

鄂西南恩施高硒土壤中硒的结合态与自然硒

秦海波^{1,2}, 朱建明¹, 李璐^{1,2}, 雷磊^{1,2}, 苏宏灿³

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

关键词: 硒结合态; 自然硒; 硒中毒; 高硒成因; 湖北恩施

自然界中硒能够以多种氧化态形式存在, 如 Se^0 、 SeO_3^{2-} 、 HSeO_3^- 、 H_2SeO_3 、 SeO_4^{2-} 和 H_2SeO_4 等。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。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。根据研究的目的和样品的属性, 提取方案通常分为三级、四级、五级和更加详细的八级。但这些连续提取方案, 主要针对一般的土壤和沉积物样品, 而未给出富含有机质的高硒土壤硒样品的提取方案。我们在结合 Kulp^[1] 等人连续提取方案的基础上, 使用单个样品和对硫化物/硒化物结合态硒使用强氧化性的吸收液, 提出了富硒地质样品中硒连续化学提取的改进方案。

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, 也是国内特高硒地质样品的产出地。渔塘坝北部出露的富硒碳质岩石, 普遍地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。我们在前期渔塘坝土壤硒分布研究的基础上, 使用改进的 7 步连续化学提取技术, 将渔塘坝土壤硒划分为水溶态、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, 研究了这 7 种结合态硒的分布, 并在硒结合态分布研究的结果上, 对元素态硒分布异常的样品进行了扫描电镜的观察, 确证了自然硒晶体的存在, 进一步探讨了渔塘坝田地土壤硒的来源和硒污染的途径。

研究的样品主要采自渔塘坝坝内的旱地土壤。

田地内种植的作物主要以玉米为主, 荒芜的田地则是以野蒿为主。进行连续化学提取的样品量一般为 0.2 g 或 0.5 g, 液固比为 50:1 或 20:1, 基本步骤是: (1) 超纯水用于水溶态硒的提取, 测定总硒和 4 价硒, 6 价硒和有机硒通过差减法求得; (2) 0.1 mol/L 的 $\text{K}_2\text{HPO}_4 + \text{KH}_2\text{PO}_4$ ($\text{pH} = 7.0$) 的混合液用于提取可交换态硒, 测定总硒和 4 价硒, 有机硒通过差减法求得; (3) 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液用于提取有机结合态硒, 测定总硒和 4 价硒, 有机硒通过差减法求得; (4) 1 mol/L 的 Na_2SO_3 溶液用于提取元素态硒; (5) 15% 的 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 溶液用于提取碳酸盐和铁锰氧化物结合态硒; (6) 1 mol/L 的自制 CrCl_2 与 12 mol/L 盐酸混合液用于提取硫化物和硒化物硒, 形成的 H_2Se 气体用 5 mL 的浓硝酸或 $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$ 的混合液吸收, 测定吸收液中的总硒; (7) $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$ 的混合消化液用于提取残渣态硒。所有样品中的硒使用氢化物-原子荧光法 (HG-AFS) 测定。使用标准参考物质 GSS-5 和 GSS-6 控制数据的准确度, 方法的精密度小于 10%。

为便于讨论和分析, 我们将土壤样品分为来自坝内田地的旱地土壤 (S37, S49, S50, S56, S88) 和富硒碳质岩石出露区的表层复垦土 (S10A, S99, S129, S132)。由图 1 可以得知, 坝内旱地土壤的水溶态硒 (F1) 极低, 复垦土壤中的水溶态硒也较低, 但比坝内土壤中硒要高些。坝内旱地可交换态硒 (F2) 的百分比比例总体上复垦土壤中的可交换态硒比例, 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。土壤有机结合态硒 (F3), 除了 S88 (1.33%), S56 (5.77%) 较低外, 其他土壤样品

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (40373040)

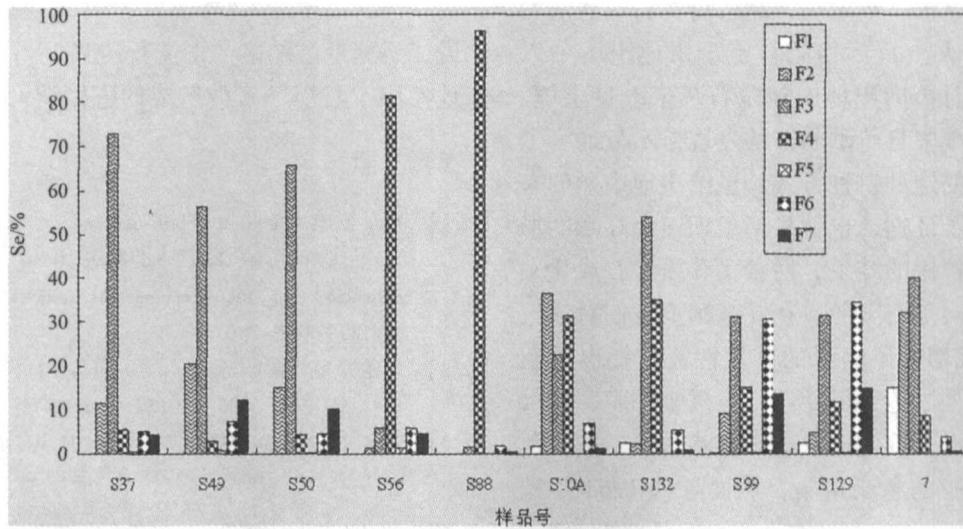


图1 渔塘坝土壤硒的结合态分布

中的均占土壤总硒的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。元素态硒(F4)在坝内土壤S37, S49, S50中的分布较低,变化范围2.9%~5.05%,但在其他土壤中的百分比例一般高于10%,S88样品中达到了96.2%,说明元素态硒也是一些土壤样品中硒存在的一种重要形式。碳酸盐和铁锰氧化物结合态硒(F5)可以忽略不计。硫化物/硒化物硒(F6)除复垦土壤中S99、S129外,其他土壤中均小于岩石总硒的10%,表明硫化物/硒化物硒的分布某种程度上与土壤分布的环境有关,较高的硫化物/硒化物硒是富硒碳质岩中该结合态硒的继承^[2]。土壤残渣态硒(F7)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并不是渔塘坝土壤硒的主要存在形式。由上述分析我们不难看出,渔塘坝土壤硒结合态的分布模式主要是有机结合态硒、元素态硒或有机结合态硒与元素态硒。

选定S88、S56等元素态硒分布较高的样品,在电镜下进行观察,均发现自然硒的晶体颗粒(图2)。由于是碾磨后的粉末样品,自然硒晶体颗粒一般粒径为5~30 μm,同经过石煤焙烤后参比样品中的自然硒晶体相比,粒径较小,但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,且保存的完好。这说明自然硒晶体的形成具有相同的成因。土壤硒含量的高低与自然硒晶体的出现有关,自然硒晶体赋存的土壤样品硒含量一般高于300 mg/kg,有的甚至达到了2000 mg/kg,同渔塘

坝内旱地土壤硒的平均值(4.06 ± 1.24) mg/kg相比较,这些土壤中的高硒显然不是富硒碳质岩的风化所能形成的。由此,结合我们前期的研究结果^[3],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的成因。

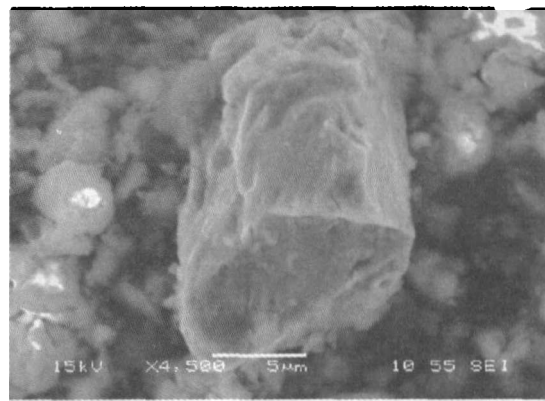


图2 S88土壤样品中的自然硒晶体(SEM-SEI照片)

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,一般认为硒的来源有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,有关硒的来源问题上,富硒碳质岩石的暴露和风化已为大多数研究者所接受,但这种观点主要是基于恩施地区富硒岩石普遍出露和必然形成高硒土壤的认识上,缺乏阐述土壤硒来源的直接证据。同时,也一直未找到恩施高硒环境内为何存在土壤硒含量急剧变化的原因。渔塘坝村民采挖石煤与烧制石灰的历史久远,且40 a前为垦荒种田,习惯于石煤熏土作底肥,

将土壤置于石煤火炕上熏炕,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,同时再向田地中施撒石灰来改良土壤。现今渔塘坝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,也给田地中硒的来源和成因提供了证据,也就是渔塘坝田地高硒的形成主要是人为作用的结果,而富硒碳质岩石风化来源硒的份额应当是有限的。在此基础上我们对该区上世纪60年代初期硒中毒的爆发性流行提出了新的看法,认为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,进而引起硒在食物链中的急剧富集,从而导致1963年秋

后坝内村民的硒中毒爆发。因此,某种程度上来说,恩施地区的硒中毒流行应当是当地居民不科学地使用“石煤”资源造成的直接结果。

参考文献:

- [1] Kulp T R, Pratt L M. Speciation and weathering of selenium in Upper Cretaceous chalk and shale from South Dakota and Wyoming, USA[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(18): 3687-3701.
- [2] 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.
- [3] 朱建明,李社红,左维,等. 恩施渔塘坝富硒碳质岩中硒的赋存状态[J]. *地球化学*, 2004, 33(6): 634-640.