

新疆和田高氟区土壤氟形态分布与风险评价

时雯雯, 周金龙, 尹立河, 张鹏伟

引用本文:

时雯雯, 周金龙, 尹立河, 张鹏伟. 新疆和田高氟区土壤氟形态分布与风险评价[J]. *农业环境科学学报*, 2024, 43(5): 1077-1091.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2023-0441>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

西安市郊不同年限设施菜地土壤Cd和Pb形态分析与污染评价

郭军康, 赵瑾, 魏婷, 李艳萍, 吕欣, 任倩, 王小红

农业环境科学学报. 2018, 37(11): 2570-2577 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0892>

施锰微肥对镉污染土壤中玉米生长及镉吸收分配的影响

胡艳美, 吕金朔, 孙维兵, 张兴, 陈璐, 郭大维, 党秀丽

农业环境科学学报. 2021, 40(8): 1635-1643 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0106>

改性玉米秸秆吸附磷的动力学和热力学特征研究

韩珏, 李佳欣, 崔红艳, 吕纬, 白淑琴

农业环境科学学报. 2020, 39(9): 2008-2014 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0316>

猪场粪水施用对设施白菜及土壤重金属的影响

程娟, 刘沐衡, 肖能武, 杨柳, 社会英, 杜连柱, 张克强

农业环境科学学报. 2021, 40(11): 2559-2567 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-1030>

大冶龙角山矿区农田土壤重金属形态分布及其来源

贾赵恒, 罗瑶, 沈友刚, 刘凡, 蔡崇法, 谭文峰, 邱国红

农业环境科学学报. 2017, 36(2): 264-271 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-1116>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

时雯雯, 周金龙, 尹立河, 等. 新疆和田高氟区土壤氟形态分布与风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2024, 43(5): 1077-1091.

SHI W W, ZHOU J L, YIN L H, et al. Distribution and risk assessment of soil fluorine morphology in the high fluoride zone of Hotan, Xinjiang[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2024, 43(5): 1077-1091.



开放科学 OSID

新疆和田高氟区土壤氟形态分布与风险评价

时雯雯¹, 周金龙^{2*}, 尹立河¹, 张鹏伟¹

(1. 中国地质调查局乌鲁木齐自然资源综合调查中心, 乌鲁木齐 830057; 2. 新疆农业大学水利与土木工程学院, 乌鲁木齐 830052)

摘要:为探明新疆和田高氟区小麦农田土壤氟的赋存形态特征及环境风险,采集该区小麦农田耕作层和剖面土壤样品,分析其总氟(TF)含量和氟形态分布,探讨其影响因素,并对比研究TF和氟形态的污染水平和潜在生态风险。结果表明:研究区耕作层土壤TF含量范围为552~761 mg·kg⁻¹,平均值为629 mg·kg⁻¹。各形态氟的分布规律为残余态氟(Res-F)≫有机束缚态氟(Or-F)>水溶态氟(Ws-F)>铁锰结合态氟(Fe/Mn-F)>可交换态氟(Ex-F),其中Ws-F含量均值为4.35 mg·kg⁻¹,具有较强的生物有效性。剖面土壤中,TF、Res-F和Or-F的含量最大值均出现在表层,Ws-F含量随土层深度的增加呈增加趋势,Ex-F和Fe/Mn-F含量的垂向变化不显著。土壤TF与Res-F呈极显著正相关关系,Ex-F与Ws-F和Or-F呈显著正相关关系,Fe/Mn-F与其他形态氟间不存在显著相关关系。Ws-F与Ex-F在一定条件下可以相互转化,处于动态平衡状态。综合分析结果表明,三氧化二铝(Al₂O₃)是影响TF和Res-F含量的主要因素,硼(B)是影响Ex-F含量的主要因素,有机碳(SOC)是影响Fe/Mn-F含量的主要因素,Ws-F和Or-F与土壤理化性质间无显著相关性。地累积指数和潜在生态风险指数评价结果表明,研究区污染程度总体较低,基于氟赋存形态的生态风险较低,而基于土壤TF含量评价的结果偏高。从生物可利用的角度来说,基于氟赋存形态的生态风险评价结果相较于传统的基于总量的评价结果更加准确。

关键词:和田地区;氟;土壤;赋存形态;风险评价

中图分类号:X53;X820.4 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2024)05-1077-15 doi:10.11654/jaes.2023-0441

Distribution and risk assessment of soil fluorine morphology in the high fluoride zone of Hotan, Xinjiang

SHI Wenwen¹, ZHOU Jinlong^{2*}, YIN Lihe¹, ZHANG Pengwei¹

(1. Urumqi Natural Resources Integrated Survey Center of China Geological Survey, Urumqi 830057, China; 2. College of Water Conservancy and Civil Engineering, Xinjiang Agricultural University, Urumqi 830052, China)

Abstract: To investigate the occurrence and environmental risk of soil fluoride in wheat fields in the high-fluoride area of Hotan, Xinjiang, soil samples were collected from the plow layer and soil profiles. The total fluoride (TF) and fluoride speciation were analyzed to explore influencing factors, compare pollution levels, and assess potential ecological risks associated with TF and fluoride speciation. The results indicated that the TF content in the plow layer soil of the study area ranged from 552 mg·kg⁻¹ to 761 mg·kg⁻¹, with an average of 629 mg·kg⁻¹. The distribution pattern of the various fluoride forms was as follows: residual fluoride (Res-F) ≫ organic-bound fluoride (Or-F) > water-soluble fluoride (Ws-F) > iron-manganese-bound fluoride (Fe/Mn-F) > exchangeable fluoride (Ex-F). An average Ws-F content of 4.35 mg·kg⁻¹ was observed, indicating significant bioavailability. In soil profiles, the maximum values of TF, Res-F, and Or-F occurred in the surface layer, whereas Ws-F content increased with soil depth. Vertical variations of Ex-F and Fe/Mn-F were not significant. Soil TF showed a highly significant positive correlation with Res-F, and Ex-F had a significant positive correlation with Ws-F and Or-F; there was

收稿日期:2023-06-07 录用日期:2023-10-18

作者简介:时雯雯(1997—),女,新疆阿勒泰人,硕士,助理工程师,主要从事干旱区绿洲水土环境地球化学研究。E-mail:1542094922@qq.com

*通信作者:周金龙 E-mail:zjzhoujl@163.com

基金项目:中国地质调查局项目(DD20220962)

Project supported: China Geological Survey Project(DD20220962)

no significant correlation between Fe/Mn-F and other fluoride forms. Ws-F and Ex-F mutually converted under certain conditions, maintaining a dynamic equilibrium. Overall, the results suggested that aluminum oxide (Al_2O_3) was the main factor influencing TF and Res-F contents, and boron (B) was the primary factor affecting Ex-F content. Soil organic carbon (SOC) played a key role in influencing Fe/Mn-F contents. Ws-F and Or-F showed no significant correlation with soil physicochemical properties. The soil accumulation index and potential ecological risk index evaluation indicated a generally low pollution level in the study area. The ecological risk assessment based on fluoride speciation was lower than that of a traditional total fluoride-based assessment, providing a more accurate perspective from a biologically available standpoint.

Keywords: Hotan region; fluoride; soil; speciation; risk assessment

氟是人体健康必不可少的微量元素,具有双阈性,摄入量过高会引发氟中毒,过低又会导致龋齿和骨质疏松病^[1]。人体主要通过食物和饮用水摄入氟,而土壤既是汇,也是污染源,能够将氟转移到水体和食物链中^[2-3]。氟进入土壤会增加重金属的生物有效性、溶解土壤有机质并引起碱化,降低土壤质量^[4]。已有研究表明,氟在土壤中的迁移性、毒性和生物有效性是由其赋存形态而不是总氟含量决定的^[5],因此,明晰土壤氟形态赋存特征是进一步研究土壤氟迁移转化过程和生态风险的重要基础。

国外学者对于土壤中氟的研究开展较早,围绕氟化物来源^[6]、时空分布^[7]、赋存形态^[5]、污染修复^[8]等方面开展了许多研究。国内则主要侧重于研究土壤中氟的分布规律^[9]、影响因素^[10]、形态及迁移转化特征^[11]等。在区域分布研究方面,国内对土壤氟赋存形态的研究主要集中在皖北、江浙、粤东、西南一带^[12-14],西北内陆干旱绿洲区土壤氟赋存形态的研究开展较少。在评估模型研究方面,土壤环境质量和生态风险评估模型多用于重金属^[15-16],只有少数研究开展了氟污染和生态风险评估,例如:谭力等^[17]运用污染风险评估模型定量揭示了南水北调中线核心水源区土壤氟的污染风险等级;叶群峰等^[18]利用单因子指数法、地累积指数法和健康风险评估法对矿区表土全氟、水溶态氟含量进行了质量评价;薛粟尹等^[19]和段磊等^[20]对潜在生态风险指数法进行改进以评价土壤和煤矸石中氟的生态风险。从已有研究来看,西北内陆干旱绿洲土壤氟赋存形态和生态风险评估研究还不够完善。

和田地区水资源相对匮乏,地下水是主要的供水水源^[21-22]。该区高氟地下水广泛分布,曾是新疆地氟病高发区,虽然当地政府兴建了改水和农村饮水安全工程,但常年使用高氟地下水灌溉,使得部分居民仍存在氟暴露的风险^[23]。研究表明,区域中的氟主要来源于岩石矿物的风化溶解,同时西北地区强烈蒸发引起的次生富集,使得氟进一步浓缩迁移影响地下水水

质^[24-25]。土壤也是岩石风化的产物,因此该区土壤中氟的含量及分布特征应该有别于其他土壤。目前,有关和田地区土壤氟赋存形态和生态风险的研究还鲜有报道,尤其是关于氟的生物可利用性的潜在生态风险研究很少。为此,本研究在和田地区选择典型区,以种植小麦的农田土壤(耕作层和剖面)为研究对象,分析氟的形态分布特征和影响因素,并采用土壤氟净增量、地累积指数法和潜在生态风险指数法探讨土壤总氟及其形态的污染现状和生态风险,以期为研究区土壤氟污染防治和生态环境保护提供科学依据,也为土壤氟迁移转化研究奠定基础。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

和田地区($34^{\circ}20' \sim 39^{\circ}37' \text{N}$, $77^{\circ}23' \sim 84^{\circ}59' \text{E}$)位于新疆维吾尔自治区南隅,东邻巴音郭勒蒙古自治州,西连喀什地区,南越昆仑山抵藏北高原,北入塔克拉玛干腹地,海拔1 304~1 397 m,年均降水量35.6 mm,年蒸发量2 159~3 137 mm,年均气温由北部荒漠区(12.5°C)至南部山区(9.4°C)逐渐降低,干燥度 > 20 ^[26],属温带大陆性干旱沙漠气候。土壤类型有风沙土、棕漠土、草甸土、盐土、灌淤土等,第四纪沉积类型主要为洪积物、冲积物和少量堆积物^[27]。研究区属于典型的绿洲经济区,在绿洲内部实行以农为主,农牧结合的发展模式^[28]。该区绿洲面积9 730 km^2 ,耕地面积1 901 km^2 (占绿洲面积的19.54%),主要农作物有小麦、玉米、棉花、水稻、油料、瓜果等,农作物耕作面积占比如表1所示,小麦为主要粮食作物^[28-29]。

1.2 样品采集

依据新疆地矿局第二水文地质工程地质大队、新疆农业大学于2016—2018年完成的新疆地质勘查基金项目“新疆和田-若羌绿洲带1:25万土地质量地球化学调查(S15-1-LQ)”中的和田地区土壤样品采集测试结果,参照《土地质量地球化学评价规范》(DZ/T

表1 和田地区农作物耕地面积占比

Table 1 Proportion of crop cultivated land area in Hotan area

农作物 Farm crop	占比 Proportion/%	农作物 Farm crop	占比 Proportion/%
小麦 Wheat	34.34	水稻 Rice	3.25
玉米 Corn	29.66	瓜果 Fruits	1.90
棉花 Cotton	11.35	油料 Oilseeds	1.70
苜蓿 Alfalfa	9.14	其他 Other	3.37
蔬菜 Vegetable	5.29		

0259—2016)圈定土壤氟含量高值区(图1),高值区呈串珠状分布在和田地区平原区,氟含量范围为560~888 mg·kg⁻¹。

于2021年6月完成野外样品采集工作,采样布点主要考虑以下几个方面的约束性要求:(1)氟含量高值区土壤[$\rho(F)>550 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$];(2)考虑到小麦为和田地区主要粮食作物之一,选择种植小麦的农田土壤;(3)考虑到研究区常年使用地下水灌溉(于1997年正式开发地下水灌溉,此后开发比例逐渐增大^[30]),选择1 km范围内有灌溉用井的农田土壤。采集的土壤样品具有一定代表性:(1)采样点均为农用地范围内原位点;(2)采样遵循由点及线、由线到面的原则,沿河流方向和垂直河流方向在各县市布设样点;(3)采样点控制区涵盖研究区主要土壤类型(表2)。

共布设17个代表性样点(图1和表2),其中耕作层土壤9个,剖面土壤8个。采集耕作层土壤样品时,选择50 m×50 m典型地块,采用对角线布点法均匀布设5个取样点,采样深度为0~20 cm(小麦根系分布的主要范围),各点土样混合均匀后用四分法取2 kg左右土壤带回实验室。剖面土壤采样点主要分布在和田

河流域绿洲区、克里雅河流域绿洲区和喀希河流域绿洲区,形成横向和纵向两条剖面线,控制和田地区主要绿洲农田,采样深度约100 cm,每20 cm取一次土样,每一土层取土约1 kg。土样自然风干,剔除植物根系及砾石,研磨过1 mm和0.15 mm筛,保存备用。

1.3 样品测定

1.3.1 土壤总氟及各形态氟含量

土壤总氟(TF)采用氢氧化钠碱熔浸取-离子选择电极法测定^[31]。不同形态氟含量测定采用连续分级浸提法^[32-33],称取风干土壤样品10 g于250 mL具塞三角瓶中,按照表3中的步骤进行逐步提取,土液比为1:5。每一级形态氟浸提完后用称质量的方法测出残留液体积,并在计算时扣除残留液氟量。

1.3.2 土壤理化性质

土壤样品涉及指标13项,包括pH、阳离子交换量(CEC)、有机碳(SOC)、三氧化二铝(Al₂O₃)、氧化钙(CaO)、铁(Fe)、钾(K)、氮(N)、砷(As)、硼(B)、锰

表3 土壤中不同形态氟的连续分级浸提法

Table 3 Sequential fractionation extraction of different forms of fluorine in soil

形态 Morphology	提取液 Extraction solution	操作条件 Operating condition
水溶态氟 Ws-F	去离子水	70 °C振荡0.5 h
可交换态氟 Ex-F	1 mol·L ⁻¹ MgCl ₂ (pH=7.0)	25 °C振荡1 h
铁锰结合态氟 Fe/Mn-F	0.04 mol·L ⁻¹ NH ₂ OH·HCl溶于 25%醋酸溶液	60 °C振荡1 h
有机束缚态氟 Or-F	0.02 mol·L ⁻¹ HNO ₃ +30% H ₂ O ₂ 处理 后,再加入3.2 mol·L ⁻¹ NH ₄ Ac溶液	25 °C振荡0.5 h
残余态氟 Res-F	总氟与前4种形态氟的差值	

表2 采样点基本情况

Table 2 Basic information of sampling points

耕作层土壤 Cultivated layer of soil				剖面土壤 Profile soil			
县(市) County(city)	编号 Number	取样地点 Sampling location	土壤类型 Soil type	流域 Watershed	编号 Number	取样地点 Sampling location	土壤类型 Soil type
和田市 Hotan City	H09	亚瓦村	灌淤土	和田河流域 Hotan River basin	H01	其乃巴格村	灌淤土
洛浦县 Luopu County	H10	阔台买村	灌淤土		H02	喀尔赛乡	草甸土
于田县 Yutian County	H11	奥依托格拉克乡	棕漠土	克里雅河流域 Keriya River basin	H03	加依乡	棕漠土
民丰县 Minfeng County	H12	尼雅镇	灌淤土	和田河流域 Hotan River basin	H04	拉斯奎乡	盐土
	H13	若克雅乡	棕漠土	喀希河流域 Kaxi River basin	H05	达玛沟乡	草甸土
皮山县 Pishan County	H14	喀尔买里村	灌淤土	和田河流域 Hotan River basin	H06	巴什达拉斯喀勒村	灌淤土
	H15	藏桂乡	棕漠土		H07	艾力什贝西村	灌淤土
和田县 Hotan County	H16	亚勒古孜吉格代村	草甸土		H08	恰尔巴格村	灌淤土
	H17	朗如乡	棕漠土				

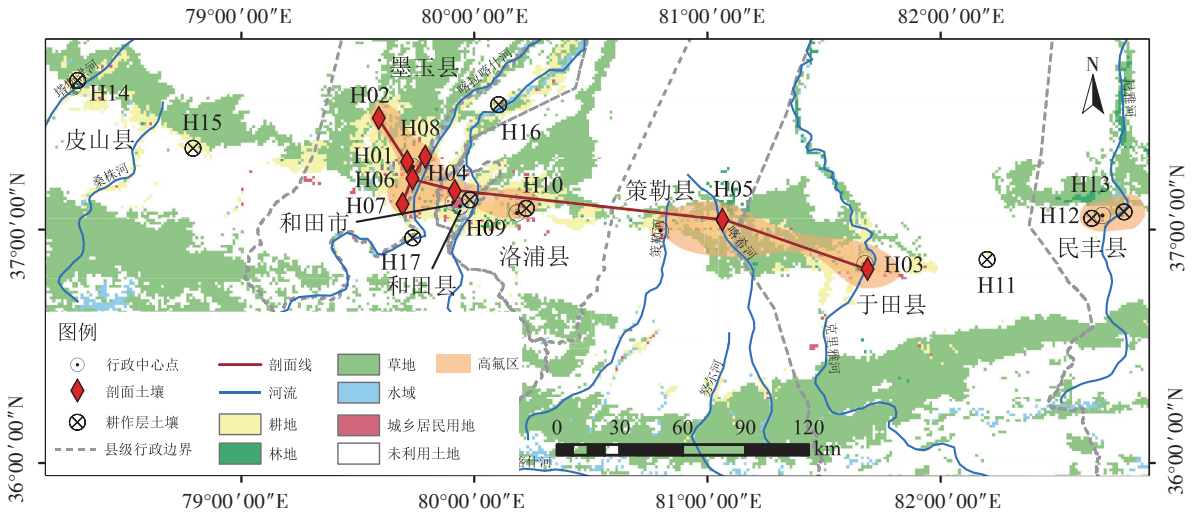


图1 研究区位置与采样点分布图

Figure 1 Study area and sampling points distribution

(Mn)、磷(P)、锌(Zn)。样品测试由新疆有色地质勘查局测试中心完成,具体结果见表4。

1.4 风险评价

1.4.1 基于地累积指数的土壤氟污染评价

地累积指数考虑了自然地质和人为活动的影响,不仅反映元素的自然分布,还强调历史积累作用^[34]。该方法广泛应用于重金属污染研究,目前也应用于部分非金属污染研究^[17-18,35]。计算公式如下:

$$I_{geo} = \log_2[C_n / (k \times B)] \quad (1)$$

式中: I_{geo} 为地累积指数; C_n 为土壤氟含量实测值, $mg \cdot kg^{-1}$; B 为氟元素背景值,选取新疆土壤氟背景值($488 mg \cdot kg^{-1}$)作为参比值; k 为由成岩作用影响而引起的背景值变动的修正因子,取值为1.5。 I_{geo} 分级标准见表5。

1.4.2 基于潜在生态风险指数的土壤氟生态风险评价

潜在生态风险指数法是一种利用沉积学原理评价污染及生态危害的方法,不仅考虑了富集程度,还考虑了不同元素的生态毒性和生态风险^[36]。由于氟在土壤-植物系统中存在有与在沉积物-水体系统中类似的行为,因此该方法同样适用于土壤氟的生态风险评估^[19]。采用单一潜在生态风险指数对TF进行评估,同时考虑到不同形态氟的生物有效性和环境危害程度,对其进行加权来评价氟赋存形态的生态风险^[20],计算公式如下:

$$ER_i = T_r \times C_i = T_r \times (C_d / C_0) \quad (2)$$

$$ER_b = T_r \times C_b = T_r \times [(C_{bio} \times 1.5 + C_{Pbio} \times 1.0 + C_{Nbio} \times 0.5) / C_0] \quad (3)$$

式中: ER_i 和 ER_b 为基于TF和氟形态的单项潜在生态风险指数; T_r 为氟的毒性系数,取值为 $1^{[19]}$; C_i 为基于

表4 供试土壤理化性质

Table 4 Physical and chemical properties of test soil

指标 Indicator	耕作层土壤 Cultivated layer of soil(n=9)		剖面土壤 Profile soil(n=48)	
	范围 Scope	均值 Average value	范围 Scope	均值 Average value
pH	8.36~8.86	8.55	7.85~9.02	8.64
SOC/%	0.370~1.490	0.910	0.077~2.200	0.550
CEC/ ($cmol \cdot kg^{-1}$)	2.04~6.20	4.10	0.76~5.77	3.06
Al ₂ O ₃ /%	10.44~11.90	11.01	9.82~11.58	10.76
CaO/%	7.90~10.52	9.46	6.20~10.91	8.80
Fe/%	2.38~2.82	2.64	2.24~2.78	2.53
K/%	1.77~2.19	1.96	1.71~2.16	1.93
N/%	0.039~0.140	0.084	0.014~0.160	0.056
As/($mg \cdot kg^{-1}$)	9.24~15.40	11.94	4.24~15.80	9.78
B/($mg \cdot kg^{-1}$)	31.00~47.50	37.44	23.20~48.60	35.69
Mn/($mg \cdot kg^{-1}$)	532~630	591	491~690	571
P/($mg \cdot kg^{-1}$)	678~1 120	905	569~1 250	794
Zn/($mg \cdot kg^{-1}$)	54.90~72.00	65.12	48.20~74.70	61.80

TF和氟形态的污染因子; C_d 为TF含量实测值, $mg \cdot kg^{-1}$; C_0 为TF含量参照值,选取新疆土壤氟背景值作为参照值, $mg \cdot kg^{-1}$; C_{bio} 为 W_s-F 和 $Ex-F$ 含量实测值,生物有效性较强,环境危害大,赋权重为1.5; C_{Pbio} 为 $Fe/Mn-F$ 和 $Or-F$ 含量实测值,生物有效性较弱,环境危害次之,赋权重为1.0; C_{Nbio} 为 $Res-F$ 含量实测值,不具有生物有效性,赋权重为0.5。生态风险等级划分标准见表5^[19]。

1.5 数据处理

采用Excel 2019和SPSS 25.0进行数据处理和相

关性分析;采用Duncan's新复极差法(SSR)在0.05水平上进行多重比较分析;采用Canoco 5.0冗余分析(RDA),评价土壤因子对氟形态的影响;采用ArcGIS 10.6和Origin 2022制图。

2 结果与讨论

2.1 耕作层土壤氟的形态特征

和田高氟区耕作层土壤各形态氟含量如表6所示,区内土壤TF含量变化范围为552~761 mg·kg⁻¹,平均含量为629 mg·kg⁻¹,明显高于中国土壤氟含量背景值(453 mg·kg⁻¹)^[37],但低于中国地氟病区土壤氟含量平均值(800 mg·kg⁻¹)^[38],表明该区土壤受到一定程度的氟污染。其中H09和H10两点土壤氟含量高于其他采样点,分别达到721 mg·kg⁻¹和761 mg·kg⁻¹。从图2可以看出土壤中各形态氟含量占土壤TF含量百分比为残余态>有机束缚态>水溶态>铁锰结合态>可交换态。这与孟昱等^[39]调查林地土壤氟的赋存形态结果一致,但与其他地区所得结果有所不同,如贵州省高氟病区表层土壤氟的化学形态分布为残余态>

有机束缚态>铁锰结合态>水溶态>可交换态^[40]。本研究土壤中的氟主要以残余态存在,与贵州省的不同在于除残余态和有机束缚态外,研究区土壤中Ws-F含量较高,这与其所处的地理位置和土壤性质有关。一般来说,氟含量较高的地区地理位置更靠近元素迁移的末端,土壤易溶盐含量高,其中Na⁺和F⁻都具有很强的活性,其化合物NaF也易溶于水并随水迁移,因此Ws-F含量较高^[31]。

Ws-F是指以去离子水作为溶剂浸提出来的氟,主要以离子或络合物形式存在,具有较高的生物有效性,易被作物根系吸收并参与食物链中氟的积累^[32,39]。研究区耕作层土壤Ws-F含量均值为4.35 mg·kg⁻¹,占TF含量的0.69%,显著高于未污染土壤表层Ws-F含量(0.5 mg·kg⁻¹),高于中国地氟病区土壤表层Ws-F本底值(2.5 mg·kg⁻¹)^[12]。其中H16和H15两点Ws-F含量最高,分别为6.08 mg·kg⁻¹和5.89 mg·kg⁻¹,占TF含量的0.97%和1.01%。土壤Ws-F对地氟病影响较大,其含量<0.5 mg·kg⁻¹时,土壤缺氟导致龋齿,>2.5 mg·kg⁻¹时,土壤污染导致地氟病^[41]。研究区

表5 评价方法分级标准

Table 5 Classification standard of evaluation method

等级 Grade	地累积指数 Geo-accumulation index (I_{geo})	污染程度 Pollution level	等级 Grade	潜在生态风险指数 Potential ecological risk index (ER)	风险程度 Risk level
1	$I_{geo} < 0$	无污染	1	$ER < 1$	低
2	$0 < I_{geo} \leq 1$	无-中度污染	2	$1 \leq ER < 2$	中等
3	$1 < I_{geo} \leq 2$	中度污染	3	$2 \leq ER < 4$	高
4	$2 < I_{geo} \leq 3$	中度-重度污染	4	$4 \leq ER < 8$	很高
5	$3 < I_{geo} \leq 4$	重度污染	5	$8 \leq ER$	极高
6	$4 < I_{geo} \leq 5$	重度-严重污染			
7	$5 < I_{geo}$	严重污染			

表6 耕作层土壤中各形态氟含量(mg·kg⁻¹)

Table 6 Contents of various fluorine forms in the soil of the cultivated layer

样品编号 Sample number	TF	Ws-F	Ex-F	Fe/Mn-F	Or-F	Res-F
H09	721±22ab	3.806±0.054c	0.125±0.010e	1.824±0.190ed	5.788±0.157bc	709.457±21.793ab
H10	761±1a	4.063±0.335bc	0.164±0.013de	2.082±0.045b	5.658±0.495bc	749.033±<0.001a
H11	552±125c	3.322±0.079d	0.183±0.002d	1.651±0.022de	4.974±0.211c	541.870±125.525c
H12	590±70bc	4.029±0.071bc	0.473±0.017a	1.515±0.122e	6.987±1.757ab	576.997±71.276bc
H13	604±36abc	4.263±0.072b	0.485±0.009a	1.998±0.078bc	7.272±0.994a	589.984±36.755abc
H14	590±51bc	3.901±0.130c	0.429±0.009b	2.160±0.022b	6.622±0.255ab	576.888±51.378bc
H15	580±16bc	5.885±0.318a	0.496±0.013a	2.489±0.103a	6.612±0.341ab	564.518±15.658bc
H16	627±42abc	6.083±0.083a	0.419±0.052b	1.811±0.137cd	2.712±0.198d	615.975±42.278abc
H17	633±168abc	3.809±0.059c	0.287±0.009c	2.029±0.020b	2.386±0.065d	624.488±167.937abc

注:同一列的不同小写字母表示统计检验差异达显著水平($P < 0.05$)。

Note: Different lowercase letters in the same column indicate statistically significant differences ($P < 0.05$).

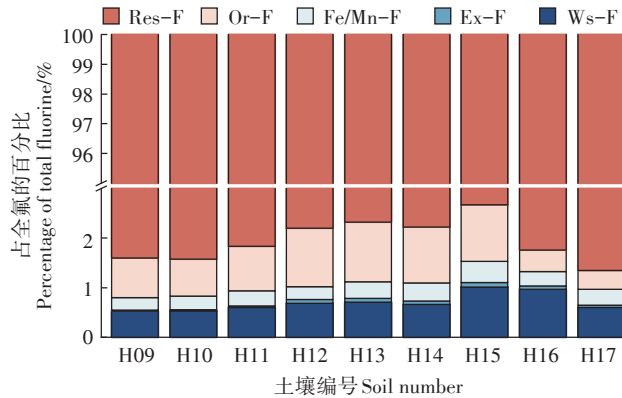


图2 各形态氟含量占土壤全氟含量百分比

Figure 2 Percentage of fluorine content of different forms in soil to total fluorine content

耕作层土壤 Ws-F 含量处于较高水平,会对人体健康和动植物生长造成一定危害。

Ex-F 是指通过静电引力吸附于黏粒、水合氧化物和有机质颗粒的可交换性氟离子^[42],具有较强的可移动性和生物有效性。研究区耕作层土壤中 Ex-F 含量为各形态氟中的最低值,变化范围为 0.13~0.50 mg·kg⁻¹,均值为 0.34 mg·kg⁻¹,占 TF 含量的 0.05%,明显低于 Ws-F 含量。H12~H16 采样点土壤 Ex-F 含量较高,均超过平均含量,表明土壤潜在可给氟能力较大,当静电引力变小时这部分氟的生物有效性将会增强,从而易被植物吸收或随水进入地下水系统。

Fe/Mn-F 是指土壤中可与 Fe、Mn、Al 的氧化物、氢氧化物和水合氧化物进行吸附或共沉淀的氟,当环境中的氧化-还原电位降低或缺氧时,其会被氧化-还原成为游离态氟^[43]。研究区耕作层土壤中 Fe/Mn-F 的变化范围为 1.52~2.49 mg·kg⁻¹,均值为 1.95 mg·kg⁻¹,占土壤 TF 的 0.31%,其含量分布较为均匀。

Or-F 是指土壤中可与有机质起络合或螯合作用的氟,有机质含量较高会降低土壤氟的生物有效性^[33]。研究区 Or-F 含量变幅为 2.39~7.27 mg·kg⁻¹,均值为 5.45 mg·kg⁻¹,占土壤 TF 含量的 0.87%。方差分析结果表明,H16 和 H17 采样点 Or-F 含量显著低于其他点位。

Res-F 是指通常以原生或次生矿物形式存在,移动性及生物有效性最差的氟^[43]。本研究中 Res-F 含量范围为 541.87~749.03 mg·kg⁻¹,平均含量为 616.58 mg·kg⁻¹,占土壤 TF 含量的 98.08%。

Ws-F 和 Ex-F 是可以直接被动植物吸收利用的自由态氟,是高度有效的,也被称为生物有效态氟,二者处于动态平衡中。Fe/Mn-F、Or-F 和 Res-F 为生物

非有效态氟,但 Fe/Mn-F 和 Or-F 可通过解吸作用再次进入土壤溶液成为有效态氟,故又被称为可转化的生物非有效态氟^[44]。

2.2 土壤氟的垂向分布及净增量

2.2.1 垂向分布特征

土壤垂直剖面中不同形态氟的分布特征显示(图 3),研究区各剖面中 TF 的垂向空间变化不显著,其中 H01、H02、H03、H06、H07 和 H08 剖面 TF 变异系数介于 3.92%~11.79% 之间,垂向空间变异程度较小;H04 和 H05 剖面中 TF 存在轻微幅度变化,变异系数为 40.10% 和 32.36%,属中等变异程度。除 H04 和 H06 剖面在底层出现氟含量最大值外,其余剖面均为表层氟含量最高。

Ws-F 含量除 H06 和 H08 剖面外,其余剖面均随土层深度的增加呈增加趋势,0~100 cm 土层 Ws-F 含量均值分别为 5.94、5.34、6.71、7.74、7.77、7.83 mg·kg⁻¹。Ex-F 含量为所有形态氟中的最低值,其垂向空间变化不显著。Fe/Mn-F 在土壤剖面中的分布较为均匀,可以看出该形态氟受气候、人为等因素的影响较小。Or-F 在 H04、H06 和 H08 剖面底层含量显著高于上部层位,H01、H02 和 H05 剖面表层含量较高,H03 和 H07 剖面在 60 cm 处 Or-F 呈突增现象。在土壤氟的赋存形态中,Res-F 含量所占比例最大,其变化趋势也与 TF 相同。

为表述土壤氟的垂向迁移能力,将表层氟含量高于中深层的定义为“表聚型”,中部氟含量高于两端的定义为“弱迁移型”,底部氟含量高于中上部的定义为“强迁移型”^[45]。土壤生物有效态氟(Bio-F)除 H06 和 H08 剖面为弱迁移型外,其余剖面均为强迁移型;可转化的生物非有效态氟(Pbio-F)在 H01、H05 和 H08 剖面为表聚型,H02、H03 和 H07 剖面为弱迁移型,H04 和 H06 剖面为强迁移型;生物非有效态氟(Nbio-F)在大部分剖面都呈现表层富集的趋势,只有 H03 剖面为弱迁移型,H04 和 H06 剖面为强迁移型。从 Bio-F 的角度来看,8 个剖面中进入环境中的氟的垂向迁移能力较强,说明在农业区受到耕种翻土、灌溉/降水等影响而发生迁移。

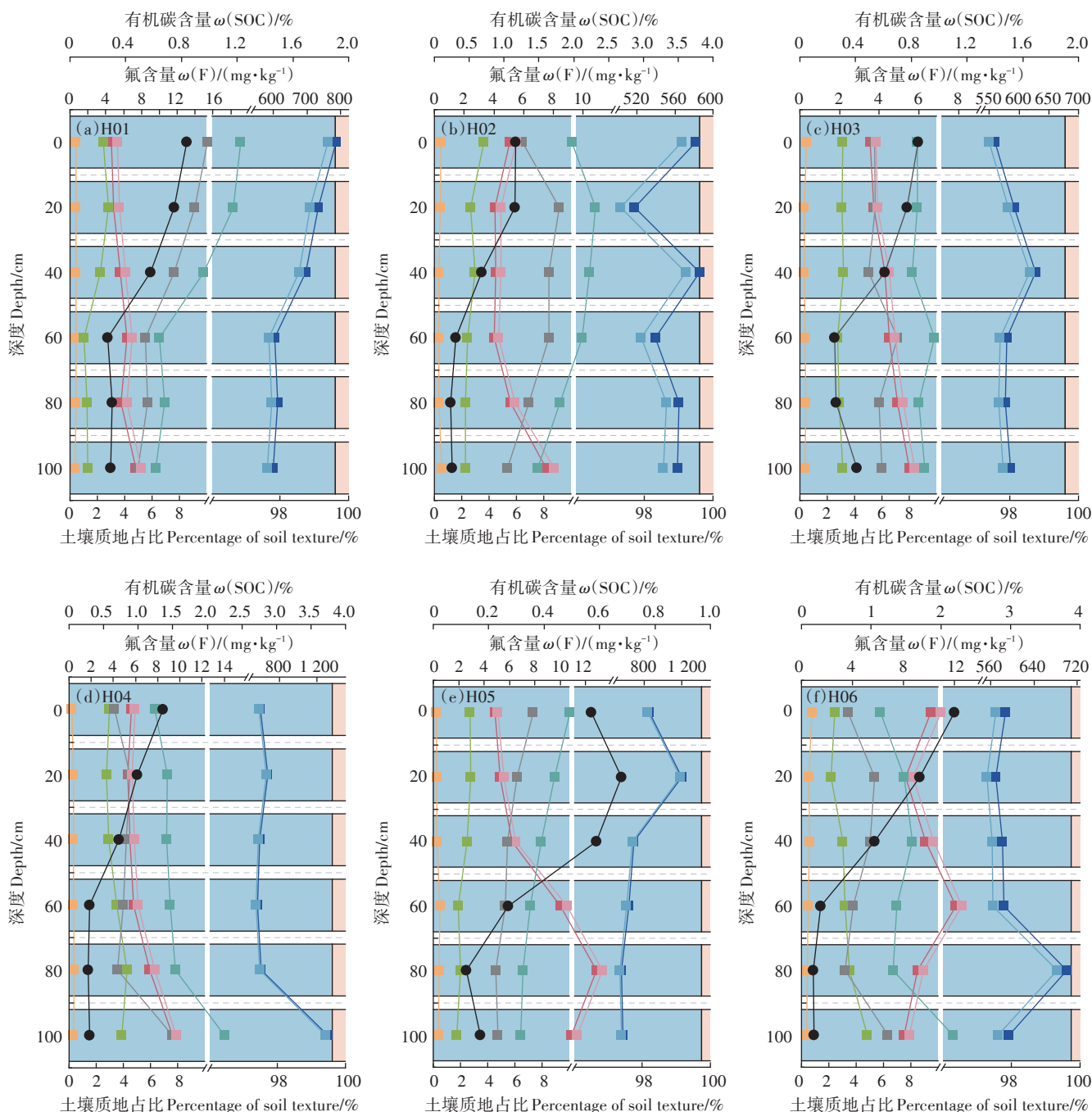
研究区包气带岩性结构简单,粉粒含量高,除 H08 剖面 80~100 cm 土层为砂土外,其余土层均为粉土。由 H08 剖面可以看出,随着剖面岩性由粉土过渡为砂土,土壤有效态氟含量呈降低趋势。土壤 SOC 表现为表层富集,除 H05 剖面外,其余剖面 60~100 cm 土层 Fe/Mn-F 与 SOC 分布模式一致。受土壤黏粒、有

肌质等吸附作用的影响,土壤中含黏土矿物和非晶质矿物越多,吸附能力越强。

2.2.2 净增量

深层土壤可代表原始沉积环境中的元素含量,表层土壤与深层土壤元素含量间的差值为该元素的净增量,能在一定程度上反映后期人类活动影响造成的表层土壤中元素的叠加程度^[17]。用表层土壤氟含量减去相应底层土壤氟含量得到的净增量如表7所示,H01、H02、H05和H07剖面土壤TF和非有效态氟的净增量均为正值,表明受后期人为作用影响较大,而

有效态氟的净增量均为负值,也验证了前文分析结果中 W_s-F 在灌溉/降水过程中随水迁移的结论;H03剖面土壤除 $Ex-F$ 和 $Fe/Mn-F$ 的净增量较小外,其余氟形态的净增量均为负值,H04剖面土壤TF和各形态氟的净增量均为负值,表明其原始沉积环境中氟含量较高;H06和H08剖面土壤TF和非有效态氟的净增量均为负值,说明可能并不是人类活动导致,而是与原生地质条件有关,但有效态氟受双向的土壤水分运移作用影响,沿毛细管向地表迁移,导致表层含量较高。总体来看,该区土壤氟含量本底值较高,并叠加有一



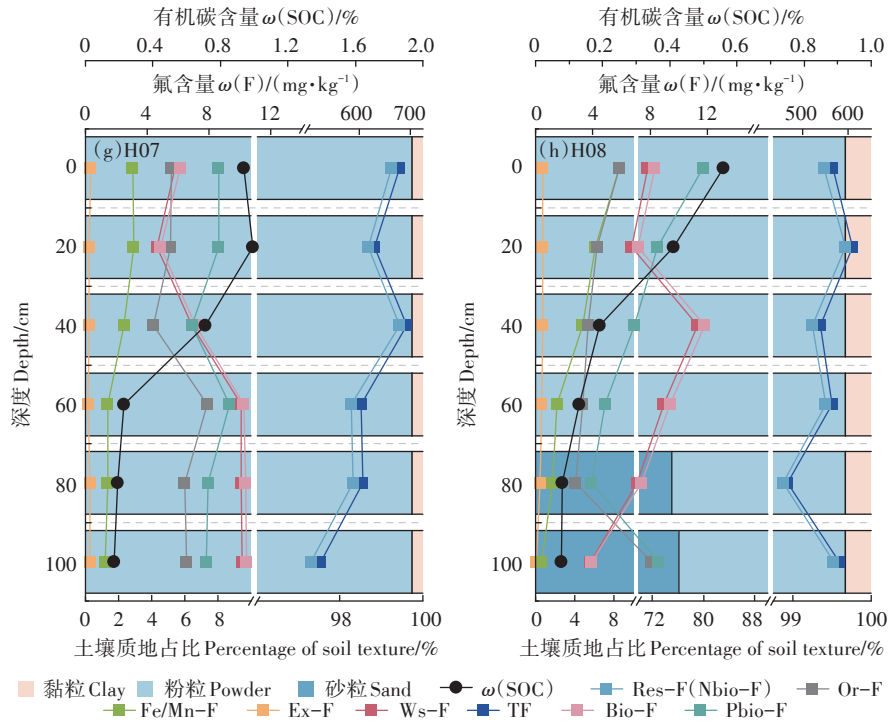


图3 剖面土壤各形态氟含量

Figure 3 Fluorine content of each form of soil in the profile

定程度人类活动的影响。

2.3 影响因素分析

2.3.1 各形态氟之间的相关性

对耕作层土壤中各形态氟进行相关性分析,结果如表8所示。由于TF中Res-F所占比例较高,因此两者呈极显著正相关关系($r=0.996, P<0.01$),说明土壤氟主要由残余态决定;Ws-F与Ex-F呈显著正相关关系($r=0.600, P<0.05$),原因是两者在一定条件下可以相互转化,而其他形态氟的生物有效性较低,在土壤中不易迁移转化,因此相关性不显著;Ex-F还与Or-F呈显著正相关关系($r=0.583, P<0.05$),说明Ex-F在土壤氟形态转化过程中起桥梁作用,都先转化为可交换态再向其他形态转化^[31];而Fe/Mn-F与其他形态氟间无显著相关性,这与张永航^[46]的研究结果不一致,可能是由于土壤类型和作物差异造成氟形态间相关性不同。

2.3.2 各形态氟与土壤理化性质间的相关性

耕作层土壤中各形态氟与土壤性质间的关系如表9所示。Res-F与Al₂O₃、K及Zn呈极显著正相关,与CaO呈极显著负相关,此外,还与Fe、As及B呈显著正相关。分析认为,土壤溶液中的氟可与Al、Fe等离子形成Al-F(AlF₂⁺、AlF₂²⁺、AlF₃、AlF₄⁻、AlF₅²⁻和AlF₆³⁻)

表7 土壤氟净增量($n=8, \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

Table 7 Net increase in soil fluorine($n=8, \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

样品编号 Sample number	TF	Ws-F	Ex-F	Fe/Mn-F	Or-F	Res-F
H01	188	-2.73	0.08	1.75	7.80	181.10
H02	19	-2.46	-0.05	1.25	1.00	19.26
H03	-26	-1.99	0.07	0.02	-0.36	-23.73
H04	-716	-3.66	-0.09	-1.13	-5.17	-705.96
H05	278	-6.04	-0.19	1.03	2.82	280.38
H06	-7	2.14	0.39	-2.57	-3.12	-3.83
H07	154	-4.34	0.05	1.80	-1.00	157.48
H08	-14	3.97	0.41	5.36	-2.24	-21.50

和Fe-F(FeF₂⁺、FeF₂²⁺、FeF₃、FeF₄⁻、FeF₅²⁻和FeF₆³⁻)络合物,这些络合物可被黏土矿物吸附而失去活性^[47],同时导致土壤对Zn、Cu、Hg、As、Pb、Cd等重金属元素的吸附^[48]。

Ex-F与B、K呈极显著/显著负相关,与CaO呈显著正相关。由于氟可与硼离子形成B-F(BF₃、BF₄等)络合物,容易被土壤胶体吸持,降低氟在土壤溶液中的可移动性和生物有效性;K与氟同属亲石元素,都具有较大的亲和力,易与氟形成惰性气体型的离子稳定结构而失去活性^[48]。有研究表明,土壤中氟与Ca

表8 氟的赋存形态间的相关性($n=9$)Table 8 Correlation between the occurrence forms of fluorine($n=9$)

氟的赋存形态 Fluorine occurrence forms	TF	Ws-F	Ex-F	Fe/Mn-F	Or-F	Res-F
TF	1					
Ws-F	0.059	1				
Ex-F	-0.577	0.600*	1			
Fe/Mn-F	0.109	0.267	0.233	1		
Or-F	-0.293	0.200	0.583*	0.067	1	
Res-F	0.996**	0.067	-0.567	0.050	-0.283	1

注:*表示显著水平 $P<0.05$,**表示显著水平 $P<0.01$ 。下同。

Note: * indicates significant level $P<0.05$, ** indicates significant level $P<0.01$. The same below.

易形成稳定的 CaF_2 ,具有较好的伴生作用,但本研究中Ex-F与CaO具有显著正相关性,这可能是由于在碱性土壤中,大量 OH^- 易与 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 生成沉淀,减少与F配合的机会,且大量 OH^- 会与黏土矿物吸附的F发生置换反应,增加土壤中有效态氟^[49]。

Fe/Mn-F与SOC及N呈显著正相关,这与刘金华等^[31]的研究结果一致。值得注意的是,本研究中Fe/Mn-F与Fe、Al并没有显著相关性,这可能是受研究区土壤pH的影响。研究表明,土壤在中、酸性条件下,Fe/Mn-F不仅与无定形铝呈显著相关性,同时与土壤pH呈极显著相关关系,但在碱性环境中却没有相关性^[50]。

表9 不同形态氟与土壤理化性质间的相关性($n=9$)Table 9 Correlation between different forms of fluorine and soil physical and chemical properties($n=9$)

土壤理化指标 Soil physical and chemical indicators	TF	Ws-F	Ex-F	Fe/Mn-F	Or-F	Res-F
pH	<0.001	0.517	-0.050	0.300	-0.317	-0.033
SOC	0.494	-0.167	-0.233	0.683*	<0.001	0.433
CEC	0.577	-0.267	-0.267	0.383	0.050	0.533
Al_2O_3	0.971**	0.100	-0.550	0.300	-0.333	0.950**
CaO	-0.824**	0.084	0.644*	-0.276	0.469	-0.803**
Fe	0.697*	0.008	-0.109	0.176	0.176	0.695*
K	0.845**	0.033	-0.611*	0.444	-0.510	0.812**
N	0.508	-0.201	-0.184	0.636*	0.033	0.452
As	0.695*	0.067	-0.533	-0.300	0.083	0.700*
B	0.586*	-0.200	-0.800**	-0.500	-0.433	0.617*
Mn	0.544	0.150	0.083	0.133	0.083	0.550
P	0.577	-0.283	-0.300	0.517	0.117	0.533
Zn	0.820**	-0.167	-0.400	0.183	-0.050	0.800**

Ws-F和Or-F与土壤性质无显著相关性,这与许多研究^[5,31,51]发现的Ws-F与土壤pH间具有显著相关的结果有一定差异,但与薛粟尹等^[13]和黄春雷等^[48]的研究结果一致,可能是由于研究区小麦田土壤pH(7.85~9.02)呈碱性且范围较窄,以及Ws-F含量所占比例较低所致。研究表明,在土壤 $\text{pH}>7.5$ 时,Ws-F与pH并无明显相关性^[52]。同时耕作层土壤受人为影响太大,会改变Ws-F的一般分布规律。有报道指出,长期施用磷肥显著提高了耕层土壤Ws-F含量^[53]。

2.3.3 各形态氟与土壤理化性质的冗余分析

为进一步验证和解释土壤性质与不同形态氟间的相互作用关系,进行冗余分析并绘制排序图(图4),通过变量的正向选择,共有7个变量(CaO、K、 Al_2O_3 、Zn、As、SOC和P)被最终选择为RDA模型的解释变量,前2个排序轴对土壤氟赋存形态的解释率为99.98%,其中第一轴为99.93%,第二轴为0.05%,说明前两个排序轴所形成的二维线性关系可以充分反映土壤氟赋存形态与环境因子(土壤理化性质)间的响应关系。环境因子箭头的长度反映了环境因子对响应变量的解释量,可以看出 Al_2O_3 、CaO、K、As对土壤氟的赋存形态的影响作用最为强烈;箭头的夹角和投影长度可以反映环境因子与不同形态氟间的相关性,可以看出Ex-F与CaO具有较大的正向关系,Fe/Mn-F与SOC和P具有较大的正向关系,TF和Res-F与 Al_2O_3 、K、As具有较大的正向关系,表明随着CaO含量的增加, Al_2O_3 、K、As含量的减少,Ex-F含量呈增加趋势,TF和Res-F含量呈减少趋势,随着P和SOC含量的增加,Fe/Mn-F呈增加趋势;Ws-F和Or-F的投影点位于坐标原点附近,相关性接近于零。样点间的距离反映了各样点间土壤中不同形态氟含量的相近程度,可以看出H09和H10间的氟含量相近,H12~H15间的氟含量相近,H16和H17间的氟含量相近。

2.4 风险评价

2.4.1 基于地累积指数的土壤氟污染评价

研究区土壤氟的地累积指数见图5(剖面)和图6a(耕作层)所示。可以看出,各采样点 I_{geo} 值均小于1,污染程度在无-中度污染之间。耕作层土壤中,11.11%的样点处于无-中度污染状态,剩余88.89%的样点均处于无污染状态;剖面土壤中,地累积指数均值呈现 $\text{H05}(-0.01)>\text{H04}(-0.09)>\text{H01}(-0.13)>\text{H07}(-0.24)>\text{H06}(-0.28)>\text{H03}(-0.32)>\text{H02}(-0.39)>\text{H08}(-0.40)$ 的现象,其中H01和H05剖面土

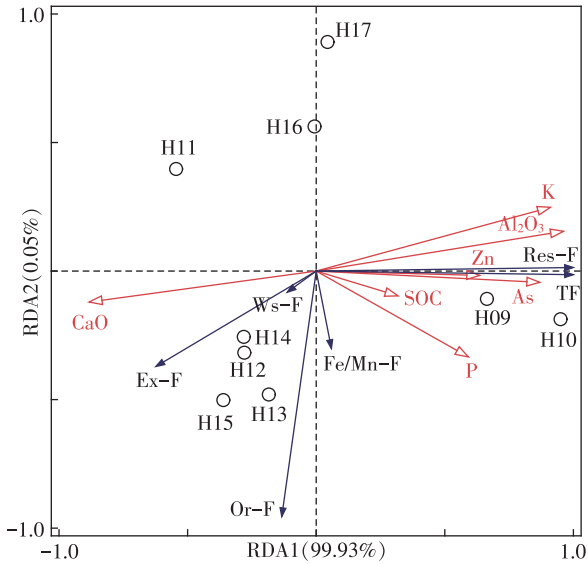


图4 不同形态氟与土壤理化性质间的RDA分析

Figure 4 RDA analysis between different forms of fluorine and soil physical and chemical properties

壤仅有0~20 cm深度处TF的地累积指数大于0,污染程度处于无-中度污染之间,其余深度均为无污染状态;H02、H03、H06、H07、H08剖面土壤氟地累积指数均小于0,处于无污染状态;H04剖面土壤氟地累积指数范围为-0.38~0.84,仅100 cm深度处TF的地累积指数大于0,污染程度处于无-中度污染之间,其余深度均为无污染状态。有研究证明土壤中的氟迁移进入地下水会造成一定污染^[54],H05剖面TF的地累积指数在所有剖面中较高,因此需特别关注,防止氟污染向周边扩散。

2.4.2 基于潜在生态风险指数的土壤氟生态风险评价

研究区土壤中基于TF和氟赋存形态的潜在生态风险评价结果如图6b、图6c和图7所示。可以看出,耕作层土壤中基于TF的潜在生态风险指数介于1.13~1.56之间,处于中等生态风险;基于氟赋存形态的潜在生态风险指数介于0.58~0.80之间,处于低生态风险。剖面土壤中基于TF的潜在生态风险指数介于0.96~2.69之间,除H08剖面底层土壤生态风险较低,H04剖面底层土壤和H05剖面表层土壤生态风险较高外,其余剖面土壤均处于中等生态风险;基于氟赋存形态的潜在生态风险指数介于0.50~1.38之间,除H04剖面底层土壤和H05剖面表层土壤处于中等生态风险外,其余剖面土壤均处于低生态风险。

土壤中基于TF和氟赋存形态的潜在生态风险指数具有相同的变化趋势,但其风险评价结果差异较

大。从TF的 ER_i 来看,只有1.75%的采样点的 ER_i 小于1,属于低生态风险,其余94.74%的采样点处于中等生态风险,3.51%的采样点处于高生态风险;从氟赋存形态的 ER_i 来看,3.51%的采样点处于中等生态风险,其余96.49%的采样点均处于低生态风险。因此,相比于氟赋存形态,采用土壤TF含量来评价其潜在生态风险的结果偏高。

3 结论

(1)耕作层土壤TF含量范围为552~761 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均值为629 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,高于中国土壤氟含量背景值,各形态氟的分布规律为 $\text{Res-F} \gg \text{Or-F} > \text{Ws-F} > \text{Fe/Mn-F} > \text{Ex-F}$ 。土壤剖面中,TF、Res-F和Or-F含量最大值均出现在表层;Ws-F含量随土层深度的增加呈增加趋势;Ex-F的垂向空间变化不显著;Fe/Mn-F在剖面中呈均匀分布。各形态氟含量高低受土壤质地、SOC等土壤理化性质的垂向分布影响。土壤氟净增量表明,研究区土壤氟含量本底值较高,并叠加有一定程度的人类活动的影响。

(2)土壤TF与Res-F呈极显著正相关关系;Ex-F与Ws-F和Or-F呈显著正相关关系;Fe/Mn-F与其他形态氟间无显著相关性。综合分析结果表明,影响TF和Res-F含量的主要因素为 Al_2O_3 ,影响Ex-F含量的主要因素为B,影响Fe/Mn-F含量的主要因素为SOC,Ws-F和Or-F与土壤理化性质间无显著相关性。

(3)地累积指数结果表明,土壤氟污染程度在无污染到无-中度污染之间,污染程度总体较低。基于TF的潜在生态风险指数表明,大部分采样点处于中等生态风险;基于氟赋存形态的潜在生态风险指数表明,大部分采样点处于低生态风险。相比于土壤氟形态,采用土壤TF含量来评价其潜在生态风险的结果偏高。

参考文献:

- [1] YADAV K K, KUMAR S, PHAM Q B, et al. Fluoride contamination, health problems and remediation methods in Asian groundwater: a comprehensive review[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 182: 109362.
- [2] WEHR J B, DALZELL S A, MENZIES N W. Predicting and modelling availability of fluoride in soil from sorption properties[J]. *Soil Use and Management*, 2022, 39(1): 521-534.
- [3] MIKKONEN H G, GRAAFF R V D, MIKKONEN A T, et al. Environmental and anthropogenic influences on ambient background concentrations of fluoride in soil[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 242 (Pt B): 1838-1849.

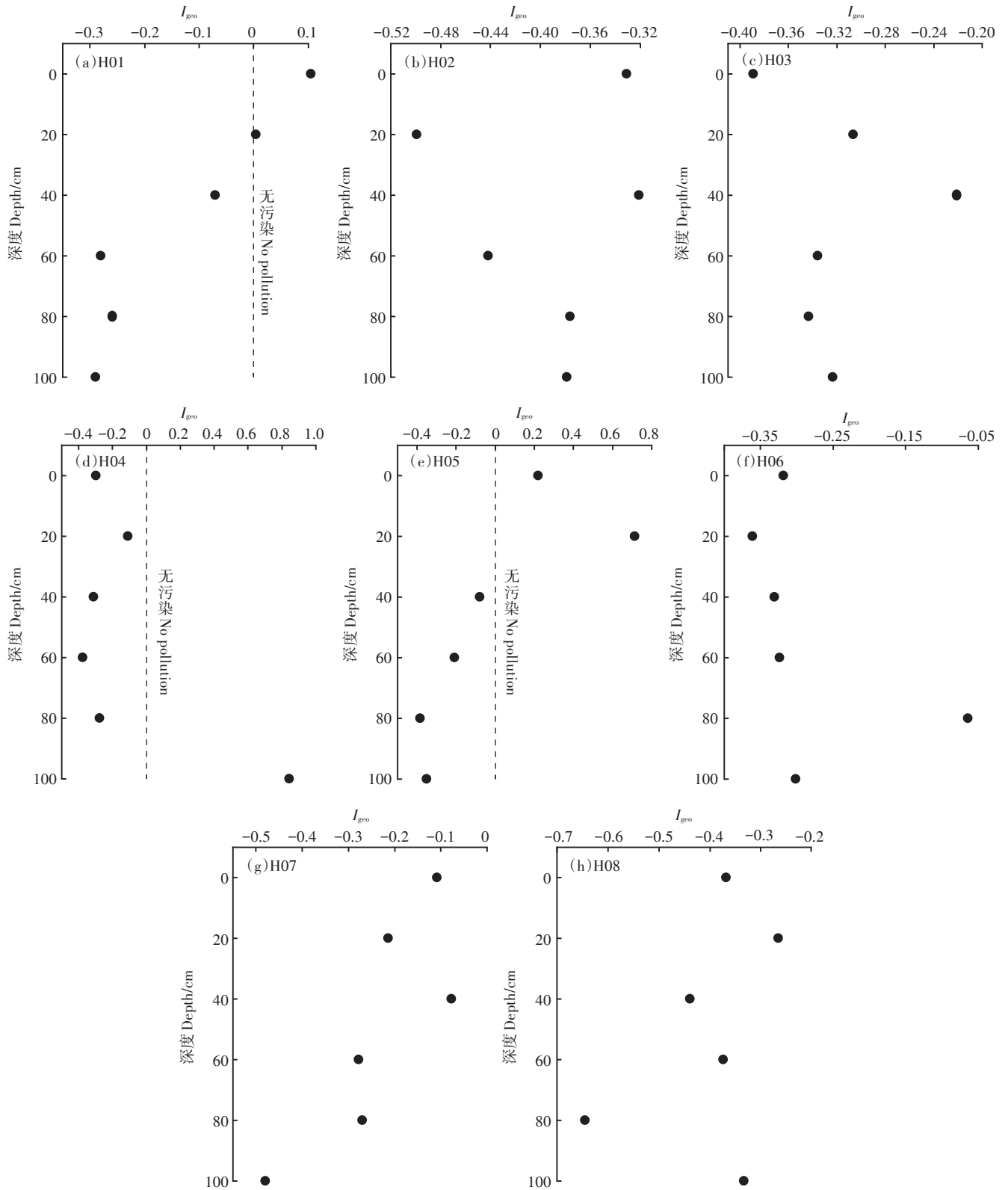


图5 土壤剖面地累积指数(I_{geo})

Figure 5 Soil profile geo-accumulation index(I_{geo})

[4] LI Y, WANG S, PRETE D, et al. Accumulation and interaction of fluoride and cadmium in the soil-wheat plant system from the wastewater

irrigated soil of an oasis region in northwest China[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 595:344-351.

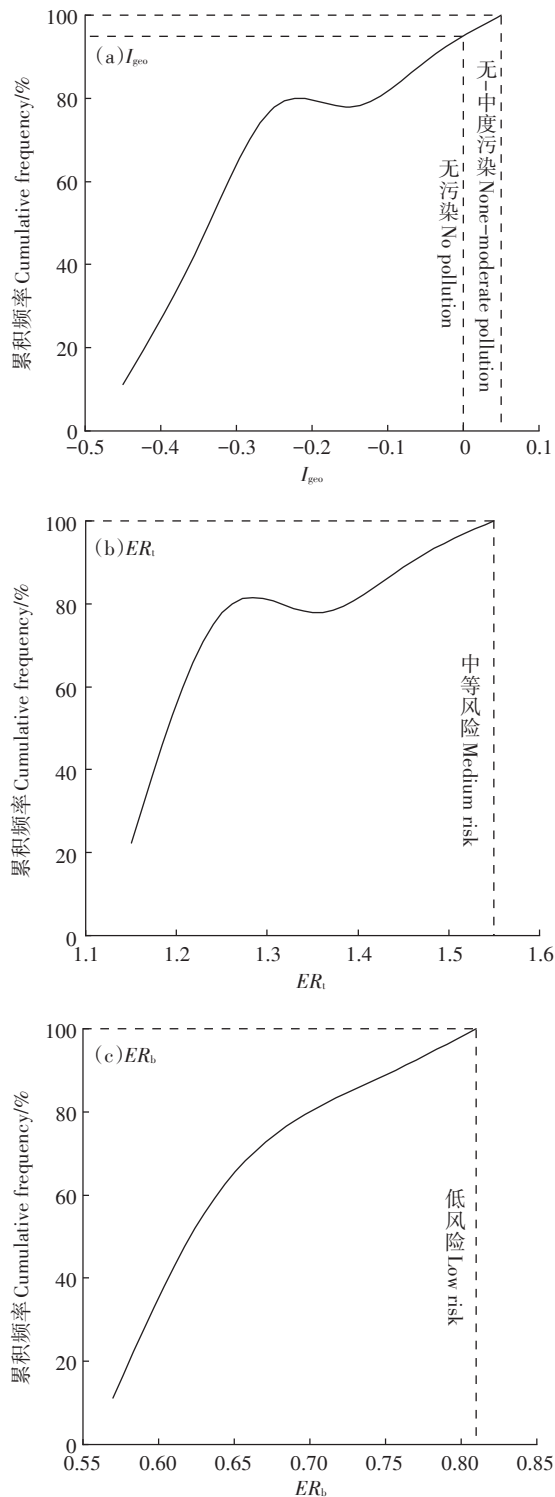


图6 耕作层土壤地累积指数(I_{geo})和潜在生态风险指数(ER)累积频率

Figure 6 Cumulative frequency of geo-accumulation index (I_{geo}) and potential ecological risk index (ER) in cultivated layer soil

[5] MOIRANA R L, MKUNDA J, PEREZ M P, et al. The influence of fertilizers on the behavior of fluoride fractions in the alkaline soil[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2021, 250: 109883.

- [6] REGENSPURG S, VIRCHOW L, WILKE F D H, et al. Origin and migration of fluoride in the area of the Aluto Volcanic Complex (Main Ethiopian Rift)[J]. *Applied Geochemistry*, 2022, 146: 105403.
- [7] HAIDOUTI C. Fluoride distribution in soils in the vicinity of a point emission source in Greece[J]. *Geoderma*, 1991, 49(1/2): 129-138.
- [8] MOIRANA R L, MKUNDA J, MACHUNDA R, et al. Hydroxyapatite-activated seaweed biochar for enhanced remediation of fluoride contaminated soil at various pH ranges[J]. *Environmental Advances*, 2023, 11: 100329.
- [9] 郭志娟, 刘飞, 周亚龙, 等. 雄安新区土壤氟地球化学特征及健康风险评估[J]. *环境科学*, 2023, 44(8): 4397-4405. GUO Z J, LIU F, ZHOU Y L, et al. Potential ecological risk assessment and source analysis of heavy metals in soil-crop system in Xiong' an New District[J]. *Environmental Science*, 2023, 44(8): 4397-4405.
- [10] 李张伟. 粤东凤凰茶区茶叶和土壤氟含量状况调查及影响因素研究[J]. *土壤通报*, 2010, 41(5): 1222-1225. LI Z W. Status of fluorine in the tea leaves and soils in Fenghuang tea gardens of east Guangdong Province and its affecting factors[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2010, 41(5): 1222-1225.
- [11] 时孟杰, 冯建国, 高宗军, 等. 蒸发条件下氟在浅层水-土系统中的二维运移特征[J]. *干旱区资源与环境*, 2020, 34(1): 87-92. SHI M J, FENG J G, GAO Z J, et al. Characteristics of the 2D fluorine transport in shallow water-soil system under evaporation conditions [J]. *Journal of Arid Land Resources and Environment*, 2020, 34(1): 87-92.
- [12] 朱亚群. 陕西省农田土壤有效氟分布特征及其影响因素[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2021. ZHU Y Q. Distribution characteristics and influencing factors of available fluoride in farmland soil of Shaanxi Province[D]. Yangling: Northwest A&F University, 2021.
- [13] 薛粟尹, 李萍, 王胜利, 等. 干旱区工矿型绿洲城郊农田土壤氟的形态分布特征及其影响因素研究: 以白银绿洲为例[J]. *农业环境科学学报*, 2012, 31(12): 2407-2414. XUE S Y, LI P, WANG S L, et al. Chemical forms of fluorine and influential factors in the mining areas of oases, Gansu Province, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(12): 2407-2414.
- [14] 于群英, 慈恩, 杨林章. 皖北地区土壤中不同形态氟含量及其影响因素[J]. *应用生态学报*, 2007, 18(6): 1333-1340. YU Q Y, CI E, YANG L Z. Contents of different soil fluorine forms in north Anhui and their affecting factors[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2007, 18(6): 1333-1340.
- [15] IVANEEV A I, BRZHEZINSKIY A S, KARANDASHEV V K, et al. Assessment of sources, environmental, ecological, and health risks of potentially toxic elements in urban dust of Moscow megacity, Russia [J]. *Chemosphere*, 2023, 321: 138142.
- [16] LI Z, MA T, SHENG Y. Ecological risks assessment of sulfur and heavy metals in sediments in a historic mariculture environment, North Yellow Sea[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2022, 183: 114083.
- [17] 谭力, 王占岐, 薛志斌, 等. 南水北调中线核心水源地土壤氟空间变异特征与污染风险评估[J]. *资源科学*, 2021, 43(2): 368-379. TAN L, WANG Z Q, XUE Z B, et al. Spatial variability and pollution risk assessment of soil fluorine in the core area of the Middle Route of

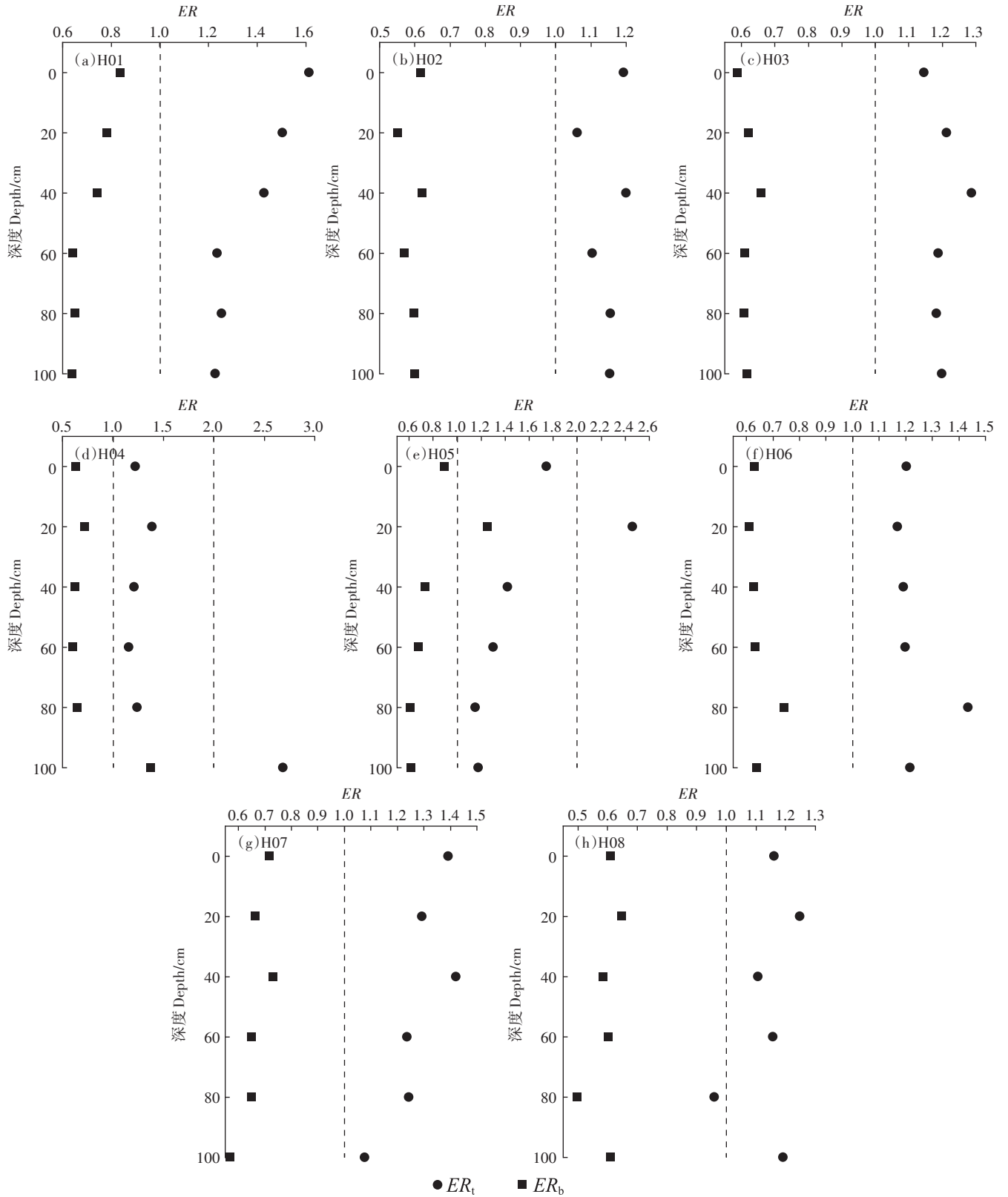


图7 土壤剖面潜在生态风险指数(ER)

Figure 7 Soil profile potential ecological risk index(ER)

the South-to-North Water Transfer Project[J]. *Resources Science*, 2021, 43(2):368-379.

[18] 叶群峰,周小玲.金华市萤石矿区土壤氟污染评价[J]. *环境科学*, 2015, 36(7):2648-2654. YE Q F, ZHOU X L. Assessment of soil

- fluorine pollution in Jinhua fluorite ore areas[J]. *Environmental Science*, 2015, 36(7):2648-2654.
- [19] 薛粟尹, 李萍, 王胜利, 等. 干旱区绿洲土壤氟污染生态风险评估研究[J]. *环境科学*, 2014, 35(3):1075-1080. XUE S Y, LI P, WANG S L, et al. Study on ecological risk assessment technology of fluoride pollution from arid oasis soil[J]. *Environmental Science*, 2014, 35(3):1075-1080.
- [20] 段磊, 王晓轩, 孙亚乔, 等. 煤矸石中氟的赋存特性及生态风险评价[J]. *煤炭转化*, 2021, 44(2):87-96. DUAN L, WANG X X, SUN Y Q, et al. Occurrence characteristics and ecological risk assessment of fluorine in coal gangue[J]. *Coal Conversion*, 2021, 44(2):87-96.
- [21] 康宏, 马超, 刘成, 等. 新型组合除氟工艺对和田市地下水源水的处理效能研究[J]. *给水排水*, 2014, 50(11):15-19. KANG H, MA C, LIU C, et al. Performance of the new defluorinating process for groundwater treatment, Hetian City[J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2014, 50(11):15-19.
- [22] 崔彪, 康宏, 刘成, 等. 和田市地下水水质特征及其处理对策研究[J]. *给水排水*, 2014, 50(4):22-26. CUI B, KANG H, LIU C, et al. Study on the water quality characteristics and treatment measures of the ground water in Hetian City[J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2014, 50(4):22-26.
- [23] 李玲, 邵龙美, 周金龙, 等. 地下水中氟的赋存形态研究:以和田河流域绿洲区为例[J]. *新疆地质*, 2022, 40(3):445-449. LI L, SHAO L M, ZHOU J L, et al. Occurrence forms of fluorine in groundwater: a case study of oasis area in Hetian River basin[J]. *Xinjiang Geology*, 2022, 40(3):445-449.
- [24] 时雯雯, 周金龙, 曾妍妍, 等. 和田地区地下水中氟的分布特征及形成过程[J]. *干旱区研究*, 2022, 39(1):155-164. SHI W W, ZHOU J L, ZENG Y Y, et al. Distribution characteristics and formation of fluorine in groundwater in Hotan Prefecture[J]. *Arid Zone Research*, 2022, 39(1):155-164.
- [25] 李玲, 周金龙, 齐万秋, 等. 和田河流域绿洲区地下水中氟的分布特征及形成过程[J]. *干旱区资源与环境*, 2019, 33(1):112-118. LI L, ZHOU J L, QI W Q, et al. Distribution and formation process of fluorine in groundwater in oasis area of Hotan River basin[J]. *Journal of Arid Land Resources and Environment*, 2019, 33(1):112-118.
- [26] 梁冰. 水化学特征在和田河流域地表水地下水转化关系研究中的应用[D]. 乌鲁木齐:新疆大学, 2018. LIANG B. The application of hydrochemical characteristics on transform relationship between surface water and groundwater in the Hotan River basin[D]. Urumqi: Xinjiang University, 2018.
- [27] 李新平, 崔方让, 魏迎春, 等. 新疆和田开发区土壤系统分类研究[J]. *西北农林科技大学学报(自然科学版)*, 2007, 35(12):133-137. LI X P, CUI F R, WEI Y C, et al. Soil taxonomy in Hetian Development Zone, Xinjiang[J]. *Journal of Northwest A&F University (Natural Science Edition)*, 2007, 35(12):133-137.
- [28] 王万茹, 何秉宇. 孤立绿洲传统农业生产对自然灾害的响应研究:以新疆和田地区为例[J]. *湖北农业科学*, 2022, 61(5):120-126. WANG W R, HE B Y. The response of traditional agriculture to natural disasters in isolated oasis: take Hotan in Xinjiang for example[J]. *Hubei Agricultural Sciences*, 2022, 61(5):120-126.
- [29] 崔方让. 新疆和田开发区土壤系统分类和生产潜力研究[D]. 杨凌:西北农林科技大学, 2007. CUI F R. Soil taxonomy and land potential productivity in Hotan Development Zone, Xinjiang[D]. Yangling: Northwest A&F University, 2007.
- [30] 赵长森. 和田绿洲散耗型水文模型研究与应用[D]. 西安:西安理工大学, 2005. ZHAO C S. Study on dissipative hydrological model & its application to Hotan oasis[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2005.
- [31] 刘金华, 王玉军, 杨靖民, 等. 吉林省西部氟病区苏打盐碱土氟的赋存形态及分布特征[J]. *土壤*, 2017, 49(3):558-564. LIU J H, WANG Y J, YANG J M, et al. Fluorine speciation and distribution characteristics in sodic soil of fluorosis area in western Jilin Province[J]. *Soils*, 2017, 49(3):558-564.
- [32] 易春瑶, 汪丙国, 靳孟贵. 华北平原典型区土壤氟的形态及其分布特征[J]. *环境科学*, 2013, 34(8):3195-3204. YI C Y, WANG B G, JIN M G. Fluorine speciation and its distribution characteristics in selected agricultural soils of North China Plain[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(8):3195-3204.
- [33] 阿丽莉, 王心义, 尹国勋. 焦作市某排氟厂周围典型土壤剖面中不同形态氟的分布特征研究[J]. *土壤通报*, 2013, 44(1):236-239. A L L, WANG X Y, YIN G X. Studies on distribution characteristics of different fluorine in surrounding typical soil profile of the fluorides factory in Jiaozuo City[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2013, 44(1):236-239.
- [34] MULLER G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River[J]. *GeoJournal*, 1969, 2(3):109-118.
- [35] 崔罗肖, 胡启智, 李蒙, 等. 清远电子垃圾拆解区土壤重金属污染空间分布特征及风险评估[J]. *农业环境科学学报*, 2022, 41(10):2200-2211. CUI L X, HU Q Z, LI M, et al. Spatial distribution and risk assessment of heavy metals in the soils of Qingyuan e-waste dismantling area, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2022, 41(10):2200-2211.
- [36] HAKANSON L. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach[J]. *Water Research*, 1980, 14(8):975-1001.
- [37] ZHU L, ZHANG H H, XIA B, et al. Total fluoride in Guangdong soil profiles, China: spatial distribution and vertical variation[J]. *Environment International*, 2007, 33(3):302-308.
- [38] GAN C D, JIA Y B, YANG J Y. Remediation of fluoride contaminated soil with nano-hydroxyapatite amendment: response of soil fluoride bioavailability and microbial communities[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 405:124694.
- [39] 孟昱, 任大军, 张晓晴, 等. 林地土壤氟的形态分布特征及其影响因素[J]. *环境科学与技术*, 2019, 42(9):98-105. MENG Y, REN D J, ZHANG X Q, et al. Speciation and distribution characteristics of fluorine and its impact factor in forest soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 42(9):98-105.
- [40] 秦樊鑫, 吴迪, 黄先飞, 等. 高氟病区茶园土壤氟形态及其分布特征[J]. *中国环境科学*, 2014, 34(11):2859-2865. QING F X, WU D, HUANG X F, et al. Distribution characteristics and speciation of fluorine in tea garden soils in the high fluoride area[J]. *China Environ-*

- mental Science, 2014, 34(11):2859-2865.
- [41] 邵小宇, 张恒, 张书敏, 等. 离子选择电极法测定土壤中水溶性氟提取液温度的控制方式[J]. 岩矿测试, 2021, 40(2):316-323. SHAO X Y, ZHANG H, ZHANG S M, et al. The control mode of extraction temperature for water-soluble fluorine in soils measurement by selective electrode method[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2021, 40(2):316-323.
- [42] 刘征原, 郝瑞彬. 氟的环境地球化学特征及生物效应[J]. 唐山师范学院学报, 2007, 29(2):34-36. LIU Z Y, HAO R B. Environmental geochemistry characteristics of fluorine and its biological effects [J]. *Journal of Tangshan Normal University*, 2007, 29(2):34-36.
- [43] 李张伟. 粤东凤凰山茶区土壤氟化学形态特征及其影响因素[J]. 环境化学, 2011, 30(8):1468-1473. LI Z W. Chemical forms of fluorine in soils from 12 tea gardens of Fenghuang Mountain, east of Guangdong Province[J]. *Environmental Chemistry*, 2011, 30(8):1468-1473.
- [44] 梁秀娟, 方樟, 季超, 等. 高氟湖库底泥中氟的存在形态分析:以洋沙泡水库为例[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2010, 40(3):651-656. LIANG X J, FANG Z, JI C, et al. Analysis on the existing forms of fluorine in the bottom mud of high-fluorine lakes and reservoirs: a case study of Yangshapao Reservoir[J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 2010, 40(3):651-656.
- [45] 安永龙, 殷秀兰, 李文娟, 等. 张家口市万全区某种植区土壤重金属污染评价与来源分析[J]. 环境科学, 2023, 44(6):3544-3561. AN Y L, YIN X L, LI W J, et al. Evaluation and source analysis of soil heavy metal pollution in a planting area in Wanquan District, Zhangjiakou City[J]. *Environmental Science*, 2023, 44(6):3544-3561.
- [46] 张永航. 贵州省地氟病区土壤中氟的形态分布特征[J]. 贵州师范大学学报(自然科学版), 2007, 25(4):41-43. ZHANG Y H. The distribution of fluorine in soil from epidemic fluorosis areas in Guizhou Province[J]. *Journal of Guizhou Normal University (Natural Sciences)*, 2007, 25(4):41-43.
- [47] 郜红建, 金友前, 董艳红, 等. 水溶性有机质对茶园土壤氟形态的影响[J]. 安徽农业大学学报, 2012, 39(3):389-393. GAO H J, JIN Y Q, DONG Y H, et al. Influences of dissolved organic matter on fluoride fractions in soils[J]. *Journal of Anhui Agricultural University*, 2012, 39(3):389-393.
- [48] 黄春雷, 丛源, 陈岳龙, 等. 晋南临汾-运城盆地土壤氟含量及其影响因素[J]. 地质通报, 2007, 26(7):878-885. HUANG C L, CONG Y, CHEN Y L, et al. Fluorine content in soils of the Linfen-Yuncheng basin, southern Shanxi, China, and its influence factors[J]. *Geological Bulletin of China*, 2007, 26(7):878-885.
- [49] 王凌霞, 胡红青, 闵艳林, 等. 茶园土壤水溶性氟含量的模拟调控[J]. 环境科学学报, 2011, 31(7):1517-1525. WANG L X, HU H Q, MIN Y L, et al. Simulated control of water-soluble fluoride content in tea garden soils[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2011, 31(7):1517-1525.
- [50] 吴卫红, 谢正苗, 徐建明, 等. 不同土壤中氟赋存形态特征及其影响因素[J]. 环境科学, 2002, 23(2):104-108. WU W H, XIE Z M, XU J M, et al. Characteristics of forms of fluorine in soils and influential factors[J]. *Environmental Science*, 2002, 23(2):104-108.
- [51] LOGANATHAN P, GRAY C W, HEDLEY M J, et al. Total and soluble fluorine concentrations in relation to properties of soils in New Zealand[J]. *European Journal of Soil Science*, 2006, 57(3):411-421.
- [52] 袁连新, 胡歌鸣. 农业土壤中水溶性氟的分布特征与影响因素分析:以湖北省荆州市为例[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(7):191-194. YUAN L X, HU G M. Spatial distribution characteristics and impact factors of water-soluble fluorine in agricultural soils: a case study of Jingzhou City, Hubei Province[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 34(7):191-194.
- [53] 王伟亚. 长期施用磷肥对农田土壤氟累积与小麦氟吸收的影响及阻控措施[D]. 杨凌:西北农林科技大学, 2022. WANG W Y. Effect of long-term phosphorus fertilization on fluorine accumulation in farmland soil and fluorine absorption by wheat and resistance control measures[D]. Yangling: Northwest A&F University, 2022.
- [54] THAKUR B, LOGANATHAN V A, SHARMA A, et al. Release of geogenic fluoride from contaminated soils of Rajasthan, India: experiments and geochemical modeling[J]. *Water Security*, 2023, 19:100140.