



移动阅读

詹海鹏, 郭清海, 2023. 地热水中竞争硫化影响下的砷、锑形态分布: 以西藏阿里典型水热区为例[J]. 沉积与特提斯地质, 43(2): 442–451. doi: [10.19826/j.cnki.1009-3850.2023.05002](https://doi.org/10.19826/j.cnki.1009-3850.2023.05002)

ZHAN H P, GUO Q H, 2023. Speciation of arsenic and antimony in geothermal water affected by their competitive hiolation: A case study in several typical Ali hydrothermal areas, Tibet[J]. Sedimentary Geology and Tethyan Geology, 43(2): 442–451. doi: [10.19826/j.cnki.1009-3850.2023.05002](https://doi.org/10.19826/j.cnki.1009-3850.2023.05002)

地热水中竞争硫化影响下的砷、锑形态分布：以西藏阿里典型水热区为例

詹海鹏, 郭清海*

(中国地质大学自然资源部深部地热资源重点实验室&环境学院, 湖北 武汉 430074)

摘要: 砷、锑是地热水中的典型有害组分, 受地热水独特水化学条件影响, 常呈现与其他类型天然水体相异的形态分布特征。本文以西藏阿里的朗久、曲色涌巴、门士、莫落江等地热区为研究区, 分析了含硫化物地热水中砷、锑在竞争硫化过程影响下的形态分布特征。受富砷、锑岩浆流体输入或高温条件下热储围岩加强淋滤的影响, 上述地热区排泄的地热水中砷、锑浓度范围分别可达 5 833~20 750 $\mu\text{g/L}$ 和 579~2 129 $\mu\text{g/L}$ 。地热水中砷以亚砷酸盐和砷酸盐为主要存在形态, 但同时存在占总砷百分比在 0.1%~55.1% 之间的硫代砷酸盐; 与砷的情况不同, 地热水中锑检测出的形态均为亚锑酸盐和/或锑酸盐, 所有样品中均未检出硫代锑酸盐。考虑到相当一部分地热水样品的 S/Sb 摩尔比在理论上满足硫代锑酸盐的形成条件, 且所有样品中砷的富集程度均不同程度高于锑, 我们认为地热水中锑的含氧络阴离子的硫化过程受到了共存砷的强烈抑制。在硫化物相对于砷、锑总量并不充分盈余的情况下, 砷的竞争硫化是控制地热水中硫代锑酸盐形成的最重要因素。本工作及研究结果有助于深入理解西藏地热水环境中砷、锑的环境地球化学行为。

关键词: 地热水; 形态分布; 硫代砷酸盐; 硫代锑酸盐; 竞争硫化; 西藏

中图分类号: P314

文献标识码: A

Speciation of arsenic and antimony in geothermal water affected by their competitive hiolation: A case study in several typical Ali hydrothermal areas, Tibet

ZHAN Haipeng, GUO Qinghai*

(Key Laboratory of Deep Geothermal Resources, MNR & School of Environment Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: Arsenic and antimony are typical harmful constituents in geothermal water, in which they usually show different speciation from other types of natural waters, as a result of the unique hydrochemical conditions there. With the Langjiu, Quseyongba, Menshi and Moluojiang geothermal areas in Ali, Tibet as the study areas, the arsenic and antimony speciation in the sulfide-bearing geothermal waters under the influence of competitive thiolation between their oxyanions was investigated. Owing to input of arsenic- and antimony-rich magmatic fluids and/or enhanced leaching of reservoir host rocks at elevated temperature, the arsenic and antimony

收稿日期: 2022-12-30; 改回日期: 2023-05-02; 责任编辑: 黄春梅; 科学编辑: 刘洪

作者简介: 詹海鹏 (1999—), 男, 硕士生, 主要从事地热领域的研究工作。E-mail: 2050997009@qq.com

通讯作者: 郭清海 (1978—), 男, 教授、博士生导师, 主要从事高温地热系统地球化学领域的研究工作。E-mail: qhguo2006@gmail.com

资助项目: 国家自然科学基金项目 (No. 42077278、No. 42277188)

concentrations in the geothermal waters discharged from the seahydrothermal areas range from 5 833 to 20 750 $\mu\text{g/L}$ and from 579 to 2 129 $\mu\text{g/L}$, respectively. Arsenite and arsenate are the main species of arsenic in the geothermal waters, but thioarsenates exist as well with their proportions in total arsenic ranging from 0.1 to 55.1%. Different from arsenic, the species of antimony in all the geothermal water samples are antimonite and/or antimonate with thioantimonates being undetected. Considering that the S/Sb molar ratios of a large part of the geothermal waters are high enough for formation of thioantimonates and that arsenic in all the samples is more enriched than antimony to varying degrees, we concluded that thiolation of antimony oxyanions in the geothermal waters was strongly inhibited by coexisting arsenic oxyanions. Provided that there were no a large excess of sulfide over the sum of arsenic and antimony in geothermal water, competitive thiolation of arsenic oxyanions would be the most critical factor impeding formation of thioantimonates. The present work and the results obtained in this study would be helpful for an in-depth understanding of the environmental geochemical behaviour of arsenic and antimony in geothermal water environments in Tibet.

Key words: Geothermal water; Speciation; Thioarsenates; Thioantimonates; Competitive thiolation; Tibet

0 引言

砷(As)和锑(Sb)在元素周期表中同属于第VA族,均非生命必需元素,为具致癌性的有害物质(Boreiko and Rossman, 2020)。水环境中砷和锑的毒性不仅与其总量有关,还取决于其存在形态(Naranmandura et al., 2011; Couture et al., 2013; Hinrichsen et al., 2015)。砷的常见形态包括砷酸盐、亚砷酸盐、一甲基砷酸盐和二甲基砷酸盐(郭清海等, 2022),其中亚砷酸盐的毒性远大于其他形态;近年来,天然水中硫代砷酸盐(包括一硫代砷酸盐、二硫代砷酸盐、三硫代砷酸盐、四硫代砷酸盐)也日渐得到密切关注(Sun et al., 2020; 潘敖然, 2019; 丁爱中等, 2007; Smedley P L and Kinniburgh D G, 2002),此类砷形态具有与前述砷的常见形态大不相同的毒性和环境地球化学行为。与砷相似,水中锑的常见形态包括锑酸盐、亚锑酸盐、一甲基锑酸盐和二甲基锑酸盐,但在富硫化物天然水中硫代锑酸盐(包括三硫代砷酸盐、四硫代砷酸盐)可能大量形成并成为锑的主要存在形态。

天然水中砷、锑浓度通常在 ng/L 到 $\mu\text{g/L}$ 的水平。然而,在地热水系统中,受高温条件下岩石加强淋滤或者富砷、锑的岩浆流体输入的影响,水中砷、锑可能异常富集,达到几 mg/L 至几十 mg/L (Webster and Nordstrom, 2003),甚至更高,如西藏地热水中砷浓度可高达 125 mg/L (佟伟等, 2000), Waiotapu 热液区(Taupo, New Zealand)(Ullrich et al., 2013)和美国内华达州汽船泉地区(Planer-Friedrich and Scheinost, 2011)中的锑浓度最高可达 542 mg/L 和 966 mg/L 。更重要的是,地热水(特别是岩浆热源型地热水)中不乏富集硫化物的情况,

因此地热水中砷和锑的含氧络阴离子的硫化物产物可能成为其主要形态。对同时富集砷、锑和硫化物的地热水中砷、锑的形态分布进行研究,对于丰富水环境中砷、锑的地球化学研究内容有重要意义。

在中国大陆范围内,滇-川-藏地热带是岩浆热源型高温地热系统的集中分布(Guo et al., 2020; 2020b),此类地热系统为研究天然水中砷、锑的硫化化合物提供了理想场所。因此,本文选择西藏阿里的朗久、曲色涌巴、门士、莫落江地热区为典型研究区,旨在查明上述阿里地热区内地热水中砷、锑的含量水平和形态分布特征,阐明水中砷、锑的形态分布的主控因素,并对砷、锑的含氧络阴离子的硫化程度。本工作可为地热水环境中砷、锑的环境地球化学行为的深入研究奠定基础,也可对其他类型富硫化物天然水(如稻田土壤水、静海沉积物孔隙水等)中砷、锑的形态分布及其控制因素研究提供借鉴。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

西藏位于青藏高原西南部,是我国地热活动最发育、最强烈的区域之一(潘桂棠等, 2022; 王立全等, 2021; 解超明等, 2020)。本文研究区——阿里诸地热区(朗久、曲色涌巴、门士、莫落江)位于西藏西部,平均海拔在 4 500 米以上,同时雅鲁藏布缝合带贯穿该区,为其水热活动提供了有利条件。阿里气候严寒,干燥少雨,冰川广泛分布(王冠等, 2009)。区内地层自石炭系至第四系均有出露,其中侏罗系、三叠系、二叠系和石炭系分布较广(刘洪等, 2021);火山岩为玄武岩、安山岩等,侵入岩

则主要出露燕山期二长花岗岩、花岗斑岩等,且可能亦是深部地热系统的热储围岩。在研究区,水热活动数量多、形式多样、温度高、强度大(宋泓禹和郭清海, 2023), 热泉温度平均达 78.8℃, 接近当地沸点。研究区热泉分布与地质构造展布有明显相关性, 主要受近 SN 向断裂、NE 向正断裂、NW 向走滑断裂和 EW 向正断裂控制(廖忠礼等, 2005); 换言之, 区内上述断裂构造为地热水升流并以热泉形式出露提供了通道。此外, 地热区内泉华发育, 包括硅华、盐华、钙华等; 经地热水蚀变改造的沉积地层则可作为地热系统的良好盖层。

1.2 地热水样品采集和分析

本次研究共采集地热水样品 13 件, 其中包括朗久(2 件)、曲色涌巴(5 件)、门士(2 件)、莫落江(4 件), 见采样区分布(图 1)。用于常量、微量组分分析的水样, 在采样现场首先经 0.22 μm 滤膜过滤, 其后收集于 500 mL 聚乙烯瓶中。每个样品均采满 2 瓶, 其中用于阳离子以及微量元素分析的 1 瓶加入优级纯浓 HNO₃ 至 pH 值低于 1; 另 1 瓶则不加入化学试剂, 用于阴离子分析。用于砷、锑形态分析的样品用 2 mL 的冻存管保存, 样品在过滤后立即置入冻存管并在干冰箱中速冻, 运至实验室后将样品转入 -20℃ 冰箱冷冻保存, 直到分析。

地热水样品的温度使用水银温度计在地热井口或热泉口原位测试, pH、电导率(EC)、溶解氧等指标用美国 Hach LDOTM HQ10 便携式水质分析仪原位测定, 其中 pH 探头在测试前用 pH 值为 4.01、7.00、9.21 的 pH 标准缓冲液进行校准。硫化物含量用便携式比色计(Hach sension2)测定; 总碱度用格兰氏滴定法测定——每个样品在采集后取出 5 mL, 加入甲基橙指示剂, 在现场用 0.025 mol/L 稀盐酸标准溶液滴定; 而后用 PHREEQC 软件(wateq4f 数据库)计算样品中 HCO₃⁻、CO₃²⁻ 的含量。见现场指标测试结果(附表 1^{*})。

地热水中金属元素(Na, K, Ca, Mg)和类金属元素(Si, As, Sb 等)浓度用电感耦合等离子体质谱仪(iCAP RQ)测定(检测限为 0.01 mg/L); 阴离子(F⁻, Cl⁻, NO₂⁻, Br⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻和 SO₄²⁻)用离子色谱仪(ICS-900)测定(张梦昭等, 2023)。见测试结果(附表 2^{*})。砷、锑形态分析在中国地质大学(武汉)生物地质和环境地质重点实验室用离子色谱-电感耦

合等离子体质谱联用系统(IC-ICP-MS)完成。该系统采用 ICS-6000 离子色谱仪, 分析柱-保护柱为 IonPacAS/AG16, 以 0.02 M-0.1 M 的 NaOH 溶液为淋洗液, 进行梯度淋洗, 淋洗液流速为 1.2 mL/min, 其浓度梯度见附表 3^{*}。在分析前, 在手套箱中将冷冻样品快速解冻。在形态分离时, 使用阴离子抑制器电化学中和氢氧化物洗脱液并去除反离子(Na⁺), 减少引入等离子体的盐负载, 从而提高检测限和仪器运行稳定性。在形态分离后, 砷、锑各形态的含量用 ICP-MS(iCAP RQ)检测(检测限为 0.001 mg/L), 于氧气碰撞反应池模式下(CCT)进行, 测定 Sb⁺(m/z=121)、ASO⁺(m/z=91)、SO⁺(m/z=48), 以避免 ArCl⁺(m/z=75)对 As⁺的干扰和 O₂⁺(m/z=32)对 S⁺的干扰。亚砷酸盐、砷酸盐、锑酸盐用相应标准溶液进行定量; 由于缺乏硫代砷酸盐和硫代锑酸盐商业标准, 上述形态分别用砷酸盐、锑酸盐标准溶液进行定量。值得注意的是, 亚锑酸盐的浓度通过总锑浓度减去锑酸盐和硫代锑酸盐浓度而计算。砷形态分析结果的平均标准偏差为 2.5%, 锑形态分析结果的平均标准偏差为 4%。

2 结果

2.1 地热水总体水化学特征

本次研究所涉地热水温度在 60~90℃ 之间, pH 介于 7.30~9.56, 为中性-弱碱性水。从水化学类型来看(图 2), 中性地热水为 Cl-Na 型或 SO₄-Cl-Ca-Na 型, 弱碱性地热水则为 HCO₃-Cl-Na 型。地热水样品或地热井口样品均含硫化物, 含量在 0.01~0.8 mg/L 之间; 且 Eh 值较低, 在 -35.5~-326.2 mv 之间, 说明其来源为还原性强的深部热储流体。朗久地热区和莫落江地热区地热水的总溶解固体(TDS)(均值 2 417 mg/L)明显高于其他地热区的地热水(均值 849 mg/L), 应与热储水-岩相互作用的类型和强度以及浅层低 TDS 水在地热流体中的混合程度不同有关。在中性-弱碱性条件下, 所有地热水的 Fe 和 Mn 的浓度均较低(Mn 为 0~0.2 mg/L, Fe 为 0~2.1 mg/L)。

2.2 地热水中砷、锑的浓度和形态分布

2.2.1 砷浓度及其形态分布

本次研究采集的地热水样品的总砷浓度范围为 0.09~20.8 mg/L, 平均 5.8 mg/L(见附表 4^{*})。具

*数据资料联系编辑部或者登录本刊网站获取。

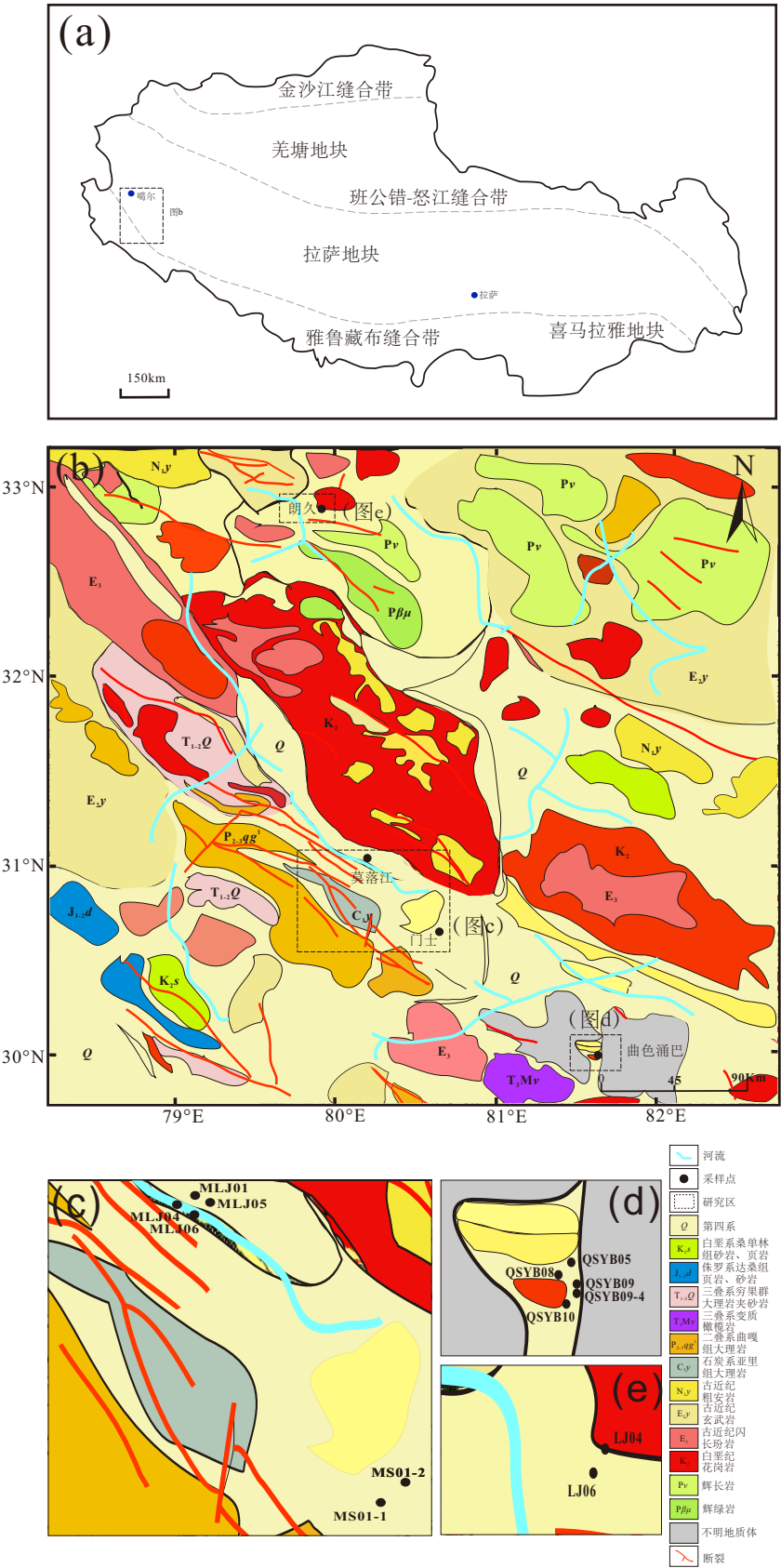


图 1 西藏大地构造图 (a)、阿里地热水地质图 (b) 和地热水采样点 (c、d、e)

Fig. 1 Geotectonic map of Tibet (a), geological map of Ali geothermal areas (b), and sampling sites of geothermal waters (c, d, e)

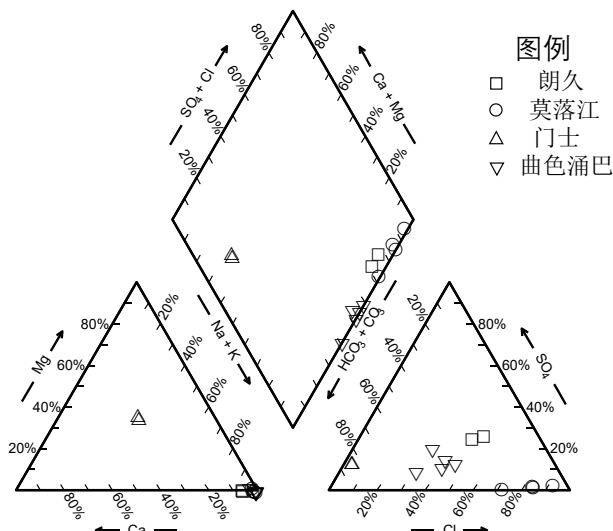


图2 地热水样品的 Piper 三线图

Fig. 2 Piper diagram of geothermal water samples

体来看,莫落江地热水和朗久地热水具有较高砷浓度(4~20.8 mg/L),明显高于曲色涌巴、门土地热区内的热泉(低于 0.5 mg/L)。曲色涌巴和门士热泉的砷浓度水平可据 Ellis and Mahon(1964)提出的水-岩相互作用理论来解释,即上述热泉中较高的砷浓度(与一般地下冷水或地表水相比)是热储温度条件下围岩被加强淋滤的结果。然而,莫落江和朗久地热水中异常高的砷浓度则难以仅因高温条件下的热储流体-围岩相互作用而形成,在 Ellis and Mahon(1964)的实验中,各类火山岩(玄武岩、英安岩、安山岩等)和杂砂岩在 350℃ 条件下可被淋滤出的最高砷浓度仅 1.3 mg/L,远低于莫落江和朗久地热水的情况;同时西藏搭格架,羊八井等地也证实岩浆热源型地热水中的砷常以岩浆流体所携带砷为主要来源(Guo et al., 2017b, Guo et al., 2019, 严克涛等, 2019),因此,推测莫落江和朗久地热水中的砷应至少部分来自于地热系统之下岩浆囊所释放的高砷地热流体。

用 IC-ICP-MS 联用系统分析的所有地热水样品的砷形态分布(图 3),结果以亚砷酸盐、砷酸盐、硫代砷酸盐浓度占总砷浓度的百分比来表示(简称比例);总体上,样品中各种砷形态之和与用 ICP-MS 测定的总砷浓度相当(图 4a),说明本研究中的砷形态分析结果是可靠的。亚砷酸盐在所有地热水样品中比例为 5.1%~97.6%,平均 57.0%;砷酸盐比例为 2.1%~94.3%,平均 33.9%;硫代砷酸盐比例

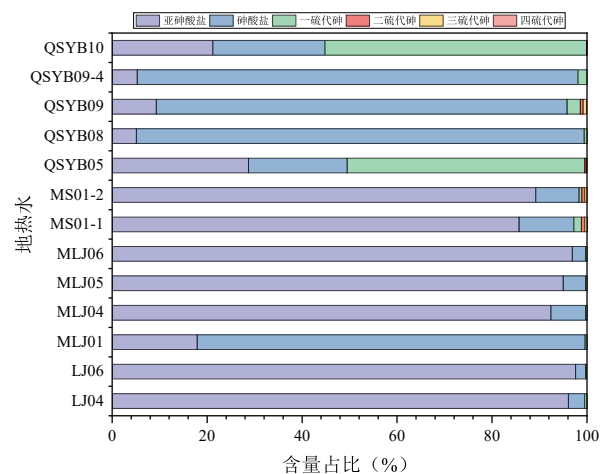


图3 地热水样品中砷的形态分布

Fig. 3 Arsenic speciation in geothermal water samples

为 0.1%~55.1%,平均 9.1%。在莫落江、朗久、门士样品中,除 MLJ01 外,亚砷酸盐占总砷比例均在 80% 以上,但在 2 个门士样品中检出了一硫代砷酸盐、二硫代砷酸盐以及三硫代砷酸盐;而在 5 个曲色涌巴样品中,砷酸盐和硫代砷酸盐则为优势形态,其中样品 QSYB5 和 QSTB10 中的砷主要以一硫代砷酸盐的形式存在,占总砷比例达 50% 以上。所有样品中均未检测出四硫代砷酸盐,原因为该形态仅在强碱性条件下才能稳定存在。与世界范围内开展过硫代砷酸盐形态分析的其他地热区相比(如美国 Yellowstone(Planer-Friedrich et al., 2007)、中国腾冲热海(Guo et al., 2017)),阿里典型地热区地热水中硫化物含量低得多,但硫代砷酸盐仍可形成,甚至成为主要形态,说明砷的含氧络阴离子具有较强的巯基化能力。

2.2.2 锑浓度及其形态分布

本次研究采集的地热水样品的总锑浓度范围为 18.1~2 129 μg/L,平均 579 μg/L(见附表 5^{*})。与砷浓度相比,地热水样品中锑浓度明显偏低,推测与热储围岩及岩浆流体中砷含量高于锑含量有关。

用 IC-ICP-MS 联用系统分析的所有地热水样品的锑形态分布(图 5);与砷的情况相同,样品中各种锑形态之和与用 ICP-MS 测定的总锑浓度相当(图 4b),说明本研究的锑形态分析结果可靠。在曲色涌巴地热水样品中,亚锑酸盐是主要甚至唯一形态;在朗久和门土地热水样品中,锑酸盐则是

*数据资料联系编辑部或者登录本刊网站获取。

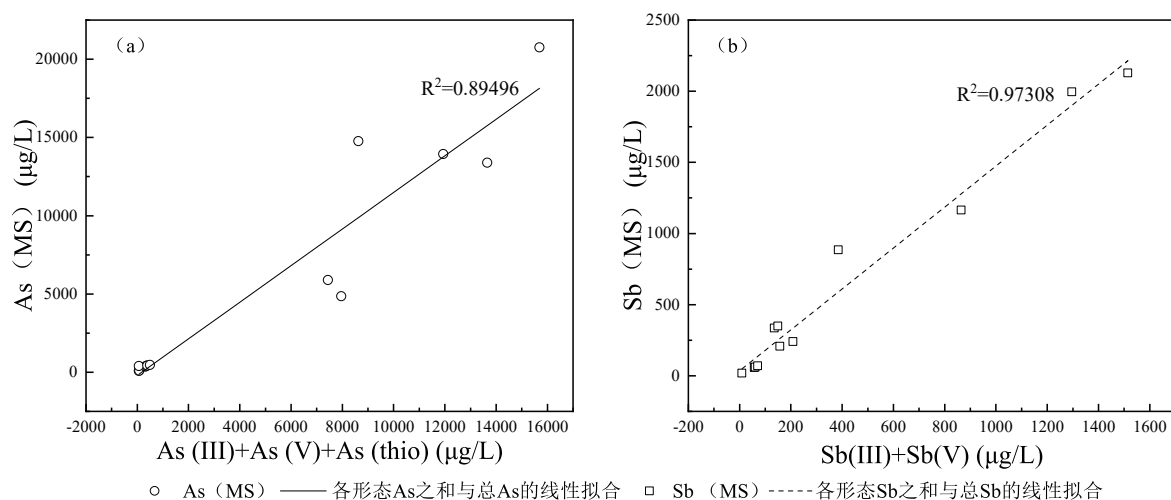


图4 砷(a)、锑(b)各形态之和与总砷、总锑浓度的对比

Fig. 4 Comparison between the sum of the concentrations of all arsenic species and that of total arsenic (analyzed by ICP-MS); b: Comparison between the sum of the concentrations of all antimony species and that of total antimony (analyzed by ICP-MS)

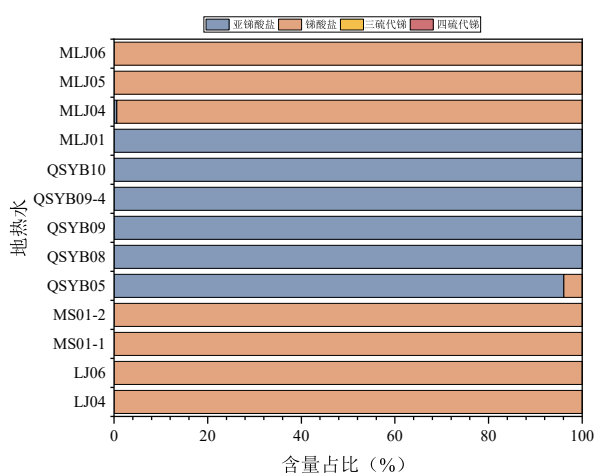


图5 地热水样品中锑的形态分布

Fig. 5 Antimony speciation in geothermal water samples

唯一形态; 在莫落江样品中, 主要锑形态为亚锑酸盐或锑酸盐; 样品 MLJ04、QSYB05 中可同时检出亚锑酸盐和锑酸盐。在所有样品中均未检测到硫代锑酸盐, 表明与砷相比, 锑的含氧络阴离子的巯基化能力偏弱。

3 讨论

3.1 地热水中砷、锑形态分布的控制因素

地热水中砷、锑的形态分布受到氧化还原电位、硫化物含量、锑/砷比等水化学条件的控制。

砷、锑均为氧化还原敏感元素, 地热水的氧化

还原电位应是其中砷、锑形态分布的主控因素之一。的确, 地热水中砷酸盐和亚砷酸盐占总砷比例与氧化还原电位分别呈显著负相关和正相关(除 MLJ01 外; 图 6a, 6b); 地热水中锑酸盐和亚锑酸盐占总锑比例与氧化还原电位的的关系则更为明晰——以氧化还原电位 = -100 mV 为临界值, 低于此临界值的样品中亚锑酸盐为绝对优势形态, 高于此临界值的样品中锑酸盐为绝对优势形态(除 MLJ01 外; 图 6c, 6d)。值得指出的是, 图 6a、6b 中明显偏离趋势线的样品也是硫代砷酸盐占总砷比例较高的样品, 如 QSYB10 (E_h 值为 -326 mV), 说明地热水中硫代砷酸盐的形成改变了氧化还原电位控制下水中亚砷酸盐/砷酸盐的比例。

事实上, 如前所述, 本次研究所采集的所有地热水样品中均检出了硫代砷酸盐。图 7 显示地热水样品的硫代砷酸盐总浓度以及硫代砷酸盐在总砷中比例大致随硫化物浓度增加而增加, 说明地热水中的巯基取代砷的含氧络阴离子中的羟基是硫代砷酸盐形成的反应路径。此外, 我们发现对样品硫代砷酸盐总浓度(以及硫代砷酸盐在总砷中比例)与样品 $S/(As+Sb)$ 摩尔比或 S/As 摩尔比进行相关分析, 所得结果并无明显差别, 这意味着地热水中锑的存在对砷的含氧络阴离子的巯基化过程几乎没有影响。的确, 一方面水中砷的含氧络阴离子具有比锑的含氧络阴离子更强的巯基化能力(Planer-Friedrich et al., 2020), 另一方面, 本次研究所有地

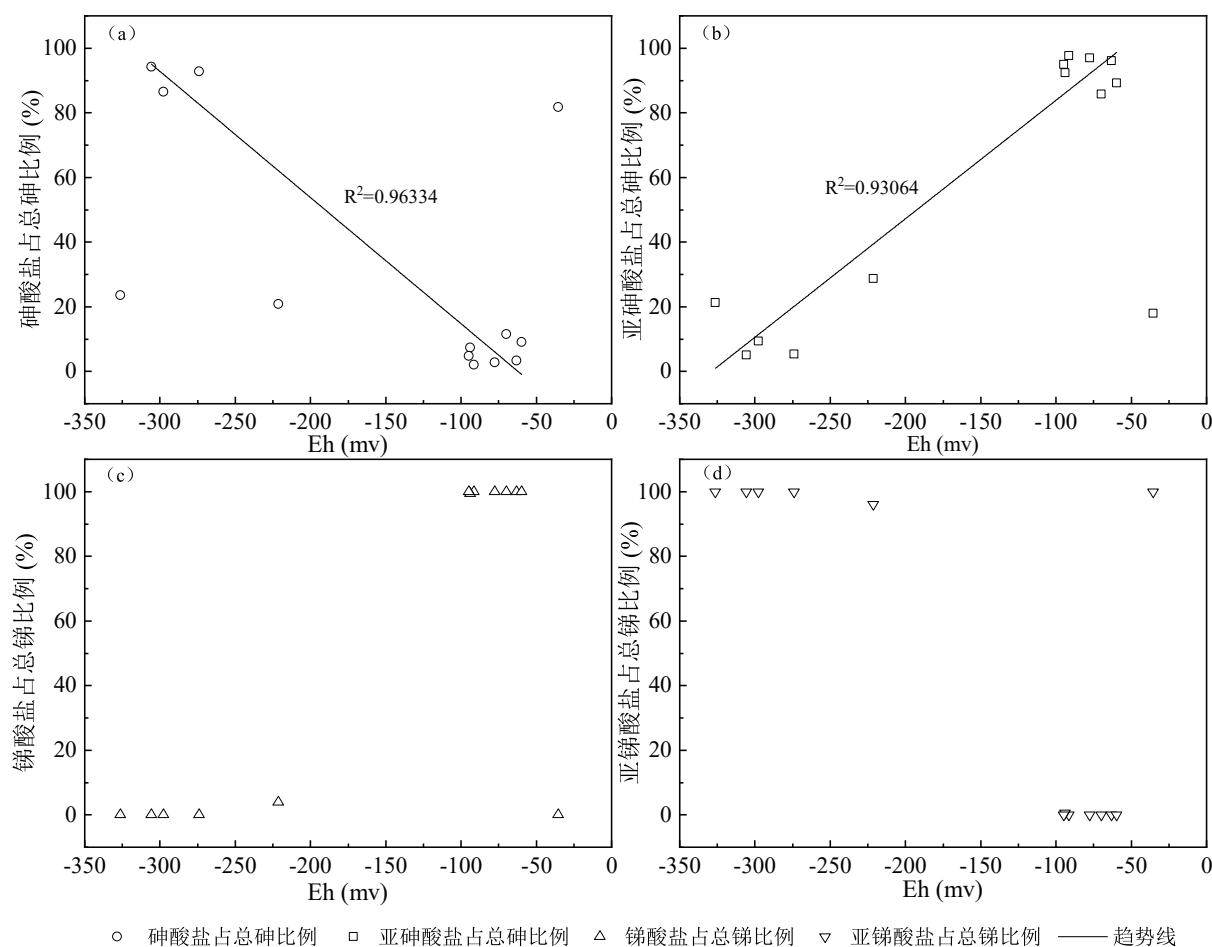


图6 氧化还原电位与砷酸盐占总砷的比例 (a)、亚砷酸盐占总砷的比例 (b)、锑酸盐占总锑的比例 (c)、亚锑酸盐占总锑的比例 (d) 的关系

Fig. 6 Relations of redox potential with proportions of arsenate (a) and arsenite (b) in total arsenic and those of antimonate (c) and antimonite (d) in total antimony

热水样品的总砷浓度都不同程度高于总锑浓度(锑/砷摩尔比在 0.006~0.492 之间)——上述水化学背景客观上为地热水中砷的充分硫化创造了条件。

然而,从另一角度来看,地热水中锑的含氧络阴离子的硫化应该受到了砷的显著抑制。证据为:本次研究采集的地热水样品的 S/Sb 摩尔比介于 0.02~40.5 之间,从 S/Sb 摩尔比看,不少样品具备形成硫代锑酸盐的条件——在室内实验条件下, S/Sb 摩尔比=10 已足以使亚锑酸盐几乎全部转化为四硫代锑酸盐(Planer-Friedrich and Wilson, 2012)。因此,对于地热水样品如 QSYB05(S/Sb 摩尔比=40.5)、QSYB08(S/Sb 摩尔比=9.83)等而言,砷的含氧络阴离子的竞争硫化应是其中事实上未形成硫代锑酸盐的首要原因。

值得指出的是,与已有相关研究对比(宋泓禹

和郭清海, 2023), 本文研究得到了契合度较高的结果。该研究(宋泓禹和郭清海, 2023)通过 PHREEQC(在其 wateq4f 数据库中加入与硫代锑酸盐相关的化学热力学数据)计算了阿里热泉样品中锑的形态分布, 同样发现朗久、莫落江、门土地热水中锑的形态为锑酸盐和亚锑酸盐, 曲色涌巴地热水中锑的形态则为亚锑酸盐和锑酸盐, 所有地热水中均不存在硫代锑酸盐。此外, 砷、锑形态计算结果指示即便在相对富硫化物条件下, 砷的硫化程度也较低, 锑的硫化则完全被抑制。这与本文结论——在硫化物相对于砷、锑总量并不充分盈余的情况下, 砷的竞争硫化是决定地热水中硫代锑酸盐能否形成的最重要因素——完全一致。当然, 在水环境中硫化物含量足够高的前提下, 硫代锑酸盐的形成不再受到砷的竞争硫化的抑制(宋

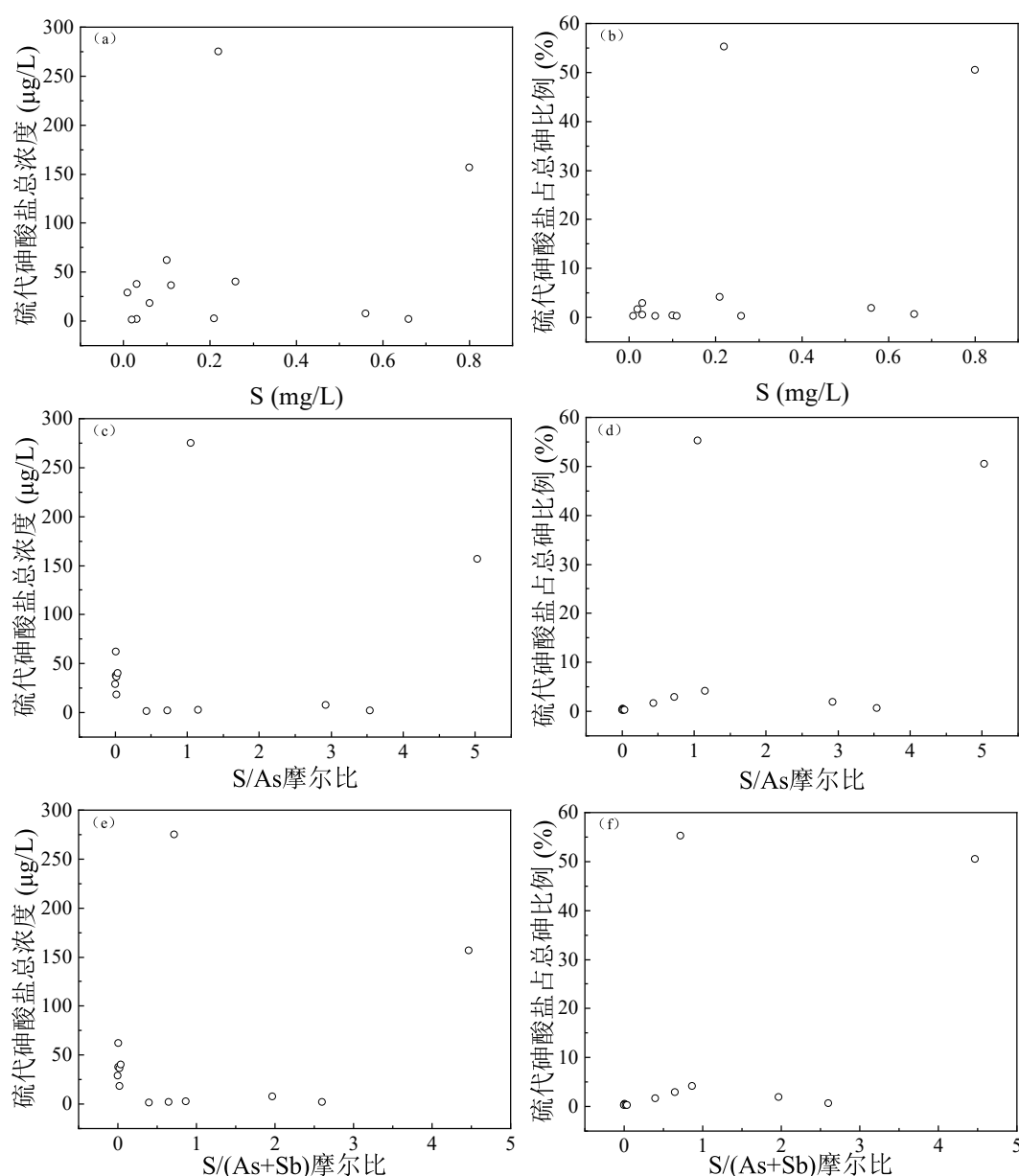


图7 地热水样品的硫代砷酸盐总浓度 vs. 硫化物浓度 (a)、硫代砷酸盐在总砷中比例 vs. 硫化物浓度 (b)、硫代砷酸盐总浓度 vs. S/As 摩尔比 (c)、硫代砷酸盐在总砷中比例 vs. S/As 摩尔比 (d)、硫代砷酸盐总浓度 vs. S/(As+Sb) 摩尔比 (e)、硫代砷酸盐在总砷中比例 vs. S/(As+Sb) 摩尔比 (f)

Fig. 7 Total concentration of thioarsenates vs. sulfide concentration (a), proportion of thioarsenates in total arsenic vs. sulfide concentration (b), total concentration of thioarsenates vs. S/As molar ratio (c), proportion of thioarsenates in total arsenic vs. S/As molar ratio (d), total concentration of thioarsenates vs. S/(As+Sb) molar ratio (e), and proportion of thioarsenates in total arsenic vs. S/(As+Sb) molar ratio (f)

泓禹和郭清海, 2023), 但本文所涉研究区中地热水的硫化物含量均远低于这一“足够高”的水平。

3.2 本文研究结果与其他地热区(搭格架)相关研究结果的对比

为进一步佐证本文结论, 我们也对比了本次研究结果与其他地热区(搭格架)的相关研究结果(严

克涛等, 2019; Guo et al., 2020)。搭格架地热区与本文研究区同处拉萨地块南缘, 毗邻新特提斯洋闭合后形成的雅鲁藏布缝合带(郭海清和杨晨, 2021); 区内热泉密集分布, 且与本次研究的对象阿里热泉相比, 具有相当的硫化物及砷、锑含量。严克涛等(2019)发现搭格架地热水中砷的主要形态为砷酸

盐和亚砷酸盐, 硫代砷酸盐为次要形态, 与本文研究结果——阿里地热水中砷以亚砷酸盐和砷酸盐为主而硫代砷酸盐居次——基本一致。Guo et al.(2020)对搭格架地热水中锑形态的分析结果则表明仅个别搭格架热泉样品中可检出硫代锑酸盐, 且硫代锑酸盐在总锑中的比例极低, 同样与阿里地热水的情况相仿。综上, 与搭格架地热水相比, 阿里地热水中硫代锑酸盐的分布规律极其相似, 这意味着(再次确证)此类地热水中硫代锑酸盐形成的主控因素均为相对较低硫化物浓度条件下砷的含氧络阴离子的竞争巯基化过程。

4 结论

(1)本次研究采集的地热水样品均具有异常高的砷、锑浓度。地热水中砷浓度最高达 20 750 $\mu\text{g/L}$, 平均 5 833 $\mu\text{g/L}$, 超出饮用水标准(10 $\mu\text{g/L}$)几个数量级; 锑浓度最高 2 129 $\mu\text{g/L}$, 平均 579 $\mu\text{g/L}$, 同样远超饮用水标准(5 $\mu\text{g/L}$)。

(2)地热水中砷的存在形态包括亚砷酸盐(占总砷比例平均为 57.0%)、砷酸盐(占总砷比例平均为 33.9%)和硫代砷酸盐(占总砷比例平均为 9.1%), 其中朗久、门士、莫落江地热水中硫代砷酸盐的含量低于亚砷酸盐和砷酸盐, 但部分曲色涌巴热泉中一硫代砷酸盐是主要的砷形态, 占总砷的 50% 以上。

(3)地热水中锑的存在形态为锑酸盐(占总锑比例平均为 54.1%)和亚锑酸盐(占总锑比例平均为 45.9%), 所有样品均未检出硫代锑酸盐。

(4)氧化还原电位和硫化物含量是影响地热水中砷、锑形态分布的重要水化学条件; 在硫化物相对于砷、锑总量并不充分盈余的情况下, 砷的竞争巯基化是决定地热水中硫代锑酸盐能否形成的最重要因素。

致谢: 对三位匿名审稿人的建设性意见致以诚挚谢意。

References

Boreiko C J, Rossman T G, 2020. Antimony and its Compounds: Health Impacts Related to Pulmonary Toxicity, Cancer, and Genotoxicity [J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 403: 115156.

Couture R M, Rose J, Kumar N, et al., 2013. Sorption of Arsenite, Arsenate, and Thioarsenates to Iron Oxides and Iron Sulfides: A

Kinetic and Spectroscopic Investigation[J]. *Environmental Science & Technology*, 47 (11): 5652–5659.

Ding A Z, Yang S X, Zhang H D, 2007. Arsenic contamination analysis of groundwater[J]. *Journal of Jilin University Sciences (Earth Sciences)*, 37 (2): 319–325 (in Chinese with English abstract).

Ellis A J, Mahon W A J, 1964. Natural Hydrothermal Systems and Experimental Hot Water/rock Interactions (Part II) [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 31 (4): 519–538.

Guo Q, Planer-Friedrich B, Luo L, et al., 2020. Speciation of antimony in representative sulfidic hot springs in the YST Geothermal Province (China) and its immobilization by spring sediments[J]. *Environmental Pollution*, 266: 115221.

Guo Q, Planer-Friedrich B, Liu M, et al., 2017a. Arsenic and thioarsenic species in the hot springs of the Rehai magmatic geothermal system, Tengchong volcanic region, China[J]. *Chemical Geology*, 453: 12–20.

Guo Q, Planer-Friedrich B, Liu M, et al. 2017b. Arsenic and Thioarsenic Species in the Hot Springs of the Rehai Magmatic Geothermal System, Tengchong Volcanic Region, China[J]. *Chemical Geology*, 453: 12–20.

Guo Q, Planer-Friedrich B, Liu M, et al. 2019. Magmatic Fluid Input Explaining the Geochemical Anomaly of very High Arsenic in some Southern Tibetan Geothermal Waters[J]. *Chemical Geology*, 513: 32–43.

Guo Q H, 2020. Magmatic heat source type geothermal system and its hydrogeochemical criteria[J]. *Acta Geologica Sinica*, 94 (12): 3544–3554 (in Chinese with English abstract).

Guo Q H, Yang C, 2021. Hydrogeochemical anomalies of tungsten in high-temperature hot springs in Tibet[J]. *Earth Science*, 46 (7): 2544–2554(in Chinese with English abstract).

Guo Q H, Meng Y, Yan K T, 2023. Simultaneous quantitative determination of multiple methyl thioarsenates in geothermal water [J]. *Earth Science*, 48 (3): 1138(in Chinese with English abstract).

Hinrichsen S, Geist F, Planer-Friedrich B, 2015. Inorganic and methylated thioarsenates pass the gastrointestinal barrier[J]. *Chemical Research in Toxicology*, 28 (9): 1678–1680.

Liao Z L, Liao G Y, Pan G T, et al., 2005. Distribution characteristics, development and utilization of geothermal resources in Ali, Tibet [J]. *China Mining*, 14 (8): 43–46.

Liu H, Huang H X, Zhang L K, et al., 2021. Discovery and significance of the Late Triassic porphyry copper (gold) occurrences at Lurma in the western section of the Tibetan Gangdis mineralization belt[J]. *Sedimentary Geology and Tethyan Geology*, 41 (4): 599–611 (in Chinese with English abstract).

Naranmandura H, Carew M W, Xu S, et al., 2011. Comparative toxicity of arsenic metabolites in human bladder cancer EJ-1 cells[J]. *Chemical research in toxicology*, 24 (9): 1586–1596.

Pan A R, 2019. The speciation distribution and adsorption behavior characteristics of thioarsenic in high-arsenic groundwater [D]. Guilin University of Technology, 2019(in Chinese).

Pan G T, Wang L Q, Yin F G, et al., 2022. Researches on geological-tectonic evolution of Tibetan Plateau: A review, recent advances,

- and directions in the future[J]. *Sedimentary Geology and Tethyan Geology*, 42 (2) : 151 – 175 (in Chinese with English abstract).
- Planer-Friedrich B, Scheinost A C, 2011. Formation and structural characterization of thioantimony species and their natural occurrence in geothermal waters[J]. *Environmental science & technology*, 45 (16) : 6855 – 6863 .
- Planer-Friedrich B, Forberg J, Lohmayer R, et al., 2020. Relative abundance of thiolated species of As, Mo, W, and Sb in hot springs of Yellowstone National Park and Iceland[J]. *Environmental Science & Technology*, 54 (7) : 4295 – 4304 .
- Planer-Friedrich B, London J, McCleskey R B, et al., 2007. Thioarsenates in geothermal waters of Yellowstone National Park: determination, preservation, and geochemical importance[J]. *Environmental science & technology*, 41 (15) : 5245 – 5251 .
- Planer-Friedrich B, Wilson N, 2012. The stability of tetrathioantimonate in the presence of oxygen, light, high temperature and arsenic[J]. *Chemical Geology*, 322: 1 – 10 .
- Smedley P L, Kinniburgh D G, 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters[J]. *Applied geochemistry*, 17 (5) : 517 – 568 .
- Song H Y, Guo Q H, 2023. Morphological distribution of antimony in typical high-temperature hot springs and its geochemical genesis [J]. *Earth Science*, 48 (3) , 946 – 957.
- Sun S, Xie X, Li J, et al., 2020. Distribution and formation of thioarsenate in high arsenic groundwater from the Datong Basin, northern China[J]. *Journal of Hydrology*, 590: 125268 .
- Tong W, Liao Z J, Liu S B, et al., 2000. Records of Tibetan Hot Springs Beijing: Science Press(in Chinese).
- Ullrich M K, Pope J G, Seward T M, et al., 2013. Sulfur redox chemistry governs diurnal antimony and arsenic cycles at Champagne Pool, Waiotapu, New Zealand[J]. *Journal of volcanology and geothermal research*, 262: 164 – 177 .
- Wang L Q, Wang B D, Li G M, et al., 2021. A review of the progress of geological investigations in the Eastern Tethys[J]. *Sedimentary Geology and Tethyan Geology*, 41 (2) : 283 – 296 (in Chinese with English abstract).
- Wang G, Tao X F, 2009. Structural features and genetic mechanism of the Duosang graben in the Ali area, Tibet[J]. *Sedimentary Geology and Tethyan Geology*, 29 (1) : 46 – 52 (in Chinese with English abstract).
- Webster J G, Nordstrom D K., 2003. Geothermal arsenic: The source, transport and fate of arsenic in geothermal systems[J]. *Arsenic in ground water: geochemistry and occurrence*, 31: 101 – 125 .
- Xie C M, Li C, Li G M, et al., 2020. The research progress and problem of the Sumdo Paleo-Tethys Ocean, Tibet[J]. *Sedimentary Geology and Tethyan Geology*, 40 (2) : 1 – 13 (in Chinese with English abstract).
- Yan K T, Guo Q H, Liu M L, 2019. Geochemical anomaly and existing form of arsenic in Tazewell hot spring, Tibet[J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 49 (2) : 548 – 558 (in Chinese with English abstract).
- Zhang M Z, Guo Q H, Liu M L, et al., 2023. Geochemical characteristics and genetic mechanism of geothermal water in Xinzhou Basin, Shanxi Province[J]. *Earth Science*, 48 (3) , 973 – 987.

附中文参考文献

- 丁爱中, 杨双喜, 张宏达, 2007. 地下水砷污染分析[J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 37 (2) : 319 – 325.
- 郭清海, 2020. 岩浆热液型地热系统及其水文地球化学判据[J]. *地质学报*, 94 (12) : 3544 – 3554.
- 郭清海, 杨晨 2021. 西藏搭格架高温热泉中钨的水文地球化学异常[J]. *地球科学*, 46 (7) : 2544 – 2554.
- 郭清海, 孟越, 严克涛, 2023. 地热水中多种甲基硫代砷酸盐的同时定量测定[J]. *地球科学*, 48 (3) : 1138.
- 廖忠礼, 廖光宇, 潘桂棠, 等, 2005. 西藏阿里地热资源的分布特点及开发利用[J]. *中国矿业*, 14 (8) : 43 – 46.
- 刘洪, 黄瀚霄, 张林奎, 等, 2021. 西藏冈底斯成矿带西段鲁尔玛晚三叠世斑岩型铜(金)矿点的发现及意义[J]. *沉积与特提斯地质*, 41 (4) : 599 – 611.
- 潘敖然, 2019. 高钾地下水中硫代砷形态分布及其吸附行为特征[D]. 桂林理工大学.
- 潘桂棠, 王立全, 尹福光, 等, 2022. 青藏高原形成演化研究回顾, 进展与展望[J]. *沉积与特提斯地质*, 42 (2) : 151 – 175.
- 宋泓禹, 郭清海, 2023. 典型高温热泉中锑的形态分布及其地球化学成因[J]. *地球科学*, 48 (3) , 946 – 957.
- 佟伟, 廖志杰, 刘时彬, 等, 2000. 西藏温泉志. 北京: 科学出版社.
- 王立全, 王保弟, 李光明, 等, 2021. 东特提斯地质调查研究进展综述[J]. *沉积与特提斯地质*, 41 (2) : 283 – 296.
- 王冠, 陶晓风, 2009. 西藏阿里地区多桑地堑的构造特征及成因机制[J]. *沉积与特提斯地质*, 29 (1) : 46 – 52.
- 解超明, 李才, 李光明, 等, 2020. 西藏松多古特提斯洋研究进展与存在问题[J]. *沉积与特提斯地质*, 40 (2) : 1 – 13.
- 严克涛, 郭清海, 刘明亮, 2019. 西藏搭格架高温热泉中砷的地球化学异常及其存在形态[J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 49 (2) : 548 – 558.
- 张梦昭, 郭清海, 刘明亮, 等, 2023. 山西忻州盆地地热水地球化学特征及其成因机制[J]. *地球科学*, 48 (3) , 973 – 987.