

硒资源及其开发利用概况

冯彩霞^{1,2}, 刘家军¹, 刘 葵^{1,2}, 李志明^{1,2}, 李恩东^{1,2}

(1. 中国科学院 地球化学研究所, 贵州 贵阳 550002; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

摘 要: 硒是一种稀少而又分散的元素, 在各种地球化学样品中含量甚微, 在自然界它不易形成独立矿物而分散于其他矿物和介质中。早年人们只知道硒及其化合物的毒性, 20 世纪到 50 年代才发现硒还是动物和人体所必需的一种元素, 它对生物生长和人体健康的显著作用, 已经引起医学、地学、农业和生物等方面学者的关注, 目前已被广泛应用于玻璃工业、冶金工业、电子工业、国防工业、化工、医学和农业等。

关键词: 硒资源; 开发; 利用

中图分类号: P618.76

文献标识码: A

硒(Se)为人体必需的微量元素之一, 是一种强抗氧化剂, 不仅广泛应用于化工、冶金、建材、电子等工业部门, 而且具有重要的药用价值。硒在地球上含量很低, 一般来说很难形成独立经济矿床, 常作为伴生矿物产出, 同时硒又是自然界分布很广的元素之一。尽管在各种地球化学样品中含量甚微, 但由于其特性所决定的对生物圈的毒害作用和营养作用以及在地质找矿中的指示作用, 硒资源的利用和开发越来越受到人们的重视。

1 硒的地球化学特征

1.1 物理化学性质

硒是一种稀散元素, 元素名来源于希腊文, 原意是“月亮”, 1817 年由瑞典化学家贝采力乌斯从硫酸厂的铅室泥中发现, 为典型的半导体。其重要的物理性质是: 当受光照射时, 电阻率增大, 在硒的表面形成封闭层, 造成电子流只能沿单一方向流动; 其导电能力随光照的增强而增高, 随温度的升高而增强; 熔点 217℃, 沸点 684.9℃; Se 性脆, 温度较高时有塑性, 易压。硒在常温下不与氧作用, 加热能燃烧, 火焰为蓝色, 生成二氧化硒(黄硒矿, SeO₂)在一定温度下(灰硒矿为 71℃), 可被水氧化。在元素周期表上属第六主族氧亚族, 与硫(S)的化学性质颇为相似, 原子量为 78.96, 电子构型为 4s²4p⁴, 与金属及氢化合时表现为 -2 价, 而与氧化合时则表现为 +4 价和 +6 价, 属于

铜型离子^[1]。

1.2 硒的地球化学行为

在不同的地质作用中, 硒有不同的地球化学行为:

(1) 在内生作用下, Se 是一个亲 S 元素, 它的地球化学行为在很大程度上与 S 的行为相当。在岩浆的主要结晶分异过程中, Se 并不发生富集。主要造岩矿物中的 Se 含量皆处于克拉克值范围或者低于克拉克值。岩浆作用中 Se 含量的增高仅仅与基性和超基性岩石中硫化物熔汁的分离作用有关。在岩浆硫化物与硅酸盐岩浆发生分离的过程中, 产生了 Se 的富集, 这种富集作用表现了 Se 的亲硫性, 其含量的增高显然受 S 的萃取作用制约^[1]。目前所知在变质的黄铁矿矿床和未变质的黄铁矿及黄铁矿—黄铜矿矿床中 Se 同样是常见的, 表明变质作用没有影响 Se 的分布或活化迁移^①。

(2) 表生作用中硒的地球化学行为, Se 和 S 在表生作用下由于氧化电位各不相同, 所以表现出它们的地球化学途径的明显分离。天然水中 Se 含量很低, 而页岩中黑色碳质页岩含 Se 较高, 尤为特征的是 Se 常与 V、U、Ag、及 Mo 共生。在这些共生矿物中, Se 同时具有工业意义。研究 Se 在表生作用中的行为, 特别是研究 Se 在母岩、土壤、水、动植物和人体中的迁移规律具有重要意义, 这是环境地球化学等学科的一个重要研究方向。

收稿日期: 2002-05-17; 修回日期: 2002-06-08. 李兰英编辑。

基金项目: 中国科学院“百人计划”及国家自然科学基金项目(编号 49773197)资助。

① 温汉捷. 硒的矿物学、地球化学及成矿机制——以拉尔玛硒—金矿床和若干含硒建造为例. 博士论文。

1.3 硒的地球化学循环特征

参与硒循环的物源主要有火成岩, 也有少量沉积岩和变质岩及陆相和海相沉积物(主要是生物成因的部分)。大气和海洋作为硒的储库, 它们有各自复杂的次一级硒循环。大气接受到的来源有火山的、生物的和人为造成的。大气圈对硒的吸收和排放处于一个动态的平衡。地球主要外圈层中硒的含量(k_t)为: 岩石圈 3×10^9 , 土壤 1×10^5 , 化石燃料矿床 1.4×10^5 , 陆相生物群 70, 大气圈(气态和微粒态) 2, 海洋(溶液的) 2×10^5 , 河流(溶解的含颗粒状) 14, 浅层地下水 0.8, 极冰 400。硒的地球化学循环见图 1^[2]。

2 硒的资源概况

硒在地壳中的含量为 0.05×10^{-6} , 通常极难形成工业富集。硒的赋存状态大概可分为 3 类: 一类以独立矿物形式存在, 其次以类质同像形式存在, 第三以黏土矿物吸附形式存在^[3]。其中以独立硒矿物产出的要相对少得多, 这是因为硒在地壳中的丰度比硫低上千倍, 硒与硫同属氧族元素, 二者某些地球化学性质, 如离子半径(S^{2-} 为 0.184 nm, Se^{2-} 为 0.191 nm)、离子电位(S^{2-} 为 -1.09 eV, Se^{2-} 为 -1.05 eV)、晶格能(S^{2-} 为 1.15, Se^{2-} 为 1.10) 等十分相似, 硒易取代硫化物中的硫而不易形成硒化物^[4, 5]。到目前为止, 已发现硒矿物百余种, 其中首次在中国发现的仅两种: 即硒锑矿(antimonelite, Sb_2Se_3)^[6] 和单斜蓝硒铜矿

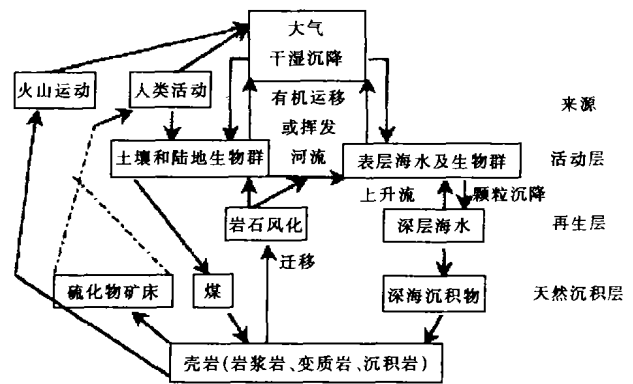


图 1 硒的地球化学循环图解
(据姚林波, 1999)

Fig. 1 Geochemical circle of selenium
(after YAO Lin-bo, 1999)

(clinochalcomenite, $CuSeO_3 \cdot 2H_2O$)^[7]。由于硒形成独立矿物的条件非常有限, 过去认为仅仅在岩浆期后的热液活动阶段并且硫逸度低的条件下, 才可以形成大量硒的独立矿物^[1, 8]。近年来发现硒在某些黑色岩系建造中有富集现象^[9, 10]。例如在中国的兴山白果园银钒矿床(产于震旦系陡山沱组)中发现了硒银矿、辉硒银矿和富硒硫锑银矿^[11]; 西秦岭拉尔玛-邛莫金-硒矿床中发现了硒硫锑矿、硒硫锑铜矿、灰硒铅矿和硒镍矿等^[12-15]及湖北恩施渔塘坝硒矿床中发现了硒铁铜矿^[16, 17]、硒铜蓝、蓝硒铜矿和方硒铜矿等^[18]。

除南极洲外, 世界上其他各大洲均有硒的分布。目前已探明硒的储量为 9.1 万 t, 储量基础为 13.1 万 t, 但分布极不均匀, 其中美洲最多, 占 52.7%, 其次是亚洲、非洲, 各占 15.4%, 欧洲和大洋洲分别占 12.2% 和 4.4%。在已探明的硒矿储量中, 智利、美国、加拿大、中国、赞比亚、扎伊尔、秘鲁、菲律宾、澳大利亚和巴布亚新几内亚等国家占世界总储量的 76.9%^[19]。我国是世界主要硒资源国之一, 对含硒等分散元素的矿床研究, 最早始于 20 世纪 50 年代有色金属矿床的研究, 自 80 年代中期以来, 我国在湖北、贵州、甘肃、四川等地相继发现了一些含分散元素的金属矿床, 其中以中南区、西北区最多, 占全国储量的 71.2%。硒矿成矿条件极为优越, 现已探明硒矿产地数十处(图 2)^[20], 如特大型矿床白家嘴子、金山、城门山, 大型矿床德尔尼、拉尔玛、白果园、七宝山、麻姑山、大宝山、青云山、铜官山, 中型矿床金堆城、大石沟、大石沟、渔塘坝、双河。保有工业储量居世界第 4 位, 仅次于加拿大、美国和比利时^[21, 22]。根据地质勘探工作程度, 结合主矿开发的技术经济条件和综合回

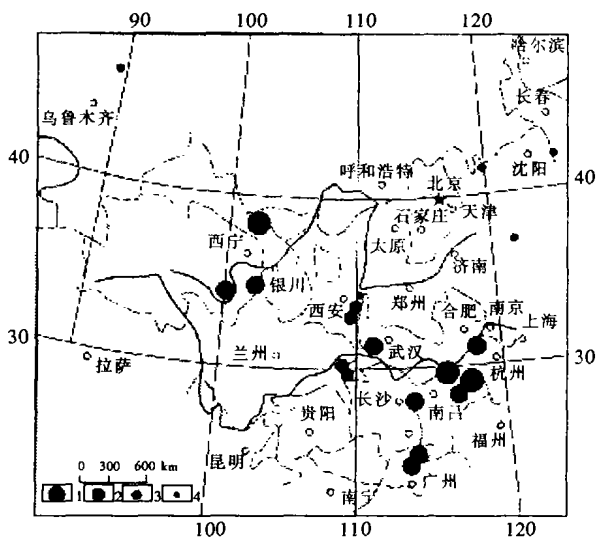


图 2 中国大陆硒矿分布图
(据彭大明, 有修改)

Fig. 2 Distribution of Se deposits in China
(modified from PENG Da-ming)

1—特大型 (superlarge scale); 2—大型 (large scale); 3—中型 (middle scale); 4—小型 (small scale)

收技术条件等因素,我国硒矿的储量加上资源,到2000年是完全可以保证的。从目前已探明的硒矿储量看,大多是伴生在铜、镍等矿中,矿石为铜、镍矿石,在分布上主要集中在我国的西北和长江中下游^[23]。

硒矿床可以分为以下几种类型:①岩浆岩型(铜-镍硫化物)矿床,为最主要的一种伴生硒矿床类型,其储量约占全国的1/2,硒矿物主要存在于硫化物中;②斑岩型(铜)矿床、Pb-Zn矿床和锡石-硫化物矿床,这些都是含硒的热液矿床,除此以外,还有含Se和Te的金银矿床及含硒化物的沥青铀矿矿床;③火山及火山沉积成因矿床,很多火山成因的硫矿床中常含有Se,有时可达百分之几,而黄铁矿型矿床也是提取硒的来源之一;④沉积型独立硒矿床,如钒、钾、铀矿床,黑色页岩、碳质硅质、煤、磷块岩等矿床。

硒是煤中除S、N、F、Cl、Br、Hg外,极易挥发的微量元素,是煤中潜在的有毒微量元素之一,也是燃煤的元素之一,煤中硒大部分分布于黄铁矿中^[24]。White^[25]用同步辐射X射线荧光光谱分析发现,英国煤中黄铁矿中硒为0~1250 μg/g,平均为97 μg/g,白铁矿中为2~452 μg/g,平均为108 μg/g,同时发现硒在黄铁矿中分布具有随机性。Palmer^[26]对欧美部分煤中矿物分析后,发现黄铁矿中硒含量明显高于高岭石、伊利石和石英,原因在于有机岩作为还原剂易于将Se自循环水中析出,因此煤中可以存有大量的Se,与已知许多煤中的Ge和As含量相似。Nriagu等^[27]估算燃煤排放的硒,火电工业为 $108 \times 10^7 \sim 775 \times 10^7$ kg/a,其他工业及民用燃煤排放为 $792 \times 10^7 \sim 1980 \times 10^7$ kg/a,占全球人为硒排放量的50%以上。美国煤燃烧引起的大气硒排放量占总量的62%,而加拿大仅占25%。各地煤中硒含量如表1所示,中国煤中硒平均含量高于美国煤和世界煤^[28]。

3 硒的开发利用

3.1 硒的提取方法

目前,提取硒的主要原料是电解精练铜的阳极

泥,铅鼓风炉的烟尘,硫酸厂的残泥,炼铜烟尘,铅锌精矿焙烧烟尘,黄铁矿焙烧渣及汞、金生产的废料。从原料中提取Se,一般是通过硫酸氧化焙烧、氧化焙烧、碱焙烧等方法处理^①。梁刚等^[29]提出,以H₂O₂做氧化剂,在弱酸性溶液中氧化硒和碲,固液分离后调节pH值,分离硒和碲,在盐酸酸化下用Na₂SO₃还原硒和碲。这种方法硒和碲回收率分别为99%和98%。由刘卫东^[30]提出的氧气燃烧法制取硒工艺,也获得了比较好的结果,几年来的生产实践表明,工艺流程畅通,各项指标先进,产品质量稳定。季金华等^[31]提出的湿法提取阳极泥中硒的探索性试验,主要是用湿法工艺流程处理铜阳极泥的硫酸浸取液中硒的分离提取方法。地矿部地球物理地球化学研究所张忠研究员等^[32]研究开发了一种硒的循序偏提取步骤,具体是将地球化学样品中的硒选择性地循序提取到6个“操作”定义的相态中,循序提取技术主要应用于风化带采集的地球化学样品诸如各种类型的土壤、水系沉积物和湖积物的分析中。

硒矿极少形成单独的具有工业价值的矿床,只能在冶炼加工其他矿产时作为副产品提取。在工业冶炼提取时,工艺过程较复杂,投入费用较多,硒的生产主要在发达国家,产量集中在少数几家公司。

3.2 硒的开发利用

硒作为一种有用元素,很早就被人们开发和利用。例如硒有6种固体同素异形体,晶体和非晶态固体各3种,其中最重要的是属三方晶系的灰硒。灰硒具有半导体性能,室温时灰硒在暗处电导率低,温度升高则其电导率增大;光照也使其电导率升高,且随着照射光线强度的增加而增加,可提高近千倍。因而,硒很早就用在光电管、信号继电器、光度计等仪器上大显身手。在锗和硅半导体相继问世之前,硒整流器从1920年前后到50年代,大约30年间被广泛使用;利用无定形硒的薄膜对光的敏感性,硒被用于复印术的光复制中;在冶炼不锈钢时加一点硒,不锈钢的加工性能就能得到改善;在硫化橡胶时加入少量的硒,可

表1 各地煤中硒含量

Table 1 The contents of selenium in coals from different areas

地区	中国	美国	世界	贵州	东北-内蒙东部	高硒石煤
硒含量	0.12~56.7	最高150	0.2~10	0.35~4.38	0.062~3.506	32~1150
平均值	6.22	2.8	3	2.41	0.671	
样品数	118	7563		32	203	28

含量单位:μg/g. 据张军营,1999.

①温汉捷. 硒的矿物学、地球化学及成矿机制——以拉尔玛硒-金矿床和若干含硒建造为例. 博士论文.

以提高橡胶的化学稳定性;在玻璃工业上,加入少量硒能消除普通玻璃由于铁化合物引起的绿色;较大量的硒元素消耗于制作塑料、油漆、搪瓷、陶瓷和墨水中的颜料(如 CdSe 用于销量很大的镉红颜料)等。少量的硒还可以用作各类动物的营养剂,以及化学合成中的催化剂,特别是在某些石油产品的异构化中。

硒除了在工业上的广泛用途外,对人体健康也起着不可忽视的作用。硒是人体必需的生命元素,人体缺硒会造成许多重要器官的机能失调,导致多种疾病的发生。现代医学证明,硒具有抗癌、防治心血管病、防治克山病、抗衰老、增强机体免疫功能等重要生理作用。我国 72% 地区处于缺硒、低硒带,膳食中硒摄入量的不足严重影响着我国几亿人口的身体健 康,因此,开发富硒食品已成为现在的重要课题^[33]。在开发应用营养食品方面,陕西紫阳富硒茶、台湾乌龙茶(含硒)等已经问世。鄂西自治州利用硒资源,开发富硒茶、富硒烟、富硒矿泉水等硒系列产品已列入“八五”计划,国内外 20 余家科研单位的专家前往鄂西自治州考察和研究。研究开发鄂西自治州硒资源的同时,建议先期开发富硒农副产品、富硒茶、富硒矿泉水、硒肥、硒饲料(或饲料添加剂)等初级产品,并以此为突破口,逐步发展中、高级产品,投入国内外市场。

最近,我国首创的纳米硒及纳米硒合成技术的问世,表明我国生物纳米材料在保健医药上的应用取得了重大进展。硒是生命活动必需的微量元素,也是重要的抗癌因子。但是传统的硒化物在人体服用时表现出较强的毒性,生物功效也不能达到人们预期的效果。我国科技人员经过十几年的攻关,利用活性红色单质硒的制备方法,合成了纳米硒(硒的纳米粒子)。专家认为,纳米硒及其合成技术是前沿的纳米技术与生物技术结合而形成的新物质,经国际查新,属国际首创。纳米硒及合成技术具有创新性、高生物活性、高安全性和生产的高效率。据介绍,在相同的给药剂量下,纳米硒能更显著提高生物体的免疫指标及显著延缓生物衰老,大剂量使用纳米硒使预防癌症成为可能。由于纳米硒是几万个硒化合物形成的微小单位,因而它的抗氧化、清除自由基能力更强,能更好地抑制因自由基损伤而导致的疾病的发生。

综上所述,我国的硒矿资源极为丰富,是世界主要硒资源国家之一。虽然我们在硒矿资源的提取工艺方面和在寻找硒矿床方面都已取得了很大的进步,但硒的用途是很广泛的,在很多方面硒资源还远远不够,不能满足市场日益发展的需要。因此我们应该在

现有的地质工作基础上,在其他矿床类型中综合回收硒的同时,重视黑色岩系中的伴生硒资源和沉积矿床中的硒矿产;用更加先进的科学技术对硒矿选冶提纯工艺试验进行研究;采用科学方法进行植物和动物的富硒产品培育,开发出各具特色的富硒生物制品,以满足我国人民健康需要。

参考文献:

- [1] 刘英俊. 元素地球化学导论[M]. 北京:地质出版社,1987. 244—254.
- [2] 姚林波,高振敏,龙洪波. 分散元素硒的地球化学循环及其富集作用[J]. 地质地球化学,1999,27(3):62—67.
- [3] 温汉捷,袁愉卓. 拉尔玛层—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辑),1999,29(5):426—432.
- [4] Simon G, Essene E J. Phase relation among selenides, sulfides, tellurides, and oxides: I. Thermodynamic data and calculated equilibria[J]. Econ. Geol., 1996, 91: 1183—1208.
- [5] Simon G, Kesler S E, Essene E J. Phase relation among selenides, sulfides, tellurides, and oxides: II. Application to selenide-bearing ore deposits[J]. Econ. Geol., 1997, 92: 468—484.
- [6] 陈露明. 新矿物——硒锑矿[J]. 矿物学报,1993,13(1):7—11.
- [7] 维克定,魏均,张静宜,等. 单斜蓝铜矿——一种新的亚硒酸盐矿物[J]. 科学通报,1980,25(2):85—89.
- [8] Sineeva N D. Mineralogy and types of deposits of selenium and tellurium[M]. New York: Interscience Publishers, 1964.
- [9] 郑宝山,等. 鄂西的富硒碳质岩与地方性硒中毒[J]. 科学通报,1992,(11):1027—1029.
- [10] 李有禹. 湘西下寒武统黑色页岩伴生元素研究进展[J]. 矿床地质,1995,14(4):346—354.
- [11] 王月翠,张荣英,彭志忠. 富硒硫银锑矿的矿物学研究[J]. 岩石矿物及测试,1984,3(2):124—130.
- [12] LIU Jia-jun, ZHENG Ming-hua, LIU Jian-ming, et al. Geochemistry of the Laerma and Qiongmou Au-Se deposits in the Western Qinling Mountains, China[J]. Ore Geology Review, 2000, 17: 91—111.
- [13] LIU Jia-jun, LIU Jian-ming, ZHENG Ming-hua, et al. The Au-Se paragenesis in Cambrian stratabound gold deposits, Western Qinling Mountains, China[J]. International Geology Review, 2000, 42(11): 1037—1045.
- [14] 刘家军,郑明华. 拉尔玛层控金矿床中硒富集的发现及其意义[J]. 地球科学进展,1993,8(6):89.
- [15] 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.
- [16] 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): 81—89.
- [17] 王鸿发, 李均权. 湖北恩施双河硒矿床地质特征[J]. 湖北地质, 1996, 10(2): 10—20.
- [18] 姚林波, 高振敏, 杨竹森, 等. 渔塘坝独立硒矿床中硒赋存形式的电子探针分析研究[J]. 矿物学报, 2001, 21(1): 49—51.
- [19] 地质矿产部情报研究所矿产室, 编. 国外矿产资源[M]. 北京: 地质矿产部情报研究所, 1988. 316—318.
- [20] 彭大明. 中国硒矿资源概述[J]. 化工矿产地质, 1997, 19(1): 37—42.
- [21] 刘家军, 郑明华. 硒矿资源研究及其开发利用[A]. 见: 资源、环境与可持续发展战略[C]. 北京: 中国环境科学出版社, 1995. 114—116.
- [22] Brown R D Jr. Selenium and tellurium[A]. In: U. S. Geological Survey Minerals Yearbook[M]. 1994—1999.
- [23] 甘理明. 硒矿开发利用及前景分析[J]. 湖北地质科技情报, 1992, (1): 9—12.
- [24] Minkin J A, Finkelman R B, Thompson C L, et al. Microcharacterization of arsenic- and selenium-bearing pyrite in Upper Freeport coal, Indian Country, Pennsylvania [J]. Scanning Electron Microsc., 1984, 4: 1515—1524.
- [25] White R N, Smith J V, Spears D A, et al. Analysis of iron sulphides from U. K. coal by synchrotron radiation X-ray fluorescence[J]. Fuel, 1989, 68: 1480—1486.
- [26] 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.
- [27] Nriagu J O, Pacyna J M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soil by trace elements [J]. Nature, 1988, 333: 134—139.
- [28] 张军营, 任德贻, 许德伟, 等. 煤中硒的研究现状[J]. 煤田地质与勘探, 1999, 2(1): 16—18.
- [29] 梁刚, 舒万良, 等. 从铜阳极泥中回收硒、碲新技术[J]. 稀有金属, 1997, 21(4): 254—256.
- [30] 刘卫东. 贵冶氧气燃烧法制取1号硒工艺简介[J]. 有色冶炼, 1998, 27: 6—8.
- [31] 季金华, 陈礼宽. 湿法提取阳极泥中硒的探索性试验[J]. 江苏地质, 1998, 22(2): 88—98.
- [32] 张忠, 等. 地球化学样品中硒的循序提取技术[J]. 岩矿测试, 1997, 16(4): 255—261.
- [33] 管正学, 张宏志, 高静娴, 等. 膳食硒资源及其开发利用[J]. 资源科学, 1998, 20(4): 57—64.

AN OUTLINE OF SELENIUM RESOURCES AND ITS EXPLOITATION AND UTILIZATION

FENG Cai-xia^{1,2}, LIU Jia-jun¹, LIU Shen^{1,2}, LI Zhi-ming^{1,2}, LI En-dong^{1,2}

(1. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;

2. The Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: Selenium is a rare and scattered element. There is few content in any kinds of geochemical samples. The element is difficult to form independent minerals of itself, but scattered in other minerals and media. In early years, people know only the plisonous nature of selenium and its chemical compounds. Until 1950s, selenium was recognized to be an essential element for animal and man. It has drawn attention of researchers from different fields in medical science, earth science, agriculture and biology. At present, selenium is widely used in glass making, metallurgy, electronics industry, national defense, chemical industry, medical science and agriculture.

Key words: selenium resource; exploitation; utilization

作者简介: 冯彩霞(1976—), 女, 1998年毕业于长春科技大学地质矿产勘查专业, 获工学学士学位, 现为中国科学院地球化学研究所在读博士生, 主要从事矿床地球化学方面的研究; 通讯地址: 贵州省贵阳市观水路73号中国科学院地球化学研究所, 邮政编码550002; E-mail: cxfeng76@sohu.com