

doi:10.6053/j.issn.1001-1412.2015.01.019

长寿地区 Se 元素地球化学特征

龚晓波,廖阮颖子,孟 标,郭道军

(四川省地质矿产勘查开发局一〇六地质队,成都 611130)

摘要: 文章阐述了重庆市长寿区渡舟镇—江南镇一带表层土壤中 Se 元素的含量水平、空间分布以及 Se 元素与 Pb、Zn、Hg 等 8 个重金属元素、pH 值之间的关系。研究区表层土壤中 Se 元素经迭代剔除后背景均值为 0.14×10^{-6} , 处于低含量水平; Se 含量在城镇区域明显高于农田区域, 局部富 Se 水平; 土壤中 Se 元素分布主要受地层、岩性及土壤对 Se 元素富集特性的控制, 在侏罗系中下统自流井组—新田沟组中, Se 元素含量随地层年代由老到新逐渐减少; 在侏罗系中上统沙溪庙组—蓬莱镇组中, 随地层时代由老到新呈逐渐增加的趋势; 随着 Se 元素含量的升高, As、Cd、Cr、Cu、Pb、Zn 元素含量逐渐升高, 呈显著正相关关系 ($P < 0.01$), Hg、Ni 元素含量略具升高趋势, 而 pH 值则无明显升降, 相关性不明显。

关键词: 长寿地区; 土壤; Se 元素; 地球化学特征; 重庆市

中图分类号: P595 **文献标识码:** A

0 前言

硒(Se)是一种稀有分散元素,是人和动物必需的微量元素,自然环境中该元素丰度的高低均可能产生不同的生物、生态特征。人体主要通过水、食物、空气等摄取硒营养,适量的 Se 元素可提高人体免疫力,减轻 Pb、Cd、Hg 等有毒重金属元素对人体的毒副作用;而缺硒的情况下易发生克山病、大骨节病和某些消化道癌症,过量时易发生硒中毒^[1]。中国农业科学院对我国土壤 Se 元素含量分布统计表明,约 72% 的国土面积缺硒,长江三角洲地区土壤中硒含量普遍较低, $w(\text{Se}) = 0.20 \times 10^{-6} \sim 0.40 \times 10^{-6}$ 。

长寿地区属重庆市沿江经济带范围,曾开展过小比例尺的生态地球化学调查,采样点较少,近年来研究区内工业进程加快,土壤环境的质量对地区长远经济发展将会产生很大的影响。为全面了解研究区内表层土壤中 Se 元素的含量、分布以及与其他重金属元素、pH 值之间的关系等,通过系统网格化采

集长寿区城区及其周边部分区域的表层土壤样品,测定 Se 元素含量,同时探讨 Se 元素地球化学和富硒特征,以为长寿区的农业及城镇建设提供一定依据。

1 研究区背景

研究区为重庆市长寿区城区及周边部分区域,包括长寿区、渡舟镇、八颗镇、晏家镇、朱家镇及江南镇等,面积约 170 km²。全区地形起伏不大,长江从研究区中南部蜿蜒而过,区内最高点为长寿城区西北的菩提山,最低点为长江江面,相对高差 100~200 m。区内出露地层有侏罗系自流井组、新田沟组、沙溪庙组、遂宁组、蓬莱镇组以及少量第四系。侏罗系为陆相红色碎屑岩夹少量碳酸盐岩建造,仅在研究区南部自流井组的东岳庙段和大安寨段发育部分黑色页岩、泥灰岩和介壳灰岩,在新田沟组发育灰色页岩。沙溪庙组出露最广,面积约 150 km²,为碎屑岩建造。研究区除城镇居民区外,广泛分布旱地、稻田等,种植有花椒、柑橘等经济作物以及玉米、

收稿日期: 2013-09-09; **责任编辑:** 赵庆

作者简介: 龚晓波(1986—),男,工程师,硕士研究生,从事基础地质调查和地质找矿工作。通信地址:四川省成都市温江区柳城大道西段 6 号,四川省地矿局一〇六地质队;邮政编码:631110;E-mail:gongxb86@126.com

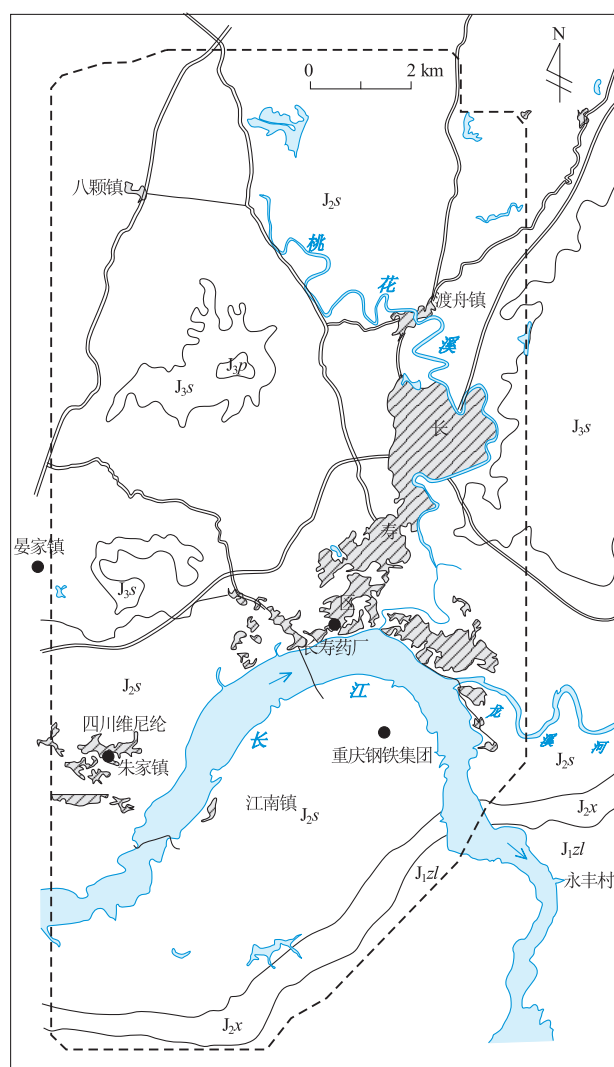


图1 研究区地质简图

Fig. 1 Geological sketch of the study area

J_1zl . 侏罗系自流井组; J_2x . 侏罗系新田沟组; J_2s . 侏罗系沙溪庙组; J_3s . 侏罗系遂宁组; J_3p . 侏罗系蓬莱镇组

水稻等农作物。在长寿城区西部的晏家工业园区及长江主要支流龙溪河、桃花溪附近分布大量化工、制药、钢铁、汽车等大型企业(图1)。

研究区的大地构造位置为四川盆地东南缘的川东八面山隔档式褶皱带,区内呈现较宽缓的褶皱构造,褶皱轴为NE向,断裂不发育。

区内土壤主要为紫红色土、褐色土、黄壤、灰土等,其中以侏罗系中上统风化形成的紫色土为主。

2 样品采集及检测方法

依照《局部生态地球化学评价技术要求(试行)》、《多目标地球化学调查暂行规定》及《土壤地球化学测量规范》,以500 m×500 m为基本布样单元,采集网格

化表层土壤样品,采样密度8件/km²,深度0~30 cm。采样时在采样小格中沿路线多点采集(3~5处)组合,去除地表落叶、杂草、动植物残留体、砾石、肥料团块等杂物,并详细记录采样点周围环境特征及样品本身属性特征。本次工作共采集样品1358件,样品原始质量≥1000 g。样品由西昌地矿检测中心检测。Se元素采用原子荧光法测试,检出限为 0.01×10^{-6} ;重金属元素采用多种方法(包括发射光谱法、X荧光法、原子荧光法、等离子体光谱法、无焰原子吸收法等)套合测试方案。测试过程中利用采集重复样的方式监控测试质量,测试数据较为准确可靠。

3 测试结果与讨论

3.1 Se元素含量及分布特征

1:200000涪陵幅区域地质调查资料表明,在长寿城区及其周边在金属量测量中出现Cu,Zn,Cr,Ba,Ag,Pb,Hg,Au异常;在水系沉积物测量中,Zn,Cu,Ag,Hg等元素未出现特高或特低的背景平均值,As等元素较贫乏,Au,Hg等元素较富集,其余元素含量背景平均值略低或略高于全国平均值,富集与贫乏趋势不明显。在侏罗系中多数元素较贫乏,其中Au,Hg等元素含量起伏极大。

本次采样测试结果表明,研究区内绝大部分样品 $w(\text{Se}) = 0.03 \times 10^{-6} \sim 1.38 \times 10^{-6}$,中值 0.15×10^{-6} ,均值为 0.18×10^{-6} ,略小于全国土壤化学丰度和以泥质岩为原岩的土壤平均值^[2],可能是研究区内侏罗系风化紫色土的Se含量普遍偏低的缘故^[3];而研究区Se元素含量平均值略大于重庆都市经济圈Se的背景值 0.162×10^{-6} ^[4],说明区内Se元素相对于重庆都市经济圈而言存在局部富集;原始数据方差为0.14,变差系数^[5]为0.78(>0.5),说明Se元素的离散程度较高,局部地段存在富集,原始数据呈右偏峰态。按照均值±2σ剔除异常值的方法多次迭代以达到(近似)正态分布,求得研究区的多次迭代剔除均值为 0.14×10^{-6} ,方差0.058,叠加强度^[5]为1.07,说明区内表层土壤中Se元素在成土过程中后期叠加作用较弱,受人为影响程度较低,主要为自然背景控制。

根据李家熙等确定的Se含量等级划分标准^[1],研究区内大面积分布的农田中 $w(\text{Se}) < 0.2 \times 10^{-6}$,处于低硒水平;在主要城镇(长寿—渡舟镇、八颗镇、朱家镇及江南镇局部地段)平均 $w(\text{Se}) = 0.2 \times 10^{-6} \sim 0.4 \times 10^{-6}$,表明该类区域处于中硒水平;在长寿

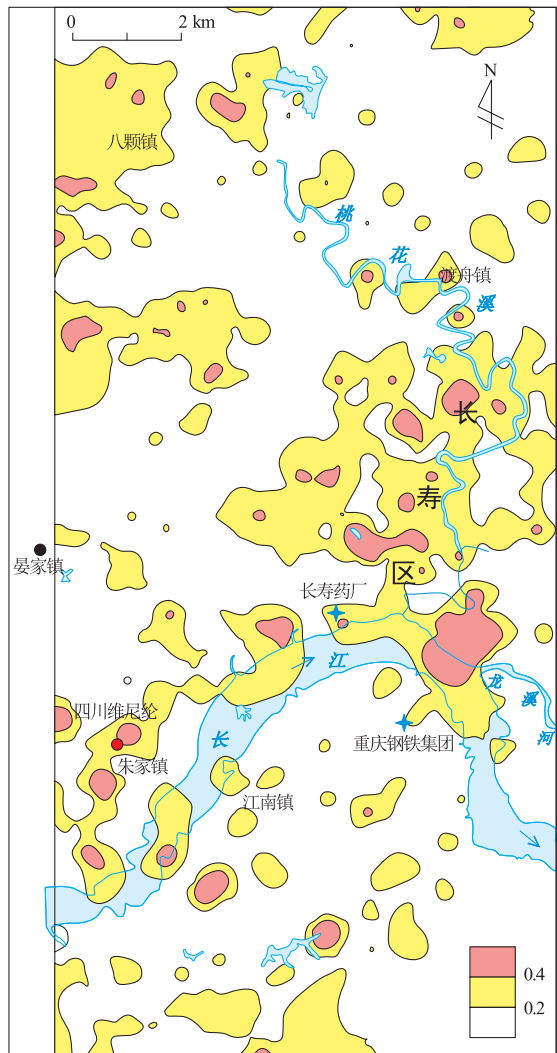


图 2 研究区富硒土壤分布图
Fig. 2 Distribution map showing selenium-rich soil of the study area

城区及周边局部地段 $w(\text{Se}) > 0.4 \times 10^{-6}$, 处于高硒水平。图 2 可见, Se 元素含量在城镇区域明显高于农田等耕植区域, 这在一定程度上说明研究区内 Se 元素的局部富集与外源硒的影响有关。

3.2 不同地层土壤含硒特征

Se 元素在表生环境中不易迁移, 在中性土壤条件下, 含硒矿物易风化成亚硒酸盐, 并被土壤黏粒吸附形成难溶性的无机复合体, 移动性弱, 致使大量外界硒滞留于土体表层^[3]。因此, 土壤类型对 Se 含量及分布起着重要作用。同时, 长寿地区表层土壤基本以成壤母岩就地风化形成为主, 成壤母岩间的差异会直接或间接地影响土壤中各类元素的含量水平、存在形态及分布等。对研究区内不同地层的表层土壤中硒含量的统计结果(表 1)表明, 不同地层、不同类型的土壤中 Se 含量亦不同, 侏罗系中自流井组和新田沟组表层土壤以灰色土壤为主, 沙溪庙组、遂宁组、蓬莱镇组以紫色土壤为主, 由老到新 Se 含量先减后增, 与土壤类型相对应。其中, 沙溪庙组中 Se 含量最低, 为 $0.03 \times 10^{-6} \sim 1.38 \times 10^{-6}$, 平均值 0.18×10^{-6} , 土壤类型以紫色土为主; 蓬莱镇组 Se 含量最高, 为 $0.12 \times 10^{-6} \sim 0.43 \times 10^{-6}$, 平均值 0.25×10^{-6} , 但均高于长寿区紫色土中 Se 含量平均值 (0.176×10^{-6}), 这可能是由于自流井组—新田沟组中灰色土壤主要由页岩类岩石形成, 这类岩石中 Se 含量往往最高, 而侏罗系紫色土中 Se 含量往往偏低, 同时也证实了地层、岩性等对 Se 元素含量分布的控制作用。

自流井组、遂宁组、蓬莱镇组 Se 元素的变差系数为 $0.49 \sim 0.55$, 表明这 3 个层位中 Se 元素的分布较为均匀。由于这 3 个层位所属区域以树林、荒地等为主, 农业活动、灌溉等较少, 在一定程度上说明 3 个层位中 Se 元素基本保持原始状态, 无明显的外源 Se 加入。而新田沟组、沙溪庙组中 Se 元素变差系数分别为 $0.75, 0.78$, 说明这 2 个层位分布区域内 Se 元素较为离散, 可能是因为土壤类型、农业耕作与施肥、土壤的人为搬运、城市生活废弃物等因素所致。

表 1 研究区不同地层土壤 Se 的质量分数
Table 1 Statistics of selenium content of different stratigraphic units in the study area

项目	自流井组	新田沟组	沙溪庙组	遂宁组	蓬莱镇组
样本个数/个	37	47	1172	74	5
算术平均值 $w(\text{Se})/10^{-6}$	0.21	0.20	0.18	0.19	0.25
加权算术平均值 $w(\text{Se})/10^{-6}$	0.19	0.16	0.14	0.18	0.25
中位数 $w(\text{Se})/10^{-6}$	0.17	0.16	0.15	0.17	0.18
最大值 $w(\text{Se})/10^{-6}$	0.51	0.98	1.38	0.50	0.43
最小值 $w(\text{Se})/10^{-6}$	0.06	0.05	0.03	0.03	0.12
标准差 $w(\text{Se})/10^{-6}$	0.11	0.15	0.14	0.09	0.13
变差系数	0.55	0.75	0.78	0.49	0.51
偏度	1.95	8.87	47.56	4.79	0.39
峰度	-0.30	18.81	133.06	3.41	-0.73

表 2 Se 与重金属元素、pH 值的 Pearson 相关系数

Table 2 The Pearson correlation coefficient between Se, heavy metals and pH

	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	pH
Se	0.267 *	0.268 *	0.356 *	0.329 *	0.142 *	0.100 *	0.664 *	0.217 *	0.013

*. Correlation is significant at the 0.01 level.

3.3 Se 元素与重金属元素、pH 值的相关性

根据元素含量间的相关性可初步判断元素的同源性和异源性^[6]。长寿区表层土壤中 Se 元素与其他 8 个重金属元素及 pH 间的 Pearson 相关性表明(表 2),区内土壤中 Se 元素与 As, Pb, Zn 等 6 个重金属元素在 0.01 水平上呈显著正相关,相关系数为 0.2~0.7,其中与 Pb 元素的相关系数最高,说明区内 Se 元素与这些重金属元素具有一定的同源性或复合污染性,同时 Se, Pb, Cu 等均为亲硫元素,说明同类元素间相关性较高;而 Se 与 Ni, Hg 的相关系数较低(0.1~0.14),说明该类元素间同源可能性较小,也说明 Ni, Hg 等元素可能受到了外来污染,具来源的复杂性。

研究表明, pH 值是控制土壤中 Se 含量的重要因素之一^[7], 土壤 pH 值的变化,会影响金属氧化物对亚硒酸根离子的吸附^[8]。从表 2 看,研究区内 Se 元素与 pH 值间相关系数为 0.013,无明显的相关性,这在一定程度上证实了区内表层土壤中 Se 元素尚未受到较明显的后期叠加作用,基本保持了成壤时的原始状态,人类活动对 pH 值的影响不显著, pH 值的变化对调控研究区表层土壤中 Se 元素转化形态及含量的影响和意义有待进一步研究。

4 结论

(1)长寿地区表层土壤中 Se 元素含量水平在重庆市经济圈属于局部富集区。其中,研究区的农

业耕织区土壤处于低硒水平,城镇及周边处于中硒水平,局部地段受人为影响呈富硒状态,但面积较小。

(2)Se 元素含量、分布特征受地层和土壤类型的控制,侏罗系中下统的灰色土壤中 Se 含量由老到新逐渐减少,中上统紫色土中 Se 含量由老到新逐渐增加。

(3)Se 元素与重金属元素间具显著相关性,但与可能存在污染的 Hg, Ni 元素的相关性较小。Se 元素和 pH 值的相关性表明,该地区人为因素对 pH 值的影响不明显。

参考文献:

- [1] 李家熙,张光弟,葛晓立,等. 人体硒缺乏与过剩的地球化学环境特征及其预测[M]. 北京:地质出版社,2000.
- [2] 鄯明才,顾铁新,迟清华,等. 中国土壤化学元素丰度与表生地球化学特征[J]. 物探与化探,1997,21(3):161-167.
- [3] 童建川. 重庆紫色土硒分布、迁移富集及影响因子研究[D]. 重庆:西南大学,2009.
- [4] 严明书,张茂忠,唐将,等. 重庆渝北地区表层土壤硒含量分布与农业经济意义[J]. 地球与环境,2012(4):589-594.
- [5] 陈高武. 重庆都市圈土壤重金属元素迁移富集及生态效应研究[D]. 成都:成都理工大学,2008.
- [6] 甘媛. 四川彭山县土壤重金属元素地球化学特征及其质量评价[D]. 成都:成都理工大学,2009.
- [7] 何振立. 污染及有益元素的土壤化学平衡[M]. 北京:中国环境科学出版社,1998.
- [8] 姜磊. 万源富硒区土壤中硒元素环境化学特征研究[D]. 成都:成都理工大学,2010.

Geochemical characteristics of selenium in Changshou district, Chongqing

GONG Xiaobo, LIAO Ruanyingzi, MENG Biao, GUO Daojun

(106 Geological Brigade of Sichuan Bureau of Geology and Mineral Resources, Chengdu 611130, China)

Abstract: The paper presents content level of selenium in surface soil and the spatial distribution in soil, and its relation to eight heavy metal elements, such as Selenium, Pb, Zn, Hg etc. and pH value. Iterative method procession of the Se data shows that its average background value is 0.14×10^{-6} , a low selenium level. Selenium content of the town area is significantly higher than in the farmland area and locally rea-

ches the Se-enriched level. Distribution of Selenium in soil is mainly affected by strata, lithology and local characteristics of the soil. In the Middle-Lower Jurassic Series Ziliujing Formation and Xintiangou Formation, selenium content is reducing gradually from the older to the younger but in middle -upper Jurassic Shaximiao Formation to Penglaizhen Formation is opposite, increases from the older to the younger. With the increase of Selenium, the content of As, Cd, Cr, Cu, Pb and Zn increase gradually showing positive correlation ($P < 0.01$), and content of Hg, Ni increase slightly. Increase or decrease of Se is not obviously correlated to pH value.

Key Words: Changshou District; soil; selenium; geochemistry; Chongqing city