

doi: 10. 11720/wtyht. 2022. 1166
王志强,杨建锋,魏丽馨,等. 石嘴山地区碱性土壤硒地球化学特征及生物有效性研究[J]. 物探与化探,2022,46(1):229-237. [http://doi.org/10. 11720/wtyht. 2022. 1166](http://doi.org/10.11720/wtyht.2022.1166)
Wang Z Q, Yang J F, Wei L X, et al. Geochemical characteristics and bioavailability of selenium in alkaline soil in Shizuishan area, Ningxia[J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2022, 46(1): 229-237. [http://doi.org/10. 11720/wtyht. 2022. 1166](http://doi.org/10.11720/wtyht.2022.1166)

石嘴山地区碱性土壤硒地球化学特征及生物有效性

王志强¹, 杨建锋¹, 魏丽馨², 石天池¹, 曹园园¹

(1. 宁夏回族自治区地球物理地球化学调查院, 宁夏 银川 750004; 2. 宁夏回族自治区地质博物馆, 宁夏 银川 750001)

摘 要: 以石嘴山地区碱性土壤为研究对象, 全面采集了石嘴山地区表层土壤样品, 分析了土壤中硒及有效硒等地球化学指标。结果表明: 研究区土壤硒的主要来源为贺兰山区黑色岩系, 其次为引黄灌溉淤积; 研究区硒的生物有效性处于较高水平, 有效硒富集及以下的区域占全区的 79. 2%, 面积约为 777. 2 km²; 硒不同形态含量依次为残渣态>强有机结合态>腐殖酸结合态>离子交换态≈水溶态>碳酸盐结合态≈铁锰氧化物结合态, 全硒含量有限但水溶态硒含量较高; 土壤全氮及有机质含量越高, 土壤全硒及有效态硒的含量越高; 随着研究区土壤含盐量升高, 硒活化度呈现逐步升高的趋势; pH 值在 7. 5~9 之间的灌淤土及潮土全硒含量适中, 有效硒含量较高, 是种植富硒农产品的优质选区。

关键词: 碱性土壤; 地球化学特征; 有效硒; 硒形态; 石嘴山

中图分类号: P632 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-8918(2022)01-0229-09

0 引言

硒是动物和人体必需的微量元素, 具有抗氧化和抗癌作用^[1]。全球 2/3 的地区^[2]、约 5~10 亿人口缺硒^[3]; 我国 72% 的县市存在不同程度的缺硒, 1/3 的地区极度缺硒^[4-5]。人体摄入的硒主要源于食物, 由于土壤中硒的有效性低而导致的植物硒含量低, 是造成人或动物缺硒的主要原因。土壤中硒的有效性不仅取决于总硒的含量, 还受到土壤矿物质和有机质的影响^[6], 与土壤理化性质及环境因子等有关。硒的形态和价态是除了土壤总硒外对土壤硒的有效性和迁移转化影响最为重要的因素^[7]。土壤有效硒的含量高低是影响食物链中硒含量高低的关键因素, 研究土壤硒的生物有效性对发展富硒农业十分必要^[8-9]。

1 研究区概况

研究区位于宁夏北部石嘴山市境内, 研究区面积 1 050 km², 以耕地为主。西至贺兰山山前洪积扇, 东至毛乌素沙地边缘, 地势西高东低, 相对平坦, 海拔在 1 050~1 200 m 之间, 按地形地貌类型以黄河冲积平原为主。

研究区西北部的贺兰山基岩出露区岩石风化、黄河冲洪积物、风积物为研究区内成土母质的主要来源。第四系是研究区分布最广泛的地层, 覆盖了整个研究区。上更新统洪积层占研究区面积的 11. 87%, 分布于贺兰山山前, 构成向南倾斜的洪积扇, 岩性以土黄—灰黄色黏质砂土、砂质黏土为主; 全新统灵武组占研究区面积的 77. 87%, 分布面积最大, 构成黄河冲积平原Ⅱ级阶地, 为一套主要由细

收稿日期: 2021-03-23; 修回日期: 2021-05-17
基金项目: 宁夏回族自治区地勘基金项目(HZ20170040-Ⅲ); 宁夏自然科学基金项目(2020AAC03451, 2021AAC03452)
第一作者: 王志强(1968-), 男, 高级工程师, 主要从事地球化学、土地资源、土地质量等调查工作。Email: nxw12@ 163. com
通讯作者: 杨建锋(1989-), 男, 工程师, 从事地球化学勘查及找矿工作。Email: 623552149@ qq. com

砂、粉砂、砂质黏土等细粒沉积物组成的河湖相沉积地层;全新统下部风积层占研究区面积的 4.99%,主要发育于研究区东部,地貌上为固定或半固定沙丘、草丛沙丘及沙滩地,岩性为灰黄、土黄色黏土质中细粒砂、粉砂,岩性单一,其上植被较发育;全系统上部风积层占研究区面积的 3.34%,主要分布于简泉南部,面积较小,岩性为浅棕黄、红棕、黄棕、浅灰黄、棕黄色中—细砂、粉砂;另外研究区还有 1.94% 的面积为黄河水面。区内土壤类型有灌淤土、潮土、盐土、碱土、灰钙土和风沙土,其中灌淤土分布面积最大,占研究区面积的 40.19%。

2 样品采集与分析测试

2.1 样品采集

根据土壤类型分布及地形地貌特征,以 9 个点/km² 的样点密度规则网方式进行野外采样,个别采样点根据野外现场情况避开局部污染地区、坑塘水面及沟渠和新进搬运堆积土地地区。土壤样品取样深度 0~20 cm,土壤风干后拣去杂物及植物根系,过 20 目尼龙筛制成分析样品。

2.2 分析测试

样品分析测试由湖北省地质实验测试中心完成。全量硒分析方法:样品用无污染的行星球磨机粉碎至 200 目粒度,称取 0.50 g 样品于 50 mL 烧杯中,加入 20 mL(1+1)王水,电热板上加热分解,(1+1)盐酸提取,定容至 25 mL 于比色管中,原子荧光光谱法测定硒,检出限为 0.01×10⁻⁶。有效硒(水溶态硒)分析方法:称取 10.0 g 样品于 50 mL 烧杯中,加入 20 mL 沸水,摇匀后,置于 160 ℃ 电热板上加热,10 min 后取下,冷却后过滤,取 5 mL 滤液于聚四氟乙烯烧杯中,加 HNO₃、H₂O₂,于 100 ℃ 电热板蒸至小体积后,加(1+1)盐酸后加热还原,转移至比色管中,原子荧光光谱法测定有效硒,检出限为 0.000 5 ×10⁻⁶。硒元素形态及价态分析方法:样品用行星球磨机粉碎至 100 目,采用氢化物发生原子荧光光谱

法分析各相态中的硒,用原子荧光光谱法分析各价态的硒。分析的准确性和采集重复样检测合格率均大于 85%,工作质量合格,满足工作需要。

3 结果与讨论

3.1 土壤硒地球化学特征

对研究区表层土壤地球化学数据进行因子分析得出,Se 与 B、Li、Mo、TFe₂O₃、Pb 等为一组元素组合,高值区主要分布在简泉农场北部、红果子镇西部等地,在贺兰山内主要冲沟所形成的较大洪积扇区域该组元素含量有所减弱,在距离基岩出露区较近的两片耕地元素明显富集,说明该组元素长距离搬运后含量有所下降,元素富集区上游出露地层主要为石炭系羊虎沟组。

石嘴山地区表层土壤硒平均含量为 0.26 ×10⁻⁶,低于全国土壤平均值(0.29×10⁻⁶)^[10],高于宁夏表层土壤平均值(0.16×10⁻⁶)^[10],是宁夏表层土壤平均值的 1.6 倍。土壤硒含量范围为 0.02×10⁻⁶~1.8×10⁻⁶,中位数为 0.252 ×10⁻⁶,硒含量范围主要集中在 0.234×10⁻⁶~0.468×10⁻⁶,该区区间段分析数据占样品总数的 55.56%。硒含量在贺兰山沿山地区最高,黄河东部沙漠边缘最低。

天然富硒土壤一般是指富含硒的岩石(如黑色页岩、含煤岩系、基性火山岩等)在表生条件下形成的风化物源地或迁移至异地堆积下来,并经过成土作用形成的土壤。由表 1 及图 1 可以看出,依据谭见安等^[11-12]对富硒土壤的定义,石嘴山地区主要以足硒区为主,占研究区的 74.47%,硒边缘及缺乏区占研究区的 18.89%,主要位于研究区内风沙土分布区域。而依据宁夏富硒土壤标准^[13]划分,石嘴山地区以富硒区为主,占研究区的 64.8%,硒边缘及缺乏区占研究区的 18.92%。

沿贺兰山—黄河方向土壤中硒含量逐渐呈现降低趋势,在邻近山区的土壤硒含量高于平原区,表现出土壤对成土母质的继承性特征,即土壤物质组成

表 1 石嘴山地区土壤硒含量等级划分
Table 1 Classification of soil selenium content in Shizuishan area

硒含量分级	硒效应	谭见安等 ^[11-12]		宁夏富硒土壤标准 ^[13]	
		表层土壤总硒/10 ⁻⁶	占比/%	表层土壤总硒/10 ⁻⁶	占比/%
缺乏	硒反应病	<0.125	8.67	<0.116	7.58
边缘	硒不足	0.125~0.175	10.22	0.116~0.175	11.34
中等	足硒	0.175~0.4	74.47	0.175~0.222	16.30
高	富硒	0.4~3.0	6.63	0.222~3.0	64.80
过剩	硒中毒	≥3.0		≥3.0	

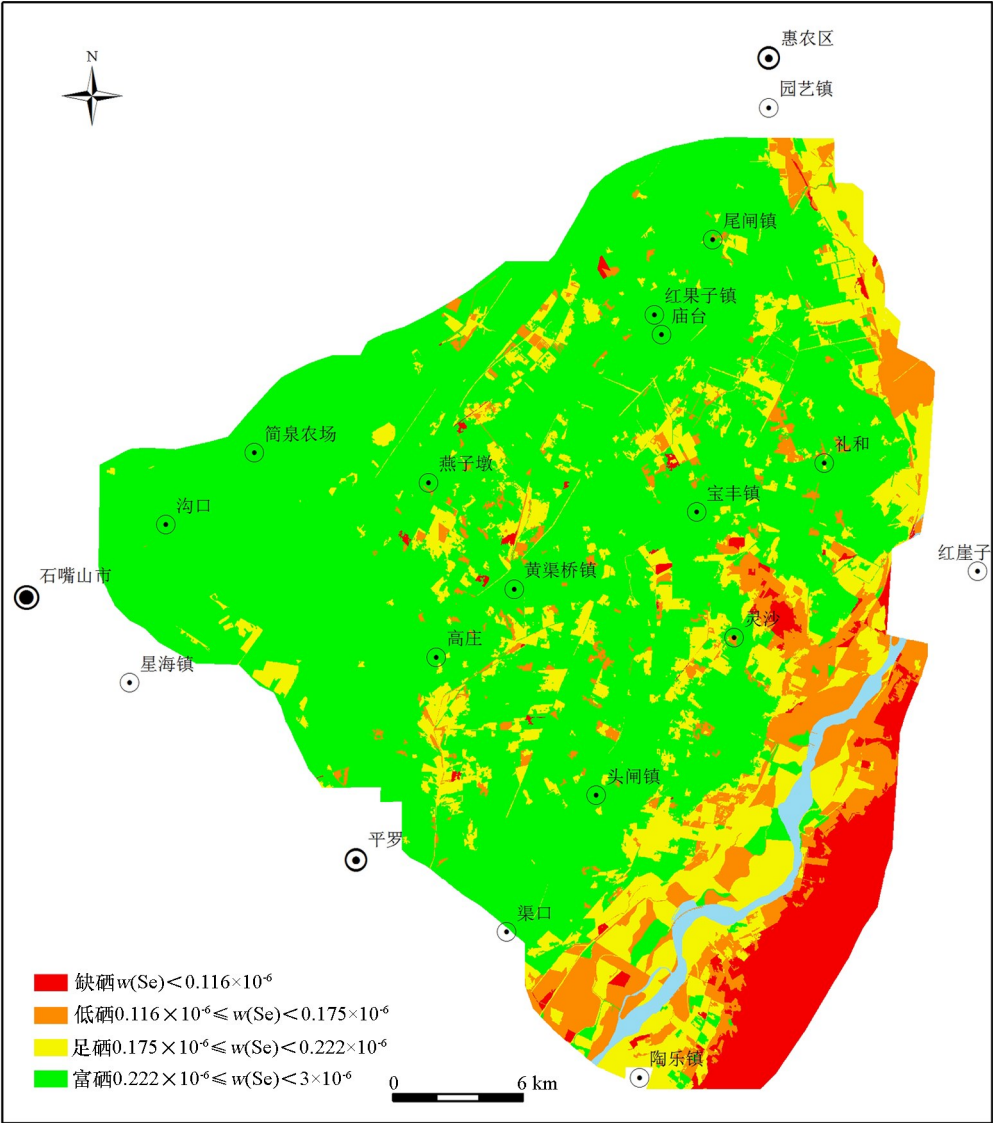


图 1 石嘴山地区土壤硒含量分布特征

Fig. 1 Distribution characteristics of soil selenium content in Shizuishan area

来源于山区成土母质。富硒区大面积分布在黄河以西地区,土地利用类型以耕地为主。

3.2 土壤有效硒(水溶态)地球化学特征

土壤有效硒含量范围为 $0.583 \times 10^{-9} \sim 193.5 \times 10^{-9}$,平均含量 12.52×10^{-9} ,高于湖北天门市^[14]、江西鄱阳湖流域^[15],低于天津市蓟州区^[16]、山东淄博博山区^[9]。水溶态硒含量范围主要集中在 $11.75 \times 10^{-9} \sim 23.44 \times 10^{-9}$ 。水溶态硒含量地球化学特征与全量硒分布不同,贺兰山沿山荒地全量硒很高而水溶态硒很低,耕作程度较高的耕地分布区水溶态硒含量普遍较高。陶乐镇东部是整个研究区水溶态硒含量最高的地区。统计发现水溶态硒与 N、有机质的相关性较高,相关系数大于 0.39,而与全硒含量的相关系数为 0.34。

根据谭见安等^[11-12]对土壤水溶态硒含量进行等级划分(表 2),研究区水溶态硒富硒区占 71.31%,足硒区占 9.26%,硒不足及硒反应病区占 11.54%,硒过剩区为 7.89%。水溶态硒富集及以上的区域占全区的 79.2%,面积约为 777.2 km²,研究区内硒的生物有效性处于较高水平(图 2)。从研究区水溶态硒及全硒含量等级划分可以看出,宁夏富硒土壤标准与水溶态硒含量所划分的富硒土壤面积及比例更为接近,所划分的土壤富硒区更为真实合理。

在研究区采集水稻样品 220 件,小麦样品 180 件,按照前文宁夏富硒土壤标准划分的富硒土壤范围,在富硒区内的水稻样品有 131 件,其中富硒水稻占 62.6%,在富硒区内的小麦样品有 70 件,其中富硒小麦占 71.4%;而在非富硒区内的水稻样品有 89

表 2 石嘴山地区土壤水溶态硒含量等级划分及硒效应

Table 2 Classification of soil water-soluble selenium content and selenium effect in Shizuishan area

硒含量分级	表层土壤水溶态硒/ 10^{-9}	硒效应	占比/%
缺乏	<3	硒反应病	3.06
边缘	3~6	硒不足	8.48
中等	6~8	足硒	9.26
高	8~20	富硒	71.31
过剩	≥ 20	硒中毒	7.89

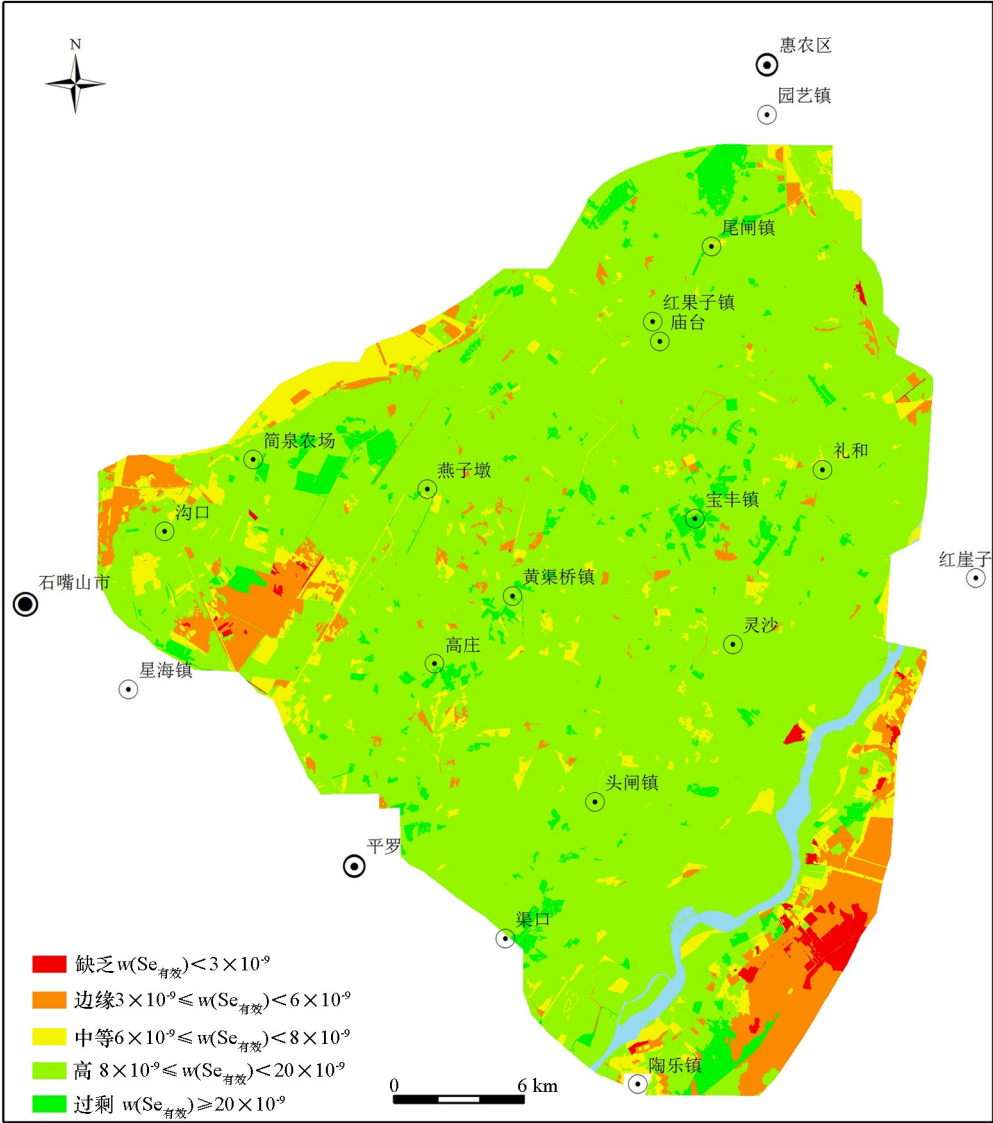


图 2 石嘴山地区土壤有效硒含量分布特征

Fig. 2 Distribution characteristics of soil available selenium content in Shizuishan area

件,其中富硒水稻占 41.6%,在非富硒区内的小麦样品有 110 件,其中富硒小麦占 37.3%。非富硒区种植的谷类作物还存在一定的富硒比例,说明影响作物硒含量的不仅仅是土壤全硒,还有其他的物理化学指标影响着植物对硒的吸收。

3.3 土壤硒的形态及价态特征

土壤中的硒根据其溶解性、移动性、有效性的大

小,按从大到小的顺序分为水溶态、离子交换态、碳酸盐结合态、腐殖酸结合态、铁锰氧化物结合态、强有机结合态和残渣态 7 种形态。

在研究区随机采集 15 件土壤样品进行硒的赋存形态及价态分析,结果见表 3:水溶态硒去除极值后的平均值为 11.13×10^{-9} ,约占全硒的 4.88%;离子交换态硒去除极值后的平均值为 11.26×10^{-9} ,约

占全硒的 4.95%;碳酸盐结合态硒去除极值后的平均值为 5.52×10^{-9} ,约占全硒的 2.35%;腐殖酸结合态硒去除极值后的平均值为 26.55×10^{-9} ,约占全硒的 11.12%;铁锰氧化物结合态硒去除极值后的平均值为 5.15×10^{-9} ,约占全硒的 2.24%;强有机结合态硒去除极值后的平均值为 53.9×10^{-9} ,约占全硒的 22.39%;残渣态硒去除极值后的平均值为 111.24×10^{-9} ,约占全硒的 47.57%。水溶态硒、离子交换态硒是直接能被植物吸收利用的硒。研究区水溶态硒和离子交换态硒之和约占全硒的 9.83%。水溶态硒、离子交换态硒和碳酸盐结合态硒三者之和约占全硒的 12.18%,高于国内大部分地区^[9,14-16]。硒不同形态含量为残渣态>强有机结合态>腐殖酸结合态>离子交换态≈水溶态>碳酸盐结合态≈铁锰氧化物结合态,与张亚峰等^[19]对青海东部地区土壤硒的形态研究结果相似,其中强有机结合态的硒占全硒含量的 23.01%,说明土壤有机质对硒有较强的络合能力。

收集黑龙江海伦市、江西鄱阳湖、安徽庐江等地区水溶态硒数据,研究区全硒含量有限但水溶态硒含量高于安徽庐江、南疆焉耆盆地、黑龙江海伦市、江西鄱阳湖等地区(表 4),水溶态硒占比最高。

价态分析结果表明,水溶态硒中四价硒小于检出限含量(0.5×10^{-9})的样品接近一半(7 件),六价

硒全部大于检出限,说明水溶态硒以六价硒为主,约占水溶态硒的 91.35%;离子交换态硒中仅有 1 件六价硒小于检出限含量(0.5×10^{-9})的样品,四价硒约占离子交换态硒的 64.44%。结合水溶态硒和离子交换态硒的含量,四价硒约占 41%,六价硒约占 59%。与前人研究一致^[22],六价硒主要存在于中性和偏碱性的土壤中,偏酸性土壤中的硒主要以四价硒的形式存在。

3.4 土壤硒成因来源分析及安全性评价

世界范围内,黑色岩系的硒含量最为丰富,约占地壳总量的 40%。杨忠芳等^[23]对海南岛土壤研究表明,有机碳、粘土矿物、铁锰氧化物及风化淋溶程度对土壤硒含量有显著影响。表层土壤硒的分布受多种因素控制,除与成土母质(母岩)密切相关外,土壤理化条件(有机质、pH、 E_h 、铁锰氧化物等)、微生物作用、大气降尘、蒸发作用、气候、降雨量、灌溉、地形地貌等对其都有一定的影响。

为了确定研究区大气干湿沉降物对研究区土壤硒的贡献量,采集分析了大气干湿沉降样品。根据样品分析结果计算出研究区大气干湿沉降样品硒年沉降通量平均为 $0.043\ 6\text{ mg}/(\text{m}^2\cdot\text{a})$,而研究区土壤硒含量为 0.26×10^{-6} ,说明大气干湿沉降硒对土壤硒含量贡献很小,研究区中风沙土分布区硒含量较低也能说明这一点。收集相关资料显示,研究区

表 3 土壤硒形态分析结果统计

Table 3 Statistical table of selenium element speciation analysis results

形态	最大值/ 10^{-9}	最小值/ 10^{-9}	平均值/ 10^{-9}	标准偏差	变异系数	去除极值后平均值/ 10^{-9}	占全硒百分比均值(去除极值)/%
水溶态	12.90	10.09	11.21	0.69	0.061	11.13	4.88
离子交换态	15.00	8.15	11.34	1.88	0.166	11.26	4.95
碳酸盐结合态	8.36	3.48	5.61	1.44	0.257	5.52	2.35
腐殖酸结合态	43.61	1.38	25.60	10.69	0.418	26.55	11.12
铁锰氧化物结合态	6.39	3.51	5.10	0.81	0.159	5.15	2.24
强有机结合态	84.12	10.62	52.36	20.12	0.384	53.90	22.39
残渣态	206.54	45.88	114.76	37.56	0.327	111.24	47.45
全量	318.00	86.00	230.53	59.77	0.259	239.31	

表 4 中国部分地区土壤水溶态硒含量特征

Table 4 Characteristics of soil water-soluble selenium content in some areas of China

地区	全量/ 10^{-6}	水溶态/ 10^{-9}	水溶态占比/%	参考文献
宁夏石嘴山	0.23	11.21	4.88	本文
黑龙江海伦市	0.29	8	4.68	[17]
江西鄱阳湖	0.308	11	3.60	[15]
天津市蓟州区	0.37	15	4.6	[16]
南疆焉耆盆地	0.39	7	2.05	[18]
青海东部	0.44	11.51	3.32	[19]
安徽庐江	0.45	5	1.4	[20]
湖北恩施沙地乡	1.88	13.3	0.71	[21]

灌溉水硒含量基本处于检出限以下,统计分析研究区内黄河河滩未耕作地硒平均值为 0.17×10^{-6} ,有效硒的平均值为 12.33×10^{-9} ,低于研究区土壤硒及有效硒含量平均值,黄河滩涂可以看作引黄灌溉过程中灌溉水以及水系沉积物对研究区土壤的综合作用,从土壤全硒含量划分,引黄灌溉不能形成富硒土壤,从土壤有效硒含量划分,引黄灌溉可以形成富硒土壤。研究区西北侧的贺兰山,大量出露黑色岩系,采集了贺兰山区 9 件岩石样品,硒平均值为 1.19×10^{-6} ,有效硒的平均值为 19.45×10^{-9} ,均高于研究区表层土壤平均含量。综上所述,研究区土壤硒的主要来源为贺兰山区黑色岩系,其次为引黄灌溉淤积。

研究区土壤 Pb、Cr、Ni、Cu、Zn 等重金属元素高值异常区分布与 Se 相同,As、Cd、Hg 含量高值区分布与 Se 不同。研究区 8 832 件样品中,仅 5 个点 Cd 含量超过《土壤环境质量标准农用地土壤污染管控标准》(GB 15618—2018)中的土壤污染风险筛选值($\text{pH}>7.5$,采用其中较为严格的土壤污染风险筛选值),未超出土壤污染管控值,经调查 3 处超标点为连续多年施用规模化养鸡场所生产的鸡粪的农田,经过重新采样复查,复查结果均未见超标,且 Cd 含量高值区主要分布在黄河岸边。其余元素分析结果均低于土壤污染风险筛选值,研究区天然富硒土壤无重金属污染风险。

3.5 土壤有效硒影响因素

土壤是一个比较复杂的有机整体,主导硒有效度的因素不可能是单一的,只可能是在某一特定的自然环境、土壤类型、土壤性质等很多因素共同作用,相互制约,相互促进,共同参与循环,才能形成土壤相对平衡状态,且这种状态随着外界条件的变化而不断变化。我们就全硒、N、有机质、pH、盐碱程度及不同土壤类型对土壤有效硒含量影响进行讨论。

3.5.1 全硒及有效硒含量特征

由图 3 可以看出,研究区有效硒含量与全硒含量呈正相关关系。全硒含量为 0.3×10^{-6} 时,有效硒含量平均值为 15.07×10^{-9} ,全硒含量为 0.222×10^{-6} 时,有效硒含量平均值为 14.02×10^{-9} ,说明宁夏富硒土壤标准规定的宁夏富硒土壤含量更合理。

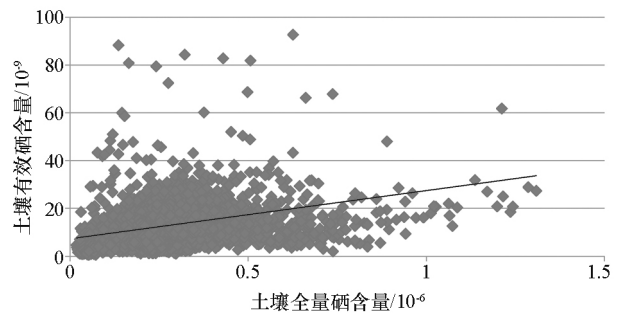


图 3 土壤有效硒及全硒含量散点图
Fig. 3 Scatter plot of soil available selenium and total selenium content

3.5.2 不同氮养分等级有效硒含量特征

根据《宁夏测土配方施肥技术》^[24]中自流灌区土壤养分分级标准中对土壤全氮的分级,将研究区氮含量分为高、一般、低 3 个等级。对研究区氮含量分段进行统计发现(表 5),随着研究区氮含量升高,硒全量呈现升高的趋势,有效硒呈现上升的趋势,硒活化度呈现先下降后升高的趋势。

3.5.3 不同有机质养分等级有效硒含量特征

根据《宁夏测土配方施肥技术》^[24]中自流灌区土壤养分分级标准中对土壤有机质的分级,将研究区有机质含量分为高、一般、低 3 个等级。对研究区有机质含量分段进行统计发现(表 6),随着研究区有机质含量升高,硒全量呈现升高的趋势,有效硒呈现上升的趋势,硒活化度呈现下降的趋势。

有机质对硒的影响主要表现为吸附和固定作

表 5 不同氮含量有效硒特征

Table 5 Characteristics of available selenium with different nitrogen content					
等级	全氮含量/ 10^{-6}	样点数	全量硒/ 10^{-6}	有效硒/ 10^{-9}	硒活化度/%
低	<0.9	5007	0.22	10.63	5.63
一般	$0.9\sim1.2$	2995	0.30	14.27	5.04
高	>1.2	830	0.34	17.57	5.52

表 6 不同有机质含量有效硒特征

Table 6 Characteristics of effective selenium with different organic matter content					
等级	有机质含量/ 10^{-3}	样点数	全量硒/ 10^{-6}	有效硒/ 10^{-9}	硒活化度/%
低	<1	1959	0.155	8.266	6.437
一般	$1\sim1.8$	4105	0.254	12.520	5.198
高	>1.8	2768	0.332	15.528	5.027

用,有机质含量越丰富的土壤,对于土壤硒的吸附能力也就越强,土壤中硒含量也相对越高。但有机质与有效硒的关系则取决于有机质的分解程度,如有机质未完全分解,土壤硒的有效性就会降低。随着土壤有机质含量的增加,土壤有效硒也呈富集趋势,说明土壤有机质分解程度较高。

3.5.4 不同 pH 值下有效硒含量特征

土壤 pH 是土壤酸碱度的反映,很大程度上决定了硒存在的化学形态。研究表明^[4],土壤 pH 是控制亚硒酸盐和硒酸盐之间转化的主要因素,酸性和中性的土壤中亚硒酸盐(SeO_2^{3-})普遍存在,而在通气良好的碱性土壤中,硒主要以硒酸态(SeO_2^{4-})存在。一般而言, SeO_2^{3-} 与吸附质间的亲和力较强,受黏粒矿物和倍半氧化物固定,而 SeO_2^{4-} 与吸附质的亲和力较弱,溶解度大,因此过高 pH 的情况下土壤中的硒易遭淋失。

通过统计分析研究区表层土壤样酸碱度(pH),土壤酸碱度范围 7.5~10.4,整体呈现碱性及强碱性的土壤环境,其中 8.0~9.0 之间是土壤硒含量相对集中的区域,占样品总量的 90.95%,而研究区内大部分样品土壤 pH 值处于此区间范围内,土壤硒富集条件较为有利。对研究区 pH 分段进行统计发现(表 7),随着研究区 pH 值升高,硒全量平均值在逐步下降,有效硒平均值呈现先下降后上升,硒活化度呈现逐步升高的趋势。pH 值在 7.5~9 之间时土壤全硒及有效硒含量较高,适合开发种植富硒农产品,当 pH 值大于 9 时全硒含量有所降低,有效硒含量升高,同时强碱性环境影响农作物种植,不易开发种

植富硒农产品。

3.5.5 不同盐碱程度有效硒含量特征

通过统计分析研究区表层土壤盐含量范围为 $0.06\times10^{-3}\sim125\times10^{-3}$,平均值 3.33×10^{-3} 。在简泉农场东部、礼和东北部、灵沙北部等地区,含量普遍高于 6×10^{-6} ,土壤盐渍化严重。对研究区盐含量分段进行统计发现(表 8),随着研究区盐含量升高,硒全量呈现先下降后升高的趋势,有效硒呈现先上升后下降再上升的趋势,硒活化度呈现逐步升高的趋势。由于干旱地区分布的碳酸盐壳和碎屑壳缺少氧化淋滤作用,且蒸发作用强烈,硒和硫的类质同象作用,使脱盐基形成的 SeO_4^{2-} 与 SO_4^{2-} 伴生,被蒸发迁移至地表,形成表生富集。 SO_4^{2-} 对硒有拮抗作用,植物组织中含硒量随所施加的 SO_4^{2-} 含量增加而减少,抑制植物吸收硒^[3]。土壤盐渍化严重的地区,同时具有较高含量的硫,影响植物对硒的吸收。

3.5.6 不同土壤类型有效硒含量特征

研究区内土壤类型有灌淤土、潮土、盐土、碱土、灰钙土和风沙土,有效硒含量由高到低依次为碱土>灌淤土>盐土>潮土>新积土>风沙土>灰钙土(表 9)。不同土壤类型全硒富硒比例(宁夏富硒土壤标准)由高到低依次为灰钙土>灌淤土>新积土>盐土>碱土>潮土>风沙土,最高为灰钙土富硒比例 87.84%,最低为风沙土富硒比例 20.67;有效硒富硒比例由高到低依次为灌淤土>潮土>碱土>盐土>新积土>灰钙土>风沙土,最高为灌淤土富硒比例 90.69%,最低为风沙土富硒比例 22.28%。潮土、碱土、盐土及灌淤土有效硒富硒比例明显高于全硒,说

表 7 不同 pH 值有效硒特征

Table 7 Characteristics of effective selenium at different pH values

pH	样品数	全量硒/ 10^{-6}	有效硒/ 10^{-9}	硒活化度/%
7.5~8	54	0.42	13.80	3.78
8~8.5	3411	0.29	13.37	5.06
8.5~9	4622	0.25	12.23	5.22
9~9.5	584	0.14	8.45	6.30
9.5~10	108	0.14	13.08	10.09
10~10.5	53	0.08	25.46	28.38

表 8 不同盐碱程度有效硒特征

Table 8 Characteristics of effective selenium in different salinity levels

盐碱程度	土壤全盐量/ 10^{-3}	全量硒/ 10^{-6}	有效硒/ 10^{-9}	硒活化度/%
无盐渍化	<1.5	0.266	11.69	4.87
轻度盐渍化	1.5~3	0.244	13.41	5.88
中度盐渍化	3~6.0	0.240	12.91	6.06
重度盐渍化	6~9.9	0.227	12.66	6.54
盐土	>9.9	0.245	16.42	7.20

表 9 不同土壤类型有效硒特征

Table 9 Characteristics of available selenium in different soil types

土壤类型	全量硒		有效硒		硒活化度/%
	均值/10 ⁻⁶	富硒比例/%	均值/10 ⁻⁹	富硒比例/%	
灰钙土	0.401	87.84	7.60	29.80	2.11
新积土	0.331	70.85	9.99	61.97	3.44
灌淤土	0.262	76.40	13.63	90.69	5.33
潮土	0.257	51.02	12.99	84.17	5.75
盐土	0.252	62.32	13.00	82.13	5.52
碱土	0.213	53.33	13.92	83.33	6.60
风沙土	0.119	20.67	7.08	22.28	7.79

明研究区这几种土壤类型中硒更容易活化,易于被植物吸收,而灰钙土中硒则较稳定,不利于植物吸收。风沙土全硒及有效硒含量均较低;盐土及碱土虽然全硒及有效硒含量较高,但盐渍化严重不利于农业种植;灰钙土全硒含量较高,但有效硒含量低,不利于农作物吸收;所以富硒农业种植基地选址优先考虑灌淤土及潮土分布区域。

4 结论与认识

研究区土壤硒的主要来源为贺兰山区黑色岩系,其次为引黄灌溉淤积。

研究区水溶态硒及全硒含量等级划分可以看出,宁夏富硒土壤标准划分与水溶态硒含量所划分的富硒土壤面积及比例更为接近,所划分的土壤富硒区更为真实。研究区硒的生物有效性处于较高水平,有效硒(水溶态)富集及以下的区域占全区的79.2%,面积约为777.2 km²。

研究区硒不同形态含量为残渣态>强有机结合态>腐殖酸结合态>离子交换态≈水溶态>碳酸盐结合态≈铁锰氧化物结合态,全硒含量有限但水溶态硒含量较高,水溶态硒占比相比国内其他区最高。

土壤全氮及有机质含量越高,土壤全硒及有效态硒的含量越高,充分说明研究区土壤养分综合等级越高越有利于硒的聚集及活化。随着研究区土壤含盐量升高,硒活化度呈现逐步升高的趋势,但盐渍化严重的地区具有较高含量的硫,同时又影响植物对硒的吸收。

研究区 pH 越高,硒全量越低,硒活化度呈现逐步升高的趋势。pH 值在 7.5~9 之间时土壤全硒及有效硒含量较高,适合开发种植富硒农产品。分析认为研究区不同土壤类型中,灌淤土及潮土全硒含量适中,有效硒含量较高,是种植富硒农产品的优质选区。

参考文献 (References) :

[1] Rayman M P. The argument for increasing selenium intake [J]. Proc. Nutr. Soc. ,2002,61: 203-215.

[2] Williams P N, Lombi E, Sun G X, et al. Selenium characterization in the global rice supply Chain [J]. Environ. Sci. Technol. , 2009,43: 6024-6030.

[3] Winkel L H E, Johnson C A, Lenz M, et al. Environmental selenium research: From microscopic processes to global understanding [J]. Environ. Sci. Technol. ,2012,46: 571-579.

[4] 梁东丽,彭琴,崔泽玮,等. 土壤中硒的形态转化及其对有效性的影响研究进展[J]. 生物技术进展,2017,7(5):374-380. Liang D L, Peng Q, Cui Z W, et al. Progress on selenium bioavailability and influential factors in soil [J]. Current Biotechnology, 2017,7(5): 374-380.

[5] Tan J, Zhu W, Wang W, et al. Selenium in soil and endemic diseases in China [J]. Sci. Total Environ. , 2002,284: 227-235.

[6] Nedjimi B B B, Mansouri A, Tahtat D, et al. Selenium content in wheat and estimation of the selenium daily intake in different regions of Algeria [J]. Appl. Radiat. Isotopes, 2013,71: 7-10.

[7] Shardendu U, Salhani N, Boulyga S F, et al. Phytoremediation of selenium by two helophyte species in subsurface flow constructed wetland [J]. Chemosphere, 2003, 50: 967-973.

[8] 张艳玲,潘根兴,胡秋辉. 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. Zhang Y L, Pan G X, Hu Q H. Selenium fraction and bio-availability in some low-Se soils of central Jiangsu Province [J]. Plant Nutrition and Fertilizer Science, 2002,8(3): 355-359.

[9] 梁若玉,和娇,史雅娟,等. 典型富硒农业基地土壤硒的生物有效性与剖面分布分析[J]. 环境化学,2017,36(7):1588-1595. Liang R Y, He J, Shi Y J, et al. Bioavailability and profile distribution of selenium in soils of typical Se-enriched agricultural base [J]. Environmental Chemistry, 2017,36(7): 1588-1595.

[10] 侯青叶,杨忠芳,余涛,等. 中国土壤地球化学参数[M]. 北京:地质出版社,2020. Hou Q Y, Yang Z F, Yu T, et al. Soil geochemical dataset of china [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2020.

[11] 谭见安. 环境生命元素与克山病[M]. 北京:中国医药科技出版社,1996. Tan J A. Environmental life elements and Keshan disease [M]. Beijing: China Medical Science Press, 1966.

[12] 中华人民共和国地方病与环境图集编纂委员会. 中华人民共和国地方病与环境图集[M]. 北京:科学出版社,1989. Endemic disease and environment atlas compilation committee of

People's Republic of China. Endemic diseases and environment atlas of People's Republic of China [M]. Beijing: Science Press, 1989.

[13] DB 64/T 1220—2016 宁夏富硒土壤标准[S]. 银川:宁夏人民出版社,2018.

DB 64/T 1220—2016 Standard for selenium-enriched soil in Ningxia[S]. Yinchuan: Ningxia People's Education Publishing House, 2018.

[14] 张元培,胡晓明,吴颖,等. 湖北省天门市农作物种植区土壤中硒富集影响因素[J]. 资源环境与工程, 2015, 29(6): 822–824.

Zhang Y P, Hu X M, Wu Y, et al. Soil selenium enrichment factors of crop planting areas in Tianmen, Hubei province [J]. Resources Environment & Engineering, 2015, 29(6): 822–824.

[15] 魏然,侯青叶,杨忠芳,等. 江西省鄱阳湖流域根系土硒形态分析及其迁移富集规律[J]. 物探与化探, 2012, 36(1): 109–113.

Wei R, Hou Q Y, Yang Z F, et al. An analysis of speciation of selenium as its transformation and enrichment in root soil of Poyang lake basin, Jiangxi Province [J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2012, 36(1): 109–113.

[16] 谢薇,杨耀栋,侯佳渝,等. 天津市蓟州区土壤硒的有效性及其影响因素[J]. 环境化学, 2019, 38(10): 2306–2316.

Xie W, Yang Y D, Hou J Y, et al. Bioavailability of selenium and its influencing factors in soil of Jizhou district, Tianjin [J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(10): 2306–2316.

[17] 张立,刘国栋,吕石佳,等. 黑龙江省海伦市农耕地土壤硒分布特征及影响因素[J]. 现代地质, 2019, 33(5): 1046–1054.

Zhang L, Liu G D, Lyu S J, et al. Distribution characteristics of selenium cultivated soil and its influencing factors in Hailun County of Heilongjiang Province [J]. Geoscience, 2019, 33(5): 1046–1054.

[18] 赵禹,白金,刘拓,等. 南疆焉耆盆地土壤—小麦系统硒耦合关系及生物有效性[J]. 地质通报, 2020, 39(12): 1960–1970.

Zhao Y, Bai J, Liu T, et al. Se coupling relation and biological effectiveness study of the soilwheat system in Yanqi Basin, southern Xinjiang [J]. Geological Bulletin of China, 2020, 39(12): 1960–1970.

[19] 张亚峰,苗国文,马强,等. 青海东部碱性土壤中硒的形态特征[J]. 物探与化探, 2019, 43(5): 1138–1144.

Zhang Y F, Miao G W, Ma Q, et al. Distribution characteristics of Se speciation of alkaline soil in eastern Qinghai [J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2019, 43(5): 1138–1144.

[20] 杨奎,李湘凌,张敬雅,等. 安徽庐江潜在富硒土壤硒生物有效性及其影响因素[J]. 环境科学研究, 2018, 31(4): 715–724.

Yang K, Li X L, Zhang J Y, et al. Selenium bioavailability and the Influential Factors in potentially selenium enriched soils in Lujiang County, Anhui Province [J]. Research of Environmental Sciences, 2018, 31(4): 715–724.

[21] 王锐,余涛,杨忠芳,等. 富硒土壤硒生物有效性及影响因素研究[J]. 长江流域资源与环境, 2018, 27(7): 1647–1654.

Wang R, Yu T, Yang Z F, et al. Bioavailability of soil selenium and its influencing factors in selenium-enriched soil [J]. Resources and Environment in the Yangtze Basin, 2018, 27(7): 1647–1654.

[22] Winkel L H E, Johnson C A, Lenz M, et al. Environmental selenium research: From microscopic processes to global understanding [J]. Environ. Sci. Technol., 2012, 46: 571–579.

[23] 杨忠芳,余涛,侯青叶,等. 海南岛农田土壤 Se 的地球化学特征[J]. 现代地质, 2012, 26(5): 837–849.

Yang Z F, Yu T, Hou Q Y, et al. Geochemical characteristics of soil selenium in farmland of Hainan Island [J]. Geoscience, 2012, 26(5): 837–849.

[24] 马玉兰. 宁夏测土配方施肥技术[M]. 银川:宁夏人民出版社, 2008.

Ma Y L. Soil testing and formulated fertilization technology in Ningxia [M]. Yinchuan: Ningxia People's Publishing House, 2008.

Geochemical characteristics and bioavailability of selenium in alkaline soil in Shizuishan area, Ningxia

WANG Zhi-Qiang¹, YANG Jian-Feng¹, WEI Li-Xin², SHI Tian-Chi¹, CAO Yuan-Yuan¹

(1. Geophysical and Geochemical Exploration Institute of the Ningxia Hui Autonomous Region, Yinchuan 750004, China; 2. Ningxia Geological Museum, Yinchuan 750001, China)

Abstract: Based on the comprehensive collection of samples from the alkaline soil in the Shizuishan area, Ningxia, this study analyzes the geochemical indicators of selenium and available selenium in soil in the area. The results are as follows. The selenium in soil in the study area is mainly originated from the black rock series in the Helan Mountain area, followed by siltation brought in by the agricultural irrigation water diverted from the Yellow River. The bioavailability of selenium in the study area is at a relatively high level, and the effective selenium enrichment and above covers 79.2% of the whole study area, with an area of about 777.2 km². The content of different forms of selenium is in the order of residual selenium > strongly organic matter-bound selenium > humic acid-bound selenium > ion exchangeable selenium ≈ water-soluble selenium > carbonate-bound selenium ≈ iron manganese oxide-bound selenium. The total selenium content is limited, while the water-soluble selenium content is relatively high. The higher the total nitrogen and organic matter content in soil, the higher the total selenium and available selenium content. As the salt content in soil in the study area increases, the bioavailability of selenium tends to gradually increase. The irrigation-silted soil and the fluvo-aquic soil with a pH value between 7.5 and 9 have moderate total selenium content and high available selenium content, and they are high-quality areas for planting selenium-rich agricultural products.

Key words: alkaline soil; geochemical characteristics; available selenium; selenium form; Shizuishan

(本文编辑:蒋实)