

不同上覆水氟浓度对湖泊沉积物氟释放与微生物群落的影响*

朱翔¹,徐志鹏^{1,2},罗一单^{1,2},彭福全¹,庞晴晴¹,谢磊^{1,3},马玉坤^{1,2},汪龙眠^{1**}

(1:生态环境部南京环境科学研究所,南京 210042)

(2:河海大学环境学院,南京 210098)

(3:南京信息工程大学环境科学与工程学院,南京 211800)

摘要:通过模拟沙湖沉积物—水系统,以沙湖原水氟离子(F^-)浓度为1倍浓度(0.69 mg/L),设置0.5倍浓度、1倍浓度、1倍浓度灭菌、2倍浓度和4倍浓度共5个实验组,探究不同上覆水 F^- 浓度背景下沙湖沉积物中 F^- 的迁移。结果表明,沉积物 F^- 的释放量随上覆水 F^- 浓度的增加而呈下降的趋势,其中2倍和4倍浓度组的沉积物由释放 F^- 转变为吸附 F^- 。碱性水体有利于沉积物 F^- 的释放,即随着pH增大, F^- 释放量也会增加。微生物的Beta多样性层次聚类分析表明, F^- 会抑制*Paenibacillus*与*Thiobacillus*的相对丰度,但对*Fusibacter*的生命活动具有促进作用。根据各浓度组间优势菌属相对丰度与环境因子的冗余分析可得,*Acinetobacter*、*Thiobacillus*相对丰度与pH呈负相关;*Fusibacter*相对丰度与 F^- 浓度呈显著正相关,而*Thiobacillus*的相对丰度则与 F^- 表现出弱负相关。通过对各浓度组中重要离子的分析发现,0.5倍组和4倍组中 F^- 的迁移受 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 浓度影响较大;相关性分析表明0.5倍浓度组的 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 浓度与 F^- 浓度呈极显著正相关,而4倍组中 F^- 浓度和 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 浓度呈负相关, SO_4^{2-} 浓度和 F^- 浓度的相关性则是0.5倍组呈负相关,4倍组呈极显著正相关。本文在不同上覆水 F^- 浓度背景下全面探究了沙湖沉积物中 F^- 释放和迁移机理,为沙湖及其他含氟地表水的污染防治提供理论支持。

关键词:上覆水;pH;微生物;沉积物;氟离子

Effect of different fluoride concentrations of the overlying water on the release of fluoride and microbial communities of lake sediments*

Zhu Xiang¹, Xu Zhipeng^{1,2}, Luo Yidan^{1,2}, Peng Fuquan¹, Pang Qingqing¹, Xie Lei^{1,3}, Ma Yushen^{1,2} & Wang Longmian^{1**}

(1: Nanjing Institute of Environmental Sciences, Ministry of Ecological Environment, Nanjing 210042, P.R.China)

(2: College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, P.R.China)

(3: School of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Engineering, Nanjing 211800, P.R. China)

Abstract: We simulated the sediment-water system of Lake Shahu. The raw fluoride (F^-) concentration of the Lake Shahu water was set to 1-fold concentration (0.69 mg/L). Five concentration-gradient groups (0.5-fold, 1-fold, 1-fold sterilization, 2-fold and 4-fold) were tested to investigate the migration of F^- in Lake Shahu sediments under different F^- concentrations of the overlying water. Results showed that the release of F^- from the sediments decreased with the gradient of F^- concentrations, and the sediments adsorbed F^- in the 2-fold and 4-fold groups. Alkaline waters were favorable for the release of F^- from the sediments. As the pH level increased, the release of F^- also increased. Results from analysis of the beta diversity hierarchical clustering of the microorganisms showed that F^- inhibited the relative abundances of *Paenibacillus* and *Thiobacillus*, but promoted the vital activities of *Fusibacter*. According to the redundancy analysis of the dominant genera and environmental factors, *Acinetobacter* and *Thiobacillus*

* 2021-07-28 收稿;2021-10-11 收修改稿。

生态环境部南京环境科学研究所创新团队项目(GYZX200101)、宁夏回族自治区重点研发项目(2019BFG02028)、国家水体污染控制与治理科技重大专项(2018ZX07208006-004)和国家自然科学基金项目(51778265)联合资助。

** 通信作者;E-mail: wlm@nies.org.

were negatively correlated with the pH level. *Fusibacter* had a significant positive correlation with F⁻ concentrations, while *Thiobacillus* showed a weak negative correlation with F⁻. Analysis of the significant ions in each group indicated that the migration of F⁻ in the 0.5-fold and 4-fold groups was strongly influenced by Ca²⁺, HCO₃⁻, and SO₄²⁻ concentration. Correlation analysis showed that Ca²⁺ and HCO₃⁻ concentrations had a highly significant positive correlation with F⁻ concentration in the 0.5-fold concentration group, and a negative correlation was found between F⁻ and Ca²⁺ or HCO₃⁻ concentrations in the 4-fold group. Correlation between SO₄²⁻ and F⁻ concentrations in the 0.5-fold group showed a negative correlation, and the 4-fold group showed a highly significant positive correlation. This study comprehensively investigated the mechanisms of the release and migration of F⁻ in the sediments of Lake Shahu under different F⁻ concentrations of the overlying water. Thus, a theoretical support is provided for the control of F⁻ pollution in Lake Shahu and other fluorinated surface waters.

Keywords: Overlying water; pH; microorganisms; sediment; fluoride ions

水体中氟化物污染已经成为全球性环境问题,中国作为世界上氟化物污染较为严重的国家之一,形势不容乐观^[1-2]。刘璇等^[3]研究吉林西部湖泊F⁻浓度结果显示:F⁻浓度最低为3.10 mg/L,最高达到32.56 mg/L,远超我国地表水Ⅲ类标准(1 mg/L)。宁夏地区也报道了F⁻浓度高的现象。宁夏清水河上游地下水F⁻浓度范围为0.83~2.51 mg/L,平均值为1.47 mg/L^[4]。Tian等^[5]在研究宁夏沙湖时发现,2019年沙湖地表水F⁻浓度为0.95~1.40 mg/L,周边35%的采样点中地下水F⁻浓度超过1 mg/L。

沉积物作为湖泊生态环境的重要组成部分,在湖泊环境中扮演重要的角色,沉积物的变化会对湖泊生态造成影响^[6-7]。国内外研究表明,湖泊沉积物F⁻释放既有内部原因也有外部原因。内部因素主要指沉积物组成,如沉积物的性质:有机质、含水率、颗粒大小、矿化度等;外部因素包括水中离子、温度、pH值、微生物、水体扰动、藻类等^[8-9]。吴旸等^[10]研究宁南西吉含水层沉积物的F⁻释放特征发现,粉质黏土、泥岩和黏土F⁻释放的浓度相对其他岩性要高。除沉积物本身性质对其F⁻释放产生影响外,在对吉林西部湖泊沉积物中F⁻向水体释放过程中的影响因素分析中发现,沉积物F⁻的释放量与pH值呈正相关。除pH外,水体中的高F⁻现象还与Na⁺、Ca²⁺、HCO₃⁻等离子相关^[10]。如高F⁻浓度主要出现在Ca²⁺缺乏的地下水中^[11],Ca²⁺浓度不足会导致CaF₂饱和度降低,进而增加岩石中F⁻的浸出性并提高F⁻的浓度^[12]。Na⁺通过与Ca²⁺的协同作用影响沉积物中氟释放,如低Ca^{2+}/Na⁺比提高了沉积物所释放F⁻的活度,有利于地下水中F⁻的聚集^[10]。孔隙水中的F⁻浓度也是沉积物中F⁻释放的重要影响因素,张博等^[13]研究了岱海沉积物中水溶态、可交换态的氟化物与孔隙水中F⁻浓度的关系,结果发现两者呈显著正相关,且具有较强的迁移能力。目前鲜有上覆水F⁻浓度变化对沉积物中F⁻迁移影响方面的研究,上覆水F⁻浓度影响沉积物F⁻释放过程的机制尚不明确。微生物群落是影响沉积物F⁻释放的重要因素,Gao等^[14]的研究表明,微生物营造的局部酸性环境促进了沉积物中含氟碳酸盐矿物或铝锰氢氧化物的溶解以及F⁻的释放。同时,F⁻对微生物群落具有毒性,主要通过以下4种机制介导:抑制蛋白质、破坏细胞器、改变pH值和导致电解质失衡^[15]。目前,F⁻浓度已被广泛证明影响土壤和地下水中的微生物群落结构及酶活性^[16-18],然而,鲜有研究关注上覆水F⁻浓度对湖泊沉积物中主要菌属的影响,上覆水F⁻浓度影响湖泊沉积物F⁻释放的微生物机制尚不明确。}

针对现有研究的不足,为明确湖泊上覆水F⁻浓度变化对沉积物F⁻释放的地球化学与微生物影响机制,本文模拟沙湖沉积物-水系统,以上覆水F⁻浓度为主要控制因子,分析上覆水与孔隙水中F⁻浓度、pH和主要离子的变化规律,研究上覆水F⁻浓度变化条件下沉积物优势菌属相对丰度的变化,分析沉积物优势菌属与F⁻及其他主要离子浓度的相互作用,从地球化学与微生物两个方面探究不同上覆水F⁻浓度背景下沙湖沉积物-水系统内F⁻释放和迁移的机理,为沙湖及其他高氟湖泊防治提供理论支持。

1 材料与方法

1.1 研究区域概况

沙湖(38°45'N, 106°18'E)位于宁夏回族自治区石嘴山市,地处贺兰山麓,沙湖的表面积为13.96 km²,平均深度为2.2 m^[19]。沙湖地区属于干旱和半干旱的大陆性气候,蒸发强烈。降雨主要集中在夏季的7—9月,平均年降水量为172.5 mm,而年平均蒸发量却达到1755.1 mm^[20],年平均温度为9.5℃,昼夜温差一般可达

12~15°C。2011—2018年沙湖氟离子浓度先增加后降低,并在2015年达到峰值1.59 mg/L^[21]。

沙湖的岩性主要为黏土砂、细砂和砂质黏土,由石英(40%~70%)、斜长石(15%~25%)、钠长石(5%)、伊利石(2.5%~6%)、亚氯酸盐(3%~5.5%)、方解石和白云石(2.2%~15.5%)以及少量的石膏(0.2%)和角闪石(0.3%)^[22]组成。

1.2 样品采集与处理

采样时间为2020年11月,采集沙湖沉积物样品和水样。采样点位(38°49'N, 106°21'E)远离河道、闸口、旅游区以及可能的污染源头且沉积物中微生物种类丰富,共采集水样25 kg,泥样10 kg。采样选择风小、水面稳定时进行。

采集水样前,先将采样瓶用待测水样润洗2~3次,然后将采样瓶深入湖面30 cm深的位置采样。采集泥样前,将重力采泥器清洗干净,采集时将采泥器深入湖底,采集沉积物的平均深度为30 cm。采集完毕后,水样送往监测站监测水质指标,为后续实验配制提供参照。经检测各项水质指标:pH(8.83)、化学需氧量(26.00 mg/L)、总磷(0.02 mg/L)、总氮(0.90 mg/L)、硝酸盐(0.33 mg/L)、氨氮(0.17 mg/L)、氟化物(0.69 mg/L)、Na⁺(155.00 mg/L)、K⁺(8.05 mg/L)、Ca²⁺(41.90 mg/L)、Mg²⁺(61.80 mg/L)、HCO₃⁻(96.10 mg/L)、Cl⁻(256.60 mg/L)、SO₄²⁻(272.40 mg/L)(括号里的数值为指标浓度)。沉积物样品则在冷冻环境中送至实验室,全程避光,防止沉积物理化性质因外界因素(光照、温度等)发生改变,保存至-20°C的环境中直至实验。期间检测沉积物样品的理化指标:有机质(3.1%)、含水率(69.4%)、总氮(2751.5 mg/kg)、总磷(549.9 mg/kg)、总氟(1417.0 mg/kg)、水溶氟(8.3 mg/kg)(括号里的数值为指标浓度)。

1.3 实验设计

实验装置为10根形状相同的聚氯乙烯(PVC)圆柱,圆筒直径为9 cm,高度为60 cm。实验开始前,在圆柱底部铺设20 cm高的原始湖泊沉积物。根据监测的水质指标,在实验室配制模拟原水,以模拟上覆水(为避免原水中微生物、藻类等因素的干扰,更精确地计算沉积物中氟离子的释放量,使用配制模拟原水),上覆水高30 cm。配置水质指标所需试剂及剂量(括号中数值为试剂投加量,按10 L配置水量计算)为:NaOH(3.5 mg)、C₆H₁₂O₆(243.7 mg)、KH₂PO₄(0.9 mg)、NaNO₃(4.5 mg)、NH₄Cl(5.1 mg)、NaF(15.3 mg)、NaCl(2991.3 mg)、KCl(153.3 mg)、CaCl₂(871.4 mg)、MgSO₄(3090.0 mg)、NaHCO₃(1323.3 mg)、MgCl₂(156.6 mg)、CaSO₄(357.0 mg)。

为研究不同浓度的上覆水F⁻对沉积物-水体系中氟化物迁移的影响,以原上覆水中F⁻为1倍浓度(0.69 mg/L),设计了不同浓度梯度,分别为以原水浓度为1倍浓度(0.69 mg/L),设置0.5倍组(0.35 mg/L)、1倍组(0.69 mg/L)、2倍组(1.38 mg/L)和4倍组(2.76 mg/L)4个F⁻浓度梯度组。另外,为研究微生物对氟化物迁移的影响,在1倍浓度组中增设1倍灭菌组(0.69 mg/L),共设置5个实验组,上述各组均设1个平行组。

在实验室环境预培养3天后,在实验第1、2、3、5、7、10、15、20、25、30天分别收集80 mL上覆水和50 mL孔隙水,共计200个水样并测量各指标。其中孔隙水利用Rhizosphere土壤溶液取样器^[23](Rhizon SMS,荷兰)采集,每次取完水样后,将准备好的上覆水模拟水沿柱壁缓慢补充各圆筒至原来高度。

1.4 分析方法

1.4.1 水样和沉积物分析 各组上覆水的pH、温度和F⁻在实验第1、2、3、5、7、10、15、20、25、30天取完水样后立即测量,测量完毕后将水样在-20°C环境保存至下次测量使用。实验结束后,将水样自然解冻后通过0.22 μm水相膜,利用ICS离子色谱仪(HCA-100,美国)测量5组上覆水中Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Cl⁻、SO₄²⁻浓度,采用氟离子计(PXSJ-216F,上海)测量水中F⁻浓度。HCO₃⁻浓度则采用双指示剂法测定。新鲜初始沉积物取自沉积物-水界面下5 cm处,并标记为0。采用烘干法测定沉积物含水率^[24]、有机质^[25],利用全自动凯氏定氮仪(KJELTEC 8400,丹麦)测定总氮浓度,采用碱熔-钼锑抗分光光法测定总磷浓度^[26],分别用水溶法、碱熔法测定水溶氟和总氟浓度^[27]。

1.4.2 湖泊沉积物中微生物群落分析 1) 微生物样品收集:实验结束后采集实验组10组沉积物样品(每组包含1个平行样),10组实验组的沉积物均收集自沉积物-水界面下5~10 cm处。实验结束后立即将10组实验组和1组初始沉积物样品(共11组)保存在-80°C环境中。

2) DNA提取与 Illumina 高通量测序:称取沉积物样品0.25 g,使用OMEGA Soil DNA Kit(D5625-01)

(Omega Bio-Tek, 美国) 提取总基因组 DNA 样本, 具体步骤按照制造商的说明。在进一步分析之前保存在 -20℃ 环境中。分别使用 NanoDropND-1000 分光光度计(ThermoFisherScientific, 美国) 和 1.2% 琼脂糖凝胶电泳检测提取 DNA 的数量和质量。

使用正向引物 338F (5'-ACTCCTACGGGAGAGGCAGCA-3') 和反向引物 806R (5'-GGACTTACHVGGGT-WTCTAAT-3') 对细菌 16SrRNA 基因 V3-V4 区进行 PCR 扩增。PCR 扩增子用 Vazyme VAHTSTM DNA Clean Beads (Vazyme, 南京, 中国) 纯化, 并使用 Quant-iT PicoGreen dsDNA Assay Kit (Invitrogen, 美国) 进行定量。进行单独的定量步骤后, 将等量的扩增子合并, 并使用上海派森诺生物科技股份有限公司(中国上海)的 IlluminaMiSeq 平台和 MiSeqReagent Kit v3 的双端 2×250 bp 测序^[28-30]。

3) 微生物群落结构分析: 通过层次聚类和冗余分析 (redundancy analysis, RDA) 挖掘样品间的物种组成差异和环境因子的相关性^[31-32]。

1.5 数据处理与分析

根据实验结果和质量守恒定律计算沉积物中 F⁻的累次释放量和单次释放量, 计算公式见式(1)~(2):

$$M_i = (C_{i_1} \cdot V_1 + C_{i_2} \cdot V_2) - (C_{10} \cdot V_1 + C_{20} \cdot V_2) \quad (1)$$

式中, M_i 为第 i 次实验测试结果沉积物 F⁻的累次释放量, mg; C_{10} 为初始上覆水中 F⁻浓度, mg/L; C_{20} 为初始孔隙水中 F⁻浓度, mg/L; C_{i_1} 为第 i 次实验此时结果上覆水中 F⁻浓度, mg/L; C_{i_2} 为第 i 次实验此时结果孔隙水中 F⁻浓度, mg/L; V_1 为容器中上覆水体积, L; V_2 为容器中孔隙水体积, L; i 为实验测试次数, 当 $i=10$ 时, 计算结果则为释放总量, 否则为累次释放量。

$$m_i = M_i - M_{i-1} \quad (2)$$

式中, m_i 为第 i 次实验测试结果沉积物 F⁻的单次释放量, mg; M_i 为第 i 次累次释放量, mg; M_{i-1} 为第 $i-1$ 次累次释放量, mg; i 为实验测试次数。

水质数据变化通过 Origin 2018 软件绘制, 上覆水中各阴阳离子与 F⁻间的相关性 (Pearson 相关性分析) 以及上覆水 F⁻与 pH 间的相关性 (一元线性回归分析) 利用 Excel 2010、SPSS 22.0 软件计算。采用 R 语言进行方差分析, 采用 UPGMA 算法对微生物群落进行 Beta 多样性层次聚类分析, 基于 97% 相似水平的 OUT 对主要菌属的相对丰度和环境因子的相关性开展 RDA 分析, 利用 PHREEQC 2.16 计算饱和指数^[5]。

2 结果与分析

2.1 上覆水和孔隙水 F⁻浓度变化

根据图 1 所示, 初始时 0.5 倍、1 倍、1 倍灭菌、2 倍、4 倍浓度组上覆水 F⁻浓度分别为 0.35、0.69、0.69、1.38 和 2.76 mg/L, 随实验进行, 各组上覆水和孔隙水 F⁻浓度发生了不同程度变化, 除了 4 倍浓度组 F⁻浓度有所下降 (实验结束时为 2.51 mg/L), 其余 4 组的上覆水 F⁻浓度均有小幅度的上升。另外 1 倍灭菌组中上覆水及孔隙水 F⁻浓度均要稍低于同倍非灭菌组, 说明微生物活动会影响 F⁻的迁移。

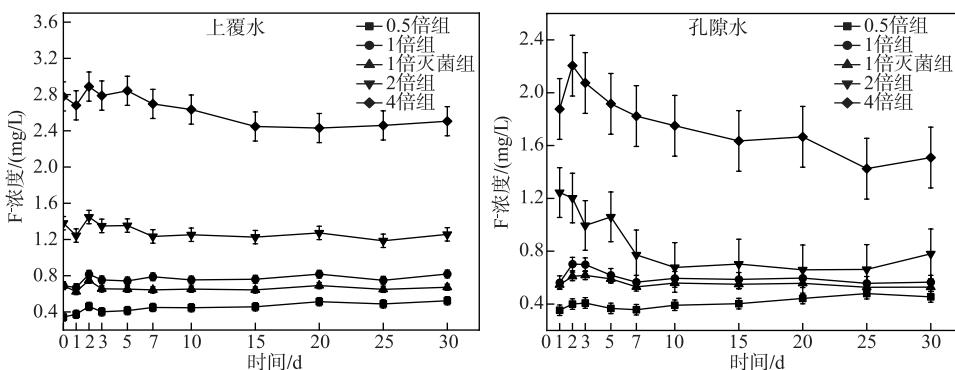


图 1 不同实验组上覆水和孔隙水 F⁻浓度变化

Fig.1 F⁻ concentration changes of overlying water and pore water in different groups

2.2 湖泊沉积物 F^- 释放量

如图 2 所示,沉积物释放 F^- 的总量由高到低依次为 0.5 倍、1 倍、1 倍灭菌、2 倍和 4 倍组。其中 2 倍组和 4 倍组沉积物由释放 F^- 转为吸附 F^- 。相比于 1 倍灭菌组,1 倍组中沉积物 F^- 释放量更高。根据实验数据,沉积物总氟含量为 41.49 mg。各实验组释放 F^- 含量占总量的比例分别为 0.85% (0.5 倍组)、0.69% (1 倍组)、0.19% (1 倍灭菌组)、-0.35% (2 倍组) 以及 -1.45% (4 倍组) (负号代表吸附)。

2.3 微生物群落变化

从初始沉积物及各实验组共 11 个样品的层次聚类图 (图 3) 可以看出,左侧各组的相似关系总体可以分为灭菌组和非灭菌组两大类,证明灭菌会对沉积物中微生物群落产生很大影响。由图 3 可知,除 *Thiobacillus* 外,实验前后沉积物主要菌属组成有较大差异。初始沉积物中 *Paenisporesarcina* 相对丰度较高,但实验后各浓度组该菌属相对丰度接近 0,表明上覆水 F^- 浓度一定程度上抑制了 *Paenisporesarcina* 的代谢和生长; *Clostridium_sensu_stricto_13* 和 *Fusibacter* 在各浓度组占比与初始沉积物相比都有不同程度的增加。灭菌组和其他非灭菌组沉积物中菌落在属水平组成上表现出极大差异。灭菌组菌属以 *Sedimentibacter* 和 *Exiguobacterium* 为绝对主导,而非灭菌组中 *Thiobacillus* 占绝对支配,但随 F^- 浓度增加,其相对丰度逐渐降低。非灭菌组中不同浓度组沉积物菌落整体组成差异不大,仅 1_1 中 *Clostridium_sensu_stricto_1*, 2_1, 4_1 和 4_2 中 *Fusibacter* 相对丰度较高,其中 *Fusibacter* 表现出良好耐高浓度氟的属性。

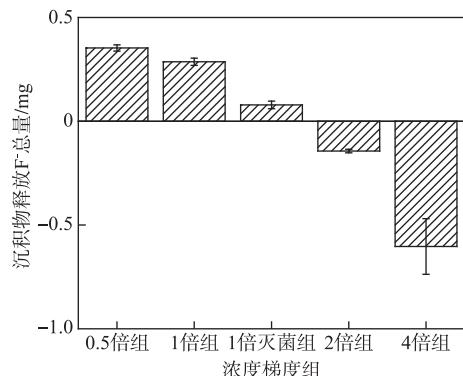


图 2 各实验组沉积物释放 F^- 总量

Fig.2 Total amount of F^- released by sediments in each group

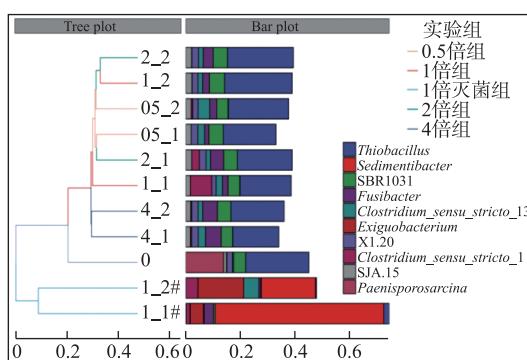


图 3 基于属水平各实验组相对丰度的层次聚类分析

(0 为处理前的样品编号,05_1,05_2,1_1,1_2,1_1#,1_2#、2_1,2_2,4_1 和 4_2 为处理后的样品编号,
“_”前面数字表示上覆水 F^- 浓度倍数,后面数字表示平行样编号,#表示灭菌组,下同)

Fig.3 The hierarchical cluster analysis based on the relative abundance of different groups at the genus level

2.4 水体化学特征对湖泊沉积物 F^- 释放的影响

2.4.1 pH 对湖泊沉积物 F^- 释放的影响 实验数据显示,上覆水 pH 平均值为 7.25,并且在各浓度条件下均无显著差异;0.5 倍组孔隙水 pH 值(平均值为 7.1)显著低于其他组,其余 4 组无显著差异,且平均值为 7.4。

2.4.2 水体中重要离子对湖泊沉积物中氟化物释放的影响 各实验组上覆水中离子浓度平均值见表 1,其中各组中 Na^+ 、 K^+ 和 Cl^- 浓度相差不大,0.5 倍组的 Ca^{2+} 浓度最高, SO_4^{2-} 、 Mg^{2+} 浓度最低, HCO_3^- 浓度在 1 倍组中最高。水体中重要离子与上覆水 F^- 浓度的 Pearson 相关性分析结果见表 2, Na^+ 、 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 都显著影响上覆水 F^- 浓度,其中 0.5 和 4 倍组受多个离子浓度的显著影响,其余组相关性不显著。 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 在 0.5 倍和 4 倍组中表现出相反的相关性;4 倍浓度组上覆水 F^- 浓度与 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 浓度呈显著负相关

($P<0.05$) ,与 SO_4^{2-} 浓度呈极显著正相关($P<0.01$) ,0.5 倍组与上述离子浓度的正负相关性呈现相反的结果.

表 1 各实验组上覆水中离子浓度平均值
Tab.1 Average ion concentrations of the overlying water in each group

实验组	Na^+ / (mg/L)	K^+ / (mg/L)	Mg^{2+} / (mg/L)	Ca^{2+} / (mg/L)	HCO_3^- / (mg/L)	Cl^- / (mg/L)	SO_4^{2-} / (mg/L)
4 倍组	182.88	25.38	106.04	92.27	682.02	234.46	232.02
2 倍组	175.80	24.57	96.41	78.30	550.71	236.84	248.95
1 倍组	178.47	25.06	106.60	117.50	721.36	239.86	229.73
1 倍灭菌组	173.39	26.04	97.36	93.13	579.96	233.58	248.44
0.5 倍组	172.01	24.98	93.57	123.48	712.82	236.51	204.60

表 2 各实验组上覆水中 F^- 与离子浓度的 Pearson 相关性分析
Tab.2 Pearson's correlation of ion parameters with F^- of overlying water in each group

实验组	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	HCO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}
4 倍组	0.663 *	-0.233	0.064	-0.676 *	-0.680 *	0.724 *	0.858 **
2 倍组	0.463	-0.208	0.054	-0.504	-0.453	0.503	0.552
1 倍组	-0.091	0.194	0.237	0.417	0.552	-0.413	-0.482
1 倍灭菌组	0.223	-0.056	0.199	-0.026	0.062	0.106	0.053
0.5 倍组	-0.264	0.337	0.361	0.797 **	0.876 **	-0.582	-0.735 *

* 表示 $P<0.05$, 显著相关, ** 表示 $P<0.01$, 极显著相关.

3 讨论

3.1 不同上覆水 F^- 浓度背景下环境因子与湖泊沉积物中微生物群落的相互作用

基于 4 个不同上覆水 F^- 浓度组, 本研究选择了 8 个非灭菌组中主要菌属 *Thiobacillus*、SBR1031、*Fusibacter*、*Clostridium_sensu_stricto_13*、SJA-15、*Acinetobacter* 的相对丰度与环境因子(pH 、 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 和 Na^+) 进行 RDA 分析, 结果如图 4 所示.

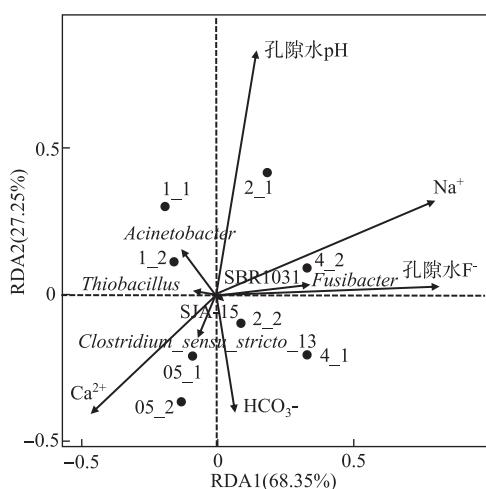


图 4 孔隙水中主要菌属相对丰度与环境因子的 RDA 分析

Fig.4 RDA analysis of main bacteria and environmental factors of pore water

孔隙水被认为是将沉积物与上覆水联系起来的天然介质^[33-34], 图 1 显示随着上覆水 F^- 浓度的增加, 孔隙水中的 F^- 浓度也随之增加, 其浓度变化具有一致性. 因此研究孔隙水 F^- 浓度对沉积物中微生物和环境因子的影响比上覆水更加直观. 不同的孔隙水 F^- 浓度梯度组在图 4 中呈现明显的分级: 2 倍和 4 倍组处于横向主轴的右侧, 1 倍和 0.5 倍组处于横向主轴的左侧, 说明低氟组和高氟组中主成分表现出一定差异性. *Fusibacter* 相对丰度与 F^- 浓度呈显著正相关, *Fusibacter* 在沉积物中的相对丰度随浓度增大而增强, 说明 F^- 会促进 *Fusibacter* 的生命活动. *Acinetobacter*、*Thiobacillus* 和 *Clostridium_sensu stricto_13* 相对丰度与 F^- 浓度表现出弱负相关, 吴为荣等^[35] 研究了 F^- 对氧化硫硫杆菌 (*Thiobacillus thiooxidans*) 的影响, 结果发现当菌液中 F^- 浓度小于 8 mg/L 时, 对氧化硫硫杆菌产酸能力影响很小; 当 F^- 浓度大于 16 mg/L 时, 对氧化硫硫杆菌产酸能力影响较大. 说明 F^- 浓度会抑制其生命代谢功能导致

其相对丰度下降。但本文设置上覆水 F^- 最高浓度为 2.76 mg/L, 其浓度低于 8 mg/L, 这解释了 *Thiobacillus* 在所有非灭菌组中为主要菌属, 但随着 F^- 浓度增加, 其相对丰度逐渐下降的现象。研究表明离子液体对 *Clostridium* sp. 具有毒性, 且含有 F^- 的液体对 *Clostridium* sp. 的毒性更大^[36]。另外, 微生物生命代谢活动的强弱会对环境因子产生影响, 之前的研究证明 *Acinetobacter* 在反应过程中为微生物诱导的钙沉淀提供成核位点, 从而使 F^- 和 Ca^{2+} 以 CaF_2 和 $Ca_5(PO_4)_3F$ 的形式去除^[37]。因此, 水中 F^- 对微生物群落存在抑制作用, 在 F^- 作用下微生物代谢活动改变水体的理化特征, 影响 F^- 的释放。由图 4 可知, *Acinetobacter*、*Thiobacillus* 的相对丰度与 pH 呈负相关。范立民等^[38]在培养脱氮硫杆菌 (*Thiobacillus denitrificans*) 的过程中发现脱氮硫杆菌可以降低培养基的 pH 值, pH 值降低会导致矿物的溶解速率增加(如碳酸盐、黑云母和硅酸盐)^[14]。说明孔隙水中 F^- 浓度会抑制微生物的相对丰度, 微生物则会降低水中 pH 值, 从而导致矿物溶解加速, 最终促进沉积物中 F^- 的释放。研究表明微生物可以促进岩石风化^[39], 而 *Fusibacter* 相对丰度与 Na^+ 呈正相关, 推测 *Fusibacter* 会促进含钠矿石(如钠长石)溶解, 高钠含量可能促进孔隙水中氟的富集。*Fusibacter* 属的成员被认为是轻度嗜盐的发酵厌氧菌, 而嗜盐菌具有诱导白云石形成的能力^[40]。所以 *Fusibacter* 有利于水体中 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 沉淀, 因此其相对丰度与 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 呈负相关。*Thiobacillus*、*Clostridium sensu stricto*_13 相对丰度表现出与 *Fusibacter* 相反的性质, 与 Ca^{2+} 呈正相关这是由于 *Thiobacillus* 利用还原硫引起方解石和白云石的风化^[39], 梭菌的存在则利于 Mg^{2+} 进入方解晶格^[41], 从而释放 Ca^{2+} 。*Thiobacillus*、*Clostridium sensu stricto*_13 的相对丰度与 Na^+ 呈负相关, 推测高钠环境不利于 *Thiobacillus* 和 *Clostridium sensu stricto*_13 生存。

3.2 不同上覆水 F^- 浓度下 pH 对湖泊沉积物 F^- 释放的影响

根据前面所得的不同实验组上覆水 pH 结果发现, 上覆水 pH 在实验过程的绝大部分时间高于 7, 为进一步探究在不同上覆水 F^- 浓度下 pH 与沉积物中氟化物释放的关系, 本文以各实验组沉积物单次释放 F^- 量为因变量, 对应 pH 为自变量, 进行一元线性回归分析, 线性回归结果如表 3 所示。一元线性回归的分析结果显示, 除 0.5 倍组的沉积物释放 F^- 的量与 pH 不存在显著相关, 其余各组均显示了显著的相关性 ($Sig < 0.05$), 其中 4 倍组显示为极显著相关 ($Sig < 0.01$)。说明除 0.5 倍组, 各组上覆水的 pH 显著影响了沉积物中氟化物的释放。这与邓颂霖^[8]、周玳等^[42]、刘璇^[3]等的研究结论一致, 即在碱性条件下, 沉积物向上覆水释放 F^- 量随 pH 的升高而增加。这是由于在碱性条件下, 存在大量的 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 OH^- , 减少了 F^- 与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子的络合, 从而使大量的 F^- 释放到水体中。同时 OH^- 易与沉积物中的矿物质、腐殖质以及胶体上吸附的 F^- 发生交换, 使 F^- 释放到水中^[8,43]。

表 3 不同实验组沉积物向上覆水单次释放 F^- 的量与 pH 的线性回归分析结果

Tab.3 Linear regression results of single release of F^- from sediment to overlying water and pH of different groups

实验组	调整后 R^2	Sig	线性回归方程
0.5 倍组	0.229	0.092	$y = 0.12x - 0.85$
1 倍组	0.327	0.049 *	$y = 0.31x - 2.22$
1 倍灭菌组	0.399	0.050 *	$y = 0.24x - 1.74$
2 倍组	0.4	0.029 *	$y = 0.36x - 2.64$
4 倍组	0.55	0.008 **	$y = 0.71x - 5.23$

* 表示 $Sig < 0.05$, 显著相关, ** 表示 $Sig < 0.01$, 极显著相关。

3.3 上覆水中主要离子与 F^- 浓度的相关关系

研究表明上覆水 F^- 浓度与水中离子关系密切, 尤其是水体中的 Ca^{2+} 和 HCO_3^- , 水体中 Ca^{2+} 浓度越大导致 F^- 浓度越小; HCO_3^- 浓度越高, 沉积物中 F^- 释放越多, 使得水中 F^- 浓度越高^[8]。经 Pearson 相关性分析可知, Ca^{2+} 和 HCO_3^- 在 0.5 倍和 4 倍组中展现了不同的相关性。为了进一步探究 0.5 倍和 4 倍组下 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 与上覆水 F^- 浓度的相关性, 作 CaF_2 和 $CaCO_3$ 的饱和指数图, 从矿物溶解—沉淀角度解释沉积物中含钙矿石以及含氟矿石的沉淀和溶解作用与 F^- 迁移的规律。结果如图 5 所示。

各实验组沉积物表现出 98% 的 $CaCO_3$ 饱和指数 > 0 和所有萤石 CaF_2 饱和指数 < 0 , 表明本实验沉积物-水

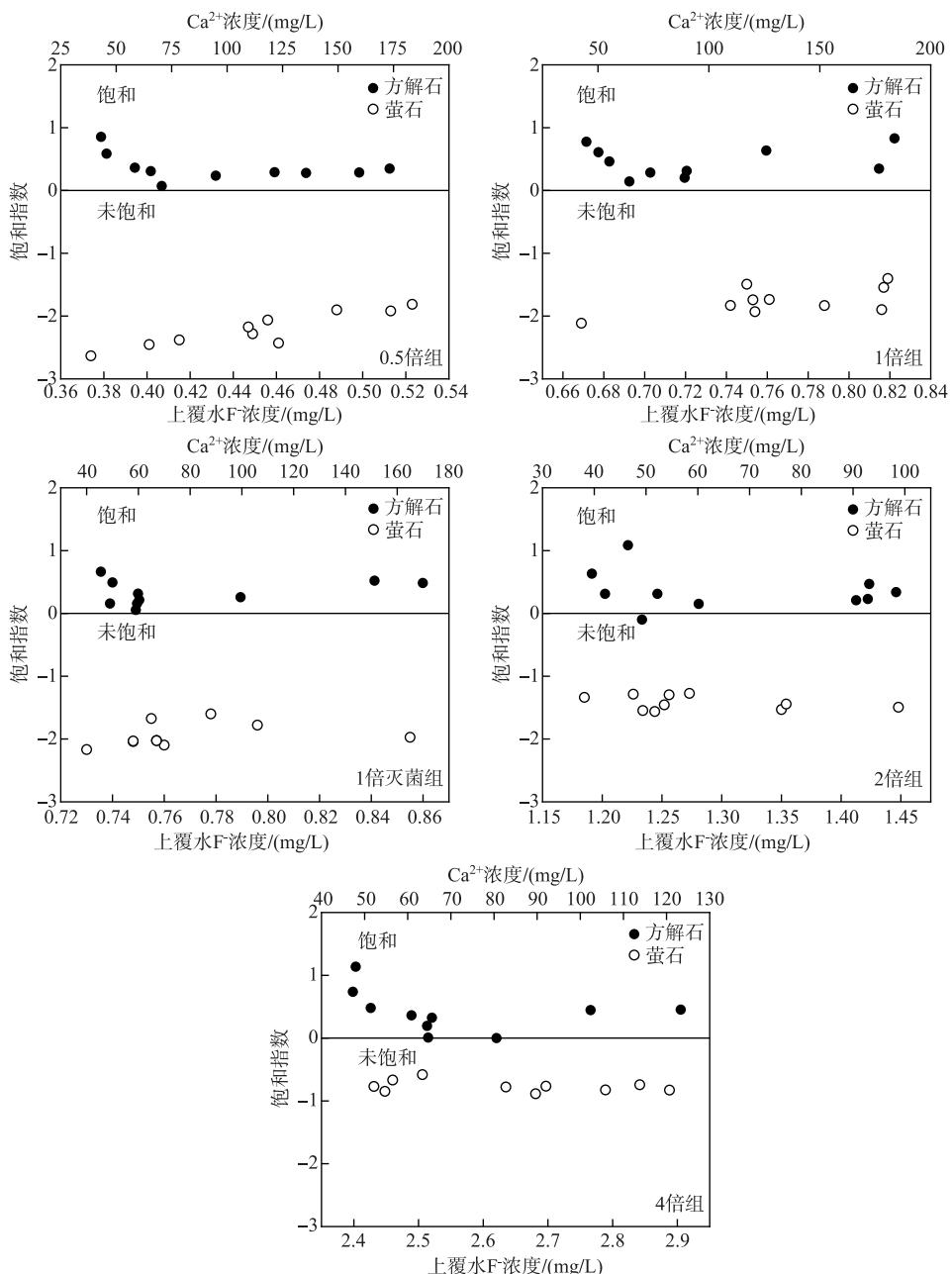
图 5 各实验组沉积物中 CaCO_3 和 CaF_2 的饱和指数

Fig.5 Saturation indexes of calcite and fluorite in sediments of each group

体系更容易发生含钙矿石的沉淀和含氟矿石的溶解。各浓度组之间相比,4 倍浓度组 CaF_2 饱和指数最高 ($-0.89 \sim -0.58$),0.5 倍浓度组 CaF_2 饱和指数最低 ($-2.63 \sim -1.81$),因为上覆水较高的 F^- 浓度会抑制 CaF_2 等含氟矿物的溶解。

图 6 显示了 0.5 倍和 4 倍浓度组上覆水 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 浓度的变化趋势:上覆水中 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 浓度呈上升趋势, Ca^{2+} 的增加是由于含氟矿石(如 CaF_2 等)的溶解。 HCO_3^- -Na 是高氟含量的典型地下水类型,高浓度

的 HCO_3^- 导致更多的氟离子释放到地下水中^[44]. 所以本实验中 HCO_3^- 浓度的上升促进了 F^- 的增加, 这解释了 0.5 倍浓度组 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 浓度与上覆水 F^- 浓度呈极显著正相关 ($P<0.01$). 与之相反的是, 4 倍组出现了 F^- 浓度和 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 浓度的负相关性, 这是因为 4 倍组中上覆水和孔隙水存在的较大 F^- 浓度差主导了体系 F^- 的迁移: 当上覆水中污染物浓度超过沉积物、孔隙水中的浓度时, 溶解的污染物质会迁移至沉积物系统中, 反之污染物会被释放到上覆水中去^[45-47]. 这验证了图 2 的结果, 即随着上覆水 F^- 浓度升高, 沉积物中 F^- 由释放转为吸附. 图 7 显示了本实验中高倍浓度组(2 倍和 4 倍)水体中的存在较高的 F^- 浓度差(孔隙水较上覆水分别低 33.42% 和 32.21%), 上覆水与孔隙水之间较大的 F^- 浓度差导致 F^- 进入到沉积物系统中, 形成 CaF_2 等沉淀^[8], 从而使高倍浓度组(2 倍和 4 倍)中 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 浓度下降, 这是 4 倍组 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 浓度与上覆水 F^- 浓度呈负相关的原因.

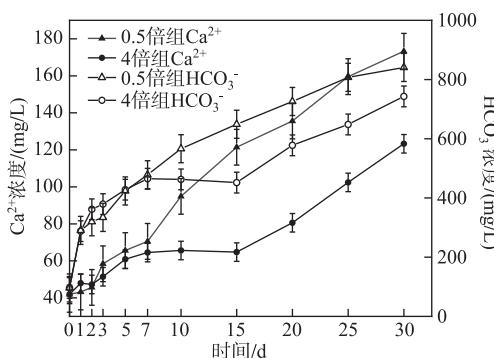


图 6 0.5 倍和 4 倍实验组上覆水 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 浓度变化

Fig.6 The changes of Ca^{2+} and HCO_3^- concentrations of two groups (0.5 and 4 times)

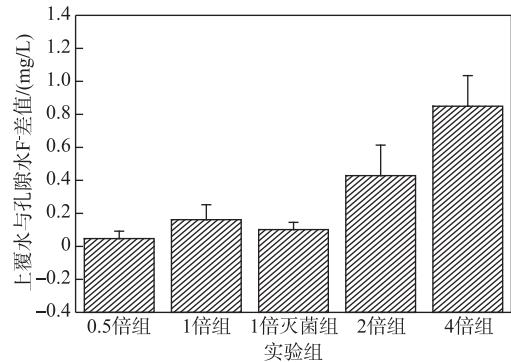


图 7 不同实验组间上覆水与孔隙水 F^- 浓度差

Fig.7 The F^- concentration gradient between overlying water and pore water of each group

研究表明细粒沉积物特别是黏土矿物表面上吸附的 Na^+ 容易被 Ca^{2+} 所替代^[48], 所以水中的 Na^+ 浓度增加, Ca^{2+} 浓度相对降低, 同时促使 CaF_2 进一步溶解, 使 F^- 浓度增加. 而当水中 F^- 浓度较高时, 大量 F^- 与 Ca^{2+} 形成 CaF_2 沉淀, 导致水体中 Ca^{2+} 浓度降低. 同样 Ca^{2+} 浓度高时也会抑制水体中 F^- 聚集^[8]. 因此 Ca^{2+} 表现出与 4 倍组呈负相关, 与 0.5 倍组呈正相关, 而 Na^+ 则与 4 倍组呈正相关(表 2), 也与图 4 展现的结果一致. He 等^[49]研究发现地下水中的高氟浓度与 SO_4^{2-} 和 Cl^- 有关, 因此表 2 中 SO_4^{2-} 和 Cl^- 浓度均与 4 倍组呈正相关, 可能是高浓度 F^- 条件下氟的变化与沉积物中矿物溶解或阴离子交换密切相关.

4 结论

1) 不同 F^- 浓度背景下, 沉积物 F^- 的释放量由大到小依次为 0.5 倍组、1 倍组、1 倍灭菌组、2 倍组和 4 倍组, 沉积物 F^- 的释放量随上覆水 F^- 浓度的增加而呈下降的趋势, 其中 2 倍和 4 倍组的沉积物由释放 F^- 转变为吸附 F^- . 对比灭菌组和非灭菌组, 灭菌组 F^- 的释放量更小.

2) 初始组中 *Paenispseudosarcina* 相对丰度较高, 但实验后各浓度组该菌属相对丰度接近 0, 灭菌组菌属以 *Sedimentibacter* 和 *Exiguobacterium* 为主要菌属, 而非灭菌组中 *Thiobacillus* 占绝对支配. 非灭菌组中, 随着 F^- 浓度增加, *Thiobacillus* 的相对丰度逐渐降低, 而 *Fusibacter* 的相对丰度逐渐升高.

3) 除了 0.5 倍组, 其余各组沉积物 F^- 释放量均与上覆水 pH 呈显著正相关, 其中 4 倍浓度组呈极显著相关. pH 越大, 沉积物中 F^- 释放增量越大.

4) 0.5 倍浓度组和 4 倍浓度组 F^- 的迁移受 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 浓度影响较大. 0.5 倍浓度组中, F^- 的迁移受含氟矿石强烈的溶解作用影响显著, 而 4 倍组中, F^- 的迁移则是上覆水与孔隙水的 F^- 浓度差为主导.

5) 通过模拟沙湖沉积物—水系统, 探究不同上覆水 F^- 浓度背景下沙湖沉积物中 F^- 释放和迁移机理, 为沙湖及其他含氟地表水防治提供理论支持.

5 参考文献

- [1] Qu JH, Fan MH. The current state of water quality and technology development for water pollution control in China. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2010, **40**(6) : 519-560. DOI: 10.1080/10643380802451953.
- [2] Tavener SJ, Clark JH. Chapter 5 fluorine: Friend or foe? A green chemist's perspective. *Advances in Fluorine Science*, 2006, **2** : 177-202. DOI: 10.1016/S1872-0358(06)02005-7.
- [3] Liu X, Liang XJ, Xiao X et al. Experimental study on the impact of pH on the migration and transformation of various forms of fluorine in the lake mud of the western Jilin. *Environmental Pollution & Control*, 2011, **33**(6) : 19-22. [刘璇, 梁秀娟, 肖霄等. pH 对吉林西部湖泊底泥中不同形态氟迁移转化影响的实验研究. 环境污染与防治, 2011, **33**(6) : 19-22.]
- [4] Wang YS, Cheng XX. Spatial variation and *Genesis* of groundwater fluoride in confined aquifer from the upper Qingshui River basin. *Journal of Arid Land Resources and Environment*, 2015, **29**(12) : 170-176. [王雨山, 程旭学. 清水河平原上游承压地下水氟空间变异和形成机理. 干旱区资源与环境, 2015, **29**(12) : 170-176.]
- [5] Tian LF, Zhu X, Wang LM et al. Distribution, occurrence mechanisms, and management of high fluoride levels in the water, sediment, and soil of Shahu Lake, China. *Applied Geochemistry*, 2021, **126** : 104869. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2021.104869.
- [6] Zhou LB, Chen FZ. Effect of sediment resuspension on predation of planktivorous fish on zooplankton. *J Lake Sci*, 2015, **27**(5) : 911-916. DOI: 10.18307/2015.0518. [周礼斌, 陈非洲. 沉积物再悬浮对食浮游动物鱼类捕食浮游动物的影响. 湖泊科学, 2015, **27**(5) : 911-916.]
- [7] Jiang WW, Liu ZW, Guo L et al. Experimental study on the effect of sediment resuspension on zooplankton community. *J Lake Sci*, 2010, **22**(4) : 557-562. DOI: 10.18307/2010.0412. [蒋伟伟, 刘正文, 郭亮等. 沉积物再悬浮对浮游动物群落结构影响的模拟实验. 湖泊科学, 2010, **22**(4) : 557-562.]
- [8] Deng SL. Experimental studies of lake sediments fluoride release laws and mechanism in western Jilin Province [Dissertation]. Changchun: Jilin University, 2009. [邓颂霖. 吉林省西部湖泊底泥氟释放规律和机理的实验研究 [学位论文]. 长春: 吉林大学, 2009.]
- [9] Yang JY, Wang M, Lu J et al. Fluorine in the environment in an endemic fluorosis area in Southwest, China. *Environmental Research*, 2020, **184** : 109300. DOI: 10.1016/j.envres.2020.109300.
- [10] Wu Y, Guo HM, Han SB et al. Characteristics of fluoride release from aquifer sediments in Xiji of southern Ningxia. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2013, **40**(5) : 117-123. [吴旸, 郭华明, 韩双宝等. 宁南西吉含水层沉积物的氟释放特征. 水文地质工程地质, 2013, **40**(5) : 117-123.]
- [11] Hurtado R, Gardea-Torresdey J. Environmental evaluation of fluoride in drinking water at “los Altos de Jalisco,” in the central Mexico region. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, 2004, **67**(20/21/22) : 1741-1753. DOI: 10.1080/15287390409493448.
- [12] Chen Q, Lu QS, Song ZJ et al. The levels of fluorine in the sediments of the aquifer and their significance for fluorosis in coastal region of Laizhou Bay, China. *Environmental Earth Sciences*, 2014, **71**(10) : 4513-4522. DOI: 10.1007/s12665-013-2843-8.
- [13] Zhang B, Guo YY, Chen JY et al. Occurrence characteristics and release potential of fluoride in sediment of Daihai Lake. *China Environmental Science*, 2020, **40**(4) : 1748-1756. [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. 中国环境科学, 2020, **40**(4) : 1748-1756.]
- [14] Gao XB, Luo WT, Luo XS et al. Indigenous microbes induced fluoride release from aquifer sediments. *Environmental Pollution*, 2019, **252** : 580-590. DOI: 10.1016/j.envpol.2019.05.118.
- [15] Johnston NR, Strobel SA. Principles of fluoride toxicity and the cellular response: A review. *Archives of Toxicology*, 2020, **94**(4) : 1051-1069. DOI: 10.1007/s00204-020-02687-5.
- [16] Zhang X, Gao XB, Li CC et al. Fluoride contributes to the shaping of microbial community in high fluoride groundwater in Qiji County, Yuncheng City, China. *Scientific Reports*, 2019, **9** : 14488. DOI: 10.1038/s41598-019-50914-6.
- [17] Reddy MP, Kaur M. Sodium fluoride induced growth and metabolic changes in *Salicornia brachiata* Roxb. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2008, **188**(1/2/3/4) : 171-179. DOI: 10.1007/s11270-007-9533-7.

- [18] Wang M, Li X, He WY *et al.* Distribution, health risk assessment, and anthropogenic sources of fluoride in farmland soils in phosphate industrial area, southwest China. *Environmental Pollution*, 2019, **249**: 423-433. DOI: 10.1016/j.envpol.2019.03.044.
- [19] Chen J, Qian H. Characterizing replenishment water, lake water and groundwater interactions by numerical modelling in arid regions: A case study of Shahu Lake. *Hydrological Sciences Journal*, 2017, **62**(1): 104-113. DOI: 10.1080/02626667.2015.1133910.
- [20] Wu JH, Xue CY, Tian R *et al.* Lake water quality assessment: A case study of Shahu Lake in the semiarid loess area of northwest China. *Environmental Earth Sciences*, 2017, **76**(5): 1-15. DOI: 10.1007/s12665-017-6516-x.
- [21] Tian LF, Zhu X, Wang LM *et al.* Long-term trends in water quality and influence of water recharge and climate on the water quality of brackish-water lakes: A case study of Shahu Lake. *Journal of Environmental Management*, 2020, **276**: 111290. DOI: 10.1016/j.jenvman.2020.111290.
- [22] Jing XY, Yang HB, Cao YQ *et al.* Identification of indicators of groundwater quality formation process using a zoning model. *Journal of Hydrology*, 2014, **514**: 30-40. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2014.03.059.
- [23] Uddin M, Chen JW, Qiao XL *et al.* Insight into dynamics and bioavailability of antibiotics in paddy soils by *in situ* soil moisture sampler. *Science of the Total Environment*, 2020, **703**: 135562. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.135562.
- [24] Yang H, Yi CL, Xing YP *et al.* Porosity and water content of sediments in Lake Donghu, Wuhan. *J Lake Sci*, 2004, **16**(1): 68-72. DOI: 10.18307/2004.0110. [杨洪, 易朝路, 邢阳平等. 武汉东湖沉积物孔隙度与含水量. 湖泊科学, 2004, **16**(1): 68-72.]
- [25] Ma JY, Wang WC, Luo QL *et al.* Distribution and source analysis of nutrients in sediments of Huangda Lake. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2021, **11**(4): 678-685. [马金玉, 王文才, 罗千里等. 黄大湖沉积物营养盐分布及来源解析. 环境工程技术学报, 2021, **11**(4): 678-685.]
- [26] Zhang YP, Liu JJ, Zhang F. Risk assessment of nitrogen, phosphorus, organic carbon, and heavy metals in Shanghai aquaculture ponds. *Journal of Fishery Sciences of China*, 2020, **27**(12): 1448-1463. [张玉平, 刘金金, 张芬. 上海地区池塘沉积物中氮、磷、有机碳及重金属风险评价. 中国水产科学, 2020, **27**(12): 1448-1463.]
- [27] Chen YS, Liu SJ. Research advance of detection method of fluorion in soil. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2013, **41**(25): 10288-10289. [陈益山, 刘善江. 土壤中氟离子检测方法的研究进展. 安徽农业科学, 2013, **41**(25): 10288-10289.]
- [28] Wang LM, Pang QQ, Peng FQ *et al.* Response characteristics of nitrifying bacteria and Archaea community involved in nitrogen removal and bioelectricity generation in integrated tidal flow constructed wetland-microbial fuel cell. *Frontiers in Microbiology*, 2020, **11**: 1385. DOI: 10.3389/fmicb.2020.01385.
- [29] Du WL, Sun JH, Mai YZ *et al.* Spatial and temporal distribution characteristics of bacterioplankton community structure in the downstream of Pearl River. *J Lake Sci*, 2020, **32**(2): 380-394. DOI: 10.18307/2020.0208. [杜宛璘, 孙金辉, 麦永湛等. 珠江下游浮游细菌群落结构的时空分布特征. 湖泊科学, 2020, **32**(2): 380-394.]
- [30] Yin XW, Tian W, Ding Y *et al.* Composition and predictive functional analysis of bacterial communities in surface sediments of the Danjiangkou Reservoir. *J Lake Sci*, 2018, **30**(4): 1052-1063. DOI: 10.18307/2018.0418. [阴星望, 田伟, 丁一等. 丹江口库区表层沉积物细菌多样性及功能预测分析. 湖泊科学, 2018, **30**(4): 1052-1063.]
- [31] Sun YJ, Wang TY, Peng XW *et al.* Effects of perfluoroalkyl substances on the microbial community structure in surface sediments of typical river, China. *Environmental Science*, 2015, **36**(7): 2496-2503. DOI: 10.13227/j.hjkx.2015.07.023. [孙雅君, 王铁宇, 彭霞薇等. 全氟化合物对表层沉积物中细菌群落结构的影响. 环境科学, 2015, **36**(7): 2496-2503.]
- [32] Yang SQ, Zu TX, Wang HB *et al.* Relationship between the structure of phytoplankton community and environmental factors in the Zhangye section of Heihe River. *J Lake Sci*, 2019, **31**(1): 159-170. DOI: 10.18307/2019.0115. [杨宋琪, 祖廷勋, 王怀斌等. 黑河张掖段浮游植物群落结构及其与环境因子的关系. 湖泊科学, 2019, **31**(1): 159-170.]
- [33] Chen ML, Kim SH, Jung HJ *et al.* Dynamics of dissolved organic matter in riverine sediments affected by weir impoundments: Production, benthic flux, and environmental implications. *Water Research*, 2017, **121**: 150-161. DOI: 10.1016/j.watres.2017.05.022.
- [34] Mostofa KMG, Li W, Wu FC *et al.* Environmental characteristics and changes of sediment pore water dissolved organic matter in four Chinese lakes. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, **25**(3): 2783-2804. DOI: 10.1007/

s11356-017-0545-6.

- [35] Wu WR, Zheng ZH, Liu JH et al. Study on *Thiobacillus thiooxidans* domestication of fluorine enduring. *Nonferrous Metals: Extractive Metallurgy*, 2007, (3) : 38-40. [吴为荣, 郑志宏, 刘金辉等. 氧化硫硫杆菌的耐氟驯化试验研究. 有色金属: 冶炼部分, 2007, (3) : 38-40.]
- [36] Wang H, Malhotra SV, Francis AJ. Toxicity of various anions associated with methoxyethyl methyl imidazolium-based ionic liquids on *Clostridium* sp. *Chemosphere*, 2011, 82(11) : 1597-1603. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2010.11.049.
- [37] Shanker AS, Srinivasulu D, Pindi PK. A study on bioremediation of fluoride-contaminated water via a novel bacterium *Acinetobacter* sp. (GU566361) isolated from potable water. *Results in Chemistry*, 2020, 2: 100070. DOI: 10.1016/j.rechem.2020.100070.
- [38] Fan LM, Qiu LP, Chen JZ et al. Isolation and culture of *Thiobacillus denitrificans* from different area of the intensive pond system and their capacities of removing nitrate. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(1) : 153-159. [范立民, 裴丽萍, 陈家长等. 养殖池塘系统脱氮硫杆菌(*Thiobacillus denitrificans*)的分离、生长特性及脱氮特征研究. 农业环境科学学报, 2013, 32(1) : 153-159.]
- [39] Gómez-Alarcón G, Cilleros B, Flores M et al. Microbial communities and alteration processes in monuments at Alcalá de Henares, Spain. *Science of the Total Environment*, 1995, 167 (1/2/3) : 231-239. DOI: 10.1016/0048-9697(95)04584-N.
- [40] Duan Y, Yao YC, Qiu X et al. Dolomite formation facilitated by three halophilic Archaea. *Earth Science*, 2017, 42(3) : 389-396. [段勇, 药彦辰, 邱轩等. 三株嗜盐古菌诱导形成白云石. 地球科学, 2017, 42(3) : 389-396.]
- [41] Wang JP. The dynamic change of the species and morphologies of the carbonate minerals in SN-1 strain culture [Dissertation]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2012. [王金平. 梭菌SN-1菌株作用下形成的碳酸盐矿物种类和形态的动态变化[学位论文]. 南京: 南京农业大学, 2012.]
- [42] Zhou D, Yang Y. Fluoride adsorption and release test in water environment. *Environmental Pollution & Control*, 1995, 17 (6) : 13-14. [周玳, 杨云. 水环境中氟化物的吸附和释放试验. 环境污染与防治, 1995, 17(6) : 13-14.]
- [43] Rashid A, Guan DX, Farooqi A et al. Fluoride prevalence in groundwater around a fluorite mining area in the flood plain of the River Swat, Pakistan. *Science of the Total Environment*, 2018, 635: 203-215. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.04.064.
- [44] Khair AM, Li CC, Hu QH et al. Fluoride and arsenic hydrogeochemistry of groundwater at Yuncheng basin, Northern China. *Geochemistry International*, 2014, 52(10) : 868-881. DOI: 10.1134/S0016702914100024.
- [45] Zhou SL, Chen ZY, Zhang TN et al. Temporal and spatial evolution characteristics of DOM spectra in sediment interstitial water in typical zones of Baiyangdian Lake. *Environmental Science*, 2021, 42(8) : 3730-3742. DOI: 10.13227/j.hjkx.202011063. [周石磊, 陈召莹, 张甜娜等. 白洋淀典型淀区沉积物间隙水溶解性有机物的光谱时空演变特征. 环境科学, 2021, 42(8) : 3730-3742.]
- [46] Xu HD, Xi BD, Zhai LH. Interception effect of ditch sediment on NH₄⁺-N in agricultural drainage ditch. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(5) : 1924-1928. [徐红灯, 席北斗, 翟丽华. 沟渠沉积物对农田排水中氨氮的截留效应研究. 农业环境科学学报, 2007, 26(5) : 1924-1928.]
- [47] Zhang SY, Liu RQ, Li DF. The concentrations and distributions of nitrogen and phosphorus in sediment and interstitial water of baoan lake. *Acta Hydrobiologica Sinica*, 2000, 24(5) : 434-438. [张水元, 刘瑞秋, 黎道丰. 保安湖沉积物和间隙水中氮和磷的含量及其分布. 水生生物学报, 2000, 24(5) : 434-438.]
- [48] Feng HB, Dong SG, Shi XL et al. The spatial distribution and its formed mechanism of fluoride in the unconfined and confined groundwater of Tuoketuo County, Inner Mongolia. *Geoscience*, 2016, 30(3) : 672-679. [冯海波, 董少刚, 史晓珑等. 内蒙古托克托县潜水与承压水中氟化物的空间分布特征及形成机理. 现代地质, 2016, 30(3) : 672-679.]
- [49] He J, An YH, Zhang FC. Geochemical characteristics and fluoride distribution in the groundwater of the Zhangye Basin in Northwestern China. *Journal of Geochemical Exploration*, 2013, 135: 22-30. DOI: 10.1016/j.gexplo.2012.12.012.