

滕州表层土壤硒异常特征及来源分析^①

秦鹏一¹, 王敏¹, 殷国强¹, 王秉顺¹, 高宗军^{1*}, 冯建国¹, 庞绪贵², 代杰瑞²

(1 山东科技大学地球科学与工程学院, 山东青岛 266590; 2 山东地质调查院, 济南 250002)

摘要: 为确定影响滕州地区表层土壤硒含量变化的因素, 对研究区土壤的地球化学指标进行统计分析, 结果显示, 研究区土壤硒背景值为 0.08 mg/kg, 异常下限值为 0.17 mg/kg, 表层土壤硒平均含量为 0.23 mg/kg, 标准差为 0.144 mg/kg, 变异系数为 62.6%。综合相关性分析、主成分分析以及富集因子分析结果, 表明表层土壤硒异常主要受人为因素的影响。不同区域表层土壤硒含量由高到低依次为煤矿区 > 交通繁忙区 > 农田区。在土壤垂直方向上, 煤矿周边土壤中硒含量自下而上增加的趋势要明显快于不受煤矿直接影响的区域, 同时前者的变化速率和转折端的出现均快于后者。因此, 滕州地区表层土壤硒异常主要受煤矿开发的影响。

关键词: 滕州; 煤矿; 表层土壤; 硒元素; 异常; 源分析

中图分类号: X5 **文献标识码:** A

硒元素对于人类及生物是一种至关重要的元素指标, 对机体有一定的保健功效。随着生活水平的提高, 人们对富硒食品的关注也在不断的加大。硒对人体的健康功效包括: 对生物细胞具有抗氧化的功效, 保护细胞功能不受损害; 增强机体的抗病能力, 能够更好地抵御癌症的发生; 具有调节蛋白质合成的作用^[1-2]。在我国, 缺硒土壤的分布区域约占总面积的 70%, 在这些地区, 硒均有不同程度的缺乏^[3-4]。目前, 对于滕州地区土壤中硒的研究相对较少, 本文主要研究滕州地区表层土壤中硒异常的来源。通过计算表层土壤硒的富集因子、硒与其他指标间的相关性系数以及采用因子分析的方法, 来确定表土层中硒异常的来源, 从而为后期土壤硒的充分利用、富硒产品的生产以及相关基地的建设提供定量的、科学的依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

滕州市位于鲁中南地区, 具有丰富的矿产资源, 其中煤炭是当地经济发展的支柱型产业。研究区内煤矿数量多、分布范围广, 煤炭为最主要的能源矿产, 年产原煤 1 600 万 t。研究区具有较长的煤炭开采历史, 是中国重点煤炭开发基地之一。在地层演化的过程中, 由于多期的构造运动, 使该区地层结构变得较

为复杂。研究区交通极为便利, 交通路线四通八达, 区内煤矿的运输主要以铁路运输为主, 公路为辅。研究区处于暖温带半湿润地区, 大陆性季风气候明显, 雨量充足, 全年平均年降水量 745.7 mm, 土壤类型主要有褐土、砂姜黑土、潮土、湿潮土。

1.2 样品采集

在研究区以 4 km × 4 km 划分的采样单元采集深层土壤(180 ~ 200 cm)样品 86 件, 以 2 km × 2 km 划分的采样单元采集表层土壤(0 ~ 20 cm)样品 289 件。在表层采样点的基础上, 在煤矿聚集区添加 603 个表层加密点, 点与点之间的距离为 200 m。同时, 在矿山周边采集煤炭新鲜样品 3 件。采样点分布图见图 1。本研究数据来源于山东省中南部地区农业生态地球化学调查。

1.3 样品测定及数据分析

所有样品测定项目包括 Cd、Cr、Hg、Pb、Zn、Ni、Se、SiO₂、Al₂O₃。用 X 荧光光谱仪(XRF-1800)测定土壤中的 Al₂O₃、SiO₂ 的含量, 检出限为 5 ~ 500 mg/kg; 用电感耦合等离子体质谱仪(X2)测定土壤中 Cd、Cr、Hg、Zn、Ni、Pb、Se 及煤炭中 Se 的含量, 检出限值 < 0.01 μg/kg。样品测试工作由国土资源部武汉矿产资源监督检测中心完成。有关数据用 SPSS19.0 和 Excel2010 软件进行处理和统计分析。

基金项目: 校级研究生教育创新计划项目(KDYC150006)和山东省中南部地区农业生态地球化学调查项目(鲁国土资发[2011]96号)资助。

* 通讯作者(2215545696@qq.com)

作者简介: 秦鹏一(1993—), 男, 河南新乡人, 硕士研究生, 研究方向为水工环地质方向。E-mail: 2215744323@qq.com

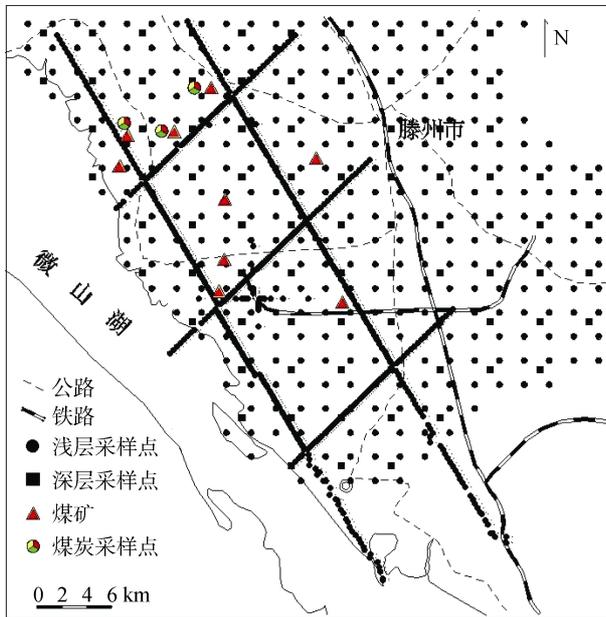


图 1 研究区采样点分布图
Fig. 1 Distribution of sampling points in study area

2 结果与讨论

2.1 研究区土壤硒背景值

土壤中各元素背景值主要受自然条件的影响,在后期演化过程中,背景值基本不受外界影响^[5]。利用 SPSS 软件对研究区深层土壤硒含量进行频率正态性检验,结果显示,其偏度和峰度分别为 0.872 和 0.786,数据符合正态分布。因此,深层土壤硒平均含量可代表研究区土壤硒的背景值^[6]。研究区深层土壤硒平均含量 0.08 mg/kg,即土壤硒背景值为 0.08 mg/kg,与山东省硒元素的背景值 0.13 mg/kg^[5]相比,研究区硒背景值较低。

2.2 研究区表层土壤硒含量

研究区表层土壤硒含量平均值为 0.23 mg/kg,最大值为 1.80 mg/kg,最小值为 0.05 mg/kg,标准差为 0.144 mg/kg,变异系数为 62.60%(图 2)。不同功能区域表层土壤硒含量如表 1 所示。从表 1 可知,不同区域土壤硒含量由高到低为煤矿区 > 交通繁忙区(铁路周边 > 公路周边) > 农田区,4 个区域土壤中硒含量

的变化范围及变异系数有明显的差别,煤矿周边土壤硒平均含量是农田区域的两倍多,与交通繁忙区比较接近。需要说明的是,本研究对交通沿线土壤中硒含量的统计,是在远离煤矿区的条件下进行的,对农田土壤中硒含量的统计是在远离煤矿区以及交通繁忙路线的条件下进行的,目的是避免它们之间的相互影响。图 3 显示了研究区表层土壤硒含量分布,由图 3 可见,研究区西部局部区域表层土壤硒含量相对较高,铁路沿线周边有明显的富集,这可能与煤矿生产与运输有直接或间接的联系。

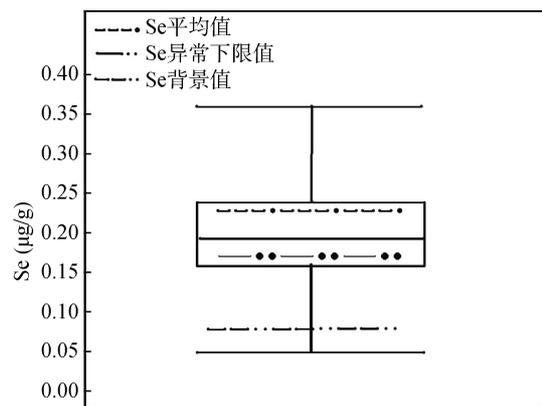


图 2 表层土壤硒含量统计
Fig. 2 Statistics of Se contents in topsoils

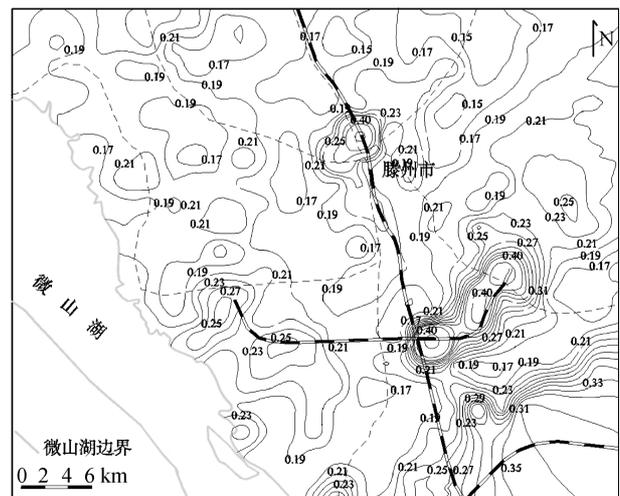


图 3 研究区表层土壤硒(mg/kg)含量分布
Fig. 3 Distribution of Se contents in topsoils of study area

表 1 研究区不同功能区域表层土壤硒含量(mg/kg)
Table 1 Se contents of topsoils in different functional areas in study area

功能区	煤矿周边	铁路周边	公路周边	农田区域
平均含量	0.45	0.39	0.35	0.20
范围	0.18 ~ 1.80	0.16 ~ 0.56	0.17 ~ 0.80	0.15 ~ 0.32
标准差	0.520	0.149	0.262	0.066
变异系数	1.16	0.38	0.75	0.33

2.3 研究区表层土壤硒含量异常特征

相关研究表明,在某元素含量数据符合正态分布的情况下,该元素含量的异常下限值为该元素背景值+3 倍标准差^[7],本研究硒元素背景值为 0.08 mg/kg,标准差为 0.031 mg/kg,因此,研究区土壤硒异常下限值为 0.17 mg/kg。

在所有表层土壤采样点中,有 71.6% 的表层土壤采样点硒含量高于该区硒含量异常下限值,硒含量介于 1 倍 ~ 2 倍异常下限值的样品数占总异常样品数量的 88.6%,硒含量介于 2 倍 ~ 3 倍异常下限值的样品数占总异常样品数量的 7.2%,硒含量>3 倍异常下限值的样品数占总异常样品数量的 4.2%。由此,研究区表层土壤硒含量存在异常。

2.4 研究区表层土壤硒异常来源分析

2.4.1 表层土壤硒富集因子 富集因子法对了解表生环境中污染物质的来源以及污染的程度有较好的指示作用。在计算过程中,选择适当的参比值极其关键。参比物质应具有稳定的地球化学性质,同时在地质演化的过程中变异的性质不强。富集因子法通过土壤样品中某污染物指标含量与参比物质含量的综合对比,来反映污染物质的污染程度^[8],计算公式为:

$$EF = \frac{(C_n / C_{ref})_{\text{样品}}}{(B_n / B_{ref})_{\text{背景值}}} \quad (1)$$

式中: C_n 为待测指标在表层土壤样品中的含量; C_{ref}

为参比物质在表层土壤样品中的含量; B_n 为待测指标背景值; B_{ref} 为参比物质背景值; EF 表示富集因子。

本研究所选参比物质为 Al_2O_3 ,对深层土壤 Al_2O_3 含量数据的频率分析显示,其对应的峰度和偏度分别为 0.002 和 0.43,数据符合正态分布;表层土壤中, Al_2O_3 含量的变异系数为 7.5%,因此,其富集系数 ($Al_2O_3_{\text{表}} / Al_2O_3_{\text{深}}$) 为 1.08。可见, Al_2O_3 主要受背景值影响,受外界影响小,变异程度小,能够满足作为参比物质的条件。

根据富集因子计算公式,得出研究区硒富集因子为 3.13。硒在表层土壤中有不同程度的富集,受到人为不同程度的影响。

2.4.2 表层土壤硒与其他指标间的相关性 采用 SPSS 软件对滕州表层土壤相关地球化学指标进行相关性分析,结果见表 2。从表 2 可以看出,Se 与 Cd、Hg、Pb 和 Zn 具有极显著的正相关性 ($P < 0.01$),在一定程度上,硒异常来源与上述几种重金属的来源相同或相似;同时,Se 与 Cr、Ni 以及两种氧化物 (SiO_2 、 Al_2O_3) 的相关性较弱,反映硒的来源和这几种物质来源可能不同^[9-13]。从 Al_2O_3 的富集因子以及变异系数可知, Al_2O_3 受自然背景的影响, SiO_2 数据符合对数正态分布,也主要受土壤母质的影响。因此,硒的异常来源与以上分析相互印证,主要受外界的影响,并且与当地的工矿业有紧密的联系^[14]。

表 2 表层土壤指标间的相关系数
Table 2 Correlation coefficients between different indexes of topsoils

	Se	Cd	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn	SiO_2	Al_2O_3
Se	1.00								
Cd	0.551**	1.00							
Cr	0.195*	0.341**	1.00						
Hg	0.384**	0.411**	0.058	1.00					
Ni	0.141*	0.264**	0.672**	0.004	1.00				
Pb	0.489**	0.598**	0.570**	0.445**	0.431**	1.00			
Zn	0.490**	0.686**	0.575**	0.436**	0.430**	0.716**	1.00		
SiO_2	-0.395**	-0.378**	-0.543**	-0.116	-0.418**	-0.392**	-0.536**	1.00	
Al_2O_3	0.088*	0.099**	0.697**	-0.160*	0.596**	0.285**	0.401**	-0.495**	1.00

注: *表示在 $P < 0.05$ 水平显著相关, **表示在 $P < 0.01$ 水平极显著相关。

2.4.3 表层土壤硒来源的主成分分析 为了更加有效地查明研究区表层土壤硒含量的异常来源,利用 SPSS 软件对所选取指标进行主成分分析。通过因子分析,将同源物质进一步归结为一类,能够将聚类效应放大,从而更加准确地找出异常源。结果显示(表 3),研究区表层土壤硒来源最终可以由 2 个主成分来代表大部分的信息。第一主成分的贡献率达

47.7%,其中 Al_2O_3 (0.884)、Cr(0.870)和 Ni(0.808)的载荷较高。两项重金属指标 Cr 和 Ni 与 Al_2O_3 的相关性显著,相关系数分别为 0.697 和 0.596,反映了这一主成分很可能主要受自然影响为主,与成土母质有关,人为的因素相对次之。第二主成分的贡献率为 30.8%,其中,Se(0.747)、Cd(0.803)、Hg(0.764)、Zn(0.730)和 Pb(0.723)的载荷较高。主成分分析结果

与相关性分析结果相一致,这可能主要受人为影响为主,与工矿业污染排放有联系。

表 3 滕州表层土壤硒来源主成分分析
Table 3 Principle component analysis of Se sources in topsoil indexes in Tengzhou

因子	载荷	
	主成分 1	主成分 2
Se	0.099	0.747
Cd	0.210	0.803
Cr	0.870	0.220
Hg	-0.188	0.764
Ni	0.808	0.105
Pb	0.433	0.723
Zn	0.506	0.730
SiO ₂	-0.638	-0.351
Al ₂ O ₃	0.884	-0.079
贡献率(%)	47.7%	30.8%

2.4.4 表层土壤硒异常来源分析 有关资料表明,滕州地区煤炭中 Hg、Cd、Pb、Zn 有明显的富集现象,具有较高的富集程度^[15]。本研究主成分分析得出,研究区硒异常值来源可能和这几种重金属指标均与当地的矿产开发以及污染排放有关。

本研究采集的煤炭样品硒含量分别为 1.32、3.54、4.37 mg/kg,是异常下限值的 6 倍 ~ 25 倍。在偏湿、偏酸的环境下以及在风、雨水等外部营力的作用下,污染物容易被迁移。在煤炭开采至地表的过程中,环境发生了巨大的改变,使煤炭中的硫化物等逐渐被氧化为酸性物质,在遇到水的情况下,转化为酸性水,硒的迁移活性有所增加^[16]。

本研究表明滕州不同功能区表层土壤硒含量由高到低为煤矿区 > 交通繁忙区(铁路周边 > 公路周边) > 农田区。煤矿的位置与铁路路线紧密相连,煤炭的开采与铁路运输息息相关。铁路周边表层土壤中硒含量高于公路周边表层土壤中硒含量,可能正是由于当地煤炭运输主要以铁路运输为主,公路为次。总体上,研究区除农田区域土壤中硒含量接近于异常下限值外,其他区域表层土壤中硒含量远高于异常下限值。

研究煤矿周边以及不受煤矿直接影响区域不同深度土壤硒含量的变化(图 4),从图 4 中可以看出,在土壤深度为 80 cm 处,煤矿周边土壤硒含量积累趋势要强于不受煤矿区直接影响的土壤;在土壤深度 100 cm 以下,硒含量没有差异,这可能是由于煤矿周边硒在淋溶的作用下,从 60 ~ 100 cm 土层开始出现明显的转折;不受煤矿开采直接影响区域,可能

是由于在煤矿运输过程中扬尘的作用,以及后期在雨水等因素下淋溶导致。有关资料表明,当地居民使用煤矸石粉末和秸秆废料的混合物作为肥料用于农田,增加土地的肥力^[17-18],这些因素均能使土壤中硒含量有所上升,在图 4 中可以清晰地看出,这种上升的变化趋势以及转折端的出现均要晚于煤矿周边区域土壤,同时变化的速度也次之。

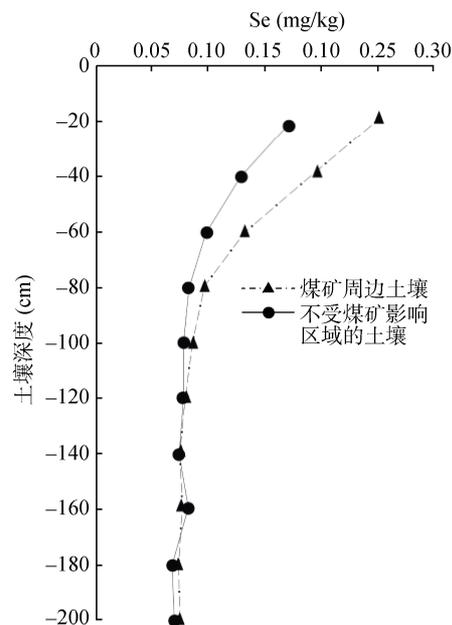


图 4 硒含量垂向分布图
Fig. 4 Vertical distribution of Se contents

综上所述,滕州表层土壤中硒的异常主要来源于煤矿生产开发以及煤炭后期不同的处理流程对不同区域土壤中硒造成直接或间接的影响。

3 结论

1) 研究区深层土壤硒背景值为 0.08 mg/kg,异常下限值为 0.17 mg/kg。在所有采样点中,有 71.6% 的样品超过研究区的异常下限值。

2) 相关性分析、主成分分析及富集因子分析显示,研究区表层土壤中硒的异常主要受人为因素的影响,Se 与 Cd、Hg、Zn、Pb 可能为同一来源。不同功能区表层土壤中硒含量由高到低为煤矿区 > 交通繁忙区(铁路周边 > 公路周边) > 农田区,在矿区及主要交通沿线周边表层土壤中,硒有明显的富集现象。在垂直方向上,煤矿周边土壤硒含量高于不直接受煤矿影响的区域,同时硒累积增长的速率和曲线转折端的出现要明显快于后者。研究区表层土壤中硒异常主要受煤矿开采的影响。

参考文献：

- [1] 高宗军, 崔浩浩, 庞绪贵, 等. 山东省泰莱盆地及章丘市土壤中硒的成因[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(31): 19133-19135
- [2] Pan Z P, He S L, Li C J. Geochemical characteristics of soil selenium and evaluation of Se-rich land resources in the central area of Guiyang City, China[J]. Acta Geochim., 2016, 13: 1-5
- [3] Salman S R, Aburuka Y H. Multivariate and principal component statistical analysis of contamination in urban and agricultural soils from north Jordan[J]. Environmental Geology, 1999, 38: 265-270
- [4] Manta D S, Angelone M, Bellanca A, et al. Heavy metals in urban soils: A case study from the city of Palermo(Sicily), Italy[J]. Science of the Total Environment, 2002, 300: 229-243
- [5] 庞绪贵, 陈钰, 刘汉栋, 等. 山东半岛蓝色经济区土壤地球化学基准值与背景值[J]. 山东国土资源, 2014, 3(8): 25
- [6] 成杭新, 李括, 李敏, 等. 中国城市土壤化学元素的背景值与基准值[J]. 地学前缘, 2014, 21(3): 266-268
- [7] 陈健, 李正栋, 钟皓, 等. 多种地球化学异常下限确定方法的对比研究[J]. 地质调查与研究, 2014, 37(3): 188-190
- [8] 郭笑笑, 刘丛强, 朱兆洲, 等. 土壤重金属污染评价方法[J]. 生态学杂志, 2011, 30(5): 890-892
- [9] 陈俊坚, 张会化, 刘鉴明, 等. 广东省区域地质背景下土壤表层重金属元素空间分布特征及其影响因子分析[J]. 生态环境学报, 2011, 20(4): 648-649
- [10] 张春荣, 吴正龙, 田弘, 等. 青岛市区大气降尘重金属的特征和来源分析[J]. 2014, 33(7): 656-657
- [11] 王志齐, 李宝, 胡向辉, 等. 南四湖沉积物氮磷和有机质分布特征及其相关性分析[J]. 土壤通报, 2013, 44(4): 871-872
- [12] 陈吉, 赵炳梓, 张佳宝, 等. 主成分分析方法在长期施肥土壤质量评价中的应用[J]. 土壤, 2010, 42(3): 416-418
- [13] 曹雪莹, 张莎娜, 谭长银, 等. 中南大型有色金属冶炼厂周边农田土壤重金属污染特征研究[J]. 土壤, 2015, 47(1): 95-97
- [14] 段雪梅, 蔡焕兴, 巢文军, 等. 南京市表层土壤重金属污染特征及污染源[J]. 环境科学与管理, 2010, 35(10): 32-34
- [15] 武旭仁. 鲁西南煤矿区重金属元素环境地球化学特征研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2012
- [16] 朱建明, 郑宝山, 苏红灿, 等. 恩施鱼塘坝自然硒的发现及其初步研究[J]. 地球化学, 2001, 30(3): 236-238
- [17] 寇小燕, 施龙青, 尹增德, 等. 滕南煤田煤矸石对土壤的影响分析[J]. 能源环境保护, 2003, 17(2): 18-19
- [18] 李玲, 高畅, 董洋洋, 等. 典型煤矿工业园区土壤重金属污染评价[J]. 土壤通报, 2013, 44(1): 229-230

Enrichment Characteristics and Influential Factors of Selenium Content in Topsoil of Tengzhou

QIN Pengyi¹, WANG Min¹, YIN Guoqiang¹, WANG Bingshun¹, GAO Zongjun^{1*},
FENG Jianguo¹, PANG Xugui², DAI Jierui²

(1 School of Earth Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266590, China; 2 Shandong Institute of Geological Survey, Ji'nan 250002, China)

Abstract: The soil geochemical data in Tengzhou were analyzed statistically to determine the factors influencing Se content in topsoil. The results showed that the background value of soil Se was 0.08 mg/kg with the lower limit of abnormality was 0.17 mg/kg. The average content of topsoil Se was 0.23 mg/kg with the standard deviation of 0.144 mg/kg and the variation coefficient of 62.6%. The analysis results of soil index correlation, principal components and enrichment factor calculation found that topsoil Se anomaly was mainly influenced by human factors, and topsoil Se contents in different regions was in order of coal mining areas > heavy traffic areas > farmland. In the vertical direction of soil profile, Se content decreased faster in soils around coal mines than in soils not directly affected by coal mines, at the same time, the change rate was greater and the turning point appeared earlier in the former than the latter. Therefore, Se anomaly in topsoil in Tengzhou is mainly affected by coal mining.

Key words: Tengzhou; Coal mine; Topsoil; Selenium; Abnormal; Source analysis