

DOI: 10.3969/j.issn.1004-6933.2014.04.006

西藏地热水中典型有害元素对河流水质的影响

张庆¹, 谭红兵¹, 渠涛², 张文杰¹, 张燕飞¹, 孔娜¹

(1. 河海大学地球科学与工程学院, 江苏南京 210098; 2. 山东省第一地质矿产勘查院, 山东济南 250000)

摘要: 西藏是我国地热水分布最多的地区。为查明地热水中有害元素对河流的影响区域及程度, 对西藏典型地热田及河流开展了野外调查取样。通过对地热水和河流中各种水化学参数的综合分析以及河流中有害元素的相关柱状图分析, 得知地热水中大量的氟、砷有害元素对河流水质影响较大。羊八井一带高温地热水中氟浓度较高, 而喜马拉雅地热带较其他地区的地热水含砷量较高。另外, 西藏居民以河水为饮用水水源, 因很多河流经过地热区后有害元素浓度显著增高, 对下游居民及动植物的危害不容忽视, 指出应深入研究地方病(如秃顶、氟斑牙、癌症等)与水环境污染之间的关系。

关键词: 地热水; 河流; 氟; 砷; 西藏地区

中图分类号: X141 **文献标志码:** A **文章编号:** 1004-6933(2014)04-0023-07

Impacts of typical harmful elements in geothermal water on river water quality in Tibet

ZHANG Qing¹, TAN Hongbing¹, QU Tao², ZHANG Wenjie¹, ZHANG Yanfei¹, KONG Na¹

(1. College of Earth Sciences and Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China;

2. NO. 1 Institute of Geology and Mineral Resources of Shandong Province, Jinan 250000, China)

Abstract: Tibet is the area with the widest distribution of geothermal water in China. In order to study the impacts of harmful elements in geothermal water on rivers, some typical geothermal water and river water samples were collected outdoors. Analysis of hydro-chemical parameters in geothermal water and rivers and related histograms of the harmful elements in rivers shows that fluorine and arsenic in geothermal water have a significant impact on the water quality of the rivers, and can change those of rivers greatly. Geothermal water in the Yangbajing area displays a high concentration of fluorine, while that in the Himalayan geothermal belt displays a high concentration of arsenic. In addition, rivers are the sources of drinking water for residents of Tibet. The concentrations of harmful elements in rivers will increase significantly when the rivers flow through geothermal areas. They are very harmful to the residents, plants, and animals in the lower reaches. Future study should be focused on the relationships between endemic diseases, such as baldness, dental fluorosis, and cancer, and water environmental pollution.

Key words: geothermal water; river; fluorine; arsenic; Tibet

一般认为水体中的有害元素主要有两种来源, 即天然源和人为源。地热水中的有害元素对水环境的影响属于自然污染。氟(F)和砷(As)是地热水中两种典型的高浓度有害元素(世界卫生组织 WHO 规定饮用水中 F 质量浓度上限为 1.5 mg/L, As 质量

浓度上限为 0.01 mg/L)。在我国典型高温地热区羊八井, 地热水中 F 质量浓度高达 19.6 mg/L^[1], 黄石公园 Oja Caliente 的热泉水中 F 质量浓度高达 31.6 mg/L^[2], 墨西哥 Los Azufres 热田的地热流体中 F 质量浓度为 17 mg/L^[3]。这些世界上典型地热水

基金项目: 国家自然科学基金(41173049; 41271041)

作者简介: 张庆(1989—), 女, 硕士研究生, 研究方向为环境污染。E-mail: 994078843@qq.com

通信作者: 谭红兵, 教授。E-mail: whz770803@hhu.edu.cn

中的 F 浓度已经超过了 WHO 规定值的十几倍,使得这些地热水对当地的水资源产生巨大影响,间接严重影响了人类健康。与 F 不同,As 是地热水中常见的一种高含量毒性元素。2012 年 6 月检测到羊八井地热水中的 As 质量浓度高达 3.56 mg/L,超过了饮水标准上限的 350 倍之多。日本秋田地区地热水中 As 质量浓度高达 13 mg/L^[4],智利 El Tatio 地热田出露的地热水中 As 甚至高达 27 mg/L^[5]。如果这些地热水直接影响人类长期饮用水水源,则会使人类器官衰竭,患皮肤癌、角化症,甚至死亡。在南亚的 8 个国家,尤其是孟加拉国和印度^[6],饮用 $\rho(\text{As}) > 0.01 \text{ mg/L}$ 的水大约有 1 亿人^[7]。仅孟加拉国,16 个死亡的成年人中有 1 个是由于高砷水的饮用而死亡,这将对国家经济各方面产生巨大的影响^[8]。地热水中的有害元素含量是如此高,人类若直接饮用受这些地热水影响的地表水或地下水,身体健康可能会受到不同程度的影响。

21 世纪是能源战争的时代,地热的开发利用极为迅速。例如,地热资源丰富的冰岛,其首都雷克雅维克区利用地热能取暖,基本实现“无烟城市”的目标^[9];热储量为首的美国,地热发电能力达到 3.15 GW;日本正在运营的地热发电站有 18 所^[10]。我国高温地热地区主要有喜马拉雅地热带与台湾地热带^[11],主要用于发电、医疗、洗浴等。西藏地区的地热资源十分丰富,长期以来都被视为绿色能源加以开发利用。事实上,相对于化石等能源,地热能确实比较洁净,因而人们更易忽略其环境效应。大部分发电、洗浴之后的废水任意排放,特别是一些温泉或废井经年累月向地表水环境排泄,其对水环境的污染一直未能引起重视。西藏地表水一直是当地、三江源乃至整个亚洲的重要水源,被称为“亚洲水塔”。西藏河流分布众多,地热水排出地表后直接汇入临近的河流,严重影响着河流水质。在地热利用过程中,人类常常忽略了该过程产生的环境效应,如大气污染、水污染、热污染等。另外,当地居民对未开发的地热水和河水直接利用,甚至饮用。根据实地调查,氟斑牙、色素沉着症等为当地的地方病,这些地方病与地热水有着直接的关系。前人对地热水已多有研究,但大多数研究只选取羊八井这一典型高温地热分布区,极少有文献探讨西藏大范围地热水对河流水质的影响。在当前我国为节能减排不得不大规模利用如西藏等地丰富的地热资源的背景下,调查西藏大规模分布的地热水中典型有害元素对地表河流的水质影响是当务之急,具有重要意义。

1 研究区概况

西藏自治区位于我国西南部,是世界上最大最

高的青藏高原的主体。西藏地区总面积约为 122 万 km², 占中国陆地总面积的 1/8。平均海拔在 4000 m 以上,有“世界屋脊”之称。西藏地区年均气温为 8℃, 东南部温暖湿润,西北部严寒干燥,年降雨量从东南低地的 5000 mm 降至西北的 50 mm。各地降水的季节分配不均,干季和雨季的分界非常明显。每年 10 月至翌年 4 月,降水量仅占全年 10% 至 20%; 从 5 月至 9 月,雨量非常集中,一般占全年降雨量的 90% 左右。

青藏高原的地质构造格局形成于中生代晚期。印度板块向北飘移与欧亚板块碰撞,并向其下部俯冲,致使中生代的一片汪洋隆升为世界最高的陆地。同时,向下俯冲的印度板块边缘部分被加热熔融,并沿板块构造薄弱带上浮,为青藏高原地热活动的形成和发展提供了大地构造和热储资源条件,构成喜马拉雅地热带形成的基本构造背景^[12]。

西藏地区的地热资源居全国第一,共有 709 个地热带活动区。西藏地热总热流量为 55 万 kK/s,主要集中在喜马拉雅地热带^[13],地热显示以温泉(群)、沸泉(群)、间歇泉、水热爆炸、热水河等为主。西藏境内,主要的地热显示区有羊八井地热田、谷露地热田、查布地热田等。其中,羊八井是现阶段我国唯一利用高温地热进行发电的地热田,钻孔揭示最高热储温度达 329.8℃^[12]。地热资源的利用(如发电、养殖栽培、医疗、洗浴、发展旅游业等)为当地居民带来不菲的经济效益。然而在进行地热利用的同时,人们没有足够关注地热为周围环境带来的污染。根据 2012 年采样分析,结果显示西藏许多地热水及地热废水的排放引起了河水的污染,输入河水最主要的污染物有 F、As 等罕见的高毒性元素。这些主要的高浓度污染物与地热水的成因环境有密切关系。

2 样品采集与分析

本次野外采样选择 2012 年 5—6 月份完成,恰逢西藏旱季向雨季的过渡期,地表水化学成分类似于全年中值水平。据西藏自治区气候中心报道,2012 年大部分地区降雨量比常年多。本次采集样品均为水样,共 34 个,其中地热水样 10 个,剩余样品为河流水样,样品采集位置见图 1。地热水上游一般采 1 个水样,下游则根据实况对同一河流的不同河段进行采样。所有样品均采用 350 mL 的聚乙烯瓶收集。取样前,将聚乙烯瓶用蒸馏水清洗,再用所采水样润洗 2~3 次。装样前,用带 0.45 μm 微孔滤膜的过滤装置过滤水样,1 份样品加入优级纯硝酸酸化至 pH<2,用于测定阳离子;另 1 份保持原样作为阴离子测试样品。测试项目主要是水样中

F、As、阳离子、阴离子、pH 值、电导率(EC)和总矿化度(TDS)。其中 F 浓度采用分光光度法测定,经标准控制误差优于 1.5%;As 浓度采用 ICP-MS 测定,误差优于 2%;阳离子浓度采用 ICP 等离子体发射光谱仪测定,误差优于 5.0%;阴离子浓度采用 ICS-2000 离子色谱仪测定,误差优于 2.0%。所有测试项目在取样后 2 周内完成,具体测试结果见表 1,其中样品号 R01 ~ R24 代表河流水,S01 ~ S10 代表地热水。

3 结果与讨论

全球地热资源大都分布在板块边缘部位,而喜马拉雅地热带正好位于欧亚板块与印度板块碰撞挤压带的边界上^[14]。本文主要选用沿雅鲁藏布江地区的相关地热水进行详细分析,并根据相关标准对河水水质作分析与评价。在地热水及其流经地热田的河流水样中,大都检测到 F、As 超过世界卫生组织

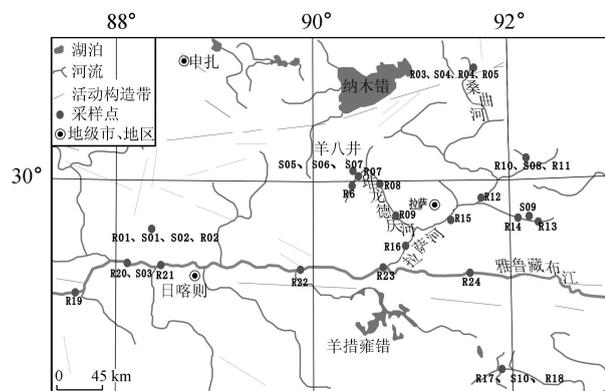


图 1 研究区地表水系简图及样品采集位置

织 WHO《饮用水水质标准》(第二版)规定的浓度。

3.1 地热水中主要污染元素分布特征

水质分析表明,地热水是含无机盐的水溶液,EC 极高,以茶卡地热水为例,EC 高达 6.79 mS/cm,为强电解质溶液。同一地区分布的地热水与河水相

表 1 河水(R)和地热水(S)的基本化学成分及典型微量元素组成

采样号	采样地点	水化学类型	EC/ (mS·cm ⁻¹)	ρ(TDS)/ (g·L ⁻¹)	pH	ρ(F)/ (mg·L ⁻¹)	ρ(As)/ (mg·L ⁻¹)	ρ(HCO ₃ ⁻)/ (mg·L ⁻¹)	ρ(Cl ⁻)/ (mg·L ⁻¹)	ρ(SO ₄ ²⁻)/ (mg·L ⁻¹)	ρ(K ⁺)/ (mg·L ⁻¹)	ρ(Na ⁺)/ (mg·L ⁻¹)	ρ(Ca ²⁺)/ (mg·L ⁻¹)	ρ(Mg ²⁺)/ (mg·L ⁻¹)
R01	南木切曲	HCO ₃ -Na	0.06	0.03	9.2	0.72	0.02	422.0	1.8	1.9	0.4	158.0	2.2	0.1
R02	南木切曲	HCO ₃ ·Cl-Na	0.13	0.06	9.7	1.55	0.19	18.7	9.9	4.2	1.4	11.4	2.7	0.1
R03	桑曲河	HCO ₃ -Na	0.11	0.06	10.3	0.37	0.00	57.9	1.0	14.5	0.3	21.8	5.7	0.4
R04	桑曲河	HCO ₃ -Na	0.20	0.10	10.1	0.64	0.01	86.8	5.9	16.5	0.7	35.8	6.4	0.5
R05	桑曲河	HCO ₃ ·SO ₄ -Na	0.14	0.07	10.6	0.58	0.01	45.9	5.4	15.6	0.7	20.0	6.2	0.5
R06	堆龙德庆河	HCO ₃ ·SO ₄ -Na	0.05	0.02	11.7	1.76	0.00	23.8	3.4	11.2	0.6	12.6	2.8	0.1
R07	堆龙德庆河	Cl·HCO ₃ -Na	0.11	0.05	11.0	1.20	0.10	27.4	18.6	8.7	1.1	22.2	3.0	0.1
R08	堆龙德庆河	HCO ₃ -Na	0.06	0.03	10.9	1.98	0.04	119.0	7.7	6.6	0.6	48.5	3.4	0.2
R09	堆龙德庆河	HCO ₃ -Na·Ca	0.06	0.03	11.1	1.72	0.02	20.9	4.5	6.2	0.0	9.0	3.8	0.2
R10	雪绒藏布河	HCO ₃ ·SO ₄ -Na	0.18	0.09	11.3	0.14	0.00	86.8	0.4	46.8	0.2	37.3	9.8	3.6
R11	雪绒藏布河	HCO ₃ -Na	0.31	0.15	10.4	0.70	0.09	204.0	10.5	55.2	1.4	84.6	15.6	3.6
R12	墨竹曲	HCO ₃ ·SO ₄ -Na	0.13	0.07	10.2	—	0.00	40.8	2.5	27.2	0.5	20.9	5.6	1.3
R13	楚布曲河	HCO ₃ ·SO ₄ -Na	0.08	0.04	11.4	—	0.02	32.3	2.0	10.5	0.3	13.9	3.0	0.5
R14	楚布曲河	HCO ₃ ·SO ₄ -Na	0.16	0.08	11.5	—	0.11	45.9	11.1	35.4	1.1	33.5	4.9	0.9
R15	澎羊玉曲	HCO ₃ ·SO ₄ -Na	0.14	0.07	10.6	—	0.00	49.4	3.0	27.8	0.5	23.5	6.4	1.4
R16	拉萨河	HCO ₃ ·SO ₄ -Na	0.19	0.09	7.5	—	0.01	74.9	6.5	26.0	0.9	32.2	8.1	1.5
R17	雄曲河	SO ₄ ·HCO ₃ -Ca·Na	0.49	0.24	9.6	0.32	0.00	128.0	12.4	120.0	0.1	40.0	41.1	13.9
R18	雄曲河	HCO ₃ ·Cl·SO ₄ -Na·Ca	0.95	0.48	9.0	1.10	0.0	172.0	99.0	115.0	12.0	90.2	44.9	18.7
R19	雅鲁藏布江	HCO ₃ ·SO ₄ -Na	0.29	0.14	9.8	—	0.02	146.0	10.2	51.4	1.0	66.2	12.0	3.1
R20	雅鲁藏布江	Cl·HCO ₃ -Na	0.29	0.14	9.5	0.65	0.02	97.0	65.7	37.6	1.1	78.1	11.5	2.8
R21	雅鲁藏布江	HCO ₃ ·SO ₄ -Na	0.30	0.15	9.0	—	0.02	146.0	9.3	43.4	1.1	61.4	12.7	2.8
R22	雅鲁藏布江	HCO ₃ ·SO ₄ -Na	0.31	0.16	8.4	—	0.02	86.8	20.3	57.1	1.6	50.0	14.0	3.3
R23	雅鲁藏布江	HCO ₃ ·SO ₄ -Na·Ca	0.30	0.15	8.9	—	0.01	73.2	10.6	48.2	1.3	29.7	17.9	3.4
R24	雅鲁藏布江	HCO ₃ -Na	0.20	0.10	12.3	—	0.01	170.0	6.6	35.4	0.6	66.6	12.3	2.3
S01	第二喷泉	Cl·HCO ₃ -Na	3.32	1.66	8.2	5.32	4.61	318.0	312.0	112.0	169.0	273.0	3.2	0.2
S02	查布间歇泉	Cl·HCO ₃ -Na	3.40	1.69	8.5	5.00	5.06	362.0	335.0	116.0	163.0	311.0	1.4	0.6
S03	拉旺孜村温泉	Cl-Na	5.33	2.62	7.9	4.46	2.62	339.0	677.0	182.0	15.2	614.0	22.1	2.5
S04	谷露间歇沸泉	Cl·HCO ₃ -Na	5.39	2.71	9.0	10.36	1.63	796.0	820.0	34.6	344.0	607.0	23.7	6.2
S05	羊八井	Cl-Na	3.00	1.50	9.2	10.29	3.56	145.0	452.0	70.5	87.2	324.0	4.5	0.6
S06	羊八井	Cl-Na	3.38	1.69	9.2	10.28	3.54	129.0	458.0	67.9	90.3	256.0	51.9	4.7
S07	羊八井	Cl-Na	3.41	1.70	9.3	10.31	0.67	119.0	457.0	69.3	83.2	311.0	11.4	0.8
S08	德宗温泉	HCO ₃ ·Cl-Na·Ca	2.10	1.05	9.6	5.96	0.98	432.0	114.0	77.8	60.6	103.0	81.2	22.2
S09	如多温泉	SO ₄ ·Cl-Na·Ca	3.02	1.5	8.8	9.86	1.92	235.0	188.0	325.0	49.5	212.0	90.4	11.4
S10	茶卡温泉	Cl-Na	6.79	3.39	7.3	5.00	0.02	693.0	1041.0	244.0	182.0	1622.0	155.0	18.7

注:“—”代表 F 浓度未检测。

比,EC 高出几十倍。TDS 与 EC 变化较一致。除茶卡地区的地热水为咸水外,研究区其他地热水均为微咸水。在地热水中,Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Cl⁻、SO₄²⁻、HCO₃⁻ 这 7 种离子仍占主导地位,根据表 1 可以得知,地热水的水化学类型以 Cl-Na 型为主,阳离子多以 Na⁺ 为主,阴离子多以 Cl⁻、HCO₃⁻ 为主。虽然地壳中 K 和 Na 的含量相差无几(克拉克值:K⁺ = 2.58%,Na⁺ = 2.78%),但是地热水中的 K⁺ 浓度比 Na⁺ 浓度低得多,这主要与离子的吸附能有关。K⁺ 吸附能大,更易被周围的地壳岩土吸附^[15]。地热水中 Mg²⁺ 浓度较其他阳离子低,而 Ca²⁺ 浓度低而变化较大,这与当地沉积岩的分布有密切关系。HCO₃⁻ 的浓度与地热水中 CO₂ 的浓度有密切关系。深部为还原环境,不可能存在高浓度的 SO₄²⁻。地热水中 H₂S、SO₂ 在上升至地表的过程中,其溶解度随着地热水温度的降低而增大,更容易与浅层富氧地下水作用而形成 SO₄²⁻。另外,研究区未发现酸性热泉,说明西藏境内没有第四纪活火山的存在。地热水的 pH 值普遍大于 8,NO₃⁻ 几乎检测不到。根据一般情况,地热水形成于还原环境^[16],同时证实了地热水的另一个特点是埋藏深,受地表影响较小。从表 1 可知,西藏地热水(采样点 S01~S10)中含有较高浓度的有害元素 F、As,其元素浓度变化见图 2。S01、S02、S03 为研究区西部采样点,S04、S05、S06、S07 为北部采样点,S08、S09 为东部采样点,S10 为南部采样点。除查布间歇泉,这些地热水中的 F、As 浓度变化趋势较为一致,推测其来源有一定的相关关系。查布间歇泉中 F、As 的浓度可能受到间歇时间与泉流量的重大影响,因而变化不一致。结合图 1、图 2 与表 1 得知,研究区的东部与南部地热水中,F、As 浓度相对偏低,这与西藏地区降水不均和地表淡水对地热水补给有一定的关系。根据 INDEPTH 调查和 δ³⁴S 数据^[17],这些常规元素、有害元素的富集主要与地下岩浆活动有关。另外,在地热水携带深部物质上升的过程中,围岩的溶滤使得某些有害元素也会随之迁至地表。

3.1.1 F 元素

由于温度对溶滤作用的影响,地热水中的 F 浓度很高^[15]。由图 2 知,研究区所有地热水中 F 浓度均超过 WHO 规定值,最多可达当地河流中 F 浓度的 10 倍。20 世纪 90 年代羊八井地热水中的 F 质量浓度高达 17.9 mg/L^[18],2008 年调查,F 质量浓度高达 19.6 mg/L^[19],本次检测到羊八井地热水中 F 质量浓度为 10.31 mg/L。由于选取的采样位置有限,10.31 mg/L 并不能代表 2012 年羊八井全区地热水中 F 质量浓度的最高值。堆龙德庆河沿岸的地

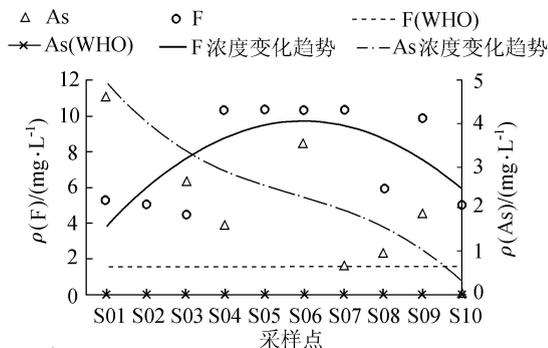


图 2 地热水中采样点的 F、As 质量浓度

热水中 F 浓度均很高,这可能与该区存在的断裂与深部高温热源^[20]有关。F 质量浓度最高的地热水出现在谷露间歇沸泉区,达 10.36 mg/L,其次为羊八井地热田。谷露间歇沸泉区位于一断陷盆地中,附近发育有南北向断裂。在研究区,出口温度较高的地热水一般都分布于断裂带附近,而这些地热水中 F 浓度也较高。由此看来,地热水与构造活动之间有很大关系。雅鲁藏布江两岸地热水中 F 质量浓度大致相近,约为 5 mg/L,已超过 WHO 规定值。这与当地分布的电气石花岗岩有密切关系。电气石中富含 F,当地热水上升时,溶滤围岩极有可能使地热水中富存 F。在西藏地区东南部,地热水分布较多,人口较密。当这些地热水直接汇至附近河流,有害元素通过河水将对附近的土壤、地下水甚至人畜等产生巨大影响。

3.1.2 As 元素

地热水中往往 As 浓度很高,如意大利伊斯基亚岛地热水中 As 质量浓度高达 1.6 mg/L^[21],新西兰托卡努地热水中 As 高达 5.2 mg/L^[22],日本地热水中 As 质量浓度记录到的最高值达 25.7 mg/L,智利塔蒂奥地热水中 As 质量浓度最高值是 50 mg/L。西藏地区地热水中在 20 世纪 70 年代中曾发现 As 质量浓度最高达到 125.6 mg/L^[23],由此可见西藏地热水中的 As 浓度之高世属罕见。研究区地热水中的 As 浓度已经远远超过 WHO 规定值。最高值出现在查布间歇泉水样中,为 5.06 mg/L,超过 WHO 规定值的 500 倍之多。查布间歇泉出现在雅鲁藏布江以北,周围多沸泉,喷出高度距地面约 15 m,随处可见泉华分布,为我国第二大间歇喷泉区。与其相邻的第二喷泉采样点 S01 中的 As 浓度也极高,该喷泉出水量比采样点 S02 更大,泉水直接汇入查布河中。这些地热水中的 As 浓度是当地河流中 As 浓度百倍之多。研究区的地热水中 As 浓度由北向南大致逐渐降低,最低值为 0.02 mg/L,出现在茶卡地热水中,位于研究区东南部。这些地热水的 pH 值介于 7.3~9.6 之间,这样的弱碱性地热水中 As 很容

易富集^[24]。由图 2 知,As 浓度的空间变化比 F 更大。地热水中的 As 与 F 质量浓度并不严格是正相关关系,这与当地岩石的分布有密切关系。

西藏地区地热水分布异常多,因此高浓度的有害元素向外部环境的排放量也很大。据前人调查资料^[25],地热水涌水量 S02: $Q_{02} = 20 \text{ L/s}$, S03: $Q_{03} = 1.50 \text{ L/s}$, S04: $Q_{04} = 8 \text{ L/s}$, S05 ~ S07: $Q_{05-07} = 980 \text{ L/s}$, S08: $Q_{08} = 68 \text{ L/s}$, S09: $Q_{09} = 19 \text{ L/s}$, S10: $Q_{10} = 2 \text{ L/s}$ 。

利用下列公式计算这些地热区 1 年内向外环境排放 F 和 As 的总量。

$$m_i = 10^{-6} Q_i \rho T \quad (1)$$

$$m = \sum_{i=2}^{10} m_i \quad (2)$$

式中: m_i 为 i 地点地热水中有害元素向外环境排放的总量, kg; Q_i 为 i 时间地热水的天然流量, L/s; ρ 为某地热水中有害元素的质量浓度, mg/L; T 为时间, a; m 为研究区某有害元素向外环境排放的总量。

经计算得到, 采样点 S02 ~ S10 的 F 排放总量为 $3.43 \times 10^5 \text{ kg/a}$; As 排放总量为 $1.17 \times 10^5 \text{ kg/a}$ 。上述研究区是西藏主要的地热排泄区, 仅选取 9 个地热点, F 与 As 总排放量就如此之大, 若将整个西藏地区考虑在内, 则有害元素的排放量将比 m 值大几倍甚至几十倍。这么多有害元素直接排放到附近河流中, 对河流的影响毋庸置疑。纵使河流具有稀释作用或沉积物对有害元素有吸附作用, 抑或有当地冰川对河流进行大量补给, 有害元素的排放总量仍是不可忽视的。

3.2 河流水化学空间变化规律

由表 1 得知, 研究区地表河流中阳离子以 Na^+ 为主, 阴离子以 HCO_3^- 为主, 水化学类型主要是 $\text{HCO}_3^- - \text{Na}$ 或 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{SO}_4^- - \text{Na}$ 型。西藏地热区多分布有燕山晚期—喜山期的超基性岩体、中酸性—酸性岩体^[26], 这些岩体中不同程度的含有 Na。因此, 河水中的 Na^+ 可能不仅与蒸发岩的溶解有关, 而且与含钠矿物的风化与淋滤有关。河水中的 HCO_3^- 质量浓度均未超过 450 mg/L , 且与 TDS 的变化大致相似, 这也是低矿化水的特征之一。TDS 浓度较高的河水主要是雅鲁藏布江及其以南的河流。该区主要分布有中生代碎屑岩, 当河水流经时, 碎屑岩的化学成分易被河水冲刷淋滤使其 TDS 增高。西藏南部降水较多, 河水的 TDS 虽然相对较高, 但是仍属淡水。单从此方面考虑, 这些河水绝大多数是可以饮用的。但是河水的 pH 值大多高于 8.5, 已经超过人体最佳饮用值。人类若长期饮用此河水, 必然会引起一定的健康问题。拉萨河及其支流的 pH 值相对较高, 这可能与地热电厂废水的直接排放有关, 也有

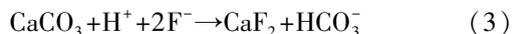
可能与具体的地质环境有关。河流在未经过地热区时, F、As 浓度都较低。地热水汇入河流后, 河流中 F、As 浓度均不同程度的增高。在无支流汇入的情况下, 地热水中有害元素对河流产生了较大的影响。

3.3 地热水中典型元素对河流水质的影响评价

西藏地热显示区分布有酸性岩浆岩与萤石、电气石等高氟岩石, 这些岩石被河流冲刷以后必然会影响河水水质, 但同时地热水汇入河流也会增加河水中有害元素 F 等的浓度。图 3 为研究区河流流经地热水前后, F、As 浓度的具体变化情况。

3.3.1 F 元素

总体来看, 堆龙德庆河是所有河流中 F 质量浓度最高的, 均高于 1.0 mg/L 。这与附近的高温地热电厂排放的地热废水有直接的关系, 地热水的 F 质量浓度达到 10.31 mg/L , 是河流水中 F 质量浓度的 10 倍。地热电厂在排放地热废水时进行了处理, 使得下游河水与上游河水中 F 质量浓度相差不大, 但是河水下游居民健康仍然受到威胁。地热电厂排放口下有 26 个村庄以该河水作为生产用水和部分人蓄饮用水^[18]。据调查, 地热电厂 80% 的工人和当地的居民均不同程度的遭受秃顶, 2 名工作 10 年以上的地热厂工人已经完全秃顶^[27]。桑曲河、雪融藏布河以及雄曲河在流经地热水以后, 其 F 质量浓度虽有增加, 但是仍未超过 WHO 规定值。雄曲河 F 质量浓度增加较大与周围多地热水分布情况、河流流量小有密切关系。这几条河流均位于研究区东部, 推测当地降水对河流中 F 质量浓度有较大影响。南木切曲受到地热水的影响后, F 元素的质量浓度增加了 1 倍。附近的高温间歇喷泉对该河有较大影响, 其 F 质量浓度是河流上游的 7 倍, 并且这些沸泉流量大, 对附近的河流影响也大。雅鲁藏布江只测了 1 个样品中的 F 质量浓度, 可以推测由于东部降雨大但人口密度较大, 江水中 F 质量浓度与此值接近。总体来看, 研究区 $\text{HCO}_3^- - \text{Na}$ 型河水更容易使 F 富集, 这主要与沉积岩等的分布有关, 有以下化学反应发生:



由反应式(3)知, F 与 HCO_3^- 正相关, 因此 HCO_3^- 浓度高的河水容易富集 F。由于反应式(4)的存在, 河水成弱碱性。

3.3.2 As 元素

由图 3 知, 相比于 F, 河水中的 As 质量浓度较小。桑曲河、雄曲河中 As 质量浓度受地热水影响较小, 流经地热水所在区后, 其浓度没有增加, 这与附近的低 As 地热水有直接关系。雪融藏布河、南木切

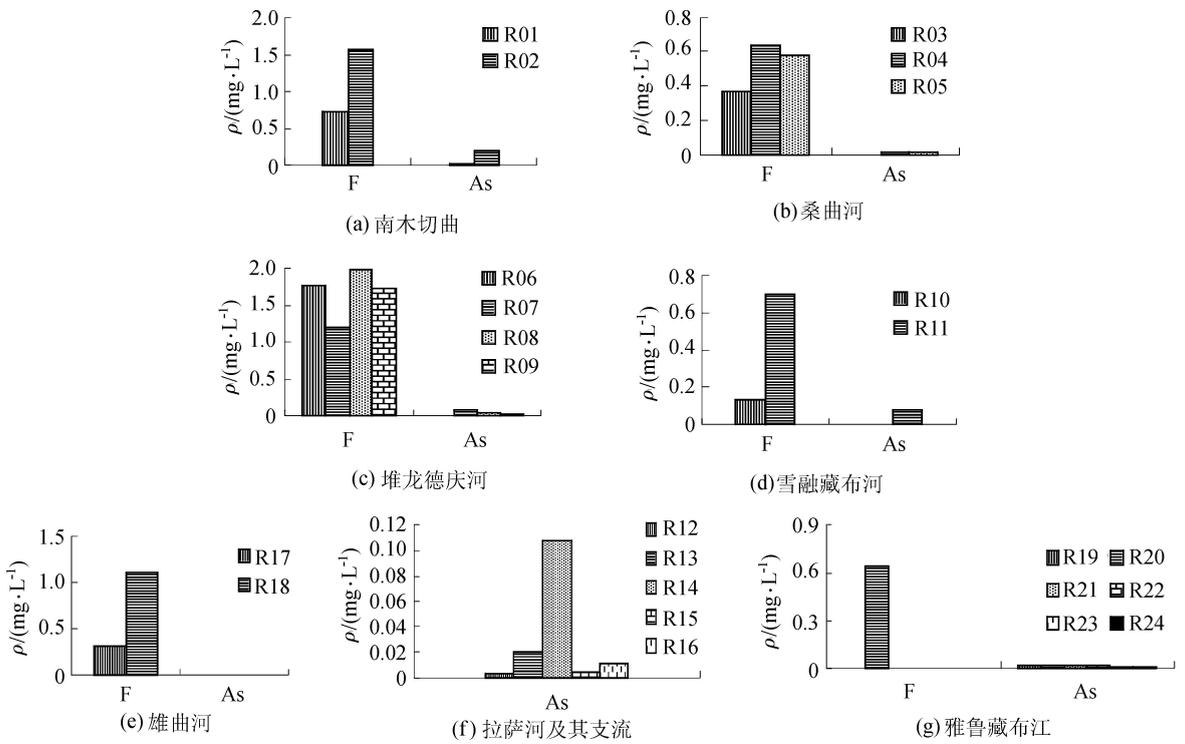


图3 河流受地热水影响前后的某些元素质量浓度变化

曲、堆龙德庆河、楚布曲中 As 质量浓度受地热水影响较大,尤其是南木切曲,当地沸泉中 $\rho(\text{As})$ 是上游 $\rho(\text{As})$ 的 250 倍,其下游值高达 0.19 mg/L,已远远超过 WHO 规定值。堆龙德庆河水中采样点 R07 中 As 质量浓度达 0.10 mg/L,直接饮用该河水的人畜受到极大影响。作为拉萨河支流的楚布曲中 As 浓度受地热水影响也较大。这些支流最终汇入拉萨河,使得拉萨河中 As 质量浓度达到 0.01 mg/L,这样的河水会对人畜的健康产生威胁。研究区内最大的河流——雅鲁藏布江水样中的 As 浓度超过了饮水标准浓度,但是没有致癌威胁($\rho(\text{As}) = 0.6 \text{ mg/L}$)。在雅鲁藏布江下游采样点 R24,其 As 质量浓度已经降至 0.01 mg/L。江水下游的人类活动较多,其 As 质量浓度是否会超标,有待进一步调查研究。这些河水成弱碱、强碱性,其 pH 值普遍高于 8,与 F 元素类似,这样的河水也易使 As 元素富集^[24]。

河流中阳离子以 Na^+ 为主,而 Ca^{2+} 浓度较小。这主要是由于 F 会使 Ca^{2+} 进入 CaF_2 ,As 也会与 Ca^{2+} 形成难溶于水的磷酸钙。在流经地热区的同一河流中,水样中的 F 和 As 质量浓度随着距地热区距离的增加而降低,这与下游支流的补给稀释、河床沉积物的吸附作用有很大的关系。前者不能降低河流中有害元素的总量,而后者是有害元素天然衰减的最根本原因。郭清海等^[28]根据藏布曲河水中的 As 质量浓度建立槽列模型,理论得到的河水中 As 质量浓度比实际测得的数值大。同时通过河床沉积物对

As 的等温吸附试验,最终得知:河床沉积物吸附作用的增加使得河水中 As 的天然衰减将相应呈指数形式增加。但是,河床沉积物的吸附是有限的,当吸附量达到一定值后,其吸附能力将降低。此外,当全球变暖,河流中的冰雪融水量突然增加,有可能使吸附物中的有害物质活化,造成二次污染。因此,在利用地热能时,从根本上解决有害元素向外环境的排放是必要的,需引起重视。

4 结论

a. 地热虽被称为绿色能源,但地热造福于人类的同时,也一定程度上对水体环境造成了自然或人为诱发的污染。地热水向附近河流源源不断地输入了大量有害元素,对青藏高原而言地热水中主要无机污染物以 As、F 等为主。不同地区的地热水对河流产生的影响程度主要由河流本身和地热水决定,一般温度越高的地热水产生的影响越大。

b. 羊八井高温地热带地热水中 F 浓度较高;喜马拉雅地热带较其他地区的地热水含砷量较高。

c. 本次采样为 1 年中干旱—多雨交替期,河水化学成分组成代表中值水平。可以预见,在进入雨季后(7—9 月),河水受到雨水的稀释作用,地热对河流污染影响减轻。相反,到了冬季,降水、冰雪融水急剧减少,地表径流减少,当地居民对地热水的开采量和排放量却相应增加,势必会造成对地表水体更严重的污染。

d. 我国作为能源消耗大国,减排任务艰巨,预计青藏高原地热资源大规模开发势在必行,但任何一处地热田开发之后都要对废水进行严格处理,以防对下游水环境造成污染。

e. 西藏居民以河水为饮用水,因很多河流经过地热区后有害元素浓度显著增高,对人体及动植物的危害不容忽视,今后值得深入研究地方病(如秃顶、氟斑牙、癌症等)与水环境污染之间的关系。

参考文献:

[1] GUO Q H, WANG Y. Trace element hydrochemistry indicating water contamination in and around the Yangbajing Geothermal Field, Tibet, China [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2009, 83 (4): 608-613.

[2] STEFANSSON A, AMORSSON S. Feldspar saturation state in natural waters [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2000, 64 (15): 2567-2584.

[3] BIRKLE P, MERKEL B. Environmental impact by spill of geothermal fluids at the geothermal field of Los Azufres, Michoacán, Mexico [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2000, 124 (3/4): 371-410.

[4] PASCUA C S, MINATO M, YOKOYAMA S, et al. Uptake of dissolved arsenic during the retrieval of silica from spent geothermal brine [J]. Geothermics, 2007, 36 (3): 230-242.

[5] ROMERO L, ALONSO H, CAMPANO P, et al. Arsenic enrichment in waters and sediments of the Rio Loa (Second Region, Chile) [J]. Applied Geochemistry, 2003, 18 (9): 1399-1416.

[6] CHAKRABORTI D, RAHMAN M M, PAUL K, et al. Arsenic calamity in the Indian subcontinent: What lessons have been learned? [J]. Talanta, 2002, 58 (1): 3-22.

[7] MUKHERJEE A, SENGUPTA M K, HOSSAIN M A, et al. Arsenic contamination in groundwater: a global perspective with emphasis on the Asian scenario [J]. Journal of Health Population and Nutrition, 2006, 24 (2): 142-163.

[8] FLANAGAN S V, JOHNSTON R B, ZHENG Y. Health and economic impact of arsenic in Bangladesh: implications for mitigation strategy and practice [J]. Bulletin of the World Health Organization, 2012, 90: 839-846.

[9] 李莲花, 张建斌. 地热水资源开发引起的环境问题分析 [J]. 地下水, 2004, 3 (26): 194-195. (LI Lianhua, ZHANG Jianbin. Analysis on environmental issues caused by the exploitation of terrestrial heat resources [J]. Underground Water, 2004, 3 (26): 194-195. (in Chinese))

[10] 鹿清华, 张晓熙, 何祚云. 国内外地热发展现状及趋势分析 [J]. 石油石化节能与减排, 2012, 2 (1): 39-42. (LU Qinghua, ZHANG Xiaoxi, HE Zuoyun. Analyses on

global development of terrestrial heat utilization [J]. China Petrochemical Abstracts, 2012, 2 (1): 39-42. (in Chinese))

[11] 陈墨香, 汪集旸, 邓孝. 中国地热系统类型图及其简要说明 [J]. 地质科学, 1996, 31 (2): 114-121. (CHEN Moxiang, WANG Jiyang, DENG Xiao. The map of geothermal system types in China and its brief explanation [J]. Chinese Journal of Geology, 1996, 31 (2): 114-121. (in Chinese))

[12] 多吉. 典型高温地热系统: 羊八井热田基本特征 [J]. 中国工程科学, 2003, 5 (1): 42-47. (DUO Ji. The basic characteristics of the Yangbajing geothermal field: a typical high temperature geothermal system [J]. Engineering Science, 2003, 5 (1): 42-47. (in Chinese))

[13] 佟伟, 廖志杰, 刘时彬, 等. 西藏温泉志 [M]. 北京: 科学出版社, 2000.

[14] 魏斯禹, 腾吉文, 杨秉平, 等. 西藏高原地热活动, 温泉分布与地球物理场特征 [J]. 西北地震学报, 1981, 3 (4): 17-25. (WEI Siyu, TENG Jiwen, YANG Bingping, et al. Characteristics of geothermal distribution and geophysical field of Tibetan Plateau [J]. Northwestern Seismological Journal, 1981, 3 (4): 17-25. (in Chinese))

[15] 阮宜纶, 林荣忱, 庄平, 等. 地热水对环境的影响及污染防治(一) [J]. 中国给水排水, 1994, 10 (4): 9-13. (RUAN Yilun, LIN Rongshen, ZHUANG Ping, et al. Environmental impact of geothermal water and pollution prevention (1) [J]. China Water & Wastewater, 1994, 10 (4): 9-13. (in Chinese))

[16] TAN H B, ZHANG W J, CHEN J S, et al. Isotope and geochemical study for geothermal assessment of the Xining basin of the northeastern Tibetan Plateau [J]. Geothermics, 2012, 42: 47-55.

[17] 佟伟, 朱梅湘, 陈民扬. 西藏水热区硫同位素组成和深源热补给的研究 [J]. 北京大学学报: 自然科学版, 1982 (2): 79-85. (TONG Wei, ZHU Meixiang, CHEN Minyang. Sulfur-Isotopic analysis and studies upon the abyssal heat recharge of Tibet's hydrothermal activities [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 1982 (2): 79-85. (in Chinese))

[18] 张天华, 黄琼中. 西藏羊八井地热试验电厂地热废水污染研究 [J]. 环境科学学报, 1997, 17 (2): 123-126. (ZHANG Tianhua, HUANG Qiongzong. Pollution of geothermal wastewater produced by Tibet Yangbajing Geothermal Power Station [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 1997, 17 (2): 123-126. (in Chinese))

[19] GUO Q, WANG Y, LIU W. B. As, and F contamination of river water due to wastewater discharge of the Yangbajing geothermal power plant, Tibet, China [J]. Environmental Geology, 2008, 56 (1): 197-205.

[20] GUO Q H. Hydrogeochemistry of high-temperature geothermal systems in China: a review [J]. Applied Geochemistry, 2012, 27 (10): 1887-1898.

- propionate degradation using propionate enriched mixed cultures [J]. *Water Science and Technology*, 1998, 38 (8): 443-451.
- [51] PARK W, HWANG M H, KIM T H, et al. Enhancement in characteristics of sewage sludge and anaerobic treatability by electron beam pre-treatment [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2009, 78(2): 124-129.
- [52] SHIN K S, KANG H. Electron beam pretreatment of sewage sludge before anaerobic digestion [J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2003, 109 (1/3): 227-239.
- [53] CAO C S, WANG M. Treatment of municipal sewage sludge by electron beam irradiation [J]. *Nuclear Science and Techniques*, 2012, 23(1): 29-33.
- [54] WAWRZYŃCZYK J, RECKTENWALD M, NORRLÖW O, et al. The function of cation-binding agents in the enzymatic treatment of municipal sludge [J]. *Water Research*, 2008, 42(6): 1555-1562.
- [55] BEIJER R. Enzymatic treatment of wastewater sludge in presence of a cation binding agent: improved solubilisation and increased methane production [D]. Linköping: Linköping University, 2008.
- [56] AHUJA S K, FERREIRA G M, MOREIRA A R. Utilization of enzymes for environmental applications [J]. *Critical Reviews in Biotechnology*, 2004, 24(2/3): 125-154.
- [57] YU G H, HE P J, SHAO L M, et al. Enzyme activities in activated sludge flocs [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2007, 77(3): 605-612.
- [58] ROMAN H J, BURGESS J E, PLETSCHEKE B I. Enzyme treatment to decrease solids and improve digestion of primary sewage sludge [J]. *African Journal of Biotechnology*, 2006, 5(10): 963-967.
- [59] DONOSO-BRAVO A, FDZ-POLANCO M. Anaerobic co-digestion of sewage sludge and grease trap: assessment of enzyme addition [J]. *Process Biochemistry*, 2013, 48: 936.
- [60] COULIBALY L, GOURENE G, AGATHOS N S. Utilization of fungi for biotreatment of raw wastewaters [J]. *African Journal of Biotechnology*, 2004, 2(12): 620-630.
- [61] MOLLA A H, FAKHRU' L-RAZI A, ABD-AZIZ S, et al. In-vitro compatibility evaluation of fungal mixed culture for bioconversion of domestic wastewater sludge [J]. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 2001, 17(9): 849-856.
- [62] MIAH M S, TADA C, YANG Y, et al. Aerobic thermophilic bacteria enhance biogas production [J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2005, 7(1): 48-54.
- [63] TEPE N, YURTSEVER D, MEHTA R J, et al. Odor control during post-digestion processing of biosolids through bioaugmentation of anaerobic digestion [J]. *Water Science and Technology*, 2008, 57(4): 589-594.
- [64] MIAH M S, TADA C, YANG Y, et al. Aerobic thermophilic bacteria enhance biogas production [J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2005, 7(1): 48-54.
- (收稿日期: 2013-10-05 编辑: 彭桃英)

(上接第 29 页)

- [21] LIMA A, CICCHELLA D, FRANZIA S D. Natural contribution of harmful elements in thermal groundwaters of Ischia Island (Southern Italy) [J]. *Environmental Geology*, 2003, 43(8): 930-940.
- [22] HIRNER A V, FELDMANN J, KRUPP E, et al. Metal (loid) organic compounds in geothermal gases and waters [J]. *Organic Geochemistry*, 1998, 29(5/7): 1765-1778.
- [23] 张知非, 朱梅湘, 刘时彬, 等. 西藏水热地球化学的初步研究 [J]. *北京大学学报: 自然科学版*, 1982(3): 88-96. (ZHANG Zhifei, ZHU Meixiang, LIU Shibin, et al. Preliminary studies of hydrothermal geochemistry of Xizang [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 1982(3): 88-96. (in Chinese))
- [24] LI S H, WANG M G, YANG Q, et al. Enrichment of arsenic in surface water, stream sediments and soils in Tibet [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2013, 135: 104-116.
- [25] 佟伟, 章铭陶, 张知非, 等. 西藏地热 [M]. 北京: 科学出版社, 1981.
- [26] 鲁连仲. 西藏地热活动的地质背景分析 [J]. *地球科学*, 1989(增刊 1): 53-59. (LU Lianzhong. Analysis on the geological background of geothermal activities in Tibet [J]. *Earth Science-Journal of China University of Geosciences*, 1989(Sup1): 53-59. (in Chinese))
- [27] LI H X, HE X R, HU X C, et al. Environmental issues of geothermal development in Yangbajing, Tibet and the countermeasures [J]. *Wuhan University Journal of Natural Science*, 2003, 8: 965-974.
- [28] 郭清海, 叶露, 魏晓阳, 等. 富砷地热废水排放的水环境效应: 以西藏羊八井热田为例 [J]. *环境科学与技术*, 2009, 9(32): 116-119. (GUO Qinghai, YE Lu, WEI Xiaoyang, et al. Water-environment effects induced by discharging geothermal wastewater with high As level: a case study at Yangbajing in Tibet [J]. *Environment Science & Technology*, 2009, 9(32): 116-119. (in Chinese))
- (收稿日期: 2014-01-16 编辑: 高渭文)