

杨磊, 龚绪龙, 陆徐荣, 等. 连云港北部地区高氟地下水分布特征及成因[J]. 中国地质, 2015, 42(4): 1161–1169.

Yang Lei, Gong Xulong, Lu Xurong, et al. Distribution and genesis of high-fluoride groundwater in northern Lianyungang area [J]. *Geology in China*, 2015, 42(4): 1161–1169(in Chinese with English abstract).

## 连云港北部地区高氟地下水分布特征及成因

杨 磊<sup>1,2</sup> 龚绪龙<sup>1,2</sup> 陆徐荣<sup>1,2</sup> 张 岩<sup>1,2</sup>

(1. 江苏省地质调查研究院, 江苏南京 210018; 2. 国土资源部地裂缝地质灾害重点实验室, 江苏南京 210018)

**摘要:** 为研究连云港北部地区地下水氟水文地球化学特征, 采集测试了 63 件地下水样品, 分析了高氟地下水的空间分布特征及其形成的水文地球化学过程。结果表明, 地下水中氟的质量浓度呈现出随着地下水流动而逐渐升高的变化规律, 高氟地下水分布于海湾低平原及平原洼地。HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 质量浓度高的弱碱性水化学环境是促进氟富集、并增强其从沉积物向地下水中转化的主要因素。高氟地下水的形成是长期地质作用和地球化学演化的结果, 矿物溶解-沉淀作用、蒸发浓缩作用、阳离子交替吸附作用是控制地下水中氟富集的主要水文地球化学过程。

**关键词:** 氟; 地下水; 分布; 成因; 连云港

中图分类号: P641.11 文献标志码: A 文章编号: 1000-3657(2015)04-1161-09

## Distribution and genesis of high-fluoride groundwater in northern Lianyungang area

YANG Lei<sup>1,2</sup>, GONG Xu-long<sup>1,2</sup>, LU Xu-rong<sup>1,2</sup>, ZHANG Yan<sup>1,2</sup>

(1. *Geological Survey of Jiangsu Province, Nanjing 210018, Jiangsu, China;*

2. *Key Laboratory of Earth Fissures Geological Disaster, Ministry of Land and Resources, Nanjing 210018, Jiangsu, China*)

**Abstract:** In order to study hydrogeochemistry of the fluoride in groundwater in northern Lianyungang area, the authors analyzed 63 groundwater samples and investigated the distribution and genesis of high-fluoride groundwater. The results show that the concentration of fluoride in groundwater tends to increase with the groundwater flow. The high-fluoride groundwater areas are distributed in low gulf plain and depression. The alkaline water environment with high concentrations of sodium and bicarbonate is the main factor responsible for fluoride enrichment and transfer of fluoride from sediments to groundwater. The formation of high-fluoride groundwater results from prolonged geological and geochemical evolution. The hydrogeochemical processes including mineral dissolution and precipitation, evaporation and concentration, cation exchange and adsorption are the dominant factors for the enrichment of fluoride in groundwater.

**Key words:** fluoride; groundwater; distribution; genesis; Lianyungang

**About the first author:** YANG Lei, male, born in 1981, engineer, mainly engages in the survey and study of hydrogeology and environmental geology; E-mail: young-ray@163.com.

收稿日期: 2014-07-23; 改回日期: 2014-10-16

基金项目: 中国地质调查局地质大调查项目(1212011220005、1212011014002、1212010634504)资助。

作者简介: 杨磊, 男, 1981年生, 工程师, 主要从事水文地质与环境地质调查研究工作; E-mail: young-ray@163.com。

## 1 引 言

氟在自然环境中分布广泛,是一种重要的生命必需元素,对人体和动植物构成具有重要影响<sup>[1]</sup>。人体各组织都含有微量氟,其中80%~90%的氟集中于牙齿和骨骼中,它是构成骨齿的重要元素<sup>[2]</sup>。但是氟摄入过量时将导致人体氟中毒,《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2006)规定饮用水中氟含量不得超过1.0 mg/L,当水中氟含量超标时,被称为高氟水。大量研究表明,长期饮用高氟地下水是导致地方性氟中毒的主要原因<sup>[3-15]</sup>。

连云港是饮水型地方性氟中毒危害严重的地区,1983年江苏省地方病普查,确定氟病区村341个,儿童氟斑牙患病率范围30.2%~100.0%,平均达到70.0%,其中北部地区的赣榆县和东海县病情尤为严重,共有氟病区村276个,占全市氟病区村80.0%以上<sup>[16]</sup>。从1983年起,政府在病区采用降氟改水措施防治饮水型氟中毒,为了解降氟改水后地氟病患病率的变化特征,连云港市疾控中心于2006年对赣榆、东海已改水的222个氟病区村20813名儿童氟斑牙进行了检测,检测结果表明:氟斑牙患病率与改水前相比,虽有明显下降,仍达44.26%,中度及以上氟斑牙患病率为8%<sup>[16]</sup>;江苏省疾控中心于2008年对东海、赣榆儿童进行抽样检测,两地儿童氟斑牙检出率分别为51.3%和32.9%,对16岁以上成年人进行了氟骨病抽样检测,X线检查证实存在中度氟骨病患者<sup>[17]</sup>。根据《地方性氟中毒病区划分标准》(GB17018-2011),赣榆、东海仍为地氟病轻度至中度病区。

前人于20世纪80年代在东海、赣榆进行过地氟病与环境地质条件关系的初步调查工作,但对高氟地下水的形成机制和过程缺乏系统研究。因此,笔者拟结合研究区水文地质背景,对高氟地下水的水文地球化学特征和形成过程中的一些关键性控制因素进行探讨。这对于制定地方性氟中毒的防治措施,实施安全供水工程,改善和提高地氟病区群众的生活质量,无疑具有重要的指导意义。

## 2 研究区概况

东海、赣榆两县地处连云港地区北部,北倚齐鲁、东滨黄海,属暖温带半湿润气候,多年平均降水

量893.4~921.4 mm。地貌形态比较复杂,可分为低山丘陵、岗地、山前波状平原、海湾低平原四种类型,整体地势西北高、东南低,海拔一般3~250 m,最高点为大吴山,达364.4 m。

区内基岩出露于苏鲁边界低山丘陵地带,为变质岩隆起区,岩性以黑云斜长片麻岩、二长片麻岩、黑云片岩为主,节理较为发育。第四系发育晚更新世及全新世地层,厚度总体上自北西往南东逐渐增加;全新统在丘岗区主要分布于岗地、缓坡边缘地带,在平原区则广泛发育,岩性以含淤泥粉质亚粘土、亚砂土为主,局部粉细砂,厚度0~8 m不等;上更新统分布于山间洼地及山前平原之下,上部亚粘土夹中细砂透镜体,含钙质、铁锰质结核,间夹数层厚1~5 cm含海相贝壳碎片的亚砂土,下部为含砾中粗砂,间夹亚粘土、亚砂土,厚度20~25 m不等。

根据含水介质类型及赋存条件,研究区地下水可分为松散岩类孔隙水和基岩裂隙水(图1)。

松散岩类孔隙水赋存于全新统与上更新统,水位埋深1~3 m,接受大气降水与山前侧向径流补给,此外还接受河流季节性补给,孔隙水径流方向与地表水走向基本一致,即由北西至南东向径流,主要排泄方式为蒸发和人工开采,区内居民多开采孔隙水作为饮用水与生活洗涤用水。

基岩裂隙水赋存于变质岩系风化裂隙与构造裂隙中,主要接受大气降水补给,区内发育的构造裂隙构成裂隙水主要径流通道,总体趋势是由北西流向南东,主要排泄方式为泉水溢出、蒸发、以侧向径流方式补给山前波状平原孔隙水以及人工开采,裂隙水为村一级单位主要供水水源。

## 3 样品采集测试

2010年6月,对研究区地下水进行了系统采样分析,共采集地下水样品63件,其中孔隙水样51件,采样井深度3~28 m,均为民井,裂隙水样12件,采样井深度21~130 m,为村庄供水井或矿泉水厂生产用水井。

样品在现场添加保护剂后送国土资源部南京矿产资源监督检测中心完成测试分析。水温、pH值、TDS、电导率等参数现场测定,样品用0.45 μm滤膜过滤,用于金属离子、溴、碘分析的样品用硝酸酸化至pH值<2,采用等离子质谱法测定,其余指标分

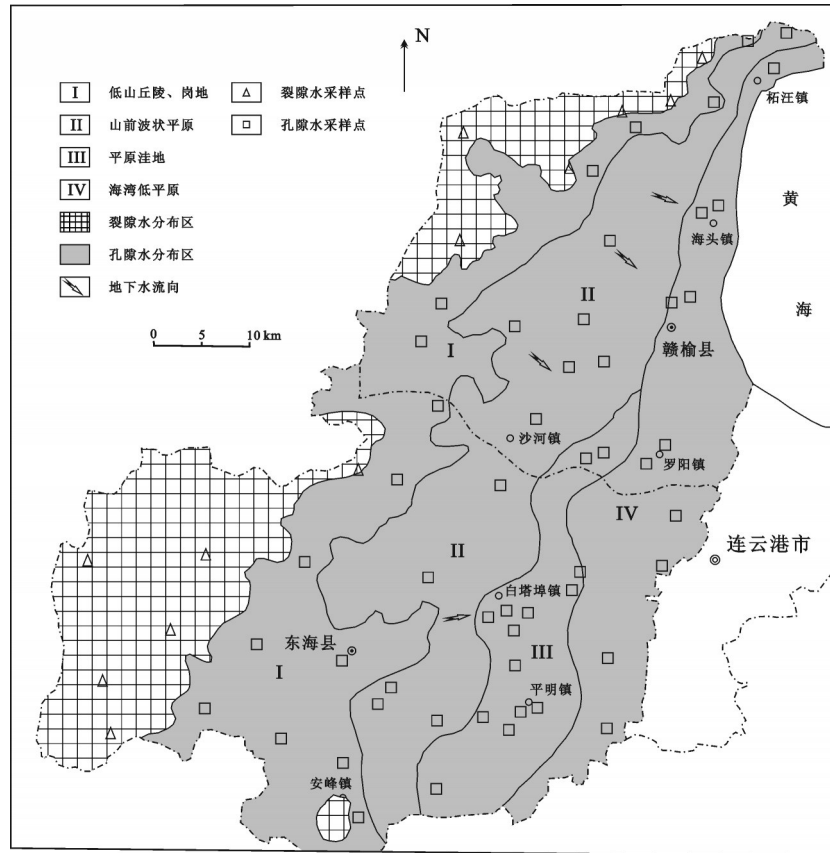


图1 研究区水文地质略图

Fig.1 Simplified hydrogeological map of the study area

析的样品未酸化,  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 采用等离子光谱法测定,  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 采用分光光度法测定,  $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 采用酸碱指示剂滴定法测定,  $\text{Cl}^-$ 采用硝酸银滴定法测定,  $\text{F}^-$ 采用离子选择电极法测定。

#### 4 氟质量浓度的空间分布特征

研究区基岩裂隙水中氟的质量浓度较低, 为 0.09~0.49 mg/L, 平均值为 0.28 mg/L, 没有表现出明显的空间分布规律, 水化学类型主要为  $\text{HCO}_3^- \cdot \text{Cl}^- \cdot \text{Na}^+ \cdot \text{Ca}^{2+}$ 型和  $\text{HCO}_3^- \cdot \text{Cl}^- \cdot \text{Ca}^{2+}$ 型。(图2)

松散岩类孔隙水中氟的质量浓度则随着地貌和水文地质条件的变化, 表现出明显的水平分带性(表1)。柘汪—沙河—安峰—一线以西的低山丘陵、岗地(I区)为地下水主要补给区, 氟质量浓度为 0.13~0.58 mg/L, 平均值为 0.33 mg/L, 水化学类型主要为  $\text{HCO}_3^- \cdot \text{Cl}^- \cdot \text{Na}^+ \cdot \text{Ca}^{2+}$ 型、 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{Cl}^- \cdot \text{Ca}^{2+}$ 型和  $\text{HCO}_3^- \cdot \text{Na}^+ \cdot \text{Ca}^{2+}$ 型, 与基岩裂隙水的主要水化学类型基本一

致; 沿着地下水流动方向, 氟质量浓度逐渐升高, 在山前波状平原(II区)氟质量浓度为 0.38~0.88 mg/L, 平均值为 0.66 mg/L, 水化学类型仍以  $\text{HCO}_3^- \cdot \text{Cl}^- \cdot \text{Na}^+ \cdot \text{Ca}^{2+}$ 型、 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{Cl}^- \cdot \text{Ca}^{2+}$ 型为主, 也出现了  $\text{HCO}_3^- \cdot \text{SO}_4^{2-} \cdot \text{Na}^+ \cdot \text{Ca}^{2+}$ 型; 在平原洼地(III区), 为地下水主要排泄区, 14件水样中有9件为高氟水, 氟质量浓度平均值为 1.68 mg/L, 其中白塔埠至平明一带大于 2 mg/L, 最高点在白塔埠铁路工区, 可达 3.19 mg/L, 水化学类型以  $\text{HCO}_3^- \cdot \text{Na}^+ \cdot \text{Ca}^{2+} \cdot \text{Mg}^{2+}$ 型、 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{SO}_4^{2-} \cdot \text{Na}^+ \cdot \text{Ca}^{2+} \cdot \text{Mg}^{2+}$ 型为主; 至海湾低平原(IV区), 氟质量浓度又有所下降, 平均值为 1.04 mg/L, 11件水样中有4件为高氟水, 最大值为 2.62 mg/L, 水化学类型以  $\text{HCO}_3^- \cdot \text{Cl}^- \cdot \text{Na}^+ \cdot \text{Ca}^{2+}$ 型、 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{Cl}^- \cdot \text{Na}^+ \cdot \text{Mg}^{2+}$ 型为主, 还出现了  $\text{Cl}^- \cdot \text{Na}^+$ 型水(图2)。

#### 5 地下水的水化学特征

相关性分析可以揭示地下水主要化学成分之

表 1 研究区地下水样水化学组分统计  
Table 1 Chemical composition statistics of groundwater samples from the study area

地下水类型	地貌	计数	统计类别	组分质量浓度 (pH 值无量纲, 其余均为 mg/L)									
				pH 值	TDS	F <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
裂隙水	低山丘陵、岗地 (I区)	12	最大值	7.37	608.2	0.49	129.0	17.4	2.2	52.9	236.0	117.0	268.0
			最小值	6.70	326.5	0.09	47.7	6.5	0.6	24.1	37.5	12.9	97.6
			平均值	7.09	452.2	0.28	72.9	10.5	1.2	36.7	82.0	37.3	146.2
孔隙水	低山丘陵、岗地 (I区)	14	最大值	7.30	1001.0	0.58	159.0	29.7	7.1	88.7	207.0	145.0	325.0
			最小值	6.85	262.0	0.13	35.3	5.5	0.1	15.8	27.6	12.8	88.8
			平均值	7.03	535.2	0.33	80.4	15.4	2.9	42.9	86.4	58.8	168.2
	山前波状平原 (II区)	12	最大值	7.27	963.0	0.88	154.0	31.5	5.9	84.1	189.0	94.4	277.0
			最小值	6.94	410.8	0.38	57.5	12.3	0.1	24.9	36.4	9.5	133.0
	平原洼地 (III区)	14	最大值	8.19	1283.2	3.19	111.0	68.6	14.5	226.0	229.0	166.0	563.0
			最小值	7.57	732.0	0.64	32.8	25.7	0.3	70.4	41.8	78.5	288.0
	海湾低平原 (IV区)	11	最大值	8.15	3093.0	2.62	125.0	114.0	45.5	772.0	1010.0	579.0	722.0
			最小值	7.28	807.0	0.53	11.3	16.8	6.5	105.0	81.0	45.6	269.0
			平均值	7.82	1827.9	1.04	65.0	68.1	25.2	405.6	402.3	208.3	501.6

间的相互联系,在水文地球化学研究中被广泛应用,并取得了较好的效果<sup>[18,19]</sup>。利用 SPSS17.0 软件对 63 件水样的测试数据进行均值为 0、方差为 1 的标准化处理后,进行了各指标之间的相关性分析,计算的相关系数见表 2。

从表 2 可以看出, F<sup>-</sup> 与 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 呈正相关, 且相关性较好(在 0.01 水平上显著相关), 此外, 氟质量浓度大于 1 mg/L 的点 pH 值集中在 7.6~8.2, 这说明 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 质量浓度高的弱碱性水化学环境有利于地下水中氟的富集<sup>[20,21]</sup>。这可能是因为含水层沉积物矿物在弱碱性条件下对氟的吸附能力降低<sup>[22]</sup>, 同时由于 F<sup>-</sup> 与 OH<sup>-</sup> 都带 1 个负电荷, 且半径相近(F<sup>-</sup> 半径为 0.133 nm, OH<sup>-</sup> 半径为 0.14~0.16 nm), 可以在矿物晶格中发生置换<sup>[23,24]</sup>, 而且 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 也会与 F<sup>-</sup> 之间形成竞争吸附<sup>[22,25]</sup>, OH<sup>-</sup> 和 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 会取代基岩含氟矿物中的 F<sup>-</sup> 和松散沉积物中黏土矿物所吸附的 F<sup>-</sup>, 将其释放到地下水中<sup>[26,27]</sup>, 氟以离子形态存在并迁移, 从而在地下水中富集。

F<sup>-</sup> 与 Cl<sup>-</sup> 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 相关性差, 由于地下水中的 Cl<sup>-</sup> 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 可以来自于人类活动污染, 这表明人类活动不是造成地下水中氟超标的原因。

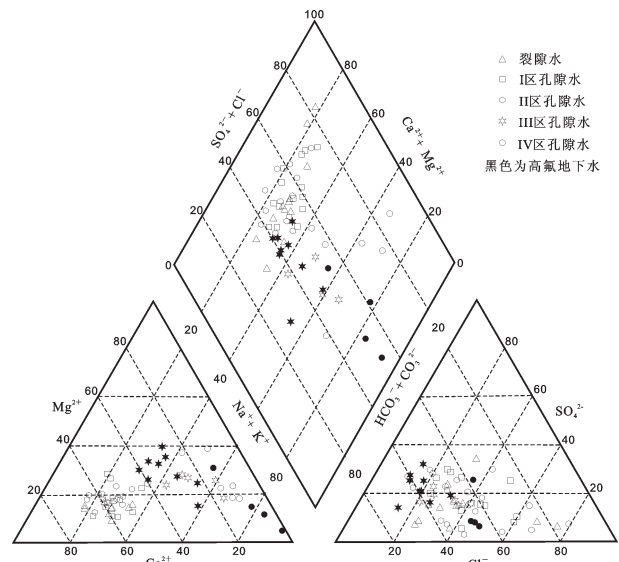


图 2 研究区地下水样 Piper 三线图  
Fig.2 Piper plot of groundwater samples from the study area

图 2 显示, 高氟地下水样的阴离子以 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 为主, 阳离子则有两种情况: 一是以 Na<sup>+</sup> 为主, 4 件 IV 区和 3 个 III 区的高氟地下水样属于此类; 二是没有明显优势阳离子, Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 和 Ca<sup>2+</sup> 的毫克当量百分



表2 地下水指标间的相关系数  
Table 2 Correlation coefficients of chemical targets in groundwater

指标	总硬度	TDS	F <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
总硬度	1.000										
TDS	0.731**	1.000									
F <sup>-</sup>	0.113	0.264*	1.000								
Ca <sup>2+</sup>	0.668**	0.160	-0.209	1.000							
Mg <sup>2+</sup>	0.853**	0.852**	0.295*	0.181	1.000						
K <sup>+</sup>	0.392**	0.634**	0.072	-0.207	0.663**	1.000					
Na <sup>+</sup>	0.518**	0.959**	0.269*	-0.058	0.724**	0.632**	1.000				
Cl <sup>-</sup>	0.570**	0.785**	0.059	0.106	0.679**	0.545**	0.797**	1.000			
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.725**	0.848**	0.218	0.232	0.795**	0.523**	0.742**	0.545**	1.000		
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.593**	0.839**	0.534**	0.023	0.767**	0.506**	0.783**	0.449**	0.746**	1.000	
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.411**	0.311*	-0.110	0.511**	0.185	-0.030	0.202	0.147	0.490**	0.107	1.000

注:\*\*表示在0.01水平(双侧)上显著相关,\*表示在0.05水平(双侧)上显著相关。

数相当,均在20%~40%,6件III区的高氟地下水样属于此类。这也与表2显示的F<sup>-</sup>与Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>呈弱正相关(在0.05水平上显著相关)的特点是一致的。

## 6 高氟地下水的成因

### 6.1 氟的来源

研究区内基岩以黑云斜长片麻岩、二长片麻岩、黑云片岩为主,这些岩石中含有黑云母、白云母、角闪石、氟磷灰石等含氟矿物,角闪石与黑云母平均含氟量为0.27%和0.57%,此外萤石也较为发育,或呈晶块状散见于地表,或呈脉状充填于片麻岩裂隙中<sup>①</sup>。在水、CO<sub>2</sub>等因素长期作用下,含氟矿物经过机械破坏和化学作用发生风化水解,矿物结

晶格架遭受破坏,氟脱离晶格能的束缚,从矿物中转入水中。

孔隙水通过包气带土壤层获取大气降水补给,蒸发排泄作用也通过包气带进行,平原洼地及海湾低平原孔隙水水位埋深一般小于1.5 m,地下水位高于深层土壤的取样深度(150~200 cm),因此,地下水氟含量与土壤氟含量有较为密切的关系,在溶滤作用下,土壤中的氟会成为孔隙水中氟的一个重要来源<sup>[28]</sup>,根据有关研究<sup>②</sup>,从低山丘陵、岗地至海湾低平原,表层土壤和深层土壤中的氟含量逐渐增加(表3),平原洼地与海湾低平原土壤中氟的含量平均值均在600 mg/kg以上,远高于中国土壤氟含量平均值440 mg/kg和世界土壤氟含量平均值200 mg/kg<sup>[3,5,29]</sup>,也明显高于江苏省土壤氟元素地球化学

表3 研究区土壤样品氟含量  
Table 3 Fluoride concentration of soil samples from the study area

地貌	土壤氟含量 (mg/kg)					
	表层土壤 (0~20 cm)			深层土壤 (150~200 cm)		
	计数样品	范围	平均值	计数样品	范围	平均值
低山丘陵、岗地	491	158~617	314.5	123	242~681	471.2
山前波状平原	242	209~796	410.7	67	353~831	525.3
平原洼地	91	315~817	603.4	21	483~897	679
海湾低平原	175	321~922	648.8	43	376~846	661.5

① 缪晓图, 陆美兰, 吴兴中, 等. 江苏省苏北北部地区地氟病与环境地质条件的关系研究报告[R]. 南京: 江苏省地质矿产局, 1988.

② 廖启林, 吴新民, 张登明, 等. 江苏省生态地球化学调查与评价报告[R]. 南京: 江苏省地质调查研究院, 2009.

基准值 542 mg/kg<sup>[30]</sup>。

### 6.2 溶解-沉淀作用

由于地下水中 Al、Si 和 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 含量甚微, 地下水中的氟的质量浓度主要受萤石溶解度的控制<sup>[26]</sup>, 当 Ca<sup>2+</sup> 与 F<sup>-</sup> 的离子活度积小于萤石的平衡常数时, 萤石溶解平衡向着溶解的方向移动<sup>[24]</sup>。

图 3 为 Ca<sup>2+</sup> 与 F<sup>-</sup> 的离子活度散点图, 当地下水中只有萤石溶解时, Ca<sup>2+</sup> 与 F<sup>-</sup> 的离子活度关系沿趋势线②的方向增加, 当萤石与方解石按 1:200 的质量比例在水中溶解时, Ca<sup>2+</sup> 与 F<sup>-</sup> 的离子活度关系沿趋势线①的方向增加<sup>[24]</sup>。所有点都位于趋势线①的右方, 说明氟的质量浓度同时受到萤石和含钙矿物(如方解石等)溶解的影响, 且几乎所有点都位于萤石溶解平衡线(lgK=10.6)<sup>[31]</sup>的下方, 表明地下水中氟的上限质量浓度受萤石溶解度的控制。

用 PHREEQC2.18 软件计算了地下水中方解石、白云石、萤石的饱和指数, 当饱和指数大于 0 时, 矿物处于饱和状态; 当饱和指数小于 0 时, 矿物处于不饱和状态<sup>[24]</sup>。计算的 III 区孔隙水的方解石饱和指数为 0.106~0.88、平均值 0.595, 白云石饱和指数 0.338~1.864、平均值 1.215; IV 区孔隙水的方解石饱和指数为 0.041~0.909、平均值 0.444, 白云石饱和指数 0.336~2.073、平均值 1.197; 说明 III 区与 IV 区孔隙水中方解石和白云石均处于饱和状态, 方解石和白云石的沉淀使地下水中 Ca<sup>2+</sup> 活度降低, 促进萤石

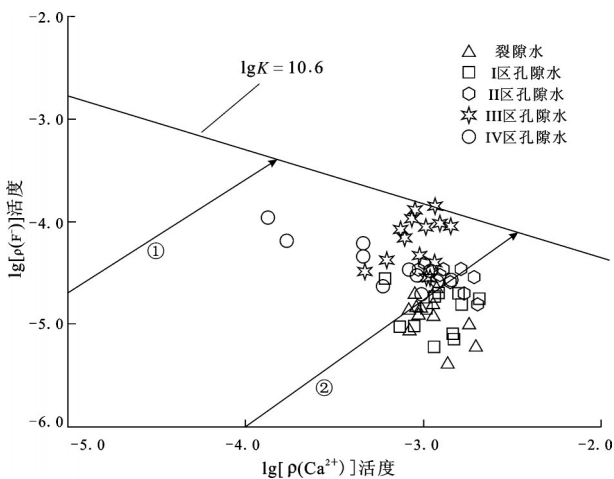


图3 Ca<sup>2+</sup>与F<sup>-</sup>离子活度关系

Fig.3 Relationship of activities between Ca<sup>2+</sup> and F<sup>-</sup>

的溶解, 氟质量浓度升高。

图 4 显示, 地下水中氟质量浓度随着萤石饱和指数增加呈对数增加趋势, 但是随着萤石饱和指数趋于 0, 萤石趋于饱和状态, 氟的质量浓度也达到上限值, 再次表明氟的质量浓度受到了萤石溶解度的制约。

### 6.3 蒸发浓缩作用

通过 Gibbs 图可以分析水体的水化学机制<sup>[24,26,32]</sup>, 图 5 显示: 研究区地下水受岩石溶滤作用和蒸发浓缩作用影响, 裂隙水和 I 区、II 区孔隙水 Na/(Na+Ca) 比值集中在 0.2~0.5, 点主要靠近图左下侧岩石溶滤作用区; III 区、IV 区孔隙水 Na/(Na+Ca) 比值在 0.5~1.0 之间, 点集中在图的右上角, 表明主要受蒸发浓缩作用影响。

研究区降水量与蒸发量具有分带性<sup>①</sup>: 多年平均降水量, 低山丘陵、岗地为 893.4 mm, 向东逐渐增加, 海湾低平原为 921.4 mm; 与地下水关系密切的陆面蒸发量, 低山丘陵、岗地不足 600 mm, 向东也逐渐增加, 海湾低平原达 650 mm。

低山丘陵、岗地, 基岩裂隙较为发育, 降水入渗补给条件好, 且水力坡度较大, 地下水交替条件良好, 进入水中的氟难以富集, 因而基岩裂隙水中含氟量一般并不高。

平原洼地和海湾低平原, 地表岩性颗粒较细, 多为亚粘土、亚砂土与亚粘土互层, 入渗补给条件较差, 陆面蒸发量大于低山丘陵、岗地, 地势低平、水力坡度小, 地下水径流滞缓, 地下水运移以垂向为主, 地下水

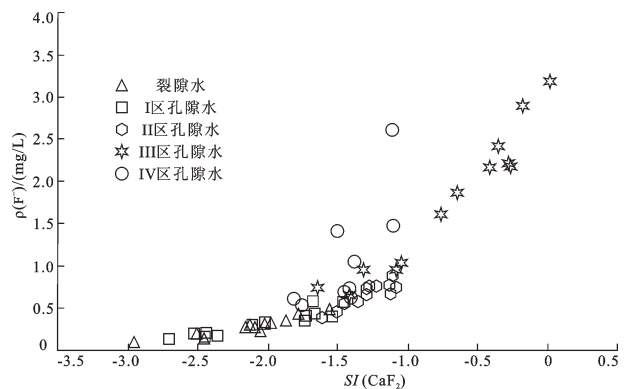


图4 F<sup>-</sup>与萤石饱和指数散点图

Fig.4 Scatter plot of F<sup>-</sup> and saturation indexes of fluorite

①江苏省地质矿产局. 江苏省环境水文地质图集, 1989.

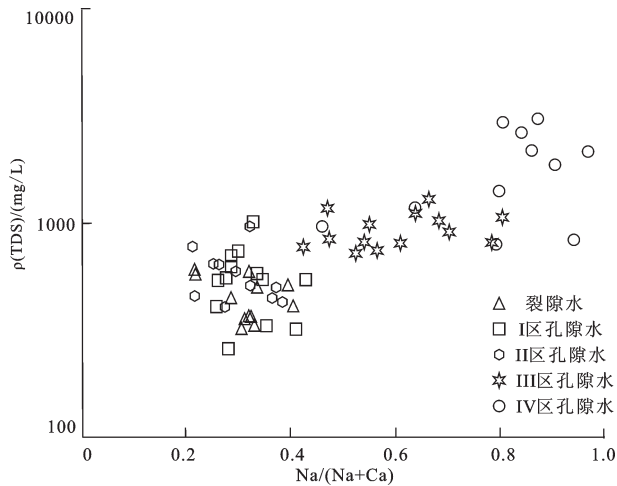


图5 地下水Gibbs图

Fig.5 Gibbs plot of groundwater samples

位埋深浅、仅在1.1~1.5 m,故蒸发浓缩作用较为强烈,有利于氟的富集和高氟地下水的形成。

#### 6.4 阳离子交替吸附作用

从I区至IV区,孔隙水的TDS、阴离子 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 和阳离子 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 质量浓度均逐渐增加, $\text{Ca}^{2+}$ 质量浓度逐渐减少(表1)。这是因为I区、II区地下淡水径流至III区、IV区海相沉积层后,溶解了大量的氯化钠与硫酸盐,导致TDS、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 质量浓度增加,而方解石与白云石的饱和沉淀作用使 $\text{Ca}^{2+}$ 质量浓度减少,同时水中的 $\text{Ca}^{2+}$ 与海相粘土质沉积物富含的吸附性 $\text{Na}^+$ 发生阳离子交替吸附作用, $\text{Ca}^{2+}$ 便置换岩土所吸附的一部分 $\text{Na}^+$ <sup>[33]</sup>,结果使地下水中 $\text{Na}^+$ 质量浓度进一步增加、 $\text{Ca}^{2+}$ 质量浓度进一步降低,减少了对F<sup>-</sup>的活度的抑制,也就更有利于氟的富集。

## 7 结论

(1)连云港北部地区地下水中氟质量浓度的分布具有明显水平分带性,从低山丘陵、岗地—山前波状平原—平原洼地、海湾低平原,即随着地下水流动方向,氟质量浓度逐渐升高,平均值从0.28 mg/L升高至1.68 mg/L,最高值可达3.19 mg/L,高氟地下水分布于平原洼地及海湾低平原。

(2)高氟地下水水化学类型较为复杂,主要有 $\text{HCO}_3-\text{Na.Ca.Mg}$ 型、 $\text{HCO}_3.\text{SO}_4-\text{Na.Ca.Mg}$ 型和 $\text{HCO}_3.\text{Cl}-\text{Na}$ 型, $\text{HCO}_3^-$ 质量浓度高的弱碱性水化学

环境是促进氟富集、并增强其从沉积物向地下水中转化的主要因素。

(3)高氟地下水的形成是长期地质作用和地球化学演化的结果,受地层岩性、气候、地形地貌、地下水动力条件等地质环境因素的影响。在低山丘陵、岗地及山前波状平原,在溶滤作用下,含氟矿物与松散沉积物中的氟不断进入地下水中,并随着地下水径流方向迁移,在平原洼地及海湾低平原,因岩性颗粒较细、地下水径流滞缓、水位埋深浅,受矿物沉淀作用、蒸发浓缩作用、阳离子交替吸附作用等影响,氟在水中不断富集,最终形成了高氟地下水。

**致谢:**审稿专家和编辑部李亚萍老师提出了宝贵修改意见,在此表示感谢!

#### 参考文献(References):

- 秦兵,李俊霞.大同盆地高氟地下水水化学特征及其成因[J].地质科技情报,2012,31(2):106-111.  
Qin Bing, Li Junxia. Hydrochemistry and occurrence of high fluoride groundwater in Datong basin[J]. Geological Science and Technology Information, 2012, 31(2): 106-111(in Chinese with English abstract).
- 朱其顺,许光泉.中国地下水氟污染的现状与研究进展[J].环境科学与管理,2009,34(1):42-44,51.  
Zhu Qishun, Xu Guangquan. The current situation and research progress of ground water fluorine pollution, in China[J]. Environmental Science and Management, 2009, 34(1): 42-44,51 (in Chinese with English abstract).
- 何锦,张福存,韩双宝,等.中国北方高氟地下水分布特征和成因分析[J].中国地质,2010,37(3):621-626.  
He Jin, Zhang Fucun, Han Shuangbao, et al. The distribution and genetic types of high-fluoride groundwater in northern China[J]. Geology in China, 2010, 37(3): 621-626(in Chinese with English abstract).
- 张福存,文冬光,郭建强,等.中国主要地方病区地质环境研究进展与展望[J].中国地质,2010,37(3):551-562.  
Zhang Fucun, Wen Dongguang, Guo Jianqiang, et al. Research progress and prospect of geological environment in main endemic disease area[J]. Geology in China, 2010, 37(3): 551-562(in Chinese with English abstract).
- 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.  
Tang Jie, Bian Jianmin, Li Zhaoyang, et al. The distribution regularity and causes of fluoride in groundwater of the fluorosis area, Songnen plain[J]. Geology in China, 2010, 37(3): 614-620(in Chinese with English abstract).
- 蔡贺,王长琪,张梅桂,等.中国东北饮水型地方性氟中毒的地质

- 环境特征及防治[J]. 中国地质, 2010, 37(3): 645–650.
- Cai He, Wang Changqi, Zhang Meigui, et al. Geological environment characteristics of potable water endemic fluorosis areas in Northeast China and the prevention and control measures[J]. *Geology in China*, 2010, 37(3): 645–650(in Chinese with English abstract).
- [7] 李旭光, 王长琪, 郭常来, 等. 呼伦贝尔高原地下水氟分布特征及其开发利用建议[J]. 中国地质, 2010, 37(3): 665–671.
- Li Xuguang, Wang Changqi, Guo Changlai, et al. Fluorine distribution characteristics of groundwater in Hulun Buir plateau and some suggestions for groundwater exploitation and application[J]. *Geology in China*, 2010, 37(3): 665–671(in Chinese with English abstract).
- [8] 曹玉和, 齐佳伟, 熊绍礼. 吉林省氟中毒病区水水质特征及氟改水对策[J]. 中国地质, 2010, 37(3): 690–695.
- Cao Yuhe, Qi Jiawei, Xiong Shaoli. Hydrogeological characteristics of endemic fluorine disease areas of Jilin Province and water source project countermeasures for fluorine prevention[J]. *Geology in China*, 2010, 37(3): 690–695(in Chinese with English abstract).
- [9] 鲁孟胜, 韩宝平, 武凡, 等. 鲁西南地区高氟地下水特征及成因探讨[J]. 中国地质, 2014, 41(1): 294–302.
- Lu Mengsheng, Han Baoping, Wu Fan, et al. Characteristics and genesis of high-fluorine groundwater in southwestern Shandong Province[J]. *Geology in China*, 2014, 41(1): 294–302(in Chinese with English abstract).
- [10] 龚建师, 叶念军, 葛伟亚, 等. 淮河流域地氟病环境水文地质因素及防病方向的研究[J]. 中国地质, 2010, 37(3): 633–639.
- Gong Jianshi, Ye Nianjun, Ge Weiya, et al. The relationship between fluorine in geological environment and endemic fluorosis in Huaihe River basin[J]. *Geology in China*, 2010, 37(3): 633–639 (in Chinese with English abstract).
- [11] 高宗军, 庞绪贵, 王敏, 等. 山东省黄河下游部分县市地氟病与地质环境的关系[J]. 中国地质, 2010, 37(3): 627–632.
- Gao Zongjun, Pang Xugui, Wang Min, et al. The relationship between endemic fluoride disease and geological environment of several cities in the lower Yellow River basin of Shandong Province[J]. *Geology in China*, 2010, 37(3): 627–632(in Chinese with English abstract).
- [12] 郭常来, 李旭光, 蔡贺, 等. 中国东北地氟病防病改水示范: 以肇源县为例[J]. 中国地质, 2010, 37(3): 651–656.
- Guo Changlai, Li Xuguang, Cai He, et al. Demonstration of the prevention of endemic fluorosis disease in drinking water supply in Northeast China: a case study of Zhaoyuan County[J]. *Geology in China*, 2010, 37(3): 651–656(in Chinese with English abstract).
- [13] 朱桦, 杨炳超, 赵阿宁, 等. 陕西省大荔县高氟地下水的形成条件分析[J]. 中国地质, 2010, 37(3): 672–676.
- Zhu Hua, Yang Bingchao, Zhao Aning, et al. The formation regularity of high-fluorine groundwater in Dali County, Shaanxi Province[J]. *Geology in China*, 2010, 37(3): 672–676(in Chinese with English abstract).
- [14] 柯海玲, 朱桦, 董瑾娟, 等. 陕西大荔县地方性氟中毒与地质环境的关系及防治对策[J]. 中国地质, 2010, 37(3): 677–685.
- Ke Hailing, Zhu Hua, Dong Jinjuan, et al. The relationship between the endemic fluorosis and the geological environment as well as the prevention measures in Dali County, Shaanxi Province[J]. *Geology in China*, 2010, 37(3): 677–685(in Chinese with English abstract).
- [15] 庞绪贵, 高宗军, 边建朝, 等. 山东省黄河下游流域地方病与生态地球化学环境相关性研究[J]. 中国地质, 2010, 37(3): 824–830.
- Pang Xugui, Bian Jianchao, Gao Zongjun, et al. The correlation between endemic diseases and eco-geochemical environment in the lower Yellow River basin, Shandong Province[J]. *Geology in China*, 2010, 37(3): 824–830(in Chinese with English abstract).
- [16] 董建梅, 周晓梅, 吴同浩, 等. 连云港市降氟改水氟病区村 8~12 岁儿童氟斑牙调查分析[J]. 中国地方病防治杂志, 2011, 26(4): 278–280.
- Dong Jianmei, Zhou Xiaomei, Wu Tonghao, et al. An analysis of the incidence of dental Fluorosis of children aged 8 to 12 years in endemic fluorosis villages that changed water in Lianyungang city[J]. *Chinese Journal of Control of Endemic Disenaces*, 2011, 26(4): 278–280(in Chinese with English abstract).
- [17] 夏玉婷, 汪晔, 王培桦, 等. 2008 年江苏省苏北地区饮水型地方性氟中毒病情监测结果分析[J]. 中国地方病学杂志, 2011, 30(4): 434–436.
- Xia Yuting, Wang Yang, Wang Peihua, et al. Drinking-water type endemic fluorosis in Northern Jiangsu Province in 2008: An analysis of survey results[J]. *Chinese Journal of Endemiology*, 2011, 30(4): 434–436(in Chinese with English abstract).
- [18] 刘文波, 高存荣, 刘滨, 等. 河套平原浅层地下水水化学成分及其相关性分析[J]. 中国地质, 2010, 37(3): 816–823.
- Liu Wenbo, Gao Cunrong, Liu Bin, et al. Hydro-chemical constituents and correlation analysis of shallow groundwater in the Hetao Plain[J]. *Geology in China*, 2010, 37(3): 816–823(in Chinese with English abstract).
- [19] 郭晓东, 赵海卿. 珲春盆地地下水水化学特征分析[J]. 中国地质, 2014, 41(3): 1010–1017.
- Guo Xiaodong, Zhao Haiqing. Hydrochemical characteristics and correlation analysis of groundwater in Hunchun Basin[J]. *Geology in China*, 2014, 41(3): 1010–1017(in Chinese with English abstract).
- [20] Tahir R, Shahid N, Muhammad I, et al. Fluoride ion contamination in the groundwater of Mithi subdistrict, the Thar Desert, Pakistan[J]. *Environmental Geology*, 2008, 56: 317–326.
- [21] Singh C K, Rina K, Singh R P, et al. Geochemical modeling of high fluoride concentration in groundwater of Pokhran Area of Rajasthan, India[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and*



- Toxicology, 2011, 86(2): 152–158.
- [22] 沈照理, 郭华明, 徐刚, 等. 地下水化学异常与地方病[J]. 自然杂志, 2010, 32(2): 83–89.
- Shen Zhaoli, Guo Huaming, Xu Gang, et al. Abnormal groundwater chemistry and endemic disease[J]. Chinese Journal of Nature, 2010, 32(2): 83–89(in Chinese with English abstract).
- [23] 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.
- Liu Ruiping, Zhu Hua, Kang Mingzhong, et al. Hydrogeochemistry of the fluoride in groundwater in the Dali area of the Guanzhong Basin[J]. Hydrogeology and Engineering Geology, 2009, 36(5): 84–88,93(in Chinese with English abstract).
- [24] 邢丽娜, 郭华明, 魏亮, 等. 华北平原浅层含氟地下水演化特点及成因[J]. 地球科学与环境学报, 2012, 34(4): 57–67.
- Xing Lina, Guo Huaming, Wei Liang, et al. Evolution feature and genesis of fluoride groundwater in shallow aquifer from North China Plain[J]. Journal of Earth Sciences and Environment, 2012, 34(4): 57–67(in Chinese with English abstract).
- [25] Wang G X, Cheng G D. Fluoride distribution in water and the governing factors of environment in arid north– west China[J]. Journal of Arid Environments, 2001, 49: 601–614.
- [26] 梁川, 苏春利, 吴亚, 等. 大同盆地高氟地下水的分布特征及形成过程分析[J]. 地质科技情报, 2014, 33(2): 154–159.
- Liang Chuan, Su Chunli, Wu Ya, et al. Distribution and geochemical processes for the formation of high fluoride groundwater in Datong Basin[J]. Geological Science and Technology Information, 2014, 33(2): 154–159(in Chinese with English abstract).
- [27] Jacks G, Bhattacharya P, Chaudhary V, et al. Controls on the genesis of some high-fluoride groundwaters in India[J]. Applied Geochemistry, 2005, 20: 221–228.
- [28] 刘红樱, 赖启宏, 陈国光, 等. 珠江三角洲地区土壤F分布及其与地氟病关系初探[J]. 中国地质, 2010, 37(3): 657–664.
- Liu Hongying, Lai Qihong, Chen Guoguang, et al. Distribution characteristics of fluorine in soils of Zhujiang Riverdelta in relation to endemic fluorosis[J]. Geology in China, 2010, 37(3): 657–664(in Chinese with English abstract).
- [29] 魏复生, 陈静生, 吴燕玉, 等. 中国土壤环境背景值[M]. 北京: 地质出版社, 1984: 26.
- Wei Fusheng, Cheng Jinsheng, Wu Yanyu, et al. The Background Values of Soil in China[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1984: 26(in Chinese).
- [30] 廖启林, 刘聪, 许艳, 等. 江苏省土壤元素地球化学基准值[J]. 中国地质, 2011, 38(5): 1363–1378.
- Liao Qilin, Liu Cong, Xu Yan, et al. Geochemical baseline values of elements in soil of Jiangsu Province[J]. Geology in China, 2011, 38(5): 1363–1378(in Chinese with English abstract).
- [31] Parkhurst D L, Appelo C A J. Users' Guide to Phreeqci (version 2) — a computer program for speciation, batch– reaction, one dimensional transport and inverse Geochemical Calculation[S]. US Geological Survey, 1999: 312.
- [32] Mamatha P, Sudhakar M R. Geochemistry of fluoride rich groundwater in Kolar and Tumkur Districts of Karnataka[J]. Environmental Earth Sciences, 2010, 61(1): 131–142.
- [33] 张人权, 梁杏, 靳孟贵, 等. 水文地质学基础[M]. 北京: 地质出版社, 2011: 62.
- Zhang Renquan, Liang Xing, Jin Menggui, et al. Fundamentals of Hydrogeology[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2011: 62 (in Chinese).