

高氟地下水影响因素信息的提取

张春潮, 王文科, 孙一博, 李慧, 魏哲

(长安大学 a. 环境科学与工程学院; b. 旱区地下水文与生态效应教育部重点实验室;

c. 陕西省地下水与生态环境工程研究中心, 陕西 西安 710054)

摘要: 以揭示高氟地下水氟富集机理为研究目的, 在了解关中盆地水文地质学的基础上, 分析了高氟地下水氟富集的影响因素, 并分析和讨论了其形成机理。结果表明: 高氟地下水分布区其水文地质特征有一定的特点; 地下水中氟的含量与水温、pH 等以及地下水的水化学成分有关, HCO_3^- 、 Na^+ 促进了含氟矿物向地下水中迁移和转化, 而 Ca^{2+} 抑制氟含量的增加; 因子分析表明, 水-岩相互作用, 碳酸盐矿物的溶解和 $\text{Na}-\text{Ca}$ 离子交换控制着关中盆地地下水氟富集的主要水化学过程; 包气带中可溶性氟向下迁移主要是受溶滤作用影响, 而氟在地下水中的富集则取决于蒸发浓缩作用。

关键词: 高氟水; 影响因素; 因子分析; 关中盆地

中图分类号: TV211.12

文献标识码: A

文章编号: 1672-643X(2013)03-0076-05

Extraction of information of impact factors of groundwater with high fluoride

ZHANG Chunchao, WANG Wenke, SUN Yibo, LI Hui, WEI Zhe

(a. School of Environmental Science and Engineering; b. Key Laboratory of Subsurface Hydrology and Ecological Effect in Arid Region of Ministry of Education; c. Engineering Research Center of Groundwater and Eco-Environment of Shaanxi Province, Chang'an University, Xi'an 710054, China)

Abstract: In order to reveal the enrichment mechanism of groundwater with high fluoride based on the hydrogeological conditions in the Guanzhong basin, the paper analyzed the impact factors of fluoride enrichment in groundwater. The results showed that high fluoride distribution in groundwater has certain hydrogeological characteristics. The fluoride content in groundwater contacts with water temperature, pH and chemical composition. HCO_3^- and Na^+ promote the migration and transformation of fluorine-containing minerals to groundwater, but Ca^{2+} dominate the increase of fluoride content. Factor analysis showed that the water-rock interaction, dissolution of carbonate minerals and $\text{Na}-\text{Ca}$ ion exchange controls the main hydrochemical process of fluoride enrichment of groundwater in Guanzhong basin. The soluble fluoride in vadose zone migrates downward mainly because of leaching effect. The fluoride enrichment is depend on the role of evaporation and condensation.

Key words: high fluoride water; influence factor; factor analysis; Guanzhong basin

氟是人体必需的元素之一, 人体氟的主要摄入来自饮用水。当饮用水中氟含量为 $0.4 \sim 0.7 \text{ mg/L}$ 时, 可预防龋齿。中国饮用水标准和地下水质量标准^[1]中均规定, 饮用水中氟含量不得超过 1.0 mg/L , 适宜浓度为 $0.5 \sim 1.0 \text{ mg/L}$; 若饮用水中氟含量超过 1.0 mg/L , 就称其为高氟水。地方性氟中毒病是一种世界性的地方病, 亚洲、欧洲、非洲、美洲等均有报道。据“UNICEF India”报道, 全球有超过 25 个国家受地方性氟中毒病的影响^[2]。地方性氟中毒在中国分布面也是非常广泛, 到目前为止, 除上海市、海南省以外, 其余各省、直辖市、自治区中均有地方性氟中毒病区存在。在中国主要有 4 种发病原

因, 包括饮水型、燃煤污染型、饮茶型和工业污染型^[3]。关中盆地属于内陆盆地, 位于中国中部腹地, 地形复杂, 南部是秦巴山区, 北部是沟壑纵横的黄土高原。复杂的地质、地形、水文、气候以及地球化学因素使得关中盆地成为中国地方性氟中毒病流行较为严重的地区之一^[4]。所以本文以关中盆地为研究对象, 分析高氟地下水的形成、分布特征及其影响因素, 并揭示其机理, 为地下水的合理利用与开发、饮水安全以及改良水质提供可靠依据。

1 研究区概况

关中盆地位于陕西省中部, 北纬 $34^\circ 00' \sim 35^\circ$

收稿日期: 2013-03-10; 修回日期: 2013-03-28

基金项目: 中国地质调查局地调项目 (1212010634700)

作者简介: 张春潮 (1989-), 男, 河南周口人, 硕士研究生, 从事生态地球化学环境与饮水安全研究。

40',东经 107°30'~110°30'。该研究区是一个三面环山、东面敞开的盆地,西起宝鸡,东至潼关,南依秦岭,北靠北山^[5]。地形从山区向盆地中心呈阶梯状降落,依次为山前洪积平原、黄土台塬、河谷阶地。该区地处中纬度地区,属于温带半干旱、半湿润季风气候。多年平均气温 12~13.6℃;年降雨量 520~1000mm,西部多于东部,南部多于北部;蒸发量 1 000~1 200 mm;相对湿度 61%~72%,潮湿系数 0.6 左右,湿度适中。关中盆地河流主要是渭河水系,北岸支流多发源于黄土丘陵和黄土高原,相对源远流长,比降较小,含沙量大;南岸支流均发源于秦岭山区,源短流急,谷狭坡陡,径流较丰,含沙量小。

2 关中盆地地下水氟离子分布特征

以 2011 年 10~12 月在关中盆地采集 165 个浅层地下水水样,绘制了关中盆地氟离子等值线图(图 1),根据饮水中氟含量(1 mg/L 是高氟水的界值,高于 1 mg/L 的地下水称高氟水,下同)在区域上的差异,将关中盆地划分为轻、中、重病区和非病区。

轻病区(1~2 mg/L):主要分布于渭河流域关中盆地范围内,靠近上游宝鸡一带,分布在岐山县-扶风天度,武功-兴平-咸阳-泾阳县-阎良区以西,富平-蒲城一带,渭南相桥镇-大荔西寨,以及渭河以东黄土塬区。中病区(2~4 mg/L):主要分布于乾县-礼泉一带,阎良区武家屯-大荔沙底,许庄镇-安仁镇。饮水中氟含量多为 2.34~3.90 mg/L。重病区(>4 mg/L):主要分布于渭河支流泾

河、洛河下游,分布在蒲城陈庄,大荔羌白、下营。饮水中氟含量多为 4.4~5.5 mg/L,最高值为 5.46 mg/L。除以上病区外,其余地区为非病区(≤1 mg/L),饮水中氟含量多为 0.034~0.82 mg/L。

3 氟离子富集影响因素

地下水中的氟主要来源于基岩、土壤中的含氟矿物、呈吸附态的氟和氟络合物。但是氟由固相转入液相,由吸附态变为解析态,其迁移转化过程和量受到多种因素的影响。

3.1 水温、pH 值及 Eh 值的影响

图 2 表示了 10~12 月份地下水水温与 F 离子含量关系图。在枯水期,温度较低的情况下,地下水水温在 7~18℃ 波动,而高氟地下水水温主要集中在 13~16℃,最大值出现在 13.5~14.5℃。一般情况下,水温高时有利于含氟矿物的溶解和呈吸附态氟的解析^[6],有利于氟在水中富集。这是因为水温高,氟离子的活性增强,岩石、土壤表面的呈吸附态的氟易于解离,并在水中富集;同时岩石、土壤等的含氟的化合物溶解度增大,导致水中的氟含量升高。但从图中可以看出,在 16~18℃ 范围内,虽然地下水温度较高,但氟离子的含量却相对较小,这是因为在温度较高时,离子的活性增强,其他离子的溶解对氟离子起到了抑制作用。这也说明水温主要是起到促进含氟矿物及呈吸附态氟的解析和溶解,并不是水中氟含量高的主要因素,只是引起地下水中氟离子含量高的一个有利因素。

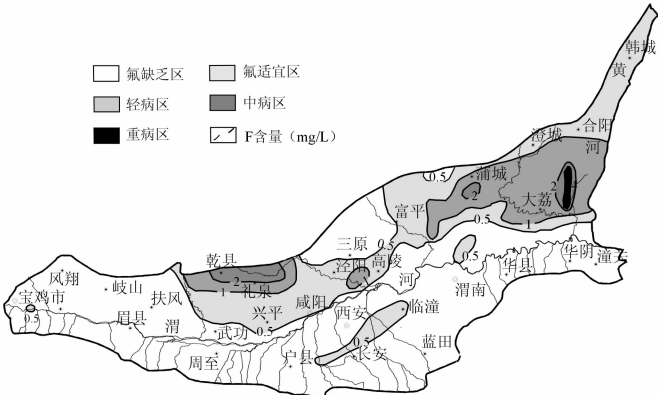


图 1 关中盆地氟病区分布图

图 3 为氟离子含量与 pH 值的散点图。从图中可以看出,高氟水主要集中在 pH 值为 7.3~9.0 内。由于 pH 值在 7.3~9.0 范围内,地下水偏碱性,此时有利于含氟矿物的溶解, F⁻ 半径(0.133 nm)与 OH⁻ 的半径(0.14~0.16 nm)相近,电价相等,因而在矿物晶格中可发生置换,有利于氟在水中富集。据曾溅辉

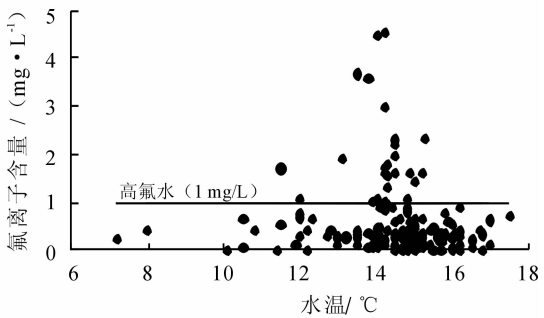


图 2 氟离子含量与水温散点图

等^[7]计算,在中性和偏碱性水中(pH 为 7.0~8.0),氟的存在形式有 10 余种。氟的组分存在活性和百分数见表 1,其中 F⁻、CaF⁺、MgF⁺ 为主要形式,一般而言 F⁻ 占总氟的 79%~96%,且随着 pH 的上升, F⁻ 所占百分数上升。偏碱性、碱性水会使水中的 Ca²⁺ 的活度降低,从而抑制水中氟离子的聚集,有利于氟离

子在地下水中的富集。

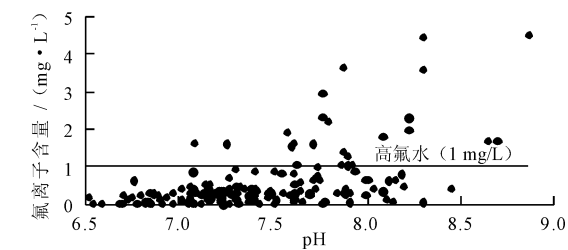
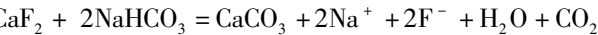


图3 氟离子含量与pH关系图

当地下水水质呈碱性时,OH⁻离子较多,易于置换含氟矿物中的氟离子(如OH⁻置换氟磷灰石中的氟离子);在微碱环境碳酸盐地区,含氟矿物萤石(CaF₂)易于溶解,形成稳定的NaF,促进氟含量的增加^[8]。反应化学方程式如下:



氧化还原电位Eh的大小表征了水样点赋存环境的氧化还原强弱^[9]。Eh较小时,地下水还原作用较强;Eh较大时,地下水氧化作用较强。实际上,氧化还原作用对氟离子的影响机理比较复杂,有研究表明^[10],氧化还原作用往往和络合作用共同作用,两者决定了氟离子的迁移形式,影响着氟离子的迁移和演化。该研究将氧化还原作用加入一般的络合物平衡计算模型中,并设计了程序进行计算,结果表明,水中氟的优势存在形式为F⁻,其他组分也主要以离子形式存在,络合形式仅占小部分,且在还原作用下,易于地下水中氟离子的富集。

表1 氟离子及氟络合物活度百分比与pH的关系 %

pH	F ⁻	MgF ⁺	CaF ⁺
<7	81~90	9.0~16.2	0.8~2.1
7~8	81~99	0.5~8.1	0.7~1.47
>8	99	0.13~0.7	0.06~0.1

3.2 水化学场的影响

利用关中盆地165个潜水含水层采样点数据作氟含量Piper三线图。在不考虑水样来源的基础上^[11],将所有水样中主要的可溶性离子要素的等价形式由Piper三线图表示,主要根据阴阳离子的毫克当量百分含量和水化学类型来划分主要离子等级。可以看出,水样点主要分布于5、7、8、9区(图4),高氟水主要分布于7、8、9区,显示了关中盆地地下水高氟区主要分布于Na⁺、HCO₃⁻毫克当量百分含量>80%的区域。各离子毫克当量百分含量的比重多寡不同,决定了水化学类型也不一样,而氟在每种类型中的含量也是不一样的。表2反映了不同的水化学类型,氟离子的含量也各不相同。从表中可

以看出,HCO₃-Ca型水氟离子含量最低,为0.13 mg/L;HCO₃-Na型水氟离子含量最高,为1.86 mg/L。氟浓度从高到低的水化学类型依次为:HCO₃-Na型水、SO₄·Cl-Na·Mg型水、HCO₃·(SO₄)-Na·Mg型水、HCO₃·SO₄-Ca(Mg)型水、HCO₃-Ca·Mg型水。该结果说明氟的水文地球化学进程与水环境有关。从图5也可以看出,氟离子含量的大小和(Na⁺+K⁺)/Ca²⁺的比值有很好的线性相关关系,取样本数n=162,则自由度为160时,根据相关系数表可知,显著性水平为0.01时,R_{0.01}=0.20185,所得相关系数R=0.86远大于R_{0.01},所以(Na⁺+K⁺)/Ca²⁺的比值与氟离子含量有良好的线性相关关系,回归方程为y=0.08x+0.202。令氟离子含量为1 mg/L,x=9.975,即当(Na⁺+K⁺)/Ca²⁺的比值大于9.975时,地下水为高氟水的机率较大。当Ca²⁺含量较大时,比值相应较小,水中的F⁻易和Ca²⁺形成难溶的CaF₂,从而降低了水中的氟含量,高氟水出现的机率变小。

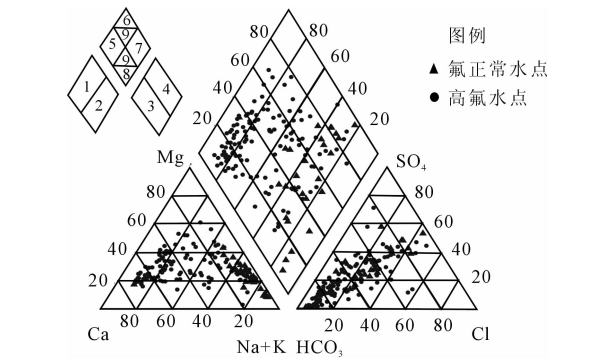


图4 地下水样的水化学Piper图

水化学类型	F ⁻ 离子含量均值 mg/L
HCO ₃ ·SO ₄ ·Cl-Na·Mg	0.82
HCO ₃ ·SO ₄ -Mg·Ca	0.18
HCO ₃ ·SO ₄ ·Cl-Na·Ca·Mg	0.32
HCO ₃ -Ca	0.13
HCO ₃ -Ca·Mg	0.31
HCO ₃ -Na	1.86
HCO ₃ -Na·Mg	0.89
SO ₄ ·Cl-Na·Mg	1.15

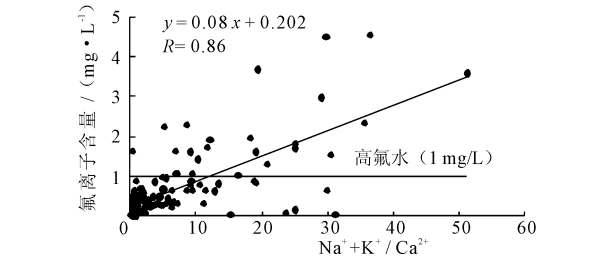


图5 氟离子含量与(Na⁺+K⁺)/Ca²⁺比值关系

3.3 水化学因子分析

因子分析是一种降低变量维数的方法。在水化学分析中,该方法主要用来提取主要水化学因子和识别主要的水文化学过程^[12-13]。分析过程中,首先将数据进行标准化处理,利用方差最大正交旋转法对主因子进行因子旋转。根据特征值大于 1 的原则,分析结果共提取了 3 个公共因子, F_1 、 F_2 和 F_3 , 它们的累计贡献率为 74.153%,可反映出数据的主体信息。

F_1 的贡献率为 44.747%,其中 TDS、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 和 Mg^{2+} 所占因子载荷较大,TDS、 Cl^- 和 Na^+ 的高载荷反映了该区强烈的蒸发浓缩作用,因此 F_1 可定义为蒸发浓缩因子。

F_2 的贡献率为 16.675%,其中 NO_3^- 和 Ca^{2+} 具有较高的正载荷及 F^- 的负载荷,研究区山前洪积扇具有较低的氟离子浓度特征,因此, F_2 可能指示低氟区地下水的水化学属性。山前洪积扇处水力坡度大,水循环交替积极,水中溶解的 CO_2 与岩石、矿物等发生作用,使得钙离子含量处于较高的水平。较高的钙离子含量在一定程度上抑制了 F^- 离子的浓度,所以钙离子含量较高的地下水中具有低氟的特征。而较高的 NO_3^- 正载荷可能与该区强烈的农业活动有关,特别是在盆地中部。

F_3 的贡献率为 12.731%,其中 F^- 和 HCO_3^- 具有较高的正载荷及 Ca^{2+} 的负载荷,且 TDS、 Cl^- 、 NO_3^- 、 Na^+ 和 Mg^{2+} 均表现出了一定的正载荷,反映了该区在一定程度上受到了蒸发浓缩作用的影响,且该区分布着大范围的 HCO_3^- -Na 型水。 HCO_3^- 含量的不断升高使得方解石和白云石沉淀,因此表现出了钙的负载荷。钙表现出负载荷还有一个重要的原因是,该区黄土中富含 Na^+ ,地下水流经时发生阳离子交换作用,使得 Ca^{2+} 被吸附。

表 3 旋转因子载荷矩阵

指标	F_1	F_2	F_3
TDS	0.987	0.106	0.083
pH	0.070	-0.188	-0.421
F^-	0.163	-0.416	0.682
Cl^-	0.980	0.136	0.043
NO_3^-	-0.017	0.735	0.224
SO_4^{2-}	0.985	0.076	0.019
HCO_3^-	0.328	0.108	0.738
K^+	0.221	0.574	0.135
Na^+	0.980	-0.002	0.135
Ca^{2+}	0.170	0.817	-0.286
Mg^{2+}	0.916	0.205	0.189

综上所述,蒸发浓缩作用、低钙碱性的环境反映了氟在地下水中富集的有利因素。因此, F_3 可定义为氟富集因子。可见,水-岩相互作用,碳酸盐矿物的溶解和 Na-Ca 离子交换控制着关中盆地地下水氟富集的主要水化学过程。

3.4 溶滤、蒸发作用的影响

高氟地下水形成的首要条件是具有供氟能力强的氟源,包括基岩和土壤中的含氟矿物,以及呈吸附态的氟和氟络合物^[14-15]。由关中盆地氟病区分布图可以看出,轻病区处大部分位于渭北黄土台塬处及河流高级阶地区,包气带主要为黄土或黄土状亚粘土,垂直节理发育,大气降水垂向入渗,土质上疏下实,溶滤作用强烈,包气带中可溶性氟含量较高,该区域水力坡度较大,侧向径流条件较好,潜水位埋深较深,地下水中的氟主要来自水-岩界面间的含氟矿物的溶解与溶滤;中病区位于二三级阶地处,水力坡度变缓,侧向溶滤作用更加明显,地下水中的氟含量变高;重病区主要位于构造洼地处,该区域水位埋深浅,蒸发浓缩作用强烈,地下水中的氟随着毛细带上升,受到某些矿物的吸附而滞留在包气带中,随着降雨的入渗,水-岩界面间的含氟矿物通过溶滤作用进入地下水中。图 6 反映了土壤样本的不同深度处的可溶性氟含量的大小。

图 7 表示氟含量与不同的水文地球化学地段间的关系。从图 6 中可以看出,0~0.2 m 包气带土壤中的可溶氟含量随着深度的增加而增加,基本上在 0.2 m 左右可溶氟的含量最高,说明 0.2 m 以下的包气带可溶性氟主要来自表层,溶滤作用使得可溶性氟在包气带中向下迁移;而 XAT001 土壤表层的可溶性氟含量最大,说明表层土已受到了污染。0.2~0.5 m 可溶性氟的含量总体上呈减少趋势,0.5~2 m 处的包气带土壤可溶性氟的含量基本上变化很小,说明 0.2~0.5 m 为可溶性氟的吸附带,由于吸附作用的存在使得可溶性氟向水中迁移的量减小,但溶滤作用促进土壤中可溶性氟向地下水中氟转化的总方向并未改变。

图 7 则说明,PTW004、FCW001 和 PTW001 位于冲洪积扇处,该处水力坡度大、水循环交替积极,以溶滤作用为主,地下水中的氟含量普遍较低;而淋溶-蒸发地段位于黄土塬和高级阶地处,氟含量的升高主要是因为侧向溶滤作用的加强。由于受到洛河的稀释作用,D004、D001 两点的氟含量相对较小;强烈蒸发地段位于卤泊滩的塬面洼地处,该地段水位埋藏较浅,水流滞缓,以蒸发浓缩作用为主。图 6 和图 7 则

说明了氟向地下水中的迁移主要取决于溶滤作用,而

地下水中氟的聚集主要取决于蒸发浓缩作用。

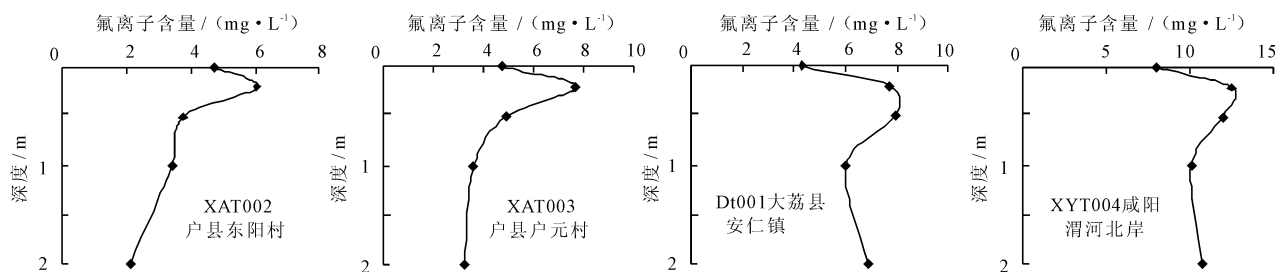


图6 包气带不同深度土层的可溶性氟含量

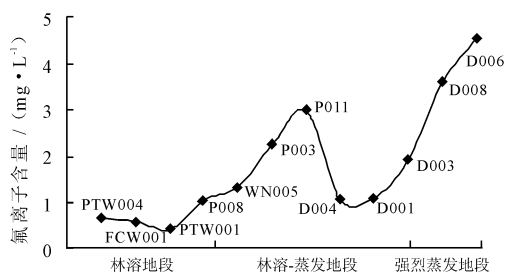


图7 氟含量与水文地球化学地段间的关系

4 结论与讨论

(1) 地下水氟含量的分布呈面状展布, 研究区高氟水主要赋存在渭北泾河以东的黄土台塬, 阶地及构造洼地处; 高氟水分布区的特点为径流条件差, 水温 $13 \sim 16^{\circ}\text{C}$, pH 为 $7.3 \sim 9.0$ 范围内, 地下水处于还原条件下, 水化学类型主要为 $\text{HCO}_3 - \text{Na}$ 型水。

(2) 高氟水的水环境为弱碱性, 地下水中的 HCO_3^- 、 Na^+ 促进了含氟矿物向地下水中迁移和转化, 使地下水中氟较为富集, 而 Ca^{2+} 则起到了抑制氟含量增加的作用; 包气带中可溶性氟向下迁移主要是受到溶滤作用的影响, 而氟在地下水中的富集主要取决于蒸发浓缩作用。

(3) 富含氟的矿物和岩层、有利于氟积累的低洼地形、水位浅埋区和干燥的气候条件、以及促进氟化物的活化和向水中迁移的碱性环境, 这些都是形成高氟水的有利因素。这些因素协同作用, 便形成了高氟地下水的水文地球化学过程。

讨论高氟地下水的成因及影响因素是为了更好的利用地下水, 因此, 在得出与高氟水相关的因素后, 怎样合理、有效的进行高氟水的处理, 这需要进行进一步的讨论和实验。

参考文献:

[1] 李绍生. 永城矿区地方性氟调查与饮用水除氟途径[J].

煤矿环境保护, 1992, 6(5): 44-45.

[2] 沈伟桥, 孙海燕, 汪侨梅. 杭白菊生物活性及药理研究进展[J]. 茶叶, 2006, 32(3): 20-23.

[3] 汤洁, 卞建民, 李昭阳, 等. 松嫩平原氟中毒区地下水氟分布规律和成因研究[J]. 2010, 6(3): 614-620.

[4] 舒华, 张龙安, 葛森, 等. 地方性氟中毒病在陕西省的分布与防治现状[J]. 微量元素与健康研究, 2011, 28(5): 35-39.

[5] 王文科, 王雁林, 段磊, 等. 关中盆地地下水环境演化与可再生维持途径[M]. 郑州: 黄河水利出版社, 2006: 10-15.

[6] 沈照理. 水文地球化学基础[M]. 北京: 地质出版社, 1998: 45-60.

[7] 曾溅辉, 刘文生. 浅层地下水氟的溶解/沉淀作用的定量研究[J]. 地球科学, 1996, 21(3): 337-340.

[8] Saxena V K, Shakeel Ahmed. Inferring the chemical parameters for the dissolution of fluoride in groundwater[J]. Environmental Geology, 2003, 43(4): 731-736.

[9] 王焰新, 苏春利, 谢先军, 等. 大同盆地地下水砷异常及其成因研究[J]. 中国地质, 2010, 37(3): 771-780.

[10] 刘春国. 吉林西部乾安浅层高氟水成因研究[J]. 长春地质学院, 1994, 10(4): 34-37.

[11] 刘瑞平, 朱桦, 亢明仲, 等. 关中盆地大荔地区地下水氟水文地球化学规律[J]. 水文地质工程地质, 2009, 36(5): 84-88+93.

[12] 卞红梅, 刘文治, 张全发. 多元统计方法在金水河水水质时空变化分析中的应用[J]. 资源科学, 2009, 31(3): 429-434.

[13] 李俊霞, 苏春利, 谢先军, 等. 多元统计方法在地下水环境研究中的应用——以山西大同盆地为例[J]. 地质科技情报, 2010, 29(6): 94-100.

[14] 石维栋, 郭建强, 张森琦, 等. 贵德盆地高氟、高砷地下水热分布及水化学特征[J]. 水文地质工程地质, 2010, 37(2): 36-42.

[15] 曹志洋, 冯启言, 吴晴晴, 等. 江苏丰沛地区浅层地下水氟含量的空间变异性与分布特征[J]. 水文地质工程地质, 2010, 37(3): 127-133.