

文章编号:1672-9250(2007)02-0117-06

渔塘坝微景观中硒的高硒成因探讨

朱建明¹, 尹祚莹¹, 凌宏文¹, 李社红¹, 苏宏灿²

(1. 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, 贵州 贵阳 550002;

2. 湖北省恩施州妇幼保健院, 湖北 恩施 445000)

摘要:渔塘坝北部山区地势较高的富硒碳质岩层, 相对封闭地势较低的山间盆地, 以及二者之间的两条山沟共同构成了一个相对比较封闭的高硒微域地球化学景观。其北部茅口组富硒碳质岩石的平均硒含量为 $1\ 251.1 \pm 1\ 218.8 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 是渔塘坝出露地层中最为富硒的。这些富硒岩石为渔塘坝中的土壤和植物提供了硒的间接来源, 而导致渔塘坝高硒景观的形成, 除了地形、气候因素之外, 主要是当地居民活动直接干预的结果, 特别是田地以火土(石煤熏土)施肥改良土壤。因此, 如果说渔塘坝北部富硒碳质岩层的存在是高硒区形成的必然条件, 那么人为的开挖“石煤”和不当的耕种方式则为硒的迁移和转化提供了充分条件。无论是自然或后生形成的高硒区, 当硒的累积达到一定程度并突然释放时, 硒中毒仍然可以发生。所以, 恩施的高硒地区依然是硒中毒可能发生的高风险区。

关键词:高硒区成因; 富硒碳质岩; 硒中毒; 恩施渔塘坝

中图分类号: X142

文献标识码: A

渔塘坝是鄂西南土家族苗族自治州较为典型的高硒地区之一^[1-4]。对渔塘坝高硒区的认识最初来源于两个方面的报道, 一是杨光圻于1981年报道了恩施渔塘坝人群硒中毒爆发性流行^[1,2]; 二是宋成祖于1987年报道了在渔塘坝发现硒的矿化区^[3]。随后郑宝山^[4]、苏宏灿^[5]、毛大钧^[6,7]等全面调查了恩施州富硒碳质岩层的出露和高硒区形成的原因, 并基于富硒碳质岩层和硒中毒间的空间分布关系进行了流行病学与医学地理特征的调查分析。结果表明, 恩施地方性硒中毒的发生与环境中富硒碳质岩的出露和人为利用有关, 但并非所有的由富硒碳质岩形成的高硒区就有硒中毒的发生^[4-7]。近期的研究则表明, 高硒区内岩石地质特征的变化能够引起各类样品中硒含量的较大变化^[8-10], 而地形特征(如坡度)对表生环境中硒的迁移和植物利用也能够产生较大的影响^[11]。由此, 李家熙等在调查恩施地

区硒地质地球化学背景的基础上, 将恩施富硒区划分为高硒中毒区和高硒非中毒区, 并结合土壤发育与景观特征, 提出了新塘型和渔塘坝型模式^[9,10]。但这两种模式的差别在于前者富硒碳质岩层近水平出露, 面积分布广; 后者富硒碳质岩层陡倾斜, 呈带状出露, 而且距离渔塘坝约有200多米的距离, 且面积较小仅限于局部地区。渔塘坝基岩是平均硒含量小于 $0.5 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 的灰岩、泥质页岩和泥岩, 由此而发育形成的土壤也不可能形成高硒的土壤。那么存在的问题是: 渔塘坝的高硒是如何形成的, 与其北部出露的富硒碳质岩层又是何种关系。本文在前期研究的基础上, 重点探讨渔塘坝高硒景观的形成及其影响因素。

1 样品采集和分析

双河乡地处湖北省恩施市城东约81 km, 可由恩施市至双河乡公路直接到达。渔塘坝位于双河乡北部, 是一近于封闭的、北东—西南向延伸的条状小盆地(图1)。岩石样品分别采自渔塘坝富硒碳质岩层剖面 and 地表出露的岩层(如灰岩、泥质页岩及泥岩等)。剖面岩石样品为刻槽取样, 主要是二叠系茅口

收稿日期: 2006-12-13; 基金项目: 国家自然科学基金项目(40373040, 40103007)

第一作者简介: 朱建明(1969—), 男, 博士, 研究员, 主要从事有毒重金属元素的环境与生物地球化学研究, 硒同位素地球化学研究。

组碳质硅质岩、碳质页岩和高碳质泥岩。其他岩石样品尽量采集露头处的新鲜岩石。采集的样品(个别含水)密封于聚乙烯塑料样品袋中,样量一般为

500 g~2 kg。样品带回实验室后立即经真空冷冻(仪器型号:FD-3-85-MP)干燥。对含水的样品须先置于冰箱冷冻结冰后再进行干燥。

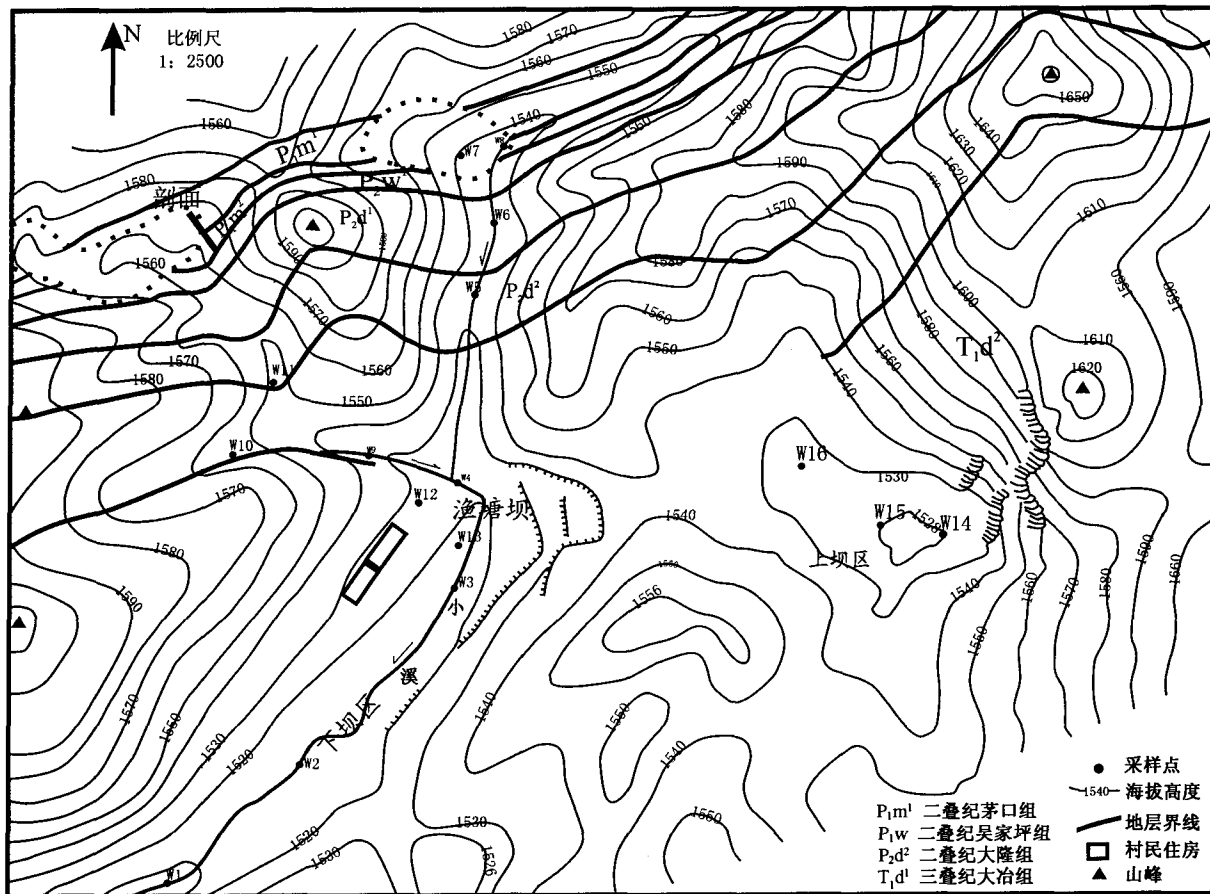


图1 渔塘坝简明地质地形图

Fig. 1. The precise geologic and topographic map of Yutangba.

富硒碳质岩中硒含量的测定使用氢化物-原子荧光光度法^[12],仪器是北京吉天 AFS-920。由于样品中硒含量极高(一般大于 $500 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)且无标准试样,分析数据的质量监控主要是借助变异系数(CV)和实验室间的结果比较(伊利诺伊大学厄巴纳-香槟分校地质系 Johnson 教授)。据平行样的多次测定值显示,样品中硒含量大于等于 2%的,变异系数在 5.27%~12.0%之间;硒含量大于 0.1%小于 0.5%的样品,变异系数比较稳定,在 4.26%~4.74%之间,标准溶液 0.6 μg 硒的三次平行测定求得方法的标准方差 2.37%,表明方法的精密度较好,且与伊利诺伊大学厄巴纳-香槟分校地质系 Johnson 教授所测样品的结果也比较吻合,说明本研究中采用的分析方法基本是稳定和可靠的。

2 岩石硒的分布

从渔塘坝北部的富硒碳质岩层到中央地带,出露的地层依次是二叠纪茅口组碳质硅质岩夹碳质页岩、吴家坪组碳质页岩夹泥岩、大隆组白云岩与碳质页岩和三叠纪大冶组灰岩等。茅口组富硒碳质岩层的剖面岩石硒含量变化范围是 $106.2 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 到 $26054.0 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,平均硒含量在扣除特高值 $26054.0 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 后为 $1251.1 \pm 1218.8 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ($n=23$),与王鸿发等报道硒矿体的平均品位($1300 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)相当^[13],而最高值分别是宋成组^[3]、郑宝山^[4]和王鸿发^[13]等报道最高值($8390 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $6471 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $7188 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)的 3 倍和 4 倍多,但低于杨光圻^[1-2]报道的 $84123 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。不过,

最高值样品中自然硒晶体的发现表明有可能存在更高硒的样品,同时也说明我们岩石样品采集的剖面有可能是位于硒的矿化点。吴家坪组和大隆组碳质页岩的平均硒含量分别是 $41.54 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (范围 $5.38 \sim 61.99 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, $n=6$) 和 $27.14 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (范围 $5.45 \sim 67.11 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, $n=14$)^[14], 是中国煤中硒的 7~11 倍^[15], 表明也是富硒的, 但同茅口组富硒岩层相比较, 富硒的程度相对较差。大隆组白云岩中的硒含量普遍高于灰岩, 但硒含量的变化范围较大, 从几 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 到上百 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 均有分布, 且碳质白云岩中的硒含量高于硅质白云岩。大冶组灰岩硒含量变化范围是 $0.22 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 至 $0.68 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 平均值是 $0.41 \pm 0.18 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ($n=8$), 与以前的研究结果相近^[4]。但对于含碳或碳质灰岩, 硒含量的范围较宽, 且硒随着岩石碳含量的变化而变化^[4,10]。一般而言, 含碳或碳质灰岩中的硒含量高于纯灰岩中的硒含量。碳质泥岩、泥质页岩和粉砂质泥岩的硒含量较低^[15], 分别是 4.48 、 0.258 和 $0.26 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。综合上述岩石中硒含量的数据, 我们可以看出, 硒在渔塘坝茅口组碳质硅质岩中的含量为最高, 其次是上覆地层吴家坪组和大隆组碳质页岩中的硒含量, 最低的是灰岩、泥质页岩和粉砂质泥岩中的硒含量。含碳或碳质岩石中的硒含量高于不含碳或含碳较低的岩石。

表 1 渔塘坝富硒碳质岩层剖面岩石硒含量

Table 1. Se concentrations in Se-rich rocks at Yutangba

		$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	
样品号	硒含量	样品号	硒含量
Cp01	2 588.0	Cp013	1 150.0
Cp02	2 285.0	Cp014	396.0
Cp03	2 375.8	Cp015	287.2
Cp04	26 054.0	Cp0151	113.6
Cp05	2 257.0	Cp016	135.7
Cp06	4 477.6	Cp017	637.0
Cp07	1 113.2	Cp018	316.0
Cp 08	521.9	Cp019	106.2
Cp09	1 162.8	Cp020	4 064.0
Cp010	896.3	Cp021	1 351.0
Cp011	581.9	Cp0211	1 039.6
Cp012	656.7	Cp022	295.8
算术均值	1 251.1	标准偏差	1 218.8

注: $n=24$, 算术均值计算未包括 Cp04 样。

3 分析与讨论

3.1 地形因素

渔塘坝是一个近于封闭的、北东—西南方向延伸的条形小盆地, 分上、下两坝(图 1)。上坝在地貌特征上是封闭的环形洼地, 近东西向延伸; 下坝上端与上坝南端紧邻, 是北东—西南向延伸狭窄沟谷地, 长约 300 m。在下坝上端北西侧, 是三座山峰间夹有两条东南向和近南向两条山沟, 两沟口汇集于下坝上端。这两条山沟可以将北部富硒碳质岩层的风化产物(岩石碎屑、水硒等)沿季节性水溪输送到渔塘坝下坝中, 但上坝不存在此种形式的搬运方式。因此, 含富硒碳质岩碎屑的山麓堆积主要在渔塘坝下坝的上端。下坝下端是两山之间仅宽 10 m 左右狭窄山沟, 也是渔塘坝的唯一出口。洼地中央是流经渔塘坝的季节性小溪, 硒含量近几年常保持在 $56.52 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ($n=12$)。坝中主要是第四纪沉积物和黄壤, 基岩为三叠系大冶组灰岩。渔塘坝整个地形是三面环山, 中间是狭长的山间谷地, 上、下坝实际是处于一个相对封闭的自然地理环境。也就是说, 渔塘坝北部山区地势较高的富硒碳质岩层, 相对封闭地势较低的山间盆地, 以及二者之间的两条山沟共同构成了一个完整的地球化学景观。

前期的研究已表明上坝土壤硒的分布是显著不均匀的, 微地形特征是影响土壤硒分布和再分配的主要因素^[11]。由于上坝周围出露的泥岩、灰岩硒含量小于 $0.5 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 发育形成的土壤硒含量也就不高。再则处于较高地势土壤中的硒(土壤水不饱和)易于氧化、淋溶流失而贫化, 处于低地势土壤中的硒(土壤水相对饱和)则容易积累而富集, 从而形成了上坝封闭小盆地中土壤硒分布的显著差异。当然, 田地中过去人为添加“石煤”的残渣存在, 对田地中硒的分布也有较大的影响。但自从 1963 年以来的三十多年间, 在无人为增加硒的情况下, 这种影响应当从属于地形坡度因素。下坝土壤硒的分布与上坝类似, 但土壤硒平均值($2.38 \pm 0.71 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, $n=11$)低于上坝($4.06 \pm 1.24 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, $n=28$), 且硒分布变化的幅度较小。此外, 含富硒碳质岩碎屑的山麓堆积和小溪边上的土壤硒含量都明显偏高, 这表明硒的局域分布也与硒的搬运途径有关。

3.2 地质因素

渔塘坝北部的富硒碳质岩层距离渔塘坝约 210 m, 为北东—西南走向, 从茅口组到吴家坪组是条带

状出露,宽约 80 m,倾角 $59^{\circ}\sim 66^{\circ}$ 。这说明由富硒碳质岩发育形成的土壤面积也是有限的,且仅在局部的山区内分布,与渔塘坝的高硒土壤形成并无直接的联系。富硒碳质岩层的上覆地层是大隆组、大冶组的白云岩、碳质泥岩和灰岩,这些岩层充当了以地下水形式硒迁移的天然过滤层,因为灰岩层间水的最高硒含量也就是 $1.60 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。而且渔塘坝基岩主要是大冶组灰岩,这表明渔塘坝北部富硒碳质岩石中的硒要搬运或迁移到渔塘坝,只能以地表水或其他方式搬运^[12]。与新塘、沙地等高硒区内富硒碳质岩层的产状相比,渔塘坝富硒岩层碳质是陡倾斜,条带状分布,面积较小,坝内土壤的成分来源复杂但多以页岩、泥岩和灰岩的风化产物为主;后者岩层的倾角几乎为 0° ,是近水平的,分布的面积很大且原地风化后形成的土壤与富硒碳质岩石的关系密切^[9,10],这些土壤的硒含量 $(4.96\pm 1.81 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$ 虽低于渔塘坝富硒碳质岩层出露处的土壤硒含量,却高于渔塘坝上坝和下坝的土壤硒。两者土壤形成的母质在本质上是不同的。因此,新塘、沙地等高硒区的形成可以说是原生的,而渔塘坝则是后来形成的。所以,渔塘坝北部出露的、含硒极高的富硒碳质岩层,只是为渔塘坝中的土壤和植物提供了硒的物质来源。就恩施地区而言,根据富硒碳质岩层出露的产状特征和土壤发育特征及其母岩来研究高硒区的分布,应当比有无富硒碳质岩层的出露更加合理。

3.3 气候因素

硒的分布除与硒的迁移途径有关外,还与土壤硒形态的转化有关。渔塘坝富硒碳质岩石提供了硒的来源,地形特征提供了硒的有利迁移途径,但硒氧离子(水溶态硒, SeO_3^{2-} 、 SeO_4^{2-})的形成最终决定了硒的迁移和生物可利用性。富硒碳质岩石中硒含量很高,且主要以自然硒的状态存在^[17-19]。自然硒在正常的 pH—EH 条件下具有较宽的稳定范围^[18,21,26],在酸性、还原和富含有机质条件下的抗氧化性高于碱性环境,但暴露地表后初始阶段是自然硒快速的氧化而后进入缓慢氧化阶段^[20-26]。Zawislanski^[21]、Tokunaga^[22,23]的研究也表明,近地表土壤、沉积物中元素硒和有机结合态硒极易在空气中氧化,并认为时间和温度是影响元素硒转化为水溶态硒的主要因素。渔塘坝年平均降雨量超过 1 300 mm,75%以上集中在 5—9 月,平均温度 $12.7\sim 17.2^{\circ}\text{C}$,属中—强化学风化区^[11]。这样的表生环

境能够使岩石中及其高硒土壤中的硒成为一个相当活泼的元素,并且岩石或土壤的干湿变化能够加快硒的氧化和流失。我们在富硒碳质岩层处随意捡到的地面碳质硅质岩样品,其硒含量是 $776 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,约是新鲜岩石中平均硒含量的 1/3,这表明大部分硒被转化为水溶性硒后已淋溶流失。由于富硒碳质岩石的风化是产酸和粘土矿物的释放过程,以及岩石中大量的有机质也具有还原和吸附剂的作用。因此,陡倾斜岩层或开挖的石煤在风化过程形成的硒氧离子多以 HSeO_3^{-} 和 SeO_3^{2-} 为主,且岩层产状特征决定了地面的运移范围限于局部地段,这也就是为什么渔塘坝富硒碳质岩石只提供了硒的来源,而未能像地形特征那样,是坝内硒分布和再分配的主导影响因素。

3.4 人类活动因素

我们从地质与地形因素的分析中可以得知,渔塘坝北部富硒碳质岩石中硒的迁移途径主要是地表水和其他方式。地表水搬运的最佳途径是渔塘坝下坝上端的两个沟谷,1963 年的大暴雨就是大量富硒碳质岩石的碎块、石砾和碎屑被搬运到上坝中,并且至今在下坝小溪的沉积物中仍存在岩石的碎块,但这对坝内土壤硒的分布的影响是有限的,且上坝受到的影响并不大,因为 1963 年后再无大暴雨的出现。在硒搬运的其它方式中主要就是硒的人为机械搬运,表现的主要方式是开挖石煤,土地耕种和当前特高硒土壤的复垦。渔塘坝居民于 1958 年已开始伐林造田,并开挖富硒碳质岩作为燃煤烧制石灰,致使富硒碳质岩层完全暴露于地表。1959 年至 1962 年间的干旱和少雨,耕地由水稻田改为旱田(玉米),并使用石煤熏土或石煤作为肥料,同时添加石灰以期改良土壤^[6,7],但当地居民并不了解这样的耕种方式已使田地中的硒急剧增加。而 1963 年的大暴雨不仅将富含硒的岩石碎砾冲到洼地,同时也使洼地中蓄积的硒活化,致使田地中的可利用态硒急剧增加,使当年的粮食作物中硒含量骤然增高(玉米 $34.89 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)而导致该区的村民突然发生硒中毒。近 30 年来,渔塘坝基本是无人活动区,“生态自净化”的过程缓慢进行,土壤硒含量虽无降低趋势,但可利用的硒已明显降低,玉米样品中没有再出现过类似杨光圻曾报道过的 $44 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[1,2] 高硒含量,而今天在渔塘坝采到 $16.88 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 玉米籽样品也是非常困难的^[11]。但是,土壤硒含量没有降低的原因主要是田地中仍然存在石煤渣和石煤的混合

层,从这一层采集的样品硒含量有的仍可达到 $100 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上。而近几年的复垦土壤中我们也采集到了分别高达 $259 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (干重) 和 $450 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (湿重) 艾蒿与魔芋样品。这说明人类活动的影响是长远的。因此,如果说渔塘坝北部富硒碳质岩层的存在是硒中毒发生的必然条件,那么人为的荒地开垦和开挖“石煤”则为硒的转化及迁移提供了充分条件,并当硒的累积达到一定程度而村民又置若罔闻时,硒中毒仍然可以发生,这也就是为什么近几年内恩施州高硒区内又有硒中毒病例偶尔报道的原因。所以我们可以认为,在渔塘坝高硒景观的形成过程中,当地村民的活动充当了重要的角色。

4 结 论

渔塘坝具有特殊的地貌特征,由北部山区地势较高的富硒碳质岩层,相对封闭地势较低的山间盆地,以及二者之间的两条山沟共同构成了一个完整的地球化学景观。渔塘坝北部出露的、含硒极高的

富硒碳质岩层,为渔塘坝中的土壤和植物提供了硒的物质来源,但并非硒的直接来源。近30年来,在无自然和人为硒输入的情况下,渔塘坝的地形特征,特别是坡度因素是影响坝内土壤硒分布和再分配的主要因素,同时硒在局部地段分布也与硒的搬运途径有关。当前的气候特征,有利于暴露地表富硒碳质岩石或高硒土壤中硒的形态转化,但这种情况仅限于渔塘坝北部人为开挖的富硒碳质岩出露区和高硒土壤复垦区,与保持原装的坝内土壤关系不大。与新塘、沙地等地区比较,渔塘坝的高硒可以说是后天形成的,是村民盲目开发和利用硒资源的直接结果,并且这种影响是长远的。因此,如果说渔塘坝北部富硒碳质岩层的存在是高硒区形成的必然条件,那么人为的开挖“石煤”和不当的耕种方式则为硒的迁移和转化提供了充分条件,并当硒的累积达到一定程度时,硒中毒仍然可以发生。所以,恩施的高硒地区,特别是新塘、沙地等自然形成的高硒区,依然是硒中毒可能发生高风险区。

参 考 文 献

- [1] 杨光圻,王淑真,周瑞华,等. 湖北恩施地区原因不明脱发脱甲症病因的研究[J]. 中国医学科学院学报,1981,3 增刊(2): 1-6
- [2] Yang G Q, Wang S Z, Zhou R H, et al. Endemic selenium intoxication of humans in China[J]. Am J Clin Nutr, 1983, 37: 872-881
- [3] 宋成祖. 鄂西南渔塘坝沉积性硒矿化区概况[J]. 矿床地质,1989,8(3):83-88
- [4] 郑宝山,洪业汤,赵伟,等. 鄂西的富硒碳质硅质岩与地方性硒中毒[J]. 科学通报,1992,11:1027-1029
- [5] 苏宏灿,严良荣,饶绍权,等. 鄂西自治州环境硒及高硒区成因的调查[J]. 环境科学,1990,11(2):86-91
- [6] 毛大钧,苏宏灿. 鄂西自治州硒中毒的地理因素[J]. 湖北预防医学杂志,1993,4(3):23-25
- [7] 毛大均,苏宏灿,严良荣,等. 鄂西自治州硒中毒流行病学调查分析[J]. 中国地方病学杂志,1990,9(5):311
- [8] Fordyce F M, Zhang G, Green K. Soil, grain and water chemistry in relation to human selenium-responsive disease in Enshi District, China[J]. Appl. Geochem, 2000, 15: 117-132
- [9] 李家熙,张光弟,葛晓立,等. 人体硒缺乏与过剩的地球化学环境特征及其预测[M]. 北京:地质出版社,2001:1-204
- [10] 张光第,葛晓立,张绮玲,等. 湖北恩施地区硒地质地球化学环境背景[J]. 地球学报,1998,19(1):59-67
- [11] Zhu J M, Zheng B S. Distribution of selenium in mini-landscape of Yutangba, Enshi, Hubei Province China[J]. Applied Geochemistry, 2001, 16: 1333-1344
- [12] 朱建明. 渔塘坝黑色富硒岩石中硒的赋存状态及其对局域环境的效应研究[D]. 贵阳:中科院地球化学研究所,2001
- [13] 王鸿发,李均权. 湖北恩施双河硒矿床地质特征[J]. 湖北地质,1996,10(2):10-21
- [14] 苏晓云. 中国硒资源的开发与利用[M]. 北京:气象出版社,1998
- [15] Ren D Y, Zhao F H, Wang Y Q, et al. Distributions of minor and trace elements in Chinese coals[J]. International Journal of Coal Geology, 1999, 40(2-3): 109-118
- [16] 毛大均,郑宝山,苏宏灿. 渔塘坝硒中毒的医学地理特征[J]. 地方病通报,1997,12(2): 59-61
- [17] 朱建明,郑宝山,苏宏灿,等. 恩施渔塘坝自然硒的发现及其初步研究[J]. 地球化学,2001,30(3):236-241
- [18] Zhu J M, Zuo W, Liang X B, et al. Occurrence of native selenium in Yutangba and its environmental implications[J].

Applied Geochem., 2004, 19(3): 461-467

- [19] 温汉捷, 裘愉卓, 刘世荣. 硒在干酪根中的两种不同赋存状态: TEM 证据[J]. 地球化学, 2003, 32: 21-27.
- [20] Herring J R. Selenium Geochemistry — a conspectus [A]. In: Severson R C, Fisher J R, Scott E, et al. Proceeding of the 1990 Billings land reclamation symposium on selenium in arid and semiarid environments, Western United States [M]. Denver: U S Geological Survey, 1991, USGS Circular 1064: 7-24
- [21] Zawislanski P T, Zavarin M. Nature and rates of selenium transformation: a laboratory study of Kesterson Reservoir soil [J]. Soil Sci. Soc. Am. J., 1996, 60: 791-800
- [22] Tokunaga T K, Lopton D S, Benson S M, et al. Soil selenium fractionation, depth profiles and time trends in a vegetated site at Kesterson Reservoir[J]. Water Air and Soil pollution, 1991, 57-58: 31-41
- [23] Tokunaga T K, Pickering I J, Gordon E Brown Jr. Selenium transformation in ponded sediments[J]. Soil Sci. Soc. Am. J., 1996, 60: 781-790
- [24] Zawislanski P T, Benson S. M, Terberg, R, et al. Selenium Speciation, Solubility, and Mobility in Land-Disposed Dredged Sediments[J]. Environ. Sci. Technol., 2003, 37: 2415-2420
- [25] Huggins F E, Huffman G P. Modes of occurrence of trace elements in coal form XAFS spectroscopy[J]. International J. of Coal Geology, 1996, 32: 31-53
- [26] Masscheleyn P, Delaune R D, Patrick W H Jr. Transformation of selenium as affected by sediment oxidation-reduction potential and pH[J]. Environ. Sci. Technol., 1990, 24(1): 91-96

INVESTIGATION ON THE ORIGIN OF SELENIUM ACCUMULATION IN YUTANGBA LANDSCAPE ENVIRONMENT

ZHU Jian-ming¹, LIANG Xiao-bing¹, LING Hong-wen¹, LI She-hong¹, SU Hong-can²

(1. State Key Lab. of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Maternity and Child-care Center in Enshi Prefecture, Enshi 445000, China)

Abstract

Yutangba, one of the most typical high-Se areas in Enshi Prefecture, is located in the northern part of Shuanghe Community about 81 km SE of Enshi City, Hubei Province, China. In order to better understand the origin of high-Se areas and the source of selenium, a comprehensive study in combination with geologic, topographic, climatic and anthropic factors was conducted. The results showed that Yutangba is essentially an almost closed valley-basin and has unique topographic features that have given Yutangba an integral geochemical landscape characterized as being high in Se. Selenium concentrations in Permian Se-rich carbonaceous rocks exposed in the northern part of Yutangba are highest in all Se-rich rocks, even up to $2669.9 \pm 809.6 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$. Se-rich rocks of the Permian Maokou and Wujiaping formations are the source of Se for soils and plants, but the high-Se development of Yutangba landscape, apart from topographic and climatic factors, mainly resulted from human activities such as cultivation manner and mining Se-rich rocks as a fuel or fertilizer, and this impacts on local environment on a long-term scale. So, if Se-rich carbonaceous strata can be a necessary condition for incidence of Se poisoning, human cultivating manner and activities such as mining Se-rich rocks as a fuel or fertilizer will provide a sufficient condition for transportation, bioavailability of Se and its accumulation. Whether primary high-Se areas such as Xintang and Shadi or those developed later, such as Yutangba, once soluble Se is accumulated to a certain extent and suitable environmental conditions exist, Se poisoning would occur again in some places of Enshi Prefecture.

Key words: selenium poisoning; Se-rich carbonaceous rock; origin of high-Se areas; Yutangba