

## 中国典型高硒区硒的环境地球化学研究进展

秦海波<sup>1</sup>, 朱建明<sup>2\*</sup>

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 550081;

2. 中国地质大学(北京), 地质过程与矿产资源国家重点实验室, 北京 100083

**摘要:** 硒是人体和动物必需的微量元素,但其营养性的阈值范围较窄,已引起了不同领域研究者的广泛关注。综述了近20年来我国典型高硒区——湖北恩施富硒岩石与土壤中硒的分布与形态、硒的赋存状态、硒的迁移转化规律、硒的生物可利用性与人体健康风险、微生物与硒相互作用等硒的环境地球化学过程与循环规律,以及硒的同位素地球化学等方面的重要研究进展,并对硒的环境地球化学未来的研究方向进行了展望。

**关键词:** 硒; 环境地球化学; 硒形态; 硒同位素; 人体健康

DOI: 10.19586/j.2095-2341.2017.0094

## Progress on Environmental Geochemistry of Selenium in Typical High-Se Areas in China

QIN Haibo<sup>1</sup>, ZHU Jianming<sup>2\*</sup>

1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China;

2. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China

**Abstract:** Selenium (Se) is an essential trace element for animals and human beings, and it is of great concern as both a nutrient and an environmental toxin due to a narrow range between deficient and toxic concentrations. Studies in last two decades regarding the distribution and speciation of Se in Se-rich rocks and soils, mobility and transformation of Se, bioavailability of Se and risk assessment for human, the interactions between microbial and Se, as well as Se isotope geochemistry in typical high-Se areas in China were summarized in this paper. At last, we overviewed the related progresses, and made the prospects on environmental geochemistry of Se.

**Key words:** selenium; environmental geochemistry; selenium speciation; selenium isotope; human health

硒是人体和动物必需的微量元素,具有提高人体免疫力、抗氧化、防癌等生物学功能,对有毒有害重金属如汞、砷、镉等也有一定拮抗作用<sup>[1-3]</sup>。然而,对人体健康而言,硒缺乏和过量的阈值范围较窄,仅为60~400 μg/d,硒摄入不足或过高均可能导致人体和动物的健康风险<sup>[4]</sup>。硒的这种特殊生物学功能使其成为地球化学、环境科学、生命科学和农业科学等领域中最受关注的微量元素之一。

我国有关硒环境地球化学方面的研究,可追溯到20世纪60年代开展的克山病、大骨节病等缺硒性疾病的防治工作,在疾病的发生机制、预防和研究成果应用等方面均取得了重要进展<sup>[5,6]</sup>。大量研究表明,克山病病区主要分布在我国东北到西南的环境低硒带,采用亚硒酸钠补充食物链中硒的方式对克山病防治具有良好的效果。然而,硒在表生环境中的分布是极不均一的。在我国出现低硒带的同时,也因部分地区较高的硒环

收稿日期: 2017-07-25; 接受日期: 2017-08-07

基金项目: 国家自然科学基金委员会——中国科学院大科学装置联合基金项目(U1732132); 国家973计划项目(2014CB238903); 国家自然科学基金项目(41303099; 41273029); 中国科学院“西部之光”人才培养计划“西部博士”项目资助。

作者简介: 秦海波, 副研究员, 博士, 主要从事环境地球化学研究。E-mail: qinhaibo@vip.gyig.ac.cn。\* 通信作者: 朱建明, 教授, 博士, 主要从事环境地球化学与同位素地球化学研究。E-mail: jmzhu@cugb.edu.cn

境背景,导致了不同区域人群和动物的硒环境健康效应。我国湖北恩施、陕西紫阳等高硒地区曾爆发过当地居民与牲畜硒中毒的事件,其中恩施在过去几十年间已发生了人硒中毒 477 例,现仍有零星的人畜硒中毒案例发生<sup>[7]</sup>。然而,对于高硒区表生环境中硒的赋存与迁移规律、人畜爆发性和慢性硒中毒的发生途径、硒的健康风险评价等环境地球化学研究方面,在 20 世纪 90 年代前的早期调查阶段并没有进行系统的研究。

近 20 年来,在早期与硒相关的地方性疾病调查与防治研究的基础上,研究者们围绕我国典型高硒区——湖北恩施地区富硒岩石与土壤中硒的分布与形态、硒的赋存状态、表生环境中硒的迁移转化规律、硒的生物可利用性与人体健康风险、微生物与硒相互作用、以及硒的同位素地球化学等方面开展了大量研究工作,并取得了一系列重要进展。本文系统总结和概述了上述主要研究进展,并对硒的环境地球化学未来的研究方向进行了展望。

## 1 环境中硒的存在形式及其分析方法

### 1.1 环境中硒的形态

硒是一种典型的氧化还原敏感元素,在环境中主要以无机硒(-II、0、IV、VI)和有机硒(如硒蛋氨酸、甲基硒半胱氨酸)的形式存在。最初,硒的存在形式研究主要集中于矿床地球化学和硒矿物学方面,自然界中迄今已发现了 100 余种硒矿物,其中以硒化物最多。在环境地球化学领域,硒的存在形式研究除硒矿物学外,还涉及到硒的结合态与形态<sup>[8-9]</sup>。

不同形态硒的地球化学性质差异显著,影响着硒在环境中的迁移、转化,以及生物可用性和毒性等。六价硒氧阴离子团具有极高的水溶性,易于迁移和被生物吸收利用;四价硒氧阴离子团容易被铁、锰、铝等金属氧化物、粘土矿物和有机质吸附;元素硒和一些硒化物难溶于水,一般较稳定且不易被生物利用。硒在环境中的存在形式及其相互转化主要受环境氧化还原条件(如 pH-Eh)、植物/动物代谢、微生物作用和人类活动等因素的影响<sup>[1-2,9]</sup>。因此,硒的形态研究不仅有助于深化对环境中硒迁移、转化、释放以及生物利用等生物地球化学循环过程与机制的认识,而且将为富硒

资源的综合利用、低硒生态系统的补硒以及硒过量生态系统的修复等提供科学的理论指导。

### 1.2 环境样品中硒的形态分析方法

化学连续提取技术和基于同步辐射的 X 射线吸收精细结构谱(X-ray absorption fine structure spectroscopy, XAFS)技术是环境样品中硒形态分析的两类主要方法<sup>[9]</sup>。

XAFS 技术可在不破坏样品的情况下对硒形态进行原位测定,但对样品的硒含量要求较高,且必须基于同步辐射光源,限制了该技术的广泛使用。相比较而言,易于在普通实验室操作的化学连续提取技术是一类基于不同试剂的选择性而对各结合态硒进行连续提取与分析的间接方法。虽然该方法不能对样品中硒的形态进行直接测定,并且多种试剂的多步骤提取可能会导致提取过程中硒的再分配等问题,但化学连续提取技术能够给出详细的硒结合态分布特征,从而预测环境中硒的迁移、转化、生物利用及其相应的地球化学过程<sup>[9]</sup>。朱建明等<sup>[10]</sup>在湖北恩施富硒碳质岩和土壤样品中硒矿物学研究的基础上,提出了硒化学连续提取的改进方案,从操作定义上将硒的结合态分为:水溶态(MQ 水)、可交换态(0.1 mol/L  $K_2HPO_4+KH_2PO_4$ , pH 7.0)、有机结合态(0.1 mol/L NaOH)、元素态(1 mol/L  $Na_2SO_3$ )、酸溶性提取态(15%  $CH_3COOH$ )、硫/硒化物态(0.5 mol/L  $CrCl_2+6$  mol/L HCl)和残渣态硒( $HNO_3+HF+H_2O_2$ ),并对液固比、提取剂浓度等实验条件进行了进一步优化<sup>[11]</sup>,优化后的 7 步连续提取方案简单易行,能够准确地揭示富硒地质和环境样品中硒的形态信息。

尽管 XAFS 技术可以对固体样品的硒形态进行直接测定,但由于硒化物、元素硒和有机硒化合物的 X 射线吸收近边结构(X-ray absorption near edge structure, XANES)谱图比较相似,使得样品中还原性硒化物难以准确区分。而 7 步化学连续提取方案中对元素硒和硫/硒化物的专性提取,可以为样品中硒 XANES 谱拟合分析时选择合适的还原性硒标准化合物提供重要的有用信息<sup>[12]</sup>。因此,利用化学连续提取和 XAFS 技术相结合的方法可以对硒形态进行更为准确的表征,为表生环境中硒迁移、转化和生物可利用性的深入研究提供基础。

## 2 我国典型高硒区硒的赋存、结合态与形态特征及其迁移转化规律

环境中土壤硒的分布一般与出露岩石中硒的富集程度有关。近年来,在硒含量分析的基础上,对岩石与土壤硒的赋存状态、结合态及形态的研究已成为硒环境地球化学的研究热点。

### 2.1 富硒岩石中硒的赋存状态

利用扫描电镜、电子探针等微束分析技术,朱建明等<sup>[13-17]</sup>在湖北恩施渔塘坝的富硒碳质硅质岩、碳质页岩及其废弃石煤堆中,首次发现了多种形态的自然硒,按其形成环境和赋存条件可以分为三类:一类是富硒碳质岩中的“原生型自然硒”,呈现微米-纳米级的无定型细小颗粒,该类自然硒极可能形成于成岩作用;一类是岩石孔穴和裂缝、裂隙中的“次生型自然硒”,与表生风化作用和构造作用有关,颗粒细小,多呈毛发状和针状;最后一类是产于近地表废弃石煤堆中的“石煤燃烧型自然硒”,晶形完好、颗粒粗大。

此外,在恩施出露的富硒碳质硅质岩段及其发育的土壤和废弃石煤堆中也发现了系列硒矿物,包括方硒铜矿( $\text{CuSe}_2$ )、硒铜蓝( $\text{CuSe}$ )、硒银矿( $\text{Ag}_2\text{Se}$ )、水硒铁石 $[\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 和含硒黄铜矿 $[\text{CuFe}(\text{Se}, \text{S})_2]$ 等,以及自然硒+水硒铁石、自然硒+方硒铜矿和自然硒+方硒铜矿+硒铜蓝的矿物组合<sup>[18-20]</sup>。水硒铁石的普遍发育表明表生氧化环境中铁氧化物制约着硒的地球化学行为<sup>[19]</sup>;自然硒与铜硒化物的组合不仅指示了硒的局部富集或成矿形成于相对酸性、还原的低温环境,而且表明铜离子在相对酸性、富含有机质的地表环境中对还原性硒具有一定的固定作用<sup>[20]</sup>。

湖北恩施自然硒和系列硒矿物的发现为富硒岩石风化过程中硒的固定、富集与成矿机制的认识提供了证据,证实了岩石在风化条件下硒进行次生富集的可能。然而,自然硒或硒化物是否存在与(微)生物作用相关的成因尚有待进一步研究。

### 2.2 富硒岩石中硒的结合态

湖北恩施富硒碳质泥岩中硒主要以有机结合态、元素态和硫/硒化物态的形式存在,碳质页岩和碳质硅质岩中硒以有机结合态、硫/硒化物态和

可交换态硒为主。富硒碳质页岩和硅质岩中的水溶态硒显著高于碳质泥岩,但元素态硒的比例更高。研究结果一方面说明有机质与粘土在硒的富集过程中可能发挥着重要作用;同时也说明碳质硅质岩和页岩可能处于相对较弱的风化环境,而夹于其中的碳质泥岩则处于较强的风化环境、易于发生硒的富集<sup>[21]</sup>。此外,不同风化程度富硒岩石中可交换态、有机结合态和硫/硒化物态硒呈现出彼此消长的分布特征,硫/硒化物态硒在岩石风化过程中可能逐渐转化为有机结合态和可交换态硒等,这可以用于推断岩石所处的地质环境和风化程度的强弱。

与恩施二叠纪富硒碳质岩相比,贵州寒武纪牛蹄塘组富硒碳质硅质岩中硒以硫/硒化物态和有机结合态为主,碳质页岩与镍钼矿层中硒以有机结合态、残渣态和硫/硒化物态为主,斑脱岩中硒主要以有机结合态、元素态和可交换态为主。二叠纪与寒武纪富硒岩石中不同的硒结合态分布特征可能指示了不同的硒初始富集的生物地球化学过程:二叠纪碳质硅质岩中硒的富集主要以微生物还原为主,碳质页岩中硒的富集可能是微生物还原和生物同化吸收或吸附共同作用的结果;寒武纪岩石中硒的富集过程可能主要以生物同化吸收或吸附为主,其次是微生物的还原作用<sup>[22]</sup>。

### 2.3 富硒土壤中硒的结合态与形态

恩施富硒土壤中硒的结合态呈现出多种分布模式,如以元素态硒为主、以有机结合态硒为主、以有机结合态与硫/硒化物态硒为主、以有机结合态与元素态硒为主,这些不同的硒结合态分布特征可能指示了不同的土壤硒来源和硒的生物可利用性<sup>[23]</sup>。

近期,Qin等<sup>[12]</sup>利用化学连续提取和XAFS相结合的技术对不同类型富硒农田土壤中的硒形态进行了系统研究。富硒土壤中硒主要以有机硒( $\text{Se-C-C-Se}$ 和 $\text{Se-C-Se}$ )的形式存在,且有机硒占总硒的比例呈现水稻土(81%)>未耕作土(69%~73%)>旱地土(56%~63%)的变化趋势;而风化碳质岩中的硒主要以四价硒为主,约占总硒的86%,这说明不同的耕作方式能显著影响土壤中硒的形态。土壤中有有机硒的形成可能受硒对有机官能团的取代、微生物作用、以及对母岩和植物凋落物的继承等因素的影响。由于恩施富硒植物中硒主要以有机硒化合物的形式存在,因此推测恩

施富硒土壤中的有机硒主要来源于富硒植物残体。这对硒污染地区的植物修复和低硒地区的硒生物强化等均具有重要的理论和实际意义:在植物修复方面,栽种的修复植物应及时收割以避免植物叶片等凋落物进入土壤可能导致的有机硒再循环;对于硒生物强化而言,富硒植物残体可以作为改善低硒地区硒水平的高效硒肥。

此外,除普通的富硒土壤外,在恩施高硒区不同地段的农田中还发现了异常的高硒土壤样品,其硒含量高达 346~2 018 mg/kg<sup>[24]</sup>。在这些高硒土壤样品中,利用扫描电子显微镜观察到了大量晶体状自然硒,其形貌特征类似于石煤燃烧型自然硒,这为特高硒土壤中硒的人为来源提供了直接证据,即石煤燃烧过程中形成的自然硒被当地居民通过喷洒石煤熏土或石煤灰的方式引入到农田,导致了土壤硒的骤然增加<sup>[24]</sup>。

上述研究说明硒的结合态研究可以为硒的富集、迁移、转化等重要地球化学过程及其环境效应等方面提供重要信息,但在针对不同类型地质与环境样品时,应对化学连续提取方案进行进一步优化。同时,也应注意硒的化学连续提取技术与微束分析(如同步辐射 X 射线荧光)以及 XAFS 形态分析技术的结合,以准确揭示环境中硒的形态分布特征,深化对环境中硒的生物地球化学行为及其机制的认识。

#### 2.4 风化石煤和土壤有机质中硒的形态

硒与有机质高度结合的自然现象比较普遍,但硒与有机质之间的结合机制仍未完全阐明。环境样品中有机结合态硒占总硒的比例高达 30%~70%,但受分析方法的限制和有机质对硒测试的干扰,对有机结合态中的硒形态研究较为缺乏。基于此,Qin 等<sup>[25]</sup>建立了一种可靠的有机质中硒形态的分离与分析方法:先用 MQ 水、 $\text{KH}_2\text{PO}_4$  +  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  (pH 7.0) 和 NaOH 溶液连续提取水溶态、可交换态和有机结合态硒;然后根据腐殖酸的酸碱可溶性,将 NaOH 提取态硒进一步分为胡敏酸硒(HA-Se)和富里酸硒(FA-Se);最后基于氢化物发生原理,利用自制氢化物发生装置将 FA/HA-Se 分为弱结合态(氢化物活性)和强结合态(氢化物惰性)FA/HA-Se。

恩施风化石煤、耕作和未耕作土壤中有机结合态硒主要以富里酸硒形式存在。弱结合态富里酸硒是样品中富里酸硒的主要形态,而弱结合态

胡敏酸硒占胡敏酸硒的比例变动较大。弱结合态富里酸硒在风化石煤、耕作和未耕作土壤中呈现逐渐降低的趋势,而强结合态胡敏酸硒表现出逐渐升高的趋势。由于富里酸结构简单,既能溶于酸、又能溶于碱,与其结合的硒容易矿化分解为无机硒和低分子有机硒化合物而被植物吸收利用;而胡敏酸是高分子有机化合物,结构稳定,只溶于碱,与其结合的硒难以被植物利用。因此,弱结合态富里酸硒可能是生物可利用硒的潜在源;而强结合态胡敏酸硒是有机结合态硒的重要汇,有机质在高硒表生环境中硒生物地球化学循环过程中扮演着重要的源汇双重角色<sup>[25]</sup>。

#### 2.5 湖北恩施高硒区硒的分布及其影响因素

中国典型高硒区——湖北恩施土壤硒的分布除与富硒碳质岩层的地质特征与出露面积有关外,微地形特征以及富硒溪水的灌溉等也是重要的控制因素<sup>[26~30]</sup>。此外,人类活动是恩施高硒土壤形成过程中不可忽略的重要因素,当地村民利用石煤熏土或石煤灰改良土壤的耕作方式可能会导致大量硒在农田土壤的高度富集<sup>[24, 28]</sup>。然而,近期已有学者指出大气硒的沉降和挥发是影响中国土壤硒分布的重要因素<sup>[31, 32]</sup>,因此大气硒对恩施地区硒分布的影响也不应被忽略。

### 3 硒的生物利用性及其环境健康效应

#### 3.1 恩施高硒区水稻对硒的生物利用

植物对土壤硒的生物利用程度不仅取决于其总硒含量,更取决于土壤中硒的结合态与形态。湖北恩施高硒区水稻植株不同组织中的硒含量均与水稻土的总硒含量有显著的正相关关系,说明土壤硒可能是水稻中硒的最主要来源。水稻土中不同硒结合态与水稻硒含量的相关关系分析进一步表明,有机结合态硒在水稻对土壤硒的利用方面发挥着重要作用,而水溶态硒不能作为预测恩施高硒区水稻硒含量的指标<sup>[26]</sup>。

#### 3.2 恩施高硒区居民硒摄入的健康风险评价

在对湖北恩施高硒区主要食用作物中硒含量分析的基础上,Qin 等<sup>[26]</sup>利用数学模型估算了当地居民每天的硒摄入量 and 血硒浓度,指出恩施高硒区仍然存在着人体慢性硒中毒风险。谷物是恩施高硒区居民主要的硒摄入途径,但当地居民每

天通过饮用水摄入的硒量高达人体最大耐受硒推荐值的34.5%,因此在对高硒区居民进行硒风险评估时不应忽略饮用水的贡献。为减少恩施高硒区人群硒中毒的健康风险,当地居民应避免选择高硒泉水作为饮用水,尽量避免在受高硒水灌溉的田地种植农作物,鼓励当地居民与其他非高硒居民交换食物并混合食用<sup>[26]</sup>。

### 3.3 硒与汞的拮抗效应

硒对环境中汞的行为和迁移、转化、生物有效性、毒性具有重要影响。Zhang等<sup>[33]</sup>对贵州万山汞矿区水稻中硒与汞的相互作用研究表明:随着根际土壤硒含量的增加,水稻的茎、叶和果实对无机汞和甲基汞的转运因子呈显著降低趋势,说明土壤中无机汞和甲基汞的吸收、转运和富集明显受到土壤硒的抑制。然而,硒对汞拮抗作用的机制仍需进一步研究。

## 4 微生物与硒的相互作用

### 4.1 硒的微生物多样性

微生物在硒的生物地球化学循环过程中扮演着不可忽视的重要角色,但高硒环境中的微生物群落结构与耐硒微生物的研究较为缺乏。雷磊等<sup>[34]</sup>利用构建16S rRNA基因克隆文库的方法初步调查了湖北恩施富硒碳质泥岩中的微生物群落结构,细菌的主要特征群落为变形菌(*Proteobacteria*) 34%、酸杆菌(*Acidobacteria*) 43.6%、放线菌(*Actinobacteria*) 12.9%和未分类细菌 9.5%;古菌的主要优势菌群为泉古菌(*Crenarchaeota*) 66.7%,说明富硒碳质泥岩的微生物多样性非常丰富。然而,为充分认识高硒环境中的微生物群落结构,需要进行更大规模的文库筛选与测序工作以及定期采样等方法进一步研究微生物群落结构的动态变化等。

### 4.2 微生物对亚硒酸盐的还原

袁永强等<sup>[35]</sup>通过对恩施富硒碳质泥岩中硒酸盐与亚硒酸盐还原菌的筛选,获得了3株能高效将硒氧离子还原为红色元素硒的菌株,鉴定为地衣芽孢杆菌(*Bacillus licheniformis*, SeRB-1)、芽孢杆菌(*Bacillus* sp., SeRB-2)和节杆菌(*Arthrobacter* sp., SeRB-3)。这些筛选菌株属于高还原耐受亚硒酸盐菌,对亚硒酸盐的还原耐受浓度高达800

mmol/L,其中抑制细菌生长的半数有效浓度高达102~150 mmol/L。进一步的耐受性实验表明低浓度亚硒酸盐(<25 mmol/L)对这些细菌的生长有促进作用;而过高浓度的亚硒酸盐(>100 mmol/L)则起抑制作用,随着亚硒酸盐浓度的升高,细菌生长的倍增时间延长、增长速率变小、抑制率逐渐增大。

所筛选细菌对亚硒酸盐的还原过程符合米氏方程模型,对不同亚硒酸浓度下米氏常数和最大反应速率的分析结果表明,当亚硒酸盐浓度较低时,米氏常数较小、最大反应速率较大,这说明亚硒酸盐的浓度越低,细菌对亚硒酸盐的还原速率越大、还原效率也越高。进一步的实验证实,当亚硒酸盐浓度为1 mmol/L时,细菌SeRB-2将亚硒酸盐还原为元素硒的效率可高达90%,细菌SeRB-1和SeRB-3的还原效率分别为70%和60%,这也表明所筛选菌株在硒污染环境的修复中具有一定的应用潜力<sup>[36-38]</sup>。然而,仍需对微生物还原硒氧离子的现象进行进一步研究,以阐明可能的硒微生物矿化过程及其相应机制,深入理解高硒环境下硒的微生物地球化学循环过程,并为硒污染环境中硒的微生物修复提供科学依据。

## 5 硒的同位素地球化学

硒在自然界中有6个稳定同位素,分别是<sup>74</sup>Se(0.89%)、<sup>76</sup>Se(9.37%)、<sup>77</sup>Se(7.64%)、<sup>78</sup>Se(23.77%)、<sup>80</sup>Se(49.61%)和<sup>82</sup>Se(8.73%)。近年来,随着多接收杯等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)的发展应用,极大地推进了硒同位素分析技术的完善<sup>[39]</sup>。

### 5.1 硒同位素的高精度分析

硒同位素的高精度分析主要包括样品中硒的分离纯化以及MC-ICP-MS的高精度测试两个方面。早期硒的纯化主要是利用巯基棉纤维(thiol cotton fiber, TCF)进行吸附分离,但该方法不能完全去除样品中的锗、砷等杂质元素,也难以完全避免从巯基棉中提取硒时溶出的有机质对硒同位素测试的干扰。因此,在上机测试前,硒还需要经过与MC-ICP-MS在线连接的氢化物系统(HG)进行二次纯化,并提高等离子体中硒的离子化效率。Zhu等<sup>[40]</sup>使用改进的巯基棉分离流程和<sup>74</sup>Se-<sup>77</sup>Se双稀释剂技术,在HG-MC-ICP-MS上已实现了地

质与环境样品中硒同位素组成的高精度测定。在总硒量仅为 20 ng 的情况下,标准溶液 NIST SRM 3149 和 MH495 的长期外精度高达 0.10‰ (2SD),自然样品  $\delta^{82/76}\text{Se}$  的长期外精度达到了 0.15‰ (2SD),这为硒同位素在环境科学与地球科学中的应用与发展奠定了基础。

## 5.2 硒同位素在地球科学领域中的应用

目前,硒同位素体系已经初步建立,自然界中硒同位素分馏较大,其中微生物和无机氧化还原反应是引起硒同位素分馏的主要机制。硒同位素在作为硒的来源、古沉积环境、以及生物地球化学反应及其发生程度的示踪剂方面已展示了极大潜力<sup>[39]</sup>。湖北恩施黑色岩系风化体系中硒同位素存在 25.57‰ 的较大变化范围 ( $\delta^{82/76}\text{Se} = -14.20‰ \sim +11.37‰$ ),证实了黑色岩系表生风化作用能够导致硒同位素的极大分馏,且呈现重同位素流失、轻同位素在风化产物中富集的趋势<sup>[41]</sup>。此外,恩施渔塘坝富硒地段岩石的硒同位素与新鲜页岩基本一致,表明该风化剖面中的硒主要来源于上覆岩石的风化淋滤,局域环境内硒的再分布导致了硒在特定地段的次生富集,很好地解释了富硒岩石中硒的来源问题<sup>[41]</sup>。

硒同位素也可作为了解局域沉积环境的氧化还原条件、以及古海洋化学演化的潜在指标。西南寒武纪牛蹄塘组富集多金属元素的黑色岩系中硒同位素结果表明:中间的镍钼层及碳质页岩、碳质碳酸盐岩沉积于缺氧/无氧环境,但存在盆地海水与热液或充氧水团的混合;下层的含碳斑脱岩与磷块岩曾一度位于充氧与贫氧环境的边界面,局部岩石暴露地表经历了较强的风化和蚀变作用,其沉积环境可能经历了充氧-贫氧-硫化-贫氧的演化阶段;海水中的硒可能来自底部富硒斑脱岩的氧化淋滤或海底热液<sup>[42]</sup>。

## 6 展望

尽管国内外对硒在环境中迁移转化规律、生物可利用性等已开展了大量的研究工作,但认识还比较有限,主要包括:①硒对人体健康影响的评价体系还不完善。一方面应加强研究不同形态硒对人体有益或有害的健康风险;另一方面应加强硒与汞、砷等有毒有害元素的拮抗作用机理与应用示范的研究。②地表与大气硒的交换过程及机

制、大气硒的生物地球化学循环过程尚不清楚。应加强大气硒的采样与分析、以及模型构建等方面的研究。③微生物在硒固定、迁移、转化、生物成矿等生物地球化学循环过程中作用的研究还比较薄弱。④硒同位素作为新兴的研究领域倍受关注。但许多生物地球化学过程的硒同位素分馏机制仍不清楚,急需进一步地深入研究,如不同硒结合态及其形态转化过程中的硒同位素分馏及其控制因素,植物吸收、有机质吸附、甲基化和氧化过程中硒同位素分馏机制的厘定等。随着硒同位素分馏机制的阐明,硒同位素有望在地球科学、环境科学、农业与生命科学等领域得到更为广泛的应用。

## 参 考 文 献

- [1] 徐辉碧,黄开勋. 硒的化学、生物化学及其在生命科学中的应用[M]. 武汉:华中理工大学出版社,1994.
- [2] 彭安,王子健,Whanger P,等. 硒的环境生物无机化学[M]. 北京:中国环境科学出版社,1995.
- [3] Rayman M P. The importance of selenium to human health [J]. *Lancet*, 2000, 356: 233-241.
- [4] 袁丽君,袁林喜,尹雪斌,等. 硒的生理功能、摄入现状与对策研究进展[J]. *生物技术进展*, 2016, 6(6): 396-405.
- [5] Wang Z J, Gao Y X. Biogeochemical cycling of selenium in Chinese environments [J]. *Appl. Geochem.*, 2001, 16: 1345-1351.
- [6] Tan J A, Zhu W, Wang W, *et al.*. Selenium in soil and endemic diseases in China [J]. *Sci. Total. Environ.*, 2002, 284: 227-235.
- [7] 朱建明,郑宝山,毛大均,等. 渔塘坝微地域硒分布的景观地球化学研究[J]. *地球化学*, 2000, 29(1): 43-49.
- [8] 朱建明,梁小兵,凌宏文,等. 环境中硒存在形式的研究现状[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2003, 22: 73-81.
- [9] 秦海波,朱建明,李社红,等. 环境中硒形态分析方法的研究进展[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2008, 27(2): 180-187.
- [10] 朱建明,秦海波,李璐,等. 高硒环境样品中硒的形态分析方法[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2007, 26(3): 209-213.
- [11] 李璐,秦海波,苏惠,等. 硒连续化学提取技术中的若干问题讨论[J]. *地球与环境*, 2009, 37(4): 458-463.
- [12] Qin H B, Zhu J M, Lin Z Q, *et al.*. Selenium speciation in seleniferous agricultural soils under different cropping systems using sequential extraction and X-ray absorption spectroscopy [J]. *Environ. Pollut.*, 2017, 225: 361-369.
- [13] 朱建明,梁小兵,李社红,等. 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.
- [14] Zhu J M, Zuo W, Liang X B, *et al.*. Occurrence of native selenium in Yutangba and its environmental implications [J]. *Appl. Geochem.*, 2004, 19(3): 461-467.
- [15] 朱建明,郑宝山,刘世荣,等. 多形态自然硒的首次发现及

- 其成因初探 [J]. 矿物学报, 2000, 20(4): 337-341.
- [16] 朱建明, 郑宝山, 李社红, 等. 自然硒矿物的形貌特征及其成因研究 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 2000, 19(4): 353-355.
- [17] 朱建明, 郑宝山, 苏宏灿, 等. 恩施鱼塘坝自然硒的发现及其初步研究 [J]. 地球化学, 2001, 30(3): 236-241.
- [18] 朱建明, 李社红, 左维, 等. 恩施鱼塘坝富硒碳质岩中硒的赋存状态 [J]. 地球化学, 2004, 33(6): 634-640.
- [19] 朱建明, 王宁, 李社红, 等. 水硒铁石的再次发现及其环境意义 [J]. 地球化学, 2007, 36(6): 628-632.
- [20] Zhu J M, Johnson T M, Finkelman R B, *et al.*. The occurrence and origin of selenium minerals in Se-rich stone coals, spoils and their adjacent soils in Yutangba, China [J]. Chem. Geol., 2012, 330-331: 27-38.
- [21] 韩文亮, 朱建明, 秦海波, 等. 恩施鱼塘坝富硒碳质岩石中硒的形态分析 [J]. 矿物学报, 2007, 27(1): 89-95.
- [22] 朱建明, 秦海波, 罗泰义, 等. 西南寒武、二叠富硒碳质岩中硒结合态的比较研究 [J]. 高校地质学报, 2007, 13(1): 69-74.
- [23] 朱建明, 秦海波, 李璐, 等. 湖北恩施鱼塘坝高硒土壤中硒的结合态 [J]. 环境科学学报, 2008, 28(4): 772-777.
- [24] 朱建明, 左维, 秦海波, 等. 恩施硒中毒区土壤高硒的成因: 自然硒的证据 [J]. 矿物学报, 2008, 28(4): 397-400.
- [25] Qin H B, Zhu J M, Su H. Selenium fractions in organic matter from Se-rich soils and weathered stone coal in selenosis areas of China [J]. Chemosphere, 2012, 86: 626-633.
- [26] Qin H B, Zhu J M, Liang L, *et al.*. The bioavailability of selenium and risk assessment for human selenium poisoning in high-Se areas, China [J]. Environ. Int., 2013, 52: 66-74.
- [27] Zhu J M, Zheng B S. Distribution of selenium in mini-landscape of Yutangba, Enshi, Hubei Province China [J]. Appl. Geochem., 2001, 16: 1333-1344.
- [28] Zhu J M, Wang N, Li S H, *et al.*. Distribution and transport of selenium in Yutangba, China: Impact of human activities [J]. Sci. Total. Environ., 2008, 392(2-3): 252-261.
- [29] 朱建明, 凌宏文, 王明仕, 等. 湖北鱼塘坝高硒环境中硒的分布、迁移和生物可利用性 [J]. 土壤学报, 2005, 42(5): 835-843.
- [30] 朱建明, 李社红, 王宝利, 等. 鱼塘坝景观中硒的高硒成因探讨 [J]. 地球与环境, 2007, 35(2): 117-122.
- [31] Sun G X, Meharg A A, Li G, *et al.*. Distribution of soil selenium in China is potentially controlled by deposition and volatilization? [J]. Sci. Rep., 2016, 6: 20953-20961.
- [32] Blazina T, Sun Y, Voegelin A, *et al.*. Terrestrial selenium distribution in China is potentially linked to monsoonal climate [J]. Nat. Commun., 2014, 5: 4717-4723.
- [33] Zhang H, Feng X B, Zhu J M, *et al.*. Selenium in soil inhibits mercury uptake and trans location in rice (*Oryza sativa* L.) [J]. Environ. Sci. Technol., 2012, 46: 10040-10046.
- [34] 雷磊, 朱建明, 肖湘, 等. 湖北恩施鱼塘坝高硒碳质泥岩中微生物多样性初探 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 2011, 28: 518-523.
- [35] 袁永强, 朱建明, 刘丛强, 等. 高硒碳质泥岩中的 3 株高还原耐受亚硒酸盐菌 [J]. 地学前缘, 2014, 21(2): 331-341.
- [36] 袁永强, 朱建明, 刘丛强, 等. 芽孢杆菌 SeRB-2 还原亚硒酸盐的动力学研究 [J]. 地球与环境, 2014, 24(1): 47-54.
- [37] Yuan Y Q, Zhu J M, Liu C Q. Biomineralization of selenium nanoparticle by *Bacillus licheniformis* [J]. J. Earth. Sci., 2015, 26(2): 246-250.
- [38] 朱建明, 雷磊, 秦海波, 等. 地衣芽孢杆菌对亚硒酸盐的还原 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 2011, 3: 245-250.
- [39] 朱建明, 谭德灿, 王静, 等. 硒同位素地球化学研究进展与应用 [J]. 地学前缘, 2015, 22(5): 102-114.
- [40] Zhu J M, Johnson T M, Clark S K, *et al.*. High precision measurement of selenium isotopic composition by hydride generation multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry with  $a^{74}\text{Se}-^{77}\text{Se}$  double Spike [J]. Chin. J. Anal. Chem., 2008, 36(10): 1385-1390.
- [41] Zhu J M, Johnson T M, Clark S K, *et al.*. Selenium redox cycling during weathering of Se-rich shales: A selenium isotope study [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 2017, 126: 228-249.
- [42] 朱建明, Johnson T M, 罗泰义, 等. 贵州遵义牛蹄塘组黑色岩系的硒同位素变化及其环境指示初探 [J]. 岩石矿物学杂志, 2008, 27(4): 361-366.

### 朱建明教授团队介绍

本团队主要研究方向为硒的环境地球化学与同位素地球化学。自 2001 年以来,主持国家自然科学基金、国家 973 计划项目子课题、中科院重要方向项目、贵州省自然科学基金等硒相关课题近 20 项。有关硒学领域的重要研究成果包括: ①在恩施富硒碳质岩中发现了多形态自然硒与系列硒矿物; ②阐明了环境样品中硒的分布、结合态及形态特征,揭示了高硒表生环境中硒的迁移转化过程及其环境健康效应; ③建立了高精度硒同位素的分析方法,阐明了富硒黑色岩系风化体系中的硒同位素变化规律与机制。