

赣南富稀土景观中稀土元素的土壤 地球化学特征*

高效江 章 申 王立军

(中国科学院地理研究所, 北京 100101)

王 玉 琦

(中国科学院高能物理研究所, 北京 100080)

摘 要 选择赣南富稀土矿区典型环境地球化学景观, 研究了稀土元素在土壤中的含量、分布及赋存形态特征。结果表明, 在各单元景观的土壤中稀土元素的含量分布具有规律性。土壤中稀土元素的分布模式继承了母岩的特征, 具有明显的 Eu 负异常。但 Ce 在残积景观和堆积淋溶景观的土壤中呈现正异常, 而在水上景观土壤中出现 Ce 负异常。稀土元素在各单元景观土壤中的赋存形态特征也不同。总体上, 稀土元素主要以可交换态和有机结合态(主要是松结有机态)形式存在于矿区土壤中, 具有很高的活性。

关键词 稀土元素, 土壤, 分布, 形态, 景观

中图分类号 S153

随着稀土元素(REE)在工农业等各方面的广泛应用, 特别是 80 年代以来, 我国大面积推广稀土农用技术, 使大量的稀土元素进入环境系统, 其引发的环境问题日益受到政府和学者的关注。稀土元素的土壤地球化学成为当前重要的研究课题^[1,2]。人为的稀土污染形成的浓度场与表生离子型稀土矿区土壤中稀土的浓度场相似。因此, 本文选择赣南富稀土矿区(赣县大田)典型地球化学景观, 研究了不同单元景观土壤中稀土元素的含量分布、赋存形态特征, 为深入探讨稀土元素的环境地球化学行为, 防治稀土污染提供科学依据。

1 研究方法

1.1 样品的采集和处理

赣县大田稀土矿区为低山丘陵, 海拔 300~500m。在亚热带暖湿气候长期作用下, 岩石物理和化学风化强烈, 成土母岩为花岗岩, 植被发育较好。根据研究区自然地理特点, 选择典型的环境地球化学景

* 国家自然科学基金资助项目(编号19392100和49771070)

第一作者现为华东师范大学博士后

收稿日期: 1998-07-22; 收到修改稿日期: 1999-05-26

观,包括残积景观(山顶分水岭地段)、堆积淋溶景观(山坡地段)、水上景观(山前冲积平地)3个陆地单元景观^[3]。分别在各个单元景观的代表性土壤剖面,按发生层采集 1.5~2.0kg 的一系列土壤样品。所有土壤样品风干,过 20 目筛,供化学分析的样品研磨过 100 目筛。

稀土元素形态分级:参考有关文献^[4,5],将稀土元素的赋存形态分为 6 级(见表 1)。准确称取 2.00g 样品于 50ml 塑料离心管中,依表 1 所列方法逐级提取各级形态的稀土元素。

表1 稀土元素的形态分级和提取方法

Table 1 Fractional extraction methods of various rare earth element species

	稀土元素形态 REE form	提取剂 Extractant	提取条件 Condition
I	可交换态	1mol/L MgCl ₂ (pH7.0) 20ml	振荡4h, 25℃, 离心
II	稀酸溶态	稀盐酸(pH2.8) 20ml	同上
III	松结有机态	0.1mol/L K ₄ P ₂ O ₇ (pH8.5) 20ml	同上
IV	铁锰氧化物态	0.04mol/L NH ₂ OH·HCl的25%HAc溶液 20ml	95℃水浴, 间振5h, 离心
V	紧结有机态	0.02mol/L HNO ₃ 6ml+30% H ₂ O ₂ (pH2) 10ml浸提2h, 后加10ml H ₂ O ₂ +3.2mol/L NH ₄ Ac的20%HNO ₃ 溶液	86℃水浴, 间振5h, 离心
VI	残渣态	烘干称重后用HNO ₃ +HClO ₄ +HF硝化 ^[6]	

1.2 稀土元素的分析方法

土壤中稀土元素(La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu)采用中子活化分析(NAA),各级形态连续提取液中稀土元素含量采用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)方法分析测定。在整个提取过程和化学分析中采用了质量保证措施,两种分析方法具有可比性。

2 结果与讨论

2.1 土壤中稀土元素的含量、分布

土壤中的稀土元素主要来源于基岩的风化和成土作用,研究区各单元景观的土壤样

表2 各单元景观中土壤样品的基本理化性质及稀土元素含量

Table 2 Basic properties and REE contents of soil samples in three elementary landscapes

单元景观 Elementary landscape	土壤 层位 Layer	编号 No.	取样深 度(m) Depth	pH (H ₂ O)	有机质 O.M. (g/kg)	REE 稀土元素含量(mg/kg)								ΣREE ¹⁾
						La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	
残积景观	A	p1-1	0-0.1	4.82	15.6	10.4	40.6	15.0	5.52	0.17	0.94	8.95	1.39	112
	B	p1-2	0.2-0.5	5.26	4.0	12.3	41.2	27.0	11.80	0.40	2.74	14.30	2.31	172
	C	p1-3	1.0-1.5	5.74	0.9	34.9	62.4	52.7	18.50	0.56	3.49	14.80	2.37	267
堆积景观	A	p2-1	0-0.2	5.02	17.3	4.8	27.6	9.2	3.16	0.15	1.06	9.75	1.51	99
	B	p2-2	0.5-0.8	5.38	4.2	17.4	64.4	25.3	9.00	0.37	2.61	15.60	2.28	223
	C	p2-3	1.0-2.0	5.76	1.2	20.4	67.0	33.0	10.70	0.40	1.51	9.52	1.49	220
水上景观	A	p3-1	0-0.12	5.26	32.6	62.3	85.2	97.0	39.00	1.50	10.20	36.70	5.60	542
	B	p3-2	0.2-0.3	5.08	14.0	47.5	75.8	58.1	21.10	0.98	5.11	20.00	3.13	359
	C	p3-3	0.5-1.0	5.16	5.4	29.5	45.5	36.8	13.70	0.61	3.42	17.30	2.59	239

1) ΣREE为实测稀土元素与标准插值法求得的其它稀土元素的总量^[6]。

品中稀土元素组成特征见表 2。

比较表 2 中 3 个单元景观土壤剖面中总稀土含量,可见,残积景观和堆积淋溶景观的土壤剖面中稀土元素自上而下逐渐增加,而在水上景观的土壤剖面中稀土元素则是逐渐降低。稀土元素在各单元景观土壤中的含量分布特征是地球化学景观中长期的表生作用

过程,是稀土元素不断迁移或富集的结果。表生作用过程中,残积景观土壤 A 层中的稀土元素和代换性盐基离子等在被大量淋溶,使表土呈弱酸性反应 (pH4.8),被淋溶的大量化学元素主要沿垂直方向向下迁移,而在土壤 C 层中富集。堆积淋溶景观剖面中,稀土元素的迁移具有纵向淋溶与侧向流动双向性,这一特性决定了稀土在此单元景观土壤中的含量分布特点。被地表径流带走的稀土元素,部分进入河水系,部分在水上景观的土壤中累积,相对富集,向下呈减小的趋势。

2.2 土壤中稀土元素的分布模式

对土壤中稀土元素分析数据进行球粒陨石标准化^[7],获得各单元景观土壤中稀土元素分布模式曲线,如图 1 所示。可见,各单元景观土壤中稀土分布模式继承了成土母岩中的稀土元素的组成特征^[8],即都具有非常明显的 Eu 负异常。但长期的表生作用过程中又会有新的变化,主要表

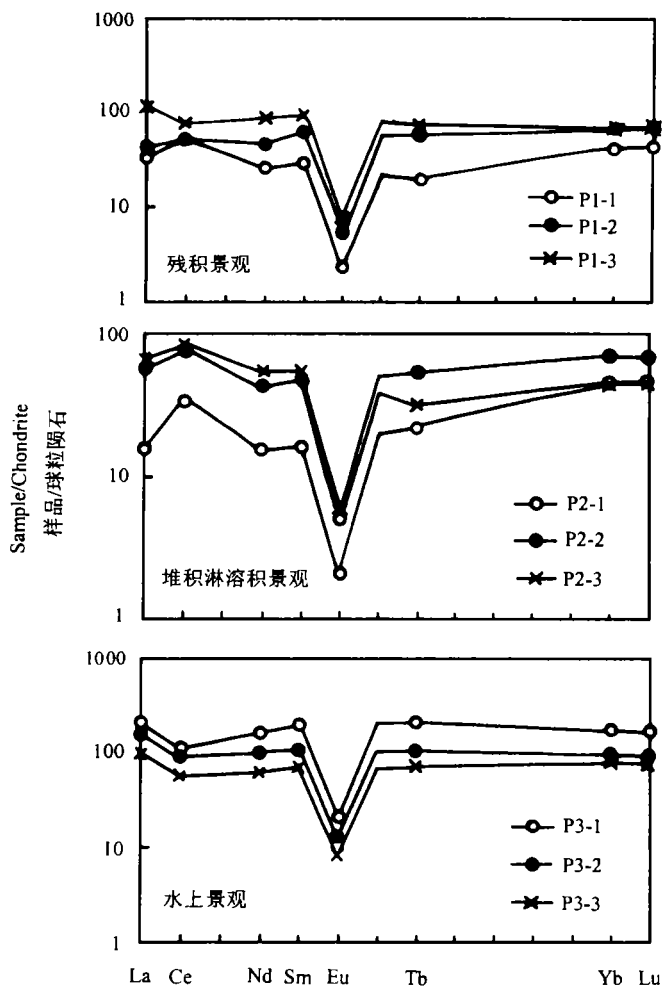


图1 各单元景观土壤中稀土元素的分布模式

Fig.1 REE normalized-distribution patterns of soil in elementary landscape

现为 Ce 在各单元景观土壤中呈现 Ce 异常分布特征。

从图 1 可以看出,在残积景观和堆积淋溶景观的土壤稀土元素分布模式中显示清楚的 Ce 正异常,说明土壤中 Ce 相对富集;而在水上景观的土壤剖面中则显示不同程度的 Ce 负异常,说明土壤中 Ce 相对亏损,这与残积景观和堆积淋溶景观的土壤形成明显的镜像反映。Ce 在各单元景观中异常的土壤化学特征,与其自身的化学性质特殊有关。表生环

境中, 稀土元素主要以三价态离子或络合离子随水溶液迁移, 而 Ce^{3+} 在地表开放体系中, 易被氧化成 Ce^{4+} [7]。在风化成土过程中, Ce^{4+} 在表层酸性和氧化条件下以氧化物或水合氧化物形式存在, 不易被淋溶, 在原地停留下来, 呈现 Ce 正异常, 从而与其它稀土元素发生分离, 使向下的渗淋液和地表径流的溶液中贫 Ce, 导致水上景观土壤中出现 Ce 负异常。这些可能是 Ce 在各单元景观土壤中产生分异的原因。

2.3 土壤中稀土元素(包括 Y)的赋存形态特征

各单元景观中稀土元素的赋存形态特征不同, 各形态稀土元素的含量差异较大。

图 2 为残积景观土壤剖面中各形态稀土元素的含量比较。由图 2 可见, 在土壤 A 层 (P1-1) 由于有机质含量较高, 有机结合态稀土 (III+V) 百分含量相应较高, 可交换态稀土元素的含量相对较低, 向下, 在土壤 B、C 层可交换态稀土元素的百分含量明显增高, 在

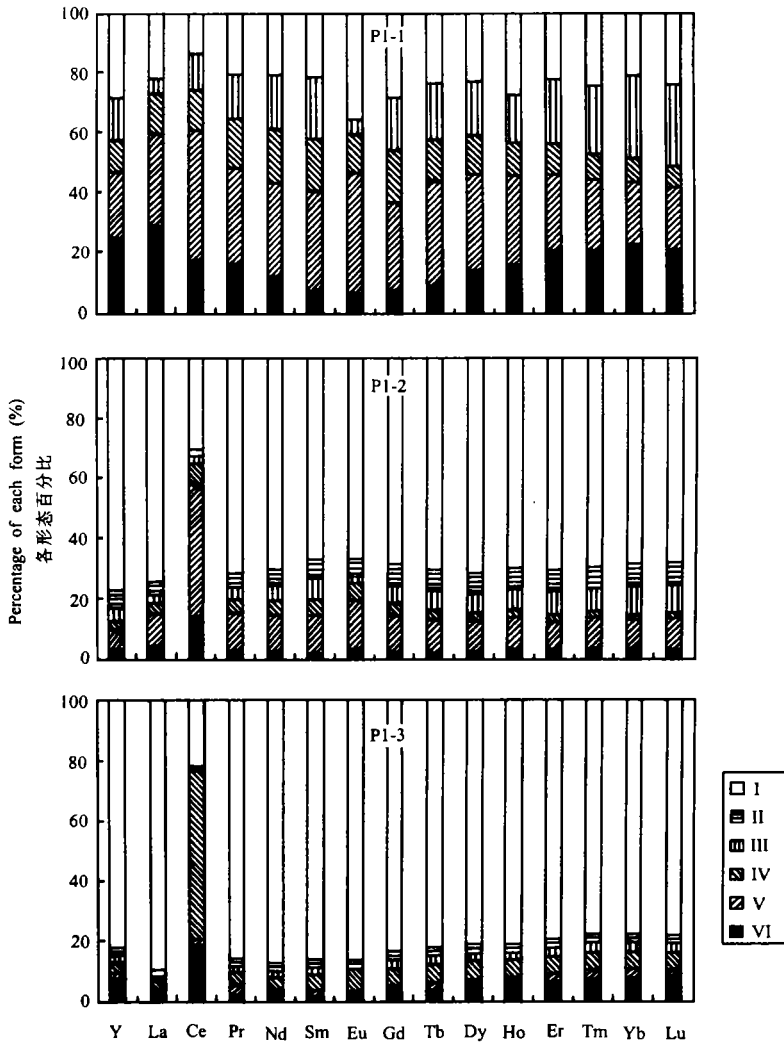


图2 残积景观土壤中各形态稀土元素的含量比较

Fig.2 Proportions of different form of REE in soil of eluvial landscape

50%~80% 之间,而残渣态等其它形态的稀土元素的含量均较低。这表明研究区长期风化成土作用下母岩中含稀土矿物风化较完全,风化释放出大部分稀土元素又被次生矿物(主要是高岭石、埃洛石等粘粒层状矿物)吸附富集,主要以可交换态形式存在。

同时,由图 2 可见,与其它稀土元素比较,Ce 在残积景观土壤中呈现明显的异常形态分布。Ce 在土壤 B 层(P1-2, P2-2)中紧结有机态含量较高;在土壤 C 层(P1-3, P2-3)并不像其它稀土元素主要以可交换态形式存在,而是以铁锰氧化物结合态和残渣态为主。这也进一步说明了 Ce 可能主要以 Ce^{4+} 存在,而以 Ce 的氧化物或水合氧化物存在于这二个单元景观的土壤中,与有机质紧密结合形成有机-无机复合体,或与铁锰氧化物共存,不易迁移。

堆积淋溶景观土壤中稀土元素的形态分布特征与图 2 相似,总体上以可交换态稀土为主,Ce 具有异常形态分布,与残积景观基本一致。

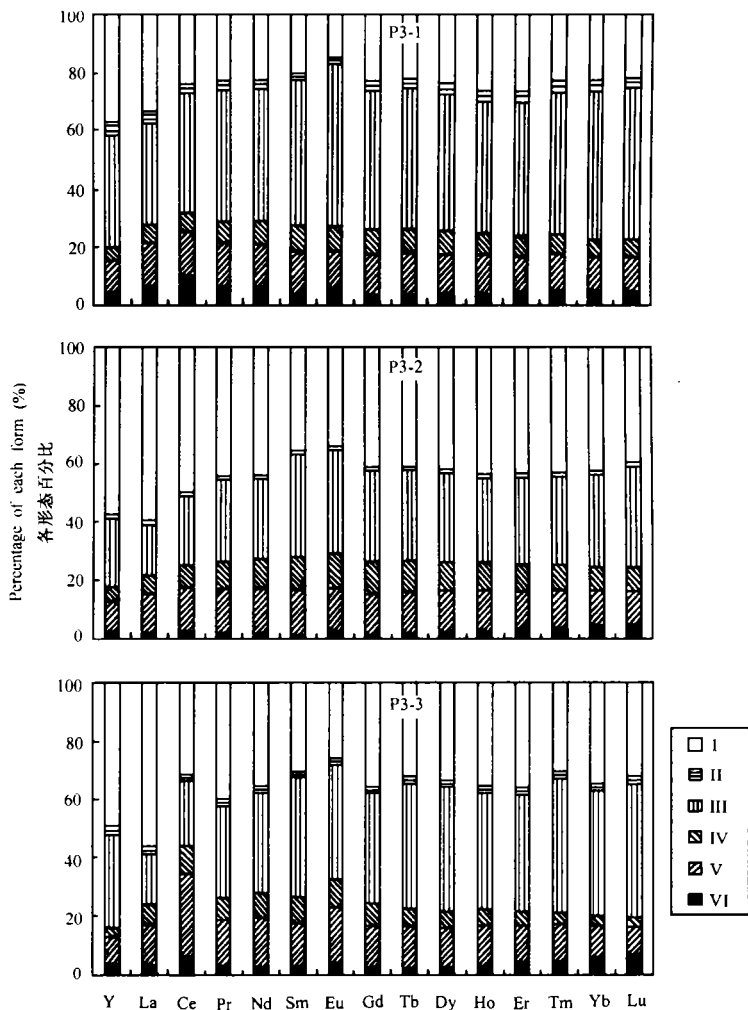


图3 水上景观土壤中各形态稀土元素的含量比较

Fig.3 Proportions of different form of REE in soil of supraequal landscape

图 3 是水上景观土壤中各形态稀土元素的含量比较。由图 3 可知,水上景观土壤剖面中稀土元素主要以可交换态(I)和有机结合态(III+V)为主,其它形态含量很低,一般都小于 5%。可交换态稀土含量在 20%~50% 之间,向下有增加趋势。松结有机态稀土元素(III)占有机结合态的比例较大,这可能与水上景观的土壤中腐殖质的组成和存在形态密切相关。水上景观的土壤中有有机质含量较高,为 0.52%~3.26%(见表 1),且分析表明胡敏酸/富里酸比值在 0.2~0.5 间,说明腐殖质以富里酸为主。小分子移动性较强的富里酸与土壤矿质组分相互作用不紧密,松结有机态稀土元素主要是与富里酸结合,所以土壤中松结有机态是稀土元素的主要有机态形式。与残积景观和堆积淋溶景观相比,水上景观土壤中 Ce 的形态特征与其它稀土元素一致,没有出现异常特征。

总体来看,赣县大田稀土矿区土壤中稀土元素主要以可交换态和有机结合态(III + V)的形式存在。这是因为该区土壤的稀土元素主要来源于原生矿物中的(含)稀土矿物,亚热带良好的水热条件下这些矿物风化强烈,释放出的稀土元素主要被粘粒矿物和有机质吸附,这也是表生离子型稀土矿床的成矿机制。因此,与我国多数类型土壤中稀土元素的形态特征不同^[5],研究区土壤中非残渣态稀土元素多占 80% 以上,说明赣南富稀土矿区土壤系统中,稀土元素具有很强的活性,其生物效应有待进一步研究。可见,不同的土壤类型、不同的稀土来源及环境条件的变化都会影响土壤中稀土元素的形态分布及其活性。因此,在稀土农用时应充分考虑这一点。

3 结论

赣南富稀土景观中稀土元素的土壤地球化学特征受成土母岩和表生地球化学作用的控制。土壤中稀土元素的分布模式继承了母岩的特征,具有明显的 Eu 负异常。但 Ce 在残积景观和堆积淋溶景观的土壤中呈现正异常,而在水上景观土壤中出现 Ce 负异常。

稀土元素在各单元景观土壤中的赋存形态特征存在差异。残积景观和堆积淋溶景观的土壤中,稀土元素以可交换态为主,且 Ce 呈现异常形态分布。在水上景观土壤中稀土元素主要以可交换态和有机结合态(主要是松结有机态)形式存在。总之,研究区土壤中稀土元素具有很高的活性。

参 考 文 献

1. 刘铮. 土壤与植物中稀土元素研究进展. 土壤学进展, 1993, 21(3): 1~6
2. 章申, 王立军等. 中子活化分析技术和稀土元素环境生物地球化学. 见: 现代核分析技术及其在环境科学中的应用. 北京: 原子能出版社, 1994. 199~242
3. Fortescue A C. Environmental Geochemistry. New York: Springer-Verlag. 1980. 155~171
4. 朱建国, 邢光熹. 土壤中稀土元素的连续分级研究. 土壤, 1992, 24(4): 215~218
5. 王立军, 王玉琦, 章申等. 我国不同类型土壤中稀土元素的形态分布特征. 中国稀土学报, 1997, 15(1): 64~70
6. 田晓雅, 陈超子. 应用 ICP-AES 法同时测定土壤中 27 种元素的方法研究. 土壤通报, 1993, 24(4): 188~190
7. 王中刚, 于学元, 赵振华. 稀土元素地球化学. 北京: 科学出版社, 1989, 79~172
8. 高效江, 王玉琦, 章申等. 赣南亚热带地球化学景观中稀土元素的分布分异特征. 应用基础与工程科学学报, 1997, 17(1): 30~38

SOIL GEOCHEMISTRY OF RARE EARTH ELEMENTS (REE) IN REE-RICHED LANDSCAPE IN SOUTHERN JIANGXI PROVINCE

Gao Xiao-jiang Zhang Shen Wang Li-jun

(Institute of Geography, the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101)

Wang Yu-qi

(Institute of High Energy Physics, the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Summary

The content, distribution and speciation of rare earth elements (REE) of soils in a typical geochemical landscape (REE mine area) in southern Jiangxi Province were studied. Soil samples were collected from three elementary landscapes (eluvial landscape, accumulative leaching landscape and supraqual landscape). Results show that the content and distribution of the REE were different in soils of three elementary landscapes. There occurs Ce positive anomaly in soils of eluvial landscape and accumulative leaching landscape, but Ce occurs negative anomaly in supraqual landscape. Speciation of the REE in soils of different elementary landscape is various. In short, exchangeable and bound to organic matter REE are the main forms of the REE in soils, and the REE of soils is very active in the studied area.

Key words Rare earth elements(REE), Soils, Distribution, Speciation, Landscape