

doi: [10.12097/gbc.2023.07.006](https://doi.org/10.12097/gbc.2023.07.006)

# 鲁西南黄河下游地下水氟富集规律及其影响因素

孟甲<sup>1,2</sup>, 郑慧铭<sup>1</sup>, 宋帅良<sup>1</sup>, 张茜<sup>1</sup>, 张丰<sup>1,2\*</sup>

MENG Jia<sup>1,2</sup>, ZHENG Huiming<sup>1</sup>, SONG Shuailiang<sup>1</sup>, ZHANG Xi<sup>1</sup>, ZHANG Feng<sup>1,2\*</sup>

1. 山东省鲁南地质工程勘察院(山东省地质矿产勘查开发局第二地质大队), 山东 济宁 272100;

2. 山东省地矿局岩溶地质重点实验室, 山东 济宁 272100

1. *Shandong Provincial Lunan Geology and Exploration Institute (Shandong Provincial Bureau of Geology and Mineral Resources No.2 Geological Brigade), Jining 272100, Shandong, China;*

2. *Key Laboratory of Karst Geology, Shandong Provincial Bureau of Geology and Mineral Resources, Jining 272100, Shandong, China*

**摘要:** 鲁西南平原位于黄河下游, 现阶段对该区地下水水化学成因及其对地下水中F元素富集影响机理的研究较少。该研究以鲁西南平原沿黄河地带地下水为主要研究对象, 采集浅层地下水样品36件, 深层地下水样品16件, 黄河水样品2件进行全分析测试; 通过统计、相关性分析、水化学模拟等方法手段, 计算氯碱指数(CAI), 绘制Durov图、Gibbs图、Ca<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup>-Mg<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup>图、log<sub>10</sub>(Ca<sup>2+</sup>)<sub>activity</sub>-log<sub>10</sub>(F<sup>-</sup>)<sub>activity</sub>图等图件, 分析了研究区地下水水化学成因及其富氟机理。结果显示, 鲁西南沿黄区浅层及深层地下水化学类型均以HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Na为主, 整体偏碱性, 地下水氟含量分别为1.59 mg/L、2.35 mg/L, 深层水氟含量水平变化程度低于浅层; 区内浅层地下水氟与Ca<sup>2+</sup>含量呈显著负相关, 与pH值呈显著正相关, 深层地下水氟与Na<sup>+</sup>、TDS值呈显著正相关。鲁西南沿黄区地下水氟含量主要来源于萤石(CaF<sub>2</sub>)的溶解, 受水岩作用和阳离子交换作用共同控制下的Ca<sup>2+</sup>含量制约。此研究揭示了黄河下游主要地下水含水层中氟富集规律和影响因素。

**关键词:** 黄河下游; 鲁西南; 冲积平原; 高氟地下水; 水化学; 阳离子交换

中图分类号: P641.12 文献标志码: A 文章编号: 1671-2552(2024)09-1663-10

**Meng J, Zheng H M, Song S L, Zhang F. Fluorine enrichment pattern of groundwater in the lower reaches of the Yellow River in southwestern Shandong Province and influencing factors. *Geological Bulletin of China*, 2024, 43(9): 1663–1672**

**Abstract:** The southwestern plain of Shandong Province is located in the lower reaches of the Yellow River, and there are few studies on the chemical genesis of groundwater in this region and the mechanism of its influence on fluorine enrichment in groundwater at this stage. In this study, 36 shallow groundwater samples, 16 deep groundwater samples and 2 Yellow River water samples were collected for comprehensive analysis and testing. By means of statistical, correlation analysis and water chemistry simulation, the chlor-alkali index (CAI), Durov diagram, Gibbs diagram, Ca<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup>-Mg<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup> diagram, log<sub>10</sub>(Ca<sup>2+</sup>)<sub>activity</sub>-log<sub>10</sub>(F<sup>-</sup>)<sub>activity</sub> diagram were constructed, and then the causes of groundwater chemistry and its fluoride enrichment mechanism in the study area were analyzed. The results showed that the chemical types of both shallow and deep groundwater in the study area were mainly HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Na, indicating the overall alkaline, the fluorine content of groundwater was 1.59 mg/L and 2.35 mg/L, respectively, and the level of fluorine content in deep water varied less than that in shallow water. The fluorine content in shallow groundwater in the area was significantly negatively correlated with Ca<sup>2+</sup> content and positively correlated with pH value. The fluorine content in deep groundwater was significantly and positively correlated with Na<sup>+</sup> and TDS values. The chemical composition of groundwater in the study area is mainly controlled by water-rock action and cation exchange, and the fluorine content of groundwater mainly comes from the dissolution of fluorite (CaF<sub>2</sub>), and is

收稿日期: 2023-07-03; 修订日期: 2023-09-27

资助项目: 山东省自然资源厅省级地质勘查项目《菏泽黄河滩区生态地质调查》(编号: 鲁勘字[2020]51号)

作者简介: 孟甲(1990-), 男, 工程师, 从事生态地质、水文地质研究。E-mail: [mdajia@qq.com](mailto:mdajia@qq.com)

\*通信作者: 张丰(1980-), 男, 正高级工程师, 从事水工环地质方面工作。E-mail: [36638309@qq.com](mailto:36638309@qq.com)

controlled by  $\text{Ca}^{2+}$  content. This study revealed the fluorine enrichment laws and influencing factors in the main groundwater aquifers in the lower reaches of the Yellow River.

**Key words:** lower Yellow River; southwest of Shandong; alluvial plains; high fluorine groundwater; hydrochemistry; cation exchange

氟(F)在自然界广泛分布,是一种人体必需的微量元素(Aghapour et al., 2018),适量的F元素对人体骨骼健康有益,但过量摄入会引发全身性慢性中毒,主要症状表现为氟骨症和氟斑牙(刘春华等,2021),人体内的氟约有1/3来自饮用水(邢丽娜等,2012),世界卫生组织(WHO)推荐的饮用水氟化物指导值为小于或等于1.5 mg/L,国内《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017)、《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)等相关标准一般将1.0 mg/L作为生活饮用水源中F含量上限。

地下水是重要的饮用水资源,国内外学者对不同类型地区地下水中氟的来源及富集规律进行了大量研究,已有研究在空间分布特征和化学指标相关性等方面对区域高氟水进行刻画,分析了可能影响其形成的多种因素,地下水中氟主要来源于含氟矿物,如萤石、云母、氟磷灰石等的溶解(Liu et al., 2021; 潘欢迎等,2021),其含量与地下水碱度( $\text{HCO}_3^-$ )、pH、TDS、硬度、温度、滞留时间、气候条件等诸多因子密切相关(Amini et al., 2008; Habuda-Stanić et al., 2014; 吴初等,2018; 吴艳飞等,2022; 刘海燕等,2022),通过影响蒸发浓缩作用、水岩作用(离子交换、矿物溶解沉淀)、氟的吸附-解吸作用等过程的进行使氟富集,但在不同区域高氟地下水形成所受的主控作用存在差异;中国北方由于气候、地质等原因,高氟地下水分布十分广泛(何锦等,2010)。鲁西南平原区人口密集,其地下水质量与居民健康息息相关,本次以鲁西南冲积平原区沿黄河地带地下水为主要研究对象,对其水文地球化学特征进行分析,并以此入手,结合地质、水文地质条件,对高氟地下水的成因进行研究,以期深化认识,为区域居民用水安全提供科学依据。

## 1 研究区概况

### 1.1 自然地理

鲁西南平原区位于黄河以南、鲁西湖带以西,介于现今黄河和1855年黄河决口前南流的古河道之间(徐雄等,2020),是中国北方地下水氟含量较高的区域之一(龚建师等,2010; 庞绪贵等,2010; 刘春华等,2021)。研究区位于鲁西南平原沿黄地带

(图1-a),地貌类型分区属冲积平原,地面高程70~45 m,坡度1/1000~1/6000,自黄河滩区向东渐缓。本区属暖温带季风大陆性气候,多年平均气温13.9°C,年均降水677 mm,潜在蒸发量1800 mm。

### 1.2 地质和水文地质条件

晚新生代以来,随着周缘山脉隆起和东部陆架区的沉降,研究区所在的黄淮海平原形成了巨厚的河湖相沉积物(闫纪元等,2021),区内第四系、新近系松散沉积物发育厚达近千米,赋存其中的孔隙地下水按含水层结构、水质等因素一般分为浅、中、深3层(图1-b)。浅部含水层底界面埋深一般为40~60 m,主要受河流侧向渗流、大气降水及农田灌溉回渗补给,整体依地势自西向东径流,补给下游地下水或由人为开采排泄,含水层一般为粉细砂,水位埋深2~6 m;中部含水层底界埋深150~250 m,含水层顶、底板以粉质粘土、粘土为主要隔水层,具承压性,与上、下含水层间水力联系较弱,因矿化度较高、富水性较差等原因,鲜有利用,对居民生活影响相对较小;深部含水层位于中部含水层之下,赋存状态相对

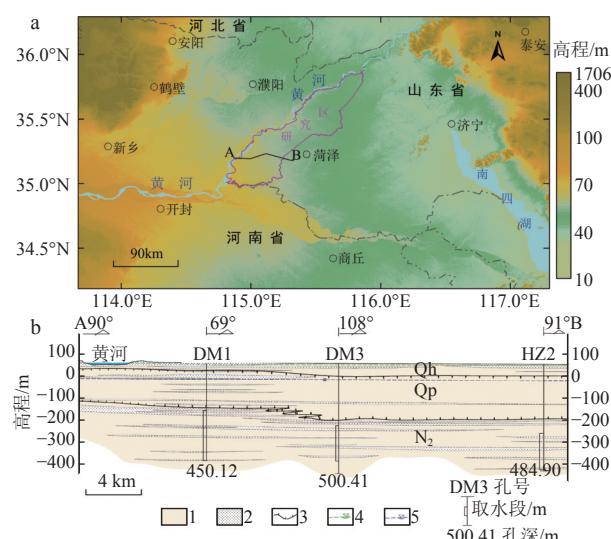


图1 研究区位置(a)及水文地质结构示意图(b)

Fig. 1 Location of the study area (a) and schematic diagram of hydrogeological structure (b)

1—相对隔水层(粘土、粉质粘土等);2—含水层(中细砂、粉砂等);  
3—中部含水层界线;4—浅层地下水位;5—深层地下水位;  
Qh—第四系全新统;Qp—第四系更新统;N<sub>2</sub>—新近系上新统

封闭,补给来源主要为侧向径流,排泄方式为人工开采,整体向菏泽城区方向径流,区内水头埋深50~100 m,含水层以细砂、中细砂为主。浅部含水层及深部含水层是区内居民生活用水的主要来源,因此本次将两者作为研究对象。

## 2 样品采集与测试

在研究区上游、下游采集黄河水样2件,采集浅层孔隙地下水样品36件,深层承压孔隙地下水样品16件,采样同时采集取样点坐标。水样采集工作在2021年枯水期完成,在每个采样点分别采集常规理化和金属离子分析样品,装于1.0 L和0.5 L容积聚乙烯采样瓶中,金属离子样品中滴加浓硝酸使之pH小于2,防止沉淀,采样前水样瓶以采样点地下水冲洗3次以上,采样完毕贴签装车。54件水质分析样品于采样当日送往山东省鲁南地质工程勘察院(山东省地质矿产勘查开发局第二地质大队)实验测试中心进行全分析测试,阳离子及阴离子含量使用Aquion离子色谱仪测定,通过平行双样、加标回收率测定保证测试结果的精密度和准确度;TDS、pH、 $\text{HCO}_3^-$ 、游离 $\text{CO}_2$ 使用电子天平、pH玻璃电极、滴定管等专用设备,采用称量法、玻璃电极法和滴定法在实验室测定。本文水体中的矿物饱和指数(SI)基于实验室测试数据,通过PHREEQC Interactive软件模拟计算得出。

## 3 结果及分析

### 3.1 研究区水文地球化学特征

研究区主要化学和指标测试数据统计结果见表1,结合图2可知,研究区黄河水TDS值为538.13~573.38 mg/L,pH值为8.31~8.32,水化学类型主要为 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{SO}_4^{2-} \cdot \text{Cl}^- \cdot \text{Na}^+ \cdot \text{Ca}^{2+} \cdot \text{Mg}^{2+}$ 型。浅层孔隙地下水TDS值介于520.96~9986.68 mg/L之间,平均值1767.28 mg/L,整体属微咸水;pH值分布区间为6.97~8.33,平均值7.62,偏碱性; $\text{Na}^+$ 是浅层地下水居主导地位的阳离子,其次为 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ ,阴离子整体以 $\text{HCO}_3^-$ 为主。深层孔隙水TDS值为627.64~1018.90 mg/L,平均值768.59 mg/L,绝大多数为淡水;pH值为8.2~8.7,平均值8.36,整体偏碱性,且高于浅层地下水;阳离子中 $\text{Na}^+$ 占绝对优势,其次为 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ ,除 $\text{Na}^+$ 外其他阳离子毫克当量占比均在25%以下,阴离子中 $\text{HCO}_3^-$ 占绝对优势,部分TDS相对较高的样品中 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 含量有增高趋势,但均未超越 $\text{HCO}_3^-$ 。从数据变异系数判断,深层地下水化学指标平面差异整体小于浅层地下水。图2显示,研究区各水体F含量较高样品均主要集中在 $\text{Na}^+$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 两种离子主导的区域,低氟样品则以中间水化学类型为主。

### 3.2 地下水中氟含量特征

研究区黄河水F含量为0.23~0.32 mg/L,浅层地下水F含量分布范围为0.19~4.52 mg/L,平均含量

表1 研究区主要水体化学组分统计

Table 1 Statistics of chemical components of main water bodies in the study area

$\rho_{\text{B}}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	黄河水		浅层地下水(n=36)				深层地下水(n=16)			
	上游	下游	最大值	最小值	平均值	变异系数	最大值	最小值	平均值	变异系数
K <sup>+</sup>	3.68	4.21	2.75	0.04	0.74	0.77	1.88	0.41	0.66	0.51
Na <sup>+</sup>	96.74	91.37	1853.12	68.44	391.64	1.03	350.53	184.83	274.29	0.14
Ca <sup>2+</sup>	59.59	55.18	361.57	8.45	86.39	0.95	28.31	3.47	8.27	0.68
Mg <sup>2+</sup>	29.16	28.09	766.19	12.40	115.71	1.24	18.52	1.96	9.53	0.55
Cl <sup>-</sup>	89.55	93.49	2542.55	21.26	381.45	1.51	150.74	32.14	92.52	0.38
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	160.54	150.21	4085.37	11.67	420.59	1.90	206.97	59.57	125.21	0.39
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	224.62	195.00	1404.46	419.61	695.03	0.30	530.69	375.18	449.35	0.10
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	55.84	0.00	14.28	1.38
F <sup>-</sup>	0.23	0.32	4.52	0.19	1.59	0.64	3.52	1.08	2.35	0.28
CO <sub>2</sub>	0.00	0.00	15.21	0.00	6.99	0.50	0.00	0.00	0.00	-
TDS	573.38	538.13	9986.68	520.96	1767.28	1.11	1018.90	627.64	768.59	0.15
pH	8.31	8.32	8.33	6.97	7.62	0.04	8.69	8.17	8.36	0.02

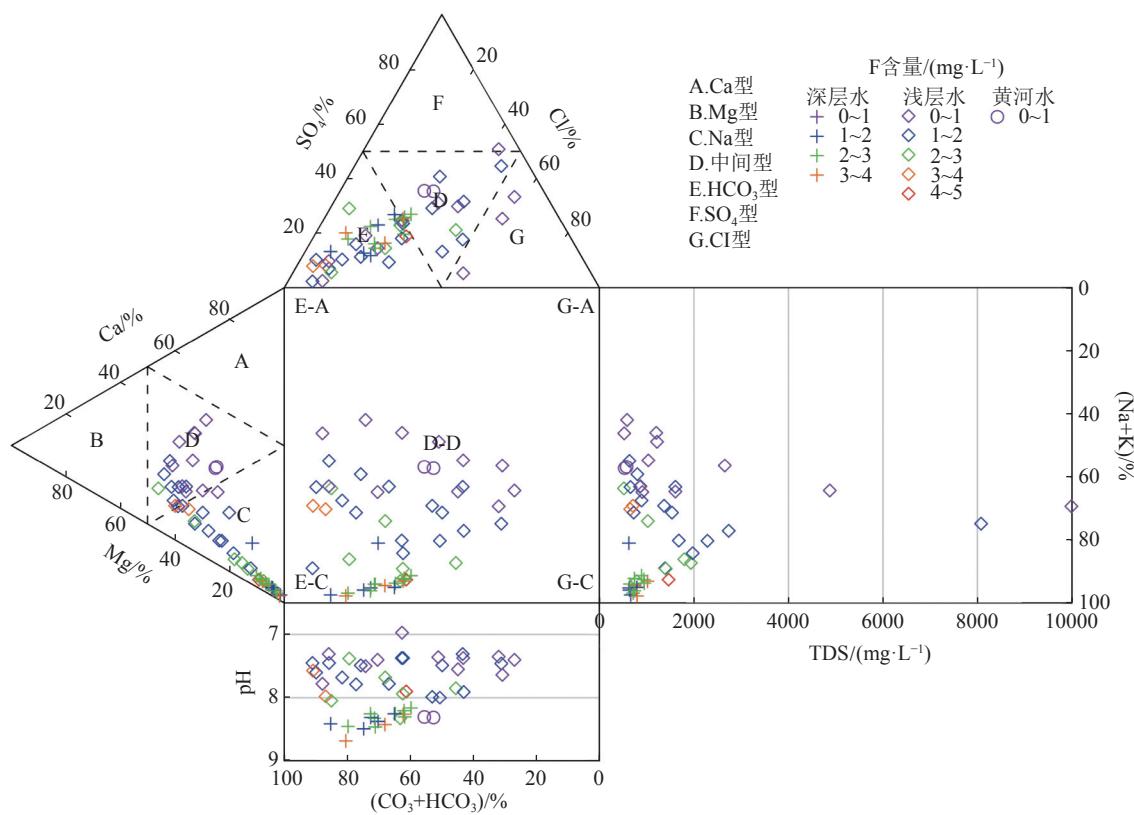


图 2 研究区主要水体 Durov 图

Fig. 2 Durov diagram of main water bodies in the study area

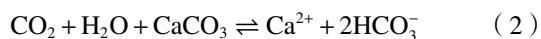
1.59 mg/L, 变异系数为 0.64, 空间分布不均, 临近黄河地带 F 含量相对较低, 东明南部、鄄城县南部、郓城县北部等区域含量相对较高(图 3-a); 深层地下水含量为 1.08~3.52 mg/L, 平均值为 2.35 mg/L, 高于浅层地下水, 变异系数为 0.28, 平面含量分布差异相对较小, 鄄城东南部、东明西南部及东北部地区含量相对较高(图 3-b)。

### 3.3 地下水氟含量影响因素

#### 3.3.1 氟与主要化学指标相关性

本次采用 Pearson 相关系数  $r$  (韩晟等, 2019) 定量描述主要水化学指标与氟的相关性, 当  $|r| > 0.4$  时, 认为两者相关性存在参考价值。如表 2 所示, 浅层地下水 F 含量与  $\text{Ca}^{2+}$  呈非常显著的负相关关系, 与 pH 值呈非常显著的正相关性。F 元素存在于自然界约 300 种矿物中, 萤石( $\text{CaF}_2$ )和氟磷灰石( $(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3)\text{F}$ )是沉积岩中最主要的含氟矿物(Nordstrom et al., 2022)。研究区所在的华北平原 F 元素在沉积物中主要以  $\text{CaF}_2$  形式存在(Liu et al., 2016); 浅层地下水 F 与  $\text{Ca}^{2+}$  的负相关关系, 说明两者存在拮抗作用, 浅层地下水 F 含量受  $\text{CaF}_2$  溶解

制约, 当  $\text{Ca}^{2+}$  含量较高时, 造成公式(1)向左进行, 消耗  $\text{F}^-$ 。地下水碳酸系统中  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$  总量随 pH 值升高含量占比增高(闫志伟等, 2011), 促进了公式(2)向左进行, 造成水溶液  $\text{Ca}^{2+}$  减少, 从而促进  $\text{CaF}_2$  的溶解, 最终使地下水中 F 含量增高; 此外, 还有研究认为, 高 pH 值地下水中的  $\text{OH}^-$  可能与地层含氟矿物中的 F 元素发生置换(宋晓光等, 2022), 为溶液带来氟增量。深层地下水氟含量与  $\text{Na}^+$ 、TDS、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  呈正相关关系, 且与  $\text{Na}^+$ 、TDS 相关性更显著, 说明其中氟的富集可能与蒸发盐溶解或阳离子交换作用等存在联系(Luo et al., 2018)。



#### 3.3.2 阳离子交换作用

阳离子交换作用是影响冲积含水层水化学组分的主要水化学过程之一(安乐生等, 2012; Liu et al., 2019)。 $\text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{Cl}^-$  与  $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} - \text{Ca}^{2+} - \text{Mg}^{2+}$  间对应关系被广泛应用于判断地下水系统中阳离子交换作用的强弱, 当水体中上述 2 个指标投影点位于

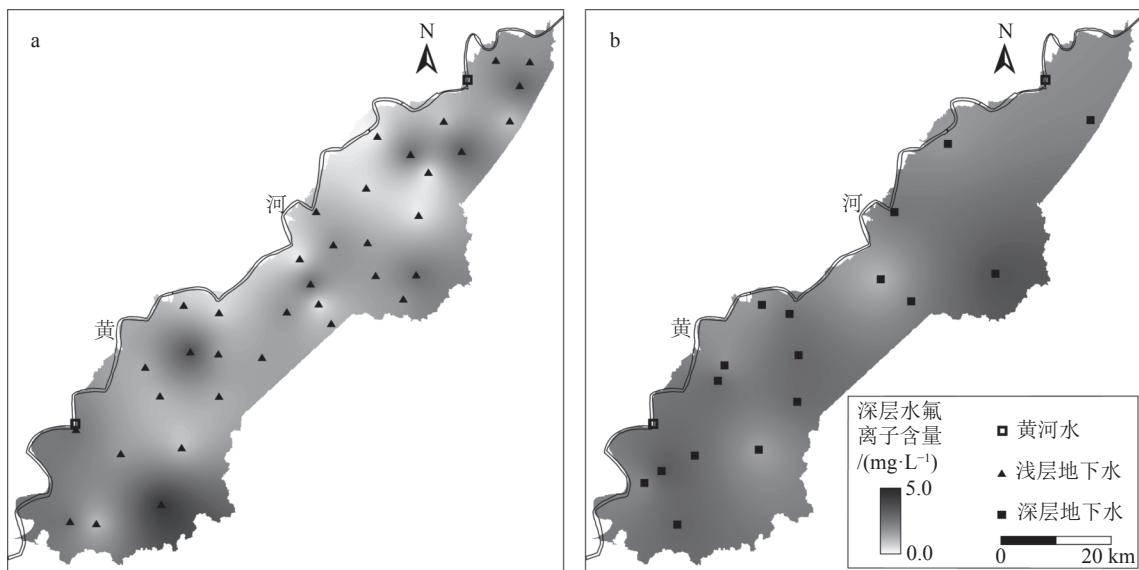


图3 研究区浅层地下水(a)和深层地下水(b)氟含量平面分布图(本图数据差值方法为普通克里金法)

Fig. 3 Distribution map of fluorine content in shallow groundwater (a) and deep groundwater (b) in the study area

表2 研究区地下水氟含量与主要化学指标相关性

Table 2 Correlation between fluoride content and main chemical indexes of groundwater in the study area

水体	相关性参数	$\text{Na}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{HCO}_3^-$	pH	$\text{H}_2\text{SiO}_3$	TDS
浅层地下水	$r$	-0.07	-0.60	-0.31	-0.30	-0.22	0.30	0.55	-0.17	-0.23
$n=36$	$p$	0.70	0.00	0.07	0.08	0.21	0.08	0.00	0.32	0.19
深层地下水	$r$	0.69	-0.34	0.22	0.45	0.41	0.27	0.13	0.15	0.61
$n=16$	$p$	0.00	0.19	0.40	0.08	0.12	0.31	0.63	0.57	0.01

注:  $r$ 值带符号“-”, 代表负相关关系, 否则为正相关关系。相关性统计学显著水平:  $p \geq 0.05$ , 不显著;  $p < 0.05$ , 显著;  $p < 0.01$ , 非常显著

1:1直线上时, 说明阳离子交换作用对地下水化学成分有较强影响。图4-a中, 研究区浅层地下水和深层地下水样品绝大多数沿1:1直线分布, 说明含水介质与地下水间的阳离子交换作用是研究区重要的水文地球化学过程。

氯碱指数(CAI)可帮助进一步确定水体中阳离子交换过程的发生方向(毛若愚等, 2016), 其计算公式如式(3)(4), 当 $CAI>0$ 时, 表示地下水中 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 与其周边含水介质中 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 发生了交换; $CAI<0$ 则说明地下水中 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 与含水介质中 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 发生了交换,  $CAI$ 绝对值越大表明阳离子交换作用越强烈(Scholler, 1967)。如图4-b所示, 研究区多数浅层地下水样品和全部深层地下水样品、黄河水样品位于 $CAI<0$ 一侧, 且深层地下水的 $CAI$ 值整体相对较高, 表明研究区各水体中阳离子交换的方式以地下水中 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 置换含水介质中 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 为主, 深层地下水阳离子交换作用程度较高, 各水体

中氟整体含量有随 $CAI$ 绝对值变大而升高的趋势, 表明区内地下水氟的富集与阳离子交换作用有关, 地下水中 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 与含水介质中 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 的交换, 对水中 $\text{F}^-$ 富集有促进作用。

$$CAI-1 = \frac{\text{Cl}^- - (\text{Na}^+ + \text{K}^+)}{\text{Cl}^-} \quad (3)$$

$$CAI-2 = \frac{\text{Cl}^- - (\text{Na}^+ + \text{K}^+)}{\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{CO}_{32-} + \text{NO}_3^-} \quad (4)$$

### 3.3.3 水岩作用

Gibbs图中, 研究区浅层地下水样品主要分布于水岩作用区, 部分样品化学成分以浓缩作用控制为主; 深层地下水样品集中分布于水岩作用区(图5-a, b)。区内浅层地下水 $\text{F}$ 含量随着样品向水岩作用区靠近有增加趋势, 深层水样则集中分布于水岩作用区,  $\text{F}$ 含量处于较高水平。从 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ 与 $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$ 对应关系图(图5-c, d)可以看出, 黄河水主要位于硅酸盐溶解区。浅层地下水 $\text{F}$ 含量较高的样品主要位

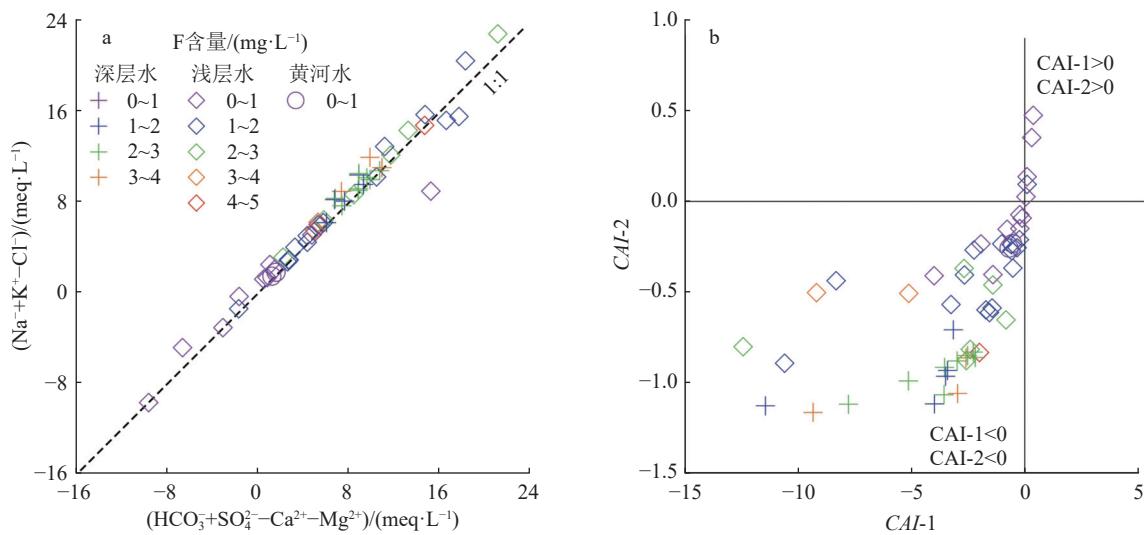


图 4 研究区  $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} - \text{Ca}^{2+} - \text{Mg}^{2+}$  与  $\text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{Cl}^-$  关系图(a)与  $\text{CAI-1}$  与  $\text{CAI-2}$  关系图(b)

Fig. 4 Relationship diagrams of  $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} - \text{Ca}^{2+} - \text{Mg}^{2+}$  vs.  $\text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{Cl}^-$  (a) and  $\text{CAI-1}$  vs.  $\text{CAI-2}$  (b) of main water bodies in the study area

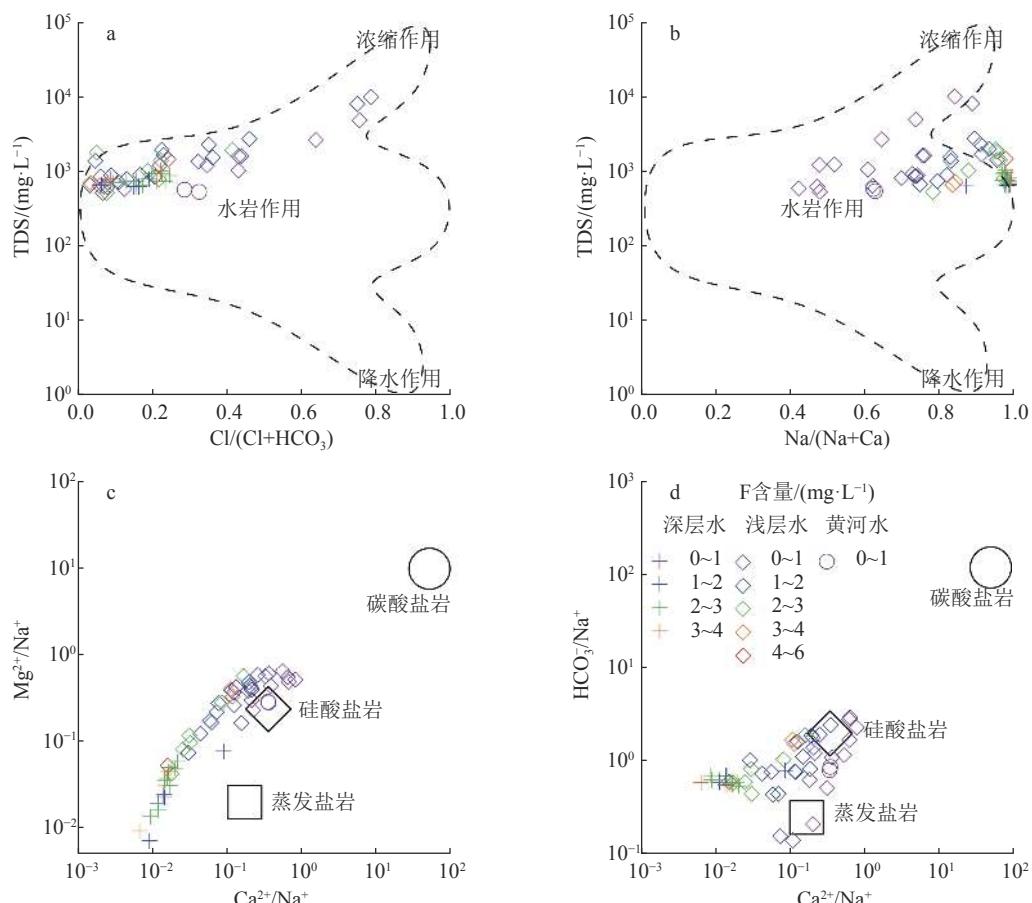
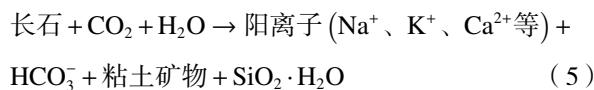


图 5 Gibbs 图(a, b)、 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+ - \text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$  图(c) 及  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+ - \text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$  图(d)

Fig. 5 Gibbs (a,b),  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+ - \text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$  (c) and  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+ - \text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$  (d) diagrams

于硅酸盐和蒸发盐岩溶解区之间, 少量样品偏向碳酸盐岩一侧, F含量较低, 说明研究区地下水化学成分主要受硅酸盐岩溶解和蒸发浓缩作用共同影响, 碳酸盐岩溶解作用影响较小, 有利于F的富集。据陈垚(2020)分析, 黄河下游沉积物中石英、长石、伊利石等硅酸盐矿物平均含量占比为89.01%, 碳酸盐岩平均含量8.89%, 长石溶解过程见公式(5), 矿物数据从侧面印证了图5-c、d的分析结论。深层地下水位于蒸发盐岩和硅酸盐岩溶解区之间, 且接近蒸发盐溶解区, 说明其化学成因与浅层水类似, 主要受控于硅酸盐岩和蒸发盐岩影响, 与杨丽芝(2013)的研究结论吻合。综上所述, 研究区地下水F的富集与地下水跟硅酸盐岩、蒸发盐岩(蒸发浓缩作用)之间的水岩作用密切相关。



### 3.3.4 含氟矿物溶解

利用PHREEQC Interactive对研究区各水体相关矿物饱和指数SI模拟计算, 结果见表3。区内各水体中方解石( $\text{CaCO}_3$ )、白云石( $\text{MgCO}_3$ )饱和指数 $SI_{\text{方解石}}$ 、 $SI_{\text{白云石}}$ 均大于0, 达到过饱和状态; 石膏( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、萤石( $\text{CaF}_2$ )饱和指数 $SI_{\text{石膏}}$ 、 $SI_{\text{萤石}}$ 均小于0, 处于未饱和状态。 $\text{CaF}_2$ 溶解产物 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{F}^-$ 摩尔比例为1:2, 图6-a中 $\text{Ca}^{2+}/\text{F}^-$ 摩尔比值除个别点外均在1:2右侧, 黄河水及浅层水比值相对较高, 70%以上样品比值在7.24~198.52之间。从 $\text{Ca}^{2+}/\text{F}^-$

表3 研究区各主要水体矿物饱和指数模拟结果

(模拟温度20℃)

Table 3 Statistics of simulation results of mineral saturation index of main water bodies in the study area

水体		$SI_{\text{方解石}}$	$SI_{\text{白云石}}$	$SI_{\text{石膏}}$	$SI_{\text{萤石}}$
黄河水	上游	0.85	1.64	-1.54	-2.37
	下游	0.78	1.51	-1.59	-2.10
浅层地下水 (n=36)	最大值	0.90	2.29	-0.19	-0.29
	最小值	0.18	0.58	-2.81	-2.26
	平均值	0.53	1.38	-1.70	-1.13
深层地下水 (n=16)	变异系数	0.38	0.29	-0.35	-0.49
	最大值	0.86	1.73	-2.00	-1.03
	最小值	0.11	0.28	-3.03	-1.93
	平均值	0.28	0.90	-2.61	-1.35
	变异系数	0.59	0.39	-0.11	-0.20

注: SI为矿物饱和指数

与 $SI_{\text{萤石}}$ 的对应关系看, 浅层地下水比值与 $SI_{\text{萤石}}$ 呈现明显的负相关关系, 当比值越小, 接近1:2线时,  $SI_{\text{萤石}}$ 越接近0, 说明研究区浅部水体F含量受 $\text{Ca}^{2+}$ 、F相对含量控制; 深层地下水 $\text{Ca}^{2+}/\text{F}^-$ 值相对较小, 主要分布于1附近, 样品整体平行1:2线分布, 说明深层地下水 $SI_{\text{萤石}}$ 主要受萤石溶解影响。研究区黄河沉积物中的斜长石( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ )、方解石( $\text{CaCO}_3$ )等含钙矿物, 在相对开放的浅层地下水系统

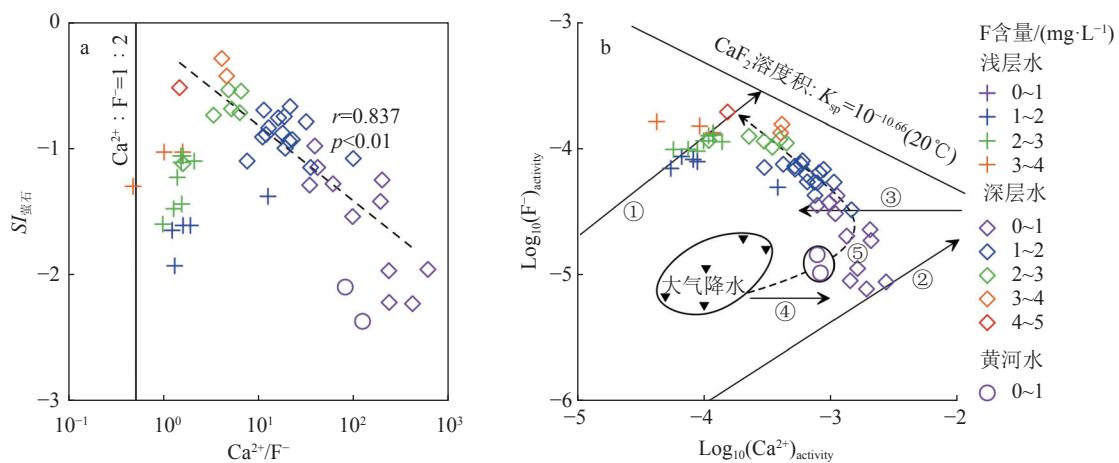


图6  $\text{Ca}^{2+}/\text{F}^-$ - $SI_{\text{萤石}}$ (a)和 $\log_{10}(\text{Ca}^{2+})_{\text{activity}}$ - $\log_{10}(\text{F}^-)_{\text{activity}}$ (b)关系图解

Fig. 6  $\text{Ca}^{2+}/\text{F}^-$ - $SI$  fluorite diagram (a) and  $\log_{10}\text{Ca}^{2+}$ - $\log_{10}\text{F}^-$  diagram(b)

①—萤石溶解线; ②—萤石、方解石接1:200混合溶解线; ③— $\text{Ca}^{2+}$ 因沉淀或阳离子交换的减少方向;

④— $\text{Ca}^{2+}$ 因矿物溶解或阳离子交换的增加方向; ⑤—研究区浅层水F-的富集路径

中,易接触 $\text{CO}_2$ 而发生风化、溶解,释放 $\text{Ca}^{2+}$ 进入水中,同时产生 $\text{HCO}_3^-$ ,造成区内浅层地下水 $\text{Ca}^{2+}/\text{F}^-$ 值整体远大于深层水;另一方面,由于深层水中较浅层水具有更高程度的阳离子交换反应,也是其 $\text{Ca}^{2+}/\text{F}^-$ 值较小的原因。他源 $\text{Ca}^{2+}$ 的存在,使地下水溶液中 $\text{CaF}_2$ 溶解过程受同离子效应影响,使公式(1)向左进行,造成其溶解度降低,无法达到饱和;而深层地下水 $\text{Ca}^{2+}$ 含量整体较低,同离子效应相应减弱,使 $\text{CaF}_2$ 溶解对 $\text{Si}_{\text{萤石}}$ 的影响作用凸显。

研究区地下水活性 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{F}^-$ 含量对数关系如图6-b所示,可见区内地下水、黄河水样品均位于 $\text{CaF}_2$ 溶解平衡线下方,绝大多数浅层地下水样品位于方解石、萤石混合溶解线和萤石溶解线之间,随着阳离子交换和 $\text{CaCO}_3$ 沉淀生成,活性 $\text{Ca}^{2+}$ 减少,活性 $\text{F}^-$ 增加逐渐接近饱和线,水中 $\text{F}^-$ 含量同步升高;深层地下水样品主要沿萤石溶解线分布,活性 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{F}^-$ 随萤石溶解增加。根据王秀秀等(2017)统计,华北及邻近地区降水化学成分资料换算的大气降水样品整体分布于黄河水样品点左侧,其pH值在4.49~5.58之间,显示较强的酸性,根据研究区水文地质条件,区内水体氟富集路径如图6-b黑色虚线所示。

#### 3.4 研究区水化学特征及氟富集规律分析

研究区浅层地下水主要由黄河水侧渗和大气降水补给,地下水系统相对开放,当偏酸性的大气降水进入含水层时,其中溶解的 $\text{H}^+$ 与含水介质中的硅酸盐、碳酸盐矿物发生反应,pH值升高。黄河水由于pH较高,其中 $\text{OH}^-$ 主要与长石发生反应(莫彬彬等,2010),释放 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 等进入地下水,同时产生 $\text{HCO}_3^-$ ,由于同离子效应,释放的 $\text{Ca}^{2+}$ 对 $\text{CaF}_2$ 溶解过程造成抑制,上述化学过程的交叉共存,导致浅层地下水化学指标空间变异明显。

深层地下水由于上部巨厚的粘土层覆盖,地下水系统相对封闭,水化学反应在含水介质所包含矿物和已有的水化学成分之间进行,经长时间的反应各化学指标呈现相似且稳定的状态,由于充分的水岩作用和阳离子交换反应,其在含水层形成初期存在的 $\text{CO}_2$ 及 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 已分别转变为 $\text{HCO}_3^-$ 及 $\text{Na}^+$ 存在于地下水中,形成高pH值的 $\text{Na}-\text{HCO}_3$ 型水, $\text{F}^-$ 含量也处于较高水平。研究区地下水化学成因及富氟机理概念模型见图7。

## 4 结论

(1)鲁西平原沿黄河地带浅层及深层地下水化

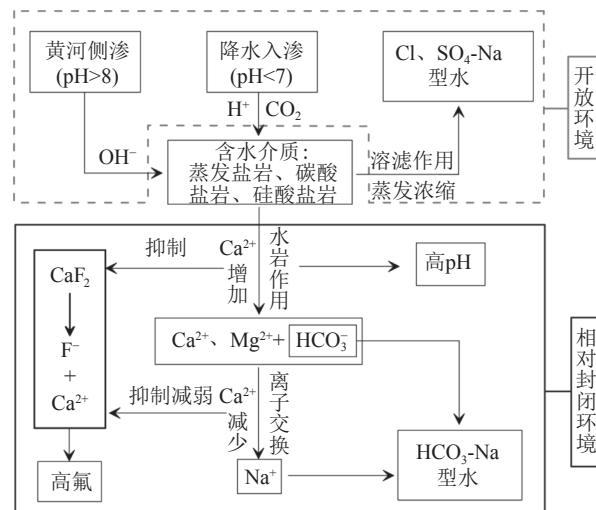


图7 研究区地下水化学成因及氟富集机理概念模型

Fig. 7 Chemical genesis and fluorine enrichment mechanism of the groundwater in the study area

学类型均以 $\text{Na}-\text{HCO}_3$ 为主,部分浅层地下水存在 $\text{Na}-\text{Cl}$ 及中间类型,浅层水平均TDS高于深层水;区内地下水整体偏碱性,深层地下水pH值一般高于浅层;鲁西南沿黄地区浅层、深层地下水 $\text{F}^-$ 含量均值分别为1.59 mg/L、2.35 mg/L,深层地下水 $\text{F}^-$ 含量空间变异程度较低。

(2)阳离子交换作用对研究区地下水化学成分有较强影响,地下水 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 与含水介质中 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 的交换对水中 $\text{F}^-$ 富集有促进作用。

(3)沿黄河地带的地下水化学成分主要受硅酸盐溶解和阳离子交换作用控制,地下水 $\text{F}^-$ 含量主要来源于萤石( $\text{CaF}_2$ )的溶解,受阳离子交换及水岩作用下的 $\text{Ca}^{2+}$ 含量控制。

(4)研究区深层地下水萤石饱和度大于浅层地下水,但均未达到饱和, $\text{F}^-$ 含量存在进一步升高的可能。

## References

- Aghapour S, Bina B, Tarrahi M J, et al. 2018. Distribution and health risk assessment of natural fluoride of drinking groundwater resources of Isfahan, Iran, using GIS[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 190(3): 1–13.
- Amini M, Mueller K, Abbaspour K C, et al. 2008. Statistical modeling of global geogenic fluoride contamination in groundwaters[J]. Environmental Science & Technology, 42(10): 3662–3668.
- An L S, Zhao Q S, Ye S Y, et al. 2012. Hydrochemical characteristics and formation mechanism of shallow groundwater in the Yellow River Delta[J]. Chinese Journal of Environmental Science, 33(2): 370–378

- (in Chinese with English abstract).
- Chen Y. 2020. Spatial evolution characteristics of the Yellow River sediments and the significance of provenance tracing[D]. Doctoral Thesis of Chang'an University: 99–116 (in Chinese with English abstract).
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, National Standardization Administration. 2017. Standard for groundwater quality (GB/T 14848—2017)[S](in Chinese).
- Gong J S, Ye N J, Ge W Y, et al. 2010, The relationship between fluorine in geological environment and endemic fluorosis in Huaihe River basin[J]. *Geology in China*, 37(3): 633–639(in Chinese with English abstract).
- Habuda-Stanić M, Ergović Ravančić M, Flanagan A. 2014. A Review on Adsorption of Fluoride from Aqueous Solution[J]. *Materials*, 7(9): 6317–6366.
- Han S, Han J Z, Zhao X, et al. 2019. A Pearson correlation coefficient improved by spatial weight[J]. *Oil Geophysical Prospecting*, 54(6): 1363–1370, 1177 (in Chinese with English abstract).
- He J, Zhang F C, Han S B, et al. 2010. The distribution and genetic types of high - fluoride groundwater in northern China[J]. *Geology in China*, 37(3): 621–626 (in Chinese with English abstract).
- Liu C H, Wang W, Yang L Z, et al. 2021. Driving mechanisms of fluorine enrichment characteristics in groundwater, Shandong Province[J]. *Acta Geologica Sinica*, 95(6): 1962–1972(in Chinese with English abstract).
- Liu H Y, Liu M H, Zhang W M, et al. 2022. Distribution and fractionation of rare earth elements in high - fluoride groundwater from the North China Plain[J]. *Earth Science Frontiers*, 29(3): 129–144(in Chinese with English abstract).
- Liu J, Peng Y, Li C, et al. 2021. A characterization of groundwater fluoride, influencing factors and risk to human health in the southwest plain of Shandong Province, North China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 207: 111512.
- Liu H, Guo H, Xing L, et al. 2016. Geochemical behaviors of rare earth elements in groundwater along a flow path in the North China Plain[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 117: 33–51.
- Liu J J, Gao Z J, Wang M, et al. 2019. Hydrochemical characteristics and possible controls in the groundwater of the Yarlung Zangbo River Valley, China[J]. *Environmental Earth Sciences*, 78: 76.
- Luo W T, Gao X B, Zhang X. 2018. Geochemical processes controlling the groundwater chemistry and fluoride contamination in the Yuncheng Basin, China: An area with complex hydrogeochemical conditions[J]. *Plos One*, 13(7): e0199082.
- Mao R Y, Guo H M, Jia Y F, et al. 2016. Distribution characteristics and genesis of fluoride groundwater in the Hetao basin, Inner Mongolia[J]. *Earth Science Frontiers*, 23(2): 260–268(in Chinese with English abstract).
- Mo B B, Lian B. 2010. Study on feldspar weathering and analysis of relevant impact factors[J]. *Earth Science Frontiers*, 17(3): 281–289(in Chinese with English abstract).
- Nordstrom D K, Smedley P L. 2022. *Fluoride-in-Groundwater*[M]. Canada, Guelph, Ontario: The Groundwater Project: 10–11.
- Pan H Y, Zou C J, Bi J B, et al. 2021. Hydrochemical characteristics and fluoride enrichment mechanisms of high-fluoride groundwater in a typical piedmont proluvial fan in Aksu area, Xinjiang, China[J]. *Bulletin of Geological Science and Technology*, 40(3): 194–203(in Chinese with English abstract).
- Pang X G, Gao Z J, Bian J C, et al. 2010. The Correlation Between Endemic Diseases and Eco-geochemical Environment in the Lower Yellow River Basin, Shandong Province[J]. *Geology in China*, 37(3): 824–830(in Chinese with English abstract).
- Scholler H. 1967. Qualitative evaluation of groundwater resources: in methods and techniques of groundwater investigation and development[J]. *Water Research*, 33: 44–52.
- Song X G, Lu Y, Liang S K, et al. 2022. Analysis of high-fluoride groundwater formation mechanisms and assessment of health risk in Baxia region, Zhangjiakou[J]. *Bulletin of Geological Science and Technology*, 41(1): 240–250, 259(in Chinese with English abstract).
- State Administration for Market Regulation, National Standardization Administration. 2022. Standards for drinking water quality (GB 5749—2022)[S] (in Chinese).
- Wang X X, Sun M H. 2017. Chemical characteristics analysis on precipitation in Jinan[J]. *Journal of Environmental Management College of China*, 27(1): 53–56(in Chinese with English abstract).
- Wu C, Wu X, Zhang Y S, et al. 2018. Distribution characteristics and genesis of high-fluoride groundwater in the Niuxin Mountain, Qinhuangdao[J]. *Earth Science Frontiers*, 25(4): 307–315(in Chinese with English abstract).
- Wu Y F, Li H X, Sun D Y, et al. 2022. Mechanism of high fluorine groundwater in the groundwater over-exploitation area of North China Plain[J]. *Safety and Environmental Engineering*, 29(3): 127–135(in Chinese with English abstract).
- Xing L N, Guo H M, Wei L, et al. 2012. Evolution Feature and Gensis of Fluoride Groundwater in Shallow Aquifer from North China Plain[J]. *Journal of Earth Sciences and Environmen*, 34(4): 57–67 (in Chinese with English abstract).
- Xu X, Xiao P P, Sun Y P, et al. 2020. Study on the Characteristics and Physical Causes of Groundwater Fluoride and Iodide Over the Yellow River Alluvial Plain in the Southwest of Shandong Province[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 36(2): 186–192 (in Chinese with English abstract).
- Yan J Y, Hu J M, Wang D M, et al. 2021. The critical geological events in the Huang-Huai-Hai Plain during the Late Cenozoic[J]. *Geological Bulletin of China*, 40(5): 623–648(in Chinese with English abstract).
- Yan Z W, Liu H L, Tao Z T. 2011. Temperature effect on carbonic acid balance in water[J]. *Carsologica Sinica*, 30(2): 128–131(in Chinese with English abstract).
- Yang L Z, Lin S H, Tong Z H, et al. 2013. Discussion about the causation of sodium bicarbonate type water come into being in the midland of Huabei Plain[J]. *Journal of Water Resources & Water Engineering*, 24(6): 34–37, 42(in Chinese with English abstract).

## 附中文参考文献

- 安乐生, 赵全升, 叶思源, 等. 2012. 黄河三角洲浅层地下水化学特征及形成作用 [J]. 环境科学, 33(2): 370–378.
- 陈垚. 2020. 黄河泥沙沉积物演化特征及物源示踪 [D]. 长安大学博士学位论文: 99–116.
- 龚建师, 叶念军, 葛伟亚, 等. 2010. 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, 37(3): 633–639.
- 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 2022. 生活饮用水卫生标准 (GB 5749—2022) [S].
- 韩晟, 韩坚舟, 赵璇, 等. 2019. 距离权重改进的 Pearson 相关系数及应用 [J]. 石油地球物理勘探, 54(6): 1363–1370, 1177.
- 何锦, 张福存, 韩双宝, 等. 2010. 中国北方高氟地下水分布特征和成因分析 [J]. 中国地质, 37(3): 621–626.
- 刘春华, 王威, 杨丽芝, 等. 2021. 山东省地下水氟富集规律及其驱动机制 [J]. 地质学报, 95(6): 1962–1972.
- 刘海燕, 刘茂涵, 张卫民, 等. 华北平原高氟地下水中稀土元素分布和分异特征 [J]. 地学前缘, 2022, 29(3): 129–144.
- 毛若愚, 郭华明, 贾永锋, 等. 2016. 内蒙古河套盆地含氟地下水分布特点及成因 [J]. 地学前缘, 23(2): 260–268.
- 莫彬彬, 连宾. 2010. 长石风化作用及影响因素分析 [J]. 地学前缘, 17(3): 281–289.
- 潘欢迎, 邹常健, 毕俊擘, 等. 2021. 新疆阿克苏典型山前洪积扇内高氟地下水的化学特征及氟富集机制 [J]. 地质科技通报, 40(3): 194–203.
- 庞绪贵, 高宗军, 边建朝, 等. 2010. 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, 37(3): 824–830.
- 宋晓光, 芦岩, 梁仕凯, 等. 2022. 张家口坝下地区高氟地下水成因分析与健康风险评价 [J]. 地质科技通报, 41(1): 240–250, 259.
- 王秀秀, 孙明虎. 2017. 济南市大气降水化学特征分析 [J]. 中国环境管理干部学院学报, 27(1): 53–56.
- 吴初, 武雄, 张艳帅, 等. 2018. 秦皇岛牛心山高氟地下水分布特征及成因 [J]. 地学前缘, 25(4): 307–315.
- 吴艳飞, 李和学, 孙丹阳, 等. 2022. 华北平原超采区高氟地下水形成机理探究 [J]. 安全与环境工程, 29(3): 127–135.
- 邢丽娜, 郭华明, 魏亮, 等. 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): 57–67.
- 徐雄, 肖培平, 孙艳亭, 等. 2020. 鲁西南黄河冲积平原地下水氟碘特征及成因分析 [J]. 生态与农村环境学报, 36(2): 186–192.
- 闫纪元, 胡健民, 王东明, 等. 2021. 黄淮海平原晚新生代重大地质事件 [J]. 地质通报, 40(5): 623–648.
- 闫志为, 刘辉利, 陶宗涛. 2011. 温度对水中碳酸平衡的影响浅析 [J]. 中国岩溶, 30(2): 128–131.
- 杨丽芝, 林尚华, 佟照辉, 等. 2013. 华北平原中部重碳酸钠型水的成因探讨 [J]. 水资源与水工程学报, 24(6): 34–37, 42.
- 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 2017. 地下水质量标准 (GB/T 14848—2017) [S].