

# 向海自然保护区湿地地表水氟化物分布特征及相关性分析

李永滢<sup>1,2</sup>, 金香一<sup>3</sup>, 姜娜<sup>4</sup>, 郭丽新<sup>3</sup>

(1. 吉林农业大学 资源与环境学院, 吉林 长春 130118;  
2. 白城市生态环境局, 吉林 白城 137000; 3. 白城市机动车排气污染防治技术  
服务中心, 吉林 白城 137000; 4. 张家港港务集团有限公司港埠分公司, 江苏 苏州 215633)

**摘要:** [目的] 揭示向海国家级自然保护区湿地水体中氟化物的时空分布规律及其驱动机制, 明确水质超标原因, 为科学制定向海湿地生态治理措施提供理论支撑, 为区域水环境治理, 流域水质改善提供指导。[方法] 基于 2012—2021 年向海自然保护区湿地地表水国控断面监测数据, 对比氟化物在丰水期、平水期和枯水期的不同浓度特征, 阐明氟化物的年际和季节变化特征。运用 Pearson 相关性分析探析各项水质指标间的关联性, 并结合 Gibbs 图分析地表水水化学特征, 解析氟化物的自然来源。[结果] ① 2012—2021 年向海水库地表水氟化物年均浓度为 2.02~3.87 mg/L, 长期超过地表 V 类水质标准 (GB 3838—2002) 限值, 年均超标倍数达 0.36~1.61 倍。② 时间变化上, 氟化物浓度在枯水期较高 (3.54~3.66 mg/L), 丰水期较低 (2.76~2.87 mg/L), 呈现出先下降后回升再下降的趋势, 具有较强的季节性波动; 空间上, 2022 年一场泡氟化物浓度 (1.56~3.2 mg/L) 显著高于二场泡 (1.16~2.48 mg/L)。③ 向海水库周边区域内土壤中总氟化物含量平均值为 1013.91~2067.12 mg/kg, 水溶性氟含量达到 10.45~50.12 mg/kg, 远大于全国背景值。④ 向海水库地表水主要水化学类型为  $\text{HCO}_3^- \cdot \text{Na} \cdot \text{Mg}$  和  $\text{HCO}_3^- \cdot \text{Na}$  型, 地表水水化学的成因以及氟化物富集与区域蒸发浓缩作用、溶解沉淀作用、离子交换作用等均有密切关联。[结论] 向海水库地表水氟化物主要污染途径为内源释放, 建议着手于内源污染和水文调控进行治理。

**关键词:** 氟化物; 湿地水质; 分布特征; 相关性分析; 向海自然保护区

文献标识码: A

文章编号: 1000-288X(2025)05-0177-10

中图分类号: X524, X142

**文献参数:** 李永滢, 金香一, 姜娜, 等. 向海自然保护区湿地地表水氟化物分布特征及相关性分析[J]. 水土保持通报, 2025, 45(5): 177-186. Li Yongying, Jin Xiangyi, Jiang Na, et al. Characterization and correlation analysis of fluoride distribution in wetland surface water of Xianghai Nature Reserve [J]. Bulletin of Soil and Water Conservation, 2025, 45(5): 177-186. DOI: 10.13961/j.cnki.stbctb.2025.05.014; CSTR: 32312.14.stbctb.2025.05.014.

## Characterization and correlation analysis of fluoride distribution in wetland surface water of Xianghai Nature Reserve

Li Yongying<sup>1,2</sup>, Jin Xiangyi<sup>3</sup>, Jiang Na<sup>4</sup>, Guo Lixin<sup>3</sup>

(1. College of Resources and Environment, Jilin Agricultural University, Changchun, Jilin 130118, China; 2. Baicheng Municipal Ecological Environment Bureau, Baicheng, Jilin 137000, China; 3. Baicheng Motor Vehicle Exhaust Pollution Prevention and Control Technology Service Center, Baicheng, Jilin 137000, China; 4. Zhangjiagang Port Group Company Limited, Port Branch, Suzhou, Jiangsu 215633, China)

**Abstract:** [Objective] This study aims to reveal the spatiotemporal distribution patterns and driving mechanisms of fluoride in the wetland water of the Xianghai National Nature Reserve, clarify the reasons for water quality exceeding the standards, provide theoretical support for the scientific formulation of ecological governance measures for the Xianghai wetland, and offer guidance for regional water environment governance and improvement of water quality in the basin. [Methods] Based on the long-term monitoring data of the national

收稿日期: 2025-03-17

修回日期: 2025-06-09

采用日期: 2025-06-12

资助项目: 吉林省 2020 年省级污染防治专项资金白城市水环境区域补偿资金项目 (吉财资环指 [2020]544 号); 吉林省 2023 年省级污染防治专项资金白城市水环境断面达标奖励资金项目 (吉财资环指 [2022]995 号)

第一作者: 李永滢 (1997—), 女 (朝鲜族), 吉林省白城市人, 硕士, 助理工程师, 主要从事水生态环境治理方面的工作。Email: liyongying22@163.com。

通信作者: 金香一 (1998—), 女 (汉族), 内蒙古自治区满洲里市人, 硕士, 助理工程师, 主要从事环境修复研究。Email: jxyli0413@163.com。

control section of the surface water in the Xianghai Nature Reserve from 2012 to 2021, different concentration characteristics of fluoride in the flood, normal water, and dry seasons were compared to clarify the interannual and seasonal variation characteristics of fluoride. Pearson's correlation analysis was used to explore the correlations among various water quality indicators, and a Gibbs diagram was compiled to analyze the chemical characteristics of the surface water and interpret the natural sources of fluoride. [Results] ① From 2012 to 2021, the annual average fluoride concentration in the surface water of the Xianghai Reservoir ranged from 2.02 to 3.87 mg/L, chronically exceeding the class V surface water quality standard (GB 3838—2002) by 0.36—1.61 times annually. ② Temporally, fluoride concentrations were higher in the dry season (3.54—3.66 mg/L) and lower in the wet season (2.76—2.87 mg/L), exhibiting an initial decline, subsequent rebound, and final decline, with pronounced seasonal fluctuations. Spatially, concentrations at Yichangpao (1.56—3.20 mg/L, 2022) significantly exceeded those at Erchangpao (1.16—2.48 mg/L). ③ The average content of total fluoride in the soil within the surrounding area of Xianghai Reservoir ranges from 1,013.91 to 2,067.12 mg/kg, and the water-soluble fluoride content reaches 10.45 to 50.12 mg/kg, which is much higher than the national background value. ④ The dominant hydrochemical types of surface water were  $\text{HCO}_3^- \cdot \text{Na} \cdot \text{Mg}$  and  $\text{HCO}_3^- \cdot \text{Na}$ , with fluoride enrichment being closely linked to regional evaporation concentration, dissolution-precipitation, and ion exchange processes. [Conclusion] Endogenous release is the primary pollution pathway for fluoride in the surface water of the Xianghai reservoir. Control measures should focus on endogenous pollution management and hydrological regulation.

**Keywords: fluoride; wetland water quality; distributional characteristics; correlation analysis; Xianghai Nature Reserve**

氟是一种自然环境中广泛存在的元素,可以通过大气、水源以及生物链等多种途径进行传播,也是一种环境污染物<sup>[1-3]</sup>。水体中氟化物超标会对湿地生态系统构成威胁,高浓度的氟化物会抑制湿地植物生长,还会在土壤中积累,改变土壤理化性质,破坏微生物群落结构,影响物质循环过程。氟化物超标可能会损害水生生物生理机能,降低生物多样性,进一步累积会破坏湿地食物链,影响生态系统的稳定性与自我修复能力<sup>[4]</sup>。氟化物长期超标更可能导致湿地生态功能退化,削弱其净化水质、调节气候等生态服务价值<sup>[5]</sup>。目前,地下水环境背景值研究主要针对水体中的铁、锰和氟化物等<sup>[6-8]</sup>。高环境背景值在我国北方地区表现尤为显著,其中内蒙古、吉林等省(区)氟化物等背景问题突出。近年来,国内外许多学者对水体中氟化物污染开展了研究<sup>[9-11]</sup>,主要研究内容包括氟化物的来源、危害、质量基准、污染状况、迁移转化、赋存形态、风险评价、污染防治措施等,涉及研究区域包括近海、河流、河口、湖泊、湿地、滩涂等<sup>[12-16]</sup>。

向海湿地是国家重要湿地,其水体氟化物浓度无法稳定达标<sup>[17]</sup>。由于湿地位于国家自然保护区中心,周边并无大型工业企业或矿山等污染源。为了能够准确反映库区水环境质量的实际情况,需要科学分析导致水库水体氟化物浓度偏高的主要原因。本研究基于2012—2021年10 a的长期监测数据,对丰水期、平水期和枯水期进行划分,结合水生态质量分析和水质指标相关性分析,通过水化学特征及污

染物相关性分析,旨在阐明氟化物的分布特征,并解析氟化物的自然来源与迁移转化途径。研究结果可为科学修订向海湿地水质标准及制定生态管理策略制定提供理论支撑,为区域水环境治理、流域水质改善提供实践经验。

## 1 数据来源与研究方法

### 1.1 研究区概况

向海国家级自然保护区距白城市通榆县67 km,其水源主要来自该保护区内唯一的大型蓄水库——向海水库,水库也是向海湿地水资源的储备库。向海水库于1971年始建,1973年建成,由一场泡和二场泡(两场泡间由输水道桥闸连通)组成。向海水库是一座平原水库,是洮儿河、霍林河的重要分洪工程。向海水库的正常运行,对于改善周围湿地土壤的盐渍化程度,保护和增加芦苇沼泽等湿生植物的面积起到关键作用,同时向海水库可充分发挥其调蓄能力,为下游的兴隆水库、胜利水库补充水量,进一步保护和扩大湿地面积,改善保护国家珍稀野生动植物。

### 1.2 数据来源

本研究使用的2012—2021年连续历史监测数据来源于向海水库断面2012—2022年逐月水质监测数据,所有指标测定均参照《地表水环境质量标准(GB 3838—2002)》。采样点布设及采集方法根据《水质 采样方案设计技术指导(HJ 495—2009)》《水质 湖泊和水库采样技术指导(GB/T 14581—1993)》以及《环境

影响评价技术导则《地表水环境(HJ 2.3—2018)》等要求,在综合考虑向海水库面积及湖盆形状、水动力条件、排水条件等因素,采用网格布设的方法,根据区域水系分布情况、区域地质特征等,在研究区域布设29个地表水监测点位和7个地下水监测点位,根据现场条件,于2022年7月至11月连续进行5次采样监测,覆盖丰水期(7—8月)、平水期(9—10月)及枯水期(11月)。在地表水点位同步采集底泥沉积物样品,并在地下水点位同步采集地表土壤及不同深度的岩芯。

### 1.3 指标测定方法

地表水样品采集后存储于聚乙烯塑料瓶中密封保存,送往实验室进行检测。地下水样品采集潜水层,先进行钻探取样,采用直径70 mm的PVC管成井,监测孔成孔后,均抽水至地下水清澈后采集水样开展分析测试。地表土以及浅表地层沿途监测点位同地下水监测点位一致,在开展钻探打井时,同时采集地表土壤及不同深度的钻探岩芯。底泥沉积物监测点位同地表水监测点位一致,在调查采集地表水水样时,同步利用采泥器采集库底底泥沉积物样品,主要选取黑色颗粒较为细小的黏性土,有极少部分为粗颗粒物。采样及预处理过程严格按照《水质 样品的保存和管理技术规定(HJ 493—2009)》等相关标准的规定执行,采样结束后,样品迅速运回实验室进行分析测试,以保证测样的准确性。 $F^-$ 离子测定采用离子色谱法(HJ 84—2016),使用离子色谱仪测定。

### 1.4 数据分析

采用Microsoft Excel 2019软件对2012—2021年水质监测数据进行统计分析。通过构建广义加性混合模型(GAMM)耦合R语言编程对向海水库氟化物浓度随时间的变化趋势进行分析,并用线性回归模型检验。采用Origin 2021绘制氟化物浓度季节分布箱线图。采用Pearson相关性分析对各项水质指标进行相关性分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 水生态质量分析

#### 2.1.1 氟化物年际变化特征

2012—2021年向海水库氟化物年均浓度和月均浓度变化如图1所示。10 a来,向海水库氟化物年均浓度均超过地表V类地表水环境质量标准(GB 3838—2002),其中除2020年的8,9,11月份以及2021年1月外,其余时段向海水库氟化物指标浓度均超过地表V类水质标准,年均超标倍数分别达到1.61,1.1,0.76,0.71,0.77,0.99,1.58,1.54,0.92和0.36倍,向海水库氟化物浓度变化呈现先下降后升高再下降的波

动现象,但整体为下降趋势。根据水库运行记录,自2020年4月至10月中下旬,水库一直有外源流量入流,同时自5月起至10月中下旬水库向下游泄水。在应急补水之后,随着短时间内大量含氟量较低的清洁水源对水库地表水及区域地下水的补充和稀释作用,加之水库向下游泄水导致库内水体交换速度加快,氟化物浓度由2020年4月的5.07 mg/L快速下降,在8,9,11月氟化物浓度降至1.5 mg/L以下,氟化物浓度变化与2011年及2020年两次应急调水时间节点基本吻合。

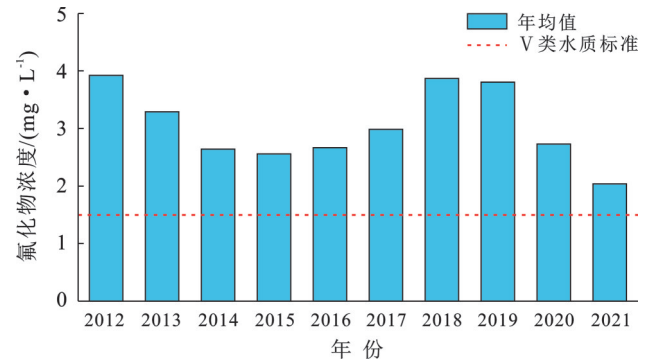


图1 向海水库断面2012—2021年氟化物年均浓度变化  
Fig.1 Changes in average annual fluoride concentrations at Xianghai reservoir cross-section from 2012 to 2021

#### 2.1.2 氟化物季节变化特征

由图2可知,向海水库氟化物浓度在1和2月时为全年最高水平,此时为流域的枯水期(冰封期),冰雪尚未消融,水库基本无外来径流补给,仅受地下水影响及冰冻浓缩作用影响,氟化物月均平均浓度为3.54~3.66 mg/L;3月份受冰雪消融及“桃花水”影响,氟化物浓度有所下降,并在4—6月基本保持平稳,平均浓度在3.0~3.15 mg/L;7月进入丰水期后降雨量明显大幅升高,水库得到外来补给,氟化物浓度平均浓度进一步降低,在7—11月保持在2.76~2.87 mg/L;至12月枯水期封冻后氟化物浓度又开始逐步升高,表明水库氟化物浓度与季节、降雨量变化及外来补水有着明显的相关性。

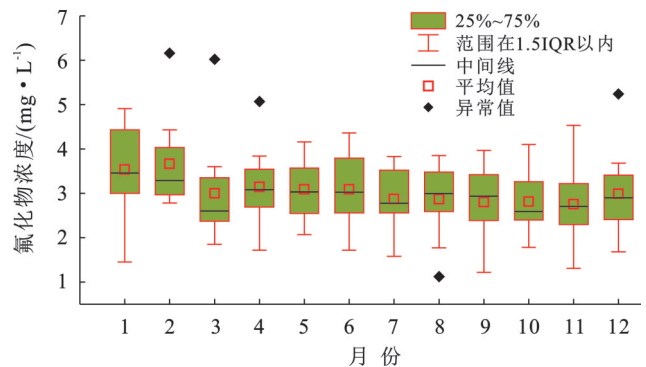


图2 向海水库断面2012—2021年氟化物浓度季节变化  
Fig.2 Seasonal changes in fluoride at Xianghai reservoir cross-section from 2012 to 2021

## 2.2 氟化物分布及变化情况分析

### 2.2.1 地表水氟离子分布特征

(1) 地表水丰水期7—8月氟化物分布特征。图3a显示,7月水库内一场泡的地表水氟化物平均浓度约2.77 mg/L,最大浓度为3.24 mg/L;二场泡地表水氟化物平均浓度约2.24 mg/L,最大浓度为2.83 mg/L。图3b显示,8月一场泡内地表水氟化物平均浓度约2.43 mg/L,最大浓度为3.26 mg/L;二场泡地表水氟化物平均浓度约1.75 mg/L,最大浓度为2.56 mg/L。

由图3a和图3b可以看出,7月入库河流及库区地表水的氟化物浓度基本在1.5~3.5 mg/L,8月水库氟化物浓度基本在1.36~3.26 mg/L。随着降雨及地表径流来水量的增加,整个库区的氟化物浓度呈下降趋势,且在受地形影响水流速度较慢的区域,氟化物浓度明显高于其他区域,如二场泡的湖心岛区域周边以及靠近两个场泡的连接渠道处。一场泡中越靠近大坝及回水湾处流速越慢,同时水深较大,由于两侧来水均向此方向汇聚,氟化物在此区域大量累积,导致在整个向海水库中该区域的氟化物浓度最高。结合温度特征来看,丰水期月均温度高于20℃,降水量占该地区全年的60%以上。高温可以提升水生植物活性,促进水体对流,打破水体中氟化物的分层结构,减缓氟化物在底泥-水界面之间的富集。

(2) 地表水平水期9—10月氟化物分布特征。图3c显示,平水期水库地表水中的氟化物浓度明显上升,一场泡、二场泡的平均氟化物浓度分别由8月的2.43 mg/L和1.75 mg/L分别上升至3.20 mg/L和2.48 mg/L。平水期外来河流补给水量和区域降水量大幅下降,特别对于一场泡在强烈的蒸发作用下,地表水体中的氟化物快速富集,浓度迅速上升。对于二场泡而言,除蒸发作用外,洮儿河来水水量减少,来水中的氟化物浓度也从8月约0.93 mg/L上升至2.39 mg/L,外来汇入的氟化物量较丰水期大大增加。由图3d可以看出,10月上旬水库实行了连续调水,至11月初结束时,进水量约 $4.00 \times 10^6 \text{ m}^3 \sim 5.00 \times 10^6 \text{ m}^3$ ,同时10月1—20日出现近10 d出现雨雪天气,水库短时间内得到大量氟化物浓度较低的外来水源补给,上层水被大幅度稀释。霍林河引霍入向干渠内可能由于降水汇流积存,氟化物浓度下降至0.38 mg/L,但汇入一场泡时浓度升高至1.09 mg/L;同时洮儿河来水氟化物浓度下降至0.98 mg/L。因此,二场泡内氟化物平均浓度明显降低,平均值为1.24 mg/L,但一场泡内氟化物浓度平均为1.56 mg/L,

仍然高于地表水V类标准。同时结合温度特征,平水期月均温度为10~15℃,相比较丰水期蒸发量有所上升,且补给量减少,蒸发会导致离子浓缩,促进沉积物中氟化物解吸,加速底泥释放。

(3) 地表水枯水期11月氟化物分布特征。图3e显示,由于受到调水的影响,11月枯水期向海水库地表水中的氟化物浓度仍处于相对较低的水平,其中二场泡内平均氟化物浓度为1.16 mg/L,与10月基本持平,而一场泡内氟化物平均浓度为1.95 mg/L,较上月有明显升高。可以看出,两个场泡内氟化物浓度变化情况并不一致,外来低浓度补水会导致底泥中的氟化物加快进入水体,同时11月气温下降,月均温度小于0℃,水库内开始结冰排除异质,导致冰层外水体的氟化物浓度上升,但二场泡11月初仍有少量引洮入向工程来水进入,对水体的稀释作用仍较明显,而一场泡内11月得到的补充大幅度减少,氟化物浓度较高的下层水体与表层水体混合更为充分,导致氟化物浓度变化更加明显。

### 2.2.2 地下水氟离子分布特征

(1) 地下水丰水期7—8月氟化物分布特征。由图4a可以看出,7月向海水库周边区域的地下水氟化物浓度高于1.5 mg/L,平均氟化物浓度为2.87 mg/L,其中水库东北部区域的地下水氟化物浓度最低,而西北部洮儿河汇入区域地下水中氟化物浓度最高,达到5.18 mg/L。由图4b可以看出,8月向海水库周边区域地下水潜水中氟化物浓度,较7月除1号点位外其余均有所降低,其中水库南部7号点位氟化物浓度大幅下降至0.5 mg/L,其原因是区域内潜水整体流动方向为自西南向东北方向,区域内有降雨下渗并在此汇集导致大幅度稀释,但整个向海水库周边的平均氟化物浓度为2.11 mg/L,西北部洮儿河汇入区域地下水中氟化物浓度仍然为最高,达到4.45 mg/L。

(2) 地水平水期9—10月氟化物分布特征。图4c显示,9月区域平均地下水中的氟化物平均浓度由8月的2.11 mg/L下降至1.71 mg/L,仍然高于1.5 mg/L的标准。3号点位的浓度约为0.62 mg/L,明显低于水库北侧的其他点位,说明该点位应处于区域地下水汇流区域,并且存在地下水补给水库地表水的情况。此外,除位于一场泡南侧的7号点位在丰水期8月已经降至氟化物浓度下降至0.5~0.6 mg/L外,与之邻近的6号点位也降至0.7 mg/L左右,进一步说明一场泡南侧存在地下水汇流集中区域,同时由于地下水流速较慢,变化速度远低于地表水变化,因此出现在降雨期结束后浓度持续降低的现象。图4d显

示,10月由于向海水库调水,区域地下水中的氟化物含量也出现了较大幅度的降低,平均浓度降低至 0.73 mg/L,下降最为明显的是点位 1,由 9 月的 3.44 mg/L 下降至 0.73 mg/L,浓度最高的点位 4 则从 2.83 mg/L 下降至 1.91 mg/L。是由于 10 月的调水及

降雨天气,短时间内洮儿河引水工程和水库水位有所抬高,水库内水体尚未交换充分,表层水体被大幅稀释,出现水库水和降雨同时向地下水补给,造成浅层地下水亦被大幅度稀释。而点位 4 下降幅度较小则是因其海拔较高,地下水埋深不足 1 m,高于其他点位。

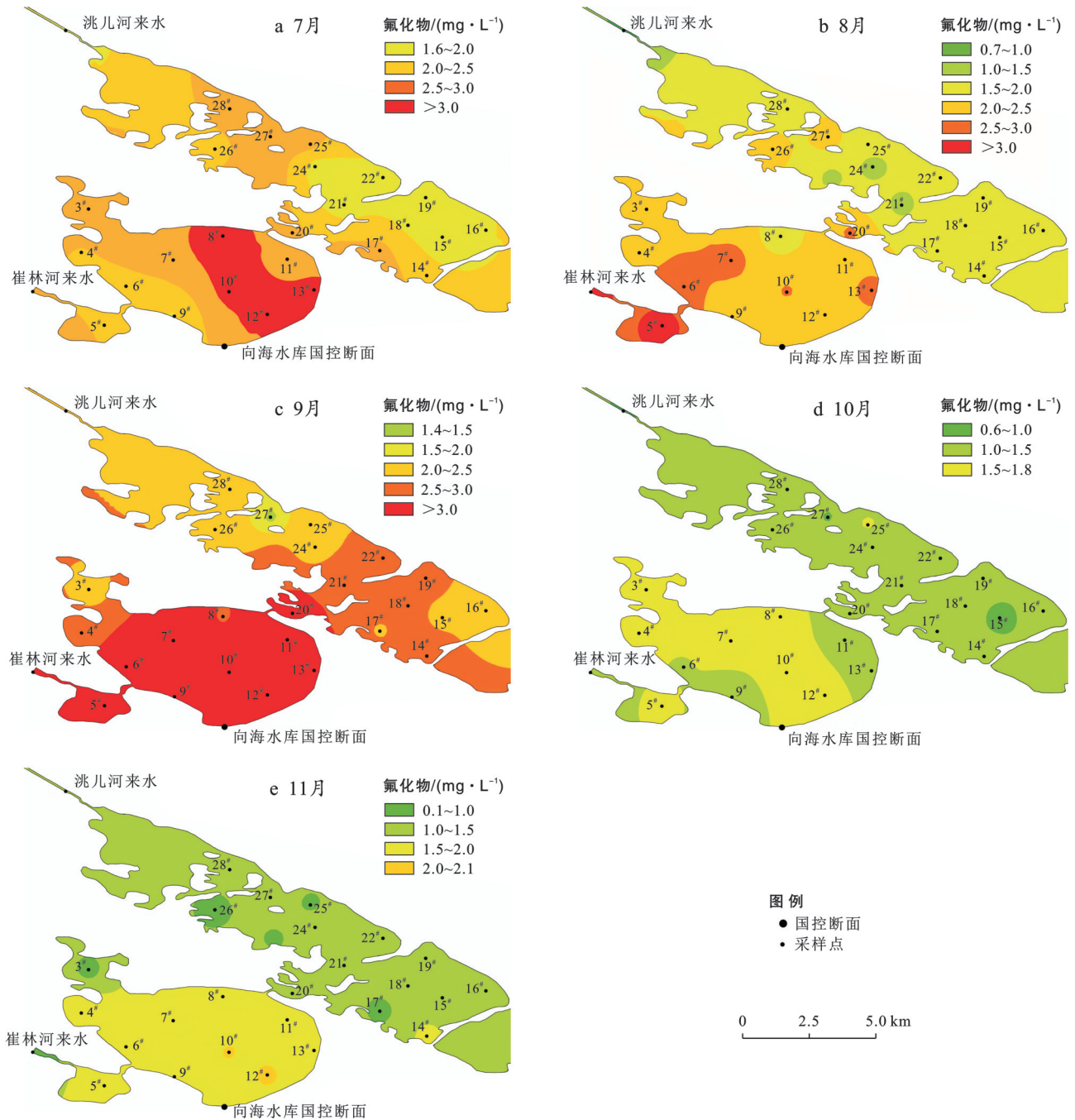


图 3 向海水库 2022 年 7—11 月地表水中氟化物分布

Fig.3 Distribution of Fluoride in surface water of Xianghai reservoir from July to November, 2022

(3) 地下水枯水期 11 月氟化物分布特征。图 4e 显示,11 月水库上游西侧的 4—5 号点位以及水库东侧下游方向的 1 号点位氟化物浓度与上月相比出现了比较明显的升高。

其中 1 号点位升高的原因是该点位地下水位于水库下游,11 月虽然调水结束但水库内仍保持在较高水位,该区域接受水库水补给,加之大气降水的大幅减少,短时间内地下水中的氟化物浓度会趋近于

库区内地表水氟化物浓度。4号点位位于水库上游，浅层地下水埋深较浅，在10月份接受大量引洩入向工程调水的补给后，在11月地下水混合地更加完全，

而且存在的浓度差会促进周围土壤、围岩中的含氟矿物减溶溶解释放F<sup>-</sup>，导致地下水中的氟化物含量加快回升<sup>[18]</sup>。

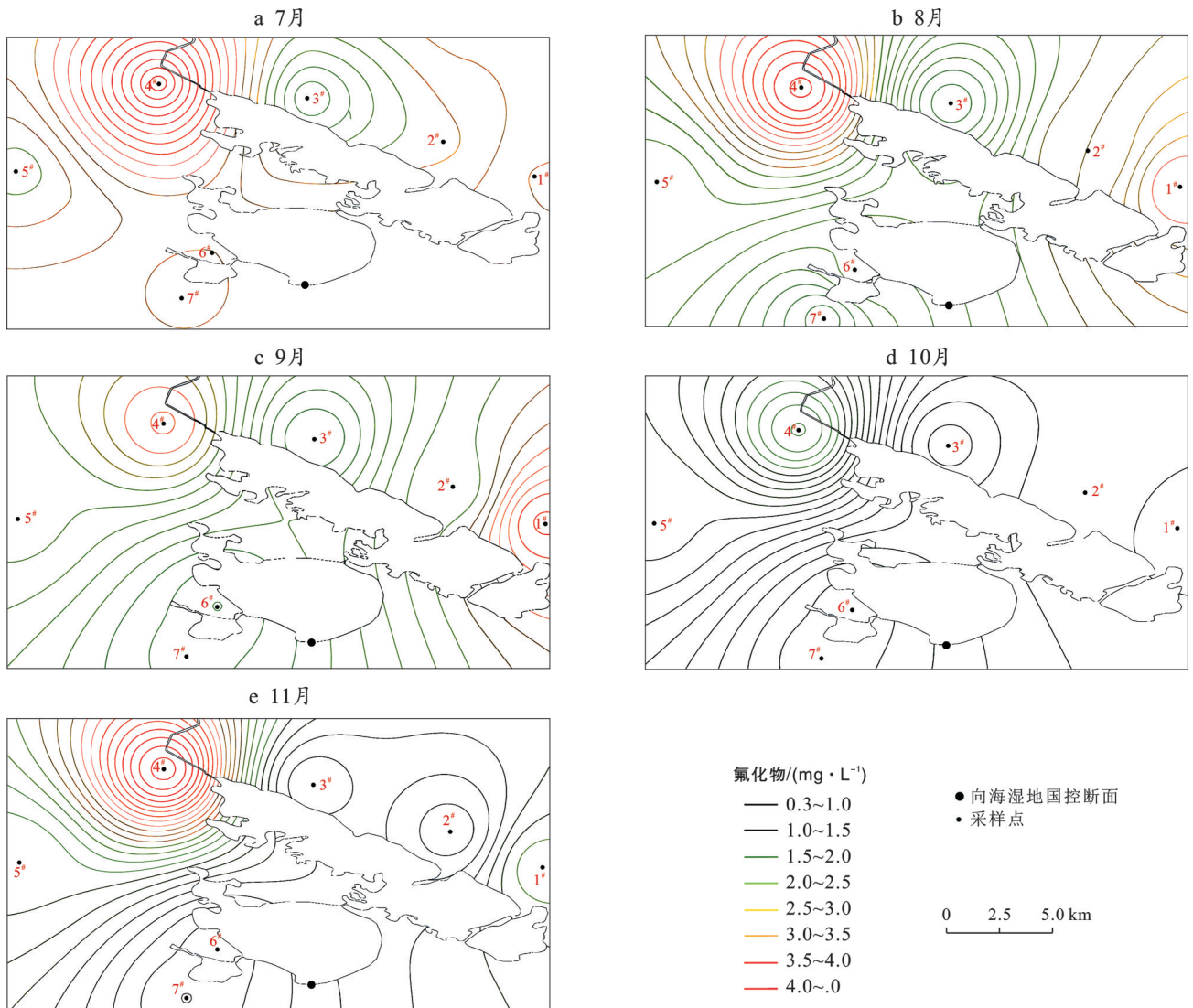


图4 向海水库2022年7—11月地下水中氟化物分布

Fig.4 Distribution of Fluoride in groundwater water of Xianghai reservoir from July to November, 2022

2.2.3 土壤中氟离子分布特征

(1) 土壤中总氟化物分布情况。向海水库周边区域内0~0.2 m和0.5~1.5 m深度的土壤中总氟化物含量平均值分别为2 067.12和1 013.91 mg/kg，远大于全国背景值478 mg/kg<sup>[19]</sup>。不同深度土壤的总氟化物分布如图5所示，可以看出，不同区域土壤中的总氟化物分布规律略有差异，一场泡西南方向总体呈现0~0.2 m土壤中总氟化物浓度较高，随后在0.5~3.0 m间逐渐降低的特点；而二场泡东北方向土壤中的总氟含量则表现出表层0~0.2 m处相对较高，在中间0.5~1.5 m处降低，随后在1.5~3.0 m处又大幅升高的趋势。

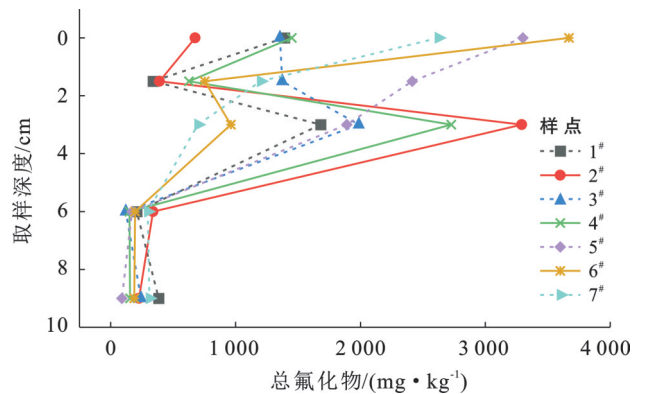


图5 向海水库周边区域土壤中总氟化物随深度变化  
Fig.5 Variation of total fluoride with depth in soil around Xianghai reservoir

(2) 土壤中水溶性氟分布情况。研究区域中的典型土壤为栗钙土、草甸土、盐碱土和风积砂土,水溶性氟的含量达到 10.45~50.12 mg/kg,从其空间分布来看,二场泡东北方向较高,一场泡西南方向相对较低,但总体仍远高于世界平均水溶性氟含量,在我国也属于水溶性氟含量较高的地段,其分析结果如图6所示。区域内土壤中水溶性氟含量高的原因,一方面是由于在风积作用的影响下使得土壤表面盐分堆积,氟化物浓度上升;另一方面蒸发作用强,淋溶作用弱,土壤水分在毛细作用下经常由下层向表层移动,造成土壤中氟呈现随水分向表层转移的趋势,导致水溶性氟含量较高。

### 2.3 水化学特征及成因分析

#### 2.3.1 地表水水化学类型分析

由表1可以看出,向海水库地表水中阳离子含量总体表现为:Na<sup>+</sup>>Mg<sup>2+</sup>>Ca<sup>2+</sup>>K<sup>+</sup>,阴离子表现为:HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>>Cl<sup>-</sup>>CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>,总体以Na<sup>+</sup>和HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>为优势组分,各离子的变化范围均比较小,表明其在水库地表水体中存在较为稳定。向海水库地表水中主要阳离子为Na<sup>+</sup>,Mg<sup>2+</sup>,Na<sup>+</sup>占阳离子当量

的45%~70%左右,Mg<sup>2+</sup>占阳离子当量的20%~30%,K<sup>+</sup>含量较少,仅占阳离子当量的1%左右。阴离子中以HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>为主,占阴离子当量的55%~90%,绝大多数点位SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和Cl<sup>-</sup>分别占阴离子当量的5%~15%,仅有极个别点位Cl<sup>-</sup>占阴离子当量的25%~28%,阴离子向HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>一端集中,地表水的主要水化学类型为HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Na·Mg和HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Na型。

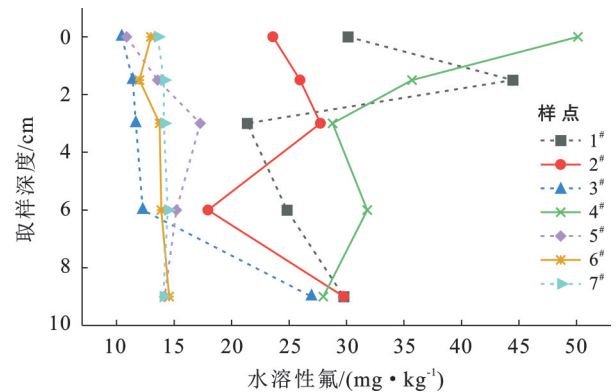


图6 向海水库周边区域土壤中水溶性氟化物随深度变化  
Fig.6 Variation of water-soluble fluoride with depth in soil around Xianghai reservoir

表1 向海地表水水化学主要指标统计分析

Table 1 Statistical analysis of main indicators of water chemistry of surface water in Xianghai reservoir

项目	Ca <sup>2+</sup> 含量	Mg <sup>2+</sup> 含量	Na <sup>+</sup> 含量	K <sup>+</sup> 含量	Cl <sup>-</sup> 含量	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 含量	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 含量	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 含量
极小值/(mg·L <sup>-1</sup> )	19.70	24.21	80.00	2.45	14.69	10.97	0	180.00
极大值/(mg·L <sup>-1</sup> )	34.30	33.59	224.74	4.08	82.11	70.34	35.25	441.00
均值/(mg·L <sup>-1</sup> )	24.34	28.42	108.67	3.16	33.96	36.80	11.20	234.79
标准差/(mg·L <sup>-1</sup> )	3.44	2.87	31.33	0.61	14.31	11.07	6.66	55.89
变异系数/%	0.14	0.10	0.29	0.19	0.42	0.30	0.59	0.24

如图7所示,利用Pearson相关系数法分析对地表水中主要离子进行相关性分析,向海水库地表水中的氟化物浓度在p<0.01水平下与pH值(r=0.533),TDS(r=0.567),Mg<sup>2+</sup>(r=0.543),Na<sup>+</sup>(r=0.496)和K<sup>+</sup>(r=0.686)呈现极显著相关,与Ca<sup>2+</sup>(r=-0.47)呈现出极显著负相关,同时与Ca<sup>2+</sup>,HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>也表现出较好的相关性。此外,区域内TDS与各离子均表现出较显著的相关性,Mg<sup>2+</sup>与Ca<sup>2+</sup>,Na<sup>+</sup>与Ca<sup>2+</sup>,HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>与Mg<sup>2+</sup>和Ca<sup>2+</sup>也表现出了极显著相关,说明该地区地表水中氟的富集与蒸发浓缩作用、溶解沉淀作用、离子交换作用等均有关联。

#### 2.3.2 水化学成因分析

(1) 蒸发浓缩作用。阳离子Na<sup>+</sup>/(Na<sup>+</sup>+Ca<sup>2+</sup>)的质量比或阴离子Cl<sup>-</sup>/(Cl<sup>-</sup>+HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)的质量比,可以用来判定水体中的水化学成分受蒸发浓缩、岩石溶滤作用和大气降水3种因素的影响。结合Pearson

相关分析,向海水库地表水中Na<sup>+</sup>,HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>分别在阴、阳离子当量中占主要部分,而这两种离子都是在蒸发浓缩过程中积累的元素,Na<sup>+</sup>/(Na<sup>+</sup>+Ca<sup>2+</sup>)值约为0.68~0.88,表明主要受水岩作用和蒸发浓缩作用共同控制,Cl<sup>-</sup>/(Cl<sup>-</sup>+HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)比值约为0.07~0.37,表明主要受到岩石风化作用的控制。

(2) 溶解沉淀作用。水中Na<sup>+</sup>/Cl<sup>-</sup>的比率均远大于1.0,表明硅酸盐风化作用较蒸发盐更强烈,即岩盐(NaCl)风化溶解不是Na<sup>+</sup>的唯一来源,还可能来源于钠长石(NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)等铝硅酸盐的溶解或者阳离子交换。Ca<sup>2+</sup>浓度略高于SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,表明SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>与Ca<sup>2+</sup>不光来源于石膏(CaSO<sub>4</sub>)的溶解,还有较大一部分Ca<sup>2+</sup>来自萤石(CaF<sub>2</sub>)的溶解。HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>浓度远大于Ca<sup>2+</sup>浓度,表明HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>与Ca<sup>2+</sup>来自方解石(CaCO<sub>3</sub>)、白云石[CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]等碳酸盐的溶解,同时随着F<sup>-</sup>浓度增大,可能有方解石等重新析出。

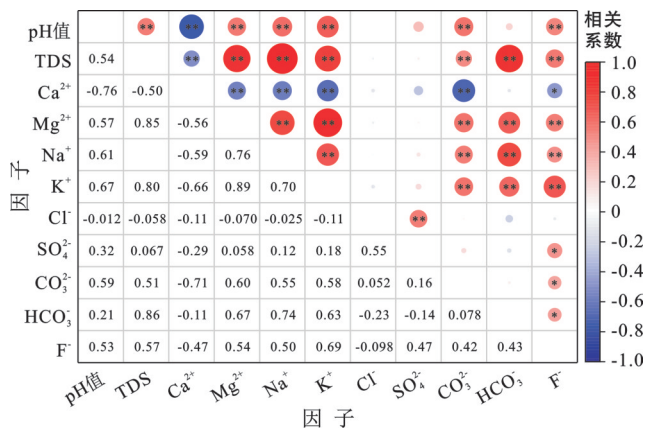


图7 向海水库地表水水化学主要成分相关分析

Fig 7 Correlation coefficients of major components of surface water chemistry in Xianghai reservoir

(3) 离子交换作用。F<sup>-</sup>为阴离子,离子半径为0.133 nm,与OH<sup>-</sup>离子半径相当,极易与同为阴离子的OH<sup>-</sup>和HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>发生竞争吸附作用,根据前文中Pearson相关分析,地表水中的F<sup>-</sup>质量浓度与HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>质量浓度呈正相关关系,表明水中HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>质量浓度增高有利于F<sup>-</sup>质量浓度的提升,发生了明显的竞争吸附作用,主要是因为入库河流及库区水体与空气充分接触,能够溶解大量的CO<sub>2</sub>,使得水中HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>质量浓度随之提升,而高质量浓度的HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>能够置换出土壤及矿物表面吸附态的F<sup>-</sup>,导致F<sup>-</sup>被释放到水中,促进其富集。

### 2.3.3 氟化物来源分析

一般而言,除水库排水下泄之外,能够影响其氟化物的主要来源包括河流输入、地下水输入、底泥释放、周边地表散流汇入、蒸发作用等因素。

(1) 河流携带汇集。向海地貌单元上属于松嫩低平原,主要物质来源为大兴安岭。大兴安岭从上古生界到今始终以上升隆起为其活动的主体,形成了大面积的华力西期、燕山期花岗岩和各类火山岩。该类岩石多数氟含量较高,且风化程度较高,风化层厚度达10余米,强风化层厚度达1.5~3.0 m。在风化作用的影响下,岩石中氟的大量释放,再经流水搬运汇入本区后进一步富集。补给河流洮儿河、霍林河在本区盲尾形成散流,水体在径流过程中,长期不断接受山地搬运下来的剥蚀性含氟堆积物以及平原含氟溶解物,同时河水径流过程中不断进行矿物的分解和溶解作用,加之吉林西部表层土壤的含氟量较高,河水径流中溶滤了土壤中水溶性氟和可交换态氟,从而成为本区域中氟的主要来源之一<sup>[20-21]</sup>。

(2) 地下水补给。向海水库所在的吉林西部低平原地区属于松嫩盆地,埋藏有多层含水层,其中第四系孔隙潜水和承压水含水层分布范围最广泛。此

外,该区该层含水层以上的透水层均为渗透性能力较高的黄土状亚砂土和亚砂土,且区域内地形平缓,坡降在1/8 000~1/5 000,径流缓慢,排水不畅,地下水将远方的物质不断地带入并富集,加之矿物盐类与水溶液接触时,会发生溶解沉淀作用,导致地下水中的氟含量较高,在水库地表水体与区域地下水发生水体交换时,氟化物也会由于浓度差进入水库水体<sup>[22-23]</sup>。

(3) 底泥释放。由于长期以来受到干旱气候和上游来水不足的情况影响,向海水库下泄量较少,因此汇入水库水体的氟排泄去路极其有限,导致底泥沉积物中的氟含量较高,可溶性氟含量所占比例较大。当水库得到如降水等新的含氟量相对较低的补给水源后,水土中氟离子平衡发生变化,底泥中的氟离子就会向库内水体中释放,但底泥中氟的释放过程仅是氟在水库内部的循环和转化过程,没有涉及氟的补充,即没有新的氟补给<sup>[24]</sup>。

(4) 地表径流。向海水库所处区域年平均径流深仅为9.8 mm,在单位时间内,单位面积上单位降雨量形成散流径流所溶出携带的氟在0.001 55~0.012 7 mg/(10 mm·h·m<sup>2</sup>),按照汇水路径3 km考虑,水库周边地表散流径流面积约130 km<sup>2</sup>径流时间一般不超过10 h,按照区域年径流深10 mm计算,散流径流所携带的氟仅为2.02~16.51 kg。同时水库周边大多为林、草地或沼泽洼地,区域产生的散流径流多下渗进入地下水,并且围绕水库有道路等阻隔,因此即使有一次较大降水,部分坡面产生地表径流时,除汇入霍林河等河道外,大部分也会汇集于周边沼泡洼地中,能够直接进入水库的水量较少,因此地表散流对向海水库地表水体氟化物浓度直接影响较小<sup>[25-26]</sup>。

(5) 蒸发作用。向海水库所在地属于温带大陆性季风气候,是典型的半干旱区,蒸发量大,降水量少,促使水中的盐分进一步浓缩积累。由于潜水埋深较浅,大多在3~5 m,蒸发是浅层地下水的主要排泄方式,蒸发浓缩作用使浅层地下水和包气带内有大量的氟富集;同时强烈的蒸发作用使得浅层地下水沿着包气带土体毛细管孔隙上升蒸发,包气带土壤的含氟量会逐渐增高。此外,由于降雨分配不均,水库来水主要集中在6—8月雨季丰水期,其余时间在强烈的蒸发作用下库容量不断减少,盐分不断累积,汇入的氟化物没有其余排泄途径从而在水库中不断富集浓缩,促进了水库内高氟环境的形成。

## 3 结论

(1) 向海水库地表水氟化物年均浓度范围为

2.02~3.87 mg/L,长期超过《地表水环境质量标准(GB 3838—2002)》V类限值(1.5 mg/L),年均超标倍数达0.36~1.61倍。从时间上看,氟化物浓度在枯水期最高,丰水期最低,整体呈先降后升再降的波动趋势,与降雨补给和调水密切相关。从空间上看,一场泡氟化物浓度显著高于二场泡,且回水湾、河流汇入口等水动力滞缓区域氟化物较为富集。

(2)向海水库周边区域内0~0.2 m和0.5~1.5 m深度的土壤中总氟化物含量平均值远大于全国背景值,水溶性氟的含量达到10.45~50.12 mg/kg,从其空间分布来看,二场泡东北方向较高,一场泡西南方向相对较低,但总体仍远高于世界平均水溶性氟含量。因此,地质背景是高氟的主要来源。

(3)向海水库地表水主要水化学类型为 $\text{HCO}_3^-$ -Na·Mg和 $\text{HCO}_3^-$ -Na型, $\text{Na}^+(\text{Na}^++\text{Ca}^{2+})$ 比值(0.68~0.88)与 $\text{Cl}^-(\text{Cl}^-+\text{HCO}_3^-)$ 比值(0.07~0.37)表明蒸发浓缩是氟化物富集的主控因素,萤石( $\text{CaF}_2$ )等含氟矿物的溶解贡献显著。

(4)向海水库地表水氟化物主要污染途径是内源释放,建议着手于内源污染和水文调控进行治理,通过生态疏浚等方式优先控制一场泡沉积物氟释放,并进一步优化调水策略,在丰水期蓄水稀释,枯水期补充低氟水源。

### 参考文献(References)

- [1] 何令令,何守阳,陈琢玉,等.环境中氟污染与人体氟效应[J].地球与环境,2020,48(1):87-95.  
He Lingling, He Shouyang, Chen Zhuoyu, et al. Fluorine pollution in the environment and human fluoride effect [J]. Earth and Environment, 2020,48(1):87-95.
- [2] 陈萍,鲁青,姜泓,等.果洛州地方性氟骨症流行现状分析[J].中国地方病防治,2023,38(2):110-112.  
Chen Ping, Lu Qing, Jiang Hong, et al. Epidemiological analysis of endemic skeletal fluorosis in Guoluo Prefecture [J]. Chinese Journal of Control of Endemic Diseases, 2023,38(2):110-112.
- [3] Hossein M, Rwiza M J, Nyanza E C, et al. Fluoride contamination a silent global water crisis: A case of Africa [J]. Scientific African, 2024,26:e02485.
- [4] 李凤嫣,蒋天宇,余涛,等.环境中氟的来源及健康风险评估研究进展[J].岩矿测试,2021,40(6):793-807.  
Li Fengyan, Jiang Tianyu, Yu Tao, et al. Review on sources of fluorine in the environment and health risk assessment [J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40 (6):793-807.
- [5] Schlesinger W H, Klein E M, Vengosh A. Global biogeochemical cycle of fluorine [J]. Global Biogeochemical Cycles, 2020,34(12):e2020GB006722.
- [6] 郝启勇,徐晓天,张心彬,等.鲁西北阳谷地区浅层高氟地下水化学特征及成因[J].地球科学与环境学报,2020,42(5):668-677.  
Hao Qiyong, Xu Xiaotian, Zhang Xinbin, et al. Hydrochemical characteristics and genesis of high-fluorine shallow groundwater in Yanggu area of the northwestern Shandong, China [J]. Journal of Earth Sciences and Environment, 2020,42(5):668-677.
- [7] 邹嘉文,刘飞,张靖坤.南水北调典型受水区浅层地下水水化学特征及成因[J].中国环境科学,2022,42(5):2260-2268.  
Zou Jiawen, Liu Fei, Zhang Jingkun. Hydrochemical characteristics and formation mechanism of shallow groundwater in typical water-receiving areas of the south-to-north water diversion project [J]. China Environmental Science, 2022,42(5):2260-2268.
- [8] Shaji E, Sarath K V, Santosh M, et al. Fluoride contamination in groundwater: A global review of the status, processes, challenges, and remedial measures [J]. Geoscience Frontiers, 2024,15(2):101734.
- [9] Li Mingqian, Wang He, Gu Hongbiao, et al. Assessment of processes controlling the regional distribution of fluoride and arsenic in groundwater of the western Jilin Province, Northeast China [J]. Environmental Earth Sciences, 2024,83(24):686.
- [10] 潘自平,邵茂艳,黄栩彬,等.仁怀市高粱基地土壤氟分布特征及赋存形态研究[J].湖北农业科学,2022,61(21):57-61.  
Pan Ziping, Shao Maoyan, Huang Xubin, et al. Study on distribution characteristics and occurrence form of soil fluorine in sorghum base of Renhuai City [J]. Hubei Agricultural Sciences, 2022,61(21):57-61.
- [11] 汤家喜,朱永乐,李玉,等.辽河流域及周边水体中全氟化合物的污染状况及生态风险评估[J].生态环境学报,2021,30(7):1447-1454.  
Tang Jiayi, Zhu Yongle, Li Yu, et al. Pollution status and ecological risk assessment of perfluorinated compounds in the Liao River basin and surrounding [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2021, 30 (7) : 1447-1454.
- [12] 许燕颖,邹杰平,刘友存,等.2014—2017年赣江上游稀土矿区典型流域水质污染变化及成因[J].水土保持通报,2021,41(1):300-308.  
Xu Yanying, Zou Jieping, Liu Youcun, et al. Pollution change and cause of water quality in typical watersheds of rare earth mining area in upper Ganjiang River during 2014-2017 [J]. Bulletin of Soil and Water Conservation, 2021,41(1):300-308.

- [13] 马冰洁,张全发,李思悦.中国跨境河流化学特征及其控制因素[J].第四纪研究,2023,43(2):425-438.  
Ma Bingjie, Zhang Quanfa, Li Siyue. Hydrochemical characteristics and controlling factors of trans-boundary rivers in China [J]. Quaternary Sciences, 2023, 43(2): 425-438.
- [14] 嵇晓燕,李波,杨凯,等.中国地表水氟化物时空分布特征初步研究[J].地球与环境,2022,50(6):787-796.  
Ji Xiaoyan, Li Bo, Yang Kai, et al. Spatial and temporal distribution characteristics of fluoride in surface water of China [J]. Earth and Environment, 2022, 50(6): 787-796.
- [15] 赵增锋,付永亮,邱小琮,等.黄河流域宁夏段地表水氟污染特征与风险评价[J].中国环境科学,2023,43(11):5800-5811.  
Zhao Zengfeng, Fu Yongliang, Qiu Xiacong, et al. Characteristics and risk assessment of surface water fluoride pollution in Ningxia section of Yellow River basin [J]. China Environmental Science, 2023, 43(11): 5800-5811.
- [16] 张宇琦,徐惠风,文波龙,等.环境中的氟及其环境效应与污染治理[J].农业资源与环境学报,2024,41(1):164-174.  
Zhang Yuqi, Xu Huifeng, Wen Bolong, et al. Environmental fluorine: Effects and pollution management [J]. Journal of Agricultural Resources and Environment, 2024, 41(1): 164-174.
- [17] 赵明宇,沈诗颖,王小丫,等.向海湿地不同植被土壤碳代谢相关酶活性分布特征[J].东北师大学报(自然科学版),2023,55(4):119-126.  
Zhao Mingyu, Shen Shiyong, Wang Xiaoya, et al. Distribution characteristics of soil carbon metabolism related enzyme activities under different vegetation types in Xianghai Wetland [J]. Journal of Northeast Normal University (Natural Science Edition), 2023, 55(4): 119-126.
- [18] Zhao Ping, Zhang Shuheng, Xu Kaijian, et al. Fluorine in shallow groundwater in China: A review of distribution, occurrence and environmental effects [J]. Frontiers in Earth Science, 2023, 10: 1084890.
- [19] 吴运金,周艳,杨敏,等.国内外土壤环境背景值应用现状分析及对策建议[J].生态与农村环境学报,2021,37(12):1524-1531.  
Wu Yunjin, Zhou Yan, Yang Min, et al. Analysis of the applies of soil environmental background value at home and abroad and suggestions on countermeasures [J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2021, 37(12): 1524-1531.
- [20] Lu Xiaohui, Fan Yiming, Hu Yushu, et al. Spatial distribution characteristics and source analysis of shallow groundwater pollution in typical areas of Yangtze River delta [J]. Science of The Total Environment, 2024, 906: 167369.
- [21] 赵月兰,李琳,刘吉平,等.向海国家级自然保护区中人工恢复的退化芦苇沼泽的土壤质量评价[J].湿地科学,2023,21(4):614-618.  
Zhao Yuelan, Li Lin, Liu Jiping, et al. Soil quality assessment of artificially restored degraded reed marshes in Xianghai National Nature Reserve [J]. Wetland Science, 2023, 21(4): 614-618.
- [22] Zeng Zhaojun, Cui Yueju, Zhou Xiaocheng, et al. Hydrogeochemical characteristics and evaluation of groundwater resources of Jilin Province, China [J]. Frontiers in Water, 2023, 5: 1315805.
- [23] Durrani T S, Akhtar M M, Kakar K U, et al. Geochemical evolution, geostatistical mapping and machine learning predictive modeling of groundwater fluoride: A case study of western Balochistan, Quetta [J]. Environmental Geochemistry and Health, 2024, 47(2): 32.
- [24] 张博,郭云艳,陈俊伊,等.岱海沉积物氟化物赋存特征及其释放风险[J].中国环境科学,2020,40(4):1748-1756.  
Zhang Bo, Guo Yunyan, Chen Junyi, et al. Occurrence characteristics and release potential of fluoride in sediment of Daihai Lake [J]. China Environmental Science, 2020, 40(4): 1748-1756.
- [25] Gan Chundan, Gan Zhiwei, Cui Sifan, et al. Agricultural activities impact on soil and sediment fluorine and perfluorinated compounds in an endemic fluorosis area [J]. Science of The Total Environment, 2021, 771: 144809.
- [26] Gutiérrez M, Alarcón-Herrera M T, Gaytán-Alarcón A P. Arsenic and fluorine in groundwater in northern Mexico: Spatial distribution and enrichment factors [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2022, 195(1): 212.