

# 奎屯河流域水土中氟的分布规律

邵琳琳, 杨胜科, 王文科, 冯秀芳

(长安大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710054)

[摘要] 通过对奎屯河流域包气带土壤和地下潜水取样分析, 发现从山前洪积砾质倾斜平原到冲洪积平原, 氟质量浓度的迁移分布明显具有淋溶-径流、径流-淋溶蒸发、溶滤-强烈蒸发浓缩3个水文地球化学分带。氟质量浓度在细粒粘土粉土层中相对较高, 而在砂层中相对较低, 无论属于哪种岩性结构在地下潜水位附近氟含量都相对较高。该流域内3条河流氟质量浓度均为上游低下游高, 且在流域上游增幅相对较小而在下游增幅相对较大。环河道由近河岸到远河岸水土中氟质量浓度也逐渐增加。初步分析认为, 该内陆平原地区氟的富集是以蒸发浓缩作用为主。运用热力学理论进行了验证, 水土中氟的水平分布规律是一致的, 并可相互转化。

[关键词] 奎屯河流域; 氟; 分布规律; 形成因素; 新疆

[中图分类号] X53 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6561(2006)04-0064-05

## Distribution Regularity of Fluorine in Shallow Groundwater in Unsaturated Soils of Kuitun River Basin, Xinjiang

SHAO Lin lin, YANG Sheng ke, WANG Wen ke, FENG Xiu fang

(School of Environmental Sciences and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710054, Shaanxi, China)

**Abstract:** Through analyzing the fluorine contents in the shallow groundwater in unsaturated soils of Kuitun river basin, the following conclusions are drawn: (a) From the deluvial gravel plain in front of the mountains to the aggraded flood plain, the migration and distribution of the Fluorine behaves three geochemical zones, i. e., leach drain, drain leach evaporating, lixiviation violent evaporating concentration; (b) Content of fluorine is relatively high in the fine clay soil and silt layer, but relatively low in the sand layer; and relatively high near the groundwater level in the soils no matter unsaturated soils belong to what kinds of rock structure; (c) Content of fluorine of the three rivers in the river basin is lower in upper stream than in down stream, and the magnitude of increase of fluorine content is relatively small in the upper stream but relatively big in the down stream, the along river lane, fluorine content in water and soil increases gradually from near river shore to off shore. It is thought that the concentration of fluorine in the region is dominated by evaporating. Thermodynamic theory verification indicates that the distribution regularity of fluorine in water and soil are same and may interchange.

**Key words:** Kuitun river basin; fluorine; regularity of distribution; formative factors; Xinjiang

## 0 引言

氟是自然环境中广泛分布的与人体健康密切相关的化学元素, 以氟过剩为特征的氟斑牙主要集

中于干旱半干旱区<sup>[1]</sup>。多年来关于水中氟的来源、成因和防治已有大量研究<sup>[2-5]</sup>, 发现高氟水除了与地质构造及岩性有关外, 水文地球化学环境也是影响氟空间分异的重要因素, 包气带作为地下水水量和物质的传输通道, 同样影响氟的分布迁移。长期

[收稿日期] 2006 02 13

[基金项目] 中国地质调查局专项基础项目(2003100400012)

[作者简介] 邵琳琳(1982-), 男, 江苏盐城人, 从事环境化学研究。

以来,对包气带土壤中氟质量分数变化以及介质条件变化对地下水中氟含量的影响研究相对较少。笔者以奎屯河流域为典型区域,于 2004 年 7~8 月在流域上中下游分别选取 4 条剖面 27 个点(190 个土样)和 25 个水样,采用氟离子选择电极法测定<sup>[6]</sup>,研究不同类型包气带土壤及地下潜水中氟的分布规律,探讨水土中氟的形成因素,并用化学热力学理论解释和验证其形成机理。

# 1 包气带土壤中氟的分布规律

## 1.1 包气带土壤中氟的水平分布规律

奎屯河流域水系均发源于天山北麓,流经奎屯市、乌苏市、农七师等,最终汇入艾比湖,流域面积 16 581.6 km<sup>2</sup>。按地貌类型可分为山前洪积砾质倾斜平原、冲洪积平原、沙丘地等<sup>①</sup>。根据对 27 个表层土样分析,该流域表层土(1.24~25.74)×10<sup>-6</sup>,平均 6.30×10<sup>-6</sup>,沿流域上中下游,包气带土壤中氟含量逐渐增加,并按分布规律划分出淋溶-径流、径流-淋溶蒸发、溶滤-强烈蒸发浓缩等氟迁移与富集的 3 个水文地球化学地带(图 1)。淋溶地带型一般分布在山区,含氟矿物经风化由大气降雨淋溶呈离子态或络合态,在土壤中随水向下迁移;淋溶蒸发地带型分布在山前倾斜平原的中上部,土壤中氟受淋溶作用向下迁移,又受蒸发作用使得氟在包气带土壤中积累;蒸发浓缩地带分布于流域中下游冲洪积平原,在强烈蒸发浓缩作用下,氟在包气带土壤中富集,这使得干旱区氟的富集具有明显地域特征。

包气带土壤中氟的水平分布,还显著表现为环河流分带性,一般在河流两岸,由近及远,氟含量逐渐升高。

## 1.2 包气带土中氟的垂直分布规律

根据实际调查,可以将奎屯河流域包气带岩性

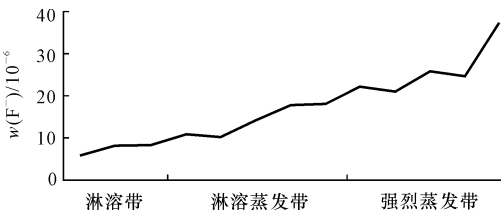


图 1 氟含量与不同水文地球化学地带图

Fig. 1 F<sup>-</sup> Contents and Different  
Hydrogeochemistry Zones

结构特点归纳为:单一结构(粘土、粘质粉砂、粉土、亚粘土、粉细砂)、细砂粗砂、粘土粉细砂粉土粗砂等复杂多层 3 种类型,依据这 3 种类型岩性结构的包气带土壤,分别分析氟在垂直剖面的分布状况(图 2)。

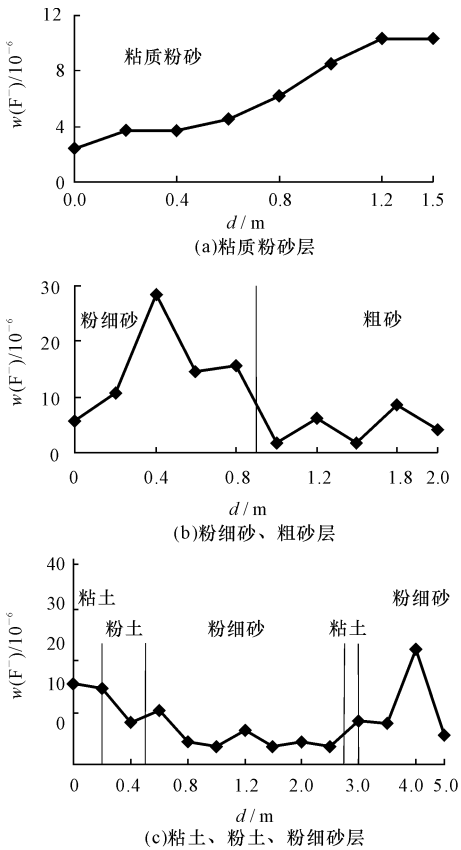


图 2 氟含量与包气带岩性结构和埋深关系

Fig. 2 Relationships between F<sup>-</sup> Contents and  
Unsaturated Lithologic Characters Depth of Burial

图 2a 表示包气带岩性结构为单一结构的粘质粉砂层,其渗透性相对较好,地下水水位埋深浅,蒸发作用强烈,使氟含量随深度的增加而增大,如位于奎屯水库北土样点;图 2b 表示包气带岩性结构为上粉细砂下粗砂层,由于渗透的差异性,氟在细砂层中积累,氟含量从上到下逐渐减少,如位于古尔图镇土样点;图 2c 表示包气带岩性结构为粘土、粉土、粉细砂互层,氟含量从上到下波浪式减少至潜水位附近增加,如位于甘家湖林场土样点。综上所述,总体表现为氟含量随细粒粘土、粉土增加而增大,而在砂层中相对较低,原因在于土颗粒越细,具有更大的比表面积和表面能,能够将分散状的难

① 王文科. 准噶尔盆地地下水资源及其环境问题专题研究. 北京: 中国地质调查局, 2005.

溶和易溶氟化物以络合形式存在的氟吸附至其表面,使得粘土粉土中氟含量相对较高;图 2 可看出,无论属于哪种岩性结构,在地下潜水位附近,氟含量相对较高。

2 地下潜水中氟的分布规律

根据对 25 个地下潜水水样分析,奎屯河流域地下潜水平均  $\rho(\text{F}^-)$  3.88 mg/L, 超过饮用水标准 1 mg/L 的样本占到 72%, 最高达到 21.46 mg/L, 并且高氟水主要分布在中下游地区,造成这一现象的原因是地下水在形成径流、排泄的运动过程中,对氟进行溶解、水解、搬运及富集的水文地球化学作用,沿河流方向形成较明显径向水平分带规律,即沿河流上、中、下游,在径流区地下潜水对土壤中氟有微弱溶解作用,其氟质量浓度缓慢增加,到径流-排泄区地下潜水不但溶解土壤中氟,而且地下水埋深较浅,蒸发强烈,导致氟质量浓度快速增加。氟的这种水平径向分带规律,反映出内陆流域平原地带以蒸发浓缩为主的氟地球化学成因类型<sup>[7]</sup>,图 3 反映了水样中氟含量以及干旱区氟富集的径向分布规律。

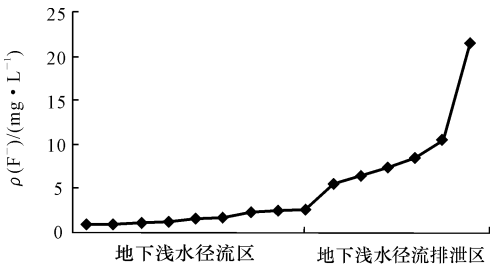


图 3 地下潜水中氟的水平径向分布  
Fig. 3 Distribution of F<sup>-</sup> Along the Basin of the Shallow Groundwater

除一般在河流两岸存在不同宽度的氟质量浓度低值带外,由近及远,氟质量浓度逐渐增大,以奎屯河下游五星镇为例,由近河岸到远河岸,大约 30 km 内,  $\rho(\text{F}^-)$  由 1.02 mg/L 上升到 10.58 mg/L,表明了奎屯河流域氟的环河道分布规律(图 4)。

3 包气带土和地下潜水中氟的关系

据前人资料<sup>[8]</sup>,奎屯河流域内第四纪沉积物含有云母、角闪石、磷灰石等富氟矿物,是包气带土壤和地下潜水中氟的主要来源。由表 1 可知荒漠地

和盐渍化土氟含量均较高,绿洲土中氟含量相对较低,一级阶地氟含量高于二级阶地和沙丘地,这是因为荒漠地和盐渍化土主要受蒸发浓缩作用,氟富集程度相对较高;沙丘地和二级阶地中氟随水迁移,而一级阶地地势相对低平,氟易于积累使其包气带土壤中氟含量相对较高。

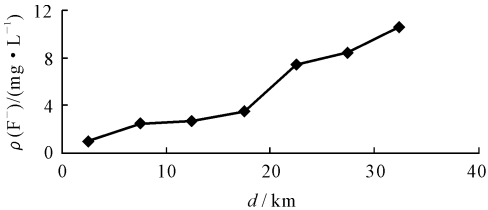


图 4 地下潜水中氟的环河分布  
Fig. 4 Distribution of F<sup>-</sup> Vertical River of the Shallow Groundwater

表 1 不同自然土地类型和地貌特征土壤中的氟含量

Tab. 1 F <sup>-</sup> Contents in Different Natural and Topographical Soils			w <sub>B</sub> /10 <sup>-6</sup>
自然土地类型	F <sub>exp</sub> <sup>-</sup>	F <sub>av</sub> <sup>-</sup>	F <sub>n</sub> <sup>-</sup>
盐渍化土	5.20 ~ 15.90	10.35	
绿洲土(耕作土)	3.30 ~ 10.50	7.47	0.3 ~ 0.5
荒漠地	8.77 ~ 15.65	11.70	
地貌特征	F <sub>exp</sub> <sup>-</sup>	F <sub>av</sub> <sup>-</sup>	
沙丘	1.4 ~ 7.65	3.63	
二级阶地	4.1 ~ 5.18	4.66	0.3 ~ 0.5
一级阶地	8.2 ~ 21.23	14.37	

由于该流域河流出口后呈散流分布以及农田灌溉,使土壤中的氟随水进入地下潜水,引起地下水中氟质量浓度增高,一般来说,包气带土壤中氟含量高的地区其地下潜水中氟含量也高(表 2)。

表 2 包气带土壤中氟含量与地下潜水中的氟含量关系

Tab. 2 Relationships between F <sup>-</sup> Contents in the Soils and the Shallow Groundwater			
样号	调查地点	土壤 w(F <sup>-</sup> ) / 10 <sup>-6</sup>	地下潜水 ρ(F <sup>-</sup> ) / (mg · L <sup>-1</sup> )
1-4	五星镇	12.69	3.50
1-8	125 团	77.75	21.45
1-9	奎屯水库	23.76	2.45
4-4	甘家湖	13.09	2.35
4-5	五道泉林	10.87	0.85
4-8	甘家湖林场	5.70	0.93
4-9	苏来曼克斯套	20.87	1.73
4-13	也可夏管护站	8.30	1.27

因此,包气带土壤中氟含量与地下潜水中氟含量呈正相关。

4 水土中氟的形成分析

4.1 氟的物源

该流域的第四纪沉积物主要为湖积-冲积物,以砂和粉细砂为主,其松散沉积总厚度大于 500 m,南北部山前倾斜平原为砂卵砾石与粘性土相互交错,附近山区分布含氟量较高的变质岩和岩浆岩,如天山褶皱带,由黑云母花岗岩、黑云母片岩及石英岩等组成,其中云母( $w(F^-)$  2.1%~5.2%)、角闪石、磷灰石( $w(F^-)$  1.23%)、电气石、萤石等富氟矿物广泛存在。其第四纪沉积物重矿物成分中以角闪石、云母等含氟矿物为主,占重矿物总量的 45%以上,最高可达 74.2%,此外还有电气石、磷灰石及其他风化矿物<sup>[9-11]</sup>。这些矿物经物理化学风化和生物作用及水文地球化学作用,为包气带土壤和地下潜水提供了丰富的氟。

4.2 气候因素的影响

(1)该流域属于温暖干旱的大陆性气候,其中部为乌苏沙漠,因此又具沙漠气候的特点,年温差大于 40℃。由于温差大,岩石风化强烈,有利于含氟矿物的风化裸露,导致包气带土壤中氟含量增高。

(2)该流域多年平均降水量为 187.4 mm,而年均蒸发量为 1 693.6 mm,由于蒸发量远大于降水量,包气带土壤中的氟因蒸发浓缩作用而富集。

4.3 水文地球化学环境影响

细土平原区包气带土壤中钠、钙和硫酸根含量变化与氟离子关系如(图 5)作一元线性回归分析,得到氟-钠的相关方程  $Y_F=0.001\ 6X_{Na}+0.029\ 4$ ,相关系数  $R_{Na}=0.76$ ;同理得到氟与钙和硫酸根的相关方程  $Y_F=0.003\ 3X_{Ca}+0.374$ ,  $Y_F=0.002\ 1X_{SO_4}+0.367$ ,相关系数  $R_{Ca^{2+}}=0.46$ ,  $R_{SO_4^{2-}}=0.21$ 。

上述说明在细土平原区钠-氟呈线性相关,反映了钠-氟关系密切,钠-氟同时富集;而钙-氟和硫酸根-氟的相关系数都小于 0.5。利用同样方法对荒漠地、沙丘和洪积扇中钠、钙和硫酸根与氟的相关性进行分析,其一元线性相关系数更低,不具备统计学意义。

进一步对该流域调查的 190 个样品进行氟含量变化与 pH 关系统计分析(表 3),表 3 表明,氟易在碱性环境中溶解和富集,氟含量随 pH 值增加而

增大。这主要是因为氢氧根与氟离子半径相近,电荷数相同,可相互替换,因而在高 pH 值下,土壤溶液中氢氧根增多,将含氟矿物中氟离子交换出来,故使水土中氟增加。

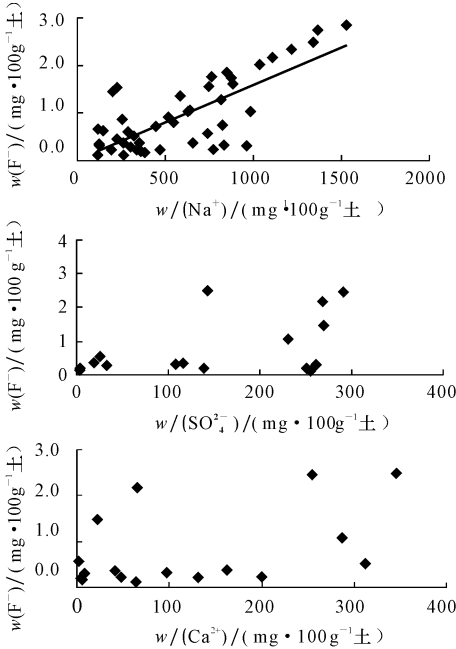


图 5 细土平原包气带土壤中氟与钠、钙、硫酸根的关系散点图  
Fig. 5 Scatter Diagram of  $F^-$  Contents in the Soils of the Flat Bottomed Land vs.  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  and  $SO_4^{2-}$

表 3  $F^-$ -pH 关系

统计点数	pH 值		$w(F^-)$	
	$pH_{exp}$	$pH_{av}$	$w(F_{exp}^-)$	$w(F_{av}^-)$
61	7.29~7.98	7.60	0.09~3.37	1.02
108	8.03~8.98	8.52	0.17~4.29	1.09
21	9.00~9.76	9.24	0.18~7.77	1.23

4.4 人为因素影响

长期以来,该流域毁林开荒发掘农业资源,使用截水或抽水灌溉棉地,每年灌溉 4 次,使得潜水位总体下降,但灌溉期间潜水位上升,造成灌溉时无效蒸发量增加,导致盐分在土壤表层富集,使土壤盐渍化程度加快。盐渍化土壤中氟高于同样成土母质发育的土壤,而且在具有苏打盐渍化的土壤中,由于土壤溶液 pH 值增高,  $Na^+$ 、 $HCO_3^-$ 、 $CO_3^{2+}$  也增加,将导致水溶性氟在土壤中积聚<sup>[6]</sup>。该流域细土平原包气带土壤盐渍化程度高,土壤化学类型以氯化钠型为主,氟与钠有较好的正相关性,说明细土平原氟的富集规律主要受蒸发浓缩作用控制。

4.5 水土中氟富集的化学热力学验证

研究区包气带土壤中氟普遍较高, 土壤化学类型随地貌岩性逐渐变化, 由洪积扇到山前砾质平原再到冲洪积平原, 依次出现  $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{Cl} - \text{Na} \cdot \text{Ca}, \text{SO}_4 \cdot \text{Cl} - \text{Na} \cdot \text{Mg}, \text{Cl} \cdot \text{SO}_4 - \text{Na}$  和  $\text{Cl} - \text{Na}$  等类型, 基本呈现一个比较完整的蒸发过程。考虑包气带土壤中氟富集时, 结合具体水文地球化学环境, 参考高氟水的蒸发模型, 运用质量平衡原理, 选定在蒸发过程中可能的控制矿物有方解石、菱镁矿、天然碱、芒硝、萤石和水氟等。在蒸发过程中须满足电中性条件, 引入碱度概念, 表示为<sup>[12-13]</sup>

$$[\text{AlK}] = [\text{Na}^+] + 2[\text{Ca}^{2+}] + 2[\text{Mg}^{2+}] - [\text{Cl}^-] - 2[\text{SO}_4^{2-}] - [\text{F}^-]$$

水是包气带中各种物质运输的载体, 是不同离子迁移、转化、富集的必要条件, 而水中各组分离子与包气带中对应的矿物之间存在着平衡关系, 因此可以认为, 土壤中氟富集模型是类似浅层地下水蒸发模型, 依此模型为基础, 采用化学热力学计算<sup>[12]</sup>发现, 该流域上游地区没有出现方解石、白云石沉淀。该流域中、下游, 依次有方解石、白云石析出, 或两者同时析出, 但没有石膏析出, 计算出方解石饱和指数和白云石饱和指数(表 4)。

表 4 不同地貌土样 SIc, SId 值

Tab. 4 SIc SId in Different Topographical Soils								
地貌类型	细土平原							
	1	2	3	4	5	6	7	8
SIc	1.36	1.44	2.09	2.55	3.05	2.12	2.90	2.21
SId					2.44	2.39	8.18	6.04

地貌类型	细土平原			沙丘				
	9	10	11	12	13	14	15	16
SIc	2.39	4.04	1.59	1.04	1.67	1.24	4.54	19.31
SId	3.76	4.25	1.40					

由表 4 可见, 奎屯河流域中下游, 钙离子已经完全沉淀, 水土中氟不受  $\text{CaF}_2$  控制, 而受  $\text{NaF}$  所控制, 由于  $\text{NaF}$  在水中溶解度很大, 使得氟在土壤溶液和地下潜水中受蒸发作用而不断积累, 从而推动溶解平衡左移, 使中下游地区水土中氟不断富集, 进而证明了在细土平原区氟的富集规律是以蒸发浓缩作用为主, 与实测结果相符。

5 结论

(1) 从山前洪积砾质倾斜平原到冲洪积平原,

氟的迁移分布明显具有淋溶-径流、径流-淋溶蒸发、溶滤-强烈蒸发浓缩水文地球化学分带。

(2) 奎屯河流域包气带土壤中氟的分布与地形地貌、包气带岩性结构关系密切, 其氟的总体分布规律是, 在冲洪积平原与山前倾斜平原中氟相对较高, 在洪积扇中相对较低; 在细粒粘土粉土中氟相对较大, 而在砂层中相对较小; 无论属于哪种岩性结构在地下潜水位附近氟质量浓度相对较高。

(3) 奎屯河流域细土平原区包气带土壤中钠-氟呈线性相关( $Y_F = 0.0016X_{Na} + 0.0294$ ), 其相关系数为 0.76, 而荒漠地和洪积扇中钠-氟线性相关系数均小于 0.5, 说明内陆平原地区氟的富集以蒸发浓缩作用为主, 同时氟-钙的化学热力学计算也证明了这一点。

(4) 奎屯河流域水土中氟的水平分布规律是一致的, 并且水土中氟在一定条件下可以相互转化。

[ 参 考 文 献 ]

[ 1 ] 蒋 辉. 环境水文地质学[ M ]. 北京: 中国环境科学出版社, 1993.

[ 2 ] 周天骥. 塔里木河干流流域环境中的氟与地方性氟中毒的关系[ J ]. 干旱区地理, 1994, 17( 1 ): 76 - 81.

[ 3 ] 王继武. 南疆山前平原水文地球化学特征与氟的迁移与富集——以玉龙喀什和山前平原为例[ J ]. 新疆环境保护, 1995, 17( 1 ): 23 - 34.

[ 4 ] 金 琼, 王元定. 甘肃河西走廊地区水中氟的分布规律及环境特征[ J ]. 甘肃农业大学学报, 2001, 36( 3 ): 310 - 315.

[ 5 ] 郑宝山. 土壤的苏打盐渍化与地方病[ J ]. 环境科学学报, 1983, 15( 4 ): 123 - 125.

[ 6 ] GB7484 87. 水质氟化物的测定离子选择电极法[ S ].

[ 7 ] 刘亚传, 常厚春. 干旱区水资源利用与环境[ M ]. 兰州: 甘肃科学技术出版社, 1992.

[ 8 ] 中国科学院新疆综合考察队, 中国科学院地质研究所, 中国科学院新疆分院. 新疆地下水[ M ]. 北京: 科学出版社, 1965.

[ 9 ] 陈梦熊. 西北干旱区水文系统的演变与荒漠化[ J ]. 地球科学与环境学报, 2005, 27( 1 ): 1 - 5.

[ 10 ] 付 炜. 阿克苏河流域自然环境中氟的分布与地方性氟中毒区水化学分析[ J ]. 应用科学学报, 2002, 20( 2 ): 197 - 201.

[ 11 ] 刘东生. 我国地方性氟病的地球化学问题[ J ]. 地球化学, 1980, 12( 4 ): 45 - 46.

[ 12 ] 钱 会, 王晓娟, 李便琴. 地下水系统平衡化学模型的研究现状及发展方向[ J ]. 地球科学与环境学报, 2005, 27( 1 ): 59 - 64.

[ 13 ] 曹玉清, 刘春国, 宋乃忠. 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.