

doi: 10.12029/gc20220411005

李曼, 邢林啸, 王贵玲, 张薇, 赵佳怡, 靳孟贵. 2023. 冀中拗陷地区地下热水氟分布特征及其风险评估和开发利用建议[J]. 中国地质, 50(6): 1857–1870.

Li Man, Xing Linxiao, Wang Guiling, Zhang Wei, Zhao Jiayi, Jin Menggui. 2023. Distribution characteristics of fluorine in deep geothermal water in Jizhong Depression and its risk assessment and development utilization suggestions[J]. *Geology in China*, 50(6): 1857–1870(in Chinese with English abstract).

冀中拗陷地区地下热水氟分布特征及其风险评估和开发利用建议

李曼^{1,2}, 邢林啸^{1,2,3}, 王贵玲^{1,2}, 张薇^{1,2}, 赵佳怡^{1,2}, 靳孟贵³

(1. 中国地质科学院水文地质环境地质研究所, 河北 石家庄 050061; 2. 自然资源部地热与干热岩勘查开发技术创新中心, 河北 石家庄 050061; 3. 中国地质大学(武汉), 湖北 武汉 430074)

摘要:【研究目的】冀中拗陷地区地热资源丰富, 地下热水中氟分布特征及其风险评估对地热资源开发利用具有重要意义。【研究手段】本文以冀中拗陷地区地下热水为研究对象, 通过分析砂岩热储层和碳酸盐岩热储层地热流体水化学数据, 研究地热流体中氟的分布特征和富集规律, 评价地热流体质量, 提出地热流体开发利用相关建议。【研究结果】研究区地热流体以 Na-Cl 和 Na-Cl-HCO₃ 型水为主, 基本为碱性水, 优势阳离子为钠离子, 氟含量较高, 尤其碳酸盐岩热储地热流体氟离子含量集中分布在 7.5~9.5 mg/L, 最高达 13.9 mg/L; 弱碱性环境、水温和水岩作用是影响研究区氟离子富集的主要因素, 砂岩热储中氟离子浓度与 Ca²⁺、Mg²⁺ 浓度呈显著负相关, 而碳酸盐岩热储中其相关性并不显著。氟的富集受到萤石等含氟矿物的控制, 砂岩热储地热流体萤石饱和指数全部小于零, 而氟离子浓度较高的碳酸盐岩热储地热流体萤石饱和指数普遍分布在零附近。【结论】研究区高氟地热流体不能直接用于生活饮用水、农田灌溉和渔业用水, 在进行地热资源综合梯级利用时解决地热尾水除氟问题至关重要。

关键词: 氟; 地下水; 地热尾水除氟; 碳酸盐储层; 地热流体质量评价; 水文地质调查工程; 冀中拗陷; 河北省

创新点: 揭示了冀中拗陷地区不同热储层地热流体氟分布特征和富集规律, 评价了地热流体质量, 提出了地热流体合理开发利用建议。

中图分类号: P314.3

文献标志码: A

文章编号: 1000-3657(2023)06-1857-14

Distribution characteristics of fluorine in deep geothermal water in Jizhong Depression and its risk assessment and development utilization suggestions

LI Man^{1,2}, XING Linxiao^{1,2,3}, WANG Guiling^{1,2}, ZHANG Wei^{1,2}, ZHAO Jiayi^{1,2}, JIN Menggui³

(1. *Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Shijiazhuang 050061, Hebei, China*; 2. *Technology Innovation Center of Geothermal & Hot Dry Rock Exploration and Development, Ministry of Natural Resources, Shijiazhuang 050061, Hebei, China*; 3. *China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, Hubei, China*)

收稿日期: 2022-04-11; 改回日期: 2022-09-30

基金项目: 中国地质调查项目(DD20190555)资助。

作者简介: 李曼, 女, 1985 年生, 助理研究员, 主要从事地热地质方面的研究; E-mail: liman@mail.cgs.gov.cn。

通讯作者: 王贵玲, 男, 1964 年生, 研究员, 主要从事地热地质学等研究; E-mail: guilingw@163.com。

Abstract: This paper is the result of hydrogeological survey engineering.

[Objective] The geothermal resources of Jizhong Depression are rich. The distribution characteristics and risk assessment of fluorine in geothermal water are of great significance to the development and utilization of geothermal resources. **[Methods]** This study takes the geothermal water in Jizhong Depression as the research object. The distribution characteristics and enrichment regularity of fluorine in geothermal fluid were studied by analyzing the hydrochemical data of geothermal fluid in sandstone and carbonate reservoirs, and the quality of geothermal fluid was evaluated, and furthermore some suggestions on the development and utilization of geothermal fluid were put forward. **[Results]** The results show that the geothermal fluids in the study area are mainly Na-Cl and Na-Cl-HCO₃ type water, basically alkaline water, with high fluorine content. In particular, the concentration trend of fluorine ion content in the geothermal fluids of carbonate reservoir is 7.5–9.5 mg/L, and the highest is 13.9 mg/L. Weakly alkaline environment, water temperature and water-rock interaction are the main factors affecting fluoride ion enrichment in the study area. The F⁻ concentration in sandstone geothermal reservoir has a significant negative correlation with Ca²⁺ and Mg²⁺ concentrations, while the correlation is not significant in carbonate geothermal reservoir. Fluorine enrichment is controlled by fluorite and other fluorine-bearing minerals. Fluorite saturation index of the geothermal fluids in sandstone reservoirs is all less than 0, while fluorite saturation index of the geothermal fluids in carbonate reservoirs with higher fluoride ion concentration is generally distributed around 0. **[Conclusions]** The high fluorine geothermal fluid in the study area cannot be directly used for drinking water, farmland irrigation and fisheries. It is of great importance to solve the problem of fluoride removal in geothermal tail water at the situation of conducting gradient utilization of geothermal resources in the study area.

Key words: fluorine; groundwater; defluorination of geothermal tail water; carbonate reservoir; geothermal fluid quality evaluation; hydrogeological survey engineering; Jizhong depression; Hebei Province

Highlights: This study systematically analyzed the distribution and enrichment of fluorine in geothermal fluids of different reservoirs in Jizhong Depression, and the quality evaluation of geothermal fluids was carried out. Furthermore, suggestions on geothermal fluid development and utilization were put forward.

About the first author: LI Man, female, born in 1985, assistant researcher, mainly engaged in the study of geothermal geology and hydrogeology; E-mail: liman@mail.cgs.gov.cn.

About the corresponding author: WANG Guiling, male, born in 1964, researcher, mainly engaged in geothermal geology; E-mail: guilingw@163.com.

Fund support: Supported by the project of China Geological Survey (No.DD20190555).

1 引 言

氟是电负性很强,很活泼,分布最为广泛的元素之一。氟也是人体必需的微量元素之一,微量的氟对人体牙齿和骨骼的生长至关重要,但是氟超标会引发很多问题(任福弘等,1996)。中国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)中规定的氟浓度必须低于1 mg/L,世界卫生组织(WHO)规定饮用水含氟量最大限值是1.5 mg/L。中国《农田灌溉水质标准》(GB 5084-2021)中规定农田灌溉水氟化物含量不能高于2 mg/L(一般地区)和3 mg/L(高氟地区),中国《渔业用水标准》(GB 5084-89)中规定渔业用水水质氟化物含量不能高于1 mg/L。

中国地热资源丰富,分布在盆地特别是大型沉积盆地的地热资源储量大,是地热资源开发潜力最

大的地区,沉积盆地热储层多分布在沉积厚度大且深部有粗碎屑沉积层的地区(张薇等,2019;王贵玲和蔺文静,2020)。冀中拗陷地区位于华北盆地,基岩热储岩溶裂隙发育,具有分布集中、埋藏浅、水量大、易回灌等优势,利于开发利用(张德忠等,2013;王贵玲和蔺文静,2020)。资料表明,地下热水的含氟量通常高于其他地下水和地表水,温泉含氟量在3~10 mg/L,深层热水含氟量不像温泉稳定,随着热水形成和活动的地质地球化学环境条件的变化而波动(虞岚,2007)。中国地热资源开发利用正在日渐成熟,目前提出推进地热资源梯级综合利用,在有供暖需求的地区,建立供暖-温泉沐浴-温室种植养殖-环境用水的梯级利用模式(王贵玲等,2017a)。而冀中拗陷地区埋深较大的热储层水多为高氟水,供暖后产生的高氟尾水需要除氟才能进一

步利用。许多学者对地下热水含氟问题进行了研究(杨东义,1986;张林等,1996;石维栋等,2010;欧浩等,2019)。Guo et al.(2007)、魏晓阳等(2009)、孙红丽等(2015)对西藏地区典型地热田高氟显示进行了研究,并指出了地热废水排放的环境影响问题。原若溪等(2021)对冀东北地区中低温对流型地热系统的氟指示意义进行了研究,指出水岩作用、含氟矿物溶解及阳离子交换作用是控制高氟地热热水的主要因素。对华北地区高氟地下水的研究较多,曾濞辉(1995)、任福弘等(1996)、何锦等(2010)、邢丽娜等(2012)分析了华北平原浅层和深层含氟地下水的演化特点,众多学者的研究显示华北平原高氟水分布广泛。但目前对地热开采中的尾水氟处理的研究涉及不多,郑桂森等(2019)提出了北京地热开采中的尾水氟处理方法,王睿智等(2019)提出了纳米材料在地热水中的除氟作用。

本文主要以冀中拗陷地下热水为研究对象,针对地热水中普遍存在的高氟含量问题,通过分析冀中拗陷砂岩热储和碳酸盐岩热储的水化学特征,揭示研究区氟离子的分布特征和富集规律,并对研究区地下热水进行开发利用水质评价,提出冀中拗陷地区地下热水开发利用建议及高氟尾水处理方法建议,服务于冀中拗陷地区地热资源开发利用。

2 研究区地质概况

冀中拗陷西起太行山,东抵杨柳青—献县—武强一线,北到北京市大兴区,南达德石铁路。南北长300 km,东西宽80~130 km,面积28400 km²,包括河北省的廊坊、保定、沧州、石家庄和衡水5个地区42个县(市),以及北京市大兴区及天津市武清区等。

冀中拗陷区主要为第四纪地层覆盖区,其所处华北平原北部,位于柴达木—华北板块(一级构造单元)东部,二级构造单元属于华北陆块(克拉通)及后期叠加的中生代大兴安岭—太行山板内造山带,地层出露较齐全,各大岩类发育齐全。

冀中拗陷主要为沉积盆地型地热资源,地热区可概化为由盖层、热储层、热源及热流体通道组成的完整地热系统。第四系厚度100~640 m,结构较松散,孔隙度大,导热性差,具有良好的保温隔热作用,覆盖于新近系之上,构成了良好的盖层,其下部普遍有厚层黏土层,构成良好的隔水层。热源主要

来自上地幔和深部花岗岩层中放射性元素,凹凸相间的构造格局及多级断裂,构成了地热流体的良好通道。该区热储层总体上受凸起、凹陷四级构造单元控制明显,主要分布有4个热储层:新近系明化镇组热储层、新近系馆陶组热储层、寒武系—奥陶系热储层和中新元古界热储层,其中寒武系—奥陶系热储层和中新元古界长城系、蓟县系、雾迷山系热储层为碳酸盐岩热储层(陈墨香,1988;张德忠等,2013;王贵玲等,2017b;Deng et al., 2022; Lin et al., 2023;汪新伟等,2023)。

新近系砂岩热储:新近系砂岩热储包括明化镇组热储和馆陶组热储。两种热储层在区内均广泛分布,明化镇组热储地层厚度一般在600~800 m,砂岩层占地层比例及叠加厚度各地变化较大,凸起区热储厚度小,凹陷区热储厚度大;馆陶组热储底板埋深一般为1400~1600 m,地层厚度为300~600 m,岩性主要为河流相、冲积扇相的砂岩、含砾砂岩、砂砾岩。

碳酸盐岩热储:区内碳酸盐岩热储包括寒武系—奥陶系热储层和中新元古界热储层。寒武系—奥陶系碳酸盐岩热储分布区内凸起区,分布在北京、天津、霸州、宁晋等地。顶界面受基底构造的控制起伏大,在北京、天津等地,埋深可达2000~3000 m,热储绝大部分隐伏在新生代地层之下,岩性主要以石灰岩、白云质石灰岩夹薄层泥灰岩为主;元古界蓟县—长城系雾迷山组热储是本地区年代最古老的热储层,雾迷山组热储主要分布在北京、天津、沧县、宁晋一带,埋深800~2000 m,总厚度300~1000 m以上,长城系热储层主要分布于牛驼镇、河间等地,厚度420~980 m,岩性为灰色白云岩、角砾岩、泥质白云岩。

冀中拗陷所处的华北盆地是在华北地台上发展起来的中、新生界断陷盆地,由许多次级拗陷与隆起组成,拗陷则由更次一级的凸起与凹陷所组成,这种盆地基底典型的“拗中凸”结构形成了沉积地层与古潜山叠加的复合水热系统,其上部为沉积层含水系统,下部为基岩对流型水热系统(王贵玲和蔺文静,2020)。自新生代以来,基岩裂隙岩溶热储层被覆盖,但西北部山区基岩仍裸露地表,易接受大气降水补给,原始沉积水被长期淡化并逐渐被大气降水所代替,构成了本区内半封闭和封闭的地

下水水文地质环境(陈墨香,1988)。基岩热水是以大气降水渗入为起源的深部循环水,在西部和西北部基岩裸露山区接受补给,然后由西、西北部向东、东南部缓慢运移,在合适的部位富集,具有埋深大,侧向径流补给缓慢的特点(张德忠等,2013;马峰等,2020)。

3 样品采集与计算方法

2019—2021年在研究区采集地热流体样品共计102组。采样点分布于整个冀中拗陷不同构造带的砂岩热储层和碳酸盐岩热储层(图1),包括廊固

凹陷、霸县凹陷、保定凹陷、饶阳凹陷、北京凹陷、大厂凹陷、武清凹陷、徐水凹陷、束鹿拗陷、高阳低凸起、大兴凸起、容城凸起、牛坨镇凸起、牛背斜坡、蠡县斜坡等。其中砂岩热储地热流体样品28组,碳酸盐岩热储地热流体样品74组。

采样瓶选取500 mL聚乙烯瓶,取样后,贴标签并用封口膜密封保存,并于2周内完成测试。水温、pH值为现场测定,水化学分析由自然资源部地下水矿泉水及环境监测中心实验室进行测定,所有阴阳离子采用ICS-2100液相离子色谱进行分析, HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 采用双指示剂滴定法进行滴定。

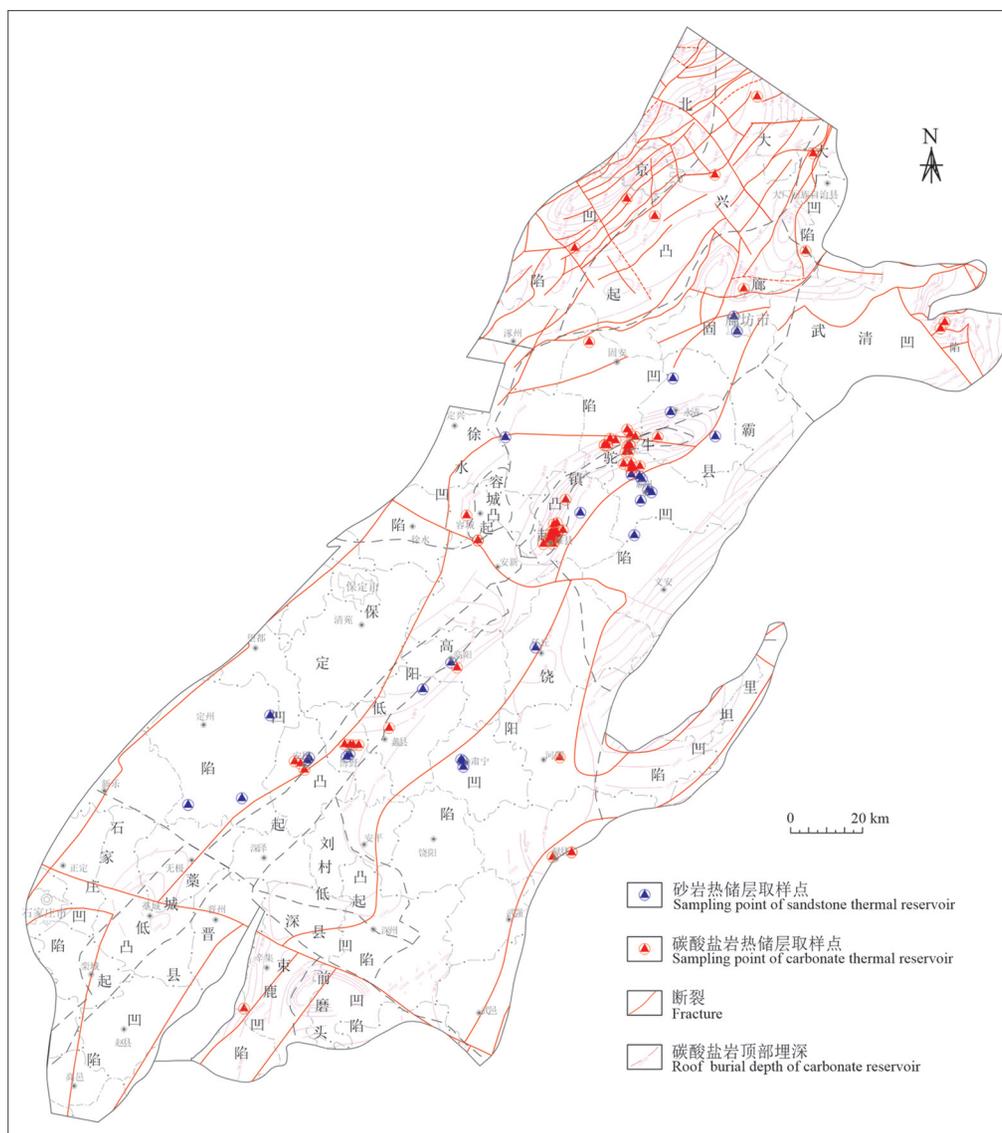


图1 冀中拗陷碳酸盐岩顶板埋深及样品采集分布图

Fig.1 Depth of carbonate rock roof and distribution map of sample collection in Jizhong Depression

本次水化学数据分析运用舒卡列夫分类法分析水化学类型,运用SPSS、Aquachem(水化学类型分析)、PHREEQC(饱和指数计算)和Excel等软件分析水化学数据,运用MapGIS软件绘制热储顶底板埋深和样品采集分布图。

本次地热流体质量评价参照《地热资源评价方法及估算规程》(DZ/T 0331-2020)的相关要求执行。其中生活饮用水水质评价依据《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2006),饮用矿泉水水质评价依据《饮用天然矿泉水》(GB8537-2008),农田灌溉用水水质评价依据《农田灌溉水质标准》(GB5084-2005),渔业用水水质评价依据《渔业水质标准》(GB11607-89)。

4 地热流体氟分布特征

4.1 地热流体水化学特征

根据水温和pH箱线图显示(图2)。水温分布:砂岩热储集中区间为45~68℃,中位值为53℃;碳酸盐岩热储水温集中区间为60~80℃,中位值为66.8℃,两组数据集中程度均相对分散。pH值分布:砂岩热储的范围为7.92~9.04,集中区间为8.1~8.5,中位值为8.18,分布相对集中;碳酸盐岩热储pH值范围为6.44~8.5,集中区间为7.4~8.3,中位值为7.78,分布相对分散。所有样本中仅有2组为酸性水,其余样本均为碱性水。

根据舒卡列夫分类法,采用Aquachem软件将所有样本的阴阳离子投影到Piper三线图(图3)上,并根据分析出来的水化学类型绘制饼图,研究结果

显示,砂岩热储的水化学类型主要有Na-Cl-HCO₃、Na-HCO₃-Cl、Na-HCO₃和Na-Cl型,其中Na-Cl-HCO₃型地热水占比相对较高(39%);碳酸盐岩热储的水化学类型则主要以Na-Cl和Na-Cl-HCO₃为主(占比46%和35%)。研究区的砂岩热储地热流体和碳酸盐岩地热流体的优势阳离子为Na⁺,优势阴离子为Cl⁻和HCO₃⁻,Na⁺含量较丰富。

控制地下水水化学特征和组分来源的三个重要自然机制,包括蒸发、大气降水和水-岩相互作用。通过绘制Gibbs图进行分析研究(图4),图中显示砂岩热储和碳酸盐岩热储水样主要落在岩石风化和蒸发浓缩作用影响范围,研究区的砂岩热储层和碳酸盐岩热储层埋深普遍较大,水岩作用影响为主要控制因素。为了进一步研究蒸发浓缩作用的影响,通过Br⁻和Cl⁻的相关关系进行分析,Br⁻的地球化学性质和Cl⁻相近,Br⁻的形式和富集程度和Cl⁻密切相关,在天然水体中,Br⁻相对于Cl⁻一般很少,盐岩会阻止更多的Br⁻进入到其他矿物晶格中,盐岩的溶解会导致Cl⁻/Br⁻比值随着氯浓度的增加而快速增加,但是蒸发过程中Cl⁻/Br⁻比值不会改变,直到盐岩达到饱和为止(乌丽罕,2015)。砂岩热储和碳酸盐岩热储中Br⁻和Cl⁻的相关性很好(图5b),而由Cl⁻与Br⁻/Cl⁻的比值关系图看出(图5a),随着Cl⁻浓度的增加,Br⁻/Cl⁻先下降,随后趋于平缓,其中碳酸盐岩热储趋势较明显,因此温度较高的碳酸盐岩热储层受到蒸发浓缩作用影响较大,推断可能是热储层中温度较高引起的蒸发浓缩作用。因此可以认为本次研究区砂岩热储和碳酸盐岩热储地热流

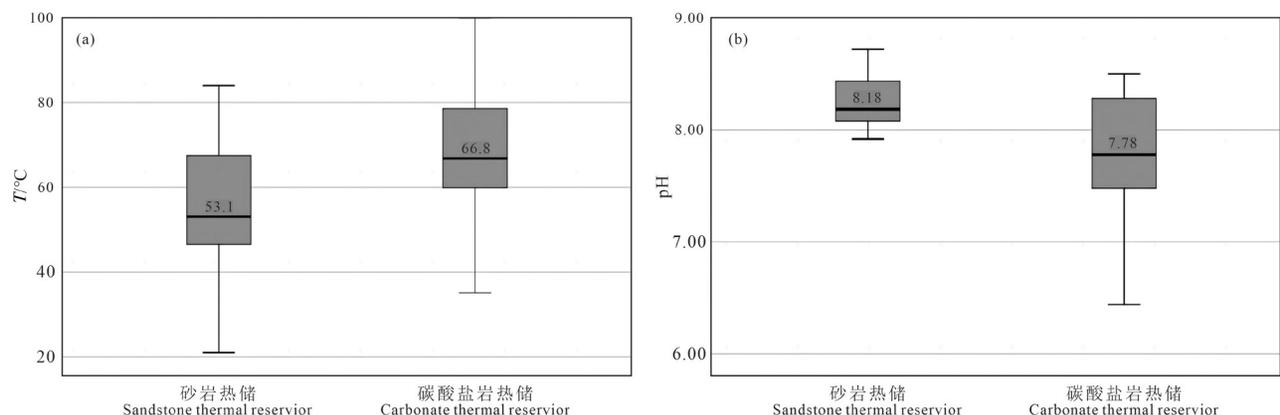


图2 研究区水样温度(a)和pH箱线图(b)

Fig.2 Temperature (a) and pH (b) box diagrams of water samples in Jizhong Depression

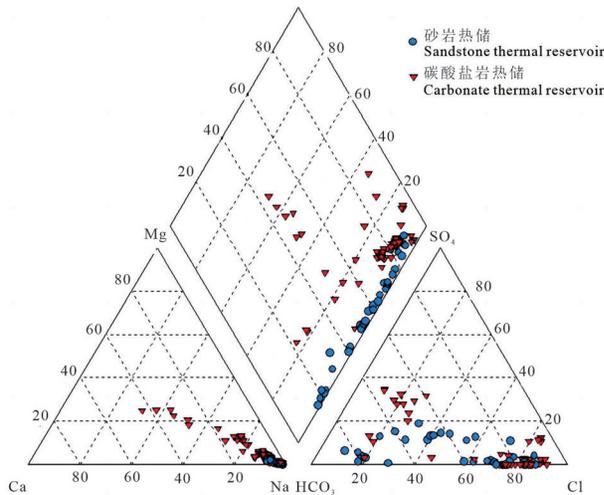


图3 冀中拗陷地区水化学Piper三线图

Fig.3 Piper diagram of water samples in Jizhong Depression

体组分主要受控于岩石风化作用和蒸发浓缩作用。

4.2 氟空间分布特征

研究区地热流体样本F⁻的浓度范围为0.71~13.9 mg/L。根据不同热储类型F⁻箱线图显示(图6),砂岩热储浓度范围为0.71~5.71 mg/L,集中区间为1.5~3 mg/L,中位值为2.30 mg/L。碳酸盐岩热储浓度范围为2.11~13.9 mg/L,集中区间为7.5~9.5 mg/L,中位值为9.39 mg/L。两组数据均呈现正态分布。102组样品中仅有2组砂岩热储水样没有超出国家饮用水规定的1.0 mg/L的限值,砂岩热储超

标率为92.9%,碳酸盐岩热储超标率达100%。

由箱线图可以看出(图6),不同热储类型不同水化学类型的地热流体F⁻浓度分布范围存在差异,Na-Cl型地热水:砂岩热储水样F⁻浓度相对较低(最高值为2.5 mg/L,中位值为1.04 mg/L);碳酸盐岩水样F⁻浓度相对较高(最低值为5.04 mg/L,中位值达到9.50 mg/L)。Na-Cl-HCO₃型地热水:砂岩热储中此类型水样最多且分布集中(中位值为2.08 mg/L,最高值达4.02 mg/L);碳酸盐岩热储中此类型水样分布仅次于Na-Cl型,Na-Cl-HCO₃型地热水F⁻浓度集中区间为7.50~8.1 mg/L。

整体结果显示,同种水化学类型条件下碳酸盐岩热储中F⁻浓度要远高于砂岩热储。砂岩热储中,Na-Cl型水样整体F⁻浓度偏低,高值主要出现在Na-Cl-HCO₃、Na-HCO₃-Cl和Na-HCO₃型水样中。碳酸盐岩热储中,Na-Cl型和Na-HCO₃型水样中F⁻浓度均较高,低值出现在Ca-Na-Mg-HCO₃-SO₄和Na-Ca-HCO₃-SO₄型水中。

4.3 氟水化学分布特征

4.3.1 pH值

研究区地热水pH范围为6.44~9.04,仅有2组样本小于7为酸性水,剩余100个样本均为碱性水(表1)。根据分析结果显示砂岩热储的pH值范围为7.92~9.04,平均值为8.27。碳酸盐岩热储pH值范围为6.44~8.5,平均值为7.82。大部分pH值高于7.0,

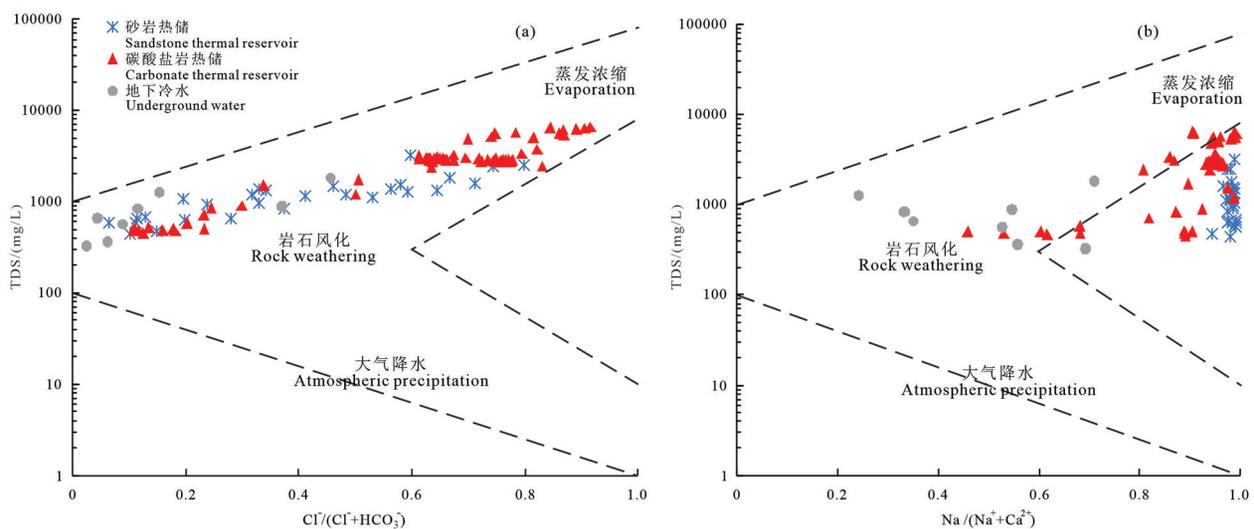


图4 水化学样品阴离子(a)和阳离子(b)Gibbs图

Fig.4 Gibbs diagrams of anion (a) and cation (b) in water samples

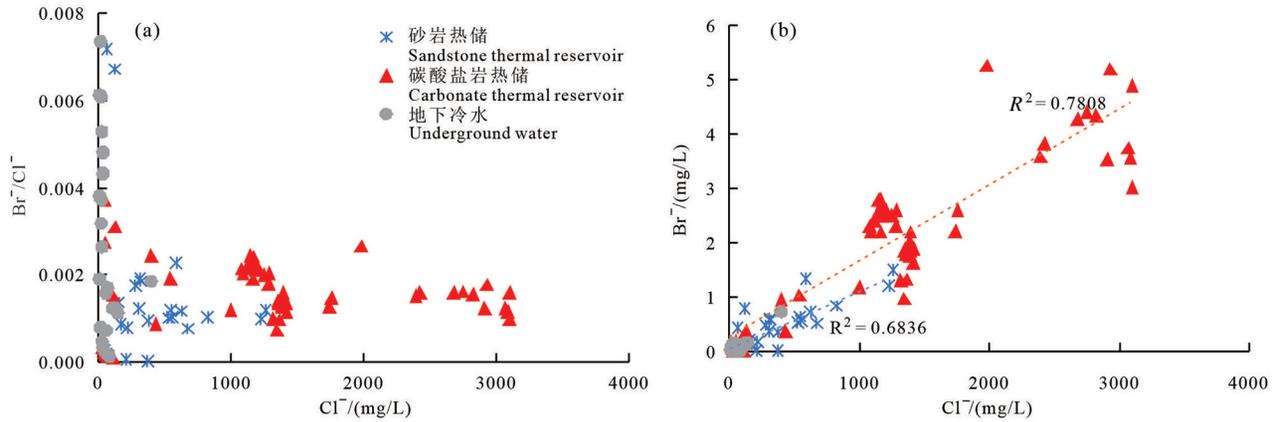


图5 样品中Cl⁻与Br⁻/Cl⁻(a)和Cl⁻与Br⁻(b)的关系图
 Fig.5 The relationship between Cl⁻ with Br⁻/Cl⁻ (a) and Cl⁻ with Br⁻ (b) in water samples

构成了碱性环境。

氟离子在碱性环境中极为活跃,而弱碱环境能够为氟的迁移搬运提供良好的条件,形成分布范围较大的高氟水,但pH值是地下水氟离子富集的一

个重要因素,不是唯一因素,弱碱环境更有利于F⁻的富集(邢丽娜等,2012)。据本次相关性研究结果(表2)所示,碳酸盐岩热储中F⁻浓度与pH值呈显著相关性,而砂岩热储两者相关性不显著。邢丽娜等

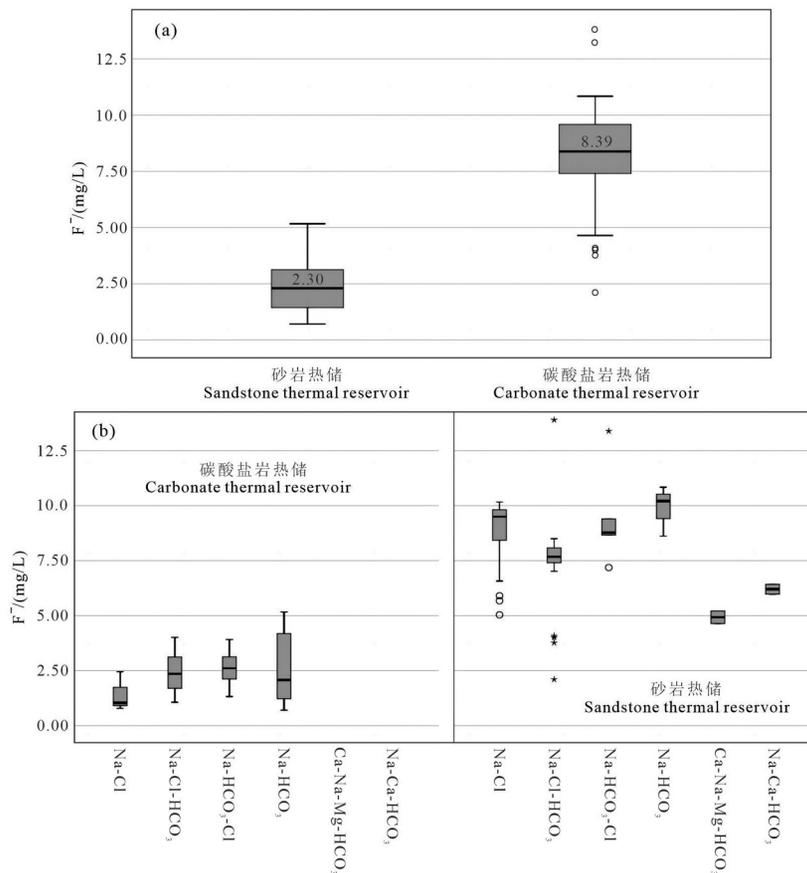


图6 不同类型地热水F⁻箱线图
 Fig.6 Box diagram of F⁻ in geothermal water with different type

表1 地热水F⁻浓度和pH描述统计Table 1 Description statistics of F⁻ concentration and pH in geothermal water

指标	热储类型	N		最小值		最大值		均值		标准偏差	
		统计	统计	统计	统计	统计	统计	标准错误	统计		
F ⁻ (mg/L)	总计	102	0.71	13.9	6.5896	0.31212	3.15224				
	砂岩热储	28	0.71	5.17	2.4346	0.21482	1.13674				
	碳酸盐岩热储	74	2.11	13.9	8.1618	0.23661	2.03539				
pH	总计	102	6.44	9.04	7.9426	0.04718	0.47654				
	砂岩热储	28	7.92	9.04	8.2725	0.05115	0.27067				
	碳酸盐岩热储	74	6.44	8.5	7.8178	0.0557	0.47914				

注: *在0.05级别,相关性显著; **在0.01级别,相关性显著。

(2012)在华北平原浅层含氟地下水演化研究中发现pH值高于8.2之后,F⁻浓度并不是随着pH值升高而持续升高。与本次研究相互印证,本次研究中碳酸盐岩热储地热流体pH均值为7.82,构成弱碱性环境,F⁻与pH值显著相关;而pH均值为8.27、最高值达9.04的砂岩热储中两者相关性不显著。

4.3.2 与其他主要离子浓度的关系

本次研究利用SPSS对采集的102组样本数据进行相关性分析,结果如表2和图7所示,砂岩热储中F⁻浓度与Ca²⁺和Mg²⁺浓度呈显著负相关,和水温呈显著正相关,与其他离子相关性不显著。碳酸盐岩热储中F⁻浓度仅与SO₄²⁻离子浓度呈显著负相关,和水温呈显著正相关,与其他离子相关性不显著。

多数研究表明地下水中F⁻浓度与Ca²⁺浓度呈明显负相关这一现象,研究人员将此现象称为氟-钙拮抗作用机制(鲁孟胜等,2014;Gao et al.,2014)。本次研究新近系的砂岩热储层中的高氟地热流体也呈现了这一现象,两者呈现显著负相关性。而寒武-奥陶系和中上元古界的碳酸盐岩热储层地热流体两者并未呈现显著相关性。刘春华等(2021)在对山东地下水氟富集规律的研究中,发现深层承压孔隙水F⁻含量与Ca²⁺呈显著相关性,但在侵入岩变质岩裂隙水、碳酸盐岩裂隙岩溶水和碎屑岩类孔隙裂隙水中,F⁻与Ca²⁺相关性不明显,与本研究结果

相符。

为了进一步分析研究区地热流体水化学演化中发生的溶解沉淀作用,本文运用PHREEQC地球化学模拟软件分别计算了研究区地下热水中方解石和萤石的饱和指数,并绘制了F⁻与各矿物饱和指数之间的相互关系图。结果显示(图8),F⁻高值点集中在萤石饱和指数趋近于0附近。其中砂岩热储地热流体中萤石饱和指数全部小于0,所有方解石饱和指数大于0,说明萤石的溶解是一个持续的过程,研究区的低钙环境可能是由于碳酸钙的沉淀,使得钙离子的浓度降低。上文提到砂岩热储中F⁻与Ca²⁺呈现负相关关系,F⁻与萤石饱和指数呈现正相关关系(图8a),说明砂岩热储中F⁻来源于萤石的溶解,随着萤石的溶解F⁻的浓度不断增大。碳酸盐岩热储地热流体中萤石饱和指数普遍分布在0附近,萤石的溶解接近饱和,萤石的溶解呈现可逆状态,萤石溶解平衡向溶解方向移动,从而增加了水中F⁻的浓度,当然F⁻浓度增加也会抑制萤石的溶解。因此氟的富集受到萤石等含氟矿物及文石、方解石等含钙矿物的共同控制。

5 地热流体水质评价

本次对研究区102组地热流体样品进行了生活饮用水评价、饮用天然矿泉水评价、医疗矿泉水评

表2 F⁻与其他离子相关性分析Table 2 Correlation analysis between F⁻ and other ions

热储类型	指标	相关性											
		F	pH	Na	K	Ca	Mg	HCO ₃ ⁻	Cl	SO ₄ ²⁻	As	TDS	T
砂岩热储	F	1	0.226	-0.156	-0.216	-0.460*	-0.449*	0.159	-0.199	-0.181	0.202	-0.165	0.377*
碳酸盐岩热储	F	1	0.369*	0.205	0.161	-0.202	0.079	0.134	0.209	-0.393**	0.008	0.19	0.324*

注: *在0.05级别,相关性显著; **在0.01级别,相关性显著。

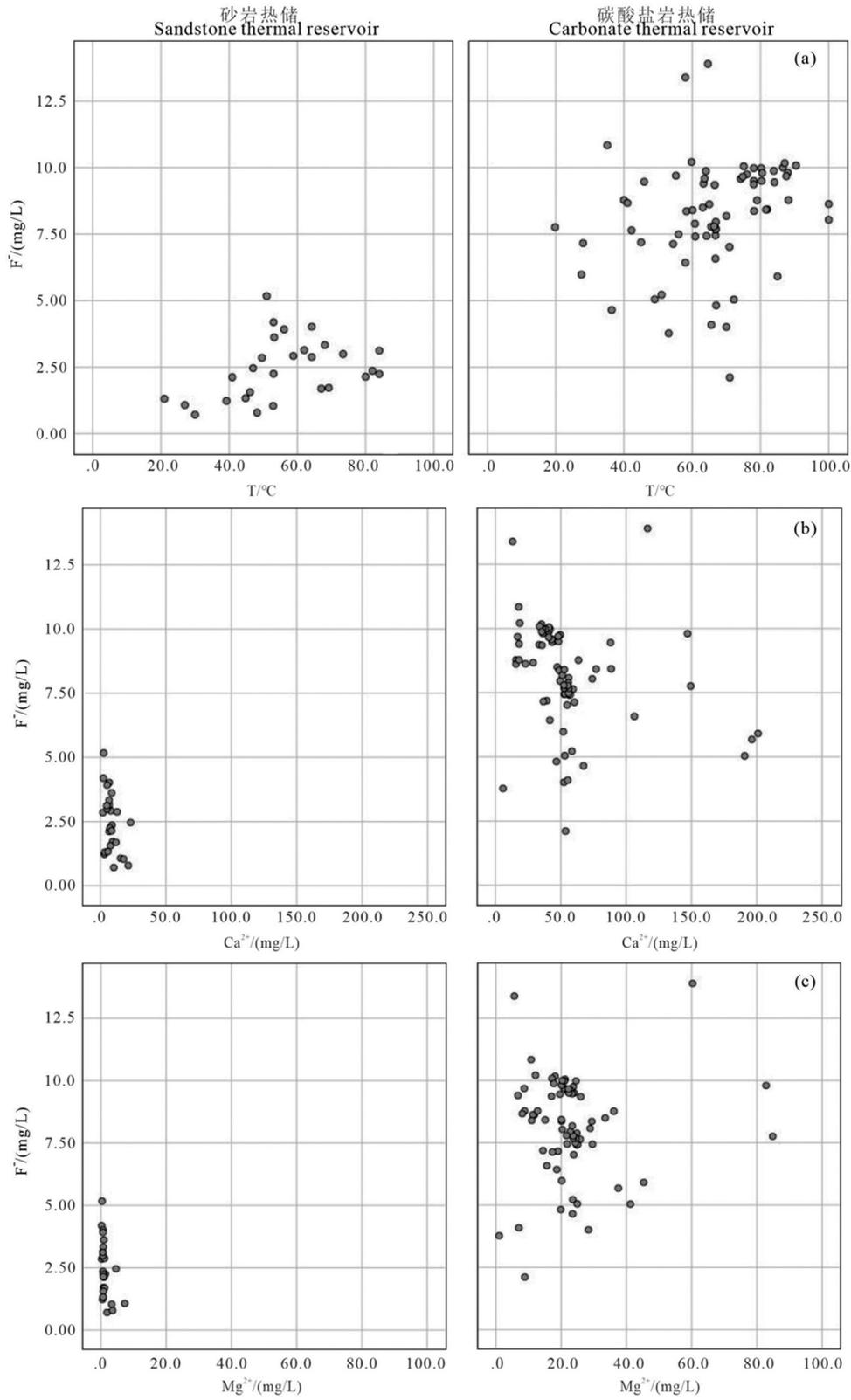
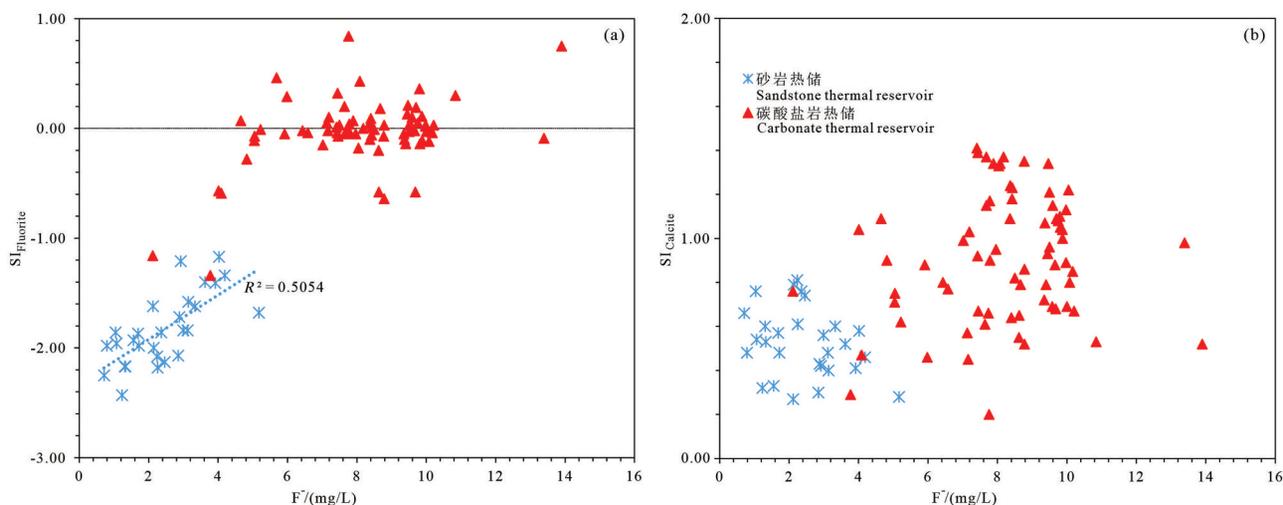


图7 水样中 F^- 与水温(a)、 Ca^{2+} (b)和 Mg^{2+} (c)和浓度的关系

Fig.7 Plots of F^- concentration versus sampling temperature (a)、 Ca^{2+} (b) and Mg^{2+} (c)

图8 F⁻浓度与萤石(a)、方解石(b)饱和指数关系Fig.8 Relationship between F⁻ concentration and fluorite (a) or calcite (b) saturation index

价、渔业水质评价和农田灌溉水评价(表3)。其中砂岩热储样品28组,碳酸盐岩热储74组,样品全部分布在冀中拗陷地区,分布在各个构造单元。

生活饮用水水质评价,主要对指标中的物理感官指标、化学指标和毒理性指标进行分析,结果显示仅砂岩热储有1组样本达到饮用水标准,其他均不适宜,碳酸盐岩热储74个样本均未达到生活饮用水标准。其中不达标项主要为氟化物、TDS、氯化物和铁。其中毒理学指标氟化物超标最为严重,碳酸盐岩热储超标达100%。

饮用天然矿泉水水质评价,对感官要求、界限指标、污染物指标和微生物要求等各项指标进行评价。结果显示砂岩热储有7组样本符合饮用天然矿泉水标准,碳酸盐岩热储所有样本均不符合饮用天然矿泉水标准。超标项主要为氟化物、钡、硼、锶、耗氧量和锂含量,其中氟化物超标最为严重。

农田灌溉水质评价,结果显示仅砂岩热储中有4组样本符合农田灌溉水质标准,碳酸盐岩热储样本均不符合农田灌溉水质标准。不达标项主要为

氟化物、含盐量、总氯、总硼和砷,其中碳酸盐岩热储地热流体氟化物含量超标最为严重。

渔业用水水质评价,结果显示仅砂岩热储有2组符合渔业水质标准,适宜渔业养殖,碳酸盐岩热储水质均不达标。不达标项主要为氟化物超标。

地热流体通常含有某些特有的矿物质成分,可作为理疗热矿水开发利用,本次依据《地热资源评价方法及估算规程》(DZ/T0331-2020)之附录F“理疗热矿水水质标准”进行评价。砂岩热储28组样本中可命名的矿水有温矿(泉)水、矿(泉)水、硅酸水和碘水,碳酸盐岩热储74组样本中可命名的矿水有温矿(泉)水、矿(泉)水、硅酸水、硼酸水和铁水。具体样本统计情况见表4,样本中水温、TDS、偏硅酸和偏硼酸的浓度值与标准值对比情况见图9。

6 高氟地热水开发利用建议

随着国家经济不断增长,对能源的需求量不断增大,但是要求碳排放量大幅度降低。地热资源作为一种清洁能源,在中国分布广泛,开发利用潜力

表3 地热流体开发利用水质评价统计

Table 3 Statistics of water quality of geothermal exploitation and utilization

水质评价	主要超标项	达标样本数/个	
		砂岩热储	碳酸盐岩热储
生活饮用水水质评价	氟化物、TDS、氯化物和铁	1	0
饮用天然矿泉水水质评价	氟化物、钡、硼、锶、耗氧量和锂含量	7	0
农田灌溉水质评价	氟化物、含盐量、总氯、总硼和砷	3	0
渔业用水水质评价	氟化物	2	0

表4 可命名矿水样本统计

Table 4 Statistics of namable mineral water samples

矿水名称		温矿(泉)水	矿(泉)水	硅酸水	硼酸水	铁水	碘水
命名矿水浓度/(mg/L)		水温 $^{\circ}\text{C}>36$	溶解性总固体 >1000	偏硅酸 >50	偏硼酸 >35	总铁 >10	碘 >5
可命名	砂岩热储	25	17	12			1
样本数量	碳酸盐岩热储	67	61	60	16	3	

很大。中国水热型地热资源丰富,以中低温为主,高温为辅。自20世纪90年代以来,在市场经济需求的推动下,地热资源的开发利用得到迅猛发展。但是随之带来的相关问题也呈现出来。中国地热能的开发利用以供暖和旅游疗养为主,除西藏羊八井、河北霸州等少数地区进行梯级开发利用,分别用于发电、供暖和温室种植外,大多数地区地热资源利用比较单一(王贵玲等,2017a;王贵玲和蔺文静,2020)。

地热资源主要用途包括发电和直接利用,我国中低温地热资源开发利用方式以直接利用为主,直接利用方式包括地热供暖、种植养殖和旅游疗养。但是目前大部分地区地热利用方式较为单一粗放,为了提高地热资源开发利用效率,目前多提倡地热直接利用的集约化技术,对原有地热利用方式较为单一的工程,基于经济和技术评价,进行综合利用

和梯级利用技术的改造,有效提高地热利用的经济效益。

冀中地区地热资源丰富,水热型地热资源以中低温为主,目前地热开发利用方式主要为供暖,供暖之后尾水多为直接排放。如果要推进地热资源梯级综合利用,在有供暖需求的地区,建立供暖-温室种植养殖-环境用水的梯级利用模式,供暖之后的尾水用来农田灌溉和种植养殖,可以提高热能开发利用效率。但是本文研究结果显示,研究区的深部储层地热流体不能直接用于农田灌溉和渔业用水,主要因素为氟化物的超标。

地热水中氟离子容易与土壤中各种成分发生反应形成结合态而保留在土壤中。氟在地球化学上属于亲石元素,这也是它在土壤中通常含量较高和易与土壤中无机成分结合的原因。低浓度的氟进入土壤可迅速受土壤胶体吸附。主要吸附剂是

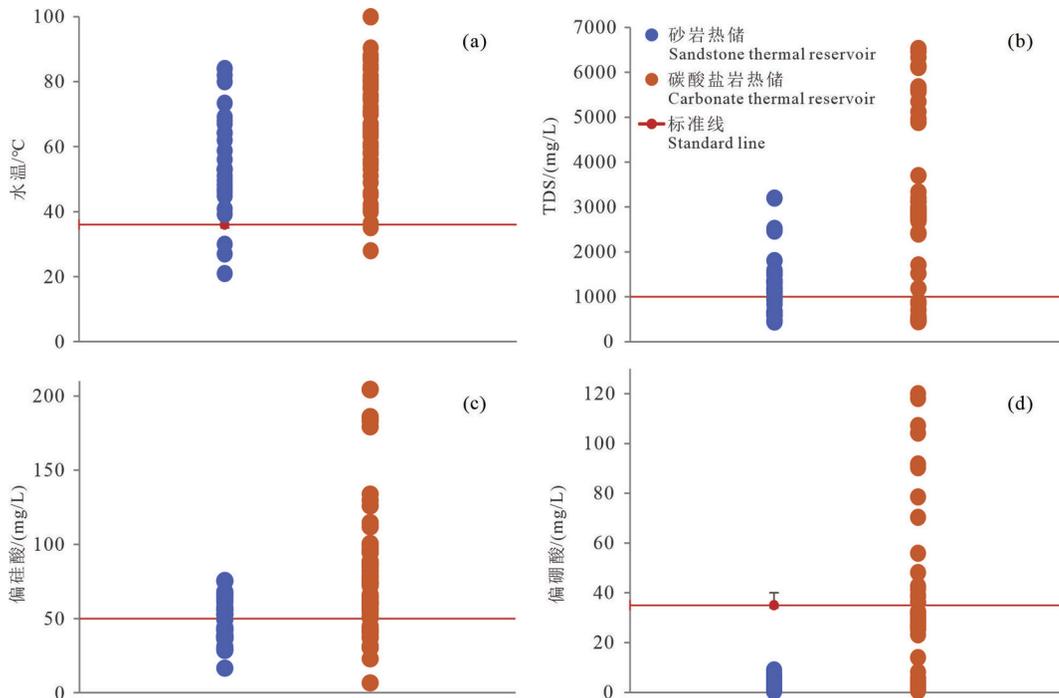


图9 理疗矿泉水矿水浓度示意图(a—水温,b—TDS,c—偏硅酸,d—偏硼酸)

Fig.9 Mineral water concentration diagrams of physiotherapy mineral water (a—T, b—TDS, c— H_2SiO_3 , d— HBO_2)

土壤中的铁、铝、锰、硅的无定形氧化物、层状硅酸盐边缘裸露硅烷基、铝(铁)烷基等。因此在我国农业用水水质标准最新规定中,氟化物含量不能高于2 mg/L(一般地区)和3 mg/L(高氟地区)。

地热水中的氟对鱼体的影响是明显的,氟化物含量高于渔业用水标准1 mg/L的地热水,鱼体中氟化物含量通常会超过我国食品卫生2 mg/kg的标准(杨明金等,2005)。同时,水中过量氟对水中小生物有毒性,能够改变心跳率和耗氧量,其组织蛋白、糖原、拟脂含量也会受到影响,对大型动物的影响主要表现在对骨骼和牙齿的伤害,氟干扰钙磷代谢,导致骨硬化、关节钙化固定或畸形,骨质疏松易折,牙齿斑状缺损,门齿过度磨损而臼齿不齐等,还会降低母畜怀胎率或增加流产(杨东义,1986)。

因此,氟化物超标的地热水不能直接用于农田灌溉和渔业养殖。目前,在地热开发利用过程中,深层地下热水较少直接用于农田灌溉和渔业养殖,多为供暖之后进行尾水进行农田灌溉和养殖,此情况下应进行尾水处理,达到农田灌溉标准和渔业水质标准之后再行利用。而解决高氟尾水的除氟问题是地热资源综合梯级利用过程中的重要问题。

目前国内对地热尾水的除氟处理研究较少,但国内外对含氟废水的除氟工艺已有大量研究,主要有离子交换法、膜分离法(电渗法和反渗透)、吸附法和沉淀法(化学沉淀和混凝沉淀)(于波等,2020)。离子交换法操作简单,除氟效果稳定,但是会造成二次污染。膜分离法占地少,能耗低,但是组件易受温度和酸碱度影响,且成本较高。化学沉淀法应用广泛,适宜处理高浓度含氟水,但是亦会造成二次污染的问题。吸附法的优势是原料易得,价格实惠,可获得优良性能的吸附材料。中国目前对地热尾水的除氟处理研究不多,郑桂森等(2019)研究了北京地热开采中的尾水氟处理方法,研究选用生活中日常使用的蜂窝煤灰与动物骨灰型羟基磷灰石进行吸附除氟实验,实验表明猪骨灰除氟效果很好,实验中该材料主要来源于饭店废弃物,且吸附能力强,随着再生技术的突破,用于除氟会有很好的前景。王睿智等(2019)提到了纳米材料在地热尾水除氟处理中的应用,结果显示具有良好的效果。但是吸附法存在吸附剂容量有限的问题。故而在具体地热资源开发利用时,应结合实际情况

况,综合考虑地热尾水除氟问题。

7 结 论

本文通过分析冀中拗陷地区高氟地下热水的水化学特征、氟分布特征以及开发利用水质评价,理清了研究区地下热水中氟分布特征和地下热水开发利用价值,提出了相关合理开发利用建议。

(1)研究区热储层主要为新近系明化镇组和馆陶组的砂岩热储以及寒武奥陶系和元古宇的碳酸盐岩热储层。砂岩热储层的水化学类型主要有Na-Cl-HCO₃、Na-HCO₃-Cl、Na-HCO₃和Na-Cl型;碳酸盐岩热储层的水化学类型则主要以Na-Cl和Na-Cl-HCO₃为主。基本为碱性水。水样化学组分主要受岩石风化和蒸发浓缩作用的影响。

(2)研究区地下热水的优势阳离子为Na⁺,优势阴离子为Cl⁻和HCO₃⁻,具有弱碱性、高钠、低钙的化学特征,高氟地热流体分布广泛,尤其是碳酸盐岩热储层地热流体氟离子含量集中在7.5~9.5 mg/L,最高达13.9 mg/L。pH值是地热流体氟离子富集的一个重要因素,但不是唯一因素。本次研究碳酸盐岩热储pH均值为7.82,构成的弱碱环境为氟的迁移提供了良好环境,pH值与氟离子相关性显著;而砂岩热储层中pH均值高于8.2,两者相关性不显著。地热流体中Ca²⁺对氟离子浓度普遍存在影响,本次研究发现砂岩热储中氟离子浓度与Ca²⁺、Mg²⁺浓度呈显著负相关,而碳酸盐岩热储中两者的相关性并不显著。同时地热流体中氟的富集受到萤石等含氟矿物及文石、方解石等含钙矿物的共同控制,砂岩热储地热流体萤石饱和指数全部小于0,氟离子浓度较高的碳酸盐岩地热流体萤石饱和指数普遍分布在0附近。

(3)对102组水样的地热流体水质评价结果表明,由于地热流体中氟离子超标问题,所有碳酸盐岩水样均不符合生活饮用水水质、饮用矿泉水水质、农田灌溉用水水质和渔业用水水质的国家标准。砂岩热储中仅有少量几组样本符合标准。所有样品中较多符合医疗热矿水水质标准,可命名的矿水有温矿(泉)水、矿(泉)水、硅酸水、硼酸水和铁水。

(4)冀中拗陷地区地热资源分布广泛,开发利用方式主要以供暖和旅游疗养为主,研究区地热流体水质不能直接用于生活饮用水、农田灌溉和渔业

养殖。在目前提倡地热资源梯级综合利用的背景下,对地热供暖后的尾水进行除氟处理,达到农田灌溉和渔业养殖用水标准,进一步开发利用,可有效提高地热资源利用效率。

致谢:感谢冀中拗陷深部碳酸盐岩热储调查评价项目组在样品采集方面提供的帮助。

References

- Chen Moxiang. 1988. Geothermics of North China[M]. Beijing: Science Press (in Chinese).
- Deng J, Lin W, Xing L, Chen L. 2022. The estimation of geothermal reservoir temperature based on integrated multicomponent geothermometry: A case study in the Jizhong depression, North China Plain[J]. *Water*, 14: 2489.
- Gao Z J, Zhu Z H, Liu X D. 2014. The formation and model of high fluoride groundwater and in-situ dispelling fluoride assumption in Gaomi City of Shandong Province[J]. *Journal of Groundwater Science and Engineering*, 2(2): 34–39.
- Guo Q, Wang Y, Liu W. 2007. Major hydrogeochemical processes in the two reservoirs of the Yangbajing geothermal field, Tibet, China[J]. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 166: 255–268.
- He Jin, Zhang Fucun, Han Shuangbao, Li Xufeng, Yao Xiujü, Zhang Wei. 2010. The distribution and genetic types of high-fluoride groundwater in northern China[J]. *Geology in China*, 37(3): 621–626 (in Chinese with English abstract).
- Liu Chunhua, Wang Wei, Yang Lizhi, Zhu Henghua, Guo Yan, Ma Yuhong, Guo Jing, Liu Bohan. 2021. Driving mechanisms of fluorine enrichment characteristics in groundwater, Shandong Province[J]. *Acta Geologica Sinica*, 95(6): 1962–1972 (in Chinese with English abstract).
- Lu Mengsheng, Han Baoping, Wu Fan, Sun Dequ, Zhang Zhaomin. 2014. Characteristics and genesis of high-fluorine groundwater in southwestern Shandong Province[J]. *Geology in China*, 41(1): 294–302 (in Chinese with English abstract).
- Ma Feng, Wang Guiling, Zhang Wei, Zhu Xi, Zhang Hanxiong, Yue Gaofan. 2020. Structure of geothermal reservoirs and resource potential in the Rongcheng geothermal field in Xiong'an New Area[J]. *Acta Geologica Sinica*, 94(7): 1981–1990 (in Chinese with English abstract).
- Ou Hao, Lu Guoping, Hu Xiaonong, Wang Beibei. 2019. Fluoride enrichment in geothermal waters in Xinyi–Lianjiang region, Guangdong[J]. *Environmental Chemistry*, 38(5): 1128–1138 (in Chinese with English abstract).
- Ren Fuhong, Ceng Jianghui, Liu Wensheng, Zhang Cuiyun. 1996. Hydrogeochemical environment of high fluorine groundwater and the relation between the speciation of fluorine and the diseased ratio of endemic fluorosis: A case study of the North China Plain[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, (1): 85–97 (in Chinese with English abstract).
- Shi Weidong, Guo Jianqiang, Zhang Senqi, Ye Chengming, Li Jian, Ma Xinhua. 2010. The distribution and geochemistry of geothermal groundwater bearing F and as in the guide basin[J]. *Hydrogeology and Engineering Geology*, 37(2): 36–41 (in Chinese with English abstract).
- Sun Hongli, Ma Feng; Liu Zhao, Liu Zhiming, Wang Guiling, Nan Dawa. 2015. The distribution and enrichment characteristics of fluoride in geothermal active area in Tibet[J]. *China Environmental Science*, 35(1): 251–259 (in Chinese with English abstract).
- Lin W J, Wang G L, Gan H N, Zhang S S, Zhao Z, Yue G F, Long X T. 2023. Heat source model for Enhanced Geothermal Systems (EGS) under different geological conditions in China[J]. *Gondwana Research*, 122: 243–259.
- Wang Guiling, Lin Wenjing. 2020. Main hydro-geothermal systems and their genetic models in China[J]. *Acta Geologica Sinica*, 94(7): 1923–1937 (in Chinese with English abstract).
- Wang Guiling, Zhang Wei, Liang Jiyun, Lin Wenjing, Liu Zhiming, Wang Wanli. 2017a. Evaluation of geothermal resources potential in China[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 38(4): 448–459 (in Chinese with English abstract).
- Wang Guiling, Zhang Wei, Lin Wenjing, Liu Feng, Zhu Xi, Liu Yanguang, Li Jun. 2017b. Research on formation mode and development potential of geothermal resources in Beijing–Tianjin–Hebei region[J]. *Geology in China*, 44(6): 1074–1085 (in Chinese with English abstract).
- Wang Ruizhi, Liu Jian, Wu Jinhui, Xia Lu, Cui Xiao, Zhang Qiangying. 2019. Preparation of magnetic nanocomposite and their removal properties of F and As in geothermal water[J]. *The Journal of New Industrialization*, 9(6): 82–85 (in Chinese with English abstract).
- Wang Xinwei, Guo Shiyan, Gao Nan'an, Liu Huiying, Wang Tinghao, Wei Guangren, Lei Haifei. 2023. Detection of carbonate geothermal reservoir in Niudong fault zone of Xiong'an New Area and its geothermal exploration significance[J]. *Geological Bulletin of China*, 42(1): 14–26 (in Chinese with English abstract).
- Wei Xiaoyang, Guo Qinghai, Yuan Jianfei, Ye Lu, Chang Juntan. 2009. Environmental migration and transformation of fluoride from high-temperature geothermal fluid: A case study at Yangbajing, Tibet, China[J]. *Journal of East China Institute of Technology (Natural Science Edition)*, 32(1): 38–44 (in Chinese with English abstract).
- Wu Lihan. 2015. Characteristics and Genesis of High-Fluoride Groundwater in Hengshui City, the North China Plain China[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing) (in Chinese with English abstract).
- Xing Lina, Guo Huaming, Wei Liang, Zhan Yanhong, Hou Chuntang, Li Ruimin, Wang Yi. 2012. Evolution feature and genesis of fluoride groundwater in shallow aquifer from North China Plain[J]. *Journal*

- of Earth Sciences and Environment, 34(4): 57–67 (in Chinese with English abstract).
- Yang Dongyi. 1986. Distribution of fluorine and geothermal fields[J]. Geotechnical Investigation Surveying, (6): 56 (in Chinese).
- Yu Bo, Ren Tong, Du Xinghong, Chu Zhiqing, Guo Meiyi. 2020. Study on the treatment process of fluorine-containing waste water[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 38(11): 192–195 (in Chinese with English abstract).
- Yu Lan. 2007. A Study of the Occurrence and Origin of Fluoride in Thermal Groundwater in Some Areas of China[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing) (in Chinese with English abstract).
- Yuan Ruoxi, Wang Guiling, Liu Feng, Zhang Wei, Cao Shengwei. 2021. Study on the indication of fluorine of the low-medium temperature convective geothermal system in Northeastern Hebei Province[J]. Geological Review, 67(1): 218–230 (in Chinese with English abstract).
- Zeng Jianhui. 1995. Numerical modelling of geochemical behaviour of fluorine in the shallow groundwater system[J]. Acta Geologica Sinica, (3): 267–277 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Dezhong, Liu Zhigang, Lu Hongliu. 2013. Geothermal of Hebei[M]. Beijing: Geological Publishing House (in Chinese).
- Zhang Lin, Sun Yongmei, Lin Chunzhu, Xie Zhenyuan, Wang Jun, Gao Weiqin. 1996. Utilization of geothermal water and environmental pollution of fluoride[J]. Agro-Environment and Development, 13(3): 40–42 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Wei, Wang Guiling, Liu Feng, Xing Linxiao, Li Man. 2019. Characteristics of geothermal resources in sedimentary basins[J]. Geology in China, 46(2): 255–268 (in Chinese with English abstract).
- Zheng Guisen, Li Liangjing, Lü Jinbo. 2019. Research on method of processing tail water in geothermal exploration in Beijing[J]. Geological Bulletin of China, 38(2): 397–403 (in Chinese with English abstract).
- 附中文参考文献**
- 陈墨香. 1988. 华北地热[M]. 北京: 科学出版社.
- 何锦, 张福存, 韩双宝, 李旭峰, 姚秀菊, 张徽. 2010. 中国北方高氟地下水分布特征和成因分析[J]. 中国地质, 37(3): 621–626.
- 刘春华, 王威, 杨丽芝, 朱恒华, 郭艳, 马瑜宏, 郭晶, 刘柏含. 2021. 山东省地下水氟富集规律及其驱动机制[J]. 地质学报, 95(6): 1962–1972.
- 鲁孟胜, 韩宝平, 武凡, 孙德全, 张兆民. 2014. 鲁西南地区高氟地下水特征及成因探讨[J]. 中国地质, 41(1): 294–302.
- 马峰, 王贵玲, 张薇, 朱喜, 张汉雄, 岳高凡. 2020. 雄安新区容城地热田热储空间结构及资源潜力[J]. 地质学报, 94(7): 1981–1990.
- 欧浩, 卢国平, 胡晓农, 王贝贝. 2019. 广东省信宜-廉江地区地热水中氟的富集过程[J]. 环境化学, 38(5): 1128–1138.
- 任福弘, 曾溅辉, 刘文生, 张翠云. 1996. 高氟地下水的水文地球化学环境及氟的赋存形式与地氟病患病率的关系——以华北平原为例[J]. 地球学报, (1): 85–97.
- 石维栋, 郭建强, 张森琦, 叶成明, 李健, 马新华. 2010. 贵德盆地高氟、高砷地下水分布及水化学特征[J]. 水文地质工程地质, 37(2): 36–41.
- 孙红丽, 马峰, 刘昭, 刘志明, 王贵玲, 男达瓦. 2015. 西藏高温地热显示区氟分布及富集特征[J]. 中国环境科学, 35(1): 251–259.
- 王贵玲, 蔺文静. 2020. 我国主要水热型地热系统形成机制与成因模式[J]. 地质学报, 94(7): 1923–1937.
- 王贵玲, 张薇, 梁继运, 蔺文静, 刘志明, 王婉丽. 2017a. 中国地热资源潜力评价[J]. 地球学报, 38(4): 448–459.
- 王贵玲, 张薇, 蔺文静, 刘峰, 朱喜, 刘彦广, 李郡. 2017b. 京津冀地区地热资源成藏模式与潜力研究[J]. 中国地质, 44(6): 1074–1085.
- 王睿智, 刘建, 吴金辉, 夏露, 崔骁, 张强英. 2019. 磁性纳米复合物的制备及其在地热水中F和As的去除性能研究[J]. 新型工业化, 9(6): 82–85.
- 汪新伟, 郭世炎, 高楠安, 刘慧盈, 王婷灏, 魏广仁, 雷海飞. 2023. 雄安新区牛东断裂带碳酸盐岩热储探测及其对地热勘探的启示[J]. 地质通报, 42(1): 14–26.
- 魏晓阳, 郭清海, 袁建飞, 叶露, 常军坦. 2009. 高温地热流体来源氟在环境中的分布特征——以西藏羊八井热田为例[J]. 东华理工大学学报(自然科学版), 32(1): 38–44.
- 乌丽罕. 2015. 衡水地区高氟地下水水化学特征及其成因[D]. 北京: 中国地质大学(北京).
- 邢丽娜, 郭华明, 魏亮, 詹燕红, 侯春堂, 李瑞敏, 王轶. 2012. 华北平原浅层含氟地下水演化特点及成因[J]. 地球科学与环境学报, 34(4): 57–67.
- 杨东义. 1986. 氟与地热田的分布[J]. 工程勘察, (6): 56.
- 杨明金, 杨帆, 王谋凤, 陈建明, 张少安. 2005. 地热水水质及其对农田和农作物影响研究[J]. 福建农业科技, (6): 65–67.
- 于波, 任桐, 都兴红, 褚志强, 郭美祎. 2020. 含氟废水处理工艺研究[J]. 中国资源综合利用, 38(11): 192–195.
- 虞岚. 2007. 我国部分地下热水中氟的分布与成因探讨[D]. 北京: 中国地质大学(北京).
- 原若溪, 王贵玲, 刘峰, 张薇, 曹胜伟. 2021. 冀东北地区中低温对流型地热系统的氟指示意义研究[J]. 地质论评, 67(1): 218–230.
- 曾溅辉. 1995. 浅层地下水系统氟地球化学行为的数值模拟[J]. 地质学报, (3): 267–277.
- 张德忠, 刘志刚, 卢红柳. 2013. 河北地热[M]. 北京: 地质出版社.
- 张林, 孙咏梅, 林春竹, 谢镇远, 王军, 高维勤. 1996. 地热水的开发利用与环境氟污染[J]. 农业环境与发展, 13(3): 40–42.
- 张薇, 王贵玲, 刘峰, 邢林啸, 李曼. 2019. 中国沉积盆地型地热资源特征[J]. 中国地质, 46(2): 255–268.
- 郑桂森, 李良景, 吕金波. 2019. 北京地热开采中的尾水氟处理方法[J]. 地质通报, 38(2): 397–403.