浅层地下水系统氟地球化学行为的数值模拟

曾溅辉
(石油大学，北京昌平)

本文以重要的生命必需元素氟为研究对象，选择地方性氟病比较严重，浅层高氟地下水形成分布在我国北方地区具有代表性的河北邢台山前平原为典型研究区，在大量野外工作和模拟实验研究基础上，应用国外近十几年发展起来的地下水地球化学定量研究方法——地下水地球化学模拟，以及多反应组分系统水动力弥散运移与化学反应耦合模型的理论和方法，对浅层地下水系统氟的地球化学行为进行数值模拟，定量研究了大气降水入渗条件下，水-非饱和带非均质土体系统氟的迁移、转化和富集的水动力运移及化学反应过程，定量确定了浅层高氟地下水氟的组分存在形式，以及各种固相沉淀物的饱和状态和溶解/沉淀作用趋势，深化了氟在浅层地下水中化学行为的认识，在更高层次揭示了氟的一些环境问题的实质。

关键词 浅层地下水 氟 耦合模型 组分存在形式 地方性氟病

1 前言

氟是一种重要的生命必需元素，对人体和动植物健康构成重要影响。但是，当环境中氟过剩时，将导致人体或动植物产生地方性氟病。大量研究表明[1]，通过饮水摄氟是地方性氟病最主要的致病途径，其中浅层地下水中的高氟量是我国北方地方性氟病最主要的致病因素。因此浅层地下水系统氟的地球化学行为的研究一直是国内外许多学者十分关注的问题。

60年代以来，国内外许多学者[2-7]从地球化学、水文地球化学和地理学的角度，对高氟地下水(氟含量大于 1.0mg/L 的地下水)的形成分布、水文地球化学特征，地下水中氟的迁移、富集的影响因素，以及地方性氟病的地球化学问题进行了大量的研究工作，取得了很多研究成果。但是，对于浅层地下水系统氟的地球化学行为的定量分析研究比较少。为此选择地方性氟病比较严重，浅层高氟地下水形成分布在我国北方具有代表性的邢台山前平原为典型研究区，在野外研究和室内模拟实验基础上，应用国外近十几年发展起来

注：本文为国家自然科学基金重点项目（编号 49232040）和国家"八五"攻关项目"地球化学在农业和生命科学中的应用"资助项目。
本文 1994 年 10 月收到，1995 年 2 月改回，周健编辑。

的地下水地球化学定量研究方法——地下水地球化学模拟，以及多反应组分系统水动力弥散与化学反应耦合模型的理论和方法，对浅层地下水系统氟的地球化学行为进行数值模拟，深化氟在浅层地下水中化学行为的认识，在更高层次揭示氟的一些环境问题的实质。

2 水-非饱和带非均质土体系统氟迁移、转化和富集的数值模拟

浅层高氟地下水分布区，地下水和非饱和带土体构成了一个相互作用的水文地球化学系统。在该系统中，大气降水通过非饱和带入渗补给浅层地下水时，将发生对流弥散作用和各种物理化学及生物化学作用，从而导致水-非饱和带土体系统中氟的相互转移。因此，为了全面了解大气降水入渗过程中，水-非饱和带土体系统氟浓度随时间、空间的变化过程，必须考虑水-非饱和带非均质土体系统氟的水动力运移与化学反应过程，建立氟的水动力运移与化学反应的耦合模型。

2.1 模拟实验研究

将浅层高氟地下水主要分布区南王庄非饱和带土体剖面的各种土体粉质亚砂土(南-1)、重粘土(南-2)、粉质轻粘土(南-3)、粉质中亚粘土(南-4)按野外容重与实际厚度成比例地均匀装入圆柱体 0—50cm。最下部 50—53cm 为含水层细砂（南-5)。淋滤液采用与大气降水化学成分相似的蒸馏水，总淋滤量为区内多年平均降雨量。考虑到区内浅层高氟地下水分布区为季节性积水低洼平原，采用浸淹条件下的动态淋滤实验条件，实验时间持续 106d。整个土柱剖面布置 6 个取样点，用土壤水提取器提取土壤溶液，测定钾、钠、镁、氯、氟和 SO_4，HCO_3 及 pH。

2.2 水-非饱和带非均质土体系统氟的化学反应模型

根据模拟实验结果，控制水-非饱和带土体之间氟迁移、转化和富集的两相界面作用主要为溶解/沉淀作用和吸附/解吸作用。其反应过程可由化学热力学或化学动力学方程加以描述。

2.2.1 氟由土体向水体转移的化学反应——溶解和解吸作用动力学反应模型

非饱和带土体中的氟主要为吸附态氟和沉淀态氟化物。因此，土中以吸附态和沉淀态存在的氟向水中转移的化学反应主要是沉淀态氟化物(主要为 CaF_2）的溶解作用和吸附态氟的解吸作用。

模拟实验结果分析和 CaF_2 的溶度积计算表明，整个土柱剖面上，0—16cm 主要表现为氟由土中向水中转移的过程，以溶解作用和解吸作用为主，而 16cm 土柱以下，则主要表现为氟由水中向土中转移的过程，以沉淀作用和吸附作用为主。将氟的溶解作用和解吸作用视为一个统一过程，考虑到土体中的吸附态氟和沉淀态氟化物均呈分散状存在于土中，利用 H.H. 维里金等人[8,9]的溶解动力学方程描述，由实验结果得到 0—16cm 各种土体中氟的溶解作用和解吸作用动力学方程：

土体南-1:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = -0.24(C_H - C)\sqrt{N}(0\text{—}5\text{cm}) \tag{1—1}$$

土体南-2:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = -0.83(C_H - C)\sqrt{N}(5\text{—}8\text{cm}) \tag{1—2}$$

土体南-3:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = -0.56(C_H - C)\sqrt{N}(8\text{—}16\text{cm}) \tag{1—3}$$

式中，N 为 t 时刻土中固态氟的含量 (g/cm^3)，C 为 t 时刻溶液中氟的浓度 (mg/L)，C_H 为溶液中氟的饱和浓度 (mg/L)。

根据实验结果，C_H 与土柱长度 x 之关系为:

$$C_H = 7.22 - 0.012x \quad (0 \leqslant x \leqslant 16) \tag{2}$$

2.2.2 氟由水体向土体转移的化学反应——沉淀和吸附作用的动力学或平衡反应模型

16cm 土柱以下，溶液中氟的浓度由高到低逐渐减少，发生了水中氟向土中转移的过程，其主要化学反应为沉淀作用和吸附作用。

氟的沉淀作用动力学反应模型　在表生条件下，控制氟迁移、富集的固相沉淀物主要为氟化钙[10]。16cm 土柱以下，土壤溶液中 CaF_2 的溶度积均大于 CaF_2 的溶度积常数，故 16cm 以下发生了 CaF_2 的沉淀作用，导致部分水中的氟向土中转移。

CaF_2 沉淀作用过程可由一级反应动力学方程来描述[8]。根据模拟实验结果，利用耦合模型反求反应速率参数，得到 CaF_2 沉淀作用动力学反应模型:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = K_1 C \tag{3}$$

其中，

$$K_1 = \begin{cases} 0.22 & 16 < x \leqslant 22 \\ 0.37 & 22 < x \leqslant 29 \\ 0.65 & 29 < x \leqslant 50 \\ 0.76 & 50 < x \leqslant 53 \end{cases}$$

式中，C 为土壤溶液中氟的浓度，q 为沉淀物 CaF_2 的浓度，K_1 为反应速率常数，t 为反应时间。

氟的吸附作用平衡反应模型　通过对土体氟的吸附实验研究，得到土体对 F^- 的吸附作用平衡反应模型:

土体南-3: $$S = 0.016C^{3.67} \tag{4—1}$$

土体南-4: $$S = 0.013C^{3.15} \tag{4—2}$$

土体南-5: $$S = 0.004C^{3.32} \tag{4—3}$$

式中，S 为 F^- 的吸附量 (mol/g±)，C 为 F^- 的平衡浓度 (mol)。

2.3 氟的水动力运移与化学反应的耦合模型

根据模拟实验具体物理条件，作下列近似假设:

(1) 当大气降水从土柱顶部入渗至底部(约 9d) 之后,水-非饱和带土体系统可以被看成为饱和、稳态条件。因此，21d 后，可以用一维饱和流方程描述水-非饱和带土体系统氟的运移过程。

(2) 假定土柱中各种土体的干容重、孔隙度、渗透速度和弥散系数相同。

(3) 0—16cm 土柱主要考虑氟由土体向水体转移的化学反应——氟的溶解和解吸作用，16—53cm 土柱主要考虑氟由水体向土体转移的化学反应——CaF_2 的沉淀作用和土体对氟的吸附作用。

(4) 氟的溶解和解吸作用可由反应动力学方程(1—1)和(1—2)及(1—3)描述。CaF_2 的沉淀作用动力学反应方程由(3)式描述。

(5) 考虑到土体对 F^- 吸附作用平衡时间相对较短，故利用(4—1)和(4—2)及(4—3)式来描述土体对 F^- 的吸附作用过程。

在上述假设条件下,得到大气降水入渗条件下，水-非饱和带非均质土体系统氟的水动力运移控制方程和化学反应方程:

I. 水动力运移控制方程

$$\begin{cases} \dfrac{\partial c}{\partial t} + \dfrac{\rho_s}{n_s}\left(\dfrac{\partial q}{\partial t} + \dfrac{\partial s}{\partial t}\right) = D\dfrac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v\dfrac{\partial c}{\partial x} + \dfrac{\partial N}{\partial t} & (5—1) \\ C(x,t)|_{t=0} = C_0(x,0) & (5—2) \\ C(x,t)|_{x=0} = C_1(0,t) \qquad t > 0 & (5—3) \\ \left.\dfrac{\partial c}{\partial x}\right|_{x=53} = 0 \qquad t > 0 & (5—4) \end{cases}$$

式中,C 为土壤溶液中氟的浓度 (mg/L), $C_0(x,\ 0)$ 为土柱中土壤溶液氟的初值已知函数(第 21d 土壤溶液中的氟浓度) (mg/L), $C_1(0,\ t)$ 为土柱上边界水层中氟的边界值已知函数 (mg/L), V 为平均孔隙流速,为 6.62cm/d, D 为氟的水动力弥散系数,为 $3.64\times10^{-4}cm^2/d$, ρ_S 为土的干容重 (g/cm^3) (取为 $1.50g/cm^3$), n_S 为土的平均孔隙度 (取为 0.5),q,S,N 同前。

II. 化学反应方程

(1) 氟的溶解作用和解吸作用反应动力学方程见(1—1),(1—2)和(1—3);

(2) CaF_2 沉淀反应动力学方程见(3);

(3) 土体对氟的吸附作用平衡反应方程见(4—1),(4—2)和(4—3)。

方程 I 和 II 构成了氟的水动力运移与化学反应的耦合模型。

利用直接代入法 (DSA 法),采用隐式有限差分求解耦合模型。数值计算中,时间步长为 $\Delta t = 0.5d$, 距离步长 $\Delta x = 1.0cm$, 模拟时间 86d。

2.4 数值模拟结果讨论

数值模拟结果表明:

(1) 整个土柱剖面土壤溶液中氟的计算浓度和各观测点的实测浓度在总体上的拟合程度比较好,说明耦合模型及其相应的参数可以描述和模拟本次实验条件下,非饱和带土体中氟的水动力运移和化学反应过程。

（2）从计算和实测结果可知，整个实验过程中，土柱土壤溶液的氟浓度经历了由小→大→小的变化过程。从 0—16 cm，土壤溶液中的氟浓度从小→大，由 16—53 cm 则从大→小。氟的最大浓度出现在 8—16cm 之间。因此，在大气降水入渗过程中，非饱和带土体剖面存在一个氟的饱和界面，将其称之为非饱和带土体氟的溶解临界深度。在该临界深度以上，以氟由土体向水体的转移过程为主，以下则以氟由水体向土体转移过程为主。随着大气降水强度和土体物理化学性质的变化，临界深度也发生变化。根据实验条件与野外非饱和带剖面研究结果，大致推断本区非饱和带土体氟的溶解临界深度为 4.0—6.0m。据此，通过调节区内浅层地下水埋深大于 4.0—6.0m，则可以控制非饱和带土体氟向水中的转移过程和转移数量，从而有效地控制浅层地下水氟含量的增加。

（3）土体的非均质性对土壤溶液中氟的浓度具有很大影响。例如在$x = 5.0$cm，南-1 和南-2 土体界面，氟的浓度变化很大。

3　浅层高氟地下水氟的组分存在形式的定量研究

在水相络合作用下，地下水中的溶解组分有三种存在形式：（1）单一离子形式，如 Ca^{2+}，F^- 等；（2）络阴离子形式，如 SO_4^{2-}，HCO_3^- 等；（3）复杂络合物，包括无机络合物和有机络合物，如 $CaSO_4^0$，MgF^+，$ZnNTA^-$ 等。

地下水化学研究表明[8]，化学组分的水相络合作用可以扩大地下水中元素迁移的酸碱范围和氧化还原区间，影响元素参与吸附/解吸和溶解/沉淀等物理化学作用过程，进而影响元素在地下水中的迁移、转化和富集规律。另外，元素组分存在形式的差异，可导致其毒性和可能的生物刺激性的改变[11]。因此，浅层高氟地下水中氟的组分存在形式的定量研究对于深入了解氟元素在浅层地下水中的化学行为，探讨氟的组分存在形式与人体健康的关系具有重要的意义。

3.1　水相络合反应的热力学描述

地下水系统水相络合作用的反应方程可以表示为：

$$\sum_{j=1}^{J} C_{ij}A_j \rightleftharpoons A_i \quad i = 1,2,\cdots,I \tag{6}$$

式中，A_j 为第 j 种元素的主要组分形式，A_i 为第 i 种络合组分形式，C_{ij} 为第 i 种络合组分形式中第 j 种主要组分形式的化学计量数。

假定反应(6)处于平衡，由质量作用定律可得到水相络合作用化学平衡方程：

$$a_i = \mathrm{K}_i \prod_{j=1}^{J} a_j^{C_{ij}} \quad i = 1,2,\cdots,I \tag{7}$$

式中：a_i 为第 i 种络合组分形式的活度，a_j 为第 j 种主要组分形式的活度，K_i 为第 i 种络合组分形式的热力学平衡常数，I 为络合组分形式的总数目，J 为主要组分形式的数目。

在化学平衡反应模型中，元素的总浓度必须满足质量守恒。对于每种化学组分均可写出其质量守恒方程：

表 1 河北邢台浅层高氟地下水氟的组分存在形式活度及其百分分布

Table 1 Activities and contents (%) of fluorine ionic forms in shallow groundwater, Xingtai, Hebei Province

水样			R_1	R_4	R_5	R_7	R_8	R_{12}	R_{16}	R_{17}	R_{18}	R_{19}	R_{23}	R_{26}	R_{27}	R_{28}	R_{29}	R_{30}	R_{37}	R_{38}	R_{39}	R_{46}
$F_{总}$			4.782	4.968	8.509	6.474	11.160	8.578	5.254	8.728	4.982	8.862	7.882	8.434	7.450	5.905	8.937	5.141	5.475	9.909	6.464	5.760
氟的组分存在形式	F^-	活度(×10^{-5})	4.514	4.669	7.721	5.938	10.500	7.774	4.711	8.118	4.256	8.211	7.323	7.815	6.765	5.406	7.091	4.188	5.048	9.063	5.401	5.261
		百分分布	94.40	93.98	90.74	91.72	94.05	90.62	89.67	93.01	85.42	92.66	92.91	92.67	90.81	91.56	79.35	81.47	92.20	91.46	83.56	91.34
	$BF(OH)_3^-$	活度(×10^{-10})	0.895	2.704	3.285	2.533																
		百分分布(×10^{-4})	1.87	5.44	3.86	3.91																
	HF_{AQ}	活度(×10^{-9})	2.310	3.170	6.436	4.888	4.170	4.895	2.966	2.035	4.247	3.626	3.662	3.908	3.383	1.963	2.093	2.099	2.010	1.983	0.917	2.297
		百分分布(×10^{-3})	4.83	6.38	7.56	7.55	3.74	5.71	5.65	2.33	8.57	3.68	4.65	4.63	4.54	3.32	2.34	4.08	3.67	2.00	1.42	3.99
	CaF^+	活度(×10^{-7})	2.017	3.743	7.942	4.473	5.515	7.755	5.084	4.251	6.661	5.084	3.564	5.330	5.555	3.776	13.280	15.470	2.215	3.334	6.704	2.804
		百分分布	0.42	0.75	0.93	0.69	0.49	0.90	0.97	0.49	1.34	0.57	0.45	0.63	0.75	0.63	1.49	3.01	0.40	0.34	1.04	0.09
	MgF^+	活度(×10^{-6})	2.474	2.606	7.066	4.869	6.087	7.268	4.921	5.675	6.598	5.999	5.232	5.652	6.290	4.614	17.130	7.980	4.047	8.125	9.955	4.741
		百分分布	5.74	5.25	8.30	7.52	5.45	8.47	9.37	6.50	13.24	6.80	6.64	6.70	8.44	7.81	19.17	15.52	7.39	8.20	15.40	8.23
	MnF^+	活度(×10^{-10})	6.636	3.207																		
		百分分布(×10^{-3})	1.39	0.65																		
	AlF^{2+}	活度(×10^{-9})	0.165	0.568	1.413	1.078																
		百分分布(×10^{-3})	0.35	1.14	1.66	1.67																
	AlF_2^+	活度(×10^{-8})	0.162	0.400	0.186	1.158																
		百分分布(×10^{-2})	0.34	0.81	2.18	1.79																
	AlF_3^0	活度(×10^{-8})	0.307	1.078	7.444	3.385																
		百分分布(×10^{-2})	0.64	2.17	8.75	5.23																
	AlF_4^-	活度(10^{-10})	0.780	2.966	33.350	11.570																
		百分分布(×10^{-3})	0.16	0.60	3.92	1.79																

注：活度单位为 mol/L。

$$T_j = \sum_{i=1}^{I} C_{ij} a_i \tag{8}$$

式中，T_j 为化学组分 j 的总系统质量，C_{ij}，a_i 同前。

3.2 计算方法和步骤

（1）根据地下水化学分析结果和所研究的问题，选取地下水化学平衡反应模型中所考虑的元素及其主要组分形式；

（2）根据化学热力学理论，确定各种元素在地下水中可能的组分存在形式；

（3）列出各种元素的质量守恒方程和各种络合组分形式的质量作用方程，以及电荷平衡方程和碱度方程；

（4）计算溶液的离子强度以及各种组分形式的活度系数；

（5）将质量守恒方程、质量作用方程、电荷平衡方程和碱度方程联立，形成一（$I \times J$）个方程的非线性方程组。利用数值法求解该非线性方程组，可得到各种主要组分和络合组分形式的活度，以及各种矿物的饱和指数。

3.3 氟的组分存在形式及其地球化学意义

利用美国地质调查所研制的计算机软件 PHREEQE[12] 计算区内浅层地下水氟的组分存在形式(表 1)，计算结果表明：

（1）虽然地下水中氟的可能的组分存在形式多达22种[12]，但在区内中性或偏碱性的浅层地下水中，氟的组分存在形式只有 10 种，即 F^-，$BF(OH)_3^-$，HF_{AQ}，CaF^+，MgF^+，MnF^+，AlF^{2+}，AlF_2^+，AlF_3^0 和 AlF_4^-。其中最主要的氟的组分存在形式为 F^-，MgF^+ 和 CaF^+ 三种。一般 F^- 占 $F_总$ 的 79.35%—96.51%，其次 MgF^+ 和 CaF^+ 分别占 $F_总$ 的

表 2　氟在各个带的组分存在形式

Table 2　fluorine ionic forms in different zones of shallow groundwater

带 / 活度 mol/L / 组分存在形式	氟的淋溶-迁移带		氟的迁移-富集带		氟的富集带	
	活　度	与 $F_总$ 的百分比	活　度	与 $F_总$ 的百分比	活　度	与 $F_总$ 的百分比
F^-	1.280×10^{-5}	88.40	1.886×10^{-5}	86.28	5.729×10^{-5}	80.53
HF_{AQ}	4.133×10^{-10}	2.85×10^{-4}	6.677×10^{-10}	3.05×10^{-4}	4.937×10^{-9}	6.94×10^{-3}
CAF+	1.045×10^{-7}	0.72	1.538×10^{-7}	0.70	3.827×10^{-7}	0.54
MGF+	3.030×10^{-7}	2.09	6.553×10^{-7}	2.99	3.920×10^{-6}	5.51
ALF^{2+}	1.052×10^{-12}	7.27×10^{-6}	2.097×10^{-12}	9.60×10^{-6}	5.394×10^{-11}	7.58×10^{-5}
ALF_2^+	2.916×10^{-12}	2.01×10^{-6}	8.566×10^{-12}	3.92×10^{-6}	6.696×10^{-10}	9.41×10^{-4}
ALF_3^0	1.569×10^{-12}	1.09×10^{-6}	6.791×10^{-12}	3.12×10^{-6}	1.613×10^{-9}	2.27×10^{-3}
ALF_4^-	0.00	0.00	0.00	0.00	5.202×10^{-11}	7.31×10^{-5}
$F_总$	1.448×10^{-5}		2.186×10^{-5}		7.114×10^{-5}	

3.09%—19.17% 和 0.32%—3.01%。

(2) 随着 $F_{总}$ 的增加，F^- 和 CaF^+ 的百分分布由氟的淋溶-迁移带至氟的迁移-富集带和富集带，逐渐减小，而其它存在形式的百分分布逐渐增大（表 2）。这表明从氟的淋溶-迁移带至氟的富集带，氟的水相络合作用增强，组分存在形式逐渐增多，浓度也相应增大，同时氟的迁移形式也由单一的 F^- 为主转变为以 F^-, MgF^+ 和 CaF^+ 为主的多种迁移形式，其迁移富集能力增强。

(3) 浅层高氟地下水氟的主要组分存在形式与地方性氟中毒患病率的相关性研究表明，氟元素与地方性氟病之关系不仅取决于氟的总浓度，而且与氟元素在地下水中的存在形式密切相关。元素的存在形式不同，对地方性氟病的影响也不同。其中尤其值得注意的是 a_{MgF^+} 与地方性氟病患病率成正相关，相关系数为 0.93，a_{F^-}/a_{MgF^+} 与患病率成负相关，相关系数为 −0.84。即地下水中占 $F_{总}$ 浓度 3.09%—19.17%的 MgF^+ 对地方性氟病的影响大于占 $F_{总}$ 79.35%—96.51% 的 F^-，这与区内浅层高氟地下水中 a_{MgF^+} 较高和氟含量处于宜饮（0.5—1.0mg/L）或略高于 1.0mg/L 的浓度区间内，出现地方性氟病患病率偏高的情况[5]一致，说明区内地方性氟病患病率偏高的异常情况可能与 MgF^+ 具有很大的关系。

4 浅层地下水氟及其它组分无机质沉淀物的定量研究

地下水中各种无机质沉淀物的溶解/沉淀作用趋势可通过地下水中有关的无机质的饱和指数定量描述。饱和指数表示为:

$$SI = \log \frac{IAP}{K} \tag{9}$$

式中，SI 为饱和指数，IAP 为水-矿物反应中的离子活度积，K 为平衡常数（溶度积常数）。

若 $SI < 0$，表明矿物相对于水溶液不饱和，矿物将趋于溶解；若 $SI = 0$，表明矿物和水溶液保持平衡；若 $SI > 0$，表明矿物相对于水溶液过饱和，矿物将趋于沉淀。

表 3 河北邢台浅层地下水中常见无机质沉淀物的饱和指数 (SI)

Table 3 Saturation index of inorganic precipitates in shallow groundwater, Xingtai, Hebei

SI 带 / 固相沉淀物	氟的淋溶-迁移带	氟的迁移-富集带	氟的富集带
方解石	0.213 4	0.252 8	0.337 4
文 石	0.063 7	0.103 1	0.187 7
白云石	0.048 1	0.293 9	0.844 1
石 膏	−2.015 7	−1.871 6	−1.296 7
硬石膏	−2.325 5	−2.181 3	−1.606 2
氟化钙	−1.681 8	−1.345 5	−0.467 1
玉 髓	−0.077 0	0.110 6	0.055 2
三水铝矿	−0.556 2	−0.545 1	0.442 5
高岭石	0.096 0	0.493 7	2.358 0

利用 PHREEQE 软件[12]计算了区内浅层地下水各种有机质沉淀物的饱和指数（表3）。从表 3 中可知，从氟的淋溶-迁移带至氟的迁移-富集带和富集带，方解石、文石、白云石和高岭石的 *SI* 值均大于零，说明这几种矿物相对于地下水过饱和，以沉淀作用趋势为主，并且其沉淀强度愈来愈大，而 CaF_2、石膏和硬石膏的 *SI* 值均小于零，以溶解作用趋势为主，但溶解强度愈来愈小。另外，在浅层高氟地下水分布区，除个别样点 CaF_2 的 *SI* 值大于零，发生沉淀外，绝大多数地下水的 CaF_2 的 *SI* 值小于零，表现为氟从固相转入水相的趋势，有利于地下水中氟的迁移和富集。

该项研究是在地质矿产部水文地质工程地质研究所张宗祜、任福弘研究员指导下完成的，在此表示衷心的感谢。

参　考　文　献

1 中华人民共和国地方病与环境图集编纂委员会．中华人民共和国地方病与环境图集．北京：科学出版社，1989．156—159 页．
2 王华东等．氟的化学地理．地理，1963，(6)：53—57．
3 刘东生，陈庆沐，余志成，袁芷云．我国地方性氟病的地球化学问题．地球化学，1980，(1)：13—22．
4 郑宝山．包头地区氟的表生地球化学．地球化学，1983，(4)：373—379．
5 任福弘．华北地区浅层高氟地下水研究中几个问题的讨论·见：地质矿产部环境地质实验室 1990.1991 年报．北京：地震出版社，1992．21—31 页．
6 Robertson F N. Solubility controls of fluorine, barium and chromium in ground water in alluvial basins of Arizona. In: Hitchon B and Wallick E I, ed. Proceedings: first Canadian/American conference on hydrogeology, Practical applicatons of ground water geochemistry. National Water Well Association, 1984. 96—102.
7 彼列尔曼 А И. 氟的表生地球化学·王明远译·见：地理环境污染及其危害·重庆：科学技术文献出版社，1974．74—78 页．
8 丘丘诺娃 Ф И И 等．防止地下水污染的水质预测．张先起译．北京：地质出版社，1985．107—116 页
9 沈照理主编．水文地质学．北京：科学出版社，1985．697—702 页．
10 郑宝山等著．地方性氟中毒及工业氟污染研究．北京：中国环境科学出版社，1992．121—123 页．
11 Snoeyink V L, Jenkins D. 水化学．蒋展鹏等译．北京：中国建筑工业出版社，1990．275—281 页．
12 Parkhurst D L, Thorstenson D C, Plummer L N. PHREEQE——a computer program for geochemical calculations. U. S. Geol. Surv. Water Resour. Invest. Rept. 80—96, 1980. 210.

NUMERICAL MODELLING OF GEOCHEMICAL BEHAVIOUS OF FLUORINE IN THE SHALLOW GROUNDWATER SYSTEM

Zeng Jianhui

(Petroleum University, Beijing)

Abstract

Based on the dynamic modelling experiment of migration and concentration of fluorine in the heterogeneous soil system of the water-unsaturated zone at the time of meteoric water infiltration in the Xingtai piedmont plain, Hebei Province, a coupled model of hydrodynamic transport and chemical reaction of fluorine in the heterogeneous soil system of the water-unsaturated zone has been constructed. Using the coupled model, the author quantitatively simulated the variation of the fluorine content with time and space in the unsaturated zone at the time of meteoric water infiltration, and determined the critical depth of fluorine dissolution in the unsaturated zone in the Xingtai piedmont plain to be 4.0—6.0m Through geochemical modelling, the contents of fluorine ionic forms and the inorganic precipitates in the shallow high-fluorine grondwater were quantitatively determined There are 10 ionic forms of fluorine in shallow high-fluorine groundwater in the Xingtai piedmont plain. Among these, a_{F}-acconnts for 79.35%—96.51% of F_{total}; a_{MgF^+} and a_{CaF^+} account for 3.09%—19.17% and 0.32%—3.01% respectively. Based on the positive correlation between a_{MgF^+} and the prevalence of endemic fluorosis and the negative correlation between a_{F^-}/a_{MgF^+} and the prevalence of endemic fluorosis, it is indicated that the effect of MgF^+ on the abnormal phenomena of endemic fluorosis is very important in the study area.

Key words: shallow groundwater, fluorine, coupled model, fluorine ionic form, endemic fluorosis

作 者 简 介

曾溅辉，1962 年 10 月生。1984 年毕业于长春地质学院水文地质工程地质系，1994 年获中国地质科学院博士学位。现为石油大学(北京)讲师，主要从事水文地球化学，油气田水文地质研究。通讯处：北京昌平石油大学盆地研究中心，邮政编码：102200。