

文章编号:1000-4734(2008)04-0397-04

# 恩施硒中毒区土壤高硒的成因:自然硒的证据

朱建明<sup>1</sup>,左维<sup>2</sup>,秦海波<sup>1,3</sup>,冯志刚<sup>1</sup>,郑宝山<sup>1</sup>,苏宏灿<sup>4</sup>

(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. 中国科学院 国家天文台, 北京 100012; 3. 中国科学院 研究生院, 北京 100039;

4. 湖北省恩施州卫生防疫站, 湖北 恩施 445000)

**摘要:**在湖北恩施渔塘坝土壤硒分布的调查过程中,发现不同地段田地土壤中存在异常高硒样品。其硒含量变化范围是346~2018 mg/kg,平均 $(899 \pm 548)$  mg/kg( $n=11$ ),相对于坝内成土基岩和耕作土硒含量0.5 mg/kg与3.5 mg/kg的水平而言,表明这些土壤硒受到了外来源硒的严重污染。扫描电子显微镜的观察表明,这些土壤样品中均有大量晶体状自然硒的出现,其特征类似燃煤型成因的自然硒,证实了上世纪50年代后期恩施当地居民石煤火熏土作肥的耕作方式,并直接导致了田地土壤硒的骤然增加。渔塘坝当地居民在1963年间的硒中毒爆发性流行,乃至恩施地区人畜硒中毒的普遍流行,极可能是人为因素引起。

**关键词:**自然硒;硒中毒;恩施渔塘坝;中国

**中图分类号:**P578.1; X142 **文献标识码:**A

**作者简介:**朱建明,男,1969年生,研究员,主要从事环境与微生物地球化学、同位素地球化学研究。E-mail: zhujianming@vip.gyig.ac.cn

湖北恩施是中国的高硒地区之一<sup>[1]</sup>,广泛出露的富硒碳质岩在恩施地区形成分布面积约2000 km<sup>2</sup>的高硒土壤。恩施硒中毒的发生均在高硒土壤的分布区,但并不是高硒土壤区就有硒中毒的发生。高硒土壤的形成和面积大小与富硒岩层的产状、岩性差异、出露面积及地形坡度等自然因素有关<sup>[2-4]</sup>。渔塘坝是湖北恩施州内典型的高硒区之一<sup>[3-4]</sup>,其北部出露的富硒碳质岩层通常被认为是渔塘坝土壤硒的主要来源,但在高硒土壤形成的源头机制研究上,一直未重视人为因素的作用结果,并且在人为因素导致坝内土壤高硒形成的机制上也缺乏直接的证据<sup>[5]</sup>。前期在渔塘坝岩石-土壤硒分布的小尺度调查过程中,在不同地段的田地土壤中发现了异常的特高硒浓度,最高浓度达到了2018 mg/kg<sup>[6]</sup>。如此高的土壤硒样品,不足以使用富硒碳质岩中硒作为土壤硒的来源和成因解释。由此,在随意选定几个高硒土壤样品的基础上,应用扫描电镜等微束分析技术对渔塘坝土壤高硒的成因进行了再次研究。

本文报道了田地土壤中自然硒的发现,并以自然硒作为指示矿物,为恩施渔塘坝等高硒地区人为因素作用下的高硒土壤的形成机制认识,提供了直接的证据。

## 1 样品选择与分析

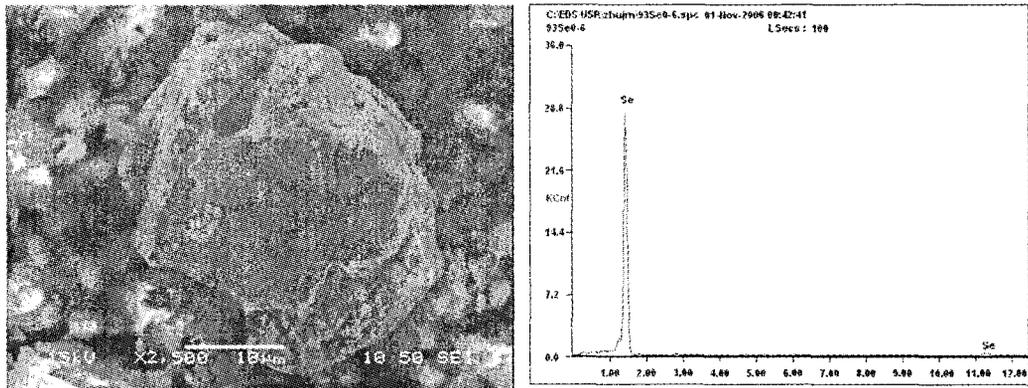
在我们前期调查渔塘坝土壤硒分布的过程中,采用了高分辨网格化布点(平均间距40 m)的样品采集方式<sup>[7]</sup>。通过对土壤的总硒分析,在渔塘坝上坝、下坝、北部和南部旱田地中均发现了异常的高硒点,硒含量变化范围346~2018 mg/kg,平均 $(899 \pm 548)$  mg/kg( $n=11$ )。在这些土壤样品间,随意挑选数个实验和参比样品,进一步进行扫描电镜分析。

电镜下观察的样品是经过玛瑙研磨至100目(0.15 mm)以上的土壤样品。样品粉末直接用导电碳胶带沾粘后用强气流吹扫表面,认为无漂浮颗粒时直接放在样品台上(未喷度碳膜)进行成分的定性鉴定和形貌观察。使用的扫描电镜是JEOL JSM-6460LV型,具有二次电子(SE)和背散射成像模式(BSC),配备EDAX能谱(元素范围是B-U),工作电压15 keV,电流75  $\mu$ A。

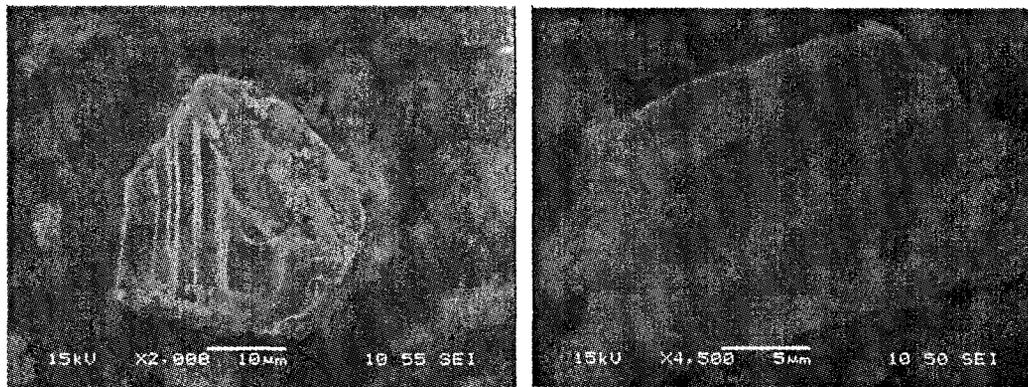
## 2 结果与讨论

在选定的样品中,均发现了自然硒的晶体颗粒(图1),自然硒颗粒的分布多少与硒含量有关。由于是碾磨后的粉末样品,自然硒晶体颗粒一般粒度为5~30 μm,与经过石煤焙烤的参比样品中

长约150 μm的自然硒晶体相比(图2),粒度较小,不过这是物理粉碎后的结果。观察这些自然硒颗粒的结构,都具有共同的特点,均以自然硒晶体的方式产出,晶体具有一定晶面和晶棱,且有的保存比较好。这说明这些自然硒晶体的形成具有相同的成因,且来源相同。



a. 土壤样品 93 (右侧为 EDX 图谱)



b. 土壤样品 111'

c. 土壤样品 63

图1 土壤样品中自然硒晶体的 SEM 图像

Fig. 1. SEM photographs of Se crystals in the No. 93 soil sample.

我们的前期研究表明,渔塘坝发现的自然硒按成因可以分为3类,即原生型、次生型和“石煤”燃烧型<sup>[7-8]</sup>。不同成因的自然硒其分布和结构有着明显的差异。原生型自然硒多是微小的无定型硒颗粒,次生型多是微小的针状晶体,这两种成因的自然硒多分布在富硒碳质岩石及其岩层的断裂面或裂隙内。“石煤”燃烧型自然硒主要分布于昔日石灰窑的废渣堆和有过燃烧痕迹的废石煤堆。该成因的自然硒晶体颗粒粗大,纯净,多类似于参比样品中的自然硒晶体颗粒(图2)。此外,处于还原环境的高硒土壤中,微生物的作用也有能够形成自然硒,但这种成因的自然硒多以纳

米微粒红硒的形式出现且在近地表环境中,且不稳定,容易氧化。无机氧化还原产生或硒化物氧化形成的自然硒多呈无定型,也发育有微小针状或棒状的自然硒,不具有明显的晶体外形且颗粒细微。由此,我们认为渔塘坝高硒土壤中的自然硒晶体与“石煤”燃烧型的自然硒应当属于同一系列成因。

渔塘坝村民采挖石煤与烧制石灰的历史久远。40多年前当地农民为垦荒种田,习惯于石煤熏土作底肥,把采挖的石煤作为燃料,将土壤置于石煤火坑上熏炕,然后再将石煤灰渣和熏过的土壤(火土)当作肥料施于田地土壤中以增加肥力,

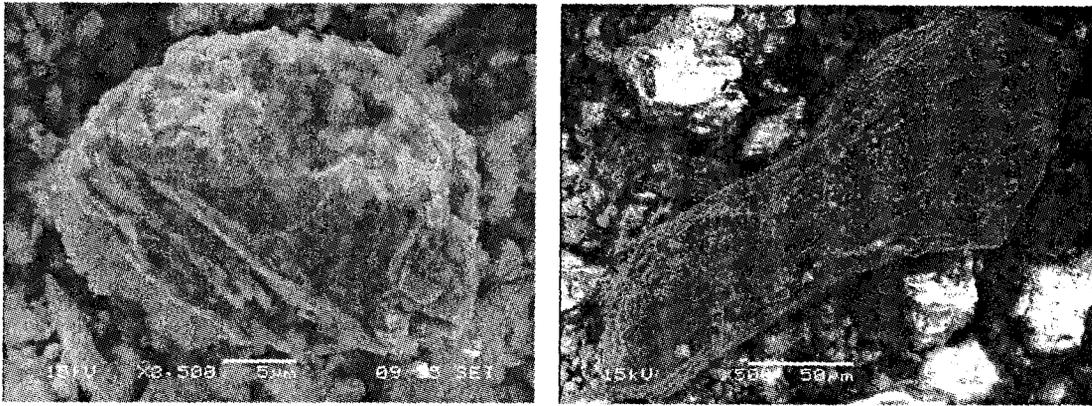


图2 土壤(样品123)与火土(对照样品)中自然硒晶体的比较

Fig. 2. Comparison between Se crystals in soil samples and Se crystals in baked soil as reference.

与此同时再向田地中施撒石灰来改良土壤<sup>[9-12]</sup>。现今渔塘坝田地土壤中自然硒晶体的发现,不仅证实了当地村民过去的这种耕种方式,也给田地土壤中硒的来源和成因提供了直接证据,也就是渔塘坝田地富硒的形成主要是人为撒播高硒“火土”导致的,且当时“火土”内由“石煤”燃烧形成的自然硒晶体,部分仍在现今的土壤内完好保存,并没有随着田地的耕种被风化侵蚀,表明晶体自然硒在表生环境中是能够稳定保存的,同时也表明富硒岩层风化的自然来源硒的份额应当是较低的。

杨光圻<sup>[1]</sup>于1981年报道了上世纪60年代初期恩施渔塘坝人群硒中毒的爆发性流行,并认为导致硒中毒的硒来自高硒石煤。然而,渔塘坝田地土壤中异常高硒样品的发现和大量自然硒的存在,说明当地村民石煤熏土作肥的土地耕种方式是导致田地中富硒的直接途径。该区硒中毒的爆发性流行,主要是当地村民使用石煤熏土作肥,在引入大量硒的前提下致使土壤硒的骤然增加,并进而引起硒在食物链中的急剧富集,从而导致了1963年秋后坝内村民的硒中毒爆发。因此,从某种程度上来说,当地村民的硒中毒应当是人为的。

近年来地方经济的发展,村民私自开挖石煤层的事件时常发生,石煤作肥和高硒土壤复垦的现象也开始出现,人为因素在硒的迁移和利用上承担着愈来愈重要的角色。如果当地政府在硒资源的利用和开发上不能够保持合理的规划和使用,恩施所有的高硒区内依然存在硒中毒的高风险。

### 3 结论

在恩施渔塘坝的田地土壤中发现了异常高硒的样品,这些样品中含有大量的晶体状自然硒。自然硒的形貌特征与“石煤”燃烧型的自然硒特征类似,从而证实了上世纪50年代后期当地居民使用石煤熏土作肥的耕作习惯。这种耕种方式直接导致了田地土壤硒的骤然增加,是影响土壤硒富集的主要因素。当地居民在1963年秋的硒中毒爆发性流行,乃至恩施地区人畜硒中毒的普遍流行,应当是当地居民不科学地使用资源导致了局域环境的高硒污染。

致谢:扫描电镜使用中得到中国科学院地球化学研究所周国富研究员、刘秀明和刘世荣副研究员的无私支持,谨此致谢。

### 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] Fordyce F M, Zhang G, Green K, et al. Soil, grain and water chemistry in relation to human selenium-responsive disease in Enshi District, China[J]. *Appl Geochem*, 2000, 15: 117-132.
- [3] 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.
- [4] Zhu J M, Zheng B S. Distribution of selenium in mini-landscape of Yutangba, Enshi, Hubei Province China[J]. *Appl Geochem*, 2001, 16: 1333-1334.
- [5] 朱建明,尹祚莹,凌宏文,等. 渔塘坝微景观中硒的高硒成因探讨[J]. 地球与环境, 2007, 35(2):117-122.

- [6] Zhu J M, Wang N, Li S H, et al. Distribution and transport of selenium in Yutangba, China: Impact of human activities[J]. *Sci of Total Environment*, 2008, 392: 252-261.
- [7] 朱建明, 凌宏文, 王明仕, 等. 湖北渔塘坝高硒环境中硒的分布、迁移和生物可利用性[J]. *土壤学报*, 2005, 42(5): 835-843.
- [8] 朱建明, 郑宝山, 苏宏灿, 等. 自然硒的发现及其初步研究[J]. *地球化学*, 2001, 30(3): 236-241.
- [9] Zhu J M, Zuo W, Liang X B, et al. Occurrence of native selenium in Yutangba and its environmental implications[J]. *Appl Geochem*, 2004, 19(3): 461-467.
- [10] 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): 311-314.
- [11] 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.
- [12] 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.

## AN INVESTIGATION ON THE SOURCE OF SOIL SE IN YUTANGBA, ENSHI: EVIDENCE FROM NATIVE SELENIUM

ZHU Jian-ming<sup>1</sup>, ZUO Wei<sup>2</sup>, QIN Hai-bo<sup>1,3</sup>, FENG Zhi-gang<sup>1</sup>, ZHENG Bao-shan<sup>1</sup>, SU Hong-can<sup>4</sup>

(1. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;

2. The National Astronomical Observatories, CAS, Beijing, 100012, China;

3. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China;

4. Maternity and Child-care Center in Enshi Prefecture, Enshi 445000, China)

**Abstract:** During a field-screening study to investigate the distribution of Se in soils and rocks in Yutangba, the anomalous levels of Se in soils were found in different croplands, which range from 346 to 2018 mg/kg, with an average of  $899 \pm 548$  mg/kg ( $n = 11$ ), significantly greater than the average of 3.5 mg/kg Se in soil. SEM observations showed that native Se crystals occurred in these samples, which are very similar to those reported Se crystals derived from natural combustion of stone coal and found in abandoned stone coal spoils. The results indicated that the source of Se in cropland is different from that of soils, which was not cultivated by human activities, and confirmed that local villagers ever had the custom of baking soil on the stone coal fires and then the baked soil was dispersed on the cropland as a fertilizer to improve soil fertility. This cultivating manner ever used by the villagers lived in Yutangba and other places introduced a large amount of Se into their cropland and made it further accumulated in their food chain. The occurrence of native Se crystals in Yutangba cropland explains the reason why sudden incidence of human Se poisoning occurred in some places like Yutangba in Enshi rather than in the whole high-Se areas.

**Key words:** native selenium; selenium poisoning; Yutangba, China