

朱建明, 秦海波, 李璐, 等. 2008. 湖北恩施渔塘坝高硒土壤中硒的结合态[J]. 环境科学学报, 28(4): 772 - 777

Zhu J M, Qin H B, Li L, et al. 2008. Fractionation of selenium in high-Se soils from Yutangba, Enshi, Hubei[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 28(4): 772 - 777

# 湖北恩施渔塘坝高硒土壤中硒的结合态

朱建明<sup>1,\*</sup>, 秦海波<sup>1,2</sup>, 李璐<sup>1,2</sup>, 冯志刚<sup>1</sup>, 苏宏灿<sup>3</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, 贵阳 550002

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039

3. 湖北省恩施州卫生防疫站, 恩施 445000

收稿日期: 2007-02-15 修回日期: 2007-06-20 录用日期: 2008-01-04

**摘要:** 湖北恩施渔塘坝是中国人群硒中毒爆发性流行的典型病区. 使用改进的 7 步连续化学浸提技术, 对渔塘坝土壤硒进行了水溶态、可交换态、有机态、元素态、酸性提取态、硫化物/硒化物态和残渣态硒的提取, 并应用氢化物-原子荧光法测定了土壤总硒和各结合态硒. 结果表明, 渔塘坝高硒土壤中硒结合态分布基本可以分为 4 种类型, 或以有机结合态硒为主, 或以元素态硒为主, 或是有机结合态和元素态硒为主, 亦或是有机结合态和硫化物/硒化物态为主, 可交换态和元素态硒次之. 上述硒的结合态分布特征说明, 渔塘坝土壤硒来源或以人为引入硒为主, 或以富硒碳质岩石的风化来源为主. 渔塘坝旱地土壤中元素态硒(多以自然硒晶体形式出现)的普遍分布, 揭示了人为来源硒的引入是导致田地土壤高硒的主要原因. 也就是说, 20 世纪 60 年代初期, 当地村民耕种田地的施肥方式是引入硒的主要途径.

**关键词:** 硒结合态; 元素态硒; 硒来源; 高硒土壤; 渔塘坝

文章编号: 0253-2468(2008)04-772-06 中图分类号: X53 文献标识码: A

## Fractionation of selenium in high-Se soils from Yutangba, Enshi, Hubei

ZHU Jianming<sup>1,\*</sup>, QIN Haibo<sup>1,2</sup>, LI Lu<sup>1,2</sup>, FENG Zhigang<sup>1</sup>, SU Hongcan<sup>3</sup>

1. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002

2. The Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039

3. Maternity and Child-care Center in Enshi Prefecture, Enshi 445000

Received 15 February 2007; received in revised form 20 June 2007; accepted 4 January 2008

**Abstract:** Yutangba is one of the typical high-Se areas in Enshi Prefecture in China, where a sudden incidence selenium poisoning occurred in 1963. Using a modified sequential chemical-extraction technique, seven operationally defined selenium fractions were determined in soils from Yutangba, which were defined as water-soluble, ligand-exchangeable, base-soluble, elemental, acetic acid-soluble, sulfide/selenide, and residue. Bulk selenium in soil and selenium concentration in each fraction were measured by hydride generator-atomic fluorescence spectrometry (HG-AFS). The results show that selenium fractions in soils from different locations of Yutangba can be divided into four types according to the dominant fractions of selenium, i. e. elemental, organic-bound, elemental plus organic-bound, and organic-bound and sulfide/selenide with some ligand-exchangeable and elemental Se. The distribution of selenium fractions indicates that the source of selenium in Yutangba soils is diverse, and could be introduced by local farmers via traditional cultivation methods, or supplied from the weathering processes of Se-rich carbonaceous rocks exposed in the north part of Yutangba. Because of the occurrence of native Se crystals in soils from different cropland sites, we propose that Se in cropland soil is mainly introduced by local villagers' cultivation methods. Therefore, the source of the Se introduced in the 1960's to Yutangba soils was mainly anthropogenic.

**Keywords:** selenium fractionation; native selenium; selenium source; high-Se soil; Yutangba

### 1 引言 (Introduction)

硒是一种多变价的元素, 可以在自然界中以多种无机和有机形式存在. 不同形态的硒具有显著差

异的地球化学特性, 影响着地质环境中硒的迁移、循环、生物可利用性和毒性 (Frankenberger *et al.*, 1994; Wang *et al.*, 2001). 因此, 硒形态的研究对于了解硒的赋存状态、生物可利用性及其生物地球化

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目 (No. 40373040, 40573050)**Supported by** the National Natural Science Foundation of China ((No. 40373040, 40573050)**作者简介:** 朱建明 (1969—), 男, 研究员, E-mail: zhujianming@vip.skleg.cn; \* 通讯作者 (责任作者)**Biography:** ZHU Jianming (1969—), male, Senior Researcher, E-mail: zhujianming@vip.skleg.cn \* **Corresponding author**

学循环方面,能够提供重要的地球化学信息. 硒的连续化学提取技术是目前进行硒形态研究的一个重要手段,在研究硒结合态及其形态分布的基础上,能够预测特定环境中硒的迁移、转化和生物可利用性(Frankenberger *et al.*, 1994).

恩施是中国典型的高硒地区之一,渔塘坝是中国人群硒中毒爆发性流行的典型病区,也是国内特高硒样品的产出地. 杨光祈(1981)、郑宝山(1993)、宋成祖等(1989)分别在渔塘坝及其北部二叠纪茅口组碳质硅质岩段采集到含硒高达 84123、6471、8390  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  的“石煤”和碳质硅质岩样品,朱建明等(2001a;2001b;2004a;2004b;2005)也曾采集到硒含量为 3% 的富含自然硒的碳质泥岩样品,同时也发现了一系列以前未在该区发现的 Cu(Fe)-Se 硒化物. 渔塘坝北部出露的富硒碳质岩石,普遍被认为是渔塘坝土壤硒的主要来源,但有关渔塘坝及恩施地区土壤硒的结合态及其分布,迄今为止还很少有系统的报道(Fordyce *et al.*, 2000; Luo *et al.*, 2004; Tan *et al.*, 2002; Wang, 2001; 张光第等, 1998; 朱建明等, 2005). 本文作者在前期研究渔塘坝硒分布的基础上,使用改进的 7 步连续化学提取技术(Kulp *et al.*, 2004),研究了渔塘坝土壤硒的结合态分布,并探讨了硒的来源和硒污染的途径.

## 2 材料与方法(Materials and methods)

### 2.1 样品采集

研究样品采集时间是 1999、2001 和 2004 年的夏季. 恩施渔塘坝坝内土壤样品的采集可参见文献(朱建明等, 2005). 富硒碳质岩石出露区复垦土壤样品采集后带回实验室经冷冻干燥,使用木棍碾碎样品后剔除植物残根,用四分法取 100~200g,在玛瑙研磨机上研磨至 120 目(0.15mm)以上,室温下贮存.

### 2.2 连续提取方法

土壤样品使用 7 步连续化学提取技术,样品量为 0.2 或 0.5g,提取液为 10mL,并保持提取液与样品质量比例为 50:1 或 20:1,有关实验步骤的详细描述可参见文献(Kulp *et al.*, 2004). 基本步骤是:①超纯水用于水溶态硒的提取,测定总硒、总 4 价硒和直接形成氢化物的 4 价硒,含量通过差减法分别求得 6 价硒和有机硒(本文未报道硒形态值);②将上步①残渣用  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{K}_2\text{HPO}_4 + \text{KH}_2\text{PO}_4$  (pH = 7.0) 的混合液提取可交换态硒;③将上步②残渣

用  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 NaOH 溶液提取有机结合态硒,测定总硒和 4 价硒含量,有机硒含量通过差减法求得;④将上步③残渣用  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  溶液提取元素态硒;⑤将上步④残渣用 15% 的  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  溶液提取碳酸盐和铁锰氧化物结合态硒;⑥将上步⑤残渣用  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的自制  $\text{CrCl}_2$  与  $12 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  盐酸混合液提取硫化物和硒化物硒,形成的  $\text{H}_2\text{Se}$  气体用 5 mL 的浓硝酸或 NaOH +  $\text{H}_2\text{O}_2$  的混合液吸收,测定吸收液中的总硒;⑦将上步⑥残渣用  $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$  的混合消化液用于提取残渣态硒.

### 2.3 硒的测定

所有样品中的硒测定使用氢化物-原子荧光法(HG-AFS). 土壤和连续化学提取后的土壤残渣均使用  $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$  的混合消化液,于高压密闭消化罐中消解. 温度控制在  $(150 \pm 5)^\circ\text{C}$ ,消解时间为 16h,橙黄透明的消化液转移于 15 mL 的 PFA 烧杯中,于  $70^\circ\text{C}$  下蒸至近干,补加浓硝酸二次驱氟并蒸至近干后用  $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl 定容至 3 mL,然后转移至 25 mL 的比色管中于  $95^\circ\text{C}$  下水浴,稀释至 25mL 待测. 提取液中硒的测定是取 1mL 提取液置于 15 mL 的 PFA 杯中,使用浓  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$  的混合消化液,于  $70^\circ\text{C}$  下蒸至近干后用  $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl 定容至 3mL,其它步骤同上. 此时,待测溶液中盐酸浓度为  $0.72 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (6%),与仪器的盐酸空白载流 6% 一致.  $\text{KBH}_4$  的浓度为  $0.18 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (1%),溶于  $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 NaOH 溶液中. 本流程的方法检测限为  $0.6 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

单独测定的土壤总硒与 7 步连续化学提取硒加和间有着良好的一致性,如表示为 7 步提取态中硒加和与岩石总硒的比值,则回收的百分比在 86.3%~109.5%,平均回收的百分比是 98.7%. 各提取态硒平行样品间的变异系数均低于 10% 的精度要求. 土壤样品的总硒测定过程中,使用标准参考物质 GSS-5 ( $1.6 \pm 0.3$ )  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  和 GSS-6 ( $1.34 \pm 0.24$ )  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , GSS-5 和 GSS-6 的 3 次测定结果分别是  $(1.49 \pm 0.11) \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,  $(1.33 \pm 0.10) \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,测定值与标准参考值吻合较好,说明实验数据是可靠的.

## 3 结果(Results)

根据土壤样品采集的地理位置,我们把土壤样品进行了简单归类,分为来自坝内的旱地土壤(S37, S49, S50, S56, S88, S123b)、富硒碳质岩石出

露区的表层耕作土(S10A, S99, S129, S132)和富硒碳质页岩风化形成的风化土壤(7, YTBM)以及参比土壤(ALJ1A, ALJ1B). 由表1中数据和图1可以得知, 坝内旱地土壤的水溶态硒(F1)极低, 低于检测限. 富硒碳质岩出露区耕作层土壤的水溶态也较低, 但比坝内土壤中硒要高些, 而风化形成土壤中的水溶态硒分布变化较大, 在0.4%~15.02%间变化. 坝内旱地可交换态硒的百分比例总体上高于富硒岩石出露区土壤的可交换态硒比例, 但并不意味着可供生物利用的硒含量就高, 因为坝内土壤样品

的总硒含量不高. 土壤的有机结合态硒除了S88(1.33%), S56(5.77%)两个样品中的较低外, 其它土壤样品中有机结合态硒均占土壤总硒的20%以上, 最高达到72.9%, 这说明有机结合态硒是渔塘坝土壤硒的一种主要存在形式(图1). 元素态硒在坝内土壤S37, S49, S50中的分布较可交换态硒低, 变化范围2.9%~5.05%, 但在其它土壤中的百分比例一般高于10%, S88样品中达到了96.2%, 说明元素态硒也是土壤样品硒存在的一种重要形式. 碳酸盐和铁锰氧化物结合态硒占土壤总硒的比

表1 渔塘坝土壤硒各结合态中的硒含量  
Table 1 Selenium fractions of soils in Yutangba

样品	水溶态 (F1)	可交换态 (F2)	有机结合态 (F3)	元素态 (F4)	酸溶态 (F5)	硫/硒化物态 (F6)	残渣态 (F7)	F1~F7 加和	总硒	回收率
S37	ND	0.74	4.68	0.35	0.03	0.34	0.28	6.42	5.92	108.3%
S49	ND	0.93	2.53	0.13	0.04	0.34	0.55	4.51	4.91	91.7%
S50	ND	0.57	2.50	0.16	0.01	0.18	0.39	3.80	3.76	101.1%
S123b	0.06	0.66	1.90	0.71	0.02	0.28	0.62	4.25	4.02	105.7%
S56	1.06	9.33	53.2	751	10.2	10.2	42.3	921	962	95.7%
S88	ND	1.39	17.1	1236	0.17	23.4	6.88	1285	1281	100.3%
BSFZ2	1357	864	16501	38798	0.40	146	38.5	57704	58000	99.5%
S10A	2.44	48.45	29.9	41.8	0.15	9.27	1.60	134	122	109.6%
S132	14.7	13.5	322	209	0.72	32.8	5.82	599	572	104.6%
S99	0.07	2.35	7.91	3.79	0.07	7.76	3.43	25.4	29.4	86.3%
S129	0.92	1.74	11.43	3.34	0.08	12.5	5.33	36.3	36.4	99.8%
7	87.5	187	233	49.9	0.08	21.40	3.65	583	573	101.7%
YTBM	0.10	0.85	5.52	3.92	1.47	9.30	2.34	23.5	26.1	90.2%
ALJ1A	0.59	0.61	3.47	0.48	0.06	1.52	1.34	8.07	9.30	86.8%
ALJ1B	2.35	2.13	12.55	3.49	0.07	2.00	1.64	24.2	24.3	99.7%

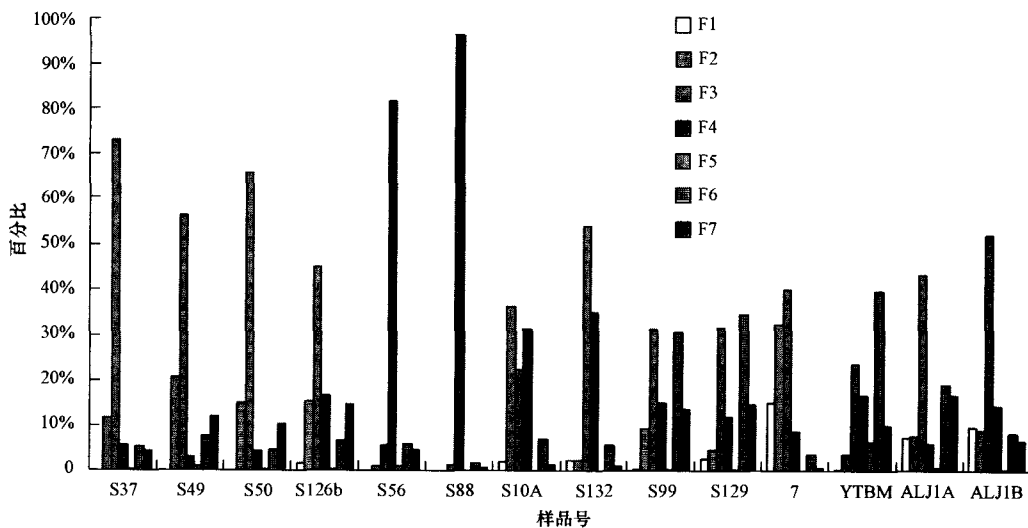


图1 渔塘坝土壤硒各结合态占土壤总硒的分布图

Fig. 1 Se fractions of soils in Yutangba

例较低,可以忽略不计. 硫化物/硒化物硒除了在富硒碳质岩出露区土壤 S99、S129 及风化和参比土壤 YTBM、ALJ1A 中的比例从 18.90% 到 39.60% 变化外,其它土壤中均小于岩石总硒的 10%,这说明硫化物/硒化物硒的分布某种程度上与土壤分布的环境有关,同时也指示土壤中较高的硫化物/硒化物硒对富硒碳质岩硒具有一定的继承性. 除参比土壤样品 ALJ1A 中残渣态硒占总硒的 16.63% 之外,其它土壤残渣态硒占土壤总硒的比例均小于 15%,有的甚至低于 2%,说明土壤中残渣态硒所占的比例并不高. 综合上述结果,我们不难看出,渔塘坝土壤硒结合态的分布模式主要是有机结合态硒、元素态硒、有机结合态硒与元素态硒或有机结合态硒与硫化物/硒化物硒. 水溶态、可交换态、残渣态硒的分布变化较大,所占样品中硒的百分比比例也较低.

#### 4 分析与讨论 (Analysis and discussion)

渔塘坝土壤硒的来源一直未有定论. 由于当地居民的特殊耕作习惯,一般认为硒的来源包括富硒碳质岩石的风化、田地中人为播撒的富硒碳质岩碎粒和火土(石煤熏土)施肥. 然而,在有关硒的来源问题上,富硒碳质岩石的暴露和风化通常为大多数研究者所接受,但这种观点是基于恩施地区富硒岩石普遍出露和风化形成高硒土壤的认识基础上,缺乏进一步阐述土壤硒来源的证据(朱建明等, 2005). 此外,恩施高硒区及渔塘坝土壤中生物可利用性硒部分缺乏详细的报道,有关硒结合态或形态的研究方面,也因研究目的和连续化学提取流程的差异,其结果也缺乏对比(Martens 等 1997),致使众多学者的研究工作缺乏系统的比较和为当地政府在资源与利用上提供非常合理及有效的科学建议. 我们根据富硒碳质中硒赋存状态和风化后土壤的属性,在综合前期研究的基础上,提出了 7 步连续化学提取方案,希望通过渔塘坝土壤硒结合态的研究确认硒的来源和土壤中可利用态硒(水溶态和可交换态)的变化状况.

水溶性硒是被铁锰氧化物、粘土或有机质等矿物弱吸附或游离样品中的硒氧离子和含硒的溶解有机质,是最易迁移和被生物利用的. 由结果得知,除了参比样品 ALJ1A、ALJ1B 和风化土 7 号样品外,坝内土壤和富硒碳质出露区的土壤水溶态硒占土壤总硒的比例较低,大都小于 1%,这与其它学者(Kulp 等, 2004)使用不同连续化学提取方案中所

得(<1%)的结果是基本吻合的. 这表明直接供土壤中植物利用的硒只占土壤总硒的很小一部分,这可能是渔塘坝生长作物硒近年呈现降低趋势的一个原因. 土壤可交换态硒是土壤可利用硒的重要一部分,与水溶态硒比较,坝内土壤和富硒碳质出露区土壤的可交换态都相对较高,但土壤可交换态硒的空间分布是不均一的. S56, S88 样品中硒含量分别是 962 和 1285  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,可交换态硒只占总硒的 1.01% 和 0.11%. S10A 和 7 号样品中的总硒量分别是 122 和 573  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,可交换态硒都达到了 30% 以上,这就意味着土壤硒含量高并不等于土壤中可供植物利用的硒含量就高. 总硒含量高,可交换态硒含量也高的土壤,其生长的植物硒含量也应当高,而这些高硒土壤的分布区也应当是寻找蓄硒或富硒植物的重点靶区.

土壤有机结合态硒是渔塘坝大部分土壤硒的主要存在形式,也肯定了土壤有机质在硒富集方面的重要作用(Kulp *et al.*, 2004; Martens 与 Gao 1997; Wang, 2001). 有机质结合态硒是土壤环境中易发生转化的那部分硒,处于土壤耕作层中的有机质,易于在耕作过程中暴露于空气而被氧化分解为小分子或完全降解释放其结合的硒. 这部分硒的释放依赖于环境 pH-E<sub>h</sub> 的变化和土壤中倍半氧化物和过渡组重金属离子的含量. 渔塘坝土壤中有机结合态硒的较高分布,肯定了有机质是土壤中硒固定和贮存的重要介质.

还原环境中的元素态硒,由于较低的溶解度和地球化学上的惰性行为,一般认为是不可利用的(Frankenberger *et al.*, 1994). 此特性也就能作为元素硒形成与演化方向的代用指标,为硒来源和可能发生的生物地球化学反应过程提供判别的线索. 硫化物和硒化物多形成于强还原酸性条件,土壤中硫化物/硒化物硒结合态的分布能够指示环境处于氧化亦或还原的条件. 残渣态硒一般认为是不溶有机质和硅酸盐矿物结合的硒,其中矿物组分的显微研究能够提供物源区的信息,硒结合态分布的高低也能够提供硒演化的方向. 因此,如果说水溶态和可交换态,有机结合态硒分别提供的是可利用态和可转化态硒的信息,那么元素态、硫化物/硒化物和残渣态硒能够提供硒来源、演化和地球化学的过程信息. 渔塘坝土壤中元素态硒的分布变化范围 2.9% ~ 96.2%,其中坝底土 S56、S88 分别是 81.7% 和 96.2%,其它坝底土小于 6%. 富硒碳质岩

石出露区土壤中元素态硒是 12.0% 到 34.9%, 两个风化土是 8.6% 和 16.7%, 参比土是 5.9% 和 14.4%, 这说明渔塘坝土壤元素态硒的形成有两种可能, 一是土壤还原条件下硒阳离子的生物或非生物还原; 二是外来源, 当地居民火土(石煤熏土)施肥引入的结果。由于坝底土是耕作旱地的表层土, 不可能存在较强的还原环境导致元素态硒的分布达到 96.2%, 只能说明是人为硒的引入, 火土施肥的结果。富硒碳质岩石出露区土壤中较高的元素态硒的分布, 除有第一种形成的原因外, 也不能否认没有火土施肥引入的自然硒。硫化物/硒化物硒结合态除 S99、S129、YTBM 达到 30% 以上外, 其它均小于 7%, 这说明土壤样品所处的地球化学环境是有差异的。如果说 S99、S129、YTBM 样品是处于相对还原的环境, 那么其它的土壤则是相对氧化的, 而较高的元素态硒分布也就更加肯定硒来源的人为引入。渔塘坝土壤残渣态硒的变化从 1.0% 到 14.7%, 土壤 7 和 YTBM 风化土的残渣态硒分别为 0.6% 和 10.0%, 且风化土形成的母质是碳质硅质岩和碳质页岩。因此, 我们倾向认为残渣态硒的高百分比多来自粘土质, 也就是母质多为碳质页岩系列, 而近于 1.0% 左右的成土母质可能是碳酸盐岩、钙质泥质岩或火土的灰渣等。

此外, 我们还得考虑的一个重要因素是土壤总硒与各结合态硒的比例关系。也就是采集不同地段的土壤样品总硒是变化的, 但样品中残渣态硒的含量如果基本不变或者变化幅度很小, 那么我们在考虑残渣态硒占土壤总硒百分比的时候也应当兼顾残渣态硒的含量变化。我们的数据给出了这方面的较好例证。土壤 7 与 S99、S132 和 S129 残渣态硒含量基本相近(见表 1), 因土壤总硒差异, 残渣态硒含量相差悬殊, 但我们却不能否认它们的母质是碳质硅质岩或碳质页岩。残渣态硒含量的高低除与提取流程中所使用试剂的提取效率有关外, 也与风化程度有关。因此, 在硒结合态的研究中, 连续化学方案的提出和残渣态硒信息的提取, 也建议考虑采样环境等因素。

## 5 结论(Conclusions)

1) 湖北恩施渔塘坝土壤硒的连续化学提取实验表明, 坝底土壤和富硒碳质岩石出露区土壤硒及风化土中硒的结合态基本可以分为 4 种分布模式, 主要是有机结合态硒、元素态硒, 或有机结合态硒

与元素态硒或与硫化物/硒化物硒的组合为主。水溶态、可交换态和残渣态硒的含量较低, 分布变化也较大。

2) 在分析土壤总硒、各结合态硒含量分布与所占土壤总硒比例关系的基础上, 认为渔塘坝土壤硒的来源或以人为引入硒为主, 或以富硒碳质岩风化的来源为主。但渔塘坝土壤中元素态硒的普遍分布揭示了人为来源硒的引入是导致田地土壤高硒的主要原因, 也就是说当地村民对田地的耕作方式是引入硒的主要途径。

**责任作者简介:**朱建明(1969—), 男, 博士, 研究员, 从事环境与生物、同位素地球化学研究; E-mail: zhu Jianming@vip.skleg.cn.

**致谢(Acknowledgements):**本研究中使用的连续化学提取方案得益于美国 UIUC 大学地质系 Johnson 教授提供的帮助, 美国 UIUC 大学地质系的黄方博士校对了本文的英文摘要, 谨此致谢。

## References:

- Fordyce F M, Zhang G, Green K, *et al.* 2000. Soil, grain and water chemistry in relation to human selenium-responsive disease in Enshi District, China[J]. *Appl Geochemistry*, 15:117—132
- Frankenberger W T, Benson S. 1994. Selenium in environment [M]. New York: Marcel Dekker, 1—416
- Kulp T R, Pratt L M. 2004. Speciation and weathering of selenium in Upper Cretaceous chalk and shale from South Dakota and Wyoming, USA[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(18):3687—3701
- Luo K L, Xu L R, Tan J A, *et al.* 2004. Selenium source in the selenosis area of the Daba region, South Qinling Mountain, China [J]. *Environmental Geology*, 45(3):426—432
- Martens D A, Suarez D L. 1997. Selenium speciation of marine shales, alluvial soils, and evaporation basin soils of California[J]. *J Environ Quality*, 26: 424—432
- Song C Z. 1989. A brief description of the Yutangba sedimentary type selenium mineralization area in southwestern Hubei [J]. *Mineral Deposits*, 8(3): 83—88 (in Chinese)
- Tan J A, Zhu W Y, Wang W Y, *et al.* 2002. Selenium in soil and endemic diseases in China [J]. *The Science of Total Environment*, 284:227—235
- Wang Z J, Gao Y X. 2001. Biogeochemical cycling of selenium in Chinese environments[J]. *Applied Geochemistry*, 16:1345—1351
- Yang G Q, Wang S Z, Zhou R H, *et al.* 1981. Research on the etiology of an endemic disease characterized by loss of nails and hair in Enshi county [J]. *J Chinese Academy of Med*, 3 (Suppl.): 1—6 (in Chinese)
- Zhang G D, Ge X L, Zhang Y L, *et al.* 1998. Selenium geological and geochemical environmental background in Enshi, Hubei [J]. *Acta*

- Geosciencia Sinica, 19(1):59—67 (in Chinese)
- Zheng B S, Yan L R, Mao D J, *et al.* 1993. The selenium resource in southwestern Hubei province, China, and its exploitation strategy [J]. *J Natural Resour*, 8: 204—212 (in Chinese)
- Zhu J M, Li S H, Zuo W, *et al.* 2004a. The modes of occurrence of selenium in Se-rich carbonaceous rocks of Yutangba [J]. *Geochemica*, 33(6):634—640 (in Chinese)
- Zhu J M, Ling H W, Wang M S, *et al.* 2005. Distribution, Transportation and bioavailability of selenium in Yutangba, Hubei Province, China[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 42(5):835—843 (in Chinese)
- Zhu J M, Zheng B S, Su H C, *et al.* 2001a. New occurrence of native selenium and its preliminary investigation[J]. *Geochemica*, 30(3): 236—241 (in Chinese)
- Zhu J M, Zuo W, Liang X B, *et al.* 2004b. Occurrence of native selenium in Yutangba and its environmental implications[J]. *Applied Geochemistry*, 19(3): 461—467
- Zhu J M, Zheng B S. 2001b. Distribution of selenium in mini-landscape of Yutangba, Enshi, Hubei Province China [J]. *Applied Geochemistry*, 16:1333—1334
- 中文参考文献:**
- 宋成祖. 1989. 鄂西南渔塘坝沉积性硒矿化区概况[J]. *矿床地质*, 8(3): 83—88
- 杨光圻, 王淑真, 周瑞华, 等. 1981. 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*, 3(增刊):1—6
- 张光第, 葛晓立, 张绮玲, 等. 1998. 湖北恩施地区硒地质地球化学环境背景[J]. *地球学报*, 19(1):59—67
- 郑宝山, 严良荣, 毛大钧 等. 1993. 鄂西的硒资源及其开发战略研究[J]. *自然资源学报*, 8(3):204—212
- 朱建明, 李社红, 左维, 等. 2004a. 恩施渔塘坝富硒碳质岩中硒的赋存状态[J]. *地球化学*, 33(6):634—640
- 朱建明, 凌宏文, 王明仕, 等. 2005. 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*, 42(5):835—843
- 朱建明, 郑宝山, 苏宏灿, 等. 2001a. 自然硒的发现及其初步研究[J]. *地球化学*, 30(3):236—241