

# 地下水氟污染及其迁移转化 模拟试验的初步分析

朱济成

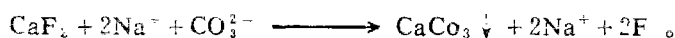
(北京市水文地质工程地质公司)

## 摘 要

本文分析了地下水含氟量的变化特征以及氟污染地下水的类型,并通过不同 pH 值、不同含钙、氟浓度的溶液和工业废水淋溶各种土壤的试验,以初步研究氟在土壤、地下水中迁移、转化的规律。又阐述了我国地方性氟中毒主要分布地带的特征。最后提出了防止氟中毒和地下水氟污染的措施。

地下水含氟量的影响因素很多,如与地形、地貌、岩性和矿物成分、地下水迳流、水化学类型、地下水温度、气候、自然界的物理与化学作用、人类生产活动等因素密切相关。

在高中山地区,含氟的岩石矿物处于风化、淋溶条件下,容易被洪水冲刷流失,不利于氟的聚集;而位于低处的洼地和盆地地区,氟不容易流失,有利于富集。因此,地下水含氟量,一般是盆地、洼地区要大于丘陵区,丘陵区又大于高中山区,平原区也大于山区,冲洪积扇的中下部大于冲洪积扇的顶部。在地下水迳流强烈地区、地下水运动交替积极,有利于氟的迁移;反之,在地下水滞流地区,地下水运动迟缓,水交替极缓慢,有利于氟的聚集。地下水径流地区的岩石、矿物含氟量高,则地下水含氟量也高。根据对不少地区的地下水水化学类型与含氟量之间关系的分析,发现一般有以下规律:在水化学类型为 $\text{HCO}_3^-$ - $\text{Cl}^-$ - $\text{Na}^+$ 型的地区,地下水含氟量最高可达 4mg/l 以上;在水化学类型为 $\text{HCO}_3^-$ - $\text{Cl}^-$ - $\text{Na}^+$ - $\text{Ca}^{2+}$ 型的地区或水化学类型为 $\text{HCO}_3^-$ - $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{Na}^+$ 型的地区,地下水含氟量可以达到 1.0—4.0mg/l;在水化学类型为 $\text{HCO}_3^-$ - $\text{Ca}^{2+}$ 型的地区,则地下水含氟量小于 1.0mg/l。地下水含氟量与地下水温度关系也很密切,当具有较高温度的温泉水、矿水流经含氟岩石矿物的地区时,在高温、高压的作用下,能促使难溶的萤石(氟化钙)转化成易溶的氟化钠:



所以,温泉水、矿水中的含氟量要大于常温状况的地下水;如果温泉水、矿水已和第四系含水层沟通,那么在一定范围内的第四系地下水中的氟含量就会明显地增高。另外,高氟地下水还分布于年蒸发量远大于年降雨量的干旱和半干旱地区。

地下水氟污染一般可分为下述三种类型：首先是氟的天然污染，即萤石、冰晶石、氟磷灰石、云母和电气石等含氟矿物在物理风化作用下，经大气降水的冲刷、搬运后并溶解于水。其次是氟的人为污染，即人们在生产活动中排出含有氟的工业“三废”物质的污染。最后是上述两种污染类型的混合，既有氟的天然污染又有氟的人为污染。下面通过不同 pH 值、不同含钙、氟浓度的溶液和工业废水淋溶各种土壤的试验，初步研究氟在土壤、地下水中迁移、转化的规律，并阐述我国地方性氟中毒主要分布地带的特征，提出防止氟中毒和地下水氟污染的一些措施。

### 氟在地下水中的迁移转化模拟试验

**试验材料** 在4个口径为4吋、14个口径为6吋的1m多长的有机玻璃淋溶试验筒里（筒底有口径为4分的小园孔，可供放水用），试验筒最下部依次放置2—3 kg重的中石英砂、一层滤纸、一层铜丝网作过滤层，然后再分别装7—10kg重的中砂、砂、重粘质砂土、重粉土质粘质砂土、轻粉土质砂质粘土和污灌区与清灌区土壤等不同性质的土样，加入液为蒸馏水、或蒸馏水配以一定量的氟化钠、氯化钙、氯化钠、或不同 pH 值的溶液配以一定量的氟化钠、或钢铁等工业废水。

**试验方法** 各试验筒的加入与淋出液是在相同流速状态下进行的，即每次将10L加入液再分为二次淋入，每次淋入时间约6h，淋完后浸润3d，然后再开放试验筒底下的小孔24h，放完淋出液，并测定出加入与淋出液中 $F^-$ 的含量。

**试验结果** 通过不同含氟、钠、钙、酸碱度（即pH值）的溶液和工业废水淋溶不同性质的土样后，可以得出不同溶液（包括工业废水）、不同性质的土壤对氟的吸附率以及氟的渗入率。

#### 1. 不同性质沉积物对氟的吸附影响

不同性质的第四系沉积物对 $F^-$ 的吸附模拟淋溶试验结果反映在图1中，可见砂对 $F^-$ 的吸附率仅为23%，而轻粉土质砂质粘土对 $F^-$ 的吸附率可高达97.3%。即沉积物颗粒越细，对 $F^-$ 的吸附性越大；也表明在包气带中， $F^-$ 的渗入率随沉积物颗粒的变细而减少。

#### 2. 不同酸度加入液的重粘质砂土对 $F^-$ 的吸附影响。

不同酸度加入液的重粘质砂土对 $F^-$ 的吸附模拟淋溶试验结果反映在图2中，可见

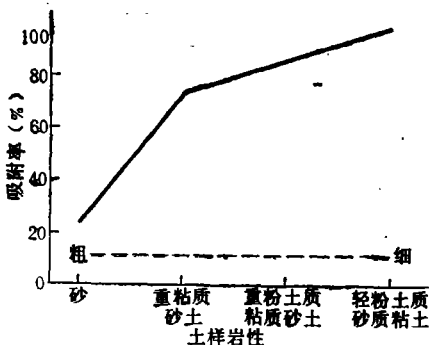


图1 不同性质的第四系沉积物对 $F^-$ 的吸附率

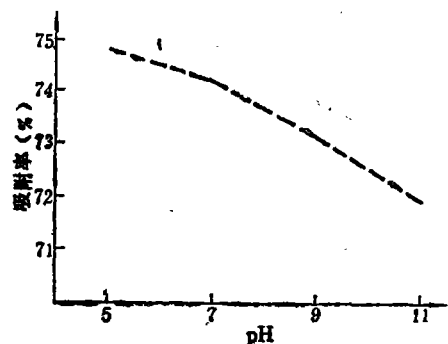


图2 不同酸度加入液的重粘质砂土对 $F^-$ 的吸附率

在加入液pH值呈5时,重粘质砂土对 $F^-$ 的吸附率为74.8%,当pH值增大到11时,重粘质砂土对 $F^-$ 的吸附率降低到71.9%。即相同性质的包气带土石层在碱性环境下,氟元素活性较大,能有较多的 $F^-$ 渗入到地下水中;而在酸性环境下, $F^-$ 渗入到地下水中的数量较少。

### 3. 不同钠盐浓度的重粘质砂土对 $F^-$ 的吸附影响

在重粘质砂土中加入不同钠盐浓度的溶液,则其对 $F^-$ 的吸附模拟淋溶试验结果反映在图3中。

可见在试验筒中加入1.094和2.188g-N  $Na^+$ 时,重粘质砂土对 $F^-$ 的吸附率分别为78.6%和74%。即在包气带相同岩性地层中, $Na^+$ 含量越高,则 $F^-$ 活性越大、越易迁移。

### 4. 不同钙盐浓度的中砂对 $F^-$ 的吸附影响

在中砂中加入不同钙盐浓度的溶液,则中砂对 $F^-$ 的吸附模拟淋溶试验结果反映在图4中,可见在加入液 $Ca^{2+}$ 分别为0.234和0.998g-N时,中砂对 $F^-$ 吸附率分别为68.1%和86.9%。即在中砂组成的包气带中,氟元素的活性随着 $Ca^{2+}$ 的增加而下降。

### 5. 不同 $F^-$ 浓度的中砂对 $F^-$ 的吸附影响

在中砂中加入不同 $F^-$ 浓度的溶液,则中砂对 $F^-$ 的吸附模拟淋溶试验结果反映在图5中。

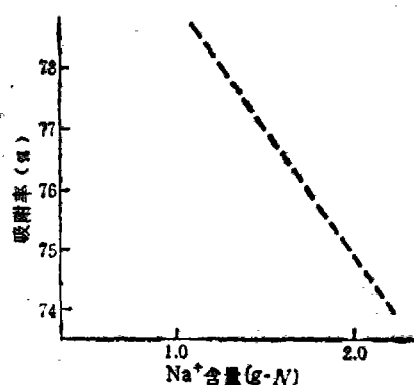


图3 不同 $Na^+$ 含量加入液的重粘质砂土对 $F^-$ 的吸附率

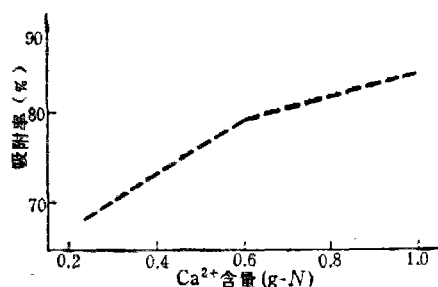


图4 不同 $Ca^{2+}$ 含量加入液的中砂对 $F^-$ 的吸附率

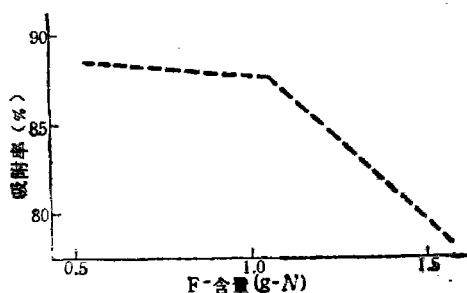


图5 不同 $F^-$ 含量加入液的中砂对 $F^-$ 的吸附率

当加入液中 $Ca^{2+}$ 含量一定(0.998g当量),而 $F^-$ 为0.527g-N时,中砂对 $F^-$ 的吸附数量为0.467g-N,吸附率为88.6%; $F^-$ 为1.579g-N时,吸附数量虽然增加(1.234g-N)了,但是吸附率却下降(78.1%)了。即在包气带中,岩性相同, $Ca^{2+}$ 含量一定,若 $F^-$ 含量成倍增高,则包气带土壤对 $F^-$ 的吸附量也相应的增高,但是其吸附率却有所下降,所以进入到地下水中的 $F^-$ 数量也就增加了。

### 6. 污灌区土壤与清灌区土壤对工业废水中 $F^-$ 的吸附性

在清灌区土壤和污灌区土壤中加入含有 $F^-$ 的工业废水后,两种土壤对 $F^-$ 的吸附模

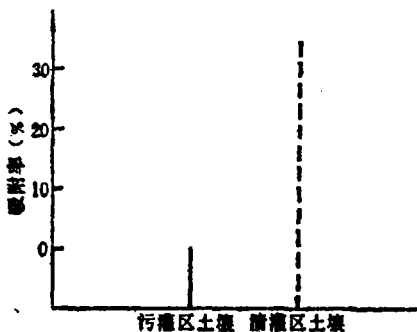


图6 污灌区与清灌区土壤对钢铁工业废水中  $F^{-}$  的吸附率

拟淋溶试验结果反映在图6中。

可见长期污水灌溉的农田土壤对工业废水中  $F^{-}$  的净化容量已达饱和状态，不仅不能吸附，而且还溶解出富集在土壤中的  $F^{-}$ ，并随水分向深部运移；而清灌区土壤有一定的自净能力，本试验样对  $F^{-}$  的吸附率可达34.6%，渗入率为65.4%。

从上述淋溶模拟试验中初步证实了：在包气带中，具有砂性土、碳酸钠型碱性盐渍土、碱性环境 ( $pH > 7$ )、钠离子含量高、钙离子含量低和常年进行污水灌溉的状况下，则氟容易进入并富集在地下水中，从而

造成了地下水的氟污染。

### 我国地方性氟中毒主要分布地带及其特征

目前我国各地有5千万人饮用氟含量超过  $1mg/l$  卫生标准的水，其中东北、华北和西北地区是我国主要的氟病区。从东北的吉林西部、内蒙、山西北部、陕北黄土高原、宁夏盐池与吉兰泰、甘肃、青海，直到新疆东部的罗布泊与哈密等地均有氟病症分布。这一地带是我国的干旱、半干旱地区，年降雨量不超过200—400mm，而蒸发量却达1000—2000mm以上。并且50—80%的降雨量都集中于夏季6—8月，大多形成了急剧的地表径流，造成了对含氟矿物的淋溶、迁移，并常随地表径流从高处冲刷至低凹处，再下渗入土壤，最后进入到潜水中。由于长期的干旱与蒸发，氟在地下水中逐渐浓缩而富集起来，形成了高氟地下水。当地的人们利用这种高氟水来饮用或灌溉粮、蔬菜、水果等农作物，就容易使人体患氟病症。

在华北平原、东北西部平原、内蒙高原以及黄河中游的半干旱地区，广泛分布有含氟矿物、富含氟的岩浆岩、火山喷出物，而且地表土壤化学成分以碳酸盐和重碳酸盐类为主，形成了碱性碳酸钠型的盐渍土地区。由于长期的风化、淋滤作用，并在碱性环境下，使得大量的氟从山区基岩、残积与坡积物中进入到平原区土壤和地下水中，造成了氟病症广泛地分布。尤其是华北平原的湖相、海相沉积区，因为含水层以粉砂、细砂为主，富水性差，地下水径流迟滞；天气干旱，地下水大量蒸发，使含氟地下水进一步的浓缩、富集，从而形成了高氟地下水，所以在该地区多发氟病症。

吉林西部平原是湖相冲积而形成的低凹地带，地下水埋藏深度较四周浅，地下水迳流和交替作用也较四周缓慢得多，地下水水化学类型以  $HCO_3^{-}-Cl^{-}-Na^{+}$  型为主，属于典型的地下水闭流区域，从而造成了氟在地下水中大量的浓缩、富集，该地区浅部地下水含氟量高达  $5mg/l$  以上，这是我国主要的氟中毒重病区。

在西北黄土高原的一些地区，由于岩石、土壤中存在大量的云母、电气石、氟磷灰石等含氟矿物，它们在风化破碎作用和降水的溶解、淋滤下，氟元素随雨季地表迳流汇入河滩、盆地与低凹地带，并进而渗入到潜水含水层中；又因为该地区降水量少、蒸发量高，潜水经过不断地蒸发、浓缩，使氟元素大量地富集，形成了高氟地下水，造成了

氟病症高发区。

综上所述可见,在地形低洼、气候干旱、蒸发量远大于降水量、河湖水与地下水闭流、岩石和土壤中含氟矿物多、地下水迳流迟缓与排泄不畅、土壤多碱性盐渍土、地下水水化学类型为 $\text{HCO}_3^-$ - $\text{Cl}$ - $\text{Na}^+$ 型或 $\text{HCO}_3^-$ - $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{Na}^+$ 型、浅层含水层底部有隔水的粘土层以及在温泉附近等条件下,氟容易在地下水中富集,使地下水成为高氟水,从而造成氟中毒病区。

### 降氟改水与防止氟中毒的几点意见

为了解除广大氟中毒患者的病痛,使高氟水地区的人们尽快地享用到符合卫生标准的饮水和食物,可以采用下列几项措施:

1. 对于天然原因形成的高氟地下水地区,应研究该地区的环境水文地质条件,根据含氟地下水形成的来源与分布规律,寻找含氟量低的深部地下水源;
2. 对于工业“三废”排放形成的高氟地下水污染地区,应加强工业“三废”综合治理,禁止随意向环境中排放含氟的工业“三废”物质;
3. 村镇饮用水含氟量高,可以采用向水中投放骨灰、过磷酸钙、活性氧化镁、活性氧化铝、活性炭等物质,利用它们来吸附水中过量的氟元素后,再供饮用;
4. 家庭饮用水除氟,可以采用向水中投放氧化铝除氟罐的办法,一个除氟罐可供一个家庭使用一个月。也可以使用麦饭石来除氟,麦饭石降氟的能力极显著,一般可降低水中含氟量的30—40%,当搅动水中的麦饭石后,可降低水中含氟量的60—70%;
5. 探索与研究降低和处理区域性高氟地下水的新技术、新方法。

此外,大力植树造林,减少水土流失,减少山区基岩含氟矿物的风化淋失,改良盐渍土,积极治理沙碱地等,也能达到降氟改水、防止氟中毒病症的目的。

1987年6月4日收到。

## PRELIMINARY STUDY ON TRANSPORT AND TRANSFORMATION OF FLUORINE POLLUTION IN GROUNDWATER

*Zhu Jicheng*

(Beijing Hydrogeology and Geological Engineering Company)

### ABSTRACT

The characteristics of variation of fluorine contents in groundwater and different types of fluorine polluted groundwater were studied. Simulation experiments on soil infiltration tests using industrial sewage and solutions containing different calcium and fluorine concentration of different pH values, preliminary study. The transport and transformation of fluorine in soil and groundwater was made. Characteristics of the distribution of main belts of endemic fluorine in China are illustrated and some measures for endemic fluorine and fluorine pollution in groundwater are suggested.