然科学版)*, 18(3): 88–96.
- 郑绵平, 王秋霞, 多吉, 等, 1995. 水热成矿新类型——西藏鲍硅华矿床. 北京: 地质出版社, 1–114.