

硒的赋存状态及硫硒比值研究现状*

刘 敏, 陈文明, 张作衡

(中国地质科学院矿产资源研究所国土资源部成矿作用与资源评价重点实验室, 北京 100037)

硒作为稀有元素, 在电子、冶金、玻璃和陶瓷等工业中具有广泛的用途。近年来, 硒的农业和药用价值越来越受到重视, 尤其是在预防和治疗癌症中的突出作用, 硒因此被称为是主宰生命的微量元素。

硒系分散元素之一, 在自然界中极难形成具有工业价值的(独立)硒矿床, 硒的独立矿物(包括硒硫化物)虽已发现百余种, 但它们在自然界分布极少。硒在地壳中的含量(质量分数, 下同)为 $0.05 \times 10^{-6} \sim 0.09 \times 10^{-6}$, 其中大陆壳中硒的含量为 0.07×10^{-6} , 大洋中硒的含量为 0.056×10^{-6} 。硒在超基性岩、基性岩、中性岩及酸性岩中均为 0.05×10^{-6} 。硒与硫的地球化学参数比较接近, 可以形成广泛的类质同象, 因此在自然界中, 硒广泛存在于硫化物(或硫酸盐矿物)中, 但硒在硫化物中的含量存在较大差别。岩浆成因矿床中, 硒可以类质同象进入硫化物的晶格, 在硫化物中硒可以替换硫, 但硫化物中硒的含量差别较大, 由于硒的沸点(682.9°C)高于硫的沸点(444.6°C), 同时实验也证明高温条件下能扩大硫硒的类质同象置换范围(Auclair et al., 1987), 因此一般高温形成的硫化物中硒的含量高于低温形成的硫化物中硒的含量; 岩浆成因的硫化物中硒含量高于沉积成因硫化物中的硒含量。

目前国内外对硒的赋存状态及硫硒比值的研究主要集中于以下几个方面:

(1) 硒在海底硫化物中的分布状态(Auclair et al., 1987; Fouquet et al., 1988; Rouxel et al., 2002; 2004; Hunnington et al., 2005); 如: Auclair 等(1987)通过对 EPR13 N 热液硫化物中硒的分布状态的研究, 指出黄铜矿是 Se 的主要载体, 硒在硫化物中含量受成矿流体物理化学参数的影响, 并探讨了 S/Se 比值的意义。

(2) 硒在矿床中的分配形式(Huston et al., 1995a, 1995b; Simon et al., 1996; 1997; Hannington et al., 1999b; Layton-Matthews et al., 2005; 2008); Huston 等(1995a; 1995b)、Simon 等(1996; 1997)、Hannington 等(1999b)曾通过实验模拟硒在热液矿床中的分配形式。Fan 等(2008)通过对福建西部基性岩脉的分析认为硒的含量与铜、硫含量呈正相关关系, 岩浆作用在硒与硫的置换过程中起到重要作用。

(3) 硒的赋存状态及富集机理研究(Goldschmidt, 1954; Hawley et al., 1959; Tischendorf, 1966; Bethke et al., 1971; 宋成祖, 1989; Smith and Huston, 1992; Huston et al., 1995b; 刘家军等, 1997; Hannington et al., 1999a; 1999b; 刘家军等, 2000; 2005; 朱建明等, 2000; 姚林波等, 2001; 温汉捷等, 2003; Zhu et al., 2002; Daniel et al., 2008); 例: Layton-Matthews 等(2008)通过对加拿大芬利森湖矿区 VHMS 型矿床的研究认为硒在硫化物中含量与高温($>300^{\circ}\text{C}$)及富铜硫化物集合体存在密切关系。

(4) 含硒矿物的发现及命名(王月翠等, 1984; 陈露明等, 1993; 郑明华等, 1993; 温汉捷等, 1998; 刘家军等, 1992a; 1992b; 1993; 1995; 1996; 2000; 2005); 如: 刘家军等(2000)根据西秦岭邛莫金矿床中的 $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$ 比值(原子比) <0.2 抑 ≥ 0.2 , 将矿物进行分类, 即含硒质块硫锑铜矿与硒质块硫锑铜矿。

(5) 硒同位素及其地质应用(温汉捷等, 2007; 2008; 朱建明等, 2008)、硫化物中硒的含量(Nicolaidou, 1998; Economou, 1998); 如: 温汉捷等(2007)通过过硒同位素馏的研究, 发现硒同位素在自然界中

*本文为地质矿产调查评价项目(编号为 1212010010220)及中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金(编号为 K1002)联合资助的成果
第一作者简介 刘 敏, 女, 1983 年生, 矿床地球化学专业。

较大的分馏效应也证明其作为一种新的地球化学示踪剂有其独特的应用潜力。刘家军等(1996)通过对西秦岭南亚热带较典型的拉尔玛微细浸染型金矿的研究提出 Se 也是此类金矿的一个重要指示元素。

(6) 硫硒体系及硫硒(硒硫)比值研究(Yamamoto, 1976; Ripley, 1990; Ripley et al., 2002; Fan et al., 2008)等方面。Ripley(1990)认为重熔作用会改变硫硒比值。Ripley等(2002)指出 Voisey's Bay 矿床硫化物中的 Se/S 比值与 Tasiuyak 片麻岩全岩的 Se/S 比值变化范围一致(图 1), 硫化物中的 Se/S 比值并不能代表变质流体的 Se/S 比值。

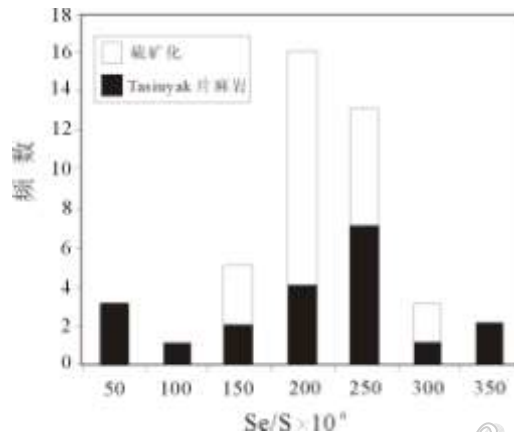


图 1 Voisey's Bay 矿床与 Tasiuyak 片麻岩全岩的 Se/S 比值柱状图(据 Ripley et al., 2002)

这些研究成果表明, 硒的赋存状态主要有 3 种: ① 呈独立矿物形式存在; ② 以类质同象形式存在于硫化物或硫盐矿物中; ③ 以微粉形式存在于非金属矿物中, 或与有机物共存于硅岩或板岩中(Goldschmidt, 1954; Hawley et al., 1959; Tischendorf, 1966; Smith and Huston, 1992; Huston et al., 1995b; 刘家军等, 1996; Zhu et al., 2002; Daniel et al., 2008)。一般认为沉积成因硫化物(黄铁矿)硒含量为 $0.5 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-6}$, 硫硒比值高为几万—十几万, 而岩浆内生作用形成硫化物(黄铁矿)的硒含量大于 20×10^{-6} , 硫硒比值较小, 一般小于 15 000 (Goldschmidt, 1954; Hawley et al., 1959; Tischendorf, 1966; Yamamoto, 1976; 黎彤, 1980; 刘英俊等, 1987; Ripley, 2002), 因此人们常用硫硒比值作为硫化物形成环境的一个研究参数(Yamamoto, 1976), 用以区分岩石、矿床及沉积物的来源(Fan et al., 2008); 陨石类型的判断(Yi et al., 2000)等。

尽管硫硒比值可作为区分岩石、矿床及沉积物来源的一个重要参数已得到广泛认可。前人众多研究成果均表明在高温火山、岩浆或热液矿床中硒与铜存在着正相关关系, 那么硒能否作为这类铜矿的指示元素? 硒在其他硫化物中存在什么变化规律? 在不同物化条件下, 硫硒比值在硫化物(黄铜矿、黄铁矿、闪锌矿、磁黄铁矿等)中存在什么规律? 这些问题的解决, 对于我们进一步认识硒的地球化学性质以及迁移富集规律具有重要的科学意义, 也将对金属矿质富集机理、铜矿的勘查及发现、硫化物矿床中硒的综合利用产生重要意义。

参考文献(略)