

土壤中的氟

I. 土壤中氟的分布

徐莉英

邢光熹

(山西师范大学)

(中国科学院南京土壤研究所)

摘 要

本文讨论了我国主要类型土壤中氟的含量及其与成土母质的关系;讨论了氟在土壤剖面中的分布、迁移图式及其与土壤化学性质和气候条件的关系。

在地球化学中氟是一个分散元素,在环境和生物体中有广泛的分布。在自然环境中生长的植物都含有氟,但还没有证据说明氟是植物营养所必需。然而,氟是动物的必需元素,它是脊椎动物骨骼形成中不可缺少的,它在动物骨骼形成中促进 Ca、P 的沉淀,增进骨骼和牙齿的强度,其作用不可为其他元素所代替。环境中特别是水体中氟的过量和缺乏都直接影响到人体健康,出现地方性氟病。齿斑病和氟骨病是最典型的最常见的地方性氟病。

土壤是自然界氟循环的一个介质,土壤中氟的含量和氟在土壤中的化学行为是氟环境科学的重要方面。过去,我国土壤和环境科学工作者已对地方性氟中毒地区土壤中的氟进行过不少研究,但总的说来,氟在土壤中的分布,特别是氟在土壤剖面中的分布,土壤中氟的赋存形态研究得不多。本文首先报告氟在我国主要类型土壤中的分布特别是氟在土壤剖面中的分布的研究结果。土壤中氟形态的研究结果将另行报告。

一、供试土壤和方法

(一) 供试土壤

选择我国主要土壤类型表层土壤及代表性土壤剖面作为供试土壤。土样经风干,在玛瑙研钵中研磨,过 100 目尼龙筛孔,备用。

(二) 氟的测定方法

称取 0.5 克土壤于镍坩锅中加入 4 克混合溶剂(过氧化钠:碳酸钠的比例为 3:2),在马福炉中经 500℃ 熔融。冷却后加入去离子水,煮沸溶解定容后,吸取一定量的试样溶液用比色法测定。以茜素氨羧作显色剂。在 660nm 测定吸光度,方法的详细操作步骤见地质专报(九,分析测试与综合利用第一号,1986)。

土壤样品分析以地质矿产部的地球化学标准参考样 GSS-2,作分析控制,用本方法对 GSS-2 标样进行的重复测定得到的数值与 GSS-2 推荐值的相对偏差为 2.05%。

二、结果与讨论

(一) 氟在土壤表层中的分布

44 种主要类型土壤的 144 个样品平均含氟量为 475 微克/克, 含量范围为 82~1192 微克/克, 与中国土壤氟背景值 478 微克/克十分接近, 也与美国土壤氟背景值 430 微克/克颇为接近(魏复盛等, 1993), 但高于 Bowen(1979) 报告的全球土壤平均值(含氟量为 200 微克/克)。

影响土壤中全氟含量分布的主要因素是成土母质。这是因为土壤氟的最基本的来源是形成土壤的母质, 与土壤氟关系最密切对土壤氟化学影响最大的重要含氟矿物为氟石(CaF_2)、冰晶石(Na_3AlF_6)、氟硅酸盐和氟磷酸盐, 而这些矿物在多种岩石中有广泛的分布, 对土壤中氟的构成和含量有明显影响。

图 1 表明, 不同母质发育的土壤氟的含量很不相同, 以玄武岩发育的砖红壤为最高。其次

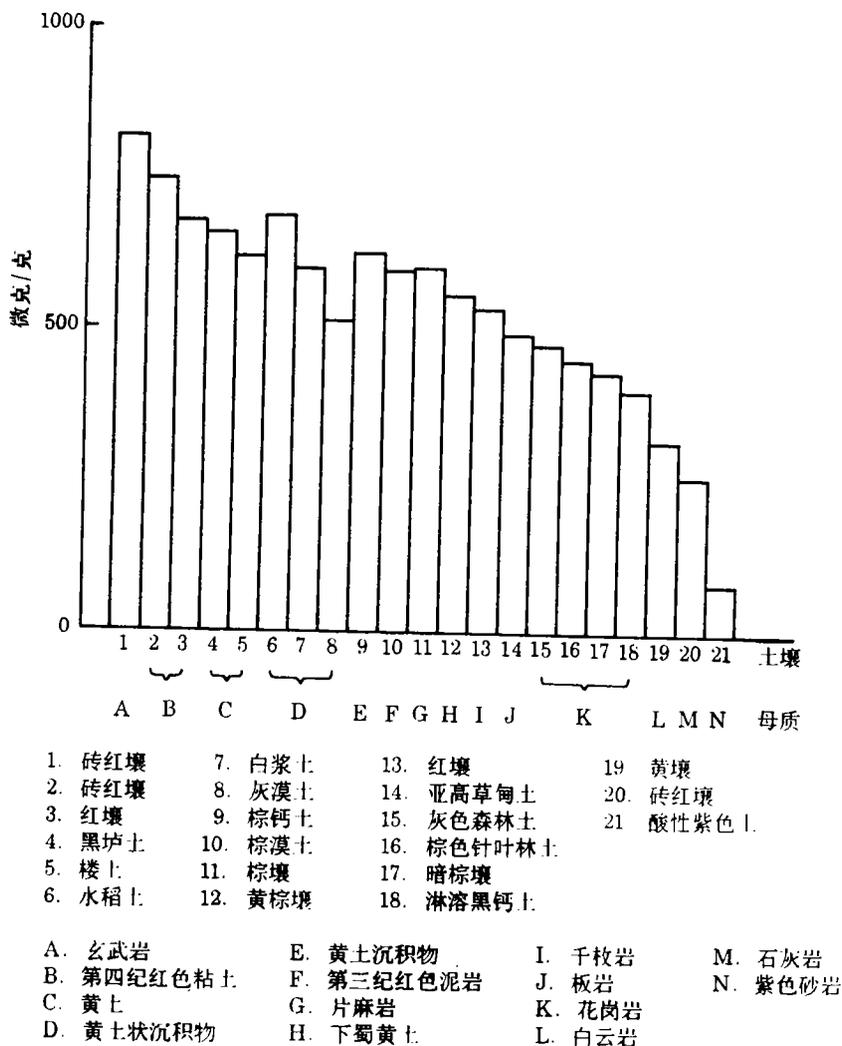


图 1 土壤含氟量与母质关系

为第四纪红色粘土发育的砖红壤和红壤,再次为黄土发育的黑垆土和漠土。黄土状沉积物发育的水稻土、灰漠土、棕钙土和棕漠土,片麻岩发育的棕壤与下蜀黄土发育的黄棕壤,千枚岩发育的红壤和板岩发育的亚高山草甸土含氟量也较高。花岗岩发育的灰色森林土、棕色针叶林土,暗棕壤和淋溶黑钙土的含氟量相对比较低。白云石发育的黄壤,石灰岩发育的砖红壤含氟量明显降低,紫色砂岩发育的酸性紫色土含氟量最低。

同一类型土壤由于母质不同,氟的含量可以有很大的差异,如第四纪红色粘土发育的砖红壤和红壤平均含氟分别为 755 和 677 微克/克,而千枚岩发育的红壤和石灰岩发育的砖红壤含氟量分别为 532 和 257 微克/克。表明母质是影响土壤氟含量的决定性因素。

(二) 氟在土壤剖面中的分布

根据氟在我国不同性质不同类型土壤剖面中含量和分布状况,得到了下列结果:

1. 酸性淋溶土壤中氟有向下移动的趋势:在 5 个不同地区不同类型的酸性土壤剖面中观察到,不论寒温带的森林土壤或热带亚热带的砖红壤以及东北的白浆土,氟在这些土壤剖面中都有不同程度的向下迁移的趋势(表 1),这一方面是因为在酸性土壤条件下 Fe、Al、 PO_4 等离子处于活动状态,氟与这些离子形成可溶性的稳定态的络合物并随水移动,另一方面在酸性条件下,Ca、Mg 等强烈淋溶,氟离子处于活动状态,可随水迁移。氟在地球化学中属于“易迁移元素组”,氟在自然土壤剖面中有由表层向下层逐渐集中的趋势(陈国阶和余大富,1990)

表 1 氟在酸性土壤剖面中的分布

土壤	母质	深度 (cm)	pH	有机质 (克/千克)	氟含量(微克/克)
棕色针叶林土	花岗岩	4-10(A1)	4.89	96.5	412
		10-20	4.38	12.3	484
		20-34	5.44	3.9	522
		34-50	5.60	4.2	560
暗棕壤	花岗岩	1-9(A1)	6.25	94.7	390
		9-26	5.46	27.2	382
		26-54	5.20	10.0	432
		54-89	5.78	7.6	536
灰色森林土	花岗岩	5-26(A1)	5.92	101.3	432
		20-52	5.97	97.3	462
		52 以下	6.87	4.6	536
白浆土	黄土沉积物	0-19	5.58	90.0	480
		19-40	5.91	7.4	564
		40-66	5.80	11.0	704
		66-98	5.88	8.9	680
红壤	第四纪 红色粘土	0-4	4.22	45.7	581
		4-21	4.18	7.5	532
		21-50	4.45	4.4	640
		50-103	4.54	3.5	664
		103-170	4.45	2.6	636
		170-190	4.55	1.5	608
砖红壤	玄武岩	0-10	5.91	16.5	776
		10-18	5.04	8.1	852
		18-40	4.94	4.9	928
		40-70	4.88	4.8	928
		70-100	4.97	4.5	928

表 2 氟在碱性土壤剖面中的分布

土壤	母质	深度 (cm)	pH	氟含量 ($\mu\text{g/g}$)
灰漠土	黄土状沉积物	0—12	9.76	508
		12—42	9.07	544
		42—59	8.70	460
		59—85	8.78	492
		85—105	8.69	470
		105—138	9.50	448
棕漠土	第三纪红色泥岩	0—10	8.19	760
		10—28	8.84	756
		28—32	8.58	752
		32—36	8.76	728
		36—42	8.37	436
		42—67	8.55	414
		67—85	8.51	392
栗钙土	黄土状沉积物	0—20	7.83	332
		20—44	7.50	336
		44—77	7.40	356
		77—106	8.32	360
		106—136	8.87	288
		136—160	8.73	284
垆土	黄土	0—18	8.53	604
		18—26	8.89	612
		26—68	8.79	684
		68—108	8.14	616
		109—129	8.38	582
		129—185	8.48	548
		185—225	8.67	556
		225—235	8.67	552

曾有人(陈国阶和余大富,1990)提到,在自然土壤中,生物对于氟有富集作用。但在本研究中未能证实这一点。我们在有机质含量很高的棕色针叶林土、灰色森林土、暗棕壤和富含有机质的白浆土中都未观察到氟在有机质层的富集。这可能在酸性淋溶条件下,氟的淋溶大于生物积累。

2. 氟在碱性土壤剖面中的分布:4个不同类型碱性土壤剖面中氟的分布图式与酸性淋溶土壤有很大的不同。氟在碱性土壤剖面中有明显的向上迁移趋势(表2),这显然与这些土壤处于干旱和半干旱气候条件、土壤中的碳酸盐积累及碱性条件有关。自然界中钙和氟是一对抗体,钙对氟的迁移起着屏障作用(陈国阶和余大富,1990),这是因为钙对氟有强大的亲和力,钙与氟能形成稳定的难溶解的氟化钙。刘纪昌(1979)报告了在受氟污染土壤中,氟在表层中有明显的积累,而往下出现不同程度的降低,陈国阶和余大富(1990)发现在磷肥厂附近的农田中也有与此相似的情况。

参 考 文 献

- [1] 地球化学标准参考样研究组,九,分析测试与综合利用第1号,地质专报,p. 245—247,地质出版社,1986。
- [2] 陈国阶和余大富,环境中的氟,p. 64—83,科学出版社,1990。
- [3] 刘纪昌,磷肥厂附近土壤的氟污染,环境科学,第2期,9—13,1979。
- [4] Bowen, H. J. M. 《Environmental Chemistry of the Element》,p. 38—47, Academic Press. New York, 1979.