

河南省地下水中 氟的分布及形成机理研究

宁立波 冯全洲 徐恒力 李学问 著

地质出版社

河南省地下水中氟的分布 及形成机理研究

宁立波 冯全洲 徐恒力 李学问 著

地 质 出 版 社

· 北 京 ·

内 容 提 要

研究表明河南省氟病区与高氟地下水分布并不具有明显的一致性,高氟地下水主要集中分布在地下水流动系统的汇区,区域地下水流动系统控制着高氟地下水的分布格局,不同级次地下水流动系统的嵌套造成氟的水平分带和垂向分异特点;提出并运用“类型分析法”和“相图分析法”对高氟地下水形成的化学机理进行了分析,揭示了干旱半干旱地区高氟地下水的成因,该方法也将为其他地区的高氟地下水研究提供借鉴。针对高氟地下水防治提出了三种解决途径:一是在高氟地下水分布区寻找低氟地下水;二是运用生态地质方法降低局部流动系统汇区地下水氟含量;三是降低高氟地下水进入人体前的氟含量。采集了水、土、岩、植物样品进行测试,开展了方法论证。

本书可供从事水文地质工作的科研及管理人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

河南省地下水中氟的分布及形成机理研究 / 宁立波
等著. —北京:地质出版社, 2015.5
ISBN 978-7-116-09273-0

I. ①河… II. ①宁… III. ①地下水-氟-研究-河南省 IV. ①P641.12

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 114099 号

责任编辑:李惠娣

责任校对:王洪强

出版发行:地质出版社

社址邮编:北京海淀区学院路 31 号, 100083

电 话:(010) 66554528 (邮购部); (010) 66554579 (编辑室)

网 址:<http://www.gph.com.cn>

传 真:(010) 66554582

印 刷:北京京科印刷有限公司

开 本:787 mm×1092 mm¹/₁₆

印 张:18.5

字 数:450 千字

版 次:2015 年 5 月北京第 1 版

印 次:2015 年 5 月北京第 1 次印刷

定 价:80.00 元

书 号:ISBN 978-7-116-09273-0

(如对本书有意见或建议,敬请致电本社;如本书有印装问题,本社负责调换)

前 言

地方性氟中毒（简称地氟病）在我国分布广泛，涉及 20 多个省区、数千万人口，一直以来这些患病人群受病痛的困扰，不仅影响着他们的正常生活，也影响着我国社会主义新农村建设和社会经济的持续健康发展，为此国家和各地政府投入了大量的人力物力进行治疗，收到了巨大成效。但至今仍有相当比例的病区的高氟地下水问题并没有得到彻底解决，患者仍然在病痛中煎熬，且新的患者数量不断增加，造成这种结果的原因是多方面的，但最主要的原因之一是对致病机理或者说是高氟地下水的形成机理等还缺乏更深入和全面的认识，缺少科学的理论来指导治理的实践工作。

在我国地氟病的产生绝大部分是饮用水型，即所饮用的水中含氟较高。但在许多地区出现地下水中含氟高却发病低、氟含量并不高却发病率高的现象，这用许多学者使用的单因子分析法无法解释其机理。地下水系统是一个开放的、多态的非线性系统，每时每刻都与其周围环境进行着物质、能量、信息的交换，具有耗散结构的特征。氟离子的迁移、富集只是其中的一个环节和过程，是其中很小的组成部分，是与其他离子的运动协同进行的，所以不能将氟与其他离子剥离出来进行单独研究，而是应该系统地、多态地进行多离子的协同研究。这也是本研究的主要指导思想。

河南省是我国地氟病高发的地区，发病人群庞大。本研究依托河南省两权价款项目“河南省氟病区地质影响调查与防治”，以河南省为对象，以南阳盆地、豫东平原周口至开封一线为重点研究区进行研究，调查了全省的地氟病分布状况，系统分析了全省地下水中氟的分布规律及其形成原因，研究了高氟地下水的形成机理，探讨了治理高氟地下水的新方法，得到一些新的认识。

本研究在实施过程中自始至终得到河南省国土资源厅、河南省地质环境监测院、南阳市国土资源局、通许县国土资源局等单位及领导的大力支持，

在此向他们表示衷心的感谢。参与本项目研究的有陈清火、马传明、高鹏程、霍光杰、方林等；硕士研究生符明俊、叶永红、艾东、卜新峰、赵伟、刘桃、张阳、王攀、冯园、卢天梅、莫春雷和周少卿等参与了本项目的野外调查和资料整理、图件绘编和部分文字处理工作，在此向他们的辛勤劳动表示感谢。

感谢所有支持本书出版的专家、学者。书后所列参考文献难免挂一漏万，在此向所有的作者表示衷心感谢，也向未列出参考文献的作者表示歉意和感谢。

高氟地下水形成机理的研究方兴未艾，也存在很大挑战，本书只是一己之见，难免存在不足，殷切期望广大读者提出宝贵意见。

作 者

2015 年元月

目 录

前 言

绪 论	(1)
一、对地氟病的基本认识	(1)
二、总体技术思路	(2)
第一章 研究的理论基础和基本观点	(4)
第一节 自然界氟的循环	(4)
一、氟的地质循环	(4)
二、岩石中的氟迁移	(7)
三、地表水中的氟迁移	(7)
四、地下水中的氟迁移	(7)
第二节 地下水中氟来源的讨论	(8)
一、岩石和地下水中的氟	(8)
二、人体中的氟循环及其来源	(10)
三、自然界氟循环与人体氟循环的关系	(11)
第三节 水文地球化学微环境对地下水含氟量的影响	(12)
第四节 生态地质学基本理论	(14)
一、植物地境	(15)
二、植物根群	(18)
三、物种的地境稳定层	(19)
第五节 国内外研究现状	(22)
一、氟与地下水	(22)
二、水文地球化学微环境与地下水中的氟	(23)
三、高氟地下水成因分析研究现状	(25)
四、高氟地下水形成机理	(26)
五、氟的多态性质研究现状	(29)
六、研究手段	(30)
七、高氟地下水防治研究现状	(31)
八、目前研究中存在的问题	(38)

第六节 重点研究区的选择及技术路线	(39)
一、重点研究区选择	(39)
二、技术路线	(39)
三、本研究拟解决的关键问题	(39)
第二章 环境地质条件	(41)
第一节 河南省地质环境特征	(41)
一、气象	(41)
二、水文	(42)
三、地形地貌	(45)
四、岩浆岩	(46)
五、变质岩	(47)
六、沉积岩	(47)
七、第四系堆积物	(47)
八、地质构造	(50)
九、区域水文地质条件	(50)
第二节 南阳盆地地质环境特征	(60)
一、地理位置	(60)
二、气象水文	(61)
三、地形地貌	(62)
四、区域地质条件	(63)
五、构造条件	(66)
六、水文地质条件	(67)
第三节 周口—开封地质环境特征	(71)
一、气象	(71)
二、水文	(72)
三、地形地貌	(72)
四、区域地层	(75)
五、水文地质条件	(81)
第三章 河南省区域地下水氟含量分布特征	(84)
第一节 调查样本特征	(84)
第二节 浅层地下水中氟含量分布特征	(84)
一、低氟地下水	(86)
二、中氟地下水	(86)
三、高氟地下水	(86)

第三节 中深层地下水氟含量分布特征	(89)
一、低氟地下水	(89)
二、中氟地下水	(89)
三、高氟地下水	(90)
第四节 深层地下水氟含量分布特征	(90)
一、低氟地下水及中氟地下水	(91)
二、高氟地下水	(92)
第四章 河南省地方性氟中毒病区分布	(93)
第一节 地方性氟中毒历史病区分布	(93)
第二节 地方性氟中毒病区分布现状	(94)
一、饮用高氟水村分布	(94)
二、饮用高氟水村水氟超标程度构成	(95)
三、饮用高氟水的人群构成	(96)
四、高氟饮用水水源类型	(96)
第三节 地方性氟中毒流行状况	(96)
第五章 南阳盆地高氟地下水分布特征及成因分析	(98)
第一节 取样点布置及高氟地下水的分布	(98)
第二节 南阳盆地高氟地下水的分布特征	(99)
一、高氟地下水所占比例较小	(102)
二、区域分带性	(105)
三、氟浓度的不均匀性	(106)
四、地段性	(108)
五、与特定水化学类型的相关性	(109)
第三节 氟在包气带中的赋存状态	(112)
一、样品采集	(112)
二、数据分析	(112)
三、基本认识	(117)
第四节 南阳盆地高氟地下水成因分析	(118)
一、南阳盆地浅层高氟地下水的成因	(118)
二、南阳盆地深层高氟地下水的成因	(129)
第六章 周口至开封一线高氟地下水分布规律及成因分析	(135)
第一节 采样点分布	(135)
第二节 高氟地下水分布规律	(135)
一、高氟背景区	(135)

二、高氟地下水的分带性	(140)
三、分布的不均匀性	(140)
四、局部地段分带性	(142)
五、高氟地下水的分布与水化学类型的关系	(142)
第三节 周口至开封一线高氟地下水成因分析	(143)
一、区域高氟的原因	(143)
二、浅层高氟地下水的成因	(148)
三、深层高氟地下水的形成与构造的关系	(151)
四、高氟地下水与岩性的关系	(153)
五、水文地质条件的影响	(155)
六、区域分带性的成因	(158)
七、局部地段高氟的成因	(160)
第四节 浅表环境氟的循环和轮次分析	(164)
一、氟的生物化学循环	(164)
二、水-岩(土)间的氟交换	(164)
三、轮次分析	(168)
第七章 高氟地下水形成的水化学机理研究	(170)
第一节 层级理论的启示	(170)
一、层级理论的启示	(170)
二、传统研究方法的不完善之处	(171)
第二节 高氟地下水形成的复杂性	(172)
一、溶解-沉淀作用	(173)
二、配合-解离作用	(175)
三、吸附-解吸作用	(177)
第三节 高氟地下水富集的类型分析法	(179)
一、协同学基本思想	(179)
二、基于组态分析的高氟地下水形成机理	(180)
第四节 高氟地下水富集的水化学相图分析法	(189)
第五节 区域高氟地下水富集的类型特征	(193)
一、高氟地下水富集的阳离子排序特征	(193)
二、高氟地下水富集的阴离子排序特征	(194)
三、高氟地下水富集的水化学类型特征	(197)
四、浅层高氟地下水富集的水化学类型特征	(203)
第六节 区域高氟地下水富集的水化学相特征	(205)

一、水化学相图的制作	(205)
二、各相空间约束条件	(206)
三、各相空间高氟地下水分布规律	(207)
四、高氟地下水分布规律的化学机理	(207)
第七节 高氟地下水形成的水化学类型演化	(208)
第八章 地氟病病因分析	(211)
第一节 地氟病分布特征	(211)
第二节 地氟病的致病机理	(212)
一、人体中的氟	(212)
二、人体摄入氟的途径	(213)
三、人体氟的代谢平衡作用	(214)
第三节 影响地氟病发病率的主要因素	(215)
一、营养状况的影响	(215)
二、性别因素	(216)
三、外来居民的影响	(216)
四、年龄因素	(216)
第九章 生物有效性氟的形态特征及其人体负效应	(218)
第一节 氟的生物有效性	(218)
一、氟的生物正效应	(218)
二、氟的生物负效应	(218)
第二节 研究区内人体氟的来源	(220)
一、研究区饮用水中氟含量的统计分析	(220)
二、研究区食物中氟含量的统计分析	(221)
第三节 研究区高氟地下水产生的人体负效应现状	(222)
第四节 高氟地下水的人体负效应分析	(225)
一、水中氟含量测取方法及其局限性	(225)
二、地下水中氟的形态特征	(226)
三、地下水中复杂态氟的人体负效应探讨	(232)
第五节 几点认识	(236)
第十章 高氟地下水防治对策研究	(238)
第一节 改水降氟途径分析	(238)
一、寻找低氟地下水源	(238)
二、输送低氟地表水	(240)
三、收集雨水	(242)

第二节 生态降氟途径探讨	(242)
一、不同形态氟与人体健康的关系探讨	(243)
二、研究区生态系统概况	(245)
三、研究区植物地境分析	(246)
四、研究区植物吸氟能力分析	(259)
五、研究区生态降氟建设措施	(261)
第三节 高氟地下水物理处理方法	(265)
一、高氟地下水的变温降氟	(265)
二、变温降氟实验数据处理及效果评价	(265)
第四节 高氟地下水的化学处理方法	(269)
一、高氟地下水的主要化学处理方法	(269)
二、化学处理方法新思路	(271)
第十一章 结论与建议	(272)
第一节 结论	(272)
一、高氟地下水分布现状	(272)
二、高氟地下水分布规律及成因	(272)
三、高氟地下水形成的机理	(273)
四、地氟病防治对策	(274)
第二节 存在问题及建议	(274)
一、存在问题	(274)
二、建议	(274)
参考文献	(276)

绪 论

一、对地氟病的基本认识

氟是自然界中较常见的一种元素,广泛分布于岩石、水、生物、大气等各地球圈层中。根据有关文献,岩石和土壤中的氟含量平均为 $n \times 10^{-4}$;地表水和地下水中的氟含量平均为 $n \times 10^{-6}$;大气中的氟含量则与水相差 7~8 个数量级。与之相对应,人体的牙齿、骨骼等硬组织、软组织及血液、尿液等中的含氟量依次递减,彼此相差一个数量级。20 世纪 60 年代,英国地球化学家哈密尔顿研究发现,人体组织中元素含量曲线与地壳中元素丰度曲线具有惊人的相似性。就氟元素而言,也是如此。可见,人体内氟的分布与所生活的环境具有极为紧密的联系。

研究表明,氟是人生长发育不可或缺的化学组分。人体对氟的摄取主要通过饮食获得,由于摄入的食物中水占据的比例最大,所以食用水中氟含量的高低对人体健康的影响也较明显。然而,当水中氟含量超过一定限度时,氟的毒害作用就会显现出来。医学临床和毒理学研究已证实,过量的氟会损坏牙齿、骨骼的成骨和破骨作用,还可以损害原生质,对一些酶有刺激作用,对另一些酶具有抑制作用,进而对一些脏器如肾脏、神经系统、甲状旁腺、血管等造成损害。

一般认为,地下水与岩土中的化学组分交换过程要比地表水更充分也更为频繁,地下水中的氟含量也往往高于当地的地表水,所以,在以地下水为主要供水水源的地区,长期食用高氟地下水,可能导致氟在体内蓄积,引起慢性中毒,出现上述病变。鉴于天然高氟地下水的形成分布有其特定的地质、水文地质、地理和气候条件,即有明显的地域性,人们又将这类慢性氟中毒现象称为地方性氟中毒或地氟病,并从人体健康的角度提出富氟环境和缺氟环境的概念。认为缺氟或富氟环境是由该区域内各种地质环境要素综合作用所导致的不同的局域环境化学类型,和氟的迁移与聚集特征具有明显的地带性差异,即不同地段不同深度的地下水氟含量悬殊。根据这一认识,最近几十年来从事地球化学专业研究的人员,多侧重于岩石中氟的聚集、分布规律和氟丰度的地球化学背景研究;水文地质人员把研究的焦点集中在区域地下水的补径排特征和水-岩相互作用中氟的水化学行为上;医学工作者更注重地氟病高发区的水土氟背景和氟的毒理学研究及防治措施等。这些分门别类的研究无疑为人们认识氟的运动规律和致病机理积累了丰富的资料,并为高氟地下水的理论研究奠定了坚实的基础。但也应指出,由于各学科之间缺少交叉渗透的整合过程,以及以孤立系统化学平衡态为理论前提的化学过程解析,尚难对处于开放条件下的地质环境中氟的迁移、聚集行为和多态性做出明确的解答,研究者得出的认识有许多仍属于唯象学的范畴,不同学者的主观推论时常难以互相印证统一。

河南省是我国高氟地下水分布较广、地氟病高发的地区,尤其是豫东平原。据 1980~1984 年卫生防疫部门的调查,在全省 128 个县市中,发病区有 105 个区县市,自然村

12 770 个, 氟斑牙患者 380.65 万人, 氟骨症患者 4.9 万人。在全国已查出有地方性氟中毒患者的 28 个省、市、自治区中, 河南省患病人数居第二位。地氟病的高发不仅严重影响人的身体健康, 而且因致病人数较多, 分布较广, 在一定程度上制约了当地的发展。最近几十年来河南省政府相关部门对此一直予以高度重视, 做了大量调查研究工作, 采取了许多防病治病措施。在理论研究方面, 原河南省地质矿产局曾于 1983 年以豫地字〔1983〕201 号文正式下达了河南省地方性氟中毒环境水文地质研究的工作任务。该项目于 1985 年 7 月完成, 提交的研究报告较清楚地查明了当时氟病区的分布状况以及不同地质、地貌、水文地质单元氟中毒的环境特征, 明确了饮用水型氟中毒是河南省地氟病高发的主要原因。在有关地下水氟的形成与富集规律的研究中, 该次研究分析了地下水中氟的富集与钙、钙镁比、pH 值及水质类型的相关关系, 认为地下水的碱化是高氟地下水广泛分布的主要原因。毋庸置疑, 这份成果所阐明的地氟病分布区地质环境特征和地下水氟的形成条件和富集规律, 至今仍具有重要的理论价值, 也曾对当时省、市有关部门制订防治工作规划、指导水源工程建设发挥了巨大作用。

然而, 时过境迁, 30 年的时间转瞬即逝, 多年来水资源大规模的开发利用, 农田改造工程的实施, 不可避免地会改变局域的水文地质条件和氟在浅表的迁移与聚集过程, 高氟地下水的分布格局和规模也有可能因此而变化。另外, 区域经济的不断发展, 人民生活水平的提高促进了人们饮食结构的改善和体内的代谢能力, 加之, 防病治病措施的普及和推广, 都有可能使地氟病的患者在减少。基于这种想法, 本项目的研究宗旨有三, 一是以科学发展观为指导, 总结多年来全省在地氟病防治上取得的成果, 为新农村建设的水源改造提供地质科学依据; 二是依托最新的科学理论和技术手段, 对地下水中氟的迁移富集规律和形成机理展开研究, 以提升河南省在高氟地下水研究领域的科研水平; 三是从环境科学的全方位视角出发, 整合防治地氟病的各种措施, 使河南省在这一领域有所突破。

二、总体技术思路

项目研究按两个层次展开, 第一层次的任务是查明全省地氟病区分布及高氟地下水与地质环境条件的成生关系, 提出高氟地下水危害的防治对策; 第二层次的任务是围绕上述问题, 选择典型地区进行深入剖析, 研究的重点是用新的理论方法探讨氟在地质环境中的迁移富集规律及高氟地下水形成机理, 同时从环境科学的角度提出高氟地下水治理和防范地氟病的综合办法。

第一层次的工作着眼于全省, 重点放在平原区。在整合前人资料的基础上, 开展野外调查, 查明氟病区分布, 以及氟在浅、中、深层地下水中的分布情况, 指明高氟地下水分布区适合饮用的地下水含水层区段, 并运用第二层次研究成果深化区域认识, 提出全省高氟地下水治理和地氟病防范的综合措施。

第二层次为重点区研究, 分两种类型, 均采用钻探方法了解不同深度地下水氟含量及水化学环境, 采用不同的调查手段, 以达到不同的目的。

第一类为环境地质调查区, 位于河南省东北部的内黄、濮阳、范县一带, 以及东部

的商丘、永城一带；重点查明地下水氟含量、地下水化学类型、氟病区分布以及与黄河故道、背河洼地等微地貌形态的关系。

第二类为环境地质与生态地质调查区，选择四个典型区段开展工作，即孟州—新乡、周口—开封、信阳市的谭家河—董家河一带和南阳盆地。孟州—新乡位于山前冲洪积平原与黄河冲积平原交接洼地，南阳盆地是一个为山地包围的半开启地形，这两个地区便于归纳氟从源区向汇区迁移聚集的宏观规律；周口—开封位于黄泛平原，具有高矿化水分布较广、地下水埋深浅等特点，地下水与大气、地表水联系密切，包气带水-岩作用活跃，浅层地下水动力复杂多变，无论水平向还是垂向上氟的迁移都可能存在多轮次的过程，对于研究平原地区高氟地下水的成因，无疑是一理想的场所；信阳市谭家河—董家河是河南省著名的茶叶产地，而茶又是一种聚氟能力很强的植物，该地区便于研究氟在水、土、植物之间的迁移聚集过程，而且对河南省饮茶安全及茶叶经济具有特殊的意义。本类调查区重点调查地下水流场、地下水化学场特征，以及氟在土壤、地下水、植物中的分布情况。

基于上述思考，本次工作力图做到以地球系统科学理论为指导，强调以下几点：①将区域地质环境背景、局部地下水流动系统与取样点水化学环境三个不同空间尺度紧密联系，阐明氟在地下水中的迁移与聚集过程和特征；②在垂向上突出土壤包气带氟背景与地下水以及浅层地下水与深层地下水氟交换关系的分析；③首次尝试运用开放的非线性系统协同理论，探讨在多化学组分的天然条件下，氟在地下水中聚集效应及高氟地下水的形成机理；④从生态地质学的角度阐明高氟地下水的致病原因及人工构建植物篱以降低浅表环境氟背景值的可行性。

第一章 研究的理论基础和基本观点

在自然界的各种元素中,氟是电负性最强、化学性质最活泼的一种非金属元素,几乎能与所有的元素发生化学反应。由于氟原子半径特别小,只有 $0.717 \times 10^{-10} \text{ m}$,外层电子受原子核的吸引强,所以,在各种氟的化合物中氟具有极强的吸引能力,可以与许多元素直接作用形成简单的化合物,如与 Al、Cr、Fe、Bi、Sn 等作用生成酸式盐,还能与 Ca、Mg、K、Na 等碱金属或碱土金属元素作用生成碱式盐。此外,氟也能与许多元素结合生成配合物,例如 HF_2^- 、 BrF_2^- 、 BF_4^- 、 AlF_2^+ 、 AlF_2^{2+} 、 SiF_6^{2-} 、 ZrF_3^+ 等。研究表明,在强酸性水中 ($\text{pH} < 2$), F 大多以配合离子形式存在;在强碱性水中 ($\text{pH} > 9$), F 常以简单离子形式 (F^-) 存在;而在 pH 值为 7~8 时,水中既有简单氟离子,也有部分配合离子。自然界中的氟可以难溶的化合物存在于岩石、土壤中,也可以离子形式广泛分布在水和生物体内,至少量的氟还可以气态形式(如 HF 、 SiF_4) 分散在大气中。尤其值得注意的是,氟的难溶态与可溶态、简单离子态与配合离子态不是绝对的,在一定的化学条件下可以相互转化。正因为如此,氟在自然环境中分布十分广泛,且具有极强的迁移能力,从而成为地质大循环、水文循环乃至生物化学循环中最活跃的组分之一。

第一节 自然界氟的循环

根据地球四大圈层分异历史和地球化学动力学知识可知,地球上氟的最初来源是地壳深部和上地幔。在漫长的地质演化过程中,氟在岩(土)、水、生物、大气等各种介质中的存在状况和转化过程也在缓慢、不断地变化,并以循环的方式在地球表生环境与深部环境之间进行交换。在地球已形成 46 亿年的今天,从全球物质运动的角度来看,没有绝对的源,也没有绝对的汇,对于氟来讲,也是如此。

一、氟的地质循环

如果将下地壳和上地幔作为讨论问题的起点,可以知道,处于高温高压条件的岩层被熔融,其中的氟以岩浆为载体不断流动,在地壳的薄弱处侵入围岩或沿着深大断裂进入上地壳,甚至喷出地表形成火山,将含氟物质带到地表。在岩浆上侵过程中存在着剧烈而复杂的物理、化学过程,随着温度、压力的下降,一部分氟与其他元素直接化合形成富氟矿物,另一部分可在岩浆侵入时,或在岩浆分异而形成的热液中与围岩的非氟矿物进行交代,使矿物的含氟量剧增;在许多情况下,热液还可能与表生水混合,形成热水上涌出露地表;热液的进一步分异,则会有气体脱出,使氟以气体形式(如 HF 和 SiF_4) 上升到地球浅部或沿深大断裂进入大气中。除上述活动之外,岩层断裂和褶皱的发生也促使深层岩层中的氟向地球表生环境运动,断块的隆升和岩层的褶皱可将地下深处

的岩层连同固化的氟推挤到地球浅表。

在含氟物质从地球深部环境向浅表环境运动的同时,地球的另外一些地方则发生含氟物质从地球表生环境向深部环境的反向运动。汇集到海洋中的陆源物质包括含氟的矿物碎屑、土壤以及溶解态的氟,可沿大洋板块边缘进入地壳深部,沉积在陆地的含氟岩土亦可在板内断裂带随下降盘进入地下。

由此可见,内动力作用是驱动氟由深部上升到地球浅表,以及由浅表回到地球深部的主要原因。正是这种运动决定了地壳氟的分布以及各地的氟背景值。

进入地球浅表的氟物质不会立即返回地下,而是经历一个较长的也许是更为复杂的分散、迁移和暂时富集的外动力地质过程。也就是说,只有通过地球表生环境的连接,地球氟物质的大循环才可以形成。

地球表生环境是一个笼统、相对的概念。一般来说,地球表生环境是指外生水运动、赋存空间的下界至地表这一范围。该范围是地球四大圈层代表的四大要素即岩(土)、水、气、生物最为活跃,彼此相互作用、相互联系最紧密的空间。在地球表生环境中,氟迁移有其宏观的指向,这就是从大陆的高处指向海洋。如果进一步分析就会发现,其中还存在着更多级次不等的复杂过程,如水分运动形成的局部氟循环,水-岩(土)之间的氟交换,通过食物链实现的生物(包括人)与含氟水土之间的生物化学循环等。值得注意的是,无论是宏观循环还是局部的小循环,氟的运动大部分都是以水分(流)为载体的,这就是为什么在讨论氟迁移和地氟病的机理时,往往将水的运动过程作为研究主线的原因。

自然界中的氟循环,是指氟在岩石圈、水圈、大气圈和生物圈之间的循环,以简单氟离子、氟化物、氟配合物等形式相互转化迁移的过程。岩石中的氟在风化、侵蚀以及人类活动等作用下被释放出来,进入土壤、水、大气中,经由植物、草食动物和肉食动物等在生物之间流动,待生物死亡后被微生物分解,回到自然环境中。大气中的氟可被动植物吸收后分解返回自然,或随降水进入岩土及地下水中。溶解性的氟,随水流进入江河湖海,并沉积在海底,可沿大洋板块边缘进入地壳深部,沉积在陆地的含氟岩土亦可在板内断裂带随下降盘进入地下,再风化后再次进入循环,自然界中氟循环如图 1-1 所示。

自然界中的氟循环,除了氟在岩石圈、水圈、大气圈、生物圈之间的全球大循环外,在地壳中,氟在岩浆、岩浆岩、变质岩、沉积岩中不断循环,如图 1-2 所示。自然界中氟循环可分为三个不同的层次:①生物地质大循环,即氟在地球各圈层之间的循环;②生态系统层次,即在初级生产者的代谢基础上,通过各级消费者和分解者将氟归还自然环境;③生物个体层次,即生物个体在自身生长过程中从周围环境中吸取氟,经机体代谢活动又将氟排出体外,经分解者的作用归还于环境。这三种层次的循环是相互联系、互相影响的。

在讨论有关自然界中氟的来源时,诸多学者将岩石中的氟作为自然环境中氟的最初来源,若把岩石圈以上的土、水、生物系统当作一个环境整体,把岩石作为环境中的氟源是合理的,但若把岩石作为自然环境中氟的来源是欠妥的,因为若岩石中的氟是自然环境中氟的来源,岩石长年累月地向自然环境中输出氟,其氟含量会逐渐减少,但经测试岩石圈中的氟含量并未逐渐降低,而是一直保持在一个较稳定的范围。自然界中没有

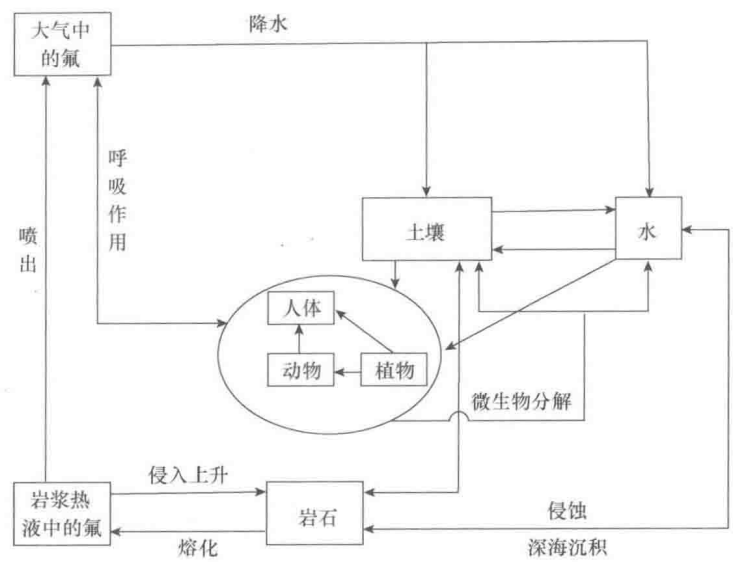


图 1-1 自然界中氟循环示意图

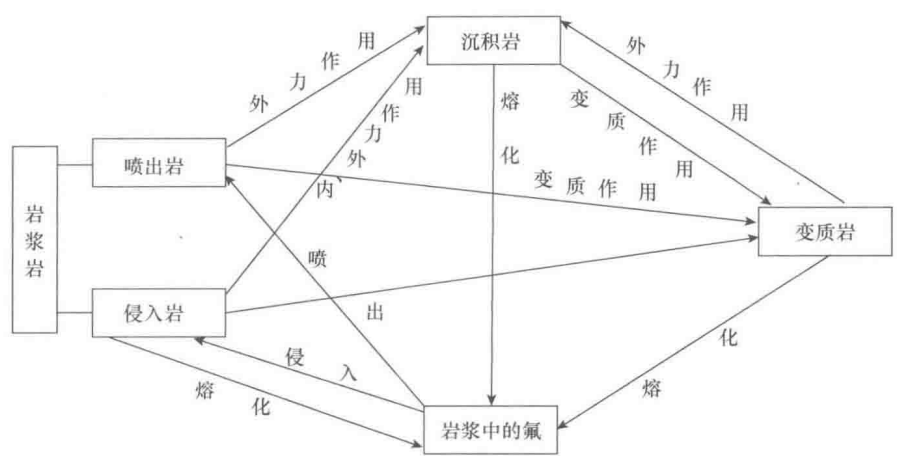


图 1-2 氟在地壳中的循环示意图
(据牟哲富, 2011, 有修改)

绝对的源和汇，源和汇只是相对的概念，自然界中存在不同级别层次的氟循环，氟源与氟汇也以不同的等级存在于各对应层级的地质环境中。如果把整个浅地壳表面空间当作一个整体环境，可认为其氟的主要来源是地壳深部和上地幔，经过循环迁移后，最终又汇入地壳深部。

在生态学中，生态系统中的物质循环可以用库和流通两个概念来描述。对于某一种元素，存在一个或者多个主要的库，物质在生态系统中的循环实际上是在库与库之间流通（蔡晓明，2000）。上述氟在自然界中的循环过程亦是氟在不同库之间的相互流通。物质的库可分为两类，贮存库和交换库（蔡晓明，2000），岩石是氟的贮存库，动物、植物、土壤等可看作氟的交换库。在自然界氟的生物地质大循环中，土壤是连接生物循环