

# 广东省河源断裂带碳酸泉水 化学特征及形成机制\*

李静荣<sup>1</sup>, 王中正<sup>2</sup>, 王亚<sup>2</sup>, 邱晓林<sup>2</sup>, 张珂<sup>2</sup>, 李景富<sup>1</sup>

(1. 广东省有色地质环境中心, 广东 广州 510062;

2. 中山大学地球科学与工程学院//广东省地质过程与矿产资源探查重点实验室,  
广东 广州 510275)

**摘要:** 为了解广东省河源断裂带碳酸泉的形成机理, 全面认识碳酸泉形成过程, 为碳酸泉的开发与管理提供科学依据, 在河源断裂带地区采集了5组碳酸泉样品及18组非碳酸泉样品, 开展了水化学特征分析及 $\delta D$ 、 $\delta^{18}O$ 、 $^{14}C$ 、 $\delta^{13}C$ 和 $^3He/^4He$ 多种同位素分析。结果表明, 碳酸泉主要水化学类型为Na-Ca-HCO<sub>3</sub>型。 $\delta D$ 、 $\delta^{18}O$ 同位素分别介于-43.32‰~-41.72‰和-7.06‰~-6.55‰, 位于大气降水线附近, 表明其补给来源于大气降水, 补给高程在1 000~1 300 m。通过 $^{14}C$ 法测年及修正后的 $\delta^{13}C$ 年龄校正模型计算得到碳酸泉的年龄在21~26 ka。碳酸泉点 $\delta^{13}C$ 的变化范围在-1‰~2‰之间,  $R/Ra$ (样品 $^3He/^4He$ 与大气 $^3He/^4He$ 之比)比值介于0~2.5, 表明河源断裂带碳酸泉中的CO<sub>2</sub>为幔源与变质混合成因, 并以变质作用为主。

**关键词:** 断裂带; 碳酸泉; 水化学; 环境同位素

**中图分类号:** P619.211 **文献标志码:** A **文章编号:** 0529-6579(2018)05-0019-10

## The chemical characteristics and formation mechanisms of carbonate springs along Heyuan fault zone, Guangdong Province

LI Jingrong<sup>1</sup>, WANG Zhongzheng<sup>2</sup>, WANG Ya<sup>2</sup>, QIU Xiaolin<sup>2</sup>, ZHANG Ke<sup>2</sup>, LI Jingfu<sup>1</sup>

(1. Nonferrous Geological Environment Center of Guangdong, Guangzhou 510062, China;

2. School of Earth Sciences and Geological Engineering//Key Laboratory of Geological Process and Mineral Resources Exploration in Guangdong Province, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

**Abstract:** In order to understand the formation mechanisms of carbonated springs along Heyuan fault zone, Guangdong Province, comprehensively figure out their formation processes, and provide basic knowleges for their development and management, five groups of carbonated water samples and 18 groups non-carbonated water samples were collected along the Heyuan fault zone, Guangdong Province, and their hydrochemical characteristics,  $\delta D$ ,  $\delta^{18}O$ ,  $^{14}C$ ,  $\delta^{13}C$  and  $^3He/^4He$  isotopes were analyzed. The results showed that Na-Ca-HCO<sub>3</sub> is the main water chemistry type for the carbonated spring, and  $\delta D$  and  $\delta^{18}O$  isotopes are between -43.32‰~-41.72‰ and -7.06‰~-6.55‰, respectively. All the dots of groundwater smaples are located close to the atmospheric precipitation line, indicating that carbonated springs receive atmospheric precipitation recharging, and recharge elevation is between 1 000 m~1 300

\* 收稿日期: 2017-09-06

**基金项目:** 广东省河源市河源断裂带地热资源调查项目(粤财工[2015]632号); 国家重点研发计划深地资源勘查开发专项(2016YFC06006506)

**作者简介:** 李静荣(1962年生), 男; 研究方向: 地质环境, 岩土工程; E-mail: yskcsjy@126.com

**通信作者:** 王亚(1981年生), 女; 研究方向: 水文地质; E-mail: wangya9@mail.sysu.edu.cn

m. The age of carbonated spring is calculated at 21 ~ 26 ka through the  $^{14}\text{C}$  method dating and the revised  $\delta^{13}\text{C}$  age correction model. The range of  $\delta^{13}\text{C}$  of carbonated springs is between  $-1\text{‰}$  and  $2\text{‰}$ , with the  $R/R_a$  (the ratio of  $^3\text{He}/^4\text{He}$  in samples to  $^3\text{He}/^4\text{He}$  in atmosphere) ratio between 0 and 2.5, which indicates that  $\text{CO}_2$  gas in carbonated springs in the Heyuan fault zone is the source of mixing between mantle source and metamorphism, and is mainly based on metamorphism.

**Key words:** fault zone; carbonated spring; hydrochemical; environmental isotopes

碳酸泉是指每升水中游离  $\text{CO}_2$  含量在 500 mg/L 以上的天然泉水<sup>[1]</sup>。同时, 根据游离  $\text{CO}_2$  的含量, 可分为低浓度碳酸泉, 中等浓度碳酸泉和高浓度碳酸泉<sup>[2]</sup>。

然而, 国内外关于碳酸泉形成机理的研究甚少。早期关于碳酸泉的研究主要集中在探讨地震与碳酸泉分布的关系<sup>[3-5]</sup>。也有关于碳酸泉成因的研究, 但多为总结性分析, 不具有针对性, 并没有具体的试验分析<sup>[1,6-7]</sup>。而近几年对碳酸泉的研究也主要集中在其他学科<sup>[8-10]</sup>。

广东是我国发现和利用碳酸泉最早的省份之一, 河源断裂带作为广东省典型深断裂带, 在断裂带及其附近约有 5 处天然碳酸泉分布, 品质优良, 开发潜力巨大。然而, 其碳酸泉形成机理一直未能有很好的解释。因此, 弄清楚河源断裂带上碳酸泉的形成因素与成因类型, 不仅可以全面认识碳酸泉形成过程, 而且能够为广东省碳酸泉的开发与管理提供科学依据。

## 1 研究区概况

河源处于粤东北山区与珠江三角洲平原地区的结合部, 属山地丘陵地区。山岭与盆地相间, 境内地势由东北向西南倾斜, 东江、新丰江纵贯全境。年平均降水量为 1 769 mm, 全年降水量约有 76% 出现在 4-9 月, 其中 4-6 月平均降水量约占全年的 44.3%, 主要由锋面低槽造成。7-9 月平均降水量约占全年降水量的 31.8%, 主要由热带气旋、热带辐合带、热带低压等热带天气系统造成。

## 2 样品采集与分析

本研究于 2016 年 8 月及 10 月在研究区共开展了 2 批次采样, 获取非碳酸泉点 (上升泉与下降泉) 水样 18 组, 碳酸泉水样 5 组。采样点位置如图 1 所示, 碳酸泉采自泉口; 非碳酸泉中下降泉采自泉口或溪水, 上升泉采自泉口或水井。对于在水井中采的地下水样, 若水井不经常用则先洗井 2-3 次, 然后取样。水样用于常量元素分析时, 采用

125 mL (Thermo Scientific 公司) HDPE 瓶为采样瓶, 取样时用带 0.45  $\mu\text{m}$  孔径滤膜的过滤装置过滤水样以去除水中的各种悬浮物, 然后用过滤后的水样润洗采样瓶 3 次, 再将水样装满整个取样瓶, 并严格防止瓶中留有气泡。用于  $\delta\text{D}$  和  $\delta^{18}\text{O}$  分析的水样装在 150 mL 的玻璃瓶内, 用于  $^{14}\text{C}$  分析的水样装在 500 mL 玻璃瓶中; 用于  $\delta^{13}\text{C}$  分析的水样需在采样时加入 4~5 滴饱和  $\text{HgCl}_2$  溶液, 以消除水样内微生物对  $\delta^{13}\text{C}$  的影响; 用于氦同位素分析的水样采样在水面下完成, 先使 100 mL 的玻璃瓶中充满水样, 使用漏斗伸入瓶中搜集气体直至其体积 > 5 mL, 然后在水下密封, 完成采样, 样品保存于 4  $^\circ\text{C}$  的样品保存箱中。

易变化的水化学指标 (如水温、pH 值、氧化还原电位 ORP、电导率 EC、矿化度 TDS) 分别采用便携式 pH/ORP/温度计 (HI9125, 意大利 HANNA)、TDS 测试仪在现场测定; 碱度、酸度和游离  $\text{CO}_2$  在现场用滴定法测定 (Hach 数字滴定器); 其它水化学指标在水样采集 1 个月内完成测试。其中主量离子用离子色谱仪 (Dionex ICS-900, 美国 Thermo Scientific 公司) 测定, 测试工作在中山大学地球科学与工程学院实验室完成; 水样的  $\delta\text{D}$  和  $\delta^{18}\text{O}$  采用超高精度液态水和水汽同位素分析仪 (L2130-I, 美国 Picarro) 测定, 测试工作在中山大学环境与工程学院实验室完成;  $^{14}\text{C}$  与  $\delta^{13}\text{C}$  采用 AMS 测定, 测试工作在美国 BETA 实验室完成; 氦同位素分析采用 Noblesse 质谱计 (英国 Nu Instruments 公司) 测定, 测试工作在中国科学院地质与地球物理研究所兰州油气资源研究中心地球化学测试部完成。

## 3 结果与讨论

### 3.1 碳酸泉出露位置浅析

本文基本采集了工作区所有的碳酸泉出露点样品, 5 个碳酸泉点均位于断裂带上, 出露点碳酸泉特征明显, 对于研究断裂带区域碳酸泉的水化学特征及形成机制有典型性及代表性。另外, 由于 HY-03 号采样点位于霍山矿泉有限公司内部, 出

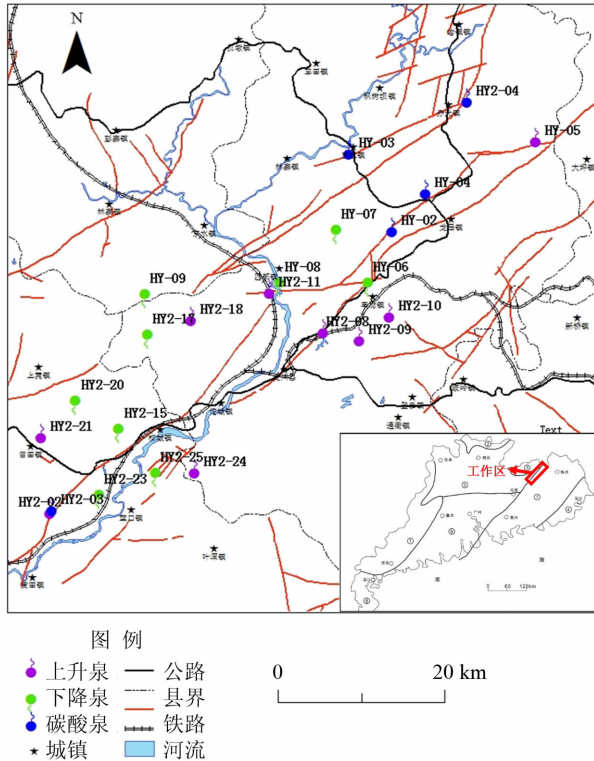


图1 广东省河源断裂带碳酸泉分布及采样点位置图  
Fig. 1 The distribution and sampling sites for carbonate springs along Heyuan fault zone, Guangdong province

露点已被保护起来，不能直接采样；HY2-04号采样点位于溪水中间，溪水对样品质量有一定影响，因此在之后碳同位素测定及氦同位素测定过程中，以上两点数据只作为参考，并未列于本文数据内。

### 3.2 碳酸泉水化学特征及离子来源浅析

碳酸泉温度变化范围较大，水温普遍高于非碳酸泉，介于 25.5 ~ 35.1 °C，平均温度达到 29.12 °C；pH 变化范围在 6 ~ 6.92 之间，平均值为 6.41；5 个碳酸泉点的游离 CO<sub>2</sub> 含量均大于 600 mg/L，远远高于我国的碳酸泉标准，其中 HY-02 点的游离 CO<sub>2</sub> 含量达到 1 420 mg/L，超过我国医疗碳酸泉标准的 1 000 mg/L，具有作为医疗碳酸泉开发的潜力。

基于主量阴、阳离子成分，可以划分出水样的水化学类型（图 2，表 1）：碳酸泉的水化学类型主要为 Na-Ca-HCO<sub>3</sub> 型，除 HY2-04 号碳酸泉中的 [Ca<sup>2+</sup>] 多于 [Na<sup>+</sup>] 之外，其余碳酸泉均是 [Na<sup>+</sup>] 最高，其次为 [Ca<sup>2+</sup>]，推测是由于工作区有大量的花岗岩地层和粘土类地层，当富含 CO<sub>2</sub> 气体的碳酸泉进入此类地层中时，在强烈的离子交换作用下，容易形成重碳酸钠型碳酸泉；非碳酸泉中，上升泉主要水化学类型为 Ca-Na-HCO<sub>3</sub>

型；下降泉主要水化学类型为 Ca-Mg-HCO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub> 型和 Ca-Na-Mg-HCO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub> 型。

分析地下水中主要的离子成分和比例特征，可以推断出地下水化学成分的来源及形成过程<sup>[11]</sup>。K<sup>+</sup> + Na<sup>+</sup> 和 Cl<sup>-</sup> 主要来源于盐岩的溶解，Ca<sup>2+</sup> 和 Mg<sup>2+</sup> 主要来源于碳酸盐矿物或含镁和钙的硫酸盐和硅铝酸盐矿物，SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 主要来源于硫酸盐矿物的溶滤，HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的主要来源有 2 种可能，一是各种碳酸盐岩（石灰岩、白云岩、泥灰岩等）和多种沉积岩中碳酸盐胶结物溶解、溶滤的结果，二是 CO<sub>2</sub> 气体溶于水产生<sup>[12]</sup>。

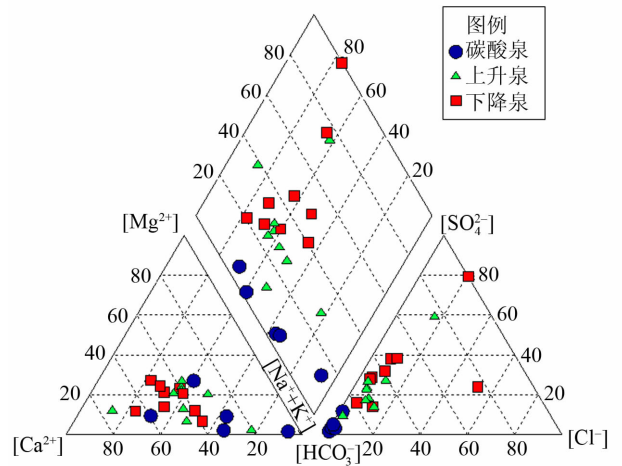


图2 河源断裂带碳酸泉、非碳酸泉（上升泉及下降泉）Piper 三线图  
Fig. 2 Piper diagram of carbonated spring, non-carbonated spring (ascending spring and descending spring) along Heyuan Fault

由图 3(a)可以看出，非碳酸泉（上升泉及下降泉）处在 Cl<sup>-</sup> + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 与 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 1:1 等量线附近而碳酸泉位于等量线上方且偏离等量线较远，表明碳酸泉中碳酸盐岩来源或 CO<sub>2</sub> 气体来源远大于硫酸盐矿物及盐岩的溶解；[Mg<sup>2+</sup> + Ca<sup>2+</sup>] 与 [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] 关系图如图 3(b)，非碳酸泉数据点在 1:1 等量线附近，表明非碳酸泉中 Mg<sup>2+</sup> + Ca<sup>2+</sup> 主要为碳酸盐岩的风化作用，而碳酸泉数据点位于等量线上方，表明除碳酸盐岩风化作用外，HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 还有其它来源；K<sup>+</sup> + Na<sup>+</sup> 与 Cl<sup>-</sup> 的关系如图 3(c) 所示，当水化学组成起主要作用是盐岩的溶滤作用时，[K<sup>+</sup> + Na<sup>+</sup>] 与 [Cl<sup>-</sup>] 的比值应为 1:1<sup>[13]</sup>。研究区绝大部分水样点均偏离 1:1 等量线且位于等量线的下方，说明该区发生盐岩溶滤作用的同时还发生着硅铝酸

表 1 河源断裂带碳酸泉, 非碳酸泉水化学类型

Table 1 Hydrochemical type of carbonated spring and non-carbonated spring along Heyuan Fault

碳酸泉点	水化学类型	非碳酸泉点 (上升泉)	水化学类型	非碳酸泉点 (下降泉)	水化学类型
HY-02	Na-Ca-Mg-HCO <sub>3</sub>	HY-05	Ca-HCO <sub>3</sub>	HY-06	K-Ca-HCO <sub>3</sub> -SO <sub>4</sub>
HY-03	Na-HCO <sub>3</sub>	HY2-02	Ca-Na-HCO <sub>3</sub>	HY-07	Ca-Mg-HCO <sub>3</sub>
HY-04	Na-Ca-HCO <sub>3</sub>	HY2-08	Na-Ca-Mg-HCO <sub>3</sub>	HY-08	Ca-Mg-Na-HCO <sub>3</sub> -SO <sub>4</sub>
HY2-03	Na-Ca-HCO <sub>3</sub>	HY2-09	Ca-Na-Mg-HCO <sub>3</sub>	HY-09	Ca-Na-Mg-HCO <sub>3</sub>
HY2-04	Ca-Na-HCO <sub>3</sub>	HY2-10	Ca-K-Mg-SO <sub>4</sub> -HCO <sub>3</sub>	HY2-15	Ca-Mg-HCO <sub>3</sub> -SO <sub>4</sub>
		HY2-11	Ca-Na-Mg-HCO <sub>3</sub>	HY2-17	Ca-Na-Mg-HCO <sub>3</sub> -SO <sub>4</sub>
		HY2-18	Ca-Na-Mg-HCO <sub>3</sub> -SO <sub>4</sub>	HY2-20	Ca-Na-NO <sub>3</sub> -HCO <sub>3</sub> -SO <sub>4</sub>
		HY2-21	Ca-K-HCO <sub>3</sub>	HY2-23	Ca-Na-NO <sub>3</sub> -Cl
		HY2-24	Na-HCO <sub>3</sub> -SO <sub>4</sub>	HY2-25	Ca-SO <sub>4</sub>

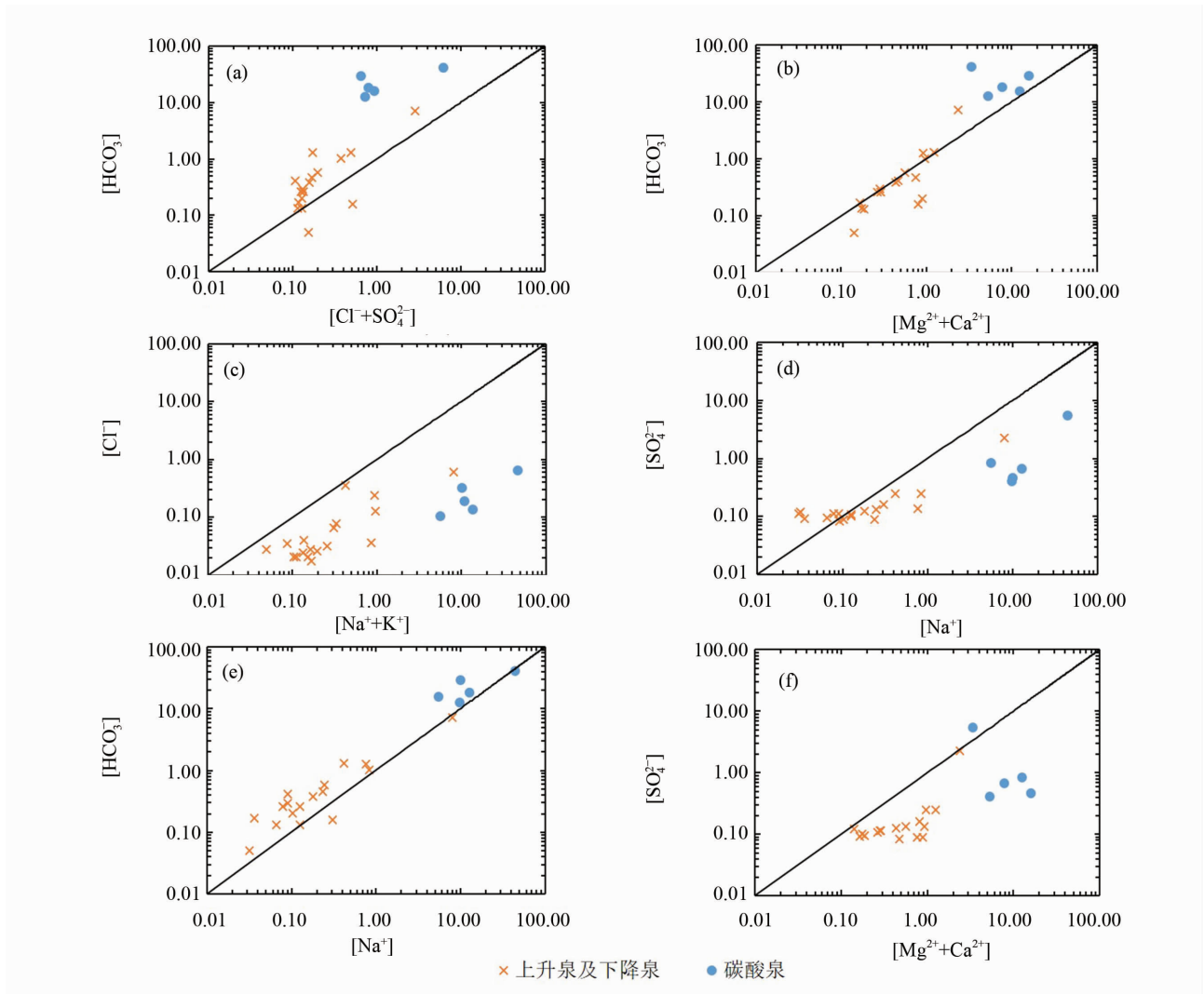


图 3 碳酸泉、非碳酸泉 (上升泉及下降泉) 主要离子比例关系

Fig. 3 Relationship between different ion ratio of carbonated spring, non-carbonated spring (ascending and descending) spring

盐矿物的溶滤，且图中所示非碳酸泉中的  $[K^+ + Na^+]$  与  $[Cl^-]$  较小，而碳酸泉中的  $[K^+ + Na^+]$  与  $[Cl^-]$  较大，表明了工作区非碳酸泉中的盐岩和硅铝酸盐的风化溶滤作用较弱而碳酸泉较强，说明  $CO_2$  气体对促进硅铝酸盐的溶滤起着较大作用；图 3(d) 中，非碳酸泉的数据点均接近  $Na^+$  与  $SO_4^{2-}$  的 1:1 等量线，碳酸泉偏离等量线较远且位于等量线下方，图 3(e) 中，所有水样点均在等量线上方位置接近  $Na^+$  与  $HCO_3^-$  1:1 等量线，表明硫酸盐矿物的溶解可能是水中  $Na^+$  的重要来源<sup>[12]</sup>；由图 3(f) 可以看出，大部分数据点均偏离  $Ca^{2+} + Mg^{2+}$  与  $SO_4^{2-}$  的 1:1 等量线且位于等量线下方，进一步说明泉水中的  $Ca^{2+}$  和  $Mg^{2+}$  只有少部分是来源于硫酸盐矿物的溶解，暗示  $Ca^{2+}$  和  $Mg^{2+}$  存在别的来源，很大可能是来源于含钙和镁的硅铝酸盐和碳酸盐岩的溶解。

从以上分析可看出，碳酸泉中  $Ca^{2+}$  和  $Mg^{2+}$  主要来源于碳酸盐矿物的溶解，小部分来源于硫酸盐岩或硅铝酸盐岩的溶解； $K^+ + Na^+$  来源于盐岩及硫酸盐岩的溶解； $SO_4^{2-}$  主要来源于硫酸盐矿物的溶滤； $HCO_3^-$  除了来源于碳酸盐矿物的溶解外，很大一部分是来自于  $CO_2$  气体的溶解。

### 3.3 稳定氢氧同位素所揭示的碳酸泉补给来源

稳定氢、氧同位素的研究，主要可解决碳酸泉成因与补给源区，碳酸泉水源补给高程以及地下水循环深度等问题<sup>[14]</sup>。本研究不同类型泉水的稳定氢氧同位素统计结果（表 2）表明，碳酸泉中的  $\delta D$ 、 $\delta^{18}O$  平均值分别为  $-42.67‰$  和  $-6.91‰$ ；非碳酸泉中，上升泉的  $\delta D$ 、 $\delta^{18}O$  平均值分别为  $-38.44‰$  和  $-6.27‰$ ；下降泉的  $\delta D$ 、 $\delta^{18}O$  平均值分别为  $-40.22‰$  和  $-6.61‰$ 。总体来说，碳酸泉普遍比非碳酸泉贫  $D$ 、 $^{18}O$  同位素。

表 2 河源断裂带水样点的氢氧同位素测试值

Table 2 The value of  $\delta D$  and  $\delta^{18}O$  isotopes of carbonated springs at Heyuan Fault ‰

泉水类型	样品号	$\delta D$ (SMOW)	$\delta^{18}O$ (SMOW)
碳酸泉	HY-02	-42.97	-7.06
	HY-03	-41.72	-6.55
	HY-04	-42.45	-6.95
	HY2-03	-43.32	-6.98
	HY2-04	-42.89	-7.00

地下水的氢氧同位素组成分析是判别地下水补给来源的主要依据<sup>[15]</sup>。从碳酸泉、非碳酸泉（上升泉及下降泉） $\delta D - \delta^{18}O$  关系图（图 4）可以看出：研究区内所有碳酸泉、非碳酸泉均落在大气降水线附近，分布存在线性关系，且平行且靠近于全球降水线及香港、广州大气降水线，表明大气降水是区内各类水体的补给水源。碳酸泉、非碳酸泉点都落在全球大气降水线和香港地区大气降水线的左上方，推测可能是因为它们接受较高海拔地区补给，或者是地质历史时期低温气候条件下的降水补给。碳酸泉、非碳酸泉点相对更靠近香港地区大气降水线，降水特征具有一致性，表明补给区更靠近香港地区。碳酸泉中的  $\delta D$ 、 $\delta^{18}O$  值普遍较非碳酸泉的低，推断其补给来源应当是海拔较高地段或是寒冷时期的降水入渗。非碳酸泉中，下降泉点的  $\delta D$ 、 $\delta^{18}O$  变化范围较大，主要是因为下降泉相当于地表水，采样时海拔高度变化范围较大导致。

研究表明，大气降水中的  $\delta D$  和  $\delta^{18}O$  存在高度效应<sup>[16]</sup>，每升高 100 m， $\delta D$  减少量为  $-1‰ \sim -4‰$ ， $\delta^{18}O$  减少量为  $-0.15‰ \sim -0.5‰$ <sup>[17]</sup>。因此，可以根据  $\delta D$  和  $\delta^{18}O$  的含量计算碳酸泉水补给区的高程：

$$H = (\delta_c - \delta_p) / k + h \quad (1)$$

式中， $H$  为补给区高程（m）； $h$  为取样点高程（m）； $\delta_c$  为碳酸泉的  $\delta^{18}O$  ( $\delta D$ ) 值； $\delta_p$  为大气降水的  $\delta^{18}O$  ( $\delta D$ ) 值； $k$  为大气降水  $\delta^{18}O$  ( $\delta D$ ) 值的高度梯度 ( $‰/100m$ )。

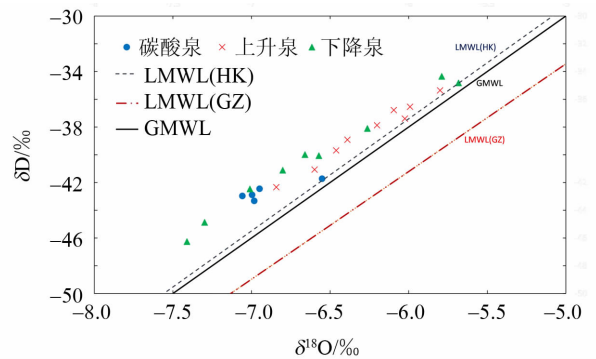


图 4 碳酸泉与非碳酸泉  $\delta D - \delta^{18}O$  关系图 (LMWL (HK), LMWL (GZ) 和 GMWL 分别指香港大气降水线、广州大气降水线和全球大气降水线)  
Fig. 4  $\delta D - \delta^{18}O$  diagram of carbonated spring, ascending spring and descending spring. (LMWL (HK), LMWL (GZ) and GMWL mean HongKong meteoric waterline, Guangzhou meteoric water line and global meteoric water line, respectively)

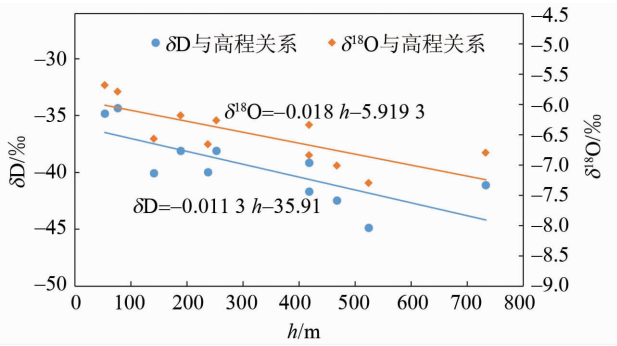
图 5 河源断裂带下降泉与高程 ( $h$ ) 关系图

Fig. 5 Relationship of descending spring and elevation at Heyuan Fault

首先根据研究区采取的地表水样即下降泉水样以及采样时的高程数据,求得  $\delta D$ 、 $\delta^{18}O$  与高程的关系为  $\delta D = -0.0113h - 35.91$ ,  $\delta^{18}O = -0.018h - 5.9193$ , 以此得到研究区氢氧同位素高度梯度  $k$  值 (图 5)。根据香港地区监测台多年来监测数据可求得香港地区大气降水氢氧同位素组成为:  $\delta D = -28.81\text{‰}$ ,  $\delta^{18}O = -4.94\text{‰}$ , 高程为 66 m。根据 (1) 式可计算得到河源断裂带碳酸泉的补给高程 (表 3)。由表可知,根据  $\delta D$  和  $\delta^{18}O$  计算得出的补给高程相差不大,结果具有可靠性。碳酸泉补给高程在 1 000 ~ 1 300 m 之间,由此推断碳酸泉经历了一个较深过程的循环。文献资料显示,广东河源断裂带的地形地貌主要为侵蚀低山区,附近山地海拔多在 500 m 左右<sup>[18]</sup>。显然由同位素高程效应计算得到的碳酸泉补给高程远大于河源断裂带附近的山地海拔高度。注意到断裂带东南方向山区及断裂带以北的南岭地区,其山地海拔高度超过 1 000 m,且碳酸泉氢氧同位素数据更靠近香港地区的大气降水线,因此可以推测碳酸泉可能是从河源断裂带东南侧高海拔山区入渗补给地下水,经历长时间的水岩循环作用,沿河源断裂带附近的次级断裂出露地表。而上升泉则可能是来自断裂带附近低海拔山区入渗补给,地下径流时间较短。

### 3.4 碳同位素对碳酸泉年龄的揭示

$^{14}C$  对于水文地质研究成果显著,主要体现在地下水定年及运移机制示踪<sup>[19]</sup>。碳共有 6 种同位素,自然界主要存在 3 种,分别为  $^{12}C$ 、 $^{13}C$  和  $^{14}C$ ,其丰度分别为 98.89%、1.11% 和  $1.2 \times 10^{-10}\%$ <sup>[20-21]</sup>。利用放射性  $^{14}C$  测定 GW-age,是通过测定 GW 溶解的含碳物质中所含  $^{14}C$  含量估算年代来实现。Libby (1946)、Godwin (1962) 测出  $^{14}C$  的半衰期 ( $t_{1/2}$ ) 分别为 5 568 a、5 730 a,后

者更精确。作为一种古水测年示踪剂, $^{14}C$  最佳定年范围为  $1 \times 10^3 \sim 4 \times 10^4$  a。

表 3 河源断裂带碳酸泉补给高程  
Table 3 Recharge altitude of carbonated spring at Heyuan Fault

碳酸泉	高程 m	补给高程 ( $\delta^{18}O$ )/m	补给高程 ( $\delta D$ )/m
HY-02	157.9	1 242.90	1 318.71
HY-03	101	961.12	1 208.34
HY-04	170	1 182.17	1 272.80
HY2-03	71	1 200.85	1 349.99
HY2-04	206	1 208.35	1 311.58

大量研究表明,大气  $CO_2$  的  $^{14}C$  浓度在过去数万年间并不稳定,而是在约 10% 范围内变动,因而使不同年代的样品具有不同的初始  $^{14}C$  浓度。不仅如此,即使相同年代的样品,由于物质种类不同其初始  $^{14}C$  浓度也有差异,这种差异主要由  $^{14}C$  分馏造成。因此,为了保证  $^{14}C$  测年精度,消除样品初始  $^{14}C$  浓度不同给测年结果带来的误差,需对样品的初始  $^{14}C$  浓度作必要的校正。本次研究区水样的  $^{14}C$  及  $\delta^{13}C$  测定结果见表 4。运用  $^{14}C$  校正模型分别对河源断裂带碳酸泉年龄进行校正 (表 5),校正结果表明: Vogel<sup>[22]</sup> 经验校正模型所得年龄结果偏老,而且未考虑可能存在的化学反应及核素交换,按统计结果给定一个初始  $^{14}C$  浓度的经验值,本文选用的经验值 (85%) 高于其它模型计算的浓度值,表明地下水形成时的初始  $^{14}C$  浓度经验值不符合当地的实际情况,导致地下水年龄偏老; Pearson<sup>[23]</sup> 模型校正后初始  $^{14}C$  浓度  $A_0$  有为负值的,这与实际情况不相符; Tamers<sup>[24]</sup> 校正模型考虑的化学反应太过简单,导致地下水年龄校正结果偏

表 4 河源断裂带部分碳酸泉水样碳同位素

Table 4 The carbonate isotopes of carbonated water samples along Heyuan fault

样品编号	$M(\text{pmc})$ %	测定 年龄/a <sup>1)</sup>	$\delta^{13}C(\text{PDB})$ ‰
HY-02(碳)	0.7	39 750	1.8
HY-04(碳)	1.3	34 630	-0.4
HY2-03(碳)	1.7	32 550	0.5

1) 半衰期 5 730 a

表 5 河源断裂带部分碳酸泉水样<sup>14</sup>C 年龄校正结果<sup>1)</sup>  
Table 5 Corrected ages by <sup>14</sup>C of carbonated water samples at Heyuan fault

样品编号	Vogel <sup>2)</sup>	Pearson	Tamers	Gonfiantini	修正 $\delta^{13}\text{C}$ 模型
HY-02 (碳)	35 796	—	38 023	—	25 206
HY-04 (碳)	31 678	10 162	33 980	5 022	24 380
HY2-03 (碳)	29 467	—	31 615	—	21 044

1) -表示负值, 无实际意义; 2)  $A_0$  取值 85%

老, 所以本文未选用该校正结果作为研究区地下水校正年龄; 用 Gonfiantini<sup>[25]</sup> 模型计算的校正年龄, 初始<sup>14</sup>C 浓度  $A_0$  也有负值, 说明该校正模型也不符合研究区实际情况。

考虑到碳酸泉中有大量的游离  $\text{CO}_2$  气体, 而这些外源地质成因  $\text{CO}_2$  气体的加入会减少地下水 DIC 中初始<sup>14</sup>C 的含量。因此, 对碳酸泉地下水年龄的校正不能简单地用上述模型进行校正, 本文采用修正后的  $\delta^{13}\text{C}$  模型 (Pearson 模型) 进行校正, 修正后的稀释系数  $q$  的计算公式为<sup>[17]</sup>:

$$q = (\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{geo}}) / (\delta^{13}\text{C}_{\text{rech}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{geo}}) \quad (2)$$

式中:  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  为地下水  $\delta^{13}\text{C}$  的测量值;  $\delta^{13}\text{C}_{\text{geo}}$  表示地质成因  $\text{CO}_2$  的  $\delta^{13}\text{C}$  值, 取 5‰;  $\delta^{13}\text{C}_{\text{rech}}$  为渗透地下水的初始  $\delta^{13}\text{C}$  值, 其定义为:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{rech}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{soil}} + \epsilon^{13}\text{C}_{\text{DIC-CO}_2} \quad (3)$$

式中,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{soil}}$  为土壤  $\text{CO}_2$  的  $\delta^{13}\text{C}$  值, 华南地区主要为  $\text{C}_4$  植物, 因此取 -9‰;  $\epsilon^{13}\text{C}_{\text{DIC-CO}_2}$  为土壤  $\text{CO}_2$  与碳水溶液之间的富集系数, 其与温度成正比例关系, 即  $\epsilon^{13}\text{C}_{\text{DIC-CO}_2} = 0.111 6t - 10.674$ ,  $R^2 = 0.997$ <sup>[19]</sup>。

根据上式计算出稀释系数  $q$ , 再根据公式:

$$T = 8 267 \ln(qA_0/A) \quad (4)$$

即可得出碳酸泉地下水校正年龄 (表 5)。

由于修正后的  $\delta^{13}\text{C}$  模型校正方法具有针对性的考虑了地质成因的  $\text{CO}_2$  气体对碳酸泉中<sup>14</sup>C 的稀释作用, 且由图 4(b) 可知, 地质成因的  $\text{CO}_2$  气体为碳酸泉<sup>14</sup>C 稀释的主要因素, 因此相比于以往传统的校正方法, 修正后的  $\delta^{13}\text{C}$  模型校正可以更好地提高碳酸泉<sup>14</sup>C 年龄的校正精度和可信度。需要注意的是,  $\text{CO}_2$  气体溶于地下水中也会促进地下水对碳酸盐的溶解, 该模型未考虑到碳酸盐的溶解影响及<sup>14</sup>C 的基质扩散, 得出的校正年龄会有在一定程度上偏老, 但相比于其它校正模型更接近于其真实年龄, 因此, 本文主要参考修正后的  $\delta^{13}\text{C}$  模型得到的校正年龄。

由校正后的<sup>14</sup>C 年龄数据可以看出, 碳酸泉年

龄在 21 ~ 26 ka 之间。考虑到这一估算年龄偏老, 且在 20 ka 前后处于末次冰期, 中国华南地区气候严寒偏干, 因此大气降水补给的地下水中比较贫氘、氧同位素, 与碳酸泉中氢氧同位素的分布特征较为对应, 初步可推断碳酸泉是由晚更新世时期温度较低的大气降水补给。

### 3.5 碳酸泉中 $\text{CO}_2$ 来源的探讨

水中 DIC 含量和  $\delta^{13}\text{C}$  受控于碳的输入、输出和地下水系统中碳的地球化学行为。本次研究测定了地下水中的  $\delta^{13}\text{C}$ , 以指示地下水中  $\text{CO}_2$  来源。不同来源的碳,  $\delta^{13}\text{C}$  值的变化范围很大 (图 6)。一般来说, 来自上地幔物质  $\delta^{13}\text{C}$  值介于 -8‰ ~ -4‰ 之间, 来源于生物成因的  $\delta^{13}\text{C}$  值介于 -22‰ ~ -25‰ 之间, 来自碳酸盐的变质作用  $\delta^{13}\text{C}$  值 > -2‰<sup>[26]</sup>。

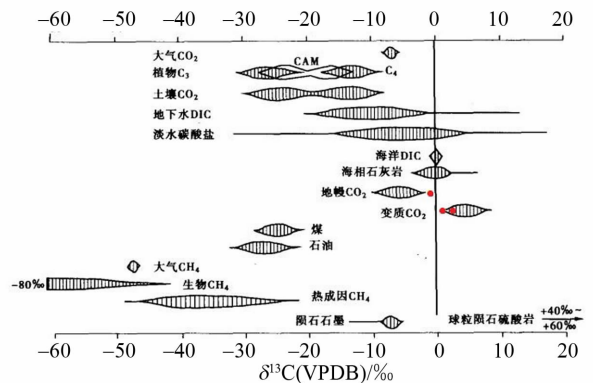


图 6 自然化合物  $\delta^{13}\text{C}$  的范围<sup>[17]</sup>

Fig. 6 The range of  $\delta^{13}\text{C}$  in natural compounds<sup>[17]</sup>

碳酸泉中碳酸气体的起源, 一直是个尚待深入研究的问题。苏联学者别洛乌索夫系统整理了天然气提的地球化学资料, 提出的天然气成因分类中, 将碳酸气划分为 2 种成因类型。即 (1) 生物起源型——在厌氧条件下, 微生物活动可以产生甲烷并常伴以碳酸气 (主要在油田地区); (2) 化学起源型——又可分为 2 类: ① 变质起源的气体, 岩石在高温高压影响下产生碳酸气, 主要在火山活

动歇止区及剧烈构造活动区; ② 在正常温度与压力下进行的天然化学反应产生的碳酸气, 主要在碳酸盐岩地区。金振奎等<sup>[27]</sup>认为无机成因的可分为地幔-岩浆和碳酸盐岩热变质成因两类。来自地幔-岩浆脱气产生的二氧化碳可沿切穿上地幔的深大断裂向上运移和聚集。碳酸盐岩在高温作用下变质可形成大量二氧化碳气体, 室内试验得出变质作用所需的温度为 710 ~ 940 °C, 但在有水参与的情况下, 约 200 °C 即可形成二氧化碳。

由表 4 可知, HY-02 点的  $\delta^{13}\text{C}$  值为 1.8‰, HY-04 点的  $\delta^{13}\text{C}$  值为 -0.4‰, HY2-03 点的  $\delta^{13}\text{C}$  值为 0.5‰, 3 个碳酸泉点  $\delta^{13}\text{C}$  的变化范围在 -1‰ ~ 2‰ 之间。结合碳酸泉点在图 6 的投影, 初步推测河源断裂带碳酸泉中的  $\text{CO}_2$  为幔源与变质混合成因, 即一部分来自沿断裂带侵入的上地幔岩浆冷却所释放的碳酸气, 另一部分则来自深部热液沿断层上涌作用于含碳酸盐的红层, 岩石变质所形成的碳酸气。

在上述分析基础上, 本研究通过氦同位素分析对  $\text{CO}_2$  来源进行进一步确认。氦同位素比值 ( $^3\text{He}/^4\text{He}$ ) 与其来源的高度相关性及氦在水中特殊的溶解性质决定其可作为地下水研究的理想示踪剂<sup>[28]</sup>。大量研究表明, 不同来源的氦, 其同位素组成 ( $^3\text{He}/^4\text{He}$ ) 有明显差异。大气氦、壳源氦和幔源氦的  $^3\text{He}/^4\text{He}$  表征值分别为  $1.4 \times 10^{-6}$ 、 $2.0 \times 10^{-8}$  和  $1.1 \times 10^{-5}$ , 并常以  $R$  (样品的  $^3\text{He}/^4\text{He}$  比值) 与  $R_a$  (大气  $^3\text{He}/^4\text{He}$  比值, 通常为  $1.4 \times 10^{-6}$ ) 之比, 即  $R/R_a$ , 来表示氦同位素的特征。当  $R \geq 1.1 \times 10^{-5}$ , 表示氦气完全来自地幔, 我国目前未发现此类氦<sup>[27]</sup>。完全来自地壳的氦, 其  $R/R_a < 1$ ; 而来自壳、幔混源的氦, 其  $R/R_a > 1$ 。若  $R/R_a$  在 1 ~ 2.5 之间, 则以壳源氦为主; 若  $R/R_a > 2.5$ , 则以幔源氦为主<sup>[27]</sup>。因此, 地下水中  $^3\text{He}/^4\text{He}$  比值可提供地下水来源及其径流途径等方面的关键信息。

河源断裂带部分碳酸泉氦同位素数据测试结果见表 6。HY-02 点的  $^3\text{He}/^4\text{He}$  值为  $8.85 \times 10^{-7}$ ,  $R/R_a$  为 0.63, HY2-03 点的  $^3\text{He}/^4\text{He}$  值为  $1.00 \times 10^{-6}$ ,  $R/R_a$  为 0.71, 以上数据表明这两个碳酸泉点的氦具有明显的壳源成因, 基本没有深部的幔源物质来源; 同时说明 HY-02 和 HY2-03 号点的  $\text{CO}_2$  主要是由于变质成因产生的。HY-04 号点的  $^3\text{He}/^4\text{He}$  值为  $2.23 \times 10^{-6}$ ,  $R/R_a$  为 1.59, 表明 HY-04 点的氦主要为壳源氦、幔源氦混合而成, 且以壳源氦为主; 同时说明 HY-04 号点碳酸泉中的

$\text{CO}_2$  是地幔与变质作用混合成因, 以变质作用为主。

表 6 河源断裂带部分碳酸泉氦同位素浓度

Table 6 Helium isotopic concentration of carbonated water samples at Heyuan Fault

样品编号	$R$	$R_a$	$R/R_a$
HY-02(碳)	$8.85 \times 10^{-7}$	$1.40 \times 10^{-6}$	0.63
HY-04(碳)	$2.23 \times 10^{-6}$	$1.40 \times 10^{-6}$	1.59
HY2-03(碳)	$1.00 \times 10^{-6}$	$1.40 \times 10^{-6}$	0.71

## 4 结 论

本文在系统分析研究区地质及水文地质条件的基础上, 运用地质分析、水化学分析以及同位素分析相结合的方法, 研究了河源断裂带碳酸泉的水化学组分特征, 并对其形成过程进行了较为详细的探讨, 主要得出以下结论:

1) 碳酸泉的水温普遍在 25 °C 以上, 表明碳酸泉来源于深层地下热水, 同时水温并没有达到温泉标准, 揭示了其经历了较长的排泄路径, 导致在排泄过程中显著降温; 另外, 碳酸泉中丰富的  $\text{CO}_2$  气体使泉水的 pH 值稳定在 6 ~ 7 之间, 起伏变化不大。另外, 大量的  $\text{CO}_2$  气体促进了地下水对周围岩石的溶滤作用, 使得碳酸泉的矿化度和主要阴阳离子的含量远远高于上升泉及下降泉。

2) 对研究区进行的碳酸泉水化学类型分析及 piper 三线图表明, 在碳酸泉中,  $\text{HCO}_3^-$  为优势离子, 碳酸泉中的阳离子以  $\text{Na}^+$  为主, 主要水化学类型为 Na-Ca- $\text{HCO}_3$  型。碳酸气运移途径中强化了水的溶滤作用, 工作区有大面积的花岗岩地层和粘土类地层, 当富含  $\text{CO}_2$  气体的碳酸泉进入此类地层中时, 在强烈的离子交换作用下, 容易形成重碳酸钠型碳酸泉。

3) 研究区碳酸泉的氢氧同位素组成范围为:  $\delta\text{D} = -43.32\text{‰} \sim -41.72\text{‰}$ ,  $\delta^{18}\text{O} = -7.06\text{‰} \sim -6.55\text{‰}$ , 位于大气降水线附近, 表明其补给来源于大气降水, 补给高程在 1 000 m ~ 1 300 m 左右。通过  $^{14}\text{C}$  法测年及修正后的  $\delta^{13}\text{C}$  年龄校正模型计算得到碳酸泉的年龄在 21 ~ 26 ka, 尽管这一校正年龄仍然偏老, 但初步可表明碳酸泉经历了较长较深的循环路径, 且碳酸泉水源补给于末次冰期寒冷干旱气候条件下海拔 1 000 m 左右的山区, 与碳酸泉氦、氧同位素的特征可互相验证。

4) 碳酸泉的  $\delta^{13}\text{C}$  分析表明碳酸泉中的  $\text{CO}_2$  可

能为幔源与热变质作用混合成因；同时氦同位素分析进一步表明 HY-02 和 HY2-03 号泉点的 CO<sub>2</sub> 主要来自热液流体上涌作用于红层的热变质作用，HY-04 号泉点的 CO<sub>2</sub> 为热变质作用与上地幔岩浆侵入释放 CO<sub>2</sub> 气体混合成因。

综合分析研究区碳酸泉的地质、水化学特征和同位素地球化学特征，得到河源断裂带碳酸泉的形成过程为：在末次冰期河源断裂带东南部地势高处接受大气降水补给，在重力驱动下，地下水向河源断裂带方向进行区域深循环，温度逐渐升高；在地下水深循环过程中，在龙川、黎咀盆地遇到北东向

或近东西向次级断裂发育时，在压力差驱动下，地下水沿着断裂破碎带不断上升，由于循环路径较长，上升过程中降温明显，到达地表时水温已近或仅略高于常温；同时河源断裂带构造活动频繁，岩浆入侵释放 CO<sub>2</sub> 气体，且热液上涌作用于含碳酸盐岩地层，岩石高温高压下变质释放大量 CO<sub>2</sub> 气体，而龙川、黎咀盆地盖层又为 CO<sub>2</sub> 气体的贮集提供了良好条件，当盖层被断裂带侵蚀切割时，CO<sub>2</sub> 气体沿断裂带上升，并与地下水混合，上升过程中与围岩发生强烈的水岩作用，在地表处形成碳酸泉。

### 参考文献：

- [1] 李奇. 我国珍贵碳酸矿水分布规律及其价值[J]. 四川地质学报, 1998, 18(2): 144 - 151.  
LI Q. Distribution and value of valuable carbon dioxide water resources of China [J]. Acta Geologica SiChuan, 1998, 18(2): 144 - 151.
- [2] 王明志, 曲福来. 矿泉医疗与保健[M]. 沈阳: 华龄出版社, 1991.  
WANG M Z, QU F L. Mineral spring medical treatment and health care [M]. Shenyang: Hualing Press, 1991.
- [3] BARNES I, IRWIN W P, WHITE D E. Global distribution of carbon dioxide discharges and major zones of seismicity [M]. U. S. Geological Survey, 1978.
- [4] 石慧馨. 中国碳酸水出露带分布特征简介[J]. 地震地质, 1979, 1(2): 86 - 93.  
SHI H X. A note on carbon-dioxide discharging zones and their seismicities in China [J]. Seismology and Geology, 1979, 1(2): 86 - 93.
- [5] 李富光. 碳酸水与龙南地震[J]. 华南地震, 1983, 3(1): 30 - 33.  
LI F G. Carbonated water and Longnan earthquake [J]. South China Journal of Seismology, 1983, 3(1): 30 - 33.
- [6] 龙绍都. 碳酸泉形成条件及其利用价值[J]. 水文地质工程地质, 1988(4): 60 - 62.  
LONG S D. Formation conditions and utilization value of carbonated springs [J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 1988(4): 60 - 62.
- [7] 张卫民, 王焰新, 孙占学. 赣南横迳地区碳酸温泉 CO<sub>2</sub> 成因研究[J]. 水文地质工程地质, 2005(6): 6 - 9.  
ZHANG W M, WANG Y X, SUN Z X. A study of the CO<sub>2</sub> genesis of the carbonated hot springs in Hengjing, southern Jiangxi [J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2005(6): 6 - 9.
- [8] JON C, ANA M A, ALVARO R, et al. Origin and palaeo-environmental significance of the Berrazales carbonate spring deposit, North of Gran Canaria Island, Spain [J]. Sedimentary Geology, 2014, 208: 32 - 43.
- [9] 韩麒麟, 徐莉. 碳酸泉在康复治疗中的应用进展[J]. 中国疗养医学, 2015, 24(10): 1035 - 1038.  
HAN L Z, XU L. The application and progress of carbonated springs in rehabilitation and recuperation [J]. Chinese Journal of Convalescent Medicine, 2015, 24(10): 1035 - 1038.
- [10] VESPER D J, EDENBORN H M, BILLINGS A A, et al. A field-based method for determination of dissolved inorganic carbon in water based on CO<sub>2</sub> and carbonate equilibria [J]. Water Air Soil Pollut, 2015, 226: 28.
- [11] 卓勇, 吴勇, 孙为奕, 等. 贵州威宁草海地区地下水化学特征与控制因素研究[J]. 科学技术与工程, 2016, 16(8): 59 - 65.  
ZHUO Y, WU Y, SUN W Y, et al. Hydrochemistry characteristic and the control factor of groundwater of Caohai area in Weining county, Guizhou Province [J]. Science Technology and Engineering, 2016, 16(8): 59 - 65.
- [12] 朱秉启, 杨小平. 塔克拉玛干沙漠天然水体的化学特征及其成因[J]. 科学通报, 2007, 52(13): 1561 - 1566.  
ZHU B Q, YANG X P. Chemical characteristics and origin of natural waters in Taklimakan Desert [J]. Chinese Science Bulletin, 2007, 52(13): 1561 - 1566.
- [13] GIBBS R J. Mechanisms controlling world water chemistry [J]. Science, 1970, 170: 1088 - 1090.
- [14] 汪集旻, 熊亮萍, 庞忠和, 等. 中低温对流型地热系统[M]. 北京: 科学出版社, 1993.  
WANG J Y, XIONG L P, PANG Z H, et al. Medium and low temperature convective geothermal system [M]. Beijing: Science Press, 1993.

- [15] 王恒纯,等. 同位素水文地质概论[M]. 北京:地质出版社,1991.  
WANG H C, et al. An introduction to the hydrogeology of isotopes [M]. Beijing: Geology Press, 1991.
- [16] 于津生,等. 中国同位素地球化学研究[M]. 北京:科学出版社,1997.  
YU J S, et al. The study of isotopic geochemistry in China [M]. Beijing: Science Press, 1997.
- [17] CLARK I D, FRITZ P. Environmental Isotopes in Hydrogeology [M], Boca Raton, FL: CRC Press/Lewis Publishers, c1997.
- [18] 叶青. 广东从化新温泉地热地质特征及地热资源评价[D]. 北京:中国地质大学(北京),2012.  
YE Q. Geothermal geological characteristics and geothermal resources evaluation of the new hot springs in Conghua, Guangdong [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2012.
- [19] 吴月,王乃昂,赵力强,等. 巴丹吉林沙漠诺尔图湖泊水化学特征与补给来源[J]. 科学通报,2014,59(12):1140-1147.  
WU Y, WANG N A, ZHAO L Q, et al. Hydrochemical characteristics and recharge sources of Noto Lake in the Badain Jaran Desert [J]. Chinese Science Bulletin, 2014, 59(12): 1140-1147.
- [20] 顾慰祖,庞忠和,王全九,等. 同位素水文学[M]. 北京:科学出版社,2011.  
GU W Z, PANG Z H, WANG Q J, et al. Isotopic hydrology [M]. Beijing: Science Press, 2011.
- [21] 林晓波,姜月华,汤朝阳. 放射性碳同位素在水文地质中的应用进展[J]. 地下水,2006,28(3):30-35.  
LIN X B, JIANG Y H, TANG C Y. Application and progress of radio carbon isotopes in the hydrogeology study [J]. Ground Water, 2006, 28(3): 30-35.
- [22] VOGEL J C. Carbon 14 dating of groundwater, isotope hydrology [J]. Vienna: IAEA, 1970:225-239.
- [23] PEARSON F J. Use of C-13/C-12 ratios to correct radiocarbon ages of material initially diluted by limestone [C] // Proceedings of the 6<sup>th</sup> international conference on radiocarbon and tritium dating. Pulman, WA, 1965.
- [24] TARMERS M A. Radiocarbon ages of groundwater in an arid zone unconfined aquifer [J]. Geophysical Monograph Series, 1967, 11:143-152.
- [25] GONFIANTINI R. Carbon isotope exchange in karst groundwater [C] // Proceeding of IAHS-AISH Publication: Karst hydrogeology and karst environment protection. Beijing: Geological Publishing House, 1988:832-837.
- [26] CERON J C, MARTIN-VALLEJO M, GARCIA-ROSSELL L. CO<sub>2</sub>-rich thermomineral groundwater in the Betic Cordilleras, southeastern Spain: Genesis and tectonic implications [J]. Hydrogeology Journal, 2000(8):209-217.
- [27] 金振奎,白武厚,张响响. 黄骅坳陷二氧化碳气成因类型及分布规律[J]. 地质科学,2003,38(3):413-424.  
JIN Z K, BAI W H, ZHANG X X. Genetic types and distribution of carbon dioxide in the Huanghua depression [J]. Chinese Journal of Geology, 2003, 38(3): 413-424.
- [28] 马瑞. 碳酸盐岩热储隐伏型中低温热水的成因与水-岩相互作用研究:以山西太原为例[D]. 武汉:中国地质大学,2007.  
MA R. Water-rock interaction and genesis of low-medium temperature thermal groundwater in carbonate reservoir: a case study at Taiyuan, Shanxi [D]. Wuhan: China University of Geosciences, 2007.