

陕西扶风新集黄土剖面中的稀土元素*

汪夕彬 田均良 戚天庆

刘普灵 宋才焱 李雅琦

(中国科学院西北水土保持所)

摘 要

本工作用仪器中子活化法(INAA)测定了陕西新集近 40 米厚的黄土剖面中 5 个埋藏古土壤层的 10 个稀土元素。结果表明,其 20 个不同层次的土样中稀土总含量在 157—231.68 ppm 之间,平均为 199 ppm,接近北美页岩。各层土壤稀土含量有差别,可能是碳酸钙在各层中起着稀释剂作用的缘故。消除它的影响后,各层稀土含量很接近。

黄土系陆相沉积类型,富含 Ce 族元素,各层中稀土元素的配分模式很相似,没有显著的分馏异常现象,反映了黄土在来源区和堆积区的漫长岁月里处于相似的弱碱性界质和较干燥通气良好的条件下,淋溶不太强烈。

本文研究了新集黄土沉积剖面中不同黄土层次及其埋藏土壤中稀土元素的含量及其再配分模式,以期为研究黄土沉积环境、古土壤的形成条件,和对今后本区土壤施用稀土元素试验提供参考资料。

一、土壤样品和测定方法

新集剖面位于扶风渭河北岸三级阶地(头道塬)边缘陡崖,海拔高度约 500 米。剖面厚 39.7 米,共埋藏有 5 个古土壤剖面。古土壤粘化层色红或深红,有次生假菌丝体,质地粘重,核状结构。其中 1—4 粘化层厚 0.5—2.3 米。第 5 层最厚,为 7.1 米,系由三条紧叠的粘化层组成,通称“红三条”。我们自上而下将其记为 S_1 、 S_2 、 S_3 、 S_4 、 S_{5-1} 、 S_{5-2} 、 S_{5-3} 。这 5 个古土壤由 6 层黄土隔开,依次记为 L_0 、 L_1 、 L_2 、 L_3 、 L_4 、 L_5 。每一红条下部均有一条明显的钙质淀积层,或为钙板,或为钙结核,依次记为 C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5 。 L_0 层以上为马兰黄土;以下为离石黄土。马兰黄土 L_0 的埋藏土,由于近代的侵蚀而缺失。

此外,还分析了 L_0 层的表土与 2 米深的垆土层。样品共 20 个。

测定采取仪器中子活化分析(INAA)。样品经风干后,用玛瑙研钵磨细,过 200 目筛孔,然后放在 90℃ 的烘箱中干燥 10 小时,冷却后每份样品称取 50mg,用电容纸或铝箔包装,重复两次。根据核素半衰期的不同,在 401 所重水反应堆上与标准样品一起分别作短照和长照处理。短照中子通量为 8×10^{13} / $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$,照射 5 分钟,冷却 2 小时测 D_7 。长照中子通量分别采用 7.6×10^{13} / $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$, (照射时间为 24

* 本文承蒙朱显谟教授审阅。样品测定得到叶彬奇、丁锡祥同志热情帮助;土样的有机质、 CaCO_3 值承彭琳、余存祖同志提供;其他常量元素值承张淑光、王玉同志提供,并承蒙二位在土壤地理方面给以宝贵指教。特此一并致谢。

小时); 和 $6.8 \times 10^{15} / \text{cm}^2 \cdot \text{s}$, (照射时间 8 小时) 的两种处理, 冷却 7—10 天后对 La、Ce、Nd、Sm、Eu、Tb、Tm、Yb 和 Lu 等元素进行测量, 全部测量使用了美国 Canberra 公司制造的同轴 Ge(Li) γ 谱仪和 S-40 多道计算机系统。数据处理使用 Fortran 语言编写的 Spectram-F 程序。

二、结果和讨论

20 个土样 10 种稀土元素的含量列于表 1。表 2 是剖面各层消除本层 CaCO_3 的稀释后所含的各稀土元素值。表 3 是将这 20 种土样归类合并, 平均后用 20 个球粒陨石的平均值或三组页岩平均值加以标准化^[7,8]。表 4 列出的稀土总量 ΣREE 是 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu 等 14 种元素的和, 其中用本法未能测得的 4 种元素含量系用相对丰度图一一估测的数值, 轻稀土总量 ΣLREE 是 La、Ce、Pr、Nd、Sm 和 Eu 的和; 重稀土总量 ΣHREE 是 Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu 的和。Eu/Eu* 为 Eu 的异常值, Eu* 的数值用内插法求得^[6], 当 Eu/Eu* 值 > 1 时为正异常, < 1 时为负异常。Ce 值/Ce* 值为 Ce 的异常值, Ce/Ce* 值的求法与意义同上^[5], ΣREE^* 是剖面中黄土和古土壤消除 CaCO_3 的稀释后所含稀土元素的总量。

(一) 新集剖面中稀土元素的含量和分布

新集黄土剖面中稀土元素总量在 157—231.68 ppm 之间, 平均为 199.08 ppm, 与北美页岩接近 (193 ppm)。其中, 古土壤粘化层中稀土总量在 204.4—231.68 ppm 之间, 平

表 1 新集黄土剖面中稀土元素的丰度 (ppm)

Table 1 Abundance of REE in top soil and buried palaeo-soils from Xinji loess profile (ppm)

样品 Sample	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Dy	Tm	Yb	Lu
表土 L ₀	40.7	76.9	38.6	6.58	1.27	0.76	4.97	0.54	2.61	0.44
垆土层 L ₀	38.25	72.15	38.55	5.65	1.18	0.78	4.67	0.53	2.66	0.46
L ₀	38.7	70.6	34.9	5.92	1.20	0.82	4.69	0.53	2.43	0.44
S ₁	43.7	89.7	43.0	6.93	1.35	0.98	5.18	0.55	3.61	0.50
C ₁	32.3	63.3	29.8	4.41	1.00	0.67	3.39	0.44	1.90	0.38
L ₁	37.7	71.1	37.4	5.57	1.10	0.72	4.67	0.52	2.61	0.42
S ₂	41.6	88.5	43.9	6.87	1.28	0.72	3.22	0.62	2.69	0.49
C ₂	39.3	75.8	31.4	5.54	1.26	0.94	5.00	0.54	2.49	0.43
L ₂	41.1	75.7	37.4	5.74	1.24	0.76	4.28	0.53	2.58	0.45
S ₃	46.5	87.4	46.1	6.89	1.43	1.04	5.38	0.66	3.04	0.51
C ₃	36.1	67.6	31.7	5.46	1.14	0.73	5.47	0.48	2.23	0.40
L ₃	39.4	79.0	36.8	6.30	1.29	0.85	5.12	0.52	2.92	0.49
S ₄	41.6	82.0	37.4	6.58	1.36	0.90	4.68	0.52	2.93	0.49
C ₄	38.1	71.8	30.5	5.52	1.17	0.70	4.38	0.53	2.12	0.41
L ₄	42.0	80.3	34.4	5.75	1.34	0.76	5.03	0.51	2.63	0.47
S ₅₋₁	45.6	87.3	42.1	6.78	1.47	0.94	5.91	0.64	2.73	0.49
S ₅₋₂	44.7	87.8	43.7	6.90	1.45	0.89	5.59	0.47	2.99	0.51
S ₅₋₃	47.6	89.3	44.0	6.76	1.44	0.94	5.64	0.64	3.11	0.53
C ₅	41.2	74.4	35.7	6.27	1.20	0.75	3.98	0.49	2.36	0.43
L ₅	41.7	81.6	39.2	6.35	1.35	0.87	5.11	0.49	2.63	0.49

均 221.17 ppm; 黄土中稀土总量为 183.99—207.01 ppm 之间, 平均 193.96 ppm; 淀积层的稀土总量最低, 为 157—188.84 ppm 之间, 平均 176.06 ppm。古土壤粘化层中稀土总量的平均含量比黄土中稀土总量高 27.21 ppm, 即相当于高出 14.03%, 比淀积层中稀土总量高 45.11 ppm, 相当于高出 25.62% (表 1、表 4)。

表 2 新集黄土剖面消去 CaCO_3 稀释后稀土元素含量 (ppm)

Table 2 Contents of REE in top soil and buried palaeo-soils from Xinji loess profile after elimination of CaCO_3 (ppm)

样品 Sample	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Dy	Tm	Yb	Lu
表土 L_0	45.37	85.73	43.06	7.34	1.42	0.85	5.54	0.60	2.91	0.49
垆土层 L_0	44.41	83.66	44.70	6.55	1.37	0.91	5.42	0.62	3.08	0.53
L_0	46.92	85.60	42.31	7.18	1.46	0.94	5.69	0.64	2.95	0.53
S_1	44.28	90.90	43.58	7.04	1.37	1.00	5.26	0.59	3.06	0.51
C_1	44.01	86.24	40.60	6.01	1.36	0.91	4.62	0.60	2.59	0.52
L_1	44.01	83.09	43.71	6.51	1.29	0.84	5.46	0.61	3.05	0.49
S_2	41.91	89.17	44.23	6.92	1.29	0.73	3.24	0.63	2.71	0.49
C_2	46.29	89.28	36.99	6.53	1.48	1.10	5.89	0.64	2.93	0.51
L_2	47.50	87.48	43.22	6.63	1.43	0.88	4.95	0.61	2.98	0.52
S_3	46.90	88.10	46.47	6.95	1.44	1.05	5.42	0.67	3.07	0.51
C_3	44.54	83.46	39.14	6.74	1.41	0.90	6.75	0.59	2.75	0.49
L_3	42.18	84.58	39.40	6.75	1.38	0.91	5.48	0.57	3.13	0.53
S_4	41.85	82.50	37.63	6.62	1.37	0.91	4.71	0.52	2.95	0.49
C_4	44.98	84.77	36.00	6.52	1.38	0.83	5.16	0.63	2.50	0.48
L_4	47.48	90.78	38.89	6.50	1.51	0.86	5.69	0.58	2.97	0.53
S_{-1}	45.73	87.56	42.23	6.80	1.47	0.94	5.93	0.64	2.74	0.49
S_{-2}	44.97	88.33	43.96	6.94	1.46	0.90	5.62	0.47	3.01	0.51
S_{-3}	47.79	89.65	44.18	6.79	1.45	0.94	5.66	0.64	3.12	0.53
C_5	46.73	84.38	40.49	7.11	1.36	0.85	4.51	0.56	2.68	0.49
L_5	44.18	86.45	41.53	6.73	1.43	0.92	5.41	0.52	2.79	0.52

古土壤粘化层中稀土元素含量比黄土中稀土元素含量高。经计算, 与有机质含量是没有关系的。可能是古土壤在形成过程中, 由于碱土金属(尤其是钙)的大量淋失造成了稀土相对富集的原因。黄土富含碳酸钙, 本剖面中其含量平均 9% 左右。由于碳酸钙在黄土成土过程中的强烈淋溶和淀积, 使剖面中各层次的碳酸钙含量很悬殊。粘化层的含量大都低于 1%; 而淀积层则高达百分之十几, 有的高达 20% 以上。将各层碳酸钙的影响消去后得表 2。由表可见, 黄土剖面中各层次的稀土含量是非常接近的。总之, 稀土元素在深达 39.7 米的黄土剖面中, 虽经漫长的岁月, 但没有遭受较大的淋溶, 各层次的含量实际上没有明显的差异。其所以在埋藏土发生剖面中分布上出现差异, 主要是碳酸钙在不同层次中起着不同稀释剂作用的缘故。另据我们对黄土区自北至南 7 个土类稀土元素测定的结果, 发现石英砂粒也起着稀释剂的作用, 黄土稀土元素含量与质地有明显的关系。

各层黄土中稀土元素含量的均一, 反映了不同时期堆积的黄土的同源性和高度混合均一性, 以及稀土元素在黄土的沉积和堆积过程中的稳定性。

新集剖面中表土的稀土元素含量略低于苏联、英国、和美国土壤中平均稀土含量, 与

我国南方如广州地区有些土壤稀土含量相比,也较低^[1]。在本区施用稀土,可能具有较好的作用。彭琳等^[2]在本区对油菜施用稀土,获得了良好的效果,小区增产 17.7%。

(二) 新集剖面中稀土元素的配分模式和特点

从图 1 上部可以看出,马兰黄土的丰度曲线符合地壳岩石的奇偶规则^[3],保持了母岩的特征,离石黄土与古土壤也保持了这一特征。

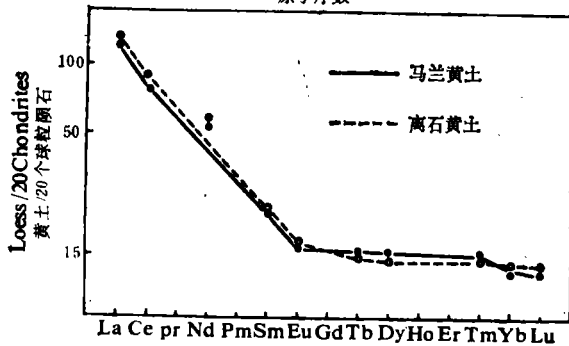
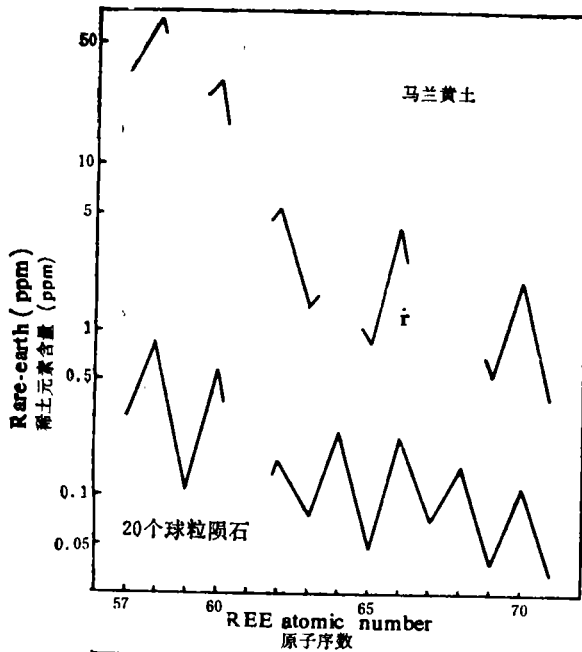


图 1 上部: 马兰黄土各稀土的 ppm 含量
下部: 马兰黄土和离石黄土稀土元素的相对丰度

Fig. 1 REE contents of Malan loess in ppm (upper).
Relative abundances of REE of Malan loess and Lishi loess (lower)

图 1 下部马兰黄土和离石黄土的负值斜率曲线和图 2 的平缓曲线说明了黄土属于沉积类型^[6],富含 Ce 族元素。古土壤各层稀土元素的配分模式也与马兰黄土和离石黄土相一致(表 3),表明了黄土在堆积和成土过程中,各稀土元素的行为是相同的,从而推断,古土壤形成时的环境相对稳定,没有出现过强烈地、足以引起稀土元素分异的环境变迁。

表 4 表明,黄土中 Eu/Eu^* 的值在 0.7 左右,呈微弱负异常,各层次也比较



图 2 马兰黄土和离石黄土稀土元素的相对丰度

Fig. 2 Relative abundance of REE of Malan loess and Lishi loess

接近,说明黄土在沉积和堆积的过程中,有一定的淋溶现象,但并不强烈^[9],远未达到我国南方红壤 ($Eu/Eu^* = 0.17$) 那样强烈淋溶的程度^[1]。

Ce/Ce^* 的值接近于 1,反映了黄土在来源区产生这些物料时处于弱碱性介质和干旱、半干旱的气候环境,因为在强碱性条件下 Ce 要发生迁移,而在酸性条件下 Ce 要增高,这也说明黄土的沉积属陆相沉积,因为海相沉积物中 Ce 表现显著短缺^[3,4]。

表 3 新集黄土剖面中稀土元素的相对丰度

Table 3 Relative abundance of REE in top soil and buried paleo-soils from Xinji loess profile

样品 Sample	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Dy	Tm	Yb	Lu
用 20 粒球粒陨石标准化 Normalized by mean values of 20 chondrites										
马兰黄土	129	85.2	60.2	28.2	16.2	16.7	16.5	16.1	14.3	14.2
离石黄土	134.6	92.2	63.9	28.3	17.0	16.1	15.6	15.5	15.7	14.8
用 3 组页岩平均值标准化 Normalized by mean values of 3 shales										
马兰黄土	0.944	0.850	0.909	0.789	0.760	0.667	1.056	0.991	0.682	0.750
离石黄土	0.985	0.933	0.965	0.792	0.800	0.644	1.089	0.970	0.757	0.800
粘化层	1.084	1.051	1.117	0.909	0.883	0.744	1.160	1.106	0.830	0.866
淀积层	0.912	0.849	0.829	0.725	0.731	0.616	1.001	0.936	0.629	0.707

表 4 新集黄土剖面中稀土元素数据

Table 4 REE in top soil and buried paleo-soils from Xinji loess profile

样品 Sample	Σ REF	Σ LREE	Σ HREE	Σ LREE/ Σ HREE	Eu/Eu*	Ce/Ce*	REE*
表土 L ₀	199.17	173.71	25.46	6.82	0.611	0.948	222.02
炉土层 L ₀	190.17	165.23	24.94	6.63	0.623	0.929	220.77
L ₀	184.15	160.21	23.94	6.69	0.647	0.933	227.27
S ₁	222.78	195.78	27.00	7.25	0.650	0.997	225.75
C ₁	157.01	138.58	18.43	7.52	0.709	0.979	213.90
L ₁	183.99	162.11	21.88	7.41	0.706	0.934	215.02
S ₂	215.41	193.30	22.11	8.74	0.676	1.005	217.04
C ₂	185.54	162.04	23.50	6.90	0.726	1.000	218.54
L ₂	193.29	170.7	22.59	7.56	0.720	0.937	223.38
S ₃	227.98	199.69	28.29	7.06	0.667	0.931	229.82
C ₃	172.69	150.28	22.41	6.71	0.738	0.957	213.04
L ₃	197.16	172.43	24.73	6.97	0.700	0.993	211.09
S ₄	204.4	178.94	25.46	7.03	0.662	0.987	205.63
C ₄	176.2	155.46	20.74	7.50	0.773	0.983	208.03
L ₄	198.16	173.19	24.97	6.94	0.684	0.989	224.01
S ₅₋₁	224.27	196.09	28.18	6.96	0.705	0.962	224.94
S ₅₋₂	221.72	195.64	26.08	7.50	0.723	0.966	223.06
S ₅₋₃	231.68	200.32	31.36	6.39	0.570	0.946	232.61
C ₅	188.84	167.99	20.85	8.06	0.715	0.933	214.18
L ₅	207.01	180.32	26.69	6.76	0.628	0.973	219.34

Σ LREE/ Σ HREE 的比值,主要反映母岩的性质。黄土剖面中各层 Σ LREE/ Σ HREE 的比值比较接近,表明黄土在堆积和成土的漫长岁月中,没有改变原来的稀土元素特征,仍然保持沉积类型的性质。

参 考 文 献

- [1] 唐涌六等, 1980: 广州土壤中的稀土元素。土壤学报, 第 17 卷 4 期, 1—12 页。
- [2] 彭琳等, 1979: 旱地油菜施用硼、钼和稀土肥的肥效试验。土壤肥料, 第 6 期, 38 页。
- [3] 王贤觉等, 1982: 东海大陆架海底沉积物稀土元素地球化学研究。地球化学, 第 1 期, 56—65 页。
- [4] 赵振华, 1982: 稀土元素地球化学研究方法。第 1 期, 26—33 页。
- [5] Addy, S. K., 1979: Rare earth element patterns in manganese nodules and micronodules from north-west Atlantic. *Geochim Cosmochim Acta*, 43: 1105—1115.
- [6] Bachinski, S. W., 1979: Rare earth and other trace element contents and the origin of minettes (mica-lamprophyres). *Geochim Cosmochim Acta*, 43: 93—100.
- [7] Haskin, M. A., 1966: Rare earth in European Shales, a determination, *Science*, 154: 507—509.
- [8] Haskin, L. A., 1968: Relative and absolute terrestrial abundances of the rare earths. in "Origin and Distribution of the Elements" (Ahrens L. H., ed.), pp. 889—912, pergamon press.
- [9] Rohinson, W. O., 1958: Biogeochemistry of the rare earth elements with particular reference to hickory trees. *Geochim Cosmochim Acta*, 14: 55—67.

RARE EARTH ELEMENTS IN TOP SOIL AND BURIED SOILS OF XINJI LOESS PROFILE IN SHAANXI PROVINCE

Wang Xibing, Tian Junliang, Qi Tianqing, Liu Puliang, Song Caizhi and Li Yaqi
(northwestern Institute of Soil and Water Conservation, Academia Sinica)

Summary

In this paper the contents and distribution patterns of rare earth elements (REE) in soils are discussed based on the analytical data of 20 soil samples collected from Xinji loess profile in Shaanxi Province. There are five buried soils in the loess profile with a thickness of 39.7 m. The fifth horizon consists of three closely overlapping buried soils.

The contents of La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Tm, Yb and Lu in soils were determined by instrumental neutron activation analysis (INAA), and the contents of other elements by chemical method. The results showed that the total REE contents of the 20 samples ranged from 157 to 231.68 ppm with an average of 199 ppm, which is close to the contents in shales of north America. The REE contents in various developed horizons of the loess profile were different, but they tended to be approximately identical after having eliminated the interference of CaCO₃. It seems that the CaCO₃ played a diluent role in various layers.

The loess is continental deposits generally rich in the elements of Ce family, with similar REE distribution patterns and no remarkable segregation in various layers. All these indicate that the loess either in its original region or in the accumulated region has been under dry and aeriated conditions since long before, which inevitably results in its weak eluviation process.