

DOI: 10.11766/trxb201909120327

覃建勋, 付伟, 郑国东, 邓宾, 吴天生, 赵辛金, 卢炳科, 覃勇新. 广西岩溶区表层土壤硒元素分布特征与影响因素探究——以武鸣县为例[J]. 土壤学报, 2020, 57 (5): 1299–1310.

QIN Jianxun, FU Wei, ZHENG Guodong, DENG Bin, WU Tiansheng, ZHAO Xinjin, LU Bingke, QIN Yongxin. Selenium Distribution in Surface Soil Layer of Karst Area of Guangxi and Its Affecting Factors: A Case Study of Wuming County[J]. Acta Pedologica Sinica, 2020, 57 (5): 1299–1310.

广西岩溶区表层土壤硒元素分布特征与影响因素探究* ——以武鸣县为例

覃建勋¹, 付伟², 郑国东^{1†}, 邓宾¹, 吴天生¹, 赵辛金¹, 卢炳科¹, 覃勇新¹

(1. 广西地质调查院, 南宁 530023; 2. 桂林理工大学地球科学学院, 广西桂林 541004)

摘要: 中国大部分地区土壤不同程度缺 Se, 约占中国总面积的 72%。前期调查在广西发现目前全国最大面积的连片富 Se 土壤, 其中岩溶区土壤 Se 含量明显高于非岩溶区。假设广西岩溶区土壤连片富 Se 可能是受成土母岩、土壤组成和独特的富集机理等综合因素共同影响, 选取广西武鸣县表层土壤 Se 元素为研究对象, 分别采集表层、深层土壤样品、岩石样品 15 480 件、452 件和 200 件, 并对样品中的 CaO、K₂O、Na₂O、MgO、SiO₂、Al₂O₃、TFe₂O₃、Se、Mn、SOC、Ti 和 pH 等指标进行分析。通过空间对比法、散点图、多元统计法分析土壤 Se 的物质来源, 讨论成土母岩、风化作用、土壤组成、pH 和有机碳 (SOC) 对土壤 Se 的影响, 理清土壤 Se 影响因素的主次关系, 进而探讨广西重点岩溶区土壤 Se 元素高度富集的主要成因。结果表明, 研究区表层土壤 Se 元素平均含量为 0.07~9.04 mg·kg⁻¹, 背景值为 0.87 mg·kg⁻¹, 是全国土壤背景值的 4.36 倍; 土壤 Se 与地层具有很好的空间耦合关系, 深表层土壤 Se 具有强烈正相关性, 表明土壤 Se 元素来源于下伏地层; 散点图表明土壤 Se 受风化作用强度 (CIA)、Al₂O₃、TFe₂O₃、SiO₂、SOC、pH、CaO、K₂O、Na₂O 和 MgO 等因素的影响; 多元线性回归方程拟合及方程误差检验表明, 风化作用强度、黏土矿物 (Al₂O₃)、含 Fe 矿物 (TFe₂O₃) 和石英矿物等矿物组成对土壤 Se 的次生富集起到主导作用。SOC、含 K 矿物、含 Na 矿物和含 Mg 矿物为次要影响因素, 含 Mn 矿物、含 Ca 矿物和 pH 的影响作用较弱。在岩溶区, 风化作用控制土壤 Se 富集作用, 高富集黏土矿物和含 Fe 矿物主导了土壤 Se 元素吸附作用, 这可能是导致广西岩溶区岩母 Se 含量低于中国岩石平均值而土壤 Se 高度富集的主要原因。

关键词: 土壤硒; 分布特征; 影响因素; 主次关系; 广西岩溶区

中图分类号: S153.6; P595 **文献标志码:** A

Selenium Distribution in Surface Soil Layer of Karst Area of Guangxi and Its Affecting Factors: A Case Study of Wuming County

QIN Jianxun¹, FU Wei², ZHENG Guodong^{1†}, DENG Bin¹, WU Tiansheng¹, ZHAO Xinjin¹, LU Bingke¹, QIN Yongxin¹

* 国家自然科学基金项目 (41462005)、广西科技重大专项 (AA17202026) 和中国地质调查局国家专项“全国土壤现状调查及污染防治”项目 (GZTR20060115) 资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 41462005), the Science and Technology Major Project of Guangxi, and the project of “National Soil Survey of Soil Status and Pollution Control” (No. GZTR20060115)

† 通讯作者 Corresponding author, E-mail: 156001601@qq.com

作者简介: 覃建勋 (1986—), 男, 广西贵港人, 硕士, 主要从事环境地球化学研究工作。E-mail: 419977802@qq.com

收稿日期: 2019-09-12; 收到修改稿日期: 2020-02-23; 优先数字出版日期 (www.cnki.net): 2020-03-10

(1. Guangxi Institute of Geological Survey, Nanning 530023, China; 2. College of Earth Sciences, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi 541004, China)

Abstract: 【Objective】 China is a country deficient in selenium (Se), because the soils in most of its provinces and regions or about 72% of its total land are under Se stress to a varying extent. However, during the soil survey completed recently, Guangxi was found to have a large tract or continuous patches of soil rich in Se, or so far the largest tract in the country. In that region, the soils in Karst areas were apparently higher in Se content than those in non-Karst areas. It is hypothesized that the tract of Se-rich soils benefit jointly from their soil forming parent rock, soil composition and unique Se enrichment mechanism. In order to validate this hypothesis, a comprehensive study was conducted. In this study, a total of 15480 topsoil samples, 452 subsoil samples and 200 rock samples were collected in Wuming County, South Guangxi, where exist large tracts of karst landform for analysis of soil physico-chemical properties, and contents of calcium oxide (CaO), potassium oxide (K₂O), sodium oxide (Na₂O), magnesium oxide (MgO), silicon dioxide (SiO₂), aluminum oxide (Al₂O₃), Total iron (TFe₂O₃), selenium (Se), manganese (Mn), titanium (Ti), soil organic carbon (SOC) and pH. 【Method】 Spatial contrast, scattergraph and multivariate statistic methods were adopted to analyze sources of Se containing materials in the soil and impacts of soil forming parent rock, weathering processes, soil composition, pH and soil organic carbon (SOC) on soil Se, collate the affecting factors in sequence of priority. And furthermore, discussions were held on main causes of the formation of the Se highly-enriched soils in the key Karst areas of Guangxi. 【Result】 Results show that the concentration of Se in the topsoil of the study area varies in the range of 0.07~9.04 mg·kg⁻¹ and its background value is 0.87 mg·kg⁻¹, which is 4.36 times that of the country. Soil Se demonstrates a good spatial coupled relationship with the stratum and is strongly and positive related to soil Se in the subsoil layer, which suggests that soil Se in the topsoil comes from underlying soil layers; scattergraph indicates that soil Se was affected by weathering intensity (CIA), Al₂O₃, TFe₂O₃, SiO₂, SOC, pH, CaO, K₂O, Na₂O and MgO. Multivariate fitting with linear regression equation and equation error testing reveal that CIA, clay minerals (Al₂O₃), and Fe-bearing minerals played leading roles in secondary enrichment of Se, while SOC, K-bearing minerals, Na-bearing minerals, Mg-bearing minerals followed in the function, and pH, Ca-bearing and Mn-bearing minerals did in the last with very weak effects. 【Conclusion】 Based on the findings about sources of Se and relationships between Se enrichment affecting factors, it is concluded that weathering processes dominates Se enrichment in the soils in Karst areas, while the high contents of clay minerals and Fe-bearing minerals in the soil play leading roles in sorption of Se, which may be the main reason why high Se enrichment occurs in the Karst area of Guangxi where limestone is lower in Se content than the average rock in China.

Key words: Selenium; Distribution; Influence factors; Priority sequence in role; Karst area of Guangxi

硒 (Se) 元素是人体必需的微量元素, 能够提高人体免疫能力。当人体 Se 摄入量正常时, Se 元素具有预防衰老和癌症^[1-2]、降低人体中重金属毒性^[3]、提高人体抵抗艾滋病毒能力等作用^[4-5]。人体缺 Se 会导致大骨节病、克山病、心肌病和软骨病等疾病的发生^[6-7]。土壤 Se 含量是确保人体 Se 摄入量的关键。然而全球土壤 Se 元素分布极不均匀^[8], 这导致全球有 5 亿~10 亿人口处在低 Se 摄取水平; 在世界很多地区, 人体 Se 日平均摄入量低于世界卫生组织建议的最低摄取值 (40 μg·d⁻¹)^[9-11]; 中国是缺 Se 大国, 且土壤 Se 分布极不均匀, 约 72% 土壤不同程度缺 Se^[8]。鉴于 Se 对人体健康极为重要和全

球土壤 Se 分布的不均匀性, 土壤 Se 影响因素的研究引起学者的极大关注。开展土壤 Se 调查, 加快富 Se 土壤的研究和开发是保障缺 Se 地区人体 Se 日摄取量的关键, 对于阐述中国土壤 Se 地域差异性具有重要的意义。

广西有目前发现的全国最大面积的连片富 Se 土壤, 约为 2.1 万 km², 其 Se 背景值达到 0.52 mg·kg⁻¹^[12], 明显高于中国土壤背景值^[13]。岩石是影响土壤 Se 含量的重要因素, 母岩中 Se 含量越高, 则土壤 Se 含量越高^[8, 14]。Xia 和 Tang^[15]研究发现, 不同岩性母岩 Se 含量差异明显, 其顺序为页岩>泥岩>基性岩、超基性岩>碱性岩>玄武岩>紫

苏砂岩>碳酸盐岩。然而广西地质条件特殊，岩溶区覆盖面积达 9.87 万 km²，占全区面积的 41.57%，是世界上最典型的岩溶区之一^[16]。按照前人在其他区域发现的碳酸盐岩及碳酸盐岩分布区土壤 Se 含量相对较低的现象^[8, 14-15]，在岩溶区覆盖面积大的广西发现大面积的连片富 Se 土壤是不合理的。这表明其可能存在独特的富集机理导致广西岩溶区土壤 Se 表现出高度富集特征。换言之，其他地区土壤 Se 的迁移和富集机理可能不适用于岩溶区。因此，广西是开展岩溶区土壤 Se 影响因素研究的天然试验场，这对于究阐述广西岩溶区土壤大面积连片富 Se 具有重要的科学价值。

除成土母岩，土壤矿物组成和土壤理化性质也是影响土壤 Se 元素的重要因素^[17-28]。系统分析岩石 Se、土壤矿物组成和理化性质与土壤 Se 的内在联系，可能有助于研究广西岩溶区土壤 Se 元素富集机理。

前人对于土壤 Se 元素的研究主要集中在碳酸盐岩分布面积较少地区，针对岩溶覆盖广泛的区域研究较少。前人研究的地域局限性致使其不

能合理地阐述广西岩溶区土壤大面积富 Se 的成因机理。鉴于此，本次研究选取岩溶覆盖广泛的广西武鸣县表层土壤 Se 作为研究对象，查明该县表层土壤 Se 分布特征；通过多元统计方法，探究母岩、风化作用、土壤矿物组成及理化性质对土壤 Se 的影响，理清土壤 Se 影响因素的主次关系，为阐明岩溶区土壤 Se 高度富集的成因机理起到以点带面的作用，丰富岩溶区土壤 Se 的理论研究。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

武鸣县位于广西中南部，出露的地层包括：泥盆系、石炭系、二叠系、三叠系、白垩系、古近系及第四系（图 1）。其中石炭系、二叠系、三叠系和白垩系地层主要呈北西向展布于研究区北部，泥盆系、第四系主要出露于研究区南部。

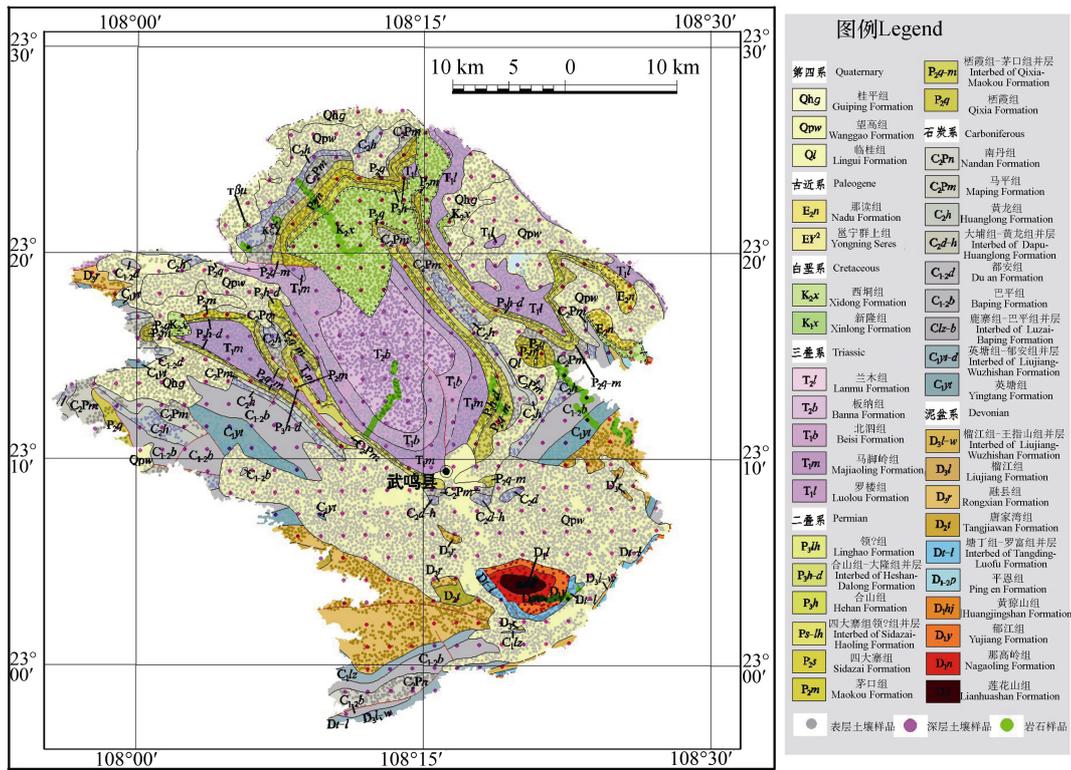


图 1 研究区地质图及样品点位图
Fig. 1 Geologic Map and sampling sites of the study area

研究区土壤类型包括淹育性水稻土、潜育性水稻土、潜育性水稻土、沼泽性水稻土、侧渗性水稻土、盐渍性水稻土、红壤、砖红壤性红壤、黑色石灰土、棕色石灰土、酸性紫色土、石砂性紫色土、河流冲积土和沼泽土。其中砖红壤性红壤和水稻土分布最为广泛,分别占研究区面积的 62.7%和 24.3%。

1.2 样品采集与分析

分别采集表层土壤、深层土壤和岩石样品 15 480、452 和 200 件(图 1),其中表层土壤样品主要布设于耕地和园地上,林地等非耕地区密度相对稀,平均布样密度为 $10.6 \text{ ind}\cdot\text{km}^{-2}$;深层土壤样品布设采用网格化法,以 $2 \text{ km}\times 2 \text{ km}$ 公里网格为一个采样单元,每个采样单元采集样品 1 件,平均采样密度为 $4 \text{ ind}\cdot\text{km}^{-2}$,采集深度为 150~200 cm,采样位置与配套表层样一致;岩石样品布设为沿垂直地层走向布设 3 条剖面线,在 3 条剖面线上以地层为采样单元,在采样点附近 10~20 m 范围内采集 3~5 件新鲜岩块组合成 1 件样品。表层土壤样品的采集、运输、加工均严格参照土地质量地球化学评价规范(DZ/T 0295-2016)执行。200 件岩石样品中,有 39 个岩石样品有同点位的土壤样品。

样品的测试工作由国土资源部合肥矿产资源监督检查中心根据《多目标地球化学调查规范》(DD2005-3)^[29]有关分析方法和检出限要求完成:Ti、全铁(TFe_2O_3)、 SiO_2 、 Al_2O_3 、采用 X-射线荧光光谱法(XRF)测试;CaO、 K_2O 、 Na_2O 、Mn、MgO 采用等离子体发射光谱法(ICP-OES)测试;Se 采用原子荧光光谱法(AFS)测试;pH 采用离子选择电极法(ISE)测试;土壤有机碳(SOC)采用氧化还原容量法测试。

1.3 参数统计及图件编制

依据《数据的统计处理和解释正态性检验》(GB/T4882-2001)^[30],对数据频率分布形态进行正态检验。数据服从正态分布、对数正态,分别用算术平均值、几何平均值代表背景值;数据不服从正态分布、对数正态分布,按照算术平均值加减 3 倍标准偏差进行异常值的反复迭代剔除后,服从正态分布或对数正态分布时,用算术平均值或几何平均值代表背景值;异常值反复迭代剔除后,呈现偏态分布时,以众值和算术平均值代表背景值,呈现双

峰或多峰分布,以中位值和算术平均值代表背景值。

对元素 i 的富集系数(E_i)进行定义,用以描述 i 元素的富集程度,计算方法:

$$E_i = B_i / C_i \quad (1)$$

式中, B_i 、 C_i 分别为研究区、中国土壤元素 i 的背景值。当 $E_i < 1$ 时,表示 i 元素相对于全国土壤背景呈现亏损特征;当 $E_i > 1$ 时,表示 i 元素相对于全国土壤背景呈现富集特征;当 $E_i = 1$ 时,表示 i 元素与全国土壤背景相当。风化作用强度(CIA) = $100 \times \text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO}^* + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$,其中 CaO^* 为样品中硅酸盐成分中的 CaO;土壤 Se 含量累积频率 $\geq 85\%$ 、 $15\% \sim 85\%$ 、 $\leq 15\%$ 的区域分别定义为高值区、中值区和低值区。

元素参数统计用 Excel 完成;Se 地化图运用 GeoIPAS V3.2 化探专业版软件,以三角剖分法勾绘等量线图;散点图用 Grapher 7 (Golden Software, Inc., USA) 软件绘制;多样线性回归分析通过 SPSS19.0 (SPSS, USA) 完成。

2 结 果

2.1 土壤元素地球化学特征

研究区及中国表层土壤元素相关参数特征如表 1 所示。研究区 15 480 件土壤样品 Se 元素含量范围 $0.07 \sim 9.04 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均值达到 $0.89 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;剔除 113 个异常数据后,15 367 件样品 Se 含量范围为 $0.07 \sim 1.98 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,背景值为 $0.87 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,是全国土壤背景值的 4.36 倍,表明研究区土壤 Se 表现出明显的富集特征。根据土壤富硒标准($0.40 \sim 3.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),研究区几乎所有土壤样品均达到富 Se 等级,富 Se 土壤面积约占研究区面积的 97%。Se 含量数据相对集中,变异系数为 42.38%,表明土壤 Se 元素空间变异性中等,具中等空间自相关性。

CaO、 K_2O 、 Na_2O 、MgO、Mn 等 5 种元素的富集系数范围为 $0.06 \sim 0.55$,表明这 5 种元素含量低于中国土壤背景值,表现出明显的亏损特征; SiO_2 的背景值为 59.44%,富集系数为 0.91,表现出轻度亏损特征;452 件与深层土壤同点位的表层土壤样品中, Al_2O_3 和 TFe_2O_3 分别为全国背景值的 1.51 倍和 1.62 倍,表现出明显的富集特征。

表 1 研究区表层土壤元素统计参数

Table 1 Statistics of Se and other elements in the topsoil of the study area

	样品数 <i>n</i> Number of samples	最小值 Min.	最大值 Max.	变异系数 CV/%	背景值 Background value		富集系数 E_i
					研究区 Study area	中国 China ^[13, 31]	
CaO*/%	13 841	0.01	0.57	61.3	0.20	3.2	0.06
K ₂ O/%	14 491	0.07	1.87	54.0	0.71	2.5	0.29
Na ₂ O/%	452	0.03	0.37	54.0	0.10	1.6	0.06
MgO/%	14 335	0.06	0.87	41.8	0.39	1.8	0.22
SiO ₂ /%	452	30.8	85.73	19.8	59.44	65.0	0.91
Al ₂ O ₃ /%	452	6.44	30.97	28.8	19.03	12.6	1.51
TFe ₂ O ₃ /%	452	2.44	13.18	32.3	7.62	4.7	1.62
Mn/ (mg·kg ⁻¹)	13 332	28.73	967.68	64.6	329.43	600	0.55
Se/ (mg·kg ⁻¹)	15 367	0.07	1.98	42.4	0.87	0.2	4.36
Ti/ (mg·kg ⁻¹)	452	2 465	1 9761	34.0	8 786	4 300	2.04
SOC/%	15 206	0.20	2.51	34.0	1.24	0.35	3.55
pH	15 085	3.22	7.76	16.6	5.18	/	/
CIA/%	452	73.97	97.26	6.0	90.6	/	/

CaO*, content of CaO in silicate composition.

2.2 土壤组成及土壤理化性质特征

由于未对土壤进行矿物分析, 本次研究根据主要元素含量对土壤矿物组成进行简单的定性描述。从表 1 中可以看到, 研究区土壤 SiO₂、Al₂O₃ 和 TFe₂O₃ 等主要元素含量依次降低, 其中 SiO₂ 为 30.80%~85.73%, 平均含量高达 59.44%, 而 Al₂O₃、TFe₂O₃ 的平均含量分别为 19.03%和 7.62%; CaO、K₂O、Na₂O、MgO 的平均含量很小, 均低于 1%。这表明研究区土壤矿物以含硅酸盐矿物为主, 其次为含 Al 矿物和含 Fe 矿物, 而含 Ca 矿物、含 K 矿物、含 Na 矿物和含 Mg 矿物等矿物含量相对较低。

15 480 件样品, 剔除 274 个异常数据后, SOC 含量为 0.20%~2.51%, 背景值达到了 1.24%, 为全国土壤背景值的 3.55 倍, 表现出明显的富集特征。土壤样品 pH 剔除异常值后, 范围为 3.22~7.76, 背景值为 5.15。其中酸性(pH<6.5)、中性(6.5<pH<7.5)和碱性(7.5<pH)土壤样品分别占样品总数的 88.69%、7.45% 和 3.86%, 表明研究区土壤以酸性为主。

2.3 土壤 Se 元素空间分布特征

从图 2 可以看到土壤 Se 含量具明显的空间差异

性: 高值区分布集中且面积大, 主要展布于研究区西部的罗圩镇、东部的陆斡镇、城厢镇以及南部的双桥镇、太平镇和甘圩镇; 中值区分布面积小, 呈零星状分布于研究区中部的城厢镇和南部的甘圩镇; 低值区主要分布在研究区中部的城厢镇、东部的罗波镇以及罗圩镇局部区域; 西部和东部的高值区以城厢镇和府城镇的低值区为对称中心, 呈现出较好空间对称关系。

以岩性和地层为单元进行土壤 Se 含量统计(表 2, 火成岩土壤样品仅 4 件, 不进行统计): 合山组、大隆组并层碳酸盐岩区土壤 Se 平均含量最高(1.38 mg·kg⁻¹), 板纳组碎屑岩区土壤 Se 平均含量最低(0.55 mg·kg⁻¹); 碳酸盐岩区、碎屑岩区、第四系土壤 Se 平均含量依次降低, 分别为 0.96 mg·kg⁻¹、0.84 mg·kg⁻¹ 和 0.76 mg·kg⁻¹。

3 讨论

3.1 土壤 Se 元素物质来源

从图 2 可以看到, 土壤 Se 空间分布与研究区向斜构造相吻合, 高值区主要与向斜的两翼(碳酸盐

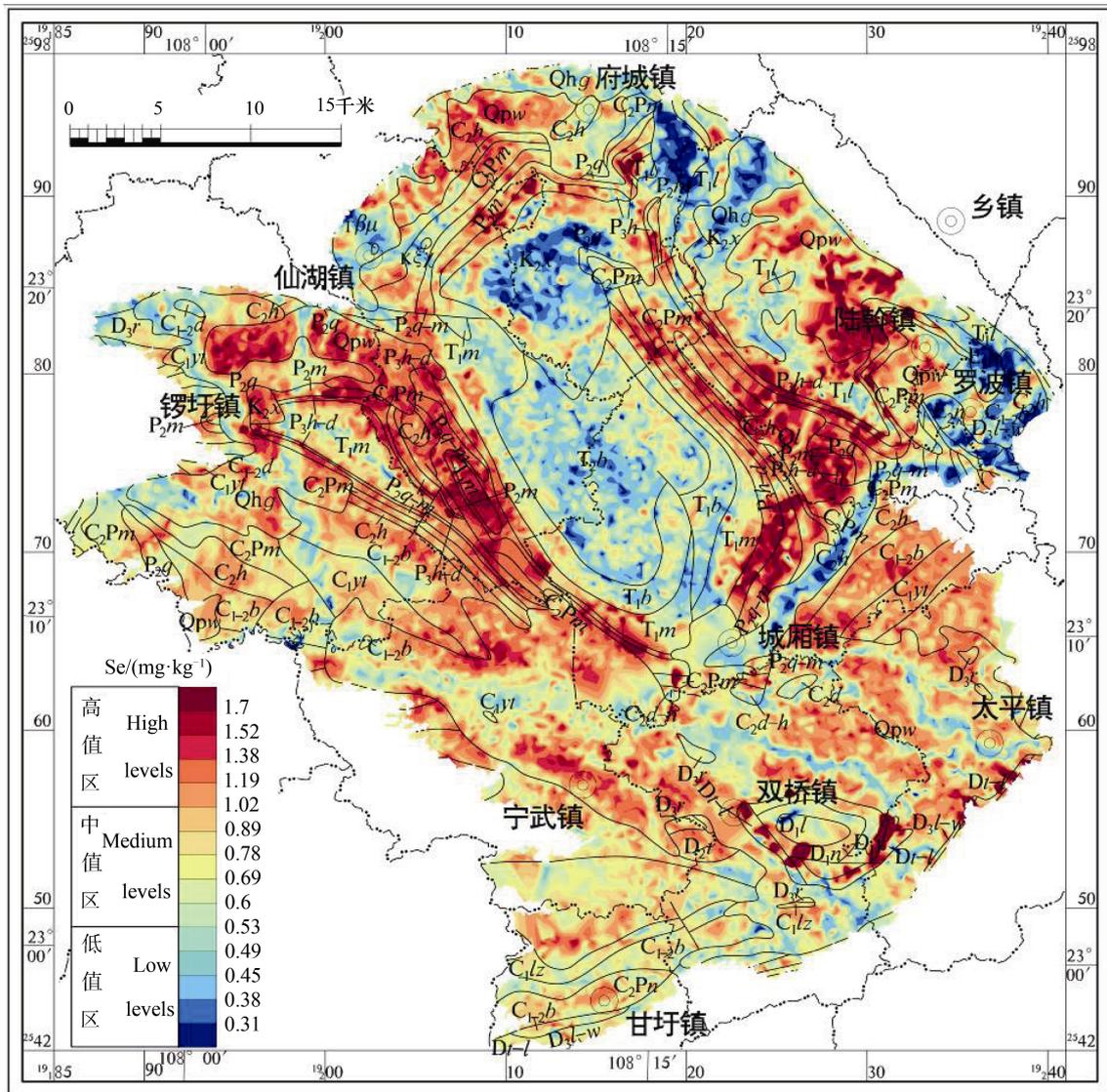


图2 表层土壤 Se 元素和地层空间分布

Fig. 2 Spatial distribution of Se in topsoil and stratum

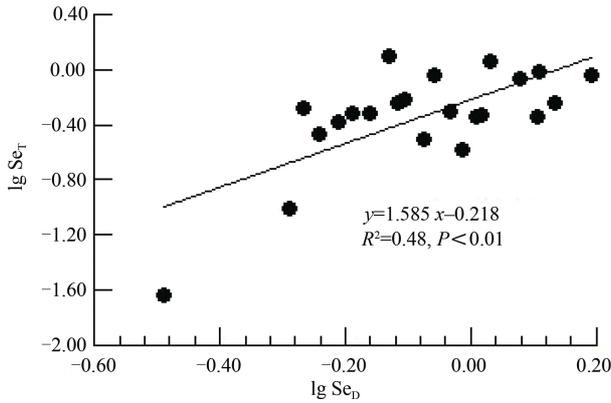
岩) 相对应, 低值区与向斜核部 (三叠系碎屑岩) 耦合; 北起仙湖镇、罗圩镇沿南东方向延伸至宁武镇、双桥镇、城厢镇和罗波镇的呈“U”型狭长带状的低值区在空间上与研究区的武鸣河对应; 南部的高值区与泥盆系、石炭系、古近系和第四系空间耦合; 南部的低值区主要呈线状展布, 在空间上与研究区的线状河流相对应。综上, 土壤 Se 含量与地层、岩性、褶皱构造、河流等具有很好的空间耦合关系, 据此可推断土壤 Se 元素主要来源于下伏地层。

外源元素进入土壤绝大部分被固定于土壤 0~20 cm 层位, 深层土壤中元素主要继承于成土母岩, 无外源元素的加入^[32]。对 452 件深层及配套的表层土壤样品, 以地层为统计单元, 用 Se 平均值进行回归分析 (图 3)。可以看到, 深、表层土壤 Se 表现出强烈的正相关性, 判定系数 R^2 高达 0.48, 相伴概率 $P < 0.01$, 表明表层土壤中 Se 元素主要来源于下伏地层。土壤 Se 分布与地层的高度耦合性及深、表层土壤 Se 强烈正相关性表明研究区土壤 Se 主要来源于下伏地层, 受人为因素影响较小。

表 2 研究区不同地层土壤 Se 元素含量特征

Table 2 Se content in topsoil relative to parent rock/ (mg·kg⁻¹)

岩性	地层		最小值	最大值	中值	平均值	
Lithology	Strata	<i>n</i>	Min.	Max.	Med.	Mean value	
碳酸盐岩 Carbonate rock	平恩组 Ping'en Formation	4	0.99	1.24	1.08	1.10	
	唐家湾组 Tangjiawan Formation	58	0.41	1.50	1.04	1.02	
	桂林组 Guilin Formation	6	0.39	1.15	0.77	0.78	
	容县组 Rongxian Formation	759	0.36	1.74	0.87	0.90	
	八平组 Baping Formation	775	0.17	1.76	0.97	0.95	
	都安组 Du'an Formation	25	0.40	1.11	0.74	0.75	
	鹿寨组 Luzhai Formation	140	0.31	1.47	0.73	0.72	
	英唐祖 Yingtang Formation	325	0.25	1.70	1.00	0.99	
	大埔组 Dapu Formation	16	0.40	1.07	0.58	0.64	
	大埔组黄龙组并层 and Huanglong Formation	36	0.35	1.86	0.60	0.69	
	黄龙组 Huanglong Formation	418	0.24	1.86	0.97	0.96	0.96
	马平组 Maping Formation	668	0.21	2.87	0.92	0.94	
	南丹组 Nandan Formation	117	0.46	1.42	0.82	0.84	
	茅口组 Maokou Formation	239	0.41	8.10	1.06	1.15	
	栖霞组 Qixia Formation	116	0.25	1.73	0.92	0.95	
	栖霞组茅口组并层 and Maokou Formation	563	0.17	3.78	1.21	1.21	
	合山组 Heshan Formation	112	0.39	6.77	1.05	1.17	
	合山组大隆组并层 and Dalong Formation	381	0.19	6.53	1.37	1.38	
	罗楼组 Luolou Formation	463	0.16	2.18	0.73	0.85	
	马脚岭组 Majiaoling Formation	714	0.16	2.06	0.87	0.93	
碎屑岩 clasticiteics	莲花山组 Lianhuashan Formation	13	0.22	1.13	0.82	0.79	
	榴江组五指山组并层 Liujiang and Wuzhishan Formation	16	0.41	1.47	0.82	0.87	
	唐丁组罗富组并层 Tangding and Luofu Formation	91	0.26	9.04	0.96	1.35	
	那高岭组 Nagaoling Formation	38	0.25	5.30	0.78	0.93	0.84
	郁江组 Yujiang Formation	46	0.33	4.74	0.79	1.03	
	北泗组 Beisi Formation	708	0.21	2.16	0.61	0.68	
	板纳组 Banna Formation	928	0.09	1.41	0.51	0.55	
	西垌组 Xidong Formation	1 014	0.07	1.72	0.54	0.61	
	那读组 Nadu Formation	5 168	0.09	4.84	0.91	0.93	
	第四系 Quaternary	桂平组 Guiping Formation	1 211	0.21	2.56	0.63	0.73
临桂组 Lingui Formation		305	0.12	2.09	0.75	0.89	



Se_T, 表层土壤 Se 含量 Se content of topsoil (mg·kg⁻¹); Se_D, 深层土壤 Se 含量 Se content of deepsoil (mg·kg⁻¹).

图 3 表层与深层土壤 Se 元素线性回归分析

Fig. 3 Linear regression of Se content between topsoil and deep soil

3.2 岩石对土壤 Se 的影响

本次研究采集的 200 件岩石样品（部分地层无样品）中有 39 件样品与其上覆表层土壤样品同点

位。39 件岩石和同点位土壤样品 Se 含量对比如图 4 所示。可以看到，仅 1 件英唐组碳酸盐岩 Se 含量较高（0.1 mg·kg⁻¹），其他 19 件碳酸盐岩样品 Se 含量（0.01~0.05 mg·kg⁻¹）明显低于 18 件碎屑岩样品（0.02~0.64 mg·kg⁻¹），而其同点位的土壤样品 Se 含量总体上高于碎屑岩同点位的土壤。

Xia 和 Tang^[15]发现中国火成岩和沉积岩 Se 元素平均含量分别为 0.067 mg·kg⁻¹ 和 0.047 mg·kg⁻¹ 以地层为统计单元，200 件岩石样品及 7 817 件土壤样品 Se 平均含量对比如图 5 所示。从图 5 中可以看到：除二叠系合山组大隆组并层、茅口组栖霞组并层和三叠系马脚岭组碳酸盐岩外，研究区大部分碳酸盐岩中 Se 含量（0.012~0.037 mg·kg⁻¹）小于碎屑岩（0.065~0.404 mg·kg⁻¹）和火成岩（0.057 mg·kg⁻¹），然而碳酸盐岩区土壤 Se 含量为 0.896~1.171 mg·kg⁻¹，高于碎屑岩区土壤（0.522~1.034 mg·kg⁻¹）和火成岩区土壤（0.863 mg·kg⁻¹）；研

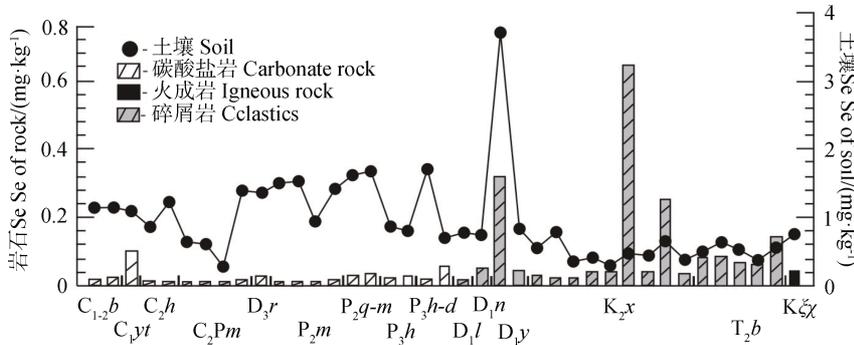


图 4 同点位母岩与表层土壤 Se 含量对比

Fig. 4 Se content in parent rock and topsoil at the same sampling site

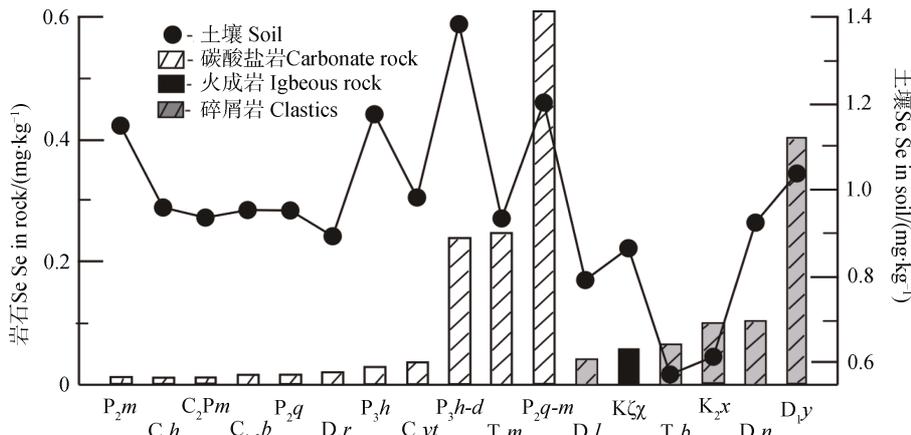


图 5 成土母岩与表层土壤 Se 含量对比

Fig. 5 Se content in parent rock and topsoil

究区岩石中 Se 含量总体上低于中国岩石平均值^[15]，而土壤中 Se 含量明显高于中国土壤 Se 背景值 ($0.20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[13]。综上，研究区碎屑岩、中国火成岩、研究区火成岩、中国沉积岩石、研究区碳酸盐岩 Se 含量依次降低，而中国土壤、研究区火成岩土壤、研究区碎屑岩土壤、研究区碳酸盐岩土壤 Se 含量依次增高，表明研究区土壤 Se 在成土过程中可能发生了强烈的次生富集作用。

3.3 土壤矿物组成及理化性质对 Se 元素的影响

岩石与土壤 Se 元素关系表明研究区土壤 Se 含量特征可能与成土过程中次生富集作用有关；土壤矿物组成和土壤理化性质也是影响土壤 Se 的重要因素^[17-28]。鉴于此，对研究区 452 件表层土壤 Se 与主量元素、Mn、SOC、pH 和 CIA 进行线性回归分析 (图 6)。

Ti 元素具较为稳定的化学性质，在风化作用过程中几乎不发生迁移。因此 Se 与 Ti、CIA 强烈正相关性可能反应 Se 在成土过程中以原地残留为主。Se 与 TFe_2O_3 、 Al_2O_3 强烈正相关，表明含 Fe、Al 矿物对土壤 Se 起到很好的富集作用，这与前人研究一致^[17-27]。当石英为土壤中的主要矿物时，土壤中将会存在其他微量元素^[28, 33-34]，而土壤中含 Mg、K、Na 矿物在风化作用中容易分解、淋滤。因此 Se 与 MgO、

K_2O 、 Na_2O 、 SiO_2 负相关可能反映含 Mg、K 和 Na 矿物和石英不利于土壤 Se 的富集^[28]。土壤中含 Al 矿物主要为黏土矿物和长石类矿物^[28]，而长石类矿物主要为含 Ca、K 和 Na 矿物。因此 Se 与 Al_2O_3 强烈正相关而与 CaO、 K_2O 、 Na_2O 弱相关的实质可能反映的是黏土矿物对 Se 的吸附作用。Se 与 SOC、pH、CaO、Mn 的判定系数 R^2 依次较低，尤其是与 pH、CaO、Mn 的判定系数 R^2 明显小于 0.1，表明 SOC 在一定程度上影响 Se 元素富集，而含 Mn 矿物、含 Ca 矿物、pH 对 Se 的富集作用很弱。综上，研究区土壤 Se 主要受 CIA、 Al_2O_3 、 TFe_2O_3 、 SiO_2 、 K_2O 、 Na_2O 、MgO 和 SOC 影响。

3.4 影响因素多元线性回归

以土壤 Se 含量为因变量，按影响因素与 Se 相关性水平分别以 CIA- Al_2O_3 - TFe_2O_3 - SiO_2 、 K_2O - Na_2O -MgO-SOC 和 CaO-Mn-pH 为自变量，对与深层样配套的 452 件表层土壤样品进行多元线性回归方程拟合，拟合方法为：采用系统抽样法抽出 90 件样品作为拟合方程误差检验，其余 362 件样品参与多元线性回归方程拟合 (表 4)。从表 4 可以看到：模型 1 的拟合效果最好，判断系数高达 0.59，其次为模型 2，模型 3 拟合效果最差；三个模型 F 检验的相伴概率 $P < 0.001$ ，说明拟合方程显著；回归系

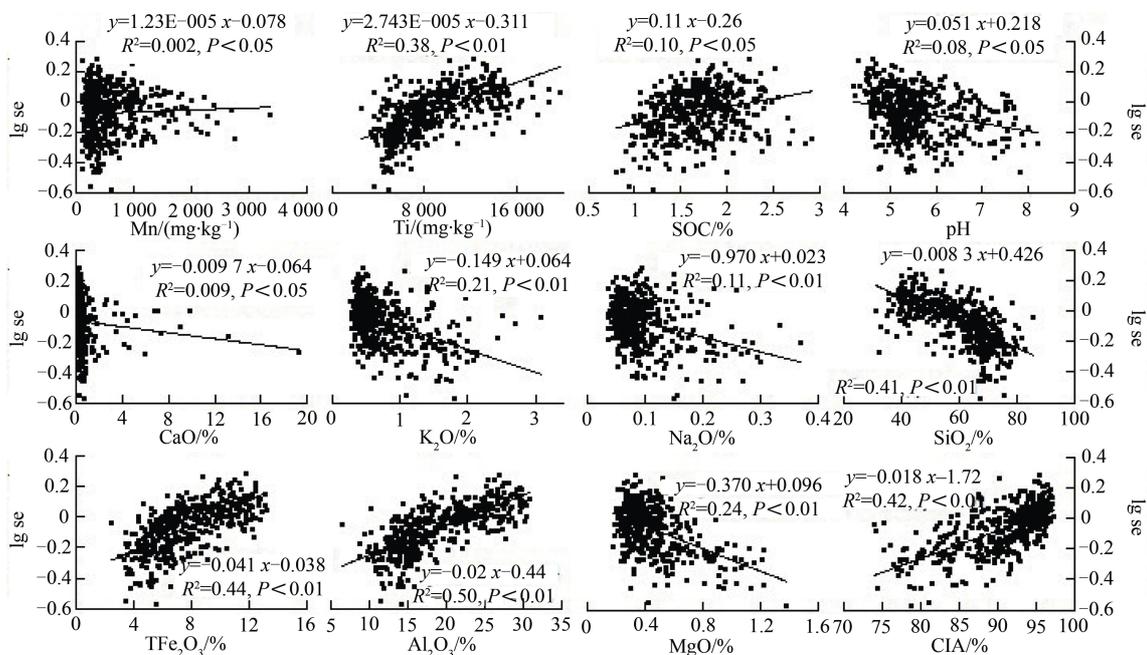


图 6 土壤 Se 与主量元素、Mn、CIA、SOC、pH 散点图

Fig. 6 Scattergraph of soil Se, main elements like Mn, CIA, SOC, and pH

数 t 检验的相伴概率中,除了 Na_2O ($P=0.504$)、 CaO ($P=0.083$) 的相关概率大于 0.05,其他变量的相伴概率均小于 0.05。方程拟合优度检验、 F 检验和 t 检验表明, CIA 、 Al_2O_3 、 TFe_2O_3 、 SiO_2 作为变量的拟合模型更能反映土壤 Se 含量水平,以 K_2O - Na_2O - MgO - SOC 、 Mn - CaO - pH 为变量的拟合模型对土壤

Se 含量的解释较差。

将未参与方程拟合的 90 件样品的测试数据分别代入三个模型,得出 Se 模型值。根据式 (2) 计算 Se 模型值、实测值的双差 (RD),结果如图 5 所示。

$$\text{RD}\% = 2 \times [(\text{模型值} - \text{实测值}) / (\text{模型值} + \text{实测值})] \times 100\% \quad (2)$$

表 3 土壤 Se 与影响因素多元线性回归拟合方程

Table 3 Multiple linear regression fitting equation of soil Se and its affecting factors

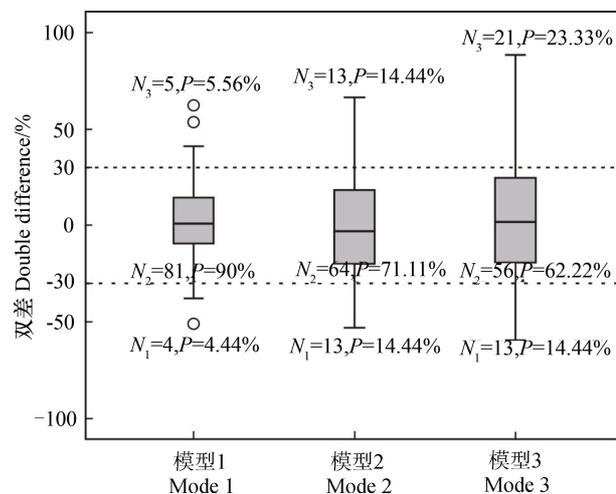
模型 Mode	拟合方程 Fitting equation	拟合优度检验	
		Goodness of fit tests (R^2)	P F 检验 F -test t 检验 t -test
1	$\text{Se} = 0.013 \times \text{CIA} + 0.062 \times \text{Al}_2\text{O}_3 + 0.029 \times \text{TFe}_2\text{O}_3 + 0.020 \times \text{SiO}_2 - 2.865$	0.59	0.000 0.000~0.005
2	$\text{Se} = 0.213 \times \text{Na}_2\text{O} + 0.319 \times \text{SOC} - 0.630 \times \text{MgO} - 0.106 \times \text{K}_2\text{O} + 0.712$	0.36	0.000 0.000~0.504
3	$\text{Se} = 1.173\text{E-}4 \times \text{Mn} + 0.020 \times \text{CaO} - 0.170 \times \text{pH} + 1.768$	0.13	0.000 0.000~0.083

根据土地质量地球化学评价规范 (DZ/T 0295-2016),当 $-30\% \leq \text{RD} \leq 30\%$,认为该重采样(或该试样重复性检验)合格;当合格样品数 $\geq 90\%$ 时,认为重复采样(或者试样重复性检验)合格。从图 7 中可以看到模型 1 的 Se 计算值达到重采样(或者试样重复性检验)的精度要求。这表明,在双差允许范围内,模型 1 的 Se 计算值可以代替测试值。换言之,土壤的风化作用强度 (CIA) 和含黏土矿物 (Al_2O_3)、含 Fe 矿物 (TFe_2O_3) 及石英矿物 (SiO_2) 等矿物组成对土壤 Se 次生富集起到主导作用, SOC、含 K 矿物 (K_2O)、含 Na 矿物 (Na_2O) 和含 Mg 矿物 (MgO) 起到次要作用,含 Mn 矿物 (Mn)、含 Ca 矿物 (CaO) 和 pH 的影响作用相对较弱。

3.5 岩溶区土壤 Se 元素高背景成因

研究区表层土壤 Se 空间分布受地层控制,表层与深层土壤 Se 强烈正相关,说明研究区土壤 Se 主要来源于下伏地层。前人研究表明,岩石是影响土壤 Se 含量重要因素,母岩 Se 含量越高,土壤 Se 含量越高^[8, 14]。研究区母岩 Se 含量为碳酸盐岩<火成岩<碎屑岩<中国岩石平均值^[15],而研究区土壤中 Se 是中国土壤背景值的 4.36 倍,表现高度富集特征,且 Se 含量相对较低的碳酸盐岩区土壤 Se 含量反而相对较高,与前人研究有所差异^[8, 15]。这可能说明成土过程中,土壤 Se 元素发生了强烈的次生富集作用,从而导致研究区土壤 Se 含量高于中国背景值。Se 影响因素的主

次关系表明, CIA 、 Al_2O_3 、 TFe_2O_3 和 SiO_2 是控制研究区表层土壤 Se 元素次生富集的主导因素。



注: N_1 、 N_2 、 N_3 分别为 $\text{RD} < -30\%$ 、 $-30\% \leq \text{RD} \leq 30\%$ 、 $\text{RD} > 30\%$ 的样品数。Note: N_1 、 N_2 、 N_3 is sample number of $\text{RD} < -30\%$ 、 $-30\% \leq \text{RD} \leq 30\%$ and $\text{RD} > 30\%$, respectively; $p = N/90 \times 100$.

图 7 Se 模型值与实测值的相对双差箱式图

Fig. 7 Relative double difference box diagram of predicted and measured Se concentrations

鉴于此,通过对比分析这些因素在研究区与中国土壤中特征,探讨岩溶区土壤 Se 高度富集的成因。由于缺乏中国土壤 CIA 数据,以表 1 的中国土壤 CaO 、 K_2O 、 Na_2O 和 Al_2O_3 背景值计算中国土壤

CIA, 其结果约为 50%。虽然这个结果不能完全反映中国土壤的风化作用强度 (CIA), 但其能在一定程度上反映中国土壤风化作用强度水平。研究区土壤 CIA 范围为 73.97%~97.25%, 平均为 90.59% (表 1)。与中国土壤相比, 研究区土壤的 CIA 表现明显高值特征, 结合研究区土壤 CaO、K₂O、Na₂O、MgO 明显低于中国土壤背景值, 而 Al₂O₃ 高于中国土壤背景值等现象, 认为研究区土壤的风化作用强度高于中国土壤。与中国土壤背景值相比, 研究区土壤 SiO₂ 轻度亏损, Al₂O₃、TFe₂O₃ 明显富集。即研究区土壤石英矿物低于中国土壤, 而黏土矿物和含 Fe 矿物高于中国土壤。结合研究区土壤 Se 与 CIA、Al₂O₃、TFe₂O₃、SiO₂ 强烈相关性, 认为岩溶区风化作用控制土壤 Se 富集作用, 黏土矿物、含 Fe 矿物和石英矿物主导了土壤 Se 元素吸附作用, 这些因素的共同作用可能是导致广西岩溶区母岩 Se 含量低于中国岩石平均值而土壤则表现出高度富集的主要原因。

广西岩溶区土壤 Se 元素含量明显高于中国土壤背景可以解释为: 虽然碳酸盐岩分布广泛的岩溶区的成土母岩中 Se 含量低于中国岩石平均值, 但是研究区土壤风化作用强度明显高于中国土壤, 在高强度的风化作用下, 碳酸盐岩中方解石、白云石和碎屑岩中的长石、云母等硅酸盐矿物发生强烈的分解, 造成 CaO、K₂O、Na₂O、MgO、SiO₂ 强烈淋溶和黏土矿物和含 Fe 矿物的高度富集, 高度富集的黏土矿物和含 Fe 矿物对 Se 元素具有强烈的吸附作用, 使得 Se 元素固定于土壤中, 最终导致岩溶区土壤 Se 表现出高度富集特征。因此, 岩溶区土壤 Se 元素高度富集特征的实质是岩溶区成土母岩, 尤其是碳酸盐岩, 发生强烈风化作用, 黏土矿物和含 Fe 矿物高度富集的外在表现。

4 结 论

研究区表层土壤 Se 元素含量范围 0.07~9.04 mg·kg⁻¹, 背景值为 0.87 mg·kg⁻¹, 是全国土壤背景值的 4.36 倍, 表现出高背景特征。土壤 Se 元素空间分布表现出明显分带特征, 与地层、褶皱构造、河流等具有很好的空间耦合关系, 同时深层、表层土壤 Se 存在强烈正相关性, 表明土壤 Se 的空间分布受地质背景的控制, 据此认为土壤 Se 元素主要来源于下伏地层。母岩 Se 含量顺序为研究区碎屑

岩>中国火成岩>研究区火成岩>中国沉积岩石>研究区碳酸盐岩, 土壤中 Se 含量顺序为研究区碳酸盐岩区>研究区碎屑岩区>研究区火成岩区>中国土壤平均值。土壤 Se 影响因素主次关系讨论表明: 风化作用强度 (CIA) 及土壤中含 Al 矿物 (Al₂O₃)、含 Fe 矿物 (TFe₂O₃)、石英矿物 (SiO₂) 等矿物组成是控制土壤 Se 富集程度的主导影响因素, 当风化作用强度越大, 石英矿物含量越低, 含 Al 矿物和含 Fe 矿物等矿物组成越高时, 土壤 Se 元素富集程度越高, 反之则越低; SOC、含 K 矿物 (K₂O)、含 Na 矿物 (Na₂O) 和含 Mg 矿物 (MgO) 为次要影响因素, 含 Mn 矿物 (Mn)、含 Ca 矿物 (CaO) 和 pH 的影响作用较弱。岩溶区风化作用控制土壤 Se 富集作用, 黏土矿物、含 Fe 矿物及石英矿物等 3 种矿物的组成主导了土壤 Se 元素富集程度, 即土壤风化作用强度、黏土矿物和含 Fe 矿物含量越高, 石英矿物含量越低越有利于土壤 Se 元素的富集。这可能是导致广西岩溶区岩母 Se 含量低于中国岩石平均值, 土壤 Se 含量却表现出高度富集特征的主要原因。

参考文献 (References)

- [1] Köhrle J, Jakob F, Contempné B, et al. Selenium, the thyroid, and the endocrine system[J]. *Endocrine Reviews*, 2005, 26 (7): 944—984.
- [2] Bridges C C, Zalups R K. Molecular and ionic mimicry and the transport of toxic metals[J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2005, 204 (3): 274—308.
- [3] Gailer J. Arsenic-selenium and mercury-selenium bonds in biology[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2007, 251 (1/2): 234—254.
- [4] Litov R E, Combs G F. Selenium in pediatric nutrition[J]. *Pediatrics*, 1991, 87 (3): 339—357.
- [5] Rayman M P. The importance of selenium to human health[J]. *The Lancet*, 2000, 356 (9225): 233—241.
- [6] Stone R. A medical mystery in middle China[J]. *Science*, 2009, 324 (5933): 1378—1381.
- [7] Chen X S, Yang G Q, Chen J S, et al. Studies on the relations of selenium and Keshan disease[J]. *Biological Trace Element Research*, 1980, 2 (2): 91—107.
- [8] Wang Z J, Gao Y X. Biogeochemical cycling of selenium in Chinese environments[J]. *Applied Geochemistry*, 2001, 16 (11/12): 1345—1351.
- [9] Haug A, Graham R D, Christophersen O A, et al. How to use the world's scarce selenium resources efficiently to increase the selenium concentration in food[J]. *Microbial Ecology in Health and Disease*, 2007, 19 (4): 209—228.
- [10] Combs G F Jr. Selenium in global food systems[J].

- British Journal of Nutrition, 2001, 85 (5): 517—547.
- [11] Abdulah R, Miyazaki K, Nakazawa M, et al. Low contribution of rice and vegetables to the daily intake of selenium in Japan[J]. International Journal of Food Sciences and Nutrition, 2005, 56 (7): 463—471.
- [12] Hu R. The first batch of Guangxi 1: 50000 scale land quality geochemical survey found that a large area of land rich in selenium[R]. Xinhua net, http://www.gx.xinhuanet.com/newscenter/2015-05/30/c_1115457082.htm. 2015-06-03. [胡蓉. 广西首批 1: 5 万土地质量地球化学调查发现大面积富硒土地. 新华网, http://www.gx.xinhuanet.com/newscenter/2015-05/30/c_1115457082.htm[R]. 2015-06-03.]
- [13] Yan M C, Gu T X, Chi Q H, et al. Abundance of chemical elements of soils in China and supergenesis geochemistry characteristics[J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 1997, 21 (3): 161—167. [鄯明才, 顾铁新, 迟清华, 等. 中国土壤化学元素丰度与表生地球化学特征[J]. 物探与化探, 1997, 21 (3): 161—167.]
- [14] Tan J N, Huang Y J. Selenium in geo-ecosystem and its relation to endemic diseases in China[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 1991, 57/58 (1): 59—68.
- [15] Xia W P, Tan J A. A comparative study of selenium content in Chinese rocks[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 1990, 10 (2): 125—131. [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] Editorial Committee of Local Chronicles of the Guangxi Zhuang Autonomous Region Annals of Guangxi—Karst records[M]. Nanning: Guangxi People's Publishing House, 2000. [广西壮族自治区地方志编纂委员会. 广西通志—岩溶志[M]. 南宁: 广西人民出版社, 2000.]
- [17] Duc M, Lefèvre G, Fedoroff M. Sorption of selenite ions on hematite[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 298 (2): 556—563.
- [18] Peak D, Sparks D L. Mechanisms of selenate adsorption on iron oxides and hydroxides[J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36 (7): 1460—1466.
- [19] Su C M, Suarez D L. Selenate and selenite sorption on iron oxides an infrared and electrophoretic study[J]. Soil Science Society of America Journal, 2000, 64 (1): 101—111.
- [20] Duc M, Lefevre G, Fedoroff M, et al. Sorption of selenium anionic species on apatites and iron oxides from aqueous solutions[J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2003, 70 (1/2): 61—72.
- [21] Peitzsch M, Kremer D, Kersten M. Microfungal alkylation and volatilization of selenium adsorbed by goethite[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44 (1): 129—135.
- [22] Wijnja H, Schulthess C P. Vibrational spectroscopy study of selenate and sulfate adsorption mechanisms on Fe and Al (hydr) oxide surfaces[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2000, 229 (1): 286—297.
- [23] Peak D. Adsorption mechanisms of selenium oxyanions at the aluminum oxide/water interface[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 303 (2): 337—345.
- [24] Goldberg S, Lesch S M, Suarez D L. Predicting selenite adsorption by soils using soil chemical parameters in the constant capacitance model[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2007, 71 (23): 5750—5762.
- [25] Goldberg S. Modeling selenite adsorption envelopes on oxides, clay minerals, and soils using the triple layer model[J]. Soil Science Society of America Journal, 2013, 77 (1): 64—71.
- [26] Goldberg S. Macroscopic experimental and modeling evaluation of selenite and selenate adsorption mechanisms on gibbsite[J]. Soil Science Society of America Journal, 2014, 78 (2): 473—479.
- [27] Wang Z J, Xu Y, Peng A. Influences of fulvic acid on bioavailability and toxicity of selenite for wheat seedling and growth[J]. Biological Trace Element Research, 1996, 55 (1/2): 147—162.
- [28] Fichter J, Turpault M P, Dambrine E, et al. Localization of base cations in particle size fractions of acid forest soils (Vosges Mountains, N-E France) [J]. Geoderma, 1998, 82 (4): 295—314.
- [29] China Geological Survey. Specification for multi purpose geochemical survey[S]. DD2005-3. [中国地质调查局. 多目标区域地球化学调查规范[S]. DD2005-3.]
- [30] State Bureau of Quality and Technical Supervision. Statistical interpretation of data—Normality tests[S]. GB/T4882-2001. [国家质量技术监督局. 数据的统计处理和解释正态性检验[S]. GB/T4882-2001.]
- [31] Yan M C, Chi Q H, Gu T X, et al. Chemical compositions of continental crust and rocks in Eastern China[J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 1997, 21 (6): 451—459. [鄯明才, 迟清华, 顾铁新, 等. 中国东部地壳元素丰度与岩石平均化学组成研究[J]. 物探与化探, 1997, 21 (6): 451—459.]
- [32] Acosta J A, Martínez-Martínez S, Faz A, et al. Accumulations of major and trace elements in particle size fractions of soils on eight different parent materials[J]. Geoderma, 2011, 161 (1/2): 30—42.
- [33] Dixon J B, Schulze D G, Monger H C, et al. Silica minerals[M]//Soil Mineralogy with Environmental Applications. WI, USA: Soil Science Society of America, 2002: .
- [34] Hardy M, Cornu S. Location of natural trace elements in silty soils using particle-size fractionation[J]. Geoderma, 2006, 133 (3/4): 295—308.

(责任编辑: 卢萍)