

西南寒武、二叠系富硒碳质岩中硒结合态的比较研究

朱建明¹, 秦海波^{1,2}, 罗泰义³, 李璐^{1,2}, 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. 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002; 4. 湖北省恩施州卫生防疫站, 恩施市 445000)

摘要: 使用硒的7步连续化学提取技术,对采自贵州寒武纪牛蹄塘组和湖北恩施二叠纪茅口组富硒碳质岩中的水溶态、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进行了比较研究,应用氢化物-原子荧光法测定了岩石总硒和各结合态硒。结果表明,恩施二叠纪沙地新鲜富硒碳质硅质岩和碳质页岩中的硒主要以有机结合态和硫化物/硒化物态硒为主,残渣态硒较低;遵义松林早寒武世碳质硅质岩中的硒主要以有机结合态和硫化物态硒为主,碳质页岩与镍钼矿层中则以有机结合态、残渣态和硫化物态硒为主,斑脱岩中主要以有机结合态、元素态和可交换态硒为主。根据硒结合态的这种分布特征,推测二叠纪、寒武纪富硒碳质岩中硒初始富集的生物地球化学过程略有差异:前者碳质硅质岩中主要以微生物还原为主,碳质页岩中则是微生物还原作用和生物同化吸收或吸附兼而有之;后者主要以生物同化吸收或吸附为主,微生物还原次之。

关键词: 硒结合态;富硒碳质岩;寒武纪;二叠纪;中国西南

中图分类号: X142

文献标识码: A

文章编号: 1006-7493(2007)01-69-06

黑色岩系是硒富集的主要地层。在华南,从晚震旦世到新生代发育的黑色岩系地层中都不同程度地存在着硒的富集。其中最具有代表性的地层是中晚震旦世陡山沱组、早寒武世牛蹄塘组(荷塘组、巴山组、鲁家坪组等)和二叠纪茅口组(罗泰义等, 2005; 王鸿发和李均权, 1996)。这些黑色岩系中石煤开发导致的环境问题,特别是硒中毒事件的发生,如湖北恩施、陕西安康地区出现的人畜硒中毒(杨光祈等, 1981; 郑宝山等, 1992; Luo et al, 2004),已经引起了众多学者的广泛关注(郑宝山等, 1993; Fordyce et al, 2000; 张光弟等, 1998; Zhu et al, 2001)。近年来,在一些黑色岩系出露地区,又发现了一些硒的超常富集层位。如贵州遵义松林地区牛蹄塘组中发育的一套镍钼矿层,其局部硒含量高达 2000×10^{-6} (罗泰义等, 2005),是除湖北恩施渔塘坝富硒碳质岩石之外的又一高硒报道值。为了研究这套富硒碳质岩石与湖北恩施同类岩石中硒存在形式的异同点,我们使用了适用于碳质页岩中硒形态

研究的7步连续化学提取技术(Kulp et al, 2004),旨在比较和了解不同地质年代中富硒碳质硅质岩、碳质页岩和火山灰及斑脱岩中硒结合态的异同点,在此基础上,进一步分析沉积环境中硒初始富集的生物地球化学过程差异。

1 样品采集和分析

1.1 样品采集

早寒武世黑色富硒岩石样品采自贵州遵义松林地区小竹牛蹄塘组剖面,主要岩石是碳质硅质岩、碳质页岩(包括镍钼矿层)和斑脱岩(罗泰义等, 2005);二叠纪富硒碳质岩样品主要采自湖北恩施沙地富硒碳质岩石剖面,主要岩石是碳质硅质岩和碳质页岩。上述岩石均采自新鲜剖面,取样量一般为1kg。采集的样品在野外密封于聚丙烯塑料样品袋中,样品在实验室经真空冷冻干燥后碾磨备用。

1.2 连续提取方法

研究中选用适合碳质页岩的7步连续化学提取

收稿日期: 2007-01-09; 修回日期: 2007-02-27

基金项目: 国家自然科学基金项目(40373040)

作者简介: 朱建明, 1969年生,男,研究员,主要从事环境与微生物地球化学、同位素地球化学研究。E-mail: zhujianming@vip.skleg.cn

技术,有关实验的详细描述步骤和说明可参阅文献 [Kulp 等, 2004; 朱建明等^①]。根据样品中的总硒量,样品取样量为 0.2 g 或 0.5 g,液固比例为 50: 1 或 20: 1。简明的提取步骤是:(1)超纯水用于水溶态硒(F1)的提取。水溶态硒主要包括 SeO_4^{2-} 、部分 SeO_3^{2-} 和一些可溶性有机 Se,如含硒氨基酸、蛋白质等(Kulp et al, 2004),测定提取液总硒和 4 价硒,6 价硒和有机硒通过差减法求得;(2)上步(1)残渣用 0.1 mol/L 的 K_2HPO_4 和 KH_2PO_4 (pH = 7.0) 的混合液提取可交换态硒(F2)。可交换态硒主要是与有机质、铁锰氧化物和粘土矿物结合比较紧密的硒氧离子,如 SeO_3^{2-} 和一些可溶性的有机硒等(Kulp et al, 2004),测定提取液总硒和 4 价硒,有机硒通过差减法求得;(3)上步(2)残渣用 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液提取有机结合态硒(F3)。即有机质吸附的 SeO_3^{2-} 离子和以有机质结合,或络合方式存在的有机硒,并测定提取液总硒和 4 价硒,有机硒通过差减法求得;(4)上步(3)残渣使用 1 mol/L 的 Na_2SO_3 溶液提取元素态硒(F4),测定提取液总硒;(5)上步(4)残渣用 15% 的 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 溶液提取酸性态硒(F5),包括与碳酸盐和铁锰氧化物结合的硒,测定提取液总硒;(6)上步(5)残渣用 1 mol/L 的自制 CrCl_2 与浓盐酸混合液提取硫化物和硒化物硒(F6),形成的 H_2Se 气体用 5 mL 的浓硝酸或 $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$ 的混合液作为吸收液,测定吸收液中的总硒;(7)上步(6)残渣于 45℃ 低温烘干后,使用 $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$ 的混合消化液提取残渣态中的硒(F7)。

1.3 硒的测定

使用氢化物-原子荧光法(HG-AFS)测定样品中的硒。全岩样品和连续化学提取后的岩石样品残渣均使用 $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$ 的混合液,在高压密闭消化罐中 145℃ 左右消解 16~18 小时。将获得的橙黄透明的消化液转移到 15 mL 的 PFA 烧杯中,于 70℃ 下蒸至近干后补加浓硝酸,二次驱氟后蒸至近干,用 6 mol/L HCl 定容 3 mL,然后转移至 25 mL 比色管中,于 95℃ 下水浴 90 分钟,稀释至 25 mL 后立即测定硒浓度。提取液中硒的测定是取 1 mL 或 3 mL 提取液置于 15 mL 的 PFA 杯中,使用浓 $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ 混合消化液,于 70℃ 下蒸至近干用 6M HCl 定

容至 3 mL,水浴、稀释等步骤同上。

在本次实验中,单独测定的岩石总硒与 7 步连续化学提取液中的硒加和之间有良好的-一致性。回收的百分比(7 步提取态中的硒加和与岩石总硒的比值)在 88.0% ~ 110.5% 之间,平均回收 98.8% (表 1)。平行样品间各提取态硒的变异系数 < 10%。样品总硒的测定过程中,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),它们的测定结果分别是 1.49 ± 0.11 mg/kg 和 1.33 ± 0.10 mg/kg,测定值与标准参考值吻合较好,方法精密度低于 8%,说明实验数据是可靠的。

2 结果

生物可利用态硒主要指水溶态硒和可交换态硒,属于现代环境生物可直接吸收和利用的硒。遵义松林地区小竹牛蹄塘组早寒武世碳质硅质岩、碳质页岩、斑脱岩和镍钼矿石中水溶态硒,分别占岩石总硒的 5.2% ~ 14.7%、6.1% ~ 12.8%、1.4% ~ 19.6% 和 2.4%,可交换态硒分别是 2.4% ~ 7.1%、3.5% ~ 6.1%、8.6% ~ 13.3% 和 12.8%;恩施沙地二叠纪碳质硅质岩和碳质页岩中水溶态硒分别占岩石总硒的 3.4% ~ 9.1% 和 3.8% ~ 7.5%,可交换态硒分别是 2.8% ~ 4.6% 和 4.2% ~ 16.0%。

在寒武纪和二叠纪富硒碳质岩石中,使用氢氧化钠提取的有机结合态硒都是岩石中硒的主要结合态(图 1 a, b)。寒武纪碳质硅质岩、碳质页岩、斑脱岩和镍钼矿石中,有机结合态硒分别占岩石总硒的 45.7% ~ 50.9%、26.5% ~ 29.8%、52.9% ~ 87.4% 和 19.7%;二叠纪碳质硅质岩和碳质页岩中有机结合态硒分别占岩石总硒的 20.7% ~ 30.1% 和 34.6% ~ 42.1%。恩施二叠系碳质页岩的有机结合态硒含量高于碳质硅质岩,而贵州下寒武统碳质页岩和碳质硅质岩的有机结合态硒则具有相反分布趋势。

元素态硒除寒武纪斑脱岩 Bp1 达到 21.9% 之外,其他岩石中均低于 5%,大部分在 1% 左右。岩石中的碳酸盐提取态硒也较低。除二叠纪个别富硒碳质岩达到 4% 之外,其余均小于 1%,表明除寒武纪斑脱岩外,元素态和碳酸盐结合态硒不是其它岩石中硒存在的主要形式。

①朱建明,秦海波,李璐,等. 2007. 高硒环境样品中硒的形态分析方法. 矿物岩石地球化学通讯. 待刊.

表 1 贵州早寒武世和湖北二叠纪富硒岩石中硒的各结合态含量分布 ($\times 10^{-6}$)

Table 1 The fractions of Se in Se-rich sedimentary rock samples from the lower Cambrian in Guizhou and the lower Permian in Hubei

样品号 *	水溶态 (F1)	可交换态 (F2)	有机结合态 (F3)	元素态 (F4)	碳酸盐态 (F5)	硫/硒化物态 (F6)	残渣态 (F7)	加和	总硒测定值	回收率 (%)
CCp1-1	0.90	0.15	2.81	0.08	0.03	1.52	0.64	6.11	6.03	101.4
CCp2-1	1.14	0.29	5.59	0.09	0.06	2.35	1.46	11.0	10.6	103.7
CCp6-1	1.39	1.92	12.3	0.31	0.16	7.74	3.08	26.9	26.3	102.3
CSp4-1	4.62	4.65	20.2	0.98	0.15	22.0	23.6	76.6	79.1	96.3
CSp4-6	0.82	0.22	1.91	0.14	0.05	0.24	3.02	6.41	7.20	89.6
NiMo4-2	35.4	191	294	29.1	2.16	8.37	932	1492	1536	97.1
Bp1	0.99	6.32	39.5	14.8	0.16	4.08	1.95	67.8	70.0	96.9
Bp6-2	70.6	48.0	190	20.2	0.52	28.4	1.70	360.0	409	88.0
Bp2-4	1.95	7.40	75.5	0.40	0.13	0.59	0.43	86.6	88.4	97.9
CCsdI-1	11.0	7.26	44.0	2.79	8.82	133	5.76	213	216	98.5
CCsdI-4	6.36	8.69	56.6	1.96	1.75	109	4.33	188	190	99.3
CCsdI-6	10.0	3.06	26.14	1.58	2.24	64.6	2.80	110	113	98.1
CSsd4	20.1	11.4	92.8	14.3	0.44	85.3	44.0	268	243	110.5
CSsd I-5	7.73	32.7	81.4	1.67	1.82	73.9	5.70	205	204	100.6
CSsd I-9	16.2	35.0	98.4	1.62	10.3	63.5	8.82	234	229	102.2

* 样品号开头两个字母表示岩性,CC:碳质硅质岩;CS:碳质页岩;NiMo:镍钼矿石;Bp:斑脱岩。CCp1-1 至 Bp2-4 为寒武纪样品,其余为二叠纪样品。

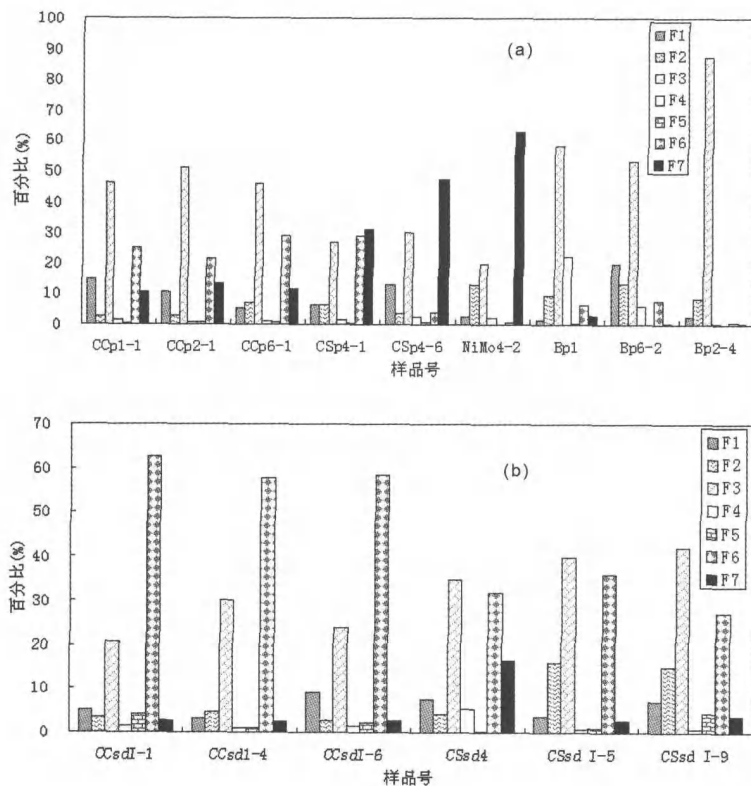


图 1 中国西南寒武纪(a)、二叠纪(b)富硒碳质岩中硒结合态分布图

Fig. 1 Se fractions in Se-rich carbonaceous rocks from the Lower Cambrian and Permian, Southwest China.

寒武系碳质硅质岩与碳质页岩中硫化物/硒化物硒的含量明显不同,在碳质硅质岩中占岩石总硒的 21.4% ~ 28.8%,在碳质页岩中占 3.8% ~

28.9%,在镍钼矿石中占 0.6%,在斑脱岩中占 0.7% ~ 7.9%。二叠纪碳质硅质岩中的硫化物/硒化物硒占岩石总硒的 57.6% ~ 62.6%;碳质页岩中

占27.2%~36.1%。残渣态硒被认为是赋存于干酪根和硅酸盐矿物中的硒(Kulp et al, 2004; Zhang et al, 1996)。寒武纪碳质硅质岩残渣态硒占岩石总硒的10.5%~13.3%,碳质页岩中占30.9%~47.2%,镍钼矿石中占62.5%,斑脱岩中占0.5%~2.9%。二叠纪碳质硅质岩中残渣态硒占岩石总硒的2.3%~2.7%;碳质页岩中占2.7%~16.4%。上述数据表明硫化物/硒化物硒和残渣态硒也是富硒碳质岩中硒的两种主要结合态(图1a, b),但对寒武纪斑脱岩和二叠纪富硒碳质岩而言,残渣态硒不是主要的。

3 分析与讨论

水体中硒氧离子主要以 SeO_4^{2-} , SeO_3^{2-} , HSeO_3^{2-} 和有机硒化物的形式存在(Frankenberger and Benson, 1994)。进入沉积物的主要途径包括有机质、粘土的吸附,微生物、藻类和浮游生物的同化吸收和异化还原,进而在还原的条件下进入金属硫化物矿物晶格或形成硒化物的沉淀(Kulp et al, 2004; Frankenberger and Benson, 1994; Martens et al, 1997)。在新鲜未风化的富硒碳质岩石中,以元素态、硫化物/硒化物结合态和残渣态存在的硒通常认为是不可利用的(Kulp et al, 2004)。当岩石暴露于地表空气中时,因风化作用,这些结合态中的硒会氧化为硒氧离子而再次发生迁移或被植物吸收。由于残渣态硒主要赋存于无定型硅酸盐相和难降解的干酪根中(Kulp et al, 2004; Frankenberger and Benson, 1994; Martens et al, 1997; Zhang et al, 1996),被视为惰性态(Frankenberger and Benson, 1994)。有些学者利用硒结合态的这种特性来推测沉积环境中硒的生物地球化学演化信息(Kulp et al, 2004; Frankenberger and Benson, 1994; Martens et al, 1997; Zhang et al, 1996; Gao et al, 2000; Herbel et al, 2003)。

不同风化程度的碳质岩系中,水溶态和可交换态硒的分布是有差异的(Kulp et al, 2004; Martens et al, 1997)。根据水溶态硒和可交换态硒含量变化和所占岩石总硒的比例,有些学者认为能够推断岩石的暴露或风化程度(Kulp et al, 2004; Martens et al, 1997)。一般而言,裸露风化的碳质岩石中水溶态硒和可交换态硒都较低,普遍 $<3\%$,而新鲜的碳质岩石中这两种结合态的硒普遍 $>5\%$,后者甚至

更高(Kulp et al, 2004; Martens et al, 1997)。在所研究的样品中,除斑脱岩 Bp1 外,其它二叠纪和寒武纪富硒碳质岩的水溶态和可交换态硒都较高,超过了岩石总硒比例的5%,有的样品甚至达到了26.6%,表明采集的富硒碳质岩石样品都是新鲜的,且斑脱岩和碳质页岩中较高的可交换态硒说明粘土矿物是硒吸附的重要介质(Kulp et al, 2004; Martens et al, 1997)。

新鲜岩石中有机结合态硒的分布高低,可以反映水体中浮游生物和微生物对硒吸附或同化吸收作用的强弱(Kulp et al, 2004)。同样,沉积环境中硒的地球化学循环主要是由微生物控制的(Dowdle and Oremland, 1998)。微生物的异化还原作用能够形成元素硒微粒和游离的硒化氢(Herbel et al, 2003),进行着类似硫酸盐还原菌(SRB)对硫的生物转化过程(Kulp et al, 2004)。所以,元素态硒和硫化物/硒化物结合态硒的分布,可以指示成岩早期沉积环境中硒微生物还原作用的强弱(Kulp et al, 2004)。寒武纪碳质硅质岩和斑脱岩中的有机结合态硒含量明显高于碳质页岩中的含量,暗示了寒武纪碳质硅质岩在成岩早期的沉积环境中,浮游生物或微生物吸附或同化硒的作用要强于碳质页岩,也就是说成岩作用开始的早期沉积环境中并未发生强的微生物还原作用。斑脱岩 Bp1 中元素态硒高于硫化物/硒化物结合态硒的分布也说明还原作用的范围是有限的。相反,二叠纪碳质页岩中的有机结合态硒明显高于碳质硅质岩,说明硒的沉降相对与碳质硅质岩而言,主要以浮游生物或微生物的同化吸收或吸附,并非是成岩早期沉积环境中的微生物还原作用,与寒武纪碳质页岩和碳质硅质岩的沉积环境中硒的富硒过程呈相反趋势。但这种趋势也可能因寒武纪碳质页岩的埋藏时间长,有机质发生降解而使与有机结合的硒进入了残渣态中的干酪根相。

寒武纪和二叠纪大多数富硒碳质岩石中元素态硒的比例较低。这种现象可以有两种解释,一是微生物或生物同化吸收作用强于还原作用,没有发生游离硒阳离子的还原或还原作用较弱;另外一种则是微生物还原作用较强,形成的元素态硒又进一步形成了硫化物/硒化物结合态硒,但这种情况下应当是元素态硒与硒化物态硒的共存(Herbel et al, 2003)。从寒武纪富硒碳质岩石中硫化物/硒化物结合态硒的比例来看,碳质硅质岩中的该部分硒比

例高于碳质页岩和斑脱岩,说明在微生物或生物同化吸收或硒吸附的过程中,有部分硒被沉积环境中形成的硫化物捕获。碳质页岩中残渣态硒远高于硫化物/硒化物结合态硒的比例,指示了微生物同化或吸附的硒并没有再发生较强的还原作用,同斑脱岩和碳质硅质岩残渣态硒的分布比较来看,硒极可能在成岩后期的地质历史时期内进入了碳质页岩残渣态的干酪根相中(温汉捷等, 2003)。二叠纪富硒碳质岩中元素态硒所占比例都较低,硫化物/硒化物结合态的比例特别高,硒黄铜矿(CuFeSe_2) (王鸿发和李均权, 1996)和草莓状黄铁矿的发育,都说明成岩早期的沉积环境中存在较强的微生物还原作用,且碳质硅质岩中该结合态硒分布约是碳质页岩中的1.5倍,表明碳质硅质岩成岩早期的微生物还原作用略强于碳质页岩的沉积环境。二叠纪富硒碳质岩中残渣态硒的含量都很低。残渣态主要是由无定型硅酸盐相和难降解的干酪根相组成。硅酸盐矿物中的硒代表原始沉积中硅酸盐无定型矿物中的硒,如硅质;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。也就是有机质在硒的初始富集方面起到了重要的作用,但进入沉积后的成岩时期主要是微生物的还原作用。

必须指出的是,镍钼矿石中的硒主要在残渣相,占矿石总硒的62.5%。镍钼矿石以硫化物相为主,实验表明硫化物/硒化物态硒的比例很低。这种情况有两种解释,一是连续化学提取技术的适用性问题,对镍钼矿石中硒的提取是否有效;其二是硫化物相本身硒的含量就低,但这种观点的解释与理论不符。作者倾向认为,连续的化学提取步骤在镍钼矿石中硒的提取上可能还需要进一步的改进。但镍钼矿层中矿石硒的含量是紧邻岩层中硒含量的几十倍,且层位很薄,表明其硒富集的过程可能还有其他地球化学过程的参与,如热液。

4 结论

恩施沙地新鲜富硒碳质硅质岩和碳质页岩中的硒主要以有机结合态和硫化物/硒化物态硒为主,残渣态硒较低。碳质硅质岩中的微生物还原作用强于碳质页岩,后者存在较强的生物吸附或同化作用。遵义寒武纪碳质硅质岩中硒主要以有机结合态和硫

化物态硒为主,其硒富集的途径类似二叠纪碳质页岩。寒武纪碳质页岩中硒主要以有机结合态和残渣态硒为主,表明其硒的富集主要是生物的同化吸收或吸附,斑脱岩中有机结合态和可利用态硒为主,肯定了粘土在硒富集方面的作用,同时也说明硒富集的主要途径是生物的同化吸收或吸附(粘土)。从现有数据,镍钼矿石中硒的富集机制尚不清楚。

寒武纪与二叠纪富硒碳质岩硒富集途径及其沉积环境的分析表明,前者主要以生物同化吸收或吸附为主,微生物还原次之;后者碳质硅质岩中主要以微生物还原为主,而碳质页岩中则是微生物还原作用和生物同化吸收兼而有之,总体上则以微生物的还原为主。寒武纪、二叠纪富硒碳质硅质岩和碳质页岩中硒结合态的比较研究,能够给出硒富集途径类似和差异的地球化学信息。

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,硒提取实验得到冯新斌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上提供了无私帮助,谨此致谢。

参考文献 [References]:

- Dowdle P, Oremland R S. 1998. Microbial oxidation of elemental selenium in soil slurries and bacterial cultures. *Environ Sci. Technol.*, 32: 3749 - 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.
- Frankenberger W T, Benson, S. eds. 1994. Selenium in environment. Marcel Dekker, NY, 1 - 416.
- Gao S, Tanji K K, Perters D W, et al. 2000. Water Selenium speciation and sediment fractions in a California flow-through wetland system. *Journal of Environmental Quality*, 29: 1275 - 1283.
- Herbel H J, Oremland R S, Borglin S E. 2003. Reduction of elemental selenium to Selenide: Experiments with anoxic sediments and bacteria. *Geomicrobiology Journal*, 20: 587 - 602.
- Herbel M, Johnson T M, Tanji K K, et al. 2002. Selenium stable isotope ratios in California agriculture drainage water management systems. *Journal of Environmental Quality*, 31: 1146 - 1156.
- Kulp T R, Pratt L M. 2004. Speciation and weathering of selenium in Upper Cretaceous chalk and shale from South Dakota and Wyoming, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(18): 3687 - 3701.
- Luo Kunli, Xu Lirong, Tan Jianán, et al. 2004. Selenium source in the selenosis area of the Daba region, South Qinling Mountain, China. *Environmental Geology*, 45: 426 - 432.
- 罗泰义, 宁兴贤, 罗远良, 等. 2005. 贵州遵义早寒武黑色岩系底部

- Se 的超常富集. 矿物学报, 25(3): 276-282.
- [Luo Taiyi, Ning Xinxian, Luo Yuanliang, et al. 2005. Super-enrichment of Se in the bottom of lower Cambrian black shales at Zunyi, Guizhou Province, China. *Acta Mineralogica Sinica*, 25(3): 276-282. (in Chinese with English abstract)]
- Martens D A and Suarez D L. 1997. Selenium speciation of marine shales, alluvial soils, and evaporation basin soils of California. *Journal of Environmental Quality*, 26: 24-32.
- 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
- [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)]
- 温汉捷, 裘愉卓, 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.
- [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)]
- 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2):1-6,
- [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. *Journal Chinese Academy of Med.* 3 (Supp 2), 1-6. (in Chinese)]
- 张光第, 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
- [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)]
- Zhang Y Q, Moore J N. 1996. Selenium fractionation and speciation in a wetland system. *Environ. Sci. Technol.*, 30:2613-2619.
- 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, 11:1 027-1 029.
- [Zheng Baoshan, Hong Yetang, Zhao Wei, et al. 1992. The Se-rich carbonaceous siliceous rock and endemic Se poisoning in southwest Hubei, China. *Chinese Sci. Bull.*, 1992, 37:1 027-1 029. (in Chinese with English abstract)]
- 郑宝山, 严良荣, 毛大钧 等. 1993. 鄂西的硒资源及其开发战略研究. 自然资源学报. 8(3): 204-212.
- [Zheng Baoshan, Yan Linagrong, Mao Dajun, et al. 1993. The selenium resource in southwestern Hubei province, China, and its exploitation strategy. *Journal Natural Resour.*, 8: 204-212. (in Chinese with English abstract)]
- Zhu J. M, Zheng B S. 2001. Distribution of selenium in mini-landscape of Yutangba, Enshi, Hubei Province China. *Applied Geochemistry*, 16:1333-1334.

A Comparative Study of Selenium Fractionation in Se-rich Carbonaceous Rocks of Lower Cambrian and Permian in Southwest China

ZHU Jian-ming¹, QIN Hai-bo^{1,2}, LUO Tai-yi³, LI Lu^{1,2}, SU Hong-can⁴

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

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

3 State Key Lab. of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;

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

Abstract: A comparative study was conducted to investigate selenium fractionation in Se-rich carbonaceous rocks from the lower Cambrian Niutitang and Permian Maokou formations, which are located in Zunyi of Guizhou Province and Enshi of Hubei Province, respectively. Seven operationally defined Se fractions in Se-rich carbonaceous rocks were determined by the modified sequential-extraction procedure suitable for carbonaceous shale. These fractions include water-soluble, ligand-exchangeable, base-soluble (organic-bounded), elemental, acetic acid-soluble, sulfide/selenide, and residue. The total Se in rock and Se concentrations in individual fractions were measured by HG-AFS. The results showed that the sulfide/selenide and organic-bounded Se were the predominant forms of Se present in the carbonaceous chert and carbonaceous shale from the lower Permian Maokou formation while residue Se was generally lower. The sulfide/selenide and organic-bounded Se were still the major forms in carbonaceous chert of the lower Cambrian Niutitang formation while the organic-bounded, residue and sulfide/selenide fractions were prevalent in carbonaceous shale and Ni-Mo ore. Organic-bounded Se and elemental Se were the dominant forms in bentonite, and in lesser amount the ligand-exchangeable Se. These facts indicated that there exists certain difference in the biogeochemical process of Se accumulation between two rock types from Lower Permian Maokou and Cambrian Niutitang formations. For the former formation, the Se microbe reduction was prevalent in the carbonaceous chert, while in the carbonaceous shale the algal assimilation or adsorption occurred simultaneously with microbe reduction. For the later formation, the algal assimilation or adsorption was the main biogeochemical process for Se enrichment, while the Se reduction by microbes played a secondary role.

Key words: selenium fractionation; Se-rich carbonaceous rock; Cambrian; Permian; Southwest China