



人体硒缺乏与过剩的 地球化学环境特征及其预测

Prediction and Geochemical
Environmental Character
of Human Selenium Imbalances

李家熙 张光弟 葛晓立 张绮玲 罗代洪 著
J.D.Appleton C.C.Johnson F.M.Fordyce



地质出版社

人体硒缺乏与过剩的 地球化学环境特征及其预测

李家熙 张光弟 葛晓立 张绮玲 罗代洪 著
J. D. Appleton C. C. Johnson F. M. Fordyce

地 质 出 版 社

· 北 京 ·

内 容 简 介

全书共分七章：第一章综合评述硒的物理化学性质，总结硒与人体健康的关系；第二章概述研究中采用的方法和实施方案；第三、四、五章分别对张家口、磁县和恩施三个典型硒环境地区的地球化学背景、分布特征及与硒有关的地方病和癌症进行研究；第六章总结硒在地球内部的活动状态，评价硒在人体中的生物化学作用及其与典型地方病的关系；第七章介绍硒中毒预防智能决策支持系统（IDS/Se）。

本书可供地质、地理、地球化学、土壤、环境及环境化学和预防医学等专业科研人员及大专院校师生参考使用。

图书在版编目（CIP）数据

人体硒缺乏与过剩的地球化学环境特征及其预测/李家熙等著. -北京：地质出版社，
2000.9

ISBN 7-116-02790-4

I. 人… II. 李… III. ①硒-中毒-地方病-研究②硒-微量元素缺乏病：地方病-研究
IV. R599.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2000）第 41522 号

地质出版社出版发行

（100083 北京海淀区学院路 29 号）

责任编辑：沈桂梅 陈 磊 祁向雷

责任校对：关风云

*

北京印刷学院实习工厂印刷 新华书店总店科技发行所经销

开本：787×1092 1/16 印张：13.5 字数：310 千字

2000 年 9 月北京第一版·2000 年 9 月北京第一次印刷

印数：1—500 册 定价：28.00 元

ISBN 7-116-02790-4

P·2004

（凡购买地质出版社的图书，如有缺页、倒页、脱页者，本社发行处负责调换）

前 言

硒是人体必需的一种微量营养元素，这是近二三十年来科学界的一个重要发现。在此之前，人们普遍认为硒对人体有毒，而被拒绝。从目前收集到的大量文献资料来看，硒对人体健康的作用，概括起来主要有以下几方面：①硒参与细胞（或组织）抵抗氧自由基对细胞的氧化作用，保护细胞膜脂质不受损害；②有直接猝灭和清除氧自由基的功能，减低活性氧自由基对人体细胞的攻击；③能提高人体免疫功能，增强机体对病原体的抵抗能力；④对 Pb、Cd、Hg 等有毒元素具有拮抗作用功能，可减轻这些元素对人体的毒副作用；⑤近年的研究和实验发现，硒能阻断化学致癌物质亚硝胺诱发 DNA 基因突变，防止某些癌症的发生。正是由于硒具有上述这些重要的生物化学功能，人体在缺硒状态下容易发生心肌系统的克山病和某些消化道癌症。前者已被我国在克山病区补硒试验证明，后者也正在试验证明中。在我国江苏启东肝癌高发区人群的补硒试验，已使肝癌死亡率明显下降。但是人体存在过量的硒也将导致硒中毒，这是早就被人们发现，而且在我国湖北恩施已得到证明的事实。

人体通过空气、水和食物摄取硒营养，因而环境中的硒含量直接影响到人体的健康状况。然而不同地质生态环境中硒的分布状态和对人体的作用与影响是不一样的。从这一认识出发，中国地质科学院岩矿测试技术研究所与英国地质调查局联合立项，开展人体硒缺乏或过剩的地球化学特征、预测与防治研究。项目得到了原地质矿产部和英国海外发展署（ODA）的联合资助，并列入了原地质矿产部重点科技攻关项目和中英国际合作研究项目。项目选择张家口克山病区、磁县食管癌高发区和恩施硒中毒与克山病区为研究靶区，开展岩石、土壤、水、粮食、人发和部分血液硒的环境调查和流行病学调查，研究这些病区硒异常现象的地质地球化学背景、环境控制因素及其与已知癌症和地方病的关系，进行癌症和地方病环境病因分析及危险区的预测，并通过硒微量元素肥料试验探索可能的预防措施和方案。

地质学和地球化学与环境与生命科学的相互作用和相互联系主要是通过元素在地质生态营养系统中的地球化学行为和迁移富集（或分散）来实现的。因此地质学和地球化学的一些理论和方法在这两种学科的交叉领域中，原则上是可以适用的，所不同的是，在岩石、水系沉积物和土壤中的元素地球化学异常（正异常或负异常）可作为有机生物体系中某元素丰度的背景，用以讨论其不同生物个体（或群体）对该元素的吸收和代谢功能，及其在食物链中的传输作用，从而达到利用地质地球化学异常预测人体（或人群）元素异常（或危险区）的目的。故本项目不仅要研究硒的区域性分布和在生态物质中的传输作用过程，更要从地球系统（包括地球内部系统和地球表生系统）的全局出发，运用地质作用分析，掌握硒元素的地球化学运动和地球化学异常的形成和分布规律，分析地球内部动力学过程中硒物质对地表生态系统和食物链结构中的贡献及控制和影响。这方面由于以往的学科限制，一直未受重视，本次研究特别加强了这方面的研究内容，力图建立一个具有时间和空间的

硒元素地球化学立体运动观和分布模型。

研究实践告诉我们,讨论克山病和某些癌症的环境病因,离不开其生理病因的研究,特别离不开硒元素对人体作用与影响的研究与评价。通过三种典型病例的生理病因结论,引用系统演化的突变理论、反馈原理、非平衡非线性作用,以及通常使用的对比方法,分析研究硒在这些疾病中的作用程度和影响控制因素,为反演环境和环境硒的作用提供理论支撑。因此,环境病因的研究实际上包括两方面的内容:一是环境硒(这里是指人体硒)对人体相关疾病的作用和影响程度;二是环境对这些疾病的发生(或暴发流行)所起的作用。

项目从1995年9月开始启动,1998年12月结束,历时3年,基本上完成了项目和专题设计的计划和任务。在项目实施期间先后开展了野外调查和取样工作,测制了4条共计204.4km长的综合地质地球化学、土壤和流行病学调查剖面,并对剖面和各采样村进行了系统的生态环境、自然地理、社会经济、居民食物结构、生活习惯、卫生状况等资料的调查和收集。共采集了1441件样品,其中土壤样397件,粮食样250件,人发样241件,血样45件,水样55件,岩石样49件,水系沉积物样404件。对上述样品分析测试,共获得8212个数据。为了保证测试数据的可靠性,中英双方多次进行测试技术方法和实验仪器的对比工作,并采用样品重复分析、重复样品分析和中英两方对比分析的方法进行质量监控。

本书是在原项目研究报告基础上修改、补充、提炼而成的。全书共分七章:第一章综合评述硒的物理化学性质、在环境介质中的分布、地球化学-生物地球化学循环、硒对人体的生物化学功能和与硒有关的疾病,总结硒与人体健康关系的一些重要结论和理论认识;第二章介绍采用的技术方法和研究实施方案、采样计划和技术保障、测试技术方法和质量监控;第三、四、五章分别对张家口、磁县和恩施3个研究区的地质地球化学背景,硒在岩石、土壤、水、粮食和人发中的分布特征及硒在克山病、食管癌和硒中毒地方性疾病中的作用进行了系统的研究、分析与讨论;第六章应用系统演化的理论和3个地区典型硒特征对比,总结硒在地球内部的活动状态及其对地球表生系统的作用与贡献;利用地球内部地质作用和太阳能作用下的外营力特征讨论硒在地表系统和生态食物链结构中的分布和流动规律;评价硒在人体中的生物化学作用及其与典型地方病和癌症之间的关系;第七章利用恩施地方性硒中毒区已知的空间数据、环境地球化学数据、硒中毒流行病学信息在本项目开发的硒中毒预防智能决策支持系统(IDS/Se)软件上对该区的硒中毒危险区进行预测;编制硒的水系沉积物地球化学图,在硒的地球化学异常基础上对硒危险区进行预测。

参加本书编写的人员,中方有李家熙、张光弟、葛晓立、张绮玲、罗代洪,英方有J. D. Appleton, C. C. Johnson, F. M. Fordyce, K. A. Green。具体分工:前言,李家熙、张光弟;第一章,张光弟、葛晓立、李家熙;第二章,葛晓立、李家熙;第三章,葛晓立、C. C. Johnson、王元、吉富泉;第四章,张绮玲、J. D. Appleton、侯浚、李绍森;第五章,张光弟、F. M. Fordyce、毛大钧、苏宏灿、胡蔚红;第六章,张光弟、葛晓立、张绮玲、罗代洪;第七章,罗代洪、张光弟;结束语,李家熙、张光弟。最后由张光弟、葛晓立对全书进行统编和修改、定稿。

从项目执行到本书的出版一直受到原地矿部宋瑞祥部长、寿嘉华副部长和科技司领导的关怀与支持。李廷栋院士、郑绵平院士、肖序常院士、赵逊研究员、陈育德教授、夏亦明教授、陈庆沐研究员对本书原稿进行了认真审阅,提出了许多宝贵的修改和补充意见。本书的出版还得益于项目实施中恩施州政府、州科委、州卫生局,张家口市卫生局、地方病

防治研究所及各县防疫站，邯郸市卫生局和各县防疫站等单位的热情帮助与支持。特别是恩施刘作森州长、李济局长、刘家虎主任、雷德全局长和邬本超市长，张家口市张振忠局长、夏仲良主任、李永泉所长、王振友所长等对项目的顺利完成给予了全力的支持。湖北省地矿局张宏泰总工、邹宗濂高工，湖北省地球物理勘查技术研究院张德存总工和湖北省区域地质矿产调查所金经炜总工同意并提供了宝贵的恩施地区水系沉积物样品和化探数据。参加野外和室内工作的同志还有向心炯、孟凡书、邬本超、夏仲良、张文志、张秀兰、李青茂、付致春、高书军、邹玉明、张建明、张进忠、王占有、王世亮、赵振荣、李世和、任景和、石秀芹等。谨于本书出版之际，对上述单位、专家和同事表示最诚挚的感谢和敬意！

由于著者水平所限，加之本书涉及的学科内容较多，书中难免有错误和疏漏之处，诚恳希望各行业专家和读者提出宝贵意见，不吝赐教！

著 者

1999.12.31

Foreword

Selenium (Se) is an essential nutritious trace element for human beings. This is a significant discovery among scientific circles in the past two or three decades. Before then Se had been commonly thought to be toxic to human bodies and hence people always kept away from it. A great deal of data and records obtained so far have shown the following effects of Se in regard to human health. ① Se helps cells (tissues) resist oxidation caused by the free radical of oxygen and protects fatty substances in cell membranes from detriment. ② Se can directly quench and remove the free radical of oxygen, thus weakening the attack of active free radical of oxygen to human cells. ③ Se is able to enhance the immunity of humans and reinforce the resistance of organisms towards pathogens. ④ Se possesses resistance to such noxious elements as Pb, Cd and Hg to mitigate their toxic effects. ⑤ Recent study and experiments have revealed that Se can block DNA mutation induced by nitrosamine, one of the chemical carcinogenic substances, so as to lower the incidence of cancers. Because selenium has such important biochemical effects, the myocardial system may suffer from Keshan disease and the alimentary canal may be attacked by cancers when people live under a Se-deficiency condition. The former case has been proved by the Se-supplementation experiment in high incidence areas of Keshan disease and the latter is being verified by relevant experiments. The experiment conducted in areas with a high incidence of liver cancer in Qidong, Jiangsu Province, has significantly reduced the death rate. However, excessive amounts of selenium remaining in human bodies may cause Se toxicity, which has long been recognized and proved by the investigation in Enshi District, Hubei Province.

The human body extracts selenium nutrients by means of air, water and foods, so the selenium content in the environment will directly affect the human health. The distribution of Se and its effects towards the human body, however, vary with geological and ecological conditions. Based on this view, a project was launched by the Institute of Rock and Mineral Analysis, Chinese Academy of Geological Sciences, and the British Geological Survey to study geochemical effects, prediction and prevention of deficiency or excess of human selenium. This research project was financially supported by the former Ministry of Geology and Mineral Resources (MGMR) and the United Kingdom Overseas Development Administration (ODA) and registered as a key scientific research project and also a Sino-British cooperation project of the former MGMR. Target areas were selected for the study, including a Keshan disease area in the Zhangjiakou region, Hebei Province, an esophageal cancer area in Cixian County, Hebei Province and a selenosis and Keshan

disease area in Enshi District. This study involves the following objectives: epidemiological and environmental investigations of selenium in rocks, soils, waters, grains and human hairs and blood; study of geochemical background, environmental and control factors and relationships of Se anomalies in regard to the known cancers and endemic diseases; analysis of environmental causes of diseases; and prediction of risk areas. Besides, practicable prevention measures and methods against such diseases were sought by means of agronomic trials of high-Se fertilizers.

Interactions and interrelations of geology and geochemistry with respect to environmental and life sciences are embodied by geochemical behaviour, migration and enrichment (dispersion) of chemical elements within the geoecological nutrition system. Consequently, some basic theories and methods applicable to geology and geochemistry can be also used in their interdisciplinary field and the only difference lies in the fact that geochemical anomalies (positive or negative) in rocks, stream sediments and soils can serve as the background of element abundance for discussing absorption and metabolism of different organic individuals (or communities) to this element and discussing their transportation in the food chain, so that such anomalies can be applied to the prediction of elemental anomalies (risk areas) of a human body (or population). Therefore, besides the study of regional distribution of selenium and its transport in ecological substances, more tasks should be dealt with: to know the geochemical activity and the formation and distributive pattern of selenium in terms of geological processes from the viewpoint of the overall system of the Earth (both internal and supergene) and to analyze the contribution, control and influence of Se-bearing substances on the surface ecological system and the food chain during the dynamic process in the Earth's interior. Owing to academic limitations, these problems have attracted a rather little attention from scientists thus far. Nevertheless, the present project placed particular stress on these topics, and furthermore, attempted to propose a stereoscopic view of kinematics and a geochemical distribution model of selenium in terms of time and space.

Previous studies and practices have shown that the discussion of environmental causes of Keshan disease and other cancers is closely related with its aetiology, especially the effects and influence of selenium in human beings. Based on the conclusion concerning the aetiology of the three typical diseases and the mutation theory, feedback principle, nonequilibrium and nonlinear action of system evolution, this study analyzed the affection and control factors of selenium on these diseases by means of the conventional analogous method, hence providing a theoretical support for modelling the environment and ascertaining the effect of environmental selenium. Therefore, the study of environmental causes actually involves two aspects: ① effect and influence of environmental selenium (referring to human selenium) on relevant diseases; ② effect of environment on the incidence (outbreak and spread) of these diseases.

Started in September, 1995 and ended in December, 1998, this project spanned three

years and accomplished the set program and tasks. During this period, field investigation and sampling were carried out and four geological, geochemical, soil and epidemiological profiles, 204.4 km long in total, were surveyed. In addition, systematic investigations and data collection were done for ecological environment, natural geography, social economics, food structure, and customs and sanitary condition of the inhabitants. Altogether 1441 samples were gathered, including 397 soil samples, 250 grain samples, 241 human hair samples, 45 blood samples, 55 water samples, 49 rock samples and 404 samples of stream sediments. The analyses and measurement of these samples yielded 8212 values. To guarantee the reliability of data, comparisons were made frequently by both Chinese and British scientists for the testing means and experimental apparatuses. Besides, repeated analyses of the same sample, the same analysis for multiple samples and comparative analyses by both Chinese and British scientists were adopted as an effective strategy in the quality control of data.

This book was completed based upon the revision, complement and refinement of the research report of the project. The book consists of seven chapters. The first chapter gives a review of physical and chemical properties of selenium, describes the distribution of selenium in environmental media, geochemical-biogeochemical circulation, biochemical functions of human selenium and Se-responsive diseases, and summarizes some important results and theoretical ideas concerning the relationship between selenium and human health. The second chapter deals with the technical strategy and research scheme, sampling plan and technical insurance, and test means and quality control. The third, fourth and fifth chapters cover the systematic investigations, analyses and discussion for the three targeted areas, namely Zhangjiakou, Cixian and Enshi, in regard to the geological and geochemical background, the distribution of selenium in rocks, soils, water, grains and human hairs and its effects upon such endemic diseases as Keshan, esophageal cancer and selenium intoxication. The sixth chapter, based on the theory of system evolution and the comparison of typical characteristics between the three study areas, summarizes the activity behaviour of selenium in the Earth's interior and the effects and contributions of selenium to the supergene system of the Earth. In terms of the internal geological process of the Earth and the characteristics of exogenic forces due to solar energy, this chapter discusses the distribution and flow patterns of selenium in the supergene system and the food chain structure of the Earth and makes an evaluation on the biochemical functions of selenium on human bodies and their relations with typical endemic diseases and cancers. The seventh chapter makes prediction for risk areas of selenosis by means of IDS/Se (the Intelligence Decision-Support System against Selenosis) developed in this project on the basis of various data sets acquired in the Enshi area, including spatial data, data of environmental geochemistry and information of epidemiology related to selenium toxicity. In this chapter the prediction of risk areas is also made based on the geochemical maps of Se stream sediments, which compiled in this project and the

geochemical background of selenium.

The participants in the compilation of this book include Li Jiayi, Zhang Guangdi, Ge Xiaoli, Zhang Qiling and Luo Daihong on Chinese side and J.D. Appleton, C.C. Johnson, F.M. Fordyce, and K. A. Green on British side. The Introduction was written by Li Jiayi and Zhang Guangdi; the first chapter by Zhang Guangdi, Ge Xiaoli and Li Jiayi; the second chapter by Ge Xiaoli and Li Jiayi; the third chapter by Ge Xiaoli, C.C. Johnson, Wang Yuan and Ji Fuquan; the fourth chapter by Zhang Qiling, J.D. Appleton, Hou Jun and Li Shaosen; the fifth chapter by Zhang Guangdi, F.M. Fordyce, Mao Dajun, Su Hongcan and Hu Weihong; and the sixth chapter by Li Jiayi and Zhang Guangdi. Zhang Guangdi and Ge Xiaoli reviewed the whole book, made necessary revisions and finalized the manuscript.

During the period from the beginning of the project to the publication of this book, Song Ruixiang, former Minister, of Geology and Mineral Resources, Shou Jiahua, former Vice Minister, of Geology and Mineral Resources, and leading persons of the Department of Science and Technology of this Ministry had always given particular concerns and support to this project. Li Tingdong, Zheng Mianping and Xiao Xuchang, all Academicians of the Chinese Academy of Sciences, and Profs. Zhao Xun, Chen Yude, Xia Yiming and Chen Qingmu carefully reviewed the manuscript and made valuable and constructive suggestions and amendments. The publication of this book also received the enthusiastic help and support from the local government, the Commission of Science and Technology and Bureau of Public Health of Enshi District, the Bureau of Public Health and affiliated epidemic prevention stations of Zhangjiakou and Handan Cities of Hebei Province. All-out support was also given by leading governmental officials at various levels and senior geoscientists, including Liu Zuosen, Li Ji, Liu Jiahu, Lei Dequan, Wu Benchao, Zhang Zhenzhong, Xia Zhongliang, Li Yongquan and Wang Zhenyou. Zhang Hongtai, Chief Engineer, and Zou Zonglian, Senior Engineer of the Hubei Bureau of Geology and Mineral Resources, and Zhang Decun, Chief Engineer of the Hubei Institute of Geophysical Exploration Technology and Jin Jingwei, Chief Engineer of the Hubei Survey Institute of Regional Geology and Mineral Resources consented to provide valuable data of stream sediments and geochemical exploration of the study area. Xiang Xinjiong, Meng Fanshu, Wu Benchao, Xia Zhongliang, Zhang Wenzhi, Zhang Xiulan, Li Qingmao, Fu Zhichun, Gao Shujun, Zou Yuming, Zhang Jianming, Zhang Jinzhong, Wang Zhanyou, Wang Shiliang, Zhao Zhenrong, Li Shihe, Ren Jinghe and Shi Xiugin participated in field and laboratory work. Gratefully thanks are due to all the above-mentioned organizations, institutions and individuals.

Owing to the limited academic level of the authors and the too broad scope of disciplines implicated, there are bound to be mistakes and oversights in this book. The authors hope that the readers of this book will not be stinting with their comments and criticism.

目 录

前 言

第一章 硒的地球化学行为、理论与方法	(1)
第一节 硒的化学及物理性质	(1)
第二节 硒在自然界中的分布	(2)
一、岩矿石中的硒	(3)
二、土壤中的硒	(5)
三、水和大气中的硒	(7)
四、植物中的硒	(8)
五、人体中的硒	(8)
第三节 硒在环境生态物质中的活动性状和硒的生物地球化学循环	(10)
一、岩石风化作用中硒的地球化学行为	(10)
二、土壤中硒的活动性状	(11)
三、植物对硒的吸收和挥发作用	(14)
四、人体对硒的代谢功能及硒营养状况	(17)
五、硒的生物地球化学循环及影响控制因素	(22)
第四节 认识论和方法论	(32)
一、主要的理论及理论模型简述	(32)
二、系统及系统演化理论	(37)
三、本书的研究思路和指导思想	(42)
第二章 技术方法与质量评述	(44)
第一节 研究方法与实施方案	(44)
第二节 采样方法与技术指标	(45)
第三节 实验方法与质量保证	(48)
第四节 数据处理方法简介	()
第三章 河北张家口地区硒环境背景及其与克山病的关系	(54)
第一节 研究区基本概况	(54)
第二节 克山病的分布流行特点及发展趋势	(54)
第三节 生态环境物质中硒的地球化学特征	(58)
一、岩石、水系沉积物中的硒	(58)
二、土壤中的硒	(58)
三、饮水中的硒	(68)
四、粮食中的硒	(68)
五、人体中的硒	(77)

第四节 研究区中硒的环境地球化学行为	(80)
一、本区环境中硒水平及其与全国低硒带水平的对比	(80)
二、本区控制土壤硒含量水平的主要环境因素	(81)
三、小结	(83)
第四章 磁县及邻区硒地球化学特征及其对食管癌的作用	(85)
第一节 研究区基本概况	(85)
一、食管癌流行病学特征	(85)
二、研究区的自然地理环境	(87)
三、研究区地质背景及地质生态环境分区	(89)
四、研究区元素地球化学背景	(95)
第二节 生态环境物质中硒的地球化学特征	(97)
一、土壤中的硒	(97)
二、饮水中的硒	(98)
三、粮食中的硒	(100)
四、人发中的硒	(100)
五、小结	(102)
第三节 食管癌病因与环境硒的作用	(103)
一、关键致癌因素——亚硝酸	(103)
二、硒在食管癌中的作用	(105)
三、小结	(108)
第五章 湖北恩施地区的硒及硒中毒与克山病	(109)
第一节 研究区基本概况	(109)
一、研究区自然地理景观	(109)
二、研究区天气和气候环境	(109)
三、人口、资源与环境	(111)
第二节 本区与硒有关地方病的流行病学及研究现状	(112)
一、硒中毒	(112)
二、克山病	(114)
三、癌症	(115)
第三节 硒的地质地球化学环境背景	(116)
一、区域地质构造历史演化与硒的富集层位	(117)
二、岩石中的硒	(117)
三、土壤中的硒	(120)
四、饮水中的硒与水质	(128)
五、粮食中的硒	(129)
六、人发中的硒	(133)
七、小结	(140)
第六章 典型地区硒及其与人体健康关系	(145)
第一节 地球内部系统与地球表生系统中的硒	(145)

一、张家口地区	(145)
二、磁县及邻区	(150)
三、恩施-利川地区	(153)
四、典型地区地球内部系统和地球表生系统硒状态特征对比	(156)
第二节 地球内部系统对地球表生系统硒的贡献	(159)
一、张家口地区	(159)
二、磁县及邻区	(160)
三、恩施地区	(161)
四、小结	(161)
第三节 地球表生系统中硒的传输和控制因素	(162)
一、张家口地区	(162)
二、磁县及邻区	(163)
三、恩施地区	(164)
四、小结	(166)
第四节 人体硒与人体健康	(167)
一、张家口克山病区	(168)
二、磁县及邻区食管癌高一低发区	(169)
三、恩施硒中毒和克山病区	(171)
四、小结	(173)
第七章 地方性硒中毒预防智能决策支持系统 (IDS/Se) 及硒中毒预测	(174)
第一节 IDS/Se 系统开发的目的是意义	(174)
第二节 IDS/Se 系统的设计思想	(174)
一、GIS 与 IDSS 的有机结合	(175)
二、面向对象技术的应用	(176)
三、面向对象的知识库	(176)
四、面向对象的推理机	(176)
第三节 IDS/Se 的技术实现	(177)
一、IDS/Se 的知识表示与推理机	(177)
二、IDS/Se 的数据管理	(177)
三、IDS/Se 的系统界面	(179)
四、在 IDS/Se 中进行数据查询	(179)
第四节 IDS/Se 在湖北恩施地区硒中毒预测的应用	(180)
第五节 水系沉积物地球化学异常预测硒中毒	(181)
结语	(185)
参考文献	(198)

第一章 硒的地球化学行为、理论与方法

第一节 硒的化学及物理性质

硒是一种稀有分散元素，原子序数 34，电子构型 $[\text{Ar}] 3d^{10}4s^24p^4$ ，位于周期表氧族非金属元素硫和金属元素碲之间，在自然界以负二价、零价、四价和六价形式存在，所形成的化合物与元素硫类似。单质硒的一些基本性质见表 1-1。

表 1-1 硒原子的一些基本物化性质

原子量	78.96
原子序数	34
共价半径	0.116nm
原子半径	0.14nm
离子半径	-2 价 0.198nm, +6 价 0.042nm
鲍林电负性	2.55
稳定同位素质量	74, 76, 77, 78, 80, 82
稳定同位素丰度	0.87, 9.02, 7.85, 23.52, 49.82, 9.19
价态	-2, 0, +4, +6

硒化物 (Se^{2-}) 以硒化氢 (H_2Se) 和金属硒化物 (图 1-1) 存在于自然界中。 H_2Se 是一种有恶臭气味、有毒的气体，溶于水，呈强酸性。金属硒化物多在金属硫化物矿床 (如 Fe、Cu、Pb) 中发现。因为 Se^{2-} 的离子半径是 0.198nm， S^{2-} 的离子半径为 0.184nm (McNeal, Balistrieri, 1989)， Se^{2-} 与 S^{2-} 替代经常发生。金属硒化物及硒硫化物难溶于水 (图 1-1)。微生物作用可产生硒的挥发性甲基衍生物，如二甲基二硒化物 ($\text{CH}_3\text{Se-SeCH}_3$) 为不溶性有机硒化物 (Cutter, 1982; Cutter 和 Brutand, 1984)。

元素态硒 (Se^0) 的晶体形式是 α 单斜晶系和 β 单斜晶系以及红色结晶体 Se。元素态 Se 的两种无定形形式是红色无定形和玻璃体或黑色变体 (Vokal-Borek, 1979)。所有这些晶体形式在水中都是难溶的，且固体的氧化或还原功能非常弱。元素态硒可氧化为 SeO_3^{2-} 和 SeO_4^{2-} ，还原为 Se^{2-} (图 1-1)。

四价硒以 SeO_2 、 H_2SeO_3 或 SeO_3^{2-} (HSeO_3^-) 形式存在。空气中燃烧 Se 或使 Se 与 HNO_3 反应均可生成 SeO_2 。但它易被 SO_2 、 NH_3 或某些有机化合物还原成元素 Se。亚硒酸 H_2SeO_3 是一种弱酸。当 pH 值由酸性到中性变化时，大多数亚硒酸盐比相应的硒酸盐溶解度要低 (图 1-1)。亚硒酸盐在酸性环境中可被强还原剂 (如抗坏血酸维生素 C、二氧化硫 SO_2 、有机微生物) 还原成元素态 Se (Sarguis 和 Mickey, 1980; Vokal-Borek, 1979)。在土壤中

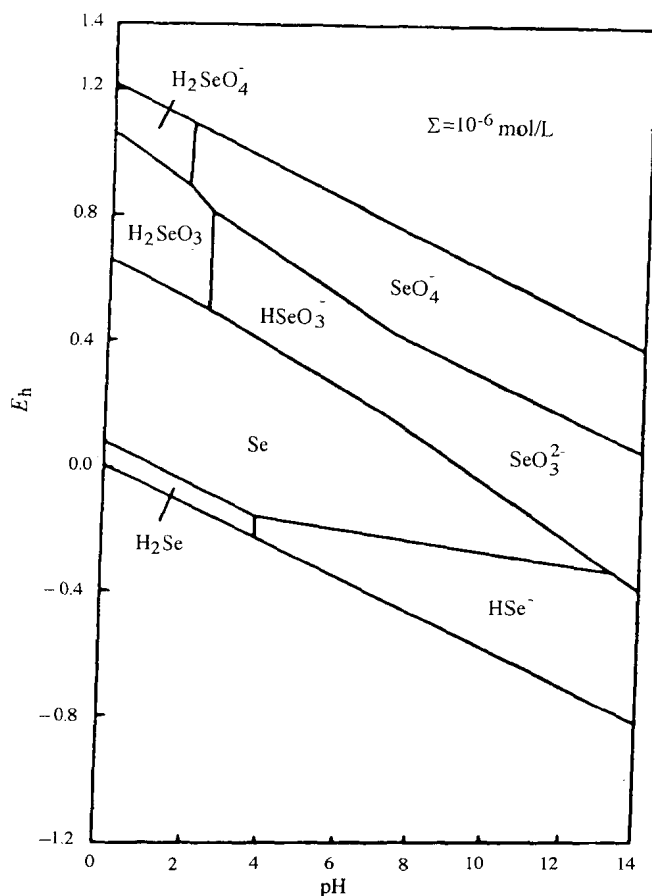


图 1-1 不同 E_h -pH 条件下硒的形态变化图

亚硒酸盐常常容易被铁的氧化物和氢氧化物以及铝倍半氧化物所吸附 (Balistrieri 和 Chao, 1987, 1989)。其吸附量取决于 pH 值、微粒成分粒度与含量 (Brown 和 Carter, 1969; Cary 和 Gissel-Nielsen, 1973; Balistrieri 和 Chao, 1987; Ryden, 1987)。

六价硒以 H_2SeO_4 和硒酸盐方式存在。硒酸是一种强酸, 因此不会因自然界中水和 pH 值的变化而变化。硒酸盐极易溶解, 不会像亚硒酸盐那样被土壤成分强烈吸附 (Merrill, 1986; Balistrieri 和 Chao, 1987, 1989), 并且 SeO_4^{2-} 向难迁移形式硒 (SeO_3 或元素态硒) 的转化过程较为缓慢 (Sarquis 和 Mickey, 1980)。硒酸盐是硒最易被植物吸收的一种形式 (Gissel-Nielsen 和 Bisbjerg, 1979; Eisler, 1985)。

硒在自然界中有六种稳定同位素, 它们分别是 ^{74}Se (0.185%)、 ^{76}Se (8.66%)、 ^{77}Se (7.31%)、 ^{78}Se (23.21%)、 ^{80}Se (50.65%) 和 ^{82}Se (8.35%)。还有三种放射性同位素 ^{75}Se 、 ^{77}Se 、 ^{87}Se 。其中 ^{75}Se 已广泛用于生物实验、医疗诊断、扫描和示踪 (Gerold 等, 1986; World, 1987)。

第二节 硒在自然界中的分布

通常意义上的硒分布系指硒在自然界岩石、土壤、大气、水、食物 (包括粮食、蔬菜、

水果、肉类等)中硒的含量和状态水平。表 1-2 是目前搜集到的部分环境介质硒含量测定结果。从中可明显看出,在全球范围内各种环境介质受到不同因素的作用和影响、以及测量方法和仪器精度的限制,使硒的含量分布和状态水平差异较大。即使在同一种环境介质中(如岩石或土壤),由于成分和组构的复杂性,其赋存的硒也不尽一致。因此有必要对各种环境介质中硒的分布作进一步的分析。

表 1-2 硒在不同物质中的含量

物 质 名	Se 含量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	资 料 来 源
地壳	0.05	Taylor, 1964
花岗岩	0.01~0.05	Kabata-Pendias & Pendias, 1984
灰岩	0.08	Ebens & Shacklette, 1982
砂岩	<0.05	Ebens & Shacklette, 1982
页岩	0.06	Ebens & Shacklette, 1982
磷酸岩	1~300	NAS-NRC, 1976
富硒土壤	1~80	Trelease, 1945
富硒土壤	≤ 1200	Fleming, 1962
其他土壤		
美国	<0.1~4.3	Shacklette & Boerngen, 1984; Tidball, 1984
英国	<0.01~4.7	Thornton et al., 1983
煤	0.46~10.65	Pillay et al., 1969
大气灰尘	0.05~10	Lakin & Byers, 1941
河水		
密西西比河	0.00014	Kharkar et al., 1968
亚马逊河	0.00021	Kharkar et al., 1968
科罗拉多河	0.01~0.4	Scott & Voegeli, 1961
密执安湖	0.0008~0.1	Robberecht & Von Grieken, 1982
海水	0.00009	Cutter & Bruland, 1984
美国植物		
牧草	0.01~0.04	Kabata-Pendias & Pendias, 1984
三叶草或苜蓿	0.03~0.88	Kabata-Pendias & Pendias, 1984
大麦	0.2~1.8	Ebens & Shacklette, 1982
莜麦	0.15~1.0	Ebens & Shacklette, 1982
动物组织	0.4~4	Frost, 1972

引自 McNeal, James M., 1989.

一、岩矿石中的硒

硒在地壳中的丰度为 0.05~0.09mg/kg,在地表的各种岩石中分布极不均匀。表 1-3 是三大岩类硒含量的统计值。其中变质岩硒含量最高 (0.031~0.131mg/kg),其次为沉积岩 (0.028~0.118mg/kg),最低为岩浆岩 (0.059~0.108mg/kg)。每一大类岩石中,不同岩石类型硒含量亦不相同。在火成岩中呈基性岩>酸性岩或碱性岩趋势;在沉积岩中,页岩及深海碳酸盐岩>砂岩>黄土。夏卫平等 (1990) 对我国一些岩类研究比较后得出变质岩硒含量 (0.070mg/kg) > 岩浆岩硒含量 (0.067mg/kg) > 沉积岩硒含量 (0.047mg/kg)。全国岩石硒含量均值为 0.058mg/kg。与上述三大岩类平均值稍有差异。

表 1-3 某些岩类硒含量及统计类型

岩 类	岩 性	时 代	范围 ($\times 10^{-9}$)	均值 (样本数)	统计类型*
岩浆岩	花岗岩	γ_1	24~96	59 (9)	M
	玄武岩	P_β	74~84	80 (4)	G
	辉长岩	P	103~108	106 (4)	G
	纯橄岩	D	101~118	108 (5)	G
	正长岩	T	70~117	95 (5)	G
沉积岩	砂岩	J	16~58	30 (10)	M
	紫色砂岩	J, K	24~76	43 (19)	X
	黄色泥岩	J, K	31~135	90 (8)	M
	粘土岩	J	100~140	118 (7)	X
	马兰黄土	Q_4	40~66	53 (7)	X
	东海沉积物	Q_4	31~78	58 (6)	X
	石灰岩	C-J	14~44	28 (12)	X
	凝灰岩	P	15~50	32 (6)	G
变质岩	白云岩	C-J	43~91	64 (5)	X
	板岩	Pt	80~267	131 (5)	G
	片岩	T	11~61	31 (5)	G
	千枚岩	T	40~97	72 (3)	G

* 正态分布为算术均值 (X); 偏态分布为中位数法 (M); 其他为几何均值 (G) (引自夏卫平, 1990)。

在火成岩中, 因硒和硫具有相似的化学性质 (原子和离子配位数相同, 皆为配位键, 硒、硫离子半径差与硫离子半径之比仅为 0.038), 硒常以硫化物为寄生载体。在岩浆结晶和高温热液阶段, 硒以固溶体形式置换硫离子, 隐含于黄铁矿、磁黄铁矿、黄铜矿等矿物晶格中, 不构成独立矿物; 只有在低温热液阶段, 当硫明显不足时, 才生成为数不多的硒矿物, 与方解石、重晶石、菱铁矿、赤铁矿等共生, 赋存于金-银-石英-冰长石矿床、金-碲矿床、铀矿床及偶尔出现的独立的小型硒矿床内, 但规模小, 意义不大。

在沉积岩中, 硒不是来自火成岩和变质岩风化的产物, 就是来自沉积岩再风化的产物。它与铅、汞、铋、银、铜、钴、铁、铈、镍、锌、镉等元素合成天然化合物, 被粘土质胶体固结, 集中于粘土岩中。硒一般趋向富集于砂岩中的碳酸盐碎屑、页岩 (0.1~675 mg/kg)、板岩以及磷酸盐型岩石 (1~300 mg/kg)。硒在页岩中的含量约占地壳硒总量的 40%, 在砂岩、石灰岩和火成岩中各约占 20%。在地球的不同区域, 如美国的中西部各州、加拿大、南美、墨西哥、南非、英国等国的部分地区均存在着硒含量较高的岩石, 这些岩石大多数是片岩和古老的粘土。维诺格拉多夫认为这些岩石中硒的富集是由于形成岩石时 $Fe(OH)_3$ 对硒的固定, 或者直接来自海洋沉积物, 或者间接来自硫化物和其他富含硒的物质。大量分析说明, 片岩里的黄铁矿和褐铁矿含有硒, 其含量可达 200 mg/kg。英格兰和威尔士海相沉积物因变质作用而形成的片岩硒含量为 2~24 mg/kg; 黑色黄铁矿板岩硒含量为 4.5~6.5 mg/kg; 黄铁矿片岩硒含量为 2.5~6.0 mg/kg。岩层中硒含量常常随着地质时代的变化而改变, 在白垩纪或以前有广泛的火山活动过的陆壳, 会释放大量的硒, 并由沉积物衍生。Beah 等认为白垩纪岩石中的硒来自原始岩浆, 由火山喷气降雨下沉入白垩纪海洋, 沉积在海底, 通过固结和隆起的地质作用, 形成含硒的页岩。美国的 Great Plain 和澳