

DOI: 10.13758/j.cnki.tr.2022.06.003

柴冠群, 王国坤, 王丽, 等. 贵州省清镇市土壤硒含量的分布及其影响因素. 土壤, 2022, 54(6): 1108–1116.

贵州省清镇市土壤硒含量的分布及其影响因素^①

柴冠群¹, 王国坤², 王丽¹, 刘桂华¹, 罗沐欣键¹, 范成五^{1*}, 王虎³

(1 贵州省农业科学院土壤肥料研究所, 贵阳 550006; 2 清镇市农业农村局, 贵阳 551400; 3 贵州雏阳环保科技有限公司, 贵阳 550025)

摘要: 为了解清镇市土壤硒(Se)含量特征与空间分布, 明确其背景值与基准值, 探明成土母岩、表生环境(土壤酸碱度、有机质、土壤类型等)与人类活动(施肥、浇灌等)对土壤 Se 含量的影响, 采集了清镇市表层(0~20 cm)土壤样品 4 637 件和深层(150~200 cm)土壤样品 216 件, 分析了土壤 pH、有机质、Se 含量等指标。结果表明: 清镇市表层土壤 Se 含量高于深层土壤, 表层与深层土壤 Se 含量空间分布趋势一致; Se 含量较高的区域集中分布在流长苗族乡、犁倭镇与站街镇接壤的区域; 清镇市富硒(0.4~3.0 mg/kg)土壤面积为 103 789.65 hm², 占调查总面积的 89.98%; 清镇市土壤 Se 背景值为 0.56 mg/kg, 土壤 Se 基准值为 0.35 mg/kg, 该背景值是全国土壤 Se 背景值的 1.93 倍, 且高于贵州省土壤 Se 背景值。清镇市不同土地利用方式与黄壤、黄棕壤、石灰土和水稻土的土壤 Se 背景变化率(ΔRC_{Se})均增加。2009—2019 年清镇市土壤 pH 降低了 0.15 个单位, 表层土壤 Se 含量与 pH 负相关, 与有机质和深层土壤 Se 含量正相关, Se 元素更容易在酸性强、有机质丰富的土壤环境条件下积累富集。清镇市玄武岩发育的土壤 Se 含量最高, 紫色砂页岩发育的土壤 Se 含量最低; 灌溉水与肥料均能向土壤带入 Se, 灌溉水 Se 代入量较大, 年均带入量为 2 205 mg/hm²。

关键词: 土壤; 硒; 空间分布; 影响因素; 背景值; 基准值

中图分类号: P595; X53 **文献标志码:** A

Distribution of Soil Se Content and Its Influencing Factors in Qingzhen City, Guizhou Province

CHAI Guanqun¹, WANG Guokun², WANG Li¹, LIU Guihua¹, LUO Muxinjian¹, FAN Chengwu^{1*}, WANG Hu³

(1 *Institute of Soil and Fertilizer, Guizhou Academy of Agricultural Sciences, Guiyang 550006, China*; 2 *Qingzhen Bureau of Agriculture and Rural Affairs, Guiyang 551400, China*; 3 *Guizhou Chuyang Ecological Environmental Protection Technology Co., Ltd., Guiyang 550025, China*)

Abstract: In order to explore the characteristics and spatial distribution of soil Se content in Qingzhen, clarify its background and baseline values, and investigate the influences of soil parent rock, hypergene environment (soil pH, organic matter, soil type, etc.) and human activities (fertilization, irrigation, etc.) on soil Se content, in this study, 4 637 surface (0–20 cm) soil samples and 216 deep (150–200 cm) soil samples in Qingzhen were collected, and soil pH, organic matter, Se content and other indicators were determined. The results showed that the spatial distribution of Se content in surface and deep soils in Qingzhen were consistent, and the areas with high Se content were concentrated in the areas bordering Liuchang Township, Liwo Township and Zhanjie Township. The area of selenium-rich soil (0.4–3.0 mg/kg) in Qingzhen was 103 789.65 hm², accounting for 89.98% of the total area surveyed, and the background value of soil Se in Qingzhen was 0.56 mg/kg, and the baseline value of soil Se was 0.35 mg/kg. The background value of soil Se in Qingzhen was 1.93 times higher than the background value of soil Se in China, and higher than the background value of soil Se in Guizhou Province. The change rates of soil Se background (ΔRC_{Se}) were increased in different land use patterns and yellow soil, yellow-brown soil, lime soil and paddy soil in Qingzhen. Soil pH in Qingzhen was decreased by 0.15 units from 2009 to 2019, and Se content of surface soil in Qingzhen was negatively correlated with pH and positively correlated with organic matter and deep soil Se content, and Se element was more likely to be accumulated and enriched in the environmental conditions of soils with strong acidity and rich organic matter. Se content was the highest in

①基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFD0800602)和黔科中引地项目([2019]4003 号)资助。

* 通讯作者(18985581415@189.cn)

作者简介: 柴冠群(1990—), 男, 山西临汾人, 硕士, 助理研究员, 主要从事重金属污染防控与土壤保育研究。E-mail: chaiguanqun@163.com

soils derived from basalt and the lowest in soils derived from purple sand shale. Both irrigation water and fertilizers in Qingzhen could bring Se into the soil, and the amount of Se brought in by irrigation water was large, with an average annual amount of 2 205 mg/hm².

Key words: Soil; Selenium; Spatial distribution; Influencing factors; Geochemical background value; Baseline value

硒(Se)是人体与动物必需的微量元素,对其健康发挥着重要作用^[1]。研究表明,摄入适量 Se 具有增强免疫力、预防癌变、抗氧化、抗衰老等生物学功能,然而摄入过量的 Se 或缺 Se 会导致人体健康风险^[2]。饮食摄入是缺 Se 人群补充 Se 最主要的途径之一,而动植物和人体中的 Se 主要是通过食物链由土壤供给^[3]。土壤环境中 Se 含量由于受到成土过程、土壤理化性质及气候条件等因素的影响,在土壤中的分布并不均匀,存在很大的空间变异性^[4-5],各种因素的共同作用决定了一个区域土壤 Se 的丰缺,但不同地区的影响因素作用大小因地而异^[6]。清镇市作为贵阳市粮食蔬菜保供基地,明确其土壤 Se 含量状况与影响因素,对清镇市富 Se 农产品基地规划与开发具有重要意义。

特定区域土壤 Se 背景值与基准值的确定,能够为区域地方病防治与合理开发利用富 Se 土地资源提供科学依据^[7]。此外,土壤元素背景值与基准值是土壤环境保护立法及执法标准制定的重要依据^[8-9]。中国地质调查局已明确提出“土壤元素地球化学基准值”是反映第四纪地层地球化学本底的量值,由深层(1.5~2 m)土壤采样分析统计取得,“土壤元素地球化学背景值”是反映第四纪地层地球化学背景的量值,由表层(0~20 cm)土壤采样分析统计取得^[10-11]。因此,本文利用清镇市表层(0~20 cm)土壤与深层(1.5~2 m)土壤样品调查数据,开展清镇市土壤 Se 基准值与背景值研究,并分析成土母岩、表生环境(土壤酸碱度、有机质、土壤类型等)与人类活动(施肥、浇灌等)对土壤 Se 含量的影响,以期为区域资源勘探、农业生产和生态环境保护等奠定基础。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

清镇市位于贵州省中部,地跨 26°21'00"~26°59'09" N, 106°07'06"~106°33'00" E,海拔范围 765~1 762.7 m,年均日照时数 1 277.3 h,年均气温 14.0 ℃,年均降水量 1 192.5 mm,年均径流深 564 mm,年均径流模数 564 000 m³/(km²·s),土壤类型主要有黄壤、石灰土、水稻土、黄棕壤与紫色土等。全市土地总面积 138 659.97 hm²,其中,耕地

40 860 hm²,占总面积的 29.47%;园地 7 283.78 hm²,占总面积的 5.25%;林地 67 506.3 hm²,占总面积的 48.68%。

1.2 样品采集与处理

于 2019 年,以清镇市水田、旱地、园地(果园、茶园)与林地土壤为调查对象,面积共 115 347.47 hm²,其中水田、旱地与园地按照每 10 hm² 布设 1 个表层点位、每 200 hm² 布设 1 个深层点位,林地按照每 400 hm² 布设 1 个表层点位、每 4 000 hm² 布设 1 个深层点位,根据每件样品最大限度地代表采样区域内的主要土地利用方式与土壤类型的要求调整采样点位,分别采集表层(0~20 cm)与深层(1.5~2 m)土壤混合样品,并用四分法分别保留约 1 kg 装入布袋带回实验室。样品自然风干后,使用三维震击式球磨仪(TJS-325,天津市东方天净科技发展有限公司)研磨适量土壤,过 10 目尼龙筛保存备用。本研究共采集 4 637 个表层土壤样品、216 个深层土壤样品。此外,采集了具有代表性的 25 个灌溉水样与 20 个肥料样品。采集土壤样品数与样点分布图分别见表 1 与图 1。

1.3 测定项目与方法

土壤与肥料全 Se 含量的测定:取一定量预处理好的土壤或肥料样品,用玛瑙研钵研磨,使之全部通过 100 目尼龙筛;然后称取适量样品(土样 0.300 0 g,肥料样 0.500 0 g)置于聚四氟乙烯消解内罐中,依次加入 6 ml 12 mol/L 的 HCl 与 2 ml 16 mol/L HNO₃,

表 1 表层与深层土壤样品分布情况
Table 1 Distribution of soil samples collected from surface and deep layers

样品分类		面积 (hm ²)	采集样品数(个)	
			表层	深层
土地利用方式	水田	7 774.75	1 056	72
	旱地	32 782.64	2 805	99
	园地	7 283.78	612	31
	林地	67 506.3	164	14
土壤类型	水稻土	—	1 056	72
	黄壤	—	1 661	77
	石灰土	—	1 659	53
	黄棕壤	—	155	8
	紫色土	—	106	6

注:“—”表示未统计面积。

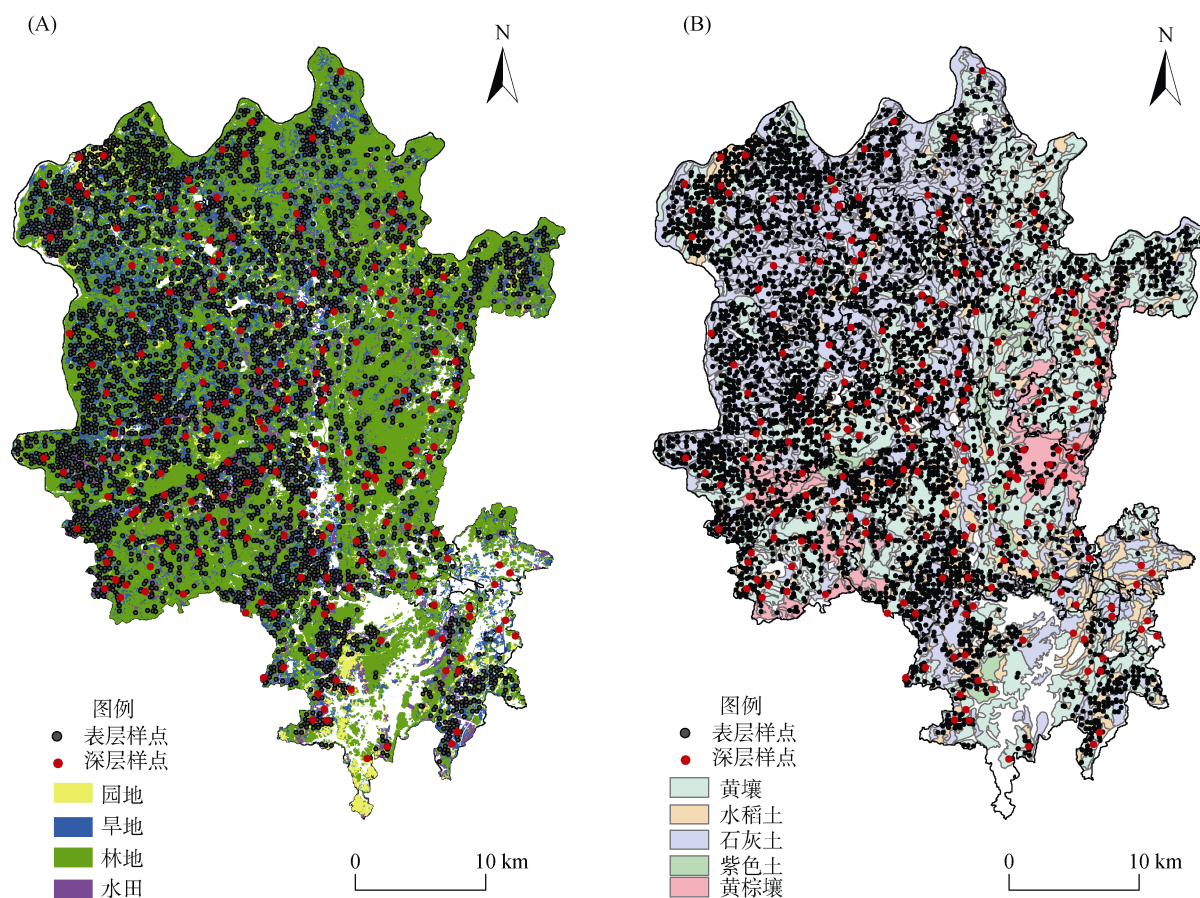


图 1 表层与深层采样点位分布示意图

Fig. 1 Diagrams of distributions of surface and deep soil sampling points

静置 24 h; 将消解内罐嵌入消解外罐和保护支架, 一并置于微波消解仪中消解 30 min, 之后原子荧光光谱法(AFS, AFS-920, 北京吉天仪器有限公司)测定样品中 Se 含量^[12]。

土壤 pH 的测定: 称取过 10 目尼龙筛预处理好的土样 10.0 g, 加入 25 ml 重蒸水, 磁力搅拌器剧烈搅拌 2 min, 静置 30 min 后, 在 1 h 内用 pH 计电极法测定完成^[13]; 土壤有机质的测定: 称取 0.500 0 g 通过 100 目尼龙筛的土壤样品, 加入 1 mol/L (1/6 $K_2Cr_2O_7$) 溶液 10 ml, 然后加入浓硫酸 20 ml, 加热约 30 min, 加水稀释至 250 ml, 加 2-羧基代二苯胺指示剂 12 ~ 15 滴, 然后用 0.5 mol/L $FeSO_4$ 标准溶液滴定^[16]。

灌溉水全 Se 含量的测定: 将灌溉水经 0.2 μm 水系滤膜过滤后, 量取 20.0 ml 置于 150 ml 锥形瓶内, 加 10 ml 16 mol/L HNO_3 , 摇匀后置于电热板上加热消解至溶液澄清透明, 并蒸发至近干, 冷却, 转入 25 ml 刻度试管中, 加入 5 ml 12 mol/L HCl , 用水稀释至刻度, 放置 10 min 后, 用原子荧光光谱法(AFS, AFS-920, 北京吉天仪器有限公司)测定其 Se 含量^[14]。

1.4 数据处理

1.4.1 化学元素背景变化率 土壤化学元素背景值受成土母质影响, 反映的是一种自然地质背景, 土壤化学元素的自然背景会随着人类活动的加强而发生改变。为了客观评价自然背景的变化程度, 用化学元素自然背景的变化率(ΔRC_i)来度量元素自然背景的变化程度^[15-16], 其计算公式为:

$$\Delta RC_i = ((GBL_i - GBG_i) / GBG_i) \times 100\%$$

式中: ΔRC_i 是指元素 i 自然背景变化率; GBL_i 是指元素 i 土壤背景值; GBG_i 是指元素 i 土壤基准值。 $\Delta RC_i > 0$ 表示 i 元素地球化学背景增加, $\Delta RC_i = 0$ 表示 i 元素地球化学背景未发生变化, $\Delta RC_i < 0$ 表示 i 元素地球化学背景下降; $0 < |\Delta RC_i| < 50$ 表示 i 元素处于增加或减少状态, $50 \leq |\Delta RC_i| < 100$ 表示 i 元素处于显著增加或减少状态, $|\Delta RC_i| \geq 100$ 表示 i 元素处于极显著增加或减少状态。

1.4.2 异常值剔除方法与背景值和基准值确定 本研究对表层土壤与深层土壤检测数据均采用域法($M \pm 2S$) (M 为算数平均值, S 为算数标准差)剔除异常值, 连续剔除至无异常值为止^[8,17]。通过对地球化学数据

分布形式(正态或对数正态)进行检验,来计算地球化学背景值与基准值。若数据符合正态分布,则用算数平均值代表背景值或基准值;若数据符合对数正态分布,则用几何平均值代表背景值或基准值;若数据既不服从正态分布又不服从对数正态分布,则用中位值和绝对中位值差的稳健统计方法来估算背景值或基准值^[16-19]。

本文数据均采用 Office 2010 软件进行处理,运用 SPSS20 软件进行正态分布概率检验与相关性分析,采用 Sigmaplot 14.0 软件与 ArcGIS 10.2 软件作图。

2 结果与讨论

2.1 土壤 Se 含量与空间分布

2.1.1 县域土壤 Se 含量特征 土壤 Se 含量统计结果见表 2。由表 2 可知,与剔除异常值前相比,剔除异常值后表层与深层土壤 Se 含量中位数、算数平均值、几何平均值与变异系数均有所降低,变异系数降幅最大,说明通过异常值剔除,表层与深层土壤 Se 含量的离散程度均有所降低。异常值剔除前后,深层土壤 Se 含量算数平均值与几何平均值均低于表层土壤。异常值剔除后,表层与深层土壤 Se 含量的中位数均与算数平均值相等。据 K-S 正态分布概率检验, $P_{\text{表层}}=0.941>0.05$ (图 2A), $P_{\text{深层}}=0.54>0.05$ (图 2B);正

态分布曲线拟合结果显示, $r_{\text{表层}}=0.848(P<0.001)$, $r_{\text{深层}}=0.954(P<0.001)$,说明表层与深层土壤 Se 含量均服从正态分布。根据土壤元素背景值与基准值的确定方法,清镇市土壤 Se 背景值为 0.56 mg/kg,基准值为 0.35 mg/kg。

从世界范围看,土壤 Se 缺乏较普遍,中国约 72% 的县(市)处于缺 Se 状态,其中 1/3 的地方严重缺 Se^[20-21]。本研究与其他区域土壤 Se 含量差异见表 3,可见,清镇市土壤 Se 背景值是全国土壤 Se 背景值^[25]的 1.93 倍,且高于贵州省土壤 Se 背景值^[23-24],与 2017 年“耕地质量地球化学调查”项目贵阳市土壤 Se 背景值^[7]相等,低于 2008 年“贵阳市 1:250 000 多目标区域地球化学调查”项目贵阳市土壤 Se 背景值^[22];清镇市土壤 Se 基准值与贵阳市土壤 Se 基准值(0.38 mg/kg)^[22]差异不大。清镇市土壤 Se 背景值与基准值分别是渝西经济区^[11]的 2.2 倍与 3.2 倍,说明清镇市土壤 Se 含量较高。

2.1.2 不同土地利用方式土壤 Se 含量特征 不同土地利用方式土壤 Se 含量统计结果见表 4,可见,水田、旱地、园地与林地表层土壤 Se 含量均值均高于深层土壤,不同土地利用方式表层土壤 Se 含量变异系数为 0.17 ~ 0.29,深层土壤 Se 含量变异系数为 0.29 ~ 0.44,表层土壤 Se 含量变异系数低于深层土

表 2 土壤 Se 含量统计特征(mg/kg)
Table 2 Statistical characteristics of Se contents in soils

土层	异常值剔除	最小值	最大值	中位数	绝对中位值差	算数平均值	算数标准差	几何平均值	几何标准差	变异系数
表层	剔除前	0.085	8.62	0.61	0.107	0.71	0.43	0.64	1.54	0.61
	剔除后	0.35	0.77	0.56	0.002	0.56	0.10	0.55	1.21	0.18
深层	剔除前	0.07	3.56	0.39	0.103	0.49	0.37	0.40	1.85	0.76
	剔除后	0.09	0.62	0.35	0.005	0.35	0.13	0.33	1.54	0.38

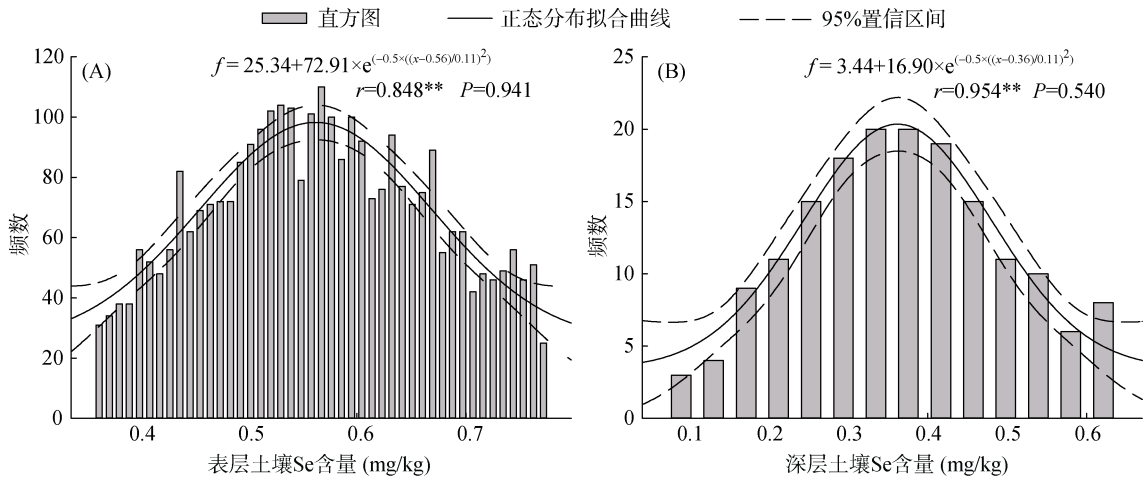


图 2 数据正态分布图
Fig. 2 Data normal distribution diagram

表 3 研究区与其他地区土壤 Se 含量比较

Table 3 Comparison of Se contents in soils between study area and other areas

区域	土壤 Se 含量(mg/kg)		数据来源	参考文献
	背景值	基准值		
清镇市	0.56	0.35	—	本研究
贵阳市	0.56	—	2017 年耕地质量地球化学调查	[7]
贵阳市	0.64	0.38	2008 年 1 : 250 000 多目标区域地球化学调查	[22]
贵州省	0.48	—	2017 年耕地质量地球化学调查	[23]
贵州省	0.39	—	2000 年全省 947 件土壤样品	[24]
渝西经济区	0.25	0.11	2008 年 1 : 250 000 多目标区域地球化学调查	[11]
全国	0.29	—	—	[25]

表 4 不同土地利用方式土壤 Se 含量统计特征(mg/kg)

Table 4 Statistical characteristics of soil Se contents in different land use patterns

项目	水田		旱地		园地		林地	
	表层	深层	表层	深层	表层	深层	表层	深层
样本数	957	57	1 931	80	455	29	137	11
最小值	0.33	0.09	0.36	0.14	0.34	0.13	0.27	0.14
最大值	0.82	0.59	0.75	0.59	0.79	0.67	0.99	0.63
中位数	0.57	0.32	0.56	0.36	0.57	0.33	0.59	0.46
绝对中位值差	0.005	0.003	0.002	0.005	0.001	0.024	0.023	0.012
算数平均值	0.57	0.32	0.56	0.36	0.56	0.35	0.61	0.45
算数标准差	0.12	0.13	0.09	0.11	0.11	0.16	0.18	0.16
几何平均值	0.56	0.29	0.55	0.34	0.55	0.32	0.58	0.41
几何标准差	1.24	1.61	1.19	1.37	1.22	1.60	1.37	1.61
变异系数	0.21	0.41	0.17	0.29	0.19	0.44	0.29	0.37
数据类型	正态	正态	对数正态	正态	正态	正态	正态	正态

壤,但均属于中等变异^[6]。旱地表层土壤 Se 含量服从对数正态分布,水田、园地、林地的表层与深层土壤及旱地深层土壤的 Se 含量均服从正态分布。根据土壤元素背景值与基准值的确定方法,研究区水田、旱地、园地与林地的土壤 Se 背景值分别为 0.57、0.55、0.56、0.61 mg/kg,Se 基准值分别为 0.32、0.36、0.35、0.45 mg/kg。

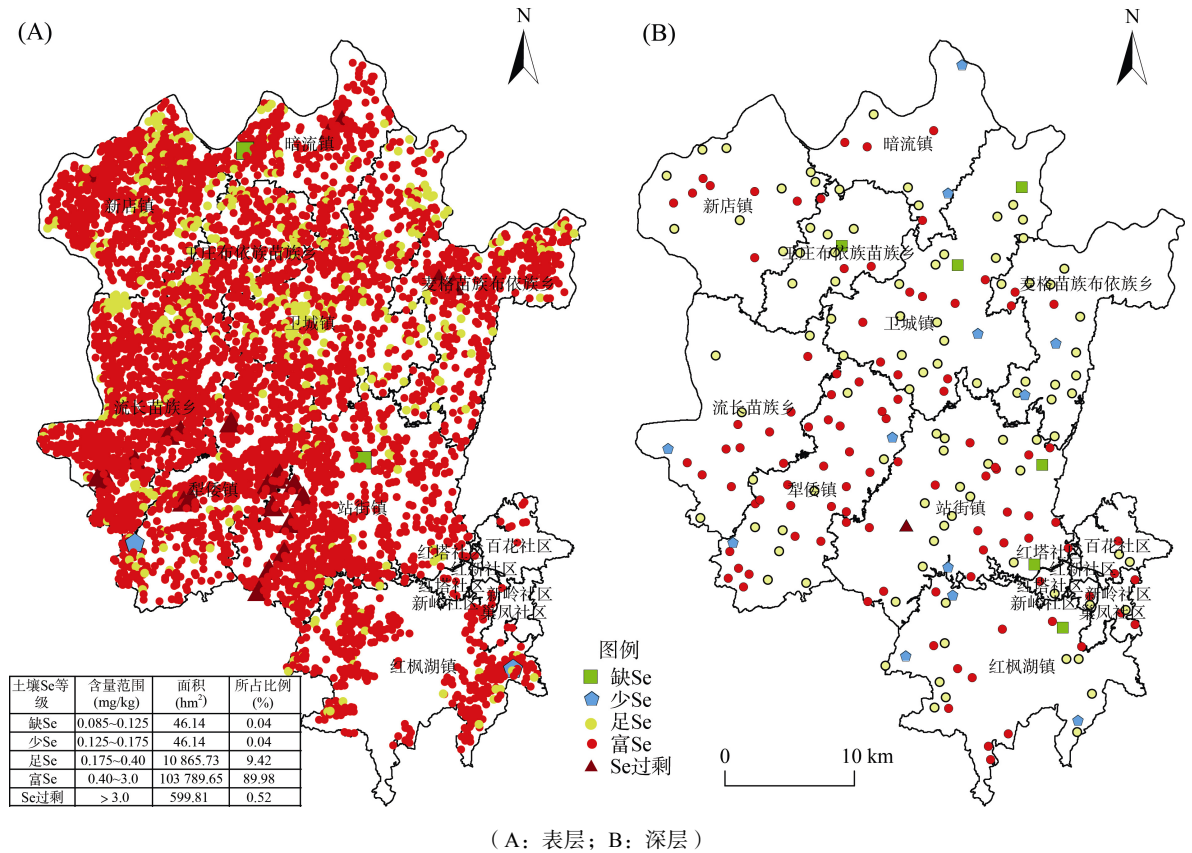
2.1.3 不同土壤类型土壤 Se 含量特征 土壤环境中的 Se 含量由于受成土母质和土壤形成条件的地球化学环境的影响,在不同的土壤环境中 Se 的分布并不均匀,存在很大的空间变异性^[3]。不同类型土壤 Se 含量统计结果见表 5。由表 5 可知,水稻土、黄壤、石灰土与黄棕壤表层土壤 Se 含量均值均高于深层土壤,而紫色土表层土壤 Se 含量均值低于深层土壤;不同土壤类型表层土壤 Se 含量变异系数为 0.16 ~ 0.25,深层土壤 Se 含量变异系数为 0.10 ~ 0.46,均属于中等变异^[6];水稻土、黄壤、石灰土、黄棕壤表层与深层土壤及紫色土表层土壤 Se 含量均服从正态分布,而紫色土深层土壤既不服从正态分布又不服从对

数正态分布。根据土壤元素背景值与基准值的确定方法,研究区水稻土、黄壤、石灰土、黄棕壤与紫色土土壤 Se 背景值分别为 0.57、0.57、0.56、0.63、0.51 mg/kg,Se 基准值分别为 0.32、0.38、0.35、0.38、0.55 mg/kg。

2.1.4 县域土壤 Se 空间分布特征 谭见安^[26]将我国 Se 元素划分为 5 个范畴,分别为缺 Se(≤ 0.125 mg/kg)、潜在缺 Se(0.125 ~ 0.175 mg/kg)、足 Se(0.175 ~ 0.400 mg/kg)、富 Se(0.40 ~ 3.00 mg/kg)与 Se 过剩(>3.00 mg/kg),依据其划分标准对清镇市表层土壤 Se 含量进行划分,表层与深层土壤 Se 含量空间分布特征分别见图 3A 与图 3B。清镇市富 Se 土壤面积为 103 789.65 hm²,占调查总面积的 89.98%,同时存在缺 Se 土壤与 Se 过剩土壤,但占比较小。表层土壤高 Se 含量集中分布在流长苗族乡、犁倭镇与站街镇接壤的区域,在新店镇、暗流镇、麦格苗族布依族乡与红枫湖镇有零星分布;深层土壤高 Se 含量区域与表层土壤分布相似,也集中分布在流长苗族乡、犁倭镇与站街镇接壤的区域。

表 5 不同土壤类型土壤 Se 含量统计特征(mg/kg)
Table 5 Statistical characteristics of Se contents in different soil types

项目	水稻土		黄壤		石灰土		黄棕壤		紫色土	
	表层	深层	表层	深层	表层	深层	表层	深层	表层	深层
样本数	957	57	1 161	64	1313	50	129	8	88	5
最小值	0.33	0.09	0.29	0.09	0.37	0.13	0.33	0.27	0.29	0.48
最大值	0.82	0.59	0.86	0.71	0.74	0.59	0.94	0.48	0.73	0.58
中位数	0.57	0.32	0.57	0.36	0.55	0.34	0.63	0.4	0.50	0.55
绝对中位值差	0.005	0.003	0.008	0.017	0.001	0.010	0.006	0.01	0.006	0.01
算数平均值	0.57	0.32	0.57	0.38	0.56	0.35	0.63	0.38	0.51	0.53
算数标准差	0.12	0.13	0.14	0.17	0.09	0.12	0.16	0.08	0.10	0.05
几何平均值	0.56	0.29	0.56	0.34	0.55	0.33	0.61	0.37	0.50	0.53
几何标准差	1.24	1.61	1.29	1.68	1.18	1.44	1.29	1.25	1.22	1.10
变异系数	0.21	0.41	0.24	0.46	0.16	0.33	0.25	0.22	0.19	0.10
数据类型	正态	正态	正态	正态	正态	正态	正态	正态	正态	其他



(A: 表层; B: 深层)
图 3 土壤 Se 含量空间分布
Fig. 3 Spatial distribution of Se content in soil

2.2 土壤 Se 背景变化率

研究区土壤 Se 背景变化率(ΔRC_{Se})见图 4。由图 4 可知, 县域及水田、旱地、园地 ΔRC_{Se} 分别为 60.00%、78.12%、52.77%、60.00%, 说明县域及水田、旱地与园地土壤 Se 地球化学背景呈显著增加趋势, 林地 ΔRC_{Se} 为 35.55%, 说明林地土壤 Se 地球化学背景呈增加趋势, 但不显著; 水稻土、黄壤、石灰

土、黄棕壤与紫色土 ΔRC_{Se} 分别为 78.12%、50.00%、60.00%、65.79% 与 -7.27%, 说明水稻土、黄壤、石灰土与黄棕壤 Se 地球化学背景呈显著增加趋势, 紫色土 Se 地球化学背景呈降低趋势。

2.3 土壤 Se 含量的影响因素

2.3.1 土壤理化性质 对清镇市 2009 年表层土壤 pH 数据(1 267 个)^[27]与 2019 年表层土壤 pH 数据

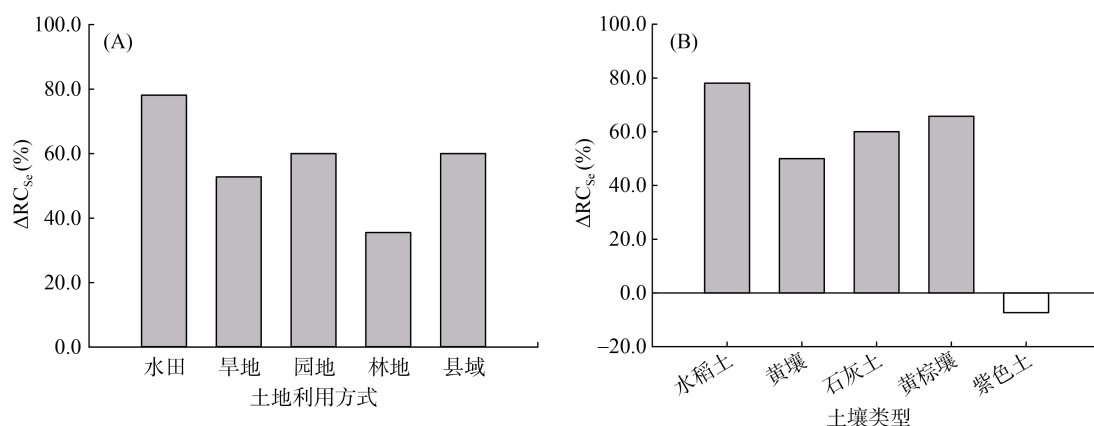


图 4 土壤 Se 背景变化率

Fig. 4 Change rate of Se background in soils

(4 637 个)进行分析, 10 年间表层土壤 pH 由 6.51 降低至 6.36, 降低 0.15 个单位(图 5A)。10 年间中性土壤($6.5 < \text{pH} \leq 7.5$)占比降低, 降幅为 18.18%; 强酸性土壤($\text{pH} \leq 5.5$)、弱酸性土壤($5.5 < \text{pH} \leq 6.5$)与碱性土壤($\text{pH} > 7.5$)占比增加, 增幅分别为 6.57%、6.38% 与 5.23%(图 5B)。结果表明, 清镇市表层土壤整体呈现酸化趋势, 这与黄至颖等^[28]对贵州省 pH 变化特征分析结果一致。2019 年表层与深层土壤 pH 见图 5C,

可见, 表层与深层土壤 pH 均值分别为 6.36 与 6.47, 相差为 0.11, 说明表层土壤出现酸化现象。清镇市 2010 年地力评价结果显示, 三等地力以上耕地占比为 51.63%, 仍有约 48.37% 的耕地地力水平不高^[27], 因此, 农户需要通过大量施用化肥获得高产, 而过量施用化肥是导致土壤酸化的主要原因之一^[29]。此外, 贵州省近年来降水量与温度增加, 也是造成土壤酸化的主要原因之一^[28]。

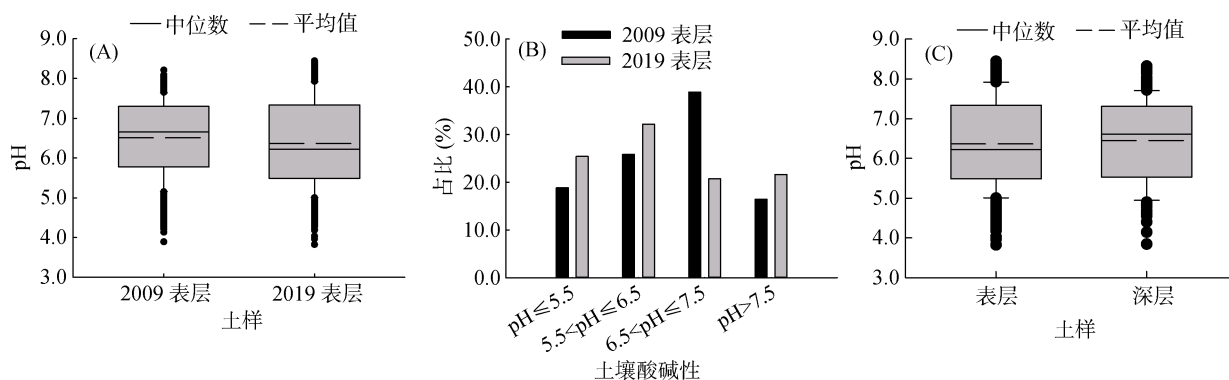


图 5 不同年份不同土层土壤 pH

Fig. 5 pH of different soil layers in different year

土壤中 Se 的存在形态主要有硒化物、有机硒化物、亚硒酸盐(SeO_3^{2-})和硒酸盐(SeO_4^{2-})等。在酸性或中性条件下, Se 主要以 SeO_3^{2-} 的形态存在, SeO_3^{2-} 容易被吸附固定在土壤中的铝、铁或锰的氢氧化物上, 其迁移淋溶作用较弱; 而在通气状况良好的碱性土壤中, Se 主要以 SeO_4^{2-} 的形态存在, SeO_4^{2-} 溶解性好且不易被金属氧化物固定, 移动性较强^[4]。因此, 土壤 pH 越低, 土壤中 Se 元素含量越高。本研究中, 表层土壤 Se 含量与 pH 呈极显著负相关(表 6), 证实了这一观点。本研究中表层土壤出现酸化趋势, 约 79.35% 的土壤属于酸性或中性(图 5), 大气沉降或农业投入

土壤中 Se 主要以 SeO_3^{2-} 的形态存在, 不易迁移淋溶, 这是表层土壤 Se 含量高于深层土壤的主要原因之一。土壤有机质是影响土壤 Se 赋存形态和有效性的重要因素, 当有机质分解时, 能够将结合的部分 Se 释放出来, 并且在氧化还原的作用下, 影响 Se 的活性^[5]。陈东平等^[5]分析土壤 Se 的形态特征发现, 腐殖酸结合态和强有机质结合态是主要的 Se 形态, 约占 Se 总量的 50%, 本研究中表层土壤 Se 含量与有机质呈极显著正相关(表 6), 即随着土壤有机质含量的增加, 土壤 Se 含量也随之增加, 这与前人的研究结果一致^[5-6]。此外, 表层土壤 Se 含量发生次生富集高于

深层土壤，相关性分析结果显示，表层土壤 Se 含量与深层土壤 Se 含量呈极显著正相关(表 6)，表层土壤 Se 含量与深层土壤 Se 含量空间分布相一致(图 3)也说明表层与深层土壤存在正相关。综上，清镇市土壤中的 Se 元素更容易在酸性强、有机质丰富的土壤环境条件下积累富集。

表 6 土壤表层 Se 含量与土壤性质的相关性
Table 6 Correlation between Se content and soil properties in surface soil

	表层 pH	表层有机质	深层 Se 含量
表层 Se 含量	-0.555**	0.426**	0.478**

注：**表示相关性极显著($P<0.01$)。

2.3.2 成土母岩 成土母岩是土壤形成的原始物质，其性状和分布对土壤的物质组成、理化性质和分布有重要影响^[30]。陈东平等^[5]与王锐等^[21]均分析发现，成土母岩是影响土壤 Se 空间分布的决定性因素。贵州省主要以残积、坡积和残坡积成土类型为主，土壤在成土过程中一般迁移不大，土壤元素地球化学特征继承了成土母岩的特征，不同母岩区土壤具有不同的元素组成特征。马义波等^[30]对贵州成土母岩类型调查发现，灰岩、白云岩与泥(页)岩是贵州省主要的成土母岩，占比分别为 35.42%、26.48% 与 12.15%，清镇市主要的成土母岩也是灰岩、白云岩与泥(页)岩。成土母岩的类型直接影响土壤 Se 在不同地域空间的分布，清镇市不同成土母岩发育的表层土壤 Se 含量顺序为玄武岩(0.938 mg/kg)>泥(页)岩(0.897 mg/kg)>砂岩(含硅质岩)(0.585 mg/kg)>灰岩(0.566 mg/kg)>白云岩(0.527)>紫红色砂页岩(0.510 mg/kg)(图 6)，与马义波等^[30]研究结果相一致。在成土过程中，灰岩区 CaO 等大量流失导致 Se 元素相对富集，前人研究发现，当碳酸盐岩中泥质成分较高时，其 Se 元素含量随之迅速增高^[11]。紫红色砂页岩发育为紫色土，紫色土 Se 含量最低(表 5、图 6)，可能是由于有机质和黏粒含量较低所致，因为有机质与黏粒含量的增加有助于提升土壤 Se 含量^[5]。

2.3.3 肥料、灌溉水 表层土壤 Se 含量高于深层土壤，不仅与土壤次生富集相关^[31]，还与人为活动相关^[21]。另外，受土壤胶体吸附、络合和螯合等作用，大部分 Se 被固定在土壤表层，而深层土壤更加紧实，Se 向下迁移难度加大，也是导致 Se 在表层富集的原因。本研究采集了清镇市 20 个肥料样品与 25 个灌溉水样，其 Se 含量统计结果见表 7。由表 7 可知，清镇市肥料 Se 含量为 0.01 ~ 1.03 mg/kg。贵州

厂家生产的肥料 Se 含量较高，过磷酸钙中 Se 含量达 1.03 mg/kg，其由硫酸分解磷矿制备而得，这与人报道磷酸盐岩中 Se 含量通常较高^[32]相一致。按亩均年施用过磷酸钙 100 kg 计算，施用过磷酸钙年均带入 Se 为 1 545 mg/hm²。清镇市灌溉水 Se 含量为 0.10 ~ 1.72 μg/L，其算数平均值为 0.49 μg/L，按贵州亩均年用水量 300 m³ 计算^[33]，灌溉水年均带入 Se 约 2 205 mg/hm²。说明人为活动向土壤中带入了 Se，其中灌溉水代入量较大。

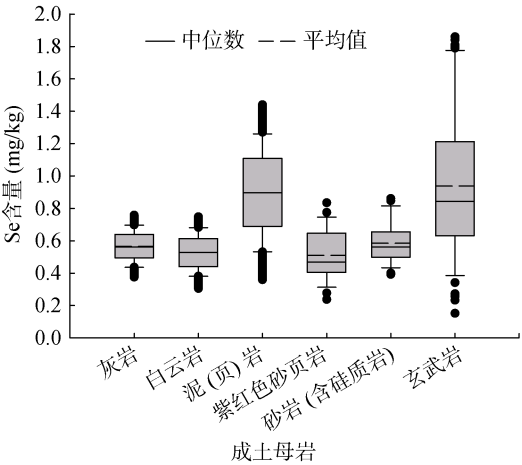


图 6 不同成土母岩发育土壤 Se 含量
Fig. 6 Se contents of soils derived from different parent rocks

表 7 肥料与灌溉水 Se 含量
Table 7 Se contents in fertilizers and irrigation water

项目	样品数量 (个)	最小值	最大值	算数平 均值	算数 标准差	变异 系数
肥料(mg/kg)	20	0.01	1.03	0.36	0.46	1.27
灌溉水(μg/L)	25	0.10	1.72	0.49	0.51	1.05

3 结论

清镇市表层与深层土壤高 Se 含量分布区域相似，集中分布在流长苗族乡、犁倭镇与站街镇接壤的区域，其表层土壤 Se 含量为 0.085 ~ 8.62 mg/kg，富 Se 土壤面积为 103 789.65 hm²；土壤 Se 背景值与基准值分别为 0.56 mg/kg 与 0.35 mg/kg；表层土壤呈现酸化趋势，2009—2019 年表层土壤 pH 降低了 0.15 个单位，表层土壤 Se 含量与 pH 呈极显著负相关，与有机质和深层土壤 Se 含量呈极显著正相关，Se 元素更容易在酸性强、有机质丰富的土壤环境条件下积累富集；玄武岩发育的土壤 Se 含量最高，紫色砂页岩发育的土壤 Se 含量最低；灌溉水与肥料均能向土壤带入 Se，灌溉水代入量较大。

致谢：清镇市农业农村局种植业服务中心提供了

土地利用现状与土壤类型矢量数据及往年土壤调查数据, 并协助采集样品, 在此一并表示感谢。

参考文献:

- [1] Rayman M P. The importance of selenium to human health[J]. *The Lancet*, 2000, 356(9225): 233–241.
- [2] Fordyce F M. Selenium deficiency and toxicity in the environmentessentials of medical geology, 2013: 375–416.
- [3] 孙维侠, 赵永存, 黄标, 等. 长三角典型地区土壤环境中 Se 的空间变异特征及其与人类健康的关系[J]. *长江流域资源与环境*, 2008, 17(1): 113–118.
- [4] Song T J, Cui G, Su X S, et al. The origin of soil selenium in a typical agricultural area in Hamatong River Basin, Sanjiang Plain, China[J]. *CATENA*, 2020, 185: 104355.
- [5] 陈东平, 张金鹏, 聂合飞, 等. 粤北山区连州市土壤硒含量分布特征及影响因素研究[J]. *环境科学学报*, 2021, 41(7): 2838–2848.
- [6] 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.
- [7] 王金元, 袁颖, 何承真, 等. 贵阳市表层耕地土壤硒的地球化学特征[J]. *贵州地质*, 2020, 37(3): 334–339.
- [8] 唐将, 钟远平, 王力. 三峡库区土壤重金属背景值研究[J]. *中国生态农业学报*, 2008, 16(4): 848–852.
- [9] Facchinelli A, Sacchi E, Mallen L. Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils[J]. *Environmental Pollution*, 2001, 114(3): 313–324.
- [10] 廖启林, 刘聪, 许艳, 等. 江苏省土壤元素地球化学基准值[J]. *中国地质*, 2011, 38(5): 1363–1378.
- [11] 鲍丽然, 龚媛媛, 严明书, 等. 渝西经济区土壤地球化学基准值与背景值及元素分布特征[J]. *地球与环境*, 2015, 43(1): 31–40.
- [12] 中华人民共和国环境保护部. 土壤和沉积物 汞、砷、硒、铋、锑的测定 微波消解/原子荧光法: HJ 680—2013[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2014.
- [13] 中华人民共和国生态环境部. 土壤 pH 的测定 电位法 (发布稿): HJ 962—2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018: 1–8.
- [14] 中华人民共和国水利部. 水质 硒的测定 原子荧光光度法: SL 327.3—2005[S]. 北京: 中国水利水电出版社, 2006.
- [15] 赵超, 王琦, 戴金平. 山东省土壤重金属背景值调查与分析[J]. *环境保护科学*, 2021, 47(4): 117–121.
- [16] 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): 265–306.
- [17] Su Y Z, Yang R. Background concentrations of elements in surface soils and their changes as affected by agriculture use in the desert-oasis ecotone in the middle of Heihe River Basin, North-west China[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2008, 98(3): 57–64.
- [18] Chen M, Ma L Q, Hoogeweg C G, et al. Arsenic background concentrations in Florida, USA surface soils: Determination and interpretation[J]. *Environmental Forensics*, 2001, 2(2): 117–126.
- [19] Mikkonen H G, Clarke B O, Dasika R, et al. Assessment of ambient background concentrations of elements in soil using combined survey and open-source data[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 580: 1410–1420.
- [20] 郑达贤, 李日邦, 王五一. 初论世界低硒带[J]. *环境科学学报*, 1982, 2(3): 241–250.
- [21] 王锐, 余涛, 曾庆良, 等. 我国主要农耕地土壤硒含量分布特征、来源及影响因素[J]. *生物技术进展*, 2017, 7(5): 359–366.
- [22] 何邵麟, 陈武, 刘应忠, 等. 贵阳市土壤地球化学背景与生态环境分析[J]. *地球与环境*, 2015, 43(6): 642–652.
- [23] 蔡大为, 李龙波, 任明强, 等. 贵州省土壤硒含量背景值研究[J]. *地球与环境*, 2021, 49(5): 504–509.
- [24] 王甘露, 朱笑青. 贵州省土壤硒的背景值研究[J]. *环境科学研究*, 2003, 16(1): 23–26.
- [25] 中国环境监测总站主编. 中国土壤元素背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990.
- [26] 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.
- [27] 王济, 陆海, 蔡景行. 清镇市耕地地力评价[M]. 北京: 科学出版社, 2019.
- [28] 黄至颖, 刘鸿雁, 冉晓追, 等. 贵州省土壤 pH 时空变化趋势分析[J]. *山地农业生物学报*, 2020, 39(4): 21–29.
- [29] Guo J H, Liu X J, Zhang Y, et al. Significant acidification in major Chinese croplands[J]. *Science*, 2010, 327(5968): 1008–1010.
- [30] 马义波, 李龙波, 张美雪, 等. 贵州成土母岩类型及其与耕地土壤关系探讨[J]. *贵州地质*, 2020, 37(4): 425–429.
- [31] 姚林波, 高振敏, 龙洪波. 分散元素硒的地球化学循环及其富集作用[J]. *地质地球化学*, 1999, 27(3): 62–67.
- [32] Velde B, Meunier A. The origin of clay minerals in soils and weathered rocks[M]. Berlin, Heidelberg: Springer, 2008.
- [33] 陈进, 王永强, 张晓琦. 长江经济带供水安全保障战略研究[J]. *水利学报*, 2021, 52(11): 1369–1378.