

土壤中稀有碱金属的研究

杨国治

(中国科学院南京土壤研究所)

STUDY ON RARE ALKALI METALS IN SOILS

Yang Guozhi

(Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing)

稀有碱金属是指 K、Na 以外的 Li、Rb、Cs 三个元素。它们在自然界含量低,如地壳中含 Li 平均为 30ppm, Rb 为 90ppm, Cs 为 6ppm, 三者的比值为 5:15:1。目前,在地质科学中,以稀有元素作为地球化学指示剂应用越来越广。关于土壤中稀有碱金属的研究报告至今不多^[2,4]。研究土壤中稀有碱金属的含量和分布特征对于探索风化和成土过程是有益的^[3]。本文根据近年来土壤环境背景值研究积累的一些资料作一初步探讨。

一、土壤样品和分析方法

1. 样品: 供试土壤样品采自广州市郊的区、县; 海南岛; 天津市郊县; 新疆的吐鲁番盆地。样品经室内风干, 挑去植物残体和砾石后, 用玛瑙研钵磨细, 过 100 目筛, 贮存备用。

2. 分析方法: 锂用硫酸-氢氟酸消化, 火焰原子吸收光度法测定; 铷、铯和钾、钠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。在不同的衰变时间内, 利用高分辨率探测器测量 γ -能谱。经 PDP11/04 小型计算机数据处理, 将土样与标准样比较, 求出土样中 Rb、Cs、K、Na 的含量。

二、结果与讨论

(一) 土壤中 Li、Rb、Cs 含量与母质的关系

供试土样中 Li、Rb、Cs 的含量列入表 1。从平均含量来看, 除了广东的土壤中的 Rb 外, 其余的都接近地壳中 Li、Rb、Cs 的平均含量值, 特别是天津地区的土样更是如此, 而且变异系数小, 均低于 0.2, 天津地区的土壤母质皆为近代冲积物, 各种矿物颗粒在搬运沉积过程中又经过混合, 所以相对比较均匀。这可能是该地土壤中 Li、Rb、Cs 含量变异系数小的主要原因, 这三个元素的比例关系(5.49:15.25:1)也非常接近地壳的平均值。

广东的土壤中 Li、Rb、Cs 三个元素含量高低相差悬殊, 锂含量相差 10 倍, 而 Rb、Cs, 则分别为 25 倍和 40 多倍, 造成这种现象的原因可能有二, 一是该地土壤母质类型多, 如花岗岩、石灰岩、砂岩、玄武岩和冲积物等; 二是该地处于热带和南亚热带, 高温多雨, 化学

表1 土壤中锂、铷、铯的含量 (ppm)

地 区	样品数	Li		Rb		Cs	
		平均值 全距	变异系数	平均值 全距	变异系数	平均值 全距	变异系数
吐鲁番	21	34.6 11.0—65.0	0.31	65.9 24.7—95.4	0.24	5.17 2.17—10.10	0.31
天 津	29	40.9 23.5—54.5	0.17	113.5 93.0—135.0	0.11	7.44 4.50—10.10	0.19
广 东	18	29.3 8.1—83.9	0.57	177.9 14.4—367.0	0.75	7.92 0.59—29.20	0.39

表2 土壤类型、母质与锂、铷、铯含量的关系 (ppm)

地 区	土 壤	母 质	Li	Rb	Cs
临高县	砖 红 壤	玄武岩	19	14.4	2.47
花 县	红 壤	花岗岩	59	311.0	16.00
广州南岗	红 壤	花岗岩	20	367.0	6.55
龙门县	红色石灰土	石灰岩	84	63.0	9.90
番禺县	水 稻 土	冲积物	57	134.0	10.70
崖 县	水 稻 土	沉积物	25	182.0	5.58

风化强烈, 各类土壤的淋溶条件相差较大。如表2所示, 由玄武岩发育的砖红壤 Li、Rb、Cs 的含量比花岗岩发育的红壤低得多。所以, 由玄武岩发育成的砖红壤三种元素的含量也就偏低。即使皆为花岗岩母质的红壤, 它们的 Li、Rb、Cs 的含量也有差别, 但是, 仍然高于玄武岩发育的砖红壤。因此, 成土母质不同对土壤中 Li、Rb、Cs 含量的影响比土壤类型似乎更显著一些。

(二) 土壤中 Li、Rb、Cs 的地球化学特征

土壤中的碱金属除了稀有的 Li、Rb、Cs 三个元素外, 还有钾与钠两个大量元素。土壤中稀有碱金属和大量碱金属的关系也是值得重视的。为此, 我们统计了两者相关系数, 列入表3。由表可见, 土壤中的 Li、Cs 与 K 虽然都属于碱金属, 但基本上不存在任何相关关系, 而 Rb 与 K 之间呈极显著正相关 ($p < 0.01$), 由于 Rb 的离子半径 1.49 与 K 的离子半径 1.33 相近, 且化学性质又很相似, 在岩石、矿物中就有着良好的共存关系。这种关系经风化成土过程后仍深刻地残留在土壤中。尤其是在广东的土壤中, Rb 和 K 的相关性更为显著, 如将海南岛 8 个土样、广州 9 个土样分别统计的话, 海南岛的相关系数为 0.9415, 广州的为 0.8530。这样高度相关, 表明广州、海南土壤中 Rb 含量高低基本上取决于含钾矿物的多少。

在天津地区的土壤中 Li、Rb、Cs 与 Na 呈极显著负相关 ($p < 0.01$), 这种负相关在吐鲁番盆地和广东的土壤中则完全不存在, 是否与天津地区的土壤母质皆为滨海沉积物有关, 还是因为吐鲁番盆地和广东的土壤母质类型比较复杂, 掩盖了它们的相关性, 还有待进一步研究。

在地球化学上, Li 属于易迁移元素。为了探索在盐渍土形成过程中, Li 是否与盐分

表3 土壤中 Li、Rb、Cs 与 K、Na 的相关系数

地区	样品数	K			Na		
		Li	Rb	Cs	Li	Rb	Cs
吐鲁番	20	-0.3331	0.6845	-0.1625	-0.1507	-0.1642	-0.0101
天津	29	-0.0557	0.5987	0.0694	-0.6563	-0.5316	-0.8368
广东	17	-0.1881	0.8148	0.0509	-0.0653	0.1558	-0.0383

表4 土壤含盐量与锂的关系

土壤	深度(厘米)	全盐(%)	Li(ppm)
盐土 1	0—20	2.09	35.9
	60—100	1.87	37.4
盐土 2	5—25	13.06	28.4
	51—84	3.20	39.9
盐土 3	0—30	41.18	18.5
	55—90	2.41	54.0

表5 土壤中 Li、Rb、Cs 含量与土粒的相关系数

地区	样品数	< 0.01 毫米			< 0.005 毫米		
		Li	Rb	Cs	Li	Rb	Cs
天津	29	0.6883	0.7101	0.8033	0.7830	0.7772	0.8755
广州	8	0.5698	0.3521	0.7650	0.6173	0.2197	0.8142

同时富集,为此,我们将吐鲁番盆地的几个盐土中的含盐量与锂的含量进行比较(表4),由表可见,含盐量高的表土,并没有发生 Li 的富集,其含量甚至比含盐少的底土低一些,这一点与表3的统计资料也是一致的。伊万诺夫^[2]研究苏联的盐渍土时,也得到了同样的结论。

土壤中化学元素向哪一级的土粒富集是其分布的一个重要特征,我们^[1]曾发现土壤中 Zr 的含量与大于 0.01 毫米的土粒呈正相关,而 Cu、Zn 等则与小于 0.01 毫米的土粒呈正相关。那么一价的稀有碱金属又是如何分布的,为此,我们统计了 Li、Rb、Cs 与土壤颗粒的关系,结果列入表5。从 Li、Rb、Cs 与土粒粒径的相关系数来看,与小于 0.01 毫米或小于 0.005 毫米的土粒呈正相关,天津地区的相关性都达到了极显著水准($p < 0.01$)。但是,广州土壤中 Cs 达到了显著水准($p < 0.05$),Li 接近 $p = 0.1$ 的水准,Rb 则未达到此水准。大体上说,稀有碱金属 Li、Rb、Cs 与稀有元素 Zr 不同,都有向细土粒富集的趋势,特别是 Cs 更为显著。这可能与 Cs 的水化能比 Li、Rb 的水化能小有关。若月^[3]等的研究也证实 Cs 与粘土的亲积性最大。

三、小 结

1. 初步揭示了我国南北方土壤中稀有碱金属 Li、Rb、Cs 的含量及其变化幅度, 而且在很大程度上受土壤母质的制约。
2. 土壤的稀有碱金属中只有 Rb 与碱金属 K 有着良好地共存关系, 所以土壤中 Rb 的含量似乎取决于含钾矿物的多少。
3. 在地球化学上 Li 虽属易迁移元素, 但并不与盐土中的含盐量呈正相关。
4. 稀有碱金属 Li、Rb、Cs 都有向细土粒富集的趋势, 特别是 Cs 更为显著。

参 考 文 献

- [1] 杨国治, 1983: 天津地区土壤环境中若干元素的群分析. 环境科学学报, 第3卷3期, 207—212页。
- [2] Д. H. 伊万诺夫, 1962: 锂、铷、铯在现代风化物和土壤中的分布. 风化壳, 第2辑, 60—66页, 中国工业出版社。
- [3] 若月利之等, 1978: 沖積および洪積土壤の風化過程における諸元素の挙動(第5報). 日本土壤肥科学雜誌, 第49卷3号, 189—193页。
- [4] Ure, A. M. et al., 1979: The total trace element content of Some Scottish soils by spark source mass spectrometry. *Gedema*, 22(1): 1—23.

更 正

本刊第26卷3期280页摘要中第4行和正文第11行中“1/2—1/3”均更正为1/2—2/3。Summary中11行1/3—1/2也应更正为1/2—2/3。

(上接115页)

- 193—207页, 科学出版社。
- [3] 郑洪元、张德生, 1982: 土壤动态生物化学研究法. 科学出版社。
 - [4] Brink, Jr. Dubach, R. H., and Lynch, D. L., 1969: Measurement of carbohydrates in soil hydrolyzates with anthrone. *Soil Sci.* 89(3):157—166.
 - [5] Clapp, C. E., and Emerson, W. W., 1965: The effect of periodate oxidation on the strength of soil crumbs: I. Qualitative studies. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 29(2):127—130.
 - [6] Florkin, M., and Stotz, E. H., 1963: *Comprehensive biochemistry*. Vol. 5, Carbohydrates. Elsevier Publishing Company, pp. 79—80.
 - [7] Greenland, D. J., Lindstrom, G. R., and Quirk, J. P., 1961: Role of polysaccharides in stabilization of natural soil aggregates. *Nature*, 191(4795): 1283—1284.