

# 湖北渔塘坝高硒环境中硒的分布、迁移 和生物可利用性\*

朱建明<sup>1</sup> 凌宏文<sup>1</sup> 王明仕<sup>1,2</sup> 李社红<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 湖北省恩施州妇幼保健院, 湖北恩施 445000)

**摘要** 渔塘坝是中国恩施地区较为典型的高硒地区之一, 对整个渔塘坝土壤硒、植物硒和水硒及其变化趋势的研究表明, 含硒较高的土壤和植物主要分布于西北部富硒碳质岩石出露地段、上坝和下坝地段。在对应的土壤和植物间, 硒含量无明显的相关关系, 这表明植物对硒的利用并不完全受土壤总硒的影响。30 多年来, 坝内土壤硒含量基本无变化, 而植物硒含量呈现明显的降低趋势, 说明土壤中植物可利用性硒已降低。尽管在流经富硒碳质岩层或废弃的石煤堆旁能够采集到较高的水硒样品, 但水硒含量基本无变化的现象说明, 在无人活动的干预下, 富硒地段硒的释放已进入了稳定的平衡阶段。

渔塘坝硒的分布除与富硒碳质岩石的出露特征、地形特征有关外, 还与硒的迁移途径有关。渔塘坝西北部地区出露的富硒碳质岩石仅为高硒区的形成提供了必要条件, 而导致坝内高硒土壤形成的主要原因是当地村民的土地耕种方式, 如石煤熏土作肥或石煤与石灰的混合来改良土壤等, 并进而引起硒在食物链中的富集, 且这种影响是长远的。因此, 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, 渔塘坝仍然是硒中毒可能发生的高风险区, 且恩施所有的高硒区也应当是硒中毒的风险区。

**关键词** 硒分布; 硒迁移; 硒利用; 硒中毒; 渔塘坝

**中图分类号** P595 **文献标识码** A

硒是人体和动物不可缺少的微量元素, 具有有益和有害的双重生物学功能。硒摄入不足, 能够引起缺硒性疾病<sup>[1-3]</sup>; 摄入过量, 又能导致硒中毒的发生<sup>[3-5]</sup>。中国马鞍型分布的自然低硒带始于东北的黑龙江省延伸至地处西南边陲的云南省, 缺硒性疾病主要分布在这个低硒带内<sup>[1-3]</sup>。硒中毒的最早发现见于 20 世纪 60 年代初期, 陕西紫阳和湖北恩施两个高硒区内均有人畜硒中毒的报告<sup>[4,5]</sup>。数十年间, 恩施地区人硒中毒已发现 477 例, 猪硒中毒发病数估计已在 1 万头以上, 且至今仍有发生和报道<sup>[6-8]</sup>。渔塘坝是恩施地区较为典型的高硒地区之一<sup>[9,10]</sup>, 硒中毒于 1963 年秋季在坝内居民中突然开始流行, 23 人中 19 人具有硒中毒症状, 而牲畜亦因硒中毒全部死亡, 村民不得不迁居它处<sup>[7,8]</sup>。

渔塘坝富硒地层是其北部 210 m 处的二叠系茅口组顶部碳质硅质岩。在此层位, 杨光圻等<sup>[4,5]</sup>曾

采到含硒量高达 84 123 mg kg<sup>-1</sup> 的石煤样品。郑宝山等<sup>[9]</sup>、宋成祖<sup>[11]</sup> 分别采到过含硒量为 6 471 mg kg<sup>-1</sup>、8 390 mg kg<sup>-1</sup> 的富硒碳质硅质岩样品, 而我们则采集到含硒量高达 30 g kg<sup>-1</sup> 的高碳质泥岩样品, 且发现了自然硒, 并认为自然硒是恩施地区富硒碳质岩中硒存在的主要初始状态<sup>[12,13]</sup>。Fordyce 等<sup>[14]</sup> 与张光第等<sup>[15]</sup> 的研究认为, 高硒地区土壤硒含量的变化是局部岩石学特征、地质构造和地形坡度综合作用的结果, 土壤总硒及其 pH 控制着土壤的生物可利用态硒(溶解态硒)<sup>[14]</sup>。朱建明等<sup>[10]</sup> 对渔塘坝上坝面积约 0.01 km<sup>2</sup> 中的土壤、玉米硒进行了详细研究, 得出了微地形特征是影响土壤及玉米硒的主要因素。但这些研究并未解释硒的迁移途径, 也未考虑人类活动对硒迁移的影响, 且后者的研究仅局限于几乎封闭的渔塘坝上坝小盆地, 未开展整个渔塘坝的工作。近年来由于地方经济的发展,

\* 国家自然科学基金项目(40373040, 40103007)资助

作者简介: 朱建明(1969-), 男, 研究员, 从事环境与微生物地球化学、硒同位素地球化学研究。E-mail: jmzhu69@sohu.com

收稿日期: 2004-07-22; 收到修改稿日期: 2004-10-24

私自开挖石煤的事件时常发生,“石煤作肥”和高硒土壤复垦的现象也开始出现,人类活动是否影响硒的分布和迁移应当给予考虑。在结合前期工作的基础上,本研究开展了整个渔塘坝地区硒分布的综合调查,探讨了硒的分布规律、迁移途径和可能的影响因素,并建议当地政府在目前的硒资源开发、利用方面应当保持合理规划和使用的慎重态度。

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区概况

渔塘坝地处鄂西南恩施市双河乡北部,是一近于封闭的、北东—西南向延伸的条状小盆地,总面积约 0.03 km<sup>2</sup>。年均降水量超过 1 300 mm,平均温度 12.7 °C ~ 17.2 °C,属中—强化学风化区<sup>[10]</sup>。坝内出露的地层主要是三叠系、二叠系。三叠系大冶组石灰岩是坝内出露的主要基岩,其硒含量一般小于

1 mg kg<sup>-1</sup><sup>[9]</sup>。

### 1.2 样品采集

本研究中,采集的样品包括岩石、土壤、地表水、岩石层间水和植物样。样点为网格化布样(图 1),并尽量保持与富硒岩层的走向和倾向方向一致,样点的平均间距约为 40 m,每一样点同时采集土壤和植物样品。在山的斜坡处,发育的土壤已经过搬运,基岩与土壤间的继承关系不明显,未采集基岩样,而其他土壤与基岩继承关系比较明显的位置则采集了相应的基岩样品。坝内土壤因发育的不甚充分,未形成明显的土壤发生层,故一般采集近地表约 0 ~ 30 cm 的混合样,局部土壤发育较好的地段,采集了土壤剖面样。样品自然风干,剔除植物残根后,用四分法取 100 ~ 200 g,其中 1/2 样品在玛瑙研磨机上研磨至 100 目(0.15 mm)以上,室温下贮存,样品总数 157 个。

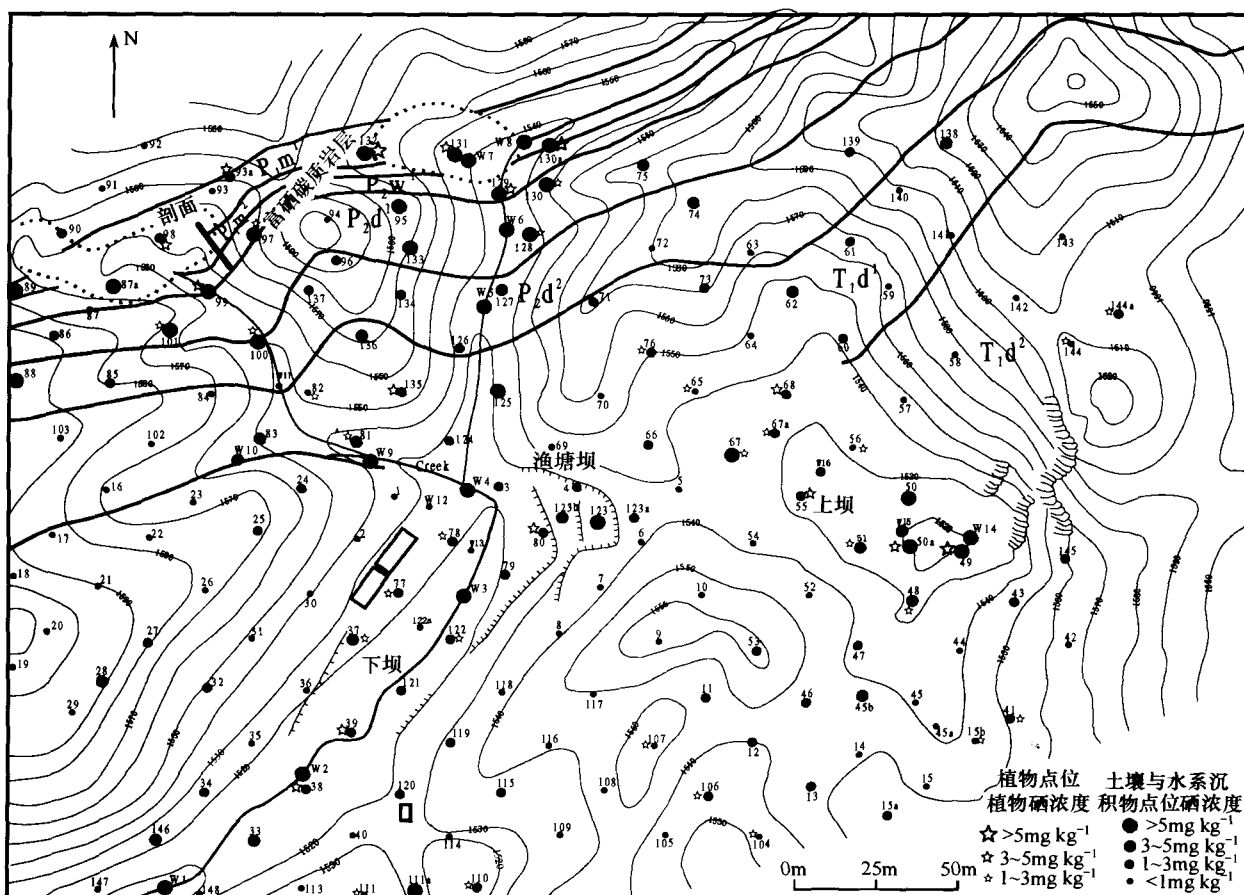


图 1 渔塘坝简明地质地形及采样点与点位土壤、植物硒含量分布图

Fig. 1 A schematic geological and topographic map of Yutangba showing the sampling sites and Se levels

植物样品采自土壤样品的同一点位,植物种类有 12 种,同一点位上采集了不同种类的植物,样品总数 150 个。植物样品用自来水快速冲洗 3 次,再用去离子水冲洗 3 次,于 40~50℃ 低温烘干后,用植物碎样机研碎至 80 目(0.2 mm)。密封储存于聚乙烯塑料样品袋中,备用。水样的采集主要集中在季节性水溪上,沿逆流方向采集,同时在流经“废弃石煤堆”旁的水溪进行了加密采样,也采集了渔塘坝灰岩层间水和碳质硅质岩层间水,pH 值为现场原位测定。采集的水样一份滴加硝酸后保存(另一份未加硝酸),并在 48 h 内运回实验室,用 0.45 μm 孔径滤膜过滤后,立即进行硒含量的分析。所有的水样自样品采集至硒的含量分析,保存时间均不超过 2 周。

### 1.3 分析方法

所有土壤和植物样品的分析主要使用荧光分析法,仪器是岛津 RF-540 荧光检测仪。方法精密度 3.6% ( $n=6$ ),硒回收率 90.8%~100.6%。水硒分析使用配有塞曼背景校正的石墨炉原子吸收法(PC5100),特高硒岩石样品的分析使用分光光度法,

详细分析方法参见文献(1)。

## 2 结果

### 2.1 渔塘坝土壤中硒的分布

整个渔塘坝土壤硒含量的变化范围为 0.10~39.04 mg kg<sup>-1</sup>,在扣除硒含量大于 100 mg kg<sup>-1</sup> 的 5 个特高硒样品后,算术平均值为 3.38 ± 6.03 mg kg<sup>-1</sup> (表 1),稍大于中国硒过剩区的土壤基准值 3 mg kg<sup>-1</sup>[1,2]。土壤硒的几何均值为 1.48 mg kg<sup>-1</sup>,与美国西部土壤 95% 置信度时的基准上限值 1.4 mg kg<sup>-1</sup> 相当<sup>[16]</sup>,并且分别是中国高硒区(0.40 mg kg<sup>-1</sup>)和硒缺乏地区(0.125 mg kg<sup>-1</sup>)的 3.7 倍和 11 倍<sup>[1,2]</sup>。土壤硒基于算术平均的变异系数为 178%,表明土壤中硒的分布是显著不均一的,与我们前期得出的结果一致<sup>[10]</sup>。图 1 中,可以发现高硒土壤主要分布在渔塘坝的三个地段,既上坝、下坝和富硒碳质岩层的出露区,其硒含量分别为 7.93 ± 10.55 mg kg<sup>-1</sup>(几何均值 3.61 mg kg<sup>-1</sup>)、2.38 ± 0.71

表 1 湖北渔塘坝上坝、下坝和西北部富硒碳质岩出露区土壤和植物硒含量

Table 1 Se contents in soil and plant in Shangba, Xiaba and northwestern part of Yutangba, Hubei Province

地区 Locations	样品类型 Sample type	最小值 Minimum (μg g <sup>-1</sup> )	最大值 Maximum (μg g <sup>-1</sup> )	A <sup>3)</sup> (μg g <sup>-1</sup> )	G <sup>4)</sup> (μg g <sup>-1</sup> )	n <sup>5)</sup>
上坝区 Upper part	土壤 Soil	0.36	28.92	7.93 ± 10.55	3.61	10
	植物 Plant	1.12	5.72	3.02 ± 1.52	2.65	10
下坝区 Down part	土壤 Soil	1.28	3.45	2.38 ± 0.71	2.28	11
	植物 Plant	0.31	4.82	2.28 ± 1.55	1.74	10
碳质岩出露区 Outcrops of Se-rich rocks	土壤 <sup>1)</sup> Soil	0.63	39.04	13.62 ± 9.97	9.56	19
	植物 <sup>2)</sup> Plant	0.14	11.61	2.11 ± 2.74	0.93	19
白云岩出露区 Outcrops of dolostone	土壤 Soil	2.35	3.87	2.98 ± 0.58	2.93	6
	植物 Plant	0.15	1.48	0.51 ± 0.49	0.38	6
其他地段 Other areas	土壤 Soil	0.10	4.90	1.00 ± 0.88	0.73	68
	植物 Plant	0.053	2.22	0.43 ± 0.46	0.27	68
整个渔塘坝区 The whole area	总土壤 <sup>1)</sup> Soil, total Se	0.10	39.04	3.38 ± 6.03	1.48	157
	总植物 <sup>2)</sup> Plant, total Se	0.053	11.61	0.94 ± 1.45	0.42	150

1) 不包括硒浓度大于 200 μg g<sup>-1</sup> 的两个样品 Without calculating two soil samples in which Se content were greater than 200 μg g<sup>-1</sup>; 2) 不包括硒浓度大于 100 μg g<sup>-1</sup> 的 5 个样品 Without calculating five plant samples in which Se content were greater than 100 μg g<sup>-1</sup>; 3) A: 平均值 ± 标准差 Mean ± SD; 4) G: 几何均值 Geometric mean; 5) n: 样品数 Numbers of samples

(1) 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. 中国科学院博士学位论文, 2001

mg kg<sup>-1</sup> (几何均值 2.28 mg kg<sup>-1</sup>) 和 13.61 ± 9.97 mg kg<sup>-1</sup> (几何均值 9.56 mg kg<sup>-1</sup>)。与 Fordyce 等报道的土壤硒浓度的几何均值比较<sup>[14,15]</sup>, 只有富硒碳质岩层出露区的土壤硒含量相当于高硒中毒村 (9.46 mg kg<sup>-1</sup>) 的土壤硒含量, 而上坝和下坝的土壤硒含量均小于高硒非中毒村 (7.06 mg kg<sup>-1</sup>) 和高硒中毒村的<sup>[14,15]</sup> 的土壤硒含量。渔塘坝地区硒的整体分布是富硒碳质岩层出露区的土壤硒含量高于上坝土壤硒含量, 而下坝土壤硒含量最低。

## 2.2 渔塘坝植物硒的分布

不同种类植物中硒的含量是不相同的。黄瓜香 (*Callicarpa* sp.)、艾蒿 (*Artemisia argyi* levl. et. Vant)、玉米 (*Zea mays* L.)、大厥 (*Pteridium aquilium* L. *kuhu* var. *latiusculum* (DESV.) *underw*)、线尾蕨 (*Dryodthri-*

*um okuboanum* (*makino*) *ching*) 的硒含量 (表 2) 分别为 0.18 ± 0.033 mg kg<sup>-1</sup>、1.81 ± 1.37 mg kg<sup>-1</sup>、1.48 ± 1.45 mg kg<sup>-1</sup>、0.63 ± 1.61 mg kg<sup>-1</sup> 和 0.48 ± 0.73 mg kg<sup>-1</sup>。未发现硒的指示或蓄硒植物, 尽管在废弃石煤堆的土壤中采集到了高达 259.8 ± 7.09 mg kg<sup>-1</sup> 的艾蒿样品。硒含量较高的植物也主要分布在渔塘坝的上坝、下坝和富硒碳质岩层出露区。这些地段的植物硒含量平均值分别为 2.65 mg kg<sup>-1</sup>、1.74 mg kg<sup>-1</sup> 和 0.93 mg kg<sup>-1</sup>。下坝玉米中的平均硒含量为 1.74 mg kg<sup>-1</sup>, 大于高硒中毒村的 1.38 mg kg<sup>-1</sup><sup>[14,15]</sup>, 分别是高硒非中毒村 (0.198 mg kg<sup>-1</sup>)<sup>[14,15]</sup> 和中国平均玉米硒 (0.029 mg kg<sup>-1</sup>, *n* = 726)<sup>[17]</sup> 的 8 倍和 60 多倍, 但低于前期研究的报道值 3.85 mg kg<sup>-1</sup> (*n* = 130)<sup>[10]</sup>。

表 2 湖北渔塘坝主要植物种类中硒的含量

Table 2 Se contents in dominant species of plants growing in Yutangba, Hubei Province

植物种类 Plant species	最小值 Minimum (μg g <sup>-1</sup> )	最大值 Maximum (μg g <sup>-1</sup> )	A <sup>4)</sup> (μg g <sup>-1</sup> )	G <sup>5)</sup> (μg g <sup>-1</sup> )	n <sup>6)</sup>
黄瓜香 <i>Callicarpa</i> sp.	0.14	0.23	0.18 ± 0.03	0.18	5
艾蒿 <sup>1)</sup> <i>Artemisia argyi</i> levl. et. Vant	0.26	5.72	1.81 ± 1.37	1.39	28
玉米 <i>Zea mays</i> L.	0.17	4.82	1.48 ± 1.45	0.91	20
大厥 <i>Pteridium aquilium</i> L. <i>kuhu</i> var. <i>latiusculum</i> (DESV.) <i>underw</i>	0.053	11.61	0.63 ± 1.61	0.25	57
线尾蕨 <i>Dryodthrium okuboanum</i> ( <i>makino</i> ) <i>ching</i>	0.086	3.16	0.48 ± 0.73	0.26	39
总植物 <sup>2)</sup> Plant, total Se	0.053	11.61	0.94 ± 1.45	0.42	150
总土壤 <sup>3)</sup> Soils, total Se	0.10	39.04	3.38 ± 6.03	1.48	157

1) 不包括废弃石煤堆中艾蒿的最高硒浓度 259.8 ± 7.1 μg g<sup>-1</sup> Without counting the sample in which Se content were 259.8 ± 7.1 μg g<sup>-1</sup>; 2) 不包括硒浓度大于 200 μg g<sup>-1</sup> 的两个样品 Without counting the two soil samples in which Se content were greater than 200 μg g<sup>-1</sup>; 3) 不包括硒浓度大于 100 μg g<sup>-1</sup> 的 5 个样品 Without counting the five plant samples in which Se content were greater than 100 μg g<sup>-1</sup>; 4) A: 平均值 ± 标准差 Mean ± SD; 5) G: 几何均值 Geometric mean; 6) n: 样品数 Numbers of samples

整个渔塘坝植物中硒的空间分布也是显著不均一的。植物硒分布除与其生长的土壤有关外, 与硒的迁移和利用途径也有关系。比如, 在渔塘坝下坝小溪边采集到的玉米硒含量明显高于远离河岸的玉米, 而在废弃石煤堆或其复垦的土壤中, 艾蒿中的硒含量可达 200 mg kg<sup>-1</sup> 以上, 显著高于上坝艾蒿中的硒含量。在上述三个地段中, 植物硒含量的分布是生长于上坝中的最高, 下坝其次, 而富硒碳质岩出露区的最低。

## 2.3 渔塘坝水系沉积物与水中硒的分布

高硒非中毒村和高硒中毒村的主要水化学类型

为 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 型, 渔塘坝小溪水为 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 型<sup>[14]</sup>, 且水溪 pH 与张光第等<sup>[15]</sup> 的报道类似, 从上游到下游 pH 的变化范围为 6.1 至 6.6。溪水硒的变化范围为 40 ~ 94 μg L<sup>-1</sup>, 几何平均值 56.52 μg L<sup>-1</sup> (*n* = 12), 大于 Fordyce 等有关高硒中毒村水硒的报道值, 是恩施地区低硒病村的 300 倍<sup>[14]</sup>, 同时也是世界卫生组织 (WHO) 和美国环境保护总署 (USEPA) 建议最大饮水硒 10 μg L<sup>-1</sup> 的 5 倍多<sup>[16]</sup>。较高的水硒样品在富硒碳质岩层附近或流经废弃石煤堆的地段容易采集到, 但水中硒的分布总体而言是上游水硒含量稍高于下游水硒。

水系沉积物中有许多碳质硅质岩和碳质页岩的碎块,其硒浓度变化范围为  $8.8 \sim 15.91 \text{ mg kg}^{-1}$ , 几何平均值为  $11.81 \text{ mg kg}^{-1}$  ( $n = 10$ ), 大于美国西部复垦区的水系沉积物值 ( $3.5 \sim 7.1 \text{ mg kg}^{-1}$ ), 且约是美国西部 95% 置信度的土壤硒基准值 ( $1.4 \text{ mg kg}^{-1}$ ) 的 8 倍<sup>[16]</sup>。与土壤硒和植物硒的空间分布比较, 从上游到下游水系沉积物中硒 ( $12.09 \pm 2.49 \text{ mg kg}^{-1}$ ) 变化范围不大, 分布比较均匀, 这可能与 1963 年以来再没有山洪出现有关。

### 3 讨 论

#### 3.1 渔塘坝硒的迁移

渔塘坝处于双河向斜北西翼, 下伏的基岩主要是泥质页岩、粉沙质泥岩和灰岩。这些岩石的硒含量普遍低于  $0.5 \text{ mg kg}^{-1}$ 。根据土壤与其成土母岩的关系, 这些岩石风化后发育形成的土壤硒含量一般是较低的, 也就是说, 渔塘坝土壤硒含量应当是不高的。但化学分析的数据与理论的推测相反, 渔塘坝土壤硒的含量已属于高硒。由图 1 可知, 渔塘坝是三面环山的一个峡谷型小盆地, 地形北高南低, 处于一个相对封闭的自然地理环境。渔塘坝西北部的富硒岩层, 相对封闭的上、下坝小盆地, 以及西北部山区的两条小山沟共同构成了一个完整的、高硒的地球化学景观。其西北部出露的含硒极高的二叠纪茅口组和含硒相对较低的吴家坪组富硒碳质岩层, 为渔塘坝中的土壤和植物提供了硒的来源。这一认识已为许多研究者所认可, 但并没有说明硒以何种形式迁移到渔塘坝内的<sup>[4-10, 14, 15]</sup>。

渔塘坝高硒土壤主要分布于西北部富硒碳质岩石出露区、上坝和下坝地区。渔塘坝北部富硒岩层的倾向几乎是正南向(图 1), 岩石中硒含量也非常高。特高硒的富硒层位(矿点)一般位于潜水面附近<sup>[18]</sup>, 硒的迁移主要以三种途径进行自然迁移, 既地表水、地下水和固体块砾、碎屑。对地下水中硒的迁移而言, 尽管存在有利于风化产物迁移的地层产状, 但位于其上部的大隆组泥质页岩、泥岩和大冶组的灰岩是阻碍地下水中硒进行水平方向迁移的天然屏障, 非常低的灰岩层间水硒含量 ( $0.30 \sim 1.60 \mu\text{g L}^{-1}$ ) 可以说明这一点。因此, 硒在地表水体中的迁移是可能的一种途径。对西北部的富硒岩层而言, 小溪是其岩石碎块和水溶性硒迁移的唯一途径, 小溪沉积物中的大量富硒碳质岩碎块也证明了这一点, 但这是 20 世纪 60 年代渔塘坝爆发山洪的

结果, 而以后再没有出现过山洪, 且山洪形成的山麓堆积被开辟成田地后, 形成的高硒面积也是有限的。与此比较, 渔塘坝村民采挖石煤与烧制石灰的历史久远, 石灰的原料是茅口组的石灰岩, 燃料是碳质富硒岩层(石煤)<sup>[4, 5]</sup>, 两者都可就地取材, 极为方便。沿着富硒岩层的走向, 石灰窑星罗棋布, 富硒岩石的块砾、碎屑和烧制石灰的废渣随地抛弃, 堆积后达数米至数十米高。当溪水流经这些数十年前的废弃石煤堆时, 水硒含量 ( $94 \mu\text{g L}^{-1}$ ) 可增加到平均水硒 ( $49 \mu\text{g L}^{-1}$ , 2002 年测定) 的 2 倍左右。此外, 30 年前, 当地农民为垦荒种田, 习惯于石煤熏土作底肥, 将采挖的石煤作为燃料, 将土壤置于石煤火上熏炕, 然后再将石煤的灰渣和熏过的土壤(火土)当作肥料施于田地土壤中以增加肥力, 同时再向田地中施撒石灰来改良田地土壤<sup>[4-7]</sup>。我们知道, 石煤中硒主要以元素硒的形成存在<sup>[12, 13]</sup>, 在这种碱性下将有利于元素硒的氧化, 形成亚硒酸盐或活性较强的硒酸盐离子, 并可导致石煤中硒在前期风化阶段的骤然释放和后期长久的缓慢释放<sup>[19-22]</sup>。我们于 1999 年在渔塘坝田地土壤的采样过程中, 发现了土壤剖面中依然存在石煤与石灰的混合层。尽管现在已不存在过去石煤熏土作底肥的农作方式, 但田间土壤中仍有未完全风化的富硒碳质岩石碎粒, 这表明当地居民的耕作方式不仅显著地增加了田地土壤的硒含量, 而且遗留的石煤废渣已成为田地土壤中硒的稳定来源。因此, 就渔塘坝硒的迁移而言, 富硒碳质岩石只是提供了高硒区形成的必要条件, 而硒的迁移则主要是通过地表水和当地居民的机械搬运, 其中后者对硒的迁移更加显著、明显。

#### 3.2 硒的生物可利用性

渔塘坝土壤硒的分布是高度不均一的, 正如我们前期研究得出的结论一样<sup>[10]</sup>。局域岩石硒的变化和微地形特征都对硒的分布有影响<sup>[10, 14, 15]</sup>, 而人类活动的因素更不可忽略。渔塘坝上坝和下坝土壤中已无人为了增加硒的来源, 石煤熏土作底肥的现象现今已不再存在, 仅是过去遗留在田地中富硒石煤的残渣碎粒。渔塘坝土壤硒在过去 30 多年间的降低趋势并不明显(表 3), 硒的来源除溪水和植物草灰或残体输入硒外, 就是过去村民加入的富硒石煤渣。尽管后者在玉米田地土壤中处于相对封闭的还原环境(有水存在), 硒的释放相对比较缓慢, 但同植物或水硒的输入比较, 这部分硒应当是土壤硒的主要来源。

表 3 湖北渔塘坝土壤、玉米和水中硒的变化趋势(1966~1999)

Table 3 Variation of selenium in soil, corn and water in Yutangba, Hubei Province from 1966 to 1999 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )

取样时间 Sampling time	土壤硒 Se in soil		玉米硒 Se in corn		溪水硒 Se in water		来源 Source
	$n^{1)}$	$A^{2)}$	$n^{1)}$	$A^{2)}$	$n^{1)}$	A	
	1966	6	$7.86 \pm 0.69$	5	14.6	4	
1989	9	$5.48 \pm 6.41$					郑宝山等 Zheng B S, <i>et al</i> <sup>[9]</sup>
1992	28	$4.06 \pm 1.24$	130	$6.47 \pm 4.29$			朱建明等 Zhu J M, <i>et al</i> <sup>[10]</sup>
1996	5	$4.99 \pm 2.38$	5	3.4	1	50	Fordyce 等 Fordyce F M, <i>et al</i> <sup>[14]</sup>
1999	21	$5.02 \pm 2.49$	10	$2.28 \pm 1.55$	10	$51.90 \pm 7.80$	本研究 This study

1)  $n$ : 样品数 Numbers of samples; 2)  $A$ : 平均值  $\pm$  标准差 Mean  $\pm$  SD

同 30 年前比较, 溪水中硒已由原来的  $139 \mu\text{g L}^{-1}$  变为现在的  $52.33 \pm 8.13 \mu\text{g L}^{-1}$ , 且近年来并无多大的变化, 这表明小溪上游的富硒碳质岩层为溪水中硒提供了稳定的硒源, 硒的释放速率也相对比较稳定, 而且灰岩或泥岩的含硒较低的层间水在汇水过程中, 并没有引起渔塘坝小河水硒的太大变化, 小河水硒的变化应当直接与流经富硒地段的岩石有关。采集的高硒水样一般都位于废弃石煤堆角的小溪边。溪水是渔塘坝下坝玉米地的灌溉水, 尽管其硒含量远低于富硒岩石和土壤硒含量, 但也能够为下坝土壤提供硒的来源, 并且成为河岸附近土壤中的可利用性硒。在河岸旁田地中采集的两个玉米样品的平均硒含量为  $4.72 \pm 0.13 \text{ mg kg}^{-1}$ , 明显高于远离河岸田地的玉米硒含量 ( $1.23 \pm 0.06 \text{ mg kg}^{-1}$ ,  $n = 2$ )。

渔塘坝植物硒的分布类似于土壤硒的分布, 含硒较高的植物样品也主要分布在高硒土壤区。植物硒含量的数据也表明, 植物对土壤硒的利用与植物种类有关, 同一地段不同植物种类样品中硒的含量不同, 但植物对土壤硒的吸收也与土壤中硒形态、土壤组成及 pH、Eh 等条件<sup>[22-24]</sup> 有关。渔塘坝土壤硒的来源普遍认为是西北部富硒石煤层, 且西北部土壤硒是上坝和下坝的 3 倍多, 但西北部植物硒含量, 在剔除特高硒的植物样品后, 却仅为上坝和下坝中植物硒的 1/2 左右(表 1)。富硒石煤层中的硒主要以元素硒的形式存在<sup>[12,13]</sup>, 还原与亚还原条件下自然硒的可利用性很低, 转化速率也非常缓慢<sup>[19-22]</sup>。白云岩出露区的平均土壤硒含量虽然大于下坝土壤硒, 但下坝植物硒含量是白云岩出露区植物硒含量的 4 倍多, 与背景区植物中硒的浓度相当。这说明西北部富硒岩石出露区土壤中植物可利用性硒相对较低, 尽管张光第等<sup>[15]</sup> 认为渔塘坝土壤是相对低总

硒, 高水溶性硒。值得关注的是, 废弃石煤堆上人为开垦的荒地和田地中却采集到了高达  $450 \text{ mg kg}^{-1}$  (湿重) 和  $259 \text{ mg kg}^{-1}$  (干重) 的魔芋和艾蒿样品, 这表明人类活动对硒形态转化和释放的贡献是巨大的。Zawislanski 等<sup>[19, 22]</sup>、Tokunaga 等<sup>[20, 21]</sup> 的研究均表明, 土壤、沉积物中硒一旦暴露于空气中, 极易氧化, 发生形态上的转变。时间和温度是影响土壤残余态硒转化为水溶态硒的主要因素。

自从杨光圻等报道恩施地区硒中毒发生以来, 许多中国学者并没有就恩施某一特定地区(如渔塘坝)的硒变化趋势进行长期的监测。我们搜集了不同学者历年来发表的有关渔塘坝工作的数据, 由表 3 可以看到, 渔塘坝玉米硒含量呈现逐渐降低的趋势, 就是在上坝的最高硒点采集到的玉米籽含硒也仅为  $16.88 \text{ mg kg}^{-1}$ , 没有再出现过类似于杨光圻等<sup>[4]</sup> 曾报道过的  $44 \text{ mg kg}^{-1}$ , 而今天在渔塘坝采到含硒  $16.88 \text{ mg kg}^{-1}$  的玉米籽样品也是很困难的。土壤硒的自然逸失表现为硒的亏损, 由于过去遗留的石煤残渣的存在, 土壤硒含量是高的, 然而植物硒水平的降低趋势表明, 尽管张光第等<sup>[15]</sup> 和 Fordyce 等<sup>[14]</sup> 认为渔塘坝土壤水溶性硒 ( $23.51 \pm 20.34 \mu\text{g L}^{-1}$ ) 是高的, 但水溶性硒与 30 多年前的比较 ( $35.4 \pm 4.5 \mu\text{g L}^{-1}$ )<sup>[4]</sup>, 已明显降低。此外, 渔塘坝村民因硒中毒的发生而迁居他乡后, 渔塘坝已基本回到了无人活动的自然状态。在无人类活动的干扰下, 硒处于相对稳定的自然环境, 使土壤中植物可利用性硒逐渐减少。

### 3.3 人类活动对硒迁移和利用的影响

许多研究者都认为渔塘坝硒中毒的发生是人为和自然因素综合作用的结果<sup>[4-10]</sup>, 但从未考虑过人类活动对硒迁移和生物可利用性的影响。渔塘坝土壤硒的分布与富硒碳质岩层的地质特征、出露面积、

微地形特征和溪水硒的含量等因素有关,但我们认为应当考虑人类活动的因素。尽管不同种类、不同地质环境中植物硒的含量存在差异,然而在对渔塘坝 150 多个植物样品中硒的研究过程中发现,在整个渔塘坝,高硒植物样品无一例外地均采自富硒碳质岩层的开挖处、废弃石煤堆和人类活动的区域,特别是废弃的煤渣堆和人为开垦的斜坡山地与洼地。如果将这些植物硒数据结合产出环境进行分析,可以得知 30 多年来在无人类活动或干扰的地段中植物硒是较低的,以线尾蕨( $0.26 \text{ mg kg}^{-1}$ )和大蕨( $0.25 \text{ mg kg}^{-1}$ )为代表;而当地居民的耕作区或目前的荒地中植物硒含量相对较高,以玉米( $0.91 \text{ mg kg}^{-1}$ )、艾蒿( $1.39 \text{ mg kg}^{-1}$ )为代表。由此可以看出,渔塘坝人为活动过程中,某种程度上也是食物链累积硒的过程,且对食物链中硒的富集起着积极的推动作用。

自从 20 世纪 60 年代初硒中毒发生后,渔塘坝村民基本已全部迁居他乡,渔塘坝基本又回到了无人活动的自然状态,原有的上坝玉米地早已成了荒地,仅在下坝中保留了部分田地。石煤熏土作肥和石灰改善田地土壤的传统耕作习惯已消失,也没有来自人类活动过程中产生的硒的直接输入。土壤中可供利用的水溶性硒降低,植物可利用性硒和植物硒含量也逐年下降,但上坝洼地和石煤堆上高硒植物的产出表明,尽管植物硒随着时间的推移出现了衰减趋势,没有当初硒中毒爆发性流行时的高,但人类活动的影响是长远的。

近年来为了发展经济的需要,个别村民又开始开挖富硒碳质岩层、烧制石灰和拓荒种田。一旦渔塘坝北部的富硒碳质岩层和废弃堆积物被重新开挖,已形成的平衡遭到破坏,大量的自然硒有可能被氧化而发生形态上的转变,富硒碳质岩石的破碎和使用就能够导致水溶性硒的骤然增长,并会导致食物链硒的突然升高。如果这样的情况发生,那么硒中毒的发生仍有可能。因此,渔塘坝等恩施的高硒地区依然是硒中毒可能发生的高风险区。

## 4 结 论

从村民迁出渔塘坝后的 30 多年以来,渔塘坝土壤中硒的浓度并没有呈现降低的趋势,其几何均值  $1.48 \text{ mg kg}^{-1}$  与美国西部复垦地区土壤硒的上限值相当,仍然属于富硒地区。但不同地段土壤硒含量的差异较大,其中西北部富硒碳质岩石出露区的土

壤硒含量最高,其次是上坝土壤,下坝土壤硒含量最低。含硒较高的植物也主要分布在这三个地区,但与土壤硒不同的是,上坝植物硒平均值最高,下坝其次,而西北部富硒碳质岩石出露区的植物硒平均值却最低。这说明植物对硒的利用并不完全受控于土壤总硒,还与土壤的可利用态硒或水溶态硒有关。与土壤硒变化趋势不同的是,植物硒的浓度已呈现逐渐降低的趋势,含硒特高的植物已很难在渔塘坝的田地中采集到,这说明土壤中植物可利用性硒已明显减少。溪水硒的变化也不明显,尽管在流经富硒碳质岩层或废弃的石煤堆旁能够采集到较高的水硒样品,但水硒基本无变化的现象已说明在上述富硒地段,硒的氧化与释放已达到了平稳的、稳定阶段。

渔塘坝硒的分布除与富硒碳质岩石的出露特征、地形特征有关外,还与硒的迁移途径有关。渔塘坝西北部地区出露的富硒碳质岩石仅为高硒区的形成提供了必要条件,而导致坝内高硒土壤形成的主要原因是当地村民对土地的耕种方式,石煤熏土作肥或石煤与石灰混合施用用来改良土壤的耕作方式直接导致了田地中的高硒,并进而引起硒在食物链中的富集,当地村民这种耕作方式的影响是比较长远的。近年来地方经济的发展,当地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,渔塘坝仍然是硒中毒可能发生的高风险区,且恩施所有的高硒区内也存在着硒中毒的风险。

## 参 考 文 献

- [1] Tan J A, Zhu W Y, Wang W Y, *et al.* Selenium in soil and endemic diseases in China. *The Science of Total Environment*, 2002, 284: 227 ~ 235
- [2] Tan J A, Huang Y J. Selenium in geo-ecosystem and its relation to endemic diseases in China. *Water, Air and Soil Pollution*, 1991, 57/58: 59 ~ 65
- [3] Wang Z J, Gao Y X. Biogeochemical cycling of selenium in Chinese environments. *Applied Geochemistry*, 2001, 16: 1 345 ~ 1 351
- [4] 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. *中国医学科学院学报*, 1981, 3(增刊): 1 ~ 6. Yang G Q, Wang S Z, Zhou R H, *et al.* Research on the etiology of an endemic disease characterized by loss of nails and hair in Enshi county (In Chinese). *J. Chinese Academy of Med.*, 1981, 3(Suppl.): 1 ~ 6
- [5] Yang G Q, Wang S Z, Zhou R H, *et al.* Endemic selenium intoxi-

- cation of humans in China. *Am. J. Clin. Nutr.*, 1983, 37: 872 ~ 881
- [6] 毛大钧, 苏宏灿. 鄂西自治州硒中毒的地理因素. *湖北预防医学杂志*, 1993, 4(3): 23 ~ 25. Mao D J, Su H C. Geographic factors affecting selenium poisoning in southwestern Hubei Province (In Chinese). *Hubei J. Preventive Med.*, 1993, 4(3): 23 ~ 25
- [7] 毛大钧, 苏宏灿, 严良荣, 等. 鄂西自治州硒中毒流行病学调查分析. *中国地方病学杂志*, 1990, 9(5): 311 ~ 314. Mao D J, Su H C, Yan L R, *et al.* An epidemiologic investigation on selenium poisoning in southwestern Hubei Province (In Chinese). *Chinese Journal of Endemiology*, 1990, 9(5): 311 ~ 314
- [8] 毛大钧, 郑宝山, 苏宏灿. 渔塘坝硒中毒的医学地理特征. *地方病通报*, 1997, 12(2): 59 ~ 61. Mao D J, Zheng B S, Su H C. The medical geography characteristics of Se-poisoning in Yutangba (In Chinese). *Endemic Diseases Bull.*, 1997, 12(2): 59 ~ 61
- [9] 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. *科学通报*, 1992, 11: 1 027 ~ 1 029. Zheng B S, Hong Y T, Zhao W, *et al.* The Se-rich carbonaceous siliceous rock and endemic Se poisoning in southwest Hubei, China (In Chinese). *Chinese Sci. Bull.*, 1992, 37: 1 027 ~ 1 029
- [10] Zhu J M, Zheng B S. Distribution of selenium in mini-landscape of Yutangba, Enshi, Hubei Province, China. *Applied Geochemistry*, 2001, 16: 1 333 ~ 1 344
- [11] 宋成祖. 鄂西南渔塘坝沉积性硒矿化区概况. *矿床地质*, 1989, 8(3): 83 ~ 88. Song C Z. A brief description of the Yutangba sedimentary type selenium mineralization area in southwestern Hubei (In Chinese). *Mineral Deposits*, 1989, 8(3): 83 ~ 88
- [12] 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. *地球化学*, 2001, 30(3): 236 ~ 241. Zhu J M, Zheng B S, Su H C, *et al.* New occurrence of native selenium and its preliminary investigation (In Chinese). *Geochimica*, 2001, 30(3): 236 ~ 241
- [13] Zhu J M, Zuo W, Liang X B, *et al.* Occurrence of native selenium in Yutangba and its environmental implications. *Applied Geochem.*, 2004, 19(3): 461 ~ 467
- [14] Fordyce F M, Zhang G, Green K. Soil, grain and water chemistry in relation to human selenium-responsive disease in Enshi District, China. *Appl. Geochem.*, 2000, 15: 117 ~ 132
- [15] 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. *地球学报*, 1998, 19(1): 59 ~ 67. Zhang G D, Ge X L, Zhang Y L, *et al.* Selenium geological and geochemical environmental background in Enshi, Hubei (In Chinese). *Acta Geoscientia Sinica*, 1998, 19(1): 59 ~ 67
- [16] Presser T S, Sylvester M A, Low W H. Bioaccumulation of selenium from natural geologic sources in Western States and its potential consequences. *Environmental Management*, 1994, 18(3): 423 ~ 436
- [17] 苏琪. 中国饲料、牧草含硒量分布图说明书. 北京: 中国农业科技出版社, 1985. Su Q. Simple Introduction to the Distributional Map of Selenium Content of Herbage and Feedstuff in China (In Chinese). Beijing: Agricultural Science and Technology Press of China, 1985
- [18] 王鸿发, 李均权. 湖北恩施双河硒矿床地质特征. *湖北地质*, 1996, 10(2): 10 ~ 21. Wang H F, Li J Q. Geological characteristics of Shuanghe selenium deposit in Enshi, Hubei Province (In Chinese). *Hubei Geology*, 1996, 10(2): 10 ~ 21
- [19] Zawislanski P T, Zavarin M. Nature and rates of selenium transformation: A laboratory study of Kesterson Reservoir soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1996, 60: 791 ~ 800
- [20] 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. *Water, Air and Soil Pollution*, 1991, 57/58: 31 ~ 41
- [21] Tokunaga T K, Pickering I J, Gordon E Brown Jr. Selenium transformation in ponded sediments. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1996, 60: 781 ~ 790
- [22] Zawislanski P T, Benson S M, Terberg R, *et al.* Selenium speciation, solubility, and mobility in land-disposed dredged sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, 37: 2 415 ~ 2 420
- [23] Arvy M P. Some aspects of selenium relationships in soils and plants. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 1992, 23(13/14): 1 397 ~ 1 407
- [24] Johnsson L. Selenium uptake by plants as a function of soil type, organic matter content and pH. *Plant and Soil*, 1991, 133: 57 ~ 64



## DISTRIBUTION, TRANSPORTATION AND BIOAVAILABILITY OF SELENIUM IN YUTANGBA, HUBEI PROVINCE, CHINA

Zhu Jianming<sup>1</sup> Ling Hongwen<sup>1</sup> Wang Mingshi<sup>1,2</sup> Li Shehong<sup>1</sup> Su Hongcan<sup>3</sup>

(1 *State Key Lab. of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China*)

(2 *The Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China*)

(3 *Maternity and Child-care Center in Enshi Prefecture, Enshi, Hubei 445000, China*)

**Abstract** Yutangba is one of the most typical high-Se areas in Enshi Prefecture in China. Comprehensive studies were conducted in order to better understand distribution and variation of selenium in soils, plants and water bodies of Yutangba. The results show that high-Se plants and soils are mainly distributed in the northwestern part, Shangba and Xiaba of Yutangba, where exposure of Se-rich carbonaceous strata is found. No significantly positive relationship between soil Se and plant Se was found, which indicates Se uptake by plants is not always controlled by concentration of total Se in the soil. In the past 30 years, selenium content in the soil has remained almost unchanged whereas plant Se has showed a significant declining trend, indicating that in the soil Se available to plants has obviously decreased. Although water samples high in Se can be collected from streams flowing through the Se-rich carbonaceous strata or abandoned stone coal spoils, no obvious variation of Se content in water was observed, demonstrating that the release of Se has reached a geochemical equilibrium.

The distribution of Se in Yutangba, apart from topographic and geological factors with regard to Se-rich rocks, is also related to pathways of Se transportation. The exposed Se-rich carbonaceous strata in the northwestern part of Yutangba is a necessary condition for developing high-Se areas, but the high-Se soil in Shangba and Xiaba of Yutangba is attributed to human activities such as cultivation and mining. Local farmers often use Se-rich "stone coals" as fertilizer or soil amendment, thus leading to Se further accumulation in food chain, of which the impact is long term. Therefore should the local government not take adequate measures or make reasonable planning for the exploitation of the Se resources in Enshi Prefecture, the risk of Se poisoning is still very high in Yutangba and some other high-Se places in Enshi Prefecture.

**Key words** Distribution of Se; Se transportation; Se bioavailability; Se poisoning; Yutangba