

彭阳县饮用地下水氟离子含量空间变异性 及其与地质环境的关系

李培月, 钱会

(长安大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710054)

摘要: 通过对彭阳县 74 个饮用地下水进行取样分析, 应用地质统计学的理论和方法, 通过计算变异函数和克里金插值, 分析研究了彭阳县饮用地下水中氟离子含量空间变异特征和空间分布特征, 讨论了氟离子含量空间分布特征与地质环境的关系。结果表明: 彭阳县存在引用地下水氟离子含量超标的现象, 属于典型的高氟地下水区; 地下水氟离子含量呈现明显的各向同性特征, 在一定范围内具有很强的空间自相关性, 且空间变异性是由大尺度的区域性因素引起的, 而随机因素的影响不显著; 空间分布上呈现出由南北向中间和由西向东减小的趋势; 地下水中氟离子含量的差异是在各种地质环境因素共同作用下形成的, 是地下水径流过程中各种因素综合影响的结果。

关键词: 空间变异性; 空间分布; 地质环境; 氟离子; 地下水; 彭阳县

中图分类号: P641.12

文献标识码: A

文章编号: 1672-643X(2010)02-0033-06

Spatial Variability of Fluorion in Drinking Groundwater and Its Relationship With Geologic Environment in Pengyang County

LI Pei-yue, QIAN Hui

(School of Environmental Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710054, China)

Abstract: Seventy-four drinking groundwater samples across the Pengyang County were analyzed using the theory and method of geostatistics. Through the calculation of variance function and Cringing interpolation, the spatial variability and spatial distribution characteristics of fluorion in drinking groundwater were researched and analyzed and the relationship of spatial distribution characteristics of fluorion with the geologic environment was discussed. The results showed that fluorion content about 32.43 % has exceeded the national standard limit for drinking water. fluorine concentrations are highly correlated within a certain spatial range, representing significant isotropic characteristics, and spatial variance is brought about by large-scale regional factors while stochastic factors have hardly any impact. Spatial distribution presents a decrease trend from the South and North to the Middle and from the West to the East. All sorts of geologic environmental factors cause the differences of fluorion content in drinking groundwater which are the results of comprehensive impacts during the runoff process.

Key words: spatial variability; spatial distribution; geologic environment; fluorion; groundwater Pengyang County

0 引言

氟是自然环境中广泛分布的人体必需的化学元素, 然而当人体长期摄入过多的氟元素时, 多余的氟会在体内积累而引起牙齿和骨骼损害等全身慢性中

毒疾病。深入研究氟元素的空间变异性以及空间分布特征可以为地方病的防治提供科学依据。元素的空间变异性可以用地质统计学理论和方法进行研究。近年来, 随着地质统计学理论和方法的发展, 元素的空间变异性研究引起了众多学者的关注, 例如

收稿日期: 2009-11-16; 修回日期: 2009-12-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(40772160); 宁夏国土资源厅“社会主义新农村示范村镇饮水环境与地方病调查”项目(010); 教育部国家外国专家局“111”学科创新引智计划(B08039)

作者简介: 李培月(1984-), 男, 河北廊坊人, 硕士生, 研究方向: 水资源与环境, 水文地质。

通讯作者: 钱会(1963-), 男, 陕西泾阳人, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事水文地质方面的教学与研究工作。

欧阳婷萍等研究了珠江三角洲经济区河水中微量元素的空间分布^[1];马媛等应用地质统计学理论和方法研究了新疆阜康地区土壤微量元素的空间变异性,结果表明研究的 4 种微量元素空间异质性主要是结构性因子和随机因子共同作用的结果^[2];祁秩宏运用 GIS 手段,对铜陵地区土壤空间分布特征进行了研究^[3];蔺娟对新疆盐渍化区土壤盐分空间变异性及盐生植物的元素化学特征进行了研究,对制定合理的盐渍化土壤改良与培肥措施具有指导意义^[4]。

彭阳县位于宁夏回族自治区南部,六盘山东麓,县区南北长 62 km,东西宽 58 km,面积 3241.1 km²。区内地貌类型主要为黄土丘陵、低山、河谷阶地;出露地层以白垩系、第三系、第四系为主。彭阳县为地氟病高发区,地氟病严重危害着当地居民的身体健康。彭阳县地氟病属饮水型地方病,区内地下水中氟离子含量严重超标。本文拟通过分析研究饮用地下水中氟离子含量空间变异性及空间分布特征及其与地质环境的关系,为彭阳县地方病的防治提供理论依据。

1 样品采集与研究方法

1.1 样品采集

根据实地调查,研究区共取地下水样 74 件,取自民井、饮用泉水,其中 62 个水样取自第四系含水层,9 个取自第三系含水层,3 个取自白垩系含水层,取样点分布见图 1,采样时间为 2007 年 8 月。全部水样由宁夏地质环境监测总站实验室进行化验分析。

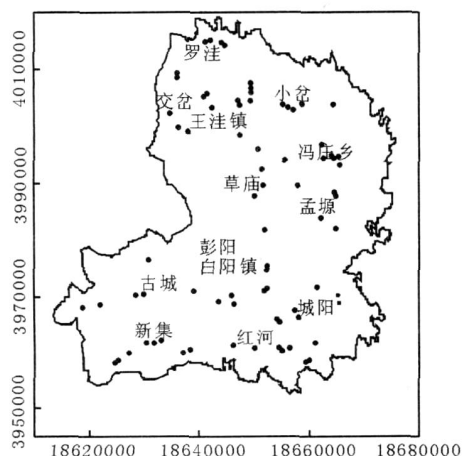


图 1 取样点分布图

1.2 研究方法

首先利用 SPSS(14.0)对饮用地下水中氟离子

含量进行描述性统计分析;然后依据地质统计学理论和方法,利用 GS+(9.0)计算半方差函数,选择拟合较好的 Gaussian 模型,定量表征变量的主要空间变异结构特征,并采用克里金最优插值方法研究氟离子含量的空间分布特征。

地质统计学(Geostatistics)是南非矿山地质工程师 D. G. Krige 于 1951 年提出,法国著名学者 G. Matheron 于 1962 年创立^[5]。它是以区域化变量理论为基础、以半方差函数为主要工具的一种数学方法,该方法以那些在空间分布上既有随机性又有结构性或空间相关性和依赖性的自然现象为研究对象^[6]。变异函数的计算和拟合是空间结构分析的基础,它反映了区域化变量的空间自相关性^[7]。一个区域化变量的变异特征是通过计算其变异函数并构制该变异函数模型得到的。变异函数表示为:

$$\gamma(h) = \frac{1}{2N(h)} \sum_{i=1}^{N(h)} [Z(X_i) - Z(X_i + h)]^2$$

式中: $\gamma(h)$ 为变异函数; h 为滞后距离或步长; $N(h)$ 为距离等于 h 的样点数; $Z(X_i)$ 和 $Z(X_i + h)$ 分别为区域化变量 $Z(X)$ 在位置 X_i 和 $X_i + h$ 处的实测值。以 h 为横坐标, $\gamma(h)$ 为纵坐标作图,便得到半方差函数图(图 2)。

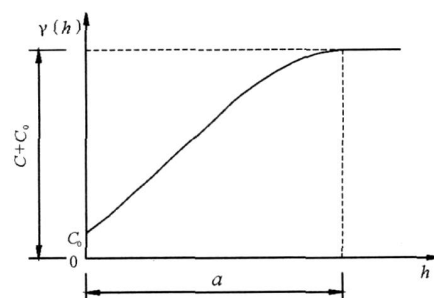


图 2 半方差函数图

变程(a)、基台值($C + C_0$)、块金值(C_0)是半方差函数中极为重要的参数。变程(a)指区域化变量在空间上具有相关性的范围。当 $h < a$ 时,任意两点间的观测值有相关性,这个相关性随 h 的变大而减小,当 $h > a$ 时就不再具有相关性;基台值($C + C_0$)是变异函数达到相对稳定时的变异函数值,它反映了某观测变量在研究范围内总变异强度,这种变异由随机性变异和结构性变异构成;块金值(C_0)是间隔距离 $h = 0$ 时半方差函数值,它是由小于抽样尺度的区域化变量的属性或测量误差造成,较大的块金值表明较小尺度上的某些过程不容忽视^[6]。另外, C_0 与 $C_0 + C$ 的比值可以揭示区域化变量的空间相关程度。该比值高,则说明随机性因素引起的空间

变异性起主要作用,反之,则说明结构性因素引起的空间变异性起主要作用^[8]。一般来说,比值 < 25 % 表明空间相关性很强,比值在 25 % ~ 75 % 之间表明具有中等的空间相关性,比值 > 75 % 则表明空间相关性很弱^[6~8]。

2 结果与讨论

2.1 氟离子含量描述性统计分析

彭阳县饮用地下水氟离子含量基本统计结果见表 1 和表 2。从描述性统计特征值上看,彭阳县 74 个饮用地下水水样中氟离子含量空间异质性很大,最小值 0.10 mg/L,最大值 2.4 mg/L,最大值是最小值的 24 倍,平均值为 0.89 mg/L。标准差和变差系数分别代表了随机序列的绝对离散程度和相对离散程度,彭阳县饮用地下水氟离子含量标准差和变差系数分别为 0.56 和 0.63,说明氟离子含量具有一定的空间离散度。偏态系数代表着序列值相对于均值的对称程度,彭阳县饮用地下水氟离子含量偏态系数为 0.88,为正偏,说明样品序列小于均值的概率要大一些。样品序列中有 40 件样品的氟离子含量小于均值,34 件大于均值,这与分析的结果是一致的。

地下水氟含量在 0 ~ 0.5 mg/L、0.5 ~ 1.0 mg/L、1.0 ~ 2.0 mg/L、> 2.0 mg/L 之间的样品比例依次为 27.03 %、40.54 %、22.97 %和 9.46 %,达到国家生活饮用水标准^[9] (0.5 ~ 1.0 mg/L) 规定的样点占 40.54 %,59.46 %的水样氟含量不符合国家饮用水标准,其中 32.43 %的水样中氟离子含量高于国家饮用水标准,由此可见,彭阳县存在着区域浅层地下水氟含量超标的现象,属于典型的高氟地下水区。

| 表 1 氟离子含量范围统计表 | | | 个, % |
|----------------|-----|-------|------|
| 氟离子含量范围 | 样点数 | 比例 | |
| 0 ~ 0.5 | 20 | 27.03 | |
| 0.5 ~ 1.0 | 30 | 40.54 | |
| 1.0 ~ 2.0 | 17 | 22.97 | |
| > 2.0 | 7 | 9.46 | |

| 表 2 氟含量描述性统计特征值 | | | |
|-----------------|------|------|------|
| 统计量 | 统计值 | 统计量 | 统计值 |
| 最大值 | 2.40 | 变差系数 | 0.63 |
| 最小值 | 0.10 | 峰值 | 0.33 |
| 平均值 | 0.89 | 偏态系数 | 0.88 |
| 标准差 | 0.56 | 中位数 | 0.80 |

2.2 氟离子含量空间变异性分析

在地质统计学中,检验数据的正态分布性是使用空间统计学方法进行空间分析的前提。当数据不呈正态分布时,进行变异函数计算,会存在比例效应,抬高块金值和基台值,降低估计精度,使某些潜在的特征不明显^[10~11]。本文中的原始数据经对数转换后,通过了 $\chi^2 = 0.01$ 的 χ^2 检验,说明经对数转化后的数据符合正态分布,可以满足地质统计学的要求,见图 3。

在各向同性和各向异性前提下,采用 GS + (9.0) 对研究区各水样氟离子含量进行半方差计算以及理论模型拟合,计算结果及拟合理论模型参数见表 3。

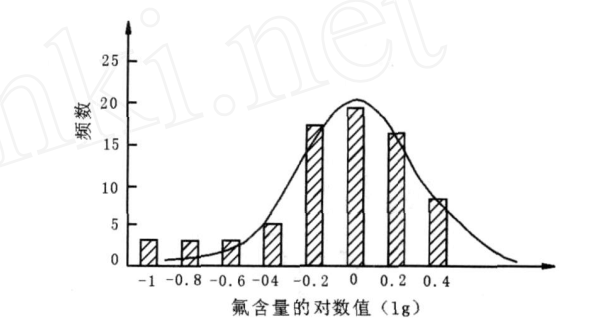


图 3 地下水氟含量直方图

| 表 3 氟离子含量空间变异函数类型及参数 km, % | | | | | |
|----------------------------|----------|------------------------------|-----------------------|---------------|------|
| 性质 | 理论模型 | 基台值 (C + C ₀) | 块金值 C ₀ | 变程 a | 自相关性 |
| | | | | 主轴 亚轴 | |
| 各向同性 | Gaussian | 1.178 | 0.063 | 244.39 | 5.35 |
| 各向异性 | Gaussian | 1.200 | 0.072 | 287.87 264.14 | 6.00 |

由表 3 可知,在各向异性下,氟离子含量半方差函数与 Gaussian 模型拟合最好,变异函数主轴方向和亚轴方向的基台值与块金值相同,变程不同,但各向异性比仅为 1.09,表明彭阳县氟离子含量分布各向异性特征并不明显,而呈现明显的各向同性特征。

在各向同性下,研究区氟离子含量半方差函数很好地符合 Gaussian 模型,拟合结果 R^2 为 0.904,残差为 4.178×10^{-3} ,模型拟合程度很高,展示了很好的空间结构。研究区域内,地下水氟含量在变程 244.39 km 范围内具有空间自相关性,在此距离之外,不存在空间自相关性。基台值为 1.178,块金值为 0.063,表明区域内由随机因素引起的变异性较小,小尺度的随机因素引起的空间异质性所起的作用不大,而由区域性因素(如影响地下水氟含量的各种大尺度上的自然地理环境、地质条件、地球化学环境、水文地质条件等)引起的结构性变异较大。块金

值/基台值为 0.0535,表明研究区域内地下水氟含量由随机因素引起的空间异质性仅占总空间异质性的 5.35%,即氟离子含量空间相关性为 5.35%,小于 25%,说明氟离子含量空间自相关性很强。这也指示了各种随机性因素如人类活动、地下水污染等对地下水氟离子含量的分布影响很小。

2.3 氟离子含量空间分布特征分析

基于以上氟离子含量空间变异性分析,即氟离子含量分布具有很强的空间相关性,采用克里金最优插值法并考虑氟离子含量空间分布格局,绘制了彭阳县饮用地下水氟离子含量空间分布图(图 4)。

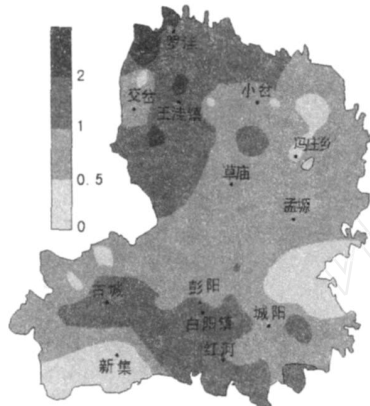


图 4 彭阳县饮用地下水中氟离子含量空间分布图

由图 4 可以看出,研究区整体上氟离子含量普遍较高,呈现出由南、由北向中间和由西向东减小的趋势。其中西北部罗洼乡一带,地下水中氟离子含量最高,西南部新集一带、东部冯庄、孟塬南部一带含量最低。

地下水氟含量空间分布被氟含量 0.5~1.0 mg/L 的区域分割成大小不等的 5 个区块,分别为西北部氟含量 >1.0 mg/L 的区块,南部氟含量 >1.0 mg/L 的区块,西南部氟含量 <0.5 mg/L 的区块,东部氟含量 <0.5 mg/L 的区块和中部氟含量 0.5~1.0 mg/L 的区块。整个区域地下水氟离子含量超过国家饮用水标准的高氟区面积约占 34.42%,合适氟区占了 53.47%,低氟区占了 12.11%(表 4)。

3 氟离子含量空间分布与地质环境关系

由空间相关性分析可知,彭阳县饮用地下水中氟离子含量具有很强的自相关性,这表明了区域地下水中氟离子的空间分布特征主要受到地形地貌、地质条件、地球化学环境、水文地质环境等大尺度上的区域性因素影响,而与随机因素关系不大。以下将详细讨论氟离子空间分布与这些地质环境条件的关系。

表 4 不同氟离子含量所占区域面积及比例统计表

| 氟离子含量范围 | mg/L, km ² , % | |
|---------|---------------------------|-------|
| | 面积 | 所占比例 |
| <0.5 | 392.42 | 12.11 |
| 0.5~1.0 | 1732.98 | 53.47 |
| 1.0~2.0 | 1051.15 | 32.43 |
| >2.0 | 64.56 | 1.99 |

3.1 地质条件对氟离子含量分布的影响

地质条件对氟离子含量的影响主要表现在土壤类型及地层岩性方面。不同类型的土壤和不同岩性的地层中氟元素含量是不同的。而饮用地下水中的氟主要来源于水-岩之间的相互作用,土壤和岩石中的氟含量对水中氟含量自然有重要的影响。因此,地下水中氟离子含量的高低主要取决于土壤和岩石中可溶解的氟元素的含量。

经岩土样易溶盐分析,区内 Q₂ 黄土和第三系红土中的氟离子含量最高,其含量平均值分别为 8.45 mg/L 和 8 mg/L;其次是 Q₄ 耕植土和 Q₁ 黄土,其氟离子平均含量分别为 5.50 mg/L 和 4.98 mg/L;区内白垩系地层、Q₃ 黄土及 Q₂ 古土壤中的氟离子含量相对较低,依次为 3.10 mg/L、2.80 mg/L 和 2.50 mg/L(图 5)。同时,对比低氟区、高氟区及适氟区的土样分析结果,见表 5。可发现高氟区土样中的氟离子含量明显高于合适氟区和低氟

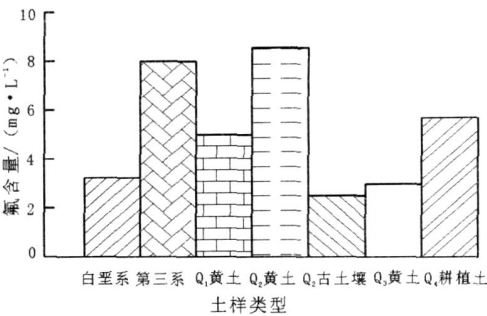


图 5 各类型土样氟离子含量柱状图

表 5 不同氟含量分区各岩(土)层氟含量对比表 mg/L

| 地层 | F 含量 | | |
|--------------------|-------|------|------|
| | 高氟区 | 合适氟区 | 低氟区 |
| Q ₄ 耕植土 | 6.40 | — | 4.60 |
| Q ₃ 黄土 | 3.80 | 2.50 | 3.00 |
| Q ₂ 黄土 | 10.00 | 8.88 | 6.03 |
| Q ₂ 古土壤 | — | 2.50 | — |
| Q ₁ 黄土 | 7.00 | 4.75 | 3.40 |
| 第三系泥岩 | — | 8.00 | — |
| 白垩系砂岩 | — | 3.10 | — |

区的土样,这进一步说明了土壤氟离子含量对研究区饮用地下水中的氟离子含量有很大影响。因此可以认为,地质条件是氟离子含量变化的物质条件。

3.2 地形地貌对氟离子含量分布的影响

地形地貌对氟离子含量的影响是通过影响地下水的补给、径流、排泄条件,从而对水-岩之间的相互作用而产生影响的。同时,不同的地貌单元,出露地层岩性不同,各种矿物含氟量不同,使得地下水中氟离子含量不同。纵观低氟区,地貌类型多为低山,地层岩性为含氟量较低的白垩系砂岩,地势陡峭,使得地下水径流相对较快,水-岩之间的相互作用不充分,因此形成低氟区;而高氟区多处在河谷阶地区 and 洼地,地势平坦,地下水流动相对缓慢,水-岩之间的相互作用比较充分,并且沟底多有第三系红色泥岩出露,因此有较多的氟元素溶解,进入地下水体;合适氟区地貌类型介于二者之间,水-岩相互作用一般,因此地下水中氟离子含量中等。

3.3 水文地质条件对氟离子含量分布的影响

地下水的径流条件可以对水-岩相互作用产生强烈的影响,进而可以极大程度地影响地下水中氟离子含量的大小。一般来说,地下水径流条件好,水循环交替快,地下水中氟含量较低;地下水径流滞缓,水循环交替慢,地下水中氟含量较高。地形切割强烈的西南山区及中东部的黄土梁峁区地下水水力坡度大,地下水径流条件好,水岩作用时间短,主要靠大气降水补给,地下水中氟离子含量较低,形成低氟区,随着

地下水向下游平原区径流,水力坡度逐渐变小,水-岩作用时间加长,含氟矿物溶解量增多,且地下水蒸发浓缩作用加强,因此地下水中氟离子含量开始增大。

3.4 水文地球化学特征对氟离子含量分布的影响

化学元素进入地下水系统并在其中运移是由特定的水文地球化学环境(E_h 、 pH 和化学元素在地下水中的浓度等)决定的,因此水化学特征制约着氟的迁移和富集,水化学成分不同,氟含量亦不同。研究区中 HCO_3^- 作为地下水中的主要阴离子,对水化学环境有着重要的影响(图 6)。

由图 6 可知, HCO_3^- 含量与氟离子含量呈正相关关系,随着 HCO_3^- 含量的升高,氟离子的含量也随之增大。这是因为在酸性条件下,有利于 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等的存在,而氟离子能与这些离子半径较小的离子结合形成稳定的络合物,如: FeF_n^{3-n} 、 MgF_n^{2-n} 、 CaF_n^{2-n} ,从而使地下水中氟离子含量减少;随着水中 HCO_3^- 增多,碱性增强, Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等离子与 OH^- 形成沉淀物,进而使水中的氟离子含量升高。

地下水中阳离子如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 也对氟离子含量的大小有着重要影响。 Na^+ / Mg^{2+} 和 Na^+ / Ca^{2+} 的比值与氟离子含量具有较好的相关性,随着 Na^+ / Mg^{2+} 和 Na^+ / Ca^{2+} 比值的增大,氟离子含量有升高的趋势(图 7、图 8),说明地下水中的 Na^+ 含量增多, Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 含量减少,水中可与氟离子生成沉淀的物质在减少,因此水中氟离子的含量增大;反之亦然。

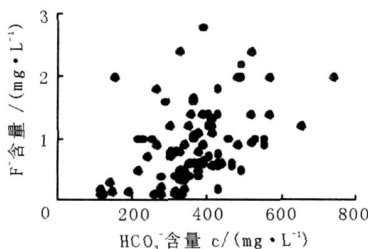


图 6 HCO_3^- 离子与氟离子含量关系图

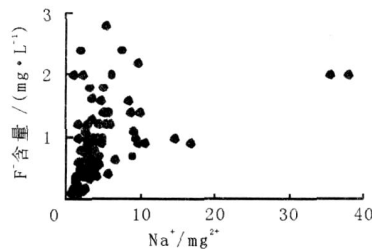


图 7 Na^+ / Mg^{2+} 比值与氟离子含量关系图

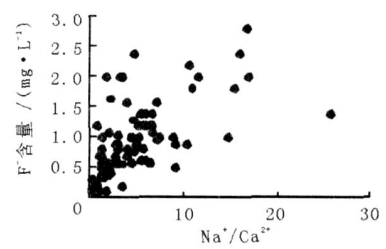


图 8 Na^+ / Ca^{2+} 比值与氟离子含量关系图

地下水中元素的迁移和富集是一个复杂的物理化学过程,综合以上对彭阳县地质条件、地形地貌、水文地质条件及水化学条件的分析,可知地下水中氟含量的差异是在以上因素的共同作用下形成的,是地下水径流过程中各种因素综合影响的结果。其中,地质条件为氟离子含量变化的物质条件,其它因素为氟离子含量变化的“催化剂”。

4 结 语

经过以上研究,得到以下结论:

(1) 彭阳县 74 个饮用地下水水样中氟离子含量介于 0.10 ~ 2.4 mg/L 之间,最大值是最小值的 24 倍,平均值为 0.89 mg/L,59.46 % 的水样中氟离子含量不符合国家饮用水标准,其中 22.97 % 的水样超过

了 1 mg/L, 9.46 % 的水样氟离子含量超过 2 mg/L, 由此可见, 彭阳县饮用地下水中氟离子含量超标较多, 为典型的高氟地下水区。

(2) 经空间变异性分析, 在各向异性和各向同性下半方差函数都能较好的拟合 Gaussian 模型, 但是各向异性特征不明显, 异性比仅为 1.09, 地下水氟离子含量呈现明显的各向同性特征。各向同性下, 地下水氟含量在 244.39 km 范围内具有空间自相关性, 并且空间自相关性为 5.35 %, 小于 25 %, 为强相关。彭阳县地下水氟离子含量空间变异性是由大尺度的区域性因素引起的, 而随机因素的影响不显著。

(3) 采用克里金最优插值分析方法, 绘制了彭阳县饮用地下水氟离子含量的空间分布图, 表明研究区整体上氟离子含量普遍较高, 呈现出由南、由北向中间和由西向东减小的趋势。整个区域地下水中氟离子含量超过国家饮用水标准的高氟区面积约占 34.42 %, 合适氟区占了 53.47 %, 低氟区占了 12.11 %。

(4) 详细分析了氟离子含量空间分布特征与地质环境之间的关系, 认为地下水中氟含量的差异是在各种地质环境因素共同作用下形成的, 是地下水径流过程中各种因素综合影响的结果。地质条件是引起地下水氟离子含量变化的物质条件, 其它因素为“催化剂”。

参考文献:

[1] 欧阳婷萍, 匡耀求, 谭建军, 等. 珠江三角洲经济区河水

中微量元素的空间分布[J]. 水文地质工程地质, 2004, 31(4): 66 - 69.

[2] 马媛, 塔西甫拉提·特依拜, 贡璐, 等. 新疆阜康土壤微量元素的空间变异分析[J]. 兰州大学学报(自然科学版), 2007, 43(2): 15 - 19.

[3] 祁秩宏. 基于 GIS 的铜陵地区土壤重金属元素的空间分布及污染评价[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2006.

[4] 蔺娟. 新疆盐渍化区土壤盐分、养分的空间变异性及盐生植物的元素化学特征研究[D]. 乌鲁木齐: 新疆大学, 2007.

[5] 杨玉玲, 文启凯, 田长彦, 等. 土壤空间变异研究现状及展望[J]. 干旱区研究, 2001, 18(2): 50 - 55.

[6] 王仁铎, 胡光道. 线性地质统计学[M]. 北京: 地质统计出版社, 1998.

[7] 袁峰, 白晓宇, 周涛发, 等. 元素空间分布插值方法的对比研究: 以铜陵地区土壤中的重金属元素为例[J]. 地学前缘, 2008, 15(5): 103 - 109.

[8] 邓林, 王文科, 杨晓婷, 等. 关中盆地地下水硝酸盐含量的空间变异特征[J]. 干旱区资源与环境, 2008, 22(10): 152 - 155.

[9] GB5749 - 2006. 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. 生活饮用水卫生标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.

[10] 王政权. 地统计学及在生态学中的应用[M]. 北京: 科学出版社, 1999: 65 - 78.

[11] 马媛, 师庆东, 杨建军, 等. 干旱区典型流域土壤微量元素的空间变异特征研究[J]. 干旱区地理, 2006, 29(5): 682 - 687.