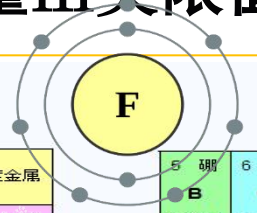


水体氟超标溯源分析

一、立项背景及研究思路

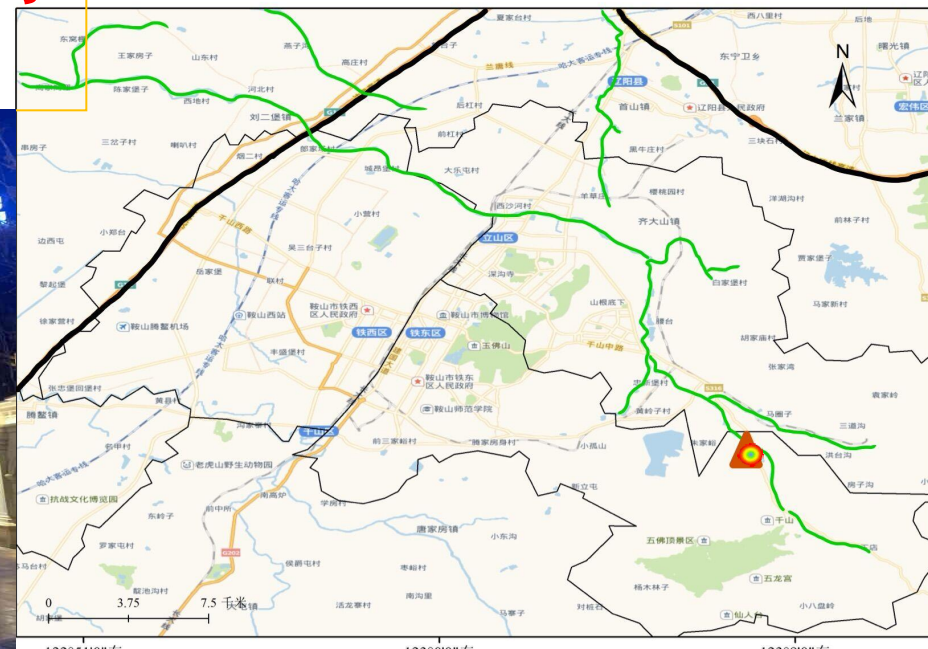
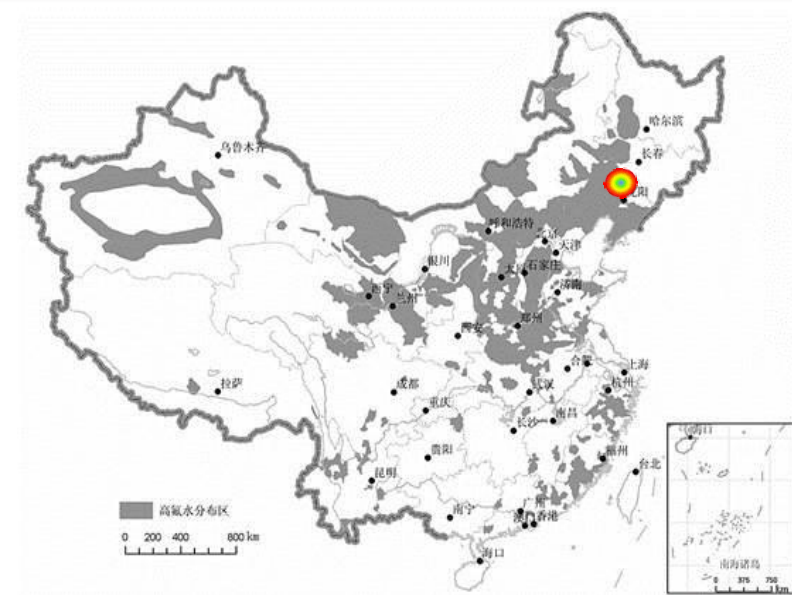
- F是一种卤族非金属元素，广泛存在大气，土壤，海洋，湖泊，河流和地下水等各种环境介质中；
- 长期饮用高F水（大于4.0mg/L）容易氟骨病，氟斑牙；1.50 mg/L（WHO）和1.00 mg/L（中国）地表水环境质量III类限值，污水排放限值也进行了提升到1.00 mg/L。

</																	
---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--



一、立项背景及研究思路

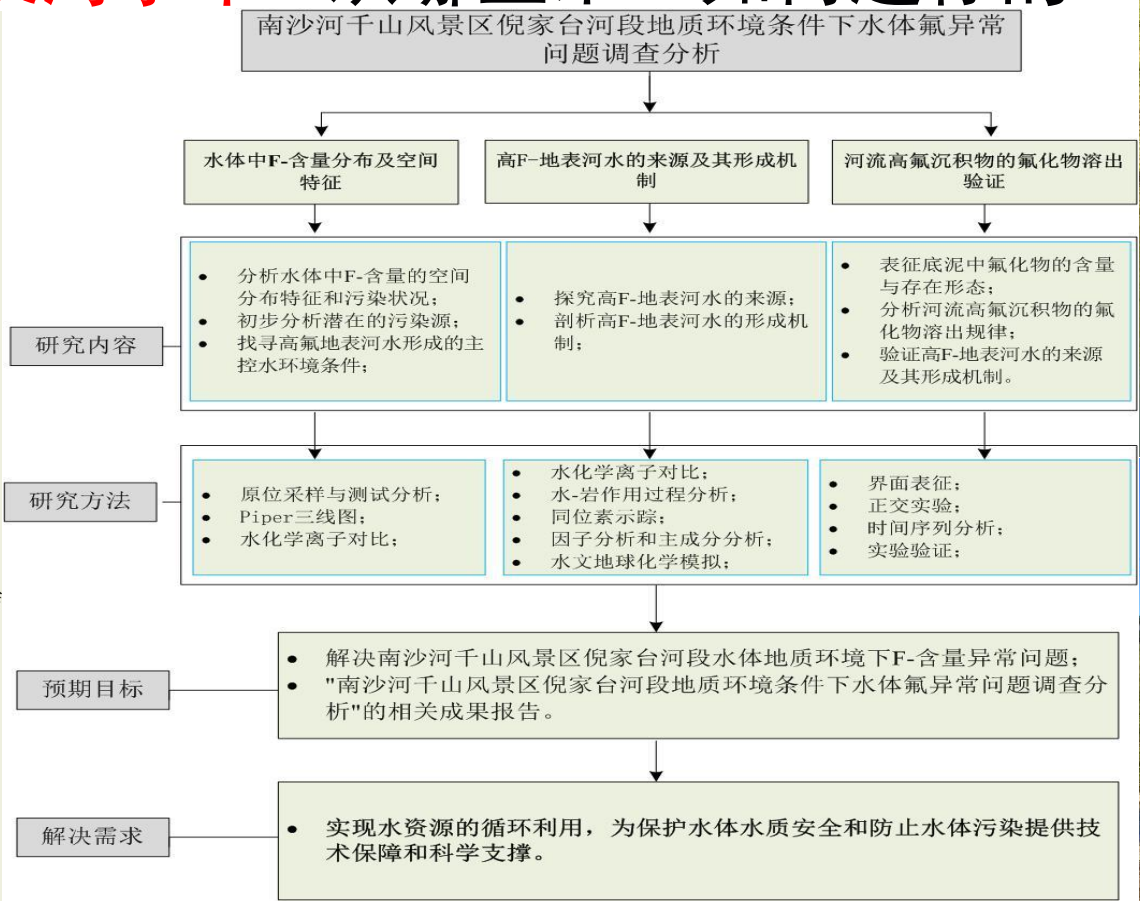
- 全球25个受灾国之一，中国4千万人长期饮用高氟水，主要分布**干旱半干旱地区**（Yang, 2017），主要分布在陕西、内蒙、辽宁、河北等；
- **鞍山**面积约632km²，辽东半岛北端，辽河平原中下游，是中国著名的钢铁城，也是温泉城；
- 南沙河是辽宁省重要的水源，全长58.3km，鞍山境内全长38.73km，其中庙尔台村古街桥至倪家台桥下游段共有温泉十余家；已有监测数据表明：倪家台桥下游段**地表河水**中F超标（大于1.00 mg/L）。



二、需求问题及立项依据

• 重要的需求问题：

倪家台桥下游段地表河水中F⁻从哪里来？如何超标的？



汇报主要内容

1

地表河水中F含量分布特征

2

F超标的可能原因

3

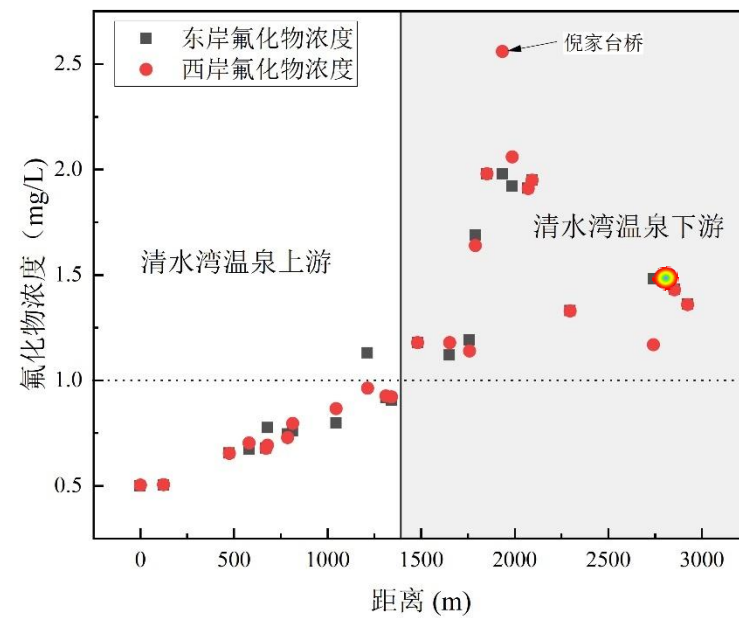
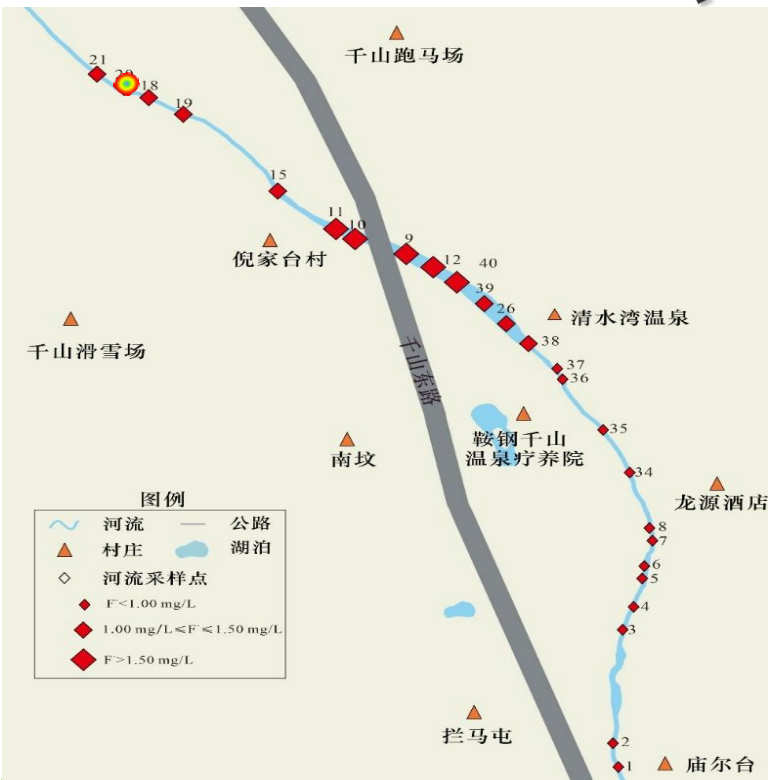
高F地表河水形成机制

4

高F沉积物F溶出室内实验



一、地表河水中F含量分布特征



- 1) 地表河水中F⁻的质量浓度为0.50~2.56 mg/L，59%的水样超出国家地表水III类标准限值，主要分布在**清水湾温泉下游区域**，断面**1.48 mg/L**；
- 2) 河流两岸的F⁻浓度差异不大，表明河流整体F⁻浓度比较均匀，下游呈整体异常态势。

汇报主要内容

1

地表河水中F含量分布特征

2

F超标的可能原因

3

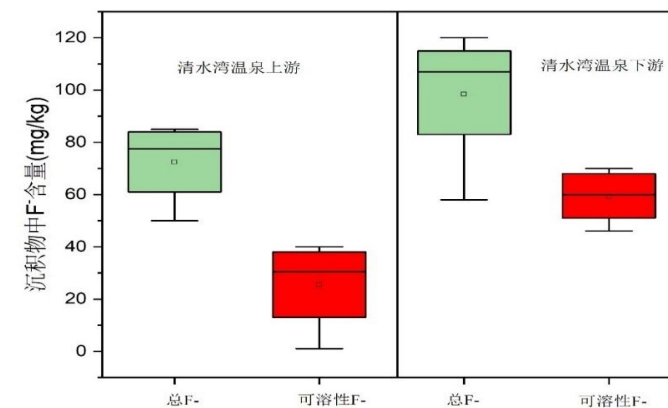
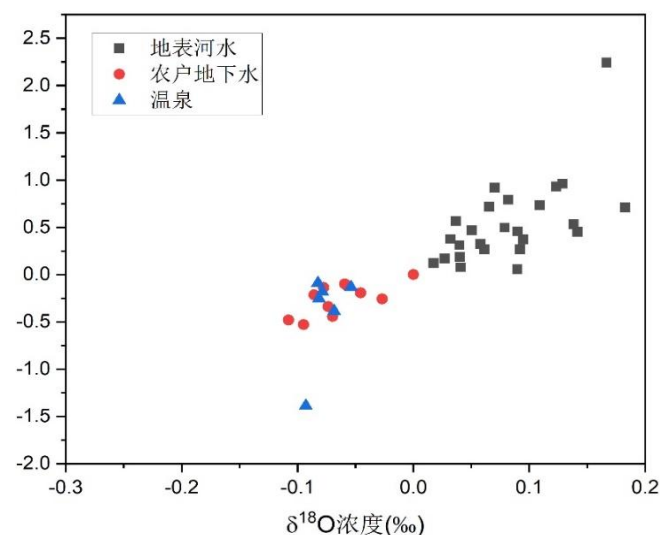
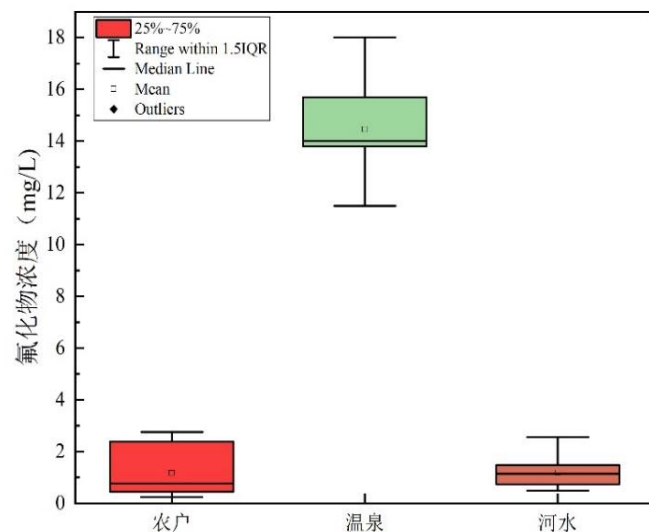
高F地表河水形成机制

4

高F沉积物F溶出室内实验

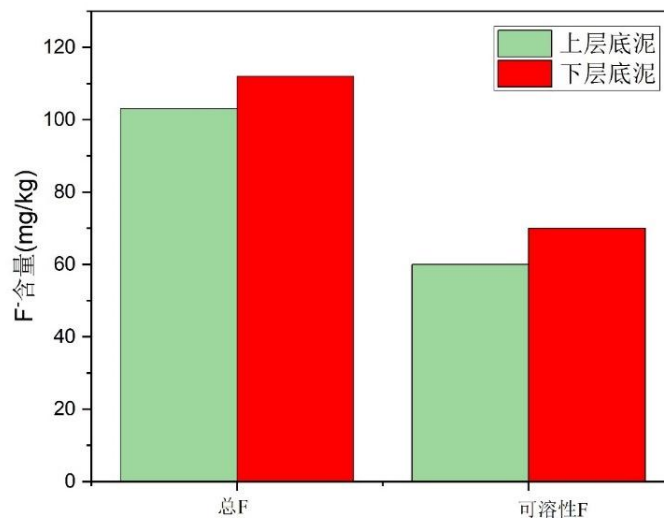
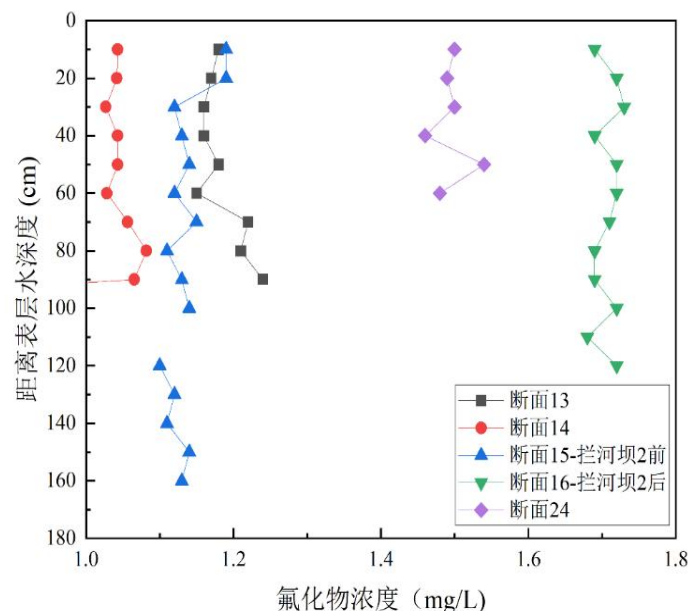


可能原因 (1) 清水湾温泉排污



- 1) 温泉F-含量显著偏高于农户地下水和地表河水，但温泉和地下水氢氧同位素与地表河水存在差异，水力联系弱；
- 2) 左岸和右岸F-浓度差异不大，排污可能性不大；
- 3) 清水湾下游底泥总F和可溶性F比上游明显高，可能与历史排污或沉积有关。

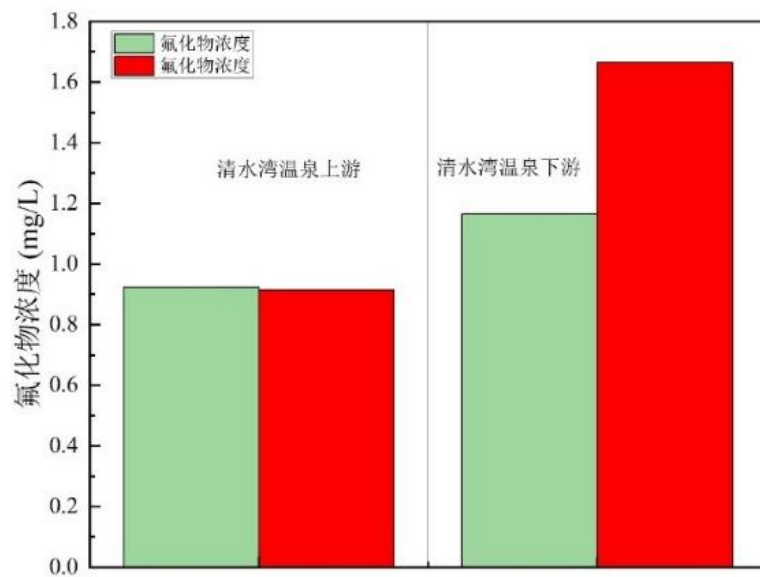
可能原因 (2) 河流底泥沉积淋出



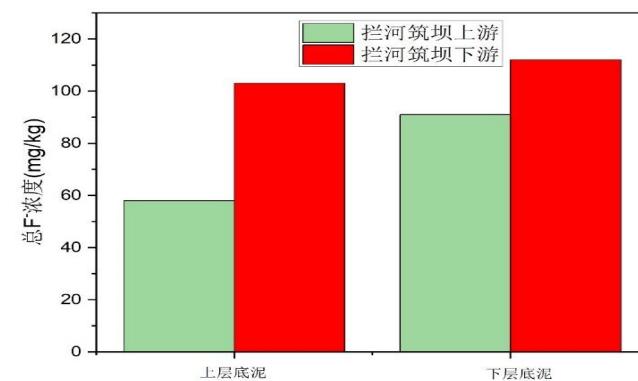
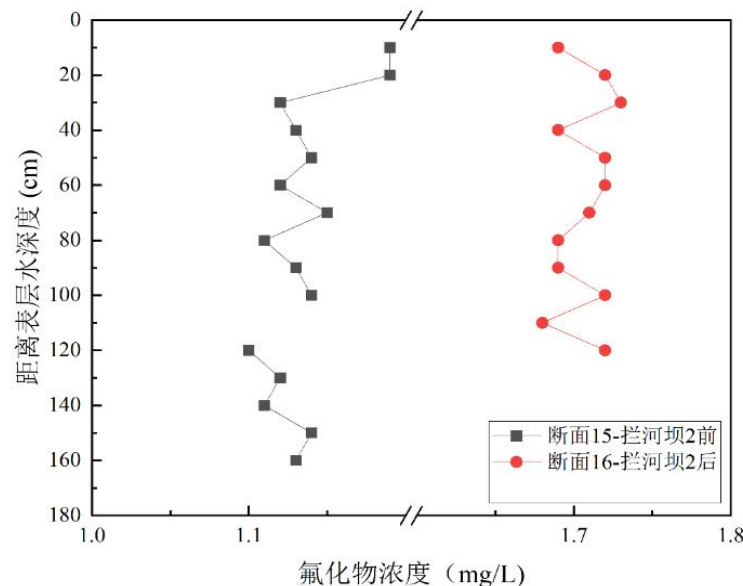
1) 无论是清水湾温泉上游还是下游地表河水中F⁻浓度均具有较明显的垂向分带性，深部水体的F⁻含量明显偏高于浅部；

2) 上层底泥的总F含量和可溶性F含量均低于下层底泥，进一步验证了地表河水中F⁻浓度的垂向分带性，可能与底泥中F溶出有关。

可能原因（3）拦河筑坝影响



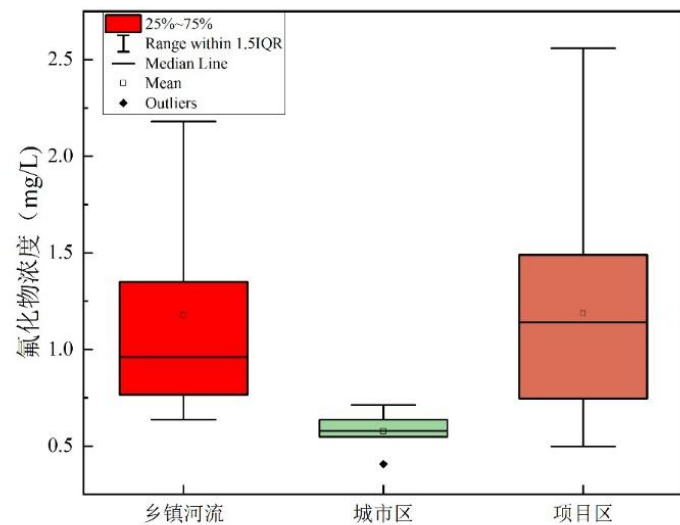
拦河坝1和拦河坝2-坝前坝后氟化物浓度对比图



1) 清水湾下游区域，相比拦河筑坝前，拦河筑坝后表层水体和剖面水体F-含量均明显增大，增加约42.92%；

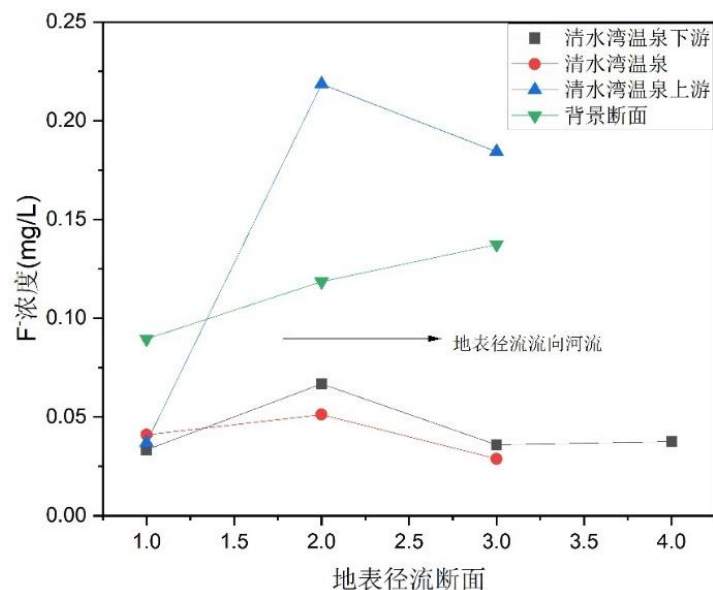
2) 比拦河筑坝前，拦河筑坝后河流上下底泥中总F-的含量均有升高，表明拦河筑坝拦河筑坝后水流变缓有助于底部底泥中累积更多的F。

可能原因（4）大气沉降影响



- 1) 南沙河千山风景区倪家台段项目区地表水体中F⁻含量最高；周边乡镇河流中F⁻含量其次，而鞍山市区公园内地表水体中F⁻含量最低；
- 2) 城区钢厂附近大气沉降中总F含量最高（100mg/m³），城区居民区次之，倪家台段项目区最低，仅有1mg/m³。大气沉降影响较弱。

可能原因 (5) 降雨地表径流影响



- 1) 清水湾温泉上游，清水湾温泉和清水湾温泉下游地表径流中F-含量差异不大，且均低于地表水环境质量Ⅲ类标准限值（1.00 mg/L）；
- 2) 地表径流中F-含量并未沿着地表径流的流向而升高，反而呈现出先升高而后降低的趋势，表明地表径流不是造成地表河水F-含量超标的主要原因。

汇报主要内容

1

地表河水中F含量分布特征

2

F超标的可能原因

3

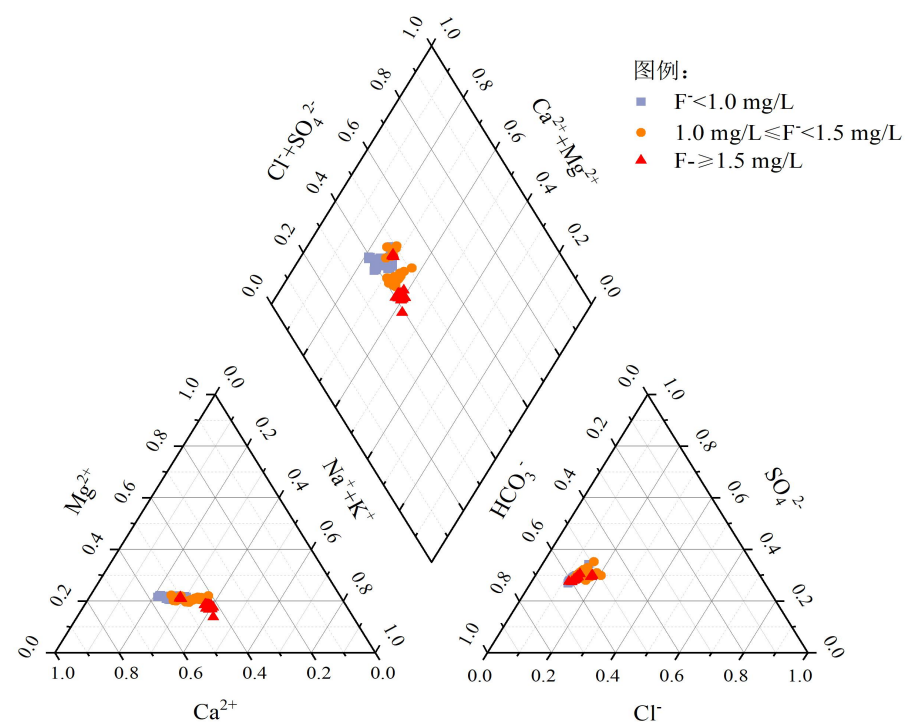
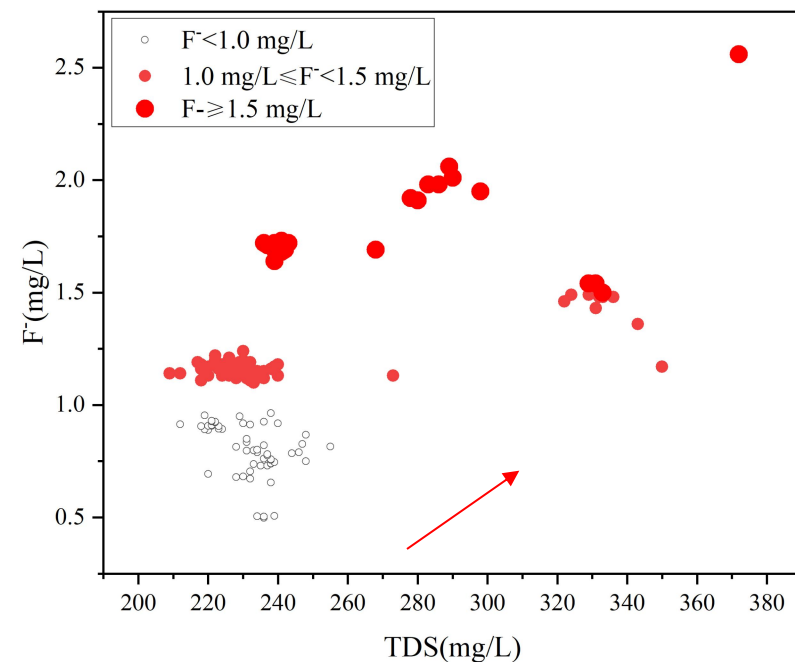
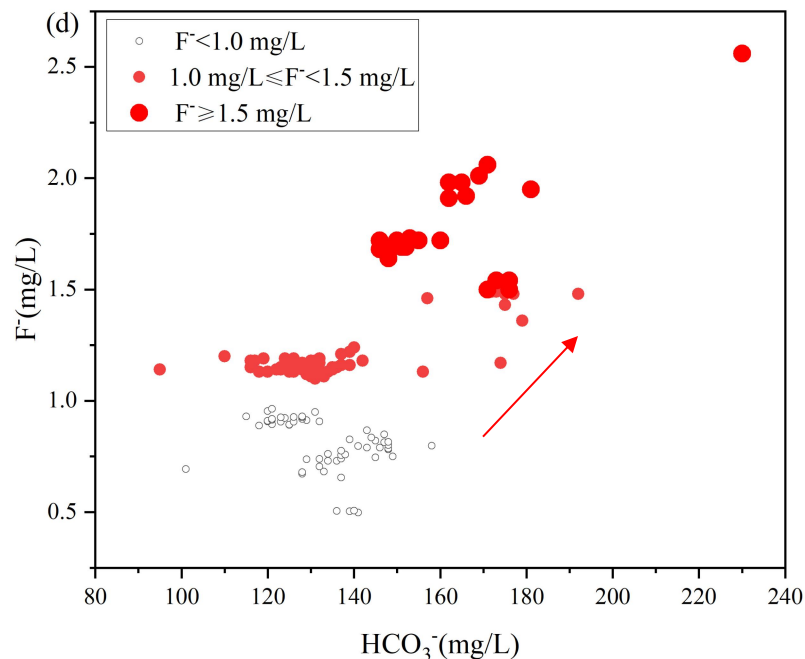
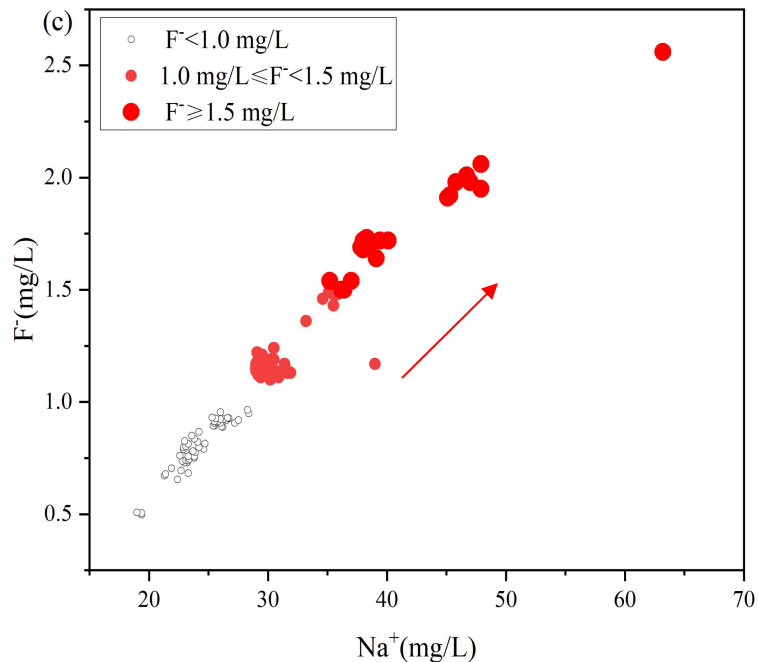
高F地表河水形成机制

4

高F沉积物F溶出室内实验



(1) 高氟水形成的水环境特征



- 高氟水： F^- 喜欢富集在碱性，高 Na^+ ，高 HCO_3^- ，高TDS的地下水环境；
- 高氟水水化学类型：偏向于Na - HCO_3 · SO_4 (64.36%) and Na - HCO_3 (30.12%) 类型。

三、高氟地表水中氟的来源和形成过程？

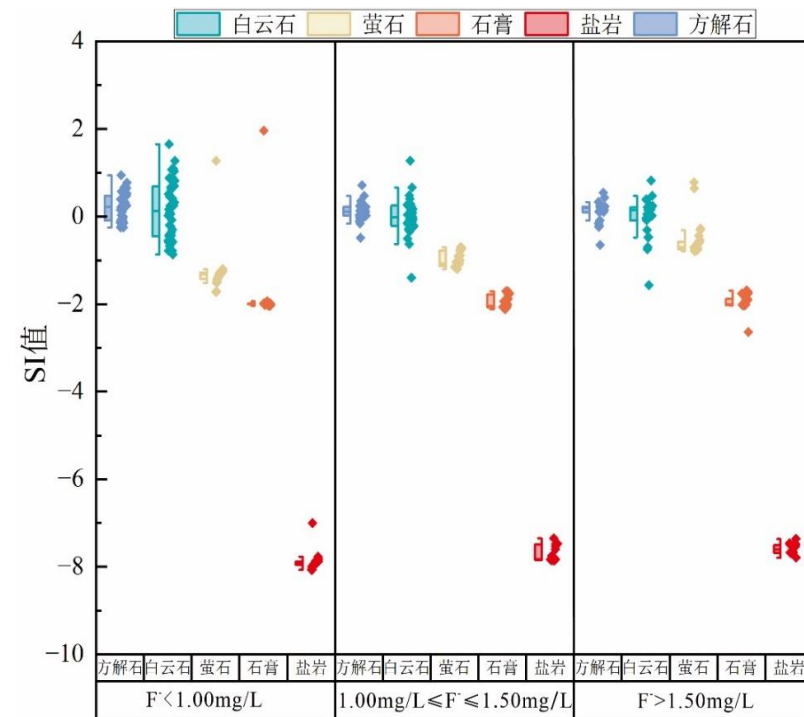
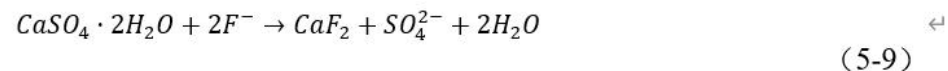
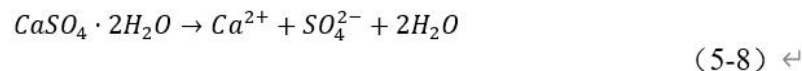
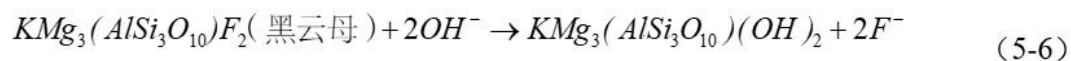
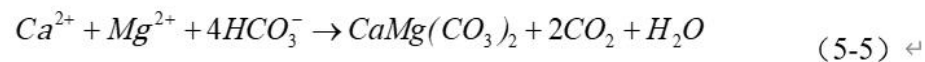
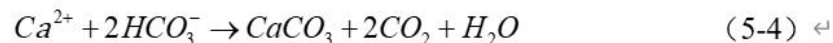
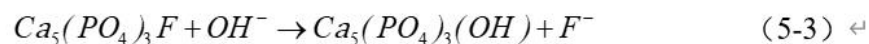
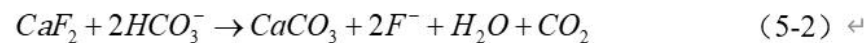
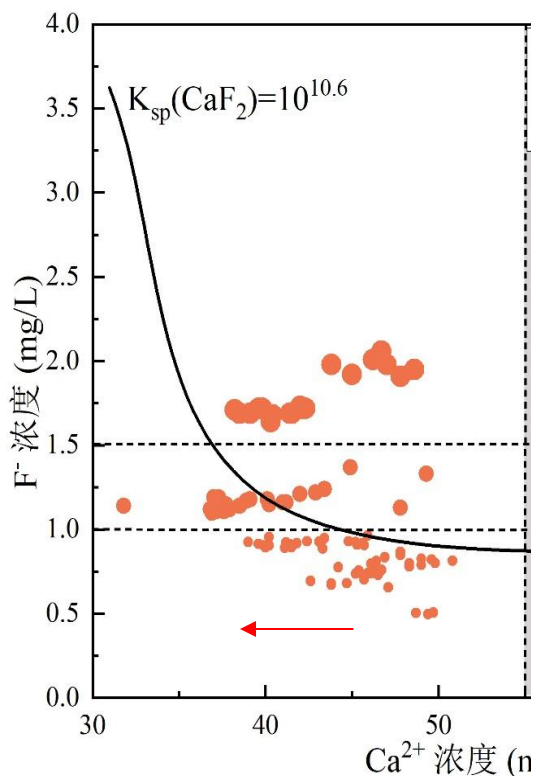
- 沉积物中含F矿物的溶解？
- 蒸发作用？
- 与黏土矿物间的离子交换？
- 竞争吸附？
- 农业污染？



图片来源: stock.tuchong.com

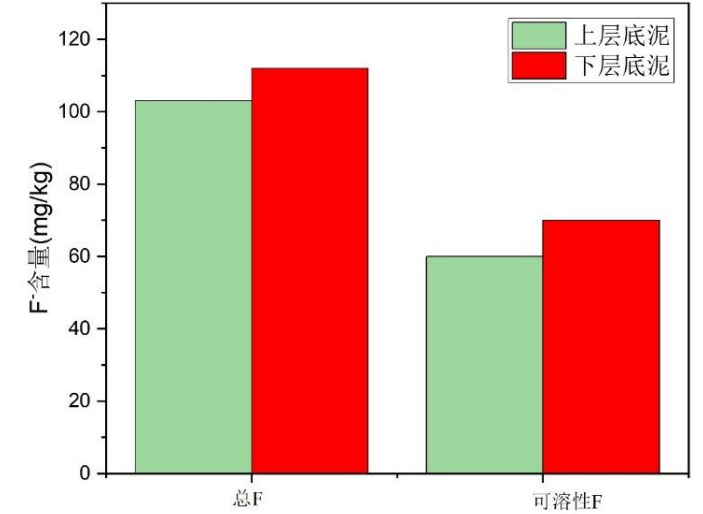
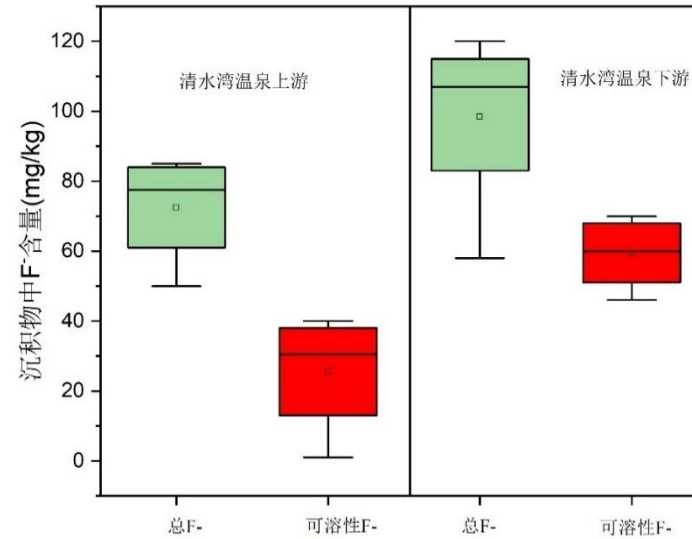
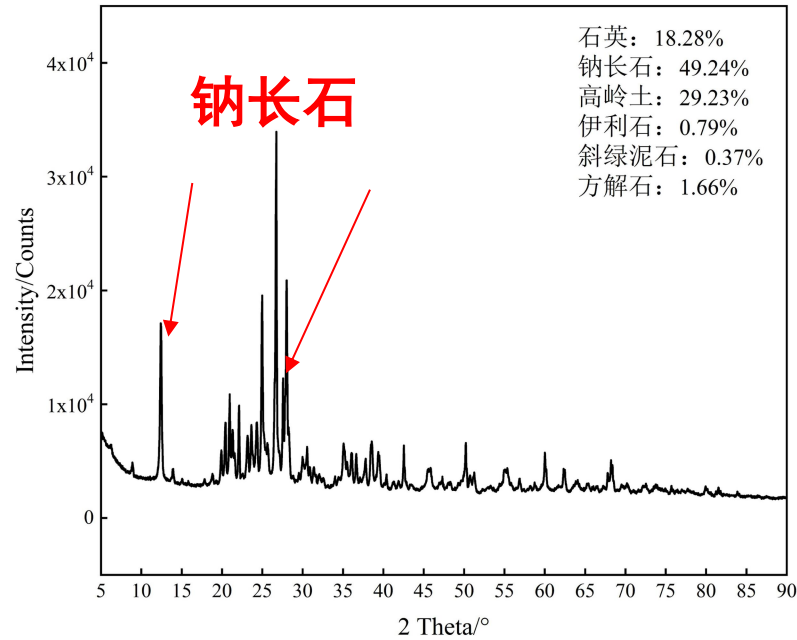
采用水化学离子比，水-岩作用过程，环境同位素示踪和特征污染物辨识等方法进行识别。

(1) 含F矿物溶解作用？--证据



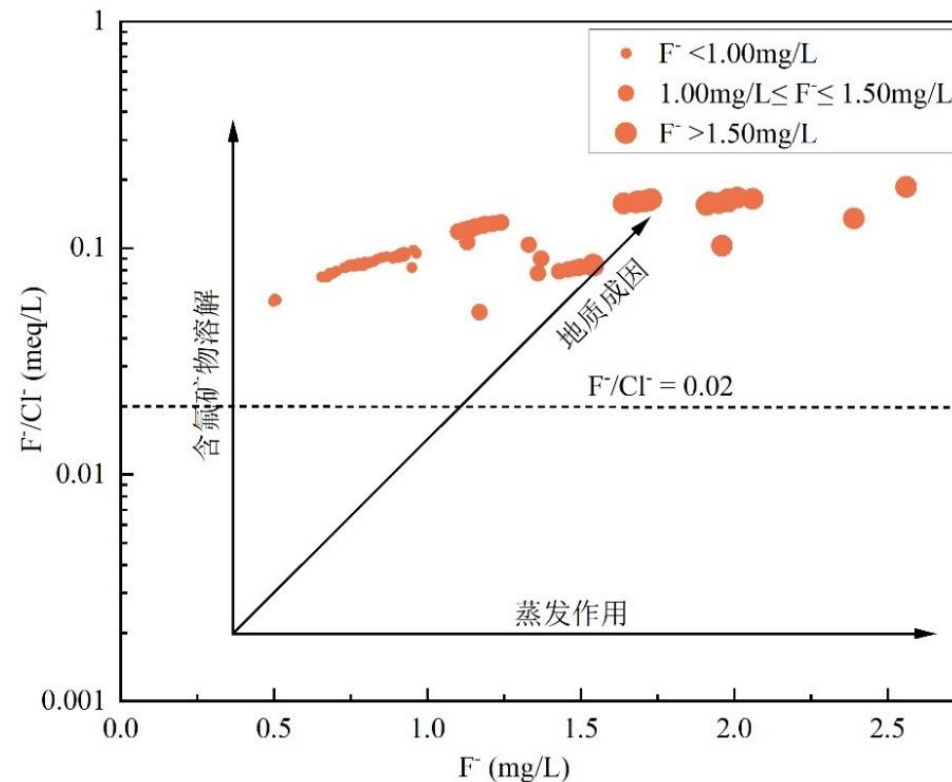
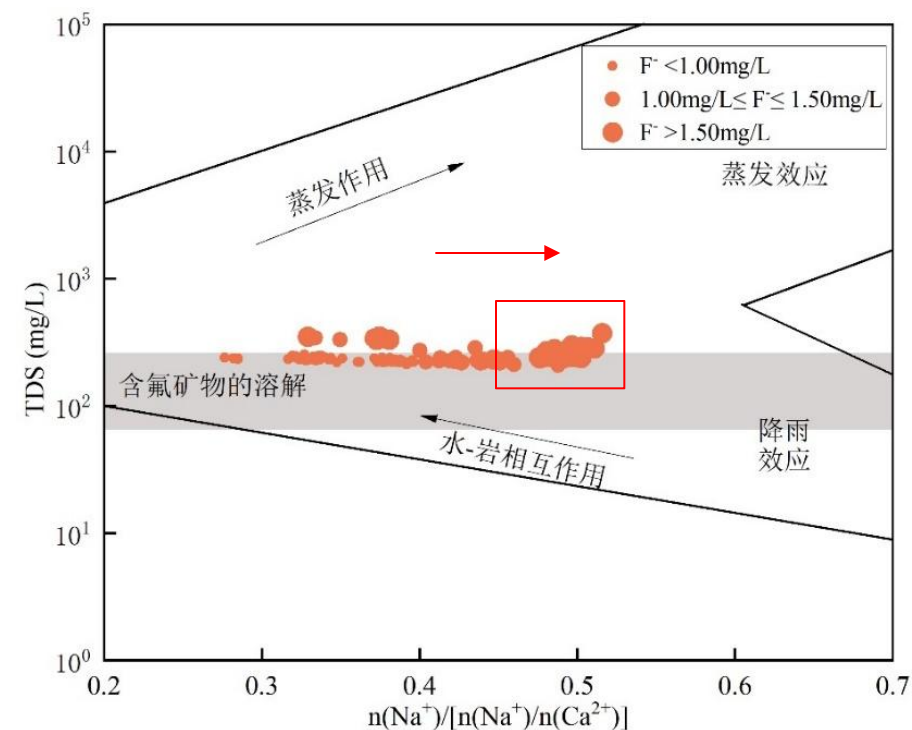
- **含F矿物主要有：**萤石 (CaF_2)，氟磷辉石 ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$)，闪长石 ($\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_5(\text{Al}, \text{Si})_8\text{O}_{22}(\text{OH}, \text{F})_2$) 和云母 ($\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F}, \text{OH})_2$) 等；
- **受溶解度影响，高F水中：**Ca与F成反比；F与 SI_{CaF_2} 成**正相关关系** ($R^2=0.87$)；大多数 CaF_2 未饱和，而方解石和白云岩饱和，石膏不饱和；**促进了高F水的形成。**
- **推断：**地表河水中F主要来自含F矿物的溶解。

关键问题：地表河水沉积物中是否有含F矿物？



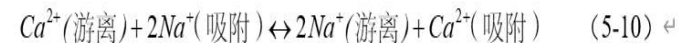
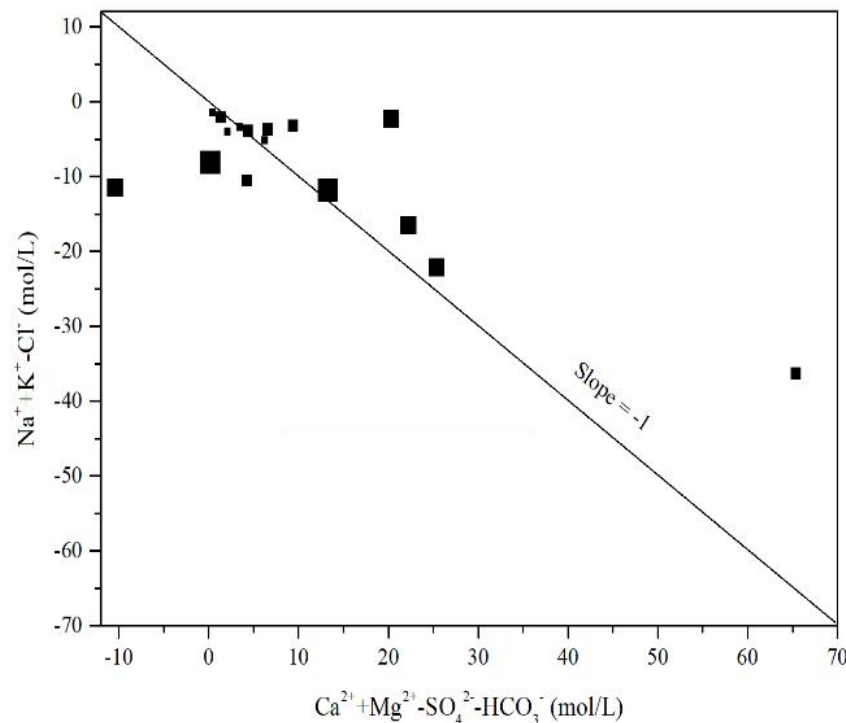
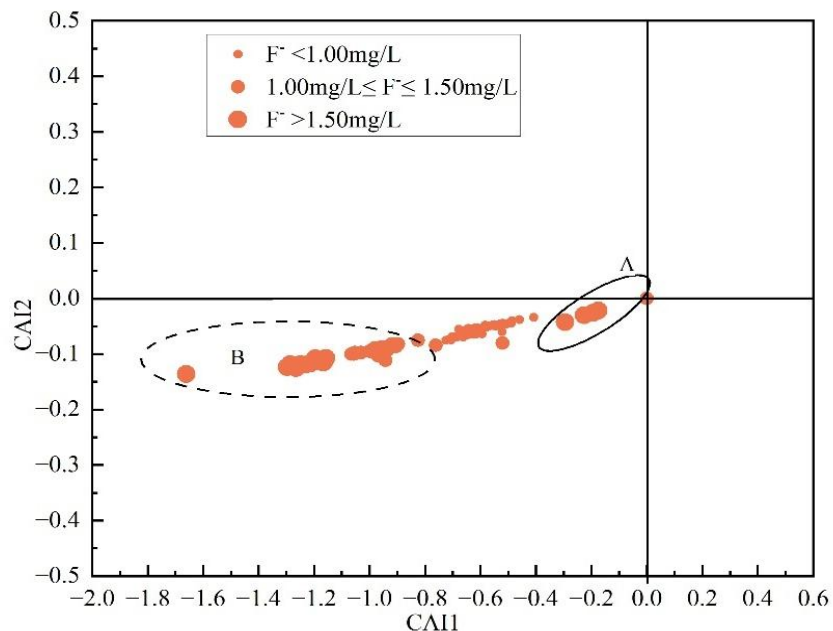
- 地表河水沉积物中**总F含量为50-120mg/kg**；**可溶性F含量为25-70mg/kg**；清水湾温泉下游总F和可溶性F高于上游；底层沉积物高于浅层；
- XRF和XRD显示**钠长石**（含F矿物）30.27%，**硅酸盐矿物和石英**广泛存在，为含F矿物提供了富集场所。

(2) 蒸发作用? --证据



- **高氟地表河水**：位于水岩作用和蒸发浓缩之间，随着F含量升高Gibbs图偏向蒸发浓缩端，**蒸发效应有帮助**。
- **高氟水**：高于大气降雨线 ($\text{F}/\text{Cl}=0.02$)，但高氟水主要集中在地质成因线，表明**蒸发效应不明显** (Olaka等)；
- **推断**：蒸发作用有贡献，但作用不显著。

(3) 离子交换作用是否存在？——证据



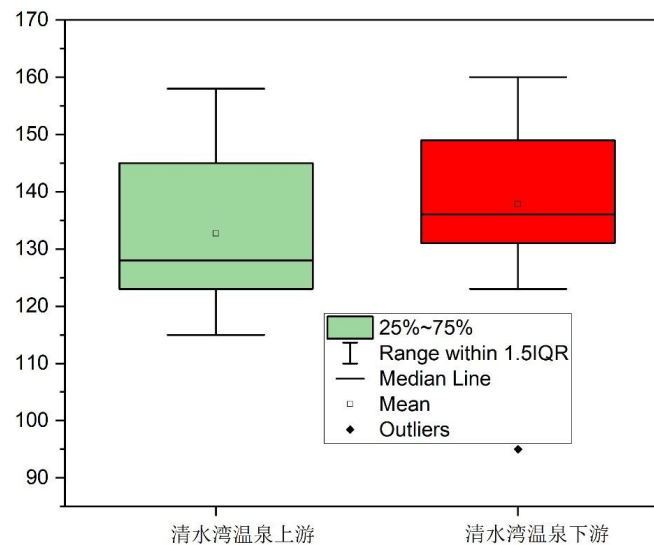
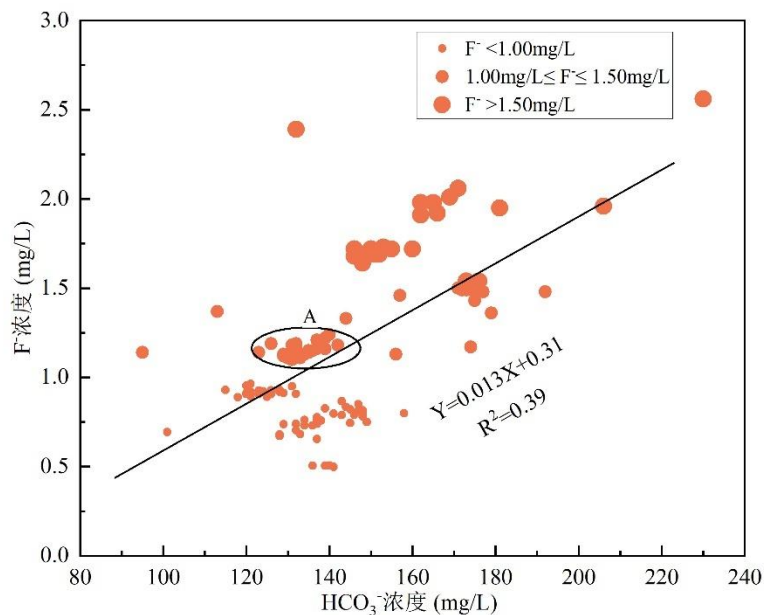
使用Schoeller提出的氯碱指数(CAI1 和CAI2)来表征离子交换作用的方向及强度。计算方法如式 5-11 和 5-12:

$$CAI1 = \frac{Cl^- - (Na^+ + K^+)}{Cl^-} \quad (5-11)$$

$$CAI2 = \frac{Cl^- - (Na^+ + K^+)}{HCO_3^- + SO_4^{2-} + CO_3^{2-} + NO_3^-} \quad (5-12)$$

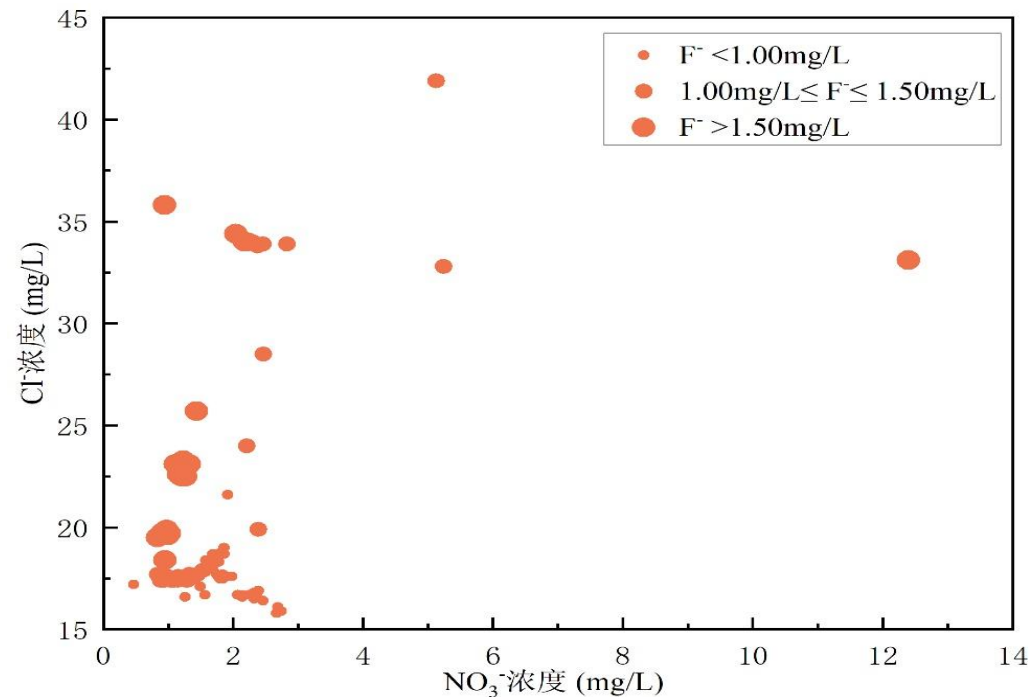
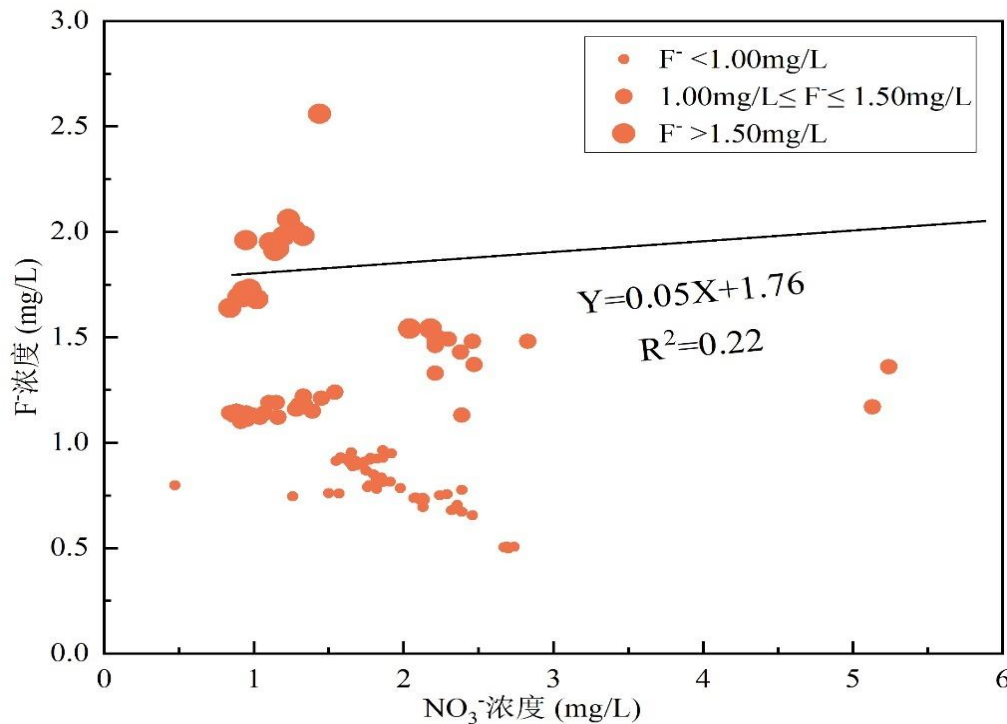
- 高氟水：氯碱指数均为负数，代表高氟地表河水中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 与沉积物中的 Na^+ 和 K^+ 发生了阳离子交换，进而促进了含氟矿物的溶解，进而导致水体中 F^- 含量的升高；
- 高氟水：濒临1:1 (Slope=-1) 离子交换线 (Hojjatollah等)；
- 推断：离子交换作用也具有很大的贡献。

(4) 竞争吸附—证据



- **高氟水**： HCO_3^- 和 OH^- 偏高，清水湾下游DO和 HCO_3^- 偏高，表明竞争吸附作用强烈；
- HCO_3^- 和 OH^- 偏高，表明沉积物矿物表明的 F^- 吸附减少，水中 F^- 含量增高；
- **推断**：竞争吸附具有较大的贡献。

(5) 农业污染—证据

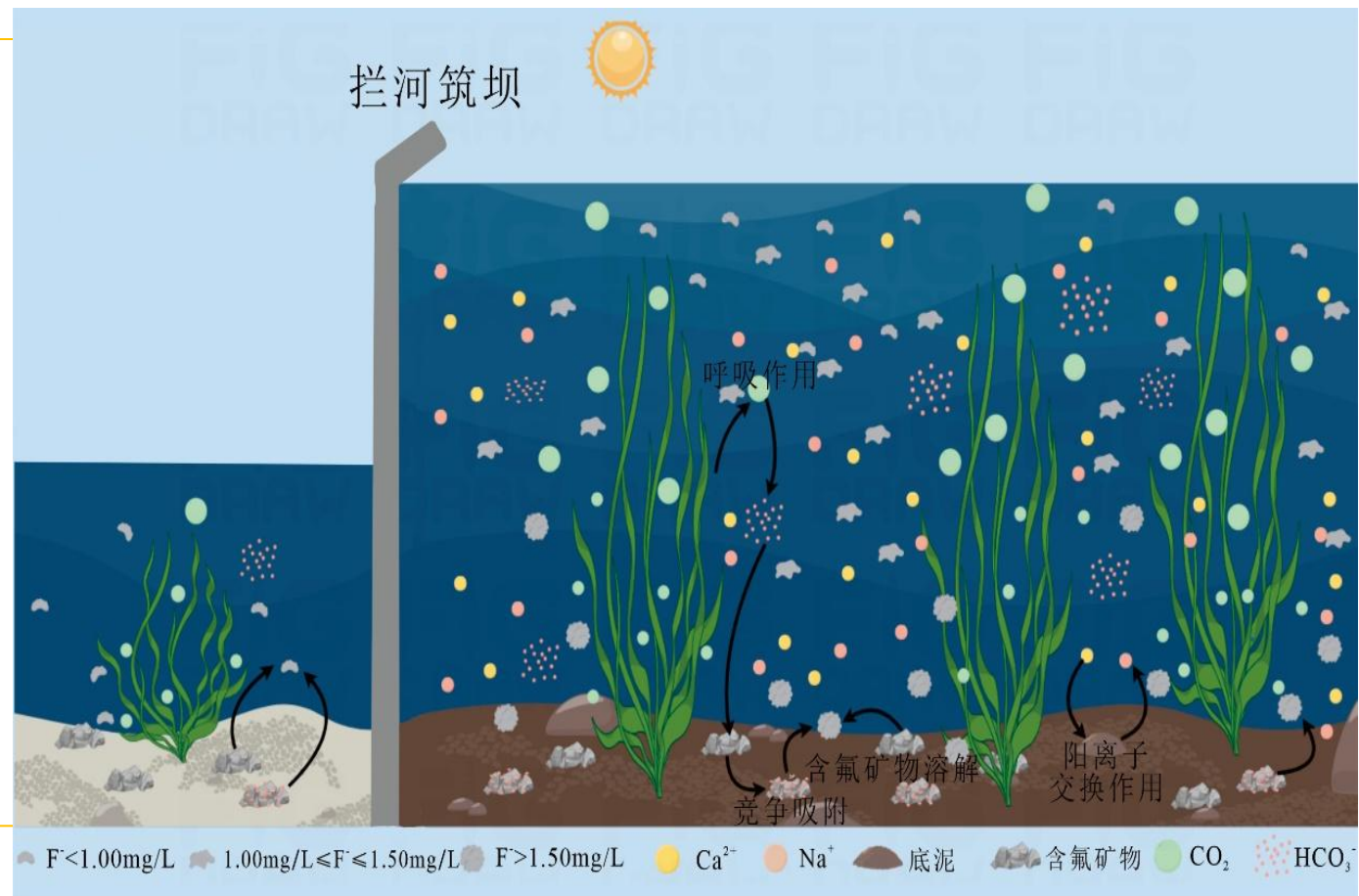


- **高氟水**：97.27%地表河水 NO_3^- 浓度低于农业活动影响限值(5.00 mg/L)，表明河流两岸的农业活动对地表河水中 F^- 浓度的影响相对较小；
- 2.73%的高氟地表河水 NO_3^- 浓度高于5.00 mg/L，表明个别地区农业活动会对地表河水中 F^- 浓度产生影响；**推断**：农业污染影响较小，绝大多数地方可忽略。

三、项目取得的重要进展及结论

三、延安组水中氟的来源和形成过程？

- 沉积物中含F矿物的溶解？ ✓ ✓ ✓
- 蒸发作用？ ✓
- 与黏土矿物间的离子交换？ ✓ ✓
- 竞争吸附？ ✓ ✓ ✓
- 农业污染？ ✓



汇报主要内容

1

地表河水中F含量分布特征

2

F超标的可能原因

3

高F地表河水形成机制

4

高F沉积物F溶出室内实验



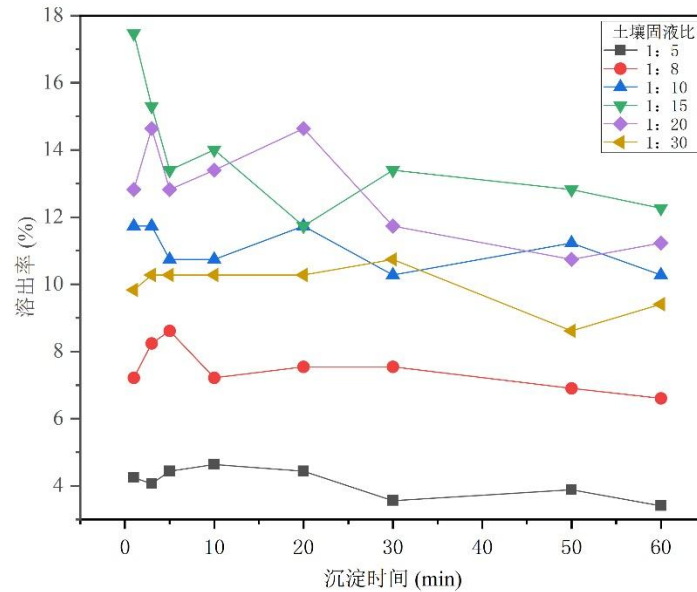
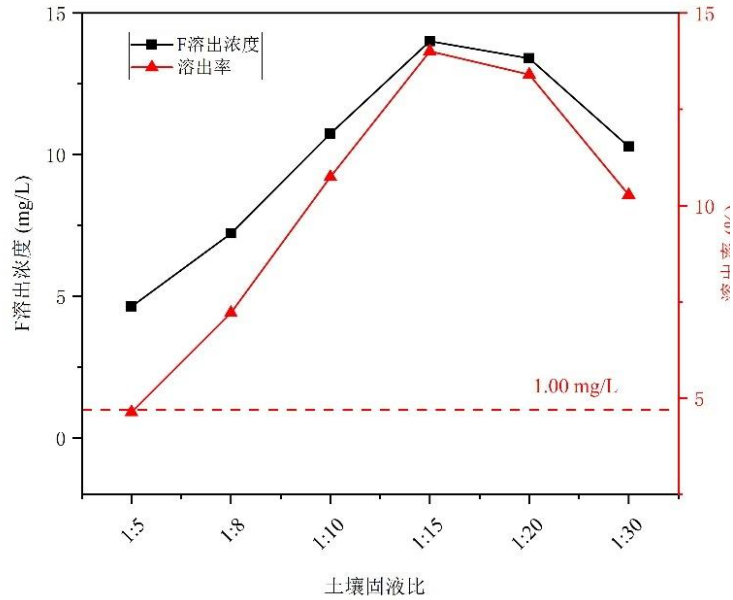
四、高F沉积物F溶出室内实验

- F能否从沉积物中溶出？
- 沉积物什么特征会影响F溶出？
- 沉积物中F能否进入水环境？
- 水环境什么特征会影响F溶出？
- 室内实验能否验证之前的假设？



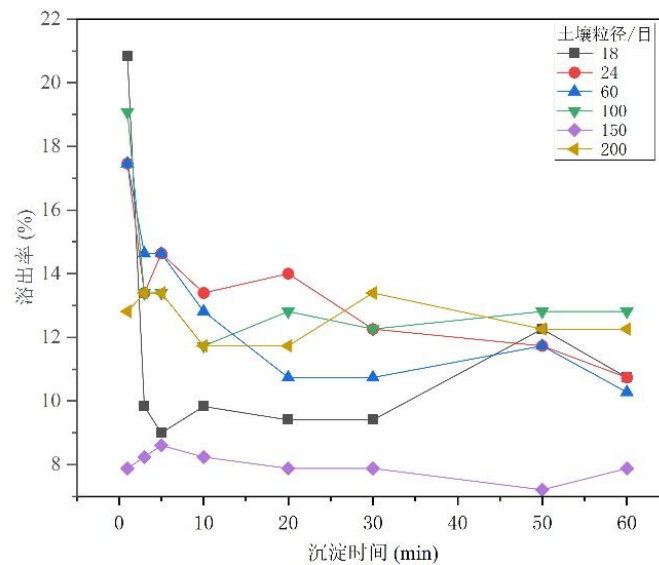
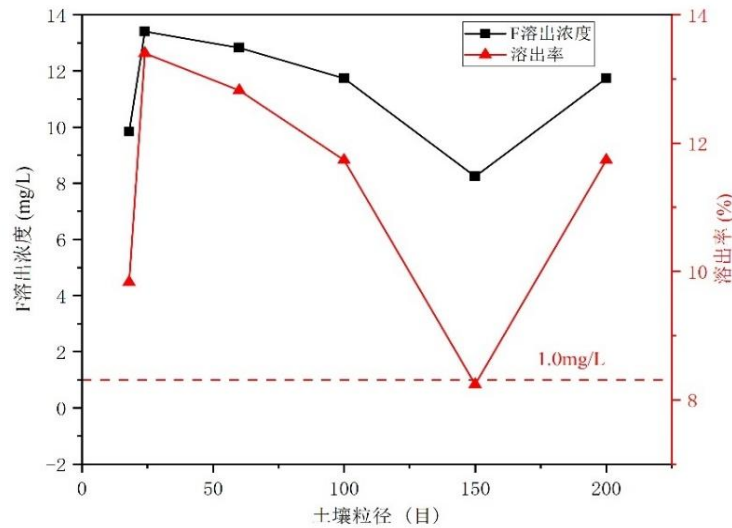
正交实验结果表明：在沉积物总F100mg/kg的基础上，壤土、固液比1:10和粒径为小于0.075mm为氟化物溶出的**最佳沉积物环境条件**；自来水、碱性环境和HCO₃⁻浓度为0.00mg/L为氟化物溶出的**最佳水化学环境条件**。

(1) 沉积物环境条件—固液比



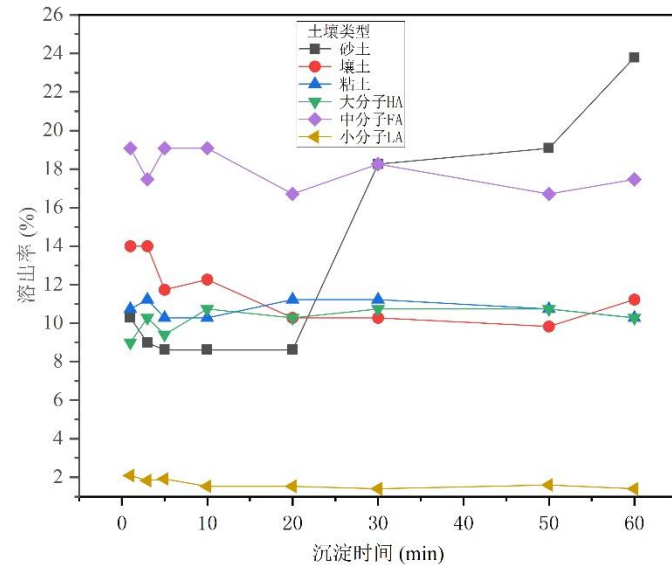
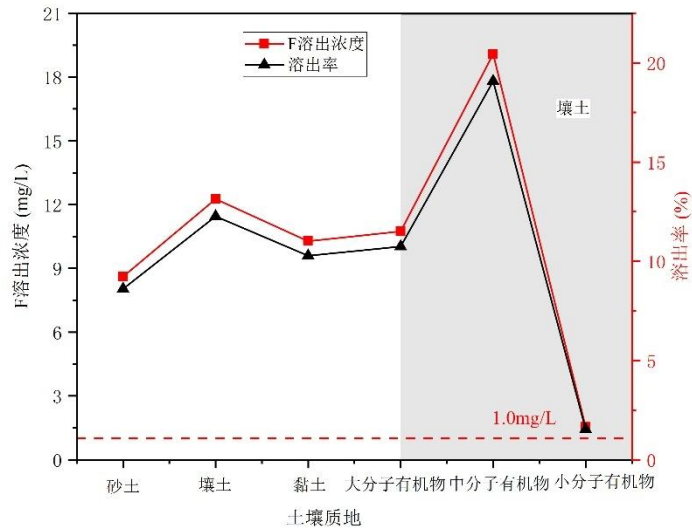
- 随着固液比的增加，沉积物中F-的溶出呈现先升高而后降低的态势；均超标
- 固液比低于1:15，随着固液比的升高，F-溶出浓度、溶出率和溶出速率逐渐升高，表明固液比的增加（水位上升）能够提升F-的淋出率，进一步验证了拦河筑坝水位上升固液比增加后，沉积物中的F-溶出量增加，会导致水体F-含量升高。

(1) 沉积物环境条件—沉积物粒径



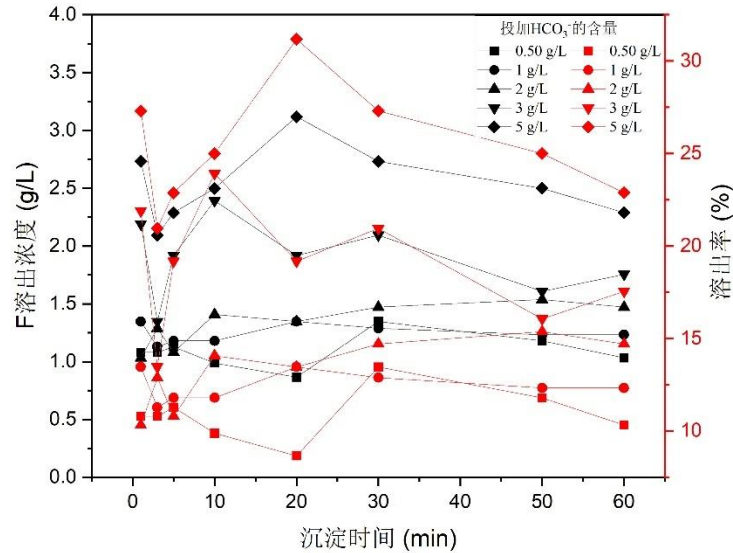
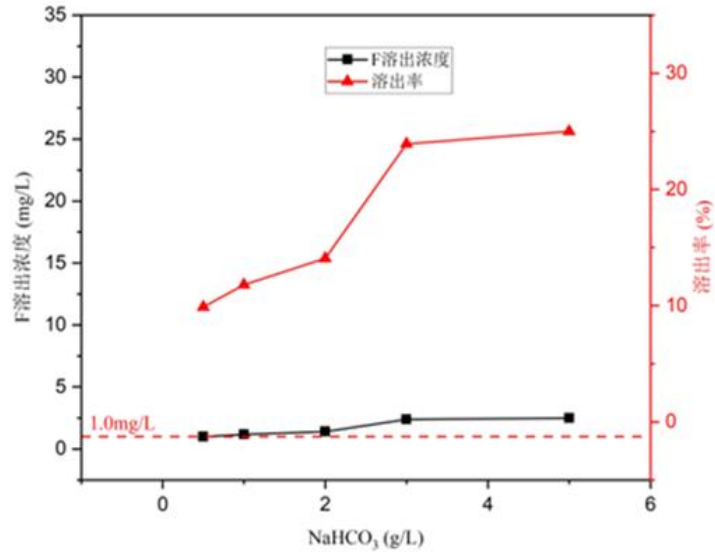
- 随着粒径的增加，沉积物中F-的溶出呈现先升高而后降低，再升高的态势；均超标
- 随着沉积物粒径的减少，F-溶出浓度、溶出速度呈现出随机波动性；清水湾温泉上下游河流沉积物粒径差距不大，而F-的含量却存在明显的区别，验证了沉积物的粒径差异不是决定地表河水F-含量超标的关键沉积物环境因素。

(1) 沉积物环境条件—沉积物质地



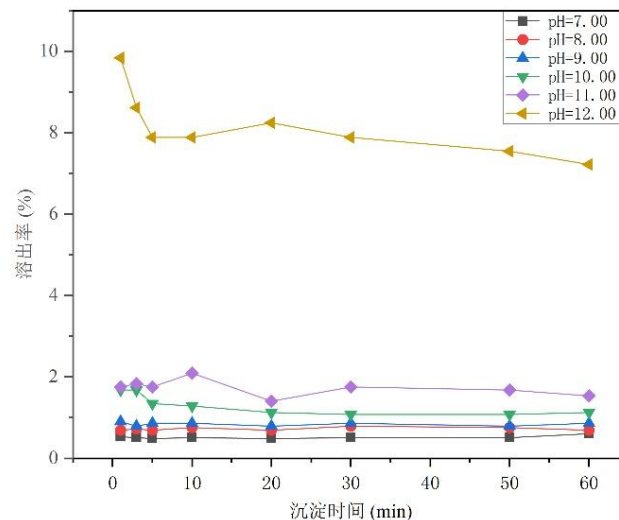
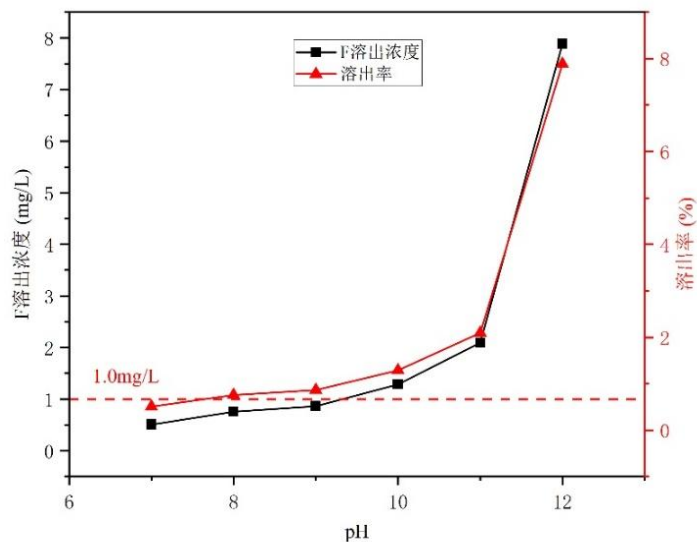
- 壤土的F-溶出浓度最高，黏土其次，砂土最差；壤土中含中分子有机物的壤土F-溶出浓度最高，大分子有机物壤土次之，而小分子有机物的壤土最低；均超标
- 随着沉积物质地的变化，F-溶出浓度和溶出速度呈现出随机波动性，清水湾温泉上下游河流沉积物质地差距不大，而F-的含量却存在明显的区别，验证了沉积物的质地差异不是决定地表河水F-含量超标的关键沉积物特征因素。

(2) 水化学环境条件— HCO_3^- 浓度



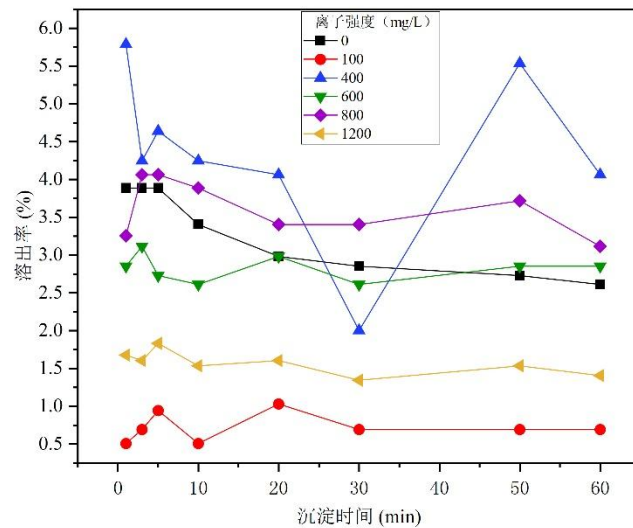
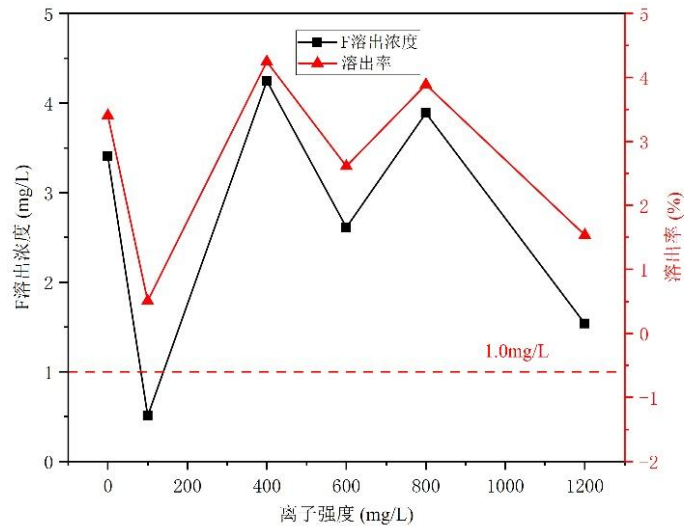
- 随着水体 HCO_3^- 浓度的升高，沉积物中F-的溶出浓度，溶出率和溶出速率均呈现升高态势，表明 HCO_3^- 浓度是决定沉积物F-溶出的关键水化学环境因素。
- 进一步验证了拦河筑坝水位上升后，水草变丰盛，呼吸作用变强，水体中 HCO_3^- 含量升高，进而竞争吸附作用增强，导致了水体中F-含量升高。

(2) 水化学环境条件—pH



- 随着水体pH的升高，沉积物中F⁻的溶出浓度，溶出速率均呈现升高态势，表明pH也是决定沉积物F⁻溶出的关键水化学环境因素。
- 清水湾温泉下游水体多呈碱性，水体中pH偏高，进而竞争吸附作用增强，导致了水体中F⁻含量的升高。

(2) 水化学环境条件—离子强度



- 随着水体离子强度的变化，F-溶出浓度和溶出率呈现出随机波动性，表明水体离子强度并不是决定F-含量溶出的关键水化学环境因素。
- 清水湾温泉上下游河流离子强度差距不大，而F-的含量却存在明显的区别，验证了水体离子强度差异不是决定地表河水F-含量超标的因素。

五、项目取得的重要结论

- 南沙河千山风景区倪家台河段地表水体F⁻的浓度为0.25~2.76 mg/L，平均值为1.28 mg/L，57.14%的样品超过了地表水环境质量III类标准（1.00 mg/L），主要分布在清水湾温泉下游。
- 河流两岸的F⁻浓度相差不大，表明河流整体F⁻浓度比较均匀，多与背景沉积有关。清水湾温泉上游和下游地表河水中F⁻浓度均具有较明显的垂向分带性，深部水体的F⁻含量明显偏高于浅部，暗示地表河水中F⁻可能来自沉积物的溶出。拦河筑坝能够提升表层水体F⁻含量，可能与拦河筑坝后水流变缓，底泥增多，水岩作用增强有关。
- 项目区地表水体中F⁻含量最高，周边乡镇河流次之，而公园内地表水体F⁻含量最低，表明地表水中F⁻含量与城镇大气干湿沉降无关。降雨后地表径流中F⁻含量偏低，均低于1.00 mg/L，表明干湿沉降或者跑冒滴漏并没有造成F⁻含量的升高。

五、项目取得的重要结论

- 研究区沉积物内萤石、长石和氟磷灰石等含氟矿物溶解为地表水体中F⁻提供了主要来源。F⁻浓度随着萤石饱和指数的增大而升高，相关性系数 $R^2=0.87$ ，表明萤石的溶解对地表水体中F⁻含量的富集有重要的贡献。HCO₃⁻与F⁻发生了强烈的竞争吸附作用，最终水中大量的HCO₃⁻将沉积物表面原吸附态的F⁻脱附出来进入了水体，也导致了F⁻超标。
- 所有高氟地表河水样品的氯碱指数均为负数，代表地表河水中的Ca²⁺和Mg²⁺与沉积物中的Na⁺和K⁺发生了阳离子交换，使地表河水中的Na⁺含量增加，Ca²⁺和Mg²⁺含量降低，进而促进F⁻含量的升高。97.27%高氟地表河水NO₃⁻浓度低于农业活动影响限值(5.00 mg/L)，表明河流两岸农业活动对地表河水中F⁻浓度的影响相对较小，表明河流两岸农户的农业活动（污水灌溉和生活垃圾堆放等）并不是造成地表河水中F⁻超标的主要原因。

五、项目取得的重要结论

- 当固液比低于1:15时，随着固液比的升高，F-溶出浓度和溶出率逐渐升高，单位时间内F-的溶出速度逐渐升高，表明固液比的增加（水位上升）能够提升F-的淋出率，进一步验证了拦河筑坝水位上升固液比增加后，沉积物中的F-溶出量增加，会导致水体F-含量升高。随着沉积物质地和粒径的变化，F-溶出浓度和溶出率均呈现出随机波动性，表明沉积物质地和粒径不是决定溶出F-含量的关键沉积物特征因素。
- 随着水体 HCO_3^- 浓度和pH的升高，沉积物中F-的溶出浓度呈现升高态势，溶出速率也随之升高，表明 HCO_3^- 浓度和pH是决定沉积物F-溶出的关键水化学环境因素。进一步验证了拦河筑坝水位上升后，水草变丰盛，呼吸作用变强，水体中 HCO_3^- 浓度和pH升高，进而竞争吸附作用增强，导致了水体中F-含量升高。而随着水体离子强度的变化，F-溶出浓度和溶出率呈现出随机波动性，表明水体离子强度不是决定F-溶出的关键水化学环境因素。

Thank You !