

doi: 10.13745/j.esf.2015.05.008

## 硒同位素地球化学研究进展与应用

朱建明<sup>1,2</sup>, 谭德灿<sup>2,3</sup>, 王 静<sup>2</sup>, 曾 理<sup>2</sup>

1. 中国地质大学 地质过程与矿产资源国家重点实验室, 北京 100083
2. 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
3. 中国科学院大学, 北京 100049

ZHU Jianming<sup>1,2</sup>, TAN Decan<sup>2,3</sup>, WANG Jing<sup>2</sup>, ZENG Li<sup>2</sup>

1. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China
2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China
3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

ZHU Jianming, TAN Decan, WANG Jing, et al. Application and progress in selenium stable isotope geochemistry. *Earth Science Frontiers*, 2015, 22(5): 102-114

**Abstract:** The development of multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICPMS) with hydride generator has been realized the on-line automatic measurement of Se isotopes in samples, which greatly improves the analytical accuracy and efficiency, promoting the advances of Se isotope geochemistry. In this paper, we review the recent progress of the systematics of Se stable isotope and its applications in geological and environmental sciences. The natural range of  $\delta^{82/76}\text{Se}$  is from  $-12.40\%$  to  $11.37\%$ . The fractionation of Se isotopes depends mainly on the redox reactions of Se oxyanions, while in the surface water and oxidizing marine environment; it is very likely to be constrained by iron oxides' adsorption and assimilations by plankton, which can cause the fractionation of approximately  $1\%$ , and the light Se isotopes tend to be enriched in the adsorption/absorption phases. To date, Se isotopes in black shales have not clearly become a proxy of indicating reduction environment of paleo-ocean. However, strong Se isotopic fractionation was observed in near surface, indicating redox reactions in earth surface are dominant factors leading to the obvious fractionation of Se isotopes, in which heavier isotopes are preferentially enriched in river water. Therefore, Se isotopes may become a potential indicator of understanding the oxidation and reduction of local or regional depositional environment, and the evolution of paleo-ocean chemistry. As the mechanism of Se isotope fractionation is further elucidated, Se isotopes have the potential to be widely applied to more areas in earth, environment and life sciences.

**Key words:** Se isotopes; analytical methods; fractionation mechanisms; geological and environmental application; MC-ICP-MS

**摘 要:**多接收杯电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICPMS)与氢化物发生系统(HG)在线联机自动测样的实现,极大提高了硒(Se)同位素的分析精度和效率,推进了 Se 同位素地球化学的发展。本文综述了 Se 稳定同位素研究的最新进展及其在地质与环境中的应用。自然界中 Se 同位素( $\delta^{82/76}\text{Se}$ )的变化范围可达  $-12.40\%$ ~ $11.37\%$ 。其同位素分馏主要取决于硒氧阴离子团的氧化还原反应,而地表水体与氧化海洋环境中的硒同位素分馏极可能与铁氧化物吸附、浮游生物的吸收有关,均可引起约  $1\%$ 的分馏,且在吸附/吸收相中均倾向富集 Se 的轻同位素。黑色岩系中 Se 同位素尚未明确对古海洋还原环境的指示,但近地表中 Se 同位素存在的强烈分馏,指示大陆地表发生的氧化还原事件极可能导致 Se 同位素的明显分馏,使河流相倾向富集 Se 的重同位素。因此,Se 同位素有可能成为了解局域至区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。随着其分馏机制的进一步阐明,Se 同位素有可能在地球、环境与生命科学中得到更为广泛的应用。

收稿日期:2015-04-03;修回日期:2015-05-15

基金项目:国家重点基础研究发展计划“973”项目(2014CB238903);国家自然科学基金项目(41273029,41021062)

作者简介:朱建明(1969—),男,教授,主要从事非传统稳定同位素与环境地球化学研究。E-mail:jmzhu@cugb.edu.cn

<http://www.earthsciencefrontiers.net.cn> 地学前缘,2015,22(5)

关键词: Se 同位素; 分析方法; 分馏机理; 地质与环境应用; 多接收杯电感耦合等离子体质谱仪

中图分类号: P597.2 文献标志码: A 文章编号: 1005-2321(2015)05-0102-13

## 0 引言

硒是人体和动物必需的微量营养元素, 摄入过高或过低均可对人体健康造成显著的影响。这一认识是 20 世纪 60—90 年代有关硒与人体健康研究方面取得的最重要成果<sup>[1]</sup>。鉴于这一认识的广泛认同, 硒的研究从生命科学也逐渐深入到地球、环境、农业等相关科学领域中<sup>[2-4]</sup>。地质与环境工作者对硒的关注始于硒对人体健康的影响, 以硒的分布、来源、污染途径、迁移和转化的生物地球化学循环过程为研究重点<sup>[2-6]</sup>。由于硒与硫的地球化学性质基本类似, 从事硒研究的相关科学工作者常常把硒、硫的地球化学行为进行比较, 以期在硫地球化学行为研究的基础上更好地认识和了解硒的地球化学行为, 这也是近几年硒又引起地质与环境工作者广泛关注的原因<sup>[6]</sup>。

自然界中硒主要以 -II、0、IV、VI 价的无机和有机形式 (如 DMS<sub>2</sub> 等) 存在<sup>[4]</sup>。表生环境中硒的化学形态变化受控于所处环境的 pH-Eh<sup>[4,7]</sup>。与只有硫酸根硫的稳定存在相区别, 硒的氧化态可分为 Se(IV) 和 Se(VI), 均具有较强的稳定性和可溶性, 在水溶液中分别以 SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、HSeO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 等的形式存在。Se(VI) 类似于 6 价硫, 是极易迁移和被生物利用的, 也能够被铁氧化物部分吸附。Se(IV) 也是容易迁移和被生物利用的, 但与 Se(VI) 比较, Se(IV) 更容易被铁锰氧化物、有机质、黏土矿物和铁硫化物吸附或还原, 附着在矿物颗粒的表面。Se(0) (元素硒) 难溶于水, 较难发生迁移; Se(-II) 主要以有机硒化物、金属硒化物和金属硫化物的方式存在, 也难溶于水, 降低了硒的迁移和生物可利用率。这样, 不同形态的硒制约着环境中硒的迁移、循环、生物有效性和毒性<sup>[4,6-8]</sup>, 不同硒形态间转化的非生物与生物反应也影响着硒同位素的动力和平衡分馏<sup>[9-10]</sup>。

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%)。由于 <sup>74</sup>Se 与 <sup>82</sup>Se 间存在较大的核质量差异 (约 10.8%), 且硒存在如上所述的多个价态, 硒被认为是容易发生同位素分馏的元素<sup>[11-13]</sup>。早期硒同位素由于存在分析技术上的难题, 限制了它的推广应用。近年来, 随着多接收杯

等离子体质谱仪 (MC-ICPMS) 的广泛使用, 特别是氢化物发生系统 (HG) 与 MC-ICPMS、自动进样器的在线联机实现, 极大推进了 Se 同位素分析方法的完善, 使高效率、高精度的环境与地质样品分析成为可能<sup>[14-15]</sup>。硒同位素 ( $\delta^{82/76}\text{Se}$ ) 在自然界中存在较大分馏, Johnson 教授在利用负离子源—热电离质谱仪 (N-TIMS) 获得 <sup>80/76</sup>Se 比值的基础上<sup>[16]</sup>, 初步构建了自然界中硒的同位素体系, 并推算了自然界中  $\delta^{82/76}\text{Se}$  的比值范围可以达到 18‰<sup>[9-10]</sup>。近期 Li 和 Liu<sup>[17]</sup> 的理论计算也表明, 25 °C 条件下, SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 之间的平衡交换可导致  $\Delta^{82/76}\text{Se} = 13.3\text{‰}$  的分馏, 且轻同位素的富集遵循 SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup> > HSeO<sub>3</sub><sup>-</sup> > SeO<sub>2</sub> > selenoamino acids > alkylselenides > Se(0) or H<sub>2</sub>Se > HSe<sup>-</sup> 这一规律。Zhu 等<sup>[18]</sup> 在湖北恩施鱼塘坝富硒碳质页岩风化体系中发现, Se 同位素的变化范围为 -14.20‰ ~ +11.37‰, 达到了 25.57‰, 证实了表生环境中硒同位素可以存在极大的分馏。这些工作使初步建立的硒同位素体系, 可以明确地作为硒污染源和生物地球化学反应及其发生程度的示踪剂, 并肯定了微生物和无机氧化还原反应是导致硒同位素分馏的主要机制。限于篇幅, 本文中主要综述了近几年来硒同位素在环境—生物地球化学科学内的最新研究成果, 包括硒同位素的化学纯化分离、质谱分析方法、不同地质储库中硒同位素的分布、硒同位素分馏机理以及主要在环境与地质中的应用等, 希望本文能够起到抛砖引玉的作用, 引起国内学者的重视, 共同推进硒同位素在环境科学、地球科学、水文学等研究领域内的应用, 改变国内硒同位素研究领域内相对滞后的局面。

## 1 硒同位素的表示方法

硒 (Se) 与硫 (S) 同属于第 VI 主族, 具有类似的地球化学行为<sup>[1,4]</sup>。硒同位素的表示方法也直接沿用了传统同位素硫以及其他非传统同位素, 如铁 (Fe)、铬 (Cr)、钼 (Mo) 等过渡族金属元素同位素的表达方法<sup>[16]</sup>。硒有 6 种稳定同位素, <sup>74</sup>Se 同位素在自然界中的丰度过低, <sup>82</sup>Se 和 <sup>76</sup>Se 间也具有相对较大的质量差, 且理论推测硒同位素在自然界中的分馏不至于太小, 硒同位素便很少采用万分分馏的

$\epsilon^{X/76}\text{Se}$  方式表示, 其表达方式通常采用  $\delta^{X/76}\text{Se} = [(X\text{Se}/^{76}\text{Se})_{\text{样品}} / (X\text{Se}/^{76}\text{Se})_{\text{标样}} - 1] \times 1000\text{‰}$ , 其中 X 为 78、80、82。硒同位素的上述表达方式可依据所使用的仪器和分析方法灵活应用。例如, 最早开发硒同位素分析方法的 Krouse 与 Thode<sup>[11]</sup> 采用  $\delta^{82/76}\text{Se}$  表示硒同位素的比值, 而 Johnson 教授<sup>[16]</sup> 在使用  $^{74}\text{Se}$ - $^{82}\text{Se}$  双稀释剂时采用  $\delta^{80/76}\text{Se}$ ; 在使用  $^{74}\text{Se}$ - $^{77}\text{Se}$  双稀释剂<sup>[9,15]</sup> 时采用  $\delta^{82/76}\text{Se}$ ,  $\delta^{82/78}\text{Se}$  作为参考值。近期 Pogge 等<sup>[19]</sup> 使用  $^{78}\text{Se}$ - $^{82}\text{Se}$  双稀释剂时仍采用  $\delta^{82/76}\text{Se}$  表示硒同位素的比值。对于硒的同位素标准, 目前国际上普遍认同的标样是美国国家标准与技术研究院的 NIST SRM 3149 溶液<sup>[20]</sup>。由于早期发表的数据采用了不同标准, 通过关系式  $\delta^{82/76}\text{Se}_{\text{A/B}} = \delta^{82/76}\text{Se}_{\text{A/X}} + \delta^{82/76}\text{Se}_{\text{X/B}} + (\delta^{82/76}\text{Se}_{\text{A/X}} \times \delta^{82/76}\text{Se}_{\text{X/B}} / 1000)$  均可得到转换, 而对于同一标准的  $\delta^{78/76}\text{Se}$ 、 $\delta^{80/76}\text{Se}$  和  $\delta^{82/76}\text{Se}$  可通过相关公式如  $\delta^{78/76}\text{Se} \approx 2.86 \times \delta^{82/76}\text{Se}$ ,  $\delta^{80/76}\text{Se} \approx 1.48 \times \delta^{82/76}\text{Se}$ ,  $\delta^{80/76}\text{Se} \approx 1.95 \times \delta^{78/76}\text{Se}$  等<sup>[21]</sup> 可换算得到。本文所列出的同位素数据均使用当前通用的  $\delta^{82/76}\text{Se}$  来表示, 且都相对于硒的 NIST SRM 3149 标准溶液。

## 2 硒同位素的化学分离与质谱测量

为了尽量减少硒同位素在质谱分析过程中的基体效应和同质异位数、多原子离子的干扰(表 1), 样品消解后需要经过一系列的纯化。目前, 硒的主要纯化分离是巯基棉纤维吸附分离(thiol cotton fiber, 简称 TCF)和氢化物发生系统(hydride generator system, 简称 HG)分离相结合的二阶段纯化过程<sup>[14-15, 22-24]</sup>。TCF 分离是主要利用 TCF 中巯基官

能团(-SH)对硒具有较强的亲和能力, 在酸性条件下将四价硒阴络离子团完全吸附(可以 100% 吸附)于 TCF 中, 从而实现硒与样品中金属离子和部分 As、Ge 的分离<sup>[14-15, 22-24]</sup>, 但其难以避免从 TCF 中提取硒时存在巯基棉溶出有机质对后期氢化物发生的干扰, 以及不能完全去除样品中的 Ge、As 等<sup>[15]</sup>。此外, 需要注意的细节是, TCF 吸附四价硒阴络离子团过程中, 也极可能存在四价或六价硒的还原。为避免此类情况的发生, 提取硒时应该尽量做到 100% 的硒回收, 相关的工作流程可参考 Zhu 等<sup>[15]</sup> 对地质样品中硒的分离纯化步骤。在 TCF 分离之后上机之前, 硒还要经过与 MC-ICP-MS 在线连接氢化物系统的二次纯化。HG 的主要原理是 Se(IV)与  $\text{NaBH}_4$  在盐酸介质中混合, 样品中的 Se(IV)被还原形成  $\text{H}_2\text{Se}$ , 经过气液分离和膜分离后由 PFA 导管引入质谱仪的等离子体中。HG 的优势在于不仅可以二次去除样品中难以形成氯化物的元素, 而且还提高了等离子体中硒的离子化效率, 彻底降低硒的进样量。

硒同位素比值的质谱仪分析, 简单概括起来经历了 3 个发展阶段。Krouse 与 Thode<sup>[11]</sup> 早在 1962 年通过把硒转化为六氟化硒( $\text{SeF}_6$ )气体的方法, 使用气体质谱仪分析了硒同位素的组成。由于  $\text{SeF}_6$  的质量数约是 193, 超过了现有仪器(如 Mat262、Mat263 等)气体质谱仪的测试质量范围, 他们使用的质谱仪极可能是经过了改装, 这也可能是该分析方法没有发展起来的主要原因之一。其后是 1999 年美国伊利诺伊大学厄巴纳-香槟分校地质系的 Johnson 教授, 在负离子源热电离质谱(N-TIMS)<sup>[16]</sup> 上使用  $^{74}\text{Se}$ - $^{82}\text{Se}$  双稀释剂技术进行了硒同位素组成

表 1 硒同位素测定的法拉第杯排列(Nu 型 MC-ICP-MS)及其干扰离子的背景信号

Table 1 Faraday cups configuration used to measure Se isotopes with interfering species and blank signals(Nu Plasma MC-ICP-MS)

接收杯	相对质量	同位素	分辨率(M/ΔM)	多原子离子背景信号	干扰
IC2	73	$^{73}\text{Ge}$		约 0.01 mV	
L5	74	$^{74}\text{Se}$	122 104	约 5 mV	$^{74}\text{Ge}^+$ , $^{38}\text{Ar}^{36}\text{Ar}^+$ , $^{58}\text{Ni}^{16}\text{O}^+$ , $^{42}\text{Ca}^{16}\text{O}_2^+$
L4	75			约 6 mV	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ , $^{38}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$ , $^{38}\text{Ar}^{36}\text{ArH}^+$ , $^{75}\text{As}^+$ , $^{74}\text{GeH}^+$
L2	76	$^{76}\text{Se}$	7 075, 31 633	约 27 mV	$^{40}\text{Ar}^{36}\text{Ar}^+$ , $^{38}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^+$ , $^{76}\text{Ge}^+$ , $^{75}\text{AsH}^+$ , $^{60}\text{Ni}^{16}\text{O}^+$
Ax	77	$^{77}\text{Se}$	7 688, 109 885	约 7 mV	$^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$ , $^{40}\text{Ar}^{36}\text{ArH}^+$ , $^{76}\text{SeH}^+$ , $^{76}\text{GeH}^+$ , $^{61}\text{Ni}^{16}\text{O}^+$
H2	78	$^{78}\text{Se}$	9 989	约 12 mV	$^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^+$ , $^{77}\text{SeH}^+$ , $^{62}\text{Ni}^{16}\text{O}^+$ , $^{78}\text{Kr}^+$
H4	79			约 281 mV	$^{79}\text{Br}^+$ , $^{78}\text{SeH}^+$
H6	80	$^{80}\text{Se}$	9 675	约 4.5 V	$^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$ , $^{80}\text{Kr}^+$ , $^{79}\text{BrH}^+$
H7	81			约 347 mV	$^{40}\text{Ar}^{10}\text{ArH}^+$ , $^{81}\text{Br}$
H8	82	$^{82}\text{Se}$	25 599	约 3 mV	$^{82}\text{Kr}^+$ , $^{81}\text{BrH}^+$ , $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_2^+$ (?)

注: 分辨率计算针对黑粗体干扰项。

<http://www.earthsciencefrontiers.net.cn> 地学前缘, 2015, 22(5)

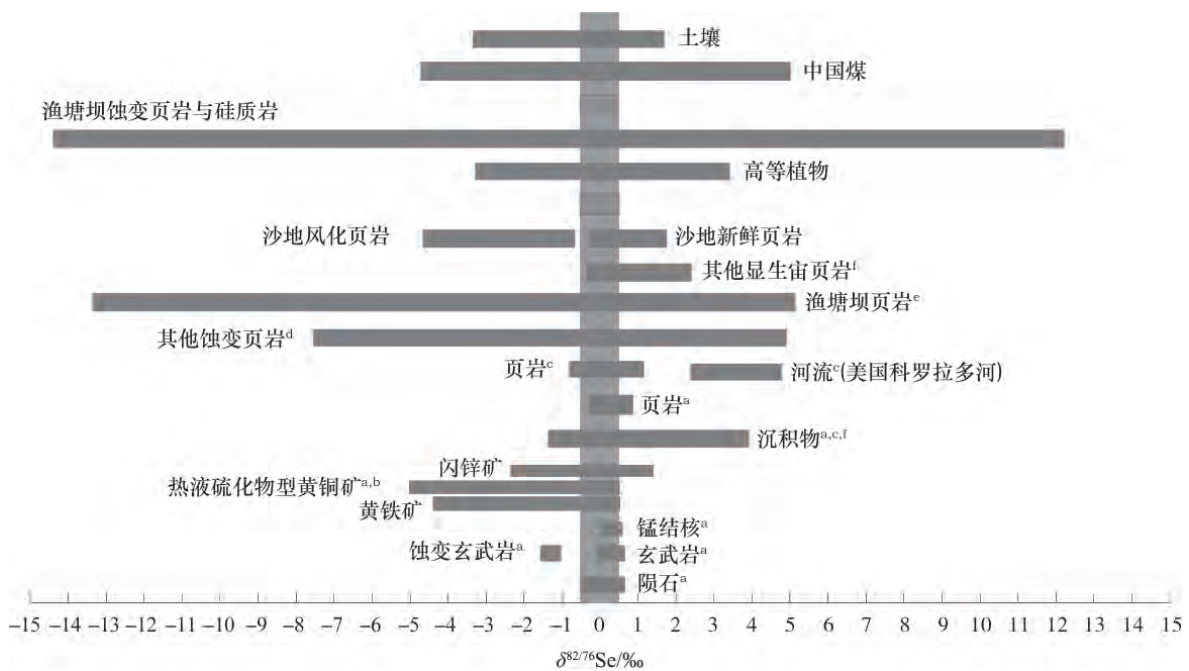
的测定。其报道的硒同位素比值均采用  $\delta^{80/76}\text{Se}$  和  $\delta^{80/78}\text{Se}$  的表达方式, 但值得注意的细节是, 在 N-TIMS 上不能适度的掌握点带技巧和升温程序, 有时会出现  $^{80/77}\text{Se}$  的微小非质量分馏。尽管这种变化非常微小, Johnson 教授也指出了这种可能性的存在(个人交流)。由于 N-TIMS 分析效率的低下和实验技巧上的难以掌握, Johnson 教授很快便把硒同位素的分析方法移植到了刚刚发展起来的多接收杯电感耦合等离子质谱仪(MC-ICPMS)上, 这给硒同位素的组成分析带来了巨大的变革, 使硒同位素测试完全进入了氢化物发生器(HG)与 MC-ICPMS 联用分析的新时代。早期的 MC-ICPMS 主要有 3 种类型, 分别是 Isoprobe 型、Nu plasma 型和 Neptune 型。Rouxel 博士<sup>[14]</sup>于 2002 年首先在 Isoprobe 型 MC-ICP-MS 进行了硒同位素的比值分析, 他使用了标准(Merck 硒标准溶液)—样品交叉法(Sample standard bracketing, 缩写为 SSB)和 Sr 同位素作为硒同位素测时的元素外标法(element doping, 缩写为 ED)。有关 Sr 同位素作为外标的硒同位素比值测定在 Rouxel 的文献报道中没有给予详细描述, 很可能是其在利用 Sr 同位素作为外标时, 考虑到法拉第杯的结构排列不得使用动态测量模式, 而这种方式带来的负面效应是 Sr、Se 离子化效率的不一致性和 Sr/Se 比必须在一定的优化比范围内。由此, Rouxel 博士等的发表文章中多采用 SSB 法, 该方法的分析精度较低, 约是  $\pm 0.5\%$  (2 sd)。同时, Johnson 教授也在 Nu plasma 型 MC-ICPMS 上成功开发出了  $^{74}\text{Se}$ - $^{82}\text{Se}$  的双稀释剂法。由于  $^{82}\text{Se}$  受到氩气中氦气和可能的 Ar 二聚体干扰, 该法的分析精度仅在  $\pm 0.25\%$  (2 sd) 左右徘徊。为此, 为提高分析精度, Zhu 等<sup>[15]</sup>改用了  $^{74}\text{Se}$ - $^{77}\text{Se}$  双稀释剂, 在使用总硒量仅有 20 ng 硒的情况下, 使地质样品中  $\delta^{82/76}\text{Se}$  比值的长期外精度达到了  $\pm 0.15\%$  (2 sd), 而标准溶液 NIST SRM 3149 和 MH495 的长期外精度则达到了  $\pm 0.10\%$  (2 sd), 这是目前硒同位素比值测定过程中得到的最好精度。近期 Pogge 等<sup>[19]</sup>在 Neptune 型 MC-ICPMS 上利用在 6 价硒溶液中滴加 Mg 的办法, 初步实现了湿法和膜去溶进样的硒同位素比值测定, 但由于在所发表文章中并没有详细的讨论而只是简单的提到这一方法使用的可能性, 致使这一方法的推广还有待进一步的验证。

利用 HG-MC-ICP-MS 测定硒同位素比值的过

程中, 主要存在两个方面的干扰<sup>[14-15, 22-24]</sup>: (1) 仪器背景值的观测, 这主要是来自载气  $\text{Ar}_2$  的二聚体和 Ni 锥形成的氧化物; (2) 样品基体的干扰, 主要是样品经 TCF 纯化后残留的有机质与可形成氯化物的元素如 As、Ge、Sb 等的不完全去除。Ni 锥和载气  $\text{Ar}_2$  的使用, 容易在等离子体中出现 Ni 氧化物和 Ar 的二聚体和多原子离子(表 1)。Ni 锥在 Nu plasma 型 MC-ICP-MS 上形成 Ni 氧化物的信号非常微弱,  $^{58}\text{Ni}^{16}\text{O}^+$  信号一般低于 5 mV。Ar 的二聚体及其多原子离子的信号多在 1 mV 之上(表 1), 特别是氢化物发生过程中使用了盐酸, 除 Ar 与 Cl 有可能形成多原子离子造成对  $^{77}\text{Se}$  信号的干扰外, 盐酸中不能有效去除的  $\text{BrH}^+$  也能够对  $^{82}\text{Se}$  形成干扰。此外, 载气  $\text{Ar}_2$  中均含有少量杂质的 Kr 气,  $^{82}\text{Kr}$  的存在也能够对  $^{82}\text{Se}$  信号的造成干扰, 而且这种干扰在氢化物形成过程中因硒化氢的形成, 都会不同程度地受到抑制, 造成利用  $^{84}\text{Kr}$  来扣除  $^{82}\text{Kr}$  时的不准确。近期, 有学者试图尝试在硒同位素分析过程中使用高分辨技术<sup>[19]</sup>, 但这种技术在 Nu plasma 型 HR-MC-ICPMS 和 Neptune Plus 型 MC-ICPMS 的实用性还有待验证(见表 1 中估算的分辨率), 但在 Nu plasma 1700 型 MC-ICPMS 上是没有技术障碍的。原因是前者如果使用了假高分辨, 信号强度上得不到保证, 且如果使用高浓度硒, 导致记忆效应难以消除, 大大降低样品的分析效率; 后者因为仪器自身具有真高分辨功能, 使硒同位素分析过程中极易利用高分辨区分开硒同位素与干扰元素。因此, 在实际测定硒同位素的过程中, 不仅要注意监控  $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$  和氩气中  $^{84}\text{Kr}^+$  的信号强度, 而且要求背景信号稳定, 准确定量氢化物系统中的 HCL 浓度。这样, 通过 On-Peak Zero(OPZ)校正后, 可获得比较可靠和稳定的硒同位素信号。

### 3 硒同位素分布与组成特征

自然界中 Se 的分布是不均一的, 不同地质储库中硒同位素的分布尚未完全建立, 但已有的数据表明不同地质储库中 Se 同位素组成具有较为明显的差异。根据已发表和作者近期新采集的硒同位素数据, 初步总结了自然界不同地质储库中硒同位素的分布变化(如图 1 所示)。此外, 本文也分别对不同储库如岩石、矿物、沉积物、水体等的硒同位素组成进行如下的详细描述。



a 据文献[14]; b 据文献[22]; c 据文献[31]; d 据文献[9]; e 据文献[26]; f 据文献[18,36,38]编制。

图 1 不同地质样品中 Se 同位素分布图

Fig. 1 Summary of Se isotopic composition in natural samples

(1) 陨石。迄今为止, 陨石硒同位素的数据仅在个别文献中作为参考值报道。Rouxel 等<sup>[14]</sup>分析了 4 个铁陨石样品中的硒同位素,  $\delta^{82/76}\text{Se}$  变化范围为  $-0.29\text{‰} \sim 0.32\text{‰}$ , 其中 CDT (Canyon Diablo 铁陨石中的陨硫铁) 陨石中的  $\delta^{82/76}\text{Se}$  值为最大。Johnson<sup>[9-10]</sup>分析了一个陨石样品,  $\delta^{82/76}\text{Se}$  约为  $-0.002\text{‰}$ , 与 4 个铁陨石中的  $\delta^{82/76}\text{Se}$  平均值  $-0.06\text{‰}$  相当, 由此初步认为陨石中的  $\delta^{82/76}\text{Se}$  变化不大, 相对比较均一, CDT 的硒同位素组成有可能能够代表地球中硒同位素的组成。

(2) 岩浆岩。岩浆岩中有关硒同位素组成的报道也比较少。一般认为基性—超基性岩是来自上地幔, 其硒的同位素组成应该与 CDT 相同或相近<sup>[10]</sup>。Rouxel 等<sup>[14]</sup>分析了橄榄岩、玄武岩、玄武岩玻璃和 多孔状熔岩中的硒同位素, 它们的  $\delta^{82/76}\text{Se}$  值分别为  $0.23\text{‰}$  ( $n=1$ )、 $(0.35 \pm 0.09)\text{‰}$  ( $n=4$ )、 $0.24\text{‰}$  ( $n=1$ ) 和  $0.19\text{‰}$  ( $n=1$ ), 均在铁陨石  $\delta^{82/76}\text{Se}$  值的变化范围之内。中酸性岩中, 迄今为止只报道了 1 个闪长岩数据<sup>[14]</sup>, 其  $\delta^{82/76}\text{Se}$  值是  $-0.56\text{‰}$ , 与玄武岩等基性岩的硒同位素有显著差异, 推测其原岩样品有可能遭受了风化淋滤, 但其真实原因还有待进一步查证。花岗岩中硒的同位素组成截至目前还没有数据报道, 原因尚不明确。

(3) 沉积岩。从目前硒地球化学的研究进展中不难发现, 硒主要富集于煤层和黑色岩系中。在我国华南中晚震旦世的陡山沱组、早寒武世的牛蹄塘组 ( $383.3 \sim 2081 \text{ mg/kg}$ )<sup>[25]</sup>、二叠纪茅口组 ( $22.3 \sim 26400 \text{ mg/kg}$ ) 等<sup>[18]</sup> 黑色岩系中, 硒均存在不同程度的富集。为了把硒同位素发展成为指示古环境氧化还原的指标, 黑色岩系已成为众多学者研究的对象。Rouxel 等<sup>[14]</sup>测得页岩中硒同位素比值  $\delta^{82/76}\text{Se}$  为  $-1.84\text{‰} \sim 0.61\text{‰}$  ( $n=4$ ), Johnson 等测得蚀变页岩的硒同位素  $\delta^{82/76}\text{Se}$  为  $-7.11\text{‰} \sim 4.50\text{‰}$ <sup>[10]</sup>。近几年来, Wen 等<sup>[26]</sup>、Zhu 等<sup>[18]</sup>对我国湖北恩施鱼塘坝地区的碳质硅质页岩和硅质页岩中的硒同位素进行了研究, 发现了自然界中 Se 同位素存在较大的分馏。Zhu 等<sup>[18]</sup>的研究结果表明, 新鲜富硒碳质岩系中硒同位素组成变化较小,  $\delta^{82/76}\text{Se}$  比值为  $(0.40 \pm 0.71)\text{‰}$  ( $n=40$ ), 该值与 Mitchell 等<sup>[27]</sup>测得显生宙页岩中  $\delta^{82/76}\text{Se}$  为  $(0.38 \pm 0.47)\text{‰}$  ( $n=80$ ) 基本一致。近期朱建明等测试了中国煤中的硒同位素组成(朱建明等, 尚未发表数据), 其中第三纪、侏罗纪至三叠纪、二叠纪至石炭纪煤的平均组成分别是  $(2.10 \pm 0.74)\text{‰}$  (1 sd),  $(-0.07 \pm 0.68)\text{‰}$  (1 sd) 和  $(1.50 \pm 0.25)\text{‰}$  (1 sd), 显示了不同地质年代中煤中硒同位素的差异性。

(4) 大洋沉积物。Rouxel 等<sup>[14]</sup>对亏损硅的大洋沉积物进行测定,发现 Se 的同位素组成变化范围较大,为 $-0.54\text{‰} \sim 3.39\text{‰}$ 。造成 Se 同位素在大洋沉积物中变化的主要原因是沉积物遭受大洋海水的混合或经历生物或非生物的作用。Mitchell 等<sup>[27]</sup>分别对 Black Sea(静水相)和 Arabian Sea(充氧)沉积物的同位素组成进行了测定,发现 Black Sea 沉积物中 Se 同位素组成与浮游植物的 Se 同位素组成( $\delta^{82/76}\text{Se} = 0.47\text{‰}$ )一致,而 Arabian Sea 沉积物中  $\delta^{82/76}\text{Se}$  为 $-0.14\text{‰}$ ,造成这一差异的原因与硒的沉积环境有关。

(5) 海水、大洋铁锰结核与热液硫化物。硒在海水中主要以有机、Se(VI)、Se(IV)的形式存在,易被铁锰质结核吸附。Rouxel 等<sup>[14]</sup>认为大洋锰结核中硒的同位素组成  $\delta^{82/76}\text{Se} = 0.36\text{‰}$  ( $n=2$ )即为海水中 Se 的同位素组成。但存在问题是,铁锰结核中的铁氧化物能够强烈吸附四价硒,有限吸附六价硒;锰氧化物有限吸附四价硒,几乎不吸附六价硒氧阴离子团;且海水中一部分硒以有机低分子结合的硒形式存在,该部分硒的同位素组成略微偏低。因此,铁锰结合中硒同位素组成能否代表海水硒的同位素组成,还值得商榷。硒在海水中的浓度很低,约为  $0.08 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。迄今为止,还未见实际海水中硒同位素组成的报道。此外,Rouxel 等<sup>[28]</sup>也报道了大洋中脊 Lucky strike 热液田近地表硫化物矿物中硒的同位素组成,其中黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿中  $\delta^{82/76}\text{Se}$  均值分别为 $(-1.81 \pm 1.18)\text{‰}$  ( $1 \text{ sd}, n=28$ ), $(-1.40 \pm 1.54)\text{‰}$  ( $1 \text{ sd}, n=31$ )和 $(-0.29 \pm 1.68)\text{‰}$  ( $1 \text{ sd}, n=4$ ),相对富集 Se 的轻同位素。

(6) 地表水。Johnson 等<sup>[29]</sup>对 San Francisco Bay 北部地表水中的 Se 同位素组成进行了测试,结果为  $0.33\text{‰} \sim 4.56\text{‰}$ 。地表水中富集重同位素的原因可能与水中 Se 的形态有关。在地表氧化环境下,Se 的主要形态为 Se(IV)、Se(VI),且在地表河水中硒的存在形态主要以 Se(VI)为主。相对于其他形态硒而言,重同位素偏向于进入 Se(IV)、Se(VI)相中。Clark 与 Johnson<sup>[30-31]</sup>对美国科罗拉多河的硒同位素研究表明,其变化范围为  $2.65\text{‰} \sim 4.51\text{‰}$ ,算术平均值是  $(3.73 \pm 0.50)\text{‰}$  ( $1 \text{ sd}, n=20$ ),这表明地表水中的确富集硒的重同位素,但有关全球乃至中国主要河流中的硒同位素数据并没有报道,还有待进一步研究查明硒同位素偏重的原因和机理。

(7) 土壤。Schilling 等<sup>[32]</sup>对德国 Bayreuth 市表层土壤进行了 Se 同位素组成研究,同位素组成为 $-0.59\text{‰} \sim 0.43\text{‰}$ ,平均值为 $(-0.03 \pm 0.38)\text{‰}$  ( $1 \text{ sd}, n=10$ ),与地球的 Se 同位素组成( $0 \pm 0.2\text{‰}$ )基本相近。Zhu 等<sup>[18]</sup>对湖北恩施富硒黑色岩系风化剖面中突然硒同位素的研究表明,其变化范围 $-3.05\text{‰} \sim 1.33\text{‰}$ ,算术均值是 $(-0.37 \pm 2.05)\text{‰}$  ( $1 \text{ sd}, n=4$ )。硒同位素组成的变化明显与原岩的同位素组成和风化程度有关。

#### 4 硒同位素的分馏机理

现阶段,有关自然界中 Se 同位素的分馏机理已初步明确。非生物和生物的还原作用能够引起较大的同位素分馏,而还原态 Se 的氧化、植物与浮游生物的同化吸收、Se 的甲基化、铁锰氧化物和黏土矿物的吸附等产生的 Se 同位素分馏较小。图 2 显示了自然界中 Se 同位素在不同地球化学过程中的分馏规律。由该图可以得知,硒氧阴离子团还原过程中 Se 同位素分馏研究的相对比较深入;而有关不同形态 Se 间的平衡交换和氧化过程中的硒同位素分馏研究的相对较少,极可能是今后研究的重点。有关图 2 中不同 Se 形态间转化的 Se 同位素分馏分别叙述如下,文中  $\epsilon$  值表示两相间的分馏系数,其简单表达式为  $\epsilon \approx \delta^{82/76}\text{Se}_{\text{产物}} - \delta^{82/76}\text{Se}_{\text{反应物}}$ 。

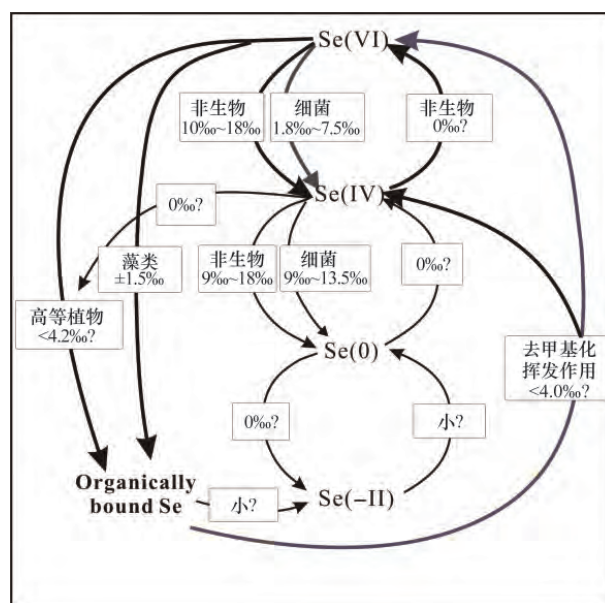


图 2 Se 同位素的分馏体系  
(据文献<sup>[9]</sup>)

Fig. 2 Summary of Se isotope systematics

#### 4.1 平衡交换过程中的硒同位素分馏

对于具有多个价态、多个同位素的金属元素而言,不同物相间往往存在同位素的平衡交换,如  $\text{Cr}^{3+}$  与  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{U}^{4+}$  与  $\text{U}^{6+}$  等<sup>[33-34]</sup>。与此类似,由于硒在自然界中可以稳定的以  $\text{Se}^{2-}$ 、 $\text{Se}^0$ 、 $\text{Se}^{4+}$ 、 $\text{Se}^{6+}$  等四种价态方式存在,其不同形态间也应该存在硒同位素的平衡交换。Krouse 和 Thode<sup>[11]</sup>于 1962 年首次通过理论计算的方法获得了不同 Se 形态间的平衡常数。Li 和 Liu<sup>[17]</sup>于 2011 年利用量子化学理论计算中的从头算法和水滴模型,较为全面地获得了常温常压条件下不同硒形态间 Se 同位素的平衡交换系数。硒的较重同位素均倾向在高价态的物相中富集, $\delta^{82/76}\text{Se}$  富集顺序遵循这一规律,即  $\text{SeO}_4^{2-} > \text{SeO}_3^{2-} > \text{HSeO}_3^- > \text{SeO}_2 > \text{selenoamino acids (含硒氨基酸)} > \text{alkylselenides (甲基硒)} > \text{Se(0) 或 } \text{H}_2\text{Se} > \text{HSe}^-$ ,其中  $\text{SeO}_4^{2-}$  与  $\text{SeO}_3^{2-}$  之间的平衡分馏系数为  $\Delta_{\text{Se(VI-Se(IV))}} = 13.3\%$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$  与  $\text{Se}^0$  间  $\Delta_{\text{Se(VI-Se(0))}} = 31.1\%$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$  与  $\text{HSe}^-$  间  $\Delta_{\text{Se(VI-Se(-II))}} = 32.7\%$ 。平衡分馏系数的理论计算表明不同价态的硒间存在较大的同位素平衡交换,而  $\text{Se}^{2-}$  与  $\text{Se}^0$  间的平衡分馏较小。不过,现实的自然界中不同形态硒同位素间是很难达到理想状态的完全平衡,目前也缺乏实验数据的实测验证,而有关硒同位素平衡交换速率的方面也有待进一步的实验研究。

#### 4.2 还原过程中硒的同位素分馏

高价态的硒极易被还原为低价态的硒,特别是 Se(IV)。硒的还原过程类似硫,可分为无机 (abiotic) 和生物 (biotic) 还原两类。早在 1966 年,Rees 和 Thode<sup>[12]</sup>在室温下就利用 8 mol/L HCl 把  $\text{SeO}_4^{2-}$  (VI) 还原为  $\text{SeO}_3^{2-}$  (IV),这个过程产生的硒同位素分馏为 18%。然而,Johnson 等<sup>[16]</sup>于 1999 年使用 20 mL 4 mol/L HCl 在 70 °C 条件下重复该实验时,得到的  $\epsilon$  值约为  $(8.2 \pm 0.45)\%$ 。两个实验结果出现较大偏差的原因归结于温度的差异,也就是温度越高分馏值相对较小。后来,Johnson 和 Bullen<sup>[35]</sup>利用绿锈还原 Se(VI),获得的  $\epsilon$  值为  $(7.3 \pm 0.4)\%$ ,依然小于 Rees 和 Thode 的实验结果,他们认为由于绿锈含有能够交换阴离子的正电荷层,Se(VI) 的还原首先发生在外层的这一电荷层上,使得 Se(VI) 的还原与溶液分离,Se—O 断裂之后需经历扩散的作用进入内层,在这个过程中可能受到了扩散速率的制约,因此实验得到的  $\epsilon$  值偏小;而使用无层状结构的  $\text{Fe(OH)}_2$  还原 Se(VI) 得到的  $\epsilon$  值约为 10%,

验证了上述解释。同时,Johnson 和 Bullen<sup>[35]</sup>研究也表明,这类还原过程中 Se 同位素的分馏,与溶液中的离子强度无关。Mitchell 等<sup>[36]</sup>使用黄铁矿、四方硫铁矿进行 Se(VI) 的吸附研究时发现,Se(VI) 离子首先吸附在矿物表面,然后发生还原反应,硒的同位素分馏为 3.0%。除 Se(VI) 离子发生无机还原之外,也能够被微生物还原。Herbel 等<sup>[37]</sup>于 2000 年使用嗜盐嗜碱细菌 *Bacillus arsenicoselenatis* 和淡水细菌 *Sulfurospirillum barnesii* 还原 Se(VI),得到的分馏值分别为  $(7.5 \pm 0.75)\%$  和  $(6 \pm 1.5)\%$ 。Ellis 等<sup>[22]</sup>在自然的条件下使用潮间带泥浆中的微生物群对 Se(VI) 进行了还原,其分馏值 3.9%~4.7%,这说明自然界中微生物对硒氧离子还原引起的 Se 同位素分馏要低于实验室培养实验的预期。

Se(VI) 还原为 Se(IV) 后,Se(IV) 能够进一步被无机还原剂和微生物还原为 Se(0)。Krouse 和 Thode<sup>[11]</sup>于 1962 年在温度为 3 °C 的条件下,使用  $\text{NH}_2\text{OH}$  将 Se(IV) 还原为 Se(0),其分馏值达到  $(15 \pm 1)\%$ 。Rees 和 Thode<sup>[12]</sup>分别在 3 °C 和 25 °C 的情况下,利用抗坏血酸 ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ) 还原 Se(IV),分馏系数  $\epsilon$  分别是  $(14.6 \pm 1)\%$  和  $(16.9 \pm 1)\%$ ~ $(18.4 \pm 1)\%$ 。Rashid 和 Krouse<sup>[13]</sup>于 1985 年在室温下,使用  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  还原 Se(IV),得到的  $\epsilon$  为 13.8%~15.6%。上述三次实验得到的结果基本一致。Mitchell 等<sup>[36]</sup>使用黄铁矿、四方硫铁矿进行 Se(IV) 的吸附研究时发现,Se(IV) 离子在矿物表面的吸附过程实质是硒氧离子的还原过程,该还原反应过程中导致的硒同位素分馏可以达到 9.0%,与 Se(IV) 被绿锈、抗坏血酸还原为 Se(0) 的分馏系数基本相当,这说明 Se(IV) 还原为 Se(0) 的分馏要大于 Se(VI) 还原为 Se(IV) 的分馏,且无机或简单有机质还原 Se(IV) 至 Se(0) 所产生的分馏基本一致。Herbel 等<sup>[37]</sup>在 2000 年也使用嗜盐嗜碱细菌 *Bacillus selenitireducens*、*Bacillus arsenicoselenatis*、淡水细菌 *Sulfurospirillum barnesii* 将 Se(IV) 还原为 Se(0),其分馏系数分别为  $(12 \pm 0.6)\%$ 、 $(9 \pm 1.5)\%$ 、 $(12.6 \pm 1.5)\%$ ;而 Ellis 等<sup>[22]</sup>使用潮间带泥浆中的微生物群,在自然条件下对 Se(IV) 进行了还原,其分馏系数  $\epsilon$  为 8.3%~8.6%,与无机或简单生物还原的实验结果一致。由于 Herbel 等<sup>[37]</sup>的微生物还原实验使用的是纯培养基,与之比较,Ellis 等<sup>[22]</sup>的研究结果更加适合于自然界中微生物还原 Se(IV) 为 Se(0) 引起分馏,得到的结果也较 Herbel 等<sup>[37]</sup>的

研究更接近实际,也就是其实际分馏值应该在 8.3‰~8.6‰左右。

综上所述,我们可以得知,硒的还原过程可以导致较大的硒同位素分馏。无论是 Se(VI)还原成 Se(IV),还是 Se(IV)还原成 Se(0),室内实验条件下非生物与生物还原过程产生的分馏系数基本相当,但在野外这种情况极可能存在差别,即非生物还原稍大于生物还原产生的分馏,这为我们判别何种过程,是化学还是生物的作用提供了初步依据,也为硒的生物地球化学循环研究提供了新的手段。

#### 4.3 生物甲基化引起的硒同位素分馏

与 S 的生物地球化学循环类似,硒也存在相应的生物地球化学循环,其中硒的甲基化过程是硒循环的重要环节。能够进行硒甲基化的除了微生物如细菌、真菌外,植物、藻类和动物也能够形成相应的硒的甲基化产物。为了解硒甲基化过程中的硒同位素分馏,Jonhson 等<sup>[16]</sup>于 1999 年首次报道了藻类甲基化硒过程中的硒同位素分馏,野外采集样品的实测分析表明其分馏系数一般小于 1.1‰,并得出硒甲基化产物中倾向富集轻硒同位素的认识。Schilling 等<sup>[38]</sup>于 2011 年研究了真菌 *Alternaria alternata* 对 Se(IV)、Se(VI)甲基化过程的同位素分馏。结果发现,在培育的 11~15 d 之内,Se(IV)、Se(VI)甲基化产物量分别是初始的 2.9%~11%与 21%~29%,其硒同位素( $\delta^{82/76}\text{Se}$ )与初始硒同位素之间差值  $\epsilon$  分别是 -2.5‰~-3.0‰和 0.04‰~-1.22‰。后者由于培养基中硒全部为真菌所转化成甲基化硒和其他形态的硒如元素硒等,Schilling 等<sup>[38]</sup>认为不具有代表性,进而使用了 3~5 d 内 Se(IV)甲基化产物(占初始硒的 3%~5%)的硒同位素比值,其与初始硒同位素的差值至少约在 6‰以上。由此,Schilling 等<sup>[38]</sup>认为该真菌对 Se(IV)、Se(VI)的甲基化过程存在差异,Se(VI)被 ATP-sulfurylase 激活形成 APSe(adenosine-phosphoselenate),接着经过不同的还原过程如同化吸收转为含硒氨基酸而后再最终形成甲基硒,该路径导致 Se(VI)甲基化过程的同位素分馏较小;Se(IV)可被真菌直接吸收和转化为含硒氨基酸(如硒胱氨酸),Se(IV)甲基化路径类似细菌的异化还原,同位素的分馏也就比较大。在此基础上,Schilling 等<sup>[38]</sup>又进行了真菌加入不同土壤中的培养实验,发现不同土壤中硒甲基化存在发生和不发生的选择性,Se(VI)甲基化过程的同位素分馏依然较小,而 Se(II)甲基化过程的同位素分

馏  $\epsilon$  依然介于 -3.1‰~-4.2‰。上述结果说明土壤中硒的轻同位素倾向在硒甲基化产物中富集,甲基化产物中  $\delta^{82/76}\text{Se}$  值的大小有可能指示着微生物群落的不同甲基化途径。有关植物中硒的甲基化也有所报道,但植物硒甲基化产物中的硒同位素尚未见报道,理论预测也应该相对富集硒的轻同位素。不过,相比较于微生物对硒的甲基化,植物中硒甲基化的路径可能比较复杂,相关的硒同位素分馏还有待进一步的研究。

#### 4.4 氧化过程引起的硒同位素分馏

单质硫或硫化物的氧化能够产生较小的 S 同位素分馏。依此类推,Se 的氧化过程也可能存在较小的同位素分馏,且分馏系数应该小于相应 S 的氧化过程。Johnson 等<sup>[9-10,16]</sup>于 1999 将含有 72% Se(0)的土壤样品在 35 °C 的空气中摆放 400 d,30%的 Se(0)被氧化后,使用 N-TIMS 测得土壤中溶解硒( $\delta^{80/76}\text{Se}$ )的同位素比值为  $(2.88 \pm 0.15)\%$ ,剩余 Se(0)的同位素组成为  $(2.74 \pm 0.19)\%$ ,由于其差值  $\Delta=0.14\%$  很小,在仪器测试精度 0.2‰(2 sd)的误差范围内,无法分辨出硒的同位素分馏。该过程 Se 同位素分馏小的原因归结于元素硒( $\text{Se}_8$ )环状结构的逐层氧化,其同位素是均一的。之后,Johnson 教授和他的学生 Clark 博士又进行了一些实验,分别把 0.5 mmol/L Se(IV)放入碱性氧化混合液(0.8 mol/L NaOH+3%  $\text{H}_2\text{O}_2$ )和过硫酸钾溶液( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ )中氧化,然后用树脂分离形成的 Se(VI),发现该氧化过程导致的 Se 同位素分馏依然很微小<sup>[9,10]</sup>。由于使用了测试仪器 HG-MC-ICP-MS,其分析精度已能够达到 0.1‰(2 sd),认为的确存在 0.2‰的漂移。由此,他们认为氧化过程导致的硒同位素分馏很微弱,特别是单质硒的氧化。前者分馏很微弱的主要原因可能是氧化过程不能形成新的 Se—O 键。有关硒化物(Se(-II))和微生物对还原态硒的氧化过程,是否会引起硒的同位素分馏还缺乏实验证据,而氧化过程中硒同位素是否存在分馏的系统研究还有待进一步的验证。

#### 4.5 吸附与植物吸收过程引起的硒同位素分馏

自然界中硒以还原途径的方式(硒化物或元素硒)进入沉积环境外,吸附也是硒进入固相沉积环境的重要途径之一。吸附硒氧阴离子团的主要环境介质包括氧化物、黏土矿物、有机质和一些硫化物矿物<sup>[9-10]</sup>。对于硫化物和磁铁矿矿物,由于同时存在硒氧阴离子团的吸附与还原<sup>[9-10,36]</sup>,其分馏机制的



解释上存在多种因素的困扰。因此,一般选择简单、典型的氧化物、黏土矿物和有机质来研究吸附过程中的硒同位素分馏。Johnson 等<sup>[16]</sup>于 1999 年首次使用水合铁氧化物(HFO)颗粒进行了 Se(IV)的吸附实验,发现这一过程中吸附相(固相)富集硒的轻同位素,分馏系数约为 0.8‰。Mitchell 等<sup>[36]</sup>于 2013 年使用赤铁矿、针铁矿和二线水铁矿、马基诺矿(四方硫铁矿:FeS)和黄铁矿进行了 Se(IV)、Se(VI)的吸附实验,发现二线水铁矿吸附 Se(IV)的同位素分馏与 HFO 类似,分馏系数约为 0.93‰,而赤铁矿、针铁矿吸附 Se(IV)的同位素分馏系数均小于 0.5‰。但在我们近期的研究中却发现,赤铁矿吸附 Se(IV)的同位素分馏达到了 1.12‰。由于前者部分实验为不饱和吸附,与我们近期实验没有可比性,但可以明确的是赤铁矿吸附 Se(IV)的分馏系数应该至少在 0.8‰左右;而针铁矿、三氧化二铁铝铁锰氧化物混合物吸附 Se(IV)的同位素分馏应该在 0.5‰左右(朱建明等,未发表数据)。三氧化二铁、锰氧化物等对 Se(VI)的吸附过程几乎不发生硒的同位素分馏,只有铁氧化物吸附 Se(VI)的过程产生同位素分馏,分馏系数约在 0.2‰左右(朱建明等,未发表数据)。四方硫铁矿、黄铁矿对 Se(IV)的吸附均能产生比较明显的分馏,但这种分馏本质上是一种还原反应,其分馏系数与反应速率有关,也就是取决于  $Fe^{2+}$  和  $S^{2-}$  把 Se(IV)还原为 Se(0)的反应速率,XANES 分析也表明了形成的元素 Se 附着在矿物颗粒表面。由于 Mitchell 等<sup>[36]</sup>的实验存在缺陷,未能有效给出四方硫铁矿还原 Se(IV)的分馏系数(反应很快),仅以不确定的方式给出 3.7‰的比值。与四方硫铁矿比较,黄铁矿吸附 Se(IV)时发生的还原反应比较慢,产生的同位素分馏系数约为 10‰,这与 Johnson 等利用绿锈还原 Se(IV)时同位素分馏的结果基本上是一致的<sup>[35]</sup>。四方硫铁矿、黄铁矿吸附 Se(VI)的过程中也存在分馏,不过这种分馏原理上与 Se(IV)被硫化物矿物吸附的机理类似,本质上也是还原反应,只不过该过程中  $Se^{6+}$  的同位素分馏小于  $Se^{6+}$ ,现有文献的报道值约是 3.0‰。Se(IV)、Se(VI)被氧化物矿物吸附外,也能够被黏土矿物吸附。我们近期的研究表明(朱建明等,未发表数据),使用改性(主要为了除去  $Fe^{2+}$  离子等)的纯净高岭土、伊利石和蒙脱石在吸附 Se(IV)的过程中,也存在分馏,不过这种分馏普遍小于 0.3‰,且矿物吸附相不同 Se 同位素分馏程度不同。对 Se

(VI)的黏土矿物吸附而言,我们现有的实验中还没有发现上述黏土矿物吸附 Se(VI)过程中可导致明显的 Se 同位素分馏。对于有机质吸附 Se(IV)、Se(VI)过程中能否导致明显的 Se 同位素分馏,现阶段还未见文献报道,这将是后期有必要开展的一项工作。

四价硒、六价硒在表生环境中除矿物、有机质等吸附外,也容易被植物、水生植物和藻类等吸收,但吸收的过程与机理因环境中 Se(IV)、Se(VI)的形态差异而变化<sup>[9-10,31,39]</sup>。一般而言,同化作用式的吸收硒同位素分馏较小;异化作用(呼吸作用)式的吸收硒同位素分馏较大<sup>[9-10]</sup>。Hagiwara<sup>[40]</sup>测试了海藻对 Se(VI)吸收的同位素分馏,发现海藻富集硒的轻同位素,分馏程度小于 1.48‰,据此认为 Se(VI)的吸收是同化吸收过程。Clark 与 Johnson<sup>[31]</sup>分析了科罗拉多 Sweitzer 湖中浮游生物对 Se(VI)的吸收。相对于湖水中 Se 同位素,浮游生物中 Se 同位素较轻,相差 0.58‰~0.68‰;但与同一湖中生长的大型植物比较,相对富集 Se 的重同位素,约是 0.28‰。Clark 等<sup>[31]</sup>及 Herbel 等<sup>[39]</sup>均报道了大型植物吸收 Se 过程的同位素分馏,他们发现与所生存环境中的水溶性硒和土壤可提取态硒的同位素比较,植物中也是相对富集硒的轻同位素,均小于 1.48‰,与 Johnson 教授<sup>[9-10]</sup>的理论推测基本一致。Clark 与 Johnson<sup>[31]</sup>也报道了浮游动物和鱼吸收水中硒过程中的硒同位素分馏。他们发现浮游动物中硒同位素的  $\delta^{82/76}Se$  约是 2.49‰;鱼的不同组织中硒同位素的分布是不相同的,其中鱼子(1.82‰)和鱼肉(1.69‰)比鱼肝脏(2.50‰)中亏损硒的重同位素,相差约 0.74‰。与湖水(Se(VI):3.5‰)、浮游植物(2.97‰)的硒同位素相比较,浮游动物和鱼中是稍微亏损重硒同位素的,呈现轻硒同位素逐渐在食物链顶端富集的趋势。由于相关的类似研究报告比较少,这一认识还有待进一步的研究和验证。

## 5 硒同位素在地质与环境中的应用

### 5.1 硒同位素在古海洋环境中的应用

自 Mo、Fe、Cr 等非传统稳定同位素在古海洋环境研究中的成功应用以来,硒同位素也受到一些学者的关注<sup>[27,41-42]</sup>。Mitchell 等<sup>[27]</sup>首次将硒同位素应用于古海洋环境的研究。她设计了 6 个采样剖面,分别是现代黑海的硫化盆地、现代阿拉伯海的最小

含氧区、Cape Verde 盆地(大洋厌氧事件, OAE2)沉积物、Posidonia 黑色页岩(对应 OAE)、New Albany 黑色页岩和 Alum 黑色页岩(对应晚寒武 SPICE 事件)。通过对这些剖面样品中 Se 同位素( $\delta^{82/76}\text{Se}$ )的研究发现,除 New Albany 黑色页岩外(个别样品  $\delta^{82/76}\text{Se}$  值达到 2.20‰),  $\delta^{82/76}\text{Se}$  值均约落在 -1‰ ~ +1‰ 的范围内。黑海沉积物与来自 Alum 黑色页岩中的  $\delta^{82/76}\text{Se}$  值与现代海洋中浮游生物相当( $0.42 \pm 0.22$ ‰),阿拉伯海陆源输入物略微富集硒的轻同位素, Cape Verde 盆地岩心样品的平均  $\delta^{82/76}\text{Se}$  值是( $-0.14 \pm 0.45$ )‰,反映了硫化水体中硒氧阴离子团的化学或微生物还原。Posidonia 黑色页岩和 New Albany 黑色页岩均相对富集硒的重同位素,平均  $\delta^{82/76}\text{Se}$  值在 1.0‰ 左右。结合 Se/TOC 的指标, Mitchell 等<sup>[27]</sup>提出,尽管硒同位素在厌氧或硫化沉积物中呈现较重同位素分布的趋势,但要完全把硒同位素应用于古海洋环境变化的示踪,还需要结合海洋环境中硒循环、硒来源、硒形态和硒同位素分馏程度的细节研究。朱建明等<sup>[41]</sup>就西南早寒武世牛蹄塘组富集多金属元素及硫化物矿化层赋存的黑色岩系沉积环境进行了研究,其  $\delta^{82/76}\text{Se}$  值变化较大,从 -4.3‰ 变化至 4.11‰,据此推测海水中硒有可能来自底部富硒斑脱岩的氧化淋滤或海底热液,其沉积环境可能处在局限盆地靠近陆地的边缘部分,经历了充氧—贫氧—硫化—贫氧的演化阶段。Wen 等<sup>[42]</sup>使用硒同位素试图指示早寒武厌氧和富铁的海水环境。他们选取了扬子台地的 3 个剖面,分别是贵州 Huangjiawan、湖北 Chuanyanping 和广西的 Silikou 剖面的黑色岩系剖面,测得页岩中  $\delta^{82/76}\text{Se}$  的平均值是 -1.5‰、-0.94‰ 和 -1.03‰。结合黄铁矿铁( $\text{Fe}_{\text{py}}$ )与盐酸提取态铁( $\text{Fe}_{\text{HCl}}$ )之和(称为  $\text{Fe}_{\text{HR}}$ )与总铁( $\text{Fe}_{\text{T}}$ )的比值,以及  $\text{Fe}_{\text{py}}/\text{Fe}_{\text{HR}}$  等指标,认为厌氧的富铁层富集轻的硒同位素,并把这种现象解释为硒氧阴离子团的无机(主要是  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  的还原)或微生物还原,由此认为轻的硒同位素指示了强烈的厌氧富铁的海洋环境。然而,作者显然忽视了海水的硒同位素组成与 Se/TOC 指标的关系,也未解释如此富集  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{H}_2\text{S}$  环境下是否存在局部海水层硒的全部还原,以及高铁低硫的氧化环境中呈现轻硒同位素富集的趋势。因此,该认识还有待进一步的考证。

## 5.2 硒同位素在矿床地球化学中的应用

目前,硒同位素已在矿床地球化学的研究中得

到初步应用,主要是根据含硒矿物、矿体和围岩中的 Se 同位素组成判别矿床的来源、形成与演化<sup>[18,26,28]</sup>。Rouxel 等<sup>[28]</sup>在对大洋中脊 Lucky strike 热液田近地表硫化物矿物富集成因的研究过程中,使用硒同位素来示踪硒的来源和演化过程。他们发现,黄铁矿/白铁矿中硒含量普遍较低(小于 50 mg/kg),而形成于高温热液流体的黄铜矿中极富集硒(最高可达 1 640 mg/kg),  $\delta^{82/76}\text{Se}$  值的变化范围在 0.04‰ ~ -5.46‰,较大的范围和负值表明热液矿床中硒的来源不能简单用火成岩的淋滤和海水的混合来解释。Rouxel 等<sup>[28]</sup>认为  $\delta^{82/76}\text{Se}$  很可能指示了部分硒来源于热液田底部的黑烟囱以及基岩的淋滤,比较负的  $\delta^{82/76}\text{Se}$  比值则说明硒氧阴离子团经历了无机的还原过程。Wen 与 Carignan<sup>[26]</sup>于 2011 年分别对遵义 Ni-Mo-Se 多金属矿床、拉尔玛 Au-Se 矿床、渔塘坝 Se 矿床中的 Se 同位素进行了研究。他们发现,遵义 Ni-Mo-Se 多金属矿床中 Se 同位素的变化为 -1.6‰ ~ 2.4‰(均值为 0.6‰),母岩的同位素组成为( $0.2 \pm 1.3$ )‰,硒矿脉为( $0.7 \pm 1.5$ )‰,与大洋沉积物( $-0.3 \pm 2.0$ )‰相近,其成因很可能与大洋热液活动有关。拉尔玛 Au-Se 矿床中 Se 同位素的变化为 -3.8‰ ~ 5.4‰,均值为 0.3‰,结合其他数据,他们认为拉尔玛 Au-Se 矿床中硒在经历了氧化还原的反应后发生了再分配,由此导致了硒同位素的动力分馏。渔塘坝 Se 矿床中 Se 的同位素变化巨大,Wen 与 Carignan<sup>[26]</sup>对该矿体中  $\delta^{82/76}\text{Se}$  的报道值 -12.77‰ ~ 4.93‰,认为矿体中硒的富集主要是表生氧化还原反应引起的。Zhu 等<sup>[18]</sup>在渔塘坝 Se 矿化体的风化剖面中发现了  $\delta^{82/76}\text{Se}$  存在 -12.40‰ ~ 11.37‰ 变化范围,但其均值为( $0.45 \pm 5.77$ )‰,与新鲜页岩中( $0.40 \pm 0.71$ )‰ 的变化一致。由此认为,该风化剖面中富集的硒主要来源于上覆岩石的风化淋滤,而后随着近地表地下水在剖面处的上下波动,经历了相对封闭体系内多次氧化还原的循环过程,局域环境内 Se 的再分布导致了局部地段硒的极具富集。同时,Zhu 等<sup>[18]</sup>用数学模型模拟了硒同位素的分布趋势,指出矿化体的富集部位多在潜水面附近。

## 5.3 硒同位素在环境地球化学中的应用

表生环境中硒的地球化学过程较为复杂,包括硒氧阴离子团的氧化、还原、吸附、吸收、挥发与沉淀等作用。由于 Se(IV)和 Se(VI)的无机或生物还原可引起较大的 Se 同位素分馏,而其他作用过程如吸

附、沉淀、生物同化等均是微小或基本不发生同位素分馏<sup>[9-10,16]</sup>,且 Se(IV)和 Se(VI)的还原也存在 Se 同位素分馏程度的差异,因此可以根据总硒及不同形态 Se 的同位素数据特征厘清不同 Se 的地球化学过程或来源。Johnson 等<sup>[29]</sup>于 2000 年首次将 Se 的同位素比值用于环境的研究。他们选择的研究地点是美国三藩市海湾三角洲 Carquinez 地区的炼油厂,对该厂的沉积物、水和炼油排出物进行了硒同位素的调查。他们发现相对于海湾水硒的同位素,沉积物总硒和元素态硒的  $\delta^{82/76}\text{Se}$  稍低;河水和炼油厂排除物的  $\delta^{82/76}\text{Se}$  值无明显差异,均为 3.9‰~8.2‰,由此推测海湾水与炼油厂排出物可能同源,且在迁移过程中无明显的 Se 同位素分馏。同时,通过对 MRP 沉积物中可提取态 Se(0)的同位素组成测定发现,与上层水体中 Se 的同位素组成相差不大,认为 MRP 沉积物中 Se(0)可能有两种来源:(1)上层水中的 Se(IV)扩散到沉积物空隙中还原成 Se(0);(2)植物、藻类凋零腐化释放出有机 Se(-II)氧化形成的 Se(0)。于是 Ellis 与 Johnson<sup>[22]</sup>于 2003 年研究了泥浆中微生物群落对 Se(IV)的还原,发现该还原过程能产生较大的分馏, $\epsilon$  值可达 8.3‰~8.6‰。由此,他们推断 MRP 沉积物中 Se(0)只能来自于植物、藻类凋零腐化释放出的有机 Se(-II)。Herbel 等<sup>[39]</sup>也在加州 San Joaquin 谷富硒灌溉水流经的湿地系统进行了类似研究。他们发现,湿地沉积物中还原态硒的富集主要来自植物和藻类同化吸收硒后的凋零与矿化,这个过程中硒同位素只存在微小的分馏。为验证这一认识,Clark 和 Johnson<sup>[31]</sup>又在 Sweitzer 湖进行了湖水中不同形态硒和沉积物中硒同位素特征的研究,认为由于水体硒的库效应,水—沉积物界面的微生物还原不足以引起水体硒同位素的较大变化,沉积物与水体中 Se(VI)的  $\delta^{82/76}\text{Se}$  值间无显著差异。近期,朱建明等<sup>[41]</sup>通过湖北恩施地区富硒碳质岩系的风化剖面,系统调查了表生及近地表环境中硒的同位素变化,发现断层带、潜水面或渗流带区硒同位素存在氧化还原反应导致的强烈分馏;而在地表氧化带,水体硒与基岩之间的  $\delta^{82/76}\text{Se}$  差值可达 3.0‰左右,新鲜岩石与风化岩石间存在约 2.0‰左右的差异,这表明地表水系倾向具有较重的硒同位素比值。

## 6 结论与展望

MC-ICPMS、氢化物发生系统(HG)和自动进

样器的联机,成功实现了 Se 同位素的在线联机分析,极大改善了 Se 同位素的分析效率和精度。目前不同地质储库中 Se 同位素的分布和 Se 同位素的分馏体系已基本构建。陨石与岩浆岩中的 Se 同位素组成相对比较均一,而沉积岩、沉积物和土壤中的 Se 同位素组成变化较大,河流水体中相对富集 Se 的重同位素,海洋中 Se 的同位素组成还未见报道。Se 同位素的分馏主要发生在生物与非生物的还原过程,而氧化、吸附、植物与浮游生物的同化吸收、甲基化等过程中 Se 的同位素分馏相对较小,但这些过程的分馏程度还尚不明确。近期研究表明,铁氧化物对 Se(IV)、Se(VI)吸附导致的同位素分馏相对较大,而其他氧化物、黏土矿物等相对较小或无分馏,除有机质吸附或与硒氧阴离子团络合产生的分馏不甚明晰需要进一步研究外,氧化还原与铁氧化物吸附过程是制约地表环境中 Se 同位素分馏的主要机制。Se 同位素已用于古海洋环境演化、成矿物质来源和生物地球化学过程的示踪,但由于黑色岩系中 Se 同位素变化的机理复杂性,尚未明确是否可用于古海洋还原环境指示的确定指标。然而,近地表环境中 Se 同位素存在的强烈分馏,以及 Se(IV)、Se(VI)地球化学行为的差异性,极可能能够指示大陆地表发生的氧化还原事件。Se(IV)的易吸附或沉降,Se(VI)的稳定与易迁移性,使河流相倾向富集 Se 的重同位素。由此,伴随地表氧逸度的升高,Se 同位素应该有其自己的演化特性,但如何寻找合适的沉积记录,以及在沉积记录中鉴别 Se 的形态并进行相应形态 Se 的同位素分析,进而与重大地质事件相联系,仍是 Se 同位素地球化学研究必须面临的挑战。随着 Se 分馏机制的进一步阐明,特别是有机质吸附、植物吸收和氧化过程中 Se 同位素分馏的进一步厘定,Se 同位素有可能在地球、环境、农业与生命科学中得到更为广泛的应用。

## 参考文献

- [1] WHO. Environmental Health Criteria: Selenium Environmental Health Criteria[M]. Geneva: World Health Organization, 1987: 1-110.
- [2] Fordyce F. Selenium geochemistry and health[J]. Ambio, 2007, 36: 94-97.
- [3] Finkelman R B, Belkin H E, Zheng B S. Health impacts of domestic coal use in China[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 1999, 96: 3427-3431.

<http://www.earthsciencefrontiers.net.cn> 地学前缘,2015,22(5)

- [4] Herring J R. Selenium geochemistry: A conspectus[M]//Severson R C, Fisher J R, Scott E, et al. Proceedings of the 1990 Billings Land Reclamation Symposium on Se in Arid and Semiarid Environments, Western United States. Denver: US Geological Survey, Circular 1064, 1991: 7-24.
- [5] Williams P N, Lombi E, Sun G X, et al. Selenium characterization in the global rice supply chain[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43: 6024-6030.
- [6] Winkel L H E, Johnson C A, Lenz M, et al. Environmental selenium research: From microscopic processes to global understanding [J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46: 571-579.
- [7] Elrashidi M A, Adriano D C, Workman S M, et al. Chemical-equilibria of selenium in soils: A theoretical development [J]. Soil Science, 1987, 144: 141-152.
- [8] Balistrieri L S, Chao T T. Adsorption of selenium by amorphous iron oxyhydroxide and manganese-dioxide [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1990, 54, 739-751.
- [9] Johnson T M. A review of mass-dependent fractionation of selenium isotopes and implications for other heavy stable isotopes[J]. Chemical Geology, 2004, 204: 201-214.
- [10] Johnson T M, Bullen T D. Mass-dependent fractionation of selenium and chromium isotopes in low-temperature environments[J]. Reviews in Mineralogy & Geochemistry, 2004, 55: 289-317.
- [11] Krouse H R, Thode H G. Thermodynamic properties and geochemistry of isotopic compounds of selenium[J]. Canadian Journal of Chemistry, 1962, 40(2): 367-375.
- [12] Rees C B, Thode H G. Selenium isotope effects in the reduction of sodium selenite and of sodium selenate[J]. Canadian Journal of Chemistry, 1966, 44: 419-427.
- [13] Rashid K, Krouse H R. Selenium isotopic fractionation during  $\text{SeO}_3^{2-}$  reduction to  $\text{Se}^0$  and  $\text{H}_2\text{Se}$ [J]. Canadian Journal of Chemistry 1985, 63: 3195-3199.
- [14] Rouxel O, Ludden J, Carignan J, et al. Natural variations of Se isotopic composition determined by hydride generation multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2002, 66: 3191-3199.
- [15] 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]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2008, 36: 1385-1390.
- [16] Johnson T M, Herbel M J, Bullen T D, et al. Selenium isotope ratios as indicators of selenium sources and oxyanion reduction[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1999, 63: 2775-2783.
- [17] Li X, Liu Y. Equilibrium Se isotope fractionation parameters: A first-principles study[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2011, 304: 113-120.
- [18] 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]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2014, 126: 228-249.
- [19] Pogge P A E, Strandmann V, Coath C D, et al. Analysis of mass dependent and mass independent selenium isotope variability in black shales[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2014, 29: 1648-1659.
- [20] Carignan J, Wen H J. Scaling NIST SRM 3149 for Se isotope analysis and isotopic variations of natural samples[J]. Chemical Geology, 2007, 242: 347-350.
- [21] Young E D, Galy A, Nagahara H. Kinetic and equilibrium mass-dependent isotope fractionation laws in nature and their geochemical and cosmochemical significance[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2002, 66: 1095-1104.
- [22] Ellis A S, Johnson T M, Bullen T D, et al. Stable isotope fractionation of selenium by natural microbial consortia[J]. Chemical Geology 2003, 195: 119-129.
- [23] Elwaer N, Hintelmann H. Comparative performance study of different sample introduction techniques for rapid and precise selenium isotope ratio determination using multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP/MS) [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2007, 389: 1889-1899.
- [24] Stüeken E E, Foriel J, Nelson B K, et al. Selenium isotope analysis of organic-rich shales: Advances in sample preparation and isobaric interference correction[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2013, 28: 1734-1749.
- [25] 罗泰义, 宁兴贤, 罗远良, 等. 贵州遵义早寒武世黑色岩系底端的超常富集[J]. 矿物学报, 2005, 25(3): 276-282.
- [26] Wen H J, Carignan J. Selenium isotopes trace the source and redox processes in the black shale-hosted Se-rich deposits in China [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2011, 75: 1411-1427.
- [27] Mitchell K, Mason P R D, Cappellen P V, et al. Selenium as paleo-oceanographic proxy: A first assessment[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2012, 89: 302-317.
- [28] Rouxel O, Fouquet Y, Ludden J N. Subsurface processes at the Lucky Strike hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge: Evidence from sulfur, selenium, and iron isotopes [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2004, 68: 2295-2311.
- [29] Johnson T M, Bullen T D, Zawislanski P T. Selenium stable isotope ratios as indicators of sources and cycling of selenium: Results from the northern reach of San Francisco Bay[J]. Environmental Science & Technology, 2000, 34: 2075-2079.
- [30] Clark S K, Johnson T M. Effective isotopic fractionation factors for solute removal by reactive sediments: A laboratory

- microcosm and slurry study[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42: 7850-7855.
- [31] Clark S K, Johnson T M. Selenium stable isotope investigation into selenium biogeochemical cycling in a lacustrine environment: Sweitzer Lake, Colorado[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2010, 39: 2200-2210.
- [32] Schilling K, Johnson T M, Wilcke W. Selenium partitioning and stable isotope ratios in Urban Topsoils[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2011, 75: 1354-1364.
- [33] Wang X, Johnson T M, Ellis A S. Equilibrium isotopic fractionation and isotopic exchange kinetics between Cr(III) and Cr(VI)[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 153: 72-90.
- [34] Wang X, Johnson T M, Lundstrom C C. Isotope fractionation during oxidation of tetravalent uranium by dissolved oxygen[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 150: 160-170.
- [35] Johnson T M, Bullen T D. Selenium isotope fractionation during reduction by Fe(II)-Fe(III) hydroxide-sulfate (green rust)[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67: 413-419.
- [36] Mitchell K, Couture R M, Johnson T M, et al. Selenium sorption and isotope fractionation: Iron(III) oxides versus iron(II) sulfides[J]. *Chemical Geology*, 2013, 342: 21-28.
- [37] Herbel M J, Johnson T M, Oremland R S, et al. Selenium stable isotope fractionation during bacterial dissimilatory reduction of selenium oxyanions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64: 3701-3709.
- [38] Schilling K, Johnson T M, Wilcke W. Isotope fractionation of selenium during fungal biomethylation by *Alternaria alternata*[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45: 2670-2676.
- [39] Herbel M J, Johnson T M, Tanji K K, et al. Selenium stable isotope ratios in agricultural drainage water systems of the western San Joaquin Valley, CA[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2002, 31: 1146-1156.
- [40] Hagiwara Y. Selenium Isotope Ratios in Marine Sediments and Algae; A Reconnaissance Study[D]. Urbana: University of Illinois at Urbana-Champaign, IL, USA, Master Science Thesis, 2000: 1-221.
- [41] 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): 1-6.
- [42] Wen H J, Carignan J, Chu X L. Selenium isotopes trace anoxic and ferruginous seawater conditions in the Early Cambrian[J]. *Chemical Geology*, 2014, 390: 164-172.