

doi: 10.12029/gc20160527

廖启林, 任静华, 许伟伟, 等. 江苏宜溧富硒稻米产区地质地球化学背景[J]. 中国地质, 2016, 43(5): 1791–1802.

Liao Qilin, Ren Jinghua, Xu Weiwei, et al. Geological and geochemical background of Se-rich rice production in Yili area, Jiangsu Province[J]. Geology in China, 2016, 43(5): 1791–1802(in Chinese with English abstract).

江苏宜溧富硒稻米产区地质地球化学背景

廖启林 任静华 许伟伟 崔晓丹 金 洋 李文博 范 健 朱伯万

(江苏省地质调查研究院, 江苏南京 210018)

摘要:江苏宜溧地区分布有 400 km² 多的富硒土壤, 并产出天然富硒稻米。通过系统分析研究宜溧富硒稻米产地的稻米、土壤、岩石、水样的 Se 等元素地球化学数据, 探讨了控制宜溧地区富硒稻米产出的主要地质环境及地球化学背景因素, 总结了 Se 等元素在米-土-岩之间的分布迁移特征。结果显示: (1) 宜溧地区产出的富硒稻米主要受富硒耕地控制, 稻米 Se 与耕地土壤 Se、Corg. 之间存在显著正相关性, 米 Se 与土 Se 的相关系数 $R=0.81$, 土壤 $Se \geq 0.5$ mg/kg 的耕地中富硒稻米检出率为 100%; (2) 二叠系煤系地层中的杂色泥质粉砂岩、页岩是主要富硒原岩, 其平均 Se 含量达到 17.22 mg/kg, 比当地土壤中 Se 高出 5 倍以上。富硒原岩沉积厚度越大, 其上覆土壤的 Se 含量越高; (3) 上述富硒岩层中夹杂一层几到几十厘米厚的铁锰结核透镜状沉积物, 富集 Fe、Mn、Cd、S、P 等, 其风化形成土壤可能富集 Cd, 但富硒稻米中未检测到 Cd 超标; (4) 耕地土壤中有效 Se 小于 0.02 mg/kg, 有效 Se 占土壤 Se 的比例为 0.16%~2%。富硒耕地土壤总体偏酸性, 其 pH 一般介于 4.6~6.5, 富硒原岩更偏酸性, 其 pH 一般介于 4.2~5.5; (5) Se 从源头向耕地迁移也是一个不断均匀化的过程, 地势、气候条件、断层等对富硒耕地的分布有影响, 山间盆地、沟谷、山前平原是形成天然富硒耕地的主要场所, 特定断层可成为天然富硒耕地的边界。

关键词:富硒稻米; 地质背景; 地球化学; 宜溧地区; 江苏

中图分类号: P632; P596

文献标志码: A

文章编号: 1000-3657(2016)05-1791-12

Geological and geochemical background of Se-rich rice production in Yili area, Jiangsu Province

LIAO Qi-lin, REN JING-hua, XU Wei-wei, CUI Xiao-dan, JIN Yang,
LI Wen-bo, FAN Jian, ZHU Bai-wan

(Geological Survey of Jiangsu Province, Nanjing 210018, Jiangsu, China)

Abstract: There exist abundant Se-rich soil resources over 400 km² in the Yili area, Jiangsu Province, and a part of natural Se-rich rice has been produced in this area. By systematically studying and analyzing newly-obtained elemental geochemical data from the typical samples about rice seeds, soil, rock and soil solution related to Se-rich rice origin, this paper discusses the main controlling

收稿日期: 2016-07-15; 修订日期: 2016-09-12

基金项目: 江苏省科技支撑计划——社会发展类 BE2013720 课题与江苏省地质勘查基金项目“太湖周边优质农业地质资源调查及开发应用示范”共同资助。

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

factors and geological environment or geochemical background for producing the natural Se-rich rice in the Yili area, and summarizes distribution and migration characteristics of some trace elements such as Se within rice as well as soil and rock. Some conclusions have been reached: (1) Se concentration in rice is significantly correlated to Se and TOC in soil, with the correlation coefficient (R) being 0.81. Detection rate of Se-rich rice is 100% when Se concentration is more than 0.5 mg/kg in soil; (2) Permian coal-bearing strata seem to be main primitive sources to form Se-rich soil, and the variegated argillaceous siltstone and shale within the strata are important Se-rich rocks, and the average Se concentration is 17.22 mg/kg in these rocks, which is more than 5 times higher than the average Se concentration in the local soil; and there are some obvious positive correlation between rock thickness and Se concentration in its overlying soil: where the sedimentary thickness of the Se-rich rock increases, the Se concentration is higher in the overlying soil layer; (3) The above-mentioned Se-rich rock formation includes a layer of iron and manganese nodule sediments lenticular in form, its thickness is about 5–30 cm, and there are abundant Fe, Mn, Cd, S, P and some other elements in the nodule sediments; the weathering and transferring process to form soil may contain a part of Cd, but the Cd that exceeds the value of the standard sample has not been yet detected in those relevant Se-rich rice seeds; (4) the available Se concentration is lower than 0.02 mg/kg in the cultivated soil, and the ratio of the available Se concentration to Se concentration is from 0.16% to 2% or so in the cultivated soil; and the most cultivated soils that enrich selenium are acidic, their pH values are between 4.6 and 6.5; the original Se-rich rocks are more acidic, with their pH values being generally between 4.2 and 5.5; (5) Se migration process is a series of continuous dilutions or homogeneous movements. Se-rich farmland distribution is influenced by the terrain, rainfall, fault belt and some other factors. The natural Se-rich farmland is formed in the small basin in hills, valley and piedmont plain with fault belts becoming the natural boundary of Se-rich farmland.

Key words: Se-rich rice; geological background; geochemistry; Yili area; Jiangsu Province

About the first author: LIAO Qi-lin, 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 Plan Supporting Science and Technology in Jiangsu Province—Social Development Kind Project (BE2013720) and Jiangsu Geological Exploration Foundation Project “High-Quality Agricultural Geological Resources Survey and Development and Application Demonstration around the Taihu Lake”.

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成分,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^[1-4]。与硒相关的地表分布、迁移等也一直是近代环境地球化学的研究热点之一,特别是硒的环境地球化学行为及生态环境中的硒对健康的影响更是前人的研究重点,这方面的报道^[1-7]也相当常见。土壤等地质环境中的硒是通过食物链才进入人体,富硒稻米因为具有更高的营养或生态价值,对于富硒土地资源等开发利用具有特殊意义,故为多个研究领域所关注。目前国内所报道的富硒大米以人工补硒产出的富硒米偏多^[8,9],但此类富硒大米甚少与地质环境发生直接联系,按照物以稀为贵的准则、其价值也难与天然富硒米相提并论。胡秋辉等曾研究发现天然富硒茶的硒利用率高于人工富硒茶^[10],说明天然富硒食品确有优于人工富硒食品之处。天然富硒稻米,就是指水稻在正常生长过程中没经过任何人工补硒措施(如向水稻叶面喷施含硒试剂等)而

生成的达到富硒米标准的稻米(精米),通常是与富硒土壤(或天然富硒耕地)有直接联系,而大片富硒土壤的形成通常都与特殊的地质地球化学背景(或环境)有关。国内目前有专门研究富硒地质环境^[11]的,也有专门研究富硒稻米的^[8,9],但专门研究富硒稻米产出地质环境的尚不太多。

进入21世纪以来,中国地质调查领域大大加强了农业地质环境调查研究的比重,以全国各地竞相开展大规模多目标区域地球化学调查及其后续的土地质量评估等为标志,围绕重金属污染等土地环境质量评价正成为当代地质环境研究、特别是农业地质调查研究的重要内容,地学期刊登载农业地质研究领域的论文也越来越多^[12-21]。江苏是全国率先完成其全部陆域国土1:25万多目标区域地球化学调查的省区,在土地重金属污染防治、天然富硒土地资源开发应用等领域均有一定的探索及其资料积累,笔者先前曾公开发表过相关研究结果^[12,19-22]。最近,本团队又在江苏宜溧地区新发现了天然富硒

稻米,并初步证实这些富硒稻米的产出与特定的地质地球化学背景有关,特将新发现的富硒稻米产地所获取的相关地质地球化学资料整理成文,期望能为各地开发利用有限的富硒土地资源、认识天然富硒稻米的成因及其立地条件等提供部分参考或借鉴。

1 研究区概况

宜溧地区位于太湖西侧的江苏西南部,地处苏、浙、皖三省交界处,受无锡宜兴市和常州溧阳市管辖。南部为低山丘陵,北部属冲积平原。当地气候温润,雨水充沛,地势舒缓,海拔高程最高处611 m,大部分海拔高度约5 m,交通发达,人口密集,生态环境总体优良,是江苏境内不多见的集山-水-林-田-湖为一体的旅游胜地。本区处于下扬子构造活动带的东段,区内地质构造复杂,断裂发育,露出了从晚奥陶世-古新世的一系列地层,总体以晚古生代地层偏多,出露基岩以碎屑岩、碳酸盐岩为主,包括灰岩、砂岩、砂页岩、粉砂质泥岩、泥页岩、火山岩夹层等,其中晚古生代地层中还发育一套煤系地层。局部出露有极少量的燕山中期中酸性侵入岩。区内第四系十分发育,沉积厚度一般150~200 m,可划分为若干个更次级的沉积单元,丘陵地区以坡积物、冲洪积物为主,平原地区以河湖相沉积物为主。本区还是江苏全省土壤类型最丰富的地区,在江苏目前所确定的近20个土壤大类、44个土壤亚类、90多个土属、200多个土种当中,大多数土壤大类或亚类在区内都能见到。不同地段土壤分布种类有一定差异,平原区主要分布的是水稻土,丘陵区主要分布的是黄壤、红壤、黄褐土、粗骨土等,红壤分布较广是当地成土的一大特色。其土地资源分为耕地、建筑用地、林地、养殖区、湖塘等,其人均耕地资源偏低、后备耕地资源不足,对土地集约与节约利用要求较高。当地农耕历史悠久,主产水稻,另外还出产小麦、油菜、茶叶、红薯、板栗、竹笋、药材、水果、花卉苗木等,大多实行一年两熟制,是太湖鱼米之乡的组成部分。通过多目标区域地球化学调查、农业地质环境评价等工作,曾在当地圈定了大片富硒土壤及天然富硒茶叶^[21],在2010年前后发现了区内天然富硒稻米的线索,之后随即开展了系列解剖探究。

采用随机抽样的形式,在富硒稻米产地及其附近一次性采样分析测试稻米-根系土样品180多套、岩石及其风化产物样品100个、水化学(含土壤溶液)样80个、土壤沉积柱样品200多个(100 cm以上深度平均10 cm厚1个样、100 cm以下深度平均20 cm厚1个样),其中有关稻米-根系土调查的采样点分布情况如图1所示。上述样品采集与分析测试严格按照生态地球化学评价相关行业技术标准进行,样品化验委托国土资源部南京矿产资源监督检测中心完成。其中岩石样品pH测定方法采用:样品风干后,先经过鄂式破碎机粗碎至1~30 mm,再经过鄂式破碎机粗碎至<1~20 mm,接着经过对辊破碎机中碎至<1 mm,缩分取出500 g再经盘磨机细碎至0.84 mm(20目),从所磨细至20目的岩粉中称出10 g置于50 mL烧杯中,加蒸馏水25 mL搅拌混匀,静置30 min,用校正过的pH计测定悬液的pH值。测定时将电极插入待测液中,轻轻摇动烧杯以除去电极上的水膜,促使其快速平衡,静置片刻,按下读数开关,待仪器读数稳定后(5 s内变化不超过0.02)时记下pH。土壤、农产品等元素含量分析测试方法与上述岩石pH测试类似,全部由专业人员按照规范流程操作获取实验数据。这些最新地球化学调查数据及实地获取的第一手地质环境资料构成了本文的数据基础。

2 天然富硒稻米产出特征

宜溧地区已经发现多处天然富硒稻米产地,包括宜兴太华、张渚和溧阳戴埠、天目湖等地,主要富硒稻米产地如图1所示。所产稻米的硒含量普遍大于0.04 mg/kg(GB/T 22499-2008规定的富硒米下限),稻米Se最高可达0.3 mg/kg,大部分富硒米样品的Se介于0.04~0.1 mg/kg,且富硒米中Cd、Hg等重金属含量甚少超标。有关稻米硒(Se)分布统计结果列于表1。分析对比本区富硒米及其对应根系土样品的元素含量分布等数据,发现天然富硒米具有以下特点:

(1)稻米中Se与土壤中(根系土)Se呈显著正相关性,其相关系数 $R=0.81$;稻米Se与土壤Corg(有机碳)也呈现正相关性,其相关系数 $R=0.68$ (图2)。除此之外,稻米Se与土壤pH、CEC、Fe、Mn、Zn、速效K之间均不存在显著正相关或负相关性。相比而言,

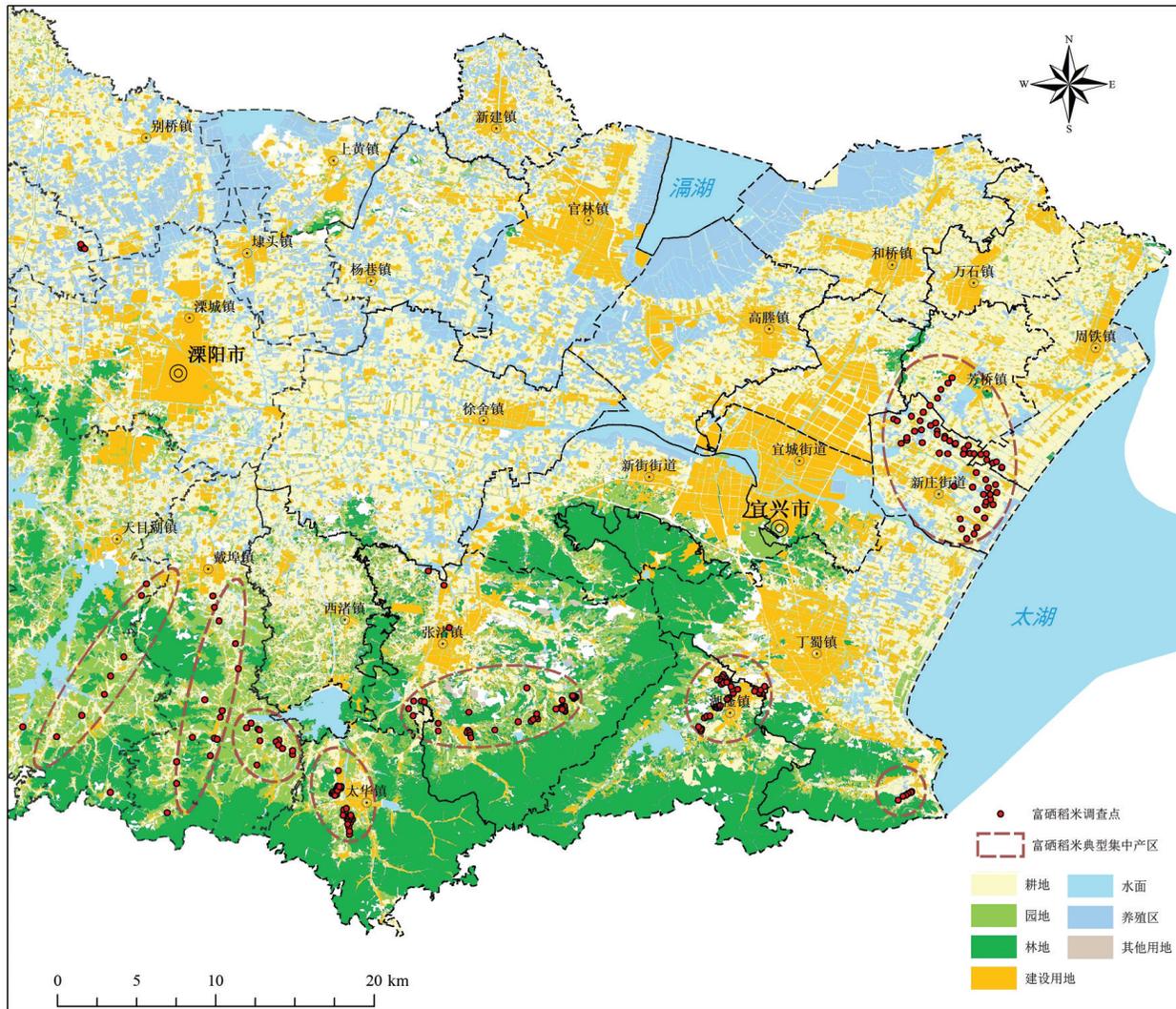


图1 宜溧地区富硒稻米产地土地利用状况

Fig.1 The map of land utilization in the Yili Se-rich rice area

稻米 Se 与土壤 Fe 的相关性要比稻米 Fe 与土壤 Fe 更密切,前者相关系数 $R=0.42$ 、后者 R 仅为 -0.19 。说明土壤 Fe 对稻米 Se 的影响要强于对稻米 Fe 分布的影响,这可能与稻米吸收土壤 Se 更容易受土壤的氧化还原条件控制有一定关系。

(2) 稻米中 As、Cd、Hg、Cu、Pb、Zn、Cr、Ni 等重金属与其根系土的元素含量之间也不存在显著相关性,其相关系数绝对值最大不超过 0.3,稻米 Se 与米中 As、Cd、Hg、Cu、Pb、Zn、Cr、Ni、Fe、Mn 等元素之间也不存在显著相关性,指示富硒米总体相对“干净”(除富 Se 外)。说明稻米天然富硒,有可能抑制稻米从土壤中吸收 Cd、Zn 等重金属。

(3) 不同产地的富硒米,其富 Se 程度有较大差别。在宜兴市太华镇砺山脚下,有一片富硒稻米产地,其精米 Se 为 $0.085\sim 0.3\text{ mg/kg}$,稻米 Se 平均含量达到 0.17 mg/kg ,其米 Se 是其他地区富硒米的 2.5 倍多,该富硒米产地距离富硒原岩也最近。

3 地质地球化学背景

3.1 土壤环境

宜溧地区表层土壤相对富硒程度远高于江苏其他地区,其 20 cm 以上深度的土壤 Se 一般大于 0.4 mg/kg ,累计富硒土壤分布区 ($\text{Se}\geq 0.4\text{ mg/kg}$) 面积超过 400 km^2 ,其范围向南已经延伸到浙江境

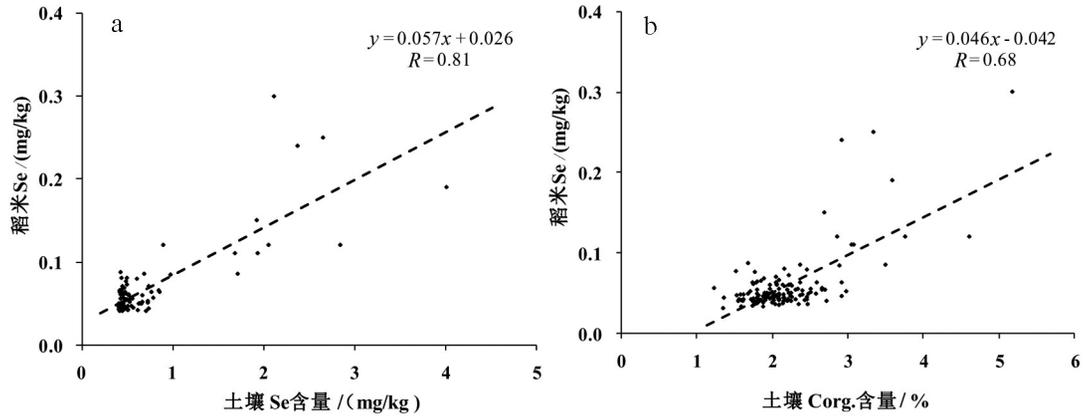


图2 稻米Se与土壤Se(a)、Corg(b)相关性分析结果

Fig.2 Correlation between Se concentration of rice and Se (a) and organic carbon (b) concentration within the cultivated soil in the Yili area

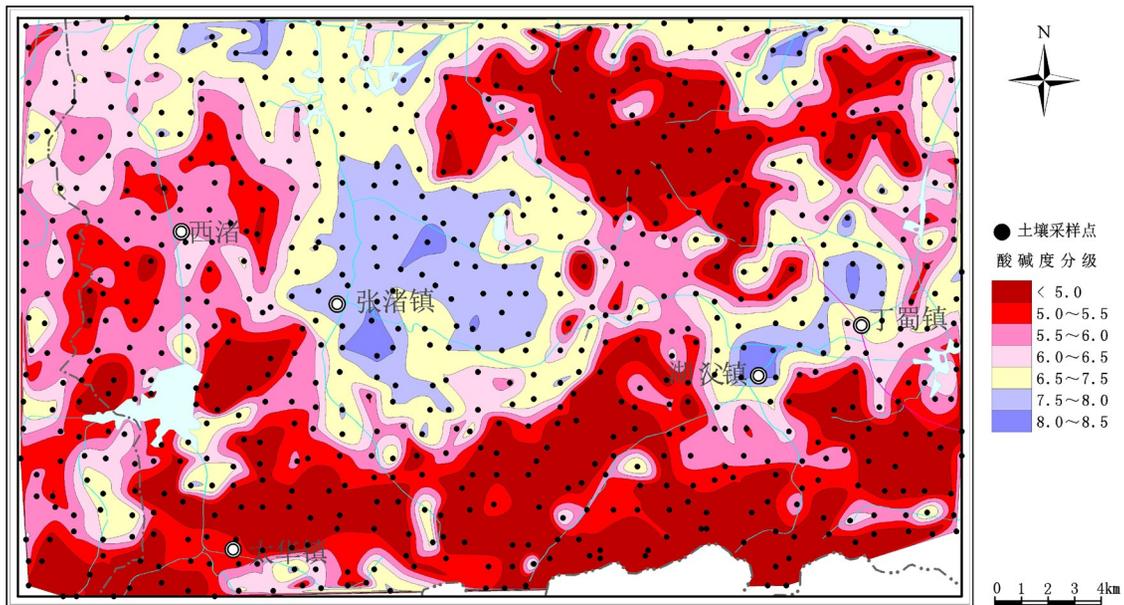


图3 宜溧富硒米产地土壤酸碱度(pH)分布图

Fig.3 The distribution of pH in topsoil from the Yili Se-rich rice area

内^[22]。山区土壤相对更富硒,富硒米产地土壤还相对富有机质。富硒米产地土壤还具以下特点:

(1)富硒土壤通常都有一定沉积厚度、并非仅限于0~20 cm的表层土壤范围。多数情况下,天然富硒米产地的土壤Se大于0.4 mg/kg、最高可达3 mg/kg以上,其富硒土壤沉积厚度大多超过50 cm、最厚可超过200 cm甚至更深,在200 cm深的土

壤沉积柱连续取样分析时找不到只有表土才相对“富硒”的拐点,有可能越往深部、土壤Se相对越高(表2),但不同深度土壤的元素分布差异性依然存在,如耕作层土壤相对富有机碳等。

(2)富硒土壤总体偏酸性,其土壤pH大多小于6.5、最低pH小于5.0。低山丘陵区土壤的pH普遍低于平原区(即图1中南部地区的土壤pH明显低于

表1 研究区典型稻米及其土壤样品硒(Se)等分布统计

Table1 Statistical results of Se content from some samples about Se-rich rice and its cultivated soil

产地	辖区	样品数/个	稻米 Se/ (mg/kg)					根系土		
			均值	Min	Max	Cv	占比/%	Se	占比/%	pH
全部	宜溧	184	0.061	0.031	0.300	0.245	78.1	0.56	89.3	6.3
戴埠横涧	溧阳	36	0.045	0.031	0.087	0.234	69.4	0.51	85.2	6.2
天目湖东南	溧阳	21	0.047	0.034	0.068	0.235	70.3	0.48	82.6	6.1
太华太平庄	宜兴	10	0.049	0.038	0.063	0.144	90.0	0.55	86.1	6.3
太华茂花村	宜兴	10	0.168	0.085	0.300	0.438	100.0	1.03	100	6.4
张渚茗岭	宜兴	34	0.048	0.033	0.077	0.233	73.5	0.50	92.1	6.1
湖滏东北	宜兴	34	0.059	0.037	0.120	0.296	94.1	0.56	93.4	5.8
丁蜀大港村	宜兴	6	0.054	0.042	0.063	0.139	100.0	0.51	88.0	5.7
新庄附近	宜兴	23	0.046	0.036	0.070	0.204	56.5	0.45	80.5	7.0

注:表中稻米Se的Min为最小值、Max为最大值、Cv为变异系数、占比为富硒米样点占比(%);根系土的Se为硒平均量(mg/kg)、占比指富硒土壤样品占比(%),pH指土壤平均酸碱度(无量纲)。

北部地区),在南部地区又呈现为土壤pH相对越低的地段多集中在山顶、山坡上(图3)。酸性土壤分布区出现天然富硒稻米的概率远高于碱性土壤区,本次共圈定了8片富硒稻米产地,有7片产地的土壤pH低于6.5(表1)。

(3)富硒土壤中有效Se含量普遍不高,有效Se仅占土壤总硒的2%不足、最低有效Se占比仅为0.16%,局地土壤有效Se与总Se之间存在显著正相关性。

(4)大多数富硒米产地土壤相对清洁,其土壤重金属(As、Cd、Hg、Pb、Cr等)总体偏低,富硒稻米产地土壤的重金属超标率均不超过25%。

3.2 岩石地球化学背景

宜溧地区岩石种类繁多,主体为晚古生代沉积岩。当地常见岩石的Se丰度(平均含量)对比见图4,可看出产于煤系地层中的泥岩、粉砂岩、砂页岩、泥页岩等Se丰度明显偏高,这些岩石的Se丰度多在1.0 mg/kg以上,是当地正常土壤Se含量的2.5倍以上。安山岩等火山岩、比较纯的石英砂岩、灰岩等碳酸盐岩基本不富硒,这些岩石的Se丰度多小于0.5 mg/kg或更低。二叠系龙潭组是当地最主要的含煤地层,也是当地最主要的富硒原岩。

岩层富硒是形成富硒土壤的物质基础,从国内已经报道的几个主要富硒区域的地质背景资料来看,含煤等黑色沉积岩富硒都有其先例^[23-25]。本区也发育至少一套富硒原岩,就是二叠系龙潭组的含煤黑色(或杂色)岩系,以泥质砂、页岩(或粉砂质

泥、页岩)为主,其岩石Se含量最高达到30 mg/kg以上、平均在5 mg/kg以上。这些富硒岩石的pH多小于5.5、且普遍低于土壤pH。岩石成分越杂、其相对富硒程度越高。富硒岩石大多未聚集过量的重金属,其附近相关区域(浙江、安徽等地)也少见富硒岩石富集重金属的报道。富硒岩石附近的土壤Se含量明显偏高。为了研究富硒原岩与富硒土壤之间的关系,利用自然掌子面从底部的富硒原岩到顶部的表层土壤进行连续取样,其测试分析结果列于表3。对比分析表3中的数据不难看出:

(1)从上到下、从土壤到岩石,该剖面中所有岩石、土壤样品都极富硒,上部厚约100 cm的土层Se均量达到3.03 mg/kg,下部厚约650 cm的岩层Se均量达到17.22 mg/kg,土壤越靠近岩石其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,说明富硒土壤与富硒岩石之间有密切成因联系。

(2)土壤pH介于5.06~5.22,岩石pH介于4.24~5.2,岩石比土壤更酸性、与前面的相关结果一致;土壤中Si、Al、K、Na、Mg、Fe等趋于稳定,岩石中的Fe总体要高于其上覆的土壤,而岩石中的Ca、Mn总体要低于其上覆的土壤。指示岩石风化成土过程中淋失了Fe、聚集了Ca和Mn,表明上部的富硒土壤的确由下部富硒岩石逐步风化堆积而成。土壤相对富Ca,或与特定的微生物条件(煤层风化)或植物群落(竹林)等有关,具体原因有待深入研究去揭示。

(3)在500~520 cm深处发育一层薄层状铁锰结

表2 典型富硒米产地土壤沉积柱样品分析结果(mg/kg)

Table 2 Analytical results (10⁻⁶) of the sedimentary soil core from the typical Se-rich site(mg/kg)

样号	深度/cm	Se	pH	Corg.	CEC	P	K	Fe	Mn	Al	Ca	Cd	Cu	Pb	Zn	Mo
LZ-1	0~5	1.82	5.59	3.63	176	647	1.39	2.66	164	7.43	0.32	0.27	26.5	43.2	80	1.47
LZ-2	5~10	1.81	5.25	3.35	173	653	1.35	2.68	151	7.39	0.3	0.3	27.9	43.2	80.3	1.51
LZ-3	10~15	1.84	5.23	3.19	170	626	1.36	2.82	166	7.38	0.3	0.3	26.9	41.9	77.8	1.57
LZ-4	15~20	1.82	5.54	2.61	173	562	1.37	3.04	193	7.52	0.31	0.29	26	38.8	73.6	1.5
LZ-5	20~25	1.74	6.13	1.96	146	510	1.32	3.84	388	6.98	0.33	0.3	22.4	29.9	64.4	1.6
LZ-6	25~30	1.88	6.56	1.71	146	638	1.27	4.57	1581	6.79	0.32	0.36	22.4	28	63.8	1.85
LZ-7	30~35	1.07	6.78	0.93	122	521	1.22	3.41	2047	6.3	0.29	0.29	20	27.5	59.6	1.47
LZ-8	35~40	1.04	6.66	0.88	122	496	1.21	3.36	1456	6.1	0.28	0.25	20	29.2	57.8	1.31
LZ-9	40~50	1.6	6.88	0.32	123	324	1.32	3.78	1617	7.02	0.29	0.2	18.9	26.1	53.3	1.48
LZ-10	50~60	1.25	7	0.38	141	283	1.46	3.29	1671	7.76	0.31	0.17	20.6	27.2	56.7	1.69
LZ-11	60~70	1.07	6.74	0.37	154	286	1.54	3.25	1285	7.81	0.3	0.17	19.8	26.2	55.1	1.67
LZ-12	70~80	0.88	6.73	0.42	149	283	1.58	3.06	791	8.01	0.32	0.17	20.9	27	58.2	1.78
LZ-13	80~100	1.25	6.74	0.52	154	324	1.56	3.48	816	8.02	0.33	0.24	22.2	29.6	62.8	2.23
LZ-14	100~120	2.0	6.73	0.76	152	378	1.49	4.32	1476	7.85	0.35	0.44	25	34.4	72	3.06
LZ-15	120~140	2.86	6.7	1.3	168	471	1.43	5.21	1438	7.66	0.42	0.71	29.6	33.4	78.8	3.94
LZ-16	140~160	3.29	6.81	1.61	165	572	1.42	6.1	1510	7.46	0.41	0.75	30.3	36	86	4.59
LZ-17	160~180	4.36	6.9	1.68	168	708	1.5	7.95	1382	7.91	0.42	0.78	34.6	46.4	104	6.24
LZ-18	180~200	3.84	6.88	1.16	165	762	1.54	7.99	1232	8.14	0.38	0.86	33.9	40.8	104	5.54

注:表中pH为无量纲, CEC(阳离子交换量)单位是mmol/kg, Corg(有机碳)、K、Fe、Al、Ca含量单位为%;本沉积柱采自宜兴市太华镇砺山脚下富硒耕地,采样时间2013年2月。

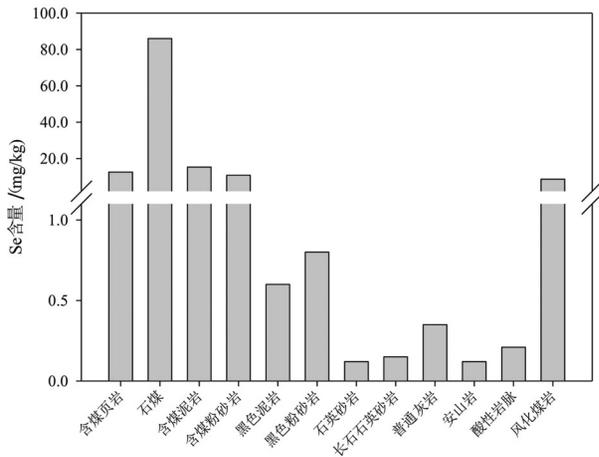


图4 宜溧地区不同岩石硒(Se)丰度对比

Fig.4 Se abundance contrast of different kinds of rocks in the Yili area

核透镜体(或沉积物、简称铁锰结核,余同),其Fe高达26.94%、Mn高达1.46%,而其Si、Al、K、Na、Ca、Mg、Se、As等都明显偏低,该铁锰结核还相对富集Cd、S、P等,其Cd高达2.22 mg/kg、远高于其他富硒岩石,指示富硒岩层中可能夹杂不富Se而富Cd的夹层。在铁锰结核下部岩石中,S、As呈明显增加趋

势。除了该铁锰结核外,其余富硒岩石的Cd、Hg、Cu、Pb、Zn等重金属均不高。这与未在本区发现富硒岩石中存在聚集过量重金属的结果一致,也与天然富硒产地大部分土壤的重金属超标率偏低(小于10%)相吻合。

(4)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。如在另外一条土壤-岩石垂向剖面中,其富硒岩层厚度不超过1.5 m,在上覆土壤中的Se最高才1.2 mg/kg、平均只有0.8 mg/kg左右,与表3所列的典型剖面有显著差别。

上述岩石地球化学解剖结果显示,富硒岩层即二叠系龙潭组含煤地层中的杂色或黑色砂质泥页岩等是宜溧地区的富硒原岩,天然富硒耕地的硒多与此有关。

3.3 景观地球化学特征

来自富硒耕地的土壤溶液样品多未检出Se,表明当地土壤中的Se很少进入土壤溶液,这与土壤中有效Se占比极低是一致的。但地势或地貌、气候条件、河谷等景观地球化学因素对富硒耕地的形成有影响,主要表现在:

表3 富硒稻米产地附近典型土壤-岩石垂直剖面采样分析结果

Table 3 Analytical results of rock and soil samples from some vertical profiles near the typical Se-rich rice site

样号	深度/cm	样品属性	Se	pH	Si	Al	Fe	Ca	Mg	K	Na	Mn	As	Cd	Hg	Cu	Pb	Zn	Cr	Ni	S	P
TPC101	0-5	黄褐色亚黏土, 有腐叶等	2.87	5.12	28.98	9.91	3.88	0.22	0.63	2.35	0.28	4.52	14.7	0.49	0.08	33	64	125	106	41.8	44.8	439
TPC102	5-10	黄褐色亚黏土, 有腐叶等	2.76	5.06	29.7	10.33	3.87	0.15	0.66	2.43	0.28	3.25	15.4	0.28	0.048	33.9	50.6	106	108	44.8	261	375
TPC103	10-15	黄褐色亚黏土, 有腐叶等	2.7	5.09	30.16	10.47	3.8	0.14	0.66	2.47	0.27	2.86	15.2	0.22	0.041	33	41.3	97.6	108	41.4	217	361
TPC104	15-20	黄褐色亚黏土, 有腐叶等	2.53	5.08	30.58	10.18	3.72	0.12	0.63	2.39	0.26	2.50	14	0.21	0.041	29.6	39.3	89.7	105	39.8	214	355
TPC105	20-30	黄褐色亚黏土(有砾石等杂质)	2.54	5.11	30.52	10.27	3.76	0.11	0.63	2.39	0.24	1.87	13.8	0.19	0.04	29.7	38.1	85.1	105	39.1	197	346
TPC106	30-40	黄褐色亚黏土(有砾石等杂质)	2.75	5.14	30.19	10.68	3.87	0.1	0.66	2.47	0.24	1.77	14.3	0.17	0.039	32.8	39.5	88.2	110	42	178	341
TPC107	40-50	黄褐色亚黏土(有砾石等杂质)	2.66	5.15	30.22	10.79	3.84	0.093	0.67	2.51	0.24	1.75	14	0.13	0.035	33.2	40.4	92.1	109	44.4	164	332
TPC108	50-60	黄褐色亚黏土(有砾石等杂质)	2.79	5.15	30.08	11	3.82	0.082	0.69	2.55	0.25	1.85	14.6	0.15	0.031	32.9	42	94.5	112	44.9	161	343
TPC109	60-80	黄褐色亚黏土, 少量砾石	3.05	5.11	30.08	10.85	3.84	0.093	0.66	2.53	0.25	2.58	15.1	0.16	0.031	33.9	41.8	94	113	44.7	180	344
TPC110	80-100	黄褐色亚黏土, 少量砾石	4.88	5.1	30.18	11.03	4.22	0.077	0.63	2.45	0.26	2.56	17.1	0.14	0.025	30.4	39.3	82.8	110	36.4	175	332
TPC111	100-120	黄褐色亚黏土, 少量砾石	3.82	5.22	29.82	11.35	4.57	0.065	0.66	2.46	0.26	78.3	17.1	0.13	0.032	29.7	28.1	68.6	111	27.1	187	349
TPC112	120-175	灰黑色泥页岩	6.91	5.07	28.73	11.3	4.31	0.069	0.63	2.52	0.26	75.7	15.4	0.13	0.04	30.8	33.8	58.3	112	21.6	218	310
TPC113	175-230	灰黑色泥页岩	5.94	5.2	29.41	10.83	5.42	0.11	0.73	2.46	0.27	88.4	14.5	0.11	0.037	32.3	36.1	73.2	107	27.9	354	784
TPC113a	230-255	灰黄色褐色泥页岩	2.62	5.2	30.6	9.65	4.76	0.061	0.68	2.2	0.32	300	13.1	0.11	0.039	35	22.9	78.4	93.9	24.5	156	491
TPC113b	255-272	灰黑色泥页岩互层	8.61	5.17	30.12	11.26	4.15	0.055	0.65	2.64	0.3	106	14.5	0.13	0.034	26.1	40.2	56.4	116	20.7	167	324
TPC114	272-290	灰白-灰色泥质粉砂岩夹泥岩	10.9	4.9	29.74	10.43	5.25	0.061	0.61	2.34	0.34	144	17	0.13	0.041	28.5	39	69.2	109	18.3	228	350
TPC115	290-320	灰黑色夹少量黄褐色泥页岩	16.7	4.94	29.57	11.33	4.97	0.055	0.58	2.52	0.31	74.1	29.7	0.083	0.052	29.7	41.8	52.4	126	15.1	399	409
TPC116	320-350	灰黑色夹少量黄褐色泥页岩	17.7	4.94	31.63	8.97	4.65	0.063	0.4	1.8	0.33	121	24.6	0.11	0.09	31.5	41	58.9	112	12.2	507	411
TPC117	350-380	灰黑色夹少量黄褐色泥页岩	32.6	4.83	30.25	10.57	5.08	0.067	0.52	2.44	0.32	17	44	0.15	0.09	40.6	48.5	33.8	158	9.77	484	327
TPC118	380-410	灰黑色夹少量黄褐色泥页岩	27.6	4.78	31.15	10.58	3.63	0.056	0.5	2.49	0.33	4.2	31.3	0.13	0.054	34.6	43.8	25.7	140	12.5	440	290
TPC119	410-440	灰黑色夹少量黄褐色泥页岩	20.7	4.72	31.22	10.48	3.59	0.053	0.51	2.53	0.35	5.84	20.9	0.088	0.041	33.7	42.6	28.9	130	17.9	856	321
TPC120	440-470	灰黑色夹少量黄褐色泥页岩	18.9	4.76	31.35	10.47	3.67	0.054	0.51	2.55	0.33	7.88	19.1	0.087	0.036	31.2	50	26.6	125	20.4	600	284
TPC121	470-500	灰黑色夹少量黄褐色泥页岩	11.7	4.57	32.03	10.79	2.55	0.055	0.47	2.44	0.32	8.48	17.7	0.06	0.033	18.6	45	20.9	118	20.3	640	315
TPC122	500-520	细砂岩中铁锰结核透镜体	4.39	4.47	10.39	5.09	26.94	0.08	0.3	0.82	0.16	14560	6.89	2.22	0.026	44.4	52.4	215	74.7	149	2508	511
TPC123	520-570	灰黑色泥砂岩中的透镜体	10.4	4.47	30.85	10.49	4.25	0.057	0.48	2.25	0.31	131	16.6	0.11	0.037	24	32.3	35.6	124	21.4	776	367
TPC124	570-615	灰黑色泥砂岩中的透镜体	27.6	4.48	30.87	10.47	4.16	0.056	0.46	2.32	0.27	6.61	25.1	0.08	0.057	21.4	58.2	22.7	154	13.1	1734	380
TPC125	615-650	灰黑色泥页岩、夹薄层泥砂岩	19.3	4.49	29.54	11.04	5.04	0.053	0.45	2.12	0.27	10.4	25.6	0.08	0.091	26.4	29.4	24.9	130	10.6	546	301
TPC126	650-665	灰黑色泥页岩、夹薄层泥砂岩	32	4.45	30.63	9.57	5.57	0.049	0.47	2.31	0.27	8.32	41.2	0.13	0.097	25.4	43.4	26.3	121	7.61	1779	275
TPC127	665-700	灰黑色泥页岩	30.4	4.25	30.16	10.34	5.67	0.057	0.47	2.32	0.3	1.57	40.7	0.13	0.089	22.4	45.2	21.8	128	9.28	2152	369
TPC128	700-760	灰黑色泥页岩	31.8	4.24	29.99	10.25	5.9	0.056	0.47	2.3	0.3	1.5	43.7	0.12	0.096	22	45.7	22.2	129	9.87	2272	385

注:表中pH为无量纲, Si, Al, Fe, Ca, Mg, K, Na含量单位为%,其余元素的单位为 10^{-6} 。该垂直剖面位于太华镇砺山西坡,距表2所在的土壤沉积柱位置约800 m。

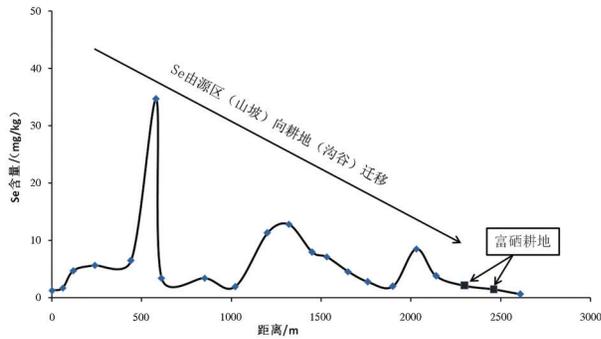


图5 典型土壤剖面硒(Se)含量变化(横穿富硒耕地)
Fig.5 Se concentration variation in the typical soil profile
across some Se-rich rice sites

(1)地势控制。天然富硒耕地主要分布于山间盆地、沟谷、山前平原或河谷阶地,因为富硒原岩多发育在低山丘陵区,这些地段更容易聚集或存储富硒原岩的输出产品。例如,在宜兴太华镇砺山脚下针对一片天然富硒耕地布设了一条土壤地球化学剖面,全长约3000 m(图5),富硒耕地中土壤Se约1.5 mg/kg,其西侧约2000 m范围内山坡(或山顶)土壤中的Se普遍大于4 mg/kg、最高可达30 mg/kg以上,其东边500 m外有一条河流截断、过河之后的耕地土壤都不富硒,说明从富硒源头随风化成土、搬运、迁移至再沉积的过程,也是Se不断均匀化的过程,地势对富硒耕地的形成有显著影响。

(2)气候条件的影响。本区植被发育、降雨充沛、四季温差明显,为地表物质循环及Se等元素迁移富集提供了外生地质作用的动力,也为低山丘陵区种植水稻提供了便利。

(3)断层等构造控制。河谷通常也是断裂活动的产物,对天然富硒耕地的分布有制约作用。在一大片富硒土壤中,能形成富硒耕地的比较有限,而以河谷为标志的断层就是其重要边界,如上述太华镇砺山脚下河东的耕地就是如此。此外,因为其他构造活动(如褶皱等),也限制了富硒岩层的分布范围或微地貌的分布,进而影响富硒耕地的分布。

4 讨论

不考虑地质地球化学背景,仅仅依赖人工补硒生成富硒稻米相对比较容易,若要生产天然富硒稻米则必须考虑地质环境因素。产出天然富硒稻米的先决条件是必须找到天然富硒耕地,当前宜溧地

区所生产的富硒稻米无疑是满足这一条件的。土壤中的Se分布是不均匀的、成土过程也是一个Se在地表再迁移再分配的过程^[26,27],生成了富硒土壤才具备了形成富硒耕地的基础。宜溧地区的富硒土壤是相对丰富的,至少在江苏境内是富硒土壤资源相对最集中的^[22],但其富硒耕地的分布范围要远远小于富硒土壤,这是因为形成富硒耕地要受更多地质地球化学条件或背景因素所限制。

土壤作为植物吸收Se的主要供给者^[28-31],土壤环境要素^[28](如酸碱度、土壤类型、有机质等)对稻米从耕地吸收Se自然有一定影响。就宜溧地区的富硒稻米而言,稻米Se主要受耕层土壤的相关因素制约,其稻米Se同土壤Se、有机碳(Corg.)均具有显著正相关性,在有大片富硒耕地的地区,基本都能找到天然富硒稻米。一次性抽查结果(135个样点)显示,有100个耕地土壤样品达到富硒土壤标准($Se \geq 0.4 \text{ mg/kg}$),其稻米中有89个样品达到富硒精米标准(米 $Se \geq 0.04 \text{ mg/kg}$),吻合率为89%;当其耕地土壤 $Se \geq 0.5 \text{ mg/kg}$ 时,其稻米全部达到富硒精米标准,吻合率为100%。尽管宜溧地区富硒耕地中有效Se含量普遍偏低,但富硒耕地产出天然富硒米的概率却很大。

富硒耕地的物质来源是寻找天然富硒耕地必须考虑的另一个重要因素,二叠系龙潭组含煤岩系是宜溧地区的富硒原岩已经得到证实,Se、pH、Fe、Mn、重金属(Cd、Zn等)、地势等多方面的要素相互吻合,都能确定上述煤系地层中的杂色砂岩、页岩、泥岩等是本区重要的富硒原岩。前人曾报道过在环太湖周边存在湖沼相富硒土壤^[32],宜溧地区地处太湖西侧,本次研究也专门在太湖西部的厚层第四系分布区开展了寻找天然富硒土壤的工作,但结果并不理想,施工了一个70 m厚的第四纪钻孔、全岩心取样测试土壤样品130个,发现上述样品中没有一个是Se超过0.4 mg/kg、其平均Se才0.11 mg/kg,且其pH普遍大于7.5。在宜溧地区的平原地段是否存在湖沼相富硒土壤还很难确定,但至少可以判断平原区富硒土壤和山区富硒土壤应有较大的差别,它们所代表的富硒耕地的利用前景也应该有所区别。富硒耕地的开发利用正在成为当代农业地质调查成果转化与应用的主要支撑点,许多地区都加大了对天然富硒耕地资源的评价研究力度^[33]。在目

前尚不能完全确定宜溧地区富硒耕地的利用潜力的情况下(因为富硒耕地的物质来源未完全掌握),如何合理利用本区的珍贵富硒耕地资源是应该慎重考虑的,但充分考虑山区、平原等地质地球化学背景差异无疑是一个正确的方向。

前人还发现水稻生长过程中 Se 与 Cd 存在一定的拮抗作用^[21,34],耕地富硒有可能抑制稻米从土壤中吸收 Cd。本次研究未发现土壤富硒能直接抑制稻米吸收 Cd 的证据,但有两个相关的线索值得关注。一是新发现的天然富硒稻米都不存在 Cd 超标、而且这批稻米样品中的 Cd 同其根系土的 Cd 之间不存在显著相关性;二是二叠系龙潭组含煤岩系、这套富硒原岩的主体本身未富集 Cd 等重金属,而其中的薄层状铁锰结核则富集 Cd、S、P 等元素,说明煤系地层的各种原岩在风化、剥蚀、迁移直至生成富硒土壤的同时,也可能供给部分 Cd 等微量元素,但此时耕地中 Cd 的危害性通常不及正常的 Cd 污染土壤。上述线索从侧面反映耕地若先天富 Se、应该对抑制稻米吸收土壤 Cd 有一定帮助。这对于开发利用天然富硒耕地资源是一个利好信息。

总之,宜溧地区产出的天然富硒稻米是其富硒耕地的产物,富硒耕地的形成首先得益于当地存在大片富硒土壤,其次与富硒原岩、特殊的地质地球化学环境(地势、断层等)等背景因素密切相关。充分考虑地质地球化学背景的差异,对于合理开发利用天然富硒耕地资源可望收事半功倍之效。

5 结 论

(1)宜溧地区产出的富硒稻米主要受富硒耕地控制,分布有富硒耕地的地区绝大多数都能检测到富硒稻米。稻米 Se 与耕地土壤 Se、Corg.之间存在显著正相关性,米 Se 与土 Se 的相关系数 $R=0.81$ 。在耕地土壤 $Se \geq 0.5 \text{ mg/kg}$ 的地区,其富硒稻米检出率达到 100%。

(2)晚古生代煤系地层(二叠系龙潭组)中的杂色泥质粉砂岩、页岩或砂质泥页岩是宜溧地区的主要富硒原岩,这套富硒原岩的平均 Se 含量达到 17.22 mg/kg 、比当地土壤中 Se 高出 5 倍以上。距离富硒原岩越近、其土壤 Se 越高,富硒原岩沉积厚度越大、其上覆土壤中 Se 含量越高。

(3)富硒原岩的主体未富集 Cd 等重金属,但富

硒岩层中夹杂有一层几到几十厘米厚的铁锰结核(呈透镜体状),富集 Fe、Mn、Cd、S、P 等,其风化成土过程中可能向耕地输送部分 Cd,目前尚未发现天然富硒稻米中出现 Cd 超标。

(4)耕地土壤中有效 Se 普遍小于 0.02 mg/kg ,有效 Se 占土壤 Se 的比例最高不足 2%、最低只有 0.16%。富硒耕地土壤总体偏酸性,其 pH 多小于 6.5、最低不到 5.0。富硒原岩相对更偏酸性,其 pH 多小于 5.5、最低只有 4.2。

(5)Se 从源头向耕地迁移的过程也是一个不断贫化或均匀化的过程,地势(或地貌)、气候条件、构造等对富硒耕地的分布有制约作用。山间盆地、沟谷、山前平原或河谷阶地是形成天然富硒耕地的主要场所,特定断层可成为天然富硒耕地的边界。

致谢:本研究得到了江苏省国土资源厅、地质调查研究院等领导的大力支持与指导帮助,参与该项研究的成员还包括翁志华、华明、汪媛媛、常青、李明等,在此一并诚挚致谢!

参考文献 (References):

- [1] Tan J A, Huang Y J. Selenium in geo-ecosystem and its relations to endemic diseases in China[J]. *Water, Air, Soil Pollut.*, 1991, 57: 59-68.
- [2] Rotruer J T, Poue A L. Se biochemical role as a component of glutathione peroxidase[J]. *Science*, 1993, 179: 588-596.
- [3] Fordyce F M, Johnson C C, Navaratne U R B, et al. Selenium and Iodine in soil, rice and drinking water in relation to endemic goiter in Sri Lanka[J]. *Science of the Total Environment*, 2000, 263: 127-142.
- [4] Rayman M. The importance of Selenium to human health[J]. *Lancet*, 2000, 356: 233-241.
- [5] Hatikainen H. Biochemistry of selenium and its impact on food chain quality and human health[J]. *J. Trace. Elem. Med. Biol.*, 2005, 18: 309-318.
- [6] Letavayova L, Vlckova V, Brozmanova J. Selenium: from cancer prevention to DNA damage[J]. *Toxicology*, 2006, 227: 1-14.
- [7] Eiliv Steinnes. Soils and geomedicine[J]. *Environ. Geochem. Health*, 2009, 31:5 23-535.
- [8] 石爱华,彭祚全,张妍艳,等.我国富硒大米的研究与开发[J]. *微量元素与健康研究*, 2015, 32(1):31-32.
Shi Aihua, Peng Zuoquan, Zhang Yanyan, et al. Research and development to Se-enriched rice in China [J]. *Studies of Trace Elements and Health*, 2015, 32(1):31-32 (in Chinese).

- [9] 岳士忠,李圣男,乔玉辉,等.中国富硒大米的生产与富硒效应[J]. 中国农业通报, 2015, 31(10):10-15.
Yue Shizhong, Li Shengnan, Qiao Yuhui, et al. Studies on Se-enriched rice production and the effect of Se-enrichment[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2015, 31(10): 10-15 (in Chinese with English abstract).
- [10] 胡秋辉,潘根兴,安辛欣,等.天然和人工富硒茶叶的抗氧化功能比较[J]. 营养学报, 2001, 23(3): 242-245.
Hu Qiuhui, Pan Genxing, An Xinxin, et al. Comparison of antioxidant function of teas naturally high in selenium and artificially Se-enriched in rats[J]. Acta Nutrimenta Sinica, 2001, 23(3): 242-245 (in Chinese with English abstract).
- [11] 张光弟,葛晓立,张绮玲,等.湖北恩施地区硒的地质地球化学背景[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 (in Chinese with English abstract)
- [12] 廖启林,金洋,吴新民,等.南京地区土壤元素的人为活动环境富集系数研究[J].中国地质,2005, 32(1):141-147
Liao Qilin, Jin Yang, Wu Xinmin, et al. The artificial environmental concentration coefficient of elements from topsoil in Nanjing areas [J]. Geology in China, 2005,32(1):141-147 (in Chinese with English abstract).
- [13] 姚德,孙梅,杨富贵,等.青岛城区土壤重金属环境地球化学研究[J]. 中国地质, 2008, 35(3): 539-550.
Yao De, Sun Mei, Yang Fugui, et al. Environmental geochemistry of heavy metals in urban soils of Qingdao City[J].Geology in China, 2008, 35(3): 539-550 (in Chinese with English abstract).
- [14] 崔刑涛,栾文楼,石少坚,等.石家庄污灌区土壤元素评价[J].中国地质, 2010, 37(6):1753-1759.
Cui Xintao, Luan Wenlou, Shi Shaojian, et al. The evaluation of soil elements in topsoil of the sewage irrigation area in Shijiazhuang[J]. Geology in China, 2010, 37(6):1753-1759 (in Chinese with English abstract).
- [15] 管后春,李运怀,彭苗芝,等.黄山城市土壤重金属污染及其潜在生态风险评价[J]. 中国地质, 2013, 40(6): 1949-1958.
Guan Houchun, Li Yunhuai, Peng Miaozi, et al. The evaluation of heavy metal pollution and its potential ecological risk of urban topsoil in Huangshan City[J]. Geology in China, 2013, 40(6): 1949-1958(in Chinese with English abstract).
- [16] 王文俊.福建省寿宁县1:25万土地质量地球化学评估[J]. 中国地质, 2014, 41(2): 665-674.
Wang Wenjun. 1:250000 land quality geochemical assessment of Shouning County, Fujian Province[J]. Geology in China, 2014, 41(2): 665-674(in Chinese with English abstract).
- [17] 代杰瑞,祝德成,庞绪贵,等.济南市土壤元素地球化学特征及环境质量[J]. 中国地质, 2015, 42(1): 308-316
Dai Jierui, Zhu Decheng, Pang Xugui, et al. Geochemical characteristics and environmental quality of soil elements in Jinan City[J]. Geology in China, 2015, 42(1): 308-316(in Chinese with English abstract).
- [18] 崔邢涛,王学求,栾文楼.河北中南部平原土壤重金属元素存在形态及生物有效性分析[J]. 中国地质, 2015, 42(2): 655-663.
Cui Xingtao, Wang Xuqiu, Luan Wenlou. An analysis of modes of occurrence and biological availability of the heavy metal elements in soil of the central and southern plain in Hebei[J]. Geology in China, 2015, 42(2): 655-663(in Chinese with English abstract).
- [19] 廖启林,华明,金洋,等.江苏省土壤重金属分布特征与污染源初步研究[J]. 中国地质, 2009, 36(5): 1163-1174
Liao Qilin, Hua Ming, Jin Yang, et al. A preliminary study of the distribution and pollution sources of heavy metals in soils of Jiangsu Province[J]. Geology in China, 2009, 36(5): 1163-1174 (in Chinese with English abstract).
- [20] 廖启林,刘聪,蔡玉曼,等.江苏典型地区水稻与小麦籽实中元素生物富集系数(BCF)初步研究[J].中国地质, 2013, 40(1): 330-339.
Liao Qilin, Liu Cong, Cai Yuman, et al. A preliminary study of element bioconcentration factors within milled rice and wheatmeal in some typical areas of Jiangsu Province [J]. Geology in China, 2013, 40(1): 330-339 (in Chinese with English abstract).
- [21] 廖启林,刘聪,王轶,等.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, 2015, 42(5): 1212-1223.
Liao Qilin, Liu Cong, Wang Yi, et al. 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, 2015, 42(5): 1212-1223 (in Chinese with English abstract).
- [22] 廖启林,华明,冯金顺,等.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, 2007, 34(2): 347-353
Liao Qilin, Hua Ming, Feng Jinshun, et al. Natural Se-rich tea in local Se-rich soils in southern Jiangsu [J]. Geology in China, 2007,34(2): 347-353 (in Chinese with English abstract).
- [23] Zhu Jianming, Thomas M, Robert B, et al. The occurrence and origin of selenium minerals in Se-rich stone coals, spoils and their adjacent soils in Yutangba, China[J]. Chemical Geology,

- 2012, 330-331:27-38.
- [24] 张光弟,葛晓立,张绮玲,等.湖北恩施硒中毒区土壤硒的分布及其控制因素[J]. 中国地质, 2001, 28(9):37-40.
- Zhang Guangdi, Ge Xiaoli, Zhang Qiling, et al. Se distribution and its control factor in soil polluted by selenium in Enshi, Hubei[J]. *Geology in China*, 2001, 28(9):37-40 (in Chinese).
- [25] 雒昆利,潘云唐,王五一.南秦岭早古生代地层含硒量及硒的分布规律[J].地质论评, 2001, 47(2): 211-217.
- Luo Kunli, Pan Yuntang, Wang Wuyi. Selenium content and distribution pattern in the Palaeozoic strata in the Southern Qinling Mountains [J]. *Geological Review*, 2001, 47(2): 211-217 (in Chinese with English abstract).
- [26] Sun Weixia, Huang Biao, Zhao Yongcun, et al. Spatial variability of soil selenium as affected by geologic and pedogenic processes and its effect on ecosystem and human health[J]. *Geochemical Journal*, 2009, 43:217-225.
- [27] Cao Z H, Wang X C, Yao D H, et al. Selenium geochemistry of paddy soils in Yangtze River Delta[J]. *Environment International*, 2011, 26:335-339.
- [28] Johnsson, L. Selenium uptake by plants as a function of soil type, organic matter content and pH [J]. *Plant Soil*, 1991, 133: 57-64.
- [29] 金兴钰,王胜华,包雨函,等.成都经济区土壤及经济植物硒含量特征[J].成都理工大学学报(自然科学版), 2010, 37(3):322-331.
- Jin Xingyu, Wang Shenghua, Bao Yuhan, et al. Survey and research of selenium content in soil and economic plants from the Chengdu economic areas, Sichuan, China [J]. *Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition)*, 2010, 37(3):322-331 (in Chinese with English abstract).
- [30] 郑达贤,李日邦,谭见安.土壤-植物系统硒传输的研究[J].地球科学, 1986, 6(1): 22-33.
- Zheng Daxian, Li Ribang, Tan Jianan. Study on transport of Selenium in soil-plant system [J]. *Earth Sciences*, 1986, 6(1): 22-33 (in Chinese with English abstract)
- [31] 张艳玲,潘根兴,李正文,等.土壤-植物系统中硒的迁移转化及低硒地区食物链中硒的调节[J].土壤与环境, 2002, 11(4): 388-391.
- Zhang Yanling, Pan Genxing, Li Zhengwen, et al. Translation of Selenium in the system of soil-plant and its regulation in food-chain [J]. *Soil and Environmental Sciences*, 2002, 11(4): 388-391 (in Chinese with English abstract).
- [32] 蔡子华,宋明义,胡艳华,等.湖沼相富硒土壤的发现及其生态学意义[J].物探与化探, 2011, 35(2):248-253.
- Cai Zihua, Song Mingyi, Hu Yanhua, et al. The discovery of lake facies Selenium-rich soil and its ecological significance [J]. *Geophysical and Geochemical Exploration*, 2011, 35(2):248-253 (in Chinese with English abstract).
- [33] 侯现慧,王占岐,杨俊.富硒区耕地质量评价及利用分区研究——以福建省三元区为例[J].资源科学, 2015, 37(7):1367-1375.
- Hou Xianhui, Wang Zhanqi, Yang Jun. Cultivated land quality evaluation using partition in the selenium-rich area of Sanyuan, Fujian Province [J]. *Resources Science*, 2015, 37(7):1367-1375 (in Chinese with English abstract).
- [34] Feng Renwei, Wei Chaoyang, Tu Shuxin, et al. A dual role of Se on Cd toxicity: Evidences from uptake of Cd and some essential elements and the growth responses in paddy rice [J]. *Biol. Trace Elem. Res.*, 2012, 151: 113-121.