

多形态自然硒的首次发现及其成因初探

朱建明¹ 郑宝山¹ 刘世荣² 李社红¹ 苏宏灿³ 毛大钧⁴¹ 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, 贵阳 550002;² 中国科学院地球化学研究所 矿床地球化学开放研究实验室, 贵阳 550002;³ 湖北省恩施州妇幼保健院, 恩施市 445000;⁴ 湖北省恩施州卫生防疫站, 恩施市 445000)

摘要: 在湖北省恩施市渔塘坝的富硒碳质硅质岩、碳质页岩及其废弃岩石堆中, 作者首次发现了多种形态的自然硒。本文根据自然硒的产出环境和成因将其分为三种, 一种产于近地表废弃“石煤”堆中; 一种与构造作用有关; 另一种与表生风化作用有关。近地表废弃“石煤”堆中的自然硒是与岩层燃烧(或自燃)有关, 见有晶形完好、颗粒粗大的晶体; 与构造作用有关的自然硒多为毛发状、针状; 与表生风化作用有关的自然硒颗粒细小, 针状晶体少见。

关键词: 多形态自然硒; 渔塘坝; 湖北恩施

中图分类号: P571; P572; P578.1⁺5

文章编号: 1000-4734(2000)04-0337-05

作者简介: 朱建明, 男, 1969年生, 博士研究生, 环境地球化学专业

元素硒于1817年由瑞典化学家 Berzelius 在实验室中发现。由于硒在地壳中是极分散元素, 难于富集, 自然硒十分罕见, 百年来只有十几篇文章报道过相关的内容。Thompson 等^[1]于1956年在砂岩型铀矿中发现了自然硒, 该矿物呈毡状展布, 为紫灰色针状晶体。Kруглова、Ряева^[2]于1983年在发生过自燃的褐煤顶板中发现了自然硒。1988年, 易爽庭等^[3]在新疆伊犁雅马渡地区自燃煤层的砂岩顶板中也发现了自然硒。这是我国首次发现自然硒矿物。由于这类成因的自然硒晶体颗粒较大(晶体最长可达20~30mm), 易于观察和分析, Kруглова、Ряева 和易爽庭等研究者对这类自然硒的矿物学特征进行了较为全面和深入的研究。

刘家军等^[4-6]对拉尔玛-硒金矿床的研究过程中, 对金矿石中硒的赋存状态进行了研究, 鉴定出数种硒的独立矿物和含硒矿物, 首次发现了硒硫锑矿和一种尚未定名的硒矿物—— $\text{Ni}_3\text{As}_3\text{S}_3\text{Se}^{[4]}$, 并根据硒与有机碳的正相关关系, 认为部分硒可能与有机碳吸附有关。杨光圻

等^[7]曾在渔塘坝采集到含硒高达84 123 mg/kg 的“石煤”样品, 但没有对硒的赋存状态进行研究。郑宝山^[8,9]、宋成祖^[10]也分别在渔塘坝采到含硒达到6 471 mg/kg 和8 390 mg/kg 的碳质硅质岩样品, 并对硒的赋存状态进行了初步研究。结果表明少量硒以类质同象方式进入黄铁矿的晶格(最高达6.68%), 部分可能以硒黄铜矿状态存在, 两者之和占总硒量的33.90%。就此, 宋成祖认为硒主要以有机碳吸附状态存在, 郑宝山则推测硒主要以元素硒微粒的状态与碳粒共生。本项研究不仅证明了自然硒的存在, 而且还发现了多形态的自然硒, 初步探讨了自然硒的成因。

1 研究区概况

双河乡渔塘坝位于湖北省恩施市城东南81km, 由恩施市至双河乡公路可直接到达(图1)。渔塘坝是双河乡北部一个近于封闭的、北东-南西方向延伸的条形小盆地, 总面积约0.03km²。此处气候湿润, 植被繁茂, 年降雨量超过1 300mm, 是典型的中-强化学风化环境^[11]。渔塘坝因60年代初爆发人畜地方性硒中毒、世界上首次发现人的地方性硒中毒、发现世界上含硒最高的岩石而著称于世。渔塘坝出露地层主要是三叠系的石灰岩和二

收稿日期: 2000-05-30

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 4870185; 49373186; 49873007)项目

叠系的碳质硅质岩和硅质碳质页岩。富硒岩层主要赋存于二叠系茅口组碳质硅质岩(内夹硅质碳质页岩)段。富硒岩层与上覆的二叠系吴家坪组含煤段(P_2w^1),为平行不整合接触;与下伏地层茅口组灰岩(P_2m^1)段为整合接触^[10]。

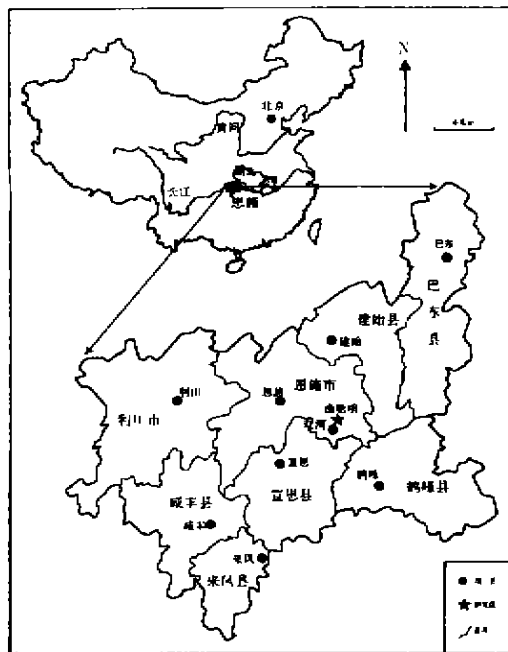


图 1 湖北恩施渔塘坝地理位置示意图

Fig. 1. Sketch map showing the location of Yutangba, Enshi.

2 样品的采集、处理和分析

碳质硅质岩和碳质页岩样品主要采自富硒岩层露头处,为刻槽取样。采自地表或废弃富硒岩石堆的样品已受到轻度风化。采集的样品密封于聚乙烯塑料样品袋中带回实验室,经真空冷冻(仪器型号:FD-3-85-MP)干燥后备用。

样品取用时,首先通过肉眼和在放大镜下观察,初步判断是否可能含自然硒,然后在双目镜和光学显微镜下进一步观察,利用配带 X 射线能谱的扫描电子显微镜(KY1010B-AMRAY 和 JEM-2000FXII)进行微形貌观察和能谱分析,采用电子探针(JCXA-733)对分选出的颗粒较大的自然硒矿物晶体进行成分测定($25kV; 2.8 \times 10^{-8}A$; 电子束 $3\mu m \pm$),利用 X 射线粉晶衍射仪(JF-1)对自然硒结构进行鉴定($35kV \times 10mA, 1h$)。

3 不同形态自然硒的矿物特征

本次发现的自然硒呈多种形态,按其产出的环境大致分为三种:第一种产于近地表的富硒岩石中;第二种与构造作用有关;第三种产于富碳质

岩石风化产物中。

产于近地表废弃“石煤”(当地居民称碳质硅质岩为石煤,不同于严格意义上的早古生代石煤)堆中的自然硒常呈两种形态产出。一种是附着在岩石表面的被膜状细小颗粒,电镜下可看到球状自然硒;另外一种为晶形完整、颗粒粗大的自然硒晶(图 2)体。前者由于颗粒细微,无法分选,难以给出 X 射线粉晶衍射精确鉴定结果,仅能确定样品主要由三方晶系矿物组成。后者为高纯硒,电子探针测定硒含量为 $100.3\% \pm 0.5\%$, X 射线粉晶衍射鉴定为三方晶系自然硒矿物(表 1)。自然硒晶体为金属光泽,钢灰色,风化表面为银灰色,多呈针状集合体,少数结晶完好、颗粒粗大者呈明显的六方柱状、复三方柱状晶形。自然硒晶体具轻微挠形,易折。有的硒晶体具单层或多层管状结构,风化时表现为层层剥落状(图 3,二次电子成像);有的具楔形结构,呈溜槽状;有的呈 X、Y 形或十字形,可能为接触双晶或穿插双晶(图 4,二次电子成像)。

与构造作用有关的自然硒晶体多发现于滑移的断层面上,手标本上可看到明显的构造应力作用痕迹。与之伴生的石英呈瀑布状、拔丝状,乳白色,性脆,用手可捻成更细小的颗粒。拉长的拔丝状石英上有许多小裂隙,其边缘清晰,垂直于石英延伸方向。细小的硒晶体有些发育在这样的裂隙中,有些与石英和碳质物共存(图 5)。自然硒晶体多为针状、放射状集合体,偶尔也能看到毛发状的团状集合体。裂隙内的硒晶体相对发育较好,有规则的形貌特征。与石英和碳质物共存的硒晶体多沿应力方向生长,最长可达 0.5mm。

发现于风化产物中的自然硒晶体颗粒细小,最大不超过 0.5mm,需在光学显微镜和电镜下才可见到。此类自然硒形态多种多样,少量针状晶体只在风化岩石的孔穴或松散的碳质页岩的粉末中发现。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;生长在风化后黄铁矿晶体位置处硒晶体颗粒一般比较细小(图 6,背散射电子成像),呈它形。上述两者皆与石英伴生。产于泥煤中的微针状自然硒(?)表面比较光滑,未见风化的溶蚀现象,扫描电镜的 X 射线能谱分析表明,含有较高的 Cu、Fe、S 等杂质,其中有一样品的分析结果为 Se 73.23%, S 4.14%, Fe 4.24%, Si 17.29%。这一样品究竟是自然硒与其它矿物的机械混合物还是某种其它硒矿物有待进一步确定。

此外,工作区内首次发现的类生物形态的硒化物 (自然硒?)(图7),其成分有类似特点。

表1 自然硒矿物的X射线粉末衍射分析数据

Table 1. XRPD analysis data of native selenium

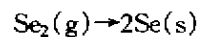
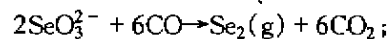
作者*		Круглова, Рязова ^[1]		易爽庭等 ^[2]		标准	
<i>I</i>	<i>d</i> /nm	<i>I</i>	<i>d</i> /nm	<i>I</i>	<i>d</i> /nm	<i>I</i>	<i>d</i> /nm
7	0.378	9	0.374 3	100	0.377 7	3	(0 416)
10	0.299 2	10	0.298 8	80	0.300 0	8	0 377
						4	(0 330)
6	0.218 0(?)	6	0.217 1	30	0.217 8	10	0.299 0
5	0.207 0	8-9	0.206 7	20	0.207 8	1	(0.240 1)
4	0.199 5	8-9	0.198 9	20	0.199 5	2	(0.228 8)
		3	0.188 3			3	0.2170
5	0.176 5(?)	9	0.176 0	10	0.176 1	6	0.206 7
4	0.164 2	6	0.163 5			3	0.199 5
4	0.150 5	5	0.150 0			1	(0.182 0)
2	0.142 9	7	0.142 3	10	0.143 2	4	0.176 2
1	0.137 0	6	0.136 8			4	0.164 4
1	0.131 5	5	0.131 5			4	0.150 8
2	0.124 0	4	0.123 7			2	0.143 1
2	0.122 5	4	0.121 9			1	0.137 0
1	0.117 6	3-4	0.117 5			2	0.131 7
1	0.112 2	5	0.112 2			2	0.124 0
		7-8	0.108 0			2	0.124 0
3	0.108 0	3	0.106 5			3	0.117 8
2	0.103 5	3	0.103 5			2	0.112 2
3	0.102 8	3	0.102 5			5	0.108 1
1	0.100 0	1	0.099 9			3	0.103 6
		P3 ₁ 2		P3 ₁ 21		P3 ₁ 21	
a = 0.437 1 nm		a = 0.431 ± 0.001 nm		a = 0.437 1 nm		a = 0.436 9 nm	
c = 0.494 6 nm		c = 0.495 ± 0.001 nm		c = 0.496 0 nm		c = 0.495 4 nm	

注: * 分析人: 美国洪, 中国科学院地球化学研究所

4 自然硒矿物的成因探讨

在废弃“石煤”堆中产出的自然硒可能与岩层的燃烧或自燃有关。在工作区内,当地居民常在废弃“石煤”堆附近烧制草木灰,有时引起相邻局部地段的碳质页岩和硅质碳质岩地层的缓慢燃烧,释放出的硒蒸气在废弃富硒岩石堆岩石碎块的表面上,以及上覆地层的裂隙(孔隙)或燃烧地段岩石形成的孔穴内附着并冷凝结晶。这类“石煤”燃烧形成的硒晶体可以认为是人为活动干预的结果。另外雷击或秋冬季节林木自燃也会引燃碳质岩石。在上述碳质岩石燃烧过程中可以形成两种形态的自然硒,即被膜状的自然硒和自然硒晶体。从理论上讲,无论在表生还是内生环境中,属三方晶系的硒晶体是最稳定的。因此,呈晶体状的自然硒较为常见,也较易发现,但发现较大的硒晶体(20~30mm)且能够供研究用的并不多

见。形成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。在燃烧过程中,由于同时存在着氧化剂氧和还原剂一氧化碳,又有一定的温度条件,这时尽管富硒岩层中的含硒矿物、硒矿物和原生自然硒价态不同,结合形态不同,但其最终反应产物以元素硒气体为主。自然硒晶体是硒气体冷凝结晶的结果。相关化学反应过程可能为:



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,而且主要出于于断层的应力集中(剪切面)面上。根据硒晶体主要发育在与石英共生的碳质颗粒上或在拔丝状石英的裂隙内,构造活动的整个过程并未发生燃烧;发育的硒晶体十分细小,表明没有足够的时间生长。



图 2 晶体硒的显微镜照片(30×)
Fig. 2. Microscopic photograph of Se crystals.

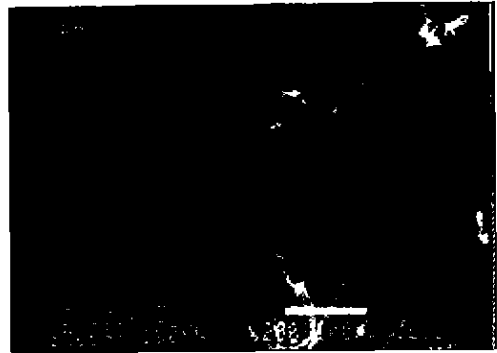


图 3 晶体硒的 SEM 照片(200×)
Fig. 3. SEM photograph of Se crystals.



图 4 硒双晶的 SEM 照片(450×)
Fig. 4. SEM photograph of Se twins.



图 5 针状晶体硒的显微镜照片(50×)
Fig. 5. Microscopic photograph of Se crystals.

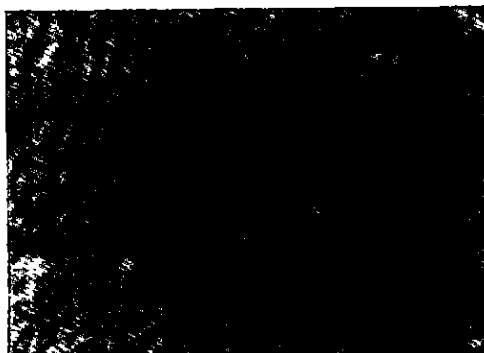


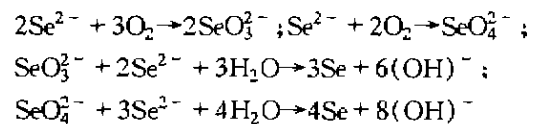
图 6 它形硒晶体的电子探针照片(780×)
Fig. 6. Electron microprobe photograph of Se particle crystals (compo.)



图 7 类微生物形态的自然硒(硒化物)?
Fig. 7. Selenium(selenide) similar to microorganism morphologies.

风化作用形成的硒晶体可能有两种成因,即无机氧化还原作用和生物氧化还原作用^[12,13]。当富硒岩层出露地表或接近地表时,天水携带较为丰富的氧与富硒岩层作用,硒化物中的硒被氧化为亚硒酸根离子或部分硒酸根离子,溶于水后下渗到氧化环境与还原环境的界面时,亚硒酸根离子和部分硒酸根离子与仍处于还原环境的负价硒发生氧化还原作用,形成自然硒的富集层位。其

主要化学反应过程可能为:



硒的生物氧化还原作用(生物矿化作用)一直为众多研究者所注目。当前从富硒土壤中育选的微生物和实验室内的大量研究工作已经证实存在形成自然硒的生物矿化作用。在我们研究的样品中也发现了类生物形态的硒化物(单质硒),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与硒相关的微生物作用是确实存在的。

渔塘坝多种形态成因自然硒矿物的发现与成因研究,丰富了我们对硒的矿物学和地球化学的认识。在这样小的范围内,自然硒形态的多变和形成机理的不同,充分说明在自然界中硒是一个相当活泼的化学元素。尽管硒是一个分散元素,

但由于它特殊的地球化学行为,它也具有在特定条件下高度富集的可能。这种特殊富集的性质既造成了渔塘坝所谓独立硒矿床的形成,也与当地曾经爆发性流行的地方性硒中毒有关。

致谢:研究过程中得到中国科学院地球化学研究所的陈丰、陈福、黄智龙、刘建忠研究员、丁振华、金志升副研究员以及王中良、孙承兴、梁小兵博士和湖北地质二队王鸿发总工程师的帮助,谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] Thompson M, Rouch C, Braddock W. New occurrence of native selenium [J]. *Amer. Miner.*, 1956, 41(1-2):156-157
- [2] Круглова, В. Г., Рязева, Е. Г. Кристаллы самородного селена из месторождения угля [J]. *Записки Всесоюзного Минералогического Общества*, 1983, 112(1):51-57.
- [3] 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.
- [4] 刘家军,郑明华,刘建明,等. 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.
- [5] 刘家军,郑明华,卢文全. 首次发现块硫锡铜矿的变种——硒硫锡铜矿 [J]. *科学通报*, 1993, 38(18):1726.
- [6] 陈露明,李德忍,王冠鑫,张启发. 新矿物——硒锡矿 [J]. *矿物学报*, 1993 13(1): 7-11.
- [7] 杨光圻,王淑真,周瑞华,等. 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.
- [8] 郑宝山,洪业扬,赵伟,等. 鄂西的富硒碳质硅质岩与地方性硒中毒 [J]. *科学通报*, 1992, 37(11): 1027-1029.
- [9] 郑宝山,严良荣,毛大钧,等. 鄂西的硒资源及其开发战略研究 [J]. *自然资源学报*, 1993, 8(3): 204-212.
- [10] 宋成祖. 鄂西南渔塘坝沉积型硒矿化区概况 [J]. *矿床地质*, 1989, 8(3): 83-89.
- [11] 朱建明,郑宝山,毛大钧,苏宏灿. 渔塘坝微地域硒分布的景观地球化学研究 [J]. *地球化学*, 2000, 29(1): 43-49.
- [12] Severson R C, Fisher J R, Scott E, Gough L P. Proceeding of the 1990 Billings land reclamation symposium on selenium in arid and semi-arid environments, Western United States [C]. *U.S. Geological Survey Circular 1064*, 1991. 55-64; 83-10.
- [13] Myneni S C B, Tokunaga T K, Brown Jr G E. Abiotic selenium redox transformations in the presence of Fe (II, III) oxides [J]. *Science*, 1997, 278: 1106-1109.
- [14] Garbisu C, Ishii T, Leighton T, Buchanan B B. Bacterial reduction of selenite to elemental selenium [J]. *Chemical Geology*, 1996 132: 199-204.

SOME NEW FORMS OF NATIVE SELENIUM AND THEIR GENETIC INVESTIGATION

Zhu Jianming¹ Zheng Baoshan¹ Liu Shirong² Li Shehong¹ Su Hongcan³ Mao Dajun⁴
 (1,2. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002; 3. Maternity and Child-care Center in Enshi Prefecture, Hubei 445000; 4. Sanitary and Antiepidemic Station of Enshi Prefecture, Hubei 445000)

Abstract: In the Yutangba of Enshi City, Hubei Province, China, we have discovered native selenium, which varies morphologically due to different mechanisms. One kind of native selenium, which is good in crystal morphology and larger than other species in grain size, is produced by crystallization of selenium gas due to natural burning of discarded "stone-coal" under some special conditions. This kind of crystal line selenium has been reported in previous literature. The other two kinds of native selenium in regard to supergene weathering and tectonic activity process are still studied at present. Crystals of selenium formed by natural burning of Se-rich rocks (carbonaceous siliceous rock and carbonaceous shale) seem to be the result of firing by local villagers.

Key words: native selenium; Yutangba; Enshi of Hubei Province, China