

海水入侵对莱州湾地下水氟释放潜在影响研究^{*}

陈 桥^{1,2}, 史文静³, 芦清水³, 宋召军^{1,2}, 邸宝平³

(1. 山东省沉积成矿作用与沉积矿产重点实验室, 山东 青岛 266510; 2. 山东科技大学 地质科学与工程学院, 山东 青岛 266510; 3. 中国科学院 烟台海岸带研究所, 山东 烟台 264003)

摘 要:分析莱州湾海水入侵与莱州湾富氟地下水概况, 并讨论了海水入侵对莱州湾地下水氟释放的影响。莱州湾海水入侵改变了地下水地球化学性质, 这一过程将有利于增加地下水水-岩作用过程中氟释放, 从而促进地下水氟释放, 莱州湾地下水氟富集与海水入侵存在某种潜在关系, 特别是与古海水(咸、卤水)入侵有关。开展相关的模拟及实验研究对沿海地区氟中毒机理以及海水入侵环境效应等具有十分重要的意义。

关键词:莱州湾; 海水入侵; 氟; 地下水

中图分类号:P641.2

文献标识码:A

文章编号:1671-6647(2012)02-0219-10

1 莱州湾海水入侵概况

从 20 世纪初欧洲首先发现海水入侵到现在, 人类居住的五大洲都先后发生了海水入侵。我国首先于 1964 年在大连市发现海水入侵, 时至今日, 葫芦岛市、大连市、秦皇岛市、天津市、山东半岛、苏北平原、上海市、宁波市、北海市等地均先后发生海水入侵, 范围逐渐变广。其中以山东半岛最为严重, 又以莱州湾最严重^[1]。

莱州湾海水入侵在广饶、寿光、寒亭、昌邑、平度、莱州、招远和龙口八个县市均有分布(图 1)。自 1976 年发生海水入侵以来, 一直以惊人的速度不断扩展^[2]。20 世纪 70 年代末, 莱州湾地区水质的季节性变咸预示了海水入侵的开始; 20 世纪 80 年代至 90 年代, 由于降水偏少, 工业用水猛增, 莱州湾海水入侵范围扩大数倍, 截止到 1990 年, 本区海水侵染面积已达 435 km²^[3]; 1990—1995 年, 由于降水量增加及节水措施实施, 莱州湾海水入侵发展势头得到抑制, 增长速率变慢, 但灾害仍在发展。截至 1995 年底, 莱州湾地区海水入侵面积已达 974.6 km²^[1-2, 4](图 2), 如今仍以惊人的速度发展, 据 2007 年中国海洋环境质量公报, 莱州湾海水入侵面积已达 2 500 km², 约占莱州湾地区面积的 25%, 该值已超过马凤山等^[5]曾预测的至 2017 年的莱州湾海水入侵面积(2 400 km²)。

莱州湾海水入侵存在 2 种基本类型: 来源于现代海水的狭义海水入侵和来源于浅层第四纪冲积层中古海水(包括地下咸水和地下卤水)的地下咸水入侵, 它们的成因、机理和危害差异明显^[6]。Han 等^[7]将莱州湾海水入侵分为西(南)岸、东(北)岸, 东岸西起虎头崖, 东至石虎嘴, 为港湾海岸类型的沙质堆积岸, 以近岸的现代海水入侵为主。西岸从莱州市土山乡经昌邑、寿光至广饶县小清河南岸, 主要为第四纪冲积平原, 以古海水入侵为主, 除此之外, 两者交叉带还存在现代海水和古海水混合入侵。Zhang 和 Dai^[8]认为, 莱州湾北

^{*} 收稿日期: 2011-01-21

资助项目:国家自然科学基金——海水入侵胁迫下的莱州湾地下水氟富集研究(40901027); 山东省自然科学基金——莱州湾海水入侵对岩(土)氟释放影响及规律模拟试验研究(ZR2011DQ006); 中国科学院创新团队国际合作伙伴计划——海岸带典型环境过程和资源效应

作者简介:陈 桥(1979-), 男, 四川南充人, 讲师, 博士, 主要从事环境地质学和环境地球化学方面研究. E-mail: chenq5581@163.com

(张 骞 编辑)

部海水入侵存在“三源”特点,即现代海水、古海水及包含于第四系含水层及基岩裂隙或缝隙中的卤水,并提出可用 $\gamma_{\text{SO}_4^{2-}}/\gamma_{\text{Cl}^-}$ 指标来区分不同来源。

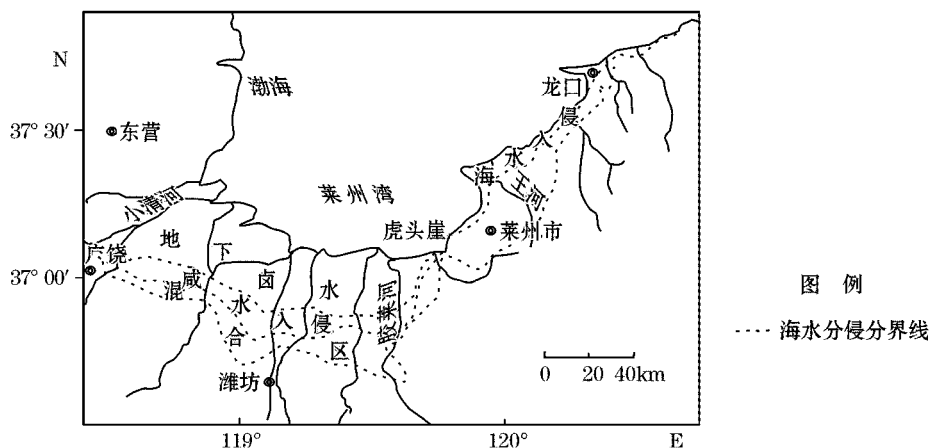


图1 莱州湾海水入侵分布示意图

Fig.1 A sketch map of seawater intrusion distributions in the region surrounding the Laizhou Bay

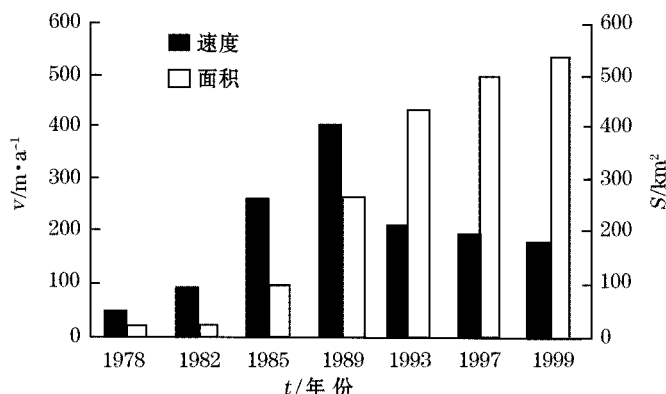


图2 莱州湾 1978—1999 年海水入侵速率与面积^[2]

Fig.2 The rate and area of seawater intrusion in the region surrounding the Laizhou Bay from 1978 to 1999

海水入侵给当地工农业生产、城镇建设、人民生活及生态环境带来一系列不良影响。海水入侵成为沿海地区最重要的生态环境问题之一。如恶化地下水水质,加剧淡水资源匮乏;耕地资源质量退化,农业生产能力下降;土壤次生盐碱化,生态环境逆向演替;淡水咸化,工业发展面临困境等^[9]。近年来,海水入侵导致饮用水源污染,严重威胁当地居民人体健康已引起人们更多的关注。研究发现,除氟斑牙和氟骨症外,甲状腺肿、布氏菌病、肝吸虫病、中风、几种慢性心血管疾病及癌症等都与海水入侵导致的环境效应有关^[10]。据初步统计,莱州湾沿岸各种相关地方病患者达 68 万多人^[11],海水入侵强烈的地区人口死亡率比非入侵区高 1‰^[10]。

2 莱州湾地下水氟概况

山东省是我国氟中毒较为严重地区之一,属于全国受地方性氟中毒危害最为严重的病区^[12],包括莱州湾地区沿海一带广饶、寿光、寒亭、昌邑、平度、莱州、招远和龙口八个县(市区),氟中毒十分严重,8 个县(市)中,除寒亭区外,其它各县市均有一定数量的氟中毒,尤以广饶、平度、昌邑和莱州四县市最为严重(表 1)。

表 1 莱州湾各县市氟中毒统计表

Table 1 Statistics of fluorosis in the individual counties surrounding the Laizhou Bay

项 目	龙 口	招 远	莱 州	平 度	昌 邑	寒 亭	寿 光	广 饶	合 计
氟斑牙	798	1 463	15 600	264 822	93 301	—	4 810	230 000	610 194
氟骨症	—	—	—	30 004	87	—	—	—	30 091
合 计	708	1 463	15 600	292 826	93 388	—	4 810	230 000	640 285

注:“—”为无此项数据

据 1995 年统计资料,莱州湾地区 8 个县市氟病患者人数达 64 万人^[10]。近年来,莱州湾地区氟中毒恶化趋势明显,如寿光县 10 a 间(1986—1996 年)由 20 万人增至 40 万人,莱州市氟斑牙病人由 1978 年的 3 076 人增加到 1992 年的 15 000 人^[9]。目前,氟中毒已成为当地流行病防治的核心任务。

近年来的各种监测数据均表明莱州湾氟中毒区地下水氟的质量浓度超过 1 mg/L。最近调查数据表明其最高达 12 mg/L 以上^[13]。如对高密^[14]、广饶、博兴^[15]、寿光^[16]、潍坊、昌邑^[17]、博兴、嘉祥^[18]等地的调查和监测均表明饮用水中氟的质量浓度均超过安全阈值(≤ 1 mg/L),当地居民尿氟、氟斑牙指数、斑釉指数等均较高^[18]。而对莱州湾氟中毒区食物、土壤含氟量鲜有报道,李淑敏等^[19]对山东高密部分地区调查表明,土壤中氟化物的质量分数为中低氟区,小米、玉米中氟的质量分数均在规定的范围之内,这表明土壤和粮食不是造成该区氟中毒的主要因素。但葛相金等^[20]报道相邻地区观察组粮食中氟的质量分数是对照组的 2.7 倍;蔬菜中氟的质量分数是对照组的 4 倍,但经分析发现,病村土壤中氟的质量分数和粮食中氟的质量分数接近甚至低于全国土壤和粮食的含氟值。这表明,病区土壤和粮食中氟的质量分数本身属于正常范围之内,但高氟地下水灌溉已造成土壤和粮食污染。

1978—1980 年,以重病区潍坊高密市作为改水降氟工作试点,山东省推广了试点经验,改水降氟防治氟中毒工作得到快速发展。20 世纪 80 年代初至 20 世纪 90 年代中期,对山东省氟中毒区进行了大规模的改水工程,在某些局部地区取得了一定的成效,使得部分地区地下水氟的质量浓度降低,氟中毒形势有所缓和。

但山东省氟中毒形势仍然十分严峻。2005 年调查统计,已改水病村中约 39% 水氟质量浓度 > 1.00 mg/L,未改水病村中水氟质量浓度 > 1.00 mg/L 约占 88%,改水降氟工程运转正常村中水氟质量浓度 > 1.00 mg/L 约占 29%。山东省现在仍有 7 600 余个病村、600 余万人遭受高氟的危害^[13]。氟中毒趋势也仍在不断扩大,2005 年对滨州氟中毒区的调查表明,非病区盲目打井,使原非病区成为新的病区^[21],甚至发现改水后部分地区水氟质量浓度反而升高^[15]。云中杰等^[12]还报道山东省病村比原来的 8 036 个增加了 3 620 个,病区人口比原来的 652 万余人增加了 327 万余人,增加的病村主要集中在潍坊、菏泽、滨州、济宁和济南等市,特别是莱州湾海水入侵较严重的潍坊和鲁西南的菏泽两市,增加了 2 000 多个病村,约占新增病村的 60%。因此,对莱州湾地区及山东省氟中毒的研究还有待进一步深入,尤其是对其机理的探讨显得尤为重要。

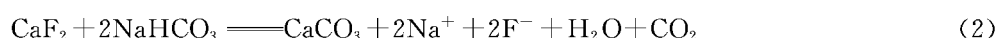
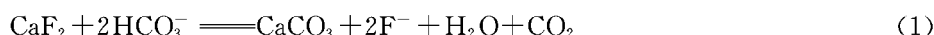
3 海水入侵对地下水氟释放的潜在驱动分析

海水中氟的质量浓度为 1~1.3 mg/L 左右,略高于淡水(平均约为 0.72 mg/L),也略高于国家饮用水的卫生标准(≤ 1 mg/L)。在莱州湾入侵严重地区,海水混入比例约 40%^[22],而莱州湾部分地区氟的质量浓度超过 10 mg/L 以上。因此,如果仅靠简单的混合作用不足以使莱州湾地下水氟的质量浓度如此之高,在混合过程中还伴有一些物理化学作用。海水入侵对地下水 F^- 的行为产生极其重要的影响,特别是促进水-岩作用氟释放及改变水溶液氟溶解能力,导致地下水氟富集,主要表现在以下几方面:

1) 海水入侵后,碱金属 Na^+ 和 Na^+/Ca^{2+} 比值大大增加^[4,23-24],这一过程将大大增加水溶液中 F^- 的质量浓度,原因有以下 2 个方面:1) NaF 溶解度(41 700 mg/L)远远大于 CaF_2 溶解度(15 mg/L);2) 与 Ca^{2+} ,

Mg²⁺相比,钠与氟结合具有优先权。实验也表明,地下水使围岩中氟释放并富集于水中的潜力随水中(Na⁺+K⁺)/Ca²⁺比值提高而提高^[25]。地下水氟的质量浓度随Na⁺/Ca²⁺比值增加而增加的趋势已得到充分的野外及试验证实^[26-28]。Gao等^[28]证实了随Na⁺加入,水溶液中氟化物复合物以NaF形式复合量更多,而以HF, CaF⁺等形式复合物更少。综合这些研究结果,不难看出,海水入侵导致地下水Na⁺增加将会使水溶液F⁻富集。Ozsvath^[29]甚至发现在钠长石质量分数高的侵入火成岩区,形成高钠低钙地下水,在NaF高溶解度及CaF₂低沉积量双重作用下,直接形成高氟地下水。Hyndman^[30], Faure^[31]等研究发现高氟地下水不仅与岩石含氟矿物富集有关,而且与岩石斜长石中钠长石高质量分数有关。这些事实也证明Na⁺在维持地下水氟平衡的重要性。

2)海水入侵使得地下水富含CO₃²⁻和HCO₃⁻,特别是在富Na富HCO₃⁻的条件下,易发生如下反应^[32-35]:



很显然,这一过程加速了难溶CaF₂在水溶液中的溶解,提高了水溶液CaF₂的溶解能力,从而使水溶液氟富集。赵锁志等^[36]、范基姣等^[37]和Saxena和Ahmed^[34]等研究也证实了CO₃²⁻和HCO₃⁻能促进CaF₂溶解,提高水溶液氟质量浓度。

3)地下水溶液中氟质量浓度的上限值通常是由难溶CaF₂的溶解性所决定的^[34,38-39]。饱和状态下,F⁻和Ca²⁺常呈相反的负相关^[40]。海水入侵导致地下水溶液偏碱性,而在偏碱性条件下,存在如下反应过程:



很显然,该过程使地下水Ca²⁺迅速减少,进而促进地下水氟富集。据什瓦尔采夫统计,当矿化度大于0.6 g/L, pH值大于7.4时,Ca²⁺一般不再浓缩而直接形成碳酸钙从水中析出,使地下水Ca²⁺相对质量浓度降低,从而使“过剩”的氟能够以离子状态存在于水中。据冯超臣和黄文峰^[41]对莱州湾海水入侵区地下水性质研究,矿化度和碱度均能超过此标准。一系列研究结果证实了pH值对水溶液氟质量浓度影响并对其机理进行了探讨^[34,36-37,42-44]。

4)海水入侵过程中发生水-岩间阳离子交换^[24,45-50],常常有下列反应发生:



但该过程究竟是否有利于水溶液氟富集尚无明确定论。一方面,地下水中Ca²⁺的增加限制了氟在水溶液中溶解的最大上限值,不利于氟在水溶液中富集;另一方面,伴随吸附的Ca²⁺释放,部分固相的CaF₂溶解,促进了氟在水溶液中富集。不同文献研究的结果也不尽相同^[23,28,41],因此,我们认为尚不能简单地将这一过程归结为促进或消长水溶液中氟的质量浓度。

5)高电导率、高TDS、高矿化度和高硬度条件往往有利于地下水氟富集^[28,33,44,51-54]。毫无疑问,在海水入侵过程中,莱州湾地下水将呈现如上的性质。如薛禹群等^[46]研究发现莱州湾从陆地向海洋地下水TDS由<300 mg/L转变为250~1 000 mg/L,甚至形成高达(3~11)×10³ mg/L的Cl-Na型水。任加国等^[55]实验也表明咸淡水混合过程中总碱度和电导率显著上升。结合山东省水文地质资料,我们也发现,莱州湾氟中毒区主要分布在矿化度为(3~10)×10³ mg/L,有的甚至≥10⁴ mg/L碱性水区。总之,莱州湾海水入侵形成的地下水地球化学性质有利于水溶液氟富集。

近年来,大量报道也表明高氟地下水与水溶液高硬度、偏碱性、富钠低钙等密切相关^[43,53,56-62],这些都能很好地支持和解释海水入侵区地下水氟富集这一现象。

虽然目前还没有海水入侵与地下水氟富集关系的直接研究和报道,但对盐湖区域的研究证实,盐湖湖水入侵浅层地下水导致了盐湖周围地下水氟质量浓度显著升高^[28]。而海水入侵与盐湖湖水入侵对地下水性质具有相似的地球化学过程及效应,这一事实不仅有力地支持了海水入侵对地下水氟富集的假设,也给我们研

究滨海地区地下水氟富集成因提供了特殊启示。

莱州湾东岸的现代海水入侵和西岸的古海水(卤水)入侵均表现出高碱性,富钠贫钙等共性,但两者地球化学性质还存在差异^[47,63]。数据表明,西岸的古海水(卤水)入侵区 Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} 质量浓度高出现代海水相应离子 5~5.9 倍, K^+ 和 HCO_3^- 高出 3~4.6 倍^[46-47]。这能很好地解释西岸氟中毒分布^[64] 范围较东岸更广,面积更大,形势更为严峻这一现象。这表明古海水(卤水)入侵对莱州湾地下水氟富集影响更为深远,氟中毒与海水入侵趋势较为吻合,这也从侧面支持了莱州湾地下水氟富集与海水入侵存在某种内在的联系。

4 水-岩作用及其对地下水氟质量浓度影响

氟元素是地壳中质量分数最高的卤族元素,与其它卤族元素不同的是,陆地表层系统中氟主要来自于岩石中的含氟矿物,而其它如空气、海水及人类活动的来源仅占相对较小的比例^[65-66]。因此,岩石中氟的质量分数备受专家学者的重视,不同岩石中氟的质量分数具有较大差异,从几十至 5 000 mg/kg 不等^[67]。

在研究饮水型氟中毒来源及成因时,人们已注意到水-岩作用对地下水氟富集的影响,开展了一系列不同地质背景下各种含水层氟质量浓度与水-岩相互作用关系研究^[34,68-70]。地下水中潜在的氟来源包括各种岩石和土壤中含氟矿物,如黄玉、氟化钙、氟磷灰石、冰晶石、角闪石、云母类矿物均是地下水氟的初始来源^[72-73],但不同含氟矿物性质存在巨大差异。 NaF 极易溶于水溶液,但是发现的 NaF 矿物较少^[73]。 CaF_2 分布广泛,经常被认为是地下水氟的主要来源,特别是在花岗质岩石区^[73-74],但是其在纯水中溶解度及溶解速率均较低^[75]。由于 F^- 半径与 OH^- 半径相近,云母、闪石、绿泥石和电气石中的羟基常常被 F^- 所代替^[76-77],因此,这些矿物中的氟更易释放到水溶液中,一些学者认为此类矿物是地下水氟的主要来源^[73],特别是在一些富含这些矿物的花岗岩地区,往往为地下水氟富集区。磷灰石和氟磷灰石等磷酸盐岩矿物晶格中包含一些 F^- ,这可能是地下水氟的另一来源,此类来源的高氟地下水往往伴随着高质量浓度的 PO_4^{3-} 。统计结果还发现,水溶液中氟的质量浓度多与 Na^+ 和 SiO_2 成正比^[78],因此有学者提出水溶液中氟主要来自于硅酸盐岩,Chae 等^[43] 认为是硅酸盐矿物风化产物中钙的质量分数直接影响水溶液氟的平衡。

就地下水氟释放与岩石类型分布关系而言,大量文献报道高氟地下水与花岗岩分布有关,如日本 Kitakami 山地区^[79],韩国南部^[43,80]等。Valenzuela-Vasquez 等^[54] 发现墨西哥 Lavicoria 地区富氟地下水与高电阻率的花岗岩基底有关。Li 等^[81] 认为南极洲东部 Sorronane 山古生代火成岩区高氟地下水源自于 A 型花岗岩部分熔融过程中形成的黑云母。Chae^[53] 用实验证实了韩国南部花岗岩中黑云母能够导致高氟地下水形成,但也在沙岩、片岩、页岩、碳酸盐岩、泥岩区等岩石区都曾有高氟地下水报道^[82]。

岩石影响地下水氟的质量浓度取决于 2 个条件,一是与周围岩石中氟的质量分数有关,如印度 Anantapur 地区水溶液中氟的质量浓度与周围岩石氟质量分数正相关^[35]。另一方面取决于氟释放条件,干旱半干旱气候^[83-84]、温泉超高温^[85] 等都会改变氟释放条件。某一瞬时状态地下水溶解氟上限取决于 Ca^{2+} 与 F^- 平衡,而 pH 值变化、水溶液 CO_3^{2-} 、碳酸盐岩质量分数、离子交换等都会影响地下水 Ca^{2+} ,从而影响岩石氟释放。Chae 等^[43] 详细讨论了不同地球化学变化过程中 Ca^{2+} 与 F^- 变化路径。莱州湾海水入侵极有可能改变岩石氟释放条件。

对莱州湾地下水氟来源的地质背景研究甚少。李彩霞^[86] 认为白垩纪青山群碎屑岩类、火山岩类和王氏群沉积碎屑岩类是主要的供氟源,但这些岩石中氟的质量分数为 180~740 mg/kg,该值与全国岩石平均含氟量相当甚至更低,同时,莱州湾氟中毒地理分布与这些岩石的分布并不十分吻合。该研究中并未考虑海水入侵对莱州湾地下水化学性质和氟的影响,仅靠岩石和淡水情况下的岩石氟释放尚不足以全面阐明地下水氟来源。我们结合地质资料发现,总体上来讲,莱州湾现代海水入侵的东岸地下水氟超标区基底主要为花岗质岩石,这与全球某些地区饮水型氟中毒具有相似的地质背景,而莱州湾西岸为第四纪冲积物,虽然我们仍未对下覆基底岩石详细研究,但发现冲积物分布区、古海水(卤水)入侵区,高氟地下水分布及发展趋势十分

吻合,这不仅表明基底岩石的研究对于探讨莱州湾地区氟来源极为重要,也暗示着海水入侵是岩石氟释放的动力之一,这也是莱州湾高氟地下水防治应该考虑的最基础、最根本的问题之一。

5 研究展望

1)莱州湾是我国饮水型氟中毒较为严重的地区之一,也是较为典型的地区之一,氟中毒形势十分严峻,而对莱州湾地下水氟富集动力的研究十分薄弱,目前基本尚属一片空白,大多数研究工作集中在流行病学调查,抗氟剂筛选等方面,对其来源及机理还缺乏深入的认识和了解,使得在改水降氟工程等方面还缺乏科学的指导,存在一定的盲目性。因此,探讨莱州湾地下水高氟来源具有十分重要的意义。开展这项工作是科学评估地下水污染风险,合理规划利用地下水资源,制订正确的氟中毒防治措施等的基础之一。

2)对于饮水型氟中毒的研究,水-岩作用过程对地下水氟释放的影响值得关注。一方面,岩石本身中氟的质量分数对地下水氟释放具有深刻的影响;另一方面,水-岩作用过程中特殊的动力影响氟释放。莱州湾在全新世以来,共发生多次海进海退^[87],在第四系沉积物中形成多层卤水,在莱州湾广泛分布,再加上现代海水的作用,海水入侵十分普遍。海水入侵在分布、类型、扩散及演变趋势等方面与地下水氟富集具有相似的关系。海水入侵这一特殊地质作用是否对水-岩作用过程及地下水氟释放具有显著的影响?是否是氟释放的特殊动力?这对于莱州湾高氟地下水来源将会提供新的思考。

3)积极发展有效的氟固除技术是控制饮用水中氟的质量浓度的重要手段之一。近年来的研究发展了众多相关氟固除技术,如石灰沉淀法、混凝沉降法、吸附与离子交换法、电凝聚法、电渗析法及反渗透法等等。对于莱州湾地区,目前采用的主要防氟方法是实施改水降氟工程,而对氟固除技术的发展及应用很少引起重视。研究莱州湾特殊成因的氟富集过程来发展特殊的氟固除技术对于莱州湾的氟防治也具有十分重要的意义。

参考文献(References):

- [1] XIE H L. Environmental crisis of coastal city in seawater intrusion areas[J]. Ocean World, 2001,1:1-7. 谢慧兰. 海水入侵海滨城市的环境危机[J]. 海洋世界, 2001,1:1-7.
- [2] WANG Q X, REN Z Y, SUN G N. Research on seawater intrusion disaster in southeast coastwise area of Laizhou Bay[J]. Marine Environmental Science, 2002,21(3):10-13. 王秋贤,任志远,孙根牛. 莱州湾东南沿岸地区海水入侵灾害研究[J]. 海洋环境科学, 2002,21(3):10-13.
- [3] ZHANG M H, YU H J, SHAN Q M. Study on seawater intrusion channels in Laizhou Bay region[J]. Studia Marine Sinica, 1999,4:33-39. 张铭汉,于洪军,单秋美. 莱州湾地区海水入侵通道的研究[J]. 海洋科学集刊, 1999,4:33-39.
- [4] ZHUANG Z Y, LIU D Y, YANG M, et al. The role of anthropogenic activities in the evolution of saline water intrusion processes[J]. Journal of Ocean University of Qingdao, 1999,29(1):141-147. 庄振业,刘冬雁,杨鸣,等. 莱州湾沿岸平原海水入侵灾害的发展进程[J]. 青岛海洋大学学报, 1999,29(1):141-147.
- [5] MA F S, CAI Z H, SONG W H. Saline intrusion mechanism and its control measures[J]. The Chinese Journal of geological hazard and control, 1997,8(4):16-22,93. 马凤山,蔡祖煌,宋维华. 海水入侵机理及其防治措施[J]. 中国地质灾害与防治学报, 1997,8(4):16-22,93.
- [6] MENG G L, HAN Y S, WANG S Q. Types and distribution of seawater intrusion on the south Laizhou Bay[J]. Journal of Oceanography of Huanghai & Bohai Seas, 1997,15(2):25-32. 孟广兰,韩有松,王少青. 莱州湾南岸海水入侵类型及其分区[J]. 黄渤海海洋, 1997,15(2):25-32.
- [7] HAN Y S, MENG G L, WANG S Q, et al. Quaternary Groundbrine in Coastal Areas in the North of China[M]. Beijing: Science Press, 1996: 24-25.
- [8] ZHANG S Q, DAI F C. Isotope and hydrochemical study of seawater intrusion in Laizhou Bay, Shandong Province[J]. Science in China: Series E, 2001,44:86-91.
- [9] HOU X M, SONG D Y, JI M C. The effects of seawater intrusion on eco-environments in Shandong Province[J]. Shandong Environ-

- ment, 1996,74(5,6):39-41. 候效敏,宋德勇,季明川. 山东省海水入侵对生态环境的影响[J]. 山东环境,1996,74(5,6):39-41.
- [10] HAN M. The effects of seawater intrusion to economy and society in Laizhou Bay Region[J]. Journal of Natural Disasters,1997,6(1):82-87. 韩美. 山东省莱州湾地区海水入侵对社会与经济的影响[J]. 自然灾害学报,1997,6(1):82-87.
- [11] XIN L J, ZHANG Z L. Study of eco-environment effect and restoration measures of seawater intrusion: as an example of Changyi City, Shandong Province [J]. Development of Small Cities & Towns, 2003,12:44-45. 辛良杰,张祖陆. 海水入侵对生态影响及恢复措施研究-以山东昌邑市为例[J]. 小城镇建设,2003,12:44-45.
- [12] YUN Z J, CHEN P Z, BIAN J C, et al. The current epidemic state of endemic fluorosis in Shandong Province[J]. Chinese Journal of Control of Endemic Disease, 2004,19(4):222-224. 云中杰,陈培忠,边建朝,等. 山东省地方性氟中毒流行现状[J]. 中国地方病防治杂志,2004,19(4):222-224.
- [13] YUN Z J, CHEN P Z, BIAN J C, et al. Analysis of water fluoride content in endemic fluorosis region in Shandong Province[J]. Chinese Journal of Endemiology, 2005,24(5):551-553. 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.
- [14] GE X J, JIANG Y T, YANG G H, et al. Investigation of the osteoarthritis sick state in middle-aged and old people lived in drinking water type fluoride area in Gaomi City [J]. Preventive Medicine Tribune, 2006,12(1):57-58. 葛相金,姜玉亭,唐国华,等. 高密市饮水型氟中毒地区中老年人骨关节炎患病情况调查[J]. 预防医学论坛,2006,12(1):57-58.
- [15] ZHAO L J, ZHANG H F, SUN G D, et al. Study on patients condition of endemic fluorosis in Guangrao and Boxing[J]. Preventive Medicine Tribune, 2005,5:539-540. 赵力军,张华芳,孙国栋,等. 广饶、博兴两县地方性氟中毒病情现状分析[J]. 预防医学论坛,2005,5:539-540.
- [16] XU Z T, SUN J D, LI J Z, et al. Findings report on the endemic fluorosis in the lower reaches of Xiaoqing river [J]. Chinese Journal of Endemiology,2001,20(5):358-359. 徐中涛,孙建东,李建志,等. 小清河下游地区地方性氟中毒调查报告[J]. 中国地方病学杂志,2001,20(5):358-359.
- [17] WANG Y T, WANG X L, CHEN P Z, et al. Prevention investigation of fluorosis endemical diseases in Weifang City [J]. Preventive Medicine Tribune, 2004,10(6):679-680. 王玉涛,王新录,陈培忠,等. 潍坊市地方性氟中毒防治现状调查[J]. 预防医学论坛,2004,10(6):679-680.
- [18] CHEN P Z, YUN Z J, GAO H X, et al. Epidemiologic studies of endemic fluorosis in Jiaxiang, a county in Shandong Province[J]. Chinese Journal of Endemiology, 2006,25(5):537-540. 陈培忠,云中杰,高红旭,等. 山东省嘉祥县地方性氟中毒流行病学调查研究[J]. 中国地方病学杂志,2006,25(5):537-540.
- [19] LI S M, YING B, JI R D. Investigation on fluoride levels in environment and food [J]. Chinese Journal of Public Health Engineering, 2006,5(1):13-15. 李淑敏,应波,吉荣娣. 山东、四川部分区县环境和食物中氟化物水平调查[J]. 中国卫生工程学,2006,5(1):13-15.
- [20] GE X J, JIANG Y T, ZHU X L, et al. Effects of food fluorine on human health in fulfilled water-improving fluorosis area [J], Chinese Journal of Endemiology,2003,22(2):155-156. 葛相金,姜玉亭,朱孝连,等. 饮水型氟中毒病区改水后食物对人群健康影响的研究[J]. 中国地方病学杂志,2003,22(2):155-156.
- [21] GAO H X, WANG Y T, ZHU W S, et al. Investigation on the status of endemic fluorosis in Binzhou in 2005[J]. Preventive Medicine Tribune, 2007,13(9):807-809. 高红旭,王玉涛,朱文渤,等. 2005年滨州市地方性氟中毒病情调查[J]. 预防医学论坛,2007,13(9):807-809.
- [22] QIU H X, LIU G Q. Formation action of groundwater chemical composition in seawater encroachment district[J]. Geotechnical Investigation and Surveying, 1999,1:43-46,38. 邱汉学,刘贯群. 海水入侵区地下水化学成分的形成作用[J]. 工程勘察,1999,1:43-46,38.
- [23] WU J C, XUE Y Q, LIU P M, et al. Development and hydrochemical characteristics of seawater intrusion in Longkou-Laizhou district [J]. Journal of Nanjing University: Natural Sciences, 1994,30(1):98-110. 吴吉春,薛禹群,刘培民,等. 龙口-莱州地区海水入侵的发展与水化学特征[J]. 南京大学学报:自然科学版,1994,30(1):98-110.
- [24] ZHANG Z L, PEI L M. The underground water hydrochemical characteristics on sea water intruded in eastern and southern coastal of Laizhou Bay[J]. China Environmental Science, 1998,18(2):121-125. 张祖陆,彭利民. 莱州湾东、南沿岸海(咸)水入侵的地下水水化学特征[J]. 中国环境科学,1998,18(2):121-125.
- [25] TANG S Y, WANG D H. Wastewater Treatment Technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005. 唐受印,汪大辉. 废水处理技术[M]. 北京:化学工业出版社,2005.
- [26] KRAINOV S R, PETROVA N G. Fluorine-bearing groundwater, their geochemical characteristics, and the effect on biological processes[J]. Geokhimiya, 1976, 10: 1533-1541.
- [27] KRAINOV S R, ZAKUTIN V P. Geochemical and environmental state of groundwater in Russia (the causes and tendencies in the changes of groundwater chemistry) [J]. Geokhimiya, 1994,3: 312-329.
- [28] GAO X B, WANG Y X, LI Y L, 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]. *Environ. Geol.*, 2007,53:795-803.
- [29] OZSVATH D L. Fluoride concentrations in a crystalline bedrock aquifer, Marathon County[J]. *Wisconsin. Environ. Geol.*, 2006,50(10):132-138.
- [30] HYNDMAN D W. *Petrology of igneous rocks*[M]. 2nd ed. New York: McGraw-Hill Inc., 1985.
- [31] FAURE G. *Principles and applications of inorganic geochemistry*[M]. New York: Macmillan Publ. Co., 1991:626.
- [32] RAMAMOZHANA RAO N V, RAO N, SURYA PRAKASA RAO K, et al. Fluorine distribution in waters of Nalgonda District, Andhra Pradesh, India[J]. *Environ. Geol.*, 1993, 21:84-89.
- [33] SAXENA V K, AHMED S. Dissolution of fluoride in groundwater: a water-reaction study[J]. *Environ. Geol.*, 2001, 40:1084-1087.
- [34] SAXENA V K, AHMED S. Inferring the chemical parameters for the dissolution of fluoride in groundwater[J]. *Environ. Geol.*, 2003, 43:731-736.
- [35] RAO N S, DEVADAS D J. Fluoride incidence in groundwater in an area of Peninsular India[J]. *Environmental Geology*, 2003,45:243-251.
- [36] ZHAO S Z, WANG X K, HUANG Z F, et al. Study on formation causes of high fluorine groundwater in Hetao area of Inner Mongolia [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2007,26(4):320-324. 赵锁志,王喜宽,黄增芳,等. 内蒙古河套地区高氟水成因分析[J]. *岩矿测试*, 2007,26(4):320-324.
- [37] FAN J J, TONG Y Q, LI J Y, et al. Affecting factors of high-fluorine water in our country and scheme to avoid fluorosis[J]. *Safety and Environmental Engineering*, 2008,15(1):14-16. 范基蛟,佟元清,李金黄,等. 我国高氟水形成特点的主要影响因子及降氟方法[J]. *安全与环境工程*, 2008,15(1):14-16.
- [38] APAMBIRE W B, BOYLE D R, MICHEL F A. Geochemistry, genesis and health implications of fluoriferous groundwater in the upper regions of Ghana[J]. *Environ. Geol.*, 1997,33(1):13-24.
- [39] CRONIN S J, Manoharan V, Hedley M J, et al. Fluoride: a review of its fate, bioavailability, and risks of fluorosis in grazed-pasture systems in New Zealand[J]. *N. Zeal. J. Agric. Res.*, 2000, 43:295-321.
- [40] OZSVATH D L. Fluoride and environmental health: a review[J]. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, 2008:9136-9144.
- [41] FENG C C, HUANG W F. Hydro-geochemical characteristics of underground water with high-fluorine in southwest of Shandong Province[J]. *Land and Resources in Shandong Province*, 2005,21(5):39-42. 冯超臣,黄文峰. 鲁西南平原高氟地下水水文地球化学特征[J]. *山东国土资源*, 2005,21(5):39-42.
- [42] FRENGSTAD B, BANKS D, SIEWERS U. The chemistry of Norwegian groundwaters; IV. The dependence of element concentrations in crystalline bedrock groundwater[J]. *Sci. Total Environ.*, 2001,277:101-117.
- [43] CHAE G T, YUN S T, MAYER B, et al. Fluorine geochemistry bedrock groundwater of south Korea[J]. *Sci. Total Environ.*, 2007, 385:272-283.
- [44] ZHANG B, HONG M, ZHANG B, et al. Fluorine distribution in aquatic environment and its health effect in the western region of the Songnen Plain, Northeast China[J]. *Environ. Monit. Assess.*, 2007,133:379-386.
- [45] WU J C, XUE Y Q, XIE C H, et al. Rock-water cations exchange during seawater intrusion[J]. *Hydrology & Engineering Geology*, 1996,3:18-19. 吴吉春,薛禹群,谢春红,等. 海水入侵过程中水-岩间的阳离子交换[J]. *水文地质工程地质*, 1996,3:18-19.
- [46] XUE Y Q, WU J C, XIE C H, et al. Study of seawater and salt water intrusion in Laizhou Bay[J]. *Chinese Science Bulletin*, 1997,42(22):2360-2368. 薛禹群,吴吉春,谢春红,等. 莱州湾沿岸海水入侵与咸水入侵研究[J]. *科学通报*, 1997,42(22):2360-2368.
- [47] ZHANG Z L, JIANG L G, YANG L Y, et al. Ground water hydrochemical characteristics; seawater intruded area in eastern and southern coast of Laizhou Bay[J]. *Journal of Geographical Sciences*, 2001, 3:350-355.
- [48] DING L, LI B, ZHANG S S. Development in researches on seawater intrusion of coastal areas[J]. *Marine Science Bulletin*, 2004,23(2):82-86. 丁玲,李碧英,张树深. 海岸带海水入侵的研究进展[J]. *海洋通报*, 2004,23(2):82-86.
- [49] LU J Q, CHEN G, HU C. Hydrogeochemical and isotopic evidence of seawater intrusion in a coastal aquifer; a case study in a typical zone[J]. *Site Investigation Science and Technology*, 2004,3:22-26. 卢继强,陈刚,胡成. 滨海地区海水入侵的水化学和同位素证据—以沿海某市典型地段为例[J]. *勘察科学技术*, 2004,3:22-26.
- [50] ZOU S Z, ZHU Y F, CHEN H H, et al. Chemistry process of seawater intrusion in littoral karst area of Daweijia, Dalian City[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2004,24(1):61-68. 邹胜章,朱远峰,陈鸿汉,等. 大连大魏家滨海岩溶区海水入侵化学过程[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2004,24(1):61-68.
- [51] JIANG H. High-fluorine groundwater in eastern Hennan Yellow River alluvial plain and drinking water safety[J]. *Site Investigation Science and Technology*, 2008,2:49-53. 蒋辉. 豫东黄河冲积平原高氟地下水与饮水安全[J]. *勘察科学技术*, 2008,2:49-53.
- [52] AHMED S, SREEDEVI P D, SUJATHA D, et al. Time-variant behavior of fluoride contents in granitic aquifers[C]. India: The International Groundwater Conference, 2002:20-22.

- [53] CHAE G T, YUN S T, KIM K, et al. Hydro geochemistry of sodium-bicarbonate type bedrock groundwater in the Pochon Spa Area, South Korea; water-rock interaction and hydrologic mixing[J]. J. Hydrol., 2006, 321:326-343.
- [54] VALENZUELA-VASQUEZ L, RAMIREZ-HEMANDEZ J, REYES-LOPEZ J, et al. The origin of fluoride in groundwater supply to Hermosillo City, Sonora, Mexico[J]. Environ. Geol., 2006, 51:17-27.
- [55] REN J G, WU Q Q, ZHENG X L. Experimental study of chemical processes in a saline water-freshwater transition zone [J]. Geological Bulletin of China, 2008, 27(6):882-887. 任加国,武倩倩,郑西来. 咸淡水过渡带化学过程的试验研究[J]. 地质通报, 2008, 27(6):882-887.
- [56] ROBERSTON F N. Occurrence and solubility controls of trace elements in groundwater in alluvial basins of Arizona[G]// ANDERSON T W, JOHNSON A I. Regional aquifer systems of the United States, Southwest alluvial basins of Arizona. Middleburg: American Water Research Association Series, 1986.
- [57] PEKDEGER A, OZGUR N, SCHNEIDER H J. Hydro geochemistry of fluorine in shallow aqueous systems of the Golcuk area, south-west turkey[C]//KHARAKA Y K, MAEST A S. Water rock interaction volume: Proceedings of the seventh international symposium on water rock interactions. Rotterdam: Balkema, 1992.
- [58] WHITTEMORE D O, MACFARLANE P A, DOVETON J H, et al. The Dakota aquifer program annual report, FY92[R]. Reston: Kansas Geological Survey open-file report 93-1, 1993.
- [59] CONRAD P G, CAREY D I, WEBB J S, et al. Groundwater quality in Kentucky, Kent[R]. Kentucky: Geol. Survey Info. Cire. 1; Series 12, 1999.
- [60] KOHUT AP, FOWERAKER J, HODGE W. Ground water resources of the basins, lowlands and plains; gulf islands, ground water resources of British Columbia[R]. Victoria: British Columbia Ministry of Environment, 2001.
- [61] EARLE S, KROGH E. Geochemistry of Gabriola's groundwater[J]. Shale J. Gabriola. His. Mus. Soc., 2004, 7:35-42.
- [62] DHIMAN S D, KESHARI A K. Hydrogeochemical evaluation of high-fluoride groundwaters; a case study from Mehsana district, Gujarat, India[J]. Hydrol. Sci. J., 2006, 51(6):1149-1162.
- [63] MA F, YANG Y S, YUAN R, et al., Study of shallow groundwater quality evolution under saline intrusion with environmental isotopes and geochemistry[J]. Environ. Geol., 2007, 51:1009-1017.
- [64] TAN J A. Endemic and environment atlas of PRC[M]. Beijing: Science Press, 1990. 谭见安. 中华人民共和国地方病与环境图集[M]. 北京: 科学出版社, 1990.
- [65] FUGE R. Sources of halogens in the environment, influences on human and animal health[J]. Environmental Geochemistry and Health, 1988, 10(2):51-61.
- [66] LAHERMO P, SANDSTROM H, MALISA E. The occurrence and geochemistry of fluorides in natural waters in Finland and East Africa with reference to their geomedical implications[J]. Journal of Geochemical Exploration, 1991, 41:65-79.
- [67] ANAZAWA K. Fluorine and coexisting volatiles in the geosphere; the role in Japanese volcanic rocks[G]// TRESSAUD A. Fluorine and the environment; atmospheric chemistry, emissions, and lithosphere. Amsterdam: Elsevier, 2006.
- [68] EDMUNDS W M, ANDREWS J N, BURGESS W G, et al. The evolution of saline and thermal groundwaters in the Cammenellis granite[J]. Min. Mag., 1984, 48:407-424.
- [69] NORDSTROM D K, BALL J W, DONAHOE R J, et al. Groundwater chemistry and water-rock interactions at Stripa[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1989, 53:1727-1740.
- [70] GACIRI S J, DAVIES T C. The occurrence and geochemistry of fluoride in some natural waters of Kenya[J]. J. Hydrol., 1993, 143:395-412.
- [71] BARSDEN A, BGORRATON K, SELVING K A. Variability in fluoride content of subsurface water reservoir[J]. Acta Odontol. Scand., 1996, 54:343-347.
- [72] SUBBA R N, DEVADAS D J. Fluoride incidence in groundwater in an area of Peninsula India[J]. Environ. Geol., 2003, 45:243-251.
- [73] DESHMUKH A N, WADASKAR P M, MALPE D B. Fluorine in environment; A review[J]. Gondwana Geol. Mag., 1995, 9:1-20.
- [74] SHAH M T, DANISHWAR S. Potential fluoride contamination in the drinking water of Naranji area, northwest frontier province, Pakistan[J]. Environ Geochem Health, 2003, 25:475-481.
- [75] NORDSTROM D K, JENNE E A. Fluoride solubility in selected geothermal water[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1977, 41:175-188.
- [76] RANKAMA K, EDGINGTON G. Fluorine in soils[J]. Soil. Sci., 1946, 61:341-353.
- [77] OMUETI J A I, JONES R L. Fluoride adsorption by Illinois soils[J]. J. Soil. Sci., 1977, 28:564-572.
- [78] KORTNIG S. Handbook of Geochemistry[M]. Berlin: Springer-verlag, 1992.
- [79] KANISIWA S. Content and behavior of fluorine in granitic rocks, Kitakami Mountains, Northeast Japan[J]. Chem. Geol., 1979, 24:57-67.

- [80] HWANG J. Geochemistry of groundwater in limestone and granite of Hwanggangri fluorite mineralized area[J]. J. Korean Earth Sci. Soc. , 2002, 23:486-493.
- [81] LI Z, TAINOSHO Y, SHIRAISHI K, et al. Chemical characteristics of fluorine bearing biotite of early Paleozoic plutonic rocks from the Sar Rondane Mountains, East Antarctica[J]. Geochem. J. , 2003, 37:145-161.
- [82] EDMUNDS W M. Characterization of groundwaters in semi-arid and arid zones using minor elements[G]//NASH H, MCCALL G J H. Groundwater quality. London: Chapman and Hall, 1994.
- [83] WOO N C, MOON J W, WON J S, et al. Water quality and pollution in Hunchan Basin, China[J]. Environ. Geochem. Health, 2000, 22(1):1-18.
- [84] SMEDLEY P L, NICOLLI H B, MACDONALD D M J et al. Hydrogeochemistry of arsenic and other inorganic constituents in groundwaters from La Pampa, Argentina[J]. Appl. Geochem. , 2002, 17(3):259-284.
- [85] DOWGIATTO J. Thermal water prospecting results at Jelenia Gora-Cieplice(Sudetes, Poland) versus geothermometric forecasts[J]. Environ. Geol. , 2000, 39(5):433-435.
- [86] LI C X. Genesis analysis of high-fluorine underground water in Gaomi area of Shandong Province [J]. Land and Resources in Shandong Province, 2007, 23(8):8-11. 李彩霞. 山东省高密地区高氟地下水的成因浅析[J]. 山东国土资源, 2007, 23(8):8-11.
- [87] WANG S T, GAO M X, FU J H. Geological characteristics and metallogenic regularity of underground brine ore in coastal areas of Weifang, Shandong Province [J]. Mineral Deposits, 2008, 27(5):631-637. 王松涛, 高美霞, 傅俊鹤. 山东潍坊沿海地下卤水矿地质特征及成矿规律[J]. 矿床地质, 2008, 27(5):631-637.

Potential Effect of Seawater Intrusion on Fluorine-Releasing in Groundwater in the Region Surrounding the Laizhou Bay

CHEN Qiao^{1,2}, SHI Wen-jing³, LU Qing-shui³, SONG Zhao-jun^{1,2}, DI Bao-ping³

(1. Shandong Provincial Key Laboratory of Depositional Mineralization & Sedimentary Minerals, Qingdao 266510, China; 2. College of Geological Sciences & Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266510, China; 3. Yantai Institute of Coastal Zone, CAS, Yantai 264003, China)

Abstract: The studies of seawater intrusion and fluorine enrichment in groundwater in the region surrounding the Laizhou Bay are overviewed and the impact of seawater intrusion on fluorine releasing in the groundwater is discussed. The seawater intrusion has greatly altered the geochemical properties of the groundwater and promoted the fluorine releasing during rock-water interaction, hence resulting in the fluorine enrichment in the groundwater. The fluorine enrichment in the groundwater has some potential relations to the seawater intrusion in the region studied, especially to the paleo-seawater (saline and/or brine water) intrusion. It is therefore of great significance to carry out simulation experiments for the understanding of the mechanism of fluorosis and the environmental effect of seawater intrusion in the coastal regions.

Key words: Laizhou Bay; seawater intrusion; fluorine; groundwater

Received: January 21, 2011