解吸实验中可溶盐与氟含量关系研究

宗 原[1,2],赵 坚[1],刘 博[1],宗志聪[3]

(1.河海大学水利水电工程学院,江苏 南京 210098;2.中水东北公司科学研究院,吉林 长春 130061;3.吉林省水利规划设计研究院,吉林 长春 130021)

摘要:土壤矿物成分、化学成分等可溶盐离子均对氟的解吸和迁移有一定的影响。为找到土壤中氟解吸、迁移过程中可溶盐与氟含量的关系,采用多组动态土柱法进行实验研究。实验采用电导率法来指示可溶盐的全盐量,通过回归分析总结出了电导率随解吸时间的变化规律以及它与氟离子浓度的关系。分析表明:在氟的解吸过程中,电导率与氟离子浓度呈抛物线关系,电导率对氟浓度有一定的指示作用。

关键词:氟;解吸;电导率;回归分析;可溶盐

中图分类号:S151.9+3 **文献标识码**:A **文章编号**:1004-6933(2008)06-0089-04

Relationship between soluble salts and fluorin content in desorption experiment

ZONG Yuan[1,2], ZHAO Jian[1], LIU Bo[1], ZONG Zhi-cong[3]

(1. *College of Water Conservancy and Hydropower Engineering, Hohai University, Nanjing* 210098, *China*; 2. *Northeast Investigation and Design Institute of Hydropower and Water Resources, Changchun* 130061, *China*; 3. *Jilin Institute of Hydraulic Engineering Planning, Design and Research Institute, Changchun* 130021, *China*)

Abstract: The desorption and transportation of fluoride in soil is influenced by the mineral and chemical compositions of soil. In order to find the relationship between the soluble salts and fluorine content, an experiment was conducted using the multi-group dynamic soil column method. The total soluble salt was measured using the conductivity method. By regression analysis, the change of conductivity with time and the relationship between the conductivity and fluorin ion content were summarized. The results show that during the desorption of fluoride, a parabolic relation is found between the fluorin concentration and conductivity, and the conductivity can be an indicator of the fluorin concentration.

Key words: fluorin; desorption; conductivity; regression analysis

土壤中含有许多可溶盐,以离子形式存在,氟与可溶盐相互间的作用较为复杂。国内外一些研究[1-3]认为,HCO_3^-、Na^+ 有利于水中氟的迁移和富集;氟在中性和碱性溶液中为简单离子 F^-,当溶液中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度较高时可能生成 CaF_2 和 MgF_2 等形态物质,形成沉淀,不利于氟的迁移而有利于氟的富集;还有研究认为[4],地下水中 Na^+、Mg^{2+} 浓度越高,越有利于氟的迁移和富集;($HCO_3^- + SO_4^{2-}$)浓度越高,地下水中氟越易富集。由此可见,土壤溶液中可溶盐与氟浓度的关系是极其复杂的,为更直接的研究二者的关系,用电导率来指示可溶盐的全盐量。由于电导率法具有准确、快速、灵敏等优点,多被用于采矿[5]、海洋作业[6]等多种行业中,因此,在本次实验中采用此法来进行研究。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

实验样品采自洋沙泡水库。洋沙泡水库是"引嫩入白"工程中供给白城市饮用水的水源地。水库处于吉林省西部土壤盐碱化地区,由于长期的风沙及降水不足、蒸发量大、地下水排泄不畅等影响,洋沙泡泡水及周边土壤均存在盐碱化及氟含量严重超

作者简介:宗原(1983—),女,吉林长春人,硕士研究生,研究方向为地下水环境及土壤污染物运移。E-mail:zongyuan0113@yahoo.cn

标的现象。

采集洋沙泡沿岸具有代表性的盐碱性高氟含黏粒细砂砾土(土样 1)、细砂砾土(土样 2)、粗砂砾土(土样 3)、细砂土(土样 4)并在各土样附近取泡内相应的水样。

土样颗粒级配分析如图 1 所示,土样主要物理指标、电导率及含氟量如表 1 所示。分析表明:①土样 1 较土样 2 细粒含量高;土样 3 细粒含量较少;土样 4 为细砂土,粒径分布均匀,与其他土样粒径差别大。②各土样均为盐碱性土,土壤含氟量高。③土样 1 由于细颗粒、黏粒含量高,含氟量也最高;其他土样含氟量相近。④电导率与氟离子浓度存在正相相关关系。

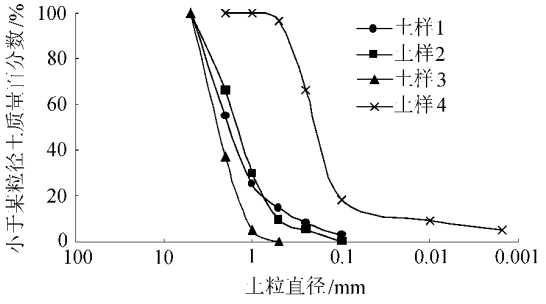

图 1　实验土样颗粒级配曲线

表 1　各土样主要物理指标、电导率及氟浓度

土样号	土壤类型	pH	容重/($g \cdot cm^{-3}$)	电导率/($dS \cdot m^{-1}$)	可溶性氟质量浓度/($mg \cdot L^{-1}$)
1	含黏粒细砂砾土	8.24	1.59	0.22	5.80
2	细砂砾土	9.01	1.61	0.17	3.34
3	粗砂砾土	8.80	1.41	0.19	3.79
4	细砂土	8.45	1.19	0.2	3.79

洋沙泡的水样主要化学指标如表 2 所示。监测结果表明:①水样具有强碱性;②根据 GB 5749—85《生活饮用水卫生标准》中的规定,饮用水氟质量浓度不得大于 1.0 mg/L,由此判断,洋沙泡水样氟质量浓度严重超标。

表 2　洋沙泡水样主要化学指标

分析项目	pH	$\rho(F^-)/(mg \cdot L^{-1})$	电率/($dS \cdot m^{0-1}$)
土样 1	8.58	5.80	1.14
土样 2	8.63	4.89	1.06
土样 3	8.69	5.80	1.15
土样 4	8.61	6.05	1.16

1.2　实验方法

实验采用动态的土柱法[1],实验装置(图 2)主要由土柱和高位槽组成:土柱高 600 mm,设 5 个取样口,间隔 90 mm,分别位于 P-1 剖面、P-2 剖面、P-3 剖面、P-4 剖面、P-5 剖面,用以量测土柱垂向各剖面氟离子浓度及电导率。实验土柱的填装以原状土的干容重为控制标准,分层均匀填装。装土后,先用洋沙泡水样饱和静置 12 h,随后加入与嫩江水氟离子浓度相近的自来水($\rho(F^-) = 0.3$ mg/L)进行氟离子的淋溶解吸实验。淋出液取样时间间隔依次为 1 h,3 h,5 h,12 h,之后时间间隔均为 12 h。对淋出液样分析氟离子浓度,并记录当时淋入、淋出液体积,当淋出液的氟离子质量浓度基本达到 1.0 mg/L 后停止实验。由于土柱 3 的实验过程过短,得到的实验数据仅有 2 组,不宜进行分析。因此最终采用土柱 1、土柱 2、土柱 4 的实验结果进行分析。

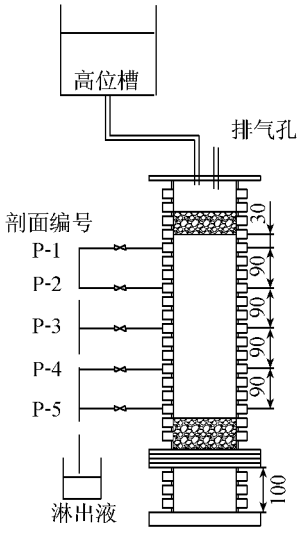

图 2　实验装置示意图

2　结果分析

由于温度对电导率的影响较大,电导率(EC)测定值需修正后使用,下文所采用数据均为修正值。以时间为横坐标,分别以氟离子浓度和电导率为纵坐标绘制曲线(图 3)来分析氟离子浓度及电导率随时间的变化规律。

从各土柱氟离子浓度、电导率分布图可以看出,氟离子浓度与电导率存在着一定的关系:在氟离子浓度陡降的时段,电导率也存在相应的变化;在氟离子浓度累积的时段,电导率减小缓慢。这是由于一方面,氟的迁移-累积带随着氟离子浓度的增加,使游离的 Ca^{2+}、Mg^{2+} 生成 CaF_2、MgF_2 沉淀以及氟的水相络合作用增强,抑制了氟的迁移,从而使可溶盐浓度相应减小;另一方面,氟离子与羟基的竞争吸附:$X-OH + F^- = X-F + OH^-$ 使游离的 OH^- 增加,从而使可溶盐浓度增加[7-8]。

电导率法在采矿和海洋作业中被广泛应用,电导率对金属离子和氯度、盐度均有良好的指示作用,许多学者通过回归分析的方法总结出了电导率与氯离子的关系[6]。鉴于在解吸实验研究中发现了电导率与氟含量存在一定的相关关系,本文尝试总结出

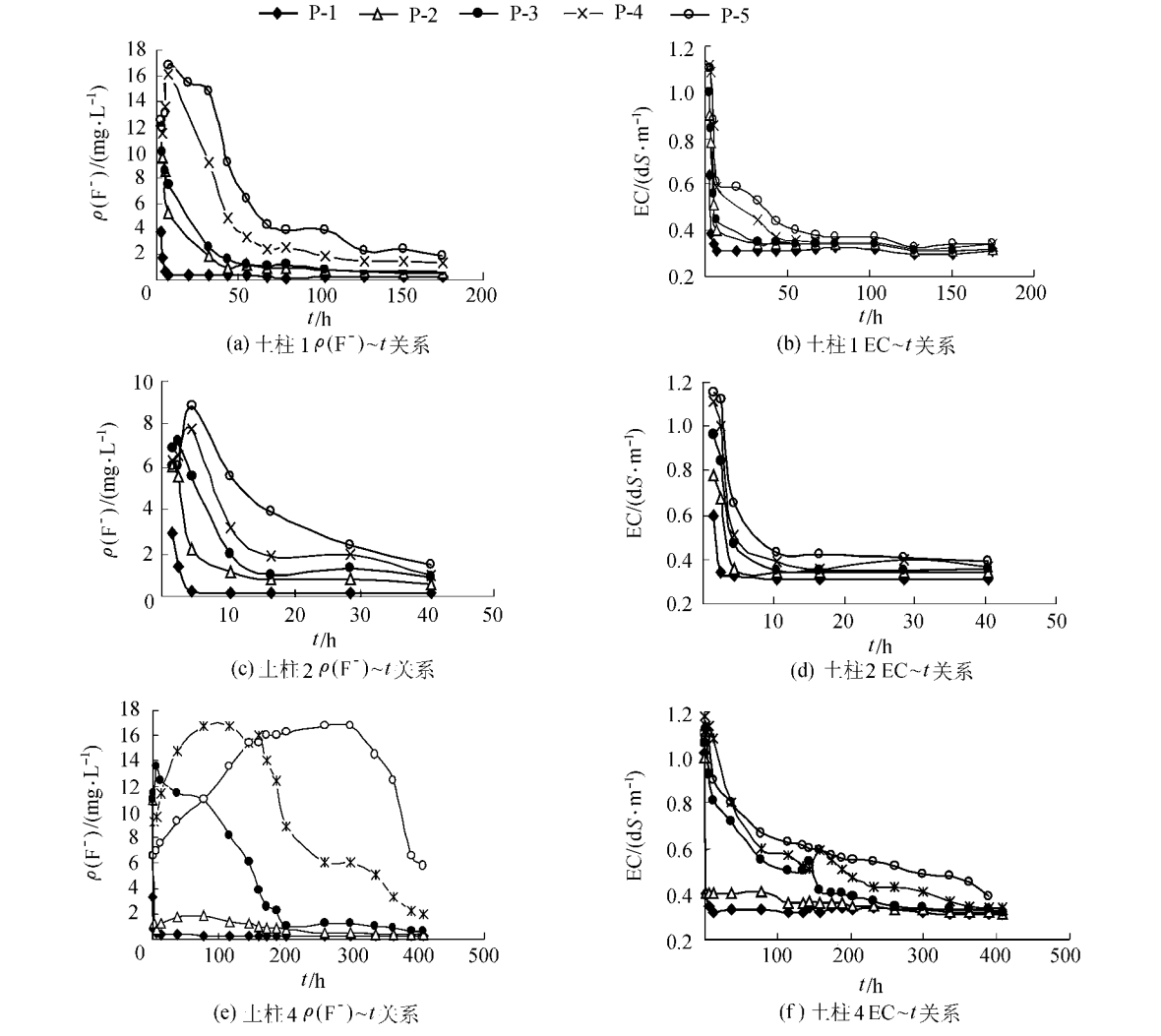

图3　氟离子浓度、电导率随时间变化的关系曲线

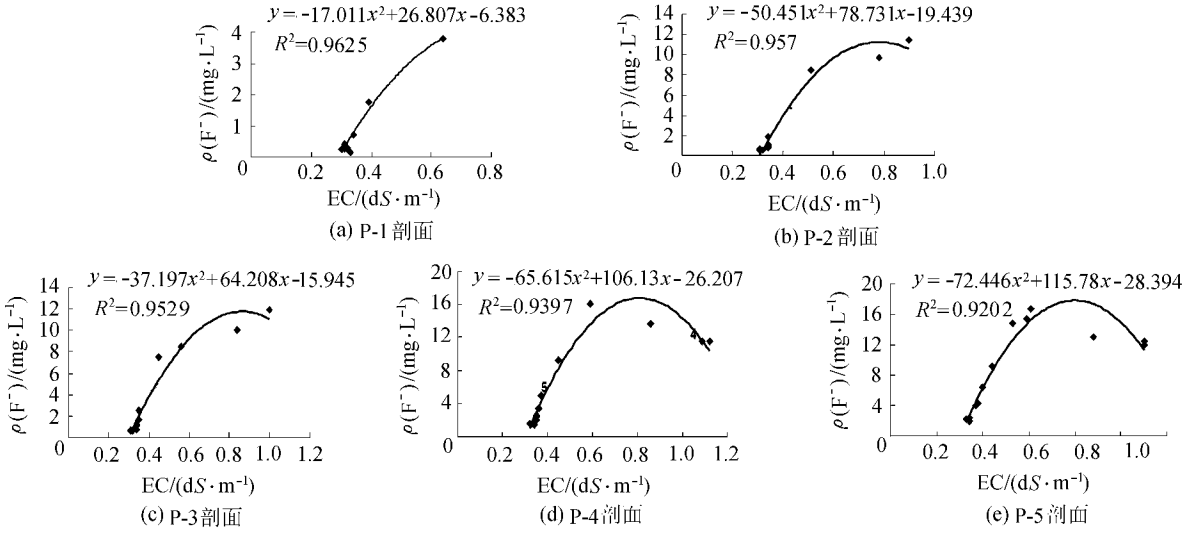

图4　回归曲线

电导率与氟离子的关系。

以电导率 EC 为横坐标，氟离子浓度 ρ(F)为纵坐标，对二者进行回归分析。经过多组分析，考虑在各组散点图中均有极值存在，因此，采用多项式进行拟合。通过分析比较，最终确定使用二次多项式即抛物线进行拟合，在各土柱中均得到了较好的结果，相关系数平方在 0.9 以上，回归曲线如图 4 所示。为了更好地研究氟离子浓度与电导率的抛物线关系，在其基础上对其进行进一步的回归分析。分析均以土柱 1 为例。回归分析项目包含回归分析的 F

分布检验和回归系数的 t 分布检验,回归分析及回归系数分析结果如表 3、表 4 所示。

表 3 回归分析

剖面	R^2	方差分析				
		df	SS	MS	F	显著水平 F
P-1	0.9625	2	12.0429	6.0215	141.084	1.4×10^{-8}
P-2	0.9570	2	182.9000	91.1002	111.353	1.5×10^{-7}
P-3	0.9529	2	197.7830	98.8917	101.241	2.3×10^{-7}
P-4	0.9397	2	317.7400	158.8700	77.9355	8.0×10^{-7}
P-5	0.9202	2	356.5680	178.2840	63.3901	9.2×10^{-7}

表 3 中:R^2 为相关系数的平方;df 为自由度,呈二次多项式关系,x、x^2 为变量,自由度为 2;SS 为回归平方和;MS 为回归平方和、残差平方和、总平方和各自除以自由度,即为均方 MS;F 为表示着回归的变异是否远大于残差的变异,如果 F 值显著,代表这条回归线比用平均数来假设好 如果不显著,就表示用这条回归线来预测跟用平均数来假设一样;当显著水平 F 小于 0.05,即达到 0.05 的显著水平时,认为 F 值显著。

表 4 回归系数分析

剖面	分析项	截距系数	标准误差	T	P	置信区间	
						下限	上限
P-1	截距	-6.3830	1.9025	-3.355	0.0064	-10.5704	-2.1956
	X	26.8072	9.0124	2.9845	0.0126	6.9710	46.6433
	X^2	-17.0109	9.5593	-1.7795	0.1028	-38.0507	4.0289
P-2	截距	-19.439	3.3497	-5.8034	0.0002	-26.903	-11.976
	X	78.7309	13.5792	5.7979	0.0002	48.4747	108.987
	X^2	-50.451	11.4973	-4.3881	0.0014	-76.068	-24.833
P-3	截距	-15.945	2.7630	-5.7708	0.0002	-22.101	-9.7883
	X	64.2079	10.7022	5.9995	0.0001	40.362	88.0538
	X^2	-37.197	8.4415	-4.4064	0.0013	-56.005	-18.388
P-4	截距	-26.207	3.3926	-7.7247	1.6×10^{-5}	-33.766	-18.648
	X	106.129	12.1282	8.7506	5.3×10^{-6}	79.1057	133.152
	X^2	-65.615	8.5537	-7.671	1.7×10^{-5}	-84.674	-46.556
P-5	截距	-28.394	3.7612	-7.5491	1.1×10^{-5}	-36.672	-20.115
	X	115.781	12.6473	9.1564	1.8×10^{-6}	87.9442	143.617
	X^2	-72.446	8.8391	-8.1961	5.2×10^{-6}	-91.901	-52.992

注:T 为截距的 t 统计;P 为 t 统计的显著水平。当 P 小于 0.05,即达到 0.05 的显著水平时,认为截距的 t 检验。

图 3 中看出:抛物线反映了实验过程中氟离子浓度和电导率的变化关系,在各曲线段氟离子浓度最小值、散点最密集处,为实验最终的稳定阶段,此时可溶性盐和氟离子全部解吸和迁移;5 个剖面随着深度的增加,溶质峰出现的时刻越来越晚 抛物线的极值与溶质峰接近,虽存在一定偏差,但是极值与峰值是近似相等的。

从表 3 中可看出:氟离子浓度与电导率的抛物线关系显著,相关系数的平方均达到 0.9 以上。F 分布的显著水平均达到 0.05,说明回归分析有效。

从表 4 中可看出:土壤表层的各项系数的绝对值均为最小,底层的各项系数的绝对值均为最大;但是并不是逐层递减的。从 T 分布的显著水平来看,除各土柱的 P-1、P-2 剖面的二次项系数没达到显著水平外,其他系数均达到,这说明在 P-1、P-2 处二次项系数是无效的。从散点图中也可以直观的看出,散点更接近于直线分布,这是因为在此处深度很浅,同时自来水淋溶的强度较大,氟离子浓度和电导率很快达到了最小值,从实验中无法测出累积 - 迁移的过程。

从表格中还可看出,氟离子浓度与电导率的二次多项式关系具有良好的相关性,回归分析的 F 分布检验、回归系数(截距)的 t 分布检验基本达到 0.05 的显著水平。

3 结 论

通过动态土柱法对氟离子在含有大量可溶盐的土壤中的解吸过程实验,得到了以下的结论:氟离子浓度与电导率(可溶盐的全盐量指标)存在着抛物线关系,抛物线系数的回归分析、相关性分析均得到较好的结果。通过对多层土壤中电导率的测量,可推测出氟迁移过程中溶质峰的位置,对氟离子浓度分布有良好的指示作用。

参考文献:

[1] 李伟娟,姚来根,倪世伟,等.土壤中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(3):318-322.

[2] 周世厥,张冬英,潘繁.安徽省土壤中氟分布的研究[J].农村生态环境,1999(4):34-36.

[3] 曹李靖.土壤对氟离子的吸附和释放实验研究[J].中国岩溶,2000(9):247-249.

[4] 杨军耀. 水-土系统氟迁移影响因素分析[J].工程勘察,1998(3):42-45.

[5] 项魁臣,潘勇飞. 电导率测量的影响因素及电导率、pH值异常与金异常的关系[J].黄金地质科技,1993(1):44-48.

[6] 闵学颐,陈国华,韩舞鹰,等. 中国近海海水电导率、氯度和密度的相互关系[J].海洋与湖沼,1984,15(1):78-81.

[7] 万红友,黎成厚,师会勤,等. 几种土壤的氟吸附特性研究[J].农业环境科学学报,2003,22(3):329-332.

[8] 阮建云,马立锋,石元值,等. 茶园土壤对氟的吸附和解吸特性[J].茶叶科学,2001,21(2):161-165.

(收稿日期:2008-04-23 编辑:高渭文)