

松嫩平原地下水中氟、砷含量及其水化学影响因素

朱巍^{1,2}, 苏小四², 唐雯³, 蔡贺¹

(1. 中国地质调查局 沈阳地质调查中心, 沈阳 110034; 2. 吉林大学 环境与资源学院, 长春 130021;
3. 辽宁省地质环境监测总站, 沈阳 110034)

摘要: 以研究区高氟、高砷地下水化学指标统计数据为基础, 选取 25 组数据, 分析了氟、砷浓度的水化学影响因素, 结果表明: HCO_3^- 浓度高的碱性环境中氟、砷浓度较高; 随着 $\text{Na}/(\text{Cl} + \text{SO}_4)$ 比值的增加, 氟离子浓度也呈增加趋势; 地下水中氟、砷浓度高的区域 TDS 含量也较高, 反映出地质环境背景为苏打化地区。对比 As^{3+} 与 As^{5+} 的含量分布, 分析 As^{3+} 与 ΣAs 散点图, 得到含水层中 As^{3+} 与 As^{5+} 的分布规律, 即高砷水集中在承压含水层, 含水层中超标准砷离子主要为 As^{5+} 。

关键词: 高氟水; 高砷水; 地下水化学; 松嫩平原

中图分类号: X131.2 文献标志码: A 文章编号: 1672-1683(2015)03-0553-04

Fluorine and arsenic contents in groundwater and their hydrochemical impact factors in Songnen Plain

ZHU Wei^{1,2}, SU Xiaosi², TANG Wen³, CAI He¹

(1. China Geological Survey, Geological Survey Center of Shenyang, Shenyang 110034, China;
2. College of Environment and Resources, Jilin University, Changchun 130021, China;
3. Geological Environmental Monitoring Station of Liaoning Province, Shenyang 110034, China)

Abstract: Based on the statistical data of hydrochemical indexes of high fluorine and high arsenic groundwater in the study area, 25 groups of data were selected to identify the hydrochemical impact factors on the fluorine and arsenic concentrations. The results showed that fluorine and arsenic concentrations are high in the alkaline environment with high HCO_3^- concentration, fluoride concentration increases with the increasing of $\text{Na}/(\text{Cl} + \text{SO}_4)$ ratio, and TDS in high fluorine and high arsenic groundwater is also high, indicating the soda process of the geological setting in the study area. Compared with the concentration distributions of As^{3+} and As^{5+} , the analysis of As^{3+} and ΣAs scatterplot showed the distribution As^{3+} and As^{5+} in groundwater, which suggested that high arsenic water is mainly in the confined aquifer and the main over standard arsenic ion is As^{5+} .

Key words: high fluorine water; high arsenic water; groundwater chemistry; Songnen Plain

黑龙江、吉林两省西部的松嫩平原地下潜水中氟砷含量普遍较高, 当地群众长期饮用这种地下水, 造成氟砷中毒现象较普遍。这些地区处在高、低平原的低洼地带, 当地居民饮用水主要是第四系浅层水, 高氟区地下水氟含量一般为 1~3 mg/L, 饮用高氟水是氟中毒的主要原因^[1]。

2006 年开始, 中国地质调查局选择包括松嫩平原在内的多个地方性氟砷中毒严重的地区, 开展了地方病现状、地质地貌、水文地质条件和水化学特征等专项水文地质调查, 在调查工作过程中, 取得了氟、砷等水化学指标的测试数据, 本文利用本次调查数据进行氟砷离子含量的分析, 目的是对地下水中氟、砷的来源与迁移、富集规律进行深入的研究。

1 研究区概况

松嫩平原位于吉林省的西部和黑龙江省的西南部, 面积 18.3 万 km^2 , 是一个四周高、中间低、由周边向中部缓慢倾斜的半封闭式、不对称盆地。西、北、东三面分别为大兴安岭、小兴安岭、张广才岭及长白山丘陵山地, 南部由微隆起的松辽分水岭与西辽河平原相连。

松嫩平原的潜水含水层普遍分布, 承压含水层主要为古近系依安组, 新近系大安组、泰康组和第四系下更新统, 按照区域地貌特征分为东部高平原、中部低平原、西部山前倾斜平原及河谷平原四个水文地质区。东部高平原和西部山前

收稿日期: 2014-09-25 修回日期: 2015-04-13 网络出版时间: 2015-05-14

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/13.1334.TV.20150514.1146.018.html>

基金项目: 中国地质调查局国土资源大调查项目“东北地方病严重区地下水勘查及供水安全示范工程”(1212010634701)

作者简介: 朱巍(1979-), 男, 辽宁沈阳人, 高级工程师, 博士, 主要从事水文地质、环境地质研究。E-mail: zhuwei_1114@163.com

倾斜平原,既是山区基岩裂隙水的排泄区,又是松嫩平原中部承压水盆地的主要补给区^[2,3]。

2 高氟、高砷地下水与水化学指标的关系

松嫩平原高氟高砷地下水的水化学指标见表 1。

表 1 研究区高氟、高砷地下水化学指标统计

Tab. 1 Statistical data of hydrochemical indexes of high fluorine and high arsenic groundwater in the study area

水样编号	Na/(Cl+SO ₄)/meq	F/(mg·L ⁻¹)	As/(μg·L ⁻¹)	TDS/(mg·L ⁻¹)	pH	水化学类型(舒卡列夫分类)
1	3.17	2.70	42.38	1249.60	9.08	NaHCO ₃
2	0.76	1.80	32.30	1166.40	8.93	CaMgNaClHCO ₃
3	4.45	1.90	25.69	982.40	8.96	NaHCO ₃
4	7.61	1.60	59.39	640.80	8.92	NaMgCaHCO ₃
5	10.15	2.30	22.06	382.40	8.81	CaMgNaHCO ₃
6	12.64	3.00	178.88	1137.60	8.98	NaHCO ₃
7	3.54	2.70	84.82	1265.20	9.30	NaMgHCO ₃
8	1.40	2.30	81.41	490.00	8.92	MgCaHCO ₃
9	8.93	1.18	41.16	432.40	9.03	NaMgHCO ₃
10	4.08	2.20	58.69	918.00	8.74	NaMgHCO ₃
11	1.75	2.60	25.99	1291.60	9.10	NaMgHCO ₃ -Cl
12	3.16	1.70	18.90	419.60	8.95	NaMgHCO ₃
13	2.09	2.05	140.55	1417.60	9.18	NaMgHCO ₃ -Cl
14	1.07	1.55	108.54	2005.60	8.69	NaMgClHCO ₃
15	2.07	2.30	98.74	817.60	8.95	NaMgHCO ₃ -Cl
16	3.54	2.50	34.15	1000.00	8.89	NaHCO ₃
17	5.68	1.35	109.86	522.80	8.95	NaCaMgHCO ₃
18	1.85	1.42	73.92	710.40	8.96	NaMgHCO ₃ -Cl
19	1.65	1.42	75.22	688.80	9.01	NaMgHCO ₃ -Cl
20	10.92	1.75	144.81	427.60	8.92	NaHCO ₃
21	9.70	1.42	148.70	384.40	8.79	NaMgCaHCO ₃
22	10.21	1.60	126.28	435.20	8.88	NaMgCaHCO ₃
23	13.54	1.60	152.41	568.40	8.85	NaMgHCO ₃
24	12.62	1.75	72.65	684.40	8.96	NaMgHCO ₃
25	2.07	1.02	26.68	335.60	9.00	MgCaHCO ₃

注: 根据生活饮用水卫生标准(GB 5749-2006), 高氟指 F 离子浓度大于 1 mg/L, 高砷指 As 离子浓度大于 10 μg/L。

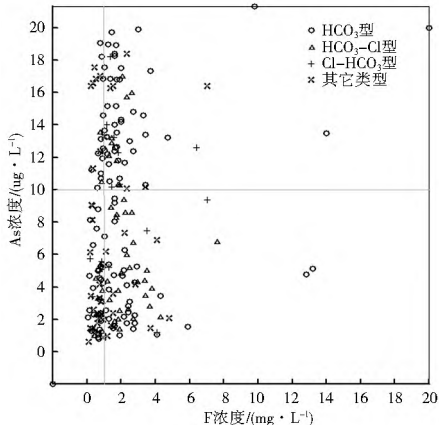


图 1 地下水中 F、As 浓度同水化学类型的关系

Fig. 1 Relationship between fluorine and arsenic concentrations and hydrochemical types in groundwater

可见本区氟离子容易在苏打水中富集。当苏打水中钙离子浓度较低,钠为主要的阳离子时,受 CaF₂ 溶解度的限制,这样的水环境有利于氟离子浓度的增加^[5,6]。另外,在 HCO₃⁻ 占优

从表 1 中可以看到高氟、高砷地下水往往偏碱性(pH 值大于 8),水化学类型大多为 HCO₃⁻ 型、HCO₃⁻-Cl 型或 Cl-HCO₃⁻ 型,见图 1。氟离子浓度较高的地下水,砷离子的浓度也较高。水样中的 Na/(Cl+SO₄)(meq) 比值一般超过 1,根据舒卡列夫地下水化学类型分类原则^[4],可确定为苏打水。

势的碱性环境中有利于含氟矿物中可交换的氟离子被水中的羟基置换,释放到地下水中^[7,9],从图 2 中可以看到,随着 Na/(Cl+SO₄) 比值的增加,氟离子的浓度也呈增加的趋势。

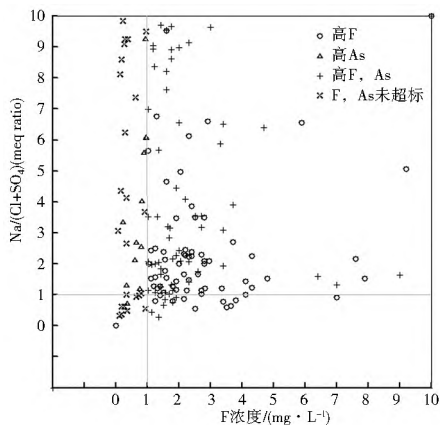


图 2 地下水中 F 离子浓度同 Na/(Cl+SO₄) 比值的关系

Fig. 2 Relationship between fluorine concentration and Na/(Cl+SO₄) ratio in groundwater

另一方面,地下水中砷浓度的主要控制因素是 pH 值和氧化还原条件。数据显示,本区高氟、高砷地下水样均为苏打水。在氧化环境中,砷强烈吸附于金属(Fe, Al, Mn)氧化物和黏土矿物的表面^[10],苏打水较高的 pH 值促使砷从沉积物表面解吸,并进入地下水。

从表 1 还可以看出,高氟,高砷地下水的 TDS 含量也较高(图 3),基本大于 500 mg/L。这主要是苏打化地区地下水 TDS 含量较高的原因。

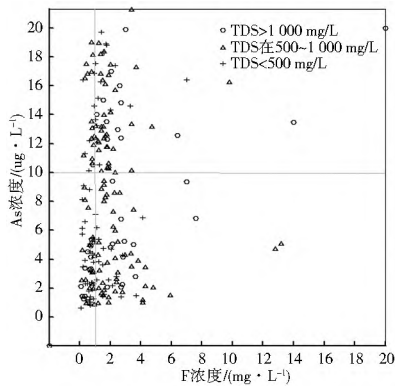


图 3 地下水中 F、As 浓度同 TDS 含量的关系

Fig. 3 Relationship between fluorine and arsenic concentrations and TDS content in groundwater

综上所述,苏打水对本区地下水中氟、砷的富集有一定的控制作用。松嫩平原是我国苏打盐渍化土壤主要分布区,土壤中有较多的交换性钠,在水岩相互作用、蒸发浓缩等作用下,这些地区地下水极易形成苏打水。

3 含水层中砷的价态

本区地下水 As^{3+} 含量范围值为 0~ 0.008 13 mg/L, As^{5+} 含量范围值为 0.000 24~ 0.336 04 mg/L。第三系承压水和第四系承压水中的 As^{3+} 和 As^{5+} 含量明显高于潜水中的含量,而且其中 As^{5+} 含量平均值超过饮用水水质标准(0.01 mg/L),见表 2。

表 2 As^{3+} 与 As^{5+} 对比

Tab. 2 Comparison between As^{3+} and As^{5+}

		As^{3+}	As^{5+}
潜水	平均值/($mg \cdot L^{-1}$)	0.002 21	0.016 94
	范围值/($mg \cdot L^{-1}$)	0~ 0.024 58	0~ 0.154 3
	As^{3+} / As^{5+}	1/7.67	
第四系承压水	平均值/($mg \cdot L^{-1}$)	0.006 47	0.036 22
	范围值/($mg \cdot L^{-1}$)	0~ 0.038 5	0~ 0.134 49
	As^{3+} / As^{5+}	1/5.60	
第三系承压水	平均值/($mg \cdot L^{-1}$)	0.001 75	0.016 38
	范围值/($mg \cdot L^{-1}$)	0~ 0.009 78	0~ 0.336 04
	As^{3+} / As^{5+}	1/9.36	

从图 4 可以看出,区内地下水中 $As^{3+} / \sum As$ 值多分布在 < 60% 的范围内,而 $\sum As$ 超标的水样, $As^{3+} / \sum As$ 值几乎全部分布在 < 30% 的范围内。

内蒙古河套平原和山西大同盆地是我国砷中毒病情较为严重的地区,对比发现两地 $\sum As$ 含量及 $As^{3+} / \sum As$

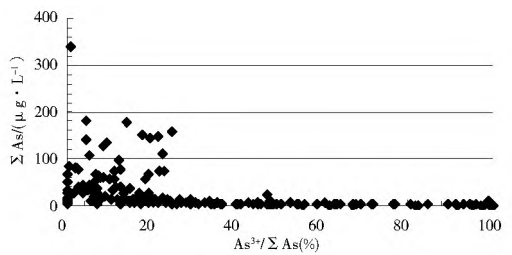


图 4 $As^{3+} / \sum As$ 与 $\sum As$ 含量关系

Fig. 4 Relationship between $As^{3+} / \sum As$ and $\sum As$ content

值高于本区(表 3)。河套平原与大同盆地地下水中砷价态均以三价为主,局部高砷水中还含有一定量的有机砷。而本区则以 As^{5+} 为主,砷中毒现象弱于河套平原和大同盆地这两个典型地区。

表 3 砷中毒地区 $\sum As$ 与 As^{3+} 统计结果

Tab. 3 Statistical results of $\sum As$ and As^{3+} in the area with arsenic poisoning

		松嫩平原	河套平原	大同盆地
$\sum As$ 含量 ($\mu g \cdot L^{-1}$)	范围	0.8~ 339	0.6~ 653	4~ 1112
	均值	25.3	89.0	115.2
$As^{3+} / \sum As$ %	范围	0~ 100	21~ 96	25~ 91
	均值	32.4	90	72

4 结论

松嫩平原是我国苏打盐渍化土壤的主要分布区,而苏打化地区地下水的 TDS 含量较高,氟、砷离子也更容易富集,这是本区氟、砷含量过高的主要原因。选择地下水开采井位时要避开富氟、砷沉积物,井的上部妥善封闭。农业灌溉中要避免盐渍化,以减轻地方性氟、砷病,已发生盐渍化的土地,可通过完善灌溉系统、向土壤中注入聚丙烯酰胺溶液等措施加以改良。

区内砷含量过高体现为 As^{3+} 和 As^{5+} , As^{3+} 的毒性较 As^{5+} 高, As^{3+} 与 $\sum As$ 的含量存在一定的关系,即 $As^{3+} / \sum As < 30\%$ 的样品中 $\sum As$ 超标, $\sum As$ 的含量对 As^{3+} 可以起到控制作用。数据显示 As^{3+} 和 As^{5+} 主要分布在本区的承压含水层,对区内高砷水的控制重点放在第三系、第四系承压水,通过深入开展高砷地下水除砷技术的研究和开发,寻找廉价、易得的天然除砷地质材料,研究开发经济、实用、高效、节能、环境友好的除砷设备和工艺,确保高砷地下水区居民的饮用水安全。

参考文献(References):

[1] 李延生,崔玉军. 黑龙江省松嫩低平原区盐渍化地球化学特征[J]. 现代地质, 2008, 22(6): 934-938. (LI Yansheng, CUI Yujun. Geochemical distribution characteristics of salinization in the Song-Nen low plain [J]. Geoscience, 2008, 22(6): 934-938. (in Chinese))

[2] 陈庆沐,刘玉兰. 氟的土壤地球化学与地方性氟中毒[J]. 环境科学, 1981, 2(6): 5-9. (CHEN Qingmu, LIU Yulan. Fluoride in soil geochemical and endemic fluorosis [J]. Environmental Sciences, 1981, 2(6): 5-9. (in Chinese))

[3] 曹玉清,刘春国,宋乃志,等. 吉林西部高氟水的蒸发模型及

- 其验证[J]. 工程勘察, 1997, 5: 38-41, 28. (CAO Yurqing, LIU Chur guo, SONG Narzhi, et al. Evaporation model for high fluorine water in western Jilin and its verification[J]. Geotechnical Investigation and Surveying, 1997, 5: 38-41, 28. (in Chinese))
- [4] 陈文, 宋国利, 藏淑英, 等. 松嫩平原地氟病的环境地球化学特征与防治[J]. 哈尔滨师范大学: 自然科学学报, 2005, 21(5): 94-96. (CHEN Wen, SONG Guoli, ZANG Shuying, et al. The character and prevention on environmental geochemistry of endemic fluorosis in Songnen plain[J]. Harbin Normal University: Natural Science Journal, 2005, 21(5): 94-96. (in Chinese))
- [5] 章光新, 邓伟. 中国东北松嫩平原地下水水化学特征与演变规律[J]. 水科学进展, 2006, 17(1): 20-28. (ZHANG Guangxin, DENG Wei. Hydrochemical characteristics and evolution laws of groundwater in Songnen plain, Northeast China[J]. Advances in Water Science, 2006, 17(1): 20-28. (in Chinese))
- [6] 张红梅. 氟在土中运移规律的动态试验研究[J]. 岩土工程学报, 2006, 28(9): 1159-1162. (ZHANG Hongmei. Dynamic experimental study on transport law of Fluoride in soils[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2006, 28(9): 1159-1162. (in Chinese))
- [7] 郑照霞, 刘微, 赵伟光, 等. 辽宁省地方性氟中毒防治现状及建议[J]. 中国地方病学杂志, 2006, 25(3): 328-332. (ZHENG Zhaoxia, LIU Wei, ZHAO Weiguang, et al. Endemic fluorosis: current status of prevention and control in Liaoning[J]. Chinese Journal of Endemiology, 2006, 25(3): 328-332. (in Chinese))
- [8] 中华人民共和国国家标准(GB 17018-1997)地方性氟中毒病区划分标[S]. 1997. (China National Standard(GB 17018-1997) endemic fluorosis division marked[S]. 1997. (in Chinese))
- [9] 赵海卿, 张哲寰, 李晓霞, 等. 松嫩平原地下水资源及其变化[J]. 干旱区资源与环境, 2011, 25(5): 130-134. (ZHAO Haiqing, ZHANG Zhehuan, LI Xiaoxia, et al. Songnen Plain groundwater resources and its changes[J]. Arid Land Resources and Environment, 2011, 25(5): 130-134. (in Chinese))
- [10] 林学钰, 陈梦熊, 廖资生, 等. 松嫩盆地地下水资源与可持续发展研究[M]. 北京: 地震出版社, 2000. (LIN Xueyu, CHEN Mengxiang, LIAO Zisheng, et al. Groundwater resources and the sustainable development research of Songnen basin[M]. Beijing: Seismological Press, 2000. (in Chinese))
- [11] 中华人民共和国国际环境保护标准(HJ 493-2009)水质采样样品的保存和管理技术规定[S]. 2009. (People international environmental standards(HJ 493-2009) water quality sampling sample preservation and management of technical regulations[S]. 2009. (in Chinese))
- [12] 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 Zhangqi, ZHANG Meigui, et al. Characteristics of the geological environment in Northeast China by drinking water and prevention of endemic fluorosis[J]. China Geology, 2010, 37(3): 645-650. (in Chinese))
- [13] 刘进, 许光泉. 浅层地下水氟的水化学特征及其水文地球化学成因[J]. 中国农村水利水电, 2010(4): 33-35. (LIU Jin, XU Guangquan. Fluorine chemical characteristics of water and shallow groundwater hydrogeochemical genesis[J]. China Rural Water and Hydropower, 2010(4): 33-35. (in Chinese))
- [14] 范基姣, 佟元清, 李金英, 等. 我国高氟水形成特点的主要影响因素及降氟方法[J]. 安全与环境工程, 2008, 15(1): 14-16. (FAN Jijiao, TONG Yuanqing, LI Jinying, et al. Characteristics of fluoride in water to form a major factor and reduce fluoride method[J]. Safety and Environmental Engineering, 2008, 15(1): 14-16. (in Chinese))
- [15] 任福弘, 曾溅辉, 刘文生, 等. 高氟地下水的水文地球化学环境及氟的赋存形式与地氟病患病率的关系[J]. 地球学报, 1996, 17(1): 85. (REN Furong, ZENG Jianhui, LIU Wensheng, et al. Occurrence form relationships fluoride groundwater hydrology and geochemistry of the environment and fluorine patient morbidity of fluorosis[J]. Earth Science, 1996, 17(1): 85. (in Chinese))
- [16] 黎秉铭, 黎莉, 江成忠. 地方性氟中毒环境地球化学病因的探讨[J]. 中国环境科学, 1995, 15(1): 72-75. (LI Bingming, LI Li, JIANG Chengzhong. To investigate the etiology of endemic fluorosis of environmental geochemistry[J]. China Environmental Science, 1995, 15(1): 72-75. (in Chinese))
- [17] 刘原, 杨世明. 适宜安全水氟浓度及总摄氟量的研究[J]. 卫生研究, 1996, 25(4): 335-338. (LIU Yuan, YANG Shiming. Suitable safety of water fluoridation studies and total fluoride intake off[J]. Health Research, 1996, 25(4): 335-338. (in Chinese))
- [18] 薛英文, 杨开, 靳文浩. 我国农村含氟饮用水现状与处理技术建议[J]. 中国农村水利水电, 2010, (7): 52-55. (XUE Yingwen, YANG Kai, JIN Wenhao. The status quo of China's rural fluorinated drinking water treatment technologies and suggestions[J]. China Rural Water and Hydropower, 2010, (7): 52-55. (in Chinese))
- [19] 苑丽华. 松嫩平原地下水水化学特征[J]. 地质与资源, 2006, 15(2): 122-124. (YUAN Lihua. Chemical characteristics of groundwater in Songnen Plain[J]. Geology and Resources, 2006, 15(2): 122-124. (in Chinese))
- [20] 陈格君, 周文斌, 甘招娣, 等. 环鄱阳湖区地下水中氟含量特征及成因分析[J]. 中国农村水利水电, 2013(1): 31-34. (CHEN Gejun, ZHOU Wenbin, GAN Zhaodi, et al. Characteristics and Causes of the fluorine content of groundwater in Poyang Lake[J]. China Rural Water and Hydropower, 2013, (1): 31-34. (in Chinese))
- [21] 王文军, 张学林. 松嫩平原西部地区水环境中氟的研究[J]. 环境科学学报, 1999, 19(6): 662-666. (WANG Wenjun, ZHANG Xuelin. Research on water environment of fluorine in the western Songnen Plain[J]. Environmental Science, 1999, 19(6): 662-666. (in Chinese))