



西藏羊八井—当雄断裂带地热系统B、Li、Rb、Cs富集机制

张煜道, 谭红兵, 丛培鑫, 石智伟, 杨俊颖

引用本文:

张煜道, 谭红兵, 丛培鑫, 石智伟, 杨俊颖. 西藏羊八井—当雄断裂带地热系统B、Li、Rb、Cs富集机制[J]. 沉积学报, 2024, 42(4): 1239-1251.

ZHANG YuDao, TAN HongBing, CONG PeiXin, et al. Enrichment Mechanism of B, Li, Rb, and Cs in the Geothermal System of Yangbajin-Dangxiong Rift, Tibet[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2024, 42(4): 1239-1251.

相似文章推荐 (请使用火狐或IE浏览器查看文章)

Similar articles recommended (Please use Firefox or IE to view the article)

松嫩沙地Sr-Nd同位素组成特征

Sr-Nd Isotopic Partition Characteristics of the Songnen Sandy Land

沉积学报. 2020, 38(4): 771-780 <https://doi.org/10.14027/j.issn.1000-0550.2019.075>

陆地热泉钙华研究进展与展望

Advances and Prospects of Terrestrial Thermal Spring Travertine Research

沉积学报. 2019, 37(6): 1162-1180 <https://doi.org/10.14027/j.issn.1000-0550.2019.066>

柴西下干柴沟组湖相白云岩特征及成因分析

Characteristics and Origin Analysis of Lacustrine Dolomites in the Lower Ganchaigou Formation, Western Qaidam Basin

沉积学报. 2019, 37(4): 785-797 <https://doi.org/10.14027/j.issn.1000-0550.2018.177>

断层流体锶、碳、氧同位素示踪评价断层垂向封闭性——以焦石坝背斜带为例

Evaluation of Vertical Sealing of Faults by Strontium, Carbon and Oxygen Isotope Tracing of Fault Fluid: A case from the anticlinal belt in Jiaoshiaba area

沉积学报. 2017, 35(6): 1205-1216 <https://doi.org/10.14027/j.cnki.cjxb.2017.06.012>

可可西里古湖泊沉积物有机碳 $\delta^{13}C$ 变化特征及其影响因素

Variation Characteristics and Influencing Factors of Organic Carbon Isotope from Palaeolake Sediments in Hoh Xil Area

沉积学报. 2016, 34(2): 260-267 <https://doi.org/10.14027/j.cnki.cjxb.2016.02.005>

文章编号: 1000-0550(2024)04-1239-13

DOI: 10.14027/j.issn.1000-0550.2022.129

西藏羊八井—当雄断裂带地热系统 B、Li、Rb、Cs 富集机制

张煜道, 谭红兵, 丛培鑫, 石智伟, 杨俊颖

河海大学地球科学与工程学院, 南京 211100

摘要 【目的】西藏地热资源丰富, 大部分温泉水体或泉华沉积物中罕见富集 B、Li、Rb、Cs 等元素, 除自身具有矿产资源价值外, 更被认为是青藏高原盐湖资源的重要矿源。开展地热水体 B、Li、Rb、Cs 物源、演化富集规律研究, 既有基础理论意义, 也对正确评价其潜在资源价值有指导作用。【方法】对最为典型的羊八井—当雄断裂带温泉、河流、泉华等样品化学组成与 B、Li 同位素系统分析可知, 沸泉水多为 Na-Cl 型且中偏碱性, 属于大陆非火山型地热。温泉最显著的地球化学特征是 $\delta^{11}\text{B}$ 值普遍偏负, 且具有 B、Li 浓度越高, B、Li 同位素越偏负的典型分布规律。【结果与结论】地壳重熔型残余岩浆流体上涌, 可以合理解释地热系统独特的元素富集组合特征与同位素分布规律, 以及极高的热储温度等。基于岩浆活动与各类元素富集规律之间的耦合关系, 类似羊八井—当雄深大断裂带地热系统不但具有良好的地热能开发前景, 而且各类异常或超常富集的 B、Li、Rb、Cs 等元素也具有作为矿产资源进行综合回收利用的潜力。

关键词 地热系统; 硼同位素; 水化学; 富集机制; 羊八井—当雄断裂带

第一作者简介 张煜道, 男, 1997 年出生, 硕士研究生, 西藏地热水化学; E-mail: zhangyudao97@gmail.com

通信作者 谭红兵, 男, 教授, 水化学、矿产资源, E-mail: tan815@sina.com

中图分类号 P314 **文献标志码** A

0 引言

西藏地热资源丰富, 其温泉数量、规模位居全国之最, 其中羊八井—当雄断裂带作为高温地热系统最为发育的区域之一, 建有我国目前最大、运行最久的地热电站, 经济价值巨大。相比于冰岛地热, 西藏温泉温度更高, 规模更大, 但由于地处高原, 开发利用程度极低, 大多数仍局限于医疗、洗浴和旅游。另外, 青藏高原地热除规模巨大, 热能资源丰富外, 还异常富集 Li、Rb、Cs 等稀有金属矿产, 对应泉华沉积规模大, 发育时间长, 很多巨厚硅华沉积异常富集 Cs 等金属资源, 有些钙华沉积中富集 Li 等元素^[1], 被评价为一种水热成因新类型矿床^[2], 具有很高的社会经济价值。其中, 锂作为最轻的金属, 有独特的物理和化学性能, 随着全球新能源产业蓬勃发展与电池技术的不断突破, 锂资源的供需矛盾日趋突出。富 Li 地热水、盐湖卤水型锂矿是世界上比较独特且重要

的锂资源组成部分^[3], 其储量约占世界锂总量的 69%^[4]。Rb、Cs 虽然在日常制造中运用很少, 但作为磁流体发电材料可以使核电站热效率从 25%~32% 提升至 50%~55%, 并且在生物医学、航天、电子工业等高科技产业领域有着不可代替的作用。

一般对地热水中元素的来源认识大多倾向于高温下的水—岩交换作用, 特别是类似于 B、Li、Rb、Cs 等活动性比较强的元素在高温条件下易从岩石中迁出并富集于流体中^[5]。国际上有更多研究推断表明地热水及其沉积物或盐湖中 B、Li 等资源的罕见富集与中上地壳岩浆活动密切相关^[6]。侯增谦等^[7]、赵平等^[8]、Guo *et al.*^[9] 在长期从事藏—滇水热地质研究中也认为地热可能与近代岩浆活动有关, 特别是地壳重熔型高分异残余岩浆可以产生大量富集稀有金属元素等的热流体。

随着分析测试技术的进步与提高, B、Li 同位素配合其元素浓度被越来越多地应用到物源判断, 特

收稿日期: 2022-07-25; 修回日期: 2022-10-17; 录用日期: 2022-11-11; 网络出版日期: 2022-11-11

基金项目: 第二次青藏高原综合科学考察(2022QZKK0202); 国家自然科学基金项目(41872074); 中国科学院重点部署项目(ZDRW-ZS-2019-3)

[Foundation: The Second Tibetan Plateau Scientific Expedition and Research, No. 2022QZKK0202; National Natural Science Foundation of China, No. 41872074; Key Deployment Project of Chinese Academy of Sciences, No. ZDRW-ZS-2019-3]

别是对示踪各类地球化学反应过程具有其他手段无可比拟的优势,对于类似西藏地热水中B、Li罕见富集的情形则更有独特意义。其中,B同位素具有很宽的变化范围,参与地壳演化的各个过程,如地幔、大陆壳、洋壳、沉积物等都具有不同的B同位素分布特征^[10],因此被作为大陆碰撞拼合和俯冲过程、或表生作用中物质成分转移的灵敏示踪指标^[11]。相比之下,地热水Li同位素及其浓度,更是热液活动的良好示踪剂,被视为地热系统中不可替代的探途元素,是研究水体中Li富集来源的灵敏指标^[12-13]。

鉴于西藏地热水中极高浓度的B、Li、Rb、Cs等本身具有潜在的综合利用价值,且在数十万年的演化过程中或现代可能为区域盐湖资源提供了物源,但至今对青藏高原富B、Li、Rb、Cs等水体物质来源、地球化学演化过程认识有限,各种假说或观点存在较大争议。本文以西藏最有特色的羊八井—当雄断裂带发育的温泉(地热井)为研究对象,应用B、Li等非传统同位素示踪方法,研究地热系统B、Li元素自身来源、富集演化机制。西藏地热系统富集的B与稀有金属元素等,虽然品位相对于藏北正在开发的盐湖卤水低很多,但作为重要的战略储备型资源,深入研究类似青藏高原地热水中Li等稀有元素的来源以及演化富集机制,不仅具有理论意义,也对评估其潜在的资源价值具有重要指导作用。

1 区域地质概况

1.1 区域构造

印度板块与欧亚板块碰撞俯冲,导致青藏高原隆升,地壳熔融,使青藏高原新构造运动十分强烈,并持续至今。其强烈的构造运动为整个西藏乃至青藏高原水热活动提供构造背景与热力条件^[14]。本次重点选择水热活动规模最大的羊八井—当雄断裂带开展研究。相比于大多数仅能提供地热能的低温地热田,该带地热水不仅可以提供大量热能且罕见富集一些典型矿产元素,例如B、Li、Rb、Cs等。羊八井—当雄裂谷南北两侧海拔高5 500~6 000 m,内部地势平坦,属西藏境内各大近乎北东走向断裂带中规模最大的,发育较为完整的断陷盆地,盆地东南部与雅鲁藏布江缝合带接触,发育东西向逆冲推覆构造,主要由向北倾斜的叠瓦状逆冲推覆断层以及多种样式褶皱构造组成。中部发育晚新生代盆—山构造地貌系统,由念青唐古拉山脉与当雄—羊八井地堑组

成,地堑盆地与山脉之间中新世晚期—上新世发育北东向伸展型韧性剪切带,第四纪发育张扭性边界断裂。该带西北部发育纳木错逆冲推覆构造,呈北西向展布,由向北倾斜的逆冲断层、两条韧性剪切变形带、蛇绿岩片带与不同类型构造岩片所组成。亚东—谷露裂谷作为在青藏高原七条主要的南北向裂谷中发育规模最大、地震活动性最强的裂谷^[8,15],自有历史记录以来,亚东—谷露裂谷共发生了14次M6级以上的地震,其中2次为M7级以上地震。这充分说明羊八井盆地构造活动至今仍十分强烈,裂谷内大小型深浅断裂无数,而这些断裂为地热水循环提供了良好的条件^[16](图1)。

1.2 地层岩性

谷露温泉周边广泛分布第四系冲洪积物,为黏土细砂砾石层,顶部则为拉萨河北部支流桑曲河的河床砂砾石层;北西部分布冰川堆积物,为灰白色含泥砂砾层;中西部分布燕山晚期中酸性花岗岩;东南部大面积分布中侏罗世含黑云绢云粉砂板岩,少部分为坡积物,由砾石、黏土等组成,下伏有冈底斯岩浆岩带的新世花岗闪长岩和二长花岗岩侵入体。曲才温泉地表覆盖大面积第四纪沉积物;北西侧分布中新世念青唐古拉侵入岩,主要为中细粒黑云二长花岗岩;东南部也分布大范围含绢云板岩等变质岩及小规模早侏罗世白云母二长花岗岩。羊八井温泉周边覆盖大面积第四纪沉积物,温泉区两侧也分布有大面积的念青唐古拉侵入岩。

1.3 地热地质

青藏高原主要地热活动发育在区域性EW与SN向的深大断裂交汇位置,断裂活动为深部热水上涌提供通道,地壳浅部发育的岩浆房或岩浆囊可能提供主要热源^[20]。研究区规模较大的温泉主要位于雅江缝合带与南北向深大断裂交汇处,属典型的沉积盆地岩浆型地热系统,水热对流为主要传热方式,天然降水、冰川融水通过深大断裂下渗,地表水在深循环过程中受到岩浆作用升温上升最后排泄至地表形成天然泉水^[21]。

2 样品采集与测试

本次野外考察主要沿羊八井—当雄断裂带进行,在该带上选取了谷露沸泉(S1)、曲才沸泉(S2)与羊八井355#、357#、13#地热井高温水体(S3~S5),以及受到地热水排泄影响显著的拉萨河河流分别记为

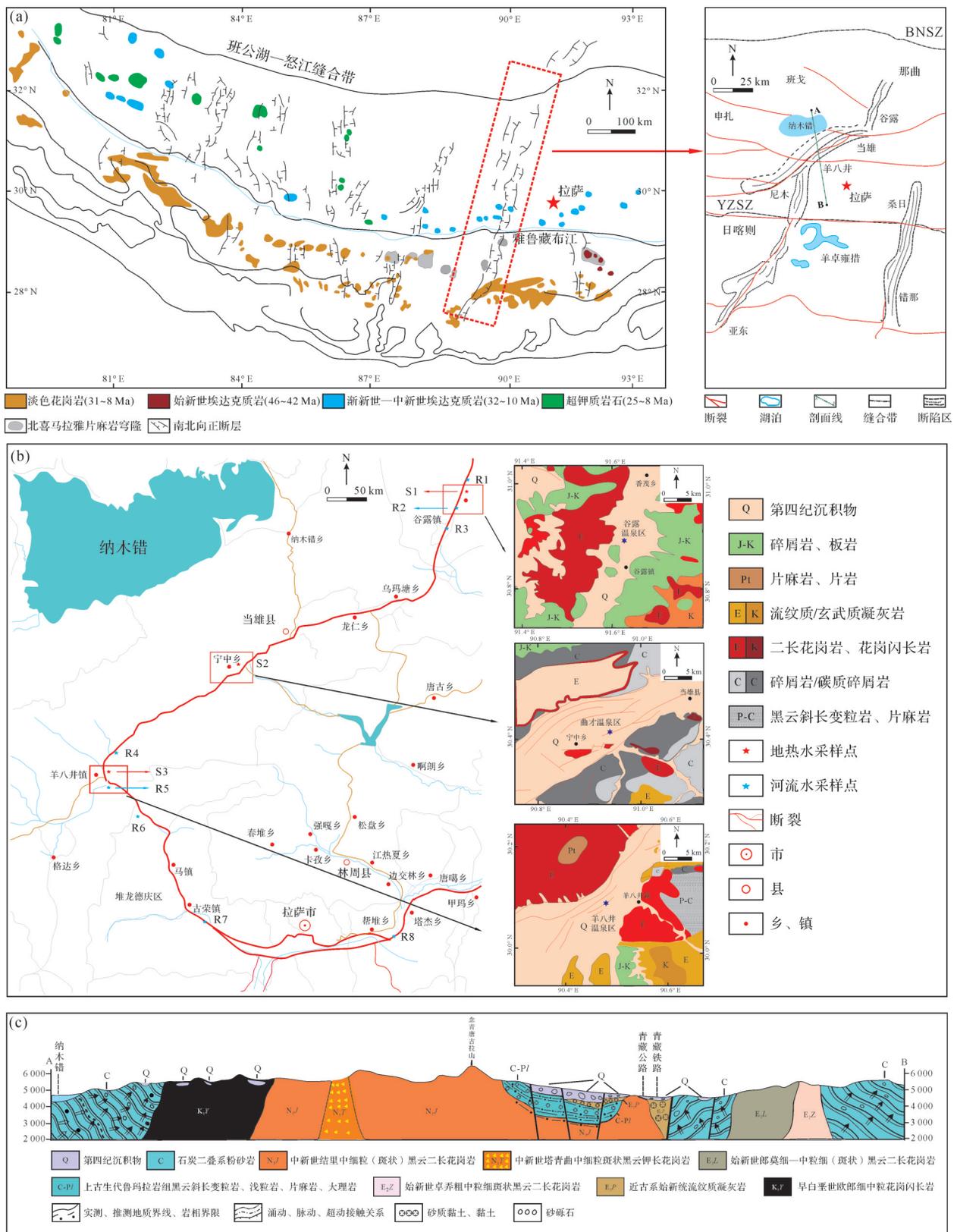


图1 (a)研究区构造地质图(据文献[17-18]修改), (b)区域地质及采样点分布图, (c)羊八井—当雄地质剖面图(据文献[19]修改)

Fig.1 (a) Structural geological map of the study area, (b) geological map and sampling points in the study area (modified from references [17-18]), (c) Yangbajing-Dangxiong geological profile (modified from reference [19])

R1~R8,包括桑曲河支流(上段、谷露温泉区段、下段)、堆龙德庆河支流(羊八井热田区及上、下段、堆龙德庆县前段),澎羊玉曲支流。在勘查采样过程中,选取温泉区流量最大的主泉口作为采样点,尽可能代表浅层或地表环境影响相对较弱的深部地热水样品。此次所采集的液体样品均是在野外现场经0.45 μm 醋酸纤维膜过滤后装入预先处理的250 mL聚乙烯采样瓶中(HNO_3 浸泡24 h后并用超纯水淋洗多次),并且使用电工胶布进一步封口,防止由于气压骤变导致样品泄漏。测试基本阳离子和微量元素的水样酸化处理至pH小于2,以防止微生物作用及因温度、压力变化发生沉淀的影响,测试阴离子的水样不需要酸化处理。所有样品在野外现场采用哈希产HQ40d便携式数字化多参数分析仪测试:温度(T)、酸碱度(pH)值等。采集水样的 SO_4^{2-} 、 Cl^- 采用离子色谱仪(DIONECICS-2100)测试,各离子测试误差控制在 $\pm 2\%$ 。 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 等采用美国热电(Termo)公司生产的电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)测定,经阴阳离子电荷平衡估算,对误差大于 $\pm 5\%$ 的样品重新测定,确保误差小于水化学平衡规定的 $\pm 5\%$ 。样品中微量元素在贵州同微测试科技有限公司采用电感耦合等离子体质谱仪(X-Series ICP-MS)测定,经内标控制测试误差小于 $\pm 5\%$ 。

样品中B同位素测试在南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室完成。主要测试方法与流程为:通过B特效树脂(Amberlite IRA 743B)对样品中的B进行分离与提纯,然后将样品在ESI PFA雾化器中处理为气溶胶形式,最后导入德国产高分辨率电感耦合等离子体质谱仪(Neptune Plus MC-ICP-MS)中进行B同位素测试。其中,法拉第杯H3和L3分别用来检测 ^{11}B 和 ^{10}B 。Li同位素委托澳实矿物实验室代理,在瑞士相关专业实验室采用多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS, Neptune Plus, Thermo Scientific)进行测试,测试前水体样品采用Li特效树脂进行分离和纯化,仪器测试前先用Li标准溶液NIST SRM-8545进行参数优化设置。

3 结果分析

3.1 水化学特征

3.1.1 基本水化学组成

研究区温泉出口温度都高于当地沸点(表1)。地热水pH值都大于8,平均为9.05,属于碱性水。从

地热水基本化学成分图解分析(图2),由于地热水具有较高的 Cl^- 含量(452~819.8 mg/L),水化学类型分为 $\text{Cl}^- \cdot \text{HCO}_3^- \text{-Na}$ 和 $\text{Cl}^- \text{-Na}$ 型两种, Na^+ 为主要阳离子, Cl^- 、 HCO_3^- 为主要阴离子。

在世界上大多数的地热系统中,虽然不同系统的水化学组成不同,但是碳酸盐随着温泉温度上升而溶解度下降,泉口温度相对较低的低温温泉阳离子组成中具有更高的 Ca^{2+} 离子含量。而此次研究区地热水温度皆大于当地沸点($>78\text{ }^\circ\text{C}$),在沸腾时大量 Ca^{2+} 离子形成泉华沉淀下来,导致热水中的 Ca^{2+} 离子浓度较低,同样的,地热水中 Mg^{2+} 浓度也随着温度升高而降低,在高温条件下的地热系统中, Mg^{2+} 离子与围岩中离子交换速度远远低于 Na^+ 与 K^+ 。所以研究区五个高温地热水中的阳离子大多是 Na^+ 、 K^+ ,而 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 的比例都小于20%(meq%)。

选取上游不受温泉影响的背景河流拉萨河支流,以及周边年楚河,西藏境内最大的雅鲁藏布江干流水化学数据进行综合对比(表2)。由于丰水期河流数据变化较大,故以枯水期数据为主。支流拉萨河、年楚河以及干流雅鲁藏布江流量巨大,可以代表温泉水影响较小的区域主体水化学类型。背景区河流水(雅江干流及支流)全部位于菱形左上角,代表 $\text{HCO}_3^- \text{-Ca-Mg}$ 型,而温泉区或流经沸泉区后的河水,却位于菱形区域下方,作为常温河水,水-岩作用不足以使水化学类型从 $\text{HCO}_3^- \text{-Ca-Mg}$ 型完全转化为 $\text{HCO}_3^- \text{-Cl-Na}$ 型,特别是其主要阳离子从 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 变为 Na^+ ,因地热水中大量 Cl^- 输入河流,主要阴离子从 HCO_3^- 变为 Cl^- 。由此可见,温泉大规模排泄对区域水体水化学产生了极大的影响,如桑曲河等流量并不小,水化学类型完全改变,也反过来暗示区域温泉排泄输入的化学成分对地表水体影响显著(图2)。

3.1.2 B、Li、Rb、Cs浓度分布范围

B、Li是地球上常见但相对保守的元素,在自然界大部分物质中含量很低,如海水中Li的质量浓度为0.130 mg/L,一般在天然淡水中的浓度更低,如世界平均河流Li含量为0.023 mg/L^[22]。羊八井—当雄断裂带沸泉中不仅B(10.16~52.13 mg/L)、Li(1.67~24.22 mg/L)浓度很高(表1),远高于海水,数百—上千倍于天然淡水,且变化范围很大。

世界各地以淋滤岩石为主的地热泉大多TDS较高且Rb、Cs浓度较低,位于南澳大利亚Paralana非岩浆型地热区,淋滤变质岩和花岗岩的裂隙地热水Cs、

表1 研究区温泉、河流水化学特征一览表

Table 1 Hydrochemical characteristics of hot springs and rivers in the study area

编号	采样点	T/°C	pH	EC	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
S1	谷露沸泉	>78.0	9.0	5 390.0	607.0	343.0	6.2	23.7	819.0	34.6	796.0
S2	曲才沸泉	>78.0	8.4	5 055.0	400.0	198.0	22.8	34.4	512.0	275.0	359.0
S3	羊八井-355#	>78.0	9.2	3 381.0	256.0	90.3	4.7	51.9	458.0	67.8	129.0
S4	羊八井-357#	>78.0	9.2	2 997.0	324.0	87.2	0.6	4.5	452.0	70.5	144.0
S5	羊八井-13#	>78.0	9.3	3 407.0	311.0	83.2	0.8	11.4	457.0	69.3	119.0
R1	桑曲河流域	15.6	10.3	111.0	21.8	0.3	0.5	5.7	1.0	14.5	57.8
R2	桑曲河流域	17.6	10.1	202.0	35.8	0.7	0.5	6.4	5.9	16.5	86.8
R3	桑曲河流域	16.3	10.6	137.0	20.0	0.7	0.5	6.2	5.5	15.6	45.9
R4	拉萨河流域	9.3	11.7	46.4	12.6	0.6	0.2	2.8	3.4	11.2	23.8
R5	拉萨河流域	11.6	11.0	106.0	22.2	1.1	0.1	3.0	18.6	8.7	27.3
R6	拉萨河流域	10.8	10.9	61.4	48.5	0.6	0.1	3.4	7.7	6.6	119.0
R7	拉萨河流域	15.3	11.1	62.5	9.2	0.4	0.2	3.8	4.5	6.2	20.8
R8	拉萨河流域	13.0	10.6	138.0	23.5	0.5	1.4	6.4	3.0	27.8	49.4
编号	Si	Br	F	Li	B	Be	Al	Cr	Mn	As	
S1	118.32	0.61	10.4	24.2	37.4	6.40	52.8	6.85	0.52	1 632.00	
S2	39.80	0.45	10.4	11.0	36.7	6.22	39.5	0.48	26.62	2 253.00	
S3	81.91	1.18	10.3	8.7	52.1	1.88	227.6	0.53	3.28	3 542.00	
S4	85.87	0.98	10.3	8.8	51.9	1.97	215.6	0.34	2.31	3 560.00	
S5	84.01	1.30	10.3	1.7	10.2	0.33	50.0	0.06	0.44	669.00	
R1	1.23	0.18	0.4	0.0	0.0	—	10.0	0.39	1.99	0.77	
R2	2.24	0.29	0.6	0.1	0.2	0.10	15.9	0.38	12.93	6.94	
R3	1.73	0.20	0.6	0.1	0.2	0.08	31.8	0.46	12.62	6.42	
R4	1.51	0.12	1.8	0.0	0.1	0.03	22.4	0.82	0.18	2.53	
R5	3.57	0.20	1.2	0.3	1.8	—	21.4	0.85	0.02	104.00	
R6	2.24	0.15	2.0	0.1	0.7	0.13	49.9	0.27	6.49	36.33	
R7	2.49	0.79	1.7	0.1	0.5	0.03	115.0	0.80	1.44	16.64	
R8	1.59	0.20	—	0.0	0.2	0.04	17.8	0.38	1.13	3.54	
编号	Rb	Cs	Nb	Mo	Ba	Cd	Zr	Ta	δ ¹¹ B	δ ⁷ Li	
S1	2 618.0	5 762.0	3.81	3.35	30.43	—	0.024 5	0.345	-7.06	3.50	
S2	1 083.0	3 269.0	—	0.02	113.90	20.0	0.022 5	—	-5.84	3.50	
S3	918.0	4 615.0	—	70.42	28.90	61.8	0.085 4	0.041	-12.73	3.80	
S4	949.0	4 738.0	—	70.43	28.14	49.8	0.033 2	0.032	-8.37	—	
S5	178.0	895.0	—	16.02	5.00	12.2	0.003 7	0.005	-13.83	—	
R1	1.3	0.7	—	1.25	4.10	4.2	0.003 9	—	—	—	
R2	13.3	24.0	—	2.49	3.23	8.3	0.004 4	—	—	—	
R3	13.7	27.0	—	2.60	3.46	6.7	0.006 0	—	—	—	
R4	2.4	0.5	0.12	3.38	2.44	5.0	0.003 1	0.014	—	—	
R5	23.0	81.6	0.51	6.05	2.72	5.8	0.002 9	0.038	—	—	
R6	12.1	55.6	0.01	4.30	3.72	12.0	0.006 4	0	—	—	
R7	11.3	29.3	0.13	4.03	3.17	1.7	0.006 0	0.020	-6.58	—	
R8	6.8	24.7	—	0.89	9.25	42.3	0.003 5	—	-7.36	—	

注: Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Cl⁻、SO₄²⁻、HCO₃⁻、Si、Br、F、Li、B、Sr 浓度为 mg/L; 其余元素浓度为 μg/L; δ¹¹B、δ⁷Li 单位为 ‰; “—” 表示低于检测限或未测; 经标准控制误差小于 5%; T>78.0 °C 为沸泉(当地沸点一般为 78 °C)。

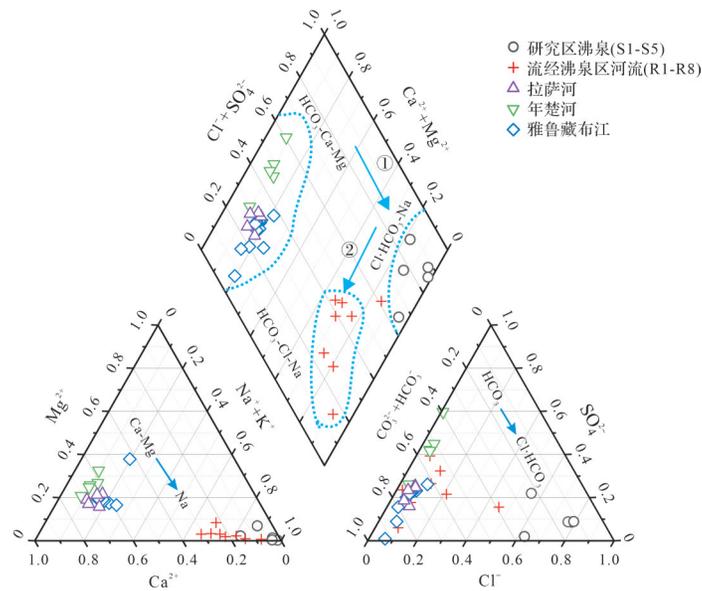


图2 研究区水样Piper三线图解

①源区水补给地热水;②地热水排泄至河流

Fig.2 Piper diagram of water samples in the study area

表2 雅江、年楚河、拉萨河水化学特征一览表

Table 2 Hydrochemical characteristics of the Yarlung Zangbo, Nianchu, and Lhasa rivers

	雅鲁藏布江	拉萨河	年楚河
Na ⁺	9.95~23.13	7.34~15.66	8.62~10.81
K ⁺	1.44~17.24	1.24~2.85	1.03~1.40
Mg ²⁺	5.54~32.51	5.93~7.87	12.33~16.04
Ca ²⁺	34.16~60.73	35.14~50.43	47.63~84.27
Cl ⁻	4.20~16.49	4.01~11.23	1.62~5.20
SO ₄ ²⁻	2.98~46.17	24.81~33.64	49.42~175.18
HCO ₃ ⁻	119.13~394.35	119.76~157.53	98.13~167.73
B	402.46~1 507.79	218.18~358.24	14.45~402.43
Li	32.13~152.18	52.01~99.47	4.81~60.49

注:河流水元素浓度除B、Li为μg/L外,其余为mg/L;经标准控制误差小于5%。

Rb含量分别小于17.5 μg/L和205 μg/L,其Rb/Cs比值变化范围较大(10~1 000),显示为富Rb贫Cs的特征^[23]。对欧洲60个地热区的研究也表明,通过淋滤周边岩石的地热系统,地热水化学组成中普遍表现为Cs、Rb含量很低,且显著富Rb贫Cs^[24]。与淋滤周边岩石的地热泉相比,研究区温泉TDS普遍比较低,属于淡水—微咸水,但Cs(895~5 762 μg/L)、Rb(178.8~2 618 μg/L)浓度高数十上百倍,乃至数千倍以上。虽然谷露(S1)、曲才(S2)中Rb/Cs比值相对较大(0.45、0.33),但所有样品Rb/Cs比值远小于世界上绝大多数高温地热水,表现为显著的贫Rb富Cs的水化学特征(图3)。

3.2 泉华地球化学特征

一般来说,西藏高温地热系统所生成的泉华分

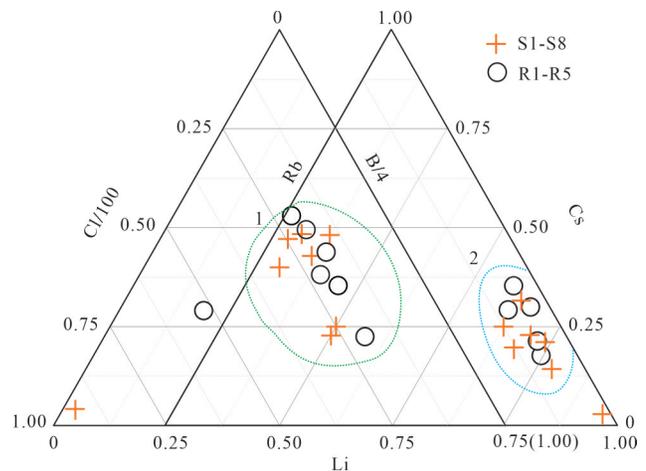


图3 研究区水样三元相图

1. Li-Cl/100-B/A; 2. Li-Rb-Cs

Fig.3 Ternary phase diagram of water samples in the study area

为硅华和钙华两种,相比于形成温度较低的钙华($T \approx 70\text{ }^\circ\text{C}$),硅华一般形成于储层温度大于 $175\text{ }^\circ\text{C}$ 的高温地热系统中^[25]。当深部富 Si^{4+} 流体上升至近地表后,如果 SiO_2 达到过饱和状态,就会胶结成蛋白石等非晶质体随着时间推移形成硅华结晶^[26]。此次采集的谷露硅华剖面中的Li(3.13~21.36 mg/kg)、B(143.00~460.85 mg/kg)、Cs(202.20~376.97 mg/kg)相比于谷露现代主泉口硅华中的Li(52.41~65.09 mg/kg)、B(603.30~1 940.61 mg/kg)、Cs(536.36~1 255.75 mg/kg)低数倍,甚至数十倍,且除剖面2的B之外,上层或中层相对较新的硅华沉积Li、Rb、Cs含量远高于下层相对较老的沉积(表3)。总体而言,现代泉华B、Li、Rb、Cs等元素含量普遍高于古泉华沉积,且泉华越新含量相对越高,赵元艺等^[27]也曾观测到西藏泉华沉积这一普遍现象,可能预示着水热活动的加强。

3.3 B、Li同位素地球化学分布特征

相对于自然界一般水体,研究区地热水B同位素最显著的特征是极为偏负且变化范围比较小(-13.83‰ ~ -5.84‰),极其偏负B同位素分布特征在世界范围内的地热水中都比较少见。世界上大多数仅淋滤海相沉积岩等物质的地热系统中 $\delta^{11}\text{B}$ 值是极其偏正的,如墨西哥西北的Guaymas盆地地热水(10.1‰)^[28],以及土耳其西部的富B地热水, $\delta^{11}\text{B}$ 值在 18‰ 以上,而淋滤火成岩等物质的地热水中 $\delta^{11}\text{B}$ 值相对较低(0)^[29]。结合吕苑苑等^[30]测试的B同位素数据,我们发现一个显著的规律:西藏各大断裂带高温地热水整体上普遍表现出B浓度越高, $\delta^{11}\text{B}$ 越偏负分布规律。从泉华数据来看,谷露(S1)的2和3主泉口的B浓度分别为603.30 mg/kg和1 940.61 mg/kg,而 $\delta^{11}\text{B}$ 值分别为 3.46‰ 和 0.97‰ 。仍然表现为B浓度越高的泉华,却有相对较低的 $\delta^{11}\text{B}$ 值。

Li同位素的分馏与温度息息相关,在低温条件下Li同位素保留较强的分馏能力,而在高温条件下几乎不分馏,尤其是高温高压骤减至低温低压的条件下分馏效应往往可以忽略^[31]。研究区地热水Li同位素介于 3.5‰ ~ 3.8‰ ,远低于海水(31‰)和全球河流输入的变化范围(6‰ ~ 33‰ ,平均值为 23‰)^[32-33],也低于青藏高原一般河流值,如金沙江、澜沧江、怒江($>5\text{‰}$)^[34]。由此可见,相对于地表风化作用输入河流的偏正Li同位素分布,地热水 $\delta^7\text{Li}$ 值具有相对偏负的特征。

4 地热水中B、Li、Rb、Cs等元素富集机制

4.1 B、Li、Rb、Cs元素来源与富集过程

相比于B、Li等元素,Cl具有更好的保守性,更强的迁移能力,且不易被黏土矿物等吸附至表面,最重要的是,一般岩石中几乎不含Cl。即使在高温高压的水岩相互作用十分强烈的地热系统中,Cl的赋存状态也很难被改变。所以用Cl来间接判断深部流体的演化特征^[35]。自然界普通水体中B、Li、Cl浓度并不高,但是在不同地质背景的地热系统中,复杂的构造运动造就了差距极大的地热水化学特征。由于围岩成分,冷热水循环深度以及深部流体上涌等复杂原因,地热水体这些元素浓度以及元素比值如B/Li、B/Cl、Li/Cl都会发生很大的变化,依靠这些比值,可以判断地热系统中冷热水混合比例以及追踪物源并探究其富集机制^[36]。由于Li不需要很大的温压条件变化就能与黏土矿物中Na、Mg、K等元素进行置换,B/Li比值越高,意味着水岩交换作用越强烈。研究区地热水出口温度都大于当地沸点,在温度接近的条件下,谷露(S1)、羊八井(S3、S4)热泉B/Li比值明显大于曲才(S2),说明前者水岩作用比后者更加强烈。

表3 泉华样品化学组成

Table 3 Chemical composition of sinter samples

谷露硅华	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Li	B	Sr	Rb	Cs	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^7\text{Li}$
剖面1上	0.16	0.08	0.01	0.03	14.3	285	10.0	32.1	213		
剖面1下	0.39	0.66	0.11	0.30	21.4	215	59.1	93.3	376		
剖面2上	0.20	0.15	0.05	0.25	12.3	143	60.3	38.2	298		
剖面2中	0.12	0.09	0.04	0.14	14.5	460	44.8	36.5	356		
剖面2下	0.08	0.05	0.02	0.13	3.1	358	40.0	21.2	202		
主泉口1	0.60	0.29	0.03	0.08	65.1	973	95.6	129.2	906		
主泉口2	0.64	0.35	0.02	0.08	52.4	1 940	93.8	178.4	1 255	0.97	-1.10
主泉口3	0.59	0.31	0.02	0.03	83.3	603	53.9	87.4	536	3.46	-1.40

注:元素含量单位均为mg/kg,经标准控制误差小于5%; $\delta^{11}\text{B}$ 、 $\delta^7\text{Li}$ 的单位为‰;空白表示未测。

深部岩浆活动过程中含硫的气体(SO_2 、 H_2S 等),经历岩浆脱气作用上升至地表,在深部高温高压缺氧环境中喷涌至地表强氧化环境的过程中形成大量 SO_4^{2-} ,并溶于地表和浅层地下水,因此可以运用 B/Li 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ 的比值来判断地热水的循环深度与滞留时间^[37]。根据图4可以综合判断羊八井(S3~S5)地热水循环深度较大且水岩作用相对强烈。在世界上大多数的地热系统中, B/Cl 比值受到围岩和温度影响较大。研究表明当温度高于 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 时,地热水中 B/Cl 比值往往与其围岩 B/Cl 比值非常接近。当温度达到 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时,地热流体与玄武岩、安山岩等岩浆岩相互作用后,流体中 B/Cl 比值均很低^[38]。如日本Yakeyama火山附近的地热水中的B含量小于 38 mg/L ,而Cl的含量是B含量的100倍左右, B/Cl 比值不到0.01^[39]。印度尼西亚KawahIjen火山湖水及温泉水中B的含量小于 58 mg/L ,Cl的含量是B含量的350倍左右, B/Cl 比值不到0.003^[40]。相比之下,墨西哥Los Humeros地热水同样也是富B地热水,该地热田钻孔热水中B的浓度可高达 $3\ 168\text{ mg/L}$, B/Cl 比值介于0.01~0.95,相关研究表明由于其混入了地下7~8 km的岩浆流体,导致该地热水极度富B的同时具有极高的 B/Cl 比值^[41]。羊八井—当雄断裂带地热水除羊八井(S5)外, B/Cl 比值普遍较高,皆大于0.05。这是由于研究区地热水中相对富B贫Cl导致的 B/Cl

比值偏大,如羊八井(S4)的 B/Cl 比值可达0.115。由此可见,羊八井—当雄地热带地热水 B/Cl 比值与受到水—岩交换作用的地热系统有显著差别,地热水中B源除高温条件下的水—岩反应外,可能与富B端元的残余岩浆流体上涌输入有关。

除了富B之外,羊八井—当雄断裂带上地热水更为典型的特征是极为富Li。世界著名的黄石公园地热以富Li为特征,谷露(S1)沸泉中的Li浓度是黄石公园地热水的两倍^[42],由此可见西藏地热水富Li在世界上也比较罕见。图4所示, Li/Cl 比值越大,残余岩浆流体参与度越大。一般来说,地热水中如此高浓度的Li,如果仅依靠水—岩交换作用是不大可能的。首先,泉华年龄分析表明,西藏地热活动了至少持续了数十万年以上^[2]。如此富Li、长时间、大规模的水热活动需要淋滤的岩石体积将大到难以想象,所以必然存在一个除了围岩外的非常富Li的端元。前人也普遍认为,地热系统富集的稀有金属元素、卤素、挥发性元素和其他不相容元素,必然与残余岩浆流体来源有关,不可能仅依靠水—岩作用就可以达到如此规模的富集程度^[8,43]。

除B、Li之外,自然界一般水体更不会富集Rb、Cs,羊八井—当雄断裂带地热水Rb、Cs显著富集且相对贫Rb富Cs特征,必然有一个极富Cs的端元控制。Hildreth^[44]研究估算的岩浆囊元素富集系数,认

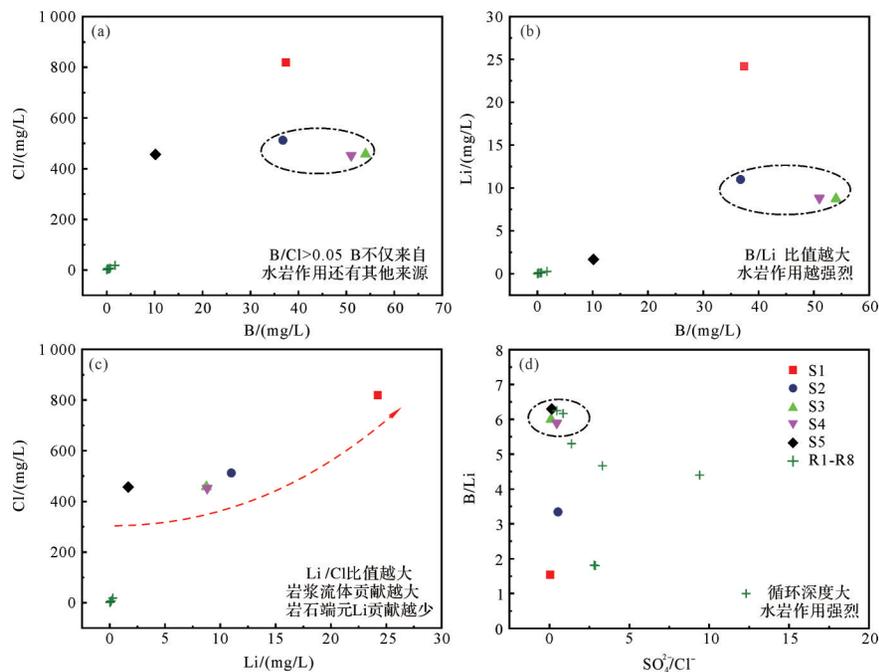


图4 B、Li、Rb、Cs元素浓度及比值变化关系图

Fig.4 Relationships between concentration and ratios of B, Li, Rb, and Cs

为Cs和Rb都有在岩浆晚期富集的趋势,并且地热系统中如果含有残余岩浆流体,那么相对于水—岩作用为主的地热系统,地热水中Cs等元素的含量会显著增加,Rb/Cs比值降低。新西兰Taupo火山区的地热水在受到强烈的水岩交换作用的同时也受到 $14\pm 5\%$ 左右的晚期岩浆的补给,当岩浆流体补给比例不同时,地热水中Rb、Cs组分也不尽相同。岩浆补给比例由 $14\pm 5\%$ 减少至 $6\pm 2\%$ 时,地热水中的Rb/Cs比值由1.03显著增加至3.34^[45]。可见地热水中受到的岩浆流体来源比例越大,Cs相对Rb越富集,Rb/Cs比值越小。按照此比例推算,羊八井—当雄断裂带地热水受到岩浆流体来源约 $16\pm 2\%$ 。正是由于残余岩浆流体的输入与控制,研究区地热系统富集B、Li、Rb、Cs这些典型不相容元素,造成了极低的Rb/Cs和极高的B/Cl比值。

根据赵平等^[8]在羊八井地区所取ZK4002、ZK4001孔资料表明,羊八井热田深部有两个高温热储层,深部热储层位于1 800 m左右,其温度大于300℃。多吉^[15]对于钻孔内岩心进行了研究,发现热储层内见有绿泥石、绢云母、白云母等蚀变矿物侵入并呈细脉状产出,表明其中矿物属于热液成因,其形成温度约为300℃,与井内实测温度相当。深部必定有温度更高的热源加热才能达到如此高的温度。按照这一地温梯度估算,羊八井地下7~8 km处就有局部熔融体。而根据大地电磁显示,地下5~15 km处有高导层,对应正在冷却的岩浆房^[46]。Tan *et al.*^[47]推测西藏规模如此巨大的裂谷中发育的高温地热泉必然与热储层之下存在的局部熔融岩浆供热密不可分。国内外早期研究也表明,如果地热水中类似稀有金属元素等特殊的化学成分没有残余岩浆流体的

输入,则很难用其他来源或地球化学过程解释^[6]。

综上所述,典型元素浓度及其比值变化特征,以及前人大量钻探、地球物理勘探资料一致表明,羊八井—当雄断裂带地热系统中不仅水岩交换作用强烈,而且B、Li、Rb、Cs等特征元素富集演化过程与残余岩浆流体来源密切相关。

4.2 B、Li同位素对水化学演化成因机制的解释

通过谷露(S1)沸泉与其主泉口硅华之间的B、Li同位素数据对比(表3),运用同位素分馏公式:

$$\alpha_{A-B} = \frac{\delta_A + 1000}{\delta_B + 1000} \quad (1)$$

计算得到地热水在主泉口1、2的分馏系数,结果显示B、Li分馏系数近似等于1,所以地热水在深部排泄至泉口时由于高温高压条件B、Li同位素几乎不分馏。因此,地热水中 $\delta^{11}\text{B}$ 、 $\delta^7\text{Li}$ 值近似代表了深部循环时的同位素值。前文所述,仅依靠淋滤海相沉积岩等物质的地热系统中 $\delta^{11}\text{B}$ 值是极其偏正的,研究区内地热水B浓度越高, $\delta^{11}\text{B}$ 值相对越偏负,说明研究区地热水受海相沉积岩等影响不大,且除了水岩作用外有一个极其偏负的端元控制地热水中B同位素的组成。

前述分析表明,地壳重融的残余岩浆流体可以解释B、Li、Rb、Cs异常富集及其比例变化,研究区地热水B同位素分布范围与地壳重熔型岩浆B同位素分布范围也十分接近(图5)。研究表明,当温度大于650℃时,电气石结晶与残余岩浆流体相分离过程B同位素分馏效应较小,亦即电气石中的B同位素组成可以在一定程度上代表母源岩浆B同位素组成^[48]。Tonarini *et al.*^[49]对意大利伟晶岩中电气石的B同位素测试发现,其伟晶岩中电气石 $\delta^{11}\text{B}$ 值介于 -8.58‰ ~

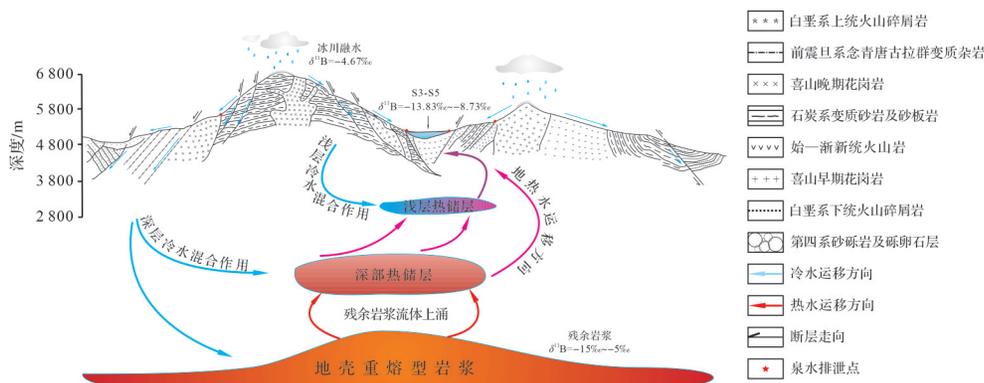


图5 羊八井地质剖面及B同位素循环示意图(地层数据引自文献[8];剖面图根据文献[15]修改)

Fig.5 Schematic diagram of geological section and B isotope cycle in Yangbajing (stratigraphic data from reference [8]; geologic sections modified from reference [15])

-9.62‰,间接反映其结晶时岩浆 $\delta^{11}\text{B}$ 范围。Smith *et al.*^[50]对英国西南部多个矿区矿物中电气石B同位素综合研究表明,结晶温度介于650℃~750℃时,花岗岩中早期结晶的电气石 $\delta^{11}\text{B}$ 值介于-10‰~-8‰,而晚期结晶的电气石 $\delta^{11}\text{B}$ 值在-13.5‰左右。Jiang *et al.*^[51]测试了西藏淡色花岗岩中电气石的 $\delta^{11}\text{B}$ 值介于-13.1‰~-11.5‰,伟晶岩中电气石的 $\delta^{11}\text{B}$ 值介于-13.5‰~-7.7‰。综合前人测试结果,研究区水样中 $\delta^{11}\text{B}$ 值与晚期结晶的电气石数值非常相似,结晶晚期的花岗岩,特别是电气石花岗岩被认为是自然界主要的硼源。

由于水-岩交换作用过程,即使淋滤偏负同位素特征的电气石花岗岩,随着 ^{11}B 同位素优先进入水体,导致水体B同位素只会向偏正趋势发展,不可能偏负或接近母岩。因此,地热水体异常富集的B以及显著偏负的同位素特征,进一步证明有类似与电气石花岗岩结晶相平衡的残余岩浆流体的贡献,如仅依靠淋滤岩石一方面不可能提供如此巨量的B,更不可能持续保持地热水中 $\delta^{11}\text{B}$ 值如此偏负的特征^[51]。Zhang *et al.*^[52]也发现西藏地热水异常富集B且地热水 $\delta^{11}\text{B}$ 值介于-16.57‰~0.52‰,认为地热水中B主要来自地壳重熔型残余岩浆流体。对西藏地热水H、O同位素系统研究发现地热水可以检测出较高浓度的放射性T,同时因水-岩作用导致O同位素正漂移现象不显著,说明地热水循环更新较快,与围岩滞留接触时间相对较短,难以触发强烈的水岩反应^[47]。因此,结合地热水典型不相容元素富集特征,研究区地热水 $\delta^{11}\text{B}$ 值显著偏负,是由于晚期残余岩浆流体上涌或脱气混入地热系统,亦即水-岩反应与残余岩浆流体混合比例此消彼长共同作用的结果(图5)。

Li在流体相中极容易发生水合作用,在大多数地球化学作用中不参与氧化还原反应,属于强不相容元素^[53]。Li同位素的分馏与其所处温度有关,前文所述在高温高压环境中,尤其是熔融过程中,Li同位素分馏效应较小^[31]。但是在常温条件下,地表河流受到周边岩石风化作用的输入,河流沉积物或悬浮物吸附Li元素的过程中,轻同位素 ^6Li 倾向于由水合离子态转变为黏土矿物中的八面体配位,导致河水中 $\delta^7\text{Li}$ 值增加。Ma *et al.*^[54]测试了长江源头 $\delta^7\text{Li}$ 介于10.7‰~17.5‰,Kısakürek *et al.*^[55]测试了喜马拉雅北坡河流 $\delta^7\text{Li}$ 介于6.1‰~31‰,可见西藏这些大河都具有显著偏正的Li同位素而较低的Li浓度。

相反,与岩浆活动有关的流体Li浓度很高但其同位素却显著偏负^[56]。当河水或西藏地表水参与深部循环过程与深源流体混合时,会导致地热水体Li浓度急剧增高而Li同位素相对地表水偏负、相对残余岩浆流体相对偏正的特征。因此,涉及到熔体、流体以及岩石之间的地球化学演化过程时,Li同位素能够用来示踪元素来源及其演化过程^[57]。受到幔源或壳源岩浆活动影响的地热流体通常具有相对较低的Li同位素组成,在含有挥发组分的岩浆流体演化过程中,不发生脱气作用的玄武岩 $\delta^7\text{Li}$ 值为4.5‰^[57]。研究区地热水 $\delta^7\text{Li}$ 值介于3.5‰~3.8‰,而上地幔岩浆 $\delta^7\text{Li}$ 值介于3‰~5‰,岛弧重熔岩浆 $\delta^7\text{Li}$ 值介于2‰~6‰^[58]。在深部热水排泄至地表Li同位素分馏效应较小的前提下,前人研究表明相对B同位素等非保守的元素地球化学行为,Li元素在水体富集过程中未发生明显的同位素交换^[54]。上述受到围岩影响的流体Li同位素会相对偏正。因此,与B浓度及同位素指示意义相似,地热水异常富集的Li浓度和相对偏负的同位素分布特征,也表明残余岩浆流体上涌可能是主控机制。

5 结论

(1) 相对自然界一般水体,羊八井—当雄断裂带分布的温泉普遍贫碱土金属元素,却显著富集典型不相容元素B、Li、Rb、Cs等稀有碱金属元素,且具有相对贫Rb而更富Cs的异常特征。

(2) 与围岩及区域各类岩石或水体特征完全不同,地热水异常富集B、Li元素的同时,具有显著偏负的B、Li同位素分布特征,特别是具有B浓度越高,B同位素越偏负的独特地球化学分布规律。

(3) 从水化学演化与B、Li同位素分布特征推断,水-岩交换作用对羊八井—当雄断裂带高温地热水体B、Li、Rb、Cs的富集具有一定的影响;但极高的B、Li浓度与极其偏负的同位素分布特征,以及结合羊八井周围上地壳浅部各类地质与地球物理异常特征,这些不相容元素的显著富集可能更与地壳重熔型残余岩浆流体上涌以及脱气过程有关,是B、Li、Rb、Cs等特征性元素富集以及B、Li同位素相对偏负的主控物源机制。

(4) 羊八井—当雄断裂带地热水体异常富集B、Li、Rb、Cs等元素,除从水电站废水中开发利用的B

资源外,进一步考虑综合利用低品位Li等资源或参考现代盐湖过程,进一步蒸发浓缩提取Li等资源是值得深入探索的重要课题。

致谢 感谢张文杰、张燕飞、董涛等在野外考察取样、实验室测试分析过程中付出的辛勤劳动!

参考文献(References)

- [1] Tan H B, Su J B, Xu P, et al. Enrichment mechanism of Li, B and K in the geothermal water and associated deposits from the Kawu area of the Tibetan Plateau: Constraints from geochemical experimental data[J]. *Applied Geochemistry*, 2018, 93: 60-68.
- [2] 郑绵平,王秋霞,多吉. 水热成矿新类型:西藏铯硅华矿床[M]. 北京:地质出版社,1995:1-117. [Zheng Mianping, Wang Qiuxia, Duo Ji. A new hydrothermal metallogenic type of cesium-silicate deposit in Tibet [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1995: 1-117.]
- [3] 后立胜,李效广,金若时,等. 中国盐湖卤水锂资源禀赋分析与策略建议[J]. *资源与产业*, 2016, 18(5): 55-61. [Hou Lisheng, Li Xiaoguang, Jin Ruoshi, et al. China's saline lithium resources and suggestion[J]. *Resources & Industries*, 2016, 18(5): 55-61.]
- [4] 赵元艺. 中国盐湖锂资源及其开发进程[J]. *矿床地质*, 2003, 22(1): 99-106. [Zhao Yuanyi. Saline lake lithium resources of China and its exploitation[J]. *Mineral Deposits*, 2003, 22(1): 99-106.]
- [5] Musashi M, Nomura M, Okamoto M, et al. Regional variation in the boron isotopic composition of hot spring waters from central Japan[J]. *Geochemical Journal*, 1988, 22(5): 205-214.
- [6] Barbier E. Geothermal energy technology and current status: An overview [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2002, 6(1/2): 3-65.
- [7] 侯增谦,李振清,曲晓明,等. 0.5Ma以来的青藏高原隆升过程:来自冈底斯带热水活动的证据[J]. *中国科学(D辑):地球科学*, 2001, 31(增刊1): 27-33. [Hou Zengqian, Li Zhenqing, Qu Xiaoming, et al. The uplifting processes of the Tibetan Plateau since 0.5 Ma B. P.: Evidence from hydrothermal activity in the Gangdise Belt [J]. *Science China (Seri. D): Earth Sciences*, 2001, 31(Suppl. 1): 27-33.]
- [8] 赵平,多吉,谢鄂军,等. 中国典型高温热田热水的锶同位素研究[J]. *岩石学报*, 2003, 19(3): 569-576. [Zhao Ping, Duo Ji, Xie Ejun, et al. Strontium isotope data for thermal waters in selected high-temperature geothermal fields, China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2003, 19(3): 569-576.]
- [9] Guo Q H, Liu M L, Li J X, et al. Fluid geochemical constraints on the heat source and reservoir temperature of the Banglazhang hydrothermal system, Yunnan-Tibet geothermal province, China [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2017, 172: 109-119.
- [10] Tonarini S, Agostini S, Doglioni C, et al. Evidence for serpentine fluid in convergent margin systems: The example of El Salvador (central America) arc lavas[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2007, 8(9): Q09014.
- [11] Bebout G E, Ryan J G, Leeman W P, et al. Fractionation of trace elements by subduction-zone metamorphism-effect of convergent-margin thermal evolution [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1999, 171(1): 63-81.
- [12] Millot R, Scaillet B, Sanjuan B. Lithium isotopes in island arc geothermal systems: Guadeloupe, Martinique (French West Indies) and experimental approach[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(6): 1852-1871.
- [13] 苏媛娜,田世洪,侯增谦,等. 锂同位素及其在四川甲基卡伟晶岩型锂多金属矿床研究中的应用[J]. *现代地质*, 2011, 25(2): 236-242. [Su Yuanna, Tian Shihong, Hou Zengqian, et al. Lithium isotope and its application to Jiajika pegmatite type lithium polymetallic deposit in Sichuan[J]. *Geoscience*, 2011, 25(2): 236-242.]
- [14] 赵文津,赵逊,史大年,等. 喜马拉雅和青藏高原深剖面(INDEPTH)研究进展[J]. *地质通报*, 2002, 21(11): 691-700. [Zhao Wenjin, Zhao Xun, Shi Danian, et al. Progress in the study of deep (INDEPTH) profiles in the Himalayas and Qinghai-Tibet Plateau[J]. *Geological Bulletin of China*, 2002, 21(11): 691-700.]
- [15] 多吉. 典型高温地热系统:羊八井热田基本特征[J]. *中国工程科学*, 2003, 5(1): 42-47. [Duo Ji. The basic characteristics of the Yangbajing geothermal field-a typical high temperature geothermal system[J]. *Engineering Science*, 2003, 5(1): 42-47.]
- [16] Chevalier M L, Tapponnier P, van der Woerd J, et al. Late Quaternary extension rates across the northern half of the Yadong-Gulu rift: Implication for east-west extension in southern Tibet [J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2020, 125(7): e2019JB019106.
- [17] Zheng Y C, Hou Z Q, Fu Q, et al. Mantle inputs to Himalayan anatexis: Insights from petrogenesis of the Miocene Langkazi leucogranite and its dioritic enclaves [J]. *Lithos*, 2016, 264: 125-140.
- [18] 韩同林. 试论西藏地震带及地震烈度的区域划分[J]. *地球学报*, 1989, 11(19): 53-61. [Han Tonglin. On the seismic belts and the division of seismic intensity in Xizang (Tibet)[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 1989, 11(19): 53-61.]
- [19] 潘桂棠. 青藏高原及邻区1/150万地质图说明书[R]. 成都:成都地质矿产研究所,2004. [Pan Guitang. Manual of 1/1.5 million geological map of Qinghai-Tibet Plateau and adjacent areas [R]. Chengdu: Chengdu Institute of Geology and Mineral Resources, 2004.]
- [20] 张朝锋,史强林,张玲娟. 青藏高原新生代岩浆活动与地热关系探讨[J]. *中国地质调查*, 2018, 5(2): 18-24. [Zhang Chaofeng, Shi Qianglin, Zhang Lingjuan. Discussion on the relationship between Cenozoic magmatic activity and geotherm in Tibetan Plateau[J]. *Geological Survey of China*, 2018, 5(2): 18-24.]
- [21] 张英,冯建赞,何治亮,等. 地热系统类型划分与主控因素分析[J]. *地学前缘*, 2017, 24(3): 190-198. [Zhang Ying, Feng

- Jianyun, He Zhiliang, et al. Classification of geothermal systems and their formation key factors [J]. *Earth Science Frontiers*, 2017, 24(3): 190-198.]
- [22] 牟保磊. 元素地球化学[M]. 北京:北京大学出版社,1999:1-227. [Mou Baolei. *Element geochemistry*[M]. Beijing: Peking University Press, 1999: 1-227.]
- [23] Brugger J, Long N, McPhail D C, et al. An active amagmatic hydrothermal system: The Paralana hot springs, northern Flinders Ranges, South Australia [J]. *Chemical Geology*, 2005, 222(1/2): 35-64.
- [24] Michard G. Behaviour of major elements and some trace elements (Li, Rb, Cs, Sr, Fe, Mn, W, F) in deep hot waters from granitic areas [J]. *Chemical Geology*, 1990, 89 (1/2) : 117-134.
- [25] Fournier R O, Rowe J J. Estimation of underground temperatures from the silica content of water from hot springs and wet-steam wells [J]. *American Journal of Science*, 1966, 264 (9) : 685-697.
- [26] Bargar K E. Geology and thermal history of mammoth hot springs, Yellowstone National Park, Wyoming [M]. U. S. Government Printing Office, 1978.
- [27] 赵元艺,崔玉斌,赵希涛. 西藏扎布耶盐湖钙华岛钙华的地质地球化学特征及意义[J]. *地质通报*,2010,29(1):124-141. [Zhao Yuanyi, Cui Yubin, Zhao Xitao. Geological and geochemical features and significance of travertine in travertine-island from Zhabuye salt lake, Tibet, China [J]. *Geological Bulletin of China*, 2010, 29(1): 124-141.]
- [28] Spivack A J, Edmond J M. Boron isotope exchange between seawater and the oceanic crust [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1987, 51(5): 1033-1043.
- [29] Vengosh A, Helvacı C, Karamanderesi İ H. Geochemical constraints for the origin of thermal waters from western Turkey [J]. *Applied Geochemistry*, 2002, 17(3): 163-183.
- [30] 吕苑苑,郑绵平,赵平,等. 滇藏地热带地热水硼同位素地球化学过程及其物源示踪[J]. *中国科学(D辑):地球科学*, 2014, 44 (9) : 1968-1979. [Lü Yuanyuan, Zheng Mianping, Zhao Ping, et al. Geochemical processes and origin of boron isotopes in geothermal water in the Yunnan-Tibet geothermal zone [J]. *Science China (Seri. D): Earth Sciences*, 2014, 44 (9): 1968-1979.]
- [31] Tomascak P B, Carlson R W, Shirey S B. Accurate and precise determination of Li isotopic compositions by multi-collector sector ICP-MS [J]. *Chemical Geology*, 1999, 158(1/2): 145-154.
- [32] Chan L H, Starinsky A, Katz A. The behavior of lithium and its isotopes in oilfield brines: Evidence from the Heletz-Kokhav field, Israel [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, 66 (4): 615-623.
- [33] Vigier N, Decarreau A, Millot R, et al. Quantifying Li isotope fractionation during smectite formation and implications for the Li cycle [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(3): 780-792.
- [34] Liu C Q, Zhao Z Q, Wang Q L, et al. Isotope compositions of dissolved lithium in the rivers Jinshajiang, Lancangjiang, and Nujiang: Implications for weathering in Qinghai-Tibet Plateau [J]. *Applied Geochemistry*, 2011, 26: S357-S359.
- [35] Arnósson S, Andrésdóttir A. Processes controlling the distribution of boron and chlorine in natural waters in Iceland [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(20): 4125-4146.
- [36] Reyes A G, Trompeter W J. Hydrothermal water-rock interaction and the redistribution of Li, B and Cl in the Taupo Volcanic Zone, New Zealand [J]. *Chemical Geology*, 2012, 314-317: 96-112.
- [37] Delgado-Outeiriño I, Araujo-Nespereira P, Cid-Fernández J A, et al. Behaviour of thermal waters through granite rocks based on residence time and inorganic pattern [J]. *Journal of Hydrology*, 2009, 373(3/4): 329-336.
- [38] Hulston J R, Lupton J E. Helium isotope studies of geothermal fields in the Taupo volcanic zone, New Zealand [J]. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 1996, 74 (3/4) : 297-321.
- [39] Yoshiike Y. Variation in the chemical composition of Obuki Spring, Tamagawa Hot Springs (1951 - 2000) [J]. *Geochemical Journal*, 2003, 37(6): 649-662.
- [40] Delmelle P, Bernard A, Kusakabe M, et al. Geochemistry of the magmatic - hydrothermal system of Kawah Ijen volcano, East Java, Indonesia [J]. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 2000, 97(1/2/3/4): 31-53.
- [41] Bernard R, Taran Y, Pennisi M, et al. Chloride and Boron behavior in fluids of Los Humeros geothermal field (Mexico): A model based on the existence of deep acid brine [J]. *Applied Geochemistry*, 2011, 26(12): 2064-2073.
- [42] Sorey M L, Colvard E M. Hydrologic investigations in the Mammoth Corridor, Yellowstone National Park and vicinity, U. S. A. [J]. *Geothermics*, 1997, 26(2): 221-249.
- [43] Gupta H K, Roy S. *Geothermal energy: An alternative resource for the 21st century* [M]. Amsterdam: Elsevier, 2007.
- [44] Hildreth W. Gradients in silicic magma chambers: Implications for lithospheric magmatism [J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 1981, 86(B11): 10153-10192.
- [45] Giggenbach W F. Variations in the chemical and isotopic composition of fluids discharged from the Taupo volcanic zone, New Zealand [J]. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 1995, 68(1/2/3): 89-116.
- [46] 李振清,侯增谦,聂凤军,等. 藏南上地壳低速高导层的性质与分布:来自热液流体活动的证据[J]. *地质学报*,2005,79(1):68-77. [Li Zhenqing, Hou Zengqian, Nie Fengjun, et al. Characteristic and distribution of the partial melting layers in the upper crust: Evidence from active hydrothermal fluid in the south Tibet [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2005, 79(1): 68-77.]
- [47] Tan H B, Zhang Y F, Zhang W J, et al. Understanding the cir-

- ulation of geothermal waters in the Tibetan Plateau using oxygen and hydrogen stable isotopes [J]. *Applied Geochemistry*, 2014, 51: 23-32.
- [48] Jiang S Y, Radvanec M, Nakamura E, et al. Chemical and boron isotopic variations of tourmaline in the Hnilec granite-related hydrothermal system, Slovakia: Constraints on magmatic and metamorphic fluid evolution[J]. *Lithos*, 2008, 106(1/2): 1-11.
- [49] Tonarini S, Dini A, Pezzotta F, et al. Boron isotopic composition of zoned (schorl-elbaite) tourmalines, Mt. Capanne Li-Cs pegmatites, Elba (Italy) [J]. *European Journal of Mineralogy*, 1998, 10(5): 941-951.
- [50] Smith M P, Yardley B W D. The boron isotopic composition of tourmaline as a guide to fluid processes in the southwestern England orefield: An ion microprobe study [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(8): 1415-1427.
- [51] Jiang S Y, Yang J H, Novák M, et al. Chemical and boron isotopic compositions of tourmaline from the Lavicky leucogranite, Czech Republic [J]. *Geochemical Journal*, 2003, 37 (5) : 545-556.
- [52] Zhang W J, Tan H B, Zhang Y F, et al. Boron geochemistry from some typical Tibetan hydrothermal systems: Origin and isotopic fractionation [J]. *Applied Geochemistry*, 2015, 63: 436-445.
- [53] Brenan J M, Neroda E, Lundstrom C C, et al. Behaviour of boron, beryllium, and lithium during melting and crystallization: Constraints from mineral-melt partitioning experiments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62(12): 2129-2141.
- [54] Ma T T, Weynell M, Li S L, et al. Lithium isotope compositions of the Yangtze River headwaters: Weathering in high-relief catchments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2020, 280: 46-65.
- [55] Kısakürek B, James R H, Harris N B W. Li and $\delta^7\text{Li}$ in Himalayan rivers: Proxies for silicate weathering? [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2005, 237(3/4): 387-401.
- [56] 滕吉文, 宋鹏汉, 刘有山, 等. 青藏高原“亚东—东巧—葫芦湖”大陆裂谷带形成的深层动力过程 [J]. *地球物理学报*, 2019, 62 (9) : 3321-3339. [Teng Jiwen, Song Penghan, Liu Youshan, et al. Deep dynamics for the Yadong-Dongqiao-Hulu rift in the Tibetan Plateau [J]. *Chinese Journal of Geophysics*, 2019, 62(9): 3321-3339.]
- [57] 张文杰. 东昆仑山北坡典型河流—尾间湖系统B、Li物源与富集机制 [D]. 南京: 河海大学, 2016. [Zhang Wenjie. Provenance and enrichment mechanism of B and Li in typical river-lake system on the northern slope of east Kunlun Mountains [D]. Nanjing: Hohai University, 2016.]
- [58] Tomascak P B, Tera F, Helz R T, et al. The absence of lithium isotope fractionation during basalt differentiation: New measurements by multicollector sector ICP-MS [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63(6): 907-910.

Enrichment Mechanism of B, Li, Rb, and Cs in the Geothermal System of Yangbajin-Dangxiong Rift, Tibet

ZHANG YuDao, TAN HongBing, CONG PeiXin, SHI ZhiWei, YANG JunYing

College of Earth Science and Engineering, Hohai University, Nanjing 211100, China

Abstract: [Objective] There are abundant geothermal resources in Tibet, and most hot springs or sinters are rarely enriched with elements such as B, Li, Rb, and Cs. In addition to their potential economic value, they are considered important mineral sources of salt lake resources. It is not only of basic theoretical significance but also of guiding significance to correctly evaluate the potential value of mineral resources to study the provenance, evolution, and enrichment law of B, Li, Rb, and Cs in geothermal water. [Methods] Based on the chemical composition and B and Li isotope system analysis of hot springs, rivers, and springs in the typical Yangbajing-Dangxiong rift, boiling springs were found to be mostly Na-Cl type and moderately alkaline, belonging to continental non-volcanic geothermal systems. The most obvious geochemical characteristic of hot springs is a negative $\delta^{11}\text{B}$ value, and the higher the concentration of B and Li, the more negative the B and Li isotopes are. [Result and Conclusions] The upwelling of Earth's crust remelting residual magma fluid can reasonably explain the unique element enrichment and combination characteristics, isotope distribution law, and extremely high heat storage temperature of this geothermal system. Geothermal systems like Yangbajing-Dangxiong rift are not only a good prospect of geothermal energy development, but have also all kinds of abnormally or supernormally enriched elements such as B, Li, Rb, and Cs that can be used as mineral resources based on the coupling relationship between magmatic activity and enrichment laws of various elements.

Key words: geothermal system; boron isotope; hydrochemistry; enrichment mechanism; Yangbajing-Dangxiong rift