

DOI:10.3969/j.issn.1004-6933.2014.06.009

柘城地区浅层地下水化学类型与高氟水成因分析

姜新慧,冯亿年,柳西亚

(河南省地矿局第四地质矿产调查院,河南 商丘 476000)

摘要:以柘城地区浅层地下水化学特征及水中氟离子质量浓度为研究对象,开展地形地貌、水文地质及环境地质调查、水样测试等工作,分析研究区地下水化学类型、气象、岩性、水化学成分。结果表明,岩石、土壤是研究区高氟地下水形成的主要因素,同时气候、地貌和水文地质条件也对研究区高氟地下水的形成产生影响。

关键词:高氟地下水;水化学类型;成因分析;柘城地区

中图分类号:P641.3

文献标志码:A

文章编号:1004-6933(2014)06-0044-04

Hydrochemical types and genesis of high-concentration fluorine in shallow groundwater of Zhecheng Region

JIANG Xinhui, FENG Yinian, LIU Xiya

(No. 4 Institute of Geological and Mineral Resources Survey of Henan, Shangqiu 476000, China)

Abstract: This study focused on the hydrochemical characteristics and fluorine concentration in shallow groundwater in the Zhecheng Region. Field surveys of topography, hydrogeology, and environmental geology and water sample tests were conducted, in order to analyze the hydrochemical types, meteorology, lithology, and hydrochemical components in the study area. The results show that rock and soil are the main factors in the formation of groundwater with high fluorine concentration in the study area. In addition, climate, topographical, and hydrological conditions influence the formation of groundwater with high fluorine concentration.

Key words: groundwater with high fluorine concentration; hydrochemical type; genesis analysis; Zhecheng Region

氟是人体必需的微量元素之一。饮用水中适宜的 F^- 质量浓度为 $0.5 \sim 1.0 \text{ mg/L}$, F^- 质量浓度过高或过低均会危害人体健康^[1-2]。豫东地区普遍存在着高氟地下水问题,表现最明显的是氟斑牙流行,严重威胁着当地群众的身心健康。

本研究借助河南省柘城县幅 $1:10$ 万水文地质调查项目,研究区位于东经 $115^{\circ}00' \sim 115^{\circ}30'$,北纬 $34^{\circ}00' \sim 34^{\circ}20'$,海拔 $45 \sim 55 \text{ m}$,多年平均降水量为 730.2 mm ,蒸发量为 1703.6 mm ,区内主要河流有废黄河、惠济河、涡河,流向为西北—东南,属淮河水系。由于研究区农村生活用水多为分散性供水,取水水源多为浅层地下水,故将浅层地下水作为本次研究对象。笔者拟对高氟地下水的分布特征及影响因素进行分析,并提出合理利用地下水的建议,旨在为解决当地饮水安全问题提供依据。

1 研究区地下水水化学特征

在研究区浅层地下水共采集124个水样进行测试,其中,用EDTA滴定法测定 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的质量浓度, F^- 质量浓度的测定采用离子选择电极法,水化学类型采用舒卡列夫分类法来确定。

研究区浅层地下水中 F^- 的检出率为100%, F^- 质量浓度变化范围为 $0.30 \sim 3.66 \text{ mg/L}$,平均值 1.29 mg/L ,标准差 0.657 mg/L ,变异系数0.53。与地下水质量标准的有关数据进行对比,研究区超过饮用水水质标准($\rho(F^-) = 1.0 \text{ mg/L}$)的高氟水占57.5%。

根据水样测试数据,作Piper三线图(图1),据此反映所有水样中主要阴阳离子的毫克当量百分含量和水化学类型。

从图1可以看出,水样点主要分布于5、9区,其中 Ca^{2+} 毫克当量百分数在10%~50%, Mg^{2+} 毫克当量百分数在20%~50%, $\text{Na}^{+}+\text{K}^{+}$ 毫克当量百分数在20%~70%; HCO_3^{-} 毫克当量百分数在50%~90%, SO_4^{2-} 毫克当量百分数在5%~30%, Cl^{-} 毫克当量百分数在5%~30%。故研究区地下水阴离子以 HCO_3^{-} 、 $\text{HCO}_3^{-}\cdot\text{SO}_4$ 为主, $\text{HCO}_3^{-}\cdot\text{Cl}$ 次之;阳离子以 Na 、 $\text{Na}\cdot\text{Mg}$ 为主, $\text{Na}\cdot\text{Ca}\cdot\text{Mg}$ 、 $\text{Ca}\cdot\text{Mg}$ 次之。各离子毫克当量百分数不同,决定水化学类型也不同,而氟在每种水化学类型中的质量浓度也是不一样的,见表1。

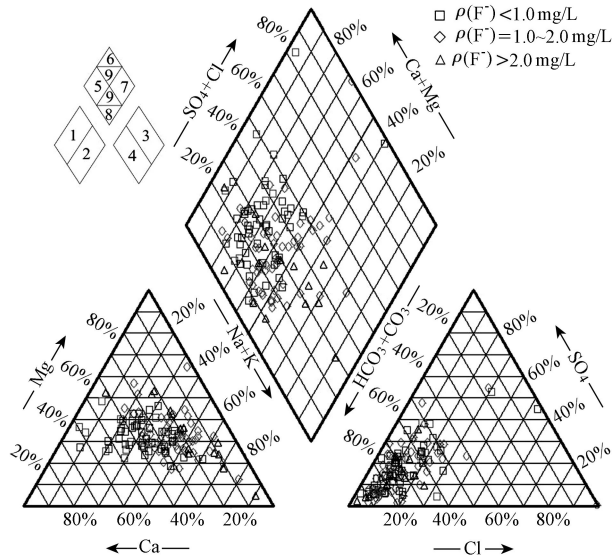


图1 水化学三线图

从表1中可以看出, $\text{HCO}_3^{-}\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ 型水 F^{-} 质量浓度最低,平均为0.65 mg/L; $\text{HCO}_3^{-}\cdot\text{Cl-Na}\cdot\text{Mg}\cdot\text{Ca}$ 型水 F^{-} 质量浓度最高,平均为1.82 mg/L。 F^{-} 质量浓度从高到低的水化学类型特点为高矿化度,弱酸根离子质量浓度大于强酸根离子质量浓度。该结果表明氟的富集受多种水文地球化学作用因素的影响,但以蒸发浓缩作用和离子吸附交换作用为主。

表1 水化学类型与 $\bar{\rho}(\text{F}^{-})$ 的关系

水化学类型	$\bar{\rho}(\text{F}^{-})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$
$\text{HCO}_3^{-}\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$	0.65
$\text{HCO}_3^{-}\text{-Ca}\cdot\text{Na}$	0.82
$\text{HCO}_3^{-}\text{-Na}\cdot\text{Mg}\cdot\text{Ca}$	0.96
$\text{HCO}_3^{-}\cdot\text{SO}_4\text{-Na}\cdot\text{Ca}\cdot\text{Mg}$	1.03
$\text{HCO}_3^{-}\text{-Na}\cdot\text{Mg}$	1.57
$\text{HCO}_3^{-}\cdot\text{SO}_4\text{-Na}\cdot\text{Mg}$	1.68
$\text{HCO}_3^{-}\text{-Na}$	1.77
$\text{HCO}_3^{-}\cdot\text{Cl-Na}\cdot\text{Mg}\cdot\text{Ca}$	1.82

根据分析结果,绘制研究区水化学类型及 F^{-} 质量浓度分区图(图2)。从图2可以看出,研究区中氟超标区主要分布在朱口镇—李原乡东部、牛城乡—胡襄镇—马集镇—勒马乡北—华堡乡西史集、白楼乡—平岗一带、黄岗镇已吾城西部及北部、张桥乡—张集—砖桥集一线以及洪恩乡西部。高氟水多呈环带状分布,特别是在低洼地带更是如此。

2 高氟水的形成条件

2.1 气候及地貌因素

气候是高氟地下水形成的重要因素之一。降水

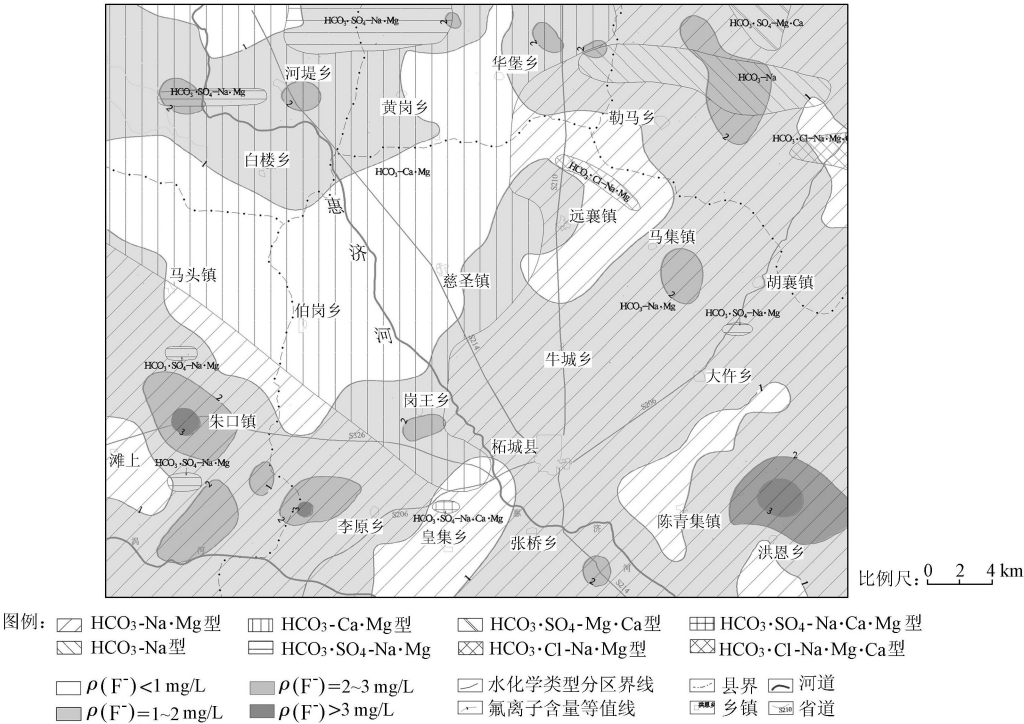


图2 柘城地区浅层地下水化学类型分类及 F^{-} 质量浓度分区情况

入渗补给和蒸发消耗,对地下水的动态类型与化学成分的形成具有明显的影响,高氟地下水多分布于蒸降比大于2.0的地区。而研究区多年平均蒸降比为2.33,地下水水位埋深浅,蒸发作用强烈,有利于氟的活化和富集。

地形地貌也是影响氟分布的重要因素,特别在以沉降堆积作用为主的平缓低洼区,在地形闭塞、径流不畅的情况下,地下水以垂向交替运动为主,氟与其他可溶性盐分随降水与蒸发反复运动,而不向外区排泄,构成高氟地下水集中分布的地形条件^[3]。研究区处于新华夏构造体系第二沉降带之中,第四纪松散地层堆积较厚,本区地形平坦、开阔,水力坡度小,地表及地下径流不畅,有利于氟离子的浓缩富集。

2.2 岩石和土壤因素

高氟水形成的首要条件是具有提供氟源的地质背景——富氟的岩石、沉积物和土壤^[4]。研究区地处豫东黄河冲积扇中下游^[5](图3)。由于黄河流经大面积的黄土区和基岩山区,在漫长的地质历史风化剥蚀过程中,含氟的岩石、矿物为本区浅层沉积物提供了氟的物质来源。对松散沉积物来说,其氟的含量与颗粒组分关系密切,颗粒越细,总氟和水溶性氟离子质量浓度越高,而且水溶性氟与总氟的比值也越大^[6]。研究区的岩性和土壤以粉土、粉质黏土等细颗粒沉积物为主,这为地下水中氟的来源提供了丰富的物质基础。

2.3 水文地质因素

含水层的结构类型、导水性能、地下水水位埋深、径流条件、补排类型以及包气带岩性等都影响地下水中氟离子质量浓度^[3]。由于黄河多次泛滥,研究区含水层多为二元结构,粉土、粉质黏土、黏土和砂交互沉积,导水性能弱,且地下水水位埋深较浅,动态类型为入渗—蒸发—开采型,有利于高氟地下

水的形成。

2.4 水化学介质因素

地下水的pH值对氟在水中的赋存状态有决定作用^[7],根据分析,较高pH值的水中易发生CaCO₃的沉淀,降低Ca²⁺的活度,使水中F⁻聚集作用减弱。研究区地下水的pH值一般在7.12~8.64之间,为中性—弱碱性水,有利于F⁻在地下水中的富集。

根据对本研究所采集的水样分析结果,绘制F⁻与水中各主要离子质量浓度的散点关系图,见图4。

从图4中可以看出F⁻与Na⁺质量浓度为正相关关系,与Ca²⁺质量浓度为负相关关系,与其余离子质量浓度的相关关系不明显。高氟地下水的特征为Na⁺质量浓度的升高和Ca²⁺质量浓度的相对降低,反映了一个低钙的环境。原因是,一方面细颗粒土层交换吸附Ca²⁺,释放Na⁺,限制Ca²⁺的活动能力,减少其与F⁻形成沉淀;另一方面松散层中富氟矿物CaF₂的水解过程属于弱电解质水解,Na⁺质量浓度的升高,相当于弱电解质溶解加入强碱盐,由于盐效应,加快其水解,使地下水中F⁻富集^[8]。

3 氟的富集过程

研究区位于黄河冲洪积扇中下游,由于古黄河多次泛滥、改道,从西部黄土区、基岩区带来丰富的富氟矿物,本区地形平坦、地表及地下径流缓慢,地下水水位埋深浅,蒸发强烈,再加上地下水偏碱性,更有利于沉积物中的易溶氟析出,地下水中Ca²⁺、Na⁺、HCO₃⁻质量浓度较高,氟溶滤、水解和阳离子吸附交替作用强烈,引起地下水中氟离子的富集,形成高氟地下水。

4 结 论

a. 柘城地区浅层地下水氟超标($\rho(F^-) >$

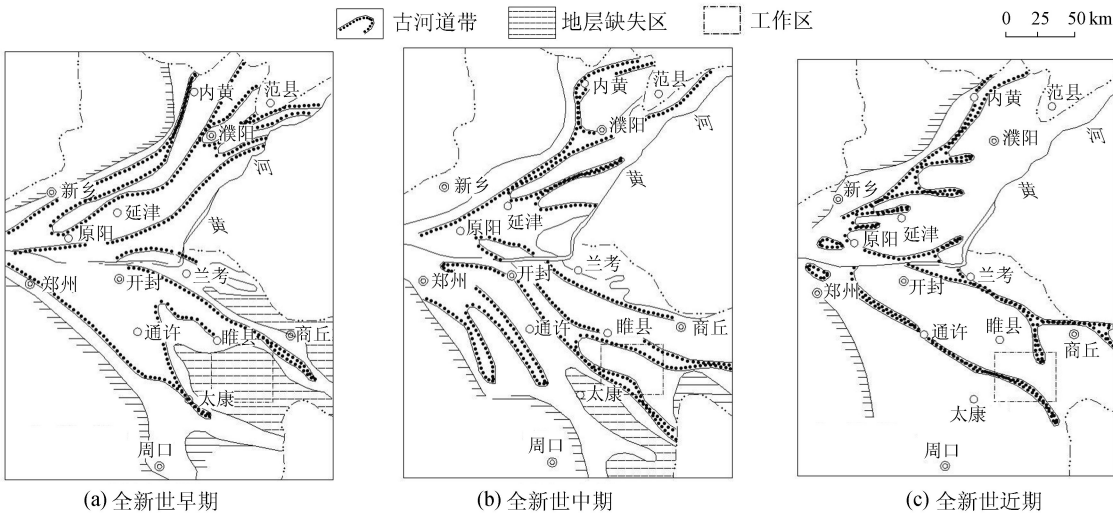


图3 全新世黄河下游主河道带分区图^[5]

□ $\rho(\text{F}^-) < 1.0 \text{ mg/L}$ ◇ $\rho(\text{F}^-) = 1.0 \sim 2.0 \text{ mg/L}$ △ $\rho(\text{F}^-) > 2.0 \text{ mg/L}$

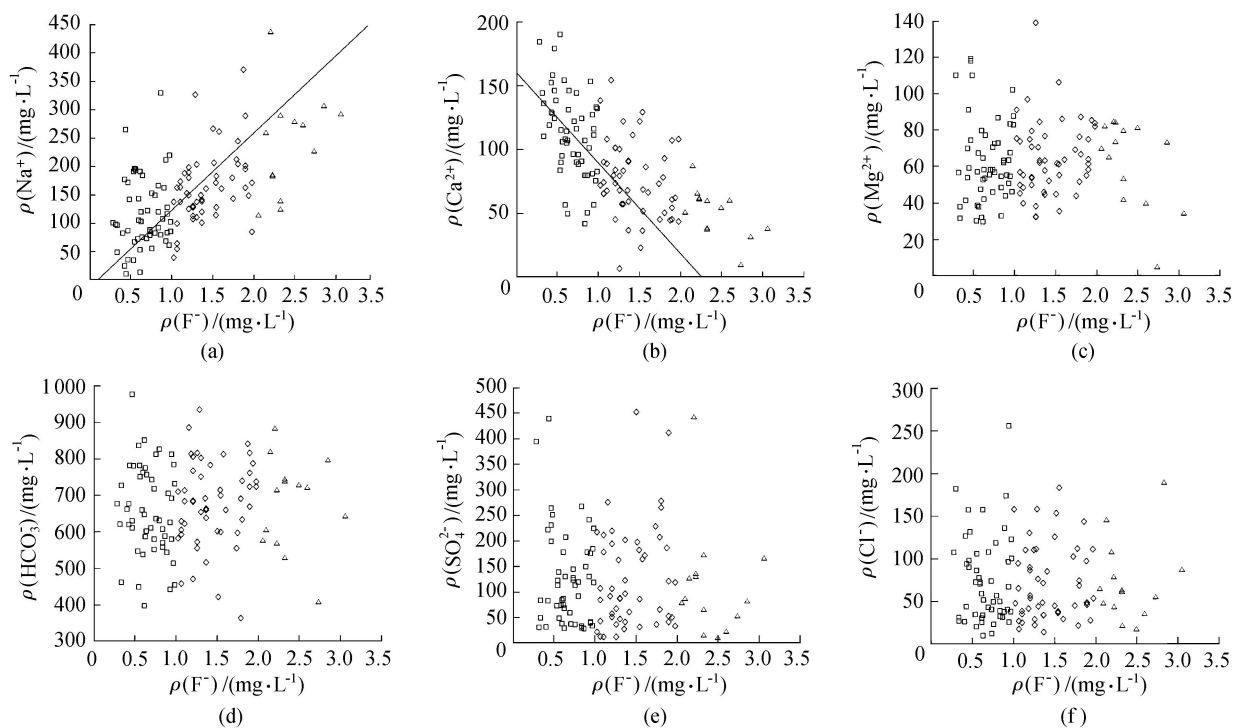


图4 F^- 与水中其他主要离子质量浓度的散点关系

1.0 mg/L) 区主要呈环带状分布在柘城东北、东南及西南部地区,低洼处 F^- 质量浓度相对较高。 F^- 质量浓度与水化学类型密切相关,在 $\text{HCO}_3\text{-Ca} \cdot \text{Mg}$ 型水中 F^- 质量浓度最低,在 $\text{HCO}_3 \cdot \text{Cl-Na} \cdot \text{Mg} \cdot \text{Ca}$ 型水中 F^- 质量浓度最高。

b. 研究区地处豫东黄河冲积扇高氟环境区的中下游地区,古黄河为其带来了丰富的含氟矿物,且地下水水位埋深浅,补给排泄以垂直交替为主,氟溶滤、水解和阳离子吸附交替作用强烈,使水中 F^- 富集,形成高氟地下水。

c. 研究区大部分浅层地下水已不适宜作为饮用水,应改变取水层位,寻找低氟水源,也可改良成井工艺、取水工艺,经有效处理后集中供水,尽可能减少水中 F^- 质量浓度。

参考文献:

- [1] 奚旦立,孙裕生,刘秀英. 环境监测 [M]. 3 版. 北京:高等教育出版社,2004.
- [2] 陈格君,周文斌,甘招娣,等. 环鄱阳湖区地下水中氟含量特征及成因分析[J]. 中国农村水利水电,2013(1): 31-34. (CHEN Gejun, ZHOU Wenbin, GAN Zhaodi, et al. The content characteristics and causes of fluoride in the groundwater of the Poyang Lake Area [J]. China Rural Water and Hydropower, 2013(1): 31-34. (in Chinese))
- [3] 赵云章,朱中道,王继华,等. 河南省地下水资源与环境 [M]. 北京:中国大地出版社,2004:204-205.
- [4] 朱桦,杨炳超,赵阿宁,等. 陕西省大荔县高氟地下水的

- 形成条件分析[J]. 中国地质, 2010, 37(3): 672-675. (ZHU Hua, YANG Bingchao, ZHAO A'ning, et al. The formation regularity of high-fluorine groundwater in Dali County, Shaanxi Province [J]. Geology in China, 2010, 37(3): 672-675. (in Chinese))
- [5] 刘建方,冯宝军,张连胜,等. 黄河下游河道稳定性及悬河演化趋势[M]. 北京:中国大地出版社,2004:34-35.
- [6] 龚建师,叶念军,葛亚伟,等. 淮河流域地氟病环境水文地质因素及防病方向的研究[J]. 中国地质, 2010, 37(3): 633-639. (GONG Jianshi, YE Nianjun, GE Yawei, et al. The relationship between fluorine in geological environment and endemic fluorosis in Huaihe River Basin [J]. Geology in China, 2010, 37(3): 633-639. (in Chinese))
- [7] 丁丹,许光泉,何晓文,等. 淮北平原浅层地下水氟的水化学特征及影响因素分析[J]. 水资源保护, 2009, 25(2): 64-68. (DING Dan, XU Guangquan, HE Xiaowen, et al. Chemical characteristics and influential factors of fluorine ions in shallow groundwater of Huaibei Plain [J]. Water Resources Protection, 2009, 25(2): 64-68. (in Chinese))
- [8] 陆斌法,杜文堂,杨会双,等. 隆尧县高氟地下水的分布特点与利用[J]. 河北工程大学学报:自然科学版, 2008, 25(3): 98-100. (LU Binfa, DU Wentang, YANG Huishuang, et al. Research on distributed characteristic and formation of high fluorine groundwater of Longyao [J]. Journal of Hebei University of Engineering: Natural Science Edition, 2008, 25(3): 98-100. (in Chinese))

(收稿日期:2013-12-23 编辑:彭桃英)