

中国休眠火山区岩浆来源气体地球化学特征^{*}

上官志冠¹ 武成智²

SHANGGUAN ZhiGuan¹ and WU ChengZhi²

1. 中国地震局地质研究所,北京 100029
2. 吉林省长白山天池火山监测站,安图 133613
1. *Institute of Geology, China Earthquake Administration, Beijing 100029, China*
2. *Monitoring Station of the Tianchi Volcano, Jilin Earthquake Administration, Antu 133613, China*
- 2008-08-22 收稿, 2008-10-30 改回.

Shangguan ZG and Wu CZ. 2008. Geochemical features of magmatic gases in the regions of dormant volcanoes in China. *Acta Petrologica Sinica*, 24(11):2638–2646

Abstract CO₂ is the main gas component derived from magma at the dormant volcanic regions in China, and the volume percentage contents range from 80% to 99%. The micro gases studied here are CH₄, He, H₂, N₂, Ar, O₂, H₂S, SO₂, CO etc., the CH₄ and He among them are the most important gas components derived from the mantle magma. The ³He/⁴He ratio is the most reliable indicator of the mantle matter; and also the distinctive carbon isotopic compositions (δ¹³C) of CO₂ and CH₄ derived from magma distinguish from the shallow gases. In the Tianchi volcanic area, Changbai Mountains, the monitoring results about the carbon isotopic fractionation between the CO₂ and CH₄ suggest that the local mantle magma disturbance happened, following Wangqing Ms 7.2 deep-seated earthquake on June 29, 2002, but a large-scale upwelling mantle material would be not occurred. This fact means that there is not immediate volcano eruption danger at the studied area.

Key words Dormant volcanoes in China; Gases derived from magma; Gaseous geochemical features

摘 要 中国休眠火山区岩浆来源气体的最主要成分是CO₂,含量占80%~99%;其它气体组分还有CH₄、He、H₂、N₂、Ar、O₂、H₂S、SO₂、CO等,其中CH₄和He是CO₂以外最值得重视的直接来自地幔岩浆体的气体组分。He的同位素组成(³He/⁴He比值)是休眠火山区最可靠的幔源物质的指示性参数;岩浆来源的CO₂和CH₄也具有特征的区别于浅源气体的稳定同位素组成(δ¹³C值)。长白山火山区近期CO₂和CH₄的碳同位素分馏监测结果显示,2002年汪清7.2级深震虽然可能引发了深部岩浆的局部扰动,但是它可能并没有产生特别大量的、持续不断的上地幔岩浆物质流的上升迁移。这意味着,长白山天池火山区近期可能没有火山喷发活动的现实危险。

关键词 中国休眠火山;岩浆来源气体;气体地球化学特征

中图法分类号 P597.2

1 引言

岩浆气体的上升迁移活动是火山喷发的动力源之一。由于岩浆气体上升迁移较早较快而可以被较早发现和观测到,因此各国火山监测研究都特别重视休眠火山区的气体地球化学研究。目前中国有明显的岩浆来源气体释放活动的

休眠火山区,按气体释放强度依次为腾冲火山区、长白山天池和五大连池火山区;我国另一些休眠火山区如琼北、阿尔山、龙岗、镜泊湖等火山区,目前在地表没有特别明显的岩浆来源气体的释放活动。一般认为,休眠火山区仍有比较强烈的岩浆来源气体释放活动是该火山目前仍处于较为活跃阶段的重要标志之一。

在休眠火山区,除了极少数情况,岩浆来源气体的初始

^{*} 国家科技支撑计划“强震监测预报技术研究”项目(2006BAC01B04)资助。
第一作者简介:上官志冠,男,1945年出生,研究员,地球化学专业,E-mail:Shangguan9087@sina.com

源区绝大多数可能是上地幔,但在地表释放的岩浆来源气体的直接源区,即气体在地表释放前在地壳内的最后储库(或称最后源区)并不都是上地幔。根据我们多年的观测实验,在中国休眠火山区,岩浆来源气体的最后源区大致有以下三种类型。一类是地幔或壳内岩浆囊顶部的气体(简称岩浆囊顶部气),这类气体属于典型的岩浆来源气体,虽然埋藏较深但仍可以通过深大断裂的活动直接到达地表;第二类是火山喷发活动时残留在地壳内各种空域中的火山气体(简称火山残余气),一般都分布在最新的火山口内部或附近。火山残余气也是比较典型的岩浆来源气体,但由于各火山区初始岩浆和气体埋深、埋藏时间上的差异,导致其气体化学和同位素组成也表现出较大的差异;第三类是岩浆热源地热储顶部的气体(简称地热储气体),这类气体与一般的地热储气体的根本区别在于物质来源不同。岩浆热源地热储顶部的绝大部分气体源自岩浆,而一般的地热储气体大都是构造活动的产物。本文将分别研究这三类气体的化学组成及其氢、碳稳定同位素组成特征。

2 休眠火山区岩浆来源气体的化学组成

中国休眠火山区岩浆来源气体的最主要成分都是 CO₂,通常占 80% 以上,最高含量甚至达 99% 以上;其它气体组分有 N₂、Ar、O₂、CH₄、He、H₂、H₂S、SO₂、CO、Rn 气等。中国三大休眠火山区腾冲、长白山和五大连池火山区各类岩浆来源气体的平均化学组成示于表 1。

2.1 常规气体组分 CO₂、N₂、O₂ 和 Ar

2.1.1 主要气体 CO₂

表 1 显示,岩浆来源气体中最主要的气体成分是 CO₂,中国休眠火山区三大类岩浆来源气体的平均 CO₂ 含量都超过 90%,最高的采样点可超过 99%。在腾冲火山区,岩浆囊

顶部气的 CO₂ 含量与地热储气体基本相同,这表明腾冲热海地区地热储气体与该区岩浆囊顶部气之间的连通性非常好。在长白山火山区,岩浆囊顶部气的 CO₂ 含量明显低于地热储气体,这与该区壳内岩浆囊埋藏较深有关,因为岩浆囊顶部气在上升迁移过程中随着地壳浅部气体的逐渐混入必然要降低其中主要气体 CO₂ 的含量比例,与此同时浅部气中富含的 N₂ 等气体的含量则相应增加。

图 1 显示,在中国主要休眠火山区,火山残余气的 CO₂ 百分含量都要明显低于地热储和岩浆囊顶部气,这可能与火山残余气的分布相对分散有关。在三个火山区中,腾冲火山区火山残余气 CO₂ 的含量最高,为 92.46%;五大连池次之,为 90.20%。长白山火山残余气的 CO₂ 的平均含量最低,只有 83.45%;其原因可能与火山残余气现今的埋藏深度较浅有关。不难理解,位于地壳浅部的火山残余气体温度相对较低,相应的气体压力也比较低,因此浅部气体混入的影响必然较大。从这个意义上看,长白山火山区火山残余气的埋藏深度可能比腾冲和五大连池火山区同类气体要浅些;另一方面因为长白山火山残余气中还含有较多的 CH₄(表 1),自然也降低了其 CO₂ 的百分含量。

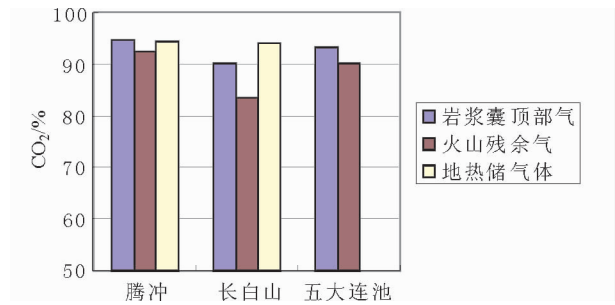


图 1 主要休眠火山区各类岩浆来源气体 CO₂ 含量

Fig.1 The CO₂ contents of various gases derived from magma at the dormant volcanic regions

表 1 中国主要休眠火山区岩浆来源气体化学组成

Table 1 The chemical compositions of the gases derived from magma at the dormant volcanic regions in China

火山区	气体源区	样本数	气体化学组成(Vol%)									
			He *	H ₂	Ar	N ₂	O ₂	CH ₄	CO ₂	CO *	H ₂ S *	SO ₂ *
腾 冲	岩浆囊顶部	16	88	0.18	0.05	2.22	0.42	0.98	94.79	18.8	2433	36
	深部地热储	16	4.4	0.36	0.04	3.15	0.20	0.04	94.95	19.7	1116	48
	浅部地热储	8	0.8	0.62	0.07	3.15	0.24	0.01	94.01	12.3	239	111
	火山残余气	3	122	0.02	0.08	4.42	0.24	0.44	92.46	25.6	1050	244
长 白 山	岩浆囊顶部	13	160	0.04	0.15	5.56	0.38	1.61	90.10	—	0.359	0.041
	火山残余气	10	207	17 *	0.52	9.76	2.39	4.15	83.45	—	0.050	0.050
	浅部热储 1	19	24	22 *	0.10	2.55	0.59	0.29	96.06	0.025	0.170	0.061
	浅部热储 2	5	44	8.5 *	0.12	7.70	1.32	0.28	92.05	—	0.056	—
五大连池	岩浆囊顶部	4	248	13 *	0.08	4.90	1.47	0.02	93.41		1.69 [#]	
	火山残余气	12	126	23 *	0.17	7.64	1.08	0.38	90.20		4.81 [#]	

注: * 单位为 ×10⁻⁶;# 数据引自赵谊和孔令昌(1989)

CO₂是一种无色无味的气体,虽然并无毒性,但因其比空气重,在特殊条件下,休眠火山区 CO₂爆发也可以产生灾难性的后果。例如,1986 年 8 月喀麦隆尼奥斯(Nyos)湖区发生的 CO₂灾难性排放事件,曾导致 25km 外一个镇上 1700 余人和所有牲畜全部被窒息死亡的悲剧发生(Freeth and Kay, 1987)。尼奥斯湖深 208m,系 5 个世纪前形成的火山口湖,但至今一直未有火山爆发。调查显示,尼奥斯湖底有大量的火山气体 CO₂的释放活动,每年积累 CO₂约 500 万 m³(Kling, *et al.*, 1987)。与尼奥斯湖相比,长白山天池湖水更深,水温更低,其吸纳 CO₂的能力更强。天池火山口湖北岸湖滨习惯上被称为湖滨温泉的地区实际上是一个巨大的岩浆来源气体强释放区,面积超过 8 万平方米,最高水温实测超过 39℃,即使最寒冷的冬天也不结冰。作者认为,目前天池湖水中蕴含着巨量的 CO₂。当水中溶解 CO₂的压力超过上覆水压或大气压出现异常降低时,CO₂气体将向外爆发;天池湖中时有出现的所谓“湖怪”事件有的极有可能与湖水溶解 CO₂气体的排放活动有关。

2.1.2 常见气体 N₂、O₂ 和 Ar

N₂、O₂ 和 Ar 是最主要的三种大气气体组分,在地热系统中大部分是从溶解在大气降水中的这些气体派生出来的,虽然它也可能是岩浆起源的。但在岩浆的排放物中氮气的原始源泉是不肯定的。它可以来自地壳中有机物与岩浆接触时发生的离解作用。N₂、O₂ 和 Ar 趋向于在低温系统中有较大的比率。

休眠火山区岩浆来源气体中有时也含有较多的 N₂、O₂ 和 Ar。测试结果显示,各种类型岩浆来源气体中 N₂ 和 CO₂ 具有明显的互补特征,即 CO₂ 含量高时 N₂ 含量就低,反之 N₂ 含量高 CO₂ 就低;而 O₂ 和 Ar 的含量大致随 N₂ 含量的增减而增减。这意味着,岩浆来源气体中 N₂、O₂ 和 Ar 含量的增加可能主要是空气或地壳浅部气体的混入引起的。当然这并不是说原来的岩浆气体中完全不含这些气体,但基本可以肯定初始岩浆气体中 N₂、O₂ 和 Ar 的含量应该比我们实测到的值要低很多。样品受空气污染常常被样品中氧气的存在所指示,因此我们可以通过观测岩浆来源气体中 N₂、O₂ 和 Ar 的含量来大致判断其中空气和地壳浅部气体的混染程度。如果样品的 N₂/Ar(空气 = 83.6)、He/Ar(空气 = 5.6 × 10⁻⁴)和 O₂/N₂(空气 = 0.268)等比值与空气的相应值(体积比)接近则可以确认为大气的干扰。

表 1 显示,在中国主要休眠火山区三类岩浆来源气体中,火山残余气中 N₂、O₂ 和 Ar 的含量通常都比另两个类型气体要高些,即火山残余气相比岩浆囊顶部气和地热储气体受地壳浅层气体的影响更大。作者认为,其原因一方面与前面提到的气体源区温度、压力较低有关;另一方面这类气体的集中度低、分布相对分散也是浅源气体容易侵入的重要原因。

2.2 主要微量气体组分 He、CH₄、H₂S、SO₂、H₂ 和 CO

一般情况下,在休眠火山区岩浆来源气体中 He 和 CH₄

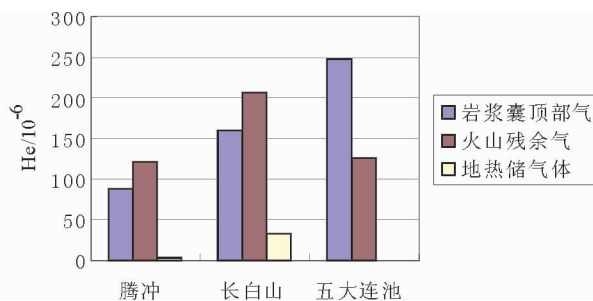


图 2 主要休眠火山区各类岩浆来源气体的 He 含量分布

Fig. 2 Distributions of the He contents of various gases derived from magma at the dormant volcanic areas

属于微量气体,而且是最重要的微量气体组分。这一方面是因为在空气和地壳浅部气体中,这两种气体的含量非常的低,浅源气体混入的干扰影响较小。另一方面是深部来源,特别是地幔来源的 He 和 CH₄因其各自具有典型的稳定同位素组成特征;它可以作为鉴定标志,并据此确定其物质来源。

2.2.1 氦

需要特别指出的是,通常情况下地下流体中的氦主要来自岩石的渗滤反应,其中放射性成因的氦往往是主要的源泉,如在花岗岩地区断层带的温泉气中,氦含量可高达数千 10⁻⁶单位(Shangguan *et al.*, 1998)。休眠火山区岩浆来源气体由于温度高和迁移距离特别长,其 He 含量都不太高,变化范围通常在 1 × 10⁻⁶ ~ 几百 × 10⁻⁶单位(表 1)。但各种类型岩浆来源气体的 He 含量差异较大,其中岩浆囊顶部气和火山残余气的氦含量相对都比较高,地热储气体的氦含量则比较低(图 2)。

在中国三个主要休眠火山区,五大连池火山区岩浆囊顶部气的氦含量最高,平均值为 248 × 10⁻⁶,长白山和腾冲火山区分别为 160 × 10⁻⁶、88 × 10⁻⁶。这一结果与各火山区的岩浆囊深度大致呈正相关。由于氦是特别容易发散的气体,岩浆囊的位置越浅,其氦含量越低是很容易理解的。这一结果同时也意味着,岩浆来源气体在上升迁移过程中浅部 He 的影响相对岩浆囊深度而言是比较小的。

火山残余气由于直接来自幔源岩浆,所以氦含量相对都比较高,其含量大致与本地区岩浆囊顶部气接近。三个火山区比较,五大连池平均含量 126 × 10⁻⁶,腾冲为 122 × 10⁻⁶,二者相差不多;长白山火山区火山残余气的氦含量较高,为 207 × 10⁻⁶;其原因可能与其气体释放量特别巨大有关。气体释放量大一方面说明其气体源区储存有大量的火山残余气体。另一方面气体释放量特别大时其周围浅层气体的干扰影响理应比较小。野外调查结果显示,五大连池和腾冲火山区目前火山残余气体的释放强度相对较弱,都远远低于长白山火山区。

在休眠火山区,直接来自地热储的气体的氦含量都比较低,地热储温度越高、埋藏越浅,其氦含量就越低,反之则越高,这与地热储温度较高和地壳浅部氦的扩散能力越来越强

有关。由于腾冲火山区地热储温度高、埋藏浅,其氦含量较低是很自然的。长白山火山区地热储温度较低、埋藏相对较深,其氦含量稍高。与岩浆囊顶部气和火山残余气相比,直接来自地热储的气体的氦含量都要低很多,无论是在腾冲还是在长白山火山区,都有一些泉点逸出气体的氦含量不仅远远低于空气的值(5.24×10^{-6}),有时甚至不足 0.1×10^{-6} 。

2.2.2 甲烷

CH₄也是休眠火山区岩浆来源气体中最重要的微量气体组分之一。其重要性一方面是因为它是少有的几个直接来自地幔岩浆的气体组分之一,携带有重要的上地幔的信息;另一方面由于其扩散能力相对较强,所以很容易随 CO₂等主流气体一起迁移至地表而被观测到。

表1显示,在腾冲火山区,岩浆囊顶部气的 CH₄ 含量最高,平均值约为1%;火山残余气的 CH₄ 含量平均为0.44%,都明显高于两类地热储气体。资料显示,腾冲热海地热储气体中 CH₄ 含量的大幅度的降低可能与 CH₄ 大量的转化成 H₂ 有关(Shangguan *et al.*, 2005)。在休眠火山区,地热储气体中 CH₄ 含量较低可能是普遍现象,长白山火山区地热储气体的 CH₄ 含量也明显低于岩浆囊顶部气和火山残余气。长白山火山区除了岩浆囊顶部气与腾冲火山区一样具有较高的 CH₄ 含量外,其最重要的特征是火山残余气 CH₄ 含量特别的高;部分泉点的 CH₄ 含量甚至超过10%,这是国内较为罕见的。火山残余气中高含量 CH₄ 的情况在国外也有报道,如在扎伊尔与卢旺达边界东非大裂谷带上基伍湖发现的火山残余气成分也主要是 CO₂ (占77%)和 CH₄, 其中 CH₄ 约占22% (Deuser *et al.*, 1973)。作者认为,长白山火山残余气 CH₄ 含量明显高于该区岩浆囊顶部气的特征至少表明,二者的岩浆源区可能是不同的;这意味着,目前该火山区的壳内岩浆囊不一定是区内最新一次火山喷发活动时残留的。

五大连池火山区岩浆来源气体的 CH₄ 含量都不高,特别是岩浆囊顶部气的 CH₄ 含量更低,仅有0.02%。其原因不好用迁移距离长来解释,推测很可能是地幔岩浆本身的特征引起的;这意味着,五大连池火山区的上地幔岩浆与长白山和腾冲火山区存在一定差异。

2.2.3 含硫气体

H₂S 和 SO₂,特别是 SO₂是正在喷发的火山气体最主要的气体组分。但在休眠时间较长的火山区,岩浆来源气体的 H₂S 和 SO₂ 含量都会比较低。H₂S 和 SO₂ 含量通常与岩浆囊的深度有关,岩浆囊越浅其 H₂S 和 SO₂ 的含量越高,反之则较低。需要指出的是, H₂S 气体并不一定是完全来自岩浆源,靠热储岩石的蚀变也可以产生 H₂S;而且由于 H₂S 化学活性较强,既可能在上升迁移过程中逐渐被氧化,也可能与围岩反应生成硫酸铁,从而被逐渐损耗。一般来说,CO₂在迁移过程中比较稳定,所以 CO₂/H₂S 比值随着迁移距离的增加而增加,通常我们可以用 CO₂/H₂S 比值来判断岩浆来源气体的迁移距离。

在岩浆来源气体上升迁移过程中,与含硫气体有关的两

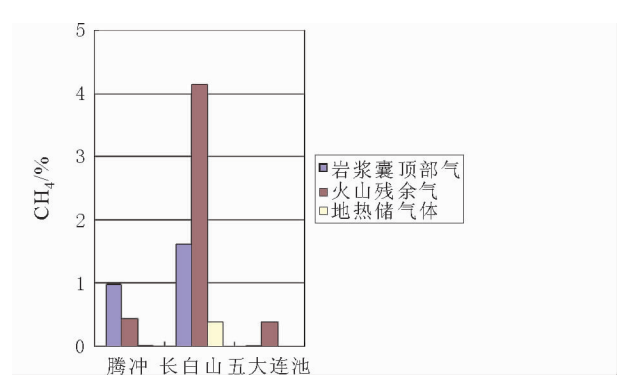
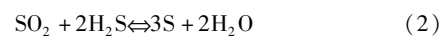
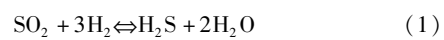


图3 我国休眠火山区各类岩浆来源气体中 CH₄ 含量的分布

Fig.3 Distributions of the CH₄ contents of various gases derived from magma at the dormant volcanic areas

个化学反应特别值得重视:



反应(1)在岩浆气体上升迁移过程中十分普遍,因为在较高温度条件下(>250℃),主要的硫相是 SO₂,而 H₂S 是在低温和相对还原的环境条件下比较稳定的硫相,特别是在有较长的残留时间时会有更多的 SO₂转变成 H₂S。这也是休眠火山区各类岩浆来源气体与正在喷发中的火山气体明显不同的地方,即其 H₂S 的含量总是要远远高于 SO₂ 含量。顺便指出,与上述过程相伴随还可产生以下反应: CO₂ + 4H₂ ⇌ CH₄ + 2H₂O。

反应(2)就是生成自然硫的反应,在休眠火山区的低温喷气孔普遍产生准稳定的元素态硫。这一反应在休眠火山区很常见,在许多火山地热区地壳浅部甚至地表都可以见到大量的自然硫。如腾冲热海的取磺洞,历史上一直在开采硫磺,只是到近年资源才逐渐枯竭;在腾冲热海科考区,特别是在喷气孔附近,现今地面上的硫磺仍然是随处可见。

表1显示,腾冲火山区各类岩浆来源气体的 H₂S 和 SO₂ 含量都要远远高于长白山火山区,其原因应该与腾冲火山区壳内岩浆囊埋藏较浅有关,当然区域地质背景,壳幔岩石类型不同等也有重要影响。五大连池火山区的 H₂S 资料是赵谊等用质谱法测得的(赵谊和孔令昌,1989),与现今色谱法测定的结果差异较大,在此列入供参考。总的来说,中国火山区的 H₂S 和 SO₂ 的含量与世界重要火山区相比要低几倍,甚至几十倍,显示火山活动性上存在较大差异。由于中国这方面的测试研究尚在起步阶段,现有数据不够多,缺乏系统性,采样和测试方法也不完全统一,特别是对目前的低 H₂S 和 SO₂ 含量的地质意义还有待更进一步的研究。

2.2.4 氢

氢气是一种高活性的气体,在深部岩浆中是可以稳定存在的。岩浆来源的 H₂在上升迁移过程中则极容易与围岩或

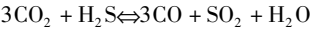
SO₂、CO₂等共生气体发生反应而被损耗掉(化学反应式见上节)。因此在深源气体上升迁移过程中,H₂基本上是全过程地损耗,并随着迁移距离的增加损耗也不断增加(Arnorsson and Gunnlaugsson,1985),因此在岩浆囊埋藏较深时,岩浆来源的H₂极少可以大量到达地表。

腾冲热海地热储气体的H₂含量远远高于岩浆囊顶部气和火山残余气,而且浅部热储甚至比深部热储的H₂含量还要高就是重要的证据(表1,图4)。同位素证据显示,腾冲火山地热区释放的大量H₂可能并不是来自岩浆,而是构造运动的产物(Shangguan and Huo,2002);因此在休眠火山气体地球化学研究中,H₂常常被用来指示区内构造活动的强弱。

图4显示,长白山和五大连池火山区逸出气体的H₂含量都很低,这一方面反应与腾冲火山区相比岩浆来源气体的迁移距离更长,同时也反应目前这两个地区构造活动的强度也相对较弱。这一结论与实际地质情况是相符的。

2.2.5 一氧化碳

在流体地球化学研究中,CO通常是气体源区具有更高压力环境条件的指示剂,因为在环境压力较大和源区较深的情况下,岩浆成因气体储库内部下列可逆反应将向右进行:



此时系统内更稳定的硫相是SO₂。因此在流体监测中当出现CO、SO₂含量明显增加时,基本可以确定有大量的深部流体侵入了。

中国休眠火山区逸出气体中CO含量通常都比较低,特别是长白山火山区,大多数泉点都检测不到CO,仅在气体释放最强烈的聚龙泉15[#]泉检测到了微量的CO。腾冲火山区各类岩浆来源气体均含有CO,这与该区岩浆来源气体释放

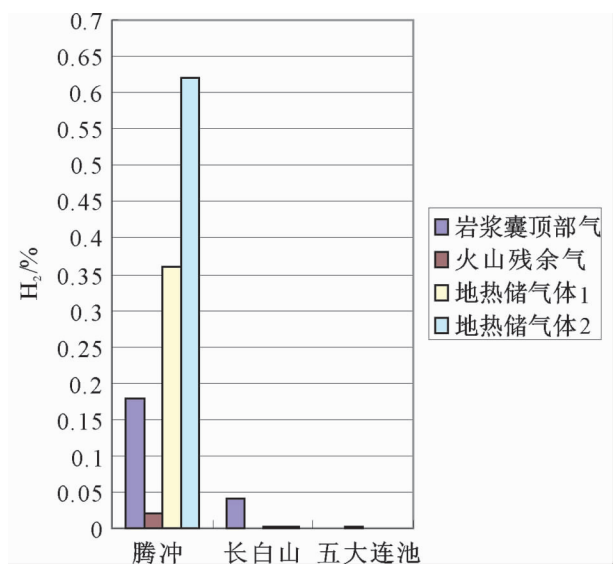


图4 我国休眠火山区各类岩浆来源气体中H₂含量的分布

Fig. 4 Distributions of the H₂ contents of various gases derived from magma at the dormant volcanic areas

强度远远高于长白山火山区的宏观现象是吻合的。从含量上看,腾冲火山区火山残余气CO含量最高,最浅的地热储气体CO含量最低,与各类岩浆来源气体的埋藏深度基本成正比。例外的是,该区受北西西向断裂控制的深部地热储气体的CO含量稍高于岩浆囊顶部气,显示其气体储库内部目前压力较大。该区近期频频发生强烈的水热爆炸也是该气体储库压力增大引起;初步研究认为,该气体储库压力增大可能与区内北西西向断裂的强烈活动有关(上官志冠等,2004)。

3 岩浆来源气体的氦、碳稳定同位素组成

在岩浆来源气体同位素地球化学研究中,He的同位素组成(³He/⁴He比值)以及CO₂和CH₄的稳定碳同位素组成(δ¹³C值)最受人们关注。其原因一方面是由于这些气体比较稳定,在上升迁移过程中绝大部分都可以从岩浆源直接到达地表,途中不易丢失;另一方面是岩浆来源的He、CO₂和CH₄都有比较特征的区别于浅源气体的稳定同位素组成,因而被作为示踪参数广泛应用。

3.1 He的稳定同位素比值(³He/⁴He)

广泛的测试结果表明,幔源、壳源和空气He各自具有特征的³He/⁴He比值,分别为(1.1~1.4)×10⁻⁵,2×10⁻⁸,1.4×10⁻⁶(Ra)(王先彬,1989;Ozima,1994;Farley and Neroda,1998)。很显然,任何³He/⁴He比值大于空气值(Ra)的He释放中均可视为含有幔源He。国外美国和日本都有应用³He/⁴He比值观测火山区岩浆活动成功的实例(Van Soest et al.,1998,2002;Fourré et al.,2002;Sano et al.,1998)。另外,根据逸出气体的³He/⁴He和⁴He/²⁰Ne比值还可以计算得到逸出气体He中幔源、壳源和空气He的比例(Sano and Wakita,1985)。日本在进行氦同位素的监测时发现,现今火山高温喷气孔(≥800℃)的³He/⁴He比值可达到7~9Ra(Fourré et al.,2002),即可达到公认的洋中脊玄武岩(MORB)的平均氦同位素组成,这应该是俯冲带型火山气体氦同位素组成的上限。

中国主要休眠火山区各类岩浆来源气体的氦、碳稳定同位素组成示于表2。数据显示,中国三大火山区目前都仍有大量的幔源气体释放活动。比较各火山区测得的³He/⁴He平均值,我们发现同类气体长白山火山区的³He/⁴He比值最高,腾冲次之,五大连池最低。作者认为,这种差异可能主要是岩浆源本身引起的,包括地幔的不均匀性和岩浆上涌时同化混染的程度等。另一方面,幔源岩浆的源区深度也是重要的因素,岩浆来源越深其³He/⁴He比值应越高。从这个意义上说,引起长白山火山喷发的岩浆可能较腾冲地区火山喷发的岩浆要更深些。资料显示,五大连池火山区火山气体的³He/⁴He比值较低与壳内缺失岩浆囊和幔源气体迁移距离特别长有关(上官志冠等,2006)。

表2 中国主要休眠火山区岩浆来源气体的氦、碳同位素组成

Table 2 The He and C isotopic compositions of various gases derived from magma at the dormant volcanic areas

火山区	气体源区	样本数	$^3\text{He}/^4\text{He}$ / 10^{-6} (Ra)	^4He ^{20}Ne	He 的来源 (%)			$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$, PDB	
					地幔	地壳	空气	CO_2	CH_4
腾冲	岩浆囊顶部	15	6.03(4.30)	163	54.87	44.94	0.20	-3.61	-18.8
	深部地热储	16	4.39(3.13)	7.7	39.44	56.43	4.13	-5.18	-19.0
	浅部地热储	8	2.27(1.62)	1.0	16.65	51.55	31.80	-5.24	-21.5
	火山残余气	4	7.54(5.39)	190	68.82	31.21	0.17	-6.49	-27.3
长白山	岩浆囊顶部	13	7.71(5.51)	103	70.15	29.54	0.31	-6.92	-26.2
	热储气体1	16	6.69(4.79)	29.3	60.76	38.15	1.09	-5.18	-36.0
	热储气体2	5	7.03(5.02)	23.5	63.83	34.82	1.35		
	火山残余气	9	7.71(5.51)	110	70.15	29.56	0.29	-4.03	-48.3
五大连池	岩浆囊顶部	4	4.24(3.03)	135	38.57	61.20	0.24	-4.45	-44.4
	火山残余气	10	4.21(3.01)	37	38.22	60.92	0.86	-6.55	-47.2

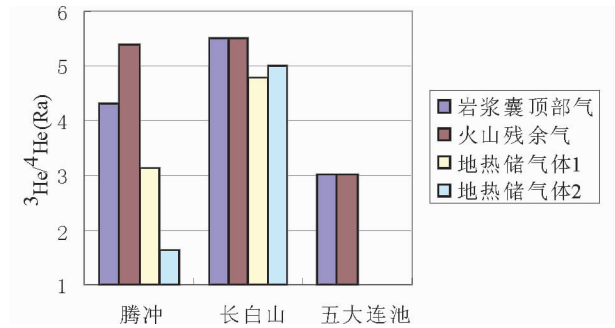


图5 主要休眠火山区岩浆来源气体的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值

Fig. 5 Ratios of $^3\text{He}/^4\text{He}$ of various gases derived from magma at the dormant volcanic areas

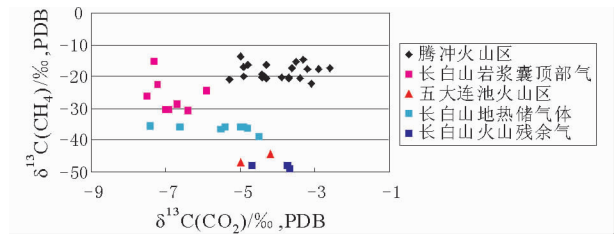


图6 中国休眠火山区岩浆来源气体 CO_2 - CH_4 的碳同位素关系

Fig. 6 Relationship between the $\delta^{13}\text{C}$ values of CO_2 and CH_4 in the various gases derived from magma at the dormant volcanic areas

图6显示,在腾冲火山区,火山残余气、岩浆囊顶部气、深浅地热储气体的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值差异很大,平均值分别为5.39、4.30、3.13、1.62Ra。在长白山火山区,火山残余气和岩浆囊顶部气的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 平均值相同,同为5.51Ra;而地热

储气体的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值略低,两处分别为4.79Ra和5.02Ra,其差异明显较腾冲火山区小。五大连池火山区火山残余气和岩浆囊顶部气的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 平均值也几乎相同,分别为3.01Ra和3.03Ra。五大连池火山岩浆来源气体的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值比较低的原因,我们认为,这与该区岩浆气体来源较深和气体释放强度较弱有关。由于岩浆来源气体上升气流较小,在其漫长的上升迁移过程中壳源He混染的影响巨大。表2的计算结果显示,五大连池两类岩浆来源气体中壳源He的比例都在60%以上,远远高于中国其他休眠火山区各类岩浆来源气体。

由于五大连池和长白山天池火山的岩浆喷发活动均距今时间不长,从岩浆囊直接释放的气体的氦同位素组成与火山残余气基本相同是可以理解的。我们的氦同位素测试结果表明,腾冲火山区地下岩浆囊在地壳内残留的时间可能要远远长于长白山和五大连池火山区;因为随着岩浆囊在壳内滞留时间的延续,壳源气体混入的影响将逐渐增大,岩浆囊顶部气的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值将会明显低于火山残余气。表2显示,腾冲岩浆囊顶部He气中壳源He占44.94%,而火山残余气中壳源He的比例要低得多,仅占31.21%。

地热储气体由于埋藏较浅,壳源气体的混入影响更大,腾冲热海深层热储和浅层热储气中壳源He的比例均超过50%;与此同时,热储气中大气来源He的比例也大大升高,浅层热储气中大气He的比例甚至达到31.80%(表2)。由于休眠火山区地热储的埋深通常都要明显浅于岩浆囊,所以热储气中壳源He和大气He的比例相对较高可能是普遍现象,长白山火山区热储气中壳源和大气He的比例同样也明显高于该区岩浆囊顶部气和火山残余气(表2)。五大连池火山区目前没有明显的地热异常活动,仅有最新喷发的火烧山火山口旁侧的桦林沸泉略高于当地平均气温,其他几乎所有岩浆来源气体释放点均为冷泉(井),该区显然是缺失地热储类型气体。

3.2 CO₂和CH₄的稳定碳同位素组成(δ¹³C值)

在研究工作中,无论是CO₂还是CH₄,其碳同位素测试结果通常都用δ¹³C值表示,采用国际上通用的PDB标准(Craig, 1957)。

$$\delta^{13}\text{C}(\text{PDB}) = (\text{R}_{\text{样品}} / \text{R}_{\text{标准}} - 1) \times 1000 \quad \text{R} = {}^{13}\text{C} / {}^{12}\text{C}$$

根据我们多年来的广泛测试,中国主要休眠火山区逸出气体CO₂的δ¹³C值变化范围从-2.9‰~-7.6‰;从CO₂的δ¹³C值看,除腾冲火山区个别泉点外,休眠火山区逸出CO₂的δ¹³C值基本上都落在典型幔源碳的δ¹³C值变化范围(-4.7‰~-8.0‰)之内(Pineau *et al.*, 1976; Moore *et al.*, 1977)。腾冲火山区个别泉点逸出CO₂的δ¹³C值相对较高,其原因可能与岩浆气体释放活动区位于沉积地层和地热流体温度较高有关。上述环境条件可产生一定数量的沉积变质成因CO₂,它的混入可使气体CO₂的δ¹³C值升高(上官志冠等, 2006)。

中国主要休眠火山区逸出气体CH₄的δ¹³C值变化范围从-13.8‰~-48.9‰。各火山区之间,同一个火山区不同类型岩浆来源气体之间CH₄的δ¹³C值差异较大,其原因是多方面的,下文要具体讨论。中国休眠火山区主要岩浆来源气体释放泉点的CO₂和CH₄的δ¹³C值之间的关系示于图6。

3.2.1 腾冲火山区CO₂和CH₄的δ¹³C值

比较腾冲火山区各种岩浆来源CO₂的δ¹³C值(表2),我们发现,岩浆囊顶部气、深部和浅部地热储气体CO₂的δ¹³C值的有逐渐降低的趋势;而且与CO₂共生的CH₄的δ¹³C值也有同样的变化趋势(图7)。我们知道,在热海地热区岩浆囊顶部气、深部和浅部地热储气体的埋藏深度是逐渐变浅的。也就是说,在同一个地区,同样来源的气体随着埋藏深度的逐渐变浅,其CO₂和CH₄的δ¹³C值有逐渐降低的趋势。作者认为,引起这种变化可能有两个原因,一个是同位素动力学分馏作用,另一个是同位素再平衡作用。同位素动力学分馏作用是同位素质量差异造成的,在流体物质迁移过程中,质量较低的同位素移动要更快些。在同一个地区,当相同来源的深部物质向上迁移时,质量较低的同位素将更容易到达地表,所以浅层气体中CO₂和CH₄的δ¹³C值更低是理所当然的,这就是同位素动力学分馏作用。对于同位素再平衡作用,实际上随着温度的变化,同位素交换、分馏及同位素再平衡作用是时时刻刻都在发生的。只要有足够的时间,CO₂和CH₄之间的碳同位素分馏再平衡就可能重新达成,而CO₂和CH₄之间的碳同位素分馏再平衡必然导致其δ¹³C值的变化。

表2显示,腾冲火山区火山残余气CO₂和CH₄的δ¹³C值明显较其他类型气体相应的δ¹³C值要低些(图7)。由于他们并不在同一个地区,所以火山残余气CO₂和CH₄较低的δ¹³C值可能反映的是其岩浆源本身及气体源区环境有重大差异。就其δ¹³C值而言,腾冲火山残余气中的CO₂较之地热区CO₂具有更典型的幔源碳的δ¹³C值;CH₄的δ¹³C值虽略低,但

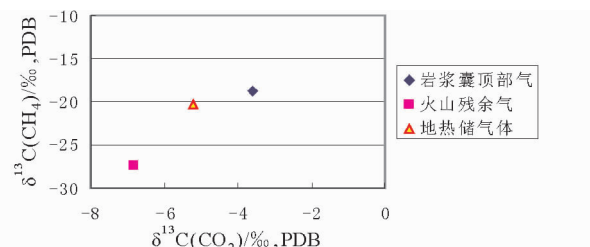


图7 腾冲火山区各类岩浆来源气体CO₂和CH₄平均δ¹³C值
Fig. 7 Average δ¹³C values of CO₂ and CH₄ in the various gases derived from magma at the Tengchong volcanic area

仍属于比较典型的无机成因CH₄。

3.2.2 长白山火山区CO₂和CH₄的δ¹³C值

长白山天池火山区岩浆囊顶部气、地热储气体和火山残余气各自分布在不同的三个地区,相互之间应该不存在直接的迁移补给关系,其同位素组成反映的是各自岩浆源本身及直接气体源区的环境条件。

天池火山区岩浆囊顶部气CO₂的δ¹³C平均值为-6.92‰,CH₄的δ¹³C平均值为-26.2‰(表2,图8),CO₂和CH₄的δ¹³C值本身都具有最典型的地幔来源气体的碳同位素组成特征。虽然本区地热储气体与上述岩浆囊顶部气之间不存在直接的补给关系,但他们的初始源区应该是一致的,因此其CO₂和CH₄的δ¹³C值的差异可能主要是碳同位素分馏再平衡的结果。很显然,本区地热储气体储库的温度应该大大低于岩浆囊顶部气体储库的温度。在较低温度条件下,CO₂和CH₄之间的碳同位素分馏将明显增大。这意味着,CH₄的δ¹³C值将大大降低,而CO₂的δ¹³C值则要相应升高,与我们实际测定的结果相符(图8)。同理,在更低的温度条件下碳同位素分馏再平衡作用也可能是区内火山残余气CO₂和CH₄的δ¹³C值出现更大分化的重要原因。

必须指出,通常情况下讨论的气体物质之间的稳定同位素分馏再平衡作用并不涉及物质的相互转化,这时相关气体组分的含量并没有出现明显的异常变化。如果气体组分的

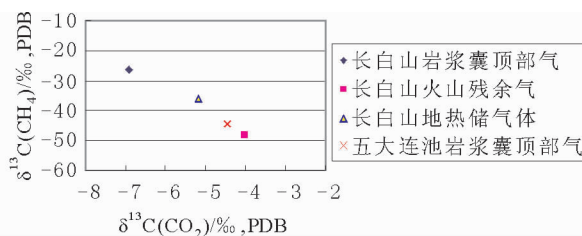


图8 天池和五大连池火山区各类岩浆来源气体CO₂和CH₄平均δ¹³C值
Fig. 8 Average δ¹³C values of CO₂ and CH₄ in the various gases derived from magma at the Tianchi and the Wudalianchi volcanic r areas

含量出现了明显的变化,如长白山火山区火山残余气 CH₄ 的含量大大高于其他两类气体,那么 CH₄ 的 δ¹³C 值的大幅度降低可能并不能完全归因于碳同位素分馏再平衡作用。这时我们就不得不考虑他们岩浆源本身的差异、岩浆气体上升迁移过程中的动力学分馏以及壳源碳可能通过某种途径进入岩浆等问题。

就长白山火山区火山残余气 CH₄ 的 δ¹³C 值而言,岩浆气体上升迁移过程中的动力学分馏可能更值得注意。而在腾冲热海地热区,深部气体向浅部转移时 CH₄ 的含量出现了大幅度的降低,其原因更有可能是下列反应引起的: CH₄ + 2H₂O ⇌ CO₂ + 4H₂

这一反应必然伴有大量的 H₂ 生成,这与腾冲热海地区的实际观测资料相符。有关该反应所需的条件等已有报道(上官志冠,1999),这里不再赘述。

3.2.3 五大连池火山区 CO₂ 和 CH₄ 的 δ¹³C 值

表 2 显示,五大连池火山区 CO₂ 均具有典型的幔源碳的 δ¹³C 值;其中火山残余气 CO₂ 的 δ¹³C 平均值为 -6.55‰,明显低于岩浆囊顶部气 CO₂ 的 δ¹³C 平均值(-4.45‰)。这与腾冲火山区的情况比较类似,其原因同样也可能与岩浆源本身及气体直接源区现今的环境条件有关。

该区两种岩浆来源气体的 CH₄ 的 δ¹³C 平均值比较接近,这与五大连池火山最新喷发活动距今仅 280 余年有关。实际上,该区火山残余气与岩浆囊顶部气的化学组成以及氢、碳同位素组成的差异也较其他火山区要小得多。

值得注意的是,该区 CO₂ 和 CH₄ 的 δ¹³C 值与长白山火山残余气十分相似(图 6);国外也有类似的岩浆来源 CH₄ 低 δ¹³C 值的情况,如东非大裂谷上基伍湖气体中 CH₄ 的 δ¹³C 值为 -45.0‰(Deuser *et al.*, 1973)。相信岩浆来源 CH₄ 的这种低 δ¹³C 值现象不会是偶然的,有可能与他们特殊的成因机制有关。

初步的研究认为,五大连池和长白山火山区岩浆来源

CH₄ 出现这种特别低的 δ¹³C 值的情况可能与上地幔岩浆直接迅速地喷发至地表的过程有关,也就是说,是喷发过程中的同位素动力学分馏作用的结果(上官志冠等, 2006)。但似乎也不能完全排除上地幔局部存在这种含有低 δ¹³C 值 CH₄ 的岩浆的可能性。

4 近期长白山火山区 CO₂ 和 CH₄ 的碳同位素分馏研究

岩浆来源气体源区的温度变化是人们最想了解的重要深部信息之一。在休眠火山区,碳同位素测温方法是最常用的岩浆气体源区温度测定方法之一。这一方面是因为岩浆来源气体通常同时含有 CO₂ 和 CH₄ 两种含碳的气体组分,另一方面是由于这两种气体在较高温度条件下相互之间很容易达成碳同位素平衡,而平衡常数是温度的函数。一般来说,岩浆来源气体在离开其最后源区后随着温度的迅速降低,其同位素组成在短时间内将难以达成新的平衡。换言之,岩浆来源气体在离开其最后源区后,气体组分之间原有的同位素平衡关系将被迅速冻结,并保留下来。因此我们可以根据对 CO₂ 和 CH₄ 的 δ¹³C 值的测定结果计算岩浆来源气体最后源区的温度。

近期我们在长白山天池火山监测中发现,在 2002 年汪清 7.2 级深震后的第二、三年,火山区的地震、形变、地球化学等参数都出现了较为明显的异常变化。但 2003 和 2006 年两次对区内岩浆来源气体最后源区的温度测试结果显示,火山区三种类型岩浆来源气体最后源区的温度都大致维持不变(表 3)。这表明,这次深震虽然可能引发了较大规模深部岩浆的局部扰动,但是它可能并没有产生特别大量的、持续不断的上地幔岩浆物质流的上升迁移。这一结论无疑对该区近期火山活动监测有重要指示意义。

表 3 天池火山区各类岩浆来源气体最后源区的温度*
Table 3 Temperatures of the latest reservoirs of the various gases derived from magma at the Tianchi volcanic area

监测泉点 (气体类型)	采样日期	温度(℃)	δ ¹³ C/‰,PDB		Δ ¹³ C	源区温度(℃)
			CO ₂	CH ₄		
长白 9# (热储气体)	030819	74.7	-5.5	-36.6	31.1	232
	060826	75.0	-4.9	-35.9	31.0	233
长白 16# (热储气体)	030819	72.5	-5.4	-36.0	30.6	236
	060826	72.0	-5.0	-35.8	30.8	235
锦江 1# (岩浆囊顶部气)	030818	56.5	-6.9	-30.4	23.5	316
	060825	58.6	-6.4	-30.8	24.4	304
湖滨 1# (火山残余气)	030820	14.2	-3.7	-47.9	44.2	146
	060827	13.0	-3.7	-48.9	45.2	141

* 计算公式:Δ = 1000lnα_{CO₂-CH₄} = 7.3675 × 10⁶ T⁻² + 2.2649 (据 Bottinga, 1969)

5 结论

(1) 中国休眠火山区岩浆来源气体的最主要成分都是 CO_2 , 通常占 80% 以上, 最高含量可达 99% 以上; 其它气体组分还有 CH_4 、 He 、 H_2 、 N_2 、 Ar 、 O_2 、 H_2S 、 SO_2 、 CO 、 Rn 气等; 其中 CO_2 、 CH_4 和 He 是最值得重视的直接来自岩浆体的气体组分。

(2) 岩浆来源气体 He 的同位素组成 ($^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值) 是休眠火山区最重要的幔源物质的指示性参数; 岩浆来源气体 CO_2 和 CH_4 也具有特征的区别于浅源气体的稳定同位素组成 ($\delta^{13}\text{C}$ 值), 而且二者之间的碳同位素分馏研究可揭示气体最后源区的温度。

(3) 长白山火山区近期 CO_2 和 CH_4 的碳同位素分馏监测结果显示, 2002 年汪清 7.2 级深震虽然可能引发了较大规模深部岩浆的局部扰动, 但是它可能并没有产生特别大量的、持续不断的上地幔岩浆物质流的上升迁移。这意味着, 长白山天池火山区近期可能没有火山喷发活动的现实危险。

References

Armósson S and Gunnlaugsson E. 1985. New gas geothermometers for geothermal exploration-calibration and application. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49: 1307 – 1325

Bottinga Y. 1969. carbon isotope fractionation between graphite, diamond and carbon dioxide. *Earth Planet. Sci. Letters*, 5: 301 – 307

Craig H. 1957. Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 12(1~2): 133 – 149

Deuser WG, Degens ET and Harvey GR. 1973. methane in lake Kivu: New data bearing on its origin. *Science*, 181: 51 – 54

Farley KA and Neroda E. 1998. Noble gases in the earth's mantle. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 26: 189 – 218

Fourré E, Guern FL and Jean-Baptiste P. 2002. Helium isotopes at Satsuma-Iwoji- ma volcano, Japan. *Geochemical Journal*, 36: 493 – 502

Freeth SJ and Kay RLF. 1987. The Lake Nyos gas disaster. *Nature*, 325: 104 – 105

Kling GW, Clark MA, Wagner GN *et al.* 1987. The 1986 Lake Nyos gas disaster, Cameroon, West Africa. *Science*, 236: 169 – 175

Moore JG, Bachelier JN and Cunningham CG. 1977. CO_2 -filled vesicles in mid-ocean basalt. *J. Volcanol. Geothermal Res.*, 2: 309 – 327

Ozima M. 1994. Noble gas state in the mantle. *Reviews of Geophysics*, 32: 405 – 426

Pineau P, Javoy M and Bottinga Y. 1976. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios of rocks and inclusions in popping rocks of the Mid-Atlantic ridge and their bearing

on the problem of isotopic compositions of deep-seated carbon. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 29: 413 – 421

Sano Y and Wakita H. 1985. Geographical distribution of $^3\text{He}/^4\text{He}$ ratios in Japan: Implications for arc tectonics and incipient magmatism. *J. Geophys. Res.*, 90: 8729 – 8741

Sano YN, Takahata G, Igarashi N *et al.* 1998. Helium degassing related to the Kobe earthquake, *Chem. Geol.*, 150: 171 – 179

Shangguan ZG, Du JK, Zang W *et al.* 1998. Modern hot springs geochemistry at the Tanlu fault and Jiaoliao block in Eastern China. *Science in China (Series D)*, 41 (1): 87 – 94

Shangguan ZG. 1999. Variations of chemical compositions of mantle-derived magmatic gases and the origins during their ascent towards the surface in the Tengchong volcanic area. *Geological Review*, 45 (Supp.): 926 – 933 (in Chinese with English abstract)

Shangguan ZG and Huo WG. 2002. (D values of escaped H_2 from hot springs at the Tengchong Rehai geothermal area and its origin. *Chinese Science Bulletin*, 47(2): 146 – 149

Shangguan ZG, Gao QW and Zhao CP. 2004. Geochemical evidences of the activity of NW-trending fault at Rehai area, Tengchong, Yunnan Province, China. *Seismology and Geology*, 26(1): 46 – 51 (in Chinese with English abstract)

Shangguan ZG, Zhao CP, Li HZ *et al.* 2005. Evolution of hydrothermal explosions at Rehai geothermal field, Tengchong volcanic region, China. *Geothermics*, 34(4): 518 – 526

Shangguan ZG, Zhao CP and Gao L. 2006. Carbon isotopic compositions of the methane derived from magma at the active volcanic regions in China. *Acta Petrologica Sinica*, 22(6): 1458 – 1464 (in Chinese with English abstract)

Van Soest MC, Hilton DR and Kreulen R. 1998. Tracing crustal and slab contributions to arc magmatism in the Lesser Antilles island arc using helium and carbon relationships in geothermal fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62: 3323 – 3335

Van Soest MC, Kennedy BM, Evans WC *et al.* 2002. Helium Isotope Ratios in South Sister Volcano Vicinity, Cold springs. Fundamental and Exploratory Research Program, Earth Sciences Division, Berkeley Lab. Research Summaries, 2002 – 2003

Wang XB. 1993. Rare gas isotope geochemistry and cosmochemistry. Beijing: Science Press, 153 – 220 (in Chinese)

Zhao Y and Kong LC. 1989. Geochemical features of some gases at the Wudalianchi volcanic area. *Seismology and Geology*, 11(3): 34 – 37 (in Chinese with English abstract)

附中文参考文献

上官志冠. 1999. 腾冲火山区幔源岩浆气体上升过程中的变化及原因. *地质论评*, 45 (增刊): 926 – 933

上官志冠, 高清武, 赵慈平. 2004. 腾冲热海地区北西向断裂活动性的地球化学证据. *地震地质*, 26(1): 46 – 51

上官志冠, 赵慈平, 高玲. 2006. 中国活动火山区甲烷的碳同位素研究. *岩石学报*, 22(6): 1458 – 1464

王先彬. 1989. 稀有气体同位素地球化学和宇宙化学. 北京: 科学出版社, 153 – 220

赵谊, 孔令昌. 1989. 五大连池火山地区的某些气体地球化学特征. *地震地质*, 11(3): 34 – 37