

污灌区农田表层土壤稀土元素分布特征

张庆辉¹, 同丽嘎¹, 程莉¹, 朱晋¹, 王骞²

(1.包头师范学院 资源与环境学院, 内蒙古 包头 014030;2.包头师范学院 化学学院, 内蒙古 包头 014030)

摘要: 为研究包头市南郊污灌区农田表层土壤稀土元素分布特征, 对农田土壤按照“梅花形”取样, 测定农田土壤稀土元素含量, 系统分析土壤稀土元素总量和分馏特征。污灌区农田轻稀土元素总量 189.48 mg/kg 是河套地区轻稀土背景值总量的 1.40 倍、重稀土元素总量的 12.36 倍, $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 为 11.16~14.47, 平均比值为 12.36。分馏比值 $(\text{La}/\text{Yb})_N > (\text{La}/\text{Sm})_N > (\text{Gd}/\text{Yb})_N$, δCe 的平均值为 1.02, $0.89 < \delta\text{Ce} < 1.24$, 局部地方有显著正异常; δEu 的平均值为 $0.69 < 0.95$, 为负异常。研究区土壤中稀土元素含量遵循奥多~哈金斯法则, 轻、重稀土分馏非常明显, 轻稀土元素相对重稀土元素富集度很高, Eu 元素相对亏损, Ce 元素在局部地方有明显正异常。表现为非常明显的轻稀土富集型。轻稀土元素高度富集预示着外源轻稀土元素对污灌区农田土壤生态环境具有重大影响。

关键词: 稀土元素; 分布; 表层土壤; 农田; 污灌区

中图分类号: X833 文献标志码: A 文章编号: 1000-2286(2012)03-0614-05

Characteristics of REE Distribution in the Surface Soil of the Farmland in Wastewater Irrigation Area

ZHANG Qing-hui¹, TONG Li-ga¹, CHENG Li¹, ZHU Jin¹, WANG Qian²

(1. College of Resources and Environmental Science, Baotou Teachers College, Baotou, Inner Mongolia 014030, China; 2. College of Chemistry, Baotou Teachers College, Baotou, Inner Mongolia 014030, China)

Abstract: A study was conducted on characteristics of the distribution of the rare earth elements (REE) in the surface soil of the farmland in wastewater irrigation area of Baotou Southern suburbs (SFWA). Samples were collected by using quincunx to determine the content of REE in the SFWA. The characteristics of the total quantity and fractionation were analyzed systematically. The results indicated that the mean content of light rare earth elements (LREE) in SFWA was 189.48 mg/kg, it was 1.40 times that of background total value in He Tao. The average total content of LREE was 12.36 times that of heavy rare earth elements (HREE). The value of $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ was 11.16-14.47 with an average ratio of 12.36, $(\text{La}/\text{Yb})_N > (\text{La}/\text{Sm})_N > (\text{Gd}/\text{Yb})_N$, the average value of δCe was 1.02 and $0.89 < \delta\text{Ce} < 1.24$, the δEu value was 0.69 and lower than 0.95. The content of REE followed the Oddo-Harkin rule strictly. LREE and HREE separated obviously, showing that LREE was highly enriched. Eu showed negative anomaly and Ce showed significant positive abnormal in some places. This showed very significant LREE enrichment type, which indicates that External Rare-Earth has a significant impact on the ecological environment in the SFWA.

Key words: REE; distribution; surface soil; farmland; wastewater irrigation area.

包头市工业污水中外源稀土对生态环境影响的研究大多数集中在对黄河水体及其沉积物^[1,2]或包钢尾矿坝附近地域^[3,4]等方面, 已经呈现出面源污染的趋势。面源污染在我国相当长的时期内将成为制约农业可持续发展的重要因素^[5], 因为工业活动对农田土壤的污染将直接导致农田土壤质量的下降^[6]。虽然最近徐清等^[7]证实包头市郊区农业区表层土壤中稀土元素 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd 也呈现局

收稿日期: 2011-10-30 修回日期: 2012-02-23

基金项目: 内蒙古自治区高等学校科学研究项目 (NJ09142) 和包头市科技发展项目 (2011S2009-4-3-6)

作者简介: 张庆辉(1961—), 男, 教授, 主要从事自然资源开发与环境影响评价研究, E-mail: zqh200549@126.com。

部富集,工业区附近已达到中度-重度污染水平,但目前对包头郊区农业污灌区稀土元素分布特征还没有更加详细地研究。因此,本项目组以包头市郊区麻池乡城梁村连续多年的污水灌溉区农田土壤为研究对象,对土壤样品重点检测镧系元素系列中除钷以外的14个稀土元素,并分析污灌区农田表层土壤稀土元素的分布和富集特征,以期为污灌区土壤环境质量评价^[8]、土壤污染修复、农业发展规划与持续开发利用^[9]、保持生态平衡等提供科学依据。

1 研究区概况

包头市(40°14'56"~42°43'49"N,109°15'12"~111°26'25"E)属于半干旱中温带大陆性季风气候,年平均气温6.7℃,极端最高气温38.4℃、最低-31.4℃,≥10℃有效积温为2019.8℃,年降水量240~400mm,一般正常降水量为308.9mm。年蒸发量2100~2700mm,一般正常蒸发量3221.1mm,全年无霜期125~130d。春季风速最大,常年盛行风向为西北风。包头市是以冶金、稀土、机械工业为主的综合性工业城市,研究取样区位于包头市南郊四道沙河流域污灌区。污灌区土质(成土母岩是包头大桦背花岗岩体及大青山片麻岩,山前深大断裂为钾化带,片麻岩区石英钾长石脉较发育)多为砂壤土和砂土,渗透力强,地下水易受污染。表层土(0~25cm)pH值为7.02^[10]。研究区内种植农作物的灌溉用水以污水渠污水为主。研究区内种植的粮食类作物主要有玉米、小麦等。

2 样品采集及研究方法

2.1 样品的采集

污灌区采样工作于2009年9月~2011年6月进行;室内样品加工、化验分析工作于2009年11月~2011年8月进行。重点取样研究区位于包头市南郊四道沙河流域污灌区(图1)。

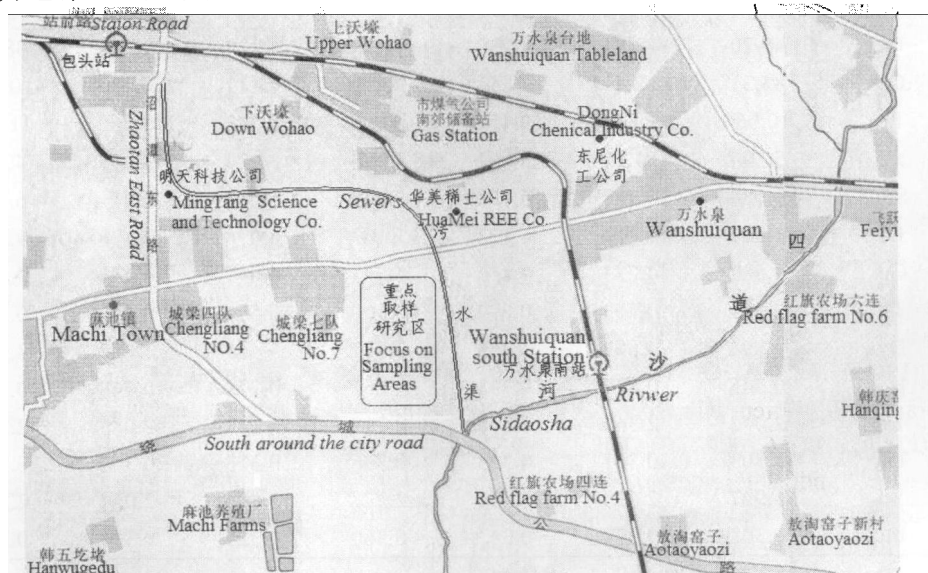


图1 重点取样研究区位置

Fig.1 Sampling district location

在四道沙河流域选定有代表性的污灌区农田中采用“梅花形”取样^[11],取样范围如图1所示。采样密度为每2000m²内采集10个土壤样品,表土采样深度为0~20cm,由10个点的小样均匀混合、按四分法缩分组合为1个土壤大样,共采集土壤样品8个组合样。样品带回实验室自然阴干,用100目尼龙筛截取符合化验要求的土壤样品,用于分析测定土壤稀土元素含量。

2.2 分析方法

对稀土元素分析采用等离子质谱法,在中国科学院广州地球化学研究所Perkin-Elmer Elan 6000型等离子质谱仪(ICP-MS)上完成,分析的全过程均进行了系统的质量保证,分析精度达到要求。

2.3 分析指标

运用相关参数对土壤、水系沉积物样品的REE特征进行分析时,常用稀土元素地球化学指标^[12]包括:ELREE/SHREE比值、(La/Yb)_N比值、(La/Sm)_N比值、(Gd/Yb)_N比值、δCe值、δEu值等地球化学

指标。

$$\Sigma LREE/\Sigma HREE = \Sigma(La+Ce+Pr+Nd+Sm+Eu)/\Sigma(Gd+Tb+Dy+Ho+Er+Tm+Yb+Lu) \quad (1)$$

(1)式中： $\Sigma LREE$ 表示轻稀土元素总量， $\Sigma HREE$ 表示重稀土元素总量。 $\Sigma LREE/\Sigma HREE$ 用来反映轻重稀土元素之间的分馏程度，当比值 >1 时，轻稀土元素富集；当比值 <1 时，重稀土元素富集。

$$(La/Yb)_N = (La_s/La_c)/(Yb_s/Yb_c) \quad (2)$$

(2)式中：小标s为样品，小标c为球粒陨石。 $(La/Yb)_N$ 是稀土元素球粒陨石标准化图解中分布曲线的斜率，通常用来反映曲线的倾斜程度。当 $(La/Yb)_N > 1$ 时，曲线为右倾斜，轻稀土元素富集； $(La/Yb)_N < 1$ 时，曲线左倾斜，重稀土元素富集。

$(La/Sm)_N$ 比值：反映轻稀土之间的分馏程度，该值越大，轻稀土越富集。

$(Gd/Yb)_N$ 比值：反映重稀土之间的分馏程度，该值越小，重稀土越富集。

$$\delta Ce = Ce_N/(La_N Pr_N)^{1/2}; \delta Eu = Eu_N/(Sm_N Gd_N)^{1/2} \quad (3)$$

(3)式中， Ce_N 、 La_N 、 Pr_N 、 Eu_N 、 Sm_N 、 Gd_N 为标准化值。 δCe 值表示Ce异常的程度， $\delta Ce > 1.05$ 为正异常， $\delta Ce < 0.95$ 为负异常； δEu 的异常条件与 δCe 相同。

对稀土元素化验成果等数据使用Eexcel软件进行整理。

3 结果分析

对污灌区农田表层土壤中所采取的8个土壤样品化验分析稀土元素的含量，详细的化验成果如表1。

表1 研究区农田土壤样品稀土元素含量

Tab.1 REE contents of farmland Surface soil samples in the study area

原子序数 Atomic number	元素名称 Element names	样号 Sample No.								mg/kg
		1	2	3	4	5	6	7	8	
57	La	45.20	42.94	41.39	42.99	45.28	38.20	48.50	55.03	
58	Ce	83.31	82.49	79.56	90.99	73.17	77.89	108.60	132.60	
59	Pr	10.060	9.588	9.452	10.09	8.732	8.965	11.480	12.020	
60	Nd	36.94	34.83	34.51	36.96	31.23	32.49	40.99	42.93	
62	Sm	6.084	5.718	5.786	5.875	5.000	5.411	6.274	6.696	
63	Eu	1.327	1.212	1.112	1.183	1.096	1.178	1.207	1.249	
64	Gd	4.862	4.777	4.856	4.863	4.049	4.411	4.979	5.428	
65	Tb	0.681	0.703	0.699	0.700	0.591	0.643	0.685	0.760	
66	Dy	3.794	4.001	3.965	3.932	3.465	3.650	3.923	4.371	
67	Ho	0.745	0.827	0.793	0.801	0.728	0.748	0.785	0.906	
68	Er	2.042	2.366	2.218	2.218	2.039	2.085	2.245	2.540	
69	Tm	0.303	0.361	0.323	0.336	0.313	0.307	0.336	0.382	
70	Yb	1.997	2.438	2.156	2.277	2.094	2.044	2.234	2.525	
71	Lu	0.308	0.372	0.343	0.360	0.325	0.324	0.351	0.403	

根据表1作图1，图1中图例所示的1~8分别表示样品1~8（即表1中的样品号）各个样品中14个稀土元素含量变化曲线，横坐标为14个稀土元素的名称（与表1第2列一一对应）。

从图1明显看出，研究区土壤中稀土元素含量遵循奥多~哈金斯法则，即从原子充数57号元素La一直到71号元素Lu，各稀土元素含量表现出偶数元素高于相邻奇数元素含量，并呈折线式逐渐降低的趋势。

根据表1，再将土壤稀土元素含量通过球粒陨石标准化^[13]，对常用稀土元素地球化学指标的各个参数计算结果如表2。并以标准化数据的对数为纵坐标制作污灌区农田表层土壤样品稀土元素球粒陨石标准化分布模式（曲线）图，如图2。

根据表1和表2知，在研究区所取的8个土壤样品中，稀土元素含量的总量为187.11~279.84 mg/kg，总量平均值为213.11 mg/kg；每个土壤样品轻稀土元素含量的总量为164.13~250.53 mg/kg，总量平均值为189.48 mg/kg，轻稀土元素平均含量大小依次为Ce（91.08），La（44.94），Nd（36.36），Pr（10.05）>Sm（5.86），Eu（1.20）；每个土壤样品重稀土元素含量的总量为13.60~17.32mg/kg，总量平均值为

15.26 mg/kg; 轻稀土总量平均值是重稀土总量平均值的12.36倍, 表现为非常明显的轻稀土富集型; 污灌区农田轻稀土总量189.48 mg/kg是河套地区土壤稀土背景值总量135.53 mg/kg的1.40倍^[7]。

表2 农田表层土壤稀土元素主要参数

Tab.2 Main parameters of rare earth elements in surface soil of farmland

样号 Sample No.	1	2	3	4	5	6	7	8	最小值 Minimum	最大值 Maximum	平均值 Average value
ΣREE	201.65	198.62	194.16	211.56	187.11	188.35	243.59	279.84	187.11	279.84	213.11
ΣLREE	182.92	176.78	171.81	188.09	164.51	164.13	217.05	250.53	164.13	250.53	189.48
ΣHREE	14.73	15.85	15.35	15.49	13.60	14.21	15.54	17.32	13.60	17.32	15.26
ΣL/ΣH	12.42	11.16	11.19	12.15	12.09	11.55	13.97	14.47	11.16	14.47	12.36
(La/Yb) _N	15.26	11.87	12.94	12.73	14.58	12.6	14.64	14.69	11.87	15.26	13.66
(La/Sm) _N	4.67	4.72	4.50	4.60	5.70	4.44	4.86	5.17	4.44	5.70	4.83
(Gd/Yb) _N	1.96	1.58	1.82	1.72	1.56	1.74	1.80	1.73	1.56	1.96	1.74
δCe	0.94	0.98	0.97	1.06	0.89	1.01	1.11	1.24	0.89	1.24	1.02
δEu	0.75	0.71	0.64	0.68	0.74	0.74	0.66	0.63	0.63	0.75	0.69

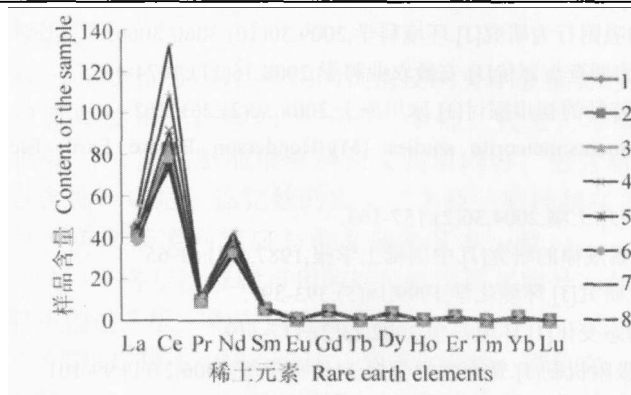


图1 土壤样品稀土元素含量变化曲线
Fig.1 Curve of REE content in soil samples

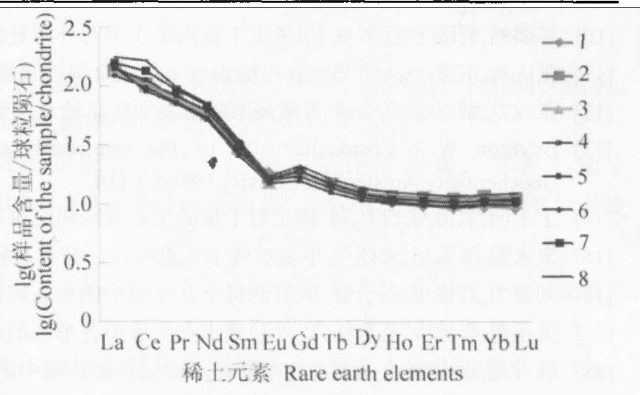


图2 表层土壤稀土元素球粒陨石标准化分布模式
Fig.2 Chondrite-normalized REE distribution patterns in surface soil

由表2知, 研究区污灌区农田土壤稀土元素参数(La/Yb)_N的比值范围为11.87~15.26, 平均值为13.66>1, 从图2明显看出, 稀土元素球粒陨石标准化分布模式曲线为右倾斜, 表明轻稀土元素高度富集, 轻稀土与重稀土的分异很明显; (La/Sm)_N的比值范围为4.44~5.70, 平均值为4.83>1, 表明轻稀土元素内部各元素分异很明显, 其富集程度以Ce最高。(Gd/Yb)_N的比值范围为1.56~1.96, 平均值为1.74, 反应了重稀土元素内部各元素分异不明显。再从图2可看出, 整个稀土元素体系的分布曲线向右倾斜, 轻稀土元素的曲线倾斜度大, 重稀土元素曲线的倾斜度小; (Gd/Yb)_N的比值范围为1.56~1.96, 平均值为1.74, 反应了重稀土元素富集度很低。δCe的比值范围为0.89~1.24, 平均值为1.02, 说明Ce元素在局部地方有显著异常; δEu的比值范围为0.63~0.75, 平均值为0.69, 均显著<0.95, 为负异常, 反应了Eu元素的微弱亏损。所以, 本研究区的轻稀土元素相对重稀土元素富集度很高, Eu元素相对亏损, Ce元素在局部地方有显著异常。

通过上述详细分析可见, 研究区土壤样品中轻稀土元素含量高度异常, 表现为轻稀土元素的高度富集, 预示着包头市稀土工业污水对污灌区农田土壤中外源轻稀土元素具有重大的潜在生态风险。有关污灌区农田土壤中外源稀土元素被农田中种植的农作物吸收^[14,15]情况, 外源稀土元素在扩散迁移富集过程^[16-18]中对地表水(包括污灌区内城市湿地)、黄河和地下水的影响^[19], 还有待于进一步进行更加详细的专题性研究。

4 结论

污灌区农田土壤轻稀土总量是河套地区土壤稀土背景值的1.40倍。轻稀土元素总量是重稀土元素总量的12.36倍, 每个土壤样品中轻稀土元素含量总量平均值与重稀土元素含量总量的比值为11.16~14.47, 平均比值为12.36。Ce元素在局部地方有显著异常, Eu元素相对亏损。研究区土壤中稀土元素含

量遵循奥多~哈金斯法则,轻稀土元素相对重稀土元素富集度很高,表现为非常明显的轻稀土富集型。研究区轻稀土元素高度富集,预示着外源轻稀土元素对包头市污灌区农田土壤生态环境具有重大影响,应该引起重视。

参考文献:

- [1] 何江,米娜,匡运臣,等.黄河沉积物对稀土元素的吸附特性研究[J].环境科学学报,2004,24(4):607-612.
- [2] 何江,米娜,匡运臣,等.黄河包头段水环境中稀土元素的形态及分布特征[J].环境科学,2004,25(2):61-66.
- [3] 李金霞,王继仁,程莉.稀土尾矿坝毗邻区大型土壤动物与土壤因子关系研究[J].干旱区资源与环境,2010,24(10):171-177.
- [4] LI Jinxia,HONG Mei,YIN Xiuqin,et al.Effects of the accumulation of the rare earth elements on soil macrofauna community[J].Journal of the Rare Earths,28(2010)6:957-963.
- [5] 黄红兰,曾斌,王胜,等.赣州市农业面源污染的区域空间分异性研究[J].江西农业大学学报,2010,32(4):835-841.
- [6] 王振平,余辉,汪怀建,等.大港河小流域土地利用方式对土壤肥力影响的研究[J].江西农业大学学报,2011,33(5):1017-1022.
- [7] 徐清,刘晓端,汤奇峰,等.包头市表层土壤多元素分布特征及土壤污染现状分析[J].干旱区地理,2011,34(1):91-99.
- [8] 张杰,赵小敏,郭大千,等.基于生态足迹法的吉安市生态承载力研究[J].江西农业大学学报,2010,32(4):829-834.
- [9] 揣小伟,黄贤金,王倩倩.基于循环经济的区域土地可持续利用评价研究[J].江西农业大学学报,2009,31(1):166-172.
- [10] 郭鹏然,贾晓宇,段太成,等.稀土工业污染土壤对外源钐的吸附行为研究[J].环境科学,2009,30(10):3060-3066.
- [11] 张庆辉,王贵.包头市郊区农用地表层土壤重金属锌含量的调查与评价[J].安徽农业科学,2008,36(11):4674-4675.
- [12] 张成龙,邬光剑,高少鹏.青藏高原砂质表土样品稀土元素特征的初步探讨[J].冰川冻土,2008,30(2):261-262.
- [13] Boynton W V.Cosmochemistry of the rare earth elements:meteorite studies [M]//Henderson P.Rare Earth Element Geochemistry.Amsterdam:Elsevier,1984:63-114.
- [14] 丁士明,梁涛,张自立,等.稀土对土壤的生态效应研究进展[J].土壤,2004,36(2):157-163.
- [15] 朱永懿,陈景信,宋桂兰.小麦对稀土元素吸收、分布及积累规律的研究[J].中国稀土学报,1987,5(2):61-65.
- [16] 刘亚力,刘俊华,王子健,等.外源稀土在土壤中的形态转化研究[J].环境化学,1999,18(5):393-397.
- [17] 黄圣彪,李德成,王东红,等.外源稀土在土壤中各形态的动态变化[J].环境科学,2002,23(2):117-119.
- [18] 耿安朝,章申.稀土元素与腐殖酸在水合氧化铁体系中的吸附机制[J].暨南大学学报:自然科学版,2006,27(1):99-101.
- [19] Mélanie Davranche,Malgorzata Grybos,Gérard Gruau,et al.Rare earth element patterns:A tool for identifying trace metal sources during wetland soil reduction[J].Chemical Geology,284(2011)127-137.

(上接第 602 页)

- [3] 周善,赵立文,雒丽娜.GC-MS-MS 测定蔬菜中八种有机磷农药[J].环境化学,2006,25(6):683-687.
- [4] 魏立青,郭杰,蒋华宇,等.自动故乡微萃取 (SPME) GC-MS、GC-MS-MS 法检测环境水中有机磷杀虫剂的研究[J].分析测试学报,2004,23(S1):226-230.
- [5] Leonards P E G, Brinkman U A T, Cofino W P.The use of gas chromatography with ion-trap MS/MS detection for the determination of planar PCBs in biota and sediment[J].Chemosphere,1996,32(12):2381-2387.
- [6] 张景明,胡冠九,周春宏,等.多氯联苯的气相色谱/质谱/质谱 (GC/MS/MS) 法测定[J].中国环境监测,2003,19(3):5-8.
- [7] Mosi A A, Reier K J, Eigendorf G K.Analysis of polyaromatic quinones in a complex environmental matrix using gas chromatography ion trap tandem mass spectrometry[J].Talanta,1997,44(6):985-1001.
- [8] Temes T A, Aandersen H, Gilberg G D.Determination of estrogens in sludge and sediments by liquid extraction and GC/MS/MS[J].Anal Chem,2002,74(14):3498-3504.
- [9] 王宇晓,许书学.新型减肥药利莫那班的离子阱质谱和电子轰击质谱研究[J].分析测试学报,2007,26(S1):50-52.
- [10] 朱天强,杨华,王冰,等.氯代血红素的多极质谱研究 (MS1~MS7) [J].分析测试学报,2004,23(5):78-81.
- [11] 沈敏,沈保华,向平.GC/MS/MS 法在头发中毒品及其代谢物的筛选分析中的应用[J].质谱学报,2002,23(1):11-16.
- [12] 袁菊红,胡锦好,夏冰.石蒜属不同种间生物碱含量差异性研究[J].江西农业大学学报,2010,32(3):560-565.
- [13] 陈志慧,宋光泉,周家容.酸性染料比色法测定断肠草总生物碱的含量[J].江西农业大学学报,2006,28(3):440-443.
- [14] 周兵,刘国伟,闫小红,等.碎米莎草根总生物碱的化感活性及抑菌活性的研究[J].江西农业大学学报,2009,31(1):85-90.
- [15] 丁丽,盛良全,童红武,等.溶剂萃取-毛细管气相色谱法测定烟草中主要生物碱[J].分析化学,2004,32(9):1161-1164.