

雷州半岛玄武岩母质土壤剖面稀土元素分布及其与常量元素、粒度的关系*

张立娟^{1,2} 李徐生^{1†} 李德成^{2†} 韩志勇¹ 张甘霖²

(1 南京大学地理与海洋科学学院, 南京 210093)

(2 土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008)

摘要 对雷州半岛玄武岩母质土壤剖面稀土元素地球化学特征进行了研究, 结果表明: 土壤剖面中稀土元素的分布既受母岩的控制, 又叠加了风化成壤作用的影响, Σ REE 和 δ Eu 对母岩有明显的继承性, 风化成壤作用则导致 REE 在剖面上部富集以及土壤中 Ce 的显著正异常, 并造成轻、重稀土之间发生一定的分馏(以轻稀土富集为主要特征), 但轻稀土或重稀土内部未出现明显的分异; Σ REE 与 Fe_2O_3 含量呈极显著负相关, 可能与风化成土过程中铁氧化物结晶程度提高, 富含 REE 的无定形铁含量降低有关; Σ REE 与 P_2O_5 、MnO 则呈极显著正相关, 应当是由于剖面中含有较多的赋存 REE 的磷酸盐矿物和锰氧化物矿物所致; Σ REE 与黏粒组分(尤其是 $<1 \mu\text{m}$ 的组分)呈极显著正相关, 表明风化成壤过程中黏土矿物含量增加所导致的对 REE 的吸附效应是造成该区 REE 富集的重要原因, 其中黏粒对轻稀土元素的吸附更为明显。

关键词 雷州半岛; 玄武岩; 稀土元素; 常量元素; 粒度

中图分类号 S151 **文献标识码** A

稀土元素(REE)具有特殊的化学性质, 通常被认为在风化和蚀变过程中基本上不活动, 其携带的源岩信息一般不会丢失, 故被广泛应用于沉积物物源的示踪研究^[1-2]。但研究发现稀土元素在表生条件下仍具有一定的活动性^[3-4], 在风化成壤剖面中可能出现稀土元素的富集、迁移和分异作用^[5-6]。一般认为, 风化成土作用中影响土壤 REE 特征的因素主要有母岩和成土母质、气候条件、水化学性质、氧化还原条件等^[7-8], 但关于制约因素的深入研究还很少, REE 分布与土壤成分和质地之间的相关性研究也不多。同时, 这方面已有的一些研究成果甚至还存在争议。如, 关于 REE 与常量元素的关系, 杨元根发现中国南方红壤中稀土元素含量与 Fe_2O_3 、 P_2O_5 、MnO 有明显的正相关关系^[9], 而杨社锋对老挝 Boloven 高原玄武岩风化壳的研究中稀土元素与 Fe_2O_3 、MnO 没有相关性, 而与 P_2O_5 和 TiO_2 呈正相关^[10]。关于 REE 与土壤质地的关系, 一般认为, REE 含量与黏粒组分含量具有正相关关系^[7], 而杨元根的研究则认为中国南方红壤剖面中

稀土元素含量与黏粒含量基本无关^[9]。由此可见, 需要加强这方面的研究, 以帮助我们深入了解风化成土过程中土壤 REE 的富集、迁移和分异规律及其与制约因素间的作用关系。

华南雷州半岛分布有不同时代喷发形成的玄武岩^[11]。玄武岩在长期的湿热气候条件下, 风化作用强烈, 经过脱盐基、脱硅和富铝化等表生作用, 形成富铝型风化壳, 并逐步发育成富铁土和铁铝土^[10,12]。本文选择雷州半岛三个玄武岩母质基础上发育的土壤剖面, 通过系统采样测试, 研究风化成壤后 REE 在土壤剖面中的分布特征, 并探讨其与土壤常量元素和粒度之间的相关关系。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

雷州半岛位于广东省西南部, 介于 $21^\circ 15' \sim 21^\circ 20' \text{N}$, $109^\circ 22' \sim 110^\circ 27' \text{E}$, 海拔多在 100 m 以下。南部为玄武岩台地, 占半岛面积的 43.3%。年平均

* 中国科学院知识创新工程重要方向项目(No. KZCX2-YW-409-2)、国家自然科学基金项目(Nos. 40771091、40971004)、南京大学测试基金资助

† 通讯作者; E-mail: lixusheng@nju.edu.cn; deli@issas.ac.cn

作者简介: 张立娟(1985—), 硕士研究生, 第四纪地质学专业。E-mail: zhanglijuan728@163.com

收稿日期: 2010-04-22; 收到修改稿日期: 2010-06-10

气温 23℃, 1 月平均气温 16℃, 7 月平均气温 28℃, 年平均降水量 1 400 ~ 1 700 mm, 属热带气候。该区典型土壤类型为富铁土和铁铝土。雷州半岛属于华南块体的南端, 新生代以前华南沿海地区整体上以东西向或近东西向的古老断裂为主, 始新世中晚期喜马拉雅运动开始, 该区构造活动强烈, 并伴有玄武岩喷溢, 进入第四纪以后, 该区出现多起大量基性玄武岩喷发^[11], 在全新世火山活动仍在进行, 但趋势逐渐衰减^[13]。

1.2 样品采集

采样点位于雷州半岛南部玄武岩分布区(图 1)。我们选择了 3 个玄武岩上发育的土壤剖面, 这

些剖面所处地形部位类似, 土壤类型均为铁铝土。在野外根据土壤的主要形态特征将剖面分为 A、B、BC 三个发生层次, 再在各发生层内分层采样, 共采集 38 个土壤样品, 同时分别采集了 3 个剖面的玄武岩母岩样品, 共获得 41 个备测样品(表 1)。

1.3 实验测试

全部 41 个样品在常温下自然风干后, 分别取约 5 g 样品置于玛瑙研钵中磨至 200 目。在南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室采用等离子质谱法(ICP-MS)测量 REE, 仪器为 Finnigan Element II 等离子质谱仪, 所测结果经标样控制, 相对标准偏差为 5%~10%。另外测量了这些样品的

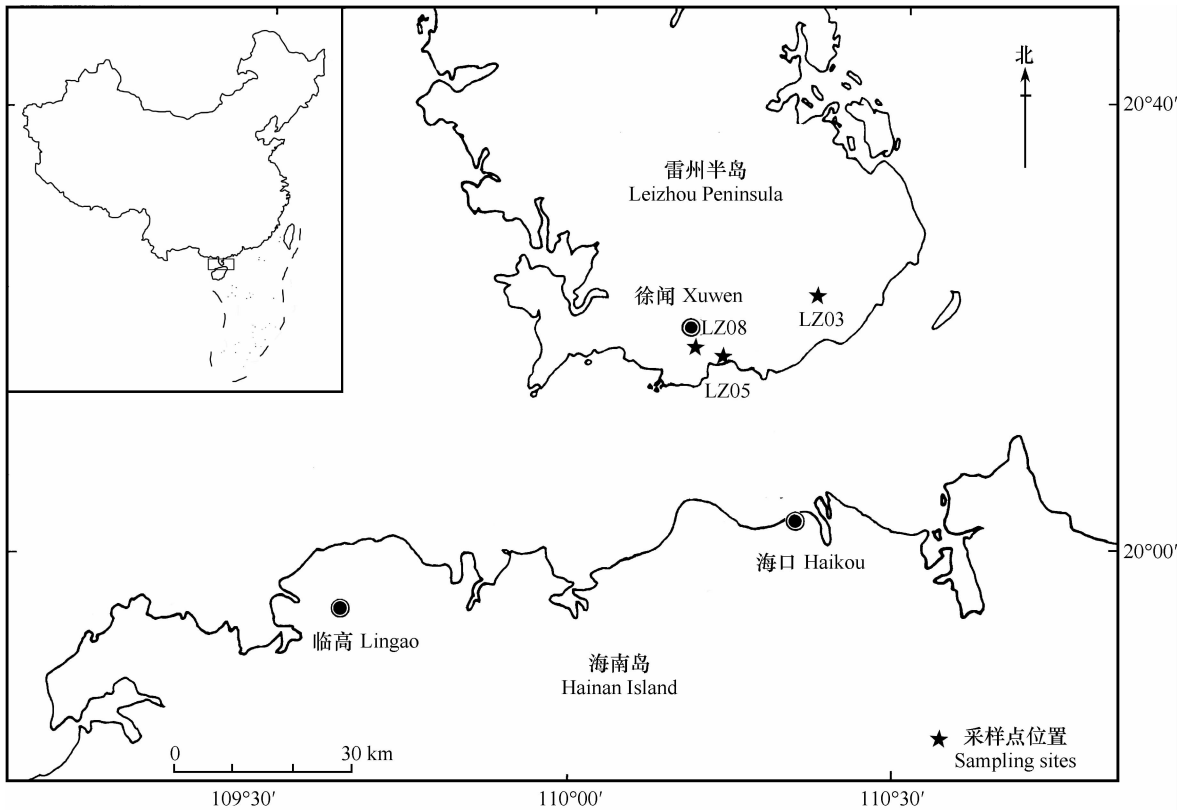


图 1 采样点分布图

Fig. 1 Distribution of sampling sites

表 1 剖面及采样信息

Table 1 Profile and sampling information

剖面 Profile	采样地点 Sampling site	位置 Position	土壤样品个数 Number of soil samples	母岩样品个数 Number of basalts	剖面厚度 Depth (cm)
LZ03	徐闻县龙塘镇 Longtang, Xuwen	20°22.377' N 110°23.318' E	13	1	275
LZ05	徐闻县海安镇 Haian, Xuwen	20°16.609' N 110°15.218' E	17	1	415
LZ08	徐闻县海安镇 Haian, Xuwen	20°17.662' N 110°11.441' E	8	1	225

常量元素,并对 38 个土壤样品进行了粒度测量和铁氧化物化学形态分析。常量元素在中国科学院南京土壤研究所测量,采用偏硼酸锂熔融一等离子体发射光谱仪法(ICP-AES)。粒度在南京大学地表过程与环境实验室测量,仪器为 Mastersizer 2000G 型激光粒度仪,采用了文献[14]推荐的前处理方法;游离铁、无定形铁采用连二亚硫酸钠-柠檬酸钠-

重碳酸钠溶液(DCB)、草酸-草酸铵缓冲溶液提取,邻菲罗琳比色法测定。

2 结果与讨论

2.1 REE 在剖面中的分布

测试结果见表 2。38 个土壤样品的 Σ REE 平均

表 2 雷州半岛玄武岩及土壤中 REE 含量

Table 2 REE contents in the basalts and soils in Leizhou Peninsula

剖面号 Profile	发生层 Genetic horizon	深度 Depth (cm)	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Σ REE	
			(μg g ⁻¹)															
LZ03	A	0~3	12.28	49.38	3.55	15.90	4.22	1.52	4.54	0.65	4.28	0.89	2.53	0.35	1.87	0.29	102.3	
		3~25	10.91	59.33	3.20	14.12	3.88	1.49	4.30	0.59	4.03	0.87	2.37	0.33	1.64	0.29	107.4	
	B	25~50	13.85	51.67	3.90	16.17	4.10	1.39	4.39	0.58	3.65	0.83	2.11	0.29	1.54	0.25	104.7	
		50~60	4.06	43.37	1.44	6.24	1.90	0.71	2.10	0.30	2.16	0.44	1.31	0.17	0.98	0.16	65.34	
		60~80	6.37	45.02	2.01	8.96	2.50	0.97	2.78	0.41	2.77	0.61	1.72	0.24	1.31	0.22	75.87	
		80~110	5.69	28.64	1.81	8.38	2.44	1.01	2.85	0.40	2.97	0.62	1.68	0.24	1.26	0.20	58.19	
		110~140	6.56	35.50	2.08	9.37	2.63	1.08	3.14	0.43	3.28	0.69	1.91	0.27	1.42	0.24	68.60	
		140~170	7.12	38.09	2.27	10.66	2.89	1.09	3.23	0.47	3.21	0.64	1.77	0.25	1.38	0.23	73.29	
	BC	170~200	5.10	41.50	1.70	8.10	2.45	0.99	2.72	0.40	2.84	0.58	1.64	0.22	1.28	0.20	69.74	
		200~220	9.80	51.91	3.20	13.90	3.94	1.48	3.93	0.58	4.12	0.84	2.33	0.33	1.95	0.30	98.61	
		220~242	6.14	49.71	2.04	8.98	2.77	1.11	3.35	0.46	3.38	0.72	2.00	0.30	1.67	0.27	82.90	
		242~270	3.74	46.77	1.41	6.27	2.01	0.83	2.17	0.34	2.57	0.50	1.49	0.21	1.18	0.19	69.66	
	LZ05	A	0~3	10.74	53.25	3.01	12.61	3.25	1.00	3.39	0.48	3.11	0.64	1.75	0.23	1.30	0.20	94.96
			3~18	17.86	58.67	4.64	17.78	4.63	1.59	5.03	0.69	4.61	0.93	2.61	0.35	1.80	0.28	121.5
B		18~38	23.16	67.32	5.93	24.30	5.22	1.78	5.46	0.71	4.39	0.87	2.23	0.32	1.77	0.27	143.7	
		38~70	10.95	45.71	2.85	12.72	3.13	1.05	3.05	0.42	2.71	0.55	1.46	0.20	1.07	0.16	86.04	
		70~100	9.08	48.88	2.76	11.01	2.64	0.85	2.71	0.36	2.41	0.40	1.31	0.18	1.09	0.17	83.85	
		100~120	6.40	50.28	1.92	8.99	2.28	0.80	2.47	0.34	2.38	0.47	1.29	0.19	1.10	0.17	79.09	
		120~170	5.21	64.51	1.75	7.32	1.93	0.62	1.98	0.25	1.76	0.38	1.02	0.16	0.83	0.13	87.84	
		170~190	1.65	34.91	0.63	2.91	0.90	0.35	1.05	0.16	1.17	0.24	0.66	0.11	0.62	0.09	45.45	
BC		190~220	2.59	32.82	0.88	4.03	1.01	0.37	1.17	0.17	1.10	0.26	0.72	0.10	0.55	0.08	45.85	
		220~250	2.67	41.86	0.89	4.09	0.97	0.40	1.19	0.18	1.29	0.27	0.80	0.11	0.67	0.10	55.47	
		250~280	1.70	28.36	0.68	2.93	0.82	0.30	0.88	0.14	1.15	0.23	0.70	0.09	0.61	0.09	38.68	
		280~300	2.47	17.38	0.84	3.53	0.97	0.35	0.95	0.16	1.16	0.24	0.70	0.10	0.58	0.09	29.51	
		300~330	1.07	14.95	0.44	1.87	0.59	0.23	0.64	0.09	0.81	0.16	0.50	0.07	0.45	0.07	21.94	
		330~360	1.40	14.64	0.53	2.24	0.67	0.27	0.75	0.12	0.96	0.20	0.59	0.09	0.50	0.08	23.04	
LZ08	A	0~20	30.11	85.54	5.67	23.20	4.92	1.67	5.01	0.66	3.78	0.74	1.95	0.25	1.26	0.22	165.0	
		20~45	33.49	71.72	8.29	33.01	6.57	2.08	6.03	0.75	4.77	0.97	2.44	0.34	1.65	0.25	172.4	
	B	45~80	27.79	77.82	6.79	26.01	5.91	1.84	5.62	0.72	4.56	0.82	2.28	0.30	1.60	0.25	162.3	
		80~120	13.94	71.86	3.43	14.91	3.35	1.08	3.31	0.46	3.11	0.58	1.51	0.22	1.19	0.19	119.1	
		120~150	8.34	137.3	2.41	9.46	2.11	0.60	2.27	0.27	1.70	0.37	0.99	0.13	0.71	0.10	166.8	
		150~195	18.67	51.20	4.29	16.88	3.93	1.18	3.38	0.49	3.10	0.60	1.58	0.22	1.14	0.19	106.8	
BC	195~220	11.97	42.33	3.25	13.07	2.88	0.92	2.72	0.38	2.57	0.50	1.29	0.20	1.00	0.15	83.22		
	220~玄武岩 Basalt	12.03	47.48	2.87	11.05	2.68	0.85	2.43	0.34	2.34	0.45	1.24	0.18	1.10	0.16	85.1		
LZ08	BC	玄武岩 Basalt	26.51	39.54	4.86	19.80	4.02	1.43	4.51	0.52	3.33	0.62	1.65	0.21	0.92	0.15	108.1	

值为 $83.85 \mu\text{g g}^{-1}$, 明显低于海南岛北部土壤中 REE 的平均值 ($170.5 \mu\text{g g}^{-1}$)^[15] 以及中国南方红壤中稀土元素的平均值 ($175.6 \mu\text{g g}^{-1}$)^[9]。这应当主要是由于继承了母岩 Σ REE 本底值就偏低的特点, 三个剖面母岩的平均值仅为 $82.50 \mu\text{g g}^{-1}$ 。

LZ03、LZ05 和 LZ08 剖面土壤样品 Σ REE 分别为 $58.19 \sim 104.7$ 、 $21.94 \sim 143.7$ 和 $83.22 \sim 172.4 \mu\text{g g}^{-1}$, 变化范围均较大, 变异系数分别为 0.22、0.50 和 0.66。

B 层(铁铝层)是土壤剖面的心土层, 一般常用来说明土壤剖面的发育程度。LZ03、LZ05 和 LZ08 三个剖面 B 层 Σ REE 平均值分别为 77.47、81.69 和 $135.1 \mu\text{g g}^{-1}$, 均高于各自母岩的 Σ REE 值, 表明风化成壤过程中各剖面稀土元素均发生了不同程度的富集。相对于母岩, 三个剖面的 Σ REE 富集率分别为 1.29、1.03 和 1.25。

在各剖面内部则均出现 Σ REE 值上部高而下部低的垂直分层现象, 三个剖面 Σ REE 最大值均出现在 20 ~ 30 cm 深度左右, 即富集程度最甚。这至

少有两方面的原因, 一是由于该部位在风化成壤过程中淋溶作用最为旺盛, 导致易溶组分大量淋失, 属于惰性组分的稀土族元素则表现为相对富集; 另一方面, 该层位靠近地表, 腐殖质累积含量高, 土壤腐殖质的存在不仅对 REE 从原岩中溶出及运移起作用, 而且也对 REE 在风化成壤剖面中的保留、富集起固定作用^[16-17]。

为了了解剖面风化成土过程中 REE 的分馏特征, 对土壤和母岩样品的 REE 特征参数进行了分析(表 3)。与母岩相比, 3 个剖面土壤样品的轻稀土元素(LREE)均呈富集特征, 而重稀土元素(HREE)值则未见明显上升, 甚至表现为亏损; 与此相对应, 土壤样品的 LREE/HREE 比值均较各自母岩有一定的增高, 反映剖面在风化成土作用过程中轻、重稀土之间已发生了一定的分馏, 并以轻稀土富集为主要特征。 $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{N}}$ 和 $(\text{Gd}/\text{Yb})_{\text{N}}$ 值均未出现明显的增高, 除 B 层的个别样品外, 绝大部分均有不同程度的降低, 反映轻稀土或重稀土内部未发生明显的分异。

表 3 雷州半岛玄武岩母岩及土壤的 REE 特征参数

Table 3 REE parameters of the basalts and soils in Leizhou Peninsula

剖面 Profile		Σ REE	LREE	HREE	LREE/HREE	$(\text{La}/\text{Sm})_{\text{N}}$	$(\text{Gd}/\text{Yb})_{\text{N}}$	δEu	δCe
		$(\mu\text{g g}^{-1})$							
LZ03	范围 Variation range	58.19 ~ 107.4	47.96 ~ 92.93	7.63 ~ 15.40	4.69 ~ 7.57	1.17 ~ 2.31	1.49 ~ 2.30	1.00 ~ 1.21	1.69 ~ 4.90
	平均值 Mean	77.47	66.30	11.17	5.98	1.55	1.80	1.12	2.75
	玄武岩 Basalt	60.26	50.39	9.86	5.11	2.52	1.95	1.10	0.97
LZ05	范围 Variation range	21.94 ~ 143.7	19.51 ~ 127.7	2.79 ~ 16.30	5.06 ~ 12.51	1.16 ~ 2.79	1.16 ~ 2.49	0.92 ~ 1.17	1.38 ~ 8.25
	平均值 Mean	81.69	73.49	8.20	9.39	1.91	1.94	1.03	3.97
	玄武岩 Basalt	79.17	65.78	13.39	4.91	2.86	2.72	1.07	0.79
LZ08	范围 Variation range	83.22 ~ 172.4	74.42 ~ 160.3	6.54 ~ 17.20	8.46 ~ 24.52	2.48 ~ 3.85	1.78 ~ 3.21	0.97 ~ 1.03	1.04 ~ 7.38
	平均值 Mean	135.1	123.4	11.66	11.72	2.81	2.53	0.97	2.55
	玄武岩 Basalt	108.1	96.16	11.91	8.07	4.15	3.97	1.03	0.84

注: 表中各参数范围是指剖面内部不同深度各参数变化范围, 而平均值为各土壤剖面 B 层平均值 Note: The variation ranges of various parameters are those at various depths of the same profile, and the mean are averages of Horizon B in the profile

对测试样品以 26 个球粒陨石的平均值进行标准化作图,得到各剖面的母岩和土壤样品的稀土元素配分曲线(图 2)。可以看出,无论母岩还是土壤样品,均呈轻稀土相对富集的负斜率右倾模式。3 个剖面中,LZ05 剖面的 REE 曲线分布范围要明显宽于 LZ03 和 LZ08,这应该主要是因为 LZ05 的土壤剖面厚度要较另两个剖面厚很多,剖面内部风化程度的差异也会更显著一些。

REE 单个元素中常呈异常的是变价元素 Eu 和 Ce,从图上看,母岩的 Eu 未出现明显异常,Ce 则表现为轻微负异常;土壤的 Eu 也未出现明显异常,但 Ce 却呈强烈的正异常。表 3 数据也显示各剖面土壤的 δEu 值与母岩非常相近,表明在风化成壤过程

中未出现明显的 Eu 亏损; δCe 在母岩中略小于 1,而各土壤剖面中 δCe 值明显增高,平均值分别达到 2.75、3.97 和 2.55。一般地,Eu 亏损主要是由于内生条件下 Eu^{2+} 与矿物中的 Ca^{2+} 置换造成的,在表生条件下 Eu 表现为 Eu^{3+} ,与其他稀土元素价态相同而不易产生异常,故 δEu 主要继承母岩的物质特征,我们此次研究的 3 个剖面也验证了这一点。Ce 的情况则不同,剖面土壤的 Ce 显著正异常与母岩无关,显然是风化成壤作用的结果。普遍认为,风化成土过程 Ce 有向正异常方向演化的趋势^[7],海南岛玄武岩风化土壤以及我国南方红壤中也发现有不同程度的 Ce 正异常^[15,18],这被认为与表生风化条件下 Ce^{3+} 的氧化导致形成 Ce^{4+} 而产生淀积作用有关^[18]。

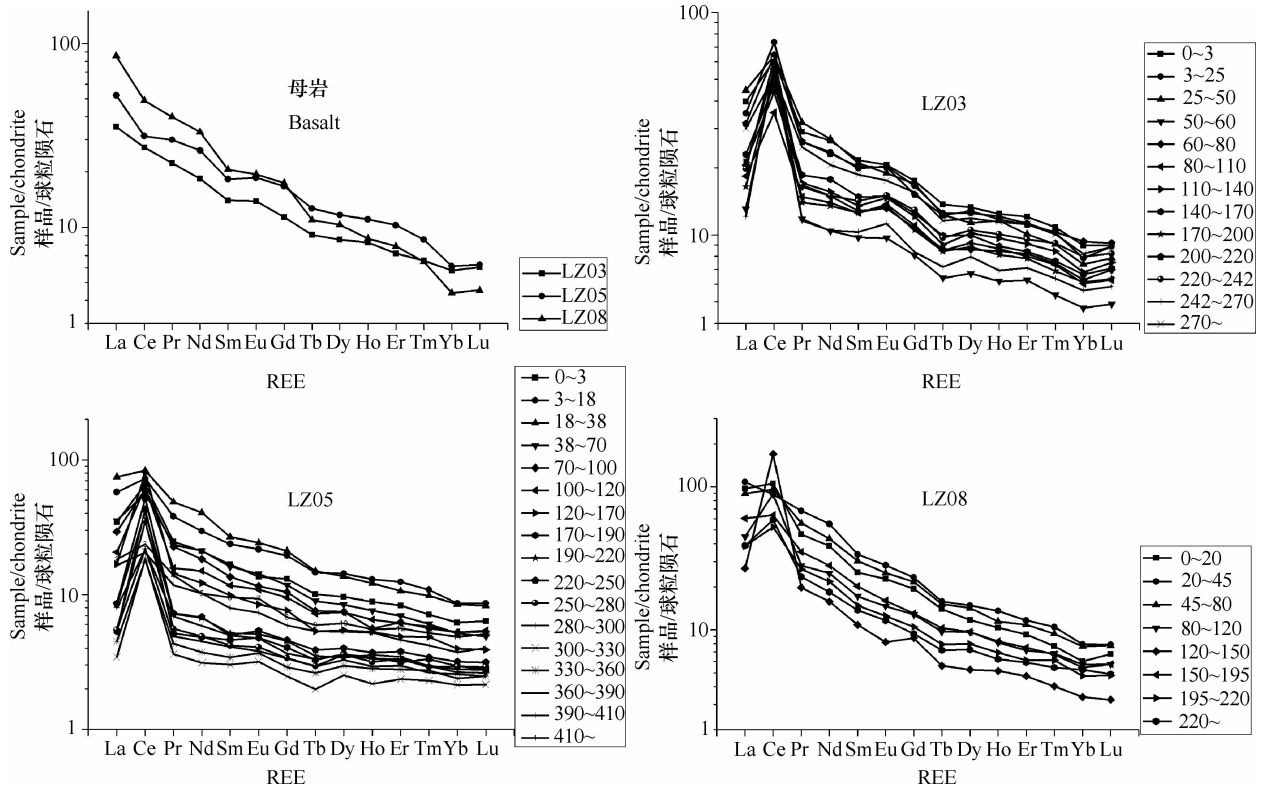


图 2 各剖面母岩及土壤样品的稀土元素配分曲线

Fig. 2 Curves of REE distribution in the soil samples and their parent basalts

2.2 REE 与常量元素的关系

我们对此次所采集的 38 个土壤样品 REE 含量与土壤化学成分常量元素含量之间的相关性进行了分析(图 3)。结果表明, ΣREE 与 Fe_2O_3 含量呈极显著负相关关系($p < 0.001$)(图 3a),即随 Fe_2O_3 含量的增加, ΣREE 降低。 ΣREE 含量与 MnO 、 P_2O_5 含量则均呈极显著正相关关系($p < 0.001$)(图 3c、图 3d)。

关于 ΣREE 与 Fe_2O_3 之间呈显著负相关,我们

经过分析认为可能是由于:一般随风化成土过程的发展,土壤中反映铁氧化物结晶程度的铁活化度减小,即铁氧化物结晶程度提高,无定形铁含量降低^[19-21],而无定形铁氧化物中稀土元素含量较结晶铁氧化物高^[22-24],因此随风化作用的进行,无定形铁氧化物含量降低而结晶态铁含量增加可能是我们观测到 ΣREE 含量与 Fe_2O_3 含量呈负相关的原因。为了深入了解这个机制,我们进一步分析了 ΣREE 、LREE、HREE 分别与无定形铁(Fe_o)含量的

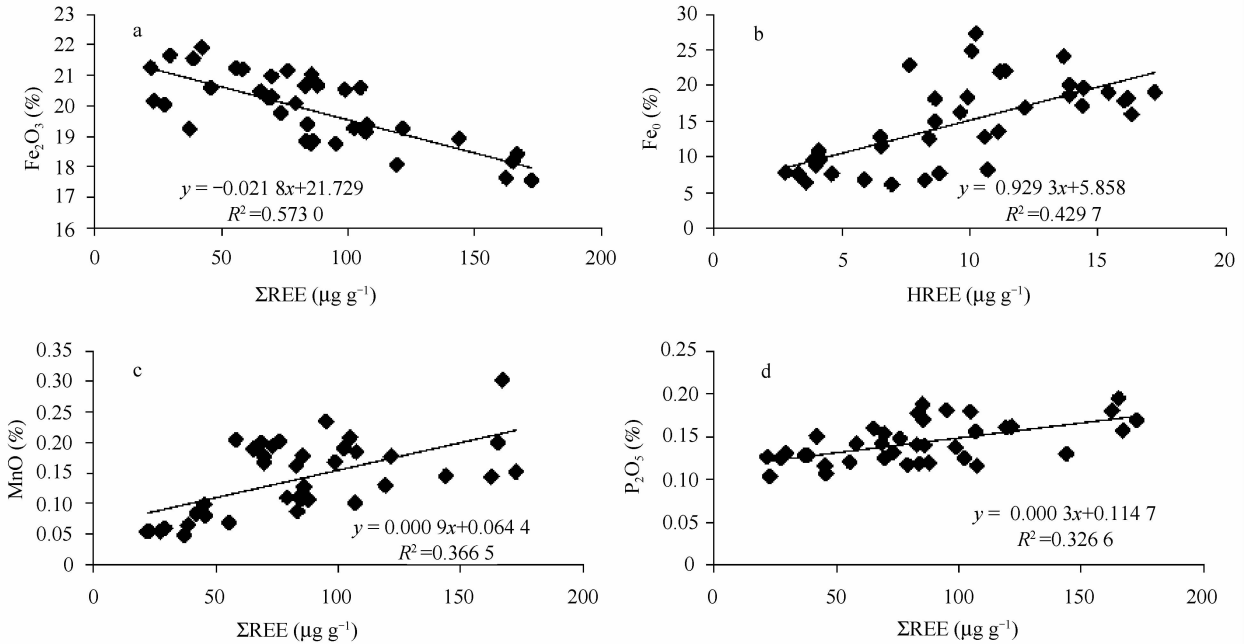


图3 雷州半岛土壤样品 REE 与常量元素含量的相关性

Fig. 3 Correlations between REE and macro elements in the soils

相关性,结果表明三者均与无定形铁含量呈正相关,尤其以 HREE 最为明显,呈极显著正相关 ($p < 0.001$) (图 3b),说明影响雷州半岛 REE 含量与铁氧化物关系的最主要原因在于风化成土过程中无定形铁含量的降低,而且以重稀土所受影响更甚。

稀土元素可以广泛存在于富稀土的副矿物中,如磷灰石、独居石、褐帘石和锐钛矿等^[25-26]。母岩中 REE 的矿物学分布,尤其是富含 REE 的副矿物分布,对土壤剖面中 REE 的分布有重要影响。含稀土元素的副矿物成分越多,土壤中稀土元素含量相对越高^[7-8]。已有研究表明,磷酸盐矿物中赋存有大量 REE^[6,27],而母岩中原生含磷稀土矿物风化产生的稀土磷酸盐矿物的聚集会导致残渣态稀土大量存在于风化前缘^[26]。并且相对于 HREE,磷酸盐矿物更易富集 LREE^[6,27],少量的磷酸盐亦可能会对土壤中 REE 的含量和分布产生影响^[25,28]。锰氧化物矿物也富含 REE^[29],且在土壤中锰氧化物表面具有负的表面电荷,有利于其表面吸附稀土元素的阳离子^[30]。因此雷州半岛玄武岩上发育的土壤中 Σ REE 与 MnO、 P_2O_5 含量的极显著正相关应当是由于剖面中含有较多的赋存 REE 的磷酸盐矿物和锰氧化物矿物。同时,对 LREE 和 HREE 与 MnO、 P_2O_5 的相关性进行分析后发现,轻、重稀土与 MnO

的相关系数相近,而轻稀土与 P_2O_5 的相关性明显优于重稀土,说明该区锰氧化物矿物对 LREE、HREE 的富集作用相近,而磷酸盐矿物更易于富集 LREE。

2.3 REE 与粒度的关系

一般认为,土壤中黏粒对稀土元素有明显的吸附性^[8],土壤中稀土元素会向黏粒组分转移,并产生富集,土壤中稀土元素含量与土壤中的黏粒组分含量呈正相关关系^[7]。而杨元根研究发现中国南方红壤剖面中稀土元素含量与黏粒含量基本无关^[9]。

对雷州半岛土壤中稀土元素含量与土壤粒度的关系进行了分析,结果显示稀土元素趋向于在细粒组分中富集: Σ REE 与黏粒组分 ($< 2 \mu\text{m}$) 呈极显著正相关 ($p < 0.001$) (图 4a),而与粉粒含量 ($2 \sim 20 \mu\text{m}$) 呈极显著负相关 ($p < 0.001$)。LREE 和 HREE 与黏粒组分 ($< 2 \mu\text{m}$) 的相关系数分别为 0.778 ($p < 0.001$) 和 0.456 ($p < 0.01$) (图 4b、图 4c),即轻稀土元素更易与黏粒组分结合。将 $< 2 \mu\text{m}$ 的黏粒组分为 $< 1 \mu\text{m}$ 和 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 两部分,分别分析稀土元素含量与其相关性,结果表明 Σ REE 与 $< 1 \mu\text{m}$ 的组分相关性更好 (图 4d),即粒级 $< 1 \mu\text{m}$ 的黏粒组分对该区稀土元素的富集贡献更大。

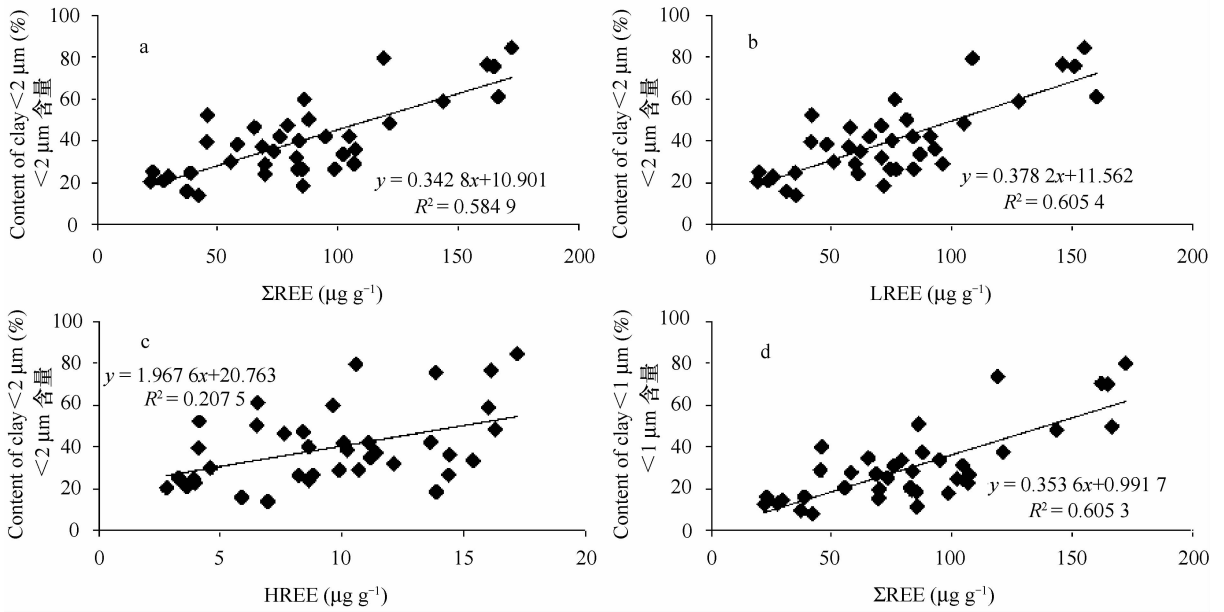


图4 雷州半岛土壤中稀土元素各参数与粒度的相关性
Fig. 4 Correlations between REE parameters and particle-size of soils

雷州半岛位于热带季风气候区,玄武岩喷发后经历了强烈的风化成土作用,土壤中细粒组分增多。细粒组分中石英和长石含量低,黏土矿物含量高^[31]。稀土元素可以通过类质同象进入黏土矿物的晶格之中,或以钛的氧化物、磷灰石等富稀土矿物形式出现在黏土相中^[32]。黏土矿物吸附态是风化成壤剖面中REE的主要存在形式,是稀土富集和分异的载体和物质基础,而且有机质和微生物常常在黏土等细粒物质中富集,它们相互结合,形成复杂的胶体物质,对REE的吸附作用更强^[8]。因此黏粒组分中黏土矿物的吸附作用是造成剖面稀土元素富集的重要原因之一,随着土壤黏粒增加,REE含量增加。杨元根等对中国南方红壤的研究认为REE含量与黏粒组分相关性差^[9],可能是由于其研究对象分布范围广(从江西到海南),剖面众多,母质类型各异,所处的表生生物地球化学条件存在较大差别,土壤中REE含量所受的制约因素多而杂,因而最终掩盖了粒度对REE的影响效果。我们所研究的三个剖面基本在同一区域,气候条件一致,母岩均为玄武岩,表生地球化学条件相近,因此能很好地揭示REE含量与土壤粒度的关系。

3 结论

1) 研究剖面中REE的分布既受母岩的控制,又叠加了风化成壤作用的影响:ΣREE和δEu体现

了对母岩的继承性;风化成壤作用则导致REE在土壤剖面上部富集以及Ce从轻微负异常向显著正异常发展,并造成轻、重稀土之间发生一定的分馏(以轻稀土富集为主要特征),但轻稀土或重稀土内部未发生明显的分异。

2) 土壤样品中ΣREE与Fe₂O₃含量呈极显著负相关,这可能与风化成土过程中铁氧化物结晶程度提高、富含REE的无定形铁含量降低有关;ΣREE与P₂O₅、MnO则呈极显著正相关,应当是由于土壤中含有较多的赋存REE的磷酸盐矿物和锰氧化物矿物所致。

3) ΣREE与黏粒组分(尤其是<1 μm的组分)呈极显著正相关,表明风化成壤过程中黏土矿物含量增加所导致的对REE的吸附效应是造成剖面土壤REE富集的重要原因,其中黏粒组分对轻稀土元素的吸附更为明显。

致谢 南京大学地理与海洋科学学院高超教授在本文写作过程中给予了部分指导,特此致谢!

参考文献

- [1] 杨守业,李从先. 示踪沉积物源研究进展. 地球科学进展, 1999, 14(2): 164—167. Yang S Y, Li C X. Research progress in REE tracer for sediment source (In Chinese). Advance in Earth Sciences, 1999, 14(2): 164—167
- [2] 杨守业,韦刚健,夏小平,等. 长江口晚新生代沉积物的物源研究:REE和Nd同位素制约. 第四纪研究, 2007, 27(3): 339—346. Yang S Y, Wei G J, Xia X P, et al. Provenance

- study of the late Cenozoic sediments in the Changjiang delta: REE and Nd isotopic constraints (In Chinese). *Quaternary Sciences*, 2007, 27(3): 339—346
- [3] Duddy I R. Redistribution and fractionation of rare earth and other elements in a weathering profile. *Chemical Geology*, 1980, 30: 363—381
- [4] Nesbitt H W, MacRae N D, Kronberg B I. Amazon deep-sea fan muds: Light REE enriched products of extreme chemical weathering. *Earth and Planetary Science Letters*, 1990, 100(1/3): 118—123
- [5] 宋云华, 沈丽璞. 酸性火山岩类风化壳中稀土元素的地球化学实验研究. *地球化学*, 1986(3): 225—234. Song Y H, Shen L P. REE geochemistry of the weathered crust of acid volcanic rocks—An experimental study (In Chinese). *Geochimica*, 1986(3): 225—234
- [6] Henderson P. Rare earth element geochemistry. Amsterdam: Elsevier, 1984: 346—365
- [7] 黄成敏, 王成善. 风化成土过程中稀土元素地球化学特征. *稀土*, 2002, 23(5): 46—49. Huang C M, Wang C S. Geochemical features of rare earth elements in process of rock weathering and soil formation (In Chinese). *Chinese Rare Earths*, 2002, 23(5): 46—49
- [8] 马英军, 霍润科, 徐志方, 等. 化学风化作用中的稀土元素行为及其影响因素. *地球科学进展*, 2004, 19(1): 87—94. Ma Y J, Huo R K, Xu Z F, et al. REE behavior and influence factors during chemical weathering (In Chinese). *Advance in Earth Sciences*, 2004, 19(1): 87—94
- [9] 杨元根, 刘丛强, 袁可能, 等. 中国南方红壤中稀土元素分布的研究. *地球化学*, 1999, 28(1): 70—79. Yang Y G, Liu C Q, Yuan K N, et al. Distribution of rare earth elements in red soils in southern China (In Chinese). *Geochimica*, 1999, 28(1): 70—79
- [10] 杨社锋, 方维萱, 胡瑞忠, 等. 老挝 Boloven 高原玄武岩风化壳中稀土元素富集与主量元素关系. *中国稀土学报*, 2007, 25(4): 461—469. Yang S F, Fang W X, Hu R Z, et al. Rare earth element enrichment and its relationship to major elements of weathering-basalt profile in Boloven Plateau, Lao PDR (In Chinese). *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 2007, 25(4): 461—469
- [11] 嘉世旭, 李志雄, 徐朝繁, 等. 雷琼拗陷地壳结构特征. *地球物理学报*, 2006, 49(5): 1 385—1 394. Jia S X, Li Z X, Xu Z F, et al. Crustal structure features of the Leiqiong depression in Hainan Province (In Chinese). *Chinese Journal of Geophysics*, 2006, 49(5): 1 385—1 394
- [12] 黄成敏, 龚子同. 表生作用下稀土元素地球化学特征——以海南岛北部玄武岩分布区为例. *山地学报*, 2002, 20(1): 70—74. Huang C M, Gong Z T. REE geochemistry of hypergenesis in basalt—The take distributing region of northern Hainan Island as the example (In Chinese). *Journal of Mountain Science*, 2002, 20(1): 70—74
- [13] 彭承光, 张福来, 王业兴, 等. 广东、海南地震构造//马杏垣. *中国岩石圈动力学地图集*. 北京: 中国地图出版社, 1989: 46. Peng C G, Zhang F L, Wang Y X, et al. Seismotectonics of Guangdong and Hainan Provinces//Ma X Y. *Lithospheric dynamics atlas of China* (In Chinese). Beijing: China Cartographic Publishing House, 1989: 46
- [14] 鹿化煜, 苗晓东, 孙有斌. 前处理步骤与方法对风成红黏土粒度测量的影响. *海洋地质与第四纪地质*, 2002, 22(3): 129—135. Lu H Y, Miao X D, Sun Y B. Pretreatment methods and their influences on grain-size measurement of aeolian “red clay” in north China (In Chinese). *Marine Geology and Quaternary Geology*, 2002, 22(3): 129—135
- [15] 黄成敏, 龚子同. 土壤发育过程中稀土元素的地球化学指示意义. *中国稀土学报*, 2000, 18(2): 150—155. Huang C M, Gong Z T. Geochemical implication of rare earth elements in process of soil development (In Chinese). *Journal of the Chinese Rare Earths Society*, 2000, 18(2): 150—155
- [16] 陈志澄, 陈达慧, 俞受璠, 等. 试论有机质在华南花岗岩风化壳 REE 溶出、迁移和富集中的作用. *地球化学*, 1994, 23(2): 168—178. Chen Z C, Chen D H, Yu S Y, et al. A preliminary study on the role of organic matter in dissolution, migration and concentration of rare earth elements in weathering crust of granites from South China (In Chinese). *Geochimica*, 1994, 23(2): 168—178
- [17] 朱维晃, 杨元根, 毕华, 等. 土壤中稀土元素地球化学研究进展. *矿物岩石地球化学通报*, 2003, 22(3): 259—264. Zhu W H, Yang Y G, Bi H, et al. Progress in geochemical research of rare earth element in soils (In Chinese). *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2003, 22(3): 259—264
- [18] 杨元根, 刘丛强, 袁可能, 等. 南方红土形成过程及其稀土元素地球化学. *第四纪研究*, 2000, 20(5): 469—480. Yang Y G, Liu C Q, Yuan K N, et al. Laterite formation process in southern China and its rare earth element (REE) geochemistry (In Chinese). *Quaternary Sciences*, 2000, 20(5): 469—480
- [19] 黄成敏, 龚子同, 杨德涌. 海南岛北部玄武岩上土壤发生研究 II. 铁氧化物特征. *土壤学报*, 2002, 39(4): 449—458. Huang C M, Gong Z T, Yang D Y. Genesis of soils derived from basalt in northern Hainan Island II. Iron oxides (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2002, 39(4): 449—458
- [20] 黄成敏, 龚子同. 热带土壤发育过程的定量研究——以海南岛北部为例. *地球科学: 中国地质大学学报*, 2001, 26(3): 315—321. Huang C M, Gong Z T. Quantitative studies on development of tropical soils: A case study in northern Hainan Island (In Chinese). *Earth Science: Journal of China University of Geosciences*, 2001, 26(3): 315—321
- [21] 黄成敏, 龚子同. 土壤发生和发育过程定量研究进展. *土壤*, 2000(3): 145—166. Huang C M, Gong Z T. Research progress in quantitative studies on genesis and development of soils (In Chinese). *Soils*, 2000(3): 145—166
- [22] Yan X P, Kerrich R, Hendry M J. Sequential leachates of multiple grain size fractions from a clay-rich till, Saskatchewan, Canada: Implications for controls on the rare earth element geochemistry of porewaters in an aquitard. *Chemical Geology*, 1999, 158(1/2): 53—79
- [23] Land M, Öhlander B, Ingri J, et al. Solid speciation and fractionation of rare earth elements in a spodosol profile from northern

- Sweden as revealed by sequential extraction. *Chemical Geology*, 1999, 160(1/2): 121—138
- [24] Courtois C. Les terres rares dans quelques minerais de fer. Entraînement expérimental des lanthanides sur hydroxyde ferrique. Orsay, 1974: 144—145
- [25] Laveuf C, Cornu S. A review on the potentiality of rare earth elements to trace pedogenetic processes. *Geoderma*, 2009, 154(1/2): 1—12
- [26] 李艳丽, 孙承兴, 王世杰, 等. 贵州平坝白云岩风化壳稀土超常富集层中稀土赋存状态的研究. *地球化学*, 2004, 33(6): 627—633. Li Y L, Sun C X, Wang S J, et al. Occurrence of REE at REE extra-enriched bed in Pingba dolomite weathering crust Guizhou Province, China (In Chinese). *Geochimica*, 2004, 33(6): 627—633
- [27] Taunton A E, Welch S A, Banfield J F. Geomicrobiological controls on light rare earth element, Y and Ba distributions during granite weathering and soil formation. *Journal of Alloys and Compounds*, 2000, 303/304: 30—36
- [28] Papoulis D, Tsolis K P, Katagas C. Monazite alteration mechanisms and depletion measurements in kaolins. *Applied Clay Science*, 2004, 24(3/4): 271—285
- [29] Rankin P C, Childs C W. Rare-earth elements in iron-manganese concretions from some New Zealand soils. *Chemical Geology*, 1976, 18(1): 55—64
- [30] Koeppenastrop D, Carlo E D. Uptake of rare earth elements from solution by metal oxides. *Environmental Science & Technology*, 1993, 27(9): 1 796—1 802
- [31] 黄镇国, 张伟强, 陈俊鸿, 等. 中国南方红色风化壳. 北京: 海洋出版社, 1996: 120—121. Huang Z G, Zhang W Q, Chen J H, et al. The red weathering crust (In Chinese). Beijing: Ocean Press, 1996: 120—121
- [32] 高爱国, 陈志华, 刘焱光, 等. 楚科奇海表层沉积物的稀土元素地球化学特征. *中国科学: D 辑*, 2003, 33(2): 148—154. Gao A G, Chen Z H, Liu Y G, et al. REE geochemical characteristics of surface sediments in Chukchi Sea (In Chinese). *Science in China: Series D*, 2003, 33(2): 148—154

RARE EARTH ELEMENTS DISTRIBUTION AND ITS CORRELATION WITH MACRO ELEMENTS AND PARTICLE-SIZE OF BASALT-DERIVED SOILS IN LEIZHOU PENINSULA

Zhang Lijuan^{1,2} Li Xusheng^{1†} Li Decheng^{2†} Han Zhiyong¹ Zhang Ganlin²

(1 School of Geographic and Oceanographic Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

(2 State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract Geochemical characteristics of rare earth elements (REEs) in basalt-derived soil profiles in Leizhou Peninsula were studied. Results show that REE distribution in the soil profiles is not only controlled by their parent basalts, but also affected by weathering and soil forming processes. Σ REE and δ Eu demonstrate clear inheritance of basalts, while the weathering and soil forming processes result in REEs enrichment in the upper horizons of the profiles and obvious Ce positive anomaly and slight fractionation between light rare earth elements (LREEs) and heavy rare earth elements (HREEs), but no remarkable fractionation is observed in LREEs or in HREEs during the soil forming process. Σ REE shows an extremely significant negative correlation with Fe_2O_3 content, which may be attributed to enhanced Fe-oxides crystallization and decrease in content of REE-rich amorphous iron, while an extremely significant positive one with the contents of P_2O_5 and MnO , which should be caused by the existence of REEs-containing phosphate and Mn-oxides minerals, and with the content of clay (especially the fraction $< 1 \mu\text{m}$) as well, demonstrating that the adsorption of REEs by clay minerals that are increasing during the weathering and soil forming processes is an important factor for the enrichment of REEs. Furthermore, the adsorption of LREEs by clay minerals is more obvious.

Key words Leizhou Peninsula; Basalt; REE; Macro elements; Particle-size