

doi: 10. 11720/wtyht. 2023. 1010

李世宝,杨立国,熊万里,等. 内蒙古巴彦淖尔市临河区富硒耕地硒形态特征及其影响因素[J]. 物探与化探,2023,47(2):477-486. <http://doi.org/10.11720/wtyht.2023.1010>

Li S B, Yang L G, Xiong W L, et al. Speciation of selenium in the selenium-rich cultivated land in Linhe District, Bayannur City, Inner Mongolia and its influencing factors[J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2023, 47(2): 477-486. <http://doi.org/10.11720/wtyht.2023.1010>

内蒙古巴彦淖尔市临河区富硒耕地硒形态特征及其影响因素

李世宝^{1,2}, 杨立国^{1,2}, 熊万里^{1,2}, 马志超^{1,2}, 袁宏伟^{1,2}, 段吉学^{1,2}

(1. 内蒙古自治区地质调查研究院, 内蒙古 呼和浩特 010020; 2. 内蒙古自治区岩浆活动成矿与找矿重点实验室, 内蒙古 呼和浩特 010020)

摘要: 对内蒙古巴彦淖尔市临河区的富硒耕地范围内 51 个表层土壤样品进行硒形态研究, 探讨硒含量特征、形态特征及其影响因素。结果表明, 研究区表层土壤总硒含量在 $(0.19 \sim 0.48) \times 10^{-6}$, 平均值为 0.33×10^{-6} , 属于适量—高硒土壤环境。7 种硒形态中, 残渣态、腐植酸结合态与强有机结合态为主要赋存形态, 水溶态、离子交换态、铁锰氧化物结合态与碳酸盐结合态合计占比仅为 13.67%。水溶态硒分级以中等—高硒为主, 合计占比达到 92.16%, 不存在水溶态硒缺乏状态。土壤各形态硒含量与总硒含量相关性较高。土壤有机质含量、pH 值、Eh 值和 CEC 等因素对硒形态分布特征均有不同程度的影响。

关键词: 巴彦淖尔市; 富硒土壤; 硒形态; 水溶态; 影响因素

中图分类号: P632

文献标识码: A

文章编号: 1000-8918(2023)02-0477-10

0 引言

硒是生态环境中重要的微量元素, 对人体及动物健康具有重要意义。研究表明, 硒能提高人和动物机体免疫能力^[1-2], 缺硒会诱发心、肝、肾、肌肉等多种病变^[3]。人体所需硒元素主要通过食物从土壤中获得, 而土壤硒元素赋存形态及土壤理化性质特征决定土壤硒生物活性大小, 从而影响农作物富硒的能力^[4]。因此, 全面分析土壤中硒元素各种形态特征及其影响因素, 才能真正反映土壤硒的生物有效性^[5]。

土壤中硒的形态按其 与土壤结合组分的不同, 一般可划分为水溶态、离子交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、腐植酸结合态、强有机结合态和残渣态。土壤硒的赋存形态及分布特征往往是多种因素共同作用的结果。龚河阳等^[6]在研究吉林省西部土壤硒形态影响因素时认为, 土壤总硒在很大

程度上决定了各形态硒的含量, 同时土壤 pH、有机质、CEC 以及土壤化学组分等因素都对硒形态分布产生了影响。王仁琪等^[7]研究陕西省安康稻田土壤时认为, 母岩性质不同、土壤矿物组成差异都会导致土壤中硒的形态差异。张立等^[8]通过研究松辽平原东部吕大火房剖面, 认为 pH、有机质等理化性质是控制硒有效性的主要因素, 同时影响硒各形态之间的转化。杨志忠等^[9]通过研究贵州省镇远县耕地土壤中硒的分布特征及控制因素时认为, 不同的地形地貌、土地利用类型以及海拔均会对土壤总硒含量产生作用, 进而对硒的形态特征产生影响。不同影响因素对土壤硒形态特征影响程度差异很大, 尤其以总硒含量、有机质含量、酸碱度等土壤基本理化性质对各种硒形态分布特征起重要控制作用, 造成了不同地区硒形态特征各具特色。

内蒙古自治区河套平原是我国北方重要的粮食生产基地, 研究、保护并开发土地资源一直是该区的

收稿日期: 2022-01-11; 修回日期: 2022-07-26

基金项目: 内蒙古自治区自然资源厅科技创新项目

第一作者: 李世宝(1970-), 男, 高级工程师, 地球化学专业, 主要从事矿产勘查及生态环境地球化学调查评价工作。Email: 516379647@qq.com

工作重点。目前,河套平原已经开展过多目标区域地球化学调查^[10],获得了河套平原表层土壤与深层土壤硒元素等基础数据,并对部分重点地区展开了土壤和农作物中硒的富集规律研究^[11],但未进行硒形态分布特征及其影响因素研究等工作。为此,笔者以位于河套平原核心区的巴彦淖尔市临河区北部粮食主产区富硒耕地为研究对象,分析表层土壤硒含量特征与硒形态特征,评价水溶态硒划分结果,研究硒形态影响因素,为开发碱性至强碱性富硒土地资源提供科学依据。

1 研究区概况

研究区位于内蒙古自治区西部的河套平原上,隶属于巴彦淖尔市临河区,黄河自西南向东北流经全市。得益于黄河丰富、稳定的水量,本区是黄河流域最古老的农业灌溉区,土壤肥沃,河渠纵横,农业发达,盛产玉米、小麦、谷子、大豆、高粱等粮食作物以及红椒、葵花、瓜果蔬菜等经济作物,素有“黄河百害,唯富一套”的说法。研究区地貌类型以平原为主,是由黄河及其排干渠、周围季节性水系冲洪积作用形成,岩性以粉砂质黏土、黏土为主。灌淤土是研究区主要土壤类型,是经过长期引用泥沙含量较高的黄河水灌溉落淤和不断耕作施肥而形成的土壤,具有人为灌溉耕作特征,可划分为潮灌淤土和盐化灌淤土两个亚类。潮灌淤土既有潮土特征,又有

灌淤土特征,灌淤层均匀一致,层理不明显,有机质含量较高,结构良好,易耕作,是研究区主要耕作土壤,高产田都在潮灌淤土上。盐化灌淤土多位于地势低洼、排水不良、地下水位较高的位置,其主要特征是土壤盐化,地表有盐斑,作物生长受到一定限制,产量不高。

2 材料与方法

2.1 样品采集与处理

土壤样品集中布置在富硒土壤区域,富硒土壤范围根据《内蒙古河套农业经济区多目标区域地球化学调查》^[10]工作成果确定。样品采集过程中严格执行《土地质量地球化学监测技术要求》(DD2014-10)^[12]与《土地质量地球化学评价规范》(DZ/T 0295—2016)^[13]要求。按照多点混合的采样原则,根据不同情况采用棋盘法、梅花点法、对角线法、蛇形法等,在1公顷(15亩或0.01 km²)范围内由17个子样等份混匀组合成一件样品。在采样点处用不锈钢铲挖20 cm深的四方小坑,用木铲将与不锈钢铲接触的部分去掉,在0~20 cm范围内垂直连续取样,选择未接触不锈钢铲的部分装入布样袋中,标明样号。土壤样品采集区域重点分布在灌淤土与盐化灌淤土中,这两类土壤是巴彦淖尔市最主要的农耕土壤类型。样品采集过程中避开明显点状污染的地段、新近搬运的堆积土、垃圾土、水土流失严重的地

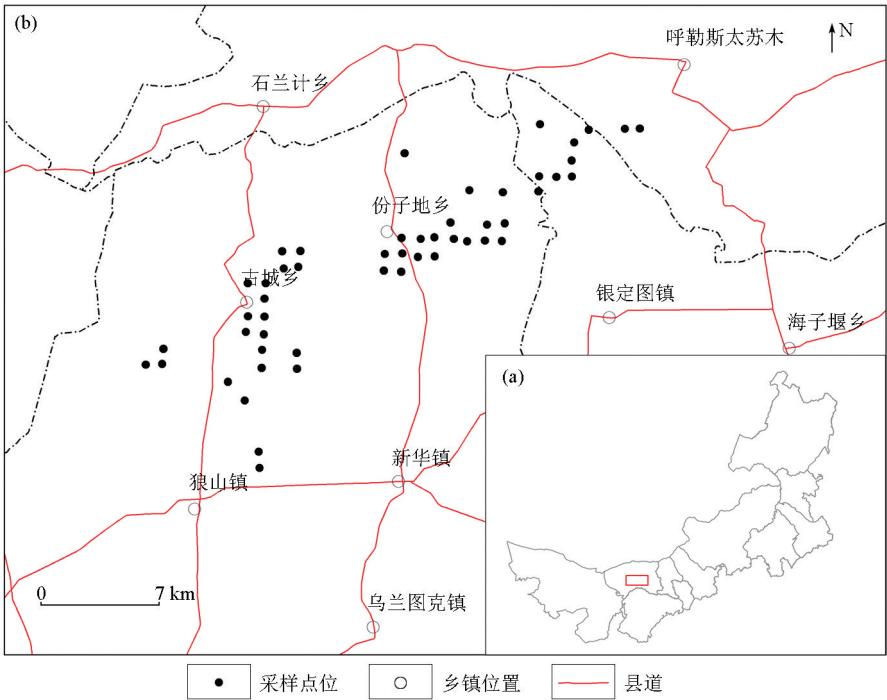


图1 研究区位置示意(a)及土壤样点分布(b)

Fig. 1 Traffic location (a) and topsoil sample distribution (b) in the study area

段、田埂,离开主干公路、铁路 100 m 以上。采样区域涉及巴彦淖尔市临河区份子地乡、古城乡、狼山镇、银定图镇和呼勒斯太苏木,面积约 100 km²,共计 51 件样品(图 1)。

每件样品质量不小于 200 g,过 0.85 mm(20 目)尼龙筛后送实验室分析。

2.2 样品分析与数据处理

样品分析测试工作由黑龙江省地质矿产实验测试研究中心完成。

全量硒测定:采用氢化物发生—原子荧光光谱法(HG-AFS)测定。试样用硝酸、高氯酸分解,在盐酸溶液中高价硒被还原成低价硒,与硼氢化钾反应生成氢化物气体,以氩气做载气,用硒高强度空心阴极灯为激发光源,发射硒元素的特征光谱,在 AFS-2202E 型原子荧光光度计上测量硒的荧光强度,与校准工作溶液的荧光强度相比较,计算试样中硒的含量。

形态分析:称取已制备的样品 2.5 g(60 目),分级提取。以去离子水为提取剂提取水溶态;以 1.0 mol/L 氯化镁为提取剂提取离子交换态;以 1.0 mol/L 醋酸—醋酸钠为提取剂提取碳酸盐结合态;以 0.1 mol/L 焦磷酸钠为提取剂提取腐殖酸结合态;以 0.25 mol/L 盐酸羟胺为提取剂提取铁锰氧化物结合态;以 30%过氧化氢为提取剂提取强有机结合态;以氢氟酸为提取剂提取残渣态。选取 X-Series 2 型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)对水溶态、离子交换态、碳酸盐态、腐殖酸结合态、铁锰氧化物结合态、强有机结合态、残渣态中硒元素含量进行测定。

有机质的测定:用定量的重铬酸钾—硫酸溶液,在油浴加热的条件下,使土壤中的有机碳氧化,剩余的重铬酸钾用硫酸亚铁铵标准溶液滴定,并以二氧化硅为添加物作试剂空白,根据氧化前后氧化剂量的差值,计算出有机质的含量。

氧化还原电位的测定:参照中华人民共和国国

家环境保护标准《土壤氧化还原电位的测定电位法》(HJ 746—2015)执行,采用现场测量的方式。土壤的氧化还原电位按照下式进行计算:

$$E_h = E_m + E_r,$$

式中: E_h 为土壤的氧化还原电位,mV; E_m 为仪器读数,mV; E_r 为测试温度下参比电极相对于标准氢电极的电位值,mV。

阳离子交换量的测定:采用乙酸铵交换(石灰性土壤加氯化铵处理),乙醇洗去多余的 NH₄⁺,蒸馏,硼酸吸收,盐酸滴定,计算出阳离子交量含量。

土壤硒的准确度与精密度采用国家一级标准物质进行控制。选用 12 件标准物质(GSS1~GSS12),每件标准物质测定 12 次,计算标准物质平均对数误差 $\Delta\lg C$ (GBW)以及相对标准偏差 RSD。统计结果表明,准确度和精密度合格率均为 100%。

形态分析采用国家一家标准物质 GSF-1 进行质量控制。形态分析方法的准确度是以土壤中元素全量分析作为标准,与各形态之和比较,计算其相对偏差($RD = |C_{总} - C_{全}| / C_{总} \times 100\%$),要求 $RD \leq 30\%$,其中 $C_{全}$ 为元素全量, $C_{总}$ 为元素形态总量。形态分析方法的精密度是以同一份样品重复测定 8 次,计算各形态重复分析的 RSD,要求 $RSD \leq 20\%$ 。经统计,形态分析方法的准确度、精密度等质量控制参数均满足《土地质量地球化学评价规范》(DZ/T 0295—2016)的相关质量控制要求。

有机碳与阳离子交换量分别从国家一级土壤地球化学标准物质(GSS1~8)及土壤有效态成分分析标准物质(ASA1~10,ASA1a~ASA6a)中选取标准样品进行 8 次测试,分别统计各测试项目平均值与标准值之间的对数差 $\Delta\lg C$ 和相对标准偏差(RSD),统计结果说明各检测项目分析方法的准确度及精密度均能满足规范要求。

各分析指标采用的测试方法及检出限如表 1 所示。

表 1 各指标分析方法的准确度与精密度

Table 1 Accuracy and precision for analysis method of various indicators

指标	分析方法	要求检出限	检出限	单位	准确度合格率	精密度合格率
水溶态	ICP-MS	0.0050	0.0050	10 ⁻⁶	100%	100%
离子交换态	ICP-MS	0.0100	0.0096	10 ⁻⁶	100%	100%
碳酸盐结合态	ICP-MS	0.0050	0.0048	10 ⁻⁶	100%	100%
铁锰结合态	ICP-MS	0.0100	0.0099	10 ⁻⁶	100%	100%
强有机结合态	ICP-MS	0.0050	0.0046	10 ⁻⁶	100%	100%
腐植酸结合态	ICP-MS	0.0050	0.0049	10 ⁻⁶	100%	100%
残渣态	ICP-MS	0.0100	0.0100	10 ⁻⁶	100%	100%
全量 Se	HG-AFS	0.01	0.01	10 ⁻⁶	100%	100%
Corg.	VOL	0.10	0.05	%	100%	100%
氧化还原电位	电位法	0.10	0.05	mV	100%	100%
CEC	VOL	0.25	0.25	cmol/kg	100%	100%
pH	ISE	0.10	0.10	无量纲	100%	100%

数据统计与计算、散点图的绘制主要使用了 Microsoft Office2013 和 SPSS Statistics21 软件,地图绘制采用 ArcGIS10.5 完成。

3 结果与讨论

3.1 土壤中总硒含量特征

数据表明,研究区表层土壤总硒含量介于 $(0.19\sim0.48)\times10^{-6}$,平均值 0.33×10^{-6} ,略高于我国土壤平均硒含量 $(0.29\times10^{-6})^{[14]}$,变异系数为 0.218。根据《土地质量地球化学评价规范》(DZ/T 0295—2016)划分标准,研究区富硒土壤 $((0.40\sim3.0)\times10^{-6})$ 占比 21.5%,足硒土壤 $((0.175\sim0.40)\times10^{-6})$ 占比 78.5%,不存在缺乏、边缘与过量硒土壤。从区域分布来看,硒高含量区集中分布在古城乡南部耕地与份子地乡南部、东部耕地中,总面积约 25 km²。总体来看,研究区表层土壤硒含量高且分布均匀,远高于同为黄河流域且为碱性土壤的兰州主要农耕区 $(0.179\times10^{-6})^{[15]}$ 和宁夏青铜峡农耕区 $(0.226\times10^{-6})^{[16]}$ 表层土壤总硒含量,属于足硒—富硒土壤环境,具备土壤硒资源开发的物质条件。

3.2 土壤中硒形态特征

土壤硒各种形态特征统计结果见表 2。由表 2 可以看出,在 7 种硒形态平均值中,铁锰氧化物结合态<水溶态<碳酸盐结合态<离子交换态<<强有机结合态<腐植酸结合态<残渣态。其中,残渣态、腐植酸结合态与强有机结合态是硒元素的主要赋存形态,分别占总硒的 29.63%、23.41%和 18.54%,不易为植物吸收,属于不可利用态硒;水溶态硒与

离子交换态硒之和所占比例为 8.75%,容易被生物吸收利用,属于可利用态硒;碳酸盐结合态与铁锰氧化物结合态合计占比为 4.92%,在适当的环境下可释放出游离态硒,属于潜在可利用态硒^[17-18]。上述结果与徐争启等^[19]对于四川万源富硒土壤、黄春雷等^[5]对于浙江中部典型富硒土壤、王潇等^[20]对于青阳县北部富硒土壤的研究基本一致,土壤硒均是以残渣态、强有机结合态、腐植酸结合态为主,但在每种形态比例上略有不同,反映出地域环境、成土母质与耕作制度的差异。

在硒元素的 7 种形态中,水溶态硒是指溶解于土壤溶液,可以直接被植物吸收利用的部分,因而受到众多研究者的重视。武少兴等^[21]研究认为我国土壤水溶态硒含量介于 $(0.002\,49\sim0.018\,1)\times10^{-6}$,平均值为 0.010×10^{-6} 。谭见安等^[22]根据土壤水溶态硒的含量将土壤环境硒效应划分为缺乏、边缘、中等、高硒和硒中毒五级,对应的土壤水溶态硒含量分别为 $<0.003\times10^{-6}$ 、 $(0.003\sim0.006)\times10^{-6}$ 、 $(0.006\sim0.008)\times10^{-6}$ 、 $(0.008\sim0.020)\times10^{-6}$ 、 $\geq0.020\times10^{-6}$ 。根据表 2 及图 2 分析结果,研究区水溶态硒介于 $(0.005\sim0.024)\times10^{-6}$,均值为 0.010×10^{-6} ,与全国水溶态硒平均水平相当,其中高水溶态硒占比 72.55%,中等水溶态硒占比 19.61%,可见,研究区总体上处于中等—高水溶态硒土壤环境,合计占比达到 92.16%,边缘与硒中毒土壤环境合计占比 7.84%,不存在水溶态硒缺乏状态。

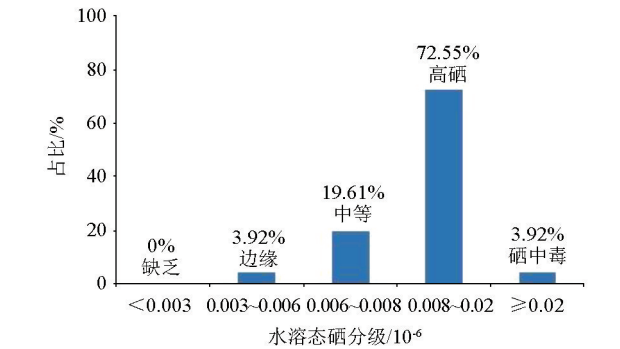


图 2 研究区水溶态硒分级评价结果
Fig. 2 Evaluation results of water-soluble selenium classification in the study area

3.3 不同土壤类型中硒形态特征

对研究区不同类型土壤采样点硒形态特征进行了统计,两种土壤硒形态均值对比结果如表 3 所示。

表 2 研究区土壤硒形态特征值统计

Table 2 Statistical characteristics of soil selenium speciation in the study area

统计指标	平均值 10 ⁻⁶	变化范围 10 ⁻⁶	中位数 10 ⁻⁶	占比 %
总硒含量	0.330	0.190~0.480	0.330	100.00
水溶态	0.010	0.005~0.024	0.010	3.24
离子交换态	0.018	0.004~0.041	0.017	5.51
碳酸盐结合态	0.011	0.005~0.017	0.011	3.32
铁锰结合态	0.005	0.002~0.013	0.005	1.60
强有机结合态	0.061	0.020~0.120	0.056	18.54
腐植酸结合态	0.077	0.046~0.130	0.072	23.41
残渣态	0.097	0.066~0.170	0.093	29.63

表 3 研究区不同土壤类型硒形态均值统计

Table 3 Average contents of selenium forms of different soil types in the study area										10 ⁻⁶
土壤类型	样点数	总硒含量	残渣态	腐植酸结合态	离子交换态	强有机结合态	水溶态	碳酸盐结合态	铁锰氧化物结合态	
潮灌淤土	28	0.341	0.103	0.0785	0.0182	0.0644	0.0100	0.0109	0.0054	
盐化灌淤土	23	0.315	0.091	0.0754	0.0181	0.0570	0.0114	0.0110	0.0051	

由表 3 可以看出,潮灌淤土土壤样品总硒含量、残渣态硒、强有机结合态硒、腐植酸结合态硒、离子交换态硒、铁锰氧化物结合态硒略高于盐化灌淤土中含量,而水溶态与碳酸盐结合态硒略低于盐化灌淤土中含量。总体来看,两类土壤总硒及各形态含量差异不大,最大差值百分比不超过 12%,最小差值百分比仅 0.5%,表明研究区土壤类型对硒形态分布影响不显著。表 4 为潮灌淤土与盐化灌淤土理化性质特征。

由表 4 可以看出,潮灌淤土有机质与阳离子交

表 4 研究区潮灌淤土与盐化灌淤土基本理化性质

Table 4 The basic properties of tidal irrigation and salinization irrigation in the study area				
土壤类型	有机质 %	阳离子交换量 cmol · kg ⁻¹	pH 值	氧化还原电位 mV
潮灌淤土	1.57	12.65	8.40	264
盐化灌淤土	1.33	11.54	8.57	267

换量略高于盐化灌淤土。李晓慧等^[16]对同为黄灌区的宁夏青铜峡农耕区研究表明,潮灌淤土中较高的有机质和养分含量是土壤中硒含量较高的原因之一。而盐化灌淤土中较高的 pH 值有利于硒的活化与迁移,是盐化灌淤土中水溶态硒高于潮灌淤土中水溶态硒的重要原因。总体来看,两类土壤基本理化性质差异不明显。

3.4 影响土壤硒形态差异的控制因素

3.4.1 土壤总硒含量对各类形态的影响

在土壤—农作物系统中,土壤总硒含量是各种形态硒的总和,代表着土壤提供硒的潜在水平。表 5 为总硒及各种形态硒与理化性质的相关关系。从表 5 可以看出,除与铁锰氧化物结合态硒相关性较弱以外,总硒与其余 6 种硒形态均具有显著正相关性。因此,土壤总硒对各种形态硒具有根本的控制与调节作用。图 3 为总硒与部分形态硒相关关系。

表 5 研究区总硒及各种形态硒与理化性质相关关系

Table 5 Relationship between total selenium and various forms of selenium and physical and chemical properties in the study area								
指标	总硒	残渣态硒	腐植酸结合态硒	离子交换态硒	强有机结合态硒	水溶态硒	碳酸盐结合态硒	铁锰氧化物结合态硒
总硒	1	0.699 **	0.697 **	0.675 **	0.751 **	0.303 *	0.673 **	0.147
有机质	0.527 **	0.306 *	0.515 **	-0.094	0.537 **	-0.217	0.149	0.046
pH	-0.328 *	-0.110	-0.261	-0.115	-0.385 **	0.563 **	-0.216	-0.209
氧化还原电位	0.093	-0.082	0.151	0.045	0.126	-0.194	0.114	0.025
阳离子交换量	0.460 **	0.199	0.395 **	-0.125	0.589 **	-0.290 *	0.151	0.246

注:“**”表示在 0.01 水平(双侧)上显著相关;“*”表示在 0.05 水平(双侧)上显著相关。

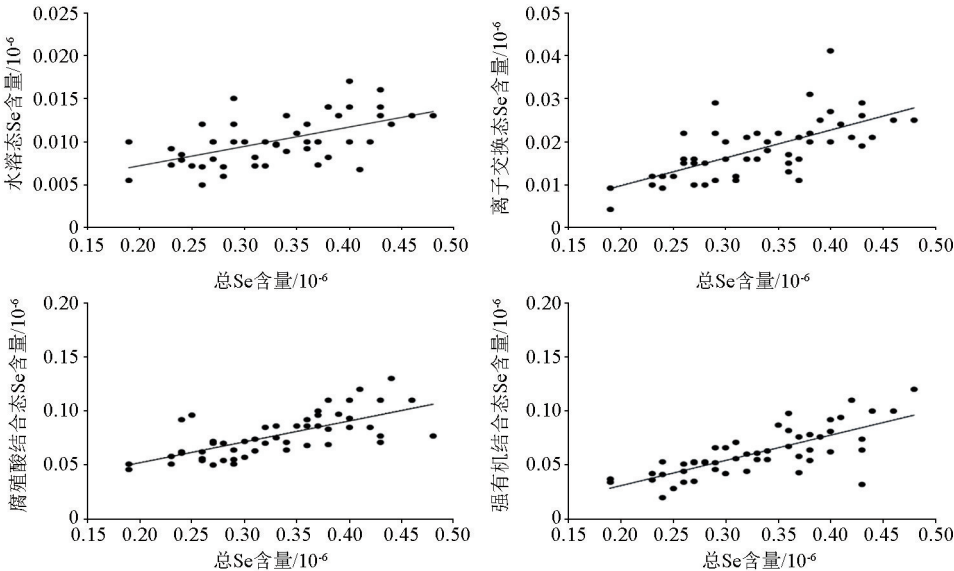


图 3 研究区部分硒形态与总硒含量的相关关系

Fig. 3 Correlation between some selenium forms and tottle selenium content in the study area

相关性分析数据表明,总硒与残渣态硒、腐植酸结合态硒、离子交换态硒、强有机结合态硒和碳酸盐结合态硒在 0.01 水平上显著相关,与水溶态硒在 0.05 水平上显著相关。总硒与各形态硒相关系数由大到小排序为强有机结合态>残渣态>腐植酸结合态>离子交换态>碳酸盐结合态>水溶态>铁锰氧化物结合态。

上述结果表明,土壤总硒含量对各形态硒含量均有较显著的影响,硒总量增多,各形态硒含量相应增多。硒总量对强有机结合态硒含量影响最显著。硒总量增加,水溶态硒含量也显著增加,表明富硒土壤能够显著提升有效硒含量。

3.4.2 土壤有机质对各种硒形态的影响

土壤有机质是土壤固相部分的重要组成部分,能促进植物的生长发育,改善土壤的物理性质,是植物营养的主要来源之一。土壤有机质在腐殖化过程中生成的腐殖酸类大分子物质,易于与硒结合形成有机结合态^[16]。一般认为,有机质通过羧基、羟基等含氧官能团的吸附与络合对硒起吸附和固定作用^[2]。有机质含量越丰富的土壤,对土壤中硒的吸附能力就越强。因此,土壤中有有机质含量较高,硒含量也比较高。

研究区土壤类型以灌淤土为主,灌淤土作为长期引用黄河水灌溉落淤并不断耕作施肥而形成的土壤,含有丰富的有机质。数据表明,研究区有机质含量平均值为 1.46%,最高值达到 3.1%。表 5 与图 4 表明,有机质与总硒、腐植酸结合态硒、强有机结合态硒呈极显著正相关关系。这一结论与黄春雷等^[5]的研究结果一致。研究表明,土壤有机质作为天然环境中重要的还原物质,其还原作用促使大部分亚硒酸盐被表土固定^[9],而且由于植物腐殖化和微生物作用可使硒的价态发生变化或形成络合物而富集,从而决定了土壤中硒主要以有机结合态存在^[1]。有机质含量越高,有机结合态硒含量越高。有机质与碳酸盐结合态硒、铁锰氧化物结合态硒和离子交换态硒相关性不显著,与水溶态硒呈负相关。这表明,有机质对碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态以及离子交换态的硒影响较小;水溶态硒甚至出现了减少的趋势,表明有机质含量在增加的同时,迅速增加了土壤中有有机基团的数量,亦即增加了活性硒与有机基团络合或螯合的配位需要数,从而导致有机结合态硒增加^[23],水溶态硒减少。该结论与龚河阳等^[6]关于吉林省西部土壤水溶态硒与有机结合态硒呈负相关的研究结论相一致。

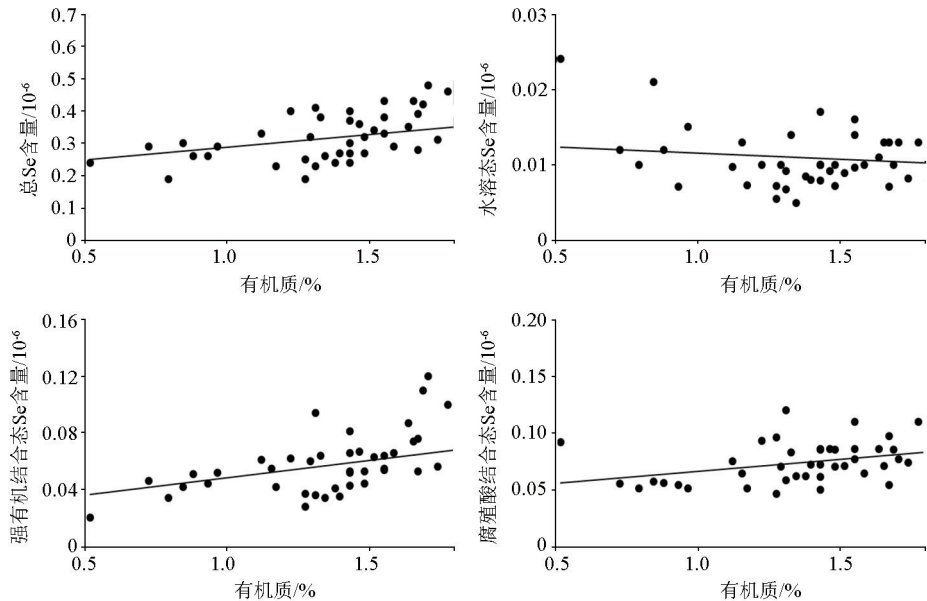


图 4 研究区有机质与总 Se 含量、部分硒形态的相关关系

Fig. 4 Correlation between organic matter and total selenium content and some selenium forms in the study area

3.4.3 土壤 pH 值对各种硒形态的影响

pH 值是反映土壤酸碱度的指标,是土壤中各种形态硒溶解—沉淀、吸附—解析等反应的重要影响因子,它通过影响土壤中硒复合物的稳定性,进而影响各形态硒的含量。分析数据表明,研究区土壤 pH 值为 8.00~9.89,属于碱性—强碱性土壤环境。从

表 5 及图 5 pH 值与各种硒形态之间相关关系可以看出,随着 pH 的增大,土壤硒的各种固体形态含量均出现了不同程度的减少,而水溶态硒则呈现出显著性增加的趋势。这一研究成果再次印证了 pH 值越高,土壤中硒可溶性越强的结论^[24]。这是因为在干旱地区通气良好的碱性土壤中,硒主要以硒酸盐

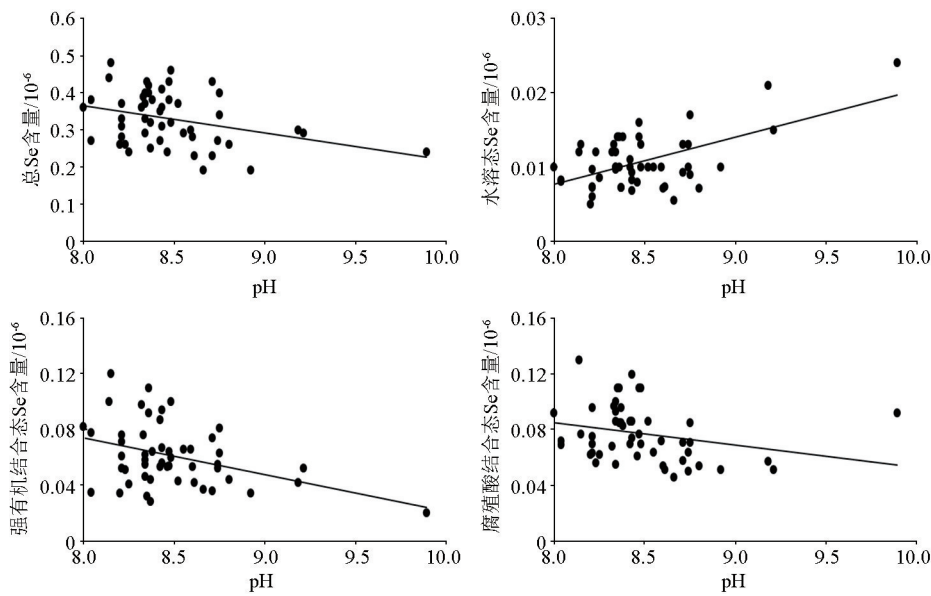


图 5 研究区 pH 与总 Se、部分硒形态的相关关系
Fig. 5 Correlation between pH and total selenium content and some selenium forms in the study area

(SeO_4^{2-}) 的形式存在,而硒酸盐与铁、锰、铝的氧化物亲和力弱,同时硒酸盐是硒的最高价氧化态化合物,易溶于水^[25]。

3.4.4 土壤 E_h 值对各种形态硒的影响

E_h 值是表征土壤氧化还原环境的指标。由于研究区地处西北干旱与半干旱地区,雨季、旱季分明,致使该地区土壤干湿交替明显,硒元素价态容易发生变化。本研究表明, E_h 值对残渣态、强有机结合态、腐植酸结合态、离子交换态、碳酸盐结合态以及铁锰氧化物结合态 6 种形态的硒,不论是从相关性上还是从变化趋势图上均未呈现出明显的变化规律,而对水溶态硒则表现出随着 E_h 值升高,水溶态硒含量先下降后升高的趋势,如图 6 所示。

研究表明,土壤是一个复杂的多相体系,存在着氧化还原的缓冲作用。不同赋存形态与化学价态的硒在特定的条件下可以相互转化。在碱性土壤环境中,土壤水溶液中的硒主要以亚硒酸盐和硒酸盐存在,两种价态的硒在 pH 值与 E_h 值作用下可以相互转化^[24]。对于土壤 pH 一定的情况下, E_h 对 Se 价态转化起主导作用。有研究指出,在土壤 pH = 8.1 的条件下,亚硒酸盐与硒酸盐的氧化还原临界点大约发生在 $E_h = 200$ mV 左右,当 E_h 达到 450 mV 以上时,土壤溶液中的主要形态已经是硒酸盐^[26]。从图 6 大致可以推断,在研究区碱性—强碱性土壤环境下,土壤溶液中亚硒酸盐与硒酸盐相互转化的氧化还原电位发生在 260 mV 左右,高于 Masscheleyn 等^[26]的研究结论。在 E_h 低于 260 mV 时,随着 E_h 逐渐升高,水溶态硒含量逐渐减少,这是由于此时土

壤溶液中硒主要以亚硒酸盐形式存在,而亚硒酸盐在碱性环境下易被黏土矿物及胶体吸附,尤其是与铁铝氧化物络合形成难溶的复合体存在于土壤中,从而导致活性变弱^[24,27]。而当 E_h 高于 260 mV 时,亚硒酸盐开始向硒酸盐转化,硒酸盐逐渐增多,而硒酸盐在碱性土壤中活性较高且易溶于水^[27]。

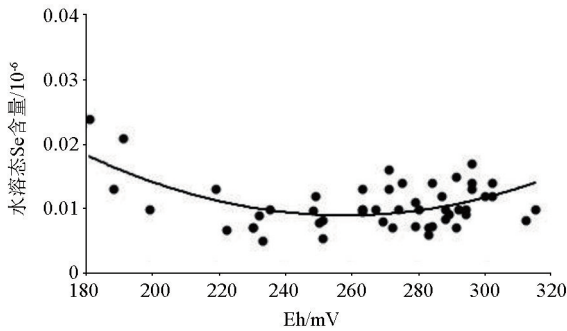


图 6 研究区 E_h 值与水溶态 Se 关系
Fig. 6 Correlation between E_h and water-soluble state selenium in the study area

实际上,氧化还原电位 (E_h) 往往与酸碱度 (pH) 紧密联系,共同影响硒在土壤中的价态特征,尤其是土壤溶液中的无机态硒^[26],即水溶态硒。无机态硒的主要形态有 SeO_4^{2-} 、 HSeO_4^- 、 H_2SeO_4 、 SeO_3^{2-} 、 HSeO_3^- 、 H_2SeO_3 、 Se^{2-} 、 HSe^- 、 H_2Se 等,各种形态的硒之间存在一定的平衡关系^[27]。图 7 展示了随着氧化还原电位的变化,在不同的 pH 值范围内, Se^{6+} 与 Se^{4+} 、 Se^{4+} 与 Se^0 以及 Se^0 与 Se^{2-} 之间的价态转换关系。从图中可以看出,在研究区较广泛的 E_h 、pH 条件下,土壤溶液中硒以 SeO_3^{2-} 为主;在 pH 值大于

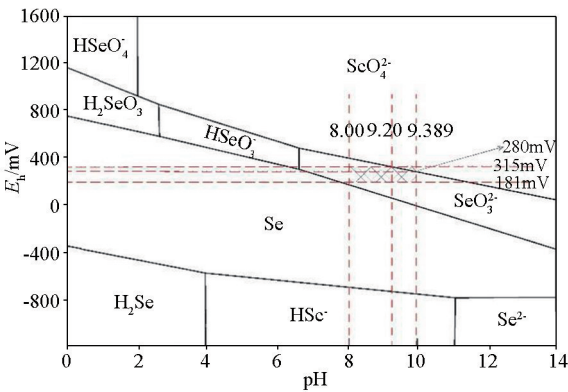


图 7 25 °C、1 atm 下硒的 E_h -pH 图^[27]
Fig. 7 E_h -pH of selenium at 25 °C and 1 atm pressure

9.2、 E_h 值大于 280 mV (该理论值略高于实测值 260 mV) 时, 出现少量的 SeO_4^{2-} 。

3.4.5 土壤 CEC 对硒形态的影响

CEC 是土壤最基本的理化性质之一, 是评价土壤保肥能力和改良土壤的重要指标, 是指带负电荷的土壤胶体借静电引力作用吸附土壤中各种阳离子的总量^[28], 是土壤物理、化学性质的综合体现^[29]。

土壤阳离子交换量的主要影响因素有土壤胶体类型、有机质含量、土壤黏粒含量、土壤溶液 pH 值等。阳离子交换量对各种硒形态的作用在本质上离不开土壤胶体(有机胶体与无机胶体)的性质。因此, 从表现结果来看, CEC 对硒形态的作用规律与有机质对硒形态的作用规律较为类似。

由表 5 及图 8 可以看出, 研究区土壤阳离子交换量与总硒、腐植酸结合态硒、强有机结合态硒、铁锰结合态硒呈正相关关系, 这一点与李晓慧等^[16]的研究一致。这可能是由于研究区内主要分布灌淤土, 其土壤中的黏土质含量较高, 达到 22.8% ~ 36.9% (0~30 cm)^[30], 同时土壤中还含有大量的有机质, 使其大量吸附土壤溶液中的各种阳离子, 增加了土壤中硒的吸附交换量所致^[16]。同时, 随着土壤 pH 值的升高, 土壤胶体颗粒表面的负电荷量增加, 阳离子交换量随之增加^[29]。CEC 与残渣态硒、碳酸盐结合态硒、离子交换态硒相关性较弱, 与水溶态硒呈负相关关系, 这同样与土壤胶体对水溶态硒吸附形成复杂的有机无机胶体复合物有关。

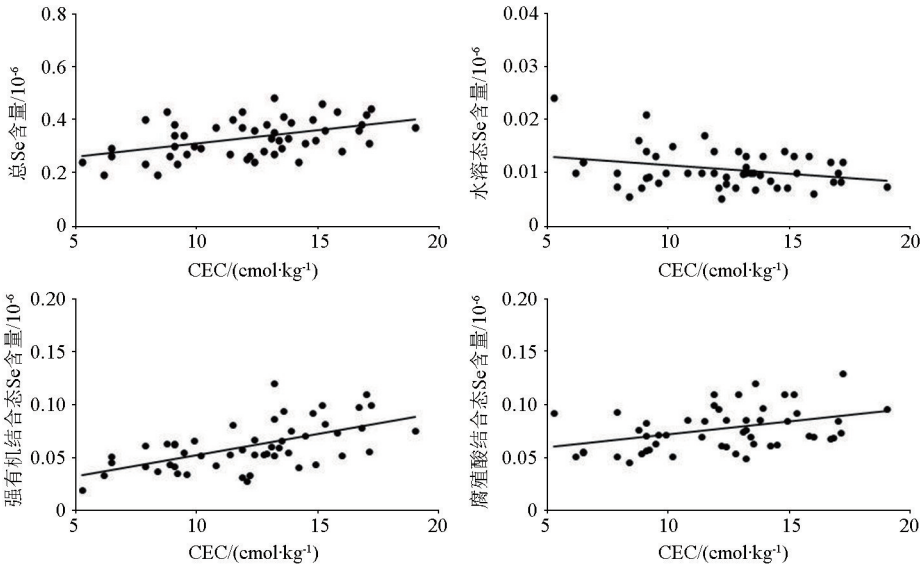


图 8 研究区 CEC 与总 Se、水溶态 Se 的相关关系
Fig. 8 Correlation between CEC and total selenium and water-soluble state selenium in the study area

4 结论

通过对巴彦淖尔市临河区表层土壤中总硒含量及形态分析, 取得以下几点认识:

1) 研究区表层土壤总硒含量介于 (0.19~0.48) $\times 10^{-6}$, 平均值为 0.33×10^{-6} , 变异系数为 0.218, 硒含量分布稳定, 为该区土壤硒资源开发提供了很好的物质基础。

2) 7 种硒形态含量平均值中, 铁锰氧化物结合态 < 水溶态 < 碳酸盐结合态 < 离子交换态 < 强有机结合态 < 腐植酸结合态 < 残渣态, 以有机结合态 (腐植酸结合态与强有机结合态) 为主, 残渣态次之, 三者合计占比达到 71.58%。

3) 水溶态硒含量介于 (0.005~0.024) $\times 10^{-6}$, 均值为 0.010×10^{-6} , 其中高水溶态硒占比 72.55%, 中等水溶态硒占比 19.61%, 属于中等—高硒土壤环境, 非常适合农作物吸收利用。不存在水溶态硒缺

乏状态。

4) 土壤总硒含量与各形态硒均呈正相关关系, 对各形态硒含量起根本控制作用; 有机质由于其本身特性, 对总硒和有机结合态硒起富集作用, 对水溶态硒含量起抑制作用; pH 与 E_h 是影响土壤硒价态变化最主要的两个因素; CEC 对硒形态影响可能与耕地富含大量黏土与有机质有关。

参考文献 (References):

[1] 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.

[2] 沈云飞. 贵州省西秀区耕地土壤硒元素地球化学特征及成因分析[J]. 贵州地质, 2020, 37(4): 526–531.
Shen Y F. Analysis on geochemical characteristics and genesis of selenium element in cultivated soil of Xixiu District[J]. Guizhou Geology, 2020, 37(4): 526–531.

[3] 葛晓立, 李家熙, 万国江, 等. 张家口克山病地区土壤硒的地球化学形态研究[J]. 岩矿测试, 2000, 19(4): 254–258.
Ge X L, Li J X, Wan G J, et al. Study on characteristics of selenium geochemical speciation in soil in Zhangjiakou Keshan disease area[J]. Rock and Mineral Analysis, 2000, 19(4): 254–258.

[4] 宋晓珂, 李宗仁, 王金贵. 青海东部富硒土壤中硒的形态和价态转化特征[J]. 干旱区资源与环境, 2018, 32(6): 136–142.
Song X K, Li Z R, Wang J G. Speciation and valence state transformation characteristics of selenium-rich soil in eastern Qinghai[J]. Journal of Arid Land Resources and Environment, 2018, 32(6): 136–142.

[5] 黄春雷, 魏迎春, 简中华, 等. 浙中典型富硒区土壤硒含量及形态特征[J]. 地球与环境, 2013, 41(2): 155–159.
Huang C L, Wei Y C, Jian Z H, et al. Study on selenium contents and combined forms of typical selenium-rich Soil in the central part of Zhejiang Province[J]. Earth and Environment, 2013, 41(2): 155–159.

[6] 龚河阳, 李月芬, 汤洁, 等. 吉林省西部土壤硒含量、形态分布及影响因素[J]. 吉林农业大学学报, 2015, 37(2): 177–184.
Gong H Y, Li Y F, Tang J, et al. Content, form distribution and influencing factors of soil selenium in Western Jilin Province[J]. Journal of Jilin Agricultural University, 2015, 37(2): 177–184.

[7] 王仁琪, 张志敏, 晁旭, 等. 陕西省安康市西部稻田土壤硒形态特征与水稻富硒状况研究[J]. 中国地质, 2022, 49(2): 398–498.
Wang R Q, Zhang Z M, Chao X, et al. A study of the selenium speciation in paddy soil and status of selenium-enriched rice in western part of Ankang, Shaanxi Province[J]. Geology in China, 2022, 49(2): 398–498.

[8] 张立, 姜侠, 崔玉军, 等. 松嫩平原吕大火房垂直剖面中硒赋存形态及影响因素分析[J]. 地质与资源, 2020, 29(6): 603–608, 584.

Zhang L, Jiang X, Cui Y J, et al. Analysis on the occurrence forms of Selenium and influencing factors in lyudahuofang vertical section of songnen plain[J]. Geology and Resources, 2020, 29(6): 603–608, 584.

[9] 杨志忠, 周文龙, 罗勇军, 等. 贵州镇远县耕地土壤中硒的分布特征及控制因素[J]. 现代地质, 2021, 35(2): 434–442.
Yang Z Z, Zhou W L, Luo Y J, et al. Distribution of soil selenium of the cultivated land and its controlling factors in Zhenyuan of Guizhou Province[J]. Geoscience, 2021, 35(2): 434–442.

[10] 黄增芳, 王喜宽, 包凤琴, 等. 内蒙古河套农业经济区多目标地球化学调查[R]. 内蒙古自治区地质调查院, 2008.
Huang Z F, Wang X K, Bao F Q, et al. Multi-objective geochemical survey in Hetao agricultural economic zone, Inner Mongolia[R]. Geological Survey Institute of Inner Mongolia, 2008.

[11] 袁宏伟. 内蒙古土默特左旗地区土壤和农作物中硒元素的分布与富集规律研究[D]. 武汉: 中国地质大学(武汉), 2021.
Yuan H W. Study on Distribution and enrichment of selenium in soil and crops in Tumotezuqi areas, Inner Mongolia[D]. Wuhan: China University of Geosciences(Wuhan), 2021.

[12] DD2014–10 土地质量地球化学监测技术要求[S]. 2014.
DD2014–10 Technical requirements for geochemical monitoring of land quality[S]. 2014.

[13] DZ/T 0295—2016 土地质量地球化学评价规范[S]. 2016.
DZ/T 0295—2016 Specification of land quality geochemical assessment[S]. 2016.

[14] 魏复盛, 陈静生, 吴燕玉. 中国土壤元素背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990: 370–373.
Wei F S, Chen J S, Wu Y Y. Background values of soil elements in China[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1990: 370–373.

[15] 李伟, 李飞, 毕德, 等. 兰州碱性土壤与农产品土壤中硒分布及形态研究[J]. 土壤, 2012, 44(4): 632–638.
Li W, Li F, Bi D, et al. Spatial distribution and speciation of selenium in alkaline soils and agricultural products of Lanzhou[J]. Soils, 2012, 44(4): 632–638.

[16] 李晓慧, 高宇, 赵万伏, 等. 宁夏青铜峡农耕地土壤硒含量分布特征及其影响因素分析[J]. 农业资源与环境学报, 2018, 35(5): 422–429.
Li X H, Gao Y, Zhao W F, et al. Distribution characteristics of selenium in cultivated soil and its influencing factors in Qingtongxia City of Ningxia[J]. Journal of Agricultural Resources and Environment, 2018, 35(5): 422–429.

[17] 雷鸣, 廖柏寒, 秦普丰, 等. 土壤重金属化学形态的生物可利用性评价[J]. 生态环境, 2007, 16(5): 1551–1556.
Lei M, Liao B H, Qin P F, et al. Assessment of bioavailability of heavy metal in contaminated soils with chemical fractionation[J]. Ecology and Environment, 2007, 16(5): 1551–1556.

[18] 张亚峰, 苗国文, 马强, 等. 青海东部碱性土壤中硒的形态研究[J]. 物探与化探, 2019, 43(5): 422–429.
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): 422–429.

[19] 徐争启, 倪师军, 张成江, 等. 四川省万源市土壤硒形态特征及

影响因素分析[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(3): 1455-1458.

Xu Z Q, Ni S J, Zhang C J, et al. Analysis on Se state in soils and its influencing factors in Wanyuan of Sichuan Province[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2011, 39(3): 1455-1458.

[20] 王潇, 张震, 朱江, 等. 青阳县富硒土壤中硒的形态与水稻富硒的相关性研究[J]. 地球与环境, 2019, 47(3): 336-344.

Wang X, Zhang Z, Zhu J, et al. Study of correlation between rice selenium and status of selenium in selenium-rich soil in Qingyang County[J]. Earth and Environment, 2019, 47(3): 336-344.

[21] 武少兴, 龚子同, 黄标, 等. 我国土壤中的溶态硒含量及其与土壤理化性质的关系[J]. 中国环境科学, 1997, 17(6): 522-525.

Wu S X, Gong Z T, Huang B, et al. Water-soluble selenium in main soil types of China and in relation to some soil properties[J]. China Environmental Science, 1997, 17(6): 522-525.

[22] 谭见安, 李日邦, 侯少范, 等. 环境硒与健康[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1989.

Tan J A, Li R B, Hou S F, et al. Environmental selenium and health[M]. Beijing: People's Health Publishing House, 1989.

[23] 程勇, 陈云峰, 岳永强. 湖北省利川市表层土壤中硒元素形态的受控因素研究[J]. 昆明冶金高等专科学校学报, 2020, 36(1): 16-21.

Chen Y, Chen Y F, Yue Y Q. Study on controlled factors of selenium speciation in surface soil of Lichuan City in Hubei Province[J]. Journal of Kunming Metallurgy Colleg, 2020, 36(1): 16-21.

[24] 沈燕春, 周俊. 土壤硒的赋存状态与迁移转化[J]. 安徽地质, 2011, 21(3): 186-191.

Shen Y C, Zhou J. Occurrence, migration and transformation of selenium in soil[J]. Geology of Anhui, 2011, 21(3): 186-191.

[25] 高宇, 刘志坚. 宁夏长山头富硒区土壤硒地球化学特征研究[J]. 地球与环境, 2017, 45(6): 628-633.

Gao Y, Liu Z J. Geochemical characteristics of soil selenium in selenium-rich area in Changshantou, Ningxia Province, China[J]. Earth and Environment, 2017, 45(6): 628-633.

[26] Masscheleyn P H, Delaune R D, Patrick W H. Transformation of selenium as affected by sediment oxidation-reduction potential and pH[J]. Environmental Science & Technology, 1990, 24(1): 91-96.

[27] 李辉勇. 土壤溶液中硒的价态变换及其影响因素[J]. 湖南农业大学学报: 自然科学版, 2001, 27(2): 139-142.

Li H Y. Valence changes of selenium and its influential factors in soil solution[J]. Journal of Hunan Agricultural University: Natural Sciences, 2001, 27(2): 139-142.

[28] 黄昌勇. 土壤学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000: 165-166.

Huang C Y. Soil science[M]. Beijing: China Agriculture Press, 2000: 165-166.

[29] 王亚宁, 李琳. 土壤阳离子交换量在城市土壤质量评价中的应用[J]. 农业开发与装备, 2016(5): 37.

Wang Y N, Li L. Application of soil cation exchange capacity in urban soil quality assessment[J]. Agricultural Development & Equipments, 2016(5): 37.

[30] 内蒙古自治区土壤普查办公室, 内蒙古自治区土壤肥料工作站. 内蒙古土壤[M]. 北京: 科学出版社, 1994: 478-486.

Inner Mongolia Autonomous Region Soil Census Office, Inner Mongolia Autonomous Region soil fertilizer workstation. Inner Mongolia soil[M]. Beijing: Science Press, 1994: 478-486.

Speciation of selenium in the selenium-rich cultivated land in Linhe District, Bayannur City, Inner Mongolia and its influencing factors

LI Shi-Bao^{1,2}, YANG Li-Guo^{1,2}, XIONG Wan-Li^{1,2}, MA Zhi-Chao^{1,2}, YUAN Hong-Wei^{1,2}, DUAN Ji-Xue^{1,2}
(1. Geological Survey Institute of Inner Mongolia, Hohhot 010020, China; 2. Inner Mongolia Key Laboratory of Magmatic Mineralization and Ore-Prospecting, Hohhot 010020, China)

Abstract: This study investigated the speciation of selenium in 51 surface soil samples from the selenium-rich cultivated land in Linhe District, Bayannur City, Inner Mongolia and explored the content and speciation of selenium and their influencing factors. The results showed that the surface soil in the study area had total selenium content of $(0.19 \sim 0.48) \times 10^{-6}$, averaging 0.33×10^{-6} , indicating a soil environment with moderate-high selenium content. Among the seven forms of selenium speciation, major forms include the residue, humic acid bound, and strong organic bound forms. The remaining forms, namely water-soluble, ion exchange, iron-manganese oxide bound, and carbonate bound forms accounted for only 13.67%. Water-soluble selenium consisted mainly of moderate-high water-soluble selenium (92.16%), with the absence of water-soluble selenium deficiency. The selenium content in each form was highly correlated with the total selenium content in the soil. The organic matter content, pH, Eh, and CEC had different effects on the distribution characteristics of selenium speciation.

Key words: Bayannur City; selenium-rich soil; selenium form; water-soluble form; influencing factor

(本文编辑: 蒋实)