

王学锋, 许春雪, 顾雪, 等. 典型稀土矿区周边土壤中稀土元素含量及赋存形态研究[J]. 岩矿测试, 2019, 38(2): 137 - 146.
WANG Xue - feng, XU Chun - xue, GU Xue, et al. Concentration and Fractionation of Rare Earth Elements in Soils Surrounding Rare Earth Ore Area[J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(2): 137 - 146. 【DOI: 10. 15898/j. cnki. 11 - 2131/td. 201807180085】

典型稀土矿区周边土壤中稀土元素含量及赋存形态研究

王学锋^{1,2,3}, 许春雪^{1*}, 顾雪⁴, 王亚平¹, 李开⁵, 鲍征宇³

- (1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037;
2. 中国科学院地质与地球物理研究所, 北京 100029;
3. 中国地质大学(武汉)地球科学学院, 湖北 武汉 430074;
4. 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所, 河北 廊坊 065000;
5. 广东核力工程勘察院, 广东 广州 510800)

摘要: 研究不同类型稀土矿区周边土壤中稀土元素(REE)的含量与形态特征, 可为矿区周边污染环境治理提供理论支持与科学建议。本文采用欧盟 BCR 顺序提取法、电感耦合等离子体质谱测定的方法, 对内蒙古白云鄂博稀土尾矿区和江西赣南稀土矿区周边 6 个土壤样品中 15 种稀土元素进行了含量及形态分析测定。结果表明: 矿区周边土壤中稀土元素总量约为 264 ~ 15955 $\mu\text{g/g}$, 明显高于全国土壤背景值 (186 $\mu\text{g/g}$), 白云鄂博尾矿区周边土壤富集轻稀土元素, 稀土元素主要以残渣态富集, 占总含量的 64.0% ~ 89.4%, 生物有效性较低, 对环境影响较小; 赣南矿区周边土壤富集重稀土元素, 稀土元素的主要存在形式是弱酸提取态和可还原态, 占总含量的 70% 以上, 易发生迁移转化及对周边环境造成污染。土壤中稀土元素的形态分布与 pH 值有显著相关性, 随着土壤 pH 值的降低, 稀土元素的弱酸提取态含量不断升高, 残渣态含量不断降低。

关键词: 土壤; 稀土元素; 形态分析; 顺序提取

要点:

- (1) 查明了不同类型稀土矿区周边土壤中稀土元素含量空间分布特征。
- (2) 对比了不同类型稀土矿区周边土壤中稀土元素形态分布特征。
- (3) 发现了土壤中稀土元素的形态分布与 pH 值、黏土矿物比例有关。

中图分类号: S151.93; O614.33 **文献标识码:** A

稀土元素(REE)指镧系(La - Lu)元素及化学性质相似的钪(Sc)和钇(Y)在内的共 17 个元素。由于其物理化学性质的独特性, 常作为一种地球化学指示剂被国内外学者广泛应用^[1-4]。我国稀土资源丰富, 大部分的稀土矿分布在内蒙古、江西、四川等地, 北方地区富集以铈为主的矿物晶格型轻稀土矿, 南方地区富集离子吸附型中重稀土矿, 具有“北轻南重”的分布特征^[5]。随着稀土的大量开采与应用, 稀土元素进入土壤的量也逐年上升, 导致了多种

生态环境污染问题。

土壤中元素的迁移能力、生物有效性等行为并不简单地取决于它们的总浓度, 更多地依赖于元素在土壤中的赋存形态^[6-7]。目前稀土元素形态分析通常采用 Tessier 顺序提取法和 BCR 顺序提取法^[8-11], 将单一的分析元素全量转变为分析元素各形态含量。王立军等^[12]利用 Tessier 法对中国不同地带土壤中的稀土元素赋存形态进行了研究, 各形态稀土含量为: 残渣态 > 交换态 > 铁锰氧化物结合

收稿日期: 2018 - 07 - 18; 修回日期: 2018 - 12 - 18; 接受日期: 2019 - 01 - 04

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目(DD20160095)

作者简介: 王学锋, 硕士, 工程师, 从事地球化学及地质年代学研究。E - mail: xf2009wang@163.com。

通信作者: 许春雪, 博士, 副研究员, 主要从事地球化学及分析测试标准化研究。E - mail: xuchunxue1980@163.com。

态 > 有机态 > 碳酸盐结合态, 即稀土元素主要以稳定的残渣态存在, 环境活性较低。Rao 等^[9] 通过 BCR 法对印度 Ingaldhal 铜矿周边污染土壤进行稀土元素形态分析, 各形态高低分布为: 残渣态 > 可还原态 > 可氧化态 > 弱酸提取态, 该土壤中稀土元素主要以残渣态和可还原态形式存在。Šmuc 等^[13] 对 Kočani 稻田土壤的稀土形态分析表明, 稀土元素主要以残渣态和可氧化态形式存在, 残渣态中轻稀土元素的比例高于中重稀土元素。不同的土壤母质、稀土来源以及环境条件都会影响土壤中稀土元素的赋存形态, 矿区周边土壤与自然景观区土壤中稀土的赋存形态存在一定的差异^[12-15]。郭伟等^[16] 研究表明内蒙古白云鄂博尾矿库边缘 50m 以内的区域中土壤稀土含量最高可达全国土壤背景值的上百倍, 受西北风影响, 下风向东南方位污染最为严重。金妹兰等^[17] 调查发现江西省龙南县重稀土矿区周边土壤中的稀土元素含量(976.94 $\mu\text{g/g}$)是全国土壤背景值的 5.09 倍, 各形态高低分布为: 可还原态稀土 > 可氧化态稀土 > 酸提取态稀土 > 残渣态稀土。

目前国内外学者对于土壤中的稀土元素研究, 主要集中在稀土元素的含量及空间分布特征, 形态分析相对较弱, 且各个学者在形态提取中采用的顺序提取法不尽相同, 其结果缺乏可对比性。我国土壤稀土形态的研究大多针对南方地区离子型中重稀土矿区周边土壤, 北方地区矿物晶格型轻稀土矿周边土壤中的稀土形态研究鲜有报道。本文拟利用欧盟 BCR 顺序提取法、电感耦合等离子体质谱测定的方法对内蒙古和江西两种不同类型的稀土矿区周边土壤进行稀土元素含量和形态的分析调查, 采用同一标准方法进行实验与对比分析, 探讨其分布特征、影响因素及治理方法, 旨在了解不同类型矿区土壤稀土污染特征, 为稀土矿的开采利用、矿区污染治理提供科学的理论依据。

1 实验部分

1.1 研究区概况

本文选取我国内蒙古白云鄂博稀土尾矿区和江西赣南稀土矿区作为研究区域, 采样点分布情况如表 1 所示。

(1) 内蒙古白云鄂博稀土尾矿区: 白云鄂博矿区隶属于内蒙古自治区包头市, 区内 90% 以上的稀土元素以独立矿物存在, 以独居石和氟碳铈矿等轻稀土矿为主, 开采方式主要是露天开采^[16]。白云鄂博尾矿区属温带大陆性气候, 常年低温少雨、干旱

多风, 土壤类型以栗钙土为主。尾矿库外露的矿砂和粉尘随风飘散后沉积于矿区周边土壤中。

(2) 江西赣南稀土矿区: 江西省龙南、定南、全南三县是江西赣州三大稀土产区, 矿区主要为大规模的表生离子吸附型中重稀土矿床, 多采用露天开采工艺^[18]。江西赣南地区位于中亚热带常绿阔叶林带, 气候温暖潮湿, 土壤类型以砖红壤为主。在稀土开采的过程中会剥离大量的矿石, 产生大量的尾砂以及剥离物, 导致附近土壤中稀土元素存在一定程度的富集。

表 1 采样点分布情况

Table 1 Information of soil sampling points in collecting areas

样品编号	采样地点	采样点概况	土壤类型
BTS-1	内蒙古白云鄂博稀土尾矿坝 70m 处	荒地	栗钙土
BTS-2	内蒙古白云鄂博稀土尾矿坝 8km 处	农田区	栗钙土
BTS-3	内蒙古白云鄂博稀土尾矿坝 16km 处	农田区	栗钙土
JXS-1	江西赣南龙南黄沙窑	矿区边	砖红壤
JXS-2	江西赣南龙南黄沙矿区	农田区	砖红壤
JXS-3	江西赣南定南岭北蔡阳	农田区	砖红壤

1.2 样品采集处理

本研究选择 6 个典型采样地点, 采集表层或耕作层(0~20cm 内)土壤, 用多点采样法混匀, 将碎石、植物根系、生物残骸等杂质去除, 自然风干, 进一步混合均匀, 用四分法取 25g 样品在玛瑙研钵中充分研磨, 过 200 目筛, 储存在样品袋中, 供分析测试使用。

1.3 实验方法

稀土元素含量分析采用封闭酸溶法^[19-22]。称取 25mg 样品于封闭溶样器的内罐中, 加入 1mL 氢氟酸、0.5mL 硝酸, 密封。将溶样器放入烘箱中, 加热 24h, 温度控制在 185 \pm 5 $^{\circ}\text{C}$ 左右。冷却后取出内罐, 置于电热板上加热 120 $^{\circ}\text{C}$ 蒸干, 再加入 0.5mL 硝酸蒸干, 重复操作此步骤一次。加入 5mL 50% 硝酸, 再次密封, 放入烘箱中, 130 $^{\circ}\text{C}$ 加热 3h。冷却后取出内罐, 将溶液转移至塑料瓶中。用水稀释, 定容至 50mL, 摇匀, 采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定镧系(Pm 除外)和钇(Y)15 个元素的浓度。通过标准物质(GBW07402、GBW07430、GBW07158、GBW07161)进行质量监控^[23], 标准物质的稀土元素测定值均在(认定值 \pm 不确定度)范围内, 满足研究需求。

稀土元素形态提取采用欧盟 BCR 顺序提取

法^[6,10,24],其操作简单,重现性好,将稀土元素分为弱酸提取态、可还原态、可氧化态、残渣态,具体步骤见表2。采用ICP-MS对6个土壤样品中稀土元素各形态含量进行测定。在BCR顺序提取过程中,使用国际标准物质BCR-701进行质量监控^[25],Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn的分析误差均小于20%,从而验证了方法的可靠性。6个样品中稀土元素四个相态的加和值与总含量值在误差范围内相一致,稀土元素的回收率在82.8%~115.8%之间,满足了研究工作的需求。

表2 BCR顺序提取法

Table 2 BCR sequential extraction procedure

步骤	形态	提取方法
1	弱酸提取态	40mL 0.11mol/L 乙酸提取, 22 ± 5℃, 振荡提取16h, 离心分离
2	可还原态	40mL 0.5mol/L 盐酸羟胺提取, 22 ± 5℃, 振荡提取16h, 离心分离
3	可氧化态	10mL 过氧化氢, 室温消化1h; 82 ± 5℃ 消化, 体积减至约3mL; 再加入10mL 过氧化氢, 82 ± 5℃ 消化, 体积减至约1mL; 加入50mL 1.0mol/L 乙酸铵, 22 ± 5℃, 振荡提取16h, 离心分离
4	残渣态	封闭酸溶

ICP-MS在稀土元素测试过程中的工作参数见表3, 上机分析使用的标准溶液为各元素的混合标准溶液, 由各单元素标准物质逐级稀释配制而成。质谱最佳调谐液为2μg/L的Li、Be、Co、In、Bi、U标准溶液, 内标溶液为10μg/L的Rh和Re混合溶液。稀土元素测试时均选择灵敏度较高、不受干扰的同位素, 依次为:¹³⁹La、¹⁴⁰Ce、¹⁴¹Pr、¹⁴⁶Nd、¹⁴⁷Sm、¹⁵³Eu、¹⁵⁷Gd、¹⁵⁹Tb、¹⁶³Dy、¹⁶⁵Ho、¹⁶⁶Er、¹⁶⁹Tm、¹⁷²Yb、¹⁷⁵Lu、⁸⁹Y。土壤样品的化学处理和上机测试均在国家地质实验测试中心完成。

表3 ICP-MS工作参数

Table 3 Working parameters of ICP-MS

工作参数	设定条件	工作参数	设定条件
ICP 功率	1300W	测量方式	跳峰
冷却气流量	13.0L/min	扫描次数	50
辅助气流量	0.75L/min	停留时间/通道	10ms
雾化气流量	1.0L/min	每个质量通道数	3
采样锥孔径	1.0mm	总采集时间	48s
截取锥孔径	0.7mm		

2 结果与讨论

2.1 土壤中稀土元素含量及分布特征

6个土壤样品中15个稀土元素测定结果见表4。各采样点稀土元素在含量上存在较大差异, 总含量约为264~15955μg/g, 均高于全国土壤背景值; 在分布上表现为原子序数为偶数的稀土元素含量大于原子序数为奇数的稀土元素含量, 遵循Odd-Harkins规则。轻稀土元素含量显著大于重稀土元素, La、Ce、Pr、Nd、Sm占主导位置, La占REE总量(ΣREE)的9.18%~24.6%, Ce占REE总量的13.8%~48.2%。

表4 土壤中稀土元素含量及特征参数

Table 4 Concentrations and characteristic parameters of REE in soils

元素	含量(μg/g)						全国土壤背景值(μg/g)
	BTS-1	BTS-2	BTS-3	JXS-1	JXS-2	JXS-3	
Y	89.1	26.2	27.9	413	314	167	22.9
La	3931	447	49.7	94.6	93.7	262	39.7
Ce	7696	884	105	142	143	315	68.4
Pr	836	96.8	11.4	25.9	27.4	57.8	7.17
Nd	2968	339	42.2	106	112	217	26.4
Sm	240	29.6	7.33	36.6	40.9	40.6	5.22
Eu	42.5	5.32	1.32	2.53	2.61	3.12	1.03
Gd	69.4	9.05	5.55	48.3	47.6	32.0	4.60
Tb	7.42	1.19	0.87	9.43	8.83	4.90	0.63
Dy	44.2	7.83	5.31	61.3	53.8	29.3	4.13
Ho	3.95	1.05	1.04	12.1	10.3	5.27	0.87
Er	22.2	4.23	3.07	35.3	28.5	15.1	2.54
Tm	0.72	0.35	0.41	5.14	3.85	1.94	0.37
Yb	4.21	2.27	2.76	33.6	23.7	12.2	2.44
Lu	0.55	0.35	0.43	5.02	3.41	1.78	0.36
ΣREE	15955	1854	264	1030	914	1165	186
LREE	15713	1801	216	407	420	895	147
HREE	241	52.5	47.3	623	494	269	38.8
LREE/HREE	65.0	34.3	4.58	0.65	0.85	3.32	3.81
δEu	0.77	0.77	0.61	0.18	0.18	0.26	0.63
δCe	0.98	0.98	1.02	0.68	0.67	0.59	0.91

注:REE为不含Pm、Sc的15个稀土元素的总含量, LREE为轻稀土元素La~Eu, HREE为重稀土元素Gd~Lu+Y。全国土壤背景值参考《中国土壤元素背景值》^[26]。

白云鄂博土壤样品中明显富集轻稀土元素, 主要为Ce、La、Nd、Pr、Sm; 赣南三个土壤样品中富集重稀土元素和Y元素, Y含量依次为:413μg/g、314μg/g、167μg/g, 远高于全国背景值(22.9μg/g), 说明了稀土元素在地理空间分布上具有差异性, 同时验证了我国稀土分布“南重北轻”的特点。各采样点的稀土元素含量高于全国背景值, 说明在稀土矿的矿化蚀变和开采利用过程中, 稀土元素发生迁

移转化,导致周边土壤出现了富集。距离矿区越近,土壤中的稀土含量越高,污染问题越严重,说明了土壤稀土含量与矿区距离呈显著的负相关关系,与前人研究结果一致^[16,27]。

对6个土壤样品的稀土元素进行球粒陨石标准化,如图1所示,各样品值与中国土壤背景值的球粒陨石标准化分布曲线趋势相似,均表现向右倾斜型,轻稀土相对富集,轻重稀土发生分异。LREE/HREE分布位于0.65~65.0,说明了轻、重稀土元素分馏程度明显。白云鄂博样品 δEu 在0.61~0.77之间, δCe 为0.98~1.02,异常程度与中国土壤背景值(δEu 为0.63, δCe 为0.91)相近,说明了白云鄂博尾矿区周边土壤中稀土元素的分配模式几乎没有发生变化;赣南矿区周边土壤中 δEu 为0.18~0.26, δCe 为0.59~0.68,显著低于全国土壤背景值,呈现明显的Eu、Ce负异常,说明了江西赣南矿区周边土壤中稀土元素分异明显,与弱酸性的土壤环境中稀土元素容易发生迁移转化有关。

2.2 土壤中稀土元素的形态特征

BCR顺序提取法中,弱酸提取态是指交换吸附在土壤中黏土矿物和其他成分(腐植质等)上的元素以及与碳酸盐结合的元素,是自然环境中最容易被植物吸收利用的形态,具有较高的活性;可还原态是指与铁锰水合氧化物结合的元素,pH<7时,稀土元素容易水解,具有一定的生物有效性;可氧化态是指与有机物和硫化物结合的元素,在强氧化剂的条件下才可以释放;残渣态是指硅酸盐、原生、次生矿物等晶格里的元素,最为稳定,很难进入环境中。

6个土壤样品的形态分析结果如图2所示。内蒙古白云鄂博和江西赣南矿区周边土壤样品中稀土元素具有不同的形态特征。①白云鄂博土壤样品中

稀土元素的分布为:残渣态>可还原态>可氧化态>弱酸提取态,其中残渣态的比例最高,为64.0%~89.4%,弱酸提取态的比例仅为0.63%~1.11%;赣南土壤样品中稀土元素的分布为:可还原态>弱酸提取态>残渣态>可氧化态,其中可还原态的比例为62.4%~70.1%,弱酸提取态的比例为9.12%~21.0%。赣南土壤样品中稀土元素的弱酸提取态显著高于白云鄂博土壤样品,其具有更高的迁移性和生物活性。②白云鄂博土壤样品的稀土残渣态分布曲线类似于“V”字形,轻稀土La、Ce和重稀土Yb、Sc、Lu的含量都高于中间的稀土Gd、Tb、Dy等元素含量;而赣南土壤样品稀土残渣态中同样是轻稀土和重稀土的含量高于中稀土含量,由于Eu的独特性质,不容易迁移转化,在残渣态中相对其他元素含量较高,故稀土残渣态的分布曲线类似于“W”字形。

综上所述,内蒙古白云鄂博尾矿区周边土壤中稀土元素主要以残渣态形式存在,弱酸提取态含量较低,表明了矿区周边土壤虽然受稀土尾矿的侵染,稀土元素含量较高,但是其生物活性较低,对周边环境的污染较小,与前人研究结果一致^[16,27]。由于白云鄂博稀土矿主要以独居石、氟碳铈矿等晶格型矿物存在,矿区属于大陆性气候,常年干燥少雨,矿石以物理风化作用为主,稀土元素很难被解离出来,因此稀土原矿的污染并没有改变周边土壤中稀土元素的赋存形式。江西赣南矿区周边土壤中弱酸提取态和可还原态所占比例远大于残渣态,说明了该土壤中稀土元素具有较高的活动性,容易被动植物吸收利用,存在一定的环境污染。这一现象与赣南地区土壤为典型南方酸性砖红壤有关,酸性环境有利于稀土元素的迁移转化^[15,28]。前人研究也有相似结

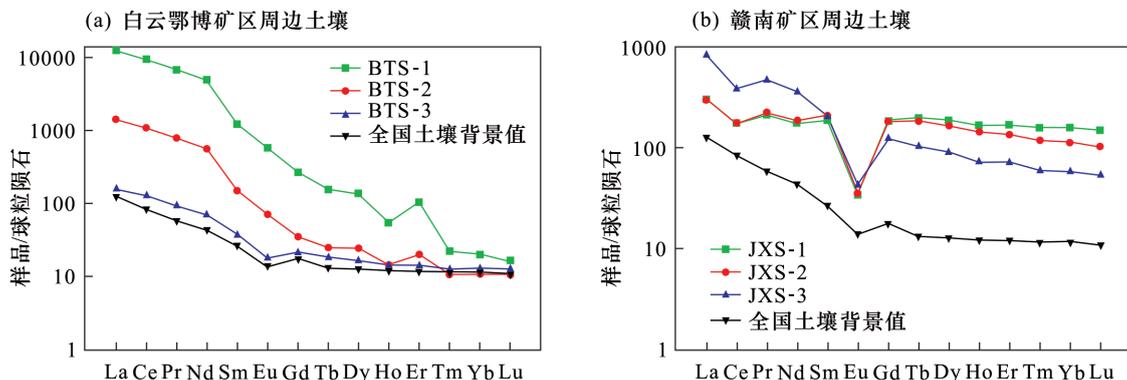


图1 土壤样品稀土元素分配曲线

Fig.1 Chondrite - normalized REE distribution patterns in soils

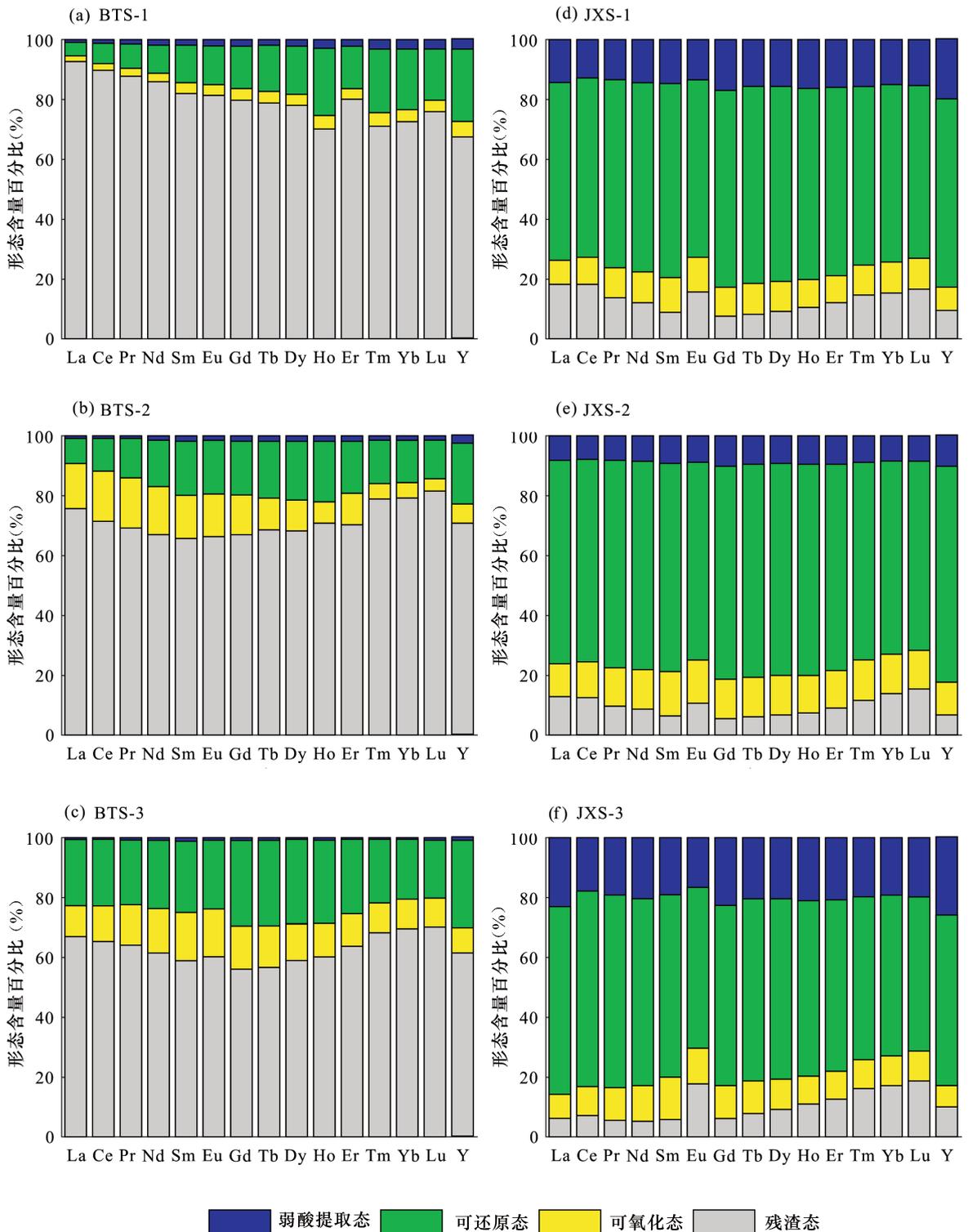


图2 土壤样品稀土形态分布图

Fig.2 REE fractions in soils

论,认为当稀土元素所处环境 pH 值为酸性时,其容易发生水解并与铁锰氧化物相结合,使得可还原态含量升高,在土壤全风化层呈吸附状态,在黏土中大量富集^[29-30]。

2.3 稀土元素形态的影响因素

土壤中稀土元素的各形态含量主要受 pH 值、有机质含量和矿物组成等多种因素影响^[27,30-31]。本文采用 pH 计测定了 6 个土壤样品的 pH 值(土水

表5 土壤理化性质和形态测定结果

Table 5 Results of soil physicochemical properties and REE fractions

样品编号	pH	黏土矿物 含量(%)	弱酸提取态稀土 含量百分比(%)	可还原态稀土 含量百分比(%)	可氧化态稀土 含量百分比(%)	残渣态稀土 含量百分比(%)	稀土总量 ($\mu\text{g/g}$)
BTS-1	8.32	18.7	1.11	7.20	2.34	89.4	15437
BTS-2	8.28	7.5	0.95	11.8	16.0	71.3	1580
BTS-3	8.25	15.2	0.63	23.5	11.9	64.0	267
JXS-1	5.18	32.8	16.6	62.4	8.93	12.0	988
JXS-2	5.72	39.6	9.12	70.1	12.0	8.78	842
JXS-3	4.51	24.2	21.0	62.4	9.67	6.90	1087

注:稀土元素各相态百分比为该相态稀土含量/稀土总量 $\times 100\%$ 。

比为1:1),X射线衍射仪测定了样品的矿物组成。各土壤样品的pH值、黏土矿物含量等以及稀土各形态百分比见表5。

白云鄂博土壤样品的pH值为8.25~8.32,呈弱碱性;赣南土壤样品的pH值为4.51~5.72,呈酸性。白云鄂博矿区碱性土壤中,残渣态稀土元素占稀土元素总量的比例为64.0%~89.4%。赣南酸性土壤中,残渣态稀土元素仅占稀土元素总量的比例为6.90%~12.0%,非残渣态含量可高达90%以上。碱性土壤中稀土元素的残渣态占比明显高于酸性土壤,随着pH值的降低,稀土元素的弱酸提取态含量不断升高,残渣态含量呈下降趋势。与前人研究^[17,31]一致,即pH值与弱酸提取态稀土含量呈显著负相关。

白云鄂博地区土壤来源于基底花岗岩、白云岩、板岩、大理岩等复杂岩体风化,成分较为复杂,土壤中黏土矿物含量约为7.5%~18.7%;赣南地区土壤主要来源于该地区花岗岩基底的风化剥蚀,土壤中黏土矿物含量平均为24.2%~39.6%,明显高于白云鄂博地区。赣南地区土壤样品中的弱酸提取态、可还原态稀土元素含量相比白云鄂博地区土壤较高,是由于稀土元素容易吸附到黏土矿物中,当土壤中黏土矿物、游离铁氧化物的含量较为丰富时,与弱酸提取态、可还原态稀土元素结合程度增加,导致了对应的相态稀土含量升高,前人研究^[29-31]也证实了这一观点。

2.4 土壤稀土污染现状和治理探讨

内蒙古和江西土壤样品中稀土元素含量和形态分析研究表明,稀土矿的开采会导致大量稀土元素发生迁移转化,进入矿区周边土壤中,造成环境污染。稀土元素生物有效态主要指弱酸提取态,在土壤环境中长期积累势必破坏土壤生态系统,进而危

及动植物健康,因此需要高度重视稀土资源开发导致的土壤环境污染,并对其进行有效防治。

白云鄂博矿区周边污染土壤中,稀土元素的主要来源是尾矿渣随着降水和强风的扩散,在土壤中以独立矿物形式存在,在各形态中以残渣态为主,占稀土总量比值约为64.0%~89.4%(表5),生物有效性较低。目前针对白云鄂博矿区周边土壤污染治理的研究相对较少,其治理措施以预防为主^[16],如建立渣场或渣库存放采矿废渣等,通过抑制尘粉飞扬来降低环境污染。

赣南矿区周边污染土壤富集重稀土元素,其在土壤中的主要存在形式是弱酸提取态和可还原态,如JXS-1、JXS-2、JXS-3弱酸提取态稀土元素含量占稀土总量比值约为16.6%、9.12%、21.0%(表5),具有较高的迁移性和生物活性。结合南方地区红土酸性、黏性较强等特点,对污染土壤的治理建议主要采用化学改良和生物改良结合法^[18,32]。首先,对污染土壤进行化学改良,加入天然矿物改良剂蒙脱石、凹凸棒土等,调节土壤pH值,使稀土元素发生吸附、氧化还原、沉淀反应,由弱酸提取态向可氧化态转移,降低其生物可利用性。其次,对污染土壤进行生物改良,通过选择稀土元素提取能力强和积累量较高的微生物或植物,将稀土元素向生物转移,从而改善土壤环境,使稀土元素含量恢复至“安全”水平。

3 结论

本文对内蒙古白云鄂博稀土尾矿区和江西赣南稀土矿区周边土壤样品中稀土元素的研究结果表明,两地稀土含量均高于全国土壤背景值,稀土含量特征与形态分布规律不同。白云鄂博土壤样品明显富集轻稀土元素,稀土元素主要以残渣态存在,说明

其生物有效性较低,环境污染较小;赣南土壤样品富集重稀土元素,稀土元素主要以弱酸提取态和可还原态存在,其生物有效性较高,存在一定的环境污染。pH和黏土矿物含量是影响土壤中稀土元素形态分布的重要因素。在稀土污染治理方面,白云鄂博尾矿区周边土壤应以预防为主,通过降低尘粉扩散来减少污染;赣南矿区周边土壤可采用化学法和生物法来综合治理,通过降低土壤中稀土生物有效态,使土壤中稀土元素含量降到“安全”水平。本研究为今后的稀土开采和土壤污染治理提供了可靠的实验数据和理论依据,具有较好的科学意义。

致谢:感谢国家地质实验测试中心王苏明教授级高级工程师、孙德忠教授级高级工程师、安子怡高级工程师在实验测试过程中提供的技术支持,以及中国科学院地质与地球物理研究所吴石头博士、中国地质大学(武汉)田欢博士在数据处理讨论中提供的建议。

4 参考文献

- [1] 樊连杰,裴建国,赵良杰,等.利用ICP-MS研究桂林寨底地下河系统中碳酸盐岩稀土元素特征及其形成环境[J].岩矿测试,2016,35(3):251-258.
Fan L J, Pei J G, Zhao L J, et al. Rare earth element composition of carbonate rocks afforded by ICP-MS and formation environment of the Zhaidi underground river in Guilin[J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35(3): 251-258.
- [2] 刘菁钧,赖子娟,刘颖.黄河甘宁蒙段表层沉积物中稀土元素形态和分馏作用研究[J].光谱学与光谱分析,2013,33(3):798-803.
Liu J J, Lai Z J, Liu Y. Study on speciation and fractionation of rare earth elements in surface sediments in Gansu, Ningxia and Inner Mongolia Sections of Yellow River[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2013, 33(3): 798-803.
- [3] 刘丽君,赵芝,付小方,等.四川稀土矿尾砂的稀土元素和微量元素地球化学特征及开发利用意义[J].岩矿测试,2013,32(5):817-824.
Liu L J, Zhao Z, Fu X F, et al. Geochemistry of rare earth and trace element in rare earth tailings from Sichuan Province and the significance of the exploitation and utilization[J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32(5): 817-824.
- [4] Zhang Y, Gao X L, Arthur C, et al. Rare earth elements in intertidal sediments of Bohai Bay, China: Concentration, fractionation and the influence of sediment texture [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2014, 105: 72-79.
- [5] 程建忠,车雨萍.中国稀土资源开采现状及发展趋势[J].稀土,2010,31(2):65-69.
Cheng J Z, Che L P. Current mining situation and potential development of rare earth in China [J]. Chinese Rare Earths, 2010, 31(2): 65-69.
- [6] Mittermüller M, Saatz J, Daus B. A sequential extraction procedure to evaluate the mobilization behavior of rare earth elements in soils and tailings materials [J]. Chemosphere, 2016, 147: 155-162.
- [7] Gabarrón M, Faz A, Martínez-Martínez S, et al. Assessment of metals behaviour in industrial soil using sequential extraction, multivariable analysis and a geostatistical approach [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2017, 172: 174-183.
- [8] Nemat K, Bakar N K A, Abas M R, et al. Speciation of heavy metals by modified BCR sequential extraction procedure in different depths of sediments from Sungai Buloh, Selangor, Malaysia [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 192: 402-410.
- [9] Rao C R M, Sahuquillo A, Lopez-Sanchez J F. Comparison of single and sequential extraction procedures for the study of rare earth elements remobilisation in different types of soils [J]. Analytica Chimica Acta, 2010, 662(2): 128-136.
- [10] 王亚平,黄毅,王苏明,等.土壤和沉积物中元素的化学形态及其顺序提取法[J].地质通报,2005,24(8):728-734.
Wang Y P, Huang Y, Wang S M, et al. Chemical speciation of elements in sediments and soils and their sequential extraction process [J]. Geological Bulletin of China, 2005, 24(8): 728-734.
- [11] Gleyzes C, Tellier S, Astruc M. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: A review of sequential extraction procedures [J]. 2002, 21(6): 451-467.
- [12] 王立军,王玉琦,章申,等.中国不同类型土壤中稀土元素的形态分布特征[J].中国稀土学报,1997,15(1):65-71.

- Wang L J, Wang Y Q, Zhang S, et al. Speciation of rare earth elements in different types of soils in China [J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 1997, 15(1): 65-71.
- [13] Šmuc N R, Dolenc T, Serafimovski T, et al. Geochemical characteristics of rare earth elements (REEs) in the paddy soil and rice (*Oryza sativa* L.) system of Kočani Field, Republic of Macedonia [J]. Geoderma, 2012, 183-184: 1-11.
- [14] 郭鹏然, 贾晓宇, 段太成, 等. 土壤中稀土元素的形态分析[J]. 分析化学, 2008, 36(11): 1483-1487.
- Guo P R, Jia X Y, Duan T C, et al. Speciation analysis of rare earth elements in soil [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2008, 36(11): 1483-1487.
- [15] 翟海, 杨永岗, 胡霁堂. 对我国二十种土壤中稀土元素形态分组的研究[J]. 稀土, 2001, 22(3): 1-5.
- Zhai H, Yang Y G, Hu A T. Study of rare earths fractionation in 20 types of soils of China [J]. Chinese Rare Earths, 2001, 22(3): 1-5.
- [16] 郭伟, 付瑞英, 赵仁鑫, 等. 内蒙古包头白云鄂博矿区及尾矿区周围土壤稀土污染现状和分布特征[J]. 环境科学, 2013, 34(5): 1895-1900.
- Guo W, Fu R Y, Zhao R X, et al. Distribution characteristics and current situation of soil rare earth contamination in the Bayan Obo Mining Area and Baotou tailing reservoir in Inner Mongolia [J]. Environmental Science, 2013, 34(5): 1895-1900.
- [17] 金姝兰, 黄益宗, 胡莹, 等. 江西典型稀土矿区土壤和农作物中稀土元素含量及其健康风险评估[J]. 环境科学学报, 2014, 34(12): 3084-3093.
- Jin S L, Huang Y Z, Hu Y, et al. Rare earth elements content and health risk assessment of soil and crops in typical rare earth mine area in Jiangxi Province [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014, 34(12): 3084-3093.
- [18] 刘斯文, 黄园英, 韩子金, 等. 离子型稀土矿山土壤生态修复研究与实践[J]. 环境工程, 2015, 33(11): 160-165.
- Liu S W, Huang Y Y, Han Z J, et al. Practices of the soil ecological remediation in ion-absorbed rare earth mine [J]. Environmental Engineering, 2015, 33(11): 160-165.
- [19] 吴石头, 王亚平, 孙德忠, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定稀土矿石中15种稀土元素——四种前处理方法的比较[J]. 岩矿测试, 2014, 33(1): 12-19.
- Wu S T, Wang Y P, Sun D Z, et al. Determination of 15 rare earth elements in rare earth ores by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry: A comparison of four different pretreatment [J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(1): 12-19.
- [20] 贾双琳, 赵平, 杨刚, 等. 混合酸敞开或高压密闭溶样-ICPMS测定地质样品中稀土元素[J]. 岩矿测试, 2014, 33(2): 186-191.
- Jia S L, Zhao P, Yang G, et al. Quick Determination of rare earth elements in geological samples with open acid digestion or high-pressure closed digestion by inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(2): 186-191.
- [21] 孙德忠, 何红蓼. 封闭酸溶-等离子体质谱法分析超细粒度地质样品中42个元素[J]. 岩矿测试, 2007, 26(1): 21-25.
- Sun D Z, He H L. Determination of 42 elements in ultra-fine geological samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry with pressurized acid digestion [J]. Rock and Mineral Analysis, 2007, 26(1): 21-25.
- [22] 吴磊, 刘义博, 王家松, 等. 高压密闭消解-电感耦合等离子体质谱法测定锰矿石中的稀土元素前处理方法研究[J]. 岩矿测试, 2018, 37(6): 637-643.
- Wu L, Liu Y B, Wang J S, et al. Sample treatment methods for determination of rare earth elements in manganese ore by high-pressure closed digestion-inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(6): 637-643.
- [23] 刘晔, 第五春荣, 柳小明, 等. 密闭高温高压溶样 ICP-MS 测定 56 种国家地质标准物质中的 36 种痕量元素——对部分元素参考值修正和定值的探讨[J]. 岩矿测试, 2013, 32(2): 221-228.
- Liu Y, Di Wu C R, Liu X M, et al. Determination of 36 trace elements in 56 Chinese national standard reference materials by ICP-MS with pressurized acid-digestion [J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32(2): 221-228.
- [24] Matong J M, Nyaba L, Nomngongo P N. Fractionation of trace elements in agricultural soils using ultrasound assisted sequential extraction prior to inductively coupled plasma mass spectrometric determination [J]. Chemosphere, 2016, 154: 249-257.
- [25] Sutherland R A. BCR®-701: A review of 10-years of sequential extraction analyses [J]. Analytica Chimica

- Acta,2010,680(1-2):10-20.
- [26] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值[M]. 北京:中国环境科学出版社,1990.
China National Environmental Monitoring Centre. Background Value of Soil Elements in China [M]. Beijing:China Environmental Science Press,1990.
- [27] 郑春丽,张志彬,刘启容,等. 稀土尾矿库区土壤中稀土形态分布规律研究[J]. 稀土,2016,37(2):73-80.
Zheng C L, Zhang Z B, Liu Q R, et al. Rare earth distribution in the soil around rare earth tailings [J]. Chinese Rare Earths,2016,37(2):73-80.
- [28] 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]. 农业环境科学学报,2002,21(6):567-569.
Ding Y C, Liu G Q, Wang X R. Environmental chemical behaviors of rare earth elements in soil and their biological effects [J]. Agro-Environmental Protection, 2002,21(6):567-569.
- [29] 吴澄宇,黄典豪,郭中勋. 江西龙南地区花岗岩风化壳中稀土元素的地球化学研究[J]. 地质学报,1989,63(4):349-362.
Wu C Y, Huang D H, Guo Z X. REE geochemistry in the weathering process of granites in Longnan county, Jiangxi Province [J]. Acta Geologica Sinica, 1989, 63(4):349-362.
- [30] 高效江,王玉琦,章申,等. 赣南亚热带地球化学景观中稀土元素的分布和分异特征[J]. 应用基础与工程科学学报,1997,5(1):30-38.
Gao X J, Wang Y Q, Zhang S, et al. The distribution and differentiation of rare earth elements in the geochemical landscape in a sub-tropical zone, Southern Jiangxi [J]. Journal of Basic Science and Engineering, 1997,5(1):30-38.
- [31] 曹心德,陈莹,王晓蓉. 环境条件变化对土壤中稀土元素溶解释放的影响[J]. 中国环境科学,2000,20(6):486-490.
Cao X D, Chen Y, Wang X R. The effects of change of environmental conditions on the release and species transformation of rare earth elements (REEs) in soil [J]. China Environmental Science, 2000, 20(6):486-490.
- [32] 罗才贵,罗仙平,苏佳,等. 离子型稀土矿山环境问题及其治理方法[J]. 金属矿山,2014,43(6):91-96.
Luo C G, Luo X P, Su J, et al. Environmental problems and treatment measures in ionic-type rare earth mine [J]. Metal Mine,2014,43(6):91-96.

Concentration and Fractionation of Rare Earth Elements in Soils Surrounding Rare Earth Ore Area

WANG Xue-feng^{1,2,3}, XU Chun-xue^{1*}, GU Xue⁴, WANG Ya-ping¹, LI Kai⁵, BAO Zheng-yu³

(1. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China;

2. Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Science, Beijing 100029, China;

3. Faculty of Earth Sciences, China University of Geoscience (Wuhan), Wuhan 430074, China;

4. Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, China;

5. Guang Dong Nuclear Power Institute of Engineering Exploration, Guangzhou 510800, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The spatial distribution characteristics of rare earth elements (REE) content in soils around different types of REE mining areas were illustrated.
- (2) The fractionation characteristics of REE in soils around different types of REE mining areas were compared.
- (3) The fractionation characteristics of REE in soils were related to pH value and clay mineral ratio.

ABSTRACT

BACKGROUND: The study on content and fractionation characteristics of rare earth elements (REE) in soils around different types of rare earth mining areas can provide theoretical support and scientific advice for the control of the polluted environment around the rare earth mining areas.

OBJECTIVES: To reveal the concentration and fractionation characteristics of REE in the soils around different types of rare earth mining areas.

METHODS: The content and fractionation of 15 rare earth elements in 6 soil samples from the Bayan Obo rare earth tailings area in Inner Mongolia and the Gannan rare earth mining area in Jiangxi Province were determined by the method of Community Bureau of Reference (BCR) sequential extraction and Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry.

RESULTS: Σ REE in the soil around the mining area were 264 – 15955 $\mu\text{g/g}$, significantly higher than the background value (186 $\mu\text{g/g}$) of soils in China. LREE were enriched in the surrounding soils of the Bayan Obo mining area, and REE mainly existed in residual fraction, accounting for 64.0% – 89.4% of the total content. HREE were enriched in the soils of the Gannan mining area, the main forms of REE in this area are acid – soluble fraction and reducible fraction, accounting for more than 70% of the total content. REE in the Gannan area were readily transferable and polluted the surrounding environment.

CONCLUSIONS: The fractionation characteristics of rare earth elements in soils are strongly correlated with pH value. With the decrease of soil pH value, the content of acid extraction fraction of rare earth elements is increasing and the content of residual fraction is decreasing.

KEY WORDS: soil; REE; fractionation analysis; sequential extraction procedure