

雷万杉,林鑫,段星星,等. 土壤中硒元素来源和迁移作用研究现状. 吉林大学学报(地球科学版), 2024, 54(1):264-278.
doi:10.13278/j.cnki.jjuese.20220084.

Lei Wanshan, Lin Xin, Duan Xingxing, et al. Source and Migration of Selenium in the Soil. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2024, 54(1):264-278. doi:10.13278/j.cnki.jjuese.20220084.

土壤中硒元素来源和迁移作用研究现状

雷万杉^{1,2}, 林鑫¹, 段星星³, 刘拓⁴, 杨生飞⁴, 张海东¹, 刘云华^{1,2}

1. 长安大学地球科学与资源学院, 西安 710054

2. 长安大学陕西省土地整治重点实验室, 西安 710054

3. 中国地质调查局乌鲁木齐自然资源综合调查中心, 乌鲁木齐 830000

4. 中国地质调查局西安地质调查中心, 西安 710054

摘要:自然过程和人为因素可以活化和迁移硒进入和离开土壤。查明土壤中硒的来源和迁移作用对富硒土地管理和富硒产业开发具有科学上和实践上的重要意义。岩石圈和大气干湿沉降是土壤硒的最基本来源。地表水径流、地下水淋滤、农作物收割、植物和微生物的挥发是土壤硒丢失的主要途径。土壤中硒的迁移作用可归因于水动力迁移作用、固相吸附作用和动植物循环作用。土壤组成和物理化学条件是控制土壤中硒分布和迁移的直接因素,气候、地形和农业活动通过改变土壤组成和物理化学条件间接地影响土壤中硒的迁移和重分布。在区域尺度(如大洲、国家和省)上,地质背景、气候和地形因素对硒的分布至关重要,而在局部尺度(如县、乡和农田)上,人类活动特别是农业耕作的影响更为显著。基于硒在土壤中的行为特性,提出了一系列硒资源管理策略:1)生物强化和修复,通过动植物循环作用来调节土壤中硒分布和生物有效性,它被认为是一种生态富硒手段;2)灌溉模式,通过改变水动力条件来调整土壤的理化条件,进而改变土壤的固相吸附作用和动植物循环作用,其中漫水灌溉和有氧灌溉结合的水管理模式被认为可以提升土壤硒的有效性;3)农艺措施,如施加硒肥、磷肥、硫肥和撒石灰,通过直接改变土壤组成和理化条件调整土壤硒的分布和有效性,这是传统的富硒农艺措施,但也可能产生一定的生态风险。

关键词:硒分布;硒管理;土壤构成;气候条件;农业活动

doi: 10.13278/j.cnki.jjuese.20220084

中图分类号: P595

文献标志码: A

Source and Migration of Selenium in the Soil

Lei Wanshan^{1,2}, Lin Xin¹, Duan Xingxing³, Liu Tuo⁴, Yang Shengfei⁴,
Zhang Haidong¹, Liu Yunhua^{1,2}

收稿日期: 2022-03-31

作者简介: 雷万杉(1982-), 男, 副教授, 博士, 主要从事勘查地球化学和地学资源信息系统等方面的研究, E-mail: 4730431@qq.com

通信作者: 刘云华(1965-), 男, 教授, 博士, 主要从事矿床学与地球化学方面的研究, E-mail: 280056933@qq.com

基金项目: 国家自然科学基金项目(42173028); 陕西省自然科学基金项目(2020JM-224)

Supported by the National Natural Science Foundation of China(42173028) and the Natural Science Foundation of Shaanxi Province(2020JM-224)

1. School of Earth Sciences and Resources, Chang'an University, Xi'an 710054, China
2. Shaanxi Key Laboratory of Land Consolidation, Chang'an University, Xi'an 710054, China
3. Center of Urumqi Natural Resources Comprehensive Survey, China Geological Survey, Urumqi 830000, China
4. Xi'an Center of Geological Survey, China Geological Survey, Xi'an 710054, China

Abstract: Natural processes and human factors can activate and migrate the selenium into and out of the soil. Finding out the provenance and migration mechanism of selenium in soil is of great scientific and practical significance for selenium-rich land management and selenium-rich industrial development. The lithosphere and dry and wet deposition of atmosphere are the most basic sources of soil selenium. Surface runoff, groundwater lixiviation, crop harvesting and volatilization of plants and microorganisms are the main ways of selenium loss. The migration of selenium in soil can be attributed to hydrodynamic migration mechanism, solid phase adsorption mechanism and absorption, degradation and volatilization mechanisms. Soil composition and physicochemical conditions affect the migration and redistribution of selenium in soil by changing the process of the above mechanism. Climate, topography and agricultural activities indirectly affect the migration and redistribution of selenium in soil by changing soil composition and physicochemical conditions. Geological background, climatic conditions, and topographic factors are very important for the distribution of selenium on a regional scale (such as continents, countries and provinces), while on a local scale (such as counties, townships and farmland), the impact of human activities, especially agricultural farming, is more significant. Based on the behavioral characteristics of selenium in soil, a series of selenium resource management strategies have been developed: 1) Biofortification and remediation regulate selenium distribution and bioavailability in soil through animal and plant transformation, which is considered to be an ecologically Selenium management solution. 2) The irrigation mode adjusts the physical and chemical conditions of the soil by changing the hydrodynamic conditions, thereby changing the solid phase adsorption of the soil and the transformation of animals and plants. The water management mode combining flood irrigation and aerobic irrigation is believed to improve the availability of soil selenium. 3) Agronomic measures such as applying selenium fertilizer, phosphate fertilizer, sulfur fertilizer and liming adjust the distribution and availability of soil selenium by directly changing soil composition and physical and chemical conditions. This is a traditional selenium-rich agronomic measure, but it may also produce certain ecological effects. risk.

Key words: selenium distribution; selenium management; soil composition; climatic conditions; agricultural activities

0 引言

1817年,瑞典科学家 Berzelius 发现了硒元素 (Se)。直到 20 世纪前,硒一直被看作是一种有毒物质。过量的硒摄入 (850~900 $\mu\text{g}/\text{d}$) 会导致一系列健康问题,包括头发和指甲脱落、皮肤损伤、神经系统疾病、瘫痪,甚至死亡^[1-2]。1980年,美国 Kesterson 水库的野生动物中毒事件引发了多地的环境硒污染的调查。但与此同时,人们发现硒摄入不足 (成人小于 20 $\mu\text{g}/\text{d}$ 摄入量) 导致了克山病 (心肌病) 和大骨节病 (骨关节病) 的发生^[3]。

目前,硒被认为是人类和动物必需的微量营养素之一^[4]。硒是谷胱甘肽过氧化物酶 (GSH-PX) 系统的组成部分,其抗氧化能力是维生素 E 的 200 倍以上,能够减少自由基对人体的过度氧化损伤和免疫损伤^[5];作为 25 种硒蛋白的组成部分,硒对免疫系统非常重要,它可参与甲状腺激素的代谢,减少病毒感染,并能减轻人体的氧化应激或炎症状态;此外,硒在预防心血管疾病和维持生育和生殖机能方面也有特定的作用^[6]。由于硒在缺乏 (小于 40 $\mu\text{g}/\text{d}$) 到过量 (大于 400 $\mu\text{g}/\text{d}$) 之间具有非常窄的范围^[7],这给膳食中硒的摄入管理带来了不少困

扰。

硒在土壤中的水平随母岩类型、气候条件、植被覆盖和人类扰动而变化,这导致土壤中硒的分布极不平衡。例如:在美国中部地区,植物中硒的质量分数高达 50 mg/kg,但在美国东部和西部,植物中硒的质量分数却又低于 0.05 mg/kg^[8];在中国,从东北向西南发育一条马鞍形的低硒带,但在湖北恩施、陕西紫阳和贵州开阳等地又发育多个点状硒过量分布区^[9]。从世界范围来看,缺硒土地范围要明显高于富硒土地^[10-11];在中国,硒缺乏地区占到了国土面积的 72%^[12]。

人类和动物通过食用植物性农产品摄取硒,而这些农产品从土壤中吸收硒。整个硒循环开始和终结于土壤。土壤中的硒含量基本上是由地质背景决定的,自然过程和人为因素都可以活化和迁移源区的硒进入和离开土壤。因此,更好地理解硒在土壤中分布的影响因素、硒迁移和固定的内在机制对土壤硒的综合评价,以及更好地开发富硒土地和富硒农产品具有科学上和实践上的重要意义。基于这一目标,本文综述了土壤硒的来源、土壤中硒的迁移作用、影响土壤中硒迁移和分布的因素,并对土壤硒资源管理策略也进行了讨论。

1 土壤硒的地质背景与污染来源

自然界的硒主要来源于火山岩和火山活动中形成的金属硫化物。在火山岩地区已发现大面积高硒土壤和相关的火山硫化物矿床^[13]。亚马逊盆地的富硒土壤也被认为是受安第斯火山活动的影响。硒对硫化矿物的类质同象是火山产物富硒的内在机制,这种类质同象作用在海相页岩中也很常见。

从表 1 可见:岩浆岩从基性-超基性岩到酸性-中性岩,硒的质量分数呈下降趋势。WHO 在 1987 年的统计数据^[4]显示,全球变质岩具有较大的硒质量分数变化范围(0.100~6.500 mg/kg),且其空间差异性较大。如中国的变质岩中硒质量分数平均值是 0.070 mg/kg^[14],高于沉积岩和岩浆岩;而西伯利亚的变质岩具有比岩浆岩和沉积岩更低的硒质量分数(平均值为 0.028 mg/kg)^[18]。沉积岩特别是黑色岩系由于其强的吸附能力往往成为硒的储库。黏土矿物对硒有很强的吸附作用,加上水生生物的生物富集作用,在富含黏土的沉积岩(包括泥岩和页岩)中,硒的质量分数通常是最高,特别是火山剧烈活

动时期形成的沉积岩^[21]反映更明显。硒的质量分数在其他沉积岩中变化很大,其中在砂岩中硒质量分数(0.050~0.080 mg/kg)很低^[15]。

全球土壤中硒的质量分数变化很大,一般在 0.010~2.000 mg/kg 之间,平均值为 0.400 mg/kg^[28]。王学求等^[36]通过全国耕地土壤的 3 382 个采样点,获得中国表层土壤的硒质量分数平均值为 0.174 mg/kg,奚小环等^[37]基于全国多目标区域地球化学调查的 376 743 个原始数据,获得中国表层土壤硒质量分数平均值为 0.260 mg/kg。目前发现的富硒土壤通常都有一个富硒的母体。例如:发生毒硒事件的中国湖北恩施鱼塘坝地区土壤的母质层为石煤层(硒质量分数平均值为 1 853.000 mg/kg)^[25];中国陕西紫阳富硒土壤的母质层为黑色页岩(硒平均质量分数为 16 mg/kg)^[42];发生动物硒中毒事件的美国 Pariette 湿地的基底是富硒的 Uinta 组和 Green River 组地层^[43];英国威尔士和爱尔兰富硒土壤也源于下伏的富硒黑色页岩^[44]。表 1 汇总了各地壳源区和土壤中硒的质量分数。

除了岩石圈之外,大气沉降(干沉降+湿沉降)是土壤中硒的另一个重要的来源。挪威和瑞典两国大气沉降带来的硒密度为 50~100 $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ ^[17]。中国东南沿海地区沉降的硒密度可达 200~400 $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ ^[45]。魏然等^[46]获得的鄱阳湖流域大气沉降的硒密度为 690 $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ 。Yu 等^[41]计算的四川绵阳地区的平均年大气沉降带来的硒密度为 1 580 $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ 。大气硒来源中,煤和油气的燃烧可能比火山活动更重要。据推算美国每年排放的硒总量为 4 670 t^[47]。中国煤炭燃烧产生的大气硒为 1 330 t^[28]。需要注意的是,大气沉降可以引起不同区域间硒含量的差异,但这种差异还要剔除基底、气候条件和地形等因素的影响。通常,大气沉降不能引起局部范围内土壤硒浓度的差异。

此外,高硒水灌溉和施硒肥是硒进入土壤的两种途径,但是这两种来源不具有普遍意义。其他的来源如火山活动和非农业人类活动引起的硒富集则更具偶然性。例如,美国犹他州 Pariette 湿地区域的毒硒农田是由于化石燃料垃圾的堆放导致了鱼类和野生动物的中毒反应^[43],湖北恩施鱼塘坝地区的毒硒事件现在被认为是人类施撒富硒石煤引起的^[48],而江苏徐州农田中的局部富硒跟区内电厂、煤矿以及煤炭运输路径的分布有关^[24]。

表 1 各种地质体硒质量分数
Table 1 Selenium content in various source areas

mg/kg

类型			类型			
	范围	平均值		范围	平均值	
地壳	全球地壳 ^[13]	0.050~0.090	中国沉积岩 ^[14]		0.047	
	中国地壳 ^[14]			0.058	0.040~0.066	
岩浆岩	全球岩浆岩 ^[15]	0.010~0.700	沉积岩	马兰黄土 ^[14]	0.016~0.076	
	玄武岩 ^[16]	0.155		砂岩 ^[14]	0.031~0.140	
	流纹岩 ^[16]	0.116		泥岩、黏土岩 ^[14]	0.014~0.044	
	辉长岩 ^[16]	0.108		石灰岩 ^[14]	2.000~76.000	
	花岗岩 ^[16]	0.025		贵州开阳黑页岩 ^[23]	0.038~0.210	0.110
	西伯利亚岩浆岩 ^[17]	0.046		江苏徐州灰岩 ^[24]	113.600~	1 853.000
	中国岩浆岩 ^[14]	0.067		湖北恩施鱼塘坝	26 054.000	
	玄武岩 ^[14]	0.074~0.084		石煤层 ^[25]	3.750~7.600	5.460
	辉长岩 ^[14]	0.103~0.108		江苏徐州煤矿 ^[24]	2.650~3.140	2.810
	花岗岩 ^[14]	0.024~0.096		江苏徐州煤灰分 ^[24]		
变质岩	全球变质岩 ^[4]	0.100~6.500	大洋沉积物	黑海全新世沉积物 ^[26-27]	0.200~2.400	0.620
	页岩 ^[16]	0.600		阿拉伯海更新世沉积物 ^[22]	0.500~10.200	3.300
	板岩 ^[16]	0.600		大西洋现代沉积物 ^[22]	0.950~36.550	13.900
	西伯利亚变质岩 ^[18]	0.028		东海第四纪沉积物 ^[14]	0.031~0.078	
	中国变质岩 ^[14]	0.070	土壤	全球土壤 ^[28]	0.010~2.000	0.400
	白云岩 ^[14]	0.043~0.091		欧洲农业土壤 ^[29]		0.400
	板岩 ^[14]	0.080~0.267		欧洲牧业土壤 ^[29]		0.600
	片岩 ^[14]	0.011~0.061		美国农业土壤 ^[30]		0.300
	千枚岩 ^[14]	0.040~0.097		法国森林土壤 ^[31]		0.475
				法国草地土壤 ^[31]		0.353
沉积岩	全球沉积岩 ^[4]	0.010~7.000		法国农业土壤 ^[31]	0.336	
	砂岩 ^[15]	0.050~0.080		巴西亚马逊盆地土壤 ^[32]	0.300~5.970	
	灰岩、白云岩 ^[15]	0.030~0.100		比利时农业土壤 ^[33]	0.200~0.700	
	泥岩、页岩 ^[15]	0.400~0.600		英国苏格兰农业土壤 ^[34]	0.110~0.880	0.440
	煤 ^[19]	0.470~8.100		瑞典农业土壤 ^[35]	0.050~1.480	0.250
	硬煤 ^[20]	1.600		中国表层土壤 ^[36]	0.01~16.24	0.174
	褐煤 ^[20]	1.000		中国表层土壤 ^[37]		0.260
	硬煤灰分 ^[20]	9.900		中国深层土壤 ^[36]	0.08~10.74	0.132
	褐煤灰分 ^[20]	7.600		中国深层土壤 ^[37]		0.170
	石油 ^[19]	2.400~7.500		湖北恩施土壤 ^[38]	3.180~435.700	76.060
	英国 Bowland 海相页岩 ^[21]	2.900~42.000	21.100	陕西紫阳土壤 ^[39]	0.230~57.000	17.290
	北欧 Alum 页岩 ^[22]	0.800~3.300	2.100	安徽宁国土壤 ^[40]	0.170~16.900	2.800
	美国 New Albany 页岩 ^[22]	0.400~1.060	0.780	贵州开阳土壤 ^[23]	1.000~8.000	2.220
	德国 Posidonia 页岩 ^[22]	0.300~3.900	1.900	四川涪江流域土壤 ^[41]		0.200

2 土壤中硒的迁移作用

硒在自然界以 4 种价态存在 (Se⁶⁺, Se⁴⁺, Se⁰

和 Se²⁻)。硒酸盐 (SeO₄²⁻) 和亚硒酸盐 (SeO₃²⁻) 通常出现在氧化土壤中。其中: 硒酸盐显示最高的水溶性和活动性, 并且很容易被植物吸收; 而亚硒酸

盐同土壤颗粒(如黏土矿物、有机物和金属氧化物)更具亲和性,因此常呈吸附态存在于土壤中。元素硒(Se^0)不溶于水,生物有效性也很低。各种硒化物(Se^{2-}),如 FeSe_2 和 CuSe ,通常作为硫化矿床的伴生矿物出现。有机硒化合物(Se^{2-} ,如硒氨酸或硒胱氨酸)主要由生物体产生,对生物体也更加有效。

硒的赋存形态决定了其在土壤中的溶解性、吸附性和生物活性。受自然或人为因素的影响,硒的行为特性和赋存态发生改变,并引起硒的迁移和空间重分布。土壤中硒迁移作用包括两个层次:一是从源岩或土壤中进出到水循环系统中;另一个是从土壤和水循环系统进出到生物和大气循环系统中。水动力运移作用和土壤吸附作用是实现第一层次迁移的核心机制,其本质是实现硒在土壤颗粒和土壤溶液间的进出。进入固相土壤中的元素通常难以再次运移,而土壤溶液中的元素由于进入水循环系统而变得极为活跃,虽然有利于作物吸收,但也极易活化、迁移和丢失。生物的循环作用包括吸收、降解和挥发作用,其会引起硒赋存形态的极大改变,也将硒元素从土壤和水圈带入到生物圈和大气圈,极大地改变了硒元素迁移的路径。

2.1 水动力运移作用

水动力运移作用由水动力运移和溶解—沉淀平衡两部分组成。融雪、降雨、径流或地下水流动可以溶解和浸出源区母质层(如山地和基岩区)中的可溶盐类,即水动力运移是硒元素初步活化的必要条件。在湿地或水浇农田中,灌溉和蒸发引起的水位波动和毛细管作用是土壤硒垂向运移的一种主要驱动力。活化和迁移的硒元素主要以硒酸盐(SeO_4^{2-})形式存在于地表径流或地下水中。在干旱地区或旱地农田中,由于水动力作用消退,可溶盐的共沉淀机制约束了各种盐类的沉淀过程。Hardie-Eugster 模型预测了含盐孔隙水溶液的矿物形成顺序:首先随着方解石(CaCO_3)的形成,钙离子被除去;随后,石膏(CaSO_4)沉淀时,钙与硫酸盐一起被除去;接着由于钠含量的增加,钙和硫酸盐继续以钙芒硝($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$)的形式沉淀;之后在几乎完全去除钙后,形成无水芒硝(Na_2SO_4);最后形成岩盐^[49]。在这一过程中,硒的质量分数通常很低,因此它不太可能形成一个单一的矿物相,通常它伴随碳酸盐或硫酸盐沉淀^[50]。

2.2 固相吸附作用

固相吸附作用是硒在固相土壤与土壤溶液中迁

移的基本机制。天然和耕作土壤由于富含的黏土矿物和有机质具有强的吸附能力,因而有利于固化地表径流和地下水携带的硒。固相吸附作用受土壤中吸附体的质和量控制,还受吸附点位竞争性和吸附体表面电荷性质的影响。

土壤中黏土矿物、非晶体铁/铝氧化物和各种有机质都是典型的硒吸附剂。其中:黏土矿物由于具有高的比表面积和正电荷配位体通常有利于吸附硒氧阴离子^[51];非晶体铁/铝氧化物带正电荷以及高密度的配体交换表面官能团可形成对硒的强亲和力^[52-53];硒同有机质的连接有直接络合、涉及金属氧化物连接的三元络合或者有机化合物中的共价连接。黏土矿物和铁/铝氧化物对硒酸盐(SeO_4^{2-})和亚硒酸盐(SeO_3^{2-})都能形成吸附作用;亚硒酸盐通常被内层化合物连接(共价或离子价),这是一种强的吸附作用,只在强降雨或漫水灌溉过程引起氢氧化铁溶解时才能释放出硒^[54];而硒酸盐倾向于同吸附剂形成外层化合物(静电连接),这是一种弱的吸附作用,它通常发生在碱性环境中^[53, 55]。Tolu 等^[56]发现有机物-金属氧化物-硒的三元络合可以保护吸附在金属氧化物中的硒不被浸出或被植物吸收,这种组合形态如果位于土壤结核中则易形成厌氧带,这种厌氧带可将 Se^{4+} 和 Se^{6+} 还原成难溶解的 Se^0 和(或) Se^{2-} (图 1),后者可能以金属沉淀或在有机化合物中作为硫的替代物沉淀。

解吸附作用释放固相土壤中的硒进入到土壤溶液中。随着土壤 pH 值的升高,土壤颗粒表面负电荷会升高,这会引发硒阴离子的静电排斥和解吸附作用。解吸附的另一方式是竞争性吸附。有学者^[57-59]报道了随着硫酸盐和磷酸盐的添加 Se^{4+} 被解吸附的过程。此外,前人^[60]研究发现小分子有机酸可以有效地促进土壤中硒的解吸附过程,解吸附效率的顺序从大到小为柠檬酸、酒石酸、苹果酸、水。

2.3 动植物转化作用

动植物转化作用,如吸收、降解和挥发作用,会改变硒元素的形态,并将硒元素从土壤和水圈带入到生物圈和大气圈。植物通过硫酸盐转运蛋白从土壤中吸收各种形式的硒,如硒酸盐、亚硒酸盐或有机硒化合物等,并迅速从根部转运到嫩枝或叶子,在这些部位将其同化为有机化合物^[61]。由于硒酸盐对土壤颗粒的吸附亲和力低,通常它被认为是对植物最有效的形态^[58]。相反,亚硒酸盐被认为有效性很低,因为它很容易被土壤颗粒吸附而固化^[58, 62]。有

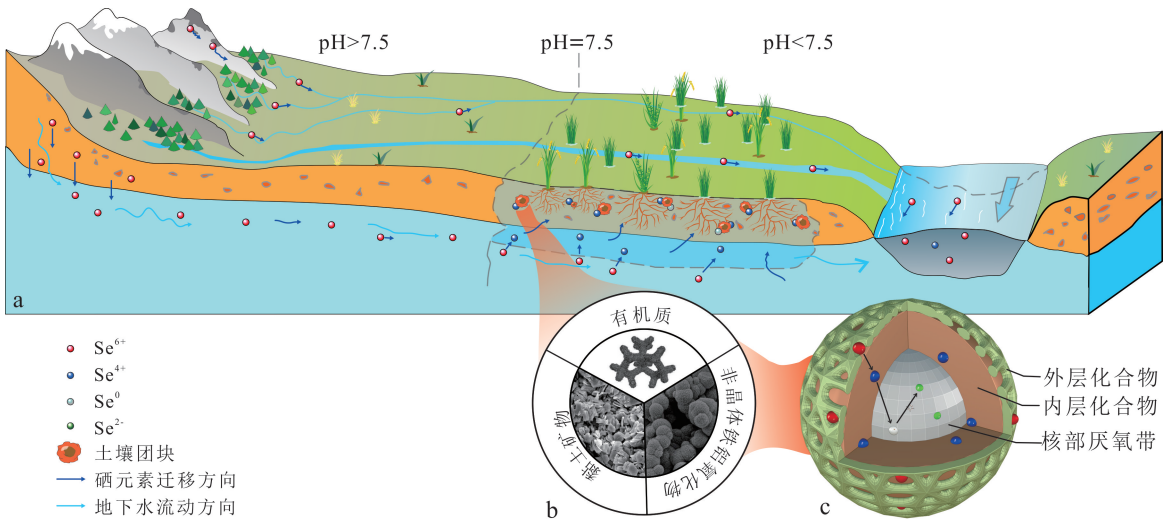


图 1 硒元素迁移路径(a)、土壤团块组成(b)和土壤团块吸附硒元素(c)示意图

Fig.1 Schematic diagram of selenium migration pathway (a), composition of soil clumps (b) and adsorption of selenium by soil clumps (c)

机硒化合物可以被植物主动吸收和进一步运输^[61]。Kikkert 等^[63]针对小麦的实验表明,小麦颗粒对有机硒化合物的吸收效率比硝酸盐高 100 倍。作物吸收的无机和有机硒可以进入到各种硒蛋白中,或者进一步转化到其他有机化合物中。在植物和土壤中发现了各种硒代谢中间体,如硒代半胱氨酸(selenocystathione)、谷氨酰-甲基硒代半胱氨酸(glutamyl-methylselenocysteine)和各种硒蛋白^[64]。共价有机硒正是这种被动植物和微生物吸收并融合为自身一部分的硒的有机化合物,这也是狭义范畴有机硒的定义。除了有机体自身包含的有机硒化合物,高分子有机硒化合物主要源于植物和微生物的降解过程^[65],而小分子有机硒化合物主要来源于排泄和渗出过程^[66]。

挥发作用(蛋白硒甲基化成挥发性硒化合物)是将硒从整个土壤-植物系统中去除的唯一过程。土壤和植物体内的一些硒蛋氨酸(SeMet/Se-Methionine)和甲基硒代半胱氨酸(SeMeCys/Se-cysteine)可以通过植物的和微生物作用转化为挥发性的二甲基硒化物(dimethyl selenide)或二甲基二硒化物(Dimethyl diselenide)^[67]。王子健^[68]估算硒的相对年挥发量占土壤总硒量的 0.024%。Yu 等^[41]计算的四川绵阳地区硒的挥发密度为 10.5 $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ 。

图 2 概括了硒进入和离开土壤的主要途径,并示意了硒在土壤三相(液相、固相和生物相)之间迁移的 3 种机制。在山地或基岩地区,物理和化学风化形成初始的土壤组分,通常这个阶段土壤中的硒

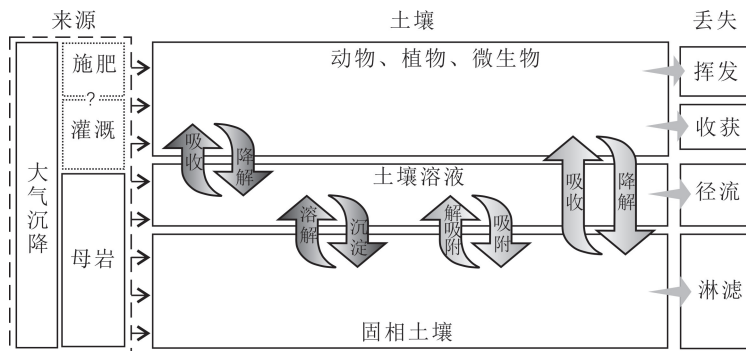


图 2 土壤中的硒循环

Fig.2 Selenium cycle in soil

活动被溶解—沉淀机制主导,如果此阶段的水动力作用强劲,强烈的水循环会引起土壤中硒随地表径流和地下水淋滤丢失。随生物或人类耕作影响的增强,土壤开始富集黏土矿物、非晶体铁/铝氧化物(或氢氧化物)和各类有机物等具有强吸附能力的物质,这时土壤中硒的迁移机制被吸附作用主导。如果水动力条件强劲,硒则向土壤深部和水体中迁移而发生丢失,不过,更普遍的现象可能是灌溉水、地下水或其他来源的硒被土壤固相部分所吸附而固定,土壤成为硒的储库。这时,由于动植物和微生物活动的加强,吸收、降解和挥发作用引起的硒的迁移变得不可忽视,而作物收获和挥发成为土壤中硒丢失的 2 种途径。

3 影响土壤硒迁移和分布的因素

土壤中硒分布很大程度上取决于地质背景。但随着土壤形成的进程,母岩对硒浓度的影响逐渐减小,而物理化学条件的影响不断增强。在区域尺度(如大洲、国家和省)上土壤中硒的分布受地质背景、气候条件和地形条件的影响^[17, 69-71]。例如,除东北地区的低硒带可能是地质背景引起的外,自华北—云贵高原之间西南走向的低硒带同太行山—秦岭—大巴山—横断山脉的空间展布极为吻合,这可能是较高海拔、较大坡度引起高强度硒淋滤作用^[69],以及位于亚洲大陆冬季和夏季季风作用带的末端,不能得到充分的大气硒补充所导致^[72]。局部尺度(如县、乡和农田)上,地质背景、气候和地形条件趋于一致,土壤中硒的差异可能主要受农业耕作差异的控制。例如,中国东北地区的耕作农田通常具有更高的硒背景值^[73],新疆阿克苏绿洲型农业区的耕作差异引起了向耕作核心区的硒富集趋势^[74]。

土壤组成、理化条件、气候条件、地形条件和农业活动等通过改变硒的形态,进而改变其溶解性、吸附性和生物特性,并最终决定了硒的迁移和空间分布。其中,土壤组成和理化条件是影响土壤硒分布和迁移的直接因素,气候、地形和农业活动等通过改变土壤构成和理化条件控制着土壤中硒的重分布,为间接因素。

3.1 直接因素

3.1.1 土壤组成

土壤的固相部分包括矿物质、有机质和土壤生物。土壤中的淤泥和砂砾部分是母岩物理风化的产

物,通常认为这类原生矿物同硒的吸附作用是无关的。次生矿物如黏土矿物和非晶体的铝/铁氧化物(或氢氧化物)是原生矿物分解和蚀变的产物。其中,黏土矿物特别是高岭土的配位八面体晶面和晶棱通常呈正电荷吸引作为 OH^- 替代物的 HSeO_3^- ,是土壤硒的吸附剂之一。前人^[52, 75-78]多个研究表明了随土壤黏土矿物的增加,硒质量分数也随之增加的规律。放射性同位素示踪实验显示 80%~100% 添加的 ^{75}Se 示踪剂被非晶体的铝/铁氧化物(氢氧化物)所吸附^[70]。这种非晶体铁/铝氧化物(或氢氧化物)是日本和新西兰耕作土壤的主要吸附剂。各种有机物通过络合过程吸附硒,有机生物通过食物链吸收硒,各类有机质是土壤中重要的富硒载体^[79]。

土壤的可溶盐类如石膏、方解石和芒硝等对硒的溶解和沉淀等也都至关重要。例如,硒的溶解度受钙/钠-硒酸盐/硫酸盐共同沉淀的溶解度所约束,而石膏(CaSO_4)溶解度似乎控制着湿地土壤中的盐浓度。方解石(CaCO_3)饱和和沉淀过程具有去除亚硒酸盐和硒酸盐的效应^[80],这被区域地球化学调查中硒含量同方解石含量的负相关关系所证实^[74]。

3.1.2 理化条件

酸碱度(pH)和氧化还原电位(Eh)是影响硒的溶解/沉淀和吸附/解吸附的关键因素。土壤颗粒表面的负电荷随着 pH 值的升高而增加,因此,碱性条件会引起硒阴离子的静电排斥和吸附减少^[81-82]。在印度,Dhillon 等^[83]发现酸性土壤对硒的吸附量大于碱性土壤。土壤 Eh 的波动正常介于 -300~900 mV 之间。有氧土壤($\text{Eh} > 400$ mV)中,硒呈氧阴离子的硒酸盐和亚硒酸盐,特别是在碱性且氧化环境时,它呈易溶且生物有效硒的硒酸盐形式^[43];在中度还原土壤(Eh 为 100~400 mV)中,亚硒酸盐与铁/铝的氧化物形成稳定的配合物,并被吸附到土壤和沉积物颗粒表面,变得较难移动^[43];在还原土壤(Eh 介于 -100~100 mV 之间)中,硒倾向于形成难溶的元素硒和金属硒化物(Se^{2-}),生物群无法利用这些硒^[84],美国 Kesterson 水库和中国鱼塘坝农田的干沉积物中都发现了这类晶体形态的元素硒^[48];在高还原土壤(Eh 介于 -300~-100 mV 之间)中,例如土壤结核、微生物群落和生物体内部,硒形成金属硒化物(CuSe , FeSe_2 等)、硒化氢气体(H_2Se)或蛋白质硒(硒甲基酸或硒半胱氨酸)^[85]。

3.2 间接因素

3.2.1 气候条件

干旱—半干旱地区通常为通风良好的矿物土壤, pH 呈碱性, 硒呈易溶解的硒酸盐形式, 它不易被吸附, 因此很容易被植物吸收^[86-87]。不过, 这种环境中的硒也容易淋滤丢失。在雨水适量的温带—亚热带区域, 矿物土壤通常为氧化和中度还原环境, pH 呈酸性到中性, 亚硒酸盐是主要的硒种类, 在这种环境下, 硒倾向于被土壤吸附, 并使生物有效性降低^[88]; 在雨量充沛的热带地区, 土壤属于富有机质还原性环境, 硒酸盐还原为低有效态的亚硒酸盐、元素硒和氧化硒^[88-89], 这些形式的硒被牢固地吸附在非晶体铁/铝氧化物(或氢氧化物)、黏土矿物和有机物中, 因此对植物来说是不易吸收的。除此之外, 由于位于亚洲冬季季风和夏季季风活动的末端, 中国东北黑龙江—西南云贵高原一线的地区不能获得足够的沉降硒补充, 这样的气候和地理条件被认为是中国低硒带的潜在原因^[72]。

3.2.2 地形条件

地形起伏通过引起土壤矿物质、水分和能量的重分布而影响土壤中硒的分布。海拔和坡度常被用来描述地形起伏。Xu 等^[90]报道土壤硒质量分数在海拔 200~500 m 范围较高, 在海拔 < 200 m 范围较低。大坡度导致的强水动力条件会溶解更多的吸附剂并引起吸附的硒进入溶液相, 并引发强烈的硒淋滤^[91]。四川省壤塘县属于地势差异较大的区域, 这里的水土流失严重, 土壤硒含量很低, 同时该区也是典型的克山病区^[92]。张家口克山病带与北东—南西向分水岭(沽源—赤城—线)的吻合性也是地形控制硒分布的实例。中国自东北黑龙江—西南云贵高原的低硒带从空间上与地势第二、三阶梯过渡区的空间一致性暗示地形条件是影响区域尺度上硒分布的关键因素。反之, 地势平缓地区土壤中的硒含量相对富集^[93-94]。

3.2.3 农业活动

农业活动会引起复杂的硒元素重分布。农业耕作通过系统改变土壤剖面中金属氧化物、黏土和有机物等吸附剂的垂向分布模式, 进而引起土壤硒向顶部富集, 或者向深部富集^[74]。从平面分布上看, 稻田土中的有机硒含量要显著高于未耕作土和山地土^[95]。Lei 等^[74]研究表明, 向着耕作中心区, 土壤中黏土和有机质含量逐步升高, pH 值逐步降低, 并伴随着硒的快速富集。其他农业活动如富硒水灌溉

和施硒肥引起的硒的重分布现象具有局部性和偶然性特点, 不在本文的讨论范围。

4 土壤中硒的管理策略

在区域尺度(大洲、国家和省)上, 除地质背景外, 气候条件、地形条件和农业活动是富硒土地勘查和评价的重要因素。在局部尺度(县、乡和农田)上, 通过改变土壤构成和理化条件可以快速、有效地调整土壤中硒的浓度和有效性, 这也是富硒土壤和富硒产业开发的重要工作。

4.1 生物强化和修复

生物强化和修复是利用动植物转化作用调节土壤中硒浓度和有效性的生态富硒手段。应用有机肥和/或作物残留回归土壤是生物强化的主要方式, 也是为土壤提供营养和有机质的方法的传统方法。Dhillon 等^[96]发现, 随着在芸苔属作物系统中添加富硒落叶, 土壤中硒的蓄积量在两年时间内从 51.1 mg/m² 上升到 99.9 mg/m²。因此, 富硒植物残留可以被用作提高缺硒地区土壤硒水平的肥料, 并且引入的富硒植物残留也被认为是具有高度的生物活性^[95]。在实践中, 这种方法可以提高土壤结构和属性等土壤农艺条件。在富硒作物生产过程中, 植物副产品(例如农作物秸秆)在去除可食用部分后的焚烧或不当处置可能会增加环境风险。Parker 等^[97]报告美国加州 *Stanleya pinnata* 的嫩枝中硒质量分数高达 1 130 mg/kg。从中国恩施硒矿排水区发现的一种硒的新型超级蓄积植物 *Cardamine hupingshanensis*(十字花科), 其叶、茎和根中硒质量分数(干质量)分别可达 1 965、1 787 和 4 414 mg/kg^[98]。对于这些自然形成和生物强化形成的超蓄积植物应当有合理的处理方案, 避免因过量的植物凋落引起环境或水体中硒的过量蓄积, 进而引起生态灾害。

与生物强化相对应的是生物修复。由于有机材料具有低的水溶性和高的微生物稳定性, 它们可以固化土壤中的无机污染物, 基于这种有机材料固化机制的生物修复方法已被用来中和土壤中的重金属污染^[99]。通过超级蓄积作物的种植和收割是缓解土壤硒污染的另一有效技术。还有一种生物修复技术是通过超级蓄积体的强挥发或蒸腾作用将元素挥发到空气中, 以降低土壤中硒的含量^[100]。与生物强化类似, 有机材料修复也可以改变土壤的结构、农艺条件和物理化学性质, 进而影响土壤中硒的生物

活性。

4.2 灌溉模式

灌溉模式通过水管理策略改变土壤的理化条件,进而改变土壤的固相吸附作用和动植物转化作用。这是近年来新兴的一种富硒管理策略。土壤含水量会直接影响土壤的通气性、酸碱度和氧化还原状态,进而影响硒的价态和有效性。在干旱环境中,无机硒主要以硒酸盐的形式存在,它很容易通过淋滤而损失。在灌溉充分的矿物土壤中,亚硒酸盐是主要的硒种类^[101],它牢固地吸附在各种吸附剂上,并大量保留在土壤中。降雨和灌溉是影响土壤水环境的主要形式,后者也是控制土壤硒分布的一种策略。充裕的水通过溶解更多的非晶体铁/铝氧化物(或氢氧化物),将更多的硒释放入土壤液相中,引起硒的迁移^[91]。山地土壤中可溶盐和硒的分布可以看作是典型的重力驱动的向下的水动力过程。在灌溉和高蒸发量主导的湿地耕作中,地下水位波动和毛细管迁移是上层土壤硒积累的主要动力^[43]。

一些学者研究了不同灌溉模式对土壤中硒分布和植物吸收的影响。Cao 等^[102]研究认为,中国长江三角洲中部淹水稻田土壤中硒的总含量和生物有效态含量都非常低,这可能是由水稻土的母质特征引起的。Zhou 等^[54]通过洪水漫灌、有氧灌溉和漫水和有氧交替灌溉的方式的实验,证实有氧+漫灌结合的灌溉方式增加了土壤中溶解硒的含量,并且大幅提高了籽实中的硒含量。

4.3 农艺措施

农艺措施通过改变土壤构成和理化条件直接地改变土壤中硒的含量和组成。在土壤中施用硒酸盐或亚硒酸盐可以改变土壤中硒组分的分布模式及其对植物的有效性。施加无机硒肥已被证实是增加农作物中硒积累的成功办法。不过,先前的研究表明,植物可以从无机肥料中吸收最多 10% 的硒^[103],剩余的硒有 3 种可能的去向,一是随径流或地下水的浸出进入地表水和地下水,二是强烈固定于土壤颗粒中,三是通过微生物或植物挥发向大气中释放。总的来看,这些硒会滞留于水循环和土壤—植物系统中,并可能引发潜在的生态灾害。

添加适量的石灰、石膏,以及各类营养盐类,特别是磷酸盐和硫酸盐,可以修正土壤中的酸度和植物养分缺乏^[104]。其中,磷肥和硫肥通过竞争性吸附,可以减少硒的吸附,从而提高其生物有效性。实验室调查中观察到了从方解石沉淀的溶液中去

除 Se^{4+} 和 Se^{6+} 的证据。而石灰性土壤溶液对方解石往往是过饱和的,这是一种倾向于抑制方解石沉淀的动力学约束^[105]。因此,撒石灰可以提高土壤中硒的有效性,这一操作的有效性已被许多学者所支持^[106-107]。

5 结论与展望

5.1 结论

从根本上说,地质背景(母岩)是土壤硒的基本来源,大气沉降可能是外部来源的重要构成,其他来源如火山喷发、人为污染、施硒肥和富硒水灌溉等形成的富硒土地通常显示局部性特征。地表径流、地下水淋滤、作物收割和挥发是土壤中硒丢失的几种途径。

水动力运移作用是硒元素在水动力条件约束下的溶解—沉淀平衡,这是山地或基岩地区硒迁移的主导机制。固相吸附作用是外源硒进入土壤后的主导机制,灌溉水、地下水或其他来源的硒被土壤固相部分所吸附固定,土壤成为硒的储库。动植物吸收、降解和挥发作用将硒从土壤和水圈迁移到生物圈和大气圈。

土壤中硒的迁移和分布受土壤构成、理化条件、气候条件、地形条件和农业活动的综合影响。土壤构成和理化条件是影响硒在土壤中迁移和分布的直接条件,而气候条件、地形条件和农业活动通过改变土壤构成和理化条件间接地影响了硒的迁移趋势和空间分布。在区域尺度(大洲、国家和省)上,除地质条件外,气候条件、地形条件和农业活动是富硒土地勘查和评价的重要因素。在局部尺度(县、乡和农田)上,可以通过改变土壤构成和理化条件快速有效地调整土壤中硒的浓度和有效性。

5.2 未来展望

近些年,由于人们重视富硒农产品的健康意义,在中国和世界范围都形成了富硒产业开发的潮流。富硒产业开发的核心是富硒土壤的管理。基于硒的溶解性、吸附性和生物特性,人们开发了多种土壤硒资源管理方案,例如灌溉模式、生物强化、生物修复和农艺措施等手段,以上策略被证实可以有效地改变土壤构成和理化条件进而提升土壤中硒的含量和动植物的利用效率。总的来看,农业活动增加了土壤中吸附物质的含量,可以吸附和固定地表径流、地下水或其他来源的硒,这通常不可必免地导致耕作土壤更加富集硒。不过建立生态高效富硒产业,还

需建立土壤固相吸附物含量、土壤理化条件和土壤溶液硒浓度的多元联动模型。硒资源管理策略在实践中也要考虑下面的因素:1)土壤富硒管理策略是否会引起相关食物链的毒副作用;2)是否会引起地表水、地下水以及其他环境风险;3)土壤管理方案是否超越了当前土地的承载能力,或引起土地退化风险。

此外,加强硒的种属和生物活性研究可以定量刻画硒在土壤中的迁移和固化机制,目前尚有以下方法和技术需要重视:1)顺序提取方法提取的硒组分与硒种属之间的对应关系;2)硒同位素在地表过程中的分馏和富集规律。这些技术的提升是富硒产业向纵深发展的关键方向。

参考文献(References):

- [1] Bajaj M, Eiche E, Neumann T, et al. Hazardous Concentrations of Selenium in Soil and Groundwater in North-West India[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 189(3): 640 - 646.
- [2] Lemire M, Philibert A, Fillion M, et al. No Evidence of Selenosis from a Selenium-Rich Diet in the Brazilian Amazon[J]. *Environment International*, 2012, 40: 128 - 136.
- [3] Chilimba A D C, Young S D, Black C R, et al. Maize Grain and Soil Surveys Reveal Suboptimal Dietary Selenium Intake is Widespread in Malawi[J]. *Scientific Reports*, 2011, 1: 72 - 72.
- [4] WHO. *Environmental Health Criteria 58: Selenium* [M]. Geneva: WHO Publishing, 1987.
- [5] Huang Y, Wang Q, Gao J, et al. Daily Dietary Selenium Intake in a High Selenium Area of Enshi, China[J]. *Nutrients*, 2013, 5(3): 700 - 710.
- [6] Rayman M P. Selenium and Human Health [J]. *Lancet*, 2012, 379: 1256 - 1268.
- [7] Alaejos M S, Díaz Romero F J, Díaz Romero C. Selenium and Cancer: Some Nutritional Aspects[J]. *Nutrition*, 2000, 16(5): 376 - 383.
- [8] Kubota J, Allaway W H, Carter D L, et al. Selenium in Crops in the United States in Relation to Selenium-Responsive Diseases of Animals [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1967, 15(3): 448 - 453.
- [9] Wang Z J, Gao Y X. Biogeochemical Cycling of Selenium in Chinese Environments [J]. *Applied Geochemistry*, 2001, 16(11): 1345 - 1351.
- [10] Girling C A. Selenium in Agriculture and the Environment [J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 1984, 11(1): 37 - 65.
- [11] 胡秋辉, 朱建春, 潘根兴. 硒的土壤生态环境、生物地球化学与食物链的研究现状[J]. *农村生态环境*, 2000, 16(4): 54 - 57.
- Hu Qiuhui, Zhu Jianchun, Pan Genxing. *Biological Geochemistry and Selenium in Food Chain* [J]. *Rural Eco-Environment*, 2000, 16(4): 54 - 57.
- [12] 谭建安. 中华人民共和国地方病与环境图集[M]. 北京: 科学出版社, 1989.
- Tan Jian'an. *Atlas of Endemic Diseases and Environment of the People's Republic of China* [M]. Beijing: Science Press, 1989.
- [13] Lakin H W. *Selenium in Our Environment in Trace Elements in the Environment* [J]. Washington DC: American Chemical Society, 1973: 96 - 111.
- [14] 夏卫平, 谭建安. 中国一些岩类中硒的比较研究[J]. *环境科学学报*, 1990, 10(2): 125 - 131.
- Xia Weiping, Tan Jian'an. *A Comparative Study of Selenium Content in Chinese Rocks* [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1990, 10(2): 125 - 131.
- [15] Shand C A, Eriksson J, Dahlin A S, et al. Selenium Concentrations in National Inventory Soils from Scotland and Sweden and Their Relationship with Geochemical Factors [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2012, 121: 4 - 14.
- [16] Malisa E P. The Behaviour of Selenium in Geological Processes [J]. *Environmental Geochemistry & Health*, 2001, 23(2): 137 - 158.
- [17] Manojlović M. Selenium in Soil[J]. *Zbornik Matice Srpske Za Prirodne Nauke*, 2003, 104: 23 - 37.
- [18] Joviā V, Miliā S, Popadiā D. *Selenium in Some Metamorphic Rocks in Serbia* [R]. Belgrade, Serbia: Serbian Academy of Sciences and Arts, 1995: 21 - 29.
- [19] Jan A. Chapter 52: Selenium[M]//*Handbook on the Toxicology of Metals*. Pittsburgh: Academic Press, 2015: 1175 - 1208.
- [20] Yudovich Y E, Ketris M. Selenium in Coal: A Review [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2006, 67 (1/2): 112 - 126.
- [21] Parnell J, Brolly C, Spinks S, et al. Selenium Enrichment in Carboniferous Shales, Britain and Ireland: Problem or Opportunity for Shale Gas Extraction? [J]. *Applied Geochemistry*, 2016, 66: 82 - 87.
- [22] Mitchell K, Mason P R, Van Cappellen P, et al. Selenium as Paleo-Oceanographic Proxy: A First

- Assessment[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 89: 302 - 317.
- [23] Ren H L, Yang R D. Distribution and Controlling Factors of Selenium in Weathered Soil in Kaiyang County, Southwest China [J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, 2014, 33(3): 300 - 309.
- [24] Huang S, Hua M, Feng J, et al. Assessment of Selenium Pollution in Agricultural Soils in the Xuzhou District, Northwest Jiangsu, China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2009, 21(4): 481 - 487.
- [25] Zhu J, 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: A754.
- [26] Lyons T W, Berner R A, Anderson R F. Evidence for Large Pre-Industrial Perturbations of the Black Sea Chemocline [J]. *Nature*, 1993, 365: 538 - 540.
- [27] Lyons T W. Upper Holocene Sediments of the Black Sea: Summary of Leg 4 Box Cores (1988 Black Sea Oceanographic Expedition) [M]. Netherlands: Springer, 1991: 401 - 441.
- [28] Dinh Q T, Cui Z, Huang J, et al. Selenium Distribution in the Chinese Environment and Its Relationship with Human Health: A Review [J]. *Environment International*, 2018, 112: 294 - 309.
- [29] Reimann C, Demetriades A, Birke M, et al. Distribution of Elements/Parameters in Agricultural and Grazing Land Soil of Europe: Chapter 11 [M]. Stuttgart: E Schweizerbart'sche, 2014: 101 - 472.
- [30] Smith D B, Cannon W F, Woodruff L G, et al. Geochemical and Mineralogical Data for Soils of the Conterminous United States [R]. Denver: U S Geological Survey, 2013: 19.
- [31] Di Tullio P, Pannier F, Thiry Y, et al. Field Study of Time-Dependent Selenium Partitioning in Soils Using Isotopically Enriched Stable Selenite Tracer [J]. *Sci Total Environ*, 2016, 562: 280 - 288.
- [32] Matos R P, Lima V M P, Windmüller C C, et al. Correlation Between the Natural Levels of Selenium and Soil Physicochemical Characteristics from the Jequitinhonha Valley (MG), Brazil [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2017, 172: 195 - 202.
- [33] De Temmerman L O, Hoenig M, Scokart P O. Determination of "Normal" Levels and Upper Limit Values of Trace Elements in Soils [J]. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, 1984, 147(6): 687 - 694.
- [34] Fordyce F M, Breerton N, Hughes J, et al. An Initial Study to Assess the Use of Geological Parent Materials to Predict the Se Concentration in Overlying Soils and in Five Staple Foodstuffs Produced on Them in Scotland [J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 408: 5295 - 5305.
- [35] Kabata-Pendias A. Trace Elements in Soils and Plants: Elements Group 16 [M]. 3rd Ed. Boca Raton: CRC Press, 2001: 254 - 283.
- [36] 王学求, 柳青青, 刘汉粮, 等. 关键元素与生命健康: 中国耕地缺硒吗? [J]. *地学前缘*, 2021, 28(3): 412 - 423.
- Wang Xueqiu, Liu Qingqing, Liu Hanliang, et al. Key Elements and Human Health: Is China's Arable Land Selenium-Deficient? [J]. *Earth Science Frontiers*, 2021, 28(3): 412 - 423.
- [37] 奚小环, 侯青叶, 杨忠芳, 等. 基于大数据的中国土壤背景值与基准值及其变化特征研究: 写在《中国土壤地球化学参数》出版之际 [J]. *物探与化探*, 2021, 45(5): 1095 - 1108.
- Xi Xiaohuan, Hou Qingye, Yang Zhongfang, et al. Big Data Based Studies of the Variation Features of Chinese Soil's Background Value Versus Reference Value: A Paper Written on the Occasion of Soil Geochemical Parameters of China's Publication [J]. *Geophysical & Geochemical Exploration*, 2021, 45(5): 1095 - 1108.
- [38] Yuan L X, Yin X B, Zhu Y Y, et al. Selenium in Plants and Soils, and Selenosis in Enshi, China: Implications for Selenium Biofortification [M]. Springer Netherlands: Dordrecht, 2012: 7 - 31.
- [39] Tian H, Ma Z, Chen X, et al. Geochemical Characteristics of Selenium and Its Correlation to Other Elements and Minerals in Selenium-Enriched Rocks in Ziyang County, Shaanxi Province, China [J]. *Journal of Earth Science*, 2016, 27(5): 763 - 776.
- [40] Horvat M, Nolde N, Fajon V, et al. Total Mercury, Methylmercury and Selenium in Mercury Polluted Areas in the Province Guizhou, China [J]. *Sci Total Environ*, 2003, 304(1/2/3): 231 - 256.
- [41] Yu T, Yang Z, Lü Y, et al. The Origin and Geochemical Cycle of Soil Selenium in a Se-Rich Area of China [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2014, 139: 97 - 108.
- [42] Long J, Luo K L. Trace Element Distribution and Enrichment Patterns of Ediacaran-early Cambrian, Ziyang Selenosis Area, Central China: Constraints

- for the Origin of Selenium[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2017, 172:211 - 230.
- [43] Jones C, Grossl P, Amacher M, et al. Selenium and Salt Mobilization in Wetland and Arid Upland Soils of Pariette Draw, Utah (USA)[J]. *Geoderma*, 2017, 305: 363 - 373.
- [44] Davies B, Houghton N. The Selenium Content of Welsh Soils with Special Reference to Bedrock and Contamination from Sulphide Ores [J]. *Environ Geochem Health*, 1983, 5: 67 - 70.
- [45] Sun G X, Meharg A, Li G, et al. Distribution of Soil Selenium in China is Potentially Controlled by Deposition and Volatilization? [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 20953.
- [46] 魏然, 杨忠芳, 侯青叶, 等. 江西省鄱阳湖流域农田生态系统土壤 Se 元素含量变化研究 [J]. *地学前沿*, 2012, 19(1): 277 - 284.
- Wei Ran, Yang Zhongfang, Hou Qingye, et al. The Changes of Selenium Element Content in Soils of the Agroecosystem in Poyang Lake Basin, Jiangxi Province [J]. *Earth Science Frontiers*, 2012, 19(1): 277 - 284.
- [47] Herring J R. Selenium Geochemistry: A Conspectus, Proc 1990 Land Reclamation Symposium on Selenium in Arid and Semiarid Environments, Western United States[R]. Denver: U S Geological Survey, 1991.
- [48] Zhu J M, Wang N, Li S H, et al. Distribution and Transport of Selenium in Yutangba, China: Impact of Human Activities [J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 2008, 39(2): 252 - 261.
- [49] Hardie L A, Eugster H P. The Evolution of Closed-Basin Brines[J]. *Mineralogical Society of America*, 1970, 3: 253 - 273.
- [50] Putnis C V, Renard F O, King H E, et al. Sequestration of Selenium on Calcite Surfaces Revealed by Nanoscale Imaging[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47 (23): 13469 - 13476.
- [51] Souza Junior I G, Costa A C S, Sambatti J A, et al. Contribution of Clay Fraction Minerals of Subtropical Soils to the Specific Surface Area and Cation Exchange Capacity[J]. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 2007, 31(6): 1355 - 1365.
- [52] Goldberg S. Modeling Selenate Adsorption Behavior on Oxides, Clay Minerals, and Soils Using the Triple Layer Model [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2013, 77: 64.
- [53] Peak D. Adsorption Mechanisms of Selenium Oxyanions at the Aluminum Oxide/Water Interface [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 303(2): 337 - 345.
- [54] Zhou X, Li Y, Lai F. Effects of Different Water Management on Adsorption and Accumulation of Selenium in Rice [J]. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 2018, 25(6): 1178 - 1182.
- [55] Su C M, Suarez D. Selenate and Selenite Sorption on Iron Oxides: An Infrared and Electrophoretic Study [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2000, 64: 101 - 111.
- [56] 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, 479/480: 93 - 101.
- [57] Singh M, Singh N, Relan P S. Adsorption and Desorption of Selenite and Selenate Selenium on Different Soils[J]. *Soil Science*, 1981, 132(2): 134 - 141.
- [58] Balistrieri L S, Chao T T. Selenium Adsorption by Goethite[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1987, 51(5): 1145 - 1151.
- [59] Stroud J L, McGrath S P, Zhao F J. Selenium Speciation in Soil Extracts Using LC - ICP - MS[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2012, 92(2): 222 - 236.
- [60] Zhou X B, Shi W M, Zhang L H. Iron Plaque Outside Roots Affects Selenite Uptake by Rice Seedlings (*Oryza Sativa L*) Grown in Solution Culture [J]. *Plant and Soil*, 2007, 290(1): 17 - 28.
- [61] Sors T G, Ellis D R, Salt D E. Selenium Uptake, Translocation, Assimilation and Metabolic Fate in Plants[J]. *Photosynthesis Research*, 2005, 86(3): 373 - 389.
- [62] Hayes K F, Roe A L, Brown G E, et al. In Situ X - Ray Absorption Study of Surface Complexes: Selenium Oxyanions on α - FeOOH [J]. *Science*, 1987, 238: 783 - 786.
- [63] Kikkert J, Berkelaar E. Plant Uptake and Translocation of Inorganic and Organic Forms of Selenium [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2013, 65(3): 458 - 465.
- [64] Pickering I J, Prince R C, Salt D E, et al. Quantitative, Chemically Specific Imaging of Selenium Transformation in Plants[J]. *Proceedings of*

- the National Academy of Sciences, 2000, 97(20): 10717 - 10722.
- [65] Dinh Q T, Li Z, Tran T A T, et al. Role of Organic Acids on the Bioavailability of Selenium in Soil: A Review[J]. *Chemosphere*, 2017, 184: 618 - 635.
- [66] Mimmo T, Ghizzi M, Marzadori C, et al. Organic Acid Extraction from Rhizosphere Soil: Effect of Field-Moist, Dried and Frozen Samples[J]. *Plant and Soil*, 2008, 312(1): 175 - 184.
- [67] 沈燕春, 周俊. 土壤硒的赋存状态与迁移转化[J]. *安徽地质*, 2011, 21(3): 186 - 191.
Shen Yanchun, Zhou Jun. Occurrence, Migration and Transformation of Selenium in Soil[J]. *Geology of Anhui*, 2011, 21(3): 186 - 191.
- [68] 王子健. 中国低硒带生态环境中硒的环境行为研究进展[J]. *环境化学*, 1993, 12(3): 237 - 243.
Wang Zijian. Some Biogeochemical Aspects of Selenium in Chinese Low-Selenium Belt [J]. *Environmental Chemistry*, 1993, 12(3): 237 - 243.
- [69] Liu Y, Tian X, Liu R, et al. Key Driving Factors of Selenium-Enriched Soil in the Low-Se Geological Belt: A Case Study in Red Beds of Sichuan Basin, China[J]. *Catena*, 2021, 196: 104926.
- [70] Nakamaru Y, Tagami K, Uchida S. Distribution Coefficient of Selenium in Japanese Agricultural Soils [J]. *Chemosphere*, 2005, 58: 1347 - 54.
- [71] 郑达贤, 李日邦, 王五一. 初论世界低硒带[J]. *环境科学学报*, 1982, 2(3): 241 - 250.
Zheng Daxian, Li Ribang, Wang Wuyi. A Preliminary Exposition on Low-Selenium Zone in the World [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1982, 2(3): 241 - 250.
- [72] Blazina T, Sun Y, Voegelin A, et al. Terrestrial Selenium Distribution in China is Potentially Linked to Monsoonal Climate[J]. *Nature Communications*, 2014, 5(1): 1 - 7.
- [73] 戴慧敏, 宫传东, 董北, 等. 东北平原土壤硒分布特征及影响因素[J]. *土壤学报*, 2015, 52(6): 153 - 161.
Dai Huimin, Gong Chuandong, Dong Bei, et al. Distribution of Soil Selenium in the Northeast China Plain and Its Influencing Factors [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2015, 52(6): 153 - 161.
- [74] Lei W S, Cicchella D, Liu T, et al. Origin, Distribution and Enrichment of Selenium in Oasis Farmland of Aksu, Xinjiang, China[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2021, 223: 106723.
- [75] Statwick J, Sher A. Selenium in Soils of Western Colorado[J]. *Journal of Arid Environments*, 2017, 137: 1 - 6.
- [76] 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(1): 64 - 71.
- [77] Lessa J H, Araujo A M, Silva G N, et al. Adsorption-Desorption Reactions of Selenium (VI) in Tropical Cultivated and Uncultivated Soils Under Cerrado Biome[J]. *Chemosphere*, 2016, 164: 271 - 277.
- [78] De Temmerman L, Waegeneers N, Thiry C, et al. Selenium Content of Belgian Cultivated Soils and Its Uptake by Field Crops and Vegetables[J]. *Sci Total Environ*, 2014, 468/469: 77 - 82.
- [79] Fernández-Martínez A, Charlet L. Selenium Environmental Cycling and Bioavailability: A Structural Chemist Point of View [J]. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2009, 8(1): 81 - 110.
- [80] Tokunaga T K, Lipton D S, Benson S M, et al. Soil Selenium Fractionation, Depth Profiles and Time Trends in a Vegetated Site at Kesterson Reservoir[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1991, 57(1): 31 - 41.
- [81] Goh K H, Lim T T. Geochemistry of Inorganic Arsenic and Selenium in a Tropical Soil: Effect of Reaction Time, pH, and Competitive Anions on Arsenic and Selenium Adsorption[J]. *Chemosphere*, 2004, 55(6): 849 - 859.
- [82] 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.
Sun Zhao, Hou Qingye, Yang Zhongfang, et al. 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*, 2010, 37(6): 1760 - 1768.
- [83] Dhillon K S, Dhillon S K. Adsorption-Desorption Reactions of Selenium in Some Soils of India [J]. *Geoderma*, 1999, 93(1): 19 - 31.
- [84] Winkel L H E, Johnson C A, Lenz M, et al. Environmental Selenium Research: From Microscopic Processes to Global Understanding [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(2): 571 - 579.

- [85] Presser T S. The Kesterson Effect[J]. *Environmental Management*, 1994, 18(3): 437 - 454.
- [86] Cary E E, Wiczorek G A, Allaway W H. Reactions of Selenite-Selenium Added to Soils that Produce Low-Selenium Forages [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1967, 31(1): 21 - 26.
- [87] 姬丙艳, 张亚峰, 马瑛, 等. 青海东部富 Se 土壤及 Se 赋存形态特征 [J]. *西北地质*, 2012, 45(1): 302 - 306.
Ji Bingyan, Zhang Yafeng, Ma Ying, et al. The Feature of Selenium-Rich Soil and Its Combined Form in Eastern Qinghai [J]. *Northwestern Geology*, 2012, 45(1): 302 - 306.
- [88] Masscheleyn P H, Patrick W H. Biogeochemical Processes Affecting Selenium Cycling in Wetlands[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1993, 12: 2235 - 2243.
- [89] Geering H R, Cary E E, Jones L H P, et al. Solubility and Redox Criteria for the Possible Forms of Selenium in Soils [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1968, 32(1): 35 - 40.
- [90] Xu Y F, Li Y H, Li H R, et al. Effects of Topography and Soil Properties on Soil Selenium Distribution and Bioavailability (Phosphate Extraction): A Case Study in Yongjia County, China [J]. *Sci Total Environ*, 2018, 633: 240 - 248.
- [91] Balistrieri L S, Chao T T. Adsorption of Selenium by Amorphous Iron Oxyhydroxide and Manganese Dioxide [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54(3): 739 - 751.
- [92] Wang J, Li H R, Yang L S, et al. Distribution and Translocation of Selenium from Soil to Highland Barley in the Tibetan Plateau Kashin-Beck Disease Area[J]. *Environ Geochem Health*, 2017, 39(1): 221 - 229.
- [93] Zhu J M, Wang N, Li S H, et al. Distribution and Transport of Selenium in Yutangba, China: Impact of Human Activities [J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 392(2): 252 - 261.
- [94] 张光弟, 葛晓立, 张绮玲, 等. 湖北恩施地区硒地质地球化学环境背景[J]. *地球学报*, 1998, 19(1): 59 - 67.
Zhang Guangdi, Ge Xiaoli, Zhang Qiling, et al. Selenium Geological and Geochemical Environmental Background in Enshi, Hubei [J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 1998, 19(1): 59 - 67.
- [95] Qin H B, Zhu J M, Lin Z Q, et al. Selenium Speciation in Seleniferous Agricultural Soils Under Different Cropping Systems Using Sequential Extraction and X - Ray Absorption Spectroscopy[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 225: 361 - 369.
- [96] Dhillon S K, Dhillon K S. Phytoremediation of Selenium-Contaminated Soils: The Efficiency of Different Cropping Systems [J]. *Soil Use and Management*, 2009, 25(4): 441 - 453.
- [97] Parker D R, Feist L J, Varvel T W, et al. Selenium Phytoremediation Potential of *Stanleya Pinnata* [J]. *Plant and Soil*, 2003, 249(1): 157 - 165.
- [98] Yuan L, Zhu Y, Lin Z Q, et al. A Novel Selenocystine-Accumulating Plant in Selenium-Mine Drainage Area in Enshi, China[J]. *PloSOne*, 2013, 8(6): e65615.
- [99] Madejón E, De Mora A P, Felipe E, et al. Soil Amendments Reduce Trace Element Solubility in a Contaminated Soil and Allow Regrowth of Natural Vegetation[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 139(1): 40 - 52.
- [100] Dhillon K S, Bañuelos G S. Overview and Prospects of Selenium Phytoremediation Approaches, in *Selenium in Plants* [M]. Netherlands: Springer, 2017: 277 - 321.
- [101] Li H F, McGrath S P, Zhao F J. Selenium Uptake, Translocation and Speciation in Wheat Supplied with Selenate or Selenite[J]. *New Phytologist*, 2008, 178(1): 92 - 102.
- [102] Cao Z H, Wang X C, Yao D H, et al. Selenium Geochemistry of Paddy Soils in Yangtze River Delta [J]. *Environment International*, 2001, 26(5/6): 335 - 339.
- [103] Wang D, Dinh Q T, Thu T T A, et al. Effect of Selenium-Enriched Organic Material Amendment on Selenium Fraction Transformation and Bioavailability in Soil[J]. *Chemosphere*, 2018, 199: 417 - 426.
- [104] 冯爱平, 康鹏宇, 刘传朋, 等. 山东沂南土壤-植物系统中硒生物有效性评价[J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 2023, 53(4): 1216 - 1227.
Feng Aiping, Kang Pengyu, Liu Chuanpeng, et al. Evaluation of Selenium Bioavailability in the Soil-Plant System of Yinan, Shandong Province [J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 2023, 53(4): 1216 - 1227.
- [105] Amrhein C, Zahow M, Suarez D. Calcite Supersaturation in Soil Suspensions[J]. *Soil Science*,

- 1993, 156(3): 163-170.
- [106] 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.
- [107] 秦海波, 朱建明, 李社红, 等. 环境中硒形态分析方法的研究进展[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2008, 27(2): 180-187.
- Qin Haibo, Zhu Jianming, Li Shehong, et al. Advances in the Speciation Analysis of Selenium in the Environment [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2008, 27(2): 180-187.