

大巴山区土壤中的硒和氟*

李永华 王五一 雒昆利 杨林生

(中国科学院地理科学与资源研究所, 北京 100101)

摘要 以大巴山区典型早古生代地层上发育的自然土壤为对象, 研究了大巴山区土壤中 Se、F 等生命元素的含量及分布规律。结果表明: 大巴山区土壤中硒、氟的平均含量分别为 $6.65 \pm 14.25 \mu\text{g g}^{-1}$ 和 $670 \pm 451 \mu\text{g g}^{-1}$, 远高于对照和中国土壤背景值; 富 Zn 贫 Fe 的土壤环境有利于 Se、F 的富集; 土壤中硒、氟的含量受地层分布、母岩岩性等因素的控制, 同时, 表生地球化学作用、生物作用以及山地剥蚀地貌也影响它们在土壤中的重新分配。

关键词 硒; 氟; 含量; 土壤; 大巴山区

中图分类号 S153.6⁺1 文献标识码 A

硒、氟是与机体健康密切相关的微量生命元素, 原生环境中硒、氟过量或缺乏均会导致机体产生疾病, 硒、氟对健康的影响已成为全球性的环境健康问题^[1~3]。陕、川、鄂 3 省交界处的大巴山区, 是我国主要的贫困地区之一, 也是燃煤污染型氟中毒和硒中毒等多种地方病的高发区^[4,5]。同时, 该区也是著名的地质构造区, 主要分布和发育着早古生代地层^[6,7]。独特的地理环境和地质背景, 使本区在研究地方病的流行及病因、探讨山区元素的空间分布和地域差异、探索早古生代环境变迁的地球化学指标等工作中占有重要的地位。

在土壤—植物—动物(人)的生态系统中, 土壤是最基本的因素。土壤中硒、氟的含量可通过食物链最终影响人体健康^[8,9]。同时, 土壤中硒、氟的含量分布也是反映特定地区环境质量状况的一个重要侧面, 对研究土壤环境质量演变、人类活动对土壤质量的影响以及合理开发利用土地资源等都具有重要意义。本文以大巴山区典型的高硒、高氟生态环境为例, 研究大巴山区土壤中硒、氟的含量、分布及影响因素, 为改善区域环境质量, 防治因生命元素异常引起的地方病提供科学依据。研究成果也有助于探明我国大陆现代环境中, 特别是山区和风化剥蚀地区的生命元素空间分布和地域差异及其对人类健康的影响。

1 材料与方方法

1.1 剖面的选择和样品采集

根据陕西地方病图集和煤炭资源分布图件资料, 选择大巴山区内高硒背景区、氟中毒流行区和石煤暴露区相重叠的紫阳、岚皋和平利 3 县作为研究区。该区主要以震旦纪和早古生代海相碎屑岩和黑色岩系为主。实地踏勘确定样点位置, 在 3 县的早古生代地层上采集 7 个有代表性的天然植被下的自然土壤剖面(即东关村剖面、双安剖面、安坪剖面、双胜剖面、平川剖面、九台剖面和龙门剖面), 按发生层次采集分层土壤 16 份, 母质 7 份。上述 7 个研究剖面上的土壤分别为发育于千枚岩母质上的普通黄褐土、碳质板岩母质上的粗骨黄褐土、含碳质板岩母质上的粗骨黄褐土、铝质风化壳上的粗骨黄棕壤、灰色页岩母质上的灰化棕壤、碳板岩母质上的普通黄褐土以及页岩母质上的普通黄棕壤, 代表了大巴山区几种主要的土壤类型; 另外, 根据流行病学调查结果选择岚皋县银盘村作为对照区, 该区内历史上没有发生人、畜硒中毒事件且居民氟斑牙患病率低, 境内不出产石煤, 石煤污染程度轻。确定对照土壤剖面 1 个(银盘剖面), 按上述原则采集分层土壤 3 份, 母质 1 份。供试土壤剖面的基本情况见表 1。

* 国家自然科学基金(40171006)、中国科学院王宽诚博士后基金和中国博士后基金资助

作者简介: 李永华, 男, 湖南衡南人, 博士后, 主要从事环境生命元素与健康研究。E-mail: yhlh@igsrr.ac.cn

收稿日期: 2002-06-30; 收到修改稿日期: 2002-12-21

表 1 自然土壤剖面的基本性状

Table 1 Basic properties of the tested natural soil profiles

编号 Sample No.	采样地 Locality	土壤类型 Soil types		土层深度 Depth (cm)	母质 Parent material	表层土壤 Surface soil		植被 Vegetation
		首次方案 Primary proposal	修订方案 Revised proposal			pH ¹⁾	O. M. (g kg ⁻¹)	
		A	东关村			普通黄褐土	粘盘湿润淋溶土	
B	双安	粗骨黄褐土	粘盘湿润淋溶土	B ₁ : 0~ 8; B ₂ : 8~ 30	B ₃ : 碳质板岩	6.81	11.6	灌木+ 杉木
C	安坪	粗骨黄褐土	粘盘湿润淋溶土	C ₁ : 0~ 3; C ₂ : 3~ 10	C ₃ : 含碳质板岩	5.36	13.5	马尾松+ 灌木
D	双胜	粗骨黄棕壤	粘盘湿润淋溶土	D ₁ : 0~ 3; D ₂ : 3~ 15	D ₃ : 铝质风化壳	6.30	9.8	灌木+ 马尾松
E	平川	灰化棕壤	漂白湿润淋溶土	E ₁ : 0~ 3; E ₂ : 3~ 10	E ₃ : 页岩	6.44	20.3	灌木+ 槭树
F	九台	普通黄褐土	粘盘湿润淋溶土	F ₁ : 0~ 9; F ₂ : 9~ 22; F ₃ : 22~ 40	F ₄ : 碳板岩	7.08	8.7	灌木
G	龙门	普通黄棕壤	粘盘湿润淋溶土	G ₁ : 0~ 8; G ₂ : 8~ 30; G ₃ : 30~ 55	G ₄ : 页岩	7.29	15.8	灌木+ 马尾松
CK	银盘	普通黄棕壤	粘盘湿润淋溶土	Ck ₁ : 0~ 6; Ck ₂ : 6~ 18; Ck ₃ : 18~ 32	CK ₄ : 板岩	6.24	5.2	灌木

1) pH 土水比 1:5 pH in 1:5 soil-water suspension

1.2 样品处理及分析

将剔除砾石和碎根后的土壤自然风干,四分法混匀后取约 100 g 于玛瑙研钵中细碎,过 100 目尼龙筛,储于干燥处备用。有机质(O. M.)的测定用重铬酸钾容量法-外加热法^[10], 砷的测定用 DAN 荧光分光光度法^[11], 氟的测定用氟离子选择电极法^[12], Al、Fe、Ca、Mg、K、Na、Co、Cr、Cu、Mn、Ni、P、Sr、Ti、V、Zn 等多元素的测定用等离子体发射光谱法^[13]。

1.3 质量控制

采用平行样品及国家一级土壤标准参比物(GBW07401)进行质量控制。

2 结果分析与讨论

2.1 自然土壤中总砷、总氟的含量

供试土壤剖面各层土壤中砷、氟的含量列于表 2。由表 2 可知,大巴山研究区土壤总砷含量的变化范围为 0.12~ 48.13 μg g⁻¹, 平均值为 6.65 ± 14.25 μg g⁻¹; 总氟含量的变化范围为 275~ 1 961 μg g⁻¹, 平均值为 670 ± 451 μg g⁻¹。对照土壤总砷含量的变化范围为 0.07~ 0.49 μg g⁻¹, 平均值为 0.22 ± 0.19 μg g⁻¹; 总氟含量的变化范围为 254~ 560 μg g⁻¹, 平均值为 346 ± 144 μg g⁻¹。这表明,研究区内土壤中砷、氟的背景值高。与对照区相比,研究区土

壤总砷、总氟含量分别是 30.23 倍和 1.94 倍; 与中国土壤砷、氟的背景值相比^[14], 研究区土壤中的砷、氟含量分别是 22.93 倍和 1.40 倍。

2.2 自然土壤中总砷、总氟含量与土壤母质的关系

图 1 是大巴山区各自然土壤及其母质中总砷、总氟的平均含量。由图 1 可见,大巴山区土壤中砷、氟的含量随母质不同而变化,二者存在着一种依存关系,具体表现为二者的曲线形状大体相同,升降步幅较为一致。相关分析结果表明: $y_{\text{土壤砷}} = 1.273x_{\text{母质砷}} - 0.556$ ($r = 0.995$, $p < 0.01$); $y_{\text{土壤氟}} = 0.340x_{\text{母质氟}} + 258.01$ ($r = 0.763$, $p < 0.05$)。土壤砷含量与母质砷含量之间呈极显著正相关,说明母质是土壤砷的最主要来源。在岩石风化成土过程中,部分砷释放进入土壤,成为土壤砷的主要来源。本区土壤与母质的氟含量之间呈现显著正相关,但相关关系并未达到极显著水平。这提示我们,与砷相比,大巴山区土壤中氟的来源可能更为复杂。研究区地层中蕴含着丰富的高氟石煤资源,在其开采、运输和燃烧过程中造成土壤环境的氟污染。同时石煤在燃烧过程中,50% 以上的氟以 HF、SiF₄、氟粉尘的形式释放出来,这部分氟可以沉降方式进入土壤^[14]。可见,研究区的石煤暴露环境也深刻影响着土壤中氟的含量。

表 2 大巴山土壤中的硒、氟含量($\mu\text{g g}^{-1}$) 及其与对照、中国土壤背景值之比

Table 2 Se and F contents in Daba Mountains soils, Control soils, and in Chinese soils

编号 Sample No	总硒 Total Se content	总氟 Total F content	编号 Sample No	总硒 Total Se content	总氟 Total F content	编号 Sample No	总硒 Total Se content	总氟 Total F content	项目 Item	总硒 Total Se content	总氟 Total F content
A ₁	0.36	277	D ₁	1.11	614	F ₄	0.32	1187	x	6.65±14.25	670±4.51
A ₂	0.23	359	D ₂	0.51	779	G ₁	2.08	603	ck	0.22±0.19	346±144
A ₃	0.38	522	D ₃	0.38	415	G ₂	1.05	735	y	0.29±0.26	478±198
B ₁	42.60	363	E ₁	1.18	647	G ₃	0.42	1095	x/ck	30.23	1.94
B ₂	48.13	359	E ₂	4.89	1440	G ₄	2.92	1432	x/y	22.93	1.40
B ₃	35.78	275	E ₃	0.92	1961	CK ₁	0.19	254			
C ₁	2.49	415	F ₁	0.26	398	CK ₂	0.11	272			
C ₂	2.41	431	F ₂	0.12	406	CK ₃	0.07	296			
C ₃	4.28	296	F ₃	0.13	390	CK ₄	0.49	560			

注: x—大巴山土壤硒(氟)的平均含量; ck—对照土壤硒(氟)的平均含量; y—中国土壤元素背景值。Note: x, representing the average Se and F contents in Daba Mountains soils; ck representing the average Se and F contents in Control soils; y representing the background value of Se and F in Chinese soils

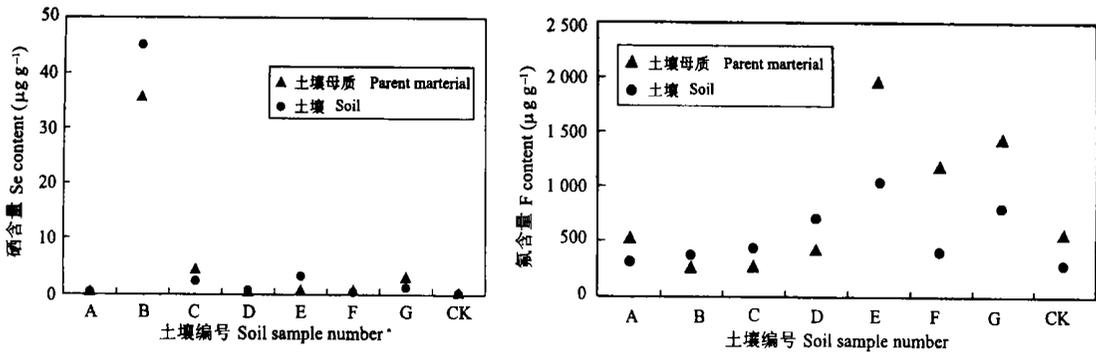


图 1 自然土壤及其母质中硒、氟的含量分布图谱

Fig. 1 Distribution pattern of Se and F contents in soils and their parent materials

2.3 自然土壤中总硒、总氟含量的剖面分布

大巴山区土壤总硒、总氟含量的变幅较大,表明大巴山区土壤在元素的地球化学组成上存在着较显著的空间差异。对大巴山区自然土壤剖面硒、氟含量进行了逐层分析(表 2),可知,除双安剖面和平川剖面外,硒在土壤剖面上的分布是表土>心土;而氟在剖面上的分布与硒相反,除双安剖面外,氟在土壤剖面上的分布是表土<心土。总体趋势是硒在表土层聚集,氟在心土层淀积。

氟在自然土壤剖面上的这种分异规律可能与该地区土壤成土过程的特点及氟在土壤中的化学行为有关。在北亚热带温热湿润季风气候下,土壤表层有机质分解强烈,腐殖质积累量少,对氟的吸附固定作用较弱。同时,这种温热湿润的气候条件也有利于土壤矿物风化,包含于原生矿物或次生矿物晶格

中的氟部分被风化释放,并以活动状态进入土体。氟在地球化学中属于易迁移元素,雨季的充沛降水使其易于从表土层向下淋失并在心土层淀积。同时,在中性或弱酸性的土壤条件下 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等离子处于活动状态, F^{-} 可与这些离子形成稳定的络合物随土壤水分向下运移并于心土层中淀积。硒在土壤剖面中的表聚行为可以解释为: ①生物,特别是植物对硒的选择性吸收可能是硒在表土富集的主要机制。土壤在形成过程中往往要经历物质风化淋溶与生物积累相互对立的双重作用,生物的选择性吸收可以将分散元素硒及其化合物累积在根际土壤中,从而改变硒在土壤剖面的分布。硒在土壤剖面中的表聚现象也说明硒有可能是植物生长的必需元素; ②硒在地球化学中不属于易迁移元素,在表生环境中的迁移能力弱于氟^[15]。在中性或弱酸性的土壤

条件下,含硒矿物易风化成亚硒酸盐,并被土壤粘粒复合体吸附,形成难溶性的无机复合体,移动性弱。

2.4 自然土壤中硒、氟同其它化学元素间的相互关系

2.4.1 土壤中多种化学元素的含量

大巴山自然土壤中多元素的平均含量见表3所示。同对照相比,大巴山土壤中V、Ni、Zn、K、Al等元素的含量明显增加,分别是对照的3.71倍、1.99倍、1.96倍、

1.82倍和1.62倍;Co、Fe、Ti、Ca等的含量明显减少,分别只占对照的38%、58%、60%和76%。与中国土壤背景值相比^[14],大巴山土壤中V、Ni、Zn、K等元素的含量也依次增加5.63倍、2.61倍、2.71倍和1.34倍,Ca含量减少为60%,但Co、Fe、Ti等的含量不减反增。说明大巴山区自然土壤中,伴随Se、F高背景值的是V、Ni、Zn、K、Ca等元素的含量异常。

表3 土壤中化学元素的含量(Al, Fe, K, Na, Ca, Mg, Ti, P 单位 mg g^{-1} ; Cu, Zn, Sr, Co, Ni, V, Cr 单位 $\mu\text{g g}^{-1}$)

Table 3 The concentration of some chemical elements in tested natural soils

项目 Item	Al	Fe	K	Na	Ca	Mg	Ti	P
<i>x</i>	62.1±24.7	41.4±20.4	24.9±12.4	9.4±10.7	9.3±16.4	18.6±15.2	4.8±2.9	1.56±1.51
<i>ck</i>	38.3±20.6	71.3±52.2	13.7±5.8	6.7±0.9	12.2±14.3	14.5±14.6	8.0±2.2	1.15±0.91
<i>z</i>	66.2	29.4	18.6	10.2	15.4	7.8	3.8	-
<i>x/ck</i>	1.62	0.58	1.82	1.40	0.76	1.28	0.60	1.36
<i>x/z</i>	0.94	1.41	1.34	0.92	0.60	2.38	1.26	-
项目 Item	Mn	Cu	Zn	Sr	Co	Ni	V	Cr
<i>x</i>	620±424	88.1±100.8	202±212	115±77	20.6±9.0	70.3±71.3	464±611	80.7±66.1
<i>ck</i>	940±185	91.2±56.1	103±28	93.6±37.5	54.4±35.3	35.4±5.4	125±65	106±50.6
<i>z</i>	583	22.6	74.2	167	12.7	26.9	82.4	61.0
<i>x/ck</i>	0.66	0.97	1.96	1.23	0.38	1.99	3.71	0.76
<i>x/z</i>	1.06	3.90	2.72	0.69	1.62	2.61	5.63	1.32

注:*x*表示大巴山土壤中某元素的平均含量,样本数 $n=23$; *ck*表示对照土壤中某元素的平均含量,样本数 $n=4$; *z*表示中国土壤元素背景值。Note: *x* representing the average content of the tested element in Daba Mountains soils, $n=23$; *ck* representing the average content of the tested element in Control soils, $n=4$; *z* representing the background value of the tested element in Chinese soils

2.4.2 土壤中硒、氟同其它元素间的相关分析

土壤中元素含量主要来源于成土母质,但在风化成土过程中,由于元素的地球化学性质各异,因此元素的迁移富集能力也各不相同。为了探求土壤中元素的化学行为,相关分析可能是一种较好的方法。

对大巴山区自然土壤中18种元素进行相关分析(表4),结果表明,自然土壤中Se与多种元素显著相关,其中与Al、Ti、Mn之间存在显著负相关;同Ca、P、Cu、Sr、Ni、V之间存在显著正相关。

表4 自然土壤中硒、氟同其它元素之间的相关系数($n=27, p=0.01, r=0.487; p=0.05, r=0.381$)

Table 4 Correlation coefficients between Se, F and other elements in tested natural soils

元素 Element	Al	Fe	Na	K	Ca	Mg	Ti	P	Mn
Se	-0.52**	-0.33	-0.29	-0.31	0.90**	0.08	-0.40*	0.60**	-0.45*
F	0.10	-0.27	0.13	0.10	-0.15	0.40*	-0.01	0.34	0.10
元素 Element	Cu	Zn	Sr	Co	Ni	V	Cr	Se	F
Se	0.47*	0.04	0.71**	-0.15	0.60**	0.86**	0.13	-	-0.21
F	0.43*	0.68**	0.20	0.02	0.37	0.07	0.07	-0.21	-

按照V.M. 戈尔德施密特的元素分类体系,Se属于亲硫元素,Al、Ti、Mn同属于亲石元素,由于它们的地球化学来源不同,因而表现为含量上的互为消长。在与硒含量同为消长的元素中,Cu与Se同

属亲硫元素,在原生环境中Se易与Cu的硫化物共生成矿;P和V是表征生物活动的元素,同它们之间存在正相关表明分散元素Se在成矿过程中以及后生地球化学中的活动都离不开生物活动的参与;Ca、

Sr 是酸性土壤中易淋失的元素,在表生地球化学条件下,Se 有类似于 Ca、Sr 的地球化学行为^[15];至于元素 Ni 同 Se 间的正相关性很可能只是其同 Se 的共生元素 Cu 发生作用的间接结果。Ni²⁺ 容易置换出硒矿物中 Cu²⁺,一方面 Ni 与 Cu 同属第四周期过渡元素, Ni²⁺ 的离子半径(0.069 nm)和 Cu²⁺ 的离子半径(0.070 nm)非常接近。另一方面,它们均可以与硫化物形成 4 配位数的金属硫化物,并且 Ni-S 和 Cu-S 的原子间距非常接近,分别为 0.232 nm 和 0.235 nm^[15]。此外, Ni 本身也参与硒矿物的组成,目前已发现多种含镍硒矿物。

土壤中氟同其它元素间的相关性较为简单。从表 4 中可知, F 只与 Mg、Cu、Zn 等元素表现出显著的

正相关关系。也有报道表明,作为惟一性质活泼的矿化剂,土壤中的氟不与任何元素相关,表现出特殊的地球化学性质^[16]。

2.4.3 土壤中硒、氟同多种化学元素间的逐步回归分析 为进一步识别大巴山区自然土壤中硒、氟含量的影响因子,分别以硒、氟为因变量,其它测试元素为自变量,用 Forward stepwise 法进行逐步回归分析,得到硒、氟的多元线性回归方程(表 5)。根据回归方程可知,土壤中 Se、F 的含量同随 Fe 含量增加而减少,随 Zn 含量增加而增加。多元分析结果表明,在大巴山区自然土壤中 Zn 明显富集,而 Fe 明显亏损。因此,大巴山区自然土壤 Se、F 含量高正好与其富 Zn 贫 Fe 的土壤背景相吻合。

表 5 自然土壤中硒、氟的逐步回归分析

Table 5 Stepwise regression of Se, F in tested natural soils in Daba Mountains

硒、氟的回归方程 Regression equation of Se, F	回归方程参数 Parameters of regression equation		
	复相关系数 Multiple correlation coefficient	F 值 F value	显著性水平 Significant level
	$Y_{Se} = -0.613 + 8.369x_{Ca} - 1.744x_{Fe} + 0.008x_{Zn} - 0.794x_{Al}$	0.969	85.84
$Y_F = 90.56 + 1.15x_{Zn} + 233x_{Mg} - 2.04x_G - 30.38x_{Se} + 4.70x_S - 58.16x_{Fe}$	0.947	29.05	$p < 0.05$

2.4.4 土壤中硒、氟及其它化学元素的因子分析

为了进一步探讨大巴山区自然土壤中硒、氟及其它化学元素间的相互关系,我们对大巴山区自然土壤中的 18 种元素进行了因子分析。通过研究元素含量间的内部关联性,将多元素归并到数个有代表性的因子中,为探索土壤元素的原始共生组合状况提供信息。

根据因子分析的原理,应用统计软件 STATISTICA 5.0 (StatSoft Inc., 1995) 用方差最大正交旋转法求得该区土壤中元素的最终因子载荷列于表 6。表 7 中列出了各因子的特征值及其贡献率。根据因子特征值的大小来确定主因子的个数及顺序。由表 6、表 7 可见,特征值大于 1 的主因子有 4 个,其中第一主因子(F₁)的特征值为 6.50,因子贡献率为 36%,其代表性元素是 V,因子载荷大于 0.7 的元素有 Ca、P、Cu、Sr、Ni、V、Se 等 7 种元素;第二主因子(F₂)的特征值为 3.18,因子贡献率为 18%,因子载荷大于 0.7 的元素有 Co 和 Fe;第三主因子(F₃)的特征值为 2.35,因子贡献率为 13%,因子载荷大于 0.7 的元素

有 F 和 Zn;第四主因子(F₄)的特征值为 1.79,因子贡献率为 10%,代表性元素是 Mg,且是惟一因子载荷大于 0.7 的。前面相关分析已知, Ca、P、Cu、Sr、Ni、V 都与 Se 有着显著的正相关关系,而 Zn 与 F 之间也存在着显著的正相关关系,因此 F₁ 和 F₃ 分别代表了大巴山区自然土壤中硒、氟的原始共生元素系列。

根据元素的因子分析结果——因子载荷绘制成主因子分析图(图 2)可见,元素在大巴山区自然土壤中的分布明显分为 3 区:硒的共生元素系列包括 Ca、P、Cu、Sr、Ni、V、Se 组成第 1 区;因子 F₂、F₃、F₄ 中的代表性元素 Fe、Co、F、Zn、Mg 共同构成了第 2 区。此外元素 Cr 也进入了该区;而亲石性元素 Al、Mn、Ti、Na 和 K 形成第 3 区。可见,自然土壤中元素分布规律与元素的地球化学性质有关。即使在地球化学中属同类元素,它们的地球化学性质也不完全相同。因此,在岩石风化成土过程中,同类元素也会产生分异现象,地球化学性质相近的元素,在成土过程中往往表现出相近的迁移与富集规律。

表 6 自然土壤中 18 种元素经最大方差法旋转后的因子载荷

Table 6 Factor loading of elements in natural soils of Daba Mountains area after varimax rotate

元素 Element	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄	元素 Element	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄
Al	-0.55	-0.12	0.23	-0.22	Cu	0.80*	0.30	0.41	0.09
Fe	-0.06	0.89*	0.30	0.10	Zn	0.27	0.09	0.81*	0.11
Na	-0.15	-0.12	0.43	-0.69	Sr	0.92*	0.04	0.06	-0.25
K	-0.43	-0.55	0.44	-0.16	Co	0.03	0.90*	-0.08	0.06
Ca	0.88*	0.06	-0.23	0.23	Ni	0.79*	-0.00	0.41	0.21
Mg	0.05	0.32	0.33	0.76*	V	0.94*	-0.17	0.06	0.12
Ti	-0.13	0.50	-0.06	-0.68	Cr	0.15	0.50	0.19	0.59
P	0.89*	0.25	0.25	-0.03	Se	0.85*	-0.27	-0.25	0.23
Mn	-0.39	0.21	0.39	-0.19	F	0.10	0.10	0.82*	0.06

表 7 自然土壤中元素的因子结构

Table 7 Factor configuration of elements in soils of Daba Mountains area

公因子 Factor	因子构成 Composition of the factor	特征值 Eigenvalue	因子贡献率 Contribution
F ₁	Ca、P、Cu、Sr、Ni、V、Se	6.50	36%
F ₂	Co、Fe	3.18	18%
F ₃	F、Zn	2.35	13%
F ₄	Mg	1.79	10%

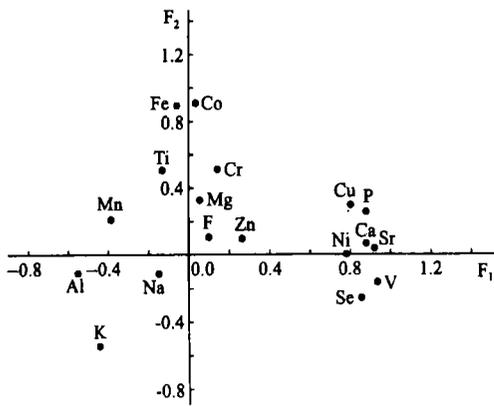


图 2 大巴山区自然土壤中元素的载荷分布

Fig. 2 Distribution of factor loadings of natural soils in Daba Mountains area

3 小结

大巴山区处于一个高 Se、高 F 的土壤环境中,成土母质是土壤中 Se、F 的主要来源,同时,大巴山区的石煤暴露环境也深刻影响着土壤中 F 元素的含量分布; Se、F 元素在土壤剖面上的分布存在空间差异,总体趋势是 Se 在表土层聚集, F 在心土层淀积;大巴山土壤中 V、Ni、Zn、K、Ca 等元素的含量异常,其中 V、Ni、Zn、K 表现为富集, Ca 表现为亏损。元素

含量的逐步回归分析表明,富 Zn 贫 Fe 的土壤背景有利于自然土壤中 Se、F 的富集;土壤中 Se 与 Al、Ti、Mn、Ca、P、Cu、Sr、Ni、V 含量显著相关, F 与 Mg、Cu、Zn 含量显著相关,土壤中 Se、F 的分布规律与元素的地球化学性质密切相关。

参考文献

- [1] Ohlendorf H M, Hoffman D J, Saiki M K, *et al.* Embryonic mortality and abnormalities of aquatic birds: Apparent impacts of selenium from irrigation drain water. *Sci. Total Environ.*, 1986, 52: 49~ 63
- [2] Farley J R, Wergedal J E, Baylink D J, *et al.* Fluoride directly stimulates proliferation and alkaline phosphatase activity of bone-forming cells. *Science*, 1983, 227: 330~ 332
- [3] Drury J S, Ersminger J T, Hammonds A S, *et al.* Reviews of the environmental effects of pollutants, IX. Fluoride. Cincinnati, Ohio: U. S. Environmental Protection Agency, 1980. 549~ 560
- [4] 梅紫青. 我国发现的两个硒区综述. *中国地方病学杂志*, 1985, 4: 379~ 385. Mei Z Q. Summarize on two rich in selenium area of our country (In Chinese). *Chin. J. Endemic.*, 1985, 4: 379~ 385
- [5] 李永华, 王五一, 侯少范. 我国地方性氟中毒地区环境氟的安全阈值. *环境科学*, 2002, 23(4): 118~ 122. Li Y H, Wang W Y, Hou S F. Safety threshold of fluorine in endemic fluorosis regions in China (In Chinese). *Environ. Sci.*, 2002, 23(4): 118~ 122
- [6] 聂树人. 陕西自然地理. 西安: 西安人民出版社, 1981. Nie S

- R. Shanxi Physical Geography (In Chinese). Xian: Xian People Publishing House, 1981
- [7] 雒昆利, 潘云唐, 王五一. 南秦岭早古生代地层含硒量及硒的分布规律. 地质论评, 2001, 47(2): 211~217. Luo K L, Pang Y T, Wang W Y. Selenium content and distribution pattern in the Palaeozoic strata in the Southern Qinling Mountains (In Chinese). Geological Review, 2001, 47(2): 211~217
- [8] 李永华, 王五一, 杨林生. 燃煤污染型氟中毒流行特点及氟安全阈值研究. 中国地方病学杂志, 2002, 21(1): 41~43. Li Y H, Wang W Y, Yang L S. Study on the environmental epidemic characteristics and the safety threshold of fluoride of coal-burning fluorosis (In Chinese). Chin. J. Endemic., 2002, 21(1): 41~43
- [9] Tan J A. ed. The atlas of endemic diseases and their environments in the People's Republic of China. Beijing: Science Press, 1989
- [10] 中国科学院南京土壤研究所主编. 土壤理化分析. 上海: 上海科学技术出版社, 1978. Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences. ed. Physical and Chemical Analysis of Soil (In Chinese). Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1978
- [11] 侯少范, 王五一. 微量硒的测定方法简介. 分析化学, 1980, 8(2): 183~187. Hou S F, Wang W Y. The determination of trace selenium (In Chinese). Anal. Chem., 1980, 8(2): 183~187
- [12] Mcquaker N R, Gurney M. Determination of total fluoride in soil and vegetation using an alkali fusion-selective ion electrode technique. Anal. Chem., 1977, 49(1): 47~53
- [13] 王丽珍. 高频感耦等离子体发射光谱法- 标样基体匹配法测定土壤、沉积物中多种元素. 分析化学, 1991, 19(11): 10. Wang L Z. Determination of multielements in soil and sediment by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (In Chinese). Anal. Chem., 1991, 19(11): 10
- [14] 王云, 魏复盛. 土壤环境元素化学. 北京: 中国环境科学出版社, 1993. Wang Y, Wei F S. Elements chemistry in soil environment (In Chinese). Beijing: China Environmental Science Press, 1993
- [15] 中国科学院贵阳地球化学研究所主编. 简明地球化学手册. 北京: 科学出版社, 1977. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences. ed. Geochemistry Handbook (In Chinese). Beijing: Science Press, 1977
- [16] 陶澍, 曹军, 李本纲. 深圳市土壤微量元素含量成因分析. 土壤学报, 2001, 38(2): 248~255. Tao S, Cao J, Li B G. Distribution pattern of trace elements in soil from Shenzhen area (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2001, 38(2): 248~255

DISTRIBUTION OF SELENIUM AND FLUORINE IN SOILS OF DABA MOUNTAINS

Li Yonghua Wang Wuyi Luo Kunli Yang Linsheng

(Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China)

Abstract In this work, typical soil profiles developed from early Palaeozoic stratum in Daba Mountains were selected as our investigative objects. The concentrations and distributions of Se and F in those soils were studied. It was found that the concentrations of Se and F in soil of Daba Mountains were far higher than those in control soils and those of background value in Chinese soils. The average Se and F concentrations in Daba Mountains soils are $6.65 \pm 14.25 \mu\text{g g}^{-1}$ and $670 \pm 451 \mu\text{g g}^{-1}$, respectively. Zn in abundance and Fe-deficiency help to enrichment of Se and F in the soils. Se and F concentrations in soils are governed by the distribution of stratum and the lithology of parent rock. Otherwise, environmental geochemical processes, biologic processes and denudation physiognomy also profoundly affect the redistribution of them in soils.

Key words Selenium; Fluorine; Concentration; Soil; Daba Mountains