

运城盆地高氟地下水水质分析

李强¹, 董丽丽²

(1. 山西省运城市水资源委员会办公室, 山西 运城 044004;

2. 西安理工大学 陕西省西北旱区生态水利工程重点实验室, 陕西 西安 710048)

摘要: 饮用高氟地下水可以导致严重的地方性氟中毒。本文运用多元统计方法中的相关分析法对运城盆地地下水水质进行分析评价,研究了运城盆地高氟地下水中氟与其他水化学指标的相关关系和变化特征。分析结果表明:地下水中的氟与 pH 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 HCO_3^- 和温度呈现显著的正相关关系,与 Ca^{2+} 呈现显著的负相关关系,说明碱性环境和高矿化度有利于高氟水的形成,而较高的钙离子浓度抑制了氟浓度的上升。地下水氟离子、氯离子和硫酸盐浓度呈现出逐渐增加趋势,说明地下水氟浓度上升和盐分累积过程具有一定的伴生关系。

关键词: 高氟地下水; 氟; 地下水化学; 水化学特征; 运城盆地

中图分类号: X824

文献标识码: A

文章编号: 1672-643X(2014)04-0211-04

Analysis on water quality of high fluorine groundwater in Yuncheng Basin

LI Qiang¹, DONG Lili²

(1. Yuncheng Office of Water Resources Committee of Shanxi Province, Yuncheng 044004, China;

2. State Key Laboratory of Eco-Hydraulic Engineering in Shaanxi, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: The drinking of groundwater with high level of fluorine can lead to provincial fluorosis. This paper used the correlation analysis in multivariate statistical methods to evaluation the groundwater quality in Yuncheng basin, and then studied the correlation and variation characteristics between fluorine in groundwater with high level of fluorine and other water chemical indicators in Yuncheng basin. Analysis results show that there is markedly positive correlation relationship between fluorine content in groundwater and the water chemical indicators of pH 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 HCO_3^- and temperature, and there is negative correlation between fluorine and Ca^{2+} . The alkaline environment and high salinity are beneficial for the formation of high fluorine water, and high calcium ion concentration can restrain the increase of fluorine concentration. The concentration of fluorine, chlorine ion and sulfate in groundwater shows the trend gradual increase, which indicates the associated relationship between the increase of fluorine concentration and salt accumulation process.

Key words: high fluorine ground; fluorine; chemical of ground water; water chemical characteristics; Yuncheng Basin

地下水是水资源的重要组成部分,是人类生存和生产活动必不可少的宝贵自然资源。运城盆地地处暖温带半湿润气候区,降雨多集中在夏季,境内河流近年来逐渐退化为季节性河流。由于地表水严重匮乏,地下水资源在区域供水中的比重不断提高。但是由于盆地的天然地质背景,为地下水中的高氟提供了丰富的内生、外生来源^[1-2],因此地下水氟浓度异常成为了运城盆地突出的环境地质问题之

一^[3]。饮用高氟地下水给当地居民的生活与健康产生了严重的影响^[4]。因此,对盆地重点区域高氟水的水化学特征进行有效评价,不仅有助于了解区域地下水水文地球化学的演化过程,而且可为当地居民的饮水安全提供技术指导。

1 研究区概况

运城盆地是一个典型的干旱-半干旱第四系沉

收稿日期:2014-03-15; 修回日期:2014-04-11

基金项目:山西省科技攻关项目(20110313027)

作者简介:李强(1969-),男,山西盐湖,大学本科,高级工程师,主要从事水文水资源管理研究。

积盆地,其地下水环境除受新生代以来古气候、古沉积环境及构造运动影响外,还受盆地水文、水文地质条件以及气候条件控制。该盆地包括闻喜、夏县、运城、临猗、永济五县及万荣、绛县部分地区。运城盆地为一新生代断陷盆地,临黄河,东、南依中条山,北部是峨嵋台地及孤峰山、稷王山、紫金山等岛状山峰。地形封闭,地势东北高,西南低。涑水河横贯全区,由东向西注入黄河,属间歇性河流。涑水河上游为冲积平原,中下游为湖积平原,中条山前有洪积扇分布,盆地中心沉积了巨厚的第四系松散堆积物(1 300 m 以上)^[5]。盆地的主要含水岩层,冲积平原区为上、中更新统砂及砂砾石层,湖积平原部位中、下更新统湖积粉细砂层,洪积扇区为中、下更新统砂砾石层。盆地东南部中条山区主要分布有前震旦的片麻岩,其次有震旦、寒武的灰岩及砂岩,富含裂隙水和岩溶裂隙水,北部峨嵋台地等构成了涑水河与汾河的分水岭。盆地地下水补给源为大气降水和边山侧向经流,排泄则以人工开采和蒸发为主。地下水运动总趋向是盆地四周向中心、上游向下游运动^[6]。

研究区内浅层地下水(埋深小于 60 m)氟化物含量超标面积达 3 115.5 km²,分布在盆地内所有县(市),其中氟化物含量超过 4.0 mg/L 的高氟区分布在永济、临猗、运城 3 县(市),面积达 947.9 km²。在盆地内还有 7 个高氟富集小区,氟含量在 6~12 mg/L。盆地内中深层地下水氟化物含量超标面积达 2 837.3 km²。氟化物富集区分布在嵎阳、临晋、七级、清渠屯一带,含量在 4~11.2 mg/L,面积为 237.7 km²,最大值超标 10.2 倍,导致了严重的氟中毒现象,村民几乎全部患有氟斑牙^[3]。高氟地下水的存在直接威胁着广大农村人口的饮水安全,给人民的身体健康造成了严重危害;同时,也造成了研究区水质性缺水,加剧了水资源供需矛盾,严重阻碍了经济发展。

2 数据来源

为了分析山西运城盆地高氟地下水的空间变化特征,共采集地下水样 30 份,采样位置分布见图 1。野外采集水样用高密塑料瓶,在取样前先用待采水样润洗 3 次,采样时确保采集的水样充满整个取样瓶,每个采样点采集 3 瓶水样。水温、pH 值、电导率等指标在现场测定,碱度采用滴定法在 24 h 内测定。3 瓶水样中用于金属元素分析的样品加入浓度为 70% 的浓 HNO₃ 至 pH 小于 1.0。F⁻、Cl⁻、SO₄²⁻ 以及 NO₃⁻

用瑞士万通 761 Compact IC 进行测定;K、Na、Ca、Mg、Si、Sr 等元素采用 IRIS Intrepid XSP 型 ICP-AES 进行分析。部分地下水中 Cl⁻、SO₄²⁻ 含量较高,采用 AgNO₃ 和 EDTA 络合滴定法人工测定。



图 1 研究区地下水采样点分布图

表 1 研究区水样水化学组成特征统计表				mg/L
编号	最小值	最大值	平均值	标准偏差
pH	7.40	8.50	7.81	0.35
F ⁻	0.23	15.73	5.60	5.38
K ⁺	0.67	45.29	7.07	11.34
Na ⁺	25.60	1118.00	440.10	343.70
Ca ²⁺	8.10	79.50	30.94	16.83
Mg ²⁺	11.40	75.90	30.44	16.99
SO ₄ ²⁻	10.60	2690.00	639.00	762.80
Cl ⁻	13.90	1821.00	545.60	573.0
HCO ₃ ⁻	132.90	985.80	472.20	253.30
NO ₃ ⁻	2.76	117.40	62.65	28.69
Si	0.02	26.96	13.59	7.99
Sr	0.07	11.86	4.90	4.85

3 高氟地下水水质特征

相关分析是研究现象之间是否存在某种依存关系,并对具体有依存关系的现象探讨其相关方向以及相关程度,是研究随机变量之间的相互关系的一种统计方法^[7]。根据相关分析结果,确定地下水中 F 与其他化学组分的相关关系,从而进一步分析研究高氟水的赋存条件,为合理改造利用高氟地下水提供科学借鉴。

以 30 个样本所测试化学指标 F⁻、Ca²⁺、T、pH、SO₄²⁻、Cl⁻、HCO₃⁻、NO₃⁻、Si 和 Sr 做相关分析,得出各化学组分的相关性矩阵见表 2。

相关分析表明,地下水中 F⁻ 浓度与 T、pH、SO₄²⁻、Cl⁻ 和 HCO₃⁻ 呈现显著的正相关。而与 Ca²⁺

表2 各水质指标相关系数矩阵

水质指标	F	pH	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	T
F ⁻	1							
pH	0.783**	1						
Ca ²⁺	-0.493*	-0.586**	1					
SO ₄ ²⁻	0.782**	0.665**	-0.425*	1				
Cl ⁻	0.899**	0.718**	-0.457*	0.951**	1			
HCO ₃ ⁻	0.833**	-0.803**	0.412*	-0.614**	-0.746**	1		
NO ₃ ⁻	0.368	0.316	0.095	0.261	0.342	-0.353	1	
T	0.436*	0.519**	-0.469*	0.316	0.374	-0.458*	0.477*	1

呈现负相关。其中 F⁻ 与 Cl⁻ 的相关性最高 (0.899), 同时与 SO₄²⁻ 的相关性非常高 (0.782)。而 Cl⁻ 与 SO₄²⁻ 呈现显著的正相关, 与 Ca²⁺ 呈现显著的负相关。通常来说, 地下水中 Ca²⁺ 主要来源于含水层矿物的溶解。Cl⁻ 与 Ca²⁺ 的负相关性, 说明含水层介质中含氯矿物的溶解不是其主要物质来源。Cl⁻ 与 SO₄²⁻ 的显著正相关表明二者具有同源性。同时, 研究区地下水中 Cl⁻ 与 SO₄²⁻ 的含量又非常高。因此, 既然天然矿物溶解作用不是地下水中高 Cl⁻ 主要来源, 那么另一个可能导致地下水中盐分含量升高的因素就是蒸发浓缩作用。由地下水 Cl-SO₄ 散点图发现, 大部分水样均以良好的线性关系排列在蒸发线上 (图 2)。可见, 蒸发浓缩作用在研究区地下水形成过程中发挥了重要作用。相关研究表明, 在盐分较高的咸水中是可以形成高氟水的, 这也解释了研究区地下水 F⁻ 与 Cl⁻ 和 SO₄²⁻ 显著相关的原因。

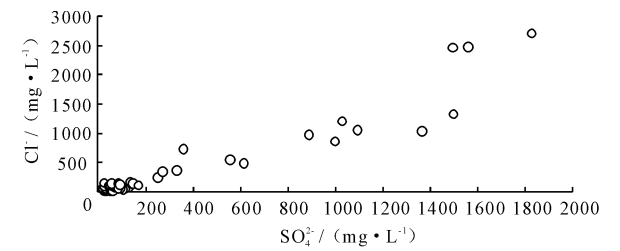
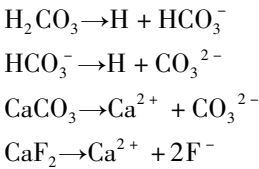


图2 地下水 Cl-SO₄ 散点图

在参与相关性分析的化学指标中, 排在第二位的与 F⁻ 浓度呈显著正相关的为 HCO₃⁻。众多研究表明, 随着地下水中 HCO₃⁻ 含量的增加, F⁻ 的含量也会相应的增加。其原因是当地下水中 HCO₃⁻ 含量升高时, HCO₃⁻ 会成为地下水中氟吸附的潜在竞争对手, 一部分以吸附态存在于含水层介质中的 F⁻ 容易被 HCO₃⁻/OH⁻ 所替代而进入地下水中。由于地下水中氟的主要存在形态为游离态的氟离子, 因

此当地下水中 HCO₃⁻ 离子含量增加时, 就会将一部分氟从含水层介质里置换出来, 导致水中氟离子含量升高^[8]。另一方面^[9], HCO₃⁻ 对地下水中 F⁻ 的作用还包括, 其与 CaF₂ 之间的反应。在天然水中该反应可分解如下^[10]:



当地下水中 HCO₃⁻ 含量不断升高时, 它会因水解作用而生成 CO₃²⁻。此时, 在一定条件下, Ca²⁺ 会与 CO₃²⁻ 结合生成 CaCO₃ 沉淀, 从而减少地下水中活性钙离子的含量。此时, 由于地下水中钙离子含量的下降, 会进一步促进含水层介质中含氟矿物的溶解, 导致地下水中 F⁻ 含量的增加。

pH 是控制地下水中元素形态及水化学作用的主要因素之一。研究区地下水中 F⁻ 与 pH 呈显著的正相关关系, 相关系数 R = 0.783。说明, 地下水中的 F⁻ 的活性极大程度地受到水体酸碱性环境的控制。研究区地下水 pH 值最小值 7.40, 最大值 8.50, 均值 7.81, 属于碱性环境。且地下水氟浓度呈现随 pH 值升高的趋势。分析表明, 碱性环境有利于地下水中高氟的富集^[11]。主要有以下几方面的原因: ① pH 值较高有利于金属阳离子的吸附, 促进阴离子的解吸; ② 较高的 pH 值可以对含水层介质表面发生修饰作用, 降低其吸附容量; ③ 碱性条件下, 由于 OH⁻ 与 F⁻ 半径相近, 能够与黏土矿物、腐殖质和土壤胶体所吸附的 F⁻ 交换, 使 F⁻ 迁移到水中。

当地下水中存在大量的 Ca²⁺ 时, 可以抑制 F⁻ 的活性。因此在研究区地下水中 F⁻ 与 Ca²⁺ 呈现较为显著的负相关关系, 相关系数 R = -0.493。由地下水水样 Ca²⁺-F⁻ 散点图可见 (图 3)。

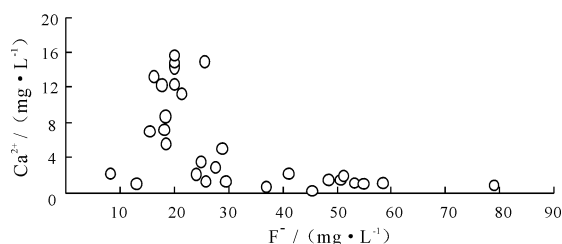


图3 研究区地下水 F^- - Ca^{2+} 散点图

当地下水中 Ca^{2+} 浓度小于 20 mg/L 时,地下水氟离子浓度分布范围较广,不具有明显的负相关关系。但当钙离子浓度大于 20 mg/L 时,发现随着钙离子浓度的增加,氟离子浓度显著下降。这种现象的出现,说明控制地下水中 F^- 与 Ca^{2+} 深度相互关系的主要原因是含氟矿物萤石的溶解作用。作为一种难溶电解质,它在地下水中的溶解行为由其溶度积常数 (K_{sp}) 决定。在一定温度下,难溶电解质的溶度积常数为一定值。而溶度积常数又可以表示为 F^- 与 Ca^{2+} 的函数。因此,当地下水溶液中 Ca^{2+} 浓度发生变化时,由于 K_{sp} 基本保持不变,此时氟离子浓度就会相应发生变化。这种 Ca^{2+} 含量升高导致地下水中 F^- 含量下降的现象,说明地下水中 Ca^{2+} 浓度对高氟水的形成具有抵抗作用。而当氟离子浓度更高时,随着 F^- 含量的增长, Ca^{2+} 含量并没有继续明显减少,而是维持在一定浓度,这是由于随着 Ca^{2+} 浓度在低水平上继续下降,萤石的溶解度迅速增加^[12]。

通常来说,水温升高有利于高氟水的形成。导致水中氟含量的增高:当地下水温度升高时,氟离子的活性增强,使得在含水介质中吸附态的氟易于解吸,并在水中富集;另时,水温升高也会导致含水介质中含氟矿物溶解度增大。因此在含氟矿物的溶解和吸附态氟的解吸作用下,可导致热水中的氟离子浓度升高^[13]。而取自夏县温泉的热水号样品,其水温度 46℃,氟浓度 3.44 mg/L,已远远超过安全饮水氟浓度 1 mg/L。这说明温度升高确实有利于高氟水的形成。但由于研究区大部分地下水均属于低温地下水,相比其它因素来说,水温对高氟含量地下水形成的贡献不是主要因素。相比而言, pH 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 HCO_3^- 等更是地下水中氟异常的相关性控制因子。相关性分析还表明, F^- 与 NO_3^- 相关关系不显著。说明农业活动对高氟地下水的形成贡献有限,不是该区域大面积高氟水出现的控因素。

4 结 语

相关分析作为一种统计分析手段,可以揭示研

究现象之间的依存关系。运用相关分析对运城盆地高氟地下水的分析表明:

(1) 地下水氟浓度与 pH 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 HCO_3^- 呈现显著的正相关关系。 F^- 与 Cl^- 和 SO_4^{2-} 的同步增加表明,蒸发浓缩作用是高氟地下水形成的主控因素之一。

(2) 随着地下水中 HCO_3^- 含量的增加, F^- 的含量相应增加。当地下水中 HCO_3^- 含量升高时, HCO_3^- 会成为地下水中氟吸附的潜在竞争对手,一部分以吸附态存在于含水层介质中的 F^- 容易被 HCO_3^-/OH^- 所替代而进入地下水中。此外,当地下水中 HCO_3^- 含量不断升高时,它会因水解作用而生成 CO_3^{2-} 。在一定条件下, Ca^{2+} 会与 CO_3^{2-} 结合生成 $CaCO_3$ 沉淀,从而减少地下水中活性钙离子的含量,进一步促进含水层介质中含氟矿物的溶解,导致地下水中 F^- 含量增加。

(3) 碱性环境有利于地下水中高氟的富集。 pH 值较高有利于金属阳离子的吸附,促进阴离子的解吸;较高的 pH 值可以对含水层介质表面发生修饰作用,降低其吸附容量;碱性条件下,由于 OH^- 与 F^- 半径相近,能够与黏土矿物、腐殖质和土壤胶体所吸附的 F^- 交换,使 F^- 迁移到水中。

(4) 含氟矿物萤石作为一种难溶电解质,它在地下水中的溶解行为受其溶度积常数 (K_{sp}) 控制。因此,当地下水溶液中 Ca^{2+} 浓度发生变化时,由于 K_{sp} 基本保持不变,此时氟离子浓度就会相应发生变化。这种 Ca^{2+} 含量升高导致地下水中 F^- 含量下降的现象,说明地下水中 Ca^{2+} 浓度对高氟水的形成具有抵抗作用。

(5) 温度升高确实有利于高氟水的形成,但由于研究区大部分地下水均属于低温地下水,相比其它因素来说,水温对高氟含量地下水形成的影响不是主要因素。 F^- 与 NO_3^- 相关关系不显著。说明农业活动对高氟地下水的形成影响有限,不是该区域大面积高氟水出现的主控因素。

参考文献:

- [1] 胡惠霞,郭建立. 山西运城盆地地下水氟的富集环境及特征[J]. 勘察科学技术, 1992(3): 34-37.
- [2] 张念龙. 运城盆地高氟地下水的分布及成因[J]. 山西水利科技, 1998(4): 69.
- [3] 曹小虎. 浅谈运城盆地高氟地下水的分布及成因[J]. 水资源保护, 2005, 21(6): 63-65.

(下转第 220 页)

用天然河砂,填料为灰岩矿粉,沥青为克拉玛依 AH-70 号沥青,并按沥青质量的 0.4% 添加常州信拓公司生产的 XT-2 型抗剥落剂改善沥青混凝土的水稳定性。

经对推荐的沥青混凝土配合比进行的各项沥青混凝土试验表明:采用天然砂砾石料作粗骨料、河砂作细骨料的沥青混凝土水稳定系数都大于 0.97,满足《土石坝沥青混凝土面板和心墙设计规范》DL/T5411-2009 中规定沥青混凝土的水稳定系数应大于 0.90 的要求。沥青混凝土压缩试验、拉伸试验、小梁弯曲试验、渗透试验、三轴性能试验结果表明,沥青混凝土的各项物理和力学性能均满足设计要求。

参考文献:

[1] Saxegaard H. Asphalt Concrete Cores for Embankment Dams[J]. International Water Power and Dam Constructions. 2000, 52(2): 26-27.

[2] 张文. 沥青混凝土心墙土石坝的实践与发展[J]. 东北水利水电, 1991, 11(12): 2-11.

[3] 张应波, 王为标, 兰晓, 等. 土石坝沥青混凝土心墙酸性砂砾石料的适用性研究[J]. 水利学报, 2012, 43(4): 460-466.

[4] 中国水电顾问集团华东勘测设计研究院. DL/T5411-2009, 土石坝沥青混凝土面板和心墙设计规范[S]. 北京: 中国水利水电出版社, 2009.

[5] 水利部新疆维吾尔自治区水利水电勘测设计研究院. 新疆昌吉市三屯河努尔加水库工程初步设计报告[R]. 2010, 11.

[6] 中华人民共和国国家发展和改革委员会, 中华人民共和国电力行业标准. DL/T5362-2006, 水工沥青混凝土试验规程[S]. 北京: 中国水利水电出版社, 2006.

[7] 西安理工大学防渗研究所, 陕西省水利水电工程西安理工大学质量检测中心. 努尔加水库沥青混凝土心墙材料试验研究报告—采用未破碎砂砾石作沥青混凝土粗骨料[R]. 2012.5.

(上接第 214 页)

[4] Gao Xubo, Wang Yanxin, Li Yilian, et al. Enrichment of fluoride in groundwater under the impact of saline water intrusion at the salt lake area of Yuncheng Basin, northern China[J]. Environmental Geology, 2007, 53(4): 795-803.

[5] Gao X B, Wang Y X, Li Y L. Hydrogeochemical characteristics of fluoride in groundwater; a case study in Yuncheng Basin, Northern China[C]//. 7th International Conference on Calibration and Reliability in Groundwater Modeling, "Managing Groundwater and the Environment", 2009.

[6] He X, Wang Y X, Ma T, et al. Hydrogeochemical characteristics of high fluoride bearing groundwater in the Hetao Plain, Northern China[C]//. 7th International Conference on Calibration and reliability in groundwater modeling, "Managing Groundwater and the Environment", 2009.

[7] 运城地方志编纂委员会. 运城市志[M], 北京: 生活·读书·新知三联书店, 1994.

[8] 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]. 中国地质, 2010, 37(3): 614-620.

[9] 侯建军. 内蒙古腾格里地下水化学特征及高氟、高矿化水成因探讨[J]. 西部资源, 2011(6): 83-85.

[10] 梁秀娟. 吉林西部洋沙泡水库水土环境中氟的迁移转化机理研究[D]. 长春: 吉林大学, 2008.

[11] 陈文婧. 河北平原浅层地下水地球化学评价[D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2008.

[12] 杨军耀. 水土系统氟迁移影响因素分析[J]. 工程勘察, 1998(3): 42-44.

[13] 张崇伦, 韩行瑞. 氟的水文地球化学特征初探[M]. 北京: 地质出版社, 1987: 171-172.