

doi: 10.11720/wtyht.2023.1527

姜冰, 刘阳, 吴振, 等. 高密地区灌溉水及土壤氟地球化学特征[J]. 物探与化探, 2023, 47(5): 1348–1353. <http://doi.org/10.11720/wtyht.2023.1527>

Jiang B, Liu Y, Wu Z, et al. Geochemical characteristics of fluorine in irrigation water and soils in the Gaomi area, Shandong Province, China[J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2023, 47(5): 1348–1353. <http://doi.org/10.11720/wtyht.2023.1527>

# 高密地区灌溉水及土壤氟地球化学特征

姜冰<sup>1,2,3</sup>, 刘阳<sup>1</sup>, 吴振<sup>1,2</sup>, 张德明<sup>1</sup>, 孙增兵<sup>1,2</sup>, 马健<sup>1</sup>

(1. 山东省第四地质矿产勘查院, 山东 潍坊 261021; 2. 山东省地质矿产勘查开发局 海岸带地质环境保护重点实验室, 山东 潍坊 261021; 3. 山东科技大学 地球科学与工程学院, 山东 青岛 266590)

**摘要:** 为研究高密地区灌溉水及土壤氟的分布规律及影响因素, 通过系统采样测试, 获得了灌溉水 pH 值、氟化物含量及土壤 pH、有机质、氟含量等数据, 绘制了地球化学等值线图, 进行了统计、相关性和差异性分析, 探讨了影响因素。结果表明, 研究区灌溉水氟化物含量均值为 1.89 mg/L, 空间变异性强, 高值区分布在北部低平冲积平原区, 大于 2 mg/L 的样本数占比 63.16%, 与水质 pH 值呈显著正相关 ( $P < 0.01$ ); 土壤氟含量均值为  $455 \times 10^{-6}$ , 空间分布较不均匀, 氟高和过剩的区域分布在研究区北部, 土壤氟与土壤 pH、有机质、灌溉水氟化物均呈显著正相关 ( $P < 0.01$ ); 砂姜黑土分布范围内, 灌溉水氟化物含量和土壤氟含量高。本研究揭示了高密地区灌溉水氟化物和土壤氟的本底特征及影响因素, 可为精准防治地方性氟中毒提供地球化学依据。

**关键词:** 灌溉水; 土壤; 氟; 地球化学特征; 高密地区

**中图分类号:** X142; S153

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1000-8918(2023)05-1348-06

## 0 引言

氟是人体必需的微量元素, 其具有双阈值性<sup>[1]</sup>。氟对牙齿和骨骼的形成与结构具有重要功能, 但氟过量又会对人体产生不良影响, 引起骨硬化、韧带钙化等症状, 还会影响骨骼发育, 造成氟斑牙和氟骨症, 形成地方性氟中毒(地氟病)<sup>[2-3]</sup>。氟元素在成土母岩风化过程中有较高的活性, 可以富集于可溶性载体中, 借助水体介质迁移, 其迁移聚集状况受现今环境, 如气候、地形、地貌等的制约<sup>[4-5]</sup>。氟在水与土壤间的转化是可逆的<sup>[6]</sup>, 且受到土壤类型、土壤理化性质等多种因素的影响。于群英等<sup>[7]</sup>研究得出安徽省不同土壤类型氟含量差异显著, 成土母质是主要影响因素, 土壤腐殖质能够吸附固定氟, 土壤 pH 与水溶氟呈显著正相关。侯拓等<sup>[3]</sup>研究发现山东桓台地区土壤氟在垂向上含量变化不大, 受成土作用过程控制显著, 同时与土壤 pH、有机

质呈显著正相关。孙英等<sup>[8]</sup>揭示了塔里木盆地南缘山区周围分布的高氟岩石和矿物是绿洲带地下水氟的补给源, 经过渡区至蒸发区迁移, 干旱的气候条件是地下水氟富集的主要原因, 氟富集时 pH 值也较大。杨笑笑等<sup>[9]</sup>研究发现珠三角新会地区高氟土壤具有地质地形背景控制的显著特征, 高氟土壤与上全新统灯笼沙组的分布范围具耦合关系, 土壤氟与 pH、N、有机质等均呈显著正相关。鲁涵等<sup>[10]</sup>研究认为新疆喀什巴楚县平原区地下水氟的富集主要受气候条件、地形因素、水文地质条件等的影响, 水质呈弱碱性时易出现高氟地下水。通过研读文献可知, 前人对水和土壤氟的地球化学特征研究所采集的样本数量普遍不多, 虽揭示的规律和现象具有显著的参考意义, 但在调查研究精度以及明确高氟水和土壤分布范围方面有所欠缺。本研究基于大样本调查数据, 旨在为高密地区灌溉水和土壤中氟含量的本底特征统计及其影响因素分析提供真实、可靠的数据基础。

收稿日期: 2022-10-20; 修回日期: 2023-01-12

基金项目: 山东省地质矿产勘查开发局地质勘查引领示范项目(KC202207)

第一作者: 姜冰(1984-), 男, 高级工程师, 主要从事生态环境地球化学研究工作。Email: jbing08@163.com

高密市因其特殊的地质环境和水文地质条件,曾是山东省地氟病防治的重点地区,自 20 世纪 80 年代以来,除氟改水便是该地区的一项重点民生工作。本次在前人研究的基础上<sup>[6,11-13]</sup>,采用网格布点原则进行采样并分析测试,通过绘制地球化学等值线图及相关分析、差异性分析等方法,揭示高密地区灌溉水和土壤氟的空间变异规律,掌握其分布状况,探讨影响因素,以期为地方性氟中毒的防治提供基础地球化学依据。

1 研究区概况

高密市是山东省潍坊市的一个县级市,地处山东半岛中部,胶莱平原腹地,面积 1 525.7 km<sup>2</sup>,属暖温带半湿润季风气候,年均降水量 689.1 mm,南部雨量偏大,一般为 700~720 mm,北部偏小,为 645~680 mm,年均蒸发量 1 227.6 mm。研究区总体地势南高北低,地面总坡度约 1/600,南部为低缓丘陵,属泰沂山区末端,发育中生界白垩系莱阳群、青山群、王氏群地层,对应分布碎屑岩类孔隙裂隙水和小范围基岩裂隙水;中部为缓平剥蚀平原,地形起伏小,河流南北走向,形成滨河平地 and 低分水岭地;北部为低平冲积平原,地势低洼、平坦,水系多汇于此。中部和北部对应分布松散岩类孔隙水,土壤类型自南向北总体分为粗骨土、棕壤、褐土、潮土、砂姜黑土等 5 个土类(图 1)。



图 1 研究区土壤类型及灌溉水样点分布  
Fig. 1 Soil types and distribution of irrigation water samples in the study area

2 材料与方法

2.1 样品采集及加工

2.1.1 土壤样品

以网格状均匀布设的原则,兼顾样点代表性,以样点为中心,在周边 50~100 m 范围内,采用“S”形或“X”形设定分样点多点采集 0~20 cm 表层土壤,分样点的采样部位、深度和质量一致,采集时挑出植物根系、石块等杂物,由 4~6 个分样等量混合组成 1 件样品,充分混匀,四分法缩分不少于 1 kg 装入干净棉布袋,放置通风阴凉处自然风干后移交实验室进行处理与测试。本次工作共采集土壤样品 8 197 件,采样密度约 5.4 件/km<sup>2</sup>。

2.1.2 灌溉水样品

灌溉水采集时间为农作物灌溉高峰期,即 2020 年 4 月,根据天然或人工水源分布情况,考虑样点灌溉控制范围,选择水系入口或渠首、渠中和灌溉口处均匀布设样点;浅层地下水灌溉区,按井水点分布情况布设样点;共采集井水 84 件、河水 11 件(分布点位见图 1)。水样采集容器为 2 L 聚乙烯塑料瓶,采集前用采样点处水洗涤样瓶和塞盖 2~3 次,不加任何保护剂,供测 pH 值、F<sup>-</sup>。

2.2 样品处理与测试

样品加工、测试工作由山东省地质矿产勘查开发局海岸带地质环境保护重点实验室完成,参照《土地质量地球化学评价规范》(DZ/T 0295—2016)<sup>[14]</sup>进行样品处理与测试。使用 PHS-3C 型精密 pH 计,采用玻璃电极法测定水质 pH 值<sup>[15]</sup>;使用雷磁 PXSJ-216F 型氟离子计,采用离子选择电极法测定水质氟化物<sup>[16]</sup>;土壤样品经木棒敲碎后全部过 2 mm 孔径尼龙筛,混匀后四分法分为若干份,一份经水浸提(水土比为 2.5:1),采用电位法测定土壤 pH<sup>[17]</sup>,一份过 0.25 mm 孔径尼龙筛后,经油浴加热,采用重铬酸钾氧化法测定有机质<sup>[18]</sup>,一份过 0.149 mm 孔径尼龙筛后,经氢氧化钠碱熔,采用氟离子选择电极法测定土壤氟<sup>[19]</sup>。样品检出率均为 100%,用国家一级标准物质(GBW 系列)检验分析方法准确度和精密度,合格率均为 100%,pH 绝对偏差小于 0.1,测试结果和数据质量满足要求。

2.3 数据处理及空间制图

受自然条件突变的影响,分析数据中可能存在明显偏离的异常值,其不具代表性,且会干扰数据分析结果的稳定性<sup>[20]</sup>,采用 Microsoft Excel 2010 软件,利用正态分布的 3σ 原则对异常值进行剔除后,

进行统计分析,其中土壤 pH 统计剔除  $H^+$  浓度异常值后换算的 pH 值。采用 IBM SPSS Statistics 22.0 软件进行双尾显著性检验和 Pearson 相关性分析,将剔除异常值后形成的缺失值及与缺失值有检验分析关系的变量成对排除。绘制地球化学图时,异常值用平均值加(减)3 倍标准差代替,采用 MapGIS 软件数字地面模型(digital terrain model, DTM)分析,生成不规则三角网(triangular irregular network, TIN),绘制地球化学图。

3 结果与分析

研究区灌溉水氟化物(以  $F^-$  计)、土壤氟及土壤理化指标统计参数如表 1 所示。

表 1 氟含量及土壤理化指标描述性统计  
Table 1 Descriptive statistics of fluorine contents and soil physiochemical indexes

	指标	统计数	异常数	平均值	标准差	变异系数
灌 溉 水	氟化物/ (mg·L <sup>-1</sup> )	92	3	1.89	1.85	0.98
	pH 值	91	4	7.81	0.25	0.03
土 壤	氟/10 <sup>-6</sup>	8066	131	455	167	0.37
	有机质/10 <sup>-3</sup>	8116	81	16.28	5.68	0.35
	pH 值	8033	164	7.11	1.02	0.14

3.1 灌溉水氟

3.1.1 灌溉水氟化物地球化学特征

研究区灌溉水氟化物(以  $F^-$  计)含量平均值为  $1.89\text{ mg/L}$ ,变异系数达 0.98(表 1),空间分布差异性较大,易在局部富集。由图 2 可知,高值区主要分布在研究区北部低平冲积平原区,该区域地层主要发育第四系黑土湖组,土壤类型以砂姜黑土为主,土壤的透水性和富水性差,地势平坦,水体水平运动缓慢,仅有降水补给和蒸发排泄运动,且该区蒸发量显著大于降水量,为高氟灌溉水的形成提供了有利条件<sup>[11]</sup>。参照《农田灌溉水质标准》(GB 5084—2021)<sup>[21]</sup>中的农田灌溉水质氟化物限值,大于  $2\text{ mg/L}$ (一般地区)的样本数有 37 个,占 38.95%,大于  $3\text{ mg/L}$ (高氟区)的样本数有 23 个,占 24.21%,表明研究区灌溉水氟化物超标情况较为严重。

3.1.2 灌溉水氟化物影响因素分析

高密地区南部发育的白垩系青山群碎屑岩类、火山岩类和王氏群沉积碎屑岩类是该区主要的供氟源,岩石中含氟高,氟的易溶性强,岩石经风化和淋溶作用析出大量氟,经地表和地下径流迁移至该区北部低洼处富集<sup>[6,12]</sup>,使地表和地下水富氟。水质 pH 值高可促使含氟硅酸盐矿物溶解,使氟析出,增

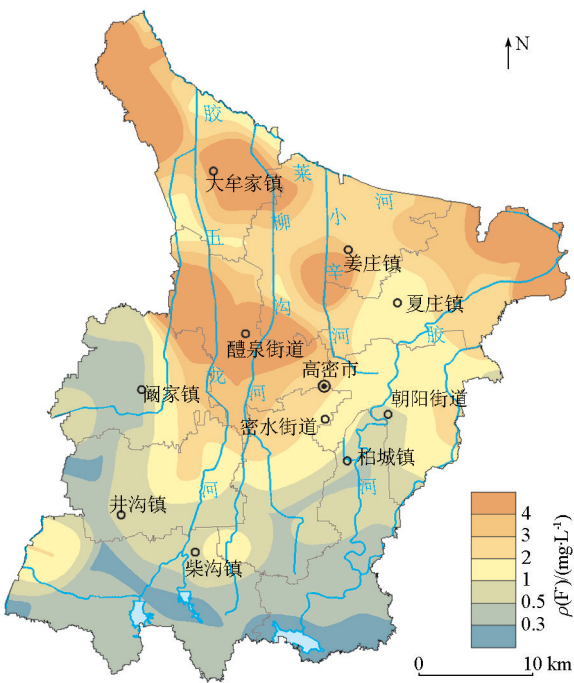


图 2 灌溉水氟化物地球化学分布

Fig. 2 Geochemical distribution of fluoride in irrigation water

加水中氟含量<sup>[22]</sup>。将研究区灌溉水氟化物和水质 pH 值的异常值剔除后,同时成对删除与缺失值有检验分析关系的变量,进行 Pearson 相关分析,灌溉水氟化物含量与水质 pH 值的相关系数  $r = 0.406$  ( $n = 88, P < 0.01$ ),表明灌溉水氟化物受水质 pH 值影响,随水质 pH 值的升高而增加。已有研究证实高氟地下水一般呈弱碱性,氟离子在弱碱性环境下较为活泼,水中  $OH^-$  易将  $F^-$  从含氟矿物晶格表面置换出来,从而使  $F^-$  浓度增加<sup>[10,23]</sup>。

3.2 土壤氟

3.2.1 土壤氟地球化学特征

研究区表层土壤氟含量平均值为  $455 \times 10^{-6}$ ,变异系数为 0.37(表 1),空间分布较不均匀。参照《土地质量地球化学评价规范》(DZ/T 0295—2016)中的土壤氟等级划分标准,即  $w(F) \leq 400 \times 10^{-6}$  为缺乏、 $(400 \sim 500) \times 10^{-6}$  为边缘、 $(500 \sim 550) \times 10^{-6}$  为适量、 $(550 \sim 700) \times 10^{-6}$  为高、 $w(F) > 700 \times 10^{-6}$  为过剩,绘制土壤氟地球化学等级图(图 3),氟高和过剩的区域集中分布在研究区北部,与砂姜黑土分布范围契合,氟缺乏主要分布在南部低缓丘陵区,表明地形地貌、水文地质等条件制约了土壤类型的分布,同时对土壤氟有重要影响。值得注意的是,五龙河上游、胶河、胶莱河的沿线地带出现了低氟带,推断是由于这些河流为常年性河流,水流更替速度快,沿岸岩土体经历了脱氟作用,使得土壤氟含量明显降低,而其他河流多为季节性河流,年内大多数时间全



流域或局部处于断流状态,因此水流对于岩土体的脱氟作用不明显。

3.2.2 灌溉水和土壤理化指标对土壤氟的影响

将剔除异常值后形成的缺失值及与缺失值有检验分析关系的变量成对排除,进行 Pearson 相关分析,土壤氟与理化指标及灌溉水氟化物相关性分析结果如表 2 所示,土壤氟与土壤 pH、有机质、灌溉水氟化物均呈显著正相关,相关系数分别为 0.458( $n$

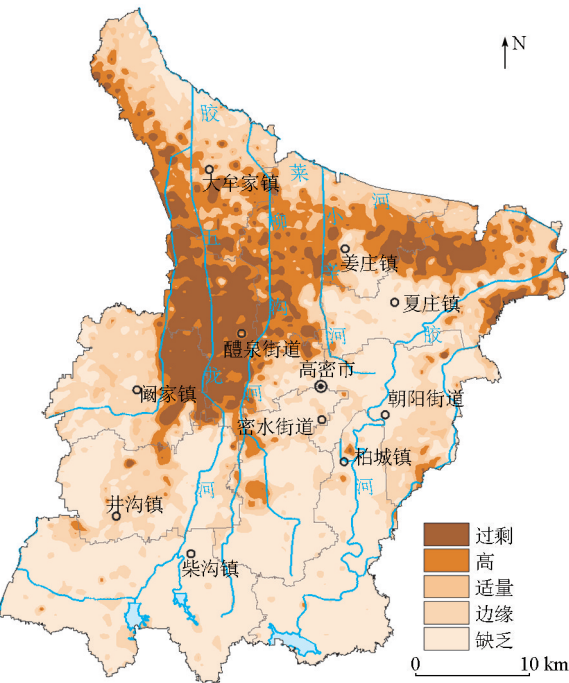


图 3 表层土壤氟地球化学等级

Fig. 3 Geochemical grade map of fluorine in topsoil

表 3 不同土壤类型土壤氟、有机质和 pH 的对比

Table 3 Comparison of soil fluorine, organic matter and pH between different soil types

指标	棕壤	褐土	粗骨土	砂姜黑土	潮土	潍坊市背景值 <sup>[26]</sup>
土壤氟/ $10^{-6}$	306 ± 54 <sup>e</sup>	362 ± 66 <sup>b</sup>	346 ± 85 <sup>b</sup>	547 ± 151 <sup>a</sup>	358 ± 97 <sup>b</sup>	469
土壤有机质/ $10^{-3}$	12.44 ± 4.37 <sup>e</sup>	16.51 ± 5.32 <sup>b</sup>	15.15 ± 4.82 <sup>c</sup>	17.87 ± 5.29 <sup>a</sup>	14.23 ± 6.01 <sup>d</sup>	13.79
土壤 pH	5.71 ± 0.80 <sup>e</sup>	6.39 ± 0.91 <sup>c</sup>	5.86 ± 1.08 <sup>d</sup>	7.64 ± 0.71 <sup>a</sup>	7.11 ± 0.92 <sup>b</sup>	7.43

注:表中同行不同小写字母表示不同土壤类型差异显著( $P < 0.05$ );即 a~e 组,显著性差异由高到低。

丰富的盐基和游离碳酸盐,数千年前湿生植物和水生草本植物曾茂密生长,其氟和有机质含量及土壤 pH 显著高于其他土壤类型,且显著高于潍坊市土壤背景值<sup>[26]</sup>。棕壤主要分布在南部的低缓丘陵区,已开垦为农田,土层浅薄,植被覆盖度低,且经受了较强烈的淋溶和黏化作用,可溶盐和盐基成分基本被淋失,一般呈酸性或微酸性,其氟和有机质含量及土壤 pH 显著低于其他土壤类型,且显著低于潍坊市土壤背景值。褐土发育在丘陵坡麓和山前平原,粗骨土发育在岩石残坡积风化物之上,潮土由近代河流沉积物发育而成。各土壤类型的成土条件和过程不同,理化性质也有所差异,导致了土壤氟含量的差

表 2 土壤氟与理化指标及灌溉水氟化物的相关性

Table 2 Correlation between soil fluorine and soil physiochemical indexes, fluoride in irrigation water

	土壤 pH	土壤有机质	灌溉水氟化物
与土壤氟的 Pearson 相关性	0.458 **	0.411 **	0.653 **
显著性(双尾)	0	0	0
样品数	7902	7986	91

注:“\*\*”表示相关性达  $P < 0.01$  显著水平。

= 7 902,  $P < 0.01$ )、0.411( $n = 7 986, P < 0.01$ )、0.653( $n = 91, P < 0.01$ )。土壤元素含量与土壤理化性质有着必然的联系,不同的成土母质和土壤类型也导致了土壤理化性质的差异<sup>[24]</sup>。研究区土壤氟含量随土壤 pH 的升高和有机质的积累而增加,土壤 pH 的升高致使氟的迁移活性增强,在土壤胶体表面,OH<sup>-</sup>逐步取代 F<sup>-</sup>,F<sup>-</sup>逐步被释放<sup>[25]</sup>,有机质含有多种类型的含氧官能团,连接着许多阳离子,为 F<sup>-</sup>提供了吸附位,对 F<sup>-</sup>起吸附固定作用<sup>[3]</sup>,因此土壤的酸碱度和有机质含量影响着氟的迁移和积累。氟在水与土壤间的转化是可逆的,水中的氟化物含量升高会引起土壤氟含量的升高,土壤富氟同样会引起水中氟化物含量升高<sup>[6]</sup>,因此灌溉水氟化物与对应点位土壤氟呈显著正相关。

3.2.3 土壤类型对土壤氟的影响

剔除各类土壤氟含量异常值后的统计结果见表 3,可见不同土壤类型中氟含量具有显著差异。砂姜黑土发育在大型洼地,成土母质为第四纪以来的浅湖相沉积物,土壤透水性和富水性差,质地黏重,含

异。

4 结论

1)研究区灌溉水氟化物含量均值为 1.89 mg/L,土壤氟含量均值为  $455 \times 10^{-6}$ ,富氟灌溉水和土壤分布在北部低平冲积平原区,与砂姜黑土分布范围契合。灌溉水氟化物含量与水质 pH 呈显著正相关,土壤氟含量与土壤 pH、有机质含量呈显著正相关。土壤氟含量与灌溉水氟化物含量呈显著正相关,氟在水与土壤间的转化具有可逆性。

2)不同土壤类型成土条件、成土过程不同,土

壤理化性质有所差异,对土壤氟含量也形成了差异性影响,砂姜黑土中氟含量显著高于其他土壤类型,棕壤中氟含量显著低于其他土壤类型。

参考文献 (References) :

[1] 谭力,王占岐,薛志斌,等. 南水北调中线核心水源区土壤氟空间变异特征与污染风险评价[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 the South-to-North Water Transfer Project[J]. Resources Science, 2021, 43(2): 368-379.

[2] Wang Y X, Li J X, Ma T, et al. Genesis of geogenic contaminated groundwater: As, F and I[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2021, 51(24): 2895-2933.

[3] 侯拓,冯海艳,杨忠芳,等. 山东省桓台地区土壤 F 的地球化学特征及其影响因素[J]. 地质通报, 2021, 40(9): 1584-1591.

Hou T, Feng H Y, Yang Z F, et al. Geochemical characteristics and influencing factors of soil fluorine in the Huantai area of Shandong Province[J]. Geological Bulletin of China, 2021, 40(9): 1584-1591.

[4] More S, Dhakate R, Ratnal G V, et al. Hydrogeochemistry and Health Risk Assessment of groundwater and surface water in fluoride affected area of Yadadri-Bhuvanagiri District, Telangana State, India[J]. Environmental Earth Sciences, 2021, 80(7): 1-18.

[5] 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.

Yang J Y, Gou M. The research status of fluorine contamination in soils of China[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2017, 26(3): 506-513.

[6] 李彩霞, 于兆安, 吴衍华. 山东高密地区高 F 区水文地球化学特征[J]. 地质通报, 2008, 27(5): 689-699.

Li C X, Yu Z A, Wu Y H. Hydrogeochemical characteristics of high-fluorine groundwater in the Gaomi area, Shandong, China[J]. Geological Bulletin of China, 2008, 27(5): 689-699.

[7] 于群英, 李孝良, 汪建飞, 等. 安徽省土壤氟含量及其赋存特征[J]. 长江流域资源与环境, 2013, 22(7): 915-921.

Yu Q Y, Li X L, Wang J F, et al. Content of fluorine and characteristics of fluorine forms in soils of Anhui Province[J]. Resources and Environment in the Yangtze Basin, 2013, 22(7): 915-921.

[8] 孙英, 周金龙, 杨方源, 等. 塔里木盆地南缘绿洲带地下水砷氟碘分布及共富集成因[J]. 地学前缘, 2022, 29(3): 99-114.

Sun Y, Zhou J L, Yang F Y, et al. Distribution and co-enrichment genesis of arsenic, fluorine and iodine in groundwater of the oasis belt in the southern margin of Tarim Basin[J]. Earth Science Frontiers, 2022, 29(3): 99-114.

[9] 杨笑笑, 曾道明, 罗先焰, 等. 珠三角新会地区表层土壤硒、氟、碘地球化学特征研究[J]. 地球与环境, 2020, 48(2): 181-189.

Yang X X, Zeng D M, Luo X R, et al. Geochemical characteristics of selenium, fluorine and iodine in surface soils of the Xinhui Area, the Pearl River Delta, China[J]. Earth and Environment, 2020, 48(2): 181-189.

[10] 鲁涵, 曾妍妍, 周金龙, 等. 巴楚县浅层地下水中氟的分布特征及影响因素分析[J]. 环境化学, 2021, 40(11): 3455-3463.

Lu H, Zeng Y Y, Zhou J L, et al. Distribution characteristics and influencing factors of fluorine in shallow groundwater of Bachu County[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40(11): 3455-3463.

[11] 高宗军, 张福存, 安永会, 等. 山东高密高氟地下水成因模式与原位驱氟设想[J]. 地学前缘, 2014, 21(4): 50-58.

Gao Z J, Zhang F C, An Y H, et al. The formation and model of highly-concentrated fluoride groundwater and in-situ fluoride dispelling assumption in Gaomi City of Shandong Province[J]. Earth Science Frontiers, 2014, 21(4): 50-58.

[12] 王存龙, 庞绪贵, 王红晋, 等. 高密市高氟地下水成因研究[J]. 地球与环境, 2011, 39(3): 355-362.

Wang C L, Pang X G, Wang H J, et al. High-F groundwater in Gaomi City-Its genetic study[J]. Earth and Environment, 2011, 39(3): 355-362.

[13] 韩晔, 郑玉萍, 张涛, 等. 山东省高密市高氟区地球化学及水文地球化学特征[J]. 物探与化探, 2013, 37(6): 1107-1113.

Han Y, Zheng Y P, Zhang T, et al. Geochemical and hydrogeochemical characteristics of high fluorine area in Gaomi, Shandong[J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2013, 37(6): 1107-1113.

[14] 中华人民共和国国土资源部. DZ/T 0295—2016 土地质量地球化学评价规范[S]. 北京:地质出版社, 2016.

Ministry of Land and Resources of the People's Republic of China. DZ/T 0295—2016 Specification of land quality geochemical assessment[S]. Beijing: Geological Publishing House, 2016.

[15] 国家环境保护局. GB 6920—1986 水质 pH 值的测定 玻璃电极法[S]. 北京:中国环境科学出版社, 1986.

State Environmental Protection Administration of China. GB 6920—1986 Water quality-determination of pH value-Glass electrode method[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 1986.

[16] 国家环境保护局. GB 7484—1987 水质氟化物的测定 离子选择电极法[S]. 北京:中国环境科学出版社, 1987.

State Environmental Protection Administration of China. GB 7484—1987 Water quality-determination of fluoride-Ion selective electrode method[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 1987.

[17] 中华人民共和国农业部. NY/T 1377—2007 土壤 pH 的测定[S]. 北京:中国标准出版社, 2007.

Ministry of Agriculture of the People's Republic of China. NY/T 1377—2007 Determination of pH in soil[S]. Beijing: Standards Press of China, 2007.

[18] 中华人民共和国农业部. NY/T 1121. 6—2006 土壤检测第 6 部分:土壤有机质的测定[S]. 北京:中国标准出版社, 2006.

Ministry of Agriculture of the People's Republic of China. NY/T 1121. 6—2006 Soil testing-Part 6: Method for determination of soil organic matter[S]. Beijing: Standards Press of China, 2006.

[19] 中华人民共和国环境保护部. HJ 873—2017 土壤水溶性氟化物和总氟化物的测定 离子选择电极法[S]. 北京:中国环境科学出版社, 2017.

Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of

China. HJ 873—2017 Soil-determination of water soluble fluoride and total fluoride-ion selective electrode method[S]. Beiing: China Environmental Science Press, 2017.

[20] 李炳钊. 概率统计[M]. 上海: 同济大学出版社, 1994.

Li B Z. Probability and statistics[M]. Shanghai: Tongji University Press, 1994.

[21] 中华人民共和国生态环境部, 国家市场环境监督管理总局. GB 5084—2021 农田灌溉水质标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.

Ministry of Ecological Environment of the People's Republic of China, State Administration of Market Environment Supervision. GB 5084—2021 Standard for irrigation water quality[S]. Beijing: Standards Press of China, 2021.

[22] 王存龙, 王增辉, 陈磊, 等. 寿光市高氟地下水的分布规律和成因[J]. 物探与化探, 2012, 36(2): 267–272.

Wang C L, Wang Z H, Chen L, et al. Distribution regularity and genesis of high-fluorine underground water in Shouguang City[J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2012, 36(2): 267–272.

[23] 荆秀艳, 李小珍, 王文姬, 等. 银川平原地下水中氟分布特征及健康风险评价[J]. 环境科学与技术, 2022, 45(2): 174–181.

Jing X Y, Li X Z, Wang W J, et al. Distribution characteristics and health risk assessment of fluorine in groundwater in Yinchuan Plain[J]. Environmental Science & Technology, 2022, 45(2): 174–181.

[24] 姜冰, 王松涛, 孙增兵, 等. 山东省青州市土壤养分元素有效量及其影响因素[J]. 土壤, 2021, 53(6): 1221–1227.

Jiang B, Wang S T, Sun Z B, et al. Available contents of soil nutrient elements and their influencing factors in Qingzhou City, Shandong Province[J]. Soils, 2021, 53(6): 1221–1227.

[25] 王滨滨, 郑宝山, 廖昂. 氟在土壤中的富集与淋滤[J]. 矿物学报, 2010, 30(4): 496–500.

Wang B B, Zheng B S, Liao A. Fluoride enrichment and leaching in the soil: A review[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2010, 30(4): 496–500.

[26] 庞绪贵, 代杰瑞, 陈磊, 等. 山东省 17 市土壤地球化学背景值[J]. 山东国土资源, 2019, 35(1): 46–56.

Pang X G, Dai J R, Chen L, et al. Soil geochemical background value of 17 cities in Shandong Province[J]. Shandong Land and Resources, 2019, 35(1): 46–56.

Geochemical characteristics of fluorine in irrigation water and soils in the Gaomi area, Shandong Province, China

JIANG Bing<sup>1,2,3</sup>, LIU Yang<sup>1</sup>, WU Zhen<sup>1,2</sup>, ZHANG De-Ming<sup>1</sup>, SUN Zeng-Bing<sup>1,2</sup>, MA Jian<sup>1</sup>

(1. Shandong Provincial No. 4 Institute of Geological and Mineral Survey, Weifang 261021, China; 2. Key Laboratory of Coastal Zone Geological Environment Protection, Shandong Geology and Mineral Exploration and Development Bureau, Weifang 261021, China; 3. College of Earth Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China)

**Abstract:** This study aims to ascertain the distribution patterns and influencing factors of fluorine in irrigation water and soils in the Gaomi area, Shandong Province, China. Through systematic sampling and testing, this study obtained data including the pH and fluoride concentration of irrigation water and the pH, organic matter, and fluorine concentration of soils. Based on these data, this study plotted the geochemical contour maps for statistical, correlation, and difference analyses. Furthermore, this study explored the influencing factors. The results are as follows: (1) The irrigation water in the study area has a fluoride concentration of 1.89 mg/L on average, which shows strong spatial variability. Zones with high fluoride concentrations in irrigation water are distributed in the northern low-flat alluvial plain, with the number of samples with fluoride concentrations greater than 2 mg/L accounting for 63.16%. There is a significant positive correlation between the fluoride concentration in the irrigation water and the pH ( $P < 0.01$ ); (2) The soils have a fluoride concentration of  $455 \times 10^{-6}$  on average, which shows an inhomogeneous spatial distribution. Zones with high or excess fluorine concentrations are distributed in the northern part of the study area. The fluorine concentrations of soils show significant positive correlations with the pH and organic matter of soils and the fluoride concentration of irrigation water ( $P < 0.01$ ); (3) The fluoride concentrations in the irrigation water and soils are high in the distribution area of lime concretion black soil. The results of this study reveal the background characteristics and influencing factors of fluoride in the irrigation water and soils of the Gaomi area, providing a geochemical basis for the precise prevention and control of endemic fluorosis.

**Key words:** irrigation water; soil; fluorine; geochemical characteristics; Gaomi area

(本文编辑: 蒋实)