



移动阅读

刘子宁, 李樋, 莫滨, 等, 2024. 广东乳源典型富硒区土壤硒元素地球化学特征及其影响因素探讨[J]. 沉积与特提斯地质, 44(1): 185–193. doi: 10.19826/j.cnki.1009-3850.2023.08004

LIU Z N, LI T, MO B, et al., 2024. Selenium-rich soils in the area of Ruyuan, Guangdong, China: Se geochemistry and evaluation of factors controlling Se enrichment [J]. Sedimentary Geology and Tethyan Geology, 44(1): 185–193. doi: 10.19826/j.cnki.1009-3850.2023.08004

广东乳源典型富硒区土壤硒元素地球化学特征及其影响因素探讨

刘子宁¹, 李樋^{1,2*}, 莫滨¹, 贾磊¹, 赵艺¹, 赵立波¹, 吴君毅^{1,3}

(1. 广东省地质调查院, 广东 广州 510080; 2. 成都理工大学地球科学学院, 四川 成都 610059; 3. 中国地质大学(北京), 北京 100083)

摘要: 以广东省乳源瑶族自治县富硒(Se)土壤为研究对象, 依据研究区422件表层土壤调查数据, 探讨了土壤中不同要素下Se元素含量的地球化学特征、空间分布特征及其影响因素。研究表明: 研究区土壤Se元素平均含量为0.65 mg·kg⁻¹, 分别是韶关市背景值、广东省背景值和全国丰度的1.97、2.71和2.95倍。富硒土壤主要分布在研究区的中西部地区, 共圈定2061.31 km²富硒土壤, 占研究区总面积的89.66%。不同土地利用类型下, Se含量整体呈现为林地>园地>草地>耕地。研究区土壤Se元素富集主要受到成土母质的控制, 土壤中Se含量最高的成土母质类型为泥质岩类风化形成的土壤, 富硒率为93.33%; 其次受到研究区内表生地球化学作用及S、N等元素的吸附固定作用影响, 有利于土壤Se元素的富集。研究区土壤中Se与pH呈显著的负相关关系, 即pH值越低, Se含量越高。这些认识有利于对当地富硒土地资源的合理规划利用提供一定科学依据, 具有较好的农业经济意义。

关键词: 硒; 土壤; 地球化学; 空间分布; 乳源瑶族自治县

中图分类号: S153; P595

文献标识码: A

Selenium-rich soils in the area of Ruyuan, Guangdong, China: Se geochemistry and evaluation of factors controlling Se enrichment

LIU Zining¹, LI Tong^{1,2*}, MO Bin¹, JIA Lei¹, ZHAO Yi¹, ZHAO Libo¹, WU Junyi^{1,3}

(1. Guangdong Institute of geological survey, Guangzhou 510080, China; 2. School of Earth Science, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China; 3. China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: A survey of 422 surface soil samples in the Ruyuan Yao Autonomous County of Guangdong Province was done to determine the geochemistry and spatial distribution of Se, and to evaluate factors that could influence Se distributions in soils in the study area. Results showed that the average content of Se in soil of the study area was 0.65 mg·kg⁻¹, which was 1.97, 2.71 and 2.95 times that of the background values of Shaoguan City, Guangdong Province, and the national average, respectively. The selenium-rich soil is mainly distributed in the central and western regions of the study area, and a total area of 2061.31 km² of selenium-rich soil is delineated, accounting for 89.66% of the total study area. Soil Se concentrations vary by land use type: forest land > garden

收稿日期: 2022-11-04; 改回日期: 2022-11-30; 责任编辑: 黄春梅; 科学编辑: 郭林楠

作者简介: 刘子宁(1984—), 男, 高级工程师, 主要从事地球化学勘查与研究。E-mail: gdluizining@163.com

通讯作者: 李樋(1994—), 男, 博士研究生, 主要从事环境、生态地球化学研究。E-mail: lt941024@sina.com

资助项目: 广东省地勘专项基金项目“广东南岭国家公园生态保护区生态地质调查”(2022-21); 广东省生态环境调查项目“韶关市土壤环境质量详查: 韶关市土壤背景值调查”(H2017067S)

land > grassland > cultivated land. The enrichment of Se in the soil of the study area is mainly controlled by the parent material. The type of parent material with the highest soil Se content is soil formed by the weathering of argillaceous rocks, where soil selenium is enriched 93.33% relative to parent rock. Secondly, it is affected by the supergene geochemistry and the adsorption and fixation of S, N and other elements in the study area, which is conducive to the enrichment of Se in soil. There was a significant negative correlation between Se and pH in the soil of the study area, that is, the lower the pH value, the higher the Se content. These insights provide a scientific basis for the rational planning and utilization of local selenium-rich land resources, especially for considering agricultural land uses. Se can provide an essential nutrient or adversely affect crops, depending on Se concentrations and chemical form.

Key words: selenium; soil; geochemistry; spatial distribution; Ruyuan Yao Autonomous County

0 引言

硒(Se)是与人体健康密切相关的微量营养素之一(Keshavarzi et al., 2012; Ding et al., 2018)。缺硒会致使人体多种组织发生病变(敖亚平和陈伟, 2013),进而引发癌症、克山病、糖尿病和心脑血管等疾病(毛香菊等, 2021),当硒摄入量正常时, Se 元素具有预防衰老和癌症(Kohrle et al., 2005; Bridges, 2005)、降低人体中的重金属毒性(Gailer J, 2007; 刘子宁等, 2017)、提高人体抵抗艾滋病毒能力等作用(Litov and Combs, 1991; Rayman, 2000; 覃建勋等, 2020)。环境中的硒一般通过表生地球化学作用,以水溶态形式被植物吸收,通过日常饮食进入到人体内(王锐等, 2018; Li et al., 2017)。中国是缺 Se 大国,且土壤 Se 分布极不均匀,全国约 72% 土壤不同程度缺 Se(Wang and Gao, 2001)。

鉴于 Se 对人体健康极为重要,针对土壤 Se 影响因素的研究引起学者的极大关注(覃建勋等, 2020)。前人研究认为,表层土壤 Se 的含量受控于地质背景(Supriatin et al., 2016; 曾庆良等, 2018; 刘永林等, 2022; 刘洪等, 2020),不同地质背景下,表层土壤中硒含量存在一定的差异(李玉超等, 2020)。一些学者的研究表明,土壤母质的硒含量与其时代和岩石类型密切相关(雒昆利等, 2001; 张光弟等, 2001; 温汉捷等, 2003; 李榭等, 2021b; Li et al., 2023),而土壤的硒含量与其分布区地层的原始含硒量和化学活动性密切相关(杨磊等, 2020; 王世杰等, 1999; 雒昆利等 2002; 李永华等, 2004; 朱建明等, 2007)。

目前,我国多数地区对土壤 Se 元素展开的相应研究工作较少,区域性土壤 Se 元素含量、空间分布等特征及富硒土壤成因尚未明确。因此,本文通过对广东省韶关市乳源瑶族自治县表层土壤系

统地网格化取样分析,以期探讨研究区内土壤中 Se 元素的含量水平、空间分布特征及富硒土壤的影响因素。研究结果有利于对当地富硒土地资源的合理规划利用提供一定科学依据,具有较好的农业经济意义。

1 研究区概况

研究区位于广东省韶关市乳源瑶族自治县,地处广东省北部,韶关市西北部,南岭山脉骑田岭南麓。东临韶关市浈江区、武江区,西接清远市阳山县,南连曲江区罗坑镇、英德市波罗镇,北与乐昌市及湖南省郴州市宜章县接壤(刘聪, 2020),总面积约 2 299 km²。研究区公路网发达,京港澳高速公路、乐广高速公路穿境而过,交通十分便利(图 1a)。研究区地势西北高、东南低,自西向东倾斜,总体上属中低山丘陵区,西北部溶蚀地貌显著,是韶关市主要石灰岩地区之一。气候类型为中亚热带季风性湿润气候,全县气候温和,四季分明,年平均气温 20.6 °C。降雨量东南部及西部山区偏多,全年平均有 2 000 mm 以上;南部和北部降雨量偏少,全年降雨量平均 1 400~1 500 mm。

研究区隶属华南地层大区的东南地层区的桂湘赣地层分区,分属韶关地层小区及阳山小区,区内地层发育较为齐全,从老到新出露有震旦纪、寒武纪、泥盆纪、石炭纪、二叠纪、三叠纪、侏罗纪及第四纪地层(图 1b)。

2 样品采集及分析

2.1 样品采集

土壤样品采样点按照网格化布置,先按照 4 km×4 km 划分采样大格,再按 2 km×2 km 划分采样小格,根据地形地貌和主要土地利用类型进行布设。采样密度为 1 个/4 km²,局部区域受地形地貌限制

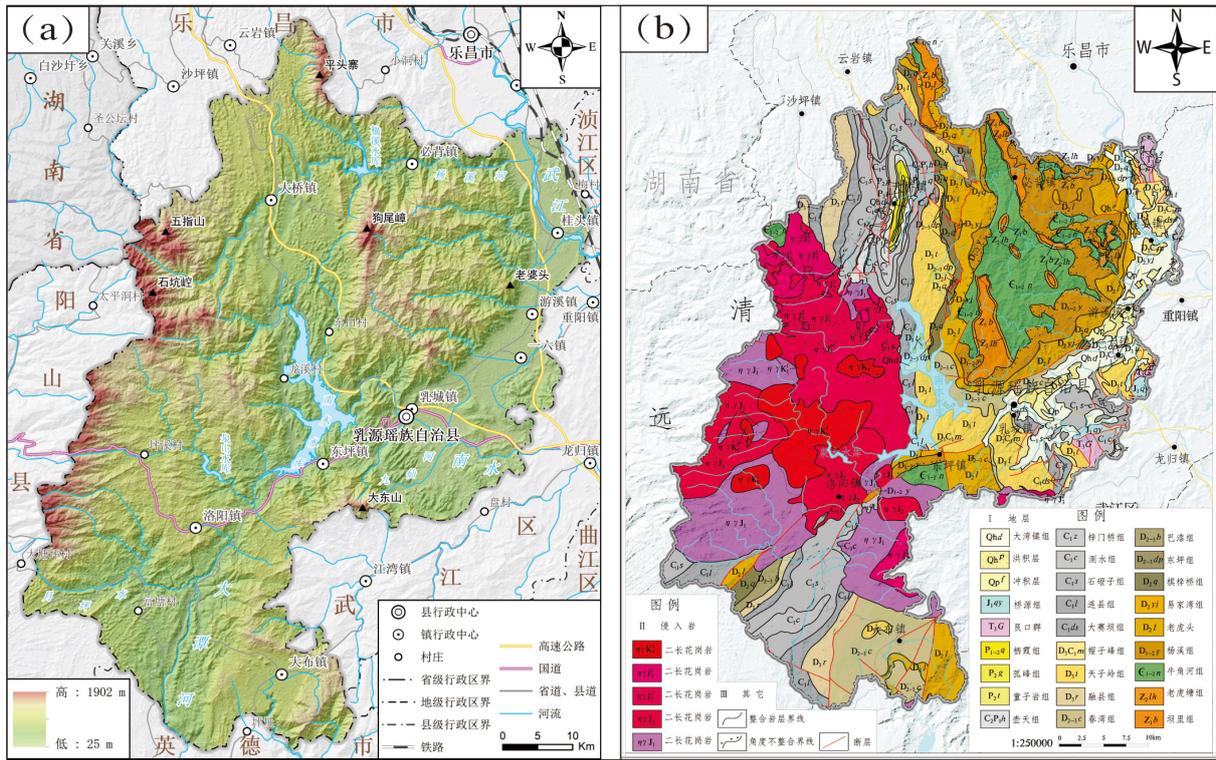


图1 研究区交通位置图 (a) 和研究区区域地质图 (b)

Fig. 1 Traffic location map of the study area (a) and geological map of the study area (b)

样品难以采集,进行了放稀处理,采样密度为1个/8 km²,避免出现较多的空白区。样品采集以代表性为主要原则,兼顾均匀性与合理性,采样时避开人为污染区域及人工搬运土。去除地表凋落物,采集0~20 cm的连续土柱,样品采集质量1.5~2 kg,确保过20目(0.8 mm)尼龙筛后重量大于500 g。共采集土壤样品422件(图2)。

2.2 测试分析

样品送至湖北省地质实验测试中心进行分析测试,在样品测试分析过程中,根据相应的规范《地质矿产实验室测试质量管理规范》(DZ/T 0130—2006)和《区域地球化学样品分析方法》(DT/T 0279—2016)进行分析测试及质量监控管理,共计测定Ag、As、Au等54项指标。本次研究选取的指标有Se、C_{org}、S、N和pH,其中Se采用原子荧光光谱法(AFS)测定,检出限为0.01 mg·kg⁻¹,C_{org}和N的测试方法为容量法(VOL),检出限依次为0.02%和15 mg·kg⁻¹,S的测试方法为高频燃烧红外分析法(HFIR),检出限为15 mg·kg⁻¹,pH的检测方法为离子选择性电极法(ISE),检出限为0.01。准确度和精密度采用国家一级标准物质进行控制(GBW-05, GBW-027, GBW-038, GBW-049),元素

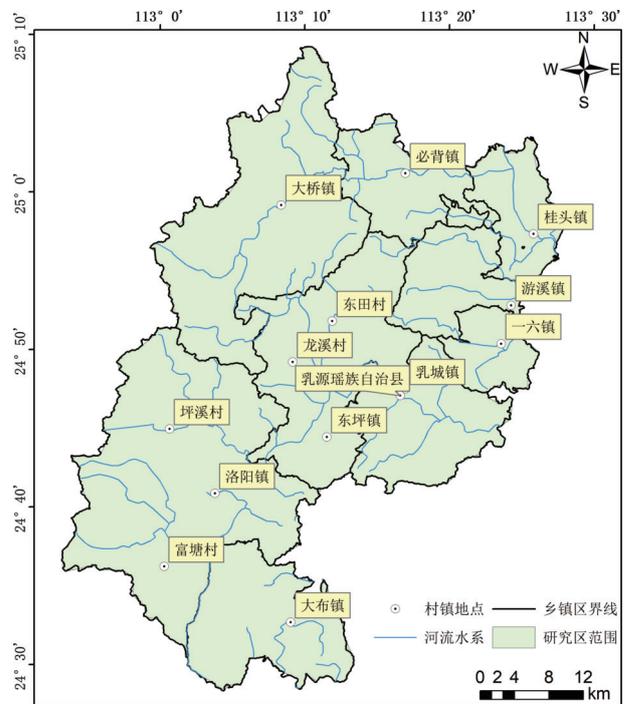


图2 研究区样点分布图

Fig. 2 Samples distribution map of the study area

分析准确度和精密度合格率达到100%;元素报出率高于99%。

2.3 数据处理

本次研究中,数据描述统计分析采用 SPSS 25.0 和 Origin 2021 软件,半方差函数拟合采用 GS+ 9.0 软件,Se 元素的空间分布特征采用 ArcGIS 10.8 软件,部分图件的整饰在 CorelDRAW 2022 完成。

3 结果

3.1 土壤 Se 地球化学含量特征

研究区土壤 Se 元素地球化学特征如表 1 所示,Se 元素的平均含量在 $0.06\sim 2.59\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,平均值为 $0.65\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。在我国,硒的含量范围很广,学者李家熙最早给出了我国硒含量范围(李家熙等, 2000),将土壤中 Se 元素含量等级划分为: I. 极低硒/缺乏 ($< 0.125\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)、II. 低硒/边缘 ($0.125\sim 0.175\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)、III. 中硒/适量 ($0.175\sim 0.400\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)、IV. 高硒/丰富 ($0.400\sim 3.000\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)、V. 硒过剩/过剩 ($> 3.000\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) 五类,《土地质量地球化学评价规范》(DZ/T0295—2016),也采用同样的阈值将土壤中 Se 元素含量等级分为缺乏、边缘、适量、丰富和过剩五类。目前,在研究中一般认为,硒含量在 $0.400\sim 3.000\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 范围内的土壤为富硒土壤(毛香菊等, 2021; 刘子宁等, 2014; 郇逸根等, 2005),本次研究也以上述划分标准为依据展开研究。可

以看出,乳源地区 Se 含量的平均值分别是韶关市背景值、广东省背景值和全国丰度的 1.97、2.71 和 2.95 倍,属于强富集元素。研究区土壤酸碱度 pH 值介于 4.01~8.30 之间,平均值为 5.58,整体呈弱酸性,符合我国土壤“南酸北碱”的分布特征。

3.2 不同成土母质条件下 Se 含量特征

以研究区区域地质图(图 1b)为基础,依据一定地质历史时期构造沉积环境形成的有成因联系的岩石组合进行成土母质单元划分。研究区共划分出第四系、砂岩类、泥质岩类、碳酸盐岩类、酸性岩类和变质岩类 6 类成土母质单元,不同成土母质类型发育的土壤中 Se 含量统计如表 2 所示,盒须图可以更好地表达其含量特征(图 3)。其中变质岩类成土母质发育的土壤 Se 元素含量最高,平均值为 $0.92\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,其次为酸性岩类和泥质岩类,平均值依次为 $0.75\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $0.73\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。以上述硒元素含量划分标准为基础,从富硒率来看,泥质岩类富硒率最高,为 93.33%,其次为变质岩类和砂岩类,富硒率依次为 93.02% 和 90.63%。土壤 Se 含量最低的是第四系成土母质单元,Se 含量平均值为 $0.38\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,但其含量仍高于广东省及全国土壤 A 层背景值。

3.3 不同土地利用类型下 Se 含量特征

研究区不同土地利用类型下,土壤中 Se 含量

表 1 研究区土壤硒元素及相应指标地球化学参数

Table 1 Geochemical parameters of Se and corresponding indices in the study area

指标	最小值	最大值	均值	标准差	变异系数/%	K1	K2	K3
Se	0.06	2.59	0.65	0.39	60.62	0.33	0.24	0.22
S	66.20	1 538.00	280.07	126.35	45.11	214.05	104.00	—
N	177.00	6 218.00	1 647.89	819.72	49.74	1 109.31	347.00	—
C _{org}	0.15	9.61	1.97	1.22	61.95	1.20	0.22	2.49
pH	4.01	8.30	5.58	1.15	20.54	5.54	6.03	5.10

注:样本数 $n=422$ 件, Se、S、N 单位为 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, C_{org} 单位为%, pH 无量纲。K1 表示韶关市土壤背景值、K2 表示广东省土壤背景值、K3 表示中国土壤背景值(张伟等, 2021), “—” 表示无数据。

表 2 不同成土母质单元下土壤硒元素地球化学参数

Table 2 Geochemical parameters of Se in different soil parent material units

成土母质单元	样本数/件	最小值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	最大值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	均值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	方差/ $(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})^2$	富硒样本数/件	富硒率/%
第四系	46	0.14	0.90	0.38	0.03	29	63.04
砂岩类	32	0.20	1.63	0.66	0.14	29	90.63
泥质岩类	45	0.21	1.67	0.73	0.15	42	93.33
碳酸盐岩类	122	0.19	1.49	0.51	0.04	110	90.16
酸性岩类	134	0.21	2.31	0.75	0.19	119	88.81
变质岩类	43	0.06	2.59	0.92	0.27	40	93.02

特征如图4所示。Se含量整体呈现为林地>园地>草地>耕地。即使土地利用类型为耕地的土壤中Se含量最低,但是其含量值也达到 $0.39\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,明显高于研究区的土壤背景值,更是全国丰度的1.77倍。

3.4 土壤Se空间变异特征

在土壤元素空间变异特征分析时,多采用地统计学中的半方差函数进行(李榭等,2022)。半方差函数的一些重要参数,如块金值、基台值和变程等可以用来表示区域化变量在一定尺度上的空间变异和相关程度,它是研究土壤特性空间变异性的关键,同时也是进行精确Kriging插值的基础(王政权,1999;李榭等,2020;李榭等,2022)。

对韶关市乳源地区土壤中Se元素进行半方差函数分析,结果见表3。最佳模型的选择以决定系数最大、残差最小原则进行(Wang et al, 2012),由表3可以看出,研究区土壤Se最佳拟合模型为球状模型。块金系数可以反映变量的空间自相关性,一般认为块金系数小于25%时,说明空间变量具有强烈的空间自相关性;若块金系数在25%~75%

之间时,变量具有中等程度空间自相关;若比值大于75%,则表示该变量空间相关性弱(张志坚等,2018),Se元素的块金系数为49.84%,呈中度自相关性。

3.5 土壤Se空间分布特征

根据半方差分析确定的最佳球状拟合模型,在ArcGIS 10.6中,利用Geostatistics analysis模块中Kriging插值方法进行土壤Se元素空间分布特征分析(李榭等,2021a;李帅等,2023)。研究区土壤Se含量分级及空间分布特征如图5所示。以上述硒含量划分标准中硒含量在 $0.400\sim 3.000\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 范围内的土壤为富硒土壤,据此,研究区圈定富硒土壤面积共计 2061.31 km^2 ,占研究区总面积的89.66%。富硒土壤主要分布在研究区中西部地区。

3.6 表层土壤Se相关性

研究区表层样品地球化学数据统计详见表1,数据分析显示,表层土壤中Se元素与 C_{org} 、S、N呈现显著的正相关关系,与pH呈明显的负相关关系(表4),且pH越高,Se元素含量整体呈现降低趋势,相关系数(r)见图6。

4 富硒土壤成因讨论

Se元素在自然界中为亲S元素,与S属于同族元素(Jiang et al., 2022),具有相似的化学性质。

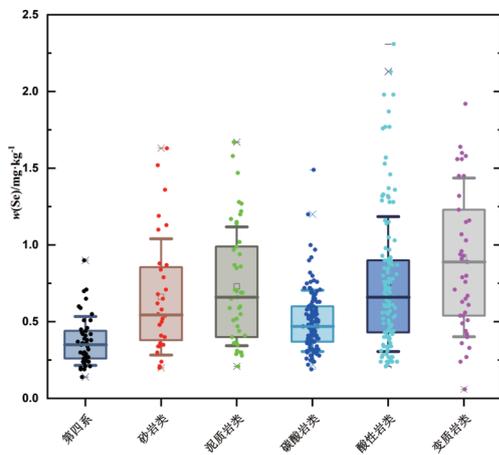


图3 不同成土母质单元下硒元素含量特征盒须图

Fig.3 Box plots of Se content in different soil parent material units

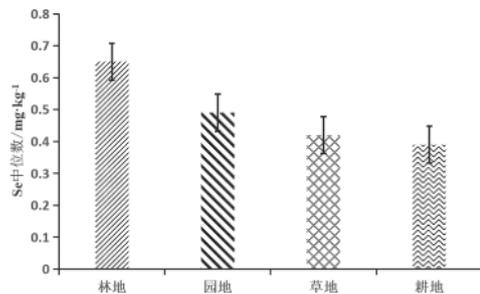


图4 研究区不同土地利用类型下土壤Se含量分布

Fig.4 Distribution plots of Se content of soil in different land use types in the study area

表3 土壤硒元素半方差函数特征
Table 3 Semi-variance function characteristics of Se in soil

元素	模型	块金值 C_0	基台值 C_0+C	块金系数/%	变程/km	决定系数	残差
Se	线性	0.2519	0.33106	76.09	0.0349	0.323	0.017
Se	球状	0.1572	0.3154	49.84	0.0141	0.875	3.216×10^{-3}
Se	指数	0.1128	0.3156	35.74	0.0130	0.817	4.676×10^{-3}
Se	高斯	0.1581	0.3172	49.84	0.0110	0.864	4.185×10^{-3}

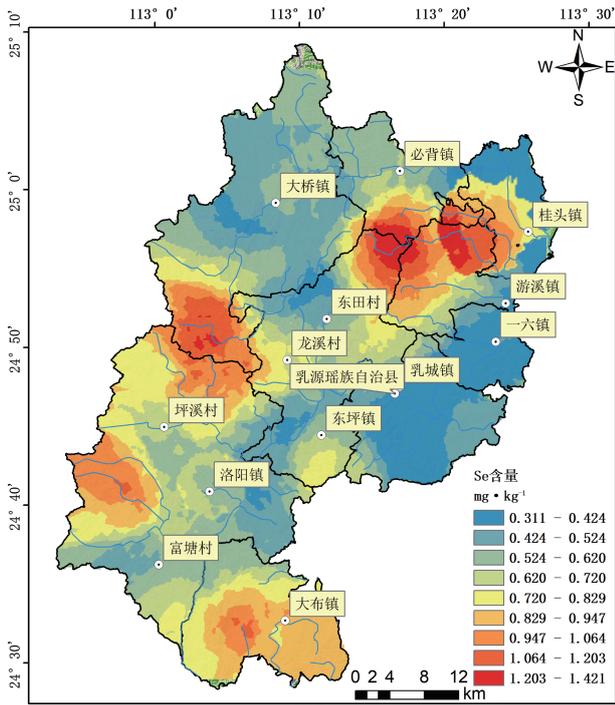


图5 研究区Se含量等级及空间分布

Fig.5 Se content grade and spatial distribution in the study area

已有学者研究表明,土壤中的Se元素主要来源于岩石的风化成土作用,富Se土壤主要与硫化物矿床、煤系地层、泥页岩以及有机质含量较高的河湖相沉积物等成土母岩的风化有关(李玉超等, 2020)。

表4 Se与C_{org}、S、N和pH值的Pearson相关性
Table 4 Pearson correlation of Se with C_{org}, S, N and pH

	C _{org}	S	N	pH
Se	0.439**	0.364**	0.411**	-0.394**

注: **表示显著性水平 $p < 0.01$ 。

4.1 成土母质

成土母质是土壤形成的基础物质来源,决定着土壤中各元素含量的地球化学特征,不同成因及化学组成的成土母质可以使土壤中部分元素的含量特征产生明显的差异(邴逸根等, 2005; 李玉超等, 2020),成土母质类型与不同的成土母岩类型及形成时代有关(李玉超等, 2020),笔者在对珠江三角洲台山地区硒的地球化学特征的研究也证实了这点,在各时代形成的岩石中,上寒武统浅变质岩含硒量最高,而不同岩性含硒量的规律呈现“浅变质泥岩>泥质粉砂岩>凝灰岩>花岗岩”这一分布特征,土壤中硒含量与成土母岩受到的岩浆活动及区域变质作用有一定的关系(刘子宁等, 2014)。研究区土壤从富硒率来看,泥质岩类成土母质富硒率最高,为93.33%,其次为变质岩类和陆源碎屑岩类,富硒率依次为93.02%和90.63%,结合野外调查实际,这几类成土母质单元内含有一定的煤层并且有机质含量较高,为Se元素的富集提供了物质来源(张飘飘等, 2022)。

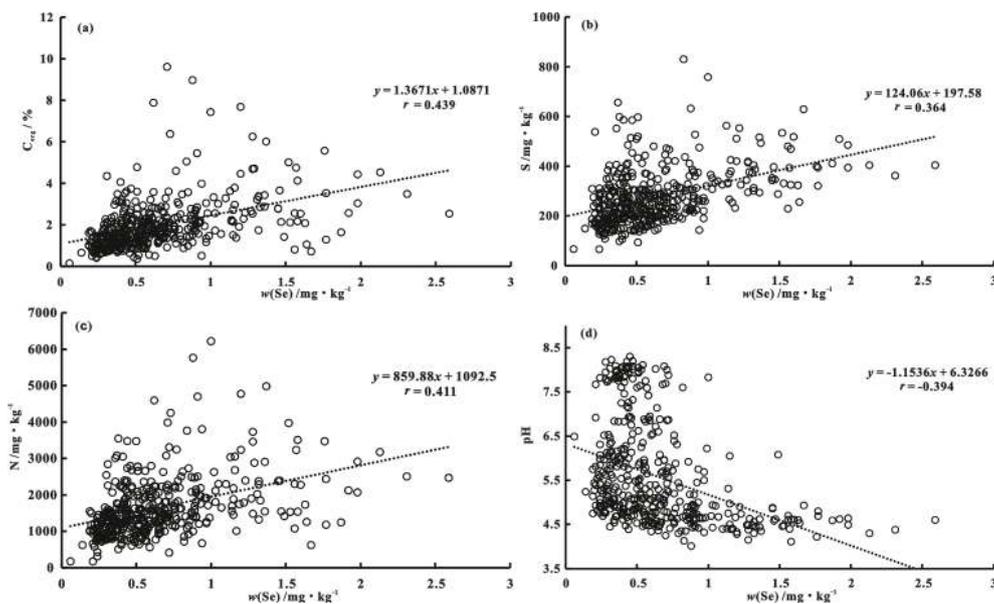


图6 研究区表层土壤中Se与其他元素质量分数及pH相关性散点图

Fig.6 Scatter plots of correlation between Se and other elements and pH in the study area

4.2 C_{org}、S、N 含量及 pH 值

土壤 Se 和 C_{org} 具有明显的相关性, 这表明土壤有机碳对 Se 元素具有很强烈的吸附作用(杨忠芳等, 2012; 杨志强等, 2014)。通过相关关系散点图可以看出(图 6a), Se 和 C_{org} 相关性明显, 表生地球化学作用过程中与有机质的富集关系十分密切, 说明研究区内表生地球化学作用对土壤表层土壤中的 Se 元素具有一定的富集作用(李玉超等, 2020)。

由表 4 和图 5 可以看出, Se 元素与 S 元素呈明显的正相关关系(图 6b), 表明 S 和 Se 元素相互吸附固定, 有利于土壤中 Se 元素的富集(李玉超等, 2020)。N 元素与 Se 元素也具有显著的相关性(图 6c), 可能为 N 和 Se 之间的协同关系导致(李玉超等, 2020)。

研究表明, pH 值是控制土壤中 Se 含量的重要因素之一(何振立, 1998), 土壤 pH 的变化, 会影响金属氧化物对亚硝酸根离子的吸附(姜磊, 2010; Li et al., 2022)。此外, 也有研究表明, 土壤 pH 值可以直接或间接通过控制离子吸附与解吸过程, 以及土壤理化性质来影响土壤中 Se 的状态(朱建明等, 2003; 李玉超等, 2020)。在酸性条件下, Se 呈亚硒酸态存在, 易被氧化物、黏土矿物和有机质吸附和络合; 而在碱性条件下, Se 较强, 容易发生迁移淋溶(邴逸根等, 2005)。研究区土壤 pH 值介于 4.01~8.30 之间, 平均值为 5.58, 整体呈弱酸性(表 1), 研究区土壤中 Se 元素与 pH 呈负相关关系(图 6d), 呈现出土壤 pH 越小, Se 含量越高的特征。

5 结论

(1) 研究区土壤 Se 元素平均含量为 0.65 mg·kg⁻¹, 分别是韶关市背景值、广东省背景值和全国丰度的 1.97、2.71 和 2.95 倍。

(2) 根据富硒土壤 Se 含量标准, 研究区圈定 2 061.31 km² 富硒土壤, 占研究区总面积的 89.66%, 不同土地利用类型下, Se 含量整体呈现为林地 > 园地 > 草地 > 耕地。

(3) 研究区富硒土壤主要受到成土母质的控制, 土壤 Se 含量最高的成土母质类型为泥质岩类风化形成的土壤, 富硒率为 93.33%, 其次受到 C_{org}、S、N 等有机质及元素的吸附固定作用影响。研究区土壤中 Se 与 pH 呈显著的负相关关系, 即 pH 值越低, Se 含量越高。

References

- Ao Y P, Chen W, 2013. Determination of selenium content in partial food of Changde by atomic fluorescence spectrometry method[J]. *Studies of trace elements and health*, 30 (2) : 25 - 27 (in Chinese with English abstract).
- Bridges C C, Zalups R K., Molecular and ionic mimicry and the transport of toxic metals[J]. *Toxicology and applied pharmacology*, 2005, 204 (3) , 274-308.
- Ding Q T, Cui Z, Huang J, et al., 2018. Selenium distribution in the Chinese environment and its relationship with human health: A review[J]. *Environment International*, 112: 294 - 309.
- Gailer J., Arsenic -selenium and mercury -selenium bonds in biology[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2007, 251 (1-2) , 234-254.
- He Z L. 1998. Chemical equilibrium of Contaminated and Beneficial Elements in Soil[M]. Beijing: China Environmental Science Press (in Chinese with English abstract) .
- Jiang T, Yu T, Qi H, et al., 2022. Analysis of phosphorus and sulfur effect on soil selenium bioavailability based on diffusive gradients in thin films technique and sequential extraction[J]. *Chemosphere*, 302: 134831.
- Jiang L. 2010. Study on Environmental chemistry Characteristics of Selenium in Soil of Wanyuan Selenium rich Area[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology (in Chinese with English abstract) .
- Keshavarzi B, Moore F., Najmeddin A, et al., 2012. The role of selenium and selected trace elements in the etiology of esophageal cancer in high risk Golestan province of Iran[J]. *Science of the total environment*, 433, 89-97.
- Kohrle J, Jakob F, Contempré B, et al., 2005. Selenium, the thyroid, and the endocrine system[J]. *Endocrine reviews*, 26 (7) , 944-984.
- Li S, Li T, Xing H, et al., 2023. Spatial distribution characteristics and evaluation of soil nutrients in Donglai area of Inner Mongolia[J]. *Journal of Geology*, 47 (3) : 314 - 321 (in Chinese with English abstract) .
- Li T, Li S M, Wang Y, et al., 2020. Assessment of Soil Heavy Metal Pollution in Donglai area of Inner Mongolia Based on Geochemical Baseline[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 51 (2) : 462 - 472 (in Chinese with English abstract).
- Li T, Liu H, Li Y G, et al., 2022. Study on spatial variability and influencing factors of nutrient elements in purple soil in mesozoic red layer region in Xichang area based on geostatistics and GIS[J]. *Advances in Earth Science*, 37 (6) : 627 - 640 (in Chinese with English abstract).
- Li T, Liu X N, Liu H, et al., 2021a. Study on spatial distribution characteristics of soil nutrient elements based on geological construction[J]. *Safety and Environmental engineering*, 28 (6) : 127 - 137 (in Chinese with English abstract).
- Li T, Liu X N, Liu H, et al., 2023. Geochemistry of rare earth elements of purple soil layers in the Middle-Lower Cretaceous Xiaoba

- Formation, Pushi area, Xichang[J]. *Sedimentary Geology and Tethyan Geology*, 43 (4) : 829 – 843 (in Chinese with English abstract) .
- Li T, Li Y G, Liu H, et al., 2022. Chemical weathering intensity and geochemical characteristics of Cretaceous terrigenous clastic rock-purple soil profiles in the Pushi area, Xichang[J]. *Geological Journal*, 57 (9) , 3587–3600.
- Li T, Li Y G, Liu H, et al., Spatial distribution and ecological risk assessment of heavy metal elements in rock-soil in the mountainous areas of Southwest China: A case study of Xichang[J]. *Geological Journal*, 2023, 58 (10) , 3866-3878.
- Li Y H, Wang W Y, Luo K L, et al., 2004. Distribution of selenium and fluorine in soils of Daba Mountains[J]. *Acta pedologica sinica*, 41 (1) : 61 – 67 (in Chinese with English abstract).
- Li Y C, Wang C Y, Yu C G, Geochemical Characteristics and influencing factors of selenium in soil from Dandong area, Liaoning Province [J]. *Journal of Jilin University:Earth Science Edition*, 2020, 50 (6) : 1766–1775 (in Chinese with English abstract) .
- Li Y G, Dong Y X, Zheng J, et al., 2005. Selenium: Abundant soil survey and assessment in Zhejiang[J]. *Quaternary Sciences*, 25 (3) : 323 – 330 (in Chinese with English abstract).
- Li Z, Liang, D, Peng Q, et al., Interaction between selenium and soil organic matter and its impact on soil selenium bioavailability: A review[J]. *Geoderma*, 2017, 295, 69–79.
- Litov R E, Combs G F., 1991. Selenium in pediatric nutrition [J]. *Pediatrics*, 87 (3) : 339 – 357.
- Liu C. 2020. Research on Ruyuan Zhou street in historic district of wayside Pavilion[D]. Guangzhou: South China University of Technology (in Chinese with English abstract) .
- Liu H, Huang H X, Ouyang Y, et al., 2020. Soil's geologic investigation in Daliangshan, Xichang, Sichuan[J]. *Sedimentary Geology and Tethyan Geology*, 40 (1) : 91 – 105 (in Chinese with English abstract).
- Liu Y L, Wu M, Liu R, et al., 2022. Effect of Pedogenic Rock on Soil Selenium and Its Bioavailability in High Geological Background Area[J]. *Soils*, 54 (4) : 834 – 840 (in Chinese with English abstract).
- Liu Z N, Dou L, You Y H, Geochemical characteristics of selenium in Taishan region of pearl river Delta[J]. *Geoscience*, 2014, 28 (5) , 928–934 (in Chinese with English abstract) .
- Liu Z N, Li T T, Luo S L, 2017. Resource evaluation of selenium-rich in Taishan region of the Pearl River Delta[J]. *Journal of Geology*, 41 (4) : 672 – 677 (in Chinese with English abstract).
- Luo K L, Pan Y T, Wang W Y, et al., 2001. Selenium content and distribution pattern in the palaeozoic strata in the Southern Qinling Mountains[J]. *Geological review*, 47 (2) : 211 – 217 (in Chinese with English abstract).
- Luo K L, Tan J A, Wang W Y, Xiang L H, et al., 2002. Chemical mobility of selenium in early paleozoic rock and stone coal in Daba Mountain, South Qinling[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 22 (1) : 86 – 91 (in Chinese with English abstract).
- Mao X J, Liu L, Cheng X T, et al., 2021. Geochemistry and spatial distribution of se element in soils of typical Se-rich area in Xinmi, Henan Province[J]. *Geological bulletin of China*, 40 (10) : 1664 – 1670 (in Chinese with English abstract).
- Qin J X, Fu W, Zheng G D, et al., 2020. Exploration on the distribution characteristics and influencing factors of selenium elements in surface soil of karst regions in Guangxi: A Case Study of Wuming County[J]. *Journal of Soil Science*, 57 (5) : 1299 – 1310 (in Chinese with English abstract).
- Rayman M P., 2000. The importance of selenium to human health[J]. *The Lancet*, 356 (9225) : 233 – 241.
- Supriatin S, Weng L, Comans R N., Selenium-rich dissolved organic matter determines selenium uptake in wheat grown on Low-selenium arable land soils[J]. *Plant and Soil*, 2016, 408 (1) , 73–94.
- Wang Y., Shao M A, Liu Z, et al., Regional spatial pattern of deep soil water content and its influencing factors[J]. *Hydrological Sciences Journal*, 2012, 57 (2) , 265–281.
- Wang Z, Gao Y, Biogeochemical cycling of selenium in Chinese environments[J]. *Applied geochemistry*, 2001, 16 (11–12) , 1345–1351.
- Wang R, Yu T, Yang Z F, et al., 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 S J, Ji H B, Ouyang Z Y, et al., 1999. A preliminary study on weathering Soil formation of Carbonate rock[J]. *Chinese Science (Part D: Earth Science)* , 29 (5) : 441 – 449 (in Chinese with English abstract).
- Wang Z Q. 1999. *Geostatistics and its application in ecology*[M]. Beijing: Science Press: 98–102 (in Chinese with English abstract) .
- Wen H J, Qiu Y Z, Ling H W, et al., 2003. Geochemistry and genesis of bedded cherts in some typical copaleozoic high selenium black shales, China[J]. *Acta sedimentologica sinica*, 21 (4) : 619 – 626 (in Chinese with English abstract).
- Yang L, Zhou Z, Li H L, 2020. Distribution Characteristics of Soil Selenium and Evaluation of Selenium-rich Resources of Huaxi District. Guizhou Province[J]. *Guizhou geology*, 37 (3) : 340 – 344+357 (in Chinese with English abstract).
- Yang Z Q, Li J, Zheng G D, et al., 2014. Geochemical characteristics of selenium-rich soil in Beibu Gulf coastal economic zone of Guangxi[J]. *Geophysical and Geochemical Exploration*, 38 (6) : 1260 – 1264+1269 (in Chinese with English abstract).
- Yang Z F, Yu T, Hou Y Q, et al., 2012. Geochemical characteristics of soil selenium in farmland of Hainan Island[J]. *Geoscience*, 26 (5) : 837 – 849 (in Chinese with English abstract).
- Zeng Q L, Yu T, Wang R, 2018. The Influencing Factors of Selenium in Soils and Classifying the Selenium-rich Soil Resources in the Typical Area of Enshi, Hubei[J]. *Geoscience*, 32 (1) : 105 – 112 (in Chinese with English abstract).
- Zhang G D, Ge X L, Zhang Q L, et al., 2001. The distribution and control factors of soil selenium in the selenium poisoning area of Enshi, Hubei Province[J]. *China geology*, 28 (9) : 37 – 40+36 (in Chinese with English abstract).
- Zhang P P, Zhang S X, Xia M C, et al., 2022. Natural water selenium

- content features and genetic analysis in Southern Shaanxi Stone coal distributed Area[J]. Coal geology of China, 34 (1) : 45 - 51 (in Chinese with English abstract).
- Zhang W, Liu Z N, Jia L, et al., 2021. Background value of soil environment in Shaoguan City, Guangdong Province[M]. Wuhan: China University of Geosciences Press 77-78 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Z J, Liu W Q, Wu C S, et al., 2018. Spatial distribution characteristics of forest soil nutrients in Jiangxi Province based on Geostatistics and GIS[J]. Research of soil and water conservation, 25 (1) : 38 - 46 (in Chinese with English abstract).
- Zhu J M, Liang X B, Ling H W, et al., 2003. Advances in studying occurrence modes of selenium in environment[J]. Bulletin of mineralogy, Petrology and geochemistry, 22 (1) : 75 - 81 (in Chinese with English abstract).
- Zhu J M, Qin H B, Luo T Y, et al., 2007. A comparative study of selenium fractionation in se-rich carbonaceous rocks of lower cambrian and permian in Southwest China[J]. Geological Journal of China Universities, 13 (1) : 69 - 74 (in Chinese with English abstract).
- ## 附中文参考文献
- 敖亚平, 陈伟, 2013. 常德地区部分食品硒含量分析[J]. 微量元素与健康研究, 30 (2) : 25 - 27.
- 何振立. 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.
- 姜磊. 2010. 万源富硒区土壤中硒元素环境化学特征研究[D]. 成都: 成都理工大学.
- 李家熙, 张光弟, 葛晓立, 等, 2000. 人体硒缺乏与过剩的地球化学环境特征及其预测[M]. 北京: 地质出版社.
- 李帅, 李榭, 邢欢, 等, 2023. 内蒙古东来地区土壤养分空间分布特征及评价[J]. 地质学刊, 47 (3) : 314 - 321.
- 李榭, 李随民, 王轶, 等, 2020. 基于地球化学基线的内蒙古东来地区土壤重金属污染评价[J]. 土壤通报, 51 (2) : 462 - 472.
- 李榭, 刘洪, 李佑国, 等, 2022. 基于地统计学及GIS的西昌地区中生代红层区紫色土营养元素空间变异性及影响因素研究[J]. 地球科学进展, 37 (6) : 627 - 640.
- 李榭, 刘小念, 刘洪, 等, 2021a. 基于地质建造的土壤营养元素空间分布特征研究—以大凉山地区为例[J]. 安全与环境工程, 28 (6) : 127 - 137.
- 李榭, 刘小念, 刘洪, 等, 2023. 西昌普诗地区中-下白垩统小坝组岩石-紫色土剖面稀土元素地球化学特征分析[J]. 沉积与特提斯地质, 43 (4) : 829 - 843.
- 李永华, 王五一, 雒昆利, 等, 2004. 大巴山区土壤中的硒和氟[J]. 土壤学报, 41 (1) : 61 - 67.
- 李玉超, 王诚煜, 于成广, 辽宁丹东地区土壤 Se 元素地球化学特征及其影响因素[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2020, 50 (6) : 1766-1775.
- 郦逸根, 董岩翔, 郑洁, 等, 2005. 浙江富硒土壤资源调查与评价[J]. 第四纪研究, 25 (3) : 323 - 330.
- 刘聪. 2020. 西京古道历史街区乳源洲街研究[D]. 广州: 华南理工大学.
- 刘洪, 黄瀚霄, 欧阳渊, 等, 2020. 基于地质建造的土壤地质调查及应用前景分析—以大凉山地区西昌市为例[J]. 沉积与特提斯地质, 40 (1) : 91 - 105.
- 刘永林, 吴梅, 刘睿, 等, 2022. 地质高背景区成土母岩对表土硒含量及其生物有效性的影响[J]. 土壤, 54 (4) : 834 - 840.
- 刘子宁, 竇磊, 游远航, 珠江三角洲台山区地区硒的地球化学特征[J]. 现代地质, 2014, 28 (5) , 928-934.
- 刘子宁, 李婷婷, 罗思亮, 2017. 珠江三角洲台山区富硒土壤资源评价[J]. 地质学刊, 41 (4) : 672 - 677.
- 雒昆利, 潘云唐, 王五一, 等, 2001. 南秦岭早古生代地层含硒量及硒的分布规律[J]. 地质论评, 47 (2) : 211 - 217.
- 雒昆利, 谭见安, 王五一, 向连华, 等, 2002. 大巴山区早古生代地层和石煤中硒的化学活动性的初步研究[J]. 环境科学学报, 22 (1) : 86 - 91.
- 毛香菊, 刘璐, 程新涛, 等, 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.
- 覃建勋, 付伟, 郑国东, 等, 2020. 广西岩溶区表层土壤硒元素分布特征与影响因素探究——以武鸣县为例[J]. 土壤学报, 57 (5) : 1299 - 1310.
- 王锐, 余涛, 杨忠芳, 等, 2018. 富硒土壤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.
- 王世杰, 季宏兵, 欧阳自远, 等, 1999. 碳酸盐岩风化成土作用的初步研究[J]. 中国科学(D辑: 地球科学), 29 (5) : 441 - 449.
- 王政权. 1999. 地统计学及在生态学中的应用[M]. 北京: 科学出版社: 98-102.
- 温汉捷, 裘愉卓, 凌宏文, 等, 2003. 中国早古生代若干高硒黑色岩系中层状硅质岩的地球化学特征及其成因意义[J]. 沉积学报, 21 (4) : 619 - 626.
- 杨磊, 周泽, 李鸿磊, 2020. 贵州省花溪区耕地土壤硒元素分布特征及富硒资源评价[J]. 贵州地质, 37 (3) : 340 - 344+357.
- 杨志强, 李杰, 郑国东, 等, 2014. 广西北部湾沿海经济区富硒土壤地球化学特征[J]. 物探与化探, 38 (6) : 1260 - 1264+1269.
- 杨忠芳, 余涛, 侯青叶, 等, 2012. 海南岛农田土壤 Se 的地球化学特征[J]. 现代地质, 26 (5) : 837 - 849.
- 曾庆良, 余涛, 王锐, 2018. 土壤硒含量影响因素及富硒土地资源区划研究——以湖北恩施沙地为例[J]. 现代地质, 32 (1) : 105 - 112.
- 张光弟, 葛晓立, 张绮玲, 等, 2001. 湖北恩施硒中毒区土壤硒的分布及其控制因素[J]. 中国地质, 28 (9) : 37 - 40+36.
- 张飘飘, 张湜溪, 夏梦婵, 等, 2022. 陕南石煤分布区天然水中硒元素的含量特征及成因分析[J]. 中国煤炭地质, 34 (1) : 45 - 51.
- 张伟, 刘子宁, 贾磊, 等, 2021. 广东省韶关市土壤环境背景值[M]. 武汉: 中国地质大学出版社. 77-78.
- 张志坚, 刘苑秋, 吴春生, 等, 2018. 基于地统计学和GIS的江西省森林土壤养分空间分布特征[J]. 水土保持研究, 25 (1) : 38 - 46.
- 朱建明, 梁小兵, 凌宏文, 等, 2003. 环境中硒存在形式的研究现状[J]. 矿物岩石地球化学通报, 22 (1) : 75 - 81.
- 朱建明, 秦海波, 罗泰义, 等, 2007. 西南寒武、二叠系富硒碳质岩中硒结合态的比较研究[J]. 高校地质学报, 13 (1) : 69 - 74.