

湖北恩施渔塘坝自然硒的分布及其环境意义

朱建明¹⁾, 梁小兵¹⁾, 李社红¹⁾, 左维^{1,2,3)}, 苏宏灿⁴⁾

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) 中国科学院国家天文台, 北京, 100012

4) 湖北省恩施州妇幼保健院, 恩施, 445000

内容提要: 自然硒在渔塘坝富硒碳质岩层及其附近的土壤、废弃“石煤”堆中广泛发育。渔塘坝自然硒的空间分布与富硒碳质岩层密切相关, 其纵向分布整体与富硒碳质岩层的走向一致, 局部地段呈片状或环带状; 横向上沿着富硒碳质岩层的倾向方向, 从二叠纪茅口组的碳质硅质岩层到吴家坪组的碳质页岩层, 自然硒的发现由易到难。渔塘坝当前的地质环境有利于自然硒的形成和保存, 且一旦在表生环境形成后将会在特殊的地段发生次生富集。但是, 自然硒形成的地质环境一旦被人类活动打破, 暴露于地表的自然硒也能够发生迅速的氧化而再次迁移, 进入河流和当地居民的食物链系统。因此, 渔塘坝及恩施地区广泛分布的富硒碳质岩层为硒中毒的发生提供了必要条件, 当荒地开垦或开挖“石煤”等人类活动为自然硒的氧化和迁移提供充分条件时, 硒中毒的发生仍将不可避免。

关键词: 自然硒; 富硒碳质岩层; 硒中毒; 渔塘坝; 恩施

自杨光圻于1981年报道恩施渔塘坝人群爆发性硒中毒(杨光圻等, 1981; Yang et al., 1983)和湖北第二地质大队发现渔塘坝硒矿化区以来(宋成祖, 1989; 王鸿发等, 1996), 恩施州硒的资源开发及其环境效应问题已引起诸多学者的高度关注。王鸿发等(1996)报道了恩施富硒碳质岩层的时空分布, 郑宝山等(1992)、苏宏灿等(1990)、毛大钧等(1990, 1993)于1988年开始全面调查恩施州黑色富硒岩层的出露及高硒区成因, 并就硒的分布规律和硒中毒进行了流行病学与医学地理特征的调查分析。研究表明, 恩施地方性硒中毒的发生与环境富硒碳质岩的出露和人为利用有关, 但并非所有的富硒碳质岩出露的高硒区就有硒中毒的发生(李家熙等, 2000; Fordyce et al., 2000; 朱建明, 2001)。李家熙等在近期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, 提出了渔塘坝型和新塘坝模式, 预测了硒中毒可能发生的风险区(张光第等, 1998; 李家熙等, 2000), 宋成祖(1995)则探讨了渔塘坝硒污染的自然和人为因素。但上述研究都着重探讨硒过剩地球化学环境的宏观特征, 而富硒碳质岩中硒的赋存状态、风化过程中硒的形态转变

等微观特征方面还缺乏系统深入的研究。

渔塘坝是恩施州内较为典型的高硒地区之一(杨光圻等, 1981; Yang et al., 1983; 朱建明, 2001; 雒昆利等, 2001, 2002; 雒昆利, 2003), 也是中国及世界上发生过人群硒中毒爆发性流行的典型病区之一(杨光圻等, 1981; Yang et al., 1983)。杨光圻等(1981, 1983)在此采集到含硒高达84123mg/kg的“石煤”样品, 但未报道“石煤”中硒的存在形式。宋成祖(1989)、郑宝山等(1992)分别在渔塘坝二叠系茅口组采到含硒高达8390mg/kg、6471mg/kg的碳质硅质岩样品, 并分别对样品中硒的赋存状态进行了初步研究。前者认为硒主要以有机碳吸附状态存在, 后者推测硒主要以自然硒微粒的形式与碳粒(?)共生, 但硒的实际存在形式并不清楚。朱建明等于1998年开始重点研究渔塘坝及恩施地区富硒碳质岩中硒的赋存状态, 率先在渔塘坝的废弃石煤堆和富硒碳质岩及其岩层的断裂面上发现了微米级至厘米级的自然硒微粒及其系列硒化物, 并根据自然硒的形成机制与产出环境, 在成因类型上将其分为三种, 即原生成因、次生成因和“石煤”自然过程形成的粗大硒晶体(朱建明等, 2001, 2004a; Zhu et al., 2004b)。首次证实了渔塘坝自然硒的存在, 并对渔塘坝环境中

注: 本文为国家自然科学基金项目(编号 40103007, 40373040)资助成果。

收稿日期: 2004-08-02; 改回日期: 2005-01-10; 责任编辑: 周健。

作者简介: 朱建明, 1969年生, 博士, 研究员。现主要从事环境与微生物地球化学、硒同位素地球化学研究工作。Email: jmzhu69@sohu.com。

硒的异常富集机制提出了新的解释。

元素硒早在1817年就被瑞典化学家 Berzelius 发现,但因产出稀少研究甚浅,报道不多。中国西南地区几个特殊的高硒环境为系统研究硒的生物地球化学提供了良好的场所,笔者前期的文章也重点强调自然硒的产出环境、特征、成因分类和一些硒矿物(朱建明等,2004a; Zhu et al., 2004b),而有关自然硒的分布、演化规律及其环境效应方面的研究相对较少。本文重点探讨湖北恩施渔塘坝中自然硒的分布、与硒中毒的可能关系及其潜在的环境影响,并借此文以点带面地指出恩施州内自然硒的可能分布地区。

1 样品和分析方法

渔塘坝地处鄂西南恩施市原双河乡北部(现属新塘乡下坝村),是一近于封闭的、北东—南西向延伸的条状小盆地。坝内基岩主要是三叠系的石灰岩、二叠系茅口组的富硒碳质岩层(碳质硅质岩、硅质碳质页岩和碳质页岩,当地居民把这些岩石统称为“石煤”)位于渔塘坝盆地北端约200m处。该岩层为北—南西走向,延伸约25km,宽13~16m。采样点位富硒岩层的走向布置,从西向东编号为 No. 1、No. 2、No. 4和 No. 3 (图1)。四个采样点位均位于渔塘坝矿段内,点位 No. 1、No. 2位于渔塘坝的正北, No. 4、No. 3位于原下坝村的正北方,其中 No. 2和 No. 4间的距离约800m。No. 1、No. 3是50、60年代生产的“石煤”及石灰窑废渣的堆放地,其中 No. 1点已被开垦为种植魔芋或其他蔬菜的实验用田,是富含“石煤”碎屑的半成土,样品数1个。No. 3样品主要采自有大量自然硒晶体出现的石灰窑废渣边缘部分,样品数5个。No. 2的样品采自富硒碳质岩层,样品包括碳质硅质岩、硅质碳质页岩和高碳质页岩,为刻槽取样,样品数33个。No. 4的样品采自碳质页岩堆的风化地段,样品数4个。所有采集样品(个别含水)一般密封于聚乙烯塑料样品袋(重量一般为0.5~2kg。样品运回实验室后,部分岩石样品立即用真空冷冻干燥(仪器型号:YJ-1MP),对含水的样品须先置于冰箱冷冻,再进行冷冻干燥。

采样点位的样品在干燥后均制作了光片和部分在喷镀碳膜后置于配带能谱的电子显微镜Y1010B-AMRAY,能谱 Thermo Noran EDL JSM-840A,能谱 Kevex 2003)下观察。电镜操作的加速电压分别是25 kV 和15

kV,电流10 nA,电子束直径约1.5 μ m。样品中晶型完整、颗粒粗大的自然硒晶体可在双目镜下挑选获得,并利用 X-射线晶体分析仪(JF-1, 35kV \times 10mA, 1~2h)进行矿物成分和结构的鉴定。

高硒样品中硒含量的测定主要是分光光度法(朱建明,2001),仪器是岛津 UV-3000。由于样品中硒含量极高(一般大于500mg/kg),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(Johnson 教授,伊利诺伊大学香槟分校)。实验过程中,每批样品中平行样的重复率为10%。据平行样的多次测定值显示,样品中硒含量 $\geq 2\%$ 的,变异系数在5.27%~12.0%之间;硒含

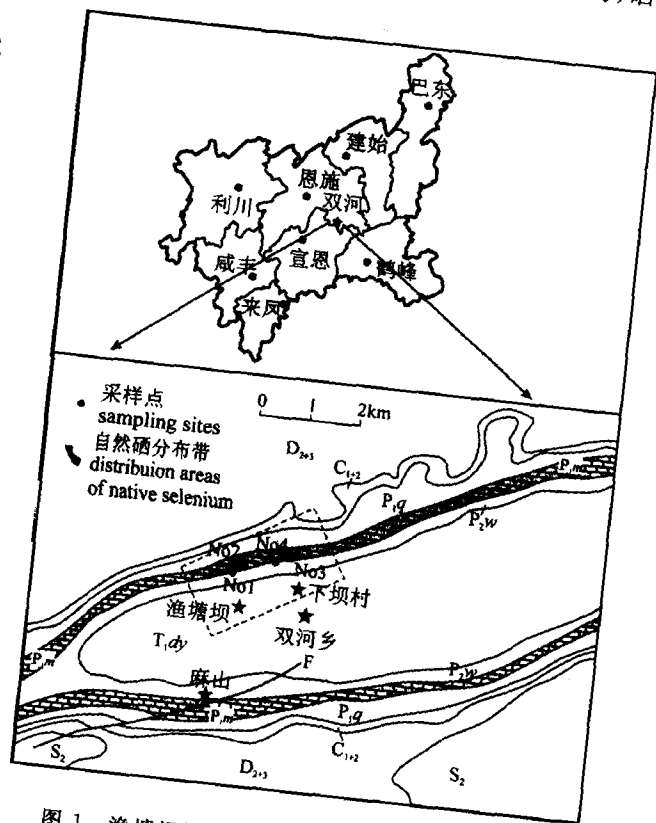


图 1 渔塘坝简明地质图和自然硒的可能分布带
Fig. 1 The sketch geological map of Yutangba showing the probable native selenium occurring areas
T_{1dy}—结晶灰岩与藻灰岩; P_{2w}—泥质砂岩、碳质页岩和碳质硅质岩; P_{1m}—碳质硅质岩、碳质页岩与碳质泥岩; P_{1q}—结晶灰岩与白云岩; C₁₊₂—白云岩、白云质灰岩和灰岩; D₂₊₃—灰岩、页岩和砂岩; S₂—粉砂岩、生物碎屑灰岩和页岩; F—倾向滑移断层
T_{1dy}—Crystalline limestone and algal limestone; P_{2w}—muddy siltstone, carbonaceous shale and siliceous rock; P_{1m}—carbonaceous siliceous rock, carbonaceous shale and mudstone; P_{1q}—crystalline limestone and dolostone; C₁₊₂—dolostone, dolomitic limestone and limestone; D₂₊₃—limestone, shale and sandstone; S₂—fine sandstone, bioclastic limestone and shale; F—dip-slip faults

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 Johnson 教授所测样品的结果对比也比较吻合,说明本研究中采用的分析方法基本是稳定和可靠的。

2 研究结果

2.1 自然硒的出现

No. 2、No. 3 点位产出的自然硒已经过了详细的研究(Zhu et al., 2004b),然而值得一提的是,在对 No. 2 点位剖面岩石样品的进一步研究中,我们在碳质硅质岩细小裂隙的表面上发现了一些微小针状的硒晶体,同时在碳质页岩所夹的高碳质泥岩中,我们也找到了微小呈颗粒团聚体的自然硒(图版 I-1)。上述自然硒的发现应当能够说明渔塘坝北部的富硒岩层中正发生着硒的氧化还原过程,次生成因的自然硒有可能正在形成。

No. 1 点位土壤样品中的硒含量是760mg/kg, No. 4 点位研究的两个样品硒含量分别是20087mg/kg 和26753mg/kg(表1)。如果以标准条件下(1atm, 25 $^{\circ}\text{C}$)pH-Eh 图中0~14的 pH 范围内都能够形成自然硒的初始硒浓度为基准值(约是78mg/kg),样品中如此高的硒含量应当有自然硒或硒化物的存在。在扫描电镜(SEM-EDX)下研究这两个点位样品的光片时, No. 1 土壤样品中发现了2~10 μm 间的几个自然硒颗粒(图版 I-2)和宽约50 μm 、长约230 μm 的铜硒化物颗粒(图版 I-3),在其周边是一些较小的铜硒化物颗粒,且在大颗粒的表面上可以明显看到网状风化的痕迹,而在其边缘部分硒含量明显高于内部硒含量(EDX 谱线扫描),表明可能有自然硒的形成。No. 4 点位的几个废渣样品中均发现了分别长25 μm 、宽15 μm (图版 I-4)和长15 μm 、宽6 μm 的自然硒颗粒,两颗粒的边界都比较模糊,内部有空洞和小蚀坑。但 Fz2 样品中发现的另一自然硒颗粒除边

界比较模糊外,内部也不清晰,此颗粒已处于风化中。上述结果说明,渔塘坝村 No. 1、No. 2 和原下坝村 No. 3、No. 4 的采样点位均有自然硒的存在,且近地表土壤中的部分自然硒已发生氧化。

2.2 自然硒的空间分布

渔塘坝自然硒在空间纵向上的分布主要是沿着富硒碳质岩层走向展布。富硒碳质岩层为北东东—南西西走向,岩层陡倾斜。该岩层中多有当地居民开挖“石煤”形成的矿洞和在其临近地段烧石灰形成的废弃矿渣堆以及富含石煤碎屑的高硒土壤。从上述自然硒发现的四个点位来看,富硒碳质岩层附近的高硒土壤和过去人为开挖“石煤”的废弃堆积物及石灰窑的旧址上都可能自然硒的出现。在这些地段,自然硒的分布多呈片状、环带状,特别是在 No. 3 点位,自然硒晶体及其集合体(有的可以说是块状金属硒)在废渣堆的边缘形成了宽约10cm、长约25m 的自然硒带。空间横向上则是沿着富硒岩层的倾向方向,从二叠系茅口组的碳质硅质岩层到吴家坪组的碳质页岩层,大颗粒自然硒的发现由易到难,其中碳质硅质岩层的断层面上和高碳质泥岩中极易找到晶体状的自然硒。新鲜碳质硅质岩中极难找到大颗粒的自然硒,但碳质硅质岩所夹的高碳质泥岩中却极易发现,而在碳质页岩所夹的高碳质泥岩中又相对比较困难。比较不同风化程度富硒碳质岩石样品的近边 X 射线吸收精细结构谱(XNEFS),表明自然硒是新鲜富硒碳质岩中硒的主要存在形式。总的来说,自然硒发现的难易程度可能与岩石类型、产状及硒含量的高低有关。自然硒在渔塘坝的空间分布与富硒岩层密切相关。富硒碳质岩层的走向、出露面积的大小、岩石风化程度及人为耕地开垦等活动都影响着自然硒在这些地区的空间分布。

3 分析与讨论

渔塘坝发现的自然硒有原生成因也有次生成因。次生成因的自然硒主要在暴露地表的富硒碳质岩石或岩石内硒矿物、含硒矿物的风化过程中形成,如在富含水的高碳质泥岩和邻近地段的高硒土壤中,都极易发现微米级和初具晶形的自然硒颗粒。原生成因的自然硒主要赋存于新鲜的富硒碳质岩中,成岩时期以元素硒的形式参与成岩或在成岩过程中形成的,而在成岩期后其存在形式并未发生变化。富硒碳质岩中的自然硒颗粒细微,一般是微米至纳米级,直接赋存于硅质介质或以有机质吸附与包裹的形式存在(温汉捷等,2003;Zhu et al., 2004b)。富硒

表 1 渔塘坝几个特高硒样品硒含量(mg/kg)

Table 1 Selenium content in several higher-Se samples from Yutangba (mg/kg)

采样点位	样号	硒含量	采样点位	样号	硒含量
NO. 1	soil1	760.0	NO. 4	Fz1	20086.7
NO. 2	Cp04	29349.5		Fz2	26752.8
	Cp0151	2052.6		Fz3	883.5
	Cp0211	2631.9		Fz4	25164.7
NO. 3	Se-5	31201.1			

碳质岩中总有机质含量范围是3%~26%, 平均17.8% (朱建明, 2001)。有机质的前质体主要是细菌与藻类生物, 成岩环境为还原或厌氧环境 (Yao et al., 2002)。硒是一种反映氧化还原条件变化的敏感元素 (Masscheleyn et al., 1990), 且微生物是自然界中控制硒形态转化的主要因素之一 (Doran, 1982; Stolz et al., 1999), 在成岩环境中硒极易从氧化态硒还原为元素硒或更为还原的硒化物。元素硒一旦在相对还原的环境中形成, 其氧化的速率将非常缓慢 (Dowdle et al., 1998), 自然硒在原始沉积环境中将表现为逐步累积的过程。因此, 从渔塘坝新鲜富硒碳质岩中及其邻近高硒土壤中自然硒的发现, 我们可以推测, 自然硒不仅存在于渔塘坝的富硒碳质岩中, 也应当在恩施地区广泛出露的富硒碳质岩及其形成分布面积约两千多平方千米的高硒土壤中存在。

pH—Eh 条件是影响硒形态转化的主要因素 (Masscheleyn et al., 1990)。自然硒在正常的 pH—Eh 条件下具有较宽的稳定范围, 且在酸性环境中的稳定性高于碱性环境 (Herring, 1991; Séby et al., 2001)。但当自然硒一旦暴露于空气中, 部分自然硒会在短时间内迅速发生氧化, 形成可迁移和易被生物利用的硒氧离子 (SeO_3^{2-} 、 SeO_4^{2-})。Zawislanski 等 (1996)、Tokunaga 等 (1991, 1996) 的研究均表明, 土壤、沉积物中自然硒极易在空气中氧化, 发生形态上的转变, 并认为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。而 Zawislanski 等 (2003) 近期的研究则证明了自然硒或有机态硒在不同阶段氧化速率上的差异, 初始阶段的快速氧化和后期的缓慢氧化。Huggins 等 (1996) 也证实了暴露煤中自然硒的快速氧化。同时, 在我们所发现的较大硒晶体的晶面上也观察到了溶蚀的痕迹以及原位形成的更小硒晶体 (朱建明, 2001; Zhu et al., 2004b), 尽管是比较稳定的六方自然硒晶体 (金属硒), 其抵抗氧化的能力强于更易氧化的生物成因的自然硒微粒 (无定型硒), 事实表明近地表废渣堆的自然硒晶体也能够被氧化。这也有可能就是我们为什么在同一地段风化的富硒碳质岩中难于发现较小的自然硒颗粒, 而单个较大的自然硒晶体颗粒较易发现的主要原因所在。

恩施自治州硒中毒病例均分布在富硒碳质岩出露区, 非富硒碳质岩出露区未见硒中毒病人。从首例硒中毒病人发现的1923年至1987年, 恩施州共发现硒中毒病人477例 (毛大钧等, 1990, 1993)。在过去的65年中, 以1959年至1963年间发生的硒中毒人数为

最多, 计338例, 占硒中毒总人数的70.8%。其中渔塘坝23人中有19人中毒, 牲畜全部死亡, 村民不得不迁居他处 (毛大钧等, 1997)。而在其他时间段内硒中毒病人仅139例, 这表明硒中毒的发生具有爆发和零星散发的特点。根据这种现象, 毛大钧等 (1997) 将爆发性硒中毒划分为干旱型、多雨型和污染型, 并将渔塘坝硒中毒发生的原因归结为雨—水型, 而郑宝山等 (1992) 则认为渔塘坝硒中毒是食物型。实际上, 居住在富硒碳质岩区的村民 (包括渔塘坝) 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, 使富硒碳质岩及其废弃堆物中的自然硒有条件氧化。1959年至1962年间的干旱和少雨, 耕地由水田 (水稻) 改为旱田 (玉米), 并用石煤熏土和添加石灰以改良土壤, 这更有利于自然硒的氧化和溶解态硒的形成。由于渔塘坝是一狭长的沟谷地, 1963年的大暴雨不仅将富含硒的岩石碎砾冲到洼地, 也必然把大量的硒带到田地中, 使硒在洼地中蓄积。充足的雨量和田地的干湿交替变化, 使田地中的可利用态硒急剧增加, 致使当年的粮食作物中硒含量骤然增高 (玉米34.89mg/kg) 而导致食用的村民发生硒中毒。渔塘坝富硒碳质岩为陡倾斜, 出露的面积较小, 而在富硒碳质岩层大面积水平出露的新塘、沙地等村, 硒中毒的人数也为最多。硒在新鲜的富硒碳质岩中主要以自然硒的形式存在, 富含自然硒的富硒碳质岩暴露地表后, 气候的干湿交替变化, 将出现初始岩石暴露阶段自然硒的快速氧化, 尽管赋存于硅质介质中的硒难于氧化 (Lussier et al., 2003)。如果人为活动使富硒岩石大面积暴露, 那么自然硒转化为硒氧离子的量也将骤然增加, 而硒氧离子是易迁移和可以被生物直接利用的, 1963年大暴雨无疑对硒的迁移和生物利用起到了催化作用, 致使恩施地区在1963年硒中毒的人数急剧增加。因此, 如果说恩施地区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”为自然硒的氧化和迁移提供了充分条件, 当硒的累积达到一定量或遇到适宜的气候条件时, 急性硒中毒的事件仍然会发生, 这就是为什么近年恩施州高硒区内又有硒中毒病例报道的可能原因。

渔塘坝与下坝村均位于富硒碳质岩层及其过去废弃堆积物的下端, 用于灌溉渔塘坝和下坝村农田的河水流经极富自然硒的废弃石煤堆和矿渣堆。河水的硒含量近几年来比较稳定, 常保持在 $51.90 \pm 7.80 \mu\text{g/L}$ 。这表明硒的氧化已比较缓慢, 硒的形态转

化已进入相对稳定的阶段,并且渔塘坝玉米中的硒浓度也呈现逐年降低的趋势,高硒的玉米已很难发现。但值得关注的是,在废弃石煤堆及其开垦的田地上,我们却采集到了分别高达259mg/kg和450mg/kg艾蒿与魔芋样品。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。一旦渔塘坝和下坝村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和发生迁移,硒中毒的发生将不可避免。因此,渔塘坝、下坝村等地依然是硒中毒发生的高风险区。

4 结论

无论是原生成因或次生成因的自然硒,在渔塘坝内均广泛发育。渔塘坝自然硒的空间分布与富硒碳质岩层密切相关,且自然硒极可能是恩施地区富硒碳质岩中硒存在的初始形态。自然硒在渔塘坝空间纵向上的分布主要是沿着富硒碳质岩层走向展布,呈片状或环带状;横向上则是沿着富硒碳质岩层的倾向方向,大颗粒自然硒的发现由易到难。富硒碳质岩层出露面积的大小、岩石类别、硒含量、风化程度及人为耕地开垦等活动都影响着自然硒在这些地区的空间分布。

暴露于地表的自然硒能够发生形态上的转变,形成可迁移或可供植物利用的硒氧离子。渔塘坝目前富硒碳质岩层及邻近地段的地质环境有利于次生自然硒的形成和保存,且一旦形成后自然硒将在特殊的地段发生次生富集。但是,有利于自然硒形成的环境一旦打破,暴露于地表的自然硒将发生氧化而再次迁移,进入河流和当地居民的食物链系统。因此,渔塘坝及恩施出露的富硒碳质岩层为硒中毒的发生提供了必要条件,当人为荒地开垦、开挖“石煤”和“石煤”废渣堆复垦等活动为自然硒的氧化和硒的迁移提供了充分条件而又无适当的保护措施,并当硒的累积达到一定量时,硒中毒仍然会发生。

致谢:文章撰写中得益于伊利诺伊大学香槟分校地质系 Johnson 教授研究小组的讨论,电镜使用过程中得到伊利诺伊大学香槟分校地质系 Lundstrom 教授和黄方先生的指导与帮助,郑国栋博士基于同步辐射的 XAFS 技术分析了富硒碳质岩样品中硒的形态,中国科学院地球化学研究所的陶发祥研究员和王仕禄副研究员在本文完稿过程中给予了无私的帮助,谨此致谢。

参 考 文 献

- 李家熙,张光弟,葛晓立,等. 2000. 人体硒缺乏与过剩的地球化学环境特征及其预测. 北京:地质出版社,1~204.
- 锥昆利,潘云唐,王五一,谭见安. 2001. 南秦岭早古生代地层含硒量及硒的分布规律. 地质论评,47(2):211~217.
- 锥昆利,徐立荣,向连华. 2002. 南秦岭大巴山区河流、泉水、井水的含硒量及其分布规律. 地质学报,76(3):389~394.
- 锥昆利. 2003. 陕南硒中毒区地层时代的厘定. 地质论评,49(4):383~388.
- 毛大均,苏宏灿,严良荣,等. 1990. 鄂西自治州硒中毒流行病学调查分析. 中国地方病学杂志,9(5):311.
- 毛大均,苏宏灿. 1993. 鄂西自治州硒中毒的地理因素. 湖北预防医学杂志,4(3):23~25.
- 毛大均,郑宝山,苏宏灿. 1997. 渔塘坝硒中毒的医学地理特征. 地方病通报,12(2):59~61.
- 宋成祖. 1989. 鄂西南渔塘坝沉积性硒矿化区概况. 矿床地质,8(3):83~88.
- 宋成祖. 1995. 鄂西南渔塘坝硒矿区硒污染成因探讨. 地质论评,41(2):121~126.
- 苏宏灿,严良荣,饶绍权,等. 1990. 鄂西自治州环境硒及高硒区成因的调查. 环境科学,11(2):86~91.
- 王鸿发,李均权. 1996. 湖北恩施双河硒矿床地质特征. 湖北地质,10(2):10~21.
- 温汉捷,裴愉卓,刘世荣. 2003. 硒在干酪根中的两种不同赋存状态: TEM 证据. 地球化学,32:21~27.
- 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. 中国医学科学院学报,3(增刊):1~6.
- 张光弟,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. 地球学报,19(1):59~67.
- 郑宝山,洪业汤,赵伟,等. 1992. 鄂西的富硒碳质硅质岩与地方性硒中毒. 科学通报,11:1027~1029.
- 朱建明. 2001. 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. 贵阳:中国科学院地球化学研究所,1~118.
- 朱建明,郑宝山,苏宏灿,等. 2001. 恩施渔塘坝自然硒的发现及其初步研究. 地球化学,30(3):236~241.
- 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. 地球化学,33(6):634~640.

References

- Belkin H E, Zheng Baoshan, Zhu Jianming. 2003. First Occurrence of mandarinoite in China. *Acta Geologica Sinica*, 77(2):169~172.
- Doran J W. 1982. Microorganisms and the biological cycling of selenium. *Advanced in Microbial Ecology*, 6:1~31.
- Dowdle P R, Oremland R S. 1998. Microbial oxidation of elemental selenium in soil slurries and bacterial cultures. *Environ. Sci. Technol.*, 32:3798~3755.
- 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. *Appl. Geochem.*, 15: 117~132.
- Herring J R. 1991. Selenium Geochemistry—a conspectus. In: Severson R C, Fisher J R, Scott E, et al. eds. *Proceeding of the 1990 Billings land reclamation symposium on selenium in arid and semiarid environments*, Western United States. Denver: U S Geological Survey, USGS Circular 1064:7~24.
- Huggins F E, Huffman G P. 1996. Modes of occurrence of trace

- elements in coal form XAFS spectroscopy. *International J. of Coal Geology*, 32:31~53.
- Li Jiayi, Zhang Guandi, Ge Xiaoli, et al. 2000. Prediction and geochemically environmental features of human selenium deficiency and excess. Beijing: Geological Publishing House, 1~204.
- Luo Kunli, Pan Yuntang, Wang Wuyi, Tan Jian'an. 2001. Selenium content and distribution pattern in the Paleozoic strata in the southern Qinling Mountains. *Geological Review*, 47(2): 211~217 (in Chinese with English abstract).
- Luo Kunli, Xu Lirong, Xiang Lianhua. 2002. Selenium content in the water of the rivers, springs and wells in the Daba Mountain area of the south Qinling Mountains and its distribution pattern. *Acta Geologica Sinica*, 76(3):389~394.
- Luo Kunli. 2003. The age of rock distribution in the selenosis region, South Shanxi Province. *Geological Review*, 49(4): 383~388 (in Chinese with English abstract).
- Lussier C, Veiga V, Baldwin S. 2003. The geochemistry of selenium associated with coal waste in the Elk River Vally, Canada. *Environmental Geology*, 44:905~913.
- Mao Dajun, Su Hongcan, Yan Liangrong, et al. 1990. An epidemiologic investigation on selenium poisoning in southwestern Hubei Province. *Chinese Journal of Endemiology*, 9(5):311~314 (in Chinese with English abstract).
- Mao Dajun, Su Hongcan. 1993. Geographic factors affecting selenium poisoning in southwestern Hubei Province. *Hubei J. Preventive Med.*, 4(3): 23~25 (in Chinese with English abstract).
- Mao Dajun, Zheng Baoshan, Su Hongcan. 1997. The medical geography characteristics of Se-poisoning in Yutangba. *Endemic Diseases Bull.*, 12: 59~61 (in Chinese with English abstract).
- Masscheleyn P, Delaune R D, Patrick W H Jr. 1990. Transformation of selenium as affected by sediment oxidation-reduction potential and pH. *Environ. Sci. Technol.*, 24(1):91~96.
- Séby F, Potin-Gautier M, Giffaut E, et al. 2001. A critical review of thermodynamic data of selenium species at 25°C. *Chemical Geology*, 171:173~194.
- Stolz J F, Oremland R S. 1999. Bacterial respiration of arsenic and selenium. *FEMS Microbiology Reviews*, 23: 615~627.
- Song Chengzu. 1989. A brief description of the Yutangba sedimentary type selenium mineralization area in southwestern Hubei. *Mineral Deposits*, 8: 83~88 (in Chinese with English abstract).
- Song Chenzu. 1995. The Yutangba selenium mining area in southwestern Hubei and origin of selenium pollution. *Geological Review*, 41(2): 121~126 (in Chinese with English abstract).
- Su Hongcan, Yan Liangrong, Rao Shaoquan, Mao Dajun. 1990. An investigation of selenium in environment and origin of high-Se areas in Enshi prefecture, Hubei Province. *Environmental Sciences*, 11(2):86~91 (in Chinese with English abstract).
- Tokunaga T K, Lopton D S, Benson S M, et al. 1991. Soil selenium fractionation, depth profiles and time trends in a vegetated site at Kesterson Reservoir. *Water Air and Soil Pollution*, 57~58:31~41.
- Tokunaga T K, Pickering I J, Gordon E Brown Jr. 1996. Selenium transformation in ponded sediments. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 60: 781~790.
- Wang Hongfa, Li Junquan. 1996. Geological characteristics of Shuanghe selenium deposit in Enshi, Hubei Province. *Hubei Geology*, 10(2):10~21 (in Chinese with English abstract).
- Wen Hanjie, Qiu Yuzhuo, Liu Shirong. 2003. Different occurrence of selenium in Kerogen: TEM evidence. *Geochimica*, 32(1):21~27 (in Chinese with English abstract).
- Yang Guangqi, Wang Shuzhen, Zhou Ruihua, et al. 1981. Research on the etiology of an endemic disease characterized by loss of nails and hair in Enshi County. *J. Chinese Academy of Med.*, 3 (Supp 2): 1~6 (in Chinese with English abstract).
- Yang G Q, Wang S Z, Zhou R H, et al. 1983. Endemic selenium intoxication of humans in China. *Am. J. Clin. Nutr.*, 37:872~881.
- Yao L B, Gao Z M, Yang Z S, et al. 2002. Origin of seleniferous cherts in Yutangba Se deposit, Southwest Enshi, Hubei Province. *Science in China (Series D)*, 45(8):741~754.
- Zhang Guangdi, Ge Xiaoli, Zhang Yiling, et al. 1998. Selenium geological and geochemical environmental background in Enshi, Hubei. *Acta Geoscientia Sinica*, 19(1):59~67 (in Chinese with English abstract).
- Zawislanski P T, Zavarin M. 1996. Nature and rates of selenium transformation: a laboratory study of Kesterson Reservoir soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 60: 791~800.
- Zawislanski P T, Benson S M, Terberg R, et al. 2003. Selenium Speciation, Solubility, and Mobility in Land-Disposed Dredged Sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 37:2415~2420.
- Zheng Baoshan, Hong Yetang, Zhao Wei, et al. 1992. The Se-rich carbonaceous siliceous rock and endemic selenium poisoning in southwest Hubei China. *Chinese Sci. Bull.*, 11: 1027~1029 (in Chinese).
- Zhu Jianming. 2001. Modes of occurrence of selenium in the black Se-rich rocks of Yutangba and its impact on the local environment. Guiyang: Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences. Ph.D dissertation (in Chinese with English abstract).
- Zhu Jianming, Zheng Baoshan, Su Hongcan, et al. 2001. New occurrence of native selenium and its preliminary investigation. *Geochimica*, 30(3): 236~241 (in Chinese with English abstract).
- Zhu Jianming, Li Shehong, Zuo Wei, et al. 2004a. The modes of occurrence of selenium in black Se-rich rocks of Yutangba. *Geochimica*, 33(6): 634~640 (in Chinese with English abstract).
- Zhu J M, Zuo W, Liang X B, et al. 2004b. Occurrence of native selenium in Yutangba and its environmental implications. *Applied Geochem.*, 19(3): 461~467.

The Distribution of Native Selenium in Yutangba and Its Environmental Significance

ZHU Jianming¹⁾, LIANG Xiaobing¹⁾, LI Shehong¹⁾, ZUO Wei^{1,2,3)}, SU Hongcan⁴⁾

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

2) Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100039

3) National Astronomical Observatories, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100012

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

Abstract

Yutangba, where a sudden incidence of human selenosis occurred in 1963, is located in the northern part of Shuanghe community about 81 km SE of Enshi City, Hubei Province, China. In Yutangba, native Se extensively exists within Se-rich carbonaceous rocks, abandoned stone coal spoils and high-Se soils close to Se-rich carbonaceous strata. The distribution of native Se is parallel with Se-rich carbonaceous strata, with local circles or strips. Selenium particles become sparse from the Permian Maokou to Wujiaping formation along the dip. Native Se is probably the main dominance, and once formed, will be re-deposited in special sites such as near water table. However, when Se-rich stone coal removed from deep as a fuel or fertilizer, a large amount of native Se will be quickly oxidized again and transformed to soluble Se, which will be enriched in local food via water irrigation systems. So, Se-rich carbonaceous strata are a necessary condition for the incidence of Selenosis, and human cultivating manner and activities such as mining stone coal as a fuel or fertilizer will provide a sufficient condition for oxidation of elemental Se and its transportation. When soluble Se is accumulated to a certain extent and is under the suitable environmental condition, selenosis would occur again in some places of Enshi Prefecture.

Key words: native Se; Se-poisoning; Se-rich carbonaceous rocks; Yutangba, Hubei

《地质论评》、《地质学报》(中、英文版)征稿简则

《地质论评》、《地质学报》是中国地质学会主办的地质科学学术刊物。《地质论评》主要登载新技术、新方法及各种探讨、争鸣、评述类论文。《地质学报》反映地质科学各分支学科及边缘学科中最新、最高水平的基础理论研究和基本地质问题研究成果。《地质学报》(中文版)和《地质学报》(英文版)分别独立刊载论文,并互登详细摘要,极少数论文可在两刊同时刊出。除非作者特别申明,编辑部有权根据专家和编委会意见,并征得作者同意,决定稿件最终登载于《地质学报》(中文版)、《地质学报》(英文版)或《地质论评》。

自2001年起,《地质学报》(中文版)和《地质论评》均改版为大16开(210 mm×297 mm)。2006年起,《地质学报》(中文版)改为月刊,《地质学报》(英文版)和《地质论评》为双月刊,三刊每期均为144页。

1. 《地质学报》、《地质论评》编辑部与作者在投稿方面有如下约定:① 作者应保证稿件不得一稿两投。作者应对所投稿件拥有无可争议的著作权。② 作者投稿时请尽量提供用计算机打印的清楚纸质稿件,图件应复印清楚。文稿和图件请作者自留底稿,以防原件丢失。③ 若网上投稿,请将文、图、表放入同一个 Microsoft Word 文件中(请作者自留图、表的原始文件,以备修改),且大小不宜超过2M,网上投稿的被接收与否以编辑部网上回信为准。不得将投向本编辑部的稿件同时投至其他刊物,否则视为一稿两投。④ 为了方便送审,寄打印稿的同时,可同时网上投递一份电子文档,要求同前条。⑤ 编辑部承诺一般在90日内给出刊用与否的通知。作者在90日内未收到通知时不应将稿件另投他刊。⑥ 对决定录用的稿件,作者应

根据编辑部提供的修改意见修改后,向编辑部提交载有论文全文的软盘、纸样和清绘好的图件(600dpi以上激光纸样亦可)。《地质论评》和《地质学报》(中文版)录用的稿件最好用方正(或华光)系统排版,若非方正(或华光)系统,请在原系统文件之外再拷贝一份纯文本文件。《地质学报》(英文版)则以 Microsoft Word 排版为好,且图形文件不要插入其中,必须提供单独的图形格式文件,文件大小不限。⑦ 稿件文责自负,若进行实质性修改,须征得作者同意。⑧ 稿件刊出后,将按规定支付稿酬。

2. 《地质学报》英文版:① 征集6页以下的短文和6~12页的长篇文章。② 凡是投向《地质学报》(英文版)的稿件,请尽量附相应的中文稿,以备审、编、校时准确理解原文含意。最好中、英文稿各两份。英文稿的行文必须规范、通顺,且提供完整的电子文件,以便及时送国内外专家审阅。③ 图件用英文标注,但需附中文标注的草图,以备审、校。

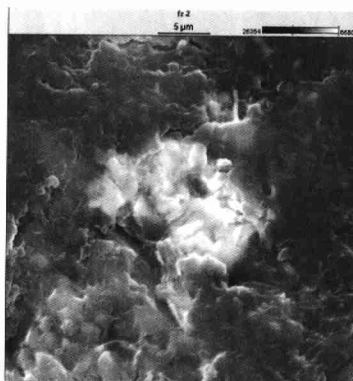
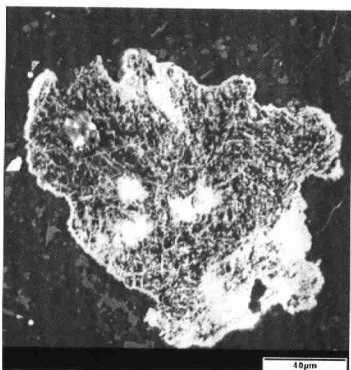
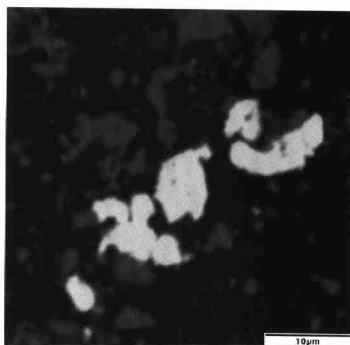
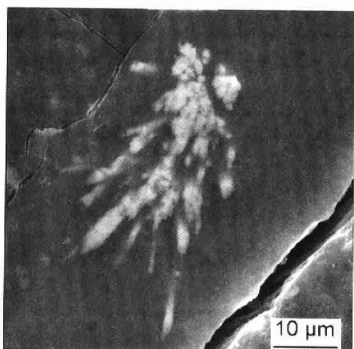
3. 对投稿内容的要求:

(1) 题目:文章标题要力求精炼、准确,一般不超过25个汉字。

(2) 作者:作者署名及署名顺序由作者自行确定,每一位作者应是文章真正的著作权人。

(3) 作者单位:是作者完成本文时的所在单位,请用全称,并注明所在城市及邮政编码。

(下转第442页)



1. 碳质页岩所夹碳质泥岩(cp015)中的自然硒团聚颗粒(SEM二次电子图像)。
2. 富硒碳质岩附近复垦土壤中的自然硒颗粒(SEM背散射图像)。

3. 富硒碳质岩附近复垦土壤中风化的铜硒化物颗粒(SEM二次电子图像)。
4. 废弃石煤堆风化土壤中的自然硒颗粒(SEM二次电子图像)。

23