

河南新密典型富硒区土壤 Se 元素地球化学特征及空间分布规律

毛香菊^{1,2,3,4}, 刘璐^{1,2,3,4}, 程新涛^{1,2,3,4*}, 胡权辉^{1,2,3,4}, 肖芳^{1,2,3,4}, 倪文山^{1,2,3,4}
MAO Xiangju^{1,2,3,4}, LIU Lu^{1,2,3,4}, CHENG Xintao^{1,2,3,4*}, HU Quanhui^{1,2,3,4}, XIAO Fang^{1,2,3,4},
NI Wenshan^{1,2,3,4}

1. 中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所, 河南 郑州 450006;
2. 国家非金属矿产资源综合利用工程技术研究中心, 河南 郑州 450006;
3. 自然资源部多金属矿评价与综合利用重点实验室, 河南 郑州 450006;
4. 西北地质科技创新中心, 陕西 西安 710054

1. Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Zhengzhou 450006, Henan, China;
2. China National Engineering Research Center for Utilization of Industrial Minerals, Zhengzhou 450006, Henan, China;
3. Key Laboratory for Polymetallic Ores' Evaluation and Utilization, MNR, Zhengzhou 450006, Henan, China;
4. Northwest China Center for Geoscience Innovation, Xi'an 710054, Shaanxi, China

摘要: 硒(Se)是人和动物体必需的微量元素之一。通过土地质量地球化学调查评价,发现新密市南部土壤富硒资源丰富,系统采集并分析了代表性的土壤(表层和深层土样)、农作物(小麦)及岩石样品,探讨了土壤 Se 元素的空间分布规律、富硒土壤成因及其生物效应。测试结果表明,土壤总 Se 含量介于 0.06~3.99 mg/kg 之间,Se 元素平均含量为 0.44 mg/kg。根据河南省富硒土壤评价标准,工作区圈定富硒土地面积 103.7 km²。对土壤-岩石地球化学剖面进行分析,推断工作区土壤硒异常主要来源于成土母质、次生富集和人为作用。工作区大宗粮食作物小麦中品质较好,52.94%的样品为富硒小麦。

关键词: 河南新密;土壤;硒;空间分布;地球化学

中图分类号: P595;S15 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-2552(2021)10-1664-07

Mao X J, Liu L, Cheng X T, Hu Q H, Xiao F, Ni W S. Geochemistry and spatial distribution of Se element in soils of typical Se-rich area in Xinmi, Henan Province. *Geological Bulletin of China*, 2021, 40(10): 1664-1670

Abstract: Selenium (Se) is an essential trace element for humans and animals. Through the soil quality geochemical investigation and evaluation, it was found that the southern part of Xinmi was rich in selenium resources. Soils (topsoil and subsoil), crops (wheat) and rock samples were systematically collected and analyzed, and the spatial variation, genetic mechanism and biology effect of soil Se were discussed. The analytical data showed that soil total Se contents in southern Xinmi ranged from 0.06 mg/kg to 3.99 mg/kg, with an average of 0.44 mg/kg. According to the evaluation standard of selenium-rich soil in Henan Province, the area of selenium-rich land in the working area is 103.7 km². The analysis of soil profile and soil-forming rock indicates that the soil Se in the study area was mainly derived from soil forming rock, secondary enrichment and anthropogenic source. The Se-enriched ratio of wheat samples was 52.94% according to national standards.

Key words: Xinmi; soil; selenium; selenium spatial variation; geochemistry

收稿日期:2020-06-08;修订日期:2021-03-21

资助项目:国家自然科学基金项目《超声-磁场复合式自动化磁固相萃取技术及其在环境激素分析中的应用》(批准号:22106148)和中国地质调查局项目《郑州市地质调查》(编号:DD20189263)

作者简介:毛香菊(1983-),女,博士,高级工程师,从事土壤地球化学调查研究。E-mail:nancy_mao_mao@163.com

*通信作者:程新涛(1969-),男,教授级高工,从事水工环地质调查研究。E-mail:cxt3976@126.com

20 世纪 70 年代以来,人类对 Se 的认识发生了很大的改变,Se 从有毒元素转变为生物体必需的有益元素^[1-4]。1973 年,联合国卫生组织宣布 Se 为人体必需的微量元素之一,1988 年中国营养学会将其列入中国大众每日膳食营养元素之一^[5-6]。人体缺硒可引起癌症、克山病、心脑血管病、糖尿病、肝脏疾病等。硒对化学致癌物有抑制作用,可拮抗汞、镉、砷等重金属的毒性^[7-9]。Se 在机体内有抗氧化、清除体内自由基、抗衰老等作用,可增强免疫力、心肌机能。所以,Se 具有“抗癌之王”、“天然解毒剂”、“生命之火”等美称。然而,过量 Se 的摄入也会引起对细胞生化反应的干扰,出现明显的毒害作用。Se 的“缺乏”与“有毒”之间的“安全范围”非常窄(0.1~1 mg/kg)^[10-11]。

地球表面土壤中 Se 元素的含量分布极不均匀,高硒土壤主要分布在美国的中西部、加拿大、委内瑞拉、印度及中国的陕西紫阳、湖北恩施等地区。世界上有 42 个国家或地区缺硒,存在大面积的低硒土壤区。中国也有一条从东北到西南分布的低硒带,约有 2/3 的人口存在不同程度的硒摄入量不足^[12-14]。一般情况下,土壤硒来源于各种母质母岩。根据中国主要成土母质母岩土壤中硒背景值均值数据比较,以松散母质类型的土壤 Se 含量最高,其次为沉积岩,火成岩最低^[15-18]。

新密市位于河南郑州国家中心城市中心地带和郑州航空港区经济圈,具有独特的区位优势,特色农产品资源丰富。河南省地质调查院开展的 1:25 万土地质量调查在新密市南部圈出 Se 元素地球化学异常^①,但是尚未开展过更大比例尺的土地质量调查及富硒土壤成因等方面的研究工作。本次工作以土壤为主要评价介质,兼顾水、农作物等,开展新密市南部富硒区土壤硒地球化学特征和分布规律研究,探讨富硒土壤的成因和生物效应,为制定富硒土地资源开发利用规划,发展特色农业提供科学依据。

1 研究区概况

新密市交通便利,东临 107 国道、京广铁路和京珠高速公路,距郑州新郑国际机场 30 km,北临 310 国道,境内主干公路“七纵七横”,郑少高速公路、多条省道横穿其境。新密市地处嵩山低山丘陵区,海拔 200~350 m,地势西北高、东南低,西、北、南三面

环山,中部丘壑相间,东部地势较平坦,属亚热带大陆性气候区,夏季炎热,冬季干冷。年平均降水量 579 mm,集中在七、八、九月份。本次工作的典型区域位于新密市东南部地区,区内沟壑较多,地形破碎,以农用地和建设用地为主,农田与林地呈小型斑块状分布,土地利用率高,区内的主要土壤类型为褐土。

区域地质背景以碳酸岩-碎屑沉积建造为主,山前岗坡及河流两岸分布有松散堆积物,土壤类型为棕红色、灰黄色粘土,以及亚粘土、粉砂土,夹砾石层。境内煤炭资源丰富,多分布在超化镇、平陌镇、来集镇、牛店镇、岳村镇等乡镇,埋藏浅、易开采,几十年来一直是全国重点产煤市之一。

2 样品采集和测试方法

在研究区采集表层土壤、深层土壤、岩石和农作物样品(图 1),使用 1:5 万地形图入手图,采用 GPS 定位和采样记录表登记采样信息。

2.1 土壤样品采集

表层土壤采样点按照网格化布置,主要布设在农用地,采样密度为 4 个样/km²;建设用地与未利用地采样密度放稀,避免出现较多的空白区。表层土壤样品采集 0~20 cm 的土柱,除去杂草、草根、砾石、砖块、肥料团块等杂物,使用竹铲、竹片直接采取样品,每个样品由 5 个子样等量混合组成 1 件样品(对角线-五点法采样),1.0~1.5 kg。共采集 386 件表层土样。

深层土壤样品是为了研究 Se 元素在土壤中的垂向分布规律,因此,在表层土壤 Se 元素测试结果的基础上,选择富硒区采集 0~250 cm 的土壤样品,间隔 50 cm,依次采集 0 cm、-50 cm、-100 cm、-150 cm、-200 cm 和 -250 cm 的土壤样品。共采集 12 件深层土壤样品。样品采集后,装入统一的包装袋,密封贴上标签,并做好记录与描述。

2.2 农作物样品采集

在收获期采集研究区大宗粮食作物小麦样品 17 件,选择较大面积地块,采集无检疫性病虫害的小麦籽实样品,并在同点位采集对应的根际土壤样品。在采样点地块进行五点取样,等量混匀成 1 个混合样品,样品重量大于 2 kg。

2.3 岩石样品采集

选择地质背景具代表性的地段,采集岩石样

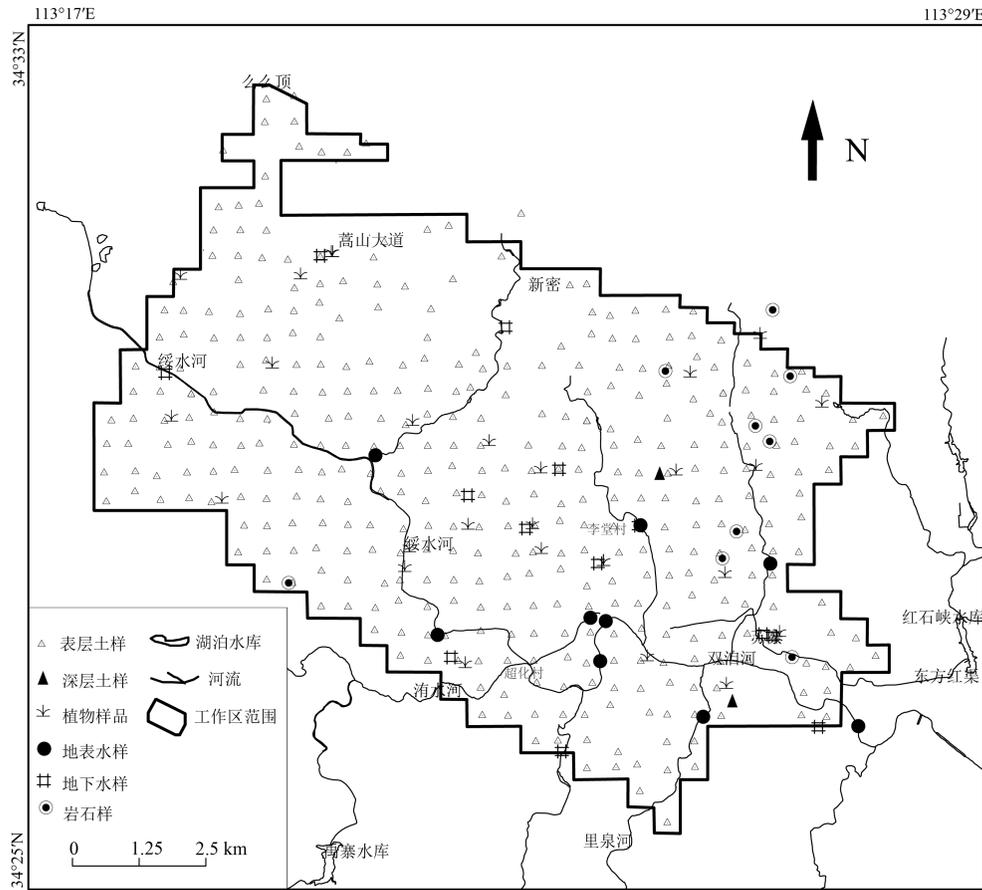


图1 研究区实际样品采样点分布图

Fig. 1 Distribution of water-soil-plant samples

品,研究岩石风化过程中有益元素的迁移转化、分散富集规律及其影响因素。根据地层、岩性出露情况,以连续拣块法采集5~7块新鲜岩石组成1件样品,样品重量大于1 kg。

2.4 样品测试

土壤、岩石和农作物样品测试由河南省岩石矿物测试中心按照《土地质量地球化学评价规范》(DZT 0295—2016)执行,准确度和精密度采用国家一级标准物质进行控制,元素分析准确度和精密度合格率达到100%;元素报出率高于99%。

3 分析结果

3.1 土壤 Se 元素地球化学特征

3.1.1 表层土壤 Se 元素含量特征

土壤 Se 元素地球化学特征值见表1。可以看出,该区土壤中 Se 元素含量介于0.06~3.99 mg/kg 之间,Se 元素平均含量为0.44 mg/kg,平均值高于全国土壤丰度和河南省背景值, K 值(K =算术平均值/全国丰度)大于2.0,属于强富集元素。

表1 研究区表层土壤地球化学参数

Table 1 Geochemical parameters of surface soils in the study area

元素	原始数据/(mg · kg ⁻¹)						全国丰度 /(mg · kg ⁻¹)	K_1	河南省背景值 /(mg · kg ⁻¹)	K_2
	最大值	最小值	平均值	标准差	中值	变异系数				
Se	3.99	0.06	0.44	0.30	0.41	67.45	0.20	2.22	0.201	2.19

注: K_1 为研究区表层土壤 Se 元素含量平均值与全国土壤 Se 丰度的比值; K_2 为研究区表层土壤 Se 元素含量平均值与河南省土壤 Se 背景值的比值

3.1.2 不同地质及Se元素特征

研究区的地层主要为第四系、二叠系、石炭系、奥陶系和寒武系,不同背景发育的土壤中Se含量统计情况见表2。其中石炭系土壤Se含量最高,平均值为0.50 mg/kg,富硒率同样最高,达91.30%;其次为第四系,为0.48 mg/kg;最低为奥陶系,为0.35 mg/kg,但仍高于全国土壤A层背景值。

3.1.3 不同土壤类型Se元素特征

按河南省土种编码分类方案,研究区土壤类型主要有4种:褐土、潮壤土、潮土、红粘土,不同类型土壤Se平均含量顺序依次为红粘土>潮壤土>褐土>潮土,富硒率依次为红粘土>潮壤土>褐土>潮土。

据相关文献报道^[19-20],土壤中腐殖质和活化的氧化铁对硒具有吸附作用。研究区红粘土、潮壤土和褐土中有机质含量高,尤其是红粘土中氧化铁的含量最高,因而对硒的吸附作用远大于淋溶作用,富积了较高含量的硒(表3)。

3.1.4 不同土地利用类型Se元素特征

研究区不同土地利用条件的土壤中硒中值含量状况如图2所示。Se含量总体呈现林地>耕地>草地>园地的趋势。

表2 研究区各地质背景表层土壤样品中Se含量

Table 2 Statistics of Se contents in surface soil samples of different geological background in the study area

地层	样本数	最小值/ (mg·kg ⁻¹)	最大值/ (mg·kg ⁻¹)	平均值/ (mg·kg ⁻¹)	富硒 样品数	富硒率 /%
寒武系	23	0.07	0.74	0.37	16	69.56
奥陶系	17	0.11	0.56	0.35	12	70.59
石炭系	23	0.27	1.06	0.5	21	91.30
二叠系	86	0.07	1.36	0.37	51	59.30
第四系	233	0.06	3.99	0.48	3	75.00

3.2 土壤硒的空间分布特征

参考地矿行业标准《土地质量地球化学调查规范》(DZ/T 0295—2016)。将区内土壤硒划分为五等:缺乏区(Se≤0.125 mg/kg)、边缘区(Se 0.125~0.175 mg/kg)、适量区(Se 0.175~0.30 mg/kg)、丰富区(Se 0.30~3.0 mg/kg)、过剩区(Se>3.0 mg/kg)。研究区土壤Se含量分级如图3所示。根据河南省地方标准《富硒土壤硒含量要求》(DB41/T 1871—2019)确定研究区土壤硒的分级标准,研究区圈定富硒土壤103.7 km²(Se含量在0.30~3.0 mg/kg之

表3 研究区主要土壤类型中硒等指标含量

Table 3 Indexes statistics of Se and other elements of different soil types in the study area

土壤类型	统计参数	有机质 /(g·kg ⁻¹)	Fe ₂ O ₃ /%	pH	Se /(mg·kg ⁻¹)	富硒样品个数	富硒率 /%
褐土 (n=387)	均值	31.64	4.19	8.29	0.42	254	65.63
	中值	25.81	4.17	8.21	0.37		
	最小值	2.78	3.10	7.19	0.06		
	最大值	306.30	8.91	9.46	1.36		
潮壤土(n=22)	均值	39.50	4.18	8.30	0.57	19	86.36
	中值	33.00	4.16	8.30	0.47		
	最小值	5.96	3.78	7.71	0.09		
	最大值	147.72	5.65	8.55	2.70		
红粘土(n=15)	均值	34.96	4.61	8.00	0.80	5	62.50
	中值	33.19	4.49	7.97	0.60		
	最小值	13.90	3.91	5.98	0.20		
	最大值	54.20	9.43	8.50	3.99		
潮土 (n=8)	均值	29.56	4.17	8.40	0.42	13	86.67
	中值	23.49	4.15	8.40	0.32		
	最小值	5.25	3.39	7.99	0.07		
	最大值	53.92	4.67	8.57	0.87		

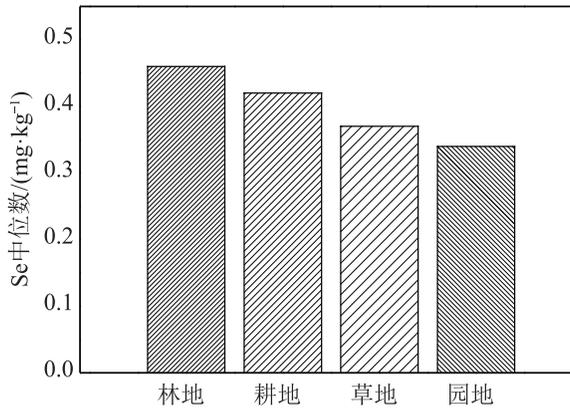


图2 研究区不同土地利用条件下土壤 Se 含量分布

Fig. 2 Se contents of different used land conditions

间即为富硒土壤),占研究区总面积的 97.83%。

3.3 农作物中 Se 元素含量特征

富硒土壤里的有效性硒,可通过植物根部进入

植物的内循环系统,以硒蛋白的形式保存在各组织中。其可食部位若富集一定水平的硒,则是补硒佳品。研究区表层土壤中 Se 元素含量达到了丰富水平,其上生长的农产品有可能富含 Se 元素,因而具有较大的开发利用价值。

由于目前尚无富硒小麦的国家标准,小麦硒含量参照国家标准《富硒稻谷》(GB/T 22499—2008),另外根据陕西省地方标准《富硒含硒食品与相关产品硒含量标准》(DB61/T 556—2018)将农副产品细分为富硒或含硒。通过研究区农作物地球化学调查,发现了天然富硒小麦、富硒核桃和含硒玉米。小麦 Se 含量介于 0.04~0.20 mg/kg 之间,平均含量为 0.112 mg/kg,在 17 件小麦样品中,有 9 件 Se 含量达到了国家富硒标准限值(0.04~0.30 mg/kg),富硒率在 52.94% 以上。根据陕西省地方

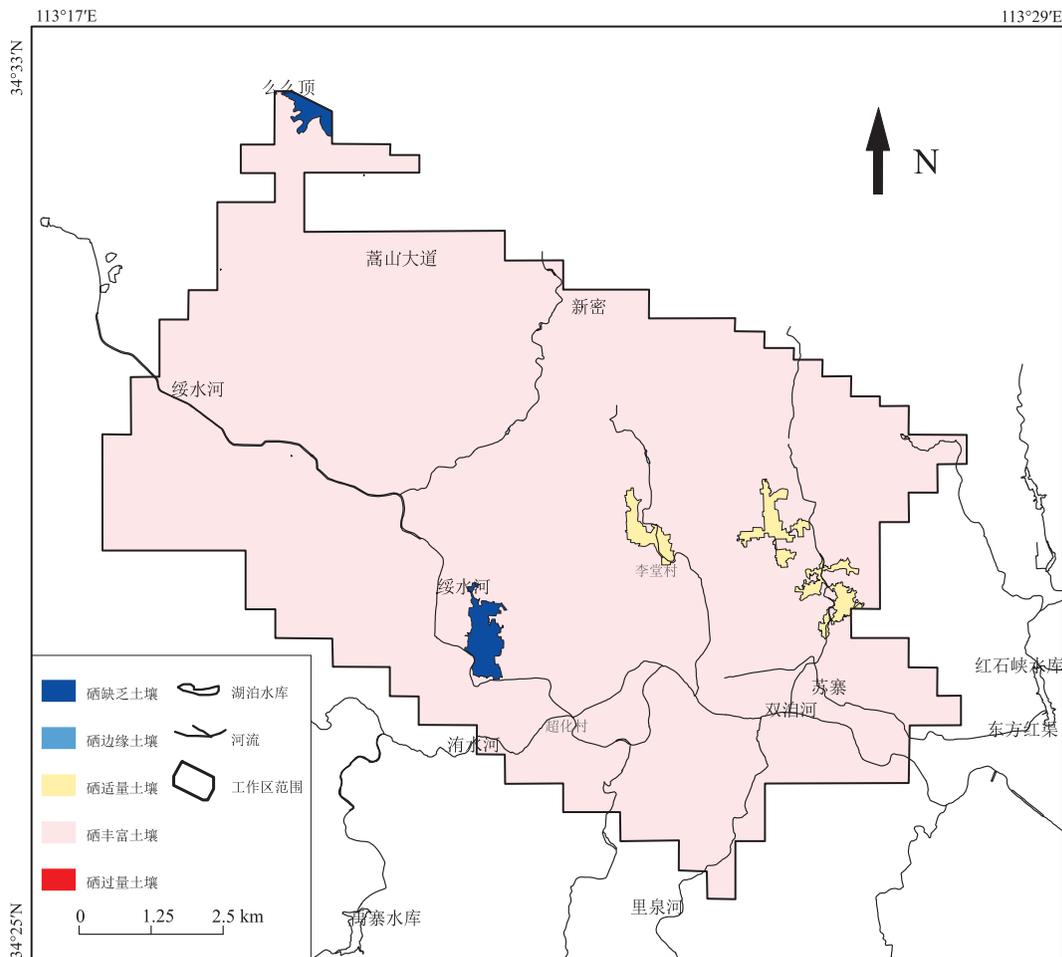


图3 研究区土壤 Se 含量等级

Fig. 3 Se content grade of surface soil in the study area

标准,17 个小麦样品中,6 个为富硒小麦,11 个为含硒小麦。

根据《食品安全国家标准 食品中污染物限量》(GB2762—2017)、《农产品安全质量 无公害水果安全要求》(GB18406.2—2001)、《绿色食品 根菜类蔬菜》(NY/T745—2012) 等标准,对农作物中重金属砷、镉、铬、汞和铅在不同作物中含量及超标的情况进行计算,结果发现,研究区农作物品质优越,未发现重金属超标,食品安全性较高。

4 富硒土壤成因

通过对比同点采集的岩石及土壤样品的含量,研究导致硒异常形成的原因。土壤 Se 含量与母岩 Se 含量具有良好的对应性,母岩硒含量高,其风化土壤 Se 含量同样较高(图 4)。另外,研究区处于华北台地南部登密拗陷内,夹于嵩山隆起和箕山隆起之间。自北西向东南穿过的绥水河,为 Se 元素的迁移提供了动力,部分种类土壤本身 Se 含量较低,然而由于地形条件影响,周边富硒岩层中 Se 元素受搬运沉积最终累积在地势较低的土壤中,使土壤 Se 含量得到较大提升。加之研究区存在煤层,煤矿数量众多,由于人为采矿和燃煤的影响,含 Se 元素粉尘

扩散至空气中,并降落至附近的土壤,也使土壤 Se 含量升高。

研究区土壤硒的垂向分布特征如图 5 所示。各垂向剖面 Se 元素分布规律类似,为深层 Se 含量<表层土壤 Se 含量,Se 元素呈现出表聚性的规律,在表层土壤中相对富集,随深度减小递降,深层土壤 Se 含量较低。这与表层土壤中含有较高含量的腐殖质和氧化铁,对硒具有更强的吸附作用有关。

5 结 论

(1)研究区土壤中 Se 元素含量平均值为 0.44 mg/kg,分别是河南省背景值和全国土壤丰度的 2.19 倍和 2.22 倍。

(2)根据河南省富硒土壤 Se 含量标准,研究区圈定富硒土壤 103.7 km²,占研究区总面积的 97.83%,Se 含量最高的成土母质主要为石炭系残坡积风化土壤,不同类型土壤 Se 平均含量顺序依次为红粘土>潮壤土>褐土=潮土。

(3)通过对土壤-岩石地球化学剖面研究分析,研究区土壤硒异常主要来源于成土母质、搬运沉积,以及人为煤矿开采、燃煤活动。

(4)通过研究区农作物调查,大宗农作物小麦

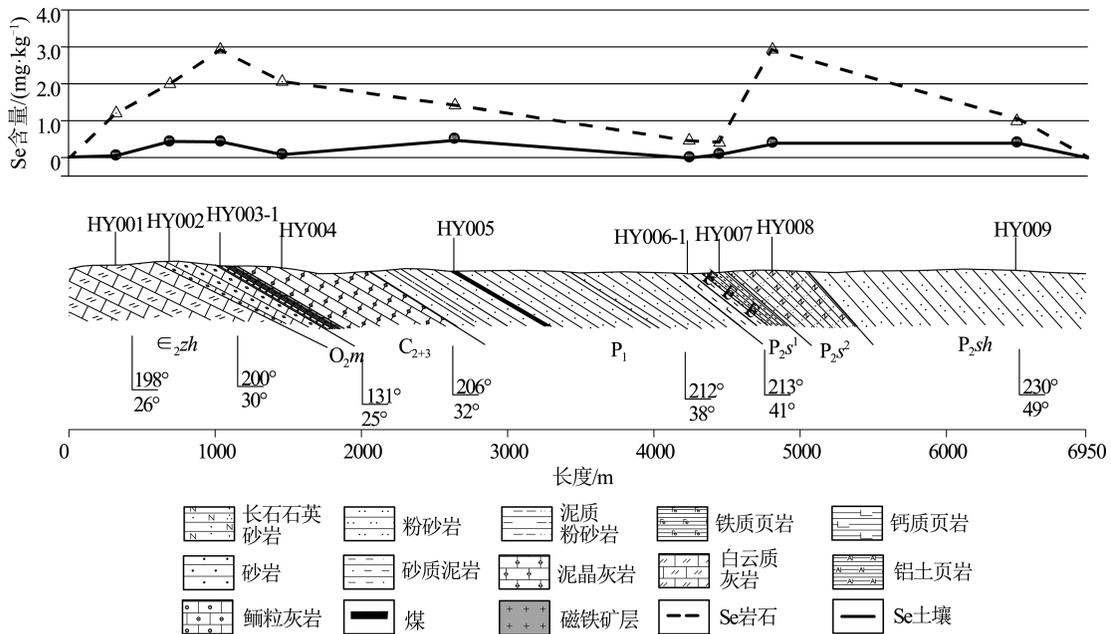


图 4 岩石及土壤水平剖面 Se 元素含量对比

Fig. 4 Comparison of Se contents of rock and soil in horizontal profile

ε_{2zh}—中寒武统张夏组; O_{2m}—中奥陶统马家沟组; C₂₊₃—中-上石炭统; P₁—下二叠统; P_{2s¹}—上二叠统石盒子组下段; P_{2s²}—上二叠统石盒子组上段; P_{2sh}—上二叠统石千峰组

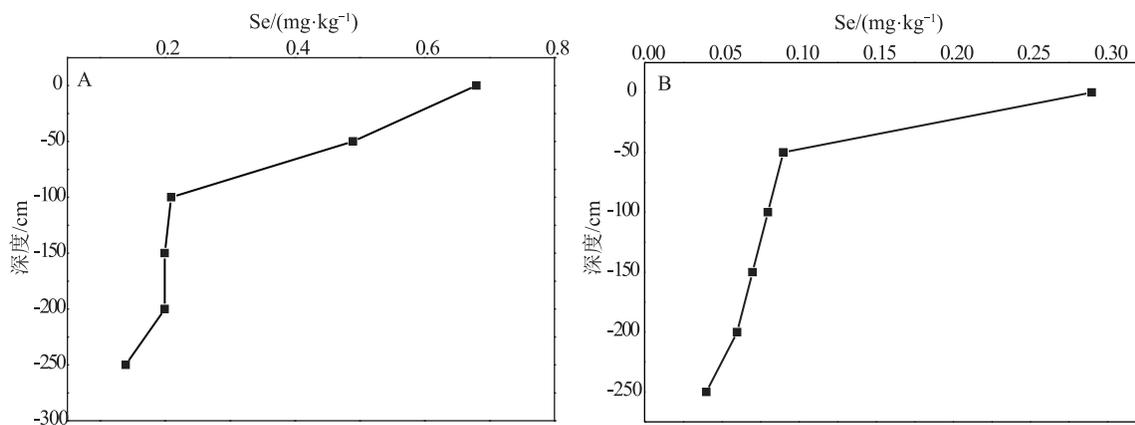


图5 土壤垂直剖面 Se 元素含量特征(A 和 B 剖面)

Fig. 5 Characteristics of Se contents in vertical soil profiles (profiles A and B)

中有益元素 Se 最大值为 0.20 mg/kg, 平均含量达 0.11 mg/kg, 根据陕西省地方标准, 35.29% 为富硒小麦, 64.70% 为含硒小麦。表明研究区大宗农作物样品小麦富硒状况良好。通过对农作物中重金属元素的研究发现, 研究区农作物重金属元素含量低于国家相关食品安全标准, 安全性较高, 适宜富硒农产品开发。

致谢: 富硒土壤调查评价工作得到河南省地质调查院张燕平、胡永华教授级高工及河南省地矿局第二环境地质调查院郭坤、韩芳伟工程师等的指导和支持, 在此一并表示感谢。

参考文献

- [1] Keshan disease research group of the chinese academy of medical science. Observation on effect of sodium selenite in prevention of keshan disease[J]. Chin. Med. J., 1979, 92: 471-476.
- [2] 杨光圻. 人的硒需要量研究[J]. 中国地方病学杂志, 1989, 8(5): 298-302.
- [3] 徐光禄. 亚硒酸钠预防克山病发病以及缺硒和克山病的关系[J]. 西安医科大学学报, 1987, 8(3): 329-333.
- [4] 秦俊法. 中国硒研究历史回顾(上)[J]. 广东微量元素科学, 2014, 21(11): 44-57.
- [5] 夏弈明. 中国人体硒营养研究回顾[J]. 营养学报, 2011, 33(4): 329-334.
- [6] 中国营养学会. 中国居民膳食营养素参考摄入量[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2000: 210-225.
- [7] 杨永存, 李浩, 杨冬燕, 等. 硒对铅毒性拮抗作用的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(1): 1-6.
- [8] 曾宇斌. 硒在土壤中拮抗重金属的研究进展[J]. 广州化工, 2017, 45(8): 15-18.
- [9] 张志元, 张翼, 郭清泉, 等. 含硒植物营养剂对桃和梨吸收铅、镉、汞的拮抗作用[J]. 作物研究, 2011, 25(4): 368-369.
- [10] 安永龙, 黄勇, 张艳玲, 等. 北京房山南部地区富硒土壤生物有效性特征及来源[J]. 地质通报, 2020, 39(2/3): 387-399.
- [11] 周军, 白兆帅, 徐辉碧. 硒蛋白与糖尿病——硒的两面性[J]. 化学进展, 2013, 25(4): 488-494.
- [12] Presser T S, Sylvester M A, Low W H. Bioaccumulation of selenium from natural geologic sources in western states and its potential consequences[J]. Environ. Manage., 1994, 18: 423-426.
- [13] 严本武. 中国高硒地区的分布及分布特征[J]. 中国地方病学杂志, 1993, 12(1): 27-29.
- [14] 朋玲龙, 王先良, 陈霞, 等. 我国硒的环境分布及其健康影响[J]. 安徽预防医学杂志, 2015, 21(1): 33-36.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] 张晓平, 张玉霞. 西藏土壤中硒的含量及分布[J]. 土壤学报, 2000, 37(4): 558-562.
- [18] 布和敖斯尔, 张东威, 刘力. 土壤硒区域环境分的研究[J]. 土壤学报, 1995, 32(2): 186-192.
- [19] 刘亚军, 王大成. 腐殖酸对水培小麦吸收硒酸态硒和亚硒酸态硒的影响[J]. 安徽农业科学, 2016, 44(28): 53-56.
- [20] 王锐, 许海娟, 魏世勇, 等. 针铁矿和针铁矿-胡敏酸复合体对 Se(IV) 吸附机制[J]. 土壤学报, 2018, 55(2): 399-410.
- ① 王建平, 张良, 张燕平, 等. 河南省黄淮平原经济区区域生态地球化学调查报告. 河南省黄淮平原经济区农业地质调查成果报告, 2010.