

文章编号: 1009-3850(2006)03-0072-05

贵州西部氟中毒地区氟来源地质背景研究

王尚彦^{1,2}, 刘家仁¹

(1. 贵州省地质调查院, 贵州 贵阳 550004; 2. 贵州省地质矿产勘查开发局, 贵州 贵阳 550004)

摘要: 贵州省西部广泛分布上二叠统煤系地层, 燃煤型氟中毒严重影响当地居民的身体健康。引起氟中毒的氟是多来源的, 影响氟中毒的因素是多方面的。高氟含量的岩石粘土岩、煤、页岩等是氟的初始来源体; 高氟含量土壤是氟第二个层次的来源; 高氟含量土壤中种植的农作物是第三个层次的来源; 燃煤烟尘直接排放室内空气中 and 用燃煤烘烤食物等, 使空气、食物和水中氟含量增高, 是一重要的人为氟来源。人通过呼吸高氟含量的空气和食(饮)用高氟含量的食物(水)将氟沉淀在体内, 造成氟中毒。

关键词: 氟中毒; 氟来源; 煤; 粘土岩; 贵州西部

中图分类号: X141

文献标识码: A

氟中毒是一种主要影响牙齿和骨骼的慢性中毒。贵州受氟中毒影响最严重, 有 67 个县受氟中毒威胁, 影响人口达 1000 多万, 大部分集中在燃煤分布区的贵州西部, 织金、大方和毕节 3 个县最为严重。织金县荷花村, 患有氟骨病的比例占 80%, 几乎每一个家庭中至少有 1 个成员因此丧失了劳动能力或已经瘫痪。

氟中毒地区往往是燃煤分布区。长期以来, 认为氟中毒主要是由燃煤引起, 煤在室内燃烧后, 煤中高含量的氟释放在空气中, 人呼入含高氟煤烟的空气、食用由燃煤烘干的高含氟的食物后发生氟中毒, 称为燃煤型氟中毒。对于燃煤型氟中毒, 另一些学者提出了一种截然不同的看法: 贵州西部地方性氟中毒中的氟不是来源于煤, 是来源于用作燃煤粘和剂的粘土^[1~4]。

为此, 笔者搜集整理了大量资料, 并以织金县荷花村地质背景作为对象进行了实地调查研究, 重点

调查伴煤粘土(岩)的地层来源, 并采集样品进行了测试分析。调查研究这些问题, 提出科学合理、简单经济、方便实用的预防地方性氟中毒的措施建议, 是地质工作为地方经济和社会发展服务职能的具体落实, 对解决当地居民祖辈都没有办法解决的氟中毒问题有非常重要的现实意义。

1 岩石地层背景

贵州西部氟中毒严重地区, 其地质背景大致相同, 分布地层主要为二叠系峨眉山玄武岩、茅口组和煤系地层龙潭组。其中, 与氟中毒关系最为密切的是龙潭组岩石。

研究区的龙潭组, 下伏地层为茅口组, 上覆地层为大隆组^[5]。

龙潭组根据岩性组合的差异, 可以分为 4 个岩性段。第一段以粘土质粉砂岩及粘土岩为主, 下部和上部由灰色、黄灰、褐灰色粘土质粉砂岩与灰色中厚层泥质灰岩、粘土岩及煤层构成的 5~6 个基本层

收稿日期: 2006-03-27

第一作者简介: 王尚彦, 1961 年生, 博士, 研究员, 现从事地质矿产调查研究和管理工作。

资助项目: 中国地质调查局“1:25 万安顺幅区调修测”(200113000068)。

序组成,中部由灰褐色及褐黄色粉砂质粘土岩与煤层构成的多个不等厚韵律层组成。粘土岩中水平层理及低角度斜层理发育。含煤30余层,可采煤层0~7层,煤层厚一般0.3~1.4m。底部为一套1~2m厚度不等的含铁铝质鲕(豆)粒粘土岩,厚50~400m。第二段以粉砂岩及粘土岩为主,由灰黄色薄至中厚层岩屑粉一细砂岩、粘土岩、粘土质粉砂岩或粉砂质粘土岩夹煤层组成,偶夹燧石灰岩透镜体。含煤10~15层,均属无烟煤类,以粉煤居多,次为块状亮煤,主要可采煤层有1~4层,一般厚0.5~5.8m。粉砂岩与粘土岩常呈韵律层对产出。粉砂岩、粉砂质粘土岩中发育水平层理、波状层理、透镜状层理,时见脉状层理。粘土岩中常见菱质结核,局部富集成似层状菱铁矿,厚50~130m。第三段以粉砂质粘土岩为主。由深灰、灰绿、灰黄色中一厚层粉砂质粘土岩、钙质粉砂质粘土岩,夹钙质粉砂岩、中厚层泥灰岩、生物屑灰岩、硅质岩及煤层组成。含煤最多有3~7层,一般可采煤层1~3层,厚0.5~3.5m。粉砂质粘土岩中发育水平层理,时见有波状层理及透镜状层理。生物屑灰岩横向不稳定,常相变为钙质砂岩或钙质粉砂岩,厚70~210m。第四段为灰色、深灰色中厚层至厚层含燧石团块泥至粉晶生物屑灰岩,夹灰绿、灰褐色薄层粘土质粉砂岩或粉砂质粘土岩、碳质粘土岩及煤线,厚0~100m。

2 样品的采集和测试

本次采样位置主要分布在荷花村及附近。样品有煤和粘土(岩)两大类。煤主要包括野外自然露头的煤、当地居民正在使用的煤和当地居民存煤(当地煤,存放一年以上)。粘土(岩)主要包括当地居民正在使用的拌煤粘土(岩)、当地居民拌煤用粘土(岩)野外采集点、野外露头煤层上下粘土岩层和龙潭组底部粘土岩。将这几类14件样品送国土资源部贵阳矿产资源监督检测中心用数字式离子计(PXJ-1B)对含氟量进行了定量测试(表1)。

从测试结果看,织金县荷花村和化落村当地龙潭组中产的煤的含氟量为 $(840 \sim 1060) \times 10^{-6}$,平均 936×10^{-6} 。当地居民用来作为燃烧粘合剂的龙潭组底部的粘土岩和风化粘土含氟量在 $(710 \sim 2500) \times 10^{-6}$ 之间,平均 1511×10^{-6} 。结果显示,龙潭组底部的粘土岩及其风化而成的粘土总体含氟量大于龙潭组煤层。这一结果与很多研究者的测试结果基本一致,只是受采样和测试方法条件影响,数值大小上有一些差异^[1-4,6,7]。这些研究者研究对象选择的是当地居民拌煤用粘合剂的“粘土”。笔者发现,这些“粘土”实际上是龙潭组底部的粘土岩,只是经地下水或雨水浸泡略有风化,基本上还保留了粘土岩的特征。因此,笔者除了采集当地居民正在使用的“粘土”外,还采集了其取“粘土”野外自然露头粘土岩,龙潭组底部露头岩层中粘土岩,测试结果显示它们含氟量大致相同。用这一方法,主要是想解决当地居民拌煤用粘土(岩)来源,它们的含氟量是否

表1 贵州省织金县煤和粘土岩氟含量测试数据表

Table 1 Fluorine contents in coal and claystone from Zhijin in western Guizhou

| 样品名称 | 采样地点 | 氟含量/ 10^{-6} |
|---------------|------------------------|----------------|
| 煤 | 化落村居民存煤(本地煤) | 840 |
| 煤 | 荷花村居民存煤(本地煤) | 910 |
| 煤 | 荷花村南约500m龙潭组煤层露头 | 1060 |
| 灰白色粘土(岩) | 荷花村居民拌煤用粘土(岩) | 840 |
| 灰白色粘土岩(地下水浸泡) | 荷花村居民采集粘土岩野外露头点(龙潭组底部) | 710 |
| 灰白色粘土岩(田水浸泡) | 荷花村居民采集粘土岩采集点(龙潭组底部) | 1800 |
| 灰黄色粘土岩 | 荷花村南150m龙潭组底部 | 1600 |
| 灰黄色粘土岩 | 荷花村南150m龙潭组底部 | 1400 |
| 灰白色粘土岩 | 荷花村南150m龙潭组底部 | 1540 |
| 褐黄色粉砂质 | 荷花村南150m龙潭组底部 | 760 |
| 褐黄色粘土岩 | 荷花村南约500m龙潭组煤层顶板 | 2500 |
| 灰白色粘土岩 | 荷花村南约500m龙潭组煤层底板 | 1900 |
| 灰白色粉砂质粘土岩 | 三甲村西约500m龙潭组底部 | 1000 |
| 灰白色粘土岩 | 三甲村西约500m龙潭组底部 | 1900 |

一致。从上述调查研究结果可以认为: 织金荷化村地区当地居民使用的拌煤粘土(岩)采自龙潭组底部粘土岩(被水浸泡), 并且其含氟量与龙潭组岩层露头粘土岩基本一致; 总的来看, 当地龙潭组煤层中含氟量较龙潭组粘土岩小。

3 氟来源讨论

贵州西部是贵州二叠系龙潭组主要分布区。当地居民长期使用本地煤取暖、做饭。氟中毒区, 特别氟中毒严重地区, 往往是龙潭组煤层分布区。一般认为氟中毒的原因是使用不当方法燃烧当地煤所致。因此, 当地政府投入大量资金, 进行燃煤炉灶的改造, 收到了一定的效果^[8~10], 但效果不是很显著。

另一种观点提出, 贵州西部氟中毒来源于拌煤粘土而不是当地燃煤。主要理由是当地煤氟含量并不高, 一般低于 120×10^{-6} , 低于全国煤氟均值 200×10^{-6} , 也低于煤氟的安全阈值 250×10^{-6} ^[10~12]; 但拌煤粘土中氟含量却很高, 绝大部分样品氟含量大于 1000×10^{-6} , 有的大于 2000×10^{-6} , 平均值 1251×10^{-6} ^[1~4]。笔者本次调查结果也显示龙潭组粘土岩含氟量远大于龙潭组煤含氟量。

笔者认为, 贵州西部氟中毒由多因素综合造成, 具有多层次、多来源特点。高氟含量岩石, 尤其是煤、粘土岩和页岩是氟第一个层次的来源体。高氟煤和岩石(主要是粘土岩、页岩)风化成的土壤中的氟是第二个层次的来源。生长在高氟含量的土壤中的农作物, 生长过程中吸收较多的氟, 使它们成为含量较高的食物是第三个层次的来源。燃烧煤、特别是拌有高氟含量粘土岩的煤燃烧时, 排放的烟尘使空气含氟量增加, 烘烤食物使氟被食物吸收造成其含氟量增加, 这是第四个层次的氟的来源。人食(饮)用高氟含量食物, 吸入高氟含量空气, 造成氟中毒, 这是最末端的结果。

高氟含量岩石(包括煤)是氟中毒区氟的原始来源。一些研究者测得贵州西部煤的氟含量不高, 一

一般在 100×10^{-6} 左右。但笔者检测的煤的氟含量为 $(840 \sim 1060) \times 10^{-6}$, 平均 937×10^{-6} 。李明琴等检测的煤含氟量平均值也为 1173×10^{-6} (10个样品)和 2776×10^{-6} (5个样品)^[6,7]。王明祥等报道的贵州黔南地区龙里、贵定、长顺和惠水4个县70件煤样品中氟含量为 $(11.4 \sim 2246.2) \times 10^{-6}$, 平均 485.9×10^{-6} ^[13]。因此, 笔者认为贵州西部的煤也是氟一个重要来源。出现的测试结果数值差异可能是采样和测试方法不同造成。粘土岩(粘土)含氟量较高, 是

氟重要来源, 是比较一致的看法。除此而外, 氟中毒区地层中的磷块岩、页岩、灰岩、玄武岩等岩石中氟含量都远远高于地壳中该类岩石氟含量均值^[9]。因此, 包括煤、粘土岩在内的高氟含量岩石, 是贵州西部氟中毒区氟的初始来源。土壤是岩石经过风化后的产物。高氟含量岩石(包括煤、粘土岩、玄武岩和磷块岩等)风化后形成的土壤中, 氟含量也相应较高。氟中毒区龙潭组中页岩风化土壤中氟含量平均值为 2065×10^{-6} , 泥岩风化土壤平均值为 3400×10^{-6} , 而正常土壤中氟含量 $(219 \sim 420) \times 10^{-6}$ ^[7]。一般认为, 土壤的pH值和活性 Al_2O_3 含量和粒度对土壤中氟含量影响较大。酸性大、活性 Al_2O_3 含量高、粒度细的土壤, 含氟量较高。氟中毒区有煤和玄武岩分布, 二者在化学成分上 Al_2O_3 含量高, 且多为酸性土壤。龙潭组以细碎屑岩为主, 含大量粘土岩和页岩, 风化土壤多较细粒, 一般为粘土类。因此, 土壤含氟量往往较高, 也是氟中毒中氟的一个来源。种植在高氟含量区的农作物, 相应地吸收较多的氟, 使其含量较正常区要高。将氟中毒区种植的农作物和无氟中毒区相同农作物对比测试氟含量后发现, 氟中毒区农作物普遍比无氟中毒区农作物含氟量高(表2)^[7,14]。氟中毒区食用高氟含量食物, 摄入的氟含量就会比正常地区的高。这也是氟中毒中氟的一个来源。

前述三个层次的氟来源于自然, 第四个层次的

表2 不同地区农作物含氟量($w_B/10^{-6}$)对比

Table 2 Fluorine contents in the crops from different areas in western Guizhou ($w_B/10^{-6}$)

| 地区 | 稻谷壳 | 稻秆 | 玉米秆 | 玉米叶 | 茶叶 | 资料来源 |
|------|------------|------------|-----------|-----------|------------|------------|
| 织金县 | 50.00±2.00 | 22.40±3.76 | 8.20±0.92 | 8.42±0.53 | 15.00±2.12 | 梁伟江等, 2004 |
| 百色市 | 2.23±0.34 | 1.08±0.32 | 1.22±0.23 | 0.83±0.26 | 13.50±2.65 | |
| 地区 | 玉米 | 大米 | 黄豆 | 土豆 | 茶叶 | 资料来源 |
| 水城茨冲 | 6.5 | 3.3 | 6.7 | 5.4 | 110.03 | 李明琴等, 1997 |
| 对照区 | 4.8 | 1.4 | 4.3 | 1.5 | 34.9 | |

氟来源于人为因素造成。当地居民将块煤直接燃烧,将小颗粒煤用粘土(岩)作粘合剂拌成煤饼燃烧。燃烧挥发的氟飘散在空气中,人直接呼吸进入体内,是一个途径;贵州西部气候潮湿,居民习惯将玉米、辣椒、猪肉等食品放在燃煤上方烘干,造成大量氟进入这些食品中,人食用这些食品后氟沉淀在体内;家居家中的水缸和烧的开水也会受氟的污染而增高,人饮用这样的水同样会使氟沉淀在体内^[15]。居民的这些生活习惯和氟中毒,气候、地质地貌是一个非常重要的因素。贵州西部属中山区,海拔1400~1800m,年平均气温14℃左右,属亚热带湿润气候区。玉米、辣椒等收获时间,气温较低,降水较多,空气湿润,为了不使这些食物霉烂,当地居民只有采用燃煤烘烤这些简单经济的办法。很多居民长年在居住的房屋里不间断烧煤,有的甚至在7、8月份,家里还有敞开的煤火炉不间断燃烧,用以驱寒、去湿、做饭等。氟中毒严重地区(如织金、化落村、荷花村,水城茨冲等地)在地质构造上往往是向斜核部,或者是低凹地貌。这种地质地貌环境是地下水和地表水汇集地区,会将含氟物质汇集在这里。低凹地带,往往空气流通状况不好,造成高含氟空气长期滞流,形成人长期呼吸被氟污染的空气的环境。因此,这样的地质地貌环境下的村落,氟中毒相对就要严重一些。

4 结 论

贵州省西部广泛分布上二叠统煤系地层。氟中毒严重影响当地居民的身体健康。引起氟中毒的氟是多来源、多层次的,影响氟中毒的因素,也是多方面的。

(1)高氟含量的岩石是氟的初始来源体,是第一个层次的来源。龙潭组中的粘土岩、煤、页岩等都是

重要的引起中毒的氟的来源。该区磷块岩、细砂岩、玄武岩、灰岩等含氟量也比正常区域高。其中,龙潭组中的粘土岩含量最高,一般大于 1000×10^{-6} ,很多高达成 2500×10^{-6} ,平均 1500×10^{-6} 左右。

(2)高氟含量的岩石(包括煤)风化形成的土壤含氟量也相对较高。一般土壤 $(219 \sim 420) \times 10^{-6}$,氟中毒较严重的水城茨冲地区龙潭组岩层风化土壤含氟量却高达 $(2065 \sim 3400) \times 10^{-6}$ 。高氟含量土壤是氟第二个层次的来源。

(3)高氟含量土壤中种植的农作物中,普遍氟含量比正常区域高。居民食用这些农产品,相应摄入较多的氟。这是氟第三个层次的来源。

(4)不科学的燃煤方式和生活习惯是人为造成的氟污染。长期直接燃烧煤,将细颗粒煤与高氟含量粘土(岩)混合燃烧,直接排放煤烟在居住的房间内,用燃煤烘烤食物、取暖、烧水做饭,都是一些不好的生活方式。人通过呼吸高氟含量的空气吸入氟,通过食(饮)用高氟含量的食物(水)将氟沉淀在体内。

(5)氟中毒的过程可以初步归纳为:①多种氟来源为氟中毒提供了物质条件。粘土岩、页岩、煤等高氟含量的岩石存在提供了氟来源基础,其中粘土岩含氟量最高,是主要来源;高氟含量岩石风化形成的土壤含氟量也相当高,其中的酸性细粒土壤(粘土)氟相对更加集中,种植在其上的农作物也含有较多的氟;燃煤排在空气中,使空气氟含量增高,烘烤食物使食物氟含量增高,烧水使水中氟含量增高。②人长期食用高氟含量土壤中生长的含氟量相对较高的食物,食(饮)用被烘烤氟污染后的食物和水,呼吸高氟含量的空气,导致氟在体内沉淀,使体内氟过量而中毒,造成骨骼疾病(图1)。

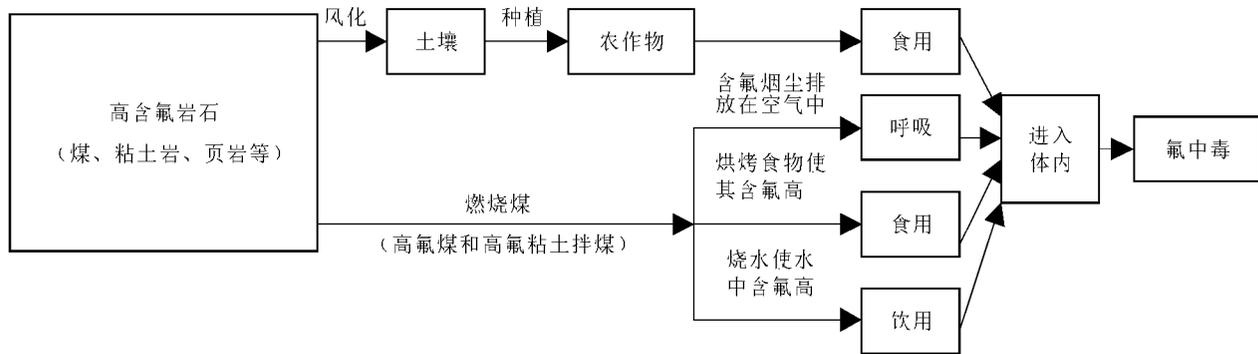


图1 贵州西部氟中毒主要途径和氟来源示意图

Fig. 1 Sketch to show the pathways and sources for the endemic fluorosis in western Guizhou

本文虽然探讨了贵州西部氟中毒的来源和过程,但同时也引出了一些值得进一步深入调查研究的问题,例如高氟含量岩石(包括煤)的类型、分布和含高氟的原因,以及提出什么样的简单、经济、方便可行的预防措施。

参考文献:

- [1] 代世峰,任德贻,马施民.黔西地方流行病——氟中毒起因新解[J].地质论评,2005,51(1):42-44.
- [2] 吴代赦,王爱民,郑宝山,等.黔西北部分地区燃煤型氟中毒流行现状调查[J].中国地方病学杂志,2004,23(5):454-456.
- [3] 吴代赦,郑宝山,王爱民.贵州省燃煤型氟中毒地区的氟源新认识[J].中国地方病学杂志,2003,23(2):135-137.
- [4] 吴代赦,郑宝山,唐修义,等.中国煤中氟的含量及其分布.环境科学,2005,26(1):7-11.
- [5] 贵州省地矿局区调院.贵州地层典[M].贵阳:贵州科技出版社,1996.287-290.
- [6] 李明琴,刘远明,廖丽萍.贵州地氟病与碘缺乏病区环境中氟和碘的研究[J].环境科学研究,2001,14(6):44-46.
- [7] 李明琴,陈笑媛.水城茨冲地方性氟病与氟环境地球化学关系[J].贵州工业大学学报,1997,26(2):92-95.
- [8] 李达圣,安冬,王述全,等.贵州省燃煤型地方性氟中毒流行病学调查[J].中国地方病学杂志,2003,22(3):240-242.
- [9] 李达圣,王述全,黎平,等.贵州省织金县燃煤污染型氟中毒病区7年监测分析[J].中国地方病学杂志,1999,18(5):349-351.
- [10] 孙殿军,孙玉富,张兆军,等.贵州省地方性氟中毒防治情况的考察报告[J].中国地方病学杂志,2003,22(2):168-169.
- [11] ZHENG B S, HUANG R G. Human fluorosis and environmental geochemistry in southwest China [A]. Developments in Geoscience, Contributions to the 28th International Geological Congress [C]. Washington, D. C. Beijing, China: Science Press, 1989. 171-176.
- [12] ZHENG B S, DING Z H, HUANG R G et al. Issues of health and disease relating to coal use in southwest China [J]. International Journal of Coal Geology, 1999, 40: 119-132.
- [12] 李永华,王五一,杨林生,等.燃煤污染型氟中毒流行特点及氟安全阈值的研究[J].中国地方病学杂志,2002,21(1):41-43.
- [13] 王明祥,龙强军,赵世莲,等.黔南州4县煤氟、植物氟及尿氟检测结果分析[J].黔南民族医学学报,2003,16(2):102-103.
- [14] 梁伟江,韦艳梅,赖文娟,等.贵州织金与广西百色部分农作物氟含量比较[J].右江民族医学院学报,2004,26(4):469-470.
- [15] 李惠清,张鸿兴.煤烟对食物、饮水氟污染的研究[J].广东微量元素科学,1995,2(1):65-68.

The fluorine sources in the endemic fluorosis areas, western Guizhou

WANG Shang-yan^{1,2}, LIU Jia-ren¹

(1. Guizhou Institute of Geological Survey, Guiyang 550004, Guizhou, China; 2. Guizhou Bureau of Geology and Mineral Resources, Guiyang 550004, Guizhou, China)

Abstract: The Upper Permian coal-bearing strata are widespread in western Guizhou. The residents' health has long been seriously threatened by the coal-burning endemic fluorosis. The authors in the present paper contend that the fluorine which leads to the endemic fluorosis has polyphyletic origins, including: (1) high-fluorine rocks such as claystone, coal and shale; (2) high-fluorine soils originated from the weathering of the high-fluorine rocks (including coal); (3) the crops planted in the high-fluorine soils, and (4) higher contents of fluorine in the indoor air polluted by the waste smoke from the burning coal, food toasted by the burning coal and water with higher contents of fluorine.

Key words: endemic fluorosis; fluorine source; coal; claystone; Guizhou