

文章编号:1000-4734(2007)01-0089-07

恩施渔塘坝富硒碳质岩石中硒的形态分析

韩文亮^{1,2}, 朱建明^{1*}, 秦海波^{1,2}, 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, 贵州 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, 湖北 恩施 445000)

摘要:湖北恩施渔塘坝是中国人群硒中毒爆发性流行的地区,也是恩施较为典型的高硒地区之一。其北部出露的富硒碳质岩石,通常认为是渔塘坝硒的主要来源。采用7步连续化学浸提技术,将富硒碳质岩石中硒分为水溶态、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,使用氢化物-原子荧光法测定了岩石总硒和硒形态。结果表明,碳质页岩和碳质硅质岩中硒主要以有机态、硫化物/硒化物态和可交换态硒为主,碳质泥岩中硒以有机态、元素态和硫化物/硒化物态硒为主。碳质泥岩中的水溶态硒显著低于碳质页岩和碳质硅质岩中的水溶态硒,但元素态硒的比例显著高于后两者,说明碳质泥岩是富硒碳质岩层中硒易于富集的场所。富硒碳质岩中的可利用态硒主要以 Se^{4+} 为主,而非是 Se^{6+} 和有机硒。可交换态和有机结合态硒中 Se^{4+} 与岩石总硒的显著正相关关系表明, Se^{4+} 离子的分布影响着岩石总硒,有机质与粘土在硒富集的地球化学过程中承担了重要作用。

关键词:硒结合态;硒形态;富硒碳质岩;渔塘坝**中图分类号:**P595; X142 **文献标识码:**A**作者简介:**韩文亮,男,1980年生,硕士,环境地球化学专业。

硒是一种多变价元素,在自然界中可以-2价(Se^{2-} , HSe^-), 0价(Se^0), +4价(SeO_3^{2-} , HSeO_3^- , H_2SeO_3), +6价(SeO_4^{2-} , HSeO_4^- , H_2SeO_4)的无机和有机形式(DMSe, DMDSe等)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^[1]。因此,硒形态的研究对于了解硒的赋存状态、生物可利用性以及生物地球化学循环等能够提供重要的信息。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,尽管存在化学试剂提取效率和提取过程中可能产生硒再分配的缺点(氧化剂如NaOCl),但在了解元素的结合态及其形态分布,进而在预测表生环境中元素的迁移、转化、生物可利用性、古沉积环境及其相应的地球化学过程方面仍能够提供比较直接的信息。湖北恩施是中国的高硒地区之一^[2],广泛出露的富硒碳质岩在恩施市形成分布面积约2000km²的

高硒土壤。渔塘坝是恩施州内最为典型的高硒区之一,其北部出露的富硒碳质岩层通常被认为是渔塘坝内硒的主要来源,但有关富硒碳质岩中硒的形态及其分布,迄今为止还未有系统的报道^[3-5]。

渔塘坝是国内特高硒样品的产出地,杨光祈^[2]、郑宝山^[6]、宋成祖^[7]等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 mg/kg、6471 mg/kg、8390 mg/kg的“石煤”和碳质硅质岩样品。前者仅报道了高硒含量,后者对硒的赋存状态进行了初步研究。结果发现少量以硫化物和硒化物形式存在的硒占岩石总硒量的33.90%。就此,宋成祖^[7]认为硒主要呈有机碳吸附态存在,郑宝山^[6]则推测硒主要以元素硒微粒的状态与碳粒共生,但硒的实际形态分布并不清楚。朱建明等^[8-9]在这些研究工作的基础上,通过对富硒岩石剖面样品的系统研究,除发现多形态、多成因的自然硒外,也发现了一系列以前未在该区发现的Cu(Fe)-Se硒化物。然而,迄今未见有详细的硒形态研究报道。本文采用改进的7步连续化学浸提技术方法^[10],研究了渔塘坝富硒

收稿日期:2006-06-27

基金项目:国家自然科学基金项目(批准号:40373040)

*通讯作者, E-mail: zhujianming@vip.skleg.cn

碳质岩中硒的形态,通过比较不同类型富硒碳质岩中硒形态分布的差异,探讨了富硒碳质岩在表生风化环境中硒迁移的可能途径,以期为恩施当地硒资源的开发、利用和硒中毒的预防提供科学的决策依据。

1 样品采集和分析

1.1 样品采集

有关渔塘坝的地理、地质背景在文献[5, 7, 9]中已作了详细描述,此处只作简要说明。样品采自湖北恩施市双河乡渔塘坝的富硒碳质岩层剖面,该剖面位于渔塘坝村北210 m处,为碳质硅质岩和碳质页岩的互层,中间夹有3到5层约4 cm厚的碳质泥岩层(地质队定为腐泥煤层)。采样时间是1999年和2004年7月。碳质硅质岩和碳质页岩及部分高碳质泥岩样品主要采自渔塘坝富硒岩层剖面露头处,为刻槽取样。样品总数为33个,所有采集的刻槽样品均密封于聚丙烯塑料样品袋中,样量一般为2 kg。实验用样品经(含水样品需冰冻)真空冷冻干燥(仪器型号:FD-3-85-MP)并粉碎后备用。本实验中选取了9个样品,碳质页岩、碳质硅质岩和碳质泥岩各3个。

1.2 连续提取方法

本次研究使用的化学连续提取步骤分为7步,使用的样品量为0.1或0.2 g,液固比例为100:1或50:1。有关实验的详细描述见文献[10]。实验中所用的试剂分别是:①超纯水用于水溶态硒(F1)的提取。水溶态中硒的形态分为4价硒,6价硒和有机硒。直接测定提取液的总硒、4价硒及4价硒与6价硒之和,6价硒和有机硒通过差减法求得;②上步残渣用0.1 mol/L的 K_2HPO_4 和 KH_2PO_4 (pH = 7.0)的混合液用于提取可交换态硒(F2)。可交换态中硒的形态主要是粘土吸附的4价硒和有机硒,直接测定提取液的总硒和4价硒,有机硒通过差减法求得;③上步残渣用0.1 mol/L的NaOH溶液提取有机结合态硒(F3)。有机结合态硒主要由有机吸附的4价硒和有机硒组成,直接测定提取液的总硒和4价硒,有机硒通过差减法求得;④上步残渣用1 mol/L的 Na_2SO_3 溶液提取元素态硒(F4);⑤上步残渣用15%的 CH_3CO_2H 溶液提取碳酸盐结合态硒(F5);⑥上步残渣用1 mol/L的自制 $CrCl_2$ 溶液提取硫化物/硒

化物硒(F6),形成的 H_2Se 气体用5 mL的浓硝酸或 $NaOH + H_2O_2$ 的混合液作为吸收液,测定吸收液中的总硒;⑦上步残渣用浓硝酸、氢氟酸和双氧水得混合消化液提取残渣态中的硒(F7)。

1.3 硒的测定

样品中硒的测定使用氢化物-原子荧光法(HG-AFS)。全岩样品和连续化学提取后的岩石样品残渣均使用 $HNO_3 + HF + H_2O_2$ 的混合消化液,于高压密闭消化罐中消解。消解温度控制在145℃左右,消解时间为16~18 h,橙黄透明的消化液转移于15 mL的PFA烧杯中,于70℃下蒸至近干,补加浓硝酸二次驱氟并蒸至近干后用6 mol/L HCl定容3 mL,然后转移至25 mL的比色管中于95℃下水浴,稀释至25 mL待测。此时,待测溶液中盐酸浓度为0.72 mol/L (6%),与仪器的盐酸载流6%一致,NaOH (0.2%)溶液中的 KBH_4 浓度为1%。

提取液中总硒的测定是取1 mL提取液于15 mL的PFA杯中,使用浓 $HNO_3 + H_2O_2$ 的混合消化液,于70℃下蒸至近干后用6 mol/L HCl定容至3 mL,其他步骤同上。提取液中 Se^{4+} 的测定是取1 mL的上清液于25 mL的比色管中,用6% HCl(0.72 mol/L)稀释后直接测定。提取液中 Se^{6+} 的含量计算使用差减法求得。取上清液1 mL加入25 mL比色管中,加入3 mL 6 mol/L HCl后于95℃水浴,稀释至25 mL后测定。此时,测定的硒浓度为 $Se^{4+} + Se^{6+}$ 之和,扣除 Se^{4+} 浓度后便为提取液中的 Se^{6+} 含量。提取液中的有机质硒含量仍然使用差减法求得,先是测定提取液中的总硒,然后扣除提取液中的 $Se^{4+} + Se^{6+}$ 之和便为有机质硒含量,数据见表1、表2。

本次实验中,岩石总硒与化学连续提取7步结合态中的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,则回收率在85.4%至107.3%之间,平均回收率是97.1%。各提取态硒平行样品间的变异系数均低于10%的精度要求。样品总硒测定过程中,使用标准参考物质GSS-5[(1.6±0.3)mg/kg]和GSS-6[(1.34±0.24)mg/kg],GSS-5和GSS-6的3次测定结果分别是(1.49±0.11)mg/kg,(1.33±0.10)mg/kg,测定值与标准参考值吻合较好,说明实验数据可靠。

表 1 渔塘坝富硒碳质岩石中各结合态硒(mg/kg)及其占总硒比例(%)

Table 1. Selenium fractions and percentages in Se - rich carbonaceous rocks from Yutangba

硒形态	碳质页岩 (n = 2)				碳质硅质岩 (n = 3)				碳质泥岩 (n = 3)			
	平均值, 占总硒百分比	方差	变化范围	平均值, 占总硒百分比	方差	变化范围	平均值, 占总硒百分比	方差	变化范围	平均值, 占总硒百分比	方差	变化范围
水溶态硒	98.5, 5.5	33.4	75.0 ~ 122	55.5, 5.7	41.9	28.0 ~ 104	28.2, 0.4	39.3	5.32 ~ 73.6			
可交换态硒	284, 13.3	294	76.2 ~ 492	129, 10.7	123	37.4 ~ 269	466, 11.8	661	5.33 ~ 1223			
有机结合态硒	1064, 60.3	325	834 ~ 1293	712, 63.0	641	326 ~ 1452	4985, 64.3	7967	95.8 ~ 14178			
元素态硒	56.5, 3.1	23.8	39.6 ~ 73.3	45.6, 4.2	40.2	21.9 ~ 92.0	3234, 17.8	5472	4.82 ~ 9552			
碳酸盐态硒	4.67, 0.3	2.17	3.13 ~ 6.20	1.39, 0.2	0.51	0.96 ~ 1.95	5.65, 0.1	9.20	0.27 ~ 16.3			
硫化物/硒化物硒	296, 16.2	135	201 ~ 392	151, 14.2	128	74.7 ~ 299	721, 5.0	1227	6.44 ~ 2138			
残渣硒	22.4, 1.3	5.58	18.5 ~ 26.4	17.3, 2.0	10.7	8.77 ~ 29.3	21.9, 0.6	27.4	3.34 ~ 53.3			

表 2 渔塘坝富硒碳质岩石中水溶态、可交换态和有机结合态硒的形态(mg/kg)及其比例(%)

Table 2. Selenium speciation and percentages in water soluble, ligand-exchangeable and organic-bounded Se in Se-rich carbonaceous rocks from Yutangba

样品	水溶态硒				可交换态硒				有机结合态硒				总硒
	4价硒氧离子	6价硒氧离子	有机硒	和	4价硒氧离子	有机硒	和	4价硒氧离子	有机硒	和			
碳质页岩													
Cp01	77.2(63.2)	35.8(7.7)	9.10(31.6)	122	464(94.2)	28.8(5.8)	493	1183(91.5)	110(8.5)	1293	2588		
Cp09	44.9(60.0)	27.9(37.2)	2.10(2.80)	74.9	72.0(94.5)	4.16(5.5)	76.2	732(87.7)	103(12.3)	834	1162		
碳质泥岩													
Cp015A	1.82(31.6)	3.51(60.8)	0.44(7.6)	5.77	2.29(42.9)	3.05(57.1)	5.33	75.2(78.5)	20.6(21.5)	95.8	287		
Cp04	47.3(64.3)	5.62(7.6)	20.6(28.0)	73.6	1101(90.0)	122(10.0)	1223	13647(96.3)	532(3.7)	14178	26054		
Cp021A	1.20(22.6)	4.00(75.2)	0.12(2.26)	5.32	144(84.7)	25.9(15.3)	170	647(95.2)	33.0(4.8)	680	1039		
碳质硅质岩													
Cp05	95.6(92.1)	2.67(2.58)	5.52(5.32)	104	249(92.3)	20.7(7.7)	270	1422(97.9)	29.8(2.1)	1452	2285		
Cp08	15.4(55.1)	10.3(36.7)	2.31(8.2)	28.0	36.1(96.5)	1.30(3.5)	37.4	317(97.3)	9.1(2.7)	326	522		
Cp011	23.80(68.7)	6.12(17.7)	4.74(13.7)	34.7	64.5(78.8)	17.3(21.2)	81.8	345(96.3)	13.2(3.7)	358	582		

注:括号中数据为对应硒形态所占百分比。

2 结果

2.1 碳质页岩中的硒形态

2个碳质页岩样品的总硒含量分别是2588和1162 mg/kg。其中水溶态硒占5.1%~6.0%之间,平均值是5.5%(表1),以 Se^{4+} 为主, Se^{6+} 和有机硒的含量比较低(表2)。可交换态硒的变化范围较大为6.1%~20.5%,平均13.3%。可交换态硒仍以 Se^{4+} 为主(表2),但有机质硒的含量稍高于水溶态中的有机硒含量。有机结合态硒是碳质页岩中硒的主要存在形式(图1),在53.8%~66.9%之间,平均为60.3%,以 Se^{4+} 形式为主(表2),有机硒含量高于水溶态和可交换态中的有机硒含量。元素态硒以少量的形式存在于碳质页岩中,研究样品中元素态硒的分布变化不大,平均占岩石总硒的3.1%。

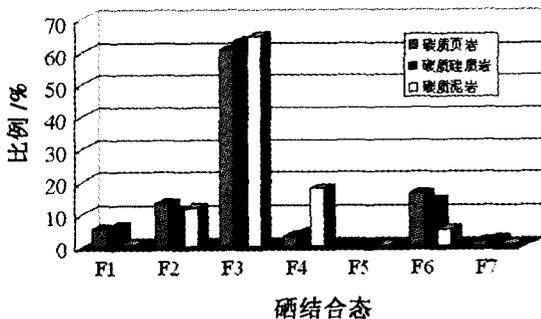


图1 碳质页岩、碳质硅质岩和碳质泥岩中硒的结合态分布

Fig. 1. Selenium fractions in carbonaceous shale, carbonaceous chert and carbonaceous mudstone.

与水溶态和可交换态硒的分布比较,硫化物和硒化物硒在碳质页岩中所占比例较高,研究样品中硫化物和硒化物硒的分布变化类似,平均占岩石总硒的16.2%,是碳质页岩中除有机结合态硒之外硒的另一种主要存在形式。碳酸盐结合态硒和残渣态硒的分布均较低,前者占岩石总硒的0.3%,后者占岩石总硒的1.3%。

上述结果表明硒在碳质页岩中的分布以有机结合态硒和硫化物/硒化物硒为主,其次是可交换态硒、水溶态硒和元素态硒,碳酸盐结合态硒可忽略不计(图1)。

2.2 碳质泥岩中的硒形态

碳质泥岩中3个样品的硒含量分别是

287 mg/kg (Cp015A)、26054 mg/kg (Cp04) 和 1039 mg/kg (Cp021A)(表2),水溶态硒的含量较低(表1),0.22%至2.7%之间,平均值0.43%。水溶态硒中 Se^{4+} , Se^{6+} 和有机硒的分布变化较大(表2),Cp015A和Cp021中以 Se^{6+} 和 Se^{4+} 为主,Cp04以 Se^{4+} 和有机硒为主。可交换态硒的变化范围是2.0%至19.1%,平均为11.8%(表1)。其中Cp04和Cp021样品的可交换态硒中以 Se^{4+} 为主(表2),而Cp015A样品则以有机质硒为主。有机结合态硒的变化范围在36.6%至76.6%之间,平均为64.3%,以 Se^{4+} 形式为主(表2),有机硒含量很低,但有机结合态硒的分布显著高于水溶态和可交换态硒。元素态硒在Cp021A较低,但在Cp04和Cp015A样品中是硒存在的一种主要方式,特别是在Cp015A样品中,元素态硒已占岩石总硒的55.3%。与碳质页岩中的硫化物和硒化物硒比较,碳质泥岩中硫化物和硒化物硒比例较低,平均占岩石总硒的5.0%,表明硫化物和硒化物硒的含量较低,并不是碳质泥岩中硒存在的主要形式。碳酸盐结合态硒和残渣态硒的分布均较低,前者占岩石总硒的0.05%,后者占岩石总硒的0.6%。这表明碳质泥岩中的硒主要以元素态硒和有机结合态硒的形式存在,其次是可交换态硒和硫化物和硒化物硒,水溶态硒、碳酸盐结合态硒和残渣态硒都很低。

2.3 碳质硅质岩中的硒形态

碳质硅质岩中3个样品的硒含量分别是2285 mg/kg(Cp05)、522 mg/kg(Cp08)和582 mg/kg(Cp011)(表2)。水溶态硒的分布变化范围是4.6%至5.9%,平均值5.7%(表1),以 Se^{4+} 为主(表2),这与碳质页岩中水溶态硒的分布基本一致。可交换态硒的变化范围是7.5%至13.8%,平均为10.7%,仍以 Se^{4+} 为主(表2),但在Cp011样品中有机质硒的含量也达到了21.2%。有机结合态硒仍是碳质硅质岩中硒的主要存在形式,比例高于碳质页岩的有机结合态硒,在60.5%至65.5%之间变化,平均为63.0%,以 Se^{4+} 形式为主(表2)。元素态硒以少量的形式存在于碳质硅质岩中,平均占岩石总硒的4.2%,略高于碳质页岩中的元素态硒。硫化物和硒化物硒在碳质硅质岩中所占比例较高,类似于碳质页岩中硫化物和硒化物硒的分布,平均占岩石总硒的14.2%,是碳质硅质岩中除有机结合态硒之外硒主要存在的另

一种形式。碳酸盐结合态硒比较低,占岩石总硒的 0.2%,残渣态硒的分布高于碳质页岩中的残渣态硒,占岩石总硒的 2.1%。总之,碳质硅质岩中的分布类似于碳质页岩中硒的分布,主要以有机结合态硒和硫化物/硒化物硒为主,其次是可交换态硒、水溶态硒和元素态硒,残渣态硒较低,碳酸盐结合态硒可忽略不计(图 1)。

3 分析与讨论

海水中溶解的硒氧离子进入沉积物的主要生物地球化学过程包括微生物、藻类和浮游生物的同化和异化还原,铁锰氧化物、粘土和有机质的吸附,金属硫化物矿物和硒化物的沉淀^[10]。新鲜未风化的富硒碳质页岩中,以还原和络合形式存在的硒是不可利用的。当岩石暴露于地表的空气中时,因风化作用,岩石中还原形式的硒会氧化形成硒氧离子而再次发生迁移或被植物吸收利用。同时,风化过程中岩石中硒的形态分布也将发生变化,能够反映新鲜和风化岩石中硒存在形式的差异。渔塘坝富硒碳质岩中主要的矿物组成是石英、有机质、伊利石和微量的硫化物、碳酸盐矿物和针铁矿^[11],设计的 7 步连续化学提取方法是针对与上述矿物结合的硒进行有效的提取。因此,新鲜和风化富硒碳质岩石中的硒形态分布能够给我们提供硒再次发生迁移和沉淀方面的重要信息。

超纯水主要用于提取水溶性硒,是被铁锰氧化物、粘土和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,包括 Se^{4+} 、 Se^{6+} 和溶解有机硒。由结果中我们可以得知,碳质页岩和碳质硅质岩中水溶性硒的分布类似,均在 5.5% 左右,且都是以 Se^{4+} 为主。个别样品中 Se^{6+} 和溶解有机硒分布的变化可能是样品采集后暴露于空气或处理过程中存在的微小差异,但这并不能否定碳质页岩和碳质硅质岩中水溶性硒分布的一致性。相反,碳质泥岩中水溶性硒所占岩石总硒的比例很小,是 0.43%,相对于碳质页岩和碳质硅质岩而言,是处于相对氧化淋滤的环境,这表明该剖面中的碳质泥岩遭受了风化淋滤作用,且碳质泥岩遭受的风化强度明显高于碳质硅质岩和碳质页岩。Kulp 等^[10]和 Martens 等^[12]的研究都表明,除特别特殊现象外,经历风化作用后页岩中的水溶性硒含量低于新鲜岩石中的水溶性硒,我们得到的结果与他们的结论基本一致。

$\text{K}_2\text{HPO}_4 + \text{KH}_2\text{PO}_4$ ($\text{pH} = 7.0$) 的混合液用于提取可交换态硒,主要是指与铁锰氧化物、粘土矿物结合比较紧密的硒氧离子,但在植物蛋白等有机质存在的情况下,也能够提取包括含硒蛋白等可溶性的有机硒^[10]。由于铁锰氧化物的含量在我们样品中的含量不高,磷酸盐缓冲液提取的硒应当主要是粘土矿物吸附的硒。渔塘坝碳质页岩、碳质硅质岩和碳质泥岩中可交换态硒的平均含量相当,但在碳质泥岩的不同样品之间,可交换态硒的含量差异较大,这说明可交换态硒的粘土矿物吸附和淋滤流失是因风化条件下的差异而变化的。相反,新鲜碳质页岩和碳质硅质岩样品中可交换态硒的变化范围不大,这说明粘土矿物吸附的硒在成岩期后并没有发生多大的变化,最高不会超过岩石总硒的 20.5%。不过,这也说明粘土矿物是碳质页岩和碳质硅质岩中硒的重要吸附载体。

0.1 mol/L 的 NaOH 溶液主要用于提取有机硒化物和碱性可溶解的有机结合态硒。有学者的研究已表明该浓度的 NaOH 溶液在不破坏研究样品中其他矿物成分的前提下,能够有效地提取沉积物和黑色页岩中的有机结合态硒,如与富啡酸、胡敏酸结合的硒^[10,12-13]。渔塘坝碳质页岩、碳质硅质岩和碳质泥岩中有机结合态硒的含量相当,平均在 60% 左右,这说明有机质在硒的富集方面承担着重要的角色,与众多学者研究的结果一致^[10,12-13]。不过,由于提取过程中存在 2 h 90 °C 的水浴加热,不排除有机硒、有机吸附硒或其他形态硒的氧化,如元素硒等,但这部分硒的氧化在下面的讨论中可以看出应当是比较低的。不同的岩石之间,碳质硅质岩中有机结合态硒的变化范围最小,表明几乎没有受到外界风化作用的影响。碳质页岩其次,碳质泥岩则受到了风化作用的明显影响。不同地段采集的碳质泥岩,其有机结合态硒的含量分布差异较大,在 CP015 样品中只占岩石总硒的 36.6%,而在 CP021 样品中达到了 76.6%,表明不同风化强度环境中的有机质对硒的迁移和富集作用也存在差异,且到底是何种有机质对硒起着明显的富集作用,目前仍未有明确的解释。

1 mol/L 的 Na_2SO_3 ($\text{pH} = 7.0$) 溶液用于提取元素态硒,强酸性条件下的自制 CrCl_2 溶液用于提取硫化物和硒化物硒。渔塘坝碳质页岩和碳质硅质岩中的元素态硒含量相当,约占岩石总硒的

3.1% ~ 4.2%, 碳质泥岩中的元素态硒则是 35.1% ~ 55.3%, 是前者的 10 倍以上。硫化物和硒化物分布也有明显差异, 前两者占岩石总硒的 14.2% ~ 16.2%, 而后者仅占岩石总硒的 5.0%, 是前两者的三分之一。黑色岩系中的元素态硒多形成于相对还原的环境, 硫化物和硒化物硒形成于更还原的环境。从碳质页岩、碳质硅质岩到碳质泥岩, 元素态硒含量的增加和硫化物/硒化物硒含量的减少表明硫化物/硒化物硒已发生氧化, 在有机质(简单的有机酸分子如乙酸等)充当还原剂和存在微生物异化还原的条件下, 氧化形成的硒氧离子极易形成元素硒而被沉淀下来。相反, 在成岩阶段硒氧离子进入沉积物中时, 也因简单有机酸分子、微生物异化或藻类的同化还原作用, 硒氧离子还原为元素硒或 Se^{2-} 后将在成岩期进一步还原为硒化物或以类质同相的方式进入黄铁矿中^[10]。碳质泥岩、碳质页岩和碳质硅质岩中元素硒、硫化物/硒化物硒的消长关系表明, 风化环境中形成的硒阳离子多来自硫化物/硒化物硒的氧化, 且以 Se^{4+} 为主, 进入碳质泥岩中的硒阳离子部分被有机质吸附, 也有部分被还原为元素硒。碳质泥岩中元素硒的大量存在也表明鱼塘把目前的富硒碳质岩石剖面处于相对还原的风化状态。

页岩中碳酸盐结合态的硒可以达到岩石总硒的 6%^[10]。我们的研究中, 乙酸提取的碳酸盐结合态硒仅为岩石总硒的 0.2%, 说明该剖面岩石中的碳酸盐已被溶解, 所结合的硒已被释放出。这与野外观察的剖面中碳酸盐岩结核溶解的情况一致。残渣态硒是主要存在于干酪根和硅酸盐矿物中的硒^[10,12]。使用浓 $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$ 的混合消化液在高压密闭消化罐中消解连续提取后的残渣, 能够完全释放其中的硒。碳质硅质岩、碳质页岩的残渣态硒是岩石总硒的 2.1% 和 1.3%, 而碳质泥岩中是 0.6%, 远低于其他学者有关碳质页岩中残渣态硒可达到 31%^[10] 的结果, 这说明恩施鱼塘坝地区富硒碳质页岩中干酪根或硅酸盐矿物中结合的硒很低, 并不是硒初始富集的主要途径。硅酸盐矿物中的硒代表原始环境中沉积物矿物中的硒, 干酪根代表沉积物经成岩及后期变化中难降解的有机质, 从残渣态硒含量极低, 有机结合态

硒较高的事实说明, 硒是随有机质一同进入沉积物中的, 也就是说, 有机质在硒的富集方面起到了重要的作用。

4 结 论

湖北恩施鱼塘坝富硒碳质岩石的连续化学提取实验表明, 碳质页岩和碳质硅质岩中硒主要以有机态、硫化物/硒化物态和可交换态硒为主, 碳质泥岩中硒以有机态、元素态和硫化物/硒化物态硒为主。碳质页岩和碳质硅质岩中的水溶态硒显著高于碳质泥岩中的水溶态硒, 硫化物/硒化物态硒的比例也明显低于前两者, 而元素态硒的比例显著高于前两者, 说明碳质泥岩相对风化的环境, 且不同岩性间硒遭受的风化程度并不一样。碳质硅质岩和碳质页岩处于过渡的弱风化状态, 夹于碳质硅质岩和碳质页岩间的碳质泥岩处于相对较强的风化环境, 且是硒易富集的场所。在三类岩石的水溶态、可交换态和有机结合态硒中, 除碳质泥岩的水溶态硒以 Se^{6+} 为主外, 其他均以 Se^{4+} 为主, 这表明鱼塘坝富硒碳质岩石中硒的主要形态是以 Se^{4+} 为主, 而非是 Se^{6+} 和有机硒, 也就表明剖面中硒迁移的形式主要是以 Se^{4+} 的硒阳离子为主。 Se^{4+} 量与岩石总硒的显著正相关关系说明 Se^{4+} 量影响着岩石总硒量。这就说明鱼塘坝富硒碳质岩石剖面中的硒可能来自外来源, 上覆岩石的风化可能导致硒在特定的地段和环境中富集, 且富硒碳质岩中有机质与粘土在硒富集过程中承担了重要角色。该结果也表明鱼塘坝富硒碳质岩中特高硒矿化体的形成极可能是次生型风化淋滤作用形成的, 而非一些学者认为的热液型或热液-生物型, 并且该剖面硒的次生富集过程仍在进行。

致谢: 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, 稿件完成和修改过程中得到了罗泰义副研究员的宝贵建议, 硒提取实验和测定过程中有机质干扰的实验得到冯新斌和吴丰昌研究员课题小组的支持, 刘秀明副研究员在扫描电子显微镜的使用上给予了无私的支持, 北京吉天仪器有限公司和广州市荃欧科仪有限公司在氢化物原子荧光仪的维护和实验室设备的提供上给予了极大帮助, 谨此致谢。

参 考 文 献:

- [1] Frankenberger W T, Benson S. Selenium in Environment[M]. NY: Marcel Dekker, 1994:1-416.
- [2] 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[J]. 中国医学科学院学报. 1981, 3(增刊 2):1-6.
- [3] Fordyce F M, Zhang G, Green K, Liu X. Soil, grain and water chemistry in relation to human selenium-responsive disease in Enshi District, China [J]. *Appl Geochem*, 2000, 15:117-132.
- [4] 张光第, 葛晓立, 张绮玲, 罗代洪, 等. 湖北恩施地区硒地质地球化学环境背景[J]. 地球学报, 1998, 19(1):59-67.
- [5] Zhu J M, Zheng B S. Distribution of selenium in mini-landscape of Yutangba, Enshi, Hubei Province China[J]. *Applied Geochemistry*, 2001, 16: 1333-1334.
- [6] 郑宝山, 严良荣, 毛大钧, 等. 鄂西的硒资源及其开发战略研究[J]. 自然资源学报, 1993, 8(3):204-212.
- [7] 宋成祖. 鄂西南渔塘坝沉积性硒矿化区概况[J]. 矿床地质, 1989, 8(3): 83 - 88.
- [8] 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.
- [9] Zhu Jianming, Zuo Wei, Liang Xiaobing, et al. Occurrence of native selenium in Yutangba and its environmental implications[J]. *Applied Geochem*, 2004, 19(3): 461-467.
- [10] 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.
- [11] 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[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2001.
- [12] Martens D A, Suarez D L. Selenium speciation of marine shales, alluvial soils, and evaporation basin soils of California[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1997, 26: 24-32.
- [13] Seby F, Gautier M P, Lespks G, et al. Selenium speciation in soils after alkaline extraction[J]. *The Science of the Total Environment*, 1997, 207: 81-90.

SELENIUM SPECIATION IN SE-RICH ROCKS AT YUTANGBA

HAN Wen-liang^{1,2}, ZHU Jian-ming¹, QIN Hai-bo^{1,2}, LI Lu^{1,2}, LEI Lei^{1,2}, SU Hong-can³

(1. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;

2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China;

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

Abstract: Yutangba, where a sudden incidence of human Se poisoning occurred in 1963, was a typical high-Se area in China. The exposed Se-rich rocks of the Maokou and Wujiaping formations were generally considered to be the main source of Se that was enriched in soils of Yutangba and other places in Enshi, but little is known about the Se speciation trends in these rocks. Procedurally defined Se fractions in Se-rich rocks were determined mainly based on the modified sequential extraction protocol as follows: soluble (MQ water), adsorbed [0.1 mol/L K₂HPO₄ + KH₂PO₄ (pH = 7.0)], base soluble (organic matter: 0.1 mol/L NaOH), elemental Se (1 mol/L Na₂SO₃), carbonate and amorphous oxides (15% CH₃CO₂ H), sulfide/selenide (1 mol/L CrCl₂ + HCl) and residual Se (HNO₃ + HF + H₂O₂). Selenium in bulk rock, fraction and its speciation were measured by HG-AFS. The results showed that base soluble, sulfide/selenide and adsorbed Se were of predominant form in carbonaceous shale and carbonaceous chert, while base soluble, elemental and sulfide/selenide Se were of dominant form in mudstone. The proportion of soluble Se in mudstone is significantly lower than that in carbonaceous shale and chert, as well as sulfide/selenide Se, while the amount of elemental Se is significantly greater than that in both rocks, indicating the current geochemical weathering condition of Yutangba is favorable for Se mobilization and re-deposition as secondary native Se in suitable positions such as interbedded mudstone layer. Se(IV) is significantly greater in proportion in soluble, adsorbed and base soluble Se fraction, rather than organic-Se and Se(VI). This revealed Se(IV) is the predominant speciation for Se transportation and bioavailability, and also affected the total concentration of Se in whole rocks. The results support that Se was highly associated with organic matter. Adsorption of Se(IV) by organic matter and clay in carbonaceous Se-rich rocks plays an important role in the weathering process of Se-rich rocks in Yutangba.

Key words: selenium fraction; Se speciation; Se-rich carbonaceous rock; Yutangba