

doi: 10. 11720/wtyht. 2022. 1242

侯进凯,宋延斌,朱瑞祯,等. 洛阳市伊川县鸦岭镇—汝阳县小店镇一带表层土壤硒形态研究[J]. 物探与化探,2022,46(2):511-517. <http://doi.org/10.11720/wtyht.2022.1242>

doi: 10. 11720/wtyht. 2022. 1242

Hou J K, Song Y B, Zhu R Z, et al. Selenium speciation in surface soil in Yaling Town, Yichuan County—Xiaodian Town, Ruyang County in Luoyang City [J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2022, 46(2): 511-517. <http://doi.org/10.11720/wtyht.2022.1242>

洛阳市伊川县鸦岭镇—汝阳县小店镇一带 表层土壤硒形态研究

侯进凯^{1,2}, 宋延斌^{1,2}, 朱瑞祯^{1,2}, 莘丰培^{1,2}, 周建川^{1,2}, 鲁富兰^{1,2}, 姚婕^{1,2}

(1. 河南省地质矿产勘查开发局 第一地质矿产调查院, 河南 洛阳 471023; 2. 河南省金银多金属成矿系列与深部预测重点实验室, 河南 洛阳 471023)

摘要:以洛阳市伊川县鸦岭镇—汝阳县小店镇一带土壤为研究对象,通过表层土壤样品的采集和分析,研究了土壤中硒的形态特征及其影响因素。结果表明,研究区表层土壤中硒的赋存形态以腐殖酸态、残渣态和强有机态为主,水溶态硒和离子交换态硒之和仅占总硒的 2.70%,具有水溶态硒含量水平较低,而有机态硒占总硒比例显著高的特征。土壤总硒含量、酸碱度、有机质含量及土壤类型均对土壤中硒的赋存形态有影响。碱性环境土壤中硒有效态量占总硒比例明显高于中性和酸性环境土壤;土壤中硒有效态量随着土壤 pH 值升高而呈增加趋势。土壤中有有机质含量对有机态硒影响最显著,而对有效态硒影响不明显。不同土壤类型中,水溶态硒和离子交换态硒之和占总硒比例表现为红黏土>水稻土>褐土>粗骨土>潮土>砂浆黑土。

关键词: 洛阳市; 表层土壤; 硒形态; 影响因素

中图分类号: P632

文献标识码: A

文章编号: 1000-8918(2022)02-0511-07

0 引言

硒(Se)是人体必需的一种微量营养元素^[1-4]。硒摄入量过低或过高都会引起植物和人体的不适^[5-7]。研究表明,硒缺乏(<40 μg/d)、硒充足(约 110 μg/d)和硒毒害剂量(>400 μg/d)间的差异比较小^[8-10]。食物链中硒主要来源于土壤,人体饮食补硒的最佳途径是摄入植物体内的硒^[11-12]。植物吸收利用土壤中硒的多少,不仅取决于土壤总硒含量的多少,更与土壤中硒的赋存形态密切相关^[13-17]。土壤中硒形态通常可分为化学价态和浸提形态两种分类方式^[18-20],其中连续浸提技术对硒形态的分类是现今最常用的硒形态分类方法,一般分为水溶态、离子交换态、碳酸盐态、腐殖酸态(弱有机态)、铁锰氧化物态、强有机态、残渣态等^[21-24],能被生物直接利用的硒主要为水溶态和离子交换态硒^[25-29],也有

文献用水溶态、离子交换态、碳酸盐态硒之和来衡量有效态硒的高低^[30]。因此,从生物可利用性方面考虑,研究硒在土壤中的赋存形态更具现实意义。

2018~2020 年,洛阳市通过实施“洛阳市硒资源详查”项目,在洛阳市伊川县、汝阳县、孟津县等地区圈出富硒土地 29 万余亩,为洛阳市富硒产业发展打下了良好的基础。笔者以洛阳市伊川县鸦岭镇—汝阳县小店镇一带为研究区,对土壤中硒的赋存形态及其影响因素进行研究,以期为洛阳市科学开发利用富硒土地资源提供理论依据。

1 研究区概况

研究区位于洛阳市南部的伊川县和汝阳县境内(图 1),包括伊川县鸦岭镇、水寨镇、平等乡、白沙乡、白元乡、鸣皋镇、葛寨乡和汝阳县蔡店镇、内埠乡、陶营乡、小店镇的部分或全部区域,地理坐标东

收稿日期: 2021-04-27; 修回日期: 2021-08-18

基金项目: 洛阳市硒资源详查项目(洛公交易采购[2018]053 号)

第一作者: 侯进凯(1978-),男,河南滑县人,硕士,主要从事生态地球化学、地质矿产等方面的工作。Email:420974022@qq.com

经 112°15'37"~112°37'33", 北纬 34°09'16"~34°28'21", 面积 578 km²。区内以平原和丘陵地貌为主, 海拔在 220~394 m, 有大面积第四系冲积物、坡积物覆盖, 局部出露新近系大安组 and 洛阳组地层。该区气候属暖温带大陆性季风气候区, 年平均气温 15 ℃,

年均降雨量 650 mm。伊河自南西向北东穿过研究区。土壤类型以褐土、潮土、红黏土和粗骨土为主 (图 1)。土地利用类型主要为旱地和水浇地, 以发展农业为主。

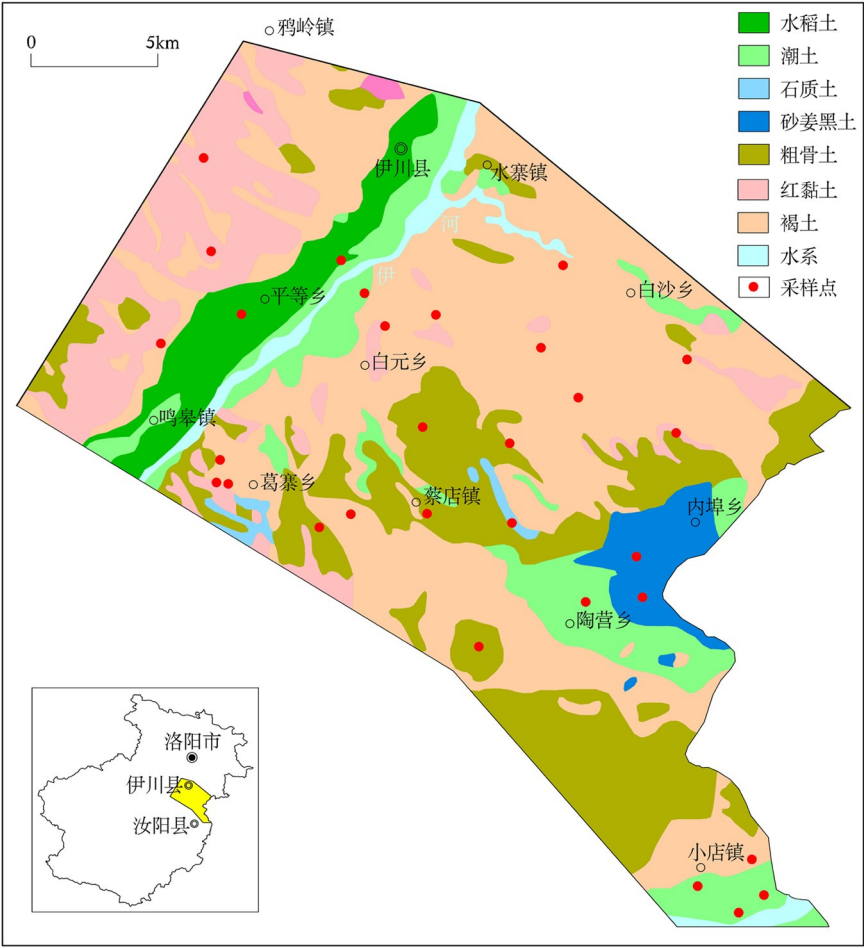


图 1 研究区土壤类型和采样点位
Fig. 1 Soil type map and sampling plot map in the study area

2 材料与方法

2.1 样品采集与加工

样品主要在耕地中采集。用一点多坑法采样, 1 个主样点+4 个子样点。以采样点中心为主样点, 根据采样地块形状确定子样点的位置。采样地块为长方形时, 采用“S”形布设子样点; 采样地块近似正方形时, 采用“X”形布设子样点。子样点与主样点在同一土地利用类型地块内, 距主样点距离 20~30 m。采样时垂直采集地表至 20 cm 深的土柱, 上下均匀采集, 去除样品中的动、植物残体和砾石、砖块、肥料团块等杂物。各样点等量混合组成 1 件样品, 原始

样质量不低于 1 500 g。样品自然风干后, 压碎全部通过 20 目孔径尼龙筛, 称重后混匀、缩分送样。样品数量 30 件 (图 1)。

2.2 样品分析

样品分析由华北有色地质勘查局燕郊中心实验室承担。总硒测定方法为原子荧光光谱法 (AFS), 有机质测定方法为容量法, pH 值测定方法为 pH 计电极法 (ISE)。各形态硒提取与测定方法如下:
水溶态: 称取 100 目样品 2.500 0 g 于 250 mL 聚乙烯烧杯中, 加蒸馏水 25 mL, 超声提取 30 min, 离心分离, 清液经 0.45 μm 滤膜过滤, 原子荧光光谱法 (AFS) 测定。残渣经水洗后, 弃去水相留下残渣。
离子交换态: 向残渣中加入 25 mL 氯化镁溶液,

摇匀,超声提取 30 min,离心分离,清液待测,残渣经水洗后,弃去水相留下残渣。取 10 mL 清液,加 5 mL 盐酸,定容至 25 mL,摇匀,原子荧光光谱法(AFS)测定。

碳酸盐态:向残渣中加入 25 mL 醋酸钠溶液,摇匀,超声提取 60 min,离心分离,清液待测,残渣经水洗后,弃去水相留下残渣。取 10 mL 清液,加 5 mL 盐酸,定容至 25 mL,摇匀,原子荧光光谱法(AFS)测定。

腐殖酸态:向残渣中加入 50 mL 焦磷酸钠溶液,摇匀,超声提取 40 min,放置 2 h 后离心分离,清液待测,残渣经水洗后,弃去水相留下残渣。取 25 mL 清液于 50 mL 烧杯中,加 15 mL 硝酸、3mL 高氯酸,加热至高氯酸白烟冒尽取下,加 5 mL (1+1) HCl 溶解盐类,定容至 25 mL,摇匀,原子荧光光谱法(AFS)测定。

铁锰氧化物态:向残渣中加入 50 mL 盐酸羟胺-盐酸混合溶液,摇匀,超声提取 60 min,离心分离,清液待测,残渣经水洗后,弃去水相留下残渣。取 20 mL 清液,加 5 mL 盐酸,定容至 25 mL,摇匀,原子荧光光谱法(AFS)测定。

强有机态:向残渣中加入 3 mL HNO₃ 溶液、5 mL H₂O₂,摇匀,83 ℃ 水浴恒温 1.5 h,加 2.5 mL 醋酸铵-硝酸混合液,定容至 25 mL,放置 10 h 后离心分离,清液稀释至 50 mL 待测,残渣经水洗后,弃去水相留下残渣。取 25 mL 清液于 50mL 烧杯中,加 10 mL 硝酸、1 mL 高氯酸,加热至高氯酸白烟冒尽取下,加 5 mL (1+1) HCl 溶解盐类,定容至 25 mL,摇匀,原子荧光光谱法(AFS)测定。

残渣态:将残渣风干、磨细、称重,计算残渣校正系数 d 。称取 0.200 0 g 残渣于 50 mL 烧杯中,水润湿,加 15 mL HNO₃、3 mL HClO₄,电热板上加热至冒白烟 2 min 左右,取下,加 5 mL HCl,于电热板上低温加热至微沸,取下冷却,定容至 25 mL 比色管中,摇匀,原子荧光光谱法(AFS)测定。

样品分析测试过程中加入国家一级标准物质进行分析质量控制,检出限、准确度、精密度等均满足《土地质量地球化学评价规范》(DZ/T 0295—

2016)、《地质矿产实验室测试质量管理规范》(DZ 0130—2006)等相关技术标准。

3 结果与分析

3.1 土壤硒形态特征

3.1.1 土壤硒的形态分配特征

土壤硒各形态含量特征值见表 1。从表中可以看出,土壤中水溶态、离子交换态、碳酸盐态、铁锰氧化物态硒含量都很低,均不到总硒的 3%。各形态中,腐殖酸态含量最高,占总硒的 32.65%,其次为残渣态,占总硒的 31.17%,再为强有机态,占总硒的 26.07%。代表有效态硒的水溶态和离子交换态硒之和仅占总硒的 2.70%。这种土壤硒的形态分配特征与多位研究者^[26-29,31-34]在不同地区的研究结果基本一致,充分反映了土壤中硒以有机态和残渣态为主的基本特点。

从变异系数来看,属分异型($0.75 < C_v \leq 1.0$)的为强有机态,属弱分异型($0.5 < C_v \leq 0.75$)的为水溶态,属不均匀分布型($0.25 < C_v \leq 0.5$)的有离子交换态、碳酸盐态、残渣态,属均匀分布型($C_v \leq 0.25$)的有腐殖酸态、铁锰氧化物态。

3.1.2 水溶态和有机态硒含量水平

谭见安、李永华等^[35-36]以土壤水溶态硒的含量差异来划定土壤硒背景所属级别,将土壤水溶态硒含量区间 $w(\text{Se}) < 3 \times 10^{-9}$ 、 $(3 \sim 6) \times 10^{-9}$ 、 $(6 \sim 8) \times 10^{-9}$ 、 $(8 \sim 20) \times 10^{-9}$ 和 $w(\text{Se}) \geq 20 \times 10^{-9}$ 对应的土壤环境硒效应应划分为缺乏、边缘、中等、高硒和硒中毒。武少兴等^[37]研究认为中国土壤水溶态硒的含量均值为 10×10^{-9} 。研究区水溶态硒平均含量为 3.1×10^{-9} ,明显低于中国土壤含量均值。按照谭见安等^[35]分级标准,研究区土壤硒背景属于边缘等级。

有机态硒主要由土壤中含硒生物体腐蚀释放形成,主要成分为胡敏酸结合态硒(HA-Se)和富里酸结合态硒(FA-Se)^[23]。已有研究^[38-40]表明,土壤中有機态硒约占总硒的 25%~30%。研究区提取的土壤有机态硒由强有机态和腐殖酸态(弱有机态)硒组成,占总硒比例达 58.72%,明显高于平均水平,

表 1 土壤中各形态硒含量特征值统计

指标	总硒	水溶态	离子交换态	碳酸盐态	腐殖酸态	铁锰氧化物态	强有机态	残渣态
平均值/ 10^{-9}	355.2	3.11	6.48	4.55	115.99	7.18	92.61	110.71
变异系数(C_v)	0.363	0.575	0.357	0.486	0.223	0.231	0.751	0.342
占比/%	95.89	0.88	1.82	1.28	32.65	2.02	26.07	31.17

注:各形态硒在总硒中的占比和未达 100%,原因是形态分析与总量分析有分析偏差,未做校正,统计样本数为 30 件。

说明研究区土壤中硒与有机质关系密切。因此,活化有机态硒提高其生物有效性是研究区今后的一个重要研究方向。

3.2 土壤硒形态影响因素

土壤中硒的各形态含量并不是一成不变的,在不同的环境因素下呈动态变化过程^[18-19]。土壤硒形态影响因素众多,主要有成土母质、土壤质地及类型、酸碱度、氧化还原电位、元素组成、有机质、微生物等^[32,41-43]。本文主要分析土壤总硒含量、酸碱度、有机质含量、土壤类型等因素对土壤硒各形态含量的影响。

3.2.1 土壤总硒含量对各形态硒的影响

土壤总硒含量与各形态硒含量相关系数见表2。土壤总硒与强有机态、腐殖酸态、残渣态、铁锰氧化物态、碳酸盐态硒呈显著正相关,与水溶态、离子交换态硒不相关,表明土壤中总硒含量对有机态硒影响最显著,其次为残渣态、铁锰氧化物态、碳酸盐态硒,对代表有效态硒的水溶态和离子交换态硒影响不明显。这也从一定程度上解释了研究区部分土壤中总硒含量达到了富硒土壤标准,而其产出农作物却达不到富硒标准的原因。

3.2.2 土壤酸碱度对硒形态的影响

研究区土壤 pH 值为 5.43~7.95,中位数为 7.65,以碱性土壤为主,面积占比 58.5%。中性土壤和酸性土壤面积占比分别为 18.7%、22.3%。不同酸碱度土壤中各形态硒特征值见表3。总体来看,除强有机态硒占总硒比例表现为酸性土壤>中性土壤>碱性土壤外,其他各形态硒占总硒比例均表现为碱性土壤>中性土壤>酸性土壤,尤其是代表有效态硒的水溶态和离子交换态硒,在碱性土壤中

占总硒比例明显高于中性土壤和酸性土壤,甚至比中性土壤和酸性土壤中占总硒比例之和还要高。

土壤 pH 与硒各形态含量相关系数见表2。离子交换态、水溶态硒与 pH 显著正相关,强有机态、残渣态硒与 pH 显著负相关。这与陈继平等^[27]对关中塬土地区、程涌等^[28]对湖北省利川市以及尹宗义等^[33]对陕西省石头河一带的研究结果不尽一致,但总体反映了在弱酸性、中性、弱碱性土壤环境中硒有效态量随 pH 升高而增加的趋势。

综上所述,研究区碱性土壤环境中硒有效态量占总硒比例高于中性环境和酸性环境;硒有效态量随着土壤 pH 升高而呈增加趋势。因此,增加土壤 pH 值能有效地提高硒生物可利用性。但土壤酸碱性必须适合植物生长,才能达到硒生物效应最大化。

3.2.3 土壤有机质对硒形态的影响

土壤有机质含量与硒各形态含量相关系数见表2。强有机态、腐殖酸态、残渣态、铁锰氧化物态硒与有机质显著正相关,而水溶态、离子交换态、碳酸盐态硒与有机质不相关。总体来看,土壤中有有机质对有机态硒影响最显著,而对有效态硒影响不明显。众多研究结果显示,不同地区土壤中有有机质与各形态硒相关性不尽相同^[18,28,32,42]。邢颖等^[18]认为土壤有机质对硒具有两面性,一方面与有机质结合的有机结合态硒在矿化作用下被释放出来,提高土壤硒有效性;另一方面有机物官能团本身具有一定的吸附能力,能够吸附无机硒形成有机物—硒复合体,降低土壤硒的有效性。两种作用如何发生,哪一种作用占主导,与土壤有机质组成关系密切。有研究认为当有机质中富里酸多于胡敏酸时,土壤硒有效性高。当胡敏酸多于富里酸时,硒的有效性便降低^[35]。

表 2 总硒含量、有机质、pH 值与各形态硒含量相关系数统计

Table 2 Statistic table of correlation coefficients of total selenium, organic matter, pH and selenium speciation							
指标	水溶态	离子交换态	碳酸盐态	腐殖酸态	铁锰氧化物态	强有机态	残渣态
总硒	0.020	-0.263	0.413 *	0.856 **	0.641 **	0.925 **	0.838 **
pH 值	0.400 *	0.571 **	0.329	-0.352	0.082	-0.438 *	-0.382 *
有机质	0.019	-0.143	0.152	0.615 **	0.436 *	0.677 **	0.439 *

注:相关分析由双侧显著性检验,“**”表示在 0.01 水平(双侧)上显著相关,“*”表示在 0.05 水平(双侧)上显著相关;统计样本数 30 件。

表 3 不同酸碱度土壤中各形态硒含量特征值统计

Table 3 Statistic table of charactor values of selenium speciation in soils with different pH									
	指标	总硒	水溶态	离子交换态	碳酸盐态	腐殖酸态	铁锰氧化物态	强有机态	残渣态
酸性	平均值/10 ⁻⁹	491.0	1.50	4.68	2.74	139.15	6.37	169.40	142.96
	占比/%		0.31	0.95	0.56	28.34	1.30	34.50	29.12
中性	平均值/10 ⁻⁹	365.9	2.08	4.52	4.04	113.64	7.23	104.93	112.60
	占比/%		0.57	1.23	1.10	31.06	1.97	28.68	30.78
碱性	平均值/10 ⁻⁹	329.3	3.80	7.59	5.05	113.32	7.29	75.31	104.83
	占比/%		1.15	2.31	1.53	34.42	2.21	22.87	31.84

注:统计样本数为:酸性土壤 3 件,中性土壤 8 件,碱性土壤 19 件。

3.2.4 土壤类型

不同类型土壤中硒各形态含量特征值见表 4。比较各类土壤可见,红黏土中水溶态、离子交换态、腐殖酸态、铁锰氧化物态、残渣态硒占总硒比例最高,而强有机态硒占总硒比例最低;粗骨土中水溶态硒占总硒比例最低;砂姜黑土中的碳酸盐态、强有机

态硒占总硒比例最高,而离子交换态、腐殖酸态、铁锰氧化物态、残渣态硒占总硒比例最低;其他各类土壤中各形态硒占总硒比例介于其间。水溶态和离子交换态硒之和占总硒比例表现为红黏土>水稻土>褐土>粗骨土>潮土>砂浆黑土。

表 4 不同土壤类型中各形态硒含量特征值统计

Table 4 Statistic table of charactor values of selenium speciation in different soil types		潮土	粗骨土	褐土	红黏土	砂浆黑土	水稻土
总硒	平均值/10 ⁻⁹	375.0	348.5	341.7	278.0	462.5	360.0
	占比/%						
水溶态	平均值/10 ⁻⁹	2.89	2.61	3.12	3.84	4.06	4.00
	占比/%	0.77	0.75	0.91	1.38	0.88	1.11
离子交换态	平均值/10 ⁻⁹	4.98	6.20	7.28	9.15	4.80	7.13
	占比/%	1.33	1.78	2.13	3.29	1.04	1.98
碳酸盐态	平均值/10 ⁻⁹	3.48	5.11	4.19	4.25	7.78	4.36
	占比/%	0.93	1.47	1.23	1.53	1.68	1.21
腐殖酸态	平均值/10 ⁻⁹	116.28	115.18	113.43	112.48	130.10	120.50
	占比/%	31.01	33.05	33.20	40.46	28.13	33.47
铁锰氧化物态	平均值/10 ⁻⁹	7.64	7.28	6.36	7.94	7.30	8.66
	占比/%	2.04	2.09	1.86	2.86	1.58	2.41
强有机态	平均值/10 ⁻⁹	122.46	73.98	90.92	27.50	165.33	78.50
	占比/%	32.66	21.23	26.61	9.89	35.75	21.81
残渣态	平均值/10 ⁻⁹	99.10	126.82	107.04	105.50	104.20	111.26
	占比/%	26.43	36.39	31.33	37.95	22.53	30.91

注:统计样本数为:潮土 6 件,粗骨土 8 件,褐土 10 件,红黏土 2 件,砂浆黑土 2 件,水稻土 2 件。

4 结论

- 1) 研究区表层土壤中硒的赋存形态以腐殖酸态、残渣态和强有机态为主。水溶态、离子交换态、碳酸盐态、铁锰氧化物态硒含量都很低,均不到总硒的 3%。代表有效态硒的水溶态硒和离子交换态硒之和仅占总硒的 2.70%。
- 2) 研究区表层土壤具有水溶态硒含量水平较低,有机态硒占总硒比例显著高的特征,活化有机态硒提高研究区土壤硒生物有效性是今后的一个重要研究方向。
- 3) 土壤中总硒含量与强有机态、腐殖酸态、残渣态、铁锰氧化物态、碳酸盐态硒显著正相关,与水溶态、离子交换态硒不相关。土壤中总硒含量的高低不能反映其有效态硒含量的多少。
- 4) 碱性土壤中硒有效态量占总硒比例明显高于中性和酸性土壤;土壤硒有效态量随着土壤 pH 值升高而呈增加趋势。增加土壤 pH 值能有效地提高硒生物可利用性。
- 5) 土壤中强有机态、腐殖酸态、残渣态、铁锰氧化物态硒与有机质显著正相关,而水溶态、离子交换态、碳酸盐态硒与有机质不相关。土壤中有有机质对

有机态硒影响最显著,而对有效态硒影响不明显。

6) 土壤硒赋存状态与土壤类型有关。水溶态硒和离子交换态硒之和占总硒比例表现为红黏土>水稻土>褐土>粗骨土>潮土>砂浆黑土。

参考文献 (References):

[1] 齐玉薇,史长义. 硒的生态环境与人体健康[J]. 微量元素与健康研究,2005,22(2):63-66.
Qi Y W, Shi C Y. Se ecological environment and human body health [J]. Studies of Trace Elements and Health, 2005, 22(2): 63-66.

[2] 袁丽君,袁林喜,尹雪斌,等. 硒的生理功能、摄入现状与对策研究进展[J]. 生物技术进展,2016,6(6):396-405.
Yuan L J, Yuan L X, Yin X B, et al. Physiological function, deficiency and its solution on selenium [J]. Current Biotechnology, 2016, 6(6): 396-405.

[3] 梁立军. 微量元素与人体健康[J]. 医学理论与实践,2008,21(3):782-783.
Liang L J. Trace elements and human health [J]. The Journal of Medical Theory and Practice, 2008, 21(3): 782-783.

[4] 王张民,袁林喜,朱元元,等. 我国富硒农产品与土壤标准研究[J]. 土壤,2018,50(6):1080-1086.
Wang Z M, Yuan L X, Zhu Y Y, et al. On standards of selenium enriched agricultural products and selenium-rich soil in China [J]. Soils, 2018, 50(6): 1080-1086.

[5] 杨海滨,邓敏,盛中雷,等. 土壤中硒元素研究进展[J]. 南方农业,2014,22:36-39.
Yang H B, Deng M, Sheng Z L, et al. Research progress of sele-

- nium in soil [J]. *South China Agriculture*, 2014, 22: 36–39.
- [6] Fairweather-Tait S J, Bao Y, Broadley M R, et al. Selenium in human health and disease [J]. *Antioxidants and Redox Signaling*, 2011, 14(7): 1337–1383.
 - [7] 吕瑶瑶,余涛,杨忠芳,等. 大骨节病区硒元素分布的调控机理研究:以四川省阿坝地区为例[J]. *环境化学*, 2012, 31(7): 935–944.
Lu Y Y, Yu T, Yang Z F, et al. The regulation mechanism of selenium distribution in Kaschin-Beck disease area: A case study in Aba area, Sichuan Province [J]. *Environmental Chemistry*, 2012, 31(7): 935–944.
 - [8] Sager M. Selenium in agriculture, food and nutrition [J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2006, 78(1): 111–133.
 - [9] 王锐,余涛,杨忠芳,等. 富硒土壤硒生物有效性及影响因素研究[J]. *长江流域资源与环境*, 2018, 27(7): 1647–1654.
Wang R, Yu T, Yang Z F, et al. Bioavailability of soil selenium and its influencing factors in selenium-enriched soil [J]. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 2018, 27(7): 1647–1654.
 - [10] 梁东丽,彭琴,崔泽玮,等. 土壤中硒的形态转化及其对有效性的影响研究进展[J]. *生物技术进展*, 2017, 7(5): 374–380.
Liang D L, Peng Q, Cui Z W, et al. Progress on selenium bioavailability and influential factors in soil [J]. *Current Biotechnology*, 2017, 7(5): 374–380.
 - [11] Rayman M P. Food-chain selenium and human health: emphasis on intake [J]. *British Journal of Nutrition*, 2008, 100(2): 254–268.
 - [12] Kieliszek M, BazEjak S. Selenium: Significance, and outlook for supplementation [J]. *Nutrition*, 2013, 29(5): 713–718.
 - [13] Harada T, Takahashi Y. Origin of the difference in the distribution behavior of tellurium and selenium in a soil-water system [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(5): 1281–1294.
 - [14] Frankanberger W T, Benson S. Selenium in the environment [M]. New York: Marcel Dekker Inc, 1994.
 - [15] Chen Q X, Shi W M, Wang X C. Selenium speciation and distribution characteristics in the rhizosphere soil of rice (*Oryza sativa* L.) seedlings [J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2010, 41: 1411–1425.
 - [16] Lyons G, Ortiz-Monasterio I, Stangoulis J, et al. Selenium concentration in wheat grain: Is there sufficient genotypic variation to use in breeding [J]. *Plant and Soil*, 2005, 269: 369–380.
 - [17] 臧华伟,张泽洲,龙泽东,等. 中国硒资源利用中若干关键科学问题的探讨[J]. *生物技术进展*, 2021, 11(4): 542–549.
Zang H W, Zhang Z Z, Long Z D, et al. Some key scientific questions in utilization of selenium resources in China [J]. *Current Biotechnology*, 2021, 11(4): 542–549.
 - [18] 邢颖,刘永贤,梁潘霞,等. 土壤硒形态及其相互转化因子的研究[J]. *中国农学通报*, 2018, 34(17): 83–88.
Xing Y, Liu Y X, Liang P X, et al. Morphology and interconversion factor of selenium in soil [J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2018, 34(17): 83–88.
 - [19] 宋晓珂,李宗仁,王金贵,等. 青海东部富硒土壤中硒的形态和价态转化特征[J]. *干旱区资源与环境*, 2018, 32(6): 136–142.
Song X K, Li Z R, Wang J G, et al. Speciation and valence state transformation characteristics of selenium-rich soil in eastern Qinghai [J]. *Journal of Arid Land Resources and Environment*, 2018, 32(6): 136–142.
 - [20] 伊芹,程孰,尚文郁. 土壤硒的存在特征及分析测试技术研究进展[J]. *岩矿测试*, 2021, 40(4): 461–475.
Yin Q, Cheng H, Shang W Y. Review on characteristics of selenium in soil and the analytical techniques [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2021, 40(4): 461–475.
 - [21] 樊海峰,温汉捷,凌宏文,等. 表生环境中硒形态研究现状[J]. *地球与环境*, 2006, 34(2): 19–26.
Fan H F, Wen H J, Ling H W, et al. Recent progress in research on selenium speciation in the supergene environment [J]. *Earth and Environment*, 2006, 34(2): 19–26.
 - [22] 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 X, Gong S C. Sequential extraction techniques for determination of selenium speciation in soils and sediments [J]. *Environmental Chemistry*, 1997, 16(3): 277–283.
 - [23] 沈燕春,周俊. 土壤硒的赋存状态与迁移转化[J]. *安徽地质*, 2011, 21(3): 186–191.
Shen Y C, Zhou J. Occurrence, migration and retransformation of selenium in soil [J]. *Geology of Anhui*, 2011, 21(3): 186–191.
 - [24] 秦海波,朱建明,李社红,等. 环境中硒形态分析方法及研究进展[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2008, 27(2): 180–187.
Qin H B, Zhu J M, Li S H, et al. Advances in the speciation analysis of selenium in the environment [J]. *Bullet of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2008, 27(2): 180–187.
 - [25] 周越,吴文良,孟凡桥,等. 土壤中硒含量、形态及有效性分析[J]. *农业资源与环境学报*, 2014, 31(6): 527–532.
ZHou Y, Wu W L, Meng F Q, et al. Review on the content, specification of selenium and its availability in soils [J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2014, 31(6): 527–532.
 - [26] 张亚峰,苗国文,马强,等. 青海东部碱性土壤中硒的形态特征[J]. *物探与化探*, 2019, 43(5): 1138–1144.
Zhang Y F, Miao G W, Ma Q, et al. Distribution characteristics of Se speciation of alkaline soil in eastern Qinghai [J]. *Geophysical and Geochemical Exploration*, 2019, 43(5): 1138–1144.
 - [27] 陈继平,任蕊,王晖,等. 关中塬土地区土壤 pH 变化对硒形态及有效性的影响[J]. *西北地质*, 2020, 53(1): 244–260.
Chen J P, Ren R, Wang H, et al. Effect of Lou soil pH change on selenium forms and availability [J]. *Northwestern Geology*, 2020, 53(1): 244–260.
 - [28] 程涌,陈云峰,岳永强,等. 湖北省利川市表层土壤中硒元素形态的受控因素研究[J]. *昆明冶金高等专科学校学报*, 2020, 36(1): 16–21.
Cheng Y, Chen Y F, Yue Y Q, et al. Study on controlled factors of selenium speciation in surface soil of Lichuan City in Hubei Province [J]. *Journal of Kunming Metallurgy College*, 2020, 36(1): 16–21.
 - [29] 魏然,侯青叶,杨忠芳,等. 江西省鄱阳湖流域根系土硒形态分析及其迁移富集规律[J]. *物探与化探*, 2012, 36(1): 109–113.
Wei R, Hou Q Y, Yang Z F, et al. An analysis of speciation of selenium as its transformation and enrichment in root soil of Poyang lake basin, Jiangxi Province [J]. *Geophysical and Geochemical Exploration*, 2012, 36(1): 109–113.
 - [30] 黄淇,成杭新,陈出新,等. 北京市房山区富硒土壤调查与评价[J]. *物探与化探*, 2013, 37(5): 889–894.
Huang Q, Cheng H X, Chen C X, et al. The investigation and evaluation of Selenium-rich soil in Fangshan District of Beijing City

[J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2013, 37(5): 889–894.

[31] 陈东平,张金鹏,聂合飞,等. 粤北山区连州市土壤硒含量分布特征及影响因素研究[J]. 环境科学学报,2021,41(7):2838–2848.

Chen D P, Zhang J P, Nie H F, et al. Selenium distribution in soils of Lianzhou City, mountain area of northern Guangdong Province and its influencing factors [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2021, 41(7): 2838–2848.

[32] 张立,姜侠,崔玉军,等. 松嫩平原吕大火房垂直剖面中硒赋存形态及影响因素分析[J]. 地质与资源,2020,29(6):603–608.

Zhang L, Jiang X, Cui Y J, et al. Analysis on the occurrence forms of selenium and influencing factors in Ludahuofang vertical section of Songnen plain [J]. Geology and Resources, 2020, 29(6): 603–608.

[33] 尹宗义,王会锋,任蕊,等. 陕西省石头河一带土壤及植物富硒特征[J]. 物探与化探,2014,38(2):349–353.

Yin Z Y, Wang H F, Ren R, et al. The selenium-rich characteristics of soils and plants in Shitou river area, Shanxi Province [J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2014, 38(2): 349–353.

[34] 王潇,张震,朱江,等. 青阳县富硒土壤中硒的形态与水稻富硒的相关性研究[J]. 地球与环境,2019,47(3):336–344.

Wang X, Zhang Z, Zhu J, et al. Study of correlation between rice selenium and status of selenium in selenium-rich soil in Qingyang County [J]. Earth and Environment, 2019, 47(3): 336–344.

[35] 谭见安,李日邦,侯少范,等. 环境硒与健康[M]. 北京:人民卫生出版社,1989.

Tan J A, Li R B, Hou S F, et al. Environmental selenium and health [M]. Beijing: People's Health Publishing House, 1989.

[36] 李永华,王五一,杨林生,等. 陕南土壤中水溶态硒、氟的含量及其在生态环境的表征[J]. 环境化学,2005,24(3):279–283.

Li Y H, Wang W Y, Yang L S, et al. Concentration and environmental significance of water soluble-Se and water soluble-F in soils of south Shanxi Province [J]. Environmental Chemistry, 2005, 24(3): 279–283.

[37] 武少兴,龚子同,黄标,等. 我国土壤中的水溶态硒含量及其与土壤理化性质的关系[J]. 中国环境科学,1997,17(6):522–525.

Wu S X, Gong Z T, Huang B, et al. Water-soluble selenium in main soil types of China and in relation to some soil properties [J]. China Environmental Science, 1997, 17(6): 522–525.

[38] 何振立,杨肖娥,祝军. 中国几种土壤中的有机态硒及其分布特征[J]. 环境科学学报,1993,13(3):282–287.

He Z L, Yang X E, Zhu J. Organic selenium and its distribution in soils [J]. Acta scientiae Circumstantiae, 1993, 13(3): 282–287.

[39] Rosenfeld I, Beath O A. Selenium geobotany, biochemistry, toxicity and nutrition [M]. New York: Academic Press, 1964.

[40] 董广辉,武志杰,陈利军,等. 土壤—植物生态系统中硒的循环和调节[J]. 农业系统科学与综合研究,2002,18(1):65–68.

Dong G X, Wu Z J, Chen L J, et al. Cycling and regulation of selenium in soil-plant ecosystem [J]. System Sciences and Comprehensive Studies in Agriculture, 2002, 18(1): 65–68.

[41] Ashworth D J, Moore J, Shaw G. Effects of soil type, moisture content, redox potential and methyl bromide fumigation on Kd values of radio-selenium in soil [J]. Environ Radioactive, 2008, 99: 1136–1142.

[42] 安梦鱼. 富硒土壤硒形态转化的主要影响因子及对作物吸收的研究[D]. 福建:福建农林大学,2017.

An M Y. The main influencing factors of selenium transformation in Se-rich soil and its effects on plant absorption [D]. Fujian: Fujian Agriculture and Forestry University, 2017.

[43] 余飞,张风雷,张永文,等. 重庆典型农业区土壤硒地球化学特征及影响因素[J]. 物探与化探,2020,44(4):830–838.

Yu F, Zhang F L, Zhang Y W, et al. Geochemical characteristics and influential factors of soil selenium in typical agricultural area, Chongqing [J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2020, 44(4): 830–838.

Selenium speciation in surface soil in Yaling Town, Yichuan County—Xiaodian Town, Ruyang County in Luoyang City

HOU Jin-Kai^{1,2}, SONG Yan-Bin^{1,2}, ZHU Rui-Zhen^{1,2}, XIN Feng-Pei^{1,2}, ZHOU Jian-Chuan^{1,2}, LU Fu-Lan^{1,2}, YAO Jie^{1,2}

(1. No. 1 Geology and Mineral Resources Survey Institute, Henan Bureau of Geology and Mineral Development, Luoyang 471023, China; 2. Gold and Silver Polymetallic Metallogenic Series and Deep Prediction Key Laboratory in Henan Province, Luoyang 471023, China)

Abstract: Surface soil samples in Yaling Town, Yichuan County –Xiaodian Town, Ruyang County in Luoyang City were collected and analyzed to study the selenium (Se) speciation and its influencing factors. The study results are as follows. Existing Se in the surface soil of the study area mainly occurs in humic acid, residue, and strong organic states, while the sum of Se in water-soluble and ion-exchange states only accounts for 2.70% of total Se in the surface soil. Therefore, the Se in the study area shows the characteristics of the low content of water-soluble Se and a significantly high proportion of organic Se in total Se. The Se speciation in the surface soil is affected by the total Se content, pH, organic matter content, and type of soil. Specifically, the proportion of bioavailable Se in alkaline soil is significantly higher than that in neutral and acidic soils, and the bioavailable selenium content increases with increasing soil pH. Especially, the organic matter content in the soil has the most significant effects on organic Se but has no significant effect on bioavailable Se. For different types of soils, the proportion of the sum of Se in water-soluble and ionic-exchange states in total Se is in the order of red clay>paddy soil>brown soil>skeleton soil>fluvo-aquic soil>lime concretion black soil.

Key words: Luoyang; surface soil; selenium speciation; influencing factor

(本文编辑:蒋实)