

文章编号: 1008-2786(2002)01-0070-05

表生作用下稀土元素地球化学特征

——以海南岛北部玄武岩分布区为例

黄成敏^{1,2}, 龚子同³

(1. 成都理工大学沉积地质研究所, 四川 成都 610059; 2. 四川大学环境学院, 四川 成都 610065;
3. 中国科学院南京土壤研究所, 江苏 南京 210008)

摘 要: 对海南岛北部玄武岩区岩石—土壤—植物—地下水系统中稀土元素迁移和分布模式的研究表明, 随土壤的发育, *REE* 出现分异, *LREE* 逐渐富集; *Ce* 由玄武岩中的负异常向土壤中正异常演化。地下水中 *REE* 的含量和分布模式主要受岩石风化和成土作用影响。植物虽对 *REE* 具有选择吸收作用, 但 *REE* 的生物地球化学循环不活跃。
关键词: 稀土元素; 玄武岩; 土壤; 植物; 地下水
中图分类号: O613.33; P595 **文献标识码:** A

稀土元素(Rare Earth Elements, *REE*)的地球化学行为相近,但在一些特定的环境中发生分异,因而在岩浆活动、火山活动等机理研究以及岩石风化过程研究中具有重要的地球化学指示意义^[1~3]。目前,表生作用下稀土元素在岩石—土壤—植物—水体系统中迁移、富集和分异的研究较为缺乏^[1,4]。因而本文以海南岛北部玄武岩广泛分布地区为例,探讨了稀土元素在岩石风化、土壤发育、植物吸收和地下水运移过程中的地球化学行为和分异规律。

1 研究材料与方法

1.1 样品采集

选择在相近气候环境条件下的地点,采集不同年代喷发的玄武岩上发育的土壤样品,同时采有岩石和半风化岩石样品,岩石均属石英拉斑玄武岩。随风化成土时间的增加,HW04 剖面土壤的淋失强度增强(表 1)。根据现行的《中国土壤系统分类》方案^[5],HW03 剖面土壤类型属普通铁质湿润维形土,

表 1 土壤样品的基本性质
Table 1 Basic properties of soil samples

采样地点 (剖面号)	样品号	发生层次	深度 (cm)	风化成土时间 (10 ⁴ a)	pH	阳离子交换量 (cmol(+)/kg)	粘粒 SiO ₂ /Al ₂ O ₃
儋州市 洋浦 (HW03)	HW111	A	0~12	9.0±2.0 ¹⁾	6.17	23.4	2.16
	HW112	AC	12~44		6.13	22.1	2.06
	HW113	C	44~100		6.45	21.0	—
	HW114	R(玄武岩)	100+		—	—	5.99
儋州市 德义岭 (HW04)	HW115	A	0~6	64 ²⁾	4.75	19.5	—
	HW116	AB	6~22		4.72	15.1	2.00
	HW117	B	22~37		5.25	15.9	2.05
	HW118	BC	37~65		5.10	14.4	2.11
	HW119	C1	65~100		5.61	16.6	2.11
	HW120	C2	100+		5.53	—	—

1) 葛同明, 陈文寄, 徐行, 等. 雷琼地区第四纪地磁极性年代表~火山岩钾—氩年龄及古地磁学证据[J]. 地球物理学报, 1989, 32(5): 550~558
2) 冯国荣. 华南沿海新生代玄武岩基本特征及其构造环境的关系[J]. 华南沿海新生代地质, 中山大学学报论丛(自然科学版), 1993, 27: 93~103

收稿日期: 2000-07-23。
基金项目: 国家自然科学基金重点项目(49831004)。
作者简介: 见本刊 2000 年第 19 卷第 3 期。

HW04 剖面则属盐基—暗红筒育湿润富铁土。

植物样品 B1、B2 分别为德义岭土壤采样点 (HW04)上的台湾相思 (*Acacia confusa*)的新鲜枝叶及其林下的枯枝落叶; B3 为洋浦土壤采样点 (HW03)上的坡柳 (*Dodonaea viscosa*)新鲜枝叶。地下水样品 W1、W2 分别为德义岭和洋浦土壤采样点附近的井水。

1.2 样品的分析与测试

由于含量低, 水样在进行浓缩后, 测定稀土元素含量^[9]。样品稀土元素含量在南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室测试, 样品融解采用碱融法^[7]。测试仪器为法国 JION YVON 公司生产的 JY38S 型单道扫描型等离子光谱仪, 元素检测限 0.1 μ g/kg ~ 10 μ g/kg, $RSD \leq 2\%$ 。测试条件: 焦距 1m, 分辨率 0.005nm, 护套气 0.2 l/min, 冷却气 12 l/min, 载气 0.3l/min, 载气压力 0.3MPa。土壤及其粘粒的 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃ 等大量元素含量、水样矿质重量的测试采用常规方法^[8]。

论文中样品稀土元素进行标准化时采用的球粒

陨石稀土元素含量由文献^[9]推荐。

2 土壤和岩石中稀土元素含量及迁移特征

2.1 土壤中稀土元素含量

HW03 剖面中 HW114 为土壤形成的基岩样品, 该样品中无论大量元素或稀土元素均与海南岛北部的玄武岩平均含量一致^[10], 可作为两个剖面土壤发育过程变化比较的基础。

表 2 表明, 土壤中各稀土元素含量均高于岩石中的相应元素含量。土壤剖面内部稀土元素含量分异小。风化成土年龄的增加, 土壤发育程度越深, 稀土元素相对富集, HW03 剖面土体中稀土元素总量为 110 g/kg 左右, 而 HW04 剖面除表层为 160 g/kg 外, 其余土层均高于 200g/kg。特别是轻稀土元素 (*LREE*, 包括 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu)富集程度更为明显, HW03 剖面土体中轻、重稀土元素 (*HREE*)之比 ($LREE / HREE$) < 2.5, 而 HW04 剖面 $LREE / HREE > 4.5$ 。土壤发育过程中稀土元素的富集原因在于

表 2 土壤样品中稀土元素含量
Table 2 Rare earth elements contents in soils (mg/kg)

样品号	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
HW111	14.11	39.66	4.275	15.59	4.079	1.544	4.708	0.6741	4.057	0.8164	1.892	0.3004	1.679	0.2558	18.14
HW112	15.41	32.50	4.766	17.40	4.556	1.725	5.491	0.7723	4.618	0.9193	2.158	0.3288	1.843	0.2742	21.85
HW113	9.18	40.60	3.165	11.38	3.171	1.270	3.930	0.5204	3.294	0.6398	1.491	0.2337	1.309	0.1923	13.18
岩石	17.09	33.74	4.604	16.79	4.073	1.583	4.528	0.5512	3.182	0.5858	1.188	0.1742	0.852	0.1293	13.06
HW115	22.32	81.25	5.118	19.21	4.445	1.527	4.855	0.6275	3.654	0.7106	1.585	0.2430	1.334	0.2000	14.77
HW116	24.27	90.03	5.788	21.89	4.991	1.720	5.490	0.7163	4.124	0.7930	1.759	0.2770	1.474	0.2250	15.65
HW117	27.51	95.36	6.784	26.18	5.823	2.022	6.287	0.8277	4.726	0.9076	2.077	0.3254	1.710	0.2610	19.62
HW118	26.49	94.41	6.936	26.44	6.014	2.073	6.375	0.8452	4.751	0.9071	2.052	0.3184	1.753	0.2586	19.57
HW119	24.20	128.60	5.740	21.14	5.039	1.743	5.580	0.7008	3.912	0.7659	1.690	0.2673	1.438	0.2132	15.11
HW120	38.31	105.3	6.952	25.14	5.404	1.844	5.837	0.7738	4.309	0.8722	1.955	0.3141	1.660	0.2630	18.01

土壤发育程度越高, 其他大量元素除 Fe、Al 外, 如 Ca、Mg、K、Na 等元素淋失也多, 迁移能力相对较弱的稀土元素则出现相对富集^[11]。

2.2 土壤中稀土元素的分布模式

经球粒陨石标准化后 *REE* 分布模式则可以反映各稀土元素在成土过程中的分异^[12]。图 1 显示, *REE* 分布模式的斜率逐渐变陡, 即 *REE* 随土壤发育向 *LREE* 富集。这是 *LREE* 较 *HREE* 稳定, 不易溶解移动所致^[11]。同时可见 Ce 由玄武岩中的负异常变为正异常, 且风化成土时间长的 HW04 剖面土壤

Ce 的正异常更明显。冉勇等^[13] 和杨元根等^[14] 也都发现在我国南方红壤中有不同程度的 Ce 正异常, 并解释为成土过程中不同的氧化环境所致。

3 植物中的稀土元素含量与迁移

3.1 植物灰分含量

对比新鲜植物样品 B1 和 B3 发现 (表 3), 稀土元素含量高的土壤上生长植物 (B3) 的稀土元素灰分含量普遍高于稀土元素含量低的土壤上生长植物 (B1)。这可能与植物的被动吸收有关。而 HW03 剖

面上的枯枝落叶样 B2 稀土元素含量远大于 B1, 也是枯枝落叶在被分解过程中, 部分灰分元素快速淋失的结果。

3 2 分布模式

植物与土壤的稀土元素分布模式差异大(图 1, 2)。植物体中 LREE(除 Pr 外)并不富集。土壤中 Ce 正异常, 而在植物及其枯枝落叶中, 则是 Pr、Tb、Tm、Lu 等四种元素正异常。土壤和植物中稀土元素分布模式的不一致, 表明植物对稀土元素的吸收具有选择性。

表 3 植物样品中稀土元素含量与生物吸收系数

Table 3 REE contents in plants and biotic absorption coefficients

样品号	项目 ¹⁾	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
B1	W	5.14	9.73	11.57	9.10	1.40	0.32	1.70	16.98	0.70	0.44	0.55	0.43	0.26	0.38	2.93
	A _x	0.23	0.12	2.26	0.47	0.31	0.21	0.35	27.06	0.19	0.62	0.35	1.77	0.19	1.90	0.20
B2	W	8.66	20.52	19.89	15.90	2.98	0.62	3.96	55.50	1.27	0.96	1.25	0.95	0.42	0.62	4.67
	A _x	0.39	0.25	3.89	0.83	0.67	0.40	0.81	88.44	0.34	1.35	0.79	3.88	0.32	3.09	0.32
B3	W	5.14	15.88	13.11	11.17	2.55	0.42	3.78	47.40	1.01	0.83	1.07	0.83	0.40	0.67	2.53
	A _x	0.36	0.40	3.07	0.72	0.62	0.27	0.80	70.31	0.28	1.02	0.56	2.77	0.24	2.60	0.14

1)表中项目一列中 W 为元素占植物灰分的含量(mg/kg); A_x 为生物吸收系数。

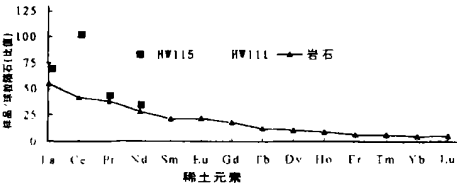


图 1 土壤中稀土元素的分布模式

Fig. 1 Chondrite ~ normalized REE patterns in soils

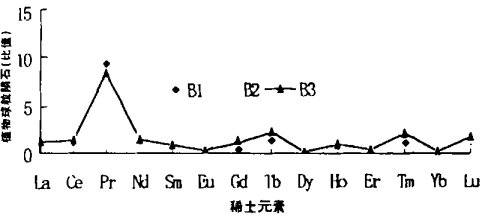


图 2 植物中稀土元素的分布模式

Fig. 2 Chondrite-normalized REE patterns in plants

总体上稀土元素生物地球化学循环不活跃。表现在生物吸收系数不高; 枯枝落叶灰分中稀土元素含量明显高于新鲜枝叶, 也说明稀土元素的迁移性不强。

3. 3 生物吸收系数

元素的生物吸收系数是表示生物选择吸收元素能力高低的最常用指标^[15]。生物吸收系数(A_x)可用下式计算

$$A_x=L_x/N_x$$

式中 L_x 表 x 元素在植物中灰分含量(mg/kg); N_x 表 x 元素在生长该植物土壤中的含量(mg/kg)。表 3 显示, Tb 属强度吸收元素, Pr、Tm、Lu 的 A_x 值在 1~10 之间, 属中度吸收元素, 而其余稀土元素均不 < 1, 属弱度吸收元素^[15]。

4 地下水中稀土元素的含量及其迁移

4. 1 水迁移能力

水迁移系数 K_x 衡量元素在风化带中的迁移能力^[15]。K_x 计算公式为

$$K_x=(m_x\times 100)/(a\times n_x)$$

式中 m_x 是元素 x 在水中的含量(mg/L); n_x 是元素 x 在岩石中的含量(%); a 是水中矿质残渣总量(mg/L)。

稀土元素水迁移系数在 0. n~10×n 间, 说明稀土元素迁移能力属中等—弱度^[15](表 4)。地下水样 W1 稀土元素迁移系数均高于地下水样 W2, 这与地下水样 W2 处土壤在成土作用初期, 稀土元素淋溶弱, 因而水样中稀土元素含量低有关。同时, 地下水 LREE、HREE 的水迁移系数在 W2 中大致相当, 而在 W1 中 HREE 大于 LREE, 则是因 W1 上部土壤成土作用增强, HREE 淋失增加的原因。

4. 2 分布模式

地下水的地球化学性质是控制 REE 活动的诸多因素的重要因子。对两个剖面 HW04 和 HW03 下的地下水样品 W1 和 W2 分析, 该地区地下水均属 HCO³⁻-K⁺-Na⁺ 型, HCO³⁻ 与 HREE 可能形成易溶络合物, 使得 HREE 的溶解度明显高于 LREE, 从

而造成风化物中的 *LREE* 富集, *HREE* 明显亏损^[18]。图 3 为地下水的稀土元素分布模式, 与土壤相比较, 地下水中的 *HREE* 相对聚集, 尤其 HW04 剖面表现更明显。pH 值对 *REE* 的行为也有很大影响。pH 值下降有利于 *REE* 的溶解和运移, 而增加则引起

REE 的沉淀。HW04 剖面的 pH 值 7.17 小于 HW03 剖面的 7.50, 其 *REE* 的迁移量远大于后者。同时, 也证实发育程度低的土壤在不断向高度发育演化中, *HREE* 淋失多, *LREE* 相对不断富集的这一现象。

表 4 地下水中稀土元素含量及其水迁移系数
Table 4 REE contents in ground water and migration coefficients of REE

样品号	项目	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
W1	<i>W</i>	1.2	5.8	3.7	3.6	1.7	0.2	1.3	1.3	0.44	0.62	0.87	0.59	0.12	0.18	0.20
	<i>K_x</i>	0.4	1.1	4.9	1.3	2.6	0.8	1.8	14.5	0.80	6.50	4.50	20.80	0.80	8.5	0.10
W2	<i>W</i>	0.7	3.4	2.6	2.4	ND	0.1	ND	ND	0.03	0.02	0.02	0.03	0.04	0.06	0.18
	<i>K_x</i>	0.1	0.3	1.9	0.5	-	0.2	-	-	0.03	0.10	0.10	0.60	0.10	1.60	0.05

注: 表中项目一列中 *W* 为地下水样中元素含量($\mu\text{g/L}$); *K_x* 为元素的水迁移系数; “NO” 表未检出

5 结 论

土壤中稀土元素的分异主要受成土过程中 *REE* 淋溶及其本身化学性质差异所决定。随土壤的发育, *REE* 出现分异, *LREE* 逐渐富集, *HREE* 不断亏损。随着土壤的进一步发育, 玄武岩中的元素 *Ce* 从负异常, 向土壤中正常方向演化。地下水中 *REE* 的含量和分布模式主要受岩石风化和成土作用影响, 相对多的 *HREE* 进入地下水, 使地下水中 *LREE* 和 *HREE* 分异不如土壤中明显。植物虽对 *REE* 具有选择吸收作用, 但 *REE* 的生物地球化学循环并不活跃。

[4] Henderson, P(ed). Rare Earth Elements Geochemistry[C]. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam 1984 20~495

[5] 龚子同, 等. 中国土壤系统分类—理论·方法·实践[M]. 北京: 科学出版社, 1999 488~708

[6] 钱杏珍, 李由霞. 中子活化分析在水环境地球化学中的应用[A]. 见: 中子活化分析在环境学、生物学和地学中的应用[C]. 北京: 原子能出版社, 1992 1~50

[7] Robinson P., Higgins N. C., Jenner G. A. Detemination of rare ~ earth elements, Yttrium and Scandium in rocks by an ion exchange ~ X ~ ray fluorescence technique [J]. Chem. Geol., 1986, 55: 121 ~ 130.

[8] 中国科学院南京土壤研究所. 土壤理化分析[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1978. 62~411

[9] 赵振华. 微量元素地球化学原理 [M]. 北京: 科学出版社, 1997 462~489

[10] Flower M. F. J., Zhang, M., Chen C. Y., et al Magmatism in the South China 2 Post ~ spreading Quaternary Basalts from Hainan Island, south China [J]. Chem. Geol., 1992, 97: 65 ~ 87.

[11] Braun, J. J., Pagel, M., Herbilton, A., et al Mobilization and redistribution of REEs and thorium in a syenitic latentic profile: A mass balance study [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1993, 57: 4419 ~ 4434

[12] Humphris, S.E. The mobility of the rare earth elements in the crust. In: Herderson, P. Rare earth elements geochemistry [C]. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B.V., 1984 317~375

[13] 冉勇, 刘铮. 我国主要土壤中稀土元素的含量和分布 [J]. 中国稀土学报, 1994 12(3): 248 ~ 252

[14] 杨元根, 刘丛强, 袁可能, 等. 中国南方红壤中稀土元素分布的研究 [J]. 地球化学, 1999, 28(1): 70 ~ 79.

[15] 龚子同. 物质迁移[A]. 见: 于天仁, 陈志诚. 土壤发生中的化学过程[C]. 北京: 科学出版社, 1990 265 ~ 296

[16] 李文达, 王文斌, 程忠富, 等. 华南红土化作用地球化学及红土型金矿形成的可能性[M]. 北京: 地质出版社 1995 59~98

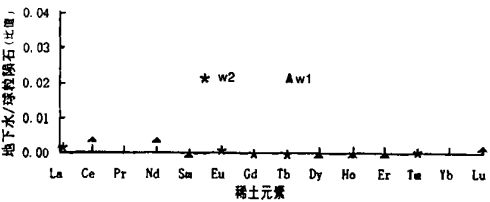


图 3 地下水的稀土元素分布模式

Fig 3 Chondrite-normalized REE patterns in groundwater

参考文献:

[1] 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 等. 元素地球化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1984. 194 ~ 215.

[2] Daux V., Crovisier, J. L., Hemmond C., et al Geochemical evolution of basalt rocks subjected to weathering: Fate of the major elements, rare earth elements and thorium[J]. Geochi. Cosmochi. Acta, 1994, 58: 4941~ 4954

[3] Nesbitt, H.W. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite [J]. Nature, 1979, 279: 206 ~ 210.

REE Geochemistry of Hypergenesis in Basalt

——the Take Distributing Region of Northern Hainan Island as the Example

HUANG Cheng-min^{1,2} and GONG Zi-tong³

(1. *Institute of Sedimentary Geology, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059 China;*

2. *College of Environmental Science & Technology, Sichuan University, Chengdu 610065 China;*

3. *Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008 China*)

Abstract: The partition of rare earth elements (REE) is great significant to study on geochemistry. The migration characteristics and distribution patterns of REE in rock-soil-plant-groundwater system in the basalt-distributing region of Northern Hainan Island have been dealt with to research on geochemical behavior of REE in process of hypergenesis. The results show that the fraction of REE in soils mainly depends on REE leaching in soil formation process and disparity of chemical properties among REE. With soil development, REE partition, and light rare earth elements (LREE) accumulate while heavy rare earth elements (HREE) lose gradually. Meanwhile the trends of positive Ce-anomaly and negative Eu-anomaly are remarkable with soil development. REE contents and distribution patterns in groundwater are influenced by rock weathering and soil formation, more HREE than LREE inflow into groundwater so that difference in quantity between LREE and HREE in groundwater is not so great as that in soils. Though plant absorbed REE selectively, biogeochemical cycle of REE is not active.

Key words: REE; basalt; soil; plant; groundwater