

环境中的氟

陈国阶 余大富 著

科学出版社



环 境 中 的 氟

陈国阶 余大富 著

科 学 出 版 社

1 9 9 0

一九九〇年三月十三日

内 容 简 介

本书是一部理论与应用相结合的、多学科交叉的综合性著作。本书较详细地介绍了氟在环境中的分布、迁移累积特点及运动转化规律。通过论述环境中氟对有机体作用的行为过程和特点,阐明了地方性氟中毒的环境条件和地理规律,指出地方性氟中毒防治的环境途径。本书还针对人类开发利用氟资源引起的氟污染环境的问题,指出了氟污染环境的途径、危害及其评价方法、防治对策。

本书可供地学、医学、环境与生态学、生物学等学科的科研人员及大专院校有关专业师生参考。亦可供从事地方病及环境保护工作者参考。

环 境 中 的 氟

陈国阶 余大富 著

责任编辑 刘卓澄

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100707

北京市怀柔县黄坎印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1990年1月第一版 开本:787×1092 1/16

1990年1月第一次印刷 印张:10 3/4

印数:001—950 字数:245 000

ISBN 7-03-001629-7/X·11

定 价:10.60 元

前 言

我们从事环境科学的研究，是70年代初期从对磷肥等化工厂的污染调查开始的。大量的感性认识，使我们逐步意识到研究环境中氟的重要意义。为此，我们将研究范围扩大到自然环境中氟的分布、迁移、累积规律及其对植物、土壤、水体、大气、动物（主要是耕牛）和人体健康的影响等，并相应地进行了一些定量试验研究（与成都市农业科学研究所、四川省林业科学研究所、成都市园林局等单位协作），累积了一定的资料，取得了一定的成果。1976年，我们在《地理通讯》上发表了氟污染研究的论文，其中有关氟的化学地理行为的文章，颇受读者欢迎，被许多研究者列为主要参考文献。这对我们是一个巨大鼓舞。同时也反映了在此之前有关环境氟的文献尚不多。那时，我们开始萌发了写一本有关环境氟的书的念头。

自70年代以来，国外从事环境氟研究的人日益增多，有关文献与信息量剧增。“文化大革命”之后，国内对氟的研究也得到巨大发展，许多研究者结合我国的具体情况，进行了许多卓有成效的探索，成果累累，显示了我国环境氟的研究已进入国际先进行列。

当前，环境氟问题仍然是环境科学和卫生学界等极为关心的问题。氟对区域环境质量、对工农业生产、对人体健康、对大气臭氧层的影响等，都有不可忽视的作用。面对大量的环境氟问题，人们盼望对它在环境中的性质、分布及变化规律等有较系统的了解。尽管有关环境氟的专题研究论文和报告成百上千，可惜至今还没有一本综合性的专门著作。基于此，我们无忌才疏学浅，结合自己的研究心得和资料积累，并从国内外大量的文献中吸取营养，写出了这本书。我们真诚地希望它能起到抛砖引玉的作用。

在这书的写作过程中，我们得到中国科学院成都地理研究所领导的鼓励、支持和关心。中山大学环境科学研究所唐永奎教授、四川大学生物系宁德铭教授、中国医科大学卫生系戴国钧副教授，中国科学院地理研究所李日邦副研究员等审阅了稿件，并提出了宝贵的修改意见。在此，我们一并表示衷心感谢！

本书的编写分工是：第一、三、四、五、九章由余大富编写，第二、六、七、八、十章由陈国阶编写。最后由陈国阶统阅定稿。

由于水平和时间的限制，本书难免有缺点错误，敬请关心本书的专家、读者批评、指正！

作者

1988年9月

目 录

前言

第一章 环境氟化学导论	(1)
第一节 环境中氟的来源及分布	(1)
第二节 氟的环境化学特性	(8)
第三节 环境中氟的迁移和循环	(12)
第二章 岩石圈中的氟	(21)
第一节 氟在岩石圈中的分布	(21)
第二节 岩石圈中的氟与其他元素的关系	(27)
第三节 岩石圈中的氟对表生带的影响	(28)
第三章 大气中的氟	(32)
第一节 大气中氟的来源及分布	(32)
第二节 大气中氟的存在形式和运动过程	(36)
第四章 水圈中的氟	(43)
第一节 水环境氟化学概述	(43)
第二节 不同类型水体中的氟	(47)
第三节 我国境内天然水中的氟及饮用评价	(60)
第五章 土壤中的氟	(64)
第一节 土壤氟的来源	(64)
第二节 土壤氟的分布	(65)
第三节 土壤中氟的迁移累积过程	(73)
第四节 土壤氟在氟环境化学过程中的地位及其生物学意义	(81)
第六章 植物中的氟	(84)
第一节 氟在植物中的一般分布	(84)
第二节 植物对氟的吸收与累积	(87)
第三节 氟对植物的危害	(93)
第四节 植物在氟循环中的作用	(101)
第七章 动物中的氟	(103)
第一节 氟在动物中的一般分布	(103)
第二节 氟进入动物体的途径	(106)
第三节 氟对动物的危害	(108)
第四节 桑蚕的氟中毒专论	(112)
第八章 人体中的氟	(116)
第一节 氟与人体健康的关系	(116)
第二节 氟在人体中的分布	(120)
第三节 影响人体对氟吸收和积累的因素	(122)
第九章 环境氟污染	(130)

第一节	环境氟污染概述.....	(130)
第二节	氟污染的物质来源及其危害.....	(134)
第三节	环境氟污染现状评价.....	(139)
第四节	环境氟污染的预测和防治.....	(145)
第十章	我国环境氟问题.....	(150)
第一节	我国自然氟的分布.....	(150)
第二节	我国地方性氟病区专论.....	(153)
第三节	关于我国环境氟危害的若干意见.....	(163)

第一章 环境氟化学导论

第一节 环境中氟的来源及分布

一、环境中氟的来源

本书所讨论的环境系指地理环境或自然环境。其最大空间范围是指风化壳底以上，对流层顶以下的整个地壳表面。讨论的重点在生物生存的空间和为了生存而进行的各种活动及其影响所及的空间。为了应用的需要和讨论的方便，我们把环境——以人类为中心和参照物的无机环境和有机环境——分解成岩石圈、土壤、大气、水、植物、动物等介质和要素分别介绍。

本节所说的氟的来源，是指将地理环境作为一个整体看待的整个地壳表面空间中氟的来源。至于在这样一个整体空间中各个圈、层或地理要素或环境介质中氟的来源，将在以后各章分别介绍。

就上述特定范围的地理环境而言，氟的主要来源是地壳深部和地幔上部，次要来源是宇宙空间或外层大气。宇宙来源的氟如陨石，其量甚为有限，不足以影响自然环境中氟的存在状况和运动特征，至少可以说它们不具有决定性意义。

地壳深部和地幔上部岩石层的氟，通过地质作用，主要是随岩浆的演化过程向地理环境转移。其中一部分氟以各种不同组成特征存在于多种矿物中，成为环境氟运动过程中氟的基础贮备。其后，在漫长的地质历史中，这些岩石中固定的氟，一方面在外力地质作用下，经由风化、剥蚀、搬运、沉积而参与表生环境化学过程。另一方面，在内力地质作用下发生接触变质或蚀变围岩，使氟在地表岩石层发生转化，并参与地下水氟化学活动，与表生环境发生联系。

还有一部分氟在火山喷射作用下，直接上升进入风化壳和大气圈、水圈。这部分氟对表生带地球化学过程有着强烈的影响，具有明显重要的意义。它们可能急剧改变某一景观或区域的环境氟化学运动特征，并因此而与生物和人体健康发生直接联系。众所周知的火山活动区多流行氟中毒病的事实，就是一个有力的证据。

二、氟的分布

(一) 地壳中氟的克拉克值

地壳中元素的平均含量的概念最先由克拉克建立，后人为纪念他的贡献将元素的平均含量命名为元素的克拉克值。克拉克值是以地球化学观点可达到的地壳16公里深层的几千个岩石样品进行化验所得的结果的平均值。因为计算岩石中元素的平均分布是在满

足下列条件的地层中进行的：火成岩占95%，变质岩4%，沉积岩1%。所以，这种元素在地壳中分布的平均含量即克拉克值是相对稳定的。氟的克拉克值的最先确定者也是克拉克（和华盛顿一起），以后，不同的研究者根据各自的实际研究或综合分析又提出过不同值的氟元素平均含量。目前，公开发表的几个主要结果如表1.1。从表1.1可知，不同研究者由于取得岩石标本、计算要素和其它一些人为因素的差异，其结果是不相同的。但除克拉克和华盛顿的数值偏低外，其余各研究者所得出的值大体一致，因此可以认为地壳中氟的克拉克值在0.06—0.08之间是比较可靠的结果。

表1.1 氟在地壳中的平均含量*（重量%）

元素	克拉克和华盛顿 1924年	费尔斯曼 1933—1939年	戈尔德施密特	维诺格拉多夫 1962年	泰勒1964年	松浦新之助等 1972年
F	0.027	0.08	0.07	0.066	0.0625	0.065
Cl	0.19	0.20	0.027	0.017	0.013	

*与氯比较。

目前国内有许多有关氟的资料或文献中都仍在引用克拉克和华盛顿1924年提出的0.027%这一数值作为地壳中氟的平均含量值，我们认为此值过分偏低。虽然这个问题的讨论已超出本书的范围，但我们认为对克拉克值的精确性的正确评价将有助于正确认识环境氟化学过程及结果。根据B.马逊和V.M.戈尔德施密特及其同事们的意见，0.07%—值更近真实。较近的资料，例如日本松浦新之助和国分信英在1972年所著《フッ素の研究》中记为650ppm（即0.065%），中国科学院刘东生等人也采用这一数值。我们认为，在没有更充分可靠的研究资料以前，采用650ppm—值是比较合适的，因为它实际上没有超出大多数研究者从不同区域条件得到的0.06—0.08%这一范围，并且还近似地处于其平均水平上。

（二）氟的分布特征和规律

讨论氟的分布是以数量和形态为基本标度来进行的。氟的行为状态也可以用来说明其分布状况，但它更多地属于氟在自然界的迁移累积，即氟的运动过程的范畴，因此主要在下一节讨论它。

首先应该指出，无论从数量、形态或其它任何意义上说，自然界氟的分布都是不平衡的。这是由于氟的地球化学特性（参见第二节）所决定的。

氟的分布问题可以从不同的角度，以不同的参照对象为基础来进行讨论。

从人体健康的角度提出的富氟环境（有时叫富氟景观）和缺氟环境是实际工作中经常用来评价环境中氟分布状况的一种方法。缺氟或富氟景观之形成，是由该区域内各种环境要素综合作用下导致了不同的区域环境化学类型的出现，从而造成区域氟化学运动特征的差异，使氟的迁移累积发生明显的区域分异，即不同区域内氟含量贫富悬殊。如进一步按不同的地理结构单元和地理组成要素来讨论，则氟的分布状况更是千变万化，错综复杂。不过，自然界的氟也和其它元素一样，总是有它自己的运动特征和分布规律

的。下面我们按地理介质或组成要素结合一定的地理区域进行讨论。

1. 环境各要素中氟的分布状况比较

表1.2 各圈中氟的背景含量*

圈或介质	地壳	土壤	海水	地面水	地下水	植物	动物	人体
F(ppm)	600—800 *	200	1—12	0.2—5.0	3.0—5.0	40	3.0	3.5

*据中国科学院贵阳地球化学研究所资料,《环境氟污染原理》,1978,11。

**据中国科学院贵阳地球化学研究所编,《地球化学手册》,科学出版社,1977。

环境各要素间氟的分布很不均衡(表1.2)。它们呈现出以下数量变化规律:

岩石圈>土壤>活质(生物有机体)>水圈>大气。

这一含量变化序列表明,固体的环境介质中的氟含量高于流体介质,即形体越稳定其固定或贮存的氟越多。相反,无固定形体和形态变化大者越不易滞留氟。活质由于其与环境的特殊联系和生命过程,其含氟量居于固体和流体的过渡地位。同时还表明,除岩石圈外,土壤中氟的存在量高于其它各环境要素,认识这一点并抓住这一点,对于我们讨论氟的环境化学运动过程将有重要意义,因为土壤事实上已成为环境氟化学过程的控制和调节体系。土壤氟的存在数量之所以高于其它各要素,这是由它所处的空间位置以及它自身的理化性质所决定的。地球环境中氟的来源是岩石,而土壤又是在岩石风化物上直接发育起来的,因而土壤必然最大限度地继承了岩石的氟,但这只是问题的一方面。另一方面,土壤中的氟也在随着环境化学运动发生迁移而减少;不过,终因土壤是一种多孔性多相复合体,具有巨大的吸附表面和吸附能,因此,它对氟的固定能力是很强的(详见“土壤中的氟”一章)。况且,土壤还是陆地水中和大气中氟的收纳点和过滤系统。并且也是吸收累积了环境中氟的生物废物和残体的接受和处理场所。

生物体内氟的存在量以植物体含量最高,植物体氟的分布丰度仅次于土壤,居第二位。植物生长在土壤上,直接和土壤发生物质交换。可以认为土壤-植物体系是无机世界与活质发生联系的纽带。事实上,所谓生物小循环就是以土壤-植物为主链环的。氟是一种生物累积性元素,它可被固定在有机体的某些部位:动物和人体的脊椎、各种骨骼和牙齿;植物的根和叶也是富集氟的组织。通常,生物体某些部位固定的氟只有在它死亡以后经分解释放才能重新归还给土壤和环境。这里说的生物体累积和固定的氟是不包括生命过程中排泄(或分泌)的那部分氟的,它只是指纯累积性氟,即人们通常所说的最后“残留量”或植物-土壤体系中氟处于动态平衡时的容量。

空气和水体由于其流动性,其氟的含量较土壤和生物尤其是植物低得多。只是在人类活动影响剧烈的某些氟污染环境,才出现较高量的氟累积,但它也始终超不过土壤对氟的容量。而且,即使在这样的地区,如果供氟源去掉或供氟强度减弱,其含量也会因迅速扩散稀释而急剧降低。

2. 氟在各要素中的赋存形态和行为趋势

前面介绍了氟的存在量的差异性,除了各环境介质本身的理化性质方面的原因外,

从氟的赋存形态方面也可以找到解释。

岩石圈中的氟主要以矿物形式存在于岩石中。当然，并不排除某些岩石在特定的成岩环境中封闭有微量的游离氟，但所占比例极小，在表生地球化学过程中的作用也是微不足道的。土壤中氟的存在形态极为复杂，可以说它具有氟在各环境介质中所具有的多种赋存形态。对处于高级发育阶段的土壤而言，吸附态氟所占的地位极为重要。从母岩而来的难溶、难分解的氟化矿物，一般是以微粒形式存在于土壤（主要是发育程度低的幼年性土壤），由大气而来的氟有水溶性的简单粒子态化合物，也有含氟的粉尘微粒，还有氟硅酸，氟氢酸。而从地表径流和地下水带至土体某一空间的氟则主要是可溶性氟化物。此外，活质死亡后分解释放出来的氟也以氟化物形式进入土壤。除母岩而来的氟矿物大部分作为土壤的组成构架外，土壤其余的氟基本上都是以胶体吸附的离子（简单阴离子和复杂络离子）和分子（主要是氟化物）形式存在于土壤。

生物有机体（包括人体，统称活质）中的氟，随存在部位变化而有很大差异。动物和人体的氟主要是以氟化钙、氟磷酸钙等氟化物形式存在于骨骼和牙齿中，其它软组织和植物组织中除络合物、简单氟化物外，也发现了有机氟化物，如一氟代醋酸等。

大气中的氟主要是挥发性的氟化物和气体氟化物，如 HF ， SiF_4 。此外，还有含氟的氟化矿物粉尘和粘土粒屑。在一定的天气条件下，它们可形成气溶胶滞留于大气中。气溶胶不是一种氟化物形态，然而它是大气中各类氟的存在形式，所以气溶胶在大气氟的赋存状态中有一定的重要意义。水体中的氟大多是易溶性的氟化物，呈氟离子状态和氟与其它元素（主要是金属元素）的络离子存在于天然水溶液中。水中的生物有机体和其它有机物形成的悬浮物，是水体氟的载体，因此，水体中一部分难溶性氟和易溶性氟由于悬浮物质的吸附、抬升作用，使之不沉降于底泥而悬浮于水体。

表1.3 氟在各个介质中的主要赋存形态

介 质	岩 石	土 壤	水 体	大 气	活 质
主要赋存形态	各种氟化矿物	吸附态氟离子、分子；固体氟化物，氟矿石颗粒	游离 F^- 、氟的络合离子	HF ， SiF_4 等气体氟化物、挥发性氟化物、粉尘	氟化磷酸钙、氟化钙、有机氟化物

氟在各介质中的行为可划分为两大类。大气和水体是流体介质，氟在流体介质中趋于扩散和迁移。大气中的氟的扩散强度和迁移的距离与氟化物在大气中的稳定度有关。而不同氟化物的稳定度（ F_s ）有很大差异，因为稳定度是下列参数的函数：

$$F_s = f(A_s, F_D, V_w, H_F) k$$

A_s ——大气的稳定度；

F_D ——氟化物的比重（对挥发性氟化物而言则为挥发强度）；

V_w ——风速；

H_F ——氟化物所处海拔高度；

k ——扩散系数，由天气条件、地形要素等决定。

水体中氟的扩散可与下列参数构成函数式：

$$F_w = f(\text{pH}, d_F, V_w, \tau_x) k$$

式中

r_x ——水中Ca, Al, B存在状况和比例;

d_F ——氟的溶解度;

V_w ——水的流速;

k ——扩散系数。

土壤、溶质、岩石这三者均为固体介质,前两者还具有胶体性质,它们对氟的行为与流质中的情形相反,不是扩散而是趋于吸附、吸收、固定而累积,特别是活质和土壤,对氟有强度不等的主动吸收富集作用。就岩石圈而言,它是其它各环境介质中的氟通过生物小循环和地质大循环后的最终归宿。换言之,其它介质中的氟都要重新回归到岩石中来,成为岩石的组分。不过它所回归的岩石已经不是原始岩浆形成的火成岩,而是地质历史进程中形成的沉积岩。从这个意义上说,氟是一个亲沉积岩的元素。事实上,许多调查研究表明,沉积岩中氟的存在量与岩浆演化过程浓集了氟的安山岩、玄武岩中氟的存在量相当,而高于岩浆演化早期形成的各种基性、超基性岩石。某些沉积类型的磷灰岩其含氟量大大超过含氟量最高的酸性花岗岩和碱性辉长岩。

氟的赋存形态决定了氟的活性和行为特征,而氟的行为特征决定了氟的移动方向和方式。当迁移过程占优势时,氟就稀释,氟的分布丰度值降低;当累积过程占优势时,氟就浓集,氟的分布丰度值增高。

三、环境中氟的演化

(一) 关于氟的古环境化学

氟的古环境化学所包括的主要内容有:氟的原始来源、氟在各地质历史时期的演化过程和演化特征,以及各地质时代的地层中氟的分布。研究氟的古环境化学,必须以其它学科如古土壤学、古生物和古人类(化石)、古气候等学科的研究为基础,借助于现代分析技术和数学方法。重点在于比较古代环境与现代环境条件下氟化学过程的异同和联系,并以此为根据之一,结合氟的地球化学特性来研究和预测氟化学演化过程的未来趋势。遗憾的是,目前氟的古环境化学的研究工作还很薄弱,可见的资料不多,可用的资料更是有限得很。

虽然氟的古环境化学的专题研究资料很少,但别的学科从不同角度的研究中涉及到氟的古环境化学问题的资料还是可以找到的。例如对古生物化学的分析中,曾发现古人类化石中氟的存在。涉及氟的古环境化学最多的要算地质学和地球化学。从地球化学角度研究氟磷灰石的沉积成岩过程,曾发现从下古生代到现代的许多地层中,沉积磷钙土所包含的主要或独有的矿物与氟磷灰石异常相近。磷酸钙或氢氧磷酸钙可以聚积氟,甚至可以吸收循环水溶液中的稀微的氟形成氟磷灰石,因此,差不多在每一种情况下,从中生代到更古的地质时期所形成的沉积磷酸盐矿床内都含有氟,并且相当于氟磷灰石,姑不论氟的含量高低。这说明在古代地质时期中氟的表生地球化学过程具有与现代相同的趋势。

卡诺(A. Carnot)对各个地质时期的骨骼化石的含氟量和含磷量的研究表明,从

古代到现代，骨化石中的“氟磷比 (F/P_2O_5)”有逐渐降低的趋势：

表1.4 不同地质时期骨化石含氟量比较

各地质时期骨化石	F/P_2O_5	各地质时期骨化石	F/P_2O_5
现代的骨骼	0.0052	中生代的骨化石	0.081
更新世的骨化石	0.029	古生代的骨化石	0.088
第三纪的骨化石	0.055	氟磷灰石（理论值）	0.089

这一资料说明，由现代至古生代骨骼中氟的含量在相对增高。对于这种现象的解释是，骨骼的主要成分包括磷酸钙或磷灰石，它对氟有吸收作用。骨骼遗体在堆积过程中，由于无机的骨骼物质中的磷酸钙或含氢氧根比较多的磷灰石吸着了环境中的氟，特别是吸着了含氟循环水中的氟的结果，所以，越老的骨化石作用时间越长，吸收的氟越多，直至接近理论上的氟磷灰石。但这个解释并不完全。古代和现代的环境条件特别是食物构成中氟含量的差异，对不同时代骨骼中氟的背景含量恐怕也是有影响的。

不同时代的地层中几乎都可以找到一些氟矿物。例如，海多恩 (F. Heidorn, 1932) 在二叠纪白云岩中观察到稀有矿物氟镁石 (MgF_2)，这种二叠纪白云岩覆盖在海相蒸发岩上，其中的氟镁石可能是由于盐水与白云石相互化合形成的。

氟的古环境化学的研究不仅能为环境科学特别是环境地学的基础理论研究提供某些必要的资料，而且还能在实践中得到应用，如根据氟的亲沉积磷灰岩的特征，可在古海相沉积地层找磷矿等。在研究工作中利用化石含氟量的变化来确定地层的年代也早已有人考虑到。此外，能否通过氟的古环境化学的研究，把氟对生命过程的演绎作用和益、害实质揭示得更清楚，也是值得考虑的有趣的研究课题。

(二) 氟的环境化学演化

氟的环境化学演化既有时间性又具空间性。换言之，我们可以从时间和空间两个方面来说明氟的演化特征和演化过程。从地质历史的演化来说，自古代到现代，氟在各介质中存在状况和转化过程都在发生缓慢的然而却是不间断的变化。在这个总的演化过程中，生物的出现是环境氟化学演化的第一个转折点；而人类的出现特别是人类工业集约生产（主要又是指近代化学工业和原子能工业）的产生则是环境氟化学演化的第二个转折点。

从无生物到有生物，从无生物界到有生物界，氟也和自然界其它任何事物一样，经历由低级到高级，由简单到复杂的发展变化过程。原始地球内部的氟，在漫长的地质历史中，先由地球内部的内力和地球外太阳能联合进行的（主要是内力作用）地质作用下发生地球化学运动。在生物出现之后，不但外力作用加强，更重要的是生物本身的不断发展进化，使之作为地球上一种新的、不断增长中的氟活动介质。这种活的有机体对氟的作用较之于无机介质对氟的作用也有了本质的差别，生物对氟的主动同化代谢便是最主要的差别所在。生物体的生长发育及生物界的发展进化都是氟化学演化的一种强大动力。反过来，氟对生物的作用又刺激了这种生物动力变化演绎。氟既是生物体外的一种

作用于生物体的反应剂，同时也成为生物体内一种组成成分。姑不论这种成分是否为遗体成分，或一开始就有益于那些原始生物。生物有机体和氟在矛盾斗争中，不断协调、不断统一中发展，则是无疑的。

煤、石油这类化石矿物，是经过由无机界到有机界，再由有机界到无机界的变化发展过程的。煤和石油中都是含有氟的。可以说，煤和石油中的氟是氟的生物地球化学演化的结果，并成为氟的环境化学演化过程的一个见证。当然，煤和石油不是氟的富集场所，至少不是主要的富集场所，所以它所反映出来的氟的演化特征只能部分地说明氟的环境化学演化过程，而且只是生物地球化学过程。不过，自从氟的环境化学演化增加了一个生物地球化学过程，氟的环境化学演化也就起了质的变化。地球上生物由少到多、由简单到复杂、由低级到高级的发展过程中，无机界的氟必然随之向有机界转移、集中和转化，因而原始的简单形式的氟也因此生物化学作用下变得复杂多样。

人类生产活动对氟的环境化学演化程序是一种空前巨大的破坏力和干扰因素，特别是近代化学工业和原子能工业、冶金和石油工业的大力发展，不仅改变、扰乱了氟的自然的环境化学演化方向，而且也改变了演化的形式和强度。关于此点将在后文介绍。

(三) 岩浆活动中氟的演化

岩浆活动是使地幔和地壳深部的氟向地壳转移的基本途径，也就是说它为环境氟化学过程提供了物质基础。氟是岩浆中的一种挥发性强而又具有很大大溶解度的稀有元素气体，在原始岩浆和岩浆演化早期，其含量或浓度通常都是很低的。随着岩浆演化过程的发展，岩浆中一些元素逐渐依次结晶分离出来，这时残余岩浆中的氟和其它挥发成分如 H_2O , B, CO_2 , Cl等的浓度就相对增高。到岩浆活动末期，岩浆熔体基本上结晶后，氟和其它挥发成分逐渐富集到最大限度残存于最后的残余岩浆中。此后，氟及其挥发性氟化物将有两种可能的行为和影响发生：

(1) 对残余岩浆体而言，如果外压力很强大，那末，氟和其他挥发分不能外逸，它们在残余岩浆中起到熔剂作用。这一方面是降低残余岩浆的粘度，另一方面是降低残余岩浆体中物质的结晶温度。其结果是增强残余岩浆的活性，延长岩浆的结晶时间，使岩浆的结晶分异作用进行得更充分和彻底。

(2) 如果由于构造运动在岩浆体周围地壳中造成了裂隙，从而导致外压力小于内压力，这时氟和其它挥发成分就外逸，或侵入围岩对围岩进行蚀变，发生接触交代作用；或者岩浆喷出地面，除一部分形成某些喷出岩的矿物组分外，其余大量的氟则因此转入大气圈和水圈，参加到氟的地表循环中去。

在整个岩浆演化过程中，岩浆的高温 and 氟本身具有的高度溶解性，能使火成岩和水成岩的围岩熔化，释放出最初成岩过程固定的氟，从而使岩浆中氟有了额外的增加。同时也可能引起围岩的接触变质反应，生成许多新的含氟矿物，例如，氟氢酸使花岗岩变为云英岩，从而使这种云英岩的含氟量提高到1%左右。如果含大量氟的残余岩浆侵入石灰岩，也可能引起石灰岩蚀变而形成萤石。石灰岩的存在可以认为是氟的一种吸收剂。

通过岩浆演化过程，氟由深部岩石圈向地表岩圈和地壳的其它各圈释放转移。氟作为岩浆中许多元素（包括一些重金属元素和稀有元素）的有效熔剂和搬运剂，在岩浆

上升冷凝过程和化学作用下，氟与那些元素反应生成许多新的氟化物。这实际上是氟在空间上的演化过程，在此过程中，不仅使氟的分布向地表集中而发生了氟的再分配，而且使氟的存在状态和活性发生了很大变化，尤其重要的是使地壳深部岩石圈中对生物几乎是无效的氟与生物界发生极密切的关系。

(四) 沉积过程中氟的演化

在以太阳能和重力为主要能源所引起的表生带地球化学作用下，氟的演化出现了与前述不同的特征。这里我们主要讨论沉积过程中氟的演化，至于氟在地表条件下的其它方面的演化过程将在以后各章有关部分讨论。

地壳表面的岩石在外力作用下与空气、水和生物进行长期的联合作用，发生机械破碎和化学及生物化学分解。在此过程中，岩石和矿物中的氟不断释放出来。释放出来的氟自然要参加地表复杂的环境氟化学迁移转化，但其变化无论多复杂，总有一部分氟随着地质大循环过程又重新回到岩石圈，这就是氟在沉积过程中的演化问题。

沉积磷灰岩是最重要的吸收、固定环境中氟的吸收剂。而大量氟磷灰石是在海洋环境中形成的海相沉积物。在陆海分界的海岸带，由于 CO_2 分压低，适宜于大量磷钙化合物的形成，当陆地上由风化、搬运进入海洋的氟在这个地带与磷钙化合物接触时，常常形成大量氟磷灰石和纯粹氟化钙而沉积下来。这时，原来岩石圈中的氟经火山作用或气化-热液作用（使地下水含氟量增高）以及岩石风化作用，在地表活跃的表生带地球化学运动之后又回到岩石圈。

有时，氟磷灰石的形成过程是由于氢氧磷酸钙中的 OH^- 与 F^- （是海水中基本离子之一）发生置换作用后引起的。海生生物常可富集一部分氟，当它们死亡后成磷酸盐的复杂络合物发生沉淀。

在石灰岩所分凝的脉石中常可发现少量的萤石，可见，氟也可能是碳酸盐沉积物中的通常组分。

第二节 氟的环境化学特性

一、氟的亲石性

氟是一个典型的亲石元素。这不仅表现在它以最大的丰度出现于岩石圈，其中尤数酸性火成岩，各种沉积岩如页岩、板岩、石灰岩以及碱性辉长岩含量最丰。而且也表现在它有较强的成矿成岩能力。迄今已经知道，自然界中含氟矿物（氟以结构元素的形式进入到矿物晶体中）有110种以上。这些含氟矿物中，氟最高含量可达69.22%。最常见的含氟矿物是萤石、黄玉、氟磷灰石、云母、电气石等，这些矿物分别或几种矿物以不同比例相结合后成为各类岩石的造岩组分。

在硅酸盐岩的组成成分里可以发现大量的氟元素。其中，较为复杂的氟磷酸盐——磷灰石 $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2]$ 是常见的含氟矿物之一。其次，在一些含氢氧根的硅酸盐和含氢氧根的铝硅酸盐里固定有多量的氟。很多氢氧根离子（ OH^- ）被氟离子所替换，在角闪

石和云母族的矿物里就常有这种现象。

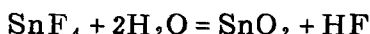
在后生地球化学运动中，氟与沉积岩之间的关系至为密切。据兰卡玛和萨哈玛的资料，供给海水的氟的总量为540克氟/吨水，而存在于海水中的氟只有1.4克/吨水。其余的大量的氟到哪里去了呢？除了海生物吸收一部分外（蒸发和挥发的部分更少），我们认为，可用氟的沉积成岩作用来解释。

从氟的亲石性出发，我们可以想到，含氟矿物和岩石既是地球化学环境中氟存在的主要形式，同时也可以认为矿物和岩石是氟地球化学过程的归宿。根据这样的理论，我们可以认为，在酸性火成岩分布区，在磷灰岩分布区以及其它一些有大量含氟矿物的岩石露头区，它们是地表氟化学运动进行得最活跃的地区之一。

二、氟的挥发性

许多种非离子性氟化物都具有挥发性，而且挥发性氟化物不仅存在于实验条件下，它们也常常出现在自然界中。最典型的表现是在气化热液作用下的挥发。就是在地表条件下也可能因理化反应和生物作用而形成某些挥发性氟化物活动于近地面空间。

SnF_4 是在气化类型的锡石矿床地带经常碰到的挥发性氟化物。 SnF_4 是这类锡石矿床中的主要成分之一，以挥发化合物的形式发生转移，在氟地球化学过程中具有重要的意义。 SnF_4 在转移过程中遇水则与之反应产生锡石（ SnO_2 ）和HF，其反应式为：



所产生的HF在围岩的蚀变过程中有很大的作用，因而，它又能加速岩石中固定的氟化物的释放，从而促进氟的地球化学运动。

许多挥发性氟化物的沸点很低，在常温甚至很低的温度下就能气化而大量挥发。事实上，有许多典型的非离子性氟化物在自然界中本来就是以气体形式出现的。 SiF_4 和HF就是这样的挥发性氟化物的典型代表，它们是大气氟化物的主要形式，特别是大气氟污染环境的主要形式。 SiF_4 和HF是许多产生排氟的工艺排出的主要氟化物之一。因此，它常是主要的大气氟污染物。在人类活动参与下的氟环境化学运动中，尤其是在氟的大气化学行为中， SiF_4 和HF是重要的活性组分。有些挥发性氟化物虽然沸点较高，但在某些猛烈的自然现象如火山爆发时，也是完全可能发生有显著地球化学意义的挥发转移的。

火山喷发对表现氟的挥发性特征及其在表生地球化学过程中的意义最为重要。火山喷发时，高温的岩浆加强了氟化物的气化作用，不仅使本来是挥发性的氟化物更加畅通无阻地冲出地面，而且也使一些不挥发的元素甚至包括重金属元素和稀有元素形成挥发性氟化物一起冲出地面。在巨大的火山气流的猛烈冲击和抬升作用下，这些气化了氟化物卷裹在火山喷出物中进入很高的大气层，参与大气的化学和物理化学过程。在火山喷口和岩浆裂隙周围，围岩在热力和化学反应的共同作用下，加速破碎、分解。原先固定在围岩中的相对稳定的氟化物也有一部分被气化挥发出来，在风化壳的氟地球化学过程中，尤其在火山灰土壤形成过程中，它可能具有明显的地球化学意义。

非气体的挥发性氟化物是由于气化而实现挥发转移的，而气化作用与温度和压力密切相关。火山喷发时温度非常高，而地下的岩浆喷出地面后压力又陡然降低，这两者都

有利于气化作用的加强。由于对挥发性氟化物的收集和分析上的困难，因此，对自然界挥发性氟化物的地球化学过程还没有足够的研究；同时由于地表条件下挥发性氟化物的天然存在量不多，这也是研究得少的原因之一。但是，氟的挥发性特征在氟地球化学过程中的作用是不应该忽视的，特别是在风化壳、岩石圈和大气圈中氟的地球化学过程中，氟的挥发性特征更具有重要意义。

三、氟的溶解性

自然界的大多数氟化物都具有一定的溶解性，溶解作用是氟的地球化学运动和迁移的基本条件和基本表现形式之一。

溶解作用是氟在整个地理环境中最普遍存在的一种现象，它不仅发生在风化壳或土壤圈，而且也发生在大气圈。由于溶解作用是在有水存在的环境条件下进行的——水既是氟化物溶解的一种溶剂，同时又是加速和促使岩石、矿物中氟化物溶解的一种化学反应物。因此，地理环境中氟的溶解性与其所处区域景观中的水分存在量、存在状况和水文动态等密切相关。区域内水量丰富，水文动态活跃，则有利于氟的溶解；反之，即使氟化物本身有很高的溶解度，溶解量也有限。水化学特征对氟的溶解性有明显的相关关系。例如富钙水将阻抗氟化物的溶解；而溶液的pH值变化更直接与溶解度有关，酸性水有利于岩石、矿物的分解，从而有助于氟的溶解。

不同种类的氟化物其溶解度有很大差异，不同地球化学区域中的岩石类型不同，其含氟矿物的种类也不同，因此，不同地理区的氟因溶解作用而参与氟化学运动的程度也存在差异。例如，在各类型氟矿物中，萤石(CaF_2)的溶解度是比较低的，在 20°C 时的溶解度为40毫克/升；冰晶石(Na_3AlF_6)的溶解度就比萤石的高，在 0°C 时为348毫克/升；氟硅酸钠又比前二者都高，在 0°C 时为4350毫克/升，在 20°C 时为7330毫克/升。因此，从一方面说，纯粹 CaF_2 的萤石矿床地带，氟的溶解性特征在地球化学过程中的作用就不如冰晶石和氟硅酸钠的矿物的作用强；但从另一方面说，由于萤石矿床带含氟总量很高，氟的相对丰度值也大，所以这种地带仍是氟地球过程最活跃的地方。

氟的溶解性特征不仅在无机界的氟化学地理运动中具有重要意义，在有机界氟的生物化学过程和氟对生物的生理效应中，也是一种制约因素。氟对生物（包括人）的作用有相当大一部分是通过溶液来实现的。环境中溶解于水溶液的那部分氟的作用总是大大超过不溶解的部分的。环境中不溶解的氟即使进入了人体，也要经胃酸、肠液的消化（溶解）才能真正发挥效力，否则将随粪便排出体外。由此可见，对氟的溶解性特征的认识，在研究环境氟化学运动和氟的生物地球化学行为中具有何等重要的意义。

四、氟的络合趋势

氟趋于与许多重要的元素形成络合物的性质已为许多著述和资料所描述。在地壳内部的岩浆活动过程中，在地表水迁移过程中，在植物对土壤氟的吸收过程中，氟都有趋于络合的行为，而且在自然界也发现了许多络合氟化物的存在，例如冰晶石(Na_3AlF_6)就是自然界的典型络合氟化物。在岩浆演化过程中，许多稀有元素如铌、钽、铍、锂和

氟形成络合物迁移,当熔体及介质条件发生改变时(如压力迅速降低、温度降低、水解作用、氧化还原作用、pH值变化等),络合物发生分解,使许多金属及稀有元素沉淀而成富集状态。

在地表和土壤圈内,氟与铝、硅、铁、钙、镁、硼等都有形成络合物的趋向。许多含氟络合物是稳定的;水解和电离都弱。氟的络合化合物中有一部分是易溶的,因此存在着氟以络合物形态迁移的可能性。氟与铝、硅、铁、钙、镁、硼形成络合物的能力在氟环境化学活动中具有极大意义。例如 BF_4^- 络离子的形成和存在可能减弱或消除钙对氟的屏障作用,这是由 BF_4^- 和Ca形成可溶性化合物的缘故。又如植物对土壤中氟的吸收,有相当一部分是以 AlF_2^{2+} 和 AlF_2^+ 络离子形式进行的,但对成矿过程而言铝的最简单的络合氟化物(例如 Na_3AlF_6)则含有 AlF_6^{3-} 络离子。

在强酸性水中($\text{pH} < 2$)F可能与Ti、Zr、Hf、Sc、Th形成 ZrF_3^+ 类型的络合物。在 $\text{pH} = 2 - 6$ 的水中络合物数量减少,在碱性环境中氟基本上不形成络合物,而是以 F^- 离子形式出现。由此看来,氟的络合趋势除了有元素的选择性外,对pH值的范围也是有比较严格的选择的。一般来说,氟的络合趋势只是在酸性环境条件下才表现出来或者说才突出地表现出来,在碱性环境中它基本上不具有络合趋势。

五、胶体类物质对氟的吸着作用

地理环境中一些具有吸收性能的物质如粘粒、粘土矿物、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、有机质等,对环境中游动性、分散性的氟化物有吸着而使氟富集的性能。吸着包括吸附和吸收这两种相互联系的作用,而吸附是吸着的第一步。这些吸附剂对氟的吸附有离子吸附和分子吸附之分。一般来说,对空气中氟化物的吸附是分子吸附(一种引力吸附),而对溶液中氟的吸附则主要是离子交换吸附,其中,氟离子(F^-)与氢氧根离子(OH^-)的交换作用似乎是氟离子吸附的主要形式。吸附是环境或环境介质对氟的一种固定作用,也是氟在环境或环境介质上的富集形式。

地理环境中,氟的吸附和吸收作用进行得最活跃的地带是水-气-土壤界面或接触带。在那里,土壤作为最大的天然吸附剂,无论是对空气中的气态氟化物(HF 、 SiH_4 等)还是对水溶液中的简单氟阴离子或氟络离子,都有强大的吸附和吸收效能。土壤胶体的某些组分,如无定形铝、伊利石、高岭石、云母、有机碳等是吸附和吸收氟的活性成分。吸附作用的强弱和吸附量的大小,大多取决于它们的组合特点和比例,同时也受土壤反应(pH值)类型和其它一些土壤性质,如质地(即土壤粘粒的粗细)和含量的影响。将土壤总体作为一个吸附剂,不同类型的土壤的吸氟能力有明显差异。刘纪昌用紫色土、沼泽土、盐渍土、栗钙土、黄壤、红壤、进行 HF 气体熏蒸试验,结果表明紫色土吸收氟化氢的能力最强(表1.5)。美国学者J.A.I.奥穆蒂(Omuetti)等人对含氟溶液的吸附试验表明,土壤对氟的吸附量与下列因素的相关性表现出明显差异:与无定形铝的相关系数 $r = 0.690$,与pH的相关系数 $r = 0.503$,与粘粒的相关系数 $r = 0.464$,与有机碳的相关系数 $r = 0.346$ 。

生物有机体(尤其是植物)对氟也有强大的吸收作用,植物不仅由根吸附并吸收环境中(主要是土壤溶液中)的氟,其叶片还能从大气中吸附并吸收氟。换言之,氟也趋