

广州土壤中的稀土元素*

唐诵六 孙景信 屠树德 钱琴芳
王玉琦 陈冰如 黄衍初 姜兆春
(中国科学院)

稀土元素是指镧系元素中原子序数由57至71的镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钷(Pm)、钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、钬(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)和镥(Lu)。由于元素钇(Y)的化学性质和稀土相似、在自然界中常和稀土共存,因此地球化学家常把钇列入稀土元素。

近年来稀土元素之所以受到重视,其原因是由于稀土元素的特殊核性质和化学性质,在冶金、石油、电子、原子能、电光源和磁性材料等重要工业部门有其独特的贡献。另一个原因是各稀土元素的化学性质相似而不易彼此分离,因此在地球和天体科学领域中对于追索物料的来源和演化特别有用。

关于土壤中稀土元素的分布和行为,文献中至今只有极少的报道。这不仅因为土壤中稀土元素的含量很微,更重要的是土壤基体复杂、分离各个稀土元素极为困难。因此,早期虽有土壤中稀土元素含量的少数报道,但只是基于稀土总量或少数元素的测定数据。本文根据广州附近十个土壤样品中八种稀土元素的分析结果,对广州土壤中稀土元素的分布作一初步讨论。

一、土壤样品

十个土壤样品采自广州市郊区及郊县。其中除两个系发育于近代冲积物母质上的水稻土外,其它八个均属红壤。其主要情况如下:

1. 样品A(广1号),深度0—20厘米,采自广州花县,系由花岗岩母质发育的红壤。
2. 样品B(广11号),0—25厘米,采自广州龙门县,系由细粒花岗岩母质发育的山地黄壤。
3. 样品C(广5号),0—20厘米,采自广州市南岗,系由花岗岩母质发育的红壤。
4. 样品D(广18号),0—11厘米,采自广州从化县,系由正长花岗岩母质发育的红壤。
5. 样品E(广2号),0—12厘米,采自广州花县,系由河流近代冲积物发育的水稻土。
6. 样品F(广15号),0—17厘米,采自广州番禺县,系由珠江滨海三角洲近代冲积物母质发育的水稻土。

* 唐诵六(南京土壤研究所),孙景信、屠树德、钱琴芳、王玉琦、陈冰如(高能物理研究所),黄衍初、姜兆春(环境化学研究所)。

7. 样品 G (广 10 号), 0—17 厘米, 采自广州增城县, 系由紫色砂岩母质发育的红壤。
8. 样品 H (广 20 号), 0—11 厘米, 采自广州从化县, 系由紫色页岩母质发育的红壤。
9. 样品 I (广 19 号), 0—13 厘米, 采自广州从化县, 系由砂岩母质发育的红壤。
10. 样品 J (广 14 号), 0—24 厘米, 采自广州龙门县, 系由石灰岩母质发育的红色石灰土。

二、测定方法及结果

野外采集的土壤样品经室内风干, 挑去植物残体及石砾后, 用玛瑙研钵磨细。样品中 Sr 的含量用 X 射线荧光光谱法测定。La、Ce、Nd、Sm、Eu、Tb、Yb、Lu 等稀土元素的含量用仪器中子活化分析法测定。方法是将土壤样品与标准一起放入核反应堆活性区孔道照射 20 小时(中子通量为 1.3×10^{13} 中子/厘米²·秒)。选用不同的衰变时间(3 天、15 天及 30 天), 利用高分辨率的 Ge(Li) 探测器测定 γ -射线。经 PDP 11/04 小型计算机数据处理, 通过样品与标准的比较, 求得样品中十种稀土元素 (La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Yb 及 Lu) 的含量。

十个土壤样品中八种稀土元素的含量列于表 1。为了便于样品之间的比较, 一般常将稀土元素的绝对丰度加以标准化。本文对由火成岩母质发育的土壤, 采用九个球粒陨石的平均数值^[5]加以标准化; 对各种沉积岩及沉积物发育的土壤, 采用三组页岩数值^[4]的平均数^[6]加以标准化。经标准化后十个广州土壤中稀土元素的相对丰度列于表 2。利

表 1 广州土壤中稀土元素的丰度 (ppm)

Table 1 Abundances (ppm) of rare earth elements in soils from Guangzhou

元 素 Element	土壤样品 Soil sample									
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
La	8.76	27.8	34.3	132	38.9	45.0	38.4	47.3	40.7	58.9
Ce	45.8	142	72.9	212	87.8	101	124	106	108	83.0
Nd	28.4	36.6	38.8	162	46.4	51.3	58.6	62.3	47.6	72.5
Sm	5.48	3.68	7.04	18.8	5.56	7.18	4.59	8.42	4.01	9.29
Eu	0.36	0.18	1.22	1.71	0.74	2.18	0.83	2.01	0.64	2.96
Tb	1.39	0.98	0.82	2.03	1.11	1.15	0.78	0.86	0.60	1.68
Yb	8.50	7.09	2.37	4.90	5.49	3.56	3.34	2.28	1.26	4.87
Lu	1.16	1.20	0.38	0.71	0.81	0.49	0.50	0.43	0.30	0.73

表 2 广州土壤中稀土元素的相对丰度

Table 2 Relative abundances of rare earth elements in soils from Guangzhou

元 素 Element	球粒陨石标准化 Normalized by chondrites				页岩标准化 Normalized by shales					
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
La	26.5	84.2	104	400	0.95	1.10	0.94	1.15	0.99	1.44
Ce	52.0	161	82.8	241	1.06	1.22	1.49	1.28	1.30	1.00
Nd	47.3	61.0	64.7	270	1.22	1.35	1.54	1.64	1.25	1.91
Sm	30.3	20.3	38.9	104	0.74	0.96	0.61	1.12	0.53	1.24
Eu	5.22	2.61	17.7	24.8	0.46	1.35	0.52	1.25	0.40	1.84
Tb	29.6	20.8	17.4	43.2	0.90	0.93	0.63	0.70	0.49	1.36
Yb	42.5	35.4	11.8	24.5	1.64	1.06	1.00	0.68	0.38	1.45
Lu	34.1	35.3	11.2	20.9	1.33	0.80	0.82	0.70	0.49	1.20

表 3 广州土壤的稀土元素数据

Table 3 REE data of soil from Guangzhou

	土壤样品 Soil sample									
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Σ REE	134	251	181	598	216	240	259	257	224	271
Σ LREE	95	221	163	555	190	219	242	240	214	240
Σ HREE	39	30	18	43	26	21	17	17	10	31
Σ LREE/ Σ HREE	2.44	7.37	9.06	12.9	7.3	10.4	14.2	14.1	21.4	7.7
Eu*	2.07	1.42	2.05	5.38	1.27	1.37	1.00	1.56	0.84	2.06
Eu/Eu*	0.17	0.13	0.60	0.32	0.58	1.59	0.83	1.29	0.76	1.44
Ce*	31.7	81.0	77.6	282	88.0	97.9	99.6	107	93.0	117
Ce/Ce*	1.44	1.75	0.94	0.75	1.00	1.03	1.24	1.00	1.16	0.71
Sr	<5	<5	30	7.5	<5	60	<5	88	10	15

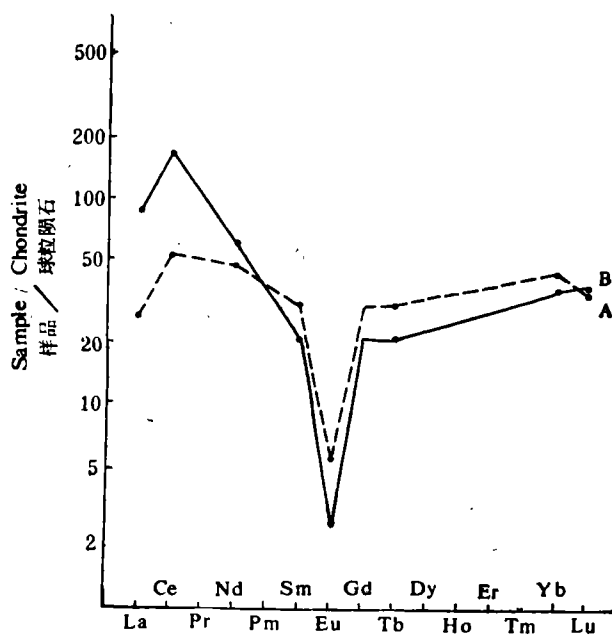


图 1 样品 A 和 B 的稀土元素相对丰度图

Fig. 1 Relative abundance of REE of samples A & B normalized by mean values of chondrites

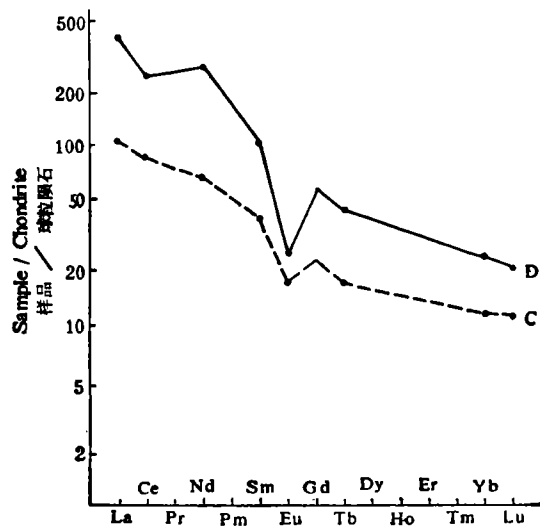


图 2 样品 C 和 D 的稀土元素相对丰度图

Fig. 2 Relative abundance of REE of samples C & D normalized by mean values of chondrites

用表 2 的数据,又转绘成稀土元素的相对丰度图(图 1—5)。

表 3 列出了各样品中的稀土总量 ΣREE , 系元素 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 及 Lu 等 14 种元素含量的总和。其中用本文方法未能测得的元素的含量系从相对丰度图估测。轻稀土元素总量 ΣLREE 系元素 La、Ce、Pr、Nd、Sm 和 Eu 含

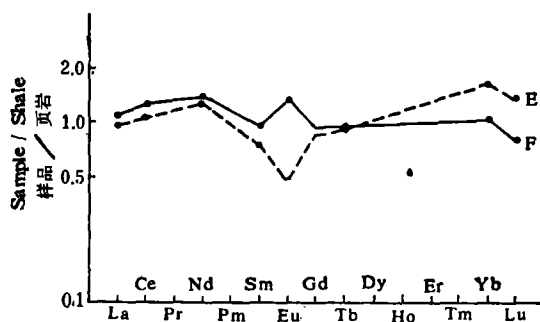


图 3 样品 E 和 F 的稀土元素相对丰度图

Fig. 3 Relative abundance of REE of samples E & F normalized by mean values of shales

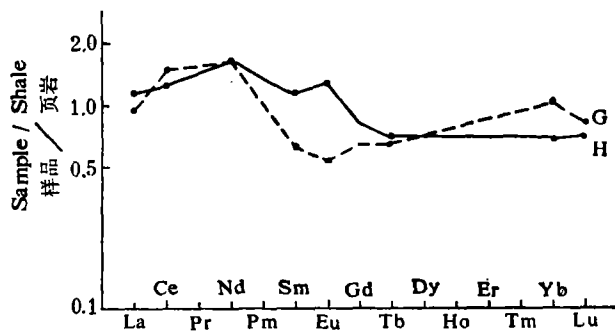


图 4 样品 G 和 H 的稀土元素相对丰度图

Fig. 4 Relative abundance of REE of samples G & H normalized by mean values of shales

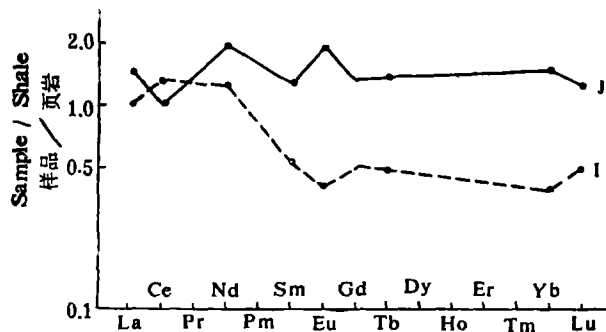


图 5 样品 I 和 J 的稀土元素相对丰度图

Fig. 5 Relative abundance of REE of samples I & J normalized by mean values of shales

量的总和, 而重稀土总量 ΣHREE 系元素 Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu 含量的总和。Eu 异常值 Eu/Eu^* 中 Eu^* 的数值用内插法求得^[3]。当 Eu/Eu^* 值 >1 时为正异常, 而 Eu/Eu^* 值 <1 时为负异常。Ce 异常值 Ce/Ce^* 中 Ce^* 的数值用内插法求得^[2]。当 Ce/Ce^* 值 >1 时为正异常, 而 Ce/Ce^* 值 <1 时为负异常。

三、讨 论

(一) 广州土壤中稀土元素分布的一般特征

由表 3 可见,所有十个土壤中轻稀土元素的含量都显著高于重稀土元素的含量。轻稀土中, La、Ce、Nd 三个元素的含量占主导地位,而其中 Ce 更是含量最高的元素(表 1)。此外,所有十个样品的各稀土元素的丰度都遵守 Oddo-Harkins 规则,即原子序数为偶数的元素的丰度大于相邻的原子序数为奇数的元素的丰度。图 6 展示了以样品 A 和 H 为代表的呈锯齿形的稀土元素丰度曲线。其它未展示的八个样品的丰度曲线也都具有相似的

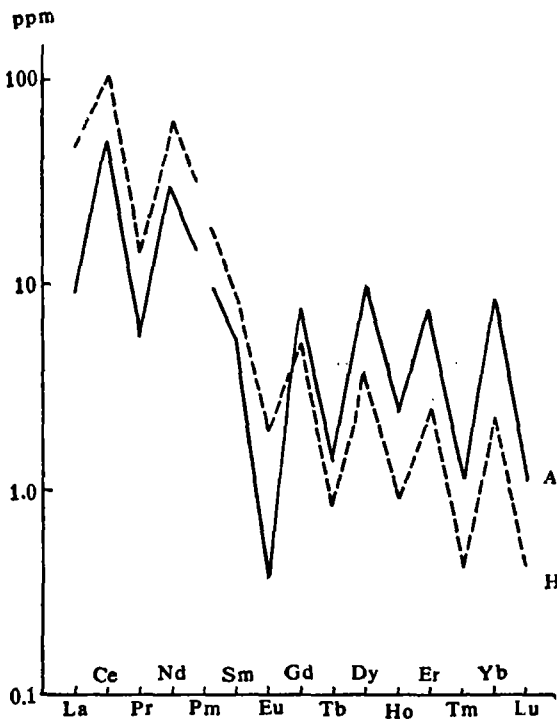


图 6 样品 A 和 H 的稀土元素丰度图

Fig. 6 Abundance of REE of samples A & H

形状。上列几种现象正好是地壳中大多数火成岩和沉积岩中稀土元素的分布特征。这就说明了广州土壤中稀土元素的分布还保持着母岩的主要特征。

由花岗岩母质发育的四个土壤,彼此之间相对丰度的差别很大,而同一样品中各稀土元素间相对丰度的差别也大(表 2)。再从稀土元素总量看(表 3),四个花岗岩土壤的变化幅度很大,为 134—598 ppm,而差别主要来源于轻稀土(95—555 ppm)。另一个差别与此有关,即轻、重稀土的含量比值 $\Sigma \text{LREE} / \Sigma \text{HREE}$ 的变幅亦大,为 2.44—12.9。这范围和花岗岩的轻、重稀土的比值范围 1.2—12 已相当接近^[1]。这说明广州四个花岗岩的岩性差别极大,同时土壤仍然承继着母岩的这一性质。

由沉积岩和冲积物母质发育的六个土壤,虽然其母质来源和时代各不相同,但样品间稀土元素的丰度的差别远比花岗岩土壤之间的差别为小(表 1)。同一样品中各稀土元素间的相对丰度差别亦小,它们的相对丰度曲线都离 1 不远(图 3—5)。这说明各沉积型母质之间稀土元素的分布接近,同时它们和用以标准化的页岩之间没有显著差别。造成这种现象的原因,显然是由于每一种沉积物都是来源于经过高度混合的物质。

此外,在六个由沉积物发育的土壤中, Ce 的含量属正常或略现正异常(表 3)。唯一的例外是石灰岩发育的土壤(样品 J)出现了 Ce 的明显的负异常($\text{Ce}/\text{Ce}^* = 0.71$)。其原因可能是由于石灰岩是海相沉积岩,海相沉积岩反映了海水的化学组成,而海水中的稀土元素的分布特征是明显的 Ce 短缺^[5]。而在红色石灰土中部分地保存了这种海相沉积岩的母

质特征。Rankin^[7]曾发现在他所研究的六个新西兰土壤中,一个由石灰岩母质发育的土壤与其它五个非石灰岩土壤不同,呈现出 Ce 的明显负异常。由此看来,石灰岩土壤中 Ce 的负异常可能是一种比较普遍的现象。

(二) 风化和成土作用对稀土元素分布的影响

按稀土元素相对丰度图(图 1、2)的图形,四个由花岗岩母质发育的土壤可以分为两类。样品 A 和 B 的图形接近,表现为 Eu 的短缺特别明显。样品 C 和 D 的图形接近,表现为 Eu 的短缺不甚明显。从表 3 也可看出,样品 A 和 B 的 Eu 负异常较强,而样品 C 和 D 的 Eu 负异常较弱。造成这种差别的原因,可能来自风化和成土条件的不同。在通常的土壤 pH 范围内,由于土壤中氧化-还原条件的变化, Eu 的三价阳离子可以还原为二价^[8]。而二价 Eu 由于其离子半径(1.25 Å)和二价阳离子 Sr 的离子半径(1.18 Å)十分接近,因此其化学行为和 Sr 并行^[9]。广州样品 A、B、C、D 中的 Eu/Eu* 值依次为 0.17, 0.13, 0.60, 0.32。而 Sr 的含量依次为 <5, <5, 30, 7.5 ppm。可见 Eu 的异常值和 Sr 的含量一致。在广州红壤地区, Sr 易自土壤中强烈淋失,这早已证实^[9]。因此,土壤中的有机质及湿润条件所造成的还原环境,可能引起三价 Eu 还原为二价,而二价 Eu 与 Sr 一起被淋溶。因此,土壤中 Eu 的负异常值的大小可能反映了土壤的还原条件和淋溶程度的强弱。Ure^[10]曾测定了十个苏格兰土壤中稀土元素及其它元素的含量并测验了元素之间的相关性。从 Ure 的报告中可以看出,元素 Sr 只与 Ca 和 Eu 呈正相关, Eu 和 Sr、Ca 相关,但不与其它稀土元素相关,而 Eu 以外的稀土至少和一种别的稀土元素相关。足见土壤中 Eu 的行为与 Sr 密切而与其它稀土有别。本文得到了类似的结果,即除前述的 Eu 负异常和 Sr 的含量一致外,在测定的八种稀土元素间, Eu 以外的稀土至少和一种别的稀土呈极显著相关,而 Eu 只与一种稀土(Tb)呈一般相关。

上述的讨论可以得到如下的结论,即在广州地区的红壤中, Eu 可被还原为二价,接着可与别的二价阳离子一起被淋溶。其结果是 Eu 与土壤中的其它稀土元素分离,从而加剧了 Eu 的负异常。

四、结 论

在广州地区,虽然土壤类型和成土母质类型不同,但土壤中的稀土元素的分布在很大程度上仍然保留着母质中的稀土元素的主要分布特征。然而,在风化和成土过程中,元素 Eu 会与其它三价稀土元素分离。分离的原因是由于 Eu 的三价阳离子可以在土壤的还原环境中被还原为活动性较大的 Eu 二价阳离子。在红壤地区的强烈的淋溶作用下, Eu 二价离子与其它二价阳离子一起被淋洗。结果形成土壤中不同程度的 Eu 异常。

参 考 文 献

- [1] 郭承基, 1965: 稀有元素矿物化学。科学出版社。
- [2] Addy, S. K., 1979: Rare earth element patterns in manganese nodules and micronodules from northwest Atlantic. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43: 1105—1115.

1) 中国科学院环境化学研究所 X 荧光组, 中国科学院南京土壤研究所本底组, 1979: 广州附近污染土壤中元素背景值的估测。中国科学院环境背景值学术交流会资料。

- [3] Bachinski, S. W., 1979: Rare-earth and other trace element contents and the origin of minettes (mica-lamprophyres). *Geochim. Cosmochim. Acta* 43: 93—100.
- [4] Haskin, M. A., Haskin, L. A., 1966: Rare earth in European shales: a redetermination. *Science* 154: 507—509.
- [5] Haskin, L. A., Haskin, M. A., Frey, F. A., Wildeman, T. R., 1968: Relative and absolute terrestrial abundances of the rare earths. In *Origin and Distribution of the Elements* (ed. Ahrens, L. H.), pp: 889—912. Pergamon Press.
- [6] Piper, D. Z., 1974: Rare earth elements in the sedimentary cycle: a summary. *Chem. Geol.* 14: 285—304.
- [7] Rankin, P. C., Childs, C. W., 1976: Rare-earth elements in ironmanganese concretions from some New Zealand soils. *Chem. Geol.* 18: 55—64.
- [8] Robinson, W. O., Bastron, H., Murata, K. J., 1958: Biogeochemistry of the rare-earth elements with particular reference to hickory trees *Geochim. Cosmochim. Acta* 14: 55—67.
- [9] Taylor, S. R., 1972: Rare earths. In the *Encyclopedia of Geochemistry and Environmental Sciences* (ed. Faibridge, R. W.), pp: 1020—1029. Van Nostrand Reinhold.
- [10] Ure, A. M., Bacon, J. R., Berrow, M. L., Watt, J. J., 1979: The total trace element content of some Scottish soils by spark source mass spectrometry. *Geoderma* 22: 1—23.

RARE EARTH ELEMENTS IN SOME SOILS FROM GUANGZHOU

Tang Song-liu

(*Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing*)

Sun Jing-xin, Tu Shu-de, Qian Qin-fang

Wang Yu-qi and Chen Bing-ru

(*Institute of High Energy Physics, Academia Sinica*)

Huang Yan-chu and Jiang Zhao-chun

(*Institute of Environmental Chemistry, Academia Sinica*)

Summary

In this paper the distribution of rare earth elements (REE) in soils is discussed based on the analytical data of ten soil samples collected from Guangzhou. They are red soil, four derived from granites and six derived from sediments or sedimentary rocks. The latter include two paddy soils derived from recent river deposits, two purple soils derived from red rock series, one red soil derived from sandstone, and one terra rossa derived from limestone. The contents of ten REE (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Yb and Lu) were determined by instrumental neutron activation analysis (INAA) and the contents of Sr were determined by X-ray fluorescence method. The relative abundances of REE of samples of the soils derived from granite and sedimentary materials were obtained from the data normalized by mean values of chondrites and shales respectively. Based on relative abundance patterns of REE, the contents of REE that had not obtained by INAA technique, and the abnormal values of Eu and Ce in samples were estimated. The result showed that the total REE content in soils derived from granite ranged from 134 to 598 ppm, and that in soils derived from sedimentary materials ranged from 224 to 270 ppm. The ratio of light REE to

heavy REE in granitic soils was from 2.44 to 12.9, and that in sedimentary soils 7.3—21.4. La, Ce and Nd were the main components in light REE, among which Ce amounted the most. It has been found that the abundances of REE in all samples are followed the Oddo-Harkins rule, i.e., elements of even atomic numbers have a higher abundance than those of neighbouring odd atomic numbers. In five of six sedimentary soils, Ce was presented normally or slightly positive anomaly (1.00—1.24), while in limestone soil Ce was presented negative anomaly (0.71). Owing to the Ce deficiency in deep sea water, the chemical deposits — limestones often presented deficiency of Ce. So the Ce deficiency of this sample was inherited from the characteristic of its parent material. All four granitic soils showed negative anomaly of Eu. Their En anomaly values were 0.13, 0.17, 0.32 and 0.60, correspondingly, the Sr contents were < 5, < 5, 7.5 and 30 ppm respectively. Owing to the parallel chemical behavior exhibited between Eu^{3+} and Sr^{2+} , and the strong leaching of Sr in red soils in Guangzhou, it is possible that the Eu^{3+} is reduced to Eu^{2+} , and then leached together with other divalent positive ions such as Sr^{2+} .