

袁建飞,邓国仕,刘慧中,2023.鲜水河断裂带富硼地热水中稀土元素分布特征及其对硼来源的指示意义[J]. 沉积与特提斯地质,43(2):428-441.doi:10.19826/j.cnki.1009-3850.2023.04002

YUAN J F, DENG G S, LIU H Z, 2023. Characteristics of rare earth elements in boron-rich thermal waters of the Xianshuihe Fault Belt Zone and its indication to the sources of boron[J]. Sedimentary Geology and Tethyan Geology, 43(2): 428–441. doi: 10.19826/j.cnki.1009-3850.2023.04002

鲜水河断裂带富硼地热水中稀土元素分布特征及其对硼来 源的指示意义

袁建飞^{1,2,3},邓国仕¹,刘慧中¹

(1. 中国地质调查局成都地质调查中心(西南地质科技创新中心),四川 成都 610218; 2. 中国地质科学院,北京 100037; 3. 山东科技大学地球科学与工程学院,山东 青岛 266590)

摘要: 高温地热系统地热水中普遍富含高浓度的硼,其来源的研究一直是地热地质学者关注的热点问题。尽管众多的学者 对地热水中硼形成机理开展了广泛的研究,但富硼地热水中稀土元素的分布特征及其迁移规律能否指示热水中硼的来源尚 不清楚。本研究以鲜水河断裂带富硼地热水为研究对象,通过野外调查取样、室内测试分析、水文地球化学模拟和综合研 究等技术手段和方法,探究断裂带地热水中硼和稀土元素的分布特征和迁移规律。研究结果显示:鲜水河断裂带地热水中 硼含量 90% 超过我国饮用水标准规定值 0.5 mg/L (地热水中硼含量最大值为 10.50 mg/L);地热水中稀土元素含量为 0.08~3.49 μg/L,且主要以LnCO₃⁺和 Ln(CO₃)₂⁻的络合物形态存在。地热水稀土元素 PAAS 归一化模式表现为重稀土元素相 对于轻稀土元素富集((Nd/Yb)_{SN} 均值为 0.41),且具有较显著的 Eu (均值为 0.34)和 Ce (均值为 0.07)正异常特征。地 热水中硼和稀土元素的迁移均受到赋热含水层长英质和碳酸盐岩类矿物溶解过程的影响,且地热水中稀土元素的地球化学 特征一定程度上可以指示地热水中硼的富集过程。研究成果拓展了稀土元素在富硼地热水研究中的应用,能为揭示富硼地 热水成因研究提供依据。

关键 词: 富硼地热水; 稀土元素; Eu 和 Ce 异常; 硼来源; 鲜水河断裂带
中图分类号: P641.3; P314
文献标识码: A

Characteristics of rare earth elements in boron-rich thermal waters of the Xianshuihe Fault Belt Zone and its indication to the sources of boron

YUAN Jianfei^{1,2,3}, DENG Guoshi¹, LIU Huizhong¹

(1. Chengdu Center, China Geological Survey (Geosciences Innovation Center of Southwest China), Chengdu 610218, China;

2. Chinese Academy of Geological Science, Beijing 100037, China; 3. College of Earth Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China)

Abstract: Geothermal water of high-temperature geothermal system is generally rich in high concentration of boron (B), and the research on B sources has been a hot topic for geothermal geologists. Although many researchers have conducted extensive research on the formation mechanism of high B geothermal water, it is unclear whether characteristics and migration laws of rare earth elements (REEs) in B-rich geothermal water can illustrate B sources in geothermal water. Our study focused on the B-rich

收稿日期: 2023-02-22; 改回日期: 2023-03-28; 责任编辑: 黄春梅

作者简介: 袁建飞(1983—),男,博士,高级工程师,主要从事水文地质与地热地质调查研究。E-mail: jianfeiyuan@163.com

资助项目: 国家自然科学基金项目(41502245)、成都地质调查中心科技基金(KJ201867)和中国地质调查局二级项目(DD20211381)联合资助

geothermal water in the Xianshuihe Fault Belt Zone (XSHFZ) to explore the distribution and migration rules of B and REEs by combining with field survey and sampling, laboratory testing, hydrogeochemical modeling, and comprehensive analysis. The results showed that the maximum value of B in geothermal water was 10.50 mg/L, and the content of B in 90% of geothermal water samples was higher than 0.5 mg/L (China standard values for drinking water). The \sum REE value was 0.08-3.49 µg/L, mainly existed in the complex form of LnCO₃⁺ and Ln(CO₃)₂⁻. PAAS-normalized model and (Nd/Yb)_{SN} value of geothermal water in the XSHFZ showed that HREEs is enriched relative to LREEs, with significant positive Eu (an average value of δ Eu was 0.34) and Ce (an average value of δ Ce was 0.07) anomaly. Dissolving felsic mineral and carbonate rock controlled the migration of B and REEs in geothermal water. The geochemical characteristics of REEs in geothermal water can expound B's enrichment process in geothermal water to a certain extent. Our research results can expand the application of REEs in the study of B-rich geothermal water and provide a basis for illustrating the genesis study of B-rich geothermal water in similar areas.

Key words: Boron-rich geothermal water; REEs; Eu and Ce anomaly; B sources; The Xianshuihe Fault Belt Zone

0 引言

硼属于易溶性和保守性元素,代表深源成因的 物质,主要来源于富硼矿物和岩浆脱气作用(袁建 飞, 2010; Zheng et al., 2023)。作为岩浆的挥发性组 分和岩浆活动后期的特征性元素,硼易于在残余岩 浆流体或与其共存的气、液相中富集,并通过地下 水热活动带到地表(Yuan et al., 2014a; 林秋婷等, 2020; Yuan et al., 2022)。中-高温地热流体中含有 高浓度的硼,如美国黄石公园 Tantalus 水热系统热 泉中硼浓度为 7.6 mg/L, 意大利 Phlegraean 热田热 泉中硼浓度为 22.0 mg/L, 阿根廷 San Antonio 地热 区热水中硼含量为 53.8 mg/L, 我国西藏日喀则地 区色米沸泉、山南地区竹墨沙热泉、阿里地区多果 曲热泉和云南文笔热泉中硼含量分别为 431.5 mg/L、504.2 mg/L、291.0 mg/L 和 15.4 mg/L(刘明 亮等, 2022;Guo, 2012;Guo et al., 2017a)。地下水中 高浓度的硼对动植物生长和人类健康有不良影响, 摄入高浓度的硼可影响动物受孕与妊娠,可导致植 被覆盖率大幅度下降,甚至完全没有植被(刘明亮 等, 2022)。鉴于高硼地质环境, 尤其是水热系统环 境硼的排放对人类健康的巨大威胁,大量研究集中 于地热水系统,特别是中-高温地热水系统硼的来 源和迁移过程(Yuan et al., 2014a; Liu et al., 2019; Liu et al., 2020)。此外, 中-高温地热系统地热水中 硼及其同位素的含量与组成特征往往蕴含着地热 系统形成及演化过程中详尽的地球化学信息,对该 类系统地热水中硼来源和富集规律的研究,可为深 入分析地热系统的成因机制及演化规律奠定基础, 进而指导地热资源的合理开发(袁建飞等, 2017; Yuan et al., 2022; 刘明亮等, 2022, Zheng et al., 2023)。可以说,无论从健康地质,还是地热地质角度,富硼地热水成因机制的研究也是当前研究的热 点课题。

稀土元素是指元素周期表中的镧系元素 (La~Lu), 是一组物理化学性质极其相似统一的微 量元素。依据其化学性质可以划分为轻稀土、重 稀土两类。其中,轻稀土元素包括 La、Ce、Pr、Nd、 Sm和Eu;重稀土元素包括Gd、Tb、Dy、Ho、Er、 Tm、Yb和Lu。稀土元素一般与其他元素共存于 矿物中,并主要赋存于碳酸盐岩和火成岩内(张晓 博等, 2022; 桂和荣和孙林华, 2011; 樊连杰等, 2018; 樊连杰等, 2021)。当前, 稀土元素被广泛用 于示踪岩浆作用、壳幔物质交换、地壳演化、古气 候变化和水-岩相互作用等地球化学过程(袁建飞 等, 2013; Yuan et al., 2014b; 樊连杰等, 2018; Ogawa et al., 2019; 陈维等, 2022; Liu et al., 2023)。近年来, 众多学者对水体中稀土元素特征及其络合物形态 分布的特点进行了大量研究。研究结果显示:稀土 元素地球化学性质对水环境 pH、氧化还原条件、 吸附与络合过程具有敏感性,通过稀土元素含量及 其分布特征的研究能够获取大量水文地球化学过 程和地下水系统结构的信息(Gill et al., 2018; Ogawa et al., 2019; Han et al., 2021; Guilin Han, 2022, Katsanou et al., 2022; Pitikakis et al., 2022; Liu et al., 2023)。目前,国内外大部分研究聚焦于稀土 元素地球化学特征对高砷、高氟和高碘地下水形 成条件的研究(王振等, 2022; 谢先军等, 2012; 郑天 亮等, 2017; 周海玲等, 2017; 刘海燕等, 2022), 少数 地热水稀土元素研究工作也仅仅聚焦于稀土元素 分布特征和影响因素的研究(Shakeri et al., 2015; Ogawa et al., 2019; Zhang et al., 2020; Li et al., 2022;

Wei et al., 2022a; Wei et al., 2022b), 但有关富硼地 热水中稀土元素的研究报道很少。地热系统中硼 元素和稀土元素的地球化学特征均受热储含水系 统围岩矿物组成、地热水氧化还原条件、冷热水混 合过程等因素影响,尤其是热水与围岩之间的水岩 相互作用是影响地热水中硼与稀土元素含量的关 键因素(Yuan et al., 2014a; 张云辉, 2018; 郭清海和 张晓博, 2022;Wei et al., 2022a; Wei et al., 2022b)。 此外,高温地热系统中硼往往还蕴含深部岩浆热源 来源的信息,对探究地热水"母地热流体"组成与 地热系统热源信息具有重要价值(Yuan et al., 2014a; 刘明亮等, 2022; Liu et al., 2019; Liu et al., 2020)。因此,基于两者在揭示地热系统水文地球 化学过程的共性,探讨中-高温地热系统中硼和稀 土元素地球化学特征,可为识别地热水深源硼信息 和热储围岩物质组成提供重要科学依据。

鲜水河断裂带是我国西南地区现今活动强烈 的大型左旋走滑断裂带,也是我国著名的活动性强 震带(潘家伟等,2020)。该断裂带主干断裂深切入 地壳,是地下热水活动的主要通道,为地热水将深 部热量带至地壳表层、孕育中高温地热系统提供 了重要的构造条件(张健等,2017a;李午阳等, 2018)。整个热水区发育 30 多处温热泉群,200 多 个温泉露头(李晓等,2018)。同时,鲜水河断裂带 地热水中含有较高的硼浓度,研究其分布特征及来 源对掌握鲜水河断裂带地热系统内热源信息、热 储层结构特征及热水-围岩相互作用均有较好的指 示意义(Yuan et al., 2019)。

因此,本文以鲜水河断裂带富硼地热水为研究 对象,对断裂带内地热异常区水样品稀土元素地球 化学特征进行了探讨,研究了影响地热水中稀土元 素含量与配分模式、络合形态分布、Ce和 Eu 异常 的主要因素,并在此基础上对区内地热水硼来源的 水文地球化学过程进行了分析。

1 研究区概况

研究区位于青藏高原"东构造结"的东缘,孕 育的鲜水河断裂带是我国内陆地区地热活动性最 强的大型活动断裂带之一(潘家伟等,2020)。断裂 带内构造活动强烈、地震频繁。1725年来沿鲜水 河断裂带发生过先后发生了6级以上强震18次, 7级以上强震8次,近期地震活动仍十分活跃,如 2016年5月11日的炉霍地震,2022年9月5日和 2023年1月26日的泸定地震(张健等,2017a;潘家 伟等,2020)。强烈的构造活动,相互重合、交接和 穿插的断裂体系,形成多个重要的岩浆活动带。据 前人研究,岩浆活动对现今地热活动的影响主要体 现在时代和规模两方面,岩浆侵入时代越新,保留 的余热就越多;岩浆侵入的规模越大,热量散失就 会越慢。鲜水河断裂带至少发育3期岩浆活动,分 别为12.80 Ma、5.50~5.70 Ma和3.46 Ma(张健等, 2017a;李午阳等,2018)。在康定一带,沿鲜水河断 裂侵入的贡嘎山-折多山花岗岩体即为一个平行于 断裂的大型花岗闪长岩体,是断裂带岩浆侵入产物 的典型代表(图1)。

鲜水河断裂带的地貌以高山和低谷为主,高程 普遍大于 3000 m, 高差为 3000~4000 m, 最高点 为贡嘎山, 高峰处高程达 7 556 m(Guo et al., 2017b; Yuan et al., 2019)。受地形和季风环流的影响,断 裂带属亚热带和温带气候。区内年均气温 7.1℃, 年降雨量为 500~800 mm, 湿度 73%(Guo et al., 2017b)。区内侏罗系地层缺失,出露地层主要为三 叠系地层,岩性为砂岩、粉砂岩、板岩和千枚岩等 (李午阳等, 2018; Liu et al., 2022)。二叠系及其他 时代地层零星出露,各地层总体呈北北西向条带状 展布(图1)。断裂带内地热水主要赋存于长英质 岩体和碳酸盐岩地层内,具有上、下双层热储特征, 其中,上层热储水温大于150℃,下层热储水温大 于 200℃(赵庆生, 1984; 张健等, 2017a)。大多学者 将鲜水河断裂带地热水出露区划分为:炉霍-道孚 温泉热水区、康定中谷温泉热水区、康定温泉热水 区和泸定-磨西温泉热水区,其出露温泉受鲜水河、 乾宁-康定和磨西等断裂控制(Yuan et al., 2019; Liu et al., 2022)。整个水热异常区内分布着 30 多处温 热泉群,出露 200 多个温泉和存在几十处地热钻井 (李晓等, 2018)。

2 样品采集、测试和数据处理

2.1 样品采集

水样的采样点分布如图 1 所示,采集包括地热水、地下冷水、地表水(溪沟与河流)共计 27 组样品。取样时,野外现场使用 Star A 便携式多参数水质仪(520M-01A 型)测试 pH、电导率(*EC*)、温度(*T*)等参数。水样总碱度采用浓度为 0.05 mol·L⁻¹的盐酸滴定。所有水样均在现场利用 0.45 μm 微



图 1 研究区采样点分布图(a)和地质简图(b,引自唐渊等,2022,略有修改) Fig. 1 Sampling location map(a) and geologic schematic map of the study area(b)(modified from Tang et al., 2022)

孔滤膜过滤,然后装入预先清洗干净的聚四氟乙烯 采样瓶中。对于不同测试目的水样采用不同的处 理方法,其中,用于阳离子和微量元素(含稀土元素) 测试的水样加入优级纯的硝酸,使溶液 pH 小于 2; 而用于阴离子测试的水样不做酸化处理。

2.2 样品测试

 K^+ 、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Si、B、Fe_T(总铁)和Mn_T (总锰)等元素采用电感耦合等离子体光谱(ICP- OES)(IRIS Intrepid II XSP)测试, Cl、F、NO₃和 SO₄²⁻等主要阴离子采用离子色谱(IC)(DX-120)进 行分析,水样中稀土元素利用电感耦合等离子质谱 仪(ICP-MS)(Agilent 7500a)测定。样品测试时,加 设重复样检验仪器稳定性和测试精度,所有重复样 品的误差小于 5%。上述测试工作在中国地质大学 (武汉)生物地质与环境地质国家重点实验室和地 质过程与矿产资源国家重点实验室完成。

2.3 数据处理

根据样品测试成果,利用 PHREEQC3.7.3 软件 对所采集水样不同形态的稀土元素进行模拟(袁建 飞等,2013; Yuan et al.,2014b;马莉等,2021)。基 于 llnl.dat 数据库,并选择研究区水样的水化学特 征,加入稀土元素含量,选择主要络合物进行模拟, 计算样品中溶解态稀土元素的无机络合物形态和 含量。

3 结果和讨论

3.1 鲜水河断裂带地热水中硼含量及分布特征

3.1.1 地热水水化学类型

鲜水河断裂带地热水温度介于 38~85 ℃, pH 值为 6.43~8.94, EC 为 255.40~4 483.00 µs/cm(附 表 1^{*}),绝大多数地热水为中性淡水,部分钻孔地热 水为弱碱性微咸水。地热水常规组分中阳离子浓 度顺序为 Na⁺>Ca²⁺>K⁺>Mg²⁺,其均值分别为 268.31 mg/L、76.01 mg/L、31.16 mg/L 和 18.41 mg/L,阴离 子含量顺序为 HCO₃⁻>Cl⁻>SO₄²>NO₃⁻,其均值分别 为 921.62 mg/L、114.12 mg/L 39.58 mg/L 和 1.76 mg/L。地热水中 SiO₂和 F⁻的均值分别为 101.58 mg/L 和 2.90 mg/L。相较地热水样品,本研究所采 集的地下水和地表水样品属于中偏弱碱性的低矿 度化淡水,其阴、阳离子中优势离子分别为 HCO₃⁻ 和 Ca²⁺,其均值分别为 144.80 mg/L 和 34.87 mg/L、 43.52 mg/L 和 14.18 mg/L。地表水和地下水中其 他组分浓度值亦低于地热水(附表 1^{*})。

研究区地热水水化学类型主要为 HCO₃-Na 型和 HCO₃·Cl-Na 型(图 2)。其中, HCO₃·Cl-Na 型地 热水主要分布于康定榆林宫地热区。相比之下, 区内 地表水和地下水水化学类型主要为 HCO₃-Ca·Mg 型。 3.1.2 富硼地热水分布特征

鲜水河断裂带地热水硼含量介于 0.03~10.50

mg/L,均值为 2.52 mg/L,远高于区内地下水和地表 水硼浓度值(地下水和地表水中硼均值分别为 0.01 mg/L 和 0.00 mg/L),且最高超过生活饮用水标准 值(0.5 mg/L)21 倍(附表 1^{*}和图 3)。断裂带自泸定 县至甘孜县展布方向,所采集地热水样品中硼浓度 具有先增加后降低,再动态增减变化的趋势。泸定 县湾东温泉(CX002)、康定市榆林村地热水 (CX009)和甘孜县地热钻孔(CX023)热水具有高 浓度的硼,尤其是榆林村地热井中硼浓度值达到 10.50 mg/L(CX009),远高于其他地热水样品(图 4)。 3.2 鲜水河断裂带地热水中稀土元素含量和分布 特征

3.2.1 稀土元素的含量和分布

鲜水河断裂带地热水中稀土元素总含量 (∑REE)为 0.08~3.49 μg/L,平均值为 0.49 μg/L。 地下冷水和地表水中∑REE 的平均值分别为 0.15 μg/L 和 0.53 μg/L。整体而言,地热水中∑REE 表现 出较大的波动性,地下冷水中∑REE 含量最低(图 5), 究其原因可能是地热水循环与演化过程中,包括热 储温度、热储类型、热水与围岩相互作用程度及地 热水循环时间等因素影响了研究区地热水中 ∑REE 含量。Wei et al.(Wei et al., 2022a; Wei et al., 2022b)在对川西高原巴塘、理塘和甘孜一带地热 水中稀土元素含量分析中也得出相似推断结果。

此外,断裂带自泸定县至甘孜县展布方向,所 采集地热水样品中∑REE 含量值具有整体稳定,局 部异常值的特征(图 6)。其中,草科温泉(CX01)、 康定市二道桥温泉(CX14)和道孚县八美温泉 (CX27)∑REE 含量值较其他区域高,且CX27 温泉 水中∑REE 含量值最高,达 3.49 μg/L(附表 2^{*}和 图 6)。

3.2.2 稀土元素的配分模式和 Ce、Eu 异常

对鲜水河断裂带水样的稀土元素浓度进行后 太古澳大利亚页岩标准化处理,结果如图 7 所示。 (Nd/Yb)_{SN} 能反映稀土元素标准化图解中曲线的总 体斜率,从而表征水样 LREE 和 HREE 的分异程度。 断裂带地热水中(Nd/Yb)_{SN} 值为 0.08~2.03(仅温 泉点 CX13 大于 1),均值为 0.41,显示地热水整体 具有一定的 LREE 亏损(附表 2^{*}和图 7)。相较地热 水而言,地下冷水和地表水中(Nd/Yb)_{SN} 值接近 1 或大于 1(均值分别为 1.11 和 1.47),显示地下冷水

^{*}数据资料联系编辑部或者登录本刊网站获取。





和地表水 LREE 相对富集(附表 2^{*}和图 7)。

Ce和Eu异常是稀土元素配分模式的重要特征,常被用于揭示水文地球化学过程及水环境条件。 Ce和Eu相比于其他稀土元素对氧化还原环境更加敏感,在迁移过程中易发生氧化还原,四价Ce易沉淀,二价Eu相对于三价Eu迁移性更强。氧化还原过程往往造成稀土元素非均等迁移,以液相中稀土元素标准化模式有明显的凹凸状,即称之为"异常"。研究区绝大多数地热水样品表现出不同程度的Ce和Eu正异常,少数样品表现出Ce负异常,仅CX10地热水样Eu负异常(附表 2^{*})。张云辉(张云辉,2018)对康定地区地热水的研究认为,长英质岩石和碳酸盐岩的溶解地下水以Ce负异常和Eu正异常为主。鲜水河断裂带地热水Eu异常与前期研究成果相匹配,说明地热水继承了热储围 岩介质的 REE 分布特征,但 Ce 异常与围岩介质并 不能较好匹配,说明除围岩介质 REE 分布特征影 响外,其他因素对地热水 Ce 含量值存在重要影响。 通常来说,Ce 异常产生于两种机理,其一是继承母 岩,其二是氧化还原作用。此外,Ce 异常值的产生 多与铁、锰氧化物/氢氧化物参与的化学过程密切 相关。本次研究中,研究区地热水 Ce 异常值与地 热水铁、锰含量相关性不明显,但与地热水水温及 pH 具有较好的正向相关性,Ce 负异常值地热水具 有较低水温和 pH 值(图 8)。因此,地热水中 Ce 负 异常受控于热水温度和 pH 影响下母岩的溶解过程。 3.2.3 稀土元素的络合物形态特征

PHREEQC 模拟计算结果显示,鲜水河断裂带水样的稀土元素络合物主要类型为双碳酸根络合物 Ln(CO₃)₂⁻和碳酸根络合物 LnCO₃⁺(Ln 代表稀土

^{*}数据资料联系编辑部或者登录本刊网站获取。



图 3 鲜水河断裂带地热水、地下水和地表水中硼浓度 值的箱型图

Fig. 3 Box-diagram of B concentrations for geothermal water, groundwater, and surface water in the Xianshuihe Fault Belt Zone



Fig. 4 B concentrations of geothermal waters in the Xianshuihe Fault Belt Zone

元素),且水中Ln(CO₃)₂⁻主要以重稀土元素络合物的形式存在,而LnCO₃⁺是以轻稀土元素络合物的形式存在(图 9)。此外,断裂带地热水中稀土元素的Ln(CO₃)₂⁻和LnCO₃⁺含量具有反向趋势,即地热水中重稀土元素的Ln(CO₃)₂⁻含量高于轻稀土元素,而轻稀土元素的LnCO₃⁺含量高于中稀土元素。这是由于Ln(CO₃)₂⁻和LnCO₃⁺的电荷差异,在稀土元素和HCO₃⁻络合反应过程中发生分异,重稀土元素与HCO₃⁻络合后形成Ln(CO₃)₂⁻,轻稀土元素与HCO₃⁻络合后形成LnCO₃⁺。然而,无论是轻稀土还



图 5 鲜水河断裂带地热水、地下水和地表水中∑REE 含 量值的箱型图

Fig. 5 Box diagram of ∑REE contents for geothermal water, groundwater, and surface water in the Xianshuihe Fault Belt Zone



Fig. 6 \sum REE contents for geothermal waters in the Xianshuihe Fault Belt Zone

是重稀土元素, Ln(CO₃)₂⁻和 LnCO₃⁺络合物含量差 异并不大,具有"平坦"型趋势,这与水样标准化 配分曲线相吻合(图 9)。此外,研究区深部钻孔地 热水(CX09)具有较温泉水和浅部钻孔(CX03、 CX04和CX05等)地热水高含量的Ln(CO₃)₂⁻值和 低含量的LnCO₃⁺。

pH 是影响稀土元素赋存形态的主要因素,为 了分析 pH 对鲜水河断裂带水样稀土元素赋存形 态的影响,分别选取轻、中和中稀土元素中的代表 性元素 Nd、Gd 和 Er 作稀土元素络合形态含量与 pH 值关系图(图 10)。从图可以看出,在偏酸性







图 8 鲜水河断裂带地热水中 *6*Ce 与 *T、*pH 值的关系 Fig. 8 Relationship between *6*Ce and *T*, and pH values of geothermal waters in the Xianshuihe Fault Belt Zone

(pH小于7)水中,稀土元素以LnCO₃⁺络合物为主, 且络合物含量随稀土元素原子系数增大而整体上 成一定的减小趋势;在偏碱性(pH大于7)水中,稀 土元素以Ln(CO₃)₂、络合物为主,其络合物随着稀 土元素原子系数增加而整体上存在一定的增大趋 势。在所有地热水样品中,CX09 深部钻孔地热水 pH值最大(pH=8.94),该水样中Ln(CO₃)₂、络合物 占比超过 95%。因此,pH 是影响鲜水河断裂带地 热水稀土元素络合物形态的重要因素。

3.3 稀土元素对富硼地热水硼来源的指示意义

3.3.1 地热水中硼的主要来源

硼是中-高温地热流体中典型的特征元素之一, 对其来源和富集规律进行研究,可为深刻认识地热 系统成因机制及演化规律奠定基础,进而为地热资 源的开发利用提供科学依据(Yuan et al., 2014a; Liu et al., 2020; Yuan et al., 2022)。地热水中硼的来源 主要包括:热水围岩介质、深部岩浆流体、地下冷 水和地表水等(Yuan et al., 2014a; Liu et al., 2019; 刘明亮等, 2022)。不同介质硼的浓度和同位素组





成不同。温度和 pH 是影响地热水溶质组分的两 个重要因素, 对鲜水河断裂带地热系统来说, 地热 水中硼含量值与热水温度和 pH 具有一定的正相 关性, 说明这两个因素对热水中硼含量的影响(图 11)。

研究区地下水和地表水中硼浓度极低(附表 1*),说明其对地热水中硼的贡献较小。前期学者 研究认为鲜水河断裂带地热水溶质组分主要来源 于水岩相互作用过程,且硅酸盐岩矿物溶解对地热 水常规和微量组分具有重要影响(Guo et al., 2017b; Li et al., 2018, Liu et al., 2022)。研究区地热系统地 热水中 B 与 K、Na、Cl、HCO₃、F 和 SiO₂ 具有正向 相关性(图 12),说明其来源的相似性,地热水与含 硼硅酸盐岩矿物之间的水岩相互作用可能是地热 水中硼的主要来源。同时,通过化学温标计算的热 储温度与热水中硼浓度值相关系数可达 0.6,亦说 明热储温度影响热储含硼矿物的溶解和深部高温 热储系统可能含有岩浆流体贡献的硼。此外,部分 地球物理和同位素研究认为鲜水河断裂带地热系 统具有幔源信息,且康定热水区壳幔热流比为 0.65~0.71,推测深部岩浆流体可能对地热水中硼 具有一定的贡献度(张健等,2017b;Lietal.,2018)。 受于篇幅和主题原因,关于鲜水河断裂带地热水中 硼的大气、壳源和幔源贡献比例在另一稿件中讨 论,此文不赘述。

3.3.2 稀土元素对地热水中硼来源的指示意义

热水与围岩之间的水岩相互作用是影响地热水硼与稀土元素含量的关键因素(Yuan et al., 2014a;张云辉, 2018;郭清海和张晓博, 2022;Wei et al., 2022a;Wei et al., 2022b)。前述研究和已有成果均揭示鲜水河断裂带地热水主要溶质组分的形成受到热储围岩与热水相互作用过程的影响,尤其是长英质和碳酸盐岩矿物溶解沉淀过程对地热水溶质组分影响明显(赵庆生, 1984;张健等, 2017a;张云辉, 2018)。因此,基于两者在揭示地热系统中水文地球化学过程的共性,探究中-高温地热系统中硼和稀土元素地球化学特征,以尝试揭示热水硼的





图 10 鲜水河断裂带地热水中稀土元素形态与 pH 值的关系 Fig. 10 Relationship between REE species and pH values of geothermal waters collected in the Xianshuihe Fault Belt Zone



图 11 鲜水河断裂带地热水中硼与 T、pH 及 EC 的关系 Fig. 11 Relationship between B concentration and T, pH, and EC of geothermal waters in the Xianshuihe Fault Belt Zone

来源信息。

鲜水河断裂带地热水中硼和稀土元素含量一 定程度上继承了围岩矿物组分特征,还受热水循环 过程及水环境的影响。研究区热储围岩矿物溶解 沉淀过程对地热水中硼和稀土元素含量影响明显, 表现出相同水热活动区地热水中硼浓度与 REE 含 量值、(Nd/Yb)_{sN}值、δCe 和δEu 值的相关性(图13)。 同时,区内地热水循环过程中,热水与围岩相互作 用过程中,硼的溶解富集过程伴随着轻、重稀土元 素分异过程。影响 δCe 和 δEu 值的母岩矿物类型、 pH 和水温等指标亦控制着硼的富集过程。

此外,区内地热水中硼浓度与 Ln(CO₃)₂⁻呈正 向相关性,而与 LnCO₃⁺含量呈负向相关性(图 14)。 当地热水中硼浓度低于 3mg/L 时,稀土元素络合 物 Ln(CO₃)₂⁻和 LnCO₃⁺含量差异不明显,当硼浓度 大于 3 mg/L 时,稀土元素络合物 Ln(CO₃)₂⁻和 LnCO₃⁺含量呈现极大的差异,稀土元素双碳酸根络 合物 Ln(CO₃)₂⁻含量增大的地热水中硼浓度富集。 这表明地热水中稀土元素的 Ln(CO₃)₂⁻和 LnCO₃⁺ 含量也对硼的溶解富集具有较好的指示意义。



图 12 鲜水河断裂带地热水中硼与 K、Na、Cl、HCO₃、F和 SiO₂ 的关系

Fig. 12 Relationship between B concentration and K, Na, Cl, HCO₃, F, and SiO₂ of geothermal waters in the Xianshuihe Fault Belt Zone



图 13 鲜水河断裂带地热水中硼与稀土元素浓度、(Nd/Yb)_{sN}值、δCe和δEu的关系

Fig. 13 Relationship between B concentration and REEs, $(Nd/Yb)_{s_N}$, δCe and δEu of geothermal waters in the Xianshuihe Fault Belt Zone

综上所述,鲜水河断裂带地热水系统中,地热 水中稀土元素的化学特征(轻重稀土分异系数、 δCe和 δEu值,以及稀土溶解性络合物形态)与硼 的溶解富集具有一定的关联系,其可用于分析硼的 物质来源,进而识别高温地热系统中硼的溶解淋滤 来源和深源岩浆来源。后续研究中,建议探索地热 水中不同来源硼分区下稀土元素地球化学特征,以 进一步约束其指示意义。

4 结论

本研究以鲜水河断裂带泸定至甘孜地热异常 区温泉水、地热钻孔热水、地下冷水和地表水中硼 和稀土元素为研究对象,探讨了富硼地热水中稀土 元素的分布特征及其配分模式、络合物形态对硼 富集过程的指示意义,得出如下结论:

(1)鲜水河断裂带地热水化学类型主要为



图 14 鲜水河断裂带地热水中硼与稀土元素 Nd 和 Yb 双 碳酸和单碳酸络合物的关系

Fig. 14 Relationship between B concentration and NdCO₃⁻, YbCO₃⁻, Nd(CO₃)₂⁻, and Yb(CO₃)₂⁻ of geothermal waters in the Xianshuihe Fault Belt Zone

HCO₃-Na型和 HCO₃·Cl-Na型, 地热水硼含量介 于 $0.03 \sim 10.50$ mg/L, \sum REE 值为 $0.08 \sim 3.49$ µg/L。 断裂带自泸定县至甘孜县展布方向, 所采集地热水 样品中硼浓度具有先增加后降低, 再动态增减变化 的趋势; 地热水样品中 \sum REE 含量值具有整体稳定, 局部异常值的特征。

(2)(Nd/Yb)_{sN}值显示鲜水河断裂带地热水整体具有一定的LREE亏损,而地下冷水和地表水 LREE相对富集。断裂带绝大多数地热水样品表现出不同程度的Ce和Eu正异常的特征。Ce负异常受控于热水温度和pH影响下母岩的溶解过程。

(3)水文地球化学模拟分析表明鲜水河断裂带 水样的稀土元素络合物主要类型为双碳酸根络合 物 Ln(CO₃)₂⁻和碳酸根络合物 LnCO₃⁺(Ln 代表稀土 元素),且水中 Ln(CO₃)₂⁻主要以重稀土元素络合物 的形式存在,而 LnCO₃⁺是以轻稀土元素络合物的 形式存在。pH 为影响稀土元素赋存形态的主要 因素。

(4)鲜水河断裂带地热水与围岩水岩相互作用 过程中,硼的溶解富集过程伴随着轻、重稀土元素 分异过程,影响 δCe 和 δEu 值的母岩矿物类型、 pH 和水温等指标亦控制着硼的富集过程。地热水 中稀土元素的分布特征对硼溶解富集过程具有一 定程度的指示意义。

References

Chen W, Ge L, Tan H B, 2022. Rare earth element characteristics and controlling factors of hot springs in the Gulu-Yadong rift, Xizang

(Tibet) [J]. Geologgical Review, 68 (04) : 1464 - 1479 (in Chinese with English abstract).

- Fan L J, Pei J G, Lu L, et al., 2018. Concentrations and Patterns of Rare Earth Elements in Groundwater from Zhaidi Underground River in Guilin[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 36 (02) : 247 – 256 (in Chinese with English abstract).
- Fan L J, Zou S Z, Xie Q L, et al., 2021. Rare Earth Element Geochemical Characteristics of Karst Groundwater in Heqing Basin, Yunnan Province[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 39 (05) : 805 – 815 (in Chinese with English abstract).
- Gill L W, Babechuk M G, Kamber B S, et al., 2018. Use of trace and rare earth elements to quantify autogenic and allogenic inputs within a lowland karst network[J]. Applied Geochemistry, 90: 101 – 114.
- Gui H R, and Sun L H, 2011. Rare earth element geochemical characteristics of the deep underground water from Renlou Coal Mine, Northern Anhui Province[J]. Journal of China Coal Society, 36 (02) : 210 - 216 (in Chinese with English abstract).
- Guilin Han K Y, Jie Zeng, 2022. Spatio-Temporal Distribution and Environmental Behavior of Dissolved Rare Earth Elements (REE) in the Zhujiang River, Southwest China[J]. Bulletin of environmental contamination and toxicology, 108 (No.3) : 555 – 562.
- Guo Q, 2012. Hydrogeochemistry of high-temperature geothermal systems in China: A review [J]. Applied Geochemistry, 27 (10) : 1887 – 1898.
- Guo Q, Liu M, Li J, et al., 2017a. 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, 172: 109 – 119.
- Guo Q, Pang Z, Wang Y, et al., 2017b. Fluid geochemistry and geothermometry applications of the Kangding high-temperature geothermal system in eastern Himalayas[J]. Applied Geochemistry, 81: 63 – 75.
- Guo Q, Zhang X, 2022. Geochemiccal behavior of rare earth elements in high-temperature hot springs and its implication: A case study in the Daggyai hydrothermal area, Tibet[J]. Bulletin of Geological Science and Technology, 41 (5) : 172 – 180 (in Chinese with English abstract).
- Han G, Yang K, Zeng J, 2021. Distribution and fractionation of rare earth elements in suspended sediment of the Zhujiang River, Southwest China[J]. Journal of Soils and Sediments, 21 (No.8) : 2981 – 2993.
- Katsanou K, Siavalas G, Panagopoulos G, et al., 2022. Rare earth element patterns in a rapidly changing karst environment[J]. Applied Geochemistry, 146: 105462.
- Li B, Kong Q, Wang G, et al., 2022. Controls on the behaviors of rare earth elements in acidic and alkaline thermal springs[J]. Applied Geochemistry, 143: 105379.
- Li J, Yang G, Sagoe G, et al., 2018. Major hydrogeochemical processes controlling the composition of geothermal waters in the Kangding geothermal field, western Sichuan Province[J].

Geothermics, 75: 154 - 163.

- Li W Y, Zhang J, Tang X C, et al., 2018. The deep geothermal structure of high-temperature hydrothermal activity region in western Sichuan Plateuu: a geophysical study[J]. Chinese Journal of Geophysics, 61 (07) : 2926 – 2936 (in Chinese with English abstract).
- Li X, Wang J J, Huang X, et al., 2018. Chemical and isotopic characteristics of hot water in the Kangding-Daofu section of Xianshuihe fault zone, Sichuan, China[J]. Journal of Chengdu University of Technology (Science and Technology Edition), 45 (06): 733 – 745 (in Chinese with English abstract).
- Lin Q T, Chen C, and Liu H Y, 2020. Boron prospecting based on boron cycling in subduction zone[J]. Acta Petrologica Sinica, 36 (01): 5-12 (in Chinese with English abstract).
- Liu H Y, Liu M H, Zhang W M, et al., 2022. Distribution and fractionation of rare earth elements in high fluoride groundwater from the North China Plain[J]. Earth Science Frontiers, 29 (03) : 129 – 144 (in Chinese with English abstract).
- Liu M, Guo Q, Luo L, et al., 2020. Environmental impacts of geothermal waters with extremely high boron concentrations: Insight from a case study in Tibet, China[J]. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 397: 106887.
- Liu M, Guo Q, Wu G, et al., 2019. Boron geochemistry of the geothermal waters from two typical hydrothermal systems in Southern Tibet (China) : Daggyai and Quzhuomu[J]. Geothermics, 82: 190 – 202.
- Liu M L, Zheng A T, Shang J B, et al, 2022. Progress in study of boron geochemistry in high temperature geothermal fluids [J]. Earth Science, 1 – 25. https://kns.cnki.net/kcms/detail/42.1874.P.20220711.0927.002. html.
- Liu W, Guan L, Liu Y, et al., 2022. Fluid geochemistry and geothermal anomaly along the Yushu-Ganzi-Xianshuihe fault system, eastern Tibetan Plateau: Implications for regional seismic activity[J]. Journal of Hydrology, 607: 127554.
- Liu X, Gao W, Wei T, et al., 2023. Distribution and sources of REEs in suspended particulate matter of cryospheric water in northeast Tibetan plateau[J]. Applied Geochemistry, 148: 105536.
- Ma L, Liu Q, He H J, et al., 2021. Geochimistry of rare earth elements in the groundwater of Dagu River Basin [J]. Journal of Marine Science, 39 (02) : 33 - 42 (in Chinese with English abstract).
- Ogawa Y, Ishiyama D, Shikazono N, et al., 2019. Fractionation of rare earth elements (REEs) and actinides (U and Th) originating from acid thermal water during artificial and natural neutralization processes of surface waters[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 249: 247 – 262.
- Pan J W, Li H B, CHEVALIER M-L, et al., 2020. A newly discovered active fault on the Selaha-Kangding segement along the SE Xianshuihe fault: South Mugecuo fault[J]. Acta Geological Sinica, 94 (11) : 3178 – 3188 (in Chinese with English abstract).

Pitikakis E, Katsanou K, Panagopoulos G, et al., 2022. Distribution of

rare earth elements in groundwater resources from sedimentary rocks of Eastern Crete, Greece[J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry: 1–18.

- Shakeri A, Ghoreyshinia S, Mehrabi B, et al., 2015. Rare earth elements geochemistry in springs from Taftan geothermal area SE Iran[J]. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 304: 49 – 61.
- Tang Y, Wang P, Deng H, et al., 2022. Petrological records of major tectono-magmatic events since Oligeocene in the southeastern segment of Xianshuihe fault zone in the eastern margine of Tibetan Plateau [J]. Geological Bulletin of China, 41 (7) : 1121 1143 (in Chinese with English abstract).
- Wang Z, Guo H M, Liu H Y, et al, 2022. Characteristics and implications of rare earth elements in high fluoride groundwater in Guide basin [J]. Earth Science Frontiers, 1 – 13. https://doi.org/10. 13745/j.esf.sf.2022.9.3.
- Wei S, Liu F, Zhang W, et al., 2022a. Typical geothermal waters in the Ganzi –Litang fault, western Sichuan, China: hydrochemical processes and the geochemical characteristics of rareearth elements [J]. Environmental Earth Sciences, 81 (23): 538.
- Wei S, Wei S, Liu F, et al., 2022b. Geochemical Characteristics of Rare Earth Elements in the Chaluo Hot Springs in Western Sichuan Province, China[J]. Frontiers in Earth Science, Vol. 10.
- Xie X J, Wang Y X, Li J X, et al., 2012. Chracteristics and implications of rare earth elements in high arsenic groundwater from Datong Basin[J]. Earth Science-Journal of China University of Geoscience, 37 (02) : 381 – 390 (in Chinese with English abstract).
- Yuan J F, 2010. Transport of boron in the aquatic environment of the Yangbajing geothermal field, Tibet [D]. Wuhan: China University of Geoscience.
- Yuan J F, Mao X M, and Wang Y X, 2013. Inorganic speciation of rare earth elements for groundwater in northeastern of the Pearl River dealt mouth, south China[J]. Hydrogeology and Engineering Geology, 40 (06) : 14 - 21+36 (in Chinese with English abstract).
- Yuan J, Guo Q, Wang Y, 2014a. Geochemical behaviors of boron and its isotopes in aqueous environment of the Yangbajing and Yangyi geothermal fields, Tibet, China[J]. Journal of Geochemical Exploration, 140: 11 – 22.
- Yuan J, Mao X, Wang Y, et al., 2014b. Geochemistry of rare-earth elements in shallow groundwater, northeastern Guangdong Province, China[J]. Chinese Journal of Geochemistry, 33 (No.1): 53 – 64.
- Yuan J F, Deng G S, and Zheng W M, 2017. The application of boron and its isotopic geochemistry to the study of geothermal process[J]. ACTA GEOLOGICA SICHUAN, 37 (4) : 686 - 691 (in Chinese with English abstract).
- Yuan J, Xu F, Liu H, 2019. Chemical and isotopic compositions of boron in the geothermal waters in the Xianshuihe Fault Zone, Western Sichuan Province, China (Conference Paper) [C]. E3S Web of Conferences, Vol. 98.

- Yuan J, Xu F, Zheng T, 2022. The genesis of saline geothermal groundwater in the coastal area of Guangdong Province: Insight from hydrochemical and isotopic analysis[J]. Journal of Hydrology, 605: 127345.
- Zhang J, Li W Y, Tang X C, et al., 2017. Geothermal data analysis at the high-temperature hydrothermal area in Western Sichuan [J]. Science China Earth Sciences, 60: 1507 – 1521.
- Zhang X B, Guo Q H, Zhang M Z, et al, 2022. Geochemical Behavior and Indicative Effect of REEs in Carbonate Geothermal Reservoir: A Case of Shidian Geothermal System [J]. Earth Science, 1 – 23. https: //kns.cnki.net/kcms/detail/42.1874.p.20220831.1608.002.html.
- Zhang Y H, 2018. Research on genesis and development of the geothermal system in the Kangding–Moxi segment of the Xianshuihe fault [D]. Chengdu: Chengdu University of Science and Technology.
- Zhang Y, Zhou X, Liu H, et al., 2020. Geochemistry of rare earth elements in the hot springs in the Simao Basin in southwestern China[J]. Environmental Earth Sciences, 79 (No.6) : 1 – 10.
- Zhao Q S, 1984. The hydrogeochemical characteristics and forming model of hot water in the Xianshuihe fault zone[J]. Journal of Chengdu University of Science and Technology, (02): 77 – 88 (in Chinese with English abstract).
- Zheng T L, Deng Y M, Lu Z J, et al., 2017. Geochemistry and implications of rare earth elements in arsenic-affected shallow aquifer from Jianghan Plain, central China[J]. Earth Science, 42 (05):693 – 706 (in Chinese with English abstract).
- Zheng T, Lin H, Deng Y, et al., 2023. Hydrogeochemical processes regulating the enrichment and migration of As and B from the river sediments in the Singe Tsangpo River Bain, Western Tibetan plateau[J]. Applied Geochemistry, 148: 105549.
- Zhou H L, Sun C L, Li J X, et al., 2017. Characteristics of rare earth elements in the sediments of the Datong Basin and its incication to the iodine enrichment[J]. Earth Science, 42 (02) : 298 - 306 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 陈维, 葛璐, 谭红兵, 2022. 西藏谷露—亚东裂谷南部温泉稀土元 素特征及其控制因素[J]. 地质论评, 68(04): 1464-1479.
- 樊连杰, 裴建国, 卢丽, 等, 2018. 桂林寨底地下河系统中地下水稀土元素含量及分异特征[J]. 中国稀土学报, 36(02):247-256.
- 樊连杰, 邹胜章, 解庆林, 等, 2021. 云南鹤庆盆地岩溶地下水稀 土元素地球化学特征[J]. 中国稀土学报, 39(05): 805-815.
- 桂和荣,孙林华,2011.皖北任楼煤矿深层地下水稀土元素地球化 学特征[J].煤炭学报,36(02):210-216.
- 郭清海,张晓博, 2022. 高温热泉中稀土元素的地球化学行为及其 指示意义: 以西藏搭格架热水区为例[J]. 地质科技通报,

41 (5) : 172 - 180.

- 李午阳,张健,唐显春,等,2018.川西高温水热活动区深部热结构的地球物理分析[J].地球物理学报,61(07):2926-2936.
- 李晓,王金金,黄珣,等,2018.鲜水河断裂带康定至道孚段热水 化学与同位素特征[J].成都理工大学学报(自然科学版), 45(06):733-745.
- 林秋婷,陈晨,刘海洋,2020.硼的地球化学性质及其在俯冲带的 循环与成矿初探[J].岩石学报,36(01):5-12.
- 刘海燕,刘茂涵,张卫民,等,2022.华北平原高氟地下水中稀土 元素分布和分异特征[J].地学前缘,29(03):129-144.
- 刘明亮, 正安婷, 尚建波, 等, 2022. 高温地热流体中硼的地球化 学研究进展[J]. 地球科学: 1-25. 网络首发: https://kns.cnki.net/ kcms/detail/42.1874.P.20220711.0927.002.html.
- 马莉,刘茜,何会军,等,2021.大沽河流域地下水中稀土元素的 地球化学特征[J].海洋学研究,39(02):33-42.
- 潘家伟,李海兵,CHEVALIER M-L, et al., 2020.鲜水河断裂带色 拉哈—康定段新发现的活动断层:木格措南断裂[J].地质学报, 94 (11):3178-3188.
- 唐渊,王鹏,邓红,等,2022. 青藏高原东缘鲜水河断裂带南东段 渐新世以来主要构造岩浆事件的岩石记录[J]. 地质通报, 41 (7):1121-1143.
- 王振,郭华明,刘海燕,等,2022.贵德盆地高氟地下水稀土元素 特征及其指示意义[J].地学前缘: 1-13. https://doi.org/10.13745 /j.esf.sf.2022.9.3.
- 谢先军,王焰新,李俊霞,等,2012.大同盆地高砷地下水稀土元素特征及其指示意义[J].地球科学(中国地质大学学报), 37(02):381-390.
- 袁建飞,毛绪美,王焰新,2013.珠江口东北部地下水稀土元素的 无机形态[J].水文地质工程地质,40(06):14-21+36.
- 袁建飞,邓国仕,郑万模,2017.硼及硼同位素地球化学在地热研 究中的应用[J].四川地质学报,37(4):686-691.
- 张健, 李午阳, 唐显春, 等, 2017. 川西高温水热活动区的地热学 分析[J]. 中国科学: 地球科学, 47(08): 899-915.
- 张晓博,郭清海,张梦昭,等,2022.碳酸盐岩热储中稀土元素的 地球化学行为及其指示意义:以施甸地热系统为例[J].地球科 学: 1-23.https://kns.cnki.net/kcms/detail/42.1874.p.20220831.1608. 002.html.
- 张云辉,2018.鲜水河断裂康定-磨西段地热系统成因及开发利用研究[D]:成都理工大学.
- 赵庆生, 1984.鲜水河断裂带热水水文地球化学特征及形成模式[J]. 成都科技大学学报,(02):77-88.
- 郑天亮,邓娅敏,鲁宗杰,等,2017. 江汉平原浅层含砷地下水稀 土元素特征及其指示意义[J]. 地球科学,42(05):693-706.
- 周海玲,苏春利,李俊霞,等,2017.大同盆地沉积物 REE 分布特 征及其对碘富集的指示[J].地球科学,42(02):298-306.