

四川省泸州市页岩和碳酸盐岩区水稻根系土Se含量和生物有效性的控制因素

刘秀金^{1,2,3}, 杨柯^{1,2,3}, 成杭新^{1,2,3}, 唐世琪^{1,2,3}, 郭飞^{1,2,3}, 刘飞^{1,2,3}
LIU Xiujin^{1,2,3}, YANG Ke^{1,2,3}, CHENG Hangxin^{1,2,3}, TANG Shiqi^{1,2,3}, GUO Fei^{1,2,3}, LIU Fei^{1,2,3}

1. 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;

2. 中国地质科学院地球表层碳-汞地球化学循环重点实验室, 河北 廊坊 065000;

3. 中国地质调查局土地质量地球化学调查评价研究中心, 河北 廊坊 065000

1. Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, Hebei, China;

2. Key Laboratory of Geochemical Cycling of Carbon and Mercury in the Earth's Critical Zone, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, Hebei, China;

3. Research Center of Geochemical Survey and Assessment on Land Quality, China Geological Survey, Langfang 065000, Hebei, China

摘要:以四川省泸州市碳酸盐岩和页岩分布区为研究区,开展了Se在成土母岩-根系土-水稻籽实体系中含量特征及迁移规律研究,丰富Se元素迁移转化理论,支撑服务富硒土地开发利用。研究表明,研究区页岩、根系土和水稻籽实Se含量分别为0.03~1.97 mg/kg、0.27~2.38 mg/kg和0.02~0.16 mg/kg,土壤硒以有机结合态(73%)和残渣态(25%)为主,有效态硒仅占0.69%。碳酸盐岩、根系土和水稻籽实Se含量分别为0.02~0.12 mg/kg、0.21~1.33 mg/kg和0.02~0.12 mg/kg,明显低于页岩区,土壤中有机结合态和残渣态硒所占比例高达97%,有效硒比例(1.58%)高于页岩区土壤。成土母岩的矿物组成和化学成分、Se含量及赋存形式对土壤性质和Se含量具有一定的控制作用。有机质、粘土矿物和pH值是土壤Se含量和生物有效性的主要控制因素。有机质和粘土矿物对硒的强烈吸附作用是研究区土壤富硒但生物有效性低的主要原因;pH值降低导致土壤胶体对硒的吸附能力升高,使土壤Se含量升高,但硒生物有效性随pH值降低明显降低。综上所述,研究区土壤Se含量高但生物有效性低,因此水稻籽实Se含量并不高,富硒土地的开发利用不能仅以土壤全Se含量作为判别标准,应结合土壤性质及硒生物有效性综合考虑。

关键词:土壤Se含量;生物有效性;页岩;碳酸盐岩;土壤性质

中图分类号:P588.2⁺5;S15 **文献标志码:**A **文章编号:**1671-2552(2020)12-1919-13

Liu X J, Yang K, Cheng H X, Tang S Q, Guo F, Liu F. Control factors of selenium content and bioavailability of rice root soil in shale and carbonate rock areas, Luzhou City, Sichuan Province. *Geological Bulletin of China*, 2020, 39(12): 1919-1931

Abstract: The control factors of selenium content and migration rule in the parent rock-root soil-rice system in sedimentary rock areas (carbonate rock and shale) were studied to enrich the theory of selenium migration and transformation and further support the scientific utilization of selenium-rich land. The Se values of shale, corresponding soil and rice seed are 0.03~1.97 mg/kg, 0.27~2.38 mg/kg and 0.02~0.16 mg/kg, respectively, and carbonate rock, soil and rice seed show Se content of 0.02~0.12 mg/kg, 0.21~1.33 mg/kg and 0.02~0.12 mg/kg. The proportion of organic binding Se and residual Se in soil is up to 98%. The Se bioavailability of soil in shale area is 0.69%, which is lower than that in carbonate rock area (1.58%). The mineral and chemical compositions as well as content and

收稿日期:2020-07-31; **修订日期:**2020-10-22

资助项目:中国地质调查局项目《全国土地质量地球化学调查成果集成与服务》(编号:DD20190518)和《全国土地质量综合监测与评价》(编号:DD20190527)

作者简介:刘秀金(1985-),女,博士,高级工程师,从事岩石-土壤-作物体系硒、镉元素迁移转化规律及机理研究。

E-mail: liuxiujin@mail.cgs.gov.cn

modes of occurrence of Se in parent rocks play an important role in controlling physicochemical properties and Se content in soils. The content and bioavailability of Se in soil are predominantly controlled by soil pH and colloids. The strong adsorption of Se by organic matter and clay minerals is the main factor responsible for high content but low bioavailability of Se in soils. The decrease of pH results in the increase of Se adsorption by soil colloids and thus high Se content in soil. However, Se bioavailability shows a decrease trend with pH decreases. In summary, the soils in shale and carbonate rock areas show high content but low bioavailability of Se and consequently, low Se content in rice seed. Therefore, the total Se content in soils could not be regarded as the criterion for the exploration of Se-rich soil, and the soil properties and Se bioavailability should also be cautiously considered.

Key words: Se content in soil; bioavailability; shale; carbonate rocks; soil properties

Se 元素是人体内抗氧化酶(谷胱甘肽过氧化物酶)的必要组成成分,抗氧化酶保护细胞膜免受氧化损伤,同时硒蛋白可以与重金属发生螯合作用,具有抗癌、抗氧化、增强人体免疫力、拮抗有害重金属、调节蛋白质合成、增强生殖功能等重要作用^[1]。富硒稻谷等农作物是人体补硒的最佳方式^[2],因此高效开发利用富硒土地产出富硒农产品对提高人体健康水平和推动地方经济社会高质量发展具有重要意义,是支撑脱贫攻坚战略、形成脱贫攻坚长效机制的有效途径。

对四川、广西、海南、福建等 10 个省 38 个市的根系土-水稻籽实 Se 含量数据进行统计分析,结果显示部分地区水稻根系土 Se 含量和富硒率很高,但水稻籽实的 Se 含量和富硒率明显偏低,尤其以四川省泸州市页岩和碳酸盐岩区最显著。上述根系土与水稻籽实 Se 含量的“不一致”现象对富硒土壤资源的圈定、开发利用和保护及发展富硒特色农业带来困惑。土壤 Se 含量和生物有效性对作物籽实中 Se 含量起决定作用^[3-6],已有大量研究表明,土壤理化性质(pH 值、有机质和粘土矿物)是土壤中 Se 含量水平及生物有效性的主要控制因素^[7-8],因此亟需查明研究区土壤富硒作物不富硒的原因,深入探讨土壤富硒成因和硒生物有效性的主要控制因素。在进一步丰富土壤-农作物系统硒迁移转化基础理论研究的同时,为富硒土地合理利用提供理论依据。

成土母岩对土壤理化性质及 Se 含量具有明显的控制作用^[9-14]。研究区页岩和碳酸盐岩具有不同的矿物组成、化学成分和 Se 含量,页岩主要由粘土矿物组成,化学成分以 SiO_2 、 Al_2O_3 为主,其次为 TFe_2O_3 、 CaO 和 K_2O ,通常富含有机质和硒^[15-18];碳酸盐岩主要由方解石、白云石组成,化学成分以 CaO 、 MgO 为主,含部分 SiO_2 和 Al_2O_3 ,Se 含量通常很低^[19-20]。此外,2 种岩石风化作用方式明显不同,页岩化学风化以水解作用为主,蒙脱石、水云母、长

石等硅酸盐矿物在湿热条件下风化为不溶于水的高岭石等粘土矿物或进一步分解生成三水铝石、铝土矿等存留在原地形成土壤,物质流失率较低;碳酸盐岩化学风化以溶解作用为主,受含 CO_2 雨水的长期影响, CaCO_3 、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 溶解成为 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 随水流失,石英、长石、粘土矿物、铁铝氧化物等不溶物残积于地表形成土壤^[21-22],导致土壤性质的差异及土壤对硒富集机制的不同。因此,需要分别探讨页岩及碳酸盐岩矿物化学组成、Se 含量及风化过程对土壤性质、Se 含量及生物有效性的影响。

本文对四川省泸州市沉积岩区(碳酸盐岩和页岩)成土母岩-根系土-水稻籽实体系 Se 元素含量及迁移规律的控制因素进行研究,查明页岩区及碳酸盐岩区岩石化学成分及 Se 含量特征、土壤理化性质、Se 含量、形态特征,以及水稻籽实 Se 含量特征,揭示成土母岩对土壤 Se 含量及理化性质的控制作用,探讨 pH 值、有机质含量、粘土矿物种类及含量等对土壤 Se 含量及生物有效性的影响,丰富 Se 元素在表生系统中的迁移转化理论,同时为富硒土地高效开发利用提供支撑。

1 研究区概况

研究区位于四川省东南部的泸州市(图 1-a),处于四川盆地南部边缘的中低山地和丘陵区,属亚热带湿润气候区,是四川乃至全国重要的水稻产区。大地构造位置上位于上扬子陆块(图 1-b),深部为略呈菱形的基底岩块,上层为以中、新生代沉积地层为主的四川盆地,普遍缺失泥盆系和石炭系,南部发育下古生界碳酸盐岩和页岩。研究区广泛出露的页岩主要为二叠系梁山组含铁质页岩和志留系龙马溪组炭质页岩,碳酸盐岩以灰岩为主,主要为奥陶系南津关组、红花园组、大湾组、牯牛潭组、宝塔组灰岩和志留系松坎组、石牛栏组灰岩(图 1-c)。

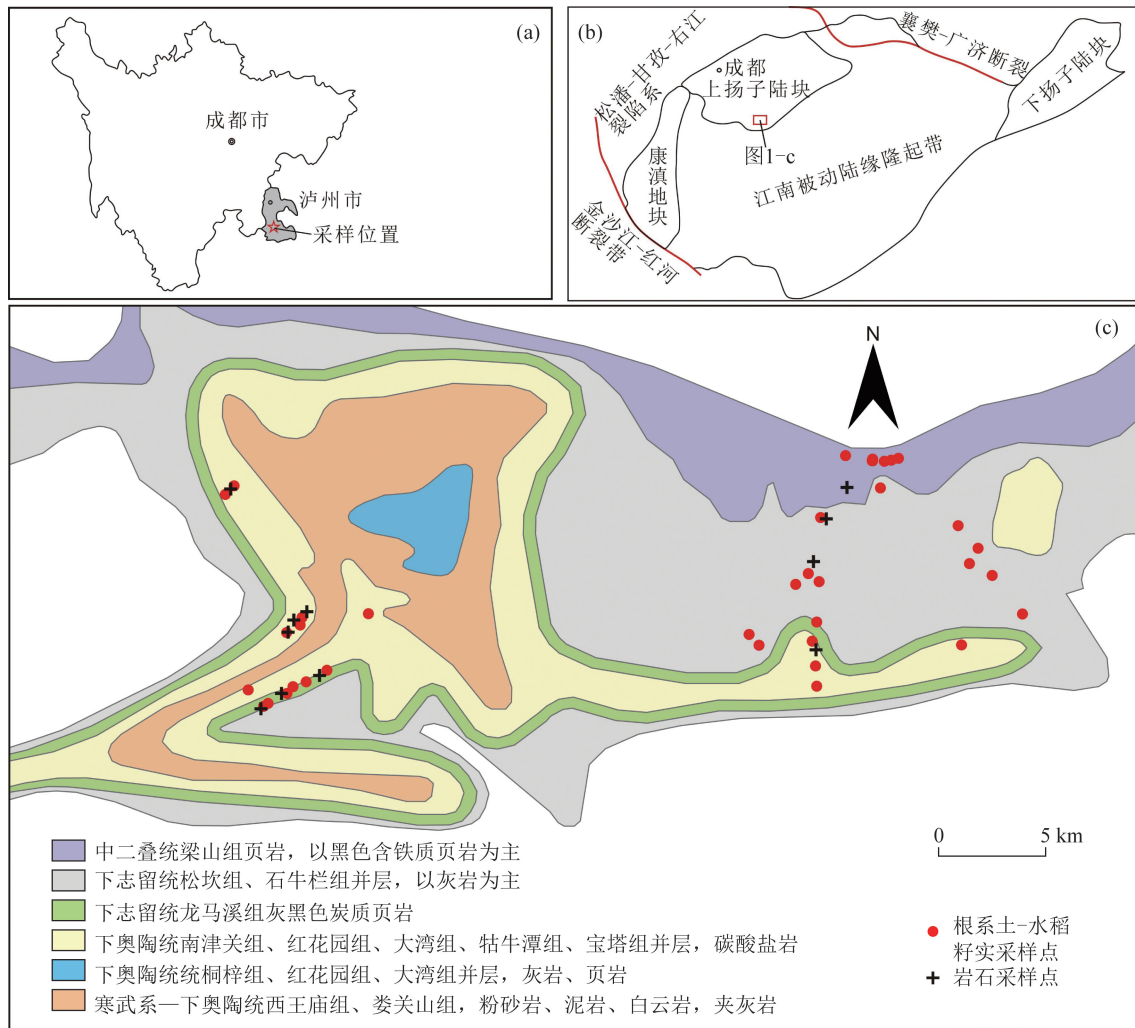


图 1 研究区地理位置图(a)、大地构造位置图(b)及地层和样品分布图(c)

Fig. 1 Sketch map showing geographical location (a) and geotectonic location (b) of the study area, and distribution of strata and samples (c)

2 样品采集与分析方法

2.1 样品采集及初步处理

本次研究于 2019 年 9 月初采集新鲜岩石样品 12 件, 对应的根系土和水稻籽实样品分别采集 39 件。水稻收获期在选定的地块内采用多点采样、等量混匀的方法进行根系土、水稻籽实样品采集。在采样单元内选取多个植株, 采集稻穗混合成 1 件样品, 重量约为 1 kg; 根系土样品采集自对应水稻籽实的 0~20 cm 耕作层土壤。

岩石样品破碎至 200 目密封于聚乙烯袋中保存备用。土壤样品在室内阴凉处风干, 用木棒敲碎, 挑拣去除其中的碎石、砂砾、植物残体等杂物, 过 10

目尼龙筛并混匀, 留取足量样品用于土壤粒度分析; 继续用玛瑙球磨机细磨并过尼龙筛分别获取规格为 60 目、100 目和 200 目的土样用于土壤物理化学性质、硒含量和形态的测定。水稻籽实样品用蒸馏水冲洗、晾干、脱壳后, 使用玛瑙球磨机将样品磨碎至全部通过 60 目尼龙筛, 密封保存于聚乙烯瓶中待测。

2.2 分析测试与质量控制

岩石、土壤和植物样品的分析测试在河北省地质实验测试中心完成。岩石和土壤的主量元素组成测定采用 X 射线荧光光谱法, 用天平称取经 105℃烘过的样品 4 g, 加压制成直径 40 mm 的样片, 在选定的仪器工作条件下进行元素含量测定。

岩石和土壤粉末样品经过硝酸、高氯酸和盐酸的溶解作用后,采用氢化物发生-原子荧光法测定 Se 元素含量。水稻籽实样品使用 HNO_3 和 H_2O_2 试剂消解后,采用电感耦合等离子体质谱法进行 Se 元素含量测定。土壤 pH 值、有机碳含量、土壤粒度和阳离子交换量分别采用电位法、重铬酸钾容量法、激光粒度仪法和阳离子交换量进行测定。

土壤硒的形态分析采用 5 步连续浸提法,具体操作如下:①可溶态,称取标准样品 2.50 g 于 250 mL 聚乙烯烧杯中,用 25 mL 蒸馏水在 25℃ 振荡浸提 2 h,在 6 mol/L HCl 溶液中还原 30 min;②可交换态及碳酸盐结合态,用 0.7 M KH_2PO_4 (pH 5.0) 振荡浸提 4 h;③铁锰氧化物结合态硒,用 2.5 M HCl 在 90℃ 间歇振荡浸提 50 min;④有机结合态硒,用 5% $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 HNO_3 (1:1) 按 4:1 配成浸提剂,在 90℃ 热水浴浸提 3 h;⑤残渣态硒,最后剩余的残渣用 10 mL HNO_3 - HClO_4 (3:2),在消煮炉中以 165℃ 消解 2 h 至上清液变得清亮,沉淀物呈灰白色。以上 5 种形态提取后,采用原子荧光光谱法测定各形态硒含量。

样品分析过程中采用国家一级标准土样监控分析测试的准确度,采用重复样监控分析测试的精密度。一级标准物质的所有分析指标合格率为 100%,重复样合格率符合《多目标区域地球化学调查规范 (1:250000)》^[23] 和《生态地球化学评价样品分析技术要求》^[24] 中的样品分析质量控制要求,异常点重复性检验合格率均为 100%。分析数据质量可靠。

3 分析结果

3.1 岩石化学成分及硒含量

研究区页岩和碳酸盐岩的化学成分和 Se 含量见表 1。2 种岩石的化学成分差异明显,主要体现在 SiO_2 、CaO、 Al_2O_3 、 TFe_2O_3 、 K_2O 和有机碳含量明显不同。页岩富含 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TFe_2O_3 、 K_2O 和有机碳,碳酸盐岩则以 CaO 为主。页岩中 Se 含量变化范围为 0.03~1.97 mg/kg,碳酸盐岩 Se 含量为 0.02~0.12 mg/kg,明显低于页岩。

3.2 根系土理化性质

根系土 pH 值、有机碳含量、粘粒含量、阳离子交换量 (CEC) 的变化范围及中值如图 2 所示。页岩区根系土 pH 值明显低于碳酸盐岩区,但有机碳含量、粘粒含量和 CEC 明显高于后者。根系土化学

成分以 SiO_2 、 Al_2O_3 和 TFe_2O_3 为主,CaO、MgO、 Na_2O 和 K_2O 含量偏低(表 2)。页岩区土壤 SiO_2 含量低于碳酸盐岩区土壤,但 Al_2O_3 和 TFe_2O_3 含量高于后者,这与页岩区土壤粘粒含量明显高于碳酸盐岩区的分析结果一致,同时表明前者更富含铁铝(氢)氧化物。

3.3 根系土 Se 含量及形态

根系土 Se 含量特征见图 3。页岩区根系土 Se 含量变化范围为 0.27~2.38 mg/kg,中值为 0.74 mg/kg;碳酸盐岩区根系土 Se 含量变化范围为 0.21~1.33 mg/kg,中值为 0.42 mg/kg。按照中国地质调查局地质调查技术标准《天然富硒土地划定与标识》^[25] 的相关规定,页岩区水稻根系土富硒率为 83.61%,碳酸盐岩区水稻根系土富硒率为 66.98%。

根系土中硒以有机结合态硒为主,其次为残渣态,水溶态、可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态含量非常低(图 4)。页岩区根系土中水溶态硒、可交换态和碳酸盐结合态硒、铁锰结合态硒、有机结合态硒和残渣态硒的变化范围分别为 0.001~0.004 mg/kg,0.001~0.02 mg/kg,0.003~0.2 mg/kg,0.34~1.51 mg/kg 和 0.08~0.60 mg/kg;碳酸盐岩区根系土中上述形态 Se 含量分别为 0.001~0.01 mg/kg,0.03~0.24 mg/kg,0.004~0.01 mg/kg,0.24~0.81 mg/kg 和 0.04~0.45 mg/kg。

表 1 页岩和碳酸盐岩氧化物、有机碳及 Se 含量

Table 1 The content of oxides,organic carbon and selenium in shale and carbonate rock

岩石 类型	SiO_2	Al_2O_3	TFe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Corg	Se
页岩	66.02	11.65	3.13	2.21	6.58	0.29	3.07	4.18	1.36
	72.37	13.02	3.88	1.53	0.58	0.39	3.68	2.91	1.97
	62.52	15.35	4.14	1.75	4.91	1.43	3.61	0.35	0.90
	55.06	15.82	5.31	3.19	9.80	0.56	3.80	0.95	0.27
	69.68	13.24	9.95	0.97	0.32	0.13	3.56	0.18	0.09
	68.11	12.82	3.31	0.82	0.99	2.27	4.45	0.09	0.03
碳酸 盐岩	8.13	2.94	0.91	0.58	49.29	0.08	0.59	0.10	0.03
	7.62	2.55	0.93	0.53	49.47	0.09	0.50	0.04	0.02
	4.27	0.50	0.39	0.72	53.31	0.07	0.07	0.22	0.12
	11.71	3.70	1.02	7.56	39.09	0.10	1.01	0.42	0.05

注:氧化物和有机质含量单位为%,Se 含量单位为 mg/kg

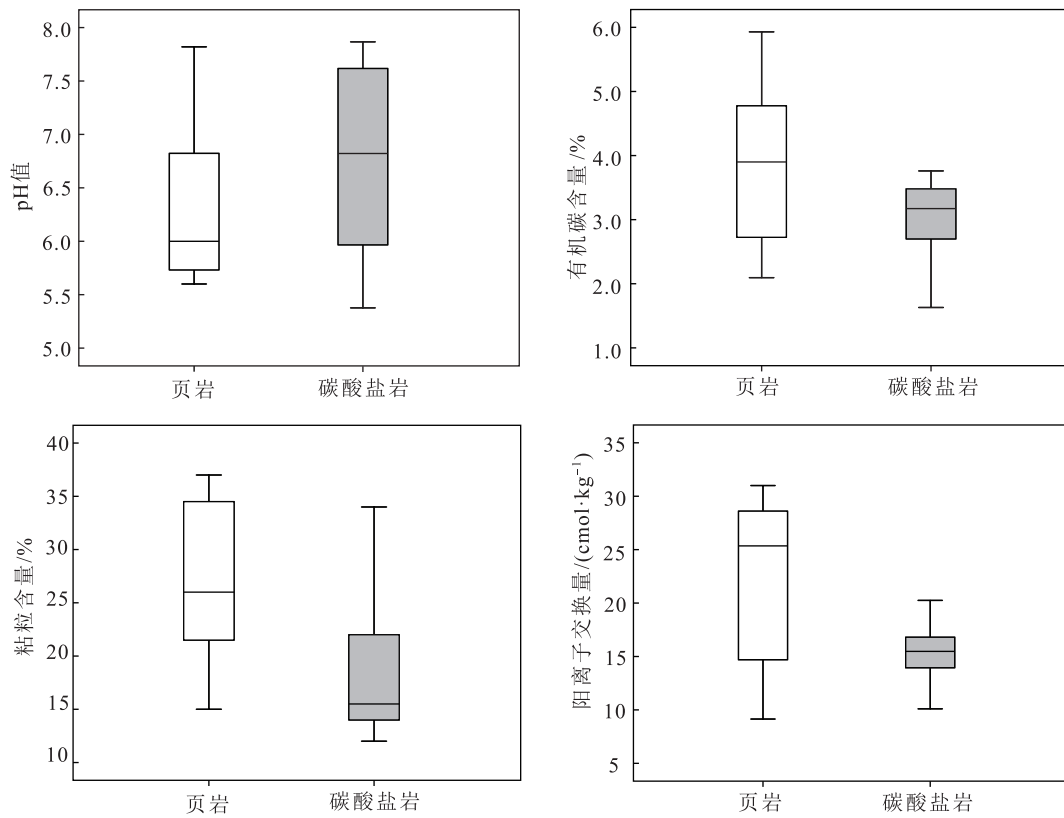


图2 页岩区与碳酸盐岩区土壤 pH 值、有机碳含量、粘粒含量和阳离子交换量箱状图

Fig. 2 Box plots of pH, organic carbon content, clay content and cation exchange capacity in soils derived from shale and carbonate rock derived

土壤硒生物有效性指土壤中有效态 Se 含量(一般指水溶态硒、可交换态和碳酸盐结合态硒之和)与总 Se 含量的比值,可以反映土壤中硒的生物可利用程度。研究区土壤硒生物有效性很低,页岩区土壤 Se 元素的生物有效性仅为 0.40%~2.99%,中值为 0.69% (SD=0.80);碳酸盐岩区土壤硒生物有效性略高于页岩区土壤,变化范围为 0.55%~3.04%,中值为 1.58% (SD=0.88)。

3.4 水稻籽实 Se 含量特征

研究区水稻籽实 Se 含量见图 3。页岩区水稻籽实 Se 含量变化范围为 0.003~0.16 mg/kg,中值为 0.03 mg/kg;根据中华人民共和国国家标准《富硒稻谷》^[26]的规定,富硒稻谷的 Se 含量介于 0.04~0.30 mg/kg 之间,页岩区水稻籽实富硒率为 29.51%。碳酸盐岩区水稻籽实 Se 含量为 0.004~0.12 mg/kg,中值为 0.02 mg/kg,水稻富硒率为 18.87%。

4 讨论

4.1 成土母岩对土壤性质和 Se 含量的控制作用

4.1.1 岩石矿物组成和化学成分对土壤性质的控制作用

页岩和碳酸盐岩具有不同的矿物和化学组成,相应地,风化形成的土壤具有不同的质地、粘土矿物种类及含量、有机质含量、pH 值等理化性质。

研究区页岩包括炭质页岩或含铁页岩,以粘土矿物高岭石、蒙脱石和水云母为主,含部分石英、黑云母和钾长石碎屑,以及含量不等的有机质、铁氧化物或黄铁矿,化学成分以 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 TFe_2O_3 和 K_2O 为主(表 1)。在湿热条件下,蒙脱石、水云母等粘土矿物风化后形成更稳定的高岭石或转化为氢氧化铝/三水铝石等^[27],黑云母的不同风化阶段可形成蛭石、绿泥石、伊利石、高岭石等粘

表 2 页岩区和碳酸盐岩区土壤氧化物含量

Table 2 The statistical summary of oxides in soils derived from shale and carbonate rock

成土母岩	氧化物	最大值 /%	最小值 /%	平均值 /%	中值 /%	标准差
页岩区 (n=11)	SiO ₂	68.30	48.91	57.65	56.36	6.73
	Al ₂ O ₃	19.86	14.52	17.20	16.39	2.14
	TFe ₂ O ₃	11.75	4.31	8.33	9.28	2.41
	MgO	1.87	0.42	1.03	0.98	0.56
	CaO	3.24	0.33	1.26	0.92	0.95
	Na ₂ O	1.24	0.24	0.50	0.42	0.28
	K ₂ O	3.42	0.83	2.12	1.66	1.06
碳酸盐岩区 (n=28)	SiO ₂	70.12	58.24	63.85	63.72	3.10
	Al ₂ O ₃	18.06	11.85	15.24	15.28	1.22
	TFe ₂ O ₃	10.97	2.60	5.52	5.33	1.46
	MgO	2.49	0.84	1.41	1.47	0.34
	CaO	6.67	0.23	1.99	1.05	1.92
	Na ₂ O	0.65	0.15	0.34	0.36	0.14
	K ₂ O	4.29	1.40	3.15	3.19	0.56

土矿物^[28-29],钾长石在不同风化阶段可形成蒙脱石、伊利石、高岭石等粘土矿物^[30-31]。因此,页岩风化形成的土壤粘粒含量高,层状硅酸盐粘土矿物和铁铝(氢)氧化物含量高,且二者易以吸附或共沉淀的方式与有机质结合^[32-34],对有机质起固定作用;同时土壤质地粘重,水多气少,有机质分解慢,有利于有机质的积累^[35-36]。

碳酸盐岩主要由方解石组成,伴有白云石,含有少量游离状石英、层状硅酸盐粘土矿物和铁(氢)氧化物;化学成分以 CaO、SiO₂、MgO、Al₂O₃ 为主(表 1)。方解石和白云石在风化成土过程中以化学溶解为主,被溶解后随水流失,粘细的氧化铁、氧化铝、氧化硅等细粒物质以层状硅酸盐粘土矿物、铁铝(氢)氧化物或游离态石英的形式残积于地表形成土壤^[22]。因此,碳酸盐岩形成的土壤通常土层较薄、质地粘重,但土壤质地比页岩区土壤偏粗,粘土矿物、铁铝(氢)氧化物等土壤胶体的数量低于页岩区土壤。碳酸盐岩发育的土壤中有机质含量影响因素复杂,成土母岩对土壤有机质含量的影响程度低于对粘粒矿物的影响^[37-38]。成土母质对所形成土壤中有机质含量的影响是由有效土层厚度差异引起的,碳酸盐岩地区水土流失严重,土层很薄,生

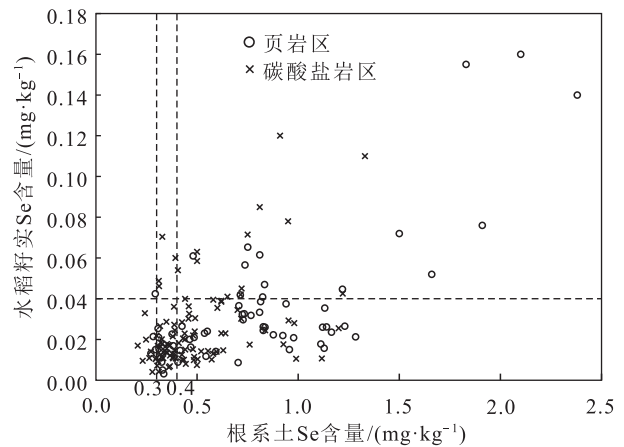


图 3 土壤 Se 含量与水稻籽实 Se 含量二元图

Fig. 3 Binary diagram of selenium content in soil and rice seed

物生长量和土壤有机质含量均低于页岩地区。由于碳酸盐岩区土壤的土壤胶体含量低于页岩区土壤,相应地,也具有较低的阳离子交换量(图 2)。由于 Ca²⁺的缓冲作用,碳酸盐岩区土壤 pH 值高于页岩区。

4.1.2 岩石 Se 含量及赋存形式对土壤 Se 含量的控制作用

岩石风化是土壤中 Se 元素的最主要来源,母岩对土壤中 Se 含量产生明显影响^[39-43]。研究区页岩 Se 含量明显高于碳酸盐岩(表 1),页岩区土壤 Se 含量也略高于碳酸盐岩区(图 3),反映出岩石 Se 含量在一定程度上控制着土壤 Se 含量。

沉积岩中的硒通常以类质同象替代或吸附的形式存在。由于 Se²⁻与 S²⁻具有相似的化学性质,通常替代硫进入矿物晶格而赋存于硫化物中^[44-46];粘土矿物或有机质通过表面吸附成为硒的富集载体^[47]。前人对页岩,尤其是炭质页岩中硒的化学提取形态进行分析,结果显示,有机结合态硒、硫化物/硒化物态硒和可交换态硒在总硒中所占比例较高,尤其是有机结合态硒,表明硫化物和有机质是页岩中硒的富集载体^[15-18]。研究区含有机质或铁硫化物的页岩明显富硒,表明硒的主要赋存相态为黄铁矿和有机质,这是由于当页岩中含有硫化物时,硒优先替代硫进入硫化物;当岩石中不含硫化物或者硫化物含量非常低时,硒会优先富集于有机物中^[16]。风化过程中,黄铁矿在被氧化生成 Fe 氧化物或氢氧化物的同时,硒被氧化为 Se⁴⁺或 Se⁶⁺而

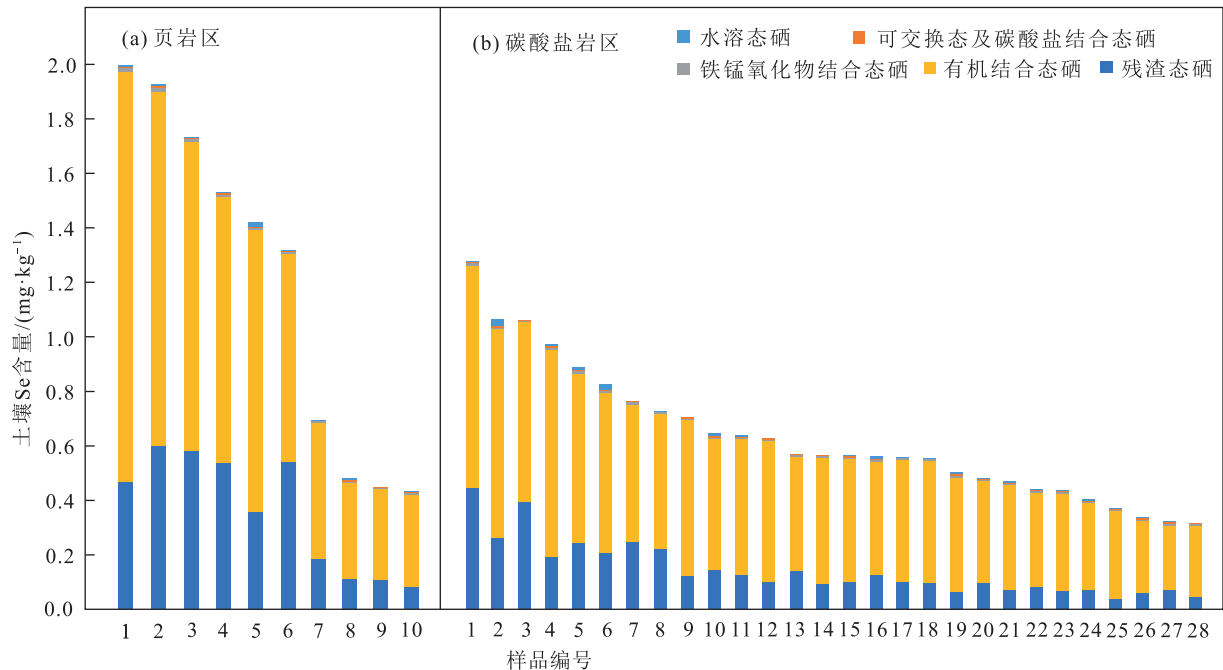


图 4 页岩和碳酸盐岩区水稻根系土各种形态 Se 含量分布图

Fig. 4 Distribution of selenium in rice root soil derived from shale and carbonate rock

具有较高的活性^[48],实验表明黄铁矿的氧化速率比有机质高出 2~3 个数量级^[49]。有机质对硒的强吸附作用使氧化释放的硒被吸附而留存于土壤中。因此,在页岩风化过程中,黄铁矿的氧化及有机质的吸附控制了硒在土壤中的存留量^[16]。

研究区碳酸盐岩的 S、 TFe_2O_3 和有机碳含量分别为 $53 \times 10^{-6} \sim 983 \times 10^{-6}$ 、0.39%~1.02% 和 0.04%~0.42%,表明碳酸盐岩沉积过程中混有少量黄铁矿和有机质。此外,前人通过中子衍射实验、X 射线吸收光谱实验和晶体结构理论模拟提出,亚硒酸盐离子和硒酸盐离子可以取代碳酸盐阴离子进入方解石中^[50-52]。因此,碳酸盐岩中硒赋存于黄铁矿、有机质和碳酸盐矿物中,黄铁矿和有机质的氧化,以及碳酸盐矿物的水解导致硒被活化释放,但并不会大量流失,而被有机质等吸附,同时由于以碳酸盐岩为母岩的土壤是在碳酸盐矿物被溶解流失后所剩的少量残留物上发育起来的,因此土壤中 Se 元素相对于岩石呈现明显的富集特征,也就是说,碳酸盐岩区土壤富硒特征主要受次生富集作用控制。

4.2 土壤 Se 含量的主要控制因素

土壤中 Se 含量主要受吸附/解吸过程控制^[53],吸附能力主要受 pH 值、土壤胶体类型及含量控制,

有机质和铁、铝氧化物或氢氧化物对硒具有极强的吸附作用,硅酸盐粘土矿物也起到一定的吸附作用^[8,54-56]。以成土母岩作为统计单元,将研究区土壤的 pH 值、有机碳含量、粘粒含量、阳离子交换量、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 含量分别与土壤 Se 含量进行相关性分析(图 5),结果显示,页岩区和碳酸盐岩区土壤 Se 含量均与有机碳含量、阳离子交换量、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 含量、pH 值和粘粒含量密切相关。

页岩区土壤 Se 含量随 pH 值降低而升高(图 5-a)。pH 值对土壤 Se 含量的控制作用主要通过影响土壤对硒的吸附能力来实现。吸附实验结果表明,当土壤呈酸性时,土壤胶体(铁、铝氧化物或氢氧化物和粘土矿物)对硒的吸附能力最强且变化不显著,而随着 pH 值持续升高,这些土壤胶体对硒的吸附能力显著下降^[57-60],这是由于随 pH 值上升,土壤表面的负电荷增多,更大一部分硒以阴离子形式存在,因此排斥力增加,导致吸附力下降^[61]。

有机质含量与土壤 Se 含量呈显著正相关关系,尤其是页岩区土壤,相关性高达 0.91(图 5-b),同时土壤有机结合态 Se 含量占全 Se 含量的比例非常高(58%~87%),且有机结合态硒与有机质含量显著正相关(图 6-a),表明有机质对硒具有较强的吸附

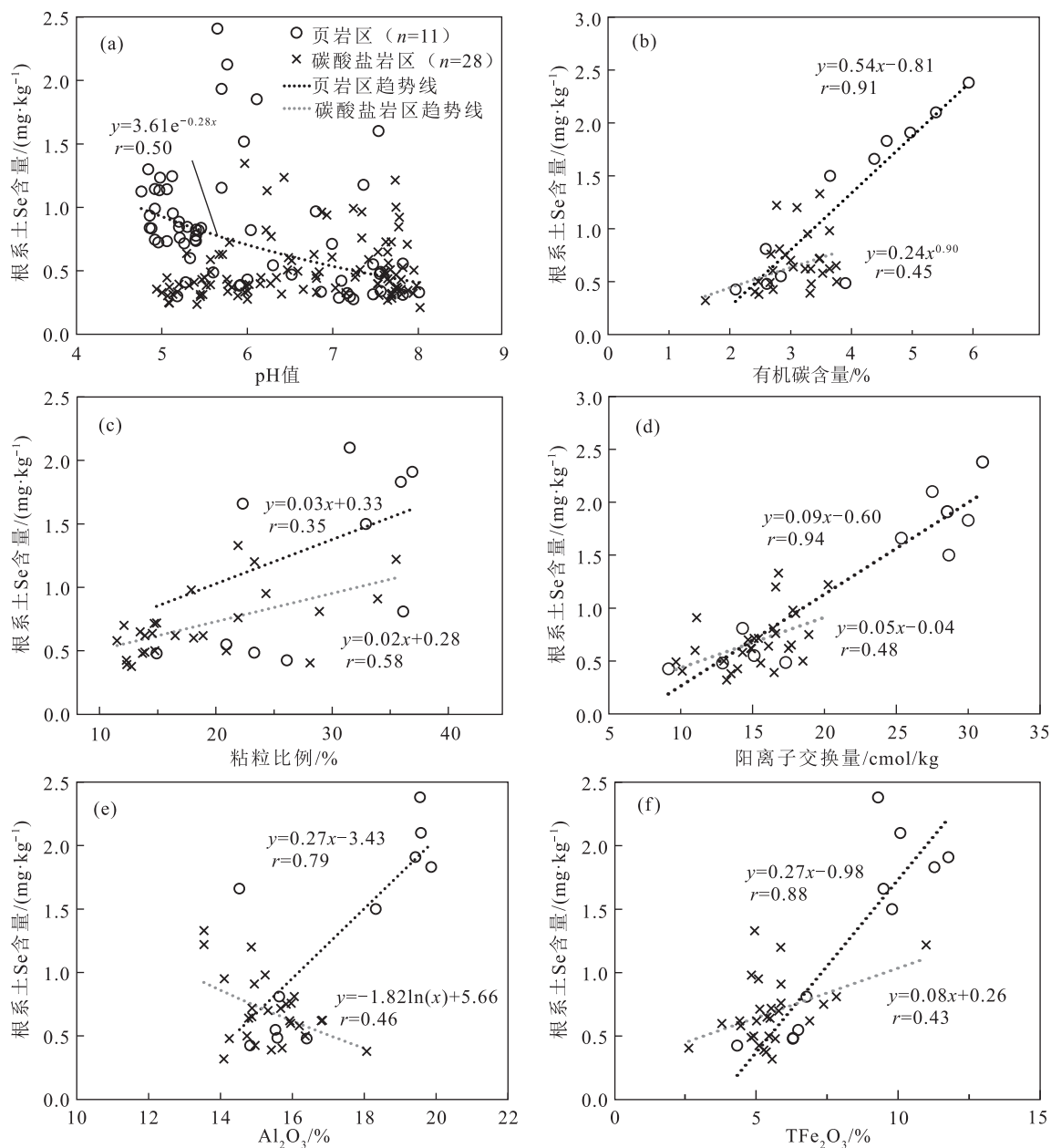


图5 水稻根系土 Se 含量与土壤 pH 值、有机碳含量、粘粒比例、阳离子交换量、 Al_2O_3 和 TFe_2O_3 含量的相关图

Fig. 5 Correlation diagrams of Se content and soil pH, organic carbon content, clay particle proportion, cation exchange capacity, Al_2O_3 and TFe_2O_3 content in rice root soil

能力,是土壤富含 Se 元素的最主要控制因素。有机质能快速、大量吸附硒并与之结合形成有机态硒化合物,实验表明,外来硒加入土壤后可以快速被土壤有机质吸附^[62-64]。吸附方式有 3 种:硒与土壤有机质直接络合或通过电-静电反应与有机质结合;有机质作为有机-无机复合体吸附硒阴离子,形成类似有机质-Fe(Ⅲ)-硒三元络合物;进入含硒生物分子(如含硒氨基酸)^[65-69]。此外,Coppin 等^[70]模

拟实验结果表明,有机质对硒的吸附容量和能力高于铁铝氧化物,因此较高的有机质含量是研究区土壤富含硒的重要原因。

研究区土壤中粘粒含量与 Se 含量成正比,指示土壤粘粒对硒的吸附作用,当土壤粘粒含量较高时,Se 含量相应升高(图 5-c)。阳离子交换量与土壤 Se 含量的显著正相关性(图 5-d)指示了土壤胶体对硒的强烈吸附作用。吸附实验表明,土壤中铁

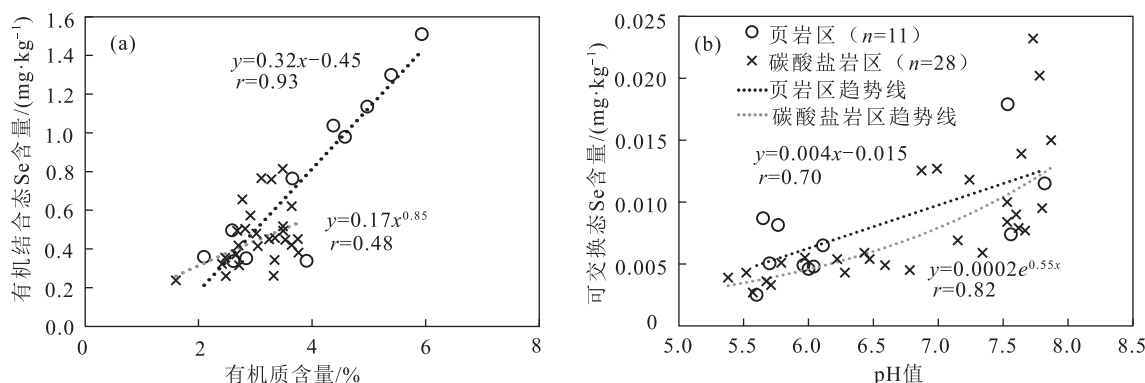


图 6 土壤有机质含量与有机结合态 Se 含量相关图(a)和土壤 pH 值与可交换态 Se 含量的相关图(b)

Fig. 6 Correlation diagram of soil organic matter content and organic matter-bound Se content (a) and correlation diagram of soil pH and exchangeable Se content (b)

铝(氢)氧化物对硒的吸附能力远高于高岭石、蒙脱石、伊利石等层状硅酸盐粘土矿物,当土壤中存在氧化铁时,硒的吸附量显著升高^[57-58],这与土壤 Se 含量和 Al_2O_3 、 TFe_2O_3 含量的正相关(图 5-e、f)现象一致。铁、铝(氢)氧化物主要通过内层或外层表面络合作用将硒含氧阴离子或氢硒化物吸附^[59, 71-72]。对铁、铝(氢)氧化物开展硒吸附实验,对实验数据进行建模,结果显示,硒在矿物表面可以形成多种铁、铝与硒的复合物或混合物^[60, 73]。因此,铁、铝(氢)氧化物对研究区页岩和碳酸盐岩土壤中 Se 含量具有明显的控制作用,页岩区土壤 TFe_2O_3 、 Al_2O_3 含量高于碳酸盐岩区,是前者更富集硒的主要原因之一。值得注意的是,碳酸盐岩区土壤 Se 含量显示出与 Al_2O_3 含量呈反相关关系(图 5-e),主要受 Al_2O_3 含量最低的 2 个数据点和最高的 1 个数据点影响,去除 3 个异常点后,二者呈弱正相关性。 Al_2O_3 含量最低的 2 个数据点具有非常高的 Se 含量,这是由于它们具有非常高的有机碳含量,相应地, Al_2O_3 含量最高的 1 个数据点具有非常低的 Se 含量,是由于它们具有最低的有机碳含量。这也反映出有机质对土壤 Se 含量的吸附能力强于土壤粘土矿物。

综上所述,页岩区土壤 Se 含量主要受有机质、 TFe_2O_3 和 Al_2O_3 含量控制,同时受 pH 值影响。碳酸盐岩区土壤 Se 含量与有机质和 TFe_2O_3 含量具有正相关性,虽然相关性不如页岩区显著,但上述土壤性质仍然是土壤 Se 含量的主要控制因素,pH 值对土壤 Se 含量影响不明显。

4.3 土壤硒生物有效性的主要控制因素

研究区土壤硒生物有效性较低,主要以不易被作物吸收利用的有机结合态和残渣态为主(图 7)。与页岩区土壤硒生物有效性显著相关的因素主要为 pH 值、有机碳含量、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 含量、阳离子交换量和粘粒含量;与碳酸盐岩区土壤硒生物有效性密切相关的理化性质为有机碳含量、 Al_2O_3 含量和粘粒含量(图 7)。

pH 值是控制土壤硒生物有效性的关键因素,通常在酸性土壤中硒的生物有效性会偏低^[3-4, 63, 74-75]。页岩区和碳酸盐岩区土壤 pH 值与硒生物有效性呈正相关(图 7-a),随着 pH 值降低,硒生物有效性呈现明显降低趋势。pH 值与可交换态 Se 含量之间的正相关性表明,pH 值对硒生物有效性的影响主要表现为 pH 值对可交换态硒的影响(图 6-b)。此外,当 pH 值为中性或更低时,硒主要以 Se^{4+} 形式与土壤胶体形成内层配合物,当 pH 值为碱性时,硒主要以 Se^{6+} 形式与土壤胶体形成外层配合物^[58, 76],这也是 pH 值影响硒生物可利用性的原因。

有机物和铁铝(氢)氧化物对土壤硒生物有效性起决定性作用^[52, 68]。前期研究表明,与有机胶体和/或无机有机复合胶体结合的硒占全硒比例很高,无机胶体吸附的硒所占比例则偏低^[70, 77]。研究区页岩区和碳酸盐岩区土壤硒均以有机结合态硒为主,且土壤有机质含量与有机结合态 Se 含量显著正相关,与硒生物有效性呈负相关关系(图 6-a)。有机质对硒具有强烈固定作用,主要通过生物过程

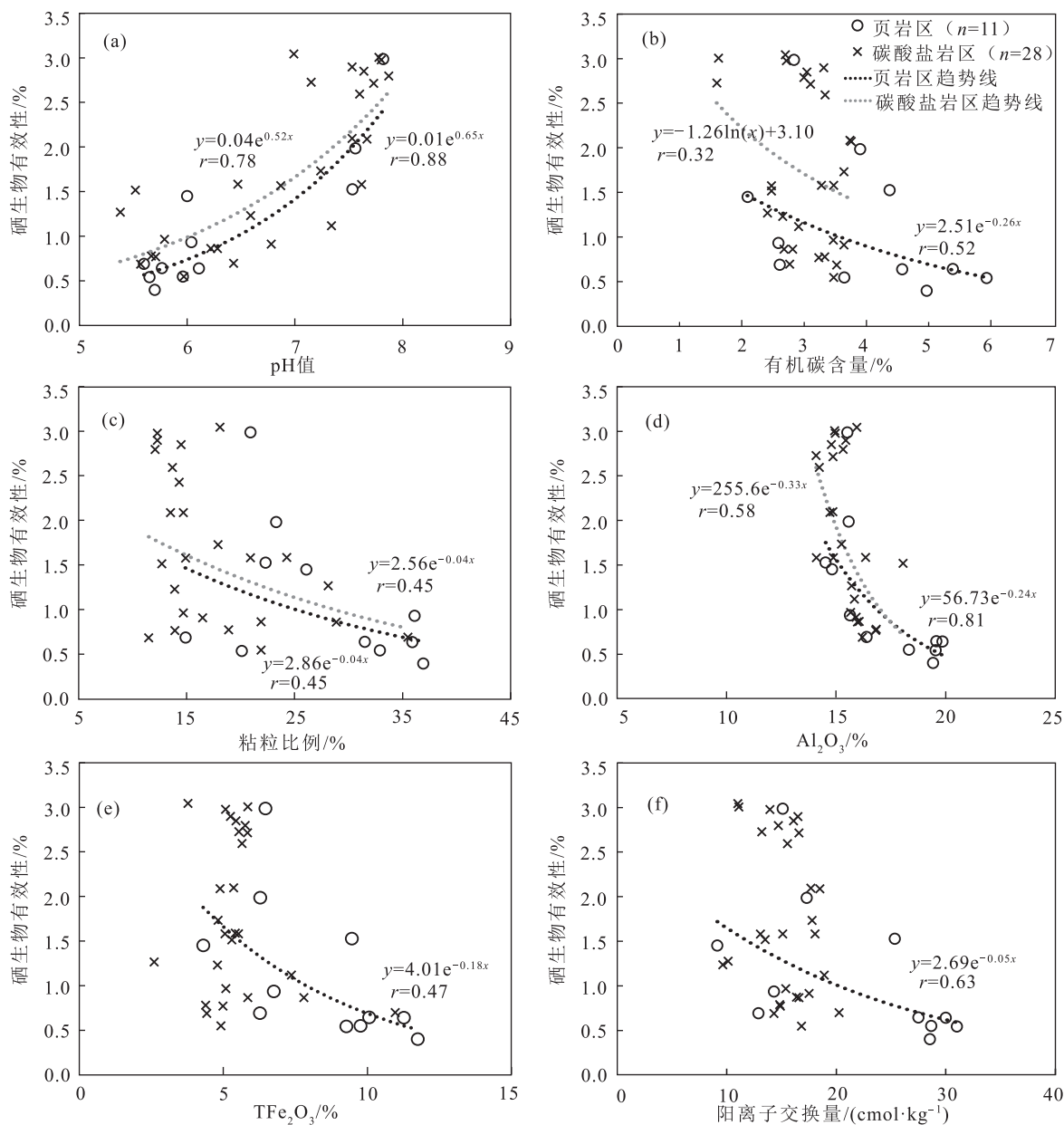


图7 水稻根系土硒生物有效性与土壤pH值、有机碳含量、粘粒比例、 Al_2O_3 含量、 TFe_2O_3 含量和阳离子交换量相关图

Fig. 7 Correlation diagrams of Se bioavailability and soil pH, organic carbon content, clay particle proportion, Al_2O_3 content, TFe_2O_3 content and cation exchange capacity in rice root soil

和非生物过程2种途径实现,生物过程主要通过细菌将硒还原固定^[78];非生物过程则可能通过形成硒-有机质-铁铝(氢)氧化物复合体、产生缺氧环境,有利于硒的还原或增加吸附位促进与硒的直接络合来实现对硒的固定^[67, 69-70]。因此,有机质对硒的固定能力较强,有机结合态硒的比例非常高但生物利用率很低,这是导致页岩区和碳酸盐岩区土壤硒生物有效性非常低的最主要原因。

土壤粘粒对硒的较强吸附能力决定了硒具有较低的生物有效性,尤其是铁铝(氢)氧化物,这是土壤粘粒、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 含量与硒生物有效性反相关的原因(图7-c、d、e)。吸附实验结果显示,土壤粘粒矿物对 Se^{4+} 的吸附能力远高于 Se^{6+} ^[57-58],但 Se^{4+} 的生物可利用性明显低于 Se^{6+} ^[79],因此,土壤粘粒、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 含量对硒生物有效性具有抑制作用。

土壤胶体携带的负电荷对阳离子具有吸附性, 吸附的阳离子总量即为阳离子交换量。页岩区土壤阳离子交换量与硒生物有效性呈指数反相关(图 7-f), 当土壤中阳离子交换量较低时, 硒生物有效性明显升高, 反映出 CEC 对土壤硒生物有效性产生影响的实质是, 可以吸附阳离子的土壤胶体(粘粒矿物和有机质)含量的增加使生物有效性降低。

综上所述, pH 值、有机质、 TFe_2O_3 和 Al_2O_3 含量是页岩区和碳酸盐岩区土壤硒生物有效性的最主要控制因素。

5 结 论

本文通过对四川省泸州市广泛分布的页岩区和碳酸盐岩区成土母岩-土壤-水稻籽实体系 Se 含量特征、理化性质等进行分析, 查明研究区 Se 元素分布特征, 探讨土壤 Se 含量和生物有效性的控制因素, 并为富硒土地开发利用提出建议, 得出以下结论。

(1) 页岩区和碳酸盐岩区土壤具有较高的 Se 含量(0.21~2.38 mg/kg), 富硒率高达 75.30%, 但以有机结合态硒和残渣态硒为主, 二者之和高达 97%~98%, 生物有效性偏低(0.40%~3.04%), 因此水稻籽实中 Se 含量普遍偏低(0.02~0.16 mg/kg), 富硒率仅为 24.19%。土壤中较高的有机结合态硒和残渣态硒是页岩和碳酸盐岩区土壤 Se 含量高、生物有效性低的主要控制因素。

(2) 页岩区岩石和土壤 Se 含量均高于碳酸盐岩区, 成土母岩 Se 含量及赋存形式对土壤 Se 含量具有一定控制作用。岩石矿物组成和化学成分控制土壤理化性质, 页岩区土壤具有更高的粘粒含量、粘土矿物和有机质含量, 以及更低的 pH 值, 这些性质是土壤 Se 含量的主要控制因素。

(3) 页岩区土壤硒生物有效性略低于碳酸盐岩区土壤, 硒生物有效性的主要控制因素是 pH 值、有机质、 TFe_2O_3 和 Al_2O_3 含量。硒生物有效性随 pH 值降低而降低, 随有机质、 TFe_2O_3 和 Al_2O_3 含量的升高而降低。页岩区土壤具有较低的 pH 值和较高的有机质和粘土矿物, 因此具有偏低的硒生物有效性。

(4) 富硒土地的开发利用不能仅以土壤全 Se 含量作为判别标准, 应该充分考虑土壤 pH 值、有机质、土壤粘粒含量等理化性质及硒生物有效性。生物有效性与全 Se 含量的非正相关性是导致根系土与水稻籽实 Se 含量“不一致”现象的最主要原因。

(5) 本文的结论可以推广至亚热带湿润气候区丘陵或中低山地区以页岩和碳酸盐岩为成土母岩的其他耕地土壤开发利用。

参考文献

- [1] 李娟. 生命微量元素硒环境营养背景研究——以贵州开阳县为例[D]. 贵州师范大学硕士学位论文, 2000.
- [2] 姚远溪, 顾艳耿, 吕蒙, 等. 富硒蔬菜和谷物与人体健康分析[J]. 农产品加工, 2018, 12: 80-82.
- [3] Cao Z H, Wang X C, Yao D H, et al. Selenium geochemistry of paddy soils in Yangtze River Delta[J]. Environmental International, 2001, 26: 335-339.
- [4] Wang Z, Gao Y. Biogeochemical cycling of selenium in Chinese environments[J]. Applied Geochemistry, 2001, 16: 1345-1351.
- [5] 孙朝, 侯青叶, 杨忠芳, 等. 典型土壤环境中硒的迁移转化影响因素研究——以四川省成都经济区为例[J]. 中国地质, 2010, 37(6): 1760-1768.
- [6] 王锐, 余涛, 杨忠芳. 富硒土壤硒生物有效性及影响因素研究[J]. 长江流域资源与环境, 2018, 27(7): 1647-1654.
- [7] Antanaitis A, Lubyte J, Antanaitis S, et al. Selenium concentration dependence on soil properties[J]. Journal of Food Agriculture and Environment, 2008, 6: 163.
- [8] Xing K, Zhou S, Wu X, et al. Concentrations and characteristics of selenium in soil samples from Dashan region, a selenium enriched area in China[J]. Soil Science and Plant Nutrition, 2015, 61: 889-897.
- [9] 李杰, 杨志强, 刘枝刚, 等. 南宁市土壤硒分布特征及其影响因素探讨[J]. 土壤学报, 2012, (5): 1012-1020.
- [10] 田欢. 典型富硒区岩石-土壤-植物中硒的赋存状态及环境行为研究[D]. 中国地质大学博士学位论文, 2017.
- [11] 倪师军, 张成江, 徐争启, 等. 四川万源地区硒的地球化学特征[J]. 矿物岩石, 2007, 27(4): 39-44.
- [12] Wilson M J. The importance of parent material in soil classification: A review in a historical context[J]. Catena, 2019, 182: 1-7.
- [13] Song T J, Cui G, Su X S, et al. The origin of soil selenium in a typical agricultural area in Hamatong River Basin, Sanjiang Plain, China[J]. Catena, 2020, 185: 1-9.
- [14] Zhong S Q, Wei C F, Ni J P, et al. Characterization of clay rock-derived soils containing multi-mineral sand particles in upland areas of Sichuan Basin, China[J]. Catena, 2020, 194: 1-13.
- [15] Kulp T R, Pratt L M. Speciation and Weathering of Selenium in Upper Cretaceous Chalk and Shale from South Dakota and Wyoming, USA[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2004, 68: 3687-3701.
- [16] Matamoros A, Newton R J, Benning L G. What Controls Selenium Release during Shale Weathering? [J]. Applied Geochemistry, 2011, 26: 222-226.
- [17] Zhu J M, Han W L, Lei L, et al. Selenium Speciation of Se-rich Rocks from Yutangba of Enshi, China[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006, 70(18 Suppl.): 26.
- [18] Matamoros A, Benning L G. Selenium in shales: where is it? [J].

- Geochimica et Cosmochimica Acta, 2010, 74(11 Suppl.): 677.
- [19] Yan M C, Chi Q H. The chemical composition of the continental crust and rocks in the eastern part of China [M]. Beijing: Science Press, 2005: 1-171.
- [20] 张更. 上扬子板块陡山沱组黑色页岩硒的地球化学[D]. 贵州大学硕士学位论文, 2006.
- [21] 朱立军, 李景阳. 碳酸盐岩风化成土作用及其环境效应[J]. 北京: 地质出版社, 2004: 1-131.
- [22] 王世杰, 孙承兴, 冯志刚, 等. 发育完整的灰岩风化壳及其矿物学与地球化学特征[J]. 矿物学报, 2002, 22(1): 19-29.
- [23] 中华人民共和国国土资源部. 多目标区域地球化学调查规范(1: 250000) (DZ/T 0258-2014) [M]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
- [24] 中国地质调查局. 生态地球化学评价样品分析技术要求 (DD 2005-03) [S]. 北京: 中国地质调查局, 2005.
- [25] 中国地质调查局. 天然富硒土地划定与标识 (DD 2019-10) [S]. 北京: 中国地质调查局, 2019.
- [26] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 富硒稻谷 (GB/T 22499-2008) [M]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [27] 陈开惠. 湖北均县风化型高岭土中蒙脱石矿物的形成和变化[J]. 地质科学, 1981, 4: 384-390.
- [28] 王彦华, 谢先德, 罗立峰. 花岗岩中黑云母风化的矿物变化机制[J]. 地球化学, 1999, 28(3): 239-247.
- [29] 李福春, 李莎, 杨用钊, 等. 原生硅酸盐矿物风化产物的研究进展: 以云母和长石为例[J]. 岩石矿物学杂志, 2006, 25(5): 440-448.
- [30] Berner R A, Holdren G R. Mechanism of feldspar weathering: some observational evidence[J]. Geology, 1977, 5(6): 369.
- [31] 莫彬彬, 连宾. 长石风化作用及影响因素分析[J]. 地学前缘, 2010, 17(3): 281-289.
- [32] Lützow M, Kögel-Knabner I, Ekschmitt K, et al. Stabilization of organic matter in temperate soils: Mechanisms and their relevance under different soil conditions—A review[J]. European Journal of Soil Science, 2006, 57: 426-445.
- [33] Greiner E, Kumar K, Sumit M, et al. Adsorption of L-glutamic acid and L-aspartic acid to γ - Al_2O_3 [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2014, 133: 142-155.
- [34] 万丹. 铁氧化物和钙离子对土壤有机碳的固定及有机质对 Pb 形态转化的影响[D]. 华中农业大学博士学位论文, 2019.
- [35] 孙承运. 不同温湿度条件下土壤有机质和秸秆分解规律与模拟[D]. 中国农业大学硕士学位论文, 2004.
- [36] 茆伟. 气温与土壤湿度对祁连山北坡植物种子萌发和土壤有机质分解的影响研究[D]. 北京林业大学硕士学位论文, 2007.
- [37] Doetterl S, Stevens A, Six J, et al. Soil carbon storage controlled by interactions between geochemistry and climate[J]. Nature Geoscience, 2015, 8: 780-783.
- [38] Bai Y X, Zhou Y C. The main factors controlling spatial variability of soil organic carbon in a small karst watershed, Guizhou Province, China[J]. Geoderma, 2020, 357: 1-12.
- [39] 安永龙, 黄勇, 张艳玲, 等. 北京房山南部地区富硒土壤生物有效性特征及来源[J]. 地质通报, 2020, 39(2/3): 387-399.
- [40] 郭宇, 鲍征宇, 马真真, 等. 湖北恩施地区土壤-植物系统中 Se 元素的地球化学特征[J]. 地质通报, 2012, 31(1): 151-155.
- [41] 刘子宁, 窦磊, 游远航. 珠江三角洲台山地区硒的地球化学特征[J]. 现代地质, 2014, 28(5): 928-934.
- [42] Spadoni M, Voltaggio M, Carcea M, et al. Bioaccessible selenium in Italian agricultural soils: comparison of the biogeochemical approach with a regression model based on geochemical and pedoclimatic variables[J]. Science of the Total Environment, 2007, 376: 160-177.
- [43] Mehdi Y, Hornick J L, Istasse L, et al. Selenium in the environment, metabolism and involvement in body functions[J]. Molecules, 2013, 18: 3292-3311.
- [44] Bujdos M, Mulova A, Kubova J, et al. Selenium Fractionation and Speciation in Rocks, Soils, Waters and Plants in Polluted Surface Mine Environment[J]. Environmental Geology, 2005, 47: 353-360.
- [45] Floor G H, Roman-Ross G. Selenium in Volcanic Environments: A Review[J]. Applied Geochemistry, 2012, 27: 517-531.
- [46] Zeng C, Ramos-Ruiz A, Field J A, et al. Cadmium Telluride (CdTe) and Cadmium Selenide (CdSe) Leaching Behavior and Surface Chemistry in Response to pH and O_2 [J]. Journal of Environmental Management, 2015, 154: 78-85.
- [47] 王云, 魏复盛. 土壤环境化学元素 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1995: 1-230.
- [48] Masscheleyn P H, Delaune R D, Patrick W H. Transformations of selenium as affected by sediment oxidation-reduction potential and pH[J]. Journal of Environmental Quality, 1990, 20: 91-96.
- [49] Chang S, Berner R A. Coal weathering and the geochemical carbon cycle[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1999, 63: 3301-3310.
- [50] Aurelio G, Fernandez-Martinez A, Cuello G J, et al. Structural Study of Selenium(IV) Substitutions in Calcite[J]. Chemical Geology, 2010, 270: 249-256.
- [51] Renard F, Montes G, Ruiz E, et al. Selenium incorporation into calcite and its effect on crystal growth: An atomic force microscopy study[J]. Chemical Geology, 2013, 340: 151-161.
- [52] Reeder R J, Lamble G M, Lee J F, et al. Mechanism of SeO_4^{2-} Substitution in Calcite—An XAFS Study [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1994, 58(24): 5639-5646.
- [53] Natasha, Shahid M, Niazi N K, et al. A critical review of selenium biogeochemical behavior in soil-plant system with an interface to human health[J]. Environmental Pollution, 2017, 234: 915-934.
- [54] 杨忠芳, 余涛, 侯青叶, 等. 海南岛农田土壤 Se 的地球化学特征[J]. 现代地质, 2012, 26(5): 837-849.
- [55] Li Z, Liang D L, 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.
- [56] Wang S, Liang D, Wang D, et al. Selenium Fractionation and Speciation in Agriculture Soils and Accumulation in Corn (Zea mays L.) under Field Conditions in Shaanxi Province, China[J]. Science of the Total Environment, 2012, 427: 159-164.
- [57] Gabos M B, Goldberg S, Alleoni L R F. Modeling Selenium(IV and VI) Adsorption Envelopes in Selected Tropical Soils Using the Constant

- Capacitance Model[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2014, 33(10): 2197–2207.
- [58] Goldberg S. Modeling Selenite Adsorption Envelopes on Oxides, Clay Minerals, and Soils Using the Triple Layer Model [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2013, 77: 64–71.
- [59] Iida Y, Yamaguchi T, Tanaka T. Sorption Behavior of Hydroselenide (HSe^-) onto Iron-containing Minerals [J]. *Journal of Nuclear Science Technology*, 2014, 51: 305–322.
- [60] Rovira M, Gimenez J, Martinez M, et al. Sorption of selenium(IV) and selenium(VI) onto natural iron oxides: Goethite and hematite [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 150: 279–284.
- [61] Hyun S, Burns P E, Murarka I, et al. Selenium(IV) and Selenium(VI) Sorption by Soils Surrounding Fly Ash Management Facilities [J]. *Soil Science Society of America*, 2006, 5: 1110–1118.
- [62] Di Tullo P, Pannier F, Thiry Y, et al. Field study of time-dependent selenium partitioning in soils using isotopically enriched stable selenite tracer [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 562: 280–288.
- [63] Johnsson L. Selenium uptake by plants as a function of soil type, organic matter content and pH [J]. *Plant Soil*, 1991, 133(1): 57–64.
- [64] Thavarajah P, Vial E, Gebhardt M, et al. Will selenium increase lentil (*Lens culinaris* Medik) yield and seed quality? [J]. *Frontiers in Plant Science*, 2015, 6: 1–9.
- [65] Kang Y, Yamada H, Kyuma K, et al. Selenium in soil humic acid [J]. *Soil Science and Plant Nutrition*, 1991, 37(2): 241–248.
- [66] Gustafsson J P, Johnsson L. The association between selenium and humic substances in forested ecosystems – laboratory evidence [J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 1994, 8(2): 141–147.
- [67] Bruggeman C, Maes A, Vancluysen J. The interaction of dissolved Boom clay and Gorleben humic substances with selenium oxyanions (selenite and selenate) [J]. *Applied Geochemistry*, 2007, 22(7): 1371–1379.
- [68] Weng L, Vega F A, Supriatin S, et al. Speciation of Se and DOC in soil solution and their relation to Se bioavailability [J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, 45(1): 262–267.
- [69] Tolu J, Thiry Y, Bueno M, et al. Distribution and speciation of ambient selenium in contrasted soils, from mineral to organic rich [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 479: 93–101.
- [70] Coppin F, Chabrouillet C, Martin-Garin A. Selenite interactions with some particulate organic and mineral fractions isolated from a natural grassland soil [J]. *Europe Journal of Soil Science*, 2009, 60(3): 369–376.
- [71] Hayes K F, Roe A L, Brown G E, et al. In situ X-ray absorption study of surface complexes: selenium oxyanions on a α -FeOOH [J]. *Science*, 1987, 238: 783–786.
- [72] Peak D, Sparks D L. Mechanisms of selenate adsorption on iron oxides and hydroxides [J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36: 1460–1466.
- [73] Peak D. Adsorption mechanisms of selenium oxyanions at the aluminum oxide/water interface [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 303: 337–345.
- [74] Sharma V K, McDonald T J, Sohn M, et al. Biogeochemistry of selenium: A review [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2015, 13: 49–58.
- [75] Johnson C C, Ge X, Green K A, et al. Selenium distribution in the local environment of selected villages of the Keshan Disease belt, Zhangjiakou District, Hebei Province, People's Republic of China [J]. *Applied Geochemistry*, 2000, 15(3): 385–401.
- [76] Wijnja H, Schulthess C P. Interaction of carbonate and organic anions with sulfate and selenate adsorption on an aluminum oxide [J]. *Soil Science Society of America*, 2000, 64(3): 898–908.
- [77] Qin H B, Zhu J M, Su H. Selenium fractions in organic matter from Se-rich soils and weathered stone coal in selenosis areas of China [J]. *Chemosphere*, 2012, 86(6): 626–633.
- [78] Darcheville O, Février L, Haichar F Z, et al. Aqueous, solid and gaseous partitioning of selenium in an oxic sandy soil under different microbiological states [J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2008, 99(6): 981–992.
- [79] Gupta M, Gupta S. An overview of selenium uptake, metabolism, and toxicity in plants [J]. *Frontiers in Plant Science*, 2017, 7: 2074.