

西南燃煤型地方病区煤炭和土壤中氟、钼的地球化学行为

熊燕¹, 宁增平², 刘意章², 肖唐付^{2,3,*}

(1. 贵阳学院 生物与环境工程学院, 贵阳 550005; 2. 中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081; 3. 广州大学 环境科学与工程学院, 广州 510006)

摘要: 氟和钼是广泛存在于表生环境中的人体必需微量元素, 但过量摄入会影响人体健康, 甚至会诱发地方性疾病。西南燃煤型地方病区部分煤炭和土壤中存在氟、钼富集的情况。本文系统介绍了氟和钼的元素地球化学行为特征和健康危害效应, 综述了氟和钼在西南地区高氟高钼地质背景的燃煤型地方病区煤炭和土壤中的分布特征和赋存形态, 分析了燃煤型地方病区煤炭开采、堆放和燃烧过程中氟和钼的迁移释放规律。研究认识对于高氟高钼地区氟、钼暴露及防控具有重要的科学价值和实际指导意义。

关键词: 氟; 钼; 地球化学; 燃煤型地方病区

中图分类号: X142 文献标识码: A 文章编号: 1672-9250(2021)05-0570-08 doi: 10.14050/j.cnki.1672-9250.2021.49.095

燃煤型地方病是一种多发于我国长江沿岸农村地区和西南边远山区的疾病, 发病率较高区域集中在云南、贵州、四川和重庆等气候潮湿多雨且煤矿开采加工历史悠久的地区。我国西南的部分燃煤型地方病区的表生环境和煤炭中具有明显的有害元素高地质背景。当地村民历史上长期使用室内敞式炉灶(无排烟设施)燃烧富含有害元素的煤炭和蜂窝煤用于取暖、做饭和烘烤食物, 煤炭和拌煤粘土在使用过程中释放氟和其它有害元素, 污染室内空气、地表水体和周边土壤, 煤炭燃烧所释放的酸溶性氟易吸附在烘干粮食表面。健康人群长期暴露在高氟环境中, 氟和其他有害元素通过食物链在人体内累积, 导致人群氟摄入过量, 引起区域性的以氟骨症和氟斑牙等症状为主的地方性慢性氟中毒^[1-2]。

我国西南的部分燃煤型地方病区具有明显的有害元素高地质背景, 如重庆巫山、贵州织金和兴仁等地区的土壤和煤炭中除了富集氟以外, 也不同程度的富集钼等其他微量元素。健康人群长期暴露于高氟、高钼环境中, 氟和钼可通过多种途径进入

人体。钼是人体必需的微量元素, 但过量摄入也会造成钼中毒。人体慢性氟中毒与慢性钼中毒部分症状表征一致, 过量摄入氟和钼均会造成牙龈黄斑、骨质疏松疼痛等损伤^[3]。贵州织金燃煤型氟中毒区 6~16 岁儿童氟骨症和氟斑牙检出率为 7.55% 和 94.38%^[4], 贵州兴仁燃煤型氟中毒区 8~12 岁儿童氟斑牙检出率为 36.13%^[5], 重庆巫山燃煤型氟中毒区成人和儿童尿液中钼的含量分别为 252 和 212 $\mu\text{g/L}$, 是正常人尿钼值的 3.7 和 3.1 倍^[6], 当地 8~12 岁儿童氟骨症和氟斑牙检出率分别为 7.20% 和 74.65%^[7]。高氟、高钼地质背景的燃煤型地方病区居民的“氟中毒”症状可能与居民过量摄入氟和钼有关。

因此, 研究氟、钼等元素在燃煤型地方病区煤炭和土壤中的环境地球化学行为, 厘清区域内地方性疾病是单一“氟中毒”还是多元素联合中毒具有重要科学意义。本文系统总结了氟和钼在西南燃煤型地方病区煤炭、土壤中的分布特征、赋存状态和迁移转化规律, 以期深化对西南高氟高钼地区环境介质中氟和钼的地球化学行为认识, 为区域燃煤

收稿日期: 2021-05-11; 改回日期: 2021-06-24

基金项目: 贵州省科学技术厅基础研究计划项目(黔科合基础[2020]1Y165); 贵州省教育厅自然科学研究资助项目(黔教合 KY 字[2019]099); 贵阳市科技局贵阳学院专项资金(GYU-KY-[2021])。

第一作者简介: 熊燕(1989-), 女, 博士, 讲师, 研究方向为环境地球化学。E-mail: xiongyanxy@163.com.

* 通讯作者: 肖唐付(1969-), 男, 博士, 教授, 研究方向为有害元素的生物地球化学循环与人体健康。E-mail: txfiao@gzhu.edu.cn.

型地方病区人群氟、钼暴露科学防控提供理论依据,具有重要的研究价值和实际意义。

1 氟和钼的元素地球化学

1.1 基本地球化学性质

氟是广泛分布于自然界中的卤族元素,常见价态为-1(表1),自然界中主要以萤石、冰晶石和氟磷灰石等矿物形式存在^[8]。钼是一种典型过渡金属元素,主要以+6的钼酸盐在环境中迁移^[8],常分布于辉钼矿、钼铅矿和钼酸钙矿等矿物中。

表1 氟和钼的元素地球化学性质

Table 1 Geochemical properties of fluorine and molybdenum

性质	氟	钼
符号	F	Mo
原子序数	9	42
价态	0,-1	+2,+3,+4,+5,+6
熔点/K	53.38	2890
沸点/K	84.86	4885

1.2 氟和钼的环境健康效应

人体摄入氟的主要途径为饮用水和食物,氟的主要排泄途径为尿液^[9]。中国14~80岁居民氟每日摄入量推荐值为1500 μg/d,可耐受最高摄入量为3500 μg/d^[10]。约90%的氟分布在人体骨骼和牙齿中,适量的氟化物可促进牙齿和骨骼的生长发育。过量的氟会形成难溶的氟化物,影响人体对钙、镁等元素的吸收和代谢;氟过量会抑制某些酶的活性,损害细胞原生质,导致人体牙齿和关节的损伤^[11]。

钼是生物体多种酶的重要组成成分,是维持生物体正常代谢的重要微量元素^[12]。我国14~80岁居民钼的每日摄入量推荐值为100 μg/d,成年居民(18~50岁)钼可耐受最高摄入量为900 μg/d^[10]。适量摄入钼对维持各项生命活动具有重要意义,钼过量也会对生物体产生不良影响。植物在高钼胁迫下会发生超微结构改变,影响其对营养元素的吸收^[13-14],家养牲畜过量食用高钼草料会引发脾肾脏脏损伤、腹泻、骨骼关节异常等症状^[15-17]。人群长期暴露在钼异常环境中会对骨骼和牙齿产生不良影响^[3]。此外,环境中的钼会对胎儿神经系统发育产生影响,孕妇居住地土壤中钼含量偏离阈值(8.51 mg/kg)越多,则胎儿神经管畸形发病率越高^[18]。

2 氟和钼的地球化学分布

2.1 煤炭中的氟和钼

氟在世界煤炭和中国煤炭中的含量分别为88和130 mg/kg^[19-20],氟显著富集在煤化程度较低的石煤和煤矸石中,平均含量分别为1058和794 mg/kg^[21]。氟在煤中的含量具有随煤炭挥发分增加而增加、随碳化程度增加而降低的特点(表2)。我国西南燃煤型地方病区的煤炭普遍不同程度富集氟,巫山建坪燃煤型地方病区煤炭异常富集氟,其平均含量为1702 mg/kg(1220~2170 mg/kg)^[22],远高于中国煤炭和世界煤炭氟含量均值。贵州织纳煤田境内的燃煤型地方病区煤炭中氟的平均含量为95 mg/kg,其中龙潭组无烟煤含氟量为205 mg/kg,氟主要富集于接近夹矸层或顶板的煤层中^[23],氟在该煤层的富集与其成煤时期普遍存在的大规模火山运动和热液流体有关^[2]。兴义地区煤炭氟的含量整体与我国煤炭氟含量相当,其含量变化范围为52.8~150.8 mg/kg(平均为93.3 mg/kg)^[24]。

钼在中国煤炭和世界煤炭中的含量均值分别为3.08和2.2 mg/kg^[19-20],钼在煤炭中主要以硫化钼形式存在,且煤化程度低的高灰分煤中钼的含量较高^[25]。钼在巫山燃煤型地方病区煤炭、石煤、煤矸石和蜂窝煤中的含量分别为6.66、80.06、36.58和8.35 mg/kg^[26],在贵州高硫煤中的含量为1.58~91.4 mg/kg^[27]。织纳煤田无烟煤的夹矸层或煤层顶板中钼平均含量为7.2 mg/kg^[23],分别是中国煤炭和世界煤炭钼含量的2.3和3.3倍。部分煤层存在钼的高度富集,如织金ZJ-9煤层钼含量高达63.1 mg/kg,该煤层钼的富集受海水、火山成因和后期热液流体的综合作用^[1]。兴义煤田的煤炭形成过程受岩浆喷发和后期热液流体活动的影响较大,煤层普遍富集有害元素,煤中钼也处于一个显著富集状态,平均含量高达39 mg/kg^[23],当地高砷煤和高锑煤中钼的含量高达106 mg/kg(20~324 mg/kg)^[28],钼在兴仁大垭口和荣阳矿区煤炭中的含量分别为157.8和87.5 mg/kg,其富集系数分别为71.73和39.77^[29]。

煤炭、石煤等是煤矿周边土壤矿物质来源之一,煤炭的元素组成影响煤矿周边土壤的矿物组成和物理化学性质。煤矿开采、加工、运输等过程中粉尘的迁移和沉降是造成周边土壤污染的主要原因^[30]。此外,露天堆放的煤炭和煤矸石、煤炭燃烧

排放的飞灰和煤渣也会导致周边土壤中氟和钼的富集。

表 2 氟和钼在不同煤炭中的含量

Table 2 Concentration of fluorine and molybdenum in coals

项目	氟含量/ (mg/kg)	钼含量/ (mg/kg)	参考文献
世界煤炭	88	2.2	[19]
中国煤炭	130	3.08	[20]
中国无烟煤	112	3.66	[31-32]
中国褐煤	177	28.65	[31-32]
中国石煤	1 058		[21]
中国煤矸石	794		[21]
重庆巫山建坪煤炭	1 702	6.66	[22, 26]
贵州织纳煤田煤炭	95	7.2	[23]
贵州兴义煤田煤炭	93.3	39	[24, 28]

2.2 土壤中的氟和钼

氟和钼在陆壳中含量分别为 625 和 1.5 mg/kg^[33] 在中国土壤(A 层)的含量分别为 480 和 2 mg/kg^[34], 在美国土壤(A 层)中的含量分别为 430 和 0.97 mg/kg^[35](表 3)。土壤中氟的来源主要为含氟矿物岩石风化、高氟火山灰沉降、磷肥使用等; 土壤中钼的来源主要有含钼矿物岩石风化、钼矿开采选冶和农田施肥等几种方式^[36]。

土壤中的氟是燃煤型地方病区居民氟暴露的重要途径之一, 土壤含氟量与居民氟中毒发病率显著正相关^[37]。我国西南地区广泛分布高氟煤、玄武岩和磷块岩, 其风化后土壤具有明显的高氟地质背景^[38]。例如, 织金以那架燃煤型地方病区的玄武岩含氟量为 579.5~703.0 mg/kg, 其风化后形成的土壤含氟量为 617.5~1 301.5 mg/kg, 平均含量为 928.4 mg/kg^[39]。重庆巫山燃煤型地方病区广泛分布有害元素的黑色页岩和碳硅质岩, 其风化土含氟量为 334~3 260 mg/kg, 平均值为 972 mg/kg^[22], 且表层土壤氟含量高于深层土壤^[40], 这可能与农业耕作过程中农家肥和磷肥的使用有关。农家肥会导致土壤中有机质含量增高, 进一步提高土壤对氟的吸附能力^[41]。巫山和织金地区还具有明显的高钼地质背景, 钼在巫山二叠纪黑色岩系中的含量为 35.23 mg/kg, 在耕作土中含量为 11 mg/kg^[6], 织金地区土壤中钼的平均含量为 2.14 mg/kg。

3 氟和钼的赋存形态

3.1 煤炭中的氟和钼的赋存形态

中国煤中的氟主要以无机矿物形式存在, 少量

表 3 氟和钼在土壤和成土母岩中的含量

Table 3 Concentration of fluorine and molybdenum in soils and pedogenic rocks

项目	氟含量/ (mg/kg)	钼含量/ (mg/kg)	参考文献
大陆地壳	625	1.5	[33]
世界土壤	200	1.2	[42]
中国土壤(A 层)	480	2	[34]
美国土壤(A 层)	430	0.97	[35]
世界泥页岩	740	2.6	[19]
中国东部泥页岩	775	0.93	[43]
重庆巫山建坪土壤	972	11	[6, 22]
贵州织纳地区土壤	928.4	2.14	[39, 44]

氟以有机结合态形式存在, 其含量与灰分呈正相关关系。氟在煤中的主要以 CaF_2 、 MgF_2 、 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 等难溶性氟化物存在(浸出量为总氟的 11.18%), 煤中水溶态氟含量低(浸出量为总氟的 1%), 主要为 NaF 、 KF 、 NH_3F 等易溶氟化物^[21]。氟在煤中的矿物载体以氟磷灰石类矿物、粘土类矿物、电气石和云母簇矿物为主^[45]。

胶状结构的硫化钼是钼在煤中的主要存在形式, 部分钼赋存于煤炭中有机质成分内。织金煤炭中的钼主要富集于硫化物内, 钼在煤炭和浸染状黄铁矿内的含量分别为 0.68 和 20.4 mg/kg^[46]。硫化钼在煤中的富集与成煤时期火山碎屑、表生碎屑物质输入和酸性热液流体活动有关^[47]。钼在巫山燃煤型地方病区通常以硫化物结合态和有机态存在于煤炭、蜂窝煤和煤矸石中, 以碳酸盐结合态和硅酸盐结合态存在于石煤中^[48]。海相沉积环境下形成的煤炭含大量有机质和硫化物, 钼具较强的有机亲和性和硫化物亲和性, 易随之在煤炭中富集^[49]。

煤、石煤、煤矸石等母岩中氟和钼的赋存形态会影响元素的地表迁移特性和在土壤中的赋存形态。煤在地表风化淋滤过程中, 水溶态的氟易迁移并富集于土壤中, 钼易氧化为溶解度高的钼酸盐, 随地表水体迁移转化, 并在还原环境下固定于富含有机质的土壤、沉积岩和黑色页岩中^[50]。

3.2 土壤中的氟和钼的赋存形态

西南燃煤型地方病区土壤中氟和钼的富集与当地成土母岩有关, 土壤中的氟主要以残渣态形式存在, 约占总氟的 93.3%~99.8%^[51]。氟的各种形态中, 水溶态氟对人体健康影响较大, 其在风化淋滤过程中更易迁移且生物可利用率高, 易被农作物吸收并富集^[52]。土壤中生物可利用态氟的含量受气候条件、成土母质、土壤有机质和 pH 等显著影

响^[53],土壤 pH<6 或 pH>6.5 时,土壤中水溶态氟含量较高^[54]。西南燃煤型地方病区喀斯特地貌广泛发育,石漠化地区土壤中水溶态氟占比为 2.19%^[55]。织金荷花村燃煤型地方病区土壤显著酸化,平均 pH 为 4.9,土壤中富含氟化物和硫酸盐,平均含量为 1 284 和 4 465 mg/kg^[56-57]。水溶态氟可通过食物链在人体累积,增加当地村民氟暴露量。

钼在土壤中以水溶态、可交换态、有机态和难溶态形态存在。不同 pH 土壤中钼的赋存相态差异显著,当土壤 pH>8 时,钼主要以强迁移性的水溶态存在;土壤 pH>4 时,钼主要以 MoO_4^{2-} 形式存在;2.5 < pH < 4 时,钼主要以 HMoO_4^- 、 $\text{Mo}(\text{OH})_6$ 和 HMo_2O_7 存在于土壤中; pH < 2.5 时,钼主要以非离子化 H_2MoO_4 存在^[58]。钼在矿物岩石风化淋滤等氧化过程中常以 MoO_4^{2-} 形式随着地表径流迁移^[59]。巫山燃煤型地方病区土壤钼含量为 13.15 mg/kg,土壤 pH=5.4±1.0,土壤中钼生物可利用态含量高易被植物吸收^[46]。

4 氟和钼的迁移释放规律

4.1 表生环境中的迁移释放

氟在地表环境的迁移转化常伴生吸附和解吸、溶解和沉淀、络合和解离等反应^[60]。人类活动是导致煤中氟进入环境的主要原因,西南燃煤型地方病区低 pH(平均 5.03)、中氟(平均含量 127 mg/kg)、高硫(平均含量 7 127 mg/kg)煤炭在开采和堆放过程中会释放大量氢离子,造成周边土壤和水体酸化,影响土壤肥力,降低水体质量^[61],这类还原环境下形成的煤炭风化淋滤液中 H^+ 含量高,煤中氟和硫的溶解度随之增加,且硫主要以 SO_4^{2-} 形式释放,进一步提高其他有害离子在地表环境中的迁移。例如,织金地区煤矿开采和堆放所产生的酸性废水中氟主要以 F^- 和 HF 的形式存在^[62],煤矿周边受到酸性废水影响的河流中含大量硫酸盐,其水化学类型为 Na-SO_4 和 Mg-SO_4 型,水体中 F^- 含量(0.27~4.94 mg/L)远高于未受煤矿酸性废水影响的 Ca-HCO_3 型河流水的 F^- 含量(0.01~0.02 mg/L)^[63]。

钼可通过煤矿的开采活动和煤的风化淋滤等过程进入地表环境中(图 1),主要以钼酸盐的形式在地表迁移。钼在酸性条件下易吸附于煤炭中的铁铝氧化物,相对不易析出,在中碱性环境下易从煤炭等环境样品中迁移并在水体、土壤中富集^[64]。重庆燃煤型地方病区石煤和煤矸石长期风化淋滤

后释放的水溶态钼占总钼的 0.1%~15.5%^[26]。煤矿废水中的硫化钼对某些细菌具有较高的光毒性,大肠杆菌和硫化钼混合悬浮液置于紫外线下照射 4 h 后大肠杆菌的死亡率为 38.5%^[65]。贵州地区中碱性煤矿排水中钼含量为 5.45 $\mu\text{g/L}$,是世界河流水中钼含量均值的 6 倍^[66],煤矿酸性废水中高含量的水溶态钼可能会对水生生物产生不利影响。

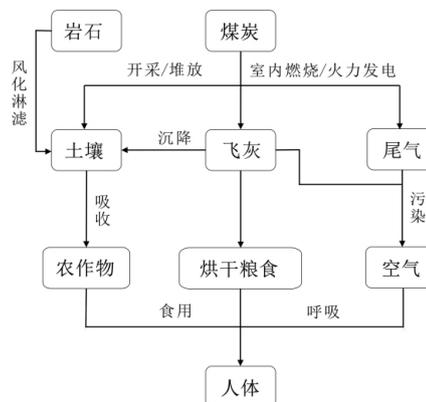


图 1 西南燃煤型地方病区土壤和煤炭中氟、钼的迁移示意图

Fig.1 Schematic diagram for migration of fluorine and molybdenum in soils and coals in the coal-combustion related endemic area in SW China

4.2 煤炭燃烧过程中的迁移

煤炭的燃烧和加热是西南燃煤型地方病区氟等有害元素进入环境的重要途径,煤炭燃烧释放进入环境中有害元素的数量取决于煤中元素的含量、赋存形态、赋存矿物等因素^[67]。西南燃煤型地方病区煤炭不同程度的富集氟、钼等元素,尤其在蜂窝煤、石煤、煤矸石等低品质煤中显著富集。氟和钼均为飞灰富集型元素,煤炭燃烧过程中易吸附于飞灰等细颗粒物表面^[2, 68-69],城市火力发电和农村土灶燃煤会释放煤中有害元素进入环境。火力发电排放的悬浮颗粒物可通过大气迁移并沉降 to 地表,造成土壤中氟、钼等元素的富集,农村地区使用敞式炉灶燃烧煤炭排放的飞灰会污染空气和食物。健康人群长期生活在高氟高钼地质背景环境下,氟和钼的过量摄入会危害人体健康(图 1)。

煤炭中有机质通常在加热 400~600 $^{\circ}\text{C}$ 条件下开始氧化分解,赋存于有机质中的氟随之进入大气^[70]。偏远农村地区室内燃烧高氟拌煤粘土制作的蜂窝煤是导致村民氟摄入过量的主要原因。织金农村地区用于制作蜂窝煤的拌煤粘土氟含量为

100.8~2455.7 mg/kg, 平均含量为1027.6 mg/kg, 拌煤粘土中富集的氟元素与粘土内混层粘土矿物和蒙脱石有关^[71]。使用传统炉灶燃烧高氟蜂窝煤可导致室内空气中氟的富集, 含氟颗粒和水溶性组分可吸附于烘干粮食表面, 织金兴寨燃煤型地方病区燃烧高氟蜂窝煤烘干的稻米和玉米含氟量分别为 50.0 ± 2.0 mg/kg和 32.3 ± 2.2 mg/kg^[72], 玉米是当地主要经济作物之一, 若长期加工食用未清洗的烘干粮食会对村民身体健康产生影响。“西电东送”工程期间, 我国西南地区建成并投入使用了大量的火力发电站, 燃煤发电过程排放了大量可长距离迁移的有害飞灰和废气, 可能给传统燃煤型地方病区居民带来新的健康风险。

钼主要赋存在煤的有机质和硫化物中, 煤炭加热和燃烧过程中钼显著富集于飞灰中。兴仁燃煤型地方病区煤炭中钼具有较强挥发性, 兴义煤田的煤炭燃烧后释放大量钼进入大气中, 煤渣中钼的浓度系数普遍小于1^[73]。钼含量为191 mg/kg的兴义高砷高钼煤燃烧后, 钼在底灰、粗飞灰、细飞灰和气态中的含量分别为671、1223、1706和0.88 mg/kg, 钼在高温条件下随着硫化物热解分离后吸附于飞灰表面^[28]。飞灰中细小颗粒物由大量表面积大的超微结构组成, 在煤炭燃烧过程中可以吸附大量钼元素, 且飞灰中钼的水溶态占比高。织金和兴仁燃煤型地方病区所开采的煤炭主要为早二叠世龙潭组海陆交互相煤层, 晚二叠世高硫煤炭燃烧后收集的PM₁₀颗粒中水溶态钼含量占比高达32.2%, 含量为3.73 mg/kg^[74]。此外, 煤炭中硫份高低可能会对钼的燃烧释放产生影响, 高硫煤燃烧过程中会释放更多的二氧化硫, 使飞灰中富集更多生物可利用态钼。

5 结论与展望

燃煤型地方病的发生与区域地球化学特征紧密相关。西南燃煤型地方病区煤炭, 尤其是石煤等低品质煤中显著富集氟和钼。巫山燃煤型地方病区煤炭平均含氟量和含钼量分别为1702和6.66

mg/kg, 织金燃煤型地方病区煤炭中氟和钼的平均含量分别为205和7.2 mg/kg, 兴义燃煤型地方病区煤炭中钼的平均含量为39 mg/kg。我国西南燃煤型地方病区煤炭中氟和钼的富集主要与区域成煤环境和热液流体活动等有关。氟在西南地区煤炭中主要以无机矿物形式存在, 钼主要存在于煤的有机质和硫化物内。

氟和钼在煤炭中的含量和赋存形态影响了其在环境中的迁移转化。西南燃煤型地方病区煤炭的风化淋滤过程会释放大富集H⁺和SO₄²⁻的酸性废水, 进一步促进煤炭中氟和钼的释放。城市电厂火电发电和农村地区室内燃烧高氟高钼煤炭, 氟和钼可释放并富集于飞灰中。富集氟和钼的细小飞灰颗粒和其中的水溶性组分既可吸附于烘干粮食表面, 又可随着空气长距离迁移并沉降于地表, 污染室内烘干食物、空气和周边土壤。氟和钼在巫山燃煤型地方病区土壤中的含量分别为972和11 mg/kg, 在织金燃煤型地方病区土壤的含量分别为928.4和2.14 mg/kg, 远高于中国土壤均值。西南燃煤型地方病区土壤和水体中水溶态的氟和钼含量高, 迁移性强, 水溶态氟可通过食物链等途径在人体累积, 增加当地村民氟、钼暴露量, 危害人群健康。

西南高氟高钼地质背景区燃煤型地方病预防目前主要通过降低人群氟、钼暴露, 减少摄入量的方式达到。因此, 除降氟改灶、改变烘干粮食方式等传统手段, 清洁生产必须贯穿于燃煤型地方病区煤矿的开采、洗选及火力发电等全过程, 加强电厂飞灰去除和清洁管控, 降低燃煤飞灰排放量。此外, 在高氟高钼地质背景的燃煤型地方病区还应该开展环境中氟、钼暴露水平评估, 建立暴露水平与健康效应相关关系分析; 开展地方病区室内燃煤和火力发电厂燃煤过程中氟、钼的迁移释放特征研究和同位素示踪研究; 从添加剂、除尘、固废资源化等角度开展劣质煤清洁生产技术的开发和应用。上述研究可为高氟高钼燃煤型地方病区氟、钼暴露和地方病防控提供科学依据和技术支撑。

参 考 文 献

- [1] Dai S, Li D, Ren D, et al. Geochemistry of the late Permian No. 30 coal seam, Zhijin Coalfield of Southwest China: Influence of a siliceous low-temperature hydrothermal fluid [J]. Applied Geochemistry, 2003, 19(8): 1315-1330.
- [2] 郑宝山, 黄荣贵, 织卫. 西南地区室内燃煤污染型氟中毒的环境地球化学研究 [J]. 地方病通讯, 1985, 3: 49-51.
- [3] Tallkvist J, Oskarsson A. Chapter 47 - Molybdenum. Handbook on the Toxicology of Metals (Fourth Edition) [M]. New York: Academic Press, 2015, 1077-1089.

- [4] 柳青,贺娟,秦祥慧,等.贵州省织金县燃煤型氟病区氟中毒儿童流行病学调查[J].职业与健康,2017,33(7):916-919.
- [5] 叶红兵,梁音,何平.贵州省兴仁县地氟病综合防治干预摸底调查[J].微量元素与健康研究,2013,30(3):50-51.
- [6] Tang J, Xiao T, Wang S, et al. High cadmium concentrations in areas with endemic fluorosis: A serious hidden toxin [J]. *Chemosphere*, 2009, 76(3):300-305.
- [7] 周倩如,张洁,陈静,等.重庆市燃煤型氟中毒病区人体氟摄入和尿氟的调查[J].现代预防医学,2009,36(20):3833-3835.
- [8] 北京师范大学等校编,无机化学(下册,第4版)[M].北京:高等教育出版社,2003.
- [9] 俞爱凤,方家驹,兰天鹤.氟和氟化物的生物化学[J].国外医学.口腔医学分册,1982,5:259-265.
- [10] 中国营养学会.中国居民膳食营养素参考摄入量(2013版)[S].北京:科学出版社,2014.
- [11] 白生宾.氟对破骨细胞增殖的影响及可能的分子机制[D].长沙:中南大学,2012.
- [12] Iobbi-Nivol C, Leimkühler S. Molybdenum enzymes, their maturation and molybdenum cofactor biosynthesis in *Escherichia coli* [J]. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics*, 2013, 1827(8):1086-1101.
- [13] Xu S, Hu C, Tan Q, et al. Subcellular distribution of molybdenum, ultrastructural and antioxidative responses in soybean seedlings under excess molybdenum stress [J]. *Plant Physiology and Biochemistry*, 2018, 123:75-80.
- [14] Shi Z, Zhang J, Wang F, et al. Arbuscular mycorrhizal inoculation increases molybdenum accumulation but decreases molybdenum toxicity in maize plants grown in polluted soil [J]. *Royal Society of Chemistry Advances*, 2017, 8(65):37069-37076.
- [15] Dai X, Xing C, Cao H, et al. Alterations of mitochondrial antioxidant indexes and apoptosis in duck livers caused by Molybdenum or/and cadmium [J]. *Chemosphere*, 2018, 193:574-580.
- [16] Gu X, Chen R, Hu G, et al. Cell apoptosis of caprine spleen induced by toxicity of cadmium with different levels of molybdenum [J]. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2015, 40(1):49-56.
- [17] 彭梦华.钼镉联合胁迫对山羊组织器官微量元素含量的影响[D].南昌:江西农业大学,2013.
- [18] Huang J, Wu J L, Li T J, et al. Effect of exposure to trace elements in the soil on the prevalence of neural tube defects in a high-Risk area of China [J]. *Biomedical and Environmental Sciences*, 2011, 24(2):94-101.
- [19] Turekian K K, Wedepohl K H. Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust [J]. *Geological Society of America Bulletin*, 1961, 72:175-192.
- [20] Dai S, Ren D, Chou C L, et al. Geochemistry of trace elements in Chinese coals: A review of abundances, genetic types, impacts on human health, and industrial utilization [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2012, 94:3-21.
- [21] 齐庆杰.煤中氟赋存形态、燃烧转化与污染控制的基础和试验研究[D].杭州:浙江大学,2002.
- [22] 重庆市巫山县建坪乡地方病地质地球化学调查与评价研究报告[R].重庆:重庆市地质矿产勘查开发局川东南地质大队,2007.
- [23] 李宝庆.黔西上二叠统龙潭组煤的矿物学及地球化学特征研究[D].北京:中国地质大学,2015.
- [24] 吴代赦.中国煤中氟的环境地球化学研究[D].北京:中国科学院研究生院,2004.
- [25] 张卫国,侯恩科,杨建业,等.石煤中钒-钼-硒等伴生元素研究[J].稀有金属,2019,43(10):1092-1102.
- [26] Xiong Y, Xiao T F, Liu Y Z, et al. Occurrence and mobility of toxic elements in coals from endemic fluorosis areas in the Three Gorges Region, SW China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2017, 144:1-10.
- [27] 袁利.黔西南高硫煤的地质成因——黄铁矿与硫同位素分析[D].北京:中国矿业大学,2014.
- [28] 魏晓飞,张国平,李玲,等.黔西南煤燃烧产物微量元素分布特征及富集规律研究[J].环境科学,2013(5),1457-1462.
- [29] 王冉.黔西地区煤中金赋存分布与富集地球化学机理研究[D].北京:中国矿业大学,2011.
- [30] 王丽,王力,文祥,等.神木煤矿区土壤重金属污染特征研究[J].生态环境学报,2011,20(22):1343-1347.
- [31] 吴代赦,郑宝山,唐修义,等.中国煤中氟的含量及其分布[J].环境科学,2005,1:7-11.
- [32] 白向飞.中国煤中微量元素分布赋存特征及其迁移规律试验研究[D].北京:煤炭科学研究总院,2003.
- [33] Ren D, Zhao F, Wang Y, et al. Distributions of minor and trace elements in Chinese coals [J]. *International Journal of Coal Geology*, 1999, 40(2):109-118.
- [34] 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.
- [35] Shacklette H T, Boerngen J G. Element concentrations in soils and other surficial materials of Alaska [M]. Government Printing House, Washington, 1988:6.
- [36] Frank A, Wibom R, Danielsson R. Myocardial cytochrome oxidase activity in Swedish moose (*Alces alces* L.) affected by molybdenosis [J]. *Science of the Total Environment*, 2002, 290(1):121-129.
- [37] 闫菊.燃煤污染型地方性氟中毒发病相关影响因素的研究[D].重庆:重庆医科大学,2013.
- [38] 郑应才,廖莉萍,刘凌云.贵州土壤氟元素背景调查分析及与地氟病关系探讨[J].微量元素与健康研究,2009,26(5):39-41.
- [39] 贵阳医学院环卫组,贵阳地球化学所,贵州省卫生监督站,等.贵州织金县地方性食物性氟中毒病调查[J].新医学,1981,7:342-343.
- [40] 陈高武,唐将,杨德生,等.三峡库区地方性氟中毒病区与非病区土壤氟地球化学[J].长江流域资源与环境,2007,16(3):379.
- [41] Nakamura K, Yasutaka T, Kuwatani T, et al. Development of a predictive model for lead, cadmium and fluorine soil-water partition coefficients

- using sparse multiple linear regression analysis[J]. *Chemosphere*, 2017, 186: 501–509.
- [42] Bowen H J M. Environmental chemistry of the elements[M]. Academic Press, New York, 1979: 316.
- [43] 鄢明才, 迟清华, 顾铁新, 等. 中国东部地壳元素丰度与岩石平均化学组成研究[J]. *物探与化探*, 1997, 6: 451–459.
- [44] 骆珊, 张德明, 彭成龙, 等. 乌蒙山区毕节市耕地土壤养分丰缺评价及其变化趋势[J]. *贵州地质*, 2020, 37(3): 258–265.
- [45] Crossley H E J. The determination of fluorine in coal[J]. *Journal of the Society of Chemical Industry*, 1944, 63: 289–292.
- [46] Jiang Y, Qian H, Zhou G. Mineralogy and geochemistry of different morphological pyrite in Late Permian coals, South China[J]. *Arabian Journal of Geosciences*, 2016, 9(11): 590.
- [47] Zhang F, Li B, Zhuang, et al. Geological controls on enrichment of rare earth elements and yttrium (REY) in late Permian coals and non-coal rocks in the Xian'an coalfield, Guangxi province[J]. *Minerals*, 2021, 11(301): 1–17.
- [48] 熊燕. 三峡库区燃煤型地方病区有害元素地球化学行为及环境效应[D]. 北京: 中国科学院大学, 2017.
- [49] Munir M A M, Liu G, Yousaf B, et al. Enrichment of Bi-Be-Mo-Cd-Pb-Nb-Ga, REEs and Y in the Permian coals of the Huainan Coalfield, Anhui, China[J]. *Ore Geology Reviews*, 2018, 95: 431–455.
- [50] 孙卫东, 李聪颖, 凌明星, 等. 钼的地球化学性质与成矿[J]. *岩石学报*, 2015, 31(7): 1807–1817.
- [51] 杨金燕, 苟敏. 中国土壤氟污染研究现状[J]. *生态环境学报*, 2017, 26(3): 506–513.
- [52] Shi M, Gao Z, Feng J, et al. Characteristics and effects of fluorine release from shallow high-fluoride soils[J]. *Environmental Geology*, 2019, 78(20): 601–610.
- [53] 袁立竹, 王加宁, 马春阳, 等. 土壤氟形态与氟污染土壤修复[J]. *应用生态学报*, 2019, 30(1): 10–20.
- [54] Wenzel W, Blum W E H. Fluorine speciation and mobility in F-contaminated soils[J]. *Soil Science*, 1992, 153: 357–364.
- [55] 李孝良, 陈效民, 周炼川, 等. 西南喀斯特石漠化土壤含氟量及其影响因素[J]. *安全与环境学报*, 2010, 10(2): 77–81.
- [56] 洪秀萍, 梁汉东, 吕帅, 等. 贵州织金荷花村拌煤粘土的氟化氢潜在释放[J]. *地质论评*, 2015, 61(4): 852–860.
- [57] 洪秀萍. 中国典型富煤区地表氟与酸污染现状与成因[D]. 北京: 中国矿业大学, 2018.
- [58] Cruywagen J J, Wet H. Equilibrium study of the adsorption of molybdenum(VI) on activated carbon[J]. *Cheminform*, 1988, 7(26): 547–556.
- [59] Gardner C B, Carey A E, Lyons W B, et al. Molybdenum, vanadium, and uranium weathering in small mountainous rivers and rivers draining high-standing islands[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 219: 22–43.
- [60] 何振立. 污染及有益元素的土壤化学平衡[M]. 北京: 中国环境科学出版, 1998.
- [61] Hong X, Liang H, Zhang Y. Evaluation of acidity in late Permian outcrop coals and its association with endemic fluorosis in the border area of Yunnan, Guizhou, and Sichuan in China[J]. *Environmental Geochemistry & Health*, 2018, 40(3): 1093–1109.
- [62] 李学先, 吴攀, 冉争艳, 等. 贵州中部地氟病区水环境中氟含量、存在形式及控制因素研究[C]. 中国矿物岩石地球化学学会第15届学术年会, 长春. 2015.
- [63] Li X, Wu P, Han Z, et al. Sources, distributions of fluoride in waters and its influencing factors from an endemic fluorosis region in central Guizhou, China[J]. *Environmental Earth Ence*, 2016, 75(11): 981.
- [64] Zhang S, Dai S, Finkelman R B, et al. Leaching characteristics of alkaline coal combustion by-products: A case study from a coal-fired power plant, Hebei Province, China[J]. *Fuel*, 2019, 255: 1–11.
- [65] Shang E, Niu J, Li Y, et al. Comparative toxicity of Cd, Mo, and W sulphide nanomaterials toward *E.coli* under UV irradiation[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 224: 606–614.
- [66] 叶慧君. 贵州煤矿排水中微量元素组成及分布特征研究. [D]. 贵阳: 贵州大学, 2017.
- [67] Seames W S, Wendt J. Partitioning of arsenic, selenium, and cadmium during the combustion of Pittsburgh and Illinois #6 coals in a self-sustained combustor[J]. *Fuel Processing Technology*, 2000, 63(2): 179–196.
- [68] Yi H, Hao J, Lei D, et al. Fine particle and trace element emissions from an anthracite coal-fired power plant equipped with a bag-house in China[J]. *Fuel*, 2008, 87(10–11): 2050–2057.
- [69] James D W, Krishnamoorthy G, Benson S A, et al. Modeling trace element partitioning during coal combustion[J]. *Fuel Processing Technology*, 2014, 126: 284–297.
- [70] Sun Q, Zhang Y, Zhang Y, et al. Thermal effect on fluorine emission in coal and clay minerals[J]. *Environmental Earth Ence*, 2017, 76(16), 578–580.
- [71] 代世峰, 任德胎, 马施民. 黔西地方流行病——氟中毒起因新解[J]. *地质论评*, 2015, 1: 42–45.
- [72] 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*, 2014, 4: 469–470.
- [73] 李婷. 黔西南目标区煤与煤灰中金富集模式与成矿潜力[D]. 北京: 中国矿业大学, 2014.
- [74] 侯邵, 邵龙义, 王静, 等. 燃煤排放可吸入颗粒物中微量元素的分布特征[J]. *煤炭学报*, 2016, 41(3): 760–768.

Geochemical Behavior of Fluorine and Molybdenum in Coals and Soils in Coal-burning Related Endemic Area in Southwest China

XIONG Yan¹, NING Zengping², LIU Yizhang², XIAO Tangfu^{2,3}

(1. College of Biological and Environmental Engineering, Guiyang University, Guiyang 550005, China;

2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences,

Guiyang 550081, China; 3. School of Environmental Science and Engineering, Guangzhou University,

Guangzhou 510006, China)

Abstract: Fluoride (F) and molybdenum (Mo), are the essential trace elements for humans and are widely occurred in the environment. However, long-term exposure and excessive intake of F and Mo may lead to endemic diseases for human health. This paper systematically introduces the geochemical characteristics and health effects of F and Mo, and reviews the research progress about the distribution and occurrence of these two trace elements in coals and soils in the regions with high geological background of F and Mo in the coal-combustion related endemic fluorosis areas in southwest China. This paper also summarizes the migration and release of F and Mo from coal mining, stacking and burning processes in the high F and Mo geological background areas. This study has an important significance for scientific prevention for excessive exposure of F and Mo, as well as reducing health risks of F and Mo in coal-burning related fluorosis areas.

Key words: fluorine; molybdenum; geochemical behavior; coal-burning related endemic area