

文章编号:1672-9250(2004)02-0020-06

# 海南土壤中稀土元素含量及分布特征

朱维晃<sup>1,2</sup>, 杨元根<sup>1</sup>, 毕华<sup>3</sup>, 刘强<sup>3</sup>

(1. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039; 3. 海南师范大学资环学院, 海南 海口 5711583)

**摘要:**对海南四种不同母质来源的土壤样品中的稀土元素含量及分布特征进行了研究, 结果表明:除砂岩类母质外, 海南省其它母质的土壤中稀土元素总量都高于全国土壤、世界土壤和地壳中稀土元素的平均含量;各母质类型土壤中 Eu 亏损明显。花岗岩上发育的土壤中稀土元素含量最高, 总量达 419.42 mg/kg。砂岩和花岗岩上发育的土壤中 LREE 相对富集。LREE 和 HREE 在不同母质来源的土壤剖面中的富集、迁移等地球化学行为不完全相同, 这说明:土壤发育过程中, 稀土元素的含量和分布不仅仅和成土过程、气候及其它地球化学因素有关, 而且与母质也有重要的关系, 母质往往制约着风化成土过程中稀土元素的地球化学行为。

**关键词:**土壤; 稀土元素; 分布特征; 海南**中图分类号:** X142 **文献标识码:** A

土壤是陆生生物体所需元素的主要来源。从土壤发生学原理来看<sup>[1]</sup>, 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。因此, 成土母质不同, 土壤中稀土含量一般也不同; 而土壤中稀土元素含量多少直接影响稀土的农用效果<sup>[2]</sup>, 因此对土壤中稀土元素背景值含量和分布规律的研究, 对采取合理的调控稀土元素的供应水平以及对稀土农用的推广具有积极的意义。为更好地了解海南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, 我们对海南四种主要母质来源的土壤中的稀土元素进行了研究。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试土壤的采集与制备

采样点集中在海南省境内(图 1), 涉及琼中、文昌、琼海、屯昌、文昌、乐东、三亚、瞻州、通什、东方、

昌江等地区, 主要采集了由砂页岩、花岗岩、泥岩、砂岩等母质发育的土壤样品, 按土壤自然发生层分别采集表层(表土层)、中层(心土层)和底层(底土层)共 27 个样品。

按土壤中微量元素分析的采样要求进行采样。样品用聚乙烯塑料袋包装, 风干后用玛瑙研钵磨细, 过 1.0 mm 尼龙筛, 供稀土元素含量测定使用。

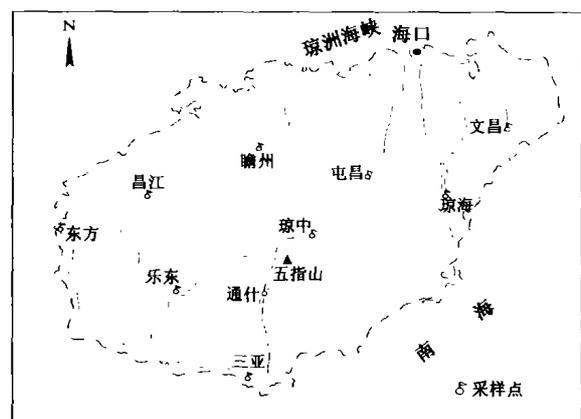


图 1 采样地点分布图

Fig. 1. Map showing the distribution of the sample localities.

### 1.2 测定方法

用混合酸消解样品, 混合酸组成:  $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4 + \text{HF}$ , 体积比为 2:1:1。称取 60 °C 下烘烤 24 h 以上的样品 50 mg, 将样品置于消解专用微波炉(美国 CEM 公司 MDS-2000 型)的内衬杯中,

收稿日期:2004-05-11; 修回日期:2004-07-05

基金项目:国家自然科学基金项目(40061003)

第一作者简介:朱维晃(1977-), 男, 博士研究生, 环境地球化学专业。E-mail: whzhu@mail.gyig.ac.cn

然后向样品中加入 5 mL 混合酸,按仪器操作程序消解 30 min,蒸干剩余酸,再加 1 mL 浓 HNO<sub>3</sub>,继续蒸干,然后用 0.02 mol HNO<sub>3</sub> 洗涤消解后的盐类,定容至 50 mL,待测。

所有土壤样品中稀土元素含量用 ICP-MS (Finnigan MAT 公司 ELEMENT 型扇形磁场双聚焦高分辨电感耦合等离子体质谱)测定。

表 1 不同母质的土壤中各稀土元素的平均含量及与其它土壤和地壳中各稀土元素含量的比较

Table 1. Concentrations of the rare earth elements (REEs) in soils derived from different kinds of parent materials as compared with other soils & the Earth's crust mg/kg

	砂页岩母质	花岗岩母质	砂岩母质	泥岩母质	中国土壤 <sup>[3]</sup>	世界土壤 <sup>[4]</sup>	地壳 <sup>[5]</sup>
La	46.66	95.10	16.59	83.08	39.70	40.00	30.00
Ce	70.54	185.08	31.22	110.34	68.40	50.00	60.00
Pr	11.02	20.56	2.60	19.63	7.17	7.00	8.20
Nd	40.44	74.81	8.28	73.29	26.40	35.00	28.00
Sm	8.33	11.67	1.36	13.26	5.22	4.50	6.00
Eu	1.06	2.31	0.23	2.19	1.03	1.00	1.20
Gd	8.20	9.70	1.26	11.73	4.60	4.00	5.40
Tb	1.54	1.36	0.22	1.80	0.63	0.70	0.90
Dy	10.68	7.75	1.55	10.76	4.13	5.00	3.00
Ho	2.15	1.50	0.32	2.05	0.87	0.60	1.20
Er	6.69	4.33	0.94	5.93	2.54	2.00	2.80
Tm	1.06	0.62	0.16	0.86	0.37	0.60	0.48
Yb	7.45	4.03	1.10	5.51	2.44	3.00	3.00
Lu	1.06	0.56	0.16	0.76	0.36	0.40	0.50
ΣREE	216.88	419.42	65.97	341.21	163.86	153.80	150.68
ΣLREE	178.05	389.53	60.28	301.79	147.92	137.50	133.40
ΣHREE	38.83	29.84	5.70	39.41	15.94	16.30	17.28
ΣLREE/ΣHREE	4.58	13.05	10.58	7.66	9.28	8.44	7.72
δEu	0.392	0.663	0.536	0.538	0.643	0.721	0.645
δCe	0.749	1.007	1.144	0.658	0.976	0.719	0.921

## 2.1 稀土元素的含量

在四种母质发育的土壤中,稀土元素含量(ΣREE)由高到低依次是:花岗岩母质土壤(419.42mg/kg)>泥岩母质土壤(341.21mg/kg)>砂页岩母质土壤(216.88 mg/kg)>砂岩母质土壤(65.97 mg/kg)。除砂岩母质发育的土壤外,其他母质发育的土壤中稀土元素含量都高于全国土壤、世界土壤以及地壳中稀土元素平均含量(表 1)。轻稀土含量(ΣLREE)在四种母质发育的土壤中的分布规律与ΣREE 完全一致,这可能主要由于在土壤中轻稀土含量比重稀土含量高得多,ΣLREE 主控着ΣREE 在不同母质中的含量变化规律;ΣHREE 除了在花岗岩母质土壤中明显偏小外,在其它母质类型发育土壤中的含量变化规律与ΣREE 一致。原子序数为偶数的稀土元素含量均比相邻的两个原

## 2 结果与讨论

不同母质来源土壤中的各稀土元素含量以及与中国土壤<sup>[3]</sup>、世界土壤及地壳中稀土元素含量<sup>[4]</sup>的对比见表 1。我们可以从以下几个方面探讨海南省土壤中稀土元素的分布特征:

子序数为奇数的元素含量高,表明四种母质发育的土壤中稀土元素含量变化遵循奥多-哈金斯规则。

## 2.2 稀土元素的分异

砂岩、花岗岩和泥岩母质发育的土壤中ΣLREE/ΣHREE 分别为 10.58、13.05 和 7.66,前两者均大于地壳中ΣLREE/ΣHREE 的值,表明 LREE 在这两类土壤发育过程中已相对富集。由于母岩在海南热带温暖潮湿的气候条件下,物理和化学风化十分强烈,发生了强烈的淋溶作用,导致土壤在发育过程中出现 LREE 和 HREE 产生分异现象,其中花岗岩母质发育的土壤分异现象尤为明显,其土壤中ΣLREE/ΣHREE 高达 13.05,这与宋云华<sup>[5]</sup>等研究花岗岩类风化壳的 REE 演化以及 Braun<sup>[6]</sup>等的研究得出的结论相似。

ΣHREE 在母质为泥岩的土壤中含量均比其

它母质的土壤高,其 $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 为7.66,低于中国土壤和世界土壤值,与地壳值(7.72)接近。这说明,沉积类母质发育的土壤(如泥岩),LREE和HREE分异效应较小,表明沉积物质的组合广泛性,导致了土壤与其母质的化学组成以及元素化学行为具有一定程度的趋同性。类似的情况也发生在砂页岩母质的土壤中,在砂页岩母质的土壤中,其 $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 为4.58,已表现为HREE相对富集,这与砂岩、花岗岩母质的土壤中HREE相对亏损明显不同,这可能表明砂页岩母质发育的土壤在成土过程中受到母质的制约作用更为明显。

造成稀土元素分异的主要因素有:(1)形成络合物的能力不同。各种稀土元素形成络合物的能力按从La到Lu递增。即HREE组稀土元素形成络合物的能力强于LREE组,故HREE在自然界中的迁移能力较LREE强。在研究样品中,花岗岩和砂岩在表生风化作用中遭受风化作用较强,HREE淋失较多,故有可能造成其发育的土壤样品中 $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 较大。(2)离子吸附能力不同。在土壤发育过程中,母岩中的REE随着表生地球化学作用以离子态进入土壤介质,离子半径小的本应比离子半径大的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,其离子受水合作用,离子半径愈大者水合离子半径愈小,吸附能反而愈大。因此,LREE组稀土离子较HREE

组更易被土壤胶体吸附。海南岛强烈的风化作用导致HREE淋失,LREE被吸附,其LREE/HREE一般明显偏高。(3)水的pH值对稀土元素的解脱、运移和富集等影响甚大<sup>[7]</sup>。在酸性和弱酸性的介质条件下( $\text{Ph}<7$ ),稀土主要以可溶性的阳离子形式迁移;由于轻稀土的水解能力比重稀土强<sup>[8]</sup>,容易随pH值的增加生成水解产物,与重稀土相比相对迁移能力较弱,因此重稀土易被淋失而轻稀土则易被积淀,从而在土壤中发生分异作用。(4)氧化还原条件。Ce和Eu在自然界中能以不同的价态存在,这使得它们会在一定环境下发生氧化还原反应,在土壤中与其它稀土元素分异。土壤溶液中,稀土以三价形式存在,随湿度、酸度的增加,Ce<sup>3+</sup>被氧化为Ce<sup>4+</sup>,发生水解而富集,导致Ce呈正异常<sup>[9]</sup>,而Eu<sup>3+</sup>被淋浴至下层再被还原形成Eu<sup>2+</sup>而淋失,导致Eu呈负异常<sup>[10]</sup>。不同母质发育的土壤中REE两大组分的分异现象是上述机制综合作用的结果,对于海南岛而言,不同母岩表生风化作用强度的差异性可能是导致其发育的土壤剖面中稀土元素分异的主要因素。

### 2.3 土壤剖面中稀土元素的分布特征

不同母质来源的土壤中稀土元素的球粒陨石标准化<sup>[11]</sup>分布模式见图2,不同成土母质的土壤中各稀土元素含量在剖面中的分布见表2。对上述图表和数据的分析,我们可以得出以下认识:

表2 不同母质的土壤中各稀土元素在剖面中的含量

Table 2. The concentrations of the REEs in the profile of soils derived from different kinds of parent materials mg/kg

	砂页岩母质			花岗岩母质			砂岩母质			泥岩母质		
	底层	中层	表层	底层	中层	表层	底层	中层	表层	底层	中层	表层
La	59.70	56.50	23.77	119.14	98.29	67.86	27.04	16.60	6.13	110.56	94.59	44.10
Ce	80.58	77.94	53.10	176.50	226.68	152.06	52.72	29.45	11.50	83.26	153.00	94.75
Pr	14.40	13.23	5.43	24.50	21.74	15.44	4.37	2.34	1.08	26.74	22.56	9.59
Nd	54.25	47.87	19.20	86.08	78.49	59.86	13.89	7.01	3.93	99.18	85.57	35.13
Sm	10.50	9.46	5.02	12.60	11.75	10.66	2.19	1.25	0.63	17.22	16.12	6.43
Eu	1.63	1.26	0.29	2.31	2.41	2.20	0.36	0.21	0.11	2.91	2.58	1.10
Gd	8.50	7.74	8.35	8.70	10.28	10.12	2.11	1.06	0.59	15.22	14.28	5.69
Tb	1.30	1.23	2.11	1.11	1.44	1.54	0.36	0.20	0.11	2.33	2.17	0.92
Dy	7.38	7.32	17.35	5.67	8.46	9.11	2.38	1.34	0.92	13.79	13.15	5.36
Ho	1.29	1.37	3.80	1.03	1.66	1.82	0.48	0.31	0.18	2.66	2.44	1.04
Er	3.65	4.00	12.41	2.91	4.87	5.20	1.36	0.87	0.58	7.64	7.05	3.10
Tm	0.52	0.60	2.07	0.42	0.69	0.74	0.22	0.15	0.10	1.05	1.02	0.50
Yb	3.43	3.96	14.98	2.68	4.52	4.89	1.64	0.95	0.71	6.59	6.57	3.39
Lu	0.47	0.55	2.17	0.37	0.62	0.69	0.24	0.14	0.10	0.87	0.93	0.49
$\Sigma\text{REE}$	247.58	233.01	170.04	444.02	471.89	342.18	109.34	61.89	26.68	390.02	422.01	211.59
$\Sigma\text{LREE}$	221.06	206.26	106.81	421.13	439.36	308.08	100.57	56.86	23.38	339.87	374.42	191.10
$\Sigma\text{HREE}$	26.52	26.75	63.22	22.89	32.54	34.10	8.77	5.03	3.29	50.15	47.59	20.48

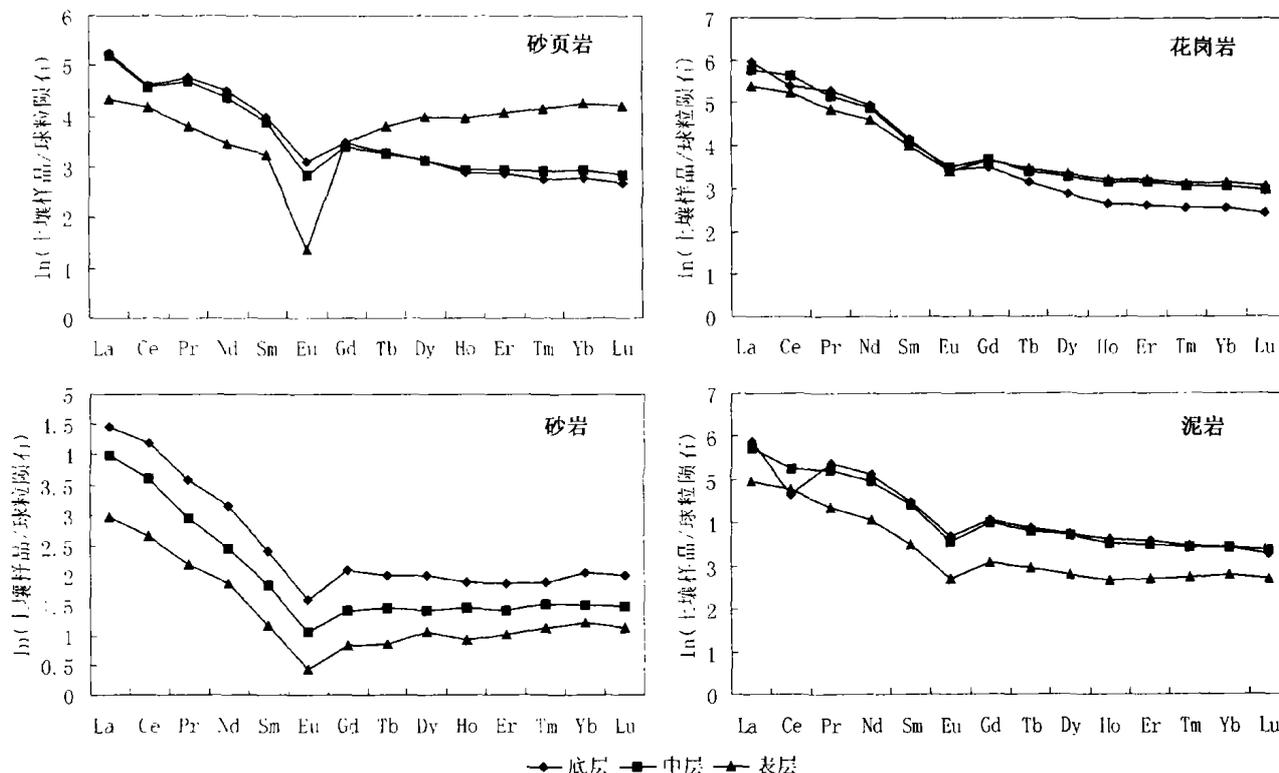


图 2 不同母质的土壤中稀土元素球粒陨石标准化分布模式

Fig. 2. Chondrite-normalized REE patterns in soils derived from different kinds of parent materials.

图 2 中四种母质土壤均表现出自 La 至 Eu 稀土元素分布模式曲线斜率逐渐变大, Gd 之后的稀土元素分布模式曲线斜率保持相对平稳。各种不同母质的土壤中稀土元素 Eu 都发生亏损现象, 这种情况在砂页岩母质发育的土壤剖面中表现更为明显, 这主要是  $\text{Eu}^{3+}$  被淋滤至下层再被还原形成  $\text{Eu}^{2+}$ , 与  $\text{Sr}^{2+}$  一起淋溶而淋失, 导致 Eu 在各剖面中呈现负异常。

除 Ce 外, 砂岩、泥岩母质发育的土壤剖面中稀土元素含量呈现底层 > 中层 > 表层的变化规律。由于海南地处亚热带, 气候温暖潮湿, 稀土较容易迁移, 在土壤表土层有明显的淋失现象, 这与干旱地区土壤中稀土元素剖面含量变化明显不同<sup>[12]</sup>。泥岩母质的土壤表层中 Ce 的含量 (94.75 mg/kg) 比中层约低 60 mg/kg, 与底层含量相差不大。Ce 在中层产生明显的富集现象可解释为: 底层中 Ce 含量主要受到成土母质的制约, 而处于开放体系中的表层剖面中  $\text{Ce}^{3+}$  在湿热的热带气候下, 氧化为  $\text{Ce}^{4+}$ , 在受到淋溶作用不断迁移至下层过程中, 逐渐以 Ce 氧化物或水合氧化物形式滞留在土壤剖面中, 从而使得 Ce 在土壤中层富集。

土壤溶液中对稀土行为影响较大的无机配位剂

主要有  $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{OH}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{F}^-$  等络阴离子。它们与 REE 广泛络合而形成稳定的且溶解度较高的阴离子络合物, 由于配合物的表观稳定常数是重稀土高于轻稀土<sup>[13]</sup>, 因此重稀土元素优先与这些配体形成络合物, 从上层粘土矿物中解吸下来, 随水溶液迁移, 使地表径流水溶液中富含 HREE。砂页岩母质的土壤采样点位于冲击洼地附近, 其表层稀土元素的含量分布可能由于受地表径流的影响, 导致其 HREE 在表层异常富集。砂页岩母质土壤剖面中 HREE 含量从底层到表层依次是 26.52、26.75、63.22 mg/kg, 表层 HREE 的含量远高于其它剖面中的含量。

土壤发育过程中, 土壤中稀土元素随淋滤水迁移到土壤的下层, 在迁移过程中生成的 REE (OH)<sup>2+</sup> 离子易于与粘土矿物特别是无定形铁锰氧化物表面上的羧基生成表面络合物而被专性吸附<sup>[14,15]</sup>, 而海南岛土壤中无定形氧化铁含量较高, 这样就使得稀土元素在土壤剖面的淋滤、迁移过程中, 在土壤表层以下逐渐富集 REE。从表 2 中可看出四种土壤的表层中  $\Sigma\text{REE}$  均小于其中层和底层中  $\Sigma\text{REE}$ , 如花岗岩母质发育的土壤中稀土含量在剖面中层最高, 达 471.89 mg/kg, 泥岩母质发育的

土壤中层稀土含量约是表层的200%，底层的含量也远高于表层的含量。

#### 2.4 土壤中Ce、Eu的异常特征

$\delta\text{Ce}$ 值和 $\delta\text{Eu}$ 值分别为Ce、Eu的异常系数,反映了其在土壤发育过程中Ce、Eu的消长分布特征。各土壤中的 $\delta\text{Ce}$ 值和 $\delta\text{Eu}$ 值见表1,砂页岩、花岗岩和砂岩母质发育的土壤 $\delta\text{Ce}$ 值均大于世界土壤的 $\delta\text{Ce}$ 值,其中花岗岩母质发育的土壤 $\delta\text{Ce}$ 值和全国土壤的 $\delta\text{Ce}$ 值接近,泥岩母质发育的土壤的 $\delta\text{Ce}$ 值(0.658)最小,表明了泥岩母质在成土过程中Ce处于相对亏损状态。四种母质发育的土壤 $\delta\text{Eu}$ 值均小于世界土壤的 $\delta\text{Eu}$ 值,反映了相对于世界土壤,四种不同母质发育的土壤在成土过程中均产生了明显的Eu亏损。其中以砂页岩母质发育的土壤的Eu亏损最显著,其 $\delta\text{Eu}$ 值为0.392,远低于全国土壤 $\delta\text{Eu}$ 值(0.643)。

### 3 结论

对海南省不同母质的土壤中稀土元素总量以及稀土元素在土壤剖面的分布规律和特征的研究表

明:除砂岩母质的土壤外,稀土元素总量平均值都高于全国土壤平均值,这与海南地处热带温暖潮湿气候、土壤发育充分、成土过程深、稀土元素相对富集作用较强有关。不同母质中稀土元素平均含量大小依次是:花岗岩母质土壤(419.42 mg/kg) > 泥岩母质土壤(341.21 mg/kg) > 砂页岩母质土壤(216.88 mg/kg) > 砂岩母质土壤(65.97 mg/kg)。各母质类型土壤中的Eu元素均亏损明显,显示出一定的母质制约作用。对不同母质发育的土壤中轻、重稀土元素的分异特征以及稀土元素在不同母质土壤剖面中的分布模式的研究可以看出:不同母质的土壤剖面中稀土元素含量和分布既有类似的一面,又有自己的独特之处,这表明在土壤的发育过程中,土壤中稀土的含量和分布不仅仅和成土过程、气候、其它的地球化学因素有关,而且与母质有着重要的关系。因为成土母质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配,但成土母质仍然决定着土壤中化学元素的最初含量,并制约着稀土元素的富集、迁移和氧化还原等地球化学行为。

### 参 考 文 献

- [1] 唐涌六. 环境中若干元素的自然背景值及其研究方法[M]. 北京: 科学出版社, 1982.
- [2] X K Xu. Application of the rare-earth fertilizers for agricultural sustainable development[J]. *Res Dev Resour Environ Ecol Network*, 1997, 8: 23~26.
- [3] 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, 1994.
- [4] 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.
- [5] 宋云华, 沈丽璞, 王贤觉. 某些岩石风化壳中稀土元素的初步研究[J]. 科学通报, 1987, 32(9): 695~698.
- [6] Brun J J, Pagel M, Herbilon A. Mobilization and redistribution of REEs and thorium in a syenitic lateritic profile: A mass balance study[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1993, 57: 4 419~4 434.
- [7] 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.
- [8] 池汝安, 朱永睿, 何焯炯, 等. 稀土在混合粘土矿中的富集和迁移[J]. 稀土, 1992, 13 (5): 67~71.
- [9] Marker A, De Oliveira J J. The formation of rare earth element scavenger minerals in weathering in weathering products derived from alkaline rocks of Se-bahia, Brasil[J]. *Chem Geol*, 1990, 84: 373~374.
- [10] 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 Cosmochimica Acta*, 1995, 59(2): 279~294.
- [11] Boyton W V. Cosmochemistry of the rare earth elements; meteorite studies[A]. In: Hendenon P. Rare Earth Element Geochemistry[M]. Amsterdam: Elsevier. 1984. 63~114.
- [12] 瑶彤军, 刘普灵, 李雅琦. 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.
- [13] Lee J H, Byrne R H. Examination Of comparative rare earth element complexation of behavior using linear free-energy relationships [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1992, 56: 1 127~1 138.
- [14] Roaldset E. Mineralogical and chemical changes during wathering transport and sedimentation in different environments with particular reference to the distribution of yttrium and the lanthanide elements [D]. Oslo; Univ. Oslo, 1978.
- [15] 冉勇, 刘铮. 稀土元素在土壤和氧化物表面的吸附和解吸研究[J]. 环境科学学报, 1993, 13 (3): 288~294.

## THE CONCENTRATIONS AND DISTRIBUTION CHARACTERISTICS OF THE RARE EARTH ELEMENTS (REES) IN SOILS OF HAINAN PROVINCE

ZHU Wei-huang<sup>1,2</sup>, YANG Yuan-gen<sup>1</sup>, BI Hua<sup>3</sup>, LIU Qiang<sup>3</sup>

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China; 3. College of Resources and Environment, Hainan Normal University, Haikou 571158, China)

### Abstract

This paper deals with the concentrations of the rare-earth elements (REE) in soils derived from different kinds of parent materials on the Hainan Island, indicating that the concentrations of the REEs are higher than those of soils in the whole country, the whole world and the Earth's crust except the soil derived from sandstones. All kinds of soils show remarkable negative Eu-anomalies. The concentrations of the REEs in the soils derived from granites are higher than those in other types of soils (434mg/kg). Relative LREE enrichment can be seen in the soils derived from sandstones, granites and shales. The geochemical behaviors of enrichment and mobility of the LREEs and HREEs are not identical. This indicates the concentrations and distribution of the REEs in the soils are determined not only by the climate and the process of soil formation, but also by other factors such as the parent material of the soil, which even can control the most geochemical behaviors of the REEs in the process of soil formation.

**Key words:** soil; rare earth element; distribution pattern; Hainan Island