

恩施富硒碳质岩风化体系中硒的结合态与形态分析

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; 硒形态; 硒矿床; 次生富集; 湖北恩施

地质环境中硒具有多种形态, 不同形态的硒具有显著差异的地球化学特性差异, 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, 硒形态与结合态的研究对于了解硒的赋存状态、生物可利用性及其硒的生物地球化学循环, 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, 尽管存在化学试剂提取效率不高和提取过程中可能产生硒再分配的缺点, 但在了解元素的结合态及其形态分布, 进而预测地表环境中元素的迁移、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。渔塘坝是恩施最为典型的高硒区之一, 其北部出露的富硒碳质岩通常被认为是渔塘坝景观内硒的主要来源, 但有关典型富硒碳质岩风化体系中硒的结合态及其形态分布, 目前还未有系统的报道。本研究在前期渔塘坝富硒碳质岩中硒矿物学、特别是自然硒和硒化物矿物研究的基础上^[1], 结合 Kulp^[2]等人发表的连续提取方案, 设计了富硒地质样品中硒连续化学提取的改进方案。通过富硒碳质岩风化体系中硒的结合态和形态分析, 确认了风化、半风化和新鲜的富硒碳质岩石, 探讨了富硒碳质岩风化体系中硒的主要存在形式和硒转化、迁移的可能途径, 旨在为恩施地区硒资源的开发、利用和硒中毒的预防提供科学的决策依据。

研究的样品主要采自恩施渔塘坝富硒碳质岩层的钻孔、平硐和暴露于地表的岩石剖面。进行连续化学提取的样品量一般为 0.2 或 0.5 g, 液固比为 50:1 或 20:1, 7 步提取的连续化学步骤是: (1) 超纯水用于水溶态硒 (F1) 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 $K_2HPO_4 + KH_2PO_4$ (pH = 7.0) 的混合液用于提取可交换态硒 (F2), 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 (F3), 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 (F4); (5) 15% 的乙酸溶液用于提取碳酸盐和铁锰氧化物结合态硒 (F5); (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/硒化物硒 (F6), 形成的 H_2Se 气体用 NaOH + H_2O_2 的混合液吸收, 测定吸收液中的总硒; (7) $HNO_3 + HF + H_2O_2$ 的混合消化液用于提取残渣态硒 (F7)。使用氢化物-原子荧光法 (HG-AFS) 测定所有样品中的总硒、各结合态硒和硒形态。使用标准参考物质 GSS-5 和 GSS-6 控制数据的准确度, 方法和平行样的精密度均小于 10%。

由图 1 富硒碳质岩中硒的结合态分布, 我们可以明显地看出, 这些富硒碳质岩中硒的总体结合态分布特征主要以可交换态、有机结合态和硫化物/硒化物硒为主, 水溶态和元素态次之, 残渣态和碳酸盐结合态较低。根据岩石中可交换态硒、有机结合态硒和硫化物/硒化物硒的组合特征, 可以明显地分为三类, 即有机结合态与可交换态硒的 I 类组合、有机结合态硒与可交换态及硫化物/硒化物硒的 II 类组合和有机结合态硒和硫化物/硒化物硒的 III 类组合。I 类组合中水溶态硒的分布也较高, 而硫化物/硒化物硒却很低, 由于样品中硫化物多以黄铁矿为主, 而黄铁矿是反映样品风化与否的敏感指标之一。因此, 根据水溶态硒、可交换态硒、有机结合态和硫化物/硒化物硒的彼

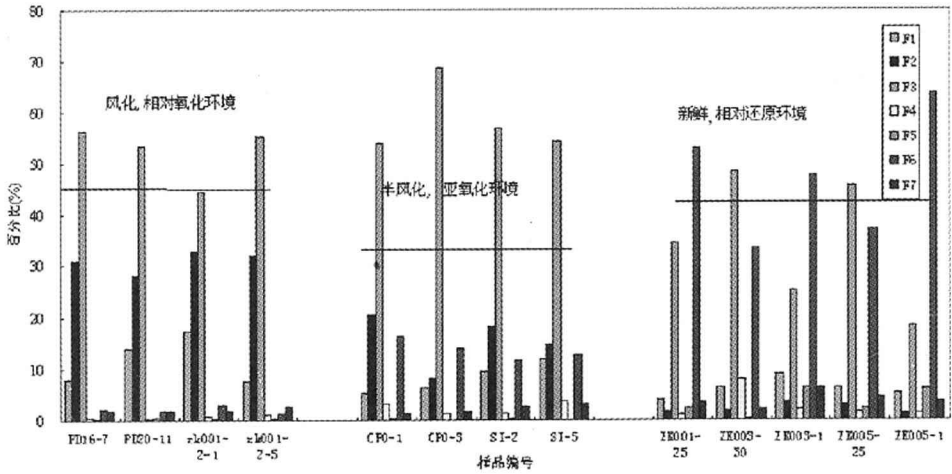


图1 渔塘坝富硒碳质岩中硒的结合态分布(%)

此消长关系,可以推断岩石所处的地质环境和风化程度的强弱。依据这些特征,Ⅰ类组合显然属于风化的富硒碳质岩石,尽管它是埋藏在地表之下的。Ⅱ类组合中有机结合态硒含量最高,可交换态硒和硫化物/硒化物硒含量相当,硫化物/硒化物硒虽然风化但仍可以达到10%以上的比例,水溶态硒明显处于降低趋势,元素态硒开始出现,表明该类岩石处于半风化的地质环境之中。Ⅲ类岩石组合中明显以有机结合态和硫化物/硒化物硒为主,后者硒的平均含量达到47%,而其他结合态中的硒均较低,表明该类组合的富硒碳质岩是新鲜的,且硒主要是以上述两种方式存在的,肯定了硒初始富集的生物地球化学过程中有机质承担的重要作用。

对上述样品中水溶态、可交换态和有机结合态中的硒形态进行了分析。风化样品中水溶态硒主要以6价硒为主,平均比例占水溶态硒的85%

以上,4价硒和有机硒均较低。但对于半风化和新鲜富硒碳质岩石,水溶态硒中倾向以4价硒和有机硒与4价硒为主。可交换态硒中,无论是风化、半风化和新鲜的富硒碳质岩石,大多数样品中都以4价硒为主。硒的有机结合态中,风化、半风化样品中硒的形态大都以4价硒为主,新鲜样品中则是有机硒和四价硒趋于平均分配,有些样品中有机硒更高,说明后者是以有机硒的形式为主,而非是4价硒离子的有机吸附。上述结果表明,不同风化程度的富硒碳质岩石中,硒的形态分布是略有差异的,但4价硒离子是风化和半风化岩石中可交换态和有机结合态硒中的主要存在形态。

地表氧化环境中富硒碳质岩的风化首先是硫化物/硒化物硒的氧化,期间也有可能伴随着有机质的氧化。比较风化、半风化和新鲜富硒碳质岩中硒的结合态分布,可以得知三类岩石中的残渣

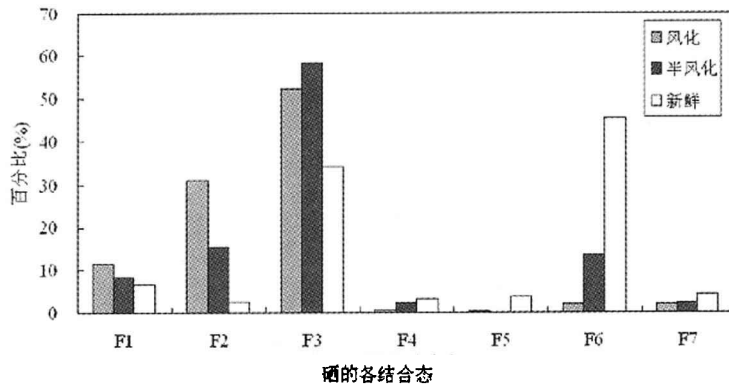


图2 渔塘坝风化、半风化和新鲜富硒碳质岩中硒结合态分布的比较

态硒变化很小,元素态硒在半风化和新鲜岩石中较为发育。但硫化物/硒化物硒、有机结合态和可交换态硒都表现为较为明显的反相关关系(图2)。这说明渔塘坝富硒碳质岩中硫化物/硒化物硒风化过程中释放的硒,可能主要以4价硒离子为主,被岩石中的有机质和粘土矿物吸附,造成有机结合态硒和可交换态硒的含量增高。

综合上述分析我们可以了解到,渔塘坝出露的富硒碳质岩石剖面是处于半风化状态的地质环境中,硒的迁移形式极可能主要以4价硒离子为主,硒的积累应当属于上部富硒岩石中硒的风化淋滤,岩石有机质和粘土的吸附或结合造成了局

部地段硒的次生富集,并由此推测在恩施其他地区类似的向斜或背斜构造中,也应当存在上述硒的异常富集地段,这为硒矿的寻找和硒资源的开发利用提供了理论依据。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 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.