

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2024010202

CSTR:32061.14.hjhx.2024010202

陈吉吉, 荆红卫, 刘保献, 等. 北京永定河冲洪积扇地下水氟化物分布特征及成因分析[J]. 环境化学, 2025, 44(4): 1320-1329.

CHEN Jiji, JING Hongwei, LIU Baoxian, et al. Distribution characteristics and origin analysis of fluoride in groundwater of Yongding River alluvial fan[J]. Environmental Chemistry, 2025, 44 (4): 1320-1329.

## 北京永定河冲洪积扇地下水氟化物分布特征及成因分析\*

陈吉吉<sup>1,2</sup> 荆红卫<sup>1,2</sup> 刘保献<sup>1,2</sup> 杨庆<sup>3</sup> 席玥<sup>1,2</sup> 徐苏士<sup>1,2</sup>  
鲁安怀<sup>4</sup> 陈圆圆<sup>1,2</sup> 马召辉<sup>1,2</sup> 陶蕾<sup>1,2\*\*</sup>

(1. 北京市生态环境监测中心, 北京, 100048; 2. 国家环境保护河流全物质通量重点实验室, 北京, 100871;  
3. 北京市地质环境监测所, 北京, 100195; 4. 北京大学地球与空间科学学院, 北京, 100871)

**摘要** 地下水是北京市供水的重要组成部分, 地下水中氟化物超标会限制水资源的开发利用. 为研究北京市域内永定河冲洪积扇第四系地下水氟化物的分布特征及成因, 采集测试了 338 个地下水样品和 7 个钻孔的 127 个沉积物样品, 分析了该区域氟化物偏高地下水的空间分布、地球化学特征及其来源. 结果表明: 研究区域地下水氟化物浓度范围为 0.06—3.91 mg·L<sup>-1</sup>, 均值为 0.44 mg·L<sup>-1</sup>, 地下水中氟的超标点位主要分布在地下水流动的下游、弱透水层(黏土层)相互交错的地带, 自浅向深地下水中氟化物浓度没有明显的变化趋势. 沉积物中氟化物含量范围为 217—814 mg·kg<sup>-1</sup>, 均值为 424 mg·kg<sup>-1</sup>, 沉积物中氟化物含量与地下水中氟化物浓度有一定的一致性. 地下水中氟化物超标主要是由于原生地层中偏高的氟化物本底值、水文地质条件和地热地质、岩石矿物组分, 以及弱碱性的地下水环境等自然地质环境所致, 同时受到了萤石溶解、阳离子交换等水化学过程的影响, 人类活动不是造成研究区域地下水中氟超标的主要原因.

**关键词** 氟化物, 地下水, 沉积物, 成因分析, 永定河冲洪积扇.

**中图分类号** X-1; O6 **文献标识码** A

## Distribution characteristics and origin analysis of fluoride in groundwater of Yongding River alluvial fan

CHEN Jiji<sup>1,2</sup> JING Hongwei<sup>1,2</sup> LIU Baoxian<sup>1,2</sup> YANG Qing<sup>3</sup> XI Yue<sup>1,2</sup> XU Sushu<sup>1,2</sup>  
LU Anhuai<sup>4</sup> CHEN Yuanyuan<sup>1,2</sup> MA Zhaohui<sup>1,2</sup> TAO Lei<sup>1,2\*\*</sup>

(1. Beijing Ecological Environment Monitoring Center, Beijing, 100048, China; 2. State Environmental Protection Key Laboratory of All Materials Flux in Rivers, Beijing, 100871, China; 3. Beijing Geological Environment Monitoring Institute, Beijing, 100195, China; 4. School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing, 100871, China)

**Abstract** Groundwater is an important part of Beijing's water supply, and excessive fluoride in groundwater will limit the development and utilization of water resources. In order to investigate the distribution and origin of fluoride in the Quaternary groundwater of Yongding River alluvial fan in Beijing, the spatial distribution, geochemical characteristics and sources of high-fluoride groundwater were analyzed based on the 338 groundwater samples and 127 sediment samples. Results showed that the concentration of fluoride in groundwater ranged from 0.06 mg·L<sup>-1</sup> to 3.91 mg·L<sup>-1</sup>, with an

2024年1月2日收稿(Received: January 2, 2024).

\* 北京市平原区地下水环境背景值调查研究和国家重点研发计划(2021YFC1809000)资助.

**Supported by** the Groundwater Environmental Background Value Investigation Research Project in Beijing Plain Area and the National Key Research and Development Program of China (2021YFC1809000).

\*\* 通信联系人 **Corresponding author**, Tel: 01068428784, E-mail: taolei@bjmemc.com.cn

average of  $0.44 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . The excessive fluoride in groundwater were predominantly observed downstream along the flow path and in areas where weak permeable layers (clay layers) were intermixed, while no discernible trend in fluoride concentration was observed with increasing depth. The fluoride content in sediments ranged from  $217 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  to  $814 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , with an average of  $424 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . There was a certain correlation between the fluoride content in sediments and that in groundwater. The excessive fluoride in groundwater is primarily attributed to the natural geological environment, including a high background value in the primary formation, hydrogeological conditions, geothermal geology, mineral composition, and weakly alkaline groundwater environment. Additionally, it is influenced by hydrochemical processes such as fluorite dissolution and cation exchange. Human activities do not constitute the main cause for the excessive fluoride levels observed in the study area.

**Keywords** fluoride, origin analysis, groundwater, sediment, Yongding River alluvial fan.

氟元素是维持生物生长发育必须的微量元素,但过高的氟摄入可以引起骨骼氟症和牙齿氟斑牙等疾病<sup>[1]</sup>。华北地区属于高氟水重灾区<sup>[2]</sup>,且近年来(2005—2010)浅层地下水中的氟化物含量较历史时期(1980—1985)有含量范围升高、范围扩大的趋势<sup>[3]</sup>。北京市位于华北平原的西北部边缘,地下水是北京市供水的重要组成部分,掌握地下水中氟化物分布特征及其来源,是保障城市供水安全的基础。

早在上世纪80年代仲利华等曾对北京地区水氟进行过调查研究<sup>[4]</sup>,随后一些专家学者也对北京通州区、大兴区地下水中氟化物开展了一定的调查研究,研究结果显示通州区饮用水水质不达标的主要影响指标为氟化物<sup>[5]</sup>,含氟矿物的风化和阳离子交换作用是导致地下水氟化物超标的主要原因<sup>[6]</sup>,大兴区浅层地下水中氟化物超标率偏高,占总井数的19.7%<sup>[7]</sup>。尽管有一定的工作基础,但现阶段北京地区地下水中氟化物分布特征及成因方面比较系统的研究尚显不足,且成因分析主要是基于地下水水质、水化学开展,而地下水中氟主要来自于岩石、土壤中矿物的溶解过程<sup>[8-9]</sup>,地层中氟化物的含量水平与地下水中氟浓度的关系鲜有报道。

永定河冲洪积扇单元被列入《华北平原地下水污染防治工作方案》中的“地下水污染治理单元”,受地质、气候、水动力条件等因素的影响,北京市域内永定河冲洪积扇部分地区存在地下水氟化物浓度偏高的现象<sup>[5-7]</sup>。本研究以北京市域内永定河冲洪积扇第四系地下水和沉积物为研究对象,分析了地下水中氟化物浓度水平和空间分布规律,结合岩土矿物信息,探讨该区域氟化物超标地下水的成因,为高氟地下水调查工作提供参考、为全市水资源的开发利用提供数据支撑。

## 1 材料与方法(Materials and methods)

### 1.1 研究区域概况

永定河作为北京五大水系之一,境内流域面积约  $3200 \text{ km}^2$ ,河流自西北山区流向东南平原,出山后堆积粗大岩性的颗粒,向下游颗粒逐渐变细,层次增多,形成广大的冲洪积平原<sup>[10]</sup>。除山前地区外,平原区整体地势平坦,地面坡度为2%左右,地下水主要赋存于第四系孔隙之中,地下水整体流向为自西北向东南<sup>[11]</sup>。

永定河冲洪积扇平原区自山前往东南方向第四系沉积物逐渐加厚,地下水主要赋存于第四系孔隙之中<sup>[11]</sup>,含水层由山前单一的砂卵砾石层,向下游逐渐过渡为2—3层结构的砂卵砾石层,多层砂砾石夹砂层和多层结构的砂层(图1)。在垂直方向上,第四系含水层百米以内多为松散的砂卵砾石层,百米以下为砂砾石及砂层,结构密实,透水性差<sup>[10]</sup>。

研究区域地下水主要补给途径为大气降水、山前侧向流和地表水补给,主要排泄途径为人工开采、地下水蒸发、溢出等<sup>[12]</sup>。

### 1.2 平原区第四系含水层组划分

依据地层沉积规律、时代特征,地下含水层结构,并结合地下水开发利用现状、水质状况,在垂

向上将平原区第四系地下水划分成四个主要含水层组<sup>[11]</sup>(图1)。其中,第一含水层组主要为潜水及埋深小于50 m左右的浅层具有微承压性质的含水层组,覆盖整个平原区,监测对象为50 m以浅地下水;第二含水层组底板埋深为80—100 m,监测对象为50—100 m地下水;第三含水层组底板埋深为150—180 m,监测对象为100—180 m地下水;第四含水层组底板埋深300 m左右,监测对象为180—300 m地下水<sup>[11]</sup>。

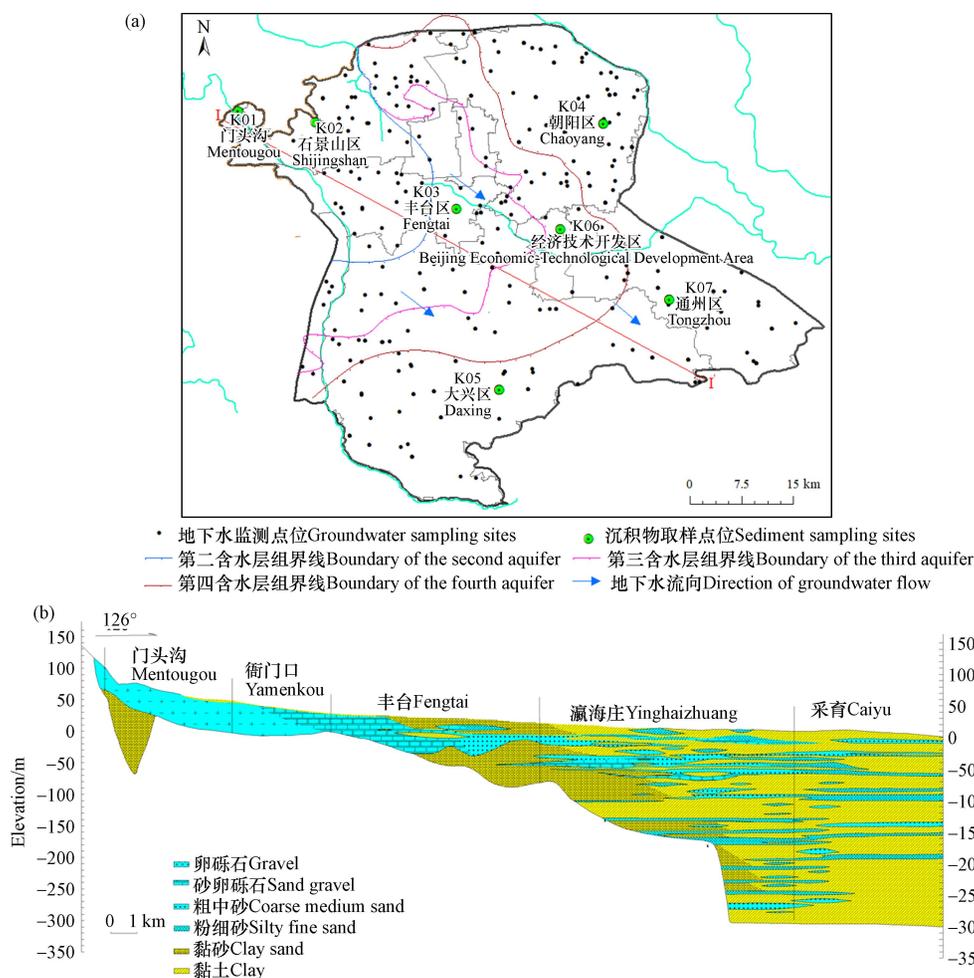


图1 地下水和沉积物取样点位分布图(a)与 I—I' 水文地质剖面(b)

Fig.1 Distribution of groundwater and sediment sampling sites (a) and I—I' hydrogeological section (b) in the study area

### 1.3 地下水样品的采集与处理

2022年5—6月共采集永定河冲洪积扇地下水样品338个,其中第一含水层样品151个,第二含水层样品107个,第三含水层样品37个,第四含水层样品43个,监测范围基本覆盖了该区域第四系所有含水层。

地下水样品采集和流转严格按照《地下水环境监测技术规范》(HJ164-2020)进行。采样前先测定地下水水位和埋深,随后进行洗井,洗井抽出水量达到井内水体积的3—5倍时,结束洗井并用便携式水质分析仪(HQ1110,哈希)测试水温、pH值、Eh等现场指标,测试精度分别为 $\pm 0.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $\pm 0.002$ 和 $\pm 0.1\text{ mV}$ 。样品采集完成后置于 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温箱中保存,并于当天送至北京市地质环境监测所实验室进行测试分析,分析测试方法详见《地下水质量标准》(GB/T14848-2017),其中 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ 采用电感耦合等离子体发射光谱法, $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{NO}_3^-$ 采用离子色谱法; $\text{HCO}_3^-$ 采用酸碱滴定法。

### 1.4 沉积物样品的采集与处理

为了分析地下水中氟化物浓度与沉积物中氟化物含量的关系,2022年在永定河冲洪积扇、自山前向平原区,对7个钻孔开展不同深度的沉积物取样工作(图1),共采集具有代表性的127个表层土壤及岩层沉积物样品进行总氟化物测定、40个样品进行水溶性氟化物测定。

现场采集的所有岩土样品全部送至北京大学矿物环境功能北京市重点实验室进行分析,采用 X 射线衍射仪(XRD, JN-XRD100)分析岩层沉积物的矿物物相,岩芯样品总氟化物和水溶性氟化物分析测试采用离子选择电极法(离子计 PXSJ-227L),详见《土壤 水溶性氟化物和总氟化物的测定》(HJ 873-2017)。

### 1.5 数据处理分析

实验数据采用 ArcMap 10.2、Sigmaplot 12.5 作图,利用 SPSS 20.0 分析软件进行相关性和显著性分析,利用 Phreeqc 3.6.2 进行矿物饱和指数计算。

## 2 结果与讨论(Results and discussion)

### 2.1 地下水中 F 分布规律

永定河冲洪积扇地下水 F 浓度范围为  $0.06\text{--}3.91\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,均值为  $0.44\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,超《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017) III 类标准( $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )率 7.69%,超 IV 类标准( $2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )率 0.59%。与姜体胜等<sup>[7]</sup>研究结果一致,F 超标(III 类标准,下同)区域主要分布在地下水流动的下游、弱透水层(黏土层)相互交错的大兴区东南部、通州区南部等地区(图 2)。

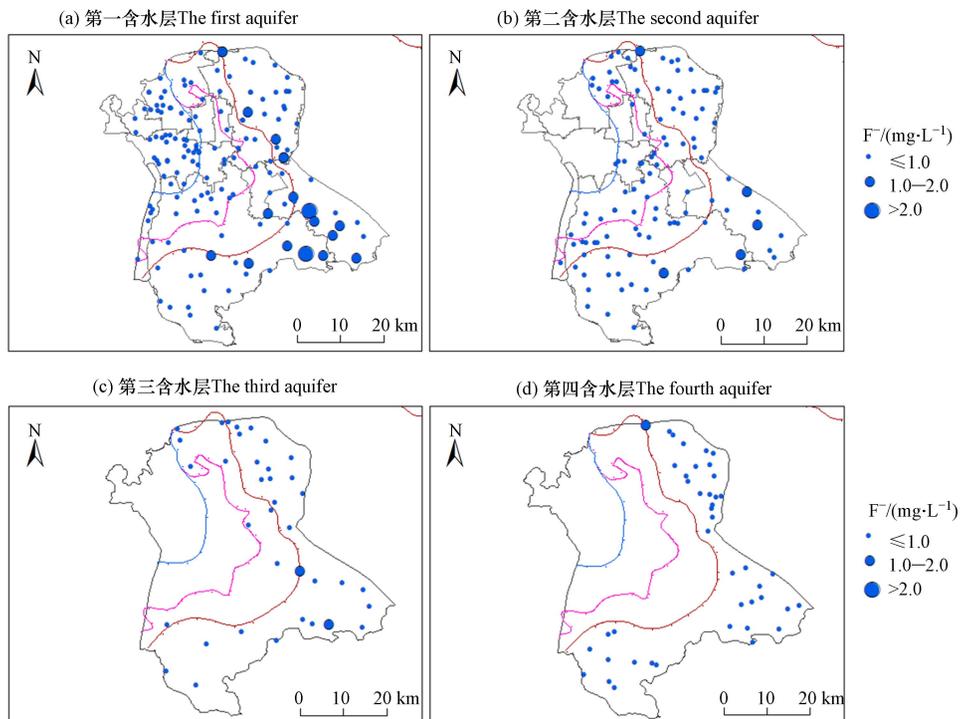


图 2 研究区域地下水中 F 浓度空间分布图

Fig.2 Spatial distribution of fluoride concentration in groundwater

垂向上,地下水中 F 浓度由浅入深没有明显的变化趋势。其中,第一含水层 F 浓度为  $0.06\text{--}3.91\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,受个别高值点位的影响,均值最大,为  $0.49\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;第三和第四含水层 F 浓度范围分别为  $0.18\text{--}1.17\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $0.21\text{--}1.05\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,均值分别为  $0.43\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $0.44\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;第二含水层 F 浓度范围为  $0.17\text{--}1.54\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,均值最小,为  $0.40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

### 2.2 沉积物地球化学特征及氟化物空间分布情况

#### 2.2.1 沉积物岩性及其矿物学特征

与前人研究结果一致<sup>[10]</sup>,自西北向东南,地层富水性降低,黏土层数量增多,沉积物的岩性由卵石/砾石-黏土层(K01、K02 和 K03)转换为砂砾/细砂/中砂-黏土交互地层(K04、K05、K06 和 K07)。

矿物相测定结果显示,研究区内含水层样品(卵石、砾石、砂等)的主要矿物为石英、钠长石、钾长石等,其中 K01 和 K02 含水层样品中碳酸盐矿物占比较高,主要为白云石,K04、K05、K06 和 K07 样

品中碳酸盐矿物占比较低,主要为方解石.研究区内黏土样品的主要矿物为伊利石、斜绿泥石等,其中K01和K02主要的黏土矿物为伊利石,K04、K05、K06和K07的黏土矿物除伊利石外,还分布有斜绿泥石.此外,K05第一含水层分布有黑云母,第二含水层分布有含氟磷灰石;K07第一、二含水层均观察到含氟磷灰石和黑云母,第三含水层分布有含氟磷灰石.

### 2.2.2 沉积物中氟化物含量水平及其分布特征

永定河冲洪积扇中总氟化物含量均值为  $424 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,最小值和最大值分别出现在K04和K07钻孔,氟化物含量分别为  $217 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和  $814 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,取样深度分别为60 m和158 m.水溶性氟化物含量均值为  $13 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,最小值和最大值分别出现在K04和K01钻孔,水溶性氟化物含量分别为  $5.05 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和  $28.8 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,取样深度分别为60 m和33 m.对比国内部分高氟水地区沉积物中总氟化物和可溶性氟化物含量可见(表1),研究区域沉积物中总氟化物和可溶性氟化物含量在国内高氟水地区沉积物的总氟化物和可溶性氟化物含量变化范围之内,未发现区域性岩石圈氟化物含量异常现象.

表1 全国部分地下水高氟区土壤中氟化物含量水平汇总表( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )  
Table 1 Summary of fluoride content in soil in high fluorine groundwater area

地点 Location	氟化物 Fluoride		水溶性氟化物 Water-soluble fluoride		数据来源
	范围 Range	均值 Mean	范围 Range	均值 Mean	
河南温县	304—410	353	9.50—15.6	12.4	[13]
淮北平原	290—454	368	1.91—9.05	5.50	[14]
山东省平度市	268—487	373	15.3—59.1	32.0	[15]
世界土壤	20.0—700	200			[16]
太原盆地		520			[17]
陕西省大荔县	179—700	540	4.90—62.0	7.50	[18]
中国土壤	50—3467	440			[16]
北京永定河冲洪积扇	217—814	424	5.05—28.8	13.0	本次研究

平面上,位于地下水下游方向的、地下水中 $\text{F}^{-}$ 出现超标现象的大兴区、通州区钻孔沉积物中氟化物含量高于地下水上游的门头沟、丰台等地区(表2).

表2 不同钻孔氟化物和水溶性氟化物含量水平汇总表( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )  
Table 2 Fluoride and water-soluble fluoride content in different boreholes

钻孔 Drill	氟化物 Fluoride			水溶性氟化物 Water-soluble fluoride			易溶系数/% Solubility coefficient
	范围 Range	均值 Mean	变异系数 CV	范围 Range	均值 Mean	变异系数 CV	
K01	315—485	381	0.2	15—29	23.7	0.2	6.22%
K02	334—471	404.6	0.1	6—7	6.5	0	1.59%
K03	220—525	366.9	0.2	9—29	20	0.3	5.46%
K04	217—800	399.6	0.5	5—9	6.7	0.2	1.68%
K05	249—804	456.8	0.4	6—7	6.2	0.1	1.36%
K06	315—786	482.8	0.3	7—12	9.8	0.2	2.03%
K07	229—814	439.2	0.3	6—14	9.2	0.3	2.10%

垂向上,不同深度沉积物中氟化物均值总体呈现出第二含水层沉积物中氟化物含量均值最低,第三、四层沉积物中氟化物含量整体偏高的现象(图3b),该现象与地下水中 $\text{F}^{-}$ 浓度分布有一定的一致性(图3a).

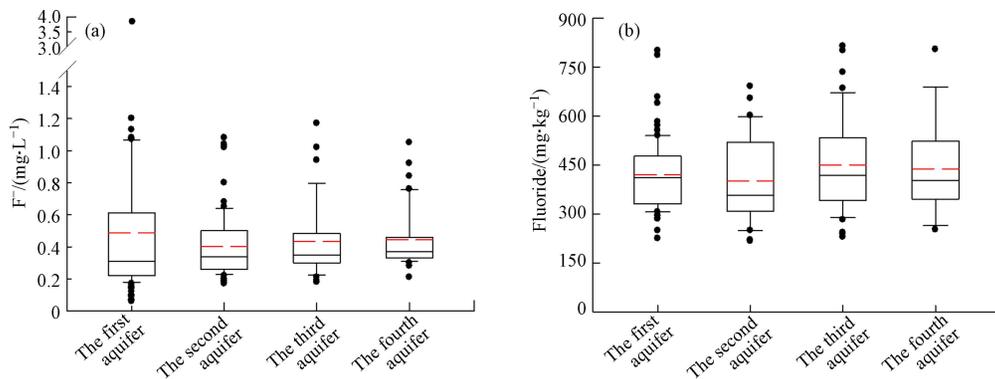


图3 地下水(a)和沉积物(b)中不同含水层氟化物浓度/含量

注: 图中黑色实线为中位数, 红色虚线为平均值

Fig.3 Fluoride concentrations/contents in groundwater (a) and sediments (b) across different aquifers

Note: The solid black line in the figure is the median, and the dotted red line is the average

黏土矿为地下水中氟化物的重要来源<sup>[19]</sup>, 一方面, 黏土中云母、角闪石、磷灰石( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ )、冰晶石( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ )和萤石( $\text{CaF}_2$ )等为地下水提供了丰富的氟源; 另一方面, 轻粉土质砂质黏土对氟化物的吸附率高达 97.3%, 远高于砂, 吸附率仅 23%<sup>[20]</sup>. 这与本次研究结果相同, 同一钻孔中, 黏土层中氟化物含量整体高于含水层氟化物含量(表 3).

表 3 同一钻孔含水层、黏土层氟化物含量对比( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )

Table 3 Fluoride content in clay layer and non-clay layer in the same Drill

序号	K01	K02	K03	K04	K05	K06	K07
含水层 Aquifer	354	402	313	348	383	376	343
黏土层 Clay layer	435	410	445	503	579	551	553

## 2.3 高氟地下水成因分析

### 2.3.1 地下水中氟化物的天然来源

岩层沉积物为研究区域地下水中 F 提供了丰富的天然物源. 一方面, 研究区内沉积物中总氟化物和水溶性氟化物含量接近或高于国内部分高氟水地区沉积物的总氟化物和水溶性氟化物含量(表 1); 另一方面, 永定河洪积冲积扇的北部分布有岩浆岩型磷矿, 而磷矿石中的氟磷灰石贡献了自然界中 90% 以上的氟资源, 氟磷灰石碎屑经搬运、冲积等作用在研究区岩层沉积物中沉积<sup>[21]</sup>. 本次研究结果亦显示, 地下水中 F 浓度与沉积物中氟化物含量在研究区域的分布情况有一定的一致性, 位于地下水下游方向、地下水中 F 出现超标现象的大兴区和通州区沉积物中氟化物整体高于未出现超标现象的地下水上游地区(表 2), 垂向上, 地下水和沉积物中氟化物浓度/含量最低值均出现在第二含水层.

地表水补给可能同样会影响研究区域浅层地下水中 F 的浓度水平. 受上游工业、地热开采、长期缺水和干旱的影响, 北京市域内永定河上游的官厅水库及其入库河流长期存在 F 偏高的问题<sup>[22]</sup>, 2020 年永定河生态补水期间监测结果显示, 随着补水工作的进行, 河岸周边大部分浅层地下水监测井中 F 浓度出现略微升高现象<sup>[12]</sup>.

### 2.3.2 水文地质条件

F 偏高地下水的分布表现出与水文地质条件非常密切的关系.  $\text{F} < 1.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的地下水主要分布在永定河冲洪积扇的山前地区(图 2), 该区域岩层多分布碳酸盐矿物, 对 F 的吸附作用较小, 表现为岩层沉积物中水溶性氟化物含量相对较高(表 2), 同时, 该区域地层结构为卵砾石层, 地下水水动力条件较好、流动更新快, 减少了 F 的富集.

F 超标区主要分布在平原中下游地区. 首先, 该区域地势平坦, 地下水径流缓慢, 王新娟等<sup>[23]</sup>通过  $^{14}\text{C}$  求得永定河冲洪积扇平原区顶部和下游浅层地下水径流速度分别为  $62.6 \text{ m}\cdot\text{a}^{-1}$  和  $5.02 \text{ m}\cdot\text{a}^{-1}$ , 上游地区带来的 F 在该区域持续富集. 其次, 平原区中下游地区弱透水层(黏土层)相互交错, 黏性土比重、黏土层中氟化物含量远高于山前地区, 黏土层中丰富的氟化物为该区域地下水提供了充足的氟源(表 2

和表 3)。再次,东南部平原区分布有伊利石、斜绿泥石、磷灰石、黑云母等,这些矿物的存在在一定程度上意味着岩层中的黑云母,可伴随着溶解释放、离子交换、还原释放等过程,逐渐转变为绿泥石、伊利石,并向地下水中释放  $F^-$ 。此外,蒸发浓缩作用可能也是导致研究区域地下水、尤其是浅层地下水  $F^-$  浓度偏高的重要原因,平原区中下游地区地下水埋深较浅,部分地区水位埋深  $<5\text{ m}$ <sup>[11]</sup>, Gibbs 图亦显示研究区域  $F^-$  超标地下水受到岩石风化和蒸发浓缩作用的共同影响(图 4)。

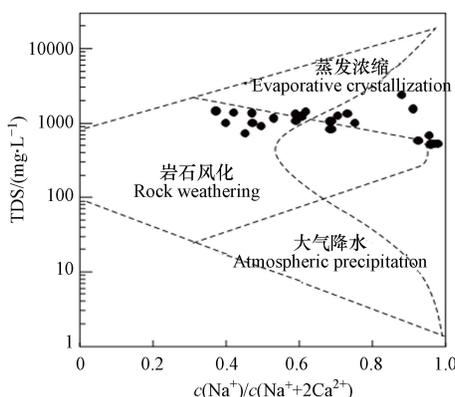


图 4 研究区域氟化物偏高点位地下水 Gibbs 图

Fig.4 Gibbs map of high-fluorine groundwater

### 2.3.3 水文地球化学过程

$CaF_2$  溶解平衡是控制地下水中  $F^-$  的重要水化学过程,当水中钙离子为主要阳离子时,氟的络合物遭到破坏,钙与氟结合生成难溶的氟化钙,地下水中  $F^-$  浓度降低<sup>[19]</sup>。北京永定河冲洪积扇地下水中  $F^-$  与  $Ca^{2+}$  负相关( $R=-0.26, P<0.01$ ),与  $Na^+$  正相关( $R=0.57, P<0.01$ ),  $F^-$  超标的 26 个地下水样品中  $Ca^{2+}$  的平均浓度为  $62.3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,未超标的 312 个地下水样品中  $Ca^{2+}$  的平均浓度为  $91.1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

$F^-$  超标点位偏低的  $Ca^{2+}$  浓度一方面受地层岩性的影响,矿物相测定结果显示  $F^-$  出现超标现象的东南部平原地区沉积物样品中碳酸盐矿物占比较低,地下水化学特征分析结果亦显示  $F^-$  超标点位  $c(Ca^{2+}+Mg^{2+})$  与  $c(HCO_3^-+2SO_4^{2-})$  比例系数小于 1(图 5a),地下水主要离子来自硅酸盐岩风化<sup>[24]</sup>,  $c(Ca^{2+})$  浓度低不利于  $CaF_2$  的形成,使  $F^-$  在地下水中得不到自然沉淀。另一方面,  $F^-$  超标地下水中  $c(2Ca^{2+}+2Mg^{2+}-HCO_3^- -2SO_4^{2-})$  与  $c(Na^++K^+-Cl^-)$  显著负相关( $R=0.97, P<0.01$ ),且氯碱指数为负,指示地下水中  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  可能与围岩中的  $Na^+$ 、 $K^+$  发生了阳离子交换吸附作用<sup>[15,25-26]</sup>,使得地下水中  $Ca^{2+}$  和  $Mg^{2+}$  浓度减少,  $Na^+$  浓度增加,为形成高氟地下水提供了有利条件。

通过计算主要矿物的饱和指数发现,研究区  $F^-$  超标地下水中方解石饱和指数介于 0.50—1.09 之间、白云石饱和指数介于 1.36—3.19 之间,均处于过饱和状态,萤石饱和指数介于 -2.43—-0.46 之间,处于不饱和状态。本次研究同样观察到地下水中  $F^-$  与  $HCO_3^-$  正相关( $R=0.365, P<0.01$ ),大量的  $HCO_3^-$  使得白云石和方解石等碳酸盐沉淀,地下水中  $Ca^{2+}$  减少,促进了研究区域  $CaF_2$  溶解。

### 2.3.4 酸碱度

碱性环境是地下水中  $F^-$  能够富集的重要条件,在该条件下,水体中的钙以  $Ca(OH)_2$  沉淀下来,氟离子自然沉淀量降低<sup>[14]</sup>,同时,在高 pH 值条件下,  $OH^-$  可以取代沉积物中黏土矿物吸附的  $F^-$  或含氟矿物中的氟离子<sup>[3,14]</sup>,增加地下水中  $F^-$  浓度。研究区域地下水 pH 值介于 7.01—9.42 之间,均值为 7.70,第一、二、三和四含水层 pH 值分别为 7.61、7.66、7.85 和 7.98,100 m 以深偏高的 pH 值与该含水层偏高的  $F^-$  浓度一致。

$F^-$  超标的 26 个地下水样品 pH 值介于 7.32—9.42 之间,均值为 7.91,略高于研究区域地下水 pH 值的平均水平,但 26 个地下水样品的 pH 值和  $F^-$  之间无明显的相关性,表明 pH 值对  $F^-$  的富集有影响,但并非主导因素。对于永定河冲洪积扇地下水来说, pH 值大于 7.32 的水化学环境有利于地下水中  $F^-$  的富集。

### 2.3.5 人类活动影响

人类活动对地下水中  $F^-$  污染主要来自农业和工矿业,根据以往研究,随着人类活动影响程度的增

加, 地下水中  $c(2Ca^{2+}+2Mg^{2+}-2SO_4^{2-})/c(HCO_3^-)$  和  $c(Na^++K^+-Cl^-)/c(HCO_3^-)$ 、 $c(Cl^-)/c(Na^+)$  和  $c(NO_3^-)/c(Na^+)$  比值增大<sup>[24,27]</sup>。研究区域 F 超标点位落在岩石风化作用区域(图 5b)、硅酸盐和盐岩风化端(图 5c), 指示本次研究中 F 超标点位地下水化学组分主要受到岩石风化作用的影响, 水化学特征受农业活动影响较小。农业灌溉过程中, 肥料中的  $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$  和  $NO_3^-$ -N 会随着灌溉水进入地下水, 导致农灌区地下水中 F 浓度升高, 以上指标之间出现一定的正相关关系<sup>[7,19]</sup>。尽管本次研究中 F 浓度偏高的大兴区东南部、通州区南部历史上存在大面积的农业种植区<sup>[7]</sup>, 但该地区 157 个地下水点位中  $F^-$  与  $NO_3^-$ -N 呈负相关关系( $R=-0.247$ ,  $P<0.01$ ), 与  $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$  无明显的相关关系, 表明农业灌溉对地下水中 F 浓度无明显影响。

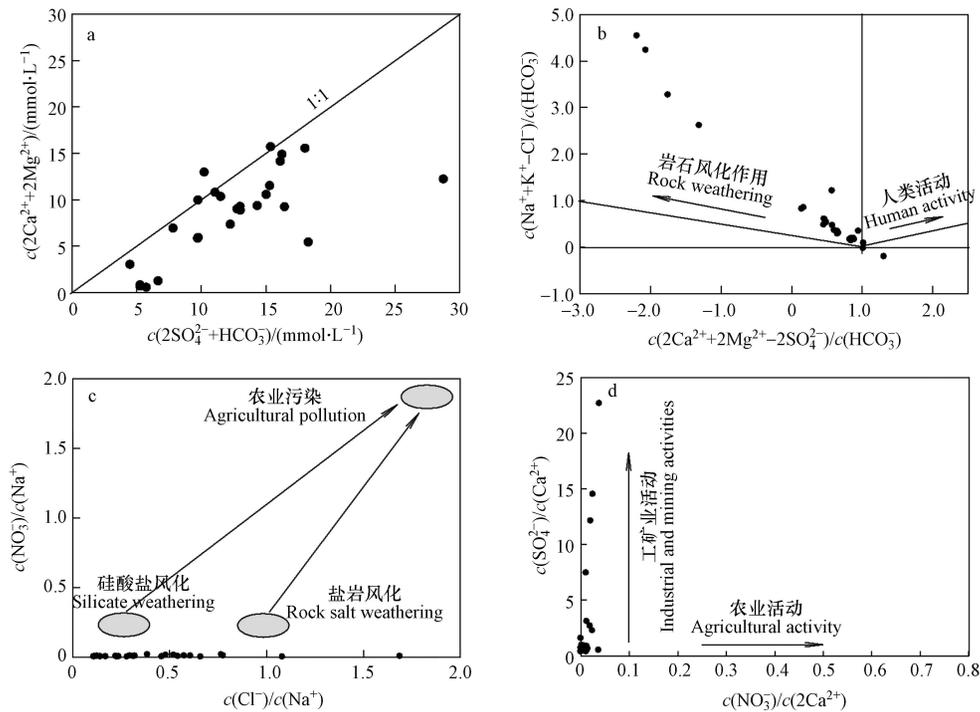


图 5 永定河冲洪积扇 F 超标点位地下水离子比例关系图

Fig.5 Plot of the relationship between ions of high-fluorine groundwater

研究区域部分 F 超标点位  $c(SO_4^{2-})/c(Ca^{2+})$  比值偏高, 落在工矿业活动区域(图 5d), 这与图 5b 揭示的研究区域 F 超标点位基本不受人类活动影响的现象不矛盾, 可能主要受研究区域地热地质的影响。永定河冲洪积扇北部濒临小汤山地热田、南部有凤河营地热田, 水化学类型以  $SO_4$ -Na 型为主<sup>[28]</sup>, 本次研究中以上区域部分点位  $c(SO_4^{2-})/c(Ca^{2+})$  比值介于 1.56—22.7 之间, 可能是导致 F 超标点位趋向于工矿业活动的主要原因。此外, 地热田对深层地下水的高温高压作用, 可能也是研究区域深层地下水 F 浓度均值偏高的重要影响因素。

### 3 结论(Conclusion)

(1) 永定河冲洪积扇第四系地下水 F 浓度范围为 0.06—3.91  $mg \cdot L^{-1}$ , 均值为 0.44  $mg \cdot L^{-1}$ , 地下水中 F 的超标点位主要分布在地下水流动的下游、弱透水层(黏土层)相互交错的大兴区东南部、通州区南部等地区。

缓慢的地下水径流速度、较高的黏土比重和岩石矿物组分的差异可能是导致平原区下游地下水中 F 偏高的主要原因; 不同含水层 F 浓度出现差异可能主要受酸碱度、蒸发浓缩作用、地表入渗补给、地热田等因素的影响。

(2) 第四系沉积物中氟化物含量范围为 217—814  $mg \cdot kg^{-1}$ , 均值为 424  $mg \cdot kg^{-1}$ ; 水溶性氟化物含量范围为 5.05—28.8  $mg \cdot kg^{-1}$ , 均值为 13.0  $mg \cdot kg^{-1}$ 。研究区域沉积物中总氟化物和水溶性氟化物含量在

国内高氟水地区沉积物的总氟化物和水溶性氟化物含量变化范围之内,未发现区域性岩石圈氟化物含量异常现象。

沉积物中氟化物含量与地下水中 F 浓度分布有一定的一致性,平面上整体呈现地下水下游地区地下水和沉积物中氟化物含量高于中上游地区,垂向上呈现出第二含水层地下水和沉积物中氟化物含量最低、第三和四层地下水和沉积物中氟化物含量整体偏高的现象。

(3)研究区域地下水中 F 超标现象主要是由于原生地质中偏高的氟化物本底值、水文地质条件和地热地质、岩石矿物组分,以及弱碱性的地下水环境等自然地质环境所致,同时受到了  $\text{CaF}_2$  溶解平衡、阳离子交换等水化学过程的影响,人类活动不是造成地下水中氟化物超标的主要原因。

#### 参考文献 (References)

- [ 1 ] LIU H L, CUI Y S, ZHANG B. Effects of iodine and fluorine in drinking water on human health[M]. Encyclopedia of Environmental Health. Amsterdam: Elsevier, 2019: 256-263.
- [ 2 ] 邢丽娜,郭华明,魏亮,等.华北平原浅层含氟地下水演化特点及成因[J].地球科学与环境学报,2012,34(4):57-67.  
XING L N, GUO H M, WEI L, et al. Evolution feature and genesis of fluoride groundwater in shallow aquifer from North China Plain[J]. Journal of Earth Sciences and Environment, 2012, 34(4): 57-67 (in Chinese).
- [ 3 ] 孔晓乐,王仕琴,赵焕,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.  
KONG X L, WANG S Q, ZHAO H, et al. Distribution characteristics and source of fluoride in groundwater in lower plain area of North China Plain: A case study in Nanpi County[J]. Environmental Science, 2015, 36(11): 4051-4059 (in Chinese).
- [ 4 ] 仲利华,陈维杰.水中微量氟的测定及北京地区水氟调查[J].环境化学,1989,8(1):42-46.  
ZHONG L H, CHEN W J. Determination of trace fluoride in water and a survey of drinking water fluoride in Beijing district[J]. Environmental Chemistry, 1989, 8(1): 42-46 (in Chinese).
- [ 5 ] 刘永清.北京市通州区第四系地下水氟分布规律研究[J].北京水务,2008(3):28-31.  
LIU Y Q. Study on fluorine distribution of Quaternary groundwater in Tongzhou District, Beijing[J]. Beijing Water, 2008(3): 28-31 (in Chinese).
- [ 6 ] 王小松,李宝学,李阳,等.北京通州区第四系地下水化学特征及其成因分析[J].灌溉排水学报,2022,41(3):92-97,104.  
WANG X S, LI B X, LI Y, et al. Hydrochemistry of groundwater in quaternary aquifers in Tongzhou of Beijing and the underlying determinants[J]. Journal of Irrigation and Drainage, 2022, 41(3): 92-97,104 (in Chinese).
- [ 7 ] 姜体胜,杨忠山,王明玉,等.北京南部地区地下水氟化物分布特征及成因分析[J].干旱区资源与环境,2012,26(3):96-100.  
JIANG T S, YANG Z S, WANG M Y, et al. The distribution characteristics and causes of fluoride in groundwater of southern district, Beijing[J]. Journal of Arid Land Resources and Environment, 2012, 26(3): 96-100 (in Chinese).
- [ 8 ] TARKI M, ENNEILI A, DASSI L. An appraisal of natural fluorine contamination of paleogroundwater in Tozeur oases, southern Tunisia, with emphasis on the anthropogenic impact[J]. Applied Geochemistry, 2020, 120.
- [ 9 ] SU H, KANG W D, LI Y R, et al. Fluoride and nitrate contamination of groundwater in the Loess Plateau, China: Sources and related human health risks[J]. Environmental Pollution, 2021, 286: 117287.
- [ 10 ] 徐庆勇,林健.北京平原区浅层地下水演化的生态环境效应评价指标初探[J].城市地质,2021,16(1):56-61.  
XU Q Y, LIN J. Preliminary study on evaluation index of eco-environmental effect of shallow groundwater in Beijing Plain area[J]. Urban Geology, 2021, 16(1): 56-61 (in Chinese).
- [ 11 ] 徐庆勇,赵微,赵杰,等.《北京市平原区地下水环境监测网运2022年年度报告》[R].北京市水文地质工程地质大队,2022,11.  
XU Q Y, ZHAO W, ZHAO J, et al. Annual report of Beijing plain area groundwater environment monitoring network 2022 [R]. Beijing: Beijing Hydrogeology Engineering Geology Group, 2022, 11(in Chinese).
- [ 12 ] 陈吉吉,吴悦,陶蕾,等.生态补水对永定河沿岸地下水水位、水质的影响[J].地球与环境,2023,51(3):266-273.  
CHEN J J, WU Y, TAO L, et al. Influence of ecological water replenishment on groundwater level and water quality along the Yongding River[J]. Earth and Environment, 2023, 51(3): 266-273 (in Chinese).
- [ 13 ] 朱利霞,范俊玲.河南温县地下水高氟区内土壤中氟的现状评价[J].安徽农业科学,2010,38(11):5780-5781.  
ZHU L X, FAN J L. Status evaluation of edaphic fluorine in high section of groundwater of Wen County in Henan[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2010, 38(11): 5780-5781 (in Chinese).
- [ 14 ] 徐冬生,吴道祥,施国军,等.淮北平原钙质结核土与高氟地下水成因关系分析[J].合肥工业大学学报(自然科学版),2010,33(12):1858-1861.  
XU D S, WU D X, SHI G J, et al. Analysis of relationship between calcareous concretion soil and cause of high-fluorine groundwater in Huaibei Plain[J]. Journal of Hefei University of Technology (Natural Science), 2010, 33(12): 1858-1861 (in Chinese).

- [15] 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.  
MENG C X, ZHENG X L, WANG C J. Study on distribution characteristics and formation mechanism of high fluorine ground water in Pingdu city [J]. Periodical of Ocean University of China, 2019, 49(11): 111-119 (in Chinese).
- [16] 曾昭华. 四川省土壤元素含量和生态农业地质研究 [J]. 四川地质学报, 2005, 25(1): 44-50.  
ZENG Z H. A study of elemental contents in soil and ecologic and agricultural geology in Sichuan [J]. Acta Geologica Sichuan, 2005, 25(1): 44-50 (in Chinese).
- [17] 李向全, 祝立人, 候新伟, 等. 太原盆地浅层高氟水分布特征及形成机制研究 [J]. 地球学报, 2007, 28(1): 55-61.  
LI X Q, ZHU L R, HOU X W, et al. Distribution and evolutionary mechanism of shallow high-fluoride groundwater in Taiyuan Basin [J]. Acta Geoscientica Sinica, 2007, 28(1): 55-61 (in Chinese).
- [18] 朱桦, 杨炳超, 赵阿宁, 等. 陕西省大荔县高氟地下水的形成条件分析 [J]. 中国地质, 2010, 37(3): 672-676.  
ZHU H, YANG B C, ZHAO A N, et al. The formation regularity of high-fluorine groundwater in Dali County, Shaanxi Province [J]. Geology in China, 2010, 37(3): 672-676 (in Chinese).
- [19] 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子及降氟方法 [J]. 安全与环境工程, 2008, 15(1): 14-16.  
FAN J J, TONG Y Q, LI J Y, et al. Affecting factors of high-fluorine water in our country and scheme to avoid fluorosis [J]. Safety and Environmental Engineering, 2008, 15(1): 14-16 (in Chinese).
- [20] 朱其顺, 许光泉. 中国地下水氟污染的现状与研究进展 [J]. 环境科学与管理, 2009, 34(1): 42-44, 51.  
ZHU Q S, XU G Q. The current situation and research progress of ground water fluorine pollution, in China [J]. Environmental Science and Management, 2009, 34(1): 42-44, 51 (in Chinese).
- [21] 王莹, 熊先孝. 中国磷矿成矿系列、成矿规律与找矿方向 [J]. 地球学报, 2023, 44(4): 625-634.  
WANG Y, XIONG X X. Phosphate ore series, metallogenic regularity, and prospecting direction in China [J]. Acta Geoscientica Sinica, 2023, 44(4): 625-634 (in Chinese).
- [22] 张跃武, 车胜华. 官厅水库氟化物污染分析 [J]. 北京水务, 2008(1): 11-14.  
ZHANG Y W, CHE S H. Analysis of fluoride pollution in Guanting Reservoir [J]. Beijing Water, 2008(1): 11-14 (in Chinese).
- [23] 王新娟, 周训. 北京市永定河流域地下水<sup>14</sup>C年龄的初步分析 [J]. 地质论评, 2006, 52(2): 283-288.  
WANG X J, ZHOU X. A preliminary analysis of the <sup>14</sup>C age of groundwater in the Yongdinghe River Plain in Beijing [J]. Geological Review, 2006, 52(2): 283-288 (in Chinese).
- [24] 陈京鹏, 闫燕, 冯颖, 等. 黄河流域下游德州地区地下水水化学成因及生态环境影响 [J]. 环境化学, 2023, 42(1): 125-137.  
CHEN J P, YAN Y, FENG Y, et al. Hydrochemical genesis and ecological environment influence of groundwater in Dezhou city at lower Yellow River Basin [J]. Environmental Chemistry, 2023, 42(1): 125-137 (in Chinese).
- [25] FARID I, TRABELSI R, ZOUARI K, et al. Hydrogeochemical processes affecting groundwater in an irrigated land in Central Tunisia [J]. Environmental Earth Sciences, 2013, 68(5): 1215-1231.
- [26] 肖勇, 莫培, 尹世洋, 等. 北京南郊平原地下水化学特征及成因分析 [J]. 环境工程, 2021, 39(8): 99-107.  
XIAO Y, MO P, YIN S Y, et al. Hydrochemical characteristics and genesis of groundwater in southern suburb of Beijing Plain [J]. Environmental Engineering, 2021, 39(8): 99-107 (in Chinese).
- [27] 范祖金, 魏兴, 李佳文, 等. 重庆市万州区浅层地下水化学特征及控制因素 [J]. 环境化学, 2023, 42(1): 113-124.  
FAN Z J, WEI X, LI J W, et al. Hydrochemical characteristics and possible controls of shallow groundwater in Wanzhou District, Chongqing [J]. Environmental Chemistry, 2023, 42(1): 113-124 (in Chinese).
- [28] 张保健, 孙艳丽, 康向阳, 等. 基于水化学的北京及周边岩溶地热水形成条件研究 [J]. 城市地质, 2017, 12(1): 11-19.  
ZHANG B J, SUN Y L, KANG X Y, et al. The study of formation conditions of Karst geothermal water in Beijing and its peripheral areas based on hydrochemical analysis [J]. Urban Geology, 2017, 12(1): 11-19 (in Chinese).