

DOI: 10.13758/j.cnki.tr.2021.06.026

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. 土壤, 2021, 53(6): 1309–1317.

# 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<sup>①</sup>

伍健莹<sup>1</sup>, 付伟<sup>1,2\*</sup>, 蔡倩<sup>1</sup>, 赵芹<sup>1</sup>, 王永珊<sup>1</sup>, 邵亚<sup>1</sup>, 罗鹏<sup>1,3</sup>, 覃建勋<sup>4</sup>

(1 桂林理工大学地球科学学院, 广西桂林 541004; 2 广西有色金属隐伏矿床勘查及材料开发协同创新中心, 桂林理工大学, 广西桂林 541004; 3 广西壮族自治区自然资源厅, 南宁 530028; 4 广西地质调查院, 南宁 530023)

**摘要:** 选择广西北海涠洲岛作为研究区, 网格化采集涠洲岛表层土壤样品 106 件、成土母岩 16 件, 对亚热带环境下火山岩海岛土壤硒元素空间分布特征及赋存形态进行研究, 并探讨其影响机制。结果表明, 涠洲岛表层土壤中全硒自然变化范围为 0.005 ~ 0.567 mg/kg, 平均为 0.287 mg/kg, 足硒和富硒土壤占全岛总面积的 70.87%。涠洲岛表层土壤中硒赋存形态的分布规律为: 残渣态(78.06%) > 有机结合态(10.58%) > 酸溶态(7.76%) > 可交换态(2.86%) > 水溶态(0.74%)。不同成土母岩的全硒含量有显著差异, 全硒含量最高的是火山碎屑岩, 其次是玄武岩和含生物碎屑海滩沉积物。成土母岩与其相应土壤中全硒含量变化具有很好的套合性, 全硒含量由火山碎屑岩、玄武岩和含生物碎屑海滩沉积物发育的土壤中依次递减。火山岩风化土壤中硒元素的富集主要归因于对火山岩高背景硒含量的继承, 同时硒元素在表生演化过程中容易被火山岩土壤中的铁、铝氧化物和有机质(OM)吸附。这种由火山岩风化形成的富硒土壤对海岛土地资源农业开发利用具有积极意义。

**关键词:** 海岛; 火山岩; 土壤硒; 富硒机制

**中图分类号:** S153.6; P595 **文献标志码:** A

## Spatial Differentiation and Enrichment Mechanism of Selenium in Volcanic Island Soils —A Case Study of Weizhou Island, Guangxi Province

WU Jianying<sup>1</sup>, FU Wei<sup>1,2\*</sup>, CAI Qian<sup>1</sup>, ZHAO Qin<sup>1</sup>, YU Yongshan<sup>1</sup>, SHAO Ya<sup>1</sup>, LUO Peng<sup>1,3</sup>, QIN Jianxun<sup>4</sup>

(1 School of Earth Science, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi 541004, China; 2 Collaborative Innovation Center for Exploration and Material Development of Guangxi Hidden Metal Deposits, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi 541004, China; 3 Guangxi Zhuang Autonomous Region Department of Natural Resources, Nanning 530028, China; 4 Guangxi Institute of Geological Survey, Nanning 530023, China)

**Abstract:** In this paper, Weizhou Island in Beihai, Guangxi was selected as the study area to investigate the spatial distribution of selenium (Se) in volcanic soil under subtropical environment and to explore its influencing mechanism. A total of 106 topsoil samples and 16 parent material samples were collected with gridding design and the content and distribution of soil Se and their relationships with parent materials and soil other properties were analyzed. The results showed that the total Se in the topsoils of Weizhou Island ranged from 0.005 to 0.567 mg/kg with a mean of 0.287 mg/kg, and 70.87% of the total island area was covered with Se-sufficient and Se-rich soils. The contents of Se various forms in the topsoils of Weizhou Island were as follows: residual (78.06%) > organic compound (10.58%) > acid soluble (7.76%) > exchangeable (2.86%) > water soluble (0.74%). Total Se content of the different parent rocks varied significantly, highest in volcanoclastic rocks, followed by basalt and beach sediments with biological debris. The variation of total Se content in parent rocks and their corresponding soils were well matched, and Se content in the soil weathered was highest in volcanoclastic rock, then followed by basalt and beach sediments with biological debris. Soil Se enrichment of volcanic rocks was mainly attributed to the inheritance of the high background Se content of volcanic rocks, and Se was easily absorbed by Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and OM (organic matter) in volcanic soils during epigenetic

<sup>①</sup>基金项目: 国家自然科学基金重大研究计划培育项目(91962107)、广西自然科学基金创新研究团队项目(2020GXNSFGA297003)和广西自然科学基金面上项目(2019JJA150083)资助。

\* 通讯作者(fuwei@glut.edu.cn)

作者简介: 伍健莹(1996—), 女, 湖南石门人, 硕士研究生, 主要研究方向为环境地球化学。E-mail: wjy1222@glut.edu.cn

evolution. Se-rich soil formed by the weathering of volcanic rocks is of positive significance for the agricultural exploitation of island land resources.

**Key words:** Island; Volcanic rock; Soil selenium; Enrichment mechanism

海岛作为一种与其他陆地系统及相关环境因素隔离的区块有其独特的研究价值,海岛土壤作为衡量海岛生态系统的功能与潜在变化的基本指标,承担养分贮存和交换的任务,可通过调节资源供给与分配影响生态系统内的物种组成和群落动态制约生态系统的演替过程,还能为重大环境变化提供早期预警指示<sup>[1]</sup>。研究海岛土壤为了解当地土壤的形成、生态系统的演变、资源的有效利用及经济的发展提供重要指示作用,有助于识别人类面临的潜在风险及岛上居民生产食物的需求<sup>[2-3]</sup>。探究海岛土壤中元素空间分异特征可以帮助人们更加科学合理地开发利用海岛土地资源、保护海岛生态环境。

硒(Se)是一种对环境有重大影响的化学元素,其基本浓度和毒性浓度之间的差异非常小,人体日摄入量需控制在一定的范围内才能发挥其有益效果(40 ~ 400  $\mu\text{g}/\text{d}$ )<sup>[4]</sup>。硒元素在不同的环境(岩石、土壤、水体、大气、植物等)下具有不同的地球化学特征,土壤中硒元素行为是地球生态系统中硒循环的基础,土壤中硒含量决定了植物和水中硒的水平从而决定了人类的摄入量<sup>[5]</sup>,为了预防硒缺乏和改善人类硒状况,需要了解土壤中硒的富集状况及成土环境对硒的影响机制<sup>[6]</sup>。大量研究表明,植物对硒的吸收和积累不仅取决于土壤中全硒的含量,还取决于土壤中硒元素的赋存形态<sup>[7]</sup>,了解土壤硒的赋存形态及其环境行为能够对科学管控富硒土壤资源、有效利用富硒土地资源及改良低硒土壤提供理论依据。

目前针对硒元素研究大多集中在陆内区域<sup>[8-9]</sup>,鲜有针对海岛与火山背景下的土壤中硒元素及其赋存形态的研究。海洋被认为是陆地生态系统硒的重要来源,已有研究发现靠近海洋的地区中土壤硒元素的供应往往更充足<sup>[10]</sup>,且在海洋的影响下,海岛生态系统兼具陆地和海洋双重特征,探讨其土壤硒元素地球化学特征有助于理解海岛成土过程<sup>[11]</sup>。广西北海涠洲岛是中国地质年龄最年轻的火山岛,也是广西最大的海岛,本文通过对涠洲岛表层土壤硒元素地球化学研究,旨在确定土壤硒含量及空间分布,描述硒的赋存形态;分析土壤硒含量与火山岩的关系;揭示涠洲岛火山岩风化成土过程中硒元素的富集机制,为科学管理和有效利用富硒土地资源提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区概况

广西北海涠洲岛位于广西壮族自治区北海市南面 48 km 的海面上,宽 5.5 km,长 7.5 km,呈椭圆形,全岛面积约 24.74  $\text{km}^2$ ,是中国北部湾唯一的大岛,也是中国最年轻的火山岛。岛上地貌特征南部沿岸主要为海蚀地貌,北部沿岸主要为海积地貌,且岛上不同程度存有火山活动的遗迹。涠洲岛总体地势南高北低,自南向北缓缓倾斜,海拔在 100 m 以下(平均海拔为 20 ~ 40 m)。涠洲岛地处北热带区域,气候温和,属南亚热带海洋性季风气候,年平均气温 23.0  $^{\circ}\text{C}$ ,太阳辐射年总量为 128  $\text{kcal}/\text{cm}^2$ ,雨量充裕,年均降水量 1 394 mm,有利于出露岩石发生强烈风化<sup>[3,12-13]</sup>。结合 2015 年涠洲岛土地利用变更调查成果与现场调查,涠洲岛土地利用类型以农用地为主,其中耕地集中分布于涠洲岛东北部,园地主要分布于涠洲岛中部和南部,林地主要分布在涠洲岛北部与南部沿海,未利用地多为裸地及其他草地,分布于涠洲岛沿海海滩<sup>[14]</sup>。

在地质背景上,涠洲岛大地构造分区属于南海盆地北部湾拗陷区,处于中部拗陷的北部,也处于欧亚板块、太平洋板块、印澳板块共同作用的范围内。此外,其所处区域已被确认为是南海地幔热柱活动的范围,而地幔热柱的作用是涠洲岛深源玄武岩浆形成和喷出的主要原因之一。涠洲岛地层属第四纪火山活动形成的火山岩,地质构造经历了长期复杂的演变过程,根据涠洲岛火山岩岩相特征及火山岩地层的层序关系,将其造岛历史划分为 4 个火山活动时期,按时间从早到晚分别为早更新世湛江组( $Q_{1z}$ )、中更新世石崩岭组( $Q_{2s}$ )、晚更新世湖光岩组( $Q_{3h}$ )和全新统( $Q_4$ ),其中除最早期的湛江组火山岩系( $Q_{1z}$ )淹没于海平面以下外,其他较年轻的火山岩地层在岛内均有出露,成土母质主要为玄武岩、火山碎屑岩和含生物碎屑海滩沉积物,经风化作用形成了以砖红壤为代表的地带性土壤(图 1)<sup>[12,15-16]</sup>。

### 1.2 样品采集与分析

土样采样范围为整个涠洲岛,表层土壤样点(0 ~ 20 cm)采用网格法(500 m  $\times$  500 m)完成土样采集(共 106 件),采样时注重避免点源污染,以减少受人类

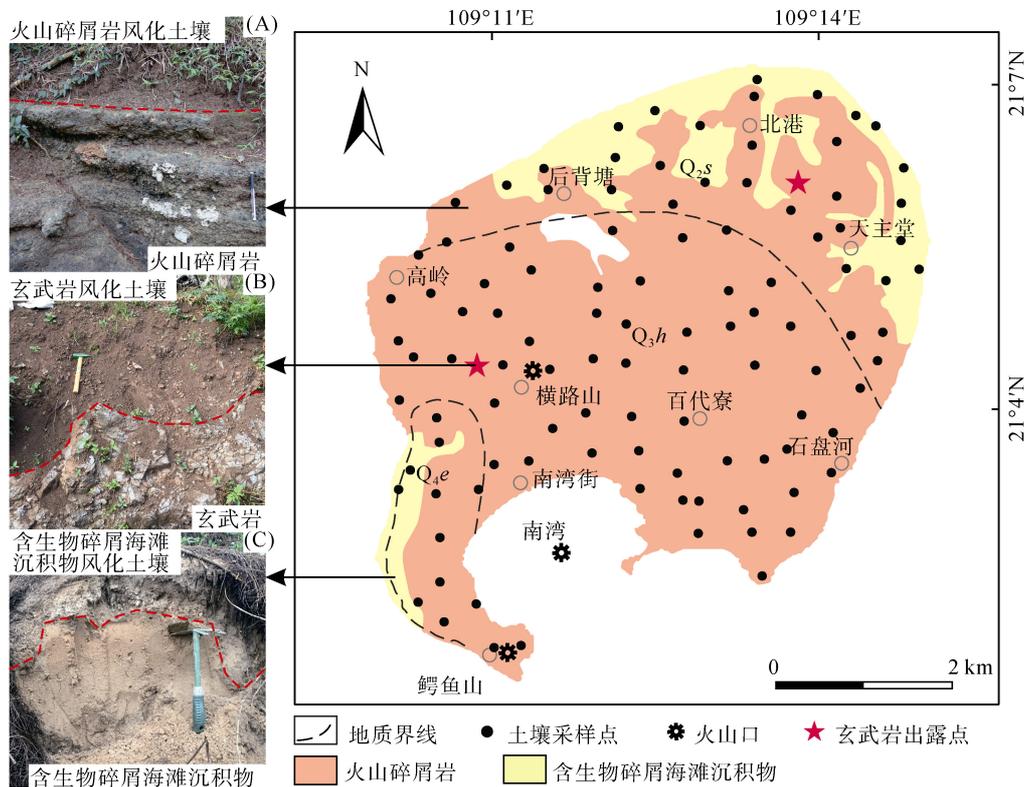


图 1 研究区地质简图及采样点分布

Fig.1 Geological sketch of study area and distribution of sampling points

活动的影响，用 GPS 仪对采样点位置进行定位，详细记录采样点经纬度及相关环境状况(图 1)。在采集土壤样品的相同位置下采集岛内具代表性的新鲜的岩石样品(共 16 件)。所有采集的土壤样品在常温下自然风干，去除其中植物根系和大块砾石等杂质，保证无污染的情况下，在样品加工室研磨至过 10 目、100 目和 200 目尼龙筛以测试它们的不同理化参数。采集的岩石样品用去离子水清洗干净，然后在室温下干燥，干燥的岩石粉碎后过 200 目尼龙筛。最后将样品保存在封口袋中放置于干燥器皿中，以备后续分析。样品的采集、运输、加工均严格参照土地质量地球化学评价规范(DZ/T 0295—2016)<sup>[17]</sup>执行。

样品分析由桂林理工大学广西隐伏金属矿产勘查重点实验室承担，并严格按照《生态地球化学评价样品分析技术要求(试行)》(DD2005—2003)<sup>[18]</sup>进行有关分析方法和检出限要求完成。土壤和岩石全硒的测定：精确称量风干、过筛 200 目的样品 0.2 g( $\pm 0.0005$  g)，加入使用 HF、HNO<sub>3</sub> 和王水的混合物反复溶解样品，恒温水浴直到溶液清澈<sup>[8]</sup>，将 Se<sup>6+</sup>还原为 Se<sup>4+</sup> 进行测定(使用化学试剂的纯度规格均为优级纯)；土壤硒形态的测试采用吴少尉等<sup>[19]</sup>对土

壤硒形态连续浸提方法研究中提出的五步浸提法，将土壤中硒划分为 5 种形态：水溶态、可交换态、酸溶态(碳酸盐及铁锰氧化物结合态)、有机结合态、残渣态进行测定。样品的全硒与形态硒均采用氢化物发生-无色散原子荧光光度法(HG-AFS)测定，并加入空白及国家标准物质(土壤 GSS-4)进行分析控制，测试仪器为北京海光 AFS-9700 原子荧光光度计，检出限为 0.02  $\mu\text{g/L}$ 。pH 采用玻璃电极法测定；土壤有机质(organic matter, OM)含量用重铬酸钾-硫酸硝化法测定；主量元素采用 X 射线荧光光谱法(XRF)测试。

### 1.3 参数统计与图件编制

为确保数据准确性，本文采用拉依达准则进行异常值和缺失值的剔除，剔除后的土壤样点为 103 件。借助 SPSS 21.0 软件对土壤样点数据进行描述性统计分析、相关性分析和多元线性回归分析。硒含量空间分布图使用 ArcGIS 10.2 软件，应用反距离权重插值法(IDW)生成。

本文使用硅铁铝率(Saf)来说明土壤的风化程度，其差异也可以说明土壤中黏粒及铁、铝等物质的迁移或富集情况<sup>[20]</sup>，计算方法如下：

$$\text{Saf} = \text{SiO}_2 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3) \quad (1)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 涠洲岛土壤全硒空间分异特征及赋存形态

研究区土壤全硒的测定,使用土壤标准参考物质 GSS-4 对其进行控制。GSS-4 的全硒测定值为 0.665 mg/kg,与推荐值(0.64 ± 0.18 mg/kg)基本一致,说明测试结果可靠。涠洲岛表层土壤全硒含量平均为 0.287 mg/kg,接近中国土壤中相应的背景值(0.290 mg/kg)<sup>[21]</sup>,变幅为 0.005 ~ 0.567 mg/kg;变异系数为 40.07%,属于中等变异。土壤硒服从近似正态分布,符合地统计学分析要求(表 1)。

研究表明,铁铝氧化物等主量元素、理化性质和 风化程度与硒元素的关系密切<sup>[22]</sup>,因此有必要对研究区土壤的各个参数进行分析(表 1)。表层土壤中 SiO<sub>2</sub> 的含量最高,为 290.0 ~ 908.0 g/kg,平均值为

633.2 g/kg; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量为 4.0 ~ 164.8 g/kg,平均值为 94.3 g/kg,仅次于 SiO<sub>2</sub>; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量为 1.1 ~ 144.4 g/kg,平均值为 83.4 g/kg; SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的平均含量之和为 810.9 g/kg,表明研究区土壤矿物主要以硅酸盐(铝硅酸盐、铁硅酸盐)为主; CaO 含量为 1.7 ~ 382.1 g/kg,均值为 47.3 g/kg; K<sub>2</sub>O、TiO<sub>2</sub> 和 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的含量普遍低于 20 g/kg。研究区表层土壤 OM 含量为 2.7 ~ 31.5 g/kg,平均值为 16.2 g/kg; pH 范围为 5.14 ~ 8.83,平均值为 7.71,呈碱性。研究区土壤的 Saf 范围为 1.61% ~ 58.96%,平均为 6.44%,说明研究区土壤总体经历了强烈的化学风化过程。其中火山岩区表层土壤的铁、铝氧化物含量与有机质含量要明显高于含生物碎屑海滩沉积物区表层土壤,风化程度也要强于含生物碎屑海滩沉积物区表层土壤。

表 1 涠洲岛表层土壤含硒量、主量元素、理化性质和 风化参数的描述性统计

Table 1 Descriptive statistics of Se content, major elements, physicochemical properties and weathering parameters in topsoils of Weizhou Island

指标	火山岩区表层土壤					含生物碎屑海滩沉积物区表层土壤					研究区表层土壤		
	极小值	极大值	平均值	标准差	变异系数(%)	极小值	极大值	平均值	标准差	变异系数(%)	平均值	标准差	变异系数(%)
全硒(mg/kg)	0.021	0.567	0.295	0.107	36.34	0.005	0.220	0.066	0.063	90.77	0.287	0.115	40.07
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/kg)	15.5	144.4	92.1	25.4	27.61	1.1	108.2	38.0	36.4	95.91	83.4	34.1	40.89
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/kg)	11.9	164.8	104.0	21.9	27.60	4.0	128.8	44.1	45.2	102.58	94.3	38.8	41.14
CaO(g/kg)	2.5	104.3	26.6	26.8	100.83	1.7	382.1	142.6	145.3	101.84	47.3	77.6	164.19
SiO <sub>2</sub> (g/kg)	336.6	820.6	638.9	79.8	12.49	290.0	908.0	609.4	202.0	33.14	633.2	108.4	17.12
TiO <sub>2</sub> (g/kg)	2.1	26.6	16.5	4.6	27.81	0.2	19.2	6.4	6.7	104.66	14.9	6.2	41.79
K <sub>2</sub> O(g/kg)	1.6	16.6	5.0	2.5	49.35	0.6	4.8	2.0	1.3	62.90	4.5	2.6	56.64
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (g/kg)	0.9	7.2	1.9	1.1	54.61	0.5	1.8	1.0	0.4	40.41	1.8	1.0	58.27
Saf(%)	1.61	22.80	3.84	2.70	70.39	2.60	58.96	19.57	17.15	87.61	6.44	9.35	145.24
pH	5.14	8.66	7.66	0.59	7.66	6.32	8.83	7.93	0.71	8.92	7.71	0.63	8.11
OM(g/kg)	2.7	31.5	16.9	6.1	36.07	3.6	16.3	9.4	4.3	45.45	16.2	06.5	39.85

根据硒生态景观分级标准对研究区表层土壤全硒含量进行划分与评价<sup>[23]</sup>,将土壤全硒含量划分为硒缺乏(<0.125 mg/kg)、潜在缺硒(0.125 ~ 0.175 mg/kg)、足硒(0.175 ~ 0.40 mg/kg)、富硒(0.40 ~ 3.0 mg/kg)和硒中毒(>3.0 mg/kg)5 个等级。研究区表层土壤样品中足硒和富硒的样品分别有 58 件和 15 件,占比为 56.31% 和 14.56%,分布面积较大;而低硒和缺硒土壤仅在研究区呈小面积分布,分别占 11.65% 和 17.48%(表 2)。总体看来,涠洲岛表层土壤属于足硒、富硒土壤。

为了直观反映涠洲岛土壤全硒空间分布特征,利用土壤样品的测试数据,采用反距离加权法(IDW)进行插值,得出研究区土壤全硒地理分布图(图 2)。由图

表 2 涠洲岛表层土壤全硒含量不同级别面积占比

Table 2 Area percentages of different Se content levels in topsoil of Weizhou Island

土壤范畴	硒含量阈值(mg/kg)	硒效应	样点数	面积占比(%)
缺硒	≤0.125	硒缺乏	18	17.48
边缘	0.125 ~ 0.175	潜在缺硒	12	11.65
中等	0.175 ~ 0.40	足硒	58	56.31
高硒	0.40 ~ 3.0	富硒	15	14.56
过量	≥3.0	硒中毒	0	0.00

2 可知,涠洲岛土壤全硒含量具明显的空间差异性,整体上土壤中全硒含量较高,部分地区全硒含量超过 0.40 mg/kg(富硒土壤划分值),可见一分布于南部火山碎屑岩区域的富硒区。

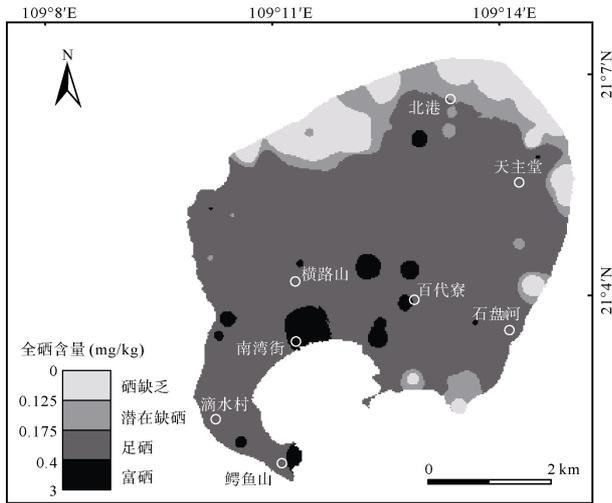


图 2 涠洲岛表层土壤全硒分布特征图

Fig. 2 Distribution of Se content in topsoil of Weizhou Island

将研究区表层土壤样品每间隔 1 件样品测试 1

件, 保证其均匀分布, 共对 52 件表层土壤样品中硒的赋存形态进行测试。采用五步连续浸提法提取并分析了涠洲岛表层土壤硒的赋存形态<sup>[19]</sup>, 各形态硒的回收率为 100.22%, 说明测试方法可靠。研究区土壤的硒形态分析结果表明, 水溶态硒平均为 0.002 mg/kg, 占全硒含量的 0.74%; 可交换态硒平均为 0.008 mg/kg, 占全硒含量的 2.86%; 酸溶态包括碳酸盐及铁锰氧化物结合态, 样品中酸溶态硒平均为 0.022 mg/kg, 占全硒含量的 7.76%; 有机结合态硒平均为 0.030 mg/kg, 占全硒含量的 10.58%; 残渣态硒平均为 0.222 mg/kg, 占全硒含量的 78.06%(表 3)。涠洲岛表层土壤中硒赋存形态的分布规律为: 残渣态为涠洲岛表层土壤样品中硒元素的主要赋存形态, 其占比接近全硒含量的 80%, 有机结合态(10.58%)、酸溶态(7.76%)、可交换态(2.86%)、水溶态(0.74%)含量占比依次降低。

表 3 涠洲岛表层土壤各形态硒含量平均值(mg/kg)及占全硒的百分比

Table 3 Mean contents of various Se forms (mg/kg) and percentages of total Se in topsoils of Weizhou Island

水溶态		可交换态		酸溶态		有机结合态		残渣态	
平均值	百分比(%)								
0.002	0.74	0.008	2.86	0.022	7.76	0.030	10.58	0.222	78.06

## 2.2 成土母岩对土壤硒的控制作用

作为土壤中硒的主要来源,成土母岩通常被认为在确定土壤硒水平方面起着基础性作用。诸多研究认为,成土母质硒含量高低是导致土壤全硒含量高低的主要原因<sup>[24-25]</sup>。

涠洲岛成土母岩多为火山碎屑岩,横路山火山口附近有小面积玄武岩出露,靠海分布有含生物碎屑海滩沉积物(图 1)。将涠洲岛不同岩性岩石及其对应区块土壤中硒含量进行统计(表 4),3 种不同母质中硒含量平均为 0.136 mg/kg,高于中国岩石平均值(0.058 mg/kg)<sup>[26]</sup>,其中火山碎屑岩中硒含量(0.170 mg/kg)>玄武岩(0.136 mg/kg)>含生物碎屑海滩沉积物(0.044 mg/kg)。根据成土母岩类型的不同,将研究区划分为

火山碎屑岩区、玄武岩区和含生物碎屑海滩沉积物区进行土壤硒含量统计(表 4),发现对应区域的土壤全硒也具有类似的变化规律:火山碎屑岩土壤全硒(0.304 mg/kg)>玄武岩土壤全硒(0.224 mg/kg)>含生物碎屑海滩沉积物土壤全硒(0.086 mg/kg),指示成土母岩与相应土壤全硒含量变化具有很好的套合性,即土壤中全硒的分布均大体反映了成土原始母岩的特征。

涠洲岛富硒土壤发育区主要分布于火山岩区,正由于涠洲岛土壤对火山岩中硒元素的继承性,使其整体上易形成具有较高硒含量的土壤,由此导致了岛内土壤硒空间分布区块差异的基本格局。Sun 等<sup>[27]</sup>认为海洋排放的气态硒通过大气传输沉积是表层土壤中硒元素的主要来源,且越靠近海洋所受到的沉降硒越

表 4 涠洲岛不同成土母岩及其对应区块土壤中硒含量(mg/kg)

Table 4 Se contents in different parent rocks and corresponding weathered soils in Weizhou Island

成土母岩	岩石全硒			土壤全硒	
	平均值±标准差(mg/kg)	变幅(mg/kg)	富集系数	平均值±标准差(mg/kg)	变幅(mg/kg)
玄武岩	0.136 ± 0.049	0.080 ~ 0.233	0.615 ~ 1.792(1.047)	0.224 ± 0.019	0.201 ~ 0.262
火山碎屑岩	0.170 ± 0.021	0.072 ~ 0.262	0.551 ~ 2.018(1.312)	0.304 ± 0.011	0.103 ~ 0.567
含生物碎屑海滩沉积物	0.044 ± 0.025	0.003 ~ 0.089	0.020 ~ 0.683(0.339)	0.086 ± 0.079	0.005 ~ 0.266
合计	0.136 ± 0.021	0.003 ~ 0.262	0.020 ~ 2.018(1.047)	0.287 ± 0.115	0.005 ~ 0.567

注:富集系数为岩石硒含量与硒地壳丰度(0.13 mg/kg)的比值<sup>[28]</sup>,括号内为均值。

丰富,但我们研究发现涠洲岛表层土壤中硒元素的空间分异呈不均一性,若表层土壤硒元素的主要来源为大气沉降作用,不可能导致在狭小海岛的表层土壤中出现硒元素空间不均匀的现象,说明海岛土壤中硒元素主要受到成土母岩的制约。

2.3 火山岩海岛土壤硒富集机制

富硒土壤的成因通常为地质高背景、次生富集作用、人为输入及多种作用的叠加<sup>[29]</sup>,涠洲岛富硒和足硒土壤基本为由火山岩发育来的土壤,说明剔除外部输入时,火山母岩是硒元素到土壤的主要来源。土壤中硒的赋存形态也受到岩石风化及一系列次生富集作用影响,为进一步探讨土壤富硒机制,根据成土母岩类型的不同,分别将由不同母岩发育的土壤进行形态硒含量统计(图 3)。结果表明,无论是由何种母岩发育的土壤,残渣态硒都是最主要赋存形态,且火

山岩风化土壤中残渣态硒所占百分比(78.71%)高于含生物碎屑海滩沉积物风化土壤中残渣态硒所占百分比(66.16%)。若不考虑其他因素,随着风化作用的不断进行,硒进入环境中以后还是以残渣态形式稳定存在于矿物晶格中,难以进行迁移和转化。兰叶青等<sup>[30]</sup>研究江苏省土壤中硒形态时发现原土硒主要分布在残渣态上,本研究的结果和前人的研究吻合。将火山岩风化土壤中全硒、各形态硒含量与各土壤参数之间进行 Pearson 相关性分析,结果表明,残渣态硒与土壤全硒呈极显著正相关( $r=0.946, P<0.01$ ),说明土壤中残渣态硒的含量主要受全硒含量控制,体现了硒对母岩的高度继承性(表 5)。研究区表层土壤硒空间分布受母岩控制,火山岩中硒含量直接决定了土壤中硒元素的本底,并影响了土壤中硒元素的赋存形态。

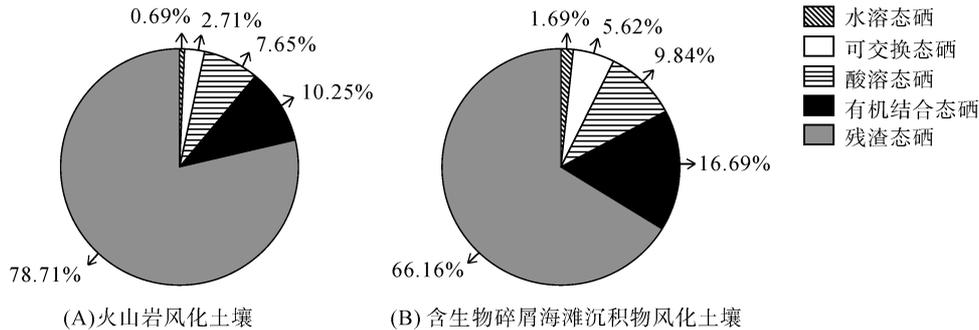


图 3 涠洲岛不同成土母岩风化土壤中各形态硒含量百分比

Fig.3 Content percentages of various Se forms in weathered soils of different orogenic parent rocks in Weizhou Island

表 5 涠洲岛火山岩风化土壤全硒及各形态硒与主量元素、理化性质和风化参数的 Pearson 相关性

Table 5 Pearson's correlation coefficients of total selenium and various forms of selenium with principal elements, physicochemical properties and weathering parameters in Weizhou Island volcanic soil weathered with volcanic rocks

	全硒	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Saf	pH	OM
水溶态硒	0.249	-0.090	-0.090	0.538**	-0.291	-0.043	-0.028	0.477**	-0.100	0.109	0.414**
可交换态硒	0.455**	0.145	0.187	0.024	-0.143	0.310*	-0.129	-0.041	-0.247	0.095	0.295
酸溶态硒	0.696**	0.336*	0.194	-0.164	-0.223	0.214	0.628**	-0.029	-0.365*	-0.060	-0.035
有机结合态硒	0.749**	0.614**	0.609**	-0.242	-0.440**	0.641**	0.275	0.024	-0.642**	-0.324*	0.474**
残渣态硒	0.946**	0.467**	0.432**	-0.103	-0.414**	0.424**	0.392*	0.246	-0.568**	-0.205	0.393*
全硒	1	0.464**	0.402**	-0.184	-0.242*	0.427**	0.300**	0.244*	-0.430**	-0.275*	0.316**

注: \*、\*\*表示相关性达  $P<0.05$  和  $P<0.01$  显著水平。

研究发现,即便是由火山岩发育而来的土壤其硒含量也存在较大差异,说明涠洲岛火山岩在风化成土过程中由于土壤主量元素含量、理化性质和风化程度等的不同,导致土壤中硒元素发生不同程度的次生富集作用。将火山岩区土壤全硒与土壤各变量进行逐步多元线性回归分析,得出多元线性回归拟合方程,认为整体而言土壤中硒元素的富集与 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、OM 和硅

铁铝率(Saf)的关系最为密切(拟合优度  $R^2 = 0.339$ ),该拟合方程 F 检验的相伴概率为 0; 回归系数 t 检验 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的相伴概率为 0.010, OM 的相伴概率为 0, Saf 为 0.042, 均小于 0.05, 说明该拟合方程显著:  
 $Se=0.314 \times Fe_2O_3+0.351 \times OM-0.248 \times Saf+0.085$   
 土壤性质空间异质性是土壤物质经不同程度物理侵蚀或化学风化作用导致的<sup>[31]</sup>, 涠洲岛处在亚热

带地区,为广西积温最高的地方,有利于出露岩石发生强烈风化。脱硅富铁铝化过程是涠洲岛火山岩风化成土的重要环节。赵其国等<sup>[32]</sup>发现,在我国亚热带地区火山岩上发育的土壤其富铁铝化程度均较其他母质强,我们的研究印证了前人的观点。涠洲岛属亚热带季风气候,炎热、干湿交替的特点为海岛火山岩提供了有利的风化环境,海岛火山岩强烈的风化作用伴随着原生矿物风化和脱硅富铁铝化<sup>[12]</sup>。本研究发发现涠洲岛火山岩区土壤硒含量与硅铁铝系数呈极显著负相关关系( $r=-0.430$ ,  $P<0.01$ ),指示硒元素富集程度随着风化作用的持续进行而增大(表 5),风化程度越强烈的海岛土壤中硒含量越高。

涠洲岛火山岩区土壤中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量均高于含生物碎屑海滩沉积物区土壤,指示涠洲岛火山岩在风化后更易形成富铁、铝的土壤(表 1)。相关性分析表明,火山岩区土壤硒元素与  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  之间的吸附力最强( $r=0.464$ ,  $P<0.01$ )(表 5),这是由于  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  独特的结构和优异的性质,对自然环境中的硒具有很强的吸附固定能力,且基本上不受到离子强度的制约而影响它们在土壤中的含量以及迁移能力<sup>[33]</sup>;硒元素与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  之间也呈极显著正相关关系( $r=0.402$ ,  $P<0.01$ )(表 5), $\text{Al}_2\text{O}_3$  不仅可以通过静电引力和置换羟基的方式吸附硒元素,它还作为黏土矿物的主要成分对硒产生吸附作用。但  $\text{Al}_2\text{O}_3$  对硒的吸附不如  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  稳定,商靖敏等<sup>[34]</sup>在研究洋河流域土壤硒时也得出同样的结论,这可能是由于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  对硒的吸附较易被解析下来。结合涠洲岛地质背景,火山岩区土壤中酸溶态硒主要为铁锰氧化物结合态硒,涠洲岛火山岩区土壤中酸溶态硒与全硒含量( $r=0.696$ ,  $P<0.01$ )和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ( $r=0.336$ ,  $P<0.05$ )呈显著正相关(表 5),说明酸溶态硒含量受土壤全硒含量的制约,同时土壤中铁氧化物可通过结合作用影响其变化。但与张艳玲等<sup>[35]</sup>结果不同的是,本研究未发现酸溶态硒与土壤 pH 和 OM 的相关性,造成这种差异的原因可能是酸溶态硒还受如土壤类型、层次等条件制约。在涠洲岛火山岩的风化过程当中,土壤硒的次生富集主要以铁、铝氧化物的吸附作用为主。

随着成土时间的增加,风化作用的加强,有机质在火山岩风化土壤中逐渐富集,有机质在腐质化过程中可促进硒的活化,使土壤硒与腐殖质结合为有机复合体的难溶化合物,进一步增加土壤对硒的吸附能力<sup>[36-37]</sup>。涠洲岛火山岩风化土壤具有比含生物碎屑海滩沉积物风化土壤更高的有机质(OM)含量(表 1),研究区火山岩风化土壤全硒含量与 OM 含量呈极显著

正相关( $r=0.316$ ,  $P<0.01$ )(表 5)。涠洲岛火山岩区土壤 OM 与硒元素的相关性比铁氧化物差(表 5),且土壤中 OM 含量较低( $<30$  g/kg),说明在缺乏有机质的土壤中, $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的吸附是研究区硒富集和迁移的重要控制因素,本研究的结论印证了前人的观点。有机结合态硒是土壤硒的重要存在形态,主要以可溶有机质胶体结合态存在<sup>[38]</sup>,形态分析结果表明有机结合态硒与全硒( $r=0.749$ ,  $P<0.01$ )、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ( $r=0.614$ ,  $P<0.01$ )、OM( $r=0.474$ ,  $P<0.01$ )均呈极显著正相关关系(表 5),有机结合态硒受全硒、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和有机质含量等多重制约。

海岛土壤硒元素富集机制的实质是火山岩发生强烈风化作用,火山岩土壤中的铁、铝氧化物和有机质高度富集的表现。同时,我们发现火山岩区土壤全硒与  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{K}_2\text{O}$  和  $\text{P}_2\text{O}_5$  呈正相关,与 pH 和  $\text{SiO}_2$  呈负相关关系(表 5),说明以上参数对硒元素均有一定的影响,但不是海岛土壤富硒的决定性因素。

## 2.4 富硒土壤对海岛农业开发的意义

火山岩风化形成肥沃的火山土壤,仅占地球表面的 0.84%,具有很高的农业生产潜力,养育了世界约 9% 的人口。火山岩风化土壤中容易富集硒元素形成富硒土壤,其含硒量较世界平均水平(0.4 mg/kg)高出 1~2 个数量级<sup>[39]</sup>。如福建省龙海市发现典型的火山岩型富硒土壤,火山凝灰岩区土壤平均硒含量为 0.472 mg/kg<sup>[40]</sup>。在一些火山岩海岛上也发现了富硒土壤,如夏威夷岛火山土壤硒含量在 1~20 mg/kg 之间,形成当地特色的有机种植业<sup>[39]</sup>。本研究发发现涠洲岛发育有足硒、富硒土壤共占全岛面积的 70.87%,同时土壤重金属含量低,土地质量良好<sup>[41]</sup>,这无疑为涠洲岛发展富硒农业(如富硒糯米蕉)提供了良好的土地资源优势。

## 3 结论

涠洲岛表层土壤表现出明显的富硒效应,足硒和富硒土壤占全岛总面积的 70% 以上,残渣态为涠洲岛表层土壤中硒元素主要赋存形态,有机结合态、酸溶态、可交换态、水溶态的占比依次降低。涠洲岛表层土壤硒元素空间分布规律与成土母岩类型密切相关,土壤中硒元素对成土母岩硒含量的继承,导致岛内土壤硒空间分布区块差异的基本格局。富硒土壤发育区主要分布于火山岩区,火山岩中硒含量决定了土壤中硒的本底,并影响了土壤中硒元素的赋存形态。火山岩海岛风化土壤中硒元素的富集主要归因于火山岩高背景硒含量和土壤经强烈风化后形成的高铁、

铝氧化物与高有机质对硒的吸附。同时,富硒土壤也为涠洲岛发展富硒农业(如富硒糯米蕉)提供了良好的土地资源优势。

### 参考文献:

- [1] Wilson B R, Wilson S C, Sindel B, et al. Soil properties on sub-Antarctic Macquarie Island: Fundamental indicators of ecosystem function and potential change[J]. CATENA, 2019, 177: 167–179.
- [2] Marques R, Vieira B J, Prudêncio M I, et al. Chemistry of volcanic soils used for agriculture in Brava Island (Cape Verde) envisaging a sustainable management[J]. Journal of African Earth Sciences, 2018, 147: 28–42.
- [3] 蔡倩, 付伟, 伍健莹, 等. 火山岩与地形联合约束下海岛土壤稀土元素地球化学空间分布异质性——以广西涠洲岛为例[J]. 第四纪研究, 2021, 41(5): 1294–1305.
- [4] Sochacka M, Giebułtowitz J, Remiszewska M, et al. Effects of Selol 5% supplementation on tissue antioxidant enzyme levels and peroxidation marker in healthy mice[J]. Pharmacological Reports, 2018, 70(6): 1073–1078.
- [5] Winkel L H, Vriens B, Jones G D, et al. Selenium cycling across soil-plant-atmosphere interfaces: A critical review[J]. Nutrients, 2015, 7(6): 4199–4239.
- [6] Sharma V K, McDonald T J, Sohn M, et al. Biogeochemistry of selenium. A review[J]. Environmental Chemistry Letters, 2015, 13(1): 49–58.
- [7] 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.
- [8] 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, 2018, 25(20): 20048–20056.
- [9] 覃建勋, 付伟, 郑国东, 等. 广西岩溶区表层土壤硒元素分布特征与影响因素探究——以武鸣县为例[J]. 土壤学报, 2020, 57(5): 1299–1310.
- [10] 杨志强, 李杰, 郑国东, 等. 广西北部湾沿海经济区富硒土壤地球化学特征[J]. 物探与化探, 2014, 38(6): 1260–1264, 1269.
- [11] Mallin M A F, Stolz D C, Thompson B S, et al. In oceans we trust: Conservation, philanthropy, and the political economy of the Phoenix Islands Protected Area[J]. Marine Policy, 2019, 107: 103421.
- [12] 葛坦, 韩江伟. 涠洲岛和斜阳岛红色风化壳粘土矿物和化学特征及成土环境研究[J]. 中国地质, 2009, 36(1): 203–213.
- [13] 亓发庆, 黎广钊, 孙永福, 等. 北部湾涠洲岛地貌的基本特征[J]. 海洋科学进展, 2003, 21(1): 41–50.
- [14] 史莎娜, 汤传勇. 广西涠洲岛土地利用类型变化浅析[J]. 大众科技, 2017, 19(6): 30–32.
- [15] 李昌年, 王方正, 钟称生. 广西北海涠洲岛(含斜阳岛)第四纪玄武质火山岩的地球化学性质及其源区特征[J]. 岩石矿物学杂志, 2005, 24(1): 1–11.
- [16] 熊毅, 李庆逵. 中国土壤[M]. 2 版. 北京: 科学出版社, 1987.
- [17] 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: 地质出版社, 2016.
- [18] 中国地质调查局. 生态地球化学评价样品分析技术要求(试行): DD2005-03[S]. 北京: 中国地质调查局, 2005.
- [19] 吴少尉, 池泉, 陈文武, 等. 土壤中硒的形态连续浸提方法的研究[J]. 土壤, 2004, 36(1): 92–95, 103.
- [20] 胡仲承, 周金洁, 陈吴文涛, 等. 浙江东部玄武岩发育土壤剖面风化特征[J]. 浙江农林大学学报, 2020, 37(2): 259–265.
- [21] Tan J A, Zhu W, Wang W Y, et al. Selenium in soil and endemic diseases in China[J]. Science of the Total Environment, 2002, 284(1/2/3): 227–235.
- [22] 刘永贤, 陈锦平, 潘丽萍, 等. 溇郁平原富硒土壤成因及其影响因素研究[J]. 土壤, 2018, 50(6): 1139–1144.
- [23] 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.
- [24] Jia M M, Zhang Y X, Huang B, et al. Source apportionment of selenium and influence factors on its bioavailability in intensively managed greenhouse soil: A case study in the east bank of the Dianchi Lake, China[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, 170: 238–245.
- [25] 罗友进, 韩国辉, 余端, 等. 三峡库区土壤重金属污染评价及其来源[J]. 长江流域资源与环境, 2018, 27(8): 1800–1808.
- [26] 夏卫平, 谭见安. 中国一些岩类中硒的比较研究[J]. 环境科学学报, 1990, 10(2): 125–131.
- [27] Sun G X, Meharg A A, Li G, et al. Distribution of soil selenium in China is potentially controlled by deposition and volatilization?[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 20953.
- [28] Rudnick R L, Gao S. Composition of the continental crust[M]//Treatise on Geochemistry. Amsterdam: Elsevier, 2014: 1–51.
- [29] 周国华. 富硒土地资源研究进展与评价方法[J]. 岩矿测试, 2020, 39(3): 319–336.
- [30] 兰叶青, 毛景东, 计维浓. 土壤中硒的形态[J]. 环境科学, 1994, 15(4): 56–58.
- [31] Yoo K, Mudd S M, Sanderman J, et al. Spatial patterns and controls of soil chemical weathering rates along a transient hillslope[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2009, 288(1/2): 184–193.
- [32] 赵其国, 王明珠, 何园球. 我国热带亚热带森林凋落物及其对土壤的影响[J]. 土壤, 1991, 23(1): 8–15.
- [33] Kausch M F, Pallud C E. Modeling the impact of soil aggregate size on selenium immobilization[J]. Biogeosciences, 2013, 10(3): 1323–1336.

- [34] 商靖敏, 罗维, 吴光红, 等. 洋河流域不同土地利用类型土壤硒(Se)分布及影响因素[J]. 环境科学, 2015, 36(1): 301-308.
- [35] 张艳玲, 潘根兴, 胡秋辉, 等. 江苏省几种低硒土壤中硒的形态分布及生物有效性[J]. 植物营养与肥料学报, 2002, 8(3): 355-359.
- [36] 宋晓珂, 李宗仁, 王金贵. 青海东部农田土壤硒分布特征及其影响因素[J]. 土壤, 2018, 50(4): 755-761.
- [37] 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.
- [38] 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.
- [39] Floor G H, Román-Ross G. Selenium in volcanic environments: A review[J]. Applied Geochemistry, 2012, 27(3): 517-531.
- [40] 曹容浩. 福建省龙海市表层土壤硒含量及影响因素研究[J]. 岩矿测试, 2017, 36(3): 282-288.
- [41] 蔡芸霜, 张建兵, 陆双龙, 等. 涠洲岛土壤重金属分布特征及风险评价[J]. 江苏农业科学, 2020, 48(2): 247-256.