

岩石-土壤-脐橙系统中稀土元素迁聚特征

汪振立¹ 邓通德¹ 王瑞敏² 邵文军² 徐 明¹ 廖万琪³

(1.江西应用技术职业学院,江西 赣州 341000;2.国土资源部沈阳矿产资源监督检测中心,辽宁 沈阳 110032;
3.赣州市农业局,江西 赣州 341000)

摘要:在赣南稀土高背景区和稀土低背景区不同地质环境脐橙果园,系统采集岩、土、脐橙植物样,用 ICP-MS 法测定样品中 15 种稀土元素的含量,并对稀土元素在岩石、土壤和脐橙植物体内的分布、迁移、累积特征进行了研究。结果表明:a.基岩的稀土元素含量影响(决定)土壤各层位的稀土元素含量;b.土壤环境中稀土元素含量高低直接影响脐橙植物体稀土元素含量,但不完全成正比;c.基岩的稀土元素配分模式基本上贯穿土壤各层位、脐橙植物体各器官;d.岩、土、脐橙三大环节稀土元素的百分含量,总的趋势是轻稀土比重逐渐增高,重稀土比重逐渐降低,但重稀土在脐橙植物体末梢器官比例有所增加;e.岩土脐橙生态系统立体剖面中,稀土元素的垂直方向运动呈向量关系;f.由于土壤-植物壁垒作用和脐橙植物体自身的选择性吸收、控制性积累功能,高、低稀土背景区脐橙果肉的稀土含量均低于国家食品卫生限量标准。

关键词:稀土元素;岩石;土壤;脐橙;迁聚特征

中图分类号:P595;S154.2 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-3657(2009)06-1382-13

所有的植物都需要矿质营养;绝大部分植物所需的矿质营养都来自于土壤;土壤母质的主要成分来自于岩石。不同地质时代与成因形成的岩石具有不同的物理性质、化学成分;不同的岩石风化形成的土壤亦具有不同的物理性质、化学成分,即提供给植物以不同含量不同组合的矿质营养;不同的植物对矿质营养也有不同的需求,即不同植物对不同土壤的适应性不同。岩石是土壤形成的主要物质基础,土壤是植物生长繁衍的物质基础中最重要的部分。从岩石→土壤各层位→植物体各器官,化学元素是怎样分配、运移的?这样一些问题,地学、农学、生态学、生物化学、环境科学等不同学科领域的科技工作者都在不同的方向、不同的角度上探索。

近年来学者张永忠等^[1]对江西信丰脐橙农业地球化学特征进行探讨,主要探讨 8 个宏量、微量元素;吴香尧等^[2]研究了四川眉山地区脐橙果树各器官及其土壤中稀土元素分布特征,谢振东等^[3]对江

西信丰优质脐橙果和叶中稀土元素分布特征进行了研究,主要研究了 8 个稀土元素在脐橙果、叶及其立地土壤和母岩中的丰度、分布模式及生物吸收强度特征;温守钦等^[4]探讨了南果梨生长体系中稀土元素地球化学特征,对稀土元素在土壤及南果梨枝、叶、果实中的稀土总量特征和分馏特征开展研究。以上研究工作对果树生长体系中稀土元素的地球化学特征做了有益的探讨,但从系统论证自然界 15 个稀土元素在岩-土-果树系统中的分配、运移规律角度,仍有很大的研究空间。

本项研究针对自然土壤中高稀土土壤环境和低稀土土壤环境对脐橙果树的影响,选择赣南作为研究区域,对稀土高背景区和稀土低背景区做大面积调查,立体解剖,在较强的对比中探寻岩石-土壤-脐橙系统中稀土元素的分布、演化、吸收、迁移、累积和分馏分异特征。研究成果可为稀土高背景区土地的合理开发利用提供科学依据,对相关学科的研究

收稿日期:2009-09-20;改回日期:2009-11-09

基金项目:江西省农业攻关重点项目(见赣科发计字[2006]38号《关于2006年部门预算内省直部门科技计划项目及经费安排的通知》)资助。

作者简介:汪振立,男,1954年生,高级工程师,主要从事农业地质、生态地质研究;E-mail:wzhl2004@163.com。

亦当有一定的参考价值。

1 采样点概况

在江西南部(赣南)的信丰、龙南、安远、寻乌、赣县、于都、宁都、瑞金、章贡区、赣州经济技术开发区范围内,选择稀土含量处于不同水平的 22 片脐橙果园,调查面积 730 余 hm^2 ,并系统采集岩石、土壤和脐橙植物样。这些果园代表了赣南地区脐橙果园的各种地质背景类型。采样点概况见表 1。

除 15 号点为稻田土改造外,其余均为低丘、岗地荒坡上开发的脐橙园,土壤均为酸性,主要研究对象品种相同,均为纽荷尔,树龄 4~14 年,多在 10 年左右,管理水平基本相当,地理气候条件差别较小。就稀土元素的吸收、迁移、累积,22 片果园均有可比性。

2 样品的采集与测定

2.1 样品的采集

岩、土样的采集按照土壤的自然发生分类,将土壤-岩石剖面从上到下划分为表土层(A 层)、底土层(B 层)、心土层(C 层)和成土母岩(D 层)。土样用洛阳铲采集,取柱心部分,样重 1000 g,共采样 43 组(一个剖面为一组)。岩样在土柱剖面附近采集,样重 1000 g,共采样 15 组。

脐橙植物体按树根、枝条、叶片、果实分别采集,采样时间为脐橙成熟期,分别在 2006 年、2007 年、2008 年的 11 月下旬到 12 月上旬完成,共采样 45 组(根、枝、叶、果合为一组)。脐橙植物样采集中遵循以下原则:在典型代表性果园中,按对角线间隔选取样树,坡地上则隔行采样,一组样在 15~20 棵树上取样混合,每棵树上按东南西北不同方向树冠外中、上部分别取枝、叶、果。其中根为 A 层 0~30 cm 深度的侧根、细根;枝为一、两年营养枝;叶为成熟叶;果实为中等果。

2.2 样品的制备

岩样经无污染处理、加工,采用高速震荡碎样机(刚玉钵装样)制备,加工后粒度达 200 目。

土样放室内晾干后,用木棒在木板上敲碎、碾磨,过 20 目筛,研磨至-200 目,送分析。

脐橙植物样用自来水洗 3~5 遍,再用蒸馏水洗 3 遍,洗净、晾干后将果皮、果肉分开,置真空干燥箱 65℃下烘干,用高速粉碎机粉碎至 200 目。

2.3 样品的检测

2006 年、2007 年、2008 年 4 批样品分别送国土资源部沈阳矿产资源监督检测中心和天津地质矿产研究所检测,全部样品用 ICP-MS 法测定 15 个稀土元素(表 2、表 3),A 层土壤样加测可溶态(有效态

表 1 采样点概况

Table 1 Overview of sampling sites

样点	地名	海拔高程/m	地层岩性	土壤类型	土壤 pH 值	脐橙品种
1	信丰县安莞	232	γ_5 花岗岩	麻沙泥红壤土	5.01	纽荷尔
2	龙南县李子坑	257	γ_5 粗粒花岗岩	麻沙泥红壤土	4.98	纽荷尔
3	安远莲塘隘	338	γ_5 花岗岩	麻沙泥红壤土	5.04	纽荷尔
4	寻乌县松茶亭	321	γ_5 花岗岩	麻沙泥红壤土	4.71	纽荷尔
5	寻乌芋子窝	339	Ⓒ变质岩	鳝泥红壤土	4.80	纽荷尔
6	赣县麻岭坵	317	γ_5 花岗岩	麻沙泥红壤土	4.79	纽荷尔
7	赣县大坑小学	151	Q_{2-3}	网纹红土	4.83	纽荷尔
8	赣县大坑排高	158	γ_5 花岗岩	麻沙泥红壤土	5.02	纽荷尔
9	赣县夏都	211	γ_3 花岗岩	麻沙泥红壤土	5.01	纽荷尔
10	赣县火堂嶂	243	γ_3 花岗岩	麻沙泥红壤土	5.28	纽荷尔
11	赣县樟溪	153	Ⓒ变质岩	鳝泥红壤土	4.63	纽荷尔
12	赣县烂泥坑	139	K 砂岩、砂砾岩	红壤	4.37	纽荷尔
13	黄金开发区桥兰	145	Q_2	网纹红土	4.89	纽荷尔
14	黄金区桥兰	143	Q_{2+3}	黄红壤	4.96	纽荷尔
15	章贡区官田	135	Q_4	稻田土	4.86	纽荷尔
16	于都县上欧	149	K 砂岩、页岩	红壤	5.27	纽荷尔
17	于都云龙山	268	C 钙质砂岩	山地红壤	5.31	纽荷尔
18	宁都县月光坪	245	C 砂岩、粉砂岩	黄红壤	5.17	纽荷尔
19	宁都月光坪	245	Q_3 红壤	红壤	5.03	纽荷尔
20	宁都赖村昌源	223	γ_3 花岗岩	麻沙泥红壤土	5.10	纽荷尔
21	龙南县大陂塘	251	Q_3 红壤	红壤	5.07	纽荷尔
22	寻乌县梧桐窝	329	Ⓒ变质岩	鳝泥红壤土	5.12	纽荷尔
23	寻乌县梧桐窝	336	Ⓒ变质岩	鳝泥红壤土	5.06	温柑
24	寻乌县湖洋背	304	γ_5 花岗岩	麻沙泥红壤土	5.08	纽荷尔
25	瑞金市塘背岗	245	Q_3 红壤	黄红壤	5.10	纽荷尔

表 2 脐橙果肉稀土含量简表 (ng·g⁻¹)

Table 2 REE content of navel orange flesh (ng·g⁻¹)

第1组		第2组		第3组		第4组	
样点	ΣREE	样点	ΣREE	样点	ΣREE	样点	ΣREE
1	57.378	2	37.852	13	35.217	13	21.042
3	54.106	5	20.804	24P	43.455	14	26.571
4	90.005	6	34.792	27	28.131	27	21.484
8	49.449	7	31.348	27K	31.115	28	41.492
11	56.502	9	52.047	28	43.810	29	30.187
12	52.162	10	44.303	29	56.092	30	26.760
13	22.849	14	22.314	30	48.507	31	23.617
16	16.559	15	10.930			27'	27.168
17	13.457	18	14.115			28'	35.633
22	11.998	19	39.522			29'	20.581
24	38.528	20	48.554			30'	19.290
		21	29.893			27K	64.011
		25	22.198			28K	36.712
		23	11.892				

注:①第1组、第3组、第4组测试分别由国土资源部沈阳矿产资源监督检测中心于2007年6月、2008年8月、2009年7月完成;第2组测试由天津地质矿产研究所于2007年10月完成。②ΣREE—稀土元素总量。③第1、2组为2006年样品,第3组为2007年样品,第4组为2008年样品。④27、28、29、30、31、27'、28'、29'、30'、27K、28K为与13号同一果园的人为添加稀土试验样地。

[A',下同])稀土含量。

土壤pH值由江西应用技术职业学院测试研究所用电位法测定(检验方法:NY/T 1377-2007)。

3 分析与讨论

尽管不同实验室、不同批次的检测结果可能会受系统分析误差的影响,但4个批次分析结果共同点是:果肉稀土含量非常低,即脐橙植物体末稍器官的稀土累积系数非常小。因此,后面的讨论中,讨论果肉稀土累积率用全部数据;而讨论稀土元素在岩-土-脐橙系统中的迁聚规律则尽量用同批次数据(限于篇幅,稀土元素与脐橙有机营养物质相关性另文讨论)。

3.1 稀土元素在岩、土、脐橙植物体内分布特征

3.1.1 稀土高背景区和稀土低背景区的界定与划分

不同地层的岩石、土壤中稀土含量差异较大。在本项研究中,22片果园按地层大类分组大致可分成花岗岩组、变质岩组、沉积岩组和第四系组。为方便讨论,从稀土含量的角度,将不同地质环境划分为稀土高背景区和稀土低背景区。划分的原则是:将母岩稀土含量大于地壳元素丰度值(黎彤,1976)^①、土壤稀土含量大于中国土壤平均值^②的果园列入高稀土组(稀土高背景区);将两个条件均不能满足或只能满足一个条件的果园列入低稀土组(稀土低背景区)。

赣南γ₃、γ₅花岗岩分布区的基岩、土壤样中稀土元素普遍高于沉积岩、变质岩和第四系堆积物分布区,故将花岗岩岩体各样点统列为高稀土组(稀土高背景区),如表1中1、2、3、4、6、8、9、10、20、24等10个样点;沉积岩、变质岩和第四系各样点统列为低稀土组(稀土低背景区),如表1中的5、7、11、12、13、14、15、16、17、18、19、21、22、25等14个样点。23是与22同一地质环境的温州蜜橘;24P是24号样点的另一脐橙品种“朋娜”(23、24P只作为果肉稀土含量的对照、参考样品,不列入迁聚特征讨论);27、28、29、30、31、27'、28'、29'、30'、27K、28K为与13号同一果园的人为添加稀土试验样地。

3.1.2 不同地质环境岩土各层位稀土含量特征

根据成土母岩类型,按花岗岩、沉积岩、变质岩、第四系分成4组,计算各组岩石、土壤各层位稀土含量平均值,以其平均值分别与地壳元素丰度值、中国土壤平均值比较,各组岩土各层位稀土含量差异情况见表4。

表4中2、3、4、24号样点为γ₅花岗岩岩体(含稀土矿区),是高稀土组代表性样点;12号点为白垩系砂岩、砂砾岩;22号点为寒武系变质岩;13号点为第四系Q2网纹红土,25号点为Q3黄红壤。8个点分别为4个组的代表性样点。

从表3、4可以看出,不同地质环境稀土含量差异很大,各个点不同层位稀土含量差异也很大。花岗岩岩体各点,D层稀土含量都超过地壳元素丰度值;花岗岩衍生的土壤C、B、A各层稀土含量都超过中国土壤平均值。沉积岩、变质岩各点D层稀土含量,大多数都低于地壳元素丰度值,只有个别点略高于地壳元素丰度值;沉积岩、变质岩衍生的土壤C、B、A各层稀土含量都低于中国土壤平均值,只有个别点略高于中国土壤平均值,而且,即便是个别点的个别层位略高于中国土壤平均值,其C、B、A层土壤合并计算稀土含量平均值也是低于中国土壤平均值。

稀土元素在岩石、土壤中的分布,依地层岩性不同,差异较大,基本特征是:花岗岩岩体特别是稀土矿区多为C>A>B>D或B>C>A>D;第四系基本上是C>A>B;沉积岩、变质岩因沉积环境、变质程度、风化强度和风化层厚度等差异较大,较难找到一致的分布特征。

3.1.3 脐橙植物体各器官稀土元素含量特征

从表3数据可以看出,脐橙不同器官稀土含量

表 4 各点各层位稀土含量与地壳元素丰度值、中国土壤平均值对照表 (ng·g⁻¹)
Table 4 Comparison of REE content of every point in every layer with the REE abundance in the crust and the average REE value in China's soil (ng·g⁻¹)

分组	D 层? REE	DH 值	C 层? REE	TR 值	B 层? REE	TR 值	A 层? REE	TR 值	? TR 值
2	291718.1	1.76	310453.2	1.63	279583.9	1.47	263347.8	1.39	1.50
3	239062.0	1.45	355938.8	1.87	511281.0	2.69	340383.2	1.79	2.12
4	723599.7	4.37	1250045.3	6.58	1629014.2	8.57	1038185.7	5.46	6.87
24	266378.5	1.61	3407997.5	17.94	3168625.1	16.68	967281.2	5.09	13.24
12	147310.3	0.89	205977.7	1.08	129310.5	0.68	175055.1	0.92	0.89
13			138818.1	0.73	123155.1	0.65	135852.7	0.72	0.70
22	113981.0	0.69	63699.4	0.34	77984.4	0.41	93783.5	0.49	0.41
25					129715.8	0.68	135462.4	0.71	0.70
花岗岩组	396168.0	2.40	766484.4	4.03	775534.5	4.08	448891.6	2.36	3.49
变质岩组	179736.4	1.09	178468.1	0.94	187830.9	0.99	139004.1	0.73	0.89
沉积岩组	158139.4	0.96	167998.6	0.88	161807.1	0.85	177101.4	0.93	0.89
第四系组			181260.3	0.96	142151.7	0.75	150879.9	0.79	0.80

注: ΣREE—稀土元素总量;DH 值—岩样稀土含量与地壳元素丰度值的比值;TR 值—土样稀土含量与中国土壤平均值的比值;ΣTR 值—样点 A、B、C 层土壤合并计算平均值与中国土壤平均值的比值。

差异很大, 稀土含量排序为: 根>叶>枝>果皮>果肉, 但在稀土低背景区个别样本点为叶>根>枝>果皮>果肉。

不同地质环境下脐橙植物体相同器官的稀土含量差异也很大: 以 ng·g⁻¹ 计, 根的稀土含量一般 4~5 位数, 但在稀土矿区有 6 位数的, 如 24 号点脐橙根稀土含量达 384 773 ng·g⁻¹; 低稀土背景区脐橙根稀土含量最低的如 22 号点脐橙根稀土含量仅 1 317.7 ng·g⁻¹, 一般都在 15 000~50 000 ng·g⁻¹。

总体上说, 稀土高背景区脐橙各器官稀土含量均高于低稀土背景区脐橙稀土含量, 特别是脐橙的根、叶。

取不同地质环境各组脐橙植物体稀土含量平均值, 计算脐橙各器官之间稀土含量的比值, 即根比枝 (i), 枝比叶 (ii), 枝比果皮 (ii'), 枝比果肉 (ii'') 的比值, 结果见表 5。

由表 5 各组比值显示, 不同地质环境条件下, 脐橙根稀土含量分别是枝的 2.85~10.67 倍, 脐橙枝的稀土含量分别是叶的 0.22~0.65 倍、果皮的 23.79~30.78 倍、果肉的 185.6~287.15 倍, 明确展示不同环境下脐橙植物体、同一脐橙植物体不同器官稀土含量都有很大差异; 不同地质环境下脐橙植物体各器官稀土含量差异程度具有相似的特征。

3.1.4 不同地质环境下岩土脐橙的稀土元素物源继承关系

按照地球化学研究较通用的方法, 选用赵志根推荐的球粒陨石参数标准 2^[7], 分别取花岗岩组、变

表 5 不同地质环境下脐橙不同器官之间稀土含量比值对比表

Table 5 Comparison of REE content between different organs of navel orange in different geological environments

样地分组	i	ii	ii'	ii''
花岗岩组	9.897	0.649	26.218	218.318
变质岩组	2.853	0.627	23.788	185.621
沉积岩组	10.670	0.217	27.185	142.705
第四系组	2.853	0.617	30.786	287.149

质岩组、沉积岩组、第四系组稀土元素平均值, 将岩石-土壤(各层位)-脐橙植株(各器官)稀土元素含量进行球粒陨石标准化, 可反映不同地质环境下岩-土-脐橙的稀土元素物源继承关系。稀土元素标准分配曲线见图 1。

从图 1 看, 不同岩石地层单位分布区稀土元素在岩土各层位、脐橙各器官中的分配曲线模式基本一致, 说明稀土元素分布具有一定的同源性;

(1)从花岗岩组、变质岩组、沉积岩组、第四系组 4 个组岩土稀土元素分配曲线看, 稀土元素在不同岩石地层单位分布区岩土各层位分布特征基本相同, 稀土元素分配曲线趋势基本相似, 均表现出稀土元素分配曲线向右倾斜, 轻稀土(LREE)相对富集, 重稀土(HREE)相对较少; 轻稀土分配曲线斜率变化相对较大, 重稀土元素分配曲线斜率变化相对较小; Ce 和 Eu 略有亏损; 变质岩和沉积岩岩土中 Pr 的含量相对富集。

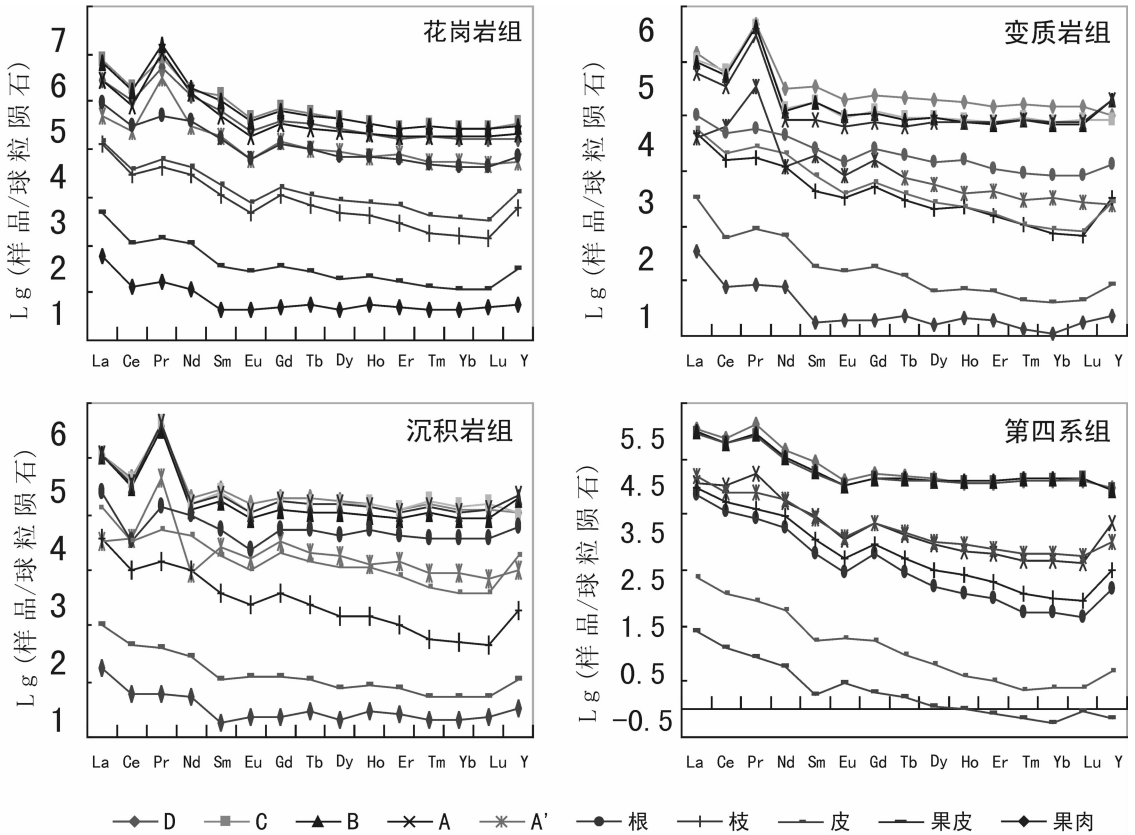


图 1 岩-土-脐橙系统稀土元素分配曲线

Fig.1 Curve of distribution of REE in the rock-soil-navel orange system

脐橙植物体各器官稀土元素分配曲线基本一致,均向右倾斜,轻稀土(LREE)相对富集,重稀土(HREE)含量相对较少;Ce和Eu略有亏损,Y略有富集。花岗岩、变质岩、沉积岩、第四系分布区脐橙各器官稀土元素含量分布规律基本相同。

脐橙植物体稀土元素分配曲线与岩土稀土元素分配曲线基本一致,说明脐橙植物体稀土元素地球化学分配特征是岩土中的稀土元素在环境中迁移、富集的结果^[9]。

(2)不同岩石地层单位分布区稀土元素在岩土不同层位、脐橙各器官的演化、迁移过程中也存在一定的差异:

①花岗岩岩体衍生的土壤中各层位稀土元素含量较高,稀土元素在土壤中分异现象比较明显,轻、重稀土元素在岩土演化过程中发生分异,轻稀土在C层土相对富集,而重稀土在B层土相对富集。变质岩和沉积岩分布区土壤稀土元素在风化过程中逐渐流失,由C层土→B层土→A层土稀土元素含量

逐渐减少。第四系分布区土壤稀土元素来源比较复杂,在风化过程中稀土元素也逐渐淋失,但A层土稀土元素含量略大于B层土,可能与A层土有机质含量较高有关^[9]。

②脐橙植物体各器官稀土元素分配曲线与岩土稀土元素分配曲线相似,但比岩土稀土元素分配曲线斜率要大,轻稀土更富集,重稀土相对贫乏,轻、重稀土在脐橙中的分异作用比岩土更明显。此外,脐橙植物体中Y的含量与岩土相比略有一定富集。

不同母岩发育的土壤及其土壤环境生长的脐橙植株中稀土元素含量和分布具有相似之处,又有一定的差异。成土母岩决定土壤和脐橙植物体化学元素的最初含量,并制约着稀土元素在土壤和脐橙植物体的富集、迁移等地球化学行为,其特征与近年一些学者的研究结果相似^[8-10]。

(3)15种稀土元素的分配曲线总体平滑右倾,但Y比较特殊——Y在岩土各层位呈平滑右倾曲线,但进入脐橙植物体后,根、枝、叶、果皮、果肉的分

配曲线均上翘。一般地说,各稀土元素理化性质比较接近,所以在岩土脐橙的分配曲线斜率基本一致。Y 作为非镧系稀土元素,其理化性质与镧系稀土元素有差异,但不是很显著,所以在岩土各层位的分配行为较一致,但进入脐橙植物体后,可能是 Y 作为非镧系稀土元素的生物活性的差异性在脐橙植物体内得到放大,展现在图上,即表现为分配曲线上翘。

综上所述,稀土元素分配曲线较好地反映了岩-土-脐橙系统稀土元素的物源继承关系。

3.2 演化、迁移特征

3.2.1 岩→土→脐橙各环节稀土含量模式基本相同

计算高、低稀土组各样点岩土各层位、脐橙植物体各器官稀土元素中最轻的稀土元素 La 和最重的稀土元素 Lu 的比值,以其比值数据作岩-土-脐橙 La/Lu 比值变化趋势图,结果见图 2。

从图 2 可以看出:

(1)在岩-土-脐橙系统中,按岩→土→脐橙(三大环节)顺序,La/Lu 比值渐次提高,表明从岩石→土壤的演化过程和土壤→脐橙植物体的迁移过程中,La 的比例在提高,而 Lu 的比例在降低。

(2)从岩石→土壤不同层位(即 D→C→B→A),由于不同样点地层岩性不同、成土环境和成土过程不同,土壤层位演化差异太大,La/Lu 比值的高低顺序差异也较大。

(3)在脐橙植物体各器官中,La/Lu 比值高低顺

序大致相似,如图 2 图形所展现特征基本上都是脐橙根<枝>叶>果皮>果肉。比值大小不同,但比值高低排序模式相似。

各样点岩-土-脐橙系统中 La/Lu 比值绝对值差异较大,但所作图形基本相似,即显示具有基本相同的特征。

3.2.2 岩-土-脐橙各环节稀土元素的演化、迁移均符合奇偶规则

分别计算各层位(部位)中 Y 与其他 14 个稀土元素的比值,以其比值为数据点作图(图 3)。

由图 3 可知:

(1)由轻稀土元素→重稀土元素,即由 La→Lu 比值渐小。

(2)各稀土元素遵从 Oddo-Harkins Rule 规则,即原子序数为偶数者比相邻的两个原子序数为奇数者的比值要高。

岩、土、脐橙各层位(部位)图形相似,表明由岩石→土壤→脐橙植物体的稀土含量模式基本相同,岩石、土壤各层位、脐橙植物体各器官稀土元素均遵从 Oddo-Harkins Rule 规则。表明基岩的稀土元素本底含量(本底值)一直影响着此后土壤各层位的演化和脐橙植物体各器官的迁移。

3.2.3 迁移特征

将第二组检测数据分成高稀土组、低稀土组,取高、低稀土组岩石-土壤各层位、脐橙植物体各器官

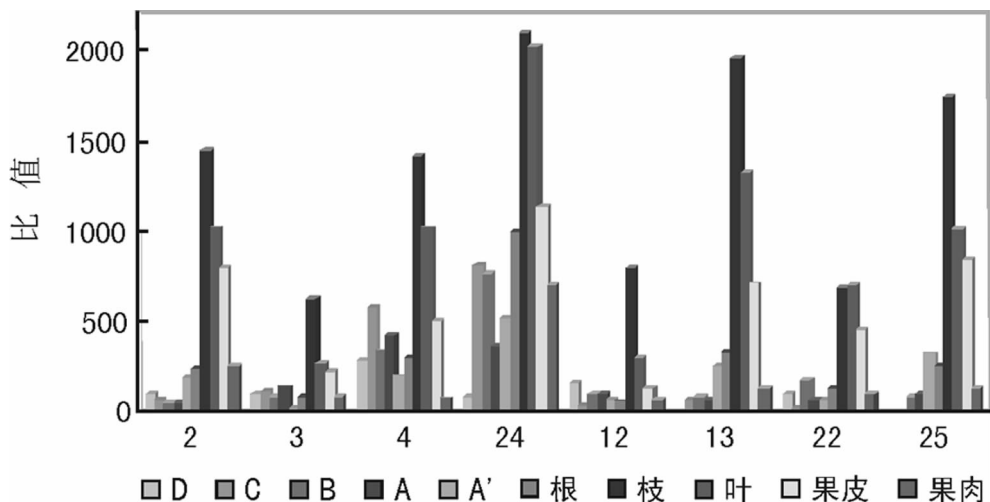


图 2 岩-土-脐橙系统的 La/Lu 值变化趋向图

Fig.2 Changes in trends of La/Lu ratios of the rock-soil-navel orange system

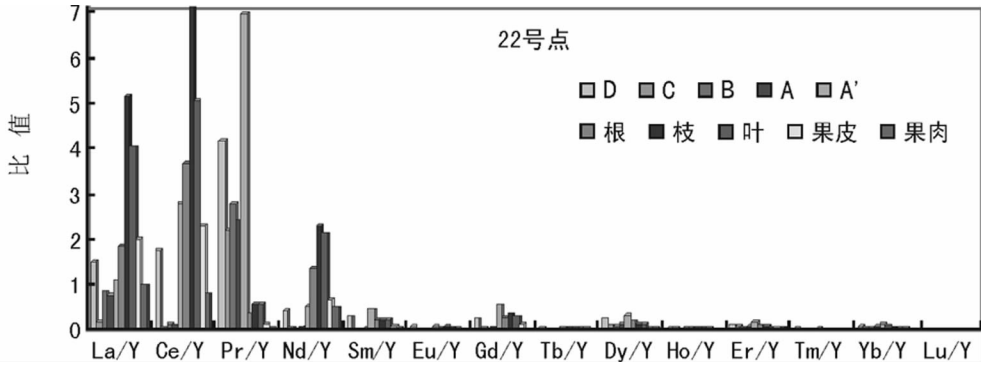


图 3 演化、迁移过程中稀土元素分馏分异趋势图

Fig.3 Fractionation and differentiation trends of REE in the evolution and migration process

轻、重稀土含量平均值,计算岩石-土壤各层位、脐橙植物体各器官轻稀土 (La、Ce、Pr、Nd、Sm) 总量 (LREE)、重稀土 (Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y) 总量 (HREE) 所占该环节稀土总量 (Σ REE) 的百分比值,以高、低稀土组和 2 号点各环节轻、重稀土百分比值为数据点作稀土元素百分比值分馏趋势图(图 4)。

由图 4 可以看出:轻稀土、重稀土在岩石-土壤各层位的演化过程和在脐橙植物体各器官的迁移过程中发生了分馏,由 D 层→C 层→B 层→A 层→A 层可溶态→根→枝→叶以及由枝→果皮、枝→果肉,总的趋势是轻稀土比例逐渐增高,重稀土比例逐渐降低(个别环节出现变化,如 B 层、叶出现反向增减,部分果肉也出现反向曲线);以各采样点各单元元素百分比值计算结果显示,轻稀土元素中主要是 Ce、La、Nd 所占比例高,重稀土元素中主要是 Y、

Gd、Dy、Yb 所占比例较高,百分比值递增递减幅度也较大。

图 2、图 4 表明:轻稀土元素在岩土系统的演化和在脐橙系统的迁移中比重稀土元素容易,重稀土元素进入脐橙植物体后迁移较轻稀土元素困难(出现这种现象,可能是由于在弱酸性环境条件下重稀土较轻稀土较易水解形成沉淀,因而迁移性较差所致);脐橙的枝、叶轻稀土元素比值较高,一方面表明轻稀土元素比重稀土元素容易迁移,另一方面也表明脐橙的枝叶需要积累较多的轻稀土元素,亦即轻稀土元素比重稀土元素可能发挥更多的生物作用;果皮、果肉中 La/Lu 比值转低,说明重稀土元素在脐橙植物体的末梢器官较易沉淀下来;或者,也许果皮、果肉对轻稀土元素的需要量较小。

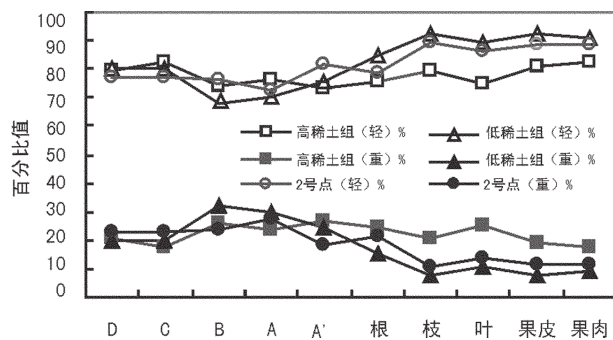


图 4 岩土脐橙系统中轻、重稀土百分比值分馏趋势图

Fig.4 Fractionation trend of light and heavy REE percentage in the rock-soil-avel orange system

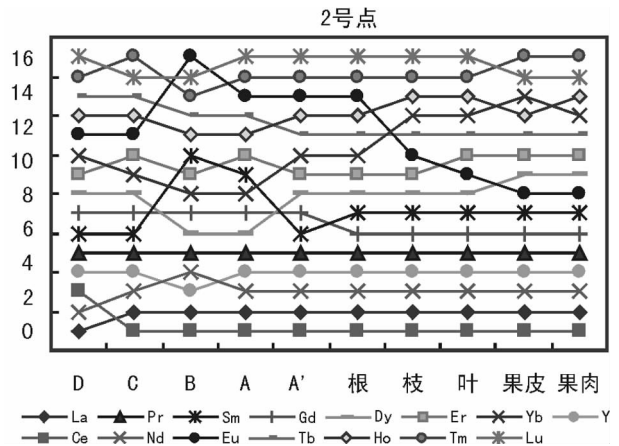


图 5 2 号点岩土脐橙系统中稀土元素百分比值次序图

Fig.5 Sequence of REE percentage in the rock-soil-avel orange system at sampling point 2

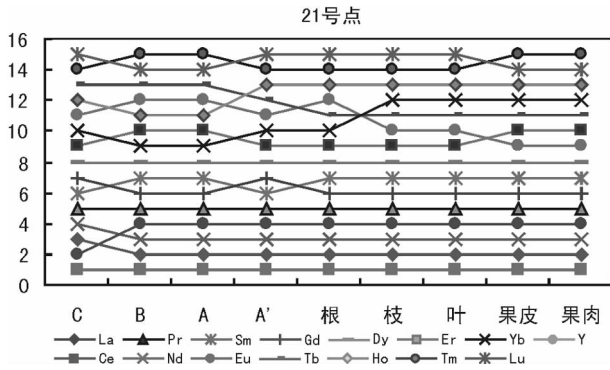


图 6 21 号点岩土脐橙系统中稀土元素百分比值次序图
Fig.6 Sequence of REE percentage in the rock-soil-avel orange system at sampling point 21

3.2.4 稀土元素在岩-土-脐橙系统中演化、迁移的向量关系与非稳定性向量关系

计算岩、土、脐橙各层位(部位)中各稀土元素在本层位(部位)的百分比值,并将百分比值按高低排序,再以其排序序号为数据点作岩土脐橙系统中稀土元素百分比值次序图(图 5~6),从中可以看出稀土元素从岩石→土壤→脐橙植物体的演化、迁移特征。

从 2 号点数据所作图形(图 5)看:Pr 元素在 D 层的百分比值排第五位,此后在土壤的每一个层位、脐橙植株的每一个器官,Pr 元素均排在第五位,在折线图上成一条直线;从 C 层起,Ce、La 元素分别排在第一、第三位,从 C 层→果肉为两条直线;从 A 层起,增加 Nd、Y 两条直线;从 A'起,增加 Tb 元素一条直线;从脐橙根开始,增加 Gd、Sm(分别排第六、第七)两条直线,即进入脐橙植株后有 8 条直线。21 号点(图 6,未取 D 层样)从 C 层起有 Ce、Pr、Dy

三条直线(分别排在第一、第五、第八位);从 B 层起增加 La、Nd、Y 三条直线(分别排在第二、第三、第四位);从 A'起,增加 Ho 一条直线(排在第十三位);从脐橙根开始,增加 Gd、Sm、Tb(分别排第六、第七、第十一)三条直线,即稀土元素进入脐橙植株后有 10 条直线——较明确地展示了元素从岩石→土壤(各层位)→植物(各器官)演化、迁移的向量关系(这里主要指生态系统立体剖面中元素的垂直方向运动,即由岩石→土壤各层位的向量性传递和由 A 层可溶态→脐橙植物体各器官的向量性迁移。元素的侧向运动、干扰系统的其他因素等不在这里讨论)。

此外,从图中可看出,其他一些在排序上次稳定的元素,在坐标上呈两两平行或两两相对的折线,从次序图上看(图 5~6),同向平行的如 2 号点的 La 与 Nd、Tb 与 Er,21 号点的 La 与 Nd、Sm 与 Tm、Gd 与 Lu 等;相向对进的如 2 号点的 Ce 与 La、Nd 及 Tm 与 Lu,21 号点的 Sm 与 Gd、Tm 与 Lu、Ho 与 Er 等等。两个或三个元素在一个采样点的坐标上呈同向或相向折线,在不同点上又是相同或相似的折线模式。这种现象,一方面表征元素间的协同作用和拮抗作用;另一方面,又展示了元素在岩石→土壤→脐橙系统演化、迁移过程的坐标上,线条指向有一定方向又有规律地朝一定方向偏斜的非稳定性向量关系。

通观各样点稀土元素百分比值排序,在百分比值排序中比较稳定的是 Pr 元素,大多数样点数据都排在第 5 位(其余在 5 左右,即 4 或 6);其次是 Ce、La、Nd、Y、Dy,有波动;Eu、Sm、Yb 等变化较大,似乎表征某种分馏分异趋势。

由图 2、图 3、图 5、图 6 的解读、剖析可得出结

表 6 高抑低促典型样点土壤与脐橙果肉稀土含量 (ng·g⁻¹)
Table 6 Typical samples from high-restraint and low-promotion soil and REE content in navel orange flesh

样点	C	B	A	A'	果肉
6	513211.0	369628.0	265851.7	86784.2	34.7926
24	3407997.5	3168625.1	967281.2	271199.0	38.5279
11	317396.6	273621.4	127745.9	25338.2	56.5014
12	205977.7	129310.5	175055.1	16559.6	52.1613

表 7 岩土脐橙系统各层位(部位)间稀土含量关联系数
Table 7 Correlation coefficients of REE contents between all layers in the rock-soil-avel orange system

稀土分组	I	II	III	IV	V	VI	VII	VII'	VII''
LREE	0.8422	0.7756	0.7247	0.7211	0.672	0.6844	0.5003	0.5854	0.5663
HREE	0.6464	0.5905	0.5945	0.4792	0.6585	0.5553	0.6015	0.6563	0.6817

注:LREE-轻稀土元素;HREE-重稀土元素。

论:成土母质(D层)的稀土元素本底值和原始稀土元素配分模式,一直影响到土壤各层位、脐橙植物体各器官。在岩-土-脐橙立体解剖中,稀土元素配分模式基本上由岩土基底贯穿到脐橙植物体末梢器官。

3.3 吸收、累积特征

3.3.1 不同地质环境下脐橙植物体对稀土元素的生物吸收强度不同

检测结果显示:高稀土组土壤环境中脐橙稀土含量总体略高(表 2~3);但由于可能是某些腐殖酸、富里酸或某些化学肥料促进或抑制了脐橙果树对稀土的吸收、积累^[11-12]等尚未明确的原因,高稀土土壤环境中也有脐橙果肉稀土含量较低的,如 6 号点、24 号点;低稀土土壤环境中也有脐橙果肉稀土含量较高的,如 11 号点、12 号点,其土壤各层位及果肉稀土含量见表 6。

由表 6 可以看出,土壤稀土含量与脐橙植物体稀土含量并非完全呈正比关系。表 2 中第三组、第四组人为添加稀土微肥的样品与对照组样品的果肉稀土含量也都很接近。

3.3.2 岩-土-脐橙系统各层位(部位)间稀土含量关联程度

用灰色关联分析法对第二组轻稀土(La,Ce,Pr,Nd,Sm)总量(LREE)、重稀土(Eu,Gd,Tb,Dy,Ho,Er,Tm,Yb,Lu,Y)总量(HREE)在各层位(部位)的含量进行关联分析,利用 Matlab 数学软件计算 D 层与 C 层(I),C 层与 B 层(II),B 层与 A 层(III),A 层与 A 层可溶态(IV)、A 层可溶态与脐橙树根(V),根与枝(VI),枝与叶(VII),枝与果皮(VII'),枝与果肉(VII'')轻、重稀土含量的关联系数,结果见表 7。

表 7 关联系数是对岩-土-脐橙层位(部位)间

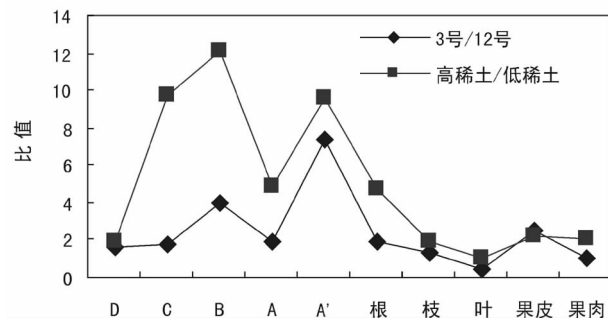


图 7 高、低稀土背景区岩土脐橙稀土含量差异趋势图
Fig.7 Differences in trends of REE content in rock-soil-avel orange in high-REE and low-REE background regions

稀土含量相对变化的量化值,反映了稀土元素在整个岩-土-脐橙系统中的动态过程,表征各环节演化、迁移过程中的关联程度。

由表 7 中关联系数可以看出:在岩石→土壤各层位之间的轻稀土关联系数较大,表明轻稀土在 D、C、B、A、A'、根之间的关联程度较高,即由成土母岩到成土过程的不同阶段以及由土壤到脐橙植株的地下部分,其前一阶段对后一阶段的影响大,并在诸多影响因子中起着决定性作用;从脐橙树根→果肉,轻稀土关联系数较小,表明轻稀土在脐橙植株各器官之间的关联程度较低,即对迁移、累积的影响较小。

重稀土在岩-土-脐橙各环节间的关联系数变化不大,表征关联程度变化较小,即演化、迁移较平稳。

从表 6、表 7 所展示的结果推论:脐橙植物体对稀土元素的吸收,也可能是脐橙植物体对稀土元素的需要,因此,当脐橙植物体在生长环境稀土含量较低时,可以较强烈地吸收稀土元素(特别是轻稀土元素);但在生长环境稀土含量很高时,则产生土壤—

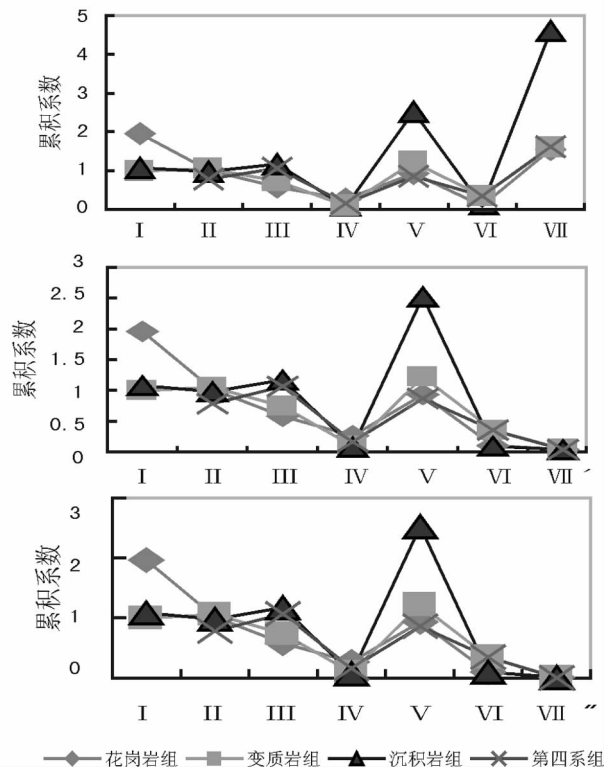


图 8 岩-土-脐橙系统中稀土元素累积系数变化趋势图
Fig.8 Changes in trends of REE accumulation factors in the rock-soil-avel orange system

植物壁垒作用^[3]以阻碍其对稀土元素的吸收,始终保持脐橙体内稀土元素含量维持在一定范围内。

由此推理,只要查清其规律,人为控制脐橙植物体对稀土的吸收、积累是可行的。

3.3.3 选择性吸收、控制性积累

(1)以表3中3号点稀土含量与12号点稀土含量和高稀土组稀土含量均值与低稀土组稀土含量均值做比较,计算自D层→果肉各环节稀土含量的比值(如3号点D层稀土含量为 $239\ 062.0\ \text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,12号点D层稀土含量为 $147\ 310.3\ \text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, $3\text{-D}/12\text{-D}=1.623$;高稀土组D层稀土含量均值为 $380\ 189.6\ \text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,低稀土组D层稀土含量均值为 $196\ 543.9\ \text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,高D/低D=1.934,其余依此类推)。以3号点、12号点各环节稀土含量比值和高稀土组稀土含量平均值与低稀土组稀土含量平均值的比值作数据点,作高、低稀土背景区土壤脐橙稀土含量差异趋势图(图7)。

由图7可以看出,稀土高背景区和稀土低背景区的稀土含量差异在岩、土中较大,自根→枝→果肉逐渐缩小,正如表2数据所反映,稀土高背景区和稀土低背景区所产脐橙果肉的稀土含量都比较接近。

(2)计算各样点稀土元素由D层到C层(I),C层与B层(II),B层与A层(III),A层到A层可溶态(IV)的演化过程和A层可溶态到脐橙树根(V),根到枝(VI),枝到叶(VII),枝到果皮(VII'),枝到果肉(VII'')的吸收、迁移过程中各环节的累积系数(岩→土→脐橙立体解剖中,上一层位〔部位〕元素含量与下一层位〔部位〕元素含量之比,表示上下层位〔部位〕之间演化、富集、浓缩和吸收、积累能力与程度的数量关系),并作岩石-土壤-脐橙系统中稀土元素累积系数变化趋势图(图8)。

由图8看出:V、VII累积系数最大,I、II、III次之,VII''最小。显示脐橙根的强烈吸收和叶对稀土元素的需求较大;在脐橙植物体控制性积累功能的作用下,到果皮、果肉的累积系数已非常小,即果肉的稀土累积量非常低。本课题检测44组脐橙、1组温柑果肉样品(见表2),将检测稀土金属量换算成稀土氧化物总量,高稀土组稀土氧化物(REO)均值 $0.06\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,低稀土组均值 $0.031\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,高稀土区的脐橙果肉稀土含量相对较高,但其中最高的一个点也只是 $0.11\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,为国家食品卫生限量标准(GB2762-2005) $0.7\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的15.71%。

由上述几点可推论:①脐橙植物体对稀土元素似有需求,即便是稀土低背景区,它也要通过强烈吸收,使体内积累一定的量;②当环境中稀土含量很高时,脐橙植株呈现选择性吸收、控制性积累功能,到了植株的末梢器官,含量已经控制在它的需要和耐受程度以内;③根含量高,可能是因为它与土壤环境直接接触,除了主动吸收,也还有被动吸收的一面,所以随环境含量增高。而叶片中稀土含量高,特别是稀土低背景区脐橙叶片中稀土含量也很高,有的还高于A层土可溶态稀土含量,说明稀土元素有可能参与了脐橙的物质生产和光能利用过程,即脐橙叶片从生理上需要有较高含量的稀土元素,这与以往的一些研究相似^[8-10,14]。

从以上分析看,虽然不同土壤稀土含量差别很大,不同土壤中种植的脐橙根、枝、叶中稀土含量差别也很大,但到果皮、果肉,稀土含量则渐趋接近。

4 结 论

通过对不同地质环境岩石-土壤(各层位)-脐橙植物体(各器官)的立体解剖,结果表明:

(1)不同母质的土壤稀土含量差异较大,基岩的稀土元素含量影响(决定)土壤各层位的稀土元素含量。

(2)土壤环境中稀土元素含量高低直接影响脐橙植物体稀土元素含量,在脐橙植物体各器官都有体现(根和叶最为明显),但不完全成正比。

(3)在岩-土-脐橙立体解剖中,基岩(成土母岩)的稀土元素配分模式基本上贯穿土壤各层位、脐橙植物体各器官。

(4)脐橙植物体不同器官在对稀土元素的吸收、迁移、累积过程中发生分馏分异,在稀土元素的百分含量上,从根→果,总的趋势是轻稀土比重逐渐增高,重稀土比重逐渐降低;但重稀土在果肉中比例有所增加。

(5)岩土脐橙生态系统立体剖面中,稀土元素的垂直方向运动具有向量关系和非稳定性向量关系,即由岩石→土壤各层位具向量性传递(演化)关系,由A层可溶态→脐橙植物体各器官具向量性迁移关系。

(6)尽管土壤地质环境和脐橙的根、叶稀土含量很高,但由于土壤-植物壁垒作用和脐橙植物体自身的选择性吸收、控制性积累功能,作为脐橙植物体末梢器官的果肉中稀土累积量非常低,一般果肉比树根

低 3~4 个数量级,脐橙果肉稀土氧化物(REO)含量最高在 $0.11 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以内。不同地质环境所产脐橙果肉 REO 含量均低于国家食品卫生限量标准。

参考文献(References):

- [1] 张永忠, 吕少伟, 袁存堤. 江西信丰脐橙农业地球化学特征探讨[J]. 资源调查与环境, 2004, 25(1):31-38.
Zhang Yongzhong, Lv Shaowei, Zhong Cundi. Features of agricultural geochemistry of orange in Xinfeng County, Jiangxi Province[J]. Resources Survey & Environment, 2004, 25(1):31-38 (in Chinese with English abstract).
- [2] 吴香尧, 童纯菡, 李志扬. 四川眉山脐橙果树各器官及其土壤中稀土元素分布特征研究[J]. 成都理工学院学报, 2002, 29(3):346-349.
Wu Xiangyao, Tong Chunhan, Li Zhiyang. Study of distribution features of REE in the navel-orange trees and soils in Meishan[J]. Sichuan Chengdu university of technology, 2002, 29(3):346-349(in Chinese with English abstract).
- [3] 谢振东, 方宣忠, 郑文. 江西信丰县优质脐橙果和叶中稀土元素分布特征研究[J]. 中国地质, 2006, 33(6):1418-1423.
Xie Zhendong, Fang Xuanzhong, Zhen Wen. Distribution characteristics of REE in quality navel orange fruit and leaf in Xinfeng County, Jiangxi[J]. Geology in China, 2006, 33(6):1418-1423(in Chinese with English abstract).
- [4] 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.
Wen Shouqin, Zhu Enjing, Jin Chengzhu, et al. Geochemical characteristics of REES during nanguo pear growth [J]. Earth and Environment, 2007, 35(1):57-60 (in Chinese with English abstract).
- [5] 赵伦山, 张本仁. 地球化学[M]. 北京:地质出版社, 1988:33-35.
Zhao Lunshan, Zhang Benren. Geochemistry [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1988:33-35(in Chinese with English abstract).
- [6] 朱维晃, 杨元根, 毕华, 等. 土壤中稀土元素地球化学研究进展[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2003, 22(3):259-264.
Zhu Weihuang, Yang Yuangen, Bi Hua, et al. Progress in Geochemical research of rare earth element in soils [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2003, 22 (3):259-264(in Chinese with English abstract).
- [7] 赵志根. 不同球粒陨石平均值对稀土元素参数的影响——兼论球粒陨石标准[J]. 标准化报道, 2000, 21(3):15-16.
Zhao Zhigen. Effect of different chondrite on the parameter of rare -earth elements——Also on the chondrite standard [J]. Reporting of Standardization, 2000, 21 (3):15-16(in Chinese with English abstract).
- [8] 苗莉, 徐瑞松, 马跃良, 等. 河台金矿矿山土壤—植物稀土元素含量分布和迁移积聚特征[J]. 生态环境, 2008, 17(1):350-356.
Miao Li, Xu Ruisong, Ma Yueliang, et al. Characteristics of distribution, accumulation and transportation of rare earth elements in soil-plant system of the Hetai goldfield [J]. Ecology and Environment, 2008, 17(1):350-356(in Chinese with English abstract).
- [9] 魏正贵, 宛寿康, 张翼, 等. 感耦等离子体发射光谱法研究土壤——铁芒萁系统中稀土元素的分布、累积和迁移特征[J]. 应用生态学报, 2001, 12(6):863-866.
Wei Zhenggui, Wan Shoukang, Zhang Xun, et al. ICP -AES studies on characteristics of distribution accumulation and transportation of rare earth elements in soil -Dicranopteris dichotoma system[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2001, 12 (6):863-866(in Chinese with English abstract).
- [10] 苗莉, 徐瑞松, 徐金鸿, 等. 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.
Miao Li, Xu Ruisong, Xu Jinhong, et al. Geochemical characteristics of rare -earth elements (REEs) in the soil-plant system in West Guangdong Province [J]. Acta Pedologica Sinica, 2007, 44(1):54-62 (in Chinese with English abstract).
- [11] 顾雪元, 顾志忙, 王晓蓉, 等. 土壤中腐殖酸对外源农用稀土生物可利用性的影响[J]. 环境化学, 2001, 20(3):226-321.
Gu Xueyuan, Gu Zhimang, Wang Xiaorong, et al. Effects of humic acid of the bioavailability of extrinsic rare earth elements in soil [J]. Environmental Chemistry, 2001, 20 (3):226-321 (in Chinese with English abstract).
- [12] 顾志忙, 王晓蓉, 顾雪元. 富里酸对小麦植株积累稀土元素的影响[J]. 环境科学学报, 2001, 21(3):333-337.
Gu Zhimang, Wang Xiaorong, Gu Xueyuan. Effects of fulvic acid on the bioaccumulation of rare earth elements in wheat seedling[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2001, 21 (3):333-337 (in Chinese with English abstract).
- [13] 王宏康. 土壤中金属污染的研究进展[J]. 环境化学, 1991, 10(5):39.
Wang Hongkang. The research progress of soil heavy metal pollution [J]. Environmental chemistry, 1991, 10(5):39(in Chinese with English abstract)
- [14] 汪振立, 魏正贵, 陶冶, 等. 岩石-土壤-铁芒萁系统中稀土元素的分布、迁移、和累积[J]. 地质通报, 2002, 12:881-889.
Wang Zhenli, Wei Zhenggui, Tao Ye, et al. The distribution, migration and accumulation of rare earth elements (REEs) in the rock-soil-Dicranopteris dichotoma (R-S-D)system [J]. Geological Bulletin of China, 2002, 12:881-889(in Chinese with English abstract).

Characteristics of migration and accumulation of rare earth elements in the rock-soil-navel orange system

WANG Zhen-li¹, DENG Tong-de¹, WANG Rui-min²,
SHAO Wen-jun², XU Ming¹, LIAO Wan-qi³

(1. Jiangxi College of Applied Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China;

2. Shenyang Mineral Resources Supervision and Test Center of Ministry of Land and Resources, Shenyang 110032, Liaoning, China;

3. Agriculture Bureau of Ganzhou City, Ganzhou 341000, Jiangxi, China)

Abstract: Samples of rocks, soils and navel orange trees were taken systematically in several orchards located in different geological conditions characterized by rich or poor REE in southern Jiangxi Province. The contents of 15 rare earth elements in these samples were measured by using the method of ICP-MS, and the distribution, migration and accumulation of REE in rocks, soils and navel orange plants were studied. Some conclusions have been reached: a. The content of REE in the bedrock affects or decides the content of REE in all layers; b. The content of REE in soil directly affects the content of REE in navel orange plants; nevertheless, they are sometimes not in a direct proportion with each other; c. The distribution pattern of REE in bedrock seems to be the same in every layer of the soil and in all organs of the navel orange plants; d. General trend of the percentage content of REE in rock, soil and navel orange plants is that the proportion of the light REE increases gradually and that of the heavy REE decreases gradually. However, the percentage content of the heavy REE somewhat increases in the peripheral organs of navel orange plants; e. In the three-dimensional profile of the rock-soil-navel orange system, the vertical direction of movement of the REE assumes the relationship between vectors. f. The content of REE in navel orange flesh is lower than the limitation standard stipulated by national food and health regulations.

Key words: Rare Earth Element (REE); rock; soil; navel orange; characteristics of migration and accumulation

About the first author: WANG Zhen-li, born in 1954, male, senior engineer, mainly engages in the study of agricultural geology and biological geology; E-mail: wzhl2004@163.com.