

控制土壤硒化学行为因素的探讨

侯少范 王丽珍 李德珠

王五一 谭见安

(中国科学院 地理研究所)
(国家计划委员会)

提 要: 用Jackson系统分离土壤磷的程序, 研究了我国土壤中结合态硒的含量及其控制因素。结果表明, 在酸性环境中, Fe、Al、Mn的氧化物或矿物是控制土壤硒化学行为的主要因子, Ca、Mg、K的作用不大。在碱性环境中, Ca、Mg、K的化合物或矿物是制约土壤非闭蓄性硒的主要因子, 而控制闭蓄性硒的则是Fe、Al、Mn的氧化物或矿物。P、Si不仅以络阴离子的形式参与土壤硒的固定和影响植物对硒的利用, 而且以化合物或矿物的形式影响硒在土壤中的循环。在所研究的土壤中, 未发现Cr、V、Sr、Ba、Co、Cu、Ni、Ti、Cd、Pb等与结合态硒含量在统计学上相关。

主题词: 硒 化学行为 控制因素 闭蓄性硒

控制土壤硒地球化学行为的因素很多, 可区分为化学的、物理的、物理化学和生物的等几大类。化学因素中, 以pH、Eh和Fe、Al、Mn、Si、Ca等的化合物与有机物的作用较重要。基于土壤是一个庞杂的多元体系, 影响因子多而不易控制, 因此关于控制土壤硒化学行为的研究多以模拟的方法在溶液中进行。尽管如此, 这些研究在理论上或实践中对阐明控制土壤硒化学行为都具有重要的意义, Elras'hidi等^[1]1933年曾就此作了详细的综述与评论。

笔者等提出并建立了以Jackson法系统分离土壤结合态硒的方法^[2], 研究了我国几种主要土壤7种形态硒的含量及其地理分布规律和对植物有效性的关系。本方法的特点在于对所研究的主要因子如Fe、Al、Ca、P等的分离具有特异性, 从而为直接以土壤溶液为对象阐明控制土壤硒化学行为的因素及其机制提供了有力的手段。本文用数理统计学方法论证了Jackson法所分离的结合态硒与Fe、Al、Mn、Ca、Mg、K、P、Cr、V、Si、Sr、Ba、Co、Cu、Ni、Ti、Zn、Cd、Pb等10种离子的关系, 对控制土壤硒化学行为的因素进行了探讨。

一、材料和方法

所用土壤与方去同文献^[2], 5种土壤中, 砖红壤、红壤系在酸性环境下形成的, 灰钙

土、灰漠土为在碱性环境下发育的土壤, 褐土是我国低硒带内具有代表性的土壤之一, 分布于中性到弱碱或酸性环境。实验中所用褐土采自陕西省黄龙县, 其理化性质与西北地区碱性环境下的土壤性质相类似。砖红壤、红壤和灰钙土、灰漠土依次分布于我国东南到西北部, 褐土界于两地区之间。为便于讨论, 将所研究的19个化学元素分为4组, 分别以离子总量与不同形态的硒含量作相关分析, 以阐明其相互关系, 故分析数据从略。

(1) Fe、Al、Mn 组: 这一组元素是控制土壤硒行为的主要元素, 尤其在酸性土壤中其作用极其重要, 而且作用机制及有关模拟研究报告也较多。

(2) Ca、Mg、K 组: 这3个元素对硒的控制作用在碱性环境下占有较重要的地位, 对其机制也有所报道。

(2) P、Cr、V、Si 组: 这4个元素在土壤溶液中可形成络阴离子, 其化学性质与地球化学行为均与硒有相似之处。除对P、Si与硒的关系作过一些研究而外, 其他元素文献中涉及不多。

(4) Sr、Ba、Co、Cu、Ni、Ti、Zn、Cd、Pb 组: 这些元素中大都属重金属 (Sr、Ba除外) 都可以和 Se^{2-} 形成硒化物。在理论上对这一组元素与硒的行为的关系曾有不少研究, 但就其对硒在土壤中固定、转化和生态循环中的作用而论, 因含量甚微和化合物相当稳定, 除在特殊环境下 (强还原) 一般说来其作用并不很重要。

二、结果和讨论

(一) 不同形态的硒与Fe、Al、Mn的关系

表1是5种土壤不同提取物中的硒与Fe、Al、Mn总量在统计学上的相互关系。表1表明, 本组元素对不同土壤类型的硒的控制作用是不相同的。

从5种土壤的I、II态硒与本组元素的相关分析结果来看, 其相关系数较低, 但当灰漠土不列入统计时, 其相关系数分别为0.86417和0.81386, 与Fe、Al、Mn总量接近显著正相关。这是由于在酸性土壤中Fe、Al、Mn明显高于碱性土壤, 而其溶解度却又随pH的升高而降低, 与之相反, 硒在碱性土壤中的溶解度又高于酸性土壤。综合作用的结果在统计学上导致相关系数降低。

众所周知, Fe、Al、Mn的含量有从砖红壤到灰漠土明显降低的分布规律^[2,3], 如 Fe^{+++} 的活度可因每增加一个pH单位而降低为千分之一, Fe^{++} 、 Mn^{++} , 也可降低为百分之一, 并且至pH 8以上时其活度又骤然下降^[4], 以致本组元素在灰漠土的 NH_4Cl 、 NH_4F 提取物中不能被检出, 并且产生了负的吸附, 与之相反的是硒在pH大于8的灰漠土中溶解度猛然升高, 故其溶出量很大, 从而使相关系数降低。就具体控制因子而言, 在酸性土壤溶提物中Al的含量占绝对优势>99%, Fe、Mn含量甚微乃至不能检出, 而在碱性土壤中, Al、Fe、Mn的含量又低于酸性土壤, 至灰漠土甚至出现负的吸附。由此可以判断, 酸性土壤中I、II态硒尤其是II态硒主要是由Al的化合物所控制, 也可能包括 Fe_2O_3 的胶体及颗粒状物质外表所包裹的或吸着的 Fe_2O_3 的控制作用。在碱性土壤中其作用甚微乃至不产生作用, 而提取物中的硒可能主要来源于易溶性硒的化合物如硒酸钠或部分可代换性的硒, 这可由硒在降雨量较大的

表 1 不同溶液物中的硒与Fe、Al、Mn总量的关系
The relationships between selenium and the total Fe, Al
and Mn in defferent extractants

土壤	I *** NH ₄ Cl 水溶性—Se	I NH ₄ F Al—Se	III NaOH Fe—Se	IV H ₂ SO ₄ Ca—Se	V 柠—连 Fe=Se	VI NH ₄ F Al=Se
砖红壤	$\frac{0.002^*}{72.606}$	$\frac{0.047}{1411.383}$	$\frac{0.258}{2084.951}$	$\frac{0.002}{6582.029}$	$\frac{0.048}{68403.703}$	$\frac{0.101}{8444.953}$
红壤	$\frac{0.012}{272.924}$	$\frac{0.078}{1417.675}$	$\frac{0.194}{2039.642}$	$\frac{0.013}{4457.505}$	$\frac{0.033}{15403.222}$	$\frac{0.062}{99.747}$
褐土	$\frac{0.002}{24.88}$	$\frac{0.012}{592.539}$	$\frac{0.024}{649.741}$	$\frac{0.021}{5054.734}$	$\frac{0.015}{9184.092}$	$\frac{0.002}{-67.57}$
灰钙土	$\frac{0.008}{-16.255}$	$\frac{0.012}{122.029}$	$\frac{0.018}{171.407}$	$\frac{0.025}{9450.378}$	$\frac{0.043}{9160.293}$	$\frac{0.055}{366.907}$
灰漠土	$\frac{0.022}{-0.774}$	$\frac{0.067}{-277.618}$	$\frac{0.013}{153.100}$	$\frac{0.083}{12325.929}$	$\frac{0.026}{6024.72}$	$\frac{0.051}{-67.112}$
r	0.38430 0.86417**	0.27748 0.81386**	0.96875	0.83464	0.65333	0.75656
P			<0.05	<0.05	≈<0.05	≈<0.05

溶提物中硒的含量

*: 溶提物中Fe、Al、Mn总量, 单位: μg/g干重; **: 灰漠土不列入统计时的r值

***: I、II、III、IV、V、VI分别代表硒的不同形态, 其下之分子式NH₄Cl、NH₄F、NaOH、H₂SO₄、柠—连NH₄F为提取液。水溶性—Se指溶于水中的硒, Al—Se, 代表与铝的化合物相关联的Se, Fe—Se, 代表与铁的化合物相关联的硒, Ca—Se, 代表与钙的化物相关联的Se, 上述4种形态属非闭蓄性Se, 主要分布于土壤某些固相的表面。Fe=Se, 代表与铁的化合物相关联的Se, Al=Se, 指与铝的化合物相关联的Se, 分布于铁铝氧化物、次生矿物与原生矿物的深层, 属于闭蓄性硒。非闭蓄性硒为植物可以吸收利用态的硒, 闭蓄性硒则不能为植物吸收利用。详见文献[2]。

褐土以及邻近的灰钙土(甘肃永昌崂岭)中含量很低(分别为2ppb和8ppb)而得到证实。

Ⅲ态硒与本组元素呈显著正相关, 而其作用强度在酸性土壤中远大于碱性土壤, 但起主导作用的因子是Fe⁺⁺⁺而不是Al。这是因为Fe⁺⁺⁺对硒的亲合力大于Al⁺⁺⁺, 而土壤中硒的浓度实际上又远低于Fe⁺⁺⁺, 因此Fe⁺⁺⁺首先与硒产生沉淀并仍能在溶液中保持一定的浓度。而在NaOH溶提物中, Al的含量占绝对优势是由于土壤中Al的含量大于Fe^[2,3]以及Al⁺⁺⁺的溶度积大于Fe⁺⁺⁺所致[5]。

IV态硒与本组元素的关系在统计学上表明呈显著正相关, 但硒的含量呈砖红壤<红壤<褐土<灰钙土<灰漠土的顺序, 且其绝对硒含量在酸性土壤中大大低于碱性土壤, 显然这与Fe、Al在酸性土壤中是控制硒的主要因素的事实相悖。实际上根据Jackson法的原理, 这一

部分硒是与Ca相关联的。在酸性土壤中，因为Ca、Mg、K的溶解度很高，由于淋溶作用而使Ca、Mg、K几乎淋失殆尽，因此与之相关联的硒含量非常低，在砖红壤中仅2ppb，红壤中也只有13ppb。而碱性土壤则是富集Ca、Mg、K的土壤类型，因而与之相关联的硒含量也非常高，如灰漠土Ⅳ态硒的含量分别是砖红壤、红壤的41.5倍和6.4倍，即使低硒带内的褐土，其Ⅳ态硒也远高于酸性环境中的土壤。Ⅳ态硒与Ca、Mg、K总量的关系见表2。表2表明，这一部分硒含量与Ca、Mg、K总量接近显著正相关。硒与Ca、Mg、K在浸提物的含量灰漠土>灰钙土>褐土>红壤>砖红壤。Ca、Mg、K与硒的相关系数分别为0.7692、0.5823、0.9332，而以K、Ca与硒的相关性最强，这不仅与Ca、Mg、K在土壤中的分布规律相符，也与方法本身的特异性相一致。因此可以推断，控制碱性土壤中Ⅳ态硒的主要因子是Ca、Mg、K，但由于Fe、Al、Mn在0.5N的H₂SO₄溶液中也有一部分被溶解，故推断本组元素对控制碱性土壤硒的行为也起到一定的作用^[2,7]。至于提取物中出现了较多的Fe、Al、Mn，这可能是由于在用0.5N H₂SO₄提取Ca-Se以前，经长达17小时用NaOH提取，使暴露在土壤固相外部的Fe、Al、Mn很容易与H₂SO₄发生作用所致。

表 2 Ⅳ态硒与Ca、Mg、K总溶提量的关系
The relationships between the Ⅳ species of selenium
and the total extracted Ca,Mg and K

砖红壤	红壤	褐土	灰钙土	灰漠土
$\frac{0.002^{\circ}}{60.28}$	$\frac{0.013}{117.272}$	$\frac{0.021}{1870.945}$	$\frac{0.025}{36685.164}$	$\frac{0.083}{36911.894}$

r = 0.73789 p ≈ < 0.05
* 横线上为Se的含量，下为Ca、Mg、K总量，单位同表1。下同。

关于Ⅴ、Ⅵ态硒与Fe、Al、Mn提取总量的关系，由表1可见均接近显著正相关，其中Ⅴ态硒与Fe、Al、Mn含量的相关系数分别为0.6550、0.6148和0.6047，Ⅳ态硒与它们的相关系数相应为0.7499、0.7672和0.7377。这部分硒从分类上讲属于闭蓄性硒，与Ⅰ—Ⅳ硒不同的是它们不能为植物所利用，约占土壤总硒量的20%（其中灰钙土较高约为46%）左右，它和残余态的硒形成土壤硒的潜在供给源。不同的是这一部分硒与Fe、Al、Mn等结合较紧密，但又不像残余态硒那样分布于Fe、Al、Mn矿物的晶格中，而是分布于这些氧化物或次生矿物等的内层，其形成与来源较复杂，不管在那一类土壤中，Ⅴ、Ⅵ两种形态的硒均由Fe、Al、Mn所控制。

(二) (4) (3) 组元素与不同形态硒的关系

如上所述，除(2)组元素与Ca相关联的Ⅳ态硒有密切的相关而外，Ca、Mg、K对其它形态的硒的控制作用不大或基本无控制作用。(3)组元素中，P是以不同价态的共存络阴离子的形式在土壤溶液平衡过程中与硒产生平衡效应的，其作用方式可以是竞争性吸附、解吸或代换，P的某些矿物和肥料也是土壤硒的供给源，因而P也是控制土壤硒转化和可利用

性的重要影响因子。在Jackson分离系统中^[2]，P的含量与Ⅰ、Ⅱ态硒呈弱负相关，由于水溶性P与硒和植物的可利用性之间在不同土壤中其含量变幅甚大，也不成直线关系，根据所研究的5种土壤的分析数据，尚难以对Ⅰ态硒与P的关系作出定性或定量的评价或解释。Ⅱ态硒含量的评价或解释。Ⅱ态硒含量与P的关系类似于Ⅰ态硒。但Ⅱ—Ⅵ态硒的含量与P的关系均呈接近显著或显著正相关，这证明了硒的土壤化学行为与P的行为相类似。从量的关系来看，Ⅰ、Ⅱ态硒溶提物中P的含量占总溶提量的比例很低，而硒所占的百分比高于P，说明土壤在固定硒与P时，由于P与Fe、Al、Mn的亲合系数与结合能均大于硒，因而首先被固定并分布于土壤固相较深的部位。Ⅲ—Ⅵ态硒与P呈接近显著或显著正相关，证实了这种作用的客观真实性。

硒与Si的相互作用与P的情况相似，但其亲合力小于 PO_4 而 Se^{2-} ，它在土壤中以游离态或无定形 SiO_2 的氧化物或粘土矿物的形式与硒发生作用^[6]。实验中仅见Ⅰ态和Ⅵ态硒与Si呈显著正相关，与Ⅴ态硒接近显著正相关（表3），表明Si一方面可以络阴离子的形式在土壤溶液中与硒共存，当以较大比例出现时，将影响土壤固相相对硒的固定或植物的吸收利用，另一方面也以Si氧化物或矿物的形式保留硒，但其作用要小于Fe、Al等，因此在Jackson系统分离过程中经一系列溶剂溶提以后方被溶出。

（三）（4）组元素与不同形态硒的关系

从理论上或者是实验中都可说明本组元素与硒固定转化有密切的关系，但它们都是以硒化物（ Se^{2-} 或 HSe^- ）的形式出现的，一般而论其化合物都非常稳定（Sr、Ba除外），并且与硒的反应常发生在特殊环境条件下，如强还原性环境中。加之其含量甚微，通常在土壤硒循环过程中的作用与其他组的元素相比要小的多^[1]。

表 3 Ⅰ、Ⅳ、Ⅴ态硒与Si的关系
The relationships the Ⅰ, Ⅳ, Ⅴ species of selenium and Si

	砖红壤	红壤	褐土	灰钙土	灰漠土	r
						P
Ⅰ态硒与Si的关系	$\frac{0.002}{84.95}$	$\frac{0.012}{108.55}$	$\frac{0.002}{74.95}$	$\frac{0.008}{133.3}$	$\frac{0.022}{186.075}$	$\frac{0.9293}{<0.05}$
Ⅳ态硒与Si的关系	$\frac{0.002}{2267.925}$	$\frac{0.013}{1570.8}$	$\frac{0.021}{1652.88}$	$\frac{0.025}{6523.0}$	$\frac{0.083}{9616.75}$	$\frac{0.8764}{<0.05}$
Ⅴ态硒与Si的关系	$\frac{0.048}{591.675}$	$\frac{0.033}{365.05}$	$\frac{0.015}{886.41}$	$\frac{0.013}{728.03}$	$\frac{0.02}{69.55}$	$\frac{0.6028}{\approx <0.05}$

* $\frac{\text{溶提物中Se的含量}}{\text{溶提物中Si的含量}}$ ，下同。

综上所述，控制我国几种主要土壤硒的因子，自东南沿海湿润半湿润酸性环境至西北半干旱干旱碱性环境呈现有规律的变化，前者以Fe、Al、Mn的氧化物及其相应的矿物为主，后者以Ca、Mg、K的化合物及其相应的矿物为主，P、Si以络阴离子的形式在土壤溶液中与硒

共存，不仅影响硒的固定也可能影响植物对硒的吸收利用，P、Si同时也以氧化物或矿物的形式参与硒的固定。我国低硒带土壤中可利用态的硒主要为Ca、Mg、K等的化合物或其矿物所控制（东北地区除外），这一特征对阐明其成因可能有指导意义。

三、结 论

1. Fe、Al、Mn的氧化物及其矿物是控制我国酸性土壤硒的主要因子，Ca、Mg、K的化合物及其相应矿物是控制碱性土壤非闭蓄性硒的主导因子，而闭蓄性硒则主要由Fe、Al、Mn的氧化物及其相应矿物所控制。

2. P、Si不仅以络阴离子的形式参与土壤硒的固定和影响植物对硒的吸收利用，并且以化合物或矿物的形式参与硒的循环，未见Cr、V与不同形态硒在统计学上有相关。

3. 实验中未见Sr、Ba、Co、Cu、Ni、Ti、Cd、Pb等重金属（Sr、Ba为碱土金属）与所研究的几种形态的硒在统计学上的相关关系，这可能是所用方法不适合这些元素的分离。

4. 我国低硒带土壤中（东北地区除外）非闭蓄性硒主要由Ca、Mg、K等的化合物或其相应矿物所控制，这一特征对阐明其成因具有指导意义。

参 考 文 献

- 〔1〕 Elrashidi, M.A., et al, Chemical Equilibria of selenium in soils: A Theoretical development, Soil Sci, 1987, 144 (2) .141.
- 〔2〕 侯少范等. 我国土壤中结合态硒的含量和分布规律. 地理研究, 1990, 9 (4) .
- 〔3〕 中国科学院南京土壤研究所主编. 中国土壤, 北京: 科学出版社, 1978, 376—390.
- 〔4〕 中国农业科学院土壤肥料研究所编译. 农业中的微量元素. 北京: 农业出版社, 1984, 5—42, 61—108.
- 〔5〕 袁可能等译, (F.E贝尔主编). 土壤化学. 北京: 科学出版社, 1959, 133-149.
- 〔6〕 John, M.K., et al., Selenium adsorption by New Zealand soils. N.Z.J. Agric. Res., 1976, 19, 143.
- 〔7〕 蒋柏藩等译, (M.L.杰克逊著). 土壤化学分析. 北京: 科学出版社, 1964, II-xix.

THE STUDY OF THE CONTROLLING FACTORS OF SELENIUM CHEMICAL BEHAVIOUR IN SOIL

Hou Shaofan Wang Lizhen Li Dezhu
Wang Wuyi Tom Jianan

(Institute of Geography, Chinese Academy of Sciences and State
Planning Commission of the People's Republic of China)

Subject terms: selenium, chemical behaviour, controlling factors,
enveloped selenium

Abstract

The content and controlling factors of association forms of selenium in soil have been studied in the major soils in China by Jackson's procedure separating soil phosphonous. The results show that in acid conditions, the oxides or minerals of Fe, Al, Mn are main factors controlling selenium chemical behaviour in soils, and the action of Ca, Mg, K is not significant. But in alkaline condition, the compounds or minerals of Ca, Mg, K are main factors controlling unenveloped selenium in soil, with the oxides minerals of Fe, Al, Mn controlling the enveloped selenium. P, Si not only take part in the selenium fixation in soil and affect the selenium utilization by plant in complex anion, but also affect the selenium cycle in soil in the form of compounds and minerals. The statistic correlation between association selenium and other elements such as Cr, V, Sr, Ba, Co, Cu, Ni was not found in all the studied soils.