



监测分析

土壤中稀土元素的含量和分布*

王玉琦 孙景信

(中国科学院 高能物理研究所)

摘要 利用仪器中子活化分析方法(INAA)对我国一些典型地区的364个表层土壤样品中La、Ce、Nd、Sm、Eu、Tb、Yb和Lu等八个稀土元素进行了测定。文中报告了各地区及所研究的全部土壤中稀土元素的平均含量和分布特征。

关键词 稀土元素;土壤;中子活化分析

在生态环境体系中,土壤是大气、水体、土壤、岩石和生物等诸环境要素中最重要的因素。它不仅为生物和人体提供必需和营养元素,同时也是各种环境有害元素的进入、迁移和积累的重要场所。了解和掌握土壤中各种元素的自然含量水平及其分布特征,对环境科学、地球化学等研究均具有重要意义^[1,2]。随着我国农用稀土微肥的大面积推广和施用,土壤中稀土元素的含量和分布研究,对科学地选择和施肥也有重要参考价值^[3]。

近十年来,本实验室用中子活化分析方法(INAA)先后对我国广州和海南岛、湖南省湘江谷地、东北松辽平原地区、天津地区、新疆北部(北疆)地区和珠穆朗玛峰地区等典型地区土壤中稀土元素含量进行了测定;并初步探讨了在不同地区、不同土壤类型及不同母质的土壤中稀土元素的分布特征。

一、实验方法

1. 土壤样品的来源和制备

土壤样品严格按土壤的自然发生层次采集,并且尽可能远离已知的污染源。采自广州和海南岛(18个样品)、湘江谷地(96个样品)、松辽平原(96个样品)、天津地区(36个样品)、北疆(104个样品)及珠峰地区(14个

样品)等地共364个土壤样品。

采集后的土壤样品,经过风干、粉碎、研磨、过筛(-100目)和均匀化等制备过程,然后保存在硅胶干燥器中。

2. 稀土元素测定方法

土壤中稀土元素的测定采用仪器中子活化法^[4]。准确称取50—60mg已制备好的土壤样品,用纯净的铝箔包好,并与待测稀土元素标准一同送入中国原子能科学院或清华大学核能技术研究所的原子反应堆中照射,照射时间为10小时左右,中子通量为 $1-5 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$ 。照射后的样品和标准经过不同的冷却时间(5、10和30天)后,在相同的任何条件下,用高分辨率Ge(Li)探测器或高纯锗探测器测量 γ 射线。能谱分析和数据处理采用在线计算机的 γ 谱仪系统。

为检验方法的准确度及分析质量控制,在样品分析同时,测定了美国国家标准局(NBS)的标准参考物质SRM-1632a(煤粉)和SRM-1633a(煤飞灰)。结果表明,该方法对La、Ce、Nd、Sm、Eu、Tb、Yb和Lu等八个稀土元素测定的准确度和精密度均

* 参加本工作的还有屠树德、陈冰如、钱琴芳和张元纪等同志。土壤样品的采集和制备是与南京土壤所、沈阳林土所、新疆环保所、湖南省环保所、地理所等单位共同完成。

在 $\pm 10\%$ 以内^[4]。

二、结果与讨论

1. 土壤中稀土元素含量

表 1 给出了我国一些典型地区土壤(表 1 中 8 个稀土元素含量的平均值和范围值以及所研究的全部土壤样品(共计 364 个样品)的平均含量和范围值;同时列出了世界土壤中稀土元素含量^[11]。

在所研究的地区土壤中,大多数稀土元素含量的变化范围均在世界土壤含量范围内。全部土壤样品中稀土总量(177ppm)高于世界土壤;土壤中 Ce 的含量也高于世界土壤的平均值。说明我国土壤中 Ce 及其它稀土元素相对富集。

土壤中稀土元素含量的变化范围(变异系数)以新疆、天津地区为最小,一般小于 20%;其次是松辽平原,多在 30% 以下;而变化幅度最大的我国南方广东、湖南湘江谷地等地区,多在 60% 以上。

影响土壤中稀土元素含量的因素很多,

如成土母质、气候、地形、植被等各种成土因素,以及人类活动的影响等。但其中最重要的是成土母质和气候条件。我国南方土壤,成土母质来源复杂,稀土元素在土壤中的含量分布随母质母岩不同而不同;同时,该地区处于热带(海南岛)和亚热带温湿气候区,高温多雨,化学风化作用十分强烈,有利于矿物的风化和元素的迁移和累积。土壤中常量元素大量淋失,难移动微量元素相对富集。稀土元素由于其在电子构型和离子半径等方面的差异而造成其地球化学行为上的不同;轻稀土元素较重稀土难迁移,Ce 呈 Ce^{4+} ,易被风化壳上层粘土矿物等细颗粒物质吸附而相对富集。然而,新疆地区处于典型的大陆干旱气候区,降水量稀少,气温变化剧烈。虽有利于物理风化作用进行,但化学风化作用及生物作用相当微弱,土壤中微量元素不易迁移;以及该地区土壤的粗骨性特征,稀土元素含量低于其它地区,并接近世界土壤中总稀土的平均值。有关各地区土壤母质及其对稀土含量的影响详见文献[5—10]。

表 1 我国一些典型地区土壤中稀土元素丰度(ppm)

元素	广州、海南岛 n = 18	湘江谷地 n = 96	松辽平原 n = 96	天津地区 n = 36	北疆 n = 104	珠峰地区 n = 14	全部土壤 平均值 (364)	世界土壤 ^[11]
La	44.2* 8.67—132**	39.7 8.00—184	34.4 12.4—53.0	35.1 27.4—45.5	30.0 7.23—46.5	30.5 7.11—50.6	34.9 7.11—184	40 2—180
Ce	99.7 15.1—264	92.5 16.0—454	70.7 24.1—111	74.1 56.5—92.5	57.6 19.2—96.0	67.2 16.5—110	74.3 15.1—454	50 3—170
Nd	53.0 17.5—162	30.3 13.0—159	35.1 14.3—62.7	32.5 24.5—43.8	28.6 7.50—46.4	31.7 9.30—64.9	32.5 7.50—162	35 4—63
Sm	6.53 1.09—18.8	5.95 1.60—25.8	5.90 1.96—8.30	6.21 4.66—7.40	5.79 2.05—8.84	5.39 1.73—9.65	5.92 1.09—25.8	4.5 0.6—23
Eu	1.26 0.18—2.96	1.11 0.34—6.99	1.17 0.47—1.85	1.28 1.10—1.64	1.18 0.48—1.59	0.78 0.24—1.33	1.16 0.18—6.99	1 0.1—3.2
Tb	0.89 0.16—2.03	0.81 0.32—2.68	0.77 0.31—1.23	0.79 0.61—1.06	0.81 0.39—1.34	0.66 0.20—1.37	0.80 0.16—2.68	0.7 0.1—1.6
Yb	3.42 1.08—8.50	2.80 1.00—7.50	2.52 0.73—3.45	2.34 1.93—2.97	2.76 0.81—5.52	2.09 0.73—4.59	2.67 0.73—8.50	3.0 0.04—12
Lu	0.42 0.11—1.09	0.47 0.19—1.17	0.42 0.15—0.57	0.47 0.38—0.59	0.43 0.19—0.76	0.37 0.11—0.78	0.44 0.11—1.17	0.4 0.1—0.7
ΣREE^{***} 240		197	172	177	150	160	177	156

*—平均值; **—范围值; ***—14 个稀土元素含量总和, 其中未测定元素含量均由球粒陨石标准化后的相对丰度曲线内插所得。

2. 土壤中稀土元素的分布特征

为进行比较,将各地区土壤中的稀土元素含量用球粒陨石中稀土元素丰度^[12]及代表大陆地壳元素平均丰度的北美页岩中稀土元素含量^[13]归一化并作图,得到土壤中稀土元素的分布模式图(见图1和图2)。同时,根据球粒陨石归一化分布模式图曲线,计算了各地区土壤中的稀土总量、轻稀土(La—Eu)和重稀土(Gd—Lu)的含量、轻重稀土含量的比值以及Eu负异常等反映稀土元素分布特征的数据(见表2)。本方法未测定的稀土元素含量,为分布曲线所得的内插值。

从稀土元素分布模式图中可以看出,所有地区土壤中稀土元素分布模式基本相同,呈负斜率分布,轻稀土相对富集,并出现Eu的负异常;该分布与北美页岩相近,属沉积型土壤分布特征。各地区土壤中稀土元素分布的主要差异可以从表2给出的稀土元素特征数据看出,我国南方土壤,如广州和海南岛、湖南湘江谷地,轻稀土元素显著富集,轻重稀土比值($\Sigma L/\Sigma H$)分别为9.0和8.8,高于世界土壤(7.2)及其它地区。这与该地区土壤母质有关外,反映了该地区土壤具有较强的淋溶特点,有利于轻稀土元素富集;而北疆地区土壤,由于化学风化作用微弱及粗骨性特点,富含轻稀土元素的土壤微细部分(如粘土矿物等)被风迁移,轻稀土明显低于世界土

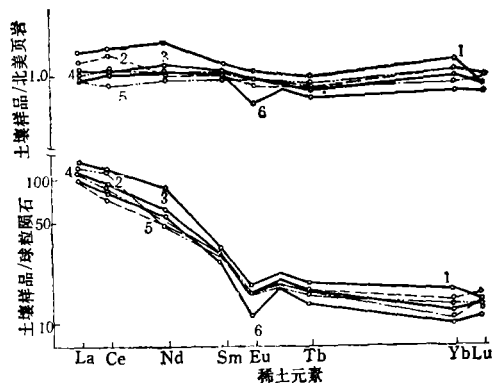


图1 我国典型地区土壤中稀土元素分布模式

1. 广州、海南岛 2. 湘江谷地 3. 松辽平原 4. 天津地区 5. 北疆 6. 珠峰地区

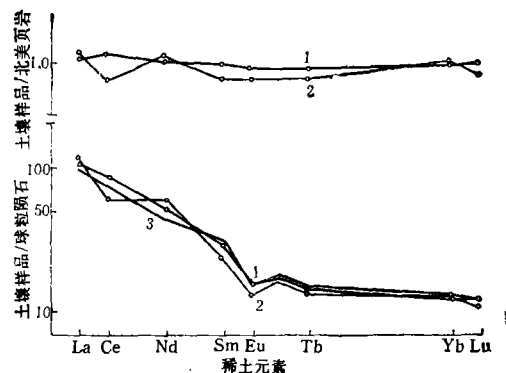


图2 我国土壤(364个样品)中稀土元素分布特征

1. 我国土壤(364个样品) 2. 世界土壤 3. 北美页岩

壤、北美页岩以及其它地区,轻重稀土元素比值最小,为6.5。

表2 我国一些地区土壤中稀土元素的特征数据(ppm)

	广州、海南岛	湘江谷地	松辽平原	天津地区	北疆	珠峰地区	全部土壤(364)	世界土壤
ΣREE	240	197	172	177	150	160	177	156
ΣLREE	216	177	153	157	130	143	157	137
ΣHREE	24	20	19	20	20	17	20	19
$\Sigma L/\Sigma H$	9.0	8.8	8.0	7.8	6.5	8.4	7.8	7.2
δEu	0.65	0.63	0.68	0.71	0.68	0.50	0.66	0.72

注: ΣREE 为 14 个稀土元素(除 Pm 外)的含量总和;

ΣLREE 为 6 个轻稀土元素(La—Eu)的含量总和;

ΣHREE 为 8 个重稀土元素(Gd—Lu)的含量总和;

$\Sigma L/\Sigma H$ 为轻稀土与重稀土元素含量的比值;

δEu 为 Eu 的异常值;

以上稀土元素除本工作实测值外,其它未测定元素的含量均由球粒陨石标准化后的相对丰度曲线估测获得。

图 2 给出了本工作所研究的 364 个我国土壤样品的稀土元素含量平均值,用球粒陨石及北美页岩中稀土元素丰度归一化后所得到的稀土分布模式图。从图中可以看出,我国土壤除轻稀土部分略微相对富集外,其稀土分布模式基本上与世界土壤和北美页岩相同。

三、结 论

1. 本工作所研究的我国一些典型地区土壤中稀土元素含量多在世界土壤含量范围之内;总稀土含量为 177ppm,略高于世界土壤(156ppm)。

2. 我国土壤(364 个样品)以及各地区土壤的稀土元素分布模式基本上与世界土壤和北美页岩相同;呈负斜率分布,轻稀土元素相对富集,并存在不同程度的 Eu 负异常。

3. 不同地区土壤中稀土元素含量的差异及轻稀土元素相对富集的程度,主要受成土母质的控制及气候等成土因素的影响。

参 考 文 献

- [1] Connor, J.J. and Shacklette, H. J., *Background Geochemistry of Some Rocks, Soils, Plants, and Vegetables in the Conterminous United States*, United States Government Printing Office, Washington, 1975.
- [2] 科学院土壤本底值协作组, 科学通报(英文版), 25(1-2), 75(1980).
- [3] 朱其清、刘铮, 环境地球化学与健康, 第 54 页, 地震出版社, 北京, 1987.
- [4] 孙景信等, 环境化学, 6, 38(1983).
- [5] 唐诵六等, 土壤学报, 17(4), 299(1980).
- [6] 王景华等, 地理学报, 37(4), 394(1982).
- [7] 杨国治等, 土壤学报, 21(2), 212(1984).
- [8] 王玉琦等, 地球化学, 4, 387(1985).
- [9] 王玉琦等, 地理科学, 7(4), 364(1987).
- [10] 王玉琦等, 环境科学学报, 8(2), 172(1988).
- [11] Bowen, H. J. M., *Environmental Chemistry of the Elements*, pp.60—61, Academic Press, 1979.
- [12] Haskin, L. A. et al., In: *Origin and Distribution of Elements* (Ed. L. H. Ahrens), p.889, Pergamon Press, 1968.
- [13] Gromet, L. P. et. al., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, 2469 (1984).

(收稿日期: 1990 年 10 月 13 日)

强中子发生器的电离辐射对周围环境的影响

杨 化 中

(兰州大学现代物理系)

摘要 监测了 ZF-300 型强中子发生器周围的天然辐射本底, 及它的电离辐射对周围环境的影响。评价了远离中子发生器的居民的安全问题。结果表明, 居住在 150m 以外的居民, 当强中子发生器运行在 $1 \times 10^{12} \text{n/s}$ 时, 由杂散中子引起的剂量小于 $2 \mu\text{rem/h}$, 基本上是安全的。

关键词 强中子发生器; 电离辐射; 环境影响。

监测和评价天然和人为放射性辐射对环境的影响是十分重要的。兰州大学 ZF-300 型中子发生器产额是我国目前最强的, 其值为 $3 \times 10^{12} \text{n/s}$ 。它由 $T(d, n)^4\text{He}$ 反应产生中子, 中子与周围物质相互作用又产生 γ 射线, X 射线, 次级中子及各种带电粒子。所建发生器大厅有 2m 厚的水泥墙, 水泥浇筑的

屋顶厚为 1.2m, 作为中子源的屏蔽体。当发生器运行时, 中子和 γ 射线会泄漏出来, 其中最主要的是中子。这些泄漏中子经空气散射, 可传输到远离发生器的地方, 周围环境受到杂散中子的影响, 使原来的天然辐射本底增加。为了评价这台发生器的电离辐射对周围环境的具体影响, 需要建立可靠的环境监

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

Environ. Sci., 12(5), 1991, pp. 42—46

An experimental study on the production of activated carbon from straw pulp and paper black liquor by acid hydrolysis carbonization and $ZnCl_2$ activation was carried out. Results show that about twenty grams of activated carbon can be obtained from a litre of 7-8 Be straw pulp and paper black liquor. The iodine number and methylene blue of the activated carbon thus produced are higher than 1000 mg/g and 180 ml/g, respectively. The main quality indices of the product are better than those of LY216-79 produced in China and JIS 1426 Grade 1 produced in Japan. After removal of the activated carbon, the CODer in the liquor reduced by 72%, and the colority reduced by 93%. The residual liquor can be used for preparing Na_2SO_4 and furfural.

Key Words: activated carbon, straw pulp and paper black liquor.

Study of Anaerobic Rotating Biological Contactor in the Treatment of Organic Wastewater of High Concentration. Huang Changdun (Beijing Polytechnic University), Zhang Zhiren (Beijing Special Engineering Design Institute), Hang Shijun (Beijing Municipal Engineering Design Institute): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(5), 1991, pp. 46—50

Anaerobic rotating biological contactor is a new device for the treatment of organic wastewater of high concentration and sludge. This study demonstrated that under mesophilic conditions, COD volume load could be 5.44—11.6 $Kg/m^3 \cdot d$ and removal rates for COD and T-P could reach 70.0—74.7% and 35.0—48.5%, respectively. During the process, organic nitrogen in wastewater broke down to NH_3-N . For the removal of every 1 Kg COD, 0.5—0.8 $Kw \cdot h$ of energy would be consumed and 0.41—0.65 M^3 of marsh gas produced. The process is simple in construction, easy to start and convenient in operation.

Key Words: Wastewater treatment, anaerobic rotating biological contactor

Concentration and Distribution of Rare Earth Elements (REE) in the Soils of China, Wang Yuqi, Sun Jingxin (Institut of High Energy Physics, Academia Sinica): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(5), 1991, pp. 51—54

Eight rare earth elements (REE) including La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb and Lu in 364 top soil samples were detected by instrumental neutron activation analysis (INAA). The samples were collected from typical areas in China. The samples represent main soil types of these areas. The concentration and distribution characteristics of REE in soil of different areas and in the whole soil studied in China were reported in the present paper.

Key Words: rare earth elements (REE), soil neutron activation analysis.

Influence of Ionization Radiation from Intensive Beam Generator on the Surrounding Environment. Yang Huazhong (Dept. of Modern Physics, Lanzhou University): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(5), 1991, pp. 54—57

The background of natural radiation of the environment around ZF-300 intensive beam generator was monitored for a long period of time and the influence of the ionization radiation from a intensive beam generator on the environment was measured. The influence of the ionization radiation from the generator on the environment reduced with increasing of the distance from the generator. The residents living over 150 m away from the generator suffered the radiation of scattering neutron at a safe level lower than 2 μ rem/hr.

Key Words: neutron, gama-ray, potential neutron source.

An Introduction to the Dendrochronology and Its Application in the Environmental Sciences. Xia Bing, Yang Kaihong and Lan Tao (Jiangsu Institute of Botany, Nanjing): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(5), 1991, pp. 58—62

Some basic concepts of dendrochronology and applications of tree ring analysis in the research on the change of atmospheric CO_2 , response of plants to the increase of CO_2 and the change of air pollution are introduced in the paper.

Key Words: dendrochronology, element analysis of tree ring, CO_2 problem, air pollution.

Overview of Desulphurization Technologies by In-furnace Calcium-based Sorbent Injection and Main Influence Factors on SO_2 Capture. Pang Yajun (Electric Power Branch of Taiyuan Industrial College), Shi Xuegui, Xu Xuchang (Dept. of Thermal Engineering, Tsinghua University): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(5), 1991, pp. 62—67

In this paper, the latest development of desulphurization technologies by in-furnace calcium-based sorbent injection at home and abroad are introduced, and various factors influencing the capture of SO_2 are reviewed. A brief introduction to Tampella LIFAC process and research results of raising SO_2 capture and calcium utilization by recirculating the sorbents are illustrated. The future development of desulphurization technology by in-furnace sorbent injection is forecasted.

Key Words: in-furnace calcium-based sorbent injection, desulphurization.

An Approach to the Treatment of Sulfate-Containing Organic Wastewater. Yu Hanqing (Dept. of Civil Engineering, Hefei University of Technology): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(5), 1991.