

DOI :10.3969/j.issn.1004-6933.2010.05.012

林甸县地下水中氟的分布规律和水化学特征分析

何 锦¹,何克晶²,安永会¹,韩双宝¹,张 徽¹

(1.中国地质调查局水文地质环境地质调查中心,河北 保定 071051;2.华南理工大学计算机科学与工程学院,广东 广州 510641)

摘要 论述大庆林甸县地下水中氟离子空间分布规律,并利用水化学统计分析和水化学模拟方法揭示其产生机理。结果表明:①研究区内高氟地下水多为中等 TDS 的弱碱性水,其水化学类型以钠镁、钠钙水为主,氟含量与地下水中主要离子成分分配比有一定相关关系;②潜水中氟离子聚积成因主要跟阳离子交换和蒸发浓缩作用有关,而承压水中氟离子的形成机理主要为含氟矿物的溶解。

关键词 地下水;氟离子;化学特征;饱和指数;林甸县

中图分类号 X523 **文献标识码** B **文章编号** 1004-6933(2010)05-0050-04

Analysis of hydrochemical characteristics and distribution of fluoride ion in groundwater at Lindian County

HE Jin¹, HE Ke-jing², AN Yong-hui¹, HAN Shuang-bao¹, ZHANG Hui¹

(1. Center for Hydrogeology and Environmental Geology, China Geological Survey, Baoding 071051, China; 2. School of Computer Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract :The distribution law of fluoride ions in groundwater in Daqing City, Lindian County, is discussed. The hydrochemical statistical analysis method and hydrochemical simulation model were used to reveal the generation mechanism. The results were as follows : (1) The groundwater with high fluoride concentration was mostly alkaliescent water of TDS, and main water chemistry type is the Na-Mg or Na-Ca type. Fluoride content had a certain correlation with the proportions of the main ions in the groundwater. (2) The accumulation of fluorin ions in the groundwater of the unconfined aquifer was mainly due to the cation exchange and evaporation, but the main formation mechanism of the fluorin ions in the confined aquifer was fluorin mineral dissolution.

Key words :groundwater; fluorin ions; chemical characteristics; saturation index; Lindian County

氟是与人类健康密切相关的化学元素,其化学性质活泼,离子形态易溶于水并被人体所吸收。通过饮用高氟水导致的氟中毒,在我国分布广泛。黑龙江省林甸县是重病区,根据有关资料^[1],到 1996 年,该县氟病人口达到 15 万人,占总人口的 26.1%。笔者通过实地调查和水样采集分析,对该县地下水中氟离子分布规律及其水文地球化学成因进行分析研究,为今后该地区的防病改水提供理论支持。

1 研究区概况、采样方法与数据

1.1 研究区概况

林甸县位于松嫩平原北部,总面积 3 746 km²。该区气候属典型北温带大陆性气候,年降水量为 380 ~

460 mm,蒸发量为 1 450 ~ 1 780 mm。境内地貌类型为草甸化和沼泽化平原,海拔高程 143 ~ 173 m,地势平坦。区内可大致分为 3 个含水层组:①第四系中、上更新统潜水-微承压含水岩组(0 ~ 40 m);②第四系下更新统湖积冲积层承压含水岩组(40 ~ 150 m);③第三系和白垩系砂砾石湖积承压弱含水岩组。目前,林甸地区主要饮用水开采层为第一、第二含水岩组。

1.2 采样方法和数据

2007 年 8 ~ 9 月,在研究区内选取典型地段水井采集不同深度水样共计 59 组,其中潜水为 20 组,承压水为 39 组。测试项目主要包括 Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、HCO₃⁻、Cl⁻、SO₄²⁻、CO₃²⁻ 等常规离子以及 F⁻、pH 值和 TDS。检测方法按照 DB/T5750—2006《生活

饮用水检测标准方法》的要求进行 样品的水化学分析由黑龙江省水环境监测中心化验室测试完成。

2 地下水中 F⁻ 分布特征

通过绘制林甸县地下水 F⁻ 质量浓度图(图 1), 可以看出当地潜水中 F⁻ 质量浓度大于 3.0 mg/L 的地区 , 主要分布在县城东北新岗—四合—畜牧场等一带地势较低的洼地 , 最高可达 4.72 mg/L。而在县城西北南岗农场地区 , 其潜水中 F⁻ 质量浓度均小于 1.0 mg/L , 林甸县城的其他地区潜水 F⁻ 质量浓度在 1.0 ~ 3.0 mg/L ; 承压水中 F⁻ 分布特征与潜水中类似 , 但其氟质量浓度总体较低 , 全县多数地区 F⁻ 质量浓度均小于 1.0 mg/L , 只有在新岗—东兴—永红一带承压水中 F⁻ 质量浓度在 1.0 ~ 2.0 mg/L。

3 高氟水水化学特征分析

3.1 统计分析

研究^[2-5]表明 水中氟的富集和贫化跟地下水化学有密切的联系。通过 SPSS 软件对其水化学特征值进行统计分析(表 1), 可以看出 : ①潜水中氟质量浓度超标 2.63 倍(GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》规定 , 饮用水中氟化物质量浓度限值为 1.0 mg/L) , 应

属高氟水。承压水中氟质量浓度均值为 0.98 mg/L , 尚未超标。两者的标准差变化不一 , 反映出它在潜水中富集程度高 , 空间质量浓度变化较大 ; 而在承压水中富集程度低 , 差异性较弱。②潜水和承压水相应的水化学特征值变化一致 , 说明外界对两者水化学变化的影响大致相同 , 而潜水中各水化学参数的标准差和平均值均较承压水大 , 表明潜水的的水文化学性质在空间上变异性大 , 易受含水层介质、地形地貌、水文气象条件和人类活动等因素的影响。

3.2 比例系数分析

F⁻ 与其他组分之间的比例系数常常被用来研究地下水中氟富集问题^[6-7]。而 pH 值和 TDS 是最能概括地下水总体特征的因子。通过绘制当地地下水中 F⁻ 与 pH 和 TDS 散点图(图 2) 可以看出 : 所有水样 pH 值在 7.8 ~ 8.3 的变化区间 , F⁻ 质量浓度分布范围为 0.38 ~ 4.72 mg/L , 变化也比较大 , 但两者之间并不存在明显的正相关关系 , 而 F⁻ 与 TDS 之间则呈现出近似的正相关关系 , 随着 TDS 的增加 , 一般来说水中的 F⁻ 质量浓度也增大 , 但也应该指出 , 这种趋势并不反映出确定的正比关系 , 尤其 TDS 大于 2000 mg/L 的情况下 , F⁻ 质量浓度又随着 TDS 增大而逐步减小。这反映了 F⁻ 在水中稳定存在并聚

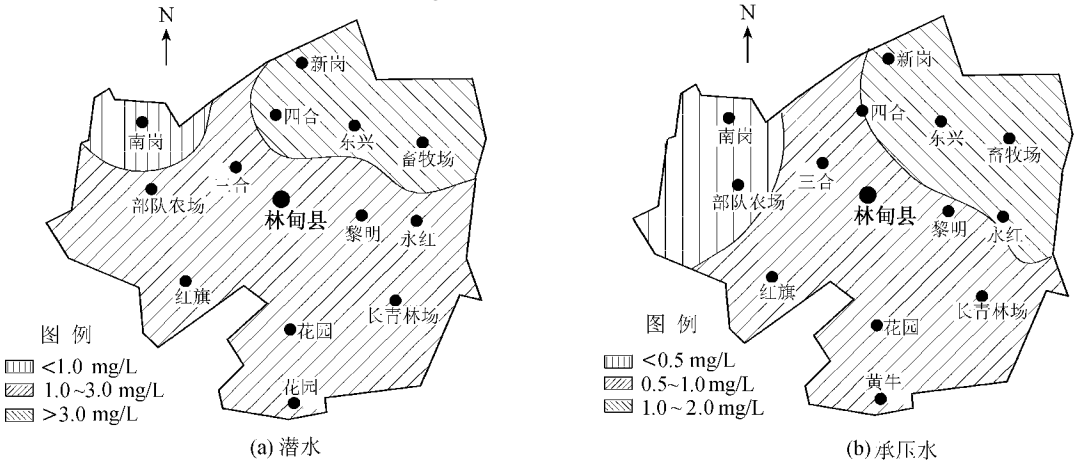


图 1 林甸县地下水中 F⁻ 质量浓度分布

表 1 林甸县潜水及承压水水化学参数的统计特征值

项目	潜水					承压水				
	最小值/ (mg·L ⁻¹)	最大值/ (mg·L ⁻¹)	平均值/ (mg·L ⁻¹)	标准差/ (mg·L ⁻¹)	变异 系数/%	最小值/ (mg·L ⁻¹)	最大值/ (mg·L ⁻¹)	平均值/ (mg·L ⁻¹)	标准差/ (mg·L ⁻¹)	变异 系数/%
ρ(F ⁻)	0.41	4.72	2.63	1.23	66.15	0.38	1.95	0.98	0.45	45.91
ρ(Na ⁺)	17.64	405.75	177.22	121.12	68.33	44.20	315.0	140.11	53.13	37.89
ρ(Ca ²⁺)	24.13	277.10	87.16	61.86	70.95	19.10	80.1	56.45	14.14	25.06
ρ(Mg ²⁺)	14.54	146.25	66.23	38.34	57.85	12.20	45.9	27.23	9.15	33.45
ρ(HCO ₃ ⁻)	472.00	1250.00	735.84	190.75	25.91	182.00	1020.0	631.87	154.61	24.46
ρ(Cl ⁻)	0.33	466.03	126.17	131.97	124.51	0.28	67.8	12.86	14.36	111.71
ρ(SO ₄ ²⁻)	17.94	109.01	53.25	27.68	58.87	12.90	116.0	34.39	20.43	51.45
ρ(TDS)	560.00	2550.00	1306.55	460.90	35.27	324.00	1450.0	858.33	222.43	25.91
pH	7.8	8.3	8.0	0.14	1.54	7.8	8.2	7.9	0.12	1.51

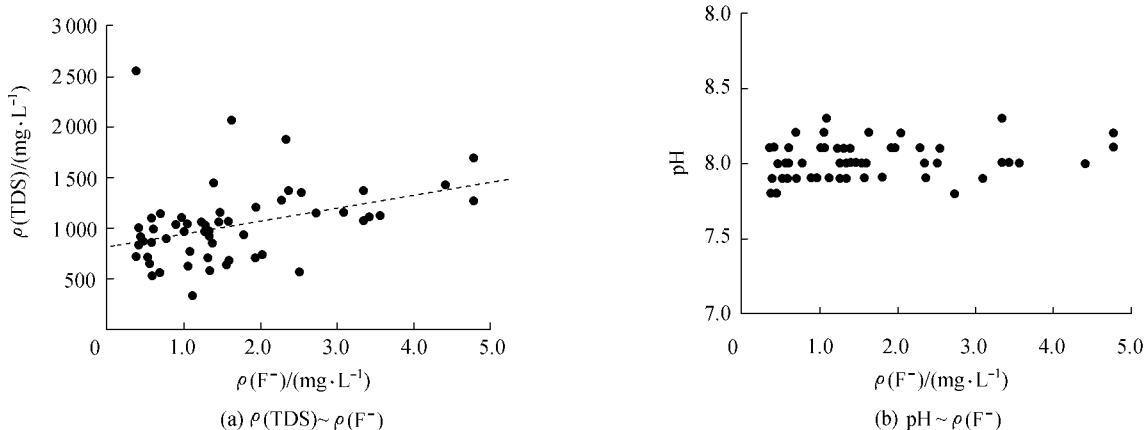


图2 F^- 与 TDS 和 pH 值变化关系

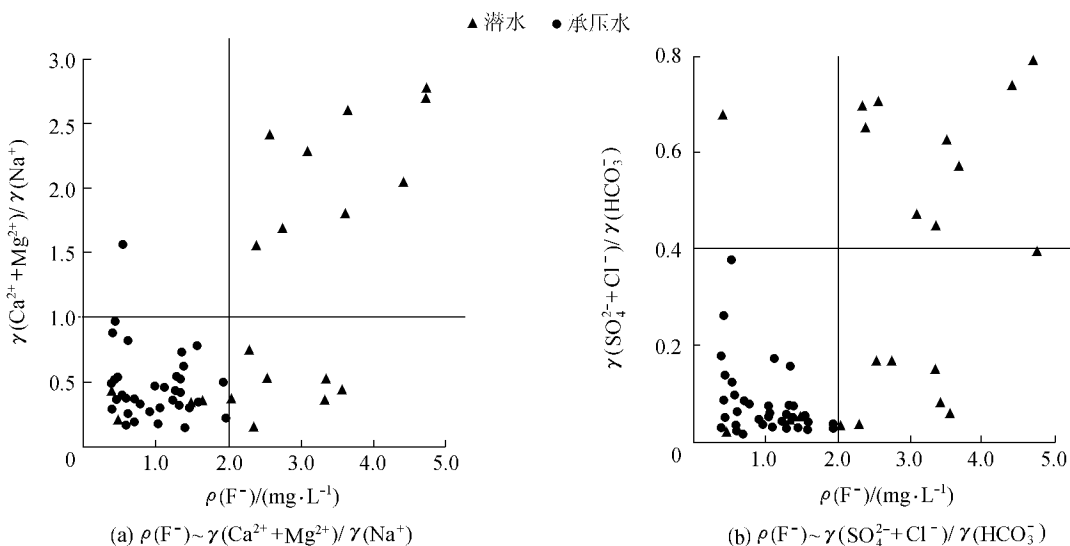


图3 $\rho(\text{F}^-)$ 与 $\gamma(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\gamma(\text{Na}^+)$ 和 $\gamma(\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-)/\gamma(\text{HCO}_3^-)$ 值变化关系

积的化学因素比较复杂,水中过高或过低的 TDS 均会影响 F^- 在水中的聚积。

为深入分析 F^- 质量浓度与其他离子组分的伴生关系,考虑到 $\gamma(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\gamma(\text{Na}^+)$ 和 $\gamma(\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-)/\gamma(\text{HCO}_3^-)$ 能够综合反映阳阴离子的存在状态,故进行 F^- 质量浓度与两者当量浓度比值的相关分析。从图 3 可以看出: F^- 质量浓度小于 2 mg/L 的地下水,其 $\gamma(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\gamma(\text{Na}^+)$ 值均小于 1,水样以承压水居多;反映出承压水中 F^- 的富集主要与含氟矿物的溶解有关;随着 F^- 质量浓度增加, $\gamma(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\gamma(\text{Na}^+)$ 值离散程度加大,但总体趋势为正相关,即反映出除部分潜水中 F^- 受到承压水顶托补给影响外,大多数潜水中 F^- 质量浓度的增加是由于水岩作用中钙钠阳离子交换所导致的;而从 F^- 与阴离子当量浓度比值来看,承压水中 $\gamma(\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-)/\gamma(\text{HCO}_3^-)$ 与 F^- 质量浓度其变化趋势与阳离子基本相同,而在潜水中 $\gamma(\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-)/\gamma(\text{HCO}_3^-)$ 值升高的同时, F^- 质量浓度也逐渐增大,

这说明蒸发浓缩作用在导致主要阴离子富集的同时, F^- 也被同步富集。

3.3 三线图示分析

图 4 为该区地下水水化学三线图。从图 4 可看出:①高氟水中优势阴离子为 HCO_3^- ,阳离子质量浓度变化比较大,其水化学类型变化复杂,主要为 $\text{Ca-Mg-HCO}_3\text{-SO}_4$ 、 $\text{Mg-Na-HCO}_3\text{-Cl}$ 、 $\text{Na-Ca-HCO}_3\text{-Cl}$ 型水;其特点为高矿化度,弱酸根离子浓度大于强酸根离子浓度,表明氟的富集受多种水文地球化学作用因素影响,但应以蒸发浓缩作用和离子吸附交换作用为主。② F^- 质量浓度小于 1 mg/L 的地下水,其化学类型比较单一,以低矿化度的 Na-Ca-HCO_3 型水为主,其中碳酸盐含量超过 50%,表明其水化学过程以含钠的碳酸盐溶滤作用为主,而且大陆盐化作用不明显。

3.4 水化学模拟

因为水中氟物质主要来源为含氟矿物的溶解,而地下水中各种矿物质的溶解-沉淀趋势可以通过其饱和指数来定量描述^[8]。为了探明当地地下水对

表 2 林甸县地下水对不同矿物的 SI 统计特征值

		方解石 (CaCO ₃)	白云石 (CaMg(CO ₃) ₂)	硬石膏 (CaSO ₄)	氟石 (CaF ₂)	岩盐 (NaCl)	氟元素浓度百分比/%		
							F ⁻	MgF ⁺	NaF
潜水	最小值	0.52	1.28	-3.28	-1.90	-8.86	87.55	1.35	0.13
	最大值	1.53	3.05	-1.61	0.58	-5.37	97.65	11.43	2.46
	均值	0.89	2.19	-2.38	-0.32	-6.81	91.26	5.69	0.64
	标准差	0.27	0.46	0.47	0.46	0.93	0.88	1.74	2.33
承压水	最小值	-0.03	0.28	-3.04	-1.94	-8.94	91.24	1.12	0.08
	最大值	1.27	2.67	-2.01	-0.67	-6.71	98.87	8.21	1.33
	均值	0.71	1.63	-2.55	-1.26	-7.52	95.64	4.61	0.65
	标准差	0.21	0.44	0.24	0.44	0.45	0.43	0.92	1.32

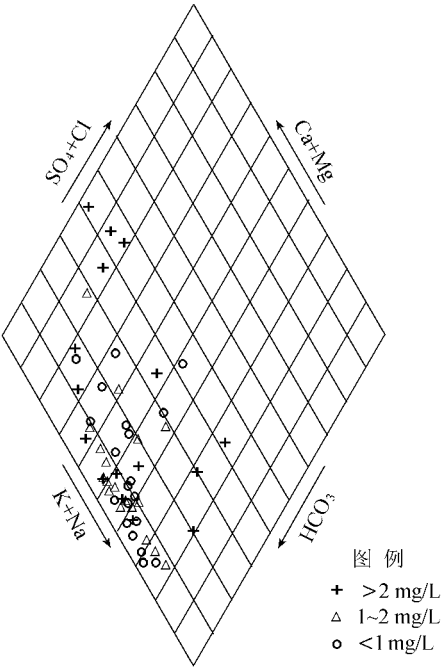


图 4 林甸县地下水水化学三线图

各种矿物的溶解程度及其氟的主要存在形态,采用 PHREEQC 软件对不同矿物的饱和指数 SI 进行模拟计算。计算结果(表 2)表明,氟在当地地下水中的主要形态为单一离子态,可以占到总量的 90% 以上,其次为 MgF⁺、NaF 等离子络合态。潜水中 MgF⁺和 NaF 的浓度百分比均大于承压含水层中相应成分含量,说明地下水中金属阳离子浓度的多寡会影响 F 与金属形成络合物的含量,一般呈同步增加关系。潜水和承压水对方解石、白云石的 SI 平均值均大于零,说明这几种矿物相对于当地地下水过饱和,以沉淀作用趋势为主,并且其对于潜水沉淀趋势大于承压水,而硬石膏和岩盐的 SI 平均值均小于零,以溶解作用趋势为主。另外,除了个别潜水水样点对于氟石的 SI 值大于零,有沉淀趋势外,潜水和承压水对氟石的 SI 平均值小于零,表现出含氟矿物有从固相转入液相的趋势,从而利于地下水中氟的迁移和富集。

4 结 论

a. 林甸县地下水中氟的聚积主要为自然因素

造成,而非人类活动污染所致。

b. 研究区内潜水中 F⁻ 普遍超标,平均超标 2.63 倍。除县城西北南岗一带,全县均为高氟水主要分布区,而深层承压水中 F⁻ 质量浓度普遍小于 1 mg/L,水质较好。

c. 研究区内高氟地下水多为中等 TDS 的弱碱性水,其水化学类型以钠镁、钠钙水为主。F⁻ 质量浓度与地下水中主要离子成分分配比有一定相关关系,潜水中 F⁻ 聚积成因主要跟阳离子交换和蒸发浓缩作用有关,而承压水中 F⁻ 的形成机理主要为含氟矿物的溶解。

d. 研究区内地下水中氟的主要存在形式是: F⁻、MgF⁺、NaF,而地下水中金属阳离子质量浓度多寡会影响氟与其形成络合物的含量,一般呈同步增加关系。

e. 利用本区深层承压水含氟量较小的特点,采用深井集中供水应该是今后改水工作的重点。

参考文献:

[1] 程高城,吴国权,楚小平.大庆地区地下水中氟的迁移转化机理研究[J].黑龙江水利科技,1999(2):17-19.

[2] 王根绪,程国栋.西北干旱区水中氟的分布规律及环境特征[J].地理科学,2000,20(2):153-158.

[3] 张光辉.西北内陆黑河流域水循环与地下水形成演化模式[M].北京:地质出版社,2005:194-196.

[4] 王文军,张学林.松嫩平原西部地区水环境中氟的研究[J].环境科学学报,1999,19(6):662-667.

[5] 雷德林,付学功,耿红凤,等.沧州市高氟水分布规律及环境影响分析[J].水资源保护,2007,23(2):43-46.

[6] 李向全,祝立人,侯新伟,等.太原盆地浅层高氟水分布特征及形成机制研究[J].地球学报,2007,28(1):55-61.

[7] 沈照理,朱宛华,钟佐兑.水文地球化学基础[M].北京:地质出版社,1999:54-55.

[8] 杨忠耀.氟病水文地球化学成因类型的划分[C]//地矿部水文地质与工程地质研究所.环境水文地质理论及方法研究.北京:地质出版社,1987:32-37.

(收稿日期 2009-10-10 编辑 徐 娟)