矿物岩石地球化学通报
Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry
Vol.43 No.4, July, 2024

贵州黑色岩系和煤系地层发育的富硒黄壤中硒的空间分异特征

阳召文[1,2],袁永强[1,2*],顾尚义[2],瞿珮琳[2],杨长鸿[2],吴攀[1,2]

1. 喀斯特地质资源与环境教育部重点实验室(贵州大学),贵阳 550025; 2. 贵州大学 资源与环境工程学院,贵阳 550025

摘　要: 研究富硒土壤硒的分异特征对贵州富硒农业开发具有重要意义。本文以黔西南二叠纪煤系地层和遵义寒武纪黑色岩系地层中发育的黄壤为研究对象,对土壤的总硒含量、硒的形态分布、有效硒含量及影响因素进行了研究。结果表明,黑色岩系和煤系地层发育黄壤的总硒平均含量分别为0.76 mg/kg和0.99 mg/kg;两种地层发育黄壤中的硒元素(Se)以有机结合态、残渣态和铁锰氧化物结合态为主;有效硒平均含量分别为67.2 μg/kg和71.8 μg/kg,分别占其总硒的8.57%和6.98%,包括水溶态、可交换态及碳酸盐结合态的有效硒供给水平很低。黑色岩系地层发育的黄壤总体呈酸性(pH均值为5.88),其有效硒含量主要受有机质影响;煤系地层发育的黄壤总体呈中性(pH均值6.84),其有效硒含量主要受pH影响。黑色岩系和煤系地层发育的黄壤,其影响硒有效性的因素有显著差异。因此,在发展富硒农业时需因地制宜。

关　键　词: 黄壤;硒;黑色岩系地层;煤系地层;分异特征

中图分类号: P595　**文章编号:** 1007-2802(2024)04-0809-10　**doi:** 10.3724/j.issn.1007-2802.20240061

Spatial differentiation characteristics of selenium in Se-rich yellow soils developed from black shale and coal bearing formations in Guizhou Province

YANG Zhao-wen[1,2], YUAN Yong-qiang[1,2*], GU Shang-yi[2], QU Pei-lin[2], YANG Chang-hong[2], WU Pan[1,2]

1. *Key Laboratory of Karst Georesources and Environment (Guizhou University), Ministry of Education, Guiyang* 550025*, China;*
2. *College of Resources and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang* 550025*, China*

Abstract: Studying the differentiation characteristics of selenium (Se) in Se-rich soils is of great significance to promoting Se-rich agriculture in Guizhou Province. This study took yellow soils developed from the Permian coal seam in southwestern Guizhou and the Cambrian black rock layer in Zunyi as the research object, and studied the total content, the chemical speciation and the available content of Se in these soils, as well as their influencing factors. The results showed that the average total contents of Se in yellow soils developed from the black shale formation and the coal-bearing formation were 0.76 mg/kg and 0.99 mg/kg, respectively. The organic bound state, residual state and Fe-Mn oxide bound state were the main forms of Se in these yellow soils. The average bioavailable Se contents in yellow soil developed from black shale formation and yellow soil developed from coal bearing formation were 67.2 μg/kg and 71.8 μg/kg, respectively, accounting for only 8.57% and 6.98% of their total Se content. Plant-available Se in soil, including Se in the water-soluble, exchangeable, and carbonate-bound states was very low. In addition, the yellow soil developed from the black shale formation was generally acidic (average pH 5.88), and its bioavailable Se was mainly affected by

收稿编号:2023-0024,2023-12-18 收到,2024-3-25 改回
基金项目:贵州省科技支撑计划项目(黔科合支撑[2022]一般244);贵州大学自然科学专项科研基金支持项目(贵大特岗合字[2022]22号)
第一作者简介:阳召文(1999—),男,硕士研究生,研究方向:环境土壤学. E-mail:1456735357@qq.com.
*通信作者简介:袁永强(1982—),男,博士,副教授,研究方向:元素地球化学循环. E-mail:yqyuan@gzu.edu.cn.

引用此文:
阳召文,袁永强,顾尚义,瞿珮琳,杨长鸿,吴攀. 2024. 贵州黑色岩系和煤系地层发育的富硒黄壤中硒的空间分异特征. 矿物岩石地球化学通报,43(4):809–818. doi: 10.3724/j.issn.1007-2802.20240061
Yang Z W, Yuan Y Q, Gu S Y, Qu P L, Yang Z H, Wu P. 2024. Spatial differentiation characteristics of selenium in Se-rich yellow soils developed from black shale and coal bearing formations in Guizhou Province. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 43(4): 809–818. doi: 10.3724/j.issn.1007-2802.20240061

organic matter; the yellow soil developed from the coal-bearing formation was generally neutral (average pH 6.84), and its bioavailable Se was mainly affected by soil pH. The affecting factors for Se availability in the two types of Se-rich yellow soils are significantly different. Therefore, the development of Se-rich agriculture needs to be adapted to local conditions.

Key words: yellow soil; selenium; black shale formation; coal-bearing formation; differential characteristics

0 引言

硒是人体必需的一种微量元素，具有抗氧化和抗癌功效(Sarwar et al.,2020;Sabatino et al.,2021)。长期缺硒会引发克山病、大骨节病和心血管疾病，而摄入过量则会导致硒中毒(Tan et al.,2002;Galić et al.,2021)。中国72%的地区处于低硒带，人均硒摄入量不足30 μg/d，远低于摄入标准(刘家军等,2024)，因此合理补硒是十分必要。中国居民以植物性食物为主的饮食结构，决定了食用富硒植物是一种较为有效的补硒方式(Wiesner-Reinhold et al.,2017;刘东昀等,2021)，而植物中的硒主要来源于土壤(Natasha et al.,2018;Xu et al.,2018)，富硒土壤是发展富硒农业的物质基础。

贵州省有着丰富的富硒土地资源。在省内的各类土壤中，黄壤土分布最广，约占全省总面积的38.6%(何亚琳等,1992)，其平均硒含量为0.49 mg/kg(蔡大为等,2021)，具备发展富硒农业的土地基础。另外，贵州省的富硒土壤主要发育在从黔西南州北部的二叠系煤系地层到遵义寒武系黑色岩系地层，以及磷块岩地层中(冯彩霞等,2010;任海利等,2012;蔡大为等,2021;刘道荣和焦森,2021)。然而，作为贵州分布最为广泛的富硒黄壤，尚未有其供硒潜力(即硒的有效性水平)的相关报道。植物从土壤中吸收硒，不仅与总硒含量有关，还与硒的赋存形态有关，土壤有效硒才是决定能否被植物利用的关键(Tolu et al.,2014;Wang et al.,2018)。一般认为，水溶态硒、可交换态及碳酸盐结合态硒是直接有效形态的硒(王松山,2012)，而有机结合态硒则被认为是潜在可利用态硒(Dinh et al.,2019)；土壤中直接有效态硒及部分有机结合态硒的硒，常用0.1 mol/L磷酸缓冲液(KH_2PO_4-K_2HPO_4，即0.1 mol/L PBS)溶液作为浸提剂提取(周菲等,2022)。因此，探究贵州黄壤中有效性硒的分异特征及其影响因素，对富硒土壤资源开发具有重要意义。

一般来说，土壤总硒是土壤有效硒的基础，土壤总硒主要受控于成土母岩，且成土母岩还调控着上覆土壤的理化性质(Tolu et al.,2014;Xiao et al.,2020a)。有研究表明，黑色岩系和含煤岩系地层与上覆土壤的硒含量呈正相关关系(田欢,2017;刘道荣和焦森,2021)，但随着土壤的形成，成土母质对土壤硒行为的影响逐渐减弱，而土壤的理化性质(Kushwaha et al.,2022;多吉卫色等,2023)以及气候等环境因子的作用则逐渐增强(田欢,2017;Xu et al.,2018;刘永林等,2023)。其中，土壤pH值对硒的生物有效性影响主要体现在土壤中的黏粒矿物对硒的吸附作用上，硒在酸性和还原条件下主要以亚硒酸盐(SeO_3^{2-})形态存在，容易被土壤中的金属氧化物和有机质吸附或络合，而迁移淋溶作用较弱(Nakamaru and Altansuvd,2014)。在碱性条件下，硒以硒酸盐(SeO_4^{2-})形式存在，溶解性好、移动性较强(Dinh et al.,2019;刘健等,2022)。因此，可以通过调节土壤的pH值，提高土壤硒的有效性(肖凯琦等,2024)。此外，土壤有机质的形成伴随着土壤中硒的富集，而土壤有机质矿化会释放吸附固定的硒，有研究表明，土壤有机质与有效硒呈正相关，增加土壤有机质对提高土壤硒的有效性有一定的促进作用(马迅等,2017)。也有研究表明，黄壤中的矿物黏粒以及铁铝氧化物可通过表面的正电荷吸附亚硒酸根离子(Lee et al.,2011)，但同为含氧阴离子的磷酸根离子则与之有相似的吸附位点，会通过竞争吸附，促进土壤中硒的释放，从而提高其有效性(严佳等,2014)。

贵州省遵义市耕地面积为6350 km^2，黔西南州耕地面积为3090 km^2，分别占贵州省耕地面积的18.3%和8.91%，两地是贵州省重要农产品生产基地，在做强特色农产品品牌，持续推动“黔货出山”具有举足轻重的地位。因此，本文以黔西南二叠系煤系地层发育黄壤(QXN)和遵义寒武系黑色岩系地层发育黄壤(ZY)为研究对象，对土壤中硒的有效性及其影响因素进行研究，以期为富硒土地资源开发利用、富硒特色农业发展提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

遵义地区位于贵州省北部，地理位置介于105°36′~108°13′E、27°8′~29°12′N之间，是典型的亚热带湿润季风气候区，冬季寒冷湿润，夏季炎热多雨，年均降水量为900~1200 mm。遵义地处扬子地台西缘，地层主要有侏罗系、三叠系、二叠系、石炭系、奥陶系、寒武系和震旦系(贵州省地质调查院,2017)。其中下寒武统黑色页岩

广布,其岩性主要为黑色碳质页岩和硅质黑色页岩等(周东晓等,2020)。土壤类型以黄壤为主,石灰土及紫色土次之(贵州省第二次土壤普查办公室,1994)。

黔西南州位于贵州省西南部、云贵高原东南端,地跨104°35′~106°32′E,24°38′~26°11′N,属亚热带湿润季风气候区,年均降水量为1249~1478 mm。黔西南地区大地构造位于特提斯构造域东端与滨太平洋构造域地段交汇处,其主体位于扬子板块西南被动陆缘,出露地层主要为三叠系和二叠系(贵州省地质调查院,2017)。在关岭-贞丰-安龙一线西北地区分布着含煤地层二叠系龙潭组,此为464~808 m的含煤砂页岩夹灰岩层(贵州省地质调查院,2017)。土壤类型以黄壤、石灰土和红壤为主(贵州省第二次土壤普查办公室,1994)。

1.2　样品采集与处理

根据黑色岩系和煤系地层及其发育的富硒黄壤分布情况,选择同一海拔高度、地块不小于1 km^2的连片玉米地,设置16个采样区,其中黔西南州6个、遵义市10个(图1)。采集0~20 cm土壤,挑出根系、腐叶、石块等杂物,留1000 g左右装入自封袋,冰箱冷藏保存。采样密度为1个样/km^2,每个采样区中采集1个主样和3~4个子样并等量混合,共采集土样48个。在实验室内,用四分法从中取约100 g土样进行冷冻干燥。将冻干的土样分别过10目和100目筛,用于分析测试。

1.3　测定指标与方法

1.3.1　土壤总硒测定　采用赵小学等(2020)的方法进行土壤总硒测定。首先称取过100目筛的土壤样品0.1000 g于50 mL玻璃比色管中,沿管壁加入新配置的50%王水10 mL,摇匀后放置沸水浴锅中,待水沸后计时2 h,期间每半小时摇动一次,使样品与王水充分反应。待样品消解完成后,将比色管从水浴锅中取出,冷却,再用水定容至50 mL,盖上比色管塞,摇匀静置过夜,第二天取上清液,使用AFS-8510型原子荧光分光光度计测定其硒含量。仪器工作条件是:负高压280V;灯电流80 mA;载气流量300 mL/min;屏蔽器流量800 mL/min;载流为5%盐酸溶液;还原剂为2%硼氢

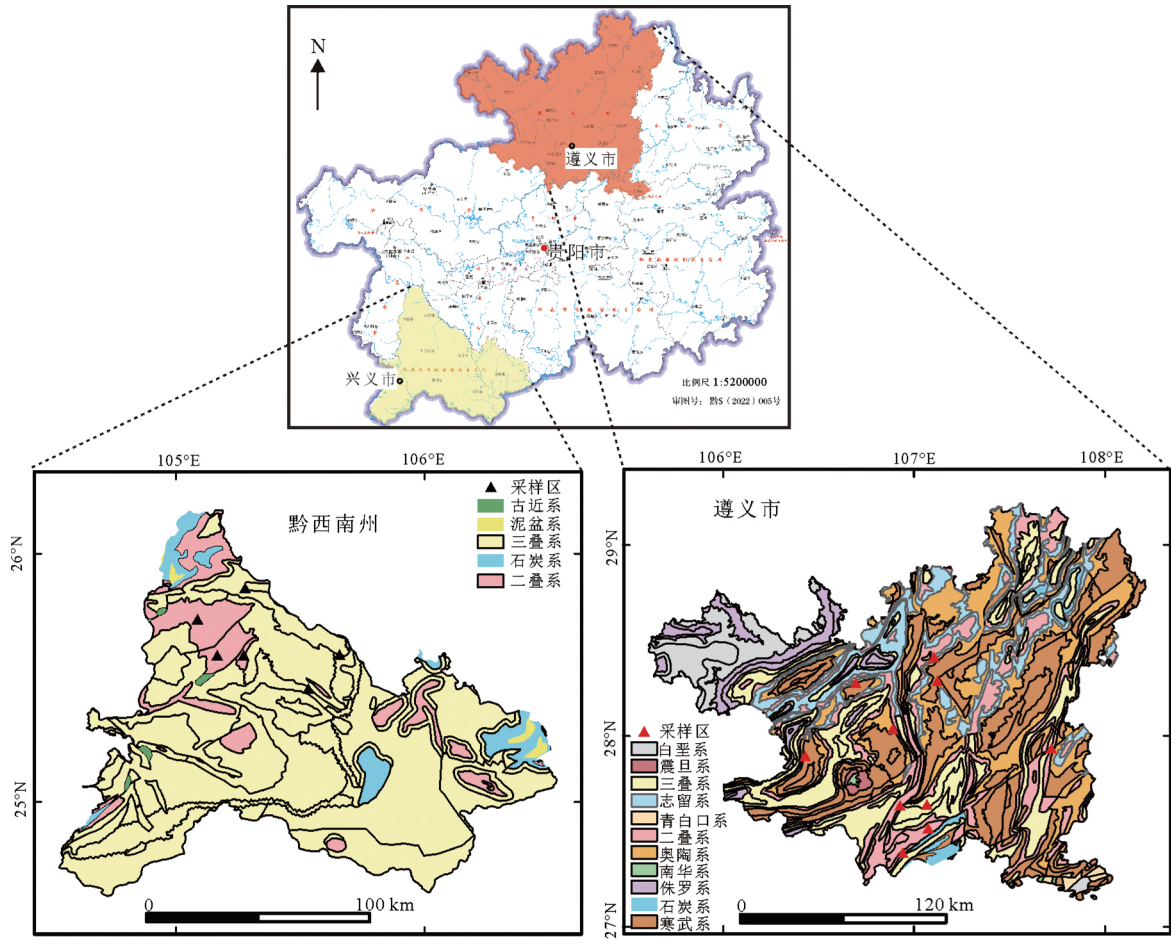


图1　研究区采样点位图及地质图(修改自贵州省地质调查院,2017)

Fig.1　Map of sampling sites and geologic map of the study area (modified from Guizhou Provincial Institute of Geological Survey,2017)

化钾+0.5%氢氧化钾溶液；读数时间19 s；延迟时间1 s。以国家标准物质(GBW07404)(标准值0.64±0.14 mg/kg)为质控，其实测值为(0.63±0.03) mg/kg，相对误差1.56%。

1.3.2 土壤有效硒测定 参考姚凌阳等(2023)的方法进行土壤有效硒测定。首先称取过100目筛的土壤样品5.0000 g，加入25 mL 0.1 mol/L KH_2PO_4-K_2HPO_4 (0.1 mol/L PBS)溶液，室温(25℃)下以转速200 rpm振荡2 h，然后以转速4000 rpm离心30 min，上清液用0.45 μm滤膜过滤。提取液测定参考吴少尉等(2004)的方法：取滤液2 mL，加入0.5 mL 5% $K_2S_2O_8$溶液，于沸水浴(90~100℃)中加热30 min，然后再加入浓HCl 2 mL，于沸水浴中加热30 min，冷却后定容至 5 mL，使用AFS-8510型原子荧光分光光度计测定硒含量。以0.1 mol/L PBS浸提剂做空白对照，同一件样品须3次重复分析以控制分析精密度，相对误差小于5%。

1.3.3 土壤硒形态分级与测定 为进一步探究土壤中硒的形态分布特征，根据土壤总硒含量，从ZY和QXN土壤样中分别选取3个硒含量由低到高分布水平一致的土壤样品(每个样做3个平行)。参考瞿建国等(1997)的连续化学浸提法对土壤硒形态进行分级：水溶态硒(SOL-Se)、可交换态及碳酸盐结合态硒(EX-Se)、铁锰氧化物结合态硒(FMO-Se)、有机结合态硒(OM-Se)和残渣态硒(RES-Se)。土壤各形态硒的分析采用Se标准溶液加标回收的方法控制样品分析的精密度，各形态硒的回收率在93.9%~109%之间。各形态硒的3次重复测定值之间的相对标准偏差(RSD)在10%以内。

1.3.4 土壤其他指标的测定 样品的有机质采用油浴加热-重铬酸钾容量法(NY/T 1121.6-2006)测定；土壤pH、Eh测定参照李柏良等(2022)的方法(非原位)；有效磷测定采用中国农业行业标准(NY/T 1121.7-2014)；速效钾采用中性乙酸铵浸提-火焰光度法(NY/T 889-2004)测定。

1.4 数据处理

采用Microsoft Excel 2010进行数据整理，采用IBM SPSS Statistics 26进行皮尔逊相关性分析及显著性分析，采用Canoco 5.0进行冗余分析(RDA)(Liu et al.，2021)，采用Arcgis10.5和origin 2021进行图件绘制。

2 结果

2.1 土壤理化性质及总硒含量特征

分析结果(表1)显示，ZY样品的pH值为4.46~7.76，均值为5.88，70.0%样点的pH<6.5，土壤总体呈酸性；QXN样品的pH为5.68~7.76，均值为6.84，66.7%样点的pH介于6.5~7.5之间，土壤总体呈中性。ZY土壤有机质含量为21.0~76.2 g/kg，均值为49.8 g/kg；QXN土壤有机质含量为72.8~119 g/kg，均值为93.1 g/kg，根据全国第二次土壤普查有机质分级标准(吴科生等，2021)，两种地层发育土壤有机质含量达到一级。此外，ZY土壤的速效钾和有效磷平均含量分别为238 mg/kg和34.0 mg/kg(表1)，QXN土壤的速效钾和有效磷平均含量分别为217 mg/kg和31.3 mg/kg(表1)，说明两地土壤均具有较好的农业发展条件。

分析结果(表1)还显示，ZY样总硒含量为0.46~1.48 mg/kg，均值为0.76 mg/kg；QXN样的总硒含量为0.46~1.47 mg/kg，均值为0.99 mg/kg。两地黄壤总硒含量分别是贵州省黄壤平均硒含量的1.56倍和2.03倍(蔡大为等，2021)，是我国土壤平均硒含量的2.91和3.79倍(侯青叶等，2020)。与中国其他地区土壤总硒含量相比，两地黄壤总硒平均含量与江西丰城土壤相当(马迅等，2017)，高于浙江金华土壤(黄春雷等，2013)，也高于同处于岩溶富硒区的广西南宁土壤(李

表 1 研究区土壤理化性质及硒元素分布特征表

Table 1 Statistical table of soil physicochemical properties and selenium distribution characteristics in the study area

指标	ZY(*n*=30)						QXN(*n*=18)					
	Min	Max	Mean	Median	SD	CV/%	Min	Max	Mean	Median	SD	CV/%
氧化还原电位/mV	148	306	246	248	45.3	18.5	205	297	237	231	32.9	13.9
pH	4.46	7.76	5.88	5.65	1.13	19.2	5.68	7.76	6.84	7.04	0.92	13.4
速效钾/(mg/kg)	27.5	238	118	104	59.7	50.5	112	359	217	191	101	46.6
有效磷/(mg/kg)	2.86	132	34.0	25.3	37.6	111	3.43	59.8	17.3	8.24	21.7	126
有机质/(g/kg)	21.0	76.2	49.8	51.3	16.7	33.6	72.8	119	93.1	89.2	20.8	22.3
有效硒/(μg/kg)	30.6	154	67.2	57.1	34.6	51.4	28.7	139	71.8	69.5	39.0	54.3
总硒/(mg/kg)	0.46	1.48	0.76	0.66	0.35	46.0	0.46	1.47	0.99	1.02	0.41	41.9
(有效硒/总硒)/%	6.64	10.4	8.87	8.67	9.90	112	6.23	9.42	7.28	6.82	9.42	130

注：Min、Max、Mean、Median、SD、CV分别表示最小值、最大值、平均值、中位数、误差、变异系数。

杰等,2012),但低于我国传统的富硒地区如陕西紫阳和湖北恩施土壤(田欢,2017)。根据土壤总硒含量,可将土壤分为缺硒土壤(Se<0.125 mg/kg)、低硒土壤(0.125≤Se<0.175 mg/kg)、足硒土壤(0.175≤Se<0.4 mg/kg)、富硒土壤(0.40≤Se<3.0 mg/kg)和硒中毒土壤(Se≥3.0 mg/kg)(谭见安,1996),可见两地黄壤均属富硒土壤。经独立样本t检验(p=0.037,<0.05),QXN土壤总硒含量显著高于ZY土壤总硒含量,说明煤系地层发育的黄壤相较于黑色岩系地层发育的土壤更加富集硒元素。

2.2　土壤有效硒含量及硒形态分布特征

由表1可见,ZY样品的有效硒含量为30.6~154 μg/kg,均值为67.2 μg/kg,QXN样品有效硒含量为28.7~139 μg/kg,均值为71.8 μg/kg。可见所研究的两地土壤的有效硒含量均高于江西丰城的57.6 μg/kg(马迅等,2017)、远低于陕西紫阳的609 μg/kg(王思贤,2020)。为进一步评价土壤的供硒潜力(有效性水平),用硒的活化率(有效硒含量与总硒含量比值)(赵妍等,2011)来表征。分析结果(表1)表明,ZY土壤硒的活化率为6.64%~10.4%,均值为8.87%,QXN土壤硒的活化率为6.23%~9.42%,均值为7.28%,两种地层发育的黄壤均处于较低的供硒水平。对硒的活化率进行独立样本t检验(p=0.002,<0.01)发现,ZY土壤硒的活化率显著大于QXN土壤硒的活化率。综上,相较于黑色岩系地层发育黄壤,煤系地层发育黄壤的有效硒平均含量更高、但硒的活化率却显著低,说明煤系地层发育的富硒黄壤有更大的硒可开发潜力。

分析得到ZY样品各形态硒的平均含量为:SOL-Se 5.00 μg/kg、EX-Se 68.1 μg/kg、FMO-Se 230 μg/kg、OM-Se 367 μg/kg 和RES-Se 184 μg/kg;QXN样品各形态硒的平均含量为:SOL-Se 4.25 μg/kg、EX-Se 65.3 μg/kg、FMO-Se 283 μg/kg、OM-Se 448 μg/kg和RES-Se 197 μg/kg。整体上看,两种地层发育土壤的Se元素主要以OM-Se、FMO-Se和RES-Se形式存在,其中OM-Se和RES-Se之和占总硒的比率分别为64.5%和64.7%;ZY和QXN土壤的SOL-Se、EX-Se含量都非常低,两种形态之和仅占总硒的8.57%和6.98%(图2)。研究发现,两地SOL-Se、EX-Se之和与0.1 mol/L PBS溶液提取的有效硒含量非常接近。

虽然两种地层发育黄壤的硒的有效性都很低,但黑色岩系地层发育黄壤几个样品的EX-Se占总硒的比例差异较为显著,最大值与最小值之间相差3.24倍,煤系地层发育黄壤几个样点的EX-Se在总硒中的占比则无明显差异(图2)。在土壤非可直接利用硒方面,两地土壤有着更明显的差异。黑色岩系地层发育黄壤呈现

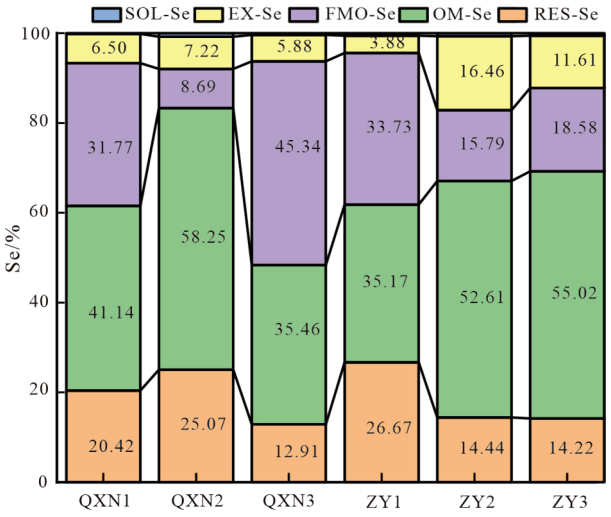


图2　研究区土壤硒形态分级

Fig.2　Classification of various selenium forms in soils of the study area

出OM-Se>FMO-Se>RES-Se,而煤系地层发育黄壤除了OM-Se占有较大比例外,FMO-Se也是重要组分,其中FMO-Se占总硒的最大比例(QXN3)与最小比例(QXN2)之比可达5.22倍(图2)。由此可见,即使同一富硒地层发育土壤,可能由于理化性质差异,土壤硒形态也会呈现出较大的空间分异特征。

3　讨论

3.1　黑色岩系地层与煤系地层对上覆土壤中硒的影响

土壤硒含量主要受控于成土母岩,黑色岩系和含煤岩系是易于富集包括硒在内的多种元素的成土母岩(田欢,2017;王思贤,2020)。本研究区遵义下寒武统牛蹄塘组黑色页岩的硒含量为15.6~104 mg/kg(冯彩霞等,2010),而紫阳地区下寒武鲁家坪组黑色岩系的硒含量为4~40 mg/kg(田欢,2017),可见岩层和岩性对成土母岩则有较大影响。此外,相较于黑色岩系,含煤岩系可能含有更多的硒,如与本研究有类似煤系地层的广西合山煤层夹矸硒含量为13.5 mg/kg(王金龙等,2023),而恩施石煤硒含量则高达146 mg/kg(田欢,2017)。研究表明,含煤地层母质发育的土壤具有在表层强富集硒的特征,表现出对成土母质较强的继承性(王金龙等,2023)。本次研究的黑色岩系地层发育黄壤(ZY)总硒含量为0.76 mg/kg,煤系地层发育黄壤(QXN)总硒含量为0.99 mg/kg,总硒含量的空间分异可能是成土母岩岩性和化学组分差异所致。

一般来说,总硒含量较高的土壤能够为植物提供更多的有效硒。黑色岩系地层发育黄壤(ZY)的有效硒含量为67.2 μg/kg, 煤系地层发育黄壤(QXN)有效

硒含量为71.8 μg/kg。研究表明，ZY样品（r=0.546，p<0.01）和QXN样品（r=0.895，p<0.01）的总硒含量均与其有效硒含量呈极显著正相关（表2），进一步验证了有效硒与总硒的继承关系。相较于黑色岩系地层发育土壤，煤系地层发育土壤的有效硒的平均含量更高，但硒的活化率却显著低。这可能是岩性差异影响其上发育的土壤理化性质而间接影响土壤硒的有效性（Xiao et al.，2020b）。此外，ZY和QXN两地的SOL-Se、EX-Se含量都非常低，两种形态之和占总硒的比例分别为8.57%、6.98%，且有效硒主要由EX-Se组成。同为富硒土壤，恩施地区土壤中SOL-Se与EX-Se之和占总硒的比例为15%，天津蓟州区土壤中SOL-Se与EX-Se之和占总硒的7.2%（吴少尉等，2004；谢薇等，2019 ）。由此可见，研究区土壤直接生物可利用硒是比较低的，仅与普通的富硒土壤接近（天津蓟州），但明显低于典型的富硒农田土壤（湖北恩施）。除了与总硒和赋存形态有关外，气候等环境因子对土壤中硒的有效性的影响也不容忽视（田欢，2017；Xu et al.，2018；刘永林等，2023），如黔西南州比遵义市高约300 mm的年均降水量，导致QXN土壤中的矿质元素相较ZY的更易于淋溶流失，进而使得其土壤中硒的活化率低于后者。

3.2 土壤理化性质对土壤有效硒的影响

随着成土过程的进行，成土母岩对土壤硒的影响会逐渐减弱，而土壤pH、Eh等理化性质等对土壤硒的迁移、转化和富集的影响则会逐渐增强（Xiao et al.，2020a；周菲等，2022）。通常硒在酸性和还原条件下主要以亚硒酸盐（SeO_3^{2-}）形态存在，迁移淋溶作用较弱，容易被土壤中金属氧化物和有机质吸附或络合（Nakamaru and Altansuvd，2014；Dinh et al.，2019），这与本研究硒在酸性条件下以OM-Se和FMO-Se为主的结果相一致。而在碱性条件下，硒主要以硒酸盐（SeO_4^{2-}）形式存在，溶解性好、移动性较强，不易被金属氧化物固定（Dinh et al.，2019；刘健等，2022）。可见pH越高，硒越易于流失和被植物吸收。这也与煤系地层发育黄壤（QXN）的有效硒含量相对ZY土壤较高的结果相吻合。土壤pH和Eh对土壤中硒形态的影响是相辅相成的，两地土壤有效硒含量均与Eh存在显著的正相关关系，仅从相关性上来说，土壤氧化性越强，硒的生物有效性越高。硒酸盐相较于亚硒酸盐更易被植物吸收利用（Dinh et al.，2019），也印证了这一点。另外，从图3也可知，土壤pH与Eh可以通过影响硒的价态来改变硒的有效性，从而改变土壤有效硒的供给水平。本研究的两种地层发育土壤中的硒都以易于被土壤吸附的$HSeO_3^-$为主，也是研究区土壤硒有效性偏低成因。

本研究区两种地层发育的土壤都具有较高的有机结合态硒含量，这与土壤中有机质（SOM）含量较高密切相关。一方面， SOM对硒具有吸附和固定作用，所以通常有机质含量越高的土壤，对土壤中硒的吸附和固定能力就越强，土壤中有效硒和总硒的含量也相对较高（Dinh et al.，2019；周菲等，2022）。总之，酸性和富含有机质的土壤不利于硒的迁移，本次研究土壤的总硒含量与pH值呈显著负相关，而与SOM呈显著正相关，也进一步印证了弱酸性和较高的有机质可为表层土壤硒的富集提供有利条件（王金龙等，2023）。另一方面，与SOM相关的硒可以缓慢释放到土壤溶液中，进而提高土壤的有效硒水平（王晓丽等，2022）。整体上，煤系地层发育黄壤的SOM含量要显著高于黑色岩系地层发育黄壤的，因此其有机结合态硒占总硒的比例也显著高于黑色岩系地层发育黄壤的，也解释了煤系地层发育黄壤相较于黑色岩系地层发育黄壤更

表 2 ZY和QXN硒含量与理化性质的相关性矩阵

Table 2 Correlation matrix between Se content and physicochemical properties of ZY and QXN

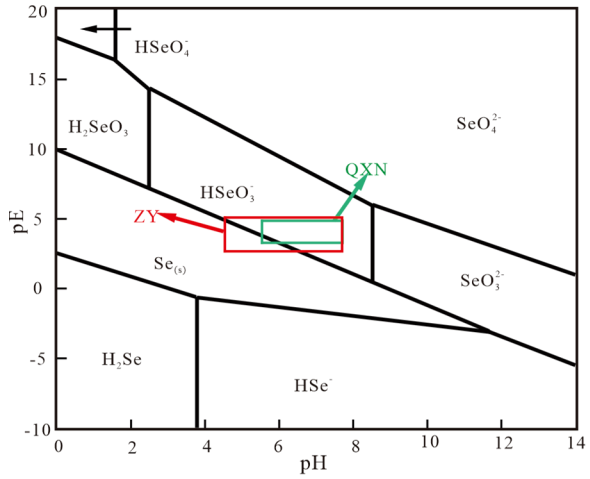
	酸碱度	速效钾	有效磷	有机质	有效硒	总硒	活化率	指标
	–0.643**	–0.128	0.097	0.541**	0.474**	0.372*	0.176	氧化还原电位
QXN（n=18）		0.091	–0.263	–0.434*	–0.583**	–0.489**	–0.208	酸碱度
酸碱度	–0.816**		0.743**	0.467**	–0.12	0.452*	–0.304	速效钾
速效钾	0.303	0.019		0.356	–0.091	0.636**	–0.427*	有效磷
有效磷	–0.352	0.089	–0.160		0.645**	0.682**	0.084	有机质
有机质	0.314	–0.204	–0.228	0.494*		0.546**	0.553**	有效硒
有效硒	0.510*	–0.833**	-0.465	-0.153	0.076		–0.291	总硒
总硒	0.769**	–0.955**	–0.265	–0.091	0.346	0.895**		ZY（n=30）
活化率	–0.033	–0.355	–0.605**	–0.173	–0.306	0.781**	0.427	
指标	氧化还原电位	酸碱度	速效钾	有效磷	有机质	有效硒	总硒	

注：*在 0.05 级别（双尾），相关性显著；**在 0.01级别（双尾），相关性显著。

加富硒,预示煤系地层发育黄壤可能有更大供硒的潜力。

土壤有效硒与土壤肥力元素互为协同作用,尤其是磷元素。同为含氧阴离子,两者化学行为相似,磷可通过与硒竞争土壤胶体表面的吸附位点,从而影响土壤硒的有效性(Lee et al.,2011)。当土壤有效磷含量增加时,更多的土壤胶体吸附位点被磷占据,从而降低土壤胶体对硒的吸附,使得土壤有效硒含量增加(严佳等,2014)。因此,在探究影响土壤有效硒含量的因素时还需深入分析其与磷元素的关系。

为量化影响土壤有效硒含量的因素,分别对黑色岩系地层发育黄壤(ZY)和煤系地层发育黄壤(QXN)样品硒元素与理化性质进行了RDA分析(图4)。结果显示,ZY两个排序轴的解释率达到70.9%,能较为完整的反映土壤理化性质的作用。对土壤有效硒影响最大的是SOM,解释率为44.0%(p=0.002);其次是有效磷,解释率为14.8%(p=0.002);再次是pH,解释率为8.60%(p=0.008)。其余因子均不具有显著性(p>0.05),说明SOM、有效磷和pH对黑色岩系地层发育土壤有效硒含量的影响远大于其他因素。QXN样品两个排序轴的解释率达到96.9%,近乎完整的反映土壤理化性质的作用。对土壤有效硒含量影响最大的是pH,解释率为80.3%(p=0.002);其次是速效钾,解释率为13.2%(p=0.002);再次是SOM,解释率为2.6%(p=0.006)。其余因子均不具有显著性(p>0.05),说明pH、速效钾和SOM对煤系地层发育土壤有效硒含量的影响远大于其他因素。



1pE=1/0.059Eh

图3　25 ℃、0.10 MPa下硒的pE-pH图(修改自Séby et al.,2001)

Fig.3　The pE-pH diagram of selenium at 25 ℃ and 0.10 MPa (adapted from Séby et al.,2001)

总之,就土壤硒含量及其生物有效性而言,煤系地层发育黄壤要显著高于黑色岩系地层发育黄壤。这种空间分异可能来自于成土母岩矿物成分差异以及土壤pH、SOM、有效磷和气候等环境因子的共同作用。

4　结论

(1) 黑色岩系和煤系地层发育黄壤的总硒平均含量分别为0.76 mg/kg和0.99 mg/kg;两种地层发育土壤的硒元素以有机结合态、残渣态和铁锰氧化物结合态为主,其中前两种形态硒之和分别占总硒的66.0%和64.4%。

(2) 黑色岩系和煤系地层发育黄壤的有效硒平均含量分别为67.2 μg/kg和71.8 μg/kg,分别占其总硒的8.57%和6.98%,有效硒(包括水溶态、可交换态及碳酸盐结合态硒)的供给水平很低。

(3) 黑色岩系地层发育的黄壤总体呈酸性(pH均值5.88),影响土壤有效硒含量的最大影响因子为SOM,其解释度仅为44.0%;煤系地层发育的黄壤总体

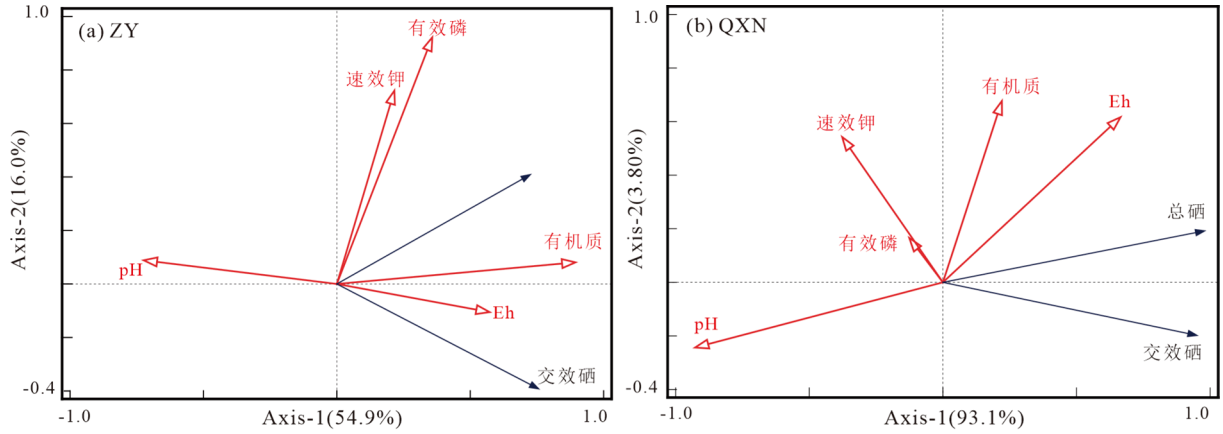


图4　土壤硒含量与土壤理化性质的RDA分析

Fig.4　RDA analysis of soil Se content and soil physicochemical properties

呈中性(pH 均值6.84)，土壤有效硒含量的主要受pH影响，其解释率高达80.3%。因此，在富硒土壤利用中，可以考虑通过改变这些土壤因子来提高其供硒能力。

作者贡献声明： 阳召文，图表绘制与文章撰写；袁永强，实验设计、稿件修改与定稿；顾尚义、吴攀，稿件修改；瞿珮琳、杨长鸿，样品采集与实验分析。

利益冲突声明： 作者保证本文无利益冲突。

致谢： 感谢审稿专家们提出的修改意见和建议，使本文质量得以提高。

参考文献 (References):

蔡大为, 李龙波, 任明强, 蒋国才. 2021. 贵州省土壤硒含量背景值研究. 地球与环境, 49(5): 504–509 [Cai D W, Li L B, Ren M Q, Jiang G C. 2021. Study on the background value of soil Se content in Guizhou Province. Earth and Environment, 49(5): 504–509 (in Chinese with English abstract)]

Dinh Q T, Wang M K, Tran T A T, Zhou F, Wang D, Zhai H, Peng Q, Xue M Y, Du Z K, Bañuelos G S, Lin Z Q, Liang D L. 2019. Bioavailability of selenium in soil-plant system and a regulatory approach. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 49(6):443–517

多吉卫色, 索朗次仁, 平措朗杰, 达娃拉姆, 洛桑旺堆, 俞乐. 2023. 西藏自治区隆子县土壤硒地球化学特征及影响因素. 岩矿测试, 42(1): 177–191 [Duo J , Suo L , Ping C , Dawalamu, Luo S , Yu L. 2023. Geochemical characteristics and influencing factors of soil selenium in Longzi County, Tibet Autonomous Region. Rock and Mineral Analysis, 42(1): 177–191 (in Chinese with English abstract)]

冯彩霞, 刘桑, 胡瑞忠, 刘家军, 罗泰义, 池国祥, 齐有强. 2010. 遵义下寒武统富硒黑色岩系地球化学: 成因和硒富集机理. 地球科学, 35(6): 947–958 [Feng C X, Liu S, Hu R Z, Liu J J, Luo T Y, Chi G X, Qi Y Q. 2010. Geochemistry of lower Cambrian Se-rich black rock series in Zunyi, Guizhou Province, southwest China: The petrogenesis and enrichment mechanism of selenium. Earth Science, 35(6): 947–958 (in Chinese with English abstract)]

Galić L, Vinković T, Ravnjak B, Lončarić Z. 2021. Agronomic biofortification of significant cereal crops with selenium—a review. Agronomy, 11(5): 1015

贵州省地质调查院. 2017. 中国区域地质志-贵州志. 北京: 地质出版社 [Guizhou Provincial Institute of Geological Survey.2017.Regional Geology of China (Guizhou volume). Beijing:Geological Publishing House (in Chinese)]

贵州省第二次土壤普查办公室. 1994. 贵州省土壤. 贵阳: 贵州科技出版社 [Guizhou Provincial Office of the Second Soil Survey. 1994. Soil in Guizhou Province. Guiyang:Guizhou Science and Technology Press (in Chinese)]

何亚琳, 方重华, 付舜珍. 1992. 贵州黄壤背景值与母质的关系. 中国环境监测, 8(3): 112–114 [He Y L, Fang (C/Z)H, Fu S Z. 1992. 贵州黄壤背景值与母质的关系. Environmental Monitoring in China, 8(3): 112–114 (in Chinese)]

侯青叶, 杨忠芳, 余涛, 夏学齐, 成杭新, 周国华. 2020. 中国土壤地球化学参数. 北京: 地质出版社 [Hou Y Q, Yang Z F, Yu T, Xie X Q, Cheng H X, Zhou G H. 2020. Soil geochemical parameters in China. Beijing: Geological Publishing House. (in Chinese with English abstract)]

黄春雷, 宋明义, 魏迎春. 2013. 浙中典型富硒土壤区土壤硒含量的影响因素探讨. 环境科学, 34(11): 4405–4410 [Huang C L, Song M Y, Wei Y C. 2013. Study on selenium contents of typical selenium-rich soil in the middle area of Zhejiang and its influencing factors. Environmental Science, 34(11): 4405–4410 (in Chinese with English abstract)]

Kushwaha A, Goswami L, Lee J, Sonne C, Brown R J C, Kim K H. 2022. Selenium in soil-microbe-plant systems: Sources, distribution, toxicity, tolerance, and detoxification. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 52(13): 2383–2420

Lee S H, Doolittle J J, Woodard H J. 2011. Selenite adsorption and desorption in selected South Dakota soils as a function of pH and other oxyanions. Soil Science, 176(2): 73–79

李柏良, 纪书华, 于童, 徐绍辉, 林青. 2022. 不同氧化还原条件下土壤中Cd/Zn/Cu共运移特征及数值模拟. 中国环境科学, 42(8): 3841–3848 [Li B L, Ji S H, Yu T, Xu S H, Lin Q. 2022. Characteristics and numerical simulation of the co-transport of Cd/Zn/Cu in soils under different redox potentials. China Environmental Science, 42(8): 3841–3848(in Chinese)]

李杰, 杨志强, 刘枝刚, 郑国东, 王英辉, 陈彪. 2012. 南宁市土壤硒分布特征及其影响因素探讨. 土壤学报, 49(5): 1012–1020 [Li J, Yang Z Q, Liu Z G, Zheng G D, Wang Y H, Chen B. 2012. Distribution of selenium in soils of Nanning city and its influencing factors. Acta Pedologica Sinica, 49(5): 1012–1020 (in Chinese with English abstract)]

刘道荣, 焦森. 2021. 天然富硒土壤成因分类研究及开发适宜性评价. 物探与化探, 45(5): 1157–1163 [Liu D R, Jiao S. 2021. Assessment of genetic classification and development suitability of natural selenium-rich soil. Geophysical and Geochemical Exploration, 45(5): 1157–1163 (in Chinese with English abstract)]

刘东昀, 袁永强, 仇荣亮, 王诗忠, 黄雄飞, 黄海燕. 2021. 根际促生菌 *Enterobacter sp.* EG16对小白菜生长及硒吸收的影响. 农业环境科学学报, 40(7): 1420–1431 [Liu D Y, Yuan Y Q, Qiu R L, Wang S Z, Huang X F, Huang H Y. 2021. Effect of plant growth promoting rhizobacteria Enterobacter sp. EG16 on the growth and Selenium uptake of Brassica chinensis L. Journal of Agro-Environment Science, 40(7): 1420–1431 (in Chinese with English abstract)]

刘家军, 王冠智, 汪啸, 王泽琳. 2024. 物以“硒”为贵,人倚“硒”为福. 矿物岩石地球化学通报, doi:10.3724/j.issn.1007–2802.20240031 [Liu J J, Wang G Z, Wang X, Wang Z L. 2024. ″Selenium″ is precious, and people rely on ″selenium″ as a blessing. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, doi:10.3724/j.issn.1007-2802.20240031 (in Chinese with English abstract)]

刘健, 汪一凡, 林钟扬, 潘少军. 2022. 浙江建德市耕地表层土壤硒分布、来源及生态效应. 现代地质, 36(3): 953–962 [Liu J, Wang Y F, Lin Z Y, Pan S J. 2022. Distribution, sources and ecological effects of selenium in topsoil of cultivated land in Jiande city, Zhejiang Province. Geoscience, 36(3): 953–962 (in Chinese with English abstract)]

Liu N N, Wang M, Zhou F, Zhai H, Qi M X, Liu Y, Li Y N, Zhang N C, Ma Y Z, Huang J, Ren R, Liang D L. 2021. Selenium bioavailability in soil-wheat system and its dominant influential factors: A field study in Shaanxi Province, China. The Science of the Total Environment, 770: 144664

刘永林, 赵家宇, 刘怡, 吴梅, 肖慧娴, 刘丁慧, 田兴磊. 2023. 重庆侏罗纪地层区土壤硒含量分异: 以江津和石柱地区为例. 现代地质, 37(6): 1644–1654 [Liu Y L, Zhao J Y, Liu Y, Wu M, Xiao H X, Liu D H, Tian X L.

2023. Differentiation mechanism of Se concentration in soil covering the Jurassic strata in Chongqing: Case studies from Jiangjin and Shizhu regions. Geoscience, 37(6): 1644–1654 (in Chinese with English abstract)]

马迅, 宗良纲, 诸旭东, 方勇, 胡秋辉. 2017. 江西丰城生态硒谷土壤硒有效性及其影响因素. 安全与环境学报, 17(4): 1588–1593 [Ma X, Zong L G, Zhu X D, Fang Y, Hu Q H. 2017. Effectiveness and influential factors of soil selenium in selenium valley, Fengcheng, Jiangxi. Journal of Safety and Environment, 17(4): 1588–1593 (in Chinese with English abstract)]

Nakamaru Y M, Altansuvd J. 2014. Speciation and bioavailability of selenium and antimony in non-flooded and wetland soils: A review. Chemosphere, 111: 366–371

Natasha N, Shahid M, Niazi N K, Khalid S, Murtaza B, Bibi I, Rashid M I. 2018. A critical review of selenium biogeochemical behavior in soil-plant system with an inference to human health. Environmental Pollution, 234: 915–934

瞿建国, 徐伯兴, 龚书椿. 1997. 连续浸提技术测定土壤和沉积物中硒的形态. 环境化学, 16(3): 277–283 [Qu J G, Xu B X, Gong S C. 1997. Sequential extraction techniques for determination of selenium speciation in soils and sediments. Environmental Chemistry, 16(3): 277–283 (in Chinese with English abstract)]

任海利, 高军波, 龙杰, 杨瑞东, 毕坤. 2012. 贵州开阳地区富硒地层及风化土壤地球化学特征. 地球与环境, 40(2): 161–170 [Ren H L, Gao J B, Long J, Yang R D, Bi K. 2012. Geochemical characteristics of selenium-rich strata and weathered soil from Kaiyang County, Guizhou Province. Earth and Environment, 40(2): 161–170 (in Chinese with English abstract)]

Sabatino L, La Bella S, Ntatsi G, Iapichino G, D'Anna F, De Pasquale C, Consentino B B, Rouphael Y. 2021. Selenium biofortification and grafting modulate plant performance and functional features of cherry tomato grown in a soilless system. Scientia Horticulturae, 285: 110095

Sarwar N, Akhtar M, Kamran M A, Imran M, Riaz M A, Kamran K, Hussain S. 2020. Selenium biofortification in food crops: Key mechanisms and future perspectives. Journal of Food Composition and Analysis, 93: 103615

Séby F, Potin-Gautier M, Giffaut E, Borge G, Donard O F X. 2001. A critical review of thermodynamic data for selenium species at 25℃. Chemical Geology, 171(3–4): 173–194

Tan J A, Zhu W Y, Wang W Y, Li R B, Hou S F, Wang D C, Yang L S. 2002. Selenium in soil and endemic diseases in China. The Science of the Total Environment, 284(1–3): 227–235

谭见安. 1996. 环境生命元素与克山病—生态化学地理研究. 北京: 中国医药科技出版社 [Tan J A. 1996. Environmental Life Elements and Keshan Disease: Ecochemical Geography. Beijing: China Medical Science and Technology Press (in Chinese)]

田欢. 2017. 典型富硒区岩石-土壤-植物中硒的赋存状态及环境行为研究(博士学位论文). 武汉: 中国地质大学(武汉) [Tian H. 2017. The Occurrence State and Speciation of Selenium and Its Environmental Behaviors in Rock-Soil-Plant from Typical High-Se Areas(Dissertation). China University of Geosciences, Wuhan (in Chinese with English abstract)]

Tolu J, Thiry Y, Bueno M, Jolivet C, Potin-Gautier M, Le Hécho I. 2014. Distribution and speciation of ambient selenium in contrasted soils, from mineral to organic rich. The Science of the Total Environment, 479–480: 93–101

Wang D, Dinh Q T, Anh Thu T T, Zhou F, Yang W X, Wang M K, Song W W, Liang D L. 2018. Effect of selenium-enriched organic material amendment on selenium fraction transformation and bioavailability in soil. Chemosphere, 199: 417–426

王金龙, 李杰, 欧阳鑫东, 陆康运. 2023. 广西典型煤系地层分布区土壤硒元素的分布特征与影响因素. 贵州农业科学, 51(5): 35–43 [Wang J L, Li J, Ouyang X D, Lu K Y. 2023. Distribution characteristics and influencing factors of selenium in typical coal measure strata distribution areas of Guangxi Province. Guizhou Agricultural Sciences, 51(5): 35–43 (in Chinese with English abstract)]

王思贤. 2020. 陕西紫阳下寒武统富硒黑色岩系成因和沉积环境-有机质特征和地球化学证据(硕士学位论文). 西安: 西北大学 [Wang S X. 2020. Genesis and Sedimentary Environment of Se-Rich Black Rock Series of Lower Cambrian in Ziyang, Shaanxi Province-Characteristics of Organic Matter and Geochemical Evidence(Dissertation). Xi'an: Northwest University (in Chinese with English abstract)]

王松山. 2012. 土壤中硒形态和价态及生物有效性研究(硕士学位论文). 杨凌: 西北农林科技大学 [Wang S S. 2012. Fractionation and speciations of selenium in soil and its bioavailability(Dissertation). Yangling: Northwest A&F University (in Chinese with English abstract)]

王晓丽, 张泽洲, 王张民, 陈清清, 宋佳平, 刘瑛, 尹雪斌. 2022.江西宜春市明月山地区土壤和多种作物中硒的含量及形态分布特征. 科学通报, 67(6): 511–519 [Wang X L, Zhang Z Z, Wang Z M, Chen Q Q, Song J P, Liu Y, Yin X B. 2022.Content and speciation distribution of selenium in soil and crops in Mingyue Mountain Area of Yichun City, Jiangxi Province. Chinese Science Bulletin, 67(6): 511–519(in Chinese)]

Wiesner-Reinhold M, Schreiner M, Baldermann S, Schwarz D, Hanschen F S, Kipp A P, Rowan D D, Bentley-Hewitt K L, McKenzie M J. 2017. Mechanisms of selenium enrichment and measurement in brassicaceous vegetables, and their application to human health. Frontiers in Plant Science, 8: 1365

吴科生, 车宗贤, 包兴国, 张久东, 卢秉林, 杨蕊菊. 2021. 甘肃省武山县土壤养分特征及综合肥力评价. 中国土壤与肥料, (3): 347–353 [Wu K S, Che Z X, Bao X G, Zhang J D, Lu B L, Yang R J. 2021. Distribution characteristics of soil nutrients in Wushan district in Gansu Province. Soil and Fertilizer Sciences in China, (3): 347–353 (in Chinese with English abstract)]

吴少尉, 池泉, 陈文武, 汤志勇, 金泽祥. 2004. 土壤中硒的形态连续浸提方法的研究. 土壤, 36(1): 92–95, 103 [Wu S W, Chi Q, Chen W W, Tang Z Y, Jin Z X. 2004. Sequential extraction a new procedure for selenium of different forms in soil. Soils, 36(1): 92–95, 103 (in Chinese with English abstract)]

Xiao K C, Tang J J, Chen H, Li D J, Liu Y X. 2020a. Impact of land use/land cover change on the topsoil selenium concentration and its potential bioavailability in a Karst Area of southwest China. The Science of the Total Environment, 708: 135201

Xiao K C, Lu L F, Tang J J, Chen H, Li D J, Liu Y X. 2020b. Parent material modulates land use effects on soil selenium bioavailability in a selenium-enriched region of southwest China. Geoderma, 376: 114554

肖凯琦, 徐宏根, 李毅, 郭威, 戴亮亮, 彭志刚, 巩浩, 许青阳. 2024. 湖南省龙山县耕地土壤硒含量特征及其影响因素. 环境化学, 43(2): 464–474 [Xiao K Q, Xu H G, Li Y, Guo W, Dai L L, Peng Z G, Gong H, Xu Q Y. 2024. Characteristics and influencing factors of soil se content in cultivated land in Longshan County, Hunan Province. Environmental

Chemistry, 43(2): 464–474 (in Chinese with English abstract)]
谢薇, 杨耀栋, 侯佳渝, 菅桂芹, 李国成. 2019. 天津市蓟州区土壤硒的有效性及影响因素. 环境化学, 38(10): 2306–2316 [Xie W, Yang Y D, Hou J Y, Jian G Q, Li G C. 2019. Bioavailability of selenium and its influencing factors in soil of Jizhou district, Tianjin. Environmental Chemistry, 38(10): 2306–2316 (in Chinese with English abstract)]
Xu Y F, Li Y H, Li H R, Wang L, Liao X Y, Wang J, Kong C. 2018. Effects of topography and soil properties on soil selenium distribution and bioavailability (phosphate extraction): A case study in Yongjia County, China. The Science of the Total Environment, 633: 240–248
严佳, 宗良纲, 杨旎, 姚欢, 马爱军, 何任红. 2014. 不同pH条件和P-Se交互作用对茶园土壤Se(Ⅳ)吸附行为的影响. 农业环境科学学报, 33(5): 935–942 [Yan J, Zong L G, Yang N, Yao H, Ma A J, He R H. 2014. Effects of pH and phosphate on Se(Ⅳ) adsorption by tea garden soil. Journal of Agro-Environment Science, 33(5): 935–942 (in Chinese with English abstract)]
姚凌阳, 谢淑云, 鲍征宇, 马明, 万能. 2023. 不同类型富硒土壤的生物有效硒特征. 物探与化探, 47(1): 238–246 [Yao L Y, Xie S Y, Bao Z Y, Ma M, Wan N. 2023. Characteristics of bioavailable selenium in different types of selenium-rich soils. Geophysical and Geochemical Exploration, 47(1): 238–246 (in Chinese with English abstract)]
赵小学, 王芳, 刘丹, 夏新, 姜晓旭. 2020. 沸水浴消解-原子荧光光谱法测定土壤及水系沉积物中5种元素. 理化检验-化学分册, 56(12): 1307–1312 [Zhao X X, Wang F, Liu D, Xia X, Jiang X X. 2020. AFS determination of 5 elements in soil and sediment with digestion of boiling water bath. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B (Chemical Analysis)), 56(12): 1307–1312 (in Chinese with English abstract)]
赵妍, 宗良纲, 曹丹, 张倩, 肖峻, 汪润池. 2011. 江苏省典型茶园土壤硒分布特性及其有效性研究. 农业环境科学学报, 30(12): 2467–2474 [Zhao Y, Zong L G, Cao D, Zhang Q, Xiao J, Wang R C. 2011. Distribution and availability of selenium in typical tea garden of Jiangsu Province, China. Journal of Agro-Environment Science, 30(12): 2467–2474 (in Chinese with English abstract)]
周东晓, 彭渤, 王勤, 方小红, 邬思成, 赵亚方, 刘静, 陈丹婷, 王欣, 谭长银, 万大娟. 2020. 扬子地台西缘下寒武统黑色页岩土壤元素地球化学特征. 矿物岩石地球化学通报, 39(1): 59–71 [Zhou D X, Peng B, Wang Q, Fang X H, Wu S C, Zhao Y F, Liu J, Chen D T, Wang X, Tan C Y, Wan D J. 2020. Elemental geochemical characteristics of soils derived from the lower Cambrian black shales in the western Yangtze platform, China. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 39(1): 59–71 (in Chinese with English abstract)]
周菲, 彭琴, 王敏, 薛明月, 翟辉, 刘娜娜, 王梦柯, 齐明星, 梁东丽. 2022. 土壤-植物体系中硒生物有效性评价研究进展. 科学通报, 67(6): 461–472 [Zhou F, Peng Q, Wang M, Xue M Y, Zhai H, Liu N N, Wang M K, Qi M X, Liang D L. 2022. Advances in the evaluation of selenium bioavailability in soil-plant system. Chinese Science Bulletin, 67(6): 461–472 (in Chinese with English abstract)]

（本文责任编辑：刘莹；英文审校：肖保华）

·亮点速读·

火星早期分异形成的不均一地幔和地壳结构

火星陨石主要为玄武质，年龄通常介于>44亿年和<0.2亿年之间。对火星陨石的研究显示，火星比地球更早完成吸积和核形成，它曾经是完全熔融的，经历早期撞击作用引起的地壳氧化，以及液态水和表面蚀变等过程。在缺少来自火星样品的情况下，火星陨石对于理解不同类型的岩石成因，构建地球化学和地球物理模型至关重要。在现有的火星陨石中，有两种不同的类型，即富含辉石的玄武质透辉无球粒陨石(nakhlite)和富含橄榄石的纯橄无球粒陨石(chassignites)，可能来自同源岩浆。它们具有相似的结晶(1.34±0.04 Ga)和火星表面的抛射年龄(11±1.5 Ma)，因此有可能提供火星岩浆过程的宝贵信息。一些学者认为这些陨石来自一个长期活动的岩浆系统，形成于交代地幔岩石圈的隆起过程，为亏损源区相对低程度部分熔融的产物。而另一些学者认为透辉无球粒陨石和纯橄无球粒陨石可能没有成因联系，二者与其它类型火星陨石的关系也有待进一步研究。

为了解开这一谜团，一个以Scripps海洋研究所的James Day为首的研究团队对上述两种火星陨石开展了Re-Os同位素和高亲铁元素分析，获得了Os，Ir，Ru，Pt，Pd和Re等元素的丰度数据。结果表明，透辉无球粒陨石和纯橄无球粒陨石均具有高的亲铁元素丰度和Os同位素比值，表明二者来自火星的同源岩浆。其中，透辉无球粒陨石经历了20亿年以上蚀变的高Re/Os比玄武质地壳不同程度的混染。这种玄武岩地壳不同于以艾伦山84001陨石或受撞击污染的西北非洲7034/7533陨石为代表的古代地壳。透辉无球粒陨石和没有经历地壳混染的纯橄无球粒陨石来自一个与亏损的深部地幔柱源区不同的亏损岩石圈地幔。透辉无球粒陨石和纯橄无球粒陨石的同源岩浆成因表明火星内部是分层的，包括由富含微量元素的浅层岩浆洋堆积形成的古代玄武岩地壳，被不同程度交代的地幔岩石圈，以及由地幔柱岩浆带上来的亏损微量元素的深部地幔。

以上成果发表在国际著名地学期刊***Science Advances***上：James M D D, Paquet M, Udry A, Moynie F. 2024. A heterogeneous mantle and crustal structure formed during the early differentiation of Mars. Science Advances, 10(22), eadn9830. https://www.science.org/doi/epdf/10.1126/sciadv.adn9830

（袁超 编译）