

FTIR 光谱的海水入侵区水-岩(土)间氟迁移机理分析

贾翠萍¹, 陈桥^{2*}, 魏久传^{2*}, 王红梅³, 施龙青², 宁方助³,
刘松良³, 杨梦圆¹, 薛鑫¹, 董方营², 贾志文², 季钰涵²

1. 中国石油大学(华东)理学院, 山东 青岛 266580
2. 山东省沉积成矿作用与沉积矿产重点实验室, 山东科技大学地球科学与工程学院, 山东 青岛 266590
3. 山东省煤田地质局第三勘探队, 山东 泰安 271000

摘要 滨海地区饮水型氟中毒和海水入侵十分普遍。海水入侵引起地下水性质的改变对岩(土)氟迁移具有潜在影响,但尚未有直接模拟实验证实,其氟迁移机理也不明确。用淡水和海(卤)水混合及配制溶液模拟海水入侵过程,对含水砂层沉积物进行静态水-岩(土)氟迁移模拟实验,对比分析沉积物 FTIR 特征,探讨海水入侵对岩(土)氟迁移影响规律及机理。结果表明,含水砂层沉积物氟迁移量大小顺序为:海水>1:1 淡海>淡水;卤水>1:1 淡卤>淡水,随海(卤)水混入程度增加,含水砂层沉积物岩(土)氟迁移能力增强。氟迁移能力随 NaCl 和 NaHCO₃ 浓度增加而增加,随 CaCl₂ 浓度增加而降低。对含水砂层沉积物傅里叶红外吸收光谱(FTIR)分析表明,随 NaCl 和 NaHCO₃ 浓度增加,NaCl 溶液中沉积物 Si—O—Si 键伸缩振动峰强度明显增强,氟磷灰石弯曲振动峰减弱,O—H 键特征峰变化不明显,而 NaHCO₃ 溶液中沉积物羟基磷灰石弯曲振动峰和 Si—O—Si 键伸缩振动峰强度变化不明显,O—H 键特征峰强度变化明显,表明 NaHCO₃ 溶液主要通过 OH⁻ 与 F⁻ 离子交换,而 NaCl 溶液是通过 Si—O—Si 键中 Si—O 置换来影响岩(土)氟迁移。随 CaCl₂ 浓度增加,Si—O—Si 键伸缩振动峰强度明显减弱,氟磷灰石弯曲振动峰强度增强,表明 Ca²⁺ 强烈地抑制岩(土)氟析出。同时,随 NaCl 和 NaHCO₃ 浓度增加和 CaCl₂ 浓度减少,Si—F 特征峰强度减弱,Si—O—Si 键弯曲振动峰向低波数偏移。由于大气 CO₂ 混入,1 mol·L⁻¹ CaCl₂ 作用沉积物出现 1 460 和 1 420 cm⁻¹ 碳酸根特征峰。由于碳酸根沉积作用,1 mol·L⁻¹ 的 NaHCO₃ 作用的沉积物在 1 460 cm⁻¹ 处峰强度增强,且在 875 cm⁻¹ 出现新峰,但是在淡海卤水和 NaCl 溶液作用的沉积物中无碳酸根特征峰,表明含水砂层中无萤石(CaF₂)溶解作用。海水入侵引起的偏碱性、高钠低钙的环境促进岩(土)氟迁移释放,是滨海地区高氟地下水重要动力。

关键词 FTIR; 海水入侵; 含水砂层; 氟迁移

中图分类号: P592 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)04-1036-05

引言

氟对平衡人体机能具有重要的意义,适量的氟可以预防龋齿,过量的氟引起氟中毒,如氟斑牙和氟骨症^[1]。高氟地下水在我国多地均有分布^[2-3]。在滨海区的报道屡见不鲜,如辽东湾的营口、锦州、大连、葫芦岛,渤海湾的天津、沧州,广东梅州、潮阳、汕头、惠州等地^[4-5]。海水入侵是滨海区显著的地质特征,其使得地下水总溶解固体(total dis-

solved solid, TDS)、pH、盐度、电导率、Na⁺、Cl⁻ 等显著升高。而地下水氟含量与这些地球化学指标相关^[2,6],因此,海水入侵对滨海区地下水氟富集理应存在潜在关系。然而,目前尚无无水-岩(土)间模拟实验,对其机理尚不清楚。傅里叶变换红外光谱(FTIR)是一种广泛应用的表征技术,可以鉴别化合物化学成分、官能团、化学键以及物质结构等^[7]。而化学成分及物质结构的变化能较好地反演地球化学过程及机理。基于此,采集氟中毒和海水入侵均为严重的昌邑卜庄镇含水砂层沉积物,开展淡水、海水、卤水及其混合液,实

收稿日期: 2018-02-07, 修订日期: 2018-06-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(40901027, 41572244), 山东省自然科学基金项目(ZR2018MD012), 山东省煤田地质局 2017 年科研专项基金项目[鲁煤地科学(2017)10], 大学生创新创业计划项目(20171412, 20171436)资助

作者简介: 贾翠萍, 女, 1979 年生, 中国石油大学(华东)理学院副教授 e-mail: jiacuiping@upc.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail: qchen5581@163.com; jcwee@126.com

实验室配制溶液对含水砂层氟迁移静态模拟, 直观揭示海水入侵对岩(土)氟迁移影响; 同时, 对比分析模拟前后沉积物 FTIR 光谱特征, 探讨水-岩(土)间氟迁移机理。为明确滨海地区高氟地下水成因、科学防治氟对地下水污染等提供依据。

1 实验部分

模拟的含水砂层沉积物取自昌邑卜庄镇, 含水砂层为第四系松散沉积物, 取样深度为 46.86~50.76 m, 该含水砂层沉积物氟含量为 $130 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 该区海水入侵(现代海水入侵和古海水(卤水)入侵)和氟中毒均较严重^[8]。用淡水、1:1 淡水、海水模拟现代海水不同入侵程度, 用淡水、1:1 淡水、卤水模拟不同程度古海水入侵, 用 0.1 和 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl, NaHCO₃ 和 CaCl₂ 溶液模拟某单一离子浓度。总共配制 11 种溶液。

将沉积物风干粉碎至 100 目, 各称取等质量(50 g)样品 11 份, 加入到 2 L 烧杯, 将所配制的溶液各取 1.5 L 加入到各烧杯中。烧杯用磁力搅拌器搅拌 1 min 静置, 8, 16, 24, 48, 96 和 192 h 时各取上清液 150 mL 离心。最后, 测试上清液氟含量, 用 Nicolet 380 型红外光谱仪分析红外光谱特征, 用 KBr 压片法, 波数范围为 $400 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 含水砂层氟迁移规律

图 1 和图 2 分别为海水和卤水不同混合程度下含水砂层氟迁移。氟迁移量随时间变化波动较大, 这表明水-岩(土)间

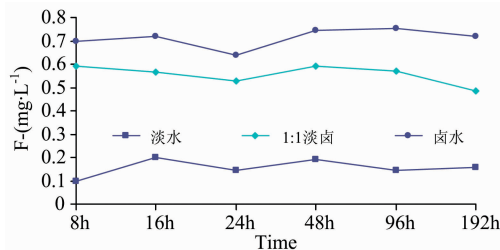


图 1 不同比例海水混合下含水砂层氟迁移
Fig. 1 The fluoride migration of sediment in the aquifer with different ratios of seawater

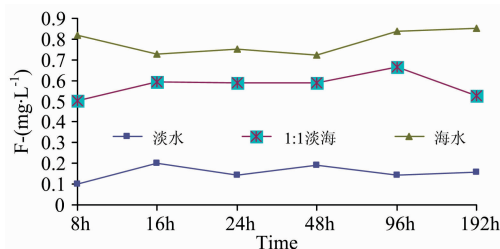


图 2 不同比例卤水混合下含水砂层氟迁移
Fig. 2 The fluoride migration of sediment in the aquifer with different ratios of brine water

氟迁移受一系列复杂的物理化学过程影响, 如溶解沉淀、吸附解析、离子交换等^[9-11]。但氟迁移量大小总体顺序为: 海水 > 1:1 淡水 > 淡水; 卤水 > 1:1 淡水 > 淡水, 随海水和卤水混入增加, 岩(土)氟迁移明显增强。

图 3 为不同配制溶液作用下含水砂层氟迁移。总体上, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 和 NaHCO₃ 作用下含水砂层氟迁移量分别较 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 和 NaHCO₃ 作用下氟迁移量大。而 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CaCl₂ 溶液作用下含水砂层氟迁移量却小于 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CaCl₂ 溶液, 表明 NaCl 和 NaHCO₃ 浓度增加、CaCl₂ 浓度降低将促进岩(土)氟迁移。

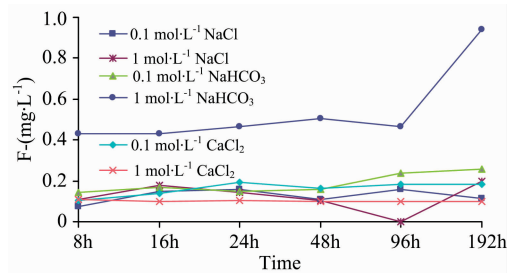


图 3 不同溶液作用下含水砂层氟迁移
Fig. 3 The fluoride migration of sediment in the aquifer with different solutions

2.2 模拟前后含水砂层沉积物 FTIR 光谱特征对比

图 4, 图 5 分别为不同程度海水和卤水混合作用前后沉积物 FTIR 光谱。3 400~3 500 cm^{-1} 处为 O—H 伸缩振动峰^[12], 1 640 cm^{-1} 处为 O—H 弯曲振动峰^[13], 1 052 cm^{-1} 是 Si—O—Si 伸缩振动峰^[14], 这些峰强度随海水和卤水混入而增强。460 cm^{-1} 处为 Si—O 键弯曲振动峰^[15], 随海水和卤水混入, 其峰向低波数方向移动。而 O—H 键和 Si—O—Si 键是影响岩(土)氟迁移的重要活性基团^[16], 这表明 O—H 键和 Si—O—Si 键峰强度变化能较好地解释含水砂层氟迁移。728 cm^{-1} 处为 Si—F 特征峰^[17], 其强度随海水和卤水混入程度增加而减小, 也表明海(卤)水混入程度增加, 岩(土)氟迁移能力增强。690 和 649 cm^{-1} 处为氟磷灰石弯曲振动峰^[15, 17], 随海(卤)水混入程度增加, 其峰强度减弱, 可能是含氟磷灰石氟迁移的结果。

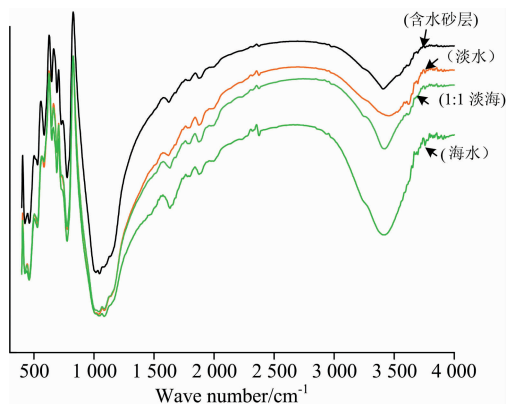


图 4 不同程度海水混合下含水砂层 FTIR 图谱
Fig. 4 The FTIR spectrum of sediment in the aquifer with different ratios of seawater

图 5 为不同配制溶液作用前后含水砂层 FTIR 光谱。随 NaCl 浓度增加, Si—O—Si 伸缩振动峰强度明显增强, O—H 伸缩振动峰和弯曲振动峰变化不明显, 而随 NaHCO₃ 浓度增加, Si—O—Si 伸缩振动峰变化不明显, O—H 伸缩振动峰和弯曲振动峰明显增强, 这表明 NaHCO₃ 溶液主要是通过 OH⁻ 与 F⁻ 交换影响岩(土)氟迁移, 而 NaCl 溶液主要是通过 Si—O—Si 键中 Si—O 置换影响岩(土)氟迁移。氟磷灰石弯曲振动峰强度随 NaHCO₃ 浓度变化不明显, 但随 NaCl 浓度增加而减小。Si—F 特征峰强度随 NaCl 和 NaHCO₃ 浓度增加而减弱, Si—O—Si 弯曲振动峰随 NaCl 和 NaHCO₃ 浓度增加向低波数方向移动。随 CaCl₂ 浓度增加, O—H 吸收峰变强, 尤其是 O—H 弯曲振动峰, 这表明部分 O—H 参与氟迁移。但 Si—O—Si 伸缩振动峰和氟磷灰石弯曲振动峰明显减弱, Si—O 键弯曲振动峰向高波数方向移动, Si—F 键特征峰也增强, 这表明 Ca²⁺ 能抑制岩(土)氟析出。除此之外, 1 460, 1 420 和 875 cm⁻¹ 附近是典型 CO₃²⁻ 特征峰^[18], 淡海卤水和 NaCl 溶液作用的沉积物中无此特征峰。1 mol·L⁻¹ 的 CaCl₂ 作用沉积物出现 1 460 和 1 420 cm⁻¹

特征峰, 可能是大气 CO₂ 混入。1 mol·L⁻¹ 的 NaHCO₃ 作用的沉积物在 1 460 cm⁻¹ 处峰强度增强, 在 875 cm⁻¹ 出现新峰, 这表明 CO₃²⁻ 发生沉淀。

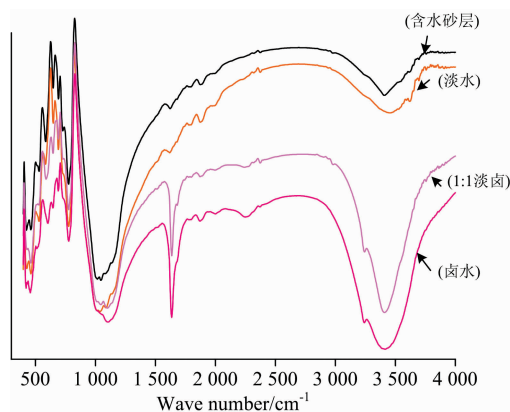


图 5 不同程度卤水混合下含水砂层 FTIR 图谱
Fig. 5 The FTIR spectra of sediment in the aquifer with different ratios of brine water

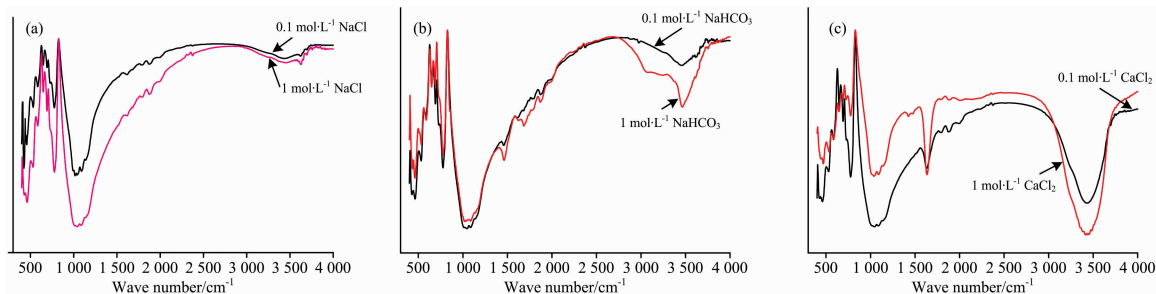


图 6 不同溶液作用下含水砂层 FTIR 图谱
Fig. 6 The FTIR spectra of sediment in the aquifer with different solutions

卜庄镇沉积物氟含量 130~468 mg·kg⁻¹, 含水砂层沉积物氟含量仅为 130~272 mg·kg⁻¹^[8], 因此, 该区沉积物氟含量不能较好地解释高氟地下水成因。影响水中氟含量的另一因素是氟迁移释放条件, 但海水入侵这一条件未引起注意。

海水入侵使得地下水偏碱性。OH⁻ 与 F⁻ 具有相似的离子半径^[8], 它们能够相互取代。含水砂层沉积物 OH⁻ 特征峰强度随海水和卤水混入程度增加而增强, 这表明 OH⁻ 是影响海水入侵区岩(土)氟迁移的重要活性基团。较海水混合作用, 卤水混合下沉积物 OH⁻ 特征峰强度变化更大, 这暗含着卤水入侵引起的 OH⁻ 与 F⁻ 交换更强烈。事实上, 滨海区众多高氟地下水属于卤水入侵^[19]。OH⁻ 特征峰强度随 NaHCO₃ 浓度增加而增加, 而随 NaCl 浓度变化不明显, 这是 HCO₃⁻ 偏碱性的缘故。0.1 和 1 mol·L⁻¹ NaHCO₃ 作用下 O—H 峰强度差异并不大, 这是因为 OH⁻ 含量是有限的。因此, 可以推断 OH⁻ 增加将大大促进岩(土)氟离子交换。

NaF 溶解度较 CaF₂, MgF₂ 更大, Na⁺ 与 F⁻ 结合具有优先权^[2]。地下水 F⁻ 含量随 Na⁺ 增加而增加^[2, 4]。含水砂层 Si—O—Si 伸缩振动峰强度随 NaCl 浓度增加变化较大, 而随 NaHCO₃ 变化不明显。氟磷灰石弯曲振动峰强度随 NaCl 浓

度变化强烈, 而随 NaHCO₃ 浓度变化不明显, 这表明 NaCl 溶液更有利于 Si—O—Si 键中 Si 置换氟。但在 NaCl 和 NaHCO₃ 溶液中, 728 cm⁻¹ 处 Si—F 和 460 cm⁻¹ 处 Si—O—Si 键弯曲振动峰均表明氟迁移能力增强。

富 Na⁺ 富 HCO₃⁻ 条件下, CaF₂ 矿物易发生如下反应:
CaF₂ + 2HCO₃⁻ = CaCO₃ + 2F⁻ + H₂O + CO₂
CaF₂ + 2NaHCO₃ = CaCO₃ + 2Na⁺ + 2F⁻ + H₂O + CO₂
然而, 在海(卤)水作用下沉积物并没有 CO₃²⁻ 特征峰, 这表明无 CaF₂ 溶解, 这可能是其含量低。

岩(土)间氟迁移能力通常受 Ca²⁺ 限制, 这是因为其水溶液氟浓度上限由 CaF₂ 溶解度所决定, 水中 F⁻ 与 Ca²⁺ 常呈负相关^[2, 4]。随 CaCl₂ 溶液浓度增加, 沉积物 Si—O—Si 伸缩振动峰明显减弱, Si—F 特征峰强度增强, Si—O 弯曲振动峰向高波数方向移动, 磷灰石弯曲振动峰增强, 这表明低 Ca²⁺ 促进岩(土)氟迁移。海水或卤水混入后, 受 CaCO₃, CaSO₄ 沉淀, Ca²⁺-Na⁺ 交换影响^[2], 地下水 Ca²⁺ 明显降低^[4], 这势必影响滨海区岩(土)氟迁移。

3 结论

(1) 氟迁移量大小顺序为: 海水 > 1 : 1 淡海 > 淡水; 卤

水>1:1淡卤>淡水,表明海(卤)水混合促进岩(土)氟释放。随NaCl和NaHCO₃浓度增加,CaCl₂浓度降低,岩(土)氟迁移能力增强。

(2)海水入侵程度影响岩(土)F⁻与OH⁻和Si—O—Si键中Si置换,是海水入侵下含水砂层岩(土)氟迁移的重要方式。NaHCO₃主要是通过OH⁻与F⁻交换影响岩(土)氟迁移,而NaCl主要是通过Si—O—Si键中Si置换影响岩(土)

氟迁移。而CaCl₂减弱Si—O—Si伸缩振动峰,增强氟磷灰石弯曲振动峰,从而抑制岩(土)氟析出。随NaCl和NaHCO₃浓度增加和CaCl₂浓度减弱,Si—F特征峰增强。Si—O弯曲振动峰向低波数方向移动。海水入侵引起的偏碱性、高钠低钙的环境促进含水砂层氟迁移,是滨海地区高氟地下水重要成因机制。

References

- [1] LIU Jin-hua, WANG Yu-jun, YANG Jing-min, et al(刘金华,王玉军,杨靖民,等). Soil(土壤), 2017, 49(3): 558.
- [2] Chen Qiao, Song Zhaojun, Lu Qingshui, et al. Toxicological and Environmental Chemistry, 2012, 94(8): 1490.
- [3] YU Li-ping, SUN Jing, CHEN A-li, et al(于丽萍,孙静,陈阿丽,等). Journal of Ningxia Medical University(宁夏医科大学学报), 2017, 39(3): 290.
- [4] Wang Lifang, Chen Qiao, Long Xiaoping, et al. Water Science and Technology: Water Supply, 2015, 15(2): 384.
- [5] Ma Fengshan, Wei Aihua, Deng Qinghai, et al. Journal of Earth Science, 2014, 25(6): 1067.
- [6] Dou you, Howard Ken, Yang Liwei, et al. Exposure and Health, 2016, 8(3): 419.
- [7] Xiao Yanfei, Liu Xiangsheng, Feng Zongyu, et al. Journal of Rare Earths, 2015, 33(5): 545.
- [8] Chen Qiao, Lu Qingshui, Song Zhaojun, et al. Environmental Earth Sciences, 2014, 71: 4513.
- [9] Liu Yizhang, Xiao Tangfu, Ning Zengping, et al. Applied Geochemistry, 2013, 37: 149.
- [10] Yu Hao, Huang Xin, Ning Jianguo, et al. Soil and Foundations, 2014, 54(6): 1236.
- [11] Li Haobo, Lü Yanxin, Wang Gang, et al. Disaster Advances, 2013, 6(2): 302.
- [12] CHEN Lin, TANG Hong, LI Xiong-yao, et al(陈林,唐红,李雄耀,等). Advances in Earth Science(地球科学进展), 2016, 31(4): 403.
- [13] ZHANG Qin-hu, CHEN Nian-lai, WANG Hong-jie, et al(张勤虎,陈年来,王洪杰,等). Industrial Water and Waste Water(工业用水与废水), 2015, 46(4): 23.
- [14] XING Ying-ying(邢莹莹). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2017, 37(6): 1819.
- [15] MAO Yong, LI Jian-chao, LI Qing, et al(毛勇,李剑超,李青,等). Acta Materiae Compositae Sinica(复合材料学报), 2013, 30(5): 144.
- [16] LI Xue-jun, WANG Li-juan, LU An-huai, et al(李学军,王丽娟,鲁安怀,等). Acta Petrologica et Mineralogica(岩石矿物学杂志), 2003, 22(4): 386.
- [17] Miller F A, Wilkins C H. Analytical Chemistry, 1952, 24(8): 1253.
- [18] ZHU Qing-xia, HAN Dan, LI Ya-ming(朱庆霞,韩丹,李亚明). Journal of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报), 2016, 44(12): 1768.
- [19] GUO Jin-yun, WANG Jian-bo, HU Zhi-bo, et al(郭金运,王建波,胡志博,等). Chinese Journal of Geophysics-Chinese Edition, 2015, 58(9): 3103.

The Study on the Mechanism of Fluorine Transformation between Water and Rock (Soil) in Seawater Intrusion Areas Based on FTIR Spectrum

JIA Cui-ping¹, CHEN Qiao^{2*}, WEI Jiu-chuan^{2*}, WANG Hong-mei³, SHI Long-qing², NING Fang-zhu³, LIU Song-liang³, YANG Meng-yuan¹, XUE Xin¹, DONG Fang-ying², JIA Zhi-wen², JI Yu-han²

1. Science College, China University of Petroleum(East China), Qingdao 266580, China

2. Shandong Provincial Key Laboratory of Depositional Mineralization & Sedimentary Minerals, College of Earth Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China

3. The Third Exploration Team of Shandong Coalfield Geologic Bureau, Tai'an 271000, China

Abstract Drinking-water fluorosis and seawater intrusion are common phenomena along coastal zones. The groundwater property variation evoked by seawater intrusion has the potential effect on fluorine transformation of rock (soil), but it lacks the direct simulation experiments, and the mechanism of fluorine transformation is still unclear. The static simulation experiments of fluorine transformation of sediments in the aquifers were performed by simulating the seawater intrusion process with the mixture of fresh water, seawater, brine water and laboratory solutions, and the FTIR spectrum of sediments was compared. By this way, the laws and mechanism of the effect of seawater intrusion on rock (soil) fluorine transformation are expected to be detected. The results are gained as follows: the orders of the fluorine transformation ability are: seawater > 1 : 1 fresh water and seawater > fresh water, and brine water > 1 : 1 fresh water and brine water > fresh water. The more fluorine in rock(soil) transforms with the more mixture of seawater or brine water. The sediments show higher ability of fluorine transformation with the higher levels of NaCl and NaHCO₃, and with the lower levels of CaCl₂. The intensity of Si—O—Si stretching vibration peak increases, that of bending vibration of fluorapatite decreases, and that of O—H adsorption peak doesn't change with the higher levels of NaCl, but the opposite case occurs with the higher levels of NaHCO₃, which indicates the fluorine migration mainly by the OH⁻-F⁻ exchange in NaHCO₃ solution and instead by Si substitution of Si—O—Si bond in NaCl solution. The intensity of Si—O—Si stretching vibration peaks is weakened and that of fluorapatite bending vibration increases with the higher levels of CaCl₂, indicating that Ca²⁺ can restrain the rock(soil) fluorine transformation. Meanwhile, the intensity of Si-F bending variation peak decreases and Si—O bending variation peak moves towards the low wavenumber with the increase of NaCl and NaHCO₃ concentrations and the decrease of CaCl₂ concentration. The 1 460 and 1 420 cm⁻¹ CO₃²⁻ absorption peaks occur when the sediment interacts with 1 mol · L⁻¹ CaCl₂ because of the CO₂ mixture. The sediment has the higher intensity of 1 460 cm⁻¹ absorption peak and the new 875 cm⁻¹ absorption peak when interacting with 1 mol · L⁻¹ NaHCO₃. But the sediment has no CO₃²⁻ absorption peaks when interacting with seawater, brine water and NaCl solution. These facts indicates no fluorite (CaF₂) dissolution. Thus, the alkaline, high Na⁺ and low Ca²⁺ conditions due to seawater intrusion lead to the high fluorine-leaching ability of rock(soil), which should be the important dynamics of high-fluorine groundwater along coastal zones.

Keywords FTIR; Seawater intrusion; Water-bearing sand layer; Fluorine transformation

(Received Feb. 7, 2018; accepted Jun. 30, 2018)

* Corresponding authors