

DOI: 10.13758/j.cnki.tr.2022.04.023

刘永林, 吴梅, 刘睿, 等. 地质高背景区成土母岩对表土硒含量及其生物有效性的影响. 土壤, 2022, 54(4): 834–840.

地质高背景区成土母岩对表土硒含量及其生物有效性的影响^①

刘永林^{1,2}, 吴梅^{1,2}, 刘睿^{1,2}, 李军^{1,2}, 刘属灵^{1,2}, 刘双燕^{1,2}

(1 重庆师范大学 GIS 应用研究重点实验室, 重庆 401331; 2 重庆师范大学地理与旅游学院, 重庆 401331)

摘要: 选取秦岭地槽和川中前陆盆地结合部的重庆市城口县为研究区, 采集表土样品 115 件, 测定土壤 pH、有机质(SOM)、主量元素、全硒(Se_{total})和磷酸盐提取态硒(Se_{bioa})含量。结果显示: 研究区表土 Se_{total} 含量在 0.013 ~ 14.5 mg/kg, 中值为 0.510 mg/kg, 86.1% 的土壤样品硒含量高于 0.175 mg/kg, 表明研究区表土整体处于富硒水平; 表土 Se_{bioa} 含量中值为 0.046 mg/kg。整体上, 乌坪断裂以北地区表土 Se_{total} 和 Se_{bioa} 含量较高。随着地层从新到老其上发育的土壤 Se_{total} 和 Se_{bioa} 含量增高, 表明研究区成土母岩控制着表土中硒及其生物有效性。综上, 即使在高硒地质背景区, 土壤硒及其生物有效性含量的分布也具有显著性差异, 而这种差异主要由成土母岩控制, 但也受到其他成土因素制约。

关键词: 地质高背景区; 硒; 生物有效性; 土壤; 乌坪断裂

中图分类号: P445.4 文献标志码: A

Effect of Pedogenic Rock on Soil Selenium and Its Bioavailability in High Geological Background Area

LIU Yonglin^{1,2}, WU Mei^{1,2}, LIU Rui^{1,2}, LI Jun^{1,2}, LIU Shuling^{1,2}, LIU Shuangyan^{1,2}

(1 Key Laboratory of GIS Application Research, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China; 2 School of Geography and Tourism, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China)

Abstract: Chengkou County, located in the junction of Qinling geosyncline and Yangtze Plate, is chosen as a study area, 115 topsoil samples were collected, and soil pH, organic matter (SOM), major elements, total selenium (Se) in soil (Se_{total}) and phosphate extracted Se (Se_{bioa}) were determined. Results show that the concentration of Se_{total} is from 0.013 to 14.5 mg/kg with a median of 0.510 mg/kg, and the concentration of Se_{total} in 86.1% of samples is higher than 0.175 mg/kg, indicating a Se-enriched level. However, the median concentration of Se_{bioa} is 0.046 mg/kg. Generally, the concentrations of Se_{total} and Se_{bioa} are the highest in the north region of Wuping Fault, and the concentrations of Se_{total} and Se_{bioa} are increased with the increase of the stratum age, indicating that the pedogenic rock controls the spatial distributions of Se_{total} and Se_{bioa} . This study proves the concentrations of Se_{total} and Se_{bioa} in topsoil varies greatly, even in the high geological background area, and the spatial difference is not only controlled by the pedogenic rock, but is also affected by other soil-forming factors.

Key words: High geological background area; Selenium; Bioavailability; Soil; Wuping Fault

硒是人体必需微量元素, 适量硒摄入可抗衰老、抗氧化、抗癌及增强免疫力等^[1-2]。若硒摄入不足或过量, 可引起克山病、大骨节病或硒中毒等病症^[1,3]。人体主要通过农产品和饮用水直接摄入硒, 而土壤中硒含量及其生物有效性, 可直接影响农产品或饮用水中硒含量。因此, 开发富硒农产品, 需认识土壤中硒及其生物有效性的空间分布特征和影响因素。

地质高背景区通常成土母岩硒含量高, 而导致其发育的土壤硒含量亦较高^[4-5], 如陕西紫阳和湖北恩施

出露强富集硒的黑色岩系^[3,6], 致使两地区土壤硒含量较高, 并引起当地居民硒中毒。Hao 等^[7]和 Luo 等^[8]研究了陕西紫阳和岚皋地区土壤硒的含量分布特征, 指出土壤硒含量受控于成土母岩, 即震旦纪至早寒武世地层上发育的土壤硒含量最高。Zhou 等^[9]研究表明, 高硒地质背景区陕西紫阳硒中毒病村表层土壤生物有效态硒均值为 0.27 mg/kg, 占土壤总硒的 6.23%, 表明高硒地质背景区土壤硒生物有效性较高。据文献 [10-14], 南秦岭-大巴山区广泛出露震旦纪至早古生代

①基金项目: 重庆市教育委员会科学技术计划项目(KJZDK202100504; KJQN201900519)和国家自然科学基金项目(41502329)资助。

作者简介: 刘永林(1983—), 男, 河南焦作人, 博士, 副教授, 主要研究方向为土壤环境地球化学。E-mail: liu3986130@163.com

地层,说明此地区土壤具备富硒的地质条件^[7-8]。但此地区近东西向分布广泛,也是中国南北方气候的分界带,因此,区域之间自然地理环境差异显著。那么同处于南秦岭-大巴山区,广泛出露震旦系和下寒武统的其他地区,土壤中硒含量及其生物有效性的空间分布和影响因素如何?这需要进一步研究。

为此,本研究选取大巴山南麓的重庆市城口县为研究区,通过表层土壤硒元素的地球化学研究,确定土壤硒及其生物有效性含量的分布特征,分析土壤硒及其生物有效性与对应地层的关系,以揭示地质高背景区表土中硒及其生物有效性的空间分异机制,为科学管理和有效利用富硒土壤资源提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

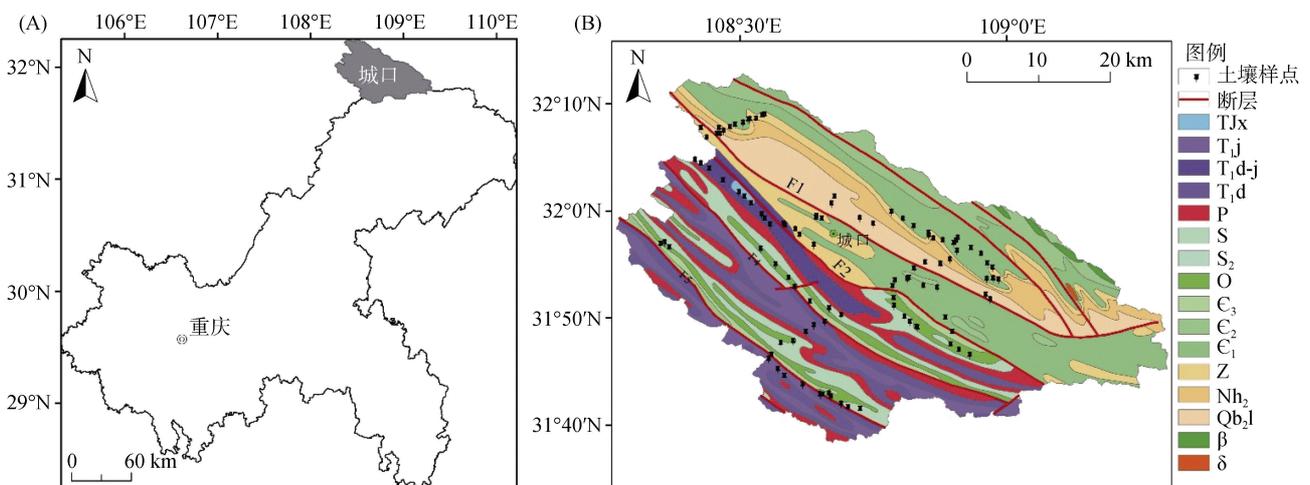
城口县位于重庆市东北部(图 1A),地处大巴山南麓,属亚热带山地气候,年均降水量 1 261 mm,年均气温 13.8℃。境内地形地貌复杂,整体地势东南偏高,西北偏低。地质构造单元上,研究区位于南秦岭-大巴山逆冲带和川中前陆盆地结合部,城巴深断裂(F1)为两个构造单元的分区断裂(图 1B)。褶皱和断层呈北西至南东向展布(图 1B)。青白口系(Qb₂l)岩性为变余含凝灰质板岩、砂岩和火山角砾岩,分布于城巴断裂带以北;南华系(Nh₂)岩性为板岩、炭质板岩和含凝灰质砂砾岩,分布于城巴断裂以北;岩性以凝灰质砂岩夹页岩为主的埃迪卡拉系(Z)分布在研究区北部;寒武系(C)主要分布在研究区南部和北部,岩

性以鲕状灰岩和白云岩夹黑色岩系为主;奥陶系(O)岩性为灰黑色炭硅质页岩和炭质页岩;志留系(S)岩性为粉砂质泥岩、页岩和粉砂岩,夹灰岩;二叠系(P)岩性为厚层状灰岩和炭质页岩;三叠系(T)岩性为白云岩、灰岩、砾岩和页岩。

1.2 样品采集与分析

野外采样时,为将土壤与地层对应,利用 1:20 万地质图,在地层出露附近约 10 m 范围内采集 1 件混合土壤样品,采样深度为 0~20 cm。研究区共采集 115 件表层土壤,每件土壤样品约 1.0 kg,并用 GPS 仪对样点定位(图 1B),同时详细记录采样点相关地理环境状况。所采集土壤样品装入聚乙烯塑料袋,带回实验室室内风干,捡出石子、植物根茎等杂物,研磨过 2.0 mm 孔径筛,用于 pH 测定;另取少许过 2.0 mm 孔径筛土壤,研磨过 0.15 mm 孔径筛,用于测定土壤其他化学参数。土壤有机质(SOM)含量采用重铬酸钾滴定法测定^[15]。土壤被三酸消解后,其主量元素(CaO、MgO、Na₂O、K₂O、Al₂O₃和 Fe₂O₃)含量用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定;土壤全硒(Se_{total})含量用氢化物发生原子荧光光度计(HF-AFS)测定;土壤硒的生物有效态用磷酸盐提取效态硒(Se_{bioa})表示,采用 0.1 mol/L KH₂PO₄-K₂HPO₄浸提^[9,16],并用 HF-AFS 测定。

样品测定过程中通过标准物质(GBW07401、GBW07403或GBW07406)控制实验质量,同时做空白样以消除试剂影响。样品检测相对标准偏差绝对值小于 10%。



((TJx: 香溪组; Tj: 下三叠统嘉陵江组; Tj-d: 下三叠统大冶组; P: 二叠系; S: 志留系; S₂: 中志留统; O: 奥陶系; C₃: 上寒武统; C₂: 中寒武统; C₁: 下寒武统; Z: 埃迪卡拉系; Nh₂: 南华系上统; Qb₂l: 青白口系上统龙潭河组; β: 辉绿岩、辉绿岩岩脉; δ: 闪长岩岩脉; F1: 城巴深断裂; F2: 乌坪断裂; 下同)

图 1 研究区地理位置图(A)和地质背景(B)

Fig. 1 Location(A)and geologic background(B)of study area

1.3 数据处理

土壤风化淋溶系数(BA)用于表征土壤的风化程度^[16]。BA 值越小,指示可溶盐基离子淋溶越强烈,相反,BA 值越大,表明可溶盐基离子淋溶越弱。其计算公式为:

$$BA = \frac{CaO + MgO + Na_2O + K_2O}{Al_2O_3}$$

统计分析结果表明,本研究中各参数均不符合正态分布。本研究采用 Spearman 法分析参数间相关性;采用 Mann-Whitney U 和 Kruskal-Wallis 法检验参数

间差异性。采用 SPSS 20.0、Excel 2016、CorelDRAW X7 和 OriginLab 2016 进行统计分析和绘图。文中所有的相关性和显著性差异都在 $P < 0.05$ 水平。

2 结果与分析

2.1 表土中化学参数统计特征

研究区表土 pH 在 4.70 ~ 8.16, 均值 7.15, 中值 7.26(表 1)。依据全国第二次土壤调查标准,研究区表土为中性土壤(6.5 ~ 7.5)。研究区表土 SOM 含量在 1.97 ~ 162 g/kg, 均值和中值分别为 27.7 g/kg 和 24.9 g/kg。

表 1 研究区表土化学参数的统计特征
Table 1 Statistics characteristics for chemical parameters of topsoils

参数	最小值	最大值	均值	中值	标准差	偏度	CV(%)
pH	4.70	8.16	7.15	7.26	0.54	-1.59	7.55
SOM(g/kg)	1.97	162	27.7	24.9	18.9	3.61	68.4
K ₂ O(g/kg)	6.43	47.1	24.6	23.9	0.62	0.34	25.2
CaO(g/kg)	2.60	433	32.4	12.2	5.69	4.22	176
Al ₂ O ₃ (g/kg)	20.0	181	130	131	2.30	-0.93	17.8
MgO(g/kg)	8.71	94.3	19.9	17.2	1.26	3.85	63.4
Fe ₂ O ₃ (g/kg)	7.01	80.7	50.9	50.0	1.12	0.05	22.0
Na ₂ O(g/kg)	1.65	25.7	10.1	9.20	0.45	0.94	44.0
BA	0.52	41.6	1.57	0.83	3.94	9.39	250
Se _{total} (mg/kg)	0.013	14.5	1.20	0.510	2.11	4.44	176
Se _{bioa} (mg/kg)	0.010	1.079	0.070	0.046	0.11	7.36	156
Se _{bioa} /Se _{total} (%)	0.50	41.9	10.6	8.75	7.33	1.56	69.0

注: Se_{total} 表示土壤全硒, Se_{bioa} 表示土壤生物有效态硒, Se_{bioa}/Se_{total} 表示土壤生物有效态硒占总硒比例。

研究区表土 Se_{total} 含量 0.013 ~ 14.5 mg/kg, 均值和中值分别为 1.20 mg/kg 和 0.510 mg/kg(表 1)。Tan 等^[17]依据 Se_{total} 含量将土壤硒等级分为缺乏(Se_{total} < 0.125 mg/kg)、边缘(0.125 mg/kg ≤ Se_{total} < 0.175 mg/kg)、中等(0.175 ≤ Se_{total} < 0.40 mg/kg)、高硒(0.40 ≤ Se_{total} < 3.0 mg/kg)和过剩(Se_{total} ≥ 3.0 mg/kg)。研究区不同硒等级土样占比分别为: 9.6%、4.3%、28.7%、50.4% 和 7.0%, 表明研究区表土整体处于富硒状态。

研究区表土 Se_{bioa} 含量 0.010 ~ 1.079 mg/kg, 均值和中值分别为 0.070 mg/kg 和 0.046 mg/kg(表 1)。土壤中 Se_{bioa}/Se_{total} 为 0.50% ~ 41.9%, 均值和中值分别为 10.6% 和 8.75%。研究区表土的 Se_{total}、Se_{bioa} 以及 Se_{bioa}/Se_{total} 变异系数(CV)分别为 176%、156% 和 69.0%(表 1), 表明这 3 个参数空间分布极不均匀。

2.2 表土中硒及其生物有效性空间分布

图 2 显示, 城巴断裂(F1)以北表土 Se_{total} 多高于 0.40 mg/kg, 其次为乌坪断裂(F2)和城巴断裂之间地区表土 Se_{total} 含量亦较高。乌坪断裂以南地区表土 Se_{total} 含量相对较低。研究区表土 Se_{bioa} 并未呈现出明

显的与 Se_{total} 相似的空间分布特征, 而多呈现局部的点状分布。但整体上乌坪断裂以北地区 Se_{bioa} 含量相对较高。

结合研究区地质平面图(图 1B)可知, 乌坪断裂以北地区多出露早古生代之前地层, 而乌坪断裂以南地区多出露中生代地层, 表明成土母岩决定研究区表土 Se_{total} 含量分布, 而表土中硒的生物有效性, 不仅受控于成土母岩, 还受到其他成土因素控制。

2.3 不同成土母岩的表土硒及其生物有效性差异

自然条件下, 成土母岩是表土矿物质的主要来源^[17-19]。因此, 成土母岩的差异可能会直接导致土壤硒及其生物有效性差异。经 Kruskal-Wallis 检验 ($P = 0.000 < 0.01$), 研究区不同地层之上发育的表土 Se_{total} 含量中值由大到小排序为 Nh₂(1.557 mg/kg)、Z(1.123 mg/kg)、C₁(0.961 mg/kg)、T₁d-j(0.573 mg/kg)、O(0.375 mg/kg)、T₁j(0.372 mg/kg)、Qb₂l(0.291 mg/kg)、C₃(0.283 mg/kg)、S(0.273 mg/kg)和 T₁d(0.074 mg/kg)(图 3A)。总体上呈现地层越老其上发育的土壤 Se_{total} 含量越高。

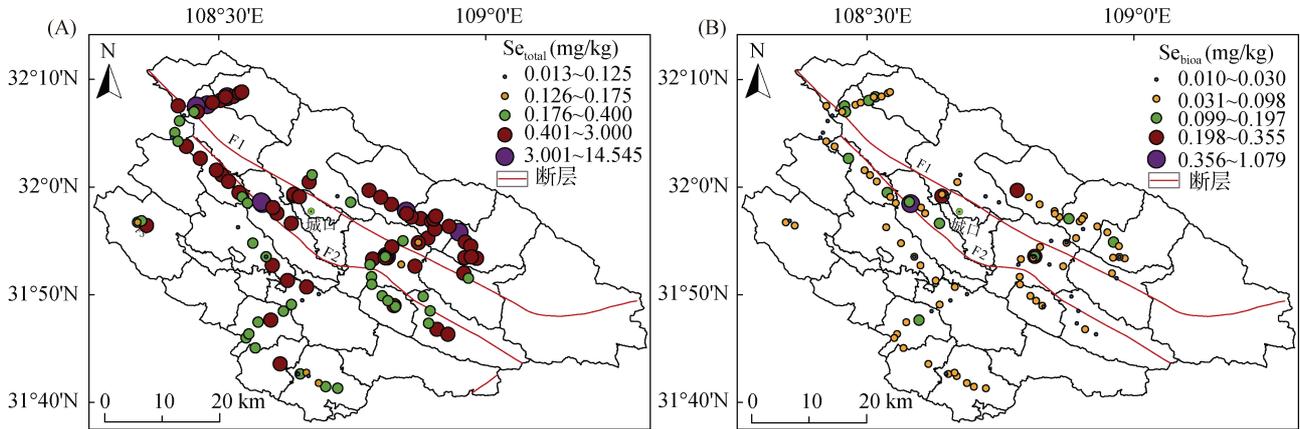


图 2 研究区表土 Se_{total} (A)和 Se_{bioa} (B)含量分布
Fig. 2 Spatial distributions of Se_{total} (A) and Se_{bioa} (B) in topsoil

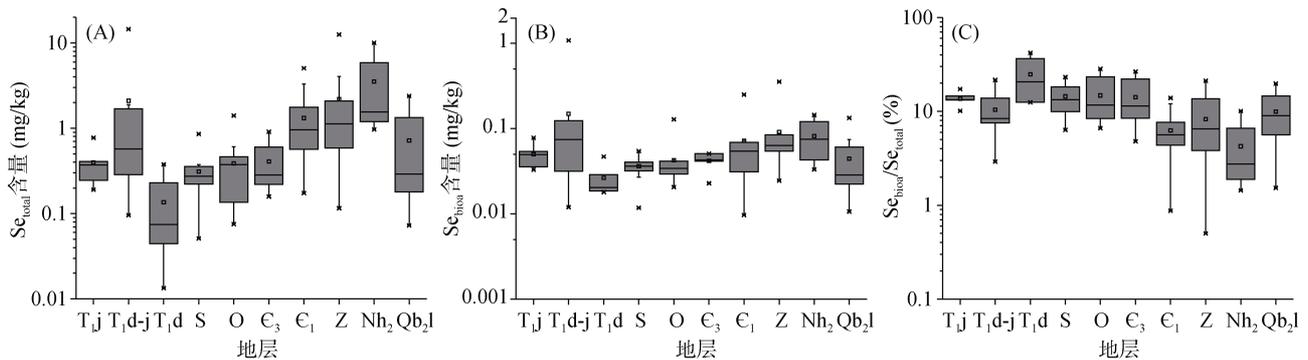


图 3 不同地层发育表土 Se_{total} (A)、 Se_{bioa} (B)含量和 Se_{bioa}/Se_{total} (C)的差异
Fig. 3 Concentrations of Se_{total} (A), Se_{bioa} (B) and Se_{bioa}/Se_{total} (C) in topsoils from different strata

研究区不同地质时代地层之上发育的表土 Se_{bioa} 含量亦呈现出显著差异 (Kruskal-Wallis 检验, $P=0.003<0.05$, 图 3B)。T_{1d-j}(0.075 mg/kg)、Nh₂(0.075 mg/kg) 和 Z(0.063 mg/kg) 地层上发育的表土 Se_{bioa} 含量中值较高, 其次为 C₁(0.055 mg/kg)、T_{1j}(0.050 mg/kg) 和 C₃(0.043 mg/kg), 而其余地层上发育的表土 Se_{bioa} 含量中值小于 0.040 mg/kg。经 Kruskal-Wallis 检验 ($P=0.000<0.05$), 不同地质时代地层上发育的表土 Se_{bioa}/Se_{total} 具有显著性差异 (图 3C), 表现为 T_{1d}(20.6%)、S(13.3%) 和 T_{1j}(13.3%) 地层上发育的表土较高, 而 Nh₂(2.74%)、C₁(5.61%) 和 Z(6.52%) 地层上发育的表土较低。这与表土 Se_{total} 含量呈现出相反顺序, 即表土 Se_{total} 含量越高其 Se_{bioa} 所占比例越低 ($r=-0.774$, $P<0.01$, 表 2), 即地层时代越老, 其上发育的土壤的生物有效性硒占比越低。

3 讨论

3.1 成土母岩对表土硒及其生物有效性影响

总体上, 地层越老其上发育的表土 Se_{total} 含量越高 (图 3A)。前人研究表明, 发育在黑色岩系 (炭

质板岩、黑色硅质岩、石煤等) 之上的土壤硒含量最高 [8,11,20]。张建东等 [11] 研究了陕西紫阳表土硒含量分布, 指出高硒土壤 ($Se_{total}>0.4$ mg/kg) 的空间分布与晚前寒武纪、寒武纪、奥陶纪和志留纪地层含碳较高的黑色岩系分布一致。在地质构造单元上, 研究区域巴断裂带北部地区与陕西紫阳同属南秦岭地槽区 [12,14], 因此两者地质发展史相似, 其出露地层的岩性特征相同, 这也导致研究区较老地层上发育的土壤硒含量相对较高 (图 2A、3A)。研究区表土 Se_{total} 含量较低区域主要分布于晚古生代以来的地层之上。据文献 [12-13], 研究区被城巴断裂带分为两个大的地质构造单元, 即城巴断裂以北的南秦岭地槽区和城巴断裂以南的川中前陆盆地区。川中前陆盆地区中生代岩性主要为碳酸盐岩、砂岩和泥岩, 而这些岩石硒含量相对较低 [11,21], 也直接导致其上发育的土壤硒含量相对较低。总之, 研究区表土 Se_{total} 含量分布与地层空间分布具有相似性。

多数研究表明 [19,22-25], 与植物硒含量相关性最显著的不是土壤 Se_{total} 含量, 而是土壤 Se_{bioa} 含量。不同地层上发育的表土 Se_{bioa} 含量差异显著 (图 2B、3B)。

表 2 表土中化学参数相关系数矩阵
Table 2 Correlation among Se parameters and other properties of topsoil

	pH	SOM	K ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	BA	Se _{total}	Se _{bioa}
SOM	-0.028										
K ₂ O	0.115	0.065*									
CaO	0.304**	0.230**	0.096								
Al ₂ O ₃	-0.091	-0.007	0.726**	-0.138							
MgO	0.157*	0.118	0.405**	0.716**	0.182*						
Fe ₂ O ₃	0.079	-0.006	0.523**	-0.002	0.674**	0.138					
Na ₂ O	-0.291**	-0.014**	-0.418**	-0.344**	-0.146	-0.406**	-0.173*				
BA	0.269**	0.215*	-0.047	0.869**	-0.401**	0.666**	-0.194*	-0.158*			
Se _{total}	-0.252**	0.306**	-0.348**	0.030	-0.341**	-0.186*	-0.156*	0.285**	0.116		
Se _{bioa}	-0.070	0.490**	-0.250*	0.214*	-0.253**	0.022	-0.226**	0.083	0.234*	0.789**	
Se _{bioa} /Se _{total}	0.302**	-0.084	0.336*	0.111	0.287*	0.312*	0.036	-0.406**	0.040	-0.774**	-0.305**

注：*、**分别表示在 $P < 0.05$ 、 $P < 0.01$ 水平显著相关。

但不同于表土 Se_{total} 含量与地层分布的密切关系，整体上，Se_{bioa} 含量并不随地层年龄呈线性变化，而呈现波浪形变化(图 3B)。表明成土母岩不是表土 Se_{bioa} 含量的主控因素。前人研究表明^[18,26]，表土 Se_{bioa} 含量与土壤基本理化性质密切相关。

3.2 土壤 pH、有机质和风化淋溶系数对表土硒及其生物有效性影响

随着成土过程加深^[16,21,27-28]，成土母岩对土壤硒含量的影响会逐渐减弱，而土壤基本理化性质等对土壤硒迁移、富集和转化的影响会逐渐加强。pH 是重要的土壤基本理化性质之一，其对土壤硒含量富集、迁移转化的影响已被多数学者证实^[20,22,25,29-31]。pH 通过控制土壤硒的赋存形态和吸附，而间接影响土壤中硒富集和迁移。酸性条件下，土壤中硒以亚硒酸盐为主；土壤 pH 向碱性环境转变，则土壤硒赋存形态逐渐以硒酸盐为主。亚硒酸盐易于吸附而富集，硒酸盐易于淋溶而流失。因此，一般酸性条件下，土壤硒含量较高，碱性条件下，土壤硒含量较低，但在碱性条件下硒易于流失和被植物吸收。研究区表土 pH 与 Se_{total} 含量呈显著负相关($r = -0.252$, $P < 0.01$)，也进一步说明酸性条件易于富集硒元素。但研究区表土 pH 与 Se_{bioa} 含量呈不显著负相关($r = -0.070$, $P > 0.05$)，而与 Se_{bioa}/Se_{total} 呈显著正相关($r = 0.302$, $P < 0.01$)，在一定程度上也解释了碱性条件土壤中硒易于淋失。另外，Se_{bioa}/Se_{total} 也是反映土壤硒生物有效性的重要参数，Se_{bioa}/Se_{total} 与 Se_{total} 含量成反比($r = -0.774$, $P < 0.01$)，与 Xu 等^[16]研究结果一致，表明随着土壤 Se_{total} 含量增高，Se_{bioa} 提取量相对下降。可能是因为酸性土壤 Se_{total} 含量较高，但硒的活动性降低，导致可提取的 Se_{bioa} 含量相对下降。

土壤有机质对土壤硒富集和迁移转化具有双重影响。类似于硫元素，硒也是亲生物元素，易于被有机质吸附，从而导致迁移能力减弱^[24,26]。但另一方面，有机酸结合态硒在有机碳分解过程中向水溶态硒和可交换态硒转化，可有效提高土壤 Se_{bioa} 含量水平^[24-26]。表 2 显示，研究区有机质含量与 Se_{total}($r = 0.306$, $P < 0.05$)、Se_{bioa}($r = 0.490$, $P < 0.05$)含量呈显著正相关，但与 Se_{bioa}/Se_{total} 无显著相关性($r = -0.084$, $P > 0.05$)，这些表明研究区有机质对土壤硒及其生物有效性有显著影响。

铁/铝氧化物是土壤中带正电荷的胶体物质，易吸附硒化合物形成稳定的络合物而沉积^[21,23,25]。因此，铁/铝氧化物是土壤中硒酸盐的重要吸附剂，从而降低土壤硒的生物有效性^[25]。表 2 显示，Se_{bioa} 含量与 Al₂O₃($r = -0.253$, $P < 0.05$)和 Fe₂O₃($r = -0.226$, $P < 0.05$)含量呈显著负相关，进一步得到了验证。

土壤风化淋溶系数可在一定程度上反映区域土壤发育强弱^[16,18]。研究区土壤风化淋溶系数在 0.52 ~ 41.6，均值和中值分别为 1.57 和 0.83，表明研究区土壤风化淋溶强度较弱。此外，研究区土壤风化淋溶系数与 Se_{bioa} 含量呈显著正相关关系($r = 0.234$, $P < 0.05$)，表明随着风化淋溶减弱，而土壤硒的生物有效性增大。这与前人研究结果相反^[16]。研究区土壤风化淋溶系与表土 pH 呈显著正相关关系($r = 0.269$, $P < 0.01$)，表明土壤风化淋溶系通过调控表土 pH 而间接影响表土硒含量及其生物有效性。

3.3 研究区土壤硒资源开发前景

若仅从土壤 Se_{total} 含量看(表 1)，研究区属于富硒土壤，个别区域为高硒和过量硒土壤。但前人研究^[24-25,27]表明，相对于土壤 Se_{total} 含量，土壤 Se_{bioa}

含量更能反映一个地区的土壤硒资源量。研究区表土 Se_{bioa} 中值 0.046 mg/kg, 其占总硒比例为 8.75%, 高于浙江永嘉富硒区($Se_{bioa}=0.033$ mg/kg)^[16]和关中盆地土壤硒的生物有效性^[25]($Se_{bioa}=0.02$ mg/kg), 但远小于陕西省紫阳县硒中毒区闹热村土壤硒的生物有效性^[9]($Se_{bioa}=0.27$ mg/kg)。这表明研究区土壤 Se_{total} 和 Se_{bioa} 含量都较丰富。

从地质构造背景看, 由于研究区地处南秦岭地槽与川中前陆盆地交接区, 地质史上构造活动强烈, 形成一系列北西至南东向的断裂和狭长形态的褶皱(图 1B), 这导致研究区地形起伏强烈, 山地坡度较陡^[10]。另外, 研究区属于亚热带气候, 年均降水量 1 261 mm, 年均气温 13.8℃, 年均径流系数 850 mm^[32]。陡峭的地形, 强烈的地表水侵蚀, 易造成水土流失, 致使土层较薄, 其土壤发育程度也较弱($BA_{median}=0.83$), 因此, 土壤中元素成分更易受到成土母岩控制。这也进一步解释了表土 Se_{total} 含量随着地层年龄的增加而增大。此外, 研究区表土呈现中性或弱碱性环境, 伴随强烈侵蚀, 从而导致土壤硒元素更容易迁移, 也就是随着过度开发土壤, 可能会导致土壤硒的可利用程度下降。

除此之外, 晚前寒武纪和早古生代地层中不仅易富集硒等有益微量元素, 也显著富集砷、镉和铬等有害重金属元素^[33-34]。这对研究区土壤硒资源的开发也带来了挑战。但前人研究表明^[33], 研究区表土重金属含量较高, 但玉米重金属含量基本在安全阈值之内, 说明研究区土壤重金属的生物有效性可能较低。

总之, 研究区开发土壤硒资源, 必须考虑以下几个条件: ①防止水土流失和土层减薄; ②在提高土壤硒可利用度的同时, 防止土壤重金属生物有效性的增高。针对这些问题, 有以下建议: ①修筑防水坝、坡坎和堤坎, 地形坡度较大的地区, 实施“退耕还林”, 种植经济林等, 防止水土流失; ②可适当调节土壤 pH 至弱酸或中性环境($6.0 < pH < 7.5$), 以增加土壤硒的生物有效性, 但需防止土壤过酸($pH < 5.5$)和过碱($pH > 8.0$)。

4 结论

1) 研究区表土 Se_{total} 含量在 0.013 ~ 14.5 mg/kg, 中值 0.510 mg/kg。86.1% 的土壤样品硒含量高于 0.175 mg/kg, 表明研究区表土整体处于富硒水平。研究区表土 Se_{bioa} 含量在 0.010 ~ 1.079 mg/kg, 中值 0.046 mg/kg。

2) 整体上, 乌坪断裂以北地区表土 Se_{total} 和 Se_{bioa}

含量较高, 但 Se_{bioa} 高值多呈现局部的点状分布。

3) 研究区不同地层上发育的表土 Se_{total} 和 Se_{bioa} 含量具有显著差异, 总体上呈现地层越老其上发育的土壤 Se_{total} 和 Se_{bioa} 含量越高。但 Se_{bioa} 占 Se_{total} 比例呈现地层时代越老, 其上发育的土壤中 Se_{bioa} 占比越低, 这些表明研究区成土母岩是表土硒及其生物有效性空间分异的主控因素。

4) 基于研究区地形地貌和气候条件, 建议研究区在开发利用土壤硒资源时, 应考虑水土流失治理, 调节土壤酸碱环境, 以合理调控土壤硒的可利用度。

参考文献:

- [1] Fordyce F. Selenium geochemistry and health[J]. *Ambio*, 2007, 36(1): 94-97.
- [2] Rayman M P, Rayman M P. The argument for increasing selenium intake[J]. *The Proceedings of the Nutrition Society*, 2002, 61(2): 203-215.
- [3] Liu H L, Wang X Q, Zhang B M, et al. Concentration and distribution of selenium in soils of mainland China, and implications for human health[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2021, 220: 106654.
- [4] Kulp T R, Pratt L M. Speciation and weathering of selenium in Upper Cretaceous chalk and shale from South Dakota and Wyoming, USA[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(18): 3687-3701.
- [5] Ni R X, Luo K L, Tian X L, et al. Distribution and geological sources of selenium in environmental materials in Taoyuan County, Hunan Province, China[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2016, 38(3): 927-938.
- [6] Chang C Y, Yin R S, Wang X, et al. Selenium translocation in the soil-rice system in the Enshi seleniferous area, Central China[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 669: 83-90.
- [7] Hao L T, Zhang J D, Zhang S X, et al. Distribution characteristics and main influencing factors of selenium in surface soil of natural selenium-rich area: A case study in Langao County, China[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2021, 43(1): 333-346.
- [8] Luo K L, Xu L R, Tan J A, et al. Selenium source in the selenosis area of the Daba region, South Qinling Mountain, China[J]. *Environmental Geology*, 2004, 45(3): 426-432.
- [9] Zhou F, Li Y N, Ma Y Z, et al. Selenium bioaccessibility in native seleniferous soil and associated plants: Comparison between *in vitro* assays and chemical extraction methods[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 762: 143119.
- [10] 潘安. 大巴山中西段地质景观分类与成因研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2019.
- [11] 张建东, 王丽, 王浩东, 等. 紫阳县土壤硒的分布特征研究[J]. *土壤通报*, 2017, 48(6): 1404-1408.
- [12] 邓宾, 李智武, 刘树根, 等. 大巴山城口弧形断裂带右旋走滑构造特征及其意义[J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 2013, 43(5): 1501-1516.

- [13] 吴小羊, 刘天佑, 尹正武, 等. 大巴山及其前缘区重磁场特征与地质构造分析[J]. 石油地球物理勘探, 2008, 43(3): 349–354, 370, 25.
- [14] 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.
- [15] 窦韦强, 安毅, 秦莉, 等. 稻米镉的生物富集系数与其影响因素的量化关系[J]. 土壤, 2021, 53(4): 788–793.
- [16] Xu Y F, Li Y H, Li H R, et al. Effects of topography and soil properties on soil selenium distribution and bioavailability (phosphate extraction): A case study in Yongjia County, China[J]. Science of the Total Environment, 2018, 633: 240–248.
- [17] Tan J A, Zhu W Y, Wang W Y, et al. Selenium in soil and endemic diseases in China[J]. Science of the Total Environment, 2002, 284(1): 227–235.
- [18] Liu Y L, Tian X L, Liu R, et al. Key driving factors of selenium-enriched soil in the low-Se geological belt: A case study in Red Beds of Sichuan Basin, China[J]. Catena, 2021, 196: 104926.
- [19] 伍健莹, 付伟, 蔡倩, 等. 火山岩海岛土壤硒元素空间分异及富集机制研究——以广西涠洲岛为例[J]. 土壤, 2021, 53(6): 1309–1317.
- [20] Lyu C H, Qin Y J, Zhao Z Q, et al. Characteristics of selenium enrichment and assessment of selenium bioavailability using the diffusive gradients in thin-films technique in seleniferous soils in Enshi, Central China[J]. Environmental Pollution, 2021, 273: 116507.
- [21] Shao Y, Cai C F, Zhang H T, et al. Controlling factors of soil selenium distribution in a watershed in Se-enriched and longevity region of South China[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2018, 25(20): 20048–20056.
- [22] 黄婷苗, 于荣, 王朝辉, 等. 不同硒形态和施硒方式对小麦硒吸收利用的影响及残效[J]. 作物学报, 2022, 48(6): 1516–1525.
- [23] 刘飞, 杨柯, 徐仁廷, 等. 广西都安县典型水田硒地球化学特征及影响因素[J]. 环境科学, 2021, 42(10): 4897–4907.
- [24] 周菲, 彭琴, 王敏, 等. 土壤-植物体系中硒生物有效性评价研究进展[J]. 科学通报, 2022, 67(6): 461–472.
- [25] Liu N N, Wang M, Zhou F, et al. Selenium bioavailability in soil-wheat system and its dominant influential factors: A field study in Shaanxi Province, China[J]. Science of the Total Environment, 2021, 770: 144664.
- [26] 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.
- [27] 朱青, 郭熙, 韩逸, 等. 南方丘陵区土壤硒空间分异特征及其影响因素——以丰城市为例[J]. 土壤学报, 2020, 57(4): 834–843.
- [28] 张丽, 张乃明, 张玉娟, 等. 云南耕地土壤硒含量空间分布及其影响因素研究[J]. 土壤, 2021, 53(3): 578–584.
- [29] Xiao K C, Lu L F, Tang J J, et al. Parent material modulates land use effects on soil selenium bioavailability in a selenium-enriched region of southwest China[J]. Geoderma, 2020, 376: 114554.
- [30] Deng X F, Zhao Z Q, Lv C H, et al. Effects of sulfur application on selenium uptake and seed selenium speciation in soybean (*Glycine max* L.) grown in different soil types[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2021, 209: 111790.
- [31] Wang F L, Song N N. Modeling of selenite toxicity to wheat root elongation using biotic ligand model: Considering the effects of pH and phosphate anion[J]. Environmental Pollution, 2021, 272: 115935.
- [32] 周廷刚, 张其良. 长江上游水土流失成因及治理模式研究——以重庆市城口县为例[J]. 长江流域资源与环境, 2004, 13(1): 89–93.
- [33] 王锐, 邓海, 贾中民, 等. 地质高背景区土壤及玉米中重金属的含量及污染评价——以城口县为例[J]. 生态环境学报, 2021, 30(4): 841–848.
- [34] 双燕, 李航, 杨振鸿. 城巴断裂带高硒背景区土壤元素地球化学特征[C]. 中国矿物岩石地球化学学会第 17 届学术年会, 杭州: 2019.