

广东土壤中锆、铪含量及其相互关系*

王玉琦 孙景信 陈冰如 钱琴芳 屠树德

(中国科学院高能物理研究所)

CONTENTS OF Zr AND Hf AND THEIR INTERRELATION IN SOILS OF GUANGDONG

Wang Yuqi, Sun Jingxin, Chen Bingru, Qian Qinfang and Tu Shude

(Institute of High Energy Physics, Academia Sinica)

土壤中的锆、铪来源于成土母质,其含量都比较低,锆的浓度一般在1000ppm以下,铪则在20ppm以下。由于锆和铪的共存关系以及它们在土壤中有高度的稳定性,因此可通过对土壤中锆和铪的研究来探讨土壤生成发育和成土母质的来源,以及监测环境污染^[1,5,6]。

本文主要对广东省土壤中锆和铪的含量水平及相互关系作一初步探讨。

一、样品及分析方法

样品采自南海岛、广州市郊区及郊县共32个。它们分别发育于花岗岩、流纹岩、砂岩、红色岩系、玄武岩等母质的红壤、黄壤和砖红壤、石灰岩发育的红色石灰土,以及沉积物发育的水稻土。采集的样品经风干、剔除石块及植物残体后磨细,过100目尼龙筛。Zr和Hf的含量用仪器中子活化分析法(简称INAA)测定^[4]。

二、结果和讨论

(一) 锆和铪的含量 不同母质发育的各类土壤样品中锆与铪的含量列于表1。由表可见,32个样品的锆和铪含量范围变化极大。锆为90—3070ppm,铪的含量为4.38—72.6ppm,即使同属于花岗岩母质发育的红壤,锆和铪的含量变化也很大,锆为167—3070ppm,而铪为8.07—72.6ppm。锆与铪含量范围之大,特别是有的样品(如海8,广2,海1)中锆和铪的含量已经超过了原岩石中的锆和铪的含量^[3,7]。这说明在热带,亚热带的生物气候条件下,土壤中的锆、铪含量除了与母岩有关外,还与强烈的风化淋溶作用有关,随着易溶解的元素从土壤中淋失,锆和铪在不同程度上有着相对积累。

* 本文承蒙中国科学院高能物理研究所冯锡璋研究员的审阅和指导,并得到南京土壤研究所唐诵六的热情帮助,在此一并致谢。

表1 广东土壤中 Zr 与 Hf 的含量

土壤类型	母质	土壤样品	采样深度 (cm)	Zr (ppm)	Hf (ppm)	Zr Hf
红壤	花岗岩	广 1-1	0—20	167	8.07	20.7
		广 5-1	0—20	554	15.2	36.4
		广18-1	0—11	312	9.57	32.6
		海 8-1	0—20	3070	72.6	42.3
		海 8-2	20—80	1140	25.8	44.2
		海 8-3	80—180	1780	43.3	41.1
	红层	广10-1	0—17	353	9.57	36.9
		广20-1	0—11	281	5.86	48.0
	砂岩	广19-1	0—13	172	4.77	36.1
砖红壤	玄武岩	海15-1	0—16	311	6.93	44.9
		海15-2	16—180	305	7.13	42.8
		海15-3	180—220	387	6.61	58.5
黄壤	花岗岩	广11-1	0—25	356	12.1	29.4
		海 7-1	0—15	560	15.0	37.3
		海 7-2	15—27	552	13.2	41.8
		海 7-3	27—45	405	12.2	33.2
	流纹岩	海 5-2	16—25	201	5.45	36.9
		海 5-3	25—40	119	4.62	25.8
	火山碎屑岩	海 6-1	0—9	89.7	4.73	19.0
		海 6-2	9—22	164	4.58	35.8
		海 6-3	22—40	168	4.89	34.4
红色石灰土	石灰岩	广14-1	0—24	285	4.38	65.1
		海 9-1	0—15	397	9.38	42.3
		海 9-2	15—47	373	8.27	45.1
		海 9-3	47—111	347	6.53	53.1
水稻土	沉积物	广 2-1	0—12	772	22.3	34.6
		广15-1	0—17	180	6.41	28.1
		海 1-1	0—14	910	20.6	44.2
		海 1-2	14—20	664	14.6	45.5
		海 1-3	20—25	599	16.7	35.9
		海10-1	0—18	435	11.6	37.5
		海10-2	18—46	467	11.6	40.3
平均值(\bar{x})				527	13.3	39.1
标准差(S)				537	13.5	9.58
S/ \bar{x}				109	102	24.5

(二) Zr/Hf 广东土壤中锆、钪含量变化幅度很大,然而锆与钪之间的浓度比值变化却不大,其比值范围为 19.0—65.1(表 1)。这说明了锆与钪这两个元素在风化、成土过程中,发生共同迁移,使得 Zr/Hf 比值的范围变化不大。

(三) 锆与钪的相关性和回归方程 从图 1 可见,32 个样品的锆、钪有着显著的相

关性,其相关系数高达 0.992**。铪依锆的回归方程为:

$$\text{Hf} = 0.991 + 0.0233\text{Zr}$$

锆依铪的回归方程为:

$$\text{Zr} = -33.2 + 42.3\text{Hf}$$

相关系数高说明土壤中锆与铪有着密切的共存关系。铪依锆的回归方程中小的正截距以及锆依铪的回归方程中不大的负载距表明,绝大部分铪与锆共存。同时还可以看到,斜率 0.0233 与地壳中 Zr/Hf 平均值符合^[8]。这说明即使在强烈的风化,淋溶作用下,锆与铪也

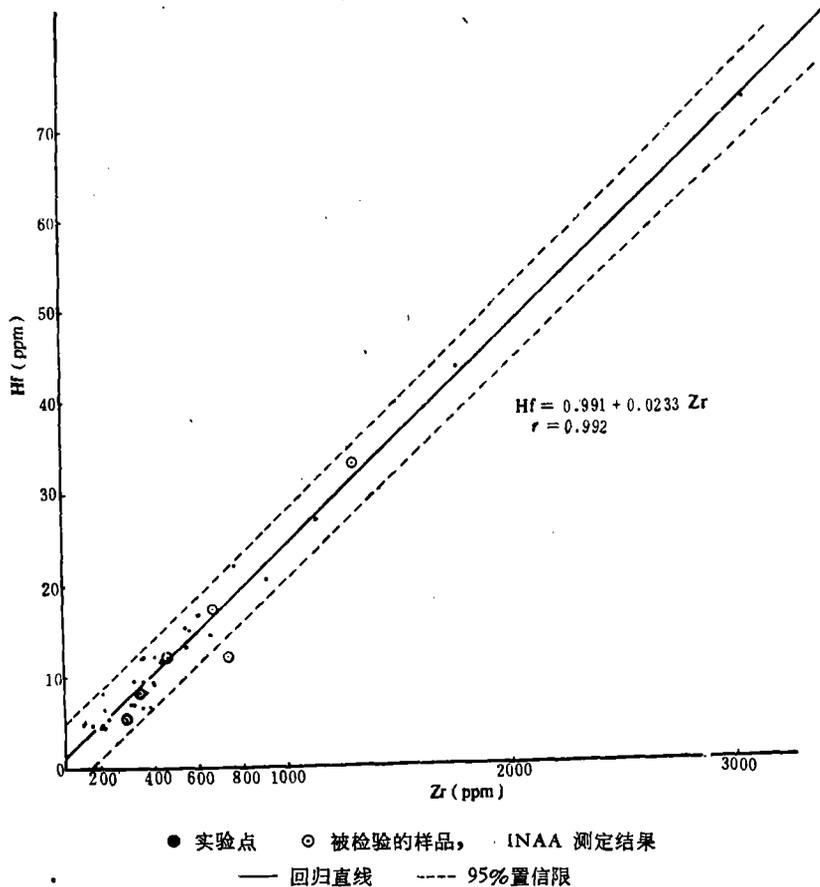


图1 铪、铪含量散布图

没有发生显著的分离。这一点,从回归方程中截距与斜率的偏差不大也可得到佐证。在铪依锆的回归方程中,截距的标准差 σ_a 为 ± 0.424 ,斜率的标准差 σ_b 为 ± 0.0005 。在锆依铪的回归方程中,截距的标准差 $\sigma_{a'}$ 为 ± 18.7 ,斜率的标准差 $\sigma_{b'}$ 为 ± 1.0 。
即:

$$\text{Hf} = (0.991 \pm 0.424) + (0.0233 \pm 0.0005)\text{Zr}$$

$$\text{Zr} = (-33.2 \pm 18.7) + (42.3 \pm 1.0)\text{Hf}$$

在实际工作中,我们可以利用上述回归方程来发现和校正分析中锆与铪可能出现的误差,也可以从土壤中铪的含量推算锆的含量,或从土壤中锆的含量推算铪的含量,例如,用仪

器中子活化法测定流纹岩发育的土壤样品海5的表土(0—16厘米),测得的铈含量为4.09ppm,但未测出锆。根据锆依铈的回归方程,可以推算出锆的含量为140ppm,而该样品用X射线荧光法测得的锆含量也为140ppm^[2],说明两者符合较好。

表2 铈含量的测定值及计算值(ppm)

土壤类型	母质	土壤样品	INAA 测定值		铈与铈比计算值 ¹⁾		回归方程计算值 ²⁾	
			Zr	Hf	含量	含量范围	含量	含量范围
水稻土	沉积物	广3-1	1300	32.9	33.2	26.7—44.1	31.3	30.2—32.4
红壤	砂岩	广4-1	272	5.36	6.96	5.59—9.23	7.33	6.77—7.89
红壤	花岗岩	广6-1	740	11.9	18.9	15.2—25.1	18.2	17.5—19.0
红壤	红层	广9-1	341	8.15	8.72	7.01—11.6	8.94	8.34—9.54
红壤	花岗岩	广12-1	461	12.0	11.8	9.48—15.6	11.7	11.1—12.4
燥红壤	沉积物	海11-1	684	17.2	17.5	14.1—23.2	16.9	16.2—17.7

1) 铈含量由铈与铈比平均值(39.1)计算而得;铈含量范围由铈与铈比平均值加减一个标准差得到。

2) 铈含量和含量范围分别由方程 $Hf = a + bZr$ 和 $Hf = (a \pm \sigma_a) + (b \pm \sigma_b) Zr$ 得到。

表2列出了采自广州市郊区及郊县以及海南岛的六个土壤样品铈和铈的含量水平(本实验室 INAA 测定结果),以及根据 Zr/Hf 和回归方程由铈含量推算出的铈含量和铈含量范围。由表2可见,推算出的铈含量与实验测定值符合较好,只有广6-1的结果偏差较大,可能是由于测定铈时产生的误差引起的。并且这六个样品的实验点在图中除广6-1外,其余5个点全部落在95%置信限内(图1)。此外由表2还可得知,由回归方程式推算的铈范围值较窄,并且铈的含量大小对该范围值的影响较小。因此实际使用时,采用回归方程式 $Hf = a + bZr$ 或 $Zr = a' + b'Hf$,将会得到较为合理、满意的结果。

但必须指出,由于分析方法灵敏度所限以及方法本身产生的误差,在低含量区($Zr < 100ppm$, $Hf < 3ppm$)使用该方程将会产生较大的误差(图1)。

参 考 文 献

- [1] 戎捷等, 1982: 环境中若干元素的自然背景值及其研究方法。第35页, 科学出版社。
- [2] 姜兆春等, 1982: 环境中若干元素的自然背景值及其研究方法。第47页, 科学出版社。
- [3] 陈德潜, 1982: 稀有元素地质概论。地质出版社。
- [4] 屠树德等, 1982: 环境中若干元素的自然背景值及其研究方法。第40页, 科学出版社。
- [5] Mured, E., Fischer, W. R., 1978: Mineralogy and heavy metal contents of soils and stream sediments in a rural region of Western Germany. *Geoderma* 21: 133—145.
- [6] Sidhu, P. S., Sehgal, J. L., 1976: Parent material uniformity and weathering indices in the alluvium-derived soil of the Indo-Gangetic plains of punjab in NW India *Pedologie* 26: 191—201.
- [7] Smith I. C., Carson, B. C., 1978: Zirconium, in "Trace Metals In The Environment". Vol. 3: 9.
- [8] Taylor, S. R., 1968: Geochemistry of Andesites, in *Origin and Distribution of the Elements*, (Ahrens, L. H., ed). p. 564, Pergamon Press.