

周刊, 周建川, 王喜宽, 等. 河南洛阳农田土壤中硒锌的有效态与形态关系及影响因素[J]. 岩矿测试, 2024, 43(2): 315–329. DOI: 10.15898/j.ykcs.202308210139.

ZHOU Kan, ZHOU Jianchuan, WANG Xikuan, et al. Relationship between Available State and Forms of Selenium and Zinc in Farmland Soil of Luoyang City and Its Influencing Factors[J]. Rock and Mineral Analysis, 2024, 43(2): 315–329. DOI: 10.15898/j.ykcs.202308210139.

河南洛阳农田土壤中硒锌的有效态与形态关系及影响因素

周刊, 周建川, 王喜宽*, 刘俊芳, 黄岚, 侯进凯
(河南省第一地质矿产调查院有限公司, 河南 洛阳 471023)

摘要: 农田土壤中元素的形态和有效态是评价元素活动性的重要指标。不同研究者利用有效态来代表哪几种形态大多是引用文献, 两者之间的关系缺少专门的研究资料参考, 影响了土地质量评价的精准度。本文按照国家相关分析标准, 采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)等分析方法对河南洛阳市农田土壤 Se 高背景区土壤中 Se、Zn 的有效态和不同形态进行分析, 采用含量对比、相关性分析、回归分析等统计方法以及地质背景分析进行研究。结果表明, 农田土壤中有效态 Zn 的平均含量为 3.63mg/kg, 高于(水溶态+离子态+碳酸盐态)Zn 的平均含量 2.74mg/kg, 远高于(水溶态+离子态)Zn 的平均含量 0.42mg/kg。有效态 Zn 可以用水溶态、离子态、碳酸盐态 Zn 之和代表。在玄武岩区发育的农田土壤中有有效态 Zn 含量为 0.023mg/kg, 与水溶态 Zn 含量 0.027mg/kg 相当, 具有低活性特征。种植小麦的农田土壤中有有效态 Se 平均含量为 0.019mg/kg, 水溶态、离子态、碳酸盐态 Se 含量之和平均值为 0.019mg/kg, Se 的有效态可以用水溶态、离子态、碳酸盐态之和代替。种植玉米、谷子、芝麻、花生、红薯的农田土壤中, 有效态 Se 平均含量分别为 0.006mg/kg、0.007mg/kg、0.007mg/kg、0.009mg/kg、0.007mg/kg。水溶态、离子态 Se 之和的平均含量分别为 0.009mg/kg、0.010mg/kg、0.013mg/kg、0.007mg/kg、0.010mg/kg, 这些农作物种植的土壤中 Se 的有效态可以用水溶态、离子态之和代替。农田土壤中 Se、Zn 的有效态及形态主要受全量的影响, 同时受种植农作物、pH 和有机质的影响。对于农田土壤, 利用形态代替有效态进行 Se、Zn 的有效性评价时, 需要结合农业种植、土壤理化性质等因素进行考虑。

关键词: 农田土壤; 洛阳市; 电感耦合等离子体质谱法; 硒; 锌; 有效态; 形态

要点:

- (1) 研究区农田土壤中 Zn 的有效态相当于水溶态、离子态、碳酸盐态之和。玄武岩残积土发育的农田土壤中 Zn 的活动性低, Zn 的有效态相当于水溶态。
- (2) 种植小麦的农田土壤中 Se 的有效态相当于水溶态、离子态、碳酸盐态之和。种植玉米、谷子、芝麻的农田土壤中 Se 的有效态相当于水溶态、离子态之和。
- (3) 农田土壤 Se、Zn 的有效态受全量影响显著, 同时受种植农作物、土壤理化性质和有机质的影响。

中图分类号: O657.63

文献标识码: A

农田土壤中赋存的微量元素对农作物生长有重要的影响。农作物对土壤各种微量元素的吸收, 取决于各种元素的有效性, 也是目前进行土地质量评

价的重要指标。富 Se 土壤及富 Se 农作物评价、Se 的来源与成因、Se 赋存形态分布以及有效性是目前主要研究内容^[1]。近年来, 富 Zn 土壤研究内容主

收稿日期: 2023-08-21; 修回日期: 2023-12-22; 接受日期: 2024-02-01

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: 周刊, 工程师, 主要从事国土资源调查及勘查工作。E-mail: 234764565@qq.com。

通信作者: 王喜宽, 博士, 正高级工程师, 主要从事矿产、农业、环境地球化学工作。E-mail: nmngxk@126.com。

要集中在土壤中 Zn 的分布特征、来源和形态特征方面^[2-6]。富 Se 和富 Zn 土壤中 Se 和 Zn 元素的有效性研究为土地质量地球化学评价提供了依据,对富 Se、富 Zn 农业开发具有重要意义。

目前对于有效态与形态之间的关系进行对比研究甚少。形态分析是指用各种提取剂对土壤中元素的各个形态进行连续提取进而采用一定的方法测定元素各形态含量^[7]。一些国外学者提出将重金属形态分为可交换态、酸溶态(碳酸盐结合)、可还原态(Fe/Mn 氧化物结合)、可氧化态(有机结合+硫化物结合)和残留态(残余/硅酸盐)^[8]或者酸溶态、可氧化态、可还原态和残渣态^[9]。不同形态反映了元素的活动性,活动性较强的形态容易被农作物吸收。评价农作物对元素的吸收主要依据元素的有效态,而有效态与形态之间的关系研究可以指导对土地质量的评价。不同学科领域对于重金属有效态的定义略有差异。环境学者认为土壤重金属有效态是会产生毒害效应或者能够被生物吸收利用的形态;生物毒理学者则认为有效态是能够被生物吸收利用的部分^[10]。《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166—2004)将利用 DTPA、盐酸等化学溶液提取的重金属形态看作重金属的有效态。元素的有效态和形态中的活动性部分是能够被农作物吸收的有效成分。对于有效态与形态中活动性成分的对应关系,不同学者给出不同的划分:有效态包括水溶态和离子交换态^[11-13];重金属可交换态、可还原态表示为有效态^[14];有效态=水溶态+离子交换态+碳酸盐态^[15-16]。Se 的有效态是水溶态、交换态和富啡酸态^[17]。依据 BCR 法的分类标准,交换态与碳酸盐态合称为酸可提取态,Fe-Mn 氧化物态称为可还原态,有机物结合态即为可氧化态,而重金属有效态即为除残渣态之外的所有重金属形态之和^[18]。各种形态和有效态分析都是通过采用化学提取法。化学提取法提取的重金属含量,属于“可提取态”范畴,不能完全等同真实的“植物有效态”,但测试结果有一定的指示和表征作用^[19]。在 Se 的营养效应受到日益关注的同时,Se 和 Se 形态的分析研究越来越受到重视^[20]。现在对土壤中 Zn 元素的研究也开始兴起。不同研究者对土壤中元素的有效态代表哪些形态组成具有各不相同的认识,制约了土地质量地球化学精准评价。因此,查明元素 Se、Zn 的形态和有效态之间的关系,对于推进土地质量地球化学调查评价及富 Se、富 Zn 特色农业产业开发相关工作具有重要意义。

2018—2020 年,河南省第一地质矿产调查院有限公司在洛阳市 Se 高背景区开展了 Se 资源详查工作,选择部分农作物根系土样品分析了 Se、Zn 的形态和有效态。本文研究了 Se、Zn 的有效态可以用哪几种形态代表,有效态与形态之间的关系及其影响因素,为洛阳市和其他地区富 Se 富 Zn 土地开发提供依据。

1 研究区概况

洛阳市 Se 资源详查项目位于伊洛河流域,面积 770km²,分布地质体主要以第四系、新近系为主,其次是喜山早期玄武岩和中元古界分布区(图 1)。

2 实验部分

2.1 样品采集

37 件根系土样品与农作物样品一起采集,采用棋盘法进行 3~5 点取样,每个采样分点的农作物采集后,将植物根部上的泥土收集在聚乙烯塑料上,将各分点的土壤样品等量集中在一起混匀组成 1 件样品,装入布样袋并套入聚乙烯塑料袋,写好编号,送交野外样品加工间,在样品架上自然风干。土壤样品干燥后全部通过 20 目孔径尼龙筛后混匀、缩分,样品用纸袋盛装送实验室,经再次加工后分析全量、有效态、形态、理化性质等测试项目。

2.2 样品测试

样品分析委托华北有色地质勘查局燕郊中心实验室承担,分析方法依据《生态地球化学评价样品分析技术要求(试行)》(DD2005-03)。土壤全量采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)分析 Zn 的全量、有效态与形态,原子荧光光谱法(AFS)分析 Se 的全量、有效态与形态,容量法分析有机质,pH 计电极法(ISE)测量 pH 值。采用七步法提取测定了 Se、Zn 的水溶态、离子交换态、碳酸盐态、腐植酸态、铁锰氧化态、强有机态、残渣态,同时分析了有效态以及土壤的 pH、有机质、阳离子交换量(CEC)。

有效态 Zn、阳离子交换量(CEC)分析执行《森林土壤有效锌的测定》(LY/T 1261—1999),《森林土壤阳离子交换量的测定》(LY/T 1243—1999)。有效态 Zn 在酸性(中性)土壤采用盐酸浸提,在碱性土壤采用 DTPA 浸提。有效态 Se 采用 0.1mol/L 盐酸提取,采用原子荧光光谱法分析。采用乙酸铵溶液浸取阳离子交换量,容量法进行分析。

有效态 Se 采用标准物质 GBW07416a,有效态 Zn 采用标准物质 GBW07416a、GBW07412a、

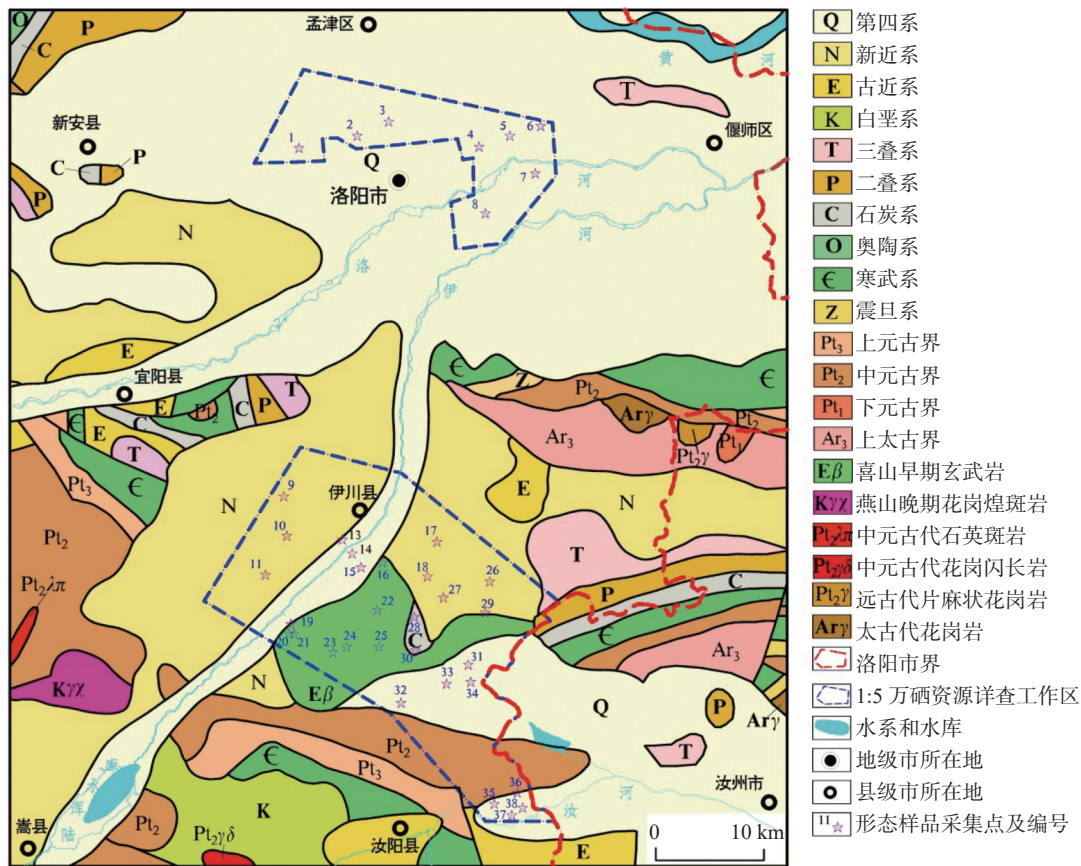


图1 研究区位置及样品采集位置分布图

Fig. 1 Location distribution map of study area and sample collection.

GBW07413a、GBW07414a, 计算各自的精密度和准确度。选取 GBW07442 形态标准物质计算 Se 和 Zn 总量与全量的准确度 (相对偏差, RE) 和形态分析方法的精密度 (RSD)。Se 元素总量与全量的相对偏差为-4.26%, Zn 元素总量与全量的相对偏差为-0.85%。两元素测试质量监控结果见表 1、表 2。CEC 绝对偏差满足行业标准《森林土壤 阳离子交换量的测定》(LY/T 1243—1999) 要求。

表 1 分析方法检出限、准确度、精密度和报出率

Table 1 Detection limits, accuracy, precision and yield of analytical methods.

检测项目	分析方法	检出限 (mg/kg)	准确度 (Δ lgC)	RSD (%)	全部样品 报出率 (%)
全量 Se	AFS	0.01	0.006	6.01	100
全量 Zn	ICP-MS	3	0.006	5.32	100
pH	ISE	0.1(无量纲)	0.003	3.88	100
有机质	VOL	0.17(%)	0.005	5.19	100
有效态 Se	AFS	0.001	0.01	5.41	100
有效态 Zn	ICP-MS	0.02	0.05	3.90	100

表 2 Se 和 Zn 元素各形态分析精密度

Table 2 Analysis precision of Se and Zn morphologic elements.

元素	参数	元素形态						
		水溶态	离子态	碳酸盐态	腐植酸盐	铁锰结合态	强有机结合态	残渣态
Se	RSD (%)	3.87	5.05	6.89	3.16	4.29	7.21	2.71
	全部样品报出率 (%)	74.36	71.79	53.85	100	92.31	100	100
Zn	RSD (%)	4.17	2.26	1.94	1.74	1.23	1.34	0.41
	全部样品报出率 (%)	48.72	100	100	100	100	100	100

分析质量均满足《生态地球化学评价样品分析方法和技术要求》(DD2005-03)、《多目标区域地球化学调查规范 (1 : 250000)》(DZ/T 0258—2014)、《土地质量地球化学评价规范》(DZ/T 0295—2016) 的要求。

2.3 图件与数据统计

本次研究制图采用 MAPGIS67 软件制作采样点位图, 相关性分析采用 SPSS25 软件进行分析, 其他图件和数据处理采用 EXCEL2010 软件。

3 结果与讨论

3.1 土壤中硒锌全量、有效态及其不同形态特征

元素形态检测总报出率 Se 为 86.54%, Zn 为 93.59%。Se 主要在水溶态、离子交换态、碳酸盐态中有未检出。Zn 的水溶态报出率为 48.72%, 其他形态报出率均 100%。未检出数据按照检出限的 1/2 作为数据含量。根据本论文来源《洛阳市硒资源详查》^[21]项目成果, 研究区土地质量优良。土壤 pH 总体呈碱性特征, 北部以碱性为主, 南部以中性为主, 最南部呈弱酸性。根据表 3 中的统计结果根系土样品中 pH 总体呈弱碱性; 有机质以中等水平为主; CEC 以

表 3 研究区土壤中 Se 和 Zn 含量特征 (n=37)

Table 3 Characteristics of Se and Zn contents in soil of the study area (n=37).

项目	单位	最小值	最大值	均值	标准 偏差	变异 系数
pH	无量纲	5.43	8.27	7.5	0.63	0.08
有机质	%	1.12	4.89	2.52	0.83	0.33
CEC	mol/l	12.9	30.89	21.85	5.03	0.23
全量 Se	mg/kg	0.14	0.96	0.37	0.15	0.42
有效态 Se	mg/kg	0.005	0.049	0.01	0.009	0.88
水溶态 Se	mg/kg	0.0003	0.015	0.004	0.003	0.72
离子态 Se	mg/kg	0.002	0.01	0.006	0.002	0.39
(水溶态+离子态)Se	mg/kg	0.004	0.025	0.01	0.004	0.41
有效态 Se/ (水溶态+离子态)Se	无量纲	0.45	3.36	1.13	0.79	0.7
碳酸盐态 Se	mg/kg	0.001	0.023	0.006	0.005	0.8
(水溶态+离子态+ 碳酸盐态)Se	mg/kg	0.006	0.048	0.016	0.008	0.49
有效态 Se/(水溶态+ 离子态+碳酸盐态)Se	无量纲	0.26	1.53	0.65	0.31	0.48
腐植酸态 Se	mg/kg	0.042	0.19	0.12	0.025	0.21
铁锰结合态 Se	mg/kg	0.004	0.014	0.007	0.002	0.3
强有机态 Se	mg/kg	0.008	0.48	0.1	0.091	0.9
残渣态 Se	mg/kg	0.056	0.23	0.11	0.036	0.32
全量 Zn	mg/kg	53.3	294	85.35	39.61	0.46
有效态 Zn	mg/kg	0.02	22.1	3.63	4.83	1.33
水溶态 Zn	mg/kg	0.004	0.5	0.087	0.11	1.25
离子态 Zn	mg/kg	0.11	1.77	0.33	0.4	1.2
(水溶态+离子态)Zn	mg/kg	0.13	2.11	0.42	0.49	1.16
有效态 Zn/ (水溶态+ 离子态)Zn	无量纲	0.12	52.54	11.12	11.2	1.01
碳酸盐态 Zn	mg/kg	0.71	14.36	2.32	2.81	1.21
(水溶态+离子态+ 碳酸盐态)Zn	mg/kg	0.83	14.78	2.74	2.92	1.07
有效态 Zn/(水溶态+ 离子态+碳酸盐态)Zn	无量纲	0.015	3.2	1.18	0.65	0.55
腐植酸态 Zn	mg/kg	2.16	17.41	4.53	2.79	0.62
铁锰氧化态 Zn	mg/kg	4	65.51	9.94	9.87	0.99
强有机态 Zn	mg/kg	1.26	37.52	3.6	5.89	1.64
残渣态 Zn	mg/kg	41.2	114.06	64.43	14.65	0.23

中等偏上水平为主; Se 含量平均值 0.37mg/kg, 达到河南省富 Se 土壤的标准。Se 的残渣态、强有机态、腐植酸态含量均值接近, 离子态、碳酸盐态、铁锰氧化态含量均值接近, 水溶态最低。Zn 的残渣态含量均值最高, 远远高于其他形态, 其次是铁锰氧化态、腐植酸态、强有机态、碳酸盐态, 最低的是水溶态和离子态。

有效态 Se/(水溶态+离子态)Se 平均值为 1.13, 有效态 Se/(水溶态+离子态+碳酸盐态)Se 平均值为 0.65。有效态 Se 含量介于 (水溶态+离子态)Se 和 (水溶态+离子态+碳酸盐态)Se 之间, 靠近 (水溶态+离子态)Se。

有效态 Zn 含量平均值 3.63mg/kg, 高于 (水溶态+离子态+碳酸盐态)Zn 平均值 2.74mg/kg, 远高于 (水溶态+离子态)Zn 平均值 0.42mg/kg。有效态 Zn 的含量与 (水溶态+离子态+碳酸盐态)Zn 接近。

腐植酸态、铁锰氧化态、强有机态和残渣态含量较大, 远超出有效态以及其他形态含量, 在自然环境下不容易被农作物吸收, 因此不进行研究。

3.2 土壤中硒锌全量、有效态及其不同形态占总量特征

对农田土壤中 Se、Zn 不同形态、有效态以及水溶态+离子态、水溶态+离子态+碳酸盐态占总量的比值进行对比, 见图 2 中 a、b(图中 A=水溶态+离子态, B=水溶态+离子态+碳酸盐态), Se 有效态与水溶态+离子态占比接近, 低于水溶态+离子态+碳酸盐态占比。有效态 Zn 大于水溶态+离子态+碳酸盐态, 远大于水溶态+离子态。

研究区土壤中 Se 形态与陕西省安康市西部稻田土壤^[22]、湖北省利川市表层土壤^[23]的特征总体一致, 但水溶态 Se 占比低于上述地区。不同地区土壤中 Se 的形态特征基本一致, 主要是水溶态 Se 差异较大, 与土壤酸碱度的改变、土壤水分含量、氧化还原电位的变化、有机-无机吸附及微生物作用和其他离子的互作等有关^[24]。

3.3 土壤中硒锌的有效态与其不同形态含量对比

3.3.1 相同点位土壤中硒锌的有效态与其不同形态含量对比

土壤中有有效态 Se 含量与 (水溶态+离子态)Se 含量接近的主要是种植花生、玉米、芝麻、谷子、红薯的土壤 (图 3)。在 11 个种植小麦的土壤样品中有 31、4、35、36、5、38 号样品的 (水溶态+离子态+碳酸盐态)Se 的含量与有效态 Se 更为接近, 土壤有效态 Se 含量最高的是主要位于种植小麦的土壤中。

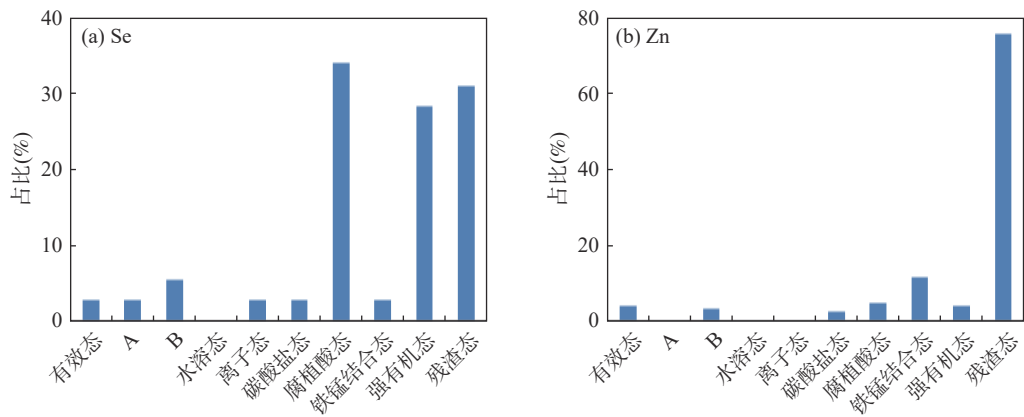


图2 研究区 Se 和 Zn 占比柱状图

Fig. 2 Histograms of Se and Zn proportion in the study area.

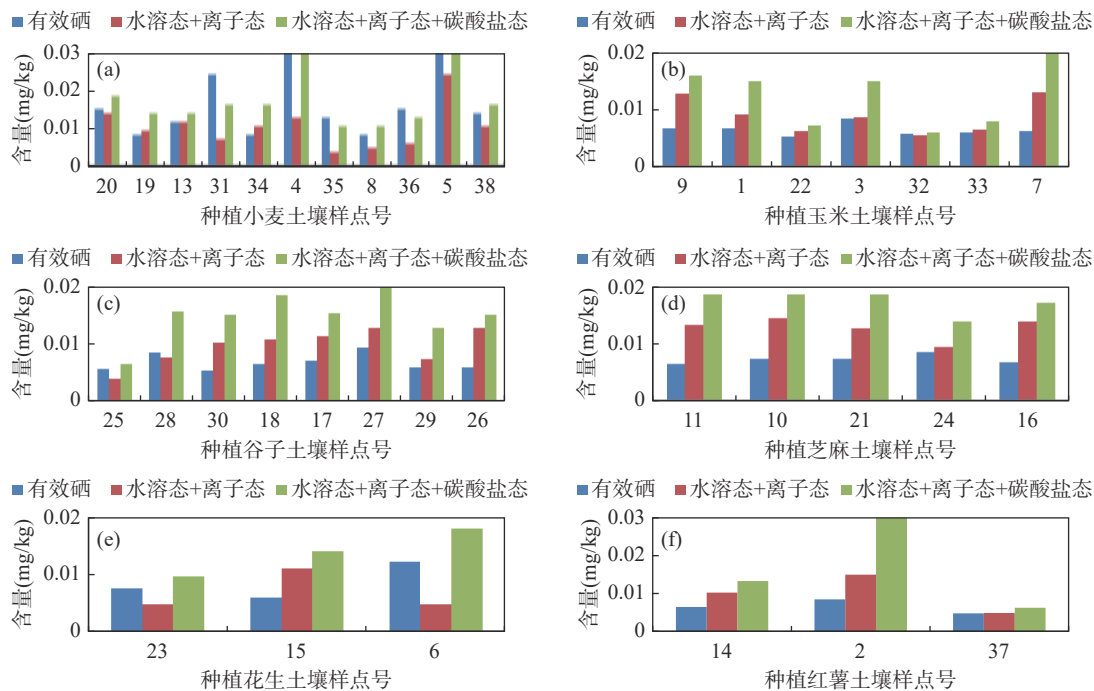


图3 不同农作物种植区土壤有效态 Se 与不同形态 Se 含量对比

Fig. 3 Comparison between the contents of available state and other forms of Se in soil from different crop growing areas.

不同农作物种植区土壤中有效态 Zn 含量与 (水溶态+离子态+碳酸盐态)Zn 接近 (图 4), 有效态 Zn 含量远大于 (水溶态+离子态)Zn。但有三个点的有效态 Zn 接近水溶态 Zn, 远小于 (水溶态+离子态+碳酸盐态)Zn。其中 24 样点种植芝麻, 23 样点种植花生, 位于下伏玄武岩区; 31 样点种植小麦, 靠近玄武岩分布区。该区玄武岩岩性为橄榄玄武岩夹集块岩、浮岩及砂质黏土岩, 土壤层薄厚不均, 以褐土为主。玄武岩区共采集 8 件样品, 上述三个点玄武岩残积土较多, 其余 5 件样品位于玄武岩和砂质黏土岩风化区的上覆黄土层, 玄武岩残积土较少, 有效态

Zn 均值为 2.85mg/kg, 与 (水溶态+离子态+碳酸盐态)Zn 含量 2.28mg/kg 接近, 低于全部有效态 Zn 均值 3.63mg/kg。而三件玄武岩残积土多的土壤中有有效态 Zn 均值为 0.023mg/kg, 与水溶态 Zn 均值 0.027mg/kg 接近(表 4), 说明在玄武岩分布区有效态 Zn 含量较低。

玄武岩残积土中含有大量 Al、Fe 成分, 而游离态的氧化铁与氧化铝是构成结构中重要的胶结物质, 由于含有这些胶质成分, 导致该土壤的活性受到限制^[25]。因此研究区含玄武岩残积土农田土壤中有有效态 Zn 含量与水溶态 Zn 含量接近, 远低于离子态

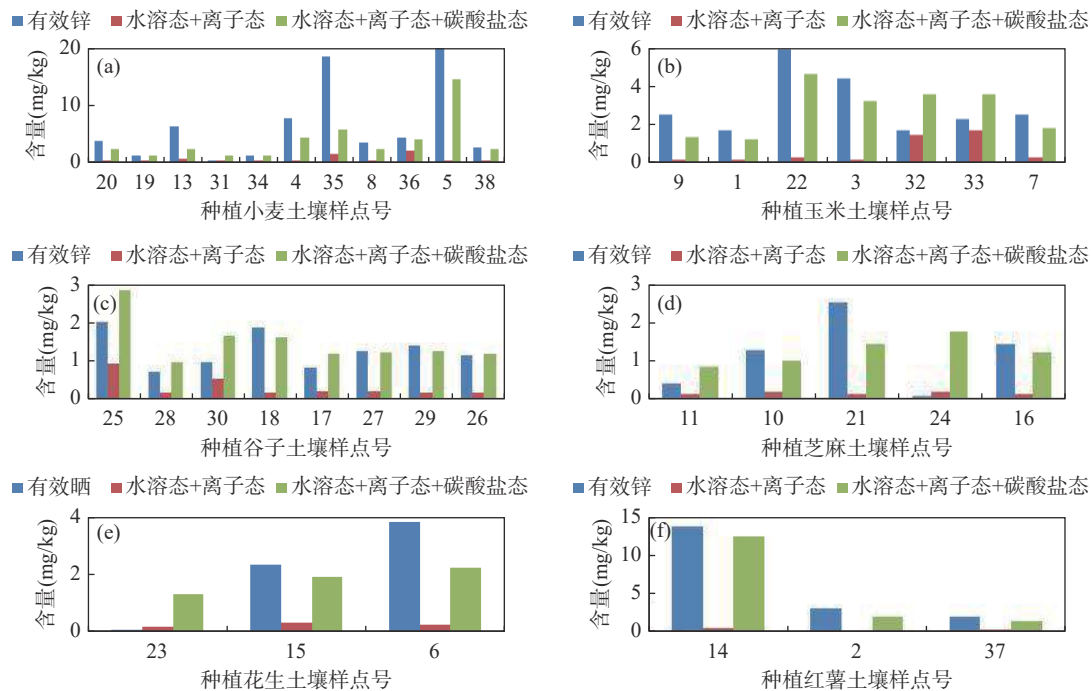


图4 不同农作物种植区土壤有效态 Zn 与不同形态 Zn 含量对比

Fig. 4 Comparison between the contents of available state and other forms of Zn in soil from different crop growing areas.

Zn 含量,同时也是全部样品中有效态 Zn 含量最低的三点,但不是全量最低点。这三点所在土壤呈弱碱性,pH 范围 7.23 ~ 7.45,农作物含量与其他种植区相比差异不大,说明有效态 Zn 在玄武岩区活性低,与种植农作物无关。

3.3.2 不同种植农作物土壤中硒锌有效态与其他形态含量对比

对所有样点按照种植农作物土壤进行统计,结果列于表 5。种植小麦的土壤中 Se 有效态的含量均值为 0.019mg/kg,与 (水溶态+离子态+碳酸盐态)Se 平均值 0.019mg/kg 相同。种植玉米、谷子、芝麻、花生、红薯的土壤中有有效态 Se 均值与 (水溶态+离子态)Se 均值接近。有效态 Zn 在不同农作物种植区的土壤中均远大于 (水溶态+离子态),与 (水溶态+离子态+碳酸盐态)Zn 接近。不同农作物种植区的有效态 Se、Zn 含量最高值与全量最高值存在对应关系。

3.4 土壤中硒锌有效态与其他形态相关性分析

均值不能代表每一个样点。对全部数据采用回归分析制作散点图,分析 Se、Zn 的有效态与水溶态、离子态和碳酸盐态的关系,如图 5、图 6 所示。

图 5 中有效态 Se 与 (水溶态+离子态)Se 的相关系数(R^2)为 0.2258,明显低于有效态 Se 与 (水溶态+离子态+碳酸盐态)Se 相关系数 0.5602。说明尽管有效态 Se 含量与 (水溶态+离子态)Se 接近,但两

表 4 玄武岩区农田土壤有效态 Zn 含量特征

Table 4 Characteristics of available Zn content in farmland soil in basalt area.

采样 点号	农作物	Zn 含量 (mg/kg)					
		作物 含量	土壤 全量	有效态	水溶态	离子态	水溶态+ 离子态
23	花生	46.81	74.4	0.02	0.04	0.12	0.16
31	小麦	39.00	75.2	0.02	0.03	0.15	0.17
24	芝麻	59.72	79.4	0.03	0.01	0.16	0.17
平均值		48.51	76.333	0.023	0.027	0.143	0.167

者的相关性较弱。

图 6 中 Zn 的有效态与水溶态+离子态的相关系数 $R^2=0.0797$,远低于 Zn 的有效态与水溶态+离子态+碳酸盐态的相关系数 $R^2=0.7858$,结合含量对比结果,Zn 的有效态可以代表 Zn 的水溶态+离子态+碳酸盐态。但在玄武岩残积土为主的农田土壤中水溶态可以代表 Zn 的有效态 (表 4,表 5)。

对各点 Se 的有效态与水溶态+离子态和水溶态+离子态+碳酸盐态含量比值分布进行统计,有效态 Se/(水溶态+离子态)Se 比值小于 1 的占比合计 59.46%,比值大于 1 的合计 40.54%;有效态 Se/(水溶态+离子态+碳酸盐态)Se 比值小于 1 的占比合计 83.78%,比值大于 1 的合计 16.22%。Se 的有效态与水溶态+离子态的比值分布较为均衡。

3.5 玄武岩区土壤中硒锌的有效态与其他形态分析

发育于玄武岩区域的土壤具有较高的 Cr、Ni、Cu、Zn 背景值, 成为著名的重金属地球化学异常区^[26]。广西省横县碳酸盐岩区和云南省昭通玄武岩区两种不同类型的地质高背景区均具有土壤重金属含量高、生物有效性低、作物超标率低的典型特点。土壤重金属全量是影响昭通玄武岩区 Zn 生物有效性的控制因素^[27], 与研究区玄武岩区 Zn 全量最高值点的有效态 Zn 含量较高的特征一致。在研究区北部汉魏古都区 5 号点土壤中 Zn 含量最高为

249.27mg/kg, 有效态 Zn 含量 21.1mg/kg 也是最高, 其次在南部汝河一带 35 号点土壤中 Zn 含量为 122.79mg/kg, 有效态 Zn 含量 18.7mg/kg 也是次高, 第三高点在玄武岩区 22 号点 Zn 含量为 120.94mg/kg, 有效态 Zn 含量 5.99mg/kg, 有效态含量占比明显较低。

玄武岩区有效态 Zn 含量最低的 3 个点种植的花生、小麦、芝麻中 Zn 富集系数分别为 62.92%、51.86%、75.19%, 高于分析形态的农作物 Zn 富集系数平均值 43.6%, 农作物中 Zn 含量没有贫化。一方

表 5 不同农作物种植区土壤中 Se、Zn 有效态与其他形态含量对比

Table 5 Comparison between available state and other forms of Se and Zn in soil from different crop growing areas.

农作物	Se 含量 (mg/kg)				Zn 含量 (mg/kg)			
	全量	有效态	水溶态+离子态	水溶态+离子态+碳酸盐态	全量	有效态	水溶态+离子态	水溶态+离子态+碳酸盐态
小麦	0.49	0.019	0.011	0.019	106.77	6.541	0.557	3.805
玉米	0.30	0.006	0.009	0.013	77.28	3.061	0.622	2.819
谷子	0.30	0.007	0.010	0.015	74.05	1.274	0.315	1.492
芝麻	0.31	0.007	0.013	0.017	79.24	1.149	0.152	1.258
花生	0.30	0.009	0.007	0.014	67.56	2.063	0.216	1.803
红薯	0.24	0.007	0.010	0.017	82.26	6.276	0.381	5.357

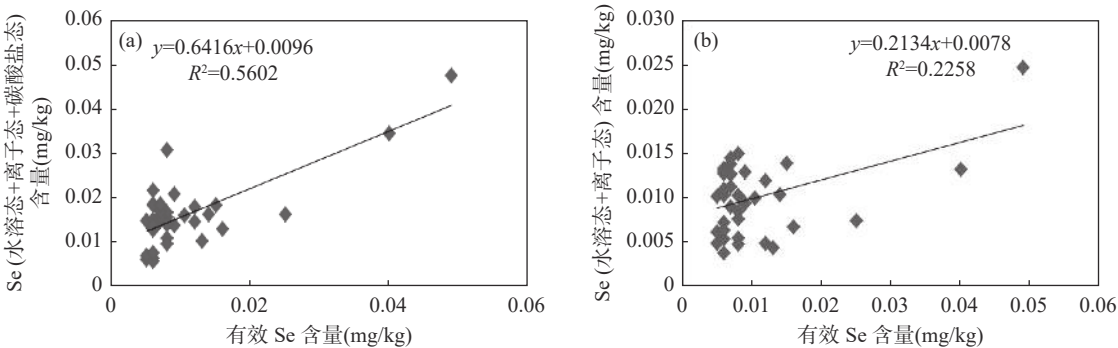


图5 研究区土壤中 Se 的有效态与不同形态 Se 之和散点图

Fig. 5 Scatter diagrams between available state and the sum of other forms of Se in soil from study area.

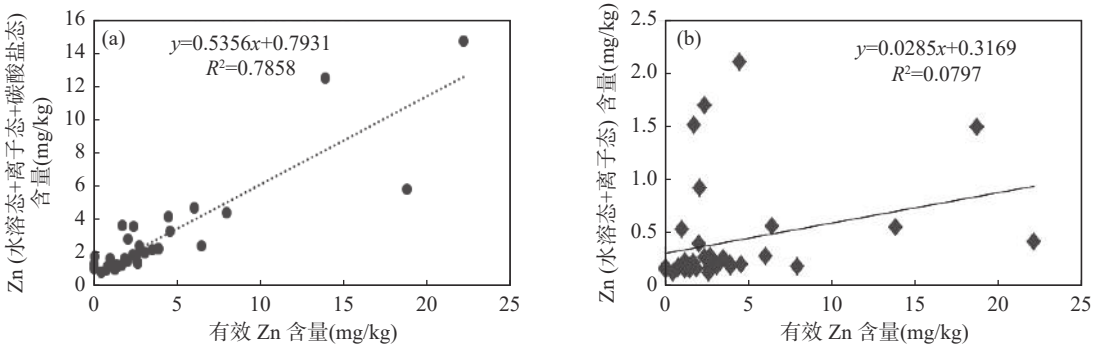


图6 研究区土壤中 Zn 的有效态与不同形态 Zn 之和散点图

Fig. 6 Scatter diagrams between available state and the sum of other forms of Zn in soil from study area.

面花生、小麦、芝麻属于富集 Zn 的农作物,能够通过改变土壤环境从而使土壤其他形态转化为活性态富集,另一方面可能也与对特殊成土母质中 Zn 的有效态、形态提取方法不能满足实际情况有关。玄武岩区种植花生、小麦、芝麻中 Se 富集系数分别为 22.45%、9.23%、11.22%,研究区分析形态的农作物 Se 富集系数平均值 14.89%。研究区内花生、小麦、芝麻是富 Se 农作物^[28],Se 的富集系数也较高,在玄武岩区发育的土壤有效态 Se 含量与其他样品中有效态 Se 含量差异较小。

用有效态/全量作为有效性指标,以玄武岩残积土为主的土壤中 Se 有效性分别是 2.42%、4.91%、2.24%。研究区 37 件样品的 Se 有效性平均值是 2.67%,差距较小,三态也基本一致,说明在玄武岩残积土提取 Se 的有效态、形态与研究区其他地区效果基本一致。Zn 有效性分别是 0.027%、0.027% 和 0.033%,研究区 37 件样品的 Zn 有效性平均值是 3.643%,三态特征也基本与此相同,说明玄武岩母质对 Zn 的有效性影响巨大。

3.6 不同农作物种植区土壤中硒锌有效态的影响因素

3.6.1 土壤有效态硒的影响因素

对不同农作物种植区土壤有效态 Se 与各指标进行 Pearson 相关性分析(花生、红薯样品数小于 5 件,未进行相关性分析),由表 6 可见,不同农作物种植区土壤有效态 Se 与各指标的相关性各不相同。

土壤有效态 Se 与全量呈显著正相关,与各地研究成果一致^[29-33]。有效态 Se 与有机质呈显著正相关关系,与大部分地区一致^[17,29,31-34],但水稻土中有效态 Se 与有机质呈负相关^[30,35]。研究区土壤中的有效态 Se 总体与 pH 呈弱正相关,中国各地土壤有效态 Se 与 pH 的相关性各有不同,有呈正相关^[30,33,35-36],有呈负相关^[17,29,31]。研究区土壤有效态 Se 总体与 CEC 呈弱正相关,与江西丰城生态硒谷土壤一致^[36],但鲁中碳酸盐岩区土壤有效态 Se 与 CEC 相关性不显著^[31]。吴长龙等^[37]总结了众多学者的研究成果,土壤有效态 Se 与 CEC 之间呈正相关。

研究区与各地区一致的是,有效态 Se 与全量 Se 总体呈显著正相关。全量 Se 是有效态的主要影响因素,而种植谷子的土壤中全量 Se 与有效态 Se 呈负相关,说明农作物种植对有效态 Se 与全量 Se 的相关性影响较大。土壤 pH 和有机质是影响 Se 有效性的重要因素^[1],但各地区影响不同。有效态

Se 与有机质主要是以正相关为主,但本研究区内总体呈正相关,种植谷子的土壤中有效态 Se 与有机质负相关,种植玉米的土壤中呈微弱负相关,结合水稻土中有效态 Se 与有机质呈负相关^[30,35],说明农作物种植影响土壤有机质与有效态 Se 的相关性。研究区种植芝麻的土壤中有效态 Se 与 pH 值呈负相关,种植小麦、玉米、谷子的土壤中均呈正相关。种植小麦、玉米的土壤中有效态 Se 与 CEC 呈负相关,种植芝麻、谷子的土壤中则呈正相关。这些土壤理化性质与有效态 Se 的相关性说明,土壤理化性质是影响有效态 Se 的重要因素,农作物种植也是影响土壤中有效态 Se 的重要因素。

从有效态 Se 与各形态 Se 来看,全部土壤有效态 Se 与各形态 Se 呈正相关,但种植不同农作物的土壤中有效态 Se 与各形态 Se 相关性不同,说明农作物种植对土壤有效态 Se 与各形态的影响较大。

3.6.2 土壤有效态锌的影响因素

对不同农作物种植区土壤有效态 Zn 与各指标进行 Pearson 相关性分析(花生、红薯样品数小于 5 件,未进行相关性分析),结果见表 7。

(1) 土壤有效态锌与 pH 的关系

研究区全部土壤的有效态 Zn 与 pH 值基本无相关性,种植芝麻、小麦、玉米的土壤中有效态 Zn 与 pH 值呈弱正相关,种植谷子的土壤中有效态 Zn 与 pH 值呈负相关。安徽省砀山县黄桃根系土中土壤有效态 Zn 与 pH 值呈负相关^[38],云南省昭鲁坝区植烟土壤有效态 Zn 含量与土壤 pH 值呈正相关^[39]。贵州安龙县耕地土壤在强酸条件下,有效态 Zn 与 pH 值呈显著负相关;其他 pH 条件下,有效态 Zn 与 pH 值呈微弱正相关^[40]。新疆特色水果库尔勒香梨果园土壤有效态 Zn 含量与 pH 之间存在极显著的负相关^[41]。川西低山丘陵区茶园土壤有效态 Zn 含量与 pH 呈弱负相关^[42]。浙江省瑞安市耕作层土壤有效态 Zn 含量与 pH 呈微弱负相关^[43]。中国农田土壤有效态 Zn 含量与 pH 值呈显著负相关^[44]。随着土壤 pH 值的降低,土壤有效态 Zn 含量大多呈增加特征,说明土壤变酸性对土壤有效态 Zn 含量有促进作用。但也与部分研究结果存在差异,可能与土壤类型、pH 值分组及其他养分含量不同有关^[45]。

本研究区的土壤环境、气候、土壤理化性质等差异较小,但不同农作物种植区的土壤有效态 Zn 与 pH 的相关性各不相同,说明农作物种植对土壤有效态 Zn 与 pH 的相关性影响较大。

表 6 不同农作物种植区土壤有效态 Se 与各指标相关性

Table 6 Correlation between soil available Se and various indexes in different crop growing areas.

项目	芝麻土壤 有效态 Se	谷子土壤 有效态 Se	小麦土壤 有效态 Se	玉米土壤 有效态 Se	全部土壤 有效态 Se
pH	-0.742	0.273	0.357	0.554	0.206
有机质	0.526	-0.659	0.547	-0.045	0.593**
CEC	0.838	0.536	-0.364	-0.457	0.224
全量 Se	0.679	-0.494	0.629*	0.248	0.728**
水溶态 Se	-0.695	0.217	0.727*	0.719	0.642**
离子态 Se	-0.975**	0.133	0.535	-0.028	0.133
碳酸盐态 Se	-0.170	0.580	0.957**	0.506	0.802**
腐植酸态 Se	0.206	-0.719*	0.345	0.379	0.558**
铁锰态 Se	-0.365	0.385	-0.107	0.128	0.136
强有机态 Se	0.721	-0.106	0.686*	-0.025	0.766**
残渣态 Se	0.673	-0.446	0.102	0.433	0.340*

表 7 不同农作物种植区土壤有效态 Zn 与各指标相关性

Table 7 Correlation table between soil available Zn and various indexes in different crop growing areas.

项目	芝麻土壤 有效态 Zn	谷子土壤 有效态 Zn	小麦土壤 有效态 Zn	玉米土壤 有效态 Zn	全部土壤 有效态 Zn
pH	0.407	-0.558	0.117	0.288	0.061
有机质	0.563	0.190	0.409	-0.818*	0.429**
CEC	0.015	-0.224	-0.424	-0.038	-0.372*
全量 Se	0.432	-0.133	0.844**	0.684	0.801**
水溶态 Se	-0.237	0.543	0.128	-0.440	0.204
离子态 Se	-0.286	0.466	0.333	-0.380	0.291
碳酸盐态 Se	0.016	0.897**	0.861**	0.906**	0.872**
腐植酸态 Se	0.640	0.784*	0.848**	0.778*	0.888**
铁锰态 Se	0.352	0.357	0.789**	0.767*	0.785**
强有机态 Se	0.580	0.524	0.761**	0.147	0.726**
残渣态 Se	0.279	-0.320	0.850**	0.637	0.582**

(2) 土壤有效态锌与有机质的关系

安徽省砀山县黄桃根系土、云南省昭鲁坝区植烟土壤、贵州安龙县耕地土壤、川西低山丘陵区茶园土壤、浙江省瑞安市耕作层土壤、福建主要耕作土壤、湖南湘西龙山县植烟土壤、北京市农用地土壤有效态 Zn 均与有机质呈正相关^[38-40, 42-43, 45-47]。中国农田土壤有效态 Zn 含量与土壤有机质在 2005 年和 2010 年达到极显著正相关水平,但是在 2015 年相关性不显著^[44]。本研究区全部农田土壤中有有效态 Zn 与有机质呈正相关,与上述各地区特征一致。在种植芝麻、小麦、谷子的土壤中有有效态 Zn 与有机质呈正相关,但种植玉米的土壤中有有效态 Zn 与有机质呈显著负相关。说明不同农作物种植影响着土壤有效态 Zn 与有机质的相关性。

(3) 土壤有效态锌与土壤阳离子交换量 (CEC) 的关系

CEC 能够直接反映土壤缓冲能力和供肥性能,

可作为土壤保肥能力的评价指标。研究显示,浙江省瑞安市耕作层土壤有效态 Zn 含量与 CEC 呈显著正相关^[43]。研究区农田土壤中有有效态 Zn 与 CEC 呈显著负相关。在种植芝麻的土壤中有有效态 Zn 与 CEC 呈微弱正相关,在种植玉米、小麦、谷子的土壤中有有效态 Zn 与 CEC 呈负相关。说明不同农作物种植影响着土壤有效态 Zn 与 CEC 的相关性,不同地区也有差异。

(4) 土壤有效态锌与全量锌的关系

研究区全部土壤样品中有有效态 Zn 与全量 Zn 及不同形态均呈正相关或者显著正相关。安徽砀山县油桃根系土全量 Zn 与有效态 Zn 为中度正相关,芹菜根系土呈高度正相关^[3]。其他地区土壤全量 Zn 与有效态 Zn 呈正相关^[39, 48-51],说明土壤 Zn 全量是有效态的决定因素。种植小麦、玉米、芝麻的土壤中 Zn 全量与有效态呈较强正相关,而种植谷子的土壤中全量 Zn 与有效态 Zn 呈较弱负相关。说明有效

态 Zn 与全量 Zn 的相关性受种植农作物的影响。

(5) 土壤有效态锌与不同形态锌的关系

研究区全部及不同农作物种植区土壤有效态 Zn 与腐植酸态 Zn、铁锰态 Zn、强有机态 Zn 均呈显著或者较强正相关,与碳酸盐态 Zn 只在种植芝麻的土壤无相关性,其他均呈显著正相关。种植谷子的土壤中有有效态 Zn 与残渣态呈负相关,其他均呈显著或者较强正相关。种植谷子、小麦的土壤中有有效态 Zn 与水溶态 Zn、离子态 Zn 呈正相关,种植芝麻、玉米的土壤中有有效态 Zn 与水溶态 Zn、离子态 Zn 呈负相关。说明不同农作物种植影响土壤 Zn 活动态能力较强。

4 结论

用土壤中 Se、Zn 形态中的活动态代替有效态是土地质量地球化学评价中常用的手段。众多研究

者对土壤中 Se、Zn 的有效态可以用哪几种形态代表给出不同的答案,但缺少相应数据对比。本文对洛阳市富 Se 农田土壤中 Se、Zn 的有效态与不同形态通过含量对比、回归分析,结合地质背景研究,得出如下结论。

(1) 农田土壤中 Zn 的有效态可以用水溶态、离子态、碳酸盐态代表。在玄武岩残积土发育的农田土壤中 Zn 的有效态相当于水溶态, Zn 具有低活性特征。

(2) 种植小麦的农田土壤中 Se 的水溶态、离子态、碳酸盐态之和代表 Se 的有效态。种植玉米、谷子、芝麻的农田土壤中 Se 的水溶态、离子态之和代表 Se 的有效态。

(3) 农田土壤 Se、Zn 的有效态受土壤全量影响显著,同时也受种植农作物、土壤理化性质和有机质的影响。

Relationship between Available State and Forms of Selenium and Zinc in Farmland Soil of Luoyang City and Its Influencing Factors

ZHOU Kan, ZHOU Jianchuan, WANG Xikuan*, LIU Junfang, HUANG Lan, HOU Jinkai
(Henan First Geology and Mineral Survey Institute Co., Ltd., Luoyang 471023, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The available Zn in farmland soil in the study area is equivalent to the sum of water-soluble state, ionic state and carbonate state. The activity of Zn in farmland soil developed by basalt residual soil is low, and the available Zn is equivalent to the water-soluble state.
- (2) The available Se in wheat cultivated farmland soil is equivalent to the sum of water-soluble state, ionic state and carbonate state. The available Se in the soil planted with corn, millet and sesame is equivalent to the sum of water-soluble state and ion state.
- (3) The available Se and Zn in farmland soil is significantly affected by the total amount, and is also affected by cultivated crops, soil physicochemical properties and organic matter.

ABSTRACT: The form and available state of elements are important indexes to evaluate the activity of elements. Research on the relationship between the available state and form of selenium (Se) and zinc (Zn) in farmland soil is an important basis for accurate land quality evaluation. In this paper, the available states and different forms of Se and Zn in the soil of high Se background area in Luoyang farmland were studied. The results show that the available Se in wheat soil can be replaced by the sum of water-soluble state, ion state and carbonate state. The available Se in the soil of corn, millet, sesame, peanut and sweet potato can be replaced by the sum of water-soluble state and ion state. Available Zn can be represented by the sum of water-soluble, ionic and carbonate states. The active Zn in the farmland soil developed in the basalt area was low and similar to the water-soluble Zn. The available state and forms of Se and Zn in farmland soil were mainly affected by total amount, but also by cultivated crops, pH and organic matter. It is necessary to consider agricultural planting, pH and organic matter to evaluate the availability of Se and Zn by using the form instead of the available state in farmland soil. The BRIEF REPORT is available for this paper at <http://www.ykcs.ac.cn/en/article/doi/10.15898/j.ykcs.202308210139>.

KEY WORDS: farmland soil; Luoyang City; ICP-MS; selenium; zinc; effective state; form

BRIEF REPORT

Significance: The evaluation of the absorption capacity of crops is mainly based on the available state and morphological characteristics of the elements, but the relationship between the available state and morphological characteristics lacks special research data. The research on the relationship between available state and form can guide the accurate evaluation of land quality. In this research, the available states of Zn in farmland soil can be represented by water-soluble state, ionic state and carbonate state; the available Zn in the farmland soil developed by basalt residual soil is equivalent to the water-soluble state; the sum of the water-soluble state, ionic state and carbonate state of Se in the soil planted with wheat represents the available state; the sum of water-soluble state and ion state of Se in the soil of corn, millet and sesame plantation represents the available state.

Methods: 37 root soil samples and crop samples in the high Se background area of the farmland in Luoyang were collected. Zn content was analyzed by inductively coupled plasma-mass spectrometry, and Se content was analyzed by atomic fluorescence spectrometry. A seven-step sequential extraction technique was used to determine different forms of Se and Zn. Precision and accuracy of available Se and Zn were analyzed by different reference materials; GBW07416a for available Se, and GBW07416a, GBW07412a, GBW07413a and GBW07414a for available Zn. The reference material GBW07442 was selected to calculate the accuracy and precision of the total amount and the sum of different forms. The analysis quality met the requirements of relevant specifications (Table 1, Table 2).

Data and Results: The results show that the average content of available Se in the soil planted with wheat was 0.019mg/kg, and the average content of the sum of the water-soluble state, ionic state and carbonate state was 0.019mg/kg (Table 5). The available Se can be replaced by the sum of the water-soluble state, ionic state and carbonate state. The average content of available Se in the soil of corn, millet, sesame, peanut and sweet potato was 0.006mg/kg, 0.007mg/kg, 0.009mg/kg and 0.007mg/kg, respectively. The average content of the sum of water-soluble state and ionic state was 0.009mg/kg, 0.010mg/kg, 0.013mg/kg, 0.007mg/kg and 0.010mg/kg, respectively. The available Se in the soil planted by these crops can be replaced by the sum of water-soluble state and ion state. The average content of available Zn in farmland soil was 3.63mg/kg, which was higher than the average content of (water-soluble+ionic+carbonate) Zn 2.74mg/kg, and much higher than the average content of (water-soluble+ionic) Zn 0.42mg/kg (Table 3). Available Zn can be represented by the sum of water-soluble state, ionic state and carbonate state. The available Zn content in the farmland soil developed in the basalt area was 0.023mg/kg, which was similar to the water-soluble Zn content of 0.027mg/kg and had the characteristics of low activity (Table 4). There was a significant positive correlation between the available Se and the full amount Se, and the full amount of

Se was the determining factor of the available state. There was a positive correlation between the available Se and all the forms in all soil samples, but the correlation between the available Se and all the forms was different in soil planted with different crops. Soil physical and chemical properties were important factors affecting the available Se in soil, and crop planting types were also important factors affecting the available Se in soil. Available Zn was positively correlated with total Zn and different forms. The total Zn in soil was the determining factor of available state. The correlation between available Zn and total Zn was affected by planting crops. The ability of different crops to affect Zn activity in soil was strong. The relationship between available Zn and pH in soil was significantly affected by the planting species of crops. The relationship between soil available Zn and soil physicochemical properties was affected by different crops. When using form instead of available state in farmland soil to evaluate the availability of Se and Zn, it is necessary to consider the aspects of agricultural planting and soil physicochemical properties.

参考文献

- [1] 周国华. 富硒土地资源研究进展与评价方法[J]. 岩矿测试, 2020, 39(3): 319–336.
Zhou G H. Research progress of selenium-enriched land resources and evaluation methods[J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(3): 319–336.
- [2] 梁红霞, 侯克斌, 陈富荣. 安徽池州地区富锌土壤资源分布特征及成因分析[J]. 安徽农业科学, 2022, 50(9): 59–64.
Liang H X, Hou K B, Chen F R. Analysis on distribution characteristics and causes of zinc-rich soil resources in Chizhou of Anhui Province[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2022, 50(9): 59–64.
- [3] 于炎炎. 安徽砀山县土壤锌地球化学特征及影响因素[J]. 矿产与地质, 2021, 35(6): 1147–1155.
Yu Y Y. Geochemical characteristics and influence factor of soil types in Dangshan Country of Anhui Province[J]. Mineral Resources and Geology, 2021, 35(6): 1147–1155.
- [4] 齐尚星, 安邦, 张军, 等. 安徽省潜山市富锌土壤资源分布特征及成因分析[J]. 矿产勘查, 2023, 14(3): 502–509.
Qi S X, An B, Zhang J, et al. Distribution characteristics and genesis analysis of zinc-rich soil resources in Qianshan City, Anhui Province[J]. Mineral Exploration, 2023, 14(3): 502–509.
- [5] 王昌宇, 张素荣, 刘继红, 等. 河北省饶阳县富锌、硒特色土地及其生态效应评价[J]. 地质调查与研究, 2019, 42(1): 49–56.
Wang C Y, Zhang S R, Liu J H, et al. Evaluation of the characteristic land resources with Zn, Se and their ecological effects in Raoyang County of Hebei Province[J]. Geological Survey and Research, 2019, 42(1): 49–56.
- [6] 刘久臣, 魏吉鑫, 张明, 等. 江西赣州市石城县天然富锌土地资源特征与开发利用[J]. 地质通报, 2021, 40(2/3): 442–450.
Liu J C, Wei J X, Zhang M, et al. Characteristics and effective utilization of natural zinc-enriched land resources in Shicheng County of Ganzhou City, Jiangxi Province[J]. Geological Bulletin of China, 2021, 40(2/3): 442–450.
- [7] 韩春梅, 王林山, 巩宗强, 等. 土壤中重金属形态分析及其环境学意义[J]. 生态学杂志, 2005, 24(12): 1499–1502.
Han C M, Wang L S, Gong Z Q, et al. Chemical forms of soil heavy metals and their environmental significance[J]. Chinese Journal of Ecology, 2005, 24(12): 1499–1502.
- [8] Tessier R A. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate, trace metals[J]. Analytical Chemistry, 1979, 51(7): 844–851.
- [9] Raure T G, Lopez-Sanchez J F, Sahuquillo A, et al. Improvement of the BCR three-step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials[J]. Journal of Environmental Monitoring, 1999(1): 57–61.
- [10] Ruby M V, Schoof R, Brattin W, et al. Advances in evaluating the oral bioavailability of inorganics in soil for use in human health risk assessment[J]. Environmental Science Technology, 1999, 33(21): 3697–3705.
- [11] 蔡奎, 栾文楼, 宋泽峰, 等. 廊坊地区土壤重金属存在形态及有效性分析[J]. 现代地质, 2011, 25(4): 813–818.
Cai K, Luan W L, Song Z F, et al. Soil heavy metal existence form in Langfang area and its validity analysis[J]. Geoscience, 2011, 25(4): 813–818.
- [12] 张富贵, 彭敏, 王惠艳, 等. 基于乡镇尺度的西南重金属高背景区土壤重金属生态风险评价[J]. 环境科学,

- 2020, 41(9): 4197–4209.
- Zhang F G, Peng M, Wang H Y, et al. Ecological risk assessment of heavy metals at township scale in the high background of heavy metals, Southwestern China[J]. *Environmental Science*, 2020, 41(9): 4197–4209.
- [13] 沈友, 吴永华, 李莉玲. 广东惠州南部农用土壤的重金属形态分析[J]. *惠州学院学报*, 2015(3): 37–42.
- Shen Y, Wu Y H, Li L L. Speciation analysis of heavy metals in agricultural soils of South Huizhou City, Guangdong Province[J]. *Journal of Huizhou University*, 2015(3): 37–42.
- [14] 王振兴, 徐琪, 董伟强, 等. 城市生活污水污泥堆肥过程中重金属形态变化特征[J]. *环境工程*, 2017, 35(11): 120–127, 23.
- Wang Z X, Xu Q, Dong W Q, et al. Effect of vermicomposting on speciations of heavy metals in municipal sludge[J]. *Environmental Engineering*, 2017, 35(11): 120–127, 23.
- [15] 王锐, 余京, 李瑜, 等. 地块尺度重金属污染风险耕地安全利用区划方法[J]. *环境科学*, 2022, 43(8): 4190–4198.
- Wang R, Yu J, Li Y, et al. Zoning and safe utilization method of heavy metal contaminated cultivated land at block scale[J]. *Environmental Science*, 2022, 43(8): 4190–4198.
- [16] 刘劲松, 胡俊良, 张鲲, 等. 柿竹园矿区及周边农田土壤重金属形态分布与生物有效性研究[J]. *金属矿山*, 2018(11): 155–160.
- Liu J S, Hu J L, Zhang K, et al. Study on speciation and bioavailability of heavy metals of agricultural soils in Shizhuyuan mining and its adjacent area[J]. *Metal Mine*, 2018(11): 155–160.
- [17] 梁若玉, 和娇, 史雅娟, 等. 典型富硒农业基地土壤硒的生物有效性与剖面分布分析[J]. *环境化学*, 2017, 36(7): 1588–1595.
- Liang R Y, He J, Shi Y J, et al. Bioavailability and profile distribution of selenium in soils of typical Se-enriched agricultural base[J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36(7): 1588–1595.
- [18] 王国莉, 陈孟君, 范红英, 等. 四种土壤重金属形态分析方法的对比研究[J]. *浙江农业学报*, 2015, 27(11): 1977–1983.
- Wang G L, Chen M J, Fan H Y, et al. Comparison of four speciation analytical methods for soil heavy metals[J]. *Acta Agriculturae Zhejiangensis*, 2015, 27(11): 1977–1983.
- [19] 贾双琳, 李长安. 土壤中重金属有效态分析技术研究进展[J]. *贵州地质*, 2021, 38(1): 79–84.
- Jia S L, Li C A. Advances of researches on analytical techniques for available state heavy metals in soil[J]. *Guizhou Geology*, 2021, 38(1): 79–84.
- [20] 李乾玉, 姚晓慧, 刘丽萍, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法分析研究西兰花中硒形态[J]. *岩矿测试*, 2023, 42(3): 523–535.
- Li Q Y, Yao X H, Liu L P, et al. Selenium speciation in broccoli by high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2023, 42(3): 523–535.
- [21] 侯进凯, 宋延斌, 莘丰培, 等. 洛阳市硒资源详查报告[R]. 河南省地质矿产勘查开发局第一地质矿产调查院, 2020.
- Hou J K, Song Y B, Xin F P, et al. Detailed investigation report of selenium resources in Luoyang [R]. The First Institute of Geology and Mineral Resources Survey, Henan Provincial Bureau of Geology and Mineral Resources Exploration and Development, 2020.
- [22] 王仁琪, 张志敏, 晁旭, 等. 陕西省安康市西部稻田土壤硒形态特征与水稻富硒状况研究[J]. *中国地质*, 2022, 49(2): 398–408.
- Wang R Q, Zhang Z M, Chao X, et al. A study of the selenium speciation in paddy soil and status of selenium-enriched rice in western part of Ankang City, Shannxi Province[J]. *Geology in China*, 2022, 49(2): 398–408.
- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] 张先伟, 李晶晶, 李峻, 等. 雷州半岛玄武岩残积土的物质成分与结构特征[J]. *工程地质学报*, 2014, 22(5): 797–803.
- Zhang X W, Li J J, Li J, et al. Structure and composition of residual soil from decomposed basalt at Leizhou Peninsula[J]. *Journal of Engineering Geology*, 2014, 22(5): 797–803.
- [26] 贺灵, 吴超, 曾道明, 等. 中国西南典型地质背景区土壤重金属分布及生态风险特征[J]. *岩矿测试*, 2021, 40(3): 384–396.
- He L, Wu C, Zeng D M, et al. Distribution of heavy

- metals and ecological risk of soils in the typical geological background region of Southwest China[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2021, 40(3): 384–396.
- [27] 彭敏. 西南典型地质高背景区土壤-作物系统重金属迁移富集特征与控制因素[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2020: 1–113.
- Peng M. Heavy metals in soil-crop system from typical high geological background areas, Southwest China: Transfer characteristics and controlling factors[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2020: 1–113.
- [28] 宋延斌, 王喜宽, 夏炎, 等. 河南洛阳市土壤和农作物中硒分布及富集特征[J]. *岩矿测试*, 2022, 41(4): 652–662.
- Song Y B, Wang X K, Xia Y, et al. Distribution and enrichment characteristics of selenium in soil and crops in Luoyang City, Henan Province[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2022, 41(4): 652–662.
- [29] 吉清妹, 潘孝忠, 张冬明, 等. 海南农田土壤有效硒含量与分级及其影响因素[J]. *广东农业科学*, 2016, 43(3): 88–92.
- Ji Q M, Pan X Z, Zhang D M, et al. Content distribution classification of available selenium in Hainan farm lands and its influence factors[J]. *Guangdong Agricultural Sciences*, 2016, 43(3): 88–92.
- [30] 黄彬, 项剑桥, 杨军. 江汉平原土壤-水稻硒元素迁移和受控因素分析[J]. *资源环境与工程*, 2019, 33(增刊): 27–35.
- Huang B, Xiang J Q, Yang J, et al. Analysis of selenium migration and controlled factors in soil-rice in Jianghan Plain[J]. *Resources Environment & Engineering*, 2019, 33(Supplement): 27–35.
- [31] 姜冰, 王松涛, 孙增兵, 等. 鲁中碳酸盐岩区土壤硒来源、有效性及影响因素[J]. *土壤*, 2022, 54(4): 841–846.
- Jiang B, Wang S T, Sun Z B, et al. Sources, availability and influencing factors of soil selenium in carbonate rock area of Central Shandong[J]. *Soils*, 2022, 54(4): 841–846.
- [32] 王志强, 杨建锋, 魏丽馨, 等. 石嘴山地区碱性土壤硒地球化学特征及生物有效性研究[J]. *物探与化探*, 2022, 46(1): 229–237.
- Wang Z Q, Yang J F, Wei L X, et al. Geochemical characteristics and bioavailability of selenium in alkaline soil in Shizuishan area, Ningxia[J]. *Geophysical and Geochemical Exploration*, 2022, 46(1): 229–237.
- [33] 张含, 龚敏, 石汝杰. 重庆市蔬菜地土壤硒含量及其影响因素分析[J]. *中国农学通报*, 2022, 38(19): 114–119.
- Zhang H, Gong M, Shi R J, et al. Selenium content of vegetable soil in Chongqing and its influencing factors[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2022, 38(19): 114–119.
- [34] 杨奎, 李湘凌, 张敬雅, 等. 安徽庐江潜在富硒土壤硒生物有效性及其影响因素[J]. *环境科学研究*, 2018, 31(4): 715–724.
- Yang K, Li X L, Zhang J Y, et al. Selenium bioavailability and the influential factors in potentially selenium enriched soils in Lujiang County, Anhui Province[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2018, 31(4): 715–724.
- [35] 刘冰权, 沙珉, 谢长瑜, 等. 江西赣县清溪地区土壤硒地球化学特征和水稻根系土硒生物有效性影响因素[J]. *岩矿测试*, 2021, 40(5): 740–750.
- Liu B Q, Sha M, Xie C Y, et al. Geochemical characteristics of soil selenium and influencing factors of selenium bioavailability in rice root soils in Qingxi area, Ganxian County, Jiangxi Province[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2021, 40(5): 740–750.
- [36] 马迅, 宗良纲, 诸旭东, 等. 江西丰城生态硒谷土壤有效性及其影响因素[J]. *安全与环境学报*, 2017, 17(4): 1588–1593.
- Ma X, Zong L G, Zhu X D, et al. Effectiveness and influential factors of soil selenium in selenium valley, Fengcheng, Jiangxi[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2017, 17(4): 1588–1593.
- [37] 吴长龙, 周晨霓, 王彤. 土壤硒有效性影响因素研究进展[J]. *山东林业科技*, 2022(1): 96–104.
- Wu C L, Zhou C N, Wang T. Progress on the influencing factors of soil selenium effectiveness[J]. *Shandong Forestry Science and Technology*, 2022(1): 96–104.
- [38] 王雪. 安徽省砀山县黄桃根系土 pH、有机质及有效态元素相关性分析[J]. *四川地质学报*, 2022, 42(2): 270–274.
- Wang X. Correlation analysis of pH, organic matter and effective state elements of yellow peach root system soil in Dangshan, Anhui[J]. *Acta Geologica Sichuan*, 2022, 42(2): 270–274.
- [39] 潘学萍, 耿顺军, 赵芳, 等. 昭鲁坝区植烟土壤有效锌含量及其影响因素分析[J]. *山东农业科学*, 2017, 49(12): 82–85.
- Pan X P, Geng S J, Zhao F, et al. Available zinc content in tobacco-growing soil from Zhaoyang and Ludian area and its influencing factors[J]. *Shandong Agricultural Sciences*, 2017, 49(12): 82–85.
- [40] 鲍大忠, 游桂芝, 袁盛博. 贵州安龙县耕地土壤几种有效态与对应全量、pH 值、有机质的相关分析[J]. *贵州地质*, 2020, 37(4): 546–550.

- Bao D Z, You G Z, Yuan S B. Correlation analysis on soil several effective states and corresponding total amount, pH value and organic matter in cultivated soil in Anlong County, Guizhou Province[J]. *Guizhou Geology*, 2020, 37(4): 546–550.
- [41] 戈启军, 玛依拉·玉素音, 柴仲平, 等. 库尔勒香梨园土壤锌的分布特征及其有效性与土壤 pH 的关系分析[J]. *新疆农业大学学报*, 2020, 43(5): 361–367.
- Ge Q J, Mayila Y, Chai Z P, et al. Analysis of relationship between distribution and availability of soil Zn and pH in Korla fragrant pear orchard[J]. *Journal of Xinjiang Agricultural University*, 2020, 43(5): 361–367.
- [42] 夏凡, 王永东, 郑子成, 等. 小尺度下茶园土壤有效态微量元素空间变异特征及其影响因素分析[J]. *植物营养与肥料学报*, 2022, 28(6): 1047–1054.
- Xia F, Wang Y D, Zheng Z C, et al. Spatial variability of soil microelements in a small scale tea garden and the influencing factors[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizers*, 2022, 28(6): 1047–1054.
- [43] 王学寅, 黄益灵, 全斌斌, 等. 浙江省瑞安市耕作层土壤养分元素有效态含量空间变异特征及其影响因素[J]. *现代地质*, 2022, 36(3): 963–970.
- Wang X Y, Huang Y L, Quan B B, et al. Spatial variability characteristics and influencing factors of available contents of nutritive elements in tillage layer soil of Ruian, Zhejiang Province[J]. *Geoscience*, 2022, 36(3): 963–970.
- [44] 王子腾, 耿元波, 梁涛. 中国农田土壤的有效锌含量及影响因素分析[J]. *中国土壤与肥料*, 2019(6): 55–63.
- Wang Z T, Geng Y B, Liang T. Temporal and spatial difference and influencing factors analysis of soil available Zn of farmland in China[J]. *Soil and Fertilizer Sciences*, 2019(6): 55–63.
- [45] 张世昌. 福建主要耕作土壤有效锌含量分布及影响因素分析[J]. *中国土壤与肥料*, 2022(9): 148–154.
- Zhang S C. Distribution and influencing factors of available zinc in main cultivated soils in Fujian Province[J]. *Soil and Fertilizer Sciences*, 2022(9): 148–154.
- [46] 张黎明, 郑福维, 米红波, 等. 龙山县植烟土壤有效锌空间分布及其影响因素分析[J]. *云南农业大学学报* (自然科学), 2018, 3(1): 140–146.
- Zhang L M, Zheng F W, Mi H B, et al. Distribution of available zinc in Longshan tobacco growing soil and its influencing factors[J]. *Journal of Yunnan Agricultural University (Natural Science)*, 2018, 3(1): 140–146.
- [47] 李欢, 黄勇, 闫广新, 等. 北京市农用地土壤微量元素有效态含量特征及其影响因素分析[J]. *城市地质*, 2022, 17(2): 142–148.
- Li H, Huang Y, Yan G X, et al. Content characteristics and influencing factors of available trace elements in agricultural soil in Beijing[J]. *Urban Geology*, 2022, 17(2): 142–148.
- [48] 王峰, 陈玉真, 单睿阳, 等. 大田县茶园土壤和茶叶中锌含量及影响因素分析[J]. *茶叶学报*, 2017, 58(4): 179–183.
- Wang F, Chen Y Z, Shan R Y, et al. Factors affecting zinc contents in tea leaves and plantation soil at Datian Country[J]. *Acta Tea Sinica*, 2017, 58(4): 179–183.
- [49] 谢团辉, 郭京霞, 陈炎辉, 等. 福建省某矿区周边土壤-农作物重金属空间变异特征与健康风险评价[J]. *农业环境科学学报*, 2019, 38(3): 544–554.
- Xie T H, Guo J X, Chen Y H, et al. Spatial variability and health risk assessment of heavy metals in soils and crops around the mining area in Fujian Province, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(3): 544–554.
- [50] 姜冰, 张海瑞, 刘阳, 等. 高密市耕地表层土壤营养元素有效态地球化学特征[J]. *山东国土资源*, 2021, 37(4): 32–40.
- Jiang B, Zhang H R, Liu Y, et al. Geochemical characteristics of nutrient elements in surface soil of cultivated land in Gaomi City[J]. *Shandong Land and Resources*, 2021, 37(4): 32–40.
- [51] 夏文建, 张丽芳, 刘增兵, 等. 长期施用化肥和有机肥对稻田土壤重金属及其有效性的影响[J]. *环境科学*, 2021, 42(5): 2469–2479.
- Xia W J, Zhang L F, Liu Z B, et al. Effects of long-term application of chemical fertilizers and organic fertilizers on heavy metals and their availability in reddish paddy soil[J]. *Environmental Science*, 2021, 42(5): 2469–2479.