

文章编号 : 0379 - 1726(2001)03 - 0236 - 06

恩施渔塘坝自然硒的发现及其初步研究

朱建明¹, 郑宝山¹, 苏宏灿², 李社红¹, 毛大均³,
雷 平⁴, R. B. Finkelman⁵

(1. 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; 2. 湖北省 恩施州 妇幼保健院, 湖北 恩施 445000; 3. 湖北省 恩施州 卫生防疫站, 湖北 恩施 445000; 4. 贵州师范大学 分析测试中心, 贵州 贵阳 550002; 5. 956 National Center, U. S. Geological Survey, Reston VA 20192, USA)

摘 要: 在湖北恩施渔塘坝发现了罕见的自然硒矿物, 同一地域内产出自然硒矿物的规模和多种成因类型并存的现象为首次报道。按自然硒的形成环境和赋存条件可将其分为三种, 分别是碳质硅质岩和硅质碳质页岩中的原生自然硒, 表生环境氧化还原作用形成的自然硒和“石煤”自然形成的自然硒晶体。自然硒矿物的发现将为硒的矿物学、矿床地球化学和环境地球化学提供新的认识和研究空间。

关键词: 自然硒; 渔塘坝; 湖北省

中图分类号: P578.1+5; P595 文献标识码: A

0 引 言

渔塘坝是中国较为典型的高硒地区之一^[1-3], 也是世界上唯一发生过人群硒中毒爆发性流行的病区^[4]。杨光圻等^[4]曾在此采集到含硒高达 84 123 mg/kg 的“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)样品, 但未报道“石煤”中硒的赋存状态。郑宝山等^[1,5]、宋成祖^[6]在渔塘坝二叠系茅口组碳质硅质岩段也分别采到含硒达到 6 471 mg/kg、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晶格形成硒硫铁矿(硒含量最高达 6.68%), 部分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^[6]认为硒主要呈有机碳吸附态存在, 郑宝山等^[1,5]则推测硒主要以元素硒微粒的状态与碳粒共生。

元素硒由瑞典化学家 Berzelius 于 1817 年发现, 但因它在自然界中产出稀少而研究甚浅, 百年来仅有十几篇相关内容的文章报道。Thompson *et al.*^[7]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。易爽庭等^[8]于 1988 年在新

疆伊犁雅马渡地区发现了自然硒矿物, 认为其产出环境是低变质烟煤中的含硒黄铁矿在封闭条件下, 由于煤的自然燃, 分解产生的硒蒸汽经冷凝结晶而形成了硒晶体, 并对自然硒矿物学特征进行了初步研究。这是我国首次发现自然硒矿物。Круглова и др.^[9]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大(作者发现的晶体最长可达 21.8 mm), 给研究提供了便利, Круглова и др. 对其矿物学特征进行了全面和深入的研究, 但所研究的自然硒矿物的形成都与煤和煤中含硒矿物(含硒黄铁矿)的燃烧有关。

本研究中发现的自然硒矿物, 其形成环境、产出条件与已有的研究均有显著不同。本文就自然硒矿物的特征及其初步研究的结果给予报道。

1 样品采集和分析

研究的样品采自湖北省恩施州双河乡渔塘坝(图 1)。有关渔塘坝的地理和地质背景在文献^[2, 3, 6]中已作了详细描述。样品为刻槽取样, 主要是二叠系茅口组碳质硅质岩, 也有部分是高碳质泥岩(文献中称此岩为腐泥煤)样品。采集的样品(个别含

收稿日期: 2000-06-23; 修订日期: 2001-01-15

基金项目: 国家自然科学基金(49373186; 49873007)

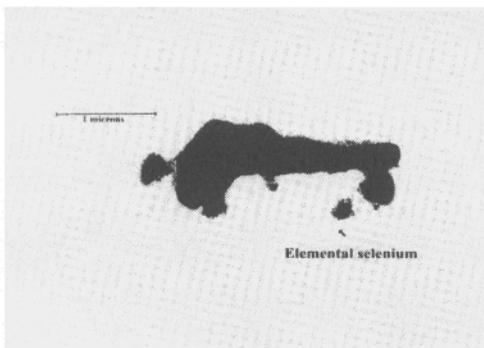
水)密封于聚乙烯塑料样品袋中,质量一般为 2 kg。样品带回实验室后立即经真空冷冻(仪器型号:FD-3-85-MP)干燥。对含水的样品须先置于冰箱冷冻结冰后再进行干燥。



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

晶型完整、颗粒较大的自然硒矿物主要是通过三溴甲烷($\rho = 2.89 \text{ g/cm}^3$)重液浮选和双目镜下挑选获得,颗粒细微的则在电子显微镜下观察。自然硒矿物的鉴定主要是利用 X 射线晶体分析仪(JF-1, 35 kV, 10 mA, 1~2 h)和电子探针(JCXA-733, 25 kV, $2.8 \times 10^{-8} \text{ A}$ 电子束直径约 $3 \mu\text{m}$);微形貌的观察主要是利用配带 X 射线能谱的电子显微镜[型号:KY1010B-AMRAY(EDX 元素范围 Na—U)和 JEM-2000FXII(EDX 元素范围 B—U)]、双目镜和光学显微镜(Leitz 镜)等。



2 自然硒矿物的微形貌特征

在研究区内,我们按自然硒矿物的产出环境和赋存条件将其分为三种:第一种是碳质硅质岩与硅质碳质页岩中的原生自然硒;第二种是风化的碳质硅质岩与高碳质泥岩(富含水分)中的自然硒;第三种是产于近地表的,由“石煤”自燃形成的晶体硒。

原生自然硒是指成岩时期以元素硒微粒(纳米级或微米级)的形式参与成岩或在成岩过程中形成的,而在成岩期后其赋存状态并不发生变化。渔塘坝中发现的自然硒微粒主要赋存于碳质硅质岩和硅质碳质页岩中。颗粒呈他形并具有绒毛状环边(见图 2 左图中的细小微粒)。颗粒长一般小于 $3 \mu\text{m}$,宽小于 $1 \mu\text{m}$ 。电镜 X 射线能谱的分析结果显示自然硒微粒几乎是纯的元素硒(图 2 右)。渔塘坝原生自然硒的成因机制目前还不清楚,但从观察样品光片中发现的大量生物化石和原生自然硒的形貌特征来看,其成因可能与生物有关,但这需要做进一步的研究。值得一提的是,在研究过程中我们还发现了类微生物形态的自然硒和硒化物[图 3:能谱分析 Se 60.13%、Cu 20.42%、Si 19.44% (基质成分)]。这种形态的硒(硒化物)是微生物的实体化石还是后期硒(硒化物)的交代填充,抑或现代风化过程中微生物的生物矿化作用,这一问题的解决仍需做进一步的研究。

风化的碳质硅质岩中的自然硒晶体形态多变,针状晶体少见,只能在风化岩石的孔穴和裂隙中找到。我们所发现的自然硒颗粒的粒度最大不超过 5 mm,多呈板状和他形,与石英共生(图 4)。高碳质泥岩中的自然硒晶体多呈针状、棒状或管状(葱状结构),长度一般小于 1 mm。高碳质泥岩中的自然硒晶

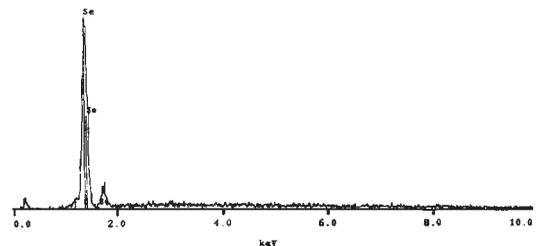


图 2 原生自然硒及其能谱图

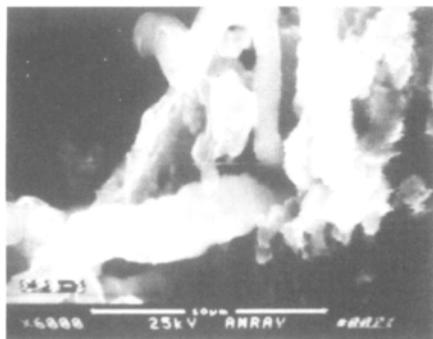


图 3 类微生物形态的自然硒(硒化物)

Fig. 3 SEM photo of selenium (selenide) similar to microorganism morphologies

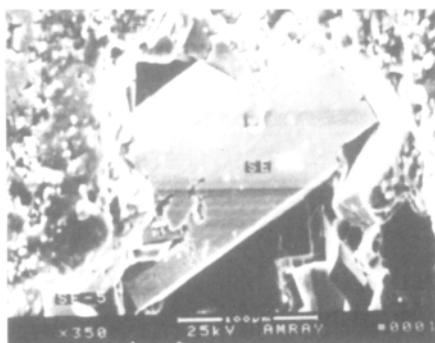


图 4 表生环境板状形态晶体

Fig. 4 SEM photo of selenium crystals developed in supergene environment



图 5 硒晶体的显微镜照片(双目镜 50×)

Fig. 5 Microscopic photo of Se crystals (50×)

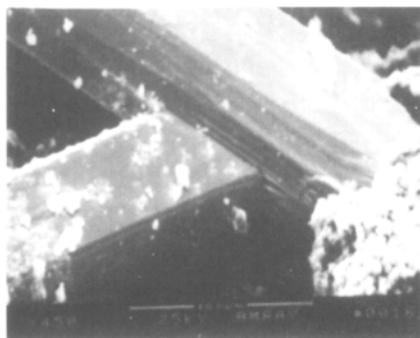


图 6 硒双晶的 SEM 照片(450×)

Fig. 6 SEM photograph of Se twins (450×)

体表面比较光滑,未见到风化的溶蚀现象,但电镜的 X 射线能谱分析表明,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,如一样品的电镜能谱分析结果是 Se 79.81%、Cu 5.42%、Fe 2.33%、Si 12.44% (基质成分)。是否存在 Se-Cu-Fe 的系列化合物还有待进一步研究和证实。此类表生自然硒矿物的形成多为无机氧化还原反应的结果,但并不否认有机体参与的生物氧化还原反应,因为在电镜下也观察到了泥岩样品中棒状自然硒的树叉状结构。

“石煤”自燃形成的硒晶体在渔塘坝 4 号矿体废石堆的间隙或空隙内较易找到,并且晶体保存得比较完好。此种成因的自然硒矿物主要呈两种形态产出:一种是附着在岩石表面,呈薄膜状的银灰色颗粒(电镜下有的颗粒呈现出球状结构);另一种是晶型完整、颗粒粗大的自然硒晶体(图 5)。分选出的晶体经 X 射线粉晶衍射鉴定(表 1),确认属三方晶系。电子探针分析表明为高纯硒,硒含量为 $100.31\% \pm 0.50\%$ 。前者由于颗粒细微,无法分选,未能做出单矿物的 X 射线粉晶衍射鉴定。不过,需要说明的是,作者不否认单斜晶系硒的存在。最新的电镜照片和光学显微镜的观察显示,有四方柱状和横切面为梯形柱状以及平行双面的晶体存在。这些晶形特征表明此类晶体不可能是三方晶体硒,关键问题是样品挑选难,缺少单晶的 X 粉晶衍射数据。

“石煤”自燃形成的硒晶体通常附着在岩石的表面,极易脱落。自然硒晶体为钢灰色,金属光泽。风化后表面为银灰色,光泽暗淡,但在电镜下的观察却显示硒晶体的风化产物可再结晶为较小的、呈六方短柱状的微硒晶体。个别硒晶体的晶面上可看到横纹、平行而紧密排列的斜纹和许多大小不一的环状小坑。此类硒晶体多呈六方柱状、复三方柱及针状、茅状晶体。自然硒晶体产出的状态常呈针状集合体。颗粒粗大的具轻微挠型、易折,但细小针状的自然硒晶体则不易折断,可弯曲成弓状。单个较大、较粗的硒晶体多由较细的针状硒晶体结合成束状形成。有的单晶硒具管状结构(葱状结构),内部中空,并且再由小的管状晶体套在其中。管状截面为圆形或六边形。此种晶体风化时表现为层层剥落状。有的晶体具楔型结构,呈溜槽状。

硒的双晶在世界上为首次发现和报道。硒双晶多呈 X、Y 型或十字型,为接触双晶或穿插双晶(图 6)。

表 1 自然硒矿物的 X 粉晶衍射分析数据
Table 1 XRPD analytical data of the native selenium

本研究		Круглова и др. ^[9]		易爽庭等 ^[8]		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)
						3	(0.416 0)
7	0.378 0	9	0.374 3	100	0.377 7	8	0.377 0
						4	(0.330 0)
10	0.299 2	10	0.298 8	80	0.300 0	10	0.299 0
						1	(0.240 1)
						2	(0.228 8)
6	0.218 0(?)	6	0.217 1	30	0.217 8	3	0.217 0
5	0.207 0	8-9	0.206 7	20	0.207 8	6	0.206 7
4	0.199 5	8-9	0.198 9	20	0.199 5	3	0.199 5
		3	0.188 3			1	(0.182 0)
5	0.176 5(?)	9	0.176 0	10	0.176 1	4	0.176 2
4	0.164 2	6	0.163 5			4	0.164 4
4	0.150 5	5	0.150 0			4	0.150 8
2	0.142 9	7	0.142 3	10	0.143 2	2	0.143 1
1	0.137 0	6	0.136 8			1	0.137 0
1	0.131 5	5	0.131 5			2	0.131 7
2	0.124 0	4	0.123 7			2	0.124 0
2	0.122 5	4	0.121 9				
1	0.117 6	3-4	0.117 5			3	0.117 8
1	0.112 2	5	0.112 2			2	0.112 2
		7-8	0.108 0				
3	0.108 0	3	0.106 5			5	0.108 1
2	0.103 5	3	0.103 5				
3	0.102 8	3	0.102 5			3	0.103 6
1	0.100 0	1	0.099 9				
		P3,2		P3,21		P3,21	
$a_0 = 0.437 1 \text{ nm}$		$a_0 = (0.431 \pm 0.001) \text{ nm}$		$a_0 = 0.437 1 \text{ nm}$		$a_0 = 0.436 9 \text{ nm}$	
$c_0 = 0.494 6 \text{ nm}$		$c_0 = (0.495 \pm 0.001) \text{ nm}$		$c_0 = 0.496 0 \text{ nm}$		$c_0 = 0.495 4 \text{ nm}$	

注：由中国科学院地球化学研究所龚国洪分析。

3 分析与讨论

在渔塘坝，自然硒矿物主要产出于渔塘坝 4 号矿体的废弃“石煤”堆和 5 号矿体的局部地段。作者于 1995 年在渔塘坝野外工作期间，曾发现 4 号矿体废弃“石煤”堆的近地表部分有缓慢燃烧的现象，但当时并未找到次生的或燃烧成因的自然硒矿物。后来的采样和野外观察发现，4 号矿体的废弃“石煤”堆中普遍有自然硒矿物的产出，并且矿体附近地段中有燃烧遗迹的碳质页岩中硒含量也很高，达到 3%。从作者迄今掌握的资料分析，这种硒晶体的形成主要是人为活动的干预，使开采出的废弃煤堆发

生较缓慢的燃烧，导致相邻局部地段中碳质页岩和硅质碳质页岩地层的缓慢自燃，释放出的硒蒸汽在上覆地层的裂隙（孔隙）或燃烧地段岩石形成的孔穴内以及废弃石煤堆岩石碎块的表面上附着并冷凝结晶形成。同 Круглова и др.^[9] 和易爽庭等^[8] 发现的单个硒晶体相比，渔塘坝自然硒晶体的形成环境、结晶时间和空间与前者有明显的不同。4 号矿体废弃“石煤”堆中自然硒晶体的粒度之大、晶形之完整和硒晶体纯度、产量之高，为世界罕见。

前人对自然硒矿物的研究表明，自然硒的形成一般是含硒硫化物风化作用的结果。高硒含量（最高达 18%）的硫化物经过表生的无机氧化还原作用形成稳定的三方晶体硒（中间体是不稳定的单斜晶体硒），并可在硫化物带的边缘发现含量可达 11% 的含自然硒的样品^[10]。但在渔塘坝，早期的工作者在茅口组碳质硅质岩和硅质碳质页岩中，除发现含硒黄铁矿、硒黄铜矿^[5,6]，以及在 4 号矿体旁捡到含硒量高达 8% 的富硒样品外^[4]，对自然硒的存在与否一直是作为猜测而并未在实际研究中发现。5 号矿体碳质硅质岩与硅质碳质页岩中原生自然硒的发现不仅证实了早期研究者的猜测，而且说明自然硒在成岩期后的环境中能够稳定地存在。在高碳质泥岩或风化的

碳质硅质岩中自然硒的发现又说明，当硒处于表生环境或在适当的条件下可以发生活化并迁移，形成新的硒晶体，而自然硒晶体表面风化就位形成的微硒晶体，都表明了自然硒在自然界中形成和存在的复杂性和多样性。

杨光圻等^[4] 于 1981 年报道了 20 世纪 60 年代初期工作区内硒中毒的爆发性流行，并认为导致硒中毒的硒来自高硒“石煤”。但令人难解的是，高硒岩层稳定地存在于鄂西南地区，而硒中毒只发生在特定时期内居住在局部地域内的人群之中。自然硒的发现和野外观察揭示，20 世纪 60 年代初硒中毒的爆发性流行，除自然和人为乱砍滥伐、大炼钢铁等原因外，可能还与当地居民恰好开采并使用特别富

含自然硒的“石煤”地层有关。

前人对工作区内的“独立硒矿床”已经进行了一段时间的研究,但难以确定硒的主要富集途径,尤其难以找到在岩层中将硒富集到 8% 以上的自然机制。本文所揭示的不同形态和产状的自然硒为此提供了新的解释。自然或人为原因发生“石煤”的自然可将岩层中的硒汽化并在上部岩层裂隙、空洞的表面冷凝形成自然硒,在局部富集形成特高硒区。在表生条件下,硒发生的氧化还原反应,可导致在距地表一定深度处发生自然硒的形成和富集。自然硒在环境中局部高度富集的现象在理论上具有重要价值,在环境与健康关系上值得重视,但以其作为资源开发的依据,则应持慎重态度。

自然硒晶体的管状结构(葱状结构)早在 1983 年 Круглова и др.^[9]就报道过。在我们的研究中也只有少量的样品才能发现这种管状结构,达到纳米级的正在寻找,但在纳米材料研究热的今天和碳纳米材料的成功,自然硒晶体的管状结构可能会给我们一点新的启示。

4 结 论

(1) 在恩施渔塘坝的废弃“石煤”堆中发现了自然硒晶体。硒晶体的粒度之大、晶形之完整和硒晶体纯度、产量之高,为世界罕见。

(2) 碳质硅质岩与硅质碳质页岩中发现的原生自然硒、高碳质泥岩中的针状硒晶体以及自然硒晶体表面风化就位形成的微硒晶体,不仅证实了渔塘坝中自然硒的存在,而且表明了自然硒在自然界中形成和存在的多样性和复杂性。

(3) 自然硒的发现不仅解决了长期困扰众多研究者有关硒的异常富集机制问题,而且对过去渔塘

坝硒中毒爆发性流行的病因的解释提供了新的可能依据。

(4) 自然硒的特殊管状结构,在纳米材料研究热的今天,可能会给我们一点新的启示。

研究过程中得到中国科学院地球化学研究所陈丰、黄智龙研究员,丁振华、刘世荣副研究员,王中良、孙承兴博士的帮助,谨此致谢。成文过程中对审稿人的建议表示特别感谢。

参考文献:

- [1] 郑宝山,洪业汤,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): 1 027 ~ 1 029.
- [2] 朱建明,郑宝山,王中良,等. 渔塘坝微地域高硒环境中土壤硒的分布规律及其影响因素 [J]. 环境科学, 1998, 19(6): 33 ~ 36.
- [3] 朱建明,郑宝山,毛大均,等. 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.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 宋成祖. 鄂西南渔塘坝沉积性硒矿化区概况 [J]. 矿床地质, 1989, 8(3): 83 ~ 88.
- [7] Thompson M, Rouch C, Braddock W. New occurrence of native selenium[J]. Am Mineral, 1956, 41(1-2): 156 ~ 157.
- [8] 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.
- [9] Круглова В Г, Ряева Е Г. Кристаллы самородного селена из месторождения угля[J]. Записки всесоюзного минералогического общества, 1983, 112(1): 51 ~ 57.
- [10] Coleman R G, Delevaux M. Occurrence of selenium in sulfides from some sedimentary rocks of the western United States [J]. Econ Geol, 1957, 52(5): 499 ~ 527.

New occurrence of native selenium and its preliminary investigation

ZHU Jian-ming¹, ZHENG Bao-shan¹, SU Hong-can², LI She-hong¹,

MAO Da-jun³, LEI Ping⁴, Finkelman R. B.⁵

(1. *Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China*; 2. *Maternity and Child-care Center in Enshi Prefecture, Hubei 445000, China*; 3. *Sanitary and Antiepidemic Station of Enshi Prefecture, Hubei 445000, China*; 4. *Analytical Center, Guizhou Normal University, Guiyang 550002, China*; 5. *956 National Center, U. S. Geological Survey, Reston VA 20192, USA*)

Abstract: The native selenium has been discovered in Yutangba of Enshi City, Hubei Province, China. It is first found in such a small landscape in the world that native selenium produced is so large in scale and it varies morphologically due to different mechanisms. Native selenium is divided into three types based on its own occurring environments and conditions, which are native selenium in carbonaceous siliceous rocks and siliceous carbonaceous shale, redox (including biomineralization) series and crystals of selenium series derived from native burning of “stone-coal”. The new occurrence of native selenium found in China would be helpful to further study on mineralogy, ore geochemistry and environmental geochemistry of selenium.

Key words: native selenium; Yutangba; Hubei Province