

吉林西部葵花种植区稀土元素地球化学特征

李淑杰^{1,2}, 窦森^{1*}, 王利敏³, 刘兆顺²

(1. 吉林农业大学资源与环境学院, 长春 130118; 2. 吉林大学地球科学学院, 长春 130061; 3. 南京农业大学公共管理学院, 南京 210095)

摘要:在吉林省西部葵花种植区采取土壤、葵花籽样品,对其中的土壤元素含量采用多种配套法测定,研究了稀土元素在土壤中的地球化学特征,并探讨了该区域稀土元素与其他元素和生物品质的相关性特征。结果表明,①农安工作区土壤稀土元素含量相对大安、通榆工作区高。土壤中稀土元素的分布模式为向右倾斜的轻稀土富集模式,与全国稀土分布模式一致。②3个工作区土壤中的稀土元素含量存在着差异,土壤中稀土元素含量差异主要与成土母质有关。③土壤中稀土元素总量与速效钾呈正相关;与土壤中全量 Se、Fe₂O₃、Ti、P、Mn、Cu、Zn、Cr、Mo、B、F 呈正相关,与葵花籽中的蛋白质含量呈负相关;各稀土元素除 Lu 外,均表现出相似的相关性。

关键词:土壤; 稀土元素; 地球化学特征; 葵花

中图分类号:X173; X142 **文献标识码:**A **文章编号:**0250-3301(2011)07-2081-06

Geochemical Characteristics of Rare Earth Elements on Sunflower Growing Area in the West of Jilin Province

LI Shu-jie^{1,2}, DOU Sen¹, WANG Li-min³, LIU Zhao-shun²

(1. College of Resource and Environment, Jilin Agriculture University, Changchun 130118, China; 2. College of Earth Science, Jilin University, Changchun 130061, China; 3. College of Public Administration, Nanjing Agriculture University, Nanjing 210095, China)

Abstract: Soil and plant samples were collected from the sunflower growing area in the west of Jilin province. A variety of ancillary methods were used to determine the soil element content. Then the rare earth elements geochemistry in soil was studied, and the correlation of REEs in this region with other elements and the quality of plant was investigated. The results show that, ①REE content of the soil in Nong'an is relatively higher to those in Daan and Tongyu. Distribution pattern of rare earth elements in soil for the right tilt of the light rare earth enrichment patterns which is consistent with the national distribution pattern of rare earth elements; ②REE contents in the three studying areas in the soil are different, and this primarily relates to the soil parent materials; ③The REEs which positively correlate with soil available potassium are Se, Fe₂O₃, Ti, P, Mn, Cu, Zn, Cr, Mo, B, F. The protein content of sunflower seeds has a negative correlation with REE. With the exception of Lu, all REEs show a similar correlation.

Key words: soil; rare earth elements (REE); geochemical characteristics; sunflower

稀土元素化学性质相似,在自然界中总是共生的,但由于在原子结构和晶体、化学性质上存在微小差别,所以在不同地球化学条件下也会产生分馏,形成不同的分布状况和分布模式,从而构成了有特殊意义的地球化学指标^[1]。土壤是植物的立足点和所需养分的主要给源。土壤中稀土元素含量的多少直接影响稀土的农业效果^[2]。在作物生长的一定时期内施用稀土,不仅增产效果明显,而且可以改善产品质量,获得良好的经济效益。合理施用稀土,必须以土壤的稀土元素背景值为依据^[3]。因此,深入分析不同成因型母质发育土壤的稀土元素(REE)变异规律和地球化学特征,具有重要的理论和实际意义。

20世纪90年代,朱立新等^[4]根据浙江杭嘉湖平原区区域地球化学调查的结果,对该区土壤中农作物营养元素有效量特征进行了评价研究,发现营

养元素有效量随成土母质、成土过程和人类耕作等因素的不同而显示其差异特征。庄伊美等^[5]研究了福建南亚热带丰产果园土壤微量元素含量状况,发现在土壤 pH 值 3.60~8.76 时,土壤 pH 值与元素有效含量间有相关性,土壤 pH 值对元素有效性的影响颇为复杂。蒋定安等^[6]通过比较 20 世纪 80 年代和 90 年代采集的土壤样品,分析了水稻土表层土壤 pH 及微量元素有效态的变化趋势,指出随 pH 下降, B、Cu、Zn、Mn 等微量元素有效态含量升高的明显趋势。近年来随着稀土资源的开发及稀土微肥在农业上的广泛应用,部分学者对广州和海南岛、天津

收稿日期:2010-06-17; 修订日期:2010-12-13

基金项目:高等学校博士点基金项目(200801930003); 吉林省农业地质调查项目(1212010310309)

作者简介:李淑杰(1964~),女,博士研究生,副教授,主要研究方向为土地利用与管理, E-mail: shujieli@126.com

* 通讯联系人, E-mail: dousen@tom.com

2.1 采样点布设

参照《多目标区域地球化学调查规范(1:250 000)》(DD2005-01)要求,3个工作区各布设水平样点路线3条,各线路间距500 m;研究区土壤和葵花籽采样密度为1样点/km²,按采样小格布点,采样点分布在兼顾油料作物产区实际种植情况的同时,尽量布置在格子中间部位,采样点分布均匀,并确保每个采样单元都有采样点,具体见图1。

农安巴吉堡工作区样点主要布设于波罗泡周围,区内主要土壤类型为石灰性草甸土、盐化草甸土、草甸土、草甸碱土等,采取地表样品62件;在石灰性草甸土、盐化草甸土、草甸碱土的典型地段布置垂直剖面6个,采样深度为150 cm,按30 cm深度平均分5层,采集样品30件。

大安龙沼工作区布设主要集中在龙沼乡,区内主要土壤类型为淡黑钙土、草甸碱土、盐化草甸土,共采集表层土壤样品55件;在该区内草甸碱土、盐化草甸土和石灰性草甸土分布典型地段布置垂直剖面5个,采样深度150 cm,按30 cm深度平均分5层,采集土壤剖面样品25件。

通榆瞻榆工作区样点布设主要集中在四明、吕家窝棚、庞家窝棚和王家窝棚,主要土壤类型为草甸碱土、草甸风砂土、石灰性草甸土,采集地表样品50件;在草甸碱土、草甸风砂土和石灰性草甸土分布的典型地段布置垂直剖面6个,采样深度约为150 cm,以30 cm深度平均分5层,采集土壤剖面样品30件。

2.2 样品采集

本研究选择油料作物播种后(7月)进行土壤剖面样品的采集,油料作物收割前(10月)进行根系土壤及果实样品采集。根系土壤样品的采集与葵花籽样品的采集为同一地点、同一坐标,即在取葵花籽的同时,直接采取葵花茎秆下部的根系土壤。3个工作区的样品采集面积均在30 km²左右,在油料作物收割前(10月)进行油料作物根系土壤及果实样品采集。葵花籽样品采集时,挑选株型、生长势等正常株为样株,在同一样地选约5~10株为代表株,从每株的全部收获物中选取相同数量果实组成平均样品;一般总重不少于1.5 kg。果实品质测试由项目组量取新鲜的葵花籽约500 g,装入透气性良好的网状样品袋中。

2.3 测试方法

根据研究区土壤生物地球化学特征因子的筛选结果,分别进行了表层土壤和剖面样品中元素全

量测试及研究区果实样品的12种元素含量及水分、蛋白质、脂肪、维生素E和氨基酸含量的测试。土壤分析样品用玛瑙球磨机研磨至200目,采用X-荧光光谱仪测定Cr、Pb、SiO₂、Al₂O₃、K₂O、Na₂O;采用常规方法测定速效钾、有效磷、有效铁、有效锰^[15]。葵花籽中的维生素E、水分、蛋白质、脂肪和氨基酸含量由吉林省果品质量监测中心用常规方法测定^[16]。

3 结果与分析

3.1 稀土元素含量及分异特征

研究区土壤中稀土元素含量见表1。从表1可知,农安工作区除Ce、Nd元素含量均值低于松辽平原和全国土壤稀土元素均值外,其它稀土元素的含量普遍高于松辽平原和全国土壤稀土元素均值;大安、通榆工作区土壤稀土元素含量均值普遍低于松辽平原和全国土壤稀土元素均值。稀土总量除农安工作区高于松辽平原和全国土壤稀土元素均值外,大安、通榆工作区均低于松辽平原和全国土壤稀土元素均值。稀土元素含量这一特征表明:农安工作区土壤稀土元素含量高,土壤发育程度相对大安、通榆工作区好,而大安、通榆工作区相对较差。

从图2~4可看出,3个工作区稀土元素的含量从La到Lu呈逐渐降低的趋势,REE出现分异,土壤中轻稀土逐渐富集,重稀土亏损,伴随土壤进一步发育,Ce逐渐向正异常,而Eu向负异常方向转化。其中农安工作区Ce逐渐向正异常,而Eu向负异常方向转化也尤为明显。土壤中稀土元素的分布模式为向右倾斜的轻稀土富集模式,和全国稀土在土壤中的分布模式一致^[17]。同时从图2~4也可以看出,本次工作区土壤元素含量随原子序数的增加呈规律性递减,原子序数为偶数的稀土元素的含量高于相邻原子序数为奇数的稀土元素的含量,服从Oddo-Harkins定律^[18]。

3.2 稀土元素含量聚类分析

聚类分析是根据指标或样本的属性或特征的相似性、亲疏程度,用数学的方法把它们逐步地分型划类,最后得到一个能反映个体或站点之间、群体之间亲疏关系的分类系统。聚类分析的步骤包括数据的标准化、相似性测度、聚类过程、绘出聚类图^[19,20]。本研究中聚类分析的目的是通过对3个工作区中各土壤类型的稀土元素含量进行分类,以总结出稀土元素含量差异是否与成土母质有关,具体数据指标见表1,聚类过程采用SPSS 17.0统计分析软件处理,聚类结果见图5。

表 1 稀土元素含量表¹⁾/mg·kg⁻¹
Table 1 Content of REE/mg·kg⁻¹

工作区	土壤类型	镧 La	铈 Ce	镨 Pr	钕 Nd	钐 Sm	铕 Eu	钆 Gd	铽 Tb	镝 Dy
农安	盐化草甸土	33.15	63.53	8.01	30.09	5.83	1.21	5.01	0.8	4.81
	草甸碱土	37.95	69.65	8.91	32.93	6.28	1.32	5.3	0.82	5.05
	石灰性草甸土	39.69	76.1	9.35	35.47	6.73	1.43	5.85	0.92	5.43
	盐化黑钙土 1	16.3	30.43	4.08	15.28	2.94	0.75	2.38	0.37	2.26
	盐化黑钙土 2	32.12	57.26	8.18	30.11	5.67	1.19	4.93	0.78	4.95
	草原风沙土 1	21.54	39.5	5.2	19.9	3.67	0.88	3.2	0.48	3.01
	草原风沙土 2	9.64	17.37	2.45	9.33	1.85	0.59	1.55	0.29	1.64
	草原风沙土 3	30.13	57.46	7.55	28.08	5.47	1.18	4.72	0.82	5.14
通榆	草甸碱土 1	14.4	25.71	3.52	13.56	2.58	0.73	2.13	0.35	2.12
	草甸碱土 2	32.12	63.67	8.03	30.28	5.8	1.22	5.02	0.82	5.04
	草甸风沙土	5.94	10.31	1.47	5.69	1.04	0.28	0.86	0.14	0.74
	石灰性草甸土	19.1	35.34	4.75	18.09	3.39	0.85	2.92	0.49	2.84
	盐化黑钙土	23.42	43.53	5.67	21.56	4.11	0.96	3.39	0.56	3.28
大安	草甸碱土	20.89	38.88	5.01	18.5	3.47	0.89	2.93	0.46	2.78
松辽平原	松辽平原(均值)	34.4	70.7		35.1	5.9	1.17		0.77	
全国	全国均值	34.9	74.3		32.5	5.92	1.06		0.8	

工作区	土壤类型	铥 Ho	铒 Er	铥 Tm	镱 Yb	镱 Y	镱 Lu	∑ LREE	∑ HREE	$\frac{\sum LREE}{\sum HREE}$
农安	盐化草甸土	0.9	2.62	0.46	2.92	26.66	0.45	141.82	44.63	3.18
	草甸碱土	0.96	2.75	0.48	2.84	24.99	0.45	157.04	43.64	3.6
	石灰性草甸土	1.02	3.09	0.51	3.14	27.33	0.5	168.77	47.79	3.53
	盐化黑钙土 1	0.45	1.33	0.23	1.54	10.91	0.24	69.78	19.71	3.54
	盐化黑钙土 2	0.98	3.07	0.56	3.71	27.9	0.61	134.53	47.49	2.83
	草原风沙土 1	0.58	1.76	0.29	1.85	14.95	0.29	90.69	26.41	3.43
	草原风沙土 2	0.3	0.92	0.16	0.99	7.68	0.16	41.23	13.69	3.01
	草原风沙土 3	0.98	2.97	0.52	3.28	27.26	0.54	129.87	46.23	2.81
通榆	草甸碱土 1	0.41	1.23	0.21	1.35	12.25	0.22	60.5	20.27	2.98
	草甸碱土 2	0.96	2.91	0.49	3.08	26.37	0.5	141.12	45.19	3.12
	草甸风沙土	0.15	0.57	0.09	0.58	3.63	0.1	24.73	6.86	3.6
	石灰性草甸土	0.55	1.64	0.29	1.77	17.33	0.29	81.52	28.12	2.9
	盐化黑钙土	0.62	1.82	0.32	2.06	18.81	0.33	99.25	31.19	3.18
大安	草甸碱土	0.52	1.58	0.28	1.74	15.48	0.27	87.64	26.04	3.37
松辽平原(均值)					2.52		0.42	153	19	8
全国(均值)					2.67		0.44	157	20	7

1) 通榆工作区各土壤类型分布区不连片, 采样时在各片区就同一土壤类型按同一标准分别作了土壤样品提取

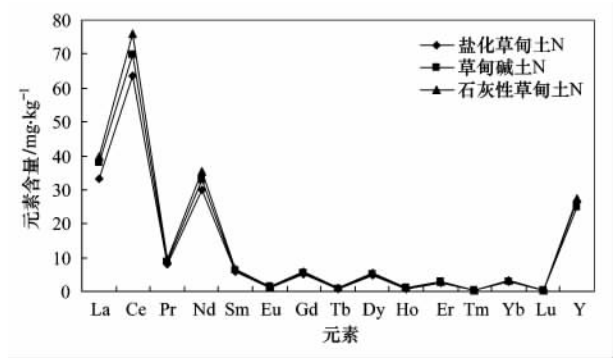


图 2 农安工作区土壤稀土元素含量
Fig. 2 Content of REE in Nong'an

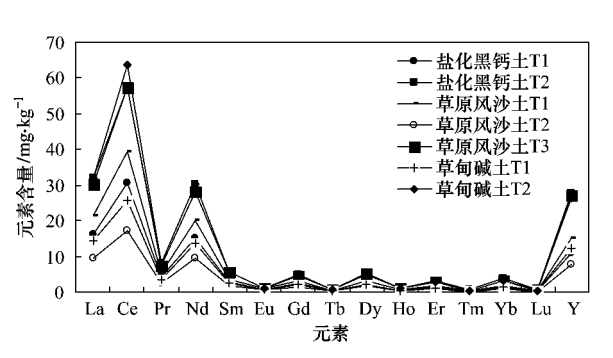


图 3 通榆工作区土壤稀土元素含量
Fig. 3 Content of REE in Tongyu

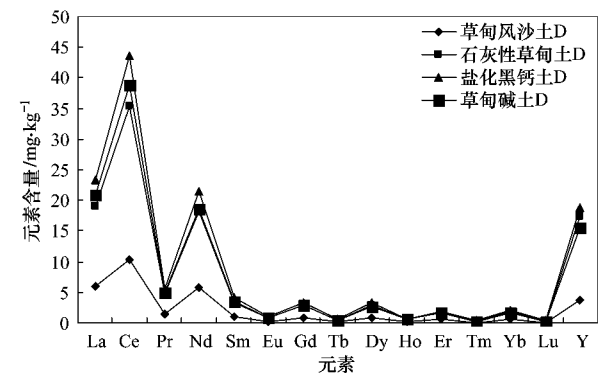


图 4 大安工作区土壤稀土元素含量

Fig.4 Content of REE in Daan

通过图 5 可知,3 个工作区土壤中稀土元素含量差异主要与成土母质有关. 不同类型土壤的形成是岩石风化及成土过程中多种因素(母质、气候、地形、地貌和生物等)长期综合作用的结果,而母质则是稀土元素的主要来源,土壤类型不同,稀土含量也不同;就同一类型土壤而言,成土母质不同,稀土元素含量也不同^[21]. 同时通榆工作区的土壤类型不呈连片状态,其主要原因是在气候、地形、地貌联合作用下,土地沙化的不均一性形成的,这表明即使是同一成土母质同一土壤类型,受气候、地形、地貌和生物等因素影响,稀土元素含量也可能存在较大的差异.

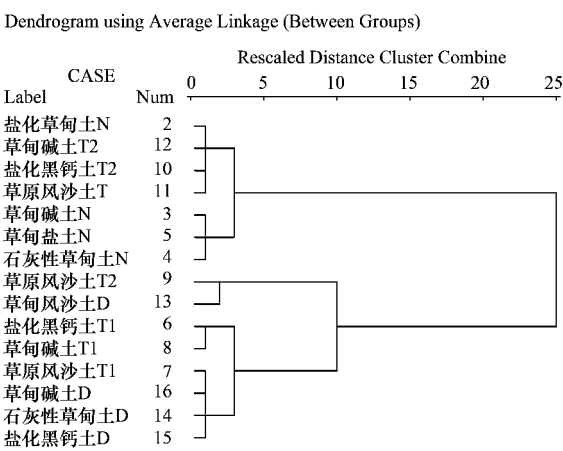


图 5 土壤稀土元素层次聚类分析

Fig.5 Cluster analysis of REE

3.3 稀土元素与其它元素及作物的相关性分析

事物间的相关关系,是指现象之间确实存在的,但关系值不固定的相互依存关系,即对于某一变量的每一个数值,另一变量有若干个数值与之相适应^[22]。通过考察土壤中稀土元素与其它元素及葵花籽品质的相关性,可以得到稀土元素的迁移影响因素,及其对作物品质的影响,进而推测是否可在该区域增加施用稀土微肥. 研究区稀土元素与有效元素、全量元素和作物品质相关性分析结果见表 2.

表 2 稀土元素与有效元素、全量元素和作物品质相关系数¹⁾

元素	速效钾	蛋白质	Se	Fe ₂ O ₃	Ti	P	Mn	Cu	Zn	Cr	Mo	B	F
La	0.64	-0.61	0.71	0.83	0.54	0.81	0.71	0.76	0.63	0.71	0.71	0.68	0.73
Ce	0.65	-0.61	0.72	0.84	0.54	0.81	0.72	0.77	0.65	0.71	0.71	0.68	0.73
Pr	0.62	-0.59	0.68	0.82	0.50	0.78	0.67	0.73	0.61	0.68	0.68	0.64	0.70
Nd	0.62	-0.59	0.69	0.82	0.50	0.78	0.68	0.73	0.61	0.68	0.68	0.65	0.70
Sm	0.62	-0.60	0.69	0.82	0.50	0.78	0.68	0.73	0.61	0.68	0.68	0.64	0.70
Eu	0.55	-0.51	0.62	0.75	0.44	0.74	0.62	0.67	0.55	0.62	0.61	0.59	0.62
Gd	0.64	-0.58	0.70	0.83	0.50	0.78	0.69	0.73	0.62	0.68	0.68	0.64	0.71
Tb	0.62	-0.55	0.68	0.81	0.47	0.75	0.67	0.71	0.60	0.65	0.66	0.61	0.68
Dy	0.60	-0.56	0.64	0.79	0.44	0.73	0.63	0.68	0.56	0.63	0.63	0.58	0.65
Ho	0.58	-0.54	0.62	0.78	0.41	0.71	0.61	0.66	0.53	0.60	0.61	0.55	0.63
Er	0.58	-0.53	0.62	0.79	0.39	0.71	0.61	0.65	0.53	0.60	0.60	0.54	0.63
Tm	0.56	-0.52	0.59	0.77	0.37	0.70	0.57	0.63	0.51	0.58	0.58	0.52	0.61
Yb	0.53	-0.51	0.55	0.76	0.32	0.67	0.53	0.59	0.48	0.55	0.54	0.49	0.57
Y	0.56	-0.49	0.62	0.76	0.42	0.71	0.59	0.65	0.56	0.62	0.61	0.56	0.62
Lu	0.49	-0.48	0.52	0.74	0.28	0.63	0.50	0.56	0.44	0.51	0.50	0.45	0.54
LREE	0.64	-0.61	0.71	0.83	0.53	0.80	0.70	0.75	0.63	0.70	0.70	0.67	0.72
HREE	0.58	-0.52	0.63	0.78	0.43	0.72	0.61	0.67	0.56	0.62	0.62	0.57	0.64
REE	0.63	-0.59	0.69	0.82	0.51	0.79	0.69	0.74	0.62	0.69	0.69	0.65	0.71

1) 表中仅列出与稀土元素相关性显著的各类元素

从表 2 可知,土壤中稀土元素总量与速效钾呈正相关;与土壤中全量元素 Se、Fe₂O₃、Ti、P、Mn、Cu、Zn、Cr、Mo、B、F 呈正相关,其中与 Fe₂O₃ 和 P 的相关性最为显著;与土壤 pH 值及有机质含量相关性不显著;与葵花籽中的蛋白质含量呈负相关;各稀土元素除 Lu 外,均表现出相似的相关性;轻稀土元素的相关性普遍高于重稀土元素.

从上述相关性分析结果可知,速效钾的存在有利于稀土元素的迁移;有机颗粒对稀土元素的吸附作用并不明显,推测可能与当地的气候条件不利于有机物质的转化,稀土元素的淋溶作用不强导致有机颗粒对稀土元素的吸附作用不明显有关;稀土元素的含量对葵花籽的品质存在重大影响,稀土元素含量大,葵花籽的品质就较差,因此在当前情况下,不主张在当地增施含稀土微肥.

4 结论

(1)农安工作区土壤稀土元素含量相对大安、通榆工作区高,土壤发育程度相对大安、通榆工作区好,而大安、通榆工作区相对较差.3 个工作区中土壤稀土元素的分布模式为向右倾斜的轻稀土富集模式,与全国稀土分布模式一致.

(2)3 个工作区土壤中的稀土元素含量存在着差异,主要与成土母质有关.而通榆工作区土壤类型分布的非连片性表明即使是同一成土母质同一土壤类型,受气候、地形、地貌和生物等因素影响,稀土元素含量也可能存在较大的差异.

(3)土壤中稀土元素总量与速效钾呈正相关;与土壤中全量 Se、Fe₂O₃、Ti、P、Mn、Cu、Zn、Cr、Mo、B、F 呈正相关;各稀土元素除 Lu 外,均表现出相似的相关性;轻稀土元素的相关性普遍高于重稀土元素;与葵花籽中的蛋白质含量呈负相关,稀土元素含量大,葵花籽的品质就较差,在当前状态下,不需增施含稀土微肥.

参考文献:

[1] 黄成敏,龚子同.土壤发育过程中稀土元素的地球化学指示意义[J].中国稀土学报,2000, 18(2): 150-156.
[2] 刘铮.中国土壤微量元素[M].南京:江苏科学技术出版社,1996. 295.

[3] 郭伯生,竺伟民,雄炳昆,等.农业中的稀土[M].北京:中国农业科技出版社,1985.13-27.
[4] 朱立新,周国华,任天祥,等.浙江杭嘉湖平原区土壤中营养元素丰缺状况的评价[J].物探与化探,1994, 18(4):251-262.
[5] 庄伊美,王仁玢,谢志南,等.福建南部丰产柑桔园土壤的微量元素含量[J].福建农学院学报(自然科学版),1993,22(1):34-40.
[6] 蒋定安,成杰民.近十几年来宜兴市水稻表层土壤 pH 及 B、Cu、Zn、Mn 有效态含量的变化[J].南京农业大学学报,1997,20(4):111-113.
[7] 李徐生,韩志勇,杨达源,等.镇江下蜀的黄土稀土元素地球化学特征研究[J].土壤学报,2006, 43(1):1-7.
[8] 苗莉,徐瑞松,徐金鸿.粤西地区土壤-植物系统中稀土元素地球化学特征[J].土壤学报,2007, 44(1):54-62.
[9] 黄成敏,龚子同.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[J].山地学报,2002, 20(1):70-74.
[10] 徐金鸿,徐瑞松,夏斌,等.广东红壤中稀土元素的含量及分布特征[J].中国土壤与肥料,2007,(1):18-22.
[11] 朱兆洲,王中良,高博,等.巢湖的稀土元素地球化学特征[J].地球化学,2006, 35(6):639-644.
[12] 温守钦,朱恩静,金成洙,等.南果梨生长体系中的稀土元素地球化学特征[J].地球与环境,2007, 35(1):57-60.
[13] 唐南奇.不同成因型母质发育土壤稀土元素的地球化学特征分析[J].福建农林大学学报(自然科学版),2002, 31(3):383-387.
[14] 丁友超,刘国庆,王晓蓉.稀土元素在土壤中的环境化学行为及其生物效应[J].农业环境保护,2002, 1(6):567-569,576.
[15] 苗莉,徐瑞松,徐金鸿.粤西地区土壤-植物系统中稀土元素地球化学特征[J].土壤学报,2007, 44(1):54-62.
[16] 万良碧,刘志刚,王敏,等.鄱阳湖区农田环境质量评价方法研究[J].农业环境科学学报,1989,2:25-28.
[17] 季宏兵,王立军,董云社,等.稀土元素的环境生物地球化学循环研究现状[J].地理科学进展,2004,23(1):51-61.
[18] 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.
[19] 张雅杰,张俊玲,杨洋,等.层次聚类分析法在连州市土地利用分区中的应用[J].国土资源科技管理,2007,24(5):71-76.
[20] 薛薇.基于 SPSS 的数据分析[M].北京:中国人民大学出版社,2006.
[21] 刘定芳,王子健.稀土元素在土壤-玉米体系吸收的剂量效应关系研究[J].土壤学报,2000, 37(3):364-371.
[22] 黄向阳,谢邦昌.统计学方法与应用[M].北京:中国人民大学出版社,2009.