DOI:10.13870/j.cnki.stbcxb.2024.03.036
任白琳,麻万诸,章明奎.黑色岩系成壤过程中镉和硒的形态转变与迁移特征[J].水土保持学报,2024,38(3):391-399.
REN Bailin, MA Wanzhu, ZHANG Mingkui. Transformation of chemical forms and migration characteristics of cadmium and seleninm during soil formation in black rock series[J]. Journal of Soil and Water Conservation,2024,38(3):391-399.

黑色岩系成壤过程中镉和硒的形态转变与迁移特征

任白琳[1], 麻万诸[2], 章明奎[1]
(1.浙江大学环境与资源学院,杭州 310058;2.浙江省农业科学院数字农业研究所,杭州 310021)

摘　要:[**目的**]黑色岩系含有高量的镉和硒,为明确其在风化成土过程中,岩石镉和硒的形态转变和释放对周围生态环境产生影响。[**方法**]在浙西北寒武统荷塘组地层的黑色岩系分布区,通过沿地形不同部位(丘陵上坡、丘陵中坡、丘陵下坡、丘间谷底和河谷阶地)采集土壤剖面分层土样,探讨黑色岩系风化成土及其风化物迁移过程中镉和硒的数量与形态转变规律。[**结果**]从母岩经母质到土壤,土壤总镉和总硒均呈下降趋势。黑色岩系风化物镉和硒损失随沿丘陵坡地向下迁移搬运距离增加而增加,其中,由坡积物演变为洪积物的过程中,镉和硒的损失大于由残积物演变为坡积物的损失。从风化物中流失的镉和硒以流水扩散方式对下游河流冲积物发育表土镉和硒含量产生影响,但影响程度随距离增加而减小。随着风化物搬运距离增加和土壤的演变,发生碳酸盐结合态镉和残留态镉向水溶性镉、交换性镉、有机质结合态镉、氧化物结合态镉转变,残留态硒逐渐活化转变为交换性硒、有机质结合态硒、氧化物结合态硒。土壤水溶性镉、交换性镉(硒)、有机质结合态镉(硒)呈现向地表增加的趋势;硒的有机富集及表土富集现象比镉更为明显。[**结论**]黑色岩系风化不仅可通过残留方式直接影响其分布区土壤镉与硒的含量,也可通过流水扩散方式影响周边地区土壤镉和硒的含量。

关键词:黑色岩系;风化;土壤发育;镉;硒;化学形态;消长;环境效应
中图分类号:S151.9;X131.3　　**文献标识码:**A　　**文章编号:**1009-2242-(2024)03-0391-09

Transformation of Chemical Forms and Migration Characteristics of Cadmium and Selenium During Soil Formation in Black Rock Series

REN Bailin[1], MA Wanzhu[2], ZHANG Mingkui[1]
(1. *College of Environmental and Resource Sciences*, *Zhejiang University*, *Hangzhou* 310058, *China*;
2. *Institute of Digital Agriculture*, *Zhejiang Academy of Agricultural Sciences*, *Hangzhou* 310021, *China*)

Abstract: [**Objective**] Black rock series contain high amounts of cadmium (Cd) and selenium (Se). During weathering and soil formation on the rocks, the chemical form transformation and release of Cd and Se from the rocks can have an impact on the surrounding ecological environment. [**Methods**] In this study, a black rock series distribution area of Hetang formation of the Lower Cambrian was selected in northwest Zhejiang. By collecting horizonal soil samples from soil profiles along different parts of the terrain (hill upslope, hill middle slope, hill downslope, inter hill valley bottom and valley terrace), the quantity and chemical form transformation patterns of Cd and Se during the process of weathering soil formation and weathering material migration of the black rock series were discussed. [**Results**] The results showed that total Cd and total Se in the soil decreased from parent rock to soil. The loss of Cd and Se in the weathered matter of black rock series increased with the increasing of transportation distance along the hilly slope, and the loss of Cd and Se in the process of evolution from slope deposit to diluvium was greater than that from residual to slope deposit. The Cd and Se lost from the weathered materials could affect the contents of Cd and Se in the topsoil derived from the alluvial of the downstream river in the way of water diffusion, but the degree of influence decreased with

收稿日期:2023-12-10　　**修回日期:**2024-01-08　　**录用日期:**2024-02-22　　**网络首发日期(**www.cnki.net**):**2024-04-26
资助项目:国家自然科学基金项目(41977001,41571207)
第一作者:任白琳(1998—),女,湖北襄阳人,硕士研究生,主要从事土壤发生分类与土壤质量管理研究。E-mail:blren@zju.edu.cn
通信作者:章明奎(1964—),男,浙江绍兴人,教授,博士,博士生导师,主要从事土壤发生分类与土壤质量管理研究。E-mail:mkzhang@zju.edu.cn

the increasing of distance. With the increasing of the transportation distance of weathered materials and the evolution of soil, the transformation of carbonate bound Cd and residual Cd to water-soluble Cd, exchangeable Cd, organic matter bound Cd and oxide bound Cd occurred. The residual Se gradually activated and transformed into exchangeable Se, organic matter bound Se and oxide bound Se. The results also showed that soil water-soluble Cd, exchangeable Cd (Se) and organic matter bound Cd (Se) showed an increasing trend toward the surface. The organic enrichment and topsoil enrichment of Se were more obvious than those of Cd. [**Conclusion**] The results indicated that the weathering of black rock series could not only directly affect the contents of soil Cd and Se in their distribution area through residue, but also affect the contents of soil Cd and Se in the surrounding areas through water diffusion.

Keywords: black rock series; weathering; soil development; Cd; Se; chemical form; growth and decline; environmental effect

Received:2023-12-10 **Revised**:2024-01-08 **Accepted**:2024-02-22 **Online**(www.cnki.net):2024-04-26

黑色岩系是含有较多有机碳及硫化物的暗灰—黑色的硅岩、碳酸盐岩、泥质岩及其相应变质岩石等的总称,在全球分布较为广泛,我国主要分布在南方地区[1-3]。黑色岩系作为特殊岩层,其成因受到地质学家的关注。据大地构造学、岩相古地理学及古生物学等多方面的研究[4],黑色岩系主要形成于水体能量较低、缺氧的海湾沉积环境,是以生物遗体为主的富有机碳沉积的结果,富含丰富的成矿元素,但富集元素的种类及其含量与母岩岩性、风化程度等因素有关[5-6]。韩国黑色页岩风化土壤,其镉富集高达 5.7 mg/kg,硒浓度高达 72.6 mg/kg,远高于世界岩石的平均镉、硒含量[7]。芬兰 Talvivaara 地区[8]、美国肯塔基地区[9]及中国陕南[10]、湘西[3]、遵义[11]、浙江北部[1]等地的黑色岩系分布区均出现土壤重金属和硒明显富集,其上生长的植物重金属和硒含量较高的现象;已有报道[2,6,12]表明,黑色岩系分布区水稻籽实中镉含量超标严重。另有研究[13-14]表明,黑色岩系形成的土壤中硒可在一定程度上减弱镉的危害,因此,岩石风化产物在地表的迁移及成壤过程中,镉与硒的动态变化可能改变黑色岩系分布区土壤重金属对生态环境的影响。尽管黑色岩系发育土壤的高镉、高硒地质高背景特征已得到众多研究的肯定,并明确其上形成土壤中重金属主要来自成土母质本身[7,15-16],但至今,对黑色岩系在风化成壤过程中镉和硒含量及其形态如何转变、风化产物在地表迁移过程中镉和硒如何释放、消长了解较少,对其土壤生物地球化学循环的认识不足,而对此的了解有助于理解黑色岩系分布区镉和硒的生物有效性的变化及其环境风险[17-18]。为此,在浙西北下寒武统荷塘组地层的黑色岩系分布区,通过地形系列土壤剖面分层样的采集与分析,探讨由黑色岩系风化成土及风化物迁移程中镉和硒的数量与形态转变规律。

1 材料与方法

1.1 土样的采集

研究区位于浙西北开化县某一下寒武统荷塘组地层分布区。地处中亚热带丘陵地区,属季风气候,多年平均气温 16.6 ℃,年平均降水量 1 830.8 mm。研究区由下寒武统荷塘组地层丘陵及其间沟谷地和附近的河谷小平原构成(图 1),该地层的黑色岩系为硅质岩。丘陵海拔高度为 115～200 m,成土母质上坡黑色硅质岩风化的残积物和坡积物;丘间谷地为黑色硅质岩风化坡积物的再积物(洪积物);谷地出口河谷阶地为河流冲积物,其物质主要来源于上游非黑色硅质岩风化物,但受研究区黑色硅质岩风化的影响。根据地形的差异,设置 6 类土壤剖面,分别位于为丘陵上坡、丘陵中坡、丘陵下坡、丘间谷底、河谷阶地 1 和河谷阶地 2(其中,河谷阶地 1 和河谷阶地 2 分布于下游方向,但河谷阶地 2 与研究丘陵距离大于河谷阶地 1),剖面点的基本情况见表 1。每类剖面各设置 3 个重复剖面,根据土壤发生层分别采集 2～4 层分层土样。

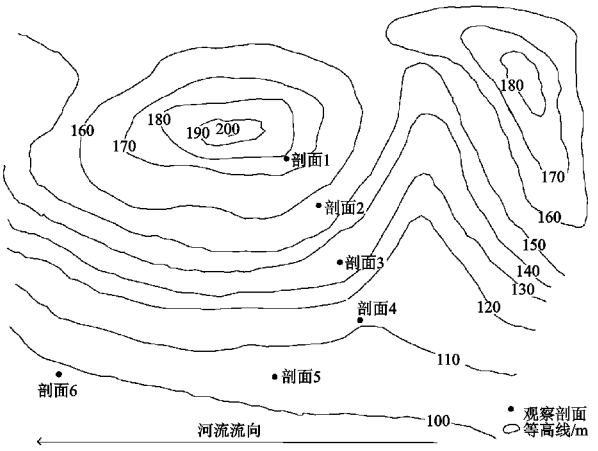

图 1 观察点分布示意

Fig. 1 Schematic diagram of observation point distribution

表 1　研究区地形系列土壤剖面设置情况

Table 1　Setting of soil profiles of topographic series in the study area

剖面编号	地形部位	海拔/m	坡度/(°)	母质类型	土壤类型	距离上坡相对距离/m	利用方式
1	上坡	175	35	残积物	粗骨土	0	林地
2	中坡	150	20	坡积物	黄红壤	45	林地
3	下坡	135	10	坡积物	黄红壤	70	林地
4	沟谷	120	5	洪积物	潮土	125	旱地
5	阶地 1	105	<5	冲积物	潮土	280	旱地
6	阶地 2	100	<5	冲积物	潮土	600	旱地

1.2　分析方法

采集的土壤样品完全风干后,去除植物根系和凋落物,混匀后进行研磨,分别过 18,100 目土筛,用于土壤分析。岩石样品用球磨机粉碎至 100 目用于分析。样品中镉用 HNO_3-HClO_4-HCl 混合酸消化[19],石墨炉—原子吸收光谱法测定;土壤硒采用硝酸—高氯酸消煮、氢化物发生原子吸收光谱法测定。土壤有机质、pH、黏粒含量用常规方法[20]测定。土壤镉的化学形态采用 Amacher 的分组方法[19]测定,共分为水溶性、交换态、碳酸盐结合态、氧化物结合态、有机质结合态和残余态 6 种组分,顺次用去离子水(提取 1 h)、0.01 mol/L $Mg(NO_3)_2$(提取 1 h)、1 mol/L NaOAc(pH=5,提取 5 h)、0.2 mol/L 草酸铵+0.2 mol/L 草酸+0.1 mol/L 抗环血酸(pH=3.3),(提取 0.5 h)和 30% H_2O_2(pH=2,提取 2 h)提取水溶性、交换态、碳酸盐结合态、氧化物结合态、有机结合态,残留态镉用 HNO_3-HClO_4-HCl 混合酸消化。各形态镉提取的回收率(各形态镉含量之和与总镉的比率)为 95.77%～103.42%,平均为 98.14%。土壤硒形态采用 Tessier 等 6 步法[21]分组,分别采用氯化镁提取交换态(1 mol/L $MgCl_2$,提取 1 h),醋酸钠提取碳酸盐态(pH=5, 1 mol/L NaOAc,提取 8 h),焦磷酸钠提取腐殖酸结合态(0.1 mol/L NaOH−0.1 mol/L $Na_4P_2O_7$,提取 0.5 h),盐酸羟胺提取铁锰氧化物结合态(0.04 mol/L 盐酸羟胺,提取 4 h),双氧水提取强有机质结合态(30% H_2O_2, 提取 2 h),硝酸—高氯酸消化法提取残留态;提取液中硒采用荧光分光光度计法测定。各形态硒提取的回收率(各形态硒含量之和与总硒的比率)为 91.56%～96.14%,平均为 94.87%。分析结果以 3 个重复样品的平均值表示。

2　结果与分析

2.1　黑色岩系成壤过程中土壤性质的变化

剖面 1 形成于黑色岩系残积母质,因长期遭受侵蚀影响,其风化较弱,土层浅薄,剖面构型为 A(表土层)—C(母质层)—D(基岩),代表黑色岩系风化的初级阶段;剖面 2 和剖面 3 形成于黑色岩系的坡积物,其物质来源为上坡的黑色岩系风化物,其剖面构型为 A—B(淀积层)—C,土体较厚,代表研究区正常土壤,其中,坡积物的搬运距离剖面 3 大于剖面 2;剖面 4 形成于黑色岩系风化物的再积物(洪积物),由于经过一定距离的搬运,其性状与原风化物发生较大的变化;剖面 5 和剖面 6 形成于上游的河流冲积物,其物质组成与以上黑色岩系无直接联系,但受黑色岩系风化物一定的影响,其对剖面 5 的影响程度大于剖面 6。

由表 2 可知,从剖面 1 至剖面 3,风化作用与成土作用呈增强趋势,主要表现为土体厚度增加,土层分化更明显,土壤 pH 下降,黏粒、氧化铁和有机质积累明显增加。同一剖面,土壤由深层至表层呈砾石含量、砂粒含量减少,黏粒、氧化铁、有机质含量增多,pH 下降的变化规律。以上结果表明,越接近地表,母质风化越明显,成土作用越显著。剖面 4 的性状与上述 3 个剖面差异较大,其黏粒和氧化铁含量明显提高,砾石含量显著下降,与黑色岩系风化物选择性迁移(迁移的主要为细颗粒物质)形成洪积物有关。剖面 5 和剖面 6 的土壤 pH 高于剖面 4,其氧化铁含量较剖面 4 低。

2.2　黑色岩系成壤过程中土壤总镉和总硒的变化

由表 3、表 4 可知,剖面 1 从母岩(D)经母质(C)至土壤(A),土壤总镉和总硒均呈下降趋势。与母岩相比,母质和土壤中含镉量分别下降 5.12%,12.40%,含硒量分别下降 11.83%,19.35%,说明由岩石经母质到土壤的风化成土过程中,岩石中的镉和硒逐渐释放并流失。从剖面 1 至剖面 3,土壤总镉和总硒呈明显的下降趋势(表 3、表 4),与剖面 1 表土相比,剖面 2 和剖面 3 表土的含镉量分别下降 13.23%,31.38%,含硒量分别下降 16.00%,29.33%,说明在流水作用下,黑色岩系风化物沿丘陵坡地向下迁移形成坡积物的过程中也发生明显的镉和硒损失。在剖面 2 和剖面 3 中,镉与硒垂直分布上也存在差异,镉含量从母质至表土降低,为 C 层>B 层>A 层;硒含量均以母质最高,但 A 层硒含量一般高于 B 层,可能是其上生长植物的生物富集结果。

剖面4土壤的总镉和总硒含量进一步降低，且下降幅度明显大于从剖面1到剖面3的变化。与剖面3相比，剖面4的A、B1、B2和C层土壤镉含量分别下降58.30%，60.58%，72.62%，80.12%，土壤硒含量分别下降15.09%，20.41%，39.71%，41.10%，说明风化物搬运距离越长，土壤镉和硒损失越明显。

剖面5和剖面6土壤总镉和总硒含量明显低于以上4个剖面的土壤，呈现出由下至上增加的变化规律，表现出与以上4个剖面不同的分布特征，表明2个剖面土壤的镉和硒并不直接来源于黑色岩系。但与黑色岩系分布区较近的剖面5表层土壤的镉含量高于离黑色岩系较远的剖面6及2个剖面表层土壤镉与硒明显高于低层土壤，说明分布于黑色岩系附近阶地上的土壤可能也受黑色岩系风化物的影响。

表2 供试土壤基本性状

Table 2 Basic properties of the tested soil

剖面编号	地形部位	发生层	土层深度/cm	pH	砾石/%	细土组成/%			有机质/(g·kg^{-1})	氧化铁/(g·kg^{-1})
						砂粒	粉砂	黏粒		
1	上坡	A	0—25	6.04	47	52	34	14	17.22	8.52
		C	25—50	6.28	79	63	30	7	5.66	6.54
		D	50—100	6.55	—	—	—	—	3.52	3.25
2	中坡	A	0—20	5.63	32	47	35	18	20.23	10.24
		B	20—45	6.08	28	51	33	16	12.14	11.21
		C	45—80	6.17	82	59	31	10	6.33	5.64
3	下坡	A	0—20	5.12	28	42	39	19	23.66	12.54
		B1	20—40	5.71	21	34	44	22	13.12	14.65
		B2	40—65	5.83	25	47	36	17	10.41	13.98
		C	65—100	6.03	81	61	31	8	5.14	6.59
4	沟谷	A	0—20	5.03	14	35	42	23	23.53	15.64
		B1	20—50	5.11	11	33	41	26	15.28	16.52
		B2	50—85	5.08	14	38	41	21	5.67	17.32
		C	85—110	5.82	57	54	33	13	5.14	10.25
5	阶地1	A	0—20	5.58	14	32	50	18	22.68	13.97
		B1	20—40	5.76	23	41	37	22	13.66	12.78
		B2	40—75	6.14	26	37	44	19	7.24	13.24
		C	75—110	6.28	41	52	36	12	3.66	10.25
6	阶地2	A	0—20	5.79	12	34	43	23	27.64	15.24
		B1	20—65	6.11	19	39	41	20	16.83	13.64
		B2	65—80	6.23	24	42	39	19	7.96	13.87
		C	80—110	6.64	37	48	39	13	3.59	11.01

2.3 黑色岩系成壤过程中土壤镉化学形态的变化

由表3各剖面不同土层6种形态的镉含量可知，黑色岩系母岩(D层)中镉的形态主要为碳酸盐结合态和残留态镉，占总镉的平均比例分别高达29.87%，57.17%(图2)；此外，母岩(D层)中还含有少量的交换态镉、有机结合态镉和氧化物结合态镉，占总镉的比例为3.24%～5.47%；母岩中基本无水溶性镉。从剖面1各土层中镉形态的分析结果可知，从母岩至母质到土壤，水溶性镉、交换性镉、有机质结合态镉、氧化物结合态镉逐渐增加，碳酸盐结合态镉和残留态镉逐渐下降，表明在黑色岩系风化初期发生碳酸盐结合态镉和残留态镉向水溶性镉、交换性镉、有机质结合态镉、氧化物结合态镉的转变(表3)。从剖面1至剖面2，3，随着风化物的迁移及土壤的进一步发育，水溶性镉、交换性镉、氧化物结合态镉呈增加趋势，有机质结合态镉呈先增加后下降趋势，而碳酸盐结合态镉和残留态镉呈持续下降趋势。从剖面2，3至剖面4，所有形态的镉均因总镉的下降呈下降趋势(表3)。同样，与总镉的变化相同，剖面5，6中各形态镉含量均低于以上剖面2，3，4(表3)。

由图2可知，从剖面1至剖面4，随着矿物的风化及风化物质的搬运距离增加，水溶性镉、交换性镉、有机质结合态镉、氧化物结合态镉占总镉的比例逐渐增加。相应地，碳酸盐结合态镉和残留态镉占总镉的比例逐渐下降。与以上黑色岩系发育土壤比较，发育于河流冲积物的剖面5，6具较低的水溶性镉、交换性镉的比例和较高的残留态镉的比例。总体上，土壤水溶性镉、交换性镉、有机质结合态镉占总镉的比例呈现向地表增加的趋势；碳酸盐结合态镉、残留态镉占总镉的比例一般随剖面深度增加而增加(图2)。

表 3　不同地形部位土壤剖面中各形态镉的含量及其变化

Table 3　Contents and changes of various forms of Cd in soil profiles at different topographic positions

剖面编号	地形部位	发生层	采样深度/cm	总 Cd/(mg·kg^{-1})	水溶性 Cd/(μg·kg^{-1})	交换态 Cd/(μg·kg^{-1})	碳酸盐结合态 Cd/(μg·kg^{-1})	有机结合态 Cd/(μg·kg^{-1})	氧化物结合态 Cd/(μg·kg^{-1})	残留态 Cd/(μg·kg^{-1})
1	上坡	A	0—25	3.25±0.15bA	9.10±1.15aC	477.43±21.33aB	440.05±24.67cA	458.90±31.25aA	320.78±14.58aB	1 543.75±45.69c
		C	25—50	3.52±0.12ab	4.58±0.54b	397.06±18.54b	657.18±27.54b	332.29±21.54b	238.30±15.33b	1 890.59±54.21b
		D	50—100	3.71±0.13a	0±0c	202.94±16.65c	1 108.18±41.66a	120.20±11.32c	157.68±9.87c	2 121.01±58.97a
2	中坡	A	0—20	2.82±0.11cB	10.72±1.34aC	466.43±22.14aB	268.46±18.54cB	494.63±24.65aA	373.37±14.25bA	1 206.40±32.54c
		B	20—45	3.02±0.09b	8.76±1.42b	410.12±15.32b	418.87±24.51b	309.25±24.54b	459.95±16.33a	1 413.06±29.87b
		C	45—80	3.44±0.14a	6.54±0.65c	294.81±11.35c	686.97±33.98a	195.39±12.65c	396.29±14.57b	1 860.01±31.58a
3	下坡	A	0—20	2.23±0.08cC	27.65±3.25aA	629.98±29.41aA	125.77±11.54dC	406.75±24.51aB	394.26±14.33cA	645.59±19.98c
		B1	20—40	2.74±0.11b	16.17±2.14b	661.71±24.67a	179.47±10.46c	361.95±18.54b	493.47±13.98b	1 027.23±32.54b
		B2	40—65	2.63±0.07b	11.31±1.18c	537.05±23.18b	229.86±12.54b	269.31±15.64c	532.58±21.54a	1 049.90±24.56b
		C	65—100	3.22±0.13a	10.30±1.02c	426.33±15.64c	368.69±16.55a	211.55±11.32d	564.79±21.35a	1 638.34±37.54a
4	沟谷	A	0—20	0.93±0.06bD	20.83±3.11aB	228.22±12.41aC	19.90±3.24cE	187.95±9.87aC	183.30±11.69aC	289.79±18.65c
		B1	20—50	1.08±0.07a	18.04±1.54a	230.48±11.98a	67.50±2.98a	180.80±12.54a	188.24±8.65a	394.96±24.52a
		B2	50—85	0.72±0.05c	9.58±2.13b	162.64±13.24b	54.14±3.54b	73.80±6.98b	117.00±9.24b	302.84±23.45bc
		C	85—110	0.64±0.04c	4.86±0.69c	112.52±8.65c	55.74±2.98b	52.74±5.74c	89.40±5.26c	324.74±27.58b
5	阶地 1	A	0—20	0.63±0.04aE	3.40±0.44aD	124.17±7.98aD	41.08±3.66aD	96.01±6.97aD	83.41±6.98aD	281.93±21.54a
		B1	20—40	0.48±0.03b	1.30±0.24b	97.06±8.97b	38.30±4.12a	64.61±9.14b	40.99±4.35b	237.74±23.65b
		B2	40—75	0.31±0.05c	0.68±0.13c	45.42±5.64c	19.38±1.98b	29.67±4.25c	31.71±2.59c	183.15±17.54c
		C	75—110	0.33±0.04c	0.63±0.11c	28.12±3.22d	37.13±2.14a	21.95±3.66c	32.57±2.78c	209.62±20.15bc
6	阶地 2	A	0—20	0.46±0.03aF	1.93±0.21aE	70.93±2.14aE	39.28±2.11bD	88.92±3.98aD	70.29±3.69aE	188.65±14.65b
		B1	20—65	0.32±0.03b	0.93±0.17b	41.18±3.66b	22.34±1.78d	43.42±2.89b	43.33±4.21b	168.80±12.59c
		B2	65—80	0.28±0.02b	0.62±0.11c	31.47±2.98c	31.47±1.65c	21.39±3.14c	28.31±3.11c	166.74±14.65c
		C	80—110	0.33±0.04b	0.59±0.13c	21.75±3.14d	44.68±2.14a	18.78±2.62c	28.84±2.54c	215.36±9.89a

注:同列不同小写字母表示同一样地不同土层间差异显著;同行不同大写字母表示 A 层不同样地间差异显著($p<0.05$)。下同。

表 4　不同地形部位土壤剖面中各形态硒的含量及其分布

Table 4　Content and distribution of various forms of Se in soil profiles at different topographic positions

剖面编号	地形部位	发生层	采样深度/cm	总 Se/(mg·kg^{-1})	水溶性 Se/(μg·kg^{-1})	交换态 Se/(μg·kg^{-1})	碳酸盐结合态 Se/(μg·kg^{-1})	有机结合态 Se/(μg·kg^{-1})	氧化物结合态 Se/(μg·kg^{-1})	残留态 Se/(μg·kg^{-1})
1	上坡	A	0—25	0.75±0.09bA	49.35±6.24aA	14.85±2.14bA	84.08±8.98aA	181.05±16.54aA	9.23±1.68bB	411.45±14.65cA
		C	25—50	0.82±0.07ab	59.45±5.14a	16.56±1.87b	5.50±1.41b	128.25±11.32b	29.03±3.24a	510.86±19.54b
		D	50—100	0.93±0.10a	1.30±0.17b	42.22±2.43a	0.02±0.01c	86.03±8.97c	2.33±0.45c	783.99±19.65a
2	中坡	A	0—20	0.63±0.05bA	35.66±4.54aB	10.40±1.05bB	5.44±0.65aB	135.14±10.24aB	12.47±1.14bA	340.26±14.65bB
		B	20—45	0.59±0.04b	39.77±3.12a	11.03±1.65b	4.47±0.42a	107.56±6.35b	26.26±1.65a	339.01±10.32b
		C	45—80	0.75±0.08a	17.40±3.24b	15.90±1.45a	1.14±0.32b	79.88±4.65c	9.08±0.87c	578.70±17.54a
3	下坡	A	0—20	0.53±0.03bB	26.55±2.26abC	2.81±0.45cD	4.84±0.65aB	140.66±8.74aB	13.99±1.24bA	249.31±14.65cC
		B1	20—40	0.49±0.02b	30.58±3.14a	3.14±0.38c	4.17±0.34a	91.39±6.35b	29.25±1.45a	268.77±12.45c
		B2	40—65	0.68±0.04a	24.82±2.05b	7.75±0.42b	2.29±0.28b	76.98±5.24c	27.27±1.65a	480.49±15.64b
		C	65—100	0.73±0.05a	26.20±2.16ab	11.24±0.87a	1.37±0.11c	63.15±2.34d	12.70±1.05b	578.45±17.54a
4	沟谷	A	0—20	0.45±0.03aC	14.63±1.14bD	2.84±0.38dD	2.95±0.32aC	123.93±9.74aC	13.37±1.25bA	204.62±10.14cD
		B1	20—50	0.39±0.04b	16.19±1.54a	3.32±0.29c	2.47±0.28b	76.21±5.24b	25.58±1.65a	209.27±8.65c
		B2	50—85	0.41±0.03ab	14.02±1.33b	4.02±0.54b	1.59±0.31c	42.31±2.36c	23.41±1.45a	279.83±10.66b
		C	85—110	0.43±0.04a	13.85±1.64b	5.68±0.66a	0.63±0.17d	28.04±3.01d	5.68±0.56c	357.24±15.69a
5	阶地 1	A	0—20	0.28±0.02aD	3.78±0.65aE	3.47±0.42bC	0.71±0.12aD	71.15±4.98aD	4.68±0.56bC	144.45±8.54cF
		B1	20—40	0.22±0.03b	2.16±0.45b	3.56±0.38b	0.27±0.06b	38.63±1.98b	8.82±1.02a	139.24±9.87c
		B2	40—75	0.27±0.02a	2.75±0.39b	4.62±0.29a	0.23±0.04b	27.86±2.66c	8.56±0.87a	203.96±11.24a
		C	75—110	0.19±0.02b	1.03±0.29c	3.48±0.34b	0.03±0.01c	12.50±1.34d	0.78±0.19c	166.04±8.79b
6	阶地 2	A	0—20	0.31±0.04aD	3.47±0.42aE	2.91±0.29dD	0.51±0.08aE	68.63±2.14aD	3.84±0.65cC	185.72±11.38bE
		B1	20—65	0.23±0.02b	1.70±0.14b	3.50±0.34c	0.16±0.03b	23.81±1.01b	13.75±1.25a	165.30±8.74c
		B2	65—80	0.26±0.03ab	1.46±0.09b	4.06±0.33b	0.08±0.02c	19.37±1.25c	10.74±1.04b	209.72±12.24a
		C	80—110	0.24±0.02b	0.91±0.07c	4.66±0.42a	0.03±0.01d	11.09±1.01d	1.39±0.32d	214.15±11.02a

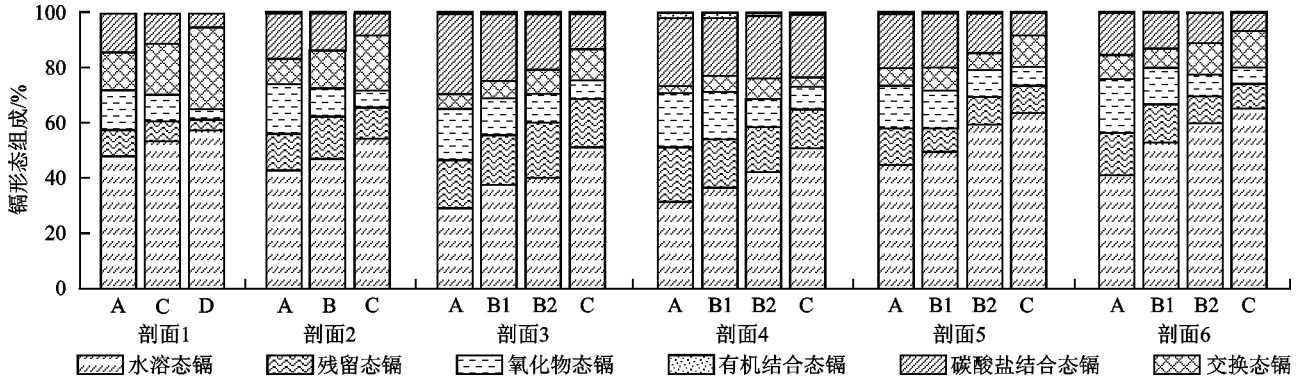

图 2 不同地形部位土壤剖面中各形态镉的组成

Fig. 2 Composition of various forms of Cd in soil profiles at different topographic positions

2.4 黑色岩系成壤过程中土壤硒化学形态的变化

由表 4 各剖面分层土壤中 6 种形态硒含量可知，黑色岩系基岩(D 层)中主要为残留态硒，其占总硒的平均比例高达 84.30%(表 6)；其次为强有机态硒和碳酸盐结合态硒，分别占总硒的 9.25%，4.54%；此外，基岩(D 层)中也有少量的氧化物结合态硒和交换态硒(图 3)，但基岩中基本无腐殖质结合硒(占 0.02%)。剖面 1 的硒形态分析结果可知，从母岩至母质到土壤，腐殖质结合硒和强有机结合态硒逐渐增加，交换性硒、氧化物结合态硒呈先增加后下降趋势，相应地碳酸盐结合态硒和残留态硒逐渐下降，表明在黑色岩系风化初期发生残留态硒逐渐活化向交换性硒、有机质结合态硒、氧化物结合态硒的转变(表 4)。从剖面 1 至剖面 2，3，随着风化物的迁移及土壤的风化发育，除氧化物结合态硒呈增加外，其他形态的硒均呈下降趋势，并以碳酸盐结合态硒和腐殖质结合态硒的下降最为明显。同样，从剖面 2，3 至剖面 4，除氧化物结合态硒增加外，其他形态的硒均呈下降趋势，并以碳酸盐结合态硒和腐殖质结合态硒的下降最为明显。与总硒的变化相同，剖面 5，6 的各形态硒均低于以上剖面 2，3，4。

各形态硒占总硒的比例变化与各形态硒绝对量的变化有所差异(图 3)。从剖面 1 至剖面 4，随着矿物的风化及风化物质的搬运距离增加，交换性硒、碳酸盐结合态硒和残留态硒占总硒的比例下降，而腐殖质结合硒、强有机态结合态硒和氧化物结合态硒占总硒的比例增加。与以上黑色岩系发育土壤比较，发育于河流冲积物的剖面 5，6 具较低的交换性硒的比例和较高的残留态硒的比例，显示出其硒主要来源于母质(河流冲积物)的特征。总体上，土壤交换性硒、腐殖质结合硒、强有机态结合态硒呈向地表增加的趋势，碳酸盐结合态硒、残留态硒一般随深度增加而增加。

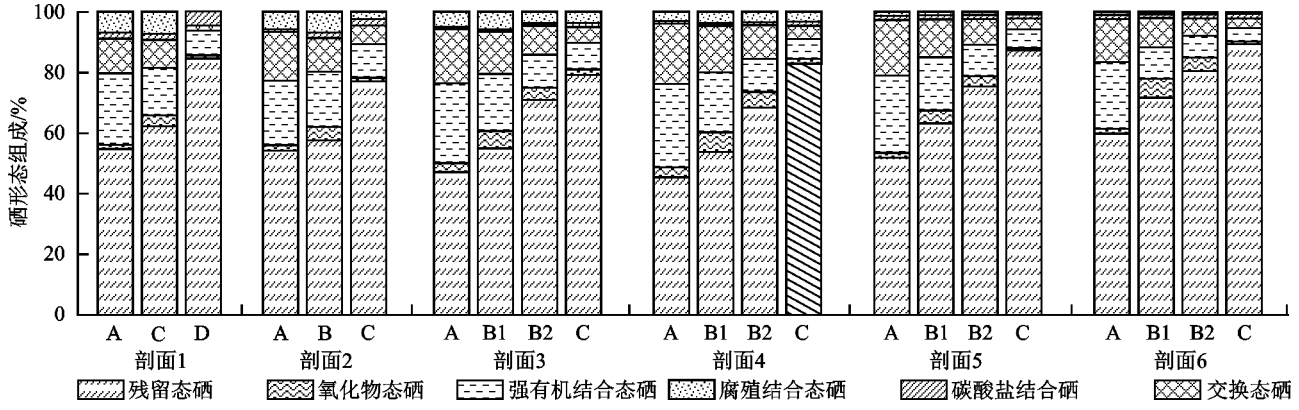

图 3 不同地形部位剖面中各形态硒的组成

Fig. 3 Composition of various forms of Se in soil profiles at different topographic positions

2.5 各形态镉、硒含量与土壤性状的关系

由表 5 所有土层中各形态镉、硒含量与土壤性状间的关系可知，用于相关分析的土壤性状包括 pH、黏粒含量、有机质含量和氧化铁含量。其中，pH 可随土壤风化、脱盐基过程逐渐下降，从而影响土壤中元素的化学形态；黏粒和氧化铁是岩石风化的产物，随岩石风化及土壤发育逐渐增加；有机质主要是地上植物长期生长以枯枝落叶返回给土壤的结果。由表 4 表明，土壤总镉、总硒与黏粒、氧化铁含量呈负相关，受有机质、pH 影响不明显，说明随着岩石风化及土壤发育，土壤中总镉、总硒呈下降趋势。水溶性镉随土壤 pH 的下降而增加，随有机质的积累而下降。交换态镉、硒受土壤性状影响不明显。碳酸盐结合态镉、硒与黏粒、氧化铁呈负相关，表明随着岩石的风化

及土壤发育,碳酸盐结合态镉、硒逐渐下降,且土壤 pH 的下降可降低土壤中碳酸盐结合态镉、硒含量。有机结合态镉含量及腐殖质结合态硒受土壤性状影响较小,但强有机结合态硒含量随土壤有机质积累而增加。氧化物结合态镉、氧化物结合态硒受土壤性状的影响不明显。残留态镉、残留态硒与黏粒、氧化铁呈负相关,表明随着岩石的风化及土壤发育,残留态镉、硒呈逐渐下降趋势。

表 5　土壤中各形态镉、硒含量与性状的相关性

Table 5　Correlation between contents of various forms of Cd and Se and soilcharacteristics

性状	总 Cd	水溶性	交换态	碳酸盐结合态	有机结合态	氧化物结合态	残留态	性状	总 Se	交换态	碳酸盐结合态	腐殖质结合态	强有机结合态	氧化物结合态	残留态
pH	0.119 0	−0.611 5*	−0.182 9	0.329 1	−0.157 7	−0.055 3	0.259 8	pH	−0.010 0	−0.026 8	0.400 8*	0.070 4	−0.346 0	−0.308 0	0.228 4
黏粒	−0.502 4*	0.187 8	−0.168 2	−0.666 9*	−0.164 2	−0.295 1	−0.624 6*	黏粒	−0.511 4*	−0.381 2	−0.724 9*	−0.141 1	−0.037 3	0.152 7	−0.702 1*
有机质	−0.109 3	0.481 1*	0.214 5	−0.329 8	0.346 0	0.066 6	−0.245 3	有机质	−0.174 5	0.070 3	−0.364 5	0.176 6	0.480 0*	0.013 7	−0.450 6*
氧化铁	−0.683 1*	0.181 3	−0.217 9	−0.833 4*	−0.256 2	−0.298 7	−0.795 0*	氧化铁	−0.682 6*	−0.283 8	−0.796 5*	−0.187 7	−0.220 9	0.287 7	−0.794 8*

注:* 表示 $p<0.05$;* * 表示 $p<0.01$。

3　讨 论

岩石出露地表后,因环境发生变化可发生岩石的风化作用。岩石在地表环境下发生的风化作用主要有物理风化、化学风化和生物学风化[22]。本研究区位于亚热带湿润地区,气温较高,降水量丰富,物理风化和化学风化明显[23]。研究区黑色岩系涉及的硅质岩属于沉积物,是由胶结物胶结而成,在其风化初期因其中胶结物质逐渐溶解,沉积物细颗粒逐渐释放并转变为土壤。同时,因原生矿物风化转变为次生矿物,土壤中粗颗粒逐渐向细颗粒转变。表 2 中从母岩经母质至土壤的转变过程中,细颗粒的增加、砾石的减少与上述过程有关。表 2 中不同剖面间土壤游离氧化铁的差异表明,在风化成土过程中不仅存在胶结物溶解、细颗粒释放的风化过程,也存在矿物蚀变、氧化铁释放的过程。同时,在土壤演变过程中发生明显酸化(表 2),证明矿物分解、盐基物质释放与淋失的存在。显然,风化物搬运和土壤发育过程中发生的碳酸盐结合态镉、残留态镉向水溶性镉、交换性镉、氧化物结合态镉的转变及残留态硒逐渐活化向交换性硒、氧化物结合态硒的转变与以上风化成土作用有关。其中,胶结物的溶解、细颗粒的释放促进残留态镉、硒的释放,岩石土壤的风化导致的土壤酸化,促进碳酸盐结合态镉和硒的减少,而风化产生的氧化铁促进氧化物结合态镉、硒的形成和增加,土壤形成过程中生物作用导致的有机物质的积累大大促进有机结合态镉、硒的形成。

由于矿物中镉、硒的释放,土壤镉和硒的生物活性逐渐增加。一旦它们从岩石中释放,部分可溶于水中,而研究区降水丰富,在雨季可形成明显的地表径流,因此,长时间的地表径流可携带数量可观的镉与硒从上游土壤中流失进入下游土壤中,从而增加下游表层土壤中镉和硒的含量。来自黑色岩系分布区的径流在迁移过程中可与来于其他区域径流混合,稀释其中的镉和硒,因此,随着迁移距离的增加,其对下游土壤的影响逐渐减弱。由于研究丘陵坡度较大,岩石风化产生镉和硒除通过溶解损失外,也可以泥砂方式随地表径流向坡下及谷地迁移。其中,搬运距离较近的在坡下形成坡积物,搬运距离较远的形成洪积物,以固体方式迁移的物质在迁移过程中镉和硒可持续不断地被水溶出,因此,随着搬运距离的增加,土壤中镉和硒持续下降,对下游土壤的影响逐渐减弱。

表层土壤酸化明显,镉的溶解度较高,同时硒、镉可被植物吸收,最终以枯叶、死根方式回归土壤,因此,土壤水溶性镉、交换性镉(硒)、有机质结合态镉(硒)呈向地表增加趋势;而硒的有机富集及表土富集现象比镉更为明显,可能与硒是一种重要的生命元素有关[24-25],其具有比镉更高的生物富集能力。也表明土壤中水溶性和交换性镉含量增加常常与土壤酸化同步,可能与黑色岩系因富含硫化物易发生酸化有关。因此,黑色岩系出露地表后,土壤酸化可明显提高镉的生物有效性,增加环境风险,已被一些研究[6-7,12]所证实。

4　结 论

(1)黑色岩系风化不仅可通过残留方式直接影响其分布区土壤镉与硒的含量,也可通过流水扩散方式影响周边地区土壤镉和硒的含量,且影响程度随距离的增加而减小。

(2)从母岩经母质至土壤及由残积物至坡积物到洪积物,土壤总镉和总硒均发生持续下降,其中,由坡积物演变为洪积物的过程中,镉和硒的损失大于由残积物演变为坡积物的损失。

(3)随着风化物搬运距离的增加和土壤的演变,发生碳酸盐结合态镉和残留态镉向水溶性镉、交换性镉、有机质结合态镉和氧化物结合态镉转变,残留态硒逐渐活化转变为交换性硒、有机质结合态硒和氧化物结合态硒。

(4)土壤水溶性镉、交换性镉(硒)、有机质结合态镉(硒)呈向地表增加的趋势,且硒的有机富集及表土

富集现象比镉更为明显。

参考文献：

[1] 白佳灵，冯志刚，马强，等.湘西北黑色泥灰岩风化剖面重金属富集的地球化学机制[J].地球与环境，2019，47(4)：436-447.
BAI J L，FENG Z G，MA Q，et al. Geochemical mechanism for the enrichment of heavy metals in a weathering profile of blackmarlstone in the northwestern Hunan province，China[J].Earth and Environment，2019，47(4)：436-447.

[2] 刘意章，肖唐付，熊燕，等.西南高镉地质背景区农田土壤与农作物的重金属富集特征[J].环境科学，2019，40(6)：2877-2884.
LIU Y Z，XIAO T F，XIONG Y，et al. Accumulation of heavy metals in agricultural soils and crops from an area with a high geochemical background of cadmium，southwestern China[J].Environmental Science，2019，40(6)：2877-2884.

[3] 程军，程礼军.重庆城口地区下寒武统黑色岩系重金属富集特征及其生态环境效应[J].地球与环境，2012，40(1)：93-99.
CHENG J，CHENG L J. The concentrations of heavy metals in the lower Cambrian black rock series in Chengkou district，Chongqing and their environmental effects[J].Earth and Environment，2012，40(1)：93-99.

[4] 钱建民，刘崇民，杜红东，等.浙江省下寒武统荷塘组黑色页岩系地球化学特征[J].物探与化探，2009，33(4)：395-399.
QIAN J M，LIU C M，DU H D，et al. Geochemical characteristics of black shales in lower Cambrian Hetang formation，Zhejiang province[J].Geophysical and Geochemical Exploration，2009，33(4)：395-399.

[5] 王兴富，顾秉谦.贵州地区下寒武统黑色岩系区“多元素”富集矿层分析及土壤重金属污染研究进展[J].贵州科学，2016，34(5)：63-68.
WANG X F，GU B Q. Research progress of polymetallic deposit and soil heavy metal pollution in Lower Cambrian black rock area in Guizhou[J]. Guizhou Science，2016，34(5)：63-68.

[6] 赵万伏，宋垠先，管冬兴，等.典型黑色岩系分布区土壤重金属污染与生物有效性研究[J]. 农业环境科学学报，2018，37(7)：1332-1341.
ZHAO W F，SONG Y X，GUAN D X，et al. Pollution status and bioavailability of heavy metals in soils of a typical black shale area[J].Journal of Agro-Environment Science，2018，37(7)：1332-1341.

[7] SHIN I，KIM S，SHIN D. Mineralogy and sulfur isotope compositions of the uraniferous black slates in the Ogcheon Metamorphic Belt，South Korea[J].Journal of Geochemical Exploration，2016，169：1-12.

[8] LOUKOLA-RUSKEENIEMI K，LAHTINEN H. Multiphase evolution in the black-shale-hosted Ni-Cu-Zn-Co deposit at Talvivaara，Finland[J]. Ore Geology Reviews，2013，52：85-99.

[9] DU Y J，LUO K L，NI R X，et al. Selenium and hazardous elements distribution in plant-soil-water system and human health risk assessment of Lower Cambrian，southern Shaanxi，China[J].Environmental Geochemistry and Health，2018，40(5)：2049-2069.

[10] 周东晓，彭渤，王勤，等.扬子地台西缘下寒武统黑色页岩土壤元素地球化学特征[J].矿物岩石地球化学通报，2020，39(1)：59-71.
ZHOU D X，PENG B，WANG Q，et al. Elemental geochemical characteristics of soils derived from the lower Cambrian black shales in the western Yangtze platform，China[J]. Bulletin of Mineralogy，Petrology and Geochemistry，2020，39(1)：59-71.

[11] 张迪，周明忠，熊康宁，等.遵义松林 Ni-Mo 矿区土壤 Cu、Zn 污染及农作物健康风险评价[J].地球与环境，2018，46(6)：581-589.
ZHANG D，ZHOU M Z，XIONG K N，et al. Risk assessment of copper and zinc in soils and crops around the Ni-Mo mining area of songlin，Zunyi，China[J]. Earth and Environment，2018，46(6)：581-589.

[12] ZHANG S，XU Y F，WU M J，et al. Geogenic enrichment of potentially toxic metals in agricultural soils derived from black shale in northwest Zhejiang，China：Pathways to and risks from associated crops[J].Ecotoxicology and Environmental Safety，2021，215：e112102.

[13] 宋明义.浙西地区下寒武统黑色岩系中硒与重金属的表生地球化学及环境效应[D].合肥：合肥工业大学，2009.
SONG M Y. Supergenic geochemistry and environmental effects of selenium and heavy metals in the lower Cambrian black series of Western Zhejiang province，China[D]. Hefei：Hefei University of Technology，2009.

[14] 宋明义，冯雪外，周涛发，等.浙江典型富硒区硒与重金属的形态分析[J].现代地质，2008，22(6)：960-965，979.
SONG M Y，FENG X W，ZHOU T F，et al. Chemical species of heavy metals andselenium in representative Se-rich area，Zhejiang province[J].Geoscience，2008，22(6)：960-965，979.

[15] LIU Y Z，XIAO T F，PERKINS R B，et al. Geogenic cadmium pollution and potential health risks，with emphasis on black shale[J].Journal of Geochemical Exploration，2017，176：42-49.

[16] TUTTLE M L，BREIT G N，GOLDHABER M B. Weathering of the new albany shale，kentucky：II. Redistribution of minor and trace elements[J].Applied Geochemistry，2009，24(8)：1565-1578.

[17] 简中华,宋金秋,曲颖,等.浙中某县 Cd 元素地球化学特征及生态效应[J].地球与环境,2013,41(6):618-624.
JIAN Z H, SONG J Q, QU Y, et al. Geochemical characteristics of element Cd and its ecological effect from a county, central Zhejiang[J]. Earth and Environment, 2013,41(6):618-624.

[18] 刘道荣,周漪.浙西水田土壤镉形态与有效性研究[J].物探与化探,2020,44(5):1239-1244.
LIU D R, ZHOU Y. Speciation characteristics and bioavailability of cadmium in paddy soils, western Zhejiang province[J].Geophysical and Geochemical Exploration, 2020,44(5):1239-1244.

[19] SPARK D L. Methods of soil analysis, Part 3: Chemical methods[M].Madison: SSSA and ASA,1996:703-919.

[20] 中国科学院南京土壤研究所.土壤理化分析[M].上海:上海科学技术出版社,1978.
Institution of Soil Science, Chinese Acdemy of Sciences. Soil physicochemical analysis[M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers,1978.

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

[22] 章明奎.土壤地理学与土壤调查技术[M].北京:中国农业科学技术出版社,2011.
ZHANG M K. Classification, geography and investigation technologies of soils[M].Beijing: China Agricultural Sciences and Technology Press,2011.

[23] 徐颖菲,张耿苗,张丽君,等.亚热带不同母岩成壤过程中金属元素的迁移和积累特点[J].浙江农业学报,2019,31(12):2064-2072.
XU Y F, ZHANG G M, ZHANG L J, et al. Migration and accumulation of metal elements during formation of soils derived from different parent rocks in subtropical zone[J].Acta Agriculturae Zhejiangensis,2019,31(12):2064-2072.

[24] 姚林波,高振敏,龙洪波.分散元素硒的地球化学循环及其富集作用[J].地质地球化学,1999,27(3):62-67.
YAO L B, GAO Z M, LONG H B. Despersed element selenium: Its geochemical cycle and enrichment[J].Geology-Geochemistry,1999,27(3):62-67.

[25] 刘小明,李泽琴,沈松.土壤中硒的生物可利用性研究进展[J].江西农业学报,2012,24(9):120-123.
LIU X M, LI Z Q, SHEN S. Research progress in bioavailability ofselenium in soil[J].Acta Agriculturae Jiangxi,2012,24(9):120-123.

(上接第 390 页)

[17] BÜNEMANN E K, BONGIORNO G, BAI Z G, et al. Soil quality: A critical review[J].Soil Biology and Biochemistry,2018,120:105-125.

[18] FANG W, ZHONG X M, PENG X H, et al. Soil quality mediates the corn yield in a thin-layer mollisol in northeast China[J].Land,2023,12(6):e1187.

[19] MAHMOOD S, NUNES M R, KANE D A, et al. Soil health explains the yield-stabilizing effects of soil organic matter under drought[J].Soil and Environmental Health,2023,1(4):e100048.

[20] QIAN Y Q, YANG X F, ZHANG Z B, et al. Estimating the permeability of soils under different tillage practices and cropping systems: Roles of the three percolating pore radii derived from X-ray CT[J].Soil and Tillage Research,2024,235:e105903.

[21] LIN L, DE PUE J, VIVANCO A K M, et al. Visual assessment of soil structural quality across soil textures and compaction levels-Part I: Examination of intact soil cores[J].Geoderma,2022,426:e116099.

[22] 史东梅,金慧芳,蒋光毅.土壤侵蚀对坡耕地耕层质量退化作用及其评价趋势展望[J].农业工程学报,2019,35(18):118-126.
SHI D M, JIN H F, JIANG G Y. Degradation effect of soil erosion on tillage-layer quality of slope farmland and its evaluation trend[J].Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering,2019,35(18):118-126.

[23] 韩晓增,邹文秀.我国东北黑土地保护与肥力提升的成效与建议[J].中国科学院院刊,2018,33(2):206-212.
HAN X Z, ZOU W X. Effects and suggestions of black soil protection and soil fertility increase in northeast China[J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2018,33(2):206-212.

[24] 许文旭,杨献坤,崔斌,等.东北黑土区典型坡耕地土层厚度及退化程度分析[J].中国水土保持科学,2021,19(3):28-36.
XU W X, YANG X K, CUI B, et al. Analysis of the soil thickness and the degradation degree of the typical slope farmland in the black soil region of northeast China[J].Science of Soil and Water Conservation,2021,19(3):28-36.

[25] 童莉莎.侵蚀—沉积环境下土壤有机碳动态变化及其对无机碳的影响[D].武汉:华中农业大学,2023.
TONG L S. Dynamic changes of soil organic carbon and its effect on inorganic carbon under erosion-sedimentation environment[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University,2023.