

物以“硒”为贵，人倚“硒”为福

刘家军^{1,2}, 王冠智^{1,2}, 汪啸^{1,2}, 王泽琳^{1,2}

1. 地质过程与矿产资源国家重点实验室, 北京 100083; 2. 中国地质大学(北京) 地球科学与资源学院, 北京 100083

硒元素(Se)的发现到现在已有两百多年的历史,从最初的茫然未知到现今的新兴关键金属、生命火种和人类健康保护神,硒元素在新能源、新材料等领域的应用方兴未艾,正成为人们追求健康生活的新宠。硒的应用已今非“硒”比,富硒之地谋定无限“硒”望。

1 “硒”世珍宝——残渣中淘出的“月亮女神”

硒元素的发现实属机缘巧合。1817年,瑞典化学之父永斯·雅各布·贝采利乌斯(Jöns Jakob Berzelius)(图1)在调查他参与经营的一家硫酸化工厂工人疾病的病因时,偶然在焙烧黄铁矿制作硫酸的铅室残渣里发现了一种红色粉状的凝结核。其燃烧后发出一股似腐烂萝卜的臭味。受好奇心驱使,他进行了反复实验、分析,最后认定这种物质是一种与碲性质相似的神秘新元素。Berzelius结合

碲(tellurium)的取名寓意(罗马神话中大地女神Tellus之名,希腊文“地球”之意),并根据古希腊神话中代表神秘和希望的“月亮女神”Selene 之名,将这一新元素命名为Selenium,中文译作“硒”。从此“月亮女神”耀世而来,带给人们无限美好的遐想和“硒”望,开启了硒造福人类的伟大历程。

2 “硒”耳恭听——物理化学性质

硒元素位于化学元素周期表中的第四周期第六主族(VIA),与氧、硫和碲同族,是一种非金属元素。但硒的金属性比硫强,具有一定的导电性和导热性,故化学家们又称之为“半金属”(或“准金属”)元素。硒的基本物理和化学性质如图2所示。

单质硒是一种灰色、红色、黑色的晶体和粉末(图3)。硒有六种同素异形体,其中无定形硒(非晶态固体形态)有三

种,包括红色、黑色两种玻璃状硒,以及胶状硒;结晶形硒也有三种,包括 α 型、 β 型两种单斜晶体红硒,以及六方晶体的灰硒。其中红硒不稳定,受热后会迅速转变为稳定的灰硒。灰硒的导电性在暗处很低,受光照时可近十倍地增高。

硒具有的一些特殊的物理化学性质有:①常温下不与氧作用,但在一定温度下(灰硒约为71℃)可被水氧化,在空气中燃烧发出蓝色火焰,生成二氧化硒(SeO_2);②不溶于水、醇,但溶于二硫化碳、苯、二氯甲烷、喹啉以及浓硫酸、硝酸和强碱中;③不与非氧化性的酸反应,但能与氢、卤素、多种金属直接化合生成硒化物;④水溶性硒化氢可使许多重金属离子沉淀,生成微溶性硒化物;⑤硒与氧化态为+1的金属可生成正硒化物(M_2Se)和酸式硒化物(MHSe)。普通碱金属和碱土金属硒化物的水溶液会使元素硒溶解,生成多硒化合物(M_2Se_n)。



图1 硒的发现者永斯·雅各布·贝采利乌斯

相对原子质量	78.96	电子排布	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^4$
原子半径/nm	0.1161	共价半径/nm	0.117
沸点/℃	684.9±1	熔点/℃	40~50 ^a , 217 ^b , 144 ^c
电离势/eV	9.75	离子电位/eV	-1.05(Se^{2+})
电负性	2.4 ^a , 2.55 ^b	汽化热/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	26.3 ^a , 37.7 ^b
熔化热/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	6.694	比热容/ $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	322(20℃) ^b
离子半径/nm	0.198(Se^{2-}), 0.069(Se^{4+}), 0.042(Se^{6+})		
原子体积/ $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	18.55 ^a , 16.7 ^b , 17.54 ^c		
第一电离能/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	941		
摩尔热容/ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	25.36 ^b		
常见价态	-2, 0, +4, +6		
密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	4.26~4.28 ^a , 4.79~4.81 ^b , 4.46~4.50 ^c		
稳定同位素质量	74, 76, 77, 78, 80, 82		
稳定同位素丰度	0.89, 9.37, 7.63, 23.77, 49.61, 8.73		

Jöns Jakob Berzelius (1779-1848)

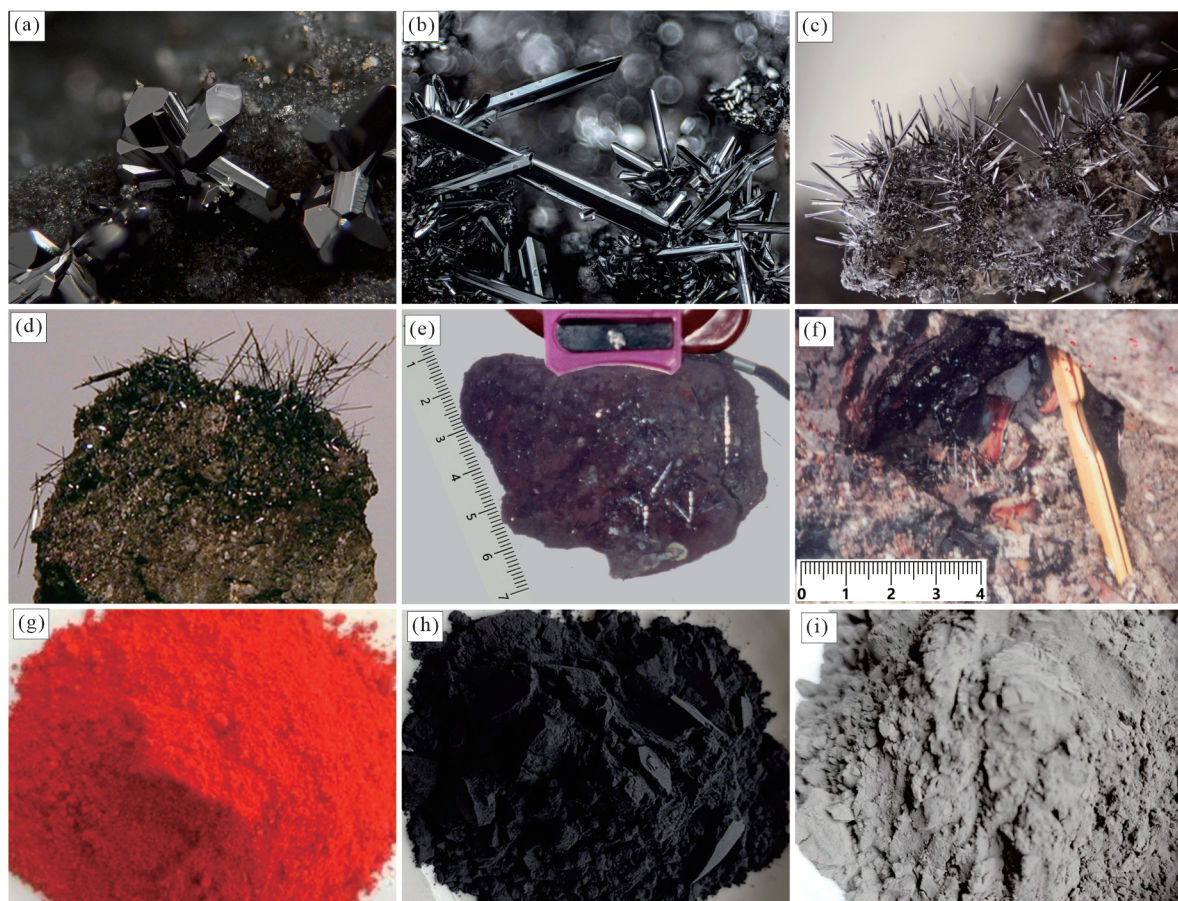
注: a, b, c 分别指无定形硒、六方晶体硒(灰硒)、单斜晶体硒(红硒)

图2 硒的物理和化学性质(Bagnall, 1973; 据李振寰, 1985)

基金项目:国家自然科学基金重大研究计划(92062219);中国地质调查局地质矿产志项目(DD20190379-87)

引用此文:

刘家军, 王冠智, 汪啸, 王泽琳. 2024. 物以“硒”为贵, 人倚“硒”为福. 矿物岩石地球化学通报, 43(4): 883-890. doi: 10.3724/j.issn.1007-2802.20240031



(a~d)自然界中自然硒的晶体(来源:<https://www.mindat.org/min-3611.html>);(e, f)湖北渔塘坝硒矿床中次生单质硒;(g~i)硒单质粉末(来源:<https://b2b.baidu.com/slist/07317e1275127138>)

图3 硒单质形态与颜色

3 东谈“硒”说——毒性元素的正本清源

在硒元素发现之后的140年间,硒一直被认为是一个有毒的元素。直到1957年生物化学家施瓦茨(K. Schwarz)证明硒是一种防止营养性肝坏死的保护因子后,“有毒”的硒元素才终于得以正名。我们知道,单质硒(或元素硒)因水溶性差、不易被动植物吸收因而通常是弱毒性的甚至是无毒的。但为什么人们一直把它当作一个有毒的元素呢?这主要是硒的毒性强弱与其存在形式、化合物种类有密切关系。硒在自然界中主要以无机硒和有机硒两种方式存在。无机硒是硒与其他元素结合形成的无机化合物,包括硒化物、硒酸盐和亚硒酸盐等,它们普遍具有不同程度的毒性,有的甚至为剧毒(如硒化氢、亚硒酸钠)。硒毒性的大小依硒化合物种类不同而异(如亚硒酸盐大于硒酸盐),无机硒的生物活性差,

生物利用度低。有机硒则是通过生物转化与氨基酸结合形成硒的有机化合物,如硒代半胱氨酸和硒代蛋氨酸等。尽管不同有机硒化物的毒性存在差别,但有机硒的毒性普遍弱于无机硒。这是因为有机硒在生物体内可以通过一些酶的作用迅速转化为无毒的代谢产物,具有生物活性高和生物利用度强的特点。因此,硒中毒一般是由硒的无机化合物引起的,而单质硒本身就是一个既无生物活性也无生物毒性的元素,但胶状单质的纳米硒在自然环境中则可以通过转运后被水生生物所利用而具有一定毒性。

4 瞬“硒”万变——神奇元素的两面性

硒是世界卫生组织(WHO)认定的人类和动物生命活动必需的微量元素之一,在生命功能中扮演着一个举足轻重的角色:硒半胱氨酸结合到硒蛋白中,会形成一种非常重要的含硒氨基酸,并通

过影响某些酶(如谷胱甘肽过氧化物酶)的活性进而发挥各种生理功能,人体的诸多代谢活动、免疫防御、解毒功能等,都需要硒的参与和调节,硒因此享有“生命的火种”“长寿元素”“抗癌之王”“天然解毒剂”“血管清道夫”“心脏守护神”“微量元素中的胰岛素”等众多美誉。正如世界著名微量元素专家奥德菲尔德博士所说:“硒像一颗原子弹,量很小很小,但作用和威慑力却很大很大,一旦被人们认识、利用,将对人类健康产生深刻影响。”

然而,硒又是一个地地道道的“两面派”元素。一方面,缺硒或硒摄入不足都会降低免疫功能,造成机体生物学功能障碍,引起动物的白肌病以及与人体息息相关的40多种疾病(如癌症、心脑血管病、心脏病、肝病、胰脏疾病、白内障、糖尿病、关节炎和生殖系统疾病等)。例如,1935年冬,在我国黑龙江省克山县因缺硒爆发的流行一种怪病:患者发病时

心力衰竭,严重的在几小时内就死亡。当时因不知道致病原因就以发病地取名为“克山病”。现已证实,这是一种硒缺乏造成的疾病。另一方面,硒如果摄入过量也会引起植物生长不良、动物胚胎畸形以及人头昏眼花、食欲不振、四肢麻木、头发脱落、指甲白斑、皮疹及中枢神经系统、血液系统、消化系统等疾病。如上世纪60年代在我国湖北恩施、陕西紫阳一带,曾因摄入高硒食物而流行脱发、指甲、神经中毒,牲畜脱毛、脱蹄、蹒跚病;农作物叶枯黄、叶面出现斑点或“白菌”等。

据WHO公布的资料,全球有42个国家或地区缺硒。我国幅员辽阔,但地理差异较大,既存在世界罕见的高硒地区(如湖北恩施、陕西紫阳,有“中国硒谷”“世界硒都”之称,图4),又存在72%以上的广大缺硒或低硒地区(如从东北三省起斜穿至云贵高原,存在一条缺硒带),其中30%为严重缺硒地区,约7亿人口存在不同程度的硒摄入不足。这些地区的人口、肿瘤的肝病、心血管疾病的发病率普遍偏高。

硒的两面性,真可谓“富硒福所倚,富硒祸所伏”,但缺硒一定是祸所伏也!

5 一路向“硒”——硒资源分布与矿床类型

◆ 硒资源分布

根据美国地质调查局(USGS)发布的数据,在2010—2021年期间,全球硒资源保有储量为9.9~12.0万吨,但2022年因中国硒资源储量下降而降至8.1万吨。从国家分布来看,俄罗斯、秘鲁、美国等是全球硒资源最丰富的国家(图5a)。我国硒资源储量在2007年底为1.56万吨,但随着铜多金属矿床的持续开采,硒资源保有储量显著下降。自然资源部给出了我国硒资源的数据是:2020年为6000余吨,2021年降至3362.08吨,仅占世界的4.15%。我国硒资源分布极不均衡,主要集中在甘肃(2456.78吨)、江西(472.50吨)、新疆(222.30吨)和浙江(190.28吨)等4个省区(图5b)。

◆ 硒的赋存状态

硒在岩石、矿石中的赋存状态主要

有3种:①独立矿物,硒易与Cu、Pb、Bi、Pt、Pd、Au、Ni、Hg、Sb、Ag、Fe等重金属结合形成硒化物、硒酸盐、硒酸盐、亚硒酸盐矿物。截至2022年,已被国际矿物学协会新矿物及矿物命名委员会正式批准的硒矿物共155种,包括在中国甘肃、贵州先后发现的单斜蓝硒铜矿($\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 图6a)、硒锑矿(Sb_2Se_3 , 图6b、6c)两种新矿物;②类质同象,由于硒与硫的地球化学性质极为相似,且硒为强亲铜元素,故硒易替代硫化物中的硫;③吸附形式,在富含有机质的岩石/矿石中,硒易被有机质吸附而富集。

◆ 硒的矿床类型

根据硒的工业利用要求和经济价值,可将含硒的矿床类型分为独立硒矿床、伴生硒矿床两大类:

(1)独立硒矿床。迄今为止,世界上存在3个独立硒矿床:中国湖北渔塘坝(图7a、7b)、玻利维亚Pacajake(图7c~7e)和El Dragón(图7f~7h)。前者产于下二叠统茅口组含炭硅质岩段中,是成矿元素组合为Se-V-Mo的沉积-改造型



(a)湖北恩施双河乡渔塘坝富硒矿区远观(1999年9月);(b,c)红色箭头所指分别为陕西紫阳双安乡闹热村富硒地夏天种植水稻(2003年7月)和冬天种植的小麦(1999年12月)

图4 中国“硒谷”之地

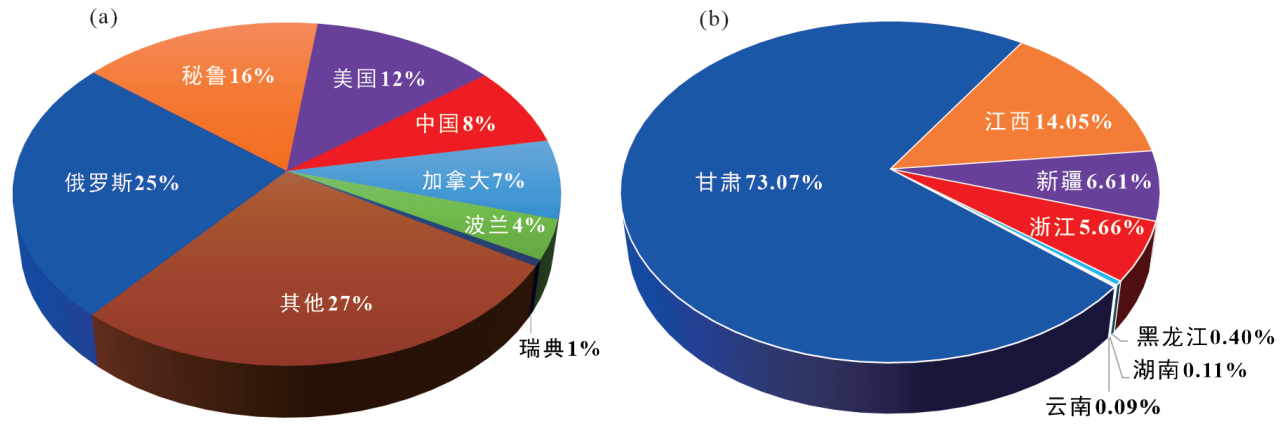
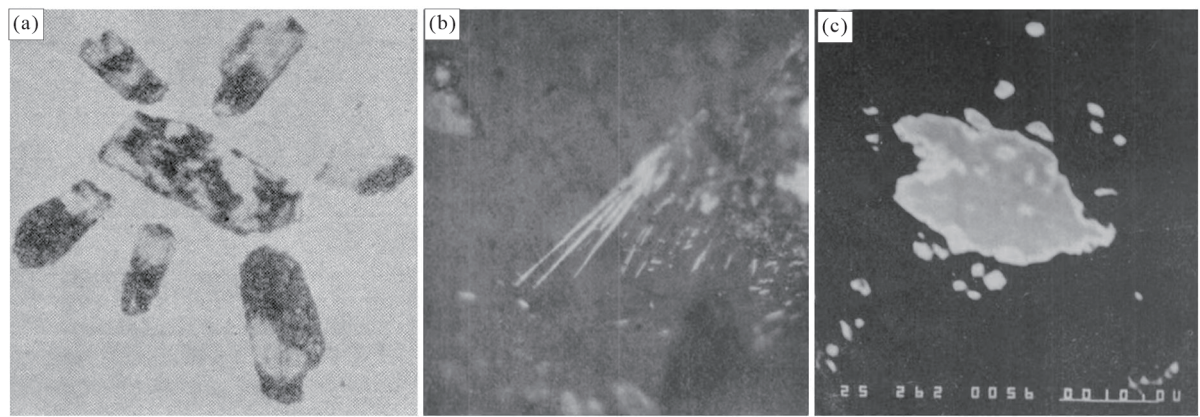


图5 2022年全球硒储量分布(a,数据来源于USGS)和2021年中国主要省份硒资源储量分布(b,数据来源于自然资源部)



(a)单斜蓝硒铜矿的柱状晶体,黑色部分为红硒铜矿的包体(据维克定等,1980);(b,c)硒碲矿(据陈露明等,1993),其中b图为自形针状硒碲矿(x800),c图为硒碲矿形貌图——灰白色为硒碲矿,白色为硒汞矿

图6 中国产出的新硒矿物

矿床;后两者均产于(奥陶-)泥盆系灰白色砂岩与黑色页岩交替互层的海相硅质碎屑岩中,是成矿主要元素组合为Pb-Ba-Ag-Se的“远成”热液脉型矿床。尽管矿床中硒储量的规模均仅为中小型,但独立硒矿床的存在,改变了“稀散元素不能独立成矿,它们以伴生元素的方式赋存于其它元素的矿床内”的传统观念,使其具有重要的理论研究价值。

(2)伴生硒矿床。硒在自然界通常极难形成工业富集,普遍以伴生元素方式赋存于Cu、Pb、Bi、Fe和贵金属元素的矿床内而形成伴生硒矿床。伴生硒矿床类型主要为岩浆型、斑岩型、矽卡岩型、(陆相或海相)火山岩型、岩浆热液型、浅成中低温热液脉型、(生物)化学沉积型、叠加-改造型。硒的伴生矿床类型虽很丰富,但全球几乎所有的Se都主要产自斑岩铜矿。我国伴生硒矿床分布相当广泛(图8)。通过对我国127个

有硒储量或硒品位资料的矿床统计显示,伴生硒矿床以浅成中低温热液型、岩浆热液型和矽卡岩型三种类型为主,三者的矿床数量占54%以上(表1)。尽管如此,我国的硒产量大都来自岩浆型铜-镍硫化物矿床、矽卡岩型/斑岩型铜-(金)矿床。

◆ 提取硒的生产工艺

作为伴生元素分布在各类矿床中的硒,具有“稀”“散”和“细”的特点。目前在有色冶金和化工生产中,主要以铜多金属电解阳极泥、工业酸泥、含硒工业废料以及富硒石煤等为原料。其中90%的原料来源于铜电解精炼所产生的阳极泥,其次为铅、钴、镍精炼产出的焙砂以及硫酸生产中的残泥等。提取硒的生产工艺有火法和湿法两种,根据不同的选冶对象又采用不同的生产技术工艺。如湿法有硫酸化焙烧法、氧化焙烧-碱浸法、加压氧浸法、水溶液氯化法、选冶结

合法、萃取法和离子交换树脂吸附法7种,火法有苏打法和真空蒸馏法。

6 “硒”来攘往——硒的来源、迁移与富集

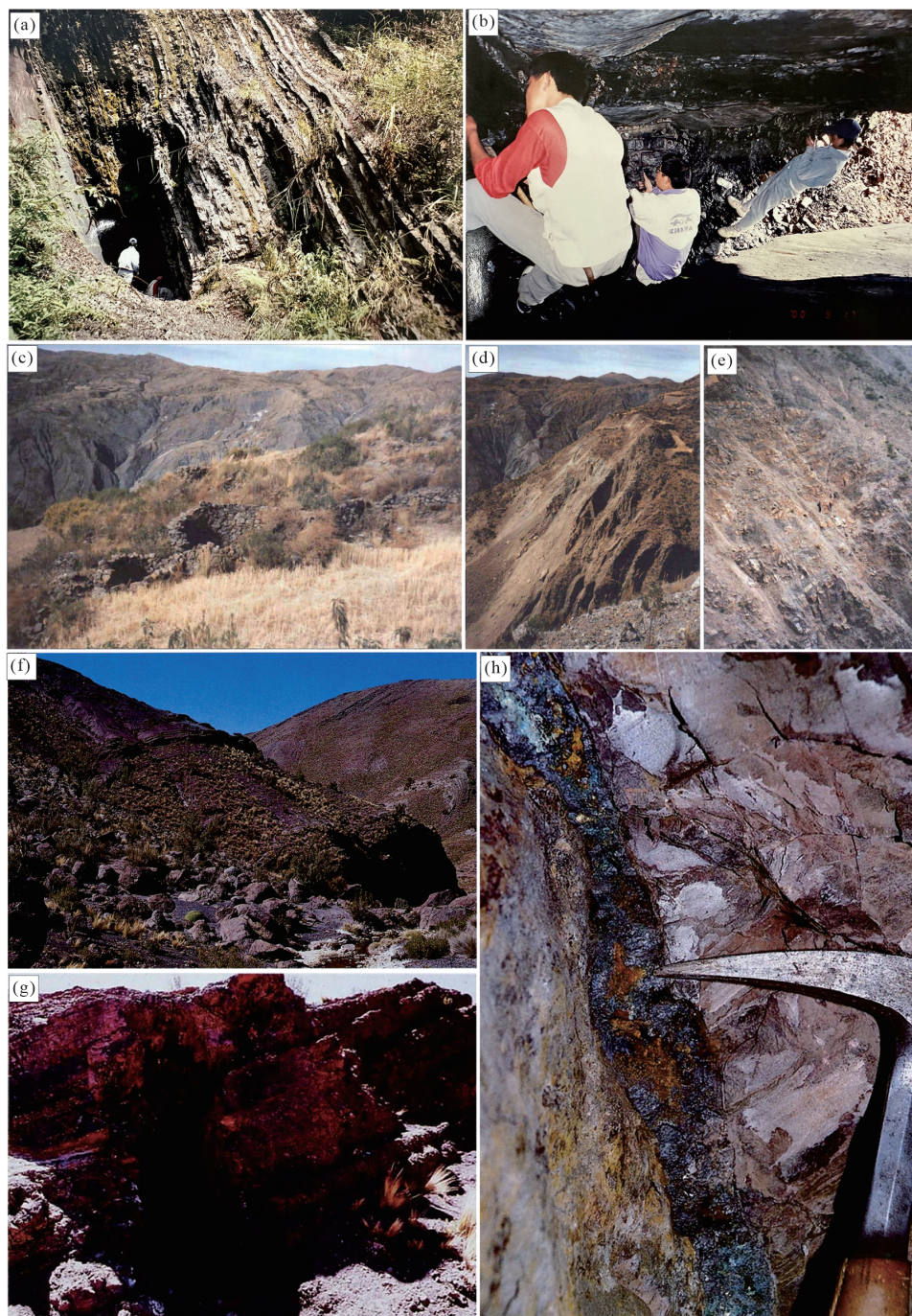
◆ 硒的来源

硒在地壳中的丰度很低,仅有0.05 ppm。由于硒的富集往往与岩浆活动(包括火山喷发)有关,侵入岩与火山岩是地表环境Se的主要来源。此外,富含有机碳的海相页岩、油页岩、磷酸盐岩、碳酸盐岩、硅质细碎屑岩和硅质岩、煤层等均为硒的重要储库和来源。

◆ 迁移形式

环境中的硒通过火山喷发、风化作用、水-岩作用、生物与人类活动等过程从含硒岩、矿石进入到土壤、大气、地表与地下水、食物链中,并以此开始复杂的地球化学循环(图9)。

环境中的硒包括可溶性的 SeO_4^{2-} 及



(a,b)中国湖北渔塘坝(a,5号平硐口外;b,4号平硐内);(c~e)玻利维亚Pacajake (c,矿区场景;d,向西拍照的矿区;e,新发现的矿脉)(据Redwood,2003);(f~h)玻利维亚El Dragon (f,矿区景观;g,矿硐入口处;h,矿硐中硒化物脉)(据Grundmann and Lehrberger,1990)

图7 独立硒矿床

SeO_3^{2-} , 难溶的 Se^0 、金属硒化物(Se^{2-})和易挥发的无机(如 H_2Se 、 SeO_2)、有机硒化合物(如二甲基硒、二甲基二硒)等。在大气中, 硒主要以挥发性化合物和附着于颗粒表面的 Se^0 进行迁移和转化。在土壤及水体中, SeO_4^{2-} 和 SeO_3^{2-} 是硒最常见的迁移形式, 二者在土壤中的占比受到土壤氧化还原电位的控制。当土壤处于氧化条件时, SeO_4^{2-} 占主导; 当土壤

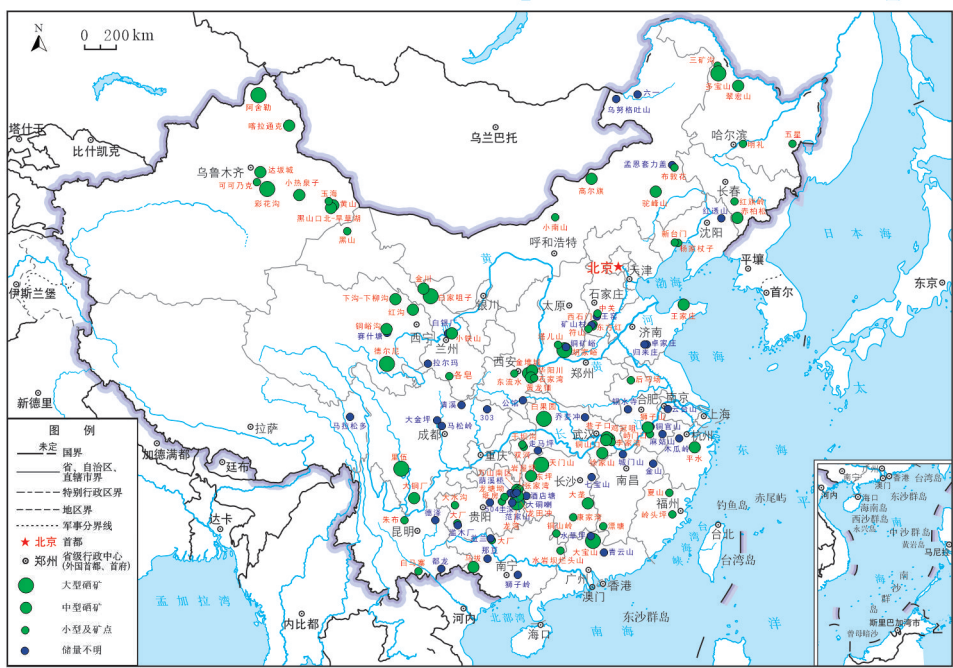
处于还原条件时, SeO_3^{2-} 占主导。土壤中部分无机态、有机态硒化物经微生物分解后, 可呈气态烷基硒化物散发而进入到大气中。水体中的 SeO_3^{2-} , 在微酸性水中是稳定的, 在酸性条件下可还原为细颗粒状的元素硒(Se^0), 在微碱性条件下可氧化成 SeO_4^{2-} 。海水中部分溶解态硒可转化为挥发分硒而排放到大气中。

在热水溶液中的硒, 当温度高于

200 °C时, 以 H_2Se 占主导地位, 而当温度低于150 °C时则以 HSe^- 为主。在富硒矿床形成过程中, 硒在热水溶液中一般以硒的金属络合物(如金-硒络合物、银-硒络合物等)进行迁移。

◆ 沉淀控制因素

硒在环境中的沉淀与硒的存在形式密切相关, 并受环境氧化还原条件(如pH、Eh)、植物/动物代谢、微生物作用和



底图审图号:GS(2016)1607号,自然资源部监制
图8 中国主要独立及伴生硒矿床分布图

表 1 中国硒矿类型及所占比例

矿床类型	数量	占比/%
浅成中低温热液型	23	18.11
岩浆热液型	23	18.11
矽卡岩型	23	18.11
斑岩型	14	11.02
岩浆型	12	9.45
海相火山岩型	12	9.45
(生物)化学沉积型	9	7.09
叠加-改造型	8	6.30
陆相火山岩型	3	2.36

人类活动等因素的影响。而热液流体中硒的沉淀与温度变化密切相关,与氧逸度和酸碱度的变化无关。对于以类质同象形式存在于黄铁矿中的硒,与成矿流体的温度、酸碱度、氧化还原条件和总Se/S浓度比直接相关。

◆ 富集作用

硒是火山成因金、银、锡多金属矿床中许多硫酸矿物的标型元素。可以通过应用硒化物的矿物组合及微量元素组成特点来评价和分析一些金-(银)-碲化物-硒化物矿床的成矿类型、成矿物质来源、成矿流体特征和矿石物质富集机理。其中水-岩反应、流体混合、有机作用是硒富集的重要机制。

7 “稀”硒相关——硒的应用领域

硒的用途非常广,涉及冶金、化工、电子、玻璃、陶瓷、农业、生物、医药、食品等众多行业,其中硒在冶金、玻璃制造业的消费量一直都较大(图10)。自1994年以来,以2008、2009年为分界点,在此之前,硒在冶金、玻璃行业的应用比例具有逐渐增大的趋势,在化工与颜料、电子行业和农业领域的应用比例则呈降低的趋势;而自2011年以来,硒在这些传统领域的应用比例都趋于稳定,其中在冶金行业中的应用比例最高,达40%(图10)。

近几年来,随着新兴产业的兴起,硒的应用领域也在不断扩大。如2022年我国在新能源光伏(太阳能)行业的应用就达到11%。

8 各奔东“硒”——硒的市场需求

我国是世界上硒的主要生产国,近十年来的产量有较大幅度的增长(图11a)。从2012年的500吨增至2022年的1300吨,同时在全球硒总产量的占比也在逐年增大(图11b)。其他主要生产国如日本、俄罗斯和德国的硒产量增长一直较为缓慢(图11a)。

中国对硒的需求量明显大于硒的产量(图12a)。在2010—2022年期间,中国每年硒的表现消费量明显大于硒的年产

量,消费缺口约为669~1749吨,供需矛盾十分突出。同时,我国硒进口量也明显大于出口量(图12b),且随着硒整体产量的提升,我国硒产品的出口与进口数量在近几年都有一定的降低。

9 “硒”望之路——硒的产业前景

◆ 硒在传统工业行业中的前景

随着硒在电子、化工行业中替代品的出现,硒在这方面的消费量将会下降,而硒在冶金、玻璃与陶瓷等传统行业中的需求量将会继续上升。如随着我国对不锈钢的需求日益增大,促使电解锰产业的快速发展。我国是全球最大的电解锰生产、消费及出口国,且在电解锰的过程中 SeO_2 是不可替代的添加剂,故硒在冶金行业中的消费量远远超过其他传统产业;又如在玻璃制造业中,硒是一种良好的物理脱色或着色剂,目前也没有好的替代品,故工业纯硒的需求也会继续上升。因此,电解锰冶金工业、玻璃和陶瓷砖、卫生陶瓷洁具等建材行业仍是硒的主要传统消费领域。应该看到的是,硒行业的危化品管控日益严格,电解锰及不锈钢产业链等又受环保、限产等影响,今后对硒需求上升空间可能存在一定的障碍。

◆ 硒在农业和生物医药中的前景

硒与人体健康息息相关,形成了以补充人体硒元素为目的硒产业,在农业

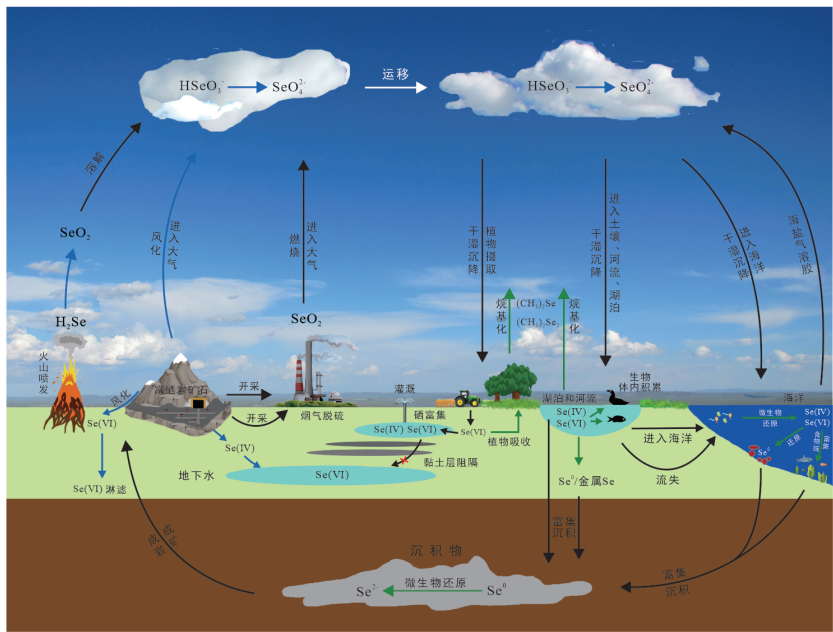


图9 硒在环境中的地球化学循环过程(据Winkel et al., 2012; 范书伶等, 2020修编)

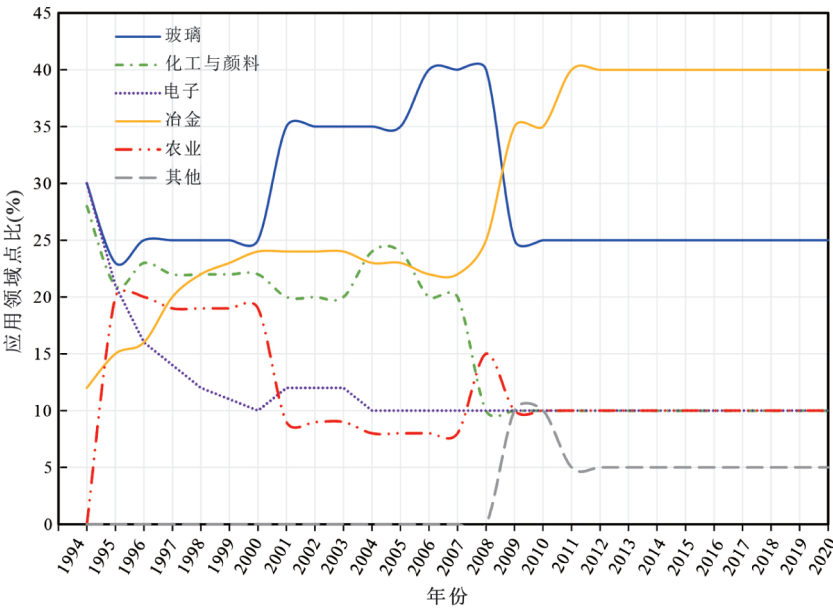


图10 硒在传统领域应用比例的变化图 (数据来源:USGS)

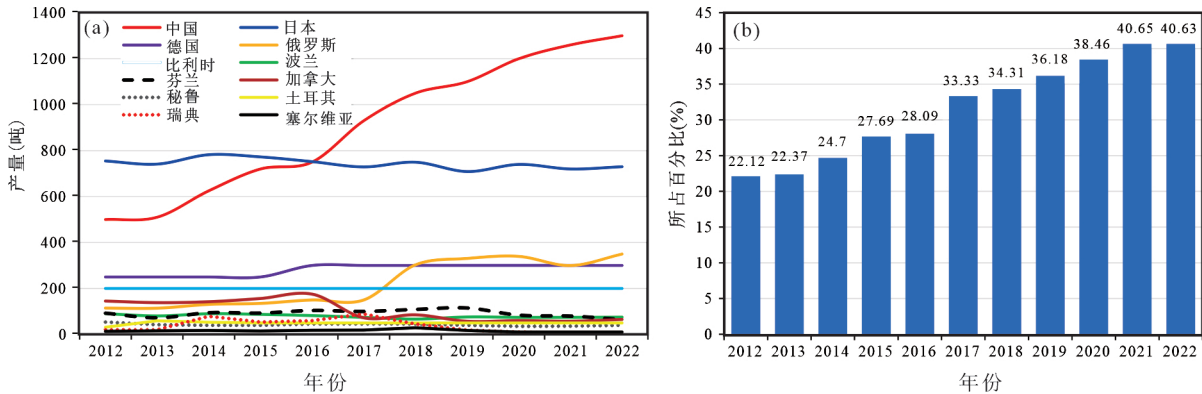


图11 (a)全球主要硒生产国硒产量年度变化和(b)2012—2022年中国硒产量占全球总产量的比例(数据来源:USGS)

和生物医药领域被广泛开发与应用。目前的富硒产品种类、数量日益增多,主要有:①富硒农产品,包括天然富硒食品和人工有机硒食品。涉及粮食、蔬菜、水果、肉类、禽蛋、水产、茶叶等。在我国部分富硒地区,不仅通过利用富硒土壤或者其他生物技术手段生产出众多富硒农产品,而且还加强了富硒农产品的研发和精深加工的力度。②含硒保健品、饲料及肥料。为解决缺硒问题,通常在加工食品、保健品、饲料中添加含硒化合物作为人体膳食和动物饲料的补充剂。近些年来,硒酵母制剂、富硒微生物制剂以及硒蛋氨酸羟基类似物、硒代蛋氨酸锌络合物等新型有机硒作为人体膳食补充剂的应用在不断增加。同时,硒作为添加剂制作富硒肥料的应用发展较快。③生物医药。硒通过与机体内氨基酸共价键结合形成硒蛋白,发挥各种生理功能而被广泛应用于治疗和缓解缺硒引发的各种疾病。如硒蛋氨酸羟基类似物抗肿瘤药物和抗炎药物被用于临床治疗;硒酵母片、硒酵母混悬液、麦芽硒、蛋白硒等在预防心脑血管疾病、肝脏疾病、癌症等方面效果良好。目前,纳米硒的诞生也促进了一系列富硒补剂、硒肥的开发和应用。因此,硒对人体健康和环境的影响力远超我们的想象,硒产业的发展前景非常广阔。但目前硒产业的发展面临硒产品质量参差不齐,缺乏统一的硒产品国家标准和行业标准等问题。

◆ 硒在新兴产业中的前景

近几年来,作为新兴关键金属的硒,在新能源、新材料、国防、军事、航空航天、核安全、数字信息与环境监测等领域的应用方兴未艾。如硒作为制备太阳能

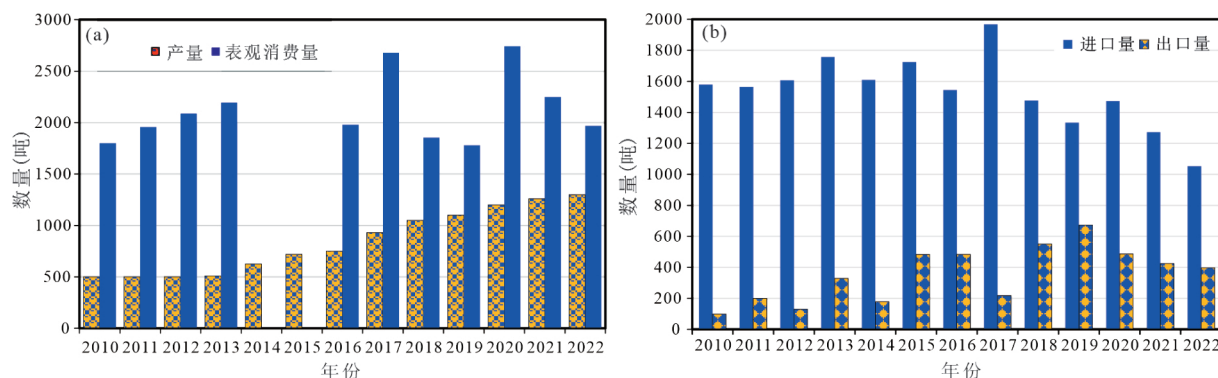


图12 2010—2022年中国硒产量与消费(a)、进口与出口变化(b)统计图

资料来源:USGS、海关总署、华经情报网,未获得2014年、2015年硒的表现消费量的数据

电池吸收层的理想材料在我国光伏行业快速发展;薄膜铜铟镓二硒化物(CIGS)太阳能电池在国际上被称为下一代的廉价太阳能电池,是太阳能电池行业的重要发展方向;硒的其它新型薄膜太阳能电池(如铜铟硒、铜锌锡硫硒、硒化锑等)在我国的研制也取得了重要进展;在材料中添加少量硒,可改善碳素钢、不锈钢和铜铅锌等合金的机械加工性能以及增强合金薄膜、超导薄膜的性能,推动了半导体、红外探测和激光雷达的升级;硒的探测器可直接测量太阳辐射中的硒元素含量,帮助研究太阳能量释放和日常活动的变化规律。

总体来看,硒的应用领域十分广阔。但因国家对节能环保要求的提高,硒在传统应用领域的主要市场会有一定的萎缩,而在新兴领域的市场有待进一步开发,市场潜力大。因此,随着科学技术的不断进步,通过一系列科学规划、合理统筹、高效运作,有望看到更多硒的创新应用,并将硒产业带入快速发展阶段。

因硒而养,倚硒而兴! 硒的应用虽已今非夕比,但仍然是物以“硒”为贵。富硒之地谋定无限“硒”望,大家一定要珍“硒”,并充分科学利用与合理开发富硒资源,造福人类!

致谢: 本文得到中国地质科学院矿产资源研究所王登红研究员和李德先研究员的帮助,中国科学院广州地球化学研究所赵太平研究员、合肥工业大学范裕教授、中国科学院地球化学研究所孟郁苗副研究员以及两位审稿专家提出了宝贵意见。在此一并感谢!

主要参考文献:

- Bagnall K W. 1973. Chapter 24: Selenium, tellurium and polonium. In: Bailar Jr J C, Emeleus H J, Nyholm R, Trotman-Dickenson A F (Ed.), *Comprehensive inorganic chemistry*, volume 2. Oxford: Pergamon Press Ltd., 935–1008
- Dyachkova I B, Khodakovskiy I L. 1968. Thermodynamic equilibria in the systems S-H₂O, Se-H₂O, and Te-H₂O in the 25~300°C temperature range and their geochemical interpretations. *Geochemistry International*, 5: 1108–1125
- Grundmann G, Lehrberger G. 1990. The El Dragón Mine, Potosi, Bolivia. *The Mineralogical Record*, 21(2): 133–146
- Huston D L, Sie S H, Suter G F, et al. 1995. Trace elements in sulfide minerals from eastern Australia volcanic-hosted massive sulfide deposits: Part I. Proton microprobe analyses of pyrite, chalcopyrite, and sphalerite, and Part II. Selenium levels in pyrite: Comparison with $\delta^{34}\text{S}$ values and implications for the source of sulfur in volcanogenic hydrothermal systems. *Economic Geology*, 90 (5): 1167–1196
- Keith M, Smith D J, Jenkin G R T, et al. 2018. A review of Te and Se systematics in hydrothermal pyrite from precious metal deposits: Insights into ore-forming processes. *Ore Geology Reviews*, 96: 269–282
- Nanchaiah Y V, Lens P N L. 2015. Ecology and Biotechnology of Selenium-Respiring Bacteria. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 79(1): 61–80
- Nekrasov I, Lunin S E. 1987. Experimental study of the conditions of sulfides, selenides and selenosulfide formation in the Ag-Sb-S-Se system. *Mineralogical Magazine*, 9: 25–38
- (in Russian)
- Redwood S D. 2003. Famous mineral localities: the Pacajake selenium mine, Potosi, Bolivia. *Mineralogical Record*, 34(4): 339–357
- Revan M K, Genç Y, Maslennikov V V, et al. 2014. Mineralogy and trace-element geochemistry of sulfide minerals in hydrothermal chimneys from the Upper-Cretaceous VMS deposits of the eastern Pontide orogenic belt (NE Turkey). *Ore Geology Reviews*, 63: 129–149
- Winkel L H E, Johnson C A, Lenz M, et al. 2012. Environmental Selenium Research: From Microscopic Processes to Global Understanding. *Environmental Science & Technology*, 46: 571–579
- Yamamoto M. 1976. Relationship between Se/S and sulfur isotope ratios of hydrothermal sulfide minerals. *Mineral Deposits*, 11: 197–209
- 陈露明, 李德忍, 王冠鑫, 等. 1993. 新矿物—硒锑矿. *矿物学报*, 13(1): 7–11
- 范书伶, 王平, 张珩琳, 等. 2020. 环境中硒的迁移、微生物转化及纳米硒应用研究进展. *科学通报*, 65: 2853–2862
- 李振寰. 1985. 元素性质数据手册. 石家庄: 河北人民出版社, 1–115
- 维克定, 魏均, 张静宜, 等. 1980. 单斜蓝硒铜矿——一种新的亚硒酸盐矿物. *科学通报*, (2): 85–89
- 欧海光. 国家战略资源: 硒产业现状、政策影响及未来发展前景解析. 2023 SMM第十一届小金属产业峰会——稀散金属论坛, 2023 (<https://news.smm.cn/news/102294003>)
- 彭祚全, 黄剑锋. 2012. 世界硒都—恩施硒资源研究概述. 北京: 清华大学出版社, 1–205

(本文责任编辑: 刘莉)