陕西紫阳富硒地层硒赋存形式及地球化学意义研究

周徐维¹,田 欢²,谢淑云¹,Diego Armando Pinzon Nunez¹,马真真²,张宏宇³

(1. 中国地质大学(武汉)地球科学学院,湖北 武汉 430074;2. 中国地质大学(武汉) 材料与化学学院,湖北 武汉 430074;3. 西北大学大陆动力学国重实验室,陕西 西安 710069)

[摘 要] 硒是与生物密不可分的微量元素,其含量和赋存形态对人们的生产生活至关重要,本 文选择典型富硒地区陕西紫阳,测定该地区地层中29个不同岩性岩石样品的Se含量,探明了该 区岩石组合主要以富硒的碳质板岩、硅质岩、黑色页岩和含黄铁矿煤样为主,而在灰岩中硒的富 集程度不强。选取14个典型富硒岩石和煤样品,通过四步五态顺序提取法,阐明了硒的五种赋 存形态特征及其环境地球化学意义:陕西紫阳地区岩石硒形态以硫/硒化物结合状态为主,残渣 态、有机结合状态硒次之,紫阳地区沉积环境偏还原性。本文为深入认识陕西紫阳地区富硒岩 石硒含量和硒迁移转化行为及富硒矿产资源综合开发利用提供了数据基础和理论指导。 [关键词]陕西紫阳;富硒地层;硒含量;硒形态;四步五态顺序提取法

[中图分类号]P53;P595;P618.76 [文献标识码]A [文章编号]1000-5943(2023)01-78-10

1 引言

自然存在的元素硒(Se),原子序数 34,属于元素 周期表 VIA 族,具有介于金属和非金属之间的化学 和物理性质。元素硒于 1817 年由瑞典化学家 Jons Jacob Berzelius 首次发现,具类似于硫的化学性质。 硒四种氧化态存在于自然界中:硒化物(-2)、硒元素 (0)、亚硒酸盐(+4)和硒酸盐(+6)(Habib et al., 2019)。岩石、土壤、水、空气和动植物组织均含有硒 (陈俊良,2018;Fan Haifeng et al.,2011),硒主要来源 于地层岩石,再从岩石中迁移到土壤和生物体以及 环境中(郭宇,2012;Floor,2012)。硒在地层中通常分 散在其它矿物和介质中,很难形成独立矿物(Luo Kunli et al.,2004; Fordyce,2013)。

使用逐渐增强的萃取剂来溶解来自不同来源

的元素,适用于地层中硒的顺序提取,并可以提供 有意义的结果。硒存在多种氧化状态,且保留机 制有所不同,因此样品中硒的选择性去除较为复 杂(Feng Caixia et al., 2012; Hao Litao et al., 2021)。大多数提出的硒提取方案都未使用标准 参考化合物或添加已知硒形态含量的物质来计算 提取效率(侯军宁,1990;Fordyce,2007)。目前多 运用氢化物生成原子吸收光谱法测定硒(Feng Caixia et al.,2004);由于 ICP-MS 检出限低、准确 度高,且测定 Se 的误差较 AFS 更低,本文拟采用 ICP-MS 测定硒含量及硒各形态含量,同时测定已 知硒浓度标准物质,用于未知岩石样品中硒含量 和形态样品的分析。

硒各形态的提取方法经历了不同的阶段,早期的三步状态提取法已不再被使用,现多使用五步提取法(瞿建国等,1997;Tessier,1979)、六步提

[[]收稿日期]2022-11-12 [修回日期]2023-01-20

[[]基金项目]国家自然科学基金青年基金项目"紫阳下寒武统黑色岩系内富硒黄铁矿形成机理研究"(42003035)和"中央 高校基本科研业务费专项资金资助项目"(CUG170104)联合资助。

[[]作者简介]周徐维(2000—),女,硕士,研究生在读,主要研究方向为地球化学。E-mail:1518037988@qq.com。

[[]通讯作者]谢淑云(1976—),女,博士,教授,主要研究方向为农业地球化学、油气储集体非均质性和勘查地球化学。 E-mail:tinaxie@cug.edu.cn。

取法(吴少尉等,2002; Martens, 1997)、七步提取 法(朱建明等,2017; Keskinen et al.,2009)。本文 拟采用四步五态连续化学浸提技术(Favorito et al.,2017),利用顺序提取富硒岩石中硒五种结合 态:水溶态硒、可交换态硒、有机结合态硒、硒/硫 化物结合态硒、残渣态硒,进而为研究区硒的沉积 环境演化等提供新的依据。

2 研究区概况

研究区位于陕西省南部的紫阳县,总面积

2 204 km²,介于东经 108°06′~108°43′,北纬 32° 08′~32°49′之间,北有秦岭,南有巴山(田欢, 2004)。该地区气候怡人,属亚热带气候,冬暖夏 凉全年平均气温介于12.1℃~15.7℃之间。境内 水资源充沛,年平均降水 700~1 100 mm,夏季容 易发生洪水和雨涝灾害。

紫阳地区在构造上位于东秦岭褶皱带紫阳地 垒内。研究区上元古界——侏罗系沿 NW-SE 向出 露(图1)。这里的寒武系地层受一系列北西向断 裂的切割,包括城口中堡断裂、洪春坝-曾家坝断 裂和安康断裂(Fang Weixuan et al.,2002)。



图1 紫阳构纲要图(三秦游综合,2011)

1—可上-鸡心岭褶皱束;2—高滩-兵房于褶皱束;3—杂阳-平利褶皱束;4—区域性大断裂;5—复合断层;6—逆断层; 7—正断层;8—性质不明断层;9—向斜轴线;10—背斜轴线;11—倒转向斜;12—倒转背斜;13—采样点(毛坝、瓦庙镇) Fig. 1 Schematic diagram of Ziyang composition

研究区下寒武统富硒地层露头覆盖全县(张 建东等,2017)。本文所采样品为来自下寒武统 地层的岩石样品和采自志留系地层的煤样。本区 寒武系地层主要由富硒凝灰岩、碳质板岩和碳酸 盐岩与多层岩煤互层组成。不整合上覆新元古代 (震旦系)灰岩,主要为鲁家坪组和箭竹坝组地 层。鲁家坪组下部为略变质的海相沉积组(张烨 等,2022),厚约700~900 m,主要由黑色硅质和 碳质板岩组成,含煤和黄铁矿层。上覆尖竹坝组 主要由黑色或深灰色泥质泥晶组成,尤其集中在 组上部(雒昆利,2006)。

3 主要方法与实验过程

3.1 样品采集

本次采集样品均位于陕西省安康市紫阳县。 紫阳县毛坝镇和瓦庙镇是我国两个典型富硒研究 区,为硒矿床主要分布地(田欢,2017),因此选择毛 坝镇和瓦庙镇为采样区。采样位置大概均位于同 一倾斜剖面上,岩石样品均采自不同岩层。毛坝镇 采样位置点如图 2 所示,初始位置位于一户房屋 处,该地经纬度为 32°18.179N,108°13.929E,当地 海拔为-586 m,采样位置大致位于同一倾斜剖面 上,向上延伸至海拔为-544 m 处,采样剖面为鲁家 坪组地层,给采样样品编号为 MB01-15 共 15 个岩 石样品,3 个煤样编号 XA01-03;在瓦庙镇采样位置 起始点经纬度为 32°23.491N,108°7.584E,沿同一 剖面不同岩层采样,编号为 WM01-06 共 6 个岩石 样品,3 个煤样编号为 TJG01-03。

实验选择 14 个岩石样品,为 XA01-XA03、 WM01-WM05、MB-5-01-MB-5-03、TJG-01-TJG -03;选择 2 个标准样品 HY、MIX。上述样品中其 中选择 XA01、WM01、TJG-01 岩石样品和标准物 质分别设置 3 个平行样,总计准备样品份数为 30 份。其中 HY 和 MIX 为实验室内部标准样品,为 国家标准物质候选物。XA 和 TJG 代表该地区志 留系地层中的煤样,WM 代表紫阳县瓦庙镇采集 岩石样品,MB 代表紫阳县毛坝镇采集岩石样 品,均为鲁家坪组地层样品。针对硒的五种赋存 形态,按照五步顺序提取依次编号,利用 HG-AFS、ICP-MS 测样,总计测样>150 次。



Fig. 2 Schematic map of sampling location of Maoba Town, Ziyang County

3.2 样品前处理

将采集的岩石样品风干,去除杂质,粗碎后, 将之破碎为1~3 cm 大小,用四分法分选 200 g 样品(张忠等,1997),粉碎至 200 目,装袋,并 编号。

试样在电热鼓风干燥箱中(105℃±2℃)干燥2~4h,冷却至室温,称样0.500g。

本文在实验过程中采用空白对照和标准物 质对照,加入了 HY、MIX 实验室内部标准(马真 真,2015),称取相同的量。

3.3 硒形态提取

本文采用改进过后的四步五态顺序提取法 提取岩石中硒的赋存状态(如图 3),能够有效顺 序提取和测定岩石样品中的硒含量(张烨等, 2022)。首先使用含硒标准物质验证该方法的 有效性,并应用于未知样品的硒含量测定。提取 步骤和试剂:1)超纯水提取水溶态硒。2) 0.1mol/L K2HPO4-KH2PO4(pH=7)缓冲溶液 萃取可交换态硒。3)0.1 mol/L NaOH 萃取碱溶 性有机硒。4)0.5g KCIO3 固体粉末和 10ml 浓 HCI 的混合物萃取硫化物/硒化物和单质硒。5) HNO3、HF 和 HCIO4 三种酸混酸消解残渣态硒 (李欣桐等,2020)。试料称重后,按照顺序提取 5 种硒形态。



Fig. 3 Four-step five-state sequential extraction method (after Tang Mulan, 2018)

4 结果与讨论

4.1 总硒含量

通过 AFS 测定所采全部样品总硒含量,使用 ICP-MS 测定部分样品五种硒形态含量,探究不 同岩性 Se 含量的分布特征、硒赋存形态分布特 征。根据对不同地层不同岩性的岩石进行 AFS 总硒分析得到的结果如表1所示。

表1 所有岩石样品中总硒含量

(据中国地质大学(武汉)材料与化学学院测试)

Table 1 Total selenium content in all rock samples (after the test of Faculty of Material Science and Chemistry, CUG)

		• •		•	• • •
编号	岩性	Se含量(×10 ⁻⁶)	编号	岩性	Se 含量(×10 ⁻⁶)
Mb01	灰岩	0.31±0.14	Mb14	灰色页岩	0. 58
Mb02	碳质板岩	6.45	Mb15	黑色页岩	3.22
Mb03	黑色板岩	43.89	XA01	煤(含黄铁矿)	36. 0±1. 95
Mb04	灰岩	2.17	XA02	煤(含黄铁矿)	33.60
Mb5-01	碳质板岩	71.14	XA03	煤(含黄铁矿)	49.31
Mb5-02	黑色板岩	86.77	WM01	碳质板岩	126±9.83
Mb5-03	硅质岩	4.42	WM02	黑色板岩	36.28
Mb06	碳质板岩(夹石煤)	11.75	WM03	硅质岩	23.95
Mb07	灰岩	1.37	WM04	硅质岩	438.40
Mb08	碳质板岩	28.80	WM05	黑色页岩	14.72
Mb09	碳质板岩	15.19	WM06	碳质板岩	14.13
Mb10	白云质灰岩	6.27	TJG01	煤(含黄铁矿)	22.56
Mb11	硅质岩	4.12	TJG02	煤(含黄铁矿)	28.67
Mb12	碳质板岩	25.35±0.67	TJG03	煤(含黄铁矿)	44.29
Mb13	灰色页岩	9.70			

从表中可以看出, Mb01、Mb04、Mb5-03、 Mb07、Mb11、Mb14、Mb15 这三处采集到的岩石 样品总硒含量较低,岩性主要为灰岩、硅质岩、灰 色页岩,而其它岩性的岩石样品中硒含量均较 高,尤其是 Mb03、Mb05-1、Mb05-2,岩性主要为 碳质板岩:在瓦庙镇采集的6个岩石样品中,其 主要岩性为碳质板岩、硅质岩、黑色页岩。从 WM01-WM06 这 6 个样品的总硒含量测量结果 来看,其地层中均富含硒,其中 WM-04 硒含量 高达438.40×10⁻⁶。该地区硒元素元素丰度显 著高于地壳平均水平,为区域富集(Maka et al., 2020)。富硒岩性主要为碳质板岩和黑色页岩: 在 MB5-03 和 MB11 号样品中硒含量为 4.42× 10⁻⁶和 4.12×10⁻⁶.在 WM03 中为 23.95×10⁻⁶. 在 WM04 中为 438.40×10⁻⁶, WM03 和 WM04 样 品来自同一位置,同为硅质岩,其硒含量差异较 大,可能与其不同层位的硅质岩的形成成因差异 有关(Matamoros-Veloza et al., 2014)。鲁家坪组 普遍富硒是学界共识,但其层位硒含量分布并不是 均匀的,早期学者详细研究了紫阳下寒武鲁家坪组 地层,厘定了地层厚度、矿物组成和硒含量特征(維 昆利,2006;Tian Huan et al.,2020)。我们样品的高 硒含量可能跟岩层中局部富黄铁矿等硫化矿和煤 层有关(Tian Huan et al.,2016),这为今后研究岩 石成因与硒含量的关系提供了一定的数据支撑。 从采集的6个煤样的总硒测量结果来看,其总硒含 量均远高于平均煤样中的硒含量,这与前人等的研 究结果一致(陈萍,2002)。

对 29 个代表性岩石样品的硒含量进行分析 得出,硒的富集具有严格的沉积地层富集特征。 从表中不难看出,在碳质板岩、黑色页岩和煤样中 总硒含量稳定较高,在硅质岩中含量差距较大,而 在灰岩、灰色页岩中总硒含量较低。

4.2 硒形态分析

表 2 列出了利用 ICP-MS 测定的硒形态分析 数据,其中所有的平行样品均计算了平均值显示 在表 3 中。

表 2 岩石样品中硒各形态含量总表(×10⁻⁶)

(据中国地质大学(武汉)材料与化学学院测试)

Table 2 Total table of selenium content by morphology in rock samples ($\times 10^{-6}$)

编号	水溶态	可交换态	有机结合态	硫/硒化物 结合态	残渣态	总硒	标准总硒	提取回收率
HY	59.75	85.03	305.27	95.21	50.12	595.37	619.00	96.18
MIX	58.24	67.08	285.92	82.29	67.67	561.20	619.00	90.66
MB-5-01	4.18	4.40	45.70	15.61	3.86	73.75	71.14	103.67
MB-5-02	3.20	3.19	15.94	60.75	13.15	96.23	99.64	96.58
MB-5-03	0.53	0.32	0.57	2.11	0.06	3. 58	4.42	81.07
XA-01	2.40	1.27	3.74	20. 57	8.33	36. 31	36.01	100.83
XA-02	1.03	1.33	3.56	17.25	10.49	33.66	33.60	100.16
XA-03	1.93	1.70	3.93	20.37	7.14	35.07	33.44	104.87
WM-01	6.56	8.64	70.32	31.32	13.97	130.81	125.61	104.14
WM-02	3.35	4.08	13.37	23.04	7.31	51.14	37.53	136.27
WM-03	0.37	1.78	4.79	12.69	1.69	21.31	23.95	89.01
WM-04	22.40	29.71	149.05	176.31	28.82	406.28	438.40	92.67
WM-05	0.11	0.81	6.16	5.04	2.38	14.49	14.72	98.48
TJG-01	0.00	0.00	0.51	12.45	10. 23	23.18	22.56	102.75
TJG-02	0.81	1.01	2.81	10.58	8.20	23.41	24.74	94.64
TJG-03	0.08	0. 59	2.35	20.07	11.01	34.09	31.20	109.23

表 3 实验室内部标准 HY、MIX 硒形态推荐值(马真真,2015)

Table 3 Recommended values of HY and MIX selenium forms in laboratories(after Ma Zhenzhen, 2015)

测试参数	水溶态硒	可交换态硒	有机结合态硒	硒/硫化物 结合态硒	残渣态硒	总硒
单位	mg∕ kg	mg∕ kg	mg⁄ kg	mg∕ kg	mg/kg	mg∕kg
平均值	50.7	96.9	327.0	101.0	49.5	619.0

续表						
测试参数	水溶态硒	可交换态硒	有机结合态硒	硒/硫化物 结合态硒	残渣态硒	总硒
定值推荐值	50±5	93±6	320±20	101±7	49±4	629±5
相对标准偏差(RSD%)	7.31	4.10	2.03	4.98	4.59	5.92

实验所测的标准物质 HY 得出的结果与富硒 岩石混合样(HY、MIX)形态推荐值(马真真, 2015)接近(表 3),测量的水溶态的值为 59.75× 10^{-6} ,标准值为(50±5)× 10^{-6} ;可交换态硒含量为 85.03× 10^{-6} ,标准值为(93±6)× 10^{-6} ;有机结合态 硒含量为 305.27× 10^{-6} ,标准值为(320±20)× 10^{-6} ;硒/硫化物结合态硒含量为 95.21× 10^{-6} ,标 准值为(101 ± 7)× 10^{-6} ;残渣态硒为 50.12× 10^{-6} ,标 准值为(49 ± 4)× 10^{-6} ;总硒含量为 595.37× 10^{-6} ,标准总硒为标准为(629 ± 5)× 10^{-6} ,其硒的提 取回收率也高达 96.18%。总体来说用 ICP-MS 测量的数据值接近标准值,证明实验数据可靠。

4.2.1 水溶态硒

根据表 2 可看出水溶态硒含量高的为 WM-04 样品,含量>20×10⁻⁶,对于地壳平均硒含量来 说相对偏高,但对于总硒含量来说较低;而 WM01、WM02、MB5-01、MB5-02、XA-01、XA-03 样品中水溶态硒含量较低,均低于 10×10⁻⁶;WM-03、WM-05、MB5-03、TJG-02、TJG-03、XA-02 样 品中水溶态硒含量极低;在 TJG-01 中未检出水溶 态硒。

水溶态硒主要存在形式是 SeO₄²⁻,水溶态硒 又叫可利用硒(曾庆良等,2018;Petrovi,2021),是 可以被植物吸收利用形态的硒。水溶态含量高的 岩石岩性主要为硅质岩,其次为碳质板岩和含黄 铁矿的煤样。水溶性硒含量被用作风化程度的指 标(洪万华等,2021;Qin Haibo et al.,2017),研究 数据表明,在富硒地层岩石中,所测量的大多数样 品中水溶态硒含量却均较低,说明岩石样品较为 新鲜,未经过强烈风化作用和淋滤作用。

4.2.2 可交换态硒

根据表 2 可见可交换态硒含量高的为 WM-04 样品,接近 30×10⁻⁶,为可交换态硒含量高的样 品;其次为 WM-01、WM-02、MB5-01、MB5-02 样 品,而 WM-03、WM-05、MB5-03、TJG-02、TJG-03、XA-01、XA-02、XA-03 样品中硒含量低;在 TJG-01 中未检出可交换态硒。但各样品可交换 态硒含量在其总硒含量中占比相对较少。可交换 态 Se 中主要是 SeO₃²⁻,可交换态硒也为有效态 硒,可被植物吸收利用(Wen Hanjie,2002),其提取结果同水溶态硒一样,在总硒含量中占比较低, 说明表明富硒岩石风化程度不高,相对新鲜,且硒 元素迁移到土壤及环境中可供动植物吸收利用含 量很低(Tessier,1979)。

4.2.3 有机结合态硒

根据表 2 可见有机结合态硒含量高的为 WM -04 样品,接近 150×10⁻⁶,在总硒含量中占比较大;其次为 WM-01、MB5-01 样品,均>50×10⁻⁶; 而 WM-02、WM-03、WM-05、MB5-02、TJG-02、 TJG-03、XA-01、XA-02、XA-03 样品中有机结合 态硒含量相对较低;在 MB-5-03、TJG-01 中有机 结合态硒相对极低。

黑色页岩和硅质岩的有机结合态 Se 的含量与 之前加州 Moreno 和 Kreyenhagen 页岩的结果一致。 与南达科他州和怀俄明州的 Smoky Hill 和 Sharon Springs Member 页岩、中国南方渔塘坝地区和准义 地区的黑色页岩和硅质岩、以及位于圣华金河谷 Tulare 湖流域的两个运行中的蒸发盆地的沉积物 一致(Matamoros-Veloza, 2014)。这一结果表明,生 物吸收/吸附硒的程度对于现代和古代沉积物来说 是相当稳定的。有机结合态可用作研究在有关硒 的分布与硒从地层到环境迁移方面的问题。

4.2.4 硒化物/硫化物结合态

根据表2可见WM-04样品中硫/硒化物结合 态硒含量高,接近180×10⁻⁶;其它样品中硫/硒化 物结合态含量较高,但在WM5-03样品中硫/硒 化物结合态含量低。

实际上,硫/硒化物结合态和单质态是两个独 立的形态。目前有研究表明,某些厌氧菌具有在 有机质代谢和成岩过程中将 Se(0)还原为 Se (-2)的能力(赵万伏 等,2018;Tang Mulan et al., 2020)。在紫阳地区,这两态可合并为硒化物/硫 化物结合态硒,忽略单质硒态。与有机质相关的 硒含量相比,与硫化物/硒化物相关的硒含量最 大,表明该单元中硒的异化还原可能是主要机制。 表 2 中硫化物/硒化物结合态的硒是总硒的主要 组分,表明在地球化学循环过程中,还原环境和硫 化物的形成对硒的沉积起重要作用。

4.2.5 残渣态硒

根据表 2 可见残渣态硒含量,WM-04 样品残 渣态硒含量高,接近 30×10⁻⁶;其次为 WM-01、WM -02、MB5-02、TJG-01、TJG-02、TJG-03、XA-01、 XA-02、XA-03 样品中残渣态硒含量均在 5×10⁻⁶ ~15×10⁻⁶之间;而 WM-03、WM-05、MB5-01、 MB5-03 样品中该状态硒含量相对较低。残渣态 硒的含量在样品中含量差距较大,但均相对于总 硒含量来说较少,但与水溶态和有机结合态硒相 比含量更高。该形态的硒难以提取,一般为不能 为植物所吸收利用的硒。由此可看出,岩石中的 硒不易迁移(张宏宇,2020;Xiao Kongcao et al., 2020),能迁移到土壤及环境中用以动植物吸收的 硒含量很低。

4.2.6 总硒

根据表 2 可见总硒硒含量,WM-04 样品总硒 含量高,值为>400×10⁻⁶;其次为 WM-01、WM-02、MB-5-01、MB-5-02,在 50×10⁻⁶~150×10⁻⁶ 之间;其它岩石和煤样中硒含量均<50×10⁻⁶,相对 较低。但选取的岩石样品总硒含量因岩性的不同 具有较大的变异性,煤和黑色页岩和板岩中硒含 量明显高于碳质灰岩。高总硒样品对应的岩性为 含黄铁矿的硅质岩,在岩石样品 MB-10 和 WM-01 采集过程中均记录含有脉状黄铁矿。这些数 据可能说明在含黄铁矿的硅质岩中易富硒。不同 地区岩石样品 Se 含量差异较大,部分原因可能与 样品位置和岩性有关。

研究表明,深海盆地、区域性同生断陷均有利 于硒的富集。研究区寒武系地层受一系列北西向 断裂的切割,岩石主要为早寒武世-新元古代晚期 鲁家坪组白云岩、灰岩、黑色黄铁矿碳质板岩和火 山凝灰岩。紫阳下寒武统岩石具有明显富集 Se、 As、Cd、Mo、Cu、Cr、Ni、Sb、Ba 等元素的特征。已 有研究认为黑色岩系硒的富集并非偶然,而是由 内部因素控制的,黄铁矿的出现说明富硒地层可 能是由热液作用形成的(Yu Xiaodong,2017)。

4.3 硒赋存形态综合分析

根据各个形态的硒含量与总硒含量比值得出 硒形态百分比,如表4所示。

Table 4 Percentage of selenium speciation in samples(%)						
样品	水溶态	可交换态	有机结合态	硫/硒化物 结合态	残渣态	
HY	10.04	14. 28	51.27	15.99	8.42	
MIX	10.38	11.95	50.95	14.66	12.06	
HN-ZD	2.81	9.94	29.12	4.60	53. 53	
YTB	4.85	15.49	58.19	11.08	10.38	
MB-5-01	5.67	5.97	61.97	21.16	5.23	
MB-5-02	3.33	3.31	16. 57	63.13	13.66	
MB-5-03	14.71	8.86	15.87	58.86	1.69	
XA-01	6. 61	3.49	10. 29	56.65	22.96	
XA-02	3.05	3.95	10. 58	51.25	31.18	
XA-03	5.50	4.85	11.22	58.06	20.37	
WM-01	5.01	6.60	53.76	23.94	10.68	
WM-02	6. 54	7.97	26.15	45.05	14.30	
WM-03	1.73	8.36	22.47	59.53	7.91	
WM-04	5. 51	7.31	36.69	43.40	7.09	
WM-05	0.75	5.58	42.50	34. 78	16.39	
TJG-01	0.00	0.00	2.18	53.69	44.13	
TJG-02	3.45	4.32	12.00	45.21	35.02	
TJG-03	0.23	1.72	6.88	58.87	32.30	

表 4 样品中硒形态百分比表(%) Fable 4 Percentage of selenium speciation in samples(%)

通过表 4 可以得出,这些样品水溶态硒和可 交换态硒含量占比均较低;而 WM-01、WM-04、 WM-05、MB5-01 样品中有机结合态硒占比较高, 尤其是 MB-5-01 号样品占比高达 61.97%,这些 样品对应的岩性为碳质板岩、硅质岩。黑色页岩; XA-01、XA-02、XA-03、WM-02、WM-03、WM-04、WM-05、MB5-02、MB5-03、TJG-01、TJG-02、 TJG-03 等样品的硫/硒化物结合态占比较大,主 要岩性为含黄铁矿的煤样、碳质板岩、硅质岩;在 TJG-01、TJG-02、TJG-03 这些样品中残渣态硒占 比较高,这些样品对应的岩性主要为含黄铁矿的 煤样。

由硒形态图(图4)可得出:与硫化物/硒化物 和单质硒相关的硒在总硒中占主导地位,表明厌氧 细菌的异化还原增强了还原环境(范博伦等, 2017),硫化物的形成对地球化学循环过程中硒的 富集起着重要作用。由此可见,硒形态可能是表征 氧化还原平衡和动力学的重要示踪剂(赵万伏等, 2018;Zhu Jianming et al.,2012),硒形态也可作为重 建沉积过程古氧化还原条件的一个有利指标。





Fig. 4 Selenium morphological distribution in Ziyang, Shaanxi and reference material samples (1:HY;2:MIX;3:HN-ZD;4:YTB;A:MB5-01;B:MB5-02;C:MB5-03;D:XA-01;E:XA-02;F:XA-03;G:WM-01;H:WM02;I:WM03;J:WM04;K:WM05;L:TJG-01;M:TJG-02;N:TJG-03)

其中名为 YTB 的样品采自湖北恩施渔塘坝 地区,经过与前面的陕西紫阳样品的粗略对比可 以发现,恩施样品中硒形态以有机结合态为主,残 渣态硒含量相较于陕西紫阳地区更少。紫阳硒形 态根据岩性不同而异,碳质板岩以主要是硫/硒化 物结合态硒为主,其次为有机结合态硒、残渣态 硒。说明紫阳地区环境较渔塘坝地区可能更偏还 原性。

硒的迁移与其赋存形态密切相关,硒的分布 差异与基岩原始硒含量密切相关(李明龙,2021)。 基岩硒是表层土壤硒的主要来源,但是从地层岩 石中迁移到土壤中的可供植物吸收利用的有效态 硒仅占总硒含量的一小部分。近年来在高硒地 区,黄铁矿、石煤和硒矿的开采导致富硒地层暴露 和风化(何雨帆,2004;Zhu Jianming et al.,2001), 这加速了当地硒的迁移速度和浓度;此外,地下水 的淋滤和侧向运移导致表层以上局部硒的再 富集。

5 结论

本文通过 AFS 总硒含量测量和 ICP-MS 硒形态含量测定,研究了陕西紫阳地区下寒武系地层 岩石样品和志留系煤样的硒总量及形态特征,初步认为:

(1)紫阳下寒武系地层的岩石组合主要以灰岩、碳质板岩、硅质岩、黑色页岩为主,其中碳质板岩、硅质岩、黑色页岩为主,其中碳质板岩、硅质岩、黑色页岩、含黄铁矿煤样均富含硒,而在灰岩中硒的富集程度不强。

(2)陕西紫阳硒赋存形态在不同岩性样品中差 异较大,富硒岩层中以硫/硒化物结合态硒为主,其 次为有机结合态硒、残渣态硒。与硫化物/硒化物 和单质硒相关的硒在总硒中占主导地位,表明厌氧 细菌的异化还原增强了还原环境,地球化学循环过 程中硒的富集与区域硫化物的形成密切相关。

这些结果将对特定富硒地层岩石硒的差异研

究、硒矿床的成因研究、地层中硒赋存形态和硒与 重金属元素相关性研究、及土壤修复治理提供理 论依据。

[参考文献]

- 陈俊良.2018. 富硒碘地区元素形态分布特征及影响因素[D]. 中国地质科学院,(7):1-82.
- 陈萍, 唐修义. 2002. 中国煤中的硒[J]. 中国煤田地质, (S1): 30-33.
- 范博伦,马真真,田欢,等.2017. 密闭消解-氢化物发生-原子荧 光光谱法测定植物中硒[J].理化检验(化学分册),53(08): 905-907.
- 郭宇.2012. 恩施地区硒的地球化学研究及富硒作物栽培实验研究[D]. 中国地质大学,(12):1-107.
- 侯军宁,李继云.1990. 土壤硒的形态及有效硒的提取[J]. 土壤 学报,27(4):405-410.
- 洪万华,苏特,涂飞飞,等.2021. 基于土地质量地球化学方法的硒 元素分布规律和影响因素研究——以铜仁地区为例[J]. 金 属矿山,(12):9.
- 何雨帆.2004. 腐殖酸对水稻土镉的化学行为及植物效应的影响 研究[D]. 广西大学,(4):1-49.
- 雒昆利.2006. 北大巴山区鲁家坪组的厘定[J]. 地层学杂志,30 (2):149-156.
- 李明龙.2021. 表生环境介质中硒与重金属的地球化学特征及生态效应研究[D]. 成都理工大学,(3):1-156.
- 李欣桐,刘孟昭,冷国双,等.2020. ICP-MS和AFS测定地表水中 砷和硒含量的比较[J]. 广州化工,48(6):3.
- 马真真.2015. 富硒岩石标准物质研制及硒形态分析方法研究 [D]. 中国地质大学,(1):1-113.
- 瞿建国,徐伯兴,龚书椿.1997.连续浸提技术测定土壤和沉积物 中硒的形态[J].环境化学,16(3):277-283.
- 田欢.2017. 典型富硒区岩石-土壤-植物中硒的赋存状态及环境 行为研究[D]. 中国地质大学,(1):1-187.
- 唐沫岚,鲍征宇,范博伦,等.2018. 顺序提取分离-氢化物发生-原子荧光光谱法测定富硒土壤中5种形态硒的含量[J]. 理 化检验:化学分册,54(4):5.
- 吴少尉,池泉,陈文武,等.2004. 土壤中硒的形态连续浸提方法的 研究[J]. 土壤,36(001):92-95.
- 张宏宇.2020. 胡敏酸对水稻吸收硒和镉的影响研究[D]. 中国 地质大学, DOI: 10.27492/d. cnki. gzdzu. 2020.000068.
- 张建东,王丽,王浩东,等.2017.紫阳县土壤硒的分布特征研究 [J].土壤通报,48(6):1404-1408.
- 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[J]. 矿物岩石地球化学通报,26(3):209-213.
- 曾庆良,余涛,王锐.2018. 土壤硒含量影响因素及富硒土地资源 区划研究——以湖北恩施沙地为例[J].现代地质,32(1): 105-112.
- 赵万伏,宋垠先,管冬兴,等.2018. 典型黑色岩系分布区土壤重金 属污染与生物有效性研究[J]. 农业环境科学学报,37(7): 1332-1341.
- 张烨,余川,张志平,等.2022. 大巴山北缘下寒武统页岩沉积特征

- 张忠,周丽沂,张勤.1997. 地球化学样品中硒的循序提取技术 [J]. 岩矿测试,16(4):7.
- Fordyce, Fiona. 2007. Selenium Geochemistry and Health [J]. Ambio A Journal of the Human Environment, 36(1):94–97.
- Fordyce. 2013. Selenium deficiency and toxicity in the environment [M]. Essentials of Medical Geology, 375-416.
- Feng Caixia, Liu Jiajun, Hu Ruizhong, et al. 2004. Geochemistry of the Yutangba Se Deposit in Western Hubei, China [J]. Chinese Journal of Geochemistry, 23(3):255-264.
- Favorito J E, Luxton T P, Eick M J, et al. 2017. Selenium speciation in phosphate mine soils and evaluation of a sequential extraction procedure using XAFS[J]. Environmental Pollution, 229:911–921.
- Feng Caixia, Chi Guoxiang, Liu Jiajun, et al. 2012. Geochemical constraints on the origin and environment of Lower Cambrian, selenium-rich siliceous sedimentary rocks in the Ziyang area, Daba region, central China [J]. International Geology Review, 54 (7):765-778.
- Fan Haifeng, Wen Hanjie, Hu Ruizhong, et al. 2011. Selenium speciation in Lower Cambrian Se-enriched strata in South China and its geological implications [J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 75(23):7725-7740.
- Floor G H, Román-Ross G. 2012. Selenium in volcanic environments: A review[J]. Applied Geochemistry, 27(3):517–531.
- Fang Weixuan, Hu Ruizhong, Wu Pengwu. 2002. Influence of Black Shales on Soils and Edible Plants in the Ankang Area, Shaanxi Province, P. R. of China [J]. Environmental Geochemistry & Health,24(1):35-46.
- Habib, Ullah, Guijian, et al. 2019. A comprehensive review on environmental transformation of selenium: recent advances and research perspectives [J]. Environmental Geochemistry and Health, 41 (2):1003-1035.
- Hao Litao, Zhang Jiandong, Zhang Shixi, et al. 2021. Distribution characteristics and main influencing factors of selenium in surface soil of natural selenium-rich area: a case study in Langao County, China[J]. Environmental Geochemistry and Health, 43(4):333 -346.
- Keskinen R, Ekholm P, Yli Halla M, et al. 2009. Efficiency of different methods in extracting selenium from agricultural soils of Finland[J]. Geoderma, 153(1):87–93.
- Luo Kunli, Xu Lirong, Tan Jian'an, et al. 2004. Selenium source in the selenosis area of the Daba region, South Qinling Mountain, China [J]. Environmental Geology, 45(3):426-432.
- Martens D A, Suarez D L. 1997. Selenium Speciation of Soil/Sediment Determined with Sequential Extractions and Hydride Generation Atomic Absorption Spectrophotometry[J]. Environmental Science & Technology, 31(1):133-139.
- Maka B, Tjacd E, Eesb F, et al. 2020. Basinal hydrographic and redox controls on selenium enrichment and isotopic composition in Paleozoic black shales-Science Direct[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 287:229-250.

- Petrovi M. 2021. Selenium; widespread yet scarce, essential yet toxic [J]. The Textbook Journal of Chemistry, 7(11):1-17.
- Qin Haibo, Zhu Jianming, Lin Zhiqing, et al. 2017. Selenium speciation in seleniferous agricultural soils under different cropping systems using sequential extraction and X – ray absorption spectroscopy [J]. Environmental Pollution, 225:361–369.
- Tian Huan, Ma Zhenzhen, Chen Xiaolei, et al. 2016. Geochemical Characteristics of Selenium and Its Correlation to Other Elements and Minerals in Selenium – Enriched Rocks in Ziyang County, Shaanxi Province, China [J]. Journal of Earth Science, 27(5): 763–776.
- Tian Huan, Xie Shuyun, John M, et al. 2020. Distributions of selenium and related elements in high pyrite and Se-enriched rocks from Ziyang, Central China [J]. Journal of Geochemical Exploration, 212;106506.
- Tessier A, Campbell P, Bisson M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. Analytical Chemistry, 51(7):844-851.
- Tang Mulan, Fan Bolun, Yao Lingyang, et al. 2020. Preparation and

Certification of Reference Materials (GBW07397, GBW07398, GBW07399 and GBW07400) for Selenium and Other Trace Element Mass Fractions [J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 44(2):375-384.

- Wen Hanjie, Qiu Yuzhuo. 2002. Geology and Geochemistry of Se-Bearing Formations in Central China [J]. International Geology Review,44(2):164–178.
- Xiao Kongcao, Tang Junjie, Chen Hao, et al. 2020. Impact of land use/ land cover change on the topsoil selenium concentration and its potential bioavailability in a karst area of southwest China - ScienceDirect[J]. Science of The Total Environment, 708:135201.
- Yu Xiaodong, Dong Hongbin. 2017. Wetland remote sensing classification using support vector machine optimized with co-evolutionary algorithm [C]. IEEE/ACIS International Conference on Computer & Information Science IEEE, 517-522.
- Zhu Jianming, Zheng Baoshan. 2001. Distribution of selenium in a mini -landscape of Yutangba, Enshi, Hubei Province, China [J]. Applied Geochemistry, 16(11):1333-1344.
- Zhu Jianming, Johnson T M, Finkelman R B, et al. 2012. The occurrence and origin of selenium minerals in Se – rich stone coals, spoils and their adjacent soils in Yutangba, China [J]. Chemical Geology, 330–331:27–38.

Research of Se Occurrence Form and Geochemical Significance of Se-enriched Stratum in Ziyang of Shanxi

ZHOU Xu-wei¹, TIAN Huan², XIE Shu-yun¹, Diego Armando Pinzon Nunez¹, MA Zhen-zhen², ZHANG Hong-yu³

(1. School of Earth Sciences, China University of Geosciences, Wuhan 430074, Hubei, China;
2. Faculty of Material Science and Chemistry, China university of Geosciences, Wuhan 430074, Hubei, China;
3. State Key Laboratory of Continental Dynamics, Northwest University, Xi' an 710069, Shanxi, China)

[Abstract] Selenium is an inseparable trace element for us, its content and occurrence form are very important for people's production and life, this paper selects the typical selenium-rich area of Ziyang, Shaanxi, to determine the Se content of 29 different lithology rock samples in the strata of this area, and it is found that the rock assemblage in this area is mainly selenium-rich carbonaceous slate, siliceous rock, black shale and pyritebearing coal samples, while the concentration of selenium in limestone is not strong. Fourteen typical seleniumrich rock and coal samples were selected and the five morphological characteristics of selenium and their environmental geochemical significance were clarified by four-step five-state sequential extraction: the selenium morphology of rocks in Ziyang area of Shaanxi was dominated by sulfur/selenide binding state, followed by selenium in residual state and organic binding state, and the sedimentary environment in Ziyang area was reducible. This paper provides data basis and theoretical guidance for in-depth understanding of seleniumrich rock selenium migration and transformation behavior in Ziyang area of Shaanxi Province and the comprehensive development and utilization of selenium-rich mineral resources.

[Key Words] Ziyang Shanxi; Selenium-rich strata; Selenium content; Selenium form; Four-step five-state sequential extraction method