

文章编号: 1000 8551(2002) 04 0242 05

利用 INAA 法研究黄土高原土壤 REE 含量及地域分布特征

琚彤军 田均良 刘普灵 李雅琦 张梅花

(中国科学院水利部水土保持研究所, 陕西 杨陵 712100)

摘要: 本文通过利用中子活化分析(INAA)技术测定黄土高原灰褐土、娄土、黑垆土、黄绵土和灰钙土等主要类型土壤的 104 个土壤样品中 8 个稀土元素(La、Ce、Nd、Sm、Eu、Tb、Yb、Lu)的含量, 研究黄土高原主要土壤稀土元素(REE)的丰缺状况及其地域分布规律。为提高稀土元素在黄土高原施用效果探索有效途径。

关键词: 中子活化分析; 稀土元素; 含量; 地域分布

我们利用现代核分析技术, 对黄土高原主要土壤类型 104 个土壤样品的 REE 含量进行了测试分析, 研究了黄土高原土壤稀土元素含量及其区域分布特征, 以期获得该区域土壤中稀土元素含量及其分布规律对农用效果影响的重要信息, 以利于促进稀土农用技术在该区域的广泛推广。

1 试验及分析方法

全部土壤样品稀土元素含量测定均采用灵敏可靠的中子活化分析(INAA)法, 使用我们专为土壤元素分析建立的活化分析程序^[1]。

1.1 样品处理

土壤样品先在室温下风干, 均匀混合后用网格法取 100g 左右, 用玛瑙研钵研磨后过 100 目筛, 称取 50~ 100mg 样品封装在 1cm× 1cm 的铝箔小袋内作为活化靶备用。整个过程严格保证样品的代表性以及无交叉污染。

1.2 样品的辐照与计数

样品辐照在北京原子能科学研究院的核反应堆上进行, 每 50 个样品(包括标准样品和质控样品)为一包装, 照射中子积分通量为 $n \times 10^{13}$ 中子/cm²。

活化后的样品在多道计算机系统上测量计数, 探测器采用 Ortec-HPGe 高纯锗探测器。测量过程中严格保证标准样品和待测样品的几何条件相同, 这样获取的计数经过衰变校正、测量时间与样品重量归一化后, 分析样品中各元素的含量, 由下式计算:

收稿日期: 2000 04 11

作者简介: 琚彤军, (1968-), 河南辉县人, 硕士, 助理研究员, 从事核技术农业应用及生态研究

$$C^j = \frac{S^{qj}}{S^{pj}} \times S^{pj} \quad j = 1, 2, \dots, n$$

式中: n 为被分析的元素数; C^j 为第 j 种元素的浓度; S^{qj} 为标准样品中单位重量第 j 种元素的计数; S^{pj} 为被测样品中单位重量第 j 种元素的计数; S^{qj} 为标准样品第 j 种元素的浓度。

1.3 分析质量控制

在每批分析样品中均加入国际通用的标准参考物(SRMs)作为质控标准,从而确保了分析数据的精确度及与国内外有关数据的可比性。土壤样品均统一采样、统一分析,避免因分析方法间的差异而引起的误差。表 1 列出了质控样品的分析结果及中子活化分析对有关 REE 的检测限,为便于比较,表中同时列出了黄土高原土壤的平均背景值。

表 1 质控样品的中子活化分析结果^[3]

Table 1 Analysis results of control quality samples (mg/kg)

元素 element	INAA 检测限 determining limitation	BCR-1		MAG-1	
		分析值 analyzed result	保证值 guaranty result	分析值 analyzed result	保证值 guaranty result
La	< 0.1	25.2±1.5	25.0±0.1	41.9±2.4	46.0
Ce	< 0.1	53.1±2.5	53.7±0.8	95.1±5.9	94.0±7.0
Nd	1	31±1	28±1	39±5	44±3
Sm	0.01	7.09±0.59	6.58±0.17	7.62±0.75	7.80±0.09
Eu	0.01	2.12±0.07	1.96±0.05	1.60±0.16	1.60±0.20
Tb	0.01	0.80±0.15	1.05±0.09	1.01±0.19	1.01±0.06
Yb	0.1	3.7±0.2	3.4±0.1	2.6±0.4	3.0±0.3
Lu	0.01	0.51±0.09	0.51±0.03	0.37±0.02	0.40

注: BCR-1 和 MAG-1 为标准质控样品。

Note: BCR-1 and MAG-1 are standard samples.

2 结果分析

2.1 黄土高原土壤中稀土元素含量

从表 2 看出,黄土中稀土元素平均含量顺序为 Ce> La> Nd> Sm> Yb> Eu> Tb> Lu,符合偶数元素丰度大于任一相邻奇数元素的奥多-哈金斯法则,且随原子序数增大元素丰度依次下降,即轻稀土平均含量大于重稀土含量。另外,黄土高原土壤中 8 个稀土元素含量和黄土母质相应元素平均含量无显著差异,其主要原因是由于悠久的耕作历史及耕作习惯,大量的以黄土为主体的土粪施加在表层,形成了覆盖在原土壤剖面之上的覆盖层,并在耕作中成为现代的表层(熟化层)和母质层元素十分接近。另外,黄土高原尘暴和风沙不断有“新黄土”沉降在土壤表面,这种现代黄土沉积过程和表层的成壤过程共存,在一定程度上也减缓了表层土壤矿物的风化速率。在黄土高原广为分布的黄绵土,因系在黄土母质上形成初育土,其发育过程与黄土母质密切相关,表层土壤元素含量与黄土母值的接近就不难理解了。加之黄土高原多处于干旱-半干旱的弱碱性环境地区,REE 以溶解态迁移的能力有限,故其化学风化较弱,土壤发生层间也未发生明显的粘粒移动,从而表层土壤在总体上较明显地保留了黄土母质的某些地球化学特征^[4]。

表 2 黄土高原土壤稀土元素平均含量

Table 2 The average content of REE in soil of loess plateau

(mg/kg)

元素 element	样品数 number of sample	黄土高原土壤 soil of loess plateau			样品数 number of sample	全国土壤 soil in the whole country			在黄土母质 中的平均 含量 average content in soil of loess plateau
		平均值 average result	标准差 normal bias	变异系数 variable parameter		平均值 average result	标准差 normal bias	变异系数 variable parameter	
La	104	34.8	5.7	16.4	863	39.7	14.4	36.3	34.3
Ce	104	63.9	9.0	14.1	863	68.9	23.5	34.1	63.8
Nd	104	31.0	6.0	19.4	863	26.0	8.0	30.8	31.0
Sm	104	5.55	0.89	16.0	863	5.22	1.76	33.7	5.56
Eu	104	1.16	0.14	12.1	863	1.03	0.33	32.0	1.14
Tb	104	0.89	0.20	22.5	863	0.63	0.26	41.3	0.88
Yb	104	2.8	0.4	14.3	863	2.4	0.8	33.3	2.7
Lu	104	0.42	0.06	14.3	863	0.36	0.11	30.6	0.42

从变异系数看, 黄土高原土壤除 Nd、Tb 外均为 15% 左右, 小于全国土壤(30% ~ 40%), 表现黄土高原的同源性及质地均匀特征。另外, 黄土高原稀土元素的变异系数并不相同, 这种差异除与生物气候环境和人类活动的综合影响、各个成土因素作用强度的差异、不同类型土壤间存在元素的迁移、积聚和分布等土壤地球化学分异有关外, 还与地域因素有关。

黄土高原土壤稀土元素平均含量除 La、Ce 略低, Nb、Tb 略高于全国土壤平均值外, 大多接近全国土壤平均含量, 差异不明显。这是由于黄土来源于较大地域范围内多种岩石风化物, 并在沉积搬运-沉积过程中使其母质成分在自然营力作用下经过了高度的均匀混合, 形成了黄土元素丰度和地壳平均丰度相近的地球化学特性。

2.2 黄土高原主要土类稀土元素含量的分异规律

尽管黄土高原土壤稀土元素含量与母质相似, 但由于地域环境的影响, 在不同类型土壤间 REE 的平均含量仍存在较明显的分异现象(见表 3)。

表 3 黄土高原主要土类 REE 平均含量

Table 3 REE average content of main soil categories in loess plateau

(mg/kg)

元素 element	灰褐土 Huibe		娄土 Lou soil		黑垆土 Heihu		黄绵土 Huangmian		灰钙土 Huigai	
	平均值 average result	标准差 normal bias								
La	47.4	15.7	39.2	5.0	33.9	3.9	31.7	3.6	34.3	4.7
Ce	64.8	1.5	72.9	4.2	63.5	9.9	63.1	8.1	65.6	14.2
Nd	37.0	7.0	38.0	5.0	29.0	5.0	30.0	6.0	31.0	5.0
Sm	6.65	1.27	6.82	0.93	5.42	0.80	5.29	0.72	5.42	0.77
Eu	1.22	0.02	1.27	0.05	1.14	0.13	1.10	0.12	1.08	0.17
Tb	1.01	0.02	1.27	0.05	1.14	0.13	1.10	0.12	1.08	0.17
Yb	2.9	0.3	2.9	1.1	2.7	1.2	2.7	1.1	2.6	1.3
Lu	0.47	0.10	0.48	0.03	0.42	0.04	0.40	0.05	0.39	0.06

由表 3 可以看出: 按照 REE 含量平均值在各个土类间的高低顺序, 黄土高原不同土类土壤 REE 含量主要表现为以下两种分异模式: (1) 元素 Eu、Yb、Lu 的含量呈灰褐土、娄土 > 黑垆土、黄绵土 > 灰钙土的分异规律; (2) 元素 La、Ce、Nd、Sm、Tb 基本上表现为灰褐土、娄土 > 灰钙土 > 黑垆土, 黄绵土的分异模式。由于娄土、黑垆土(及黄绵土)、灰钙土等主要土类在黄土高原上由南向北、由东南向西北的规律分布, 上述土类间的分异特征对黄土高原土壤稀土元素含量的地域分异有着深刻的影响。

2.3 黄土高原土壤中稀土元素含量的地域分布规律

利用微机对所研究的每一 REE 含量逐一进行趋势面分析, 并根据分析结果绘出每一元素在黄土高原土壤中含量的趋势面等值线图。对土壤稀土元素趋势面等值线图中每个元素含量等值线的分布进行仔细分析后, 发现几乎所有的稀土元素含量分异趋势都具有明显的相似性。图 1 以元素 La 为例绘出黄土高原土壤中含量的趋势面等值线。

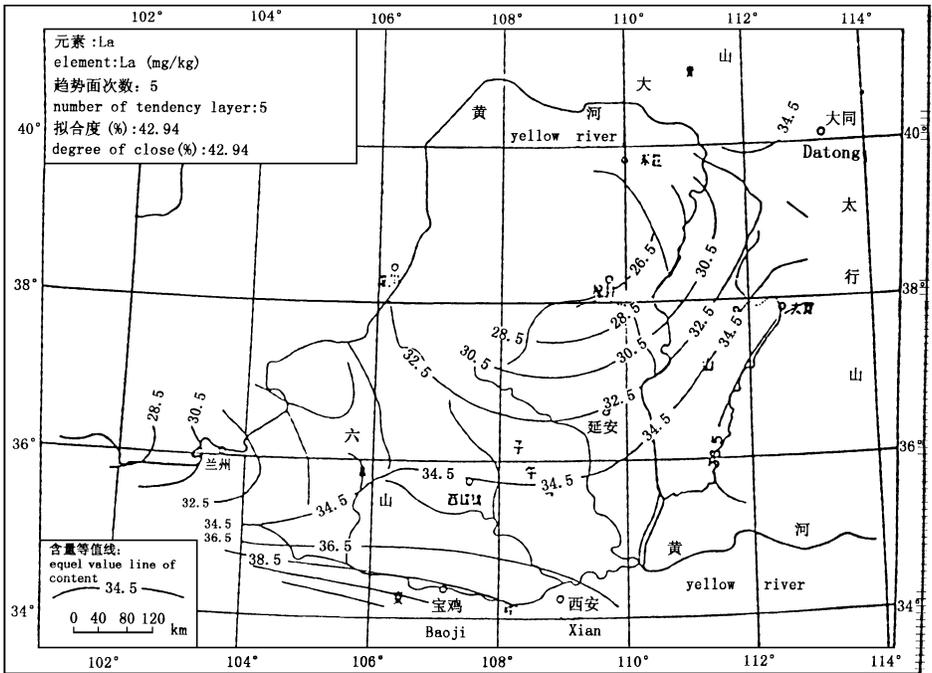


图 1 黄土高原元素 La 含量的趋势面等值线图

Fig. 1 La content tendency equal value figure in loess plateau

由图 1 可以看出, 稀土元素在黄土高原土壤中的含量分异总趋势具有在六盘山以东由北向南、由东北向西南, 而在六盘山以西地区则呈由西北向东南含量逐步升高的相似趋势。

通过对该组元素趋势面图的逐一比较, 每个元素的等值线分布图不尽相同, 尚存在一定的差异。这种稀土元素的趋势分析残差(趋势分析拟合值和实测值间的差异)较大的点位发生在山地林区附近, 说明因局部生物气候环境的突变土壤元素的含量可形成相对于黄土高原土壤稀土元素含量分异总趋势的偏离。需要说明的是: 这种差异仅主要表现在元素含量等值线的梯度变化, 并不影响元素间分异总趋势的相似性。

3 结 论

通过以上分析, 我们初步得到以下结论:

1. 黄土高原土壤中稀土元素含量以 $Ce > La > Nd > Sm > Yb > Eu > Tb > Eu$ 顺序排列, 且黄土中稀土元素平均含量与全国土壤平均含量无明显差异。
2. 黄土高原主要土类在黄土区的规律性分布, 较大程度的影响了黄土高原土壤中稀土元素含量的分布。
3. 从稀土元素在黄土高原不同地区的分布来看, 以六盘山为界, 在六盘山以东由南向北、由西南向东北, 六盘山以西由东南向西北随土壤中稀土元素含量的下降, 似乎该区域作物对外来农用稀土元素的施用有较好的效果, 在黄土高原这种碱性土壤、氧化环境的条件下, 土壤中的稀土元素不利于作物吸收利用, 相反这可能更有利于农用稀土的使用。从区域分布看, 这种效果由南向北更加明显, 有待于开展进一步的试验研究加以证实。

参考文献:

- [1] Tian Junliang, et al. INAA determination of major and trace element in loess, paleosol and precipitation layers in a pleistocene loess section, China J Radioanal Nucl Chem 1987;110(1), 261~ 262
- [2] Gladney E S. 1982 Compilation of elemental concentration in eleven United States geological survey rock standards in geostandard Newsletter; Vol. II April 1983
- [3] 中国环境监测总站主编. 中国土壤元素环境背景值. 北京: 中国环境科学出版社, 1990;
- [4] 田均良, 彭祥林, 等. 黄土高原土壤地球化学. 北京: 科学出版社. 1994, 74~ 75

STUDY ON REE CONTENTS IN SOIL OF LOESS PLATEAU AND THEIR DISTRIBUTING CHARACTERISTIC BY INAA METHOD

JU Tong jun TIAN Jun-liang LIU Pin-ling LI Ya-qi ZHANG Mei-hua

(Institute of Soil and Water Conservation, Chinese Academy of Sciences and Ministry of Water Resources, Yangling Shanxi prov, 712100)

ABSTRACT: The Instrument Neutron Activity Analysis(INAA) is used to determine the contents of 8 rare earth element(REE), La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb and Lu, in 104 soil samples which are major soil types of Loess Plateau including Huihe soil, Lou soil, Heilu soil, Huangmian soil and Huigai soil, ect. Changes of REE in major soil types of Loess Plateau and distributing principles are analyzed and the basic theory for application of REE in agriculture and an effective way for raising efficiency of REE used in Loess Plateau are provided.

Key words: INAA; rare earth element content; regional distribution; plateau