

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2018092303

欧浩, 卢国平, 胡晓农,等.广东省信宜-廉江地区地热水中氟的富集过程[J].环境化学,2019,38(5):1128-1138. OU Hao, LU Guoping, HU Xiaonong, et al. Fluoride enrichment in geothermal waters in Xinyi-Lianjiang region, Guangdong[J]. Environmental Chemistry,2019,38(5):1128-1138.

广东省信宜-廉江地区地热水中氟的富集过程*

欧浩1 卢国平2** 胡晓农2 王贝贝1

(1. 暨南大学生命科学技术学院,广州,510220; 2. 暨南大学地下水与地球科学研究院,广州,510220)

摘 要 为查明信宜-廉江地区地热水中氟的富集过程,于2018年4月采集地热水、河水和井水样品23组,采用 Piper 三线图、Gibbs 图和同位素分析来探究高氟地热水的化学特征和分布规律,结合饱和指数、离子比例 系数和相关性分析等方法揭示了高氟地热水的富集过程.结果显示,超过65%样品F⁻含量大于1 mg·L⁻¹,热水 样品中超过83%的样品F⁻含量大于1 mg·L⁻¹,高氟水的水化学类型主要为 HCO₃-Na型,高氟水表现出富钠、 贫钙、弱碱性的特点;氢氧同位素数据表明地热水主要来源于大气降水,高氟水循环路径相对较长;水岩作用 和含氟矿物的溶解是地热水中氟的主要来源,含钙矿物的溶解沉淀,吸附解吸作用和阳离子交换作用是地热水氟富集的主要影响因素.

关键词 地热水,氟,水文地球化学,水化学特征,信宜-廉江地区.

Fluoride enrichment in geothermal waters in Xinyi-Lianjiang region, Guangdong

OU Hao1LU Guoping2**HU Xiaonong2WANG Beibei1(1. College of Life Science and Technology, Jinan University, Guangzhou, 510220, China;2. Institute of Groundwater and Earth Science, Jinan University, Guangzhou, 510220, China)

Abstract: To investigate the enrichment of fluoride in geothermal water in Xinyi-Lianjiang region, a total number of 23 sets of water samples were collected including geothermal water, river water and groundwater. Piper diagrams, Gibbs chart and isotopes analysis were applied to explore the chemical characteristics and distribution of high fluoride geothermal water. And the enrichment of fluoride in geothermal water was revealed with Saturation index, ion ratio analysis and correlation analysis methods. The results indicated that more than 65% of the samples had a fluoride content above 1 mg·L⁻¹, and more than 83% of the samples was the hot water samples have a fluoride content above 1 mg·L⁻¹, and the geothermal water containing high fluoride was dominated by the hydrochemical type of HCO₃-Na. High fluoride groundwater showed high concentrations of Na⁺, low concentration of Ca²⁺ and weakly alkaline. The hydrogen and oxygen isotope data indicated that geothermal water was mainly derived from precipitation, and the longer circulation paths existed in high fluoride water. The major fluoride of the geothermal water came from water rock action and dissolution of fluoride-containing minerals. And dissolved sedimentation of calcium-containing minerals, adsorption-desorption and cation exchange were the main influencing factors of fluoride enrichment in geothermal water.

²⁰¹⁸年9月23日收稿(Received: September 23, 2018).

^{*}国家自然科学基金(41572241)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (41572241).

^{* *} 通讯联系人,Tel:18923379841, E-mail:guopinglu@yahoo.com

Corresponding author, Tel: 18923379841, E-mail: guopinglu@ yahoo.com

Keywords: geothermal water, fluoride, hydrogeochemistry, hydrochemical characteristics, Xinyi-Lianjiang region.

氟是重要的生命必需微量元素,由于其对生物生理系统的影响而引起相当大的兴趣.当人体摄入低剂量的氟可以有效预防龋齿和骨质疏松等病变情况,某些国家会在水中和牙膏中加入适量的氟,而摄入氟过量则会导致氟中毒和地方性氟病^[1-2].我国《生活饮用水卫生标准》(GB5749—2006)中规定的氟浓度的最大限值是1 mg·L^{-1[3]}.

近年来,作为一种新的清洁能源,地热资源引起了人们的兴趣,从医疗、休闲旅游到工农业都有广泛的应用,地热资源的开发在促进当地经济发展中发挥重要作用^[4].以往的地热开发情况表明,随着地热资源的开发会产生环境问题,在某种程度上可能限制其发展,其中氟污染问题引起了越来越多的关注. 地下热水由于经历长期的水岩作用,包括氟在内的部分微量元素的含量普遍较高,使用后的地热水若未经处理直接排放,可能会对环境造成污染.我国典型地热田西藏羊八井高氟地热废水使得周围河流污染^[5],阳邑地热田也存在氟含量超标威胁周围居民饮用水安全的问题^[6],土耳其的 Balcova 地热田含氟废水的排放造成了周边土壤和地下水污染^[7].

地热水中普遍都有氟含量较高的问题,地热水中氟的研究可以防止高氟地热水的污染,对于有效合理地开发地热资源具有实际意义;地热水中的氟主要是由于长期的水岩作用,因此地热水中氟的研究对于科学地探索地热水的成因也具有重要的理论意义.此外,地热水氟含量一般高于地下冷水,地热水及地下水氟的研究对于通过高氟水寻找地热田也具有重要意义^[8].

信宜-廉江地区处于断裂带地区,温泉出露多,地热资源丰富.该地区地热水开发程度不够,开发方 式不合理,同时该区水系分布发达,降水量大,高氟地热水对环境的潜在威胁大.

本文通过对信宜廉江断裂带地热水分布区域的地质、水化学和同位素特征进行分析,确定控制地下 热水系统中氟的主要水化学过程,揭示氟的富集过程,为合理开发研究区地热水、防止其它水体土壤环 境污染提供科学背景和指导意义.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 研究区域

研究地区(见图1)主要位于广东省西南部与广西壮族自治区东部地区,主要包括信宜市、高州市、化州市、廉江市、广西北流市及陆川县等地区.该区域地处低纬度带,属于亚热带季风性气候,全年高温多雨.该区域地形复杂,以山地-丘陵为主,整体地势大致呈由北向南倾斜状,由北向南依次为山地-丘陵-平原地形^[9].

研究区暴露出加里东期岩浆花岗岩,震旦系陆源复合型飞旋形成,中元古代硅质成因和角闪石角闪 岩成因,这些岩石比邻近地区的岩石要古老^[10].地层演化经历了地槽型沉积阶段、准地台型沉积阶段和 陆缘活动带盆地型沉积阶段等3个阶段.研究区内地下水类型主要为红层孔隙裂隙水、覆盖型岩溶水、 层状岩类裂隙水和块状岩类裂隙水.含水层主要为粉砂岩、花岗岩、闪长岩和混合岩为主,富水性中等. 地下水的主要补给形式包括:降雨入渗补给,河流补给,平原地段可能接受山区基岩裂隙水的侧向补给 等.而地下水的排泄表现为:河流排泄、人工开采和蒸发、蒸腾作用^[11].

研究区域断裂构造发育,主要断裂带为信宜-廉江断裂带和合浦-北流断裂带,断裂带走向呈北东向,与广东省整个构造体系基本一致^[9].这些深大断裂将地表与地球深部相连,是热流体上升的快速通道,并对地热流体起控制作用^[12].在断裂带区域,岩层断裂破碎,其赋水性和导水性较好,加上有热流体上升,该地区热泉出露也较多.

1.2 实验方法

为分析研究区地热水氟水文地球化学特征,于 2017 年 9 月和 2018 年 4 月完成地热水的地质环境、 温泉的出露情况调查以及水样的采集工作,共采集 18 组地下热水样(温泉和钻孔)和 5 组民用井及河流 水样.地下热水采样点选择出露时间较长且流量较大的点,以减少残留热水的影响,井水选取抽水量大 的井进行采样.水样类型及编号见表 1,采样点分布如图 1 所示.

(M-) (M-) </th <th></th>																
Munitier Type Pf V.C ($g_{0}, e_{1,0}$) ($(g_{0}, f_{1,-})$) ($(g_{0}, f_{1,-})$) X101 $\underline{\underline{m}}$ R 7.95 448 498.0 273.61 8192 2.44 91.25 8.45 X102 $\overline{\overline{m}}$ R 63.4 7.35 498.0 273.61 8192 2.34 91.25 8.49 91.25 8.49 91.25 <th>编号</th> <th>水样类型</th> <th>Ę</th> <th>26/E</th> <th>EC/</th> <th>TDS</th> <th>Na^+</th> <th>K^{+}</th> <th>Ca^{2+}</th> <th>Mg^{2+}</th> <th>SO_4^{2-}</th> <th>CI-</th> <th>HCO_{3}^{-}</th> <th>н_ -</th> <th>δD</th> <th>$\delta^{18}O$</th>	编号	水样类型	Ę	26/E	EC/	TDS	Na^+	K^{+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	CI-	HCO_{3}^{-}	н_ -	δD	$\delta^{18}O$
XID1 \mathbb{H} 7.95 4.4.8 4.38.0 2.36.1 81.92 2.41 11.49 0.01 7.096 7.69 91.25 8.4.5 XID3 \mathbb{H} 6.34 2.35 82.1 11.0 5.84 3.35 5.8 0.00 6.96 3.72 2.2.85 0.13 XID3 \mathbb{H} 7.34 7.34 2.31 3.00 6.49 0.01 6.37 2.35 0.35 XID4 \mathbb{H} 7.34 2.11 12.05 9.01 12.04 12.3 4.9 9.2 XID6 \mathbb{H} 7.34 2.11 12.05 9.01 17.3 4.3 17.3	Number	Type	пц	1/1	$(\mu S \cdot cm^{-1})$					$/(mg \cdot L^{-1})$					6/	0
XID2 排水 6.34 2.35 8.21 1.1.40 5.34 3.35 5.58 0.50 6.98 3.72 2.2.85 0.13 XID3 前水1 8.15 761 4921 310.67 96.83 004 6.30 004 6.32 8.94 12.38 12.35 XID4 蔺水 734 2.41 10.01 6.49 0.01 6.32 8.94 12.38 12.3 12.33 XID6 前水 734 2.41 11.01 1.42 1.32 6.93 1.33 12.33 12.33 12.33 12.33 12.33 12.33 12.33 12.33 12.34 12.33 12.33 12.33 12.33 12.33 12.33 12.33 12.34 12.33 12.33 12.34 12.33 12.34 12.33 12.34 12.33 12.34 12.33 12.34 12.33 12.34 12.35 12.34 12.35 12.34 12.34 12.35 12.34 12.34 12.34	XL01	温泉	7.95	44.8	438.0	273.61	81.92	2.41	11.49	0.01	70.96	7.69	91.25	8.45	-44.7	-6.81
X103 報讯 8.15 7.61 4.671 310.67 9.68.3 0.04 6.4.9 0.04 6.3.2 8.9.4 12.38 12.38 X104 溫飛 7.34 7.31 10.37 9.33 419 0.11 1.42 13.23 9.22 80.37 9.23 X106 菊木 7.54 2.11 1.035 84.07 9.53 41.9 1.11 1.42 13.23 7.39 9.23 X107 濁茶 8.20 24.5 1.61 10.18 13.27 13.34 7.35 4.31 13.27 13.34 7.34 13.32 13.33 13.25 13.33 13.25 13.33 13.25 13.33 13.25 13.34 13.35	XL02	并水	6.34	23.5	82.1	41.40	5.84	3.35	5.58	0.50	6.98	3.72	22.85	0.13	-31.1	-5.02
X104 溫泉 734 727 4679 97.60 6.16 3.17 8.05 0.01 7.587 9.32 8.0.37 9.32 8.0.37 9.32 X105 河水 7.54 24.1 120.5 84.67 9.53 4.19 0.01 1.42 13.23 4.79 41.32 0.35 X106 短光 7.36 593.2 94.79 132.70 4.31 7.30 17.32 168.2 12.91 X107 河水 8.00 7.35 133.37 733.45 75.65 5.81 13.32 13.25 168.2 17.92 168.2 17.92 168.2 17.92 168.2 17.92 168.2 17.92 168.2 17.92 168.2 17.92 168.2 17.92 168.2 17.92 168.2 17.92 168.2 17.92 168.2 17.92 168.2 17.92 168.2 17.92 168.2 17.92 168.2 17.92 168.2 17.92 17.92 168.2 1	XL03	钻孔	8.15	76.1	462.1	310.67	96.83	0.04	6.49	0.04	63.23	8.94	123.8	12.56	-44.6	-6.69
X105 河水 734 24.1 120.5 84.07 9.53 4.19 10.11 1.42 1.3.3 4.79 4.132 0.25 X106 \ddot{W} 7.84 58.6 593.2 947.91 13.270 4.31 7.91 0.19 31.80 17.52 168.2 12.91 X107 \ddot{M} 8.20 24.5 162.1 V0.18 10.56 581 13.33 2.19 13.22 6.68 51.17 0.35 X109 \ddot{M} 8.20 253.2 451.3 10.56 581 13.33 2.99 14.30 15.33 2.99 14.30 15.35 0.35 5.33 1.73 0.35 5.33 1.73 0.35 5.33 1.73 0.35 1.47 0.35 1.47 0.35 5.33 1.73 0.35 5.34 1.73 0.35 1.74 0.35 5.34 1.74 0.35 1.47 0.45 1.47 0.45 1.47 0.45 1.41	XL04	温泉	7.94	72.7	467.9	297.69	96.16	3.17	8.05	0.01	75.87	9.32	80.37	9.92	-45.2	-6.75
X10 裕孔 7.98 58.6 59.2 54.7 13.7.0 4.31 7.91 0.19 31.80 17.52 168.2 12.91 X10<	XL05	河水	7.54	24.1	120.5	84.67	9.53	4.19	10.11	1.42	13.23	4.79	41.32	0.26	-33.7	-5.27
X107 河水 82.0 24.5 16.2.1 10.18 0.5.6 5.117 0.35 5.117 0.35 X109 溫泉 7.40 70.1 751.8 511.66 15.5.14 95.6 11.32 0.13 11.51 233.6 1.79 0.53 X110 溫泉 6.66 55.2 153.3.7 753.45 250.19 25.14 96.66 11.32 0.13 11.51 233.6 1.79 X111 溫泉 9.13 37.9 449.1 310.51 102.87 55.74 96.66 11.32 91.3 13.35 8.39 X111 溫泉 9.13 37.9 449.1 310.51 102.87 55.74 95.65 9.49 15.35 8.39 X112 溫泉 9.13 310.51 102.87 55.74 18.36 17.43 76.3 17.43 X111 溫泉 9.36 61.3 56.34 17.43 76.9 95.55 17.43 77.36 87.94	XL06	钻孔	7.98	58.6	593.2	347.91	132.70	4.31	7.91	0.19	31.80	17.52	168.2	12.91	-46.3	-6.89
X108溫樂7.40701751.8511.66153.457.5611.020.1314.2.9716.36134.616.23X109溫樂6.6655.21533.7753.45250.1925.1498.6611.3201.3411.51233.617.9X110溫樂8.1949.1752.3435.31173.636.0815.620.2356.599.49153.7233.61.79X111溫樂9.1357.9449131051102.8753.711.710.0879.5511.8293.5615.63X113河州747.4422.3132.5109.697.715.838.812.029.4915.738.39X113河州河峡8.3661.2441.3261.2895.31107.013.858.812.029.947.1262.120.08X114 Ш% 8.3661.2411.3261.2895.3140.218.500.1414.247.8687.948.45X114 Ш% 65.855.6153.90810.0311.7010.3782.0425.3619.890.500.94153.5655.9415.74X115 Ш% 65.855.6153.90810.0311.7010.3782.0425.3691.9487.9365.9994.9165.9565.9994.91X116 Ш% 65.855.695.3112.11123.1443.9018.90163.66 <t< td=""><td>XL07</td><td>河水</td><td>8.20</td><td>24.5</td><td>162.1</td><td>N0.18</td><td>10.56</td><td>5.81</td><td>13.38</td><td>2.19</td><td>13.22</td><td>6.68</td><td>51.17</td><td>0.35</td><td>-35.4</td><td>-5.34</td></t<>	XL07	河水	8.20	24.5	162.1	N0.18	10.56	5.81	13.38	2.19	13.22	6.68	51.17	0.35	-35.4	-5.34
X109攝泉6.6655.21533.7733.452.50.192.5.1498.6611.3201.3411.51233.61.79X110攝影8.1949.172.33435.31173.656.0815.620.2356.599.4915.538.39X111攝影9.1357.9449.1310.51102.875.271.891.710.087.551.829.3.5615.63X113潤水7.442.33113.55109.697.715.838.812.029.947.126.347.74X114攝影8.3661.2441.3261.2895.371.891.740.157.637.747.86X114攝影6.8955.615.90.0810.0311.7010.3718.707.126.2126.99X115攝影6.8955.615.90.0810.0311.7010.3718.707.967.968.97X116攝影6.8955.5351.11123.144.3918.960.6910.8016.706.99X117풾影6.8935.3302.1151.964.212.147.967.968.970.50X118풾泉6.8935.3302.1151.964.212.147.9610.975.01168.970.50X118邋遢6.1935.3306.1175.164.5712.1015.823.12174.002.04189.70.50<	XL08	温泉	7.40	70.1	751.8	511.68	153.48	7.56	11.02	0.13	142.97	16.36	134.6	16.23	-40.0	-6.43
XL10溫泉8.1949.1732.3435.31173.656.0815.620.2356.599.49153.58.39XL11溫泉9.1357.9449.1310.51102.8752.71.710.0879.5511.8293.56156.3XL13溫泉9.1357.9449.1310.51102.8752.71.8973.617.120.0873.56.3616.35XL13週水7.4422.3132.5109.697.715.858.812.029.947.120.35XL14溫泉6.12441.3261.2895.314.0218.740.154.4.247.8687.948.45XL15溫泉6.12441.3261.2895.3111.7010.3718.2042.0418.790.50XL15 <tl>溫泉6.8948.66.5235.11123.144.3918.9016.702.04198.970.50XL17<tl>溫泉6.8935.51539.0810.0311.7010.3718.2042.5576.347.74XL17<tl>溫泉6.8935.5337.11123.144.3918.90165.026.993.63XL18<tl>溫泉6.1443.4306.7175.164.512.747.868.790.50XL19<tl>溫泉6.1443.47.5017.912.9610.975.01166.950.71XL18溫泉6.1930.67175.164.51<</tl></tl></tl></tl></tl>	601X	温泉	6.66	55.2	1533.7	753.45	250.19	25.14	98.66	11.32	91.34	11.51	233.6	1.79	-44.4	-6.74
XLII温泉91357.9449.1310.51102.873.271.710.0879.5511.8293.5615.63XLI2温泉91839.5418.9284.3895.371.891.740.1543.8610.2576.3477.43XL13河水7.4422.3132.5109.697.715.858.812.029.947.126.210.08XL15温泉65.855.61539.0810.0311.7010.3718.560.1414.247.8687.948.45XL15温泉65.855.61539.0810.0311.7010.3718.20425.343.4002.04198.970.50XL15温泉68935.3302.1151.964.212.144.3918.960.69108.0318.00165.026.99XL17温泉6.8935.3302.1151.964.212.145.33434.002.04198.970.50XL17温泉6.144.343.55.112.51.64.57.3182.047.9610.975.01108.970.50XL18温泉6.144.343.55.1151.964.512.145.323.1217.215.09138.611.33XL19温泉6.144.343.66155.644.573.1217.215.09138.611.33XL19温泉7.193.122.145.312.145.32 <t< td=""><td>XL10</td><td>温泉</td><td>8.19</td><td>49.1</td><td>752.3</td><td>435.31</td><td>173.63</td><td>6.08</td><td>15.62</td><td>0.23</td><td>56.59</td><td>9.49</td><td>153.5</td><td>8.39</td><td>-42.2</td><td>-6.37</td></t<>	XL10	温泉	8.19	49.1	752.3	435.31	173.63	6.08	15.62	0.23	56.59	9.49	153.5	8.39	-42.2	-6.37
XII2溫泉91839.5418.9284.3895.371.891.740.1543.8610.2576.3417.43XII3河水7.4422.3132.5109.697.715.858.812.029.947.126.2120.08XII4溫泉8.3661.2441.3261.2895.314.0218.560.1414.247.8687.948.45XII5溫泉6.8948.665.22351.11123.144.3918.960.69108.0318.00165.026.99XII17溫泉6.8935.3302.11151.964.212.1457.047.96109.75.0116.990.50XII18溫泉6.1443.4306.7175.0445.7312.1015.823.12172.05.09163.056.99XII18溫泉6.1443.4306.7175.0445.7312.1015.823.12172.15.0918.611.33XII18溫泉6.1443.4306.7175.0445.7312.1015.823.12172.15.0918.611.33XII18溫泉6.1443.4306.7175.0445.7312.1015.823.12172.15.0918.611.33XII19溫泉7.1931.221.016.363.06163.863.046.192.0415.331.33XII20鶴泉8.13.102.142.53<	XL11	温泉	9.13	57.9	449.1	310.51	102.87	3.27	1.71	0.08	79.55	11.82	93.56	15.63	-39.3	-6.04
XL13河水7.4422.3132.5109.697.715.858.812.029.947.126.2120.08XL14溫泉過泉8.3661.241.3261.2895.314.0218.560.1414.247.8687.948.45XL15溫泉6.5855.61539.0810.0311.7010.37182.0425.3434.002.04198.970.50XL17溫泉6.8935.3302.1151.964.212.1457.047.9610.975.01166.950.07XL17溫泉6.8935.3302.1151.964.212.1457.047.9610.975.01166.950.07XL18溫泉6.144.3.4306.7175.064.212.1457.047.9610.975.01166.950.07XL18溫泉6.144.3.4306.7175.01157.04157.047.960.975.01166.950.97XL18溫泉7.1931.2286.9163.863.06163.863.06163.863.06163.920.99177.215.09185.06166.950.90XL19溫泉31.2286.9163.863.06163.863.06163.863.06166.950.90XL19溫泉7.1931.2286.9163.863.046.1929.06173.11136.91137.31XL10福泉8.112.9313.	XL12	温泉	9.18	39.5	418.9	284.38	95.37	1.89	1.74	0.15	43.86	10.25	76.34	17.43	-42.1	-6.61
XL14溫泉8.3661.2441.3261.2895.314.0218.560.1414.247.8687.948.45XL15溫泉6.5855.61539.0810.0311.7010.37(82.0425.3434.002.04198.970.50XL16溫泉6.8935.61539.0810.0311.7010.37(82.0425.3434.002.04198.970.50XL17溫泉6.8935.3302.1151.964.212.1457.047.9610.975.01165.026.99XL18溫泉6.1443.4306.7175.0445.7312.1015.823.1217.215.09138.611.33XL19溫泉6.1443.4306.7175.0445.7312.1015.823.1217.215.09138.611.33XL19溫泉7.1931.2286.9163.863.061.9939.959.019.003.88178.030.20XL10溫泉8.112.1312.1015.823.1217.215.09138.611.33XL10溫泉8.147.1931.2286.9163.863.061.9939.959.019.075.01166.950.07XL10溫泉8.147.1931.2286.9163.863.061.9939.959.019.075.09138.611.37XL10圖泉8.112.122.1224.10	XL13	洵水	7.44	22.3	132.5	109.69	7.71	5.85	8.81	2.02	9.94	7.12	62.12	0.08	-31.9	-5.09
XL15温泉6.5855.61539.0810.0311.7010.37182.0425.3434.002.04198.970.50XL16温泉6.8948.6625.2351.11123.144.3918.960.69108.0318.00165.026.99XL17温泉6.8935.3302.11151.964.212.1457.047.96109.75.01166.950.07XL18温泉6.1443.4306.7175.0445.7312.1015.823.1217.215.09138.611.33XL19温泉7.1931.2286.9163.863.061.9939.959.019.003.88178.030.20XL10福泉7.1931.2286.9163.863.061.9939.959.019.003.88178.030.20XL10福泉8.118.9053.2472.3252.8948.664.593.046.1929.6751.53124.1018.17XL10温泉8.1475.1392.6201.1331.083.172.868.1658.67137.1018.17XL12温泉8.8154.7496.7267.0148.893.172.868.1661.929.6751.53124.1018.17XL12温泉8.7475.1392.6201.1331.083.112.5919.110.0958.6210.7761.9XL12温泉8.747.1<	XL14	温泉	8.36	61.2	441.3	261.28	95.31	4.02	18.56	0.14	14.24	7.86	87.94	8.45	-40.3	-6.16
XIJ6温泉6.8948.66.25.2351.11123.144.3918.960.69108.0318.00165.026.99XL17温泉6.8935.3302.1151.964.212.1457.047.9610.975.01166.950.07XL18温泉6.1443.4306.7175.0445.7312.1015.823.1217.215.09138.611.33XL19温泉7.1931.2286.9163.863.061.9939.959.019.003.88178.030.20XL10福泉7.1931.2286.9163.863.061.9939.959.019.003.88178.030.20XL10福泉7.1931.2286.9163.863.061.9939.959.019.003.88178.030.20XL10福泉8.118.9053.2472.3252.8948.664.593.046.1929.6751.53124.1018.17XL12温泉8.8154.7496.7267.0148.893.172.868.1653.53124.1018.17XL12温泉8.7475.1392.6201.1331.083.112.591.9110.0958.6210.7919.78XL12福泉8.7475.1392.6201.1331.083.112.591.9110.0958.62102.7919.18XL12H*547450.4	XL15	温泉	6.58	55.6	1539.0	810.03	11.70	10.37	182.04	25.3	434.00	2.04	198.97	0.50	-43.2	-6.62
XL17 温泉 6.89 35.3 302.1 151.96 4.21 2.14 57.04 7.96 10.97 5.01 166.95 0.07 XL18 温泉 6.14 43.4 306.7 175.04 45.73 12.10 15.82 3.12 17.21 5.09 138.61 1.33 XL19 温泉 7.19 31.2 286.9 163.86 3.06 1.99 39.95 9.01 9.00 3.88 178.03 0.20 XL10 温泉 7.19 31.2 286.9 163.86 3.06 1.99 39.95 9.01 9.00 3.88 178.03 0.20 XL20 铂引 8.90 53.2 472.3 252.89 48.66 4.59 3.04 6.19 29.67 51.53 124.10 18.17 XL21 温泉 8.81 54.7 496.7 267.01 48.89 3.11 2.56 18.16 19.78 19.78 19.71 18.17 XL21 福泉 8.81 54.71 29.61 48.86 19.1 2.59 19.11 19.7	XL16	温泉	6.89	48.6	625.2	351.11	123.14	4.39	18.96	0.69	108.03	18.00	165.02	6.99	-50.6	-7.59
XL18< 温泉 6.14 43.4 306.7 175.04 45.73 12.10 15.82 3.12 17.21 5.09 138.61 1.33 XL19 温泉 7.19 31.2 286.9 163.86 3.06 1.99 39.95 9.01 9.00 3.88 178.03 0.20 XL10 第1.2 286.9 163.86 3.06 1.99 39.95 9.01 9.00 3.88 178.03 0.20 XL20 箱孔 8.90 53.2 472.3 252.89 48.66 4.59 3.04 6.19 29.67 51.53 124.10 18.17 XL21 温泉 8.81 54.7 496.7 267.01 48.89 3.17 2.86 8.16 38.53 62.79 131.91 19.78 XL22 温泉 8.74 75.1 392.6 201.13 31.08 3.11 2.59 1.91 10.09 58.62 102.79 14.15 XL32 进泉 54.1 496.7 267.01 48.89 3.11 2.59 1.91 10.09 58.62 102.79 14.15 XL33 #* 6.1 23.4 50.4 4.6 4.59 1.6 1.91 10.09	XL17	温泉	6.89	35.3	302.1	151.96	4.21	2.14	57.04	7.96	10.97	5.01	166.95	0.07	-40.6	-6.30
XL19 温泉 7.19 31.2 286.9 163.86 3.06 1.99 39.95 9.01 9.00 3.88 178.03 0.20 XL20 钻孔 8.90 53.2 472.3 252.89 48.66 4.59 30.4 6.19 29.67 51.53 124.10 18.17 XL21 温泉 8.81 54.7 496.7 267.01 48.89 3.17 2.86 8.16 38.53 62.79 131.91 19.78 XL21 温泉 8.74 75.1 392.6 201.13 31.08 3.11 2.59 1.91 10.09 58.62 102.79 14.15 XL22 温泉 8.74 75.1 392.6 201.13 31.08 3.11 2.59 1.91 10.09 58.62 102.79 14.15 XL23 井水 6.1 23.4 50.4 30.14 4.58 1.26 1.43 0.70 57.76 609 30.73 0.8	XL18	温泉	6.14	43.4	306.7	175.04	45.73	12.10	15.82	3.12	17.21	5.09	138.61	1.33	-48.9	-7.32
XI20 钻孔 8.90 53.2 472.3 252.89 48.66 4.59 3.04 6.19 29.67 51.53 124.10 18.17 XI21 温泉 8.81 54.7 496.7 267.01 48.89 3.17 2.86 8.16 38.53 62.79 131.91 19.78 XI22 温泉 8.74 75.1 392.6 201.13 31.08 3.11 2.59 1.91 10.09 58.62 102.79 14.15 XI73 井水 6.1 23.4 50.4 30.14 4.58 1.26 1.43 0.79 57 6.09 30.73 0.08	XL19	温泉	7.19	31.2	286.9	163.86	3.06	1.99	39.95	9.01	9.00	3.88	178.03	0.20	-37.9	-5.91
XI21 温泉 8.81 54.7 496.7 267.01 48.89 3.17 2.86 8.16 38.53 62.79 131.91 19.78 XI22 温泉 8.74 75.1 392.6 201.13 31.08 3.11 2.59 1.91 10.09 58.62 102.79 14.15 X123 井水 6.1 234 50.4 30.14 4.58 1.26 1.43 0.70 2.77 6.09 30.73 0.08	XL20	钻孔	8.90	53.2	472.3	252.89	48.66	4.59	3.04	6.19	29.67	51.53	124.10	18.17	-50.9	-7.71
X122 温泉 8.74 75.1 392.6 201.13 31.08 3.11 2.59 1.91 10.09 58.62 102.79 14.15 X123 井水 6.61 23.4 50.4 30.14 4.58 1.26 1.43 0.79 2.77 6.09 30.73 0.08	XL21	温泉	8.81	54.7	496.7	267.01	48.89	3.17	2.86	8.16	38.53	62.79	131.91	19.78	-45.2	-7.09
X123 井水 6.61 23.4 5.0.4 3.0.14 4.58 1.26 1.43 0.79 2.77 6.09 3.0.73 0.08	XL22	温泉	8.74	75.1	392.6	201.13	31.08	3.11	2.59	1.91	10.09	58.62	102.79	14.15	-44.3	-6.72
	XL23	并水	6.61	23.4	50.4	30.14	4.58	1.26	1.43	0.79	2.77	60.9	30.73	0.08	-34.3	-5.45

所采集水样均用 350 mL 聚乙烯瓶收集.采样瓶预先用纯水浸泡、清洗,再用采样水润洗,在现场用 0.45 μm 微孔滤膜过滤水样,用于阳离子分析的样品中加入纯硝酸,使得样品 pH<2,阴离子样品和同位 素样品未做酸化处理,所用样品装满采样瓶防止产生气泡.

采样过程中 pH、电导、温度、ORP、溶氧及碱度在采样现场测定,其中 pH、电导、ORP 及溶氧在现场 使用 WTW Multi 3400i 水质多参仪进行测定,温度使用精度为 0.1 摄氏度的水银温度计进行测定,碱度 采用滴定法测定.常规阴阳离子 Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Cl⁻、F⁻、SO₄²⁻ 在实验室使用 ICS-1600(美国 Thermo) 离子色谱仪检测,氢氧同位素在桂林岩溶所使用稳定同位素质谱仪(MAT253)测定,分析误差均小于 5%.研究区 23 件水样的主要水化学指标测定结果见表 1.



图1 信宜-廉江地区水体氟富集研究水样采集分布图

Fig.1 Distribution map of water samples collected from fluoride enrichment in Xinyi-Lianjiang region

2 结果及讨论(Results and discussion)

2.1 水化学特征

2.1.1 水化学类型特征

由表1可知:研究区地下热水以弱碱性水为主,pH值变化范围为6.14—9.18,平均值为7.70,中值为7.94,大部分水样偏碱性;水温为22.3—76.1 ℃,平均值为47.8 ℃,中值49.1 ℃,属于中低温地热水;总溶解性固体(TDS)浓度变化较大,变化范围为30.14—810.03 mg·L⁻¹,平均值为284.16 mg·L⁻¹,中值为267.01 mg·L⁻¹,整体表现为TDS小于1g·L⁻¹的低矿化度地热水;水中Na⁺、Ca²⁺为主要的阳离子,其平均值分别为71.00 mg·L⁻¹、23.60 mg·L⁻¹;HCO₃浓度较高,平均值为115.55 mg·L⁻¹,中值为123.8 mg·L⁻¹;从图2中看出水化学类型主要有HCO₃-Na、HCO₃-Ca、SO₄-Na、SO₄-Ca、Cl-Na,其中HCO₃-Na 是主要的水化学类型.

在研究水体水化学特征及其水化学组分来源等问题可运用 Gibbs 图来判断^[13].从图 3 中可以看出, 大部分样品点在岩石风化控制区,说明研究区水样化学组分主要受到岩石风化的影响,地下热水在循环 过程中与围岩发生水岩作用,影响了其水化学组分特征.高氟点基本都在岩石风化控制区,部分低氟点 分布在大气降水控制区,说明氟主要来源于水岩作用,同时部分样点由于受到大气降水的影响,从而水



2.1.2 氟分布特征

研究区 F⁻浓度普遍较高,65%的样品 F⁻浓度大于我国《生活饮用水卫生标准》(GB5749—2006)中 F⁻的浓度限值(1 mg·L⁻¹),热水样品中超过 83%的 F⁻含量大于 1 mg·L⁻¹.样品 F⁻浓度范围为 0.08— 19.78 mg·L⁻¹,平均值 7.6 mg·L⁻¹,中值为 8.39 mg·L⁻¹,高值点出现在南部地势较低的区域,南部低地盆 地及平原是地下水的流通和排泄区,这种地形和地下水循环流动情况可能促进氟的富集.从图 4(a)发 现,研究区偏碱性水环境 F⁻浓度大于偏酸性 F⁻浓度,高氟水 pH 值主要集中在 8—9.研究区 pH 环境主 要呈现弱碱性,这种弱碱性环境有利于 F⁻浓度的富集.在水环境中,氟化物的迁移富集很大程度上取决于 其形态^[14].氟可以 Mg²⁺、Fe³⁺、Ca²⁺和 Al³⁺等阳离子形成一系列络合物形态存在,也可以氟离子形态存在.在 酸性水体中,F⁻极易与 Mg²⁺、Fe³⁺、Ca²⁺和 Al³⁺等阳离子形成稳定的络合物,导致水中的 F⁻大大减少,而当水 体的 pH 值不断增大时,水中的 OH⁻就会不断增加,Mg²⁺、Fe³⁺、Ca²⁺和 Al³⁺等阳离子与 OH⁻容易形成沉淀析 出,从而使 F⁻释放到水中^[15].此外,F⁻与 OH⁻带有相同的电荷数,分子量与离子半径也相似,因此 F⁻与 OH⁻ 具有相似的物理化学性质,在碱性或者偏碱性的水环境中,游离的 OH⁻可以取代围岩矿物或黏土矿物表面 吸附的 F⁻,使 F⁻从吸附态转变为游离态释放到水环境中,从而使水中 F⁻浓度升高^[16].

研究区冷热水样品(河水、井水样品为冷水样品,温泉、钻孔热水为热水样品,下同)对比可以看出, 热水样品 F⁻浓度均高于冷水样品 F⁻浓度,且热水样品 F⁻浓度都较高,F⁻浓度高的样品温度也较高.这可 能是由于温度升高时,围岩中含氟矿物的溶解度增加,从而使更多的含氟矿物溶解,更多的氟进入水环 境中;水温高时,F⁻的活性也得到增强,吸附在围岩矿物或黏土矿物表面的 F⁻会转变为游离态,游离态 F⁻在水中富集,使得水中 F⁻浓度升高^[17].由图 4(b)可以看出 F⁻浓度有随温度增加而增加的趋势,本次 研究由于条件有限,部分温泉不能测得深部热储温度,只能测得泉口温度,会造成一定的误差.此外,水 样中氟的含量与地热水的水化学类型密切相关.从图 2 发现,高氟水主要集中在图中高 Na⁺、K⁺和 HCO₃ 低 Ca²⁺、Mg²⁺的环境中,水化学类型为 HCO₃-Na 的 F⁻浓度较高.



2.1.3 氢氧同位素特征

研究区地热水 δD 和 δ¹⁸O 值范围分别为-50.9%。--37.9%。、-7.71%。--5.91%。,均值-43.93%。、-6.71%。,井水与河水 δD 和 δ¹⁸O 值范围分别为-35.4%。--31.1%。、-5.45%。--5.02%。,均值-33.28%。、-5.23%。.

由图 5 发现井水、河水、地下热水均位于 Craig 全球大气降水线(GMWL)及珠江流域降水线 (LMWL)附近^[18],说明这些水体都是由大气降水所补给,地下热水是大气降水成因类型.井水和河水的 氢氧同位素值高于地下热水,地下热水氢氧同位素的贫化应与其本身补给水源的迁移和循环有关,这种 变化与地表水蒸发以水蒸气形式向空中迁移并进行水循环时的同位素分馏具有相似性^[19].与蒸发作用 使轻的同位素物质被蒸发类似,地下水渗入地壳越深,水温越高,深循环流经的途径越长,其氢氧同位素 值降低越多,这都是因为同位素的质量差异引起的物理化学过程^[20].大气降水经过地下循环可能会与 围岩发生同位素交换,也会导致同位素值下降^[21].但是研究区的氢氧同位素特征未见明显的氧漂移现 象,说明地下热水与围岩的同位素交换影响不明显.

高氟水主要集中在同位素更低的水中,可能也是由于循环路径较长,与岩土发生长时间的相互作

用,从而使得其氟含量也较高.

氘过量参数(d)又称氘盈余,由 Dansgaard^[22]提出,其公式为:

$$d = \delta \mathbf{D} - 8\delta^{18} \mathbf{O} \tag{1}$$

该公式可用来量化蒸发的水汽及降水云气在运移过程中所导致的气、液相同位素分馏的差异程 度^[23].d值的大小为当地大气降水线斜率为8时的截距,当某地区的大气降水线确定后d值也随着确 定,理论上d值的大小不受环境、季节等因素影响,所以某地区大气降水的氢氧同位素值可能不同,但是 其d值应相同或接近.但是当大气降水渗入地下进入含水层,随着地下水演化过程d值会发生变化,其 大小主要受地下水停留时间、围岩岩性等水文地球化学演化循环因素影响.所以可以通过对研究区内水 样的d值来推测水样的演化及循环情况.

通过对研究区内水样 d 值的计算可知,高氟地热水 d 值最大为 11.44,平均值为 9.76;而低氟地热水 及冷水 d 值最大为 9.80,平均值 8.99.经过数据对比,高氟地热水 d 值要略大于低氟地热水及冷水 d 值, 表明高氟地热水水接受的补给时期稍早于低氟地下水,高氟地热水循环路径较长,水岩作用更充分.





Fig.5 Distribution characteristics of δD and $\delta^{18}O$ for the water samples

2.2 氟的富集过程

2.2.1 溶解沉淀作用

水体环境中的氟主要来源于水循环过程中周围含氟矿物的溶解,通常萤石的溶解被认为是地下水中氟的主要来源,尤其是花岗岩地形中^[24-25].萤石主要成分是 CaF₂,所以萤石的溶解会受到文石、方解石等含钙矿物的溶解沉淀作用影响^[12],所以这种溶解沉淀作用是一个动态平衡过程,这个过程控制着水体中 F⁻的浓度.

为了分析研究区地下热水水化学演化中发生的溶解沉淀作用,本文运用 PHREEQC 地球化学模拟 软件分别计算了研究区文石、方解石和萤石的饱和指数,并绘制了 F⁻与各矿物饱和指数之间的相互关 系图,见图 6、7.

研究区萤石饱和指数普遍小于 0, 而大部分文石和方解石大于 0, 说明萤石的溶解是一个持续的过程, 研究区的低钙环境可能是由于碳酸钙盐的沉淀, 使得水中钙离子浓度降低; 由图 6 发现 F⁻与 Ca²⁺呈 负相关关系, F⁻与萤石饱和指数呈现正相关关系, 说明 F⁻主要来源于萤石的溶解, 高氟点集中在萤石饱 和指数为 0 附近, 说明萤石的溶解是一个动态平衡过程, 随着萤石的溶解 F⁻的浓度不断增大, 而 F⁻浓度 增大反过来也会抑制萤石的溶解. 从图 7(a)(b) 中看出高氟点集中在文石和方解石饱和指数大于 0 的 区域, 且 F⁻浓度随着饱和指数增加有着增加的趋势, 这种趋势表明地下水中的 F⁻浓度可以随着方解石、白云石的沉淀而逐渐增加, 从图 7(c)(d)也可以看出, 高氟点主要集中在图中萤石溶解文石、方解石沉 淀区域, 且高值点集中在萤石饱和指数趋近于 0 附近. 这个动态平衡可能涉及以下可逆反应:

$$Ca^{2+} + HCO_3^- + OH^- = CaCO_3 + H_2O$$
 (2)

$$\operatorname{CaF}_2 = \operatorname{Ca}^{2+} + 2\operatorname{F}^- \tag{3}$$







 图 7 水样中 F⁻与方解石饱和指数关系图(a),F⁻与文石饱和指数关系图(b), 萤石与方解石饱和指数关系图(c),萤石与文石饱和指数关系图(d)
 Fig.7 Relationship between F⁻ and SI(calcite) (a), F⁻ and SI(aragonite) (b), SI(fluorite) and SI(calcite) (c), SI(fluorite) and SI(aragonite) (d) for the water samples

结合上述可逆反应可知:萤石的溶解是一种动态平衡,当文石和方解石等含钙矿物的溶解使水中 Ca²⁺浓度升高,使得萤石溶解平衡向沉淀方向移动,从而降低水中 F⁻的浓度;反过来,当文石和方解石沉 淀则使水中 Ca²⁺浓度降低,使得萤石溶解平衡向溶解方向移动,从而增加了水中 F⁻的浓度,当然 F⁻浓度 增加也会抑制萤石的溶解.因此氟的富集受到萤石等含氟矿物及文石、方解石等含钙矿物的共同控制. 2.2.2 吸附解吸作用

水体中的氟除了含氟矿物溶解这一途径外,还有矿物表面吸附的氟解吸释放到水中这一方式.氢氧 同位素的结果证明了高氟水的循环时间相对较长,这为吸附解吸作用创造了条件.从图 4(a)可以看出, 水样中 F⁻质量浓度与 pH 值整体上呈正相关关系,当偏碱性时这种关系更为明显.在偏碱性环境下,随 着 pH 的增大,OH⁻浓度增大,由于 OH⁻与 F⁻带有相同的电荷数,分子量与离子半径也相似,所以对于矿 物 OH⁻能与 F⁻之间形成竞争吸附,或者直接与 F⁻发生置换,从而使得 F⁻解吸释放到水体中^[16].

此外,偏碱性水环境中除了 OH⁻以外,HCO₃⁻也会与 F⁻形成竞争吸附,这也是 HCO₃-Na 型水有利于 氟的富集的原因.同 OH⁻作用类似,HCO₃⁻也会取代 F⁻吸附在矿物表面,使得 F⁻解吸释放到水中.另一方 面,HCO₃⁻浓度增加会促使 Ca²⁺的沉淀,从而促使萤石溶解,有利于氟的富集^[26].偏碱性及 HCO₃-Na 型水 中可能发生以下反应:

$$CaF_{2}+2OH^{-} = Ca (OH)_{2}+2F^{-}$$
(4)

$$CaF_{2}+2NaHCO_{3} = CaCO_{3}+2Na^{+}+2F^{-}+H_{2}O+CO_{2}$$
(5)

2.2.3 阳离子交换作用

在图 3(a) Gibbs 阳离子图中发现高氟样点向右偏离落在了虚线以外,说明可能是由于受到了阳离子交换作用的影响.地下水中 Ca²⁺与 Na⁺交换是水化学演化过程中是很重要的阳离子交换过程^[27],这个过程可以表示为:

$$2Na^{+}(3a\pm)+Ca^{2+}(地下水)=2Na^{+}(地下水)+Ca^{2+}(3a\pm)$$
 (6)

Ca²⁺与 Na⁺的交换作用有利于氟的富集,主要是因为当发生 Ca²⁺与 Na⁺的交换作用,Ca²⁺含量减少, 促进萤石的溶解作用,并且低 Ca²⁺环境为氟的富集创造了有利的水环境条件.

可以用 $\gamma Na^{+}/\gamma (Na^{+}+Ca^{2+})$ 值判断 Ca^{2+} 与 Na^{+} 的交换作用,若 $\gamma Na^{+}/\gamma (Na^{+}+Ca^{2+})$ 的值越接近 1,说 明水中阳离子以 Na^{+} 为主, Ca^{2+} 与 Na^{+} 的交换作用越强^[28].图 8(a)中 F⁻浓度与 $\gamma Na^{+}/\gamma (Na^{+}+Ca^{2+})$ 呈正 相关,说明 Ca^{2+} 与 Na^{+} 的交换作用有利于氟的富集,且高氟样点主要集中在 $\gamma Na^{+}/\gamma (Na^{+}+Ca^{2+})$ 值为 1 附近,说明 Ca^{2+} 与 Na^{+} 的交换作用越强越有利氟的富集.



图 8 水样中 F⁻与 γ Na⁺/ γ (Na⁺+Ca²⁺)关系图(a), γ (Na⁺-Cl⁻) 与 γ (SO²⁻₄+HCO⁻₃-(Ca²⁺+Mg²⁺))关系图(b) **Fig.8** Relationship between F⁻ and γ Na⁺/ γ (Na⁺+Ca²⁺) (a), γ (Na⁺-Cl⁻) and γ (SO²⁻₄+HCO⁻₃-(Ca²⁺+Mg²⁺)) (b) for the water samples

也有学者用 $\gamma(Na^+-Cl^-)$ 与 $\gamma(SO_4^{2-}+HCO_3^{-}-(Ca^{2+}+Mg^{2+}))$ 之间的比值关系来反映阳离子交换作

用^[29-30],如果发生阳离子交换作用则 $\gamma(Na^+-Cl^-) = \gamma(SO_4^{2^+}+HCO_3^--(Ca^{2^+}+Mg^{2^+}))$ 之间成正相关性,即 Na⁺含量随(Ca²⁺+Mg²⁺)含量的减少而增加.图8(b)中大部分水样 $\gamma(Na^+-Cl^-)$ 大于0,且与 $\gamma(SO_4^{2^+}+HCO_3^--(Ca^{2^+}+Mg^{2^+}))$ 呈正相关关系,说明发生了阳离子交换.低氟样点分布在 $\gamma(Na^+-Cl^-)$ 为0附近,高 氟样点呈正相关关系,因此,阳离子的交换作用也有利于地下水中氟的富集.

3 结论(Conclusion)

本文研究了信宜-廉江地区地热水中氟的富集过程,通过分析基本水文地质情况,水化学特征、F⁻分 布特征及氢氧同位素特征,确定了控制地下热水系统中 F⁻的主要水化学过程.主要调查结果如下:

(1)研究区水样 F⁻含量为浓度范围为 0.08—19.78 mg·L⁻¹,平均值 7.6 mg·L⁻¹,其中 65%以上样品 F⁻含量超过 1 mg·L⁻¹,高氟地热水以 HCO₃-Na 型水为主.

(2)氢氧同位素数据表明研究区水来源于大气降水,高氟地热水接受的补给时期稍早于低氟地热 水及冷水,高氟地热水水循环路径较长,水岩作用更充分.

(3)水-岩相互作用、矿物溶解沉淀、吸附解吸作用及 Na⁺-Ca²⁺离子交换作用是控制高氟地热水水化 学特征的主要地球化学化学过程,其中萤石溶解是控制水体中氟含量的主要水化学过程,此外,方解石 和白云石的沉淀、Na⁺-Ca²⁺离子交换作用以及偏碱性的水环境条件为氟的富集创造了良好的水环境 条件.

本文未量化不同的水文地球化学过程对氟富集过程的影响,将来应通过地球化学模拟来进行定量 分析,以便更深入了解地下热水氟富集的机制.

参考文献(References)

- [1] KUNDU N, PANIGRAH M K, SHARMA S P, et al. Delineation of fluoride contaminated groundwater around a hot spring in Nayagarh, Orissa, India using geochemical and resistivity studies[J]. Environmental Geology, 2002, 43(1-2):228-235.
- [2] RANGO T, BIANCHINI G, BECCALUVA L, et al. Geochemistry and water quality assessment of central Main Ethiopian Rift natural waters with emphasis on source and occurrence of fluoride and arsenic[J]. Journal of African Earth Sciences, 2010, 57(5):479-491.
- [3] 生活饮用水卫生标准:GB 5749-2006[S].北京:中国标准出版社, 2007. Standards for Drinking Water Quality: GB 5749-2006[S]. Beijing: China Standard Press, 2007(in Chinese).
- [4] OLIVIER J, VENTER J S, JONKER C Z. Thermal and chemical characteristics of hot water springs in the northern part of the Limpopo Province, South Africa [J]. Water SA, 2011, 4(37):427-436.
- [5] GUO Q H, WANG Y X, LIU W. B, As, and F contamination of river water due to wastewater discharge of the Yangbajing geothermal power plant, Tibet, China [J]. Environmental Geology, 2008, 56(1):197-205.
- [6] GUO Q H, WANG Y X, LIU W. Hydrogeochemistry and environmental impact of geothermal waters from Yangyi of Tibet, China [J]. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 2009, 180(1):9-20.
- [7] CAKIN A, GOKCEN G, EROGLU A E, et al. Hydrogeochemistry and environmental properties of geothermal fields. Case Study: Balcova, Izmir-Turkey[J]. Energy Sources, Part A, 2012, 34(8):732-745.
- [8] 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, 2007.
 YU L. A study of the occurrence and origin of fluoride in thermal groundwater in some areas of China[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2007(in Chinese).
- [9] 章龙胜. 信宜-廉江断裂带西南段断裂活动性及其发震构造分析[D]. 北京:中国地震局地质研究所, 2016.
 ZHANG L S. The fault activity and seismogenic analysis of the southwestern segment of Xinyi-Lianjiang Fault Zone in Guangdong Province
 [D]. Beijing: Institute of Geology, China Earthquake Administration, 2016(in Chinese).
- [10] LU G P, LIU R F. Aqueous chemistry of typical geothermal springs with deep faults in Xinyi and Fengshun in Guangdong Province, China
 [J]. Journal of Earth Science, 2015, 26(1):60-72.
- [11] 袁建飞. 广东沿海地热系统水文地球化学研究[D]. 武汉:中国地质大学, 2013. YUAN J F. Hydrogeochemistry of the geothermal systems in coastal areas of Guangdong Province, South China[D]. Wuhan: China University of Geosciences, 2013(in Chinese).
- [12] WANG X, LU G P, HU X N. Hydrogeochemical characteristics and geothermometry applications of thermal waters in coastal Xinzhou and Shenzao Geothermal Fields, Guangdong, China [J]. Geofluids, 2018, 1:1-24.
- [13] GIBBS R J. Mechanisms Controlling World Water Chemistry[J]. Science, 1970, 170(23):1088-1090.

[14] MORALES-ARREDONDO J, ESTELLER-ALBERICH M, ARMIENTA HERNáNDEZ M, et al. Characterizing the hydrogeochemistry of

two low-temperature thermal systems in Central Mexico[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2018, 185:93-104.

- [15] LI J X, ZHOU H L, QIAN K, et al. Fluoride and iodine enrichment in groundwater of North China Plain: Evidences from speciation analysis and geochemical modeling[J]. Science of The Total Environment, 2017, 598:239-248.
- [16] GUO Q H, WANG Y X, MA T, et al. Geochemical processes controlling the elevated fluoride concentrations in groundwaters of the Taiyuan Basin, Northern China[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2007, 93(1):1-12.
- [17] 张威,傅新锋,张甫仁.地下水中氟含量与温度、pH值、(Na⁺+K⁺)/Ca²⁺的关系[J].地质与资源,2004,13(2):109-111.
 ZHANG W, FU X F, ZHANG F R. Relationship between fluoride content and temperature, pH, (Na⁺+K⁺)/Ca²⁺ in groundwater[J].
 Geology and Resources, 2004, 13(2):109-111(in Chinese).
- [18] 郭政昇,王娟,赵培.珠江流域大气降水稳定性氢氧同位素特征[J].水文,2017,37(2):78-82. GUO Z S, WANG J, ZHAO P. Hydrogen and oxygen isotope characteristics of atmospheric precipitation in the pearl River Basin[J]. Journal of China Hydrology, 2017, 37(2):78-82(in Chinese).
- [19] 王基华,林元武,刘成龙,等.张家口南部地区温泉形成的氢氧稳定同位素及气体组成证据[J].水文地质工程地质,2000,9 (4):30-33.

WANG J H, LIN Y W, LIU C L, et al. Evidence of hydrogen and oxygen stable isotopes and gas composition in hot springs in the southern part of Zhangjiakou[J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2000, 9(4):30-33(in Chinese).

[20] 上官志冠,都吉夔,臧伟,等. 郯庐断裂及胶辽断块区现代地热流体地球化学[J].中国科学(D辑:地球科学),1998,28(1): 23-29.

SHANGGUAN Z G, DU J K, ZANG W, et al. Modern geothermal fluid geochemistry of the Tanlu fault and the Jiaoliao fault block area[J]. Science in China (Series D), 1998, 28(1):23-29(in Chinese).

- [21] 刘焱光,付云霞,吴世迎.即墨温泉地热水的氢氧同位素特征及其地质意义[J].海岸工程,2009,28(2):52-60.
 LIU Y G, FU Y X, WU S Y. Hydrogen and oxygen isotope characteristics of geothermal water in Jimo Hot spring and its geological significance[J]. Coastal Engineering, 2009, 28(2):52-60(in Chinese).
- [22] Dansgaard W. Stable isotopes in precipitation [J]. Tellus, 1964, 16(4):436-468.
- [23] 尹观, 倪师军, 张其春. 氘过量参数及其水文地质学意义—以四川九寨沟和冶勒水文地质研究为例[J]. 成都理工学院学报, 2001, 28(3):251-254.

YIN G, NI S J, ZHANG Q C. Excessive parameters of strontium and its hydrogeological significance - taking Jiuzhaigou and Yele hydrogeology research in Sichuan as an example [J]. Journal of Chengdu University of Technology, 2001, 28(3):251-254(in Chinese).

- [24] HANDA B K. Geochemistry and genesis of fluoride-containing ground waters in India[J]. Groundwater, 1975, 13(3):275-281.
- [25] SRACEK O, WANKE H, NDAKUNDA N N, et al. Geochemistry and fluoride levels of geothermal springs in Namibia [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2015, 148:96-104.
- [26] WANG Y X, SHVARTSEV S, SU C L. Genesis of arsenic/fluoride-enriched soda water: A case study at Datong, northern China [J]. Applied Geochemistry, 2009, 24(4):641-649.
- [27] 姜凌. 干旱区绿洲地下水水化学成分形成及演化机制研究[D]. 西安:长安大学, 2009. JIANG L. Study on hydrochemical composition formation and evolution mechanisms of the groundwater in oasis of arid areas-A case of yaoba oasis in alashan[D]. Xi'an: Chang' an University, 2009(in Chinese).
- [28] 乌丽罕. 衡水地区高氟地下水化学特征及其成因[D]. 北京:中国地质大学, 2015.
 WULH. Characteristics and genesis of high-fluoride groundwater in Hengshui City, the North China Plain[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2015(in Chinese).
- [29] 肖国强,杨吉龙,胡云壮,等.秦皇岛洋-戴河滨海平原海水入侵过程水文化学识别[J].安全与环境工程,2014,21(2):32-39. XIAO G Q, YANG J L, HU Y Z, et al. Hydrogeochemical recognition of seawater intrusion process in Yang River and Dai River coastal plain of Qinhuangdao City[J]. Safety an Environmental Engineering, 2014(2):32-39(in Chinese).
- [30] ZHU G F, SU Y H, HUANG C L, et al. Hydrogeochemical processes in the groundwater environment of Heihe River Basin, northwest China[J]. Environmental Earth Sciences, 2010, 60(1):139-153.