

环境中硒存在形式的研究现状

朱建明, 梁小兵, 凌宏文, 王明仕, 汪福顺, 刘世荣

中国科学院 地球化学研究所, 贵阳 550002

摘要: 已发现 107 种硒的独立矿物, 并随着研究的深入, 还会有新的硒矿物发现。对硒的形态和结合态的研究, 富硒区土壤、煤及黑色岩石中硒是受关注的对象。“分子级”水平的硒形态研究, 可能是下一步研究的热点。

关键词: 硒; 硒矿物; 硒存在形式

中图分类号: P578.1⁺5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-2802(2003)01-0075-07

硒是人体和动物不可缺少的微量元素, 具有有益和有害的双重生物学功能。硒摄入不足, 会引发缺硒性疾病; 摄入过量, 又会导致硒中毒。表生环境中硒分布的不均一性产生了不同区域的生物与生态效应。全球既有大面积的硒缺乏病区, 又时有局部环境硒中毒事件发生, 对不同环境介质中硒存在形式的研究, 不仅可以深化有关硒形态、生物可利用性及矿物学方面的知识, 而且有助于了解不同环境介质中硒的迁移、转化和富集途径, 为研究环境中硒的地球化学释放机制、硒源汇的地球化学循环和硒的环境效应提供有用信息。因此, 硒存在形式的研究对于探讨硒的元素地球化学及其环境效应, 有着重要的理论和现实意义。

1 环境中的硒矿物

硒存在形式的最初常常限于矿床地球化学和硒矿物学的研究。E. P. Kaiser^[1]于 1954 年指出, 硒在硫化物矿石中的含量较高, 且常与 Bi、Co、Sn 等元素伴生。M. Thompson 等^[2]于 1956 年在砂岩型铀矿中发现了呈毡状、紫灰色针状晶体的自然硒。同年, R. G. Coleman^[3]首先研究了美国西部砂岩型铀矿床硫化物中硒的赋存状态, 发现了单斜(?)与三方晶系的自然硒和硒铅矿、白硒铁矿, 并给出了一些硫化物中硒的含量。后来, J. M. Hawley^[4]等研究了加拿大

硫化物矿物中的硒, 给出了几种不同类型矿床硫化物中的硒含量, 并指出硒倾向富集于低温热液的黄铁矿中。后来有人先后在含铀地层粘土岩的擦痕处发现了薄膜状的自然硒^[5]。学者们探讨了沉积岩中自然硒和硒与 Fe、Pb、Zn、Cd 等元素形成硒矿物的热力学条件^[6], 研究了砂岩型铀矿床中硒在硫化物氧化带附近的地球化学行为和白硒铁矿的形成机制^[7], 以及铜-硫化物矿床风化过程中硒的地球化学行为^[8]。但时至 20 世纪 80 年代, 硒的环境地球化学的研究并未纳入日程, 尽管 W. V. Searight^[9]于 1946 年报道了南达科他州更新世沉积物中硒的分布与环境效应问题, 但只有在 80 年代以后, 硒存在形式的研究才开始出现多元化, 环境地球化学家开始参与这一研究行列。

硒矿物的研究在 20 世纪八九十年代间取得了长足的进展, 先后在类似的煤层地质环境中发现了自然硒^[10,11]。这种环境中产出的自然硒晶体颗粒大(最长可达 20 ~ 30 mm), 使研究人员有可能对自然硒的矿物学特征进行全面深入的研究^[10,11]。1990 年又在热液型铀-硒-镉多金属矿床中发现球状和管状的自然硒晶体^[12,13], 并以其晶形特征指示矿床的形成温度; Stanley^[14]、陈露明^[15]、刘家军^[16,17]等找到了一系列硒矿物, 发现了新矿物硒锑矿及未定名的

收稿日期: 2002-08-07 收到, 10-22 改回

基金项目: 国家自然科学基金项目(40103007, 40173038, 40133010)和中科院地球化学研究所创新项目(2002-01)资助

第一作者简介: 朱建明(1969—), 博士, 副研究员, 主要从事环境与生物地球化学研究。

表 1 硒矿物一览表
Table 1 The list of selenium minerals

分 类	矿物名称	矿物化学式	硒含量 (%)	矿物名称		矿物化学式	硒含量 (%)
				自然硒 (Selenium)	碲硒矿 (Selen - tellurium)		
自然元素与 金属互化物	自然硒 (Selenium)	Se	100.00	自然硒 (Selenium)	Se	100.00	
	碲硒矿 (Selen - tellurium)	(Se, Te)	38.23	碲硒矿 (Selen - tellurium)	(Se, Te)	38.23	
物 化 物	白硒铁矿 (Feroselite)	FeSe ₂	73.87	(Darkenite) ^①	FeSe ₂	73.87	
	斜方硒镍矿 (Kullerudite)	NiSe ₂	72.91	白硒钴矿 (Hasite)	CoSe ₂	72.82	
	硬硒钴矿 (Trogsalite)	CoSe ₂	72.82	硒铜镍矿 (Penroseite)	(Ni, Co, Cu)Se ₂	72.72	
	方硒铜矿 (Krievite)	CuSe ₂	71.31	方硒镍矿 (Trusdalite)	Ni ₃ Se ₄	64.21	
	斜硒镍矿 (Wilkmanite)	Ni ₃ Se ₄	64.21	硒铜镍矿 (Tyrrellite)	(Cu, Co, Ni) ₂ Se ₄	63.06	
	硒铁矿 (Achavalite)	FeSe	58.57	三方硒镍矿 (Makinitite)	NiSe	57.36	
	六方硒镍矿 (Selenholmite)	NiSe	57.36	方硒钴矿 (Bornhardtite)	Co ⁺² Co ⁺³ Se ₄	57.26	
	六方硒钴矿 (Frebaldite)	CoSe	57.26	硒黄铜矿 (Eskebornite)	CuFeSe ₂	56.95	
	硒铜蓝 (Klockmannite)	CuSe	55.41	方硒铍矿 (Stilleite)	ZnSe	54.70	
	硒铋铜矿 (Perningeanite)	Cu ₃ SBiSe ₄	50.27	斜方硒铜矿 (Althausenite)	Cu ₃ Se ₄	49.85	
	硒铋矿 (Antononselite)	Sb ₂ Se ₃	49.31	碲硒铜矿 (Bambollaitite)	Cu ₂ (Se, Te) ₂	48.19	
	红硒铜矿 (Umangite)	Cu ₂ Se ₂	45.31	硒钼矿? (Sudovnikovite)	PbSe ₂	44.74	
	硒铜矿 (Cadmoseelite)	CdSe	41.26	等轴硒钼矿 (Palladseite)	Pd ₁₇ Se ₁₅	39.57	
	灰硒铜矿 (Bellidoite)	Cu ₂ Se	38.32	硒铜矿 (Berzelianite)	Cu ₂ Se	38.32	
	硒砷镍矿 (Jolliffeite)	(Ni, Co)AsSe	37.13	(Christiansenite) ^①	Ag ₂ Pd ₃ Se ₄	37.12	
	硒铋矿 (Guajuvaitite)	Bi ₂ Se ₃	36.17	硒铋铜矿 (Sabatierite)	Cu ₄ TlSe ₃	34.06	
	硒铋银铜矿 (Crookesite)	Cu ₂ (Tl, Ag)Se ₄	33.57	硒铋银矿 (Borhdanowiczite)	AgBiSe ₂	33.26	
	硒铋铅汞铜矿 (Petrovicite)	PbHgCu ₃ BiSe ₅	32.84	硒铋铁铜矿 (Bukovite)	Tl ₂ Cu ₃ FeSe ₄	32.52	
	(IMA99.023) ^①	Cu ₂ HgSe ₂	32.52	硒铜银矿 (Eucarite)	CuAgSe	31.54	
硒碲镍矿 (Kikiteite)	NiTeSe	29.77	硒汞矿 (Tiemannite)	HgSe	28.25		
硒铝矿 (Clausenthalite)	PbSe	27.59	硒银矿 (Neumannite)	Ag ₂ Se	26.79		
硒铜钼矿 (Oosterboschite)	(Pd, Cu) ₇ Se ₃	24.67	硒铂矿 (Luberoite)	Pt ₅ Se ₄	24.46		
硒金矿 (Fischerite)	Ag ₃ AuSe ₂	23.28	硒铋钼矿 (Padmaite)	PdBiSe	20.02		
硒硫化合物 或硒硫酸盐	硒钼矿 (Drysdaleite)	Mo(Se, S) ₂	51.40	硒雄黄 (Larparnite)	As ₂ (Se, S) ₃	50.54	
	砷硒铜矿 (Chameneite)	(Cu, Fe) ₄ As(Se, S) ₄	44.74	砷硒铜矿 (Giraudite)	(CuZnAg) ₁₂ (As, Sb) ₄ (Se, S) ₁₃	37.68	
	硫硒铜矿 (Cedroite)	(Ag, Cu, Fe) ₆ (Se, S) ₈	35.30	硒黝铜矿 (Hakite)	(Cu, Hg) ₃ (Sb, As) ₂ (Se, S) ₃	33.83	
	硒铋铜钼矿 (Walksonite)	PbCu ₂ Bi ₄ (Se, S) ₈	29.64	三方硒铋矿 (Nevskite)	Bi(Se, S)	27.09	

续表 1

分 类	矿物名称	矿物化学式	硒含量 (%)	矿物名称	矿物化学式	硒含量 (%)
硒	副硒铋矿 (Platymite)	(Bi, Pb) ₃ (Se, S) ₄	26.49	副硒铋矿 (Parguanajuaitite)	Bi ₂ (Se, S) ₃	25.68
	硒脆银矿 (Selenstephanite)	Ag ₂ Sb(Se, S) ₄	25.47	硒硫砷矿 (Jeromite)	As(S, Se) ₂	24.30
	硒碲矿 (Skippenite)	Bi ₂ Se ₂ (Te, S)	23.24	(Vihortaitite) ^①	Bi ₈ + x(Se, Te, S) ₁₁ - x	17.36
	硫硒铋矿 (Lairakarite)	Bi ₄ (Se, S) ₃	17.12	硒碲铋矿 (Poubaite)	PbBi ₂ Se ₂ (Te, S) ₂	15.94
	铋车轮矿 (Soucekite)	PbCuBi(S, Se) ₃	14.99	辉硒银矿 (Aguilantite)	Ag ₂ SeS	14.55
	硫硒铋矿 (Proudite)	(Pb, Cu) ₈ Bi ₉ - 10(S, Se) ₂₂	12.03	硒硫铋铜铅矿 (Nordstromite)	Pb ₃ CuBi ₇ (S ₁₀ Se ₄)	11.34
	或	(Ag, Cu) ₄ Au(S, Se) ₄	10.40	硒硫铋铜铅矿 (Junoite)	Pb ₃ Cu ₂ Bi ₈ (S, Se) ₁₆	10.12
	硒	Bi ₂ (Te, Se, S) ₃	9.76	硒硫铋铅矿 (Weibullite)	Pb ₈ Bi ₈ (S, Se) ₁₈	8.58
	硫	Pb ₃ Bi ₄ (S, Se) ₉	8.09	硒硫铋砷矿 (?) (Babkinite)	Pb ₂ Bi ₂ (S, Se) ₃	6.51
	盐	(Ag, Au) ₂ (Te, Se, S)	6.12	硒硫铋矿 (Ikunolite)	Bi ₄ (S, Se) ₃	4.94
氧化物	硫铋碲金矿 (Kurilite)	(Pt, Pb)Bi ₃ (S, Se) ₄ - x(x ~ 0.7)	4.87	皮硫铋铜铅矿 (Pekoitite)	PbCuBi ₁₁ (S, Se) ₁₈	2.48
	(Geraskite) ^①	Ag ₃ SbTe ₃ (S, Se) ₃	1.16	(Mozgovaitite) ^①	PbBi ₄ (S, Se) ₇	1.54
	硒硫铋银矿 (Tsmignite)	AuAg(S, Se)	1.16	氧硒矿 selenolite	SeO ₂	71.16
	硒硫金矿 (Petrovskaitite)	SeO ₂	71.16	水硒镍石 (Ahlfeldite)	(Ni, Co)SeO ₃ · 2(H ₂ O)	35.61
	氧	Fe ₂ Se ₃ O ₃ · 6(H ₂ O)	39.44	蓝硒铜矿 (Chalcomenite)	Cu ₂ SeO ₃ · 2(H ₂ O)	34.86
	含	CoSeO ₃ · 2(H ₂ O)	35.58	氟硒锌石 (Sophtite)	Zn ₂ (SeO ₃)Cl ₂	24.03
	斜蓝硒铜矿 (Clinochalcomenite)	Cu ₂ SeO ₃ · 2(H ₂ O)	34.86	(Chloromenite) ^①	Cu ₃ O ₂ (SeO ₃) ₄ Cl ₆	23.85
	(Ilmskite) ^①	NaCu ₅ O ₂ (SeO ₃) ₂ Cl	23.85	(Georgbokite) ^①	Cu ₃ O ₂ (SeO ₃) ₂ Cl ₂	23.41
	氧	PbSeO ₃	23.63	(Francisite) ^①	Cu ₃ Bi(SeO ₃) ₂ O ₂ Cl	21.90
	黄硒铅矿 (Molybdomenite)	PbSeO ₄ (?)	22.55	(Cartersuizite)	K ₆ (Na, K) ₄ Na ₆ Mg ₆ (Se ₆ Q ₆) ₁₂ (O ₃) ₁₂ · 12(H ₂ O)	19.93
酸	Pb ₂ Cu ₅ (UO ₂) ₂ (SeO ₃) ₆ (OH) ₆ · 2(H ₂ O)	21.81	水铜硒铋矿 (Derricksite)	Cu ₄ (UO ₂) ₂ (SeO ₃) ₂ (OH) ₆	17.94	
羟	Pb ₂ Cu ₂ (SeO ₃) ₂ (OH) ₄	17.96	哈伊内斯石 (Haynesite)	(UO ₂) ₃ (SeO ₃) ₂ (OH) ₂ · 5(H ₂ O)	13.29	
盐	Cu(UO ₂) ₃ (SeO ₃) ₃ (OH) ₂ · 7(H ₂ O)	16.75	(Piretite) ^①	Ca(UO ₂) ₃ (SeO ₃) ₂ (OH) ₄ · 4(H ₂ O)	12.69	
(IMA96-002) ^①	[Ca _{0.75} (H ₃ O) _{0.25}](UO ₂) ₃ (SeO ₃) ₂ (OH) _{3.75} · 2.5H ₂ O	13.08	硒铅钒 (Olsacherite)	Pb ₂ (SeO ₄)(SO ₄)	12.08	
硒钒铋矿 (Guillemite)	Ba(UO ₂) ₃ (SeO ₃) ₂ O ₂ · 3(H ₂ O)	12.27	(IMA2000-050) ^①	KCaCu ₇ O ₂ (SeO ₃) ₂ Cl ₉	7.35	
(Orlandite) ^①	Pb ₃ (Cl, OH) ₄ (SeO ₃) ₂ · (H ₂ O)	8.78				

注:①该矿物仅有英文名称,暂无对应的中文矿物名称

硒矿物—— $\text{Ni}_3\text{As}_3\text{S}_3\text{Se}^{[17]}$ 。温汉捷等^[18]对 90 种硒矿物进行了归类,并指出其产出条件。G.Simon 等^[19]将含硒矿床分为低温热液型硒化物脉、不整和型铀矿床、砂岩型铀矿床和浅成热液型 Au-Ag 矿床,探讨了 4 类矿床中的典型硒矿物组合,指出含硒矿床的风化带内也含有硒化物。迄今已发现 107 种硒矿物(表 1),其中以硒化物为最多^[18,20]。

有关硒的环境地球化学研究起始于 20 世纪 80 年代后期,特别是美国加州圣乔奎谷 Kesterson 水库出现大批水禽的畸变、死亡^[21]和中国恩施渔塘坝人群硒中毒的爆发性流行^[22],使环境地球化学家认识到了硒存在形式研究的重要性。

2 环境中硒的存在形式

对硒存在形式的研究源于硒的环境敏感性及其对环境的影响。硒存在形式除硒矿物方面的研究外,还涉及其结合态和形态,以及硒的有机和无机形式。硒形态与结合态的研究在探讨环境介质中硒的有效性和硒的生物可利用性,以及不同形态硒的转化与地球化学迁移,能够提供大量的、直观的信息。硒存在形式的研究,通常采用直接研究方法(如微束分析技术)和间接研究方法(如连续化学浸提技术)的结合。目前,土壤、煤及富硒黑色岩系等介质中硒的存在形式是环境地球化学的主要研究对象。

土壤中硒的存在形式主要有硒化物、元素硒、亚硒酸盐、硒酸盐和有机硒化物。主要控制因素是 pH 和氧化还原条件,土壤类型也有一定的影响。亚硒酸盐可在酸性和中性($\text{pH} = 4 \sim 8$)土壤中广泛存在。土壤溶液中亚硒酸根浓度和植物对它的利用及在土壤中的迁移与土壤的 pH、粘土含量、有机质、土壤溶液组分、铁铝氧化物等存在着密切关系^[23-26]。硒酸盐是植物吸收利用和在土壤中迁移的最主要形式。它主要存在于氧化环境($\text{pH} > 7.3, \text{Eh} > 200 \text{ mV}$),在 $\text{pH} = 8.9 \sim 9.0, \text{Eh} = 450 \text{ mV}$ 时, SeO_4^{2-} 的溶解可达最大值。 SeO_4^{2-} 是主要的存在形式,但在此条件下,生物甲基化也开始出现^[27]。在 $\text{pH} < 4, \text{Eh} < 0 \text{ mV}$ 的还原条件下,硒化物与元素硒是主要存在形式,但 M. A. Elrashidi^[28]的研究认为酸性土壤中 Cu_2Se 最稳定, PbSe 和 SnSe 在中性与碱性土壤中比较稳定,指出 17 种亚硒酸盐中 MnSeO_3 仅存在于强酸性与近中型

土壤,其次是 $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3$ 和 $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{SeO}_3$; PbSeO_3 在 $\text{pH} = 7.8 \sim 8$ 时存在。P. H. Masscheleyn^[23]指出还原条件下($\text{Eh} = -200 \text{ mV}, \text{pH} = 8.1$),硒的溶解度较低,且主要受金属硒化物如 FeSe 等的控制, Se^{2-} 、 Se^0 占硒总量的 80% ~ 100%。但一旦进入氧化条件($\text{Eh} \geq 0$),在铁被氧化后, Se^{2-} 、 Se^0 立刻氧化为 SeO_3^{2-} ,速率非常快。因此,氧化-还原作用是土壤中硒存在形式的主要控制因素之一。根据 pH-Eh 关系, M. A. Elrashidi^[28]把硒在土壤中的存在形式划分为三种: $\text{pE} + \text{pH} > 15$, SeO_4^{2-} 为主要存在形式; $\text{pE} + \text{pH} > 7.5 \sim 15$, HSeO_3^- 、 SeO_3^{2-} 为主要存在形式; $\text{pE} + \text{pH} < 7.5$, 主要为 HSe^- 与 H_2Se 。土壤中硒存在形式转变的微生物作用机理尚有待研究。

土壤中硒形态常与硒结合态一并研究,但一般局限于可利用态硒的研究。不同学者^[29-35]将土壤中硒的结合态划分为不同的级别,但基本形态不外于水溶态、可交换态、碳酸盐结合态、Fe-Mn 氧化物结合态、有机结合态、硫化物结合态和残渣态的不同组合。多数人认为,硒结合态中,残渣态硒和有机结合态硒相对较高,表生条件下,这两种形式的结合态硒(包括硫化物结合态硒)有可能是可利用态的主要来源^[33,36]。煤及富硒黑色岩系中硒的结合态划分与土壤、沉积物中硒结合态的分类方案类似,但所选的提取剂和处理方法是不相同的,尽管它们分类方案的基础都是各介质物质组分的分析与鉴定。值得一提的是,这种研究方法的重大缺陷是不同学者间研究结果的不可比性,同一介质的通用性提取方案有待研制。

普遍认为煤和富硒黑色岩系中,硒主要以有机结合态和硫化物结合态存在^[37]。C. A. Palmer^[38]发现欧美部分煤中黄铁矿的硒含量明显高于伊利石、高岭石和石英。张军营^[39]指出黔西南煤中不同成因黄铁矿中硒含量为 13 ~ 242 mg/kg ($n = 6$),平均为 146.5 mg/kg ,显著高于方解石中硒(1.48 mg/kg)和粘土矿物中硒(4.59 mg/kg),并认为硒在无烟煤中主要以无机结合态存在,即以硫化物结合态中的黄铁矿为主。F. E. Huggins 和 G. P. Huffman^[40]用 X 射线精细结构谱分析了美国伊利诺斯州 6 号煤中的一个煤样(硒含量 4.3 mg/kg),认为新鲜煤中硒主要以元素硒和有机结合态存在,而煤一旦暴露于空气中,元素硒即易氧化。R. B. Finkelman^[41]指出煤中硒主

要是有机结合态,其次是硫化物结合态和硒化物,其余部分为可溶态和可交换态硒,指出当前煤中硒赋存状态了解程度的置信指数为 8(最高为 10)。温汉捷^[42]认为拉尔玛碳质硅岩中硒的赋存状态,主要为有机结合态和无机结合态。朱建明^[43-45]等系统地研究了渔塘坝富硒黑色岩石中硒的存在形式,发现了多成因、多形态的自然硒和硒铜蓝、方硒铜矿、硒银矿、含硒黄铁矿等硒的独立矿物和含硒矿物,证实了岩石中自然硒的存在,指出硒主要以残渣态和有机结合态存在,其次是硫化物与硒化物结合态、元素态和可利用态。总之,煤及富硒黑色岩石中硒存在形式的研究程度相对较高;在区分硒的无机与有机结合态的基础上,多数学者认为,除了少量的自然硒或硒化物外,无机结合态硒以硫化物为主,大部分硒倾向于与有机质结合,但两者间的结合,有待进一步研究。

从上述分析来看,环境地球化学中硒存在形式有别于矿床中硒赋存状态的研究,它包含了硒矿物、硒形态和硒结合态,并在一定程度上倾向于开展“分子”水平的环境地球化学研究,这对了解高硒区、低硒区中硒的环境地球化学行为及其环境效应都是极其重要的。

致谢:本文完成过程中得到审稿专家的帮助,并与冯志刚、孙承兴博士进行了有益的讨论,谨此致谢。

参考文献(Reference):

- [1] Kaiser E P. Selenium in sulfide ores[J]. Bull of Geo Sci. Am., 1954, 65: 1379.
- [2] Thompson M, Rouch C, Braddock W. New occurrence of native selenium[J]. Am. Miner., 1956, 41(1-2): 156-157.
- [3] Coleman R G, Delevaux M H. Occurrence of selenium in sulfides from some sedimentary rocks on the United States[J]. Econ. Geol., 1956, 51: 112.
- [4] Hawley J E, Nichol I. Selenium in some Canadian sulfides[J]. Eco. Geo., 1959, 54: 608-627.
- [5] Sun Mingshan. Native selenium from Grants, New Mexico[J]. Am. Mineralogist, 1959, 44: 1300-1311.
- [6] Buryanova Ye Z. The thermodynamic aspect of the conditions of production of native selenium and the selenides of Fe, Pb, Zn and Cd in sediments[J]. Geochemistry International, 1969, 6(suppl.): 661-679.
- [7] Howard J H. Geochemistry of selenium: Formation of ferroselite and selenium behavior in the vicinity of oxidizing sulfide and uranium deposits[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1977, 41: 1665-1678.
- [8] Ганженко Г Д, Селен и теллур в зоне гипергенеза медноколчеданного месторождения космурун в центральном казахстане[J]. Геохимия, 1979, 8: 1212-1222.
- [9] Searight W V, Moxon A L, Hilmoe R J, Whitehead E I. Occurrence of selenium in pleistocene deposits and their derivatives in south Dakota [J]. Soil Sci., 1946, 61: 456-463.
- [10] Круглова В Г, Рязева Е Г. Кристаллы самородного селена из месторождения угля[J]. Записки Всес. Минерал. Об., 1983, 112(1): 51-57.
- [11] 易爽庭, 李本海, 薛秀娣. 伊犁雅马渡自然硒的矿物学研究[J]. 新疆地质, 1988, 6(4): 12-15.
Yi Shangting, Li Benhai, Xue Xiudi. Mineralogy of natural selenium in Yamadu region, Ili River[J]. Xinjiang Geology, 1988, 6(4): 12-15. (in Chinese)
- [12] Винокуров С, Меньшиков В В, Сининья Л А. Шаровидный самородный селен как индикатор проявления гидротермальных процессов на гидrogenных комплексных месторождениях [J]. Доклады АН СССР. 1990, 313(2): 430-433.
- [13] Меньшиков В В, Звездинская Л В. Некоторые особенности строения и генезиса шаровидного самородного селена на гидrogenных месторождениях[J]. Минерало Гинеский журнал, 1990, 12(6): 82-86.
- [14] Stanley C J, Criddle A J. Precious and base metal selenide mineralization at Hope's Nose, Torquay, Devon[J]. Mineralogical Magazine, 1990, 54: 485-493.
- [15] 陈露明, 李德忍, 王冠鑫, 张启发. 新矿物—硒锑矿[J]. 矿物学报, 1993, 13(1): 7-11.
Chen Luming, Zhang Qifa, Li Deren, Wang Guanxin. Antimonoselite—A new mineral[J]. Acta Mineralogica Sinica. 1993, 13(1): 7-11. (in Chinese with English abstract)
- [16] 刘家军, 郑明华, 刘建明, 周渝峰, 顾雪详, 张斌, 林丽, 卢文全. 西秦岭寒武系层控金矿床中硒的矿化富集及其找矿前景[J]. 地质学报, 1997, 71(3): 266-273.
Liu Jiajun, Zheng Minghua, Liu Jianming, Zhou Yufeng, Gu Xuexiang, Zhang Bin, Lin Li, Lu Wenquan. Selenium enrichment in Cambrian stratabound gold deposits in western Qinling mountains: characteristics, origin and prospects[J]. Acta Geologica Sinica, 1997, 71(3): 266-273. (in Chinese)
- [17] 刘家军, 郑明华, 卢文全. 首次发现块硫锑铜矿的变种—硒硫锑铜矿[J]. 科学通报, 1993, 38(18): 1726.
Liu Jiajun, Zheng Minghua, Lu Wenquan. The first discovery of selenio-sulfantimonide in China[J]. Chinese Sci. Bulletin, 1993, 38(18): 1726. (in Chinese)
- [18] 温汉捷, 肖化云. 硒矿物综述[J]. 岩石矿物学杂志, 1998, 17(3): 260-265.

- Wen Hanjie, Xiao Huayun. A review of selenium minerals[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 1998, 17(3): 260 - 265. (in Chinese with English abstract)
- [19] Simon G, Kesler S E, Essene E J. Phase relations among selenides, sulfides, tellurides and oxides: II. Applications to selenides - bearing ore deposits[J]. *Eco. Geol.*, 1997, 92: 468 - 484.
- [20] 梁有彬, 朱文凤, 王宗学. 我国黑色岩系中硒矿产资源及其前景分析[J]. *矿产与资源*, 1994, 8(4): 266 - 272.
Liang Youbin, Zhu Wenfeng, Wang Zongxue. Selenium ore resources in the black shale series of China and its prospectiveness. *Mineral Resources and Geology*[J], 1994, 42(8): 266 - 272. (in Chinese)
- [21] Presser T S. The kesterson effect[J]. *Environmental Management*, 1994, 18(3): 437 - 454.
- [22] 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 Guangqi, Wang Shuzhen, Zhou Ruihua, Sun Shuzhuang. Research on the etiology of an endemic disease characterized by loss of nails and hair in Enshi county. *J. Chinese Academy of Med.*, 1981, 3(Supp 2): 1 - 6. (in Chinese)
- [23] Masscheleyn P H, Delaune R D, Patric W Jr. Transformations of selenium as affected by sediment oxidation - reduction potential and pH [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1990, 24(1): 91 - 96.
- [24] Frost R R, Griffin R A. Effect of pH on adsorption of arsenic and selenium from landfill leachate by clay minerals[J]. *Soil Sci. Soc. Am.*, 1977, 41: 53 - 57.
- [25] Gissel-Nielsen G, Bisbjerg B. The uptake of applied selenium by agriculture plants: The utilization of various selenium compounds[J]. *Plant and Soil*, 1970, 32: 382 - 396.
- [26] Johnsson L. Selenium uptake by plants as a function of soil type, organic matter content and pH[J]. *Plant and Soil*, 1991, 133: 57 - 64.
- [27] Jayaweera G R, Biggar J W. Role of redox potential in chemical transformations of selenium in soils[J]. *Soil Sci. Soc. Am.*, 1996, 60: 1056 - 1063.
- [28] Elrashidi M A, Adriano D C, Workman S M, Lindsay W L. Chemical equilibria of selenium in soil: A theoretical development[J]. *Soil Science*, 1987, 144(2): 141 - 151.
- [29] Cutter G A. Determination of selenium speciation in biogenic particles and sediments[J]. *Analytical Chemistry*, 1985, 57: 2951 - 2955.
- [30] Chao T T, Sanzalone R F. Fractionation of soil selenium by sequential partial dissolution[J]. *Soil Sci. Soc. Am.*, 1989, 53: 385 - 392.
- [31] Tokunaga T K, Douglas S, et al. Soil selenium fractionation, depth profiles and time trends in a vegetated site at Kesterson Reservoir[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 1991, 57 - 58: 31 - 41.
- [32] Martens D A, Suarez D L. Selenium speciation of soil/sediments determined with sequential atomic absorption spectrophotometry[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31: 133 - 139.
- [33] Sharmasarkar S, Vance G F. Fractional partitioning for assessing solid - phase speciation and geochemical transformations of soil selenium [J]. *Soil Science*, 1995, 160(1): 43 - 55.
- [34] 王子健, 彭安. 环境样品中硒的形态分析方法研究[J]. *分析化学*, 1988, 16(7): 644 - 646.
Wang Zijian, Peng An. Species determination of selenium in environmental samples[J]. *Analytical Chemistry*, 1988, 16(7): 644 - 646.
- [35] 王子健, 孙喜平, 孙景芳. 土壤样品中硒的结合态分析[J]. *中国环境科学*, 1988, 8(6): 51 - 54.
Wang Zijian, Sun Xiping, Sun Jinggan. Selenium association in soil samples[J]. *China Environ. Sci.*, 1988, 8(6): 51 - 54.
- [36] Zawislanski P T, Zavarin M. Nature and rates of selenium transformation: A laboratory study of Kesterson reservoir soil[J]. *Soil Sci. Soc. Am.*, 1996, 60: 791 - 800.
- [37] Swaine D J, Goodarzi F. Environmental aspects of trace elements in coal[M]. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1995.
- [38] Palmer C A, Lyons P C. Selected elements in major minerals from bituminous coal as determined by INAA: Implications for removing environmentally sensitive elements from coal[J]. *Int. J. Coal Geol.*, 1996, 32: 151 - 166.
- [39] 张军营, 任德贻, 许德为, 区风华. 硒元素研究进展. *煤田地质与勘探*, 1999, 27(2): 16 - 19.
Zhang Junyin. Advances in the studies of selenium in coal[J]. *Coal Geology and Exploration*, 1999, 27(2): 16 - 19. (in Chinese)
- [40] Huggins F E, Huffman G P. Modes of occurrence of trace elements in coal form XAFS spectroscopy[J]. *Inter. J. Coal Geology*, 1996, 32: 31 - 53.
- [41] Finkelman R B. Modes of occurrence of potentially hazardous elements in coal: levels of confidence[J]. *Fuel Processing Technology*, 1994, 39: 21 - 34.
- [42] 温汉捷, 裘愉卓. 拉尔玛硒-金矿床元素有机/无机结合态及硒的赋存状态研究[J]. *中国科学(D)*, 1999, 29(5): 426 - 432.
Wen Hanjie, Qiu Yuzhuo. Organic and inorganic occurrence of selenium in Laerma Se-Au deposit [J]. *Science in China(Series D)*, 1999, 29(5): 426 - 432. (in Chinese)
- [43] 朱建明, 郑宝山, 苏宏灿, 李社红, 毛大均, 雷平, Finkelman R B. 自然硒的发现及其初步研究[J]. *地球化学*, 2001, 30(3): 236 - 241.
Zhu Jianming, Zheng Baoshan, Su Hongcan, Li Shehong, Mao Dajun, Lei Ping, Finkelman R B. New occurrence of native selenium and its preliminary investigation[J]. *Geochemica*, 2001, 30(3): 236 - 241. (in Chinese)
- [44] 朱建明, 郑宝山, 李社红. 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.

Zhu Jianming, Zheng Baoshan, Li Shehong. The study on the morphological features of native selenium and their origin[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2000, 19(4): 353 - 355. (in Chinese with English abstract)

[45] 朱建明, 郑宝山, 刘世荣, 李社红. 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 - 34.

Zhu Jianming, Zheng Baoshan, Liu shirong, Li Shehong. Some new forms of native selenium and their genetic investigation[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2000, 20(4): 337 - 341. (in Chinese with English abstract)

Advances in Studying Occurrence Modes of Selenium in Environment

ZHU Jian-ming, LIANG Xiao-bing, WANG Ming-shi, WANG Fu-shun, LING Hong-wen, LIU Shi-rong

(Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

Abstract: The current progress in studying occurrence modes of selenium in environment has been briefly summarized in this paper. 107 kinds of Se minerals have been found and new Se minerals may be found in the further study. For studying Se speciation or association in environment, recent research indicates that Se in soil, coal and black shale series in Se-rich areas has been widely noticed, and Se speciation at the molecular level is receiving increasing attention.

Key words: Selenium, Selenium minerals, occurrence mode of selenium.

·学术动态·

2003年部分国际地学学术会议

☆ 第十届大陆及大陆边缘深地震剖面国际学术研讨会, 1月6~10日, 新西兰陶波, www.gns.cri.nz/news/conferences/seismix2003;

☆ 第五届中东地质学国际会议, 1月20~21日, 埃及开罗, www.salty2k.com/gme5;

☆ 第八届国际太平洋新第三纪地层学大会, 2月3~9日, 泰国清迈, E-mail: benjavun@geol.science.cmu.ac.th;

☆ 第三十四届月球与行星科学国际会议, 3月17~23日, 美国利格城, E-mail: walley@lpi.usra.edu;

☆ 第三届国际湖沼地质学大会, 3月29日~4月2日, 美国图森, E-mail: acohen@geo.arizona.edu;

☆ 第七届北极采矿国际学术研讨会, 3月30日~4月1日, 加拿大, www.nunanet.com/~cngo/isma.html;

☆ 辫状河国际会议, 4月7~9日, 英国伯明翰, www.cwr.bham.ac.uk/braid;

☆ 2003 铀地球化学国际会议, 4月14~17日, 法国南锡; www.gl.rhbnc.ac.uk/geode/Registration.html;

☆ 第二届水资源管理国际会议, 4月30日~5月2日, 西班牙大加那利岛, www.wessex.ac.uk/conferences/2003/water-resources03/;

☆ 第四届地质流体国际会议, 5月12~16日, 荷兰乌德勒支, www.nitg.tno.nl;

☆ 第二届污染沉积物国际学术研讨会, 5月26~28日, 加拿大魁北克, www.scs2003.ggl.ulaval.ca;

☆ 冲积扇国际会议, 6月8~13日, 西班牙阿尔梅里亚, Web Site: alluvialfans.net;

☆ 第五届地质与环境物质分析国际会议, 6月9~11日, 芬兰罗瓦涅米, www.gsf.fi/geoanalysis2003/;

☆ 第七届微量元素生物地球化学国际会议, 6月15~17日, 瑞典乌普萨拉, www-conference.slu.se/7thICOBTE/index.htm;

☆ 第八届金伯利岩国际会议, 6月22~27日, 加拿大英属哥伦比亚, www.venuewest.com/8IKC;

☆ 第八届永久冻土国际会议, 7月21~25日, 瑞士苏黎世; www.geo.unizh.ch/ICOP2003/;

☆ 国际第四纪研究联合会第十六届大会, 7月23~31日, 美国里诺, www.dri.edu/DEES/INQUA2003/inqua_home.htm;

☆ 地球动力学与成矿国际会议, 7月30~31日, 蒙古乌兰巴托, E-mail: gerel@mtu.edu.mn;

☆ 第四届国际地球科学教育会议, 8月10~14日, 加拿大阿尔伯特, www.geoscied.org/;

☆ 第十五届石炭纪、二叠纪地层学国际会议, 8月10~16日, 荷兰乌德勒支, E-mail: m.deruijter@fbu.uu.nl;

☆ 第二十一届地球化学勘探国际学术研讨会, 8月29日~9月3日, 爱尔兰都柏林, www.networkhosting.com/aeg/index.html;

☆ 冈瓦纳古陆太平洋边缘地体过程国际会议, 9月5~6日, 英国剑桥, E-mail: a.vaughan@bas.ac.uk;

☆ 第六届环境地球化学国际学术研讨会, 9月7~11日, 英国爱丁堡;

☆ 戈尔德施密特会议, 9月7~12日, 日本仓敷, E-mail: gold2003@ics-inc.co.jp;

☆ 第二十一届国际有机地球化学会议, 9月8~12日, 波兰克拉科夫, www.imog.agh.edu.pl;

☆ 国际岩石力学大会, 9月8~12日, 南非桑顿, www.isrm2003.co.za;

☆ 第八届化石藻国际学术研讨会, 9月18~20日, 西班牙格拉那达, E-mail: jbraga@ugr.es or jaguire@ugr.es;

☆ 第四届抗震工程结构国际会议, 9月22~24日, 意大利安科纳, E-mail: gcossutta@wessex.ac.uk;

☆ 第七届天然气地球化学国际会议, 9月22~26日, 德国夫来堡, www.copernicus.org/ICGG7;

☆ 地质工程中的地下水国际会议, 9月22~26日, 斯洛文尼亚卢布尔雅那, E-mail: andrej.juren@siol.net.

(文 薇 供稿)