

三江平原白浆土微量元素和稀土元素的地球化学特征^{*}

邢宝山 M. J. Dudas

(Department of soil science, University of Alberta, Edmonton, Canada, T6G 2E3)

张之一

徐琪

(黑龙江八一农垦大学, 153308) (中国科学院南京土壤研究所)

摘 要

本文研究了三江平原三个典型白浆土剖面的元素地球化学特性,建立了白浆土中30余种微量元素和10余种稀土元素的背景值,并分析了这些元素在成土过程中的再分布和分异。

研究发现,Cl、Br、I和Hg在表土层富集。Mn、As、Co、Sb、Th和U在Fe和Mn结核富集的白浆层中含量较高。Cr、Rb、Sc、V和Zn在淀积层中积聚。而B、Ba、Hf、Sr、Ti和Zr一般存在于抗风化矿物中,具有相对均一的剖面分布。

稀土元素在粘粒中的含量大于其在土体中的含量。标准化曲线中白浆层Ce的正向异常,可能是由成土过程中元素Fe、Mn结核淀积和富集作用引起的;Gd间断、奇偶效应和四分现象的出现,表明风化过程中稀土元素间出现分异;稀土元素含量的分布形态,可作为岩性连续性的一个有用指标。白浆土中轻稀土元素含量之和与重稀土元素含量之和的比率较高,表明过去地球化学风化的温暖和湿润环境。

关键词 白浆土,微量元素,稀土元素,地球化学

一、引 言

白浆土面积约占三江平原的三分之一。现大部分已开垦,为农业所利用。因此,进行白浆土中微量元素和稀土元素的研究,对这一地区的经济发展有其深远的意义。

土壤微量元素的重新分布与土壤形成过程有密切联系,从土壤微量元素与地球化学特点可推断土壤形成过程的机理和土壤形成的初期环境条件,所以土壤微量元素在土壤发生领域的研究中也具有极重要意义。

稀土元素有15种元素组成,即从原子序数57的La到原子序数71的Lu。由于在5s²和5p⁶亚电子壳层中4f电子屏蔽效应的影响,这些元素性质相近,在地球化学过程中常不会出现分异现象^[3]。到目前为止,地球化学家对稀土元素在岩石成矿过程中的作用^[4]以及稀土元素在地球化学风化、迁移和沉积过程中的分布与分异有过较多研究^[5-6],但在

^{*} 本文由张小川同志协助整理,谨此致谢。

其它方面研究极少,尤其对白浆土中稀土元素的研究至今还未见报道。

本文在于通过对三江平原典型白浆土微量元素及稀土元素地球化学的研究,确定土壤中这些元素的背景值,探讨元素在成土过程中在剖面内的再分布与分异状况。

二、材料和方法

(一) 样品

通过对三江平原地区的野外考察,选择三个未经扰动的典型白浆土剖面,其中剖面 I 取自黑龙江省密山市国营 857 农场,余二个剖面取自黑龙江省虎林县国营 854 农场。每个剖面约挖至 180cm 深,按发生层取样。土样经风干、磨碎过 2mm 筛、经混合后贮存备用。

(二) 方法

土壤机械组成用吸管法;土壤有机质用湿氧化法;Fe 和 Mn 用连二亚硫酸钠-柠檬酸钠-重碳酸钠(DCB)及酸性草酸铵提取,原子吸收光谱法测定;粘粒、粉粒及砂粒各级组分用湿筛法及重力沉降和离心的方法从土壤样品中分离,然后在 50 克土样中加入 250ml 蒸馏水,用 Brausonic 1510 振荡器,在功率 380 瓦下超声分散 3 分钟。分离后的悬液中粘粒再用 CaCl_2 絮凝法收集,并且用离心及蒸馏法反复洗涤,至无 Cl^- 反应。最后用冷冻干燥法干燥,保存备用,土样($<2\text{mm}$)和粘粒($<0.002\text{mm}$)的样品送至加拿大核活化服务有限公司作中子活化仪分析(INAA),测定所有的微量元素和稀土元素的含量。唯有 B 和 Gd 的含量是用激发 γ 射线分析法(Prompt- γ analysis)。Ti、Zr 和 Sr 含量用无火焰原子吸收光谱法测定。最后用 SAS (statistical analysis system) 统计软件中的 CORR (Correlation) 程序对土壤中微量元素和稀土元素作简单线性相关分析。

三、结果与讨论

(一) 白浆土微量元素地球化学特征

我们分析了三个白浆土剖面共 42 个土体和粘粒样品的微量元素含量,结果列于表 1 和表 2,其线性相关分析结果列于表 3。白浆土的成土母质是在更新世晚期和全新世前期的气候温暖和湿润时期,由小兴安岭和完达山的花岗岩经强烈的地球化学风化形成的。风化物质随水搬运,沉积于三江平原地区^[2]。所分析的 30 种微量元素充分反映了这些元素在岩石和土壤中地球化学分布。

30 种微量元素在土壤中的含量,介于其在花岗岩和页岩中的含量之间,接近于在页岩中的含量(表 1)。由于次生粘粒在风化过程中的大量形成使土壤中大部分微量元素的含量浓集至接近于在页岩中的含量。但有些元素如 Cl、Br、Mo 和 W 竟比其在花岗岩中的含量还低。这可能与 Cl 和 Br 常以游离阴离子的形态存在,而 Mo 和 W 多以含氧阴离子的形态存在,这些阴离子不易被粘土矿物吸附,所以移动性大易遭淋移损失。导致土壤中这些元素含量的明显降低。

和土体相比,大多数微量元素在粘粒中有明显富集,至于在粘粒级中富集的形式和数量,在各个元素之间存在差异。如 Mn 和 I 在表层土壤的粘粒中富集,而 Cs 是在底层粘粒中富集(表 1 和表 2)。

根据微量元素在成土过程中的行为或其剖面分布和微量元素间的线性相关,我们认

表 1 剖面土体中微量元素含量的分布 (mg/kg)

Table 1 Profile distribution of total trace elements in soil samples (mg/kg)

剖面 Profile	元素 Element	表 层 A	白浆层 Ac	淀积层 1 Bt1	淀积层 2 Bt2	淀积层 3 Bt3	母质层 1 C.	母质层 2 C2
剖面 I	Ag	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
	AS	10	23	9.6	12	12	11	12
	Au ($\mu\text{g/kg}$)	1.0	1.0	<1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	B	37	47	42	41	42	42	42
	Ba	620	630	580	560	650	500	550
	Br	9.1	0.90	0.90	1.1	0.70	0.40	0.40
	Cl	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
	Co	11	35	7.1	9.9	14	16	17
	Cr	26	35	56	61	57	49	38
	Cs	4.1	4.8	5.6	7.1	8.7	8.5	9.8
	Ga	<5.0	<5.0	21	12	25	26	<5.0
	Hf	5.3	7.5	5.9	5.4	5.4	5.8	5.7
	Hg ($\mu\text{g/kg}$)	64	23	29	50	52	48	54
	I	4.8	4.3	<0.5	1.8	4.5	3.1	<0.5
	Mn	1500	1700	330	400	780	1000	1100
	Mo	<0.4	0.6	<0.4	<0.4	<0.4	<0.9	<0.4
	Ni	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
	Rb	120	120	130	130	130	160	140
	Sb	1.1	1.7	1.4	1.1	1.3	1.1	1.3
	Sc	9.9	9.9	14	15	15	13	13
	Se	<0.5	<0.5	<0.5	1.8	<0.5	<0.5	<0.5
	Sr	130	130	120	110	110	120	110
	Ta	<0.1	1.2	0.9	<0.1	0.6	<0.1	0.6
	Th	11	14	13	9.9	10	9.3	12
	Ti	4900	5000	4800	4700	4700	4800	4600
	U	3.3	4.0	3.6	3.7	3.5	3.3	3.5
	V	82	66	110	120	110	88	99
	W	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	2.0	2.0
	Zn	88	57	91	120	140	130	120
	Zr	270	340	270	230	230	270	270
剖面 II	Ag	+	+	+	+	+	+	+
	AS	12	18	9.4	13	12	11	13
	Au ($\mu\text{g/kg}$)	1	2	1	+	+	+	+
	B	38	42	40	37	40	38	37
	Ba	540	590	520	580	610	610	580
	Br	5	1.6	1.1	0.6	0.8	0.5	0.4
	Cl	10	\$	\$	\$	\$	\$	\$
	Co	11	21	7.7	10	15	14	16
	Cr	28	52	60	71	60	38	44
	Cs	3.7	4.4	5.3	6.8	7.5	8.4	8.2
	Ga	+	+	+	+	18	21	+
	Hf	6.2	6.8	6.1	5.5	5.6	5.1	5.6
	Hg ($\mu\text{g/kg}$)	53	27	33	50	46	44	44
	I	5.5	3.5	+	4.4	4.6	3.4	3.8
	Mn	1200	1500	330	350	620	480	590

续表 1

剖面 Profile	元素 Element	表 层 A	白浆层 Ac	淀积层 1 Bt1	淀积层 2 Bt2	淀积层 3 Bt3	母质层 1 C1	母质层 2 C2
II	Mo	+	+	+	+	+	+	+
	Ni	+	+	+	+	60	+	+
	Rb	110	120	120	160	150	160	140
	Sb	1.0	1.4	0.9	0.7	1.3	1.1	1.3
	Sc	9.5	8.3	10	14	14	12	13
	Se	+	0.9	1.2	+	2.6	+	+
	Sr	140	130	130	110	120	110	110
	Ta	0.8	1.2	+	1.4	+	1.0	0.9
	Th	9.9	13	9.5	10	13	10	11
	Ti	4800	4800	4800	4500	4600	4500	4600
	U	3.1	3.8	3.1	3.6	3.6	3.5	3.5
	V	62	90	110	120	100	83	95
	W	1.0	1.0	1.0	1.0	++	1.0	1.0
	Zn	73	63	73	120	110	66	89
	Zr	290	310	280	240	240	260	250
III	Ag	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
	AS	11	16	8.2	10	13	11	11
	Au ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	1.0
	B	41	43	42	42	41	41	39
	Ba	650	540	520	600	650	540	590
	Br	7.5	0.80	0.90	1.3	1.1	0.40	0.40
	Cl	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
	Co	12	21	8.8	8.1	15	11	15
	Cr	57	55	52	65	61	45	36
	Cs	7.0	4.2	9.5	9.4	9.5	9.8	7.2
	Ga	<5.0	<5.0	17	<5.0	<5.0	17	<5.0
	Hf	6.2	6.4	5.9	5.7	6.1	5.8	6.0
	Hg ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	49	25	38	45	41	45	45
	I	4.4	<0.5	<0.5	7.6	<0.5	3.1	<0.5
	Mn	1000	1300	330	790	800	570	640
	Mo	<0.4	0.9	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4
	Ni	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
	Rb	140	150	170	170	180	150	150
	Sb	1.1	2.1	1.5	1.3	2.0	1.7	1.5
	Sc	11	9.8	13	15	15	14	12
	Se	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
	Sr	130	130	110	120	110	120	120
	Ta	0.90	1.3	0.70	0.90	1.1	0.70	0.80
	Th	13	17	14	14	14	14	11
	Ti	4900	4800	4800	4400	4400	4100	4200
	U	3.4	4.0	3.6	3.9	3.5	3.6	3.6
	V	69	87	87	170	100	97	100
	W	1.0	<1.0	<1.0	<1.0	2.0	<1.0	<1.0
	Zn	84	71	97	120	120	120	120
	Zr	290	300	270	240	260	250	240

表中+: 含量低于可检出限以下; -: 未测定。

表 2 剖面粘粒中微量元素含量分布(mg/kg)

Table 2 Profile distribution of total trace elements in clay particles (mg/kg)

剖面 Profile	元 素 Element	表 层 A	白浆层 Ac	淀积层 1 Bt1	淀积层 2 Bt2	淀积层 3 Bt3	母质层 1 C1	母质层 2 C2
剖面	Ag	<0.2	<0.2	4.1	5.9	5.6	6.0	5.9
	As	13	15	18	16	17	18	21
	Au ($\mu\text{g/kg}$)	3.0	9.0	6.0	6.0	4.0	3.0	5.0
	B	41	47	34	37	39	37	35
	Ba	590	420	470	410	430	450	450
	Br	22	4.8	3.4	3.0	2.1	0.80	0.70
	Cl	150	80	20	20	40	30	40
	Co	13	14	11	13	14	12	15
	Cr	98	110	110	120	110	110	110
	Cs	1.0×10	11	17	18	18	12	14
	Hf	4.4	5.1	5.1	4.7	4.1	4.1	4.8
	Hg ($\mu\text{g/kg}$)	+	+	+	+	+	+	+
	I	180	110	53	53	49	51	56
	Mn	590	750	220	210	410	420	410
	Mo	2.6	1.6	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4
	Ni	95	<50	<50	110	110	65	50
	Rb	210	210	230	230	210	210	200
	Sb	1.7	1.7	1.8	1.7	1.9	1.7	2.0
	Sc	22	25	26	26	27	26	27
	Se	1.0	<0.5	4.0	6.8	7.2	2.5	4.6
	Ta	0.7	1.2	1.1	1.0	1.2	1.1	1.1
	Th	20	19	19	16	16	16	17
	Ti	3000	3600	2000	2400	2400	3000	3100
	U	3.7	5.7	4.4	3.8	3.7	3.7	4.0
	V	120	110	100	110	110	130	120
	W	2.0	4.0	3.0	2.0	2.0	3.0	2.0
	Zn	99	100	110	110	110	95	100
	Zr	+	+	+	+	+	+	+
剖面	Ag	5.4	4.3	++	4.1	5.0	5.0	4.9
	As	16	15	20	22	22	21	20
	Au ($\mu\text{g/kg}$)	4.0	7.0	5.0	4.0	2.0	8.0	9.0
	B	41	40	42	41	44	36	37
	Ba	540	450	450	450	450	450	480
	Br	17	3.8	2.1	2.4	0.7	1.0	1.30
	Cl	160	40	30	50	30	40	40
	Co	15	15	13	14	17	15	18
	Cr	97	96	110	120	100	100	100
	Cs	12	13	13	15	16	16	17
	Hf	4.9	5.5	5.4	5.1	4.1	4.2	5.0
	Hg ($\mu\text{g/kg}$)	+	+	+	+	+	+	+
	I	190	100	53	63	51	53	49
	Mn	600	590	200	290	430	430	630
	Mo	\$	\$	0.6	0.6	\$	\$	0.9
	Ni	\$	\$	\$	110	\$	\$	\$

续表 2

剖面 Profile	元素 Element	表 层 A	白浆层 Ae	淀积层 1 Bt1	淀积层 2 Bt2	淀积层 3 Bt3	母质层 1 C1	母质层 2 C2
II	Rb	200	220	200	200	220	210	230
	Sb	1.7	1.7	1.8	1.7	1.9	1.7	2.0
	Sc	22	25	25	25	27	26	27
	Se	\$	5.7	\$	\$	3.2	2.7	5.2
	Sr	\$	\$	\$	\$	\$	\$	\$
	Ta	0.8	1.2	0.9	0.9	0.9	0.7	0.8
	Th	19	20	22	18	16	17	16
	Ti	4100	4600	2800	2700	2600	2500	3000
	U	4.3	4.8	4.4	4.1	4.1	3.8	4.3
	V	130	140	100	110	99	100	130
	W	3.0	3.0	3.0	3.0	2.0	2.0	2.0
	Zn	90	95	100	110	100	95	100
	Zr	+	+	+	+	+	+	+
III	Ag	1.4	<0.2	4.8	1.9	<0.2	6.1	5.7
	AS	15	19	19	20	21	19	17
	Au ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	5.0	2.0	<1.0	4.0	7.0	5.0	4.0
	Ba	570	600	520	480	540	570	450
	Br	23	5.3	2.3	1.2	1.0	0.6	0.60
	Cl	90	40	30	40	50	50	40
	Co	13	14	9.9	10	14	15	13
	Cr	90	100	100	100	100	100	100
	Cs	12	13	14	16	13	16	16
	Ga	24	49	54	42	25	27	47
	Hf	4.6	5.7	5.9	5.7	5.6	5.7	5.7
	Hg ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	+	+	+	+	+	+	+
	I	150	99	51	54	51	52	548
	Mn	830	600	260	290	770	690	620
	Mo	3.9	3.9	2.5	3.2	4.2	<0.4	<0.4
	Ni	<50	<50	<50	110	110	75	<50
	Rb	210	220	220	220	210	240	230
	Sb	1.8	2.1	2.0	2.2	2.2	2.2	2.2
	Sc	26	23	25	23	24	22	25
	Se	1.3	7.4	7.7	<0.5	3.2	9.9	3.7
	Ta	1.0	1.5	0.80	0.90	1.0	0.60	1.1
	Th	20	21	20	18	19	19	17
	Ti	3000	4600	2800	2600	2400	2400	2400
	U	4.3	4.6	4.4	4.5	4.0	4.0	4.1
	V	130	150	100	120	140	130	130
	W	2.0	3.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	Zn	95	100	90	120	110	100	110
	Zr	+	+	+	+	+	+	+

表中注: +为含量低于可检出限以下; \$ 为未测定。

表 3 三个剖面土体中微量元素含量、粘粒含量和有机质含量间的相关阵¹⁾

Table 3 Correlation matrix for contents of trace elements clay and organic carbon (OC) in three soil profiles

	Ti	As	B	Ba	Br	Co	Cr	Cs	Hg	Hf	I	Mn	Rb	Zr	Sb	Sc	Sr	Th	U	V	Zn	Clay	OC
Ti	1.00																						
As	0.31	1.00																					
B	0.30	0.52	1.00																				
Ba	-0.03	0.28	-0.04	1.00																			
Br	0.34	-0.14	-0.30	0.37	1.00																		
Co	0.27	0.91	0.56	0.25	-0.18	1.00																	
Cr	-0.12	-0.12	0.14	-0.01	-0.35	-0.32	1.00																
Cs	-0.60	-0.40	0.03	-0.07	-0.50	-0.25	0.25	1.00															
Hg	-0.25	-0.58	-0.61	0.03	0.44	-0.46	-0.22	0.29	1.00														
Hf	0.37	0.73	0.66	0.13	-0.02	0.69	-0.12	-0.46	-0.72	1.00													
I	0.05	0.14	-0.17	0.31	0.37	0.03	-0.05	-0.08	0.36	-0.09	1.00												
Mn	0.45	0.66	0.36	0.25	0.43	0.70	-0.50	-0.48	-0.09	0.58	0.29	1.00											
Rb	-0.55	-0.30	-0.02	0.07	-0.39	-0.17	0.42	0.72	0.04	-0.30	-0.13	0.41	1.00										
Zr	0.64	0.64	0.50	0.09	0.25	0.63	-0.35	-0.59	-0.58	0.84	-0.07	0.70	-0.42	1.00									
Sb	-0.18	0.37	0.55	0.14	-0.28	0.47	-0.05	0.11	-0.52	0.45	-0.38	0.29	0.29	0.27	1.00								
Sc	-0.53	-0.40	-0.03	0.00	-0.43	-0.41	0.51	0.77	0.31	-0.57	-0.01	-0.63	0.58	-0.80	0.02	1.00							
Sr	0.45	0.27	0.13	0.02	0.55	0.21	-0.34	-0.78	-0.23	0.59	0.24	0.61	-0.59	0.67	0.00	-0.79	1.00						
Th	-0.06	0.32	0.54	0.27	-0.08	0.32	0.17	0.04	-0.54	0.48	-0.18	0.27	0.33	0.35	0.84	-0.03	0.13	1.00					
U	-0.11	0.57	0.58	0.26	-0.39	0.53	0.21	0.03	-0.58	0.41	0.04	0.25	0.27	0.21	0.61	0.06	-0.09	0.71	1.00				
V	-0.45	-0.33	-0.02	-0.06	-0.38	-0.46	0.63	0.40	0.08	-0.39	0.12	-0.48	0.37	-0.63	-0.12	0.63	-0.42	-0.01	0.23	1.00			
Zn	-0.54	-0.44	-0.08	-0.18	-0.28	-0.37	0.36	0.69	0.54	-0.53	-0.01	-0.40	0.47	-0.78	-0.06	0.82	-0.61	-0.18	-0.10	0.55	1.00		
Clay	-0.60	-0.48	-0.24	-0.14	-0.53	-0.43	0.42	0.77	0.40	-0.71	-0.06	-0.72	0.54	-0.89	-0.18	0.92	-0.85	-0.32	-0.10	0.59	0.81	1.00	
OC	0.41	-0.16	-0.35	0.31	0.98	-0.17	-0.45	-0.46	0.50	-0.08	0.43	0.44	-0.42	0.21	-0.29	-0.42	0.52	-0.14	-0.43	0.41	0.26	-0.50	1.00

1) 95%显著水平下 $r = 0.42$, 99%显著水平下 $r = 0.54$.

为可将本文所研究的微量元素划分为下列五组:

首先, Br、Cl、I 和 Hg 可归为一组。这些微量元素于表层积聚(表 1 和表 2), 而且与土壤有机质含量成正相关关系(表 3)。这一结果与 Bradley et al (1978) 的报道相符合。他们认为 Br、Cl 和 I 与土壤有机质有亲和性, 使得这三个元素与有机质含量之间具有正相关关系。我们认为, 表层土壤中 Br、Cl 和 I 的含量高, 还可能是大量大气降尘造成的结果^[7]。根据相对于 Al 的富集因素的计算表明, 大气降尘中含有的 Br、Cl 和 I 量比其在地壳中的含量高出很多^[8]。一般报道表层土壤中 Hg 的含量因汞和元素汞的挥发而降低^[9]。但我们至今未能对 Hg 在表层的高含量作出可行的解释。

其次, As、Co、Mn 和 Sb 可归为另一组。这些元素在 Fe 和 Mn 结核出现最多的白浆层比其在别的层次中的含量为高, 尤其 As 和 Co 在白浆层中可出现最大值, 而在淀积层上部趋向于最小值, 这表明白浆土的微量元素在成土过程中进行再分布的结果。研究者还发现新西藏土壤中 Fe 和 Mn 结核中 As 与 Co 的含量高度浓集^[10], Co 可以置换 Mn 氧化物晶格中的 Mn^[11], 且因获得大量晶格场稳定能而使置换容易进行^[11]。在土壤 pH 较低时, Fe 和 Mn 的无定形态物质和水合氧化物可因表面点位上的质子化作用而带正电, 这样 As 和 Sb 的含氧阴离子形态可因专性吸附而被强烈地吸持。白浆层中 Mn、Co、As 和 Sb 含量较包括母质层在内的白浆层以下的所有土层高出许多(表 1)。造成这一现象的因素有多种。首先是因为这四种元素可通过生物过程而向表层移动。Andersson (1977) 发现 Mn 和 Co 在土壤 pH 值低时对植物的有效性增加。在嫌气条件下, Mn⁺² 在有机质矿化后被释放还原为 Mn²⁺, 并被迁移到白浆层。当土壤转变成好气条件时, Mn²⁺ 可被氧化成结核。其次是因这些元素可被毛细管上升作用而从低层迁移至上层。依据是白浆层中 Fe 和 Mn 结核通常出现于土壤空隙处, 而且紧接白浆层之下的淀积层上部含量最低。再其次是土壤溶液和粘粒悬浮物质的横向移动, 也可以导致这些元素的富集, 尤其在透水率低的淀积层形成之后。最后, As 和 Sb 含量高的大气降尘也是使白浆层 As 和 Sb 含量增高的部分原因之一。

Th 和 U 在成土过程中的行为与 Co 和 As 相似。锰氧化物可以强烈地吸收土壤和沉积物中的锕族元素^[12]。所以 Th 和 U 也归属于这一组。

第三组微量元素包括 Cr、Rb、Sc、V 和 Zn 等。这些元素的含量随剖面深度的增加而增加, 在淀积层下部 (Bt₂ 层) 达到最大值, 然后随剖面深度的增加稍有降低(表 1)。这些元素的含量与土层中粘粒的含量成正相关(表 3)。在淀积层中含量的增加, 这可归因于粘粒在剖面中的移动之故。

Cr、Zn、V 和 Sc 的离子半径与 Mg 和 Fe 的离子半径相近, 可以取代八面体点位上的 Al 和 Fe。Cr 和 Zn 还可以置换粘土矿物上的 Al 和 Mg^[13]。Sc 可被含有黑云母之类含铁矿物中的 Fe²⁺ 位捕获。Cr、Zn、V 和 Sc 还可以形成羟基化合物, 如 Zn(OH)₂⁺¹ 和 Cr(OH)₃⁺¹。这些带正电的羟基化合物能被粘土矿物通过氢键和共价键化学性吸附^[13]。Rb 与 K 有极相近的离子半径、电负性和电离势^[14], 这些极相近的性质使这两个元素互相紧密联系。Bradley et al (1978) 关于 Rb 在剖面中的分布状况的报道与本文研究结果相吻合。Cs 的离子半径比 K 的离子半径大得多, 导致它比 Rb 难以进入晶格中的 K 位。由于 Cs⁺ 的离子势能高, 所以 Cs⁺ 移动性大。因而 Cs 的分布受成土过程中淋移影响大。

第四组包括: B、Ba、Hf、Sr、Ti 和 Zr。这些元素在剖面中的分布变异极小(表 1)。Hf 和 Ti 的含量在粘粒中较低, B 和 Ba 的含量在粘粒中稍低或不见降低。在成土过程中 Hf、Sr、Ti 和 Zr 的分布反映了它们存在于相对较稳定的土壤矿物中的特点。Ba 在地球化学行为上与 Sr 相似。LeRiche 和 Weir (1963) 证实不同粒级中 Ba 的含量以在砂粒中最高, 在粘粒中最低。这与本文的结果基本一致。白浆土中 B 的平均含量 ($40\text{mg/kg} \pm$) 比 Liu (1983) 等报道的中国土壤中 B 含量的平均值 ($60\text{mg/kg} \pm$) 为低, 可能因后者的样品中有一部分取自含 B 量高的海相沉积物所发育的土壤。本文研究结果表明白浆土中 B 主要是存在于电气石中。

第五组包括: Ag、Au、Ga、Mo、Ni、Se、Ta 和 W。这些元素在某些土层中常处于检出限以下(表 1)。所以对这一组元素没有发现非常有规律的变化, 但这些元素, 尤其 Ag、Au、Ga、Ta 和 W, 似乎有在粘粒中富集的趋势。银离子可以进入云母和水化云母的 K 离子晶格位^[4]。元素 Au 很不活泼, 它可以闭蓄态形式存在。在低 pH 土壤条件下, Ga 可以进入膨胀型层状硅酸盐的层间。有人报道 Ta 可以替代白云母上的 Al 和 Fe, 并伴随有 Si^{+4} 被 B^{+3} 的部分替代^[5], 这样使替代过程中电荷得失达到平衡。

(二) 白浆土稀土元素的地球化学特征

稀土元素含量见表 4 和表 5。根据稀土元素的地球化学相似性, 为比较和解释方便, 将这些元素的含量作于同一图上。用球粒状陨石 (Chondrite) 和北美页岩混合样 (NASC) 中稀土元素的含量作基准, 与标准化的稀土元素含量取对数后作纵坐标, 以原子序数作横坐标作成图 1 和图 2。

白浆土中稀土元素的含量(表 4)通常比花岗岩和页岩低。除 Ce 在白浆层中富集以外, 其余稀土元素在土壤剖面中的分布相对较均一。

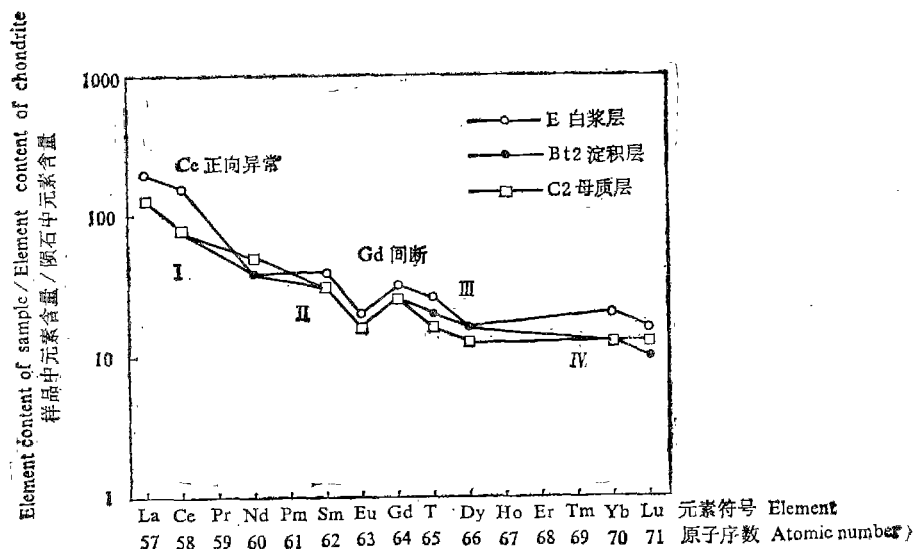


图 1 剖面 I 土体中被陨石中元素含量标准化的稀土元素含量, I、II、III 和 IV 示四分现象。

Fig. 1 Chondrite-normalized curves of REE in soil samples of profile I, II, III and IV portray tetrad effect

表 4 剖面土体中稀土元素含量的分布 (mg/kg)

Table 4 Profile distribution of rare earth elements in soil samples (mg/kg)

元 素 Element	表层 Ah	白浆层 E	淀积层1 Bt1	淀积层2 Bt2	淀积层3 Bt3	母质层 1 C1	母质层 2 C2	G ¹⁾	S ²⁾	CB ³⁾
Profile I										
La(57\$)	42	45	38	32	35	31	31	40	40	25
Ce(58)	62	98	61	49	45	52	55	87	50	67
Nd(60)	23	26	24	20	13	15	21	35	23	28
Sm(62)	5.8	5.8	5.2	5.0	4.9	3.9	5.1	9.4	6.5	7.3
Eu(63)	1.4	1.2	1.0	0.9	1.1	1.0	0.9	1.5	1.0	1.2
Gd(64)	6.9	5.8	5.1	5.4	5.5	5.0	4.8	9.4	6.5	7.3
Tb(65)	0.6	0.9	0.5	0.8	0.4	0.7	0.7	1.5	0.9	1.1
Dy(66)	3.7	3.9	3.8	3.9	3.7	3.0	3.5	6.7	4.7	5.2
Yb(70)	2.1	2.9	2.4	2.0	1.5	1.5	2.1	3.8	3.0	3.0
Lu(71)	0.4	0.5	0.4	0.3	0.3	0.4	0.4	1.0	0.7	0.8
ΣREE	148	189	141	119	111	112	124	195	136	146
ΣLa ⁴⁾ /ΣLu ⁵⁾	9.8	13	11	8.6	8.7	9.6	9.8	7.7	7.7	7.4
Profile II										
La(57)	34	38	25	41	39	37	35	40	40	25
Ce(58)	62	90	61	55	59	60	58	87	50	67
Nd(60)	11	23	19	15	24	22	23	35	23	28
Sm(62)	4.7	4.8	4.6	4.7	5.4	5.6	5.4	9.4	6.5	7.3
Eu(63)	0.91	0.84	0.90	1.2	1.2	1.0	1.0	1.5	1.0	1.2
Gd(64)	5.6	4.4	4.5	5.3	5.3	6.1	5.2	9.4	6.5	7.3
Tb(65)	0.89	0.52	0.79	0.72	0.69	0.61	0.70	1.5	0.9	1.1
Dy(66)	3.4	3.5	3.4	3.8	3.6	3.8	3.6	6.7	4.7	5.2
Yb(70)	1.5	2.4	2.1	1.7	2.4	2.4	2.6	3.8	3.0	3.0
Lu(71)	0.3	0.4	0.3	0.3	0.3	0.4	0.4	1.0	0.7	0.8
ΣREE	124	168	123	129	141	139	139	195	136	146
ΣLa ⁴⁾ /ΣLu ⁵⁾	9.6	14	11	9.8	9.9	9.3	10	7.7	7.7	7.4
Profile III										
La(57)	37	44	39	41	49	36	33	40	40	25
Ce(58)	79	88	75	61	56	64	59	87	50	67
Nd(60)	23	31	24	27	24	15	11	35	23	28
Sm(62)	5.4	6.5	5.5	5.7	5.4	4.1	4.3	9.4	6.5	7.3
Eu(63)	1.3	1.1	0.9	1.1	1.2	0.90	0.90	1.5	1.0	1.2
Gd(64)	6.6	5.0	5.3	6.2	5.9	5.3	4.7	9.4	6.5	7.3
Tb(65)	0.9	0.5	0.7	0.8	0.7	0.7	0.7	1.5	0.9	1.1
Dy(66)	4.0	3.4	3.6	3.8	3.7	3.7	3.2	6.7	4.7	5.2
Yb(70)	2.7	2.9	2.8	2.9	2.4	2.3	2.0	3.8	3.0	3.0
Lu(71)	0.5	0.4	0.4	0.5	0.6	0.4	0.4	1.0	0.7	0.8
ΣREE	161	183	158	149	149	132	119	195	136	146
ΣLa ⁴⁾ /Lu ⁵⁾	9.8	14	11	10	11	9.7	9.8	7.7	7.7	7.4

1) 花岗岩; 2) 页岩; 3) 地壳; 4) 从元素 La 至 Eu 的含量之和; 5) 从元素 Gd 至 Lu 的含量之和; \$ 原子序数。

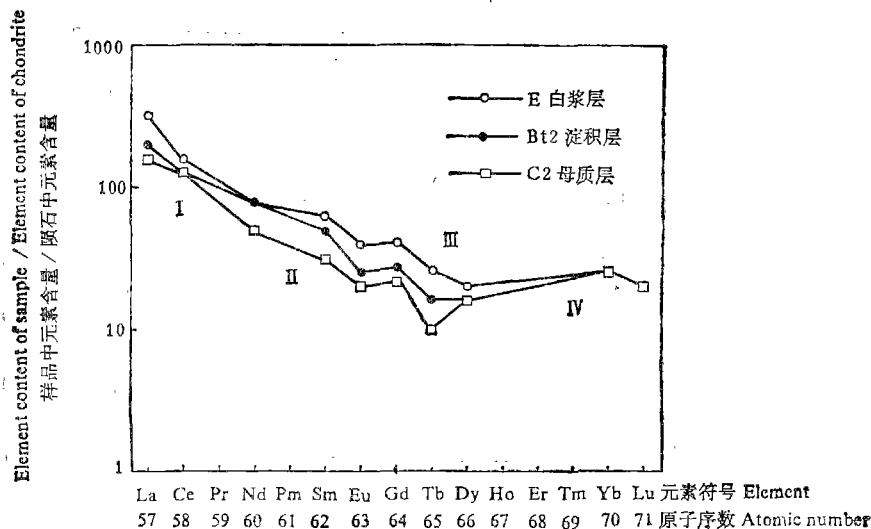


图2 剖面I粘粒中被陨石中元素含量标准化的稀土元素含量。I、II、III和IV示四分现象

Fig. 2 Chondrite-normalized curves of REE in clay particles of profile I, II, III and IV portray tetrad effect

母岩中稀土元素的丰度似乎受地球化学作用而改变。花岗岩(白浆土成土母质)在经过地球化学风化搬运后,稀土元素含量降低。因为稀土元素可与有机酸^[16]和从页岩中释放出来的碱性磷酸盐^[18]形成可迁移的复合物。说明风化过程可改变稀土元素的分布和分异^[16-17]。

4f 亚电子层中电子填充度的差异造成稀土元素之间的分异。所有轻稀土元素含量之和与所有重稀土元素含量之和的比率变化,反映出轻、重稀土元素之间的分异状况。白浆土中轻重稀土元素之间的比率($\Sigma\text{La}/\Sigma\text{Lu}$)在21个土样中均介于9.3至14之间,大于花岗岩和页岩的值,表明轻稀土元素含量有所富集。土壤中较高的 $\Sigma\text{La}/\Sigma\text{Lu}$ 还表明,在湿热环境下化学风化损失的轻稀土元素比重稀土元素少^[18]。这是因重稀土元素比轻稀土元素易形成稳定性高的水合无机或有机复合体,它们在水中虽稳定但易被迁移和损失。

具有偶数原子序数的稀土元素的丰度比相邻奇数原子序数的稀土元素的丰度为高(即为奇偶效应)。有意思的是在图1和图2标准化分布曲线上,奇偶效应仍以最大和最小值的特殊形式表现。曲线上Eu的负向异常是从母岩(花岗岩)上继承而来的。四分现象和Gd间断在标准化曲线上也表现出来了。这些结果正好和稀土元素在自然界不分异^[19-20]。这与地球化学中已被接受的经典概念相反。但本文所获结果与物理化学中所观察到的大量现象是一致的^[21-23]。奇偶效应、四分现象和Gd间断的存在,与Roaldset(1974)、Christie等(1979)发表的结果也相一致。

稀土元素明显地在粘粒中富集(表4.5)与许多地球化学家的研究结果相同^[6,16,18]。由于本项研究在测定稀土元素时是用被钙饱和的粘土,所以粘粒中的稀土元素的富集用Brown等(1955)和Aagaard(1974)提出的吸附机理是解释不了。可能是因稀土元素被非常强烈地吸附,以至于钙没有能交换出被表面吸附的稀土元素。

表 5 剖面粘粒中稀土元素含量的分布(mg/kg)

Table 5 Profile distribution of rare earth elements in clay particles (mg/kg)

元 素 Element	表 层 A	白浆层 Ae	淀积层 1 Bt1	淀积层 2 Bt2	淀积层 3 Bt3	母质层 1 C1	母质层 2 C2
Profile I							
La(57)	62	75	64	49	53	38	36
Ce(58)	87	100	99	89	83	91	94
Nd(60)	41	35	35	39	26	22	22
Sm(62)	8.1	9.2	8.2	7.8	8.2	5.1	5.0
Eu(63)	1.8	2.5	2.0	1.4	1.4	1.1	1.1
Gd(64)	6.4	8.9	8.5	5.4	5.1	4.2	3.3
Td(65)	0.9	0.9	1.2	0.6	1.1	0.6	0.4
Dy(66)	6.2	5.5	4.5	4.2	5.1	4.1	4.3
Yb(70)	3.9	4.5	4.0	4.0	3.9	3.5	3.8
Lu(71)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.5	0.6
ΣREE	217	224	231	202	187	170	171
ΣLa/ΣLu	11	11	11	13	11	12	13
Profile II							
La(57)	61	68	66	56	56	55	59
Ce(58)	97.0	105	107	104	100	105	109
Nd(60)	32	34	35	35	30	44	39
Sm(62)	7.3	8.8	7.8	7.2	7.4	7.4	7.3
Eu(63)	1.4	2.3	1.8	1.5	1.6	1.4	1.3
Gd(64)	6.3	7.3	5.3	3.8	5.1	4.9	4.5
Tb(65)	0.83	1.2	1.1	0.81	0.90	1.1	1.10
Dy(66)	5.8	7.1	3.9	5.1	4.1	4.1	5.6
Yb(70)	4.1	4.1	4.0	4.0	3.8	3.8	4.1
Lu(71)	0.6	0.6	0.6	0.7	0.6	0.6	0.6
ΣREE	216	238	232	218	209	227	232
ΣLa/ΣLu	11	11	15	14	13	15	14
Profile III							
La(57)	71	77	63	57	58	49	49
Ce(58)	121	127	113	104	105	104	100
Nd(60)	39	42	40	39	41	30	29
Sm(62)	9.0	9.1	6.5	6.7	9.3	6.4	6.2
Eu(63)	1.8	1.6	1.3	1.4	1.4	1.1	1.1
Gd(64)	6.1	7.0	5.8	4.0	5.0	3.9	6.1
Tb(65)	1.5	1.1	1.1	0.80	1.1	0.80	0.90
Dy(66)	6.2	6.4	6.1	5.6	6.7	4.4	5.1
Yb(70)	4.1	4.6	4.2	4.3	4.7	4.3	4.2
Lu(71)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.7	0.5	0.6
ΣREE	261	276	241	223	233	204	202
ΣLa/ΣLu	13	13	13	14	12	14	11

表 6 三个剖面土体中 Fe、Mn 和 Ce 与 ΣREE 间的相关系数¹⁾Table 6 Correlation coefficients among Fe, Mn, Ce, and ΣREE in three soil profiles

项 目 Item	样 本 数 No. of samples	Ce	ΣREE
Fe_0	21	0.76	0.69
Fe_d	21	0.51	0.54
Mn_i	21	0.67	0.63
Mn_0	21	0.73	0.63
Mn_d	21	0.71	0.61

1) 显著性检验值 $r = 0.42 (P = 0.05)$ 和 $0.54 (P = 0.01)$ Fe_0 , Mn_0 为草酸铵提取态; Fe_d , Mn_d 为 DCB 提取态; Mn_i 为全量锰; ΣREE 为稀土元素含量之和。

粘粒中稀土元素在标准化曲线上的分布形态在不同层次之间相似性列于图 2。除 Ce 出现正向异常外, 土体中的分布形态相似性列于图 1。这些结果进一步证明白浆土的成土母质是均一的。白浆层中 Ce 的正向异常现象见图 1。在白浆层中 Ce 的富集可归结于 Fe 和 Mn 结核的存在。

稀土元素的总量 (ΣREE) 和 Fe 或 Mn 以及 Ce 和 Fe 或 Mn 之间的相关分析表明(表 6), 稀土元素尤其 Ce 与全 Mn 含量、草酸盐和连二亚硫酸钠可提取态 Mn 和 Fe 有显著的正相关关系。

四、结 语

三江平原典型白浆土的 30 种微量元素和 10 种稀土元素的背景值。这些研究结果对于今后在农业应用、环境研究和进一步的地球化学研究上都会有重要的应用价值。微量元素和稀土元素在土壤中的再分布和分异状况受成土过程的影响。我们将所研究的元素按其土壤中出现的特征, 划分成几个类型, 并据此对元素的地球化学与白浆土发生的关系作了探讨。

土壤中稀土元素的含量及其分布也反映出土壤地球化学过程的特点。Gd 间断现象、奇偶效应及四分现象都清楚地表明于经标准化的稀土元素含量的曲线上。这些发现和已被普遍接受的经典概念正好相对立。以前一直认为经标准化的稀土元素含量曲线是光滑连贯的。我们认为考察标准曲线上不同土层间稀土元素含量的变化形式, 可作为判断成土母质均一性的另一种方法。

参 考 文 献

1. 袁可能, 1983: 植物营养元素的土壤化学。科学出版社。
2. 谢又予, 1982: 从黑龙江省三江平原的孢粉分析探讨沼泽地的成因。“第三届全国第四纪学术会议论文集”第 130—133 页, 中国第四纪研究委员会编。科学出版社。
3. Roaldest, E., 1974: Lathanides distributions in clays. Bull. Gr. fr. Argiles., 26: 201—209.
4. Minster, J. F., Minster, J. B., Treuil, M. and Allegre, C. J., 1977: Systematic use of trace elements in igneous processes. II. Inverse problem of the fractional crystallization process in volcanic suite. Contrib. Mineral. Petrol., 61: 49—57.
5. Balashov, Y. A., Ronov, A. B., Migdisov, A. A and Turanskaya, N. V., 1964: The effect of climate and facies environment on the fractionation of the rare earths during sedimentation. Geochemistry, 5: 951—969.

6. Roaldset, E., 1973: Rare earth elements in Quaternary clays of the Numedal area, southern Norway. *Lithos.*, 6: 349—372.
7. Xing, B., 1990: Pedogenic characteristics of white clay soils of the three river plain, Heilongjiang province, P. R. China. M. Sc. Thesis, University of Alberta, pp. 154.
8. Rahn, K. A., Borys, R. D. and Shaw, G. E., 1981: Asian desert dust over Alaska: Anatomy of an arctic haze episode. *Geol. Soc. Amer. Special Paper*, 186: 37—70.
9. Dudas, M. J. and Pawluk, S., 1976: The nature of mercury in chernozemic and luvisolic soils in Alberta. *Can. J. soil Sci.*, 56: 413—423.
10. Rankin, P. C. and Childs, C. W., 1987: Rare earths and other trace elements in iron-manganese concretions from a catenary sequence of yellow-grey earth soils, New Zealand. *New Zealand J. Geol. Geophys.* 30: 199—202.
11. McKenzie, R. M., 1972: The sorption of some heavy metals by the lower oxides of manganese. *Geoderma*, 8: 29—35.
12. Means, J. L., Crerar, D. A. and Borcsik, M. P., 1978: Adsorption of Co and selected actinides by Mn and Fe oxides. *Gosmochim. Acta*, 42: 1763—1773.
13. Hodson, J. F., 1963: Chemistry of the micronutrient elements in soils. In A. G. Norman (editor), *Adv. agron.*, 15: 119—159.
14. Taylor, S. T., 1965: The application of trace element data to problems in petrology. In: L. H. Ahrens, F. Press, S. K. Runcorn and H. C. Urey (editors), *physics and chemistry of the earth*, Pergamon Press, New York, N. Y. pp. 133—213.
15. Vlasov, K. A., 1966: Geochemistry and mineralogy of rare element and genetic type of their deposits, Vol. 1, pp. 368—396.
16. Cullers, R. L., Chaudhuri, S. and Arnold, B., 1975: Rare earth distribution in clay minerals and in the clay-sized fraction of the Lower Permian Havensville and Eskridge shales of Kansas and Oklahoma. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 39: 1691—1703.
17. Topp, S. E., Salbu, B., Roaldset, E. and Jrgensen, P., 1985: Vertical distribution of trace elements in laterite soil. *Chem. Geol.*, 47: 159—174.
18. Ronov, A. B., Balashov, Y. A. and Migdisov, A. A., 1967: Geochemistry of the rare earths in the sedimentary cycle. *Geochem Int.*, 4: 1—17.
19. Coryell, C. D., Chase, J. W. and Winchester, J. W., 1963: A procedure for geochemical interpretation of terrestrial, rare-earth abundance pattern. *J. Geophys. Res.*, 68: 559—566.
20. Goldschmidt, V. M., 1937: Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. IX Die Mengenverhältnisse Elemente und der Atom Arten. *Skr. Norske Videnskaps-Akadem i Oslo I, Mat. Naturv.* KI. No. 4.
21. Nugent, L. J., 1970: Theory of the tetrad effect in the lanthanide (III) and the actinide (III) series. *Inorg. Nucl. Chem.*, 32: 3485—3491.
22. Siekierski, S., 1970: Further observations on the regularities associated with the formation the lanthanides and actinide complexes. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32: 519—529.
23. Siekierski, S., 1971: The shape of the lanthanide contraction as reflected in the changes of unit cell volumes, lanthanide radius and the free energy of complex formation. *Inorg. Nucl. Chem.*, 33: 377—386.

GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF TRACE ELEMENTS AND RARE EARTH ELEMENTS IN ALBIC SOILS IN THE THREE RIVER PLAIN

Xing Baoshan M. J. Dudas

(*Department of Soil Science, University of Alberta, Edmonton, Alberta, Canada, T6G 2E3*)

Zhang Zhiyi

(*Heilongjiang August First Land Reclamation University*)

Xu Qi

(*Institute of Soil Science, Academia Sinica*)

Summary

Three pedons of typical albic soils in the Three River Plain of Heilongjiang Province were chosen for the study of elemental geochemistry. The background levels of trace element and rare earth element were established for these undisturbed soils. The redistribution and differentiation of these elements during soil forming process were analyzed.

We found that Br, Cl, I and Hg were possibly accumulated in Ah Horizons, due to dust deposition and their affinity for soil organic matter. Mn, As, Sb, Th and U were associated with amounts of oxalate and dithionite extractable Mn and Fe in E horizons. The Cr, Rb, Sc, V and Zn were closely related to clay particles and enriched in Bt2 horizons. The B, Ba, Hf, Sr, Ti and Zr exist generally in weathering-resistant minerals and have a relatively even distribution in soil profiles.

The rare earth element (REE) contents were higher in clay particles than in soil samples. The gadolinium break, even-odd and tetrad effects were observed on the normalized REE Curves, indicating the redistribution and differentiation of these elements occurred during soil formation. The cerium in E horizons was found to be positively anomalous on normalized curve, which might be attributed to the cerium enrichment in Fe and Mn concretions. The normalized REE patterns among different horizons may serve as an alternative indicator for parent material uniformity. The high ratio of Σ La to Σ Lu of soils in the study indicates a warm, humid geochemical weathering environment in the past.

Key words Albic soil, Trace element, Rare earth element, Geochemistry