

doi: 10.12029/20211017001

魏浩, 卫晓锋, 王京彬, 朱苏加, 杨帆, 梁钊, 田晓霞, 李炜, 贾文茹, 于开宁. 2024. 河北承德地区土壤硒元素地球化学特征、地质成因及其生态环境评价[J]. 中国地质, 51(4): 1290–1303.

Wei Hao, Wei Xiaofeng, Wang Jingbin, Zhu Sujia, Yang Fan, Liang Zhao, Tian Xiaoxia, Li Wei, Jia Wenru, Yu Kaining. 2024. Geochemical characteristics, geological genesis and ecological environment evaluation of soil selenium in Chengde, Hebei Province[J]. Geology in China, 51(4): 1290–1303(in Chinese with English abstract).

河北承德地区土壤硒元素地球化学特征、地质成因及其生态环境评价

魏浩^{1,2}, 卫晓锋³, 王京彬³, 朱苏加⁴, 杨帆⁵, 梁钊^{1,2}, 田晓霞⁶,
李炜^{1,2}, 贾文茹^{1,2}, 于开宁¹

(1. 河北地质大学河北省高校生态环境地质应用技术研发中心, 河北 石家庄 050031; 2. 河北地质大学河北省战略性关键矿产资源重点实验室, 河北 石家庄 050031; 3. 中色紫金地质勘查(北京)有限责任公司, 北京 100012; 4. 河北省科学院地理科学研究所, 河北 石家庄 050011; 5. 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所, 河北 廊坊 065000; 6. 北京市农林科学院草业花卉与景观生态研究所, 北京 100097)

提要:【研究目的】查明承德地区土壤硒的分布特征及地质成因, 为当地土壤硒的勘查及有效利用提供科学依据。【研究方法】通过地质调查查明该区成土母质类型, 利用 X-射线荧光光谱法、电感耦合等离子体发射光谱法、凯氏定氮法等获取了 553 个土壤样品及 66 件岩石样品中硒及多个元素的含量, 并利用 SPSS 软件分析数据, 结合地质作用分析地质成因。【研究结果】研究区成土母质大致分为 9 类, 表层土壤中硒含量最小值为 0.016 mg/kg, 最大值为 0.743 mg/kg, 平均值为 0.17 mg/kg, 土壤平均硒含量仅为全国土壤平均硒含量的 1/2, 处于缺乏等级。铁矿石、金矿石、铅锌矿石中硒含量均值分别为 0.860 mg/kg、1.233 mg/kg、3.365 mg/kg, 明显高于各类矿石的尾矿及围岩。【结论】承德地区土壤硒整体含量很低, 主要决定于成土母质, 分布特征受控于地质建造。富硒土壤区域集中在隆化县南部(A 区)、承德市南部(B 区)(双滦区、双桥区)、宽城县东部(C 区)。C 区属于“岩石风化型”, 与含硒量高的原生碳酸盐岩+碳质泥岩地层组合有关; B 区属于“成矿伴生型”, 与铅锌矿成矿过程中硒与金属硫化物的伴生关系及硒与硫的替代关系有关; A 区属于“河道沉积型”, 与河道沉积过程中河湖冲动力驱动、有机质的吸附作用有关。承德南部富硒区域具有发展林果经济的天然优势, 围场县处于低硒环境, 是引发克山病等地方病流行的因素之一。

关键词: 土壤硒; 分布特征; 相关性分析; 地质成因; 农业地质调查工程; 承德市; 河北省

创新点: (1) 从土壤形成的地质作用角度研究土壤硒的分布成因。(2) 对该富硒区域提出了 3 种地质成因类型: 岩石风化型、成矿伴生型、河道沉积型。(3) 评价了土壤硒分布对生态环境造成的影响。富硒区域植物茂盛、生态优良, 具有发展林果经济的天然优势, 低硒环境容易引发地方病。

中图分类号: S153.6 文献标志码: A 文章编号: 1000-3657(2024)04-1290-14

收稿日期: 2021-10-17; 改回日期: 2022-01-07

基金项目: 河北省重点研发计划项目(19224205D), 创新创业教育教学改革研究与实践项目(X2023cxcy007), 国家自然科学基金项目(41672070, 42001027)联合资助。

作者简介: 魏浩, 男, 1981 年生, 博士, 副研究员, 主要从事地质资源与地质工程教学与研究工作; E-mail: ronghaiwei@163.com。

通讯作者: 于开宁, 男, 1965 年生, 博士, 教授, 主要从事环境地球化学研究; E-mail: yukn2000@hgu.edu.cn。

卫晓锋, 男, 1981 年生, 博士, 高级工程师, 主要从事矿产地质和生态地质研究; E-mail: yanchixiaowei@126.com。

Geochemical characteristics, geological genesis and ecological environment evaluation of soil selenium in Chengde, Hebei Province

WEI Hao^{1,2}, WEI Xiaofeng³, WANG Jingbin³, ZHU Sujia⁴, YANG Fan⁵, LIANG Zhao^{1,2},
TIAN Xiaoxia⁶, LI Wei^{1,2}, JIA Wenru^{1,2}, YU Kaining¹

(1. Hebei Center for Ecological and Environmental Geology Research, Hebei GEO University, Shijiazhuang 050031, Hebei, China; 2. Hebei Key Laboratory of Strategic Critical Mineral Resources, Hebei GEO University, Shijiazhuang 050031, Hebei, China; 3. Sino-Zijin Resources (Beijing) Co., Ltd., Beijing 100012, China; 4. Institute of Geographical Sciences, Hebei Academy of Sciences, Shijiazhuang 050011, Hebei, China; 5. Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, Hebei, China; 6. Institute of Grassland, Flowers and Ecology, Beijing Academy of Agriculture and Forestry Sciences, Beijing 100097, China)

Abstract: This paper is the result of agricultural geological survey engineering.

[Objective] The study aims to delineate the distribution characteristics and geological origins of selenium in the soil of the Chengde area, providing a scientific foundation for the exploration and effective utilization of selenium in the region's soils. **[Methods]** Geological surveys were conducted to identify the types of soil parent materials in the area. The content of selenium and multiple elements in 553 soil samples and 66 rock/ore samples were determined using X-ray fluorescence spectrometry, inductively coupled plasma emission spectrometry, and the Kjeldahl nitrogen method. Data analysis was performed using SPSS software, with geological genesis being interpreted in conjunction with geological processes. **[Results]** The soil parent materials in the Chengde area are categorized into nine distinct groups. The selenium content in surface soils ranges from a minimum of 0.016 mg/kg to a maximum of 0.743 mg/kg, with an average value of 0.17 mg/kg. This average selenium content is half of the national average, indicating a state of deficiency. The average selenium content in iron ore, gold ore, and lead-zinc ore are 0.860 mg/kg, 1.233 mg/kg, and 3.365 mg/kg, respectively, significantly higher than those in the tailings and wall rocks associated with various ores. **[Conclusions]** The overall selenium content in the soils of Chengde is very low, primarily determined by the soil parent materials, with distribution patterns influenced by geological formations. Selenium-rich soil areas are notably concentrated in the south of Longhua County (Area A), the southern parts of Chengde City (Area B) including Shuangluan and Shuangqiao districts, and the eastern part of Kuancheng County (Area C). Area C is characterized as “rock weathering type”, associated with the presence of selenium-enriched primary carbonate rocks and carbonaceous mudstones. Area B is classified as “mineralization associated type”, linked to the symbiotic relationship between selenium and metal sulfides during lead-zinc mineralization, as well as the substitution relationship between selenium and sulfur. Area A is defined as “river sedimentary type”, relating to the dynamics of river and lake sedimentation and the adsorption by organic matter. The selenium-rich region in southern Chengde possesses a natural advantage for developing a forest and fruit economy. Weichang County, situated in a low selenium environment, is identified as a contributing factor in the prevalence of Keshan disease and other endemic conditions.

Key words: soil selenium; distribution characteristics; correlation analysis; geological genesis; agricultural geological survey engineering; Chengde; Hebei Province

Highlights: (1) The distribution genesis of selenium in soil is studied from the perspective of geological process of soil formation. (2) Three types of geological genesis are proposed for the selenium-rich area in this area: Rock weathering type, mineralization associated type, and river sedimentary type. (3) The effects of soil selenium distribution on ecological environment were evaluated. The selenium-rich area has lush plants and excellent ecology, and has the natural advantage of developing forest and fruit economy. The low-selenium environment is easy to cause endemic diseases.

About the first author: WEI Hao, male, born in 1981, doctor, associate researcher, mainly engaged in geological resources and geological engineering teaching and research work; E-mail: ronghaiwei@163.com.

About the corresponding author: YU Kaining, male, born in 1965, doctor, professor, mainly engaged in environmental geochemistry research; E-mail: yukn2000@hgu.edu.cn. WEI Xiaofeng, born in 1981, doctor, senior engineer, mainly engaged in mineral geology and ecological geology research; E-mail: yanchixiaowei@126.com.

Fund support: Supported by the S & T Program of Hebei (No.19224205D), Research and Practice Project on the Reform of Innovation and Entrepreneurship Education (No.X2023xcxy007), the National Natural Science Foundation of China (No.41672070, No.42001027).

1 引言

硒是人体内必须的微量元素(Liu et al., 2021), 被称为“生命保护剂”(宋晓珂等, 2018)。其缺乏($<40\text{ }\mu\text{g/d}$)、充足($110\text{ }\mu\text{g/d}$)和毒害剂量($>400\text{ }\mu\text{g/d}$)间的差异非常小(Ellis and Salt, 2003; Sager, 2006), 硒缺乏或过量都会对人体健康造成危害(Winkel et al., 2012), 尤其是缺硒会引发克山病等地方性疾病(Joseph and Loscalzo, 2013; Xing et al., 2015)。人体从植物中摄取的硒元素主要来自于土壤中, 因此土壤是供给人类硒的主要来源(陈东平等, 2012)。近年来我国土地质量地球化学调查显示各地区土壤含硒量分布很不均匀, Fordyce (2007)查明中国大部分土壤中硒元素含量为 $0.01\sim 2.0\text{ mg/kg}$, 总体硒含量偏低。尤其是北东-南西向形成一条遍布 22 个省的缺硒带, 约占全国总面积的 72%(吴兴盛, 2021)。因此硒是我国非常关键的稀缺元素之一。土壤硒元素的环境地球化学研究成为国内外学者们研究的热点(吴俊, 2018; Xu et al., 2020; 赵君等, 2021; 毛香菊等, 2021), 包括土壤硒的含量(Fordyce, 2007)、分布特征(Yu et al., 2014; 李晓慧等, 2018)、化学形态(黄春雷等, 2013; 王锐等, 2018; Chang et al., 2019)等。特别是近年来众多学者从土壤、生态学角度研究土壤硒含量的影响因素取得了较多成果(刘道荣和焦森, 2021; 丁秋红等, 2021; 姬华伟等, 2021), 认为影响土壤硒含量的自然因素包括成土母质、土壤结构、理化性质等(Mast et al., 2014; Winkel et al., 2015; Xu et al., 2020)。而从地质作用角度研究土壤硒的影响因素较为薄弱, 以承德市为例, 地质建造变化多端, 区域矿床或矿点较多, 成岩成矿地质作用复杂, 必然引发出土母质类型多样, 所以该区土壤硒的分布特征尤其是高异常区域间接受到地质作用影响, 但前人针对土壤硒分布特征的地质成因研究较为薄弱, 针对承德地区土壤富硒等级及主要受哪些地质作用的影响等方面资料缺乏, 所以, 本文通过对承德地区地球化学调查, 查明区域土壤硒的分布特征, 从地质学角度出发研究土壤硒分布的地质影响因素,

并进行成因分类, 为当地土壤硒的勘查及有效利用提供科学依据, 这对生态文明建设大背景下改善生态环境、保障人民健康及助力乡村振兴具有重要意义。

2 研究区概况

承德地区地处内蒙古高原、冀北山地、松辽平原的交界处, 境内地形复杂, 山脉纵横, 河流交错。地理位置介于 $40^{\circ}12'\sim 42^{\circ}37'\text{N}$, $115^{\circ}54'\sim 119^{\circ}15'\text{E}$ 。地貌整体趋势西北高、东南低。大部分地区为山地, 西北小部分为坝上高原(图 1a)。冀北山地相对高差较大, 河谷阶地海拔较低, 地势平坦。该区水资源丰富, 潮河、滦河、辽河、大凌河四大水系水量充沛, 年平均产水量达 $3.76\times 10^9\text{ m}^3$ 。气候冷凉, 年平均气温 $5.6\text{ }^{\circ}\text{C}$, 无霜期 $140\sim 160\text{ d}$, 属于寒温带、半干旱向半湿润过渡的大陆性季风型气候。土地利用方式以林地和草地为主, 耕地和建设用地占比较少。

区内地质建造分为堆积建造、碳酸盐岩建造、碎屑岩建造、花岗岩类建造、火山岩建造、片麻岩建造等(图 1b, 卫晓锋等, 2020)。本次经地质调查查明承德地区成土母质类型主要有 9 种类型: 河湖冲积物、风积黄土、基性玄武岩等残坡积、中性安山岩残坡积、酸性花岗岩和钾长花岗岩残坡积、安山质流纹质火山碎屑岩残坡积、碳酸盐岩残坡积、砂页(砾)残坡积、片麻岩变质岩残坡积。

3 样品采集及分析测试

3.1 样品采集

根据承德地形地貌和地表岩石的分布特征, 以成土母质为单元, 利用 GPS 在承德地区全域共布置 553 个土壤样品采样点, 每个采样点在直径 $10\sim 100\text{ m}$ 范围内由 4~5 个分点混合而成, 采集样品时首先去除表面碎石团块、植物残骸等杂质, 然后采集不同成土母质区表层样品($0\sim 20\text{ cm}$)大于 1 kg 进行全硒分析。在重点富硒隆化县南部铅锌矿区(A 区)采集 16 件土壤样品和各类矿石及围岩样品 66 件, 南部伊逊河流域(B 区)河漫滩和一级阶

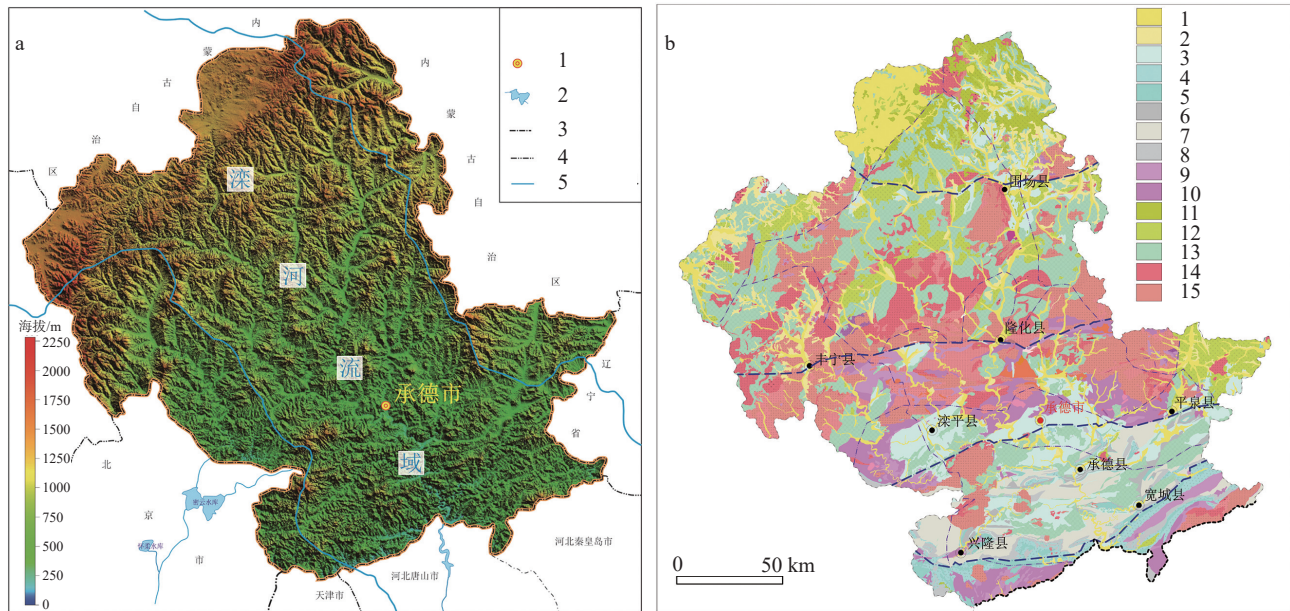


图 1 承德市地形地貌图(a)及地质建造图(b)(据卫晓锋等, 2020)

a: 1—承德市; 2—水库; 3—市界; 4—省界; 5—滦河流域边界; b: 1—粗碎屑沉积物堆积; 2—细碎屑沉积物; 3—砂(砾)岩-粉砂岩建造; 4—砂岩建造; 5—页岩建造; 6—灰岩建造; 7—白云岩建造; 8—铁锰白云岩建造; 9—角闪岩-变粒岩建造; 10—片麻岩建造; 11—玄武岩建造; 12—安山岩建造; 13—英安岩-流纹岩建造; 14—花岗岩建造; 15—二长花岗岩建造

Fig.1 Topographic map (a) and geological construction map of Chengde City (b) (after Wei Xiaofeng et al., 2020)

a: 1—Chengde City; 2—Reservoir; 3—City boundary; 4—Provincial boundary; 5—Luanhe River Basin boundary; b: 1—Coarse clastic sediment accumulation; 2—Fine clastic sediments; 3—Sand (gravel) rock-siltstone formation; 4—Sandstone formation; 5—Shale formation; 6—Limestone formation; 7—Dolomite formation; 8—Ferromanganese dolomite formation; 9—Amphibole-metamorphic formation; 10—Gneiss formation; 11—Basalt formation; 12—Andesite formation; 13—Dacite-rhyolite formation; 14—Granite formation; 15—Monzonitic granite formation

地上布置垂向剖面共计 9 个, 每个剖面按照 10~30 cm 间隔采集土壤样品 74 件, 进行重点区土壤硒的地质成因分析。研究区样品布置见图 2。

3.2 样品测试

(1) 土壤中全 Se 的测定: 将土壤样品细碎至 200 目, 取 0.5000 g, 置于坩埚中, 润湿后加入硝酸、高氯酸及氢氟酸, 并进行低温加热, 10 min 后, 加入 (1+1) 盐酸, 再加热 10 min, 冷却干锅。将溶液移入 50 mL 试管中, 加入铁盐溶液, 以硼氢化钾溶液作还原剂, 用原子荧光光谱仪(XRF)测定 Se。

(2) 其他成分测定: 将土壤样品细碎至 200 目, 用硝酸-盐酸-氢氟酸-高氯酸消解, 消解完的试样溶液用凯氏定氮仪测定 N, 回收率 $\geq 99.5\%$, 重复性误差: $\pm 0.5\%$; 将 pH 电极插入试料溶液中读取 pH。有机质采用容量法测定, 用硫酸亚铁标准溶液滴定至溶液由橙黄色经蓝绿色到棕红色为止, 有机质 (%) = 有机碳 (%) $\times 1.724$; SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 Na_2O 、Ti 的测定采用粉末试样压片制样, 用 X-射线荧光光谱仪直接测定, 各分析元素采用经验系数法和散

射线内标法校正元素间的基体效应。Mn、P、 TFe_2O_3 、 K_2O 、CaO、Cu、Pb、Zn、Cd、Cr、Ni、Co、Cr 采用电感耦合等离子体发射光谱法测定。

4 结果

4.1 承德地区土壤硒元素空间分布特征

通过对承德地区 553 件土壤表层样品 (0~20 cm) 测试分析, 得出承德市表层土壤中硒含量普遍较低, 最小值为 0.016 mg/kg, 最大值为 0.743 mg/kg, 平均值为 0.17 mg/kg (表 1, 表 2), 方差为 0.012, 标准偏差为 0.109, 测试数据的离散程度较小。表 1 列出全国土壤平均硒含量为 0.29 mg/kg (何振立, 1998), 承德市土壤平均硒含量仅为全国土壤平均硒含量的 1/2, 相比其他省份和地区承德平均硒含量也是最低; 表 1 列出的国外平均硒含量, 承德仅略高于比利时。可见承德市土壤总硒含量处于很低的水平。根据《土地质量地球化学评价规范》中硒含量划分为四个等级, 缺乏 (≤ 0.125 mg/kg), 边缘 (0.125~0.175 mg/kg), 适量 (0.175~

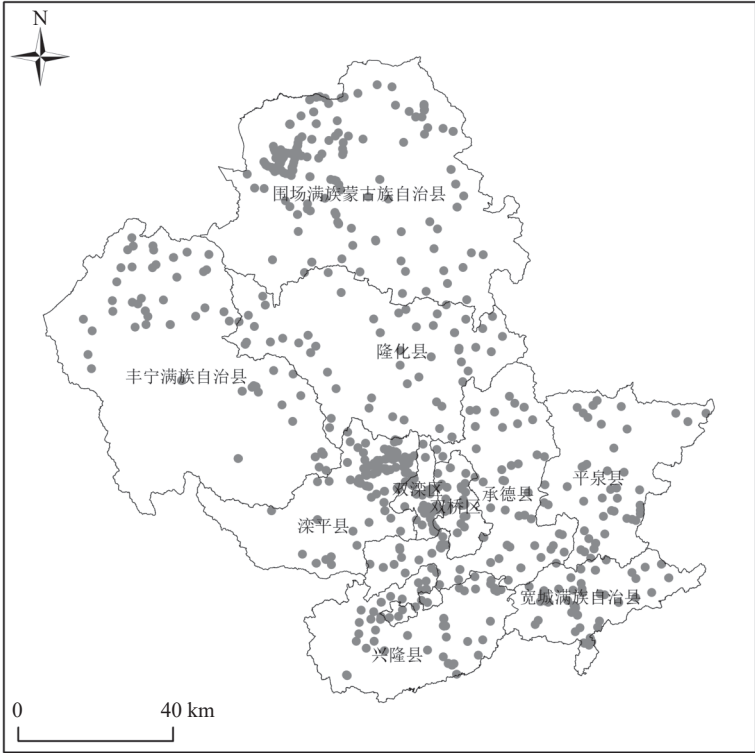


图 2 承德市表层土壤采样点分布图
Fig.2 Distribution map of surface soil sampling points in Chengde City

表 1 承德市表层 (0~20 cm) 土壤硒含量 (n=553 个) 及其他国家和地区土壤硒含量统计
Table 1 Statistics of selenium content in surface layer (0~20 cm) soil of Chengde City (n=553)

地区	最小值 /(mg/kg)	最大值 /(mg/kg)	均值 /(mg/kg)	参考文献
承德	0.016	0.734	0.170	本文
中国	0.05	0.99	0.29	何振立, 1998
世界	0.03	2.00	0.40	Fordyce, 2007
美国	—	—	>3	冯辉等, 2019
英格兰	—	—	>3	冯辉等, 2019
日本耕作土壤	—	—	0.51	Yanai et al., 2015
比利时	0.04	0.27	0.11	Robberecht et al., 1982
黑龙江松嫩平原南部土壤	—	—	0.20	夏学齐等, 2012
重庆市江津区	—	—	0.27	付婷婷等, 2019
浙江中部典型富硒区土壤	—	—	0.40	黄春雷等, 2013
宁夏青铜峡农耕土壤	—	—	0.23	李晓慧等, 2018
广东	0.03	1.42	0.28	陈俊坚等, 2012
贵州	—	—	0.37	何亚琳, 1996

0.40 mg/kg), 高 (>0.4 mg/kg), 得到承德市表层土壤富硒等级图(图 3a), 显示: 承德北部地区, 尤其是围场县的土壤中硒含量普遍偏低, 多属于缺乏等

级, 南部少量的达到适量级别。在隆化县南部(A 区)、承德市南部(B 区)(双滦区、双桥区)、宽城县东部(C 区)等地出现多处高硒等级。

4.2 不同成土母质土壤硒元素空间分布特征
对不同成土母质区的硒元素含量统计(表 2, 图 3)发现: 碳酸岩盐母质区硒 Se 平均含量较高, 为 0.20 mg/kg, 富集系数(Ei)为 1.07, 大于 1, 相对全国土壤背景值呈现富集特征。河湖冲积相母质区 Se 最小值为 0.04 mg/kg, 最大值为 0.73 mg/kg, 平均值为 0.18 mg/kg, 富集系数为 0.93, 接近 1, 与全国土壤背景相当。风积黄土母质区 Se 最小值为 0.06 mg/kg, 最大值为 0.21 mg/kg, 平均值为 0.12 mg/kg, 富集系数为 0.63, 明显小于 1, 呈现亏损特征。变异系数反映了样本的平均变异程度, 变异系数越大则样本分布差异越大, C_v 均大于 50%, 表明土壤 Se 元素空间变异性较高, 空间差异性大。

4.3 不同矿床或矿化点中土壤硒元素分布特征
野外调查发现隆化县南部(A 区)分布多个铅锌矿化点或矿床, 根据土壤硒测试结果(表 2, 图 3)发现矿化点周边集中分布有富硒土地。另外该区域存在较大面积适量硒区域, 与区域铅锌矿、金矿等

表 2 承德市表层 (0~20 cm) 不同成土母质区土壤硒含量统计 (n=553 个) (mg/kg)

Table 2 Statistics of selenium content in different soil-forming parent material areas in the surface layer (0~20 cm) of Chengde City (n=553) (mg/kg)

序号	母质类型	代号	位置	样品数量	最小值	最大值	均值	标准偏差	方差	变异系数 (C _v) /%	富集系数 (E _i)
1	河湖冲积物	A	围场县外	72	0.04	0.73	0.18	0.12	0.015	70.20	0.93
		A	围场县	41	0.01	0.25	0.10	0.05	0.002	51.37	0.51
2	风积黄土	B	围场县外	8	0.06	0.21	0.12	0.05	0.003	46.06	0.63
		B	围场县	57	0.02	0.17	0.08	0.04	0.002	51.43	0.42
3	基性岩残积	C	围场县外	14	0.02	0.34	0.13	0.09	0.008	67.75	0.71
		C	围场县	27	0.02	0.21	0.09	0.05	0.003	54.67	0.49
4	中性岩残积	D	围场县外	61	0.02	0.59	0.17	0.12	0.015	73.78	0.87
		D	围场县	18	0.04	0.15	0.09	0.03	0.001	30.22	0.49
5	酸性岩残积	E	围场县外	78	0.02	0.38	0.16	0.08	0.007	49.91	0.85
		E	围场县	10	0.03	0.38	0.14	0.10	0.010	68.36	0.75
6	火山碎屑岩	F	围场县外	63	0.02	0.47	0.16	0.10	0.010	62.88	0.83
		F	围场县	30	0.02	0.29	0.11	0.07	0.005	67.10	0.57
7	碳酸盐岩	G	围场县外	66	0.02	0.50	0.20	0.13	0.016	61.76	1.07
8	砂页岩残积	H	围场县外	63	0.02	0.57	0.17	0.10	0.011	61.75	0.89
9	片麻岩变质岩	L	围场县外	64	0.02	0.63	0.18	0.13	0.019	70.29	0.97

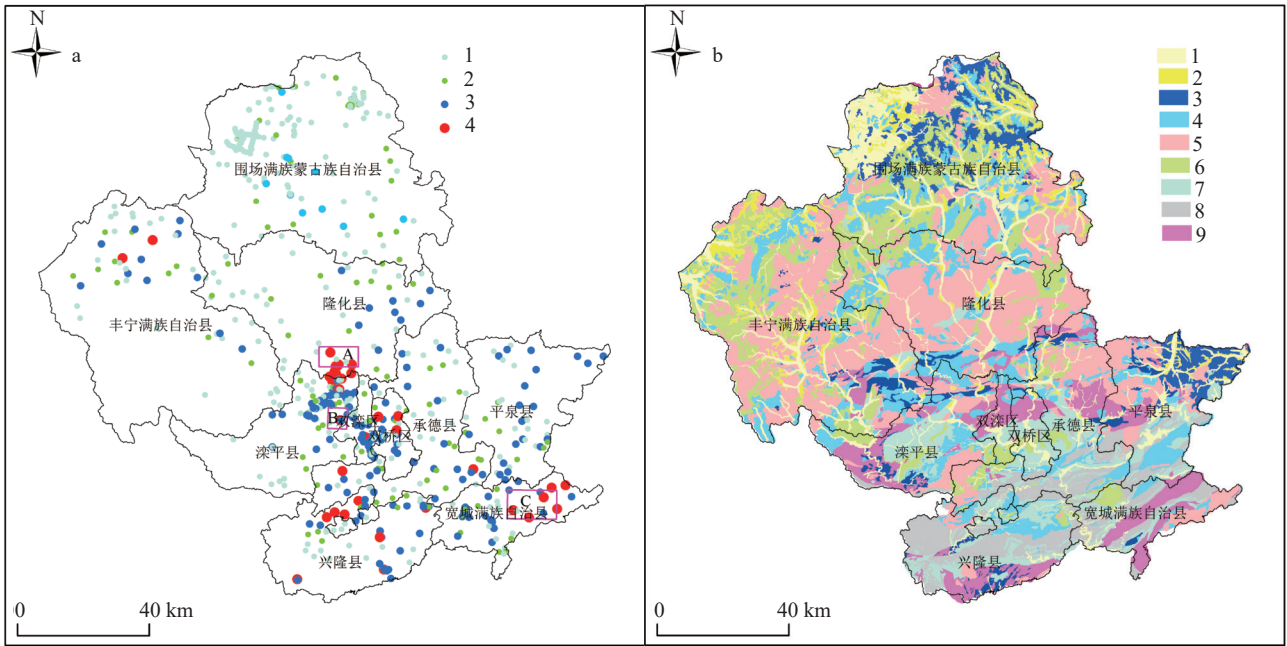


图 3 承德市表层土壤富硒等级图(a)和成土母质分布图(b)

a: 1—缺乏 (≤ 0.125 mg/kg); 2—边缘 (0.125~0.175 mg/kg); 3—适量 (0.175~0.40 mg/kg); 4—高 (> 0.4 mg/kg); b: 1—冲湖积物母质; 2—风积黄土母质; 3—基性岩残积母质; 4—中性岩残积母质; 5—酸性岩残积母质; 6—火山碎屑岩母质; 7—砂页岩母质; 8—碳酸盐岩母质; 9—片麻岩变质岩母质

Fig.3 Se-rich level map (a) and parent material distribution map (b) of topsoil in Chengde City

a: 1-Lack (≤ 0.125 mg/kg); 2-Edge (0.125~0.175 mg/kg); 3-Moderate (0.175~0.40 mg/kg); 4-High (> 0.4 mg/kg); b: 1-Alluvial sediments parent material; 2-Aeolian loess parent material; 3-Basic rock residual parent material; 4-Neutral rock residual parent material; 5-Acid rock residual parent material; 6-Volcanic clastic rock parent material; 7-Sand shale parent material; 8-Carbonate parent material; 9-Gneiss metamorphic rocks parent material

矿区区域比较吻合,为了研究不同的矿床对土壤硒富集程度的影响,在隆化县南部(A)区采集了 66 件铅锌矿、金矿、铁矿的矿石及围岩样品测试硒的含量(表 3)。由表 3 和图 4 可知,各矿种的矿石中硒含量平均值最高,尾矿硒含量平均值次之,围岩硒

含量平均值最少。其中铅锌矿石中硒含量平均值明显高于金矿及铁矿。具体如下:

4.3.1 铁矿

承德市铁矿床主要分为两类:①超贫钒钛磁铁矿,矿床成因类型分为与基性—超基性岩有关的岩

表 3 承德主要矿床类型中 Se 含量统计
Table 3 Selenium content statistics in major ore deposits of Chengde City

样品类型	个数(N)	最小值 /(mg/kg)	最大值 /(mg/kg)	均值 /(mg/kg)	标准 偏差	方差
铁矿石	18	0.180	3.380	0.860	0.930	0.860
铁矿围岩	6	0.100	0.140	0.120	0.020	0.000
铁矿尾矿	15	0.010	1.180	0.280	0.410	0.170
金矿石	3	0.229	2.942	1.233	1.214	1.475
金矿围岩	3	0.087	0.173	0.141	0.039	0.001
金矿尾矿	5	0.268	0.754	0.528	0.158	0.025
铅锌矿	7	1.336	7.685	3.365	2.284	5.217
锌矿围岩	6	0.347	2.129	1.472	0.918	0.843
铅锌矿尾矿	3	1.489	1.687	1.558	0.091	0.008

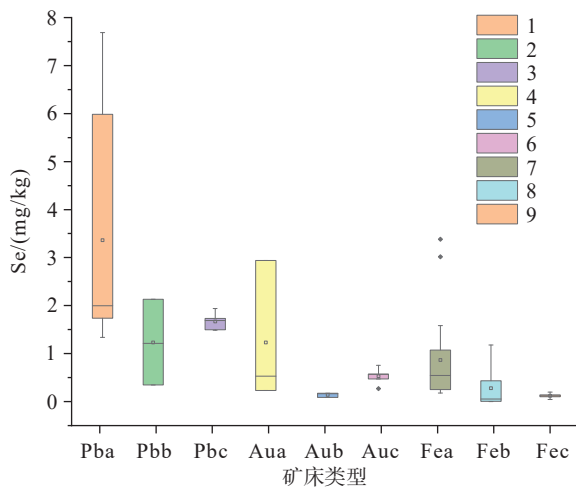


图 4 承德市主要矿床类型的硒含量等级图
Pba—铅锌矿石; Pbb—铅锌矿围岩; Pbc—铅锌矿尾矿; Aua—金矿石; Aub—金矿围岩; Auc—金矿尾矿; Fea—铁矿石; Feb—铁矿围岩; Fec—铁矿尾矿

Fig.4 Selenium content grade diagram of main deposit types in Chengde City
Pba—Lead-zinc ore; Pbb—Lead-zinc rock; Pbc—Lead-zinc mine tailings; Aua—Gold ore; Aub—Host rock of gold deposit; Auc—Tailings from gold deposit; Fea—Iron ore; Feb—Host rock of iron deposit; Fec—Tailings from iron ore

浆型, 主要分布在承德中部滦平红旗至大黑山一带, 金属矿物除了磁铁矿, 包括黄铁矿、磁黄铁矿、黄铜矿单矿物。矿石中硒含量为 0.180~3.380 mg/kg, 平均含量为 0.860 mg/kg, 值相对较低, 仅两个值出现异常高值, 围岩硒含量为 0.100~0.140 mg/kg, 平均含量为 0.120 mg/kg, 尾矿中硒含量为 0.01~1.180 mg/kg, 平均含量为 0.280 mg/kg。②沉积变质型铁矿, 主要分布于兴隆沙坡峪—烂石沟一带和宽城豆子沟—北大岭一带, 金属矿物主要为磁铁矿氧化物(郭静粉和张立剑, 2016), 其他金属硫化物成分较少, 相应硒含量极低。

4.3.2 造山型金矿

造山型金矿的金属矿物以黄铁矿为主, 次为黄铜矿、方铅矿、闪锌矿、银金矿、碲铋矿等, 偶见自然金, 矿石典型元素组合为 Au-Ag-As-Bi-Cu-Pb-Mo-Sn-Se-Te(王卓, 2020)。金矿矿石中硒含量为 0.229~2.942 mg/kg, 平均含量为 1.233 mg/kg; 围岩硒含量为 0.087~0.173 mg/kg, 平均含量为 0.141 mg/kg; 尾矿中硒含量为 0.268~0.754 mg/kg, 平均含量为 0.528 mg/kg。

4.3.3 铅锌矿

铅锌矿床的成因类型为与火山作用有关的低温浅层热液型, 金属矿物主要为方铅矿、闪锌矿、黄铁矿, 部分矿化体中可见黄铜矿、白铅矿、辉银矿等矿物(许振海和吴丽娜, 2012)。铅锌矿矿石中硒含量为 1.336~7.685 mg/kg, 平均含量为 3.365 mg/kg, 围岩硒含量为 0.347~2.129 mg/kg, 平均含量为 1.472 mg/kg; 尾矿中硒含量为 1.489~1.687 mg/kg, 平均含量为 1.558 mg/kg。富硒的铅锌矿中, 硒很可能是以类质同象的形式存在闪锌矿晶格中(周家喜等, 2021)。

5 讨论

5.1 地质建造及成土母质的影响

多数学者认为土壤硒含量差异化主要和成土母质有关(王世纪等, 2004; 杨志忠等, 2012)。而成土母质来源于地质建造。山地表生带土壤多为基岩就近风化形成, 所以表生土壤养分元素特征主要决定于地质建造特征, 尤其是区域上基岩的类型及分布特征控制了成土母质发育程度, 而区域土壤成土母质决定了区域土壤元素含量的原生背景特征(Brantley et al., 2007; Hewawasam et al., 2013)。卫晓锋等(2020)将承德地区划分为六大类地质建造(表 4)。对应 9 种成土母质: 河湖冲积物、风积黄土、基性玄武岩残坡积、中性安山岩残坡积、酸性花岗岩和钾长花岗岩残坡积、安山质流纹质火山碎屑岩残坡积、碳酸盐岩残坡积、砂页(砾)残坡积、片麻岩变质岩残坡积(图 3b)。根据承德地区成土母质分布图, 并对比不同成土母质硒含量与承德地区表层土壤硒含量, 可知, 承德地区土壤硒元素分布特征主要受控于成土母质的影响, 硒含量少的成土母质区表层土壤硒含量相应较少。所以, 承德地

表 4 承德地区地质建造 (据卫晓锋等, 2020)

Table 4 Geological formations in Chengde area (after Wei Xiaofeng et al., 2020)

序号	大类地质建造	亚建造
1	堆积建造	砂-砾石、砂-亚黏土亚建造
2	碳酸盐岩建造	灰岩、白云岩、铁锰白云岩亚建造
3	碎屑岩建造	砂岩、粉砂岩、页岩亚建造
4	花岗岩类建造	花岗岩、二长花岗岩亚建造
5	火山岩建造	英安岩-流纹岩、安山岩、玄武岩亚建造
6	片麻岩建造	片麻岩、角闪变粒岩亚建造

区表层土壤较低的背景值主要决定于成土母质, 分布特征受控于地质建造。

根据承德市表层土壤富硒等级图(图 3)可知, 在宽城县东部(C 区)存在富硒土壤。对照地质建造图(图 1b)可知, 该区域地质建造为白云岩+页岩亚建造, 经地质调查查明出露地层为碳酸盐岩+炭质页岩等岩石组合, 对应碳酸盐岩成母质。比较不同成土母质区, 本区土壤硒平均含量最高, 富集系数(E_i)为 1.07, 大于 1(表 2)。在原生地质环境中, 硒(Se)是一种典型的稀散元素(涂光炽等, 2003), 硒的主要来源为富硒的沉积岩, 如黑色页岩和煤系地层, 碳酸盐岩以及磷酸盐岩中的硒含量相对较高(Girling, 1984; 谢薇等, 2019), 甚至可以形成硒矿床, 如渔塘坝硒矿床、拉尔玛硒矿床和遵义镍钼硒矿床(温汉捷等, 2019)。中国许多富硒土壤都是以黑色页岩或碳酸盐岩为背景。如浙江中部典型黑色岩系分布区土壤(成晓梦等, 2021), 粤北山区连州市浅海相碳酸盐岩区土壤(陈东平等, 2012), 湖北恩施双河地区含炭硅质岩区(万传杰等, 2019)。所以, 承德东南部富硒主要与大面积出露的碳酸盐岩及炭质泥岩有关。这类岩石经过长期的风化淋滤, 基质组分大量淋失, 形成富含黏土矿物及炭质的碱性黏质土壤, 黏土矿物对硒的吸附作用可能是形成富硒土壤的重要原因。另外, 片麻岩变质岩残坡积区土壤也具有较高的硒富集系数(表 2)。以往研究表明, 成土母岩地层越老, 越有利于 Se 的富集(成晓梦等, 2021), 所以在承德地区的片麻岩变质岩老地层区硒含量会相对比较富集。

总体来看, 本区地质建造因不同的基岩类型、原生硒含量不同导致成土母岩在风化过程中, 硒元素的交换和迁移程度也不同, 基岩地质建造的多样性、低硒性整体上控制了承德地区土壤硒的分布特征及土壤硒含量普遍较低的背景。以宽城县东部

(C 区)为代表, 主要受地质建造基岩原生硒含量影响形成的富硒土壤可以称之为“岩石风化型”。

5.2 成矿作用的影响

隆化县南部(A 区)分布较多的金属矿床或矿点, 其中小型铅锌矿床(点)7 处, 且该区铅锌矿为浅成低温热液型(许振海和吴丽娜, 2012)。Cook et al.(2009)和 Lin et al.(2011)指出硒可以共(伴)生在铅锌矿床中, 其中浅成低温热液型铅锌矿床含硒量最高。由表 3 可知, 对于硒的含量各类矿石中最高, 尾矿次之, 围岩最少, 说明成矿过程对硒的富集作用明显。其中铅锌矿石中硒含量明显高于金矿及铁矿, 铅锌矿对表层土壤中硒的富集能力影响更为显著。

该区土壤中高硒含量可能主要与铅锌矿的成矿过程有关。为了研究成矿过程对土壤富硒能力的影响, 选择隆化县南部铅锌矿周边超梁沟、茅茨路一带采集土壤样品 16 件, 分析富硒土壤区元素组合特点。由隆化县南部铅锌矿集中区表层土壤富硒统计(表 5)可知, 土壤中硒最小值为 0.41 mg/kg, 最大值为 0.98 mg/kg, 平均值为 0.52 mg/kg。富硒土壤元素的相关性分析表明(表 6), 硒(Se)同铅(Pb)、锌(Zn)、钼(Mo)、锰(Mn)、镉(Cd)、汞(Hg)元素存在极显著相关性, 且均呈正显著相关, 相关系数分别为 $r=0.90, P<0.01$; $r=0.87, P<0.01$; $r=0.72, P<0.01$; $r=0.69, P<0.01$; $r=0.93, P<0.01$; $r=0.64, P<0.01$; 形成 Se-Pb-Zn-Mn-Mo-Hg-Cd 元素组合, 硒与其他元素无明显相关性。

研究表明镉、汞、铅、砷和锌等金属矿床多由硫化物组成, 而硒和硫具有相似的化学性质, 两者易以类质同象共存, 所以原生矿物中硒与上述金属元素存在着一定的伴生关系, 容易具有显著相关性。岩矿石虽在风化形成土壤时发生了一系列的崩解和分解作用, 但由于土壤对成土母质的继承性, 土壤中硒往往与镉、汞、铅、砷和锌等重金属元素表现出一定的正相关关系。

由于硒在地壳中主要以硒化物形式存在, 形成硒铅矿、硒银矿、硒铅汞矿、硒铜矿等, 与铅锌银多金属硫化物矿产黄铜矿(CuFeS_2)、黄铁矿(FeS_2)共伴生, 很少独立成矿(龙泽东, 2020), 因此硒含量与金属矿床中金属硫化物的组合类型和含量密切相关。而该区铁矿主要类型为超贫钒钛磁铁矿及

表 5 隆化县铅锌矿区土壤元素统计

Table 5 Statistical analysis of soil elements in the lead-zinc mine area of Longhua County

元素	个数(N)	最小值	最大值	均值	标准偏差	方差
Se	16	0.41	0.98	0.52	0.16	0.03
N	16	72.00	5966.00	3874.00	1764.84	3114655.87
P	16	562.40	6578.00	1400.09	1445.21	2088635.36
K	16	96547.77	246579.36	206628.17	44717.99	1999698188.87
Ca	16	8390.50	101986.73	23392.05	29104.36	847063811.70
S	16	331.60	7092.00	1276.56	2094.22	4385749.64
Fe	16	26485.11	96322.20	40044.84	21897.69	479508864.22
Mn	16	1312.00	3105.00	1899.19	564.51	318671.90
Cu	16	18.69	191.40	41.62	44.66	1994.93
Zn	16	97.41	1208.00	272.76	326.23	106428.78
Mo	16	0.20	4.05	1.16	0.92	0.85
B	16	2.27	45.52	32.23	12.79	163.70
Ge	16	1.01	1.50	1.23	0.13	0.02
F	16	359.32	1568.27	583.20	314.04	98623.72
Som	16	0.15	12.80	8.29	3.97	15.74
pH	16	6.25	9.08	7.01	0.79	0.62
YXN	16	6.01	540.54	339.53	159.74	25517.82
YXP	16	0.10	29.04	10.58	7.66	58.69
YXK	16	15.15	798.38	389.36	220.96	48825.33
Cr	16	49.15	78.01	59.66	8.00	63.93
Cd	16	0.11	6.85	1.21	1.93	3.71
Ni	16	21.90	48.52	28.96	6.99	48.80
Co	16	8.67	100.60	20.67	26.40	696.78
Pb	16	2.39	2539.00	334.26	734.15	538978.03
As	16	1.07	14.16	8.18	3.40	11.59
Hg	16	0.00	0.44	0.09	0.10	0.01

注: Som、YXN、YXP、YXK单位为10⁻², pH无单位, 其他为10⁻⁶。

表 6 隆化县铅锌矿区土壤元素相关性系数统计

Table 6 Correlation coefficient statistics for soil elements in the lead-zinc mining area of Longhua County

元素	Se	N	P	K	Ca	S	B	Ge	F	Som	YXN	YXP	YXK
<i>r</i>	—	-0.15	-0.15	0.05	-0.10	-0.02	0.17	-0.21	-0.02	-0.21	-0.15	-0.09	-0.23
<i>P</i>		0.58	0.58	0.86	0.71	0.93	0.53	0.44	0.93	0.42	0.57	0.73	0.39
元素	pH	Cr	Cd	Ni	Co	Pb	As	Hg	Cu	Zn	Mo	Fe	Mn
<i>r</i>	-0.26	-0.02	0.93	-0.12	-0.02	0.90	0.40	0.64	0.09	0.87	0.72	-0.04	0.69
<i>P</i>	0.33	0.95	0.00	0.65	0.95	<0.01	0.13	0.01	0.73	<0.01	0.00	0.87	0.00

注: *r*—相关系数; *p*—显著性水平。

沉积变质型铁矿,这两种类型铁矿金属硫化物含量非常少,所以,硒的含量相对较少。而金矿中金属硫化物含量介于铅锌矿及铁矿之间,所以金矿硒含量介于铅锌矿与铁矿之间。

以上说明铅锌成矿过程中伴生形成大量的硒化物,在岩石风化和地表水流冲刷携带作用下,导致土壤中硒含量较高。承德地区隆化县南部(A区)富硒土壤的高等级主要与铅锌矿成矿作用有关,土壤硒的成因类型可以概括为“成矿伴生型”。

5.3 河道沉积作用

图 3a 显示在承德市南部(B区,包括双滦区、双桥区)具有不均匀分布的富硒土壤,主要沿伊逊河流域分布,因此定义为“河道沉积型”。其中承德

市南部伊逊河流域的陈栅子乡一带河道两侧的河漫滩和一级阶地上的 74 件表层土壤中,硒含量最小值为 0.41 mg/kg,最大值为 2.86 mg/kg,平均值为 0.61 mg/kg(表 7)。通过不同深度的垂向剖面土壤元素测量值显示(图 5),在 0~0.8 m 内硒含量值为 0.42~0.66 mg/kg,达到富硒土壤标准,随着深度降低,硒的含量为 0.04~0.36 mg/kg,逐渐衰减。

通过富硒土壤元素的相关性分析(表 8):硒同磷(P)、钾(K)、有机质(SOM)、铜(Cu)元素之间存在极显著相关性,其中与磷(P)、有机质(SOM)、铜(Cu)呈显著正相关,相关系数分别为: $r=0.33, P<0.01$; $r=0.37, P<0.01$, $r=0.36, P<0.01$; 与钾(K)呈显著负相关,相关系数为: $r=-0.51, P<0.01$ 。硒同

表 7 承德市南部伊逊河流域河漫滩和一级阶地上表层土壤元素含量

Table 7 Contents of surface soil elements on the floodplain and first-level terraces of the Yixun River Basin in the south of Chengde City						
元素	个数 (N)	最小值	最大值	均值	标准偏差	方差
Se	74	0.41	2.86	0.61	0.41	0.17
N	74	159.00	2926.00	1381.65	513.55	263731.85
P	74	80.99	2441.00	941.37	445.21	198214.84
K	74	49193.82	289570.45	227101.59	48196.07	2322860843.44
Ca	74	9355.34	221197.57	26912.80	36120.70	1304704614.85
S	74	149.70	6312.00	527.44	1024.33	1049244.02
Fe	74	18523.50	113797.20	44684.99	13371.47	178796189.17
Mn	74	376.80	2999.00	810.45	392.00	153660.85
Cu	74	13.97	77.56	36.35	10.92	119.27
Zn	74	19.19	498.20	104.04	53.57	2869.43
Mo	74	0.18	3.30	1.39	0.55	0.30
B	74	15.89	88.31	37.78	8.91	79.31
Ge	74	0.12	2.07	1.35	0.26	0.07
F	74	375.75	9366.18	828.88	1027.89	1056550.71
Som	74	0.36	8.54	3.13	1.59	2.51
pH	74	5.70	9.40	7.94	0.54	0.30
YXN	74	9.71	277.22	113.72	50.08	2507.84
YXP	74	0.68	353.40	26.96	55.19	3046.11
YXK	74	35.71	734.80	219.74	131.96	17412.65
Cr	74	47.96	614.80	100.34	83.62	6992.48
Cd	74	0.01	0.37	0.19	0.06	0.00
Ni	74	5.11	47.06	30.98	7.98	63.64
Co	74	8.59	23.16	15.00	3.15	9.95
Pb	74	1.85	95.58	27.85	10.61	112.51
As	74	0.35	15.92	10.13	3.51	12.30
Hg	74	0.00	0.80	0.08	0.11	0.01

注: Som、YXN、YXP、YXK单位为 10^{-2} , pH无单位, 其他为 10^{-6} 。

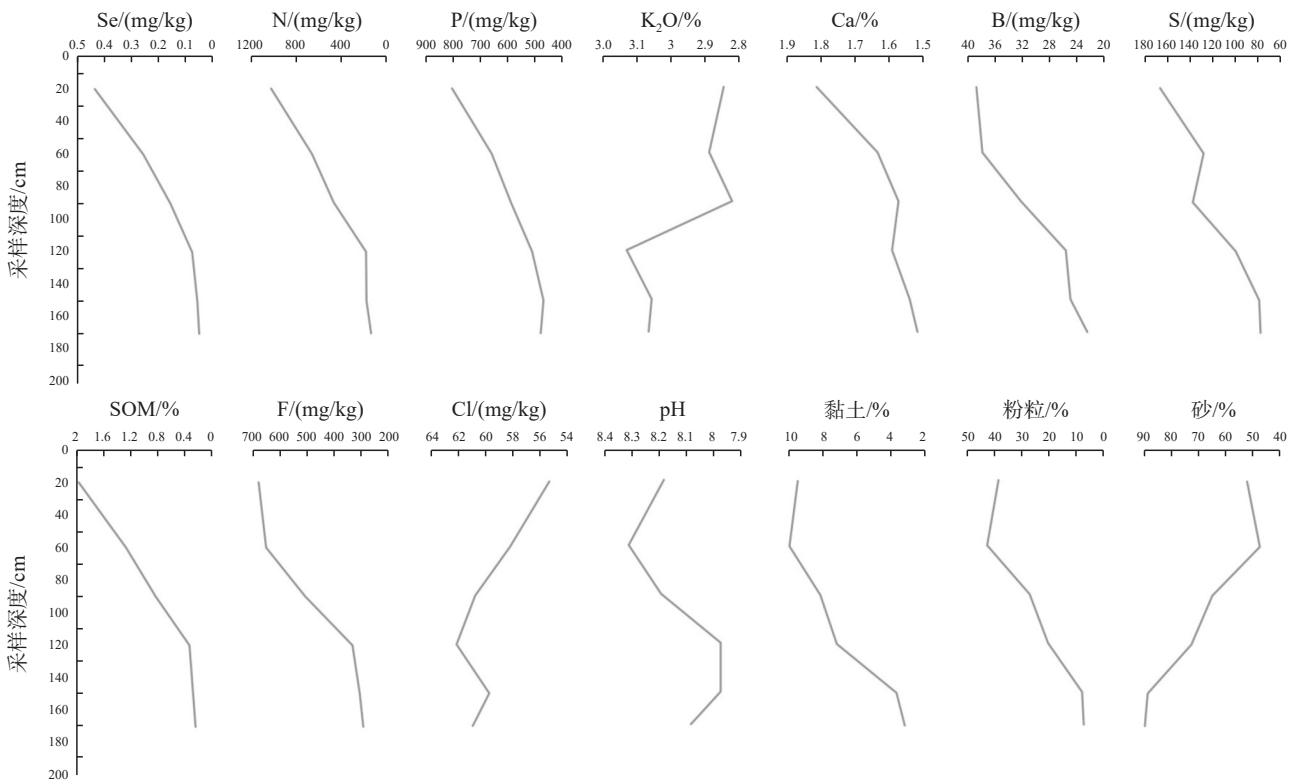


图 5 承德市南部(B 区)河道沉积型土壤不同元素的垂向剖面测量值

Fig.5 Vertical profile measurement values of different elements in river sedimentary soil in the southern part of Chengde City (Zone B)

表 8 陈栅子乡一带土壤元素相关性系数统计

Table 8 Statistics of correlation coefficients of soil elements in Chenzhazi township

元素	Se	N	P	K	Ca	S	B	Ge	F	SOM	YXN	YXP	YXJ
<i>r</i>	1	-0.29	0.33	-0.51	0.24	0.31	0.21	0.22	0.04	0.37	-0.31	-0.06	0.08
<i>P</i>		0.01	0.00	0.00	0.04	0.01	0.07	0.06	0.75	0.00	0.01	0.60	0.51
元素	pH	Cr	Cd	Ni	Co	Pb	As	Hg	Cu	Zn	Fe	Mn	Mo
<i>r</i>	0.21	0.22	-0.08	-0.06	0.05	0.15	-0.25	0.06	0.36	-0.04	0.18	0.13	0.24
<i>P</i>	0.08	0.06	0.52	0.64	0.71	0.21	0.03	0.61	0.00	0.76	0.12	0.27	0.05

氮(N)、破解氮(YXN)、钙(Ca)、硫(S)、铅(Pb)、砷(As)、铁(Fe)、钼(Mo)元素呈显著相关性,其中与钙(Ca)、硫(S)、钼(Mo)呈显著正相关性,相关系数分别为: $r=0.24$, $P<0.05$; $r=0.31$, $P<0.05$; $r=0.25$, $P<0.05$;与氮(N)、破解氮(YXN)、砷(As)呈显著负相关性,相关系数分别为: $r=-0.29$, $P<0.05$; $r=-0.31$, $P<0.05$, $r=-0.25$, $P<0.05$;与氟、镉、镍、汞、锌等元素均无相关性。形成 Se-P-SOM-Ca-Mo 元素组合。

河流沉积的物质是在流动的水体中以机械方式沉积的碎屑物,所以沉积物在深度上其成分含量常具有明显的韵律,显示一定的沉积特点。承德市南部“河道沉积型”土壤中的硒含量在深度上逐渐递减,说明该区土壤硒受基岩影响较小。硒与有机质、P、Ca 具有显著的相关性,而这些元素往往是河道沉积物中的主要成分,说明河道沉积作用对 Se 的富集影响较大。前人研究表明,土壤中有有机质可以吸附或固定硒(王金达等, 2000; 胡艳华等, 2010),有机质含量越丰富,土壤中吸附的硒就会越多,硒含量也会相对较高。本文“河道沉积型”土壤植被比较发育,尤其是河漫滩及一级阶地耕作层及槽沟中有机质含量丰富,在湿热环境中,岩石风化土壤导致硒进入地表系统,并在河湖冲动力驱动下沉积富集,沉积物中分散的硒被有机质吸附,形成了富硒土壤。因此,该区域土壤硒的高异常主要是因为河道沉积作用引起的。

5.4 对生态环境的影响与评价

通过以上分析可知,承德地区表层土壤中硒含量普遍较低,分布不均匀,北部围场县区域最低,中南部地区硒含量相对较高。硒元素的不均匀分布影响承德区域生态环境及人体健康。承德南部燕山山地为特色农产品集中分布区,与硒元素分布具有空间耦合性。硒具有抗真菌病害、拮抗环境毒害、抗氧化、调节叶绿素合成的作用,因此,天然富硒区域,硒元素能够促进植物生长,提高农作物品

质。如承德南部兴隆—宽城一带为碳酸盐岩+片麻岩建造,土壤富硒,植被茂盛,山清水秀,是河北名特优农产品优质板栗、山楂和核桃等特色果品种植区,有“中国板栗之乡”之称,是我国重要的板栗出口基地。调查发现:该区域板栗总体 Se 含量介于 1.38~40.33 $\mu\text{g/kg}$,平均含量为 11.60 $\mu\text{g/kg}$;山楂样品总体含量介于 0.84~22.64 $\mu\text{g/kg}$,平均含量 11.88 $\mu\text{g/kg}$,与板栗样品 Se 含量相近(笔者另文发表)。参考富硒农产品标准(DB36T 566-2009 及 DB42/211-2002 等),水果 Se 含量 ≥ 0.01 mg/kg,即属于富 Se 水果。陕西富硒含硒食品地方标准(DB 61/T 556-2018)规定坚果富硒标准为 Se 含量 ≥ 0.02 mg/kg,含硒标准为 0.010~0.015 mg/kg。据此,41.67% 板栗样品达到坚果含硒标准,8.33% 的板栗样品达到坚果富硒标准;57.14% 山楂样品达到富硒水果标准。因此,该区土壤富硒的天然背景,具有发展林果经济的天然优势,生态农业已成为该区经济发展和乡村振兴的重要产业。

另外,硒是一种生命健康元素,与人体健康密切相关,缺硒会导致克山病、大骨节病等地方病的发生,严重影响人体寿命。克山病是一种原因不明的地方性心肌病,在承德地区已有数十年的流行史,曾多次发生克山病暴发性流行,病死率高,严重威胁病区人民的身体健康。据统计,承德地区 20 世纪 50 年代至 80 年代共发生急性克山病 12191 人,死亡 4367 人,病死率 35.82%(董汇秋和刘中忱, 1995)。流行病学调查显示克山病及大骨节病主要发病区为围场县(鲁清等, 1987; 董汇秋和刘中忱, 1995)。本文研究显示围场县,尤其是御道口牧场一带硒含量最低,属于低 Se 环境,证实环境低 Se 是引发克山病等地方病流行的因素之一。

6 结 论

(1)承德地区表层土壤中硒含量最小值为 0.016 mg/kg,最大值为 0.743 mg/kg,平均值为 0.17

mg/kg, 土壤平均硒含量仅为全国土壤平均硒含量的 1/2, 处于缺乏等级。

(2) 承德地区土壤硒低背景值主要决定于成土母质, 分布特征受控于地质建造。在隆化县南部(A 区)、承德市南部(B 区)(双滦区和双桥区)、宽城县东部(C 区)等地出现多处高硒等级。高硒异常地质成因: C 区属于“岩石风化型”, 与含硒量高的原生碳酸盐岩+碳质泥岩地层组合有关; B 区属于“成矿伴生型”, 与铅锌矿成矿过程中硒与金属硫化物的伴生关系及硒与硫的替代关系有关; A 区属于“河道沉积型”, 与河道沉积过程中河湖冲动力驱动、有机质的吸附作用有关。

(3) 承德南部土壤富硒的天然背景, 可以促进植物生长, 提升农作物品质, 对生态环境有改善作用, 承德南部具有发展林果经济的天然优势, 北部围场县处于低硒环境, 是引发克山病等地方病流行的因素之一。

References

- Brantley S L, Goldharber M B, Ragnarsdottir K V. 2007. Crossing disciplines and scales to understand the critical zone[J]. *Elements*, 3(5): 307–314.
- Chang C Y, Yin R S, Wang X, Shao S X, Chen C Y, Zhang H. 2019. Selenium translocation in the soil–rice system in the Enshi seleniferous area, Central China[J]. *Science of the Total Environment*, 669: 83–90.
- Chen Dongping, Zhang Jinpeng, Nie Hefei, Li Xingyuan, Shen Wenjie, Huang Meicong. 2012. Selenium distribution in soils of Lianzhou city, mountain area of northern Guangdong Province and its influencing factors[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 41(7): 1–11 (in Chinese with English abstract).
- Chen Junjian, Zhang Huihua, Yu Weimin, Liu Jianming. 2012. Spatial variation and environmental indications of soil selenium in Guangdong Province[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 21(6): 1115–1120 (in Chinese with English abstract).
- Cheng Xiaomeng, Wu Chao, Sun Binbin, He Ling, Zeng Daoming. 2021. Selenium-rich characteristics and risk assessment of heavy metals in soil and crop in a typical black shale area of the central part of Zhejiang Province, China[J]. *Geoscience*, 35(2): 425–433 (in Chinese with English abstract).
- Cook N J, Ciobanu C L, Pring A, Skinner W, Shimizu M, Danyushevsky L, Saini-Eidukat B, Melcher F. 2009. Trace and minor elements in sphalerite: A LA-ICPMS study[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(16): 4761–4791.
- Ding Qiuhong, Tang Tao, Wang Lingguang, Chen Shuwang, Xing Dehe. 2021. Geochemical study on selenium in rock–soil–plant in northern Liaoning Province[J]. *Geology and Resources*, 30(5): 570–576 (in Chinese with English abstract).
- Dong Huiqiu, Liu Zhongchen. 1995. Epidemic situation of Keshan disease in Chengde area[J]. *Journal of Chengde Medical College*, 12(4): 351–353 (in Chinese).
- Ellis D R, Salt D E. 2003. Plants selenium and human health[J]. *Current Opinion in Plant Biology*, 6: 273–279.
- Feng Hui, Zhang Xuejun, Zhang Qun, Du Lina. 2019. Distribution characteristics and sources identification of selenium-rich soils in the ecological conservation area of the Daqinghe River Watershed, Beijing[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 38(6): 693–704 (in Chinese with English abstract).
- Fordyce F M. 2007. Selenium geochemistry and health[J]. *Ambio*, 36: 94–97.
- Fu Tingting, Zhang Wei, Zeng Tingting, Wang Na, Huang Yongchuan. 2019. Accumulation and migration characteristics of selenium and heavy metals in soil–rice[J]. *Southwest China Journal of Agricultural Sciences*, 32(4): 843–847 (in Chinese with English abstract).
- Girling C A. 1984. Selenium in agriculture and the environment[J]. *Agricultural Ecosystems and Environment*, 11(1): 37–65.
- Guo Jingfen, Zhang Lijian. 2016. Types and geological characteristics of the iron deposits in Chengde[J]. *China's Manganese Industry*, 34(5): 35–37 (in Chinese with English abstract).
- He Yalin. 1996. Se contents and distribution in soils of Guizhou Province[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 33(4): 391–397 (in Chinese with English abstract).
- He Zhenli, Zhou Qixing, Xie Zhengmiao. 1998. Soil Chemical Balance of Pollution and Beneficial Elements[M]. Beijing: China Environmental Science Press (in Chinese).
- Hewawasam T, Blanckenburg F V, Bouchez J, Dixon J L, Schuessler J A, Maekeler R. 2013. Slow advance of the weathering front during deep, supply-limited saprolite formation in the tropical Highlands of Sri Lanka[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 118: 202–230.
- Hu Yanhua, Wang Jiaen, Cai Zihua, Song Mingyi, Kang Zhanjun, Yan Tiezeng. 2010. Content, distribution and influencing factors of soil selenium in Jiashan area of Northern Zhejiang Province[J]. *Geological Science and Technology Information*, 29(6): 84–88 (in Chinese with English abstract).
- Huang Chunlei, Wei Yingchun, Jian Zhonghua, Song Mingyi. 2013. Study on selenium contents and combined forms of typical selenium-rich soil in the central part of Zhejiang Province[J]. *Earth and Environment*, 41(2): 155–159 (in Chinese with English abstract).
- Ji Huawei, Ren Rui, Chen Jiping, Zhang Jijun, Li Aorui, Feng Weihua. 2021. Characteristics of selenium content in different soil types in Guanzhong and its influence on selenium content of corn grain[J]. *Northwestern Geology*, 54(4): 239–249 (in Chinese with English abstract).
- Joseph J, Loscalzo J. 2013. Selenistasis: Epistatic effects of selenium on cardiovascular phenotype[J]. *Nutrients*, 5(2): 340–358.
- Li Xiaohui, Gao Yu, Zhao Wanfu, Liu Zhijian. 2018. Distribution characteristics of selenium in cultivated soil and its influencing factors in Qingtongxia City of Ningxia[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 35(5): 422–429 (in Chinese with English abstract).
- Lin Y, Cook N J, Ciobanu C L, Liu Y P, Zhang Q, Liu T G, Gao W, Yang Y L, Danyushevskiy L. 2011. Trace and minor elements in sphalerite from base metal deposits in South China: A LA-ICPMS

- study[J]. *Ore Geology Reviews: Journal for Comprehensive Studies of Ore Genesis and Ore Exploration*, 39: 188–217.
- Liu Daorong, Jiao Sen. 2021. Assessment of genetic classification and development suitability of natural selenium-rich soil[J]. *Geophysical and Geochemical Exploration*, 45(5): 1157–1163 (in Chinese with English abstract).
- Liu X J, Yang K, Guo F, Tang S Q, Liu Y H, Zhang L, Cheng H X, Liu F. 2022. Effects and mechanism of igneous rock on selenium in the tropical soil-rice system in Hainan Province, South China[J]. *China Geology*, 5(1): 1–11.
- Long Zedong. 2020. A Study on Distribution Characteristics and Health Effects of Selenium in Soil-Crop-Human System in the Se-rich Area Enshi and Shitai, China[D]. Hefei: University of Science and Technology of China (in Chinese with English abstract).
- Lu Qing, Tang Haifeng, Guo Lianbi, Hou Shaofan, Zhu Zhenyuan. 1987. The relationship between Kaschin-Beck disease and environmental low selenium in Chengde area[J]. *Journal of Chengde Medical College*, 2: 9–11 (in Chinese).
- Mao Xiangju, Liu Lu, Cheng Xintao, Hu Quanhui, Xiao Fang, Ni Wen Shan. 2021. Geochemistry and spatial distribution of element in soils of typical Se-rich area in Xinmin, Henan Province[J]. *Geological Bulletin of China*, 40(10): 1664–1670 (in Chinese with English abstract).
- Mast M A, Mills T J, Paschke S S, Keith G, Linard J L. 2014. Mobilization of selenium from the Mancos Shale and associated soils in the lower Uncompahgre River Basin, Colorado[J]. *Applied Geochemistry*, 48: 16–27.
- Robberecht H, Berghe D V, Deelstra H, Grieken R V. 1982. Selenium in the Belgian soils and its uptake by rye-grass[J]. *Science of the Total Environment*, 25: 61–69.
- Sager M. 2006. Selenium in agriculture, food and nutrition[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 78: 111–133.
- Song Xiaoke, Li Zongren, Wang Jingui. 2018. Distribution and influential factors of soil Se in eastern Qinghai Province[J]. *Soil*, 50(4): 755–761 (in Chinese with English abstract).
- Tu Guangzhi, Gao Zhenmin, Hu Ruizhong, Zhang Qian, Li Chaoyang, Zhao Zhenhua, Zhang Baogui. 2003. Dispersed Element Geochemistry and Ore-Forming Mechanisms[M]. Beijing: Geological Publishing House (in Chinese).
- Wan Chuanjie, Li Li, Li Shaozheng, Li Guangshun, Hao Zhimin, Kang Kang. 2019. Genesis of siliceous rocks of Gufeng Formation in Shuanghe area of Enshi and analysis of selenium source[J]. *Western Exploration Engineering*, 9: 127–130 (in Chinese with English abstract).
- Wang Jinda, Yu Junbao, Zhang Xuelin. 2000. Geochemical characteristics of selenium and other elements in Loess Plateau Soil[J]. *Geoscience*, 20(5): 469–473 (in Chinese with English abstract).
- Wang Rui, Yu Tao, Yang Zhongfang, Hou Qingye, Zeng Qingliang, Ma Honghong. 2018. Bioavailability of soil selenium and its influencing factors in selenium-enriched soil[J]. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 27(7): 1647–1654 (in Chinese with English abstract).
- Wang Shiji, Wu Xiaoyong, Liu Junbao. 2004. Characteristics of elemental selenium in soils and evaluation of eco-environmental effects in northern Zhejiang[J]. *Geology in China*, 31(S1): 118–125 (in Chinese with English abstract).
- Wang Zhuo. 2020. The Mineral Typomorphic Characteristics, Ore-Forming Fluid Characteristics and Deposit Genesis of Jidongyu Erya Gold Deposit[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing) (in Chinese).
- Wei Xiaofeng, Wang Jingbin, Sun Houyun, Yin Zhiqiang, He Zexin, Jia Fengchao, Li Xia, Liu Hong, Zhang Jing. 2020. Exploration of land use optimization path based on geological formation in Chengde City[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 47(6): 15–25 (In Chinese with English abstract).
- Wen Hanjie, Zhou Zhengbing, Zhu Chuanwei, Luo Chongguang, Wang Dazhao, Du Shengjiang, Li Xiaofeng, Chen Maohong, Li Hongyi. 2019. Critical scientific issues of super-enrichment of dispersed metals[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 35(11): 3271–3291 (In Chinese with English abstract).
- Winkel L H E, Johnson C A, Lenz M, Grundl T, Leupin O X, Amini M, Charlet L. 2012. Environmental selenium research: From microscopic processes to global understanding[J]. *Environmental Science and Technology*, 46(2): 571–579.
- Winkel L, Vriens B, Jones G, Schneider L S, Pilon-Smits E, Banuelos G. 2015. Selenium cycling across soil plant atmosphere: A critical review[J]. *Nutrients*, 7(6): 4199–4239.
- Wu Jun. 2018. The distribution of soil selenium in Shouning County of Fujian Province and its influencing factors[J]. *Geology in China*, 45(6): 1167–1176 (in Chinese with English abstract).
- Wu Xingsheng. 2021. Characteristics and genesis of selenium-rich soil in Wuping area, Fujian Province[J]. *Geophysical and Geochemical Exploration*, 45(3): 778–784.
- Xia Xueqi, Yang Zhongfang, Xue Yuan, Cui Yujun, Li Yansheng, Hou Qingye, Yu Tao. 2012. Geochemical circling of soil Se on the southern Song-Nen Plain, Heilongjiang Province[J]. *Geoscience*, 26(5): 850–858, 864 (in Chinese with English abstract).
- Xie Wei, Yang Yaodong, Hou Jiayu, Li Guocheng, Jian Guiqin. 2019. Studies on causes and influential factors of selenium-enriched soils in Jizhou district of Tianjin[J]. *Geophysical and Geochemical Exploration*, 43(6): 1373–1381 (in Chinese with English abstract).
- Xing Y J, Liu Z W, Yang G, Gao D F, Niu X L. 2015. Micro RNA expression profiles in rats with selenium deficiency and the possible role of the Wnt/beta-catenin signaling pathway in cardiac dysfunction[J]. *International Journal of Molecular Medicine*, 35(1): 143–152.
- Xu Yuefeng, Hao Zhe, Li Yonghua, Li Hairong, Wang Li, Zang Zhenfeng, Liao Xiaoyong, Zhang Ru. 2020. Distribution of selenium and zinc in soil-crop system and their relationship with environmental factors[J]. *Chemosphere*, 242: 1–9.
- Xu Zhenhai, Wu Lina. 2012. Preliminary study on the spatial distribution rules of gold, silver, lead and zinc deposits and prospecting potential in Longhua area, Hebei[J]. *Mineral Exploration*, 3(6): 774–779 (in Chinese with English abstract).
- Yanai J, Mizuhara S, Yamada H. 2015. Soluble selenium content of agricultural soils in Japan and its determining factors with reference to soil type, land use and region[J]. *Soil Science and Plant Nutrition*, 61(2): 312–318.
- Yang Zhizhong, Zhou Wenlong, Luo Yongjun, Pu Qinglong, Linghu Dong, Song Xiaojun. 2012. Distribution of soil selenium of the cultivated land and its controlling factors in Zhenyuan of Guizhou

- Province[J]. *Geoscience*, 35(2): 434–442 (in Chinese with English abstract).
- Yu T, Yang Z F, Lü Y Y, Hou Q Y, Xia X Q, Feng H Y, Zhang M, Jin L X, Kan Z Z. 2014. The origin and geochemical cycle of soil selenium in a Se-rich area of China[J]. *Journal of Geochemical Exploration: Journal of the Association of Exploration Geochemists*, 139: 97–108.
- Zhao Jun, Zhang Zhehuan, Mu Huayi, Wang Xin, Liang Shuai. 2021. Study on selenium in soil and crops in the high incidence areas of Keshan disease[J]. *Northwestern Geology*, 54(4): 250–258 (in Chinese with English abstract).
- Zhou Jiaxi, Luo Kai, Sun Guotao. 2021. Se extremely enriched in the Dingtoushan Pb–Zn deposit, Qinglong City, Guizhou Province, China[J]. *Geology in China*, 48(1): 339–340 (in Chinese).
- ### 附中文参考文献
- 陈东平, 张金鹏, 聂合飞, 李兴远, 沈文杰, 黄美聪. 2012. 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*, 41(7): 1–11.
- 陈俊坚, 张会化, 余炜敏, 刘鉴明. 2012. 广东省土壤硒空间分布及潜在环境风险分析[J]. *生态环境学报*, 21(6): 1115–1120.
- 成晓梦, 吴超, 孙彬彬, 贺灵, 曾道明. 2021. 浙江中部典型黑色岩系分布区土壤—作物富硒特征与重金属风险评价[J]. *现代地质*, 35(2): 425–433.
- 丁秋红, 唐韬, 王龄广, 陈树旺, 邢德和. 2021. 辽宁北部地区岩石—土壤—植物中硒元素地球化学研究[J]. *地质与资源*, 30(5): 570–576.
- 董汇秋, 刘中忱. 1995. 承德地区克山病流行概况[J]. *承德医学院学报*, 12(4): 351–353.
- 冯辉, 张学君, 张群, 杜丽娜. 2019. 北京大清河流域生态涵养区富硒土壤资源分布特征和来源解析[J]. *岩矿测试*, 38(6): 693–704.
- 付婷婷, 张伟, 曾婷婷, 王娜, 黄永川. 2019. 重庆江津区土壤—稻米中硒和重金属的积累及迁移特征[J]. *西南农业学报*, 32(4): 843–847.
- 郭静粉, 张立剑. 2016. 承德地区铁矿类型及其地质特征[J]. *中国锰业*, 34(5): 35–37.
- 何亚琳. 1996. 贵州省土壤含硒量及其分布[J]. *土壤学报*, 33(4): 391–397.
- 何振立, 周启星, 谢正苗. 1998. 污染及有益元素的土壤化学平衡[M]. 北京: 中国环境科学出版社.
- 胡艳华, 王加恩, 蔡子华, 宋明义, 康占军, 颜铁增. 2010. 浙北嘉善地区土壤硒的含量、分布及其影响因素初探[J]. *地质科技情报*, 29(6): 84–88.
- 黄春雷, 魏迎春, 简中华, 宋明义. 2013. 浙中典型富硒区土壤硒含量及形态特征[J]. *地球与环境*, 41(2): 155–159.
- 姬华伟, 任蕊, 陈继平, 张继军, 李傲瑞, 冯伟华. 2021. 关中不同类型土壤硒含量特征及其对玉米籽粒硒含量的影响[J]. *西北地质*, 54(4): 239–249.
- 李晓慧, 高宇, 赵万伏, 刘志坚. 2018. 宁夏青铜峡农耕土壤硒含量分布特征及其影响因素分析[J]. *农业资源与环境学报*, 35(5): 422–429.
- 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[J]. *物探与化探*, 45(5): 1157–1163.
- 龙泽东. 2020. 硒在天然富硒区恩施与石台土壤—作物—人体系统中的分布特征与健康效应研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学.
- 鲁清, 唐海峰, 郭连璧, 侯少范, 朱振源. 1987. 承德地区大骨节病与环境低硒的关系[J]. *承德医学院学报*, 2: 9–11.
- 毛香菊, 刘璐, 程新涛, 胡权辉, 肖芳, 倪文山. 2021. 河南新密典型富硒区土壤 Se 元素地球化学特征及空间分布规律[J]. *地质通报*, 40(10): 1664–1670.
- 宋晓珂, 李宗仁, 王金贵. 2018. 青海东部农田土壤硒分布特征及其影响因素[J]. *土壤*, 50(4): 755–761.
- 涂光炽, 高振敏, 胡瑞忠, 张乾, 李朝阳, 赵振华, 张宝贵. 2003. 分散元素地球化学及成矿机制[M]. 北京: 地质出版社.
- 万传杰, 李莉, 李绍政, 李光顺, 郝智敏, 康康. 2019. 恩施双河地区孤峰组硅质岩成因及硒元素来源分析[J]. *西部探矿工程*, 9: 127–130.
- 王金达, 于君宝, 张学林. 2000. 黄土高原土壤中硒等元素的地球化学特征[J]. *地理科学*, 20(5): 469–473.
- 王锐, 余涛, 杨忠芳, 侯青叶, 曾庆良, 马宏宏. 2018. 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*, 27(7): 1647–1654.
- 王世纪, 吴小勇, 刘军保. 2004. 浙北地区土壤硒元素特征及其生态环境效应评价[J]. *中国地质*, 31(S1): 118–125.
- 王卓. 2020. 冀东峪耳崖金矿床矿物类型特征、成矿流体特征及矿床成因探讨[D]. 北京: 中国地质大学(北京).
- 卫晓锋, 王京彬, 孙厚云, 殷志强, 何泽新, 贾凤超, 李霞, 刘宏, 张竞. 2020. 基于地质建造探索承德市土地利用优化路径[J]. *水文地质工程地质*, 47(6): 15–25.
- 温汉捷, 周正兵, 朱传威, 罗重光, 王大钊, 杜胜江, 李晓峰, 陈懋弘, 李红谊. 2019. 稀散金属超常富集的主要科学问题[J]. *岩石学报*, 35(11): 3271–3291.
- 吴俊. 2018. 福建省寿宁县土壤硒分布特征及影响因素[J]. *中国地质*, 45(6): 1167–1176.
- 吴兴盛. 2021. 福建省武平县富硒土壤特征及成因分析[J]. *物探与化探*, 45(3): 778–784.
- 夏学齐, 杨忠芳, 薛圆, 崔玉军, 李延生, 侯青叶, 余涛. 2012. 黑龙江省松嫩平原南部土壤硒元素循环特征[J]. *现代地质*, 26(5): 850–858, 864.
- 谢薇, 杨耀栋, 侯佳渝, 李国成, 营桂琴. 2019. 天津市蓟州区富硒土壤成因与土壤硒来源研究[J]. *物探与化探*, 43(6): 1373–1381.
- 许振海, 吴丽娜. 2012. 河北隆化县金银铅锌矿产分布规律及找矿前景初探[J]. *矿产勘查*, 3(6): 774–779.
- 杨志忠, 周文龙, 罗勇军, 蒲庆隆, 令狐东, 宋小军. 2012. 贵州镇远县耕地土壤中硒的分布特征及控制因素[J]. *现代地质*, 35(2): 434–442.
- 赵君, 张哲寰, 穆华一, 王鑫, 梁帅. 2021. 克山病高发区土壤农作物硒元素特征研究[J]. *西北地质*, 54(4): 250–258.
- 周家喜, 罗开, 孙国涛. 2021. 贵州晴隆丁头山铅锌矿床发现硒超常富集[J]. *中国地质*, 48(1): 339–340.