

樊建新,曾 宇,孙姣霞,等. 淹水过程中土壤硒的形态转化[J]. 江苏农业科学,2019,47(6):279-283.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2019.06.059

淹水过程中土壤硒的形态转化

樊建新^{1,2}, 曾 宇¹, 孙姣霞^{1,2}, 潘 瑾^{1,2}

(1. 重庆交通大学河海学院,重庆 400074; 2. 环境水利工程重庆市工程实验室,重庆 400074)

摘要:对含硒(Se)土样进行淹水培养,运用连续提取法和 X 射线光电子能谱分析(XPS)技术,揭示淹水处理过程中土壤硒和铁氧化物的形态转化过程。结果表明,土壤氧化还原电位(Eh 值)对土壤硒形态转化起主导作用,淹水培养过程中的水溶态和可交换态硒含量逐渐降低,元素态和残渣态硒含量逐渐增高;XPS 分析结果表明,淹水 15 d 后土壤中 Se(IV)占总硒的百分比由 59.7% 下降到 48.3%,元素态和金属硒化物的含量分别升高了 6.3 个百分点和 5.1 百分点。同时,淹水过程中土壤还原性铁含量增加,且铁氧化物晶体结构发生了变化。综上所述,土壤 Eh 值为影响硒活性的主要因素,Eh 值对土壤硒形态转化起主导作用,土壤氧化性越强,土壤中硒的活性也越强。在淹水条件下土壤处在还原状态,土壤中硒的移动性逐渐减弱,生物有效性降低。

关键词:硒;淹水培养;形态转化;连续提取;XPS

中图分类号: S153.6⁺1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2019)06-0279-05

硒(Se)位于元素周期表第Ⅵ主族,是人和动物必需的微量元素之一,具有防癌、抗癌、抗氧化、抗逆境等多种作用^[1-3]。但是,硒营养缺乏(含量小于 40 μg/d)和硒吸收过量(含量大于 400 μg/d)都会对人体健康产生一定的威胁^[4-5]。中国有 72% 的县(市)处于缺硒状态,其中 1/3 的地方严重缺硒,施加硒肥是提高作物硒含量的有效途径;但低硒地区长期施用的硒肥,只有 5%~30% 被植物吸收利用,而 70%~90% 残留在土壤中,并随着土壤理化性质的变化而发生迁移、转化,进而对水体、土壤乃至食物链产生潜在的危害^[6-7]。而富硒地区(如中国湖北省恩施市和陕西省紫阳县)也有发生硒中毒的案例^[5]。因此,硒也成为与全球环境和人体健康有关的元素,并受到越来越多的关注。

人和动物主要通过土壤-植物-水体系统与硒发生关系,其中土壤是最基本的环节,它通过食物链实现人、动物对硒的营养需求。众所周知,土壤硒的生物可利用性直接决定其在生物体内的富集量,而生物有效性受 pH 值、氧化还原电位(Eh 值)、有机质含量、铁氧化物含量以及硒的形态等诸多因素影响^[8-9]。因此,土壤淹水环境中硒形态转化的研究,对认识土壤硒的移动性、生物有效性具有重要意义。本试验通过模拟消落带、稻田等的厌氧环境,利用 X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy,简称 XPS)研究淹水处理过程中土壤硒的形态转化,揭示土壤中水溶态、可交换态、有机结合态、酸溶态、元素态和残渣态硒之间相互转化以及向水中迁移的机制,进而为土壤补硒和高硒区污染的防治工作提供科学依据和数据支撑。

收稿日期:2018-05-26

基金项目:国家自然科学基金(编号:41401255);重庆市自然科学基金(编号:cstc2015jcyjA20018);中国博士后自然科学基金(编号:2016M602633);重庆市博士后特别资助基金(编号:Xm2017048)。
作者简介:樊建新(1982—),女,山东聊城人,博士,副教授,主要从事污染物在土壤中的环境行为研究。E-mail:jxfanw@cqjtu.edu.cn。

1 材料与方法

1.1 化学试剂与仪器

HClO₄、KOH、HCl、HNO₃ 为优级纯;K₂SeO₃、KBH₄ 等其他试剂为分析纯;试验用水为去离子水。土壤分析用标准物质和 Se 标准溶液均由国家标准物质中心提供。测定仪器:氧

- [6] 陈志钢,保继刚. 典型旅游城市游憩商业区空间形态演变及影响机制——以广西阳朔县为例[J]. 地理研究,2012,31(7):1339-1351.
- [7] 黄 睿,曹芳东,黄震方. 新型城镇化背景下文化古镇旅游商业化用地空间格局演化——以同里为例[J]. 人文地理,2014,29(6):67-73.
- [8] 范 强,杨 俊,吴 楠,等. 海岸旅游小镇景观格局演变与动态模拟——以大连市金石滩国家旅游度假区为例[J]. 地理科学,2013,33(12):1467-1475.
- [9] 席建超,王新歌,孔钦钦,等. 从传统乡村聚落到现代滨海旅游度假区——过去 20 年大连金石滩旅游度假区土地利用动态演变[J]. 人文地理,2016,31(1):130-139.
- [10] 张建忠,刘家明,柴 达. 基于文化生态旅游视角的古村落旅游

开发——以后沟古村为例[J]. 经济地理,2015,35(9):189-194.

- [11] 贺爱琳,杨新军,陈 佳,等. 乡村旅游发展对农户生计的影响——以秦岭北麓乡村旅游地为例[J]. 经济地理,2014,34(12):174-181.
- [12] 席建超,张 楠. 乡村旅游聚落农户生计模式演化研究——野三坡旅游区苟各庄村案例实证[J]. 旅游学刊,2016,31(7):65-75.
- [13] 叶高斌,苏伟忠,陈维肖. 太湖流域城乡建设用地扩张的高程特征变化[J]. 自然资源学报,2015,30(6):938-950.
- [14] 戴德艺,饶映雪,刘殿锋,等. 1989—2015 年武汉市城市格局时空演变分析[J]. 长江流域资源与环境,2016,25(10):1545-1554.

化还原电位测定仪(Eh测定仪,AZ8551型,台湾衡欣科技有限公司);双通道原子荧光光谱仪(AFS230E型,北京海光仪器有限公司);Se空心阴极灯(北京海光仪器有限公司);电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES,ICPS-7510型,日本岛津有限公司);X射线光电子能谱(XPS,PHI 5000 VersaProbe型,高德英特科技有限公司)。

1.2 供试土壤

土壤样品采于山东省聊城市(36°31′25.8″N, 115°21′59.8″E)耕地的表层(0~20 cm)。土壤自然风干后,过20目筛备用。测定土壤的基本性质,其中土壤pH值用1 g:2.5 mL土水(除CO₂水)比的溶液测定,土壤有机质含量用重铬酸钾滴定法测定。土壤中铁(Fe)、锰(Mn)、铝(Al)的总量采用体积比为3:1:1的HNO₃、HF、HClO₄的混酸于240℃消解后测定。游离态的Fe、Mn、Al用硫代亚硫酸钠-柠檬酸钠-碳酸钠法提取,无定型态的Fe、Mn、Al用草酸-草酸铵缓冲溶液[0.175 mol/L (NH₄)₂C₂H₄ + 0.1 mol/L H₂C₂O₄, pH值3.0]提取;土壤中的Se元素总量采用王水(HCl、HNO₃体积比=3:1)沸水浴消解后测定。Fe、Mn、Al含量采用ICP-AES测定。Se含量采用原子荧光光谱仪测定。为了保证样品分析的可靠性,采用国家标准物质土壤(GBW07401)进行质量控制,消解试验中每个样品设3个重复。

1.3 土壤培养

本试验通过向土壤中加入外源硒来进行硒污染土壤的模拟,首先称取5.0 kg土壤到酸洗处理的塑料桶中,然后加入2 L 500 mg/L K₂SeO₃溶液,搅拌均匀后静置7 d,除去上层溶液,于暗处放置6个月。老化土壤经冷冻干燥后,进行淹水培养。首先,分别称取40 g老化土壤于18个容积为50 mL的离心管中,然后加入20 mL去离子水,盖上盖子,封口,手动摇匀后,置于手套箱(N₂保护)中。设定淹水培养的2、4、8、15、28、56 d为取样日,每个取样日取出3根离心管,即同一样品设定3个重复。样品取出后,首先测定其pH值和Eh值,然后离心(9 000 r/min),用孔径为0.45 μm的滤膜过滤,上清液中加1滴浓硝酸后,置于冰箱4℃冷藏,48 h内完成Fe、Se浓度的分析测试。对离心后的土壤样品进行冷冻干燥处理。

1.4 连续分级浸提

基于Kulp等的提取方案^[10-11],根据本试验土样硒含量范围,采用如下方法进行连续化学提取:(1)水溶态硒。1.5 g样品+25 mL去离子水浸泡,振荡器振荡2 h,3 000 r/min离心25 min,取上清液测定水溶态硒含量。(2)可交换态硒。步骤(1)所得沉淀物+25 mL 0.1 mol/L KH₂PO₄-K₂HPO₄溶液,振荡器振荡2 h,3 000 r/min离心25 min,取上清液测定可交换态硒含量。加10 mL H₂O洗涤残渣,离心25 min后倾出上清液。(3)有机结合态硒。步骤(2)所得沉淀物+25 mL 0.1 mol/L NaOH溶液,于90℃水浴中放置2 h,3 000 r/min离心25 min,取上清液测定有机结合态硒含量。加10 mL H₂O洗涤残渣,离心25 min后倾出清液。(4)元素态硒。步骤(3)所得的沉淀物+25 mL 1 mol/L Na₂SO₃溶液,pH值调至7,振荡2 h,3 000 r/min离心25 min,取清液测定元素态硒。加10 mL H₂O洗涤残渣,离心25 min后倾出清液。(5)残渣态硒。烘干步骤(4)所得沉淀物,消解后测定硒

含量。

1.5 XPS分析

XPS分析土壤中Fe和Se,光源用Al Kα靶,加速电压设置为23.5 kV,以C1s光谱峰的值284.2 eV作为能量的校正标准,对土壤中的Fe和Se进行成分及形态分析。XPS数据经过XPS Peak 4.0进行形态分析,所有数据作图在Origin 9.0上进行。

1.6 总硒浓度的测定

取过100目尼龙筛的土样约0.2 g于50 mL比色管中,加入10 mL王水,沸水浴2 h,冷却后定容,取2.5 mL于10 mL比色管中,加入2 mL盐酸,室温静置30 min,使Se(VI)还原为Se(IV),用10%盐酸定容。参照Qin等的高硒环境样品的形态分析方法^[9],采用原子荧光光谱法测定Se的含量。

2 结果与分析

2.1 土壤性质

受试土壤初始pH值为6.7,有机质含量仅为1.37%。土壤中总Fe、总Al含量分别占土壤总质量的2.55%、4.63%,总Mn含量为274 mg/kg。草酸铵缓冲液提取的无定形态Fe、Mn、Al(草酸提取态)含量分别为351、106、294 mg/kg。通过连二亚硫酸钠-重碳酸-柠檬酸提取的土壤Fe、Mn、Al(游离态)含量分别为429、127、74 mg/kg。土壤Se浓度为0.38 mg/kg。

2.2 淹水过程中pH值、Eh以及Fe、Se的变化

pH值和Eh值是影响土壤中营养元素和污染物生物有效性的两大主要因素。土壤pH值主要是通过影响硒结合物的溶解性与稳定性来影响硒的有效性。一般来说,pH值越高,土壤硒的可溶性越强,活性越大,越容易向土壤溶液中转移动。土壤氧化还原电位通过影响硒的价态转化来影响其有效性,在土壤pH值一定的情况下,Eh值对土壤中硒的价态转化起主导作用,一般土壤氧化性越强,土壤中硒的活性也越强。

如图1、图2所示,由于处在淹水状态,在培养初期,Eh值从-50 mV迅速下降到-250 mV左右,此时土壤的氧化性迅速增强,土壤中硒的浓度先逐渐增强后迅速减弱。pH值对于硒的活性也有一定影响,在培养15 d以后,土壤Eh值趋于稳定,pH值逐渐上升。淹水初期pH值下降是由淹水过程中土壤中大量碳酸盐的溶解作用以及土壤中CO₂的累积所致,后期土壤pH值升高主要是土壤铁氧化物的还原溶解作用所致。

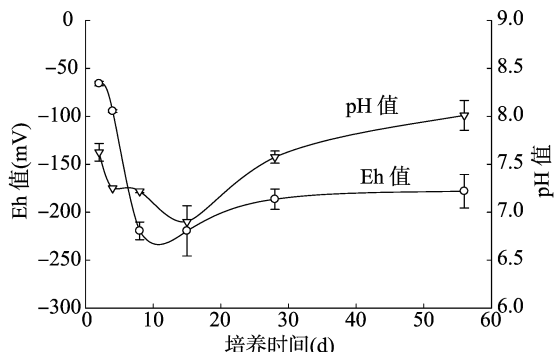


图1 土壤淹水培养过程中pH值、Eh值的变化曲线

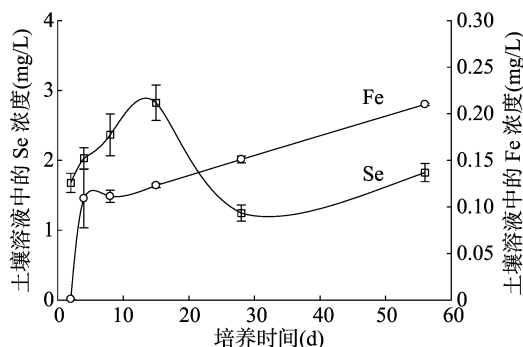


图2 淹水培养过程中土壤溶液中 Se、Fe 的浓度变化曲线

此外,土壤中铁的存在对于硒的迁移也有一定的影响。氧化铁的吸附能力强于黏土矿物,其吸附量与土壤氧化铁的含量和活化程度呈正相关^[12]。由于土壤处于淹水状态,大量氧化铁被还原为亚铁离子,使得原本固定在铁氧化物上的硒被释放到土壤溶液中,这也是淹水初期土壤溶液中硒含量迅速增加的一个重要原因。另外,在土壤氧化还原体系中,Se(IV)的还原电位与氧化锰相似且高于 Fe(III)的还原电位^[13],淹水初期 Se(IV)先于 Fe(III)发生还原反应,这也是淹水后 2 d 土壤溶液中铁离子含量很低的原因。

2.3 土壤中 Se 的形态分布

硒在土壤中的形态分布是影响其生物有效性的关键所在,如水溶态硒和交换态硒在土壤中迁移能力较强,易被动植物吸收利用^[14],而有机结合态、元素态和残渣态硒很难被植物利用。本试验为探究在淹水培养过程中,土壤中硒的形态分布变化,进行了连续浸提试验,结果如图 3 所示。

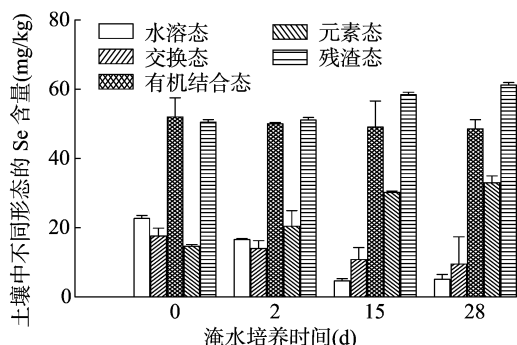


图3 不同培养时间各形态硒的含量

淹水培养前土壤中水溶态硒占总硒含量的 14% 左右。在淹水培养 2 d 后,其浓度迅速降低,占比为 11%。淹水培养 15、28 d 时土壤中水溶态硒在总硒中的占比分别为 3.1%、3.3%。在淹水培养过程中,水溶态硒含量持续下降;而 15 d 后其含量基本不变。淹水前土壤中可交换态硒含量为 17.6 mg/kg,占总硒的 11%。在淹水培养后,其浓度逐渐下降,直至 28 d 时降至较低水平,为 9.48 mg/kg,占总硒的 7% 左右。在淹水过程中,水土中的氧气逐渐耗尽,土壤 Eh 值逐渐下降,由好氧转向厌氧条件,亚硒酸盐向元素态硒和负二价硒化物转变,这导致水溶态硒含量的持续下降。同时,土壤中铁氧化物的还原溶解,使得被吸附固定的硒释放到溶液中被还原,形成难溶性硒,使交换态硒含量降低。

有机结合态硒指碱性有机硒化物及其络合物。淹水前土壤中有有机结合态硒含量为 52.0 mg/kg,在淹水初期含量有

所下降,随后缓慢下降,培养 15 d 时降至 48.5 mg/kg。在整个淹水培养过程中,有机结合态硒含量并没有明显变化。另外,在淹水培养过程中元素态硒、残渣态硒含量都有所升高,淹水培养前元素态和残渣态硒含量分别为 14.6、50.5 mg/kg,分别占总硒的 9%、32%。在淹水培养前半段时间,元素态硒的含量持续上升,在 15 d 时总硒比例达到 30.18 mg/kg,占总硒的 20%;28 d,元素态硒含量为 32.9 mg/kg,占总硒的 21%。培养过程中,残渣态硒含量持续上升,在 28 d 时达到 58.8 mg/kg,约占总硒的 37%。

在淹水过程中,土壤 Eh 值的变化造成了土壤中硒形态之间的相互转化。通过与其他形态硒含量变化的对比,可以发现在淹水初期,土壤氧化性的减弱使得大量硒酸盐向低价态(元素态)转变,故水溶态硒在前期迅速下降,元素态硒在中前期有一定的增加。在淹水培养中后期,土壤还原性的增强导致硒的迁移性降低,水溶态、可交换态和元素态等有效硒逐渐转变为移动性较差的残渣态硒,难以被动植物利用。

2.4 土壤 XPS 光谱分析

2.4.1 土壤中 Se 的 XPS 光谱 XPS 通常用于分析矿物表面的元素组成和化学形态,特别是变价元素在矿物表面的迁移转化^[15]。本试验采用 XPS 技术测定土壤中 Se 和 Fe 的形态。根据报道,Se(IV)的 Se 3d 峰结合能都大于 58.0 eV,元素硒的为 54.6~57.5 eV,金属硒化物的为 52.8~55.7 eV^[16]。本试验中土壤 Se 的主峰在 56.0~57.5 eV 之间(图 4-a),主峰结合能向较低值移动,峰形随培养时间的变化而变化。

此外,本试验将 Se(IV)、元素硒、金属硒化物的 3d_{5/2} 峰分别设定为 58.3、56.7、55.2 eV,进行分峰拟合,结果如图 4-b、图 4-c 和表 1 所示。经过 15 d 的淹水培养,土壤中 Se(IV)占总硒的比例由 59.7% 下降到 48.3%,元素态硒所占比例由 35.2% 上升到 41.5%,升高了 6.3 个百分点;金属硒化物由 5.1% 上升到 10.2%,升高了 5.1 个百分点。因此,在土壤淹水培养过程中部分 Se(IV)被还原,生成溶解度更低的元素态硒和金属硒化物。一些研究报道了湿地土壤中硒的生物地球化学循环,在湿地系统中,Se(IV)被还原为 Se(0)^[17],且在低 Eh 值下 Se(0)和金属硒化物的形成限制了硒的溶解度^[18]。此外,在非淹水土壤中,铁、锰氧化物结合态硒为主要成分。在淹水条件下,由于铁、锰氧化物被还原,其对硒的吸附能力降低,导致硒的形态分布发生变化。因此,氧化铁的形成会影响土壤中硒的转化及其生物有效性。

2.4.2 土壤 Fe 的 XPS 光谱分析 培养 0、15 d 时土壤中的 Fe 2p 如图 5-a 所示。结果表明,淹水培养处理的土壤 Fe 2p 峰位也不同,但不是特别明显,因此笔者对 Fe 2p_{3/2}进行了分峰拟合,以得到淹水过程中土壤氧化铁的形态变化。土壤中含有 FeS₂、FeO、Fe₃O₄、Fe₂O₃ 和 FeOOH 等多种含铁化合物。据研究,FeS₂、FeO、Fe₃O₄、Fe₂O₃ 和 FeOOH 的主峰位分别为 706.7、708.3、709.8、710.6、711.6 eV,同时,在 713.1、714.5、716.0 eV 处有 3 个表面峰^[19-21]。

由图 5 和表 2 可知,淹水培养后,711.6 eV 处的主峰面积增加,说明 FeOOH 的占比升高,这可能是由淹水过程中水铁矿增多所致。同时,淹水培养使 708.3 eV 处的峰面积比例增大,表明土壤中亚铁含量升高。因此,在土壤淹水培养的过程中铁氧化物被还原溶解,而以铁氧化物结合态存在的硒会随

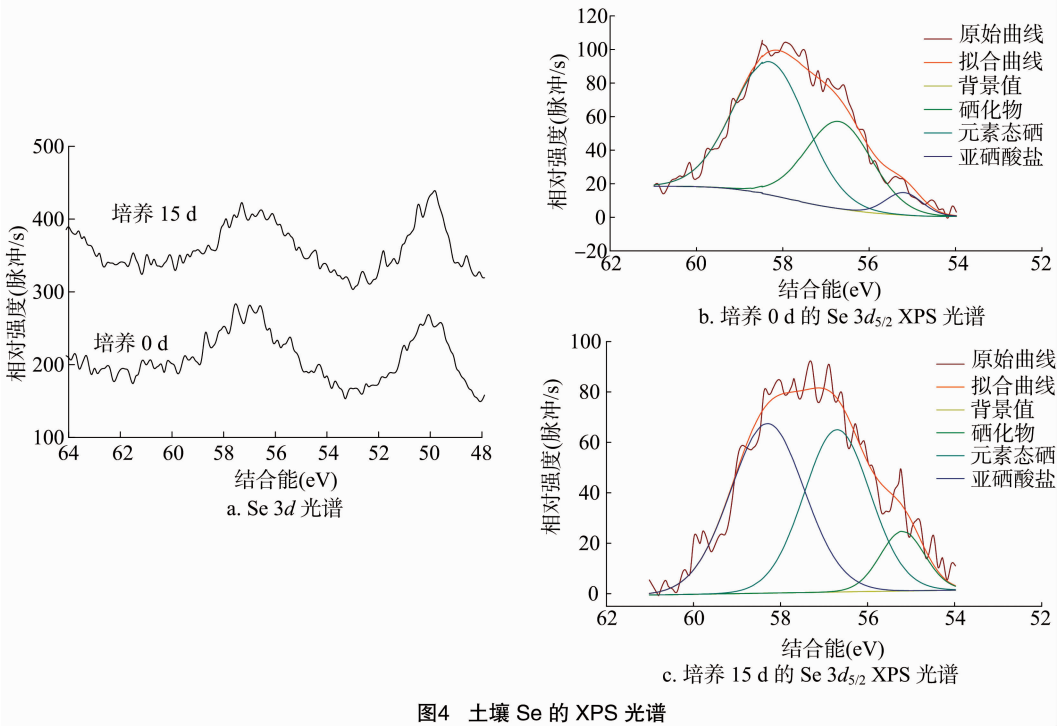


图4 土壤 Se 的 XPS 光谱

表 1 不同淹水培养时间土壤 Se 3d_{5/2} XPS 光谱分峰参数

结合能 (eV)	淹水培养 0 d		淹水培养 15 d	
	峰面积 (%)	半峰宽 (eV)	峰面积 (%)	半峰宽 (eV)
55.2	5.10	1.2	10.2	1.2
56.7	35.20	1.8	41.5	1.8
58.3	59.70	2.0	48.3	2.0

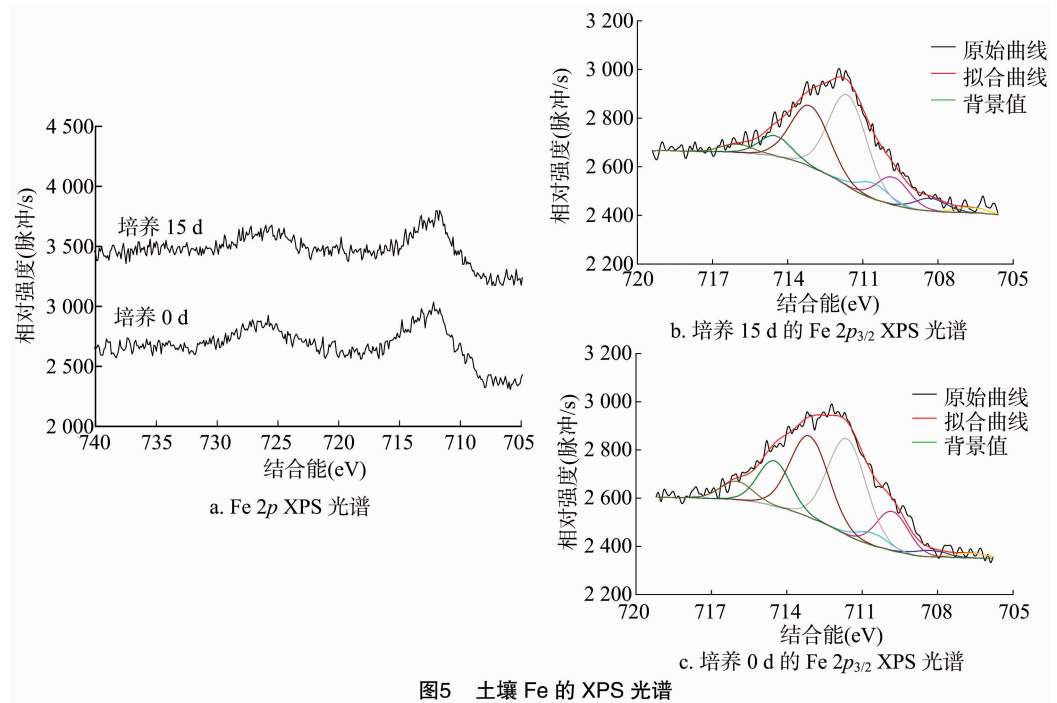


图5 土壤 Fe 的 XPS 光谱

之被释放到土壤溶液中,这也是淹水初期土壤溶液中硒浓度升高的原因。另外,淹水培养过程中亚铁离子有可能被氧化生成三价铁离子,并生成非结晶态铁氧化物,导致释放在溶液中的硒再次被固定在土壤中,这可能是溶液中硒浓度下降的

原因之一。

3 结论与展望

土壤淹水培养过程中,土壤 Eh 值先下降后趋于稳定,pH

表 2 不同淹水培养时间土壤 Fe 2p_{3/2} XPS 光谱分峰参数

结合能 (eV)	淹水培养 0 d		淹水培养 15 d	
	峰面积(%)	半峰宽(eV)	峰面积(%)	半峰宽(eV)
706.7	1.43	1.5	1.88	1.5
708.3	1.87	1.5	4.66	1.5
709.8	11.60	1.5	10.20	1.5
710.6	3.64	1.5	5.77	1.5
711.6	34.00	1.8	40.20	1.8
713.1	28.70	1.8	26.90	1.8
714.5	13.30	1.5	7.43	1.5
716.0	5.46	1.5	2.96	1.5

值先降低后缓慢升高。与此同时,土壤溶液中的硒浓度出现先升高后降低的趋势,而淹水过程中溶液中的铁浓度逐渐升高。连续浸提和 XPS 分析结果表明,淹水过程中有效态硒(水溶态和交换态硒)含量逐渐下降,元素态和残渣态硒含量逐渐升高,其原因主要是硒的还原作用。同时,土壤 Fe 的 XPS 数据表明,淹水过程中土壤还原性铁含量增加,同时铁氧化物晶体结构发生变化。综上所述,土壤 Eh 值为影响硒活性的主要因素,Eh 值对土壤硒形态转化起主导作用,土壤氧化性越强,土壤中硒的活性也越强;在淹水状态下,土壤处在还原状态,整体上土壤中硒的活性逐渐减弱。但是在淹水初期,微生物的活动加速了吸附在土壤矿物表面的硒释放,增强了土壤硒的活性和移动性,使之更易被动植物所利用。此外,在大量施加外源硒的情况下,相当部分的硒被土壤固定,难以利用。

目前,大量研究集中在土壤性质对硒固定的影响作用方面,缺乏环境条件改变(Eh 值、pH 值)时硒的生物有效性变化特征和具体机制研究。为进一步探索淹水稻田土壤中硒生物有效性变化的机制,今后的研究可从以下几个方面开展:第一,结合水稻生长季节(特别是关键生长期),研究实际土壤中硒的形态分布,同时分析土壤性质的多个指标,揭示影响硒形态分布和生物有效性的调控因子。第二,结合梯度扩散薄膜技术,研究根系分泌物对硒的形态和有效性的影响。第三,结合基于同步辐射的 X 射线荧光光谱和 X 射线吸收光谱等现代原位分析手段,原位揭示土壤中硒的形态分布和结合状态。这对于缺硒土壤合理施加硒肥和高硒地区的污染防治具有重要的意义。

参考文献:

[1]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.

[2]Rayman M P. Food-chain selenium and human health:emphasis on intake[J]. British Journal of Nutrition,2008,100(2):254-268.

[3]Hamilton S J. Review of selenium toxicity in the aquatic food chain [J]. Science of the Total Environment,2004,326(1/2/3):1-31.

[4]Williams P N,Islam S,Islam R,et al. Arsenic limits trace mineral nutrition (selenium,zinc,and nickel) in Bangladesh rice grain[J]. Environmental Science & Technology,2009,43(21):8430-8436.

[5]Tan J,Zhu W,Wang W,et al. ,Selenium in soil and endemic diseases in China[J]. Science of the Total Environment,2002,284(1):

227-235.

[6]Coppin F,Chabroulet C,Martingarin A. Selenite interactions with some particulate organic and mineral fractions isolated from a natural grassland soil[J]. European Journal of Soil Science,2009,60(3):369-376.

[7]Wang S S,Liang D L,Wang D,et al. Selenium fractionation and speciation in agriculture soils and accumulation in corn (*Zea mays* L.) under field conditions in Shaanxi Province,China[J]. Science of the Total Environment,2012,427/428:159-164.

[8]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.

[9]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.

[10]Kulp T R,Pratt L M. Speciation and weathering of selenium in upper cretaceous chalk and shale from South Dakota and Wyoming, USA[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,2004,68(18):3687-3701.

[11]李璐,秦海波,苏惠,等. 硒连续化学提取技术中的若干问题讨论[J]. 地球与环境,2009,37(4):458-463.

[12]赵美芝. 土壤和黏粒矿物对亚硒酸盐的吸附和解吸[J]. 土壤学报,1991,28(2):139-14.

[13]Couture R M,Charlet L,Markelova E,et al. On-off mobilization of contaminants in soils during redox oscillations[J]. Environmental Science & Technology,2015,49(5):3015-23.

[14]谢邦廷,贺灵,江官军,等. 中国南方典型富硒区土壤硒有效性调控与评价[J]. 岩矿测试,2017,36(3):273-281.

[15]Abdel-Samad H,Watson P R. An XPS study of the adsorption of chromate on goethite (α -FeOOH)[J]. Applied Surface Science,1997,108(3):371-377.

[16]Han D S,Batchelor B,Abdel-Wahab A. XPS analysis of sorption of selenium(IV) and selenium(VI) to mackinawite (FeS)[J]. Environmental Progress & Sustainable Energy,2013,32(1):84-93.

[17]Yamada H,Kase Y,Usuki M,et al. Selective determination and formation of elemental selenium in soils[J]. Soil Science & Plant Nutrition,1999,45(2):403-408.

[18]Masscheleyn P H,Jr W H P. Biogeochemical processes affecting selenium cycling in wetlands[J]. Environmental Toxicology & Chemistry,1993,12(12):2235-2243.

[19]Grosvenor A P,Kobe B A,Biesinger M C,et al. Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds[J]. Surface & Interface Analysis,2004(36):1564-1574.

[20]Scott T B,Allen G C,Heard P J,et al. Reduction of U(VI) to U(IV) on the surface of magnetite[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,2005,69(24):5639-5646.

[21]Yamashita T,Hayes P. Analysis of XPS spectra of Fe²⁺, and Fe³⁺, ions in oxide materials[J]. Applied Surface Science,2008,254(8):2441-2449.