

松嫩平原高氟区水库地表水氟污染特征与风险评价*

戴星^{1,2}, 谢晓琳^{1,2}, 钱锋^{1**}, 孙晨^{1,2}, 金喆^{1,2}, 孙述海³, 宋永会^{1**}

(1: 中国环境科学研究院环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012)

(2: 中国环境科学研究院水生态环境研究所, 北京 100085)

(3: 长春工程学院水利与环境工程学院, 长春 130012)

摘要: 松嫩平原受地质和气候等因素控制, 区域地下水含氟量普遍较高。尽管近些年围绕高氟地下水的研究大幅增加, 但针对平原内大型水库中氟的地球化学背景、动态演变规律及潜在的生态健康风险, 尚缺乏全面系统的认识。本研究综合诸如数理统计、Piper 三线图、Gibbs 图、端元图分析、PHREEQC 水文地球化学模拟, 以及生态与健康风险评价模型等多种方法和手段, 深入探究向海水库高氟区成因、科学评估生态与健康风险。研究结果显示, 向海水库地表水国控断面水质为V类, 地表水F浓度介于0.69~3.68 mg/L, 平均浓度达1.87 mg/L, 超出我国《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002) V类水体所设定的氟化物浓度规定限值(1.50 mg/L), 归类为高氟地表水; 时空维度上, F浓度呈现出西南部一场泡显著高于东北部二场泡的分布趋势; 区域地表水化学特征主要为HCO₃-Na、HCO₃-Na-Ca和HCO₃-Na-Mg型; 氟的富集主要归因于蒸发浓缩、矿物的沉淀溶解以及阳离子交换作用的影响; 从生态风险评估视角, 向海水库被界定为氟生态中风险区域, 意味着该区生态系统面临一定程度的氟污染威胁; 健康风险评估结果显示, 无论是儿童还是成人, 均受到氟暴露带来的健康风险影响, 且儿童面临的风险显著高于成人。

关键词: 松嫩平原; 高氟区水库; 氟浓度; 分布特征; 生态健康风险

Fluorine pollution characteristics and risk assessment of reservoirs surface water in high fluorine areas of Songnen Plain

Dai Xing^{1,2}, Xie Xiaolin^{1,2}, Qian Feng^{1**}, Sun Chen^{1,2}, Jin Zhe^{1,2}, Sun Shuhai³, Song Yonghui^{1**}

(1: state key Laboratory of Environmental benchmarking and risk Assessment, Chinese Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012)

(2: Institute of Water Ecological Environment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100085)

(3: school of Water Conservancy and Environmental Engineering, Changchun Institute of Engineering, Changchun 130012)

Abstract: Songnen Plain is controlled by geological structure, climate and other factors, and the fluorine content of groundwater in the region is generally high. In recent years, a huge number of researches have been put in practice based on high-fluorine groundwater, however, comprehensive understanding of the geochemical background in there is scarce, evolution trend and ecological health risks of fluorine in large reservoirs in the high-fluorine area of Songnen Plain likewise. Mechanisms of action and transport of fluorine ion (F⁻) in surface water of Xianghai Reservoir was analyzed using various methodologies, including mathematical statistics, the Piper three-line diagram, the Gibbs diagram, end-member analysis, PHREEQC hydrogeochemical

*2024-10-18 收稿日期; 2024-12-31 收修改稿。

国家重点研发计划项目(2022YFC3203302)资助。

** 通信作者, E-mail: qianfeng@craes.org.cn, songyh@craes.org.cn

simulations, as well as risk assessment models for ecological and health. Showing the results is that the concentration range of F⁻ in the surface water of Xianghai Reservoir is 0.69 ~ 3.68 mg/L, and the average concentration is 1.87 mg/L, comparing with the concentration limit of 1.50 mg/L stipulated in China's Surface Water quality Standard (GB 3838—2002) is higher, set by Class V. The surface water in this region is characterized by high fluorine content, with fluoride (F⁻) concentrations in the southwest significantly exceeding those found in the northeast. The hydrochemical characteristics of the regional surface water are primarily classified as HCO₃-Na, HCO₃-Na·Ca, and HCO₃-Na·Mg. The main factors contributing to the enrichment of fluorine in Xianghai Reservoir include evaporation and concentration processes, mineral dissolution and precipitation, as well as cation exchange. Xianghai Reservoir belongs to the risk area of fluorine ecology and causes both children and adults facing health risks, with children being significantly more vulnerable to the harmful effects than adults.

Keywords: Songnen Plain; Reservoir in high fluorine area; fluoride concentration; Distribution characteristics; Ecological health risk

氟元素具有强烈的电负特性, 易形成氧化态的氟离子 (F⁻), 并与其他电子构建共价键^[1]。在地壳的岩石圈中, 氟的平均含量约为 625 mg/kg, 广泛分布于自然界中, 以萤石 (CaF₂)、冰晶石 (Na₃AlF₆)、氟磷灰石 [Ca₅(Cl,F,OH)(PO₄)₃] 等矿物形态存在^[2,3]。作为生物体不可或缺的微量元素, 适量氟的摄入对于预防骨质疏松具有积极作用, 然而过量摄入会诱发氟斑牙和氟骨病等健康问题^[4,5]。高氟也会影响生物体的生长, 破坏生态系统的组成和功能^[6]。

松嫩平原区作为氟病的高发区域, 与该地区普遍依赖地下水作为饮用水源紧密相关^[7,8], 这促使了众多学者针对该区域高氟地下水的时空演变规律及成因机制展开广泛而深入的研究^[8]。汤洁等^[9]研究了松嫩平原地下水中氟的分布规律和成因, 探讨了高氟地下水对当地居民健康造成的影响。鉴于强烈的水文联系存在于地下和地表水间, 水质特征上二者相互关联, 若地下水污染, 被补给的地表水往往会出现水体污染问题^[10,11]。杨毅等^[12]分析了青藏高原地表水中氟的时空分布特征、影响因素, 并评估了其健康风险。张杰等^[13]以新疆叶尔羌河流域地表水为研究对象, 阐述了其水化学特征及控制因素, 为该地区地表水资源的合理开发和利用提供了科学依据。当前, 氟污染地下水是国内外研究的主要方向之一, 研究多集中在干旱、半干旱区和酸(碱)性环境中^[8], 但对于大型水库地表水中氟化物分布的时空特性、动态演变机制以及对生态和人体健康影响等方面的研究尚显不足。

本文综合运用数据分析、ArcGIS 空间插值、Piper 三线图、端元图、Gibbs 图等方法, 根据 PHREEQC 水文地球化学模拟探讨向海水库地表水中氟的来源、时空分布及演变机制; 运用风险评估模型: 危害系数 (Hazard Quotient)、危害指数 (Hazard Index) 评估氟的生态和健康风险, 以期更系统地了解典型高氟水库区的成因, 为保障国家级向海自然保护区供水安全和水生态健康提供对策和相关理论支撑。

1 材料与方法

1.1 研究区域概况

向海水库坐落于吉林省白城市通榆县, 是一座以沙化、盐渍化为主的平原河道型水库。周边多为沙坨和低洼湿地, 下游有大片芦苇沼泽地。1973 年建成水库并蓄水, 通过输水道连接一场泡和二场泡, 总面积约 71 km², 总库容约 2.2×10⁸ m³, 平均水深约 3.5 m, 水源主要为洮儿河、霍林河和额木泰河。水库以防洪为主, 养殖、灌溉等为辅, 并作为国家级向海自然保护区的水源来源及下游胜利、兴隆水库的水源补给, 维持着当地生态环境的多样性^[14]。近年来受降水量偏少的影响, 向海水库面积萎缩, 生物多样性面临威胁, 为改善其生态环境, 于 2020 年确定应急补水 8×10⁷m³。

库区属于温带大陆性季风气候区, 年均温度稳定在 5.19℃, 年平均降水量约为 386 mm, 年平均蒸发量约为 1937 mm, 年径流量达 8338×10⁴ m³^[14]。6 月至 9 月间库区的降雨量占全年总量的 80%, 且每年 11 月上旬至次年 4 月上旬为库区的结冰期, 对水文循环及水质状况构成一定影响^[15]。研究区位于松嫩平原西部, 毗邻大兴安岭山脉的倾斜平原之侧, 后者以其丰富的火山岩、次火山岩、花岗岩、石灰岩、白云岩、方解石、文石及萤石等矿产资源^[16], 与松嫩平原共同构成了一条显著的高氟地质化学环境带^[17]。受独特地

质构造与气候条件的多重作用，该区域地下水氟浓度显著偏高，群众长期遭受地方性氟中毒的困扰^[9]。研究区域内，地下水广泛分布于多个含水层中，尤以第四纪的孔隙潜水与承压水含水层最为普遍，这些含水层位较浅，主要由粘土、砂质、砂砾及砾卵石等组成^[18]。地下水的径流和排泄主要由地形地貌控制，区域内地下水总体由西北的丘陵区流向东南的平原区^[18]。区域地层岩性、气候、地形地貌、地下水动力条件等地质环境因素，为向海水库高氟地表水的形成创造了有利条件。

1.2 样品采集与测定

2022年7—11月间每月采集1次向海水库地表水样品，共设置27个采样点（图1）。水质的pH值、水体中的氟化物（以F⁻为单位），分别采用电极法（HJ 1147-2020）和离子色谱法（HJ 84-2016）测定；Na⁺和K⁺、Mg²⁺和Ca²⁺、CO₃²⁻和HCO₃⁻以及Cl⁻和SO₄²⁻分别使用火焰原子吸收分光光度法（GB/T 1904—1989）、原子吸收分光光度法（GB 11905—1989）、碱指示剂滴定法、离子色谱法（HJ 84—2016）测定；溶解性总固体（Total Dissolved Solids, TDS）根据《水质悬浮物的测定重量法》（GB/T 5750.4—2006）测定。

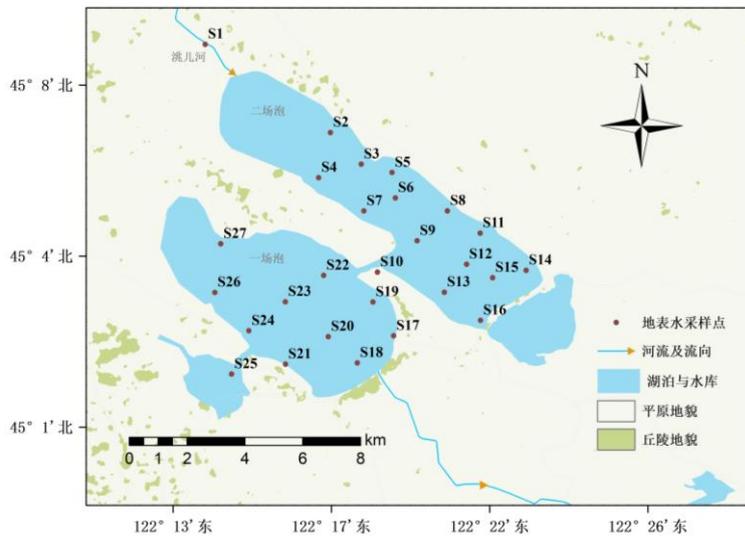


图 1 向海水库地表水采样点位示意图

Fig. 1 Surface water sampling sites around Xiang Hai Reservoir area

1.3 水生态风险评价方法

生态风险评价，即评估某区域因一种或多种内外界因素所产生的潜在生态风险，本文评估本土水生生物在暴露于氟环境下所产生的生态风险。采用熵值法评价向海水库氟污染状况，模型计算如下（1）：

$$HQ = \frac{EC}{WQC} \quad (1)$$

HQ 是危害熵值^[19]；EC 是暴露总量；WQC 是水质准基，选择风险阈值为 1.0 作为本研究的标准考量^[6]。HQ<0.1 代表区域无风险；0.1≤HQ<1.0 代表区域低风险；1.0≤HQ<10.0 代表区域中风险；HQ≥10.0 代表区域高风险。

1.4 水健康风险评价方法

氟的健康风险是指饮水摄入的暴露途径^[20]氟所带来的风险，本文以儿童和成人为受体，采用非致癌风险评价模型评估研究区氟的健康风险^[6,20]，模型计算如下（2）~（4）：

$$CDI = \frac{C \times IR \times EF \times ED}{BW \times AT} \quad (2)$$

$$HQ_j = \frac{CDI}{RfD} \quad (3)$$

$$HI = \sum_{j=1}^n HQ \quad (4)$$

CDI 是日平均慢性摄入量 (mg/kg/d); C 是水中污染物的浓度 (mg/L); IR 是日均摄入量 (L/d); EF 是暴露频率 (d/a); ED 是暴露年限 (yr); BW 是平均体重 (kg); AT 是平均暴露天数 (d); RfD 是参考剂量 (mg/kg/d); HI 是天然水体中潜在元素及混合物的危害风险指数^[21,22]。与 HQ 值类似, HI>1.0, 则表明存在不可忽略的健康风险; HI<1.0, 则表明在该暴露水平下, 健康风险处于接受范围可以忽略不计。

1.5 主成分分析方法

主成分分析法 (PCA) 在于通过对复杂数据集的剖析与降维, 从全局视角提取可以概括表征数据总体特征的主成分因子^[23]。当主因子载荷>0.75 表现为“强”, 载荷 0.75~0.5 表现为“中等”, 载荷 0.5~0.25 表现为“弱”; 当载荷为负值时, 被定义为负载荷。

1.6 数据处理

运用 SPSS 软件对采集自不同月份各样点水样的化学参数进行主成分分析^[4]; 运用 ArcGIS10.8 软件反距离权重插值水质监测数据实现可视化; 运用 Origin2024 软件绘制 Piper 三线图、端元图、Gibbs 图等对研究区主要离子统计分析; 运用 PHREEQC 软件计算水样中各矿物饱和指数 (SI 值)^[24]。

2 结果与分析

2.1 地表水水化学特征

统计向海水库地表水化学特征见表。pH 值介于 8.10~9.10, 均值为 8.63, 显示出弱碱性; TDS 介于 210.0~401.0 mg/L, 低于《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002) 规定的 500 mg/L 限值。阳离子以 Na⁺ 为主, 浓度关系为: Na⁺>Mg²⁺>Ca²⁺>K⁺; 阴离子以 HCO₃⁻ 为主, 浓度关系为: HCO₃⁻>Cl⁻>SO₄²⁻>CO₃²⁻>F⁻; F⁻ 浓度介于 0.69~3.68 mg/L, 均值为 1.87 mg/L, 高于《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002) 中 V 类水规定限值 1.5 mg/L, 变异系数是 0.47, 表明 F⁻ 在库区内的空间分布存在明显差异。

表 1 向海水库地表水的水化学特征¹⁾

Table 1 Hydro chemical characteristics of surface water in Xianghai Reservoir¹⁾

指标	最大值	最小值	平均值	标准差	中位数	变异系数
pH	9.10	8.10	8.63	0.20	8.60	0.02
TDS	401.00	210.00	260.60	36.53	243.00	0.15
K ⁺	4.56	2.45	3.14	0.62	2.73	0.23
Na ⁺	224.74	80.00	107.39	30.07	95.79	0.31
Ca ²⁺	32.60	19.71	24.45	3.20	24.49	0.13
Mg ²⁺	33.01	24.21	28.20	2.79	27.43	0.10
CO ₃ ²⁻	19.50	2.25	10.72	4.53	10.50	0.43
HCO ₃ ⁻	441.00	180.00	235.37	42.52	227.00	0.19
Cl ⁻	82.11	18.23	34.03	9.17	31.20	0.29
SO ₄ ²⁻	70.34	15.77	34.61	7.33	33.70	0.22
F ⁻	3.68	0.69	1.87	0.78	1.65	0.47

注: 1) 单位为 mg/L, pH 和变异系数无量纲

Piper 三线图被广泛应用于地下水与地表水的水化学特性的分析与探讨^[6,9]。在图 2 中展示了库区地表水样本的 Piper 三线图, 直观地揭示了水体中阴阳离子的分布格局。结果显示, 阳离子部分呈现出向 Na⁺ 端靠拢的趋势, 表明 Na⁺ 是该研究区地表水阳离子组成中的主导因素; 而阴离子则显著汇聚于 HCO₃⁻ 端, 表明了 HCO₃⁻ 在阴离子组成中的优势地位。进一步依据舒卡列夫水化学类型系统分类法, HCO₃⁻-Na、HCO₃⁻-Na·Ca 和 HCO₃⁻-Na·Mg 型构成了该区地表水化学类型的主要组成部分。

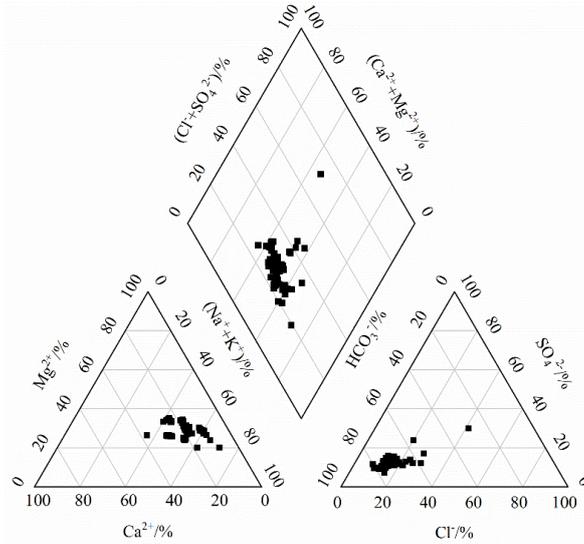


图 2 区域地表水 Piper 三线图
Fig. 2 Piper plots of local surface water

2.2 氟离子时空分布特征

图 3 为向海水库地表水 F 浓度空间分布图，可以看出，F 浓度的空间分布差异较为明显，总体呈西南部一场泡明显高于东北部二场泡的时空分布趋势。库区周围存在沙坨和低洼湿地，以及下游的沼泽地，这些环境条件有利于氟化物的富集。同时，由于该区年平均降雨量小且蒸发量高，强烈的蒸发作用会迅速减少地表水分，促使土壤含氟量逐步升高。研究区域的典型土壤为栗钙土、草甸土、盐碱土和风积砂土^[6]，可溶性氟的含量达到 10.45~50.12 mg/kg，在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 2067.12 mg/kg 和 1013.91 mg/kg，远大于全国背景值^[9]。土壤中的可溶性氟可通过淋溶作用进入地表水体，尤其是在 7 月份丰水期，库区周边裸露的岩石和土壤更容易受到雨水的冲刷，进而增加地表径流中的氟化物含量，使得向海水库水体中的 F 浓度升高。此外，向海水库补水来源为上游的洮儿河（图 1），洮儿河河水的 F 浓度较低（0.2~0.7 mg/L），推测受 9 月底调水的影响，10 月和 11 月水库地表水中 F 浓度整体偏低，平均浓度分别由 9 月的 2.77 mg/L 下降至 1.36 mg/L 和 1.47 mg/L，但蒸发作用仍导致该水库地表水中 F 浓度随时间推移呈现逐渐升高的趋势（图 3）。

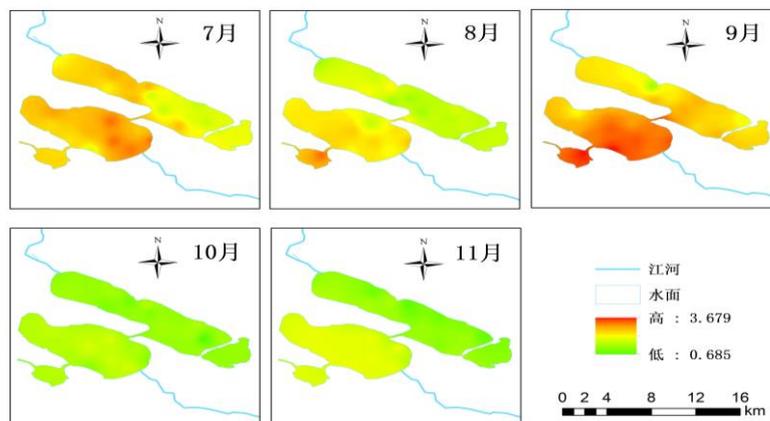


图 3 向海水库地表水氟离子时空分布

Fig. 3 Temporal and spatial distribution of fluorine ions in surface water of Xianghai Reservoir

2.3 氟生态风险

从箱线图（图 4）可以看出，向海水库不同月份危险系数平均值存在较大差异，且在 7 月和 9 月均值均大于标准值 1.0；10 月和 11 月，均值均小于标准值。向海水库面临潜在的生态风险，所有的样本 HQ 值均大于 0.1，范围在 0.1~2.0 之间。风险级别表现为：9 月>7 月>8 月>11 月>10 月，7 月至 9 月评估区域为中风险，且 9 月份最为严重；10 月和 11 月评估区域为低风险。

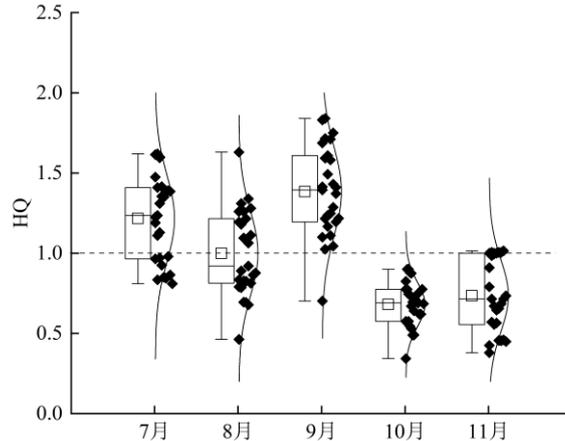


图 4 不同月份向海水库氟生态风险箱线图

Fig. 4 Box plot of fluorine ecological risk in Xianghai Reservoir in different months

2.4 氟健康风险评估

饮用水源依靠于地下水和地表水间的水文通量，尽管向海水库不直接作为饮用水水源地，但地下水和地表水相互交换与补给，可能会影响相互连接的受体系统^[25]。因此，通过对地表水氟离子健康风险的评价，可以有效识别出氟含量高风险区域。评价结果见图 5，整体来看氟对儿童的风险影响远大于成人，儿童的危险指数最大值是成人的两倍。7 月至 9 月，成人的 HI 均值为 1.28，超过健康风险阈值基准（1.0），表示可能发生健康风险；10 月和 11 月，成人的 HI 均值为 0.75，未超过健康风险阈值，表示不会发生健康风险。7 月至 11 月，儿童的 HI 均值为 1.89，表示可能发生健康风险，对儿童而言，所有月份均超过健康风险阈值，需要高度重视氟对儿童的健康风险影响。

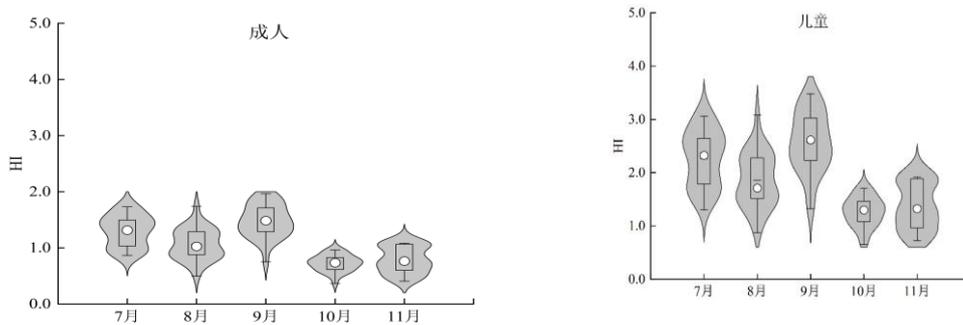


图 5 不同月份向海水库氟对成人和儿童的健康风险评估

Fig. 5 Health risk assessment of fluoride on adults and children in Xianghai Reservoir in different months

3 讨论

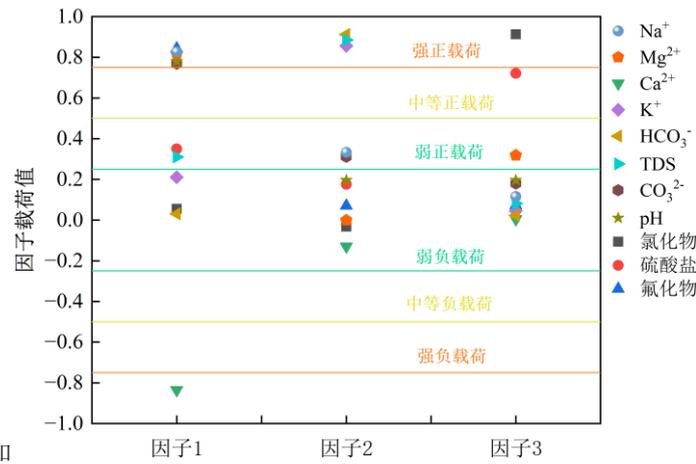
3.1 高氟地表水形成机制

对不同月份库区地表水化学参数进行主成分分析见表 2，通过执行 KMO 与 Bartlett 检验，验证了所选的变量显著相关，确保了方法的适用性。依据特征值大于 1 的筛选标准，选取 3 个主因子，其累计方差解释率为 76.6%。

表 2 PCA 分析总方差解释表

Table 2 PCA Analysis Total Variance explanation Table

成分	旋转前解释率			旋转后解释率		
	特征根	方差(%)	累积(%)	特征根	方差(%)	累积(%)
1	5.334	48.491	48.491	422.333	38.394	38.394
2	1.907	17.341	65.831	264.842	24.077	62.470
3	1.183	10.754	76.585	155.260	14.115	76.585
4	0.786	7.149	83.734			
5	0.524	4.760	88.494			
6	0.481	4.375	92.869			
7	0.234	2.131	95.000			
8	0.186	1.691	96.691			
9	0.160	1.452	98.143			
10	0.138	1.254	99.396			
11	0.066	0.604	100.000			



所选的主因子载荷如

图 6 所示，可以看出，因子 1 解释了总方差的 48.491%， Na^+ 、 Mg^{2+} 、pH、 CO_3^{2-} 、氟化物具有较高的载荷， Ca^{2+} 与因子之间呈负相关，且绝对值越接近 1 表示关系越大，表明矿物溶解沉淀过程及阳离子交换作用在调控该区域地表水 F 含量上影响显著；因子 2 解释了总方差的 17.341%，TDS、 HCO_3^- 、 K^+ 载荷较高，表明水-岩相互作用促进地表水中 F 的富集；因子 3 解释了总方差的 10.754%，氯化物和硫酸盐具有较高的载荷，在自然环境中，Cl 的存在与硅酸盐岩及蒸发岩的风化溶解紧密相关，而 SO_4^{2-} 则主要与蒸发岩的风化溶解过程相联系^[13,26]，在半干旱环境中，强烈的蒸发会导致 F 的富集。

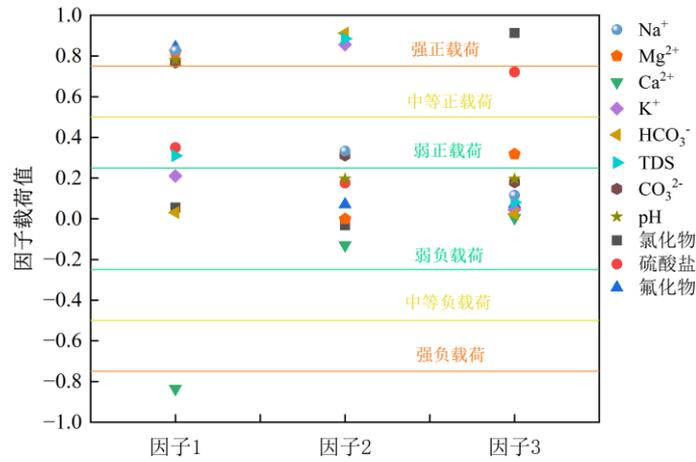


图 6 主成分因子载荷图

Fig. 6 Principal component factor load diagram

由氟离子与其他离子的相关性分析（图 7）可以看出， F^- 与 Ca^{2+} 呈负相关性（ $R^2=0.4435$, $P<0.001$ ），与 Na^+ 呈正相关性（ $R^2=0.6322$, $P<0.001$ ），且也与 Mg^{2+} 呈正相关性（ $R^2=0.3787$, $P<0.001$ ），表明矿物的溶解与沉淀以及阳离子交换是控制该区域地表水 F^- 含量的主要因素之一，具体于后续讨论中进行详细分析。 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 的浓度变化可能会影响水体中 Ca^{2+} 的浓度，进而影响 CaF_2 的溶解度， F^- 浓度随 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 浓度的升高呈升高趋势，表明地下水离子之间的竞争吸附作用不明显。

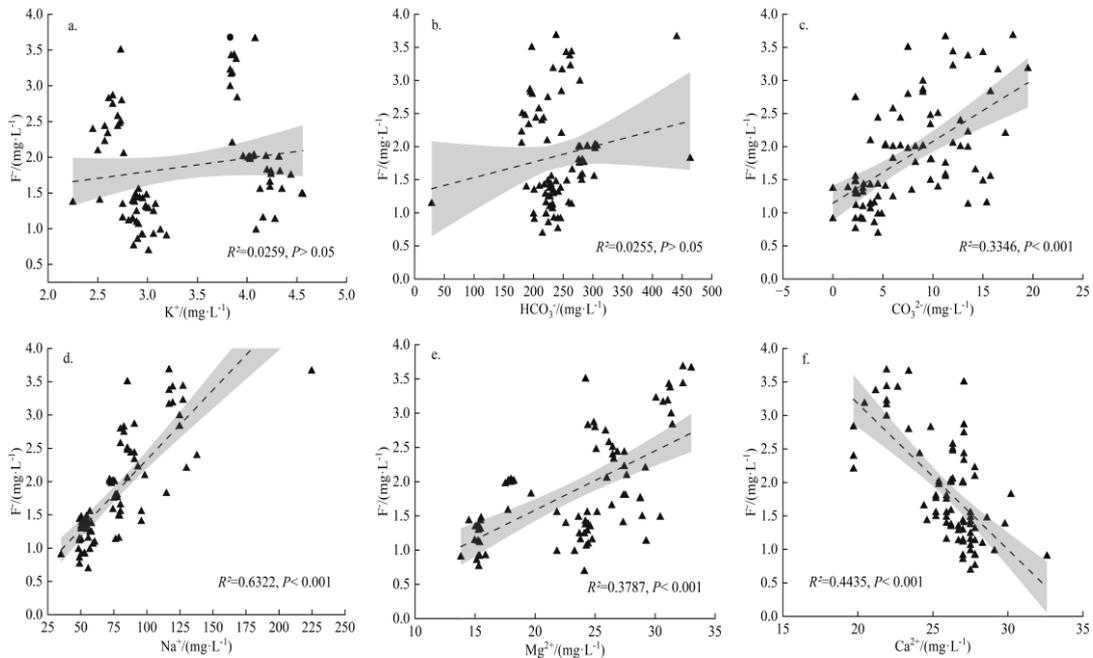


图 7 氟离子与其他离子相关性分析

Fig. 7 Correlation analysis of fluoride ions with other ions

3.2.1 地形地质因素 地形地质能调控气候、水流量等进而影响氟的迁移转化^[9]。高氟地下水的成因与地形低洼、气候干燥、蒸发量大、岩石土壤含氟多、地下水流缓慢、排泄不畅等相关联，地势越低氟浓度越高^[27]。向海库区高氟水符合此特征规律，其土壤淋溶量大，高氟点分布于一场泡下游沼泽湿地、低洼地区。基于地形地质因素，松嫩平原地下水中的氟会随水分的蒸发而垂直迁移至地表。

3.2.2 水—岩相互作用 Gibbs图可以很好地判断影响水化学成分机制。图8所示，库区水化学成分主要受岩石风化和蒸发浓缩作用共同控制，地表水样点均位于岩石风化区和蒸发浓缩区内^[28]。该区气候干燥少雨，降水控制对地表水化学成分的影响可以忽略不计^[29]。水样点集中分布在三个区域中间偏上部，TDS为200~400 mg/L；阳离子 $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ 值介于0.6~0.9；阴离子 $\text{Cl}^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$ 值介于0.1~0.4。当TDS值处于200~400 mg/L，且 $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ 值大于0.5时，水化学成分受蒸发浓缩和岩石风化共同作用；当TDS值处于200~400 mg/L，且 $\text{Cl}^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$ 值小于0.5时，岩石风化成为影响水体化学组成的关键因素；库区地表水样点整体分布在岩石风化区，表明岩石风化作用是调控该区水体化学特征的核心机制^[30]。

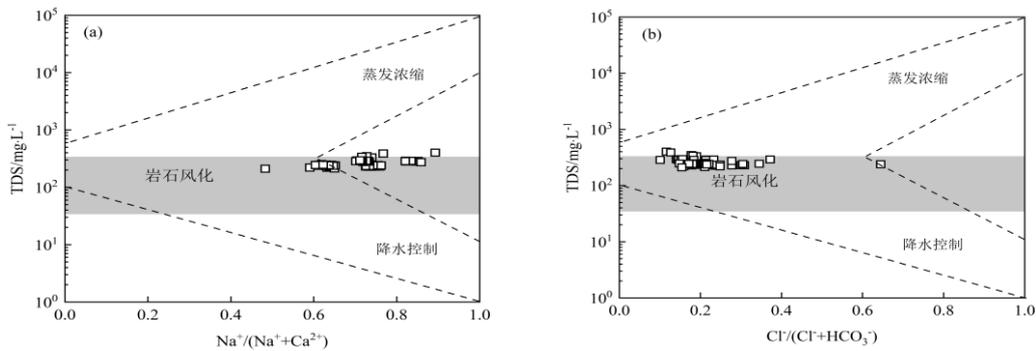


图8 区域地表水 Gibbs图

Fig. 8 Gibbs map of regional surface water

Na端元图可以判断不同岩石对水化学成分的影响^[31]。库区地表水样点主要汇聚于硅酸岩矿物溶解端，部分样品有向蒸发岩矿物溶解端延伸的趋势（图8），说明研究区水文地球化学过程主要受硅酸岩矿物风化溶解控制，同时也受到蒸发岩矿物风化溶解的作用^[32]。

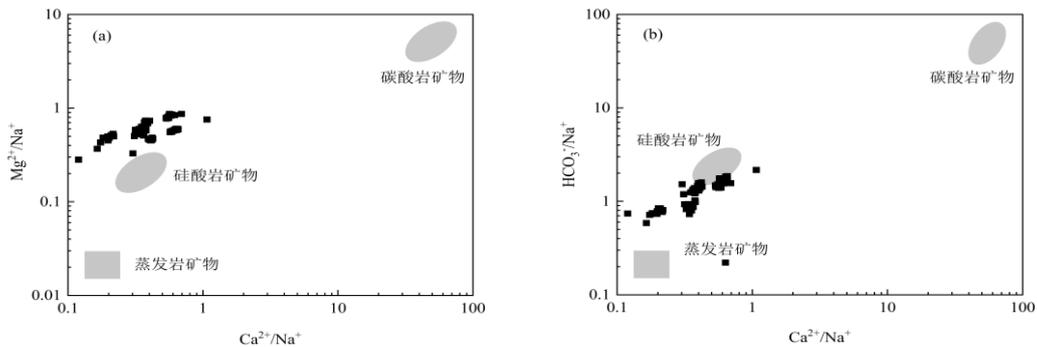


图9 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ 与 $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ 、 $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$ 关系

Fig. 9 Plots of $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ versus $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ and $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$ versus $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$

3.2.3 阳离子交换作用 阳离子交换作用是指颗粒表面原先吸附的阳离子被释放到水体中，并被其他离子置换的现象^[33]。对研究区而言，阳离子交换作用直接影响F的浓度变化^[15]。阳离子交换强度用 $(\text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{Cl}^-)$ 与 $(\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^- - \text{Ca}^{2+} - \text{Mg}^{2+})$ 的关系有效揭示^[34]，若相关关系呈现正向线性趋势，且斜率接近于1，则表明阳离子交换作用显著；若两者比值偏离了1:1的基准，则表明阳离子交换作用强度较弱。10月与11月间，数据点紧密聚集于斜率为1的直线附近，说明发生了阳离子交换作用，且越靠近斜线，阳离子交换程度越强；但9月偏离了斜线，阳离子交换作用不明显，可能由于9月补水原因抑制了其作用（图9）

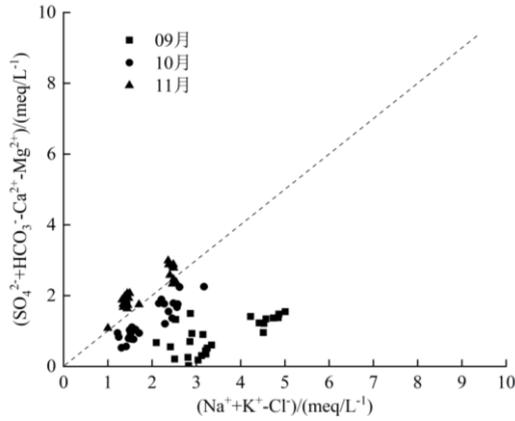


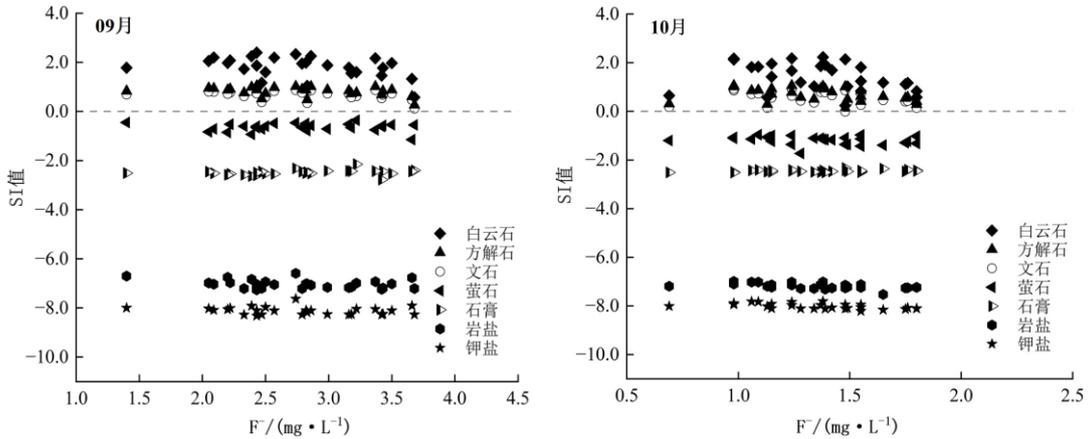
图 10 不同月份阳离子交换作用

Fig. 10 Cation exchange in different months

3.2 水文地球化学模拟

PHREEQC 用于模拟和预测水文动态演化过程，广泛应用于地下水和地表水水质评估、污染物迁移转化模拟及多矿物溶解沉淀预测等^[35]。运用该模型模拟向海水库地表水中 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 F^- 等 8 个离子的水文地球化学循环^[22]，计算不同月份各采样点水样的矿物饱和度 (SI)，推断水环境中各种矿物的状态^[35]。若矿物在水中达到饱和， $SI > 0$ ；若矿物在水中不饱和， $SI < 0$ ^[36]。

分析 9 月至 11 月间 F 浓度与多种矿物饱和度 (SI) 之间的关联性 (图 10)。可以看出，多数矿物的 SI 值小于零，萤石 (CaF_2) 的 SI 一直为负，表明富氟矿物在天然水中不饱和^[24]，需要通过溶解矿物来达到平衡^[37]；相比之下，白云石 ($CaMg(CO_3)_2$)、方解石 ($CaCO_3$)、文石 ($CaCO_3$) 的 SI 均大于零，表明这些矿物已达到饱和，会发生沉淀而消耗水体中的钙离子和镁离子，降低其活度，间接促进萤石的溶解，氟离子浓度增加，此现象在 9 月份尤为显著。总体上，矿物相普遍处于未饱和状态，这与研究区第四系砂砾卵石层具有极强的透水和富水性^[38]、与地表水体和基岩裂隙水有着密切的水力联系、地下水更替迅速不易长时间停留并伴随强烈的水-岩作用等密切相关。9 月至 11 月白云石、方解石及文石的 SI 值逐渐趋近于零，表明它们正处于溶解与沉淀的平衡^[39]，据此推测库区矿物存在持续溶解的可能，氟的富集强度在枯水期相较于平水期有所减弱，此现象主要受控于阳离子交换作用影响。



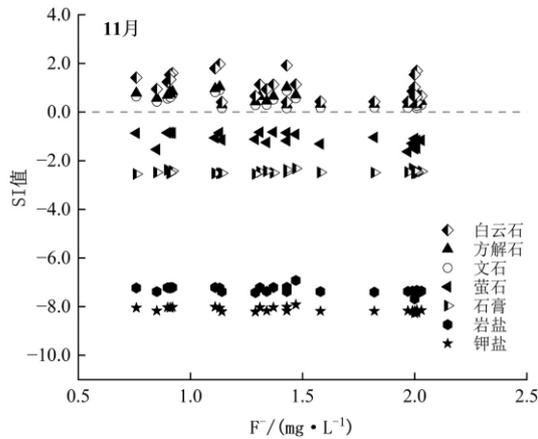


图 11 区域地表水中 F⁻浓度与不同矿物 SI 值的关系

Fig. 11 Relationship between F⁻ concentration in regional surface water and SI values of different minerals

3.3 氟生态与健康风险评估

氟对水生动植物和人群的生态与健康风险评估是一个复杂的过程，需要综合考虑多种因素与方法。生态风险，作为能够触发生态系统内部组成与结构变动的威胁要素（即压力因子），其潜在影响可能会导致生态系统功能的衰退或丧失^[40,41]，针对此类风险，评价工作成为一项至关重要的环节，旨在通过量化分析，预测并评估不同压力源对生态系统造成的影响程度。氟的健康风险评估需要考虑其富集方式、评估暴露模式及生物摄入的有效性，其核心在于精确估算个体因环境污染物暴露而发生不良反应的概率，从而为保护人类健康提供科学依据。

氟具有潜在的毒性效应，可能影响水生生物的生长和繁殖、影响人类的行为和生活，通过定期监测地表水中的氟含量、评估其健康风险并采取相应措施以降低风险，可以有效保障饮用水安全。结果显示氟风险大小与氟离子浓度时空变化表现一致；向海水库在秋季时，氟离子富集浓缩，地下水与地表水交替缓慢，容易形成地表高氟区；水中氟化物影响成人和儿童的健康，特别是对儿童的危害作用显著大于成人。目前，针对库区氟化物的生态健康风险研究相对不足，本文系统地评估了向海水库的风险机制，其研究结果可以为大型水库的水质风险管理提供参考价值。

4 结论

1) 向海水库地表水中 F⁻含量较高，浓度范围为 0.69~3.68 mg/L，平均浓度 1.87 mg/L；F⁻浓度总体呈西南部一场泡明显高于东北部二场泡的空间分布特征。地表水中呈现 Na⁺>Mg²⁺>Ca²⁺>K⁺的阳离子关系和 HCO₃⁻>Cl⁻>SO₄²⁻>CO₃²⁻>F⁻的阴离子关系；富钠缺钾、呈弱碱性是库区水化学特征；HCO₃-Na、HCO₃-Na·Ca 和 HCO₃-Na·Mg 型是库区水化学类型。

2) 氟生态风险评估表明向海水库面临潜在的生态风险，其中 7—9 月为中风险，但受 9 月底调水影响，10 月、11 月为低风险；健康风险评估表明儿童和成人均会受到健康风险的影响，且儿童受到的有害影响更严重。

3) 向海水库高氟地表水成因受自然因素影响较大，含氟矿物的溶解是区域地表水中 F⁻的主要来源，阳离子交换和蒸发浓缩是促进区域地表水 F⁻富集的重要因素。

5 参考文献

[1] Li FY, Jiang TY, Yu T *et al.* Review on sources of fluorine in the environment and health risk assessment. *Rock and Mineral Analysis*, 2021, **40**(6): 793-807. DOI: 10.15898 / j.cnki.11-2131 / td.202109290133. [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. *岩矿测试*, 2021, **40**(6): 793-807.]

[2] Ji XY, Li B, Yang K *et al.* Chinese surface water fluoride space-time distribution characteristics preliminary research. *Earth and*

- environment*, 2022, **50**(6): 787-796. DOI: 10.14050/j.cnki.1672-9250.2022.50.111. [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. 地球与环境, 2022, **50**(6): 787-796.]
- [3] Mi Y, Zhou L, Feng C *et al.* Toxicity effect, water quality criteria and standards of fluoride: progress and prospects. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2024, **19**(2): 148-164. DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20231114001. [米屹东, 周凌峰, 冯承莲等. 氟化物毒性效应与水质基准标准研究进展与展望. 生态毒理学报, 2024, **19**(2): 148-164.]
- [4] 施龙青, 何莉, 詹召伟等. 山东霄云煤矿砂岩高氟地下水成因及健康风险评价. 中国科技论文, 2023, **18**(9): 993-999.
- [5] Viswanathan G, Raja P B, Thirumorthy K *et al.* Pathways of factors exacerbating dental fluorosis risk at high altitude regions — a review. *Environmental Technology&Innovation*, 2020, 20, 101-115. DOI: 10.1016/j.eti.2020.101115.
- [6] Zhao ZF, Fu YL, Qiu XC *et al.* Characteristics and risk assessment of fluorine pollution in surface water in the Ningxia section of the Yellow River Basin. *China Environmental Science*, 2023, **43**(11): 5800-5811. DOI: 10.19674/j.cnki.issn1000-6923.2023.0205. [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. 中国环境科学, 2023, **43**(11): 5800-5811]
- [7] Meng XX, Zhang LP, Wang ZY *et al.* Fluoropia in the ecological environment in the southwestern part of Songnen Plain. *Acta Ecologica Sinica*, 1988(4): 324-329. [孟宪玺, 张丽萍, 王宗义等. 松嫩平原西南部生态环境中的氟. 生态学报, 1988(4): 324-329.]
- [8] Deng YD, Ye XY, Wu YM *et al.* The enrichment mechanism and dynamic changes in the western groundwast water fluorine and arsenic of the Songnen Plain. *China Environmental Science*, 2023, **43**(10): 5277-5290. DOI: 10.19674/J.CNKI.ISSN1000-6923.20230609.003. [邓远东, 冶雪艳, 吴亚敏等. 松嫩平原西部地下水氟和砷的富集机理与动态变化特征. 中国环境科学, 2023, **43**(10): 5277-5290.]
- [9] Tang J, Bian JM, Li ZY *et al.* The distribution regularity and causes of fluoride in groundwater of the fluorosis area, Songnen plain. *China Geology*, 2010, **37**(3): 614-620. [汤洁, 卞建民, 李昭阳等. 松嫩平原氟中毒区地下水氟分布规律和成因研究. 中国地质, 2010, **37**(3): 614-620.]
- [10] Qu JH, Fan MH. The current state of water quality and technology development for water pollution control in China. *Science and Technology*, 2010, **40**(6): 519-560. DOI: 10.1080/10643380802451953.
- [11] Lei XH, Liu BJ, Quan J *et al.* Review of the Interactive relation between surface water and groundwater. *China Rural Water and Hydropower*, 2019(5): 1-5+11. [雷晓辉, 刘柏君, 权锦等. 地表水与地下水联动关系研究综述. 中国农村水利水电, 2019(5): 1-5+11.]
- [12] Yang Y, Zhang R, Zhang F *et al.* Spatial-temporal variation and health risk assessment of fluoride in surface water in the Tibetan Plateau. *Exposure and Health*, 2023, **15**(2): 281-297. DOI: 10.1007/s12403-022-00490-4.
- [13] Zhang J, Zhou JL, Zeng YY *et al.* Hydrochemical characteristic and their controlling factors in the Yarkant River Basin of Xinjiang. *Environmental Science*, 2021, **42**(4): 1706-1713. DOI: 10.13227/j.hjlx.202009136. [张杰, 周金龙, 曾妍妍等. 新疆叶尔羌河流域地表水水化学特征及控制因素. 环境科学, 2021, **42**(4): 1706-1713.]
- [14] 许君雨. 向海湿地常态化生态补水反应机制研究[学位论文]. 吉林大学, 2015.
- [15] Jin Z, Sun C, Kong LH *et al.* Chemical characteristics and high-fluoride origins of shallow groundwater around typical high fluorine reservoir in Songnen Plain. *Acta Scientiae Circumstantiae*, **43**(12): 250-258. DOI: 10.13671/j.hjlx.2023.0405. [金喆, 孙晨, 孔令昊等. 松嫩平原典型高氟区水库周边浅层地下水化学特征及高氟成因. 环境科学学报, 2023, **43**(12): 250-258.]
- [16] Liu HJ, Wang X, Li HX *et al.* Effect Mechanism of soil minerlas on spectral characterisitics of main soil classes in Songnen Plain. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2018, **38**(10): 3238-3244. [刘焕军, 王翔, 李厚萱等. 土壤矿物对松嫩平原主要土壤类型反射光谱特征的影响机理. 光谱学与光谱分析, 2018, **38**(10): 3238-3244.]
- [17] Yan JH, Chen JS, Zhang WQ *et al.* Determining fluoride distribution and influencing factors in groundwater in Songyuan, Northeast China, using hydrochemical and isotopic methods, *Journal of Geochemical Exploration*, 2020, 217, 106605. DOI: 10.1016/j.gexplo.2020.106605.
- [18] 王洪义. 白城市洮儿河流域地下水超采区评价及治理[学位论文]. 吉林大学, 2019.
- [19] Liang F, Yang SG, Sun C. Primary health risk analysis of metals in surface water of Taihu Lake, China. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2011, 87: 404-408. DOI: 10.1007/s00128-011-0379-8.
- [20] Hou QQ, Pan YJ, Zeng M *et al.* Assessment of groundwater hydrochemistry, water quality, and health risk in Hainan Island, China.

Scientific Reports, 2023, **13**(1): 12104. DOI: 10.1038/s41598-023-36621-3.

- [21] Chen DK, Li XB, Wang ZB *et al.* Systematic assessment of source identification and ecological and probabilistic health risks of potentially toxic elements (PTEs) in soils of a typical coal mining area in Guanzhong region. *Heliyon*, 2024, **10**(17): e36301-e36301. DOI: 10.1016/j.heliyon.2024.e36301.
- [22] Long J, Luo KL. Elements in surface and well water from the central North China Plain: enrichment patterns, origins, and health risk assessment. *Environmental Pollution*, 2020, 258: 113725. DOI: 10.1016/j.envpol.2019.113725.
- [23] 杨永强. 渭河流域咸阳段地下水水质评价与水文地球化学演化模拟[学位论文]. 长安大学, 2024.
- [24] Wang WZ, Li Z, Su H *et al.* Spatial and seasonal variability, control factors and health risk of fluoride in natural water in the Loess Plateau of China. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 434: 128897-128897. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2022.128897.
- [25] Lewandowski J, Meinikmann K, Krause S. Groundwater-surface water interactions: recent advances and interdisciplinary challenges. *Water*, 2020, **12**(1): 296. DOI: 10.3390/w12010296.
- [26] Zhang T, Wang MG, Zhang ZY *et al.* Hydrochemical characteristics and possible controls of the surface water in R anwu Lake Basin. *Environmental Science*, 2020, **41**(9): 4003-4010. DOI: 10.13227/j.hjcx.202002080. [张涛, 王明国, 张智印等. 然乌湖流域地表水水化学特征及控制因素. 环境科学, 2020, **41**(9): 4003-4010.]
- [27] Wang LF, Sun XZ, Yang CZ *et al.* The regularity of the distribution of endemic fluorosis in the inclined Plain of Kuitun-Usum Xinjing. *Province Chinese Journal of Endemiology*, 1982(4): 35-39. [王连方, 孙幸之, 杨成忠等. 新疆奎屯一乌苏山前倾斜平原地方性氟中毒的地理分布规律. 中国地方病学杂志, 1982(4): 35-39.]
- [28] Hao CM, Zhang W, He RM *et al.* Formation mechanisms for elevated fluoride in the mine water in Shendong coal-mining district. *Journal of China Coal Society*, 2021, **46**(6): 1966-1977. DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.ST21.0160. [郝春明, 张伟, 何瑞敏等. 神东矿区高氟矿井水分布特征及形成机制. 煤炭学报, 2021, **46**(6): 1966-1977.]
- [29] Yang SM, Li JF, Bai L. Distribution characteristics and formation mechanism of fluoride in typical mine water in Shendong Mining Area. *Coal Science and Technology*, 2023, **51**(6): 246-256. DOI: 10.13199/j.cnki.cst.2022-0427. [杨思敏, 李井峰, 白璐. 神东矿区典型矿井水中氟的分布特征及形成机制. 煤炭科学技术, 2023, **51**(6): 246-256.]
- [30] Hu B, Song XG, Lu Y *et al.* Fluoride enrichment mechanisms and related health risks of groundwater in the transition zone of geomorphic units, northern China. *Environmental Research*, 2022, 212, 113588-113588. DOI: 10.1016/j.envres.2022.113588.
- [31] Li G, Lv QX, Xu F. Hydrochemistry characteristics and its influencing factors of surface water and groundwater in the Shendong mining area. *Coal Engineering*, 2022, **54**(4): 145-150. [李果, 吕情绪, 许峰. 神东矿区地表水和地下水水化学特征及其影响因素研究. 煤炭工程, 2022, **54**(4): 145-150.]
- [32] Zhou ZQ, Huang QB, Wang YS *et al.* Recharge sources and hydrochemical evolution mechanism of surface water and groundwater in Typical Karst Mining Area. *Environment Science*, 2024, **45**(09): 5264-5276. DOI: 10.13227/j.hjcx.202310156. [周智强, 黄奇波, 汪玉松等. 典型岩溶矿区地表水和地下水补给来源及水化学演化机制. 环境科学, 2024, **45**(9): 5264-5276.]
- [33] Shao J, Yang XJ, Chen XQ *et al.* Hydrochemical characteristics and control factors of surface water in the Yigong Lake Basin, Tibet. *Arid Zone Research*, 2024, **41**(2): 250-260. DOI: 10.13866/j.azr.2024.02.08. [邵杰, 杨欣杰, 陈喜庆等. 西藏易贡湖流域地表水水化学特征及其控制因素. 干旱区研究, 2024, **41**(2): 250-260.]
- [34] Liu GQ, Li X, Zhang SQ. Hydrochemical characteristics and evolution mechanisms of the groundwater in the lower reaches of Hangshui River. *Transactions of Oceanology and Limnology*, 2024, **46**(04): 42-52. DOI:10.13984/j.cnki.cn37-1141.2024.04.006. [刘贵群, 李熊, 张淑琪. 黄河下游地区地下水水化学特征及演化规律. 海洋湖沼通报, 2024, **46**(4): 42-52.]
- [35] 李舒. 引黄回灌过程玉符河地表地下水文地球化学分析. 能源与环境, 2024(1): 166-169.
- [36] Hu J, Fan C, Lu ZG. Evolution of groundwater hydrochemical characteristics and origin analysis in middle reaches of Ganjiang River. *Yangtze River*, 2024, **55**(6): 37-44. DOI: 10.16232/j.cnki.1001-4179.2024.06.006. [胡健, 范超, 卢志刚. 赣江中游浅层地下水水化学特征演化及成因分析. 人民长江, 2024, **55**(6): 37-44.]
- [37] Ghodbane M, Benaabidate L, Boudoukha A *et al.* Analysis of groundwater quality in the lower Soummam Valley, North-East of Algeria. *Journal of Water and Land Development*, 2022: 1-12. DOI: 10.24425/jwld.2022.141549.
- [38] 杨庆洪, 左文喆, 祝彬. 河北滦县-滦南县段滦河冲积平原水文地质特征分析. 地质与资源, 2020, **29**(4): 374-379+362. DOI:

10.13686/j.cnki.dzyzy.2020.04.011.

[39]陆帅帅. 晋祠泉域岩溶地下水水文地球化学演化特征及模拟研究[学位论文]. 太原理工大学, 2022.

[40] Xu ML, Matsushima H. Multi-dimensional landscape ecological risk assessment and its drivers in coastal areas. *Science of The Total Environment*, 2024, 908: 168183. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.168183.

[41] Zhu Q, Cai YL. Impact of ecological risk and ecosystem health on ecosystem services. *Acta Geographica Sinica*, 2024, **79**(5): 1303-1317. [朱青,蔡永立. 生态风险与生态系统健康对生态系统服务的影响. 地理学报, 2024, **79**(5): 1303-1317.]