西藏谷露—亚东裂谷南部温泉 稀土元素特征及其控制因素

陈维1), 葛璐1), 谭红兵1)

1)河海大学地球科学与工程学院,南京,211100



内容提要:西藏构造运动强烈,南部地区发育了多条近南北向拉张性裂谷,其中谷露—亚东裂谷活动性最为强 烈。该裂谷从南到北分布了多个温泉群,康布、康马、查当、孟则等温泉集中在南部。本文通过对谷露—亚东裂谷南 部温泉的稀土元素(rare earth element,简称 REE)地球化学特征的研究,探讨控制温泉稀土元素特征的主要因素。南 部温泉 pH 值在 6.14~9.01 之间,属于弱酸性—碱性温泉。稀土元素总质量浓度[ρ(ΣREE)]变化范围在 1.41~46. 18 ng/L之间,与全球其它弱酸性—碱性温泉相比,处于低值水平。大部分样品表现出 LREE(light rare earth element, 轻稀土)和 HREE(heavy rare earth element,重稀土)相对亏损,MREE(middle rare earth element,中稀土)富集和 Ce 负 异常的配分模式。pH 值影响 Fe/Mn(氢)氧化物胶体的存在方式。温泉的稀土元素主要以 REECO⁺₃和 REE(CO₃)⁻₂ 形式存在,并影响温泉稀土元素的分异。亚东地区大部分温泉的稀土配分模式受富铁沉积物的影响,MREE 优先释 放到水溶液中。康马温泉的稀土元素分布特征受到水岩反应的影响,包括富铁沉积物的溶解和当地基性岩浆岩的 反应。Ce 负异常是由于氧化环境下,Ce³⁺形成 CeO₂ 沉淀导致的。研究表明 pH 值、Fe/Mn(氢)氧化物胶体、络合反 应以及水岩反应是控制谷露—亚东裂谷南部温泉水 REE 分布的主要因素。

关键词:温泉;稀土元素;谷露—亚东裂谷;控制因素

地热是集热、矿、水于一体的复合型清洁资源, 与其他常规能源相比有着经济和环境方面的优势, 对低碳经济的建设有重要作用(Kose., 2007; 蔺文 静等,2012)。我国地热资源丰富,储量达到全球第 二位,其中西藏是我国地热资源的主要集中区(孙 红丽等,2015)。温泉是地热系统在地表的一种表 现形式,也是地下热水在地表的天然露头(Grimaud et al., 1985)。据统计,西藏温泉区目前记载 800 多 处,占全国总数(3000 处)的 1/4 以上(姜鸿才和周 瑞良,1994)。然而,除了少数温泉(羊八井和朗久) 用于发电以外,西藏其它温泉多用于休闲洗浴,利用 率较低。

青藏高原发育一系列的南北向裂谷(杨文采 等,2019)。谷露一亚东裂谷是青藏高原南部规模 最大和活动最强烈的一条南北走向裂谷(Armijo et al.,1986),具有大地热液异常、水热活动强烈以及 地热资源丰富的特点(Armijo et al.,1986;徐纪人 等,2005;刘昭等,2014),著名的羊八井热田就位于 该裂谷的当雄——羊八井地堑。沿裂谷由南到北分布 众多温泉,主要有康布、孟则、康马、查当、续迈、吉达 果、羊八井、宁中、月腊、谷露等多个温泉群(佟伟 等,1981;刘昭等,2014)。谷露—亚东裂谷被雅鲁藏 布江分割,在雅鲁藏布江北段,构造活动较为强烈, 水热活动类型以沸泉、间歇喷泉和水热爆炸为主:裂 谷南段的康马一带,水热活动强度相对较小,主要为 温泉或热泉等(佟伟等,1981)。在温泉的研究中, 地热系统的形成和演化过程备受关注(佟伟等, 1981;刘昭等,2014;孙红丽等,2015)。前人重点对 谷露--亚东裂谷北部,即尼木--谷露-带和羊八井 的地热系统开展了研究,通过同位素、主量元素和微 量元素等示踪其成因模式。研究表明,裂谷北部温 泉的水化学特征受到岩石溶滤和冷水混合作用的影 响(Guo Qinghai et al., 2007; Guo Qinghai et al., 2010; 孙红丽等, 2015; 张萌等, 2014)。温泉地表温 度与循环途径长度和热源埋藏深度密切相关(张萌 等,2014)。尽管裂谷南部温泉分布众多,但研究程

事同位素地球化学研究;Email:gelu211@163.com。

注:本文为国家自然科学基金项目资助项目(编号:41872074)和中央高校基本科研业务费项目(编号:B220202054)的成果。

收稿日期:2021-10-22;改回日期:2022-04-02;网络首发:2022-04-20;责任编辑:章雨旭。Doi: 10.16509/j.georeview.2022.04.035 作者简介:陈维,女,1995 年生,硕士研究生,地质学专业;Email:1065246689@qq.com。通讯作者:葛璐,女,1982 年生,副研究员,主要从

度较低。仁增拉姆等(2021)对年楚河流域内 5 处 温泉的水化学特征及其物源机制进行了探讨。由于 地热系统成因和演化机制尚不完全清楚,南部温泉 的开发利用受到了极大限制。

稀土元素是水岩反应的重要示踪剂,可被用来 指示地热水的水文地球化学过程(肖昌浩等,2010; Yuan Jianfei et al., 2014)。温泉水稀土元素特征与 围岩密切相关,同时还受到 pH 值、氧化还原条件和 吸附作用的影响。在温泉的形成过程中,由于水体 和围岩矿物之间的溶解、沉淀和离子交换等反应,最 终导致稀土元素的分异,形成不同的配分模式 (Yuan Jianfei et al., 2014; Wang Mengmeng et al., 2020)。络合物是温泉稀土元素存在和迁移的主要 形态,并且络合物的稳定性会影响到稀土元素的配 分模式。因此,稀土元素在温泉水中的配分模式差 异可以反映不同的物质来源(Yuan Jianfei et al., 2014; Wang Mengmeng et al., 2020)。此外, Eu 和 Ce 异常通常可作为氧化还原指标示踪水体的氧化 还原环境(Yuan Jianfei et al., 2014; Zhang Yuqi et al., 2020)

基于以上考虑,本项工作选取谷露—亚东裂谷 南部两个典型的温泉区,包括亚东温泉和康马温泉 为研究对象,通过对温泉稀土元素地球化学特征 (质量浓度及配分模式)的研究,分析谷露—亚东裂 谷南部温泉稀土元素的分布特征,研究稀土元素的 迁移方式并探讨控制因素。本项工作将为进一步研 究藏南谷露—亚东裂谷地热系统成因提供数据支 撑。

1 地质背景

由于印度板块和亚欧板块的碰撞,青藏高原区 域岩浆活动和构造活动频繁。受到构造活动的影 响,谷露—亚东裂谷的水热活动强烈,热源为部分熔 融的地壳层(Guo Qinghai et al., 2007)。深层地热 上升过程中与地下冷水混合,形成不同温度的地热 储层(Wang Xiao et al., 2018)。谷露—亚东裂谷位 于青藏高原东南部,由中新世以来的岩石圈伸展形 成,全长近 500 km(Armijo et al., 1986;吴中海等, 2009),从南到北依次穿过藏南拆离系、特提斯喜马 拉雅、雅鲁藏布江缝合带和拉萨地块四个大地构造 单元(图 1a)。依据主边界断层的空间变化,裂谷被 分为三部分:(1)南段,又称亚东裂谷。位于雅鲁藏 布江以南的地区,包括帕里、涅如堆和热隆三个地堑 (图 1b);(2)中部。雅鲁藏布江横穿该区域,包括 尼木、麻江、帕布、彭岗、旁刚、安岗和羊易七个地堑; (3)北段。位于羊易以北,包括格达、当雄—羊八井 和谷露三个地堑(Armijo et al., 1986;吴中海等, 2015)。

研究区位于谷露--亚东裂谷南段,构造特征主 要包括藏南拆离系和亚东裂谷,目前藏南拆离系已 经停止活动,而亚东裂谷的南北向正断裂活动十分 强烈(Wu Changde et al., 1998; Leloup et al., 2010; 王世广,2020)。亚东裂谷主边界断裂位于地 堑东部,活动正断裂呈近 NS 向或 NE 向延伸,地堑 内主要为冰碛、冰水沉积物、河湖相地层以及洪积扇 等地貌(哈广浩,2019)。区内出露的地层主要包括 前寒武系变质岩、奥陶系—泥盆系海相沉积地层、古 生代—中生代陆相沉积地层,岩浆岩以加里东期花 岗岩和淡色花岗岩为主(刘文灿等,2006;王世广, 2020),在康马地区还分布有基性岩浆岩,主要为玄 武质熔岩、辉绿岩床/墙、辉长岩侵入体以及少量超 镁铁质岩石(王亚莹等,2016)。本次研究的温泉主 要分布在地堑式断陷盆地内,区内主要的控热构造 为帕里地堑和涅如堆地堑(图 1b)。

帕里地堑位于亚东裂谷的最南部,由帕里镇南 部向北延伸至冲巴雍错北部,长约100 km(王世广, 2020)。地堑东侧为喜马拉雅山体,最高可达 7315 m:地堑内部地势较低,分布众多湖泊,如多庆错、冲 巴雍错等(王世广,2020)。该地堑沉积地层主要以 第四系更新统和全新统为主,发育众多湖积物和冰 川堆积物。帕里地堑内的主断裂发育较为连续,局 部有少量次级断裂分支,控制了多庆微、康布等多处 温泉区(王世广,2020)。涅如堆地堑位于亚东裂谷 中段,呈近 NS 向分布,长约 50 km,地形起伏程度小 于帕里地堑,南端有喜马拉雅山体出露,受到亚东裂 谷的影响,地堑两侧形成诸多沟壑,内部河流水系分 布众多,形成大量河流阶地。该地堑主要发育第四 系冲积、冲洪积。地堑内主断裂呈雁行状分布,次级 断裂发育较少,控制了孟则、康马、查当等温泉(王 世广,2020)。

2 采样与分析方法

本次研究区涉及西藏自治区境内的亚东和康马 两个县,位于谷露—亚东裂谷南部的亚东裂谷,包括 康布1、康布2、孟则、康马和查当5个温泉群,共采 集水样15个。根据行政县将其划分为亚东温泉 (包括康布1和康布2温泉群共7个样品)和康马温 泉(包括孟则、康马和查当温泉群共8个样品),具



图 1 西藏谷露—亚东裂谷南部地质构造及采样点图:(a)青藏高原南北向裂谷和热泉 分布图(据张朝锋等,2018 修改);(b)研究区采样点图(据哈广浩,2019 修改)

Fig. 1 Geological structure and sampling sites of the Gulu-Yadong rift area: (a) distribution map of north-south rift valleys and hot springs on the Xizang (Tibet) Plateau (Modified according to Zhang Chaofeng et al., 2018&); (b) sampling sites of the study area (Modified 2.3 温泉水稀土元素 according to Ha Guanghao., 2019&)

体采样点分布见图 1b。

2.1 样品采集

野外采样时要使用 GPS 定位仪记录每个采样点的经 纬度,利用多参数分析仪 (Multi 3400i) 现场监测水体 的 pH 值和温度(T)等一般水 质参数。样品采集需要先用 温泉水清洗聚乙烯瓶三次,将 聚乙烯瓶放入泉水中,在温泉 水装满聚乙烯瓶后,迅速塞上 塞子,防止水汽分离。在热水 冷却后,用 0.45 μm 的醋酸 纤维膜过滤水样,并分为三 份,分别用来测定阴离子、阳 离子和微量稀土元素。用于 测定阳离子和微量稀土元素 的样品需加入超纯浓硝酸酸 化至 pH<2,用于测定阴离子 的样品直接保存。所有样品 在4℃低温保存。

2.2 测试方法

所有样品的 Cl⁻和 SO₄²⁻ 测试在河海大学水文水资源 与水利工程科学国家重点实 验室展开。采用离子色谱仪 (ThermoFisher AQUION)测 试.各离子测试相对误差为± 5%。微量元素、稀土元素均 由南京聚谱检测科技有限公 司完成测试。其中, Ba 和 Mn 元素采用电感耦合等离子体 原子发射光谱仪(ICP-AES) 测定,相对误差<5%。温泉水 中 REE 和 Fe 元素采用 Cetac Aridus II 膜去溶进样系统与 Agilent 7700x ICP-MS 联用测 试,相对误差<5%。采用阴阳 离子电荷平衡计算获得 HCO3⁻质量浓度。

形态模拟计算

在水溶液中,稀土元素可

以与 F⁻、SO₄²⁻、Cl⁻、CO₃²⁻、PO₄³⁻、OH⁻等阴离子发生 络合反应,形成稳定的配体络合物(Millero, 1992; Haas et al., 1995)。地球化学模拟软件 PHREEQC 可以用来模拟 REE 在水体中的络合物种类和分布。 根据样品离子和各元素测试结果,在 PHREEQC 中 的"solution"模块设置水体中的各化学组分的初始 参数。基于 Lawrence Livermore National Library (LLNL)数据库,PHREEQC 软件利用内置的溶液离 子缔合模型得出稀土元素的各种化学形态及其分 布,模拟水体中 REE 的各类无机络合物。选择 Nd、 Sm 和 Yb 分别代表 LREEs、MREEs 和 HREEs 进行 形态模拟计算。

3.1 水化学特征

亚东温泉的 pH 值范围为 7.67~9.01,属于弱 碱性—碱性温泉,康马温泉的 pH 值范围为 6.14~ 6.83,属于弱酸性温泉(表 1)。亚东和康马温泉温 度分别为 14.1~42.6°、10.9~38.7°、,低于已报道 的羊八井地热田温度(109~159°、,刘昭等,2014)。 亚东温泉 Cl⁻的质量浓度范围为 1.86~37.37 mg/L (平均值为 30.68 mg/L), $SO_4^{2^-}$ 的质量浓度范围为 7.37~11.47 mg/L(平均值为 10.29 mg/L), HCO_3^- 的质量浓度范围为 76.92~100.62 mg/L(平均值为 86.48 mg/L)。康马温泉 Cl⁻的质量浓度范围为 92. 14~468.90 mg/L(平均值为 275.11 mg/L), $SO_4^{2^-}$ 的 质量浓度范围为 20.01~89.59 mg/L(平均值为 52. 24 mg/L), HCO_3^- 的质量浓度范围为 327.97~804.

3 结果

表 1 谷露-亚东裂谷南部温泉的温度、pH 值和元素质量浓度	
Table 1 Concentrations of elements in hot springs in the southern part of Gulu-Yadong Rift Valle	ey

热泉点	亚东温泉							康马温泉								
样品号	H1	H2	Н3	H4	Н5	H6	H7	H8	H9	H10	H11	H12	H13	H14	H15	
t (℃)	14.10	36.20	38.10	42.60	41.10	38.10	34.90	28.60	10.90	15.20	38.70	22.90	20.30	23.60	18.30	
$_{\rm pH}$	7.67	8.91	8.97	8.91	8.97	8.99	9.01	6.18	6.83	6.77	6.33	6.14	6.32	6.14	6.35	
$\rho(\text{Cl}^-)$	1.86	36.40	36.15	34.40	37.37	33.76	34.83	169. 88	201.43	194.83	154.21	462.48	457.04	468.90	92.14	
$\rho(\operatorname{SO_4^{2-}})$	7.37	10.82	10.86	11.47	10.89	10.28	10.37	82.02	63.31	89.59	77.19	20.55	20.01	31.02	34.20	
$\rho(\text{HCO}_3^-)$	100.62	87.24	85.54	89.74	83.78	76.92	81.52	745.01	804.47	773.23	803.02	578.19	575.85	577.61	327.97	
$ ho({ m Fe})$	278.87	25.94	23.94	27.34	26.10	27.98	28.71	535.30	30.00	376.76	268.80	364.94	232.81	929.94	945.31	
ho(Mn)	0.45	0.10	0.08	0.12	0.07	0.02	0.02	1.09	0.15	2.06	1.04	0.18	0.36	0.43	0.30	
$\rho(Ba)$	7.15	0.75	1.07	1.66	0.62	0.45	0.65	86.81	120. 24	96.20	129.80	310.46	312.31	298.42	96.75	
$\rho(La)$	1.81	0.41	0.32	2.08	0.21	0.19	0.20	5.51	2.23	7.22	7.19	13.25	13.16	17.20	8.83	
$ ho(\mathrm{Ce})$	0.85	0.25	1.01	2.07	0.16	0.08	0.06	0.08	0.09	0.64	0.39	-	-	0.65	3.62	
$ ho(\Pr)$	0.36	0.12	0.07	0.75	0.11	0.06	0.06	0.12	0.12	0.23	0.21	0.12	0.14	0.41	0.82	
$ ho(\mathrm{Nd})$	1.37	0.71	0.41	2.26	0.31	0.17	0.31	0.78	0.94	1.59	0. 89	1.87	1.78	3.22	3.58	
$\rho(Sm)$	0.79	0.53	0.16	0.83	0.18	0.24	0.35	2.64	1.98	3.23	3.43	6.26	6.53	8.37	3.88	
$\rho(Eu)$	0.27	0.15	0.05	0.29	0.05	0.07	0.10	0.75	0.56	0.91	0.94	1.64	1.72	2.24	1.12	
$\rho(\mathrm{Gd})$	1.05	0.30	0.19	0.73	0.11	0.16	0.11	3.11	2.22	3.61	3.98	8.07	7.58	9.82	4.68	
$\rho(\text{Tb})$	0.14	0.04	0.02	0.16	0.02	0.02	0.02	0.17	0.12	0.19	0.14	0.12	0.14	0.24	0.28	
$\rho(Dy)$	0.97	0.28	0.21	0.96	0.10	0.12	0.18	0.35	0.43	0.52	0.38	0.43	0.45	1.16	1.31	
ho(m Ho)	0.25	0.09	0.04	0.26	0.04	0.03	0.04	0.25	0.35	0.34	0.33	0.16	0.18	0.35	0.38	
$ ho({ m Er})$	0.93	0.23	0.16	0.65	0.09	0.10	0.14	0.24	0.38	0.36	0.29	0.38	0.43	0.72	1.00	
$ ho(\mathrm{Tm})$	0.14	0.05	0.02	0.08	0.03	0.02	0.02	0.09	0.11	0.10	0.10	0.14	0.16	0.21	0.20	
ho(Yb)	0.99	0.17	0.05	0.47	0.05	0.15	0.12	0.37	0.50	0.53	0.42	0.89	0.78	1.20	1.06	
$\rho(Lu)$	0.17	0.05	0.01	0.07	0.02	0.01	0.02	0.10	0.16	0.11	0.10	0.24	0.23	0.38	0.18	
$\rho(\Sigma \text{REE})$	10.09	3.38	2.74	11.66	1.47	1.41	1.73	14.55	10.19	19.58	18.80	33.56	33.28	46.18	30.95	
$\rho(\Sigma LREE)$	4.39	1.49	1.81	7.17	0.78	0.50	0.63	6.49	3.38	9.68	8.69	15.23	15.07	21.48	16.85	
$\rho(\Sigma MREE)$	3.47	1.39	0.68	3.23	0.50	0.64	0. 79	7.26	5.66	8.80	9.21	16.69	16.60	22.18	11.66	
$\rho(\Sigma HREE)$	2.24	0.49	0.25	1.27	0.19	0.28	0.31	0.80	1.15	1.10	0.90	1.64	1.60	2.51	2.44	
Ce/Ce*	0.29	0.38	2.45	0.26	0.14	0.13	0.18	0.13	0.18	0.60	0.25	-	-	0.39	0.61	
$\mathrm{Nd}_{\mathrm{N}}/\mathrm{Yb}_{\mathrm{N}}$	0.50	1.56	2.89	1.75	2.28	0.42	0.90	0.77	0.68	1.10	0.78	0.76	0.83	0.98	1.23	
Nd_N/Sm_N	0.57	0.44	0.84	0.89	0.58	0.24	0. 29	0.10	0.16	0.16	0.09	0.10	0.09	0.13	0.30	
$\mathrm{Sm}_{\mathrm{N}}/\mathrm{Yb}_{\mathrm{N}}$	0.88	3.56	3.44	1.96	3.96	1.79	3.09	7.94	4.38	6.80	9.08	7.81	9.27	7.72	4.07	
N. + - +				11-11-11	1	xt		+		11	L 12: 34 12.	N		+ 11		

注:-表示未检出。Cl⁻、SO₄²⁻、HCO₃⁻的质量浓度单位为 mg/L,微量元素 Fe、Mn、Ba 的的质量浓度单位为 μg/L,稀土元素的质量浓度 单位为 ng/L。 47 mg/L(平均值为 648.17 mg/L)。两个温泉区的 阴离子都以 HCO₃⁻为主。

亚东县温泉微量元素 Ba、Fe、Mn 质量浓度范围 分别为 0.45~7.15 μg/L(平均值为 1.76 μg/L)、 23.94~278.87 μg/L(平均值为 62.70 μg/L)、0.02 ~0.45 μg/L(平均值为 0.12 μg/L)。康马县温泉 微量元素 Ba、Fe、Mn 质量浓度范围分别为 86.81~ 312.31 μg/L(平均值为 181.38 μg/L)、30.00~945. 31 μg/L(平均值为 460.48 μg/L)、0.15~2.06 μg/L (平均值为 0.70 μg/L)。由此可见,康马温泉微量 元素质量浓度普遍高于亚东温泉。

3.2 稀土元素

3.2.1 稀土元素质量浓度

在稀土元素的测试过程中,Eu 的结果容易受到 Ba的干扰,影响 Eu 测试结果的准确性(Jiang Shaoyong et al., 2007)。这是由于测量时 Ba 的氧 化物或氢氧化物(¹³⁵Ba¹⁶O、¹³⁴Ba¹⁶OH 以 及¹³⁷Ba¹⁶O、¹³⁶Ba¹⁶OH) 会在 Eu 的质量峰上产生很 高的干扰信号,造成 Eu 含量测试结果偏高(Nelms, 2005; Thomas, 2008), 通常会表现为 Eu/Eu*和 Ba/ Sm 之间有良好的线性相关性 (Jiang Shaoyong et al., 2007)。本次样品中 Ba 的含量很高(Ba/Sm 高 达 60000), Eu/Eu*和 Ba/Sm 之间相关性较好(R²= 0.78,图 2),说明样品中 Eu 的结果受到了 Ba 的严 重影响,测试结果无法准确反映 Eu 的真实质量浓 度。因此,本文不讨论 Eu 异常,同时将采用 Eu 的 理论值,即 Eu 在无异常情况下(Eu/Eu*=1)的理 论质量浓度值来表示 Eu 的真实质量浓度,可以通 过公式 Eu/Eu*=1=3*Eu_N/(2*Sm_N+Tb_N)计算得 出。

在 Eu 理论值的基础上,我们计算了所有样品 的 Σ REE、 Σ LREE(轻稀土元素总质量浓度,从 La 到 Nd)、 Σ MREE(中稀土元素总质量浓度,从 Sm 到 Ho)和 Σ HREE(重稀土元素总质量浓度,从 Er 到 Lu)的值(表1)。总体来看,研究区温泉的 Σ REE 质 量浓度在 1.41~46.18 ng/L 之间,低于全球其他弱 酸性—碱性温泉水的稀土元素总量(范围在 33~ 15461 ng/L)(Middlesworth and Wood, 1998; Yuan Jianfei et al., 2014; Wang Mengmeng et al., 2020; Wu Yanqiu et al., 2020; Zhang Yuqi et al., 2020)。 亚东温泉的 Σ REE 质量浓度在 1.41~11.66 ng/L 之 间变化,明显低于康马温泉(10.19~46.18 ng/L)。 其中,亚东温泉 Σ LREE、 Σ MREE 和 Σ HREE 的平均 值分别为 2.40 ng/L、1.53 ng/L 和 0.72 ng/L,康马



Fig. 2 Correlation between Eu/Eu* and Ba/Sm in hot spring water from the southern Gulu—Yadong Rift Valley

温泉 Σ LREE、 Σ MREE 和 Σ HREE 的平均值分别为 12.11 ng/L、12.26 ng/L 和 1.52 ng/L。亚东温泉的 REE 质量浓度与纬度之间没有表现出相关性,康马 温泉的 Σ REE、 Σ LREE、 Σ MREE 和 Σ HREE 都表现出 随纬度增加而逐渐上升的趋势(图 3)。

3.2.2 稀土元素配分模式

所有样品采用球粒陨石标准化的稀土元素配分 模式见图 4 (Sun and McDonough, 1989)。Nd_N/ Yb_N、Nd_N/Sm_N和 Sm_N/Yb_N(N 为球粒陨石标准化 值)比值可以用来判断轻中重稀土的分异情况(表 1)。亚东温泉样品(除样品 H1和 H4 以外)稀土元 素配分模式显示出轻微的 MREE 富集(Nd_N/Sm_N和 Sm_N/Yb_N的范围分别为 0.24~0.84和 1.79~3. 96)。样品 H1表现出 HREE 富集的配分模式 (Nd_N/Yb_N为 0.50, Nd_N/Sm_N为 0.57, Sm_N/Yb_N为 0.88), H4 具有 LREE 富集特点(Nd_N/Yb_N为 1.75, Nd_N/Sm_N为 0.89, Sm_N/Yb_N为 1.96)(图 4a)。康马 温泉样品的稀土元素配分模式呈 MREE 富集(Nd_N/ Sm_N和 Sm_N/Yb_N的范围分别为 0.09~0.30和 4.07 ~9.27), 具有"W"型特征(图 4b), 表现出明显的四 分组效应。

由于相邻元素可能会出现异常富集, Lawrence 等建议在计算元素异常值时应避免使用临近元素 (Lawrence et al., 2006)。传统 Ce 异常的计算使用 La 和 Nd [Ce/Ce^{*} = $3Ce_N/(2La_N+Nd_N)$], La 含量过 高的样品可能会出现 La 元素异常富集, 造成 Ce 负 异常的假象。因此, 学者们还需要利用 Pr 异常值来 评估 La 的富集程度, 并进一步判断真实的 Ce 异常



 $\rho(\Sigma HREE)(d)$ 随纬度的空间分布图

Fig. 3 Distribution of $\rho(\Sigma \text{REE})$ (a), $\rho(\Sigma \text{LREE})$ (b), $\rho(\Sigma \text{MREE})$ (c) and $\rho(\Sigma \text{HREE})$ (d) varying with latitude in hot spring water from the southern Gulu—Yadong Rift Valley

(Feng Dong et al., 2009a)。为了避免上述情况的 出现,本文 Ce 异常使用的计算公式为:Ce/Ce^{*} = Ce_N/(Pr_N * Pr_N/Nd_N)(Lawrence et al., 2006)。研 究区绝大多数温泉样品的 Ce/Ce^{*} 值在 0.13~0.61 之间,均小于1,只有样品 H3 的 Ce/Ce^{*} 值为 2.45。 图 4 也能清晰地看到:除 H3 样品有 Ce 正异常特 点,两个温泉区都具有 Ce 负异常的特点。

3.3 稀土元素形态分析

利用 PHREEQC 软件对研究区温泉水稀土元素 形态进行模拟,模拟结果显示每种元素形态的摩尔 浓度占该元素总摩尔浓度的百分含量(表 2,图 5)。 研究区温泉的稀土元素主要以 REECO₃⁺和 REE $(CO_3)_2^{-}$ 形式存在,与美国爱达荷地热、广东东北部 温泉和丰顺汤坑地热田的研究结果一致 (Middlesworth and Wood, 1998; Yuan Jianfei et al., 2014;李义曼等,2022)。

亚东温泉(样品 H1 除外)LREE、MREE 和 HREE(Nd、Sm和Yb)形态主要为REE(CO₃)₂⁻,分 别占络合形态总浓度的76%~81%、71%~81%和 24%~62%,其次为REECO₃⁺,占18%~20%、14%~ 18%和2%~6%;样品 H1 的LREE、MREE 和HREE 形态主要均为REECO₃⁺,分别占80%、79%和64%。 康马温泉的LREE、MREE 和HREE 形态以 REECO₃⁺为主,分别占无机形态总量的56%~82%、 64%~83%和67%~89%。除此以外,样品H9和 H10的REE(CO₃)₂⁻也占较大比重(占13%~15%、 14%~17%和27%~30%),其余样品REE(CO₃)₂⁻ 占比较小(占1%~4%、1%~4%和3%~11%),而 REE³⁺和REEF²⁺占比较大(REE³⁺占6%~13%、1% ~4%和2%~5%,REEF²⁺占3%~21%、1%~17%和



Fig. 4 Chondrite-normalized REE distribution patterns of the Yadong (a) and Kangma (b) hot spring

 $2\% \sim 18\%$)

4 稀土元素分布的控制因素

4.1 温度和 pH 值

前人发现腾冲地区和新西兰火山带地区的地热 水 REE 质量浓度明显高于地表水.这种 REE 的分 馏主要受到了温度的控制,高温地热水拥有更高的 REE 质量浓度(Hannigan, 2005; Wang Mengmeng et al., 2020)。研究区温泉温度和 Σ REE 之间表现出 很弱的负相关性($R^2 = 0.12$,图 6a),说明温泉水 REE 质量浓度几乎不受水温的影响。然而,康马温 泉的 ΣREE 与纬度有一定的相关性,这一现象与该 地区温泉的热储温度和热流值变化趋势相吻合(图 6b,仁增拉姆,2021;沈显杰等,1990)。谷露—亚东 裂谷南部地热系统的热储温度和热流值均表现为北 侧高于南侧,表明康马地区北侧的水热活动比南侧 更为强烈,水岩反应程度更高,导致温泉中稀土元素 质量浓度增加。康马最北侧温泉 H15 的稀土元素 质量浓度较低,其热储温度也是最低值(61℃),这 很可能是由于其所处环境比较开放,稀土元素在一 定程度上受到了浅层水的影响(仁增拉姆,2021)。

研究表明, pH 是控制溶解 REE 质量浓度的重要因素之一。Mutnovsky 火山地区温泉 pH 值和

表 2 亚东温泉和康马温泉中 Nd、Sm 和 Yb 的络合模拟结果 (各类络合物占总摩尔浓度的百分含量,单位:%)

Table 2 Results of solution complexation calculation for Nd, Sm and Yb in the Yadong and Kangma hot spring (The percentage content of various complexes in the total molar concentration, unit: %)

温泉点	亚东温泉								康马温泉							
样品号	H1	H2	Н3	H4	H5	H6	H7	H8	H9	H10	H11	H12	H13	H14	H15	
NdCO ₃ ⁺	80	20	18	19	18	19	18	66	81	82	72	57	72	56	78	
$Nd(CO_3)_2$	19	78	80	76	78	78	81	2	15	13	4	1	2	1	1	
Nd ³⁺	1	-	-	-	-	-	-	9	1	2	6	13	9	13	12	
NdF ²⁺	-	-	-	-	-	-	-	12	1	2	9	21	13	21	3	
$\mathrm{SmCO_3}^+$	79	18	16	15	14	16	16	72	81	82	77	65	77	64	83	
$\operatorname{Sm}(\operatorname{CO}_3)_2$	20	79	78	71	72	76	81	2	17	14	4	1	2	1	2	
Sm^{3+}	-	-	-	-	-	-	-	7	1	1	4	11	7	11	9	
SmF^{2+}	-	-	-	-	-	-	-	9	1	1	1	17	10	17	2	
$YbCO_3^+$	64	6	4	2	2	3	5	77	69	71	76	68	78	67	89	
$Yb(CO_3)_2$	36	62	44	24	25	37	59	5	30	27	11	3	6	3	4	
Yb^{3+}	-	-	-	-	-	-	-	3	-	-	2	5	3	5	4	
YbF^{2+}	-	-	-	-	-	-	-	10	1	1	8	18	10	18	2	
YbO ₂	-	22	39	56	56	44	26	-	-	-	-	-	-	-	-	
YbO_2H	-	9	13	18	17	15	9	-	-	-	-	-	-	-	-	

注:-表示占比不足1%。

相关性 (Chudaev et al., 2017),我们研究区的温 泉也表现出相同的变化趋 势(*R*²=0.74,图 6c)。pH 值对温泉 REE 的影响主 要表现在两个方面。第 一,pH 值较低的地下水含 有 更 多 的 稀 土 元 素 (Chudaev et al., 2017;李 义曼等, 2022)。康马温 泉的 pH 值偏低并有较高 的 REE 质量浓度,这可能 是酸性条件下,岩石大量 溶解 所 致 (Kikawada et al., 2013)。

ΣREE 之间具有较好的负

第二,pH 对胶体吸附 有重要影响。除了自由离 子和无机络合物外,水溶 液中还有大量的铁锰 (氢)氧化物胶体。这些



■ YbCO,

W Yb(CO₃)₂

₩ Yb³⁺

YbF²⁺

图 5 谷露—亚东裂谷温泉水的 Nd(a)、Sm(b)和 Yb(c)的溶 液络合计算结果(数据来自表 2)

Fig. 5 Results of solution complexation calculation for Nd (a), Sm (b) and Yb (c) in the hot springs in Gulu—Yadong rift (Data from Table 2)

胶体微粒是稀土元素的重要 载体,对水体中稀土元素有一 定的吸附作用(刘丛强等, 2001)。胶体具有较大的表面 积,而且表面含有大量的 OH-、COOH-等不饱和基团, 这些基团会与 REE³⁺离子发 生反应,即胶体对稀土元素的 吸附反应(王中良等,2000)。 研究证实.水溶液中金属 (氢)氧化物胶体对稀土元素 的吸附作用非常快,大约在 120 min 内就可达到吸附—解 析平衡,溶液中90%的 REE 会被吸附在胶体表面(刘从 强等,2001)。

pH 值是控制胶体微粒状 态的主要因素。当水体 pH 值降低时,水溶液中胶体的负 电性通常会减小,对阳离子的 吸附作用降低,导致吸附在颗 粒物和胶体上的部分稀土元 素向水体释放(孟秀丽和季 宏兵,2007)。碱性水体环境 中,吸附稀土元素的胶体微粒 会逐渐沉淀,导致水溶液中稀 土元素的减少(Wang Mengmeng et al., 2020)。因 此,低 pH 值的酸性水溶液通 常会有较高的 ΣREE 和铁锰 质量浓度,而随着 pH 值的升 高,ΣREE 和铁锰质量浓度减 小 (Wang Mengmeng et al.,

8



图 6 亚东温泉和康马温泉 $\rho(\Sigma REE)$ 与温度(a)、纬度(b)、pH(c)、 $\rho(Fe)+\rho(Mn)(d)$ 的相关关系图 Fig. 6 Plots of $\rho(\Sigma REE)$ vs. temperature (a), latitude (b), pH (c) and $\rho(Fe)+\rho(Mn)(d)$ for the Yadong and Kangma hot spring

2020; Zhang Yuqi et al., 2020)。我们样品中表现 出 pH 值和 Σ REE 之间良好的负相关性(图 6c),以 及 $\rho(\Sigma$ REE)和 $\rho(Fe)+\rho(Mn)$ 的正相关关系($R^2 =$ 0.68,图 6d),表明 pH 值通过对胶体微粒的影响进 一步控制了稀土元素在温泉中的分布。

4.2 络合反应

在以 HCO₃⁻为主的水体中,高质量浓度的 HCO₃⁻可以提供更多的游离 CO₃²⁻,与稀土元素络 合,形成稳定络合物,导致水溶液中稀土元素质量浓 度升高(Ciavatta et al., 1981; Johannesson et al., 1995b)。亚东温泉的 HCO₃⁻质量浓度低,并具有较 低的稀土元素质量浓度;康马温泉的 HCO₃⁻质量浓 度高,它的稀土元素质量浓度也高。 Σ REE 与 HCO₃⁻质量浓度呈线性正相关(除 H8~H11 以外, R^2 =0.89,图 7a),表明溶解的 REE 质量浓度受到温 泉水中与稀土络合的碳酸盐质量浓度的控制。较高 的 HCO₃⁻质量浓度将促进水体中稀土元素形成更加 稳定的碳酸盐配合物,可以提高其溶解度,导致稀土 元素质量浓度升高(Johannesson and Hendry, 2000)。

pH 值是控制稀土元素络合物的重要因素。酸 性水体中的稀土元素会与硫酸盐、氟化物和游离金 属形成稳定络合物,主要以 REEF²⁺、REESO₄⁺和 REE³⁺方式存在(Lewis et al., 1998; Chudaev et al.,



in hot spring water from the southern Gulu-Yadong Rift Valley

2017)。弱酸性和碱性水溶液中的稀土元素以碳酸 盐络合物为主,主要以 REECO₃⁺和 REE(CO₃),⁻方 式存在。其中,弱酸性环境下,络合物以 REECO₃⁺ 为主,同时兼具酸性水溶液的特征(Yuan Jianfei et al., 2014)。随着 pH 值的增大,碱性溶液中碳酸盐 络合物的比例会逐渐增加(Middlesworth and Wood, 1998; Yuan Jianfei et al., 2014)。康马温泉具有典 型的弱酸性温泉 REE 络合物特征,表现为(1) REECO3+络合物占绝对优势, REEF²⁺和 REE³⁺也占 有一定比例(表 2);(2)随着 pH 值的增加, REEF²⁺ 和 REE³⁺络合形态所占比例逐渐减少, 而 REECO₃+ 和 REE(CO₃), 络合形态所占比例之和增加。研究 发现, pH 值在 7~8 之间, 稀土元素络合物以 REECO₃⁺为主, 而 pH 大于 8 时, 以 REE(CO₃)⁻为 主(Yuan Jianfei et al., 2014)。亚东温泉中绝大多 数样品(H2~H7)的 pH 值均大于 8,计算结果与前 人研究结果相吻合。H1 样品 pH 值低(7.67),络合 物以REECO,⁺为主。亚东温泉(除H1以外)HREE 的络合形态与 LREE 和 MREE 不同, LREE 和 MREE 的 REECO₃⁺、REE(CO₃),⁻、REEF²⁺和 REE³⁺占稀土 元素络合物总浓度的比重之和可达 80%以上,而 HREE 的上述各类络合物浓度占比为 25%~67%, 表明还有其它重要络合物的存在。这与珠江三角洲 碱性温泉的研究结果一致,在具有较高 pH 值的温 泉中,YbO,⁻和YbO,H也是重要的络合物(袁建飞 等,2013; Yuan Jianfei et al., 2014)。亚东温泉(除 H1 以外) YbO2⁻和 YbO2H 的比例总和在 31%~73%

之间(表 2),我们认为高 pH 值是控制亚东温泉 HREE 络合形态的重要因素。

不同稀土元素和阴离子的络合稳定常数差异. 会造成水体中稀土元素分异(Millero, 1992; Haas et al., 1995; Lewis et al., 1998)。随着原子序数的递 增,REECO3⁺和 REE(CO3),⁻的络合稳定常数逐渐 增大(Luo Yuran and Byrne, 2004)。在以碳酸盐络 合为主的温泉水中,中稀土和重稀土元素将比轻稀 土元素更容易形成稳定络合物,更易在水体中富集 (Kersten and Kulik., 2005)。研究区温泉的 Nd_N/ Sm_N、Nd_N/Yb_N和HCO₃⁻表现出负相关关系(图7b, c),康马温泉表现出比亚东温泉更强的 MREE 和 HREE 分异程度,表明碳酸根的络合反应对温泉稀 土元素的分异有一定影响。这是因为在康马温泉水 中,碳酸盐络合物比重随原子序数增加而增大,因此 MREE 和 HREE 分异程度更高。碱性环境下的亚东 温泉具有较高的 pH 值, REECO₃⁺和 REE(CO₃), 络 合物在 MREE 和 HREE 所占比例减小,尤其是 HREE 还受到其它络合物的影响, MREE 和 HREE 的分异有不同程度的减弱。

4.3 水岩反应

由于温泉水的元素组成特征主要受到地下水对 含水层矿物溶滤作用的影响,因此温泉水的稀土元 素特征往往与围岩表现出相似的特征(Middlesworth and Wood, 1998; Kikawada et al., 2013)。亚东地 区分布有大面积的前寒武系结晶岩体,主要为片麻 岩、变粒岩、石英岩和大理岩,具有轻稀土元素明显 富集的特征(图 8,周志广等,2003;时超等,2010)。



图 8 亚东和康马岩群球粒陨石标准化 REE 配分模式图 (亚东岩群数据来自周志广等(2003),康马岩群数据来 自王亚莹等(2016))

Fig. 8 Chondrite-normalized REE distribution patterns of the Yadong Rock Group and the Kangma Rock Groups [The data of the Yadong Rock Group comes from Zhou Zhiguang et al. (2003), and the data of the Kangma Rock Group comes from Wang Yaying et al. (2016)]

这一稀土元素配分模式与亚东温泉中 MREE 的普 遍富集明显不同,说明结晶岩不是控制温泉稀土元 素分布的主要因素。康马地区地层中广泛分布了基 性岩浆岩(主要为辉绿岩体,王亚莹等,2016)。这 些岩浆岩中稀土元素的 Nd_N/Sm_N和 Sm_N/Yb_N 范围 分别为 0.73~0.87和 1.15~1.20,具有 LREE 亏损 和轻微的 MREE 富集特征(图 8)。康马温泉的 MREE 富集特征明显,与围岩的稀土元素特征吻合, 说明稀土元素受到了水岩反应的重要影响。

富含稀土的富铁沉积物是稀土元素的重要来源 之一(Palmer and Elderfifield, 1986; Johannesson and Zhou Xiaoping, 1999; Sherrell et al., 1999)。富铁 沉积物主要以铁(氢)氧化物的形式存在,具有 MREE 富集的特征(Temizel et al., 2020; 汤之铭 等,2021)。铁(氢)氧化物在弱氧化环境中会发生 还原性溶解,优先释放 MREE,因此,会造成水体中 稀土元素独特的"MREE"凸起模式(Palmer and Elderfifield, 1986; Johannesson and Zhou Xiaoping, 1999; Sherrell et al., 1999)。研究区温泉表现出随 Fe 质量浓度的增加、**SLREE**、**SMREE** 和 SHREE 也 增加的趋势,并且ΣMREE 与 Fe 质量浓度具有更好 的相关性(图9)。因此,研究区温泉的稀土元素受 到了富铁沉积物的影响,铁(氢)氧化物在水中发生 还原性溶解导致了 MREE 的富集 (Temizel et al., 2020;汤之铭等,2021)。基于以上分析,我们认为 亚东温泉(除样品 H4 以外)的稀土元素分馏受到了 铁(氢)氧化物溶解的影响,样品 H4 的 LREE 富集 与亚东岩群(前寒武系结晶岩)发生水岩反应导致 的:康马温泉的稀土元素配分模式特征受到两个方 面的影响:一是与当地基性岩浆岩发生水岩反应,继 承了岩石的稀土元素特征,另一方面是铁(氢)氧化 物溶解导致。

4.4 Ce 异常

研究表明,Ce异常会受到多种因素的影响:(1) 在氧化环境中,Ce³⁺会被氧化为Ce⁴⁺,形成CeO₂沉 淀(丁士明等,2005)。(2)Fe/Mn(氢)氧化物吸附 CeO₂,造成Ce负异常(Bau, 1999; Laveuf et al., 2012; Liu Haiyan et al., 2016)。(3)Ce的行为还受 到 pH 值的控制,在中性偏碱性地区,Ce 会以CeO₂ 形式存在,形成负异常;而在酸性地区,Ce 负异常消 失(孟秀丽和季宏兵,2007)。(4)与围岩性质有关 (Johannesson et al., 1999)。本文Fe+Mn的质量浓 度和 pH 值与Ce/Ce*之间没有表现出相关性(图 10),并且亚东和康马地区的岩石未表现出明显的



图 9 谷露—亚东裂谷温泉水中 $\rho(\Sigma LREE)(a), \rho(\Sigma MREE)(b), \rho(\Sigma HREE)(c) 与 \rho(Fe) 的相关关系图$ Fig. 9 Correlation of Fe with $\rho(\Sigma LREE)(a), \rho(\Sigma MREE)(b)$ and $\rho(\Sigma HREE)(c)$ in hot spring water from the southern Gulu—Yadong Rift Valley



the southern Gulu-Yadong Rift Valley

Ce 负异常特征(图 8, 周志广等, 2003; 时超等, 2010; 王亚莹等, 2016), 排除了 Fe/Mn(氢)氧化物、pH 值和围岩的影响。因此, 研究区温泉 Ce 负异常指示了地热水上升过程中, 由还原环境转变为氧化环境, Ce³⁺被氧化为 Ce⁴⁺, 从而引起 Ce 负异常。

5 结论

谷露—亚东裂谷南部温泉的稀土元素总质量浓 度为1.41~46.18 ng/L,低于全球其他弱酸性—碱 性温泉稀土质量浓度。随纬度增加,稀土元素质量 浓度表现出增加的趋势,康马县温泉稀土质量浓度 普遍高于亚东县温泉稀土质量浓度。温泉稀土元素 配分模式以 MREE 富集为主,表现出 Ce 负异常特 征。亚东县个别温泉稀土元素表现出 LREE 富集或 HREE 富集特征。

pH值、Fe/Mn氢氧化物胶体微粒和稳定络合物 是影响研究区温泉稀土元素分布的主要因素。pH 值和ΣREE有负相关性,是受到Fe/Mn氢氧化物胶 体吸附沉淀的影响。水中稀土元素易与HCO₃⁻形成 稳定络合物,稀土无机形态主要为REECO₃⁺和REE (CO₃)₂⁻。较高的HCO₃⁻质量浓度促进了稀土元素 的络合,从而增加了温泉水中REEs的质量浓度,并 在一定程度上影响稀土元素的分异。

研究区温泉的稀土元素的配分模式特征与水岩 反应有关。亚东地区大部分温泉的稀土元素分布特 征受到富铁沉积物的影响,H4 是与当地前寒武纪结 晶变质岩有关;康马温泉的稀土元素分布特征受到 两个方面的影响,包括富铁沉积物的溶解和当地基 性岩浆岩的反应。

Ce 负异常是地热水上升过程中,氧化条件下 Ce³⁺被氧化为 Ce⁴⁺形成 CeO₂ 沉淀导致。

参 考 文 献 / References

(The literature whose publishing year followed by a "&" is in Chinese with English abstract; The literature whose publishing year followed by a "#" is in Chinese without English abstract)

- 丁士明,梁涛,王立军,张朝生,孙琴.2005. 陆地水体中溶解态稀 土元素的分布特征及主控因素研究进展.稀土,26(4):53~ 61.
- 哈广浩. 2019. 藏南亚东—谷露裂谷中—南段晚新生代正断层作用.导师:吴珍汉. 北京:中国地质科学院博士学位论文:1~145.
- 姜鸿才,周瑞良.1994. 青藏高原构造体系控制下的地热水分布及 找热方向.中国地质科学院 562 综合大队集刊,(11~12):243 ~259.
- 李义曼, 陈凯, 天娇, 程远志, 罗霁, 庞忠和. 2022. 广东丰顺汤坑 地热田热水中稀土元素特征及其影响因素[J][OL]. 地质论 评; http://www.geojournals. cn/georev/ch/reader/view_abstract. aspx? file _ no = 20226802034&flag = 1; DOI: 10. 16509/j. georeview. 2022. 03. 105.
- 蔺文静,刘志明,马峰,刘春雷,王贵玲. 2012. 我国陆区干热岩资 源潜力估算. 地球学报,33(5):807~811.
- 刘丛强,吴佳红,于文辉. 2001. 氢氧化铁胶体/水界面作用与地表 水中稀土元素的分异——pH 控制机理的实验研究.中国科学, 31(10):873~880.
- 刘文灿,周志广,高德臻,万晓樵,赵兴国. 2006. 藏南亚东县帕里

地区晚更新世—全新世湖相地层特征及古湖泊演化.地质通报,25(6);708~714.

- 刘昭, 蔺文静, 张萌, 谢鄂军, 刘志明, 王贵玲. 2014. 西藏尼木— 那曲地热流体成因及幔源流体贡献. 地学前缘, 21(6): 356~ 371.
- 孟秀丽,季宏兵. 2007. 赣南小流域水体中溶解态稀土元素地球化 学特征. 中国稀土学报, 25(5): 625~631.
- 仁增拉姆, 罗珍, 叶浠倩, 德青曲桑, 黄香. 2021. 西藏年楚河流域 温泉水水化学特征及其环境意义. 水生态学杂志: 1~17.
- 沈显杰,张文仁,杨淑贞,管烨,金旭. 1990. 青藏高原南北地体壳 幔热结构差异的大地热流证据. 中国地质科学院院报,21(2): 203~214.
- 时超,李荣社,何世平,王超,潘术娟,刘银,辜平阳. 2010. 藏南 亚东地区片麻状含石榴子石黑云花岗闪长岩 LA-ICP-MS 锆石 U-Pb 测年及其地质意义.地质通报,29(12):1745~1753.
- 孙红丽,马峰,蔺文静,刘昭,王贵玲,男达瓦. 2015. 西藏高温地 热田地球化学特征及地热温标应用. 地质科技情报,34(3): 171~177.
- 汤之铭,姜春露,安士凯,郑刘根,陈永春. 2021. 潘谢矿区地下水 稀土元素地球化学特征及控制因素. 中国稀土学报: 39(6): 962~972.
- 佟伟,章铭陶,张知非,廖志杰,由懋正,朱梅湘,过帼颖,刘时彬. 1981 西藏地热.北京:科学出版社.
- 王世广. 2020. 青藏高原南部亚东裂谷构造地貌及年代学研究.导师: 王根厚. 北京: 中国地质大学(北京)博士学位论文: 1~147.
- 王中良,刘丛强,徐志方,韩贵琳,朱建明,张劲. 2000. 河流稀土 元素地球化学研究进展. 地球科学进展, 15(5): 553~558.
- 王亚莹,高利娥,曾令森,陈福坤,侯可军,王倩,赵令浩,高家昊. 2016. 藏南特提斯喜马拉雅带内江孜—康马地区白垩纪多期基 性岩浆作用. 岩石学报,32(12):3572~3596.
- 卫克勤,林瑞芬,王志祥. 1983. 西藏羊八井地热水的氢、氧稳定同 位素组成及氚含量. 地球化学,(4):338~346.
- 吴中海,叶培盛,王成敏,张克旗,赵华,郑勇刚,李虎侯. 2015. 藏南安岗地堑的史前大地震遗迹、年龄及其地质意义.地球科学(中国地质大学学报),40(10):1621~1642.
- 吴中海,叶培盛,吴珍汉. 2009. 2008年10月6日西藏当雄 Ms6.6 级强震的地震烈度控震构造和发震机理.地质通报,28(6): 713~725.
- 肖昌浩, 王庆飞, 周兴志, 杨立强, 张静. 2010. 腾冲地热区高温热 泉水中稀土元素特征. 岩石学报, 26(6): 1938~1944.
- 徐纪人,赵志新,石川有三.2005. 青藏高原中南部岩石圈扩张应 力场与羊八井地热异常形成机制.地球物理学报,48(4):861 ~869.
- 杨文采, 江金生, 瞿辰, 侯遵泽, 任浩然, 于常青. 2019. 西藏新生 代裂谷系成因的探讨. 地质论评, 65(2): 267~279.
- 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. 水文地质工程地质,40(6):14~21+36.
- 张朝锋, 史强林, 张玲娟. 2018. 青藏高原新生代岩浆活动与地热 关系探讨. 中国地质调查, 5(2): 18~24.
- 张萌, 蔺文静, 刘昭, 刘志明, 胡先才, 王贵玲. 2014. 西藏谷露高 温地热系统水文地球化学特征及成因模式. 成都理工大学学报 (自然科学版), 41(3): 382~392.
- 周志广,赵兴国,王克友,李文庆,张祥信. 2003. 西藏亚东地区前 寒武纪结晶岩系岩石构造地层划分的岩石地球化学证据.现代 地质,17(3):237~242.
- Armijo R, Tapponnier P, Mercier J L, Han TongLin. 1986. Quaternary extension in southern Tibet: Field observations and tectonic

implications. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 91
(B14): 13803~13872.

- Bau M. 1999. Scavenging of dissolved yttrium and rare earths by precipitating iron oxyhydroxide: experimental evidence for Ce oxidation, Y - Ho fractionation, and lanthanide tetrad effect. Geochimica et Cosmochimica Acta, 63(1): 67~77.
- Chudaev O V, Chelnokov G A, Bragin I V, Kharitonova N A, Rychagov S N, Nuzhdaev A A, Nuzhdaev I A. 2017. Rare Earth and Major Elements Geochemistry of Geothermal Waters from Mutnovsky Volcano, Kamchatka. Procedia Earth and Planetary Science, 17: 92~95.
- Ciavatta L, Ferri D, Grenthe J, Salvatore F, Spahiu K. 1981. Studies on metal carbonate equilibria. 3. The lanthanum (III) carbonate complexes in aqueous perchlorate media. Acta Chimica. Scandanavia, A35: 403~413.
- Ding Shiming, Liang Tao, Wang Lijun, Zhang Chaosheng, Sun Qin. 2005&. Advance in study on dissolved rare earth elements in terrestrial water and their distribution characteristics and basic controlling factors. Chinese Rare Earths, 26(4): 53~61.
- Feng Dong, Chen Duofu, Peckmann J. 2009a. Rare earth elements in seep carbonates as tracers of variable redox conditions at ancient hydrocarbon seeps. Terra Nova, 21(1): 49~56.
- Grimaud D, Huang S, Michard G, Zheng K. 1985. Chemical study of geothermal waters of Central Tibet (China), Geothermics, 14(1): 35~48.
- Guo Qinghai, Wang Yanxin, Liu Wei. 2007. Major hydrogeochemical processes in the two reservoirs of the Yangbajing geothermal field, Tibet, China. Journal of Volcanology & Geothermal Research, 166 (3): 255~268.
- Guo Qinghai, Wang Yanxin, Liu Wei. 2010. O, H, and Sr isotope evidences of mixing processes in two geothermal fluid reservoirs at Yangbajing, Tibet, China. Environ. Earth Sci., 59: 1589~1597.
- Ha Guanghao. 2019&. Normal faulting of central—southern Yadong— Gulu rift since late Cenozoic, southern Tibet. Advisor: Wu Zhenhan. Beijing: Chinese Academy of Geological Sciences, Doctoral Dissertation: 1~145.
- Haas J R, Shock E L, Sassani D C. 1995. Rare earth elements in hydrothermal systems: Estimates of standard partial molal thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures. Geochimica et Cosmochimica Acta, 59(21): 4329~4350.
- Hannigan R E. 2005. Rare earth, major and trace elements geochemistry of surface and geothermal waters from the Tanpo volcanic zone, north island New Zealand. Rare Earth Elements in Groundwater Flow Systems, 51: 67~88.
- Jiang Hongcai, Zhou Ruiliang. 1994&. Distribution of geothermal water in structure system of Qinghai—Xizang (Tibet) Plateau and its prospecting. Bulletin of the 562 Comprehensive Brigade, Chinese Academy of Geological Sciences, (11~12): 243~259.
- Jiang Shaoyong, Zhao Haixiang, Chen Yongquan, Yang Tao, Yang Jinghong, Ling Hongfei. 2007. Trace and rare earth element geochemistry of phosphate nodules from the lower Cambrian black shale sequence in the Mufu Mountain of Nanjing, Jiangsu Province, China. Chemical Geology, 244(3): 584~604.
- Johannesson K H, Hendry M J. 2000. Rare earth element geochemistry of groundwaters from a thick till and clay-rich aquitard sequence, Saskatchewan, Canada. Geochimica et Cosmochimica Acta, 64 (9): 1493~1509.

2022年

- Johannesson K H, Farnham I M, Guo Caixia, Stetzenbach K J. 1999. Rare earth element fractionation and concentration variations along a groundwater flow path within a shallow, basin-fill aquifer, southern Nevada, USA. Geochimica et Cosmochimica Acta, 63(18): 2697 ~2708.
- Johannesson K H, Stetzenbach K J, Hodge V F. 1995b. Speciation of the rare earth element neodymium in groundwaters of the Nevada Test Site and Yucca Mountain and implications for actinide solubility. Appl. Geochem., 10: 565~572.
- Johannesson K H, Zhou Xiaoping. 1999. Origin of middle rare earth element enrichments in acid waters of a Canadian High Arctic lake. Geochimica et Cosmochimica Acta, 63(1): 153~165.
- Kersten M, Kulik D. 2005. Competitive Scavenging of Trace Metals by HFO and HMO during Redox-driven Early Diagenesis of Ferromanganese Nodules. Journal of Soils and Sediments, 5(1): 37 ~47.
- Kikawada Y, Fukai M, Oi T. 2013. Specific REE patterns observed in sulfurous hot springs from a hydrothermal alteration area in Manza, Japan. Procedia Earth and Planetary Science, 7: 428~431.
- Kose R. 2007. Geothermal energy potential for power generation in Turkey: A case study in Simav, Kutahya. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 11(3): 497~511.
- Lawrence M G, Greig A, Collerson K D, Kamber B S. 2006. Rare Earth Element and Yttrium Variability in South East Queensland Waterways. Aquatic Geochemistry, 12(1): 39~72.
- Laveuf C, Cornu S, Guilherme L R G, Guerin A, Juillot F. 2012. The impact of redox conditions on the rare earth element signature of redoximorphic features in a soil sequence developed from limestone. Geoderma, 170: 25~38.
- Leloup P H, Mahéo G, Arnaud N, Kali E, Boutonnet E, Liu Dunyi, Li Haibing. 2010. The South Tibet detachment shear zone in the Dinggye area: Time constraints on extrusion models of the Himalayas. Earth and Planetary Science Letters, 292(1~2): 1~ 16.
- LewisA J, Komninou A, Yardley B W D, Palmer M R. 1998. Rare Earth Element Speciation in Geothermal Fluids from Yellowstone National Park, Wyoming, USA. Geochimica et Cosmochimica Acta, 62(4): 657~663.
- Li Yiman, Chen Kai, Tian Jiao, Cheng Yuanzhi, Luo Ji, Pang Zhonghe. 2022&. REE characteristics and their influencing factors of the geothermal water in Tangkeng geothermal field, Fengshun, Guangdong Province [J] [OL]. Geological Review; http://www. geojournals. cn/georev/ch/reader/view_abstract. aspx? file_no = 20226802034&flag = 1; DOI: 10. 16509/j. georeview. 2022. 03. 105.
- Lin Wenjing, Liu Zhiming, Ma Feng, Liu Chunlei, Wang Guiling. 2012&. An estimation of HDR resources in China's mainland. Acta Geoscientica Sinica, 33(5): 807~811.
- Liu Congqiang, Wu Jiahong, Yu Wenhui. 2001 #. Controls of interactions between iron hydroxide colloid and water on REE fractionations in surface waters: Experimental study on pHcontrolling mechanism. Science in China (Series D: Earth Sciences), 31(10): 873~880.
- LiuHaiyan, Guo Huaming, Xing Lina, Zhan Yanhong, Li Fulan, Shao Jingli, Niu Hong, Liang Xing, Li Changqing. 2016. Geochemical behaviors of rare earth elements in groundwater along a fow path in the North China Plain. Journal of Asian Earth Sciences, 117: 33~ 51.

- Liu Wencan, Zhou Zhiguang, Gao Dezhen, Wan Xiaoqiao, Zhao Xingguo. 2006&. Late Pleistocene—Holocene lacustrine deposits and paleolake evolution in the Pagri area, Yadong County, southern Tibet, China. Geological Bulletin of China, 25(6): 708~714.
- Liu Zhao, Lin Wenjing, Zhang Meng, Xie Ejun, Liu Zhiming, Wang guiling. 2014&. Geothermal fluid genesis and mantle fluids contributions in Nimu—Naqu, Tibet. Earth Science Frontiers, 21 (6): 356~371.
- Luo Yuran, Byrne R H. 2004. Carbonate complexation of yttrium and the rare earth elements in natural waters 1 1 Associate Editor: D. Rimstidt. Geochimica et Cosmochimica Acta, 68(4): 691~699.
- Meng Xiuli, Ji Hongbing. 2007&. Contents and distribution pattern of dissolved rare earth elements in Ganjiang river in the southern Jiangxi Province. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 25 (5): 625~631.
- Middlesworth P E, Wood S A. 1998. The aqueous geochemistry of the rare earth elements and yttrium. Part 7. REE, Th and U contents in thermal springs associated with the Idaho batholith. Applied Geochemistry, 13(7): 861~884.
- Millero F J. 1992. Stability constants for the formation of rare earth inorganic complexes as a function of ionic strength. Geochimica et Cosmochimica Acta, 56(8): 3123~3132.
- Nelms S M. 2005. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Handbook. New Jersey: Blackwell Publishing Ltd: 432~442.
- Palmer M R, Elderfield H. 1986. Rare earth elements and neodymium isotopes in ferromanganese oxide coatings of Cenozoic foraminifera from the Atlantic Ocean. Geochimica et Cosmochimica Acta, 50 (3): 409~417.
- Renzeng Lamu, Luo Zhen, Ye Xiqian, Deqing Qusang, Huang Xiang. 2021&. Hydrochemical characteristics and environmental significance of hot spring waters in the Nyangchu River Basin, Tibet. Journal of Hydroecology, 1~17.
- Shen Xianjie, Zhang Wenren, Yang Shuzhen, Guan Ye, Jin Xu. 1990 #. Geothermal flow evidence for the difference in thermal structure of the crust and mantle between the northern and southern parts of the Qinghai—Tibet Plateau. Proceedings of the Chinese Academy of Geological Sciences, 12(2): 203~214.
- Sherrell R M, Field M P, Ravizza G. 1999. Uptake and fractionation of rare earth elements on hydrothermal plume particles at 9°45′N, East Pacific Rise. Geochimica et Cosmochimica Acta, 63(11): 1709~ 1722.
- Shi Chao, Li Rongshe, He Shiping, Wang Chao, Pan Shujuan, Liu Yin, Gu Pingyang. 2010&. LA-ICP-MS zircon U-Pb dating for gneissic garnet-bearing biotite granodiorite in the Yadong area, southern Tibet, China and its geological significance. Geological Bulletin of China, 29(12): 1745~1753.
- Sun Hongli, Ma Feng, Lin Wenjing, Liu Zhao, Wang Guiling, Nan Dawa. 2015&. Geochemical characteristics and geothermometer application in high temperature geothermal field in Tibet. Bulletin of Geological Science and Technology, (3): 171~177.
- Sun S S, McDonough W F. 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes. Geological Society London Special Publications, 42: 313~345.
- Tang Zhiming, Jiang Chunlu, An Shikai, Zheng Liugen, Chen Yongchun. 2021&. Geochemical characteristics and controlling factors of rare earth elements of groundwater in the Panxie mining area. Journal of the Chinese Society of Rare Earths: 39(6): 962~ 972.

- Temizel E H, Gültekin F, Ersoy A F. 2020. Major, trace, and rare earth element geochemistry of the Ayder and kizdere (Rize, NE Turkey) geothermal waters: Constraints for water - rock interactions. Geothermics, 86.
- Thomas R. 2008. Practicalguide to ICP-MS: a tutorial for beginners SECOND EDITION. Boca Raton: CRC Press: 125~132.
- Tong Wei, Zhang Mingtao, Zhang Zhifei, Liao Zhijie, You Maozheng, Zhu Meixiang, Guo Weiying, Liu Shibin. 1981 #. Geothermals benea Xizang (Tibetan) plateau. Beijing: Science Press, 1981.
- Wang Mengmeng, Zhou Xun, Liu Yu, Xu Hongfei, Wu Yanqiu, Zhuo Linyang. 2020. Major, trace and rare earth elements geochemistry of geothermal waters from the Rehai high-temperature geothermal field in Tengchong of China. Applied Geochemistry, 119: 1~12.
- Wang Shiguang. 2020&. Study on the Tectonic Geomorphology and Active Timing of the Yadong rift, Southern Tibet. Advisor: Wang Genhou. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), Doctoral Dissertation: 1~147.
- Wang Xiao, Wang Guiling, Lu Chuan, Gan Haonan, Liu Zhao. 2018. Evolution of deep parent fluids of geothermal fields in the Nimu— Nagchu geothermal belt, Tibet, China. Geothermics, 71: 118 ~ 131.
- Wang Yaying, Gao Lie, Zeng Lingsen, Chen Fukun, Hou Kejun, Wang Qian, Zhao Linghao, Gao Jiahao. 2016&. Multiple phases of cretaceous mafic magmatism in the Gyangze—Kangma area, Tethyan Himalaya, southern Tibet. Acta Petrologica Sinica, 32(12): 3572 ~3596.
- Wang Zhongliang, Liu Congqiang, Xu Zhifang, Han Guilin, Zhu Jianming, Zhang Jin. 2000&. Advances in research on geochemistry of rare earth elements in rivers. Advances in Earth Science, 15(5): 553~558.
- Wei Keqin, Lin Ruifen, Wang Zhixiang. 1983&. Hydrogen and oxygen stable isotopic composition and tritium content of waters from Yangbajing geothermal area, Xizang, China. Geochimica, (4): 338~346.
- Wu Changde, Nelson K D, Wortman G, Samson S D, Yue Yongjun, Li Jixiang, Edwards M A. 1998. Yadong cross structure and South Tibetan Detachment in the east central Himalaya (89° - 90°E). Tectonics, 17(1); 28~45.
- Wu Yanqiu, Zhou Xun, Wang Mengmeng, Zhuo Linyang, Xu Hongfei, Liu Yu. 2020. Comparison of hydrogeological characteristics and genesis of the Xiaguan Hot Spring and the Butterfly Spring in Yunnan of China. Journal of Hydrology, 593: 1~15.
- Wu Zhonghai, Ye Peisheng, Wang Chengmin, Zhang Keqi, Zhao Hua, Zheng Yonggang, Li Huhou. 2015&. The relics, ages and

significance of prehistoric large earthquakes in the Angang graben in south Tibet. Earth Science, 40(10): $1621 \sim 1642$.

- Wu Zhonghai, Ye Peisheng, Wu Zhenhan. 2009&. The seismic intensity, seismogenic tectonics and mechanism of the M S 6. 6 Damxung earthquake happened on October 6, 2008 in southerm Tibet, China. Geological Bulletin of China (in Chinese), 28(6): 713~725.
- Xiao Changhao, Wang Qingfei, Zhou Xingzhi, Yang Liqiang, Zhang Jing. 2010&. Rare-earth elements in hot spring waters in the Tengchong geothermal area. Acta Petrologica Sinica, 26(6): 1938 ~1944.
- Xu Jiren, Zhao Zhixin, Ishikawa Y. 2005&. Extensional stress field in the central and southern Qinghai _ Tibetan plateau and dynamic mechanism of geothermic anomaly in the Yangbajain area. Chinese Journal of Geophysics, 48(4): 861~869.
- Yang Wencai, Jiang Jinsheng, Qu Chen, Hou Zunze, Ren Haoran, Yu Changqing. 2019. A study on origin of Cenozoic rifts in Qinghai— Xizang (Tibetan) Plateau[J]. Geological Review, 65(2): 267 ~ 279.
- Yuan Jianfei, Mao Xumei, Wang Yanxin. 2013&. Inorganic speciation of rare earth elements for groundwater in northeastern of the Pearl River dealt mouth, south China. Hydrogeology & Engineering Geology, 40(6): 14~21+36.
- Yuan Jianfei, Mao Xumei, Wang Yanxin, Deng Zhide, Huang Leihui. 2014. Geochemistry of rare-earth elements in shallow groundwater, northeastern Guangdong Province, China. Chinese Journal of Geochemistry, 33(1): 53~64.
- Zhang Chaofeng, Shi Qianglin, Zhang Lingjuan. 2018&. Discussion on the relationship between Cenozoic magmatic activity and geotherm in Tibetan Plateau. Geological Survey of China, 5(2): 18~24.
- Zhang Meng, Lin Wenjing, Liu Zhao, Liu Zhiming, Hu Xiancai, Wang Guiling. 2014&. Hydrogeochemical characteristics and genetic model of the high temperature geothermal system in Gulu, Tibet. Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition), 41(3): 382~392.
- Zhang Yuqi, Zhou Xun, Liu Haisheng, Fang Bin. 2020. Geochemistry of rare earth elements in the hot springs in the Simao Basin in southwestern China. Environmental Earth Sciences, 79(1): 67 ~ 77.
- Zhou Zhiguang, Zhao Xingguo, Wang Keyou, Li Wenqing, Zhang Xiangxin. 2003&. Events of geochemical character for dividing tectonic stratigraphic unit of precambrian crystal rocks in the yadong area in Tibet. Geoscience, 17(3): 237~242.

Rareearth element characteristics and controlling factors of hot springs in the Gulu—Yadong rift, Xizang (Tibet)

CHEN Wei¹⁾, GE Lu¹⁾, TAN Hongbing¹⁾

1) School of Earth Sciences and Engineering, Hohai University, Nanjing, 211100

Abstract: In the interior of Xizang (Tibetan) plateau, the active tectonics are primary marked by north trending rifts in southern Tibet. Gulu—Yadong rift is the largest and longest extensional rift in South Tibet. The rift valley has a number of hot spring clusters distributed from south to north, and hot springs such as Kangbu,

Kangma, Zhadang, and Mengze are concentrated in the southern Rift Valley. Based on the geochemical characteristics of rare earth elements in hot springs in the southern Gulu—Yadong rift valley, this paper discusses the main controlling factors of rare earth elements. The results show that the southern hot springs are weakly acidic—alkaline hot springs. The total rare earth elements (ΣREE) in hot spring of Gulu—Yadong rift ranged from 1.41 to 46.18 ng/L, which is at a low level compared with alkaline hot springs in the world. Most samples show LREE (light rare earth element) and HREE (heavy rare earth element) relative depletion, MREE (medium rare earth element) enrichment and negative Ce anomaly. Adsorption and desorption processes of Fe/Mn minerals to REEs can increase or decrease REE concentration. REECO₃⁺ and REE(CO₃)₂⁻ is the major speciation, and affect the differentiation of rare earth element. The REE distribution pattern of most hot springs in Yadong area is affected by iron rich sediments, resulting in the preferential release of MREE into aqueous solution. The distribution characteristics of rare earth elements in Kangma hot spring are affected by water—rock reactions, including the dissolution of iron-rich sediments and the dissolution of local basic magmatic rocks. Negative Ce anomalies may result from oxidative scavenging process of Ce. pH, Fe/Mn minerals, carbonate complexes and water—rock reaction all affect the REE distribution of hot springs.

Keywords: hot spring; rare earth elements; Gulu-Yadong rift; REE controlling factors

Acknowledgements: This research was funded by the National Natural Science Foundation of China (No. 41872074) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (No. B220202054)

First author: CHEN Wei, born in 1995, is a master degree student; her research direction is geology; Email:1065246689@qq.com

Corresponding author: GE Lu, born in 1982, associate professor, engaged in the study of isotope geochemistry; Email:gelu211@163.com

 Manuscript received on: 2021-10-22; Accepted on: 2022-04-02; Network published on: 2022-04-20

 Doi: 10.16509/j.georeview. 2022.04.035
 Edited by: ZHANG Yuxu