

doi:10.3969/j.issn.1007-3701.2019.04.005

珠三角沿海地区土壤硒的来源和富集成因初探

邱啸飞

QIU Xiao-Fei

- (1. 中国地质调查局花岗岩成岩成矿地质研究中心 武汉 430205; 2. 中南地质科技创新中心, 武汉 430205;
3. 中国地质大学(武汉)地质调查研究院, 武汉 430074)
(1. Research Center for Petrogenesis and Mineralization of Granitoid Rocks, Wuhan 430205, Hubei, China;
2. Central South China Innovation Center for Geosciences, Wuhan 430205, Hubei, China;
3. Institute of Geological Survey, China University of Geosciences, Wuhan 430074, Hubei, China)

摘要:本文总结了珠三角沿海地区土壤硒含量的分布特征及其与成土母质的关系,探讨了该区域土壤中硒的来源及富集影响因素,提出珠三角地区土壤富硒是亚热带季风性气候湿热条件下花岗岩类强烈化学风化和富集改造的结果,土壤富硒作用的实质是杂质元素从成土母质中大量活化并分离移出,从而使硒元素发生相对富集的过程。本文对珠三角沿海地区土壤硒富集规律的总结显示该地区硒资源具有巨大潜力,具有广阔的开发富硒资源前景。

关键词:珠江三角洲; 硒; 分布; 来源

中图分类号: P595; S153.6

文献标识码: A

文章编号: 1007-3701(2019)04-0441-08

Qiu X F. Preliminary Study on the Source and Origin of Selenium-rich Soils in the Coastal Area of the Pearl River Delta. *Geology and Mineral Resources of South China*, 2019, 35(4): 441–448.

Abstract: In this study, distribution of selenium in the soils from the Pearl River Delta and their relationship with the parent materials are reviewed. By discussing the source of selenium in soils and impact factors of selenium enrichment, we propose that the selenium-rich soils in the Pearl River Delta are the products of intense chemical weathering of granitoids under subtropical monsoon. The essence of selenium enrichment in soil is that impurity elements are activated and removed from the parent material, which results in relative enrichment of selenium. Our studies for the regularities of selenium enrichment in soils of the Pearl River Delta suggest that this area might have great prospecting potential for development of selenium-rich resources.

Key words: Pearl River Delta; Selenium; Distribution; Source

硒作为人和动物所必需的微量营养元素,是谷胱甘肽过氧化物酶(GSH-Px)的重要组成元素^[1],对人体起到了平衡氧化还原,清除自由基,增强免疫力,拮抗有害重金属等作用^[2]。此外,适量的硒对水

稻、小麦等农作物生长和产量也具有促进作用^[3]。但是,硒的缺乏和过剩也会对生态环境和人体健康有害,过高的硒含量会引起慢性硒中毒,而缺硒则与克山病、肝病以及多种癌症相联系^[4-6]。联合国粮食

收稿日期:2019-6-14;修回日期:2019-7-24;责任编辑:董好刚

基金项目:中国地质调查局地质调查项目“广州多要素城市地质调查”(编号:DD20190291)、“国家地质大数据汇聚与管理(中国地质调查局武汉地质调查中心)”(编号:DD20190385)和中国地质调查局百名青年地质英才培养计划联合资助

第一作者:邱啸飞(1985—),男,博士,副研究员,现主要从事环境地球化学和生态学研究, E-mail: qiuxiaofei@mail.cgs.gov.cn

及农业组织(FAO)基于不同年龄和性别,推荐人体每天饮食摄取的硒含量应在 6 ~ 42 g/d 之间^[7]。我国是缺硒大国,包括黑龙江、河南和四川等 22 个省份缺硒,约占 72%的国土面积存在不同程度的缺硒,其中近 30%的地区严重缺硒,有近 7 亿人口生活在缺硒的环境中,我国成人平均每天的硒摄入量远低于 FAO 的推荐值^[7]。

土壤硒含量分布是反映区域生态质量的重要指标,生物体所摄取的硒主要通过粮食、蔬菜、牧草等食物从土壤获取。因此,研究硒元素在土壤中的分布特性、影响因素、迁移转化规律等环境地球化学特征,对合理利用富硒地区土地资源,科学改善区域生态环境和人民营养状况具有重要意义。已有研究表明,土壤硒含量主要受成土母质和土壤形成时地球化学环境约束^[8]。已有的《广东省珠江三角洲经济区多目标区域地球化学调查报告》^[9]表明,在珠三角地区具有丰富的硒资源,表层土壤硒含量范围为 0.102 ~ 1.886 $\mu\text{g/g}$,平均为 0.789 $\mu\text{g/g}$ 。全区硒含量>0.8 $\mu\text{g/g}$ 的土壤占陆域面积 31.1%,多数土壤硒含量远高于地壳平均值(0.05 $\mu\text{g/g}$)^[10-11],属典型高硒土壤区。前人已对珠三角地区不同岩性、土壤的硒含量特征、硒的地球化学行为等开展了一定研究。然而,相对恩施等富硒地区而言,有关珠三角地区土壤硒的研究程度仍相对有限,导致有关该地区富硒土壤成因和来源、土壤硒含量与自然地理条件之间的关系、富硒土壤的分布特点以及土壤硒的富集影响因素等均不清楚。例如,有关珠三角地区硒的来源即存在岩浆岩来源^[12]和沉积岩来源^[13]两种截然不同的观点,这限制了对珠三角地区丰富的硒自然资源进行合理开发利用以及未来在该区域寻找优质富硒土壤取得突破。

基于此,本文结合作者近期对珠三角沿海的台山、中山、珠海等地区优质富硒土壤开展的野外地质调查和室内整理工作,总结了珠三角地区土壤硒的含量分布与成土母质的关系,探讨了该区域土壤中硒的来源及富集影响因素,为合理开发利用珠三角地区的硒自然资源,变资源优势为经济优势,发展地方经济提供了理论依据。

1 研究区概况

研究区位于珠江三角洲南部,行政区块主要隶

属于广东南部沿海江门市、中山市、珠海市等。研究区气候上属典型的亚热带海洋性季风气候,年平均气温 21 ~ 26 $^{\circ}\text{C}$,年降雨量达 1000 ~ 2500 mm,年相对湿度 75% ~ 85%。

地势上主要包括丘陵、低山、山谷冲积平原和三角洲平原,丘陵地主要分布在西部的古兜山和东部的五桂山,中部主要以山谷冲积平原和三角洲平原为主,是耕地的主要分布区,耕地以种植水稻为主,优质稻比例约占总产量的 90%以上。土壤类型以水稻土、赤红壤分布面积最广。

研究区大地构造位置属于华南武夷-云开加里东褶皱系中南部,属增城-台山隆起区。区域性深大断裂发育相对较少。地层由老到新包括寒武系、泥盆系、侏罗系、白垩系、古近系和第四系等。寒武系为一套细粒碎屑岩组合,岩性包括页岩、细粒石英砂岩、长石石英砂岩,顶部发育一套含蓝晶石绢云母千枚岩;中泥盆统与下伏上寒武统之间呈断层接触关系,岩性主要为泥质粉砂岩、粉砂质页岩等;上侏罗统与下伏地层之间呈不整合接触,为一套火山-沉积岩,岩性包括含安山质角砾岩屑晶屑凝灰岩、细粒石英砂岩、粉砂质页岩等;下白垩统与下伏地层之间呈不整合接触,岩性为粉砂质页岩、砂质长石粉砂岩、杂砂岩、长石石英砂岩、砾岩等;最上部为第四系沉积物,与下伏岩层呈平行不整合接触,岩性为黏土质砂砾、卵石、淤泥、粘土、粘土质粉砂、淤泥质粉砂等。总体来看地层发育与地貌相关性明显,丘陵台地区寒武系浅变质岩与河谷冲积平原区的第四系松散沉积物控制了研究区主要的地层发育。侵入岩主要包括古兜山岩体、五桂山岩体以及珠海-澳门一带的唐家岩体。岩体主要侵入寒武系浅变质粉砂岩和泥盆系含砾砂岩、粉砂岩中。三个岩体岩性相似,均以黑云角闪二长花岗岩为主,主要造岩矿物包括石英(20% ~ 25%)、钾长石(25% ~ 35%)、斜长石(30% ~ 40%)、角闪石(~5%)和黑云母(~3%)。前人依据花岗岩岩石学特点,将该地区花岗岩形成时代归为晚侏罗世到早白垩世^[14]。

2 珠三角沿海地区富硒土壤的分布特点

《粤港澳大湾区自然资源与环境图集》^[15]对研究区土壤硒含量进行了系统分级,并依据硒的含量由高到低初步将珠三角地区土壤划分为优质富硒

土壤、富硒土壤和非富硒土壤三个级别,并在此基础上绘制了珠三角经济区富硒土壤资源图。前人研究表明,珠三角地区岩石普遍富硒,且硒含量与岩性和形成时代密切相关,具体表现为地层时代越老硒含量越高,同时岩性上浅变质泥岩到泥质粉砂岩到花岗岩中硒含量逐渐降低^[12]。传统观点认为土壤硒含量取决于成土母质,即成土母质类型控制了区域上土壤硒的含量高低分布^[16]。然而,不同成土母质类型土壤剖面硒含量分布实际可能存在明显差异,对于珠三角沿海地区来说,不同岩性的成土母质所形成的土壤中硒含量是否也如传统观点所认为的决定了土壤中硒的含量分布,目前还不清楚。因此,为更好理解本区优质富硒土壤的分布特点及其与成土母质之间的关系,本文将研究区富硒土壤资源图和区域地质图两者进行了对照(图1)。结果表明,珠三角沿海地区主要优质富硒土壤的分布并不在沉积地层出露区,反而与区域上花岗岩岩体(例如古兜山、五桂山、唐家岩体等)出露区高度吻合,而非富硒土壤则主要分布于第四系沿海滩涂区域。

珠三角沿海地区优质富硒土壤的分布特点表明,该地区土壤硒含量可能并不主要受控于其成土母质中的硒含量,硒元素在珠三角沿海地区土壤中的富集过程受到其他因素影响,具有复杂性。

3 珠三角沿海地区土壤硒来源分析

土壤中硒的来源很大程度上与成土母质密切

相关^[17]。研究区西、北部寒武系出露区与优质富硒土壤区具有一定的吻合度,可能是由于寒武系中相对最高的硒含量所致。然而,珠三角沿海地区大面积富硒土壤分布与花岗岩出露区相吻合,暗示珠三角沿海地区土壤硒来源更可能主要与该区燕山期花岗岩类相关。

珠三角地区整体属于武夷-云开造山带,长期处于大陆边缘隆起区,因而成为岩浆活动的主要场所。珠三角沿海一带及部分海岛广泛分布各类燕山期花岗岩,组成规模不等的杂岩体,主要包括古兜山、五桂山、唐家岩体等。研究区位于粤西鹤山-台山稀有金属-钨锡成矿带内,区域上广泛出露的燕山期二长花岗岩、黑云母花岗岩以及钠长石化高分异淡色花岗岩被认为与铌钽、锡矿床的形成有密切成因联系。已有资料表明,珠三角沿海一带燕山期花岗岩中相对富集铌钽、锡等元素,且存在锡、铌钽的残积和坡积砂矿^[18]。众所周知,硒与锡等元素在地球化学亲和性分类上同属于亲硫元素,因而它们之间具有相似的地球化学性质,在土壤、岩石中的含量往往密切相关。例如,湖南省桃源县境内具有沃溪等一批大、中型金-锑-钨-锡矿床,已有研究表明该地区土壤硒含量高,尤其是赋矿层位形成的土壤中硒含量高达 $294.45 \sim 1103.86 \mu\text{g/g}$ ^[19]。付建明等对华南中生代花岗岩成因和钨锡成矿进行了系统总结,将华南燕山期花岗岩分为三类:壳源重熔型、壳幔混合型以及铝质 A 型花岗岩,并认为锡多金属矿床的形成与壳幔混合型和铝质 A 型花岗岩

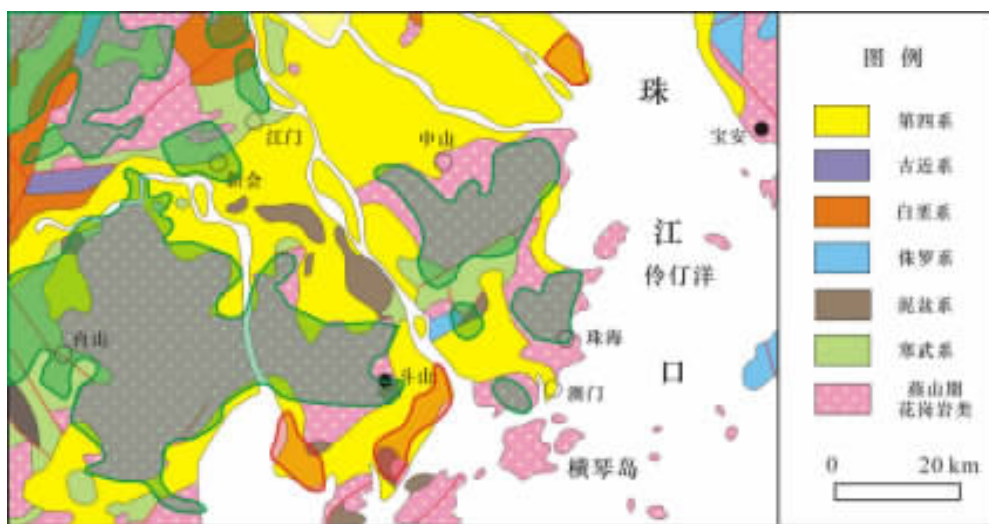


图1 珠三角沿海地区优质富硒土壤分布图 (绿色透明区域为优质富硒土壤;红色透明区域为不富硒土壤)

Fig. 1 Distribution map of high-quality selenium-rich soil in the coastal area of the Pearl River Delta

关系密切,而非传统壳源S型花岗岩,强调了幔源岩浆对锡成矿作用的贡献^[20]。华南晚中生代大规模岩浆作用形成的动力学机制普遍被认为可能与古太平洋板块向华南陆块的俯冲作用有关^[21]。晚侏罗世时期,华南陆块内广泛发育双峰式火山作用、巨型链状火山岩带和A型花岗岩带^[22],以及多期基性岩浆活动^[23],这表明华南晚中生代处于伸展背景,晚燕山期,尤其是晚侏罗世到早白垩世(160~140 Ma)造山后高钾钙碱性花岗岩的侵位与华南大规模锡矿形成密切相关。笔者在野外地质调查过程可见珠三角沿海地区花岗岩类中普遍存在暗色微粒包体(图2a),已有研究也显示这些花岗岩在形成过程中可能存在幔源岩浆的加入^[24]。这与最近对研究区花岗岩开展的同位素年代学和地球化学结果相一致^[14],该研究表明,粤东沿海地区花岗岩形成时代在146~141 Ma之间,形成于拉张构造背景下,且与锡的成矿密切相关。

另一方面,初步的土壤元素地球化学分析显示珠三角沿海地区土壤硒的含量与铬(Cr)、镍(Ni)、钒(V)等具有明显相关性(顾涛,未发表数据),这些元素均为典型的幔源元素,在地幔地核中的含量远高于地壳,同样暗示地幔物质可能对区域上土壤中硒的来源具有重要贡献。显然上述这些证据均表明燕山期中酸性岩体为区内锡、铌钽等的含矿母岩,且

很可能是区内土壤中硒的主要源岩。

由于酸性(花岗质)岩浆自身携带有亲硫亲铁元素,在岩浆上升侵位过程中这些元素会与岩浆中的热、汽、水、卤族元素发生化学反应,形成含矿热液。珠三角沿海地区花岗岩类多侵入寒武纪地层中,已有研究均表明,寒武纪地层中绢云母千枚岩、粉砂质板岩等岩石具有区内相对最高的硒含量^[13,25]。当酸性岩浆因侵位而与围岩接触时,通常在两者侵入接触部位产生不同程度的接触变质作用,造成亲硫元素的进一步活化迁移,此时富SiO₂和H₂O的岩浆热液会与较强化学活泼性的寒武系围岩(如绢云母千枚岩、板岩等)发生化学交代作用,形成绿泥石、滑石等,同时也会将围岩中硒、锡、钼等元素萃取出来,成为含矿热液。最初,岩浆和这些含矿热液处在深部封闭或半封闭高温高压环境下,岩浆热液中含有较多的游离氧和挥发性物质,因而活动性强,使其向上迁移,在随后的上侵迁移过程中,岩浆热液仍不断从围岩中萃取硒等元素,最后在适宜的构造薄弱带(如断层)中发生聚集,使得本区广泛分布的花岗岩成为土壤的富硒源岩。笔者在野外地质调查过程中在花岗岩断层发育处也见有矿化蚀变现象(图2b),包括有钠长石化、云英岩化等,并有单质硫的大量析出(图2c),硫和硒属同一主族,化学性质相似,同样暗示硒的局部富集可能与花岗岩类



图2 珠三角沿海地区花岗岩类野外照片

Fig. 2 Field outcrop of the granitoids in the coastal area of the Pearl River Delta

(a) 花岗岩中暗色微粒包体;(b) 花岗岩类钠长石化蚀变,并存在金属硫化物矿化现象;(c) 花岗岩岩体内断层附近硫的析出;(d) 花岗岩中长石结晶颗粒大,组成比例高

关系密切。区内众多含锡岩体为区域上富硒土壤的形成提供了物质来源,创造了良好的条件。这一推断得到了近年来多目标地球化学调查结果的支持,包括在广东省、广西省以及云南省均发现有连片出露的富硒富锆优良土壤,锆与锡属同一主族元素,因此,富锆富硒土壤本质上可能与华南中生代的锡矿床相关。

另一方面,珠三角沿海地区拥有丰富的地热资源,新一轮开展的珠三角经济区环境地质综合调查结果显示,区内地热资源总量可达 14000×10^{15} 焦耳,可能与火山活动密切相关的热(温)泉在研究区多地出露,地下热水可开采热量约每年 5.5×10^{15} 焦耳,包括水温介于 90°C 至 150°C 的中温地热田多处,例如中山市虎池围温泉(水温 99°C),中山市三乡泉眼温泉(水温 95°C)等;另有 25°C 至 90°C 的低温地热田数十处,主要分布于中东部的广州、佛山、东莞、深圳,西南部的中山、珠海、江门的恩平和台山等地区。在火山作用及与之相关的喷气活动产物中,硒是典型富集元素^[26]。因此,区域上现今还在进行的这些热水作用(热、温泉),也可能为本区土壤中硒提供了一定的物质来源。

4 珠三角地区土壤硒的富集影响因素

4.1 气候因素

珠三角沿海地区属典型亚热带海洋性季风气候,年平均气温 $21 \sim 26^{\circ}\text{C}$,7 月气温最高,平均气温可达 32°C ,降雨量 $1000 \sim 2500 \text{ mm}$,年相对湿度 $75\% \sim 85\%$,在这种炎热潮湿气候条件下,岩石的化学风化作用极为强烈,与沉积地层相比,区内花岗岩遭受的风化作用影响更为强烈,区内沉积岩以细粒碎屑沉积岩(如页岩、板岩、粉砂岩等)为主,粘土矿物含量相对较高,抗风化能力相对较强,而花岗岩类岩性以黑云母二长花岗岩为主,岩石中长石含量高,可达 $50\% \sim 70\%$ (图 2d),这些长石在湿热气候下极容易发生高岭土化和(或)绢云母化,导致岩石疏松,风化壳厚度大,也使得水循环作用在花岗岩出露区更为流畅,杂质元素从花岗质岩石体系中大量活化并分离移出。与此同时,珠三角地区夏季台风频繁,暴雨和大暴雨天气也较多,地面受强烈冲刷,加大了杂质元素如钾、钠等的移出,从而使硒等相对不活跃元素发生相对富集。

另一方面,在湿热气候条件下,花岗岩风化过程中一、二价阳离子组成的盐类被大量淋失,岩石风化后剩下的三价的铁铝等化合物,尤其是铝的氧化物及其盐类易发生水解产生氢离子,使土壤发生相对酸化,因此,珠三角地区土壤普遍酸性较强,有些甚至呈酸性反应,pH 值在 6.0 以下。pH 值作为影响土壤硒含量的重要因素之一,主要影响了硒的存在形态和迁移活性,土壤 pH 值越大,土壤硒的甲基化越多,硒的移动性也越强^[27],此外硒在酸性条件下以亚硒酸盐形式存在,淋溶迁移性弱,而碱性条件下主要以硒酸盐形式存在,容易迁移^[28]。由于湿热气候造成珠三角地区土壤酸化,土壤甲基化较少,硒以亚硒酸盐形式存在,在淋溶作用中的移动性处于较低水平,从而使区内土壤中硒相对富集。

4.2 土壤颗粒粒度及矿物组成因素

4.2.1 土壤颗粒粒度的影响

土壤颗粒粒度和矿物组成也会对硒含量产生影响,细粒的粘土矿物被认为是土壤保留硒的主要矿物组分^[29]。研究区表层土壤粒度偏细,内含大量粘土矿物,这些粘土矿物易于吸附固定硒元素,从而使土壤中硒产生进一步富集。刘子宁等对台山地区 171 件作物根系土的土壤粒度与硒含量关系进行了梳理分析,结果表明,随着土壤质地由粗砂土逐渐变细转为壤土,土壤中硒的含量也随之由 $0.28 \mu\text{g/g}$ 提高至 $0.54 \mu\text{g/g}$ ^[12],表明细粒、含粘土矿物组分更多的土壤更易于吸附固定硒元素,促使硒元素在土壤的进一步富集。

4.2.2 土壤中铁-锰(铝)氧化物的吸附

金属氧化物对表生环境中硒的行为有明显影响,由于其独特的结构和优异的性质,对自然环境中硒和有害重金属元素均具有较强的吸附固定能力,进而影响它们在土壤中的浓度以及迁移能力^[30]。章海波等对香港富硒土壤研究时发现,土壤中硒的含量与土壤中铁和铝的含量之间呈显著相关性^[31]。土壤中各形态的硒都能与铁锰(铝)的复合氧化物发生反应而沉淀下来,因而铁锰(铝)的金属氧化物对硒有着很强的吸附能力,甚至强于粘土矿物。

珠三角沿海地区土壤类型以赤红壤和水稻土为主,铁锰(铝)氧化物作为该类土壤中的最常见氧化物之一,具有稳定的电荷零点、比表面积大、表面活性强的特点,成为良好的对硒和重金属元素的吸附载体矿物,甚至相关的复合矿物材料已被广泛应

用于环境污染修复之中^[32-33]。例如,Szlachta 和 Chubar 制备了一种含水铁锰氧化物,该氧化物对 Se (IV)有很好的吸附性能,最大吸附量可达 41.02 $\mu\text{g/g}$ (pH=4 时)^[34]。铁氧化物形态以及 pH 值是铁锰(铝)氧化物对土壤硒的吸附行为的重要影响因素。已有研究显示,随着晶形向无定形态转变,铁氧化物比表面积增大,吸附量也增加。此外,在 pH 值为~5.0 的酸性土壤中,铁锰氧化物的吸附能力最强,与此同时,随着土壤体系 pH 值(>5.5)升高,吸附容量明显降低,铁锰氧化物在不同 pH 条件下吸附性能的差别可能受电荷零点及所带电荷性质的影响^[35]。在热力学和动力学方面,Freundlich 模型可描述铁氧化物对硒的吸附行为,而假二级动力学方程则描述了对其吸附过程^[36]。因此,珠三角沿海地区土壤中,铁锰(铝)氧化物的吸附作用也是其硒得以富集的重要因素之一。

4.3 地貌因素

研究区优质富硒土壤圈定区主要在丘陵、低山区,而非富硒土壤则集中分布于三角洲平原区、海滨一带,表明地貌因素对于区域上土壤硒的富集可能也起到了一定作用。除不同地貌区其成土母质岩性不同导致的自身硒含量差异因素外,另一方面,珠三角沿海地区的三角洲平原区、滩涂区以第四系为主,主要为海陆交互相堆积物^[37],海水的潮汐作用以及对这些松散沉积地层反复的冲刷作用可能会影响区内土壤硒的富集。此外,海水的入侵过程也会带来大量一、二价阳离子组成盐类,从而使土壤中硒含量相对减少。类似的情况也在其他地区出现。例如,对浙江省瑞安市土壤硒含量的研究显示,瑞安市土壤硒含量与地貌特点关系明显,具体表现为东部沿海滩涂为硒缺乏区,滨海平原区为硒不足区,而西部山区则为富硒土壤区^[38]。

总体来看,珠三角地区土壤硒富集的本质是亚热带海洋性季风气候湿热条件下壳幔混合和(或)铝质 A 型花岗岩强烈化学风化和富集改造的结果,土壤硒元素富集的实质是杂质元素从成土母质(花岗质岩石体系)中大量活化并分离移出、从而使土壤中硒元素发生相对富集的过程。

5 珠三角地区下一步富硒土壤寻找方向

近年来,随着人们对硒元素在生态环境效应中

认识的逐步加深,对富硒土壤的综合调查及其开发价值的研究也逐渐开展。近年来,我国越来越多的富硒土壤逐渐被发现和发掘,并在这些富硒地区发展了优质特色农产业,推动了当地经济发展。

在珠三角地区寻找更多优质富硒土壤,对于粤港澳大湾区绿色生态发展、建设特色农业现代化产业基地等均具有重要意义。依据上述对珠三角地区土壤硒来源和富集影响因素的分析,本文认为下一步应加大对珠三角地区燕山期花岗岩,尤其是晚侏罗世二长花岗岩作为成土母质所形成的土壤调查,并将区域上构造发育、地热资源丰富的地方作为重点进行调查。珠三角地区第四系松散沉积物无论在岩石还是土壤中均具有较低硒含量,不具备形成富硒土壤的有利条件。

6 结论

根据上述讨论,本文获得如下主要结论:

(1) 珠三角沿海地区优质富硒土壤的分布与区域上花岗岩岩体出露区相吻合,而非富硒土壤则主要分布于第四系出露区,该地区土壤硒含量可能并不主要受控于其成土母质中的硒含量,硒元素在珠三角沿海地区土壤中的富集过程具有复杂性。

(2) 珠三角沿海地区燕山期中酸性花岗岩类可能是区内土壤中硒的主要源岩。花岗质岩浆在侵位时萃取围岩中的硒元素,从而使得岩浆热液流体中硒发生相对聚集。

(3) 珠三角地区土壤富硒是亚热带海洋季风性气候湿热条件下花岗岩类强烈化学风化和富集改造的结果,在湿热条件下花岗岩类中杂质元素活化并移出,而硒元素在土壤中呈亚硒酸盐被粘土矿物和(或)铁锰(铝)氧化物吸附从而发生相对富集。

野外地质考察过程中得到了中国地质调查局武汉地质调查中心赵信文高级工程师、顾涛工程师和杨梅工程师的鼎力协助,感谢顾涛工程师在论文撰写过程中提供的无私帮助。

参考文献:

- [1] Rotruck J T, Pope A L, Ganther H E, Swanson A B, Hafeman D G, Hoekstra W G. Selenium: Biochemical role as a component of glutathione peroxidase [J]. Science, 1973, 179: 588-590.

- [2] Kolachi N F, Kazi T G, Wadhwa S K, Afridi H I, Baig J A, Khan S, Shah F. Evaluation of selenium in biological sample of arsenic exposed female skin lesions and skin cancer patients with related to non-exposed skin cancer patients [J]. *Science of the Total Environment*, 2011, 409: 3092–3097.
- [3] 贾宏昉, 宋家永, 王海红, 宫长荣, 刘胜波. 硒对作物生理、生长发育及产量、品质的影响研究进展[J]. *河南农业大学学报*, 2006, 40(4): 449–454.
- [4] Altekin E, Coker C, Sisman A R, Ö nvrul B, Kuralay F, Kırımı Ö . The relationship between trace elements and cardiac markers in acute coronary syndromes [J]. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 2005, 18: 235–242.
- [5] Bergqvist A G, Chee C M, Lutchka L, Rychik J, Stallings V A. Selenium deficiency associated with cardiomyopathy: a complication of the ketogenic diet [J]. *Epilepsia*, 2010, 44: 618–620.
- [6] Rayman M P. The importance of selenium to human health [J]. *Lancet*, 2000, 356: 233–241.
- [7] FAO Report. Human vitamin and mineral requirements. Report of a joint FAO/WHO expert consultation, Bangkok, Thailand [C]// Joint FAO/WHO Expert Consultation on Human Vitamin and Mineral Requirements, Bangkok (Thailand), 21–30 Sep. 1998.
- [8] 赵成义, 任景华, 薛澄泽. 紫阳富硒区土壤中的硒[J]. *土壤学报*, 1993, 30(3): 253–259.
- [9] 广东省地质调查院. 广东省珠江三角洲经济区多目标区域地球化学调查报告[R]. 2016.
- [10] Taylor S R, McLennan S M. The Continental Crust: Its Composition and Evolution [J]. *Journal of Geology*, 1985, 94: 632–633.
- [11] McLennan S M. Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust [J]. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2001, 2: DOI:10.1029/2000GC000109.
- [12] 刘子宁, 窦磊, 游远航. 珠江三角洲台山地区硒的地球化学特征[J]. *现代地质*, 2014, 28(5): 928–934.
- [13] 罗思亮. 台山市土壤硒来源的研究 [J]. *安徽农业科学*, 2013, 41(12): 5333–5334.
- [14] Yan Q H, Wang H, Qiu Z W, Wei X P, Li P, Dong R, Zhang X Y, Zhou K L. Origin of Early Cretaceous A-type granite and related Sn mineralization in the Sanjiaowo deposit, eastern Guangdong, SE China and its tectonic implication [J]. *Ore Geology Review*, 2018, 93: 60–80.
- [15] 广州海洋地质调查局. 粤港澳大湾区自然资源与环境图集[R]. 2017.
- [16] 赵少华, 宇万太, 张璐, 沈善敏, 马强. 环境中硒的生物地球化学循环和营养调控及分异成因 [J]. *生态学杂志*, 2005, 24(10): 1197–1203.
- [17] Zhang H H, Wu Z F, Yang C L, Xia B, Xu D R, Yuan H X. Spatial distributions and potential risk analysis of total soil selenium in Guangdong Province, China [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2008, 37: 780–787.
- [18] 洪笃豪. 初论广东台山滨海砂锡矿的找矿前景[J]. *矿产与地质*, 1988, 2(2): 72–78.
- [19] Ni R, Luo K, Tian X, Yan S, Zhong J, Liu M. Distribution and geological sources of selenium in environmental materials in Taoyuan County, Hunan Province, China [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2016, 38: 927–938.
- [20] 付建明, 马丽艳, 程顺波, 卢友月. 南岭地区锡(钨)矿成矿规律及找矿[J]. *高校地质学报*, 2013, 19(2): 202–212.
- [21] Li Z X, Li X H. Formation of the 1300 –km –wide intracontinental orogen and postorogenic magmatic province in Mesozoic South China: a flat-slab subduction model [J]. *Geology*, 2007, 35: 179–182.
- [22] 孙涛, 周新民. 中国东南部晚中生代伸展应力体制的岩石学标志[J]. *南京大学学报(自然科学版)*, 2002, 38(6): 737–746.
- [23] 李献华, 胡瑞忠, 饶冰. 粤北白垩纪基性岩脉的年代学和地球化学[J]. *地球化学*, 1997, 26(2): 14–31.
- [24] 贾小辉, 谢国刚, 孟德磊, 万乐, 吴俊, 卜建军. 粤南海宴A型花岗岩与镁铁质包体的成因及意义[J]. *地球科学*, 2018, 43(7): 2294–2312.
- [25] Tian X L, Luo K L, Andrew V Z. The Trace Element Distribution Patterns of Ediacaran–Early Cambrian Black Shales and the Origin of Selenium in the Guangning Area, Western Guangdong Province, South China [J]. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 2017, 91: 1978–1991.
- [26] 刘英俊. 元素地球化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1984: 372–377.
- [27] 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]. 中国地质大学(武汉)博士学位论文, 2013.
- [28] 朱建明, 梁小兵, 凌宏文, 王明仕, 汪福顺, 刘世荣. 环境中硒存在形式的研究现状 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2003, 22(1): 75–81.
- [29] Qian J, Shan X Q, Wang Z J, Tu Q. Distribution and plant availability of heavy metals in different particle –size fractions of soil [J]. *Science of the Total Environment*,

- 1996, 187: 131–141.
- [30] Chang F F, Qu J H, Liu R P, Zhao X, Lei P J. Practical performance and its efficiency of arsenic removal from groundwater using Fe–Mn binary oxide [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, 22: 1–6.
- [31] 章海波, 骆永明, 吴龙华, 张甘霖, 赵其国, 黄铭洪. 香港土壤研究—II. 土壤硒的含量、分布及其影响因素 [J]. *土壤学报*, 2005, 42(3): 404–410.
- [32] Zhang G S, Liu H J, Liu R P, Qu J H. Removal of phosphate from water by a Fe–Mn binary oxide adsorbent [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, 335(2): 168–174.
- [33] Hong H J, Farooq W, Yang J S, Yang J W. Preparation and Evaluation of Fe–Al Binary Oxide for Arsenic Removal: Comparative Study with Single Metal Oxides [J]. *Separation Science and Technology*, 2010, 45: 1975–1981.
- [34] Szlachta M, Chubar N. The application of Fe – Mn hydrous oxides based adsorbent for removing selenium species from water [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 217: 159–168.
- [35] Liu H J, Yang Y, Kang J, Fan M H, Qu J H. Removal of tetracycline from water by Fe –Mn binary oxide [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2012, 24: 242–247.
- [36] Granados–Correa F, Bulbulian S. Co (II) Adsorption in Aqueous Media by a Synthetic Fe –Mn Binary Oxide Adsorbent [J]. *Water Air and Soil Pollution*, 2012, 223: 4089–4100.
- [37] 董好刚, 黄长生, 陈雯, 张宏鑫, 支兵发, 赵信文. 珠江三角洲环境地质控制性因素及问题分析 [J]. *中国地质*, 2012, 39(2): 539–549.
- [38] 王少华, 瑞安市土壤和农作物中硒调查分析及富硒农产品开发策略研究[D]. 南京农业大学硕士学位论文, 2010.