

兰州不同城镇功能区地下水氟赋存特征及影响因素

吕晓立, 郑跃军, 刘可, 李春燕, 赵伟, 韩占涛

Characteristics and driving factors of fluoride in groundwater in different urban functional area of Lanzhou city

LYU Xiaoli, ZHENG Yuejun, LIU Ke, LI Chunyan, ZHAO Wei, and HAN Zhantao

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202211074>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

海原盆地地下水咸化特征和控制因素

Groundwater salinization characteristics and controlling factors in the Haiyuan Basin

王雨山, 李成, 李海学, 程旭学, 刘伟坡, 张梦南 水文地质工程地质. 2019, 46(4): 10-17

霍城县地下水资源构成变化及驱动力分析

An analysis of groundwater resources composition and driving force in Huocheng county

霍世璐, 王文科, 段磊, 李瑛, 张琛, 刘明明, 曾磊 水文地质工程地质. 2020, 47(2): 51-59

塔城盆地地下水“三氮”污染特征及成因

Distribution and source of nitrogen pollution in groundwater in the Tacheng Basin

吕晓立, 刘景涛, 周冰, 朱亮 水文地质工程地质. 2019, 46(2): 42-42

包气带岩性结构对地下水生态功能影响特征

Influences of lithology and structure of the vadose zone on groundwater ecological function

崔浩浩, 张光辉, 刘鹏飞, 王金哲, 田言亮, 王茜 水文地质工程地质. 2022, 49(5): 52-62

三江平原地下水流场演化趋势及影响因素

An analysis of the evolution trend and influencing factors of the groundwater flow field in the Sanjiang Plain

刘伟朋, 崔虎群, 刘伟坡, 程旭学, 李志红 水文地质工程地质. 2021, 48(1): 10-17

黑河流域中游盆地地表水与地下水转化机制研究

Study on the conversion mechanism of surface water and groundwater in the middle reaches of the Heihe River Basin

祁晓凡, 李文鹏, 崔虎群, 康卫东, 刘振英, 邵新民 水文地质工程地质. 2022, 49(3): 29-43



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

DOI: 10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202211074

吕晓立, 郑跃军, 刘可, 等. 兰州不同城镇功能区地下水氟赋存特征及影响因素 [J]. 水文地质工程地质, 2024, 51(2): 215-226.
LYU Xiaoli, ZHENG Yuejun, LIU Ke, et al. Characteristics and driving factors of fluoride in groundwater in different urban functional area of Lanzhou city[J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2024, 51(2): 215-226.

兰州不同城镇功能区地下水氟赋存特征及影响因素

吕晓立¹, 郑跃军¹, 刘可¹, 李春燕¹, 赵伟¹, 韩占涛²

(1. 中国地质环境监测院, 北京 100081; 2. 生态环境部土壤与农业农村生态环境
监管技术中心, 北京 100012)

摘要: 高氟地下水对生态环境及人类健康存在潜在威胁。城镇化地区受地质背景与人类活动双重影响, 地下水中氟的来源及其分布较为复杂, 探讨地下水中氟的赋存特征对于保障地下水供水安全具有重要意义。以西北干旱区最大的工业城市兰州为例, 采用数理统计、离子比、饱和指数分析等方法, 研究了兰州不同城镇功能区高氟地下水的赋存环境特征及主要水文地球化学过程, 阐明了人为活动对氟化物迁移富集的影响。结果表明: (1) 研究区地下水中 F 的质量浓度介于 0 ~ 4.8 mg/L 之间, 超出地下水质量Ⅲ类标准(1.0 mg/L)的高氟水共计 13 组, 超标率为 20.3%。(2) 受人类活动强度与不同人为源输入影响, 不同城镇功能区地下水中氟的赋存特征差异明显, 其中西固工业区地下水中氟含量最高, 高氟地下水样品占 47.4%; 城关老城区和断陷盆地新城区地下水中的氟含量相对较低, 高氟地下水占比依次为 7.1% 和 9.7%。(3) 研究区高氟地下水以 $\text{SO}_4 \cdot \text{Cl} - \text{Na}$ 和 $\text{Cl} \cdot \text{SO}_4 - \text{Na}$ 型水为主, 表现出贫钙富钠弱碱性特点。(4) 含氟矿物的溶解、方解石与白云石的沉淀/溶解、黏土矿物表面钙与钠之间的阳离子交换、强烈的蒸发浓缩作用和盐效应是导致研究区地下水中氟化物富集的主要水文地球化学过程。研究表明城镇化、工业化导致天然高氟水进一步劣变恶化, 工业废水的泄漏是西固工业区地下水氟浓度升高的重要驱动力。结果可为高氟背景区人为干扰下的氟化物迁移富集研究提供借鉴。

关键词: 兰州河谷盆地; 地下水; 氟; 来源; 驱动因素; 离子比; 城镇化

中图分类号: P641.3; X141

文献标志码: A

文章编号: 1000-3665(2024)02-0215-12

Characteristics and driving factors of fluoride in groundwater in different urban functional area of Lanzhou city

LYU Xiaoli¹, ZHENG Yuejun¹, LIU Ke¹, LI Chunyan¹, ZHAO Wei¹, HAN Zhantao²

(1. China Institute of Geo-Environment Monitoring, Beijing 100081, China; 2. Technical Centre for Soil, Agriculture and Rural Ecology and Environment, Ministry of Ecology and Environment, Beijing 100012, China)

Abstract: High-fluorine groundwater is a potential threat to ecological environment and human health. The source and distribution of fluoride in groundwater in urbanized areas are complicated due to the double influence of geological background and human activities. It is of great significance to identify the characteristics of fluorine in groundwater to ensure the safety of groundwater. This study analyzed the environmental characteristics and main hydrogeochemical processes of high-fluorine groundwater in different urban functional areas of Lanzhou city, the largest industrial city in the arid region of Northwest China, based on the mathematical statistics, ion ratios and

收稿日期: 2022-11-21; 修订日期: 2023-12-15

投稿网址: www.swd zgcdz.com

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目(DD20230075); 国家自然科学基金项目(41472226)

第一作者: 吕晓立(1978—), 女, 硕士, 教授级高级工程师, 主要从事水资源与水环境演化研究。E-mail: 2767398591@qq.com

通讯作者: 韩占涛(1977—), 男, 博士, 研究员, 主要从事水土污染机理与修复研究。E-mail: 70522975@qq.com

saturation index analysis. Then the influence of human activities on the migration and enrichment of fluoride was revealed. The results show that the $\rho(\text{F}^-)$ in the groundwater in the study area ranges from 0 to 4.8 mg/L, and 13 high-fluoride water samples exceeded the standard of groundwater quality Class III (1.0 mg/L), with an excess rate of 20.3%. Under the influence of intensity of human activity and sources of human input, the distribution characteristics of fluorine in groundwater in different urban functional areas are prominently different. The fluorine content of groundwater in the Xigu Petrochemical Industrial Zone is the highest, with the 47.4% of high-fluorine groundwater. While in commercial residential areas and new urban areas the fluorine content is relatively low, with the 7.1% and 9.7% of high-fluorine groundwater, respectively. The high-fluorine groundwater in the study area is mainly $\text{SO}_4 \cdot \text{Cl}-\text{Na}$ and $\text{Cl} \cdot \text{SO}_4-\text{Na}$ type water, which is low in calcium, rich in sodium and weak in alkalinity. The dissolution of fluorinated minerals, precipitation/dissolution of calcite and dolomite, cation exchange between calcium and sodium on the surface of clay minerals, strong evaporation and salt effect are the main hydrogeochemical processes of fluoride enrichment in groundwater in the study area. Urbanization and industrialization lead to the further deterioration of natural high fluorine water, the industrial wastewater leakage from petrochemical leads to the further dissolution of fluoride in the formation, which is an important driving force for the enrichment of high fluorine groundwater in the Xigu Industrial Zone. The study provides basic information for the fluoride migration and enrichment in the high fluoride background area with human activities.

Keywords: Lanzhou valley basin; groundwater; fluorine; origin; driving factors; ion ratio; urbanization

氟是一种广泛存在于自然环境中,化学性质活泼的卤族元素^[1]。氟作为人体必需的微量元素,可以增加骨骼强度,预防龋齿^[2],但长期饮用含有过量氟化物的水对居民的身体健康存在潜在威胁。饮用水中氟质量浓度大于 1.5 mg/L 会引起氟斑牙,4~8 mg/L 可能会导致氟骨骼症^[3-4]。暴露于高氟地下水地区的儿童受到的影响更为严重,有智力发育迟缓的风险。高氟地下水是一个全球性的环境问题,地方性氟中毒存在于许多国家和地区。受氟影响严重的国家包括中国^[5]、印度^[6]、埃塞俄比亚^[7]、巴基斯坦^[8]和墨西哥^[9]等。中国高氟水主要分布在北方干旱半干旱区的内陆盆地,约有 2 600 万人受到高氟地下水的影响^[10],并伴有饮用高氟水引起的地方性氟中毒疾病。因此,识别高氟地下水的形成机制对供水安全和环境保护至关重要。

地下水中氟化物浓度易受自然环境和人为活动双重影响。沉积地层中含氟矿物的风化溶解是地下水中氟的天然来源,如萤石(CaF_2)、硅铝石、黑云母和氟磷灰石($\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$)等^[11-12]。含水层岩性、地下水酸碱环境、径流条件和气候是地下水中氟迁移和富集的主要影响因素,干旱半干旱区蒸发浓缩作用是浅层地下水中氟富集的重要影响因素^[13-14]。溶解-沉淀、吸附解吸、阳离子交换和混合作用是地下水中氟富集的主要水文地球化学过程^[2]。低浓度钙的碳酸氢盐水影响氟化物的溶解平衡,热力学模型表明,方解石沉淀可以去除地下水中的 Ca^{2+} ,提高萤石的溶解度促使

氟富集。碱性环境中 OH^- 和 HCO_3^- 置换出吸附态的 F^- 进入含水层^[3]。干旱半干旱环境下,降雨稀少、蒸发强烈,尤其是在地下水排泄区,径流缓慢,地下水循环条件差,进一步引起氟化物浓缩富集。此外,人类活动对地下水中氟化物的迁移和富集也有重要影响。城镇化进程中,煤炭的燃烧、磷肥的生产与应用和含氟工业废水的渗漏均是地下水中氟的重要来源^[15]。农业污水灌溉以及地表水的淋溶下渗促使地层中的氟化物溶解进入含水层。

兰州是西北最大的工业城市,城镇化和工业化导致区内地下水化学特征及水质发生变化。经过数十年的城镇化发展,兰州已形成工业区、商业住宅区、城乡结合处三类功能区。不同城镇功能区人类活动强度及人为源物质输入差异明显,地下水动力场和化学场有着不同的响应。近年来国内外学者对干旱区内陆盆地的^[5,14]、华北平原^[1,3,10]和东北平原^[2]等区域地下水中氟的来源及其迁移富集机理研究较多,但对人为活动影响下,不同城镇功能区地下水中氟的赋存特征及影响因素关注较少。本文以兰州市为例,研究城镇化进程中不同城镇功能区高氟地下水的分布特征、影响因素及含水层中氟的来源,以为当地地下水资源保护提供参考,也为我国西北干旱区高氟地下水的认识提供借鉴。

1 研究区概况

兰州市地处我国陇西黄土高原西北部,气候干

旱, 降水较少, 属半干旱气候区。多年平均气温 8.9℃, 多年平均降水量 315.1 mm, 主要集中在 7—9 月份, 占全年降水量的 60% 以上。区内蒸发强度大, 多年平均蒸发量为 1 650 mm。区内地势北高南低, 南部为基岩山区, 北部为黄土丘陵区, 中部为黄河谷地。受 NW 向、NNW 向平行排列的褶皱和断裂所割, 形成菱形断陷盆地(图 1)。区内广布第四系、古近系和白垩系地

层。南部山区分布基岩裂隙水; 断陷盆地分布松散岩类孔隙水, 为卵砾石含水层, 厚度大, 富水性好, 是区内主要含水层; 西固和东岗一带分布碎屑岩类孔隙裂隙水, 为古近系砂岩和泥岩含水层, 水质差, 不具有供水意义(图 2)。区域地下水从基岩山区接受降水或基岩裂隙水补给, 分别向南北径流排泄于黄河谷地。泉水排泄、人工开采及蒸发为地下水的排泄方式^[16]。

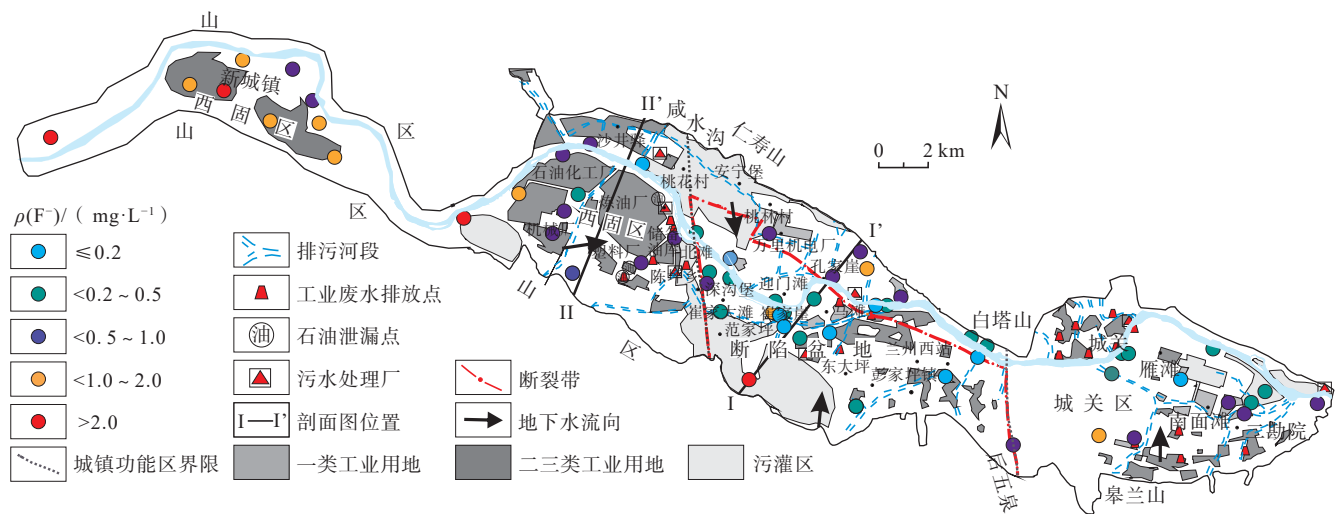


图 1 研究区地下水采样点位置及氟浓度分布图

Fig. 1 Groundwater sampling location and fluorine concentration distribution in the study area

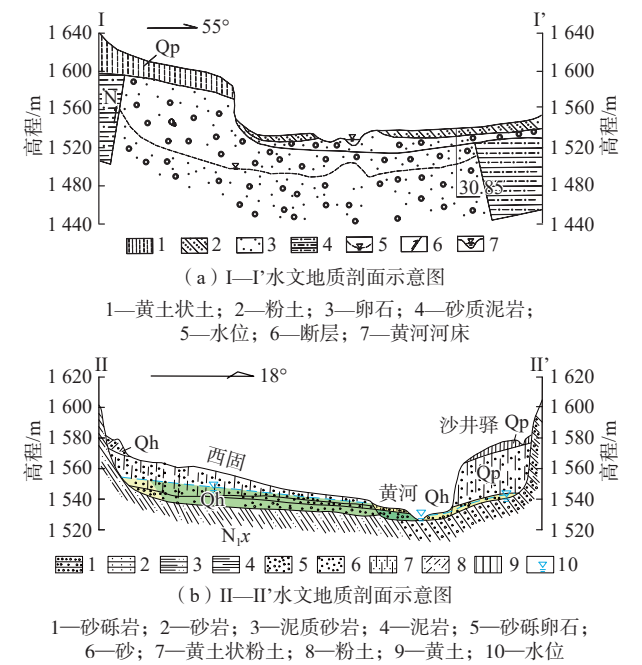


图 2 研究区水文地质剖面示意图

Fig. 2 Hydrogeological profiles in the study area

随着城镇化扩张, 兰州市土地利用类型变化明显, 由 20 世纪 80 年代 70% 为农田、30% 为工商用地

演变为 2021 年 15% 为农田、85% 为工商用地。仅存的农田主要分布于黄河两岸的马滩、崔家大滩和黄土台塬区的彭家坪一带。原来主要为农田的西固区已经改变为集石油、化工、化肥生产为一体的典型石油化工场地。商业区主要集中在七里河区的东部。商业住宅区位于盆地东部的城关区。兰州市人口由 1980 年的 2.14×10^6 人增加到 2021 年的 3.34×10^6 人^[17]。受 20 世纪 80 年代以来的地下水高强度开采和地下水污染影响, 研究区地下水循环与水质变化明显, “三滩”傍河水源地下水位大幅度下降, 形成降落漏斗区, 受南部黄土台塬区高溶解性总固体劣质水补给, 地下水水质恶化, 局部地段硝酸盐呈面状污染^[16]。

2 材料与方法

2.1 样品采集与分析

本次研究基于国家地下水监测工程 2021 年 64 组水化学数据, 均为潜水, 水位埋深介于 2~135 m, 主要集中在 2~20 m。根据《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017)^[18], 测试指标包含 38 项, 包括 pH、总硬度、溶解性总固体、 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、

HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、COD、TFe、 Mn^{2+} 、Cu、Zn、Se、As、Cd、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 Br^- 和 I^- 等。采用 ICP-MS 电感耦合等离子体质谱仪测定阳离子,用 EDTA 滴定法测定总硬度。采用离子色谱(IC)(Shimadzu LC-10ADvp,日本)测定阴离子。执行标准参照《饮用天然矿泉水检验方法》(GB/T 8538—1995)^[19]。

2.2 数据分析

吉布斯(Gibbs)图^[20]是利用半对数坐标表征地表水化学特征、控制因素及其相互关系。本文利用舒卡列夫分类法进行水化学类型分析,利用 Phreeqc 软件计算各离子组分饱和指数(saturation index, SI)和活度,运用 Gibbs 图和离子比等方法探讨不同城镇功能区地下水氟赋存特征与地质背景及人类活动之间的关系。

3 结果

3.1 地下水化学特征

为探讨不同城镇功能区地下水氟赋存特征,将研究区划分为以石油、化工为主体,工业化快速发展的西固区;以商业住宅为主、发展历史最长、人口密集的城关区;城乡结合商业发展较快的断陷盆地新城区(图 1)。本次研究基于地下水化学监测数据 64 组,其

中西固工业区 19 组,城关商业住宅老城区 14 组,城乡结合部断陷盆地新城区 31 组(表 1)。研究区地下水 pH 介于 7.1~8.2 之间,为中性或弱碱性水。研究区地下水阳离子以 Na^+ 为主,阴离子以 SO_4^{2-} 和 Cl^- 为主;高氟地下水以 $\text{SO}_4 \cdot \text{Cl}-\text{Na}$ 和 $\text{Cl} \cdot \text{SO}_4-\text{Na}$ 型水为主(图 3)。研究区溶解性总固体(TDS)变化幅度较大,介于 260~34 030 mg/L,中位值为 2 060 mg/L。研究区地下水高硬度、高 TDS、高硫酸盐、高氟现象普遍,盐化特征突出^[16]。西固工业区地下水各离子组分、TDS 及总硬度明显高于其他两区域(表 1)。断陷盆地受黄河水补给,地下水水质相对较好,各离子组分、TDS 和总硬度均低于其他 2 个区域。

3.2 不同城镇功能区地下水中氟化物分布特征

研究区浅层地下水中 $\rho(\text{F}^-)$ 介于 0~4.8 mg/L,平均值为 0.78 mg/L(表 1)。64 组地下水样品中, $\rho(\text{F}^-) > 1.0 \text{ mg/L}$ 的高氟地下水检出 13 组(占 20.3%)。其中,西固工业区、城关老城区和断陷盆地新城区依次检出高氟水 9 组(占 47.4%)、1 组(占 7.1%)和 3 组(占 9.7%);各功能区地下水中 $\rho(\text{F}^-)$ 中位值依次为 0.96, 0.42, 0.33 mg/L;各功能区地下水氟化物浓度变异系数依次为 77%、63% 和 134%(表 1)。以上表明,不同城镇功能区地下水氟化物浓度分布差异较大,高氟地下

表 1 地下水氟及其水化学特征一览表

Table 1 F^- concentration and hydrochemical characteristics in groundwater

检测项目		F ⁻	TDS	总硬度	pH	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	COD
西固工业区 (n=19)	最小值	0.49	1 130.0	485.0	7.3	213.0	59.5	124	3.1	148.0	90.3	63.1	1.1
	最大值	4.75	34 030.0	7 645.0	7.8	872.0	9 676.0	13 163	46.8	9 546.0	721.0	1 419.0	18.0
	平均值	1.35	10 528.2	2 642.5	7.5	440.4	3 208.6	3 412.8	17.9	2 803.5	366.6	448.0	3.3
	中位值	0.96	6 875.0	2 250.0	7.5	402.5	2 368.0	2 058	16.1	1 362.0	374.8	334.3	2.2
	变异系数/%	77	97	74	2	45	86	111	60	108	52	82	114
城关老城区 (n=14)	最小值	ND	474.0	231.0	7.1	186.0	125.0	39.6	5.0	64.2	59.9	19.8	0.8
	最大值	1.05	9 785.0	3 908.5	8.3	852.0	2 517.5	3 507.0	46.8	2 065.0	639.0	562.0	21.0
	平均值	0.51	2 517.1	1 091.5	7.6	500.3	812.8	578.2	14.2	474.7	239.4	148.5	2.9
	中位值	0.42	1 594.5	877.5	7.6	541.0	477.3	237.5	9.5	261.0	228.0	118.3	1.4
	变异系数/%	63	98	84	5	36	88	156	84	113	65	97	182
新城区 (n=31)	最小值	ND	260.0	186.0	7.3	125.0	30.1	24.3	2.2	20.3	41.5	17.5	ND
	最大值	3.94	27 250.0	7 281.0	8.2	643.0	8 347.0	11 154.0	40.4	6 920.0	957.5	1 187.5	3.7
	平均值	0.55	4 215.1	1 289.1	7.7	303.3	1 195.9	1 236.6	9.4	974.2	244.1	165.6	1.2
	中位值	0.33	1 501.0	818.0	7.6	250.0	323.0	329.0	6.3	163.0	184.5	70.2	0.9
	变异系数/%	134	153	123	4	44	155	190	97	172	91	157	83
合计 (n=64)	最小值	ND	260.0	186.0	7.1	125.0	30.1	24.3	2.2	20.3	41.5	17.5	ND
	最大值	4.75	34 030.0	7 645.0	8.3	872.0	9 676.0	13 163	46.8	9 546.0	957.5	1 419.0	21.0
	平均值	0.57	2 060.0	956.3	7.6	338.0	755.5	446.3	9.3	459.3	233.5	132.0	1.4
	中位值	0.78	5 717.9	1 647.7	7.6	382.5	1 709.6	1 738.6	12.9	1 408.0	279.3	245.6	2.2
	变异系数/%	110	137	103	3	47	129	165	83	157	74	125	151

注:除变异系数和pH无单位外,其他指标均为质量浓度(ρ),单位为mg/L;ND表示低于检出限,计算时ND作0处理。

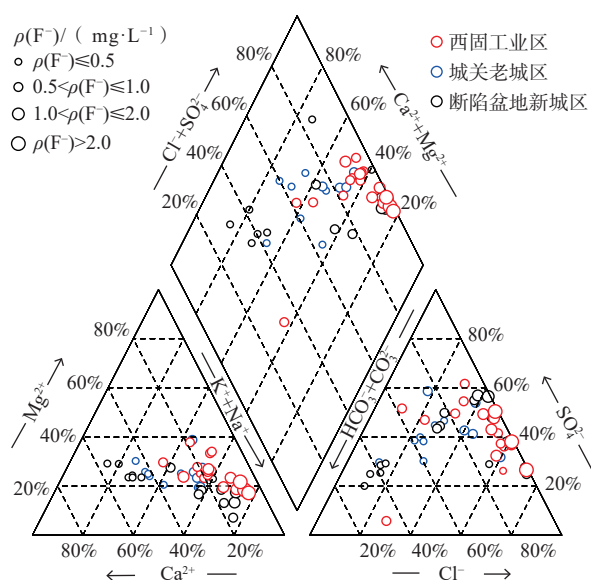
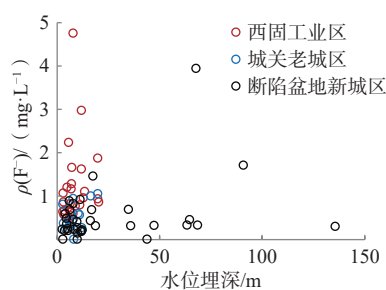


图3 不同城市功能区地下水化学 Piper 三线图

Fig. 3 Piper diagram of groundwater in various urban functional areas

水主要分布在西固工业区,其高氟水比例为老城区和新城区的5倍。研究区 $\rho(\text{F}^-) < 0.5 \text{ mg/L}$ 的低氟地下水呈条带状分布于断陷盆地黄河沿岸, $\rho(\text{F}^-)$ 介于 $0.5 \sim 1.0 \text{ mg/L}$ 的中氟地下水主要分布在黄河北部低山丘陵区以及城关区的雁儿湾一带, $\rho(\text{F}^-) > 1.0 \text{ mg/L}$ 的高氟地下水主要分布于西固石化工业区、沙井驿、盐场堡以及西部新城镇一带,局部地带受沉积地层易溶盐和含氟工业废水下渗影响,高氟地下水呈面状分布(图1)。垂向上,浅层地下水中的氟随着地下水位埋深增加呈降低趋势,高氟地下水水位埋深集中于 $0 \sim 20 \text{ m}$,且氟含量波动性较大,浓度最高达 4.8 mg/L (图4)。

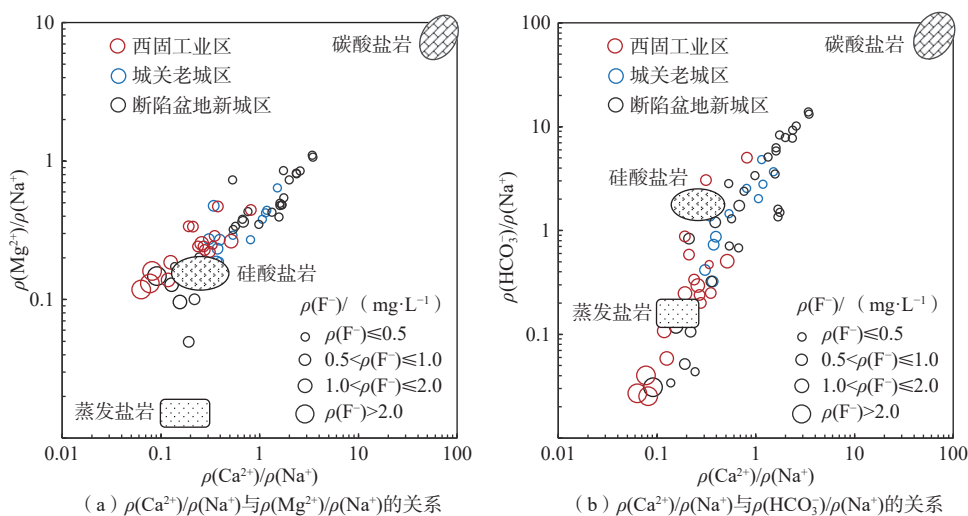
图4 地下水 F^- 与水位埋深关系图Fig. 4 The relationship between F^- content and depth of groundwater level

4 分析与讨论

4.1 矿物溶解与沉淀

兰州河谷盆地地下水发源于南北两侧山体,构成山体的变质岩、火成岩和沉积岩类均富含含氟矿物。据测定,云母和石英中氟含量高达 $2.1\% \sim 5.2\%$,角闪岩、闪长岩中氟含量大于 1.23% ,斜长角闪岩的全氟量达 1867 mg/kg ^[14]。此外,西固区广泛分布的古近系地层中的氟含量为 1164 mg/kg ^[21]。在水岩相互作用下,富氟地层中氟的溶出是地下水氟的主要来源。

$\rho(\text{Ca}^{2+})/\rho(\text{Na}^+)$ 、 $\rho(\text{Mg}^{2+})/\rho(\text{Na}^+)$ 和 $\rho(\text{HCO}_3^-)/\rho(\text{Na}^+)$ 能很好地表征水岩相互作用、蒸发浓缩等水文地球化学过程^[3,22]。研究区高氟地下水主要集中在蒸发盐岩和硅酸盐岩控制端元,其中西固工业区高氟地下水更靠近于蒸发盐岩端元。研究区沉积地层中富含石膏、芒硝和菱镁矿等易溶盐^[16],蒸发盐岩(石膏等)和硅酸盐岩风化溶解伴随着 F^- 的释放(图5)。

图5 地下水中 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 等离子质量浓度比值关系Fig. 5 Relationship between the mass concentration of Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} and HCO_3^-

地下水中的 Na^+ 和 K^+ 主要来源于大气降水、硅酸盐岩或蒸发盐岩溶解。海水和大气降水的 $\gamma(\text{Na}^+)/\gamma(\text{Cl}^-)$ (γ 表示毫克当量浓度) 比值相似, 约为 0.86^[23]。研究区大部分地下水样品点位于 $\gamma(\text{Na}^+)/\gamma(\text{Cl}^-)=1$ 等量线附近, 部分地下水样品 $\gamma(\text{Na}^+)/\gamma(\text{Cl}^-)$ 大于 1, 明显偏离大气降水等量线, 说明, 研究区地下水中的 K^+ 和 Na^+ 主要来源于岩盐溶解和硅铝酸盐岩风化溶解 (图 6a)。此外, 研究区部分样品点位于 $\gamma(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})/\gamma(\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+})=1$

等量线附近, 大部分样品点位于 $\gamma(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})/\gamma(\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+})=1$ 等量线上方 (图 6b), 需要有 Na^+ 、 K^+ 等阳离子来平衡阴离子^[24], 说明研究区地下水 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 主要来源于硫酸盐岩或硅酸盐岩矿物的风化溶解。研究区所有样品点 $\gamma(\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+} - 0.5\text{HCO}_3^-)/\gamma(\text{SO}_4^{2-})$ 均大于 1, 且与 SO_4^{2-} 呈明显的正相关 (图 6c), 进一步说明石膏是研究区地下水化学组分的重要矿物来源^[3]。

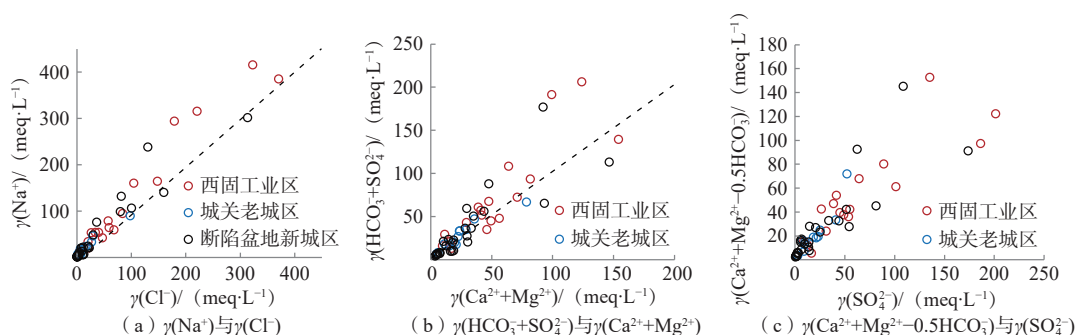


图 6 地下水主要离子来源识别

Fig. 6 Identification of main ion sources in groundwater

萤石 (CaF_2) 是地下水中氟化物的主要来源, 其沉淀/溶解平衡是地下水氟离子浓度的主要控制因素^[25]。方解石 (CaCO_3) 和白云石 ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) 等碳酸盐岩矿物的沉淀/溶解平衡影响着地下水阳离子交换吸附和萤石的沉淀与溶解, 从而影响地下水中的氟离子浓度。

Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度低的地下水有利于氟的富集, 当 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 质量浓度大于 CaF_2 与 MgF_2 的饱和度时, F^- 与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 易形成沉淀。

如图 7(a) 所示, 研究区地下水氟离子浓度与萤石 SI 呈较好的正相关关系, 98% 样品点萤石 SI 小于 0,

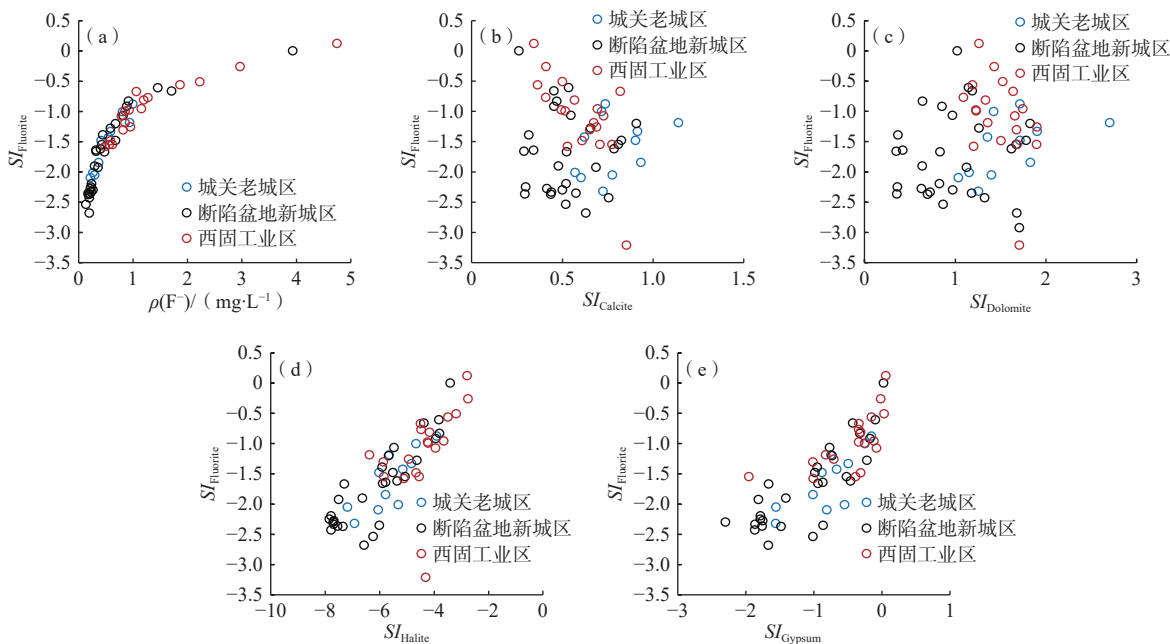


图 7 地下水中 F^- 质量浓度与萤石饱和指数 (a), 萤石饱和指数与方解石 (b)、白云岩 (c)、盐岩 (d) 和石膏 (e) 饱和指数的关系
Fig. 7 The groundwater fluoride vs. fluorite saturation index (a); fluorite saturation index vs. saturation indexes of calcite (b), dolomite (c), halite (d), and gypsum (e), respectively

表明研究区 F 浓度受萤石溶解控制。如图 7(b)(c) 所示,研究区地下水中方解石和白云石的 SI 均大于 0, 为过饱和态,说明方解石和白云石的沉淀去除地下水中的 Ca^{2+} 限制 Ca^{2+} 浓度升高,同时避免了 F 以 CaF_2 的形式沉淀。如图 7(d)(e) 所示,研究区地下水中盐岩和石膏的 SI 均小于 0, 为未饱和态,且二者与萤石 SI 呈较好的正相关关系,表明盐岩和石膏的溶解促进了地下水中氟的释放与富集。兰州河谷盆地沉积地

层中富含石膏、芒硝和菱镁矿等易溶盐,在降水、地表水或灌溉水的淋溶下渗过程中,地下水中氟随蒸发盐岩(石膏和盐岩)的溶解而富集。高盐度可导致萤石饱和指数降低,进一步促进地层中含氟矿物的溶解^[3,26]。研究区高氟地下水通常具有较高浓度的硫酸盐、氯化物、钠离子及 TDS(图 8), 且呈正相关关系,表明盐效应对地下水氟化物富集影响明显。

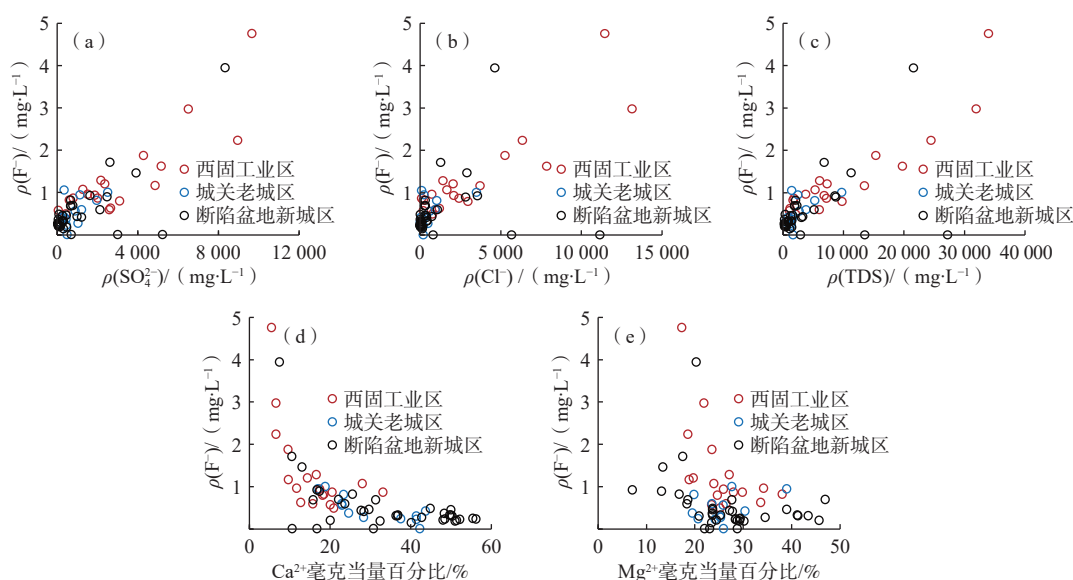


图 8 地下水中 F 质量浓度与 SO_4^{2-} (a)、 Cl^- (b)、TDS (c)、 Ca^{2+} (d) 和 Mg^{2+} (e) 浓度的关系

Fig. 8 The plots of groundwater fluoride vs. SO_4^{2-} (a), Cl^- (b), TDS (c), Ca^{2+} (d) and Mg^{2+} (e)

如图 8(d)(e) 所示,研究区地下水中 F 质量浓度与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 毫克当量百分比呈负相关,说明含钙矿物的溶解/沉淀控制氟的富集^[27]。如 F 与 Ca^{2+} 的活度关系图 9 所示,当 F 和 Ca^{2+} 的活度沿趋势线 1 变化时,地下水中仅有萤石溶解;当 F 和 Ca^{2+} 的活度沿趋势线 2 变化时,地下水中方解石与萤石按着 200 : 1 的比例溶解;当 F 和 Ca^{2+} 活度沿趋势线 3 变化时,发生了阳离子交换或方解石沉淀^[21]。研究区 98% 的样品点位于萤石溶解平衡线($\lg K=10.6$, K 为溶积,表示萤石的溶解平衡常数)的下方,大部分样品点位于趋势线 1 和 2 之间,且靠近趋势线 2,表明 F 浓度受到萤石和方解石大于 1 : 200 比例混合溶解作用控制;断陷盆地和城关区部分点位于趋势 2 右下方,其萤石和方解石的溶解质量比例小于 1 : 200。

4.2 阳离子交换吸附

通常,阳离子交换吸附作用促使地下水中的 Ca^{2+} 置换出黏土矿物中吸附态的 Na^+ ,有利于萤石的溶解^[21]。研究区高氟水分布于地下水排泄区,径流缓慢,在阳

离子交换作用下,地下水环境向贫钙富钠类型转变。“氯碱指数”CAI-1、CAI-2(chlor-alkali index, CAI)验证了地下水中阳离子交换作用的可能性与强度^[28-29]。当发生正向阳离子交换时,地下水中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 置换

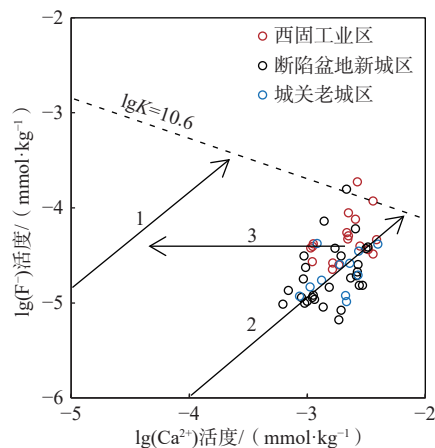


图 9 地下水中 F 与 Ca^{2+} 活度关系

Fig. 9 The relationship between the activities of F^- and Ca^{2+} in groundwater

出黏土矿物中的 Na^+ 和 K^+ , CAI 为负值; 反之, 发生逆向阳离子交换作用时, CAI 为正值; 且阳离子交换吸附作用越强, CAI 绝对值越大。

$$CAI-1 = [\gamma(\text{Cl}^-) - \gamma(\text{Na}^+ + \text{K}^+)] / \gamma(\text{Cl}^-) \quad (1)$$

$$CAI-2 = [\gamma(\text{Cl}^-) - \gamma(\text{Na}^+ + \text{K}^+)] / \gamma(\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-} + \text{NO}_3^-) \quad (2)$$

研究区高氟地下水样品 $CAI-1$ 和 $CAI-2$ 均为负值, 且绝对值较大, 表现出 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 置换出原生沉积矿物中的 Na^+ 和 K^+ (图 10)。研究区 F 质量浓度与 CAI 具有较好的相关性, 表明阳离子交换吸附作用是研究区地下水氟富集的重要影响因素。

4.3 竞争吸附

吸附态的氟是地下水中氟的来源之一。地下水中的 F^- 与 OH^- 、 HCO_3^- 之间的竞争吸附是地下水氟富集的重要影响因素^[30-31]。研究区 $\rho(\text{F}^-) > 1.0 \text{ mg/L}$ 的高氟水的 pH 值介于 $7.2 \sim 8.1$ 。弱碱性条件下, F^- 化学性质活泼, 由于氢氧化物的竞争性吸附, F^- 从黏土矿物或配合物中释放进入含水层^[30]。同时, 弱碱性水环境中 Ca^{2+} 的活度降低, 有利于氟在地下水中富集。因此, 较高的 pH 有利于地下水中氟化物的迁移和富集。但是, 受人为活动输入影响, 研究区地下水 F 浓度与 pH 相关性较弱 (图 11a)。

此外, 已有研究表明, 地下水中的 F^- 与 HCO_3^- 呈正

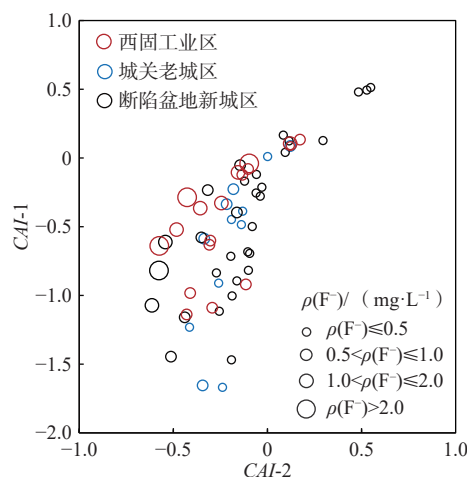


图 10 地下水样品 $CAI-1$ 和 $CAI-2$ 关系

Fig. 10 Groundwater $CAI-1$ vs. $CAI-2$

相关关系, 这可归因于竞争吸附和风化溶滤^[31]。 HCO_3^- 可以降低吸附剂的可用吸附点位, 导致沉积物中的氟化物释放进入地下水。硅酸盐岩和碳酸盐岩的风化溶解可使地下水中的 F^- 与 HCO_3^- 同时升高。然而, 研究区地下水中的 F^- 浓度随 HCO_3^- 的升高而降低, 在断陷盆地和西固区表现得最为明显 (图 11b)。这说明, 研究区高氟水的形成受 F^- 与 HCO_3^- 的竞争吸附影响小, 蒸发岩和白云岩的风化溶解可能是地下水氟富集的主要影响因素。

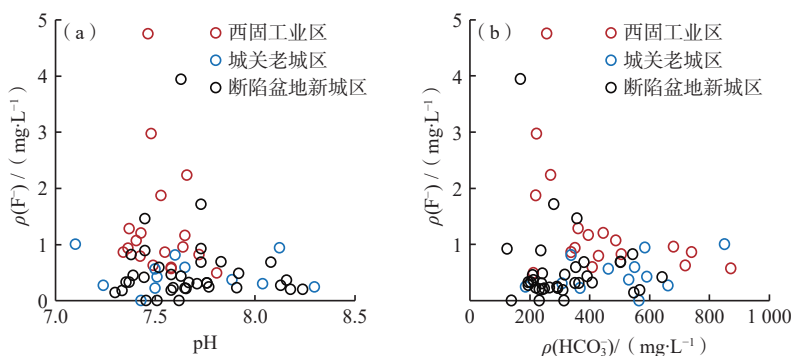


图 11 地下水中 F^- 与 pH (a) 和 HCO_3^- (b) 的关系

Fig. 11 Groundwater fluoride vs. pH (a) and HCO_3^- (b)

4.4 蒸发浓缩

研究区地处西北干旱区河谷盆地, 地下水位埋深浅, 蒸发浓缩作用强烈。蒸发作用可以引起地下水中的 CO_2 逸出和各离子组分浓缩富集, 地下水中 TDS 和 pH 升高^[26]; 进而引起方解石和白云石沉淀, 地下水中的 Ca^{2+} 浓度降低, 萤石的溶解致使地下水 F 浓度升高。在 Gibbs^[20, 32] 图中 (图 12), 地下水样品点位于岩

石风化和蒸发浓缩作用区域, 高氟地下水分布在蒸发浓缩区域。研究区 $\rho(\text{F}^-) > 1 \text{ mg/L}$ 的高氟地下水中 TDS 较高, 其值介于 $1520 \sim 34030 \text{ mg/L}$ 之间, 且随着 TDS 值的升高, 地下水中的 F 浓度升高 (图 5)。断陷盆地和城关区大部分样品点位于 Gibbs 图中部岩石风化区域, 说明城关老城区和断陷盆地新城地下水化学组分在水岩相互作用下, 地下水中的 F 浓度相对

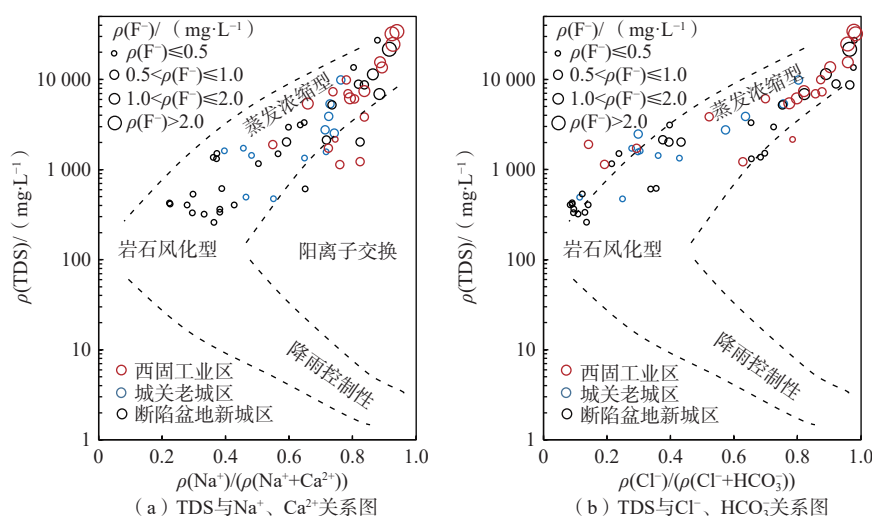
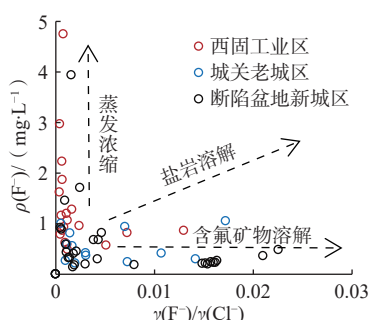


图 12 水化学组成 Gibbs 图

Fig. 12 Gibbs diagram of groundwater

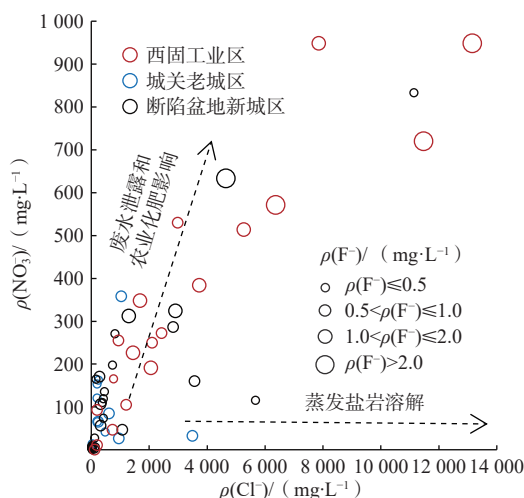
较低,主要为浓度小于 0.5 mg/L 的低氟水,部分受阳离子交换吸附作用影响,地下水 F^- 升高为浓度介于 0.5 ~ 1 mg/L 的中氟水。此外, $\gamma(F^-)/\gamma(Cl^-)$ 与 $\rho(F^-)$ 的散点图(图 13)显示,越靠近蒸发浓缩区域, F^- 的浓度越大^[32]。进一步说明,蒸发浓缩作用对研究区高氟地下水的形成影响显著。

图 13 地下水 $\rho(F^-)$ 与 $\gamma(F^-)/\gamma(Cl^-)$ 的关系Fig. 13 $\rho(F^-)$ vs. $\gamma(F^-)/\gamma(Cl^-)$ in groundwater

4.5 人为活动输入

研究区地下水氟浓度与 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 呈显著正相关关系(图 8a、b 和图 13),尤其是西固工业区表现的最为突出。通常,地下水中 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 可由人为污染输入引起^[33-34]。西固、城关和断陷盆地新城 3 个功能区高氟地下水中的 Cl^- 浓度介于 114 ~ 13 163 mg/L,中位值为 3 735 mg/L; SO_4^{2-} 浓度介于 356 ~ 9 676 mg/L,中位值为 4 290 mg/L; NO_3^- 浓度介于 49 ~ 948 mg/L,中位值为 384 mg/L。已有研究表明,当地下水中的 Cl^- 浓度显著升高,而硝酸盐浓度低时,高氟地下水主要是由原生沉积环境所致,蒸发岩盐的溶解

导致地下水中的氟化物和可溶盐同时升高^[2]。当地下水中 Cl^- 和 NO_3^- 浓度同时升高时,高氟地下水被认为是受农业氮肥和废水泄漏影响,沉积地层中的含氟矿物随工业废水和生活污水淋溶下渗进入含水层,致使地下水中的氟化物和盐分同时升高^[35]。研究区高氟地下水中的 NO_3^- 和 Cl^- 共同升高,在西固工业区表现的最为明显(图 14)。 F^- 浓度最高值达 4.8 mg/L,该样品点硝酸盐、氯化物和硫酸盐浓度分别为达 720 mg/L、11 474 mg/L 和 9 676 mg/L。调查显示,城关区高氟水受生活污水影响明显,断陷盆地新城高氟水主要位于盆地南部农业污水灌溉区,西固某化肥厂附近高氟

图 14 $\rho(Cl^-)$ 与 $\rho(NO_3^-)$ 关系表征的废水排放和化肥使用对地下水的影响Fig. 14 Effects of wastewater discharge and fertilizer use on groundwater showing by the relationship between $\rho(Cl^-)$ and $\rho(NO_3^-)$

地下水呈面状分布。由此可见,受化肥和废水入渗影响,地下水中的 F^- 、 NO_3^- 和 Cl^- 浓度同时升高,废水的渗漏促使地层中含氟矿物的溶解^[36]。此外,兰州河谷盆地沉积地层中富含石膏、芒硝和菱镁矿等易溶盐^[16]。在溶滤和蒸发浓缩作用下,地下水中的 Cl^- 和 SO_4^{2-} 升高明显。

5 结论

(1) 兰州河谷盆地地下水氟含量总体较高,大面积分布 0.5 ~ 1.0 mg/L 的中氟水。不同城镇功能区地下水氟化物浓度分布差异较大,高氟地下水主要分布在西固工业区,其高氟水比例为城关老城区和断陷盆地新城区的 5 倍。研究区高氟地下水主要以 $Na-SO_4 \cdot Cl$ 和 $Cl \cdot SO_4-Na$ 型水为主,高浓度的 Na^+ 和低浓度 Ca^{2+} 的弱碱性环境有利于高氟水的赋存。

(2) 原生沉积地层中含氟矿物的溶解是研究区地下水氟化物的主要来源。高溶解性总固体劣质水所引起的盐效应以及强烈的蒸发浓缩作用是研究区高氟地下水富集的关键因素。城镇化工业化促使天然高氟水进一步劣变恶化,工业废水的泄漏是石化工业区地下水氟浓度升高的驱动因素。萤石等含氟矿物的溶解、方解石与白云石等碳酸盐矿物的沉淀、反向阳离子交换、弱碱性环境等地质背景是商业住宅区及城乡结合部局部高氟水富集的主要成因。

参考文献 (References) :

- [1] 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. (in Chinese with English abstract)]
- [2] PENG Xu, BIAN Jianmin, LI Yihan, et al. Characteristics of fluoride migration and enrichment in groundwater under the influence of natural background and anthropogenic activities[J]. Environmental Pollution, 2022, 314, 120208.
- [3] LI Danni, GAO Xubo, WANG Yanxin, et al. Diverse mechanisms drive fluoride enrichment in groundwater in two neighboring sites in northern China[J]. Environmental Pollution, 2018, 237: 430-441.
- [4] 张玉贤,甘义群,周肖瑜,等.微生物参与下高氟区沉积物中氟的迁移行为[J].地质科技通报,2022,41(3):228-235. [ZHANG Yuxian, GAN Yiqun, ZHOU Xiaoyu, et al. Mobilization of fluoride in sediments at high fluoride area enhanced by microorganisms[J]. Bulletin of Geological Science and Technology, 2022, 41(3): 228-235. (in Chinese with English abstract)]
- [5] WANG Zhen, GUO Huaming, XING Shiping, et al. Hydrogeochemical and geothermal controls on the formation of high fluoride groundwater[J]. Journal of Hydrology 2021, 598: 126372.
- [6] COYTE R M, SINGH A, FURST K E, et al. Co-occurrence of geogenic and anthropogenic contaminants in groundwater from Rajasthan, India[J]. Science of the Total Environment, 2019, 688: 1216-1227.
- [7] ALI S, THAKUR S K, SARKAR A, et al. Worldwide contamination of water by fluoride[J]. Environmental Chemistry Letters, 2016, 14(3): 291-315.
- [8] BRAHMAN K D, KAZI T G, AFRIDI H I, et al. Evaluation of high levels of fluoride, arsenic species and other physicochemical parameters in underground water of two sub districts of Tharparkar, Pakistan: a multivariate study[J]. Water Research, 2013, 47(3): 1005-1020.
- [9] ALARCÓN-HERRERA M T, MARTÍN-ALARCON D A, GUTIÉRREZ M, et al. Co-occurrence, possible origin, and health-risk assessment of arsenic and fluoride in drinking water sources in Mexico: geographical data visualization[J]. Science of the Total Environment, 2020, 698: 134168.
- [10] LI Junxia, WANG Yuting, ZHU Chenjing, et al. Hydrogeochemical processes controlling the mobilization and enrichment of fluoride in groundwater of the North China Plain[J]. Science of the Total Environment, 2020, 730: 138877.
- [11] 梁秀娟,肖然,肖长来,等.吉林西部洋沙泡水库高氟水的形成[J].吉林大学学报(地球科学版),2012,42(3):798-804. [LIANG Xiujuan, XIAO Ran, XIAO Changlai, et al. Formation of high-fluorine water of Yangshapao reservoir in western Jilin Province[J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2012, 42(3): 798-804. (in Chinese with English abstract)]
- [12] BERGER T, MATHURIN F A, DRAKE H, et al. Fluoride abundance and controls in fresh groundwater in quaternary deposits and bedrock fractures in an area with fluorine-rich granitoid rocks[J]. Science of the Total Environment, 2016, 569/570: 948-960.
- [13] 孙丹阳,李和学,刘强,等.地下水停采后地面沉降区

- 地下水氟的演化规律——以沧州市为例[J].地质科技通报, 2023, 42(4): 218 – 227. [SUN Danyang, LI Hexue, LIU Qiang, et al. Evolution of groundwater fluoride in land subsidence areas after groundwater cessation: A case study at Cangzhou[J]. Bulletin of Geological Science and Technology, 2023, 42(4): 218 – 227. (in Chinese with English abstract)]
- [14] 吕晓立, 刘景涛, 周冰, 等. 塔城盆地地下水氟分布特征及富集机理[J]. 地学前缘, 2021, 28(2): 426 – 436. [LÜ Xiaoli, LIU Jingtao, ZHOU Bing, et al. Distribution characteristics and enrichment mechanism of fluoride in the shallow aquifer of the Tacheng Basin[J]. Earth Science Frontiers, 2021, 28(2): 426 – 436. (in Chinese with English abstract)]
- [15] MASOOD N, HUDSON-EDWARDS K A, FAROOQI A. Groundwater nitrate and fluoride profiles, sources and health risk assessment in the coal mining areas of Salt Range, Punjab Pakistan[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2022, 44(3): 715 – 728.
- [16] 吕晓立, 邵景力, 刘景涛, 等. 兰州市区地下水矿化度分布特征及成因分析[J]. 干旱区资源与环境, 2013, 27(7): 23 – 27. [LÜ Xiaoli, SHAO Jingli, LIU Jingtao, et al. Distribution characteristics and origin of total dissolved solids in groundwater under Lanzhou City[J]. Journal of Arid Land Resources and Environment, 2013, 27(7): 23 – 27. (in Chinese with English abstract)]
- [17] 兰州市统计局. 兰州统计年鉴-2021[M]. 北京: 中国统计出版社, 2021. [Lanzhou Bureau of Statistics. Lanzhou Statistical Yearbook [M]. Beijing: China Statistics Press, 2021. (in Chinese)]
- [18] 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 地下水质量标准: GB/T 14848—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017. [General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Standard for groundwater quality: GB/T 14848—2017[S]. Beijing: Standards Press of China, 2017. (in Chinese)]
- [19] 国家技术监督局. 饮用天然矿泉水检验方法: GB/T 8538—1995[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004. [State Bureau of Quality and Technical Supervision of the People's Republic of China. Methods for examination of drinking natural mineral water: GB/T 8538—1995[S]. Beijing: Standards Press of China, 2004. (in Chinese)]
- [20] 杨睿, 韩志杰, 韩志伟, 等. 岩溶地下河系统对旅游活动输入的水化学指纹记录[J]. 中国岩溶, 2023, 42(2): 193 – 206. [YANG Rui, HAN Zhijie, HAN Zhiwei, et al. Hydrochemical fingerprinting to impact of tourism activities on karst underground river system[J]. Carsologica Sinica, 2023, 42(2): 193 – 206. (in Chinese with English abstract)]
- [21] 吕晓立, 刘景涛, 朱亮, 等. 甘肃省秦王川盆地地下水氟富集特征及影响因素[J]. 干旱区资源与环境, 2020, 34(3): 188 – 195. [LÜ Xiaoli, LIU Jingtao, ZHU Liang, et al. Evolution feature and genesis of fluoride groundwater in shallow aquifer from Qin Wangchuan basin[J]. Journal of Arid Land Resources and Environment, 2020, 34(3): 188 – 195. (in Chinese with English abstract)]
- [22] 苏绘梦, 张发旺, 侯甦予, 等. 基于水化学与氢氧稳定同位素的平禹矿区沉降区地下水循环变化解析[J]. 水文地质工程地质, 2023, 50(5): 53 – 67. [SU Huimeng, ZHANG Fawang, HOU Suyu, et al. An analysis of groundwater circulation in the Pingyu mining area based on hydrochemical and isotopic characteristics of groundwater[J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2023, 50(5): 53 – 67. (in Chinese with English abstract)]
- [23] 鲁重生, 刘文波, 李志明, 等. 京津冀水源涵养区水化学环境分析——以承德市兴隆县为例[J]. 水文地质工程地质, 2020, 47(6): 132 – 141. [LU Chongsheng, LIU Wenbo, LI Zhiming, et al. Hydrochemical environment in a typical conservation area in the Beijing-Tianjin-Hebei region: A case study in Xinglong County of Chengde[J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2020, 47(6): 132 – 141. (in Chinese with English abstract)]
- [24] 张春潮, 侯新伟, 李向全, 等. 三姑泉域岩溶地下水水化学特征及形成演化机制[J]. 水文地质工程地质, 2021, 48(3): 62 – 71. [ZHANG Chunchao, HOU Xinwei, LI Xiangquan, et al. Hydrogeochemical characteristics and evolution mechanism of karst groundwater in the catchment area of the Sangu Spring[J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2021, 48(3): 62 – 71. (in Chinese with English abstract)]
- [25] DONG Shaogang, LIU Baiwei, CHEN Yue, et al. Hydrogeochemical control of high arsenic and fluoride groundwater in arid and semi-arid areas: A case study of Tumochuan Plain, China[J]. *Chemosphere*, 2022, 301: 134657.
- [26] GAO Xubo, WANG Yanxin, LI Yilian, et al. Enrichment of fluoride in groundwater under the impact of saline water

- intrusion at the salt lake area of Yuncheng basin, northern China[J]. *Environmental Geology*, 2007, 53(4): 795 – 803.
- [27] GUO Huaming, ZHANG Yang, XING Lina, et al. Spatial variation in arsenic and fluoride concentrations of shallow groundwater from the town of Shahai in the Hetao Basin, Inner Mongolia[J]. *Applied Geochemistry*, 2012, 27(11): 2187 – 2196.
- [28] 张志雄, 王仕琴, 张依章, 等. 雄安新区唐河污水库残留污染物对地下水水化学动态的作用机制[J]. 环境科学, 2021, 42(11): 5312 – 5321. [ZHANG Zhixiong, WANG Shiqin, ZHANG Yizhang, et al. Dynamic mechanisms of groundwater quality by residual contaminants of the Tanghe wastewater reservoir in Xiongan New Area[J]. *Environmental Science*, 2021, 42(11): 5312 – 5321. (in Chinese with English abstract)]
- [29] 孟甲, 郑慧铭, 宋帅良, 等. 鲁西南黄河下游地下水氟富集规律及其影响因素[J/OL]. 地质通报, (2023-10-11)[2024-03-06]. [MENG Jia, ZHENG Huiming, SONG Shuailiang, et al. Fluorine enrichment pattern of groundwater in the lower reaches of the Yellow River in southwestern Shandong Province and its influencing factors[J/OL]. *Geological Bulletin of China*, (2023-10-11)[2024-03-06]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.4648.P.20231010.1103.004.html>. (in Chinese with English Abstract)]
- [30] LI Zeyan, CAO Wengeng, REN Yu, et al. Enrichment mechanisms for the co-occurrence of arsenic-fluoride-iodine in the groundwater in different sedimentary environments of the Hetao Basin, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 839: 156184.
- [31] PI Kunfu, WANG Yanxin, XIE Xianjun, 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: 652 – 661.
- [32] 吕晓立, 刘景涛, 韩占涛, 等. 城镇化进程中珠江三角洲高锰地下水赋存特征及成因[J]. 环境科学, 2022, 43(10): 4449 – 4458. [LÜ Xiaoli, LIU Jingtao, HAN Zhantao, et al. Characteristics and causes of high-manganese groundwater in Pearl River Delta during urbanization[J]. *Environmental Science*, 2022, 43(10): 4449 – 4458. (in Chinese with English abstract)]
- [33] 秦文婧, 宋献方, 谷洪彪. 基于层次聚类法的柳江煤矿对地下水水质影响分析[J]. 水文地质工程地质, 2018, 45(3): 30 – 39. [QIN Wenjing, SONG Xianfang, GU Hongbiao. Impacts of the Liujiang coal mine on groundwater quality based on hierarchical cluster analysis[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2018, 45(3): 30 – 39. (in Chinese with English abstract)]
- [34] 何锦, 郑一迪, 邓启军, 等. 我国北方新生代玄武岩地下水化学特征及其成因——以河北省张北县为例[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2022, 52(1): 181 – 193. [HE Jin, ZHENG Yidi, DENG Qijun, et al. Groundwater origin and hydrochemical characteristics in Cenozoic basaltic aquifer in North China: A case study of Zhangbei County, Hebei Province[J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 2022, 52(1): 181 – 193. (in Chinese with English abstract)]
- [35] XIAO Yong, HAO Qichen, ZHANG Yunhui, et al. Investigating sources, driving forces and potential health risks of nitrate and fluoride in groundwater of a typical alluvial fan plain[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 802: 149909.
- [36] OGRINC N, TAMŠE S, ZAVADLAV S, et al. Evaluation of geochemical processes and nitrate pollution sources at the Ljubljansko Polje aquifer (Slovenia): a stable isotope perspective[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 646: 1588 – 1600.

编辑: 汪美华