

潮土中稀土元素的分布特征*

杨国治

(中国科学院南京土壤研究所)

王玉琦 陈冰如 屠树德 孙景信

(中国科学院高能物理研究所)

稀土元素(REE)原子结构的特点是原子序数大和电子层结构复杂。这两种特性决定了它们在自然界中含量低(特别是原子序数为奇数的稀土元素),彼此之间的地球化学性质非常相似,经常以一个组共同存在。同时,由于它们原子结构所引起的化学和晶体化学性质上的微小差异,在地球化学过程中能发生一定的分馏,这种分馏特征是受外界条件制约的。因此,研究土壤中稀土元素的含量和分布特征,对于探索风化和成土过程是有益的。

目前,在地球和地质科学中,以稀土元素作为地球化学指示剂应用越来越广。但是,关于土壤中稀土元素的含量、分布和行为,至今则报道不多^[6]。本文根据天津地区29个潮土样品中八种稀土元素的分析结果,对其分布特征作一初步探讨。

一、土壤样品和分析方法

供试样品采自天津市郊及其郊县(静海县、宁河县、武清县、宝坻县和蓟县),共计29个表土样品。采样区内的冲积物主要来自发源于燕山南麓、太行山、蒙古高原的潮白-蓟运河、大清河、子牙河、永定河等河流所含的泥沙。供试土样均系发育于这些近代河流冲积物上的潮土,地下水位在一米左右,土壤剖面层次质地变化大,砂粘交替相间,表土的质地差异更为悬殊如 <0.001 毫米的胶粒含量范围为0—39%。

样品经室内风干,挑去植物残体和砾石后,用玛瑙研钵磨细。

La、Ce、Nd、Sm、Eu、Tb、Yb和Lu等八种稀土元素的含量用中子活化分析法测定。将土样与标准样一同放入核反应堆活性区中心孔道,照射15小时,中子通量为 1.3×10^{13} 中子/厘米²·秒。在不同的衰变时间(4—5天,11—13天,30天左右)内,利用高分辨率的Ge(Li)探测器测量 γ -能谱。经PDP11/04小型计算机数据处理,将土样与标准样比较,求得土样中八种稀土元素的含量。

二、结果与讨论

供试潮土中八个稀土元素总量(表1)变化在122—184 ppm之间,平均160 ppm,变异系数0.097,而潮土中 <0.005 毫米的粘粒含量在19—74%之间,变异系数0.33,二者的

* 本文承蒙熊毅教授斧正,特此致谢。

含量呈显著正相关(相关系数 $r = 0.7340$)。从变异系数大小来看,土壤中粘粒含量变化较大,相对比较八个稀土元素总量的变化幅度则较小。由此可见,尽管形成潮土的近代沉积物来源不同,质地变化很大,但对八个稀土元素总量的影响则不大。是因各种沉积物中稀土元素含量原来就相近还是在搬运过程中经过高度混合所致,还有待于研究。由于这些稀土元素比其它微量元素更能抵抗风化和变质作用而引起的分馏^[1],所以,若月利之等^[4]在“元素的土壤地球化学分类”一文中,将 La、Ce、Sm 和 Tb 等稀土元素归入抗风化类。

表 1 潮土中稀土元素含量和 < 0.005 毫米粘粒含量

Table 1 Contents of REE (rare-earth element) (ppm) and clay (<0.005mm) in soils

剖面号 Profile No.	八个稀土元素 Eight REE	五个轻稀土元素 Five light REE	三个重稀土元素 Three heavy REE	< 0.005 毫米粘粒 Clay (<0.005mm)	
静	3-1	147.55	144.29	3.26	32
	6-1	151.37	147.95	3.42	27
	7-1	166.03	162.26	3.77	53
	9-1	153.86	150.40	3.46	37
	10-1	166.63	163.11	3.52	53
天	3-1	140.39	137.11	3.28	29
	8-1	163.84	160.59	3.25	41
	10-1	176.38	173.13	3.25	42
	12-1	163.02	159.36	3.66	50
	13-1	168.30	164.47	3.83	55
宁	1-1	173.49	169.93	3.56	49
	5-1	165.08	161.54	3.53	51
	11-1	167.44	164.09	3.35	52
	13-1	173.65	170.03	3.62	57
	18-1	161.48	158.17	3.31	35
蓟	3-1	140.46	136.83	3.63	34
	4-1	143.52	140.18	3.34	31
	5-1	159.11	154.64	4.47	23
	10-1	185.23	181.30	3.93	64
武	9-1	159.52	156.08	3.44	19
	4-1	140.82	137.68	3.14	20
	10-1	178.37	174.62	3.75	74
	15-1	150.51	146.92	3.59	34
	20-1	174.33	170.60	3.73	45
宝	1-1	184.45	180.67	3.78	64
	5-1	155.65	152.10	3.55	37
	7-1	122.56	119.56	3.00	33
	11-1	172.37	168.43	3.94	55
	19-1	132.85	129.47	3.38	38

表 2 为供试潮土中八个稀土元素的平均含量,由表可见,潮土中 Ce 元素的富集是最明显的特征,这与黄土中^[2]Ce 元素的富集特征相同。各稀土元素的变异系数较小,这反映了每个样品中稀土元素的含量比较相近,似乎也反映了各个潮土中稀土元素矿物成分的

均一性。为了便于样品之间的比较,一般将稀土元素的绝对丰度加以标准化。本文对 29 个潮土中稀土元素含量,采用九颗球粒陨石平均值和三组页岩数值的平均值分别加以标准化,再转绘成稀土元素分布模式图(图 1)。

表 2 潮土中稀土元素含量 (ppm)

Table 2 Contents of REE in cultivated fluvo-aquic soils

元素 Elements	样品数 Sample No.	全 矩 Range	平均值 Mean value	标准差 Standard deviation	变异系数 Coefficient of variation
La	29	29.1—39.0	34.5	3.14	0.091
Ce	29	56.5—85.7	72.2	7.26	0.101
Nd	29	29.9—55.5	42.3	6.47	0.153
Sm	29	5.13—7.37	6.26	0.68	0.109
Eu	29	1.10—1.64	1.27	0.12	0.096
Tb	29	0.608—1.06	0.786	0.13	0.159
Yb	29	1.93—2.97	2.29	0.22	0.094
Lu	29	0.380—0.580	0.465	0.04	0.084

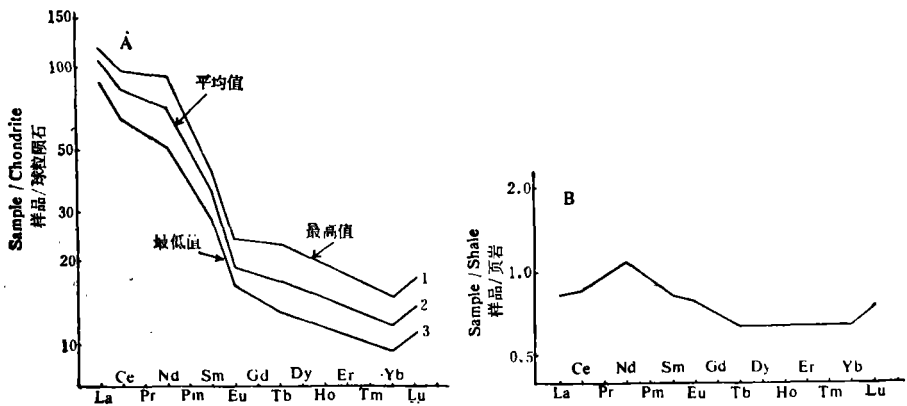


图 1 潮土中稀土元素分布模式

Fig. 1 Pattern of distribution of REE in cultivated fluvo-aquic soils

根据稀土元素球粒陨石的平均分布模式估测本文中未测得元素的平均值,可分别求得稀土元素总量 $\Sigma\text{REE} = 181.6$,轻稀土元素总量 $\Sigma\text{LREE} = 164.9$,重稀土元素总量 $\Sigma\text{HREE} = 16.7$,特征值 $\frac{\Sigma\text{LREE}}{\Sigma\text{HREE}} = 9.9$ 。

在自然环境中三价的 Eu 可以还原成二价的 Eu,并与其它三价稀土元素分离,导致 Eu 含量的异常。Eu/Sm 比值是 Eu 异常变化的量度。供试潮土中 Eu/Sm 比值稳定,平均为 0.20,变异系数为 0.105,与地壳沉积岩的 Eu/Sm 比值完全相同。本文采用的标准页岩的 Eu/Sm 比值为 0.21,可见二者极其相近。在广州地区的红壤中, Eu 有还原淋失的现象^[3],而在天津地区的潮土中,则没有发生这种现象。

从图 1-a 可以看出,潮土中稀土元素的分布模式与球粒陨石稀土元素分布模式明显不同,即潮土中稀土元素相对较球粒陨石富集,La 的富集因子高达 88—118,平均为 104;

而 Lu 则下降到 11—17，平均为 14。从图 1-b 还可见，潮土中稀土元素平均分布模式与

页岩类似，以致这些元素比值的曲线几乎呈水平，除 Nd 外，比值都 < 1，其变异范围为 0.64—1.11 倍，相对而言，重稀土元素更贫些，由此可见，在干旱地区长期的风化成土过程中，稀土元素基本上作为一个“整体”活动的，这可能是由“镧系收缩”和两个最外壳层(O 和 P)的电子结构相同所决定^[5]。

图 2 展示了 29 个潮土中稀土元素的平均含量分布曲线，从曲线的形状来看是属于富铈 (Ce) 族稀土的选择配分型。Ce 占稀土元素总量的近 40%，达最高峰，La 和 Nd 为次高峰，从 Nd 到 Sm 含量发生显著下降，而自 Sm 以后，其它元素含量下降的趋势变缓。原子序数为偶数的元素，其在土壤中的含量大于相邻的原子序数为奇数的元素含量，导致其分布曲线呈锯齿形。潮土中稀土元素

的上列分布特点说明该种土壤基本上还保存着母岩的一些特征。

表 3 土壤中稀土元素与粘粒含量的相关系数

Table 3 Correlation coefficient for REE and content of clay in soils

元素 Element	相关系数 Correlation coefficient	元素 Element	相关系数 Correlation coefficient
La	0.7476	Eu	0.5247
Ce	0.6711	Tb	0.3718
Nd	0.5315	Yb	0.2806
Sm	0.7999	Lu	0.0684

尽管稀土组元素有许多共同的性质，但它们在原子结构，化学和晶体化学性质上还是有某些差异。因此，在长期的风化和成土过程中，也会发生一定的分馏。如唐诵六等^[3,6]研究报告，广州和海南岛的某些土壤中 Eu 有淋失。为了探索潮土中八个稀土元素的分馏状况，我们计算了供试土样中稀土元素与粘粒 (<0.005 毫米)含量的相关系数。由表 3 可见，八个稀土元素总量与粘粒含量呈极显著正相关 ($r=0.7340$)。但各元素之间则差异明显，其中五个轻稀土元素含量与粘粒含量的相关性分别都达到极显著水准，而三个重稀土含量与粘粒含量的相关性，不但达不到显著水准，甚至可以认为基本上没有相关性。这个现象似乎表明，在长期的风化成土过程中，随着次生矿物的形成，轻稀土元素从稀土组元素中分馏出来，并向粘粒中富集。这种现象可能与它们的化学和晶体化学性质有关(表 4)，如同为三价阳离子的稀土元素，离子半径较大的，化学键较弱，因此，轻稀土元素比重稀土

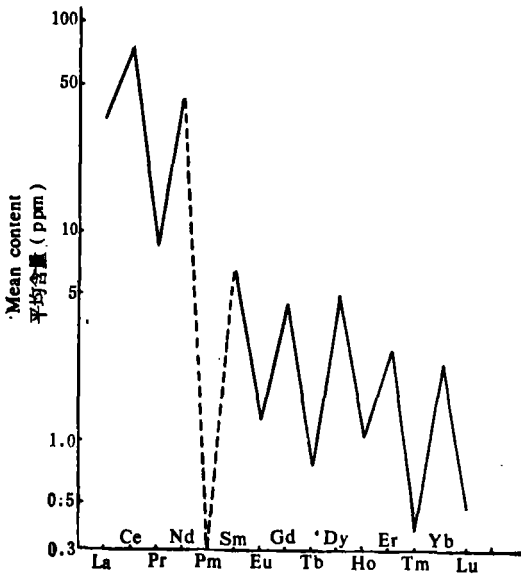


图 2 潮土中稀土元素的分布曲线

Fig. 2 Curve of distribution of REE in cultivated fluvo-aquic soils

元素抗风化能力相对地也弱一些。

表 4 稀土元素的化学和晶体化学性质

Table 4 Chemical and crystal properties of REE

元 素 Element	原子序数 Atomic No.	原子量 Atomic weight	离子半径 Å Ionic radius	离子电位 Ionic potential	元 素 Element	原子序数 Atomic No.	原子量 Atomic weight	离子半径 Å Ionic radius	离子电位 Ionic potential
La	57	138.9	1.14	2.54	Tb	65	158.9	0.93	3.23
Ce	58	140.1	1.07	2.80	Dy	66	162.5	0.92	3.26
Pr	59	140.9	1.06	2.83	Ho	67	164.9	0.91	3.30
Nd	60	144.2	1.04	2.89	Er	68	167.2	0.89	3.37
Sm	62	150.4	1.00	3.00	Tm	69	168.9	0.87	3.45
Eu	63	151.9	0.98	3.06	Yb	70	173.0	0.86	3.49
Gd	64	157.2	0.97	3.10	Lu	71	174.9	0.85	3.53

三、小 结

天津地区潮土的母质, 尽管来源不同, 但是 29 个土壤样品中稀土元素的含量和分布模式非常相近。在长期的风化成土过程中, 五个轻稀土元素 La、Ce、Nd、Sm、Eu, 与三个重稀土元素 Tb、Yb、Lu 相比明显地向土壤粘粒 (< 0.005 毫米) 部分富集。没有发现 Eu 元素的负异常。

参 考 文 献

- [1] 中国科学院地化所稀土组, 1978: 月球、地球演化中的稀土元素。地质地球化学, 第 9 期, 11—18 页。
- [2] 文启忠等, 1981: 黄土中稀土元素的初步探讨。地球化学, 第 2 期, 151—157 页。
- [3] 王景华等, 1982: 我国海南岛热带土壤中元素的地球化学特征, 地理学报, 第 37 卷 4 期, 394—406 页。
- [4] 若月利之等, 1978: 冲積および洪積土壤の風化過程における諸元素の挙動(第 3 报)。日本土壤肥料学雑誌, 第 49 卷 2 号: , 100—106 页。
- [5] E. 陈列克谢耶夫, 1978: 稀土元素的原子结构、化学和晶体化学性质的地球化学意义。地质地球化学, 第 9 期, 24—28 页。
- [6] Tang Songliu et al, 1980: Rare earth elements in some soils from Guangzhou. Kexue Tongbao Vol. 25 No. 6, 535.

CHARACTERISTICS OF DISTRIBUTION OF RARE-EARTH ELEMENTS IN FLUVO-AQUIC SOILS

Yang Guozhi

(Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing)

Wang Yuqi, Chen Bingru, Tu Shude and Sun Jingxin

(Institute of High Energy Physics, Academia Sinica)

Summary

This paper reported the results of eight rare-earth elements (REE) in 29 cultivated fluvo-aquic soil samples collected from Tianjin region determined by instrumental neutron activation analysis.

Although the recent alluvial deposits on which these soils were derived as their parent materials were different in their origins, the patterns of REE content and distribution of 29 soil samples were quite similar. In comparison with the three heavy REE (Tb, Yb, Lu), the five light REE (La, Ce, Nd, Sm, Eu) tended to be enriched and concentrated in the clay fraction (< 0.005 mm) of the soil in the processes of weathering and soil formation.