

水硒铁石的再次发现及其环境意义

朱建明^{1*}, 王 宁¹, 李社红¹, 尹祚莹¹, 苏宏灿², 郑宝山¹

(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. 湖北省恩施州卫生防疫站, 湖北 恩施 445000)

摘 要: 渔塘坝是湖北恩施地区较为典型的人畜硒中毒区之一。继渔塘坝富硒碳质页岩中首次发现水硒铁石矿物之后, 又在渔塘坝废弃石灰窑附近的“石煤”废渣表层松散的堆积物中发现了水硒铁石矿物。同前期发现的微小晶状水硒铁石相比较, 此次发现的水硒铁石矿物粒度大小不等, 粒径几 μm 至上百 μm 。颗粒主要呈他形, 以细小颗粒的团聚体、充填岩石裂隙的脉状和颗粒粗大具有一定矿物晶形的方式产出。自然硒也与水硒铁石伴生, 或分布在其内部, 或分布在其周围。电子探针的成分扫描表明铁、硒的面分布略有差异, 主要体现在自然硒的伴生方面。这表明表生氧化条件下硒阳离子与铁氧化物的强烈结合趋势, 或形成低溶解度的矿物、或吸附与络合, 在硒的表生迁移转化中起着固定硒的重要作用。

关键词: 水硒铁石; 自然硒; 废弃石煤渣堆积物; 渔塘坝; 恩施

中图分类号: P595; P571 **文献标识码:** A **文章编号:** 0379-1726(2007)06-0628-05

Second occurrence of mandarinoite at Yutangba and its environmental significance

ZHU Jian-ming^{1*}, WANG Ning¹, LI She-hong¹, YIN Zuo-yin¹, SU Hong-can² and ZHENG Bao-shan¹

1. State Key Laboratory of environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;
2. Maternity and Child-care Center in Enshi Prefecture, Hubei Province, Enshi 445000, China

Abstract: Yutangba was a typical high-Se area in China where a sudden incidence of human Se poisoning occurred in 1963. In this area, after the rare mineral mandarinoite ($\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) was first found in the exposed carbonaceous shale, it occurs again in the surface soil of abandoned stone coal spoils near an abandoned limekiln. In comparison with the first occurrence of mandarinoite, it mainly occurs as three types: small particles aggregates, vein filled in crack or fracture, and crystals with certain forms. Their granularity varies from several μm to more than 100 μm . Native Se was generally coexisted with mandarinoite, either distributed along its inner or its boundary and around. The mineral composition scanning from EMPA indicates that there is little difference between the distribution of Fe and Se, especially on the occurrence of native Se. This feature demonstrates that Se oxyanions were highly associated with Fe-oxides in precipitated mineral, adsorbed or complexation forms in a near-surface oxidizing environment. Iron plays a significant role in the geochemical fixation of selenium in the supergene environment of Yutangba.

Key words: mandarinoite; native selenium; abandoned stone coal spoil; Yutangba; Enshi

0 引 言

水硒铁石($\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)在自然界中极难

发现。Dunn *et al.*^[1]于 1978 年首次报道了水硒铁石的发现; 尔后, Hawthorne^[2]对这种表生环境中形成的次生硒矿物的结构进行了详细的研究, 进一步确定了水硒铁石的矿物化学式是 $\text{Fe}_2^{3+}\text{Se}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或

收稿日期(Received): 2006-12-25; 改回日期(Revised): 2007-10-23; 接受日期(Accepted): 2007-10-26

基金项目: 国家自然科学基金(40373040, 40573050)

作者简介: 朱建明(1969-), 男, 研究员, 现阶段主要从事环境与微生物地球化学、非传统同位素地球化学研究。

* 通讯作者(Corresponding author): ZHU Jian-ming, E-mail: zhujianming@vip.gyig.ac.cn, Tel: +86-851-5895787

$\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。水硒铁石是表生富硒氧化环境中形成的一种次生硒矿物,在我们前期对渔塘坝富硒碳质岩剖面岩石的研究过程中,在裸露地表的硒浓度为 760 mg/kg 的高硒碳质页岩中,发现了粒径是 $2 \sim 10 \mu\text{m}$ 的微米级水硒铁石矿物晶体^[3],并认为是中酸性氧化条件下形成的。同时,我们在该岩石中也发现了自然硒颗粒。本次研究中发现的水硒铁石矿物,产出环境不同于前者,是出于渔塘坝废弃石灰窑附近的“石煤”废渣表层松散的堆积物中,这说明水硒铁石既可以出现在裸露的富硒碳质岩石中,也可以出现在人为堆放的废弃石煤与废渣的堆积物中,在渔塘坝的出现具有一定的普遍性。本文重点描述后者环境中产出的水硒铁石,并就其环境意义进行初步的讨论。

1 样品采集和分析

湖北恩施新塘乡双河区渔塘坝的地理、地质背景在我们前期发表的文章中已有详细描述,具体可参见文献[4-5]。研究的样品采自渔塘坝外废弃石灰窑附近风化石煤与石灰窑废渣堆积物的松散表土层。该地段曾发生过石煤废渣堆与碳质页岩层的自然现象,在近地表松散层中发现了大量粗大的自然硒晶体颗粒及其集合体。样品的采集时间分别是 1999 年、2003 年和 2006 年。野外粗选后的样品约 500 g ,密封于聚丙烯塑料样品袋中后经真空冷冻干燥后备用。

样品经初步筛选后制作成光片,在喷镀碳膜后置于配带能谱与多道波谱仪的电子显微镜和电子探针下观察,并进行成分的定性与定量分析。研究中使用的扫描电镜是 JEOL JSM-6460LV 型,具有二次电子(SE)和背散射成像模式(BSE),配备 EDAX 能谱(元素范围是 B-U),工作电压 $15 \sim 20 \text{ keV}$,电流 $75 \mu\text{A}$,采集样品背散射图像时的工作距离是 10.5 mm 。电子探针(EPMA)是日本岛津 EPMA-1600 型,配备有波谱和能谱分析仪(元素范围是 B-U),工作电压 25 keV ,电流 10 nA ,电子束约 $1.5 \sim 3 \mu\text{m}$,样品背景与研究矿物的测量时间均是 60 s 。矿物成分定量分析使用的标准矿物是美国 SPI 矿物标准,主要包括硒铋矿(Bi_2Se_3)、磁铁矿、黄铜矿和白铁矿。由于样品中水硒铁石比较细小,颗粒易碎裂,难以挑选出可供 X 粉晶衍射分析使用的矿物样品,我们未对其结构进行测定。

样品硒浓度的测定使用氢化物-原子荧光法

(HG-AFS920,北京吉天仪器有限公司)。称取 $0.03 \sim 0.1 \text{ g}$ 的粉末样品,使用浓 $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$ 的混合消化液,于高压密闭的特富龙消化罐中消解。消解温度控制在 $145 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右,时间为 $16 \sim 18 \text{ h}$,橙黄透明的消化液转移于 15 mL 的 PFA 烧杯中,于 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 下蒸至近干,补加浓硝酸二次驱氟蒸至近干后用 6 mol/L HCl 定容 3 mL ,转移至 25 mL 的比色管中于 $95 \text{ }^\circ\text{C}$ 下水浴还原后,稀释至 25 mL 上机测定硒浓度。

2 结果

研究用样品硒的浓度变化范围是 $0.018\% \sim 5.8\%$ 。水硒铁石发育的样品硒含量分别是 2.2% (样品编号 FZ) 和 5.8% (样品编号 FZ1),低于杨光圻等^[6]报道硒含量是 8.4% 的石煤样品,显著高于渔塘坝土壤硒 $4.06 \pm 1.24 \text{ mg/kg}$ ^[4] 的平均含量。在我们的样品中,并不是有自然硒晶体的出现就意味着有水硒铁石的出现。相反,如果有水硒铁石的出现,就往往有自然硒晶体的出现。这种特殊的共存现象说明了自然硒和水硒铁石的组合多形成于地表浅层的氧化环境中。

样品中水硒铁石的出现形式是多样的,并不与裸露碳质页岩中呈微粒晶体状的水硒铁石相同,主要以脉状充填物(图 1)、细小矿物颗粒(图 2)和微小矿物颗粒集合体(图 3)的形式产出。脉状充填物形式的水硒铁石形貌各异,变化多端,细脉小至 $1 \mu\text{m}$,宽至 50 多 μm ,脉长可达 $100 \mu\text{m}$ 以上。脉的形态可以是十字交叉状、水波纹状、网状、河网状或揉皱的皮壳状等,有些颗粒的内部发育有脱水后形成的裂隙。这些现象表明水硒铁石发育的环境中有溶液相的流动,且有些矿物因暴露地表而出现脱水后的干裂。水硒铁石细小矿物颗粒的集合体多与自然硒共存。图 3a 中给出了保持一定晶形的水硒铁石颗粒集合体。该颗粒比较粗大,竖切面为六方柱状,长约 $160 \mu\text{m}$,宽约 $70 \mu\text{m}$,与报道中的水硒铁石矿物晶形有点类似^[1]。不过,我们仍可以从图中明显地看出颗粒的下端白斑处是较大的自然硒颗粒或其集合体,其他则是与星点状自然硒共生的微小水硒铁石颗粒,粒径多在 $1 \mu\text{m}$ 左右。这些颗粒或分散或胶结在一起,呈现了柱状的晶形特征。图 3b、3c 是该水硒铁石颗粒化学组成的硒、铁面分布图。从成分面分布图中,我们可以得知硒、铁的面分布并不是非常均一的。除了左下端处较明显的自然硒颗粒外,中间

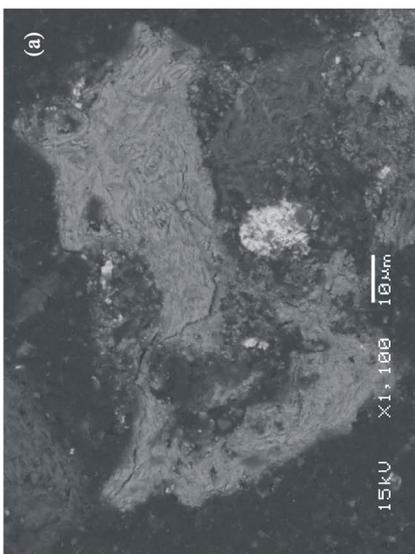


图 1 水硒铁石的背散射图像 (a) 和水硒铁石成分的能谱图 (b), 背散射图像中的亮点或斑点是自然硒。

Fig. 1 Backscattered image of mandarinite (a) and EDS of mandarinite (b), bright spots is native Se.

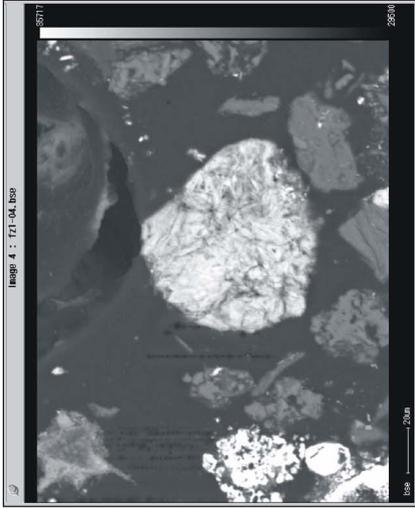


图 2 粒状水硒铁石的背散射图像, 白斑处为自然硒

Fig. 2 Backscattered image of mandarinite particle

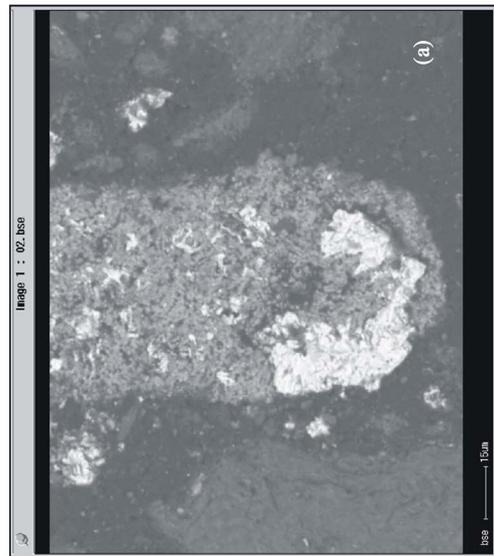


图 3 水硒铁石颗粒团聚体的背散射图像 (a), 白斑处为自然硒; 水硒铁石中硒的面分布图 (b), 橙色处是自然硒; 水硒铁石中铁的面分布图 (c)

Fig. 3 Micro-particle aggregates of mandarinite (a), bright spots native Se; Se composition mapping in mandarinite (b), deeper; Fe composition mapping of mandarinite (c), orange represents native Se.

位置也有零星的自然硒颗粒。虽然该矿物的主要部分依然是水硒铁石,成分面分布图却表明自然硒与水硒铁石是密切共生或伴生的。

就单颗粒水硒铁石的出现形式而言,与前期发现的水硒铁石出现的状态稍有类似,不过颗粒粒径远大于前者,后者可达到 100 μm (图 2)。然而,大颗粒水硒铁石出现的情况较为少见,在我们镜下观察过程中能够发现的颗粒不多,能够抛光并满足准确定量成分分析的矿物颗粒则更少。由于发现的大多数水硒铁石是由细小水硒铁石胶结而成的,且存在共存自然硒的干扰,测定的硒含量相对标准水硒铁石矿物化学式中列出的成分而言,一般是相对较高的,而铁含量相对较低。表 1 中给出的仅是发育较好的单颗粒水硒铁石的矿物成分,其组成与我们前期发现的水硒铁石及其标准矿物的组成都是基本一致的。

表 1 水硒铁石的电子探针分析数据

Table 1 Electron microprobe analyses of mandarinoite

样品编号	FZ-03	FZ-05	FZ1-04	平均值	CIP 均值 ^[3]	标准矿物式 ^[2]
SeO ₂	55.46	55.81	56.02	55.76	56.97	55.68
Fe ₂ O ₃	25.41	24.11	26.33	25.28	25.33	26.86
SO ₃	1.21	1.88	1.75	1.61	0.13	-
合计	82.08	81.80	84.10	82.65	82.43	82.84
水含量	17.98	18.20	15.90	17.35	17.57	17.16

注:为保持与文献发表的数据一致,氧化物含量由矿物中测定元素的含量计算获得。

3 分析与讨论

渔塘坝是湖北恩施地区较为典型的人畜硒中毒区之一^[6]。在该地区出露的典型富硒碳质岩石剖面中,我们发现了一系列硒矿物,如自然硒、方硒铜矿、硒铜蓝、硒银矿、含硒黄铁矿、含硒黄铜矿和水硒铁石等^[3,5,7,8]。在该地区废弃石灰窑附近的“石煤”与石灰窑废渣堆积物的松散表层中,水硒铁石是首次发现和报道的。同渔塘坝富硒碳质岩石剖面的地质环境比较,该地段的地质环境特征明显不同前者,处于地表,扰动大且又出现过“石煤”的自然现象^[7]。前期的研究已在该地段发现了多呈片状、环带状分布的自然硒晶体及其集合体(块状金属硒),在废渣堆的边缘形成了宽约 10 cm、长约 25 m 的自然硒带,产出的自然硒晶体表面有溶蚀和风化的痕迹,表明了该地段处于亚氧化至氧化环境,且经历过较强的氧化阶段^[9]。

硒是一种多变价的元素,可以在自然界中以 - II(Se²⁻, HSe⁻)、0(Se⁰)、IV(SeO₃²⁻, HSeO₃⁻, H₂SeO₃)、VI(SeO₄²⁻, HSeO₄⁻, H₂SeO₄) 价的无机和有机形式(DMSe, DMDSe 等)存在。环境中 pH-Eh 条件是影响硒形态转化的主要因素^[10],自然硒在正常的 pH-Eh 条件下具有较宽的稳定范围,且在酸性环境中的稳定性高于碱性环境^[11]。一旦暴露于空气中,部分自然硒会在短时间内迅速发生氧化,形成可迁移和易被生物利用的硒氧离子(SeO₃²⁻ 和 SeO₄²⁻ 等)。“石煤”与石灰窑废渣堆积物的松散表层处于地表环境,大量岩石有机质参与氧化的过程中也可以使局部环境成为亚氧化环境。除有特殊成因的稳定自然硒晶体存在外,也应当有 HSeO₃⁻ 和 SeO₃²⁻ 的大量存在。我们的连续化学实验结果也证实了可提取态中硒主要以 Se⁴⁺ 离子为主。铁也是一种变价元素,在地表的亚氧化至氧化环境中可以形成系列的铁氧化物,如

赤铁矿、针铁矿等。在“石煤”与石灰窑废渣堆积物的特殊环境中,也应当发育有绿锈等含水的亚铁至三价铁的水合氧化物。前期研究中发现的水硒铁石矿物形成于裸露的富硒碳质页岩中,其形成多为溶液相成分的过饱和或液相的蒸发结晶。但从此次发现的三种类型来看,特别是脉状水硒铁石的形貌特征及其脱水后出现的裂痕和小颗粒水硒铁石的胶结状结构,我们获得了有溶液相流动的直接证据。也就是说,在废

渣堆积物的松散表层中有过富含硒氧离子或铁与硒阳离子溶液的流动,水硒铁石的形成或是溶液相状况下的过饱和结晶析出,或是酸性条件下铁的氧化物与硒氧离子的反应形成。自然硒往往与水硒铁石伴生,尽管 6 价硒氧离子与亚铁氧化物(如绿锈)反应能够生成自然硒(无定型),且亚铁氧化物本身氧化为铁氧化物^[12],但从观察到大量自然硒晶体的现象而言,这种反应生成的自然硒几率较小且是不稳定的。自然硒晶体的表面多有氧化形成的侵蚀坑,这是强氧化过程形成的证据,由此推测上述的化学反应可能始于无定型自然硒或晶体自然硒的氧化。也就是说,水硒铁石中共生的自然硒应是先期形成的,他们的存在为水硒铁石的形成提供了硒氧离子,但也不排除一些铁氧化物过饱和地吸附 SeO₃²⁻ 后形成水硒铁石。图 3a 中保持一定晶形的水硒铁石矿物颗粒的集合体很可能就是自然硒的氧化形成硒氧离子,与周围环境介质提供的铁氧化物在自然硒氧化的内部发生反应,形成的水硒铁石颗粒集合体继承

了自然硒的晶形。单颗粒的水硒铁石可能是溶液相状况下的过饱和结晶析出(图2),这也是大颗粒水硒铁石矿物颗粒中难以发现自然硒的一个可能原因。

表生氧化环境中硒的地球化学行为主要与铁有关。6价硒氧离子易发生迁移,与土壤中的氧化物,特别是与铁的氧化物形成弱吸附相。4价硒氧离子则易被铁氧化物强吸附,或形成氧化物结合态,或形成铁氧化物的共沉淀,从而阻止4价硒氧离子的迁移和生物利用。渔塘坝“石煤”与石灰窑废渣的堆积物从表土层至深部是氧化、亚氧化至弱还原的过渡环境,“石煤”中有机质参与的氧化过程能够降低周围介质中的pH值,使硒的形态倾向形成4价硒氧离子,这部分硒也就极易被铁氧化物吸附或形成矿物沉淀。水硒铁石的溶解度较低,溶解常数是 $10^{-41.6}$,相对于其他亚硒酸盐矿物的沉淀而言^[13],水硒铁石是非常稳定的,表明水合Fe氧化物同其他Mn、Al氧化物或Mn、Cu等金属离子相比较,是易于同4价硒氧离子结合的,也就有利于该环境中自然硒的进一步氧化。有机质和粘土与4价硒氧离子也能够产生强吸附,但渔塘坝“石煤”与石灰窑废渣堆积物中水硒铁石的发育表明,在特殊的高硒环境中,硒以被吸附的形式存在之外,还以亚硒酸盐等矿物沉淀的形式存在,从而降低了硒的迁移与生物可利用性,这在硒的环境与健康效应认识上有着重要的意义。

4 结 论

在渔塘坝废弃石灰窑附近的“石煤”与废渣堆积物的表层中发现了水硒铁石矿物。该矿物粒度大小不等,粒径几 μm 至上百 μm ,主要以脉状充填物、细小矿物颗粒的集合体和矿物晶体颗粒的形式产出。自然硒与水硒铁石伴生,或分布其内部,或分布其周围。水硒铁石的发现,表明表生氧化条件下硒阳离子与铁氧化物的强烈结合趋势,能够形成低溶解度的矿物,从而在硒的表生迁移中起到了固定硒的重要作用。

文章撰写中得益于Johnson教授研究小组的讨论;修改中得益于审稿专家和陈锋研究员的建议;扫面电镜与电子探针使用过程中得到刘秀明、周国富和刘世荣副研究员的无私支持,谨此致谢。

参考文献(References):

- [1] Dunn P J, Peacor D R, Sturman B D. Mandarinite: A new ferric-iron selenite from Bolivia[J]. *Can Mineral*, 1978, 16(4): 605 - 609.
- [2] Hawthorne F C. The crystal structure of mandarinite, $\text{Fe}_2\text{Se}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Can Mineral*, 1984, 22(3): 475 - 480.
- [3] Belkin H E, Zheng Baoshan, Zhu Jianming. First occurrence of mandarinite in China[J]. *Acta Geol Sinica*, 2003, 77(2): 169 - 172.
- [4] Zhu Jianming, Zheng Baoshan. Distribution of selenium in a mini-landscape of Yutangba, Enshi, Hubei Province, China[J]. *Appl Geochem*, 2001, 16(11/12): 1333 - 1344.
- [5] 朱建明, 郑宝山, 苏宏灿, 李社红, 毛大均, 雷平, Finkelman R B. 恩施渔塘坝自然硒的发现及其初步研究[J]. *地球化学*, 2001, 30(3): 236 - 241.
Zhu Jian-ming, Zheng Bao-shan, Su Hong-can, Li She-hong, Mao Da-jun, Lei Ping, Finkelman R B. New occurrence of native selenium and its preliminary investigation[J]. *Geochimica*, 2001, 30(3): 236 - 241 (in Chinese with English abstract).
- [6] 杨光圻, 王淑真, 周瑞华, 孙淑庄. 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.
Yang Guang-qi, Wang Shu-zhen, Zhou Rui-hua, Sun Shu-zhuang. Research on the etiology of an endemic disease characterized by loss of nails and hair in Enshi County[J]. *J Chinese Acad Med*, 1981, 3(suppl 2): 1 - 6 (in Chinese).
- [7] 朱建明, 李社红, 左维, Sykorova I, 苏宏灿, 郑宝山, Pesek J. 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.
Zhu Jian-ming, Li She-hong, Zuo-wei, Sykorova I, Su Hong-can, Zheng Bao-shan, Pesek J. Modes of occurrence of selenium in black Se-rich rocks of Yutangba [J]. *Geochimica*, 2004, 33(6): 634 - 640 (in Chinese with English abstract).
- [8] Zhu Jianming, Zuo Wei, Liang Xiaobing, Li Shehong, Zheng Baoshan. Occurrence of native selenium in Yutangba and its environmental implications[J]. *Appl Geochem*, 2004, 19(3): 461 - 467.
- [9] 朱建明, 梁小兵, 李社红, 左维, 苏宏灿. 湖北恩施渔塘坝自然硒的分布及其环境意义[J]. *地质论评*, 2005, 51(4): 428 - 434.
Zhu Jian-ming, Liang Xiao-bing, Li She-hong, Zuo Wei, Su Hong-can. The distribution of native selenium in Yutangba and its environmental significance[J]. *Geol Rev*, 2005, 51(4): 428 - 434 (in Chinese with English abstract).
- [10] Masscheleyn P H, DeLaune R D, Patrick W H. Transformations of selenium as affected by sediment oxidation-reduction potential and pH[J]. *Environ Sci Technol*, 1990, 24(1): 91 - 96.
- [11] Séby F, Potin-Gautier M, Giffaut E, Borge G, Donard O F X. A critical review of thermodynamic data for selenium species at 25°C [J]. *Chem Geol*, 2001, 171(3/4): 173 - 194.
- [12] Myneni S C B, Tokunaga T K, Brown G E. Abiotic selenium redox transformations in the presence of Fe(II, III) oxides[J]. *Science*, 1997, 278(5340): 1106 - 1109.
- [13] Elrashidi M A, Adriano D C, Workman S M, Lindsay W L. Chemical equilibria of selenium in soils: A theoretical development [J]. *Soil Sci*, 1987, 144(2): 141 - 152.