

煤炭加工与环保



移动扫码阅读

杨思敏, 李井峰, 白璐. 神东矿区典型矿井水中氟的分布特征及形成机制[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(6): 246-256.

YANG Simin, LI Jingfeng, BAI Lu. Distribution characteristics and formation mechanism of fluoride in typical mine water in Shendong Mining Area[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(6): 246-256.

神东矿区典型矿井水中氟的分布特征及形成机制

杨思敏^{1,2}, 李井峰¹, 白璐¹

(1. 国家能源集团煤炭开采水资源与利用国家重点实验室, 北京 102211; 2. 国家能源集团神东煤炭集团有限责任公司, 陕西榆林 719315)

摘要: 神东矿区位于陕西省北部和内蒙古鄂尔多斯市南部, 气候干燥且降水稀少, 水资源缺乏。矿区煤炭开采过程中产生的大量矿井水是重要的生产生活水源, 然而神东矿区不同区域的矿井水氟化物浓度相差较大, 部分区域浓度较高, 为此笔者分析了高氟矿井水的分布特征及成因, 对矿井水的资源化复用具有重要意义。基于神东矿区不同区域的 58 组矿井水水质分析结果, 运用数理统计法, Piper 三线图、Gibbs 图, SI 模拟等研究方法, 同时通过对不同区域采集岩心和煤层顶板岩石进行 XRF 分析, 探讨神东北部 and 中心矿区不同埋深矿井水中氟的时空分布特征及形成机制。研究结果表明: 研究区矿井水中 F^- 的质量浓度变化范围为 0.3~13.7 mg/L, 均值为 4.3 mg/L, 较高 F^- 浓度的矿井水 pH 呈碱性。在水平方向上神东矿区呈现北部和西南部矿井水中 F^- 浓度较高、东南部矿井水中 F^- 浓度低的现象; 垂直方向上呈现随开采深度的增加而增加的趋势, 不同深度延安组含水层地下水所补给矿井水的 F^- 浓度差异较大, 深度 80~130 m 延安组含水层地下水补给矿井水中 F^- 浓度较低, 200~500 m 延安组含水层地下水补给矿井水 F^- 浓度相对较高。矿井水中 F^- 浓度随季节的变化趋势不明显。延安组岩样含氟矿物 XRF 分析表明北部矿区和中心矿区西部含氟矿物含量相对中心矿区东部高。矿井水较高的 F^- 浓度与水化学环境具有一定的关系, 蒸发浓缩作用、阳离子交替吸附, 水-岩相互作用导致的矿物溶解共同导致了地下水中 F^- 的富集。

关键词: 氟; 矿井水; 水化学类型; 空间分布; 神东矿区

中图分类号: TD743 文献标志码: A 文章编号: 0253-2336(2023)06-0246-11

Distribution characteristics and formation mechanism of fluoride in typical mine water in Shendong Mining Area

YANG Simin^{1,2}, LI Jingfeng¹, BAI Lu¹

(1. State Key Laboratory of Water Resources Protection and Utilization in Coal Mining, China Energy Investment Corporation Limited, Beijing 102211, China; 2. Shendong Coal Group Co., Ltd., China Energy Investment Corporation Limited, Yulin 719315, China)

Abstract: Shendong mining area is located in the north of Shaanxi Province and the south of Ordos City, Inner Mongolia, with dry climate, sparse precipitation and water resources scarcity. A large amount of mine water produced in the process of coal mining is an important source of production and living water. However, the concentrations of fluoride in mine water in different regions of Shendong mining areas present significant differences, while the concentration is relatively high in some areas. Therefore, the distribution characteristics and genesis of high fluoride mine water was analyzed in this study, which was of great significance for the resource reuse of mine water. Based on the analysis results of 58 groups of mine water quality at different regions in the Shendong mining area, research methods such as mathematical statistics, piper three-line diagram, gibbs diagram, SI simulation, etc. were used. Meanwhile, XRF analysis was conducted on rock cores and coal seam roof rocks collected from different areas to explore the spatiotemporal distribution characteristics and formation mechanism of fluorine in mine water at different burial depths in the northeastern and central mining areas. The results showed that the concentration of F^- in mine water varied from 0.3 to 13.7 mg/L, with an average value of 4.3 mg/L. The pH value of mine water with higher F^-

收稿日期: 2022-05-25 责任编辑: 黄小雨 DOI: 10.13199/j.cnki.cst.2022-0427

基金项目: 煤炭开采水资源保护与利用国家重点实验室自主研发资助项目(SHJT-16-28); 煤炭开采水资源保护与利用国家重点实验室自主研发资助项目(SHGF-16-22)

作者简介: 杨思敏(1992—), 男, 内蒙古鄂尔多斯人, 工程师, 硕士研究生。E-mail: 986546538@qq.com

concentration was alkaline. In the horizontal direction, the F⁻ concentration in mine water was higher in the north and southwest of Shendong mining area, while it presented lower in the southeast. The fluorine concentration presented an increasing tendency with the enhancement of mining depth in the vertical direction. The F⁻ concentration of mine water replenished by groundwater in different depths of Yan'an Formation aquifer varied greatly. The lower F⁻ concentration was observed in the Yan'an Formation aquifer with a depth of 80-130 meters, whereas the relatively higher value was shown at the 200-500 meters depth. The trend of fluorine concentration in mine water is not obvious with the changes in the season. The XRF analysis of fluorinated minerals in rock samples from the Yan'an Group indicated that the contents of fluorinated minerals in the northern and western central mining areas were relatively higher compared with that in the eastern central mining area. The high F⁻ concentration in mine water had a certain relationship with the hydro-chemical environment. Evaporation and concentration process, cation alternately adsorption, and mineral dissolution caused by water-rock interaction led to the enrichment of F⁻ in groundwater.

Key words: fluoride; mine water; hydrochemical type; spatial distribution; Shendong Mining Area

0 引言

地壳中的氟元素是含量排名第13位的元素,电负性强。作为人体必不可少的微量元素之一,较低浓度的氟(F⁻)能使人体的骨骼和牙齿坚固,减少龋齿的发病率,过量的F⁻则可能导致氟斑牙、软组织损害、氟骨病、肿瘤和白血病等疾病^[1-3]。氟化物在中国、印度和巴基斯坦等国家的地下水中出现较高浓度的现象,是一个相对严重的问题^[4-6]。地下水作为重要的饮用水来源,世界卫生组织(WHO)和中国对饮水中氟的“标准限值”分别为1.5 mg/L和1.0 mg/L^[7]。地下水中氟化物产生的原因较为相似,包括含氟矿物及其风化产物与地下水的水-岩溶解作用,阳离子交换作用和蒸发作用等。常见的含氟矿物包含硅酸盐矿物、萤石(CaF₂)、冰晶石(Na₃AlF₆)、黄玉(Al₂SiO₄)、氟磷灰石(Ca₅(PO₄)₃F)、氟镁石(MgF₂)、云母类和角闪石等,而CaF₂则通常被认为是地下水中F⁻的主要矿物质来源^[4, 8-9]。高浓度F⁻常见的水化学环境为较高浓度的HCO₃⁻和Na⁺、较高的pH和温度、低浓度的Ca²⁺^[10-12]。

神东煤炭集团公司共有13座矿井,具有良好的地质条件和丰富的煤炭资源储量,是我国首个2亿t级的煤炭生产基地。然而,神东矿区干旱少雨,缺少饮用水资源。神东煤炭集团公司在开发煤炭的同时,也产生了大量的矿井水,矿井水可作为重要的生产、生活和生态用水资源。煤炭生产过程加速水-岩耦合作用,进而使地下水中的F⁻浓度增加^[13]。通过对神东矿区矿井水水质指标检测发现,神东矿区部分位置矿井水存在氟化物浓度超过地表水环境质量标准(GB 3838—2002)(1 mg/L)的现象。矿井水中较高的氟化物影响水的资源化利用,也增加企业的环保成本。

目前,神东矿区矿井水氟化物随着时空变化的分布规律报道较少。因此,以神东矿区不同区域的

矿井水为研究对象,以长周期矿井水水质监测为基础,研究矿井水氟化物的赋存规律、水化学环境特征和氟化物时间空间变化规律等方面,系统分析高氟矿井水的产生规律和时间、空间分布特征。期望能为神东矿区减少环保成本、提高水资源利用效率,为矿区不同区域高氟矿井水的调查和治理提供帮助。

1 研究区概况

神东煤炭集团公司矿井区域位于陕西省北部内蒙古自治区西南部,榆林市北部鄂尔多斯市东南部,北纬39.33°~39.50°、东经110.07°~110.18°。处于黄土高原北缘与毛乌素沙漠东侧过渡地带,面积3481 km²。气候为半干旱大陆性季风气候,冬寒雨雪稀少,春旱多风干燥,夏季炎热多雨,降水年际和年内变化很大,多年平均降雨量424.3 mm^[14]。根据神东矿区内部相对位置,相对靠北部位置的煤矿可称为北部矿区,相对位置在南部的位置为中心矿区,中心矿区根据乌兰木伦河的相对位置,分为东部和西部。神东北部矿区包括补连塔煤矿以北的煤矿,以布尔台煤矿为代表,中心矿区为补连塔煤矿及以南的煤矿,根据中心矿区地理位置,西部以补连塔煤矿为代表、东部以哈拉沟煤矿为代表,3个煤矿分别代表高F⁻区域、次高F⁻区域和低F⁻区域。

神东矿区地表水系统发达,主要包括乌兰木伦河及其支流和饯牛川及其支流。研究区主要包含有3个地下含水层,第I含水层组(Q₄):为松散层孔隙潜水,其水位埋深的升降与降雨丰枯有关。第II含水层组(J_{2z}):直罗组裂隙承压水,分布面积广。第I、II含水层组为浅层地下水,第III(J_{2y})含水层组为延安组裂隙承压水,为深层地下水。

2 材料与方法

2.1 样品采集

在神东矿区不同位置矿井水进行了不同季节周

期采样,共采集矿井水样品58组(图1),其中神东北部矿区矿井水为12组(分布在布尔台煤矿42煤层,共6组;深度345.0~435.0 m;长期监测位置在42煤层采空区清水排立风井钻孔,共6组;深度435.0 m),神东中心矿区(西)矿井水为24组(取样位置分布在补连塔煤矿22煤层,共7组;深度210.0~286.1 m;长期监测位置在22煤层采空区清水应急排口,共17组;深度299.99 m),神东中心矿区(东)矿井水为22组(取样位置分布在哈拉沟煤矿22煤层和31煤层,共14组;深度分别为80.6~128.1 m和173 m;长期监测位置在22煤层采空区清水应急排口和采空区供水2处,共8组;深度95.9 m和114.6 m),所有矿井水样品所处煤层上部第一个含水层均为延安组,往上为松散层萨拉乌苏组含水层。神东北部矿区和神东中心矿区(东)分别采集岩心2组;神东中心矿区(西)采集煤层顶板1组。以不同煤矿生产过程中产生的矿井水和煤矿涌水为研究对象,采集不同季节煤矿生产产生的矿井水和井下强排孔水源。强排孔矿井水通常在取样前先确保强排孔运转,一段时间后开始取样。

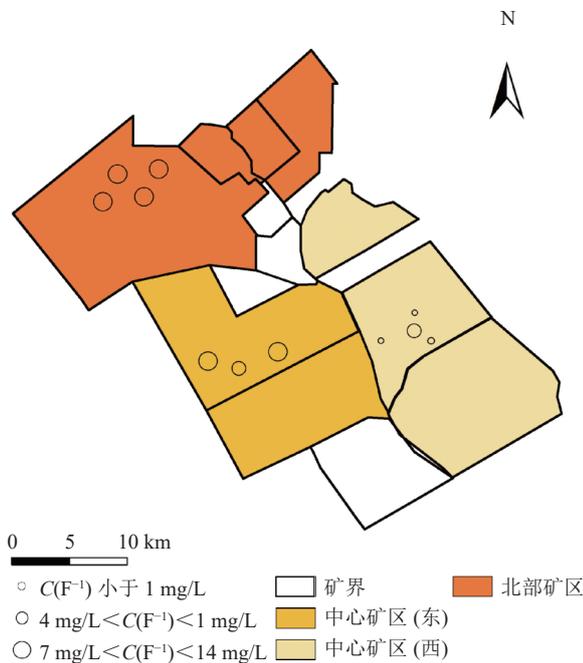


图1 神东矿区矿井水采样点分布

Fig.1 Distribution of mine water sampling points in Shendong Mining Area

2.2 样品的采集和分析

温度、pH值、溶解氧(DO)等指标现场测试,其余指标送至实验室检测。水样测试均在鄂尔多斯市环境监测检验有限公司检测进行。在实验室先用蒸

馏水润洗采样瓶(1 L棕色玻璃瓶)3遍,矿井水采样前,再用水样润洗2~3遍后取样。水样采样执行《水质采样技术指导》HJ494—2009标准,水样在现场测定指标后,装满并密封带回实验室,放于4℃冰箱保存,48 h内检测分析。F⁻测定校准采用国家标准样品,编号:GSB07-1194-2000,保证数据的准确性。DO和pH值采用DZB-718L便携式多参数分析仪/EJYS-JC-137进行测定,水温采用水银温度计进行现场测定,Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻和F⁻采用液相离子色谱(883Basic IC Plus离子色谱仪/EJYS-FX-005)测定,Na⁺、Mg²⁺、Ca²⁺和K⁺采用iCAP7200电感耦合等离子体发射光谱仪/EJYS-FX-008测定,溶解性总固体根据《水质悬浮物的测定重量法》GB/T 11901—1989测定,电导率采用HQ14D/电导率仪EJYS-FX-018测定,碱度采用《水和废水监测分析方法》(第4版增补版)酸碱指示剂滴定法(B),2019—2021年神东监测矿井水时间规律F⁻采用《水和废水监测分析方法》(第4版增补版)液相离子色谱仪(瑞士万通930型)测定。岩心元素分析采用X射线荧光光谱仪,ZSX Primus II,岩心经过物理破碎和研磨后进行测定。

采用Aqqa1.5绘制矿井水Piper三线图,Origin 2022绘制矿井水Gibbs图。研究采用Piper三线图及相关性分析等方法分析地下水水样的水化学类型及其特征。水-岩耦合作用矿物的溶解与沉淀受到矿物在地下水中的饱和指数(SI)决定,采用PHREEQC 2.15计算石膏、方解石、白云石和萤石的饱和指数。

3 结果与分析

3.1 不同区域矿井水水化学指标

表1为神东北部矿区和中心矿区矿井水水化学指标统计。根据表1可知,神东北部矿区和中心矿区不同煤矿矿井水pH值总体呈碱性,中心矿区不同深度的矿井水pH值呈现出较大差异,北部矿区矿井水pH呈碱性,pH为7.7~8.7,均值为8.3,中心矿区西部矿井水pH呈碱性,pH为6.8~8.9,均值为7.9,中心矿区东部矿井水pH为6.8~8.9,均值为7.7。神东中心矿区东部矿井水F⁻质量浓度基本小于1.0 mg/L,而神东中心矿区西部和北部矿区矿井水F⁻浓度均出现较高的情况,前者在3.0~12.8 mg/L,后者在4.1~13.7 mg/L。神东北部矿区和中心矿区西部矿井水EC平均值分别是2.27和2.72 mS/cm,中心矿区东部矿井水1.04 mS/cm。随着矿井水中F⁻浓度增加,pH值在逐渐增加。

表1 神东北部矿区和中心矿区矿井水水化学指标统计

Table 1 Statistical of mine water hydrochemical in northeastern and central Shendong mining area

项目	pH				EC/(mS·cm ⁻¹)			
	最小值	最大值	平均值	标准差	最小值	最大值	平均值	标准差
北部矿区	7.7	8.7	8.3	0.33	1.79	3.08	2.27	0.49
中心矿区西部	6.8	8.9	7.9	0.60	2.46	3.21	2.72	0.33
中心矿区东部	6.8	8.9	7.7	0.59	0.39	1.82	1.04	0.62

3.2 氟的分布特征

3.2.1 氟的时间变化规律

为阐明神东矿区矿井水 F⁻ 浓度时间变化特征, 选取 2019—2021 年时间范围内神东北部矿区和神东中心矿区西部矿井水 F⁻ 浓度进行分析, 同一取样位置的 F⁻ 含量随时间的变化进行对比分析(图 2), 结果表明 2019—2020 年神东北部矿区和神东中心矿区西部矿井水 F⁻ 含量随季度变化趋势不明显, 2021 年中心矿区西部矿井水 F⁻ 含量较之前出现下降。

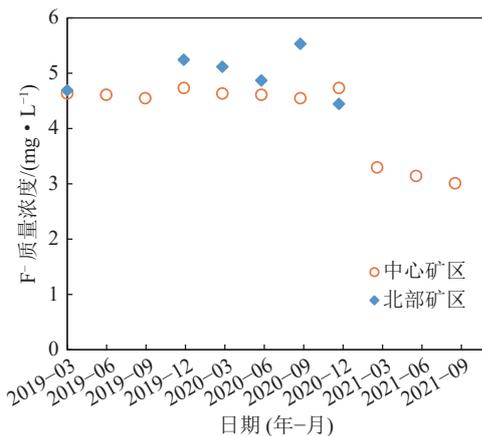


图2 神东矿区矿井水 F⁻ 时间的变化规律

Fig.2 Variation law of F⁻ in mine water with time in Shendong Mining Area

3.2.2 氟的空间分布特征

根据井田方位, 将神东矿区划分为北部矿区和中心矿区。神东北部矿区和神东中心矿区西部矿井水检测情况表明, 含有的 F⁻ 浓度较高; 神东中心矿区东部矿井水 F⁻ 浓度降低, 通常小于 1.0 mg/L。总体来看, 高氟矿井水主要分布在神东北部矿区和中心矿区西部范围, 低氟矿井水主要分布在中心矿区东部范围。

神东中心矿区东部浅层矿井水 F⁻ 浓度范围在 0.3~2.51 mg/L, 深层矿井水 F⁻ 浓度为 5.86 和 6.88 mg/L; 神东中心矿区西部矿井水 F⁻ 浓度范围在 3.0~12.8 mg/L; 神东北部矿区矿井水 F⁻ 浓度集中在 4.11~13.7 mg/L。中心矿区东部矿井水所在煤层上部的含

水层是延安组含水层且富水性强, 松散层萨拉乌苏组、直罗组含水层富水性弱且较难渗流到矿井水中, 下部矿井水 F⁻ 浓度超标率较低, 且超标量较小, 低 F⁻ 矿井水主要分布在 80~130 m 深度内, 高 F⁻ 矿井水分布在 173 m(图 3)。神东北部矿区和中心矿区东部矿井水 F⁻ 浓度较高, 且在 210~300 m 深度范围内 F⁻ 的浓度范围为 2.6~12.8 mg/L, 到 345.0 m~435.0 m 的深度范围 F⁻ 的浓度范围为 4.11~13.7 mg/L; F⁻ 浓度在垂直方向上的分布呈现随深度的增加而增加的趋势, 且与取水煤层的深度有关。神东北部矿区矿井水上部直接补给含水层是延安含水层, 为主要补给水源。中心矿区西部矿井水上部富水性强的含水层是延安组含水层, 表明矿井水上部含水层水化学性质因埋深不同存在差异, 可能是由于上部含水层的岩石矿物中含氟较低所致。通过查阅文献, XRF 岩心扫描结果的可靠度较高^[15]。神东北部矿区和中心矿区延安组岩样含氟矿物 XRF 分析表明北部矿区和中心矿区西部含氟矿物相对含量较高(表 2)。

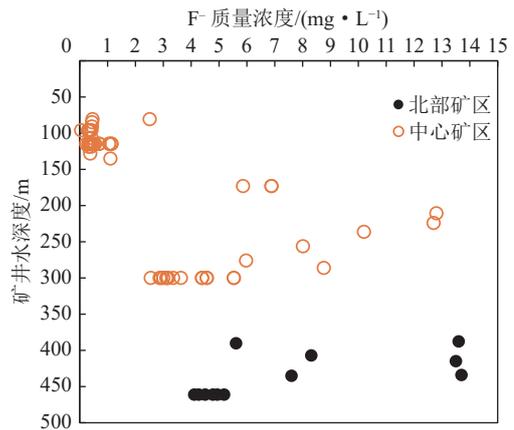


图3 神东矿区不同深度矿井水 F⁻ 的分布

Fig.3 Distribution of F⁻ in mine water F⁻ at different depths in Shendong Mining Area

中心矿区东部地下含水层深度较浅, 而北部矿区和中心矿区西部地下含水层深度相对较深, 造成不同水体之间差异性的主要原因是它们来源的区域位置和深度位置影响不同。

表2 神东北部矿区和中心矿区延安组岩样氟化物统计
Table 2 Statistical of fluoride in rock samples of Yan'an Formation in northeastern and central Shendong Mining Area

项目	氟化物质量分数/%		
	1 ⁻² 煤上部	2 ⁻² 煤上部	4 ⁻² 煤上部
北部矿区	0.050 9	0.055 9	0.082 5
中心矿区西部		0.067 7	
中心矿区东部	—	—	

注：空白为未检测该部分样品；—为未检出含氟物质。

3.3 地下水水化学特征

3.3.1 F⁻与水化学指标的关系

神东矿区矿井水中 F⁻与水化学指标相互关系(表3)。神东北部矿区矿井水的 pH、Cl⁻和 DO 与 F⁻

均呈正相关关系,水温、SO₄²⁻和阳离子与 F⁻呈负相关关系,说明矿井水中高阳离子和 SO₄²⁻对 F⁻浓度有消极作用;中心矿区东部矿井水的 pH 和 Cl⁻与 F⁻呈现出正相关关系,表明矿井水中高 Cl⁻质量浓度对 F⁻富集有积极作用;而神东中心矿区西部矿井水的 pH 和 Cl⁻与 F⁻呈现出正相关关系,SO₄²⁻与 F⁻呈现出负相关关系,表明矿井水中高 SO₄²⁻质量浓度对 F⁻质量浓度有消极作用。结合表1,偏碱性是高氟矿井水的主要水化学环境特征之一,该结果含与 F⁻地下水的水环境特征基本保持一致^[4]。

神东矿区矿井水的 pH 与 F⁻的浓度存在正相关性(图4),北部矿区、神东中心矿区东部和西部矿井水的 pH 与 F⁻浓度正相关关系分别是 R=0.55、R=0.18 和 R=0.67)。

表3 水化学指标与 F⁻的相关关系
Table 3 Correlation between water chemical indexes and F⁻

项目	pH	DO	T	EC	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	TDS	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
北部矿区	0.55	0.39	-0.23	-0.98	-0.71	—	0.23	-0.98	-0.98	-0.85	-0.89	-0.70
中心矿区东部	0.18	0.011	0.01	-0.003	-0.11	-0.13	0.72	-0.19	0.38	-0.03	-0.15	-0.22
中心矿区西部	0.67	0.007 2	-0.08	-0.26	-0.74	0.17	0.43	-0.48	-0.24	-0.63	-0.15	-0.31

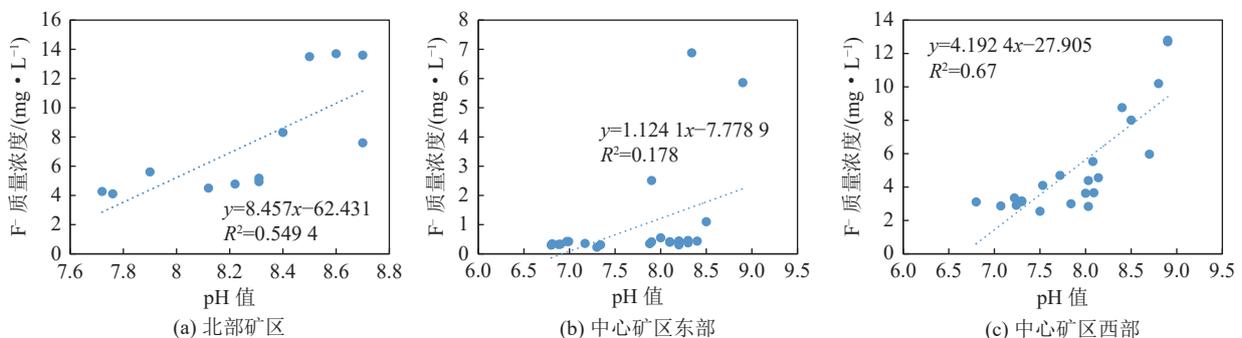


图4 神东北部矿区和中心矿区矿井水 F⁻和 pH 值相关关系

Fig.4 Correlation between F⁻ and pH in mine water in northeastern and central Shendong mining area

神东矿区矿井水的 DO 与 F⁻的质量浓度相关性存在一定不同(图5),北部矿区矿井水的 DO 与 F⁻质量浓度存在正相关关系(图5a),神东中心矿区东部和西部 DO 与 F⁻浓度几乎不相关关系(分别是 R=0.011 和 R=0.001 5)(图5c 和图5b)。神东北部矿区矿井水的 DO 的质量浓度在 7~9 mg/L 范围浮动,神东中心矿区东部和西部的矿井水 DO 的质量浓度分别在 5~12 mg/L 和 5~10 mg/L 范围浮动,DO 质量浓度的差异可能是由于水温差异导致。有研究表明,通过测定 2 个钻孔的地下水样,得知 F⁻与 DO 呈正相关性($r = 0.405$ 和 $r = 0.742$)^[16]。但也有研究得到不同结果,F⁻质量浓度与地表水中的 DO 呈正相关,

而在地下水中,它与 DO 呈负相关,地下水 DO 平均值在 3 和 1.4 mg/L,地表水平均值是 6.9 和 1.2 mg/L^[17]。通过采集印度地下水样品,发现样品中的 DO 和 F⁻浓度相关关系不明显^[18]。

如图6所示,神东北部矿区和中心矿区西部矿井水温度与 F⁻的质量浓度存在负相关性(图6a 和图6c),然而神东中心矿区东部矿井水的温度与 F⁻的质量浓度几乎无正相关性(图6b)。神东北部矿区矿井水的温度主要集中在 15~25 °C,中心矿区东和西部矿井水温分别主要集中在 10~20 °C 和 15~20 °C 之间,随着深度变深,下部含水层所补给矿井水的温度增加,北部矿区矿井水 F⁻的质量浓度也整体上增

加。浅层地下水 (60~120 m) 和深层地下水 (180~300 m) 中 F⁻ 质量浓度和温度均呈现负相关关系

($R=-0.43$ 和 $R=-0.40$)^[19]。OLAKA 等研究也发现 F⁻ 质量浓度与地下水中温度呈负相关关系^[17]。

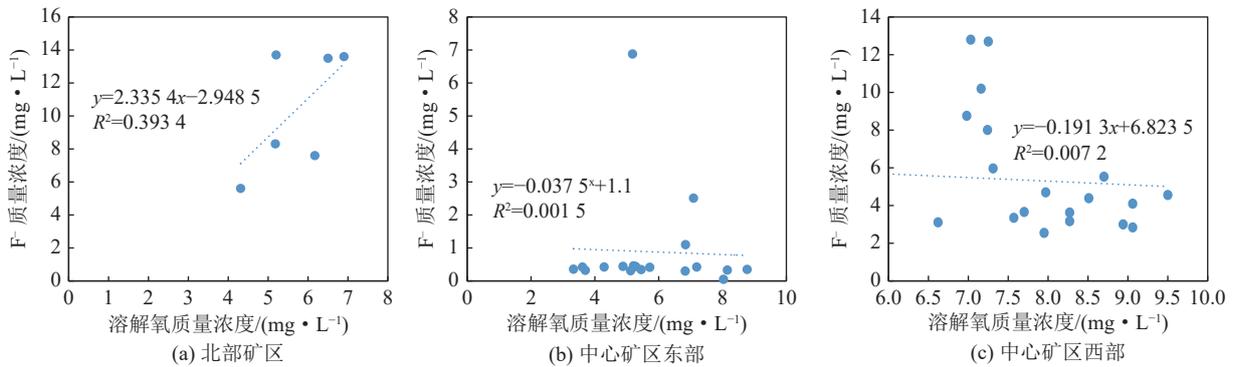


图5 神东北部矿区和中心矿区矿井水溶解氧和 F⁻ 相关关系

Fig.5 Correlation between dissolved oxygen and F⁻ in mine water in northeastern and central Shendong Mining Area

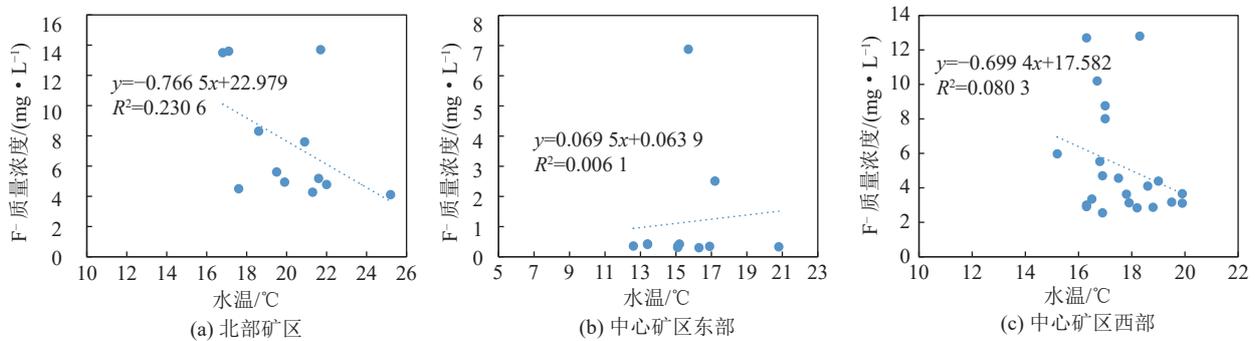


图6 神东北部矿区和中心矿区矿井水温度和 F⁻ 相关关系

Fig.6 Correlation between water temperature and F⁻ in mine water in northeastern and central Shendong Mining Area

一般来说,地下水比地表水具有更高的 F⁻ 浓度。神东北部矿区矿井水 F⁻ 浓度明显大于神东中心矿区东部和西部矿井水 F⁻ 浓度, F⁻ 浓度的提高与水温提高具有关联性,高 F⁻ 浓度和低地表热量之间明显关联(图7)。地下水中 F⁻ 浓度可能受到相对较高的温度影响,随着地下水温度升高出现增加^[20-21]。由于地壳存在地热梯度,深层地下水往往会比同一位置的浅层地下水产生更高的水温,有利于在碱性 pH 条件下从矿物中释放氟化物^[13]。受到地热系统地温梯度的影响,萤石等含 F⁻ 矿物溶解度随水温的增加而增加,进而提高含水层 F⁻ 浓度^[17, 22-23]。

神东北部矿区延安组矿井水的 NO₃⁻-N 与 F⁻ 的质量浓度无相关性(图8a),神东中心矿区东部和西部矿井水的 NO₃⁻-N 与较低 F⁻ 质量浓度分别存在弱负相关性和几乎无相关性(分别是 $R=-0.0018$ 和 $R=-0.016$) (图8c和图8b)。《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)中规定地表水 NO₃⁻-N 质量浓度小于 10 mg/L,神东矿区矿井水 NO₃⁻-N 质量浓度在 0~1 mg/L 的范围浮动。浅层地下水中 NO₃⁻-N 含量

高于深层地下水,可能受到人类活动的影响。

神东北部矿区和中心矿区西部和东部矿井水的 Cl⁻ 与 F⁻ 正相关性(图9)。深层矿井水中 Cl⁻ 含量高于浅层矿井水,可能是由于所处含水层性质的差异以及不同深度地质结构不同造成。

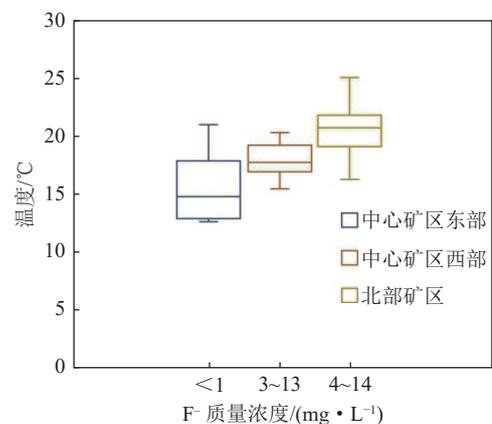


图7 神东北部矿区和中心矿区矿井水不同 F⁻ 的温度分布
Fig.7 Temperature distribution of different F⁻ concentrations in mine water in northeastern and central Shendong Mining Area

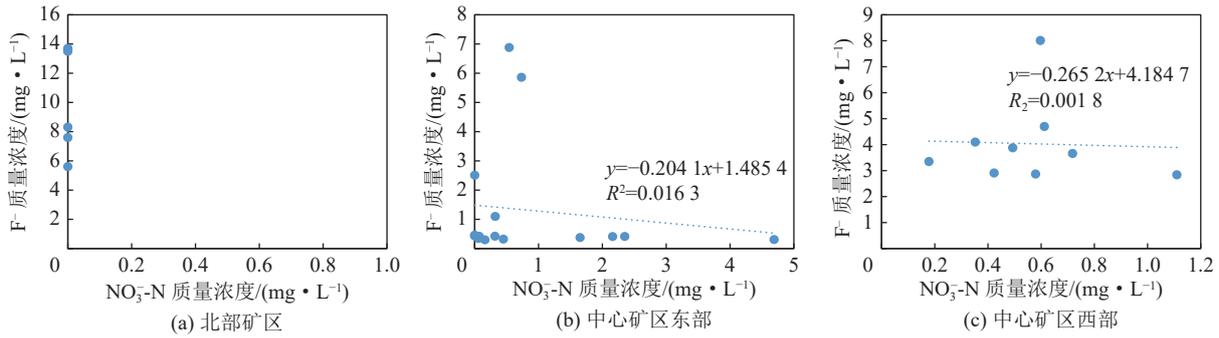


图8 神东北部矿区和中心矿区矿井水NO₃-N和F⁻相关关系

Fig.8 Correlation between NO₃-N and F⁻ in mine water in northeastern and central Shendong Mining Area

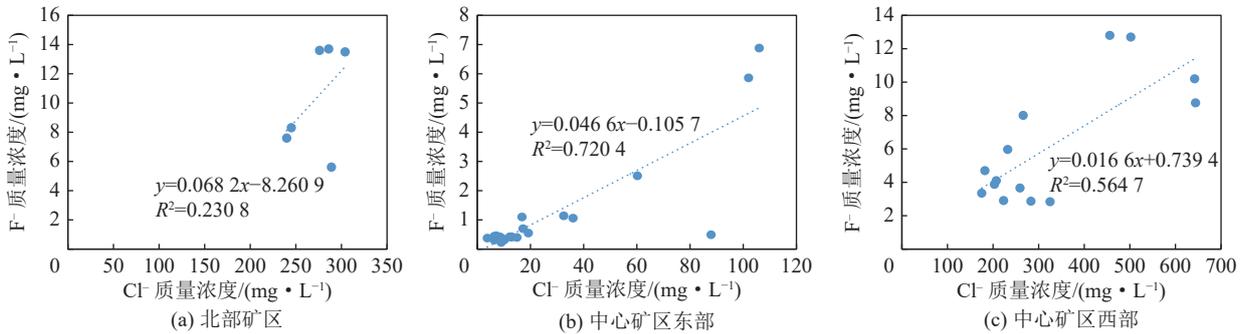


图9 神东北部矿区和中心矿区矿井水Cl⁻和F⁻相关关系

Fig.9 Correlation between Cl⁻ and F⁻ in mine water in northeastern and central Shendong Mining Area

神东北部矿区和中心矿区西部和东部矿井水的SO₄²⁻与F⁻具有较强负相关性(图10)。神东北部矿区SO₄²⁻质量浓度在50~100 mg/L,含有较高F⁻质量浓度范围的神东中心矿区矿井水SO₄²⁻质量浓度在400~800 mg/L。

3.3.2 水化学类型

Piper 三线图是水化学成分的有效图形表示,用于表示一组水样的化学相的来源,是地下水研究中广泛使用的图表。神东矿区不同矿井水的化学相的来源差异较大,Piper 三线图中(图11)北部矿区矿井水样品的阳离子主要是Na⁺,阴离子主要是HCO₃⁻,其次是Cl⁻,水化学类型为Na-HCO₃-Cl型水(83.7%)

和Na-Cl-HCO₃型水(16.3%)。中心矿区高氟矿井水样品的阳离子主要是Na⁺,阴离子主要是Cl⁻,其次是HCO₃⁻和SO₄²⁻,水化学类型为Na-Cl-HCO₃型水(45.5%)Na-SO₄-Cl和Na-HCO₃-Cl型水(45.5%)。中心矿区低氟矿井水样品的阳离子主要是Ca²⁺和Na⁺,阴离子主要是SO₄²⁻,其次是HCO₃⁻和Cl⁻,水化学类型为Ca-HCO₃-SO₄型水(38.5%)、Na-SO₄-HCO₃(30.8%)和Mg-SO₄-HCO₃型水(15.4%)。

3.4 高氟地下水的成因

3.4.1 蒸发浓缩作用

吉布斯图(Gibbs)显示地下水的离子特征和成因^[24]。Gibbs图通过水样的TDS值,阴离子C(Cl⁻)/

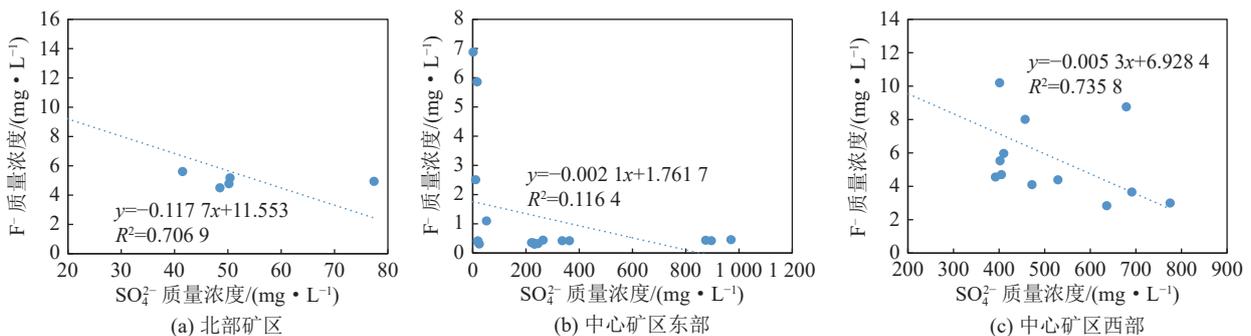


图10 神东北部矿区和中心矿区矿井水SO₄²⁻和F⁻相关关系

Fig.10 Correlation between SO₄²⁻ and F⁻ in mine water in northeastern and central Shendong Mining Area

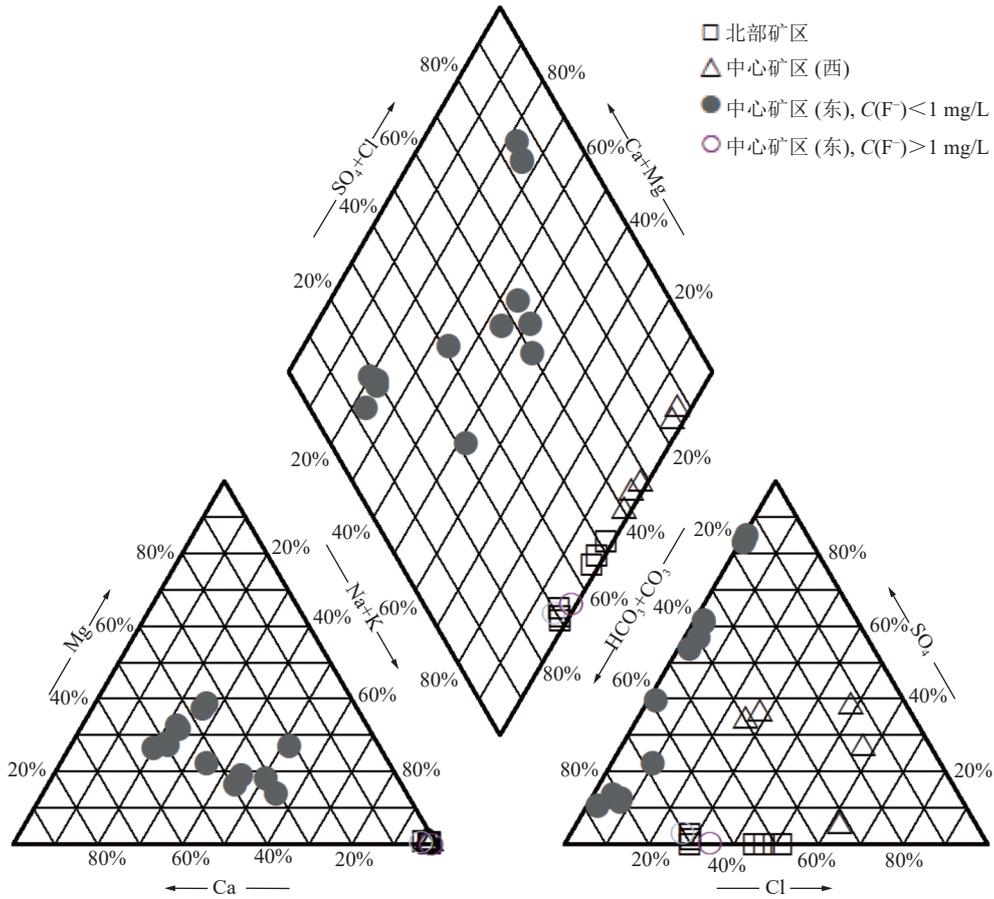


图 11 神东北部矿区和中心矿区矿井水水化学成分 piper 三线图

Fig.11 Piper diagram for mine water in northeastern and central Shendong Mining Area

$C(\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$ 或阳离子 $C(\text{Na}^+)/C(\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ 的关系, 建立较直观地水化学成分形成的作用。由图 12 可知, 神东北部矿区和神东中心矿区东部矿井水 TDS 值大于 1 000 mg/L, 中心矿区西部矿井水 TDS 值 200 ~ 1 700 mg/L, 降水控制作用几乎不存在对地下

水化学组分影响, 这与该区干燥少雨的气候条件一致; 神东矿区矿井水主要受岩石风化及蒸发浓缩共同控制。根据 TDS 值大小, 当 TDS 值中等且 $C(\text{Na}^+)/C(\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ 或 $C(\text{Cl}^-)/C(\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$ 比值小于 0.5 时, 水化学组分主要受岩石风化作用; TDS 值

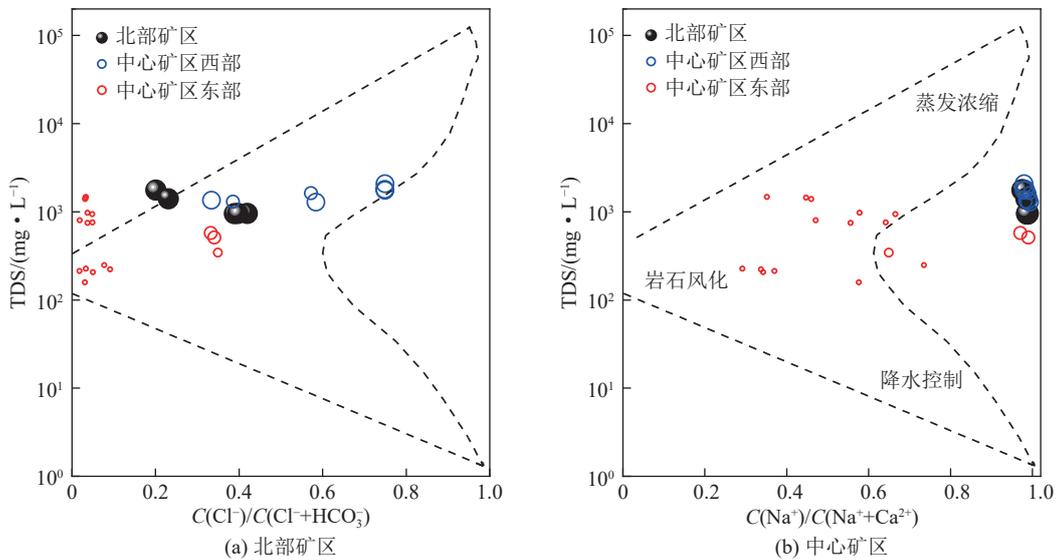


图 12 神东北部矿区和中心矿区矿井水 Gibbs 图

Fig.12 Plots of the major ions within Gibbs model for mine water in northeastern and central Shendong Mining Area

较高且 $C(\text{Na}^+)/C(\text{Na}^++\text{Ca}^{2+})$ 或 $C(\text{Cl}^-)/C(\text{Cl}^-+\text{HCO}_3^-)$ 比值接近于 1 时,水化学组分主要受蒸发浓缩作用。神东中心矿区西部矿井水 $C(\text{Na}^+)/C(\text{Na}^++\text{Ca}^{2+})$ 集中在 0.6 以下,多数样品 TDS 值小于 1.0g/L,主要集中在 Gibbs 图的中部,说明岩石风化是水化学组分主要的控制因素;神东北部矿区和神东中心矿区东部矿井水 $C(\text{Na}^+)/C(\text{Na}^++\text{Ca}^{2+})$ 值集中在 0.9 左右,在 Gibbs 图的中部且靠上,蒸发浓缩和岩石风化是水化学组分主要的控制因素。高氟矿井水比低氟矿井水的 TDS 值高,高氟矿井水具有较强的水-岩相互作用。

3.4.2 阳离子交换

阳离子交换作用是控制地下水离子浓度的一项重要影响机制,该过程影响 F⁻ 的溶解。采用氯碱指数 (Chloro-Alkaline, CAI1 和 CAI2) 对研究区矿井水阳离子交换作用进行分析。

如果氯碱指数 (CAI1 和 CAI2) 为正值,地下水中的 Na⁺和 K⁺与含水层中的 Ca²⁺和 Mg²⁺发生阳离子交换;如果地下水中的 Ca²⁺和 Mg²⁺与 Na⁺和 K⁺发生阳离子交换,氯碱指数为负值,且绝对值越大,表示阳离子交换作用愈强烈。由图 13 可知,神东北部矿区和中心矿区东部矿井水的氯碱指数均为负值,神东中心矿区西部井水 CAI1 值均为正, F⁻ 质量浓度越低 CAI1 值越低,表明低 F⁻ 质量浓度矿井水的 Ca²⁺和 Mg²⁺与 Na⁺和 K⁺发生阳离子交换作用较强。

3.4.3 水文地球化学模拟

饱和指数 (SI) 可以判断地下水与岩石、矿物之间的反应。当 SI = 0 时,矿物在地下水中处于平衡状态; SI > 0 时,矿物在地下水中处于过饱和状态,具有沉淀趋势,反之则处于溶解作用。

神东北部矿区和中心矿区西部深层地下水中石膏具有溶解趋势,方解石和白云石则处于平衡状态,神东中心矿区东部地下水中石膏具有较弱的溶解趋势,方解石和白云石则具有较强溶解趋势。神东北部矿区矿井水和中心矿区西部高 F⁻ 浓度矿井水萤

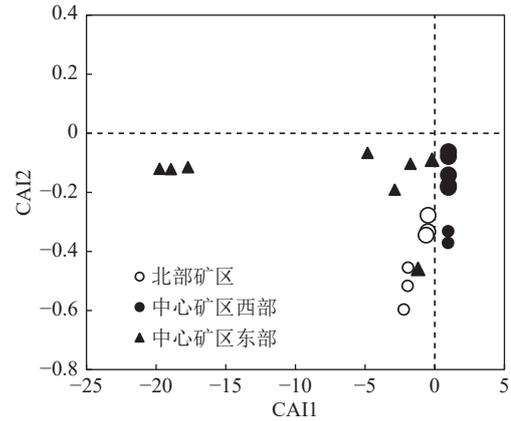
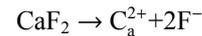


图 13 神东北部矿区和中心矿区矿井水中氯碱指数(CAI)关系
Fig.13 Correlation between CAI1 and CAI2 in mine water in northeastern and central Shendong Mining Area

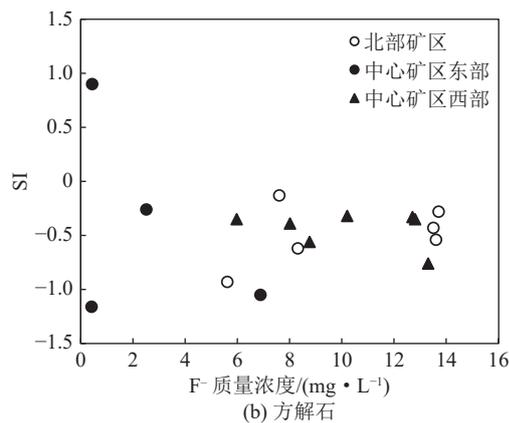
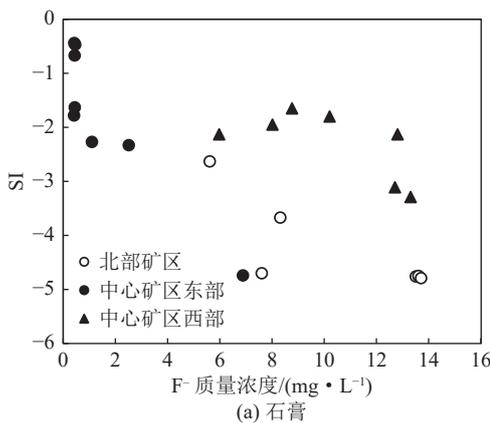
石处于平衡状态,而神东中心矿区西部相对较低 F⁻ 浓度矿井水和中心矿区东部矿井水萤石处于溶解状态(图 14),因此高 F⁻ 质量浓度矿井水地下水中主要发生以下反应:



神东北部矿区和中心矿区西部深层地下水中萤石的溶解是导致地下水中的 F⁻ 质量浓度较高的主要原因。

4 结 论

1)神东矿区矿井水中 F⁻ 质量浓度水平方向上呈现北部和西南部高、东南部低的现象;垂直方向上呈现随开采深度的增加而增加的趋势,且与取水层位的深度有密切关系。含量平均值差异较大。不同深度延安组地下水补给矿井水中 F⁻ 质量浓度的差异较大,北部矿区矿井水中 F⁻ 质量浓度范围为 4.1 ~ 13.7 mg/L,深度在 345 ~ 435 m。中心矿区东部矿井水中 F⁻ 质量浓度较低,主要分布在 80 ~ 130 m。中心矿区西部矿井水中 F⁻ 质量浓度范围为 2.6 ~ 12.8 mg/L,主要分布在 210 ~ 300 m 深度范围。



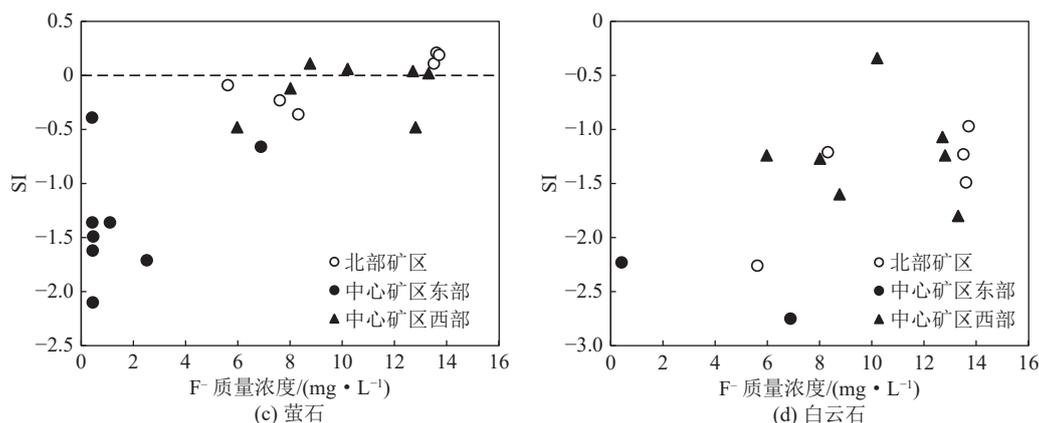


图 14 神东北部矿区和中心矿区矿井水 F 和 SI 关系图

Fig.14 Correlation between SI and F⁻ in mine water in northeastern and central Shendong Mining Area

2) F⁻质量浓度与神东矿区的水环境条件有关。神东矿区矿井水 pH 和 Cl⁻与 F⁻均呈正相关关系, SO₄²⁻、Ca²⁺和 Mg²⁺与 F⁻呈现出负相关关系。高 F⁻矿井水的水温通常大于低 F⁻矿井水。北部矿区矿井水的水化学类型为 Na-HCO₃-Cl 型水 (83.7%) 和 Na-Cl-HCO₃ 型水 (16.3%)。中心矿区高 F⁻矿井水水化学类型为 Na-Cl-HCO₃ 型水 (45.5%) Na-SO₄-Cl 和 Na-HCO₃-Cl 型水 (45.5%)。中心矿区低 F⁻矿井水水化学类型为 Ca-HCO₃-SO₄ 型水 (38.5%) 和 Na-SO₄-HCO₃ (30.8%)。

3) 北部矿区和中心矿区矿西部水-岩相互作用导致的含氟矿物溶解是导致矿井水中的 F⁻浓度较高的主要原因。强烈的蒸发浓缩作用、阳离子交替吸附, 共同导致矿井水中 F⁻的富集。

参考文献(References):

[1] LI P, HE X, LI Y, *et al.* Occurrence and health implication of fluoride in groundwater of loess aquifer in the chinese loess plateau: a case study of Tongchuan, Northwest China[J]. *Exposure and Health*, 2019, 11(2): 95-107.

[2] PI K, WANG Y, XIE X, *et al.* Hydrogeochemistry of co-occurring geogenic arsenic, fluoride and iodine in groundwater at Datong Basin, northern China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 300(30): 652-661.

[3] DHANYA RAJ E, *et al.* Fluoride contamination in groundwater resources of Alleppey, southern India[J]. *Geoscience Frontiers*, 2017(8): 117-124.

[4] FENG F, JIA Y, YANG Y, *et al.* Hydrogeochemical and statistical analysis of high fluoride groundwater in northern China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020(7): 34840-34861.

[5] NARSIMHA A., SUDARSHAN V. Contamination of fluoride in groundwater and its effect on human health: a case study in hard rock aquifers of Siddipet, Telangana State, India[J]. *Applied Water Science*, 2017, 7: 1-12.

[6] PANEZAI N, ELLAHI M, ULLAH H. Assessment of Fluoride in

drinking water and its correlation with different physicochemical parameters in the selected areas of Quetta, Pakistan[J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2018, 414(1): 012047.

[7] WHO (World Health Organization). Guidelines for drinking-water quality - 4th edition[J]. *Asian water: Asia's journal of environmental technology*, 2011.27(7):1.

[8] WANG Z, GUO H, XING S, *et al.* Hydrogeochemical and geochemical controls on the formation of high fluoride groundwater[J]. *Journal of Hydrology*, 2021, 598(1/2): 126372.

[9] RASHID A, GUAN D X, FAROOQI A, *et al.* Fluoride prevalence in groundwater around a fluorite mining area in the flood plain of the River Swat, Pakistan[J]. *Science of The Total Environment*, 2018, 635(1): 203-215.

[10] SU H, WANG J, LIU J. Geochemical factors controlling the occurrence of high-fluoride groundwater in the western region of the Ordos basin, northwestern China[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 252: 1154-1162.

[11] CAO H, XIE X, WANG Y, *et al.* Predicting geogenic groundwater fluoride contamination throughout China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2022, 115: 140-148.

[12] OSSAIN M, PATRA P K. Hydrogeochemical characterisation and health hazards of fluoride enriched groundwater in diverse aquifer types[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 258: 113646.

[13] ADIMALLA N, LI P, QIAN H. Evaluation of groundwater contamination for fluoride and nitrate in semi-arid region of Nirmal Province, South India: A special emphasis on human health risk assessment (HHRA)[J]. *Human & Ecological Risk Assessment*, 2018,25(5):1-18.

[14] 伊茂森. 神东矿区浅埋煤层关键层理论及其应用研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2008.

YI Maosen. Study and application of key strata theory in shallow seam of shendong mining area[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2008.

[15] 杨欢, 曾蒙秀, 彭海军, 等. 基于XRF岩芯扫描的贵州喀斯特地区晚全新世泥炭古环境研究[J]. *第四纪研究*, 2020, 40(5): 1154-1169.

[16] SHAILAJA K, JOHNSON M. Fluorides in groundwater and its

- impact on health[J]. *Journal of Environmental Biology*, 2007, 28(2): 331-332.
- [17] OLAKA L A, WILKE F, OLAGO D O, *et al.* Groundwater fluoride enrichment in an active rift setting: Central Kenya Rift case study[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 545/546: 641-653.
- [18] KARUNAKARAN K, THAMILARASU P, Sharmila R. Statistical Study on Physicochemical Characteristics of Groundwater in and around Namakkal, Tamilnadu, India[J]. *Journal of Chemistry*, 2009, 6(3): 909-914.
- [19] 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 Xiaole, WANG Shiqin, ZHAO Huan, *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.
- [20] VALENZUELA-VASQUEZ L, Ramirez-Hernandez J, Reyes-Lopez J, *et al.* The origin of fluoride in groundwater supply to Hermosillo City, Sonora, México[J]. *Environmental Geology*, 2006, 51(1): 17-27.
- [21] GBADEBO A M. Groundwater fluoride and dental fluorosis in southwestern Nigeria[J]. *Environmental Geochemistry & Health*, 2012, 34(5): 597-604.
- [22] ZHANG W, ZHOU L, TANG H, *et al.* The solubility of fluorite in Na-K-Cl solutions at temperatures up to 260 °C and ionic strengths up to 4 mol/kg H₂O[J]. *Applied Geochemistry*, 2017, 82: 79-88.
- [23] ABIYE T, BYBEE G, LESHOMO J. Fluoride concentrations in the arid namaqualand and the waterberg groundwater, South Africa: understanding the controls of mobilization through hydro-geochemical and environmental isotopic approaches[J]. *Groundwater for Sustainable Development*, 2018, 6: 112-120.
- [24] GIBBS R J. Mechanisms controlling world water chemistry[J]. *Science*, 1970, 170(3962): 1088-1090.