

高娟琴, 于扬, 李以科, 等. 内蒙白云鄂博稀土矿土壤 - 植物稀土元素及重金属分布特征[J]. 岩矿测试, 2021, 40(6): 871 - 882.
GAO Juan - qin, YU Yang, LI Yi - ke, et al. Distribution Characteristics of Rare Earth Elements and Heavy Metals in a Soil - Plant System at Bayan Obo Rare Earth Mine, Inner Mongolia[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(6): 871 - 882.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202102210026】

内蒙白云鄂博稀土矿土壤 - 植物稀土元素及重金属分布特征

高娟琴^{1,2}, 于扬^{2*}, 李以科², 李瑞萍², 柯昌辉², 王登红², 于泮^{1,2}, 张塞³, 王雪磊⁴

1. 中国地质大学(北京)地球科学与资源学院, 北京 100083;
2. 自然资源部成矿作用与资源评价国家重点实验室, 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037;
3. 中国中冶集团成都勘察研究总院有限公司, 四川 成都 610023;
4. 阿勒泰开源矿业有限责任公司, 新疆 阿勒泰 836599)

摘要: 白云鄂博是世界最大的稀土矿山, 研究白云鄂博矿区土壤及植物等环境介质中的稀土元素和重金属元素的分布特征, 可以为调查矿区环境现状提供基础数据, 同时为矿山环境修复提供参考依据。本文采集了白云鄂博稀土矿区的土壤、植物, 以及背景区本巴台地区的岩石、土壤、牛粪五类样品, 采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定了样品中15种稀土元素(La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y)及8种重金属元素(Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Cd、Pb、As)的含量, 研究这些元素地球化学行为及其在空间上的变化规律。结果表明: ①矿区土壤和植物样品均显示出明显的轻稀土富集、重稀土亏损的特征。土壤和植物中含量最高的稀土元素均为Ce, 分别达到49.95%及48.55%, 与白云鄂博稀土矿富Ce的特征高度一致。②铁花植物的稀土元素总量在空间上呈现出主矿>东矿>东介勒格勒矿段的趋势, 与三处矿体本身含矿性变化一致, 说明该种植物稀土含量基本受矿体含矿性控制, 对生长环境中稀土富集程度指示较准确。③矿区土壤中存在一定程度的Zn(465~778mg/kg)、Cd(1.35~2.23mg/kg)、Pb(181~431mg/kg)累积, 其中部分点位Cd、Pb存在超出风险管制值的现象。综上, 白云鄂博的矿石、土壤、植物样品均表现出富Ce的特征, 且植物稀土含量与其所生长处的矿体含矿性强弱高度相关, 三者之间稀土含量特征表现出明显继承性。此外, 矿区局部点位土壤存在的Zn、Cd、Pb累积需要引起适当关注。

关键词: 白云鄂博; 土壤 - 植物; 电感耦合等离子体质谱法; 稀土元素; 重金属元素; 分布特征

要点:

- (1) 土壤和植物均富集轻稀土且Ce含量达49.95%及48.55%, 与矿石富Ce的特征一致。
- (2) 铁花中稀土总量空间变化规律与三处矿体含矿性强弱变化高度一致。
- (3) 矿区土壤存在Zn、Cd、Pb累积, 需加强对相应区域矿业活动的关注。

中图分类号: O657.63; X820.4 文献标识码: A

稀土资源在国民经济多种领域中发挥着不可替代的作用, 随之其开采利用造成的环境影响也得到了高度关注。国外较有名的Mountain Pass稀土矿和Mount Weld稀土矿目前暂无环境研究成果可参

考, 仅有少数与其他稀土矿山相关的环境研究结果见于报道。如对马来西亚Kinta Valley前锡矿(伴生稀土资源)的水体及水系沉积物的稀土元素含量水平研究表明, 与当地河水相比, 受此前矿业活动影响

收稿日期: 2021-02-21; 修回日期: 2021-06-30; 接受日期: 2021-07-28

基金项目: 国家重点研发计划项目“锂能源金属矿产基地深部探测技术示范”课题(2017YFC0602705); 中国地质调查局地质调查项目“松潘-甘孜成锂带锂铍多金属大型锂矿资源基地综合调查评价”(DD20190173)

第一作者: 高娟琴, 博士研究生, 地球化学专业。E-mail: gaojuanqinmail@sina.com。

通信作者: 于扬, 博士, 副研究员, 主要从事地球化学研究。E-mail: yuyang_cags@sina.com。

的湖水和湖底沉积物稀土元素含量明显偏高,且向周围环境中扩散的可能性极高^[1]。一项在越南Laichau的Namxe稀土矿开展的大气、水、土壤和植物多介质放射性污染研究结果表明,大部分土壤和植物存在放射性且造成了健康风险,放射性存在的区带与矿山的稀土富集带对应^[2]。此外,国外也有较多对植物-土壤中稀土元素含量的研究,如对土壤-植物、植物不同部位、不同植物之间稀土分布模式异同的探讨及规律总结^[3];或出于鉴定葡萄酒产地真伪的目的,分析地域性土壤-葡萄稀土配分模式差异^[4];或结合废弃锡矿区(伴生稀土资源)土壤-植物多部位稀土元素分析结果,发现超累积植物并探讨植物修复的可能性^[5]。

中国稀土矿山规模大且分布广,已报道了大量关于稀土矿山稀土及重金属污染的研究成果^[6-10]。白云鄂博是世界最大的稀土矿山,已有多年的开采历史,研究表明其尾矿对周边环境造成了耕地退化、粮食减产绝产、牲畜死亡等多种潜在环境威胁^[11-13]。已知部分稀土元素对生物有抑制生长及毒害作用^[14-15],而白云鄂博矿区周边土壤、空气,甚至是人发、尿液中的稀土元素含量都远高于地壳及其他地区相应样品的稀土背景值^[16-19],尽管目前没有报道显示人群出现与稀土过量相关的疾病,但这些环境介质中的高稀土含量仍应当引起重视。此外,环境中的重金属含量长期达到一定剂量也会对生物体产生毒害作用^[20]。一项研究指出白云鄂博矿区人群与对照组人群相比,晨尿样本中含有更高的重金属含量,且重金属含量随稀土元素含量增长而升高^[19],因此白云矿山及周边的重金属污染也值得进一步关注。白云鄂博矿区矿业活动仍在进行并将持续开展,考虑到稀土开发的环境成本是影响稀土价格的一个重要因素^[21],对矿山土壤、植物中的稀土及重金属元素含量进行调查很有必要,对于探明稀土矿区稀土及重金属污染意义重大。基于以上目的,近年来一些学者对白云鄂博矿区大气^[16,22-23]、土壤^[17,24]、植物^[6]已开展稀土或重金属元素含量的研究。例如,张立锋等^[6]研究了白云鄂博东矿坑50m 100m范围内铁花、沙蒿、沙打旺、沙朋、青蒿、小叶杨、猪毛菜七种植物根、茎、叶及整株不同季节稀土元素含量变化规律,发现七种植物稀土含量基本不受季节影响,其中铁花为稀土总量最高者(1023.25mg/kg),大部分植物最富集稀土的部位是叶或花。王哲等^[25]对白云鄂博矿区11种优势植物开展了重金属及稀土元素含量水平研究,以筛选适合的重金属及稀土修复植物,发现稀土含量最高者(9888.64mg/kg)为风毛菊的地上部。除此之外,前

人对白云矿区草本植物稀土含量特征的研究并不多,已有研究获得的结果差异较大,且重点关注的是不同植物或植物不同部位的稀土含量差异。白云鄂博主矿、东矿、东介勒格勒等矿体含矿性差异很大,现有研究尚缺乏对白云鄂博多处主要矿段的植物稀土含量的空间对比,因此不同区域植物的稀土含量是否有差异值得研究。

基于以上现实问题考虑,本文分别采集了白云鄂博主矿、东矿、东介勒格勒的铁花植株及对应的土壤样品,以及背景区本巴台的土壤、岩石、牛粪样品,采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)对主要矿段的土壤、植物稀土及重金属元素含量开展了对比研究,拟为矿区环境调查提供基础数据。

1 研究区概况

白云鄂博矿区是世界上最大的铁、铈、稀土复合矿山^[26-27]。矿区稀土资源的开采利用始于20世纪50年代,为露天开采作业,如今已经形成以资源开采、冶炼为主的工业模式^[3]。白云鄂博蕴藏的稀土资源占世界已探明稀土资源总量的38%以上^[18],处于世界第一位,铈和钍资源居世界第二位。矿区东西长为16~18km,南北宽2~3km,面积48km²,为一个狭长的稀土、铁、铈矿化带^[27]。白云鄂博是典型的轻稀土矿床,其稀土资源以Ce为主,La、Ce、Nd氧化物含量占稀土氧化物总量的88.5%到92.4%^[28]。稀土资源主要分布在矿区的主矿体、东矿体、西矿体三个铁矿体、东部接触带、东矿下盘白云岩中,稀土矿体围岩主要为云母岩、石英岩、长石板岩、云母板岩、碳质板岩等^[26]。矿区内主矿矿化最为强烈,东矿次之,西矿及东介勒格勒有较大的远景储量,但目前暂时无法加以利用^[29]。

2 实验部分

2.1 样品采集及处理

2019年8月19日至8月31日,项目组在内蒙古白云鄂博稀土矿区及周边选取11个采样点位,共采集17件植物、土壤、岩石及牛粪样品。其中本巴台为白云鄂博主矿区西边80km处一个伟晶岩群(可视为背景区域),东介勒格勒为位于东矿南侧的1km处的一个小矿体。沿主矿及东矿采集植物样品9件,包括:8件铁花样品(编号B8919、B8920、B8921-1、B8922-1、B8924-1、B8925-1、B8926-1、B8929),1件风毛菊样品(编号B8918);以及与植物配套的根系土壤样品5件(编号B8921-2、B8922-2、B8924-2、B8925-2、B8926-2)。于本巴台采集原生晕岩石

样品 1 件(编号 B8915),次生晕土壤样品 1 件(编号 B8916-1),牛粪样品 1 件(编号 B8916-2)。矿区采样点分布图如图 1 所示,采样记录具体见表 1。

植物样品使用预先清洁过的陶瓷剪刀将地上部分整株采集,带回实验室于烘箱中 65℃ 烘干 72h。完全干燥后使用 Grinder GT200 陶瓷振动球磨仪将植株样品粉碎,收集 5g 以上样品粉末用于测试稀土及重金属元素含量。

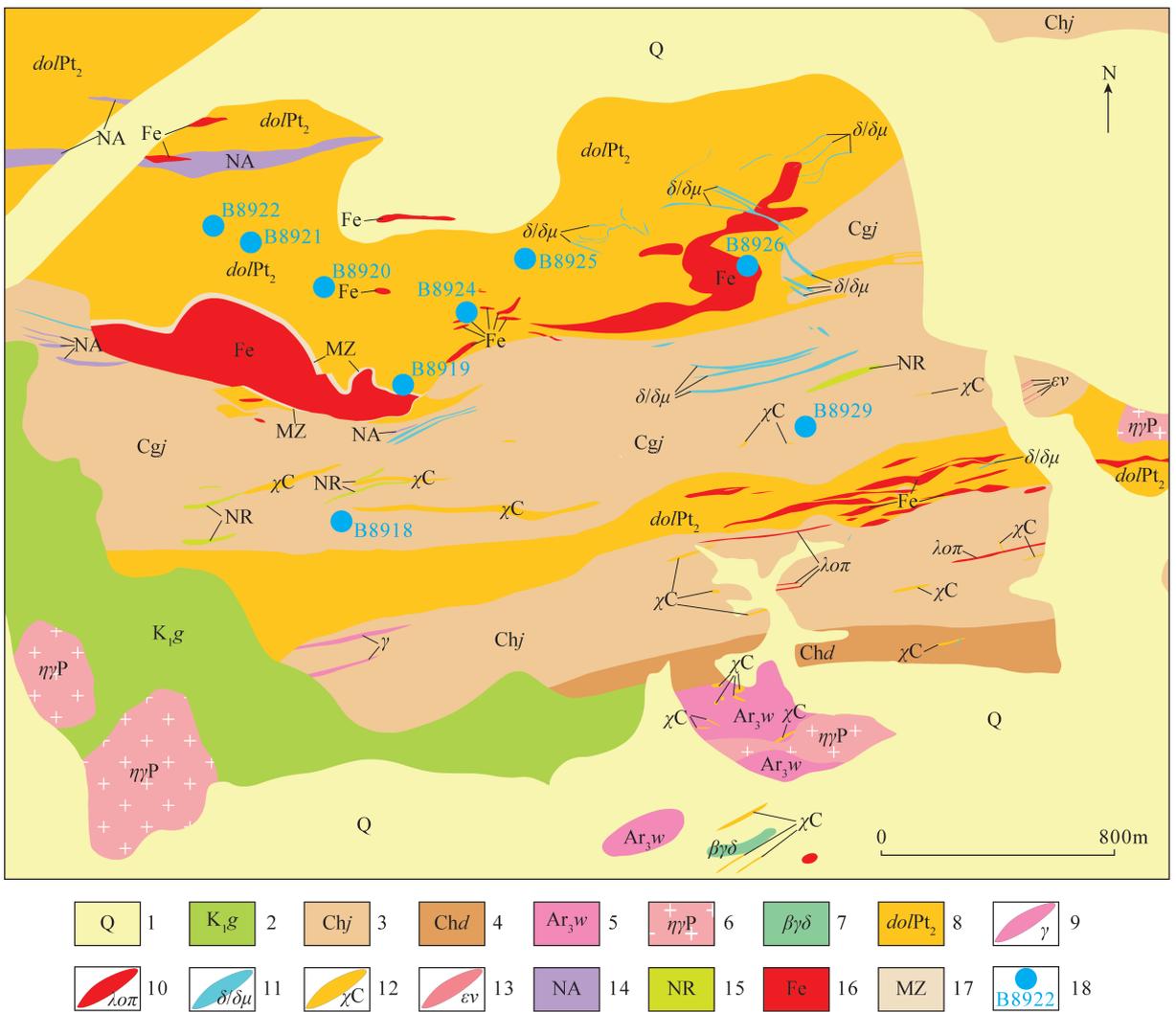
土壤样品使用预先清洁过的塑料铲子采集于一次性密封袋中,须于野外完全风干,带回实验室后过 200 目筛,收集土壤粉末 5g 以上用于测试稀土及重金属元素含量。

岩石样品与牛粪样品均于野外直接采集,其中

岩石样品使用陶瓷震动球磨仪粉碎为待测粉末,牛粪样品须烘干 72h(同植物样品)后粉碎待测。

2.2 样品测试

所有粉末样品送至国家地质实验测试中心采用电感耦合等离子体质谱仪(PE300Q,美国 PerkinElmer 公司)进行稀土元素(如 La、Ce、Eu、Gd、Tb、Lu、Y 等)及重金属元素(如 Cr、Mn、Cu、Zn、Cd、Pb、As 等)含量测试。上机测试前,样品的处理过程如下:称取岩石及土壤样品 0.05g,置于聚四氟乙烯罐中用于封闭熔样,加入 2mL 氢氟酸、1mL 7.5mol/L 硝酸,盖上上盖,入钢套封闭,190℃ 保温 30h。冷却后取出内罐,在电热板上 170℃ 蒸发至干。加入 0.5mL 硝酸二次蒸干,此步骤重复两次。加入 5mL 7.5mol/L



1—第四系; 2—白垩系固阳组; 3—长城系尖山组; 4—长城系都拉哈组; 5—新太古界乌拉山群; 6—二叠纪二长花岗岩; 7—黑云母花岗岩; 8—中元古代白云石碳酸岩; 9—花岗岩脉; 10—石英斑岩脉; 11—闪长岩/闪长玢岩脉; 12—碳酸岩脉; 13—碱性岩脉; 14—钠角闪石岩脉; 15—钠辉石钠角闪石碱性岩脉; 16—铁矿化体; 17—低品位铁矿化带; 18—矿区采样点及编号。

本巴台采样点 B8915 及 B8916 距离主矿区 80km, 未在图中显示。

图 1 白云鄂博主矿区采样点分布图(据柯昌辉等^[30])

Fig. 1 Map of sampling sites in main mining area of Bayan Obo (According to Ke, et al^[30])

硝酸,将样品罐装入钢套中封闭 150℃ 保温 3h,冷却后将其内的溶液转移至 50mL 容量瓶中并用超纯水定容至刻度。植物和牛粪样品称取 0.1g,加入 1.5mL 硝酸微热预消解一夜,放入聚四氟乙烯内罐中加入 1mL 双氧水加钢套熔样 24h,冷却后使用超纯水定容至 25mL。上述溶液即为 ICP-MS 测试用。方法依据《硅酸盐岩岩石化学分析方法 第 30 部分:44 个元素量测定》(GB/T 14506.30—2010),精密度(RSD)低于 2%~10%,检出限为 0.05×10^{-6} 。

测试过程中通过测定国家一级土壤成分分析标准物质进行质量监控,各元素测试结果与标准结果吻合。此外,使用重复样及密码样对所测样品进行质量监控,重复样品检测结果差值均小于 5%,符合测试质量要求。

3 结果与讨论

3.1 研究区岩石—土壤—植物—牛粪样品中稀土和重金属含量特征

3.1.1 研究区稀土和重金属含量测试结果

白云鄂博矿区采集的各类型样品的稀土及重金属含量测试结果及统计结果见表 1。白云矿区所采集土壤的稀土总量为 17927.12~34127.94mg/kg,本巴台土壤稀土总量为 383.39mg/kg。白云鄂博矿区土壤的稀土总量及 $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 值均远高于本巴台土壤,说明白云鄂博成矿及土壤风化过程中,土壤稀土元素经历了强烈的分馏,轻稀土得到显著的富集。植物的稀土总量最高达到 2414.77mg/kg,其中轻稀土总量为 2381.45 mg/kg,为采于主矿北侧的一个铁花样品。前人对矿区各类型矿石研究结果显示,主矿现存 9 种类型矿石样品的稀土总量平均为 44400mg/kg^[31],东矿深部 8 种类型 256 件矿石样品的稀土总量平均为 60700mg/kg^[32],可知白云鄂博矿区内各类型样品的稀土总量高低关系为:矿石>土壤>植物。

白云鄂博矿区土壤样品的重金属总量(22317.55~31107.71mg/kg)为本巴台土壤重金属总量(1721 mg/kg)的 12.97~18.08 倍。白云鄂博植物样品的重金属总量介于 1388.64~2407.74 mg/kg,于主矿所采集的一个铁花样品具有最高的重金属总量(2408mg/kg),风毛菊和铁花植物样品的总重金属含量无明显差异。白云鄂博主矿及东矿所采集的土壤的稀土及重金属含量均远高于本巴台土壤样品的相应含量,说明白云鄂博稀土矿在成矿过程中,土壤中的稀土和重金属元素都得到了富集。

本次仅在本巴台地区尝试性采集牛粪样品一件,其稀土含量与土壤、植物等相比处于较低水平。

3.1.2 与前人研究及其他矿区研究结果对比

张立锋等^[6]于白云鄂博矿区采集七种植物,研究结果表明稀土含量最高者为铁花(整株),稀土总量为 1023.25mg/kg。王哲等^[25]在白云鄂博矿区采集 11 种植物的稀土总量变化范围是 291.91~9888.64mg/kg,最高者为风毛菊的地上部分。本研究中所采集的风毛菊和铁花样品整株稀土总量(1357.86~2414.77mg/kg)高于张立锋等^[6]在白云鄂博东矿采集的 7 种植物的稀土总量,低于王哲等^[25]研究中的 5 种植物地上部分稀土总量,但高于其余 6 种植物地上部分稀土总量。此前,本文作者团队在甲基卡锂矿采集了康定小叶冬青植物样品,其地下部分和地上部分稀土总量分别变化于 0.46~28.52mg/kg 及 0.57~17.3mg/kg,本次白云鄂博几种植物稀土含量均远高于甲基卡植物稀土含量,其中轻稀土元素含量与甲基卡植物对比差异更为明显,体现在:白云鄂博植物样品的各轻稀土含量达到甲基卡植物轻稀土含量的 115~380 倍(与甲基卡植物地下部分相比)和 161~546 倍(与甲基卡植物地上部分相比),重稀土元素含量则分别达到甲基卡地下部分及地上部分的 6.84~52.11 倍及 9.27~78.27 倍。另外,此前本文作者团队在贵州织金富稀土的磷矿采集的草本植物地下部分稀土总量为 178.68mg/kg,相较甲基卡矿区植物要高,但仍低于本次白云鄂博所采集植物的各项稀土含量。上述对比说明植物中稀土元素含量对土壤中稀土元素含量水平的指示作用较强。

本项目课题组此前曾在川西甲基卡锂矿区试验性采集了数件牛粪样品,与此次在本巴台所采集样品对比发现两地区牛粪样品的稀土含量差异很大。本巴台牛粪样品的各项稀土元素含量均高于甲基卡锂矿区多件牛粪样品均值,且轻稀土元素富集更为明显,轻稀土元素含量达到甲基卡均值的 1.90~4.25 倍;反之,锂含量(8.33mg/kg)低于甲基卡牛粪样品锂含量均值(11.58mg/kg),该现象在一定程度上说明牛粪样品中的稀土元素及锂元素含量水平可以反映特定地区稀土元素及锂元素的富集情况。

3.2 土壤—植物系统稀土元素和重金属分布特征

多名学者研究了岩石—土壤—植物的稀土元素分布特征,发现岩石—土壤—植物具有一致的稀土元素含量模式^[33-34]。此次工作中白云鄂博 4 种类型样品的稀土元素配分曲线(图 2a)显示,岩石、

表 1 白云鄂博矿区各类型样品稀土元素和重金属含量测试结果

Table 1 Contents of rare earth elements and heavy metals of samples collected from Bayan Obo mining area

样品编号	样品类型	采样位置	矿区稀土元素含量(mg/kg)														
			La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
B8915	岩石	本巴台	7.3	8.21	1.27	4.47	0.78	0.07	0.58	0.1	0.62	0.13	0.39	0.07	0.52	0.08	3.71
B8916-1	土壤	本巴台(距白云鄂博矿区约 80km)	83.4	153	17.5	63.6	9.45	1.76	6.48	1	5.84	1.13	3.31	0.47	3.26	0.49	32.7
B8916-2	牛粪	本巴台(距白云鄂博矿区约 80km)	18.8	35	3.74	13.5	1.98	0.35	1.16	0.17	0.96	0.18	0.47	0.06	0.42	0.06	5.84
B8918	风毛菊	高磁异常区	387	703	70.5	238	23.2	4.55	8.52	0.77	2.73	0.36	0.58	0.05	0.31	ND	10.1
B8919	铁花	主矿南侧板岩	425	783	79.6	267	27	5.03	9.61	0.9	3.31	0.44	0.76	0.07	0.37	ND	11.7
B8920	铁花	主矿 1626 平台北侧	651	1163	118	397	38.8	7.31	13.7	1.25	4.43	0.6	0.96	0.08	0.50	0.05	15.4
B8921-1	铁花	主矿北侧	695	1174	112	360	34.1	6.35	12.2	1.17	4.19	0.55	0.88	0.08	0.45	ND	13.8
B8921-2	土壤	主矿北侧	9039	15368	1383	4358	402	77.2	132	14.9	53.5	6.75	11.4	0.93	5.56	0.61	141
B8922-1	铁花	主矿北侧	380	652	64.5	216	20.2	3.85	8.18	0.72	2.57	0.35	0.59	0.05	0.30	ND	8.55
B8922-2	土壤	主矿北侧	7188	12992	1198	3773	365	70.3	138	13.9	48.6	6.16	11.5	0.88	5.26	0.59	135
B8924-1	铁花	东矿西侧	553	1009	100	327	32.6	6.07	12.1	1.15	4.01	0.52	0.96	0.07	0.42	ND	12.3
B8924-2	土壤	东矿西侧	8880	16851	1608	5175	503	92.4	168	17.2	59	7.57	13.3	1.02	6.10	0.67	155
B8925-1	铁花	东矿北侧	569	1025	102	338	32.7	6.06	12.2	1.14	3.98	0.54	0.95	0.07	0.43	ND	12.7
B8925-2	土壤	东矿北侧	9044	17174	1622	5247	519	95.3	150	18.4	62.3	7.85	15.1	1.05	6.26	0.68	165
B8926-1	铁花	东矿东侧	416	746	75.5	250	23.8	4.44	9.36	0.82	2.89	0.39	0.61	0.05	0.29	ND	10
B8926-2	土壤	东矿东侧	4689	8856	870	2876	286	54.5	108	10.8	39.6	5.35	9.53	0.86	4.92	0.56	116
B8929	铁花	东介勒格勒	430	761	75	240	23.4	4.3	8.79	0.82	2.79	0.36	0.70	ND	0.30	ND	8.96

样品编号	样品类型	采样位置	矿区稀土元素总量(mg/kg)			Σ LREE/ Σ HREE	矿区重金属元素含量(mg/kg)									
			Σ LREE	Σ REE	Σ HREE		Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	As	重金属总量	
B8915	岩石	本巴台	28.30	22.1	6.2	3.56	170	123	65.5	12.6	6.18	0.06	55.8	0.91	481.95	
B8916-1	土壤	本巴台(距白云鄂博矿区约 80km)	383.39	328.71	54.68	6.01	71.3	743	35.7	29.8	87.4	0.15	21.7	12.7	1720.75	
B8916-2	牛粪	本巴台(距白云鄂博矿区约 80km)	82.69	73.37	9.32	7.87	15.4	277	7.09	16.9	53.8	0.26	5.38	2.97	520.80	
B8918	风毛菊	高磁异常区	1449.67	1426.25	23.42	60.9	5.68	447	3.41	12.7	122	0.29	23.1	3.70	1579.88	
B8919	铁花	主矿南侧板岩	1613.79	1586.63	27.16	58.42	5.34	579	5.05	12.6	146	0.49	32.4	4.75	1866.63	
B8920	铁花	主矿 1626 平台北侧	2412.08	2375.11	36.97	64.24	7.46	705	5.08	11	137	0.43	32.2	3.57	2407.74	
B8921-1	铁花	主矿北侧	2414.77	2381.45	33.32	71.47	6.44	548	3.4	8.64	70.9	0.21	19.5	2.72	2080.81	
B8921-2	土壤	主矿北侧	30993.85	30627.2	366.65	83.53	54.3	6194	26	28.3	465	1.81	181	26.6	23807.01	
B8922-1	铁花	主矿北侧	1357.86	1336.55	21.31	62.72	2.77	326	2.14	7.04	64.6	0.21	14.8	2.08	1388.64	
B8922-2	土壤	主矿北侧	25946.19	25586.3	359.89	71.09	38.1	5297	26.6	32.6	583	1.73	202	28.9	24340.93	
B8924-1	铁花	东矿西侧	2059.2	2027.67	31.53	64.31	4.3	732	3.57	8.37	102	0.29	45	2.80	2299.33	
B8924-2	土壤	东矿西侧	33537.26	33109.4	427.86	77.38	40.4	9774	29.1	48.5	749	2.23	431	31.3	28893.53	
B8925-1	铁花	东矿北侧	2104.77	2072.76	32.01	64.75	4.24	631	3.2	7.31	75.2	0.19	32	2.38	2282.52	
B8925-2	土壤	东矿北侧	34127.94	33701.3	426.64	78.99	39.5	9454	29.2	37.7	778	2.21	420	32.1	31107.71	
B8926-1	铁花	东矿东侧	1540.15	1515.74	24.41	62.1	5.05	439	3.82	7.12	71.3	0.14	23.6	1.37	1877.40	
B8926-2	土壤	东矿东侧	17927.12	17631.5	295.62	59.64	58.7	5062	45.9	65	602	1.35	221	20.6	22317.55	
B8929	铁花	东介勒格勒	1556.42	1533.7	22.72	67.5	2.98	380	2.34	5.22	51.2	0.09	18.9	1.58	1573.31	

注:ND 代表低于检出限(0.05mg/kg),未检出。

土壤、植物、牛粪的稀土元素配分模式相似,均显示出富集轻稀土、贫重稀土的特征,其中本巴台岩石样品有明显的 Eu 亏损特征。矿区各类样品均表现出相对富集轻稀土的特征,且含量最高的稀土元素均为 Ce,与前人研究结果一致^[10]。前人研究指出白云稀土矿中 Ce 含量最高, Σ CeO₂ 超过 95%,具有显著的富 Ce 低 Y 的特征^[35]。本研究中土壤和植物中

Ce 平均质量分数分别为 49.95% 及 48.55%,与该区前人研究结果较为相近^[6]。土壤—植物重金属含量特征(图 2b)显示,两类样品重金属含量趋势相似,土壤—植物的元素继承性吸收特征明显。岩石和牛粪样品均采自本巴台,牛粪样品的 Mn、Zn、Cu、As 含量均几乎同等程度地低于岩石样品,Pb、Cr、Ni 含量模式与岩石相似但是高于岩石样品(图 2b)。

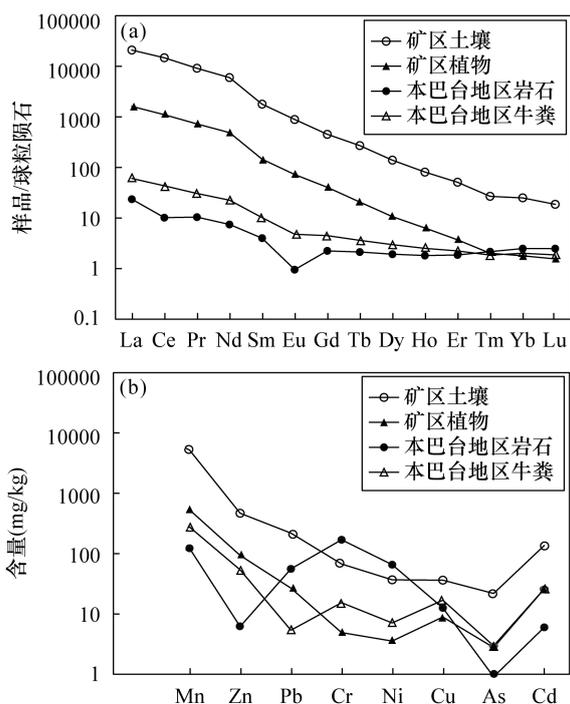


图2 白云鄂博矿区各类型样品(a)稀土元素和(b)重金属元素含量对比

Fig. 2 Comparison of (a) REE and (b) heavy metal contents of all kinds of samples from Bayan Obo mining area

白云鄂博矿区三处矿体矿化程度差别较大,含矿性强弱为:主矿体 > 东矿体 > 东介勒格勒小矿体,于三处矿体采集铁花植株,发现三处铁花稀土总量排序为:主矿体 > 东矿体 > 东介勒格勒,与三处矿体本身含矿性变化一致,说明铁花的稀土含量基本上受不同区域稀土含矿性控制(图3)。

在5个采样点采集的土壤—植物样品的稀土元素和重金属元素含量特征显示(图4中a和b),

植物的稀土元素和重金属总量基本受土壤中相应元素含量的控制。植物的稀土元素及重金属元素含量均低于土壤,不同地点含量模式相似,说明植物对土壤中多种稀土元素和重金属元素的吸收与土壤中相应元素含量密切相关。

土壤样品的稀土总量和重金属总量呈显著正相关关系(图5a),相关系数(R^2)达到0.9191,植物样品此种关系相对较弱(图5b),但也呈正相关关系, R^2 为0.7707。前人对白云鄂博矿区人群尿液的研究也发现此关系^[23],说明矿区土壤、植物以及人体代谢物中的重金属含量与稀土含量有明显正相关关系。上述关系出现的原因可能是稀土成矿过程中的重金属元素也同时得到了富集,或者稀土矿区开采造成了周边环境重金属污染,稀土资源越富集,开采程度越高,重金属污染越严重。

3.3 土壤重金属含量与现行环境标准对比

中国2018年颁发的《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018)中对农用地Cd、Cr、Pb、Zn、Cu、As、Ni等重金属含量有明确的要求,包括筛选值及管制值两种标准。若农用地土壤重金属含量低于筛选值,则由其引起的风险可忽略不计;当高于筛选值、低于或等于管制值,说明存在土壤污染风险,可能存在可食用农产品不符合食品质量标准的风险,应加强农用地及其农产品质量监测。若高于管制值,说明食用农产品有风险的可能性极高,应当采取禁止种植可食农产品、退耕还林等严格管制措施。白云鄂博矿区地处脆弱草原生态区,采取农用地质量标准中对大部分重金属较为严格的限值,即pH < 5.5的重金属筛选值,风险管制值不考虑土壤pH。该标准中给出的具体筛

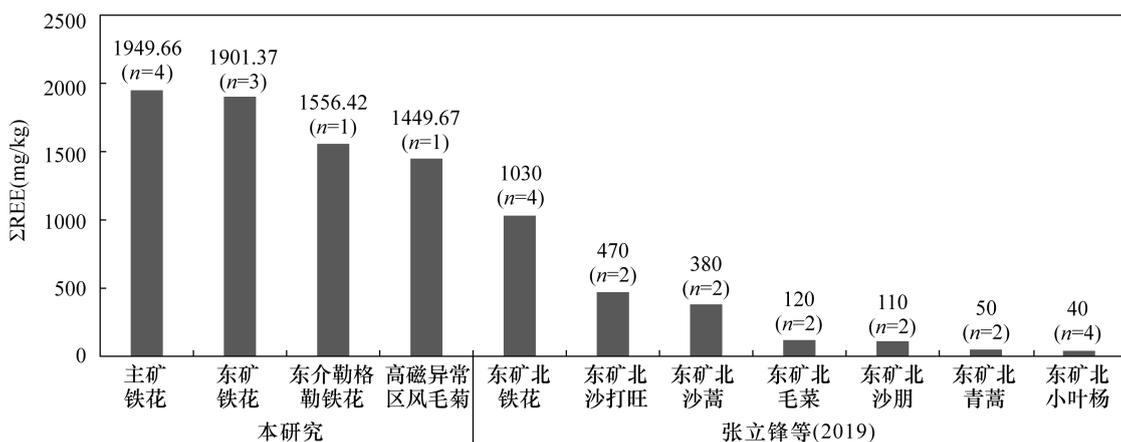


图3 白云鄂博矿区不同区域植物中的稀土总量对比

Fig. 3 Comparison of total REE contents in plant samples from different areas of Bayan Obo mining area

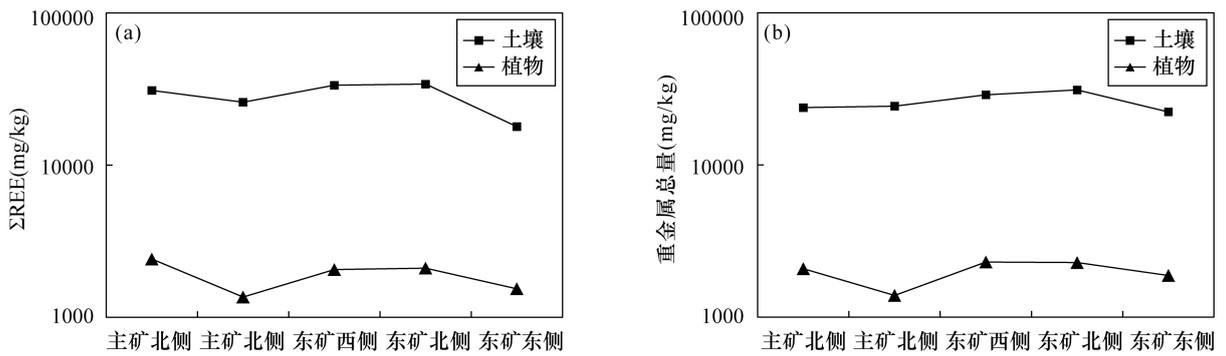


图 4 土壤及植物样品中(a)稀土总量和(b)重金属总量对比

Fig. 4 Comparison of (a) total REEs and (b) total heavy metals contents of soil and plant samples

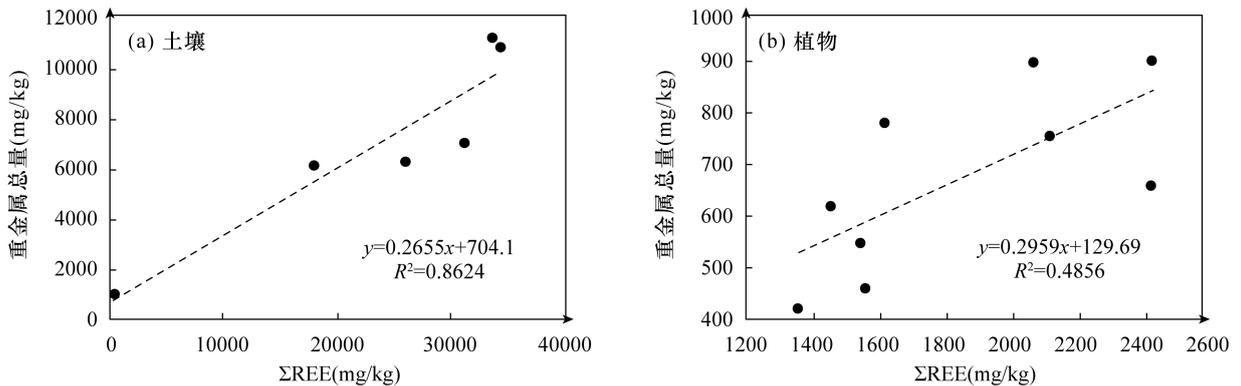


图 5 (a)土壤及(b)植物样品中稀土总量和重金属总量相关关系

Fig. 5 Correlation relationship between total rare earths and total heavy metals contents of (a) soil and (b) plant samples

选值及管制值与本研究测试结果对比情况见表 2。

本研究中所采集的土壤与农用地标准相比(图 6),多种重金属元素存在累积情况。土壤样品除 Cr、Ni、As 含量均低于筛选值,没有污染风险外,其余重金属元素存在一定的污染风险。1 件土壤的 Cu 含量超过了风险筛选值,为东矿东侧的样品 B8926-2。所采集土壤的 Zn 含量普遍偏高,6 件样品中有 5 件超过了风险筛选值,达到筛选值的 2.33~3.89 倍。5 件样品 Cd 含量超出风险筛选值,其中 4 件超出管制值,达到管制值的 1.15~1.49 倍。采自矿区的 5 件样品 Pb 含量均超出风险筛选值,其中 2 件样品(东矿西、东矿北)超过管制值。综上,除采于矿区 80km 外的本巴台土壤,采于白云鄂博各矿体周边的土壤均存在不同程度的重金属富集现象,以 Zn、Cd、Pb 为主,受风力、降雨等自然搬运营力的影响,容易进一步影响周边土壤及水环境,对于主矿及东矿的矿业及农牧业活动值得进一步关注。

表 2 最新农用地土壤质量标准中土壤重金属筛选值及管制值与本研究土壤重金属含量对比

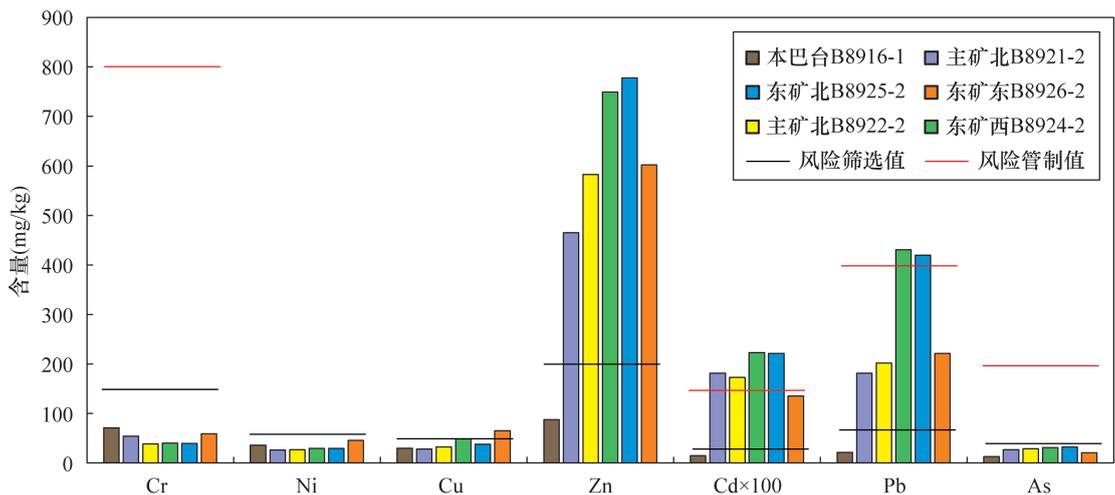
Table 2 Comparison of latest threshold values of heavy metals from Chinese quality standards for agricultural land and heavy metals contents in soils in this study

元素	筛选值 (mg/kg)	管制值 (mg/kg)	本研究土壤样品 (mg/kg)
Cd	0.3	1.5	1.35~2.23
Cr	150	800	38.1~58.7
Pb	70	400	181~431
Zn	200	-	465~778
Cu	50	-	28.3~65.0
As	40	200	20.6~32.1
Ni	60	-	26.0~45.9

注:“-”表示国家标准中未给出该元素限制值。

4 结论

本文采用 ICP-MS 方法对白云鄂博矿区不同区域及周边的岩石-土壤-植物-牛粪样品开展稀土元素及重金属元素含量分布特征研究,研究结果



注:横坐标“Cd×100”表示Cd扩大100倍的数值。

图6 土壤重金属含量与农用地土壤质量标准对比

Fig. 6 Comparison of heavy metal contents and heavy metal threshold values

表明土壤、植物、牛粪、岩石样品的稀土配分模式均显示出轻稀土富集、重稀土亏损的特征,矿区土壤和植物中含量最高的稀土元素均为Ce,质量分数分别达到49.95%及48.55%,与白云鄂博矿富集轻稀土Ce的特征一致。植物中稀土元素含量受矿区不同矿体含矿性控制,不同区域铁花植物稀土元素含量顺序为:主矿>东矿>东介勒格勒,与三个矿体含矿性强弱顺序一致。白云鄂博矿区主矿体和东矿体附近土壤存在一定程度的Zn、Cd、Pb累积,且部分地区Cd、Pb存在超出管制值的现象。

本研究取得的结果为矿区环境调查提供了基础数据。铁花植物的稀土含量对矿体稀土含矿性反映较好,可以考虑继续开展植物研究以总结含矿地区植物的稀土异常。此外,考虑到矿区土壤存在一定程度的Zn、Cd、Pb累积,须适度加强对矿区矿业活动及其附近农牧业活动的关注。

5 参考文献

- [1] Khan A M, Yusoff I, Bakar N, et al. Assessing anthropogenic levels, speciation, and potential mobility of rare earth elements (REEs) in ex-tin mining area [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23 (24): 25039 - 25055.
- [2] Phan Q V, Dao T T, Nguyen P, et al. An assessment of natural radioactivity in the Namxe rare earth deposit, Laichau Province, Vietnam [J]. *Minerals*, 2019, 9 (10): 602 - 614.
- [3] Raju K K, Raju A N. Biogeochemical investigation in south eastern Andhra Pradesh: The distribution of rare earths,

thorium and uranium in plants and soils [J]. *Environmental Geology*, 2000, 39 (10): 1102 - 1106.

- [4] Pepi S, Sansone L, Chicca M, et al. Distribution of rare earth elements in soil and grape berries of *Vitis vinifera cv. "Glera"* [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2016, 188 (8): 1 - 9.
- [5] Khan A M, Yusoff I, Abubakar N K, et al. Accumulation, uptake and bioavailability of rare earth elements (REEs) in soil grown plants from ex-mining area in Perak, Malaysia [J]. *Applied Ecology and Environmental Research*, 2017, 15 (3): 117 - 133.
- [6] 张立锋, 刘杰民, 张翼明. 白云鄂博矿区土壤和植物中稀土元素的分布特征 [J]. *岩矿测试*, 2019, 38 (5): 556 - 564.
Zhang L F, Liu J M, Zhang Y M. Distribution characteristics of rare earth elements in plants and soils from the Bayan Obo mining area [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2019, 38 (5): 556 - 564.
- [7] 罗才贵, 罗仙平, 周娜娜, 等. 南方废弃稀土矿区生态失衡状况及其成因 [J]. *中国矿业*, 2014, 23 (10): 65 - 70.
Luo C G, Luo X P, Zhou N N, et al. Status and causes of ecological imbalance of abandoned rare-earth mine in South China [J]. *China Mining Magazine*, 2014, 23 (10): 65 - 70.
- [8] 张塞, 于扬, 王登红, 等. 赣南离子吸附型稀土矿区土壤重金属形态分布特征及生态风险评价 [J]. *岩矿测试*, 2020, 39 (5): 726 - 738.
Zhang S, Yu Y, Wang D H, et al. Forms distribution of heavy metals and their ecological risk evaluation in soils of ion adsorption type in the rare earth mining area of

- southern Jiangxi, China[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2020, 39(5): 726-738.
- [9] 陈明, 郑小俊, 陶美霞, 等. 桃江流域河流沉积物中重金属污染特征与风险评价[J]. *环境化学*, 2020, 39(10): 2784-2791.
- Chen M, Zheng X J, Tao M X, et al. Pollution characteristics and risk assessment of heavy metals in sediment from Taojiang River Basin[J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(10): 2784-2791.
- [10] Pan Y, Li H. Investigating heavy metal pollution in mining brown-field and its policy implications: A case study of the Bayan Obo rare earth mine, Inner Mongolia, China[J]. *Environmental Management*, 2016, 57(4): 879-893.
- [11] 王哲, 赵莹晨, 骆逸飞, 等. 内蒙古白云鄂博矿区土壤稀土元素污染特征及评价[J]. *环境科学*, 2021, 42(3): 1503-1513.
- Wang Z, Zhao Y C, Luo Y F, et al. Characteristics and evaluation of soil rare earth element pollution in the Bayan Obo mining region of Inner Mongolia[J]. *Environmental Science*, 2021, 42(3): 1503-1513.
- [12] 陈耕. 白云鄂博主、东矿回顾性环境影响评价[D]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2012.
- Chen G. Retrospective environmental impact assessment of Bayan Obo main and east mine[D]. Hohhot: Inner Mongolia University, 2012.
- [13] 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.
- [14] Ma Y H, Kuang L L, He X, et al. Effects of rare earth oxide nanoparticles on root elongation of plants[J]. *Chemosphere*, 2010, 78(3): 273-279.
- [15] Garcia A, Espinosa R, Delgado L, et al. Acute toxicity of cerium oxide, titanium oxide and iron oxide nanoparticles using standardized tests[J]. *Desalination*, 2011, 269(1-3): 136-141.
- [16] Wang L Q, Liang T. Accumulation and fractionation of rare earth elements in atmospheric particulates around a mine tailing in Baotou, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2014, 23(6): 747-751.
- [17] Wei B G, Li Y H, Li H R, et al. Rare earth elements in human hair from a mining area of China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2013, 96: 118-123.
- [18] 梁青青, 阴海静, 郝金奇, 等. 白云鄂博矿区小学生尿中稀土元素镧钕铈水平的调查[J]. *环境与健康杂志*, 2014, 31(11): 1003-1004.
- Liang Q Q, Yin H J, Hao J Q, et al. Investigation of rare earth elements lanthanum, cerium and neodymium level in urine of pupils from Bayan Obo mining area[J]. *Journal of Environment and Health*, 2014, 31(11): 1003-1004.
- [19] Hao Z, Li Y, Li H, et al. Levels of rare earth elements, heavy metals and uranium in a population living in Baiyun Obo, Inner Mongolia, China: A pilot study[J]. *Chemosphere*, 2015, 128: 161-170.
- [20] Gafur N A, Sakakibara M, Sano S, et al. A case study of heavy metal pollution in water of Bone River by artisanal small-scale gold mine activities in eastern part of Gorontalo, Indonesia[J]. *Water*, 2018, doi: 10.3390/w10111507.
- [21] 王爱云, 李以科, 李瑞萍, 等. 内蒙古白云鄂博稀土资源开发利用生态环境影响成本分析[J]. *地球学报*, 2017, 38(1): 94-100.
- Wang A Y, Li Y K, Li R P, et al. Environmental cost analysis of the development and utilization of the Bayan Obo rare earth resources, Inner Mongolia[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 2017, 38(1): 94-100.
- [22] 高志强, 周启星. 稀土矿露天开采过程的污染及对资源和生态环境的影响[J]. *生态学杂志*, 2011, 30(12): 2915-2922.
- Gao Z Q, Zhou Q X. Contamination from rare earth ore strip mining and its impacts on resources and environment[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2011, 30(12): 2915-2922.
- [23] 王国珍. 对稀土冶炼“三废”及放射性污染治理的建议[J]. *四川稀土*, 2007(3): 2-5.
- Wang G Z. Suggestions on “three types of wastes” of rare earth smelting and radioactive pollution control[J]. *Sichuan Rare Earth*, 2007(3): 2-5.
- [24] 关海波, 李金霞, 牟艳军, 等. 白云鄂博矿区外围土壤稀土元素累积空间分异[J/OL]. *稀土*, 2021. <https://doi.org/10.16533/J.CNKI.15-1099/TF.20210041>.
- Guan H B, Li J X, Mu Y J, et al. Spatial heterogeneity of rare earth elements accumulation in the soil surrounding Bayan Obo mining area[J/OL]. *Chinese Rare Earths*, 2021. <https://doi.org/10.16533/J.CNKI.15-1099/TF.20210041>.
- [25] 王哲, 周铜, 赵莹晨, 等. 内蒙古白云鄂博矿区优势植物重金属和稀土元素富集特征[J/OL]. *中国稀土学报*: 1-13 [2021-07-04]. <http://kns.cnki.net/>

- kcms/detail/11.2365.TG.20210615.1007.002.html.
- Wang Z, Zhou T, Zhao Y C, et al. Enrichment characteristics of heavy metals and rare earth elements in dominant plants in Bayan Obo mining area of Inner Mongolia[J/OL]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths;1-13[2021-07-04]. http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2365.TG.20210615.1007.002.html.
- [26] 杨占峰,柳建勇.白云鄂博稀土矿床探矿的必要性与可行性探讨[J]. 稀土,2007,28(6):84-87.
- Yang Z F, Liu J Y. Necessity and feasibility of Baiyunebo rare earth deposit prospecting[J]. Chinese Rare Earths, 2007,28(6):84-87.
- [27] 柳建勇,苏胜旺,张台荣,等.白云鄂博矿床东矿段深部及白云向斜核部探矿的可行性探讨[J]. 地质论评, 2006,52(6):821-825.
- Liu J Y, Su S W, Zhang T R, et al. A discussion on the practicability of prospecting in the deep part of the east mine and kernel part of the Bayan syncline, Bayan Obo ore field [J]. Geological Review, 2006, 52 (6): 821-825.
- [28] 程建忠,侯运炳,车丽萍.白云鄂博矿床稀土资源的合理开发及综合利用[J]. 稀土,2007,28(1):70-74.
- Cheng J Z, Hou Y B, Che L P. Making rational multipurpose use of resources of REE in Baiyunebo deposit [J]. Chinese Rare Earths, 2007, 28 (1): 70-74.
- [29] 程建忠,车丽萍.中国稀土资源开采现状及发展趋势[J]. 稀土,2010,31(2):65-69,85.
- Cheng J Z, Che L P. Current mining situation and potential development of rare earth in China[J]. Chinese Rare Earths,2010,31(2):65-69,85.
- [30] 柯昌辉,孙盛,赵永岗,等.内蒙古白云鄂博超大型REE-Nb-Fe矿床控矿构造特征及深部找矿方向[J]. 地质通报,2021,40(1):95-109.
- Ke C H, Sun S, Zhao Y G, et al. Ore - controlling structure and deep prospecting of the Bayan Obo large - sized REE - Nb - Fe ore deposit Inner Mongolia [J]. Geological Bulletin of China,2021,40(1):95-109.
- [31] 李强,杨占峰.白云鄂博主矿各矿石类型稀土配分特征研究[J/OL]. 稀土;1-9[2021-07-04]. https://doi.org/10.16533/J.CNKI.15-1099/TF.20210042.
- Li Q, Yang Z F. Study on REE distribution characteristics of different ore types in Baiyunobo main orebody [J/OL]. Chinese Rare Earths;1-9[2021-07-04]. https://doi.org/10.16533/J.CNKI.15-1099/TF.20210042.
- [32] 金海龙,候少春,魏威,等.白云鄂博东矿体深部不同类型矿石的地球化学特征研究[J/OL]. 稀土;1-9[2021-07-04]. https://doi.org/10.16533/J.CNKI.15-1099/TF.20210033.
- Jin H L, Hou S C, Wei W, et al. Geochemistry characteristics of various types of ores at depth of east orebody in Bayan Obo [J]. Chinese Rare Earths;1-9[2021-07-04] https://doi.org/10.16533/J.CNKI.15-1099/TF.20210033.
- [33] 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.
- Miao L, Xu R S, Xu J H. 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.
- [34] 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,2002,21(12):881-889.
- Wang Z L, Wei Z G, Tao Y, et al. Distribution, migration and accumulation of rare earth elements (REE) in the rock - soil - dicranopteris dichotoma (R - S - D) system [J]. Geological Bulletin of China,2002,21(12):881-889.
- [35] 张臻悦,何正艳,徐志高,等.中国稀土矿稀土配分特征[J]. 稀土,2016,37(1):121-127.
- Zhang Z Y, He Z Y, Xu Z G, et al. Rare earth partitioning characteristics of China rare earth ore [J]. Chinese Rare Earths,2016,37(1):121-127.

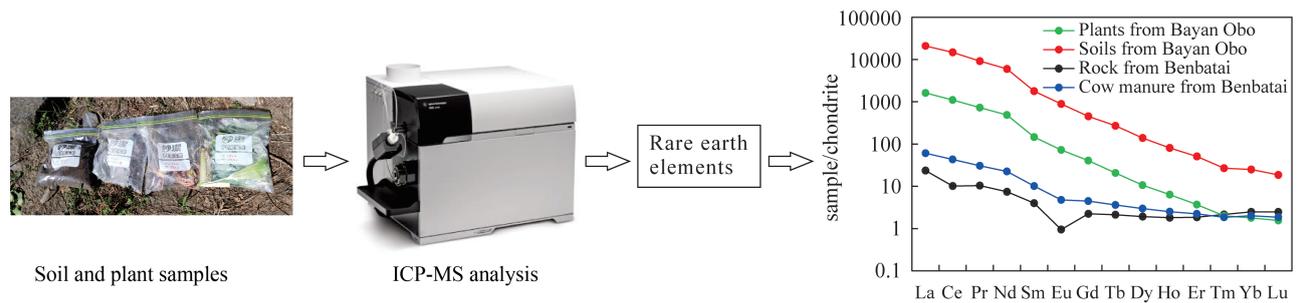
Distribution Characteristics of Rare Earth Elements and Heavy Metals in a Soil – Plant System at Bayan Obo Rare Earth Mine, Inner Mongolia

GAO Juan – qin^{1,2}, YU Yang^{2*}, LI Yi – ke², LI Rui – ping², KE Chang – hui²,
WANG Deng – hong², YU Feng^{1,2}, ZHANG Sai³, WANG Xue – lei⁴

- (1. School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China;
2. Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Ministry of Natural Resources; Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China;
3. Chengdu Surveying Geotechnical Research Institute Co. , LTD. , Metallurgical Corporation of China, Chengdu 610023, China;
4. Altay Kaiyuan Mining Co. , LTD. , Altay 836599, China)

HIGHLIGHTS

- (1) Soil and plants were enriched in light rare earth elements (REEs). The Ce content of soil and plants reached 49.95% and 48.55% , respectively, which was consistent with the Ce rich characteristics of Bayan Obo ore.
- (2) The spatial variation of REEs in *Limonium bicolor* (Bag.) Kuntze was highly consistent with the variation of mineralization degree of three ore bodies.
- (3) The accumulation of Zn, Cd and Pb in the soil of the mining area was detected, thus it is necessary to pay more attention to the mining activities in the corresponding region.



ABSTRACT

BACKGROUND: Rare earth resources are essential for a wide range of advanced technologies, which have received considerable attention in the world. Bayan Obo is the largest rare earth mine in the world. The study on the distribution characteristics of rare earth elements (REEs) and heavy metal elements in the environmental media such as soil and plants in the Bayan Obo mining area can provide basic data for the investigation of the environmental status of the mining area and provide reference for its environmental restoration.

OBJECTIVES: To investigate the distribution characteristics of REEs and heavy metal elements in various environmental media at different areas in the Bayan Obo mine.

METHODS: Nine plant samples, six soil samples, one rock sample and one cow manure sample were collected from the Bayan Obo rare earth mine and surrounding areas. The contents of 15 rare earth elements and 8 heavy metal elements of these samples were determined by ICP – MS, which were used to study the behavior of elements and the variation rules in space.

RESULTS: The results showed that the distribution patterns of REEs in rocks, soil, plants, and cow manure samples were similar; obvious enrichment of light – REEs and depletion of high – REEs. The richest rare earth element in soil and plant was Ce, reaching 49.95% and 48.55%, respectively. The spatial variation law of the total content of rare earth element in *Limonium bicolor* (Bag.) Kuntze was consistent with the mineralization change of the three ore bodies: the main ore > the east ore > Dongjielegele ore. This indicated that the rare earth content of this plant was basically controlled by the minerality of the ore body, and it was more accurate to indicate the enrichment degree of rare earth in the growth environment. In addition, there was accumulation of Zn (465 – 778mg/kg), Cd (1.35 – 2.23mg/kg), Pb (181 – 431mg/kg) in the soil of the mining area. Some points of Cd and Pb were beyond the risk control value.

CONCLUSIONS: The ore, soil, and plant samples in Bayan Obo all show the characteristics of Ce enrichment. Moreover, the rare earth content of plants is highly correlated with the ore body where it grows. The REE content characteristics among the three media show obvious inheritance and consistency. Special attention should be paid to the mining and agricultural activities in the main mining area in Bayan Obo because of the accumulation of Zn, Cd, and Pb in these mining areas.

KEY WORDS: Bayan Obo; soil – plant; inductively coupled plasma – mass spectrometry; rare earth elements; heavy metal elements; distribution characteristics