

恩施高硒矿山地质背景区土壤硒和伴生元素 赋存形态特征

常传宇^{1,2}, 张华^{1*}

(1. 中国科学院 地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

恩施是我国著名硒富集区, 有着“世界硒都”之称, 其中报道的富硒石煤层硒含量有的可达 6471 mg/kg (郑宝山等, 1992)、8390 mg/kg (宋成祖, 1989), 土壤硒含量也可达 47.7 mg/kg (Sun et al., 2010)、59.92 mg/kg (郑宝山等, 1992)、87.3 mg/kg (Qin et al., 2013)。然而在硒备受关注的同时, 与硒伴生的金属或类金属的赋存状况及其地球化学行为的研究 (尤其在农田生态系统) 却非常匮乏。

本文选择恩施州鱼塘坝、大坪、木栗园三个硒富集村作为研究区域, 共采集 46 个土壤样品, 并对土壤理化性质 (pH、TOC 等) 及硒、镉、钼、铜、锌、钒等元素含量进行了分析测试。研究发现, 鱼塘坝、大坪、木栗园村表层土壤硒含量平均分别为 3.76 mg/kg、0.96 mg/kg 和 4.80 mg/kg, 其中大坪土壤是富硒水平, 鱼塘坝和木栗园达到高硒 (硒中毒) 水平, 存在潜在环境安全风险。从整体上看, 研究区域土壤除了硒水平较高外, 镉、钼、钒等金属元素也表现出明显富集的特征, 含量分别为 1.7 mg/kg、9.54 mg/kg 和 227.08 mg/kg, 均超过了相应的农业环境土壤环境质量标准 (农用地土壤环境质量标准 (三次征求意见稿)), 同样存在着土壤安全利用风险; 土壤锌、铜含量平均分别为 114 mg/kg 和 40.54 mg/kg, 锌、铜含量分别低于 200 mg/kg 和 50 mg/kg (农用地土壤环境质量标准 (三次征求意见稿)) 的限量标准, 土壤锌含量均值与全国平均水平 (74.2 mg/kg (魏复盛等, 1991); 100 mg/kg (刘铮, 1994)) 相当, 因此不存在锌污染问题, 土壤铜含量均值接近全国平均值 (22.6 mg/kg (魏复盛等, 1991)) 的两倍, 岩层中 Cu-Se 矿物的大量发育 (朱建明等, 2004) 以及后期的风化成土过程可能是致使土壤中铜含量偏高的主要原因; 土壤硒与镉、钼、钒、铜等金属元素呈现显著正相关, r^2 值分别为 0.21 ($p < 0.01$)、0.79 ($p < 0.01$) 和 0.60 ($p < 0.01$)、0.22 ($p < 0.05$), 表明硒与这些金属在土壤环境中呈伴生状态, 这可能与恩施富硒岩石中同时也富镉、钼、钒、铜等元素的原因有关 (郑翔等, 2006; 毛大钧等, 1999; 郑宝山, 1991)。

为较好的评价研究区硒及其伴生元素在地表环境尤其农田系统中的环境地球化学行为 (如迁移、转化等), 评估农作物对这些元素尤其有毒元素硒、镉等的吸收潜力, 可以利用化学连续提取方法对这些元素在土壤环境中的赋存状态尤其有效态进行研究, 不同元素采用不同的化学试剂提取, 详见表 1。实验初步表明水溶态硒、离子交换态硒、有机结合态硒、残余态硒占土壤总硒的比例分别为: 1.14%、9.39%、69.75% 和 19.73%; 水溶态镉和离子交换态镉占土壤总镉的比例分别为 0.61% 和 41.71%; 水溶态钼和离子交换态钼

表 1 土壤重金属及类金属元素形态化学连续提取

元素	形态划分	提取试剂	参考文献
硒	水溶态	超纯水	(张忠等, 1997)
	离子交换态	0.1M/L 磷酸二氢钾	
	有机结合态	0.1M/L 氢氧化钠	
	残余态		
钼	水溶态	超纯水	(Haley and Melsted, 1957)
	离子交换态	0.1M/L 氢氧化钠	
	残余态		
锌、镉、铜、铅等	水溶态	超纯水	(Ma and Rao, 1997)
	离子交换态	1M/L 氯化镁	
	残余态		

基金项目: 国家自然科学基金项目 (批准号: 41573125)

作者简介: 常传宇, 男, 1991 年生, 博士生, 主要从事硒、汞等元素的环境地球化学过程研究。E-mail: changchuanyu@mail.gyig.ac.cn

* 通讯作者, E-mail: zhanghua@mail.gyig.ac.cn

占土壤总钼的比例分别为 0.24%和 10.6%，若按照刘铮等（1982）对土壤有效态钼含量水平的划分方法，研究区有效态钼平均含量超过了 0.3mg/kg，处于极高水平；水溶态锌和离子交换态锌占土壤总锌的比例分别为 0.05%和 1.47%，土壤有效态锌含量平均为 1.8 mg/kg，逼近刘铮等（1982）建议的土壤缺锌临界值（1.5 mg/kg）。除了元素镉之外，硒、钼、锌等元素有效态比例均不占据主要地位，元素硒、钼、镉的土壤全量及有效态含量偏高则构成了当地土壤高硒高钼高镉的复杂环境。

研究区土壤呈偏酸性，土壤 pH 值对硒、镉、锌等元素在土壤中的赋存状态存在比较显著的影响；较低的土壤 pH 值和较高土壤有机质含量不利于元素硒和钼的迁移，这对降低当地农田环境硒、钼暴露风险是有利的，但是由于当地高硒高钼的地质背景，仍然会存在潜在农田生产安全风险；镉元素在较低的土壤环境中具有很高的有效性比例，表明镉元素在环境中会具有较强的迁移能力，一旦进入水体会农作物中，那么由镉元素造成的潜在环境风险可能会比元素硒更加严重。

参 考 文 献:

- Haley L E, Melsted S W. 1957. Preliminary studies of molybdenum in illinois soils. *Soil Science Society of America Journal* [J], 21: 316-319.
- Ma L Q, Rao G N. 1997. Chemical fractionation of cadmium, copper, nickel, and zinc in contaminated soils. *Journal of Environment Quality* [J], 26: 259.
- QIN H B, ZHU J M, LIANG L, et al. 2013. The bioavailability of selenium and risk assessment for human selenium poisoning in high-Se areas, China. *Environ Int* [J], 52: 66-74.
- SUN G X, XIAO L, WILLIAMS P N, et al. 2010. Distribution and translocation of selenium from soil to grain and its speciation in paddy rice (*Oryza sativa* L.). *Environmental Science & Technology* [J], 44: 6706-6711.
- 刘铮 1994. 我国土壤中锌含量的分布规律. *中国农业科学* [J], 27: 30-37.
- 刘铮, 朱其清, 唐丽华, 等. 1982. 我国缺乏微量元素的土壤及其区域分布. *土壤学报* [J], 19.
- 毛大钧, 郑宝山, 严文祥. 1999. 鄂西南石煤和石煤出露区土壤中硒与镉的含量. *公共卫生与预防医学* [J]: 1-2.
- 宋成祖. 1989. 鄂西南渔塘坝沉积型硒矿化区概况. *矿床地质* [J], 8: 83-89.
- 魏复盛, 陈静生, 吴燕玉, 等. 1991. 中国土壤环境背景值研究. *环境科学* [J]: 12-19.
- 张忠, 周丽沂, 张勤. 1997. 地球化学样品中硒的循序提取技术. *岩矿测试* [J]: 255-261.
- 郑宝山. 1991. 鄂西富硒岩层中硒富集规律及成因研究. *矿物岩石地球化学通报* [J], 10: 129-131.
- 郑宝山, 洪业汤, 赵伟, 等. 1992. 鄂西的富硒碳质硅质岩与地方性硒中毒. *科学通报* [J], 37: 1027-1029.
- 郑翔, 钱汉东, 吴雪枚. 2006. 湖北恩施双河硒矿床地球化学特征及成因探讨. *高校地质学报* [J], 12: 83-92.
- 朱建明, 李社红, 左维, 等. 2004. 恩施渔塘坝富硒碳质岩中硒的赋存状态. *地球化学* [J], 33: 634-640.