

青海省土壤中的稀土元素

张金霞 曹广民 邵 云

(中国科学院西北高原生物研究所, 西宁, 810001)

摘 要

对青海省 16 种主要土壤类型中的稀土元素含量及其分布特征进行了研究, 结果表明: 该省土壤中的总稀土含量为 $\sum \text{REE } 159.6 \pm 31.93 \text{ mg/kg}$, 轻稀土含量 $\sum \text{La-Eu}$ 为 $124.49 \pm 25.86 \text{ mg/kg}$, 重稀土含量 $\sum \text{Gd-Lu} + \text{y}$ 为 $35.54 \pm 6.48 \text{ mg/kg}$ 。土壤中稀土元素的分布模式一般表现出弱 Ce 的正异常。Ce-Eu 为负斜率的分布模式, Ce-Eu 曲线较陡, Eu-Lu 曲线趋于平缓。除镧外其他各稀土元素变异系数均较小, 稀土元素含量均为正态分布类型。

关键词: 稀土元素; 土壤; 青海

青海省土壤中的稀土元素含量、分布模式及其特征以往很少报道。为摸清青海省土壤中稀土元素的基本情况和积累基础性资料, 为进一步开展稀土元素的地球化学研究提供科学依据。现将研究结果以及土壤中的稀土元素环境背景值作如下报道。

土壤样品和分析方法

1. 供试土壤

土壤样品分别采自青海省的东部农业区、海北藏族自治州、海南州、黄南州、海西蒙古族藏族自治州、玉树及果洛藏族自治州。土壤覆被不仅有农田、草地、森林, 也有常年积水的沼泽及盐土。包括了 16 种土壤类型, 分别为黑钙土、绿洲土、棕壤、灰褐土、栗钙土、棕钙土、灰钙土、灰棕漠土、棕漠土、沼泽土、盐土、亚高山草甸土、高山草甸土、亚高山草原土、高山草原土和高山漠土。各种土壤按发生层次选取表层土共 39 个样品供稀土元素进行分析。

青海省地域辽阔, 生态环境严酷, 地貌地形复杂, 土壤母质多样, 既有黄土、砂岩、页岩、石灰岩及板岩的坡积残积物和冲积洪积物, 也有冰水冲积物及湖积物。样品采集地点

* 国家重点基础研究专项经费(G1998040800)资助、中国科学院知识创新工程项目(KSCX2-1-07)、国家自然科学基金基金项目(30070147)和中国科学院海北高寒草甸生态系统定位站基金项目成果。

的海拔高度区间大约为 1900~4860m。

2. 分析方法

样品经 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{O}_2$ 熔融,浸提液经 P-507 萃淋树脂(或阳离子交换树脂)分离富集后,用 ICP-AES 等离子发射光谱测定稀土元素含量。其方法的检测限(中国环境监测总站主编,1990)以表 1 所示。

表 1 稀土元素分析方法的检测限

Table 1 The detection limit of analysis method of REE

元素 Element	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Tb	Lu	Y
检测限 detection limit $\mu\text{g/g}$	0.02	1.00	0.30	0.10	0.06	0.02	0.09	0.07	0.06	0.06	0.08	0.08	0.06	0.02	0.02

测得的数据经数理统计处理,求得青海省稀土元素基本统计量及各种相关分析。

结果与讨论

1. 土壤中稀土元素的含量与特征

青海省稀土元素的背景值列于表 2,从表 2 可知 15 种稀土元素中的铈、钆、钇、铽、镱稍高于世界土壤中值,镧、铈、钕、铕、钆、铈、铉、铊、镱、铋均较低(Bowen,1986)。15 个稀土元素均低于全国同类稀土元素的平均值(中国环境监测总站主编,1990)。青海省土壤中总稀土量为 $\sum\text{REE}159.6 \pm 31.9\text{mg/kg}$ 。稍低于全国总稀土元素的均值 $\sum\text{REE}187.6 \pm 58.6\text{mg/kg}$ (中国环境监测总站主编,1990)。比吐鲁番盆地稀土总量 $\sum\text{REE}104.0\text{mg/kg}$ 高(王玉琦,1985),低于潮土中稀土总量 $\sum\text{REE}181.6\text{mg/kg}$ (杨国治,1984)。青海省轻稀土 $\sum\text{La-Eu}124.49 \pm 25.86\text{mg/kg}$,重稀土 $\sum\text{Ga-Lu+Y}$ 为 $35.54 \pm 6.48\text{mg/kg}$,特征值 $\sum\text{LREE}/\sum\text{HREE}=3.50$,由此可以看出轻重稀土的分馏特征值较潮土的特征值(9.9)低,与黄土的特征值(3.33)较接近(吴明清,1991)。不同土壤类型的稀土元素含量主要受成土母质及气候影响,因而使其分馏特征值差异较大。

青海省土壤中稀土元素的平均含量以图 1 所示,明显看出 Ce 位于曲线的最高峰,属富 Ce 稀土的选择配分型。Ce 的含量占土壤中总稀土量的 35.64%。从 Nd 到 Sm 含量急剧下降,Sm 以后稀土元素都处于较低水平。但明显看出原子序数是偶数的稀土元素的含量大于原子序数为奇数的稀土元素的含量。其变异系数除 La 是 34.6%,Tb 23.9% 以外,其余均在 20.0% 左右(表 2)。

表 3 显示出不同土壤类型稀土元素的背景值。除 La、Pr、Eu 外,其他大多数稀土元素含量以灰棕漠土为最高。La 亚高山草甸土为最高 58.05mg/kg 。仅有 Pr、Eu 高山漠土含量最高,分别为 7.95mg/kg 和 1.12mg/kg 。La 在高山草原土中含量最低。除 La 外,其余从 Ce-Lu 稀土元素在盐土中的含量最低。

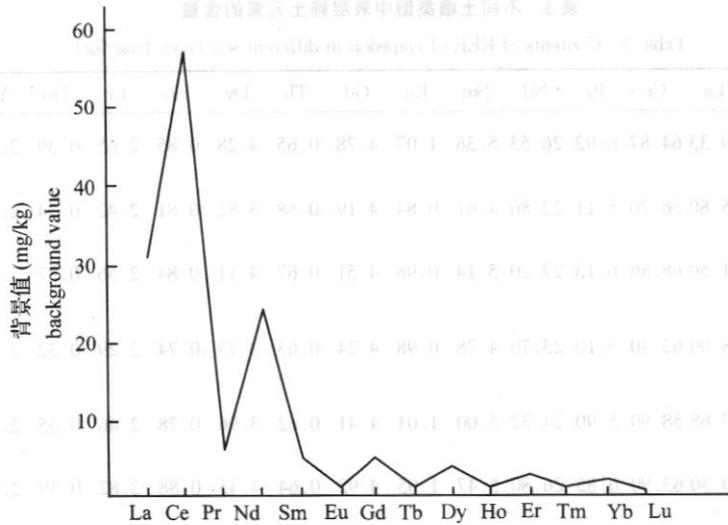


图1 青海省土壤中稀土元素的背景值

Fig.1 The background value of REE in soils of Qinghai Province

表2 青海省土壤中稀土元素背景值

Table 2 Background value of REE (rare earth elements) in soils of Qinghai Province

元素 Element	样品数 Samples No.	背景值±SD Background±S. D	变异系数 CV %	分布类型 Distribution type	世界土壤中值* Mid-value of world mg/kg
La	39	30.85±1.40	34.60	LN	40
Ce	39	56.89±11.31	19.90	N	50
Pr	39	5.78±1.33	23.00	N	7
Nd	39	23.38±4.40	18.80	N	35
Sm	39	4.71±0.90	19.2	N	4.5
Eu	39	0.91±0.17	18.2	N	1
Gd	39	4.16±0.81	19.5	N	4
Tb	39	0.60±0.14	23.9	N	0.7
Dy	39	3.75±0.72	19.1	N	5
Ho	39	0.77±0.16	20.5	N	0.6
Er	39	2.32±0.46	19.7	N	2
Tm	39	0.33±0.06	20.00	N	0.6
Yb	39	2.02±0.42	20.90	N	3
Lu	39	0.32±0.07	21.30	N	0.4
Y	39	20.80±4.25	20.50	N	40

注:根据 Bowen,1986;Note:Data from Bowen,1986.

Ln 对数正态分布 Logarithm normal distribution;N 正态分布 Normal distribution.

表3 不同土壤类型中表层稀土元素的含量

Table 3 Contents of REE of epipedon in different soil types (mg/kg)

项目 Item	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
黑钙土 Chernozem	49.33	64.87	6.92	26.53	5.36	1.07	4.78	0.65	4.28	0.85	2.65	0.39	2.33	0.36	24.10
绿洲土 Oasis soil	25.80	56.20	5.11	22.80	4.61	0.84	4.19	0.58	3.82	0.81	2.42	0.34	2.12	0.32	21.00
棕壤 Burozem	31.50	68.80	6.13	27.20	5.14	0.98	4.51	0.67	4.11	0.84	2.56	0.37	2.31	0.37	22.40
灰褐土 Gray-cinnamonic soil	28.00	62.40	6.10	23.70	4.78	0.98	4.24	0.63	3.73	0.74	2.29	0.32	2.10	0.33	21.10
栗钙土 Chestnut soil	27.68	58.90	5.90	24.32	5.00	1.01	4.41	0.62	3.96	0.78	2.46	0.35	2.15	0.33	22.24
棕钙土 Calcic brown soil	30.30	63.90	6.85	26.80	5.47	1.05	4.92	0.64	4.45	0.88	2.82	0.39	2.48	0.38	25.30
灰钙土 Sierozem	29.60	64.80	6.41	26.90	5.25	1.03	4.90	0.67	4.26	0.84	2.69	0.39	2.33	0.37	24.60
灰棕漠土 Gray-brown desert soils	39.10	75.95	7.62	30.55	6.09	0.97	5.34	0.84	4.82	1.05	3.06	0.44	2.69	0.43	27.00
棕漠土 Brown desert soils	35.00	64.80	6.67	25.55	5.43	0.95	4.69	0.71	4.40	0.93	2.75	0.39	2.43	0.36	24.20
沼泽土 Bog soils	53.90	57.00	7.10	21.30	3.86	0.77	4.23	0.60	3.49	0.73	1.90	0.27	1.83	0.30	18.90
盐土 Solonchaks	31.07	35.97	3.38	14.90	2.29	0.58	2.63	0.32	2.42	0.49	1.49	0.21	1.29	0.19	12.80
亚高山草甸土 Sub alpine meadow soils	58.05	56.90	5.75	23.30	4.74	0.96	4.21	0.66	3.75	0.76	2.33	0.34	2.03	0.32	21.00
高山草甸土 Alpine meadow soils	30.97	56.82	5.72	23.50	4.78	0.94	4.17	0.60	3.76	0.76	2.32	0.34	2.04	0.31	21.07
亚高山草原土 Sub alpine steppe soils	24.90	51.15	5.00	22.15	4.48	0.84	3.91	0.55	3.62	0.74	2.28	0.32	2.01	0.31	20.05
高山草原土 Alpine steppe soils	23.41	48.67	5.02	20.71	4.14	0.82	3.54	0.52	3.20	0.69	1.98	0.28	1.63	0.27	17.49
高山漠土 Alpine desert soils	36.90	69.40	7.95	28.30	5.59	1.12	5.17	0.68	4.35	0.84	2.40	0.34	2.14	0.33	22.60

表4列出了各类土壤中稀土总量以及它们的地球化学参数。16种土壤总稀土的变幅为(127.57~191.53mg/kg)。各种土壤间轻重稀土总量变化不大,其比值一般变化在3.18~4.46之间。Eu/Sm比值进一步揭示了稀土元素之间的分馏特征,不同类型岩石的Eu/Sm差异较大,不同成因的沉积物中Eu/Sm也有明显变化。青海省土壤中Eu/sm的范围为0.195~0.205,16种土壤的Eu/sm平均值为0.192,接近沉积岩Eu/Sm的比值0.2(文启忠,1984)。

表4 不同土壤类型稀土元素的参数

Table 4 The parameter of REE in different soil types

土壤类型 Soil types	\sum La-Eu (mg/kg)	\sum Gd-Lu+Y (mg/kg)	REE (mg/kg)	\sum La-Eu/ \sum Gd-Lu+Y	Eu/Sm
黑钙土 Chernozem	154.08	40.39	194.47	3.81	0.200
绿洲土 Oasis soil	115.36	35.60	150.96	3.24	0.182
棕壤 Burozem	139.75	38.23	177.98	3.66	0.191
灰褐土 Gray-cinnamonic soil	125.66	35.48	161.14	3.54	0.205
栗钙土 Chestnut soil	122.81	37.30	160.11	3.29	0.202
棕钙土 Calcic brown soil	134.37	42.26	176.63	3.18	0.192
灰钙土 Sierozem	133.99	40.85	174.84	3.28	0.196
灰棕漠土 Gray-brown desert soils	160.28	45.67	205.95	3.51	0.159
棕漠土 Brown desert soils	138.40	40.86	179.26	3.39	0.175
沼泽土 Bog soils	143.93	32.25	176.17	4.46	0.199
盐土 Solonchaks	88.84	21.84	110.68	4.07	0.197
亚高山草甸土 Sub alpine meadow soils	143.70	41.40	185.10	3.47	0.202
高山草甸土 Alpine meadow soils	122.73	35.37	158.10	3.47	0.197
亚高山草原土 Sub alpine steppe soils	108.52	33.79	142.31	3.21	0.188
高山草原土 Alpine steppe soils	102.77	29.33	132.10	3.50	0.198
高山漠土 Alpine desert soils	149.26	38.85	188.11	3.84	0.200

稀土元素的含量, LREE/HREE 及 Eu/Sm 都可能受到风化、沉积和成岩作用的影响, 轻重稀土在地球化学性质上有一定差异, 前者比后者碱性强, 易在岩浆作用晚期富集。风化壳剖面上部富铈, 在风化过程中有逐渐向铈族稀土相对富集方向演化趋势。LREE/HREE 比值在碱性条件下不易改变。采集的 39 个样品中, 仅有 1 个土样采自玉树州久治县的亚高山草甸土, 其 pH 为 6 外, 其余均为碱性和弱碱性土壤。因而 LREE/HREE 的变化范围不大(3.18~4.46), 但明显低于潮土及洛川黄土的比值, 似反映出在干冷气候条件下, 稀土元素之间的分异作用较弱(吴明清, 1991)。

不同土壤类型中稀土元素的含量与该元素的均值进行显著性测定(t 检验), 表明黑钙土、棕钙土、黑棕漠土、沼泽土、盐土、高山草原土、棕漠土、灰钙土、高山漠土中的大部分稀土元素都表现有显著($t > t_{0.05}$, $P < 0.05$)或极显著($t > t_{0.01}$, $P < 0.01$)的差异。其余各

土壤仅个别元素与其均值均未达到差异显著水准。土壤类型与一定的成土母质相联系,母质是形成土壤的物质基础。采集的 16 种土壤类型中,成土母质有火成岩残积坡积物、沉积岩残积坡积物、流水冲积物、湖相沉积物、也有黄土母质、冰水沉积母质和红土母质。39 个土壤样品除 La、Eu、Gd 外,其余稀土元素以流水冲积沉积母质发育的土壤含量最高。除 Pr、Nd 外,湖相沉积物母质发育的土壤中稀土元素含量最低。流水冲积沉积物大都是冲积物或洪积冲积母质,多易接受上坡流失下来的元素,形成元素的积累或沉积。与全国相比,青海省不同母质发育的土壤中稀土元素的含量均低于全国相应母质的土壤中稀土元素的含量(中国环境监测总站,1990)。说明受高寒环境气候影响,青海省土壤化学风化较弱,土壤矿物成分分解亦较弱。

表 5 稀土元素含量和土壤理化性质组合变量间的相关显著性检验

Table 5 Significant correlation test between REE contents and composition factor of soils chemical property

项目 Item	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
X1X3X4		+	+	+	+		+		+			+			+
X1X3X5		+	+	+	+	+	+		+			+			+
X1X4X5		+	+	+	+	+	+		+			+			+
X2X3X4		+	+	+		+	+		+						
X2X3X5		+	+	+		+	+								
X2X4X5		+	+	+		+	+								
X3X4X5		+	+	+		+	+								

X1 有机质 Organic materials; X2 pH; X3 砂粒 Sand (1.0~0.01 mm); X4 粉粒 Silt (0.01~0.001 mm); X5 黏粒 Clay particle (<0.001 mm) + P<0.05。

稀土元素含量和土壤理化性质组合变量间多元回归分析并进行 F 检验,发现 La、Tb、Ho 与 pH、有机质及黏粒含量的不同组合均未达到相关显著水准。元素 Ce、Pr、Nd、Eu、Yb 与 pH 及黏粒组合变量呈显著相关关系(表 5)。土壤机械组成与元素含量关系极为密切,与潮土中的结果一致(杨国治,1984)。表土层的土壤黏土矿物是母质经成土作用改造过的产物,代表在生物比较稳定的气候条件下的矿物组合。黏土矿物的比表面大,电荷密度高,对有机质和多种微量元素吸附能力强,在黏土矿物晶格具有较多的微量元素,而有机质对微量元素也具有较弱的络合能力。

稀土元素含量间的相关矩阵见表 6, La 仅与 Ce、Pr、Gd、Tb 呈显著相关关系($P < 0.05, n = 39$), La 与其他稀土元素均未达到相关显著水准。而除 La 外所有稀土元素都显示出极显著的相关关系($P < 0.01$)。可谓“镧系收缩”使其化学性质非常相似。这不仅是由于它们的价电子构型相同,而且也由于它们原子和离子半径的大小也很相近,尤其相邻两元素更接近,因而无论是在分散状态还是在一种矿物中它们总是相互共生在一起的缘故。

将 39 个土壤样品 16 个稀土元素进行分布类型检验,发现除 La 外所有稀土元素均为正态分布类型,而 La 为接近对数正态分布。由于镧系元素原子最外两层 5d、6s 电子结构相似,而不同的仅在 4f 内层,因此,它们的化学性质相似,导致其地球化学性质也相似。在长期的风化成土过程中稀土元素总是作为一个整体活动。其矿物组成比较均一,元素近似均匀地分散在各种组成矿物中时,则母岩和土壤中的微量元素含量易显正态分布(夏增禄,1987)。

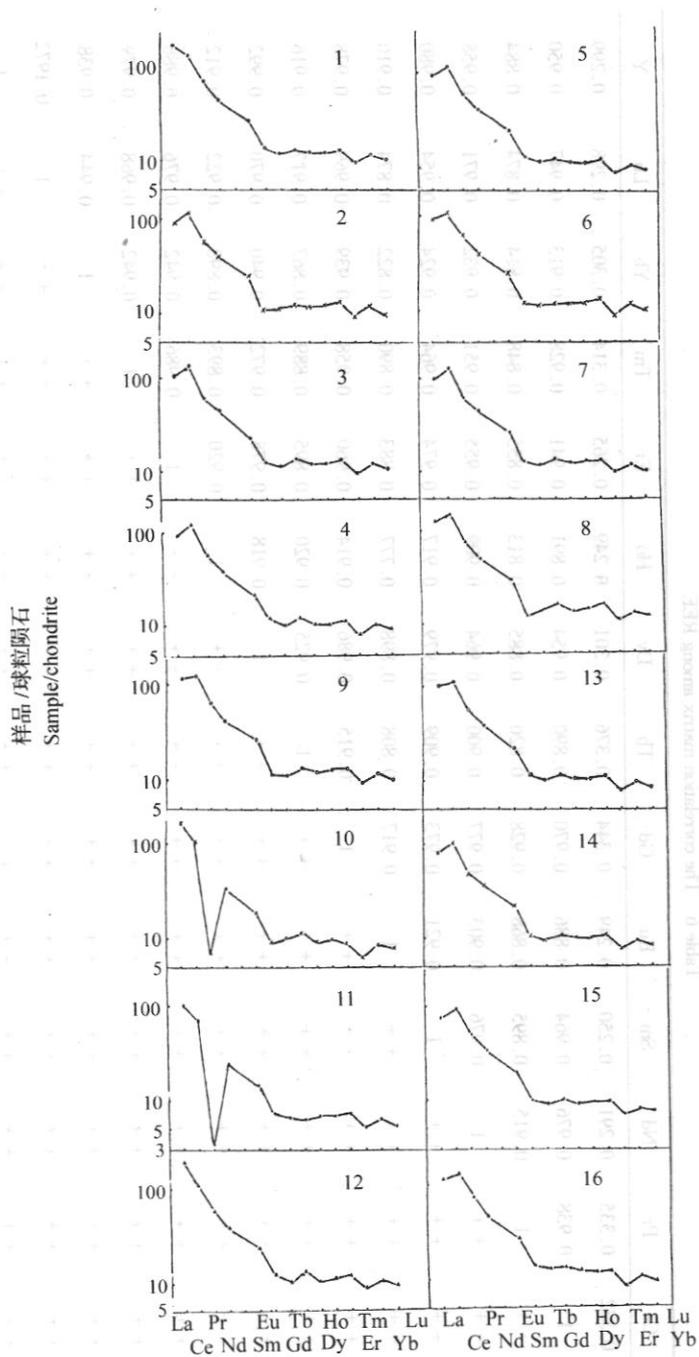


图2 不同类型土壤稀土元素的分布模式

Fig. 2; The distribution patterns of REE in different soil types

1. 黑钙土 Chernozem; 2. 绿洲土 Oasis soil; 3. 棕壤 Burozem; 4. 灰褐土 Gray-cinnamon soil; 5. 栗钙土 Chestnut soil;
6. 棕钙土 Calcareous brown soil; 7. 灰钙土 Sierozem; 8. 灰棕漠土 Gray-brown desert soil; 9. 棕漠土 Brown desert soil;
10. 沼泽土 Bog soil; 11. 盐土 Solonchak; 12. 亚高山草甸土 Subalpine meadow soil; 13. 高山草甸土 Alpine meadow soil;
14. 亚高山草原土 Subalpine steppe soil; 15. 高山草原土 Alpine steppe soil; 16. 高山漠土 Alpine desert soil

表 6 稀土元素间的相关矩阵

Table 6 The correlation matrix among REE

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
La	1	0.332	0.335	0.291	0.250	0.249	0.344	0.376	0.301	0.249	0.265	0.314	0.305	0.298	0.299
Ce	+	1	0.938	0.976	0.964	0.886	0.970	0.890	0.954	0.891	0.941	0.928	0.913	0.947	0.950
Pr	+	++	1	0.915	0.895	0.868	0.928	0.820	0.885	0.813	0.855	0.848	0.814	0.874	0.884
Nd		++	++	1	0.976	0.903	0.977	0.900	0.964	0.909	0.955	0.951	0.932	0.971	0.958
Sm		++	++	++	1	0.921	0.973	0.909	0.979	0.917	0.974	0.964	0.924	0.954	0.980
Eu		++	++	++	++	1	0.917	0.808	0.898	0.777	0.883	0.890	0.822	0.874	0.910
Gd	+	++	++	++	++	++	1	0.915	0.986	0.914	0.960	0.958	0.939	0.969	0.978
Tb	+	++	++	++	++	++	++	1	0.925	0.920	0.895	0.889	0.867	0.917	0.916
Dy		++	++	++	++	++	++	++	1	0.918	0.978	0.972	0.940	0.970	0.992
Ho		++	++	++	++	++	++	++	++	1	0.920	0.893	0.898	0.922	0.912
Er		++	++	++	++	++	++	++	++	++	1	0.986	0.942	0.976	0.986
Tm		++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	1	0.942	0.968	0.979
Yb		++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	1	0.944	0.938
Lu		++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	1	0.1972
Y		++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	1

注: + P<0.05 ++ P<0.01

2. 土壤中稀土元素的分布模式

青海省 16 种土壤的稀土元素分别经球粒陨石标准化处理,发现黑钙土、高山草原土 La-Eu 斜率为负值的分布模式;盐土、沼泽土出现 Pr 的负异常,一般 Ce-Eu 为负斜率的分布模式。Ce-Eu 曲线较陡, Eu-Lu 曲线较为平缓(图 2)。除盐土、沼泽土外, Tm 出现最低值。显示出各土类在成土过程中稀土元素的分馏特征。各土壤中没有发现 Eu 的淋失作用。稀土元素的地球化学特征主要反映出原始物源的特征,受干冷气候影响 Ce 的迁移能力较低, 主要保持陆相沉积物的特征, 显示出弱 Ce 的正异常。

参 考 文 献

- 中国环境监测总站主编, 1990. 中国土壤元素背景值. 178~224, 中国环境出版社.
- 王玉琦, 孙景信, 陈冰如, 1985. 吐鲁番盆地土壤中的稀土元素丰度. 地球化学, (4): 387~391.
- 文启忠, 余素华, 孙福庆. 1984. 陕西洛川黄土剖面中的稀土元素. 地球化学, (2): 126~133.
- 杨国治, 王玉琦, 陈冰如, 1984. 潮土中稀土元素的分布特征. 土壤学报, 21(2): 211~215.
- 吴明清, 文启忠, 潘景瑜, 1991. 黄河中游地区马兰黄土的稀土元素. 科学通报, (5): 366~396.
- 赵振华等. 1982. 稀土元素地球化学研究法. 地质地球化学, (1): 26~33.
- 夏增禄, 李森照, 李廷芳. 1987. 土壤元素背景值及其研究方法. 105~212, 气象出版社.
- Bowen H. J. M (崔仙舟, 王中柱译). 1986. 元素的环境化学. 45~56, 科学出版社.

THE RARE EARTH ELEMENT OF SOILS IN QINGHAI PROVINCE

Zhang Jinxia Cao Guangmin Shao Yun
(Northwest Plateau Institute of Biology, the Chinese Academy of Sciences, Xining, 810001)

Abstract

The contents and distributions of rare earth elements (REE) in sixteen dominant soil types in Qinghai Province were studied. Results indicated that the total contents of the REE is $159.6 \pm 31.93 \text{ mg/kg}$, the LREE and HREE are $124.49 \pm 25.86 \text{ mg/kg}$ and $35.54 \pm 6.48 \text{ mg/kg}$, respectively. The distribution pattern of rare earth elements appeared weak Ce positive unusual and Ce-Eu assume negative slop distributions, however, the Eu-Lu curve tends gently by standardized chondrite. The coefficient variance of each REE is smaller and its distribution types are normal distribution except La.

Key words: Rare earth element; Soil; Qinghai