

# Investigation and Analysis of Fluorine Pollution in East River Watershed of Chenzhou City

Qingli Xu

Chenzhou Environmental Monitoring Station, Chenzhou Hunan  
Email: qinglixu1982@163.com

Received: Dec. 1<sup>st</sup>, 2019; accepted: Dec. 17<sup>th</sup>, 2019; published: Dec. 24<sup>th</sup>, 2019

---

## Abstract

Based on the investigation of fluorine pollution in 35 sections of East River watershed Chenzhou City, it was found that fluorine pollution mainly comes from abandoned mine holes and slags. Some were from the mining companies that are operating now. The method of solving fluoride pollution in East River was put forward.

## Keywords

East River, Fluorine, Fluorite

---

# 郴州市东河流域氟污染现状调查分析

徐庆利

郴州市环境监测站, 湖南 郴州  
Email: qinglixu1982@163.com

收稿日期: 2019年12月1日; 录用日期: 2019年12月17日; 发布日期: 2019年12月24日

---

## 摘要

文章通过对郴州市东河流域35个断面的氟污染调查, 发现氟污染主要来自遗弃的矿洞矿渣, 部分来自正在运营的采选企业, 并提出了从根本上解决东河氟污染的方法。

## 关键词

东河, 氟, 萤石

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

氟属于卤族元素, 在自然界中分布广泛, 丰度在地壳组成元素中排第 13 位。氟元素是生物体必需的微量元素, 但过量摄取会造成氟中毒[1], 可导致氟斑牙, 出现氟骨症[2] [3] [4] [5] [6], 患者腰腿关节疼痛、关节僵直、骨骼变形, 出现神经根、脊髓受压迫的症状和体征。对植物亦会产生较大影响, 会提高水稻中的氟含量[7]。

氟广泛分布于自然界中, 氟的主要存在包括离子、分子, 固体的氟化物、氟矿石等[8] [9]。地壳岩土中的含氟矿物在百种以上, 主要以萤石( $\text{CaF}_2$ )的形式存在[10] [11] [12]。中国是世界上萤石矿最丰富的国家之一, 总保有储量 1.08 亿吨, 居南非、墨西哥之后, 处世界第 3 位, 产量居世界第一位[13]。已探明储量的矿区有 230 处, 分布于全国 25 个省(区), 以湖南萤石最多, 占全国总储量 38.9%, 其中郴州柿竹园储量达 4590 万 t, 品味( $\text{CaF}_2\%$ ) 21.74%, 属于钨锡多金属伴生型萤石矿。

郴州市东河属于湘江流域, 是湘江的发源地之一, 起于柿竹园, 流经白露塘镇进入东江。其发源地覆盖了整个柿竹园矿区, 达 39 平方公里(如图 1 所示), 日均径流量 3.45 万  $\text{m}^3$ 。近几年, 东河干流断面氟化物一直处于超标状态。为了调查氟化物的来源, 对东河流域的进行了采样、定位、监测。

## 2. 氟污染现状调查

### 2.1. 采样点位与分析方法

为了摸清每一条支流对东河的氟贡献, 在东河流域布置了 35 个点位进行采样分析, 其中包括 1 个主干流断面, 3 个次干流断面, 31 个支流断面, 监测点位包括了所有流入东河的支流, 各监测断面布局详见图 1, 点位名称详见表 1。

现场对所有监测断面进行 GPS 定位, 标注经纬度, 测量流量, 并取样带回实验室分析。样品采集回实验室后, 按照《水质无机阴离子( $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ )的测定离子色谱法》HJ84-2016 标准方法, 采用离子色谱仪分析。

### 2.2. 调查结果

对东河流域 35 个监测断面取样分析后, 发现超出《地表水环境质量标准 GB3939-2002》表 1 氟化物 III 类质量标准 1.0  $\text{mg/L}$  的断面有 20 个, 详见表 2。其中氟浓度最高的点位是东坡多金属选厂河对岸 2 号山泉水和 4 号山泉水, 分别达到了 21.5  $\text{mg/L}$  和 18.8  $\text{mg/L}$ 。结合水流量, 氟流量贡献值前八位是妹子垄方向来水、东坡多金属选厂河对岸 2 号山泉水、高湾丘尾矿库废水外排口、红旗岭山泉水、东坡多金属选厂大小沟、东坡多金属选厂河对岸 4 号山泉水、出口加工区来水、东坡金狮岭支流, 对干流氟的贡献率达到了 60.88%。

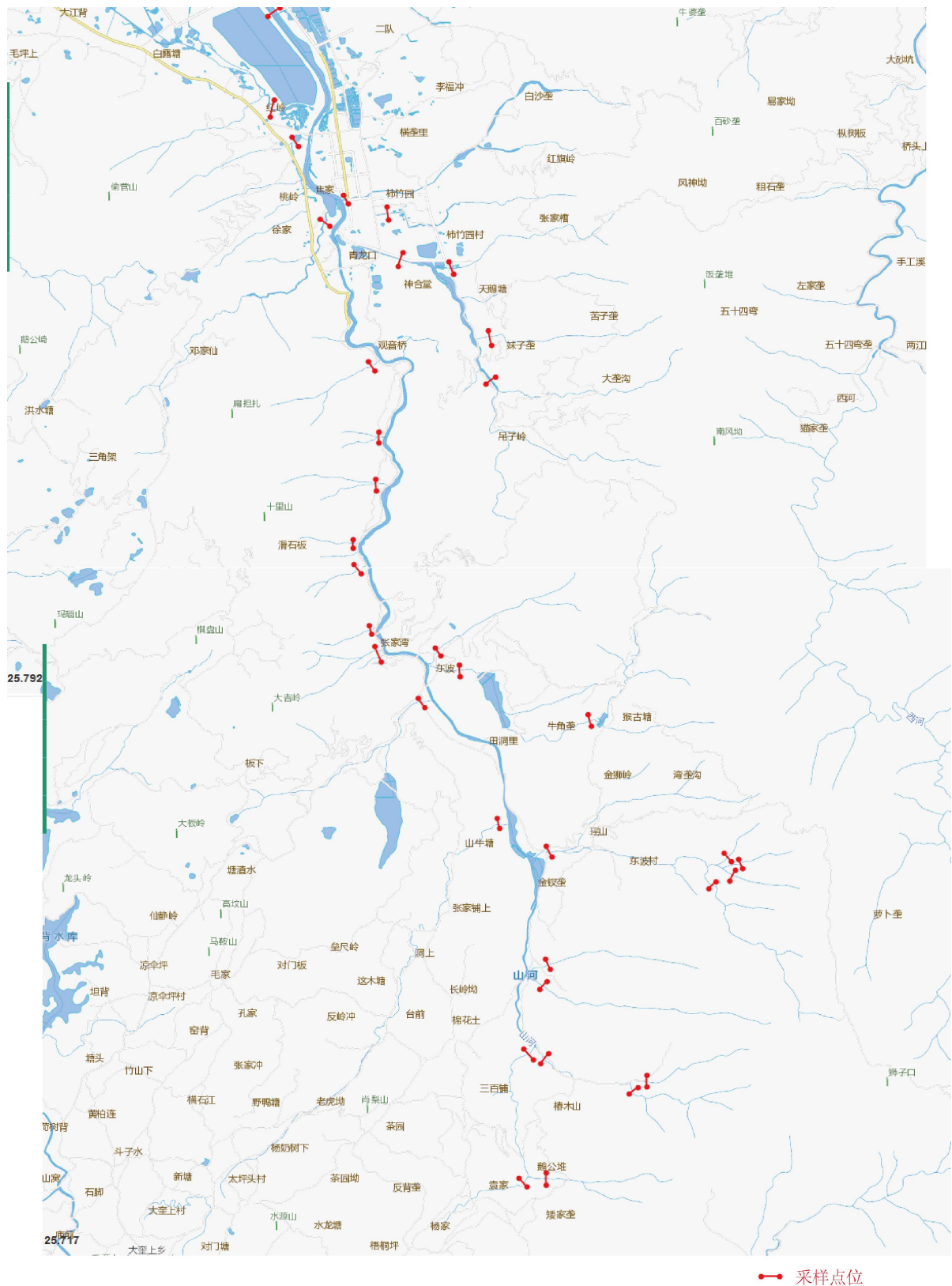


Figure 1. Schematic diagram of monitoring section for fluorine pollution in the Donghe River Basin of Chenzhou City  
图 1. 郴州市东河流域氟污染监测断面示意图

**Table 1.** Table of the names of the sections for the monitoring of fluorine pollution in the Donghe River Basin  
**表 1.** 东河流域氟污染调查监测断面名称表

	赵家垅出水口柿竹园老公路桥(支流)	
	钻石钨边谷家尾矿库方向(支流)	
	钻石钨边王家垅方向来水(支流)	
	大浪桥右岸排水(支流)	
	出口加工区来水(支流)	
	高湾丘尾矿库废水外排口(支流)	
		塘溪小溪(支流)
		麻田河李平老尾矿库边(支流)
		凉伞坪山泉水(支流)
		红旗岭山泉水(支流)
		东坡金狮岭支流(支流)
		金狮岭溶洞(支流)
		东河金狮岭上游(支流)
		老采石场左边瀑布(支流)
		老采石场右边瀑布(支流)
		东坡小学旁(支流)
林邑路东河桥(主干流)	八公里桥(次干流)	柴山尾矿库废水外排口(支流)
		柴山尾矿库溢洪道排口(支流)
		东坡多金属选厂大小沟(支流)
		野鸡尾尾沙坝渗水(支流)
		野鸡尾尾沙库库尾(支流)
		野鸡尾小溪水入东河口(支流)
		东坡多金属选厂河对岸 1 号山泉水(支流)
		东坡多金属选厂河对岸 2 号山泉水(支流)
		东坡多金属选厂河对岸 3 号山泉水(支流)
		东坡多金属选厂河对岸 4 号山泉水(支流)
		东坡多金属选厂河对岸 5 号山泉水(支流)
		妹子垄下游(支流)
	神合堂村(次干流)	柿竹园千吨选厂旁小溪(支流)
		郴氟外入东河小溪(支流)
	白露塘电站外排水(次干流)	
	富宏选厂外排水(支流)	

**Table 2.** Monitoring results of fluorine pollution survey in the Donghe River Basin  
**表 2.** 东河流域氟污染调查监测结果表

编号	点位名称	氟浓度(mg/L)	氟流量(g/s)
1	东坡多金属选厂河对岸 2 号山泉水	21.5	0.921
2	东坡多金属选厂河对岸 4 号山泉水	18.8	0.184
3	大浪桥右岸排水	10.2	0.0446
4	东坡多金属选厂大小沟	4.97	0.244
5	高湾丘尾矿库废水外排口	3.42	0.871
6	东坡多金属选厂河对岸 1 号山泉水	2.9	0.0927
7	凉伞坪山泉水	2.35	0.0121
8	柿竹园千吨选厂旁小溪	2.3	0.0356
9	野鸡尾小溪水入东河口	2.25	0.090
10	赵家垅出水口柿竹园老公路桥	2.2	0.036
11	神合堂村	2.06	1.48
12	妹子垄下游	1.91	0.932
13	林邑路东河桥	1.6	6.37
14	野鸡尾尾沙库库尾	1.49	0.00619
15	八公里桥	1.36	3.60
16	白露塘电站外排水	1.33	1.22
17	红旗岭山泉水	1.32	0.380
18	郴氟外入东河小溪	1.3	0.0312
19	东坡多金属选厂河对岸 5 号山泉水	1.24	0.0344
20	麻田河李平老尾矿库边	1.09	0.0597

### 3. 结论与讨论

#### 3.1. 氟来源分析

经过计算，三个次干流的氟贡献为 98.9%。八公里桥方向来水氟贡献最大，其次是神和堂方向来水以及白露塘电站外排水。其中白露塘电站外排水是从八公里桥上游用水渠引过来，进发电机组发电后在八公里桥的下游汇入东河，氟的来源和八公里桥断面氟的来与一致。由此可将东河的氟来源分为两个次干流，神合堂村断面上游和八公里桥断面上游，氟贡献率分别为 23.2%和 75.7%。

八公里桥断面上游来水氟贡献率由高到低分别是东坡多金属选厂河对岸 2 号山泉水、红旗岭山泉水、东坡多金属选厂大小沟、东坡多金属选厂河对岸 4 号山泉水、东坡金狮岭支流、柴山尾矿库溢洪道排口、柴山尾矿库废水外排口、东坡多金属选厂河对岸 1 号山泉水、野鸡尾小溪水入东河口、麻田河李平老尾矿库边、东河金狮岭上游、东坡多金属选厂河对岸 5 号山泉水。神合堂村断面氟主要来自妹子垄、大垄沟和吊子岭。

综合上述信息，东河的氟主要来自东坡多金属矿周边的支流、尾矿库以及柿竹园整个矿区被遗弃的矿洞和矿场。目前正在运行的柿竹园多金属选厂及其附属设施外排水氟含量对东河氟贡献率不足 30%，更多的氟来自废弃的矿洞和矿场。

柿竹园矿区属于钨锡多金属伴生型萤石矿，其采矿史可追溯到清朝，至今已有近五百年历史，在漫长的采矿历史长河里，氟的污染并没有引起人们的关注，也没有产生不良的后果。东河流域的发源地覆盖了整个柿竹园萤石矿区，本地值非常高，但萤石在水中溶解度极小，18℃时 100 g 水中只溶解 0.0016 g。本次调查中金狮岭溶洞的氟含量未检出，说明在没有破坏的溶洞水里氟含量极低。而开采过程会改变氟的存在形式，经过破碎、浮选后不易溶于水的氟变成了可溶于水的氟，经雨水冲洗进入了东河。

### 3.2. 治理建议

长期采矿，遗留下了大量废弃的矿洞、矿渣，东河里的氟有 70%以上来自废弃的矿洞和矿渣，针对于此，为了从源头上解决问题，应该将废弃的矿洞进行填实，把废弃的矿渣回填矿洞，再以土覆盖，种植灌木草坪，避免雨水的侵蚀，从而减少氟的流失，降低东河的氟含量，可从根本上解决问题。具体实施方案需进行详尽的调查，查明矿洞的数目和矿渣的数量，雨水流向，土方量等，制定切实可行的解决氟污染方案。

### 4. 结论

受历史原因影响，柿竹园废弃的矿洞矿渣经雨水浸泡冲洗带走了大量的氟，使东河的氟含量超出了标准限值，由于两岸居民并未饮用东河的水，目前未发现氟中毒现象。东河水流量有限，汇入东江后，经过稀释，氟含量可达到地表水 I 类水质标准要求。为了降低东河的氟含量，建议将废弃的矿渣回填矿洞，上面覆土，种植植被，隔绝与水的接触，从而减少氟的流失，降低东河的氟含量，可从根本上解决问题。

### 参考文献

- [1] Harrison, P.T.C. (2005) Fluoride in Water: A UK Perspective. *Journal of Fluorine Chemistry*, **126**, 1448-1456. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2005.09.009>
- [2] Rukah, Y.A. and Alsokhny, K. (2004) Geochemical Assessment of Groundwater Contamination with Special Emphasis on Fluoride Concentration, North Jordan. *Geochemistry*, **64**, 171-181. <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2003.11.003>
- [3] Singh, G., Kumari, B., Sinam, G., Kriti, Kumar, N. and Mallick, S. (2018) Fluoride Distribution and Contamination in the Water, Soil and Plants Continuum and Its Remedial Technologies, an Indian Perspective—A Review. *Environmental Pollution*, **239**, 95-108. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.04.002>
- [4] Mohapatra, M., Anand, S., Mishra, B.K., Giles, D.E. and Singh, P. (2009) Review of Fluoride Removal from Drinking Water. *Journal of Environmental Management*, **91**, 67-77. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.08.015>
- [5] Chen, J.-J., Cao, J.-L., Luo, Y.-J., et al. (2013) Effects of Nano-Selenium on Antioxidant Capacity and Histopathology of *Cyprinus carpio* Liver under Fluoride Stress. *Chinese Journal of Applied Ecology*, **24**, 2970-2976.
- [6] Chen, Y.-Y. and Lu, S.-G. (2002) Fluoride Accumulation and Distribution in Mulberry Insects near Fluoride Pollution Sources. *Chinese Journal of Applied Ecology*, **13**, 106-108.
- [7] An, J., Lee, H.A., Lee, J. and Yoon, H.-O. (2015) Fluorine Distribution in Soil in the Vicinity of an Accidental Spillage of Hydrofluoric Acid in Korea. *Chemosphere*, **119**, 577-582. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.07.043>
- [8] 杨金燕, 苟敏. 中国土壤氟污染研究现状[J]. 生态环境学报, 2017, 26(3): 506-513.
- [9] 马瑾, 周永章, 等. 广东韩江三角洲南部农业土壤氟含量状况及分析[J]. 土壤通报, 2018, 39(2): 375-378.
- [10] Zhang, F. (2008) Fluorite Resource and the Development of China Fluorine Chemical Industry. *Chemical Industry*, **26**, 6-9.
- [11] Zou, H., Zhang, S.-T., Fang, Y., et al. (2012) Current Situation and Prospect of Fluorite Deposit Researches in China. *Scientific and Technological Management of Land and Resources*, **29**, 35-42.
- [12] Wang, Z.-L., Lu, R.-J., Lin, T.-L., et al. (2013) Analysis of the Distribution Characteristics and the Metallogenic Regularity of Fluorspar Mine in China. *China Non-Metallic Mining Industry Herald*, **33**, 56-59.
- [13] 鲍荣华, 刘伟. 我国萤石资源利用状况及对策研究[J]. 国土资源情报, 2013(11): 20-24.