

doi: 10.12029/gc20210326005

张卓, 柳富田, 陈社明, 牛笑童, 高志鹏. 2023. 滦河三角洲高氟地下水分布特征、形成机理及其开发利用建议[J]. 中国地质, 50(3): 887–896.
Zhang Zhuo, Liu Futian, Chen Sheming, Niu Xiaotong, Gao Zhipeng. 2023. Distribution characteristics and formation mechanism of high fluoride groundwater in Luan River Delta and suggestions for its utilization[J]. Geology in China, 50(3): 887–896(in Chinese with English abstract).

滦河三角洲高氟地下水分布特征、形成机理及其开发利用建议

张卓^{1,2}, 柳富田^{1,2}, 陈社明^{1,2}, 牛笑童¹, 高志鹏³

(1. 中国地质调查局天津地质调查中心, 天津 300170; 2. 华北地质科技创新中心, 天津 300170; 3. 中国地质大学(北京) 生物地质与环境地质国家重点实验室, 北京 100083)

摘要:【研究目的】滦河三角洲存在原生高氟地下水, 查明地下水中氟的空间分布特征并分析其富集机理, 有利于保障当地居民的用水安全。【研究方法】本研究在现场采集了 96 个浅层和 190 个深层地下水样品, 系统分析了地下水的水化学特征和高氟地下水形成的水文地球化学过程。【研究结果】结果表明, 滦河三角洲有 8% 的浅层地下水样品和 21% 的深层地下水样品氟含量高于中国生活饮用水标准和地下水质量标准的 1.0 mg/L。浅层高氟地下水呈局部小范围分布, 而深层高氟水广泛分布在以 HCO₃-Na·Ca 型水为主的含水层中。PHREEQC 饱和指数计算结果表明, 地下水中萤石为不饱和状态, 萤石矿物溶解是地下水中 F 的主要来源。【结论】对比分析浅层和深层高氟地下水的水化学特征发现, 蒸发浓缩作用对浅层地下水中 F 富集影响显著, 而深层地下水氟富集主要受解吸与竞争吸附和阳离子交换控制。海水入侵对地下水中氟富集的影响较小。因此, 本研究建议浅层和深层高氟水应分别通过电化学法和混凝沉淀法或吸附法降氟处理。

关键词: 滦河三角洲; 高氟地下水; 分布特征; 形成机理; 水文地质调查工程; 河北省

创 新 点: 深层高氟水主要受解吸与竞争吸附和阳离子交换控制; 建议对浅层和深层高氟水分别通过电化学法和混凝沉淀法或吸附法降氟处理。

中图分类号: P641.8 文献标志码: A 文章编号: 1000-3657(2023)03-0887-10

Distribution characteristics and formation mechanism of high fluoride groundwater in Luan River Delta and suggestions for its utilization

ZHANG Zhuo^{1,2}, LIU Futian^{1,2}, CHEN Sheming^{1,2}, NIU Xiaotong¹, GAO Zhipeng³

(1. Tianjin Center, China Geological Survey, Tianjin 300170, China; 2. North China Geological Science and Technology Innovation Center, Tianjin 300170, China; 3. State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

收稿日期: 2021-03-26; 改回日期: 2021-07-14

基金项目: 中国地质调查局项目(DD20190338)资助。

作者简介: 张卓, 男, 1991 年生, 博士, 助理研究员, 主要从事水文地球化学研究; E-mail: 1299169973@qq.com。

通讯作者: 柳富田, 男, 1980 年生, 博士, 教授级高级工程师, 主要从事同位素水文地质研究; E-mail: 5572827@qq.com。

Abstract: This paper is the result of hydrogeological survey engineering.

[Objective] The Luanhe River Delta has naturally occurring high fluoride groundwater. Identifying the spatial distribution characteristics of fluoride in groundwater and analyzing its enrichment mechanism is beneficial for ensuring the safety of local residents' water supply. **[Methods]** This study collected a total of 96 shallow and 190 deep groundwater samples on-site and conducted a systematic analysis of the hydrochemical characteristics of groundwater and the hydrogeochemical processes related to the formation of high fluoride groundwater. **[Results]** Results show that 8% of the shallow groundwater samples and 21% of the deep groundwater samples in the Luan River Delta contain fluoride content higher than 1.0 mg/L of Chinese drinking water standards and groundwater quality standards. Shallow high fluoride groundwater is locally distributed in a small area, while deep high fluoride water is mainly concentrated in deep aquifers dominated by $\text{HCO}_3^- \text{Na} \cdot \text{Ca}$ type water. The calculation result of PHREEQC saturation index indicates that fluorite in groundwater is unsaturated, and fluorite mineral dissolution is the main source of groundwater F^- . **[Conclusions]** A comparative analysis of the water chemistry characteristics of shallow and deep groundwater with high F^- suggested that evaporation and concentration have a significant impact on the enrichment of F^- in shallow groundwater, while the enrichment of fluoride in deep groundwater is mainly controlled by desorption, competitive adsorption and cation exchange. In addition, seawater intrusion has little effect on F^- enrichment in groundwater. Therefore, this study recommends that high fluoride groundwater in the shallow and deep aquifers should be treated separately using electrochemical methods and coagulation-precipitation or adsorption methods, respectively, to reduce fluoride levels.

Key words: Luan River Delta; fluoride groundwater; distribution characteristics; genesis; hydrogeological survey engineering; Hebei Province

Highlights: Desorption, competition adsorption and cation exchange control the fluoride concentration in deep groundwater. Electrochemical methods and coagulation-precipitation or adsorption methods are recommended for treating high fluoride water in shallow and deep aquifers separately.

About the first author: ZHANG Zhuo, male, born in 1991, doctor, assistant researcher, mainly engaged in hydrogeochemistry research; E-mail: 1299169973@qq.com.

About the corresponding author: LIU Futian, male, born in 1980, doctor, professor-level senior engineer, mainly engaged in isotope hydrogeochemistry research; E-mail: 5572827@qq.com.

Fund support: Supported by the project of China Geological Survey (No.DD20190338)

1 引 言

在全球范围内,地下水是饮用水的主要来源,但是地质成因或人类活动导致的有害元素富集不仅降低了水质,而且严重影响饮用水安全。世界卫生组织规定的饮用水标准中氟含量上限为 1.5 mg/L (World Health Organization, 2011)。在中国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022)和《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017)中规定:饮用水中氟浓度不得超过 1 mg/L。长期摄入高浓度氟化物的地下水会导致水源性氟中毒,许多国家已有报告,例如美国、印度、巴基斯坦、南非、韩国和中国(汤鸣皋等, 1995; Kim et al., 2012; 杨磊等, 2015; 张浩等, 2017; 牛兆轩等, 2019; Yadav et al., 2019; McMahan et al., 2020; 叶永红等, 2020; 苗晋杰等, 2020; 韩双宝等, 2021; 曹文庚等, 2022)。饮水型地方性氟中毒也是中国较为严

重的地质环境问题之一,氟斑牙病人共计 1816.1 万人,氟骨症病人共计 127.3 万人,分布在全国范围内的 1055 个县(国家卫生和计划生育委员会, 2017)。饮用高氟地下水严重危害当地居民的身体健康,并阻碍了地区社会经济的快速发展。

国内外学者认为控制地下水系统中 F^- 行为的水文地球化学过程主要包括溶解与沉淀、吸附与解吸以及干旱半干旱地区的蒸发浓缩(Liu et al., 2015; Li et al., 2019; 郝启勇等, 2020)。地下水中高浓度的 HCO_3^- 或 Na^+ 可以促进 F^- 的溶解,但是过多的 Ca^{2+} 可能以 CaF_2 的形式从水中沉淀 F^- (Chen et al., 2020)。 F^- 的吸附和解吸依赖于地下水的 pH 条件。在低 pH 下, F^- 很容易在土壤中与铝和铁形成络合物。相反,在碱性条件下, OH^- 和 HCO_3^- 可以与 F^- 发生阴离子交换(Guo et al., 2012)。气候条件对地下水 F^- 浓度也有很大的影响。干旱半干旱地区强烈

的蒸发作用会直接导致浅层地下水F⁻浓度的升高(谭保国和马玲玲,2018;裴圣良等,2020)。此外,蒸发浓缩作用还会通过促进低溶解性矿物(如CaCO₃)的沉淀,降低地下水中Ca²⁺,间接促进萤石矿物的溶解和F⁻的富集(邢丽娜等,2012)。然而至今还没有学者对滦河三角洲的高氟地下水分布特征及其形成机理开展系统研究。

本研究以滦河三角洲为例,分析和探讨了高氟地下水的分布特征及主要的富氟机理。研究结果为合理开发利用可饮用地下水提供科学依据。

2 研究区概况

滦河三角洲位于河北省的东北部,包括唐山市平

原区和秦皇岛市南部的部分辖区(图1a)。其属于温带大陆季风性气候区,年平均气温12.5℃,多年平均降水量601 mm(1956—2010年),其中大部分年降水量(80%)发生在7—9月。研究区北依燕山,南临渤海,主要地貌单元有冲洪积平原、滨海平原和海岸带。区内主要河流有滦河以及独流入海的沿海诸河。

研究区地下水主要为第四系孔隙水。根据第四系的沉积物岩性特征和水文地质条件,垂向上将第四系的松散堆积物划分为四个含水层组(图1b)。第I含水层组,底界埋深为10~30 m,位于地表及浅部地段,直接接受大气降水、河水补给和蒸发排泄,水循环条件好,为垂直强烈循环交替带;第II含水层组,底界埋深为40~200 m,间接接受大气

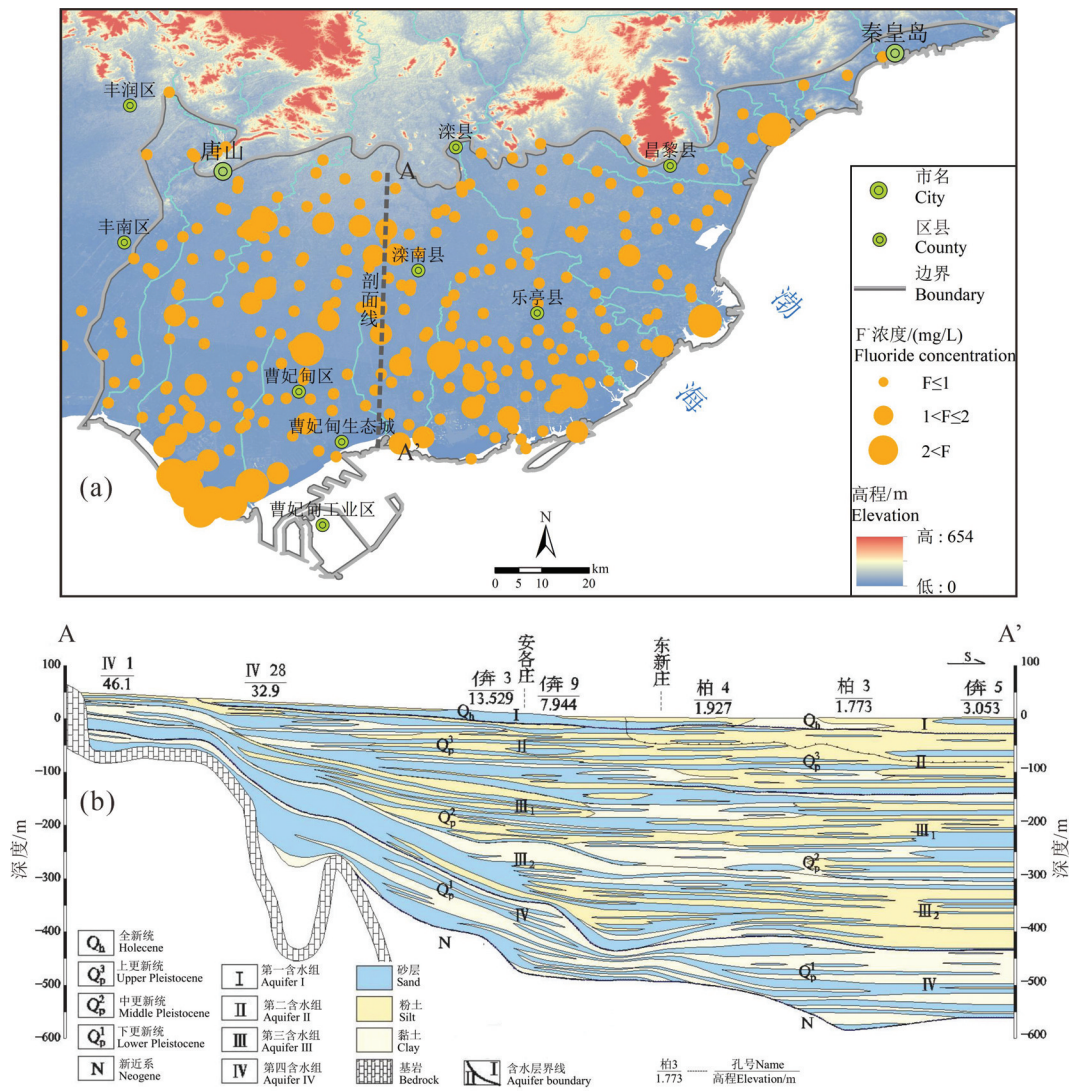


图1 地下水采样点分布(a)和水文地质剖面图(b)
Fig.1 Distribution of groundwater sampling points(a) and hydrogeological profile(b)

降水补给,水循环条件较好,为较强烈循环交替带;第Ⅲ含水层组,底界埋深为60~420 m,其地下水具承压性,径流条件较差,为较差循环带;第Ⅳ含水层组,底界埋深为350~550 m,其地下水具承压性,径流条件差,为弱循环带。本研究将第Ⅰ含水层组和第Ⅱ含水层组划分为浅层含水层,第Ⅲ含水层组和第Ⅳ含水层组划分为深层含水层。

3 材料与方 法

3.1 样品采集

在滦河三角洲共采集地下水样286个,采样时间为2019年7月和8月,其中,96个样品为浅层地下水样品,190个样品为深层地下水样品。地下水样品从压水井或机井采集,样品采集前至少抽水20 min,待水温、电导率(EC)、pH和ORP值等水化学指标稳定后,开始取样。所有采集的地下水样品现场过0.22 μm滤膜。每组采集的地下水样品包括用于测定阳离子及微量元素样品(加入6M HNO₃使之pH值小于2)、阴离子样品。水样采集的同时,利用多参数便携水质分析仪(Manta 3.0, EUREKA)对水温、电导率(EC)、pH和ORP值等水质参数进行现场测定。地下水的碱度,参照Gran Titration方法,利用Model 16900 digital titrator(HACH)进行现场测定。

3.2 样品分析

地下水样品的阳离子及微量元素分别用ICP-AES(iCAP6000, Thermo)和ICP-MS(7500C, Agilent)进行检测分析。阴离子包括NO₃⁻、SO₄²⁻、Cl⁻和F⁻利用离子色谱(ICS2000,戴安)进行检测分析。所有地下水样品分析的各项指标的准确度和精密度均符合质量要求,阴阳离子平衡相对误差小于5%,样品检测合格率为100%。运用PHREEQC模拟计算F⁻、Ca²⁺、Mg²⁺等离子的活度以及矿物饱和指数。

4 结 果

4.1 地下水水化学特征

由于水岩作用、蒸发浓缩和海水入侵的影响,浅层和深层地下水在pH、TDS和主要阴阳离子差异较大(表1)。浅层地下水pH变化范围为7.1~8.1,中值为7.5。TDS的中值为804 mg/L,其最大值达29400 mg/L。Ca²⁺为主要的阳离子,摩尔分数的中值为50.0%,浓度变化范围为29.2~653.0 mg/L。阴

离子浓度变化范围较大,总体以HCO₃⁻和SO₄²⁻为主,最高浓度分别达到1490 mg/L和1470 mg/L,摩尔分数变化范围分别为1.6%~92.4%与0.7%~71.2%。深层地下水呈弱碱性,pH变化范围为6.8~9.7,中值为7.9。TDS的中值为361 mg/L,小于浅层地下水。Na⁺为主要的阳离子,浓度中值为86.5 mg/L,摩尔分数变化范围为8.2%~96.0%。其次Ca²⁺的浓度中值为40.8 mg/L,摩尔分数变化范围为1.9%~84.3%。阴离子则主要以HCO₃⁻为主,浓度变化范围为34.0~897.0 mg/L,中值为256.0 mg/L,其摩尔分数中值为66.7%。

浅层和深层地下水在水化学类型上呈现出不同的特点(图2)。前者主要为HCO₃·SO₄-Ca·Na

表1 研究区水化学组分特征值
Table 1 Characteristic values of groundwater chemical components in the study area

参数	浅层地下水			深层地下水		
	最小值	最大值	中值	最小值	最大值	中值
F ⁻ (mg/L)	0.07	1.74	0.40	0.1	3.46	0.55
pH	6.7	8.14	7.51	6.78	9.67	7.94
TDS/(mg/l)	164	29400	804	129	43800	361
Ca ²⁺ /(mg/L)	29.2	653	134	3.95	577	40.8
Mg ²⁺ /(mg/L)	0.41	1150	39.2	0.326	1500	10.8
Na ⁺ /(mg/L)	9.7	8980	69.6	9.21	12400	86.5
K ⁺ /(mg/L)	0.37	247	2.46	0.32	300	0.74
HCO ₃ ⁻ /(mg/L)	26	1490	349	34	897	256
SO ₄ ²⁻ /(mg/L)	2.83	1470	158	1.18	2610	42.1
Cl ⁻ /(mg/L)	2.5	16700	91.7	2.92	23900	35.5

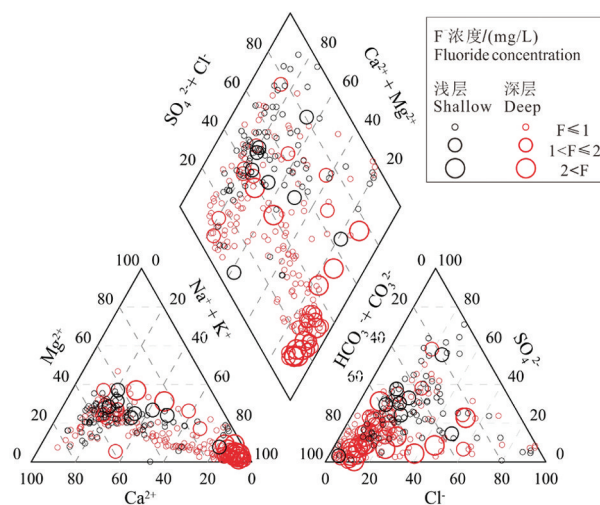
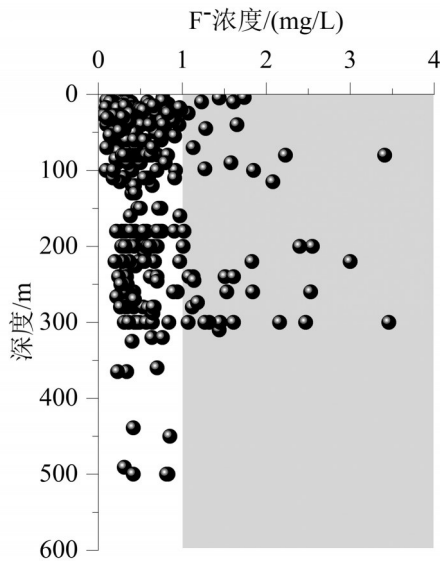


图2 浅层和深层地下水 Piper 图
Fig.2 Piper diagram of shallow and deep groundwater

图3 地下水F⁻浓度垂向分布Fig.3 Vertical distribution of groundwater F⁻ concentration

型,后者主要为HCO₃⁻-Na·Ca型。高氟水主要集中在HCO₃⁻-Na·Ca型的深层地下水中。

4.2 地下水氟含量的空间分布

研究区地下水F⁻浓度变化范围为<0.1~3.46 mg/L。其中,浅层地下水F⁻浓度范围为<0.1~1.74 mg/L,中值为0.40 mg/L,有超过8%的地下水样品含氟量高于中国《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2022)的1.0 mg/L。深层地下水F⁻浓度范围为<0.1~3.46 mg/L,中值为0.55 mg/L,约21%的样品高于中国饮用水标准。

从水平方向上看,高氟地下水在曹妃甸区南堡呈面状分布,在滦南县、乐亭县和昌黎县呈小范围零星分布。总体来看,高氟水主要分布在滨海平原(图1)。垂向上,地下水F⁻浓度随深度有先升高后下降的趋势(图3)。其中F⁻浓度大于1.0 mg/L的高氟水主要集中于50~100 m和200~300 m。而大于2.0 mg/L的高氟水主要集中在200~300 m。

4.3 氟与其他组分关系

整体来看,随着TDS的升高地下水F⁻浓度有先升高后下降的趋势。浓度低于1.0 mg/L的水样点,其TDS变化范围比较大;浓度高于1.0 mg/L的水样点,TDS主要集中在300~1000 mg/L(图4a)。研究区地下水pH值为6.8~9.7,随着pH的升高,F⁻含量也逐渐升高。F⁻在碱性环境中极为活跃,因此研究区的弱碱

性环境为氟的迁移搬运提供了良好条件。F⁻浓度高于1.0 mg/L的水样点pH范围为7.5~8.5,且主要分布在深层地下水中(图4b)。地下水HCO₃⁻和F⁻有明显的正相关性,这可能是由于HCO₃⁻和F⁻都带1个负电荷,容易在矿物晶格中发生置换,将含氟矿物中的F⁻置换出来,使地下水中氟富集(图4c)。此外,地下水中F⁻与Ca²⁺呈明显的负相关性,表明氟在Ca²⁺浓度低的地下水中富集(图4d)。

5 讨论

5.1 地下水中氟的来源

地下水中F⁻、Ca²⁺的活度以及萤石、方解石、白云石的饱和指数由Phreeqc计算得出。结果表明,萤石饱和指数均小于0,且萤石饱和指数与F⁻浓度呈指数关系,说明地下水中氟来源主要为萤石等含氟矿物的溶解(图5a)。浅层地下水萤石饱和指数略高于深层地下水,表明浅部含水层萤石溶解更为充分,其地下水氟含量受萤石溶解作用影响更强烈。

地下水中F⁻的含量也受到Ca²⁺的抑制,两者呈明显负相关(图4e)。萤石(CaF₂)的溶解是一种动态平衡,Ca²⁺浓度较高使得萤石溶解平衡向沉淀方向移动,导致水中F⁻浓度降低(Saxena and Ahmed, 2001)。方解石等矿物的溶解会向水中释放大量的Ca²⁺,因此氟的富集受到萤石等含氟矿物和方解石等含钙矿物溶解的共同控制。采样点均位于萤石溶解平衡线(pK_{fluorite}=10.6)以下(图5b),也证实了上述结论。当仅有萤石溶解时,F⁻、Ca²⁺的活度沿图5b的趋势线1上升,但大部分样点位于趋势线1右侧,说明除了萤石溶解外,Ca²⁺还有其他来源,例如方解石溶解提供的钙;当方解石与萤石按200:1的质量比溶解时,F⁻、Ca²⁺活度沿趋势线2上升(邢丽娜等, 2012)。浅层地下水样点位于趋势线1与趋势线2之间,说明F⁻浓度受到萤石及方解石等矿物溶解来源Ca²⁺的控制。此外,当发生阳离子交换或方解石沉淀时,F⁻、Ca²⁺活度沿趋势线3演化。深层地下水样点主要落在趋势线3附近,可能由于方解石沉淀或阳离子交换作用导致Ca²⁺活度降低,根据模拟计算的方解石饱和指数大多大于0(图5c),方解石过饱和使得水中Ca²⁺浓度下降而有利于萤石溶解,从而使地下水氟含量升高,这解释了深层地下水F⁻含量高于浅层地下水的现象。

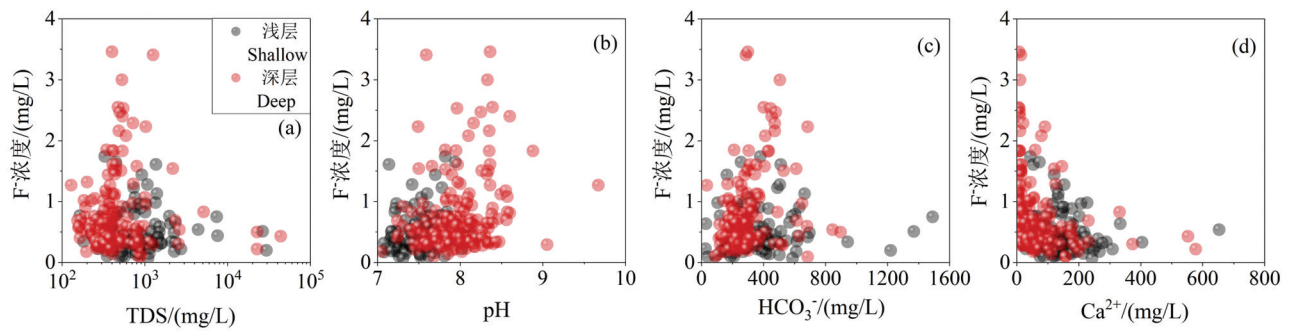


图4 地下水F⁻含量和TDS(a)、pH(b)、HCO₃⁻(c)以及Ca²⁺(d)的关系图

Fig.4 Relationships between groundwater F⁻ and (a) TDS, (b) pH, (c) HCO₃⁻ and (d) Ca²⁺

5.2 地下水中氟的富集机理

5.2.1 解吸与竞争吸附

含水层中吸附态氟也是地下水中F⁻不可忽视的一个来源(Patel et al., 2014)。研究表明,金属氧化物和氢氧化物能够吸附包括氟在内的一些阴离子,低pH环境下F⁻能吸附在其表面(Karthikeyan et al., 2009)。然而,研究区地下水pH变化范围为6.8~9.7,随着pH的增高,F⁻浓度呈上升趋势,且这种趋势在深层地下水更为显著(图4b),这是由于碱性环境中,矿物表面电荷为中性或偏负,不利于F⁻的吸附,OH⁻与F⁻发生竞争吸附,从而导致后者释放到地下水中(Guo et al., 2012)。此外,碱性环境下,HCO₃⁻是强力的竞争吸附离子(Su and Puls, 2001)。由图6a可知,F⁻含量随着HCO₃⁻/(HCO₃⁻+Cl⁻)(浓度比值)的升高呈现上升趋势。这种正相关性在深层地下水中更明显。可能原因是HCO₃⁻能够置换出矿物表面吸附态的F⁻,导致其释放到地下水中。

5.2.2 阳离子交换

阳离子交换作用使得地下水中Na⁺浓度升高、Ca²⁺浓度降低,而Ca²⁺浓度降低促使萤石等含氟矿物进一步溶解而释放F⁻到地下水中(Su et al., 2013; Liu et al., 2015; Li et al., 2019)。研究区地下水F⁻与Na/Ca^{0.5}呈现明显的正相关性(图6b),表明地下水F⁻的富集可能与Na⁺和Ca²⁺之间的离子交换有关。Su et al. (2013)还发现离子交换是大同盆地高氟地下水的主要控制因素。Schoeller (1967)使用CAI 1、CAI 2两个指标来说明阳离子交换作用发生的可能性,其计算方法分别为

$$\text{CAI 1} = (\text{Cl}^- - (\text{Na}^+ + \text{K}^+))/\text{Cl}^- \quad (1)$$

$$\text{CAI 2} = (\text{Cl}^- - (\text{Na}^+ + \text{K}^+))/(\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^- +$$

$$\text{NO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}) \quad (2)$$

当水中的Na⁺、K⁺交换吸附态的Ca²⁺、Mg²⁺时,CAI 1与CAI 2两个值为正;相反地,当水中的Ca²⁺、Mg²⁺交换吸附态的Na⁺、K⁺时,CAI 1与CAI 2两个值为负;并且当CAI 1与CAI 2的绝对值越大,阳离子交换作用的影响也越大。由图7中看出,F⁻含量大于1.0 mg/L的样点,这两个指标绝大部分为负值,这也证实了高氟地下水发生了阳离子交换作用,且主要是Ca²⁺、Mg²⁺交换吸附态的Na⁺、K⁺。因此,阳离子交换作用导致的地下水中Ca²⁺浓度的减少,促进地下水中的氟富集。

5.2.3 蒸发浓缩

所有地下水样点均落在Gibbs图(Na⁺/(Na⁺+Ca²⁺)为浓度比值)的蒸发浓缩和岩石风化区域内(图8),表明两者是控制地下水化学成分来源的主要过程。矿物溶解是地下水化学组分的主要来源,而蒸发浓缩是造成地下水各化学组分富集的重要因素。在蒸发浓缩作用下地下水中各离子浓度增高且CO₂溢出,水中TDS和pH明显升高(Guo et al., 2012),可能导致方解石和白云石沉淀而使地下水中Ca²⁺和Mg²⁺浓度降低,形成有利于氟富集的环境(图4d)。在Gibbs图中,浅层地下水样点主要集中在蒸发浓缩区域,表明浅层地下水主要离子浓度受蒸发浓缩作用影响强烈。方成等(2014)用同位素手段,也证明了该地区浅层地下水受强烈的蒸发浓缩作用影响。而深层地下水主要分布在蒸发浓缩与岩石风化作用两个区域,表明深层地下水主要离子浓度受到蒸发浓缩作用与岩石风化作用的共同控制。研究区高氟地下水主要分布在深层含水层中,因此,岩石风化是氟富集的主要因素,蒸发

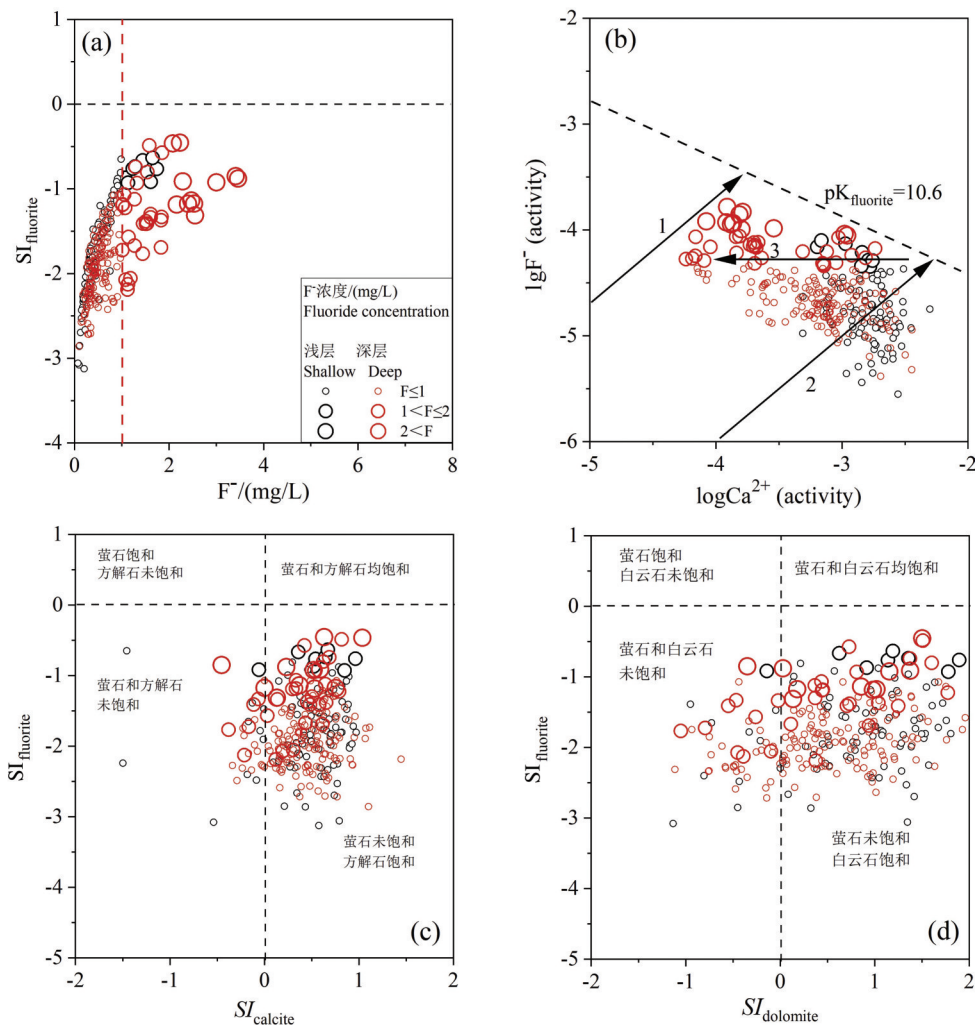


图5 (a)地下水F⁻含量和萤石饱和指数的关系;(b)地下水中F⁻活度和Ca²⁺活度的关系;(c)地下水方解石和萤石饱和指数的关系;(d)地下水白云石和萤石饱和指数的关系

Fig.5 (a) Relationships between groundwater F⁻ content and fluorite saturation index; (b) Relationships between groundwater F⁻ and Ca²⁺ activity; (c) Relationships between groundwater calcite and fluorite saturation index; (d) Relationships between groundwater dolomite and fluorite saturation index

浓缩对其影响并不大。

5.2.4 海水入侵

海水中主要的阴离子为Cl⁻,而沿岸地下淡水中主要的阴离子为HCO₃⁻和SO₄²⁻,海水与淡水中Cl⁻/HCO₃⁻(浓度比值)值相差若干个数量级,而不同程度的海水入侵会使淡水中的Cl⁻/HCO₃⁻值发生明显变化。因此,Cl⁻/HCO₃⁻是判断和区分海水入侵程度十分有效的指标,Cl⁻/HCO₃⁻小于0.5时,表示未被海水侵染;比值位于0.5~6.6,代表中轻微入侵;当大于6.6,表示受到强烈海水入侵影响(李志威等,2020)。由图9可知,Cl⁻/HCO₃⁻比值小于0.5的地下水样品占83%,比值在0.5~6.6的占15%,比值大于

6.6的占2%,说明滦河三角洲地区的海水入侵现象并不明显。此外,F⁻浓度大于1.0 mg/L的地下水样品中,有85%的样品Cl⁻/HCO₃⁻比值小于0.5,剩余15%样品该比值在0.5~6.6,可见在本研究区海水入侵对地下水氟富集的影响并不显著。

5.3 地下水开发利用建议

由于人为活动和咸水入侵的强烈影响,滦河三角洲浅层地下水水质整体较差,无法满足居民的生活需求,居民普遍开采深层地下水用于日常生活,这虽然避免了人为污染的地下水的影响,却忽视了原生劣质地下水的危害。根据国家《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2006)和《地下水质量标准》(GB/

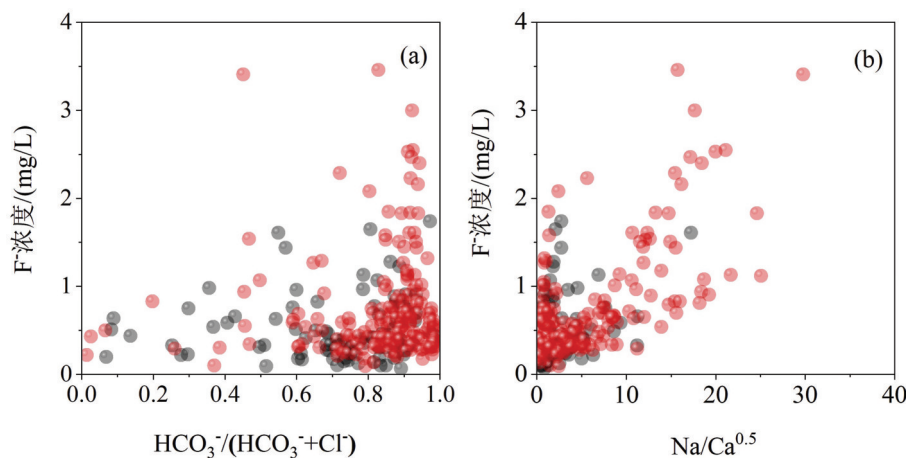


图6 地下水F含量(a)与 $\text{HCO}_3^-/(\text{HCO}_3^-+\text{Cl})$ 关系和(b)与 $\text{Na}/\text{Ca}^{0.5}$ 关系

Fig.6 Relationships between groundwater F and (a) $\text{HCO}_3^-/(\text{HCO}_3^-+\text{Cl})$ and (b) $\text{Na}/\text{Ca}^{0.5}$

T14848-2017), F浓度大于1.0 mg/L的地下水为高氟地下水,摄入后对人体有害。本研究发现,滦河三角洲17%的地下水样品氟含量超标,且高氟地下水在曹妃甸区南堡呈面状分布,在滦南县、乐亭县和昌黎县呈小范围零星分布。从垂向上看,高氟水主要集中于50~100 m和200~300 m的含水层范围内,其中大于2.0 mg/L的高氟水主要集中在200~300 m。因此,居民开采地下水时避开上述地区和含水层。在不具备改水条件的地区,应采用人工降氟法降低地下水氟含量。研究区浅层高氟地下水

成因主要为蒸发浓缩,高氟水形成的同时,其他离子浓度也会升高。因此,建议采用电化学法降氟。深层高氟地下水成因主要为解吸附,建议采用混凝沉淀法(硫酸铝沉淀法、石灰沉淀法)或吸附法(活性炭、沸石、氧化铝等)降氟。

6 结论

(1)研究发现滦河三角洲8%的浅层地下水样品和21%的深层地下水样品氟含量超标。矿物溶解是研究区浅层和深层地下水中F的主要来源。

(2)浅层地下水氟富集的重要控制因素是蒸发

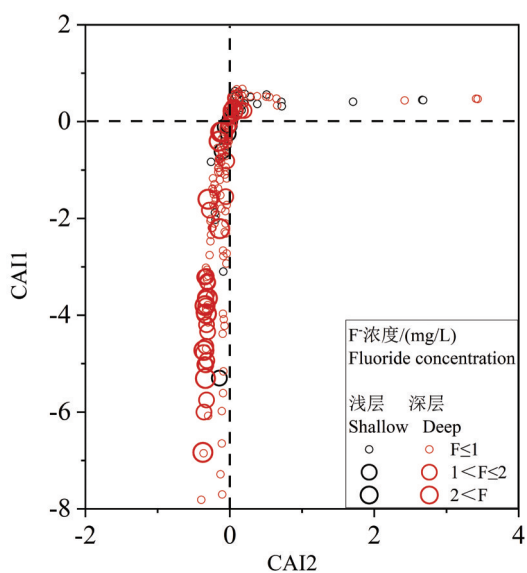


图7 地下水中CAI 1和CAI 2关系

Fig.7 The relationship between CAI 1 and CAI 2 in groundwater

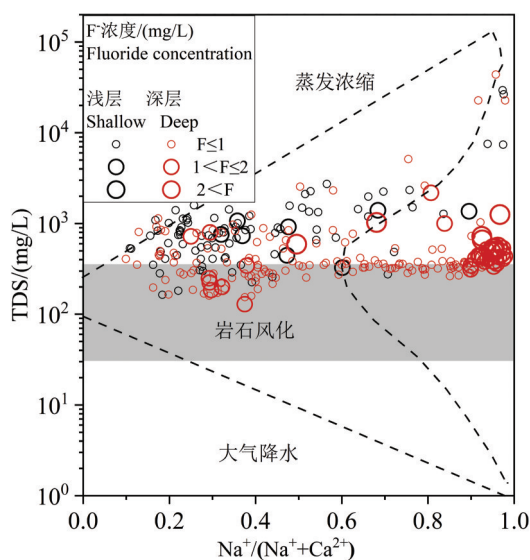


图8 浅层和深层地下水Gibbs图

Fig.8 Gibbs diagram of shallow and deep groundwater

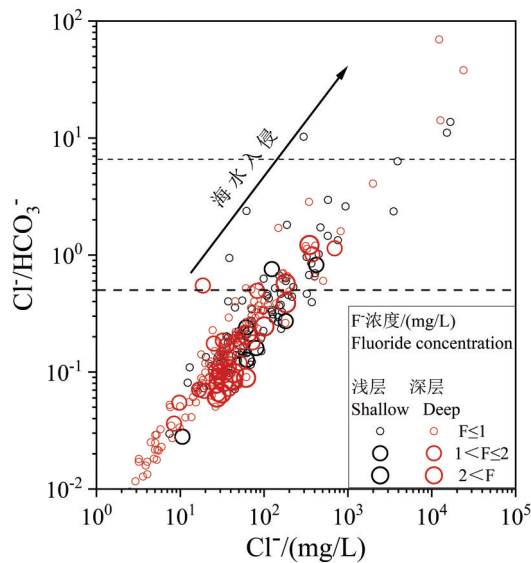


图9 地下水 $\text{Cl}^-/\text{HCO}_3^-$ 和 Cl^- 关系图

Fig.9 The relationship between groundwater $\text{Cl}^-/\text{HCO}_3^-$ and Cl^-

浓缩作用。本研究建议居民采用电化学法处理后用于日常生活。

(3) 深层高氟水主要发生在富钠、贫钙、弱碱性的 HCO_3^- -Na·Ca 型深层含水层中。深层地下水的 pH 较高, 碱性条件下地下水中 HCO_3^- 与 F^- 发生竞争吸附。此外, 深层地下水交替缓慢, 停留时间较长, 阳离子交换作用也会导致地下水中 F^- 的富集。因此, 深层高氟水建议采用混凝沉淀法或吸附法处理。

References

Cao Wengeng, Wang Yanyan, Ren Yu, Fei Yuhong, Li Jincheng, Li Zeyan, Zhang Dong, Shuai Guanyin. 2022. Status and progress of treatment technologies for arsenic-bearing groundwater[J]. *Geology in China*, 49(5): 1408–1426(in Chinese with English abstract).

Chen Q, Jia C P, Wei J C, Dong F Y, Yang W G, Hao D C, Jia Z W, Ji Y H. 2020. Geochemical process of groundwater fluoride evolution along global coastal plains: Evidence from the comparison in seawater intrusion area and Soil Salinization Area[J]. *Chemical Geology*, 552: 1–10.

Fang Cheng, Liu Futian, Meng Lishan, Liu Hongwei, Qin Yafei, Zheng Jinna. 2014. Application of hydrogen and oxygen isotopes to study hydrologic cycle in the Caofeidian area[J]. *Geological Survey and Research*, 37(2): 102–107 (in Chinese with English abstract).

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 Shahai in the Hetuo Basin, inner Mongolia[J]. *Applied*

Geochemistry, 27: 2187–2196.

Han Shuangbao, Li Fucheng, Wang Sai, Li Haixue, Yuan Lei, Liu Jingtiao, Shen Haoyong, Zhang Xueqing, Li Changqing, Wu Xi, Ma Tao, Wei Shibo, Zhao Minmin. 2021. Groundwater resource and eco-environmental problem of the Yellow River Basin[J]. *Geology in China*, 48(4): 1001–1019(in Chinese with English abstract).

Hao Qiyong, Xu Xiaotian, Zhang Xinbin, Zhou Lai. 2020. Hydrochemical characteristics and genesis of high-fluorine shallow groundwater in Yanggu area of the Northwestern Shandong, China[J]. *Journal of Earth Sciences and Environment*, 42(5): 668–677 (in Chinese with English abstract).

Karthikeyan M, Satheesh Kumar K K, Elango K P. 2009. Conducting polymer/alumina composites as viable adsorbents for the removal of fluoride ions from aqueous solution[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 130(10): 894–901.

Kim S H, Kim K J, Ko K S, Kim Y K, Lee K S. 2012. Co-contamination of arsenic and fluoride in the groundwater of unconsolidated aquifers under reducing environments[J]. *Chemosphere*, 87(8): 851–856.

Li P Y, He X D, Li Y, Xiang G. 2019. Occurrence and health implication of fluoride in groundwater of loess aquifer in the Chinese Loess Plateau: A case study of Tongchuan, Northwest China[J]. *Exposure & Health*, 11: 95–107.

Li Zhiwei, Zhang Xiaoying, Zhang Mingzhu, Li Dan, Tan Guangxiong, Zhang Liang, Sun Liwei, Yang Fan, Hu Xiaonong. 2020. Comparison of indicators for the assessment of saltwater intrusion in coastal aquifers—Taking aquifers in Pearl River Estuary as an example[J]. *Marine Environmental Science*, 39(1): 16–24 (in Chinese with English abstract).

Liu H Y, Guo H M, Yang L J, Wu L H, Li F L, Li S Y, Ni P, Liang X. 2015. Occurrence and formation of high fluoride groundwater in the Hengshui Area of the North China Plain[J]. *Environmental Earth Sciences*, 74(3): 2329–2340.

McMahon P B, Brown C J, Johnson T D, Belitz K, Lindsey B. 2020. Fluoride occurrence in United States Groundwater[J]. *Science of the Total Environment*, 732: 1–15.

Miao Jinjie, Jin Jihong, Du Dong, Liu Hongwei, Bai Yaonan, Zhang Jing, Guo Xu. 2020. A study on compression and consolidation behaviors of soils in typical landsubside area in Cangzhou[J]. *Geological Survey and Research*, 43(3): 224–229 (in Chinese with English abstract).

National Health and Family Planning Commission. 2017. Bulletin on the development of health and family planning in China in 2016[J]. *Health Management*, 9: 22–30 (in Chinese with English abstract).

Niu Zhaoxuan, Jiang Xiaowei, Hu Yunzhuang. 2019. Characteristics and causes of hydrochemical evolution of deep groundwater in the Luanhe Delta[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 46(1): 27–34(in Chinese with English abstract).

Patel S C, Khalkho R, Patel S K, Sheikh J M, Behera D, Chaudhari S,

- Naraga P. 2014. Fluoride contamination of groundwater in parts of eastern India and a preliminary experimental study of fluoride adsorption by natural haematite iron ore and synthetic magnetite[J]. *Environmental Earth Sciences*, 72: 2033–2049.
- Pei Shengliang, Bai Guangyu, Tian Lei, Zhang Jinde. 2020. Spatial distribution characteristics and origin of high fluorine groundwater in Xin Barag Youqi, Inner Mongolia [J]. *Earth and Environment*, 48(2): 203–209 (in Chinese with English abstract).
- Saxena V K, Ahmed S. 2001. Dissolution of fluoride in groundwater: A water–rock interaction study[J]. *Environmental Geology*, 40(9): 1084–1087.
- Schoeller H. 1967. Qualitative evaluation of groundwater resources. In: *Methods and techniques of groundwater investigations and development* [J]. *Water Resources Series*, 33: 44–52.
- Su C M, Puls R. 2001. Arsenate and arsenite removal by zerovalent iron: Effects of phosphate, silicate, carbonate, borate, sulfate, chromate, molybdate, and nitrate, relative to chloride[J]. *Environmental Science & Technology*, 35(22): 4522–4568.
- Su C L, Wang Y X, Xie X J, Li J X. 2013. Aqueous geochemistry of high–fluoride groundwater on Datong Basin, northern China[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 135(1): 79–92.
- Tan Baoguo, Ma Lingling. 2018. Cause analysis of high fluorine groundwater in Datong Basin[J]. *Shanxi Coal*, 38(1): 49–52 (in Chinese with English abstract).
- Tang Minggao, Shen Zhaoli, Zhong Zuoshen. 1995. A geochemical study on fluorine in soil and groundwater of Quaternary System in Hebei Plain[J]. *Earth Science*, 20(4): 450–454 (in Chinese with English abstract).
- World Health Organization. 2011. *Guidelines for Drinking–Water Quality*[S]. Geneva: WHO.
- Xing Lina, Guo Huaming, Weiliang, Zhan Yanhong, Hou Chuntang, Li Ruimin, Wang Yi. 2012. Evolution feature and genesis of fluoride groundwater in shallow aquifer from North China Plain[J]. *Journal of Earth Sciences and Environment*, 34(4): 57–67 (in Chinese with English abstract).
- Yadav K K, Kumar S, Pham Q B, Gupta N, Rezanian S, Kamyab H. 2019. Fluoride contamination, health problems and remediation methods in asian groundwater: A comprehensive review[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 182: 1–23.
- Yang Lei, Gong Xulong, Lu Xurong, Zhang Yan. 2015. Distribution and genesis of high–fluoride groundwater in northern Lianyunang area[J]. *Geology in China*, 42(4): 1161–1169 (in Chinese with English abstract).
- Ye Yonghong, Gong Jianshi, Wang Hesheng, Zhou Kaie, Li Liang. 2020. Relationship between high–fluoride groundwater and hydrochemical type in the plain[J]. *Ground Water*, 42(2): 1–3 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Hao, Wang Liming, Xu He, Kong Fanqing. 2017. Distribution and assessment of high fluorine groundwater in Haihe River Plain[J]. *Journal of Water Resources and Water Engineering*, 28(3): 32–35 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 曹文庚, 王妍妍, 任宇, 费宇红, 李谨丞, 李泽岩, 张栋, 帅官印. 2022. 含砷地下水的治理技术现状与进展[J]. *中国地质*, 49(5): 1408–1426.
- 方成, 柳富田, 孟利山, 刘宏伟, 秦雅飞, 郑锦娜. 2014. 氢氧同位素在曹妃甸地区水循环研究中的应用[J]. *地质调查与研究*, 37(2): 102–107.
- 国家卫生和计划生育委员会. 2017. 2016年我国卫生和计划生育事业发展统计公报发布[J]. *健康管理*, 9: 22–30.
- 韩双宝, 李甫成, 王赛, 李海学, 袁磊, 刘景涛, 申豪勇, 张学庆, 李长青, 吴玺, 马涛, 魏世博, 赵敏敏. 2021. 黄河流域地下水资源状况及其生态环境问题[J]. *中国地质*, 48(4): 1001–1019.
- 郝启勇, 徐晓天, 张心彬, 周来. 2020. 鲁西北阳谷地区浅层高氟地下水化学特征及成因[J]. *地球科学与环境学报*, 42(5): 668–677.
- 李志威, 张晓影, 张明珠, 李丹, 覃光雄, 张靓, 孙立伟, 杨帆, 胡晓农. 2020. 海水入侵指标对比分析与评价——以珠江口地下水含水层为例[J]. *海洋环境科学*, 39(1): 16–24.
- 苗晋杰, 靳继红, 杜东, 刘宏伟, 白耀楠, 张竞, 郭旭. 2020. 首都副中心及重点区域地下水环境质量评价与问题成因[J]. *地质调查与研究*, 43(3): 224–229.
- 牛兆轩, 蒋小伟, 胡云壮. 2019. 滦河三角洲地区深层地下水化学演化规律及成因分析[J]. *水文地质工程地质*, 46(1): 27–34.
- 裴圣良, 白光宇, 田磊, 张进德. 2020. 内蒙古新巴尔虎右旗高氟水分布特征及成因分析[J]. *地球与环境*, 48(2): 203–209.
- 谭保国, 马玲玲. 2018. 大同盆地高氟地下水成因探讨[J]. *山西煤炭*, 38(1): 49–52.
- 汤鸣皋, 沈照理, 钟佐燊. 1995. 河北平原第四系水土中氟的地球化学研究[J]. *地球科学*, 20(4): 450–454.
- 邢丽娜, 郭华明, 魏亮, 詹燕红, 侯春堂, 李瑞敏, 王轶. 2012. 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*, 34(4): 57–57.
- 杨磊, 龚绪龙, 陆徐荣, 张岩. 2015. 连云港北部地区高氟地下水分布特征及成因[J]. *中国地质*, 42(4): 1161–1169.
- 叶永红, 龚建师, 王赫生, 周锴镠, 李亮. 2020. 淮河流域平原区高氟地下水与水化学类型的关系研究[J]. *地下水*, 42(2): 1–3.
- 张浩, 王立明, 徐鹤, 孔凡青. 2017. 海河平原区高氟地下水分布与评估[J]. *水资源与水工程学报*, 28(3): 32–35.