

# 运城盆地土壤中氟运移规律动态试验研究

张红梅

(中国地质大学(北京)水资源与环境学院, 北京 100083)

**提要:**针对运城盆地氟污染重点区域取土,借助土柱物理模型试验装置,进行了氟污染物在土壤中的迁移规律研究。得到了不同质地的土壤在连续输入不同污染物浓度条件下,土壤中氟离子浓度随时空变化的过程。结果表明,氟离子化学性质活泼,在土壤中迁移过程比较复杂,氟吸附过程中伴随羟基  $\text{OH}^-$  的释放,故实验过程中土壤溶液 pH 值由中性过渡到碱性。由于受吸附和解吸作用的影响,表现在氟离子穿透曲线对称性不好,各测点浓度峰值沿程逐渐衰减,拖尾现象严重,垂向迁移距离非常有限,因此运城盆地土壤中的氟离子很难直接垂向淋滤到浅层地下水中,这与实测资料结果一致。

**关 键 词:**土壤;氟;运移规律;动态试验

**中图分类号:** P641.69

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1000-3657(2010)03-0686-04

对氟污染物的研究,是目前十分关注的环境热点问题之一。氟中毒是山西省分布最为广泛的一种地方病。有重度病区 9 个县,中度病区 41 个县,轻度病区 15 个县,影响人口 245 万。其中运城盆地北部氟中毒较为严重,分布也较为集中。前人研究认为运城盆地高氟污染形成的原因主要是该盆地含氟矿物引起的,依据 2007 年山西省运城盆地土壤和水的地球化学分析结果:土壤中的氟含量与其对应的浅层地下水氟含量分布不一致,即土壤中氟含量高的地区对应的地下水中氟含量并不一定高。为了研究氟污染物的危害程度及迁移特征,必须了解污染物在多孔介质中的运移规律以及预测其动态分布。因此研究氟化物在水土系统中的迁移规律,成为预测和控制氟化物运移的关键。因氟具有特殊的化学特性,前人的研究主要集中在氟的吸附和解吸模型方面<sup>[1-3]</sup>。由于氟元素化学性质活泼,影响其在土壤中迁移和富集的因素很多,本文是以氟离子为研究对象,借助土柱物理模型实验装置,研究氟离子在不同质地土壤中注入不同的氟离子浓度后随时间和空间的动态分布规律;解释说明土壤中氟含量高的地区所对应的地下水中氟含量并不一定高的原因。该研究可为山西省防治氟对环

境危害程度的预测分析、确定科学的治理对策打下基础。

## 1 实验材料与方法

为研究氟离子浓度在不同土壤中沿垂向随时间和空间的变化规律,特别设计了外直径为 40 cm,高度为 100 cm 的大型有机玻璃土柱扰动土物理模型试验(图 1)。土柱侧面共设有 5 个陶土头取样管。各测管的位置距离土柱底部的高度分别为:

管 1:  $z=85$  cm; 管 2:  $z=55$  cm; 管 3:  $z=25$  cm; 管 4:  $z=20$  cm; 管 5:  $z=10$  cm。

试验开始之前,首先将 2 个大土柱用清水进行淋滤,按试验要求抽取采样点的土壤液相水体,并进行水样化验分析,确定土柱内土壤溶液中  $\text{F}^-$  的本底浓度值。本文试验开始前,经过 7 天时间的淋滤,土柱各测点的初始浓度基本均匀。开始试验时,在两个土柱顶部连续注入  $\text{NaF}$  溶液,1<sup>#</sup> 大土柱原液中  $\text{F}^-$  的浓度为 0.1 mol/L,注入平均流量为 3.7 mL/min,3<sup>#</sup> 大土柱原液中  $\text{F}^-$  的浓度为 0.3 mol/L,注入流量为 0.4 mL/min。注完原液以后,立刻改换成用清水进行淋滤,这一淋滤过程持续相当长一段时间。加入运移



图 1 土柱试验装置图  
1—溢流孔;2—有机玻璃土柱;3—试验土样;  
4—取样管;5—支架  
Fig.1 Test device of soil column  
1—Overflow hole;2—Plexiglass soil column;  
3—Test soil;4—Water sample tube;5—Support

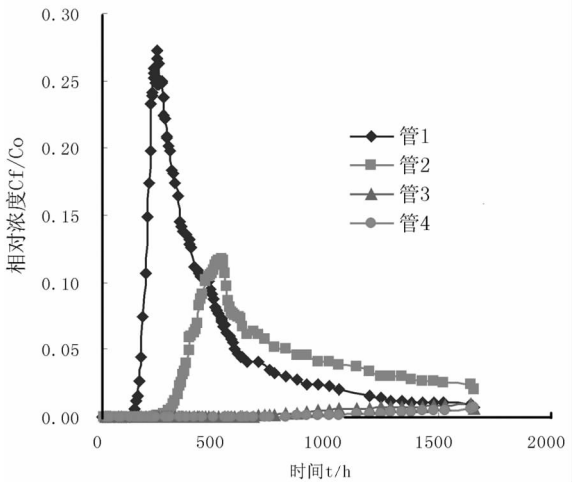


图 2 1# 大土柱注入 NaF 溶液不同测点的氟离子  
穿透曲线  
Fig.2 Breakthrough curves of F<sup>-</sup> for No. 1 soil  
column at different measuring points

溶液后,每隔一定时间从土柱下端取样,氟离子浓度测定采用 PF-1C(201)型氟电极,参比电极 为 802 型单液接饱和和甘汞电极。根据氟标准浓度-电位曲线即可求出溶液的氟离子浓度。试验中为了消除试样间离子强度与 pH 的差异,在测定氟离子浓度时,加入了离子强度调节剂柠檬酸钠 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Na<sub>3</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O)。在注入清水阶段,同样也每隔一定时间从土柱各测点取样分析化验氟离子浓度。

2 结果与分析

根据实测资料进行过程线作图,图 2、图 3 分别为 1# 大土柱、3# 大土柱注入 NaF 溶液时,通过土柱不同测点的穿透曲线,图中横坐标为时间 t,纵坐标为氟离子相对浓度 Cf/Co, 其中 Co 为输入 NaF 溶液中的 F<sup>-</sup>离子浓度,Cf 代表任意时刻取样所测液体的 F<sup>-</sup>离子浓度。由图可见,穿透曲线的形状由测点管 1 的浓度峰值高、分布窄到尾部出水口处的浓度峰值低、分布宽,并依次出现严重的拖尾现象。比较两图中各条穿透曲线的浓度峰值可看出,管 1 和管 2 测点的相对浓度峰值较高,管 3 以后各管的浓度峰值很低,表明两种土壤吸附氟的能力较高。因 3# 大土柱试验土壤比 1# 大土柱试验土粘粒含量高,而 1# 大土柱、3# 大土柱注入原液中 F<sup>-</sup>的浓度分别为 0.1 mol/L 和 0.3 mol/L,1# 大土柱管 1 的浓度峰值

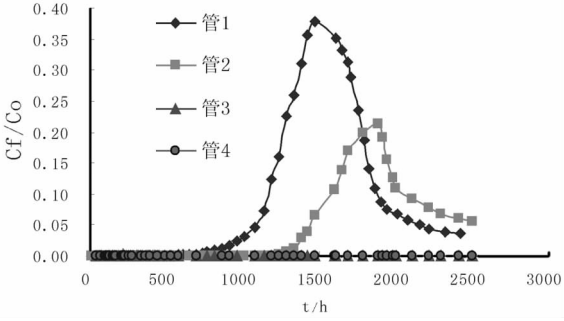


图 3 3# 大土柱注入 NaF 溶液不同测点的氟离子  
穿透曲线  
Fig.3 Breakthrough curves of F<sup>-</sup> for No. 3 soil  
column at different measuring points

达到 0.27,3# 大土柱管 1 的浓度峰值达到 0.377,表明 3# 大土柱土壤比 1# 大土柱土壤吸附氟的能力更高。粘粒含量的增多,增加了土壤比表面,使得土壤吸附氟的能力也越强,随着氟的吸附不断地有 OH<sup>-</sup>被释放出来。由于土壤溶液中增加了 OH<sup>-</sup>,势必导致土壤 pH 的增高,这与试验过程中土壤溶液由中性逐渐过渡到碱性的结果是一致的。由氟的特殊化学性质可知,在长时间运移过程中,它还有可能与其他离子形成氟络合物,本试验由于条件所限只检测了氟离子的浓度。综合以上各种影响因素,导致氟离子在迁移过程中浓度峰值沿程逐渐衰减,但吸附作用是主要的。当土壤水分逐渐增多,水流速度较低

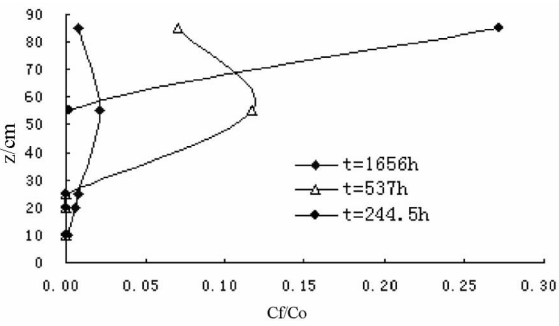


图 4 1# 大土柱不同时刻氟离子空间变化曲线  
Fig.4 Changing curves of F- for No. 1 soil column at different moments

时,孔隙之间的溶质弥散和质流交换增多,溶质运移的速度变慢,溶质运移时间加长,溶质运移的穿透曲线变得平缓了。这就是随着试验时间的增长,后面测点的穿透曲线拖尾现象越严重的原因。

由 1# 大土柱和 3# 大土柱各测点在不同时刻氟离子浓度空间分布 (图 4~5),可以看出在取样管 3 及以下各测点氟离子浓度都很小,而管 3 距土柱顶部距离为 54 cm,表明试验所取两种土壤对氟的吸附能力较强,即氟离子向下迁移 54 cm 后浓度衰减很快,再往下迁移就很困难了。主要是土壤中粘性含量较多,增加了土壤比表面,同时土壤中含有铁、铝、钙及其氧化物,这些物质的存在增加了对土壤溶液中氟的吸附而使其失去活性,致使水溶性氟含量降低,土壤吸附氟的能力加强。

3 结 论

根据上述土柱试验结果分析,可以得到以下初步结论:

(1)氟离子化学性质活泼,在土壤中迁移过程比较复杂,由于受吸附和解吸作用的影响,表现在氟离子穿透曲线对称性不好,各测点浓度峰值沿程逐渐衰减,拖尾现象严重,用清水淋滤净化过程所需时间很长。

(2)试验过程中土壤溶液 pH 值由中性过渡到碱性。因试验土壤中含有粘性颗粒、铁、铝、钙及其氧化物等,土壤中 Fe、Al 氧化物胶体是 F- 的主要吸附剂。氧化物表面与中心金属离子配位的碱性最强的 A 型羟基(-OH<sup>-1/2</sup>)或水合基(-OH<sub>2</sub><sup>+1/2</sup>)均可与 F- 发生配位体交换吸附而不受胶体表面带电符号的限制。

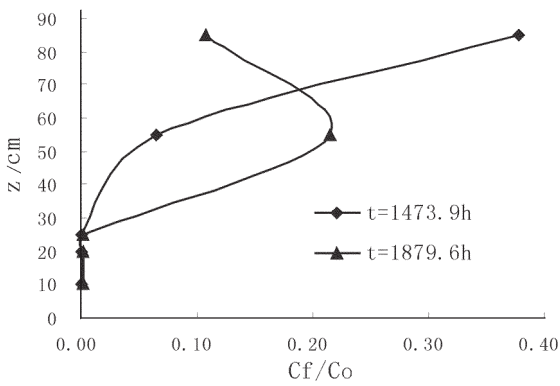
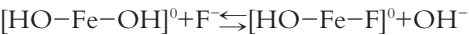
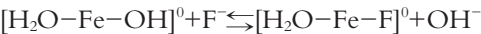


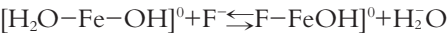
图 5 3# 大土柱不同时刻氟离子空间变化曲线  
Fig.5 Changing curves of F- for No. 3 soil column at different moments

制。而这些物质的存在增加了对土壤溶液中氟的吸附而使其失去活性,致使水溶性氟含量降低。如氧化铁表面对氟的吸附模式如下<sup>[1]</sup>:

与配位羟基交换



与配位水合基交换



从以上几个吸附模式看出,其吸附机理是溶液中 F- 取代了土壤胶体上的 OH<sup>-</sup>。因此氟吸附过程中伴随羟基 OH<sup>-</sup> 的释放。由于土壤溶液中增加了 OH<sup>-</sup>,势必导致土壤 pH 的增高。

(3)根据氟污染物在垂向上各测点浓度的试验结果分析,氟离子在向下迁移过程中,由于受吸附作用影响,垂向迁移距离非常有限,因此运城盆地土壤中的氟离子很难直接垂向淋滤到浅层地下水中,该结果与山西省地质调查院大调查项目实测土壤高氟含量地区和浅层地下水高氟含量地区分布不对应是一致的。

参考文献(References):

[1] 谢正苗, 吴卫红, 徐建民. 环境中氟化物的迁移和转化及其生态效应[J]. 环境科学进展, 1999, 7(2):40-52.  
Xie Zhengmiao, Wu Weihong, Xu Jianmin. Translocation and transformation of fluorides in the environment and their biological effects[J]. Advances in Environmental Sciences, 1999,7(2):40-52(in Chinese with English abstract).  
[2] 吴敦放, 袁法松. 杭州市半山地区氟在水土系统中迁移转化的实验研究[J]. 环境污染与防治, 1990, 12(2):5-8.  
Wu Dunao, Yuan Fasong. Experimental study on fluoride migration

in soil–water system in the region of Banshan of Hangzhou [J]. Environmental Pollution & Control, 1990, 12 (2):5–8 (in Chinese with English abstract).

[3] 焦有, 魏克循. 河南省重氟区土壤和地下水氟状况及土壤负吸收特性的研究[J]. 水土保持研究, 1994, 1(5):88–89.

Jiao You, Wei Kexun. Study on fluorine state in soil and groundwater and adsorption characteristics in the region of fluorine severity of Henan [J]. Research of Soil and Water Conservation, 1994, 1(5):88–89(in Chinese with English abstract).

[4] 张乃明. 山西土壤氟含量分布及其影响因素研究 [J]. 土壤学报, 2001, 38(5):284–287.

Zhang Naiming. Distribution of fluorine and its affecting factors in soil in Shanxi [J]. Acta Pedologica Sinica, 2001, 38 (5):284–287(in Chinese with English abstract).

[5] 杨军耀. 氟在非饱和带迁移的动态特性研究 [J]. 太原理工大学学报, 2000, 31(2):107–109.

Yang Junyao. The study on dynamic characteristics of fluorine migration in unsaturated Soil [J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2000, 31 (2):107–109 (in Chinese with English abstract).

# A dynamic experimental study of the fluorine transport regularity in soil of Yuncheng Basin

ZHANG Hong–mei

(China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

**Abstract:** With the aid of soil column test models, the transport regularity of fluoride in different polluted fluoride soils of Yuncheng basin was studied. The curves of F<sup>–</sup> concentrations in different periods and at different positions were obtained in different soils under the condition of inputting fluoride contaminants continuously. Laboratory experiments reveal that the migration process of fluorine ion in soils is complex because of its active chemical properties. The pH values of the soil solution change from neutral to alkaline due to the release of OH<sup>–</sup>–resulting from the adsorption in the course of the experiment. The breakthrough curve of the fluorine ion is asymmetric due to the adsorption and desorption, and the peak values of concentration decay gradually at different positions. The tail of the breakthrough curve is relatively long. The migration distance in vertical direction is comparatively short, and hence it is very difficult for the F<sup>–</sup> ion to migrate directly from soil to groundwater through eluviation. The results are consistent with the observation data.

**Key words:** soil; fluoride; transport regularity; dynamic experiment

**About the first author:** ZHANG Hong–mei, female, born in 1966, lecturer, engages in the study of hydrology and water resources; E–mail: zhm6010004@163.com.