

冀中南平原区土壤氟元素来源分析

李随民¹ 栾文楼¹ 韩腾飞² 宋泽峰¹ 崔邢涛¹

(1.石家庄经济学院资源学院,河北 石家庄 050031;2.河北省地质调查院,河北 石家庄 050035)

摘要:冀中南平原区东部为河北省地方性氟中毒病的高发区。针对土壤异常高氟区,本文通过分析太行山基岩、第四纪火山活动、黄河泛滥和第四纪海侵等自然因素和大气降尘、化肥、灌溉水等人为因素,厘定了自然和人为因素对土壤中氟元素含量的影响和控制程度。得出冀中南平原深层土壤中氟元素含量变化总体上受地质背景控制,在此基础上第四纪火山活动、海侵和黄河泛滥对局部地区土壤氟元素含量具有较强烈影响。土壤异常区及地方病高发区土柱剖面氟及重金属元素含量变化也显示,土壤中氟元素含量变化明显受土壤质地的控制,后期人为作用叠加量很微弱。上述认识和结论为氟中毒地方病预防和治理提供了重要依据。

关 键 词:土壤;氟;来源;冀中南平原

中图分类号:X141 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-3657(2012)03-0794-10

河北省平原区在1980年至1990年10年中氟斑牙的人数增加了317 288人,氟骨症人数增加26 116人。1990年至1998年期间氟斑牙的人数增加286 011人。这一现象与山东、河南类似,具有相同的变化趋势,与黄河流域的山西、内蒙古河套地区具有一致性,构成了黄河流域区域性生态地球化学问题。由此可见,河北省平原区高氟生态效应不可忽视,对其来源、迁移转化途径、规律以及生态效应评价应是一项重要的任务。河北省多目标区域地球化学调查结果显示,冀中南平原区表层、深层土壤氟含量均显著高于中国平均值,表层土壤氟异常面积达1 388 km²。

土壤中氟元素主要来源于两个途径,一是自然因素,即地质作用形成的成土母质,受地质体的本底含量控制,其高含量区与人类经济活动关系不大,从地表至深部氟元素的含量变化与土壤中的矿物组分具有明显的相关性,含量随深度变化不大^[1-2];二是人为因素,即人类经济活动所产生的含氟物质。由于氟在工农业生产领域中广泛使用,大量的含氟废弃物进入环境后,一部分氟直接或间接地进入了土壤-

植物系统。人为因素引起的高氟区空间分布与人类污染具有显著的相关性,主要分布于城市、工业区及其邻近区域,从地表至深部含量变化较大^[1-4]。

本文通过对太行山基岩和平原区第四纪火山岩中氟元素测试分析,结合黄河泛滥和多次海侵等资料,分析了自然地质作用对土壤氟元素含量的影响和控制程度;另外,从大气降尘、化肥和灌溉水三个方面探讨了人为源对土壤中氟元素的影响。通过分析异常区和地方病高发区土壤柱中元素含量变化,进一步厘定了土壤中氟元素的主要来源。其认识和结论为氟中毒地方病治理提供了重要依据。

1 冀中南平原区土壤氟元素异常区分布

冀中南平原区表、深层土壤数据由河北省地质调查院提供。表层土壤样品采样密度为1个样/km²,取样深度为0~20 cm,4个土壤样组合成1个分析样(即表层土壤每4/km²一个分析样)。共分析组合样20 029件;深层土壤样品密度为1个样/4 km²,取样

深度为 150~200 cm, 4 个土壤样组合成 1 个分析样(即表层土壤每 1/16 km²一个分析样), 共分析组合样 5 056 件。样品测试由河北省地矿中心实验室(原地质矿产部河北省中心实验室)完成, 共分析了 F 等 52 个元素和 pH、有机碳等 54 项指标。其中土壤氟元素采用极谱法(POL)测定, 其分析检出限符合《多目标区域地球化学调查规范(DD2005-01)》要求。经中国地质调查局专家组评审认为项目样品分析质量优秀, 数据可靠。

河北省地方性氟中毒高发区主要以沧州市为中心, 分布在沧州、青县、盐山县区域内。地方性氟中毒中等发病区域迅速扩大, 主要分布在东部至省界区域, 沿省界呈北东向带状分布, 青县—文安—永清区域沿省界呈北西向分布。

由于深层土壤代表了土壤原始沉积环境的地球化学元素含量, 表层土壤含量减去深层土壤元素含量所得的净增量在一定程度上反映了后期人为作用对表层土壤中氟元素含量的叠加程度。地方性氟中毒与土壤氟元素净增量高值区吻合程度较低(图 1), 而与深层土壤氟元素含量之间具有较好的对应性(图 2)。说明地方性氟中毒的成因可能非后期人

为活动因素所致, 而是与土壤形成时的原始沉积环境关系较为密切。因此深层土壤中氟元素来源及成因分析即成为解决氟中毒地方病问题的关键。

2 氟元素自然来源分析

2.1 太行山基岩

自新生代以来, 河北平原西部太行山强烈抬升而受到风化剥蚀, 而东部平原区则强烈下降而接受沉积, 致使冀中断坳区堆积了厚 2 000~5 000 m 的新生代地层, 太行山风化基岩为冀中南平原区的形成提供了丰富的物质来源^[5]。

太行山隆起由一系列隆起和坳陷组成。自南而北为武安坳陷、赞皇隆起、井陉坳陷、阜平隆起和蔚县坳陷等。总的特征是隆起与坳陷相间斜列, 构造变动剧烈, 地壳浅部由基底(太古宇—古元古界)、盖层(中元古—古生界)和地洼构造层(中—新生界)组成, 呈“三元结构”。区域构造以变质核杂岩为基本构造型式。

阜平隆起区位于太行山中段, 构成太行山隆起的主体, 其北侧为蔚县坳陷, 南侧为井陉坳陷。中部隆起区为变质杂岩核单元, 主要由太古界变质岩组

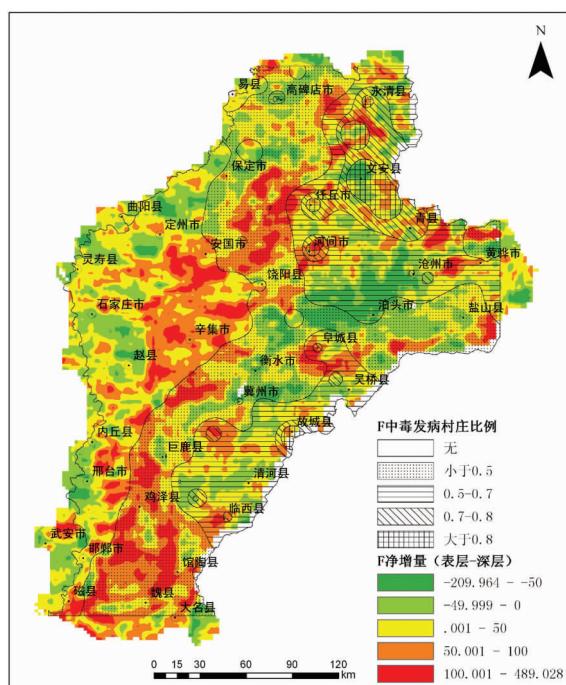


图 1 河北省平原区土壤氟净增量(单位:mg/kg)分布图

Fig.1 Distribution of soil fluorine net increment

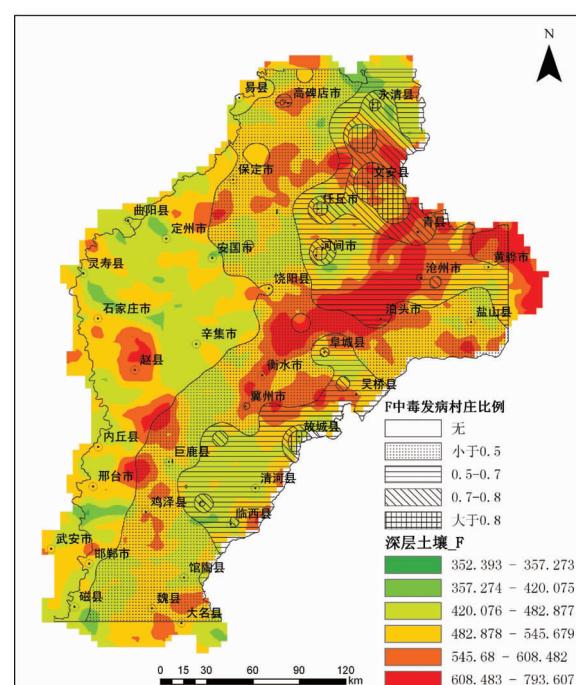


图 2 河北省平原区深层土壤氟含量(单位:mg/kg)分布图

Fig.2 Deep-soil fluorine distribution of Hebei plain

成。周围坳陷区属盖层拆离滑脱分布区,主要由中新元古界和古生界组成,北侧有中生界火山岩分布。

赞皇隆起区位于太行山隆起南段,中部隆起区域为变质杂岩核单元,由太古宇和古元古界变质岩组成;隆起北部为井陉坳陷、南部为武安坳陷,外围坳陷区为隆起区盖层拆离滑脱单元,主要由中新元古界、古生界及中生界组成。

太行山地层分布显示,河北省境内两个隆起区地层主要为变质结晶基底,岩性以片麻岩为主,坳陷区地层主要为沉积盖层,岩性以碳酸盐岩为主,仅在北部涞源附近有较大规模的岩体分布(图 3)。

山区基岩风化产物被河流携带搬运而成为平原区土壤物源,因此山区基岩元素丰度值及水系沉积物中元素含量制约着土壤中元素的含量变化。河北省地球物理勘查院^①承担的“河北省区域岩石地球化学调查”项目分别对境内主要岩石类型和对应土壤

中重金属元素含量进行了测定,结果(表 1)表明太行山区太古界、石炭系、二叠系、侏罗系地层中氟元素含量较高,远大于地壳克拉克值,也高于平原区土壤均值。在三大岩类中,变质岩类氟含量相对较高(表 2)。

岩石风化后,一部分碎屑物质会随水系进入到水系沉积物中,氟元素也相应的会进入到水系沉积物中。太行山区水系沉积物氟元素分布亦表明在石家庄以北的太行山地段为大范围的高值区,南部局部为氟元素高值区(图 4),空间上水系沉积物中氟元素高含量分布区与阜平隆起和赞皇隆起相对应,两个隆起区域岩性均以片麻岩为主。表明水系沉积物中元素含量受区域岩性控制作用明显。其中太行山水系沉积物中氟元素最高值为 1 463.1 mg/kg,平

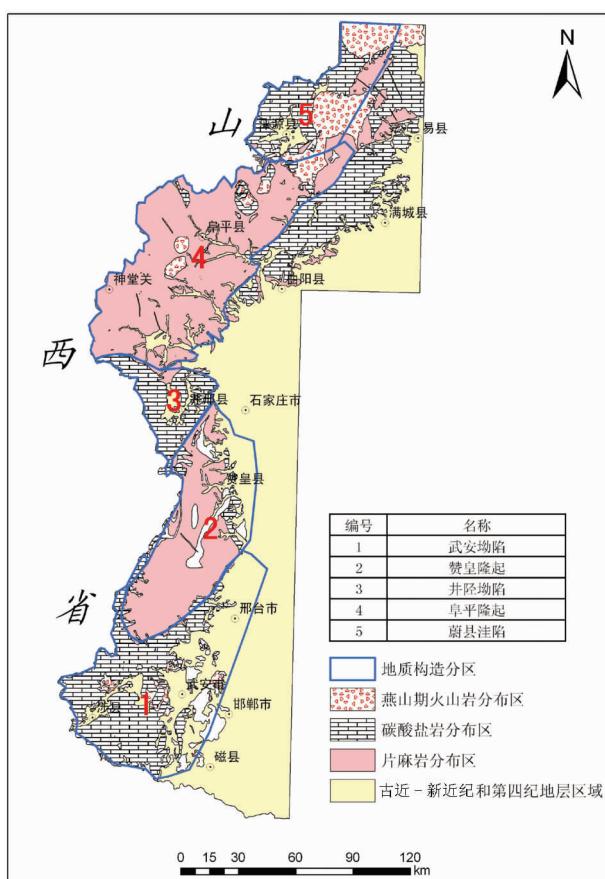


图 3 太行山区地质简图

Fig.3 Geological sketch map of the Taihang Mountains

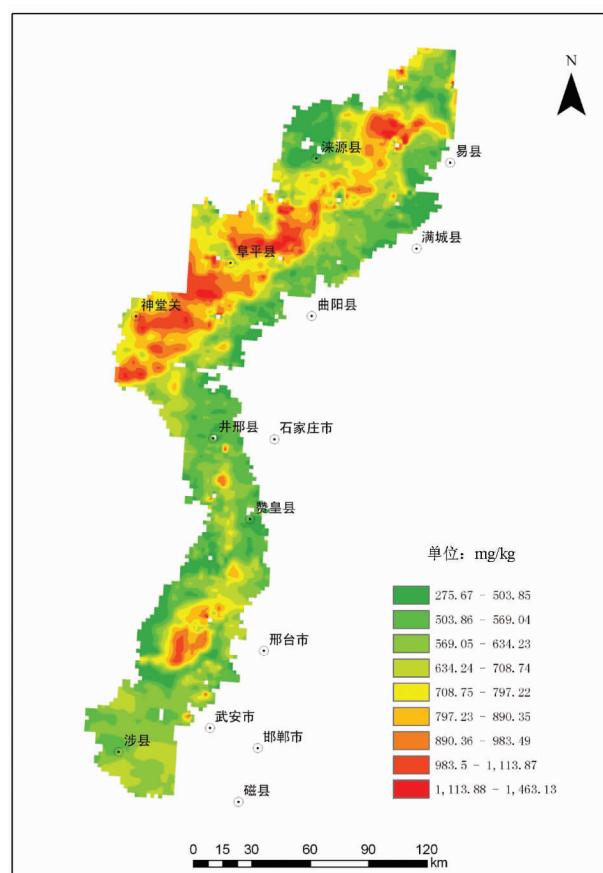


图 4 太行山区水系沉积物氟元素分布图

Fig.4 Fluorine element distribution map of stream sediments in the Taihang Mountains

^①河北省地球物理勘查院,河北省区域岩石地球化学调查报告,1997.

表1 太行山区主要地层中氟含量(mg/kg)

Table 1 Fluorine element content of main strata in the Taihang Mountains

地层	古近-新近系	侏罗系	二叠系	石炭系	奥陶系	元古宇	太古宇
F	482	714	561	589	197	444	619
地壳克拉克值	270						

表2 太行山区主要类型基岩中的氟含量(mg/kg)

Table 2 Fluorine element content of main bedrock in the Taihang Mountains

	玄武岩	粗面岩	流纹岩	凝灰岩	花岗岩
岩浆岩类	463	615	694	530	727
变质岩类	616	1145	581	660	1924
沉积岩类	1042	832	672	1188	533

均含量为 671.8 mg/kg。表明氟元素在水系沉积物中发生了弱富集。这与中国地质大学沈镛立对山西五台—恒山地区基岩和水系沉积物之间元素的表生富集系数研究结论相一致。即岩石在风化形成土壤及碎屑物经河流搬运过程中,氟元素发生弱富集。水系沉积物中的两个高氟区域与太行山区以片麻岩为主的隆起区在空间上相吻合,显示水系沉积物中氟元素的分布严格受区域地层出露情况控制。

上述分析表明,太行山区岩石经风化、剥蚀后可提供丰富的 F,是东部平原区重要的物源。

2.2 第四纪火山活动

火山爆发,从地壳深部可以带来大量的氟^[1]。当火山喷发时,大量含氟气体和含氟颗粒物(如 HF、CaF、MgF₂、SiF₂)被火山灰挟裹着剧烈地喷射出来,一部分含氟气体和尘粒随着巨大的火山喷气气流进入高空,后经自然沉降作用或随着降水再度回到地面,从而直接或间接地进入土壤及地下水中;另有来自深部的富氟熔浆,喷出地表,形成一系列富氟的火山岩,这些火山岩裸露于地表,在各种风化作用影响下,其赋存的氟被释放出来,并以各种途径进入到土壤及地下水中。高氟地下水与火山活动在国内外已有报道,如吉林火山岩分布区,其地下水氟浓度为 1~5.8 mg/L,新西兰热泉氟浓度高达 806 mg/L。

冀中南平原第四纪火山活动比较频繁(图 5)。已有资料显示平原区共有 44 个钻孔揭露有玄武岩、凝灰岩及火山碎屑岩。沧州、石家庄、邯郸、邢台地区

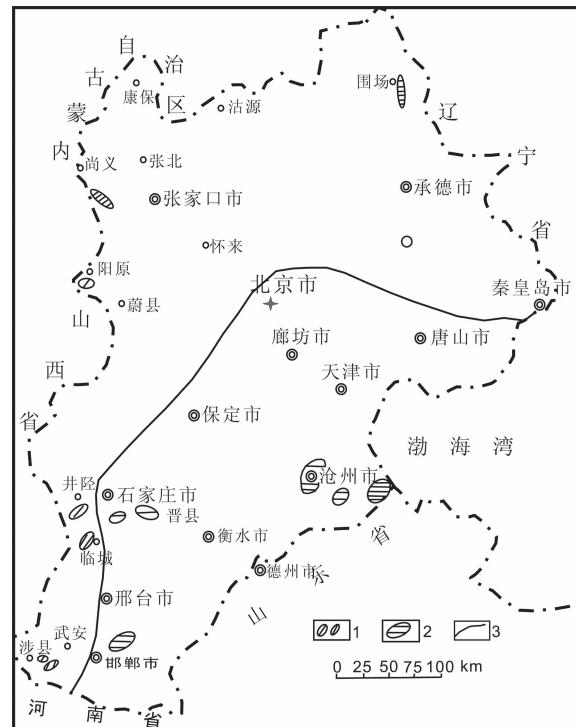


图 5 河北省第四纪火山岩及火山碎屑岩分布略图
1—山区第四纪玄武岩分布区;2—平原第四纪玄武岩及火山碎屑岩分布区;3—山区平原界线

Fig.5 Sketch map showing distribution of Quaternary volcanic rocks and pyroclastic rocks in Hebei Province
1—Distribution of Quaternary basalts in mountain area;
2—Distribution of Quaternary basalts and pyroclastic rocks in Hebei plain;
3—Boundary between mountain and plain

均有出现。沧州东部的沧县、黄骅、孟村、海兴、盐山有 1~4 层厚度不等、期次不同的火山岩及火山碎屑;石家庄地区的赵县、晋县也发现有中晚更新世的玄武岩及火山碎屑;邯郸地区,肥乡至永年一带发现有凝灰岩、火山角砾岩、玄武岩等,厚度数米至数十米,时间相当于中更新世。第四纪火山活动自早更新世至全新世都有发生,尤以中更新世早—中期的活动最为激烈,规模最大,经历时间也较长。沧州海兴小山的第四纪火山活动比较典型,该区域也是氟中毒高发区,本文将以小山为例,探讨第四纪火山活动对

表 3 沧州小山地区火山岩样品分析结果(%)
Table 3 Analytical results of volcanic rock samples(%)

样号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	灼失	F
I-1	47.7	11.7	13.6	5.85	10.2	1.21	1.08	2.19	0.9	0.2	5.24	0.1
I-2	51.7	11.5	9.52	7.73	6.2	1.78	1.46	1.53	0.62	0.15	7.65	0.19
I-3	48.9	11.3	10.6	8.3	7.45	1.68	1.58	1.71	0.66	0.16	7.53	0.18
I-4	49.9	11.7	9.37	8.82	6.15	1.79	1.16	1.47	0.64	0.15	8.76	0.16
II-1	45.4	10.1	12.6	8.85	10.4	1.6	2.02	1.94	1.02	0.19	5.66	0.13
II-2	48.1	10.35	11.3	8.43	9.11	1.91	2.28	1.74	0.9	0.18	5.6	0.16
II-3	51.3	11.1	12.4	5.07	8.94	1.75	2.05	2.01	0.85	0.19	4.22	0.16
III-1	47.7	10.4	11	8.81	7.81	1.79	1.87	1.79	0.87	0.16	7.64	0.98

注: 编号 I 的样品采自小山, 编号 II 的样品采自山后山, 编号 III 的样品采自馍馍山。

土壤及地下水氟的影响。

小山位于沧州地区海兴县东北 7~8 km, 地处渤海之滨, 南至大河口与山东相邻。本次在小山地区采集了 8 件火山岩样品, 其中氟元素含量在 1 000~9 800 mg/kg 变化(表 3), 远高于冀中南地区深层土壤氟元素均值 511.64 mg/kg, 是地壳岩石圈平均含氟量(625 mg/kg)的 2~3 倍。这表明第四纪玄武岩喷发活动所带来的高 F 火山物质, 是土壤中氟元素的另一重要物质来源。

任荣等(¹⁹⁹⁷)^⑦采集了海兴 HS89 号钻孔中不同岩性样品化验分析后(表 4)也得出, 火山喷发碎屑岩分布地段及远离火山喷发碎屑岩地段含氟量相差悬殊, 凡火山岩部位含氟量就高, 因而相应地下水含氟量亦高。

因此 冀中南平原区的第四纪火山活动及其形成的岩石, 也是土壤中氟元素的重要来源。

2.3 黄河泛滥

李小倩、周爱国等^[8]在研究河北平原深层地下水中氟来源时提出, 深层地下水氟元素浓度最大值的分布区(吴桥—东光—沧州一线)物质来源与黄河古道有关。岩相古地理资料^[5]也表明在 Q₁ 和 Q₂ 时, 吴桥、东光、南皮、青县以东至孟村、盐山一带, 为古黄河和黄泛流经地带, 古黄河河道比较发育。在深度 250 m 以上第四系地层中堆积了累计厚度达几十米的砂层。据河南地矿局资料, 全新统黄泛堆积物中有云母、角闪石、磷灰石、电气石等矿物, 经 0.25~0.04 mm 重砂分析, 云母含量在河南孟县出山口黄河滩上游为 4.13%, 在其下游高达 90% 以上。在沧州对 0.25~0.05 mm 重砂分析, HG21 号孔的云母含量为

表 4 HS89 钻孔中不同岩性氟含量

Table 4 Fluorine element content of different lithologic characters in HS89 drill hole

深度/m	岩性	含氟量/g/t
37.6	粘土	15
39.3	火山凝灰岩	21
41.6	粉砂	5
158.2	粘土	14
161.3	火山角砾岩	26.5
167.0	粉砂	5
	亚粘土	27.5

76.22%~99.81%, 而云母含氟量占含氟矿物的 36.44%~69.14%。因此本区地下水含氟量高, 古黄河堆积物也是影响因素之一。

2.4 第四纪海侵

海水中的氟元素含量约为 1.3 mg/L, 较饮用水标准 1.0 mg/L 略高, 推测富氟的海水可能是重要的氟源。杨木壮、赖启宏等^[9]在研究珠江三角洲土壤氟元素污染时提出土壤高氟是由于前新世海水入侵时, 海水中氟元素在土壤中富集的结果。太行山山前平原, 尤其是沧州地区, 仅第四纪就发生过 6 次海侵(图 6)。规模较大的第五次、第六次海侵北至廊坊的永清、霸县, 南达沧州的河间、献县, 这也是研究区内氟元素最富集的区域。此外, 太行山山前平原表层和深层土壤氟含量均值分别为 543.8 mg/kg、515.3 mg/kg, 而平原区东部滨海的沧州地区, 表、深层土

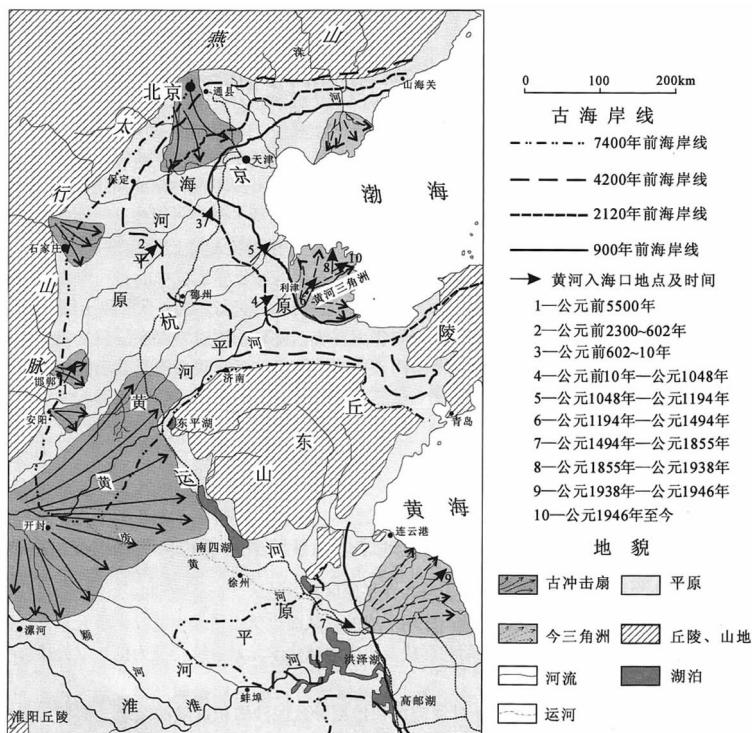


图 6 太行山山前平原第四纪海侵分布图

1—第一、二、三次海侵范围;2—第四次海侵范围;3—第五次海侵范围;4—第六次海侵范围

Fig. 6 Distribution of Quaternary transgression

1—Transgression range of first, second and third time; 2—Fourth transgression range; 3—Fifth transgression range;
4—Sixth transgression range

壤氟元素均值高达 568.37 mg/kg、557.04 mg/kg, 深、浅层土壤较山前平原区氟含量均呈显著增高趋势。深层土壤一般未受到人类活动干扰, 可以代表自然背景的情况。冀中南平原区由西向东深层土壤中氟元素含量呈现显著增高趋势, 该变化与海相沉积密切相关。太行山前到东部滨海区域深层土壤剖面更是明显呈现出从陆相沉积物→陆海交互相→海陆交互相→海相氟含量逐渐增高趋势。由此可以断定, 太行山山前平原土壤高氟与第四纪海水入侵有密切关系, 第四纪海侵是土壤氟的一个重要自然源。

3 氟元素人为源分析

氟元素的人为来源可以分为工业和农业两个方面。工业生产活动中如钢铁、制铝、磷肥、玻璃、陶瓷、化工、砖瓦等含氟工业以及磷矿的开采及加工排出的废水或废渣等, 燃煤过程排放大量的含氟气体或尘粒等, 通过降水、入渗、淋溶等过程直接或间接地把氟带入土壤。除工业氟排入土壤外, 现代农业活动

如含氟磷肥、含氟农药以及含氟灌溉水等也会使土壤中的氟含量增加^[4-5, 9-14]。

3.1 不同人为源输入通量计算方法

通量指单位时间内, 通过单位面积的物质的量。本次研究主要通过大气降尘、灌溉水、化肥三种人为输入源中氟元素输入通量的计算和对比, 得出冀中南平原区人为作用造成的氟元素输入通量。

(1) 大气降尘

本次在冀中南平原区共布设大气干湿沉降样品采样桶 48 个, 采集时间为一年, 平均每个桶的代表面积为 $1.35 \times 10^5 \text{ hm}^2$ 。通过桶内沉降物的氟元素质量及采样桶口面积可以得到所代表地区单位面积(以公顷计)上的沉降量。计算公式如下:

$$D = CM/100S$$

其中: D 为氟元素一年内的沉降通量($\text{g}/\text{hm}^2 \cdot \text{a}$), C 为氟元素在沉降物中的含量 (mg/kg), M 为一年内某点位沉降总质量(g/a), S 为接尘面积, 即桶口面积(0.07065 m^2)。

(2) 灌溉水

河北省水资源严重短缺,农业生产供需矛盾十分突出。地表水贫乏且污染严重,可谓“有河皆干,有水皆污”很难为农业生产所用,因此河北省农业生产以抽取地下水灌溉为主。2000年河北省农业灌溉水量为154亿m³,有效灌溉面积443.53万hm²,实灌面积378.6 hm²。单位灌溉水量以实灌面积进行计算,约为4067.32 m³/hm²。根据2007年对全省农民的随机调查,每亩农田每年需用灌溉水250~300 m³,上述结论可信,故以4067.32 m³/hm²为标准计算灌溉水氟元素输入量。灌溉水中氟元素输入通量计算公式如下:

$$G = WV$$

其中,G为灌溉水对农田氟元素的输入通量(g/hm².a),W为水体中氟元素的含量(mg/L),V为每年单位面积农田需用的灌溉水量(4067.32 m³/hm²)。

(3) 化肥

本次对研究区内各地市农村发放了化肥施用调查问卷300余份,收回有效问卷74份,并采集化肥样品共计40件,其中复合肥19件,尿素16件,磷酸二铵3件,碳铵1件,磷肥1件。调查发现:以复合肥和尿素为主要肥料,每年每亩施用的化肥总用量超过200 kg;化肥的种类和品牌众多,本次利用使用率最高的化肥品牌为代表估算以化肥施用形式进入土壤的氟元素通量。

由于各种化肥的成分复杂,因此不能简单地将各种化肥等同对待,等权计算氟元素的输入通量。本次根据不同种类化肥年使用量,分别计算了各种化肥的氟元素输入通量然后加和。化肥中氟元素输入通量计算公式如下:

$$G = \sum_{i=1}^n \frac{1}{1000} C_i M_i (i=\text{复合肥、尿素、碳铵、磷肥})$$

其中,G为化肥的氟元素输入通量(g/hm².a),C_i为第*i*种化肥中氟元素含量(mg/kg),M_i为第*i*种化肥平均每公顷使用量(kg)。

3.2 不同人为源输入途径氟元素通量比较

根据上述公式,计算了冀中南平原区不同人为源氟元素输入通量。结果显示冀中南平原氟元素的人为源主要输入途径为化肥使用,占到人为源的89.37%,远高于大气降尘和灌溉水输入。

表5 不同种类化肥中氟元素含量

Table 5 Fluorine element content of different fertilizer species

化肥种类	复合肥	尿素	碳酸氢铵	磷肥
F(mg/kg)	29042.43	768.38	104.21	8967.88

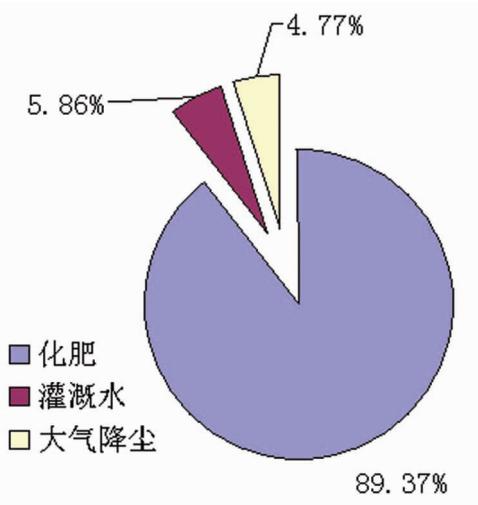


图7 冀中南平原不同人为源氟元素输入通量相对贡献率

Fig.7 Relative contribution of fluorine element input flux to different artificial sources

4 自然源与人为源对表层土壤中氟元素影响程度

为确定自然源和人为源对表层土壤中氟元素的不同影响程度,本次分别在土壤氟元素异常区和氟中毒高发区布设3条深层土壤剖面和部分土壤柱。其中深层土壤剖面采样深度为180~200 cm,采样间隔大致为50 m。土壤柱采样深度为地表至地下200 cm。

4.1 氟元素异常区的土壤柱特征

氟元素异常区采集的7个土壤柱氟元素含量变化表明:7条土壤柱中重金属元素和氟元素在表层土壤(0~20 cm)附近,均未出现含量增高趋势(图8)。保持了自然分布状态,土壤柱中不同区段内重金属元素及氟元素的含量变化受土壤质地控制作用明显。

4.2 氟中毒病高发区的土壤柱特征

沧州地区是河北省地方性氟中毒病高发区之一,本次在该区域氟元素异常浓集中心采集了3条

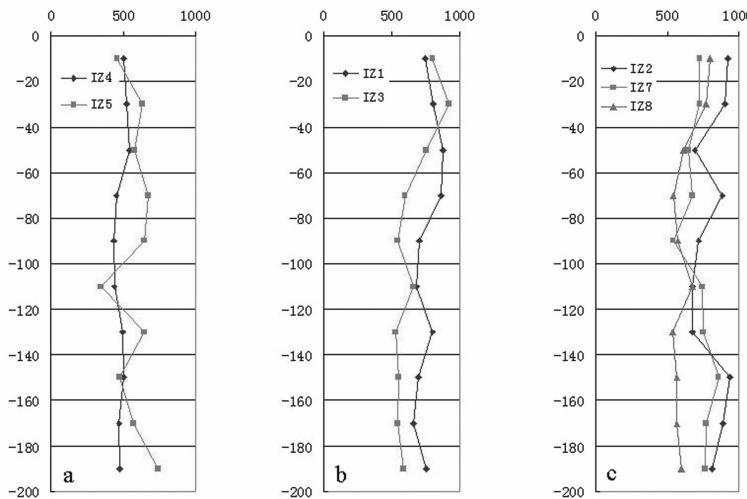


图8 不同地区土壤柱中氟元素含量变化曲线(a-廊坊,b-辛集,c-邯郸)

Fig.8 Change curves of fluorine content in soil column (a-Langfang, b-Xinji, c-Handan)

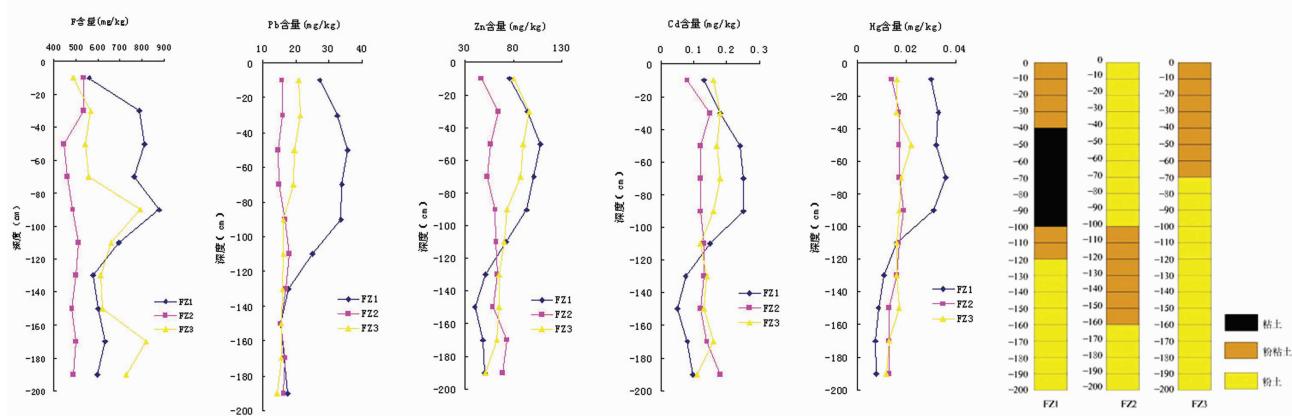


图9 沧州土壤柱中F与部分重金属元素含量变化曲线

Fig.9 Content change curves of fluorine and other heavy metal elements in soil column

土壤柱。FZ1 土壤柱在 40~100 cm 为粘土,100~120 cm 为粉粘土,这与土壤柱上氟元素含量变化规律一致,表明粘土层较其他颗粒较粗土壤的元素吸附能力强。不仅表现在氟元素在此部位呈含量增高趋势分布,Cd、Hg、Mo、Pb、Zn、Cr 等元素也在此部位呈高含量分布态势(图 9)。但在接近土壤表层附近,氟元素含量下降趋势明显,这主要与表层土壤为粉粘土性质关系密切,也显示出土壤质地组成与元素含量之间存在较密切的相关性。

FZ2、FZ3 土壤剖面中 F 含量整体变化不明显,且两条土壤柱中 Hg、Mo、Pb、Zn、Cr 等元素含量在取样深度范围内变化不明显,尤其是近地表土层中

人为作用影响较大的 Pb、Zn、Cd、Hg 等元素也未出现含量上升趋势,表明 FZ2 和 FZ3 土壤柱所在区域人为污染影响较小,基本保持了土壤形成时的自然状态。

4.3 土壤中 Si、Al 氧化物与氟元素关系

为进一步研究土壤中氟元素含量与土壤质地之间的相关性。对冀中南平原区表层土壤中 F 与 SiO_2 、 Al_2O_3 含量进行了分析。结果显示: SiO_2 与氟元素之间呈负相关关系,而与 Al_2O_3 呈正相关关系。由于 SiO_2 、 Al_2O_3 是土壤矿物的主要成分, Al_2O_3 更直接反映了土壤中粘粒矿物的份额。含量分布关系图(图 10~11)说明,氟元素的富集与土壤中粘粒呈正相关,

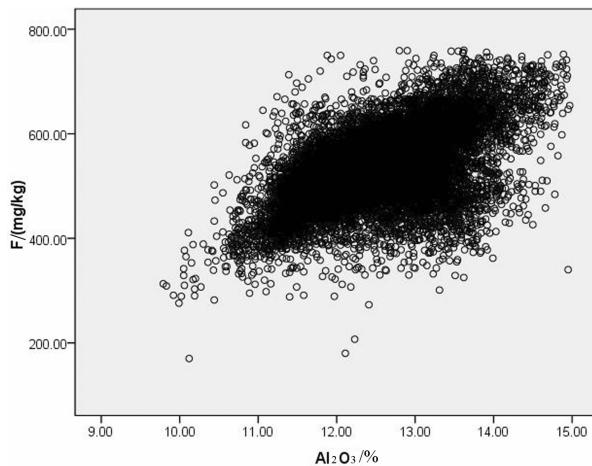


图 10 冀中南表层土壤 SiO_2 与 F 含量关系
Fig.10 Diagrams of SiO_2 versus F in topsoil

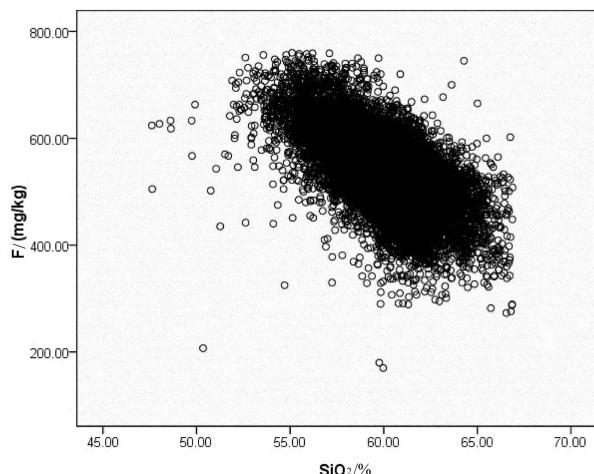


图 11 冀中南表层土壤 Al_2O_3 与 F 含量关系
Fig.11 Diagrams of Al_2O_3 versus F in topsoil

这与 FZ1 土壤柱中 40~100 cm 为粘土,造成此段土壤中氟元素含量呈高值分布态势规律一致。此外,从冀中南表层土壤 SiO_2 、 Al_2O_3 与氟元素含量关系图(图 11)可以看出,除个别采样点外,绝大多数样品 SiO_2 、 Al_2O_3 与氟元素之间呈较明显的线性关系,说明氟元素的富集与土壤质地关系密切。

5 结 论

(1) 太行山区不同时代的岩石均具有较高的氟元素含量,其风化、剥蚀产物可为山区水系沉积物及东部平原提供丰富的氟元素来源。

(2) 冀中南平原部分区域,由于受第四纪火山喷发、古黄河泛流和多次海侵等地质作用的影响,深层土壤中氟元素含量可呈进一步增高趋势。

(3) 三种人为源输入途径中,化肥的使用占到人为源输入通量的 89.37%,远高于大气降尘和灌溉水输入。

(4) 表层土壤区段氟元素富集趋势微弱,土壤柱中 F 含量分布与土壤质地关系密切。土壤中 Si、Al 元素与 F 的显著相关性也表明土壤中氟元素含量变化主要受自然源控制。

参考文献(References):

- [1] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990.
China's Environmental Monitoring Station. China's Soil: the Background Values [M]. Beijing: China Environment Science Press, 1990(in Chinese with English abstract).

- [2] 中国科学院南京土壤研究所. 中国土壤图集 [M]. 北京: 地图出版社, 1986: 25~26.
Nanjing Institute of the Chinese Academy of Sciences of Soil. China's Soil Atlas [M]. Beijing: Sinomaps Press, 1986: 25~26 (in Chinese with English abstract).
- [3] 杨木壮, 赖启宏, 周顺桂. 珠江三角洲海侵过程与土壤氟元素的富集效应 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 2008, 28(5): 17~18.
Yang Muzhuang, Lai Qihong, Zhou Shungui. Relationship of The soil fluorine enrichment and marine invasion in the Pearl River Delta [J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2008, 28(5): 17~18 (in Chinese with English abstract).
- [4] 杨忠芳, 朱立, 陈岳龙. 现代环境地球化学 [M]. 北京: 地质出版社, 1999: 182~185.
Yang Zhongfang, Zhu Li, Chen Yuelong. Geochemistry of Modern Environments [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1999: 182~185 (in Chinese with English abstract).
- [5] 陈望河, 倪明云. 河北平原第四纪地质 [M]. 北京: 地质出版社, 1987: 51~60.
Chen Wanhe, Ni Mingyun. Hebei Plain Quaternary Geology [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1987: 51~60 (in Chinese with English abstract).
- [6] 沈照理, 朱宛华, 钟佐森. 水文地球化学基础 [M]. 北京: 地质出版社, 1993: 144~145.
Shen Zhaoli, Zhu Wanhua, Zhong Zuoshen. Hydrogeochemical Basis [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1993: 144~145 (in Chinese with English abstract).
- [7] 任荣, 马开俊. 试论河北平原东部高氟地下水的形成 [J]. 勘察科学技术, 1991(2): 1~5.
Ren Rong, Ma Kajun. The formation of high concentration of fluorine in groundwater in east Hebei plain [J]. Site Investigation Science and Technology, 1991(2): 1~5 (in Chinese).
- [8] 李小倩, 周爱国, 刘存富, 等. 河北平原深层地下水中氟含量与锶

- 同位素组成的关系研究[J]. 水文, 2008, 28(4):40–42.
- Li Xiaoqian, Zhou Aiguo, Liu Cunfu, et al. Relation between F– content and strontium isotopes composition in deep groundwater of Hebei Plain [J]. Journal of China Hydrology, 2008, 28(4):40–42(in Chinese with English abstract).
- [9] 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.
- Li Mingqin, Liu Yuanming, Liao Liping, et al. Fluorine and iodine in the environment in epidemic fluorosis and iodine deficiency area in Guizhou[J]. Research of Environmental Sciences, 2001, 14(6):44–46(in Chinese with English abstract).
- [10] 中国环境监测总站. 环境水质监测质量保证手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1984:381.
- China National Environmental Monitoring Centre. The Water Quality Monitoring Environment Quality Assurance Manual [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1984:381 (in Chinese with English abstract).
- [11] 高宗军, 庞绪贵, 王敏, 等. 山东省黄河下游部分市县地氟病与地质环境的关系[J]. 中国地质, 2010, 37(3):627–632.
- Gao Zongjun, Pang Xugui, Wang Min, et al. The relationship between endemic fluoride disease and geological environment of
- several cities in the lower Yellow River basin of Shandong Province [J]. Geology in China, 2010, 37(3):627–632(in Chinese with English abstract).
- [12] 刘红樱, 赖启宏, 陈国光, 等. 珠江三角洲地区土壤F分布及其与地氟病关系初探[J]. 中国地质, 2010, 37(3):657–664.
- Liu Hongying, Lai Qihong, Chen Guoguang, et al. Distribution characteristics of fluorine in soils of Zhujiang River delta in relation to endemic fluorosis[J]. Geology in China, 2010, 37(3):657–664(in Chinese with English abstract).
- [13] 柯海玲, 朱桦, 董瑾娟, 等. 陕西大荔县地方性氟中毒与地质环境的关系及防治对策[J]. 中国地质, 2010, 37(3):677–685.
- Ke Hailing, Zhu Hua, Dong Jinjuan, et al. The relationship between the endemic fluorosis and the geological environment as well as the prevention measures in Dali County, Shaanxi Province [J]. Geology in China, 2010, 37 (3):677–685 (in Chinese with English abstract).
- [14] 李永华, 王五一, 侯少范. 我国地方性氟中毒病区环境氟的安全阈值[J]. 环境科学, 2002, 23(4):118–122.
- Li Yonghua, Wang Wuyi, Hou Shaofan. Safety threshold of fluorine in endemic fluorosis regions in China [J]. Environmental Science, 2002, 23(4):118–122(in Chinese with English abstract).

A source analysis of soil fluorine in central and southern Hebei plain

LI Sui-min¹, LUAN Wen-lou¹, HAN Teng-fei², SONG Ze-feng¹, CUI Xing-tao¹

(1. College of Economy, Shijiazhuang University of Economics, Shijiazhuang 050031, Hebei, China;

2. Geological Survey Institute of Hebei Province, Shijiazhuang 050031, Hebei, China)

Abstract: The central and southern plain of Hebei Province is a district with a high incidence of fluorine poisoning. This paper analyzed the natural and anthropogenic factors influencing F content of soil. The natural factors, such as Taihang Mountains bedrock, Quaternary volcanic activities, Yellow River flooding and Quaternary transgression were taken into consideration, and anthropogenic factors, such as rainfall, fertilizers and irrigation water, were also discussed. The results show that the overall change of fluorine in soil based on geological setting. Quaternary volcanic activities, Yellow River flooding and Quaternary transgression may exert strong influence on some areas. By analyzing the samples collected from fluorine soil anomalies and areas with a high incidence of endemic diseases, the authors conclude that soil texture is the main controlling factor, and the superposition extent of human influence is very weak. This means that fluorine in soil mainly comes from natural sources. The conclusions provide an important data for preventing and controlling of endemic fluorine poisoning.

Key words: soil; fluorine; source; central and southern Hebei plain

About the first author: LI Sui-min, male, born in 1971, doctor, professor, mainly engages in teaching and study of geochemistry and geoscience information processing; E-mail: smli71@163.com.