DOI:10.3969/j.issn.2095-1035.2011.04.0017

湖州表层土壤稀土元素含量及分布特征

陈 江 毕京博 许 健 周 顺

(湖州市环境监测中心站,浙江 湖州 313000)

摘 要 为了研究湖州表层土壤样品中稀土元素的分布特征,利用 ICP-MS 测定了土壤中稀土元素的含量。结果表明湖州表层土壤中稀土元素含量的大小顺序为:Ce>La>Nd>Pr>Sm>Gd>Dy>Yb>Er>Eu>Ho>Tb>Tm>Lu,遵循 Oddo-Harkins 法则。湖州表层土壤中稀土元素的分量均值和总量均值皆高于全国水平,稀土元素存在显著的分馏现象,轻稀土元素明显富集。表层土壤中 Ce 和 Eu 都有部分亏损。

关键词 土壤;稀土元素(REE);分布特征;湖州

中图分类号:O657.31;X142 **文献标识码**:A **文章编号**:2095-1035(2011)04-0068-04

Study on the Contents and Distribution Characteristics of Rare Earth Elements (REE) in Surface Soils from Huzhou

CHEN Jiang, BI Jingbo, XU Jian, ZHOU Shun

(*Huzhou Environmental Monitoring Centre, Huzhou, Zhejiang* 313000, *China*)

Abstract In order to study the distribution characteristics of rare earth elements (REE) in surface soils from Huzhou, ICP-MS was used to determine the contents of rare earth elements in soils. The results showed that the contents of rare earth elements in surface soils from Huzhou were in an order of Ce>La>Nd>Pr>Sm>Gd>Dy>Yb>Er>Eu>Ho>Tb>Tm>Lu which followed the Oddo-Harkins rule. The branch concentrations and the total concentrations of REE in surface soils from Huzhou territory are higher than those of REE in the surface soils collected from the whole country. A distinct fractional distillation phenomenon for REE and obvious enrichment effect for light REE were observed. Ce-anomalies and Eu-anomalies were partially depleted in surface soils in Huzhou.

Keywords soil; rare earth elements(REE); distribution charactristics; Huzhou

1 前言

我国稀土资源丰富,储量占全球近 80%[1]。稀土元素(简称 REE)已广泛应用于工农业生产和高新技术产业。土壤中稀土元素的含量及化学行为也日益受到人们关注[2-5]。通常情况下,土壤中稀土元素的含量及分布特征不仅取决于基岩与成土母质组成,而且与成土过程、土壤类型、土壤物化性质、水分动态、自然环境特点及人类活动等密切相关[6-8]。以湖州地区表层土壤为对象,对其中稀土元素的含量及空间分布进行了研究[9]。

2 研究区概况

湖州市位于浙江省北部,地理位置东经 119°14′～120°29′,北纬 30°22′～31°11′,地势平坦,平均海拔仅 3 m,总面积约 5818 km^2。该区域属于亚热带湿润季风气候,年平均气温 16～19 ℃,年平均降水量约 1300 mm。湖州市自南向北分为山地黄壤地带、丘

收稿日期:2011-07-26 **修回日期**:2011-09-28

作者简介:陈江,男,工程师,主要从事环境监测研究。E-mail:chemistryren@163.com

陵红壤地带和平原水稻土地带。红壤广泛分布在安吉、长兴、湖州市区及低山丘陵缓坡地,占土壤总面积的 36.2%,成土母质主要为酸性岩浆岩、沉积岩及第四纪红色粘土。黄壤主要分布于安吉县和德清县,占土壤总面积 2.1%,成土母质主要为火成岩中的凝灰岩或中基性岩风化体。

3　样品采集及分析

在湖州市行政辖区范围内共采集 0～20 cm 表层土壤样品 89 个。具体点位分布见图 1。

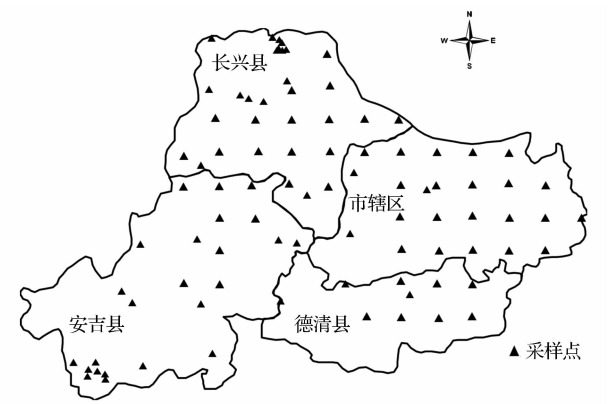


图 1　采样点位分布

Figure 1. Distribution pattern of soil sampling.

采集到的样品风干后经玛瑙研钵磨细,过 74 μm 筛,所有样品的 14 种稀土元素(La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu)浓度均用 ICP-MS 测定,测试工作由中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所完成。

4　结果与讨论

测定结果见表 1,REE 主要参数见表 2。其中,La～Eu 为轻稀土元素(LREE),Gd～Lu 为重稀土元素(HREE)。LREE/HREE 为轻、重稀土元素含量比值,反映样品中轻、重稀土元素的分馏程度。δEu 和 δCe 分别为 Eu、Ce 的异常系数,一定程度上反映这两个元素的异常情况,其计算公式为[10]:

$$\delta Eu = 2 \times \frac{\dfrac{Eu\ 实测含量}{球粒陨石中\ Eu\ 含量}}{\dfrac{Sm\ 实测含量}{球粒陨石中\ Sm\ 含量} + \dfrac{Gd\ 实测含量}{球粒陨石中\ Gd\ 含量}}$$

$$\delta Ce = 2 \times \frac{\dfrac{Ce\ 实测含量}{球粒陨石中\ Ce\ 含量}}{\dfrac{La\ 实测含量}{球粒陨石中\ La\ 含量} + \dfrac{Pr\ 实测含量}{球粒陨石中\ Pr\ 含量}}$$

表 1　表层土壤中 REE 含量

Table 1　Contents of REE in surface soils　　mg/kg

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
最小值	21.4	40.9	5.7	21.5	3.8	0.6	3.1	0.5	2.8	0.6	1.6	0.3	1.6	0.2
最大值	74.0	171	16.0	60.0	11.8	1.7	10.1	1.9	10.7	2.2	6.3	1.2	6.9	1.1
均值	41.1	78.3	8.5	32.1	5.9	1.1	5.0	0.9	4.8	1.0	2.76	0.5	2.82	0.4
变异系数	0.18	0.22	0.20	0.21	0.23	0.22	0.24	0.24	0.24	0.25	0.25	0.26	0.26	0.27
全国均值[10]	39.7	68.4	7.17	26.4	5.22	1.03	4.6	0.63	4.13	0.87	2.54	0.37	2.44	0.36
世界均值[11]	40.0	50.0	7.00	35.0	4.5	1.00	4.0	0.70	5.00	0.60	2.00	0.60	3.00	0.40

表 2　表层土壤中 REE 主要参数

Table 2　Main parameters for REE in surface soils

	ΣREE /(mg·kg^{-1})	LREE /(mg·kg^{-1})	HREE /(mg·kg^{-1})	LREE/HREE	δEu	δCe
最小值	123.60	111.80	10.80	4.20	0.43	0.64
最大值	340.20	299.90	40.30	14.70	0.88	1.40
均值	185.20	167.00	18.20	9.30	0.68	0.84
变异系数	0.19	0.19	0.24	0.12	0.10	0.13
全国均值	163.86	147.92	15.94	9.28	0.69	0.79
世界均值	153.80	137.50	16.30	8.44	0.77	0.58

4.1　REE 含量

由表 1 和表 2 可知,研究区表层土壤中各元素的变异系数差异不大,在 0.18～0.27 之间。各元素含量的大小顺序为:Ce>La>Nd>Pr>Sm>Gd>Dy>Yb>Er>Eu>Ho>Tb>Tm>Lu,遵循 Oddo-Harkins 法则,即土壤中,原子序数为偶数的稀土元素含量大于相邻的原子序数为奇数的稀土元素含量。表层土壤中各稀土元素分量均值均高于全国

均值。总稀土(ΣREE)的最小值 123.60 mg/kg,最大值 340.20 mg/kg,平均值 185.20 mg/kg,高于全国均值 163.86 mg/kg 和世界均值 153.80 mg/kg,与黄河三角洲滨海湿地表层土壤的均值[11-13] 182.98 mg/kg非常接近。

4.2 REE 分馏

由于稀土元素氧化还原性能、水解反应常数、配合物的稳定常数、吸附能力等物理化学性质上存在一些差别,在成土过程中土壤中稀土元素受到 pH 值、温度、湿度、土壤盐分等环境因素影响,同时与土壤中的次生矿物、微生物和植物发生各种物理、化学、生物化学作用而导致其相对丰度发生改变,就产生了稀土元素的分馏[14-16]。长江中下游地区化学风化作用较强,土壤呈弱酸性,有利于轻重稀土间的分离[17]。风化作用的强度可用化学蚀变指数 *CIA* 来表征。*CIA* 值越大,说明化学风化作用越强烈。*CIA* 的计算公式如下:

$$CIA = \frac{n_{Al_2O_3}}{n_{Al_2O_3} + n_{K_2O} + n_{Na_2O} + n_{CaO}} \times 100$$,式中各因子均为摩尔含量。

研究中还测定了 Al_2O_3、K_2O、CaO、Na_2O 的含量,将各自含量换算成摩尔含量后计算得出各点位的 *CIA* 值。计算结果 *CIA* 最小值 55,最大值 84,均值 71。据文献[18]判断,*CIA* 值 71 属于中等化学风化程度,即意味着湖州地区表层土壤受到较强的化学风化作用。这有助于稀土元素发生分馏。表 2 中样品的 LREE 和 HREE 含量均大于全国均值和世界均值。LREE/HREE 为 4.20 ~ 14.70,均值 9.30,与全国均值接近。这说明在稀土总量中轻稀土元素占绝对优势,轻稀土相对富集。这与文献[17]结论一致。导致稀土元素分馏的原因除化学风化因素外还有以下几方面:

(1)形成络合物的能力不同[1,19]。土壤溶液中对稀土行为影响较大的无机配位剂主要有 CO_3^{2-}、SO_4^{2-}、PO_4^{3-}、OH^-、F^-等,它们与 REE 广泛络合而形成稳定且溶解度显著提高的阴离子络合物。各稀土元素形成络合物的能力从 La 到 Lu 递增,HREE 形成络合物的能力强于 LREE,因此 HREE 在自然界中的迁移能力比 LREE 强,优先与无机配位剂形成络合物,从上层粘土矿物中解吸下来,从而造成 REE 的分馏。

(2)离子吸附能力不同[20]。在土壤发育过程中,母岩中的稀土元素以离子态进入土壤,离子半径小的元素本应比离子半径大的元素更易被土壤胶体吸附。然而,实际土壤一般均呈含水潮湿态或水分饱和态,稀土元素离子受水合作用,离子半径越大的水合离子半径越小,吸附能反而越大。因此 LREE 离子比 HREE 离子更易被土壤胶体吸附,造成 REE 的分馏。

(3)水的 pH 值对稀土元素的解脱、运移和富集等影响很大[21]。在酸性和弱酸性介质条件下(pH<7),稀土主要以可溶性的阳离子形式迁移。由于 LREE 水解能力强于 HREE,容易随 pH 值的增加生成水解产物,迁移能力比 HREE 弱,因此 HREE 易被淋失而 LREE 则易被积淀,造成 REE 的分馏。研究表明,湖州表层土壤 pH 均值为 5.88,属于弱酸性土壤,因此这一效应尤为显著。

4.3 Ce 和 Eu 异常

Ce 和 Eu 都是变价元素,Ce 有+3 和+4 两种价态,Eu 有+2 和+3 两种价态。在弱酸性条件下,Ce^{4+}极易水解停留在原地,致使 Ce 呈现正异常[22]。通常情况下,Eu 呈+3 价,这时的性质与其它+3 价的 REE 相似,共同迁移,但在还原条件下,部分 Eu^{3+}还原成 Eu^{2+},因其碱性程度与其它+3 价的 REE 差别较大而发生分离[13],从而呈现负异常[23]。表 2 中显示 δEu 和 δCe 均值分别为 0.68 和 0.84。δ 值>1 为正异常,δ 值<1 为负异常。显然,研究区表层土壤中 Eu 呈现明显负异常,与大多数文献结论一致。Ce 呈现微弱负异常,与部分文献结论一致。两元素的异常程度与全国水平接近。

4.4 REE 的配分模式

在研究稀土元素的配分模式时,通常不是直接用其绝对含量,而是需要将所测数据进行球粒陨石标准化,即将每个稀土元素实测含量与球粒陨石各对应元素的平均值相除。研究采用赵志根[24]建议的 Herrmann 于 1971 年提出的 22 个球粒陨石平均值,对所测数据进行球粒陨石标准化。标准化后得出各元素的配分模式,见图 2。

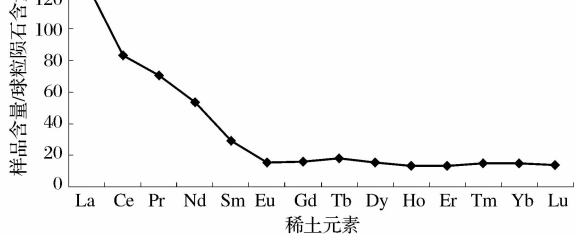


图 2 表层土壤球粒陨石标准化稀土元素配分模式

Figure 2. Chondrite-normalized REE distribution patterns of surface soils.

由图 2 可见,经球粒陨石标准化后各元素分馏基本一致,REE 的配分曲线为负斜率,La-Eu 段陡峭,Eu-Lu 段较平坦。在 Ce 和 Eu 处有略微的凹陷,局部呈"V"字型,说明在岩石风化成土壤的成土过程中,Ce 和 Eu 都有部分亏损。

5　结语

湖州表层土壤中各稀土元素含量的大小顺序为:Ce>La>Nd>Pr>Sm>Gd>Dy>Yb>Er>Eu>Ho>Tb>Tm>Lu,遵循 Oddo-Harkins 法则。各稀土元素分量均值都高于相应的全国均值。ΣREE 均值 185.20 mg/kg,高于全国均值。表层土壤存在显著的 REE 分馏现象,LREE 明显富集,Ce 和 Eu 都有部分亏损。

参考文献

[1] 朱维晃,杨元根,毕华,等. 土壤中稀土元素地球化学研究进展[J]. 矿物岩石地球化学通报,2003,22(3):259-264.

[2] 琚彤军,刘普灵,李雅琦,等. 黄土高原表层土壤稀土元素含量及分布特征研究[J]. 稀土,2002,23(5):54-55,59.

[3] 高效江,章申,王立军. 赣南富稀土矿区农田土壤中稀土元素的环境化学特征[J]. 土壤与环境,2001,10(1):11-13.

[4] 李徐生,韩志勇,杨达源,等. 镇江下蜀黄土的稀土元素地球化学特征研究[J]. 土壤学报,2006,43(1):1-7.

[5] 付舜珍,严重玲,吴善绮,等. 贵州省典型土壤中稀土元素含量及分布特征[J]. 土壤学报,2000,37(1):109-115.

[6] Astrom M. Abundance and fractionation patterns of rare earth elements in streams affected by acid sulphate soils [J]. Chemical Geology,2001,175(3-4):249-258.

[7] 丁士明,梁涛,张自立,等. 稀土对土壤的生态效应研究进展[J]. 土壤,2004,36(2):157-163.

[8] Aide M T,Pavick Z. Rare earth element mobilization and migration in a Wisconsin spodosol [J]. Soil Science,2002,167(10):680-691.

[9] 李国平,薛娟琴,刘漫博,等. 离子交换法处理曝气后氯化亚铜的废水研究[J]. 中国无机分析化学,2011,1(3):32-34.

[10] 邢光熹,朱建国. 土壤微量元素和稀土元素化学[M]. 北京:科学出版社,2003,85.

[11] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值[M]. 北京:中国环境科学出版社,1990.

[12] 王中刚,于学元,赵振华. 稀土元素地球化学[M]. 北京:科学出版社,1989,321-342.

[13] 庞守吉,叶思源,苏新,等. 黄河三角洲滨海湿地表层土壤稀土元素分布特征[J]. 地球学报,2008,29(5):607-612.

[14] 黄成敏,王成善. 风化成土过程中稀土元素地球化学特征[J]. 稀土,2002,23(5):46-49.

[15] 尚媛,王冬艳,李月芬,等. 延边主要苹果梨产区土壤稀土元素地球化学特征研究[J]. 土壤,2009,41(3):413-419.

[16] 陈莹,王晓蓉,彭安. 稀土元素分馏作用研究进展[J]. 环境科学进展,1999,7(1):10-16.

[17] 杨守业,李从先. 长江和黄河沉积物 REE 地球化学及示踪作用[J]. 地球化学,1999,28(4):374-380.

[18] 王自强,尹崇玉,高林志,等. 宜昌三斗坪地区南华系化学蚀变指数特征及南华系划分、对比的讨论[J]. 地质论评,2006,52(5):577-585.

[19] 朱维晃,杨元根,毕华,等. 海南土壤中稀土元素含量及分布特征[J]. 地球与环境,2004,32(2):20-25.

[20] 袁建平,毕华,余天虹,等. 海南岛砖红壤中稀土元素含量及垂直分布特征[J]. 土壤,2008,40(2):269-274.

[21] Huang C M,Gong Z T. Geochemical implication of rare earth elements in process of soil development[J]. Journal of Rare Earths,2001,19(1):57-62.

[22] Marker A,De Oliveira J J. The formation of rare earth element scavenger minerals in weathering products derived from alkaline rocks of Se-bahia,Brasil[J]. Chemical Geology,1990,84:373-374.

[23] Kent C C,Jessie D,Robert L C. Behavior of rare earth elements in a paleoweathering profile on granodiorite in the Front Range, Colorado, USA [J]. Geochimica et Cosmochimca Acta,1995,59(2):279-294.

[24] 赵志根. 不同球粒陨石平均值对稀土元素参数的影响[J]. 标准化报道,2000,21(3):15-16.