

## 地下水中氟含量与温度、pH 值、 $(Na^+ + K^+)/Ca^{2+}$ 的关系 ——以河南省永城矿区为例

张 威<sup>1</sup>, 傅新锋<sup>2</sup>, 张甫仁<sup>3</sup>,

(1. 河北工业大学能源与环境工程学院, 天津 300130; 2. 焦作工学院, 河南 焦作 454000;

3. 天津大学热能研究所, 天津 300072)

**摘 要:** 氟是人体必须的元素之一, 人体氟的主要摄入来源是饮用水。永城矿区是饮用水型地氟病发病区。地下水中氟的含量与水温、pH 值以及地下水的水化学成分有关。从定性和定量方面讨论了矿区地下水中氟从固相转入液相的过程, 详细讨论了水温、pH 值以及地下水的水化学成分对该过程的影响。

**关键词:** 地下水; 高氟水; 水温; 水化学类型

中图分类号: P641.3

文献标识码: A

氟是人体必需的元素之一, 人体氟的主要摄入来源是饮用水。当饮用水中氟含量为  $0.4 \sim 0.7 \text{ mg/L}$  时, 可预防龋齿。我国饮用水标准和地下水质量标准<sup>[1]</sup>中均规定, 饮用水中氟含量不得超过  $1.0 \text{ mg/L}$ , 适宜浓度为  $0.5 \sim 1.0 \text{ mg/L}$ ; 若饮用水中氟含量超过  $1.0 \text{ mg/L}$ , 就称其为高氟水。

永城矿区位于河南省商丘市永城县境内, 矿区地下水中氟含量较高, 一般为  $1.6 \sim 2.73 \text{ mg/L}$ , 属饮用水型地氟病发病区。据调查矿区平均人群氟患病率高达 79.2%。该研究讨论了地下水中氟含量与水的温度、pH 和水化学组分的定性或定量关系。

### 1 水中氟含量与水的温度、pH 值及 $(Na^+ + K^+)/Ca^{2+}$ 的比值关系

矿区位于华北平原与黄淮冲积平原不的交接部位, 地势平坦, 地表及地下径流条件较差。区内含氟

矿物是地下水中氟的天然来源。永城复背斜广泛分布着燕山期岩浆岩体和次火山岩体, 其中闪长岩、黑云母煌斑岩、闪斜煌斑岩含有大量的黑云母、角闪石、氟磷灰石等含氟矿物。此外, 矿区位于豫东淮河冲击平原北部, 土壤类型是潮土型, 土壤中含有云母、电气石、氟磷灰石等多种含氟矿物, 臻使矿区土壤中氟平均含量高达  $585.8 \times 10^{-6}$ 。

矿区基岩和土壤中含氟矿物以及呈吸附态的氟、氟络合物是矿区地下水中氟的主要来源。但是氟(包括含氟矿物、呈吸附态的氟)由固相转入液相、由吸附态到解吸态, 其过程和量受水环境的温度、pH 值和水化学组分的影响。

#### 1.1 地下水的水温、pH 值对水中氟含量的影响

表 1 为矿区部分含水层水样中  $SO_4^{2-}$ 、 $HCO_3^-$ 、 $Cl^-$  等离子的含量及 pH 值、水温( $^{\circ}\text{C}$ )的统计数据。一般情况下, 水温高有利于含氟矿物的溶解和呈吸附态氟的解

表 1 永城矿区部分含水层水样物理化学性质

Table 1 Physico-chemical characters of aquifer in Yongcheng mine area

| 取水层位 | $SO_4^{2-}$ | $HCO_3^-$ | $Cl^-$ | pH   | 水温/ $^{\circ}\text{C}$ | 水质类型                  |
|------|-------------|-----------|--------|------|------------------------|-----------------------|
| I    | 65.84       | 521.71    | 167.69 | 7.7  | 15.4                   | $HCO_3-Na \cdot Mg$   |
| IV-1 | 2130.13     | 203.02    | 254.35 | 8.2  | 19.5                   | $SO_4 \cdot HCO_3-Na$ |
| V    | 739.81      | 268.30    | 177.14 | 7.9  | 16                     | $SO_4-Na$             |
| IX   | 2138.15     | 248.60    | 277.92 | 7.80 | 24                     | $SO_4-Ca \cdot Na$    |
| VII  | 2130.13     | 203.02    | 254.35 | 8.0  | 26                     | $SO_4-Ca \cdot Na$    |
| VIII | 2216.75     | 238.71    | 280.76 | 7.65 | 28                     | $SO_4-Ca \cdot Na$    |
| 平均值  | 1570.13     | 280.56    | 235.36 | 7.88 | 21.5                   | $SO_4-Ca \cdot Na$    |

吸,有利于水中氟含量的增高:水温高时,氟离子的活性增强,使得岩石、土壤表面呈吸附态的氟易于解离,并在水中富集;同时,岩石土壤中含氟的化合物溶解度增大,导致水中的氟含量升高。

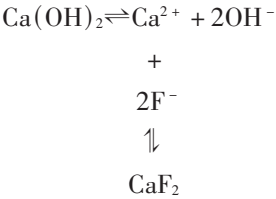
地下水的 pH 值对于氟在水中的赋存状态有决定作用。据曾斌辉<sup>[2]</sup>计算,在中性和偏碱性水中(pH: 7~8),氟的存在形式有 10 余种,  $F^-$ 、 $BF(OH)^3$ 、 $HF_{aq}$ 、 $CaF^+$ 、 $AlF^{2+}$ 、 $MgF^+$ 、 $AlF_3^0$ 、 $AlF_4^{-1}$ 。氟的组分存在活性和百分数如表 2,其中  $F^-$ 、 $CaF^+$ 、 $MgF^+$  为主要形式,一般  $F^-$  占总氟的 79%~96%,且随着 pH 值的上升,  $F^-$  所占百分数上升。碱性、偏碱性水使水中的  $Ca^{2+}$  的活度降低,从而抑制水中氟离子聚集的作用减弱,有利于氟离子在地下水中的富集。

表 2 氟离子及氟络合物活度百分比与 pH 的关系  
Table 2 The relation between pH values and the activity percentages of  $F^-$  ion and F complexes

| pH  | $F^-$ /% | $MgF^+$ /% | $CaF^+$ /% |
|-----|----------|------------|------------|
| < 7 | 81~90    | 9.0~16.2   | 0.8~2.1    |
| 7~8 | 81~99    | 0.5~8.1    | 0.7~1.47   |
| > 8 | 99       | 0.13~0.7   | 0.06~0.1   |

从表 3 可以看到,永城矿区矿井水、浅层水 pH 值为 7~8.2,属偏碱性水。呈碱性、偏碱性水有利于含氟矿

物的溶解。矿区主要含氟离子化合物萤石(化学式  $CaF_2$ ) ,在水中同时存在以下平衡关系:



地下水呈碱性、偏碱性时,氢氧根离子含量高,致使平衡方程向形成  $Ca(OH)_2$  方向移动,结果使得地下水中氟离子含量升高。因此碱性、偏碱性水有利于萤石等离子化合物的溶解。此外,  $F^-$  (1.33Å) 与  $OH^-$  (1.4Å~1.6Å) 半径相近,电价相等,因而在矿物晶格中可发生置换。当地下水介质呈碱性偏碱性时,  $OH^-$  离子较多,易于置换含氟矿物中的氟离子(如  $OH^-$  置换氟磷灰石中氟离子)。

1.2 地下水中  $(Na^+ + K^+) / Ca^{2+}$  的比值与  $F^-$  含量的关系  
水中氟的存在形态在很大程度上依赖于水体的 pH 值。碱性、偏碱性水环境有利于呈吸附态氟的解吸与富集,且在这种环境中氟以离子形态存在并迁移。

此外,水化学类型和化学组成对氟含量形态也有影响。水化学类型是以水体中的优势盐类定名和分类的一个与水化学组成相联系的水化学概念。有人<sup>[3]</sup>研究了地下水饱和差(按  $CaF_2$  的溶度积  $4 \times 10^{-11}$  为计算

表 3 永城矿区与鹤壁矿区所得水样的化验数据对比  
Table 3 Analysis data of water samples in Yongcheng and Hebi mine areas

| 矿区   | 水样编号 | 采样点         | $K^+ + Na^+$ | $Ca^{2+}$ | $(K^+ + Na^+) / Ca^{2+}$ | pH   | 氟化物   | 备注          |
|------|------|-------------|--------------|-----------|--------------------------|------|-------|-------------|
| 永城矿区 | 1    | 新庄矿井水排放口    | 1067.88      | 94.92     | 11.25                    | 6.6  | 1.40  | 二 2 煤层砂岩裂隙水 |
|      | 2    | 沱河西南桥下      | 722.30       | 92.6      | 7.8                      | 6.5  | 1.35  | 地表水         |
|      | 3    | 城郊矿 1#井水排放口 | 306.33       | 19.56     | 15.66                    | 7.7  | 2.732 | 浅层第三、第四系    |
|      | 4    | 城郊矿 2#井口排放口 | 243          | 17.55     | 13.85                    | 7.4  | 2.481 | 浅层第三、第四系    |
|      | 5    | 新庄矿 S91~21  | 314.60       | 23.13     | 13.6                     | 8.18 | 1.06  | 矿井水         |
|      | 6    | I 含         | 129.21       | 12.07     | 10.7                     | 7.7  | 1.43  | I 含         |
|      | 7    | IV - 1 含    | 382.67       | 27.59     | 13.87                    | 8.2  | 2.23  | IV - 1 含    |
|      | 8    | V 含         | 349.62       | 37.19     | 9.4                      | 7.9  | 1.06  | V 含         |
|      | 9    | IX 含        | 436.72       | 40.44     | 10.8                     | 7.8  | 1.6   | IX 含        |
|      | 10   | VII 含       | 463.82       | 51.25     | 9.05                     | 8.0  | 1.47  | VII 含       |
|      | 11   | VIII 含      | 402.11       | 48.45     | 8.3                      | 7.6  | 0.97  | VIII 含      |
|      | 平均值  |             | 438.02       | 42.25     | 11.30                    | 7.59 | 1.62  |             |
| 鹤壁矿区 | 1    | 六矿          | 16.20        | 11.09     | 1.46                     | 7.11 | 0.30  | 矿井水         |
|      | 2    | 八矿          | 47.30        | 45.05     | 1.05                     | 7.32 | 0.21  | 矿井水         |
|      | 3    | 二水厂         | 7.42         | 4.95      | 1.5                      | 7.71 | 0.36  | 浅层地下水       |
|      | 4    | 工人村         | 5.65         | 6.01      | 0.94                     | 7.39 | 0.23  | 四矿浅层地下水     |
|      | 平均值  |             | 19.14        | 16.78     | 1.24                     | 7.38 | 0.275 |             |

的实际含氟量与理论含氟量之差) 与  $(\text{Na}^+ + \text{K}^+)/\text{Ca}^{2+}$  之间的相关关系后发现, 当其他条件相同时, 地下水使围岩中氟释放出来并富集于水中的潜力随水中  $(\text{Na}^+ + \text{K}^+)/\text{Ca}^{2+}$  的比值提高而提高, 即氟离子与该值成一定正相关关系。

当  $(\text{Na}^+ + \text{K}^+)/\text{Ca}^{2+}$  的比值不同时, 地下水中的优势离子不同, 其化学类型不同; 该比值小时, 优势离子为  $\text{Ca}^{2+}$ , 氟离子与钙离子生成  $\text{CaF}_2$ , 而  $\text{CaF}_2$  为难溶物质 (溶度积  $1.46 \times 10^{-10}$ )。所以,  $\text{Ca}^{2+}$  的含量制约着氟离子的含量。

永城矿区为高氟水分布区, 而鹤壁矿区为低氟水分布区 ( $\text{F}^- < 0.5$ )。从表 3 可以看出永城矿区水样的 pH 值平均为 7.59, 最高为 8.2, 鹤壁矿区水样的 pH 值平均为 7.38, 最高为 7.71; 在永城矿区水样中  $(\text{Na}^+ + \text{K}^+)/\text{Ca}^{2+}$  值平均为 6.35, 最高为 15.66, 而鹤壁矿区水样中,  $(\text{Na}^+ + \text{K}^+)/\text{Ca}^{2+}$  值平均为 0.155, 最高为 0.3。该组统计数字说明, 地下水中  $\text{Ca}^{2+}$  离子是抑制水中氟离子的主要原因。永城矿区所采水样中的钙离子占阳离子的百分比普遍较低 [ $(\text{Na}^+ + \text{K}^+)/\text{Ca}^{2+}$  平均值为 6.35], 导致抑制氟离子活度的主要因素减弱。而鹤壁矿区地下水中钙离子的毫克百分含量较高 [ $(\text{Na}^+ + \text{K}^+)/\text{Ca}^{2+}$  平均为 0.155], 抑制地下水中氟离子积聚的能力强, 使鹤壁矿区为低氟水分布区。

由表 3 所得数据可得图 1 并经回归分析得回归方程:

$$y = 0.139x + 0.0675$$

相关系数为  $R = 0.9120$ , 当  $n = 15$ , 即自由度为 13 时, 查相关系数表, 得  $R_{0.01} = 0.6411$ 。因为所得相关系数 ( $R = 0.9120$ ) 大于  $R_{0.01}$ , 所以钾、钠离子含量和钙离子含量的比值与氟离子含量呈线性关系。

当氟离子含量为 1 mg/L 时, (即  $y = 1 \text{ mg/L}$ ),  $(\text{Na}^+ + \text{K}^+)/\text{Ca}^{2+}$  的值为 256, 即当  $(\text{Na}^+ + \text{K}^+)/\text{Ca}^{2+}$  的比值大于 256 时, 矿区地下水为高氟水的机率较大。

## 2 结论及所存在的问题

通过对永城矿区地下水中的氟含量与水温、水酸

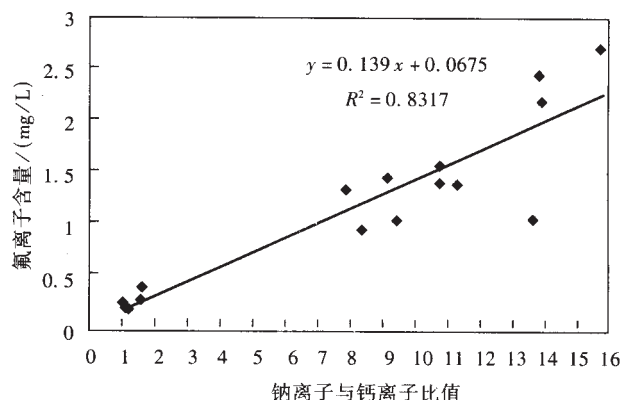


图1 氟离子含量与  $(\text{Na}^+ + \text{K}^+)/\text{Ca}^{2+}$  相关关系图

Fig. 1 Diagram of  $\text{F}^-$  vs.  $(\text{Na}^+ + \text{K}^+)/\text{Ca}^{2+}$

碱度和钾离子、钠离子和钙离子关系的分析, 可以得出以下结论:

(1) 在这三种相关因素中, 水温主要是促进含氟矿物及呈吸附态氟的解吸及溶解, 并不是地下水中氟含量高的主要因素, 只是引起地下水中氟含量高的一个“有利”因素。

(2) 水的酸碱度和优势离子与矿区地下水中氟含量有显著的相关性。但这种相关性是个别, 还是普遍的, 即永城矿区地下水中氟含量高与水的 pH 值、优势离子的关系是否在其它高氟区地下水的水质分析中同样存在, 这需要在以后的科研工作中进行总结。

(3) 讨论高氟地下水的成因是为了更好的利用地下水, 因此, 在得出与高氟水相关的因素后, 怎样进行高氟水的处理, 这要进一步讨论和试验。

## 参考文献:

- [1] 李绍生. 永城矿区地方性氟调查与饮用水除氟途径[J]. 煤矿环境保护, 1992, 21(5): 44—45.
- [2] 曾斌辉, 刘文生. 浅层地下水氟的溶解/沉淀作用的定量研究[J]. 地球科学, 1996, 21(3): 337—340.
- [3] 唐受印, 汪大辉, 等. 废水处理技术[M]. 北京: 化学工业出版社.
- [4] Harrison J E, et al. Fluoride[J]. 1985, 18(2): 128.

(下转第 95 页)

## 图版说明：

- 图3 柱状石英(白色, Q). 在交代作用的高级阶段, 锆石(黄色, Zir)和黄铁矿(黑色, Py)穿插在石英柱状体中. 石英中有一些微裂隙.
- 图4 具钠长石双晶的斜长石(浅灰, Pl)嵌晶状结构, 被不规则岛弧状黑云母(绿色, Bi)和绢云母(深橙色, Ser)所交代. 大的岛弧状黄铁矿(黑色, Py)以侵入方式产出.
- 图5 强烈绢云母化石英(灰、白, Q)及片岩脉(棕色, Sch). 黑云母(绿色, Bi)和白云母(蓝、粉, Musc)颗粒为主要岩石成分.
- 图6 石英被黑云母(绿色, Bi)和角闪石(黄, Hb)矿物交代. 角闪石具微裂隙. 表明其曾受到地静压力或挤压作用.
- 图7 花岗岩中石英筛状结构(白、灰, Q). 在绢云母(黄, Ser)被石英交代过程中, 绢云母被夹在柱状石英中.
- 图8 在高压喷射作用下, 方解石(深橙, Cc)侵入石英中(白, Q).
- 图9 微斜长石(淡黄, Micr)和绢云母(深橙, Ser)细脉交代石英(白, Q).
- 图10 斜长石纹层(白, Pl)具钠长石双晶的斜长石(棕黄, Pl)含石英包裹体(灰, Q), 绢云母侵入其中(黄, Ser).
- 图11 黑云母(绿, Bi)被强烈绢云母化白云母(蓝、粉、黄、奶白, Musc)所交代. 具有筛状结构的石英(白, Q)被白云母和绢云母(黄, Ser)所交代.
- 图12 绢云母(蓝、绿、橙, Ser)交代石英. 黄铁矿(黑, Py)和角闪石(淡黄, Hb)侵入至岩石中. 角闪石具微裂隙.
- 图13 灰色钾长石中斜长石溶出纹理(浅灰色条痕). 节理在中部被截断. 绢云母斑点(黄、绿, Ser)零星分布于岩石中.
- 图14 交代作用高级阶段石英(灰、黑, Q)被角闪石(浅黄、白, Hb)交代. 簇状绿帘石(灰、橙, Epid)以包裹体形式产出.
- 图15 黑云母脉(橙、棕, Bi)穿入并交代斜长石(浅灰, Pl)和石英(白, Q). 斜长石和石英夹在黑云母脉中.
- 图16 交代作用高级阶段斜长石(灰白, Pl)被绢云母(黄、橙黄, Ser)和黑云母(绿, Bi)交代. 石英(灰、黑, Q)已被这些矿物强烈交代.
- 图17 石英筛状结构. 绢云母(黄色, Ser)被石英(灰、黑, Q)交代形成石英筛状结构.
- 图18 交代变质作用初期柱状石英(白、灰, Q)侵入斜长石(灰, Pl)
- 以上均为显微照片.

---

(上接第 111 页)

## THE RELATIONSHIP BETWEEN THE HIGH FLUORINE CONTENT OF GROUNDWATER AND THE pH VALUE, WATER TEMPERATURE AND THE RATIO OF $(Na^+ + K^+) / Ca$ : A case study of Yongcheng mine area

ZHANG Wei<sup>1</sup>, FU Xin-feng<sup>2</sup>, ZHANG Fu-ren<sup>3</sup>

(1. Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China; 2. Jiaozuo Institute of Technology, Jiaozuo 454159, China;

3. Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract:** Fluorine is one of the essential elements to human health. Drinking water is the most important source of fluorine for human body. The fluorine content in groundwater in Yongcheng area is 1.0 to 2.73 mg/L, which is harmful to human health, for the fluorine content in drinking water is not allowed to be higher than 1.0 mg/L. In the studied area, the fluorine content is related to the pH value, the chemistry and temperature of water. In this paper, the authors qualitatively and quantitatively discuss the conversion of fluorine from fluorine-bearing materials into groundwater, and analyze the influence of pH value, the chemistry and temperature of groundwater to the conversion.

**Key words:** groundwater; high fluorine water; water temperature; chemical type of water

**作者简介:** 张威(1977—)男,河北邢台人,硕士,助教,2001年毕业于河南焦作工学院地质工程专业,现在河北工业大学能源与环境工程学院环境工程教研室任教,通讯地址 河北工业大学南院 547 号信箱,邮政编码 300130, E-mail//zhzhangwei@eyou.com