

环境地质

济南市平阴氦地热水中氟的来源及赋存机理浅析

于晓静¹,金兴²,尹斐³

(1.中国冶金地质总局山东正元地质勘查院,山东 济南 250101;2.山东正元建设工程有限责任公司,山东 济南 250101;3.中国建筑材料工业地质勘查中心山东总队,山东 济南 250100)

摘要:通过对3处不同热储类型的地热水水质分析结果的对比分析,试从热储岩性、矿化度、pH值、温度及地下水水化学类型等方面分析各因素对水中F⁻溶解的影响机理,认为:热储岩性对地热水水质起决定作用,高热储温度、碱性环境是水中氟离子富集的有利条件;水中Ca²⁺可与F⁻产生不溶于水的沉淀,对水中氟离子的富集起限制作用;水中F⁻与H₂SiO₃,Sr的含量一般存在共生关系。水中氟的活性和含量不能看作只与某种盐类或阴、阳离子发生单相关的孤立作用的结果,而要重视在水中各种盐类并存的混合体系中可能出现的元素或物质间的拮抗、协同及交互作用。

关键词:氟离子;氦地热水;热储;济南平阴

中图分类号:P641.134 **文献标识码:**A

引文格式:于晓静,金兴,尹斐.济南市平阴氦地热水中氟的来源及赋存机理浅析[J].山东国土资源,2017,33(8):46-50. YU Xiaojing, JIN Xing, Yin Fei. Primary Analysis on the Resource and Occurrence Mechanism of Fluorine Ion in Radon Geothermal Water in Pingyin of Jinan City [J]. Shandong Land and Resources, 2017,33(8):46-50.

氟是人体内重要的微量元素之一,氟化物以氟离子的形式广泛分布于自然界。氟化物与牙齿、骨骼组织代谢密切相关。地方性氟中毒是人们长期生活在高氟环境中通过饮水、空气或食物等介质摄入过量的氟而导致的全身慢性蓄积性中毒。其对人体各组织器官均能造成损害,轻者引起关节疼痛、氟斑牙,重者引起氟骨症,甚至导致瘫痪^[1]。山东省是全国地方性氟中毒重病区省份之一^[2]。1979—1980年,以氟斑牙为线索进行的饮用水氟含量测定和系统的定量流行病学调查显示,山东省属于饮水型地方性氟中毒病区^[3]。少量氟可以促进牙齿珐琅质对细菌酸性腐蚀的抵抗力,防止龋齿,而多泡含氟的温泉,对预防骨质疏松、蛀牙有辅助性效果,具有较高的理疗价值^[4]。该文通过对比,尝试分析地热水中氟的来源及赋存机理。

1 地质背景

1.1 地层

平阴大孙庄氦地热井位于济南市平阴县西部,

周边出露地层有寒武-奥陶纪九龙群炒米店组、三山子组及第四纪大站组、黄河组,基底为新太古代泰山岩群。区内地层呈单斜构造,寒武-奥陶纪地层走向NE,倾向NW,倾角5°~8°^[5]。

1.2 构造

该地热井所处大地构造位置在华北板块(I级)、鲁西隆起区II(II级)、鲁中隆起II_a(III级)、泰山-济南断隆II_{a1}(IV级)、泰山凸起II_{a1}^o(V级)西部。区内基底褶皱构造较发育,物探推测氦泉井周边有F₂断裂,为一条基底断裂构造,走向320°,倾向50°,倾角约75°,形成时代为前寒武系。

1.3 岩浆岩

区内地表未见岩浆岩出露,寒武系盖层未见岩浆岩侵入。钻孔揭露岩性为新太古代片麻状黑云角闪二长花岗岩,见数层花岗伟晶岩脉及长英质石英脉体侵入、穿插,标志着二长花岗岩基底岩系形成后,酸性岩浆有多次活动^[6]。

收稿日期:2016-09-12;修订日期:2017-04-22;编辑:王敏

作者简介:于晓静(1982—),女,山东烟台人,工程师,从事水文环境及地质灾害评估等方面的工作;E-mail:chengshicai2008@163.com

1.4 地热条件

平阴氦地热水热储为深部新太古代泰山岩群基底构造裂隙带和古风化壳,岩性为片麻状黑云角闪二长花岗岩及斜长角闪岩;盖层主要为寒武系灰岩夹页岩、奥陶纪白云质灰岩及第四纪松散层,厚度 605~648 m;F₂ 断裂为热氦水的主要导水通道。水温 28.3℃,属低温地热资源,地热资源类型为 II-2 型。平阴大孙庄氦地热井地热地质条件见图 1。

2 样品采集测试与评价标准

该次样品采集、保存与运输均按照国家相关规范、规程进行,对需要现场测试的项目按照规范要求进行了现场测定。

检测由具有相应资质的测试单位按地热水标准进行,检测依据为:《理疗热矿泉水水质标准》(GB/T11615-2010)。检测仪器为:电感耦合等离子体光谱仪、原子荧光光谱仪、离子色谱仪、紫外可见分光光度计、滴定管。

3 结果与讨论

3.1 地热水分析结果

前已述及,平阴氦地热水热储为深部基底构造裂隙带和古风化壳,岩性为片麻状黑云角闪二长花岗岩及斜长角闪岩。地下水化学类型为 Cl·SO₄-Na·Ca 型。与表 1 中济钢温泉、威海养马岛温泉相比,F⁻ 含量最高,达 2.95 mg/L。

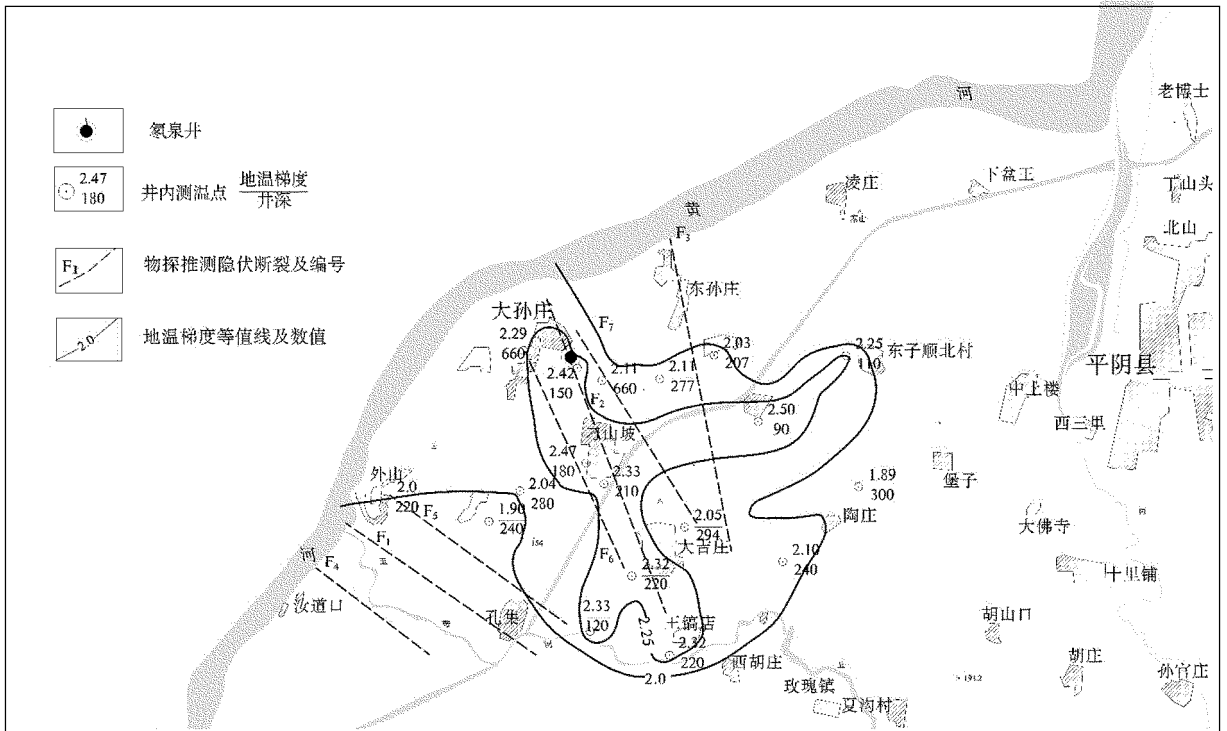


图 1 平阴大孙庄氦地热井地热地质图

表 1 地下水水质分析结果统计

| 位置 | 水质检测指标 (mg/L) | | | | | | | | | | pH | 温度 |
|--------|----------------|-----------------|------------------|------------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|-------|---------|------|------|
| | F ⁻ | Na ⁺ | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | Cl ⁻ | SO ₄ ²⁻ | HCO ₃ ⁻ | H ₂ SiO ₃ | Sr | TDS | | |
| 氦地热泉 | 2.95 | 1612.0 | 565.10 | 94.74 | 2340.90 | 1768.23 | 98.69 | 28.40 | 13.45 | 6544.50 | 7.42 | 28.3 |
| 济钢温泉 | 1.07 | 1249.0 | 851.50 | 141.60 | 2402.48 | 2189.54 | 114.96 | 30.62 | 15.51 | 6991.72 | 7.09 | 42.5 |
| 养马岛温泉 | 2.04 | 1083.86 | 424.83 | 51.63 | 2287.67 | 517.97 | 21.97 | 16.31 | 7.88 | 4414.67 | 7.40 | 23.5 |
| 命名矿水浓度 | 2.0 | - | - | - | - | - | - | 50.0 | 10.0 | - | - | - |

鸭旺口济钢温泉地热流体赋存于奥陶纪灰岩含水层中,该地热井热储层兼有层状热储和带状热储特征,属层状兼带状热储。地下水类型为 $Cl \cdot SO_4 - Na \cdot Ca$ 型, F^- 含量为 1.07 mg/L (图 2)。

烟台养马岛地热水赋存于火成岩基岩裂隙中,岩性以花岗岩、斜长片麻岩、长石石英岩类为主,地下水化学类型为 $Cl \cdot SO_4 - Na \cdot Ca$ 型。 F^- 含量为 2.04 mg/L (图 3)。

平阴氩地热井地下水化学类型为 $Cl \cdot SO_4 - Na \cdot Ca$ 型(图 4),其与养马岛地热井热储同为火成岩,pH 值十分接近,分别为 7.42,7.40;平阴氩泉地热水 F^- 含量为何高于养马岛地热水,如果仅是因为两者温度平阴氩泉为 28.5°C ,较养马岛 23.5°C 稍高,那么水温 42.5°C 的济钢温泉地热水为何氟离子含量会明显低于另外两者。该文试从热储岩性、TDS、pH 值、温度及地下水水化学类型等方面分析各因素对水中 F^- 的影响机理。

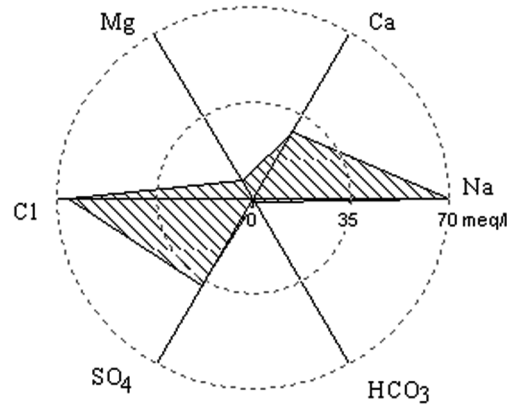
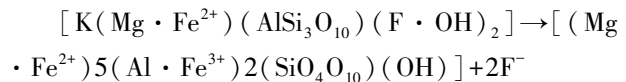


图 4 平阴氩泉地热水 Radial 图

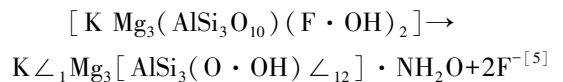
3.2 热储类型对 F^- 含量的影响

平阴氩泉热储岩性为片麻状黑云角闪二长花岗岩及斜长角闪岩。烟台养马岛地热水赋存于花岗岩、斜长片麻岩、长石石英岩类基岩裂隙中,热储岩性同是酸性火成岩,不同点是平阴氩泉热储岩性中含较多的黑云母、角闪石等富含 F^- 的成岩矿物。从岩性来看,含氟矿物黑云母、角闪石等是地热水中氟的主要物质来源^[7]。

黑云母转变为绿泥石时,释放 F^- 进入水中。



黑云母变成水云母时也会释放出 F^- :



萤石同为富氟矿物,但一般情况下溶解度太低,只有在碱性条件下会发生轻微水解,释放出 F^- : $CaF_2 + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + 2F^-$,该次用于对比的两者岩性组成中也未见萤石矿物。

还有研究认为,角闪石中, F^- 可以与 OH^- 产生类质同象置换,使得其风化形成的绿泥石中含氟量较高^[8]。

济钢温泉地热水热储岩性为奥陶纪灰岩,矿物组成主要为方解石,次为白云石,其中并未发现富含氟的矿物,其氟离子的来源为地下水经深部循环从深部携带或地下水径流、越流携带。

一般而言,基岩中的氟通过风化、溶蚀、淋滤而进入水中。通过对比发现,热储为酸性火成岩,则较热储为灰岩的地热水中富含 F^- 的可能性大。黑云母、角闪石等富含 F^- 的矿物水解出 F^- ,是地下水中 F^- 的物质来源。简言之,围岩岩性决定地下水水质。

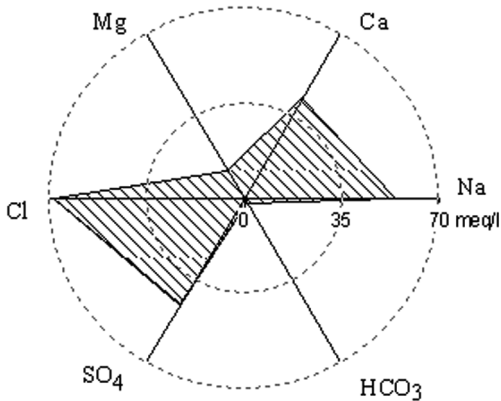


图 2 济钢温泉地热水 Radial 图

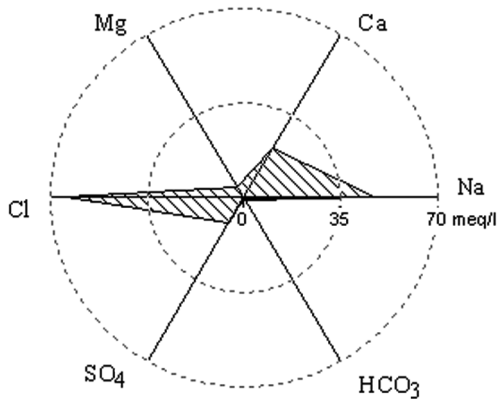


图 3 烟台养马岛地热水 Radial 图

3.3 矿化度 pH 值温度对水中 F⁻ 的影响

一般而言,温度升高,水中离子含量总体会升高,因为大多数离子的溶解度会随温度的升高而升高,导致水的矿化度越高,其中的氟离子也会相应有所升高^[9]。将氩泉井与养马岛地热井进行对比,两者岩性大体相同,以斜长岩、花岗片麻岩为主,养马岛地热井井口温度为 23.6℃,平阴氩泉水井口温度为 28.5℃,矿化度分别为 4 414.67 mg/L, 6 544.50 mg/L; F⁻ 含量分别为 2.04 mg/L, 2.95 mg/L。

地下热水的 pH 值对于 F⁻ 在水中的赋存状态有决定作用。张威等的研究认为,在碱性水环境中,水氟主要以 F⁻ 形式存在并迁移,此时水体中游离的 F⁻ 浓度相对较大。在酸性水环境中,水中的 F⁻ 趋向于与 Fe, Al 等多种元素形成可溶性络合物^[9-10]。

综上,矿化度、pH 值、温度对水中 F⁻ 的影响并非简单的线性相关关系,相互之间联系复杂,并且存在较多的限制条件,如热储岩性及地下水的补径排条件等,其相互关系只有在限定条件的基础上对大数据进行分析来进一步研究。

3.4 地下水化学类型对水中 F⁻ 的影响

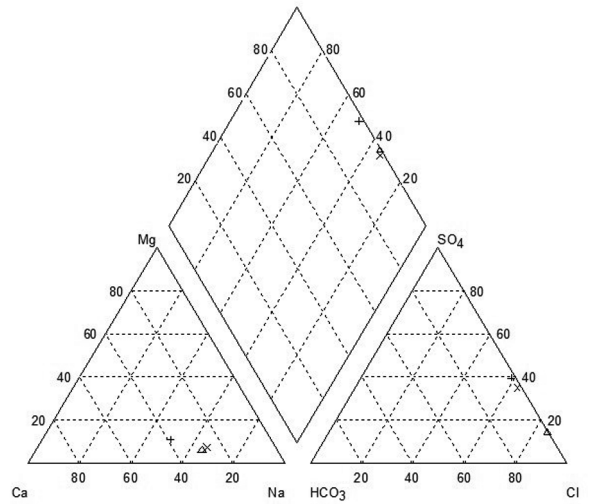
我国地下热水的水化学类型种类较多,从围岩的角度来看,热储为酸性火成岩则阳离子以 Na⁺ 为主,阴离子以 Cl⁻, SO₄²⁻ 为主;若热储为灰岩,则阳离子以 Ca²⁺, Na⁺ 为主;阴离子以 Cl⁻, HCO₃⁻ 为主^[11]。3 处地下水水化学类型见图 5。

F⁻ 浓度与 Ca²⁺ 毫克当量浓度大致呈负相关关系^[12]。这是因为氟与钙之间有强大的化学亲和力,它们接触能发生强烈的化学反应生成稳定难溶的氟化钙: $2F^- + Ca^{2+} \rightarrow CaF_2 \downarrow$ 。

地下水化学类型不同,则优势离子不同,Cl · HO₃ - Ca · Na 型水优势离子为 Ca²⁺, F⁻ 与 Ca²⁺ 生成 CaF₂, 而 CaF₂ 为难溶物质,所以水中 Ca²⁺ 的含量制约着 F⁻ 的溶解。

陈国阶在《环境中的氟》一书中提到, H₂SiO₃ 与 F⁻ 存在正相关关系,认为随着 SiO₂ 含量的增加,氟的含量也增加^[13]。提出,在岩浆岩中,随着由酸性岩向中性岩、基性岩和超基性岩的变化, SiO₂ 的含量减少,相应地含氟量也逐步减少。

通过对比 3 组数据还可发现,水中 F⁻ 与 H₂SiO₃, Sr 的含量一般存在共生关系;即三者呈现同时高同时低的规律,这主要是由围岩岩性决定的,水



× 氩泉井; Δ 养马岛温泉; + 济钢温泉

图 5 三处地热水 piper 三线图

中各微量元素含量归根结底是从岩石溶解而来,而酸性火成岩中富含 F⁻, SiO₂ 和 Sr; 故在酸性火成岩地区,基岩裂隙水经深部地下水循环后,水中一般会出现相对高 F⁻, SiO₂ 和 Sr 的现象。

3.5 小结

综上,平阴氩地热泉,热储岩性为片麻状黑云角闪二长花岗岩及斜长角闪岩,所含的黑云母、角闪石等矿物是地下水中 F⁻ 的物质来源; F⁻ 含量 2.95 mg/L, 水温 28.5℃, 属低温地热水资源, pH 值 7.42, 呈弱碱性, 对水中 F⁻ 的富集有利; 地下水化学类型为 Cl · SO₄ - Na · Ca 型, Ca²⁺ 的存在对水中 F⁻ 的溶解起到一定的限制作用; 该地热水氟、锶达命名矿水浓度, 偏硅酸达矿水浓度, 高 F⁻, SiO₂ 和 Sr 的现象一同出现。

还可看出,水中氟的活性和含量不能看作是只与某种盐类或阴、阳离子发生单相关的孤立作用的结果,而要重视在水中各种盐类并存的混合体系中可能出现的元素或物质间的拮抗、协同及交互作用。

4 结论

(1) 平阴氩地热泉,热储岩性为片麻状黑云角闪二长花岗岩及斜长角闪岩,所含的黑云母、角闪石等矿物是地下水中氟含量较高的有利条件。

(2) 一般情况下, TDS、温度越高, pH 值呈碱性, 对水中 F⁻ 的富集越有利; 但由于受到热储岩性及地下水的补径排等条件的限制, 几者之间并非呈简单

的线性相关关系。

(3) F^- 浓度与 Ca^{2+} 浓度大致呈负相关关系。这是因为 F^- 与 Ca^{2+} 接触能发生化学反应生成稳定难溶的 CaF_2 沉淀。

(4) 水中 F^- , SiO_2 和 Sr 的含量一般存在共生关系;从根本上是围岩的岩性决定的。酸性火成岩中富含 F^- , SiO_2 和 Sr ;故在酸性火成岩地区,基岩裂隙水经深部地下水循环后,水中一般会出现相对高 F^- , SiO_2 和 Sr 的现象。

(5) 水中氟的活性和含量不能看作是只与某种盐类或阴、阳离子发生单相关的孤立作用的结果,而要重视在水中各种盐类并存的混合体系中可能出现的元素或物质间的拮抗、协同及交互作用。

参考文献:

- [1] 张小磊,何宽.氟元素对人体健康的影响[J].微量元素与健康研究,2006,23(6):66-67.
- [2] 孙维彬,耿文林.山东地方病防治[M].济南:山东大学出版社,1994:74-76.

- [3] 云中杰,陈培忠,边建朝,等.山东省地方性氟中毒病区村水氟检测结果分析[J].中国地方病学杂志,2005,24(5):551-553.
- [4] 杨明金.含氟地热水对环境污染与健康影响研究[J].环境与健康杂志,1996,(13):259-261.
- [5] 成世才,卢兆群,张强,等.济南西部地区地下水水化学特征及演变机理浅析[J].山东国土资源,2017,33(1):56-59.
- [6] 孟祥玲,王庆兵,廉永彪.鲁北平原高氟深层地下水的探究[J].山东国土资源,2017,33(6):30-37.
- [7] 刘帅,马雪梅,刘志涛,等.济南泉水水化学动态特征分析[J].山东国土资源,2017,33(5):47-53.
- [8] 刘英俊,曹励明.元素地球化学导论[M].北京:地质出版社,1987:68-82.
- [9] 张威,傅新锋,张甫仁.地下水中氟含量与温度、pH值、 $(Na^+ + K^+)/Ca^{2+}$ 的关系[J].地质与资源,2004,13(2):109-111.
- [10] Savenko A. V. Interaction between Clay Minerals and Fluorine-Containing Solutions[J].Water Resources,2001,28(3):274-277.
- [11] 陈墨香,邓孝.华北地热[M].北京:科学出版社,1998:37-45.
- [12] 虞岚.我国部分地下热水中氟的分布与成因探讨[D].北京:中国地质大学(北京),2007.
- [13] 陈国阶,余大富.环境中的氟[M].北京:科技出版社,1990:99-103.

Primary Analysis on the Resource and Occurrence Mechanism of Fluorine Ion in Radon Geothermal Water in Pingyin of Jinan City

YU Xiaojing¹, JIN Xing², YIN Fei³

(1.Zhengyuan Geological Exploration Institute of China Metallurgical Geology Bureau, Shandong Jinan 250101, China; 2 .Shandong Zhengyuan Construction Engineering Limited Corporation, Shandong Jinan 250101, China;3. Shandong Geological Survey Cener of Chinese Building Materials Industry, Shandong Jinan 250100, China)

Abstract: Through contrast and analysis on three different types of geothermal water, from the aspects of geothermal reservoir lithology, TDS, pH, temperature and chemical types of groundwater, it is concluded that geothermal reservoir lithology plays a decisive role to geothermal water quality. High reservoir temperature and alkaline environment are favorable conditions for the enrichment of F^- in water. Ca^{2+} and F^- can form precipitate which is insoluble in water. It will limit the the enrichment of F^- . F^- , H_2SiO_3 and Sr usually appeared together in the same geothermal water. Activity and content of F^- in water should not only be seen as the result of some anion or cation associated with F^- as a single isolated action, the antagonistic, collaboration and interaction in the mixed system made by variety of salts coexist should be paid more attention.

Key words: F^- ; geothermal water; geothermal reservoir; lithology; trace elements