

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*

刘璇 梁秀娟 肖霄 金成基
(吉林大学环境与资源学院, 吉林 长春 130021)

摘要 针对吉林西部花敖泡、道字泡、大布苏泡等湖泊水体及底泥中氟污染严重情况, 利用土壤的连续分级浸提法, 分别在天然状态下及不同 pH 下将吉林西部湖泊底泥中的氟逐级提取, 依次为水溶态氟、可交换态氟、铁锰结合态氟、有机束缚态氟及残余态氟。研究吉林西部湖泊底泥中氟赋存形态及主要影响因素, 并基于 pH 对底泥中不同形态氟分布的影响来研究底泥氟在水土体系中的迁移转化行为。

关键词 pH 氟 形态变化 影响因素

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 LIU Xuan, LIANG Xiujuan, XIAO Xiao, JIN Chengji. (College of Environment and Resources, Jilin University, Changchun Jilin 130021)

Abstract: The mud samples were collected from 3 lakes of Huaopao, Daozipao, Dabusupao, which all located at western of Jilin province. In order to find out the contaminative conditions of fluorine in water body and mud of these lakes, the experimental of sequential filtering extraction was applied to extract different forms of fluorine from lake mud under the natural state and different pH level. The fluorine was divided into water-soluble fluorine, exchange fluorine, iron-manganese combined fluorine, organic fluorine and residual fluorine respectively. Fluorine existing status in lakes of western Jilin and the influencing factors were studied. The effect of pH on fluorine distribution was analyzed, base on which, the behavior of fluorine migration and transfer in the soil and aquatic environment was revealed.

Keywords: pH; fluorine; change of form; influencing factor

氟是自然界广泛存在的化学元素之一, 占地壳组成的 0.072% (质量分数, 下同) ~ 0.078%。在所有元素中, 氟是电负性最强、化学性质最活泼的一种非金属元素, 几乎与所有的元素都能发生作用^[1], 氟的这种化学特征和地质运动作用造成多种形态氟赋存的土壤随雨水或湖水径流沉积到底泥, 加上湖水含氟物通过沉淀或者颗粒吸附转移到底泥中, 使得氟在底泥中的赋存形态多种多样, 含量差异也很大。目前, 针对氟的研究多集中在土壤中氟的赋存形态^{[2,104-108, [3]]}、影响因素及高氟湖泊底泥中氟存在形态^[4]等, 对湖泊底泥中不同形态氟之间的变化及影响因素研究尚缺少较为公认的结果。

花敖泡、道字泡、大布苏泡是吉林西部低平原区的碱水湖泊, 其水体及底泥含氟量均较高。吉林西部地区是吉林省主要粮食产区和国家商品粮基地,

也是我国典型的高氟区和氟中毒区, 该地区的高氟水体环境已经严重影响到人们的饮水安全。为此, 近年来吉林西部地区兴建吉林省“十一五”重点水利工程——“引嫩入白”工程和哈达山水利枢纽工程。其中, 底泥中氟向水体中的迁移转化成为吉林西部地区利用湖泊作为反调节水库进行安全供水的主要问题。因此, 笔者从 pH 对底泥中不同形态氟分布的影响的角度来揭示底泥氟在水土体系的迁移转化行为, 对改善该地区水体及底泥的高氟情况, 促进该地区社会经济和自然生态的协调发展有一定的实际意义。

1 研究区概述

花敖泡、道字泡和大布苏泡主要分布于松原市和白城市境内。在吉林西部地区, 地表河流不发育, 湖泊水及底泥中氟浓度普遍较大, 第四系潜水乃至

第一作者: 刘璇, 女, 1985 年生, 硕士研究生, 主要从事阳离子在湖泊中固液相的迁移转化研究。

* 国家“十一五”科技支撑项目 (No. 2007BAB28B04-03, No. 2006BAB04A09-02, No. 2006BAJ08B09); 吉林省科技攻关项目 (No. 20080543); 教育部高校博士点基金资助项目 (No. 200801830044)。

第四系承压水中氟浓度严重超标,表层土壤中氟浓度亦较大,形成天然的地表生态环境中的高氟区^{[5]108-116}。该地区属于干旱半干旱气候,全年温差大、风沙量大、降水量少、蒸发量大。

花敖泡、道字泡和大布苏泡水质都较差,花敖泡水化学类型以 $\text{Cl} \cdot \text{HCO}_3 - \text{Na}$ 为主,道字泡水化学类型以 $\text{HCO}_3 - \text{Ca} \cdot \text{Na}$ 为主,大布苏泡水化学类型以 $\text{Cl} \cdot \text{HCO}_3 - \text{Na} \cdot \text{Ca}$ 为主。矿化度均在 $555.38 \sim 11\,021.76 \text{ mg/L}$,其中道字泡最小,大布苏泡最大。 F^- 质量浓度均在 $3.10 \sim 32.56 \text{ mg/L}$,其中花敖泡最小,道字泡与之相差不大,大布苏泡最大。水体pH均在 $9.38 \sim 9.72$,其中花敖泡最低,大布苏泡最高。湖泊底泥中 F^- 质量浓度均在 $0.80 \sim 3.16 \text{ mg/L}$,其中花敖泡最小,大布苏泡最大。底泥pH均在 $9.52 \sim 10.05$,其中道字泡最低,大布苏泡最高。

2 底泥(土壤)中不同形态氟

土壤环境中氟的存在形态一般可划分为水溶态、可交换态、铁锰结合态、有机束缚态和残余态^[6]。水溶态氟主要指以离子或络合物形式存在于土壤和水体中的氟,包括 F^- 、 HF_2^- 、 H_2F_3^- 、 H_3F_4^- 、 AlF_6^{3-} 、 FeF_6^{3-} 等。可交换态氟指通过静电吸引力吸附结合于粘粒、有机颗粒和水合氧化物的可交换正电荷上的氟。铁锰结合态氟指土壤中可与铁和锰及铝的氧化物、氢氧化物、水合氧化物进行吸附作用或者共沉淀,与 Ba^{2+} 、 Ca^{2+} 等生成不溶性化合物以及作为粘土矿物包被形式存在的氟。有机束缚态氟指可与土壤中大量存在的有机质如腐殖质和有机质酸起络合作用的氟。同时,土壤中还有大量的氟存在于矿质颗粒的晶格内,很难成为生物有效态,这部分氟被称为残余态氟^{[7]313-314}。

水溶态氟、可交换态氟具备对植物、动物、微生物和人的高度有效性,所以也被称为生物有效态氟。铁锰结合态氟和有机束缚态氟系土壤生物非有效态氟,但一般可以通过解吸作用重新进入土壤溶液,成为生物有效态氟,故也被称为可转化的生物非有效

态氟^{[5]125}。残余态氟一般很难成为生物有效态氟。当环境条件发生变化后,氟的赋存形态会发生相应变化,故不同形态氟之间的转化对氟在水土体系中的迁移会产生巨大影响。

3 实验研究

3.1 实验目的

为研究底泥中不同形态氟的本底浓度,设计天然状态下底泥中不同形态氟的赋存状态实验;水土体系中氟的迁移和转化与氟的存在形态密切相关,为分析pH改变后,不同形态氟的相应变化情况,设计不同pH对底泥中不同形态氟的影响实验。

3.2 实验材料

2009年3月采集花敖泡、道字泡、大布苏泡的 $0 \sim 20 \text{ cm}$ 底泥。

3.3 实验方法

3.3.1 天然状态下底泥中不同形态氟的赋存状态实验

采集回来的3种底泥烘干后磨细过100目筛。3种底泥分别取 20 g 放入烧杯中,加提取液 100 mL 。土壤中不同形态氟的连续分级浸提法见表1^{[7]315}。其中,残余态氟为底泥全氟浓度与其他形态氟浓度总和之差,底泥全氟浓度采用 NaOH 碱熔法测定。

3.3.2 不同pH对底泥中不同形态氟的影响实验

采用 $(1+1) \text{ HNO}_3$ 及 8% (质量分数) NaOH 调节pH分别为1、7、13,对底泥中不同形态氟采用表1的连续分级浸提法操作。

3.4 结果讨论

3.4.1 天然状态下底泥中不同形态氟的赋存状态分析

花敖泡、道字泡、大布苏泡底泥中不同形态氟质量浓度见图1。由图1可知,底泥中质量浓度最小的是可交换态氟,平均值为 0.27 mg/kg ,占底泥全氟的 0.08% (质量分数,下同);其次是铁锰结合态氟、有机束缚态氟、水溶态氟,平均值分别为 1.31 、 1.96 、

表1 土壤中不同形态氟的连续分级浸提法

Table 1 The sequential extraction procedure for fractionate different forms of fluorine in soils

形态	提取液	操作条件
水溶态氟	去离子水	70°C 振荡 0.5 h
可交换态氟	1 mol/L 的 MgCl_2	25°C 振荡 1.0 h
铁锰结合态氟	0.04 mol/L 的 $\text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 溶于 20% (体积分数)的醋酸溶液	60°C 振荡 1.0 h
有机束缚态氟	0.02 mol/L 的 $\text{HNO}_3 + 30\%$ (质量分数)的 H_2O_2 处理后,加 3.2 mol/L 的 NH_4Ac	25°C 振荡 0.5 h

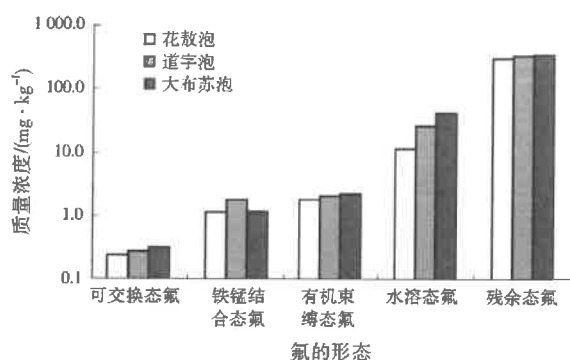


图 1 3 种湖泊底泥中不同形态氟质量浓度
Fig. 1 The mass concentration of different forms of fluorine in 3 lake mud

25.07 mg/kg, 约占底泥全氟的 0.37%、0.56%、7.16%; 底泥中质量浓度最大的是残余态氟, 平均值为 321.55 mg/kg, 约占底泥全氟的 91.80%。

由图 1 还可知, 3 种湖泊底泥中除铁锰结合态氟与有机束缚态氟浓度接近之外, 残余态氟、水溶态氟、有机束缚态氟(铁锰结合态氟)、可交换态氟呈对数逐级递减特点。这种分布特点与花敖泡、道字泡、大布苏泡的特殊高氟环境有关。花敖泡、道字泡、大布苏泡地处吉林西部低平原区, 大兴安岭松嫩平原松散岩沉积物提供了丰富的底泥氟基础, 因地势平坦, 河流径流及地下水交替作用缓慢, 加上强烈的蒸发浓缩作用造成水体中氟大量沉积于底泥中, 故本研究底泥中全氟浓度较大。

3.4.2 不同 pH 对底泥中不同形态氟的影响实验分析

3 种湖泊底泥中不同形态氟质量浓度随 pH 变化见图 2。由图 2 可以看出, 可交换态氟与水溶态氟变化趋势相似, 其浓度均与 pH 呈正相关; 铁锰结合态氟与有机束缚态氟的浓度则均与 pH 呈负相

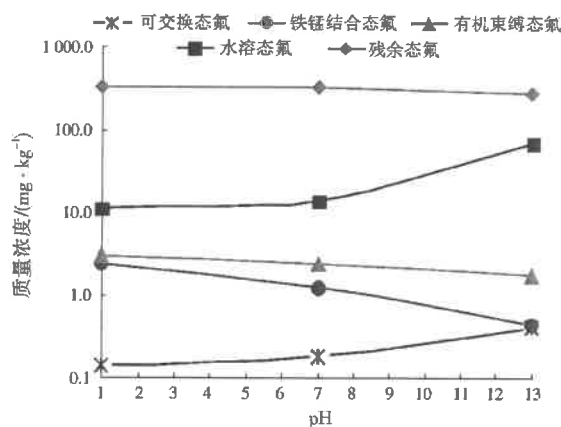


图 2 3 种湖泊底泥中不同形态氟随 pH 变化曲线
Fig. 2 The effect of pH on the releasing of fluorine of different form

关; 残余态氟浓度很大, 且与 pH 关系不明显。并且残余态氟、水溶态氟、有机束缚态氟(铁锰结合态氟)、可交换态氟在不同 pH 下的浓度也与在底泥中的赋存状态一样, 呈对数逐级递减关系。

4 不同 pH 对底泥中不同形态氟的影响

水体 pH 改变所引起水溶态氟与各种形态氟的相互转化是氟在水土体系中迁移的主要形式。有研究表明, 有机质、粘粒、 Ca^{2+} 及铁、铝总量(含所有价态的铁、铝元素)对底泥中氟赋存状态的影响尤为显著^{[2]104}, 花敖泡、道字泡及大布苏泡底泥理化性质(有机质、粘粒、 Ca^{2+} 及铁、铝总量)与不同形态氟的相关系数见表 2。残余态氟随 pH 变化不明显且与底泥理化性质无良好相关性, 故本研究着重对其他 4 种形态氟的阐述, 通过调节 pH 而引起其他 4 种形态氟之间的相互转化来讨论氟在水土体系的迁移转化行为。

表 2 底泥理化性质与不同形态氟的相关系数
Table 2 Correlation coefficients between various forms of fluorides and some soil properties

氟的形态	有机质	粘粒	Ca^{2+}	铁、铝总量
水溶态氟	0.991 2	0.660 0	0.086 0	0.080 4
可交换态氟	0.997 1	0.621 0	0.110 1	0.059 8
铁锰结合态氟	0.006 5	0.352 6	0.906 4	0.926 6
有机束缚态氟	0.959 6	0.757 9	0.035 5	0.148 5
残余态氟	0.352 3	0.321 9	0.133 2	0.073 7

4.1 可交换态氟

由图 2 可知, 可交换态氟的浓度随着 pH 的升高而增大; 由表 2 可知, 有机质及粘粒均与可交换态氟有很好的相关性, 相关系数分别为 0.997 1、0.621 0。

可交换态氟易被土壤吸附, 但是不稳定, 易向水溶态氟转化。当 pH 升高, 一方面吸附在阳离子上的可交换态氟与 OH^- 发生交换, 向水溶态氟转化, 使水溶态氟浓度增大; 另一方面系统中大量的 OH^- 可与 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等阳离子反应生成不溶的水合氧化物沉淀, 为通过静电力吸附在水合氧化物的可交换态氟提供了更多的载体, 便于吸附更多的可交换态氟。故在碱性环境下所测得的可交换态氟及水溶态氟的浓度均增大。

4.2 铁锰结合态氟

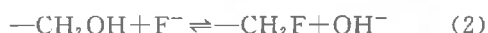
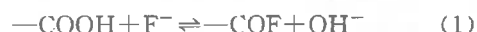
由图 2 可知, 铁锰结合态氟的浓度随着 pH 的升高而减小; 由表 2 可知, Ca^{2+} 及铁、铝总量均与铁锰结合态氟有很好的相关性, 相关系数分别为 0.906 4、0.926 6。

底泥中存在着铁、铝氧化物及氢氧化物,它们通常以极小颗粒存在,有较大的比表面积,很容易吸附 F^- 或者与 F^- 共沉淀。但是在碱性环境下被这些氧化物及氢氧化物吸附的 F^- 很容易被 OH^- 所取代,促进底泥中铁锰结合态氟向水溶态氟转化。另外, CaF_2 是吉林西部湖泊底泥中氟的主要沉淀形式,且 CaF_2 的溶解度随 pH 的升高而增大^[8],故在碱性环境下与 Ca^{2+} 形成沉淀物的这部分铁锰结合态氟也会向水溶态氟转化而浓度下降。故随着 pH 的升高,水土体系中所测得的铁锰结合态氟浓度减小。

4.3 有机束缚态氟

由图 2 可知,有机束缚态氟的浓度随着 pH 的升高而减小;由表 2 可知,有机质及粘粒与有机束缚态氟有很好的相关性,相关系数分别为 0.959 6、0.757 9。

在花敖泡、道字泡、大布苏泡的底泥中存在着大量的有机质,而有机质在其分子的三维方向上带有许多的活性基团,如 $-COOH$ 和 $-OH$ 等官能团能与 F^- 进行离子交换反应,见式(1)至式(3)^[9]。



在上覆水 pH 较高的碱性环境下,随着 pH 的升高,底泥中有机质的 $-COOH$ 和 $-OH$ 大多数解离,使高分子呈现的负电荷相互排斥,结构伸展,亲水性强,因而趋于溶解^[10]。随着底泥中有机质含量逐渐降低,有机质中的 $-COOH$ 和 $-OH$ 等官能团与 F^- 的交换作用减弱,这使底泥中与有机质腐植酸和有机酸络合的这部分有机束缚态氟逐渐转化为水溶态氟,故在水土体系中有有机束缚态氟浓度减小。

4.4 水溶态氟

有研究表明,土壤中水溶态氟浓度与 pH 呈正相关^[11-14],在图 1 也能得出相似结论。综上所述,可交换态氟、铁锰结合态氟及有机束缚态氟在碱性环境下均向水溶态氟转化,加上花敖泡、道字泡及大布苏泡独特的高氟环境使底泥中的水溶态氟浓度很大,故在调节 pH 后吉林西部湖泊底泥中水溶态氟随着水体碱性的增强而浓度增大明显。

5 结 论

(1) 吉林西部湖泊底泥中除铁锰结合态氟与有

机束缚态氟浓度接近之外,残余态氟、水溶态氟、有机束缚态氟(铁锰结合态氟)、可交换态氟呈对数逐级递减特点。

(2) 可交换态氟与水溶态氟变化趋势相似,其浓度均与 pH 呈正相关;铁锰结合态氟与有机束缚态氟的浓度则均与 pH 呈负相关;残余态氟浓度与 pH 关系不明显。

(3) 开展底泥有机质、粘粒、 Ca^{2+} 及铁、铝总量与不同形态氟的相关系数分析,基于不同 pH 下研究吉林西部湖泊底泥中不同形态氟在水土体系中迁移转化机制,结果表明,可交换态氟、铁锰结合态氟及有机束缚态氟在碱性环境下均向水溶态氟转化。

参考文献:

- [1] 杨克敏. 微量元素与健康[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 242-244.
- [2] 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).
- [3] 桂建业, 韩占涛, 张向阳, 等. 土壤中氟的形态分析[J]. 岩矿测试, 2008, 8(4): 284-286.
- [4] 梁秀娟, 方樟, 李超, 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, 2009, 5(3): 651-655.
- [5] 梁秀娟. 吉林西部洋沙泡水库水土环境中的氟的迁移转化机理研究[D]. 长春: 吉林大学, 2008.
- [6] 陈国阶, 余大富. 环境中的氟[M]. 北京: 科学出版社, 1990: 1-83.
- [7] 何振立. 污染及有益元素的土壤化学平衡[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1998.
- [8] 董岁明. 氟在水-土系统中的迁移转化机理与含氟水的处理研究[D]. 西安: 长安大学, 2004: 32-56.
- [9] 谢正苗, 吴卫红, 徐建明. 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): 44-45.
- [10] 戴树桂. 环境化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1996: 123-216.
- [11] 杨军耀. 水-土系统氟迁移影响因素分析[J]. 工程勘察, 1998(3): 42-44.
- [12] 张威, 傅新峰, 张甫仁. 地下水中氟含量与温度、pH 值、 $(Na^+ + K^+)/Ca^{2+}$ 的关系——以河南省永城矿区为例[J]. 地质与资源, 2004, 6(2): 110-111.
- [13] 张永航, 周旋, 王昌琴, 等. 氟污染土壤中水溶态氟与总氟土壤性质的相关性[J]. 环境科学与技术, 2006, 5(5): 9-11.
- [14] 邓颂霖. 吉林市西部湖泊底泥氟释放和转移机理的实验研究[D]. 长春: 吉林大学, 2009: 43-51.

编辑: 贺锋萍 (修改稿收到日期: 2010-12-10)