

贵州省典型土壤中稀土元素 含量及分布特征

付舜珍 严重玲 吴善绮 杨先科

(贵州省环境保护科学研究所, 贵阳 550002)

摘 要 本文对贵州省六个主要土类有代表性的典型土壤 68 个剖面, 204 个土样中的稀土元素含量及分布进行研究, 结果表明: 贵州省典型土壤中稀土元素总量 ($264.44\mu\text{g/g}$) 高于全国土壤平均含量 ($195.7\mu\text{g/g}$); 各土类稀土元素的丰度都遵守 Oddo-Harkins 法则, Ce 元素富集明显。贵州典型土壤中轻稀土元素含量 ($199.01\mu\text{g/g}$) 亦高于全国土壤, 属典型的轻稀土土壤类型; 石灰土中稀土各元素含量大于其它土类。同时该文还探讨了影响土壤稀土含量的主要因素。

关键词 典型土壤, 稀土元素, 含量, 分布

中图分类号 S143.7

土壤是广布于地球表面上的独特的历史自然体, 它是陆生植物赖以生长发育的基地, 是植物所需稀土元素的主要来源。为了全面而系统地了解贵州省典型土壤中稀土元素的含量及分布特征, 以利于稀土资源因地制宜地综合开发应用, 特对贵州省六个主要土类中, 土壤通体发育良好、有代表性的典型土壤的稀土元素进行研究。

1 材料和方法

1.1 供试土壤

根据贵州省六个主要土类(占贵州土壤 92%)中各土类的特征特性^[1], 选择代表性强的 68 个典型土壤剖面 204 个土样作为研究对象。其中以贵州主要地带性土壤黄壤和经济意义较大的水稻土为重点, 各土类剖面为: 黄壤 20 个, 水稻土 16 个, 紫色土 8 个, 石灰土 8 个, 黄棕壤 8 个, 红壤 8 个。

将土壤样品, 经室内风干, 挑去植物残体和石砾后, 用玛瑙研钵磨细, 过 100 目尼龙筛, 经充分混合均匀后备用。

1.2 测试方法

选择目前精度较高的从法国进口的 JY-38 型等离子光谱分析仪分析。将备用好的样品全部送往分析经验丰富的湖北地质实验研究所分析。

1.3 分析质量控制

分析数据的精密度与准确度是采用国家一级标样控制, 测试数据与推荐值的相对误差均小于 10%。

收稿日期: 1998-05-12; 收到修改稿日期: 1998-11-19

2 结果与讨论

2.1 典型土壤中稀土元素含量及分布的一般特征

2.1.1 典型土壤中稀土元素总含量 贵州省位于祖国大西南,地处云贵高原向东部湖南低山丘陵过渡的梯级状斜坡地带,是高耸于四川盆地和广西丘陵之间的一个强烈岩溶化高原山地。供试的 68 个典型剖面 204 个土样中,稀土元素总含量变化在 119.61~550.12 $\mu\text{g/g}$ 之间,平均含量为 265.44 $\mu\text{g/g}$ ¹⁾,高于全国土壤稀土元素平均总含量(195.7 $\mu\text{g/g}$)²⁾,与云南土壤中稀土元素总含量接近(245.65 $\mu\text{g/g}$)^{*},各稀土元素分值见表 1。

表1 贵州与不同地区的土壤稀土元素含量比较($\mu\text{g/g}$)

Table 1 Content of rare earth elements in soil in Guizhou Province and some other areas ($\mu\text{g/g}$)

元素 Element	贵州土壤 Soil in Guizhou Province	全国土壤 Soil in China	云南土壤 Soil in Yunan Province	湘江谷地 Xiang- jiang Valley	世界土壤 Soil in world	地壳 Earth crust
La	44.4	39.7	49.14	38	40	30
Ce	101.17	68.4	81.96	89	50	60
Pr	8.44	7.17	8.14	—	7	8.2
Nd	37.17	26.4	32.59	28	35	28
Sm	6.53	5.22	6.33	5.3	4.5	6.0
Eu	1.29	1.03	1.26	0.98	1.0	1.2
Gd	5.54	4.60	5.67	—	4	5.4
Tb	0.83	0.63	0.82	0.75	0.7	0.9
Dy	5.48	4.13	5.52	—	5	3.0
Ho	1.10	0.87	1.10	—	0.6	1.2
Er	3.13	2.54	3.41	—	2	2.8
Tm	0.49	0.37	0.44	—	0.6	0.48
Yb	3.00	2.44	3.18	2.8	3	3.0
Lu	0.47	0.36	0.48	0.46	0.4	0.50
Y	31.11	22.9	29.31	—	4.0	33
Sc	15.28		16.3			

2.1.2 贵州典型土壤中各土类稀土各元素含量 贵州典型土壤中各土类稀土各元素含量见表 2。

由表 2 看出,贵州典型土壤中各土类稀土各元素的含量顺序:

La: 石灰土 > 紫色土 > 水稻土 > 黄棕壤 > 红壤 > 黄壤; Ce: 石灰土 > 紫色土 > 红壤 > 水稻土 > 黄棕壤 > 黄壤; Pr: 石灰土 > 紫色土 > 水稻土 > 红壤 > 黄棕壤 > 黄

1) 云南省环境科学研究所, 云南省环境监测中心站, 中科院地球化学研究所。云南省土壤环境背景值研究, 1990.11.

壤; Nd: 石灰土 > 紫色土 > 水稻土 > 红壤 > 黄棕壤 > 黄壤; Sm: 石灰土 > 紫色土 > 水稻土 > 红壤 > 黄棕壤 > 黄壤; Eu: 石灰土 > 紫色土 > 红壤 > 水稻土 > 黄棕壤 > 黄壤; Gd: 石灰土 > 紫色土 > 水稻土 > 红壤 > 黄棕壤 > 黄壤; Tb: 石灰土 > 紫色土 > 水稻土 > 红壤 > 黄棕壤 > 黄壤; Dy: 石灰土 > 紫色土 > 红壤 > 水稻土 > 黄棕壤 > 黄壤; Ho: 石灰土 > 紫色土 > 红壤 > 水稻土 > 黄棕壤 > 黄壤; Er: 石灰土 > 紫色土 > 红壤 > 水稻土 > 黄棕壤 > 黄壤; Tm: 石灰土 > 紫色土 > 红壤 > 黄棕壤 > 黄壤 > 水稻土; Yb: 石灰土 > 紫色土 > 红壤 > 黄棕壤 > 黄壤 > 水稻土; Lu: 石灰土 > 红壤 > 紫色土 > 横棕壤 > 黄壤 > 水稻土; Se: 紫色土 > 石灰土 > 黄棕壤 > 红壤 > 水稻土 > 黄壤; LREE: 石灰土 > 紫色土 > 水稻土 > 红壤 > 黄棕壤 > 黄壤; HREE: 石灰土 > 紫色土 > 水稻土 > 红壤 > 黄棕壤 > 黄壤; REE: 石灰土 > 紫色土 > 水稻土 > 红壤 > 黄棕壤 > 黄壤。

表2 贵州典型土壤中稀土元素含量(表土)

Table 2 Content of rare earth elements of typical soils (surface) in Guizhou Province ($\mu\text{g/g}$)

元素 Element	紫色土 Purple soil	水稻土 Paddy soil	石灰土 Calcar eous soil	黄壤 Yellow earth	黄棕壤 Yellow brown earth	红壤 Red earth
La	56.60	45.20	59.84	33.82	37.95	36.33
Ce	117.24	96.49	133.20	79.38	94.52	99.78
Pr	10.73	9.42	11.36	5.84	6.96	7.03
Nd	53.68	34.94	53.88	25.17	31.68	34.05
Sm	9.02	6.14	10.15	4.45	5.43	5.90
Eu	2.05	1.06	2.09	0.86	1.05	1.13
Gd	7.48	5.09	8.89	3.81	4.63	4.90
Tb	1.05	0.82	1.28	0.61	0.68	0.72
Dy	6.43	4.92	8.14	4.39	4.69	5.21
Ho	1.24	1.00	1.61	0.90	0.96	1.07
Er	3.46	2.73	4.36	2.64	2.84	3.20
Tm	0.52	0.42	0.69	0.43	0.44	0.50
Yb	3.12	2.55	4.15	2.67	2.80	3.07
Lu	0.48	0.40	0.65	0.43	0.44	0.49
Se	21.64	14.05	18.91	11.48	17.85	14.47
Y	34.20	27.38	46.70	25.60	27.10	30.68
LREE	249.31	193.33	270.52	149.52	177.58	184.21
HREE	79.62	59.35	95.37	52.93	62.43	64.23
Σ REE	328.92	252.68	365.89	202.45	240.02	248.52

注: LREE轻稀土、HREE重稀土、 Σ REE总稀土

2.1.3 典型土壤中各土类稀土元素的丰度都遵守 Oddo-Harkins 法则 根据各土类稀土元素分布看出, 各土类稀土元素含量均是 $\text{Ce} > \text{La} > \text{Nd} > \text{Y} > \text{Sc} > \text{Pr} > \text{Sm} > \text{Gd} > \text{Dy} > \text{Er} > \text{Yb} > \text{Eu} > \text{Ho} > \text{Tb} > \text{Tm} > \text{Lu}$ 。各土类稀土是属富铈(Ce)族稀土的选择配

分型,各土类 Ce 元素的富集是最明显的特征,这与黄土中^[3]、潮土^[4]中 Ce 元素的富集特征相同。

各土类 Ce 占稀土元素总量 35.6%~40.2%,达到最高峰,La 和 Nd 为次高峰,从 Nd 到 Sm 含量发生显著下降,自 Sm 以后,其它元素含量下降的趋势变缓。原子序数为偶数的元素,其在土壤中的含量大于相邻的原子序数为奇数的元素含量,导致各土类稀土元素的分曲线均呈锯齿形(奇偶效应)。

2.1.4 典型土壤中轻重稀土元素含量及特征 贵州典型土壤中轻稀土元素含量(199.01 $\mu\text{g/g}$)^[2],高于全国土壤(150mg/kg)、世界土壤(137.5mg/kg)和地壳(133.4mg/kg)的轻稀土元素含量,与云南轻稀土元素含量(179.4mg/kg)接近。各土类轻重稀土元素含量见表 3。

表3 贵州典型土壤中轻重稀土元素含量及特征(表土)

Table 3 Content and characteristic of light and heavy rare earth elements of typical soils (surface) in Guizhou Province

项 目 Item	紫色土 Purple soil	水稻土 Paddy soil	石灰土 Calcareous soil	黄 壤 Yellow earth	黄棕壤 Yellow brown earth	红 壤 Red earth
$\sum\text{LREE}(\mu\text{g/g})$	249.3	193.33	270.52	149.52	177.58	184.21
$\sum\text{HREE}(\mu\text{g/g})$	79.62	59.35	95.37	52.93	62.43	64.23
$\sum\text{REE}(\mu\text{g/g})$	328.92	252.68	365.89	202.45	240.02	248.44
$\frac{\sum\text{LREE}}{\sum\text{REE}}(\%)$	75.8	76.5	73.9	73.9	74.0	74.1
$\frac{\sum\text{LREE}}{\sum\text{HREE}}(\%)$	3.13	3.26	2.84	2.82	2.84	2.87
$\frac{\text{Ce}}{\sum\text{REE}}(\%)$	35.6	38.2	36.4	39.2	39.4	40.2
$\frac{\text{Eu}}{\sum\text{REE}}(\%)$	0.62	0.42	0.57	0.44	0.44	0.46
$\frac{\text{Y}}{\sum\text{REE}}(\%)$	10.4	10.8	12.8	12.6	11.3	12.3

由表 3 看出,贵州各土类轻稀土元素含量占稀土总量的 73.9%~76.5%,说明贵州典型土壤均属轻稀土土壤。另外,贵州典型土壤中铈组稀土元素与钇组稀土元素的比(轻重稀土比)为 2.82~3.26,均高于岩石中的相应比值的起点 2.3,说明成土过程中,轻稀土元素发生了分馏,并进行了重新组合,使轻稀土元素富化。

2.2 影响土壤稀土元素含量的主要因素

2.2.1 成土母质 从土壤发生学原理来看,土壤是在岩石风化后的母质上发育起来的历史自然体,母质又是土壤固相物质的基础,也是土壤化学组成的重要来源。虽然成土母质中的化学元素在风化成土过程中进行了重新分化,但成土母质仍然决定着土壤中化学元素的最初含量^[5]。因此,成土母质不同,土壤中稀土含量也不同见表 4。

贵州在地壳形成发育的过程中,广大地区长时间处于海洋沉积环境,沉积了厚达 3 万

m 左右的碳酸盐类岩层(石灰岩、白云岩及其间的过渡岩石), 并奠定了今日贵州岩溶地貌分布广泛、岩溶面积占全省总面积 73.6% 的基础。碳酸盐类岩层经溶蚀后残积下来的难溶物质和不溶物质就形成了石灰土的成土母质。另外, 石灰岩独特的风化方式, 是以化学风化为主的风化过程, 因而在母岩风化为土壤时, 实际上是元素浓缩累积的过程。由表 5 看出石灰岩母质富含稀土, 故由其发育成的石灰土, 其稀土各元素含量均居于六个土类之首, 从而也导致我省的稀土含量高于全国土壤的平均含量, 与岩溶地貌发育地区——云南土壤相接近。

表4 各母质及其发育的表土中稀土含量($\mu\text{g/g}$)

Table 4 Content of rare earth elements of parent materials and soil (surface) derived from them ($\mu\text{g/g}$)

母质 Parent material	母 质 Parent material			表 土 Surface soil		
	ΣREE	ΣLREE	ΣHREE	ΣREE	ΣLREE	ΣHREE
石灰岩	346.18	247.62	98.56	298.43	223.71	74.72
砂页岩	309.96	229.09	80.87	313.28	236.22	77.06
冲积母质	290.14	219.86	70.28	268.86	205.08	63.79
页岩	265.81	199.54	66.27	234.83	177.05	57.78
砂岩	234.51	167.68	66.84	219.10	158.56	60.54
第四系	234.18	178.88	55.30	178.86	135.82	43.04

各土类土壤中, A、C 层稀土元素的分布特点基本相同, 均具有奇偶效应。经对各类不同母质发育的土壤的表土与底土中稀土元素含量的方差分析^[6], 结果表明, 表土与底土中稀土元素含量无显著性差异 ($P > 0.05$)。再经对表土与底土各层间的相关分析, 多数土壤表土与底土各稀土元素层间均具有显著和极显著的相关性。由此看出, 各类表土土壤中基本上保存着母质层的一般特征, 土壤中稀土元素的多寡是受母质制约的。因此, 成土母

表5 贵州典型土壤中 A、C 层稀土元素含量($\mu\text{g/g}$)

Table 5 Content of rare earth elements of typical soils in Guizhou Province ($\mu\text{g/g}$)

土类 Soil type	层次 Layer	样本量 Sample number	范围值 Range value	算术平均值 Arithmetic mean	标准差 Standard deviation
紫色土	A	8	188.26~451.45	328.92	97.80
	C	8	199.59~446.13	332.39	92.42
水稻土	A	16	180.20~379.32	252.68	91.84
	C	16	172.27~452.85	263.21	69.50
石灰土	A	8	258.64~435.78	365.89	55.33
	C	8	266.47~482.91	377.36	79.94
黄壤	A	19	119.61~390.56	202.45	61.28
	C	19	139.63~511.93	249.28	106.40
黄棕壤	A	8	153.76~342.91	240.02	62.06
	C	8	163.79~550.12	312.06	134.09
红壤	A	8	159.29~323.73	248.52	63.00
	C	8	175.80~327.83	241.37	49.53

质是影响土壤稀土含量的主要因素。

2.2.2 气候条件 气候直接影响着土壤的水热状况。由于气候的不同,导致土壤温度和湿度的差异,从而影响了土壤化学、物理、物理化学和生物化学的强度。用拉曼公式推算我省土壤风化因子值^[7]为 735~835,比我国热带少 506~436,比温带多 255~325。可见我省大部分地区土壤风化强度大于温带而小于热带。在省内有些虽成土母质相同的土壤,因海拔高低的不同而形成了不同的地带性土,其中有红壤、黄壤、黄棕壤。红壤位于我省南部海拔 300~500m 的河谷地带,黄壤海拔一般在 800~1200m 地段,黄棕壤海拔一般在 1500m 以上。由于红壤所处地带温度高,雨量充沛,水热条件优越于黄壤和黄棕壤,结果表现出红壤地区的土壤风化强度大于暖温带约 1 倍,比广大的中部和东部亚热带地区约高 0.6 倍,红壤中稀土元素含量也高于黄壤和黄棕壤。另外由于自然降雨和渗透的作用,稀土元素与其它可溶性物质一样,受到淋溶而聚积于下层,使多数土类土壤的稀土元素含量在剖面中呈上低下高分布状况,只有红壤中稀土元素含量依然是上层约高于下层见表 5。

2.2.3 生物作用 生物,尤其是绿色植物的作用对土壤形成的影响是深刻的,植物根系的吸收作用,将土壤深层中的稀土元素吸收到体内,死亡后残留于表土,使分散于土体中的稀土元素集中于土壤表层中,引起土壤剖面中稀土元素在表层富集趋势。如水稻土,多是由黄壤、黄棕壤、红壤经水耕熟化和旱耕熟化交替影响下形成的,又加上人为活动的影响,使水稻土的熟化程度远远大于相应的旱作土红壤、黄壤、黄棕壤。一般水稻土耕层较厚,随耕层厚度的增加,土壤养分贮量递增,加剧了水稻土理化生物性质的变化,物质的活化和迁移,因此表现出水稻土中的稀土元素高于红壤、黄壤和黄棕壤见表 6。

表6 水稻土受生物作用后的稀土含量($\mu\text{g/g}$)

Table 6 Content of rare earth elements of paddy soil as affected by biological activity ($\mu\text{g/g}$)

土类	层次	样本量	平均含量	土类	层次	样本量	平均含量
Soil type	Layer	Sample number	Mean content	Soil type	Layer	Sample number	Mean content
水稻土	A	16	252.68	黄棕壤	A	8	240.02
	C	16	263.21		C	8	312.06
黄壤	A	19	202.45	红壤	A	8	248.52
	C	19	249.28		C	8	241.37

参 考 文 献

1. 中国科学院南京土壤所主编. 中国土壤. 北京: 科学出版社, 1980
2. 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值. 北京: 中国环境科学出版社, 1994
3. 文启忠, 金素华, 顾雄飞. 黄土中稀土元素的初步探讨. 地球化学, 1981, (2): 151~157
4. 杨国治, 王玉琦, 陈水如. 潮土中稀土元素的分布特征. 土壤学报, 1984, 21(2): 211~215
5. 唐涌六. 环境中若干元素的自然背景值及其研究方法. 北京: 科学出版社, 1982
6. 夏增禄等. 土壤元素背景值研究方法. 北京: 气象出版社, 1987
7. 贵州省土壤普查办公室. 贵州省土壤. 贵阳: 贵州科学出版社, 1994

CONTENT AND DISTRIBUTION CHARACTERISTICS OF RARE EARTH ELEMENTS IN TYPICAL SOILS OF GUIZHOU PROVINCE

Fu Shun-zhen Yan Chong-ling Wu Shan-yi Yang Xian-ke

(Guizhou Institute of Environmental Protection, Guiyang 550002)

Summary

The content and distribution characteristics of rare earth elements of 204 soil samples in 68 typical soil profiles of six main soils in Guizhou Province were studied. Results showed that the rare earth element content ($264.44\mu\text{g/g}$) in the typical soils of Guizhou Province are higher than their average content ($195.7\mu\text{g/g}$) in soils of some other areas of China. Also such is the case of light rare earth elements contents ($199.1\mu\text{g/g}$). It may be considered that these soils belong to a typical soil type containing more light rare earth elements. The rare earth element abundance in all of these typical soils in Guizhou Province obeyed the rule of Oddo-Harkins. Element Ce enriched in these typical soils. The contents of the rare earth elements are the highest in the calcareous soil. In addition, the main factors which affected the content of rare earth elements are also studied.

Key words Typical soil, Rare earth element, Distribution