

# 地下热水气体成份及其地球化学意义

侯 定 远

(地质矿产部水文地质工程地质研究所)

## 提 要

自然界常见的永久性气体、在地下水中均有发现,如氧、氮、氩、氦、氡、氟、二氧化碳、一氧化碳、硫化氢、甲烷等。在一些火山活动地区的地下水中,尚有二氧化硫、三氧化硫、氯化氢、氟化氢等气体发现,故地下水富含气体是它的一个重要特征。

通过对地下热水中气体成份的研究,可以深入探讨有关水的埋藏深度、补给来源、混合情况、含水地层的地质年代、运移情况及运移速度、所处的地球化学环境、围岩性质等。它是解决地下热水成因问题的一个有效途径。

## 一、我国不同气体类型地下热水及其测试研究

我国对地下热水中气体成份的研究,五十年代即已开始通过多年工作,对各类地下热水的气体成份进行了广泛的分析测试,现将各类有典型意义的热热水气体成份分析结果及其水化学意义进行讨论。

1. 氮气水 我国目前发现的地下热水的天然露头如按气体成份分类,大多为氮气类型,其有代表性的结果见表1。

表1 含氮地下水气体成份 (体积百分比)

取样地点及水源名称	气样性质	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	He	Ar
广东兴隆*	逸出	0	3.3	96.7	—	—
海南岛崖城*	逸出	0.2	1.8	98.0	—	—
河北滦县安各庄	逸出	0	3.9	92.6	2.33	2.0
湖南宁乡灰汤	逸出	0.4	1.1	96.4	0.18	2.0
湖南宁乡灰汤	溶解	0.4	2.1	77.3	0	0.37
辽宁鞍山汤岗子	逸出	0.2	0.4	98.1	0.41	0.87
辽宁鞍山汤岗子	溶解	1.6	1.6	95.5	0.275	1.0
北京昌平小汤山	逸出	12.0	1.0	86.1	0.036	0.85
北京昌平小汤山	逸出	1.4	1.0	94.1	0.05	0.48

\*未做CO<sub>2</sub>,其他取样点均为零;所有取样点的H<sub>2</sub>S、H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>亦为零。

由表1所列结果可以看出,大多数天然出露的泉水基本上是由大气降水补给的。因为降水所带入的大气氮,极少参与各种化学反应及其它变化过程,于是得以聚积起来。地下热水中氮的成因,通常为大气成因与生物化学成因。表中所列的氮,基本上是大气的

因的,因为根据地球化学原理,岩石本身所能提供的氮是微乎其微的,至于生物化学起源的氮,大多发生于地表土壤层中,并且需具备适宜的条件,例如地层中有含氮的有机物或无机物,有能分解含氮化合物的细菌及适宜的地球化学环境等。

2. 碳酸水 目前我国发现的碳酸水有的为高温热水,有的则为低温碳酸泉。其中二氧化碳的来源,大多与地质历史时期中的岩浆活动有关,典型的碳酸水的气体成份见表2。

表2 碳酸水气体成份 (体积百分比)

取样地点及水源名称	气样性质	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	He	Ar
西藏羊八井	逸出	98.6	0	0	1.33	0	0
广东兴宁	逸出	91.8	1.7	10.1	0	0.035	0.103
福建永安	逸出	71.4	2.1	27.6	0	0.065	0.36
辽宁熊岳獐子窝	溶解	93.6	1.8	4.6	0	—	—
黑龙江五大莲池	逸出	95.4	0.1	0	0	1.44	3.2
黑龙江五大莲池	溶解	83.7	0.2	10.9	0	0.75	4.36
内蒙维纳阿尔山*	溶解	97.1	0.9	2.0	0	—	—

\*未做CO<sub>2</sub>项,其他取样点CO<sub>2</sub>为零;所有取样点的H<sub>2</sub>S、CH<sub>4</sub>均为零

碳酸水中的二氧化碳,绝大多数以结合较弱的水合分子(CO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O),即游离状态存在,只有一小部份生成碳酸。此外,水溶液的碱度,硬度均受二氧化碳含量的影响。地下热水中的二氧化碳,其来源主要是变质作用的结果,高温岩浆与围岩在接触变质过程中可产生大量二氧化碳。如地表及地层浅部土壤中的生物化学作用,大气中二氧化碳随降水进入地下,均使水含有一定量二氧化碳。地下水中二氧化碳含量,与埋藏深度并无明显的相关关系,而在浅层地下水中,二氧化碳含量总是维持一定水平。

3. 硫化氢水 到目前为止,我国发现天然出露的硫化氢水为数不多,除云南腾冲地区及某些与石油及天然气有关的深层水外,硫化氢水均属罕见。几个硫化氢水的气体成份见表3。

地下热水中硫化氢的来源主要途径是水流经硫化物矿床导致金属硫化物的溶解或水解,此外,在适当条件下,有机物及硫酸盐经生物化学作用也产生硫化

表 3 硫化氢水气体成份 (体积百分比)

取样地点及水源名称	气样性质	H <sub>2</sub> S	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
云南腾冲瑞滇腊辛街	逸出	30.7	43.3	6.2	20.4	—	0
云南腾冲硫磺塘大溪锅	逸出	14.3	49.7	6.6	29.6	—	0.25
云南腾冲裸塘河	逸出	15.3	75.3	4.6	—	—	—
云南腾冲黄瓜箐	逸出	6.5	12.7	10.9	39.5	—	1.3
四川隆昌27井*	逸出	0.8	0.15	0	1.1	0.07	96.7
四川泸州阳1井	逸出	0.18	0	0	0.03	—	97.5

\* CO 为 0.03, 其他取样点未做; He、Ar 所有取样点均未做

氢, 这是与石油及天然气有关的深层水中含硫化氢的主要原因。水中硫化氢的存在, 对水溶液的化学成份有重大影响, 特别是许多金属离子, 均难以存在。

4. 氦气水 水中氦主要来自放射性矿物的衰变, 例如当铀和钍衰变时, 除了形成诸如铅等同位素之外, 还产生氦。当地下水与含氦矿物接触时, 氦即溶于水而被带至地面。目前, 我国已发现多处含氦量较高的地下热水见表 4。

表 5 含氦地下水气体成份 (体积百分比)

取样地点及水源名称	气样性质	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	He	Ar
河南临汝	逸出	0	13.1	83.5	0.35	0	1.65	1.1
河北河间马17井	逸出	3.8	1.4	21.1	0.063	73.0	0.19	0.38
西藏羊八井W20	逸出	95.5	0.21	3.2	0.03	0	0	微量
西藏羊五井	逸出	40.2	微量	56.0	3.6	微量	微量	3.12
北京延庆太平村钻孔*	逸出	0.8	0.1	1.9	0.3	95.6	—	—

\* CO 为 0.9, 其他取样点为零; 所有取样点的 H<sub>2</sub>S 均为零

成份见表 5。

6. 甲烷水

以天然露头形式出现的甲烷水很少, 仅在与煤

表 6 含甲烷地下水气体成份 (体积百分比)

取样地点及水源名称	气样性质	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	He	Ar
四川江油	溶解	0.15	17.7	77.0	5.12	0	0.93
四川自贡邓关邓二井	溶解	0.46	2.7	13.6	52.7	0	0.19
河北任丘任热一井	溶解	8.2	15.6	62.3	11.8	0.003	0.73
河北浅牛一井	溶解	33.0	14.0	13.2	3.2	0.003	0.65
西藏羊八井W44	逸出	50.3	10.2	38.7	0.095	0.018	0.67
北京延庆太平村 钻孔*	溶解	2.0	28.8	60.5	7.6	—	—

\* H<sub>2</sub> 为 0.4, CO 为 0.6, 其他取样点两项均为零; H<sub>2</sub>S 所有取样点均为零

表 4 含氦地下水气体成份 (体积百分比)

取样地点及水源名称	气样性质	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	He	Ar
河北平山温塘	逸出	2.3	0	91.7	5.18	0.8
河北平山温塘	溶解	4.4	15.4	78.9	0.31	0.94
辽宁鞍山汤岗子	逸出	0.2	0.4	98.1	0.11	0.87
西藏羊八井W30	逸出	93.7	1.2	2.1	0.39	2.62
河北滦县安各庄	逸出	0	3.0	92.6	2.33	2.0
山西盂县寺平安	逸出	1.7	1.1	92.7	3.6	0.86
黑龙江五大莲池	逸出	95.4	0.1	0	1.44	3.2
湖南宁乡灰汤	逸出	0.4	1.1	96.3	0.12	2.0

注: H<sub>2</sub>S、H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO 所有取样点均为零

5. 氦气水 目前我国尚未发现氦含量较高的地下热水。由于氦在水中的溶解度很低, 大气中存在的微量氦 (5.0×10<sup>-8</sup>%) 基本上不可能是水中氦的来源。目前在我国发现的含氦地下热水, 基本上都在地质历史时期的火山活动地区。此外, 氦也可能由生物化学作用形成, 如在石油及天然气矿床地区及沼泽地区的地下水中就有氦发现。典型的含氦地下水气体

田、石油及天然气和沼泽地区有关的地下水中才有较高含量的甲烷。表 6 列举了我国一些有代表性的含甲烷地下水的气体成份。

二、气体成分的地球化学意义剖析

通过对我国各类地下热水气体成份的测试研究, 可以初步概括出气体成份与热水的化学成份及其形成条件的一些相关性, 其主要规律有如下几方面:

1. 氧含量的高低是热水埋藏深浅的标志

热水中氧含量的高低, 是一个重要的地球化学指标。由于氧容易在氧化还原反应中消耗, 故深部地下水均不含氧或含量极少, 因而其含量首先是区别深层水及浅层水的标志。其次, 它还是判断该地层水是处于氧化或是还原条件的标准。最后, 它也是判断地下水出露至地表时, 地下水与浅层水混合情况的重要标志。说明上述情况的一些实例见表 7。

表 7 含氧地下水气体成份 (体积百分比)

取样地点	水源性质	气样性质	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	He	Ar
西藏羊五井	钻孔	逸出	微量	56.0	40.2	3.6	0	微量	3.12
河北任丘牛一7井	钻孔	逸出	0.83	10.3	4.5	0	84.0	0.037	0.22
四川蓬莱蓬基井	钻孔	逸出	0.0	0.0	1.5	0	95.8	0	0
内蒙维纳阿尔山	泉	逸出	1.2	11.7	87.1	—	—	—	—
黑龙江五大莲池	泉	逸出	2.9	13.6	83.5	—	—	—	—
湖北咸宁	泉	逸出	0.3	94.6	5.1	—	—	—	—
陕西临潼华清池	泉	逸出	10.5	85.7	3.0	0	0	—	—
北京昌平小汤山	泉	逸出	16.2	81.8	2.0	—	—	—	—

从表 7 可知, 由钻探所揭露的深部地下热水, 由于无浅层水混入, 氧的含量很低或无, 且多处于还原条件, 而一些天然出露的温泉, 由于有浅层水混入, 故氧含量较高详见表 8。

表 8 北京延庆太平村钻孔不同含水层气体成份 (%)

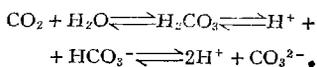
含水层	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>
I	28.8	60.5	0.4	2.0	0.6	7.6
II	1.7	32.5	0.0	0.8	1.4	63.6
III	0.4	1.9	0.3	0.8	0.9	95.6

2. 硫化氢与氧共存的“矛盾”释疑

地下热水中发现硫化氢的存在, 通常即可判定地下水处于还原条件, 同时进一步证实地层水围岩的性质, 即有硫化物矿床或含硫矿物的存在。然而, 按照化学原理, 在同一体系中, 硫化氢与氧是不相容组份, 它们不能同时存在, 但往往在某些热水的天然露头中, 会发现它们同时存在。这一矛盾现象, 只能用含氧的浅层水混入加以解释。从表 3 的数据中可知, 在四川地区两个钻孔的分析结果内, 只含有硫化氢而不含氧; 而在腾冲地区的几个天然温泉中, 硫化氢与氧同时存在。这充分说明深部钻孔水封闭良好, 处于还原条件、无浅层水混入。而天然温泉有浅层水的补给, 于是带入了氧, 其含量比一般浅层水的氧低得多, 表明已有一部份消耗于与硫化氢的反应。

3. 二氧化碳是水溶液化学成份变迁的重要参数

地下热水的 pH 值, 大多受二氧化碳的影响, pH 值大小, 通常由碳酸盐及重碳酸盐的存在所决定, 通常讨论天然水溶液的酸度, 主要看水溶液中二氧化碳的含量以及下列平衡体系的移动情况:



由于水溶液中存在着碳酸根离子及重碳酸根离子, 无论是碳酸盐类型水或其它类型水, 均对水中金属离子存在的种类及含量产生影响。通常碱金属及碱土金属离子是常见组份, 其它金属因其碳酸盐是难溶盐, 常以其难溶盐的溶度积为界限而存在于水溶液中。

4. 深部热水中稀有气体的研究, 是解决成因的一个重要途径

通过对我国一些富含稀有气体热水的测试研究, 初步可以得出以下几点结论:

(1) 水中发现较高的氮含量, 可间接证实该地区的地质有构造断裂或破碎现象, 同时, 水来自深部。

(2) 如为钻孔水, 氮含量高时可证实该含水层封闭良好。

(3) 异常高含量的氮, 尚可作为寻找铀、钍矿床的一个补充指标。

(4) 水中如无氮存在, 同样证实该地层水封闭良好且无浅层水混入。

关于利用氮/氩比值计算地下热水的地质年龄, 是一项有意义的指标。现以对四川盆地地下水氮/氩比值计算年龄的结果为例 (见表 9)。从上表可知, 虽然所得结果的平均值比产层岩石同位素年龄为高 (高约 1.5—2.2 倍), 但计算的平均年龄与产层同位素年龄具有良好的线性关系。此外, 氮/氩比值也可作为地下水循环交替程度的一个标志。例如积极交替带, 滞缓带以及相对停滞带的比值是不同的, 它们的数值依上述顺序逐渐增大。

深部地下水中的稀有气体除氮及氩外, 其它如氟、氦、氙、氡, 在不同类型深部水中也有发现。其中尤以氟、氦及氙的存在对地层水的地球化学研究有重大意义。

5. 气体成份周期性变化与水量变化的相关性

表 9 四川盆地地下水氩/氩年龄

构造或地区	氩/氩年龄 (亿年)						
	震旦系	寒武系	二叠系	三叠系下	三叠系中	三叠系上	侏罗系
雾中山、苏码头					4.4	2.2	
威远	16	12	5.8	4.6	3.7		
自贡、孔滩等			3.8	4.2			
蓬萊、南充等						3.15	2.9
纳溪、石油沟等			6.75	4.8		3.2	2.5
卧龙河				1.9	1.4		
平均值	16	12	5.45	3.88	3.16	2.85	2.7

表 10 北京昌平小汤山温泉群水中氧含量监测结果 (%)

泉号	气样性质	取样测试时间								
		61年1月	61年6月	61年11月	62年1月	62年3月	62年4月	62年5月	62年8月	62年11月
1	逸出	2.5	1.5	1.35	1.5	1.75	2.3	16.2	1.45	1.55
6	逸出	2.5	0.4	0.3	—	0.8	0.8	0.65	1.85	1.45
11	逸出	0.5	0.0	0.7	—	0.95	0.55	0.65	0.75	1.60
14	逸出	2.5	0.15	0.3	—	0.35	1.1	0.2	0.4	0.65

三、地下水按气体成份分类的方法

地下热水的气体成份与水的化学成份有密切关系，研究气体成份的目的，是为了进一步探讨水的成因。为使气体成份能更好地反映地下热水的水文地球化学特征，有必要将地下水按气体成份加以分类。本文提出的类型划分方案，主要从热水的形成条件出发，即着重反映热水的成因。根据多年来对我国各类热水气体成份的测试研究，现初步提出如下分类标准见表11。

表 11 地下水按气体成份分类标准

气体类型	主要气体成分含量 (%)
N <sub>2</sub>	70
CO <sub>2</sub>	70
CH <sub>4</sub>	70
H <sub>2</sub> S	1.0
He	0.5
H <sub>2</sub>	0.5

上述分类标准，是经过对大量各类热水气体成份的测试结果进行统计后，并结合它们的地质——水文地质条件而确定的。以氮气水及碳酸水为例，其含量分布，从热水的天然露头统计结果发现，氮含量在70%

热水天然露头中气体含量的变化与浅层水的补给有密切关系。例如对北京昌平小汤山温泉群进行的气体成份定期监测表明，气体含量的变化，虽与季节气候的变化无明显的同步规律，但其含量也有周期性变化，这一变化表明浅层水补给的快慢及数量，现以较能反映浅层水补给的氧含量为例见表10。从表列数据可知：对不同的泉，氧的最高值的出现时间不同，表明浅层水对泉水的补给周期有差别，特别值得注意的是，氧含量的变化与泉水的涌水量变化基本上是同步规律。

以上的地下水，大多与大气降水的深循环有关，其中氮是大气成因的。而二氧化碳含量在70%以上的水，均与地层构造及地层水所处围岩性质密切相关，因此从气体类型的划分即可初步判断其成因。

至于硫化氢、氮及氩等气体类型，由于它们的含量不可能很高，但在水中的存在对于剖析水的成因有重要意义。因此当其含量相对较高时，即定名为以它们为主体的复合类型水。例如河北平山温矿热水，含氮5.18%，氮91.7%，则定名为氮气-氮气水。又如云南腾冲黄瓜箐热水，含硫化氢6.5%，二氧化碳42.7%，可定名为硫化氢-二氧化碳水。

这一分类方案，由于到目前为止，收集的数据尚不够全面，仅供水文地球化学工作者参考。

参 考 文 献

1. J. 霍夫斯, 稳定同位素地球化学, 科学出版社, 1976.
2. A. M. Овчинников, Минеральные Воды 33—42, 1963.
3. Werner Stumm, James J. Morgan, Aquatic Chemistry (An introduction emphasizing chemical equilibria in natural Water), 1970.
4. B. A. Соколов, Геохимия природных Газов, 1963.