

杨妍萍, 刘晓端, 刘久臣, 等. 川西高原地区岩石中硒的地球化学特征和影响因素[J]. 岩矿测试, 2020, 39(1): 115 – 126.
YANG Yan – ping, LIU Xiao – duan, LIU Jiu – chen, et al. Geochemical Characteristics of Selenium in Rocks from the Western
Sichuan Plateau[J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(1): 115 – 126. 【DOI: 10. 15898/j. cnki. 11 – 2131/td. 201808290098】

川西高原地区岩石中硒的地球化学特征和影响因素

杨妍萍^{1,2}, 刘晓端¹, 刘久臣¹, 汤奇峰¹, 孟拓¹, 朱晓华^{1*}

(1. 自然资源部生态地球化学重点实验室, 国家地质实验测试中心, 北京 100037;
2. 河北省煤田地质局第二地质队, 河北 邢台 054001)

摘要: 川西高原土壤、水体等多种介质研究表明, 该地区的硒含量偏低, 天然土壤剖面硒为 0. 06 ~ 0. 16 $\mu\text{g/g}$, 表层土壤中硒含量为 0. 075 ~ 0. 204 $\mu\text{g/g}$, 沉积物中硒含量为 0. 069 ~ 0. 310 $\mu\text{g/g}$, 地表水中硒含量为 nd ~ 0. 096 $\mu\text{g/L}$, 地下水中硒含量为 nd ~ 0. 058 $\mu\text{g/L}$, 均低于我国相应环境介质中硒的平均含量, 影响到当地人体健康。本文采集川西高原地区 80 件岩石样品, 同时采集 6 套岩心样品, 这些样品主要以板岩、砂岩、灰岩和页岩为主。采用原子荧光光谱法(AFS)测定硒含量, 研究川西高原阿坝地区岩石与岩心样品中硒的地球化学特征和低硒的影响因素。结果表明: 岩石硒含量范围为 0. 030 ~ 0. 282 $\mu\text{g/g}$, 平均值 0. 09 $\mu\text{g/g}$, 低于硒土壤背景值。不同类型岩石中的硒含量大小为: 页岩 > 灰岩 > 板岩 > 砂岩。岩石中硒含量在不同地区也表现出较大的差异: 松潘 > 阿坝 > 壤塘 > 马尔康 > 九寨沟 > 若尔盖 > 红原, 可能是受到岩石类型及有机质和地质环境的影响所致。岩心各剖面的硒含量最小值为 0. 02 ~ 0. 07 $\mu\text{g/g}$, 最大值为 0. 21 ~ 0. 34 $\mu\text{g/g}$, 平均值为 0. 06 ~ 0. 17 $\mu\text{g/g}$, 各钻孔的硒含量明显低于硒的地壳丰度。本研究认为, 硒的分布受地质环境、有机质、岩石致密性等条件限制, 低硒的地质环境是导致岩石中的硒含量较低的最主要因素。

关键词: 岩石; 岩心; 硒; 有机质; 原子荧光光谱法; 地质环境

要点:

- (1) 揭示了川西地区岩石中硒的地球化学特征。
- (2) 不同地区、不同岩性中的硒含量差异较大。
- (3) 川西地区岩石中硒含量主要受地质环境、有机质和岩石致密性等条件影响。

中图分类号: X142 **文献标识码:** A

硒是一种分散分布于地球上的含量稀少的元素, 地壳中硒的丰度极低, 平均为 0. 13 $\mu\text{g/g}$, 其中下地壳为 0. 17 $\mu\text{g/g}$, 中地壳为 0. 064 $\mu\text{g/g}$, 上地壳为 0. 09 $\mu\text{g/g}$ ^[1]。国内外学者研究发现, 硒缺乏或富集都会对人类健康造成危害, 如低水平硒与心血管疾病、肿瘤、衰老等密切相关^[2]。Zhang 等^[3]通过对西藏大骨节病区环境中硒的调查发现, 环境硒含量越低, 大骨节病越严重。Rayman 等^[4]研究认为硒是免疫系统正常运转所必需的元素, 也是抵抗病毒发展和抑制艾滋病发展的关键元素。硒的生理学特性

逐渐广泛受到了人们的关注^[5-6]。

我国是世界范围内地理环境硒缺乏范围最广、缺硒程度最严重的国家之一。川西高原地区是我国典型的低硒地区, 地质体中硒含量严重低于全国普通水平, 同时低硒区分布范围较广。朱晓华等^[7]应用原子荧光光谱法对我国川西高海拔地区的岩石、表层土壤(硒的质量分数范围为 0. 06 ~ 0. 16 $\mu\text{g/g}$)、沉积物(硒的质量分数范围为 0. 069 ~ 0. 310 $\mu\text{g/g}$)、地表水(硒的质量分数范围为 0. 06 ~ 0. 16 $\mu\text{g/g}$)和地下水(硒的质量分数范围为 nd. ~ 0. 096 $\mu\text{g/L}$)样

收稿日期: 2018 – 08 – 29; 修回日期: 2019 – 09 – 17; 接受日期: 2019 – 10 – 21
基金项目: 中国地质科学院基本科研业务费项目(YYWF201617); 中国地质调查局地质调查项目(DD20190655)
作者简介: 杨妍萍, 硕士, 助理工程师, 地质工程专业。E – mail: yangyanping801@ 126. com。
通信作者: 朱晓华, 博士, 高级工程师, 从事环境污染与修复研究。E – mail: zglzby@ 163. com。

品进行测定,研究表明该研究区域中多种环境介质中硒含量偏低,均低于我国相应环境介质中硒的平均含量。李杰等^[8]对川西高原阿坝地区水体样品中的硒含量分析表明,该区山泉水和地表水中的硒含量为 $0.001 \sim 0.058 \mu\text{g/L}$ 和 $0.001 \sim 0.148 \mu\text{g/L}$,硒的分布受地质背景、pH值和氧化还原电位(Eh值)以及有机质含量等条件的控制,低硒的地质环境是导致水体中硒含量很低的最主要因素。张宝军等^[9]对地处青藏高原东南缘的四川省壤塘县进行研究,选择不同病区采集了耕作土壤(0~20cm)、青稞、糌粑和饮用水等样品,分析了样品含硒量,结果表明壤塘县大骨节病病区环境含硒水平很低,特别是病情比较严重的村落其环境含硒水平更低。朱晓华等^[10]对川西阿坝地区的土壤采样分析得出,天然土壤剖面样品中硒含量范围为 $0.06 \sim 0.16 \mu\text{g/g}$,明显低于世界和我土壤硒含量平均水平,表明地质背景和土壤母质是影响土壤硒含量的主要因素。吕瑶瑶等^[11-12]对四川阿坝地区硒的地球化学特征研究表明,该区土壤受到强烈的淋溶作用,影响了硒在土壤中的分布和分配。在大骨节病发病区的表层土壤,普遍受到淋滤作用的影响,导致硒的丰度值较低。

尽管川西地区环境介质中硒的地球化学特征已有部分研究成果^[13-16],但这些研究更多是在对比岩石、土壤、水等环境介质中硒的分布特点,缺少对不同岩性的岩石硒含量与岩心中硒含量的研究。由于环境介质中硒的含量受到周围地质体中硒含量的控制和影响,本文在川西高原地区不同海拔高度采集岩石和岩心样品,采用原子荧光光谱法分析研究区岩石中硒含量,并利用相关性分析的方法研究其砂岩和板岩中硒的地球化学特征,进一步探究研究区低硒的成因,为研究该区域大骨节病的产生原因提供更多的依据。

1 实验部分

1.1 样品采集

根据地方病防治机构提供的大骨节病分布情况,圈定重点发病区域,按“病人—(食物)—环境”追索路线进行采样点的布置,同时结合研究区出露的地层、地形和气候环境等条件下进行岩石样品的采集,利用不锈钢地质锤,敲击岩体,取原地未经风化的岩石样品,敲击去掉棱角,储存于样品袋,待测。

共采集岩石样品80件(表1),其中马尔康县13件、壤塘县32件、阿坝县14件、若尔盖县5件、红原

县5件、松潘县4件和九寨沟县7件。岩石岩性主要为板岩(33件)和砂岩(27件)以及部分灰岩(10件)和页岩(10件)。

在中国地质调查局水文地质环境地质调查中心的协助下,采集红原县和马尔康县6套岩心样品,共计112件,岩心编号分别为:HYYX-1、HYYX-2、HYYX-3、HYYX-4、HYYX-5、MEKYX-1。其中红原县5套,分别位于龙日乡乡政府、中心小学、江茸乡江茸村、安曲乡中心小学和壤口乡中心小学。马尔康县1套,位于县城西部的邓家桥村,采样点示意图见图1。所采集的6套岩心样品中,HYYX-4钻孔剖面岩石类型主要为砂岩,其余5套样品岩石剖面以板岩为主。

1.2 样品分析

1.2.1 样品前处理与测试方法

样品处理:岩石样品经玛瑙钵研磨,过200目筛,用硝酸-高氯酸钾消解,在整个消解过程中应避免样品蒸干或灼热,以防止硒挥发散失。将消解样在 40°C 温度下用去离子水浸泡1h,振荡过滤后,采用原子荧光光谱仪(AFS)测定过滤液中的全硒含量^[17-19]。方法检出限为 $0.02 \mu\text{g/L}$ 。

原子荧光光谱仪测量条件:负高压280V,灯电流70mA,原子化器高度7mm,原子化温度 200°C ,载气(氩气)流量 650 mL/min 。

1.2.2 标准曲线

准确移取硒的标准工作溶液($0.1 \mu\text{g/mL}$)0.00、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50mL于50mL容量瓶中,用20%盐酸稀释至刻度,摇匀后即成0.00、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 $\mu\text{g/L}$ 硒的标准系列,测试并绘制荧光强度与硒标液浓度的标准曲线,用于进行样品的测定分析。通常岩石内硒的含量以及该方法对样品的处理过程,决定了该标准曲线完全满足样品测试要求。

1.2.3 质量控制

样品分析单位为中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所。全量指标分析方法准确度,用分析国家一级标准物质(GBW/GSS)方法进行检验,计算测量值平均值与认定值的对数偏差($\Delta\lg C$)。分析精密度通过多次测量值的相对标准偏差(RSD)进行检验。按所送试样总数随机抽取5%试样作为密码样进行重复分析,并计算两次测量的相对偏差。

$$\Delta\lg C(\text{GBW}) = |\lg C_i - \lg C_s| \quad (1)$$

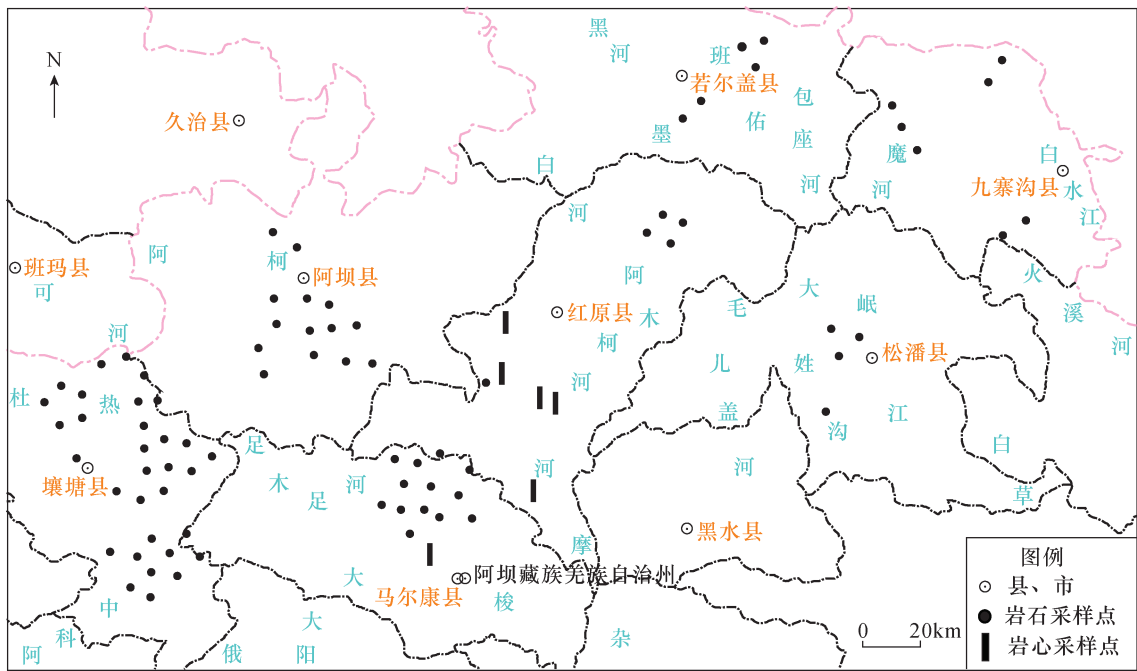


图 1 采样点示意图
Fig. 1 Sampling point diagram

$$RSD(GBW) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - C_s)^2}{n - 1}} \times 100\% \quad (2)$$

式中： C_i 为每个标准样品实测的硒含量平均值； C_s 为该标准样品的硒含量认定值； n 为标准物质的测量次数。

经计算本实验的准确度为 0.010，精确度为 11.63%，参照 DZ/T 0295—2016《土地质量地球化学评价规范》要求，准确度、精密度和重复检验的结果均符合规范要求。

2 结果与讨论

2.1 岩石中硒的地球化学特征

通过对川西地区 80 件不同岩性岩石样品分析得出，岩石中硒的最大含量为 0.282 $\mu\text{g/g}$ ，最小值为 0.030 $\mu\text{g/g}$ ，平均值为 0.09 $\mu\text{g/g}$ （表 1）。与地壳硒丰度值（0.13 $\mu\text{g/g}$ ）相比较，绝大多数岩石中 Se 含量低于地壳丰度值。据统计，研究区岩石中硒含量小于 0.100 $\mu\text{g/g}$ 的样品占样品总数的 70%，有 52.50% 的样品硒含量低于 0.080 $\mu\text{g/g}$ ，表明研究区岩石中的硒整体处于低水平。

川西地区的岩石大致分为四种：板岩、砂岩、页岩和灰岩。统计显示（图 2a），页岩岩石中硒含量最高，平均为 0.126 $\mu\text{g/g}$ ；灰岩次之，平均硒含量为

0.122 $\mu\text{g/g}$ ；其次为板岩，平均硒含量为 0.091 $\mu\text{g/g}$ ；砂岩中硒含量最低，平均为 0.740 $\mu\text{g/g}$ 。总体来看，川西地区不同类型岩石中硒含量大小为：页岩 > 灰岩 > 板岩 > 砂岩，这与前人研究结果相一致^[6,20]。同时，岩石中有机质的含量和岩石密度对于岩石中硒的含量有较大影响。

通过对川西不同地区岩石中硒含量的对比发现（图 2b），不同地区的岩石中硒含量差异较大，其中松潘县岩石中硒含量最高，平均约 0.19 $\mu\text{g/g}$ ，红原县和若尔盖地区岩石中硒含量最低，分别为 0.038 $\mu\text{g/g}$ 和 0.041 $\mu\text{g/g}$ ，其余地区硒含量相近，约 0.06 ~ 0.10 $\mu\text{g/g}$ 。川西不同地区岩石中硒含量排序为：松潘 > 阿坝 > 壤塘 > 马尔康 > 九寨沟 > 若尔盖 > 红原。松潘、阿坝地区沉积盆地密集，烃源岩发育，岩石多以灰黑色碳质板岩、灰岩和页岩为主，岩石中有机质含量高，可能是造成该区岩石中硒含量相对较高的主要原因^[20]。

为进一步了解阿坝研究区岩石中硒的地球化学特征，选择马尔康、阿坝、壤塘和若尔盖四个地区的岩石，用 SPSS 统计软件对硒与其他元素进行相关分析，探究研究区低硒的成因。对马尔康、阿坝、壤塘和若尔盖四个地区的岩石成分进行主因子分析。马尔康和阿坝地区岩石中的硒位于第一主因子，从这两个地区的因子构成分析，第一主因子可以认为是

表 1 岩石中硒和有机碳(Corg)含量

Table 1 Contens of selenium and organic carbon in rocks

采样地点	样品编号	岩性	Se 含量 (μg/g)	Corg (%)	采样地点	样品编号	岩性	Se 含量 (μg/g)	Corg (%)
马尔康	MEKR-1	板岩	0.051	0.29	壤塘	RTR-15	页岩	0.151	0.79
	MEKR-2	板岩	0.042	0.05		RTR-16	板岩	0.119	0.80
	MEKR-4	页岩	0.091	0.15		RTR-17	板岩	0.115	0.49
	MEKR-5	板岩	0.038	0.05		RTR-18	板岩	0.138	0.66
	MEKR-6	板岩	0.026	0.70		RTR-19	板岩	0.089	0.21
	MEKR-11	砂岩	0.052	0.24		RTR-20	板岩	0.093	0.22
	MEKR-12	砂板岩	0.063	0.23		RTR-21	页岩	0.189	0.81
	MEKR-13	页岩	0.178	0.87		RTR-22	板岩	0.094	0.20
	MEKR-14	板岩	0.067	0.13		RTR-23	板岩	0.081	0.21
	MEKR-15	页岩	0.218	0.33		RTR-24	页岩	0.122	0.59
	MEKR-16	板岩	0.151	0.24		RTR-25	板岩	0.188	0.28
	MEKR-17	板岩	0.050	0.31		RTR-26	板岩	0.097	0.21
	MEKR-18	板岩	0.042	0.45		RTR-27	板岩	0.107	0.66
阿坝	ABR-1	板岩	0.039	0.05		RTR-28	板岩	0.098	0.30
	ABR-2	页岩	0.077	0.36		RTR-29	板岩	0.083	0.24
	ABR-3	板岩	0.102	0.57		RTR-30	板岩	0.105	0.34
	ABR-4	板岩	0.030	0.05		RTR-31	板岩	0.099	0.28
	ABR-7	板岩	0.053	0.30		RTR-32	板岩	0.096	0.36
	ABR-5	板岩	0.132	0.68		RTR-33	板岩	0.117	0.69
	ABR-6	板岩	0.053	0.09	九寨沟	JZGR-1	板岩	0.048	0.06
	ABR-8	板岩	0.032	0.05		JZGR-2	板岩	0.078	0.10
	ABR-11	板岩	0.244	0.59		JZGR-3	板岩	0.030	0.05
	ABR-12	板岩	0.154	0.45		JZGR-4	板岩	0.066	0.07
	ABR-13	板岩	0.083	0.23		JZGR-5	板岩	0.093	0.09
	ABR-14	板岩	0.155	0.64		JZGR-6	板岩	0.059	0.05
	ABR-15	页岩	0.169	0.32		JZGR-7	板岩	0.035	0.05
	ABR-16	板岩	0.074	0.39	红原	HYR-1	页岩	0.029	0.05
壤塘	RTR-1	板岩	0.060	0.45		HYR-2	页岩	0.036	0.31
	RTR-2	砂岩	0.047	0.07		HYR-3	板岩	0.051	0.05
	RTR-3	砂岩	0.083	0.05		HYR-4	板岩	0.030	0.05
	RTR-4	板岩	0.053	0.32		HYR-5	板岩	0.041	0.33
	RTR-5	板岩	0.042	0.10	松潘	SPR-1	板岩	0.154	0.05
	RTR-6	板岩	0.041	0.05		SPR-2	板岩	0.282	0.23
	RTR-7	板岩	0.056	0.51		SPR-3	板岩	0.230	0.05
	RTR-8	板岩	0.083	0.16		SPR-4	板岩	0.072	0.05
	RTR-9	板岩	0.041	0.05	若尔盖	REGR-1	板岩	0.033	0.05
	RTR-11	砂岩	0.052	0.14		REGR-2	板岩	0.051	0.05
	RTR-12	板岩	0.078	0.36		REGR-3	板岩	0.038	0.06
	RTR-13	板岩	0.115	0.27		REGR-4	板岩	0.054	0.05
	RTR-14	页岩	0.125	1.07		REGR-5	砂岩	0.030	0.05

地质背景因子,硒主要受地质背景的控制,也与土壤有机质存在密不可分的关系(表2)。

壤塘岩石中的硒位于第二因子,虽然壤塘岩石主因子分析结果与马尔康和阿坝有较大的差异,但是第二主因子中也包含岩石的主成分,且第二主因子的方差贡献率比较大,占比 33.790%,它也代表了部分地质背景的因素,可以认为壤塘岩石中的硒也受地质背景的控制。

若尔盖岩石主因子分析与前三个地区都不同,

它的第一主因子就是地质背景因子,第二因子是比较活跃的卤素和碱土金属因子,硒在第三因子,与化学性质相近的 S,以及 I 和 Mo 在一起,第三因子的方差贡献率只有 9.407%,地质背景对硒的控制作用较小。

对研究区岩石进行主成分因子分析表明,硒元素在岩石成分中占有很重要的位置,说明本研究区的低硒现象与岩石本身和有机质都有密切的关系,主要是地质背景因素形成的,与前人研究一

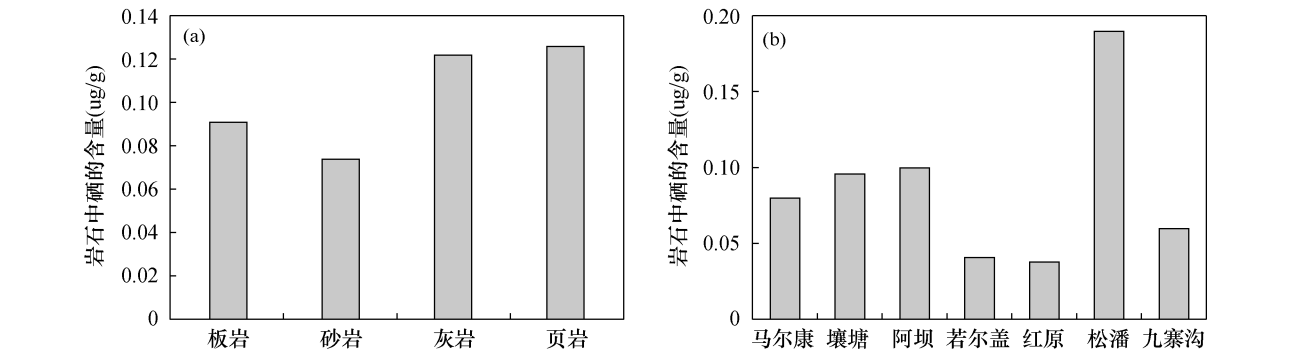


图2 不同类型岩石(a)与不同地区岩石(b)中 Se 的含量分布

Fig.2 Content distribution of Se in rocks of (a) different types and (b) regions

表2 各地区岩石成分主因子分析结果

Table 2 Main factor analysis results of rock components in various regions

采样地点	公因子	因子构成	方差贡献率 (%)	累积方差贡献率 (%)
马尔康	F1	Se、Ba、Be、Bi、Br、Cd、Pb、Co、Cr、Cs、Cu、F、Ni、Rb、Tl、V、Zn、SiO ₂ 、Al ₂ O ₃ 、MgO、K ₂ O、FeO	47.193	47.193
	F2	Br、Cd、Hf、I、Mn、Mo、P、S、Zr、CaO、Na ₂ O	19.831	67.023
	F3	Cl	7.377	74.400
阿坝	F1	Se、As、Ba、Be、Bi、Br、Co、Cr、Cs、Cu、F、Hf、Ni、Pb、Rb、Sn、Ti、Tl、U、V、Zn、Zr、SiO ₂ 、Al ₂ O ₃ 、TFe ₂ O ₃ 、MgO、CaO、Na ₂ O、K ₂ O、FeO、Corg	63.465	63.465
	F2	Cd、Hg、I、Li、Mn、Mo、P、S、Sb、Sr、Th	12.045	75.510
	F3	Cl	8.120	83.629
壤塘	F1	Ba、Be、Bi、Cr、Cs、Cu、Ni、Rb、Tl、V、Al ₂ O ₃ 、K ₂ O、Corg	43.276	43.276
	F2	Se、Cd、Hf、I、Mn、Mo、P、S、Sb、Zr、SiO ₂ 、TFe ₂ O ₃ 、CaO、Na ₂ O	33.790	77.066
	F3	Cl、Sr	7.680	84.747
若尔盖	F1	As、Ba、Be、Bi、Cr、Cs、Cu、F、Ni、Rb、Tl、V、Zn、Al ₂ O ₃ 、MgO、K ₂ O、Corg	49.570	49.570
	F2	Br、Cl、Sr、CaO	12.475	62.045
	F3	Se、I、Mo、S	9.407	71.452

致^[21-22]。研究区岩石样品分析表明:川西地区岩石中的硒含量较低,低硒的主要原因为板岩和砂岩的本身硒含量低,形成了低硒的地质背景,同时硒含量与有机质的含量有密切关系。

2.2 岩心中硒的地球化学特征

硒是一种亲地核的元素,相对地壳原始丰度的富集系数近 500。在地球的演化历史中,硒倾向于在地幔和地核中富集,并且硒的产出常与火山作用有关,如里巴厘岛的火山硫中含硒达 18%,夏威夷岛的火山硫中含硒 20%^[23-25]。本区域岩石经历了大陆碰撞、火山活动、火山喷发、板块挤压、陆地抬升等多种地质过程,研究区内构造极其复杂,其中变形、褶皱、滑脱、冲断、推覆等构造发育,张性大地构造环境下,深部硒元素易随裂谷和火山活动来到地表,并为沉积物硒元素的来源^[26-27]。对本次采集的红原县和马尔康县 6 套

岩心剖面地质特征逐一分析,进一步揭示岩心中硒含量的分布特征,同时结合岩心中硒的含量分布,发现硒的分布受地质环境、有机质、介质的致密性等条件限制,低硒地质环境是导致岩石中的硒含量较低的最主要因素。每个钻孔剖面在不同介质、不同岩性的位置,不等距离采集样品。各钻孔深度、采集样品数量、钻孔主要岩石类型、各钻孔硒含量及钻孔地理位置统计见表 3。

在所有的岩石中,几乎都能发现硒的存在,但是硒的含量水平与岩石的形成年代和岩性有着密切关系,硒丰度按沉积岩、岩浆岩到变质岩的顺序,逐渐减少^[27-34]。李明龙等^[26]在研究湖北恩施地区岩石硒元素富集程度时也指出,按岩石性质分析,恩施地区主要出露岩石硒元素富集程度依次为:黑色岩系(炭质页岩、含碳硅质岩) > 煤系 > 泥岩 > 砂岩。可以看出砂岩中的硒元素很难富集。

表3 钻孔岩石类型和硒含量信息统计

Table 3 Statistics of drilling information and selenium contents

样品编号	钻孔深度 (m)	采样数量 (件)	主要岩石类型	硒含量(μg/g)				钻孔地理位置
				最大值	最小值	平均值	中位数	
HYYX-1	50.1	24	板岩	0.25	0.04	0.08	0.06	红原县龙日乡中心校
HYYX-2	60.5	23	板岩	0.24	0.03	0.13	0.10	红原县龙日乡乡政府
HYYX-3	47.0	12	板岩	0.34	0.04	0.09	0.07	红原县江茸乡中心校
HYYX-4	45.1	12	砂岩	0.21	0.02	0.06	0.04	红原县安曲乡中心校
HYYX-5	5.6	11	板岩	0.21	0.07	0.12	0.11	红原县壤口乡中心校
MEKYX-1	87.0	30	板岩	0.31	0.06	0.17	0.16	马尔康县邓家桥

采集的6套岩心样品主要为板岩以及少量的砂岩,板岩是一种板状结构的变质岩,板岩的岩石性质决定着本身硒含量低,同时砂岩中硒元素难以富集,两者共同决定了该区域低硒的本质。从总体上来看岩石垂向剖面上的硒含量水平很低,处于低硒状态。岩石各剖面的硒元素平均含量从高到低依次为:MEKYX-1>HYYX-2>HYYX-5>HYYX-1>HYYX-3>HYYX-4。

川西地区各钻孔硒含量统计(表3)显示,硒含量最小值0.02~0.07μg/g,最大值0.21~0.34μg/g,平均值0.06~0.17μg/g。数据间的差异较大,硒在岩心中的分布不均匀,除岩石的性质为主要因素外,岩石中的有机质对元素硒也有蓄积作用,导致局部岩石中硒含量增高。吴跃东等^[35]研究发现在安徽石台大山地区,含煤系岩石中硒含量达到了最高值。同样岩心中介质的致密性对硒元素的富集有一定的影响,在岩心的黏土层处,孔隙度小,透水性差,以及黏土的依附性会导致硒元素局部富集;当岩心为砾石、颗粒粗大的砂岩时,孔隙度大,元素的迁移能力强,硒含量降低。秦海波等^[36]总结了我国典型高硒区硒的环境地球化学研究进展,指出有机质和黏土在硒的富集过程中发挥着重要作用。

2.3 岩石硒含量的影响因素

2.3.1 有机质对岩石硒富集的影响

黑色岩系是在海底缺氧的环境中沉积形成的,其特点是有机质含量高^[5]。前人对硒在黑色岩系中的分布开展了大量研究,杨剑^[37]在研究黔北地区下寒武统黑色岩系形成环境与地球化学时发现,研究区的黑色岩系中有机质含量高达9.29%。樊海峰^[38]研究指出,在黑色岩系中的硒富集在有机质和沉积岩中;姜磊^[20]在研究万源地区硒环境化学特征时指出,Se和有机质有很好的相关性。

本文通过对硒与有机质进行相关性分析(图3)可见,研究区各县岩石中硒含量较高的岩石都是含

有机质比较高的碳质板岩或含有机质较高的页岩和灰岩,而硒含量较低的岩石大多为普通的、含有机质较低的板岩或砂岩。这与前人研究得出的当岩石中含有较多的炭质成分时,硒含量明显较高是一致的^[26]。并且7个县中有5个县岩石中Se与Corg的相关系数大于0.6,显示硒含量与有机质有较强的相关性。除若尔盖和红原地区外,其他5县岩石中硒和有机碳含量的相关性均超过0.6,这一结果与川西不同地区岩石中硒含量分布(图2b)相一致。

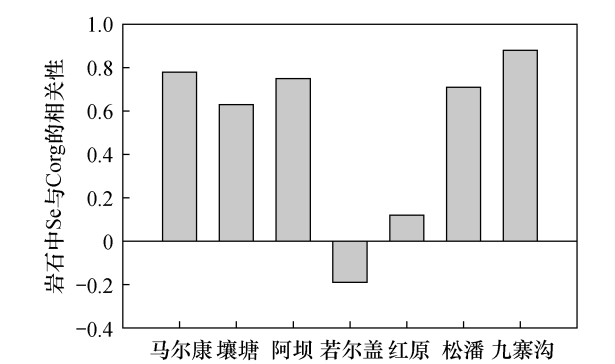


图3 不同地区岩石中硒与有机碳之间的相关性
Fig.3 Correlationship between selenium and organic carbon in rocks in different regions

本文对钻孔MEKYX-1、HYYX-1、HYYX-2、HYYX-3、HYYX-4和HYYX-5六套岩心不同岩性、层位的岩石进行了详细的观察和记录分析(图4),并对不同层位、不同岩性的岩石硒含量进行了分析测试,分析结果如下。

MEKYX-1钻孔,硒的平均含量最高。钻孔在41m以上除在12m附近因岩石含碳质较高,导致硒元素富集出现一峰值外,其他层位的硒含量在0.06~0.17μg/g范围,与红原县的5个钻孔比较略高。41m以下由于岩石黑色含碳物质增加,有机质含量丰富,硒含量相对较高,在0.17~0.31μg/g之间(图4a)。HYYX-2钻孔,该钻孔在21.5~28.6m富

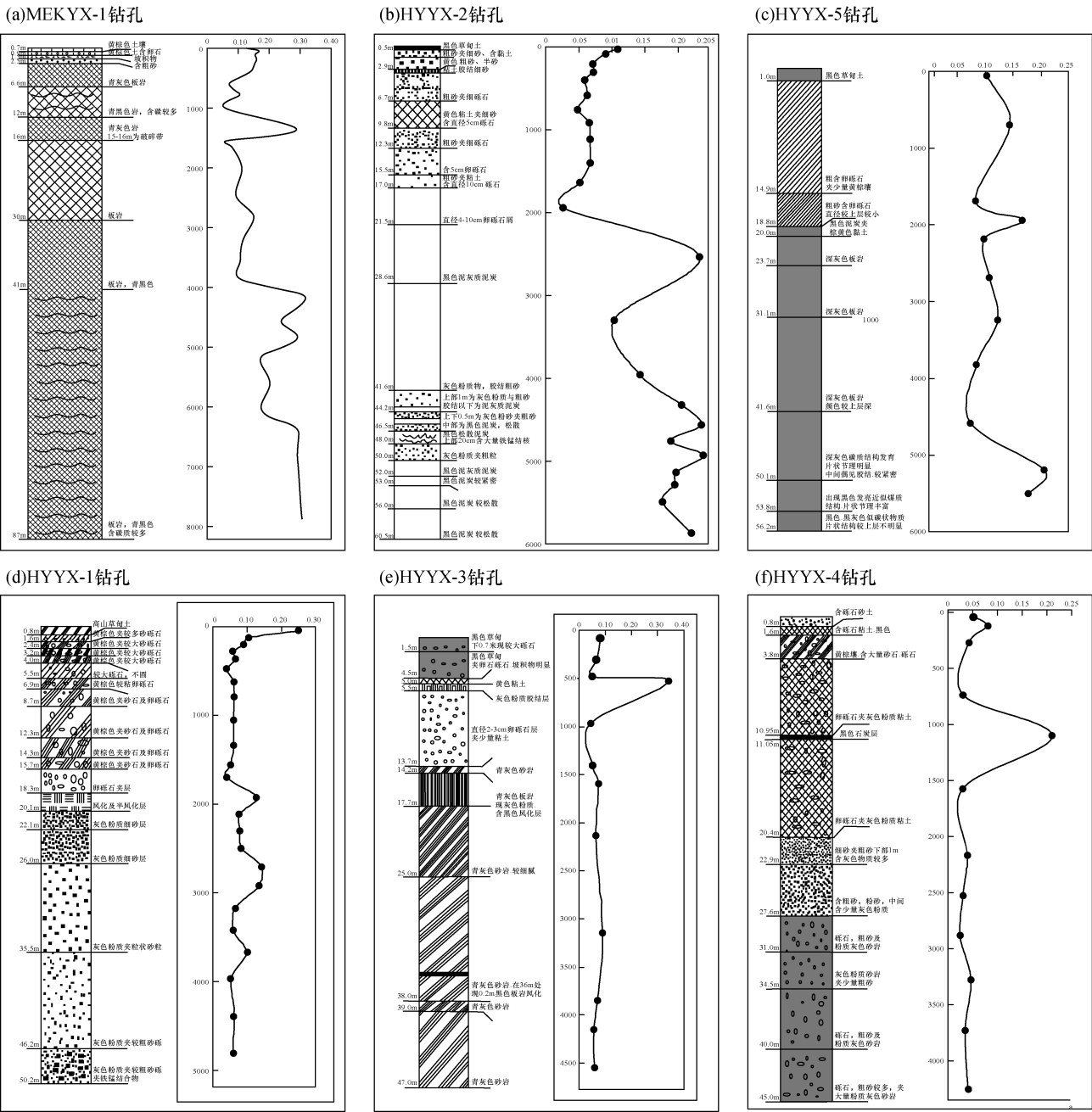


图 4 钻孔剖面与硒含量分布图

Fig. 4 Drilling profile and selenium content distribution

含有机质的黑色泥灰质泥炭层处形成一个陡峰,硒含量达 $0.23\mu\text{g/g}$,并且钻孔在 41.5m 以下有机质含量增多,硒含量整体明显增多,每当出现黑色泥灰质泥炭层,硒的含量相对较高(图4b),出现峰值。HYYX-5钻孔的硒含量出现2个峰值,分别在 20.0m 附近,富含有机质的黑色泥炭夹黄色黏土层和钻孔底部似煤质结构的黑色物质处,出现硒元素富集(图4c)。同样 HYYX-1 钻孔,只有在钻孔最上层富含有机质高山草甸土中,硒元素才有所富集(图4d)。

HYYX-4 钻孔,在剖面 $10.95\sim11.05\text{m}$ 之间有一黑色石炭层,虽然厚度仅有 10cm ,但有硒元素在此处富集(图4f)。可见岩石中硒元素的富集与有机碳含量呈正相关,印证了前人的研究成果^[26,36]。

综上所述,有机质含量是制约硒含量的最重要的因素。在岩石不同层位,只要是出现富含有机质的区域,如高山草甸层位、泥炭层、石炭层,都会比较富集硒,但当有机质增加到一定程度后,有机质对硒的吸附能力会达到饱和,因此有机质在硒富集的地

球化学过程中承担了重要作用^[13,39]。

2.3.2 介质致密性对岩石硒富集的影响

岩浆活动是硒的主要来源,在火山和喷气活动产物中,硒是典型元素^[31]。黏土矿物的吸附作用使硒在本地区富集,土壤颗粒的组成也影响硒的含量,细粒的黏土矿物是土壤保留硒的主要矿物组分^[40-41],因此表明细粒级、含黏土矿物组分更多的土壤更能吸附固定硒元素,促使硒元素在土壤的进一步富集。因此,黏土矿物的吸附作用是本地区土壤富硒的重要因素之一^[34]。

HYYX-1 钻孔、HYYX-3 钻孔和 HYYX-4 钻孔的剖面多由砾石、砂石和粉砂构成,导致 3 个岩石剖面的硒含量平均值明显偏低,硒含量平均值最小为 $0.06\mu\text{g/g}$,但是黏土层的存在导致了硒的部分富集,可见介质的致密性,对岩石中硒的富集有一定的影响性。具体分析如下。

HYYX-1 钻孔在 20~26m 之间,由于剖面中的砂石颗粒由砾石变为粉质细沙层,孔隙度减小,透水性减弱,介质的致密性增加,元素的运移能力降低,硒的含量略有增加(图 4d)。HYYX-3 钻孔总体硒含量很低,大部分在 $0.10\mu\text{g/g}$ 以下,只有在 4.5~5.0m 出现黄色黏土层的位置硒含量有所富集,是黏土的致密性阻碍了元素运移的结果(图 4e)。HYYX-4 钻孔的岩石类型以砂岩为主,决定了硒含量比较低的前提,其次剖面主体砾石、粗砂、粉砂占的比例较大,介质的孔隙度大,透水性好,有利于元素的迁移,有机质减少,岩石硒含量很低,基本在 $0.10\mu\text{g/g}$ 以下(图 4f)。

同样 HYYX-2 钻孔在 21.5~28.6m 处介质结构致密,硒在此高度富集,而在 28.6~41.5m 之间含有灰色粉质物质,并含有胶结粗砂,颗粒较粗,介质孔隙度大,有机质明显减少,硒含量显著降低(图 4b)。HYYX-5 钻孔在 20.0m 附近处,有黏土层的存在,因黏土层的致密导致硒在此富集(图 4c)。在岩心的黏土层处,孔隙度小,透水性差,以及黏土的吸附性会导致硒局部富集;当岩心为砾石、颗粒粗大的砂岩时,孔隙度大,元素的迁移能力强,硒含量降低;姜磊^[20]指出,黏土的吸附作用可以固定岩石风化释放出来的硒,从而使硒富集。

可见,岩心介质的致密性对硒的富集有一定的影响,在岩心的黏土层处,孔隙度小,透水性差,以及黏土的依附性会导致硒局部富集;当岩心为砾石、颗粒粗大的砂岩时,孔隙度大,元素的迁移能力强,硒含量降低。

3 结论

阿坝自治州处于我国著名的低硒带上,研究区的岩石硒含量明显低于硒的地壳丰度。岩石剖面硒的分布极不均匀,硒的含量和分布受到地质环境、有机质等多种因素的制约。同时岩石类型决定了其低硒的地质背景,导致区域内的土壤、水体、农作物等环境介质中硒含量偏低,形成区域性低硒带。研究表明,岩石中有机质含量与岩石的致密性对岩石中硒的存储和富集具有较大影响,岩石中有机质含量越高,岩石致密性越强,透水性越差,越有利于岩石中硒的储存和富集。

土壤是岩石分化的产物,当地土壤和岩石中较低的硒含量直接或间接地影响到居民对硒的摄入,通过调节和改善低硒地区居民的饮水、饮食习惯,增加外源性高硒食品的摄入,减少对低硒环境的依赖,能够有效防治缺硒产生的疾病。

4 参考文献

- [1] Rudnick R L, Gao S. Composition of the Continental Crust[M]//Rudnick R L. The Crust. Oxford: Elsevier - Pergamon, 2003: 1-64.
- [2] Zhu J M, Zuo W, Lian X B, et al. Occurrence of native selenium in Yutangba and its environmental implications[J]. Applied Geochemistry, 2004, 19(3): 461-467.
- [3] Zhang B, Yang L, Wang W, et al. Environmental selenium in the Kaschin-Beck disease area, Tibetan Plateau, China[J]. Environmental Geochemistry and Health, 2011(33): 495-501.
- [4] Rayman M P. Selenium and human health[J]. Lancet, 2012, 379: 1256-1268.
- [5] 郭宇. 恩施地区硒的地球化学研究及富硒作物栽培实验研究[D]. 武汉: 中国地质大学(武汉), 2012.
Guo Y. Geochemistry of Selenium in Enshi Area and Experimental Study of Selenium-enriched Crop Cultivation[D]. Wuhan: China University of Geosciences (Wuhan), 2012.
- [6] 倪师军, 张成江, 徐争启, 等. 四川万源地区硒的地球化学特征[J]. 矿物岩石, 2007, 27(4): 39-44.
Ni S J, Zhang C J, Xu Z Q, et al. Geochemical characteristics of selenium in Wanyuan Area, Sichuan Province[J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 2007, 27(4): 39-44.
- [7] 朱晓华, 刘晓端, 汤奇峰, 等. 阿坝高海拔地区多环境介质中硒的分布研究[J]. 西南师范大学学报(自然科学版), 2016, 41(9): 30-36.
Zhu X H, Liu X D, Tang Q F, et al. On distribution of Se

- in multi - medium in Aba high - altitude areas [J]. Journal of Southwest China Normal University (Natural Science Edition), 2016, 41 (9) : 30 - 36.
- [8] 李杰,刘久臣,汤奇峰,等.川西高原地区水体中硒含量及分布特征研究 [J]. 岩矿测试, 2018, 37 (2) : 183 - 192.
- Li J, Liu J C, Tang Q F, et al. Study of the contents and distribution of selenium in water samples from the Western Sichuan Plateau and the incidence of Kashin Beck Disease [J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37 (2) : 183 - 192.
- [9] 张宝军,杨林生,王五一,等.壤塘县大骨节病区环境中硒的分布特征 [J]. 地理科学进展, 2009, 28 (6) : 886 - 891.
- Zhang B J, Yang L S, Wang W Y, et al. Distribution characteristics of selenium in the environment of Kashin - Beck Disease in Rangtang County [J]. Progress in Geography, 2009, 28 (6) : 886 - 891.
- [10] 朱晓华,刘晓端,刘久臣,等.川西高原天然剖面土壤硒的含量及分布特征 [J]. 生态环境学报, 2015, 24 (4) : 673 - 682.
- Zhu X H, Liu X D, Liu J C, et al. Contents and distributions characteristics of selenium in natural soil profile samples from the Western Sichuan Plateau Area [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2015, 24 (4) : 673 - 682.
- [11] 吕瑶瑶,余涛,杨忠芳,等.阿坝大骨节病区硒元素地球化学行为的研究 [J]. 地球科学进展, 2012, 27 (增刊 1) : 386 - 387.
- Lü Y Y, Yu T, Yang Z F, et al. Study on geochemical behavior of selenium in Aba Kashin - Beck Disease area [J]. Advances in Earth Science, 2012, 27 (Supplement 1) : 386 - 387.
- [12] 吕瑶瑶.典型生态地带硒元素生物有效性的控制机理研究 [D]. 北京:中国地质大学(北京), 2016.
- Lü Y Y. Study on Biological Effectiveness Control Mechanism of Selenium in Typical Ecological Zone [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2016.
- [13] 陈杜军.若尔盖地区硒地球化学特征 [D]. 成都:成都理工大学, 2012.
- Chen D J. Geochemical Characteristics of Selenium in Zoige [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2012.
- [14] 肖先煊,夏克勤.九寨沟县大录乡大骨节病区水文地球化学特征 [J]. 南水北调与水利科技, 2010, 8 (4) : 62 - 66.
- Xiao X X, Xia K Q. Hydrogeochemical characteristics of the Kashin - Beck Disease distribution in Dalu Township, Jiuzhaigou County [J]. South - to - North Water Transfers and Water Science & Technology, 2010, 8 (4) : 62 - 66.
- [15] 宋洁.四川省万源市典型特色农业区硒的地球化学特征 [D]. 成都:成都理工大学, 2015.
- Song J. Geochemical Characteristics of Selenium in Typical Characteristic Agricultural Areas of Wanyuan City, Sichuan Province [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2015.
- [16] 黄慧,李富忠,邓佳云,等.2007年四川省大骨节病监测结果分析 [J]. 预防医学情报杂志, 2009, 25 (6) : 467 - 468.
- Huang H, Li F Z, Deng J Y, et al. Surveillance of Kashin - Bek syndrome in Sichuan Province, 2007 [J]. Journal of Preventive Medicine Information, 2009, 25 (6) : 467 - 468.
- [17] Rahman M U, Kazi T G, Shaikh H, et al. Fractionation of manganese in soil samples collected from the Lakhra coal field in Pakistan using two modes of atomic absorption spectrometry [J]. Atomic Spectroscopy, 2018, 39 (6) : 258 - 263.
- [18] Greco A D S, Sanjinez Argandona E J, Corazza M Z, et al. Use of chemometric tools for HG - AAS instrumental optimization in the determination of Se in nuts grown in Brazil [J]. Atomic Spectroscopy, 2018, 39 (6) : 251 - 257.
- [19] Yuksel B, Arica E. Assessment of toxic, essential, and other metal levels by ICP - MS in Lake Eymir and Mogan in Ankara, Turkey: An environmental application [J]. Atomic Spectroscopy, 2018, 39 (5) : 179 - 184.
- [20] 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.
- Jiang L. Wanyuan Selenium - rich Soil Environmental Geochemical Characteristics of Selenium [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2010.
- [21] 樊海峰,温汉捷,凌宏文,等.表生环境中硒形态研究现状 [J]. 地球与环境, 2006, 34 (2) : 19 - 26.
- Fan H F, Wen H J, Ling H W, et al. Recent progress in research on selenium speciation in the supergene environment [J]. Earth and Environment, 2006, 34 (2) : 19 - 26.
- [22] 雒昆利,潘云唐,王五一,等.南秦岭早古生代地层含硒量及硒的分布规律 [J]. 地质论评, 2001, 47 (2) : 211 - 217.
- Luo K L, Pan Y T, Wang W Y, et al. Selenium content and distribution pattern in the Palaeozoic strata in the Sothern Qinling mountains [J]. Geological Review, 2001,

- 47(2):211–217.
- [23] Savin S M, Epstein S. The oxygen isotopic compositions of coarse grained sedimentary rocks and minerals[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1970, 34 (3): 323–329.
- [24] 冯彩霞, 刘燊, 胡瑞忠, 等. 遵义下寒武统富硒黑色岩系地球化学: 成因和硒富集机理[J]. *地球科学——中国地质大学学报*, 2010, 35(6): 947–958.
- Feng C X, Liu S, Hu R Z, et al. Geochemistry of lower cambrian Se – rich black rock series in Zunyi, Guizhou Province, Southwest China: The petrogenesis and enrichment mechanism of selenium[J]. *Earth Sciences—Journal of China Geological University*, 2010, 35 (6): 947–958.
- [25] 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 等. 元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1984: 372–377.
- Liu Y J, Cao L M, Li Z L, et al. *Elemental Geochemistry* [M]. Beijing: Science Press, 1984: 372–377.
- [26] 李明龙, 徐辉, 许克元, 等. 恩施地区富硒地层分布规律及其控制因素探讨[J]. *资源环境与工程*, 2018, 32(4): 557–562.
- Li M L, Xu H, Xu K Y, et al. Discussion on distribution regularity and controlling factors of selenium – rich strata in Enshi, Hubei Province[J]. *Resources Environment & Engineering*, 2018, 32(4): 557–562.
- [27] 程湘, 李福林, 王成刚, 等. 鄂西地层硒的分布、富硒岩石成因及硒的来源[J]. *地质科技情报*, 2019, 38(2): 45–52.
- Cheng X, Li F L, Wang C G, et al. Distribution law and control factors of selenium rich strata in Enshi area[J]. *Geological Science and Technology Information*, 2019, 38(2): 45–52.
- [28] Bech J, Suarez M, Reverter F, et al. Selenium and other trace elements in phosphate rock of Bayovar—Sechura (Peru) [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2010, 11: 136–145.
- [29] 田欢. 典型富硒区岩石 – 土壤 – 植物中硒的赋存状态及环境行为研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2017.
- Tian H. The Occurrence State and Speciation of Selenium and Its Environmental Behaviors in Rock – Soil – Plant from Typical High – Se Areas [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2017.
- [30] Li Z, Liang D L, Peng Q, et al. Interaction between selenium and soil organic matter and its impact on soil selenium bioavailability: A review[J]. *Geoderma*, 2017, 295: 69–79.
- [31] Supriatin S, Weng L P, Comans R N J. Selenium – rich dissolved organic matter determines selenium uptake in wheat grown on low – selenium arable land soils [J]. *Plant and Soil*, 2016, 408(1–2): 73–94.
- [32] 张聪, 夏响华, 杨玉茹, 等. 安页1井志留系龙马溪组页岩有机质拉曼光谱特征及其地质意义[J]. *岩矿测试*, 2019, 38(1): 26–34.
- Zhang C, Xia X H, Yang Y R, et al. Raman spectrum characteristics of organic matter in Silurian Longmaxi Formation Shale of Well Anye – 1 and its geological significance[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2019, 38(1): 26–34.
- [33] 庞河清, 曾焱, 刘成川, 等. 基于氮气吸附 – 核磁共振 – 氩离子抛光场发射扫描电镜研究川西须五段泥质岩储层孔隙结构[J]. *岩矿测试*, 2017, 36(1): 66–74.
- Pang H Q, Zeng Y, Liu C C, et al. Investigation of pore structure of an argillaceous rocks reservoir in the 5th member of Xujiahe Formation in Western Sichuan, using NAM, NMR and AIP – FESEM[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2017, 36(1): 66–74.
- [34] 邱灵佳, 黄国林, 帅琴, 等. 灼烧法中有机质与总有机碳换算关系的重建及其在页岩分析中的应用[J]. *岩矿测试*, 2015, 34(2): 218–223.
- Qiu L J, Huang G L, Shuai Q, et al. Reconstruction of the conversion relationship between organic matter and total organic carbon in calcination method and its application in shale analysis[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2015, 34(2): 218–223.
- [35] 吴跃东, 向钊, 马玲, 等. 安徽石台大山地区硒的地球化学研究[J]. *矿物岩石*, 2007, 27(4): 53–59.
- Wu Y D, Xiang F, Ma L, et al. The geochemistry study of selenium in the stone mountain area of Anhui Province [J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 2007, 27(4): 53–59.
- [36] 秦海波, 朱建明. 中国典型高硒区硒的环境地球化学研究进展[J]. *生物技术进展*, 2017, 7(5): 367–373.
- Qin H B, Zhu J M. Progress on environmental geochemistry of selenium in typical high – Se areas in China[J]. *Current Biology*, 2017, 7(5): 367–373.
- [37] 杨剑. 黔北地区下寒武统黑色岩系形成环境与地球化学研究[D]. 西安: 长安大学, 2009.
- Yang J. Study on the Formation Environment and Geochemistry of Lower Cambrian Black Shale Series, Northern Guizhou Province, China[D]. Xi'an: Chang'an University, 2009.
- [38] 樊海峰. 中国南方含硒建造中硒稳定同位素与化学形态的地质意义[D]. 贵州: 中国科学院地球化学研究所, 2008.
- Fan H F. Geological Significance of Stable Isotope and

Chemical Form of Selenium in Construction of Selenium in Southern China [D]. Guizhou: Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2008.

[39] 韩文亮. 恩施渔塘坝富硒碳质岩中硒的形态分析[D]. 贵阳:中国科学院研究生院(地球化学研究所), 2006.

Han W L. Selenium Speciation of Se – rich Carbonaceous Rocks from Yutangba, Enshi, Hubei Province, China [D]. Guiyang: Graduate School of Chinese Academy of Sciences (Institute of Geosciences), 2006.

[40] 李永华,王五一. 硒的土壤环境化学研究进展[J]. 土壤通报, 2002, 33(3): 230 – 233.

Li Y H, Wang W Y. Process on the study soil environmental chemistry of selenium[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2002, 33(3): 230 – 233.

[41] 张东威. 中国土壤中硒及其土壤环境质量标准研究(简报)[J]. 水土保持研究, 1994(增刊): 112.

Zhang D W. Research on the quality standards of selenium and its soil environment in Chinese soil (Brief) [J]. Research of Soil and Water Conservation, 1994 (Supplement): 112.

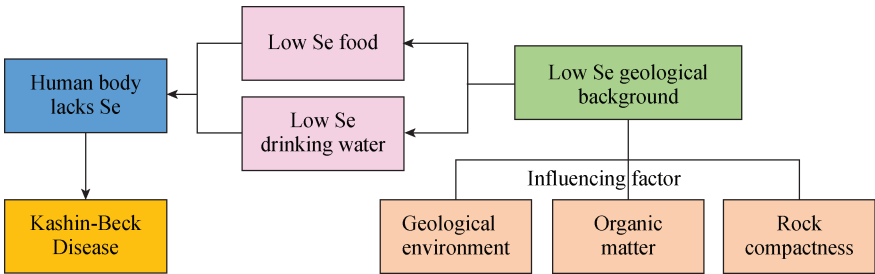
Geochemical Characteristics of Selenium in Rocks from the Western Sichuan Plateau

YANG Yan – ping^{1,2}, LIU Xiao – duan¹, LIU Jiu – chen¹, TANG Qi – feng¹, MENG Tuo¹, ZHU Xiao – hua^{1}*

- (1. Key Laboratory of Eco – Geochemistry, Ministry of Natural Resources, National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China;
2. The Sceond Geological Brigade of Hebei Coal Geology Bureau, Xingtai 054001, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The geochemical characteristics of selenium in rocks from western Sichuan were revealed.
- (2) The selenium contents in different regions and different lithologies were quite different.
- (3) Selenium content in rocks from Western Sichuan was mainly affected by geological environment, organic matter and rock compactness.



ABSTRACT

BACKGROUND: Studies on soil, water and other media in the Western Sichuan Plateau show that the selenium content in this area is very low. The selenium concentrations of the natural soil profile, surface soil, sediment, surface water, and groundwater are 0.06 – 0.16 $\mu\text{g/g}$, 0.075 – 0.204 $\mu\text{g/g}$, 0.069 – 0.310 $\mu\text{g/g}$, nd – 0.096 $\mu\text{g/L}$ and nd – 0.058 $\mu\text{g/L}$, respectively, which are all lower than the average selenium content in the corresponding environmental media in China, affecting the health of local people.

OBJECTIVES: To explore the geochemical characteristics of selenium in rocks in the study area and to find the influencing factors for low selenium in rocks.

METHODS: Eighty rock samples were collected from the Western Sichuan Plateau, and six core samples were collected at the same time. These samples were mainly slate, sandstone, limestone and shale. Atomic fluorescence spectrometry (AFS) was used to determine the selenium content, and the geochemical characteristics of selenium in rocks and core samples in the Aba area of the Western Sichuan Plateau were studied.

RESULTS: The selenium content of rocks ranged from 0.030 to 0.282 $\mu\text{g/g}$, with an average value of 0.09 $\mu\text{g/g}$, which was lower than the crustal abundance of selenium. The content of selenium in different types of rocks was: shale > limestone > slate > sandstone. The selenium content in the rock also showed large differences in different regions: Songpan > Aba > Land Pond > Maerkang > Jiuzhaigou > Ruoergai > Hongyuan, which may be caused by rock type, organic matter and geological environment. The minimum, maximum and average selenium content in each section of the core was 0.02 – 0.07 $\mu\text{g/g}$, 0.21 – 0.34 $\mu\text{g/g}$ and 0.06 – 0.17 $\mu\text{g/g}$, respectively. Moreover, the selenium content of each borehole was significantly lower than the crustal abundance of selenium.

CONCLUSIONS: The distribution of selenium in rocks is significantly affected by organic matter, lithology and rock compactness. Low selenium in rocks is mainly due to low selenium in environmental media in Western Sichuan.

KEY WORDS: rocks; core; selenium; organic matter; atomic fluorescence spectrometry; geological environment