

文章编号: 1000-4734(2010)04-0496-05

氟在土壤中的富集与淋滤

王滨滨¹, 郑宝山¹, 廖昂²

(1. 中国科学院 地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002)

(2. 贵州省人民医院, 贵州 贵阳 550002)

摘要: 土壤中的氟处于淋失和富集两种地球化学作用过程的平衡之中。淋失过程占优势的条件下, 在干旱半干旱地区内的特定区域形成地带性的高氟地面水和地下水, 这是饮水型地方性氟中毒发生的物质基础。在氟的富集占优势的条件下, 湿润气候地区将形成富氟土壤, 并与其它条件结合则产生燃煤型地方性氟中毒。在决定风化壳中氟平衡状态的诸因素中, 粘土矿物对氟的吸附与解吸附性质是最关键的因素。

关键词: 氟; 土壤; 粘土矿物; 吸附; 解吸附

中图分类号: B95 X142 文献标识码: A

作者简介: 王滨滨, 男, 1972年生, 博士, 环境地球化学研究, E-mail: wangbinbin@mail.gy.gz.ac.cn

氟是人体内体液、软组织特别是骨骼和牙齿中不可缺少的元素^[1], 研究者很早以前就注意到了氟缺乏与龋齿患病率的联系。为减轻某些牙齿疾病, 含氟牙膏和漱口水也被广泛提倡使用^[2]。一些国家采取了增加天然水氟浓度的供水氟化措施^[2-4]。尽管氟对人类是必需的, 但最佳的摄入量仅在一个很窄的范围之内^[5, 6], 过量氟摄入的有害作用也已被很好地证明^[4, 6, 7-12]。斯里兰卡的研究表明, 即使是在地理上非常接近的两个地区也会由于环境氟浓度的不同产生截然相反的危害^[13]。我国也属于氟中毒和龋齿流行地区并存的 国家。

环境中的氟与人体健康关系密切。土壤是人类赖以生存的重要资源之一, 土壤和粘土矿物中的氟一直是研究热点。

氟在大多数岩石中的含量在 100 ~ 1300 mg/kg 之间^[14], 土壤中的氟含量范围通常为 20 ~ 500 mg/kg^[15, 16]。然而, 高氟岩石演化来的土壤、或受人类活动如磷酸盐化肥的使用^[17]、污水灌溉^[18]、以及工业污染^[19]影响的土壤中的氟含量可以达到非常高的水平 (> 1000 mg/kg)^[19, 20]。土壤中

的氟绝大多数赋存在矿物、粘土和氢氧化物中, 只有少部分存在于土壤溶液中^[19, 21]。

通常情况下, 氟在土壤中处于富集和淋失两种地球化学作用的平衡之中。然而, 在湿润气候地区, 氟容易在土壤中富集, 形成富氟风化壳。其与某些其它条件结合就会产生我国独有的燃煤型地方性氟中毒。Da 等^[22]报道了贵州省织金县燃煤型氟中毒病区伴煤粘土氟含量的最新平均值, 为 2262 mg/kg 并发现粘土中的氟主要在磷灰石、角闪石、以及粘土矿物的混合层中。粘土中的高氟浓度是导致西南燃煤型氟中毒地方病流行的重要因素^[23]。同时, 由于土壤对氟的富集, 使地表水含氟量偏低, 导致我国大部分城市居民饮用水氟浓度低于世界卫生组织推荐值, 许多城市龋齿流行^[24]。

另一方面, 在土壤氟淋失占优势的条件下, 在干旱半干旱地区内的特定区域形成地带性高氟地表水和地下水, 这是饮水型地方性氟中毒发生的物质基础。在一定条件下, 土壤中的氟极易通过土壤溶液或地下水迁移到下层土壤^[25]。伴随氟的淋失, 会使粘土矿物中的铝减少, 进而导致粘土矿物本身的变化^[26]。土壤溶液中, 比例很大的氟是以氟化铝的形式存在, 而且相当稳定, 有可能形成络合物, 因此, 在富含铝的水中, 总氟含量可能大大高于测定出来的离子状态的总氟含量^[27, 28]。如果这些络合物在代谢中分解, 它们能

收稿日期: 2010-03-27

基金项目: 贵州省科学技术基金项目 (黔科合 字 [2008] 2312); 贵州省“十一五”社会发展科技项目 (黔科合 SZ 字 [2009] 3045); 科技部国际合作重大项目 (2010DFB30530)

够释放出潜在的氟和铝。

研究氟在土壤中的富集和淋滤机制, 可以找到控制这两种机制的主要因素, 也就可以找到办法避免其导致的危害。氟在土壤中的迁移取决于土壤的吸附能力, 而吸附能力又受 pH 土壤组成和土壤盐度的影响^[19, 21, 29]。一般来说, 颗粒度小的土壤比砂土含有较多的粘土和氢氧化物, 因此具有较高的氟含量。研究表明 50% 的氟可透过含有少量粘土的粗粒土壤^[21]。在 pH 为 6.0 ~ 6.5 之间的细粒土壤中, 氟的迁移速度最低^[30, 32]。随着 pH 的逐渐升高, 在土壤的胶体表面, OH^- 逐步取代 F^- , F^- 被逐步释放^[30]。而当 pH 低于 6 时, 土壤中形成的阳离子 Al^{3+} 与 AlE_2^+ 制约了氟的吸附^[32, 34]。土壤中的高盐度也对氟的迁移产生影响。蒸发导致的土壤盐度上升使地下水氟含量升高^[16]。研究表明, 除了以黄土为母质的土壤颗粒很细, 水溶性氟的含量较高以外, 自然存在于土壤中氟只有很小的部分是易溶的, 绝大部分存在于不同的粘土矿物之中^[21, 23, 35, 36]。因此, 在决定土壤氟平衡状态的诸因素中, 粘土矿物对氟的吸附与解吸附是最关键的因素。也就是说, 土壤对氟的富集与淋失反映出粘土矿物对氟的吸附与解吸附两种性质。

首先, 大量研究证明, 在一定条件下, 粘土矿物对氟具有极强的吸附作用。这种作用在一些地区成为保护地下水免受氟污染的天然屏障^[37]。土壤中的粘土矿物是氟的有效吸附剂^[38], 其对氟的吸附能力大于土壤有机质^[39]。最新的研究发现, 高岭土较其它粘土矿物更易吸附氟, 该反应是由内扩散为速控步的一级反应^[40]。可以快速地取代粘土矿物中的 $(\text{OH})^-$, 从而提高了土壤溶液的 pH 值^[41]。因此粘土矿物含量小的土壤里, 氟的浓度是低的。在主要含沙和少量含有粘土和铁或铝的土壤剖面里, 水中 50% 的氟可以渗透通过土壤剖面^[21]。Nouredine Hamdi & Ezzeddine Srasra^[42] 在对粘土矿物吸附氟的动力学实验中发现, 高氟溶液中 10% 的高岭土在适宜的酸度下, 最快可在 48 小时达到吸附氟的最大值并保持这一平衡。Yu 等^[43] 也对氟取代粘土矿物的结合水进行了动力学和机理研究。

另一方面, 粘土矿物具有解吸附氟的能力。氟会以较快的速度淋失, 并通过夺取粘土矿物中的铝而改变粘土矿物, 使其最终向形成蒙脱石的方向变化^[26, 44]。但相对于吸附, 粘土矿物解吸附

氟所需的时间较长^[41]。

因此, 可将土壤对氟的富集和淋失问题转化为粘土矿物对氟的吸附与解吸附问题。究竟是什么因素控制着粘土矿物对氟的吸附与解吸附成为这一研究的焦点。从微观的角度, 粘土矿物的表面特性、内部结构特点等方面与吸附作用之间存在特定内在关系。粘土矿物所具有的吸附作用, 其根本在于粘土矿物颗粒的表面电价不饱和、或不平衡, 以及巨大的比表面积和层间孔道结构与环境。这是所谓的“内因”或根本。而对某种离子的吸附与否以及吸附程度, 除了与该离子团的电性相关外, 还与环境的条件如温度、湿度、介电浓度、 pH Eh 值等相关。这些可称“外因”。不同粘土矿物对氟的吸附能力顺序为: 含 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的皂土, $\text{Al}(\text{OH})_3 >>$ 埃洛石 $>$ 三水铝石、高岭石 $>$ 碱土 $>$ 皂土, 蛭石, 针铁矿; 层状硅酸盐矿物 $>$ 各种氧化物^[29, 35, 45]。新沉淀的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 或 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的存在非常有利于吸附作用的进行。另外, 微酸性土壤易于吸附氟, 吸附能力比碱性土壤高 10 倍^[46], 土壤中蒙脱石、高岭石对氟的吸附作用在氟的浓度为: $0 \sim 180 \mu\text{M}$ pH 范围在 4 ~ 9 之间可以用 Langmuir 公式很好地描述^[42, 47]。同时, 土壤溶液中的游离铁、铝^[45] 及无定形铁、铝氧化物^[48] 可以通过改变粘土矿物的电化学性质影响其对氟的吸附性能。此外, 降雨^[13]、土地农业应用强度、天然植被状况甚至食草动物的特征和管理^[49] 也会影响粘土矿物对氟的吸附和解吸附。

在分析方法方面, Boye^[50] 提供了 3 种分析矿物中总氟含量的方法, 每种方法针对不同的分析对象和需要。Fuge 等^[51] 针对土壤样品总氟的测定建立了一种自动光度分析方法, 可准确检测含氟 10 mg/kg 以上的样品。Dressler 等^[52] 应用水解预处理和电势测定法分析包括粘土矿物在内的地质和生物样品, 检测下限达到 5 mg/kg 且速度快, 样品用量仅为 20 mg 。

在实验方法方面, 李伟娟^[53] 采用饱和动态土柱法研究了土壤对氟的吸附与解吸附过程, 采用 Langmuir 模型模拟氟的吸附过程, 用 Freundlich 模型模拟氟的解吸附过程, 并用 Elovich 模型处理反应动力学问题。杨军耀^[54] 对河北省沧县两个高氟水灌溉土样进行氟的反应动力学实验, 建立了土壤氟吸附动力学模型, 从化学反应动力学角度探讨了土壤氟的吸附问题。吴卫红^[55] 等对一批土壤样品采取分步提取的办法提取水溶态氟、可

交换态氟、铁锰结合态氟、有机束缚态氟和残余氟,分别测定其含量。焦有^[56]对河南饮水型氟中毒病区9种土壤进行测定,研究了pH值、粘粒含量对全氟和水溶性氟的影响。Zhang等^[44-57]对氟在砂和不饱和沉积土中的移动和扩散进行了室内实验和计算模拟,建立了控制氟转移的参数模型。此外,在加拿大的阿尔伯塔^[58]、印度^[59]、德国^[60]和英国^[61]的一些研究也提供了有价值的参考。

总之,影响土壤中氟的赋存状态的因素极多,也十分复杂。要想深刻的认识土壤以及粘土矿物吸附和解吸附氟的机理,必须排除非决定因素的干扰,找到控制土壤以及粘土矿物吸附与解吸附氟的主要因素。否则,如果将诸因素全部包含在内,考虑其相互作用,则很难找到控制粘土矿物吸附与解吸附氟的主要因素。而这也是造成目前在这一问题上的认识并不清晰的原因。

参 考 文 献:

- [1] Issa A J, Preston K P, Preston A J, Toubba K J, Dugga I M S. A study investigating the formation of artificial sub-surface enamel caries like lesions in deciduous and permanent teeth in the presence and absence of fluoride [J]. Archives of Oral Biology 2003, 48: 567-571.
- [2] American Dietetic Association. Position of the American Dietetic Association: The impact of fluoride on health [J]. Journal of the American Dietetic Association 2005, 105: 1620-1628.
- [3] 王鸿颖. 综述美国牙科公共卫生 [J]. 现代口腔医学杂志, 1990, 4(4): 224.
- [4] Collins T F X, Sprando R L, Black T N, Shackelford M E, Olejnik N, Ames M J, Rorie J J, Ruggles D J. Developmental toxicity of sodium fluoride measured during multiple generations [J]. Food and Chemical Toxicology 2001, 39: 67-876.
- [5] Ruiz T, Persin F, Hichour M, Sandeaux J. Modélisation of fluoride removal in Donnan dialysis [J]. Journal of Membrane Science 2003, 212: 13-121.
- [6] Subhashini G, Pant K K. Equilibrium, kinetics and breakthrough studies for adsorption of fluorine on activated alumina [J]. Separation and Purification Technology 2005, 42: 65-271.
- [7] 戴国钧. 地方性氟中毒 [M]. 呼和浩特: 内蒙古人民出版社, 1985.
- [8] Hamilton M. Water fluoridation: A risk assessment perspective [J]. J Environ Health 1992, 54(6): 27-32.
- [9] 岳松龄. 现代龋病学 [M]. 北京: 北京医科大学, 中国协和医科大学联合出版社, 1993.
- [10] 孙正. 口腔常见病诊疗手册 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 2000.
- [11] Downey M. Muddying the waters: Fluoride in drinking water [J]. The Lancet 2000, 355: 1644-1645.
- [12] Ruiz Payan A, Ortiz M, Duarte Garza M. Determination of fluorine in drinking water and in urine of adolescents living in three countries in Northern Chihuahua Mexico using a fluoride ion selective electrode [J]. Microchemical Journal 2005, 81: 19-22.
- [13] Dissanayake C B. Geochemical provinces and the incidence of dental diseases in Sri Lanka [J]. The Science of Total Environment 1979, 13(1): 47-53.
- [14] Faure G. Principles and Applications of Inorganic Geochemistry [M]. New York: Macmillan Publ. Co., 1991: 626.
- [15] Kabata-Pendias A, Pendias H. Trace Elements in Soils and Plants [M]. FL, Boca Raton: CRC Press, 1984.
- [16] Edmunds W M, Smedley P L. Fluoride in natural waters. In Selinus Q. ed. Essentials of Medical Geology [M]. Burlington: Elsevier Academic Press, 2005: 301-329.
- [17] Kabata-Pendias A, Pendias H. Trace Elements in Soils and Plants [M]. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2001: 413.
- [18] Rea R E. A rapid method for the determination of fluoride in sewage sludges [J]. Water Pollut Control (Maidstone), 1979, 78(1): 139-142.
- [19] Cronin S J, Manoharan V, Hedley M J, Loganathan P. Fluoride: A review of its fate, bioavailability and risks of fluorosis in grazed-pasture systems in New Zealand [J]. N Z J Agric Res 2000, 43: 295-321.
- [20] Fuge R, Andrews M J. Fluorine in the UK environment [J]. Environmental Geochemistry and Health 1988, 10: 96-104.
- [21] Pickering W F. The mobility of soluble fluoride in soils [J]. Environ Pollut Ser B 1985, 9(44): 281-308.
- [22] Dai Shifeng, Li Weiwei, Tang Tang, Yuegang, Zhang Yong, Feng Peng. The sources, pathway and preventive measures for fluorosis in Zhijin County, Guizhou, China [J]. Applied Geochemistry 2007, 22(5): 1017-1024.
- [23] Wu D-S, Zheng B-S, Wang A-M, Yu G-Q. Fluoride exposure from burning coal cinder in Guizhou Province, China [J]. Fluoride 2004, 137(1): 20-27.
- [24] Wang Binbin, Zheng Baoshan, Zhai Cheng, Liu Xiaojing, Yu Guangqian. Relationship between fluorine in drinking water and dental health of residents in some large cities in China [J]. Environment International 2004, 30: 1067-1073.
- [25] Jacks G, Shama V P. Geochemistry of calcic horizons in relation to hillslope processes, southern India [J]. Geoderma 1995, 67(3-4): 203-214.

- [26] Eglim M, Miabella A, Fize P. Cyclic mineral transformations in soils affected by fluorine and depletion of organic matter within a time span of 24 years [J.]. *Geoderma* 2001, 103(3-4): 307-334.
- [27] Neal C. Fluorine variations in wetland streams and soil waters [J.]. *The Science of Total Environment* 1989, 80(2-3): 213-223.
- [28] Alvarez Perez A, Calvo R. Aluminium speciation in surface water and soil solutions in areas of sulphide mineralization in Galicia (NW Spain) [J.]. *The Sciences of Total Environment* 1993, 133(1-2): 17-37.
- [29] FuHong R, ShuQuin J. Distribution and formation of high-fluorine groundwater in China [J.]. *Environmental Geology and Water Science* 1988, 12, 3-10.
- [30] Larsen S, Widdowson A E. Soil fluorine [J.]. *J Soil Sci* 1971, 22(2): 210-222.
- [31] Gilpin L, Johnson A H. Fluorine in agricultural soils of southeastern Pennsylvania [J.]. *Soil Sci Soc Am J* 1980, 44, 255-258.
- [32] Wenzel W W, Blum W E H. Fluorine speciation and mobility in contaminated soils [J.]. *Soil Sci* 1992, 153(5): 357-364.
- [33] Barrow N J, Ellis A S. Testing a mechanistic model III. The effects of pH on fluoride retention by a soil [J.]. *J Soil Sci* 1986, 37: 287-293.
- [34] Anderson M A, Zelazny L W, Bensch P M. Fluoroaluminum complexes on model and soil exchangers [J.]. *Soil Sci Soc Am J* 1991, 55, 71-75.
- [35] Lavador S, Reinaudi N. Fluoride in salt affected soils of La Pampa (Republica Argentina) [J.]. *Fluoride* 1979, 12, 28-32.
- [36] Kafri U, Arad A, Halicz L, Ganor E. Fluorine enrichment in groundwater recharged through loess and Dust Deposits, Southern Israel [J.]. *Journal of Hydrology* 1989, 110, 373-376.
- [37] Bellomo S, Aiuppa A, Alessandro W D, Parèllo F. Environmental impact of magmatic fluorine emission in the Mt. Etna area [J.]. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 2007, 165(1-2): 87-101.
- [38] Wang W, Li R, Tan J, Luo K, Yang L, Li H, Li Y. Adsorption and leaching of fluoride in soils of China [J.]. *Fluoride* 2002, 35(2): 122-129.
- [39] Amesen A K M, Abrahamsen G, Sandvik G, Krogsaet T. Aluminium smelters and fluoride pollution of soil and soil solution in Norway [J.]. *Science of The Total Environment* 1995, 163(1-3): 39-53.
- [40] Meenakshi S, Sajran Sundaram C, Rugmini Sukumar. Enhanced fluoride sorption by mechanochemically activated kaolinites [J.]. *Journal of Hazardous Materials* 2008, 153(1/2): 164-172.
- [41] Zhang Hongmei, Su Baoyu, Liu Penghua, Zhang Weij. Experimental study of fluorine transport rules in unsaturated stratified soil [J.]. *Journal of China University of Mining and Technology* 2007, 17(3): 382-386.
- [42] Hamdi N, Siasra E. Removal of fluoride from acidic wastewater by cyclic mineral. Effect of solid liquid ratios [J.]. *Desalination* 2006, 1-3, 238-244.
- [43] Yu Ping, Alsajir P, Leç Brian L, Phillips William H, Casey. Potentiometric and ¹⁹F nuclear magnetic resonance spectroscopic study of fluoride substitution in the GaAl₂ polyoxocation. Implications for aluminum (hydr) oxide mineral surfaces [J.]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2003, 67(5): 1065-1080.
- [44] Eglim M, Durenberger S, Fize P. Spatio temporal behavior and mass balance of fluorine in forest soils near an aluminum smelting plant. Shortland long term aspects [J.]. *Environmental Pollution* 2004, 129(2): 195-207.
- [45] Fung K F, Zhang Z Q, Wong J W C, Wong M H. Fluoride contents in tea and soil from tea plantations and the release of fluoride into tea liquor during infusion [J.]. *Environmental Pollution* 1999, 104(2): 197-205.
- [46] 徐莉英, 邢光熹. 土壤中的氟 [J.]. *土壤*, 1995, 27(4): 191-194.
- [47] Bayosef B, et al. Estimating the soil moisture retention characteristic from texture, bulk density and carbon content [J.]. *Soil Science* 1989, 145(3): 194-200.
- [48] Zhuang Jie, Yu GuiRui. Effects of surface coatings on electrochemical properties and contaminant sorption of clay minerals [J.]. *Chemosphere* 2002, 49(6): 619-628.
- [49] Reid R L, Horvath D J. Soil chemistry and mineral problems in farm livestock: A review [J.]. *Animal Feed Science and Technology* 1980, 5(2): 95-167.
- [50] Boyle D R. The analysis of fluorine in geochemical exploration [J.]. *Journal of Geochemical Exploration* 1981, 14, 175-197.
- [51] Fuge R, Andrews M J. The automated photometric determination of total fluorine in mineral exploration [J.]. *Journal of Geochemical Exploration* 1985, 23(3): 293-297.
- [52] Diessler V L, Pozehon D, Flores E L M, Paniz J N G, Flores E M M. Potentiometric determination of fluoride in geological and biological samples following pyrohydrolytic decomposition [J.]. *Analytica Chimica Acta* 2002, 466(1): 117-123.
- [53] 李伟娟, 等. 土壤对氟离子吸附与解吸的动态土柱法研究 [J.]. *长春地质学院学报*, 1995, 25(3): 317-322.
- [54] 杨军耀. 土壤氟吸附动力学模型 [J.]. *土壤通报*, 1997, 28(6): 283-284.
- [55] 吴卫红等. 不同土壤中氟赋存状态特征及其影响因素 [J.]. *环境科学*, 2002, 23(2): 104-109.
- [56] 焦有. 氟病流行区不同土壤类型氟含量状况的研究 [J.]. *农业环境保护*, 1997, 16(3): 129-130.

- [57] Zhang Hongmei, Su Baoyu. Experimental study and numerical simulation of fluoride in sand[J]. Journal of Hydrodynamics 2006 18 (6): 748-751.
- [58] Hitchon B. Fluorine in formation waters in Canada[J]. Applied Geochemistry 1995 10: 357-367.
- [59] Gupta S C, Rathore G S, Doshi C S. Fluoride distribution in groundwaters of southeastern Rajasthan[J]. International Journal of Environment and Health 1993 35(2): 97-109.
- [60] Queste A, Lacombe M, Helmeyer W, Hillemann F, Borujessi B, Kauf M, Ott Q, Mathys W. High concentrations of fluoride and boron in drinking water wells in the Muenster region— Results of a preliminary investigation[J]. International Journal of Environment and Health 2001 203: 221-224.
- [61] Edmunds W M, Cook J M, Kinniburgh D G, Miles D G, Trafford J M. Trace element occurrence in British groundwaters[J]. British Geological Survey Research Report SD 1989 89(3): 424.

Fluoride Enrichment and Leaching in the Soil: A Review

WANG Binbin, ZHENG Bao-shan, LIAO Ang

(1 State Key Lab of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;
2 The Peoples Hospital of Guizhou Province, Guiyang 550002, China)

Abstract Fluoride is in the geochemical balance of enrichment and leaching in the soils. Under the conditions of the leaching process being dominant, high-fluoride surface water and groundwater form in the arid and semiarid areas, and drinking water type endemic fluorosis forms. Under the conditions of the enrichment being the dominant process, fluorine-rich soil forms in humid climatic regions, and combined with other conditions, coal combustion type endemic fluorosis forms. Fluoride adsorption and desorption on clay minerals is the most critical factor in the various factors affecting the equilibrium of fluorine in weathering crust.

Key words fluoride; soil; clay mineral; adsorption; desorption