

氢氧、锶钙和锂硼同位素在高氟地下水研究中的应用

张卓^{1,2},柳富田^{1,2},陈社明^{1,2}

(1.中国地质调查局天津地质调查中心(华北地质科技创新中心),天津300170;

2.天津市海岸带地质过程与环境安全重点实验室,天津300170)

摘要:本文旨在探讨利用稳定同位素手段揭示高氟地下水的起源、循环和演化过程,通过收集和整理已有的相关研究成果,对氢氧同位素、锶钙同位素和锂硼同位素在高氟地下水研究中的应用进行综述。研究发现,地下水中的 $\delta^2\text{H}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值可以确定水的来源和混合过程,并进而识别高氟地下水的潜在来源。锶钙同位素在高氟地下水研究中备受关注,通过获取地下水中的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值和 $\delta^{44/40}\text{Ca}$,可以揭示矿物风化溶解、阳离子交换、次生矿物相沉淀等水文地球化学过程,对于理解高氟地下水的形成机制和演化过程至关重要。另外,锂硼同位素也是研究高氟地下水的重要工具之一,通过测量 $\delta^7\text{Li}$ 和 $\delta^{11}\text{B}$ 值,可以判断地热流体对深层高氟地下水的影响。综上所述,稳定同位素在高氟地下水研究中具有广泛应用前景。通过测量氢氧同位素、锶钙同位素和锂硼同位素,我们可以深入了解高氟地下水的起源、循环和演化过程,从而为高氟地下水治理和水资源管理提供科学依据,为制定相应的防治措施和保障人类健康提供重要支持。

关键词:高氟地下水;水文地球化学;氢氧同位素;锶钙同位素;锂硼同位素

中图分类号:P641.8;TU991.2;R123

文献标识码:A

文章编号:2097-0188(2023)03-0049-08

高氟地下水是全球面临的重要环境问题,严重危害人类健康。氟在自然环境中分布广泛,在地下水中主要以氟离子的形式存在。饮用水中适量的氟对人体有益,浓度过高则会危害人体健康。世界卫生组织建议饮用水中氟含量不得超过1.5 mg/L^[1]。据世界卫生组织统计,全世界约有2.6亿人身体健康受到高氟水的威胁,受影响较大的国家有印度、阿根廷、智利、巴基斯坦、墨西哥、中国、美国等^[2-5]。我国规定饮用水中氟含量不得超过1 mg/L,高氟地下水($F>1 \text{ mg/L}$)主要分布在北方的平原和盆地地区,目前有0.7亿人受到高氟水的影响^[6-10]。因此,查明高氟地下水的形成机制极为迫切。近年来,随着同位素技术的不断发展,稳定同位素在高氟含量地下水研究中展现出极为重要的应用潜力。本文专注于探讨氯氧同位素、钙锶同位素以及锂硼同位素在高氟地下水研究方面的应用,并综述了相关研究所取得的主要发现。

收稿日期:2023-07-06

资助项目:国家自然基金委青年基金项目“基于多种同位素分析的滨海平原区地下水氟富集机理研究(42102298)”;中国地质调查局项目“海河流域水文地质与水资源调查监测(DD20230426)”;“西北内陆盆地典型地区水文地质与水资源调查监测(DD20230431)”

作者简介:张卓(1991-),男,博士,助理研究员,水文地质学专业,主要从事水文地球化学研究;E-mail: hydro_zhangzhuo@163.com;*通讯作者:柳富田(1980-),男,博士,教授级高工,水文学及水资源专业,主要从事同位素水文地质研究,E-mail: 5572827@qq.com。

1 地下水中氟的来源及富集机制

1.1 地下水中氟的来源

地下水中的F的自然富集主要有三个来源:富氟矿物的裂隙基岩、富氟火山岩的活火山带和干旱/半干旱地区富氟沉积物^[11-12]。科学家们在非洲喀麦隆、加纳和埃塞俄比亚地区发现有富氟矿物的裂隙基岩^[13-14]。我国学者在内蒙古自治区的锡林郭勒盟发现高氟地下水,推测其地质来源为富氟的火山岩^[15]。此外,在南美洲东南部、中国北方和非洲东部干旱-半干旱地区的沉积含水层中,均有高氟地下水被发现^[16]。

1.2 地下水中氟的富集机制

含氟矿物的淋滤是形成高氟地下水的最重要过程,因此地下水富氟的基础取决于含水层的岩性特征和水文地质条件^[17-18]。控制地下水系统中F行为的水文地球化学过程包括溶解与沉淀、吸附与解吸以及干旱半干旱地区的蒸发浓缩。地下水中的高浓度

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^[19]。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,导致地下水中F的富集^[20-21]。气候条件对地下水F浓度也有很大的影响^[22]。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^[23-24]。此外,蒸发浓缩作用还会通过促进低溶解性矿物(如 CaCO_3)的沉淀,降低地下水中 Ca^{2+} ,间接促进萤石矿物的溶解和F的富集^[25]。

2 氢氧同位素示踪高氟地下水的来源

水分子中的 ^2H 和 ^{18}O 是自然界中最常见的稳定同位素,其含量特征与降水时的湿度和温度密切相关^[26],不同的水体具有不同的 ^2H 和 ^{18}O 同位素特征(图1)。

$$\delta^2\text{H}(\text{\%}) = ((^{2/\text{H}} \text{sample} / ^{2/\text{H}} \text{STD}) - 1) \times 1000 \quad (1)$$

$$\delta^{18}\text{O}(\text{\%}) = ((^{18/\text{O}} \text{sample} / ^{18/\text{O}} \text{STD}) - 1) \times 1000 \quad (2)$$

其中, $^{2/\text{H}}$ _{sample}和 $^{18/\text{O}}$ _{sample}分别是测试样品相应的H和O同位素比值; $^{2/\text{H}}$ _{STD}和 $^{18/\text{O}}$ _{STD}分别是国际公认标准样品相应的同位素比值。通过对比分析地下水和其他水体 δH 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的关系,可识别地下水的补给来源^[27-28]。当发生蒸发作用时,地下水中的 ^{18}O 会相对 ^2H 富集,导致 δH 和 $\delta^{18}\text{O}$ 斜率降低,偏离大气降水线,可见 ^2H 和 ^{18}O 还能够识别蒸发浓缩作用的影响^[29-30]。

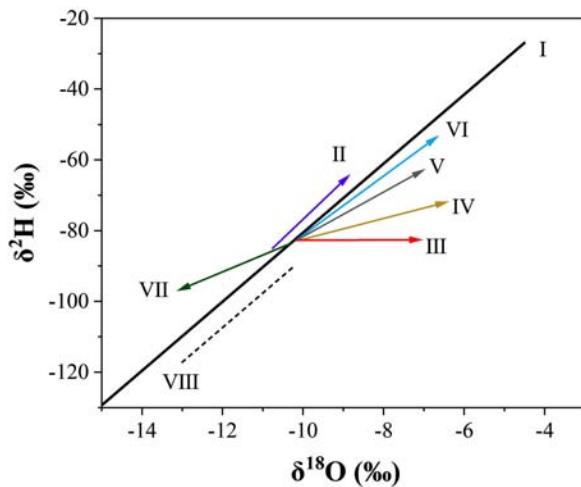


图1 不同水体的 $\delta^2\text{H}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 关系特征

Fig.1 Relationships between $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ in different water bodies

- I. 全球大气降水线; II. 水汽循环; III. 地热系统中的水岩作用; IV. 与安山岩水混合; V. 蒸发过程; VI. 与海水混合; VII. 水汽的冷凝过程; VIII. 古大气水

氢氧稳定同位素被广泛用于高氟地下水研究。

Martins et al.^[31]发现巴西圣保罗的高氟地下水有 ^2H 和 ^{18}O 贫化的特征,由此认为该地区的高氟地下水可能和地下水的深循环有关。在我国运城盆地,浅层地下水和湖水之间相似的 ^2H 、 ^{18}O 和 ^7Li 同位素特征以及近似的Cl/Br值,表明盐湖水补给导致浅层地下水盐度和氟富集^[32]。巴基斯坦东部地下水氢氧同位素数据表明蒸发浓缩是导致地下水盐度升高的主要原因,而高盐是地下水氟富集的关键因素之一^[33]。Su et al.^[34]在中国大同盆地的研究发现,地下水中F的浓度不是随 δH 和 $\delta^{18}\text{O}$ 含量增加而增加,而是当地下水 δH 和 $\delta^{18}\text{O}$ 含量达到均值后基本不变,这说明蒸发浓缩不能无限地富集地下水中的F。而在我国松辽盆地,地下水同位素数据表明蒸发浓缩对氟富集没有显著影响^[35]。此外,氢氧同位素通常也被用于判断高氟地下水的来源^[27-28]。因此,传统的氢氧同位素可以用于示踪高氟地下水的来源和评估蒸发浓缩对氟富集的影响。

3 锶钙同位素指示形成高氟地下水的水文地球化学过程

3.1 锶同位素

锶(Sr)是典型的亲石元素,其在地壳中含量非常丰富,尤其在含硅酸岩的地质体中更为富集。在沉积过程中,锶的分布既受粘土矿物对其的吸附强度、碳酸岩矿物Sr-Ca类质同相替换强度的影响,也受长石矿物碎屑含量影响^[36]。锶有四种天然同位素: ^{84}Sr 、 ^{86}Sr 、 ^{87}Sr 和 ^{88}Sr ,对应的相对丰度分别为0.56%、9.86%、7.02%和82.56%。其中, ^{87}Sr 为放射性成因同位素,由铷(^{87}Rb)的 β 衰变而成,半衰期为 4.88×10^{10} a。 Sr 含量和 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 在天然水体和地质体(岩石、土壤)之间有显著的相关性和差异性。岩石矿物中 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值取决于成岩初始 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值、成岩时间和 $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ 比值。大陆地壳岩石 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值介于0.702~0.750之间,形成年代较老的花岗岩 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值通常大于较年轻的玄武岩,陆相火山岩 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值在0.702~0.714之间。海水中的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值在0.702~0.709之间(图2a)。地表水中 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值主要取决于雨水以及附近流经的岩石沉积物的风化产物。流经碳酸岩的地下水比硅酸岩区地下水有较高的Sr含量和较低的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值。碳酸岩和硅酸岩是大部分地下水系统的化学组分的主要控制端元。地下水中 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 特

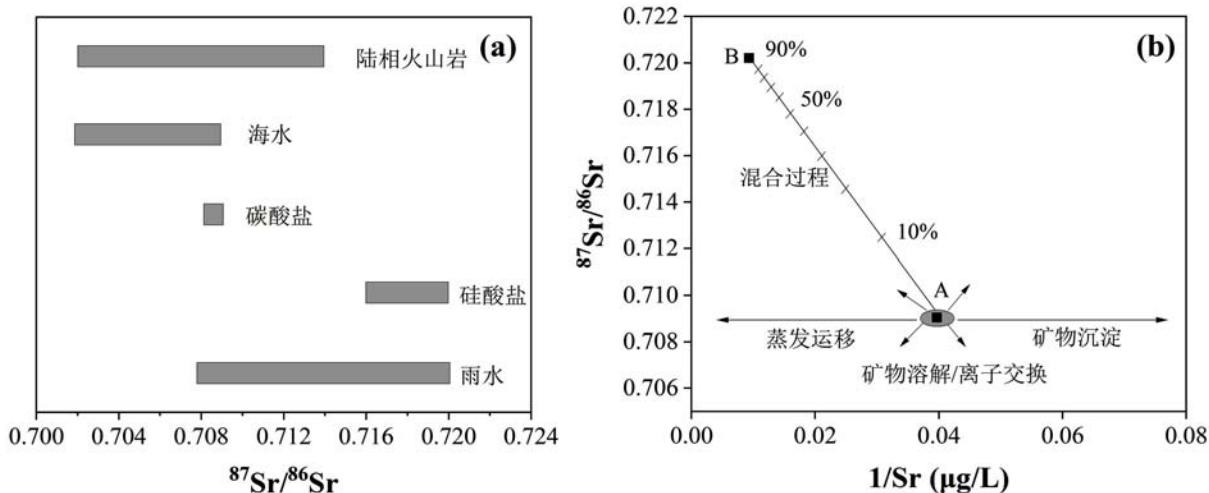


图2 (a)不同物相的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值;(b) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs $1/\text{Sr}$ 散点图
Fig.2 (a) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of different phases; (b) Scatter diagram of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs $1/\text{Sr}$

征是含水层不同物源矿物特有 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值经混合后的结果。由此,各区域地下水的天然 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值与区域内的含水层沉积物 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值总体相近。

自然界中的含氟矿物主要包括萤石、云母和磷灰石等,常包含于硅酸盐和碳酸盐矿物中^[37]。含氟矿物溶解后释放到水中的锶具有自身的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和Sr含量特征,且相互间差异性显著,因此, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 在高氟地下水系统中有着很强的物源指示作用。利用锶同位素的这个特点可以有效地判断地下水中的F⁻的矿物来源。碳酸盐矿物(包括方解石和白云石)溶解产生的锶的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 通常较低(0.708~0.710),而硅酸盐溶解产生的锶通常具有较高的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (>0.710)^[38]。 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 在地下水中的贮存时间(几天至1000年)远低于 ^{87}Rb 的半衰期,因此改变地下水中的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的地质过程主要是岩石(矿物)溶解和不同水体混合,而这种分馏又不会受到矿物沉淀和蒸发浓缩的影响^[39](图2b)。这种特性又使得地下水系统中 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 可以有效的示踪水-岩石相互作用。李小倩等^[40]通过与地下水中锶同位素组成的比较来探讨河北平原深层高氟地下水的水文地球化学和分布特征,初步发现锶同位素与氟有着相似的物质来源,在河北平原深层地下水中有相似的分布规律。因此,锶同位素在一定程度上可成为研究高氟地下水的分布规律、形成机理、影响因素的良好示踪剂。

3.2 钙同位素

钙不仅是地球表生生物基础结构中必不可少的元素之一,也是联系全球岩石圈、水圈、生物圈和大气圈的地球化学关键元素。随着质谱分析技术日益

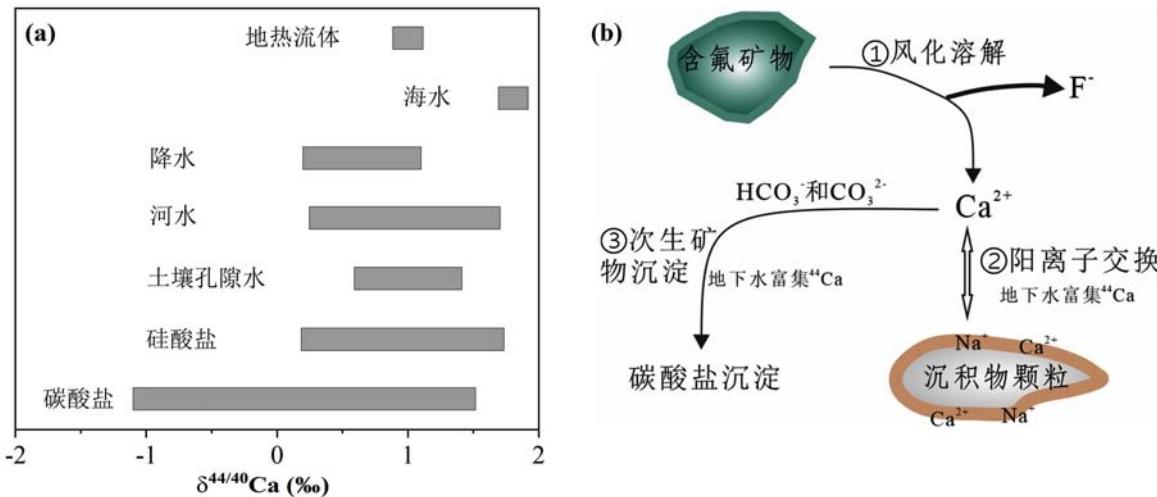
精进,Ca同位素质量分馏被广泛用于示踪和定量分析不同时空尺度下地表生物地球化学过程^[41]。钙同位素包括 ^{40}Ca 、 ^{42}Ca 、 ^{43}Ca 、 ^{44}Ca 、 ^{46}Ca 和 ^{48}Ca 六种,相对丰度分别为96.94%、0.65%、0.14%、2.09%、0.004%和0.19%,其中, ^{48}Ca 为放射性同位素,其余五种为稳定同位素。国际上多用 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 和 $\delta^{44/42}\text{Ca}$ 来表示某一物相的Ca同位素组成:

$$\delta^{44/40}\text{Ca}(\text{\textperthousand}) = ((^{44/40}\text{Ca}_{\text{sample}}/^{44/40}\text{Ca}_{\text{STD}}) - 1) \times 1000 \quad (3)$$

$$\delta^{44/42}\text{Ca}(\text{\textperthousand}) = ((^{44/42}\text{Ca}_{\text{sample}}/^{44/42}\text{Ca}_{\text{STD}}) - 1) \times 1000 \quad (4)$$

其中, $^{44/40}\text{Ca}$ 和 $^{44/42}\text{Ca}$ 分别是测试样品相应的Ca同位素比值; $^{44/40}\text{Ca}$ 和 $^{44/42}\text{Ca}$ 分别是国际公认标准样品相应的Ca同位素比值。大部分研究是基于 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 来分析讨论科学问题,全球尺度的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 变化范围是-2‰~2‰,变化幅度约为4‰。碳酸盐的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 变化范围为-1.1‰~1.5‰,略低于硅酸盐。雨水中的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 变化范围为0.2‰~1.1‰(图3a)。河水和地下水中的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 主要取决于雨水以及附近流经的岩石/沉积物的风化产物,部分地区也受海水的影响。其中,深层地下水的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 可能还会受到地热水的影响。

目前发现能引起地下水Ca同位素分馏的水文地球化学过程有:矿物风化溶解、阳离子交换、次生矿物相沉淀^[42-43](图3b)。这些水文地球化学过程也伴随着地下水F浓度的变化。矿物风化溶解引发的水体Ca同位素分馏受到矿物自身 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 和风化过程的双重影响。高氟地下水中的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 值,是当地岩石中不同含氟矿物风化后的综合反映,受不同 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 值的含氟矿物以及这些矿物的含量和风化速率控制^[44]。因此,高氟地下水中的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 特征也能用于追

图3 (a)不同物相的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 值;(b)Ca同位素分馏的水文地球化学过程Fig.3 (a) $\delta^{44/40}\text{Ca}$ values of different phases; (b) Hydrogeochemical processes in Ca isotope fractionation

溯源的矿物来源。阳离子交换作用会导致钙同位素分馏。沉积物中粘土矿物因四面体或八面体层间的同晶型取代作用,而广泛带有负电荷。这些负电荷常常会吸附阳离子在其矿物表面或矿物内部层间点位, Ca^{2+} 也因此会被粘土矿物大量吸附。作为动力分馏过程之一,粘土矿物也会优先吸附水中 ^{40}Ca ,使得水中富集 ^{44}Ca ,分馏程度因矿物种类不同而有所差异^[45]。而当粘土表面 Ca^{2+} 和水中 Na^+ 发生交换吸附,地下水贫化 ^{44}Ca , $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 降低^[46]。在含水层中, Ca^{2+} 由吸附态转变为溶解态不利于氟的富集;相反,当粘土表面 Na^+ 和水中 Ca^{2+} 发生交换吸附,地下水富集 ^{44}Ca , $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 升高,该过程促进氟的富集。Gussone et al^[47]在次生钙矿物沉淀实验中发现,沉淀固体相有 ^{44}Ca 贫化的特征,这是因为次生矿物沉淀作为一种动力分馏过程,反应体系的 ^{40}Ca 因其化学键比 ^{44}Ca 化学键更易破裂、更快达到高反应速率以脱离原有物相,从而较多的富集在反应产物-次生沉淀中,留下 ^{44}Ca 富集在水溶液中。次生矿物沉淀往往跟微生物作用也紧密相关。研究表明,钙沉淀菌介导下的有机物降解可以产生无机碳(HCO_3^- 和 CO_3^{2-}),进而与液相中 Ca^{2+} 产生无机次生沉淀,最终促进液相更加富集 ^{44}Ca 同位素^[48]。而在高氟地下水系统中,这一过程也会导致地下水F浓度的升高^[19]。

4 锂和硼同位素判定地热水的影响

4.1 锂同位素

锂(Li)同位素被认为是地热流体的较为灵敏的示踪剂^[49-50]。Li有2个稳定同位素,分别为 ^7Li (92.4%)

和 ^6Li (7.6%),它们由于扩散系数的差异将在不同水文地球化学过程中产生显著的同位素分馏,且分馏过程受温度影响显著^[51-52]。国际上多用 $\delta^7\text{Li}$ 表示某一物相的Li同位素组成。

$$\delta^7\text{Li}(\%) = ((^{7/6}\text{Li}_{\text{sample}} / ^{7/6}\text{Li}_{\text{STD}}) - 1) \times 1000 \quad (5)$$

其中, $^{7/6}\text{Li}_{\text{sample}}$ 是测试样品的Li同位素比值; $^{7/6}\text{Li}_{\text{STD}}$ 是国际公认标准样品的Li同位素比值。

不同物相的 $\delta^7\text{Li}$ 值差别较大(图4a),碳酸盐的 $\delta^7\text{Li}$ 变化范围为0~8‰,高于硅酸盐的-2‰~2.5‰。降水和海水的 $\delta^7\text{Li}$ 变化范围分别为0~17‰和30‰~33‰。河水和地下水中的 $\delta^7\text{Li}$ 主要取决于降水以及附近流经的岩石/沉积物的风化产物,深层地下水也受地热水的影响。地热水中常含有高浓度的氟离子^[4]。同时,地热水的高温环境和良好的溶解能力会导致其具有高Li含量和低 $\delta^7\text{Li}$ 值的特征^[53-54]。利用这一特征,可以判断地热水对地下水氟浓度的影响。此外,地下水中次生矿物的形成会消耗水中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} ,进而促进含氟矿物的溶解,该过程优先利用较轻的 ^6Li ,从而导致较重的 ^7Li 则在溶液中逐渐富集。可见,Li同位素也能指示氟的水文地球化学过程^[55-56]。

4.2 硼同位素

硼(B)同位素在地热源鉴定和高温热液的水文地球化学过程示踪方面的应用日益广泛,能够帮助判断深层高氟地下水的地热来源。B有2个稳定同位素: ^{11}B (80.1%)和 ^{10}B (19.9%),两者存在较大的相对质量差,这导致自然界中硼同位素的组成变化很大。 $\delta^{11}\text{B}$ 常用来表示某一物相的B同位素组成。

$$\delta^{11}\text{B}(\%) = ((^{11/10}\text{B}_{\text{sample}} / ^{11/10}\text{B}_{\text{STD}}) - 1) \times 1000 \quad (6)$$

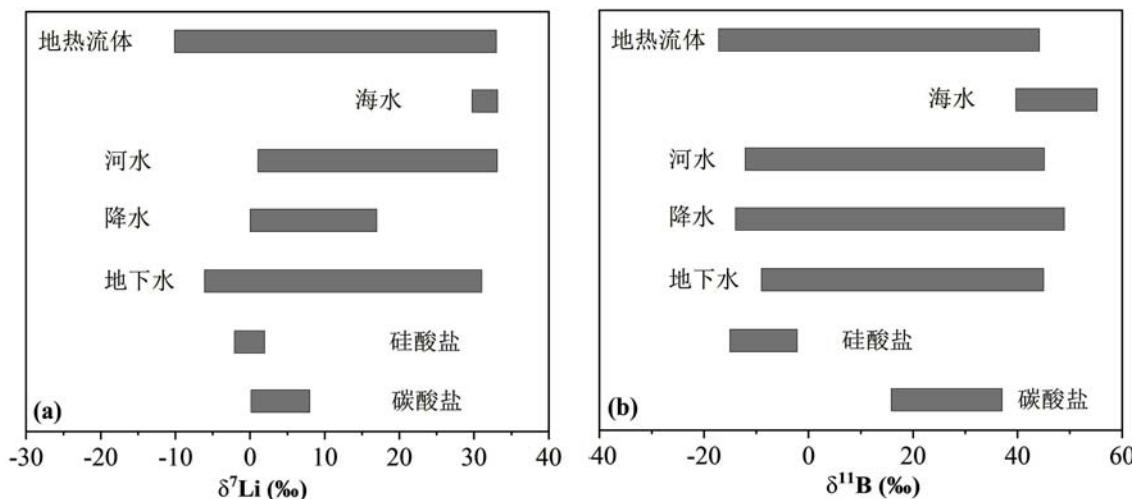


图4 不同物相的 $\delta^7\text{Li}$ 值(a)和 $\delta^{11}\text{B}$ 值(b)
Fig.4 $\delta^7\text{Li}$ (a) and $\delta^{11}\text{B}$ (b) values of different phases

其中, ${}^{11/10}\text{B}_{\text{sample}}$ 是测试样品 B 同位素比值; ${}^{11/10}\text{B}_{\text{STD}}$ 是国际公认标准样品的 B 同位素比值。碳酸盐的 $\delta^{11}\text{B}$ 变化范围为 $16\text{\textperthousand} \sim 37\text{\textperthousand}$, 明显高于硅酸盐(图 4b)。河水、降水和地下水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值范围分别为 $-12 \sim 45\text{\textperthousand}$ 、 $-14\text{\textperthousand} \sim 49\text{\textperthousand}$ 和 $-9\text{\textperthousand} \sim 45\text{\textperthousand}$, 均明显低于海水的 $40\text{\textperthousand} \sim 55\text{\textperthousand}$ 。地热水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值变化范围较大, 为 $-17\text{\textperthousand} \sim 44\text{\textperthousand}$ 。

硼同位素的分馏取决于体系中 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 的相对含量, 而地热水 pH 值的差异性导致溶液中 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 所占比例不同, 进而影响地热水中硼同位素分馏。此外, 地下水中 B 的同位素组成还受到解吸附过程的影响, 较轻的 ${}^{10}\text{B}$ 易优先被解吸到溶液中, 导致溶液中 $\delta^{11}\text{B}$ 值较低^[57]。溶解和吸附/解吸过程导致的 B 同位素分馏具有温度依赖性^[58-59]。因此, 地热水 pH 值的差异性和独特的温度条件导致地热来源的高氟地下水具有与其他来源的高氟地下水不同的 B 同位素组成, 通过 $\delta^{11}\text{B}$ 值可以对其进行区分。这为我们深入理解高氟地下水的形成机理提供了有力的工具, 并对深层地下水资源的管理和地热水的开发具有实际应用的价值。

5 结论

(1) 不同水体的氢氧同位素含量不同, 通过分析地下水 $\delta^2\text{H}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值的变化特征, 可推断高氟地下水的补给来源和评估蒸发浓缩对地下水氟富集的影响。

(2) 锶钙同位素在高氟地下水系统内部物化反应的示踪中发挥着关键作用。地下水中的锶钙同位素组成与地下水与岩石相互作用的程度密切相关。

通过分析 ${}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr}$ 比值和 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 值的变化特征, 可揭示水岩相互作用过程中的矿物溶解、阳离子交换吸附和次生矿物相沉淀等水文地球化学过程。这有助于理解高氟地下水中的氟含量的起源和演化过程。

(3) 此外, 锂硼同位素在研究地热活动影响下低温含水层中的水-岩相互作用过程中具有重要意义。通过综合利用分析 $\delta^7\text{Li}$ 和 $\delta^{11}\text{B}$ 值的变化特征, 可揭示地热活动对含水层中氟的来源和富集机制的影响。这为高氟地下水的研究提供了新的思路和方法。

综上所述, $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 ${}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr}$ 、 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 、 $\delta^7\text{Li}$ 和 $\delta^{11}\text{B}$ 在高氟地下水研究中发挥着重要的作用。未来的研究应进一步深入挖掘和应用这些稳定同位素在高氟地下水研究中的潜力, 以促进地下水资源的有效管理和保护。通过更深入的研究, 可更好地理解高氟地下水的形成机制, 制定相应的防治措施, 并保障人们的用水安全。

参考文献:

- [1] W H O. Guidelines for drinking-water quality. Fourth edition incorporating the first addendum[S]. Geneva, 2017.
- [2] BATABYAL A K, GUPTA S. Fluoride-contaminated groundwater of Birbhum district, West Bengal, India: Interpretation of drinking and irrigation suitability and major geochemical processes using principal component analysis[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2017, 189 (8): 369.
- [3] ALVAREZ M, CAROL E. Geochemical occurrence of arsenic, vanadium and fluoride in groundwater of Patagonia, Argentina: Sources and mobilization processes[J]. Journal of South American Earth Sciences, 2019, 89: 1-9.
- [4] JIA Y, XI B, JIANG Y, et al. Distribution, formation and

- human-induced evolution of geogenic contaminated groundwater in China: A review[J]. *Science of The Total Environment*, 2018, 643, 967–993.
- [5] PETER B M, CRAIG J B, TYLER D J, et al. Fluoride occurrence in United States groundwater[J]. *Science of The Total Environment*, 2020, 732: 139217.
- [6] 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(3):621–626.
- [7] 苗晋杰, 刘宏伟, 郭旭等. 平原区承压水上部弱透水层对 NH_4^+ 、 NO_3^- 的阻滯能力分析研究—以北京市通州区为例[J]. *华北地质*, 2022, 45(3):62–68.
- [8] 张卓, 陈社明, 柳富田, 等. 滨海平原区深层高氟地下水富集机理: 以滦河三角洲为例[J]. *现代地质*, 2023, 37(4):1–10.
- [9] 张卓, 柳富田, 陈社明, 等. 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*, 2023, 50(3):1–10.
- [10] 蒋万军, 孟利山, 柳富田, 等. 张家口地区地下水资源与环境质量现状及开发利用保护建议[J]. *华北地质*, 2022, 45(3):44–54.
- [11] FUGE R. Fluorine in the environment, a review of its sources and geochemistry[J]. *Applied Geochemistry*, 2019, 100: 393–406.
- [12] WANG Y X, LI J X, MA T, et al. Genesis of geogenic contaminated groundwater: As, F and I[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2020, 2: 1–39.
- [13] FANTONG W Y, SATAKE H, AYONGHE S N, et al. Geochemical provenance and spatial distribution of fluoride in groundwater of Mayo Tsanaga River Basin, Far North Region, Cameroon: Implications for incidence of fluorosis and optimal consumption dose[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2010, 32(2):147–163.
- [14] YIDANA S M, BANOENG YAKUBO B, AKABZAA T M. Analysis of groundwater quality using multivariate and spatial analyses in the Keta basin[J]. *Journal of African Earth Sciences*, 2010, 58(2):220–234.
- [15] DONG S, LIU B, SHI X, et al. The spatial distribution and hydrogeological controls of fluoride in the confined and unconfined groundwater of Tuoketuo County, Hohhot, Inner Mongolia, China[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2015, 74(1):325–335.
- [16] CHOWDHURY A, ADAK M, MUKHERJEE A, et al. A critical review on geochemical and geological aspects of fluoride belts, fluorosis and natural materials and other sources for alternatives to fluoride exposure[J]. *Journal of Hydrology*, 2019, 574: 333–359.
- [17] 成世才, 荣晓伟, 于明光. 济南市先行区浅层地下水中氟地球化学特征及成因分析[J]. *中国煤炭地质*, 2022, 34(05):43–49.
- [18] EDMUNDS W M, SMEDLEY P L. Fluoride in natural waters. In O. Selinus (ed.) *Essentials of medical geochemistry: Revised edition*[M]. Dordrecht: Springer Netherlands. 2013, pp: 311–336.
- [19] RANGO T, BIANCHINI G, BECCALUVA L, et al. Hydrogeochemical study in the Main Ethiopian Rift: New insights to the source and enrichment mechanism of fluoride[J]. *Environmental Geology*, 2009, 58(1): 109–118.
- [20] GUO H, ZHANG Y, XING L, et al. Spatial variation in arsenic and fluoride concentrations of shallow groundwater from the town of Shahai in the Hetao basin, Inner Mongolia[J]. *Applied Geochemistry*, 2012, 27: 2187–2196.
- [21] 孟春霞, 郑西来, 王成见. 平度市高氟地下水分布特征及形成机制研究[J]. *中国海洋大学学报(自然科学版)*, 2019, 49(11):111–119.
- [22] MUKHERJEE I, SINGH U K. Groundwater fluoride contamination, probable release, and containment mechanisms: A review on Indian context[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2018, 40(6), 2259–2301.
- [23] 孔晓乐, 王仕琴, 赵煥, 等. 华北低平原区地下水中氟分布特征及形成原因: 以南皮县为例[J]. *环境科学*, 2015, 36(11):4051–4059.
- [24] 毛若愚, 郭华明, 贾永锋, 等. 内蒙古河套盆地含氟地下水分布特点及成因[J]. *地学前缘*, 2015, 22(2):260–268.
- [25] VITHANAGE M, BHATTACHARYA P. Fluoride in the environment: Sources, distribution and defluoridation[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2015, 13(2):131–147.
- [26] CLARK I, FRITZ S. *Environmental Isotopes in Hydrogeology*[M]. Lewis Publishers, New York, 1997.
- [27] 方成, 柳富田, 孟利山, 等. 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*, 2014, 37(2): 102–107.
- [28] CRAIG H. Isotopic variations in meteoric waters[J]. *Science*, 1961, 133: 1702–1703.
- [29] PANG Z, KONG Y, LI J, et al. An Isotopic Geoindicator in the Hydrological Cycle[J]. *Procedia Earth and Planetary Science*, 2017, 17: 534–537.
- [30] ZHANG Z, GUO H, ZHAO W, et al. Influences of groundwater extraction on flow dynamics and arsenic levels in the western Hetao Basin, Inner Mongolia, China[J]. *Hydrogeology Journal*, 2018, 26: 1499–1512.
- [31] MARTINS V, PINO D, BERTOLO R, et al. Who to blame for groundwater fluoride anomaly in São Paulo, Brazil? Hydrogeochemistry and isotopic evidence[J]. *Applied Geochemistry*, 2018, 90: 25–28.
- [32] LI P, HE X, LI Y, et al. 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 and Health*, 2019, 11: 95–107.
- [33] PARVAIZ A, KHATTAK J A, HUSSAIN I, et al. Salinity enrichment, sources and its contribution to elevated ground-

- water arsenic and fluoride levels in Rachna Doab, Punjab Pakistan: Stable isotope ($\delta^{2\text{H}}$ and $\delta^{18\text{O}}$) approach as an evidence[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 268: 115710.1–115710.13.
- [34] SU C, WANG Y, XIE X, et al. An isotope hydrochemical approach to understand fluoride release into groundwaters of the Datong Basin, Northern China[J]. *Environmental Science Processes & Impacts*, 2015, 17(4): 791–801.
- [35] YAN J, CHEN J, ZHANG W, et al. Determining fluoride distribution and influencing factors in groundwater in Songyuan, Northeast China, using hydrochemical and isotopic methods[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2020, 217: 106605.1–106605.10.
- [36] BARBIERI M. Isotopes in hydrology and hydrogeology[J]. *Water*, 2019, 11(2): 291.
- [37] YADAV K K, KUMAR S, PHAM Q B, et al. Fluoride contamination, health problems and remediation methods in Asian groundwater: A comprehensive review[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 182:109362.1–109362.23.
- [38] HARRINGTON G A, HERCZEG A L. The importance of silicate weathering of a sedimentary aquifer in arid Central Australia indicated by very high $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios[J]. *Chemical Geology*, 2003, 199(3–4):281–292.
- [39] SHAND P, DARBYSHIRE D P F, LOVE A J, et al. Sr isotopes in natural waters: Applications to source characterisation and water–rock interaction in contrasting landscapes[J]. *Applied Geochemistry*, 2009, 24(4):574–586.
- [40] 李小倩, 周爱国, 刘存富, 等. 河北平原深层地下水中氟含量与锶同位素组成的关系研究[J]. *水文*, 2008(04):38–42.
- [41] GRIFFITH E M, SCHMITT A D, ANDREWS M G, et al. Elucidating modern geochemical cycles at local, regional, and global scales using calcium isotopes[J]. *Chemical Geology*, 2020, 534: 1–13.
- [42] HOLMDEN C, PAPANASTASSIOU D A, BLANCHON P, et al. $\delta^{44}/^{40}\text{Ca}$ variability in shallow water carbonates and the impact of submarine groundwater discharge on Ca-cycling in marine environments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 83: 179–194.
- [43] MOORE J, JACOBSON A D, HOLMDEN C. Tracking the relationship between mountain uplift, silicate weathering, and long-term CO_2 consumption with Ca isotopes: Southern Alps, New Zealand[J]. *Chemical Geology*, 2013, 341: 110–127.
- [44] Hindshaw R S, Bourdon B, Pogge Von Strandmann P A E, et al. The stable calcium isotopic composition of rivers draining basaltic catchments in Iceland[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2013, 374: 173–184.
- [45] BRAZIER J M, SCHMITT A D, GANGLOFF S, et al. Calcium isotopic fractionation during adsorption onto and desorption from soil phyllosilicates (kaolinite, montmorillonite and muscovite) [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 250: 324–347.
- [46] OCKERT C, GUSSONE N, KAUFHOLD S, et al. Isotope fractionation during Ca exchange on clay minerals in a marine environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 112: 374–388.
- [47] GUSSONE N, FILIPSSON H L, KUHNERT H. Mg/Ca, Sr/Ca and Ca isotope ratios in benthonic foraminifers related to test structure, mineralogy and environmental controls[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 173: 142–159.
- [48] HAROUAKA K, MANSOR M, MACALADY J L, et al. Calcium isotopic fractionation in microbially mediated gypsum precipitates[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 184: 114–131.
- [49] GODFREY LV, HERRERA C, GAMBOA C, et al. Chemical and isotopic evolution of groundwater through the active Andean arc of Northern Chile[J]. *Chemical Geology*, 2019, 518: 32–44.
- [50] YUAN J, XU F, ZHENG T. The genesis of saline geothermal groundwater in the coastal area of Guangdong Province: Insight from hydrochemical and isotopic analysis[J]. *Journal of Hydrology*, 2022, 605: 127345.
- [51] WIMPENNY J, COLLA C A, YU P, et al. Lithium isotope fractionation during uptake by gibbsite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 168: 133–150.
- [52] ALVAREZ-AMADO F, TARDANI D, POBLETE-GONZA LEZ C, et al. Hydrogeochemical processes controlling the water composition in a hyperarid environment: New insights from Li, B, and Sr isotopes in the Salar de Atacama[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 835, 155470.
- [53] WANNER C, BUCHER K, POGGE VON STRANDMANN P A E, et al. On the use of Li isotopes as a proxy for water–rock interaction in fractured crystalline rocks: A case study from the Gotthard rail base tunnel[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 198: 396–418.
- [54] HINDSHAW R S, TOSCA R, GOÛT T L, et al. Experimental constraints on Li isotope fractionation during clay formation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 250: 219–237.
- [55] MILLOT R, GUERROT C, INNOCENT C, et al. Chemical, multi-isotopic (Li–B–Sr–U–H–O) and thermal characterization of Triassic formation waters from the Paris Basin[J]. *Chemical Geology*, 2011, 283: 226–241.
- [56] MURPHY M J, PORCELLI D, POGGE VON STRANDMAN P A E, et al. Tracing silicate weathering processes in the permafrost-dominated Lena River watershed using lithium isotopes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 245: 154–171.
- [57] ZHANG W, TAN H, ZHANG Y, et al. Boron geochemistry

- from some typical Tibetan hydrothermal systems: Origin and isotopic fractionation[J]. Applied Geochemistry, 2015, 63: 436–445.
- [58] SAFFER D M, KOPF A J. Boron desorption and fractionation in subduction zone fore arcs: Implications for the sources and transport of deep fluids[J]. Geochemistry Geophysics Geosystems, 2016, 17(12): 4992–5008.
- [59] MAO H R, LIU C Q, ZHAO Z Q. Source and evolution of dissolved boron in rivers: Insights from boron isotope signatures of end-members and model of boron isotopes during weathering processes[J]. Earth-Science Reviews, 2019, 190: 439–459.

Review on the application of H, O, Sr, Ca, Li and B isotopes in the research of high-fluoride groundwater

ZHANG Zhuo^{1,2}, LIU Futian^{1,2}, CHEN Sheming^{1,2}

(1. Tianjin Center, China Geological Survey (North China Center for Geoscience Innovation), Tianjin 300170, China;

2. Tianjin Key Laboratory of Coast Geological Processes and Environmental Safety, Tianjin 300170, China)

Abstract: This article aims to explore the use of stable isotopic techniques in elucidating the origin, cycling and evolution processes of high fluoride groundwater. By collecting and synthesizing relevant research findings, a comprehensive review is conducted concerning the utilization of hydrogen and oxygen isotopes, strontium-calcium isotopes, and lithium-boron isotopes in the investigation of high F⁻ groundwater within subterranean environments. The research reveals that δ²H and δ¹⁸O values in groundwater can be utilized to identify the sources and mixing processes of water, thereby identifying potential sources of high fluoride groundwater. Of particular interest in the investigation of high fluoride groundwater is the use of strontium-calcium isotopes. By determining the ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratio and δ^{44/40}Ca in groundwater, hydrogeochemical processes such as mineral weathering dissolution, cation exchange, and secondary mineral precipitation can be elucidated, crucial for understanding the formation and evolution mechanisms of high fluoride groundwater. Additionally, lithium-boron isotopes serve as important tools in the study of high fluoride groundwater. Measurements of δ⁷Li and δ¹¹B allow for the assessment of the influence of geothermal fluids on deep-seated high fluoride groundwater. In conclusion, stable isotopes hold immense potential in high fluoride groundwater research. By measuring deuterium-oxygen isotopes, strontium-calcium isotopes, and lithium-boron isotopes, we can gain profound insights into the origin, cycling, and evolution processes of high fluoride groundwater, thus providing a scientific basis for its management and water resource conservation. This research also offers crucial support for the development of appropriate prevention and control measures, ultimately safeguarding human health.

Key words: high fluoride groundwater; hydrogeochemistry; hydrogen and oxygen isotopes; strontium and calcium isotopes; lithium and boron isotopes