



地热系统来源

典型有害组分的阴离子黏土处理

郭清海 曹耀武 余正艳 天 娇 张 寅 著 |



科学出版社

国家自然科学基金(No. 40702041、No. 41572335)

中央高校基本科研业务费专项资金(No. CUG120505)

联合资助

地热系统来源典型有害组分的 阴离子黏土处理

郭清海 曹耀武 余正艳 天 娇 张 寅 著



科学出版社

北 京

内 容 简 介

来源于深部地热系统的氟、砷、硼等典型有害物质在环境中的迁移和蓄积是当前需要高度重视的环境问题。本书分析了上述有害物质的存在形态和环境效应,并有针对性地选择羟镁铝石、水滑石、水铝钙石、水氯铁镁石等阴离子黏土为材料,开展了去除水溶液中氟、砷、硼的系统实验研究。在此基础上,基于最佳阴离子黏土组合,对不同水化学类型地热流体和增强型地热系统返排液中的上述有害组分进行了有效处理。

本书可供环境工程学、水文化学、地热学、水文水资源学、应用化学等领域的相关科研人员、管理人员和高校师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

地热系统来源典型有害组分的阴离子黏土处理 / 郭清海等著. —北京:科学出版社, 2017. 6

ISBN 978-7-03-053592-4

I. ①地… II. ①郭… III. ①地热系统-黏土-阴离子-离子交换
IV. ①P314. 2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 132037 号

责任编辑:霍志国 / 责任校对:张小霞
责任印制:张 伟 / 封面设计:东方人华

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京中石油彩色印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017 年 6 月第 一 版 开本:720×1000 B5

2017 年 6 月第一次印刷 印张:13

字数:260 000

定价:88.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

当前,人类社会进入前所未有的高速发展时代,能源问题成为人类不能回避的重大课题。由于煤炭、石油、天然气等化石能源迅速消耗,所产生的温室气体使全球气候变化日益加剧,世界范围内生态环境不断恶化,社会可持续发展受到严重威胁。严峻的能源形势与全球环境问题促使世界各国努力寻求新的替代能源以构建多元化能源结构,开发洁净的可再生能源已成为世界经济可持续发展的迫切需要。地热能作为一种可再生的新清洁能源日渐受到重视,其开发利用正成为全球热点。目前全球范围内约 80 个国家利用地热能,利用方式包括发电和直接利用。

作为地热能所赋存的地质场所,地热系统可分为水热型地热系统、干热岩型地热系统和岩浆型地热系统。水热型地热能的埋藏深度一般小于 3 km,以地下水或地下蒸汽为载体;干热岩型地热能赋存于裂隙不发育,因而基本不含水的岩层,需通过储层激发的方式加以利用;岩浆型地热能则指赋存于未冷凝岩浆中的热能,埋藏深度大,在当前经济技术条件下人类还不具备开采能力。此外,对于目前利用热泵技术所提取的赋存于地下几百米浅的能量,由于其来源不仅包括传导自地球内部的热能,还包括太阳辐射,因此在狭义上并不完全属于地热能的范畴。

我国是世界能源生产和消费大国,随着经济和社会的不断发展,能源需求持续增长,开发利用可再生新能源的重要性也日益凸显。我国同时也是具有丰富地热能的国家,各种类型的地热能广泛分布,且几乎每个省级行政区都存在地表地热显示。加强地热能开发利用,对于我国能源结构优化有重要意义。然而,在地热能开发利用过程中,地热来源有害组分向环境的排放是制约其利用水平和程度的重要因素之一。此外,即便在未开发利用条件下,也不乏因地热流体的天然排泄(以热泉的形式)而引发的环境问题。这样,对地热系统来源有害组分施以有效处理,以避免其负面环境效应及其形成的人类健康风险,是当前地热研究者和开发利用部门需要面对的重大课题。鉴于来源于地热系统的典型有害组分(如氟、砷、硼、硫酸盐、氯化物等)在液相中往往以阴离子形式存在,本研究以阴离子黏土为材料,系统开展了去除水溶液中氟、砷、硼等有害组分的实验研究,并在此基础上对不同水化学类型地热流体以及增强型地热系统返排液中的上述有害组分进行了同时、高效处理。

全书共 7 章。第 1 章对地热系统来源的典型有害组分(氟、砷、硼)进行了概述(由郭清海执笔);第 2 章介绍了阴离子黏土的主要性质、合成方法及其在水处理领

域的应用进展(由曹耀武、天娇、郭清海执笔);第3、4、5章为不同类型阴离子黏土去除水溶液中氟、砷、硼的系统实验研究(第3章由郭清海、天娇执笔,第4章由曹耀武、天娇、郭清海执笔,第5章由郭清海、张寅、曹耀武执笔);第6、7章分别为阴离子黏土在处理天然地热流体和增强型地热系统返排液中有害组分方面的应用(由余正艳、郭清海、曹耀武执笔)。郭清海负责前言、结论撰写和全书统稿工作。研究生赵倩、庄亚芹、王敏黛、刘明亮、张晓博、李洁祥、周超等参加了部分室内实验工作和野外样品采集工作。本书相关研究得到国家自然科学基金(No. 40702041、No. 41572335)和中央高校基本科研业务费专项资金(No. CUG120505)的联合资助,特此致谢。

作者谨记

2017年5月于武汉南望山麓

目 录

前言

第1章 环境中来源于地热系统的典型有害组分	1
1.1 天然地热流体中的典型有害组分	1
1.2 增强型地热系统返排液中的典型有害组分	9
1.2.1 化学刺激过程对增强型地热系统返排液水质特征和 其中有害组分的影响	10
1.2.2 国外典型增强型地热系统返排液水质特征	11
1.3 天然地热流体和增强型地热系统返排液中主要有害组分的 有效处理方式	12
第2章 阴离子黏土的主要种类及性质、合成及其应用现状	16
2.1 阴离子黏土的主要种类及性质	16
2.1.1 阴离子黏土的结构和化学组成	16
2.1.2 阴离子黏土的性质	18
2.2 阴离子黏土的合成与表征	19
2.2.1 羟镁铝石的合成与表征	20
2.2.2 水滑石的合成与表征	21
2.2.3 水铝钙石的合成与表征	23
2.2.4 水氯铁镁石的合成与表征	25
2.3 阴离子黏土的结构记忆效应	30
2.3.1 水铝钙石的热分解过程	30
2.3.2 水氯铁镁石的热分解过程	32
2.3.3 水铝钙石的结构记忆效应	35
2.3.4 水氯铁镁石的结构记忆效应	39
2.4 阴离子黏土在水处理领域的研究和应用进展	43
第3章 阴离子黏土去除水溶液中的氟	66
3.1 水滑石除氟	66
3.1.1 反应动力学实验	68
3.1.2 等温吸附实验	69
3.1.3 除氟机理	71

3.1.4	除氟影响因素	72
3.2	水铝钙石除氟	74
3.2.1	反应动力学实验	74
3.2.2	等温吸附实验	75
3.2.3	除氟机理	76
3.2.4	除氟影响因素	80
3.3	羟镁铝石除氟	82
3.3.1	反应动力学实验	83
3.3.2	等温吸附实验	84
3.3.3	除氟机理	87
第4章	阴离子黏土去除水溶液中的砷	91
4.1	水铝钙石除砷	91
4.1.1	反应动力学实验	93
4.1.2	除砷酸盐等温实验	94
4.1.3	砷酸盐去除机理	96
4.1.4	砷酸盐去除的影响因素	100
4.2	水氯铁镁石除砷	102
4.2.1	反应动力学实验	102
4.2.2	Mg/Fe 比对除砷的影响	104
4.2.3	焙烧对除砷的影响	106
4.2.4	等温吸附实验	107
4.2.5	除砷机理	110
第5章	阴离子黏土去除水溶液中的硼	119
5.1	水氯铁镁石除硼	120
5.1.1	反应动力学实验	121
5.1.2	等温吸附实验	122
5.1.3	竞争吸附实验	123
5.2	水滑石除硼	128
5.2.1	反应动力学实验	130
5.2.2	等温吸附实验	132
5.2.3	除硼影响因素	135
5.2.4	除硼机理	137
第6章	阴离子黏土处理地热水中有害组分	142
6.1	地热水处理方案设计	142

6.2 地热水处理结果	145
6.2.1 西藏羊八井地热水处理结果	145
6.2.2 云南邦腊掌地热水处理结果	149
6.3 地热水处理过程中其中主要阴离子含量的变化	154
6.3.1 地热水中硫酸盐含量的变化	154
6.3.2 地热水中重碳酸盐和碳酸盐含量的变化	156
6.4 地热水处理效果的主要影响因素分析	159
6.4.1 地热水在反应柱中的渗流速率对其处理效果的影响	159
6.4.2 反应柱尺寸对地热水处理效果的影响	162
第7章 阴离子黏土处理增强型地热系统返排液中有害组分	166
7.1 待处理增强型地热系统返排液的选择	166
7.2 增强型地热系统返排液中有害组分的处理结果	167
7.2.1 实验设计	167
7.2.2 实验结果和分析	167
结论	171
参考文献	174

第1章 环境中来源于地热系统的典型有害组分

1.1 天然地热流体中的典型有害组分

氟、砷、硼是环境中危害性非常大的物质。高氟或高砷环境人群经各种途径长期摄入过量氟化物或砷化物后可导致不同程度的人体病变:氟中毒不仅影响骨骼和牙齿,而且累及心血管、中枢神经、消化、内分泌、皮肤等多种器官(刘鸿德和曹学义,1981;Teotia and Teotia,1988);砷中毒则以皮肤病变、消化系统紊乱、神经衰弱乃至器官癌变为主要特征(林年丰,1991;王连方,1997;Wang et al.,2010)。高剂量硼同样对动植物生长和人类健康有不良影响:摄入高浓度的硼可影响动物受孕与妊娠;植物实验则表明当土壤中的硼酸盐含量异常高时,可导致植被覆盖率大幅度下降,甚至完全没有植被(Dotsika et al.,2006)。然而,地质环境中氟、砷、硼含量天然异常在世界范围内非常普遍,原生高氟和高砷地下水分布区居民罹患地方性氟中毒和砷中毒的情况更已屡见于国内外文献(数量庞大,在此不赘引)。

鉴于高氟、高砷、高硼地质环境对人类健康的巨大威胁,大量研究集中于与环境中氟、砷、硼的来源有关的天然过程,如火山活动,地表岩石风化,地下水系统中含氟、砷、硼矿物的溶解,甚至大气沉降(文献数量庞大,在此不赘引)。然而,来源于地热系统的氟、砷、硼近年来虽时见于文献讨论(张天华和黄琼中,1997;Guo et al.,2008b;Zhang et al.,2008;Guo,2012),但总体来看远未得到足够的重视。对于具有岩浆热源的地热流体,其中的氟、砷、硼很可能主要来自于深部岩浆房逐渐冷却过程中分异出来的挥发性物质。具体而言,岩浆的不混溶性导致其往往由硅酸盐熔浆、富氯卤水和低密度气体组成,因而热田深部充作热源的岩浆在冷却和结晶过程中,将析出以 H_2O 、 CO_2 、S 和 Cl 为主且可能富含氟、砷、硼等多种元素的多组分强酸性流体(Candela and Holland,1984;Shinohara,1994;Harris et al.,2003;Fulignati et al.,2011),并在升流过程中通过强烈溶解热储岩石而进一步改变其地球化学特征;虽然热储内的水热蚀变过程将导致地热流体中包括氟、砷、硼在内的组分以蚀变矿物的形式发生不同程度的沉淀,但与水化学组成主要受环境温度下水-岩相互作用控制的地下冷水系统相比,地热流体仍常具有氟、砷、硼含量非常高的特点,且往往同时富集以上元素。例如,美国黄石国家公园(Yellowstone)水热系统 Tantalus 河谷中热泉的氟、砷、硼含量分别为 5.3 mg/L、1.50 mg/L、7.6 mg/L

表 1.1 西藏和云南部分水热区地热流体样品的地球化学组成

样品编号	采样位置	采样时间	采样 温度 (℃)	pH	F (mg /L)	As (mg /L)	B (mg /L)	Na (mg /L)	K (mg /L)	Ca (mg /L)	Mg (mg /L)	Li (mg /L)	Rb (mg /L)	Cs (mg /L)	HCO ₃ ⁻ (mg /L)	CO ₃ ²⁻ (mg /L)	SO ₄ ²⁻ (mg /L)	Cl (mg /L)	SiO ₂ (mg /L)	Al (mg /L)	Fe (mg /L)	硫化 物(mg /L)	TDS (mg /L)
ZK04	西藏羊八井	2006/6/18	106.9	8.35	19.1	3.03	42.8	290.4	38.1	4.5	0.25	6.20	n.a.	n.a.	156	1.5	57	504	162	0.25	0.14	n.a.	1142
ZK05	西藏羊八井	2006/6/18	110.4	8.34	19.6	3.12	58.7	300.2	38.6	4.7	0.23	6.40	n.a.	n.a.	164	1.5	58	514	166	0.26	0.10	n.a.	1172
ZK302	西藏羊八井	2006/6/19	108.8	9.49	18.5	2.99	53.6	303.2	41.6	3.6	0.20	6.70	n.a.	n.a.	151	25.1	60	560	171	0.24	0.10	n.a.	1248
ZK329	西藏羊八井	2006/6/19	108.8	9.72	18.5	2.86	47.4	293.5	39.7	4.1	0.21	6.30	n.a.	n.a.	175	26.6	58	507	166	0.23	0.13	n.a.	1190
ZK355	西藏羊八井	2006/6/19	110.4	8.36	19.4	3.03	52.6	306.4	41.8	3.9	0.20	6.50	n.a.	n.a.	184	1.6	60	547	169	0.24	0.10	n.a.	1229
ZK357	西藏羊八井	2006/6/18	104.8	8.21	17.9	2.92	56.0	281.8	36.3	4.2	0.22	6.10	n.a.	n.a.	178	1.2	56	518	161	0.24	0.10	n.a.	1154
ZK359	西藏羊八井	2006/6/19	110.4	9.57	19.2	3.00	55.9	308.1	42.7	4.6	0.28	6.90	n.a.	n.a.	160	25.7	59	513	172	0.22	0.14	n.a.	1213
ZK4001	西藏羊八井	2007/8/25	155.0	6.37	28.5	6.82	165	785.4	153.9	1.6	0.02	17.42	n.a.	n.a.	385	0.6	29	1073	739	1.41	1.32	n.a.	2995
YYT01	西藏羊易	2007/8/27	84.0	9.19	20.4	1.95	40.8	374.2	24.0	3.8	0.95	7.78	n.a.	n.a.	179	100.2	225	169	218	1.08	2.87	n.a.	1217
YYT02	西藏羊易	2007/8/27	79.0	9.21	21.6	2.01	42.4	430.0	25.0	1.4	0.87	8.41	n.a.	n.a.	223	119.0	245	175	216	0.48	1.33	n.a.	1334
YYT03	西藏羊易	2007/8/27	86.0	9.42	22.7	2.14	44.6	432.8	29.3	1.1	1.06	9.11	n.a.	n.a.	148	152.2	253	182	226	0.04	0.03	n.a.	1361
YYT04	西藏羊易	2007/8/27	88.0	9.12	22.3	1.97	41.4	439.8	24.7	1.5	0.97	8.50	n.a.	n.a.	242	126.9	242	174	211	0.56	1.25	n.a.	1352
YYT05	西藏羊易	2007/8/27	84.0	8.03	13.1	1.67	38.5	398.0	19.9	18.7	1.16	5.74	n.a.	n.a.	515	24.7	224	161	94	n.a.	0.27	n.a.	1206
YYT06	西藏羊易	2007/8/27	89.0	7.96	20.5	2.06	45.5	489.6	56.5	6.5	0.96	10.46	n.a.	n.a.	645	28.7	255	182	377	0.74	0.05	n.a.	1731
YYT07	西藏羊易	2007/8/27	84.0	7.93	20.0	2.08	44.0	478.8	50.6	6.6	0.94	9.51	n.a.	n.a.	639	23.5	247	180	350	0.63	0.37	n.a.	1668
YYT08	西藏羊易	2007/8/27	86.0	8.02	13.0	2.11	45.7	597.0	41.2	25.8	0.95	6.64	n.a.	n.a.	815	51.1	255	185	195	0.32	1.02	n.a.	1766
MZCKT01	西藏日多	2008/7/22	79.1	6.43	1.2	2.15	1.69	300.1	26.9	73.8	3.94	2.25	n.a.	n.a.	452	0.8	282	165	43	0.31	1.52	n.a.	1126
NMT01	西藏续迈	2008/7/17	65.2	8.03	5.6	0.45	28.4	148.2	7.9	10.5	0.48	1.91	n.a.	n.a.	99	2.1	138	89	55	0.15	0.14	n.a.	503
XTMT01	西藏谢通门	2008/7/20	62.0	6.44	0.0	2.99	109	576.6	29.8	125.1	8.59	26.37	n.a.	n.a.	655	1.1	151	797	71	0.06	0.54	n.a.	2115

续表

样品编号	采样位置	采样时间	温度 (°C)	pH	F (mg /L)	As (mg /L)	B (mg /L)	Na (mg /L)	K (mg /L)	Ca (mg /L)	Mg (mg /L)	Li (mg /L)	Rb (mg /L)	Cs (mg /L)	HCO ₃ ⁻ (mg /L)	CO ₃ ²⁻ (mg /L)	SO ₄ ²⁻ (mg /L)	Cl (mg /L)	SiO ₂ (mg /L)	Al (mg /L)	Fe (mg /L)	硫化 物 (mg /L)	TDS (mg /L)
XTMT02	西藏卡噶	2008/7/20	31.6	9.11	7.0	0.24	2.30	104.6	3.3	22.9	1.47	0.26	n.a.	n.a.	130	17.3	82	35	26	0.24	0.35	n.a.	358
XTMT03	西藏卡噶	2008/7/20	49.7	8.86	10.2	0.34	1.81	104.5	1.8	3.4	0.16	0.28	n.a.	n.a.	88	6.9	77	31	31	0.07	0.05	n.a.	300
XTMT04	西藏卡噶	2008/7/20	58.8	8.77	10.3	0.34	1.44	105.8	1.6	2.9	0.07	0.28	n.a.	n.a.	89	6.7	77	31	31	0.05	0.03	n.a.	301
XTMT05	西藏卡噶	2008/7/20	53.5	8.91	10.3	0.33	1.02	106.3	1.7	5.7	0.19	0.27	n.a.	n.a.	90	9.0	78	32	31	0.19	0.21	n.a.	310
XTMT06	西藏卡噶	2008/7/20	52.9	8.79	10.4	0.32	0.62	103.4	1.2	3.0	0.07	0.25	n.a.	n.a.	86	6.1	77	31	26	0.06	0.03	n.a.	291
DX01	西藏宁中	2016/8/5	67.0	7.88	8.0	2.46	34.9	678.6	111.1	72.9	7.62	8.93	n.a.	n.a.	719	6.9	220	500	127	0.18	0.94	0.07	1571
QC01	西藏曲才	2016/8/5	74.2	7.06	3.6	1.30	24.4	331.5	92.9	173.9	9.44	9.83	n.a.	n.a.	471	0.7	17	439	75	1.76	0.44	0.00	1049
QC03	西藏曲才	2016/8/5	61.4	6.87	3.5	1.19	20.7	333.0	94.7	157.8	9.53	10.07	n.a.	n.a.	467	0.4	17	444	71	1.48	0.35	0.00	1123
QC04	西藏曲才	2016/8/5	69.5	6.80	3.5	1.29	18.6	359.7	81.0	96.2	9.37	9.68	n.a.	n.a.	479	0.4	17	423	67	0.14	0.08	0.02	1064
QC05	西藏曲才	2016/8/5	40.8	6.99	3.1	0.64	15.8	266.2	82.3	148.0	0.58	8.19	n.a.	n.a.	591	0.5	16	357	49	0.57	0.30	0.02	926
DCJ00	西藏打加	2016/8/8	79.3	8.59	24.5	9.16	102	453.9	52.9	43.1	1.34	5.56	n.a.	n.a.	394	18.0	86	155	295	0.31	0.15	0.15	918
DCJ01	西藏打加	2016/8/8	79.5	8.24	24.1	9.00	100	440.1	52.1	39.4	1.30	5.60	n.a.	n.a.	506	10.3	83	153	293	0.27	0.16	0.09	935
DCJ02	西藏打加	2016/8/8	36.7	3.00	0.4	0.33	1.16	6.3	3.7	9.6	0.90	0.16	n.a.	n.a.	0	0.0	105	2	182	0.77	2.03	0.00	216
DCJ03	西藏打加	2016/8/8	69.1	4.46	0.2	0.05	1.09	8.4	2.4	20.2	1.32	0.07	n.a.	n.a.	0	0.0	145	1	67	0.13	0.08	0.04	190
DCJ04	西藏打加	2016/8/8	80.1	7.40	24.8	8.32	93.9	409.5	51.2	42.7	1.66	5.43	n.a.	n.a.	680	2.0	92	154	295	0.26	0.18	0.07	937
DCJ05	西藏打加	2016/8/8	78.9	8.25	26.3	9.69	107	482.4	56.9	33.9	0.65	6.06	n.a.	n.a.	536	11.3	90	162	359	0.36	0.22	0.13	982
DCJ06	西藏打加	2016/8/8	74.1	6.96	24.7	8.98	100	432.3	53.7	26.0	0.93	5.59	n.a.	n.a.	671	0.7	87	152	321	0.17	0.10	0.15	939
DCJ07	西藏打加	2016/8/8	82.1	6.97	24.1	8.96	103	451.2	53.0	23.5	0.77	6.01	n.a.	n.a.	697	0.8	88	149	325	0.19	0.15	0.11	909
DCJ08	西藏打加	2016/8/8	75.5	6.92	24.8	8.92	98.8	436.5	51.2	7.2	0.26	5.72	n.a.	n.a.	742	0.7	85	155	324	0.13	0.03	0.09	978

续表

样品编号	采样位置	采样时间	采样 温度 (℃)	pH	F (mg /L)	As (mg /L)	B (mg /L)	Na (mg /L)	K (mg /L)	Ca (mg /L)	Mg (mg /L)	Li (mg /L)	Rb (mg /L)	Cs (mg /L)	HCO ₃ ⁻ (mg /L)	CO ₃ ²⁻ (mg /L)	SO ₄ ²⁻ (mg /L)	Cl (mg /L)	SiO ₂ (mg /L)	Al (mg /L)	Fe (mg /L)	硫化 物(mg /L)	TDS (mg /L)
DGJ09	西藏打加	2016/8/8	41.5	6.90	26.2	8.87	97.7	411.0	43.9	21.1	0.58	5.16	n.a.	n.a.	663	0.5	76	148	259	0.08	0.09	0.20	823
DGJ10	西藏打加	2016/8/9	81.9	7.35	24.9	8.70	102	442.8	54.2	34.0	1.31	5.78	n.a.	n.a.	671	1.8	84	154	299	0.30	0.20	0.49	983
DGJ11	西藏打加	2016/8/9	79.9	6.99	25.8	9.10	101	445.5	52.1	15.2	0.38	5.67	n.a.	n.a.	735	0.8	87	159	329	0.26	0.08	0.26	964
DGJ12	西藏打加	2016/8/9	77.8	7.00	21.7	8.66	96.8	407.7	46.0	6.1	0.24	5.24	n.a.	n.a.	651	0.7	78	145	270	0.01	0.01	0.15	885
DGJ13	西藏打加	2016/8/9	80.2	5.31	18.5	6.60	72.5	309.3	35.9	8.6	0.29	5.52	n.a.	n.a.	600	0.0	66	118	221	0.01	0.07	0.12	736
SM01	西藏色米	2016/8/10	85.9	n.a.	6.9	6.87	122	227.6	45.5	308.621	14.5	8.7	n.a.	n.a.	26	0.0	860	173	226	n.a.	0.15	0.06	1109
SM02	西藏色米	2016/8/10	79.5	n.a.	5.4	7.07	130	239.5	47.3	311.217	17.5	7.7	n.a.	n.a.	5	0.0	1217	132	209	n.a.	0.72	0.20	1305
SM04	西藏色米	2016/8/10	84.9	n.a.	19.0	11.28	526	945.5	161.8	15.8	1.38	35.49	n.a.	n.a.	189	7.4	29	752	498	0.00	0.21	2.95	2050
QZM-A1	西藏曲卓木	2016/8/15	64.6	6.50	1.9	0.08	26.6	170.3	32.7	264.221	58.3	12	n.a.	n.a.	411	0.2	345	209	53	n.a.	2.57	0.00	934
QZM-A2	西藏曲卓木	2016/8/15	63.1	6.80	2.2	0.10	25.2	182.3	35.4	246.221	41.3	8.1	n.a.	n.a.	430	0.3	385	201	62	0.38	1.38	0.00	989
QZM-A3	西藏曲卓木	2016/8/15	62.9	7.00	2.2	0.08	25.8	181.8	35.5	246.721	60.3	8.8	n.a.	n.a.	434	0.5	384	208	61	0.15	1.20	0.02	966
QZM-B1	西藏曲卓木	2016/8/15	56.9	7.00	2.3	0.10	21.9	195.2	33.6	236.326	13.3	7.9	n.a.	n.a.	455	0.5	430	174	63	0.19	0.13	0.00	986
QZM-B2	西藏曲卓木	2016/8/15	76.9	7.00	2.5	0.05	30.7	237.8	36.4	295.621	70.3	8.4	n.a.	n.a.	436	0.5	439	245	77	n.a.	0.83	0.00	1088
QZM-B3	西藏曲卓木	2016/8/15	63.0	7.00	2.8	0.06	26.7	228.4	39.5	219.120	82.3	8.4	n.a.	n.a.	422	0.5	439	256	67	n.a.	0.04	0.00	1097
QZM-B4	西藏曲卓木	2016/8/15	60.3	7.00	2.8	0.07	33.0	239.3	38.4	285.821	98.3	7.2	n.a.	n.a.	428	0.5	436	278	70	n.a.	0.05	0.00	1133
QZM-B5	西藏曲卓木	2016/8/15	76.2	6.80	2.7	0.08	34.1	222.8	42.6	330.021	19.4	11	n.a.	n.a.	508	0.4	438	304	69	n.a.	0.31	0.01	1241
QZM-C1	西藏曲卓木	2016/8/15	75.2	7.00	2.6	0.14	35.1	207.4	43.1	314.921	89.4	12	n.a.	n.a.	569	0.7	387	309	61	n.a.	1.13	0.01	1230
QZM-D1	西藏曲卓木	2016/8/15	66.0	6.50	2.9	0.10	40.6	263.1	47.6	239.519	79.4	8.6	n.a.	n.a.	448	0.2	363	383	71	n.a.	0.44	0.03	1255
QZM-D2	西藏曲卓木	2016/8/15	74.9	7.50	2.8	0.19	44.6	285.9	50.0	290.820	14.5	3.1	n.a.	n.a.	505	2.0	362	385	74	n.a.	0.31	0.04	1296

续表

样品编号	采样位置	采样时间	采样 温度 (℃)	pH	F (mg /L)	As (mg /L)	B (mg /L)	Na (mg /L)	K (mg /L)	Ca (mg /L)	Mg (mg /L)	Li (mg /L)	Rb (mg /L)	Cs (mg /L)	HCO ₃ ⁻ (mg /L)	CO ₃ ²⁻ (mg /L)	SO ₄ ²⁻ (mg /L)	Cl (mg /L)	SiO ₂ (mg /L)	Al (mg /L)	Fe (mg /L)	硫化 物(mg /L)	TDS (mg /L)
GD01	西藏古堆	2016/8/16	41.7	6.50	9.8	2.19	79.4	513.0	79.6	16.9	0.57	14.85	n. a.	n. a.	360	0.1	169	558	100	n. a.	0.04	0.00	1310
GD02	西藏古堆	2016/8/16	70.9	7.00	9.7	1.55	95.9	667.2	91.1	54.7	4.43	19.09	n. a.	n. a.	759	1.0	164	648	171	n. a.	0.12	0.29	1831
GD03	西藏古堆	2016/8/16	78.4	8.00	11.7	3.03	118	798.3	105.0	55.6	1.13	21.36	n. a.	n. a.	492	6.5	173	727	356	0.22	0.24	0.18	1882
BLZ01	云南龙陵邦腊掌	2013/5/23	97.0	8.54	24.3	0.14	3.56	204.8	15.9	2.7	0.07	2.51	0.320	0.64	359	26.0	63	35	124	0.25	0.06	3.50	655
BLZ02	云南龙陵邦腊掌	2013/5/23	72.6	8.15	27.0	0.16	3.51	182.0	14.0	4.3	0.38	2.34	0.300	0.63	352	9.9	93	33	117	0.17	0.02	1.50	633
BLZ03	云南龙陵邦腊掌	2013/5/23	62.9	7.29	18.6	0.07	2.52	173.4	16.7	23.5	2.50	2.47	0.330	0.61	420	2.0	142	29	106	0.24	0.10	0.00	709
BLZ04	云南龙陵邦腊掌	2013/5/24	66.5	8.10	16.0	0.07	2.31	135.6	10.5	2.0	0.09	1.56	0.220	0.43	307.9	5.9	59.4	28.3	85	0.12	0.01	2.75	483
BLZ05	云南龙陵邦腊掌	2013/5/24	52.0	8.67	24.9	0.12	3.60	213.7	14.2	1.2	0.05	2.98	0.290	0.58	440.7	27.1	72.3	32.9	120	0.13	0.01	4.80	705
BLZ06	云南龙陵邦腊掌	2013/5/24	94.4	8.48	25.4	0.09	3.58	212.9	16.3	1.4	0.09	2.80	0.330	0.64	417.5	36.0	72.0	33.2	125	0.42	0.12	8.75	710
BLZ07	云南龙陵邦腊掌	2013/5/24	77.1	7.62	24.7	0.09	3.50	192.1	17.5	2.9	0.12	2.65	0.370	0.76	463.8	4.2	66.8	32.4	126	0.67	0.16	5.00	678
BLZ08	云南龙陵邦腊掌	2013/5/24	60.5	6.55	6.1	0.02	0.86	59.8	6.1	9.0	1.18	0.66	0.110	0.21	194.7	0.1	21.6	7.1	56	0.00	0.18	0.00	260
BLZ09	云南龙陵邦腊掌	2013/5/24	85.8	7.61	24.5	0.11	3.55	209.1	16.1	7.2	0.41	2.93	0.350	0.71	432.2	5.2	115.3	33.3	117	2.42	0.95	5.25	726
BLZ10	云南龙陵邦腊掌	2013/5/24	23.9	8.37	0.6	0.00	0.10	13.1	2.3	22.2	2.81	0.04	0.010	0.02	116.2	2.3	7.7	5.2	15	0.36	0.21	0.00	129
BLZ11	云南龙陵邦腊掌	2013/5/25	82.4	7.97	23.6	0.14	3.31	186.7	17.2	2.5	0.15	2.58	0.370	0.73	446.8	9.6	61.2	32.7	121	0.12	0.09	3.50	658
BLZ12	云南龙陵邦腊掌	2013/5/25	58.9	7.91	24.6	0.07	3.38	190.4	17.2	0.9	0.05	2.64	0.360	0.72	481.0	5.7	51.8	32.2	124	0.14	0.01	4.25	666
BLZ13	云南龙陵邦腊掌	2013/5/25	46.6	6.80	6.2	0.02	0.99	64.4	5.4	7.4	0.56	0.72	0.080	0.12	209.9	0.1	12.9	8.0	53	0.01	0.01	0.00	257
BLZ14	云南龙陵邦腊掌	2013/5/25	87.4	8.59	25.9	0.09	3.70	207.5	19.2	1.4	0.17	2.85	0.400	0.77	405.7	39.5	62.3	33.3	128	0.70	0.06	8.50	699
BLZ15	云南龙陵邦腊掌	2013/5/25	76.5	7.27	26.3	0.17	3.64	201.2	18.8	1.7	0.14	2.72	0.400	0.76	487.1	1.9	80.6	33.8	131	0.32	0.03	3.50	717
BLZ16	云南龙陵邦腊掌	2013/5/25	70.7	7.74	25.3	0.14	3.50	192.2	17.9	1.4	0.05	2.62	0.380	0.73	477.6	4.8	53.5	32.5	129	0.20	0.01	3.25	674

续表

样品编号	采样位置	采样时间	采样 温度 (℃)	pH	F (mg /L)	As (mg /L)	B (mg /L)	Na (mg /L)	K (mg /L)	Ca (mg /L)	Mg (mg /L)	Li (mg /L)	Rb (mg /L)	Cs (mg /L)	HCO ₃ ⁻ (mg /L)	CO ₃ ²⁻ (mg /L)	SO ₄ ²⁻ (mg /L)	Cl (mg /L)	SiO ₂ (mg /L)	Al (mg /L)	Fe (mg /L)	硫化 物(mg /L)	TDS (mg /L)
BLZ17	云南龙陵邦腊掌	2013/5/25	93.3	8.09	20.5	0.10	2.90	156.3	22.8	1.9	0.20	2.11	0.350	64	356.0	10.8	45.0	34.6	109	0.25	0.07	5.25	562
BLZ18	云南龙陵邦腊掌	2013/5/25	73.3	7.00	8.3	0.08	3.32	182.6	17.5	6.2	1.83	2.59	0.370	71	465.0	1.0	28.6	25.0	114	0.19	0.03	n.a.	613
BLZ19	云南龙陵邦腊掌	2013/5/25	21.1	8.71	0.1	0.02	0.03	3.2	1.1	21.8	6.08	0.00	0.010	01	99.6	4.2	5.5	4.3	9	0.39	0.35	n.a.	105
BLZ20	云南龙陵邦腊掌	2013/5/25	32.8	8.70	8.1	0.02	1.42	80.6	30.6	7.4	1.53	0.61	0.560	55	229.8	9.8	36.3	9.3	35	0.54	0.16	n.a.	328
DHB01	云南龙陵大河坝	2013/5/24	55.2	6.95	5.8	0.04	1.62	83.5	9.1	39.3	8.22	0.68	0.110	22	372.3	0.9	44.9	23.3	26	0.03	0.13	0.30	422
DHB02	云南龙陵大河坝	2013/5/24	56.9	6.87	6.0	0.03	1.68	85.4	9.3	38.0	8.03	0.69	0.120	23	382.4	0.8	49.9	24.2	27	0.00	0.00	n.a.	434
DZL01	云南龙陵大竹林	2013/5/24	55.6	7.75	7.4	0.03	0.90	66.5	2.3	4.0	0.07	0.30	0.040	07	164.2	1.1	33.0	8.5	35	0.04	0.01	0.00	234
HCB01	云南龙陵黄草坝	2013/5/24	50.4	8.33	8.1	0.02	0.21	52.4	1.0	2.9	0.04	0.15	0.020	03	127.0	2.7	16.1	5.4	30	0.14	0.04	1.30	174
HCB02	云南龙陵黄草坝	2013/5/24	53.0	8.39	8.7	0.01	0.23	56.3	0.9	2.3	0.01	0.16	0.020	02	136.7	3.4	16.3	5.4	29	0.04	0.01	n.a.	182
HCB03	云南龙陵黄草坝	2013/5/24	61.0	8.23	9.0	0.01	0.23	56.7	1.1	2.2	0.03	0.17	0.020	03	143.0	2.7	17.7	5.7	31	0.02	0.00	1.20	189
LH01	云南梁河老燥塘	2009/7/3	82.0	8.04	12.1	0.00	0.33	118.8	3.3	3.5	0.04	0.24	0.080	04	205	4.4	10	20	184	0.06	0.03	n.a.	446
LH02	云南梁河龙窝	2009/7/3	97.0	7.74	7.3	0.01	0.33	112.6	3.6	8.8	0.28	0.31	0.080	08	161	2.8	38	13	201	0.02	0.01	n.a.	462

注:n.a.:未检测;TDS:总溶解固体。

表 1.2 西藏和云南部分水热区内受地热水排泄影响的其他天然水体的地球化学组成

样品 编号	样品 位置	采样时间	样品 类型	采样 温度 (°C)	pH	F (mg /L)	As (mg /L)	B (mg /L)	Na (mg /L)	K (mg /L)	Ca (mg /L)	Mg (mg /L)	Li (mg /L)	Rb (mg /L)	Cs (mg /L)	HCO ₃ ⁻ (mg /L)	CO ₃ ²⁻ (mg /L)	SO ₄ ²⁻ (mg /L)	Cl (mg /L)	SiO ₂ (mg /L)	Al (mg /L)	Fe (mg /L)	硫化 物 (mg /L)	TDS (mg /L)
YBJ-M-7	西藏羊八井 季节性河流	2007/8/29	河水	18.1	8.30	5.31	1.047	4.59	112.6	11.9	46.6	7.64	1.62	n.a.	n.a.	178	2.9	20.8	130	37.4	5.20	3.90	n.a.	511
YBJ-S-3	西藏羊八井 藏布曲	2007/8/22	河水	19.4	8.05	1.31	0.202	0.95	26.1	2.5	15.2	2.07	0.19	n.a.	n.a.	67	0.5	12.6	34.1	24.0	1.93	7.19	n.a.	166
YBJ-S-4	西藏羊八井 藏布曲	2007/8/22	河水	15.3	8.63	0.46	0.037	0.12	5.3	1.0	14.8	2.08	0.02	n.a.	n.a.	49	1.2	8.7	17.9	15.3	1.73	5.54	n.a.	92
YBJ-S-5	西藏羊八井 藏布曲	2007/8/22	河水	15.0	9.07	0.57	0.037	0.08	4.4	0.9	15.5	2.19	0.02	n.a.	n.a.	44	3.1	10.1	18.2	14.2	1.72	5.92	n.a.	93
YBJ-S-14	西藏羊八井 藏布曲	2007/8/29	河水	20.3	8.35	1.13	0.070	0.45	22.6	1.5	24.7	3.72	0.07	n.a.	n.a.	87	1.6	17.3	24.6	17.4	2.90	6.10	n.a.	168
YBJ-S-15	西藏羊八井 藏布曲	2007/8/29	河水	20.9	8.25	0.62	0.060	0.31	11.3	1.4	16.2	2.47	0.06	n.a.	n.a.	50	0.6	15.0	23.1	16.9	1.95	7.07	n.a.	116
YBJ-S-16	西藏羊八井 藏布曲	2007/8/29	河水	13.1	8.40	0.61	0.051	0.09	7.2	1.0	14.4	2.18	0.04	n.a.	n.a.	56	0.8	11.4	22.1	14.7	1.47	4.75	n.a.	99
YYC-1	西藏羊易罗 朗曲	2007/8/27	河水	16.0	7.62	0.32	0.020	0.72	5.0	0.5	15.6	2.51	0.01	n.a.	n.a.	60	0.2	5.0	1.9	18.4	n.a.	n.a.	n.a.	80
YYC-2	西藏羊易罗 朗曲	2007/8/27	河水	13.3	7.14	0.19	0.010	0.57	4.0	0.4	12.5	1.63	0.00	n.a.	n.a.	51	0.0	3.1	1.8	10.1	n.a.	n.a.	n.a.	60

续表

样品 编号	采样位置	采样时间	样品 类型	采样 温度 (℃)	F (mg /L)	As (mg /L)	B (mg /L)	Na (mg /L)	K (mg /L)	Ca (mg /L)	Mg (mg /L)	Li (mg /L)	Rb (mg /L)	Cs (mg /L)	HCO ₃ ⁻ (mg /L)	CO ₃ ²⁻ (mg /L)	SO ₄ ²⁻ (mg /L)	Cl (mg /L)	SiO ₂ (mg /L)	Al (mg /L)	Fe (mg /L)	硫化 物 (mg /L)	TDS (mg /L)	
YYC-3	西藏羊易罗 朗曲	2007/8/27	河水	13.6	7.16	0.25	0.020	0.65	4.8	0.5	11.8	1.76	0.02	n. a.	46	0.0	7.3	2.3	11.5	n. a.	n. a.	n. a.	64	
YYC-4	西藏羊易罗 朗曲	2007/8/27	河水	13.8	7.87	0.31	0.030	0.67	5.5	0.5	12.8	2.26	0.03	n. a.	47	0.2	8.9	2.7	12.5	n. a.	n. a.	n. a.	70	
ZT05- 201412	云南腾冲澡 塘河	2014/12/3	河水	37.5	8.33	2.55	0.084	1.68	137.6	26.4	8.2	1.64	1.50	0.33	0.17	302	0.9	11.6	98.3	62.6	0.08	0.34	0.26	505
ZT06- 201412	云南腾冲澡 塘河	2014/12/3	河水	20.6	8.44	1.20	0.037	0.74	60.8	11.7	10.7	2.27	0.58	0.13	0.07	132	0.4	8.7	38.7	42.4	0.08	0.42	0.06	245
ZT07- 201412	云南腾冲澡 塘河	2014/12/3	河水	19.2	8.25	1.20	0.036	0.68	57.0	11.0	10.9	2.31	0.53	0.12	0.06	132	0.3	8.5	38.5	41.2	0.06	0.39	0.04	239
ZT08- 201412	云南腾冲澡 塘河	2014/12/3	河水	20.7	8.29	1.26	0.031	0.69	58.0	11.3	10.7	2.28	0.57	0.13	0.06	132	0.3	8.6	39.0	41.4	0.06	0.39	n. d.	241
ZT09- 201412	云南腾冲澡 塘河	2014/12/3	河水	20.2	8.62	1.60	0.046	0.87	73.2	14.3	11.8	2.58	0.67	0.15	0.07	156	0.4	10.4	51.4	46.1	0.09	0.42	n. d.	292

注:n. a.:未检测;n. d.:未检出。

(Nordstrom et al., 2009), 意大利 Phlegraean 热田的热泉为 7.8 mg/L、1.61 mg/L、22.0 mg/L (Valentino and Stanzione, 2003)。在我国,《西藏温泉志》(佟伟等, 2000)、《横断山区温泉志》(佟伟和章铭陶, 1994)和《腾冲地热》(佟伟和章铭陶, 1989)中也记录了大量同时富集氟、砷、硼的高温热泉,如西藏日喀则地区色米沸泉的氟、砷、硼含量分别高达 13.3 mg/L、30.8 mg/L、431.5 mg/L,山南地区竹墨沙热泉为 9.0 mg/L、19.9 mg/L、504.2 mg/L,阿里地区多果曲热泉为 11.0 mg/L、22.5 mg/L、291.0 mg/L;云南腾冲热海水热区大滚锅热泉的氟、砷、硼含量也分别达 20 mg/L、0.9 mg/L、12.8 mg/L。即便对于已确证不具备岩浆热源的深部地热系统,由于热储埋深大、温度高,强烈的流体-岩石相互作用也将使地热流体中富集氟、砷、硼等有害组分——例如青海省海南州共和盆地新近系热储的地热流体中的氟、砷、硼含量可分别高达 4.8 mg/L、0.62 mg/L、26.4 mg/L。表 1.1 列出了本书作者近 10 年来在西藏和云南的水热区所采集的部分地热流体样品的地球化学组成——其中相当一部分样品的氟、砷、硼含量远超过《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)和“地热水有害成分最高允许排放浓度标准”(见《地热资源评价方法》(DZ 40-85))。表 1.2 所列上述水热区内作为饮用或灌溉水源且受到地热水排泄影响的河水中相关有害组分的含量,也均明显超过《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)。

因此,水热型地热系统的排泄常是环境中氟、砷、硼的不可忽视的来源之一。对我国滇藏一带的高温水热区而言,一则地热流体中氟、砷和硼的含量较高;二则工农业和城市发展水平低而人类活动影响小,地热系统还可能成为环境中的主要氟、砷、硼污染源。在地热系统规模化开发利用(特别是地热发电)后,地热尾水的排放量将远超过天然条件下热泉的排放量,输入环境的氟、砷、硼等有害元素的总量就更加可观。这样,来源于水热系统的氟、砷、硼等有害物质在环境中的迁移和蓄积是水热区及其周边地区需要重视的环境问题之一。在对上述有害物质的存在形态和环境效应进行深入分析的基础上,开展地热水或受地热水排放影响的其他天然水体中有害组分的去除试验研究,并研发地热水处理系统,具有重要实际意义。

1.2 增强型地热系统返排液中的典型有害组分

增强型地热系统(EGS)指通过人工储层激发的方法从低渗透性热岩体[即干热岩(HDR)]中开发利用热能的工程。热岩体中热能的开发利用一般通过高压注入冷水并使其在热储层裂隙中充分吸收岩体热量后升温,再通过生产井将热水或蒸汽提取至地面的方式来进行。对低渗透性热岩体而言,由于其天然裂隙网络非常不发育,难以保证产能要求,因而在实际开发利用过程中,对拟定注水井和生产