

DOI: 10.3969/j.issn.1004-6933.2013.06.003

珠江三角洲地区地下水中卤族元素质量浓度 背景特征及成因分析

张 英, 王金翠, 张玉玺, 孙继朝

(中国地质科学院水文地质环境地质研究所, 河北 石家庄 050061)

摘要:利用珠江三角洲地区 1:25 万区域地下水污染调查评价项目所取得的水质数据,采用数理统计方法,在判断元素质量浓度分布类型的基础上,计算该地区卤族元素质量浓度的背景集中特征值和背景值范围,并对背景值统计特征及分布规律进行分析。结果表明,浅层地下水受人类活动影响较大,多呈偏态分布;地下水中卤族元素的分布主要受岩土性质、地下水径流条件、氧化还原环境的影响,另外,Cl、Br 的背景质量浓度受海水入侵作用的影响明显,F 的高背景质量浓度与温泉出露密切相关。对地下水中卤族元素质量浓度背景值的研究将为地方病防治工作提供重要科学依据。

关键词:地下水;卤族元素;质量浓度;环境背景值;珠江三角洲

中图分类号:X820.1 文献标志码:A 文章编号:1004-6933(2013)06-0013-05

Background features and origin analysis of contents of halogen elements in groundwater of Pearl River Delta

ZHANG Ying, WANG Jincui, ZHANG Yuxi, SUN Jichao

(Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Shijiazhuang 050061, China)

Abstract: The natural background levels and ranges of the contents of halogen elements in the Pearl River Delta were calculated and the statistical features and regularity of distribution were analyzed using regional groundwater data at a scale of 1:250 000 and the mathematical statistics method, based on judgment of the distribution patterns of the contents of halogen elements. The results show that the shallow groundwater, influenced by anthropogenic activities, exhibited skewed distribution. The distribution of the halogen elements was mainly affected by rock properties, groundwater runoff conditions, and redox conditions. In addition, the background levels of Cl and Br contents were closely related with seawater intrusion while the high value of F was controlled by the occurrence of thermal springs. Study of natural background levels of the contents of halogen elements would provide a scientific basis for prevention and control of endemic diseases.

Key words: groundwater; halogen elements; mass concentration; natural background levels; Pearl River Delta

卤族元素(F、Cl、Br、I)是人体必需或有益的元素,它们与人体健康密切相关^[1]。成年人身体中,氟含量为 2.57 g,96%集中于骨骼和牙齿中,是预防龋齿的必需元素^[2];氯含量为 105g,约占体重的 0.15%,是人体必需的宏量元素;溴含量为 200 mg,主要集中于人体组织及血液中,对人体中枢神经系

统有抑制和调节功能;碘含量为 20~50 mg,主要集中于甲状腺组织中,是合成甲状腺素的重要成分^[3]。卤族元素的化学性质具有相似性和递变性,但它们在环境中迁移转化的特点有一定的区别。氟是所有元素中电负性最强的元素,对电子的亲合力强,与其他元素化合易形成离子键和共价键^[4]。氟

基金项目:中国地质调查局项目(1212011220982)

作者简介:张英(1986—),女,实习研究员,硕士,主要从事地下水环境背景值研究。E-mail:are134598@126.com

的地球化学性质非常活泼,它广泛分布于表生带中,在通常条件下,环境中的氟保持着一定的丰度。溴在自然界含量较低,一般不以矿物形式堆积,而多以分散状态吸附于有机体、土壤及淤泥中,易和金属、碱土金属形成溶于水的化合物,还可以以配位体的形式与金属、碱土金属形成稳定的络合物^[5]。氯在自然界中分布较为广泛,造岩矿物中氯含量较高,在风化分解与溶滤作用下释放大量的氯离子,以氯离子或络离子的形式存在或迁移。自然界中碘的化合物基本都溶于水,易于被淋滤,迁移能力极强。碘在表生带一般不易富集成矿物,多呈痕量元素存在于自然界的海相及湖相淤泥及土壤之中,还可以呈游离状态存在于大气圈及海水中。

地下水作为主要的供水水源,是人体所需卤族元素的重要来源,因此,研究地下水中卤族元素质量浓度的背景特征及分布,具有重要的现实意义。珠江三角洲地区河网密集,周围低山丘陵环绕,地貌上属强烈侵蚀区,水文地质条件属强烈水交换区,受原生自然环境因素的制约,局部地区岩土中卤族元素会出现环境地球化学异常。研究珠江三角洲地区地下水卤族元素质量浓度的背景特征和成因,可为该地区水土型地方病的预防提供一定的依据。

1 研究区概况

珠江三角洲位于广东省东南部,濒临南海,毗邻港澳地区。地理坐标范围为东经 111°59'42" ~ 115°25'18",北纬 21°17'36" ~ 23°55'54"。该地区中部为河网密集的冲洪积三角洲平原,东、西、北部分布着断续的低山、丘陵。该区属于亚热带季风湿润气候,年平均气温 21.9℃,年均降雨量 1 800 ~ 2 200 mm。区内河网纵横交错,河网密度介于 0.81 ~ 0.88 km/km² 之间。

研究区地下水主要为松散岩类孔隙水、碳酸盐岩类裂隙溶洞水、基岩裂隙水。其中松散岩类孔隙水广泛分布于河谷平原及滨海平原、珠江三角洲河网区,含水层岩性以粗中砂和卵砾石为主,厚度一般为 3 ~ 40 m;碳酸盐岩类裂隙溶洞水主要分布于广花盆地、高明盆地、肇庆、从化等地,岩性以灰岩、白云岩、大理岩、泥灰岩为主,水量中等—丰富,水质一般较好;基岩裂隙水主要分布于开平—恩平、肇庆市南部和北部等地,含水层以砂岩和花岗岩为主。该区地下水主要接受降雨、河流的渗入补给,平原接受基岩裂隙水的侧向补给以及灌溉回归水的渗入补给等。山地丘陵区的地下水以垂直迁移为主,并多以泉水或泄流形式向邻近沟谷排泄。平原区的地下水以水平径流为主,径流途径长,水流滞缓,多经珠江

口和伶仃洋排泄入海。地下水动态主要受大气降水的影响,随季节变化而变化较明显。地下水化学类型较多,主要以重碳酸盐型水和氯化物型水为主。

2 样品采集、测试及数据处理

2.1 样品采集与测试

基于珠江三角洲 1 : 25 万区域地下水污染调查评价项目,2005—2008 年共采集浅层地下水水样 396 组。取样点主要为民井和探坑。对民井,先抽水,待水位恢复后于水下 50 cm 定深取样;对探坑点,一般挖至潜水位下 50 cm 时,先将最初渗出水基本排出,待水位稳定且水质变清后再取样。

样品均送至国土资源部广州物料实验检测中心测试。执行标准参照 GB/T 8538—95,氟、氯、溴、碘的检测方法分别为离子选择电极法、硝酸银滴定法、分光光度法与催化还原比色法。准确度控制采用国家水样标准物质和水样加标回收两种方式相结合的方法。采用重复分析方法进行精密度控制,重复性检查样测定结果合格率为 97.3% ~ 100%。

2.2 数据处理

根据地下水的形成条件、埋藏特征和介质特点等,并结合气象、水文条件及地理位置(考虑海水入侵)等,共划分 11 个地下水环境单元。各单元水文地质概况见表 1。

表 1 珠江三角洲地区地下水环境单元水文地质概况

地下水环境单元	地形地貌	主要含水介质	地下水类型	富水性
I	冲积平原	黏土和碎屑沉积物	孔隙水	中等
II	冲积平原和积水洼地	砂砾石和粗砂	孔隙水	中等
III	冲洪积盆地	中粗砂及亚黏土	孔隙水	中等—贫乏
IV	冲积平原、洼地、台地	亚黏土	孔隙水、裂隙溶洞水	贫乏
V	台地、丘陵	砂岩	裂隙水	中等—贫乏
VI	河谷平原、丘陵	砂页岩、砾岩	孔隙裂隙水	中等—贫乏
VII	低山丘陵	花岗岩及部分砂岩、页岩	裂隙水	中等
VIII	低山丘陵	砂页岩、砂岩	裂隙水	中等—丰富
IX	谷地平原、积水洼地	砂砾石及粗砂	孔隙水	中等
X	山地丘陵	花岗岩	裂隙水	中等—贫乏
XI	海积平原	松散沉积物	孔隙水	贫乏

注: I:西、北江三角洲冲积平原孔隙水; II:东江三角洲冲积平原孔隙水; III:广花平原区孔隙水; IV:高要冲积平原孔隙水; V:新兴—鹤山台地丘陵区裂隙水; VI:潭江河谷平原、台地、丘陵区裂隙孔隙水—裂隙水; VII:四会低山丘陵基岩裂隙水; VIII:从化—增城低山丘陵区块状基岩裂隙水; IX:东江谷地平原孔隙水; X:东部山地丘陵区基岩裂隙水; XI:海积平原。

地下水环境背景值的计算采用数理统计方法^[6]。运用散点图法和 Thompson 法^[7],同时结合研究区实际情况,剔除各单元数据异常值。在剔除异常值的基础上,选用柯尔莫哥洛夫-斯米尔诺夫(Kolmogorov-Smirnov)法^[6]判断元素质量浓度概率分布类型(分3种分布类型,即正态分布、对数正态分布和偏态分布)。针对不同分布类型分别计算地下水中卤族元素质量浓度背景集中特征值和背景值区间。

3 结果与讨论

3.1 卤族元素质量浓度背景值统计特征

研究区卤族元素的质量浓度受地质环境或外界条件的影响,通常表现出一定的波动性,呈现不同的分布类型。其中 F、Cl 在第 V 新兴—鹤山台地丘陵裂隙水环境单元和第 X 东部山地丘陵区基岩裂隙水环境单元等低山丘陵区呈正态分布,受外界环境条件影响较小;F 在第 VIII 从化—增城低山丘陵裂隙水环境单元呈对数正态分布;平原、台地区卤族元素多呈偏态分布,不同程度地反映了这些地区卤族元素的形成条件较为复杂,且受外界影响较大。

就各个地下水环境单元来说,卤族元素的离散性差别不大,变异系数以 0.5~1.0 之间居多。其中,氟的变异系数为 0.45~0.75,氯的变异系数为 0.41~1.10,溴的变异系数为 0.35~0.59,碘的变异系数为 0.62~0.68。除氯离子在平原孔隙水单元的变异系数偏大外,其余元素基本趋于稳定。

3.2 卤族元素空间分布特征及成因分析

3.2.1 氟

研究区氟在各单元中均为不完全检出,检出率为 13%~89%,主要服从对数正态分布,其次为偏态分布。氟质量浓度区域背景值范围为 0.05~0.59 mg/L,区域背景集中特征值为 0.10 mg/L。高背景区分布在三角洲平原区(图 1),黏土矿物中氟质量浓度较高,地下水径流缓慢易于富集,故背景值明显偏高。第 X 和第 VII 低山丘陵裂隙水环境单元

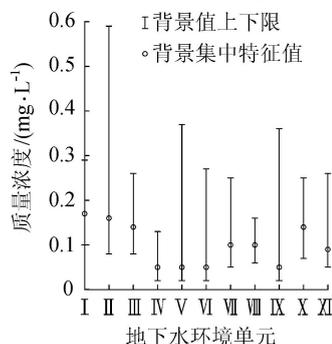


图 1 不同地下水环境单元氟的背景质量浓度

的地下水含水层岩性主要为花岗岩,而第 V、VI、VIII 台地丘陵区地下水含水层岩性多为砂页岩、砂岩、砾岩,据珠江三角洲经济区 1:25 万生态环境地质调查成果报告,花岗岩风化土中含氟 288.0 μg/g,而与之对比,砂页岩风化土含氟 207.7 μg/g,明显低于花岗岩风化土。故岩土中氟矿物的风化淋滤作用使大量氟进入地下水而随水流迁移富集。

研究区氟质量浓度高异常点的分布表现出与断裂构造带具有一致性,主要分布在 3 个隐伏断裂带——小榄、沙角、莲塘弱活动断裂带。由于断裂构造破碎带富含地下水,地下水通过断裂破碎带的深循环,不断溶滤围岩中溶解度高的氟元素,从而使这些地区氟的质量浓度出现高值异常。

另外,研究区山地丘陵及沟谷中多出露温泉,如沿莲花山断裂带温泉、白盆珠镇汤仔村温泉,从化温泉镇温泉(图 2)。这些地下水天然出露区水中含氟量普遍较高,质量浓度一般为 3.0~25.0 mg/L,地下水上升地表后在排泄过程中,渗入补给周围孔隙水形成高氟地下水(表 2)。文献[9]显示,高滩温泉南西的增城市派潭镇田心塘村,附近民井因受高氟温泉水影响,井水中氟质量浓度达 1.44 mg/L,造成该村约 400 名居民牙齿变黑,氟斑牙患病率达 98.2%。

表 2 调查区温泉出露点及周围地下水中的氟质量浓度^[9]

温泉出露点	水温/℃	氟质量浓度/(mg·L ⁻¹)	
		温泉出露点	周围地下水
惠东县安墩镇热汤村	50	25.0	4.5
惠东县新庵镇汤坑	48	17.5	
惠东县白盆珠镇汤仔村	50	13.0	5.6
惠东县大坑埔	48	3.0	
惠东县安墩镇坑口村		11.4	1.58~2.2
博罗县四角楼	48	3.0	
城市派潭镇热水村	43	9.0	2.39
深圳市玉律温泉	43	8.5	
珠海市御温泉		5.9	

3.2.2 氯

研究区氯质量浓度区域背景值范围为 3.51~72.01 mg/L,区域集中特征值为 23.47 mg/L。区内以西北江三角洲背景集中值最高,背景范围上限达到 72.01 mg/L,其次为东江三角洲、海积平原区等。而四会低山丘陵区、从化—增城低山丘陵区这两个单元的氯质量浓度背景值最低(图 3)。氯在研究区的质量浓度变化与其所处的水动力条件、咸淡水的混合作用密切相关。基岩区造岩矿物虽富含氯元素,有丰富的氯离子来源,但由于径流强烈,水交替条件好,加之氯具有较强的迁移能力,易随地下水径流而迁移至系统下游。平原区由于黏土层的阻滞,水动力条件较弱,且沿海地带受海水入侵的影响较

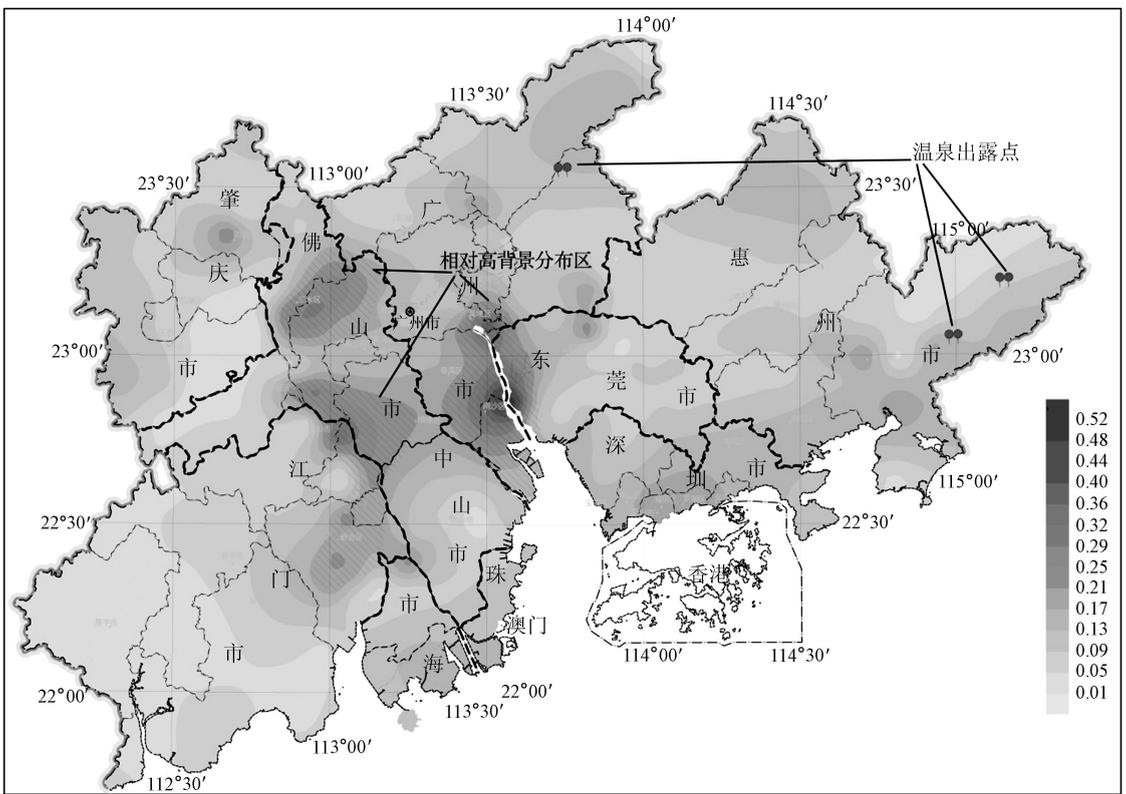


图2 珠江三角洲地区氟的地下水环境背景质量浓度情况

大,氯质量浓度显著增高。分析表明,研究区地下水中氯与钠呈同步变化趋势,高质量浓度氯分布区的地下水化学类型多为 Cl-Na 型水和 Cl-Na·Ca 型水,该化学类型的形成除了受蒸发浓缩作用外,与咸淡水的混合作用密切相关。

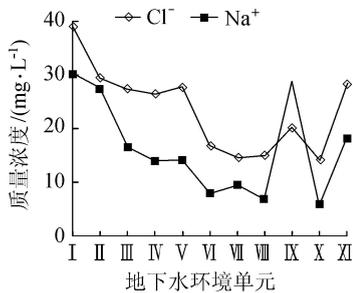


图3 不同地下水环境单元 Cl⁻ 和 Na⁺ 背景质量浓度

3.2.3 溴

研究区溴在各地下水环境单元中均为不完全检出,检出率为 37% ~ 90%,主要服从偏态分布。溴质量浓度区域背景值范围为 0.10 ~ 0.87 mg/L,区域背景集中特征值为 0.17 mg/L。从全区分布来看,东部背景值普遍高于西部。相对高背景值区主要集中在西北江三角洲和东江谷地平原区(图 4)。西北江三角洲流域从低山丘陵、台地到三角洲冲积平原,随着径流条件逐渐减弱,还原条件逐渐增强,溴背景质量浓度也呈现逐渐增大的趋势。其中,西北江三角洲平原地区地下水中 $\rho(\text{Cl})/\rho(\text{Br})$ 值介于 38 ~ 282 之

间,平均值为 105,均低于海水 $\rho(\text{Cl})/\rho(\text{Br})$ 值 290,且与海岸线距离越近,其比值越大。该规律与文献[10]对美国地下水中 Br 质量浓度的环境背景值进行研究得出的地理分布规律相符。说明该地区地下水中的 Br 质量浓度受海水入侵作用的影响较为明显。

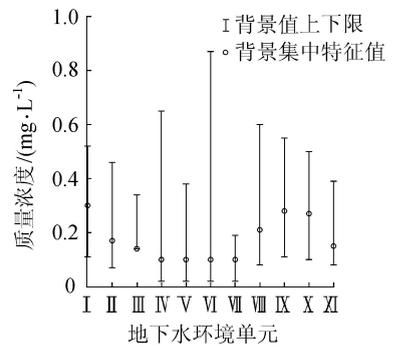


图4 不同地下水环境单元溴的背景质量浓度

3.2.4 碘

研究区碘在各地下水环境单元中均为不完全检出,检出率为 17% ~ 71%,低于检出限的样品比例相对较大,主要服从偏态分布。碘质量浓度区域背景值范围为 0.01 ~ 0.34 mg/L,区域背景集中特征值为 0.15 mg/L。该区地下水中碘的主要分布规律为低山丘陵区相对贫乏,沿海及台地、盆地、平原区相对富集(图 5)。含水介质与水中的碘呈有机质络合物的形式存在,该络合物在还原环境中溶解性增强,吸附性减弱,使大量的碘溶解于水中而富集,即随氧化还原

电位增高而质量浓度降低^[5]。对该地区碘化物质量浓度背景值和氧化还原电位作相关分析,在0.01显著性水平下相关系数为0.872,呈显著性正相关。另外,由于碘具有较强的迁移能力,其质量浓度的分布与地下水径流条件也密切相关,在径流条件较好的四会低山丘陵区 and 东部山地丘陵区,地下水中碘质量浓度范围均为全区低值区,而径流缓慢的西北江和东江三角洲平原区碘质量浓度相对较高。据有关部门抽样调查结果,结合调查区碘的地球化学异常情况,可知地方性甲状腺肿大疾病的分布与地貌、岩石类型、地下水中碘的质量浓度有明显的关系。从表3可以看出,地方性甲状腺肿大发病率表现为山区高、平原低,地下水中的碘质量浓度与地方性甲状腺肿大发病率呈负相关。

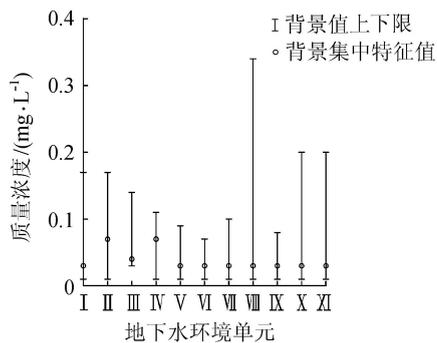


图5 不同地下水环境单元碘的背景质量浓度

表3 部分地区地下水中的碘质量浓度与地方性甲状腺肿大发病率统计情况

地貌类型	主要岩性	地下水中碘质量浓度/ (mg · L ⁻¹)	地方性甲状腺肿大发病率/%
低山丘陵	花岗岩、变质岩、混合岩	0.0170	10.80
丘陵	花岗岩、砂页岩	0.0092	8.00
山前冲积平原	砂及含砾砂黏土	0.0360	7.12
河流二级阶地	砂、黏土	0.1970	
三角洲平原	黏土与淤泥	0.0730	5.75

4 结论

a. 研究区地下水多为浅层地下水,受人类活动影响较大,卤族元素质量浓度的分布类型多呈偏态分布,次呈对数正态分布。变异系数多在0.5~1.0之间,变异性相对稳定。

b. 地下水中卤族元素质量浓度相对高背景值区多分布于在三角洲平原区,而山地丘陵区相对较为贫乏。这种分布规律主要受岩土性质、地下水径流条件、氧化还原环境的影响,另外Cl、Br的背景质量浓度还受海水入侵作用的明显影响,F的高背景质量浓度与温泉出露密切相关。

参考文献:

[1] 葛文彬,徐志文,蒋俊,等. 饮用天然矿泉水的保健作用[J]. 四川地质学报, 2008, 28(2): 166-168. (GE Wenbin, XU Zhiwen, JIANG Jun, et al. Health protection function of drinking natural mineral water [J]. Acta Geologica Sichuan, 2008, 28(2): 166-168. (in Chinese))

[2] 秦霞,许光泉,何文晓,等. 浅谈地下水中微量元素与人体健康[J]. 华章, 2009(19): 129-130. (QIN Xia, XU Guangquan, HE Wenxiao, et al. Trace elements in groundwater and human health [J]. Magicficant Writing, 2009(19): 129-130. (in Chinese))

[3] 沈照理. 水文地球化学基础[M]. 北京:地质出版社, 1993.

[4] 刘英俊,曹励明. 元素地球化学导论[M]. 北京:地质出版社, 1987.

[5] 曾昭华. 长江中下游地区地下水卤素元素的形成及其分布规律[J]. 浙江地质, 1997, 11(1): 72-77. (ZENG Zhaohua. The formation and distribution of halogen elements of the groundwater in the lower-middle reaches area of the Yangze River [J]. Zhejiang Geology, 1997, 11(1): 72-77. (in Chinese))

[6] 张英,孙继朝,黄冠星,等. 珠江三角洲地区地下水环境背景值初步研究[J]. 中国地质, 2011, 38(1): 190-196. (ZHANG Ying, SUN Jichao, HUANG Guanxing, et al. Preliminary study on natural background levels in groundwater of the Zhujiang River Delta [J]. Geology in China, 2011, 38(1): 190-196. (in Chinese))

[7] 曾昭华. 江西省鄱阳湖地区地下水环境背景的形成[J]. 水文地质工程地质, 1990, 17(4): 36-39. (ZENG Zhaohua. Controlling factors on the formation of groundwater environment background in the area of Poyang Lake, Jiangxi [J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 1990, 17(4): 36-39. (in Chinese))

[8] 广东省地质局. 中华人民共和国区域水文地质普查报告(广州幅, 江门幅)[R]. 广州:广东省地质局, 1981: 82-85.

[9] 卢耀东,李淑梅,梁家海,等. 珠江三角洲经济区1:25万生态环境地质调查成果报告[R]. 广州:广东省地质调查院, 2006: 257-264.

[10] DAVIS S N, FABRYKA-MARTIN J T, WOLFSBERG L E. Variations of bromide in potable groundwater in the United States [J]. Groundwater, 2004, 42(6): 902-909.

(收稿日期:2013-06-04 编辑:彭桃英)