

doi: 10.3969/j.issn.1005-3026.2014.10.027

松辽西部地区高氟地下水形成机理

马诗敏, 徐新阳, 陈熙, 郭晓东

(东北大学资源与土木工程学院, 辽宁沈阳 110819)

摘要: 为了查明高氟地下水的分布、形成条件,通过环境地质调查及水样测试,从地层、气象、地质地貌、水文地质及水文地球化学等几个角度进行了系统分析,初步探明了该地区高氟地下水的主要分布区域.依据大量地下水化学分析资料,分析了高氟地下水的形成机理.研究表明,岩石和土壤中的氟离子经过淋溶作用溶于地下水,是形成高氟水的重要原因之一.此项研究为饮水型地氟病的防治提供了科学基础,从而避免氟中毒的发生.

关键词: 形成机理;氟;地下水;系统分析;地方性氟中毒

中图分类号: P 641.69 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-3026(2014)10-1487-05

Formation Mechanism of High-Fluorine Groundwater in West Area of Songliao

MA Shi-min, XU Xin-yang, CHEN Xi, GUO Xiao-dong

(School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: MA Shi-min, E-mail: xamashimin@126.com)

Abstract: The enrichment of fluoride in groundwater is a very complicated hydrogeochemical process, and has a close relation with geological environment. To find out the distribution and formation conditions of high-fluorine groundwater, systematic analysis work from several angles, such as strata, weather, terrain and landform, hydrogeology and hydrochemistry, etc., was made by survey of environmental geology and test of water sample. The main distribution areas of high-fluorine groundwater in this area were proved up. The formation mechanism of high-fluorine groundwater was analyzed according to a large number of the groundwater chemical analysis data. The results showed that one of the most important reasons caused the formation of high fluoride water is fluoride ions in rock and soil through eluviation into groundwater. The results provide a scientific basis for the prevention of drinking water type fluorosis and the occurrence of endemic fluorosis.

Key words: formation mechanism; fluoride; groundwater; systematic analysis; endemic fluorosis

氟在自然界中主要以氟化物形式存在于水中、土壤中、大气中、动植物中、人体中.人类适量地摄入氟能保护牙齿、促进骨骼生长.长期饮用高氟水,对成人来说会造成氟骨症,对儿童来讲会表现为氟斑牙.长期过量摄入氟,会对骨骼、牙齿造成损害,进而会导致心血管和神经系统的疾病^[1].

水是人类生存不可缺少的一部分,因此研究高氟水的分布情况和产生机理变得尤为重要.我国是受高氟水危害较严重的国家之一,受害面积

较大,影响到人民群众的身体健康,进而影响到当地的经济.因此,我国很多专家从研究区的水文地质、水文地球化学特征、地形地貌、气象等方面对高氟水形成原因作了大量研究.在世界各地高氟水形成原因因地而异,韩洪伟等^[2]分析了内蒙古赤峰地区高氟水的成因. Xu 等^[3]认为浅层地下水蒸发、岩石与地下水的相互作用及有机物质的氧化作用是形成高氟水的主要原因. Guo 等^[4]认为较高 pH 值有利于 F⁻ 释放. Jayawardana

收稿日期: 2013-11-16

基金项目: 中国地质调查局资助项目(20023065).

作者简介: 马诗敏(1967-),女,辽宁沈阳人,东北大学博士研究生;徐新阳(1967-),男,浙江武义人,东北大学教授,博士生导师.

等^[5]阐述了在磷灰石、萤石、独居石等重矿物中氟质量浓度较高。邸志强等^[6]对高氟地下水的成因也做了分析,干燥的气候、低洼的地形是促成高氟水形成的因素。

以往的研究只是局部的研究,而且分析样品的种类少,在高氟水形成机理分析上,涉及的层次较浅。本次研究涉及的面广,分析样品种类多,更深层次地揭示了高氟水形成机理。氟作为卤素族中最活泼元素,在自然界中,主要以离子或络阴离子的形式存在于造岩矿物以及副生矿物中,并形成大量的独立氟矿物,能和众多元素组成化合物。在本次研究中发现:岩石和土壤中的氟离子经过淋溶作用溶于地下水是形成高氟水的重要原因之一。

松辽西部地区,西起赤峰—巴林右旗,西北以大兴安岭分水岭为界,东以柳河为界,北以洮儿河与绰尔河分水岭为界,南至凌原—建昌—黑山县,面积约为 14 万 km²。行政区划隶属辽宁省、吉林省、内蒙古自治区。工作区呈 L 形状。

本文通过对松辽西部地区地下水的调查及样品分析,探明了该区高氟地下水的分布情况,并对该地区高氟水的形成进行了系统的分析,研究了松辽地区高氟地下水形成机理。

1 样品采集与分析

1.1 样品的采集

全面收集了辽宁省、吉林省、内蒙古自治区的社会背景和自然环境背景资料,根据调查和收集已有的资料基础上确定孔位后,采用 SPJ-300 型钻机进行水文地质钻探,采取地下水水样。

1.2 样品的分析及结果

采用离子色谱法测定氟离子,按离子色谱仪工作条件将仪器准备好,待基线稳定后,用注射器注入 2~3 mL 水样,待 F⁻ 峰出完后,根据记录的离子峰高减去空白,从相应的标准曲线上即可求出水样中 F⁻ 的质量浓度。

根据吉林通榆县地方病防治所提供的地方病氟中毒病区分布资料,分析了 42 个村、屯饮用地下水中氟的质量浓度,氟离子检出值在 1~2 mg/L 之间占 22.43%,在 2~4 mg/L 之间占 11.73%,超过 4 mg/L 占 1.5%。

依据辽宁康平县地方病防治所提供的地方病氟中毒病区分布资料,本次工作对病区地下水水质检测共采集 40 个样品。其中,孔隙潜水检测样 19 个,碎屑岩孔隙裂隙水水样 21 个。分析测试结果显示,氟离子检出值在 0.10~2.09 mg/L 之

间,平均值为 0.75 mg/L。小于 1 mg/L 的检测点 28 个,占总样品的 74%;大于 1 mg/L 的检测点 12 个,占总样品的 26%。主要分布于沙金台乡、西关乡、康平镇、东升乡。

在内蒙古老哈河二级阶地及彰武县大冷乡四合屯研究区内,共采集 42 个样品,浅层水中氟质量浓度一般大于 2.0 mg/L,而深层水中氟质量浓度一般小于 1.0 mg/L。

2 松辽西部高氟水分布情况

2.1 大兴安岭东麓中低山—丘陵台地区

基岩山区广泛分布火山岩、火山碎屑岩、花岗岩和沉积岩等,这些岩石中氟矿物含量较高,长期经受风化和淋滤作用氟离子溶于地下水。经径流在山前倾斜平原、微倾斜台地及一些山间河谷洼地富集,地下水中氟质量浓度均有不同程度的超标。

地下水氟离子超标区主要分布在白城倾斜台地,地下水中氟质量浓度一般为 1~2 mg/L,局部高达 3 mg/L 以上,高氟水分布面积约 3 800 km²;扎鲁特旗中部河谷及冲积扇裙,地下水中氟质量浓度 > 1 mg/L,高氟水分布面积约 2 100 km²。

2.2 燕山山地辽西低山—丘陵区

1) 山前倾斜平原区:地下水氟离子超标区主要分布在黑山县新农村、无梁殿、黑山镇、代平房一带,地下水中氟质量浓度为 1.0~2.0 mg/L;双岗子、胡家、大虎山一带,地下水中氟质量浓度为 2.0~3.0 mg/L;靠山屯、二道、四间房一带,地下水中氟质量浓度高达 3.0~5.0 mg/L,高氟水分布面积约 2 300 km²。

2) 河谷地区:柳河中下游地区地下水氟离子超标区主要分布在彰武县境内,由两侧丘陵区至平原区存在由高到低的变化规律,地下水中氟质量浓度在丘陵区为 3~8 mg/L,平原区一般为 1~3 mg/L;新入市周坨子、芦家屯一带大于 3 mg/L,个别达 9 mg/L,高氟水分布面积约为 2 500 km²。

细河中上游地区地下水氟离子超标区主要分布在阜新段,地下水中氟质量浓度一般在 2~3 mg/L,最高为 8 mg/L,高氟水分布面积约 1 320 km²。

老哈河中上游河谷区地下水氟离子超标区主要分布于建平县的老官地、黑水、太平庄、白山、沙海及凌源市万元店镇的土房申—古山子等地。地下水中氟的质量浓度一般在 1.8~3.0 mg/L 之间,最高可达 6 mg/L。而赤峰市的太平地、河南营子乡、敖汉旗的安家胡同等地,高达 6.3~

7.6 mg/L. 在地貌上主要位于坡洪积裙裾的前缘和老哈河冲积二级阶地区,高氟水分布面积约为 6 050 km².

区内浅层水中氟质量浓度一般大于 2.0 mg/L,而深层水中氟质量浓度一般小于 1.0 mg/L.

老哈河二级阶地,垂向上由浅向深氟质量浓度逐渐减少.如 A18 孔上部水中氟质量浓度大于 1 mg/L,而下层仅为 0.8 mg/L;A11 孔上部为 5.5 mg/L,下部仅 0.8 mg/L.

彰武县大冷乡四合屯浅层水中氟质量浓度 2.2 mg/L,而深部(50 m 以下)地下水氟质量浓度为 0.48 mg/L;彰武县五峰乡王家窝堡浅层地下水中氟质量浓度为 1.0 mg/L,深部地下水中氟质量浓度为 0.2 mg/L,见图 1.

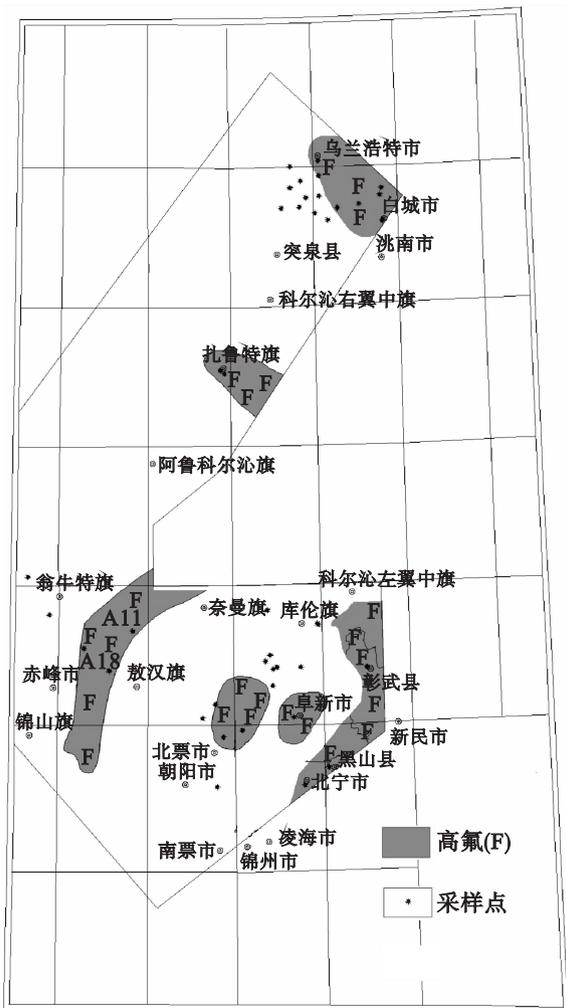


图 1 松辽西部高氟水主要分布区域
Fig. 1 Main distribution areas of high-fluorine groundwater in west area of Songliao

3 松辽西部高氟水形成机理

自然界中的氟物质主要来源于岩土中的含氟

矿物,岩石在大气、水、温度变化和生物活动等因素作用下风化形成土壤,在雨淋作用下,土壤中的可溶性氟盐会被不同程度地淋溶,渗透到地下水中.

3.1 岩石成分影响因素

调查评价区含氟矿物岩石种类繁多,出露较为齐全.太古宇、元古宇、古生界、中生界均有不同程度的出露.沿沟谷和盆地发育中生代和新生代地层,松辽盆地广为第四系覆盖,零星分布中生代碎屑岩和第四纪玄武岩.岩石的矿物成分是地下水化学组分的主要物质来源,尤其是含氟的硅铝酸盐,而富含此类化合物的岩体主要是酸性岩浆岩、变质岩.不同的岩石中氟质量浓度的差异取决于氟的地球化学特性和地球化学过程.

从高氟水分布区外围的前第四纪地层岩性来看,主要为各种变质岩、火山岩及侵入岩.其中酸性凝灰岩或熔岩等火山岩系地层较发育,这些地区泉水中氟质量浓度一般在 1 mg/L 左右,故该岩性是构成多氟的一个主要物质来源;另外,斜长角闪岩中全氟的质量分数高达 1 867 mg/kg,远远高于地壳均值(660 mg/kg),含有角闪石之岩类也是氟离子富集原因之一;该区的北西向张性、张扭性断裂与裂隙中充填有极多的萤石矿脉,在其中出露的泉水中,氟的质量浓度均较高,高达 2.2 mg/L,所以萤石矿脉也是高氟水的主要来源之一.

3.2 土壤成分影响因素

所有存在于岩石中的氟随着岩石的风化、矿物的分解和成土母质的成土过程,或以矿物颗粒形式直接参与土壤的组成,或在地下水中,经各种地球化学反应,分解成游离的氟离子、络阴离子,被土壤中胶体和其他物质吸附、吸收而固定在土壤中.地壳中各种岩石矿物中的氟是土壤中氟的主要来源.河谷平原含水层多为粉细砂,含水层颗粒较细,上部夹黏性土层,地下水埋藏浅,迳流条件滞缓,蒸发浓缩作用和黏土吸附交换作用,使上部(15~20 m)地下水中氟离子溶滤并富集形成高氟水.地下水中氟质量浓度一般 1.2~4.5 mg/L,高者达 10 mg/L.

由于表层土中氟质量浓度高,在降水的淋滤作用下,通过溶解作用把土壤中的氟溶解于地下水中.利用浅层高氟水灌溉的土壤,氟离子会大量吸附在土壤颗粒表面并固化,在降水的淋滤、溶解作用下而溶于地下水中,导致地下水中氟质量浓度升高.显然,土中的氟也是高氟水的来源之一.地下水氟离子超标区的岩石性质都具有颗粒细、比表面积大的特点,岩性主要为黄土状黏土、亚黏土、淤泥质亚黏土.本区分析测得的土壤可溶盐表

明,氟质量分数的大小与粒度关系密切,其质量分数按淤泥质亚黏土、亚黏土、黄土状亚黏土、亚砂土依次减少,分别为 1.15, 0.39, 0.28, 0.20 (mg/100 g), 即粒度越细,氟的质量分数越高。

3.3 地形条件影响因素

高氟地下水的形成受地形地貌形态的控制,地形地貌的差异使高氟水呈现不同的特点。地下水径流条件的优劣对水中氟离子的富集有着很大的影响。地下水补给区和径流区,地下水径流条件好,水平交替迅速,氟离子处于强烈的迁移状态中,缺少良好的储存条件,难以富集,故水中氟离子含量低。而地形平坦的平原区,冲洪积扇裙、山涧盆地多为地下水的弱径流区,地下水径流微弱,水平循环缓慢,而以垂直交替为主,水中盐分不易运移,氟离子储存的条件优越,水化学作用以蒸发浓缩作用为主,有利于氟的富集,形成高氟地下水。除此之外,泄水区所形成的河谷低地(漫滩、阶地),

地形越低洼越易形成高氟水集中分布区^[7-8]。

3.4 水化学影响因素

pH 值、水化学类型、矿化度等对地下水中氟质量浓度的影响也较为明显。pH 值在 6.8 ~ 7.5 区段,地下水中氟质量浓度相对偏低,pH 值在 7.5 ~ 8.0 区段,地下水中氟质量浓度相对偏高^[9]。区内地下水 pH 为 7 ~ 8,氟质量浓度最高达 10.0 ~ 15.0 mg/L,地下水的弱碱性环境为氟的迁移搬运提供了条件,形成了分布范围较大的氟水区。

在从水化学类型分布特点来看,大量的样品测试分析结果表明,地下水中氟质量浓度偏高区主要以重碳酸钙镁、重碳酸氯化物钠镁、重碳酸钠型水为主;地下水中氟质量浓度相对偏低区则以重碳酸钙镁、钙型水为主。从地下水高氟区矿化度组合来看,地下水中氟质量浓度随着矿化度的增高而增加,增加幅度与地下水化学类型有关,见图 2。

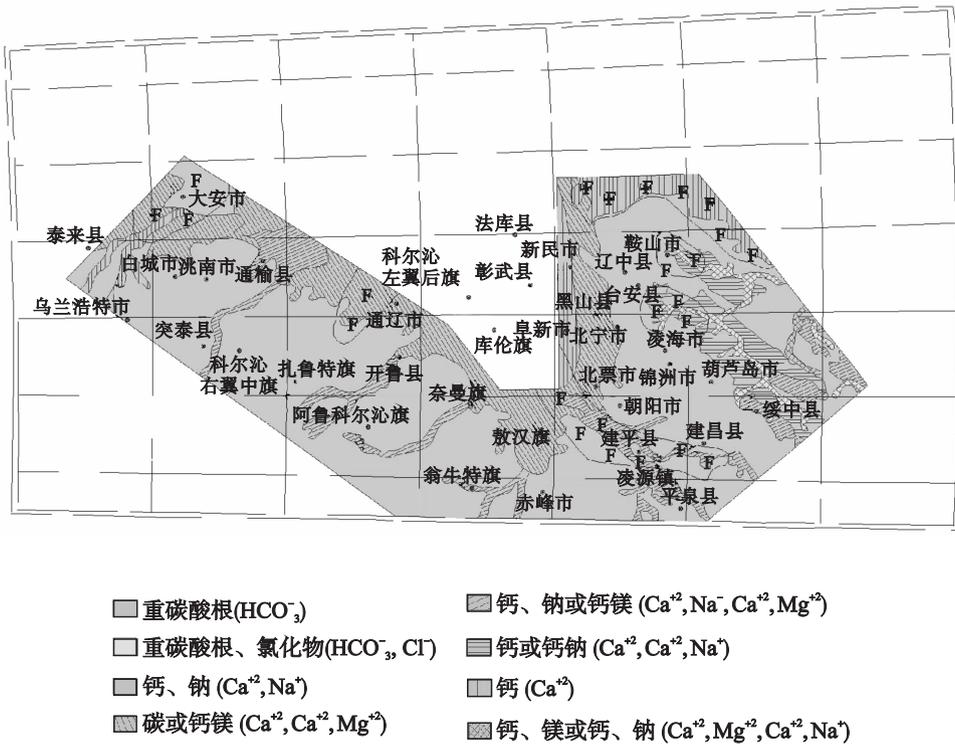


图 2 松辽西部地区水化学类型

Fig. 2 Hydrochemistry type distribution in west area of Songliao

3.5 气候条件影响因素

本区潜水埋藏较浅,受气候影响明显,高温和多雨季节与之相吻合。一般情况下,较高的氟质量浓度出现在温度较高的地下水中,尤其是潜水氟质量浓度的增高与温度具有较密切的关系。氟化物与水中其他盐类一样,随季节而发生变化,出现季节性的高氟地下水。枯水期地下水位下降,蒸发浓缩作用强烈,水中氟与其他盐类含量增高;丰水

期由于地下水受到淡化,水中氟质量浓度明显下降^[10]。

降水和蒸发对氟的形成和分布也具促进作用。降水主要表现在对岩土的水解和溶滤;蒸发使潜水和表层岩土中的氟强烈浓缩富集。区内属干旱大陆性气候,气候干燥、降水较少、蒸发量较大。年平均降水量为 368.6 mm,年平均蒸发量为 2 139.5 mm,是降水的 5 倍多。由于强烈的蒸发

浓缩作用,致使氟离子逐渐富集. 这些特点对土壤或潜水中的盐分,包括氟的富集起到一定的促进作用,气候是形成高氟环境的主要条件.

3.6 深度影响条件

区内高氟地下水在垂向上,氟质量浓度具有从上向下逐渐降低的特征和规律.

区内浅层水氟质量浓度一般大于 2.0 mg/L,而深层水氟质量浓度一般小于 1.0 mg/L.

老哈河二级阶地,垂向上由浅向深氟离子含量逐渐减少. 如 A18 孔上部水中氟质量浓度大于 1 mg/L,而下层仅为 0.8 mg/L; A11 孔上部为 5.5 mg/L,下部仅 0.8 mg/L.

彰武县大冷乡四合屯浅层水中氟质量浓度为 2.2 mg/L,而深部(50 m 以下)地下水氟质量浓度为 0.48 mg/L;彰武县五峰乡王家窝堡浅层地下水氟质量浓度为 1.0 mg/L,深部地下水中氟质量浓度为 0.2 mg/L.

4 治理措施

针对该区高氟水形成的特点,防氟主要采取以下方法.

1) 寻找新水源:寻找适当含氟量的新水源是降氟理想、经济的途径.

2) 人工降氟:目前国内外降氟方法多种多样,但主要分为三大类:混凝沉淀法(投药法)、滤层吸附法和电化学法. 前两类方法主要针对单纯氟质量浓度较高,而其他指标相对较低或符合饮用水标准的高氟水地区. 而第三类方法主要针对氟质量浓度较高,而其他指标相对也较高,不符合饮用水标准的高氟-苦咸水地区.

3) 综合生态环境治理:含氟化物大气烟尘和工矿企业的含无机或有机氟废水应处理后再进行排放;在进行各类环境影响评价时加强氟对人体健康影响的评价. 改变传统灌溉方式,例如大水漫灌,应该由先进灌溉技术——喷灌代替,这样可以减少风化作用和溶滤作用,减少水蒸发损失,防止氟大量富集. 种植适当生态植物覆盖土壤以减少蒸发,防止高氟水产生.

4) 加强防病知识教育:政府应加强对人民的防病知识教育工作,使人民了解高氟水对人体健康的危害,也是防氟的有效手段之一.

5 结 论

1) 岩石和土壤中的氟离子经过淋溶作用溶

于地下水,是形成高氟水的重要原因之一.

2) 氟质量浓度具有从上向下逐渐降低的特征和规律.

3) 氟质量浓度的大小与粒度关系密切,即粒度越细,氟质量浓度越高.

4) 酸性凝灰岩或熔岩等火山岩系地层较发育,该岩性是构成多氟的一个主要物质来源.

5) 气候干燥、降水较少、蒸发量较大对氟的富集起到一定的促进作用,气候是形成高氟环境的主要条件.

参考文献:

- [1] Gbadebo A M. Groundwater fluoride and dental fluorosis in southwestern Nigeria [J]. *Journal of Environmental Geochemistry and Health*, 2012, 34(5): 597-604.
- [2] 韩洪伟,吴国学,王永祥. 高氟地下水在内蒙古赤峰地区的分布与形成初探[J]. *世界地质*, 2004(4): 376-381. (Han Hong-wei, Wu Guo-xue, Wang Yong-xiang. Preliminary study on formation and distribution of groundwater with high fluorine in Chifeng district, Inner Mongolia [J]. *Global Geology*, 2004(4): 376-381.)
- [3] Xu F, Ma T. The hydrogeochemical characteristics of high iodine and fluoride groundwater in the Hetao plain, Inner Mongolia [J]. *Procedia Earth and Planetary Science*, 2013, 7: 908-911.
- [4] Guo H M, Zhang Y. Spatial variation in arsenic and fluoride concentrations of shallow groundwater from the town of Shapai in the Hetao basin, Inner Mongolia [J]. *Applied Geochemistry*, 2012, 27(11): 2187-2196.
- [5] Jayawardana D T, Ishiga H. Geochemical assessment of soils in districts of fluoride-rich and fluoride-poor groundwater, north-central Sri Lanka [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2012, 114: 118-125.
- [6] 邸志强,李景春. 东北地区饮水型地氟病与地质环境[J]. *环境地质与资源*, 2008, 17(2): 153-157. (Di Zhi-qiang, Li Jing-chun. The drinking water type fluorosis and geological environment in Northeast China [J]. *Geology and Resources*, 2008, 17(2): 153-157.)
- [7] Li X Q. Eochemical provenance and spatial distribution of fluoride in groundwater of Taiyuan basin, China [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2011, 62(8): 1635-1642.
- [8] Mamatha P, Sudhakar M. Geochemistry of fluoride rich groundwater in Kolar and Tumkur [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2010, 61(1): 131-142.
- [9] Reddy A G S, Reddy D V, Rao P N. Hydrogeochemical characterization of fluoride rich groundwater of Wailpalli watershed, Nalgonda District, Andhra Pradesh, India [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2010, 171(1/2/3/4): 561-577.
- [10] Nagaraju A, Sarma M R S. Fluoride incidence in groundwater: a case study from Talupula, Andhra Pradesh, India [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2011, 172(1/2/3/4): 427-443.