

doi: 10.12029/gc20200617

廖启林, 崔晓丹, 黄顺生, 黄标, 任静华, 顾雪元, 范健, 徐宏婷. 2020. 江苏富硒土壤元素地球化学特征及主要来源[J]. 中国地质, 47(6): 1813–1825.

Liao Qilin, Cui Xiaodan, Huang Shunsheng, Huang Biao, Ren Jinghua, Gu Xueyuan, Fan Jian, Xu Hongting. 2020. Element geochemistry of selenium-enriched soil and its main sources in Jiangsu Province[J]. Geology in China, 47(6):1813–1825(in Chinese with English abstract).

江苏富硒土壤元素地球化学特征及主要来源

廖启林¹, 崔晓丹¹, 黄顺生¹, 黄标², 任静华¹, 顾雪元³, 范健¹, 徐宏婷¹

(1. 江苏省地质调查研究院, 江苏南京 210018; 2. 中国科学院南京土壤研究所, 江苏南京 210008;
3. 南京大学环境学院, 江苏南京 210023)

摘要:有关生态地球化学调查工程的成果应用已经受到高度关注。本文以江苏区域生态地球化学调查工程所获取的土壤、岩石等元素含量数据为基础,探讨了富硒土壤的分布特点、元素地球化学特征、物质来源与成因类型。研究结果显示:(1)全省富硒土壤的Se含量一般介于0.3~15 mg/kg,同时伴有S、TOC、Zn、Sb、Cd、Pb、As、Cr、Ni、Fe等相对富集;(2)富硒土壤可分为原岩风化残积型、煤矸石风化迁移型、湖相沉积型、粉煤灰型、污染叠加型、多金属矿化伴生型等6个成因类型,以产于苏南酸性土壤环境的原岩风化残积型富硒土壤利用价值最高,该类富硒土壤也是天然富硒农产品的主要产地;(3)富硒土壤物质来源具有多源复合性,表现为先天性物质来源(自然)、后天性物质来源(人为)及复合性物质来源(自然与人为叠加)等3种形式;(4)在先天性物质来源所形成的富硒土壤中,Se与S、TOC等呈显著正相关性,且Cd、Zn、Pb、As等未超标,富硒土壤厚度不受耕作层限制、深度可超过2 m。

关键词:富硒土壤;元素地球化学;来源;生态地球化学;地质调查工程;南京;江苏

中图分类号:P632;P596 文献标志码:A 文章编号:1000-3657(2020)06-1813-13

Element geochemistry of selenium-enriched soil and its main sources in Jiangsu Province

LIAO Qilin¹, CUI Xiaodan¹, HUANG Shunsheng¹, HUANG Biao², REN Jinghua¹, GU Xueyuan³,
FAN Jian¹, XU Hongting¹

(1. Geological Survey of Jiangsu Province, Nanjing 210018, Jiangsu, China; 2. Institute of Soil Sciences, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, Jiangsu, China; 3. School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, Jiangsu, China)

Abstract: The problem of how to use geological results or data, especially from the eco-geochemical survey engineering, has been an issue attracting extensive attention since the 21st Century. By studying the regional eco-geochemical survey and some petro-geochemical survey data of Se distribution in soil, the authors investigated and summarized relevant selenium-rich soil space distribution characteristics in Jiangsu Province, element geochemistry, material sources and genetic types, and some other problems. The main research results are as follows: 1) The proportion of selenium-enriched soil is less than 3% in Jiangsu Province, and Se

收稿日期:2019-09-19;改回日期:2020-01-13

基金项目:江苏省基础研究计划暨自然科学基金项目(BK20171496)和江苏省土地开发整理财政专项(苏财建[2015]447)联合资助。

作者简介:廖启林,男,1964年生,博士,研究员级高级工程师,地球化学与矿床学专业;E-mail: 13951668257@163.com。

concentration in the selenium-enriched soil is generally 0.3–15.0 mg/kg. In addition,, there are restively higher element values of S, TOC (total organic carbon), Zn, Sb, Cd, Pb, As, Cr, Ni, Fe, etc., in the soil; 2) the above selenium-enriched soil can be divided into 6 genetic types, i.e., the original rock weathering residual type, coal gangue weathering migration type, local lacustrine sediments Se-rich type, coal flyash type, superposition type of some heavy metals pollution, and polymetallic mineralization associated type. Meanwhile, the utilization values of the original rock weathering residual type selenium-rich soil are the highest and it is mainly from acid soil environment in southern Jiangsu Province, and this type Se-rich soil is the main production area of Jiangsu's natural selenium-rich agricultural products; 3) the material sources present multi-origin compound attributes in the Se-rich soil, and they are manifested as three main material forms in the Se-rich soil, namely the congenital materials sources of natural origin, acquired materials sources of man-made origin, and compound materials sources of natural and man-made common origin; 4) there exist significant positive correlation between Se and S, TOC, etc., in the Se-rich soil formed by congenital materials sources of natural origin, and the values of some heavy metals such as Cd, Zn, Pb and As rarely exceed the standards of national farmland security utilization in this kind of Se-rich soil. Moreover, the category or thickness of this kind of Se-rich soil are not restricted by the cultivated layer, and the most thick soil of Se-rich areas can exceed 2 meters in depth.

Key words: selenium-enriched soil; elements geochemistry; origin, ecological geochemistry; geological survey engineering; Nanjing; Jiangsu Province

About the first author: LIAO Qilin, male, born in 1964, doctor and senior researcher, mainly engages in the study of geochemistry and mineral deposit geology; E-mail: 13951668257@163.com.

Fund support: Supported by the Natural Science Foundation of Jiangsu Province (No. BK20171496) and the Special Fund (No. 2015-447) from Land Development and Consolidation of Jiangsu Province.

1 引 言

硒(Se)作为与人体健康密切相关的微量元素,是生物体多种酶和蛋白质的重要组分,具有提高人体免疫能力、抗衰老、预防癌变等多种生物学功能(Tan et al., 1991; Rayman M, 2000; Letavayova L et al., 2006)。富硒土壤作为一种十分重要的农业地质资源,近期曾被中国地学领域的相关学者做过大量研究(文帮勇等, 2014; 戴慧敏等, 2015; 刘永贤等, 2018; 余涛等, 2018; 胡居吾等, 2019; 王昌宇等, 2019)。查清土壤硒的生态效应、分布特点及其控制因素等,既是有效开发利用富硒土壤资源的先决条件,也是现代应用地球化学服务社会的重要方向,一直是土壤学、环境地球化学等持续探讨的热点(Cao et al., 2011; Qin et al., 2013; 孙朝等, 2010; 胡婷等, 2014; 韩笑等, 2018; 吴俊, 2018; 陈锦平等, 2019; 田义超等, 2019; 杨生吉等, 2019)。进入21世纪,中国区域地球化学调查经历了由偏重资源到偏重生态,再到偏重生态的多次转型或跨越,但表生地球化学循环的理念一直未变,支撑经济社会发展的土壤元素分布等应用地球化学研究一直在不断深入与扩展(徐友宁等, 2013; 周国华等, 2015; 崔邢

涛等, 2016; 代杰瑞等, 2018; 严洪泽等, 2018; 陈松等, 2019),为系统总结土壤中包含硒等在内的微量元素分布规律、认识地表硒迁移循环等提供了重要线索。

中国在过去十多年内实施了多项地质调查工程,区域生态地球化学调查就是其中之一。江苏是最先结束区域生态地球化学调查工程的省区,积累了丰富的土壤元素分布等调查数据。对于富硒土壤资源不丰富、但土壤等地球化学调查数据相对丰富的江苏而言,总结其富硒土壤元素分布特征、成因类型等具有现实意义。本文拟以所积累的相关土壤等元素地球化学调查数据为基础,专门对江苏境内有关富硒土壤的地球化学分布、元素组合及其成因来源等做一归纳分析,期望能为相关地区开发利用珍贵富硒土地资源、促进硒等微量元素的生态环境地球化学深入研究等提供部分借鉴或参考。

2 研究区概况及研究资料来源

江苏地处中国东部沿海地区,是当前长三角经济区的重要组成部分和有名的“鱼米之乡”,也是全国著名的平原省份、唯一的通江达海省区,工农业生产发达,交通方便,人口密集。全省国土面积10.26万km²,行政区由13个省辖市组成。全省地壳

演化历史漫长,强烈的构造运动,形成了跨越华北陆块、苏鲁造山带及扬子陆块等三大地质构造单元且构造分异明显的大地构造格局。全省境内少崇山峻岭,多名川巨泽,湖荡众多、水网密布、河道纵横。根据地形、地貌特征与成因等要素,全省从北向南可分为沂沭低山丘陵平原、徐淮黄泛平原、里下河浅洼平原、苏北滨海平原、沿江冲积平原、宁镇扬丘陵岗地、太湖水网平原等7个地貌单元。江苏还是中国气候南、北方的过渡带,黄淮地区偏北方、农业以旱作为主;沿江地区偏南方、以水田等耕种

为主。全省基岩出露区面积不到20%,80%以上陆域为第四系(第四纪地层)覆盖。第四系成因类型复杂,沉积相主要有河流相、河湖相、海相等,岩性主要有黏土、淤泥质黏土、亚黏土、亚砂土、砂土等。基岩出露区分布有各类沉积岩、岩浆岩、变质岩等,其中不乏少量富硒岩石。

全省区域地质调查背景资料显示(图1),富硒土壤多伴随沉积岩分布区产出,沉积岩相对最集中的地段,多为富硒土壤的主产地,像江苏南部的宜溧地区、茅山地区、苏北铜山地区等,因为出露煤系

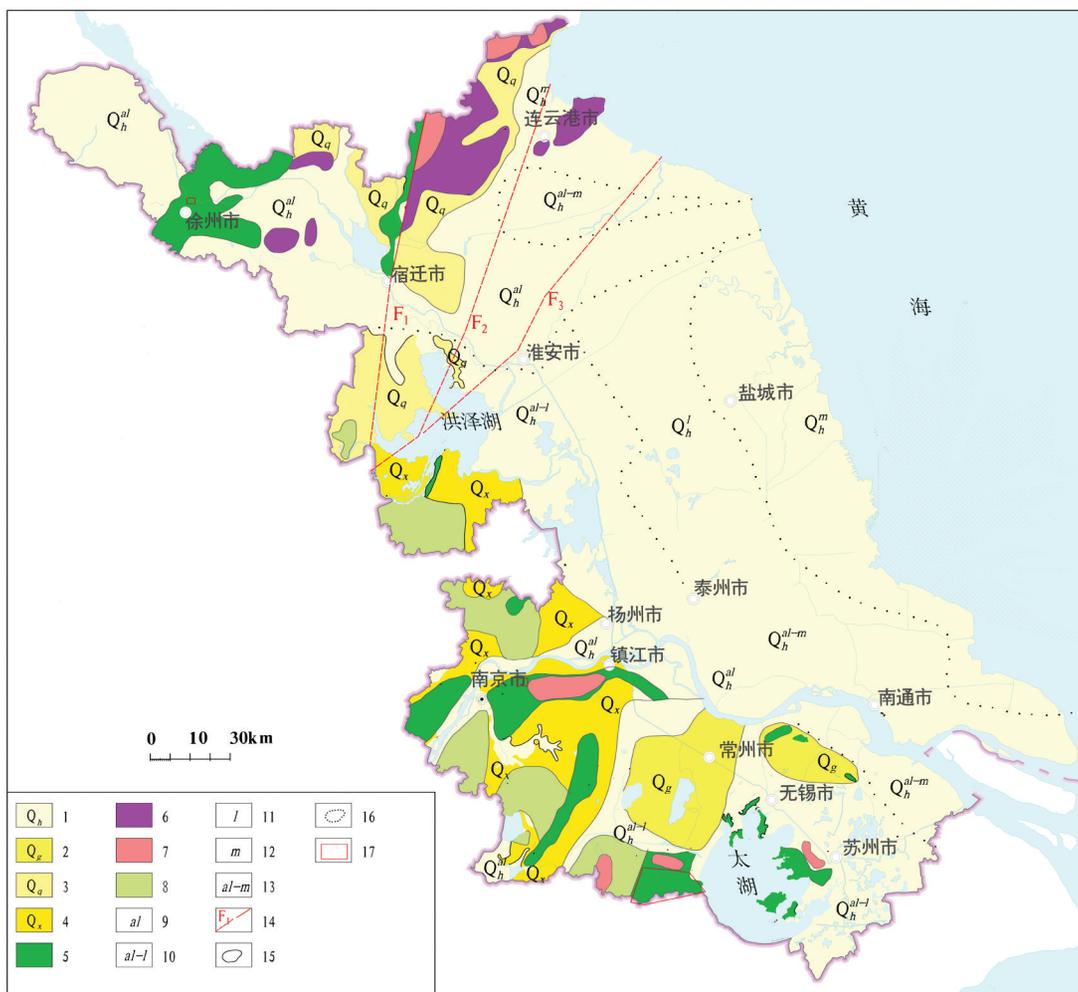


图1 江苏省区域地质背景简图

1—全新统;2—更新统高湖组;3—更新统威咀组;4—更新统下蜀组;5—沉积岩;6—变质岩;7—侵入岩;8—火山岩;9—冲积;10—冲湖积;11—湖积;12—海积;13—冲海积;14—断裂及编号;15—地质界线;16—岩相界线;17—土壤硒丰富区

Fig.1 Sketch map of geological background in Jiangsu Province

1—Holocene; 2—Members in Gehu Formation; 3—Members in Qizui Formation; 4—Members in Xiashu Formation; 5—Sedimentary rock; 6—Metamorphic rock; 7—Intrusive rock; 8—Volcanic rock; 9—Alluvium deposit; 10—Alluvial-marine deposit; 11—Lacustrine deposit; 12—Marine deposit; 13—Alluvial-marine deposit; 14—Fault and its serial number; 15—Geological boundary; 16—Boundary of lithology and lithofacies; 17—Soil in selenium-rich area

地层或产有煤矿,分布了主要富硒区域。此外,在苏中里下河洼地局部地区因为发育第四纪潟湖相等,也是土壤硒高背景主要分布区、偶尔产有局地富硒土壤。总体看来,大面积的富硒土壤分布与地质背景密切相关。硒多与含煤岩系有内在联系,沉积岩因为可伴生含煤岩层,所以沉积岩地区是富硒土壤的主产地。同样,因为江苏的沉积岩分布范围有限,导致全省富硒土壤不甚丰富。

进入21世纪以来,中国地质调查工作不断与时俱进。在中国地质调查局组织实施的多项地质调查工程的推动下,江苏省于2008年率先结束全省陆域国土的1:250000多目标区域生态地球化学调查(或区域生态地球化学调查),收集到全省表层土壤(相当于耕作层、采样深度0~20 cm、主要针对人为活动环境)24186个样品、深层土壤(相当于母质层、采样深度150~200 cm、主要针对自然环境)6127个样品的系统的元素分布等数据,其中就包含了全省双层土壤的Se及其相关微量元素含量分布数据。之后,又通过开展局部生态地球化学评价和特色农业地质资源开发应用示范等,收集到江苏部分地区的水系沉积物、岩石、土壤沉积剖面、大气降尘、农产品(稻米等)等Se及其微量元素的分布数据,共收集到来自全省土壤环境的有关Se分布的元素地球化学数据6万余条,还有同Se表生环境行为密切相关的其他微量元素分布数据数十万条,数据获取都严格按照生态地球化学调查及评价的相关行业规范执行,并经历了国内同行业严格的实验测试分析质量验收。这些丰富的土壤环境等微量元素分布数据,构成了本次研究的数据或资料基础。最近10多年来,本团队也曾借助上述所获的相关资料进行过局地富硒土地资源开发利用等尝试,并报道过其研究成果(廖启林等,2007;廖启林等,2011;廖启林等,2015;廖启林等,2016)。

3 土壤Se分布及其主要富硒区

3.1 江苏土壤Se分布特征

江苏境内的土壤Se分布极不均匀,Se含量最高的土壤与Se含量最低的土壤之间、Se含量可以相差数百倍。按照目前国内生态地球化学领域常用的标准暨土壤Se含量 ≥ 0.4 mg/kg就属于富硒土壤,在平均1个样/4 km²的多目标地球化学调查数据中、全

省富硒土壤占比不足3%。全省表层土壤Se含量分布范围通常为0.048~18 mg/kg,深层土壤Se含量分布范围通常为0.014~1.55 mg/kg。对江苏土壤Se分布做一宏观分析后发现:

(1)表层土壤的Se总体要比深层土壤的高。全省表层土壤的Se均量是0.18 mg/kg,比江苏深层土壤的Se均量0.08 mg/kg高出1.25倍。

(2)酸性土壤的Se总体要比碱性土壤的高。土壤pH小于7.0者、其Se含量多大于0.15 mg/kg,集中在长江以南地区;土壤pH大于7.0者、其Se含量多小于0.15 mg/kg,集中在长江以北地区。

(3)陆地土壤(含湖积物)的Se总体要比沿海滩涂土壤(含浅海沉积物)的高。沿海滩涂土壤中Se均量甚少超过0.1 mg/kg,而陆地土壤中Se均量超过0.1 mg/kg者较常见,说明江苏富硒土壤的形成与现代海洋环境的关系不密切。

(4)红壤、黄棕壤、石灰岩土是相对富硒的土壤种类。全省有210多个土种、44个土壤亚类,其中深、表层土壤Se均量全部大于0.1 mg/kg的土类(大类+主要亚类)有7个。有关土壤种类Se含量分布的地球化学参数统计结果见表1,从中可看出,红壤是江苏相对最富硒的土类,不同土类Se含量存在较大差异,江苏相对最富硒的水稻土之Se均量低于全国水稻土的Se均量。

3.2 主要富硒土壤区

目前江苏境内已经确定的富硒土壤区主要有6片,其大致分布情况如图2所示。各地富硒土壤区的情况不尽相同,所确定的6片富硒土壤及其基本情况如下:

(1)宜溧低山—丘陵区:是江苏境内最大一片富硒土壤分布区,控制土地面积超过700 km²,向南已经延伸到浙江境内。该富硒土壤区具有环境优美、雨水充沛、农作物种类多、适宜康养、土壤富硒物质来源相对清晰等特点,目前全省纯天然的富硒米生产示范基地就位于本区。

(2)徐州铜山—贾汪产煤区附近的富硒土壤区:分布在微山湖以南的徐州城区附近,是江苏碱性土壤环境富硒区的代表,以旱作为主,目前圈定的富硒土壤分布区范围排在全省第二。

(3)宁镇丘陵岗地煤系地层发育区:主要分布在南京—镇江丘陵地带发育有煤系地层的地段,富

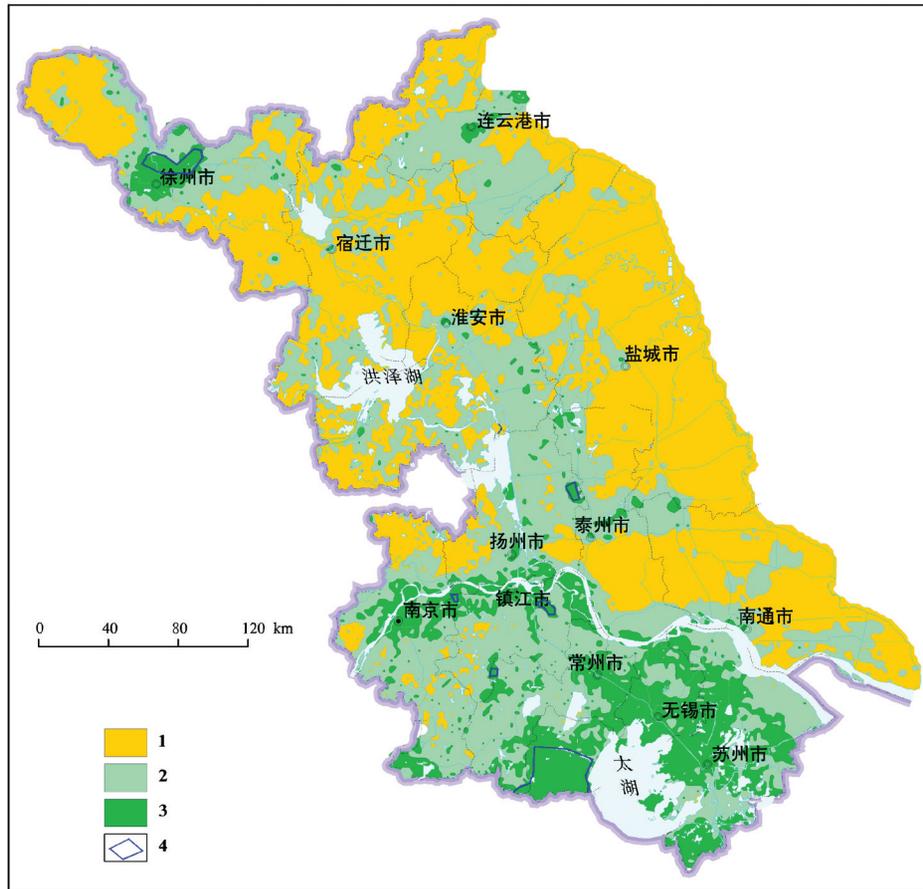


图2 江苏省主要富硒土壤区分布示意图

1—硒缺乏区;2—硒高背景区;3—硒丰富区;4—富硒土壤集中分布区

Fig.2 Spatial distribution of the main Se-rich soil areas in Jiangsu Province

1—Selenium deficient area; 2—High background area of selenium; 3—Selenium-rich area; 4—Main distribution areas of selenium-rich soil

硒土壤多呈点状或散块出现,水田、旱地均存,富硒土壤区段有时还伴生有多金属矿点。

(4)茅山泥盆系杂砂岩分布区附近:这是新近发现的一片富硒土壤区,出现在常州金坛市,范围比较有限,富硒土壤主要围绕一套泥盆系的杂砂岩分布,水田、旱地均存。

(5)里下河边缘潟湖相沉积区:主要分布在泰州市海陵区,范围不大,土壤Se多介于0.3~0.5 mg/kg,基本接近或达到了富硒土壤的要求,但相比于周围其它土壤、则呈明显的相对富硒特点,以水田为主。里下河洼地的湖相沉积较广,但发现的富硒土壤则有限。

(6)镇江谏壁大型热电厂周边区:该富硒土壤分布区呈一近似条带状,土壤Se含量相对较高,但富硒土壤深度主要局限在耕作层,已经在当地发现了富硒稻米、小麦等。

除上述6片富硒土壤区外,还有一些工矿企业、多金属矿山附近也存在小范围的富硒土壤,但这些富硒土壤可能同时富集重金属、农业开发利用的前景待定,非本文讨论的重点。

4 富硒土壤元素地球化学特征

4.1 富硒土壤元素等分布特征

富硒土壤不应是一个孤立的现象,除了土壤Se相对富集外,还同时会伴随其他相关元素的相对富集或地球化学变化。表2列出的是上述两个主要富硒土壤区的部分采样分析结果,不难看出:(1)江苏的富硒土壤可分为酸性与碱性两大环境,酸性富硒土壤环境中,土壤Se含量普遍大于0.4 mg/kg、最高可达4.01 mg/kg,而As、P等含量相对要偏低一些。而碱性土壤环境中,土壤Se含量普遍大于0.3 mg/kg、最高可达15.0 mg/kg,但土壤中As、P等含量相

表1 江苏部分土类双层土壤硒含量(mg/kg)分布特征参数统计结果

Table 1 Eigenvalue statistics of Se concentrations(mg/kg) in some genetic types of double-layer soil in Jiangsu Province

统计单元	深层土壤				表层土壤			
	N	含量范围	平均值	Cv	N	含量范围	平均值	Cv
全省土壤	6217	0.014~1.55	0.08	0.29	24186	0.048~6.18	0.18	0.20
红壤	11	0.077~0.38	0.21	0.47	37	0.23~1.69	0.51	0.33
黄棕壤	70	0.024~0.59	0.14	0.45	329	0.11~5.39	0.28	0.24
石灰岩土	17	0.062~0.29	0.12	0.32	54	0.13~6.18	0.33	0.36
火山灰(基性岩)土	42	0.045~0.18	0.11	0.25	160	0.097~0.38	0.16	0.11
沼泽土	20	0.076~0.35	0.13	0.30	111	0.096~0.62	0.21	0.16
潜育水稻土	90	0.042~0.41	0.11	0.36	362	0.12~0.53	0.24	0.20
脱潜水稻土	378	0.029~0.47	0.11	0.27	1499	0.062~3.02	0.21	0.18
沿海滩涂沉积物	160	0.031~0.17	0.06	0.34	1199	0.029~0.21	0.06	0.39
浅海沉积物	24	0.05~0.13	0.09	0.26	123	0.022~0.23	0.08	0.47
太湖沉积物	78	0.052~0.31	0.16	0.31	560	0.04~0.37	0.15	0.37
洪泽湖沉积物	69	0.073~0.39	0.16	0.28	346	0.08~0.92	0.20	0.38
全国水稻土	142	0.012~1.06	0.214	0.78	337	0.008~1.000	0.267	0.53

注:表中N为参与统计的样品数,Cv为元素含量变异系数,样品数小于10的土类未参与统计。“浅海沉积物”采自江苏沿海20 m水深以浅的黄海中。“全国水稻土”数据引自《中国土壤元素背景值》P134、136。

对要偏高一些;(2)部分富硒土壤中的确存在相对同步富集Cd、Pb、Zn等重金属的趋向,如其中一个酸性富硒土壤样点的Cd可达到0.62 mg/kg、某个碱性富硒土壤样点的Zn可达到230 mg/kg,说明形成局地富硒土壤的过程中有可能伴随着富集部分Cd、Zn等重金属,这与自然界Se、Zn、Cd等元素地球化学学习性相近有关;(3)富硒土壤中的有机碳(Corg.或TOC)、阳离子交换量(CEC)等可能存在较大的差异,如酸性富硒土壤中的TOC从1.94%到4.61%都有分布,碱性富硒土壤中的CEC从52.8 mmol/kg到254 mmol/kg都有分布。另外,富硒土壤中的S、Fe、Mn等含量也存在较大变化范围,都指示富硒土壤的元素含量分布具有较大的可变性。

不同产地的富硒土壤,其元素组合也有明显差异。在苏北碱性土壤环境中,其富硒土壤元素组合为Se-TOC-Cd-Pb-Zn-Cu-S,Se与TOC呈显著正相关性,而与Cd、Pb、Zn、Cu、S呈正相关性;在苏南酸性土壤环境中,其富硒土壤元素组合为Se-S-TOC-As-Cd-Zn-Cr-Ni-Fe,Se与S、TOC呈显著正相关性,而与As、Cd、Zn、Cr、Ni、Fe等呈正相关性。此外,在苏南某重金属污染区出现了Se与重金属同富集的现象(简称其为富硒土壤污染区),此地土壤Se与Zn、Sb、Cd、Pb、As呈显著正相关性,与TOC呈正相关性,元素组合表现为Se-Zn-Sb-Cd-Pb-As-TOC;在太湖西侧某Cd污染农田区,发现其土壤Se与Cd呈显著正相关性,与Cr、Pb、Ni、

Zn呈正相关性,此地土壤Se也达到了富硒土壤标准、其元素组合为Se-Cd-Cr-Pb-Ni-Zn。图3展示了上述4个地区土壤中Se与其相关性最密切的两个元素的相关分析统计分析结果,可看出Cd、TOC、S、Zn、Sb、Cr等是最易伴随富硒土壤出现的元素,局地土壤中Se与Cd的相关系数R可达到0.97。

通过上述富硒土壤的元素组合及其相关性统计分析还发现:相对清洁的富硒土壤中(重金属无中度以上污染),Se与TOC的正相关性更密切;重金属污染明显的富硒土壤中,Se与TOC的正相关性则不甚密切。Cd基本上与每个地区的土壤Se之间都能找到一定的正相关性。

4.2 典型土壤沉积柱Se含量变化

不同地区的富硒土壤,其土壤沉积剖面(或土壤沉积柱,余同)的Se含量分布特征也不尽相同。如图4所示:伴随重金属污染出现的富硒土壤区即富硒土壤污染区,其农田中采集的土壤沉积柱,Se主要富集于浅表20 cm以上深度,富硒土壤厚度不超过30 cm(图4a、b),30 cm以下深度的土壤中Se含量与正常地区暨非富硒土壤环境的Se分布一致;非富硒土壤区,其农田中采集的土壤沉积柱,Se含量从表至深都未出现达到富硒标准的样品,但20 cm以上深度的耕作层环境Se有微弱相对富集趋势(图4c),指示人类活动对农田耕作层土壤还是有一定的影响;正常富硒土壤区,不论土壤环境是酸性还是碱性,其农田中采集的土壤沉积柱、Se含量

表2 江苏典型富硒土壤区元素分布等采样分析结果(mg/kg)

Table 2 Analytical results of some elements concentrations(mg/kg) from the typical Se-enriched soils in Jiangsu Province

样号	pH	Se	S	P	Mn	Fe	As	Cd	Hg	Cu	Pb	Zn	Cr	Ni	Corg.	CEC
TNR46	5.62	0.63	494	609	492	3.08	10.1	0.62	0.068	22.5	31.6	65.8	70.5	26.7	1.94	140
TNR50	5.80	0.44	398	656	250	2.18	8.06	0.18	0.072	19.1	28.8	59.6	57.2	16.8	2.06	108
TNR66	5.95	0.48	439	720	333	2.91	9.71	0.19	0.085	22	33.1	62.9	66.5	25.5	2.06	130
TNR67	5.60	0.52	431	683	343	2.73	8.53	0.17	0.14	22.7	33.8	55.8	62.9	22.5	2.00	129
TNR88	5.97	0.49	386	637	337	2.47	7.48	0.24	0.13	49.5	37	76.5	55.8	18.4	2.22	126
TNR94	6.34	0.45	555	981	494	2.32	5.29	0.34	0.27	35.7	42.1	85.5	55.6	17.2	2.51	192
TNR108	5.92	0.50	773	674	195	1.80	5.19	0.21	0.15	16.9	36.8	53	49.4	16.0	2.46	117
TNR117	5.40	0.48	402	853	360	2.36	6.39	0.16	0.26	22.3	37.5	62	62.8	19.0	2.40	137
TNR118	5.15	0.51	461	669	374	3.12	8.92	0.18	0.15	25	40.2	64	71.2	23.7	2.22	148
TNR119	5.30	0.53	441	896	533	3.04	8.04	0.24	0.16	25.7	40	79.4	69.7	26.6	2.51	150
TNR130	5.46	0.45	829	1097	344	2.79	6.35	0.22	0.18	29.7	35	90.2	73.5	28.2	2.66	201
TNR144	5.00	1.68	1335	668	288	3.32	8.7	0.29	0.13	23.5	33.7	76.2	74.1	26	3.05	165
TNR145	5.81	4.01	1909	656	520	4.74	12.2	0.50	0.10	25.5	32.8	85.6	96.2	34.5	3.59	189
TNR146	5.37	2.05	1606	688	302	3.82	12.2	0.29	0.14	21.8	36.3	70.2	81.7	27.9	4.61	168
TNR147	6.08	2.84	2134	708	408	3.98	11	0.45	0.17	26.6	35.8	86.7	82.4	32.6	3.76	186
TNR151	5.44	1.71	1152	651	130	2.48	7.87	0.28	0.17	24	43.4	74.3	76.2	24.8	3.50	160
TNR152	5.30	2.65	1458	628	182	3.21	9.99	0.56	0.14	28.4	40	86.2	84.2	31.2	3.34	180
TNR153	4.98	1.93	1435	597	177	2.98	9.25	0.29	0.15	25.3	38.7	78	76.2	26.7	3.08	156
TNR157	6.88	0.56	799	831	289	2.29	6.04	0.33	0.2	42.9	47.6	82.8	59.3	18.3	3.07	155
TNR159	5.54	0.46	654	796	365	2.8	9.01	0.23	0.12	30.4	32.8	75.3	71.7	27.1	2.24	176
TS0025	8.04	0.37	933	1550	926	4.79	17.6	0.3	0.045	44.4	35.2	105	92.3	47.4	3.42	309
TS0703	7.94	0.36	642	3166	717	3.6	14	0.35	0.074	48.8	34.9	230	76	32.0	2.89	199
TS0767	8.21	1.12	387	2411	790	4.13	13.9	0.24	0.038	41.2	36.8	114	82.5	39.0	1.59	235
TS0791	8.17	0.39	616	1259	565	3.13	12.6	0.2	0.041	22.1	26	68.4	69.2	31.2	1.72	96
TS0895	8.16	0.56	674	1524	937	4.77	20.1	0.37	0.059	37.6	35.9	108	95	50.6	3.14	186
TS1060	8.62	15.0	774	1048	221	3.37	15.5	0.56	0.13	82	85.9	111	88	30.5	5.12	52.8
TS1295	8.92	5.24	362	1269	206	2.7	11.7	0.44	0.12	84.4	83.3	102	87.4	23.7	2.86	57
TS1356	7.98	0.9	916	1540	535	3.38	12.9	0.26	0.17	29.5	31.6	83	75.2	33.9	1.74	110
TS1446	8.42	0.76	410	992	723	3.81	13.6	0.25	0.052	28.2	32.4	82.9	77.8	35.5	2.05	254
TS1658	8.09	0.48	689	1312	472	2.85	9.25	0.18	0.082	22.2	34.1	70.3	69.1	28.9	2.37	117
TS2008	8.03	0.45	633	1446	539	3.24	14.2	0.22	0.076	24.6	28.3	88.6	70.1	33.4	2.09	132
TS2038	7.68	3.19	1028	1847	402	3.06	10	0.26	0.069	27.4	30.4	87.9	72.8	30.3	2.48	144
TS2617	8.29	1.68	477	1087	708	3.79	17.7	0.24	0.039	31.2	28.8	86.6	81.6	39.9	1.68	142
TS2797	8.16	0.42	1117	1523	503	2.66	8.42	0.21	0.037	19.5	22.6	64.1	65.6	25.6	2.01	96.6
TS2988	8.35	0.84	320	720	830	4.09	18.2	0.36	0.044	37.5	28.8	118	84.9	41.9	1.21	165
TS3102	8.36	0.35	340	1110	760	3.6	13.9	0.25	0.041	32.5	24.2	97.4	77.5	36.3	1.28	146

注:表中“TNR-”系列土壤样品采自苏南富硒土壤区,“TS-”系列土壤样品采自苏北富硒土壤区;Fe、Corg.含量单位为%,CEC含量单位为mmol/kg;Corg.指土壤总有机碳,CEC为土壤阳离子交换量。

从表至深都偏高(全部达到富硒标准),且越向深部有土壤Se含量不降反升的趋势,此时的富硒土壤厚度已远远超过正常耕作层土壤厚度所控制的范畴(图4d,e)。上述土壤沉积柱所代表的Se含量随深度变化的特征不一样,实质上揭示了富硒土壤的成因与物质来源的差异。

5 富硒土壤物质来源与成因

5.1 主要物质来源

随着以人工干预的方式生产富硒食品的技术

越来越多(Deng et al.,2017;史雅静等,2019),有关富硒土壤资源的利用价值也受到部分挑战,但纯天然富硒食品依然最受欢迎。准确界定天然富硒食品与人工干预富硒食品的营养价值差异目前还有难度,而研究富硒土壤的成因及其物质来源就成为了非常关键的工作。因为只有认识到富硒土壤形成之不易,才能对纯天然富硒食品的珍贵性有透彻了解,也才能对天然富硒食品所依赖的富硒土壤资源有更加准确的评价与认识。而这一切都必须建立在掌握富硒土壤物质来源之基础上,之前认为富硒

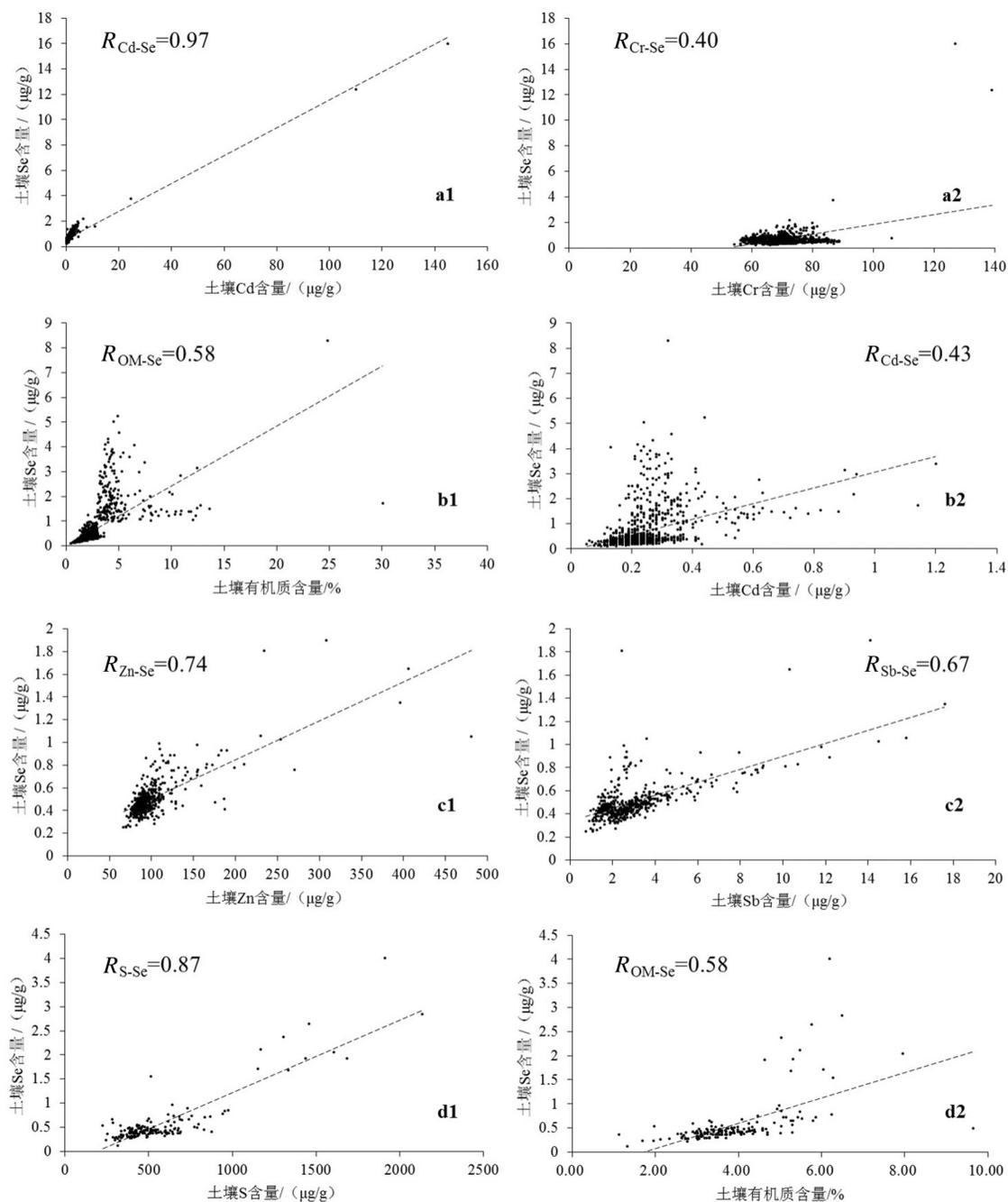


图3 典型区富硒土壤中Se与其它元素相关性统计分析结果

a1、a2—太湖西侧某镉污染农田区；b1、b2—苏北碱性富硒土壤区；c1、c2—苏南某富硒土壤污染区；d1、d2—苏南酸性富硒土壤区

Fig.3 Correlation between Se and other element concentrations in typical Se-enriched soil

a1,a2—Cd-contaminated farmland in western Taihu Lake area; b1,b2—Se-rich alkaline soils in northern Jiangsu; c1,c2—Se-rich soils polluted by heavy metals in southern Jiangsu; d1,d2—Se-rich acid soils in southern Jiangsu

土壤的成因及其物质来源多源于富硒岩石的风化、将富硒岩石(或富硒矿物等,余同)看作是富硒土壤的主要物质基础(廖启林等,2007;Zhu et al.,2012),但富硒岩石是否为富硒土壤的唯一物质来源尚无

定论。目前在江苏境内发现的富硒岩石不少于10种,认定富硒岩石的标准有两点,其一是岩石Se均量达到土壤富硒标准,其二是岩石Se最高含量高出地壳丰度近20倍。

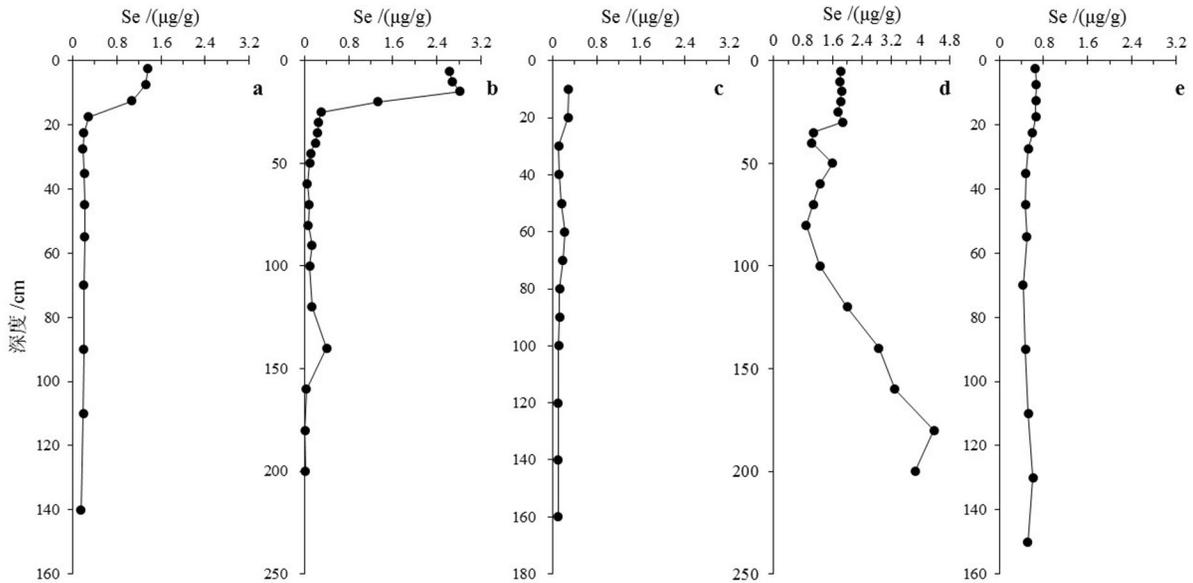


图4 典型土壤沉积柱Se含量随深度变化图

a—太湖西侧某镉污染农田区;b—苏南某富硒土壤污染农田区;c—苏南非富硒土壤农田区;d—苏南酸性富硒土壤农田区;
e—苏北碱性富硒土壤农田区

Fig.4 Variation of Se concentrations in typical soil sediment section with depths

a—Cd-contaminated farmland in western Taihu Lake areas; b—Se-rich farmland soils polluted by heavy metals in southern Jiangsu; c—Normal farmland soils in southern Jiangsu; d—Se-rich acid farmland soils in southern Jiangsu's farmland; e—Se-rich alkaline farmland soils in northern Jiangsu

相关富硒岩石的部分元素含量分析结果统计情况列于表3,对比该表不难看出:

(1)富硒岩石的Se含量分布也极不均匀,以变质岩(角岩等)的相对富硒程度最高,其次为沉积岩(砂页岩等),再次为岩浆岩(花岗斑岩等)。富硒岩石的时间跨度包含了中生代至早古生代。

(2)部分富硒岩石中除了Se含量高外,其S含量也甚高,Se与S存在同步富集现象。

(3)富硒岩石中的Cd、Pb等重金属并不高,与地壳丰度处于同一个数量级水平,预示通过富硒岩石风化形成富硒土壤时、带来土壤重金属污染的概率并不高。

相关岩石地球化学调查结果还证实,富硒岩层的厚度与土壤Se浓度有联系,富硒岩层越厚的地段、其土壤中Se相对越高;土壤越靠近富硒岩石其Se相对越富,岩石Se通常是土壤Se的5倍以上,岩石风化产物Se介于岩石与土壤之间,指示土壤与岩石富硒之间有密切成因联系。除了富硒岩石能成为富硒土壤的物质来源外,粉煤灰(包含煤矸石等)也能成为富硒土壤的物质来源,一些特定的第四纪沉积相(因为细菌作用及氧化还原环境变化等)也

可能是富硒土壤的物质来源,局部重金属污染农田中也发现了土壤Se明显增高、表明土壤富Se有可能和重金属污染同时出现。这些线索均说明了江苏富硒土壤的物质来源应该是多源的,而且不同物质来源之富硒土壤的利用价值应该是不一样的。

总体而言,江苏富硒土壤的物质来源可分为先天性物质来源(富硒岩石等)及后天性物质来源(人为活动因素),就前述江苏境内所发现的6片富硒土壤主产区而言,宜溧低山—丘陵区 and 里下河边缘太湖相沉积区是先天性物质来源的代表,而镇江谏壁大型热电厂周边区则是后天性物质来源的代表。

5.2 富硒土壤成因类型

江苏富硒土壤的物质来源分为两个方面,其一是与富硒岩石有关的先天来源,其二是后天来源,主要与人类活动有关。依据江苏目前所发现的富硒土壤的物质来源、形成富硒土壤的过程及地球化学特征等差异,可将全省富硒土壤归纳为6个成因类型(表4)。

对不同成因类型的富硒土壤做一宏观分析与对比,可初步得出:

(1)原岩风化残积型富硒土壤最具有开发利用

表3 江苏省部分富硒岩石Se等元素含量(mg/kg)统计对比

Table 3 The statistics of relevant element content (mg/kg) in some Se-enriched rock in Jiangsu Province

时代	岩石类型 (或名称)	样品数/个	Se		S		Cd		Pb	
			含量范围	均值	含量范围	均值	含量范围	均值	含量范围	均值
中生代	花岗斑岩	4	0.1~0.92	0.48	69~180	135	0.12~0.38	0.25	23~45	31
	闪长玢岩	3	0.15~0.88	0.53	84~215	149	0.09~0.35	0.21	29~41	34
	陆相火山岩	5	0.3~1.78	0.86	88~220	175	0.14~0.28	0.22	26~46	33
	安山岩	6	0.25~1.53	1.12	67~104	92	0.06~0.10	0.07	13~36	27
	炭质角岩	7	8.9~155	111.6	6312~20324	14464	0.15~0.6	0.32	15~30	21.3
晚古生代	红柱石角岩	12	11~100	40.3	19176~40316	27668	0.27~0.59	0.38	28~67	46.4
	炭质砂页岩	10	2.62~32.6	15.0	156~856	381	0.08~0.15	0.12	23~49	39
早古生代	炭质泥岩	10	1.16~32.0	18.77	236~2508	1324	0.07~2.22	0.31	27~58	43
	煤层砂页岩	5	0.65~4.47	1.98	185~810	372	0.05~0.24	0.17	28~44	37
	黑色细砂岩	6	0.55~0.94	0.68	40~79	60	0.15~0.36	0.19	27~93	41
早古生代	炭质泥页岩	3	0.60~1.63	1.12	250~420	310	0.12~0.19	0.14	33~66	47
	石英砂岩	4	0.38~1.45	1.06	280~486	351	0.14~0.22	0.18	31~42	36
	长石石英砂岩	4	0.45~1.75	1.22	237~521	369	0.09~0.27	0.16	23~54	37
代	杂色砂页岩	3	0.71~1.96	1.37	286~589	432	0.11~0.33	0.21	24~35	29
地壳丰度(泰勒,1964)			0.05		260		0.2		12.5	

注:表中“均值”是参与统计的岩石样品之元素含量算术平均值。

价值,不仅分布范围最广,而且富硒土壤厚度大。该类富硒土壤主要对应苏南酸性富硒土壤,是目前江苏天然富硒稻米与茶叶的主要产地。

(2)煤矸石风化迁移型富硒土壤主要对应苏北碱性富硒土壤,富硒土壤厚度也不仅仅限于耕作层。因是旱地为主,如何开发利用还需要进一步探索。

(3)湖相沉积型富硒土壤主要分布在平原地区,土壤Se含量不是很高,其平均含量刚打到富硒土壤的标准下限、最高含量也不超过富硒土壤标准的2倍,但意义很大。

(4)粉煤灰型、污染叠加型、多金属矿化伴生型富硒土壤往往伴生重金属(或存在重金属超标),目前除确定粉煤灰型富硒土壤有一定利用价值外,其余都暂时难作为富硒土地资源加以开发利用。

5.3 成因差异对富硒土壤开发利用的影响

上述富硒土壤的成因类型与其物质来源是紧密相关的,不同物质来源的富硒土壤,其元素地球化学特征有差异,开发利用前景也不尽相同,这是由富硒土壤的形成过程及其代表的地质环境演化历史所决定的。寻求天然富硒土壤、且富硒土壤要相对干净(重金属等达标)应是富硒土地开发利用的主攻方向,因为天然富硒土壤是由地质作用过程自然演化而成、基本不受后天人为活动的影响,这

种富硒土壤纯粹是大自然的馈赠,其珍贵价值绝非人工干预的富硒土壤可比。富硒土壤的地球化学特征及其成因物源研究是合理开发利用富硒土地资源的基础,就表生地球化学的元素迁移、转化等而论,局地富硒土壤的形成极少是一个孤立的元素地球化学事件,土壤Se及其相关元素分布不均匀应具有普遍性(Sun et al., 2009;廖启林等,2016),江苏的富硒土壤在这一点上也不例外。查清控制土壤Se分布与迁移的主要地球化学因素也是开发利用富硒土地资源的重要环节。前人研究证实土壤酸碱度(pH)、有机碳(TOC)、阳离子交换量(CEC)及相关微量元素(含元素之间的拮抗作用,余同)等是控制土壤Se分布与迁移的重要因素(Johnsson, 1991;史艳英等,2018),就目前江苏已发现的富硒土壤来看,TOC与S对原岩风化残积型富硒土壤、煤矸石风化迁移型富硒土壤等有一定控制效果,表现为土壤Se同TOC、S等呈显著正相关,而pH、CEC等和土壤Se并无显著相关性、指示pH和CEC对土壤Se分布迁移的影响力甚小。部分土壤环境中,重金属元素与土壤Se倒是存在显著正相关性,但此类富硒土壤尚难以确定其开发利用价值。

天然富硒土壤多远离工矿聚集地(或城区),其土壤富硒主要由富硒岩石或特定的第四纪沉积相

表4 江苏主要富硒土壤成因类型及其基本特征

Table 4 Basic features of Se-rich soil from different genetic types in Jiangsu Province

分类	富硒原因	元素组合	元素分布特征	初始物源	现有产地	利用前景
原岩风化残积型	岩石硒释放或残留	Se-S-TOC -Ni-Fe-Zn	Se 偏高、富 Se 土壤区范围大, 多元素同步富集, 富 Se 土壤深部有“根”	富硒岩石(含炭杂砂岩、泥岩、页岩等)	苏南宜—溧地区的酸性富硒土壤	相对最大
煤矸石风化迁移型	煤产品中的元素迁移转化	Se-TOC- As-Pb-Zn	Se 偏高且总体变化大, 伴有重金属微弱富集, 富 Se 土壤可能有“根”	煤矸石及煤炭相关的副产品	苏北徐州一带的碱性富硒土壤	较大、但有不确定因素
湖相沉积型	成土母质相对富硒	Se-S-Mo -TOC-Zn	土壤 Se 含量相对稳定、多在富硒标准上下, 富 Se 土壤可能有“根”	泻湖沉积相中的有机质、生物质等	泰州里下河盆地边缘(海陵镇)	一般
粉煤灰型	富硒粉煤灰的就地扩散	Se-Zn-Pb -Cd-As-Mo	土壤 Se 含量较高、但深部无“根”, 表土同时富集 Pb、Zn 等重金属	粉煤灰(有的粉煤灰很富硒)	镇江谏壁电厂附近的富硒土壤	一般
污染叠加型	后天人工干预	Se-Cd-Pb -Zn-As-Cr	Se 与重金属 Cd 等同富集, 且深部均无“根”	硒肥、硒化镉颜料等	宜兴等地镉等污染农田中的富硒土	无或甚小
多金属矿化伴生型	多金属成矿作用的副产物	Fe-Cu-Pb -Zn-As-Se	Se 与重金属等同富集, 且深部可能有“根”	多金属硫化物及其携带者	宁镇地区有些多金属矿区附近	不确定

(如泻湖相等)所致, 土壤中所含重金属有限, 是最具开发利用价值的资源; 后天富硒土壤虽然也富硒, 但重金属(Cd、As、Pb等)也相对富集, 此类富硒土壤可能也具有一定利用价值, 但同时也不能排除重金属污染的风险。开发富硒土壤资源应该首选天然富硒土壤(不含或基本不含重金属污染), 其次才是后天成因的富硒土壤, 后天富硒土壤要先控制其可能存在的重金属污染风险, 进而再谈开发利用。鉴别天然富硒土壤与后天富硒土壤, 先看地质背景, 其次可以看富硒土壤的元素组合。

6 结 论

(1) 江苏土壤 Se 分布极不均匀、富硒土壤占比低于 3%。富硒土壤除 Se 含量相对偏高外, 通常还伴随 S、TOC、Zn、Sb、Cd、Pb、As、Cr、Ni、Fe 等相对富集, 富硒土壤区 Se 含量一般介于 0.3~15 mg/kg, pH、CEC、多数常量元素与土壤 Se 的相关性不明显, 可分为原岩风化残积型、煤矸石风化迁移型、湖相沉积型、粉煤灰型、污染叠加型、多金属矿化伴生型等 6 个成因类型, 原岩风化残积型富硒土壤利用价值最高、多产于苏南酸性土壤环境, 其次为煤矸石风化迁移型、多产于苏北碱性土壤环境。

(2) 富硒土壤物质来源表现为多源性, 主要包

含先天性(自然)、后天性(人为)及复合性(自然+人为)等 3 种形式, 先天性物质来源的富硒土壤通常表现为 Se 与 S、TOC 等呈显著正相关性, 且富硒土壤不受耕作层土壤范畴所限、最厚可达到数米深度以下; 后天性物质来源的富硒土壤通常表现为 Se 与 Cd、Zn、Pb、As 等具有更好的正相关性, 而土壤 Se 富集范围主要与耕作层吻合、厚度一般不超过 30 cm 深度。复合性物质来源的富硒土壤通常兼具上述先天与后天来源的叠加特点。

(3) 由富硒岩石风化并就近迁移、聚集等形成的天然富硒土壤暨原岩风化残积型富硒土壤, 不仅甚少出现 Cd、Zn、Pb、As 等重金属超标, 还是目前江苏天然富硒农产品(大米、茶叶等)的主要生产场所, 属于自然地质环境或作用对人类的馈赠, 宜倍加珍惜。

致谢: 参与该项研究的还有金洋、华明、吴新民、汪媛媛、朱伯万、冯金顺、翁志华等; 江苏省地质调查研究院、自然资源部国土(耕地)生态监测与修复工程技术创新中心有关领导和专家对该项研究给予了大力支持与指导帮助, 谨一并诚致谢忱!

References:

Cao Z H, Wang X C, Yao D H, Zhang X L, Wong M H. 2011.

- Selenium geochemistry of paddy soils in Yangtze River Delta[J]. *Environment International*, 26:335–339.
- Chen Jinping, Liu Yongxian, Zeng Chengcheng, Pan Liping, Xing Ying, Liao Qing, Liang Panxia, Jiang Zepu. 2019. Research advances in the effects of rainfall on soil selenium migration and transformation [J]. *Chinese Journal of Ecology*, 38(6) : 1909–1915 (in Chinese with English abstract).
- Chen Song, Gui Herong. 2019. The age and isotopic characteristics of groundwater in Taiyuan Formation limestone aquifer of the Huaibei coalfield[J]. *Geology in China*, 46(2): 337–345(in Chinese with English abstract).
- Cui Xingtao, Luan Wenlou, Song Zefeng, Ma Yunchao. 2016. A study of the spatial distribution and source of heavy metals in urban soil in Shijiazhuang City[J]. *Geology in China*, 43(2): 683–690(in Chinese with English abstract).
- Dai Huimin, Gong Chuandong, Dong Bei, Liu Chi, Sun Shumei, Zheng Chunying. 2015. Distribution of soil selenium in the northeast china plain and its influencing factors [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 52(6):1356–1364 (in Chinese with English abstract).
- Dai Jierui, Pang Xugui, Song Jianhua, Dong Jian, Hu Xueping, Li Xiaopeng. 2018. A study of geochemical characteristics and ecological risk of elements in soil of urban and suburban areas of Zibo City, Shandong Province[J]. *Geology in China*, 45(3): 617–627(in Chinese with English abstract).
- Deng Xiaofang, Liu Kezhi, Li Mingfeng, Zhang Wei, Zhao Xiaohu, Zhao Zhuqing, Liu Xinwei. 2017. Difference of selenium uptake and distribution in the plant and selenium form in the grains of rice with foliar spray of selenite or selenate at different stages[J]. *Field Crop Research*, 211:165–171.
- Han Xiao, Zhou Yue, Wu Wenliang, Meng Fanqiao. 2018. Selenium contents of farmland soils and their relationship with main soil properties in Fengcheng, Jiangxi [J]. *Journal of Agro-environment Science*, 37(6): 1177–1183 (in Chinese with English abstract).
- Hu Juwu, Xiong Hua. 2019. Study on properties of natural Se-enrichment soil and the antagonistic effect of Se to heavy metals[J]. *Biological Chemical Engineering*, 5(2): 11–16 (in Chinese with English abstract).
- Hu T, Li W F, Nie Y W, Xiang C G. 2014. Spatial distribution of selenium and selenium-rich crop in Zhangjiajie[J]. *Research of Agricultural Modernization*, 35(6): 821–824 (in Chinese with English abstract).
- Johnsson L. 1991. Selenium uptake by plants as a function of soil type, organic matter content and pH [J]. *Plant Soil*, 133: 57–64.
- Letavayova L, Vlckova V, Brozmanova J. 2006. Selenium: from cancer prevention to DNA damage[J]. *Toxicology*, 227: 1–14
- Liao Qilin, Hua Ming, FengJinshun, Jin Yang, Wu Xinmin, Yan Zhaoyang, Zhu Bowan. 2007. Natural Se-rich tea in local Se-rich soils in southern Jiangsu[J]. *Geology in China*, 34(2): 347–353(in Chinese with English abstract).
- Liao Qilin, Liu Cong, Wang Yi, Jin Yang, Zhu Bowan, Ren Jinghua, Cao Lei. 2015. Geochemical characteristics of rice uptake of cadmium and its main controlling factors: A case study of the Suxichang (Suzhou–Wuxi–Changzhou) typical area [J]. *Geology in China*, 42 (5): 1212–1223 (in Chinese with English abstract).
- Liao Qilin, Liu Cong, Xu Yan, Jin Yang, Wu Yunzhao, Hua Ming, Zhu Bowan, Weng Zhihua. 2011. Geochemical baseline values of elements in soil of Jiangsu Province [J]. *Geology in China*, 38(5): 1363–1378 (in Chinese with English abstract).
- Liao Qilin, Ren Jinghua, Xu Weiwei, Cui Xiaodan, Jin Yang, Li Wenbo, Zhu Bowan. 2016. Geological and geochemical background of Se-rich rice production in Yili area, Jiangsu Province [J]. *Geology in China*, 43 (5): 1791–1802 (in Chinese with English abstract).
- Liu Yongxian, Chen Jinping, Pan Liping, Wu Tiansheng, Yang Bin, Xing Ying, Liao Qing, Liang Panxia, Jiang Zepu. 2018. Studies on causes and influential factors of selenium-rich soil in Xunyu Plain[J]. *Soils*, 50(6): 1139–1144(in Chinese with English abstract).
- Qin Haibo, Zhu Jianming, Liang Liang, Wang Mingshi, Su Hui. 2013. The bioavailability of selenium and risk assessment for human selenium poisoning in high-Se areas, China[J]. *Environment International*, 52:66–74
- Rayman M. 2000. The importance of Selenium to human health[J]. *Lancet*, 356:233–241.
- Shi Yajing, Shi Yajuan, Wang Yurong, Wang Huimin, Qin Likai. 2019. Effects of inorganic selenium fertilizer on available nitrogen content in soil and spinach quality[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizers*, 25(2): 274–283(in Chinese with English abstract).
- Shi Yanfu, Zong Lianggang, Zhang Yan-ping, Shen Bi-yunzhu, Yang Yu-han. 2018. Characteristic differences of selenium in the rhizospheric and non-rhizospheric soils of tea plantations, and its influencing factors[J]. *Journal of Agro-environment Science*, 37 (9):1903–1909 (in Chinese with English abstract).
- Sun Weixia, Huang Biao, Zhao Yongcun, Shi Xuezheng, Darilek Jeremy Landon, Deng Xihai, Wang Hongjie, Zou Zhong. 2009. Spatial variability of soil selenium as affected by geologic and pedogenic processes and its effect on ecosystem and human health[J]. *Geochemical Journal*, 43:217–225.
- Sun Zhao, Hou Qingye, Yang Zhongfang, Yang Xiaoyan, Huang Yong, Chen Enke. 2010. Factors controlling the transport and transformation of selenium in typical soil environments: A case study of the Chengdu economic zone in Sichuan Province[J]. *Geology in China*, 37(6): 1760–1768(in Chinese with English abstract).
- Tan J A, Huang Y J. 1991. Selenium in geo-ecosystem and its relations to endemic diseases in China[J]. *Water, Air, Soil Pollut.*, 57:59–68.
- Tian Yichao, Huang Yuanlin, Zhang Qiang, Tao Jin, Zhang Yali, Xie Xiaokui, Wang Riming. 2019. Soil erosion and Selenium loss in Qinjiang River Basin in Beibu Gulf coastal zone[J]. *China Environmental Science*, 39(1):257–273 (in Chinese with English abstract).
- Wang Changyu, Zhang Surong, Liu Jihong, Xing Yi, Yang Junquan. 2019. Evaluation of the characteristic land resources with Zn, Se

- and their ecological effects in Raoyang county of Hebei province[J]. Geological Survey and Research, 42(1):49-56.
- Wen Bangyong, Zhang Taoliang, Li Xizhou, Xie Zhendong. 2014. A feasibility study of selenium-rich soil development in Longnan County of Jiangxi Province[J]. Geology in China, 41(1): 256-263 (in Chinese with English abstract).
- Wu Jun. 2018. The distribution of soil selenium in Shouning County of Fujian Province and its influencing factors[J]. Geology in China, 45(6): 1167-1176(in Chinese with English abstract).
- Xu Youning, Zhang Jianghua, Ke Hailing, Liu Runping, Chen Huaqing. 2013. Cd contamination of farmland soil in a gold mining area and its environmental effects [J]. Geology in China, 40(2): 636-643 (in Chinese with English abstract).
- Yan Hongze, Zhou Guohua, Sun Binbin, He Ling, Liu Yinfei, Hou Shujun. 2018. Geochemical characteristics of the bayberry producing area in Longhai, Fujian[J]. Geology in China, 45(6): 1155-1166(in Chinese with English abstract).
- Yang Shengji. 2019. Distribution of soil selenium in Zhouning County of Fujian and its influencing factors[J]. Resources Environment & Engineering, 33(1):42-45 (in Chinese with English abstract).
- Yu Tao, Yang Zhongfang, Wang Rui, Zeng Qingliang, Hou Wanling. 2018. Characteristics and sources of soil selenium and other elements in typical high selenium soil area of Enshi. Soils, 50(6): 1119-1125(in Chinese with English abstract).
- Zhou Guohua, Zeng Daoming, He Ling, Zhu Xiaoting, Sun Binbin, Bai Jinfeng, Zhou Ziqi. 2015. Eco-geochemical characteristics of the Tieguanyan tea gardens in Fujian Province[J]. Geology in China, 42(6):2008-2018(in Chinese with English abstract).
- Zhu Jianmin, Thomas M, Robert B, Zheng Baoshan, Ivana Sýkorová, Jiri Pešek. 2012. The occurrence and origin of selenium minerals in Se-rich stone coals, spoils and their adjacent soils in Yutangba, China[J]. Chemical Geology, 330-331:27-38.
- 胡居吾, 熊华. 2019. 天然富硒土壤的性质及硒对重金属的拮抗研究[J]. 生物化工, 5(2): 11-16.
- 胡婷, 李文芳, 聂亚文, 向昌国. 2014. 张家界市土壤硒分布规律和富硒作物研究[J]. 农业现代化研究, 35(6): 821-824.
- 廖启林, 华明, 冯金顺, 金洋, 吴新民, 颜朝阳, 朱伯万. 2007. 苏南局部富硒土壤及其天然富硒茶叶初步研究 [J]. 中国地质, 34(2): 347-353.
- 廖启林, 刘聪, 王轶, 金洋, 朱伯万, 任静华, 曹磊. 2015. 水稻吸收Cd的地球化学控制因素研究——以苏锡常典型区为例[J]. 中国地质, 42(5): 1212-1223.
- 廖启林, 刘聪, 许艳, 金洋, 吴昀昭, 华明, 朱伯万, 翁志华. 2011. 江苏省土壤元素地球化学基准值[J]. 中国地质, 38(5): 1363-1378.
- 廖启林, 任静华, 许伟伟, 崔晓丹, 金洋, 李文博, 范健, 朱伯万. 2016. 江苏宜溧富硒稻米产区地质地球化学背景[J]. 中国地质, 43(5): 1791-1802.
- 刘永贤, 陈锦平, 潘丽萍, 吴天生, 杨彬, 邢颖, 廖青, 梁潘霞, 江泽普. 2018. 浔郁平原富硒土壤成因及其影响因素研究 [J]. 土壤, 50(6): 1139-1144.
- 史雅静, 史雅娟, 王玉荣, 王慧敏, 秦礼凯. 2019. 无机硒肥对土壤有效氮含量及菠菜品质的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 25(2): 274-283.
- 史艳英, 宗良纲, 张艳萍, 沈碧云珠, 杨雨菡. 2018. 茶树根际与非根际土壤硒特性及其影响因素分析[J]. 农业环境科学学报, 37(9): 1903-1909.
- 孙朝, 侯青叶, 杨忠芳, 杨晓燕, 黄勇, 陈恩科. 2010. 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, 37(6):1760-1768.
- 田义超, 黄远林, 张强, 陶进, 张亚丽, 谢小魁, 王日明. 2019. 北部湾钦江流域土壤侵蚀及其硒元素流失评估[J]. 中国环境科学, 39(1):257-273.
- 王昌宇, 张素荣, 刘继红, 邢怡, 杨俊泉. 2019. 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, 42(01):49-56.
- 文帮勇, 张涛亮, 李西周, 谢振东. 2014. 江西龙南地区富硒土壤资源开发可行性研究[J]. 中国地质, 41(1):256-263.
- 吴俊. 2018. 福建省寿宁县土壤硒分布特征及影响因素[J]. 现代地质, 45(6): 1167-1176.
- 徐友宁, 张江华, 柯海玲, 刘瑞萍, 陈华清. 2013. 某金矿区农田土壤镉污染及其环境效应[J]. 中国地质, 40(2): 636-643.
- 严洪泽, 周国华, 孙彬彬, 贺灵, 刘银飞, 侯树军. 2018. 福建龙海杨梅产地元素地球化学特征[J]. 中国地质, 45(6): 1155-1166.
- 杨生吉. 2019. 福建周宁县表层土壤硒含量分布及影响因素[J]. 资源环境与工程, 33(1):42-45.
- 余涛, 杨忠芳, 王锐, 曾庆良, 侯宛苓. 2018. 恩施典型富硒区土壤硒与其他元素组合特征及来源分析[J]. 土壤, 50(6): 1119-1125.
- 周国华, 曾道明, 贺灵, 朱晓婷, 孙彬彬, 白金峰, 周子琦. 2015. 福建铁观音茶园生态地球化学特征[J]. 中国地质, 42(6): 2008-2018.

附中文参考文献

- 陈锦平, 刘永贤, 曾成城, 潘丽萍, 邢颖, 廖青, 梁潘霞, 江泽普. 2019. 降雨对土壤硒迁移转化的影响研究进展[J]. 生态学杂志, 38(6): 1909-1915.
- 陈松, 桂和荣. 2019. 淮北煤田太原组灰岩水年龄及同位素地球化学特征[J]. 中国地质, 46(2): 337-345.
- 崔邢涛, 栾文楼, 宋泽峰, 马云超. 2016. 石家庄城市土壤重金属空间分布特征及源解析[J]. 中国地质, 43(2): 683-690.
- 代杰瑞, 庞绪贵, 宋建华, 董建, 胡雪平, 李肖鹏. 2018. 山东淄博城市和近郊土壤元素地球化学特征及生态风险研究[J]. 中国地质, 45(3): 617-627.
- 戴慧敏, 宫传东, 董北, 刘驰, 孙淑梅, 郑春颖. 2015. 东北平原土壤硒分布特征及影响因素[J]. 土壤学报, 52(6): 1356-1364.
- 韩笑, 周越, 吴文良, 孟凡乔. 2018. 富硒土壤硒含量及其与土壤理化性状的关系:以江西丰城为例[J]. 农业环境科学学报, 37(6): 1177-1183.