

宁夏西吉县高氟地下水成因简析

吴 旻^{1,2)}, 郭华明^{1,2)}

1) 中国地质大学(北京)地下水循环与环境演化教育部重点实验室, 北京, 100083;

2) 中国地质大学(北京)水资源与环境学院, 北京, 100083

1 前言

氟是人体必须元素之一, 在自然界中广泛分布。世界上许多国家和地区发现高氟地下水的存在, 包括印度、巴基斯坦、坦桑尼亚、阿根廷、韩国以及我国西北部地区。摄取适量的氟(0.5-1.0 mg/L)有利于牙齿和骨骼的健康, 但长期饮用高氟水(>1.0 mg/L)会导致氟中毒, 可能引起骨骼和神经方面的疾病。

在天然水中, 氟化物起源于萤石、磷灰石、或含氟云母和角闪石矿物的溶解, 最终以萤石或氟磷灰石形式沉淀。高氟地下水的形成机制主要包括: 铝硅酸盐矿物水解、碳酸盐矿物溶解-沉淀、Na/Ca离子交换及蒸发浓缩等作用。宁夏南部西吉县是我国原生高氟地下水分布区, 地下水氟含量超标也造成了该地区水质性缺水, 严重阻碍了社会经济的快速发展。笔者拟结合西吉县水文地质背景和地下水水化学特征, 对研究区高氟地下水形成、机理进行简要探讨与分析。

2 研究区和方法

西吉县位于宁夏回族自治区西南部、六盘山西麓的黄土高原中心地带, 降水量不足且分布不均, 水资源严重短缺。西吉县地下水类型分布齐全, 但地下水埋藏条件差异大, 矿化度过高, 氟含量超标, 水质较差, 大部分地下水不符合饮用水标准。

2012年7-8月, 共采集地下水水样59组, 采样点根据西吉县常年地下水排泄点布设, 水样来自于不同的含水层, 空间分布均匀, 具有很好的代表性。水温、pH、电导率(Ec)、TDS、pH等水质参

数在现场进行测定, 碱度采用滴定法在现场测定。水样用0.45 μm滤膜过滤, 采样后两周内测试阴离子。

3 结果与讨论

根据测试结果, 浅层地下水的TDS和Ec值较高, TDS最高达4120 mg/L, 平均值为1090 mg/L。地下水呈中性-弱碱性, pH在7.2-8.9之间。HCO₃⁻浓度较高, 平均为392 mg/L。地下水的氟浓度在0.3~2.4 mg/L之间, 平均F⁻浓度为1.08 mg/L。氟浓度超过饮用水标准(1.0 mg/L)的样品数占总采样数的44%。水化学类型分析得出, 氟含量>1.0 mg/L的水主要为Na-HCO₃、Na-HCO₃(Cl, SO₄)型水; 氟含量<1.0 mg/L的水主要为Ca-HCO₃、Ca-Mg-HCO₃、Ca-Mg-HCO₃(Cl, SO₄)型水。

根据单因子分析, 发现F⁻与Ca²⁺具备较好负相关关系, 与Mg²⁺的相关性较弱且较复杂。根据Phreeqc的模拟, 地下水中MgF⁺在总溶解F⁻中占据着较大的比重, 约为1.2%~23.9%。由于MgF₂(73.25 mg/L 20 °C)的较高溶解度, 地下水中F⁻会在一定条件下持续升高。随着剧烈的蒸发浓缩作用, 导致地下水中盐分大量聚集并达到一定程度时, 这就会使产生MgF₂发生沉淀, 从而影响到地下水中F⁻的富集。F⁻与Ca²⁺负相关主要是由于溶液中的Ca²⁺离子能跟F⁻离子形成CaF₂沉淀, 不利于F⁻的迁移(Guo et al.)。对于高氟水与Ca²⁺的相关关系, 另一个很重要的原因是在地下水中发生了阳离子交换。由于当地较为平缓的地下水流动条件, 交换作用交换较为强烈, 水中的Ca²⁺替换出了吸附态的Na⁺, 这就导致了较少的CaF₂的形成, 降低了地下水中Ca²⁺浓度, 并且使得F⁻在较低Ca²⁺活度

注: 本文为国家自然科学基金项目(41222020和41172224)以及地调项目(12120113103700)的成果。

收稿日期: 2013-03-13; 改回日期: 2013-03-31; 责任编辑: 刘恋。

作者简介: 吴旻, 男, 1990生。硕士。主要从事地下水科学与工程研究。Email:wuyangjoyce@gmail.com。

通讯作者: 郭华明, hmguo@cugb.edu.cn

条件下更容易发生迁移。根据 Phreeqc 模拟, 所有地下水样品均处于方解石过饱和状态, 萤石处于未饱和状态。这表明方解石沉淀的过程使 Ca^{2+} 活度降低, 促进了 CaF_2 的进一步溶解。

因此根据 Na^+ 、 HCO_3^- 的相对富集程度来探讨地下水中 F^- 的富集机理。图 1 (F^- 与 $(\text{K}^+ + \text{Na}^+)/(\text{K}^+ + \text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ 和 $\text{HCO}_3^-/(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^- + \text{NO}_3^-)$ 毫克当量比值关系图) 表明 F^- 与 $(\text{K}^+ + \text{Na}^+)$ 、 HCO_3^- 的相对浓度具有较好的正相关关系 (Su et al.). 这表明, F^- 趋向于以 Na^+ 为优势离子的地下水及 HCO_3^- 型水中富集。由于铝硅酸盐矿物的水解, 导致浅层高氟地下水中 Na^+ 及 HCO_3^- 含量增加。一方面, 这使得地下水偏碱性, 另一方面, 由于 F^- 与 HCO_3^- 半径相近, 电价相等, 使得 HCO_3^- 置换出含氟矿物中的氟离子, 有助于 F^- 的迁移。

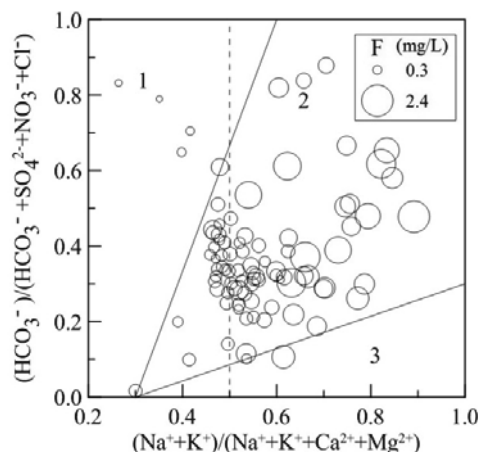


图 1 F^- 与 $(\text{K}^+ + \text{Na}^+)$ 、 HCO_3^- 的毫克当量相对浓度关系图

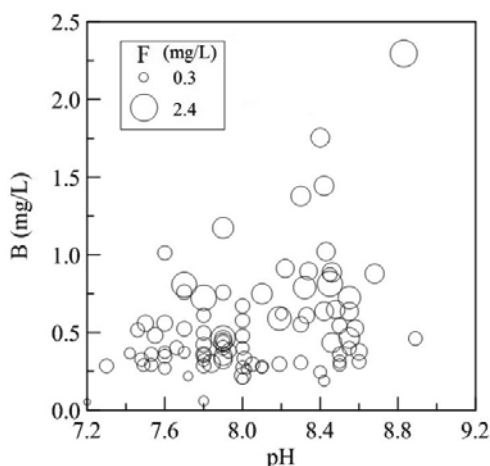


图 2 F^- 与 pH、B 浓度关系图

根据图 2, F^- 与 pH 及地下水中 B 的浓度具备较好的正相关关系 (Matthew et al.). 这是因为 pH 越高沉积物表面带的负电荷越多, 不利于 F^- 的吸附; 另一方面, OH^- 也会与 F^- 产生竞争吸附, 置换出含氟矿物中的 F^- , 如 OH^- 置换氟磷灰石中的 F^- , 或置换出与 Fe/Al 矿物结合的 F^- 。地下水中 B 与 F^- 的相关关系前人少有研究, 可能是由于 B 的富集也主要由于阳离子交换作用使得水中 Ca^{2+} 减少及 B 与 $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ 的竞争吸附作用, 与 F^- 的富集过程类似。B 在碱性水中迁移性强, 性质稳定。根据 B 同位素的研究可以指示地下水污染程度。

此外, 根据 F^- 与 TDS、 ^2H 、 ^{18}O 关系的研究, 可以得出西吉县高氟水很大程度受蒸发浓缩作用的影响 (Jacks et al.). 在蒸发浓缩过程中, 轻同位素先溢出, 从而导致了 ^{18}O 在地下水中的富集。此外, 蒸发浓缩作用可以导致地下水 TDS 升高, F^- 浓度升高; 另一方面, 水中离子强度的增强, 增大了 F^- 离子的可溶性。

综合分析, 西吉县当地含氟粘土矿物的溶解沉淀, 阳离子交换作用, 吸附解吸以及强烈的蒸发浓缩作用均对高氟地下水的形成具有较大的影响。但高氟水的形成需经历复杂的水文地球化学过程, 不同的水化学特征对地下水中氟富集具有不同的影响, 针对西吉县高氟水的成因仍需要今后的进一步研究。

参考文献 / References

- [1] Guo H.M., Zhang Y., Xing L.N., Jia Y.F. 2012. Spatial variation in arsenic and fluoride concentrations of shallow groundwater from the town of Shaihai in the Hetao basin, Inner Mongolia. *Appl. Geochem.* 27: 2187~2196.
- [2] Su C.L., Wang Y.X., Xie X.J., Li J.X.. 2012. Aqueous geochemistry of high-fluoride groundwater in Datong Basin, Northern China. *Geochem. Explor.* 2012, <http://dx.doi.org/10.1016/j.gexplo.2012.09.003>
- [3] Matthew I. L., Jan M. P., Karen H. J., Daniel R. B.. 2008. The Lake St. Martin bolide has a big impact on groundwater fluoride concentrations. *Geology*, 36(2): 115~118.
- [4] Jacks G., Bhattacharya P., Chaudhary V., Singh K.P.. 2005. Controls on the genesis of some high-fluoride groundwaters in India. *Appl. Geochem.* 20:221~228.