

DOI: 10.13758/j.cnki.tr.2022.04.025

张建东, 王丽, 雒昆利, 等. 安康南部大巴山区硒过剩土壤分布及来源研究. 土壤, 2022, 54(4): 847–855.

安康南部大巴山区硒过剩土壤分布及来源研究^①

张建东^{1,2}, 王丽¹, 雒昆利^{3*}, 张湜溪⁴, 陈柯旭⁵, 刘利民⁵

(1 安康学院旅游与资源环境学院, 陕西安康 725000; 2 陕西省富硒食品质量监督检验中心, 陕西安康 725000; 3 中国科学院地理资源与科学研究所, 北京 100101; 4 中国矿业大学地球科学与测绘工程学院, 北京 100101; 5 陕西地矿局第一地质队, 陕西安康 725000)

摘要: 为了查明安康市南部大巴山区硒过剩土壤分布特征和来源, 为安康富硒土壤安全、合理开发和规划打下基础, 采集了研究区岩石、土壤样品, 测定了硒含量, 分析了岩石、土壤硒含量分布特征及其相互关系。结果表明: 研究区土壤硒含量在 0.000 07 ~ 36.69 mg/kg, 均值 0.84 mg/kg, 变幅大, 呈现两条 NW—SE 向高硒区, 高硒土壤面积占 73.09%, 硒过剩土壤以斑块、斑点状分布, 面积占 0.91%; 岩石硒含量范围 0.005 ~ 68.75 mg/kg, 均值 5.83 mg/kg, 变幅大, 处于深水沉积环境下的震旦系上统灯影组和两期大规模海侵阶段的寒武系下统鲁家坪组和志留系下统斑鸠关组岩石硒含量均值明显高于其他岩组, 板岩、硅质岩、白云岩、正长斑岩硒含量较高, 尤其黄铁矿和石煤硒含量更高; 岩石、土壤硒含量表现出强烈的正相关性。硒过剩土壤以斑块、斑点状分布于紫阳县双安镇、汉王镇、焕古镇、洞河镇、蒿坪镇、瓦庙镇、麻柳镇、毛坝镇、高滩镇、界岭镇, 岚皋县佐龙镇、城关镇, 镇坪县城关镇。土壤硒主要来源于岩石, 震旦系上统灯影组含硒量高的碳质板岩, 寒武系下统鲁家坪组含硒量高的黄铁矿、含碳板岩、碳质板岩、硅质板岩、含碳硅质岩、硅质岩和志留系下统斑鸠关组硒量高的石煤、含碳板岩、含碳硅质板岩是硒过剩土壤的主要来源。

关键词: 硒过剩; 土壤; 分布特征; 来源; 安康南部; 大巴山区

中图分类号: S159 文献标志码: A

Distribution and Source of Selenium Excess Soils in Daba Mountain Area of Southern Ankang

ZHANG Jiandong^{1,2}, WANG Li¹, LUO Kunli^{3*}, ZHANG Shixi⁴, CHEN Kexu⁵, LIU Limin⁵

(1 School of Tourism & Environment, Ankang University, Ankang, Shaanxi 725000, China; 2 Quality Supervision and Inspection Centre of Se-enriched Food of Shaanxi Province, Ankang, Shaanxi 725000, China; 3 Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, CAS, Beijing 100101, China; 4 College of Geoscience and Surveying Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing 100101, China; 5 First Geological Team of Shaanxi Geology and Mineral Resources Bureau, Ankang, Shaanxi 725000, China)

Abstract: In order to disclose the distribution characteristic and sources of selenium (Se) excess soils in Daba Mountain area of southern Ankang and lay the foundation for the rational development and planning of Se-enriched soils, rock and soil samples were collected and Se contents were determined, and the distribution characteristics and correlation between Se contents in rocks and soils were analyzed. The results show that soil Se is ranged from 0.000 07 to 36.69 mg/kg with an average of 0.84 mg/kg. Two NW–SE oriented high Se regions are found there. Se-enriched soil is occupied 73.09% of the total area, and Se excess soils are distributed in patches and spots with an area of 0.91%. Rock Se is ranged from 0.005 to 68.75 mg/kg with a mean of 5.83 mg/kg. Rock Se are obviously higher in the upper Sinian Dengying formation and the lower Cambrian Lujiaping formation and the lower Silurian Banjiuguan formation in the deep-water sedimentary environment than in other formations. Se is higher in slate, siliceous rock, dolomite and syenite porphyry, especially in pyrite and stone coal, and rock and soil Se contents have significant positive correlation. Se excess soils are distributed in patches and spots in Shuang'an, Hanwang, Huang, Donghe, Haoping, Wamiao, Maliu, Maoba, Gaotan and Jieling in Ziyang County, Zuolong and Chengguan in Langao County, Chengguan in Zhenping County. Soil Se is mainly derived from rocks, and the main sources of Se excess soil are carbonaceous slate with high Se content in the upper Sinian Dengying formation, Se-rich pyrite, carbonaceous slate, carbonaceous slate, siliceous slate,

①基金项目: 国家自然科学基金项目(42007283)、安康市科研项目(AK2019NY-21)和岚皋县天然硒资源普查项目(2018AYHX034)资助。

* 通讯作者(luokl@igsnr.ac.cn)

作者简介: 张建东(1981—), 男, 甘肃民勤人, 硕士, 讲师, 主要从事区域资源开发与保护研究。E-mail: zjd111zjd@163.com

carbonaceous siliceous rock and siliceous rock in the lower Cambrian Lujiaping formation, Se-rich stone coal, carbonaceous slate and carbonaceous siliceous slate in the lower Silurian Banjiuguan formation.

Key words: Excess selenium; Soil; Distribution characteristics; Source; Southern Ankang; Daba Mountain

硒是动物和人体所必需的微量元素之一^[1]。目前, 硒已被世界卫生组织认定为是一种必需的微量元素, 硒代半胱氨酸被称为第 21 种必需氨基酸^[2]。环境中硒过量或缺乏会导致机体产生疾病^[3-7]。硒在地表环境中分布非常不均匀, 地壳中硒的丰度为 0.13 mg/kg^[8], 很难单独成矿。世界土壤硒的平均含量为 0.4 mg/kg, 据统计, 全球有 40 多个国家和地区缺硒, 我国有 51% 的地区处于缺硒和低硒状态, 但也存在小范围的硒过量和天然富硒地区^[9]。

安康市南部大巴山区位于陕、川、渝、鄂 4 省交界区, 为长江流域的一部分, 是我国天然富硒区, 有“中国硒谷”之称, 区内广泛出露碳硅质岩、碳质板岩等黑色岩系, 其硒含量一般是地壳平均硒含量的数倍^[10-12]。该区山大沟深, 岩石裸露, 湿热多雨的北亚热带季风气候和山地地形导致区内的风化作用强烈, 基岩风化剥蚀产生的碎屑和溶解物是当地土壤的主要物质来源。原生环境为境内的土壤和植物生长提供了丰富的硒来源, 同时也给局部地区带来了一系列的健康问题, 在紫阳县及其邻近地区发生过人畜硒中毒现象^[10,13], 因此安康市南部大巴山区环境中硒的来源、分布及环境效应一直是关注的焦点问题。

锥昆利等^[11-12]研究发现, 安康市紫阳县双安镇闹热村硒中毒区出露的地层主要为晚震旦世和早寒武世鲁家坪组的富硒高硫黄铁矿化黑色碳质硅质板岩和黄铁矿化火山凝灰岩。王浩东等^[14]研究发现, 安康地区土壤硒资源分布不均匀, 表现为“南高北低”, 土壤平均硒含量为 0.567 7 mg/kg。Hao 等^[15]和张建东等^[16-17]探讨了岚皋县、紫阳县岩石、土壤和农产品硒含量水平及分布特征, 土壤硒含量分布不均, 超过 70% 的土壤面积达到富硒水平, 土壤硒含量与岩石硒含量关系密切。张志敏等^[18]研究发现, 安康西部地区鲁家坪组、毛坝关组、黑水河组等地层是土壤中硒的主要来源。这些研究对安康市环境中硒的空间分布特征进行了概括性的描述, 但在硒过剩(>3 mg/kg) 土壤的空间分布和来源方面研究还不够深入, 在分析高硒土壤来源时大多研究认为和早古生代黑色岩系有关^[12-13,15], 而早古生代黑色岩系在大巴山区海相沉积构造环境下形成的岩层分布较广、构成复杂, 安康南部大巴山区硒过剩土壤面积有多少、如何分布? 岩石-土壤的相关关系如何? 高硒土壤对应的岩层具体

是在地质构造过程中什么时代、什么岩性? 这些问题需进一步回答。因此, 本研究选择安康市南部大巴山区紫阳县、岚皋县、平利县、镇坪县, 开展土壤、岩石硒含量调查研究, 并深入分析硒过剩土壤的来源, 为掌握该区富硒资源的本底, 安全、合理开发利用当地富硒资源提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区位于陕西省安康市南部, 陕、川、渝、鄂 4 省市邻接地带, 大巴山北麓、汉江以南, 介于 31.71°~32.8° N、108.09°~109.64° E, 包括紫阳县、岚皋县、平利县、镇坪县, 面积 0.83×10⁴ km², 气候属北亚热带季风气候, 年均气温 15~17℃, 年均降水量 1 050 mm, 水资源丰富, 是南水北调中线工程的核心水源区, 承担着“一江清水供北京”的光荣使命和政治责任。该区海拔最高 2 896 m, 最低 304 m, 高差 2 592 m, 主要有亚高山、中山、低山、宽谷、岩溶、山地古冰川等地貌。土层较薄、土壤贫瘠, 耕地以山坡地和沟谷边地的小面积田块为主, 较少有大的连片土地, 土壤类型主要有潮土、水稻土、黄棕壤、棕壤、灰化土、山地草甸土。森林覆盖率高, 植物资源极其丰富, 为秦巴山区生物多样性功能区的核心区, 陕西省及西北地区最主要的茶叶、蚕丝、油桐、生漆、中药材、魔芋等的主产区。矿产资源主要有汞、锑、锌、重晶石、毒重石、石灰岩、瓦板岩、石煤等。

研究区大地构造隶属于秦岭褶皱系大巴山加里东褶皱带, 红椿坝-曾家坝断裂带将其分为紫阳-平利褶皱束和高滩-兵房街褶皱束两个构造单元, 主要分布和发育着晚前寒武纪耀岭河群、埃迪卡拉纪和早古生代地层, 由于受褶曲和断层影响, 地层具有明显多旋回发展的特征, 不同时期地层沿北西-南东向(NW-SE)呈条状多次重复出现, 以火山碎屑岩、海相细碎屑岩、碳硅板岩和碳酸盐类为主, 夹有多层碳质岩和石煤。海、陆相碎屑沉积物, 河湖相松散沉积物及火山侵入体等甚至可以在微地域内交错共存, 土壤母质复杂多变。

1.2 研究方法

本研究采用典型结合随机方法完成土壤样品采集, 用区域布点法(1 km² 采集混合土样 1 份)在坡度

较小、土层较厚的农田和园地采样，在坡度大、海拔较高的林地随机采样，采样点分布见图 1。每份土壤样品采用梅花布点法采集混合样，在采样点中心及四周 10 m 范围取 5 个小样(0~20 cm 土壤)，充分混合后按照四分法取 300~500 g，共采集土壤样品 2 101 份。土样于室内晾干后研磨过筛至 100 目待测。

岩石样品采集按照安康市区域分幅 1:50 000 地质图在紫阳县、岚皋县一系列 NW—SE 走向多次重复出现的地层和岩脉中自北向南在新鲜出露的地层和岩浆岩中采集不同地层时代、不同岩性岩石及对应表层土壤样品 96 组(图 2)，岩石用自来水、去离子水冲洗干净，在室内晾干后粉碎过筛至 100 目待测。

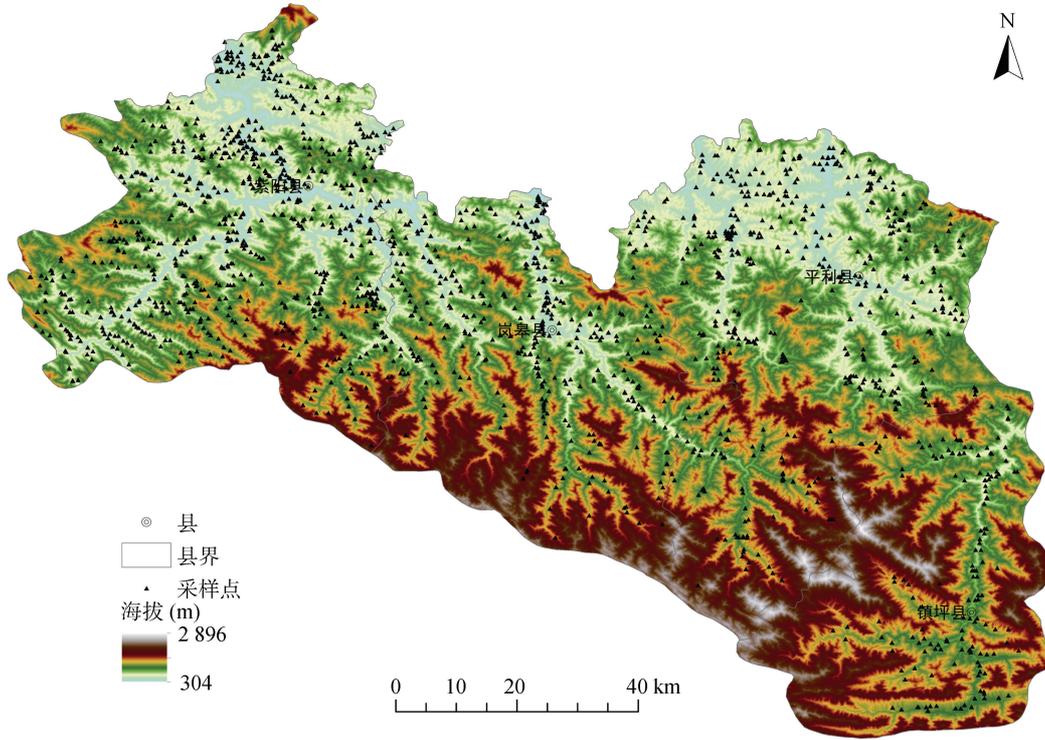


图 1 土壤采样点分布图
Fig. 1 Distribution of soil sampling sites

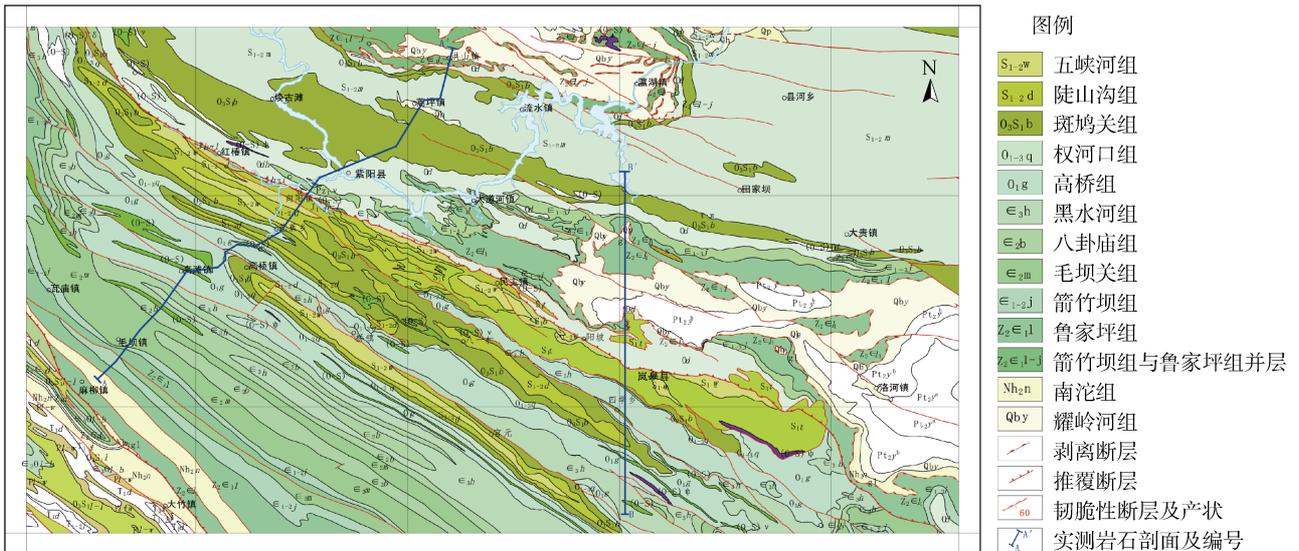


图 2 岩石采样点分布图
Fig. 2 Distribution of rock sampling sites

处理好的样品参考土壤中全硒的测定(NY/T 1104—2006)^[19]、食品安全国家标准—食品中硒的测定

(GB 5009.93—2017)^[20]，运用氢化物发生—原子荧光光谱法(HG-AFS，海光，AFS—9780)测定总硒含量。

样品测定过程中通过土壤标准物质(GBW07403)和平行样测定进行质量控制,同时做空白样测定去除试剂影响,平行样品检测的相对标准偏差小于 10%。

1.3 数据处理与统计分析

土壤硒含量数据对数转换后符合正态分布,在地理统计学软件 GS+9.0 中构建各向同性的变异函数,采用 ArcGIS 10.5 OK(普通克里格)法^[21-22],高级参数中设置构建的变异函数值,绘制表层土壤硒含量分布图,描述硒过剩土壤分布特征。统计描述不同时代、不同岩性岩石硒含量特征和高硒岩石分布状况,在 Origin 2017 中对岩石和对应表层土壤硒含量相关性进行分析。

表 1 土壤硒含量统计特征
Table 1 Statistical characteristics of soil Se content

研究区	样本数	最小值(mg/kg)	最大值(mg/kg)	均值(mg/kg)	中值(mg/kg)	标准差(mg/kg)	变异系数
岚皋县	527	0.000 07	33.4	0.89	0.39	2.03	2.27
平利县	558	0.03	5.79	0.65	0.38	0.71	1.08
镇坪县	157	0.08	7.73	0.7	0.44	0.8	1.15
紫阳县	859	0.002	36.69	0.94	0.38	2.08	2.21
总计	2 101	0.000 07	36.69	0.84	0.39	1.74	4.47

参照 DZ/T 0295—2016《土地质量地球化学评价规范》^[25],土壤硒含量从低到高分为缺乏(<0.125 mg/kg)、边缘(0.125 ~ 0.175 mg/kg)、适量(0.175 ~ 0.4 mg/kg)、高硒(0.4 ~ 3 mg/kg)、硒过剩(>3 mg/kg)5 个等级,研究区硒缺乏样品占 11.09%、硒边缘样品占 8.52%、硒过剩样品占 3.71%、适量和高硒样品分别占 31.65% 和 45.03%(图 3),76.68% 的土壤硒含量达到硒适宜水平(0.175 ~ 3 mg/kg)。

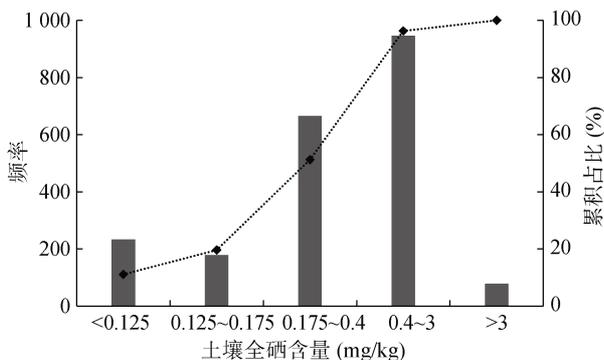


图 3 土壤硒含量频数分布

Fig. 3 Frequency distribution of soil Se content

2.1.2 土壤硒含量分布 在 GS+9.0 中构建硒含量变异函数,指数模型拟合效果最好,空间异质性指数($C_0/(C_0+C)$)为 0.38,表现出强烈的空间相关性,说明成土母质、土壤类型和结构及地形等结构性因子是引起土壤中硒空间变异的主要原因^[16,26]。运用

2 结果与讨论

2.1 土壤硒含量分布特征

2.1.1 土壤硒含量水平 研究区土壤硒含量在 0.000 07 ~ 36.69 mg/kg, 均值 0.84 mg/kg, 高于全国土壤硒含量均值(0.29 mg/kg)^[23]和陕西省土壤硒含量均值(0.118 mg/kg)^[24]; 4 个县土壤硒含量均值都大于 0.4 mg/kg, 从大到小依次为:紫阳县、岚皋县、镇坪县、平利县; 硒含量中位值接近 0.4 mg/kg, 变异系数 4.47, 变化幅度大, 4 个县均存在高硒土壤和硒缺乏土壤, 最大值和最小值相差上万倍, 数据分布不均匀(表 1)。

ArcGIS10.5 绘制土壤硒含量分布图(图 4)可以看出,研究区土壤硒含量分布整体以适量和高硒为主,分别占 23.85%和 73.09%; 存在局部斑块、斑点状硒过剩区域, 占 0.91%; 也存在斑块状硒缺乏区域, 硒缺乏和边缘土壤面积占 0.91%、1.24%; 4 个县高硒土壤面积占比均超过 70%。

土壤硒含量分布大体呈现出两条 NW—SE 向的高硒带, 北部从紫阳县汉王镇、双安镇、焕古镇、蒿坪镇、城关镇、洞河镇到岚皋县大道河镇、佐龙镇、城关镇延伸到平利县三阳镇、大贵镇、洛河镇、城关镇; 南部从紫阳县瓦庙镇、毛坝镇、麻柳镇、高滩镇、界岭镇到岚皋县官元镇、孟石岭镇延伸到平利县八仙镇、镇坪县曾家镇、城关镇。硒过剩区域也主要分布在这两条高硒带上, 面积达到 75.79 km², 呈斑块、斑点状分布于紫阳县的双安镇、汉王镇、焕古镇、洞河镇、蒿坪镇、瓦庙镇、麻柳镇、毛坝镇、高滩镇、界岭镇, 岚皋县佐龙镇、城关镇, 镇坪县城关镇, 其中紫阳县双安镇、汉王镇、焕古镇交界处, 麻柳镇, 岚皋县佐龙镇硒过剩土壤分布集中、面积较大。硒缺乏土壤主要分布于平利县北部西河镇、老县镇。

2.2 岩石硒含量分布特征

2.2.1 岩石硒含量水平 研究区采集的岩石硒含量范围 0.005 ~ 68.75 mg/kg, 均值 5.83 mg/kg(表 2),

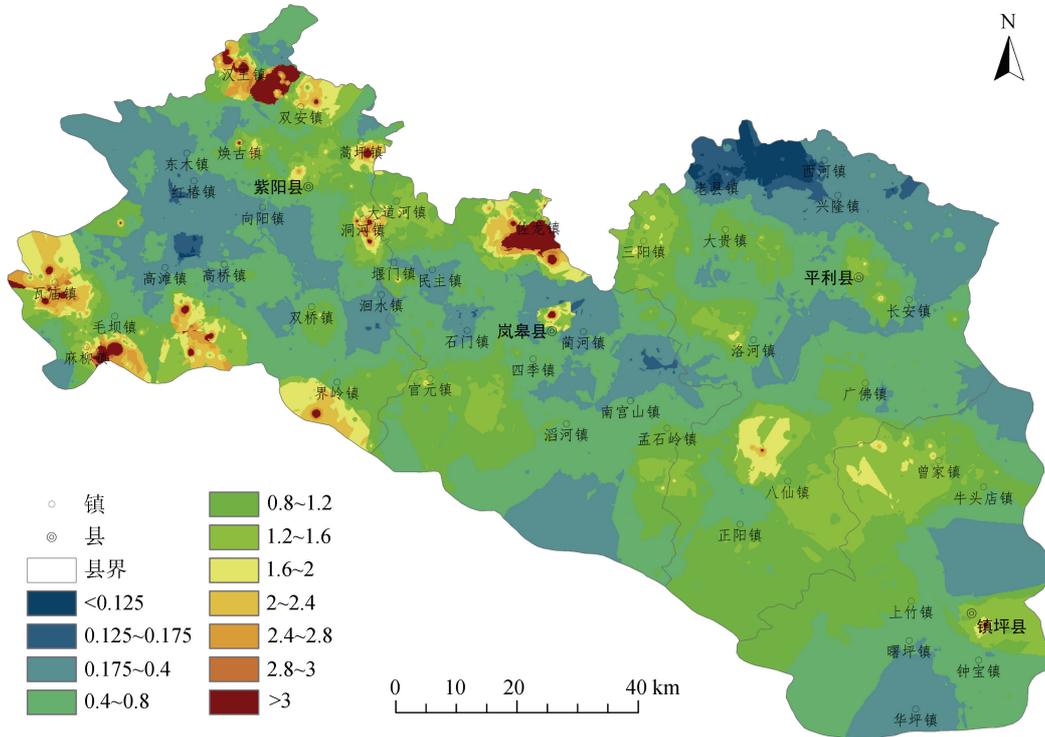


图 4 土壤硒含量(mg/kg)分布图
Fig. 4 Distribution of soil Se content

是地壳硒平均丰度 0.13 mg/kg 的 45 倍^[8]，低于湖北恩施岩石平均硒含量(38.02 mg/kg)^[27]；其变异系数 2.07，表面该区地质构造、岩层的形成环境复杂多变，不同时代、岩性岩层硒含量差异大。

2.2.2 不同时代岩层硒含量 研究区在震旦系初期属沉降盆地，是一片汪洋大海，受吕梁运动影响，发生强烈海底火山喷发活动，形成上统耀岭河群以中基性凝灰岩、片岩为主(硒含量均值 0.12 mg/kg)、南沱组以砂岩、砂质板岩和白云岩为主(硒含量均值 2.02 mg/kg)的岩层(表 2)；火山喷发停止后，地壳略有上升，经短期剥蚀，海水由浅变深，沉积了上统灯影组一套白云岩为主的泥质碳酸盐质海相建造，夹有碳质板岩(硒含量均值 7.81 mg/kg)。震旦系末，由于地壳上升，海水退出，所以缺少晚震旦系后期地层。寒武系初期，地壳下降、大量海水侵入，沉积物多为陆源物质及有机质，在深水稳定的还原条件下主要沉积了上统鲁家坪组黑色碳质(含碳)板岩、硅质板岩、黑色含碳硅质岩与碳酸盐岩互层(硒含量均值 15.38 mg/kg)以及箭竹坝组灰岩为主(硒含量均值 1.38 mg/kg)的岩层；中期，地壳继续下降、海水逐渐加深，碳质和泥质沉积物逐渐被碳酸盐质所代替，主要以中统毛坝关组、八卦庙组的黏板岩和灰岩为主(硒含量均值 0.26 mg/kg)；末期，海水变浅，主要为

泥质和碎屑沉积，形成了黑水河组钙板岩和灰岩为主的岩层(硒含量均值 0.24 mg/kg)。奥陶系初期地层抬升幅度不大，在上寒武系地层之上连续沉积以泥质为主的浅海相沉积岩：高桥组以灰岩和板岩为主(硒含量均值 0.22 mg/kg)、洞河群以板岩、千枚岩、粉砂岩为主(硒含量均值 2.73 mg/kg)；中后期地壳强烈上升，地表处于侵蚀阶段，形成与下志留统间的不整合接触，南秦岭北西向构造带红椿坝-曾家坝大断裂也已显现。志留系初期，又开始大规模海侵，伴有海底火山喷发，形成以上统斑鸠关组灰黑色含碳板岩、含碳硅质板岩、沿断裂喷出及侵入的粗面岩和正长斑岩夹石煤(硒含量均值 9.9 mg/kg)、陡山沟组粉砂岩、沿断裂喷出及侵入的辉绿岩和辉长岩(硒含量均值 0.23 mg/kg)、梅子垭组灰绿色绢云绿泥千枚岩为主的岩层(硒含量均值 0.12 mg/kg)，此阶段地壳运动区域性差异明显，在南部主要分布斑鸠关组和陡山沟组岩石，北部主要分布梅子垭组岩石，硒含量差异大；中期，凤凰山-牛山隆起、平利-轿顶山隆起继续上升，隆起带两侧处于浅海陆源相沉积，主要形成了中统五侠河组黏板岩和灰岩为主的地层(硒含量均值 0.03 mg/kg)，中志留系后未见有沉积记录^[28]。

研究区不同地层时代岩石硒含量结果(表 2)表明，寒武系岩石硒含量均值最高 9.65 mg/kg，志留系

硒含量 5.51 mg/kg, 震旦系硒含量 3.72 mg/kg, 奥陶系硒含量 0.92 mg/kg; 不同岩组平均硒含量从大到小依次为: 鲁家坪组、斑鸠关组、灯影组、洞河群、南沱组、箭竹坝组、毛坝关组、黑水河组、陡山沟组、高桥组、八卦庙组、耀岭河群、梅子垭组、权河口组、五侠河组, 其中震旦系上统灯影组、寒武系下统鲁家坪组和志留系下统斑鸠关组岩石硒含量均值明显高于其他组岩石。

2.2.3 不同岩性岩石硒含量 采集岩石样品中变质岩平均硒含量 4.93 mg/kg, 沉积岩平均硒含量 2.27 mg/kg, 岩浆岩平均硒含量 1.43 mg/kg(表 2)。其中黄铁矿和石煤硒含量均值最高, 分别可达 42.59、25.48 mg/kg。黄铁矿主要位于鲁家坪组中, 是高硒区岩石中硒的主要载体之一, 紫阳县双安镇闹热村出露有大面积的富含黄铁矿的凝灰质岩石。研究区 85% 的石煤产于斑鸠关组粗面岩旁侧的碳质板岩中, 其余的产于斑鸠关组、陡山沟组的正长斑岩、辉绿岩脉附近的碳质板岩或者构造碳化带中。

变质岩中板岩硒含量最高 6.53 mg/kg, 白云岩硒含量 4.82 mg/kg, 千枚岩硒含量 2.57 mg/kg, 片岩硒含量最低 0.12 mg/kg。板岩中组成成分和含碳量不同硒含量差异很大: 含碳硅质板岩硒含量 19.54 mg/kg, 碳质板岩硒含量 15.23 mg/kg, 含碳板岩硒含量 13.68 mg/kg, 硅质板岩硒含量 1.31 mg/kg, 钙质板岩硒含量 0.36 mg/kg, 粘板岩硒含量 0.35 mg/kg, 一般板岩硒含量 0.11 mg/kg, 砂质板岩硒含量最低 0.08 mg/kg, 板岩硒含量与碳含量呈正线性相关^[12]。

沉积岩中硅质岩硒含量最高 10.55 mg/kg, 灰岩和砂岩硒含量低, 均值分别为 0.57、0.11 mg/kg。其中一般硅质岩硒含量 13.41 mg/kg, 含碳硅质岩硒含量 12.55 mg/kg, 相差不大。

岩浆岩中辉绿岩平均硒含量 0.34 mg/kg, 辉长岩平均硒含量 0.04 mg/kg, 粗面岩平均硒含量 0.1 mg/kg, 正长斑岩平均硒含量 8.27 mg/kg, 在高坪镇断层带与含碳板岩接触的正长斑岩硒含量可达 16.29 mg/kg。

2.2.4 高硒岩石分布 对照研究区岩石硒含量统计表(表 2)和地层岩石分布图(图 2), 安康市南部一系列 NW—SE 走向多次重复出现的地层和岩脉中, 志留系下统斑鸠关组主要岩性为黑色碳质板岩、碳硅质板岩与灰色—灰黑色粗面岩、粗面质凝灰岩、粗面质火山角砾岩互层, 夹灰岩透镜体, 产石煤及板材, 自北向南沿 NW—SE 重复出现 2 条大的条带: 北部穿过汉阴县汉阳镇, 紫阳县汉王镇、焕古镇、双安镇、

蒿坪镇, 到汉滨区洪山镇, 以及平利县三阳镇、大贵镇和城关区; 中部穿过紫阳县红椿镇、向阳镇、高桥镇、双桥镇、洄水镇, 岚皋县堰门镇、民主镇、石门镇、四季镇、城关镇、孟石岭镇。

寒武系下统鲁家坪组主要岩性为: 上段是灰黑色含碳板岩夹硅质岩条带, 产石煤, 下段是灰黑色中—厚层状硅质岩, 上部为灰黑色碳硅质板岩夹薄层硅质岩。自北向南沿 NW—SE 重复出现 3 条小的条带: 北部穿过紫阳县汉王镇、焕古镇、双安镇, 到汉滨区洪山镇; 中部穿过紫阳县洞河镇, 岚皋县佐龙镇、双龙镇, 到平利县三阳镇、大贵镇; 南部穿过紫阳县瓦庙镇、麻柳镇、毛坝镇、高滩镇、界岭镇, 岚皋县孟石岭镇, 平利县八仙镇、正阳镇, 到镇坪县曙坪镇、钟宝镇、华坪镇。

震旦系上统灯影组主要以白云岩夹灰岩和板岩, 主要分布于紫阳县南部瓦庙镇、毛坝镇、麻柳镇, 岚皋县佐龙镇、城关镇、民主镇, 平利县三阳镇、大贵镇。

对照土壤硒含量分布(图 4), 硒过剩土壤主要分布于震旦系上统灯影组、寒武系下统鲁家坪组和志留系下统斑鸠关组岩层之上。

2.3 岩石—土壤硒含量关系

在安康市南部大巴山区, 从紫阳县、岚皋县自北向南按照不同地层时代及岩性采集岩石和对应表层土壤 96 组, 统计不同时代地层和岩脉上发育的土壤硒含量, 其在 0.02 ~ 37.09 mg/kg, 变异系数 1.96, 均值 2.96 mg/kg。对 96 组岩石及对应表层土壤硒含量进行相关分析(图 5), 可以看到, 岩石、土壤硒含量表现出强烈的正相关性, R^2 达 0.66, $P < 0.01$, 表明表层土壤中硒主要来源于岩石, 土壤硒表现出良好的成土母质继承性^[15-17]。震旦系上统灯影组含硒量高的碳质板岩, 寒武系下统鲁家坪组含硒量高的黄铁矿、含碳板岩、碳质板岩、硅质板岩、含碳硅质岩、硅质岩和志留系下统斑鸠关组硒量高的石煤、含碳板岩、含碳硅质板岩是硒过剩土壤的主要来源。

2.4 讨论

硒中毒事件最早于 20 世纪 80 年代在紫阳县发现。雒昆利^[10]研究发现, 安康市紫阳县双安镇闹热村硒中毒区出露的地层主要为晚震旦世和早寒武世鲁家坪组的富硒高硫黄铁矿化黑色碳质硅质板岩和黄铁矿化火山凝灰岩, 硒含量 10 ~ 56 mg/kg。后来经过安康市土壤硒资源普查发现, 高硒区主要分布在安康市南部, 本研究重点以安康市南部大巴山区为研究对象, 发现土壤硒含量 > 3 mg/kg 的硒过剩土壤不

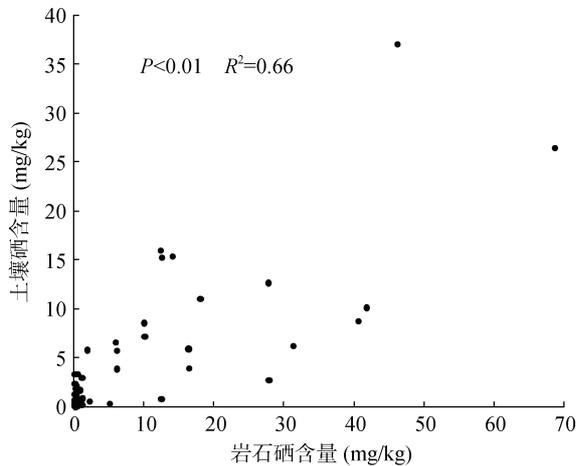


图 5 岩石和土壤中硒含量关系

Fig. 5 Relationship between Se contents in rock and soil

仅在紫阳县双安镇分布,在其他县区也有分布,其中紫阳县双安镇硒过剩土壤对应的地层与雒昆利^[10]研究结果一致,同时发现震旦系上统灯影组和志留系下统斑鸠关组岩层上也发育有硒过剩土壤。根据研究区地质成因发现鲁家坪组和斑鸠关组地层形成于两期快速沉降的海侵阶段,以稳定还原沉积为主,灯影组地层形成于深水沉积环境中,且斑鸠关组火山活动强烈,硒是火山喷气的主要元素,中新元古代和早志留系的火山活动给盆地带来了大量的硒,快速沉积的深水环境底部缺氧,沉积物不易被分解,利于硒的富集,藻类和黏土的吸附作用也使硒在本区地层中富集^[11-12]。并且在研究过程中发现,处于断裂带的碳质板岩、正长斑岩硒含量高,断裂构造运动及侵入岩蚀变对岩石硒含量的影响还需进一步研究。

3 结论

1) 安康市南部大巴山区土壤硒含量均值 0.84 mg/kg, 高于全国和陕西省均值, 变化大, 分布整体以适量和高硒为主, 在两条 NW—SE 向的高硒带存在硒过剩土壤, 面积 75.79 km², 占研究区面积的 0.91%, 呈斑块、斑点状分布于紫阳县的双安镇、汉王镇、焕古镇、洞河镇、蒿坪镇、瓦庙镇、麻柳镇、毛坝镇、高滩镇、界岭镇, 岚皋县佐龙镇、城关镇, 镇坪县城关镇, 其中紫阳县双安镇、汉王镇、焕古镇交界处及麻柳镇和岚皋县佐龙镇硒过剩土壤分布集中、面积较大。

2) 安康市南部大巴山区岩石硒含量均值 5.83 mg/kg, 变幅大, 处于深水沉积环境下的震旦系上统灯影组和两期大规模海侵阶段的寒武系下统鲁

家坪组和志留系下统斑鸠关组且富含有机质的岩石硒含量均值明显高于其他岩组; 三大岩类平均硒含量自大到小为变质岩、沉积岩、岩浆岩, 板岩、硅质岩、白云岩、正长斑岩硒含量较高, 尤其黄铁矿和石煤硒含量更高; 板岩硒含量与含碳量有明显关系, 在断层带与含碳板岩接触的正长斑岩硒含量较高。

3) 岩石、土壤硒含量表现出强烈的正相关性, 土壤硒主要来源于岩石。震旦系上统灯影组含硒量高的碳质板岩, 寒武系下统鲁家坪组含硒量高的黄铁矿、含碳板岩、碳质板岩、硅质岩、含碳硅质岩、硅质岩和志留系下统斑鸠关组硒量高的石煤、含碳板岩、含碳硅质板岩是硒过剩土壤的主要来源。

参考文献:

- [1] Khan K U, Zuberi A, Fernandes J B K, et al. An overview of the ongoing insights in selenium research and its role in fish nutrition and fish health[J]. *Fish Physiology and Biochemistry*, 2017, 43(6): 1689–1705.
- [2] Hosnedlova B, Kepinska M, Skalickova S, et al. A summary of new findings on the biological effects of selenium in selected animal species-A critical review[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2017, 18(10): 2209.
- [3] 谭见安. 环境生命元素与克山病: 生态化学地理研究[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 1996.
- [4] 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.
- [5] Lv Y Y, Yu T, Yang Z F, et al. Constraint on selenium bioavailability caused by its geochemical behavior in typical Kaschin-Beck disease areas in Aba, Sichuan Province of China[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 493: 737–749.
- [6] Shi Z M, Pan P J, Feng Y W, et al. Environmental water chemistry and possible correlation with Kaschin-Beck Disease (KBD) in northwestern Sichuan, China[J]. *Environment International*, 2017, 99: 282–292.
- [7] Rayman M P. The importance of selenium to human health[J]. *The Lancet*, 2000, 356(9225): 233–241.
- [8] Wedepohl K H. The composition of the continental crust[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(7): 1217–1232.
- [9] Dinh Q T, Cui Z W, Huang J, et al. Selenium distribution in the Chinese environment and its relationship with human health: A review[J]. *Environment International*, 2018, 112: 294–309.
- [10] 雒昆利. 陕南硒中毒区地层时代的厘定[J]. *地质论评*, 2003, 49(4): 383–388.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 梅紫青. 我国发现的两个高硒区[J]. *中国地方病学杂志*, 1985, 4(4): 61–66.
- [14] 王浩东, 张建东, 谢娟平, 等. 安康地区土壤硒资源分布规律研究[J]. *安康学院学报*, 2013, 25(6): 8–11.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] 张建东, 王丽, 赫栗涛, 等. 岚皋县岩石、土壤和农产品中硒分布规律研究[J]. *土壤通报*, 2022, 53(1): 195–203.
- [18] 张志敏, 晁旭, 任蕊, 等. 浅析安康西部地区土壤硒与地层的关系[J]. *西部资源*, 2020(6): 40–41, 44.
- [19] 中华人民共和国农业部. 土壤中全硒的测定: NY/T 1104—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [20] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. 食品中硒的测定: GB 5009.93—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [21] 王政权. 地统计学及在生态学中的应用[M]. 北京: 科学出版社, 1999.
- [22] 汤国安, 杨昕. ArcGIS 地理信息系统空间分析实验教程[M]. 北京: 科学出版社, 2006.
- [23] Pan Z P, He S L, Li C J, et al. Geochemical characteristics of soil selenium and evaluation of Se-rich land resources in the central area of Guiyang City, China[J]. *Acta Geochimica*, 2017, 36(2): 240–249.
- [24] 陈代中, 任尚学, 李继云. 陕西地区土壤中的硒[J]. *土壤学报*, 1984, 21(3): 247–257.
- [25] 中华人民共和国国土资源部. 土地质量地球化学评价规范: DZ/T 0295—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [26] Matos R P, Lima V M P, Windmüller C C, et al. Correlation between the natural levels of selenium and soil physicochemical characteristics from the Jequitinhonha Valley (MG), Brazil[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2017, 172: 195–202.
- [27] 郑宝山, 洪业汤, 赵伟, 等. 鄂西的富硒碳质硅质岩与地方性硒中毒[J]. *科学通报*, 1992, 37(11): 1027–1029.
- [28] 陕西师范大学地理系《安康地区地理志》编写组. 陕西安康地区地理志[M]. 西安: 陕西人民出版社, 1986.