

深圳土壤稀土元素的背景含量和影响因素研究

郝秀平^{1,2}, 赵述华^{1,2}, 杨坤^{1,2}, 赵妍^{1,2}, 廖曼^{1,2}, 吴静雅^{1,2}, 林挺^{1,2}, 罗飞^{1,2*} (1.深圳市环境科学研究院, 广东 深圳 518001; 2.国家环境保护饮用水水源地管理技术重点实验室, 广东 深圳 518001)

摘要: 为研究深圳市土壤稀土元素的环境背景含量和空间分布特征,以不受或很少受人类活动影响的基本生态控制线区域作为调查范围,在深圳布设450个土壤表层点位、50个典型剖面点位,应用决策单元—多点增量采样方法采集土壤表层样品500个、土壤剖面样品100个。研究表明,深圳市表层土壤稀土元素的环境背景含量范围为23.66~1246.26mg/kg,算术平均值285.99mg/kg,高于中国土壤和广东省土壤;轻稀土元素相对于重稀土元素富集,稀土元素的环境背景含量在空间分布上呈现西高东低的特征。深圳市不同土类中稀土元素环境背景含量的95%分位值高低依次为赤红壤>红壤>黄壤。不同成土母质发育的土壤稀土元素环境背景含量95%分位值大小顺序为变质岩>花岗岩>片麻岩>凝灰熔岩>砂砾页岩>灰色灰岩。不同剖面层次的土壤稀土元素环境背景含量的95%分位值大小顺序为底层>中层>表层;随着深度的增加,深圳市土壤稀土元素的环境背景含量也逐渐增加,呈现底聚型特征。成土母质是影响土壤稀土元素环境背景含量的首要因素,花岗岩发育的土壤稀土元素环境背景含量要明显高于砂砾页岩;不同土类也会影响土壤稀土元素的环境背景含量分布,同一成土母质发育的赤红壤稀土元素环境背景含量要高于红壤。典型相关性分析表明,土壤铁、铝等元素与轻稀土元素,以及锰与重稀土元素的背景含量均呈现较强的正相关关系,土壤pH值、黏粒与稀土元素背景含量存在弱正相关,这也侧面反映了土壤稀土元素对成土母质的继承性。

关键词: 土壤; 稀土元素; 背景含量; 影响因素

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2021)05-2362-12

The background concentration of rare earth element and its impact factor in soil of Shenzhen City. XI Xiu-ping^{1,2}, ZHAO Shu-hua^{1,2}, YANG Kun^{1,2}, ZHAO Yan^{1,2}, LIAO Man^{1,2}, WU Jing-ya^{1,2}, LI Ting^{1,2}, LUO Fei^{1,2*} (1.Shenzhen Academy of Environmental Science, Shenzhen 518001, China; 2.State Environmental Protection Key Laboratory of Drinking Water Source Management and Technology, Shenzhen 518001, China). *China Environmental Science*, 2021,41(5): 2362~2373

Abstract: For the purpose of studying the environmental background concentration and spatial distribution characteristics of rare earth element in soil of Shenzhen, 450 soil surface sample sites and 50 typical soil depth profile sample sites were selected in the scope of basic ecological control line which was not or little affects by the human being. 500 top soil samples and 100 sectional samples were collected by unit-multi increment sampling method. The results showed that the range of the environmental background concentrations of REE in topsoil of Shenzhen was 23.66~1246.26mg/kg, the arithmetic average value was 285.99mg/kg, which was higher than that in soil of China and Guangdong province. The top soil of Shenzhen was enriched-type of light rare earth element, and the spatial distribution patterns of concentration of REE was high the west and low in the east. The sequence of 95% fraction value of REE concentration in different soil types was lateritic red soil > red soil > yellow soil. The order of 95% fraction value of REE concentration in different parent rocks was metamorphic rock > granite > gneiss > tuff lava > gravel shale > grey limestone. The order of 95% fraction value of REE concentration in different levels of soil profiles was under layer > middle layer > surface layer. The REE background concentration raised with the increase of soil depth, which showed a characteristic of accumulation on the bottom. The parent rocks was probably the first influential factor of REE background concentrations in soil, as which was remarkable higher in soil developed by granite than that by gravel shale. Different soil types also might affect the soil REE background concentration. The REE background concentration was higher in lateritic red soil than in red soil, which were derived from the identical parent rock. Canonical correlation analysis showed a significantly positive correlativity was found between Fe, Al and light rare earth element as well as between Mn and heavy rare earth element, while the correlativity between soil pH as well as clay particle and soil REE background concentration was weak. The result was also indicated the inheritance of soil REE from parent rock.

Key words: soil; rare earth element; background concentration; impact factors

由于具有独特的物理和化学性质,稀土元素被广泛应用于新能源、新材料、节能环保、航空航天、电子信息等领域,是现代工业中不可或缺的重要元

收稿日期: 2020-10-09

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFC0506605)

* 责任作者, 高级工程师, feiluo2006@qq.com

素.稀土产品在农业领域中的广泛使用也已有 40 多年的历史^[1],稀土不是农作物的营养元素,适量的浓度能够促进农作物生长、增强抗病性和植物光合作用,但是高浓度则会抑制或毒害农作物^[2],并通过食物链途径进入动物和人体^[3],在动物和人体骨骼、脑部、肝脏和肺等部位累积,进而增加致癌概率和引发呼吸道疾病^[1].目前,关于稀土资源开发和应用过程对生物和环境的影响已取得一定进展^[4],然而高度城市化区域土壤稀土元素的环境背景含量空间分异规律等基础研究相对薄弱.我国在“七五”期间将“全国土壤环境背景值研究”列为重点科技攻关课题^[5],是目前为止我国土壤环境背景值研究范围最大、最为系统完整的一次调查.

过去的 40a 里,深圳作为我国的第一个经济特区和改革开放的窗口,经济社会经历了高速发展,土壤环境也受到工业和农业等人为活动影响,城市原有的空间格局和土地利用方式已发生剧烈变化.因此,在“双区”建设新形势下开展深圳市土壤环境背景调查研究对摸清土壤背景状况、合理发展农业、保护生态环境和保障人体健康具有重要意义.本研究通过开展土壤环境背景调查,分析探讨不同土类、

母质母岩、剖面层次土壤中 16 种稀土元素的环境背景含量和影响因素,以期在“双区”建设背景下深圳生态环境保护工作提供基础数据支持.

1 材料和方法

1.1 研究区域概况

深圳市属于亚热带海洋性季风气候,冬短夏长,温暖潮湿,降水丰富.年平均气温 22.4℃,年平均降水量 1872.74mm^[6].全市地势东南高、西北低,东南属山地,西北属平原,地貌类型丰富,主要类型有丘陵、台地、平原和低山^[7].根据第二次全国土壤普查结果,深圳市主要土壤类型有赤红壤、红壤、黄壤、水稻土、滨海砂土、滨海盐渍沼泽土等 10 个土类,其中赤红壤分布最广,是南亚热带生物气候条件下形成的地带性土壤.深圳地表的岩石分布有火成岩、沉积岩和变质岩,成土母岩、母质有花岗岩(包括花岗斑岩)、片麻岩、凝灰熔岩、砂砾页岩、灰色灰岩、近期河流沉积物、滨海冲积物和海陆混合沉积物,其中花岗岩分布面积最大,砂砾页岩次之^[7].

1.2 点位布设

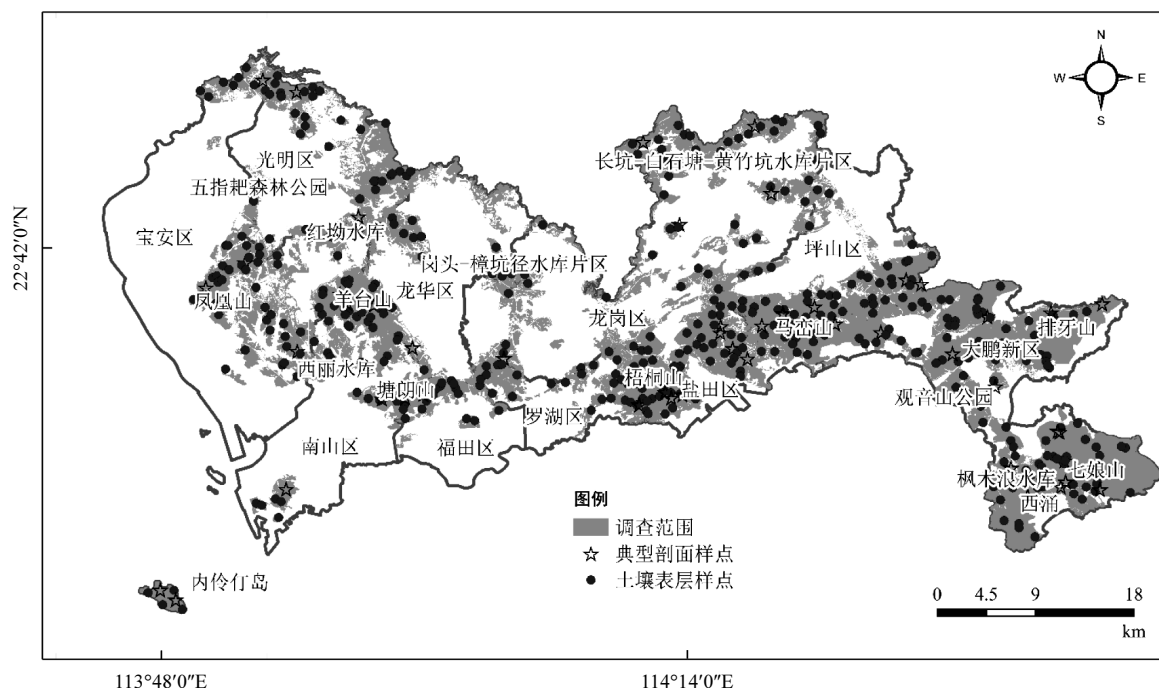


图 1 深圳市土壤环境背景调查采样点位分布

Fig.1 Distribution of soil sampling sites in the basic ecological control line of Shenzhen

深圳市于 2005 年划定了基本生态控制线,作为生态环境保护范围的界线,面积为 974.5km²,约占全

市陆地面积的 49.9%。基本生态控制线的范围包括一级水源保护区、自然保护区、森林及郊野公园等生态环境保护良好的区域。土壤环境背景值是指土壤在其自然成土过程中所形成的物理化学特征值,是在不受或少受人类活动影响条件下,土壤本身的基本化学组成和结构特征^[8]。但在实际采样中,特别是人口稠密区,要完全避开人类活动是不可能的,在这种情况下,只能在不受或很少受现代工业污染与人为破坏的区域采样^[5]。基于此,本研究以全市不受或很少受工业污染与人为破坏影响的基本生态控制线区域作为调查范围,采用环境单元法与网格法相结合的方法进行点位布设。环境单元法是根据相关的环境要素组成的一个综合体为单元,环境单元与元素背景值的形成密切相关,划分的主要依据是根据地形—成土母质—土壤类型等有规律的单元土壤组合的情况^[9],本次调查以母质母岩和土壤亚类、土属作为采样单元划分依据,综合考虑母质母岩、土壤类型、地形地貌、土地利用现状等因素,将调查区域划分为 12 个采样类型单元,在此基础上采用网格法以 2km×2km 的网格密度进行点位布设,共布设 500 个采样点,其中包括土壤表层样点 450 个,土壤典型剖面样点 50 个,样点数基本覆盖了全市生态环境保护良好的区域,典型剖面样点基本覆盖了调查区域的土壤类型和母质母岩。土壤环境背景调查采样点分布见图 1。

1.3 样品采集

本研究中的土壤环境背景样品采集时间为 2018 年 7~10 月,土壤环境背景野外采样点位置的确定和样品采集过程均按照《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166-2004)^[10]要求进行。土壤表层点位样品(0~20cm)采集选用决策单元-多点增量采样法^[11],在每一个土壤表层点位均采集 50 个土壤分点土样组成土壤混合样,以最大程度的提高样品代表性;对于土壤典型剖面点位,一般按照长 1.5m,宽 0.8m,深 1.2m 挖掘剖面,采样工具包括锄头、铁铲等及木铲等。土壤典型剖面样品采集均按土壤自然发生层次自下而上分层分别采集 C(底层)、B(中层)、A(表层)3 层土样,每一土层的土壤样品均以划定的土层范围为界上下均匀全覆盖多点混合采集而成。本研究共采集土壤样品 600 个,其中包括土壤表层样品 500 个,典型剖面样品 100 个,并以不少于样品总数 4% 的比

例设置土壤密码平行样点,同步采集土壤密码平行样 35 个。

1.4 样品分析测试

土壤样品的保存与制备均按照《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166-2004)^[10]等要求进行。镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、钬(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)、镱(Lu)、钇(Y)、钪(Sc)等 16 种稀土元素的分析测试方法为《区域地球化学样品分析方法》(DZ/T 0279-2016)^[12]中的电感耦合等离子体质谱法。锰的分析测试方法为《固体废物 22 种金属元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》(HJ 781-2016)^[13],钠、钾、铝、铁的分析测试方法为《区域地球化学样品分析方法》(DZ/T 0279-2016)^[12]中的 X 射线荧光光谱法,氟的分析测试方法为《区域地球化学样品分析方法》(DZ/T 0279-2016)^[12]中的离子选择电极法,土壤 pH 值和有机质含量测定方法为《土壤检测第 2 部分:土壤 pH 值的测定》(NY/T 1121.2-2006)^[14],阳离子交换量测定方法为《森林土壤阳离子交换量的测定》(LY/T 1243-1999)^[15],机械组成测定方法为《森林土壤颗粒组成(机械组成)的测定》(LY/T 1225-1999)^[16]。本次调查实施全过程质量控制,通过现场密码平行样和统一监控样进行实验室外部质量控制,通过室内密码平行样和稀土元素标准物质等进行实验室内部质量控制,以保证测试结果的准确性和可靠性。

1.5 数据处理与统计分析

以调查范围内的所有土壤样品作为一个总体统计单元,再按照土类、成土母岩、剖面层次等划分统计单元。数据分布类型检验采用 χ^2 检验法、W 检验法和偏度峰度检验法。对于样本量大于 100 的统计单元,根据元素分布类型,符合正态分布的元素,剔除平均值±3 倍标准偏差以外的异常值;符合对数正态分布的元素剔除 $M/D^3 \sim MD^3$ (M 为几何平均值, D 为几何标准差)。对于样本量小于和等于 100 的统计单元,用 Grubb's 检验法和 T(Thompson)法来剔除异常值^[17]。综合分析异常值属于外来污染或来自高背景区,对于点位周边没有明显污染源、采样时也没有发现有明显污染痕迹的异常值予以保留。

土壤环境背景值是一个表征元素含量集中分布趋势的特征值,而不是一个具体的数值^[9]。本文沿

用“七五”期间全国土壤环境背景值研究方法^[5],对各个元素测定的原始数据进行顺序量统计,统计范围包括最小值、5%~95%分位值和最大值,以此表达背景含量的分布情况,同时也为相关研究提供原始数据参考.不同分布类型的数据,土壤环境背景含量的表达方法也不相同.对于呈正态分布的元素一般用算术平均数及 95%范围值表示,对于呈对数正态的元素用几何平均数及 95%范围值表示,而对于呈偏态分布的数据则用 5%~95%表示其范围值^[18].英国^[19]、意大利^[20]、荷兰^[21]等国家将土壤元素表层数据的 95%分位数来表示土壤元素背景的含量,深圳市发布的《土壤环境背景值》^[22]地方标准也提出,一般情况下,以土壤环境背景含量顺序统计量的 95%分位值作为土壤环境背景值.综合考虑调查数据的不同分布类型及背景值的实际应用情况,本文选用 95%分位值来表征土壤稀土元素的环境背景值.相关的数据分析利用统计软件 SPSS26.0,部分图形利用 Arcgis10.2 制作.

2 结果和讨论

2.1 稀土元素的土壤环境背景含量状况

深圳市土壤中稀土元素(REE)环境背景含量的分布范围为 23.66~1246.26mg/kg,算术平均值 285.99mg/kg,几何平均值 229.84mg/kg,95%分位值为 690.30mg/kg(表 1).深圳市土壤中 REE 环境背景含量的算术平均值高于中国土壤 REE(187.6mg/kg)、北美页岩 REE(187.0mg/kg)、地壳 REE (188.8mg/kg)^[23]和广东省土壤 REE(204.9mg/kg)^[5],表明深圳市土壤 REE 的环境背景含量总体处于相对较高水平.王玉琦等^[24]研究得出我国土壤中稀土元素含量总体分布趋势是由南到北逐渐降低,南方各地酸性土壤的稀土元素平均含量一般在 200mg/kg 以上,与本文调查结果相一致.轻稀土元素(LREE)的环境背景含量分布范围为 17.67~1041.90mg/kg,算术平均值为 225.82mg/kg(表 1),高于中国土壤 LREE(143.20mg/kg)和广东省土壤 LREE(149.70mg/kg)^[5].重稀土元素(HREE)的环境背景含量分布范围为 5.99~397.00mg/kg,算术平均值为 60.17mg/kg,高于中国土壤 HREE(37.2mg/kg)和广东省土壤 HREE (50.88mg/kg)^[5].LREE/HREE 值在 0.15~26.29,算术平均值 4.61,高于中国土壤(3.72)、北美页岩(2.98)和地

壳(2.81)的 LREE/HREE 值^[1],表明深圳市土壤中轻重稀土元素分异明显,并表现出显著的轻稀土元素相对于重稀土元素富集的特征.深圳市属于亚热带海洋性季风气候,年平均降水量 1872.74mm,成土母质的化学风化及淋溶作用非常强烈,在成土过程中,成土母质中的重稀土元素形成重碳酸盐等络合物的能力强于轻稀土元素,但轻稀土元素的离子吸附力大于重稀土元素,从而易导致重稀土元素被淋失而轻稀土元素被积淀,最终出现轻稀土元素相对富集,重稀土元素相对亏损的现象^[25].

深圳市土壤中各稀土元素环境背景含量的 95%分位值大小排序为 Ce>La>Nd>Y>Pr>Sm>Sc>Gd>Dy>Yb>Er>Ho>Tb>Eu>Lu>Tm,均高于中国土壤和广东省土壤稀土元素背景含量的 95%分位值^[5],Ce、La、Nd 等 3 个稀土元素的环境背景含量占主要地位,三者之和占 REE 的平均比例为 72%.此外,原子序数为偶数的稀土元素的环境背景含量大于相邻的原子序数为奇数的,遵守 Oddo-Harkins 规则.

由图 2 可知,深圳市土壤 REE 的环境背景含量整体分布呈现西高东低的特征,REE 环境背景含量的高值区主要分布在羊台山、内伶仃岛、塘朗山、凤凰山、西丽水库及宝安和光明交界的红坳片区、五指耙森林公园,中部的梧桐山、西部的马峦山、排牙山、七娘山等其他调查区域 REE 的环境背景含量相对较低.LREE 的环境背景含量空间分布与 REE 相似,呈现西高东低的特点,除内伶仃岛、羊台山、塘朗山、凤凰山、西丽水库及宝安区和光明区交界的红坳片区、五指耙森林公园外,在龙华和龙岗交界的岗头-樟坑径水库片区、大鹏的观音山公园和枫木浪水库片区、龙岗区的沙背坳水库和坪地街道的长坑-白石塘水库片区等东部区域含量也相对较高.HREE 的环境背景含量整体较 LREE 相对较低,HREE 的环境背景含量高值区主要分布在西部的羊台山、塘朗山、西丽水库、铁岗水库、红坳水库及东部的龙岗坪地长坑-白石塘-黄竹坑水库片区、大鹏的田心山和西涌片区,其他区域 HREE 的环境背景含量相对较低.深圳市土壤稀土元素整体上西高东低的空间分布特征可能与成土母质有关,羊台山、内伶仃岛、塘朗山、凤凰山、西丽水库等西部 REE 环境背景含量高值区的成土母质主要是花岗岩,梧桐山、七娘山等中东部地区 REE 低值区的

成土母质大多为砂砾页岩.这与朱维晃等^[26]的研究结论一致,不同成土母质发育的土壤中,花岗岩发育的土壤 REE 含量最高,砂页岩发育的土壤 REE 含量则最低.

表 1 深圳市表层土壤各稀土元素的环境背景含量统计(mg/kg)

Table 1 Statistics of rare earth elements environmental background concentrations in top soil of Shenzhen (mg/kg)

元素	分布类型	顺序统计量									算术平均值		几何平均值	
		最小值	5%值	10%值	25%值	中位值	75%值	90%值	95%值	最大值	平均值	标准差	平均值	标准差
La	偏态	2.93	8.48	11.80	19.30	35.10	63.15	91.42	125.00	295.00	46.89	39.27	34.44	2.24
Ce	对数正态	8.83	24.50	32.68	57.40	106.00	160.25	224.10	265.10	773.00	120.32	86.53	93.87	2.11
Pr	偏态	0.70	2.01	2.90	4.51	7.39	13.95	20.98	29.31	76.70	10.73	9.51	7.80	2.24
Nd	偏态	1.13	6.00	8.91	15.48	26.65	52.25	79.92	112.02	295.00	39.42	36.95	27.35	2.41
Sm	偏态	0.22	1.16	1.65	2.89	5.21	9.89	15.81	21.42	60.10	7.52	7.09	5.17	2.44
Eu	正态	0.08	0.15	0.20	0.37	0.68	1.17	2.14	2.56	7.52	0.94	0.88	0.66	2.37
Gd	对数正态	0.63	1.62	2.02	3.06	4.91	8.38	13.21	17.51	43.00	6.59	5.37	5.04	2.08
Tb	对数正态	0.03	0.20	0.27	0.42	0.70	1.20	2.12	3.00	7.43	1.01	0.94	0.72	2.26
Dy	对数正态	0.19	1.10	1.43	2.31	3.82	6.72	12.00	16.61	40.60	5.64	5.52	3.98	2.29
Ho	对数正态	0.06	0.25	0.31	0.49	0.74	1.28	2.37	3.36	7.62	1.11	1.10	0.80	2.22
Er	对数正态	0.26	0.76	0.96	1.43	2.15	3.70	6.87	9.88	22.30	3.26	3.15	2.38	2.14
Tm	对数正态	0.06	0.15	0.17	0.25	0.37	0.62	1.17	1.66	3.97	0.56	0.53	0.42	2.08
Yb	对数正态	0.31	0.96	1.16	1.64	2.50	4.32	8.14	11.40	26.50	3.78	3.60	2.78	2.12
Lu	对数正态	0.06	0.17	0.19	0.27	0.41	0.68	1.29	1.73	4.12	0.59	0.54	0.45	2.06
Y	对数正态	4.30	8.07	10.60	16.50	25.60	47.10	77.17	104.05	384.00	37.62	35.81	27.50	2.17
Sc	对数正态	1.93	4.70	5.33	7.09	10.15	13.20	16.80	19.00	49.60	10.71	5.01	9.68	1.58
REE	/	23.66	76.11	92.79	146.92	234.44	376.45	532.76	690.30	1246.26	285.99	193.06	229.84	1.98
LREE	/	17.67	56.41	69.03	110.30	187.08	308.05	429.42	565.42	1041.90	225.82	158.47	177.56	2.06
HREE	/	5.99	14.05	18.46	28.78	42.15	73.51	126.93	160.27	397.00	60.17	52.17	45.53	2.08
L/H	/	0.15	1.54	1.98	2.90	3.85	5.58	7.90	9.90	26.29	4.61	2.93	3.90	1.81

注:REE为稀土元素含量(Σ La-Lu+Y),LREE为轻稀土元素含量(Σ La-Eu),HREE为重稀土元素含量(Σ Gd-Lu+Y),L/H为LREE/HREE比值,以下同.

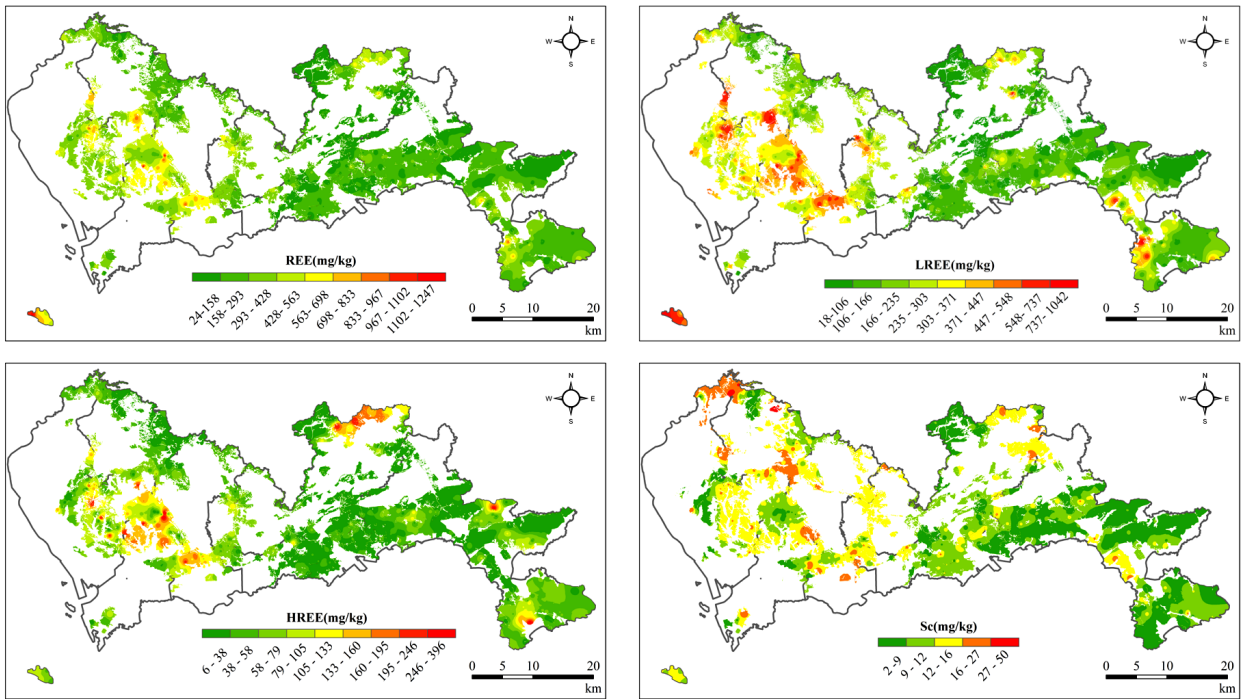


图 2 深圳市表层土壤稀土元素的环境背景含量空间分布

Fig.2 Spatial distribution of rare earth elements environmental background concentration in top soil of Shenzhen

2.2 不同土类的稀土元素环境背景含量特征

本次背景调查范围内的土类有 3 种,分别是赤红壤、红壤和黄壤,其中,赤红壤点位布设数量最多,是深圳市主要的土壤类型^[7].深圳市赤红壤 REE 的环境背景含量范围为 19.78~1873.13mg/kg(表 2),几何平均值为 219.82mg/kg,算术平均值为 298.51mg/kg,95%分位值为 745.59mg/kg,高于“七五”期间我国赤红壤 REE 的环境背景平均含量(或 95%分位值)(图 3).红壤 REE 的环境背景含量范围为 80.86~730.25mg/kg,几何平均值为 171.41mg/kg,算术平均

值为 202.39mg/kg,95%分位值为 346.84mg/kg,略低于“七五”期间我国红壤 REE 的环境背景平均含量(或 95%分位值).黄壤中 REE 的环境背景含量范围为 113.64~455.39mg/kg,几何平均值为 178.68mg/kg,算术平均值为 189.37mg/kg,95%分位值为 280.75mg/kg,与“七五”期间我国黄壤 REE 的环境背景平均含量相一致.深圳市 3 种土类 REE 环境背景含量的 95%分位值高低顺序为赤红壤>红壤>黄壤,与“七五”期间我国土壤稀土元素的背景调查结果相符^[5].

表 2 深圳市不同土类稀土元素(REE)的环境背景含量统计(mg/kg)
Table 2 Statistics of REE environmental background concentration from different soil types in Shenzhen (mg/kg)

土类	样点数	顺序统计量									算术平均值		几何平均值	
		最小值	5%值	10%值	25%值	中位值	75%值	90%值	95%值	最大值	平均值	标准差	平均值	标准差
赤红壤	405	19.78	54.00	75.64	126.34	234.75	403.12	595.85	745.59	1873.13	298.51	243.77	219.82	34.20
红壤	77	80.86	85.96	87.14	112.41	161.75	239.74	275.73	346.84	730.25	202.39	143.74	171.41	1.72
黄壤	18	113.64	118.69	124.16	145.26	171.73	207.70	239.21	280.75	455.39	189.37	75.42	178.68	1.38

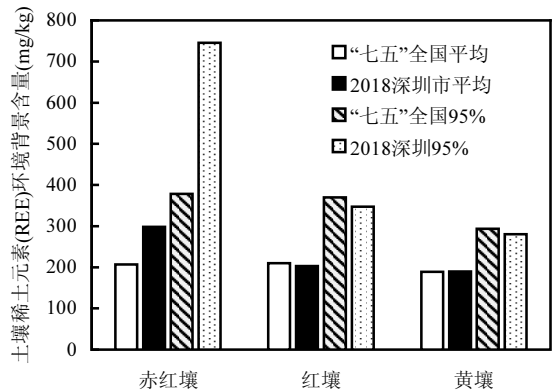


图 3 不同调查时期表层土壤稀土元素(REE)环境背景含量差异
Fig.3 The REE environmental background concentration in topsoil during different investigation period

为消除原子序数为偶数和奇数的稀土元素间的丰度差异,探究不同土类的样品中稀土元素之间的分馏程度,采用 Boynton^[27]推荐的球粒陨石标准值,对深圳市不同土类的稀土元素环境背景含量的 95%分位值进行球粒陨石归一化,绘制形成增田-科里尔图(图 4).深圳市 3 种土类的稀土元素整体上的配分曲线均为右倾,La-Eu 部分相对较陡,Eu-Lu 部分较为平缓,轻稀土元素相对重稀土元素富集.就不同土类而言,赤红壤中各稀土元素的标准值要明显高于红壤和黄壤,红壤中除 Ce 以外的轻稀土

元素标准化值均低于黄壤,但红壤和黄壤中的重稀土元素标准化值相差不大.深圳市赤红壤、红壤和黄壤的 Eu 整体呈现亏损状态,变化量 δEu 值分别为 0.41、0.30 和 0.64,均小于 0.95,为负异常^[28];红壤中的 Ce(δCe 为 2.63)具有明显的正异常,赤红壤中的 Ce(δCe 为 1.07)呈现弱正异常特征,黄壤中的 Ce(δCe 为 0.96)无异常.这与杨元根等^[29]的研究结果一致.不同类型土壤稀土元素环境背景含量和分布的差异可能是受成土母质、气候、地形及植被等多种因素的综合影响.深圳市地处亚热带,赤红壤是主要的地带性土壤,多分布在海拔 300m 以下的低丘陵和山坡,是一种富铝化土壤,原生自然植被是南亚热带季雨林,在高温多雨的条件下,生物作用强烈,岩石风化和物质的淋溶非常强烈,盐基呈高度不饱和状态,土壤呈酸性反应,红壤和黄壤的淋溶和淀积作用均比赤红壤弱^[7].而稀土元素 Eu 负异常主要是因为 Eu 有二价离子和三价离子,当处在湿热的还原环境中, Eu^{3+} 被还原为 Eu^{2+} ,活性较强的 Eu^{2+} 易被淋洗而与其他稀土元素三价阳离子分异,从而导致了 Eu 的负异常;Ce 的正异常主要是由于 Ce 有三价离子和四价离子,在氧化环境中, Ce^{3+} 被氧化水解形成稳定的 Ce^{4+} ,从而易被黏土表面强烈吸附,而在原地被保存下来^[30].

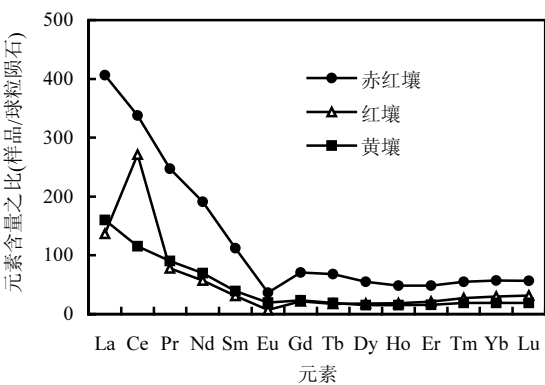


图 4 深圳市不同土类稀土元素的球粒陨石标准化配分模式
Fig.4 The standard curve of chondrite of rare earth element of different soil types in Shenzhen

2.3 不同成土母质发育的土壤稀土元素环境背景含量特征

本次背景调查范围内的成土母质共 6 种,分别是花岗岩、砂砾页岩、凝灰熔岩、变质岩、片麻岩、灰色灰岩^[7].其中,花岗岩是构成深圳市丘陵、山地的主要岩石,面积分布最广,因此土壤点位布设数量最多;其次是砂砾页岩,也是深圳市主要成

土母岩之一,分布面积占第二位^[7].由表 3 可知,不同成土母质发育的土壤 REE 环境背景含量的算术平均值大小顺序为花岗岩>变质岩>片麻岩>凝灰熔岩>砂砾页岩>灰色灰岩,几何平均值大小顺序为片麻岩>花岗岩>变质岩>凝灰熔岩>砂砾页岩>灰色灰岩,95%分位值大小顺序为变质岩>花岗岩>片麻岩>凝灰熔岩>砂砾页岩>灰色灰岩.片麻岩、花岗岩和变质岩发育的土壤中 REE 的环境背景含量相对较高,砂砾页岩和灰色灰岩发育的土壤 REE 较低.这是由于片麻岩是由花岗岩变质而来;灰色灰岩属于沉积岩,在深圳市很少出露,是以小面积条块状置于砂砾页岩中^[7].相关研究表明,花岗岩和变质岩发育的土壤稀土元素含量均高于砂砾页岩等沉积岩发育的土壤^[26,29,31],这可能是因为砂砾页岩含有不少石英类矿物,对土壤中的稀土元素起到稀释作用^[28].凝灰熔岩是未经喷出地面而凝成,岩性与花岗岩较相似,但风化较难^[7],这可能是凝灰熔岩发育的土壤稀土元素含量低于花岗岩、高于砂砾页岩的原因.

表 3 深圳市不同成土母质发育的土壤稀土元素(REE)环境背景含量统计(mg/kg)

Table 3 Statistics of REE environmental background concentration in soil developed by different parent rocks in Shenzhen(mg/kg)

成土母质	样点数	顺序统计量									算术平均值		几何平均值	
		最小值	5%值	10%值	25%值	中位值	75%值	90%值	95%值	最大值	平均值	标准差	平均值	标准差
花岗岩	252	31.88	94.79	134.39	212.27	325.28	457.16	649.52	750.76	1246.26	361.16	207.48	304.36	1.85
砂砾页岩	132	23.66	49.44	65.59	90.10	130.57	190.89	275.27	330.69	442.45	149.96	86.84	128.06	1.77
凝灰熔岩	58	113.64	128.58	141.34	163.10	187.31	233.86	315.77	420.75	476.24	212.40	80.73	200.54	1.38
变质岩	36	38.25	111.63	142.25	225.57	367.74	429.45	601.47	772.51	1141.99	360.67	214.96	301.61	1.89
片麻岩	18	227.52	228.52	267.61	292.59	328.81	388.08	484.35	534.84	616.15	355.07	98.11	343.03	1.29
灰色灰岩	4	83.33	86.09	88.84	97.11	125.20	150.80	154.57	155.83	157.09	122.71	31.02	118.62	1.30

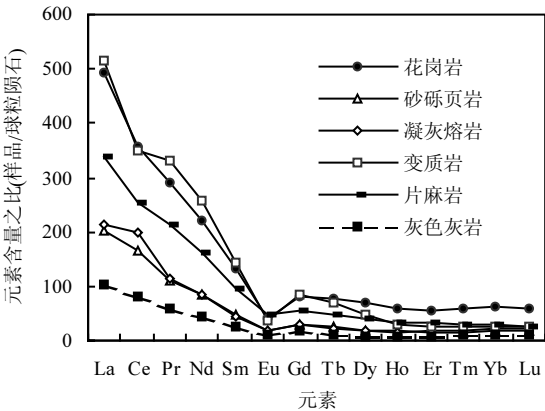


图 5 深圳市不同成土母质发育的土壤稀土元素球粒陨石标准化配分模式
Fig.5 The standard curve of chondrite of rare earth element in soil developed by different parent rocks in Shenzhen

不同成土母质发育的土壤稀土元素球粒陨石标准化配分模式见图 5.深圳市 6 种成土母质发育的土壤稀土元素的配分曲线整体为右倾,轻稀土元素部分相对于重稀土元素富集.不同成土母质发育的轻稀土元素标准化值大小顺序为变质岩>花岗岩>片麻岩>凝灰熔岩>砂砾页岩>灰色灰岩,花岗岩发育的土壤重稀土元素标准化值略高于其他成土母质,这与杨元根等^[29]研究结果一致,一般发育于岩浆岩及其变质岩的土壤,在多数情况下稀土元素含量高于沉积岩上发育的土壤.从图 5 可以看出,6 种成土母质中的 Eu 整体呈现亏损状态,δEu 值均小于 0.95,为负异常^[28],这可能是因为深圳常年温暖潮湿,降水丰富,Eu³⁺在湿热的还原环境中被还原为 Eu²⁺,活性

较强的 Eu^{2+} 易被淋洗而与其他稀土元素三价阳离子分异,从而导致整体上 Eu 的负异常;凝灰熔岩发育的土壤 Ce 呈富集状态, δCe 为 1.28(大于 1.25),为正异常,这与章海波等^[32]的研究结果一致,香港凝灰熔岩发育的赤红壤中稀土元素分布模式普遍出现了 Ce 的“帽子”现象。 Ce 的正异常主要是由于在氧化环境中, Ce^{3+} 被氧化水解形成稳定的 Ce^{4+} ,从而易被黏土表面强烈吸附,而在原地被保存下来^[30]。其它成土母质则未发现明显异常。

2.4 不同剖面层次的稀土元素环境背景含量特征

为了研究深圳市土壤稀土元素环境背景含量的垂直分布特征,本次调查在全市布设了 50 个典型

剖面点位。由表 4 可知,表层土壤 REE 环境背景含量范围为 51.99~956.14mg/kg,中层土壤 REE 范围为 59.76~1260.26mg/kg,底层土壤 REE 范围为 63.00~1268.71mg/kg,不同剖面层次的土壤 REE 环境背景含量的算术平均值、几何平均值和 95%分位值大小依次为底层>中层>表层。随着深度的增加,深圳市土壤 REE 的环境背景含量也逐渐增加,呈现底聚型特征^[33],这与冉勇等^[34]和朱维晃等^[26]的研究结果相似。这可能是由于深圳市气候高温多雨,生物化学风化作用强烈,表层土壤中的稀土元素易受到强烈淋溶而向下渗透,从而导致表层土壤至底层土壤的稀土元素含量逐步增加^[26,29]。

表 4 深圳市不同剖面层次的土壤稀土元素(REE)环境背景含量统计(mg/kg)

Table 4 Statistics of REE environmental background concentration in different levels of soil profiles in Shenzhen (mg/kg)

剖面层次	样点数	顺序统计量									算术平均值		几何平均值	
		最小值	5%值	10%值	25%值	中位值	75%值	90%值	95%值	最大值	平均值	标准差	平均值	标准差
表层	50	51.99	84.42	98.87	143.90	247.82	351.67	508.85	657.45	956.14	278.19	183.78	227.39	1.91
中层	50	59.76	84.67	109.29	157.18	285.55	432.89	674.99	728.55	1260.26	336.92	240.10	266.94	2.00
底层	50	63.00	101.04	119.51	224.58	334.48	552.98	728.12	932.13	1268.71	408.24	271.94	327.55	1.99

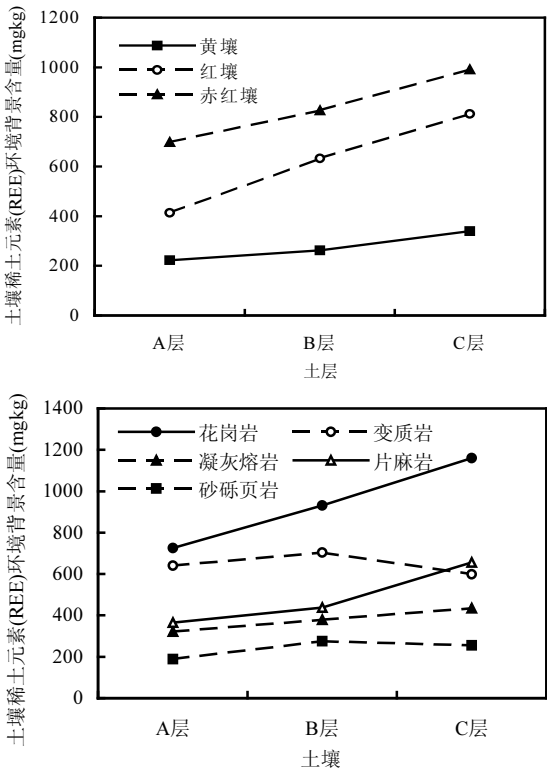


图 6 深圳市不同土类和成土母质发育的土壤稀土元素(REE)环境背景含量的垂直分布特征

Fig.6 The vertical distribution of REE environmental background concentration in different soil types and different parent rocks from Shenzhen

不同土类和成土母质的土壤中 REE 的环境背景含量垂直分布特征见图 6。不同剖面层次中 3 种土类 REE 的环境背景含量大小依次为赤红壤>红壤>黄壤,3 种类型的土壤的 REE 环境背景含量高低均为底层>中层>表层,这与前文不同土类剖面层次的 REE 环境背景含量分布特征一致。除变质岩外,不同剖面层次中成土母质发育的土壤 REE 的环境背景含量大小依次为花岗岩>片麻岩>凝灰熔岩>砂砾页岩,与前文不同母质的土壤 REE 环境背景含量分布特征基本一致。变质岩的土壤 REE 剖面分布特征为中层>表层>底层,砂砾页岩的土壤 REE 环境背景含量剖面分布特征为中层>底层>表层,其它母质发育的土壤 REE 的背景含量剖面分布均为底层>中层>表层。这可能是因为变质岩和砂砾页岩发育的土壤中,底层受成土母质的制约,表层中的稀土元素尤其是轻稀土元素在受到淋溶作用不断迁移至下层过程,形成氧化物或水合氧化物形式滞留在土壤剖面中,从而使得稀土元素在土壤中层富集^[26]。

不同剖面层次的土壤稀土元素球粒陨石标准化配分模式见图 7,表层、中层和底层的土壤各稀土元素的配分曲线整体右倾,轻稀土元素部分较为陡,重稀土元素部分非常平缓,轻稀土元素相对富集。不

同剖面层次的轻稀土元素标准化值整体大小顺序为底层>中层>表层.表层~底层的 Eu 整体呈现亏损状态, δEu 均小于 0.95,为负异常,中层的 Ce(δCe 为 1.33)为正异常,相对富集,表层中的 Ce 无异常.这与骆永明等^[33]研究结论一致,珠江三角洲不同剖面层次土壤中的稀土元素都是呈现从轻稀土向重稀土倾斜,轻重稀土分异明显,Eu 可见明显负异常,Ce 异常相对不明显,总体来看,底层土壤轻重稀土元素的分馏程度要高于表层和中层.表层~底层土壤 Eu 的负异常可能主要是因为 Eu^{3+} 在湿热的还原环境中被还原为 Eu^{2+} 从而易被淋洗而与其他稀土元素三价阳离子分异;Ce 在中层土壤的正异常,可能是由于表层土壤 Ce^{3+} 被氧化水解形成稳定的 Ce^{4+} ,被淋溶后带至中层淀积,使中层在成土过程中造成的 Ce 损失得到一定补偿,从而呈现正异常特征^[35].

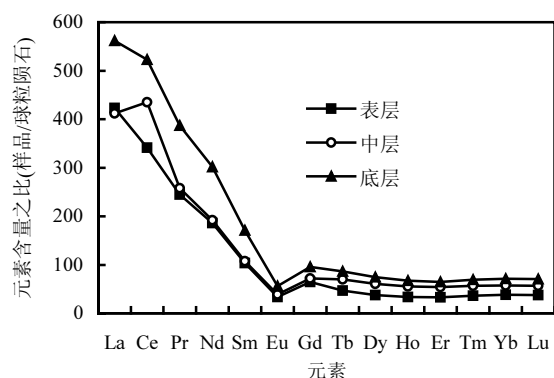


图7 深圳市不同剖面层次的土壤稀土元素球粒陨石标准化配分模式

Fig.7 The standard curve of chondrite of rare earth element in different levels of soil profiles in Shenzhen

2.5 土壤稀土元素环境背景含量的影响因素研究

土壤是成土母质在特定的气候和生物条件下风化发育形成的产物^[36],影响土壤元素的环境背景含量因素主要有土壤母质母岩、土壤类型和土壤理化性质等^[37].从土壤发生学角度看,成土母质是土壤化学元素含量的重要来源,决定着土壤中元素的最初始含量^[33],而不同土类形成过程中发生的风化、淋溶、粘化、腐殖化和富铝化等一系列过程又不断改变着土壤化学元素的含量与分布^[38].

2.5.1 成土母质的影响 不少研究表明,土壤中的稀土元素主要来自母岩和成土母质,所以,土壤稀土元素环境背景含量的高低与成土母岩类型密切相

关^[36,39-40].同一土类,成土母质不同,稀土元素的含量也不相同^[36].本研究也发现,发育于不同成土母质的同种土类的稀土元素环境背景含量具有差异性.花岗岩发育的土壤 REE 的环境背景含量要高于砂砾页岩和灰色灰岩.花岗岩发育的赤红壤 REE 环境背景含量的 95%分位值为 758.34mg/kg,片麻岩发育的赤红壤 REE 环境背景含量的 95%分位值为 549.19mg/kg,砂砾页岩发育的赤红壤 REE 环境背景含量的 95%分位值为 314.05mg/kg,灰色灰岩发育的赤红壤 REE 环境背景含量的 95%分位值为 155.93mg/kg;花岗岩发育的红壤 REE 环境背景含量的 95%分位值为 674.50mg/kg,砂砾页岩发育的红壤稀土元素环境背景含量的 95%分位值为 370.47mg/kg.丁维新^[36]和杨元根等^[29]认为发育于岩浆岩及其变质岩的土壤,在多数情况下稀土元素含量高于沉积岩上发育的土壤,这与本研究结果一致.同时,结合前文可知,土壤 REE 环境背景含量的高值区主要分布羊台山等成土母质为花岗岩的西部地区.由此可见,成土母质是影响深圳地区土壤稀土元素背景含量和分布的首要因素^[38].

2.5.2 土壤类型的影响 在本研究结果中,花岗岩发育的红壤和赤红壤稀土元素背景含量相对较高,两者差异不显著;砂砾页岩发育的红壤和赤红壤稀土元素背景含量相对低,两者之间亦无明显差异,这与陶澍等^[38]提出的发育在相同母质上的不同土壤中的微量元素含量大多无明显差异的观点相一致.但变质岩、片麻岩和凝灰熔岩发育的赤红壤稀土元素背景含量要高于同一母质上发育的红壤.这可能是因为上述 3 类母质成土过程中,赤红壤的淋溶和淀积作用比红壤更为强烈.

2.5.3 其他因素的影响 除成土母质、土壤类型外,土壤中稀土元素的环境背景含量还受到其他一些因素的影响,如 pH 值、有机质、黏粒、铁锰氧化物、铝氧化物、氟等^[33].本文采用典型相关分析方法研究土壤理化性质以及铁、铝等常量元素与土壤稀土元素的环境背景含量之间的关系.由表 5 可知,第 1 至第 4 对典型变量的显著性水平 P 均小于 0.01,第 1~2 对典型变量具有较高的相关系数,这说明土壤中的理化性质、铁、铝与稀土元素的背景含量存在较高的相关性,但典型变量的组内和组间方差解释比例相对较低.在第 1 对典型变量中, U_1 和 V_1 的相

关系数 $r=0.9(P<0.01)$, U_1 中的铁载荷绝对值较大,与 U_1 呈负相关, U_2 中的钪及镧等轻稀土元素载荷绝对值较大,与 U_2 呈负相关,这说明深圳土壤中的钪及镧等轻稀土元素背景含量可能会受铁的影响.同理可知,其余 3 对典型变量中,土壤中的铝、钾与铈、钇等轻稀土元素呈正相关,钠、锰与镨等重稀土元素呈正相关;土壤 pH 值和黏粒与稀土元素的背景含量存在正相关,但相对于土壤常量元素而言程度影响稍弱.有研究表明,土壤中的铁锰氧化物对稀土元素具有专性吸附现象^[33],土壤中的轻稀土元素总

量与游离态氧化铁有显著的正相关^[41-42],锰氧化物体系对稀土的含量影响相对较弱,而活性态锰含量与重稀土元素的含量有正相关,这可能是通过重稀土元素的吸附作用使其富集;而铝氧化物对水稻土和潮土中的稀土元素含量和轻重稀土元素分异有显著的影响^[33].骆永明等^[33]认为土壤黏粒能够影响土壤稀土元素的背景含量,但对轻重稀土元素的分异没有显著影响,而 pH 值和有机质对土壤中的稀土元素背景含量均没有显著的作用,这与本文研究结果基本一致.

表 5 深圳市表层土壤各稀土元素的环境背景含量与土壤理化性质、常量元素的典型相关分析结果
Table 5 Canonical correlation analysis between rare earth element environmental background concentrations and physical and chemical properties of soil as well as the macro element in topsoil

理化性质和常量元素	典型变量				稀土元素	典型变量			
	U_1	U_2	U_3	U_4		V_1	V_2	V_3	V_4
pH 值	0.08	0.23	0.28	-0.05	La	-0.37	0.42	0.57	0.39
有机质	-0.01	-0.08	-0.05	-0.16	Ce	-0.29	0.73	0.10	0.12
阳离子交换量	-0.21	-0.21	-0.29	-0.24	Pr	-0.33	0.48	0.51	0.40
黏粒	-0.46	0.21	-0.34	-0.29	Nd	-0.33	0.49	0.51	0.39
钠	0.12	0.09	0.82	-0.32	Sm	-0.30	0.54	0.53	0.37
钾	0.17	0.26	0.57	0.54	Eu	-0.55	0.20	0.49	0.44
铝	-0.25	0.91	-0.15	0.01	Gd	-0.33	0.53	0.62	0.30
铁	-0.99	-0.04	-0.04	-0.01	Tb	-0.27	0.51	0.69	0.20
氟	-0.27	0.27	0.39	0.32	Dy	-0.22	0.50	0.72	0.09
锰	-0.36	0.36	0.58	-0.04	Ho	-0.17	0.50	0.72	0.01
-	-	-	-	-	Er	-0.12	0.53	0.70	-0.05
-	-	-	-	-	Tm	-0.06	0.55	0.67	-0.11
-	-	-	-	-	Yb	-0.03	0.58	0.64	-0.12
-	-	-	-	-	Lu	-0.00	0.60	0.62	-0.14
-	-	-	-	-	Y	-0.03	0.62	0.30	-0.20
-	-	-	-	-	Sc	-0.95	0.17	-0.07	-0.19
组内解释度(%)	0.16	0.13	0.18	0.07	-	0.13	0.27	0.32	0.07
组间解释度(%)	0.13	0.08	0.05	0.01	-	0.10	0.16	0.09	0.01
相关系数						0.90**	0.79**	0.53**	0.43**

注:**在0.01水平(双侧)上显著相关;“-”表示无此项; U_1 与 V_1 至 U_4 与 V_4 表示通过典型相关分析提取出的4对典型相关变量, U_1 ~ U_4 是通过典型相关分析从土壤铁、铝等常量元素数据提取出的4个典型变量, V_1 ~ V_4 是从土壤稀土元素含量数据提取出的4个典型变量.

3 结论

3.1 深圳市土壤稀土元素的环境背景含量变化范围较广,算术平均值285.99mg/kg,高于中国土壤和广东省土壤 REE 的背景含量,轻稀土元素相对重稀土元素富集;在空间分布上,深圳市土壤稀土元素的环境背景含量呈现西高东低的特征.

3.2 深圳市不同土类中稀土元素环境背景含量的95%分位值高低依次为赤红壤>红壤>黄壤,与“七五”期间全国土壤背景调查结果相符;3种土类的稀

土元素配分曲线均为右倾, Eu 整体呈亏损状态,红壤中的 Ce 具有明显的富集特征.

3.3 深圳市不同成土母质发育的土壤稀土元素环境背景含量 95%分位值大小顺序为变质岩>花岗岩>片麻岩>凝灰熔岩>砂砾页岩>灰色灰岩.6种成土母质发育的土壤稀土元素配分模式差异不明显, Eu 整体呈现亏损状态,凝灰熔岩发育的土壤 Ce 呈富集状态,其它成土母质的则未发现明显异常.

3.4 深圳市不同剖面层次的土壤稀土元素环境背景含量的算术平均值、几何平均值和 95%分位值大

小依次为底层>中层>表层,随着深度的增加,深圳市土壤 REE 的环境背景含量也逐渐增加,呈现底聚型特征.表层和底层的土壤稀土元素配分模式相一致,中层土壤的 Ce 呈现正异常特征.

3.5 成土母质是影响深圳地区土壤稀土元素背景含量和分布的首要因素,不同成土母质发育的同一土壤类型稀土元素的背景含量差异较为显著,花岗岩发育的土壤稀土元素背景含量要高于砂砾页岩.同一成土母质发育的赤红壤稀土元素背景含量要高于红壤.典型相关性分析表明,土壤铁、铝、钾元素与轻稀土元素的环境背景含量,以及锰与重稀土元素的环境背景含量均呈现较强的正相关关系,土壤 pH 值、黏粒与 REE 环境背景含量存在弱正相关.这说明土壤轻重稀土元素的分异主要受铁、铝、锰等元素的影响,土壤 pH 值等理化性质的影响相对较弱.这也侧面反映了土壤中的稀土元素对成土母质的继承性.

参考文献:

- [1] 刘永林,雒昆利,袁余洋.重庆市江津区表层土壤中稀土元素含量与分布特 [J]. 中国稀土学报, 2020,38(2):216-222.
Liu Y L, Luo K L, Yuan Y Y. Content and spatial distribution characteristics of rare earth of surface soil in Jiangjin District, Chongqing City [J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2020,38(2):216-222.
- [2] 黄丽玫,陈志澄,颜戊利,等.稀土元素的致突变性研究 [J]. 环境科学, 1996,16(4):262-265.
Huang L M, Chen Z C, Yan W L, et al. Study on mutagenicity of rare earths [J]. China Environmental Science, 1996,16(4):262-265.
- [3] 金姝兰,黄益宗,王 斐,等.江西铜矿及冶炼厂周边土壤和农作物稀土元素含量与评价 [J]. 环境科学, 2015,36(3):1061-1067.
Jin S L, Huang Y Z, Wang F, et al. Rare earth elements content in farmland soils and crops of the surrounding copper mining and smelting plant in Jiangxi Province and evaluation of its ecological risk [J]. Environmental Science, 2015,36(3):1061-1067.
- [4] 金姝兰,黄益宗.土壤中稀土元素的生态毒性研究进展 [J]. 生态毒理学报, 2014,9(2):23-30.
Jin S L, Huang Y Z. A review on ecological toxicity of rare earth elements in soil [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2014,9(2):23-30.
- [5] 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 Nation Environmental Monitoring Centre. Background values of soil elements in China [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1990.
- [6] 尹 静,林 涛,张 震,等.2007~2018 年深圳市降雨时空变化特征 [J]. 环境工程, 2019,37(s):368-373.
Yin J, Lin T, Zhang Z, et al. Temporal and spatial variation characteristics of precipitation in Shenzhen city basin during 2007~2008 [J]. Environmental Engineering, 2019,37(s):368-373.
- [7] 深圳土壤普查办公室.深圳土壤 [R]. 深圳:深圳市土壤普查办公室, 1986:22-105.
Shenzhen Soil Survey Office. The soil of Shenzhen [R]. Shenzhen: Shenzhen Soil Survey Office, 1986:22-105.
- [8] 何纪力,徐光炎,朱惠民,等.江西省土壤环境背景值研究 [M]. 北京:中国环境科学出版社, 2006:2-5.
He J L, Xu G Y, Zhu H M, et al. Study on soil environmental background values in Jiangxi Province [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2006:2-5.
- [9] 夏增禄,李森照,李廷芳,等.土壤元素背景值及其研究方法 [M]. 北京:气象出版社, 1987.
Xia Z L, Li S Z, Li F T, et al. Background value of soil elements and its research method [M]. Beijing: China Meteorological Press, 1987.
- [10] HJ/T 166-2004 土壤环境监测技术规范 [S].
HJ/T 166-2004 The technical specification for soil environmental monitoring [S].
- [11] Roger B, John P, Marvin H. A critical review of discrete soil sample data reliability: Part 1-field study results [J]. Soil and Sediment Contamination: An International Journal, 2017,26(1):1-22.
- [12] DZ/T 0279-2016 区域地球化学样品分析方法 [S].
DZ/T 0279-2016 Analysis methods for regional geochemical sample [S].
- [13] HJ 781-2016 固体废物 22 种金属元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法 [S].
HJ 781-2016 Solid waste-determination of 22metal elements-inductively coupled plasma optical emission spectrometry [S].
- [14] NY/T 1121.2-2006 土壤检测 第 2 部分:土壤 pH 值的测定 [S].
NY/T 1121.2-2006 Soil testing Part 2: method for determination of soil pH [S].
- [15] LY/T 1243-1999 森林土壤阳离子交换量的测定 [S].
LY/T 1243-1999 Determination of cation exchange capacity in forest soil [S].
- [16] LY/T 1225-1999 森林土壤颗粒组成(机械组成)的测定 [S].
LY/T 1225-1999 Determination of forest soil particle-size composition (mechanical composition) [S].
- [17] 王 帅,王红旗,周庆涛,等.基于稳健统计的土壤环境背景值研究及应用 [J]. 环境科学研究, 2009,22(8):944-949.
Wang S, Wang H Q, Zhou Q T, et al. Determination and application of soil environmental background concentrations based on robust statistics [J]. Research of Environmental Sciences, 2009,22(8):944-949.
- [18] 朱月珍.中国土壤中元素的地域背景值 [J]. 中国环境监测, 1992, 8(3):21.
Zhu Y Z. Regional background values of elements in soil from China [J]. Environmental monitoring in China, 1992,8(3):21.
- [19] ISO19258:2018 Soil quality-Guidance on the determination of background values [S].
- [20] Italian Agency for Environmental Protection and Technical Services-National health institute (APAT-ISS). Procedures for determining the background values of heavy metal and metalloid in soil from the sites of national interest [S].

- [21] 骆永明,李广贺,李发生,等.中国土壤环境管理支撑技术体系研究 [M]. 北京:科学出版社,2015:3.
Luo Y M, Li G H, Li F S, et al. Research of technique system to support the soil environmental management in China [M]. Beijing: China science publishing & media Ltd, 2015:3.
- [22] DB4403/T 68-2020 土壤环境背景值 [S].
DB4403/T 68-2020 Environmental background values of soil [S].
- [23] 魏复盛,刘廷良,滕恩江,等.我国土壤中稀土元素背景值特征 [J]. 环境科学, 1990,12(5):78-80.
Wei F S, Liu T L, Teng E J, et al. A survey on the background content of 15 rare earth elements in Chinese soil [J]. Environmental Science, 1990,12(5):78-80.
- [24] 王玉琦,孙景信.土壤中稀土元素总量及分布 [J]. 环境科学, 1991, 12(5):51-54.
Wang Y Q, Sun J X. Concentration and distribution Rare Earth Element (REE) in the soils of China [J]. Environmental Science, 1991, 12(5):51-54.
- [25] 马倩怡,陈志强,陈志彪,等.南方红壤侵蚀流域水稻田中稀土元素的迁移累积特征 [J]. 环境科学学报, 2018,38(3):1172-1178.
Ma Q Y, Chen Z Q, Chen Z B, et al. Migration and accumulation characteristics of rare earth elements in paddy field of red soil erosion area in South China [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018,38(3): 1172-1178.
- [26] 朱维晃,杨元根,毕 华,等.海南土壤中稀土元素含量及分布特征 [J]. 地球与环境, 2004,32(2):20-24.
Zhu W H, Yang Y G, Bi H, et al. The concentrations and distribution characteristics of the rare earth elements (REES) in soils of Hainan province [J]. Earth and Environment, 2004,32(2):20-24.
- [27] Boynton W V. Cosmochemistry of the rare earth elements: meteorite studies [A].//Henderson P. Rare earth element geochemistry [C]. Amsterdam:Elsevier, 1984:63-114.
- [28] 王中刚,于学元,赵振华,等.稀土元素地球化学 [M]. 北京:科学出版社, 1989:88-330.
Wang Z G, Yu X Y, Zhao Z H, et al. Rare earth element geochemistry [M]. Beijing: China science publishing & media Ltd, 1989:88-330.
- [29] 杨元根,刘从强,袁可能,等.中国南方红壤中稀土元素分布的研究 [J]. 地球化学, 1991,28(1):70-79.
Yang Y G, Liu C Q, Yuan K N, et al. Distribution of rare earth elements in red soils in southern China [J]. Geochimica, 1991,28(1): 70-79.
- [30] 黄镇国,张伟强,陈俊鸿,等.中国南方红色风化壳 [M]. 北京:海洋出版社, 1996:119-121.
Huang Z G, Zhang W Q, Chen J H, et al. The red weathering crust of southern China [M]. Beijing: China ocean press, 1996:119-121.
- [31] 王景华,潘树荣,孙景信,等.我国海南岛热带土壤中元素的地球化学特征 [J]. 地理学报, 1982,37(4):395-406.
Wang J H, Pan S R, Sun J X, et al. The geochemical characteristics of chemical elements in tropical soils in Hainan island, China [J]. Acta Geographica Sinica, 1982,37(4):395-406.
- [32] 章海波,骆永明,赵其国,等.香港土壤研究 V 稀土元素的地球化学特征 [J]. 土壤学报, 2006,43(3):383-388.
Zhang H B, Luo Y M, Zhao Q G, et al. Hong Kong soil researches V geochemical characteristics of rare earth elements [J]. Acta Pedologica Sinica, 2006,43(3):383-388.
- [33] 骆永明,滕 应,涂 晨,等.长江、珠江三角洲土壤及其环境 [M]. 北京:科学出版社, 2012:290-314.
Luo Y M, Teng Y, Tu C, et al. Soil environment of The Yangtze River and Pearl River Delta [M]. Beijing: China science publishing & media Ltd, 2012:290-314.
- [34] 冉 勇,刘 诤.我国主要土壤中稀土元素的含量和分布 [J]. 中国稀土学报, 1994,12(3):250-252.
Ran Y, Liu Z. The content and distribution of rare earth elements in soils from China [J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 1994, 12(3):250-252.
- [35] 赵志忠,毕 华,刘 强.海南岛西部地区砖红壤中稀土元素含量的空间分异特征 [J]. 土壤, 2005,37(5):506-511.
Zhao Z Z, Bi H, Liu Q. spatial distribution of REE elements contents in latosol in the western part of the Hainan Island [J]. Soils, 2005, 37(5):506-511.
- [36] 丁维新.土壤中稀土元素总重含量及分布 [J]. 稀土, 1990,(1):42-46.
Ding W X. Total content and distribution of rare earth elements in soil [J]. Chinese Rare Earths, 1990,(1):42-46.
- [37] 陈振金,陈春秀,刘用清,等.福建省土壤环境背景值研究 [J]. 环境科学, 1992,13(4):70-75.
Chen Z J, Chen C X, Liu Y Q, et al. Study on soil environmental background values in Fujian province [J]. Environmental Science, 1992,13(4):70-75.
- [38] 陶 澎,曹 军,李本纲,等.深圳市土壤微量元素含量成因分析 [J]. 土壤学报, 2001,38(2):248-254.
Tao S, Cao J, Li B G, et al. Distribution pattern of trace elements in soil from Shenzhen area [J]. Acta Pedologica Sinica, 2001,38(2): 248-254.
- [39] 黄成敏,王成善.风化成土过程中稀土元素地球化学特征 [J]. 稀土, 2002,23(5):46-49.
Huang C M, Wang C S. Geochemical features of rare earth elements in process of rock weathering and soil formation [J]. Chinese Rare Earths, 2002,23(5):46-49.
- [40] 陈兴仁,陈富荣,贾十军,等.安徽省江淮流域土壤地球化学基准值与背景值研究 [J]. 中国地质, 2012,39(2):302-310.
Chen X R, Chen F R, Jia S J, et al. Soil geochemical baseline and background in Yangtze River-Huaihe River basin of Anhui Province [J]. Geology in China, 2012,39(2):302-310.
- [41] 唐奇南.红壤性水稻土稀土与铁体系变异相关性研究 [J]. 中国稀土学报, 2002,20(4):348-352.
Tang N Q. Variable correlation between REE and Fe systems in paddy soils derived from red Earth [J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2002,20(4):348-352.
- [42] 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.

作者简介: 郝秀平(1990-),女,江西宜春人,硕士,工程师,主要从事土壤环境调查评估、土壤环境管理研究.发表论文 1 篇。