

自然硒矿物的形貌特征及其成因研究

朱建明, 郑宝山, 李社红

(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)

关键词: 自然硒; 渔塘坝; 湖北恩施

中图分类号: P578.1⁺5

文献标识码: A

文章编号: 1007-2802(2000)04-0343-03

元素硒早在 1817 年就被发现, 但因产出稀少, 百年来只有十几篇文章报道了自然硒矿物。Thompson 等于 1956 年在砂岩型铀矿中发现了自然硒矿物, 呈毡状展布, 紫灰色针状晶体。Sun 于 1959 年在粘土岩块的表面擦痕上发现了薄膜状灰硒。Menshikov 于 1990 年在 U-Se-Re 多金属矿床的氧化带发现了球状和管状形态的自然硒, 并把自然硒的形态变化作为矿体形成的温度指示器。易爽庭等^[2]于 1988 年在新疆伊犁雅马渡地区发现了煤自燃过程中形成的自然硒矿物, 为六方柱状、复三方柱状及矛状、针状晶体。这是我国首次发现自然硒矿物。Kruglova、Ryabeva 于 1983 年在同样的地质环境中发现了自然硒矿物。由于这种环境中产出的自然硒矿物晶体颗粒粗大(作者发现的自然硒晶体最长可达 20~30 mm), Kruglova、Ryabeva 两人对其矿物学特征进行了全面研究, 但所研究的自然硒矿物的形成都与含硒黄铁矿和煤的自然有关。

本项研究中发现的自然硒矿物不仅包括了煤自燃型硒晶体, 还有多形态、其它成因的自然硒。

1 研究区概况与样品处理及分析

双河乡渔塘坝位于湖北省恩施市城东南 81 km, 由恩施市至双河乡公路可直接到达。渔塘坝是双河乡北部一个近于封闭的、北东—西南方向延伸

的条形小盆地, 总面积约 0.03 km²。坝内出露地层主要是三叠系与二叠系。富硒岩层主要赋存于二叠系茅口组碳质硅质岩与硅质碳质页岩中, 是一层厚约 13 m 的黑色薄层含碳质硅质岩, 间夹含硅质碳质页岩与腐泥煤薄层。

岩石样品主要为刻槽取样, 其它样品采自地表或废弃富硒岩石堆。样品经真空冷冻(仪器型号: FD-3-85-MP)干燥后备用。自然硒矿物的鉴定主要是利用 X 射线粉晶衍射(JF-, 35 kv × 10mA, 1 h)和电子探针(JCXA-733, 25kV, 2.8 × 10⁻⁸ A, 电子束 3 μm 左右); 微形貌的观察是利用配带能谱的电子显微镜(KY1010B-AMRAY 和 JEM-2000FXII)以及镜下观察等手段。

2 自然硒矿物的形貌特征

我们把表生环境中的自然硒按其赋存环境分为 3 种: 石煤(富硒岩石)自燃形成的硒晶体, 微发状、针状硒晶体及是表生氧化还原(包括生物氧化还原或生物作用)作用形成的自然硒。

石煤(富硒岩石)自燃形成的自然硒矿物常附着在岩石或其碎块的表面, 极易脱落。此种成因的自然硒矿物呈两种形态产出。一种是红色的细小颗粒, 与 α-FeOOH 紧密共生; 或是灰色粉末薄膜, 附着在岩石碎块表面。另一种为晶型完整、颗粒粗大的自然硒晶体(图 1)。自然硒晶体为金属光泽, 钢灰

收稿日期: 2000-07-31 收到, 09-22 改回

基金项目: 中国科学院矿床地球化学开放研究实验室基金资助项目

第一作者简介: 朱建明(1969—), 男, 博士, 环境地球化学专业。

色,风化表面为银灰色,多呈针状集合体,为六方柱状、复三方柱及针状、矛状,具轻微挠型,易折。单个较大、较粗的硒晶体由较细的针状硒晶体结合成束状形成。有的硒晶体具管状结构,内部中空,另有小的管状晶体套在其中,风化时表现为层层剥落状(图2)。有的则具楔型结构,呈溜槽状。硒的双晶为首次发现,多呈X、Y型或十字型,为接触双晶或穿插双晶(图3)。经X射线粉晶衍射鉴定,晶体硒为三方晶系。电子探针分析表明为高纯硒,硒含量为 $100.31 \pm 0.5\%$ 。

微发状、针状的硒晶体仅在富硒岩层的局部地

段发育,与碳质、 α 石英紧密共生。值得一提的是, α 石英呈瀑布状、拔丝状,纯乳白色,性脆,用手可捻成更细小的颗粒。手标本上可见,明显是构造应力作用的结果。拉长的拔丝状石英上横截面有许多小断槽,细小的硒晶体就发育在这些断槽的裂隙内和与石英共生的碳质颗粒上(图4)。硒晶体多为针状、放射状集合体,偶尔也能看到毛发状的团状集合体。裂隙内的硒晶体发育一般比较完全,有规则的形貌特征。发育在石英中碳质颗粒上的硒晶体多沿应力的方向生长,最长可达0.5 mm(100 \times),作者所观察到的最大一颗。

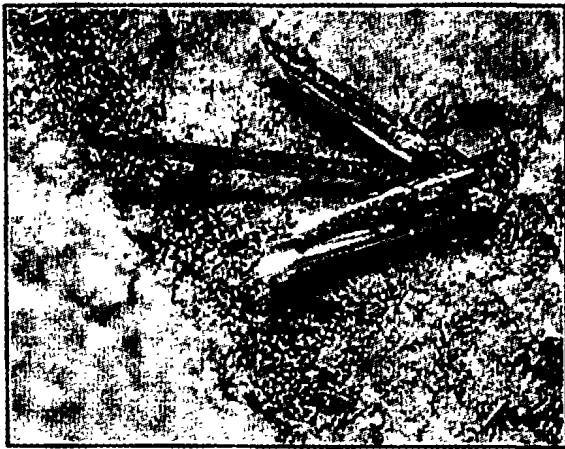


图1 晶体硒的显微镜照片(30 \times)



图2 晶体硒的SEM照片(200 \times)



图3 硒双晶的SEM照片(450 \times)

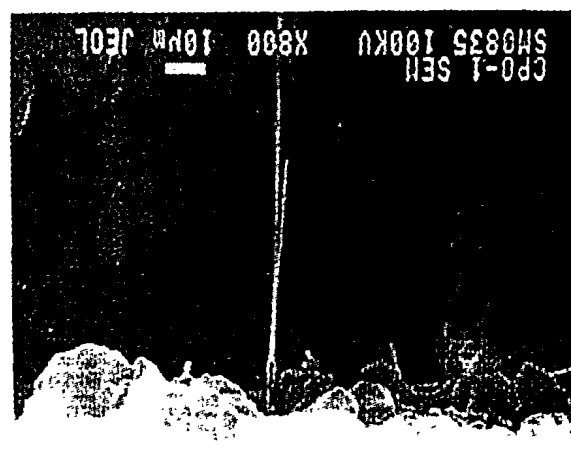


图4 针状晶体硒的电镜照片

表生氧化还原作用形成的自然硒矿物形态多变,针状晶体少见,只能在风化岩石的孔穴或松散的碳质页岩的粉末中找到。岩石孔穴中发育的硒晶体颗粒晶形一般比较完整,呈板状、片状;而沿着风化黄铁矿晶形生长的硒晶体颗粒则比较细小(图5),

呈他形。电镜能谱分析表明,高纯的自然硒颗粒并不多见,或多或少地混有Cu、Fe、S等杂质。此外,工作区内还首次发现类生物形态的自然硒(?)及其化合物(能谱:Se 60.13%、Si 19.44%、Cu 20.42%),其成因还有待研究(图6)。



图5 它形硒晶体的电子探针照片(780×)

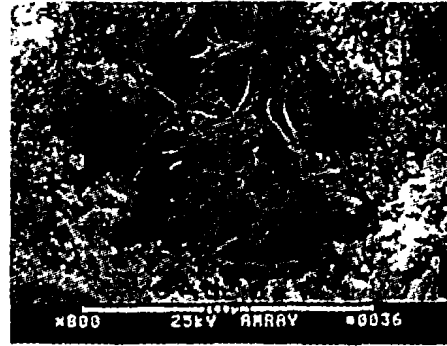


图6 类微生物形态的自然硒(硒化物)?

3 自然硒矿物的成因探讨

石煤自燃型硒晶体的形成主要是硒蒸气的冷凝结晶,化学表达式为 $1/2\text{Se}_{2(g)} \rightarrow \text{Se}_{(s)}$ ($t < 1500^\circ\text{C}$, Se_2 占优势)。但形成颗粒粗大的硒晶体必须具备下列几个条件,即足够的空间、结晶时间和一定的掩埋深度。因为这样形成的硒晶体颗粒才不被破坏且能够保存。由于硒蒸气的形成主要是含硒矿物、硒矿物或富硒石煤的燃烧,反应 $3\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SeO}_3 \rightarrow 3\text{SO}_4^{2-} + \text{Se}^0 + 8\text{H}^+$ 也必发生,因为我们发现的自然硒矿物仅距地表 18 cm 且处于中-强化学风化环境。

微发状、针状晶体硒的形成与局部构造动力热变质作用密切相关,而且主要是发育在断层的应力集中(剪切面)面上,硒晶体十分细小。构造活动产生热使局部岩石温度升高,出现的裂隙或断层面成为流体的通道,降低了硅质成分的熔点,导致碳质硅质岩中硅的出熔(也有研究者认为是硅的溶解)。与此同时,被碳质吸附的原生自然硒颗粒也被熔出,其形成的表达式为 $1/2\text{Se}_{2(l)} \leftrightarrow \text{Se}_{(s)}$ 。由于硒晶体主要发育在与石英共生的碳质颗粒上(沿应力方向)或是石英被拉断的裂隙内,表明此过程中并无碳质的燃烧,温度、压力是影响硒形态转变的主要因素。此种细微硒晶体的存在和发现也间接证明了碳质硅质岩

中原生自然硒的存在。另外,在研究过程中,我们也发现了铜硒化合物(Cu_3Se_2)。

表生氧化还原作用形成的硒晶体包括两种成因,即无机氧化还原作用与生物氧化还原作用。无机氧化还原作用的方式较为简单,因为目前发现的硒矿物主要有自然硒、铜硒化合物、硒铁铜矿、硒硫铁矿(含硒黄铁矿),是相对还原环境的产物。因此,硒的无机氧化还原反应可简单归结为下列几种方式:① $\text{Se}^{2-} \leftarrow \text{SeO}_3^{2-} \rightarrow \text{Se}^0$; ② $\text{SeO}_4^{2-} \rightarrow \text{SeO}_3^{2-} \rightarrow \text{Se}^0$; ③ $\text{Se}^{2-} \leftarrow \text{SeO}_4^{2-} \rightarrow \text{Se}^0$; ④ $\text{Se}^{2-} \rightarrow \text{Se}^0$ 。硒的生物氧化还原作用(生物矿化作用)早已为众多研究者所注目,并且一直是研究的热点。从富硒土壤中育选微生物和实验室内的大量研究工作已经证实形成自然硒的生物作用。在我们研究的样品中,也发现了类生物形态的单质硒(?)及其硒化物,由于样品的稀少和微生物鉴定的困难,其成因还有待进一步研究,但对样品中生物大分子的分析检测已表明微生物作用是确实存在的。

总之,自然硒的成因研究有助于提高对自然硒矿物形成机理的认识,但在如此窄小的范围内,自然硒形态的多变和形成机理的不同,也表明自然硒在自然界存在的多样性、复杂性。