

<https://doi.org/10.3799/dqkx.2026.126>



# 不同成因地热水中锑的赋存形态、主控因素及其指示意义

吴 晶, 郭清海\*

中国地质大学(武汉)深层地热富集机理与高效开发全国重点实验室, 湖北武汉 430078

**摘 要:** 为理解不同类型地热水中总锑及锑形态的分布特征、主控因素及其指示意义, 选择云南腾冲热海、龙陵邦腊掌和广东诸地热区, 系统对比了存在壳内岩浆囊且接受岩浆流体输入、存在壳内岩浆囊但未接受岩浆流体输入、不存在壳内岩浆囊 3 类地热系统中地热水的总锑和各锑形态含量并分析了其主控因素。结果表明: 总锑含量与地热水成因密切相关; 而硫化物的富集及偏高的 pH 是硫代锑酸盐形成的关键条件。总体来看, 地热水中锑形态分布受控于其地球化学环境, 对地热系统成因有一定指示意义: 未形成硫代锑酸盐的地热水几乎不可能接受岩浆流体直接输入, 但无论有无岩浆流体输入, 地热水中均可能因富集硫化物而形成硫代锑酸盐。

**关键词:** 锑; 硫代锑酸盐; 地热水; 环境地质。

中图分类号: P592

文章编号: 1000—2383(2026)06—2357—14

收稿日期: 2026-02-03

## Occurrence Forms of Antimony in Geothermal Waters of Different Genesis and Its Controlling Factors and Indicative Significance

Wu Jing, Guo Qinghai\*

*State Key Laboratory of Deep Geothermal Resources, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430078, China*

**Abstract:** To understand the distribution characteristics, controlling factors and significance of total antimony and antimony species in different types of geothermal water, geothermal areas in Tengchong Rehai and Longling Banglazhang in Yunnan, as well as various geothermal areas in Guangdong, were selected. this study systematically compared the concentration of total antimony and antimony species, along with their controlling factors, across three distinct geothermal system scenarios: those with intra-crustal magma chamber receiving magmatic fluid input; those with intra-crustal magma chamber but without magmatic fluid input; and those without intra-crustal magma chamber. The results indicate that total antimony content is related to the genesis of geothermal water; meanwhile, enrichment of sulfide coupled with elevated pH constitutes a critical prerequisite for formation of thioantimonate. Overall, the distribution of antimony species in geothermal water is controlled by the geochemical environment of the geothermal system and provides some indication of the genesis of geothermal systems: for geothermal waters lacking thioantimonate, direct magmatic fluid input can be ruled out, however, both magmatically influenced and unaffected geothermal waters may yield thioantimonate in sulfide-rich environment.

**Key words:** antimony; thioantimonate; geothermal water; environmental geology.

**基金项目:** “地球深部探测与矿产资源勘查”国家科技重大专项课题(No.2024ZD1003602); 国家自然科学基金项目(No.42277188)。

**作者简介:** 吴晶(2001—), 女, 硕士研究生, 主要从事地热流体地球化学方向的研究。ORCID: 0009-0003-8248-0481. E-mail: jing.wu@cug.edu.cn

**\* 通讯作者:** 郭清海, 教授, 主要从事地热系统地球化学领域的研究。ORCID: 0000-0001-6602-9664. E-mail: qhguo2006@gmail.com

**引用格式:** 吴晶, 郭清海, 2026. 不同成因地热水中锑的赋存形态、主控因素及其指示意义. 地球科学, 51(6): 2357—2370.

**Citation:** Wu Jing, Guo Qinghai, 2026. Occurrence Forms of Antimony in Geothermal Waters of Different Genesis and its Controlling Factors and Indicative Significance. *Earth Science*, 51(6): 2357—2370.

## 0 引言

锑(Sb)是元素周期表中第五周期第VA族元素,存在于自然环境和生物系统,在岩石、水和土壤中的含量范围一般为0.15~2 mg/kg、<1 µg/L和0.3~8.6 mg/kg (Filella *et al.*, 2002; Pierart *et al.*, 2015).然而,特定地质过程以及采矿、冶炼等人类活动可能导致锑在环境和生物中不同程度富集(Okkenhaug *et al.*, 2016).人类长期暴露于富锑环境可造成DNA损伤,过量摄入则会引发心血管疾病、呼吸系统疾病乃至癌症(Cavallo *et al.*, 2002; Feng *et al.*, 2013).尤为重要的是,锑的毒性与其赋存形态密切相关,单质锑的毒性高于锑化合物,无机锑高于有机锑,亚锑酸盐高于锑酸盐(Smichowski, 2008; Herath *et al.*, 2017).然而,天然水环境中锑的形态分布研究迄今集中于其常见形态,如锑酸盐和亚锑酸盐(Wilson and Webster-Brown, 2009; Reimann *et al.*, 2010; Willis *et al.*, 2011);锑的某些特殊形态,如硫代锑酸盐、甲基锑酸盐、甲基硫代锑酸盐等,其研究程度低得多或几近空白.

在各类天然水环境中,地热水是最易富集锑的场所之一,如土耳其巴科瓦地热水中锑含量最高可达688.5 µg/L (Aksoy *et al.*, 2009),中国西藏热泉样品中锑含量最高可达2 157.6 µg/L (宋泓禹和郭清海, 2023);地热水环境中的锑主要来源于热储岩石在高温下的溶解或富锑岩浆流体的输入(Guo *et al.*, 2020).地热水环境(特别是岩浆热源型地热水环境)的另一重要特点为易富集硫化物,故可致其中锑的含氧酸盐被硫化而形成硫代锑酸盐(Planer-Friedrich and Scheinost, 2011; Ullrich *et al.*, 2013; Guo *et al.*, 2025),当前在地热水中已发现的硫代锑形态包括三硫代锑酸盐和四硫代锑酸盐(Planer-Friedrich and Wilson, 2012; Guo *et al.*, 2020; 李鑫等, 2024).此外,地热水中的锑在具甲基化功能微生物参与下,也可甲基化为一甲基锑酸盐、二甲基锑酸盐和三甲基锑酸盐(Wehmeier and Feldmann, 2005; Yin *et al.*, 2022);如甲基化过程和硫化过程先后发生,还可能形成甲基硫代锑酸盐.综上所述,地热水环境具备研究锑及其特殊形态分布所需的有利条件,但此类研究受限于诸多客观条件(如地热水中锑的特殊形态的精确定量分析等),长期以来未得到充分重视和发展;此外,地热水中锑的富集及其特殊形态的形成受控于特定

地球化学环境,故地热水中锑及其形态分布对于地热系统地球化学成因可能也具备指示意义,值得深入研究.因此,本文以国内不同类型地热水为研究对象,基于地热水地球化学特征辨识其成因,进而总结其中锑的形态分布规律并探究其主控因素,以期地热系统地球化学成因研究提供借鉴.

## 1 研究区概况

为实现研究目的,本文选择地处板块边缘的云南腾冲热海地热区、龙陵邦腊掌地热区以及板块内部的广东省内阳江新洲地热区、惠州黄沙洞地热区等为典型研究区.热海和邦腊掌位于亚欧板块与印度洋板块交界处,属地中海—喜马拉雅地热带,也是中国滇—川—藏地热省内的两个典型高温地热区.广东诸地热区则地处亚欧板块内部,但中、新生代以来区内深大断裂发育,对流型地热系统广泛分布,中低温水热型地热资源丰富(吴广翩, 2023).从热源机制角度看,腾冲热海和龙陵邦腊掌两个地热区之下均存在壳内岩浆囊,但热海深部地热水明确受到了岩浆囊释出的岩浆流体的直接地球化学影响,而邦腊掌地热水则迄今没有发现受到岩浆流体输入影响的明确证据;与腾冲热海和龙陵邦腊掌不同,阳江新洲地热区和惠州黄沙洞地热区之下不存在壳内岩浆囊.这样,本文的选区有助于有效实现所预设的研究目的:(1)在存在壳内岩浆囊且接受岩浆流体输入、存在壳内岩浆囊但未接受岩浆流体输入、不存在壳内岩浆囊(自然也不会接受岩浆流体输入)3类地热系统情境下,系统对比地热水中总锑含量与锑形态分布的差异;(2)探讨并总结地热水中总锑含量与锑形态分布对地热系统成因的指示意义,为地热系统成因机制研究提供新的地球化学指标,以期将总锑含量与锑形态分布纳入岩浆热源型地热系统识别的地球化学指标体系,用于未经勘查地热系统的成因机制研究.

### 1.1 腾冲热海

腾冲是我国重要的火山地热带,晚新生代火山岩广泛分布;热海为腾冲地热带内地表地热显示最丰富、估算热储温度最高的地热区,也是该地热带内唯一没有争议的岩浆热源型地热系统(郭清海等, 2017).热海地热区内主要出露新近系南林组砂砾岩,周边分布第四纪以来形成的玄武岩和安山岩;基底则为燕山期花岗岩和高黎贡山群变质岩,仅在局部露头(Guo and Wang, 2012).区内主要构

造为近南北向断裂,为地热流体运移提供了通道.地球物理研究发现热海地下7 km深度存在岩浆囊(白登海等, 1994),地球化学工作则显示大量幔源岩浆挥发分随热海热泉逸出地表(Shangguan *et al.*, 2000).

## 1.2 龙陵邦腊掌

龙陵邦腊掌地处云南省龙陵县城东北约8 km处的香柏河两侧.构造上,邦腊掌地热区位于印度板块与欧亚板块碰撞带的东缘,属龙陵—瑞丽断裂带复合部位,区内断裂发育(秦双龙等, 2025),主要出露中元古界花岗岩片麻岩,周边出露喜山期二长花岗岩、二叠系页岩、三叠系石英杂砂岩等(Guo *et al.*, 2017).综合研究表明龙陵邦腊掌处于一个壳内岩浆囊边缘上方(赵慈平等, 2006),受到岩浆囊热传导影响;但地球化学上并无确凿证据指示邦腊掌地热水受到了岩浆流体输入的影响(Guo *et al.*, 2017).

## 1.3 广东诸地热区

广东省诸地热区地处板块内部,经历多次强烈构造运动和多次岩体侵入,区内岩体破碎、张性节理/裂隙发育,成为地热水的重要运移通道.广东部分热泉温度较高,接近当地沸点,但主要为地下水深循环成因(吴玉婷等, 2019; Zheng and Luo, 2024);迄今尚无充分证据表明广东各地热系统之下存在可作为附加热源的壳内岩浆囊.

# 2 样品采集与测试

## 2.1 现场采样与处理

本次研究利用所采集地热水样共288件,其中腾冲热海192件,龙陵邦腊掌96件,广东诸地热区56件,采样点分布见图1.

水样通过0.45  $\mu\text{m}$ 滤膜过滤后装瓶保存,保存样品的单高密度聚乙烯瓶在取样前需用5%盐酸浸泡,后用实验室去离子水和待采水样润洗3次;用于主量元素和微量元素分析的样品需加入优级纯浓 $\text{HNO}_3$ ;用于 $\text{SiO}_2$ 分析的样品需使用去离子水稀释十倍,以防止 $\text{SiO}_2$ 沉淀;锑形态测试样品需装在冻存管中,在干冰箱中速冻保存.

热泉温度由水银温度计测试.pH、电导率(EC)、氧化还原电位(Eh)使用便携式水质分析仪(Thermo Fisher Scientific, Orin Star A320)和对应的电极探头在校准后现场测量.总碱度现场滴定,使用PHREEQC软件用以计算水样中 $\text{HCO}_3^-$ 、

$\text{CO}_3^{2-}$ 含量.硫化物采用亚甲基蓝法,使用比色计(Hach, sension2)现场测定.

## 2.2 阴离子、主量元素及微量元素测试

阴离子( $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ )的测试使用离子色谱仪(Thermo Fisher Scientific, Dionex ICS 900)完成,以Dionex IonPac AG23/AS23阴离子交换柱作为分析柱,4.5 mM碳酸钠与0.8 mM碳酸氢钠混合液作淋洗液;主量元素(Na、K、Ca、Mg、Si)使用电感耦合等离子体发射光谱仪(Agilent, 5100)测试;27种微量元素(W、Mo、Sb、Li、Be、B、Al、P、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Se、Rb、Sr、Ag、Cd、Sn、Cs、Ba、Pb、Bi)的测试使用电感耦合等离子体质谱仪(Thermo Fisher Scientific, iCAP RQ)完成.

## 2.3 锑形态测试

使用离子色谱—电感耦合等离子体质谱联用系统(IC-ICP-MS)测定热泉样品中各锑形态含量.锑形态分离由离子色谱仪(Thermo Fisher Scientific, Dionex ICS-6000)完成,色谱分析柱/保护柱为Dionex IonPac AS/AG16,采用去离子水和0.1 mol/L NaOH作为流动相进行梯度洗脱,流速为1.2 mL/min,进样量为200  $\mu\text{L}$ .使用电感耦合等离子体质谱仪(Thermo Fisher Scientific, iCAP RQ)对分离后的各个锑形态特征峰信号进行采集,在氧气为反应气的CCT模式(collision cell technology)下检测 $m/z$   $^{121}\text{Sb}$ .定量方面,由于使用的测试分析软件Qtegra目前缺少对无工作曲线锑形态的半定量计算功能,本研究使用锑酸盐的商业标准品的标准曲线进行近似计算.IC-ICP-MS联用系统可测得每个水样的锑酸盐、三硫代锑酸盐、四硫代锑酸盐这3种锑形态含量;亚锑酸盐含量由总锑含量减去其他锑形态含量得到(Guo *et al.*, 2025).

# 3 结果与讨论

## 3.1 地热水地球化学总体特征与成因分析

将所有地热水样品分为四组:热海中碱性地热水( $n=95$ )、热海酸性地热水( $n=97$ )、邦腊掌地热水( $n=96$ )、广东地热水( $n=56$ ).对上述4组地热水的总体水化学特征(包括现场测试易变指标、主要阴阳离子、微量元素等)进行主坐标分析,结果指示热海酸性地热水、热海中碱性地热水、邦腊掌地热水和广东地热水有明显差异(图2),且两两之间的差异具有显著性(PERMANOVA,  $P<0.001$ ),表明其地球化学来源各自不同.后续同位素地球化

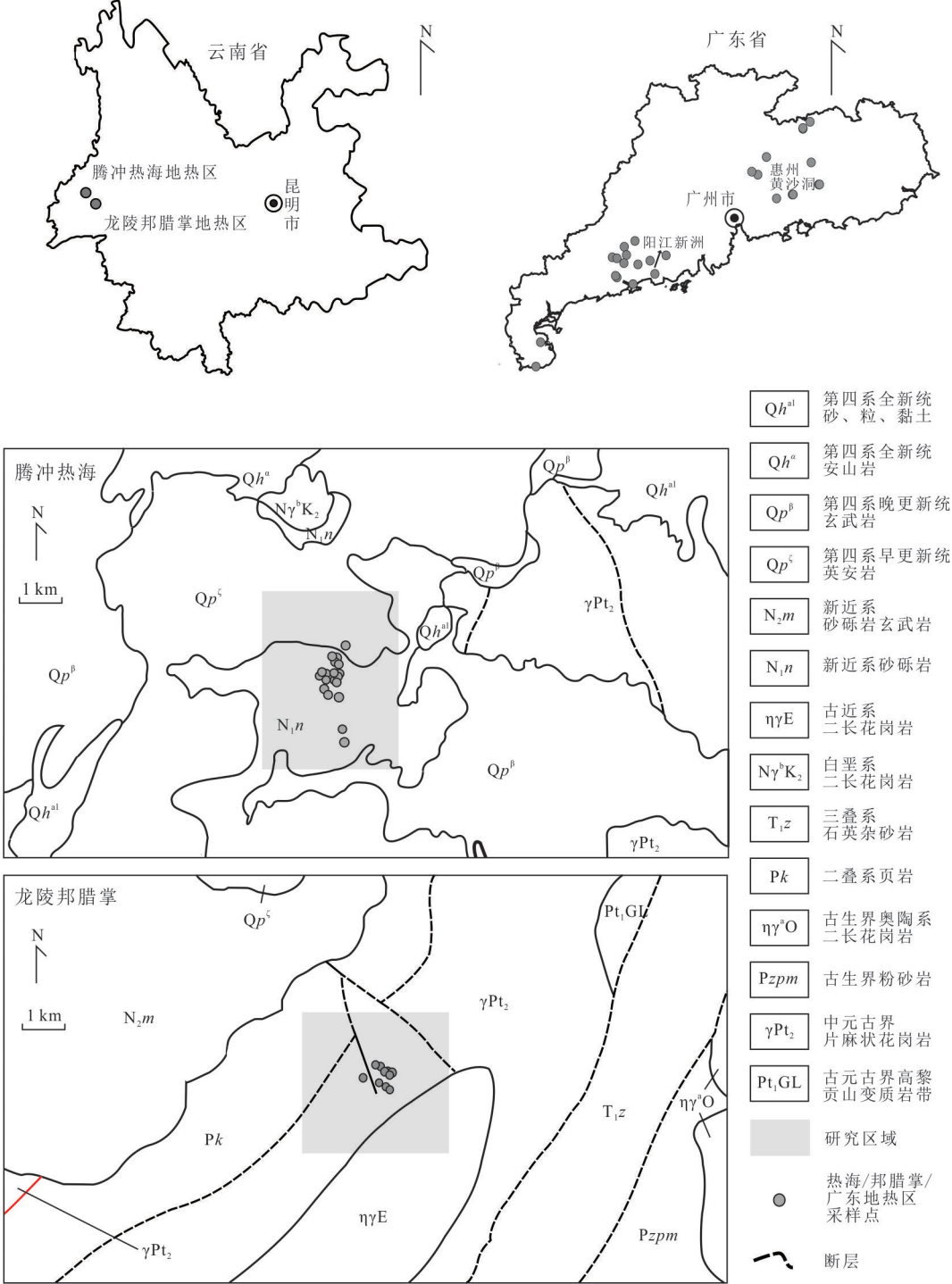


图 1 研究区地质图与采样点分布

Fig.1 Geological map of the study area and distribution of sampling points

学特征分析、总锑及锑形态分布分析都按此分组进行。

热海酸性地热水的温度在 68 ~ 97 °C, pH 介于 3.25 ~ 6.53, 水化学类型为 Ca-SO<sub>4</sub> 或 Ca·Na-SO<sub>4</sub> 型水, 主要阴离子为 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 部分水中的次要阴离子为 Cl<sup>-</sup> (图 3); 酸性地热水的 TDS 含量明显低于中碱性

地热水, 且 Eh 值明显高于中碱性地热水 (图 4c、4d)。热海酸性地热水 (pH 在 2.05 ~ 6.82) 由浅循环地下水吸收深部地热流体绝热冷却过程中分离出的富岩浆源 H<sub>2</sub>S 地热蒸汽而形成, 或由此类纯蒸汽加热型酸性水与中性富氯地热水混合而形成 (Guo *et al.*, 2014)。深源 H<sub>2</sub>S 在浅部偏氧化环境下可逐级

氧化(郭清海, 2020), 最终形成较高含量的  $\text{SO}_4^{2-}$ ; 同时, 浅层地下水未经充分水-岩相互作用, 故  $\text{SO}_4^{2-}$  之外绝大多数组分含量较低(图 4e~4i)。

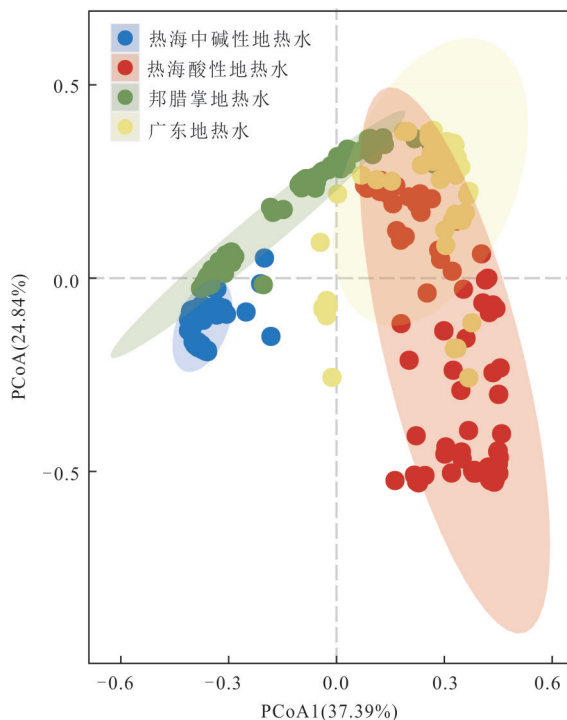


图2 热海酸性/中碱性地热水、邦腊掌地热水与广东地热水的 PCoA 图(椭圆代表 95% 置信区间)

Fig.2 Principal coordinates analysis (PCoA) plot of acidic/moderately alkaline geothermal waters from Rehai versus those from Banglazhang and Guangdong (ellipses denote 95% confidence intervals)

热海中碱性地热水的水温在  $29 \sim 98^\circ\text{C}$ , pH 介于  $6.89 \sim 9.74$ , 主要水化学类型为  $\text{Na-HCO}_3\text{-Cl}$  型(图 3), TDS 较高, Eh 普遍较低, 且特征组分(F、As、Li、Rb 和 Cs 等)含量总体偏高(图 4e~4i)。热海中碱性热泉是深部母地热流体直接升流或经历绝热冷却后出露地表的结果(Guo and Wang, 2012), 以较高含量  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  为典型特征, 在 piper 三线图中表现为更靠近 Na+K 和 Cl 端。

邦腊掌地热水温度在  $41 \sim 97^\circ\text{C}$ , pH 介于  $6.25 \sim 9.67$ , 主要水化学类型为  $\text{Na-HCO}_3$  型, 主要阳离子为  $\text{Na}^+$ , 主要阴离子为  $\text{HCO}_3^-$ , 部分水样的  $\text{SO}_4^{2-}$  含量也较高(图 3); 特征组分中 F 和 Cs 含量较高, 而 As、Li 和 Rb 含量相对较低(图 4e~4i)。典型岩浆热源型地热系统孕育的地热水包括酸性  $\text{SO}_4$  (或  $\text{Cl-SO}_4$ ) 型、中性 Cl 型和弱碱性  $\text{HCO}_3\text{-Cl}$  型 3 类(郭清海, 2020); 但龙陵邦腊掌并未出露酸性热泉, 且地热水中与岩浆流体联系更紧密的特征组分如 As、Li 和 Rb 等含量较低, 显示邦腊掌地热水在化学上受到岩浆流体直接影响的可能性不大。含量较高的特征组分 F 和 Cs 可能主要来自变质岩储层中云母、铯沸石等矿物的溶解。

广东地热水的温度在  $23 \sim 97^\circ\text{C}$ , pH 介于  $6.58 \sim 8.90$ , 主要水化学类型为  $\text{Na-HCO}_3$  型(图 3), 与邦腊掌地热水的水化学类型相同。但广东地热水  $\text{Ca}^{2+}$  含量总体较高, 其中阳江部分地热水样  $\text{Cl}^-$  和  $\text{Na}^+$  含量极高; 而特征组分含量偏低(图 4e~4i)。广东诸地热区内同样缺乏酸性热泉出露, 因而地热水受到岩浆

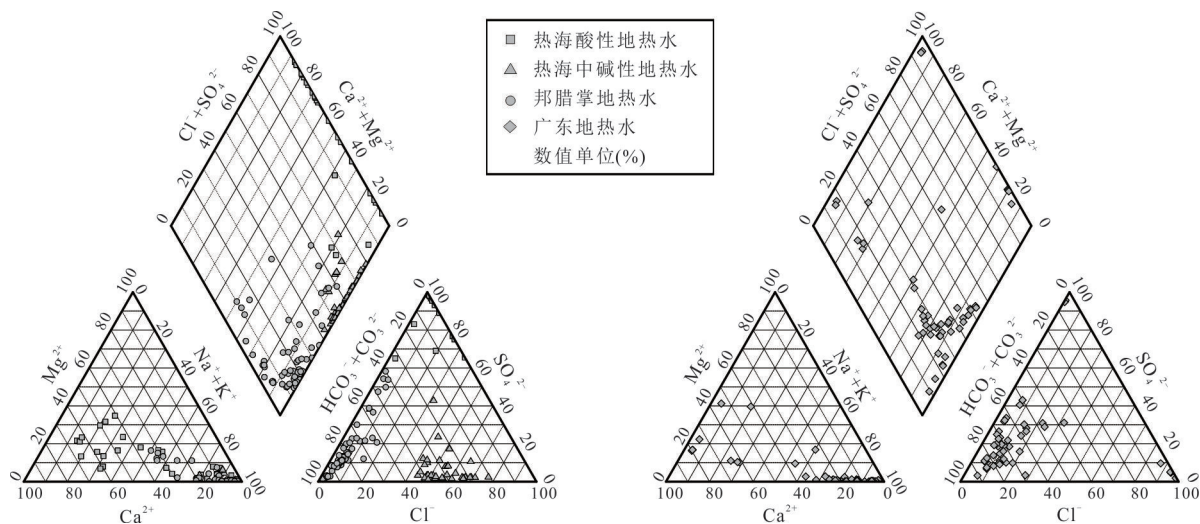


图3 热海酸性/中碱性地热水、邦腊掌地热水与广东地热水的 piper 三线图

Fig.3 Piper diagrams of acidic/moderately alkaline geothermal waters from Rehai versus those from Banglazhang and Guangdong

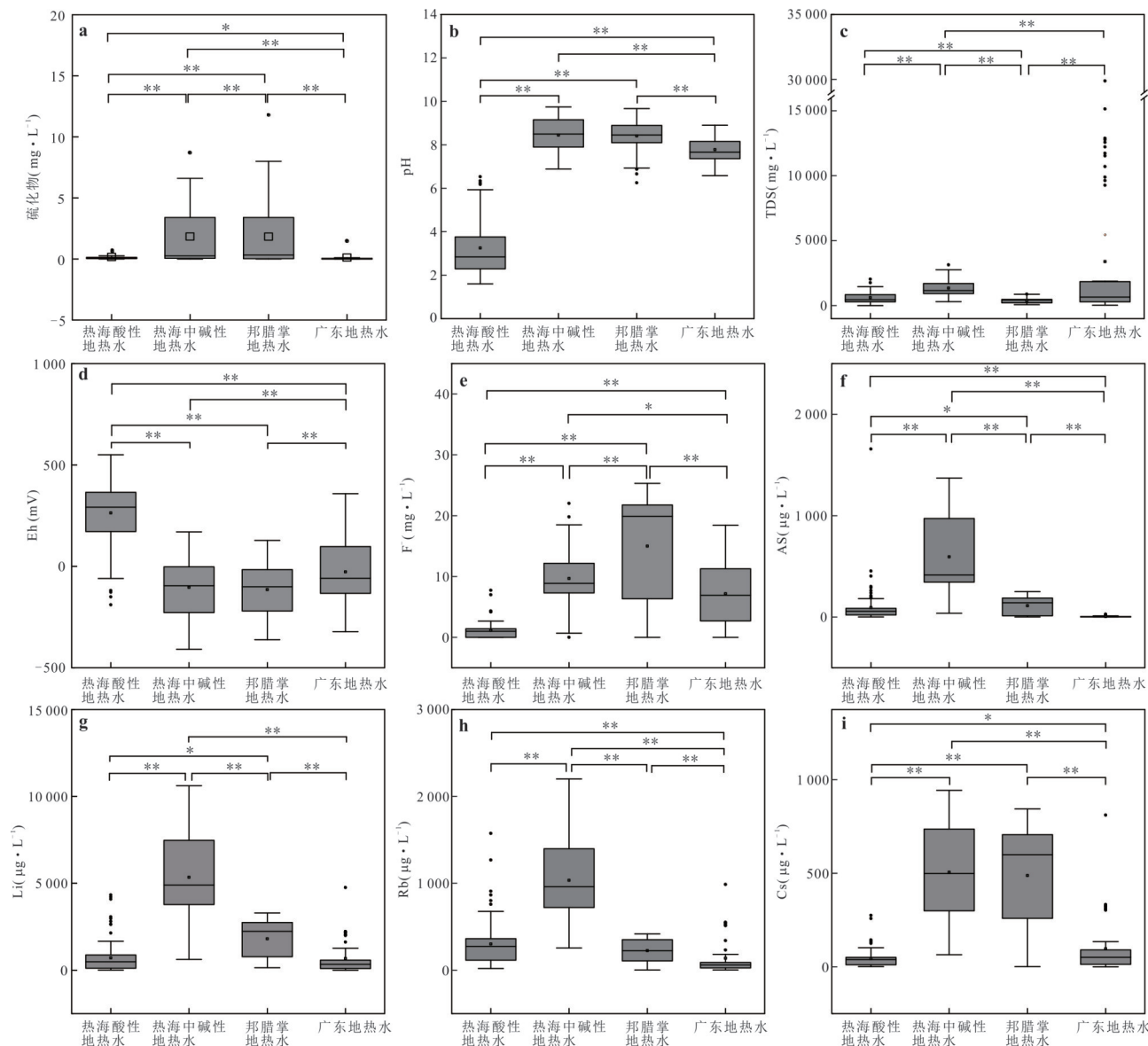


图 4 热海酸性/中碱性地热液、邦腊掌地热液和广东地热液部分水化学特征及特征组分箱线图

Fig. 4 Box plots of selected water chemistry characteristics and key constituents for acidic/moderately alkaline geothermal waters from Rehai versus those from Banglazhang and Guangdong

\*\*表示在 0.01 级别相关性显著; \*表示在 0.05 级别相关性显著

流体影响的可能性极低. 该区较高温度热泉主要因地下水深循环而形成.

Na-K-Mg 三角图 (Giggenbach, 1988) (图 5) 可用于进一步分析四类地热液的地球化学成因. 热海酸性地热液全部位于未成熟水区, 且集中在该区右下角; 热海中碱性地热液主要分布于部分平衡区, 但也有相当一部分水样落在完全平衡线上或非常接近完全平衡线, 少量水样则处于未成熟水区; 邦腊掌地热液和广东地热液部分位于部分平衡区, 部分位于未成熟水区. 热海酸性地热液、邦腊掌地热液与广东地热液均远离完全平衡线, 说明其与深部

母地热流体关联程度较低, 或地热系统内本就未发育母地热流体; 而热海中碱性地热液除部分样品外, 其余与完全平衡线有一定距离, 说明此类地热液大多为母地热流体后期演化的产物.

为与水化学数据对比结果相互印证, 我们也系统对比了不同类型地热液的氢氧同位素特征. 图 6 展示了腾冲热海 (Guo *et al.*, 2014)、龙陵邦腊掌 (Guo *et al.*, 2017) 和广东诸地热区 (Chen *et al.*, 2016; Liu *et al.*, 2024) 内代表性地热液样的  $\delta\text{D}$  和  $\delta^{18}\text{O}$  值及其与热海—邦腊掌大气降水线和广东沿海大气降水线 (袁建飞, 2013; Guo *et al.*, 2014; Guo

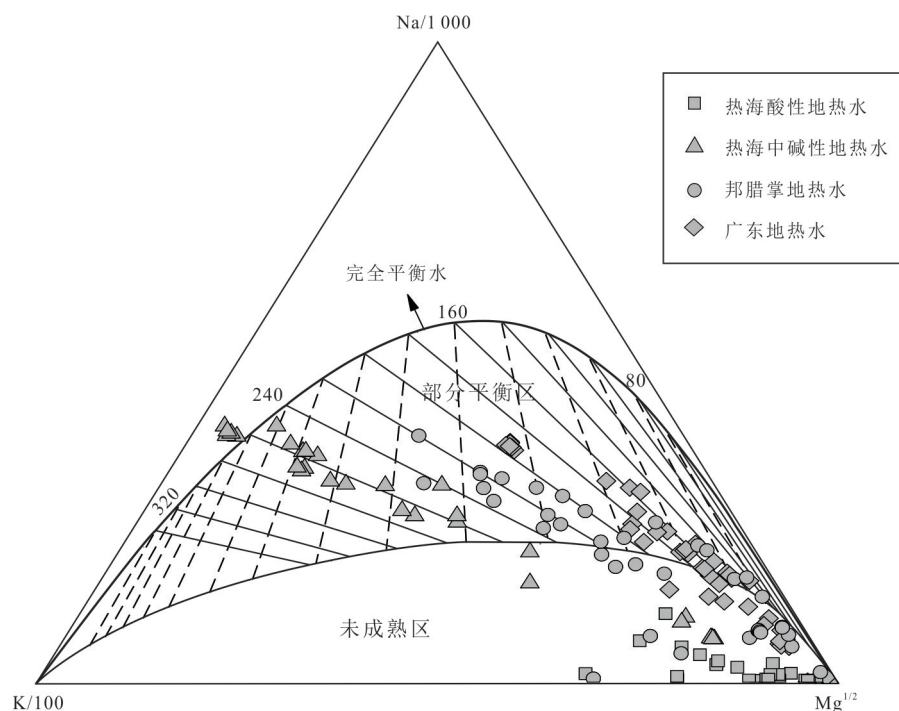


图5 热海酸性/中碱性地热水、邦腊掌地热水和广东地热水的Na-K-Mg三角图

Fig. 5 Na-K-Mg triangular diagram of acidic/moderately alkaline geothermal waters from Rehai versus those from Banglazhang and Guangdong

*et al.*, 2017)的位置关系.邦腊掌和广东地热水与当地大气降水线非常接近,其氧同位素漂移值分别在 $-0.53\text{‰} \sim 0.95\text{‰}$ 和 $-0.65\text{‰} \sim 0.57\text{‰}$ 范围内,说明二者接受大气降水补给,与岩浆流体输入没有关系.热海酸性地热水的氧同位素漂移值在 $(-0.13 \sim 2.92) \times 10^{-3}$ ,大部分样品有明显的正向漂移,与其泉口较大、泉流量特别小(无泉水外流、仅靠蒸发排泄)、蒸发浓缩作用强烈有关.与其相似,热海中碱性地热水也显示较大氧同位素漂移,在 $(1.53 \sim 2.39) \times 10^{-3}$ ,但成因则截然不同;热海中碱性热泉流量大、泉口小,蒸发浓缩作用对泉口地热水的氢氧同位素影响甚微,其超过 $2 \times 10^{-3}$ 的氧同位素漂移表明在地热水—热储岩石氧同位素交换之外,岩浆流体输入的影响不可忽视(Guo *et al.*, 2014).

### 3.2 地热水中锑的分布特征、赋存形态及指示意义

**3.2.1 总锑和锑形态分布特征** 对具备总锑及各锑形态含量测试条件的水样进行分析,结果表明热海酸性地热水的总锑含量在 $0.21 \sim 28.44 \mu\text{g/L}$ 之间,平均为 $2.50 \mu\text{g/L}$ ,总体较低,仅极个别水样含量较高;热海中碱性地热水的总锑含量在 $1.93 \sim 43.84 \mu\text{g/L}$ ,平均为 $26.28 \mu\text{g/L}$ ,远高于酸性地热水.邦腊掌地热水总锑含量在 $0.13 \sim 14.26 \mu\text{g/L}$ ,

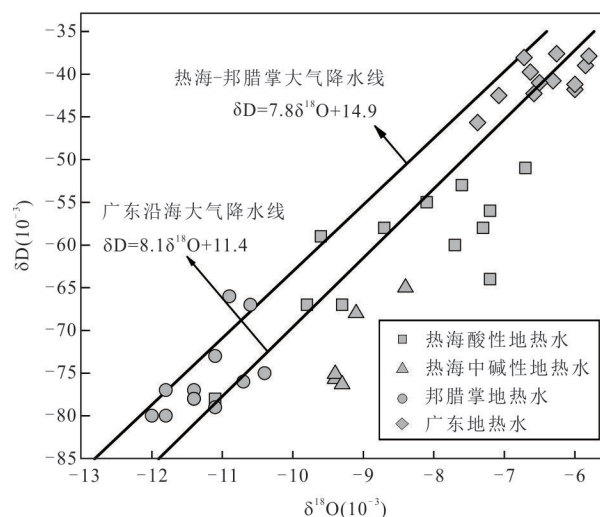
图6 热海酸性/中碱性地热水、邦腊掌地热水与广东地热水的 $\delta\text{D}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 关系

Fig.6 Relationship between  $\delta\text{D}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  of acidic/moderately alkaline geothermal waters from Rehai versus those from Banglazhang and Guangdong

平均为 $3.55 \mu\text{g/L}$ ,低于热海中碱性地热水,但略高于热海酸性地热水;广东地热水中锑含量在 $0.05 \sim 10.63 \mu\text{g/L}$ ,平均为 $2.58 \mu\text{g/L}$ ,略低于邦腊掌地热水(图7a).地热水样中可定量分析出4种锑形态(图

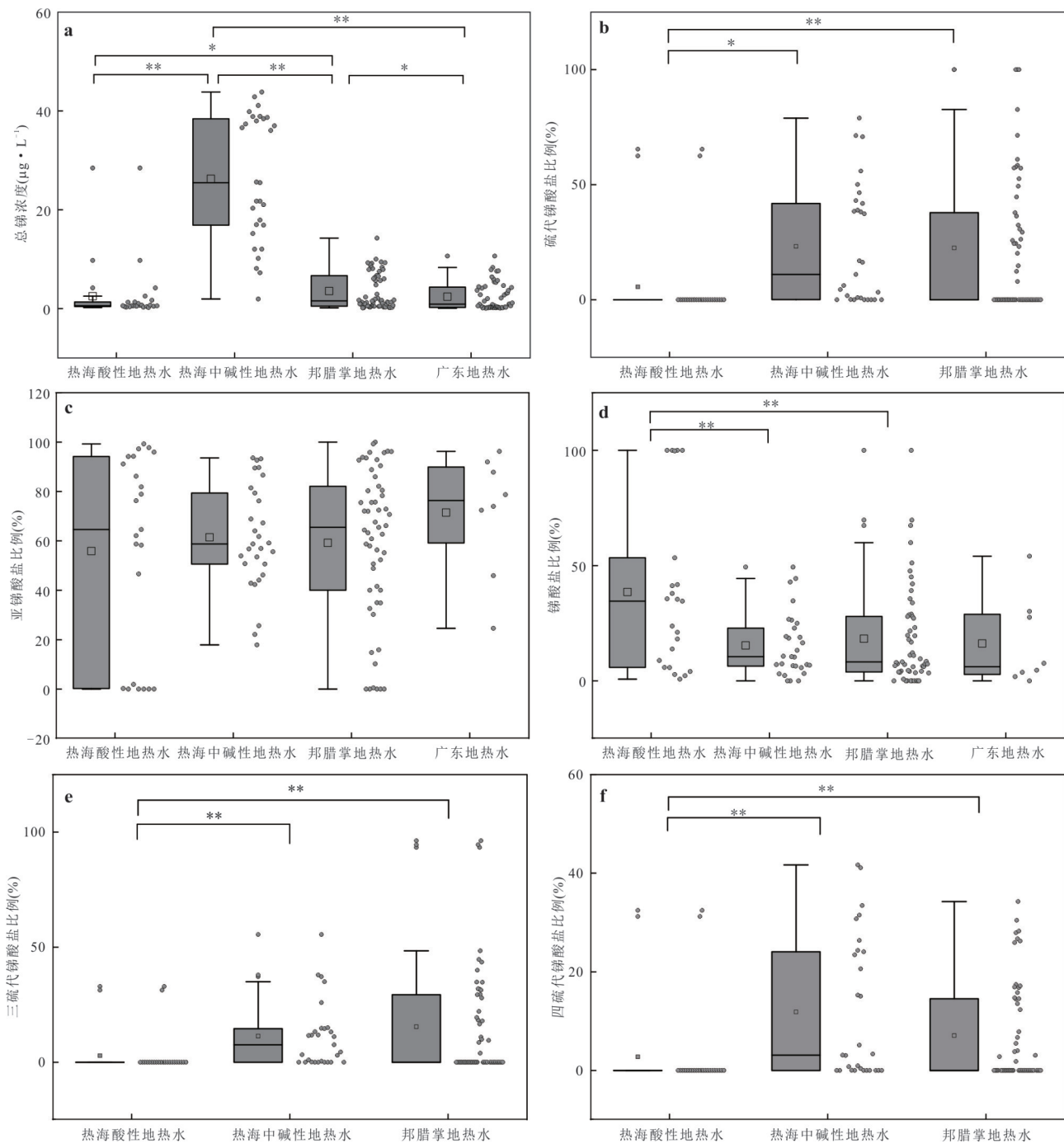


图7 热海酸性/中碱性地热水、邦腊掌地热水和广东地热水的总锑含量及锑形态箱线图

Fig.7 Box plots of total antimony concentration/antimony species for acidic and moderately alkaline geothermal waters from Rehai versus those from Banglazhang and Guangdong

7b~7f):亚锑酸盐、锑酸盐、三硫代锑酸盐、四硫代锑酸盐.四类地热水中亚锑酸盐比例均较高,半数以上水样超过50%;锑酸盐次之,其中热海酸性地热水的锑酸盐比例最高,热海中碱性地热水、邦腊掌地热水和广东地热水的锑酸盐比例相对较低;广东地热水未测出三硫代锑酸盐及四硫代锑酸盐,热海酸性地热水大部分水样中都不含硫代锑酸盐,其

他两类地热水中有一定比例的硫代锑酸盐;邦腊掌地热水中三硫代锑酸盐比例略高于热海中碱性地热水,但四硫代锑酸盐比例略低.总体上看,热海酸性地热水中亚锑酸盐比例最高,锑酸盐次之,几乎不含硫代锑酸盐;热海中碱性地热水中的主要锑形态为亚锑酸盐,其次为锑酸盐、三硫代锑酸盐、四硫代锑酸盐;邦腊掌地热水中的亚锑酸盐也远高于其

他铈形态,铈酸盐比例略高于三硫代铈酸盐,四硫代铈酸盐比例最低;广东地热水的主要铈形态为亚铈酸盐,次要铈形态为铈酸盐。

在任何类型还原性天然水环境(如深层地下水环境、静海型水环境)中,自岩石/沉积物中淋滤出的变价元素均会以其还原态形态存在,这是常识。这样,在本文讨论的四类地热水系统中,自热储围岩中淋滤出的铈或自壳内岩浆释出的岩浆流体中的铈的原始存在形态自然均为亚铈酸盐。然而,当环境条件发生变化时,亚铈酸盐可向其他铈形态转化。例如,当热储中地热水以热泉形式从地表排出、进入氧化环境后,热泉中亚铈酸盐将发生不同程度氧化,部分转化为铈酸盐;再如,当水环境中富集硫化物且pH偏高时,亚铈酸盐中的 $\text{OH}^-$ 可被水中的 $\text{SH}^-$ 有效取代,即亚铈酸盐会被部分巯基化为硫代亚铈酸盐,硫代亚铈酸盐极不稳定,在还原条件下也会快速转化为硫代铈酸盐。

在本研究中,部分地热水中检出了硫代铈酸盐,指示出现了硫化物驱动下的亚铈酸盐巯基化。这样,地热水中铈的形态分布特征可以反映控制其形成与转化的水环境条件,进而可用于反演地热系统的成因模式,详见下文。

**3.2.2 铈对地热水成因的指示意义** 综合四类地热水的总铈和各铈形态分布特征,可初步判断其地球化学成因。总铈含量高(大于 $20\text{ }\mu\text{g/L}$ )且具有一定比例硫代铈酸盐的地热水(即腾冲热海中碱性地热水)应受到岩浆流体输入的直接影响。在岩浆热源型地热系统中,热储岩石在高温条件下的淋滤及富铈岩浆流体的输入易导致铈的富集,岩浆成因硫化物的存在则会促进亚铈酸盐向硫代铈酸盐转化。龙陵邦腊掌地热系统受其下壳内岩浆囊热传导的影响,热储温度偏高,高温条件下热储岩石—地热水相互作用强烈,岩石中铈和硫化物的淋滤作用同样显著,导致邦腊掌地热水与热海中碱性地热水具备相似的铈形态分布,但因未受岩浆流体输入影响,总铈含量要低得多。与腾冲热海中碱性地热水相比,广东地热水总铈含量同样低得多,且不含硫代铈酸盐,说明其为典型非岩浆热源型地热水。

### 3.3 铈含量及形态分布的控制因素

**3.3.1 地热水地球化学起源** 本文研究的4类地热水分别具备4种不同地球化学成因,导致其总铈和铈形态分布有显著差异。热海酸性地热水的热量来源是深部地热流体绝热冷却过程中释放的高温地

热蒸汽,其中不含岩浆流体来源铈,其溶解态铈主要来自浅部岩石中含铈矿物的溶解(Guo *et al.*, 2020),故含量较低。热海中碱性地热水是典型的岩浆热源型地热水,其中的铈主要来自围岩中含铈矿物在高温下的淋滤(Guo *et al.*, 2020),同时也存在富铈岩浆流体输入的贡献。邦腊掌地热水没有受到岩浆流体输入的影响(Guo *et al.*, 2017),但在壳内岩浆囊热传导作用下热储围岩被强烈淋滤;广东地热水则应完全不受壳内岩浆囊影响——二者中的铈仅来源于地热水—热储围岩相互作用。

地热系统地球化学成因的差异也导致地热水中硫化物的来源和含量各不相同(图4a)。热海酸性地热水本质上为浅层地下水,处于偏氧化环境,深源硫化物在此环境中容易被氧化,含量很低,故热海酸性地热水中几乎不含硫代铈酸盐;热海中碱性地热水源自赋存于强还原条件的深部母地热流体,硫化物含量较高,硫代铈酸盐含量也较高;邦腊掌地热水中来自岩石淋滤的硫化物充足,同样形成了硫代铈酸盐;而广东地热水中硫化物含量极低,可能与热储围岩中极少有硫化物矿物有关——最终导致地热水中未形成硫代铈酸盐。

综上所述,岩浆热源型地热水中总铈和硫化物含量均较高,相应总铈中硫代铈酸盐比例也较高;而未受岩浆流体输入影响地热水中总铈含量和硫代铈酸盐比例取决于热储围岩中含铈矿物和硫化物矿物的富集程度以及地热水—热储岩石相互作用程度。

**3.3.2 水化学条件** 由于热海酸性地热水和广东地热水的总铈含量极低,半数以上样品的总铈含量都小于 $1\text{ }\mu\text{g/L}$ ,故不参与统计分析。对热海中碱性地热水和邦腊掌地热水的温度( $T$ )、pH、Eh、电导率(EC)、溶解性总固体(TDS)、亚铁、硫化物、碱度、钙、镁、钠、钾、总砷含量、硫铈摩尔比、砷铈摩尔比与总铈含量、硫代铈酸盐比例进行斯皮尔曼相关性分析,得到14个水化学参数之间的相关系数(图8)。热海中碱性地热水样品中总铈与总砷含量显著相关( $|r|\geq 0.5$ );硫代铈酸盐比例与温度、pH、Eh、EC、TDS、硫化物、碱度、镁、钠、硫铈摩尔比显著相关。邦腊掌地热水样品中总铈与Eh、硫化物、钙、钠、砷显著相关;硫代铈酸盐比例与温度、Eh、硫化物、钙、镁、钠、砷、硫铈摩尔比显著相关。

对原始数据进行标准化处理后,选择温度、pH、Eh、EC、TDS、亚铁、硫化物、碱度、钙、镁、钠、钾、总

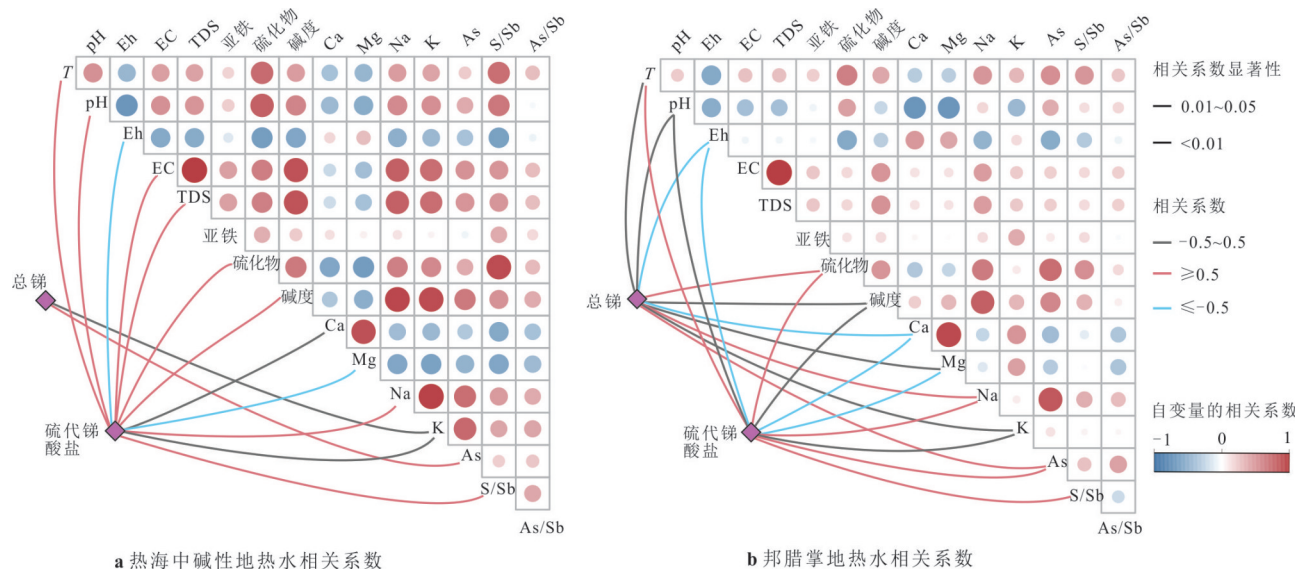


图 8 热海中碱性地下水与邦腊掌地热水中总锑和硫代锑酸盐比例与各水化学特征的相关系数

Fig.8 Correlation coefficients between antimony, thioantimonate proportions and hydrochemical characteristics in alkaline geothermal waters from Rehai and geothermal waters from Banglazhang

砷含量作为总锑的潜在影响变量,在总锑潜在影响变量基础上加入硫/锑摩尔比、砷/锑摩尔比作为硫代锑酸盐的潜在影响变量,基于多元线性回归分析评价各水化学因素对热海中碱性地下水与邦腊掌地热水中总锑和硫代锑酸盐比例的影响.在多元线性回归分析中,部分水化学参数之间具有较强的相关性导致其 VIF 值偏大,因此剔除具有多重共线性的参数以得到可靠、具备独立性,且不存在严重共线性问题的结果(图 9).结果表明,热海中碱性地下水中总锑的回归系数中只有砷和硫化物具有显著性,硫代锑酸盐的主控因素则为硫化物含量和 pH;邦腊掌地热水中总锑的主控因素为砷和硫化物,硫代锑酸盐的主控因素为硫化物.

尽管统计分析结果表明热海中碱性地下水和邦腊掌地热水中总锑的主控因素均为砷和硫化物,但从水文地球化学角度来看,锑含量与砷、硫化物含量应只具相关性,其富集并没有因果关联.热海中碱性地下水与邦腊掌地热水中的锑主要来自高温条件下热储围岩中含锑矿物的溶解,而锑和砷均为亲铜元素,在硫化物矿物中易同时富集(Johnston *et al.*, 2020),如辉锑矿( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ )常与雄黄( $\text{As}_4\text{S}_4$ )、雌黄( $\text{As}_2\text{S}_3$ )共生.因此,上述两类地热水中锑与砷和硫化物的强相关性是由于它们具有共同的地球化学来源.两类地热水总锑含量的差异则源于热海中碱性地下水中的锑除来自热储围岩淋滤外,尚有源自岩浆流体的贡献.

热海中碱性地下水与邦腊掌地热水中硫代锑酸盐的主控因素均包括硫化物.硫化物是亚锑酸盐发生硫基化的有效底物,其含量愈高,愈能促进硫代锑酸盐的形成.除硫化物外,pH 也是热海中碱性地下水的主控因素,这与碱性环境有利于硫代锑酸盐稳定存在的认识相吻合.上述因素外,温度、Eh、硫/锑摩尔比等水化学条件虽在多元线性回归分析结果中相关系数低,但在相关分析中与两类地热水的硫代锑酸盐含量则显著相关,因而同样是影响硫代锑酸盐形成和转化的不可忽视的因素.温度和硫/锑摩尔比与硫代锑酸盐含量正相关,即温度愈高,硫/锑摩尔比愈大,愈能促进硫代锑酸盐的形成;Eh 与硫代锑酸盐含量则呈负相关,鉴于已有研究表明 Eh 升高可导致硫代砷酸盐脱硫基(严克涛等, 2022)且砷和锑具备相似的地球化学性质,较低的 Eh 应也有利于硫代锑酸盐保持稳定.

热海中碱性地下水与邦腊掌地热水中锑形态分布的对比显示:尽管地热水中锑形态分布受控于地热系统地球化学环境,且因此对地热系统成因有一定指示意义(例如,对于未出现硫代锑酸盐的地热水而言,基本上可以排除其所赋存地热系统为岩浆热源型的可能性),但相似的锑形态分布特征可能对应于不同的地热系统成因.换言之,尝试用锑形态分布特征来精细指示地热系统成因时,需要同时结合总锑含量及地热水的其他地球化学特征.具体来说,受到岩浆流体输入影响的热海中碱性地热

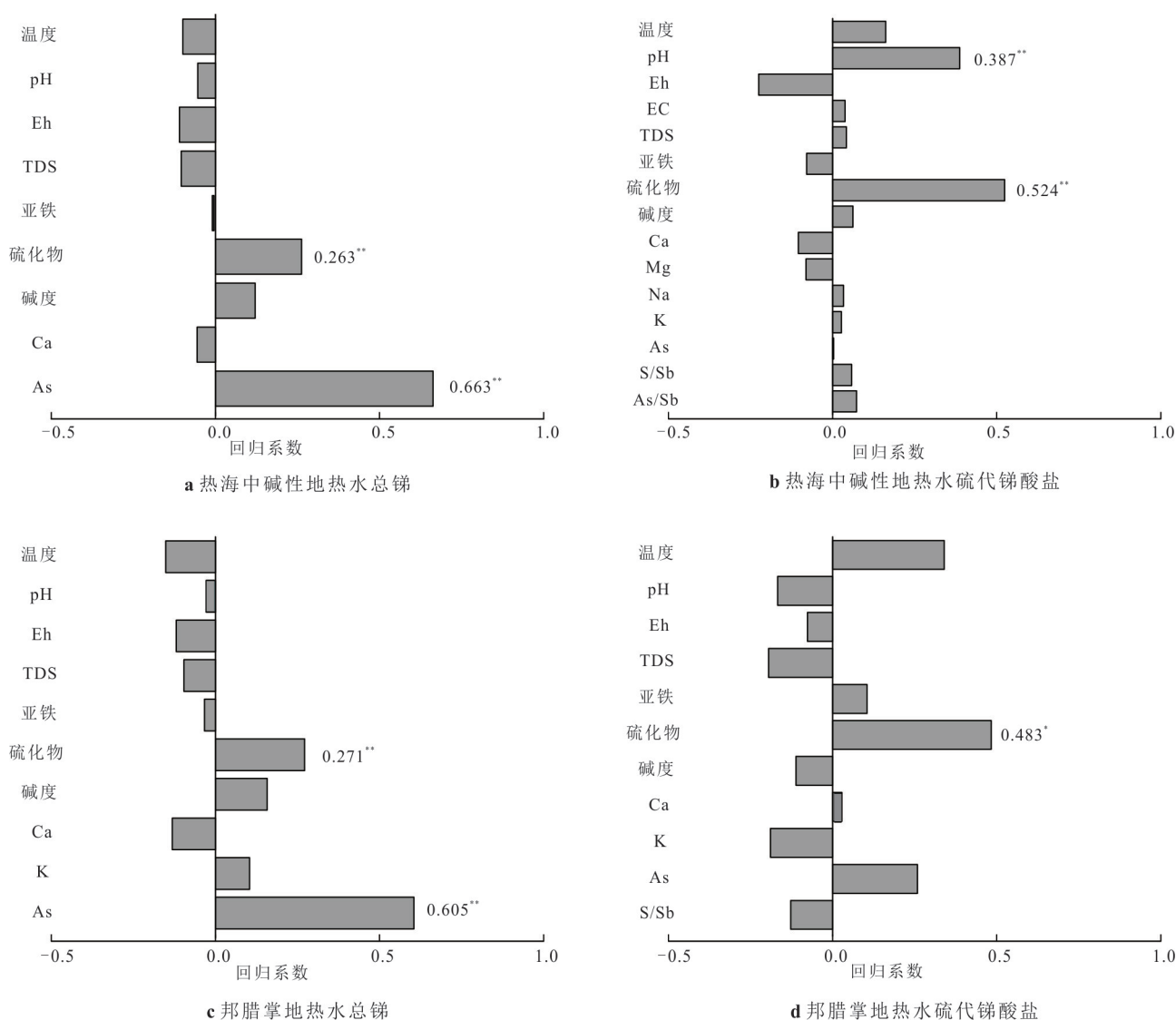


图9 多元线性回归分析中各变量对热海中碱性地热水和邦腊掌地热水中总锑与硫代锑酸盐的标准化回归系数

Fig.9 Standardised regression coefficients for each variable in the multiple linear regression analysis of total antimony and thiosulphate antimony in alkaline geothermal waters from Rehai and geothermal waters from Banglazhang

水和未受岩浆流体输入影响的邦腊掌地热水中均因富集硫化物而形成了相当比例的硫代锑酸盐,但二者的总锑含量有显著性差异:总锑含量高得多的热海中碱性地下水接受了岩浆流体来源锑的贡献,而邦腊掌地热水中低得多的总锑含量恰与未受岩浆流体输入影响有关。

## 4 结论

(1)热海酸性地下水之直接热源为深部地热流体绝热冷却过程中释放出的高温地热蒸汽,锑含量很低,几乎不含硫代锑酸盐;热海中碱性地下水演化自深部母地热流体,锑含量及硫代锑酸盐在总锑

中占比均较高;邦腊掌地热水不受岩浆流体输入影响,但受到壳内岩浆囊加热,其锑含量较低,但硫代锑酸盐占比较高;广东地热水为典型非岩浆热源型地热水,锑含量很低,未检出硫代锑酸盐.热储围岩淋滤所导致的进入地热水中的锑的原始存在形态为亚锑酸盐,因此部分地热水中硫代锑酸盐的出现反映此类水环境中存在使亚锑酸盐发生形态转化的因素,而对这些因素进行总结和梳理有益于凝练锑及其形态分布特征对地热系统成因的指示意义。

(2)总锑含量与锑形态分布可成为判断地热水是否受到岩浆流体输入影响的依据之一.总锑含量高且有一定比例硫代锑酸盐的地热水受到岩浆流体输入影响的概率远远大于总锑含量极低且不含

硫代铋酸盐的地热水。尽管如此,铋含量及铋形态分布需要联合其他地热水地球化学特征及地球物理勘查结果,才可作为地热系统是否为岩浆热源型的有效判据。

(3)统计分析指示热海中碱性地热水中硫代铋酸盐的主控因素为pH和硫化物,pH值和硫化物含量愈高,硫代铋酸盐含量就愈高;邦腊掌地热水中硫代铋酸盐的主控因素则为硫化物,次要因素包括温度、硫/铋摩尔比、Eh。两类地热水中总铋含量的差异源于地热水地球化学成因的不同,热海中碱性地热水中的铋除来自岩石淋滤外,还极可能受到源自岩浆流体输入的贡献。

## References

- Aksoy, N., Şimşek, C., Gunduz, O., 2009. Groundwater Contamination Mechanism in a Geothermal Field: A Case Study of Balçova, Turkey. *Journal of Contaminant Hydrology*, 103(1–2): 13–28. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2008.08.006>
- Bai, D. H., Liao, Z. J., Zhao, G. Z., et al., 1994. Inferring the Magma Heat Source of Tengchong Rehai Geothermal Field from MT Detection Results. *Chinese Science Bulletin*, 39(4): 344–347 (in Chinese).
- Cavallo, D., Iavicoli, I., Setini, A., et al., 2002. Genotoxic Risk and Oxidative DNA Damage in Workers Exposed to Antimony Trioxide. *Environmental and Molecular Mutagenesis*, 40(3): 184–189. <https://doi.org/10.1002/em.10102>
- Chen, L. Z., Ma, T., Du, Y., et al., 2016. Hydrochemical and Isotopic ( $^2\text{H}$ ,  $^{18}\text{O}$  and  $^{37}\text{Cl}$ ) Constraints on Evolution of Geothermal Water in Coastal Plain of Southwestern Guangdong Province, China. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 318: 45–54. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2016.03.003>
- Feng, R. W., Wei, C. Y., Tu, S. X., et al., 2013. The Uptake and Detoxification of Antimony by Plants: A Review. *Environmental and Experimental Botany*, 96: 28–34. <https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2013.08.006>
- Filella, M., Belzile, N., Chen, Y. W., 2002. Antimony in the Environment: A Review Focused on Natural Waters I. Occurrence. *Earth-Science Reviews*, 57(1–2): 125–176. [https://doi.org/10.1016/S0012-8252\(01\)00070-8](https://doi.org/10.1016/S0012-8252(01)00070-8)
- Giggenbach, W. F., 1988. Geothermal Solute Equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca Geoindicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(12): 2749–2765. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(88\)90143-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(88)90143-3)
- Guo, Q. H., 2020. Magma-Heated Geothermal Systems and Hydrogeochemical Evidence of Their Occurrence. *Acta Geologica Sinica*, 94(12): 3544–3554 (in Chinese with English abstract).
- 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): 868. <https://doi.org/10.1007/s00445-014-0868-9>
- Guo, Q. H., Liu, M. L., Li, J. X., 2017. Thioarsenic Species in the High-Temperature Hot Springs from the Rehai Geothermal Field(Tengchong) and Their Geochemical Geneses. *Earth Science*, 42(2): 286–297 (in Chinese with English abstract).
- Guo, Q. H., Liu, M. L., Li, J. X., et al., 2017. Fluid Geochemical Constraints on the Heat Source and Reservoir Temperature of the Banglazhang Hydrothermal System, Yunnan-Tibet Geothermal Province, China. *Journal of Geochemical Exploration*, 172: 109–119. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2016.10.012>
- Guo, Q. H., Planer-Friedrich, B., Luo, L., et al., 2020. Speciation of Antimony in Representative Sulfidic Hot Springs in the YST Geothermal Province (China) and Its Immobilization by Spring Sediments. *Environmental Pollution*, 266: 115221. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115221>
- Guo, Q. H., Qian, J. B., Li, Y., et al., 2025. The Antimonite - Thioantimonates - Antimonate Pathway: Insights from Sulfidic Hot Springs and Microbial Culture Experiments for a Novel Mechanism of Abiotic Antimonite Oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 406: 164–174. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2025.01.007>
- 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: 61–73. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2011.12.003>
- Herath, I., Vithanage, M., Bundschuh, J., 2017. Antimony as a Global Dilemma: Geochemistry, Mobility, Fate and Transport. *Environmental Pollution*, 223: 545–559. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.01.057>
- Johnston, S. G., Bennett, W. W., Doriean, N., et al., 2020. Antimony and Arsenic Speciation, Redox-Cycling and Contrasting Mobility in a Mining - Impacted River System. *Science of the Total Environment*, 710: 136354. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136354>

- Li, X., Guo, Q. H., Zhao, Q., 2024. Dissolution of Stibnite and Morphological Distribution of Antimony in Its Products under Different Aqueous Conditions. *Earth Science*, 49(11): 4022—4034 (in Chinese with English abstract).
- Liu, L., Wang, G. L., Li, Y. L., et al., 2024. Hydrogeochemistry of Geothermal Water in Huangshadong and Adjacent Areas of Guangdong Province: Implications for Water - Rock Interaction. *Geothermics*, 122: 103084. <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2024.103084>
- Okkenhaug, G., Grasshorn Gebhardt, K. A., Amstaetter, K., et al., 2016. Antimony (Sb) and Lead (Pb) in Contaminated Shooting Range Soils: Sb and Pb Mobility and Immobilization by Iron Based Sorbents, a Field Study. *Journal of Hazardous Materials*, 307: 336—343. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.01.005>
- Pierart, A., Shahid, M., Séjalon-Delmas, N., et al., 2015. Antimony Bioavailability: Knowledge and Research Perspectives for Sustainable Agricultures. *Journal of Hazardous Materials*, 289: 219—234. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.02.011>
- Planer-Friedrich, B., Scheinost, A. C., 2011. Formation and Structural Characterization of Thioantimony Species and Their Natural Occurrence in Geothermal Waters. *Environmental Science & Technology*, 45(16): 6855—6863. <https://doi.org/10.1021/es201003k>
- Planer -Friedrich, B., Wilson, N., 2012. The Stability of Tetrathioantimonate in the Presence of Oxygen, Light, High Temperature and Arsenic. *Chemical Geology*, 322: 1—10. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.06.010>
- Qin, S. L., Zeng, Z. J., Zhou, X. C., et al., 2025. Study on the Hot Spring Hydrogeochemistry and Their Anomalous Characteristics of Short - Term and Impending Earthquake Precursors at Yingjiang. *Earthquake*, 45(2): 193—210 (in Chinese with English abstract).
- Reimann, C., Matschullat, J., Birke, M., et al., 2010. Antimony in the Environment: Lessons from Geochemical Mapping. *Applied Geochemistry*, 25(2): 175—198. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.11.011>
- 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: Earth Sciences*, 43(2): 132—140. <https://doi.org/10.1007/bf02878142>
- Smichowski, P., 2008. Antimony in the Environment as a Global Pollutant: A Review on Analytical Methodologies for Its Determination in Atmospheric Aerosols. *Talanta*, 75(1): 2—14. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.11.005>
- Song, H. Y., Guo, Q. H., 2023. The Morphological Distribution and Geochemical Genesis of Antimony in Typical High - Temperature Hot Springs. *Earth Science*, 48(3): 946—957 (in Chinese with English abstract).
- Ullrich, M. K., Pope, J. G., Seward, T. M., et al., 2013. Sulfur Redox Chemistry Governs Diurnal Antimony and Arsenic Cycles at Champagne Pool, Waiotapu, New Zealand. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 262: 164—177. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2013.07.007>
- Wehmeier, S., Feldmann, J., 2005. Investigation into Antimony Mobility in Sewage Sludge Fermentation. *Journal of Environmental Monitoring*, 7(12): 1194. <https://doi.org/10.1039/b509538g>
- Willis, S. S., Haque, S. E., Johannesson, K. H., 2011. Arsenic and Antimony in Groundwater Flow Systems: A Comparative Study. *Aquatic Geochemistry*, 17(6): 775—807. <https://doi.org/10.1007/s10498-011-9131-6>
- Wilson, N., Webster-Brown, J., 2009. The Fate of Antimony in a Major Lowland River System, the Waikato River, New Zealand. *Applied Geochemistry*, 24(12): 2283—2292. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.09.016>
- Wu, G. P., 2023. Characteristics and Genesis of Uplift Geothermal System in Guangdong Province. *Yunnan Geology*, 42(4): 442—450 (in Chinese with English abstract).
- Wu, Y. T., Ye, H. E., Guo, Z., 2019. A Brief Analysis of the Distribution Characteristics and Genesis of Geothermal Resources in Guangdong Province. *Earth*, (4): 99—101 (in Chinese).
- Yan, K. T., Guo, Q. H., Luo, L., 2022. Methylation and Thiolation of Arsenic in Tengchong Hot Springs. *Earth Science*, 47(2): 622—632 (in Chinese with English abstract).
- Yin, Z. P., Ye, L., Jing, C. Y., 2022. Thiolated Methylantimonials: A New Organoantimony Group Identified in Mouse and Human Urines. *Environmental Science & Technology Letters*, 9(9): 792—797. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.2c00308>
- Yuan, J. F., 2013. Hydrogeochemistry of the Geothermal Systems in Coastal Areas of Guangdong Province, South China(Dissertation). China University of Geosciences, Wuhan (in Chinese with English abstract).
- 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*

nica, 22(6): 1517–1528(in Chinese with English abstract).

Zheng, H. R., Luo, J., 2024. Progress in Research on the Exploration and Evaluation of Deep Geothermal Resources in the Fujian-Guangdong-Hainan Region, China. *Energy Geoscience*, 5(2): 100232. <https://doi.org/10.1016/j.engeos.2023.100232>

### 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.

郭青海, 2020. 岩浆热源型地热系统及其水文地球化学判据. *地质学报*, 94(12): 3544–3554.

郭青海, 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.

李鑫, 郭青海, 赵倩, 2024. 不同水环境条件下辉锑矿的溶

解及其产物中锑的形态分布. *地球科学*, 49(11): 4022–4034.

秦双龙, 曾召君, 周晓成, 等, 2025. 云南盈江—龙陵断裂带温泉水文地球化学与地震短临前兆异常特征研究. *地震*, 45(2): 193–210.

宋泓禹, 郭青海, 2023. 典型高温热泉中锑的形态分布及其地球化学成因. *地球科学*, 48(3): 946–957.

吴广翩, 2023. 广东隆起山地型地热系统特征及成因. *云南地质*, 42(4): 442–450.

吴玉婷, 叶洪恩, 郭志, 2019. 浅析广东省地热资源分布特征及成因. *地球*, (4): 99–101.

严克涛, 郭青海, 罗黎, 2022. 腾冲热泉中砷的甲基化和硫化过程. *地球科学*, 47(2): 622–632.

袁建飞, 2013. 广东沿海地热系统水文地球化学研究(博士学位论文). 武汉: 中国地质大学.

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.